

博士學位論文要旨等の公表

學位規則（昭和28年4月1日文部省令第9号）第8条に基づき、当該博士の学位の授与に係る論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

氏名	今 健一
学位の種類	博士（理工学）
報告番号	甲第12号
学位授与の要件	学位規程第4条第2項該当
学位授与年月日	平成22年3月20日
学位論文題目	「無機ポーラスフィルムの作製と 光触媒への応用」
論文審査委員	主査 教授 Olaf Karthaus 委員 教授 雀部 博之 委員 教授 川辺 豊

学 位 論 文 要 旨

光科学研究科 光科学専攻

氏 名： 今 健一

無機ポーラスフィルムの作製と光触媒への応用

目的

光機能性物質と両親媒性高分子を用いて自己組織化的にポーラスフィルムを作製し、光学材料へ応用することにより高効率化させようと研究を行った。例えば、光触媒に応用すれば、平らなフィルムに比べ表面積が大きくなることで、より多くの有機物（有害物質）を表面に吸着させることができることや光散乱により光触媒反応に必要な光が効率よくフィルム全体に照射されるなどの利点により高効率化が実現できる。太陽電池に応用すれば、より多くの色素が吸着できて高効率化が可能である

実験方法

自己組織化を用いてポーラスフィルムの作製を行った。ポーラスフィルムの作製にあたり 3 種類の両親媒性高分子を合成した。1 つ目は、ポリビニルアルコールとシンナモイルクロリドを反応させて両親媒性ポリケイ皮酸ビニルを合成した。この両親媒性ポリケイ皮酸ビニルは光架橋を行うことができ、作製したポーラスフィルムの安定性を向上させることが可能である。両親媒性ポリケイ皮酸ビニルでポーラスフィルムを作製して、光架橋を行い耐有機溶媒性と耐熱性実験を行った。2 つ目はポリビニルアルコールとフェニルベンズアルデヒドなどを反応させて両親媒性ポリアセタールを合成した。この両親媒性ポリアセタールは、逆反応をおこすことが可能で両親媒性ポリケイ皮酸ビニルに比べて、親水基、疎水基の割合を調整しやすい。3 つ目は、ポリスチレンスルホン酸とジメチルジステアリルアンモニウムを反応させてポリイオンコンプレックスを合成した。合成した 3 種類の両親媒性高分子を用いて、ポーラスフィルムの作製を行った。ポーラスフィルムの作製は、ガラス基板などに高分子溶液（揮発性の高いクロロホルムを溶媒として使用）をキャストし、65～75%の高湿度の空気を当てる。揮発性の高いクロロホルムは、すぐに蒸発しはじめることにより、表面の熱が奪われ当てる高湿度の空気が冷やされて溶媒表面に水滴が形成される。それから水滴が両親媒性高分子により安定化される。そして、水滴が蒸発することによりポーラスパターンが形成される。孔のサイズは高分子溶液の濃度やキャストの量、当てる空気の湿度などで制御できる。次に、光触媒を作製するために、

千歳科学技術大学大学院 光科学研究科

両親媒性高分子と無機ナノ粒子を用いてポーラスフィルムの作製を行った。作製は、高分子溶液に無機ナノ粒子を分散させてポーラスフィルムの作製する方法と、高分子ポーラスフィルムの作製してそのポーラスフィルムに無機ナノ粒子を吸着させて作製する方法を行った。分散法では両親媒性ポリケイ皮酸ビニルと両親媒性ポリアセタールを用いて作製した。吸着法はポリイオンコンプレックスとポリスチレン無水マレイン酸を用いて作製した。使用したポリスチレン無水マレイン酸はアミンと反応させることによりポーラスフィルムを親水化や架橋させることが可能である。作製した高分子・無機ナノ粒子ポーラスフィルムをアニーリングして無機ポーラスフィルムを作製した。次に作製した無機ポーラスフィルムを、用いて色素を分解させることにより光触媒効果の評価を行った。

結果

3つの両親媒性高分子を用いてポーラスフィルムの作製を行った結果ポーラス構造を作製できた。両親媒性ポリケイ皮酸ビニルの光架橋実験では、耐有機溶媒性では架橋後はクロロホルムに60分浸けても構造は保持された。耐熱性で実験では、300℃まで構造が保持された。無機ポーラスフィルムの作製では、分散法で作製したポーラスフィルムは規則的な3次元構造を作製することができなかったがポーラス構造は作製できた。吸着法では、規則的な3次元ポーラス構造を作製することができた。光触媒の評価実験では、作製したすべてのポーラスフィルムでフラットフィルムに比べ光触媒効果が向上した。これはフラットフィルムに比べ、光散乱により光学効果向上したためである。

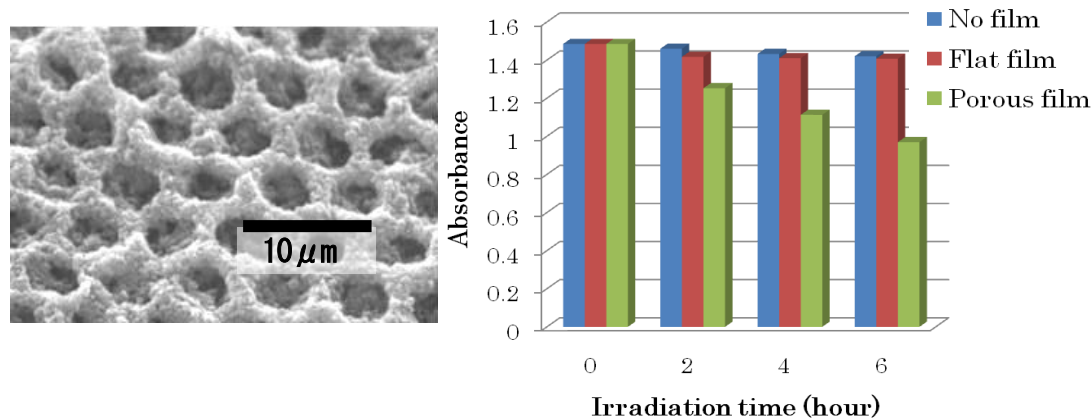


図1 TiO₂ ポーラスフィルムのSEM写真と光触媒評価

論文審査の結果の要旨

本研究は無機ポーラスフィルムの作製と応用を目指して、(1) 3種類の両親媒性高分子の合成、(2) ポーラスフィルムの作製、(3) 無機ポーラスフィルムの作製、(4) 無機ポーラスフィルムを用いた光触媒効果の評価を行った。この研究成果の詳細を2010年2月9日の学位論文発表会（公聴会）において発表した。

(1)について、3種類の両親媒性高分子とは、①ポリビニルアルコールとシンナモイルクロリドを反応させた両親媒性ポリケイ皮酸ビニル、②ポリビニルアルコールとアルデヒド類を反応させた両親媒性ポリアセタール、③ポリスチレンスルホン酸ナトリウムとジメチルジステアリルアンモニウムブロミドを反応させたポリイオンコンプレックスである。

これら合成した両親媒性高分子を用いてポーラスフィルムの作製を行った結果(2)、両親媒性ポリケイ皮酸ビニルの親水性：疎水性の割合が75%：25%でポーラスフィルムの作製が可能であり、また24時間の架橋時間があればクロロホルムに60分浸けてもフィルムは保持され、ガラス転移温度が70°Cから280°Cに向上することがわかった。両親媒性ポリアセタールは4-フェニルベンズアルデヒドを用いて合成した高分子使用した場合ポーラスフィルムが作製できることがわかった。さらにジアミノオクタンやエタノールアミンを用いてポーラスフィルムの親水化と架橋に成功した。

(3)の方法は、ポーラスフィルムの作製に用いる高分子溶液に無機ナノ粒子を分散させて作製するものと、高分子のみでポーラスフィルムを作製してそのフィルム上に無機ナノ粒子を吸着させるものがある。両親媒性ポリケイ皮酸ビニルと両親媒性ポリアセタールを用いて溶液分散法で無機ポーラスフィルムの作製を試みたが、3次元ポーラスフィルムは作製できなかった。そこで、ポリイオンコンプレックスを用いて吸着法で試してみたところ、3次元ポーラスフィルムの作製に成功することができた。

(4)についての方法は色素の分解により行った。その結果、フラットフィルムに比べ3次元ポーラスフィルムの方が格段に多くの色素を分解することができた。これは、3次元ポーラスフィルムの光散乱により光学効果が向上したためである。また、ポリイオンコンプレックスとポリスチレン無水マイレン酸から作製したポーラスフィルムを親水化させたフィルムを用いてマイクロビーズの配列制御を行った。結果、ビーズの凝集を抑えてビーズ間に間隔を取って配列させることに成功したのは画期的なことである。

発表終了後、参加された先生方より多くの質疑をいただいた。主な内容としては、①ポーラスフィルムの作製法、ポアのサイズ分布とサイズ制御、②規則正しいポア配列の必要性、③触媒効果増加はポアによる光散乱の影響によるものか、表面積の増加によるものか、などであった。申請者はこれらの質問に対して、真摯に対応し説明することができた。

以上の結果により、本論文は千歳科学技術大学大学院学則第 25 条および千歳科学技術大学学位規定の定めるところにより、博士（理工学）の学位を授与するに十分との結論に達した。