

# テンプレート法を用いた多孔質酸化チタン膜の調製

西野智路・山下友香\*

## Template Synthesis of Mesostructured Titanium Dioxide Film

Tomomichi NISHINO and Yuka YAMASHITA\*

(2004年11月30日受理)

The study of the environment purification materials using the titanium dioxide photocatalytic was investigated. In the present study, mesostructured titanium dioxide films have been successfully synthesized by using polyethylene glycol (PEG) as template via sol-gel reactions. The effects of PEG addition to the precursor solution and PEG molecular weight on the surface structures of the resultant films were studied for the development of high efficiency photocatalytic material.

Properties of the  $\text{TiO}_2$  films were characterized by means of XRD, SEM, and TG-DTA techniques. The structural characteristic of mesostructured  $\text{TiO}_2$  films strongly depends on the amount of PEG additives, molecular weight of PEG, and heat treatment conditions. The pore size could be controlled readily by the amount of PEG additives and varying molecular weight of PEG. The photocatalytic activities of  $\text{TiO}_2$  films were also investigated by using spectro photometer and methylene blue solutions as a model pollutant.

### 1. 緒言

酸化チタン光触媒を環境浄化材料として利用する場合、もっとも簡便なのが酸化チタンの粉末をそのまま利用する方法である。従来、酸化チタン光触媒を用いた水質浄化では、酸化チタン粉末を水中に懸濁させる方法が試みられていた。しかし、浄化処理後に酸化チタン粉末をろ過・回収するのが大変であることから、現在では酸化チタンを基板などにコーティングした酸化チタン膜としての利用が増加している。さらに酸化チタンの光触媒反応効率を上げることを目的として、酸化チタン膜の多孔質化、助触媒などとの複合触媒化、そして可視光化が求められている。そこで本研究では、これまで行なってきた酸化チタン光触媒に関する研究の一環として、酸化チタン膜の多孔質化について試みた。薄膜作成法としてはスパッタリング法、化学蒸着 (CVD) 法などが知られているが、高真空が不要であるため低コストで大面積を処理することができるディップコーティング法を用いた。また、酸化チタン膜の多孔質

化は、熱処理過程において鋳型 (テンプレート) となるポリエチレングリコール (PEG) をテンプレート剤としてコーティング溶液である前駆体溶液に添加して調製した。とくに本研究では、テンプレート剤であるポリエチレングリコールの添加量や分子量、あるいは熱処理条件などが酸化チタン膜の表面構造に及ぼす影響を詳細に追跡し、多孔質膜調製の操作条件について検討を行なった。得られた多孔質酸化チタン膜については、光触媒としてメチレンブルー溶液の分解反応試験を行なった。

### 2. 実験方法

#### 2.1. 酸化チタン前駆体溶液の調製

酸化チタン膜の作成に用いる前駆体溶液は、次に示す方法により調製した。前駆体溶液の調製フローシートを図1に示す。

酸化チタン前駆体溶液の出発原料としてチタン酸テトラ-*n*-ブチル (モノマー) を用いた。はじめに、チタン酸テトラ-*n*-ブチル (モノマー) とジエタノールアミンをエタノールに溶解させ、室温で1時間かく拌した。得られた混合溶液を溶液 A とする。ま

\* 秋田高専卒業生 (現: 秋田県工業技術センター)

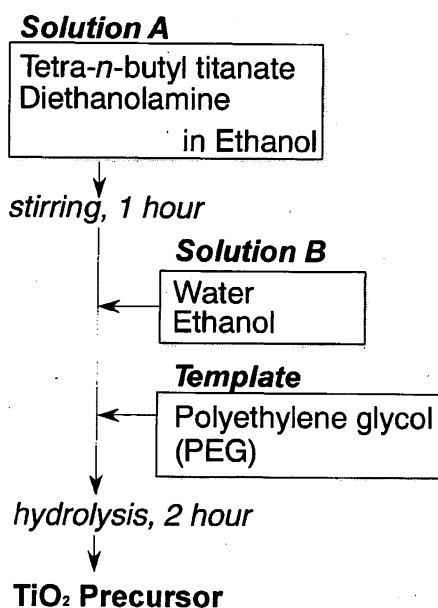


図1 酸化チタン前駆体溶液の調製フローシート

た別に、チタン酸テトラ-*n*-ブチル（モノマー）と等モル量の水をエタノールに加えた混合溶液を調整した。これを溶液 B とする。溶液 B を溶液 A に少量ずつ滴下して混合した。最後に、溶液 A、B の混合溶液 100ml に対して所定量のポリエチレングリコールを添加して混合し、2 時間室温で加水分解したものを酸化チタン前駆体溶液とした。テンプレートとしては界面活性剤<sup>1)</sup>、ブロック共重合体<sup>2)</sup>、アルキルアミン<sup>3)</sup>、活性炭<sup>4)</sup>などが用いられているが、本研究ではポリエチレングリコールを使用した。実験で用いたポリエチレングリコールは、分子量 400（平均分子量 380~420）、分子量 2,000（平均分子量 1,850~2,150）、そして分子量 20,000（平均分子量 15,000~25,000）の 3 種類である。薬品は、全てナカライテスク株式会社製の特級試薬を用いた。なお、分子量の大きいポリエチレングリコールは常温では固化しているため、熱処理により溶解させてから酸化チタン前駆体溶液に添加した。また、酸化チタン前駆体溶液の化学組成はモル比、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{NH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 = 1 : 26.5 : 1 : 1$  とするにした。

## 2.2. 酸化チタン膜の作製方法

薄膜作成は、基板としてガラス基板（38×26mm）を用い、ディップコーティング法にて行なった。酸化チタン前駆体溶液にガラス基板を浸漬させた後、3mm/sec の一定速度で引き上げて塗布し、100℃で乾燥させた。コーティング回数は 1 回とした。その

後、電気炉で大気雰囲気中にて所定温度で 1 時間の熱処理を行い、酸化チタン膜を得た。

## 2.3. 酸化チタン膜の評価方法

熱処理過程における前駆体溶液の化学的挙動について、熱重量・示差熱分析（リガク社製 TG-DTA TAS200 TG8101D）により測定した。測定は、室温から 600℃まで昇温速度 5℃/min で行なった。酸化チタンの結晶性は、粉末 X 線回折（マックスサイエンス社製 MXP 3）により測定した。測定は、 $\text{CuK}\alpha$  線を用いて走査速度 1deg/min、回折角度  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$  の範囲で行なった。また、酸化チタン膜の表面構造は、走査型電子顕微鏡（日本電子社製 JSM-5800 LV）を用い、試料の前処理としてスパッタリング装置（日本電子社製 JEC-550）にて酸化チタン膜表面に金を真空蒸着処理してから観察を行なった。また、光触媒分解性能評価におけるメチレンブルーの濃度は、分光光度計（日本分光社製 UVVIDEC-510）を用いて測定した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1. 酸化チタン膜の結晶化挙動

酸化チタン膜の結晶化挙動を測定するため、前駆体溶液の溶媒を 100℃で乾燥して蒸発させた粉末試料について X 線回折測定を行なった。各温度で焼成して得られた粉末試料の X 線回折図を図 2 に示す。また、図面上部に JCPDS 粉末回折データベースに掲載されている酸化チタンのアナターゼ型、ルチル型、そしてブルカイト型の回折角度と回折強度を示す。

焼成温度 300℃では回折ピークは見られず、試料は非晶質であった。焼成温度 400℃で結晶化が始まり、 $2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.0^\circ$  に回折ピークがみられることからアナターゼ型の酸化チタンが得られていると考えられる。さらに焼成温度 500℃では回折ピーク強度は強くなり結晶化が進行していることが分かる。また、 $2\theta = 27.4^\circ$  に焼成温度 400℃では存在していなかった回折ピークが見られた。焼成温度 600℃では、アナターゼ型酸化チタンの回折ピーク強度は弱くなり、焼成温度 500℃で見られた  $2\theta = 27.4^\circ$  の回折ピーク、そして  $36.1^\circ, 54.3^\circ$  などに回折ピークが見られ、いずれもルチル型の酸化チタンの回折ピークと一致することより、アナターゼ型からルチル型に構造変化していることが分かる。そして焼成温度 700℃ではアナターゼ型酸化チタンの回折ピークは消失して、ルチル型の回折ピークのみとなっ

た。これより、焼成過程において酸化チタン以外の回折ピークは見られないことから、この前駆体溶液を用いて調製した膜は酸化チタン膜であり、酸化チタン膜の結晶化も同様の挙動を示しているものと考えられる。また、酸化チタンの結晶構造には、低温で安定なアナターゼ型、高温で安定なルチル型、そしてブルカイト型が存在し、光触媒材料としてはアナターゼ型の方が望ましいことが知られている。本研究で調製した試料は、低温ではアナターゼ型であったが、500°C付近からルチル型がみられ、700°Cで完全にルチル型に転移した。

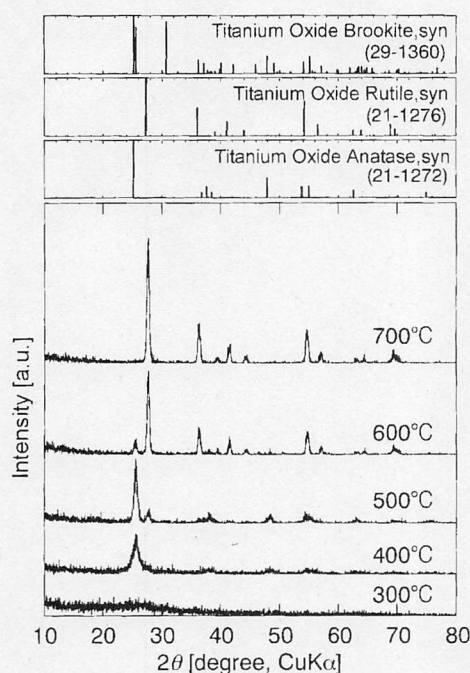


図2 酸化チタン試料のX線回折図

### 3.2. 多孔質酸化チタン膜の表面構造

#### 3.2.1 ポリエチレングリコール添加の影響

はじめにテンプレート剤であるポリエチレングリコールを添加しない膜と添加した膜を調製したところ、両膜とも透明な酸化チタン膜が得られた。さらに表面微細構造について走査型電子顕微鏡を用いて観察を行なった。得られた表面SEM像を図3に示す。図3(a)は、ポリエチレングリコールを添加せずに調製した酸化チタン膜の表面構造である。膜表面に若干の凹凸が見られるものの、剥離やクラックも見られず均一な膜が得られていることが分かった。一方、図3(b)のポリエチレングリコールを添加して調製した酸化チタン膜の膜表面には、無数の気孔が存在することが確認できた。

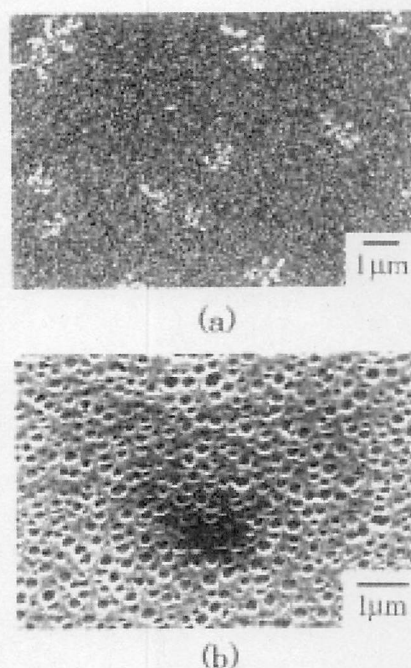


図3 PEG添加による膜表面SEM像：  
(a) PEG添加なし (b) PEG#2,000 (2.0g)

酸化チタン膜は、金属の有機化合物であるチタンアルコキsidを加水分解して得られる水酸化チタンの微粒子が溶解したチタニアゾル溶液を基板上に塗布し、その後、熱処理により溶媒などの有機物を除去することによって得られる。前駆体溶液にポリエチレングリコールを添加していない試料(図3(a))は、熱処理過程において溶媒が蒸発して均一な酸化チタン膜が得られたと考えられる。しかし、有機テンプレートとしてポリエチレングリコールを添加した試料(図3(b))は、溶媒が蒸発した後も溶媒より沸点が高いポリエチレングリコールが鑄型(テンプレート)として膜中に残留し、その後の熱処理過程においてポリエチレングリコールが蒸発・飛散することにより気孔が生成したと考えられる。

多孔質酸化チタン膜の生成プロセスについて、膜断面からみた概念図を図4に示す。

#### 3.2.2 ポリエチレングリコール添加量の影響

有機テンプレートとしてポリエチレングリコールを添加することにより気孔の存在する多孔質酸化チタン膜が得られることが分かった。そこで、ポリエチレングリコールの添加量に着目し、添加量が酸化チタン膜の表面構造におよぼす影響について検討した<sup>5)</sup>。実験では、テンプレートとしてポリエチレングリコール分子量2,000を用い、添加量は前駆体溶液100mlに対して1.0g, 2.0g, 5.0g, 10.0gとした。

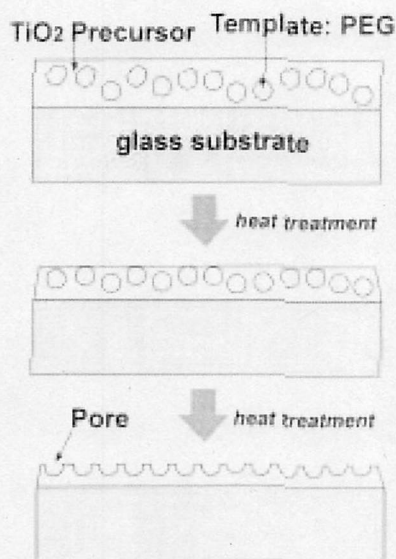


図4 多孔質酸化チタン膜の生成プロセス概念図

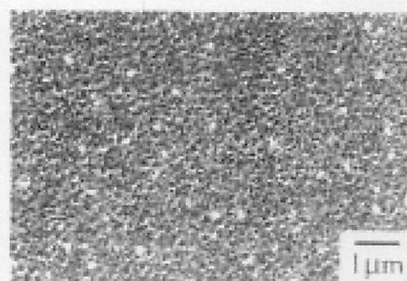
走査型電子顕微鏡で観察した各添加量における膜表面構造を図5に示す。表面SEM像より、添加量により酸化チタン膜の気孔サイズの違いが見られ、添加量が増加すると気孔サイズ、ならびに膜表面の凹凸が大きくなることが分かった。これは、ポリエチレングリコールの添加量が多くなると蒸発・飛散するポリエチレングリコール量が多くなるためだと考えられる。しかし、ポリエチレングリコールを10.0g添加すると(図5(d))、添加量が過剰すぎるために均一な酸化チタン膜は得られなかった。

このことより、多孔質酸化チタン膜の調製に用いるポリエチレングリコールには最適な添加量が存在し、最適添加量は前駆体溶媒100mlに対して1.0～5.0gであることが分かった。

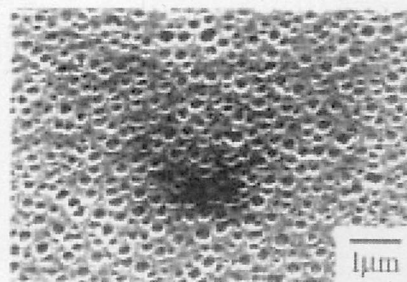
多孔質酸化チタン膜における気孔サイズについて、走査型電子顕微鏡で観察した表面SEM像をパソコンに取り込み、2次元画像処理ソフト(National Institute of Health製 Scion Image Beta 4.02)を使用して測定した。ここで、気孔サイズは各試料において50個以上の気孔の直径を計り、その平均値を算出した。添加量を変化させた酸化チタン膜の気孔サイズは、添加量1.0gの時0.18 $\mu\text{m}$ 、2.0gの時0.29 $\mu\text{m}$ 、5.0gの時0.40 $\mu\text{m}$ であった。これより、テンプレートとしてポリエチレングリコールの分子量2,000を用いた場合、0.2 $\mu\text{m}$ から0.4 $\mu\text{m}$ の範囲において任意の大きさの気孔サイズを有する多孔質酸化チタン膜を作成できた。

### 3.2.3 ポリエチレングリコールの分子量の影響

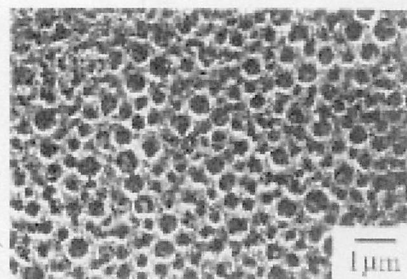
有機テンプレートとして用いたポリエチレングリ



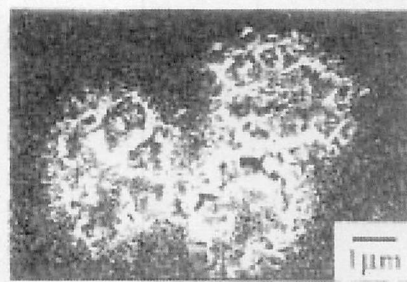
(a)



(b)



(c)



(d)

図5 PEG #2,000を添加して調製した膜表面SEM像：  
(a) 1.0g (b) 2.0g (c) 5.0g (d) 10.0g

コールは、酸化エチレンの重合体混合物である。また、平均分子量は、100以下のものから20,000以上まで多くの種類が存在している。そこで、テンプレートとして用いるポリエチレングリコールの分子量が酸化チタン膜の表面構造におよぼす影響について検討した。はじめに、ポリエチレングリコールの分子量400と分子量2,000をそれぞれ5.0gずつ添加し、得

られた酸化チタン膜について走査型電子顕微鏡を用いて膜表面構造を調べた。得られた酸化チタン膜の表面 SEM 像を図 6 に示す。

この結果、分子量400のポリエチレングリコールの場合、膜表面に微細な気孔が確認された。これは、ポリエチレングリコールの分子量が小さいため、蒸発・飛散によって生成する気孔も小さいためだと考えられる。

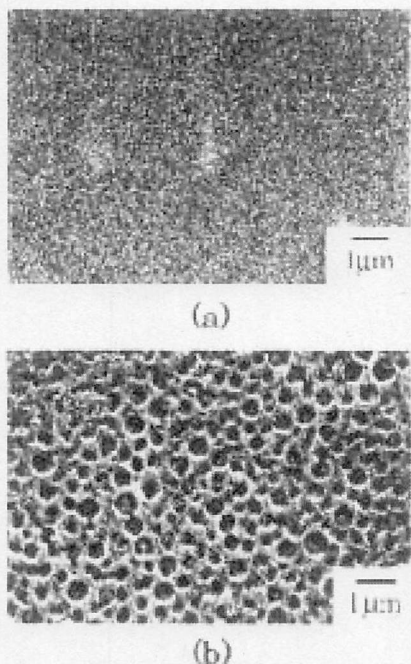


図 6 PEG 分子量を変化させたときの膜表面 SEM 像：  
(a) PEG # 400 (5.0g) (b) PEG # 2,000 (5.0g)

同様に、ポリエチレングリコールの分子量20,000を0.5gと1.0g添加したところ、これまでの透明な膜ではなく白濁した膜が得られた。酸化チタン膜の表面構造を図 7 に示す。膜表面に幾つもの大きな気孔の存在が確認されたが、とくに1.0g添加した膜においてクラックなどのひび割れが膜一面に見られた。これは、添加するポリエチレングリコールの分子量が大きくなったことで酸化チタン前駆体溶液の粘度が増大し、膜厚が厚くなったために亀裂が生じたと考えられる。

ポリエチレングリコールの98.9℃における動粘度は、分子量400で6.0~8.0mm<sup>2</sup>/s、分子量1,500で13~18mm<sup>2</sup>/s、そして分子量6,000で800~950mm<sup>2</sup>/sと分子量が多くなると動粘度が高くなる。また、ディップコーティング法による膜の厚さ  $t$  [m] と溶液の

粘度  $\eta$  [Pa·s] との間には次の関係があることが報告されている<sup>7)</sup>。

$$t = K \sqrt{\frac{\eta v}{\rho g}} \dots\dots\dots (1)$$

ここでは引き上げ速度 [m/s]、 $\rho$  は溶液の密度 [Kg/m<sup>3</sup>]、 $g$  は重力加速度 [m/s<sup>2</sup>] で、 $K$  は定数である。つまり、膜厚は溶液の粘度の1/2乗に比例して厚くなる。粘度が高い前駆体溶液では、膜厚が厚くなり、熱処理過程において溶媒、そしてテンプレートが蒸発・飛散する際に酸化チタン膜表面部分と基板接触部分における応力差による収縮が生じ、その結果、ひび割れが発生したと考えられる。前駆体溶液の粘度を低く調整するためにポリエチレングリコールの添加量、溶液濃度、ジエタノールアミンの添加量を調整し、さらに熱処理条件などについても検討して実験を行なったが、ひび割れのない透明な多孔質酸化チタン膜の作製はできなかった。

ひび割れが多数存在しているが、気孔サイズを2次元画像解析ソフト Scion Image で測定したところ、ポリエチレングリコールの分子量2,000の時0.18  $\mu$ m、分子量20,000の時0.32  $\mu$ mであり、分子量が増大するほど気孔サイズは大きくなった。

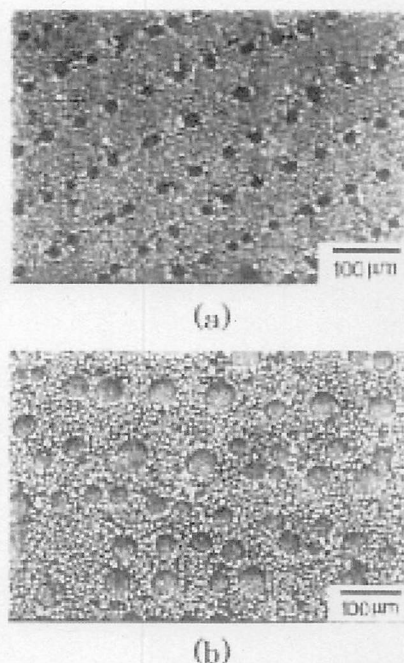


図 7 PEG # 20,000を添加して調製した膜表面 SEM 像：  
(a) 0.5g (b) 1.0g

### 3.2.4 前駆体溶液調製におけるかく拌時間の影響

前駆体溶液の調製条件、とくに溶液調製におけるかく拌時間の影響について検討した。前駆体溶液調製においてチタン源となるチタン酸ブチル-*n*-ブチル（モノマー）以外で、水はチタンアルコキシドの加水分解のため、ジエタノールアミンは乾燥制御剤ならびにガラス基板との塗れ性を安定させるために添加している。溶液調製が酸化チタン膜の表面構造に及ぼす影響を調べるため、前駆体溶液のかく拌時間を10分と120分として調製した。得られた酸化チタン膜の表面 SEM 像を図8に示す。かく拌時間が10分と短い酸化チタン膜（図8(a)）は、気孔形状、気孔の大きさとも不均一であることが分かった。これは、前駆体溶液の調製における加水分解反応、重合反応、さらにポリエチレングリコールの混合ならびに分散が不十分で気孔のテンプレート（鋳型）が均一に形成できなかったことが原因と考えられる。

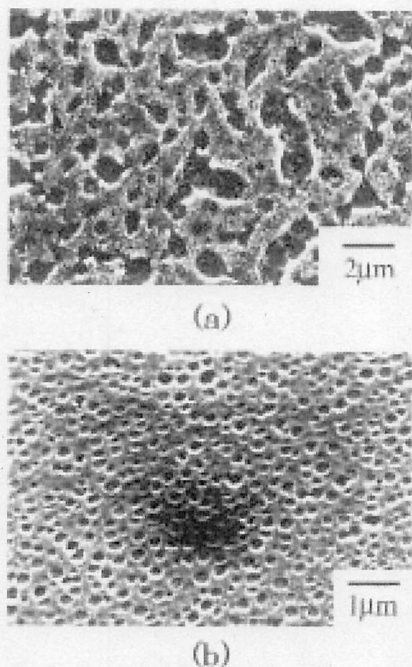


図8 前駆体溶液の静置時間を変えて調製した膜表面 SEM 像  
(a) 静置時間10分 (b) 静置時間120分

### 3.2.5 熱処理条件の影響

前駆体膜の熱処理条件が酸化チタン膜の表面構造におよぼす影響について検討した。はじめに、前駆体溶液の熱処理過程における化学的挙動を追跡するため、熱重量・示差熱分析を行なった。測定した試

料は、ポリエチレングリコール分子量2,000を添加した前駆体溶液とポリエチレングリコール分子量2,000であり、X線回折測定の場合と同様に100℃で乾燥させて粉末状にした試料を測定に用いた。得られた前駆体溶液のTG-DTA曲線を図9に示す。また、比較としてポリエチレングリコールのTG曲線を図10に示す。200℃付近から320℃付近までの発熱ピークを伴う重量減少は、有機物の焼成反応によるものと考えられる。また、ポリエチレングリコール分子量2,000も同様に、200℃付近から360℃付近まで重量減少がみられることから、この温度域でテンプレートであるポリエチレングリコールが燃焼、消失しているものと考えられる。さらに、320℃から460℃までの重量減少は、酸化チタンの生成反応によるものと考えられる。それ以降、重量減少ならびに発熱・吸熱ピークが見られないことから、460℃で酸化チタンの生成反応が終了していると考えられる。

次に、前駆体膜、300℃、400℃、500℃、そして600℃で1時間焼成して得られた酸化チタン膜の色、

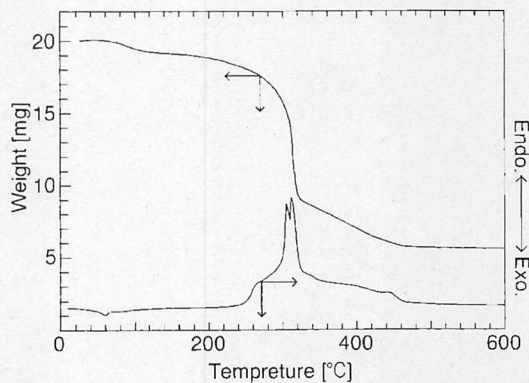


図9 PEG # 2,000を添加した前駆体溶液のTG-DTA曲線

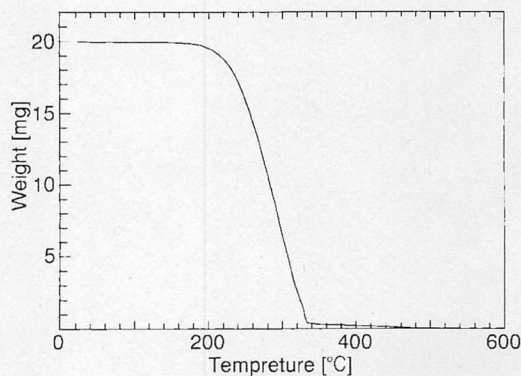


図10 PEG # 2,000のTG曲線

透明度を比較したところ、焼成温度300, 400℃の膜は茶褐色色を呈していたが、焼成温度500℃以上では透明な膜であった。これは、熱重量・示差熱分析の結果から、焼成温度300, 400℃ではポリエチレングリコールを含む残留有機物が膜中に残っていたのが、焼成温度500℃以上で残留有機物は全て消失したためであると考えられる。

熱処理における昇温速度についても検討を行なった。焼成温度600℃まで、昇温速度10℃/minと1℃/minで熱処理した膜の表面構造を比較した。昇温速度を10℃/minとして焼成した酸化チタン膜は透明ではなく白色膜であり、走査型電子顕微鏡でその表面構造を観察すると多くのひび割れが確認された。一方、昇温速度1℃/minとした場合では、ひび割れない透明で均質な多孔質酸化チタン膜が得られた。昇温速度10℃/minにおけるひび割れは、温度上昇によりポリエチレングリコール蒸発時に応力差による急激な収縮が起こったためであると考えられ、透明で均質な酸化チタン膜を得るには、急激な有機物の蒸発・反応を抑えた焼成プロセスが重要であることが分かった。

### 3.3. 多孔質酸化チタンの光触媒活性評価

#### 3.3.1 実験方法

多孔質酸化チタン膜の光触媒活性評価として湿式分解性能試験を行なった<sup>5)</sup>。

光触媒反応の被分解有機物としては、0.01mmol/lに調製したメチレンブルー溶液を用いた。ここでメチレンブルーは、青色の有機色素であり、紫外線によってほとんど分解されず、光触媒の分解活性により不可逆的に分解されて無色になることから、測定に用いた。

実験は、図11の装置を用いて次のように行なった。メチレンブルー試験液4mlの入った反応容器(35×35×10mm)に酸化チタン膜(26×26mm)を入れ、溶液の蒸発を防ぐために石英ガラスでカバーをした。紫外線光源として8Wのケミカルライトを使用し、光路長165mmとして紫外線を照射した。15分間隔でメチレンブルー試験液の透過率を分光光度計により測定し、メチレンブルーの濃度変化を求めた。

#### 3.3.2 光触媒活性評価結果

光触媒活性評価に使用した酸化チタン膜は、ポリエチレングリコールの無添加酸化チタン膜およびPEG分子量2,000を1.0g, 2.0g, 5.0g添加した多孔質酸化チタン膜である。

メチレンブルーの濃度変化を図12に示す。メチレ

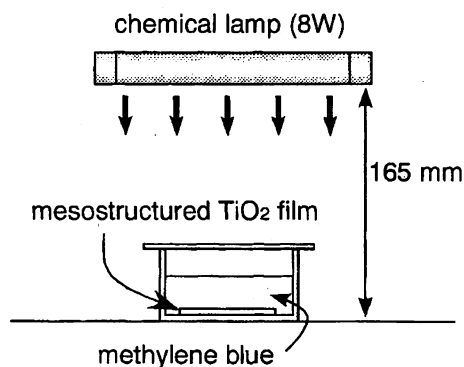


図11 光触媒分解実験装置図

ンブルーの濃度は、ポリエチレングリコール無添加より添加した酸化チタン膜が、また、ポリエチレングリコール添加量が多い酸化チタン膜ほど減少し、分解していることが分かった

メチレンブルーの濃度変化は、式(2)に示す指数関数で表現することができた。

$$C/C_0 = \exp(-kt) \dots\dots\dots (2)$$

ここでCはメチレンブルー濃度 [ppm], C<sub>0</sub>はメチレンブルーの初期濃度 [mol/l], kは反応速度定数 [s<sup>-1</sup>], tは反応時間 [s]である。

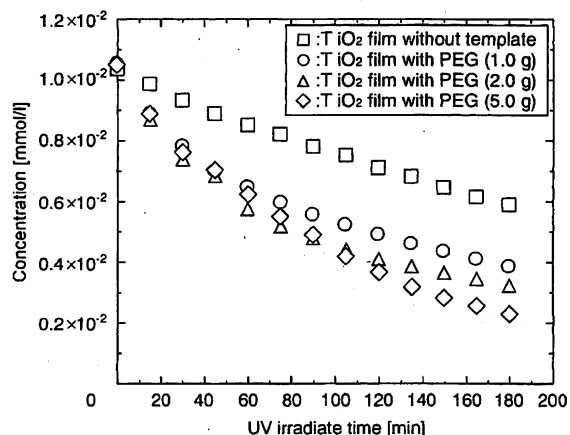


図12 光触媒分解実験装置図

反応速度定数kについて比較したものを図13に示す。このグラフから、無添加の酸化チタン膜よりもポリエチレングリコールを添加した多孔質膜のほうがより大きな分解活性を得ることが確認された。また、添加量が多くなると分解活性も大きくなることが分かった。以上のことから、ポリエチレングリ

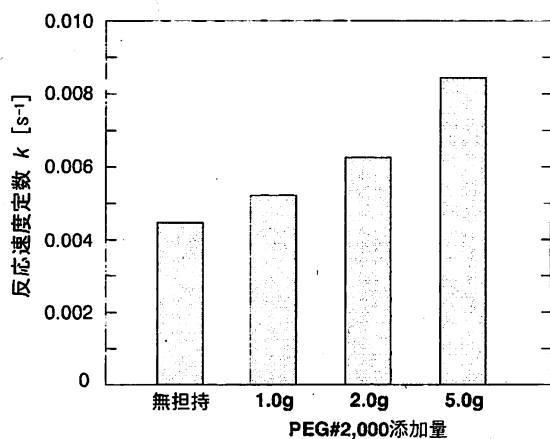


図13 各酸化チタン膜における反応速度定数

コールを添加して気孔サイズが大きくなると光触媒分解活性が大きくなることが確認された。これは、紫外線が照射され、光触媒反応がおこなわれる実効面積が増えることで光触媒反応がより進んだためと考えられる。

#### 4. 結言

酸化チタン光触媒に関する研究の一環として、テンプレート法を用いた多孔質酸化チタン膜を作成することを目的とした。チタン酸テトラブチルをチタン源とする前駆体溶液に、テンプレートとしてポリエチレングリコールを使用し、添加量と分子量および熱処理条件が膜表面構造におよぼす影響について検討した。以上の研究から、次のような知見が得られた。

1. 酸化チタン膜の調製において、ポリエチレングリコールをテンプレートとして添加することで、多孔質酸化チタン膜が得られた。
2. ポリエチレングリコールの添加量を変えることにより、気孔サイズを変化させられることがわかった。分子量2,000のポリエチレングリコールでは、添加量により $0.2\mu\text{m}$ ~ $0.4\mu\text{m}$ まで気孔サイズを制御でき、添加量の増加と共に気孔サイズは大きくなった。

3. ポリエチレングリコールの分子量により、気孔サイズを変化させられることが示唆された。また、溶液粘度など前駆体溶液の調製条件を最適化することが重要であることが分かった。
4. 熱処理条件として、テンプレートなどの急激な蒸発・反応を抑えた焼成プロセスが重要であることが分かった。
5. 光触媒分解反応において、ポリエチレングリコールを添加した多孔質酸化チタン膜が高い分解活性を示した。また、ポリエチレングリコール添加量が増えると、気孔サイズが大きくなり分解反応が促進することが分かった。

#### 参考文献

- 1) Jianguo Yu, Xiujian Zhao, Qingnan Zhao, Effect of surface structure on photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  thin films prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films*, **379**, 7-14, (2000)
- 2) Guojun Liu, Functional crosslinked nanostructures from block copolymers, *Materials Science and Engineering C*, **10**, 159-164, (1999)
- 3) Q. Dai, L.Y. Shi, Y.G. Luo, J.L. Blin, D.J. Li, C.W. Yuan, B.L. Su, Effects of templates on the structure, stability and photocatalytic activity of mesostructured  $\text{TiO}_2$ , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **148**, 295-301, (2002)
- 4) G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, A novel preparation of high surface area  $\text{TiO}_2$  nanoparticles from alkoxide precursor and using active carbon as additive, *Catalysis Today*, **76**, 91-101, (2002)
- 5) 山下友香, 西野智路, テンプレート法により調製した  $\text{TiO}_2$  膜の表面構造, *素材物性学会平成15年度年会講演要旨集*, 35-36, (2003)
- 6) 山下友香, 西野智路, テンプレート法を用いた多孔質酸化チタン膜の調製, *第38回秋田化学技術協会研究技術発表会*, 13-14, (2003)
- 7) 作花済夫: *ゾルーゲル法の科学*, アグネ承風社, (1988), 94-95