

京都大学	博士 (工学)	氏名	服部 真史
論文題目	二酸化チタンナノチューブ光触媒を用いた水素生成・分離一体型メンブレンの開発		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>エネルギーの安定供給は人間の暮らしを支える根幹となる事業である。18世紀に起きた産業革命以降、このエネルギー供給は化石燃料によって支えられてきた。しかし、長期にわたる化石燃料依存の帰結として、近年、化石燃料の枯渇化や、化石燃料使用に伴うCO<sub>2</sub>増加による地球温暖化といった地球規模でのエネルギー問題が深刻化している。このような状況の中、化石燃料に代わるクリーンエネルギー源として水素エネルギーが期待されている。しかし、水素エネルギー社会の実現には多くの課題があり、その中のひとつに水素製造技術に関する問題がある。</p> <p>水素自体は自然界にはほとんど存在しない物質であり、水や化石燃料を分解して水素を生成する必要がある。この水素の生成過程においては、水素の他に副生成物が生成され、水素を燃料として用いるためには、これらの副生成物から水素のみを分離する必要がある。従って、水素製造においては水素の発生と高純度化を行う機構が別々に必要となるため、水素製造装置全体の大型化が避け難い。さらに、水素の運搬・貯蔵に大掛かりな設備が必要であるため、携帯型の水素エネルギー源開発に向けて、この問題は大きな障害となる。この問題を解決するには、液体燃料から高純度の水素を生成する小型改質器の開発が望まれている。</p> <p>ところで、申請者はこれまで二酸化チタン (Titanium dioxide: TiO<sub>2</sub>) 光触媒を用いた光分解水素生成技術に着目して研究に取り組んできている。TiO<sub>2</sub>による光分解水素生成では、照射によって水やアルコールから水素を生成することが可能であり、従来の水素生成手法にはない特徴を有している。</p> <p>本論文では、この光分解水素生成の研究を通じて得られた知見を元に、二酸化チタン光触媒を用いた、照射によって水やアルコールから水素を生成し、しかも水素の生成と分離を同時に行う機能性メンブレンの提案と開発を大きな目的としている。このメンブレンはTiO<sub>2</sub>ナノチューブアレイ (Titanium dioxide Nanotube Array: TNA) 光触媒と水素のみを高純度で透過する機能を有したパラジウム (Pd) 水素透過性金属膜の二層構造 (TNA/Pd メンブレン) を有しており、照射によって TNA で生成された水素のみが Pd 水素分離膜を透過することで、副生成物から分離されて高純度の水素として抽出することが可能となっている。</p> <p>本論文は、この TNA/Pd メンブレンの提案と開発、そして水素生成能の向上に向けて必要となる新規評価手法の提案と実証についてまとめたものであり、6章によって構成される。</p> <p>第1章では序論として、水素エネルギー源実現に向けて必要とされる各要素技術と、それらの技術に共通する問題として水素エネルギーシステムの小型化がこれまでの技術では困難であることを述べている。そして、この問題の解決技術として、本論文で開発した水素生成・分離一体型メンブレンの意義を述べている。</p> <p>第2章では本論文で着目した、TiO<sub>2</sub>光触媒による光分解水素生成技術の核となるTiO<sub>2</sub>光触媒について、その基本原理や研究の歴史、さらに各種のナノ構造二酸化チタンについても述べている。</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	服部 真史
<p>第3章では二酸化チタン光触媒を用いた高真空下での気相中光分解水素生成反応過程において、各生成物の分圧変化の直接的な検出について述べている。まず、Pt 微粒子を担持した二酸化チタン微粒子薄膜を用いた実験において、気相メタノールからの光分解水素生成を行い、その光分解過程のその場観察に成功している。次に、表面形状のコントロールが容易なナノ構造体である TNA を用いて気相エタノールの光分解を行い、その水素生成量の比較から水素生成に適した TNA の表面形状についても考察を行っている。</p> <p>第4章では TNA/Pd メンブレンの提案とその動作機構および作製手法について述べている。</p> <p>このような TNA/Pd 二層構造メンブレンの作製手法として、TNA 表面に Pd 膜を蒸着し、Pd 膜を剥離することで TNA を Pd 膜に転写する手法を考案し、TNA と Pd 膜が一体化した構造を作製している。この TNA/Pd メンブレンを用いてメタノールの光分解水素生成を試みた結果、100 %に近い純度の水素を抽出することに成功している。</p> <p>また、TNA の作製手法や Pd 膜の形成手法について検討を行い、高純度水素を製造可能な TNA/Pd メンブレン作製の歩留まりが向上することを見い出している。さらに、TNA を Pd 膜の支持材として用いることで Pd 膜を 5 <math>\mu</math>m 程度まで薄膜化することにも成功している。</p> <p>第5章では、TNA/Pd メンブレンの高純度水素生成効率の向上のための各種測定について述べている。具体的には、TNA/Pd メンブレンの動作機構解明に向けた TiO<sub>2</sub>/Pd 界面の電位評価について、また、水素生成効率の向上を図る上で重要な指針となる単一 TiO<sub>2</sub> ナノチューブの電子移動度評価手法の新規提案と、その実証について述べている。</p> <p>TiO<sub>2</sub>/Pd 界面の電位評価はケルビンプローブ原子間力顕微鏡 (Kelvin Probe Force Microscopy: KFM) を用いて行っている。紫外光照射中の単結晶 TiO<sub>2</sub> 基板と Au 電極、Pd 電極の界面において KFM を用いた表面電位評価を行い、その比較から、紫外光照射中には TiO<sub>2</sub> 基板表面で大気中の水分子が光分解され、生成されたプロトンは Pd 中に吸収されるかもしくは Pd 電極表面を被覆することを突き止めている。</p> <p>単一 TiO<sub>2</sub> ナノチューブの電子移動度評価では、アナターゼ型とルチル型の二つの結晶系の TiO<sub>2</sub> ナノチューブについて電子移動度を実験的に導出している。そして、それぞれのナノチューブが各結晶型の多結晶 TiO<sub>2</sub> 薄膜と同程度の電子移動度を持つことを確認し、提案した手法による TiO<sub>2</sub> ナノチューブの電子移動度の評価が可能であることを実証している。</p> <p>第6章は結論であり、本論文の要約と今後の研究展開について述べている。</p>			

氏名	服部真史
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、携帯型水素エネルギー源実現に向けて必要とされる小型水素改質器への応用技術として、二酸化チタンナノチューブアレイ (TNA) 光触媒と水素透過性金属のパラジウム (Pd) を組み合わせた、TNA による光分解水素生成と Pd による水素の高純度化を同時に行う機能性メンブレンの提案と開発についてまとめたものである。得られた主な成果は次の通りである。

1. 様々な表面形状を持つ TNA 光触媒を用いた気相中光分解水素生成を行い、水素生成に適した TNA の表面構造について最適化を行った。
2. TNA と Pd 水素透過金属が一体化した二層構造メンブレンの作製技術として、TNA 表面に Pd 膜を形成し、剥離することによって TNA を Pd 表面に転写する手法を開発した。また、作製したメンブレンにおいて、メタノール光分解によって 100 %に近い高純度水素の生成を確認した。
3. 上記の作製手法において、TNA/Pd メンブレンには微細欠陥が生じやすく、水素以外の分子も透過してしまう問題があった。このような微細欠陥の生じにくい TNA の表面形状としてナノポーラス構造に近いものが望ましく、そうした TNA の作製条件手法を提案、実証し、高純度水素を生成する TNA/Pd メンブレンの歩留まりの向上に成功した。
4. TNA/Pd メンブレンの水素生成能に大きく影響する、TNA の光触媒活性の更なる高効率に向けた指針として TNA の電子移動度に着目し、二酸化チタンナノチューブのナノレベルでの電子移動度評価手法を新規に開発した。この手法では、単一のナノチューブが電極間に架橋した構造の電圧-電流特性から電子移動度を実験的に導出しており、誘電泳動法による単一ナノチューブの電極間への架橋手法についても独自に考案、開発を行った。

以上、本論文は水素エネルギー利用の新たな展開を期待させる、これまでになかった機能を有した機能性ナノ構造光触媒材料の新規電子材料プロセスによる開発について記述したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 24 年 1 月 23 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。