

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

2012 年

服部 真史

目次

第1章 序論	1
1.1 水素エネルギー社会に向けて	1
1.1.1 水素エネルギーシステム	1
1.1.2 水素生成技術	2
1.1.3 水素精製技術	4
1.1.4 水素貯蔵・運搬技術	6
1.1.5 水素エネルギー普及に向けた小型改質器の意義と要求される性能	6
1.2 研究課題	7
1.3 本論文の構成	8
第2章 二酸化チタン光触媒の基礎	10
2.1 半導体光触媒としての二酸化チタン	10
2.1.1 二酸化チタン光触媒反応の基本原理	10
2.1.2 二酸化チタン光触媒の研究の歴史	13
2.2 ナノ構造二酸化チタン	15
2.2.1 ナノ微粒子二酸化チタン	16
2.2.2 二酸化チタンナノチューブ	16
2.3 本章のまとめ	19
第3章 二酸化チタン光触媒を用いた気相中光分解水素生成	20
3.1 研究背景・目的	20
3.2 光触媒を用いた光分解水素生成	20
3.2.1 光分解水素生成反応	20
3.2.2 光触媒材料に要求される条件	21
3.2.3 気相中光分解水素生成	21
3.3 二酸化チタンナノ微粒子薄膜を用いた気相水および気相アルコールの光分解水素生成反応	22

3.3.1	実験手法	22
3.3.2	実験結果	25
3.3.3	気相中光分解水素生成におけるプロトン駆動力	30
3.4	二酸化チタンナノチューブアレイを用いた気相中光分解水素生成反応	31
3.4.1	実験手法	31
3.4.2	ナノチューブアレイを用いた気相エタノールの光分解水素生成	34
3.4.3	水素生成に適した光触媒の表面形状に対する考察	38
3.5	二酸化チタン光触媒を用いた水素生成・分離薄膜	39
3.6	本章のまとめ	40
第4章	二酸化チタンナノチューブアレイを用いた水素生成・分離一体型メンブレン	42
4.1	研究背景、目的	42
4.2	二酸化チタンナノチューブアレイ/パラジウム二層構造水素生成・分離メンブレン	42
4.2.1	多孔型二酸化チタン薄膜/パラジウム二層構造水素生成・分離メンブレン	42
4.2.2	TNA /Pd 膜二層構造水素生成・分離メンブレン	44
4.3	水素生成・分離メンブレンの作製歩留まり向上に向けての検討	50
4.3.1	TNA /Pd 二層構造作製に適した TNA 作製技術の検討	50
4.3.2	パラジウム膜の蒸着条件の検討	62
4.3.3	最適作製条件によって作製した TNA/Pd 二層構造メンブレン	64
4.4	パラジウム膜の薄膜化による水素生成・分離メンブレンの水素生成効率改善	65
4.4.1	Pd 水素分離膜の動作原理	66
4.4.2	TNA/Pd 二層構造メンブレンにおけるパラジウムの薄膜化	66
4.5	まとめと今後の課題	68
第5章	水素生成・分離メンブレンの高性能化に向けて	71
5.1	ケルビンプローブ原子間力顕微鏡による二酸化チタン/助触媒界面の表面電位観測	71
5.1.1	研究目的	71
5.1.2	原子間力顕微鏡	72
5.1.3	ケルビンプローブ原子間力顕微鏡	75
5.1.4	ケルビンプローブ顕微鏡を用いた二酸化チタン単結晶表面電位評価	78
5.1.5	まとめと今後の展開	85
5.2	単一二酸化チタンナノチューブの特性評価	85
5.2.1	研究目的	85
5.2.2	誘電泳動法を用いた単一 TNT の電極間架橋構造の作製	86
5.2.3	単一 TNT の電流-電圧特性評価	94

5.2.4	単一 TNT の電子移動度評価	96
5.2.5	TNA の熱処理温度が移動度に及ぼす影響	100
5.2.6	まとめと今後の展開	102
第6章	結論	103
6.1	総括	103
6.2	今後の課題と展開	105
6.2.1	TNA/Pd 水素生成・分離一体型メンブレンの水素生成効率向上に向けて	105
参考文献		107
謝辞		112
研究業績		114

第 1 章

序論

1.1 水素エネルギー社会に向けて

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 世紀後半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続けてきた。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 CO₂ 増加による地球温暖化のような、地球規模でのエネルギー問題が深刻化している。このような状況において、化石燃料に代わる新しいクリーンエネルギー源の開発、普及は急務となっている。

クリーンエネルギー源の代表例としては、太陽電池や風力発電といった自然エネルギーを利用したものが挙げられる。しかし、これらのエネルギー源は出力が不安定であり、また、生み出される電気エネルギーを大規模に「貯める」ことができないという問題を有する。これらの問題点はエネルギーの安定供給という面で大きな障害であり、これまで従来のエネルギー源に取って代わる存在とは成り得ていない。

このような雰囲気の中、水素が化石燃料に代わる二次エネルギー源として注目を集めている。エネルギー生成時に CO₂ を排出しないなど、環境調和性の高いエネルギー源として水素の利用はこれまでも数多くの検討がなされてきた。しかし、水素の製造技術や貯蔵技術をはじめとした各種技術的課題も多く、水素エネルギーの普及の実現は遠い将来のことだと考えられてきた。ところが、近年、個々の要素技術の著しい進歩により、家庭用小型燃料電池や水素燃料電池自動車といった水素エネルギー利用システムが実用化されはじめ、水素エネルギー社会の実現が具体性を帯び始めている。

1.1.1 水素エネルギーシステム

水素エネルギーとは水素と酸素を反応させた際に生じるエネルギーであり、エネルギー生

成時に H₂O 以外の温室効果ガスなどを生成しないため環境調和性が高い。また、そのエネルギー変換効率も高く、代表的な水素エネルギー源である水素燃料電池では 40~50 %程度という大規模火力発電所並みの発電効率が実現されている。

一方、水素エネルギーシステム構築には「水素の製造」、「水素の貯蔵」、「水素の運搬」、「水素エネルギーの発生・利用」の各種要素技術が同時並行的に達成される必要があり、かつ全ての要素技術に従来にはない新しい技術が要求される。これらの技術が満たされて、水素エネルギーの実用化が達成される。

以下ではこれらの要素技術について詳細を述べる。

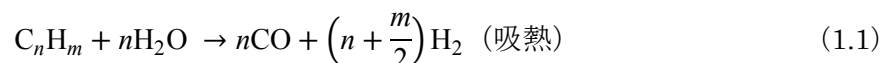
1.1.2 水素生成技術

水素は基本的に地球上に単体として存在しない物質である。そのため、水や化石燃料、バイオマスなどにエネルギーを投入して水素を作り出す必要がある。すなわち、水素は電力と同様に 2 次エネルギーであって、様々な原料からエネルギーキャリアである水素を製造し、各種の装置で利用することになる。

今後、水素エネルギーシステムが普及していくと、水素の需要の増加は避けられない。従って、今後の水素エネルギーの普及のためには高効率かつ低環境負荷な水素製造技術の確立は大きな課題である。本節では、まず一般的に用いられている水素の生成技術を紹介する。また、将来的に期待されている水素製造技術として、本論文での研究対象となる光触媒を用いた水素製造技術についても簡単に述べる。

水蒸気改質法

天然ガス（メタン）、ナフサなどの炭素資源[1,2]やアルコール[3-5]を高温・触媒存在下で水蒸気と反応させて水素と一酸化炭素の改質ガスを得る手法で、古くから実用化されており、現在水素生成手法として最も一般的に使われている。炭化水素と水蒸気の主反応は以下のガス反応式で表わされる。



式(1.1)で示したように、水素の生成反応は吸熱反応である。このため、工業的には反応温度は 800~950 °C 程度が必要とされる。また、この際に改質ガス中には以下の平衡が成り立ち、水素、一酸化炭素の他、水蒸気、二酸化炭素、メタンが含まれる。

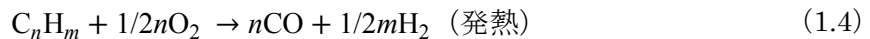




水蒸気改質法は、改質ガス中の水素の存在比が高く、メタンやナフサなどの軽質炭化水素を原料とする水素製造に適した方法である。しかし、一方で水素の生成反応が吸熱反応であることから多量の投入エネルギーを必要とすることや、触媒劣化、炭素析出の問題[6]から重質の炭化水素を原料とできないといった問題がある。

部分酸化法

部分酸化法は、触媒を必要としない反応プロセスであり、大気中から分離した酸素と炭化水素を 1100～1500 °C、圧力 2～6 MPa 程度の条件下で反応させることで水素を生成する。水素の生成は以下の反応式で表わされる。



触媒を必要としないため、石炭や石油などの重質な炭化水素を原料として使用可能であることが利点であるが、合成ガス中の水素濃度が低いことや、反応温度が非常に高く反応炉材料が高価になるなどの問題点がある。

水の電気分解

先に述べた水蒸気改質法や、部分酸化法は化石燃料を用いた水素の製造法であるが、化石燃料を用いない水素の製造法として代表的なものが、水の電気分解による水素生成である[7]。水に電流を流すことで陽極より酸素を、陰極より水素を生成する。

水の電気分解は発生効率が 20 %程度と低いことが問題点である。しかし、水素生成時に地球温暖化ガスを発生せず、化石資源を必要としないことや、装置の構造がシンプルであるなどの利点も多いため、余剰電力を利用するなど、既存の電力インフラとの組み合わせが期待できる。

以上に述べた各手法が現在主流である水素の製造法である。しかしながら、各手法で水素生成に大きな投入エネルギーが必要であることや、化石資源を原料とするなどの問題点があり、高効率かつ安価な水素の製造技術の確立が必要とされている。

光分解による水素生成

半導体光触媒を用いて、太陽光エネルギーにより水やアルコールなどを分解し水素を生成する手法である[8]。その原理については次章以降に詳細に述べるが、太陽光と水から水素を生成することが可能であるため次世代水素生成技術として注目されており、様々な研究が活

発に行われている。しかし、他の太陽光を利用した水素製造システム（太陽光発電と水電解を組み合わせたシステムやバイオマスを育成し水素に変換するシステムなど）と比較してかなりエネルギー変換効率が低いため実用化には遠い段階にある。実用化には太陽光を高効率でエネルギー変換するような画期的な光触媒材料の開発や、他のシステムにはない画期的な応用システムの開発が求められている。

1.1.3 水素精製技術

水素は前節で述べた各手法で主に製造されているが、各手法ともに多少はあるが水素以外の不純物を多かれ少なかれ含んでいる。例えば化石燃料の改質ガス中では CO 、 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 などが含まれている。これらの不純物はエネルギー発生時に害となる場合が多く、また輸送や貯蔵においても障害となる。このため、水素を高純度で抽出する技術は非常に重要である。水素の精製法は大きく以下の4つに分けられる。

- ① 吸収法
- ② 深冷分離法
- ③ 吸着法
- ④ 膜分離法

吸収法はアミン、炭酸カリウム、メタノール、加圧水などを溶媒として CO_2 、 H_2S などを分離する方法である。深冷分離法は、 $-200\text{ }^\circ\text{C}$ 程度まで混合ガスを冷却させることにより、不純物ガス成分を固化させて除去する方法である。吸着法は、各種ガスの吸着材を通して不純物ガスを吸着させる手法であり、その一つである PSA 法は広く工業応用化されている。膜分離法は膜を透過するガス成分の速度の違いを利用する手法である。

本節では簡便なプロセスで高純度な水素を得ることが可能である膜分離法について特に詳細に述べる。

膜分離法

膜分離法は膜を透過する速度の差を利用してガスを分離精製する方法であり、所要エネルギーが少ない、小型で簡便な装置構成が組めるということが利点として挙げられる。図 1.1 に水素分離膜モジュールの概念図を示す。図のように、容器空間を膜で区切り、モジュールの上流側に不純物ガスの混ざった水素を導入すると、膜の上流と下流の水素分圧差を駆動力として水素の拡散透過が起こり、高純度な水素が得られる。このように駆動エネルギーが要らず、省エネでシンプルな装置構成が可能である。

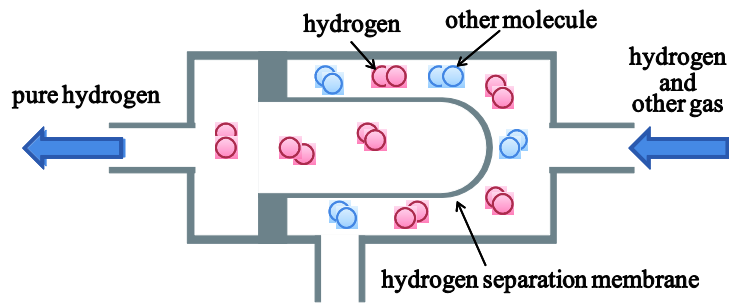


図 1.1 水素分離膜モジュールの概念.

水素分離膜として実用化されているものは高分子膜[9,10]と金属系水素分離膜[11-16]である。高分子膜は、ポリイミド、ポリアミド、ポリスルホンなどの素材からなる中空糸状の膜が主流であり、金属系膜ではパラジウム (Pd) や Pd 系の合金の薄膜が実用化されている。

高分子膜は細孔を透過する気体分子の拡散速度の差を利用して水素を分離する。一方金属膜では細孔を利用せず、膜中の分子の溶解、拡散を利用している。金属分離膜表面では気体分子が原子に解離して金属の結晶格子中に溶解、透過して拡散し、膜の出口側表面で水素原子が再度結合して分子となって放出されるが、この溶解、拡散の挙動が水素分子と他の分子で大きく違うため、高純度水素の抽出が可能となる。特に金属分離膜においては水素分子の挙動が他の分子と大きく違うため、高い分離特性が得られ、他の精製手法では不可能な 7N (99.9999%) 以上の純度の水素を簡便に得ることが可能である。

メンブレンリアクター

金属水素分離膜の高い水素分離性と、高分子分離膜に比べて高い温度で使用可能であるという利点に着目し、水素の分離精製だけでなく、他の化学反応系と組み合わせたよりコンパクトで高い反応効率を持った新しい反応器の開発が近年活発に行われている。このような水素分離膜と組み合わせさせた反応器をメンブレンリアクターと呼ぶ[17,18]。

メンブレンリアクターを用いた水素生成反応はメタンの水蒸気改質であり、以下の反応で水素が生成される。



ここで式 (1.5) は吸熱反応であり、高い変換率を得るには 800 °C 付近まで加熱する必要がある。一方、式 (1.6) は発熱反応であり 200~300 °C 程度の低い温度で高い変換率が得られる。このため、メタンの水蒸気改質反応を高い変換率で行うには式 (1.5)、(1.6) の反応を別々に

行う必要がある。

これに対しメンブレンリアクターでは、反応と同時に水素が反応系外に選択的に除去されるため、水素が生成する方向に反応が移行することで高い変換効率を得ることが一段階の処理で可能となる。メンブレンリアクターを用いることで反応プロセスのシンプル化と反応設備の大幅なコンパクト化が可能であるため実用化に対して強い期待が持たれている。

1.1.4 水素貯蔵・運搬技術

水素は二次エネルギーであるため、水素利用には水素の貯蔵・運搬が必須となる。これまでも多くの技術開発が行われてきたが、実用化に向けては安全面や効率の面で問題が多くあり、まだまだ技術開発の余地が残されている。

水素の貯蔵手法としては圧縮ガス方式、液体水素方式[19]、水素吸蔵合金[20-22]を用いる方式などが実用化されている。

圧縮ガス方式は最も古くから研究されており、最も一般的な手法である。しかし、気体として水素を用いるため貯蔵、運搬に大きなスペースを必要とする。また、補充などにも特殊な機構が必要など、主流の運搬方式として用いるためには大掛かりな社会インフラが必要であるなど様々な問題がある。また、液体水素方式では、水素の液化温度が $-252.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ と低く、液化工程に水素 1 kg あたり 10~14 kWh の大量の電力を消費するなど総合的なエネルギー効率が大きく低下することが大きな問題点である。さらに、ガス方式、液化方式共に安全性の面では不安も多い。

一方、安全性やスペースの面で有利と考えられる方式が水素吸蔵合金を用いたものである。水素吸蔵合金は金属水素化物を生成しやすい金属と生成しにくい金属を組み合わせた金属であり、水素の加圧、減圧で水素を吸蔵、放出する特性を持った金属である。水素化物を生成しやすい金属としては Mg、Ti、Zr、V などの 2A~5A 族に属する金属、生成しにくい金属としては Fe、Ni などの 6A~8 族に属する金属で構成される。体積がガスの 1/1000 程度にコンパクトになることが利点であるが、水素の充填、放出に時間がかかることや貯蔵量が少ないなどの問題もあり、更なる研究開発が求められている。

1.1.5 水素エネルギー普及に向けた小型改質器の意義と要求される性能

以上に水素エネルギーシステムにおける各要素技術について述べた。各要素技術に共通する問題点として、各装置が大型で携帯に不向きであることが挙げられる。このことは、燃料電池自動車への応用など水素エネルギーシステムの普及に向けて大きな障害となる。

水素の貯蔵・運搬技術においては、最も実用に近い技術はガス圧縮方式であるが、貯蔵スペースが大きい、安全性の問題、大掛かりな社会インフラが必要であるなど、携帯用水素エネルギーシステム開発には適していない面が多い。この問題の画期的な解決策として水素を

運搬するのではなく、オンサイトで適時必要な水素を製造する小型の水素改質器が考えられる。

しかし、水素の製造技術においても、水素の生成プロセスと精製プロセスの両方が必要となるためシステムの大型化が避けられない。1.1.3 節で述べたメンブレンリアクターが解決策のひとつとして考えられるが、現在メンブレンリアクターで主に用いられる水蒸気改質法では、原料として天然ガスを利用するため、結局据え置き型の水素製造システムとなってしまう。

従って、携帯用水素エネルギーシステム開発に向けた小型の水素改質器には、液体原料からオンサイトでかつ水素の製造・精製を同時に行うという機能が求められる。

1.2 研究課題

将来の水素エネルギー社会実現のためには、携帯型水素エネルギー源は必須の技術と考えられる。そして、携帯型水素エネルギー源に向けては、新たな小型水素製造手法の開発が必須である。

本研究では、小型改質器への応用を目指して、光触媒を用いた水素生成技術に注目し、TiO₂ ナノチューブ光触媒とパラジウム金属水素分離膜が一体化した水素生成と分離を同時に行うメンブレンの考案、開発を行う。また、このメンブレンの高性能化を目的とした TiO₂ 光触媒の評価手法を新規に開発し、TiO₂ 光触媒の物性や表面反応について更なる理解を深めることを目的とした。

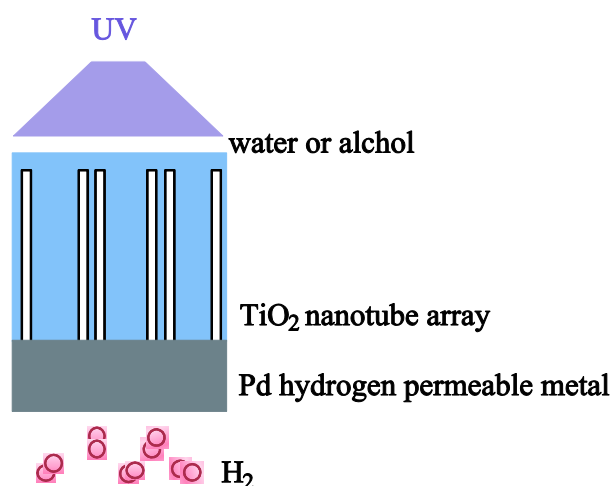


図 1.2 提案する水素生成・分離一体型メンブレン。

1.3 本論文の構成

本論文は図 1.2 に示すように 6 章から構成されている。

第 1 章では本研究の背景として、水素エネルギー社会実現に向けた各要素技術とそれらの問題点について述べた。

第 2 章では本研究において、水素生成技術として着目した TiO_2 光触媒を用いた水素生成技術の核となる TiO_2 光触媒に関して、光触媒としての動作原理やその研究の歴史について触れる。また、各種ナノ構造 TiO_2 光触媒についても述べた。

第 3 章では、光触媒を用いた水素生成の高効率化を目指し、水素生成に適した光触媒の表面形状や反応機構について知見を得るため、従来液相中で研究されていた光分解水素生成をより理想的な系である気相中で行った。

第 4 章では、第 3 章で得られた知見を元に考案した、 TiO_2 光触媒とパラジウム金属水素分離膜が一体化した水素の生成と分離を同時に行う機能性メンブレンの開発を行った。また、その開発過程で生じた問題点の解決についても検討した。

第 5 章では、第 4 章で開発した、水素生成・分離一体型メンブレンの高効率な水素生成を目指した TiO_2 光触媒の各種特性評価を行った。評価法のひとつとして、ケルビンプローブ原子間力顕微鏡による TiO_2 /金属界面での表面電位評価を行った。また、 TiO_2 光触媒のナノ構造体の一種である酸化チタンナノチューブについて新規の物性評価手法を開発した。

第 6 章では、本論文のまとめと今後の展望について述べる。

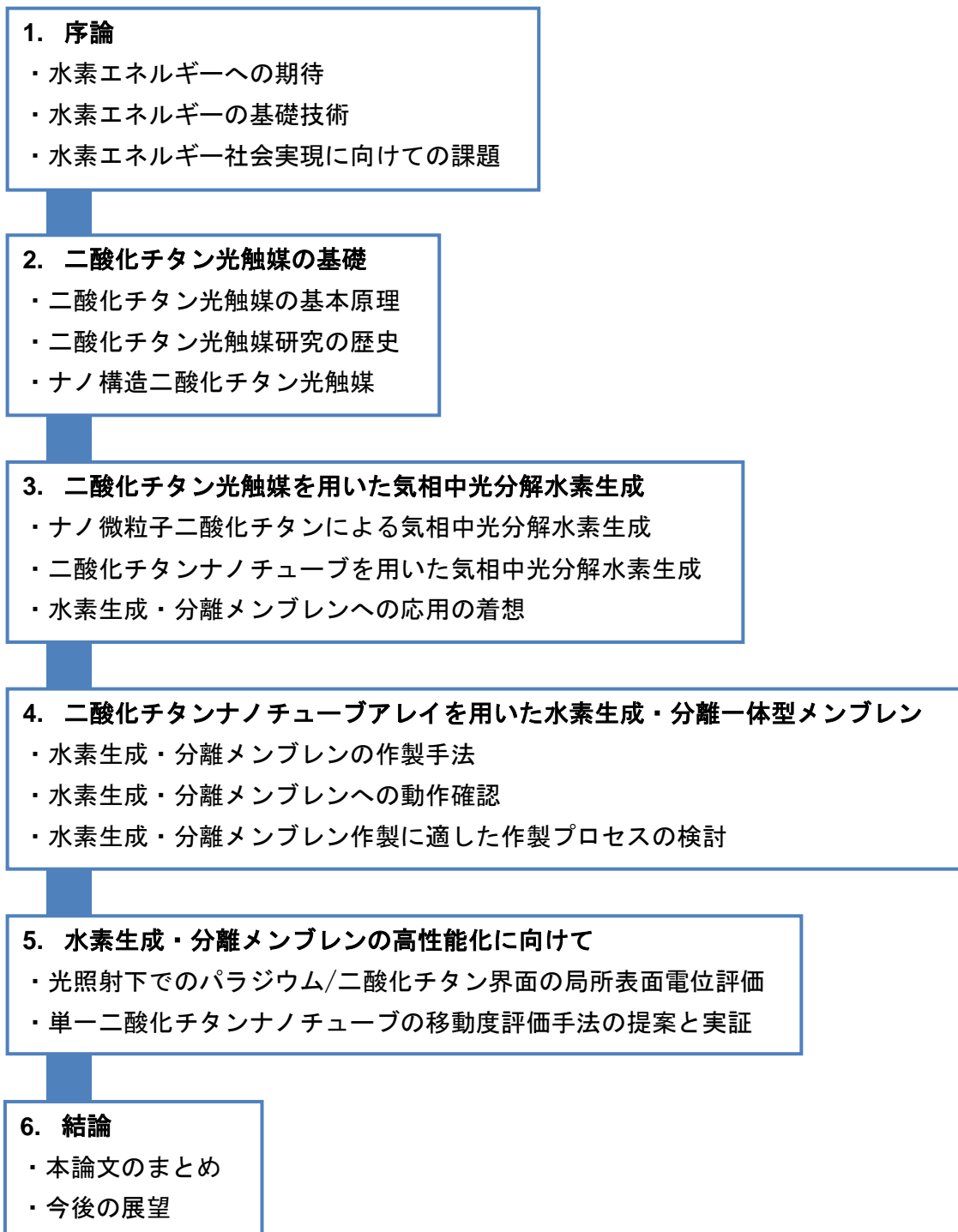


図 1.3 本論文の構成.

第 2 章

二酸化チタン光触媒の基礎

本章では、本研究で着目した二酸化チタン (titanium dioxide : TiO_2) 光触媒について、これまで先達によってなされた研究成果を中心にその光触媒材料としての特性について述べる。また、表面反応である光触媒反応の効率の向上を目指した各種ナノ構造 TiO_2 について、その作製技術や特性を中心に述べる。

2.1 半導体光触媒としての二酸化チタン

2.1.1 二酸化チタン光触媒反応の基本原理

二酸化チタン

TiO_2 は古くから白色塗料の主成分や繊維への添加物など身近な場所で使われてきた一般的な材料である。この TiO_2 に光を照射することで光触媒反応と呼ばれる特異な反応を示すことが発見され、光触媒としての研究が進められてきた。この反応は、光照射下で示される TiO_2 の酸化還元力に起源を持ち、大別して有機物等の分解といった酸化力に焦点を合わせた利用と、水素の生成といった酸化還元力の両方の反応が必要な利用とがある。

現在、 TiO_2 光触媒を用いた技術として広く工業応用されているものとして、空気浄化[23-25]や水浄化[26]といった環境浄化材、防汚材[27]などの建築材料、抗菌[28]、殺菌材料などが挙げられる。一方で、近年では、高効率で安価な次世代の太陽電池として研究がなされている色素増感太陽電池への応用[29,30]や光触媒反応を用いた水素生成技術についても研究がなされており、エネルギー創成技術としても応用が期待されている。

TiO_2 は一般的に n 型半導体として知られており、天然には rutile 型、anatase 型、brookite 型の 3 種類の結晶系を持つ。この内、rutile 型は高温安定相、anatase 型、brookite 型は準安定相である。図 2.1 に単位格子を、物性比較表を表 2.1 に示す。rutile、anatase 型は正方晶、brookite 型は斜方晶の構造を取るが、いずれの結晶型においても Ti 原子が周囲の六つの O 原子と結合

し八面体を形成する。工業的には主に rutile、anatase 型が製造されており、brookite 型は学術的対象として少量生産されているのみである。

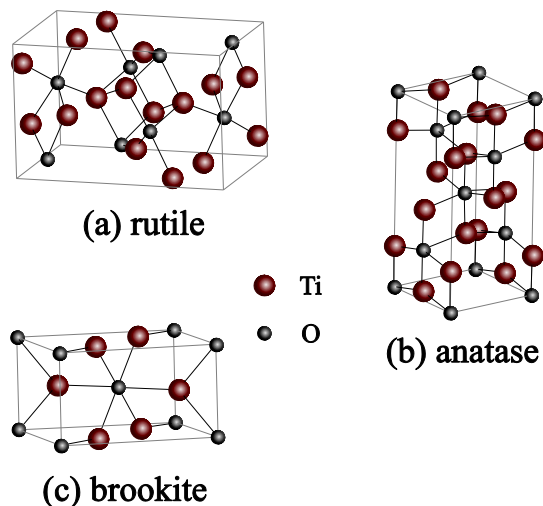


図 2.1 TiO₂ の各結晶相.

表 2.1 rutile、anatase、brookite の物性比較.

物性	rutile	anatase	brookite
結晶系	正方晶	正方晶	斜方晶
格子定数 a	4.58 Å	3.78 Å	9.18 Å
格子定数 b	—	—	5.45 Å
格子定数 c	2.95 Å	9.49 Å	5.12 Å
比重	4.2	3.9	4.1
屈折率	2.17	2.52	2.63
硬度 (旧モース)	7.0 ~ 7.5	5.5 ~ 6.0	5.5 ~ 6.0
誘電率	114	48	78
融点	1,858 °C	915 ± 15°Cでrutile 型へ転移	650°Cでrutile 型へ転移
熱膨張係数 [$\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$]			
a 軸	7.19	2.88	
c 軸	9.94	6.64	
電気伝導度	$10^{-13} \sim 10^{-14}$	$10^{-13} \sim 10^{-14}$	

基本原理

ここで TiO_2 光触媒反応の基本原理について詳細を述べる。

TiO_2 のバンドギャップエネルギーは、rutile 型で 3.0 eV [31], anatase 型は 3.2 eV [32] であり、波長に換算すると約 400 nm、380 nm である。これらのエネルギー以上のエネルギーを持った光が TiO_2 に入射すると、電子・正孔対が生成される。光励起によって生じるエネルギーを持った電子・正孔対はそれぞれ還元力、酸化力を持ち、 TiO_2 が示す酸化・還元反応に寄与する。従って、電子と正孔の再結合がおこると光触媒反応が止まってしまうため、光触媒反応が進行するには、電子と正孔の分離が絶えず生じている必要がある。

TiO_2 における電荷分離の要因として、 TiO_2 表面の表面準位の存在が挙げられる。 TiO_2 表面には未結合手のある原子が多数存在しており、光励起された電子または正孔を捕獲する。また、表面に吸着した酸素分子や水分子と結晶内部とのキャリアのやり取りによっても伝導帯からの電子移動が生じる。これらの結果、 TiO_2 表面の電子密度が小さくなり表面準位が形成され、この表面準位によってバンドが曲がる。このバンドの曲がりによって正孔、電子はそれぞれ界面方向、バルク内部方向に分離され電荷分離が実現される。

また、この電荷分離を促進する方法として触媒表面に白金 (Pt) やパラジウム (Pd) などの仕事関数の大きい貴金属を担持する手法がある。これらの金属と TiO_2 との仕事関数差より金属に TiO_2 から電子が移行するため、電荷分離が効率よく実現される。特に、光分解水素生成反応のような高い光触媒効率が必要とされる反応では図 2.3 のような Pt などの助触媒を TiO_2 上に担持した光触媒系が用いられる。

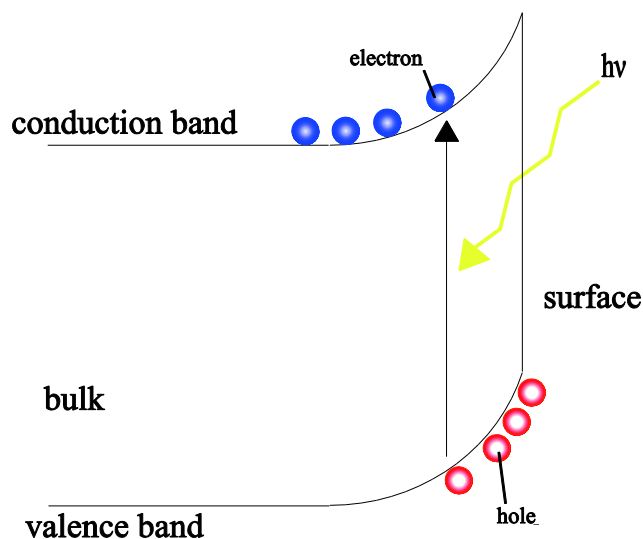


図 2.2 TiO_2 表面でのバンドの曲がり.

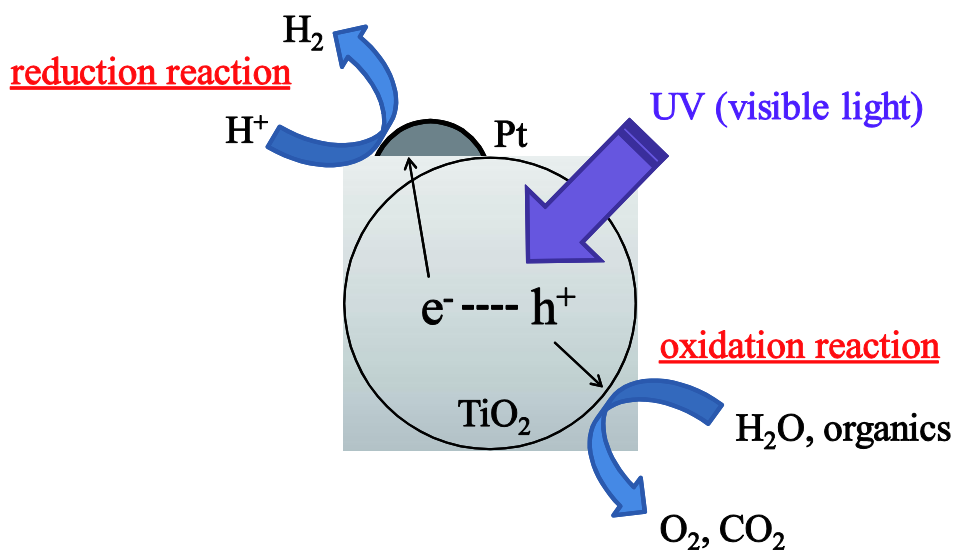


図 2.3 微粒子 TiO₂ 光触媒の動作機構.

2.1.2 二酸化チタン光触媒の研究の歴史

半導体光触媒の研究は、1970年代の本田・藤嶋らによる TiO₂ を用いた水の光分解の発見[33] を契機に、1980年代には水と有機物からの水素発生[34]、水の完全分解[35]といった発見がなされ、1990年代には光誘起親水性の発見[36]、2000年代には水の可視光分解が報告される[37]など、十年ごとに着実に大きな研究報告がなされている。

本節では、これらの研究開発の歴史について触れる。

本多・藤嶋効果

光触媒を用いた水の完全光分解反応は最初の発見者となった研究者の名を取って、本多・藤嶋効果といわれる。本多・藤嶋らによる水の光分解は図 2.4 のような水電解質中において行われ、TiO₂ 電極に紫外光を照射することで、TiO₂ 電極から酸素が白金 (Pt) 電極から水素が発生し、しかも TiO₂ は全く分解しないことが確認された。この発見は 1972 年に *Nature* 誌に掲載されると[33]、太陽エネルギーの化学エネルギー (水素) への変換方法として世界的に注目を集めた。その後、TiO₂ と Pt を外部回路を通じてではなく、直接接触させた Pt 担持型 TiO₂ 粉末光触媒系 (光電気化学マイクロセル) が開発された[38]。しかし、この粉末光触媒系では水の完全光分解 (水素と酸素の同時発生) は観測されなかった。

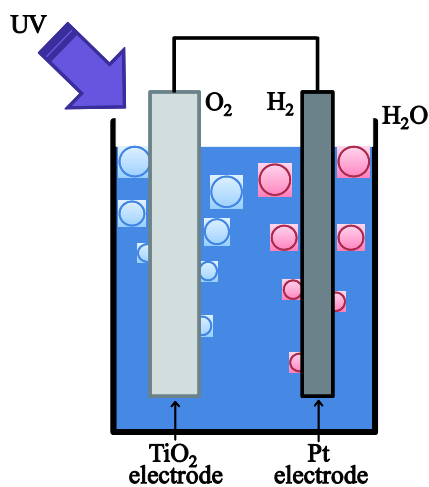


図 2.4 半導体光電極反応 (本多・藤嶋効果) .

水と有機物からの水素発生

半導体電極反応では確認された水の完全分解が粉末光触媒系では確認されない理由として、粉末光触媒系では水素と酸素の発生サイトが近接しているため、発生した水素と酸素が逆反応によって水に戻ってしまうということが考えられる。

この問題の解決のため、反応系に有機物を反応物質として加えることで、酸化力を有機物質の分解に使い、酸素の代わりに CO_2 を発生させることで逆反応を抑制する手法が考案された。実際に、水と白金担持酸化チタン粉末の混濁系に有機物を加えることで効率よく水素発生が起こることが確認された[34]。

この発見も大きく注目を集めたが、 TiO_2 の光触媒反応は紫外光によって生じるため、実用化という点では難があり、産業化にはいたらなかった。

水の完全分解

粉末光触媒系での水の完全光分解反応という課題を学術的な側面から捉えた研究は産業応用化の研究と平行して進められてきた。その結果、アルカリ処理した白金担持二酸化チタンの粉末を水蒸気下で光照射し、発生水素と酸素を素早く気相に逃して再結合反応を抑制する手法や、層状構造をもつ酸化ニオブに酸化ニッケルを担持し、水素発生サイトと酸素発生サイトを層間分離する手法[35]での水の完全分離が達成された。

水の完全光分解に関する研究はその後、可視光応答光触媒を用いて研究がすすめられ、近年になって TiO_2 以外の可視光応答光触媒を用いての水の完全光分解が報告されている[39,40]。

光誘起親水化反応

紫外光照射によって水との接触角が0度になる光誘起親水化反応は1997年に藤嶋らによって発見された[36]。この反応は当初、TiO₂の持つ光酸化力によって表面の有機物が分解され、TiO₂が本来持つと考えられていた表面親水性が回復することに由来すると考えられていた。しかし、その後超純水中で超音波洗浄処理を施したTiO₂の親水性の低下が報告され、表面親水化が光酸化力によらないことが示唆された。その後、FT-IR や XPS、TDS を用いた親水化表面に関する研究により、紫外光照射されたTiO₂表面で表面水酸基が再構成されることが確認された[41]。また、この水酸基の再構成は光励起された正孔によって、表面の酸素欠陥部が雰囲気中の水と反応して生じるとしたモデルが提唱されている[42,43]。

この光誘起親水化反応の発見によって、平滑な基材上にTiO₂微粒子薄膜をコーティングした材料で防曇効果や強力なセルフクリーニング効果などが発見され、建築材料としての応用が飛躍的に広まることになった。

可視光応答光触媒

本多・藤嶋効果の発見以来、TiO₂光触媒の産業応用を目指した研究が進む中、TiO₂が光触媒として機能するには紫外光照射が必要であることは常に問題とされてきた。そのため、可視光応答光触媒に関する研究は、1970年代より世界中でなされてきたが、近年まで効果のある結果は得られていなかった[44,45]。しかし、1997年頃より可視光照射で応答するTiO₂光触媒の開発に関する報告がされ始め[46,47]、TiO₂以外の可視光応答型酸化物半導体光触媒や化合物半導体光触媒に関しても報告が行われている[48]。

可視光応答型TiO₂光触媒に関する研究は、TiO₂に他の原子をドーピングする手法で行われており、当初は各種の遷移金属をドーピングしたものが報告されていた。しかし、2001年に窒素をドーピングしたTiO₂に400~500 nm領域の光に応答性があることが報告され注目を集めた[37]。この発見を契機にイオウドーピング[49]や炭素ドーピング[50]などの一連の研究が報告されている。

2.2 ナノ構造二酸化チタン

現在、TiO₂の各種応用技術が研究、開発されている。これらの各種応用技術の開発と平行してTiO₂の光触媒活性の高効率化に関する研究も広くなされている。

これらの高効率化を目指した研究には各種のアプローチがあるが、主なものとして二つ挙げられる。ひとつは先にも述べたTiO₂の可視光応答化に関する研究である。そして、もう一つがナノ構造二酸化チタンに関する研究である。

ナノ構造二酸化チタンの持つ利点として、比表面積が大きくなるため、表面反応である触媒反応の活性の向上が期待できることが挙げられる。また、量子サイズ効果による価電子帯、

伝導帯のエネルギーシフトが光触媒作用に影響する可能性も報告されている[51]。

このようなナノ構造酸化チタンの中で、現在応用展開が多くなされている代表的なものとしてナノ微粒子、ナノロッド[52]、ナノチューブなどが挙げられる。本節では特に本研究で研究対象としたナノ微粒子薄膜とナノチューブについて、その特徴や作製技術について詳細に述べる。

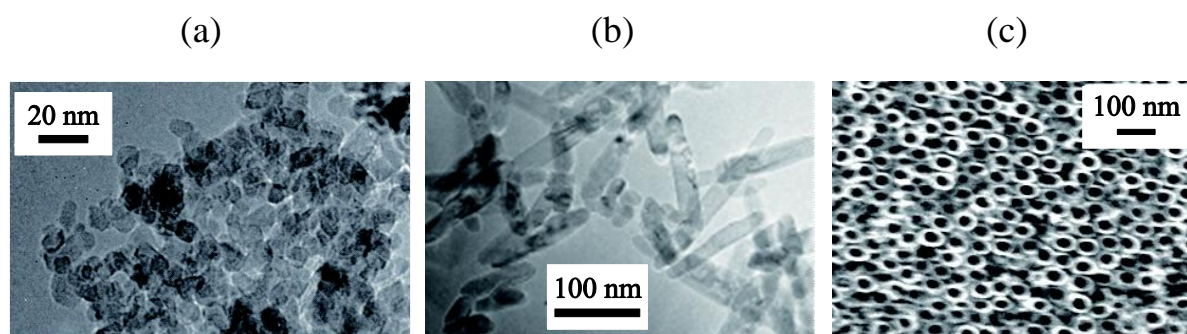


図 2.5 各ナノ構造二酸化チタンの表面形状. (a) ナノ微粒子薄膜, (b) ナノロッド[52], (c) ナノチューブ.

2.2.1 ナノ微粒子二酸化チタン

ナノ微粒子二酸化チタンは数 nm～数十 nm のサイズの粒子状の二酸化チタンであり、主に基板状に薄膜状に形成されて用いられる。作製方法としては、 TiCl_4 水溶液[53]、 TiOCl_2 水溶液[54]を用いて水熱合成を行う手法や、チタンの有機もしくは無機化合物の溶液を加水分解と重合によりゲル化し、ゲルの焼成によって目的の金属酸化物を得る方法である sol-gel 法[55,56]が報告されている。

ナノ微粒子薄膜の特徴として、まず広い比表面積を持つことが挙げられる。そのため、表面反応である光触媒反応材料に適している。また、作製法も比較的容易であり、かつ大面積化も可能であるため、これまでに特に建築材料や環境浄化材料への応用を中心に多くの研究がなされてきた。しかし、ナノ微粒子薄膜は微粒子の集合体であるため、粒子間でのキャリア移動が律速されることや、表面構造の制御が難しいなどの欠点がある。

これらの問題は特に、色素増感太陽電池への応用や水やアルコールの光分解水素生成時の高効率化への障害となることが多い。

2.2.2 二酸化チタンナノチューブ

二酸化チタンナノチューブ (titanium dioxide nanotube : TNT) は広い表面積と高い結晶性、配向性を持つナノ構造酸化チタンである。これらの特徴から、光触媒材料[57,58]、水素セン

サー[59,60]、色素増感太陽電池の電子輸送層[61-63]としての応用に大きな期待がもたれている。

TNT の作製手法は多孔質アルミナ内に形成する手法[64]や結晶成長[65]による手法が考案されたが特性や配向性に問題があった。一方、1991年に Zwillig らは Ti をフッ化電解液中で陽極酸化することで多孔質の表面を持つ Ti 箔を作製した[66]。その十年後、Grimes らがフッ酸中で Ti を陽極酸化することで高配向なアレイ状 TNT (titanium dioxide nanotube arrays: TNA) の作製に世界で初めて成功した[67]。さらに、Shumuki らによって、グリセリンやエチレングリコールなどの高分子系の溶液にフッ化アンモニウム (NH_4F) などのフッ化物を溶解した電解液を用いた陽極酸化法が開発され、長い TNA の作製が可能になった[68,69]。

陽極酸化法

陽極酸化法は図 2.6 のように電解液中に Pt 板を陰極に、Ti を陽極として浸漬させ直流電圧を印加し、陽極の Ti を酸化する手法である。この酸化の過程において、Ti 表面にナノ微細孔が形成されるが、この時の電解液の組成や pH によって微細孔の形状や形成速度が大きく変化する。特に TNA を形成する場合には F イオンが電解液中に含まれていることが重要になる。

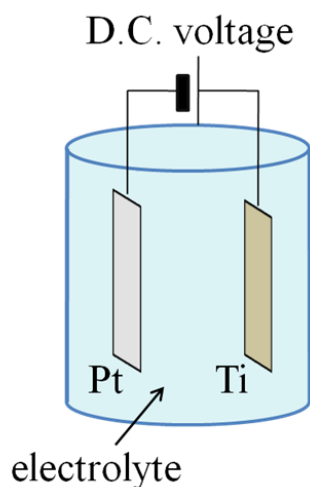


図 2.6 陽極酸化法.

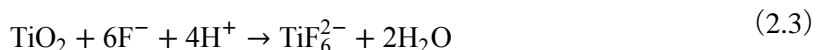
以下に陽極酸化によって TNA が形成されるプロセスについて図 2.7 を用いて説明する[70]。なお、ここでは電解液として HF を想定している。

1. まず、金属最表面が O^2 や OH^- イオンと反応し酸化され、 TiO_2 層が形成される[71]。その後、印加電圧によって生じる電界によってこれらのイオンは TiO_2 層を通過し、 TiO_2/Ti の界面に到達して Ti 層表面と反応を起こす。この反応によって生じた Ti^{4+} は印加電界によって溶液中に放出される[72]。この反応の繰り返して TiO_2 層の厚みが増していく (図 2.7

(a)。なお、この際の反応式は以下で表わされる。



2. 表面の TiO_2 と溶液中の F イオンは以下の反応を起こし、 TiO_2 層表面に微小な穴が生じ広がっていく (図 2.7 (b), (c))。



式 (2.1) ~ (2.3) の一連の反応は連動しており、それぞれの反応速度はほぼ等しい。

3. この過程に平行して穴同士の境目でも微小な穴が生じ始める。それぞれの穴は深さ方向、広さ方向共に掘削されていくが、穴の形状から穴の底部には電界が集中しやすいため、Ti の酸化反応が穴の深さ方向に対してより早く進行し、穴は深さ方向に広がっていく傾向にある。Ti がなくなると一連の反応が止まるため、穴の広さ方向への広がり是一定の厚みの TiO_2 層を残して終了し、TNA が形成される (図 2.7 (e))。

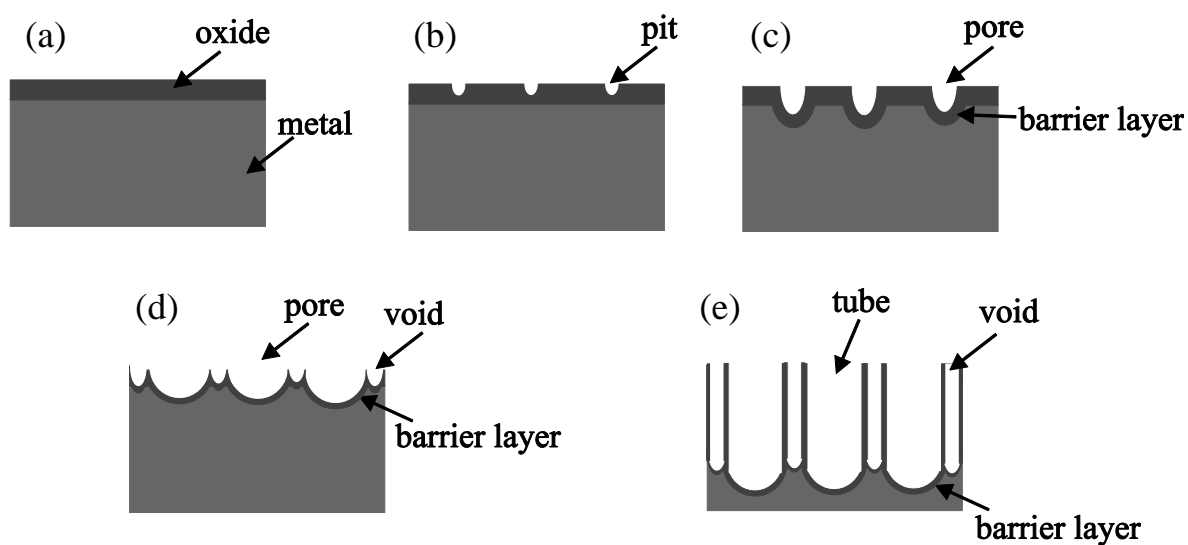


図 2.7 陽極酸化による TNA の形成プロセス. (a) 酸化膜の形成. (b) 極微小穴の形成. (c) 穴の広がり. (d) 穴間に微小穴が形成される. (e) チューブ構造の形成.

TNA の一連の形成過程の観察結果[73]より、以上に述べたプロセスで TNA が形成されていくことは確認された。しかし、陽極酸化によって明瞭なナノチューブアレイ構造が形成される金属は Ti だけであり、その原因についてはまだ判明していないなど、TNA の形成機構については更なる研究が必要とされている。

2.3 本章のまとめ

本章では、本研究において研究対象とした TiO_2 光触媒について、その基本的な特性や研究開発の歴史について述べた。また、表面反応である光触媒反応の特性向上を目指した各種ナノ構造 TiO_2 光触媒についても紹介し、本研究において特に着目したナノ微粒子 TiO_2 、 TiO_2 ナノチューブについて詳細に述べた。

第 3 章

二酸化チタン光触媒を用いた 気相中光分解水素生成

3.1 研究背景、目的

化石燃料への依存を脱し、低環境負荷なエネルギー源を開発することは急務である。このようなエネルギー源のひとつとして水素エネルギーは大きな期待を寄せられている。

水素エネルギー社会の実現化に向けては様々な課題があるが、その一つに高効率かつ低環境負荷な水素製造技術の確立が挙げられる。本研究では、このような技術の候補のひとつとして光触媒を用いた水素生成技術に着目した。この手法では、太陽エネルギーと水から水素を製造することが可能であり、究極的には完全循環型エネルギー源開発の可能性を秘めた技術である。しかしながら、未だその水素生成効率は低く、高効率化が強く求められている。

本章では、水素生成に適した光触媒の表面形状やその反応機構について考察を深めることを目的として、従来液相中で研究されていた光分解水素生成を反応系が簡易な気相中において様々な表面形状を持つ TiO_2 光触媒を用いて行った。

3.2 光触媒を用いた光分解水素生成

3.2.1 光分解水素生成反応

本研究では、従来技術に代わる水素生成技術として光触媒を用いた水、アルコールなどの光分解水素生成技術に着目した。

光分解水素生成は、半導体光触媒を光励起することによって生じた電子・正孔対による各種物質の酸化・還元反応に起因する。光分解水素生成に用いる光触媒系は光触媒サイトと Pt に代表される金属助触媒サイトで形成されている。光照射によって光触媒サイトで生成され

た電子・正孔対のうち電子は金属助触媒サイトに移行し還元に参加し、正孔は光触媒表面上にて酸化に参加する。つまり、光触媒サイトは酸化サイト、金属助触媒は還元サイトとして機能する。水やアルコールは光触媒上で酸化、分解してプロトン (H^+) を生成する。さらにプロトンは金属助触媒上で還元されることで水素が生成される。

3.2.2 光触媒材料に要求される条件

光分解水素生成において光触媒材料に要求される条件として以下が挙げられる。

1. 伝導帯の位置が水、アルコールの還元電位よりも負にある。
2. 価電子帯の位置が水、アルコールの酸化電位よりも正にある。
3. 励起電子または正孔によって触媒自身が還元・酸化されて分解しない。

TiO_2 光触媒はこれらの条件を全て満たしており、光分解水素生成に適した光触媒材料である。しかし、これらの条件がそろっているだけでは効率的な光分解水素生成は起こらず、水素発生には数100 mVの過電圧が必要である。また、 TiO_2 光触媒の伝導帯の底は水素発生電位の近傍であるため水素発生にはPt などの水素電極反応に活性な助触媒が必要である。

3.2.3 気相中光分解水素生成

これまで水やアルコールの光分解水素生成の研究の多くは液相中においてなされてきた。しかしながら、液相中での水素生成では、水素の取り出しに水素が気泡状に成長する必要がある。このことは水素の検出速度を律速するのみではなく、気泡が反応サイトを覆うことによる反応サイト面積の減少による水素生成効率の減少を引き起こす。また、分子が長く反応サイトに留まることで、水素と酸素の逆反応に代表されるように反応系が複雑になるという問題もある。

一方、気相中における光分解水素生成では光分解によって生じた分子は直ちに拡散するため、液相中での光分解水素生成における各種の問題を解決できると考えられる。しかしながら、気相中での水素生成では光触媒上で生成されたプロトンを助触媒上に移動させる積極的な駆動力が存在しないため、水素生成は難しいと考えられてきた。実際、過去の気相中における光分解水素生成の研究では、電解質で表面を覆った状態や表面が濡れた状態で水素生成が行われている[74-76]。つまり、 TiO_2 に対して気相中において「純粋な」光分解水素生成は観察されておらず、これまでの研究例における気相中光分解反応機構についての解釈は難しい。このため、原料分子のみから生じる気相中光触媒水素生成の観測を行い、その反応機構について知見を得ることは意義深い。

3.3 二酸化チタンナノ微粒子薄膜を用いた気相水および気相アルコールの光分解水素生成反応

本節ではまず、高真空下において TiO_2 ナノ微粒子薄膜を用いた気相アルコール、水の光分解水素生成を行い、その反応過程で生成される微量のガス分子の検出を通して、光分解反応過程の観測を行った。また、得られた結果から気相中光分解水素生成のメカニズムについても考察した。

3.3.1 実験手法

試料作製方法

まず、実験に用いたナノ微粒子 TiO_2 薄膜の作製方法について詳細を述べる。

実験に用いた TiO_2 薄膜は最も光触媒活性が高いとされている anatase 型の TiO_2 薄膜であり、石英基板上に sol-gel 法を用いて作製したものである。sol-gel 法は、金属の有機もしくは無機化合物の溶液を加水分解と重合によりゲル化し、ゲルの焼成によって目的の金属酸化物を得る方法である[77]。

以下に、sol-gel 法に使用したチタニアゲルの合成法を示す。

1. $\text{EO}_{100}\text{-PO}_{65}\text{-EO}_{100}$ (F127)6 g を水 60 ml に加え、10 wt% の F127 溶液を作製し、この溶液に 2 M の HCl_{aq} 0.5 g を加える。
2. テトライソプロピルオルトチタネート (tetraisopropylorthotitanate) 6.8 g とアセチルアセトン (acetylacetone) 2.4 g を混ぜる。
3. 2 の溶液を 1 の溶液に加え、大気中 40 °C で 1~2 日間放置する。
4. 3 の溶液を攪拌して沈殿物を溶解し、その後 80 °C で 1~2 日間放置する。

基板へのゲルの塗布はスキージ法によって行った。以下に図 3.1 を用いて説明する。

アセトン中で 20 分間超音波洗浄を行った光学研磨石英ガラス基板の両端にアセテートフィルムテープを貼り付け、スペーサーとして基板を固定した。次に、基板表面にゲルを数滴滴下し、ガラス棒を用いて基板上に引き延ばし、450 °C の大気中で 15 分間の焼成を行った。この工程を 3 回繰り返して行うことで、数百 μm の膜厚を持つ TiO_2 薄膜を得た。図 3.2 に作製した TiO_2 薄膜の透過型電子顕微鏡 (transmission electronic microscope: TEM) 観察像を図 3.3 に X 線回折パターンを示す。図 3.2 より粒径が 7 nm のナノ微粒子で薄膜が形成されており、図 3.3 より anatase 型の結晶系を有していることが分かる。

完成した TiO_2 薄膜に光電析法を用いて Pt を担持した。光電析法は TiO_2 の光還元力で金属イオンを還元し、 TiO_2 表面に付着させる手法である。光還元力で金属を付着させるため、 TiO_2 の還元サイトに効果的に金属を担持させ、還元力をより強く働かせることが可能となる。

光電析用の溶液として、超純水 50 ml にエタノールを 3 ml と白金標準液 (1000 ppm) を 1 ml 加えた溶液を用いた。この溶液に TiO_2 薄膜を浸し、上部から紫外光を照射した。なお、照射紫外光は Xe ランプ (LAX-101、朝日分光) から 300~400 nm のバンドパスフィルターを通じて、薄膜表面で 3.0 mW/cm^2 の強度になるように設定し、照射時間は 10 分とした。

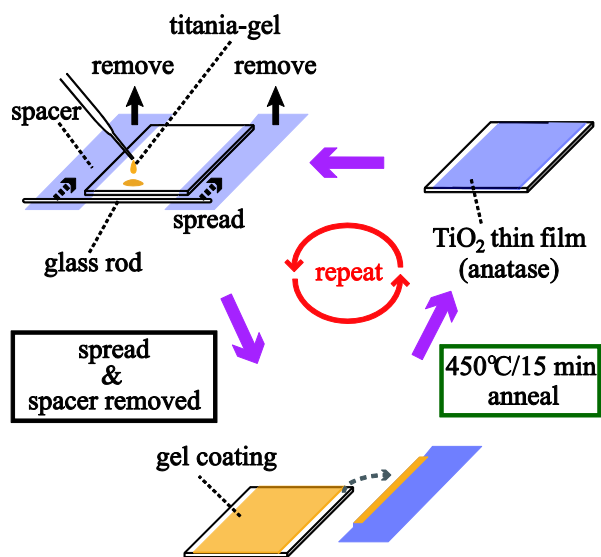


図 3.1 スキージ法.

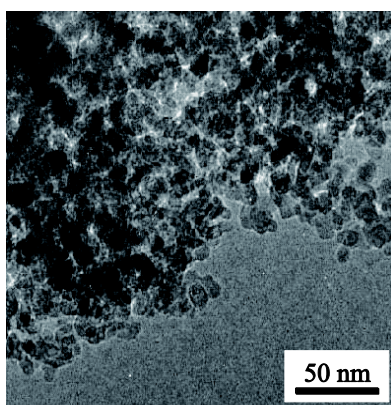


図 3.2 TiO_2 ナノ微粒子薄膜の TEM 観察像.

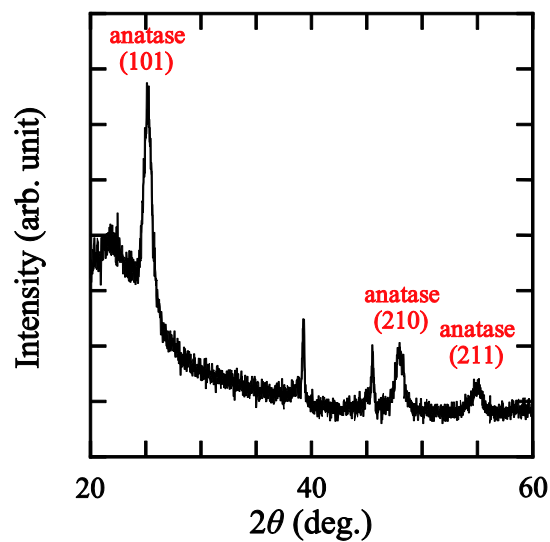


図 3.3 TiO₂ ナノ微粒子薄膜の X 線回折パターン.

測定方法

気相中での光分解水素生成は図 3.4 に示す実験系において行った。図 3.5 に示す先端が数百 μm 程度に薄く開口した銅管で作製したノズルを通じて、気相水やアルコールを試料表面に導入し、光分解によって発生した各種気体の分圧を四重極質量分析計 (quadrupole mass spectrometer : QMS、Vacscan 社) を用いて検出した。

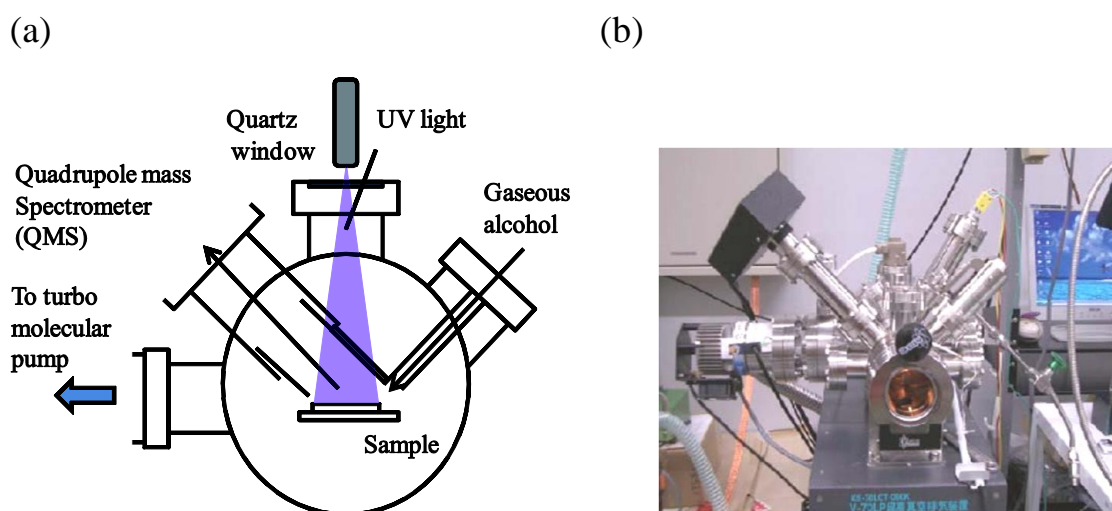


図 3.4 気相中光分解水素生成分析チャンバー. (a) 概略図, (b)写真.

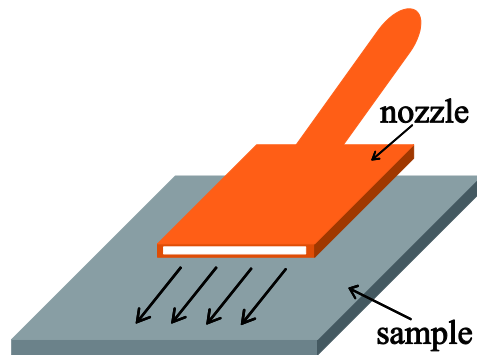


図 3.5 ノズルの形状.

測定前に試料は大気中で 400 °C で 5 時間アニーリングした。チャンバーはターボ分子ポンプによって真空引きされ、約 $2\sim 3 \times 10^{-5}$ Pa に到達した時点で、気相水もしくはアルコールを導入した。

導入する水やアルコールはフラスコ容器内でマントルヒーターによって加熱し、蒸気状でチャンバー内に導入した。気相水、アルコールを導入後、平衡状態になってから測定を開始した。

紫外光の照射は、Xe ランプから 300~400 nm のバンドパスフィルターを通じて、薄膜表面で 3.6 mW/cm^2 の強度になるように設定した。また、測定中は余計な光が入射しないように測定系を暗幕で覆った。

3.3.2 実験結果

気相アルコールの光分解水素生成

気相中での光分解水素生成、特に高真空中における気相状分子からの光分解水素生成の先例はない。そこで、まず化学エネルギーを持ち、水よりも光分解水素生成が容易と考えられる気相アルコールの光分解水素生成反応についての観測を通じ、本測定機構での気相中光分解水素生成の直接的かつ即時的な測定が可能であるかどうかを試みた。

チャンバー内の真空引き後、気相メタノールを分圧が約 4.0×10^{-5} Pa になるまで導入した。紫外光照射・非照射時間はそれぞれ 10 分とした。

測定時の水素分圧とホルムアルデヒド (HCHO) の分圧変化を図 3.6、3.7 にそれぞれ示す。図 3.6 において TiO_2 薄膜を試料として用いた際、紫外光照射時に約 2.5×10^{-6} Pa の顕著な水素分圧の増加が確認された。この現象は石英基板を試料として用いた際には観測されない。従

って、この水素分圧の上昇から TiO₂ 薄膜表面において気相メタノールが光分解され、水素が生成されたことが示唆される。

また、図 3.7 より紫外光照射時に HCHO 分圧と水素分圧がほぼ同じ程度増加することが確認された。なお、HCHO の分圧増加は水素と違い、一度急激に増加し、その後安定することが確認された。紫外光照射直前の試料表面にはメタノール分子の吸着や吸着有機物質の存在が考えられるが、これらが分解され、水素や HCHO が瞬間的に大量に発生することが考えられる。QMS の HCHO 検出感度は水素より高いため、この HCHO の急激な増加を検出していることが考えられる。

メタノールは以下の過程に従って光分解され、化学量論的に水素と HCHO が同量生成することが報告されている[78]。



紫外光照射時のほぼ同量程度の水素分圧と HCHO 分圧の増加は式 (3.1)、(3.2) の変化を検出しているものと考えられ、本測定で気相メタノールの光分解水素生成過程のその場観察に成功したといえる。

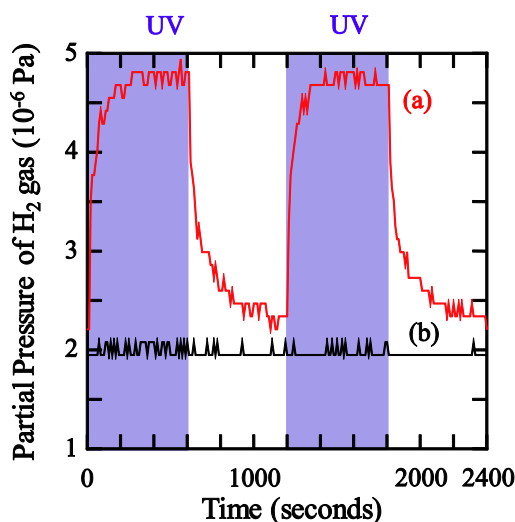


図 3.6 気相メタノール雰囲気中における光照射下での水素分圧変化. (a) TiO₂ ナノ微粒子薄膜, (b) 石英基板.

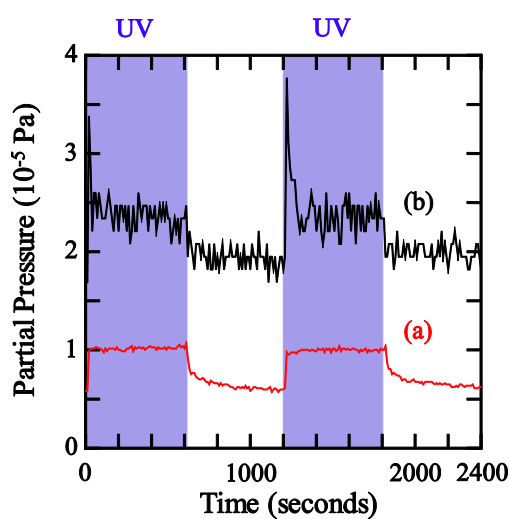


図 3.7 気相メタノール雰囲気中における TiO_2 ナノ微粒子薄膜への光照射で生じる分圧変化. (a) 水素, (b) HCHO .

気相水の光分解水素生成

前節で気相中メタノールの光分解水素生成過程のその場観測に成功した。そこで、本節ではより水素生成が難しいと考えられる、気相水を用いた光分解水素生成反応について観測を行った。

チャンバー内の真空引き後、気相水を分圧が約 $5.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ になるまで導入した。なお、気相水導入時のチャンバー内の全圧力は約 $1.6 \sim 1.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ であった。また、測定は室温で行い紫外光照射・非照射時間は 15 分とした。

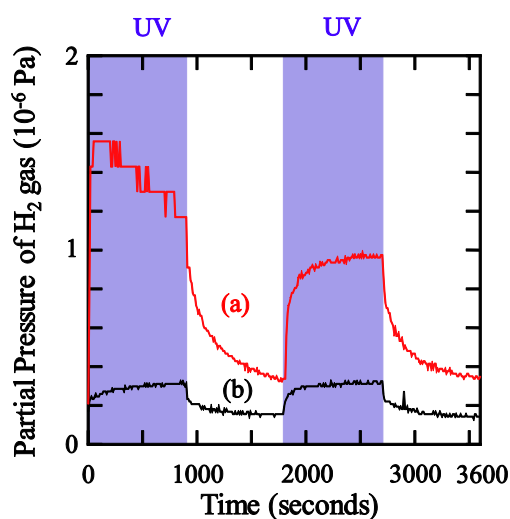


図 3.8 気相水雰囲気中における光照射下での水素分圧変化. (a) TiO_2 ナノ微粒子薄膜, (b) 石英基板.

実験結果を図 3.8 に示す。図 3.8 において TiO_2 薄膜を試料として用いた際、光照射時に水素分圧の顕著な上昇が確認された。この現象は石英基板を試料として用いた際には観測されず、 TiO_2 薄膜表面において気相水が光分解され、水素が生成されたことを示唆する。なお、石英基板を試料として用いた際の水素分圧の上昇は、試料ホルダーや試料表面に微量に吸着した水素が紫外光によって励起、解離されることで生じていると考えられる。

ここで TiO_2 薄膜における水素分圧の変化について詳しくみると、一度目の紫外光照射時には 1.0×10^{-6} Pa 程度の水素分圧の上昇が観測されたが、二度目の紫外光照射時には 5.0×10^{-7} Pa 程度しか水素分圧は上昇しない。このことから、気相水の光分解水素生成中に、水素生成効率が減少することが推測される。

この現象は気相メタノールの光分解水素生成では観測されず、気相水の光分解水素において特異的に生じる現象である。このことから、原因として紫外光照射によって誘起される光親水化反応に起因する TiO_2 薄膜表面への水分子の吸着が考えられる。以下に図3.9を用いて説明する。紫外光照射時の TiO_2 表面上では、Ti原子にヒドロキシル (OH) 基が結合した状態であると考えられ、このOH基と水素結合を介して TiO_2 表面に吸着する水分子の割合が増加する。この水分子は、 TiO_2 表面との距離が遠いため、表面との正孔の授受が起きず、光分解に寄与しないと考えられる。この吸着水分子が、 TiO_2 表面への新たな水分子の付与・分解を阻害し、さらに、直接付与した水分子の酸化反応で生じたプロトンのPtへの移動を阻害することで、全体的な水素生成効率を下げると考えた。

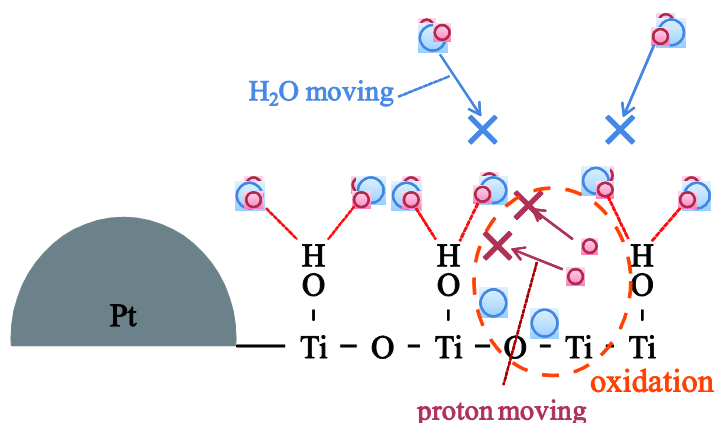


図 3.9 吸着水分子による水素生成の阻害.

気相水光分解効率における光触媒温度の影響

上記の仮説を検証するため、高真空チャンバー内で試料温度を変化させ、試料表面の水分子を脱離した状態での気相水の光分解効率の変化を追跡した。

TiO_2 薄膜試料はサンプルホルダーに設置したセラミックヒーターを用いて加熱した。試料

の加熱方法は以下の通りとした。

条件a: 室温 (30 °C) で測定→ 100 °Cで1時間→ 100 °Cで測定→ 150 °Cで1時間→ 150 °Cで測定→ 200 °Cで1時間→ 200 °Cで測定

条件b: 200 °Cで2時間→ 200 °Cで測定→ 250 °Cで2時間→ 250 °Cで測定→ 300 °Cで2時間→ 300 °Cで測定

尚、全ての試料は測定前に大気中で400 °Cで5時間アニーリングし、紫外光の強度や照射時間などの各実験条件は先の気相水の光分解水素生成実験時と同じとし、測定前、測定中のチャンパー内圧力、水分圧の条件についても同一とした。

実験結果を図3.10に示す。図3.10より、条件aでの実験では、試料温度の上昇と共にUV照射時の水素生成量が増える結果が得られた。一方、条件bでは試料温度の上昇と共に水素生成量が減少する結果が得られた。

ここで、試料温度の上昇によって水素生成量が増加する原因として以下が考えられる。

1. TiO_2 に与えられた熱エネルギーにより電子・正孔対生成の確率が増加し、光触媒反応活性が高まる。
2. 熱処理によって、 TiO_2 薄膜の構成自身に変化が起き、光触媒活性に変化が起きている。
3. TiO_2 の熱処理により、表面水酸基へ吸着していた水分子の解離が進行することで、プロトンの移動を妨げるものがなくなり、プロトンのPt への到達・還元確率が増加する。

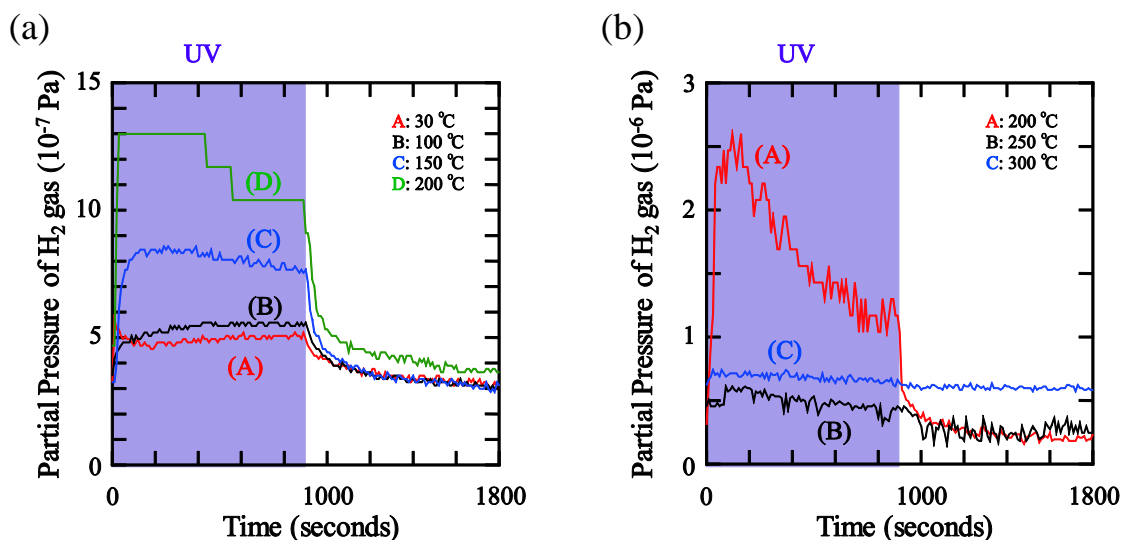


図 3.10 試料温度変化に伴う気相水光分解水素生成量の変化. (a) 条件 a, (b) 条件 b で熱処理した場合.

上記の原因の内、1.の熱エネルギーによる影響は小さいと予想される。条件bにおける結果で、試料温度が高温になる程水素生成量が減っていくことが確認されているためである。また、図3.11に、熱処理前後の試料におけるX線回折パターンを示す。図3.11より熱処理後もアナターゼ薄膜自身の結晶構造に変化が見られないことから、TiO₂薄膜の構成の変化による影響はないと考えられる。

以上より、試料の熱処理による水素生成量の増加は、表面水酸基へ吸着していた水分子の解離によるものと考えられる。また、200 °C以上での試料温度上昇に伴う水素生成量の減少は、試料表面温度が高くなるほど、水分子の再蒸発が活発になり、光触媒反応に関与する水分子の数が減少するためであると考えられる。更にPt 表面上でおきる逆反応に起因する可能性も考えられる。一般に、水の光分解反応で生成した水素と酸素がPt 上で逆反応を起こして再び水に戻ることが知られている[79]。この逆反応がTiO₂表面の温度上昇に伴い促進され、光分解反応を上回ることが原因となることも考えられる。

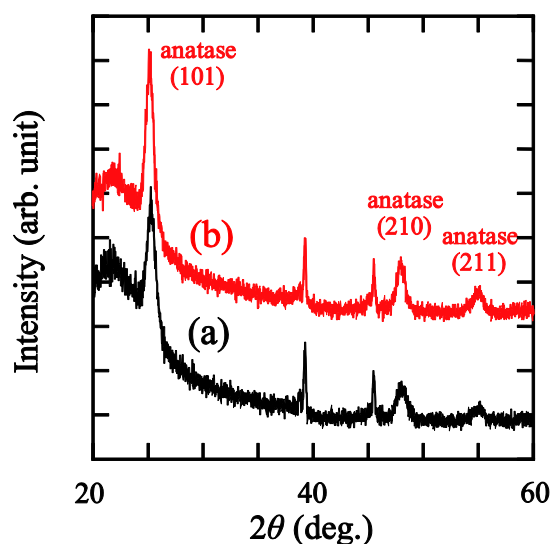


図 3.11 熱処理前後のナノ微粒子薄膜の X 線回折パターン. (a) 熱処理前, (b) 熱処理後.

3.3.3 気相中光分解水素生成におけるプロトン駆動力

以上の実験で、高真空中においても気相水、アルコールの光分解水素生成が可能であることが示された。光分解水素生成には、光触媒表面から助触媒へのプロトンの移動、つまり、プロトンの駆動力が必要となる。ここでは、高真空中におけるプロトンの駆動力について考察してみる。

表面水酸基を介したプロトンのリレー移動

UV 照射時において、TiO₂ 表面は Ti 原子に結合した OH 基で覆われる。プロトンが水素結合を介して、TiO₂ 表面の OH 基を順次リレー式に移動することによるプロトン伝導が駆動力の一つとして考えられる。

電荷分離によって生じる電界

紫外光照射時、TiO₂ 光触媒で光励起された電子・正孔対の内、電子は Pt 助触媒に正孔は TiO₂ 光触媒に留まることで電荷分離が実現することは先に述べたが、この電荷分離によって、TiO₂ と Pt 間には電位差が生じる。この電位差によって局所的に電界が生じることが考えられ、この電界によってプロトンが移動する可能性もある。

以上のプロトン駆動力が考えられるが、現状の測定系における測定だけでのこれ以上の検証は不可能であり、光照射中の電子・正孔の振る舞いを調べるなど、多角的な検証が必要となる。

3.4 二酸化チタンナノチューブアレイを用いた気相中光分解水素生成反応

本節では二酸化チタンナノチューブアレイ (TNA) を用いた気相アルコールの光分解水素生成を行う。陽極酸化によって作製される TNA では、陽極酸化時の条件を制御することでチューブの形状、配向などの表面形状の制御が可能である。そこで、本節では特に TNA の表面構造の違いが水素生成量に及ぼす影響について調査し、気相中水素生成に適した表面構造について考察する。

3.4.1 実験手法

試料作製方法

TNA は陽極酸化法を用いて作製した。電界液としてグリセリンに NH₄F を 0.5 wt% 溶解した溶液を用い、陽極に厚さ 5 μm の Ti 箔 (純度 99.6 %、ジャパンメタル)、陰極に Pt 板を配置して電圧を印加した。印加電圧、印加時間は表 3.1 の通りとした。陽極酸化後はエタノール中で 10 分間リンスし電界液を除去した。図 3.12 に陽極酸化後の TNA の SEM による観察像を示す。SEM による観察結果から得た各 TNA の内径、外径および長さについては表 3.1 に示した。全ての TNA は陽極酸化後、大気中において 450 °C で 90 分間アニールを行い結晶化の促進を行った。代表例として、表 3.1 の A の条件で作製した TNA の X 線回折パターンを図 3.13 に示す。図 3.13 から anatase 型の結晶が形成されていることが分かる。

また、作製した TNA には助触媒として Pt を担持した。担持方法として、3.3 節で用いた光電析法とスパッタ蒸着による手法の 2 種類を用いた。

光電析用の溶液としては超純水 50 ml にエタノールを 3 ml と白金標準液(1000 ppm)を 1 ml 加えた溶液を用いた。この溶液に作製した TNA を浸し、300~400 nm のバンドパスフィルターを通した Xe ランプからの紫外光を照射した。紫外光の強度は薄膜表面で 3.0 mW/cm² であり、照射時間は 30 分間とした。

スパッタ蒸着には、高周波マグネトロンスパッタ法を用いた。高周波電源として ULVAC の RFS002 を使い、1 Pa のアルゴン (Ar) ガス雰囲気中にて、50 W の電力を投入して、Pt が厚さ 2 nm になるように試料表面に蒸着を行った。

表 3.1 TNA の陽極酸化条件と各 TNT の形状.

試料	陽極酸化 電圧	陽極酸化 時間	内径	外径	長さ
A	15 V	3 時間	23~25 nm	37~39 nm	300 nm
B	10 V	1 時間	23~25 nm	37~39 nm	100 nm
C	10 V	10 時間	23~25 nm	37~39 nm	1 μm
D	30 V	3 時間	43~46 nm	54~56 nm	2.8 μm
E	10 V	36 時間	35~36 nm	46~49 nm	3 μm

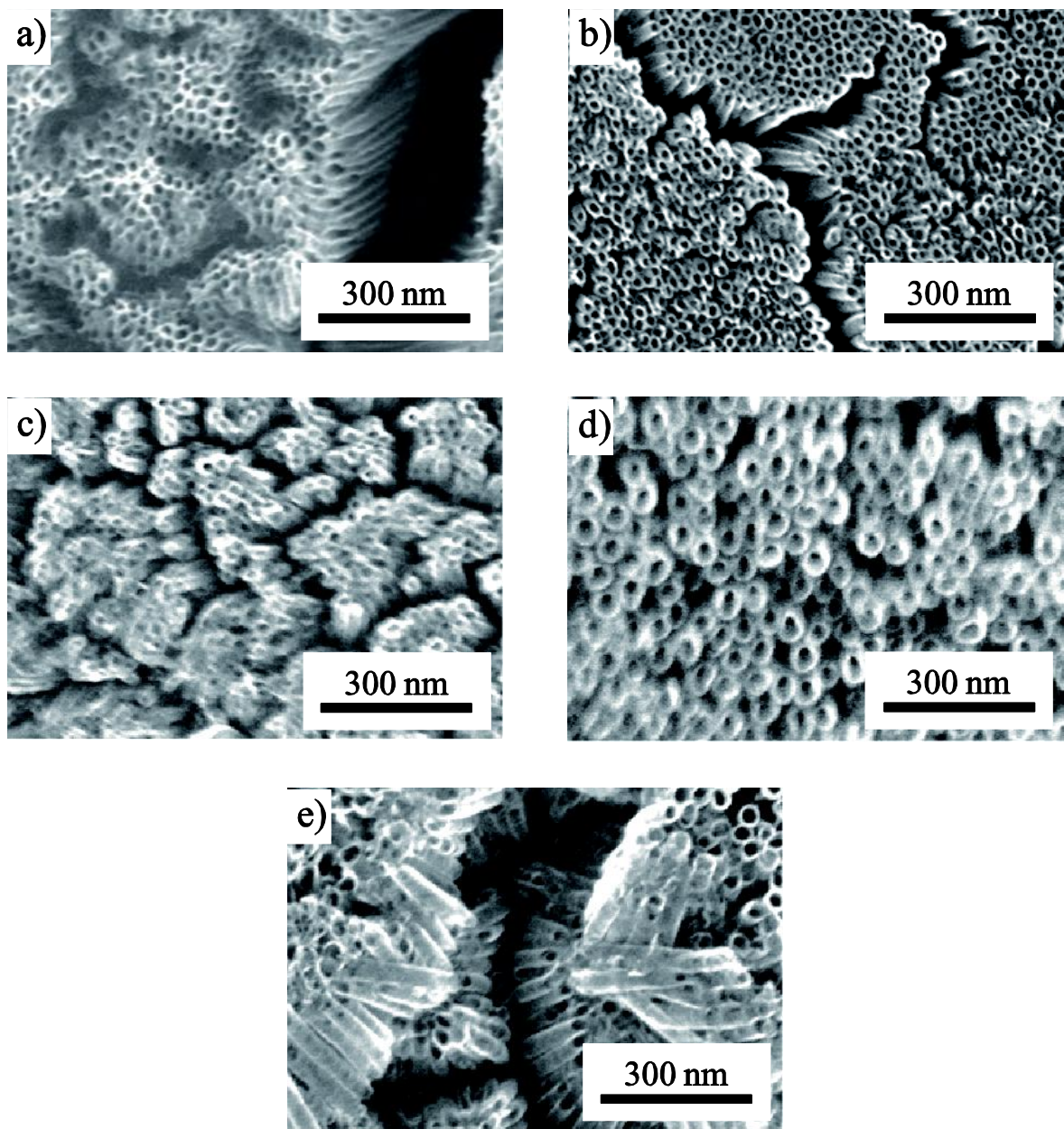


図 3.12 TNA の SEM 観察像. (a) 表の条件 A, (b) 表の条件 B, (c) 表の条件 C, (d) 表の条件 D, (e) 表の条件 E で作製した TNA.

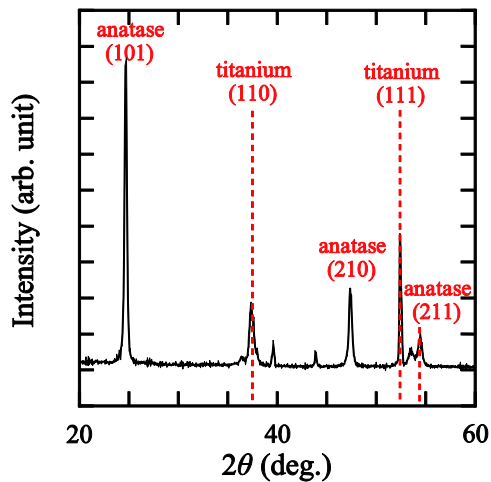


図 3.13 条件 A で作製した試料の X 線回折パターン。

測定方法

図 3.4 に示した実験系を用いて測定を行った。3.3 節と同様、測定前にチャンバーはターボ分子ポンプによって真空引きし、約 $3\sim 4\times 10^{-5}$ Pa になった時点で、気相エタノールを導入した。また、紫外光の照射は、照射時間、非照射時間がそれぞれ 10 分とし、照射紫外光は Xe ランプから 300~400 nm のバンドパスフィルターを通じて、薄膜表面で 3.0 mW/cm^2 の強度になるように設定した。

3.4.2 ナノチューブアレイを用いた気相エタノールの光分解水素生成

ナノチューブアレイとナノ微粒子薄膜の水素生成量比較

最初に TNA とナノ微粒子薄膜のそれぞれで気相エタノールの光分解水素生成を行い、水素生成量の比較を行った。TNA 試料として条件 A で作製した TNA に Pt をスパッタ蒸着した試料を用いた。ナノ微粒子薄膜試料については 3.3 節で用いた薄膜試料と同条件で作製し、Pt の光電析についても 3.3 節と同条件とした。測定前には各試料を大気中で $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 5 時間熱処理を行い試料表面の吸着水の除去を行った。

測定は気相エタノールを QMS の分圧表示で 6.5×10^{-5} Pa 程度導入した状態で行った。図 3.14 に水素分圧の計時変化を示す。図 3.14 より、TNA 試料、 TiO_2 ナノ微粒子薄膜では紫外光照射中に水素分圧の増加が確認されたが、石英基板では確認されなかった。このことから、 TiO_2 ナノ微粒子薄膜、TNA 試料において気相エタノールの光分解水素生成が起きていることが分かる。

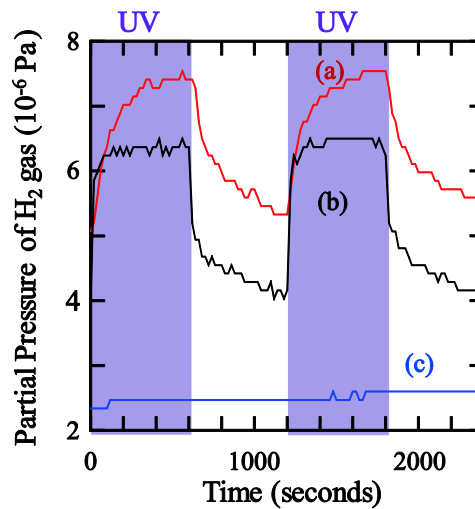


図 3.14 気相エタノール雰囲気中における光照射下での水素分圧変化. (a) TiO₂ ナノ微粒子薄膜, (b) TNA, (c) 石英基板.

図 3.14 より TNA 試料とナノ微粒子薄膜試料での水素生成量の比較を行った。TNA 試料では紫外光照射時に 4.0×10^{-6} Pa 程度の水素分圧の上昇が、ナノ微粒子薄膜試料では 2.3×10^{-6} Pa 程度の分圧上昇が観測された。TNA 試料での水素分圧の上昇はナノ微粒子薄膜試料での水素分圧の上昇よりやや多く、TNA 試料でより多くの水素が生成されたことが分かる。

ここで、TNA 試料とナノ微粒子薄膜試料の比較を行う。一般的に光触媒活性は、表面反応であるので、比表面積の大きい光触媒の方が高い。両試料の比表面積を比較すると、ナノ微粒子薄膜試料では約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ と計測されており[80]、TNA 試料では SEM 観察結果から約 $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ と概算された。よって、ナノ微粒子薄膜試料の比表面積は TNA 試料の数十倍程度となっている。しかし、光分解水素生成量は TNA 試料の方が大きい。従って、気相中での光分解水素生成には、比表面積のみではなく表面構造が大きく影響することが分かる。

以下では、様々な形状の TNA 試料での水素生成量を比較することで気相中での光分解水素生成に適した表面構造について考察する。

ナノチューブの長さの違いによる水素生成効率の比較

まず、B と C の条件で作製した各 TNA に Pt をスパッタ蒸着した試料（それぞれ以後試料 B1、試料 C1 と表記する）を用いて気相エタノールの光分解水素生成を行い、水素生成量の比較を行った。

測定は気相エタノールを QMS の分圧表示で 1.0×10^{-4} Pa 程度導入した状態で行った。図 3.15 に各試料を用いた光分解水素生成時の水素分圧の変化を示す。図 3.15 より試料 B1 では紫外光照射時に 1.3×10^{-6} Pa、試料 C1 では 4.0×10^{-6} Pa の水素分圧の上昇が確認された。よって、

試料 B1 に比べ試料 C1 でより多くの水素が生成されたことが分かる。

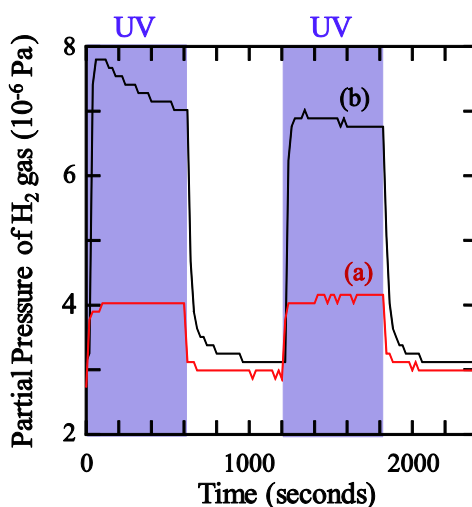


図 3.15 気相エタノール中での紫外光照射・非照射時の水素分圧の変化. (a) 試料 B1, (b) 試料 C1 を用いた時.

試料 B1 と C1 において、図 3.12 の SEM による表面形状の観察結果から大きな表面形状の変化は観察されない。また、表 3.1 よりナノチューブの内径、外径がほぼ同じであり、長さのみがそれぞれ 150 nm、1.5 μm と違う。このことから、本実験で観測された水素生成量の違いはナノチューブの長さの違いによると推測できる。つまり、表面の形状が大きな違いがない場合、長いナノチューブを持つ TNA 試料の方がより多くの水素を生成することが示された。

ナノチューブアレイの表面形状の違いによる水素生成効率の比較

続いて、D と E の条件で作製した各 TNA に Pt をスパッタ蒸着した試料（それぞれ以後試料 D1、試料 E1 と表記する）を用いて気相エタノールの光分解水素生成を行い、水素生成量の比較を行った。

測定は気相エタノールを QMS の分圧表示で 1.0×10^{-4} Pa 程度導入した状態で行った。図 3.16 に各試料を用いた光分解水素生成時の水素分圧の変化を示す。図 3.16 より試料 D1 では紫外光照射時に 4.0×10^{-6} Pa、試料 E1 では 1.3×10^{-6} Pa の水素分圧の上昇が確認された。よって、試料 E1 に比べ試料 D1 でより多くの水素が生成されたことが分かる。

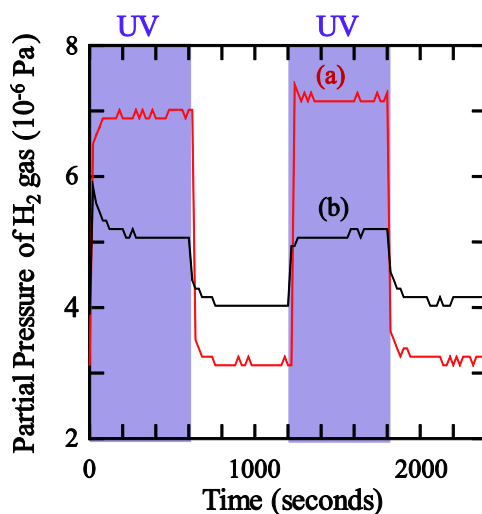


図 3.16 気相エタノール中での紫外光照射・非照射時の水素分圧の変化. (a) 試料 D1, (b) 試料 E1 を用いた場合.

試料 D1 と E1 のチューブ径や長さを比較すると、大きな違いはない。しかし、水素の生成量は試料 D1 の方がより多かった。

ここで、両試料の表面形状を図 3.12 より比較する。試料 D1 ではナノチューブが直立した構造が多くみられたことに対して、試料 E1 ではナノチューブが傾いた構造が多くみられた。これらの表面形状を持つ TNA にスパッタで Pt 助触媒の蒸着を行うと、図 3.12 のように試料 D1 では開口部に、試料 E1 ではナノチューブの壁面にも Pt 助触媒が形成されると考えられる。よって、TNA を用いた気相中光分解水素生成において、Pt 助触媒はナノチューブの開口部に形成されているだけで十分であり、壁面部にも形成されると反応物質を分解、プロトンを生成する光触媒サイトの面積が減少し、結果として水素生成量が減少すると考えられる。

金属助触媒の形成法による水素生成効率の比較

光電析法とスパッタ蒸着でそれぞれ Pt 助触媒を形成した各 TNA について光分解水素生成効率の比較を行った。

TNA 試料は表 3.1 の D の条件で作製した TNA を用いた（光電析した TNA を試料 D_{photo} とし、スパッタ蒸着した試料を試料 D_{sputter} と以下で表記する）。光電析の条件については 3.2 節のナノ微粒子と同様とした。

両試料で気相エタノールの光分解水素生成を行った際の水素分圧の変化を図 3.17 に示す。図 3.17 より試料 D_{sputter} で試料 D_{photo} に比べ紫外光照射時により多くの水素分圧の変化が観測された。

試料 D_{photo} では Pt 助触媒がナノチューブの表面各所に形成されているのに対して、試料

D_{sputter} ではナノチューブ開口部に形成されていると考えられ、開口部のみに Pt 助触媒が形成された TNA により水素生成効率が高いことが示唆される。このことは、Pt 助触媒部でのプロトンの還元はナノチューブ開口部で十分であり、Pt 助触媒が壁面に形成している場合、光分解サイトが減少し、プロトンの生成量ひいては水素の生成量が減少するという先の考察を裏付ける結果である。

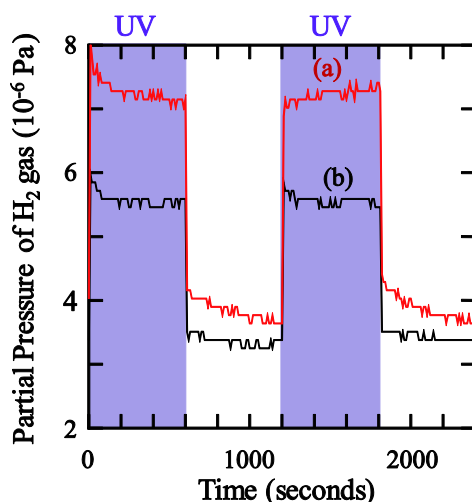


図 3.17 気相エタノール中での紫外光照射・非照射時の水素分圧の変化. (a) 試料 D_{sputter} , (b) 試料 D_{photo} を用いた場合.

3.4.3 水素生成に適した光触媒の表面形状に対する考察

以上の実験から得られた結果を集約し、光分解水素生成に適した光触媒表面構造について考察する。光分解水素生成では、 TiO_2 表面で生成されたプロトンが助触媒上への駆動力を受けることで移動し、還元されることで水素が生成される。従って、プロトンが効率的に助触媒上に集中するようにプロトン移動を補助する構造が水素の効率的な生成に求められる。

ここで、一連の実験結果から TNA における気相中での光分解水素生成のメカニズムについて考察を行った。以下に図 3.18 を用いて説明する。なお、図 3.18 においては直立したナノチューブを持ち、各ナノチューブの開口部に Pt 助触媒が形成された TNA を仮定している。

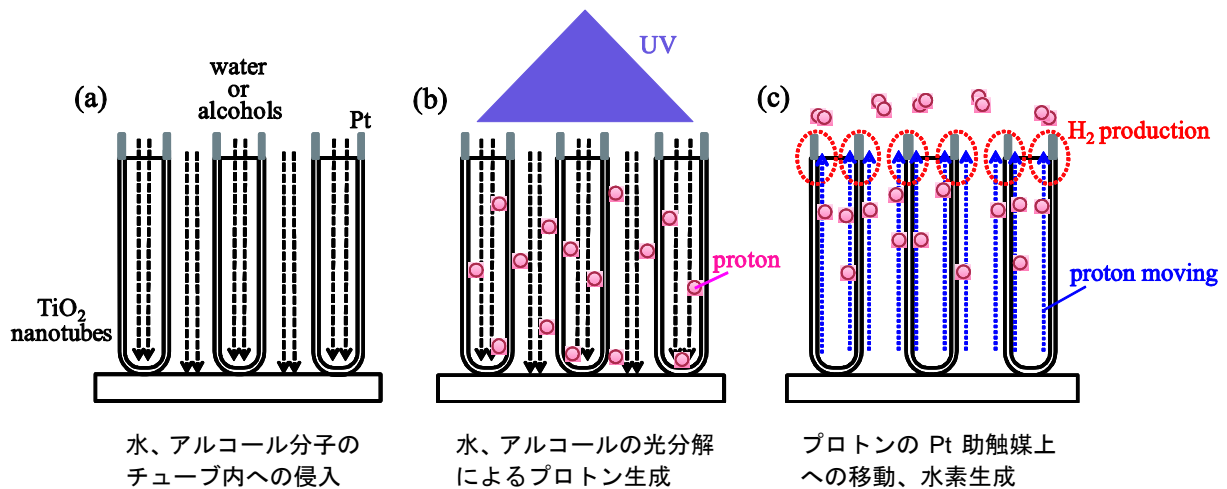


図 3.18 TNA における気相中光分解水素生成機構. (a) 気相水, アルコールのチューブ内への導入. (b) 光分解によるプロトン生成. (c) プロトンの Pt 助触媒への移動, 還元.

1. 反応物質（水、アルコールなど）が TNA の各ナノチューブ内に入り、ナノチューブ壁面で光分解されプロトンが生成される。
2. プロトンは開口部の Pt 助触媒部に集中するように移動し、還元されて水素が生成される。

一方、TNA とナノ微粒子薄膜について比較すると、3.4.2 節の実験において、両試料の水素生成量から TNA においてより効率的に水素生成が行われていること、つまり、プロトンが効率よく助触媒上に移動したことが示唆される。TNA ではプロトンが開口部に集中的に集まると考えられるが、ナノ微粒子ではプロトンが集約される部位が存在しないため、Pt 上へ移動するだけでなく雰囲気中にプロトンが拡散していくことが考えられる。

以上より、プロトンの拡散を防ぎつつ、ある特定の位置に集中的にプロトンが集まる構造体が光分解水素生成に適していると考えられる。また、このような構造体として TNA をはじめとするナノサイズでかつ真っ直ぐな細孔を持つナノ構造光触媒が光分解水素生成には適していると考えられる。

3.5 二酸化チタン光触媒を用いた水素生成・分離薄膜

ここで、上記の一連の実験を通して得られた知見を元に考案した、光触媒水素生成と分離を一体化した機能性薄膜について述べる。

光分解水素生成では、TiO₂ 表面で水やアルコールが酸化・分解されて生じたプロトンが TiO₂ 表面に形成された助触媒上に移動、還元されるプロセスが必要となる。本研究で得られた知

見から、このプロトンの助触媒上への移動は光触媒の形状の影響を受けることが示唆された。そこで、図 3.19 のような両側が貫通した直立孔を持つ多孔型 TiO_2 薄膜の片側のみに Pt 助触媒を担持した薄膜を考える。この薄膜では、Pt を担持しない側が酸化サイトとして水やアルコールを光分解し、生成されたプロトンが光触媒の孔にそって Pt を担持した還元サイトへ移動し、水素に還元されることで水素が生成される。このように酸化サイトと還元サイトを空間的に分離することで、水素生成と分離を同時に行う機能性メンブレンとして機能することが期待できる。

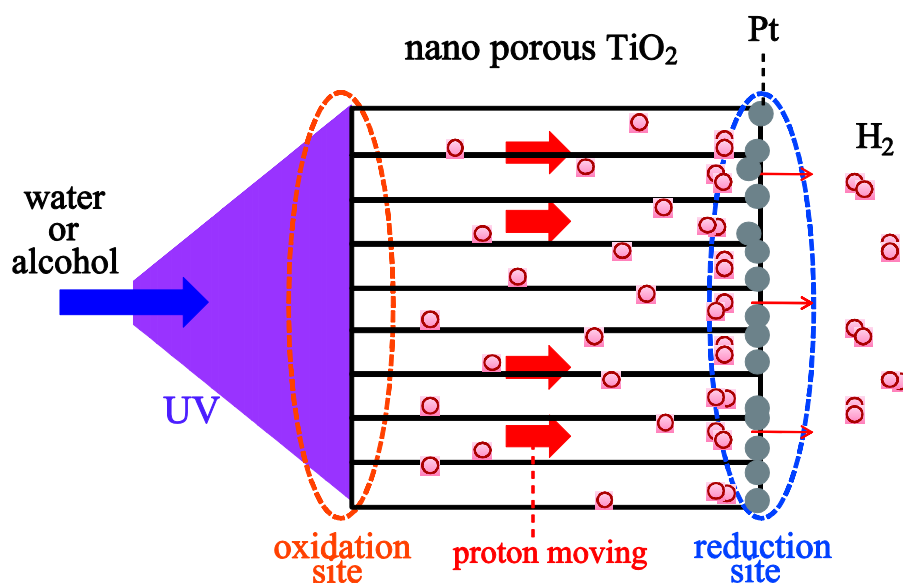


図 3.19 ナノ多孔型 TiO_2 薄膜を用いた水素生成・分離一体型機能性メンブレンの概念図。

3.6 本章のまとめ

本章では、これまで主に液相中で行われてきた TiO_2 光触媒を用いた気相中光分解水素生成を高真空中で行い、液相中では不可能であった生成水素の高速検出と光分解水素生成の反応過程の直接的な検出を、独自に開発した高真空チャンバーを用いて行った。

まず、Pt 微粒子を担持した TiO_2 ナノ微粒子薄膜を用いて気相メタノールの光分解水素生成を試み、気相メタノールからの光分解水素生成のその場検出に成功した。また、気相メタノールの光分解反応過程で生成される HCHO についても水素と同時にその場検出を行い、水素と HCHO がほぼ同量検出されることを確認した。化学量論的に、この結果は正しく、気相メタノールの光分解水素生成の反応過程の検出に成功したと言える。

また、気相メタノールと同様に気相水の光分解水素生成を試み、気相水においても光分解水素生成の検出に成功した。そして、得られた知見から気相水光分解中の TiO_2 光触媒表面と

水分子の相互作用についても考察を行った。

次に、高配向なナノ構造体である TNA を用いてナノ微粒子 TiO_2 薄膜と同様に気相エタノールの光分解水素生成を行い、その水素生成量の比較を通じて水素生成に適した TNA の表面形状や金属助触媒の配置などについて考察を行った。また、得られた知見から TNA における水素生成の反応機構について考察し、 TiO_2 ナノ微粒子薄膜との比較から光分解水素生成に適した TiO_2 光触媒の表面構造についても考察した。

最後に、気相中光分解水素生成について得られた知見を元に考案した、光触媒水素生成と精製分離を同時に行う機能性薄膜について述べた。

第4章

二酸化チタンノチューブアレイを用いた水素生成・分離一体型メンブレン

4.1 研究背景、目的

水素エネルギーは化石燃料に代わるクリーンエネルギー源として期待されている。しかし、その実現のためには技術的課題が多くあり、その中の一つに水素生成に関するものがある。現在主流の水素生成方法は水蒸気改質法であるが、問題点として装置が大型化することが挙げられる。この原因として、水素生成に高温（600~800 °C 程度）が必要であること、生成した水素を他の生成物から分離する水素精製部が水素生成部と別に必要であることが挙げられる。水素製造に輸送が困難な大型の装置が必要である問題は、水素自身の輸送・運搬が困難であるという問題と併せて、携帯型の水素エネルギー源開発の大きな障害となっている。

本論文ではこれまで水素の生成技術として TiO₂ 光触媒を用いた水やアルコールの気相系光分解水素生成技術に着目した研究を行ってきた。その中で得られた知見をもとに光触媒薄膜による水素の生成と分離を同時に行う新しい機構を考案した。

本章では、この着想を元にした水素の生成と高純度化を同時に行う機能性メンブレンの開発を行い、このメンブレンを用いた、小型かつオンサイトで高純度水素を生成する新しい改質器開発への展望について示す。

4.2 二酸化チタンノチューブアレイ/パラジウム二層構造水素生成・分離メンブレン

4.2.1 多孔型二酸化チタン薄膜/パラジウム二層構造水素生成・分離メンブレン

第3章で考案した、多孔型 TiO₂ 薄膜を用いた水素生成・分離メンブレンについて検討する。

まず、TiO₂ 薄膜単体の水素生成・分離メンブレンについて考える。実際の水素生成・分離メンブレンの動作環境は、メンブレン前後で一定の圧力差が存在する環境であり、メンブレンには相応の強度が求められる。一方、考案した多孔型 TiO₂ 薄膜では貫通した直立孔を持つ

多孔型 TiO_2 薄膜を考慮しており、そのような薄膜として TNA が考えられる。しかし、TNA を膜として取り出す技術は存在せず、その強度も未知数であり薄膜単体での応用は難しいと考えられる。

そこで、Pd 金属水素分離膜と TiO_2 薄膜を組み合わせる手法を考えた。Pd 水素分離膜は非常に高い水素分離性能を有し、単体で分離膜として機能することから強度の点でも十分な性能を有している。また、金属薄膜であるため成膜についても非常に数多くの技術が存在することから、 TiO_2 薄膜と組み合わせる手法についても数多くの検討が可能である点でも有利である。

ここで、Pd 水素分離膜と TiO_2 光触媒を組み合わせた水素生成・分離メンブレンの動作機構について図 4.1 を用いて説明する。このメンブレンはナノ多孔型 TiO_2 光触媒薄膜と Pd 水素分離膜の二層構造となっている。動作環境として、メンブレンの TiO_2 側が高圧雰囲気下であり、Pd 側が低圧雰囲気であることを想定している。このメンブレンの TiO_2 側に光を照射すると、まず、 TiO_2 光触媒部において水やアルコールが光分離されてプロトンや副生成物が生じる。これらの各物質はメンブレン前後の圧力差によって Pd 膜に向かって移動し、Pd 膜表面に到達する。これらの内、プロトンのみが Pd 膜内部に浸透・拡散することで膜を通過し、反対側の Pd 膜表面から副生成物と分離され、水素として抽出される。以上の過程より、水やアルコール燃料から光照射によって高純度な水素の生成が可能となる。

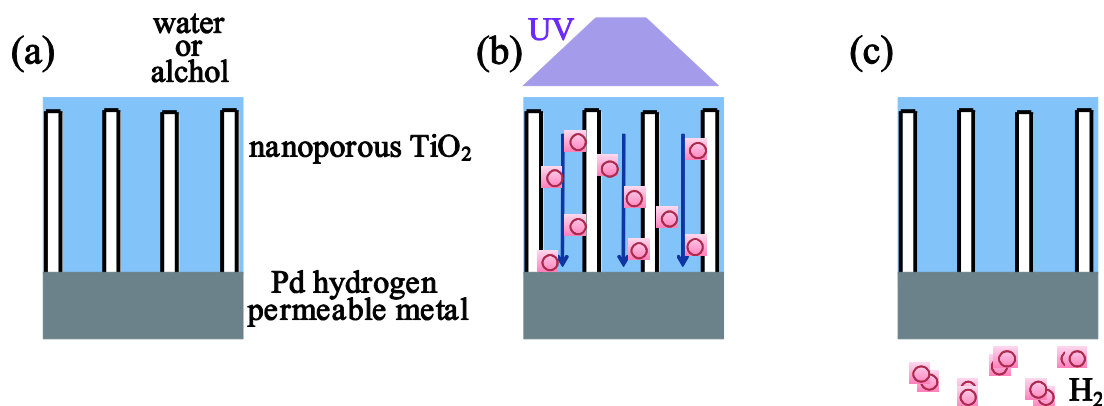


図 4.1 ナノ多孔型 TiO_2 薄膜/Pd 水素分離膜二層構造に基づく水素生成・分離メンブレンの動作機構. (a) ナノ多孔型 TiO_2 薄膜/Pd 水素分離膜二層構造. (b) TiO_2 光触媒部で水、アルコールが光分解され、プロトンや水素、副生成物が生成、Pd 膜表面へ移動する. (c) プロトン、水素が膜を透過、膜反対側で水素として再結合し、高純度水素として取り出される。

4.2.2 TNA/Pd 膜二層構造水素生成・分離メンブレン

光触媒材料に適した構造

ここで、上記のナノ多孔型 TiO_2/Pd 水素分離膜二層構造に基づく水素生成・分離メンブレンにおいて、 TiO_2 光触媒に適した構造について検討する。水素生成の効率という面で考えるとプロトンが移動するためのナノ細孔が多数形成されていることは重要である。しかし、考案した二層構造においてプロトンの Pd 膜表面へのスムーズな移動は水素生成効率の点で非常に重要であると考えられ、このためには、ナノ細孔が Pd 膜に対して直立していることが望ましい。

以上の条件を満たすナノ構造として、TNA が最も望ましいと考えられる。さらに、TNA は色素増感太陽電池への応用のため、透明薄膜電極との組み合わせ技術についても積極的に研究されている材料であり、Pd 膜との組み合わせ手法を考案する際にも有利であると考えられる。

TNA/Pd 膜二層構造の作製

水素生成・分離メンブレンとして TNA と Pd 膜の二層構造を考案した。先に述べたように、これまでも多くの研究者達によって、TNA と酸化物である透明電極との組み合わせ技術については多くの検討がなされている。

TNA/透明電極という構造を作る際に問題となることは、「TNA が Ti と一体化している」ことである。ナノチューブの配向性や特性の面において陽極酸化法で作製された TNA に勝るものはない。陽極酸化法による TNA の作製技術については 2.2.2 節で詳細に述べたため、ここでは説明を省略するが、おおまかにいえば、TNA は基板の Ti を酸化し、掘削されることで作製される。このため、TNA は図 4.2 のように Ti と一体化した構造を取り、TNA/透明電極という構造を取るにはまず、TNA を Ti から分離する技術が求められる。しかし、多くの研究では、TNA と透明電極との密着性が悪いことや、貫通した TNA を透明電極上に形成できないことなどの問題があり、望ましい結果が得られていない。

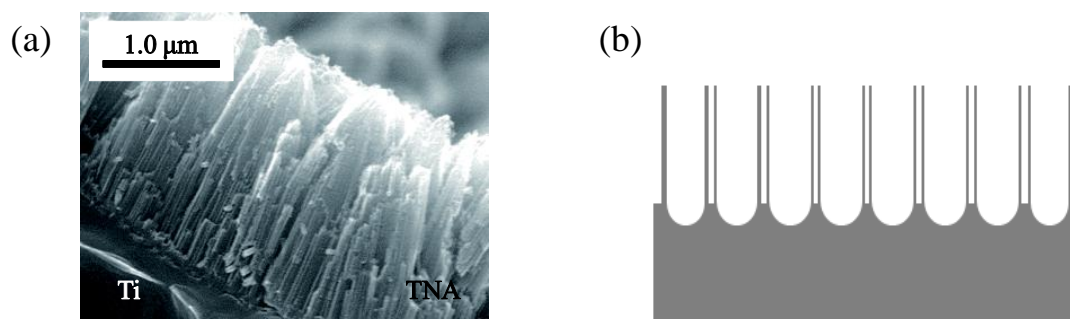


図 4.2 Ti と一体化した TNA. (a) TNA/Ti の断面 SEM 像. (b) 模式図.

一方、本研究では、TNA と金属膜である Pd 膜との組み合わせを考えており、従来研究されてきた手法とは別のアプローチを取ることが可能である。そこで、本研究では金属膜の強度の高さを利用し、TNA 表面上に蒸着した Pd 膜をはぎ取り、TNA を転写するという手法を考案した。

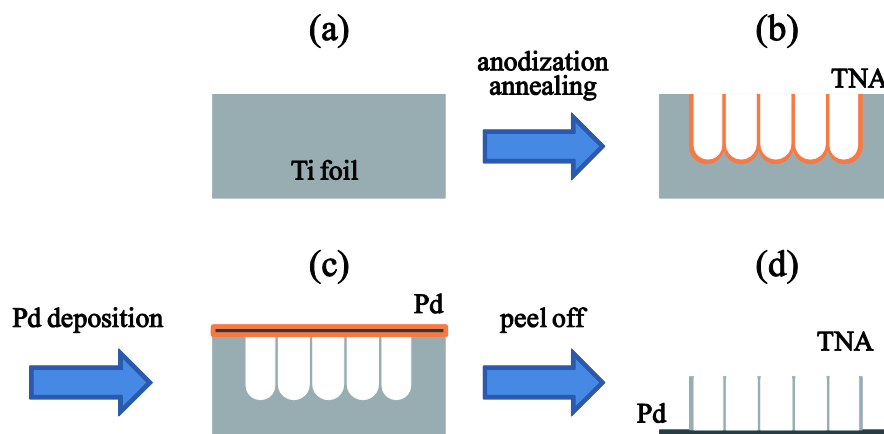


図 4.3 TNA/Pd 膜二層構造の作製プロセス. (a), (b) Ti の陽極酸化による TNA の作製, 熱処理による結晶化, (c) スパッタ法による Pd 膜の TNA 上への蒸着. (d) TNA 上の Pd 膜を剥がすことによる TNA の Pd 膜上への転写.

以下に図 4.3 を用いて TNA/Pd 二層構造の作製プロセスを示す。

まず、陽極酸化法によって Ti 箔表面に TNA を作製する (図 4.3 (b))。電解液として、グリセリンに NH_4F を 0.5 wt% 溶解した溶液を用いた。この時、 NH_4F の溶解を補助するため超純水を 1 ml 加えた。この電解液中で、陽極として厚さ 100 μm の Ti 箔 (純度 99.6%、ジャパンメタル)、陰極として Pt 板を配置して直流電圧を印加した。印加電圧は 50 V、印加時間は 20 時間とした。陽極酸化後はエタノール中で 10 分間リンスし電解液を除去した。図 4.4 に陽極酸化後の TNA の SEM による観察像を示す。

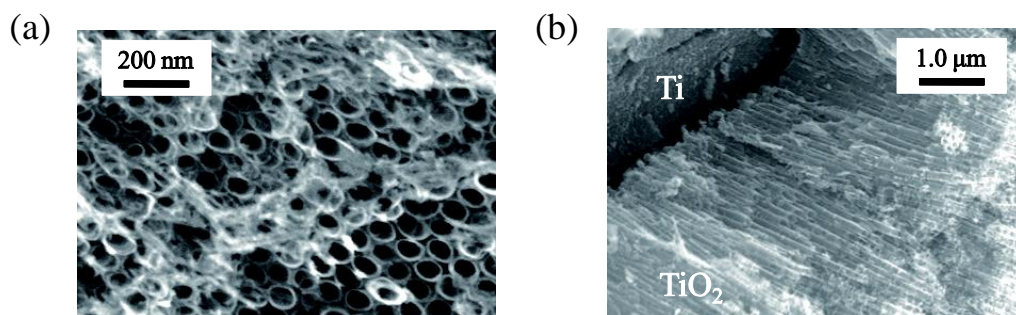


図 4.4 陽極酸化後の TNA の SEM 観察像. (a) 表面形状像. (b) 断面像.

図 4.4 より、外径が 40 nm、長さが 5 μm の TNA が形成されたことが分かる。陽極酸化後、大気中において 500 $^{\circ}\text{C}$ で 3 時間アニールを行い、anatase 型の結晶構造を形成した。図 4.5 に熱処理後の X 線回折パターンを示す。

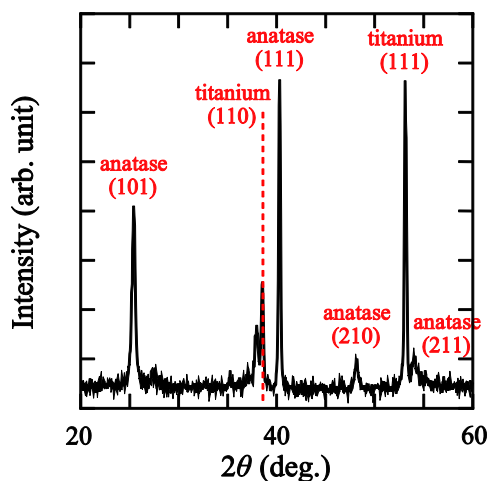


図 4.5 熱処理後の TNA の X 線回折パターン。

熱処理後、TNA/Ti 箔表面に Pd を高周波マグネトロンスパッタリングによって蒸着した (図 4.3 (c))。Pd の蒸着には、高周波電源として ULVAC の RFS002 を用い、3 Pa の Ar ガス雰囲気中にて、100 W の電力を投入して行った。また、TNA と Pd の密着度を高めるため、TNA を 400 $^{\circ}\text{C}$ で加熱しながら蒸着を行った。Pd 膜の厚さは 10 μm とした。

Pd 蒸着後、TNA/Ti 箔から Pd 膜を剥がして、Pd 膜上に TNA を転写することで TNA/Pd 膜二層構造を作製した。

図 4.6 に TNA が転写された Pd 膜表面の SEM 観察像を示す。

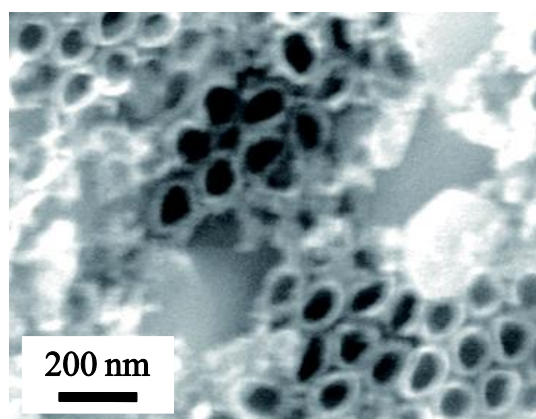


図 4.6 Pd 膜上に転写した TNA の SEM 観察像。

図 4.6 より開口した TNA が Pd 膜表面に転写されていることが確認される。また、Pd 膜表面への TNA の転写密度が低く、全ての TNA が転写していないことが分かる。このことから、TNA は各ナノチューブが欠陥などで折れることで Pd 膜上へ転写されていることが示唆される。

また、TNA と Pd の密着を確認するために、図 4.7 のような TNA/Pd 膜の TNA 側表面に、1 mm 径、厚さ 50 nm の Au 電極を真空蒸着によって形成した Au/TNA/Pd 三層構造試料の 2 端子測定法による電流-電圧測定を行った。図 4.8 に電流-電圧の測定結果を示す。TiO₂ の伝導帯位置 (4.0 eV) と Au、Pd の仕事関数との差 (Au、Pd: 5.1 eV) から、Au/TNA 界面、Pd/TNA 界面ではショットキー接合が形成される。一方、図 4.8 より、典型的なショットキー特性が得られており、TNA/Pd 界面で強固な接合が形成されていることが確認された。以上より TNA と Pd 膜が一体になった TNA/Pd 二層構造メンブレンの作製に成功した。

作製した TNA/Pd メンブレンは、続いて行う機能確認実験のため、中心に 1.5 cm 径の穴のあいた Ti 箔 (厚さ 100 μm) に高真空用封止接着剤 (Torr seal、Varian 社) を用いて接着した (図 4.9)。

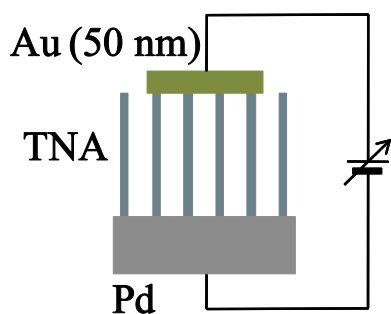


図 4.7 Au/TNA/Pd 三層構造.

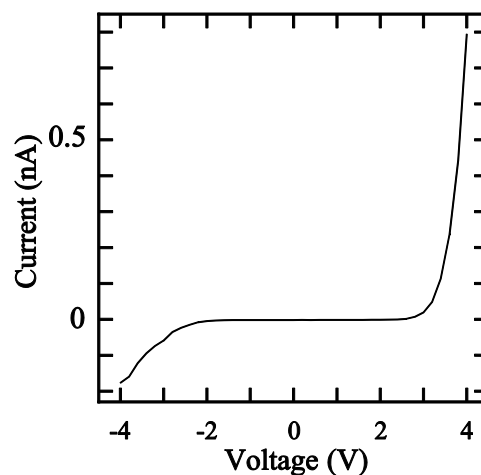


図 4.8 Au/TNA/Pd 三層構造の電流-電圧特性.

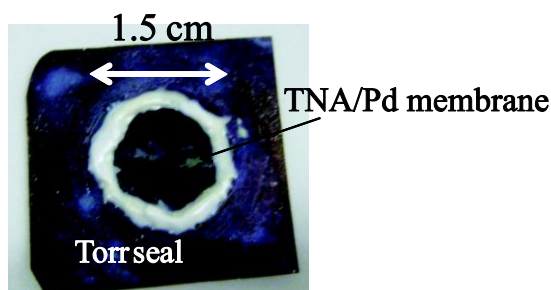


図 4.9 Ti 箔 (厚さ 100 μm) 上に接着した TNA/Pd 膜.

水素生成・分離薄膜の動作確認実験

続いて、作製した TNA/Pd メンブレンが水素生成・分離機能を示すかどうかの確認実験を実施した。測定は図 4.10 に示す測定装置を用いて行った。

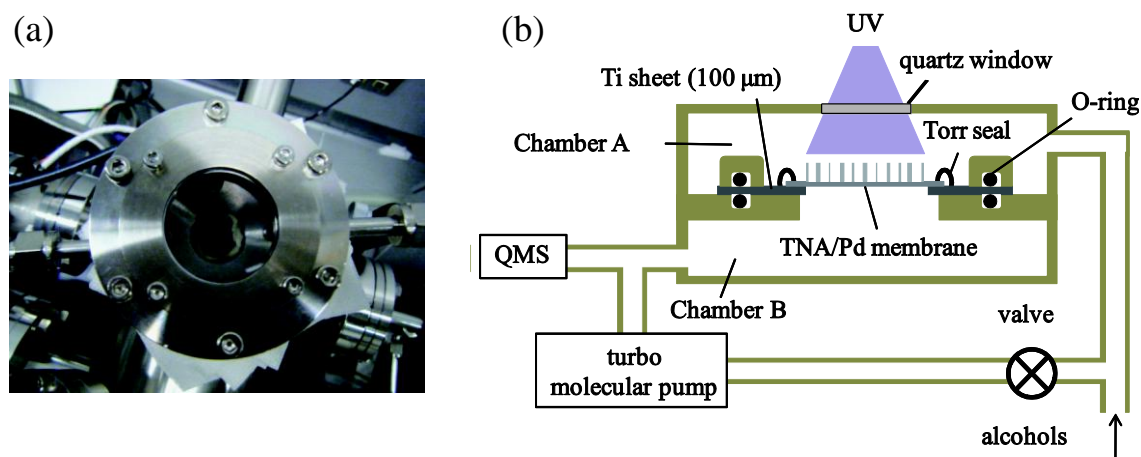


図 4.10 測定用高真空チャンバー. (a) 写真. (b) 模式図.

測定装置は、試料によって隔てられた上下二つのチャンバーに分かれている。以下では図 4.10 (b)の上側のチャンバーをチャンバーA、下側のチャンバーをチャンバーBと呼ぶ。

測定前に、両チャンバーをターボ分子ポンプによって 1.0×10^{-4} Pa 以下の圧力になるまで真空引きした。その後、チャンバーA の真空引きを止め、接続されたフラスコ内で加熱されたメタノール蒸気をチャンバーA に導入する。メタノールの導入は試料表面の TNA がメタノール中に浸漬するまで行った。なお、導入時のチャンバーA の圧力は 200 Pa 以上であった。一方、メタノール導入時においてもチャンバーB の圧力は 1.0×10^{-4} Pa 以下を保っており、作製した TNA/Pd メンブレンが十分な強度を持っていることが確認された。

メタノール導入後、石英窓を通じて紫外光を試料表面に照射し、チャンバーB 内の各種気体の分圧変化を QMS によって検出した。紫外光は、Xe ランプから 300~400 nm のバンドパスフィルターを通じて、薄膜表面で 30 mW/cm^2 の強度になるように設定し、照射・非照射の時間間隔は 30 分/20 分とした。また、測定中は余計な光が入射しないように測定系を暗幕で覆い、測定は室温で行った。

3.3.2 節で述べたようにメタノールの光分解において、副生成物として HCHO が生じる。そこで、本実験では、 H_2 と HCHO に加えて、最終生成物である CO_2 の分圧変化を追い、作製した試料の水素生成・分離メンブレンとしての動作検証を行った。

図 4.11 に結果を示す。図 4.11 より紫外光照射時に水素分圧の 1.0×10^{-5} Pa 程度の増加が確認される一方、HCHO 分圧、 CO_2 分圧は紫外光照射・非照射に関わらず単調に減少し続けた。このことは、メタノールの光分解水素生成によって生成された水素のみが試料を透過して検

出されたことを示している。

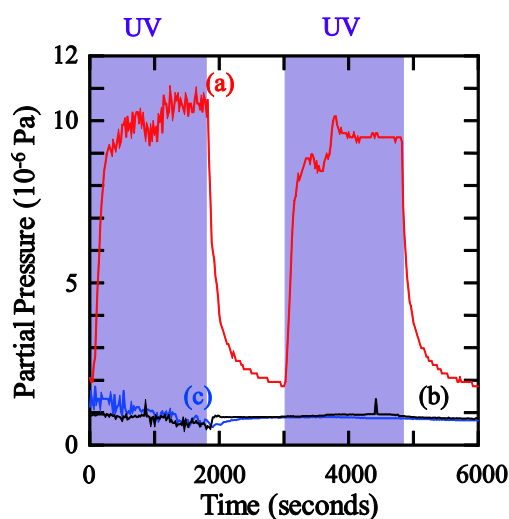


図 4.11 メタノール光分解時に水素生成・分離メンブレンを通過した各種生成ガスの分圧変化. (a) H₂, (b) HCHO, (c) CO₂.

また、図 4.11 の結果から得られた水素の純度を概算した。純度の導出は式 4.1 によって行った。

$$x = \frac{\Delta P_{\text{H}_2}}{\Delta P_{\text{H}_2} + \Delta P_{\text{HCHO}} + \Delta P_{\text{CO}_2}} \quad (4.1)$$

ここで、 x は水素純度、 ΔP_{H_2} 、 ΔP_{HCHO} 、 ΔP_{CO_2} はそれぞれ H₂、HCHO、CO₂ の各分圧の増加量（紫外光照射時の平均分圧－紫外光照射前の分圧）とした。

導出した水素純度は 1 回目の紫外光照射時には 100 % であり、2 回目の紫外光照射時には 99 % であった。以上の結果より、作製した TNA/Pd 二層構造メンブレンが高速に高純度水素を生成する水素生成・分離薄膜メンブレンとして機能することが確認された。

小型改質器応用に向けた問題点

一連の実験結果により、我々の考案、開発した TNA/Pd 二層構造メンブレンが水素生成・分離メンブレンとして機能し、光照射で高速に高純度の水素を生成することが確認された。しかしながら、この水素生成・分離メンブレンを小型改質器として応用するには以下に述べる様々な問題点がある。

- 水素分離特性の良いメンブレン作製の歩留まりが悪い。

- Pd 膜が厚い。
- 水素生成効率が低い。

以下では、これらの問題に対する解決策を検討していく。

4.3 水素生成・分離メンブレンの作製歩留まり向上に向けての検討

4.3.1 TNA/Pd 二層構造作製に適した TNA 作製技術の検討

先の実験における作製手法において水素生成・分離メンブレンを作製した場合、試料によっては十分な水素分離特性が発揮されず、水素以外の分子の透過が確認された。原因として Pd 膜に微細なピンホールが生じていることが考えられる。このピンホールが生じる原因として、以下が考えられる。

- TNA 表面の形状の影響によって、Pd 膜の蒸着時点で膜にピンホールが形成される。
- TNA/Ti 箔から Pd 膜を剥がす際の応力によって、ピンホールが生じる。

この内、応力の問題については、Pd 膜を剥がす際に、Pd 膜を固定化して TNA/Ti 箔を剥ぐ方式を用い Pd 膜に対する負担をできる限り小さくすることで対処した。本節では、特に TNA/Pd 二層構造メンブレン作製に最適な TNA 表面形状を作製する手法について検討していく。

TNA/Pd 二層構造作製に適した TNA 表面形状

ここで、Pd 膜を蒸着する際に適した TNA の表面形状について考える。TNA への Pd 膜の蒸着過程の観察結果 (図 4.12) をみると、TNA の各ナノチューブの開口部のチューブ壁部分を中心にナノチューブを覆うように膜が形成されていくことが分かる。このことから、TNA 上の Pd 膜の形成は図 4.13 のように、ナノチューブ壁を足がかりに橋が形成されるように進んでいくと考えられ、TNA/Pd 二層構造作製に適した TNA の表面形状として次の条件が求められる。

- 各ナノチューブの長さがほぼ一定であり、TNA 全体の表面が平滑である。
- ナノチューブ開口部のチューブ壁が厚くかつ平滑である。
- ナノチューブが密に直立した構造をしている。

以下では、これらの条件を満たすような TNA を作製するための陽極酸化条件について探索していく。

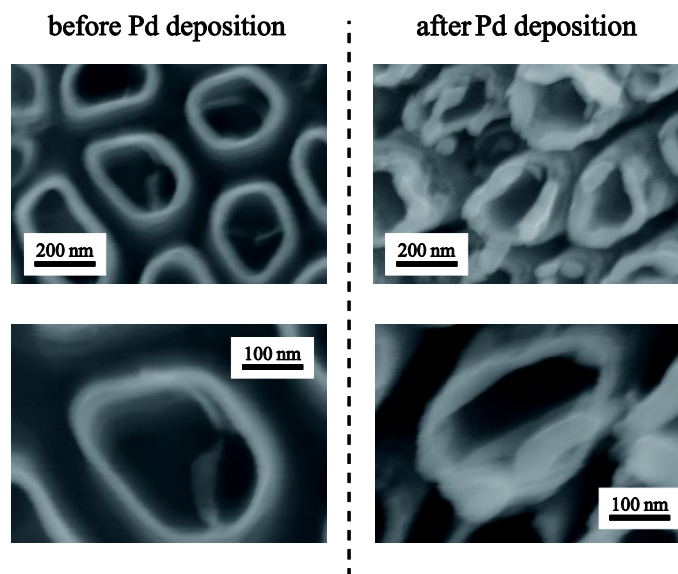


図 4.12 TNA 表面での Pd 膜の形成過程における SEM 観察像.

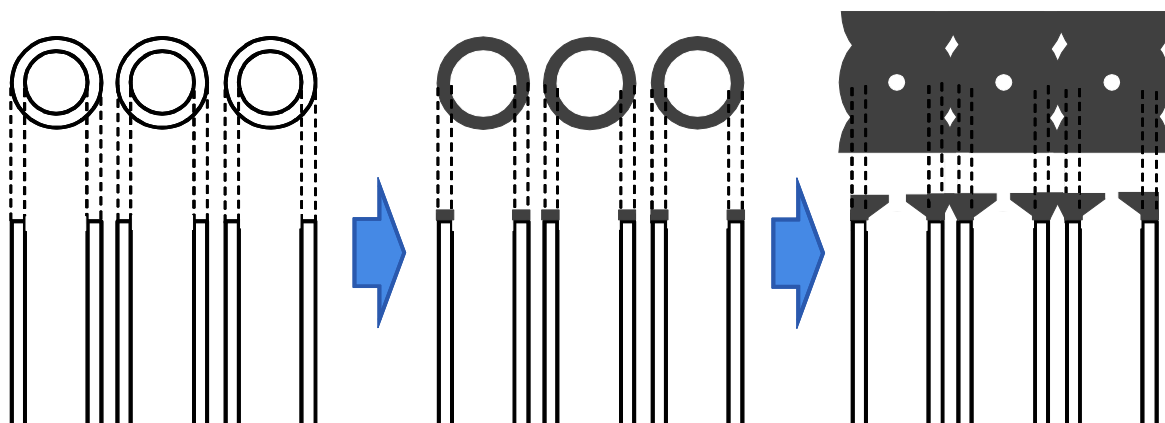


図 4.13 TNA 表面での Pd 膜の形成過程の概念図.

陽極酸化条件が TNA 表面形状に及ぼす影響

まず、陽極酸化時の電解液について検討した。

陽極酸化時の TNA 形成は 2.2.2 節で示したように、Ti イオンと F イオンとの反応によって生じる。つまり、Ti イオン、F イオンの移動度が TNA の表面形状形成に大きく影響すると考えられる。本節では、電解液としてグリセリンと超純水を混合した溶液に NH_4F を溶解した溶液を用い、グリセリンと純水の混合比を変えることでイオン移動度の調整を行い、その影響を調査した。

各混合比はそれぞれ、グリセリン：超純水が 1:0、20:1、9:1、6:1、4:1、1:1 となるようにした。なお、 NH_4F は全ての溶液で 0.5 wt% になるように加え、電圧印加は 50 V、10 時間とした。図 4.14 に各混合比での TNA の表面形状の SEM 観察像を示す。

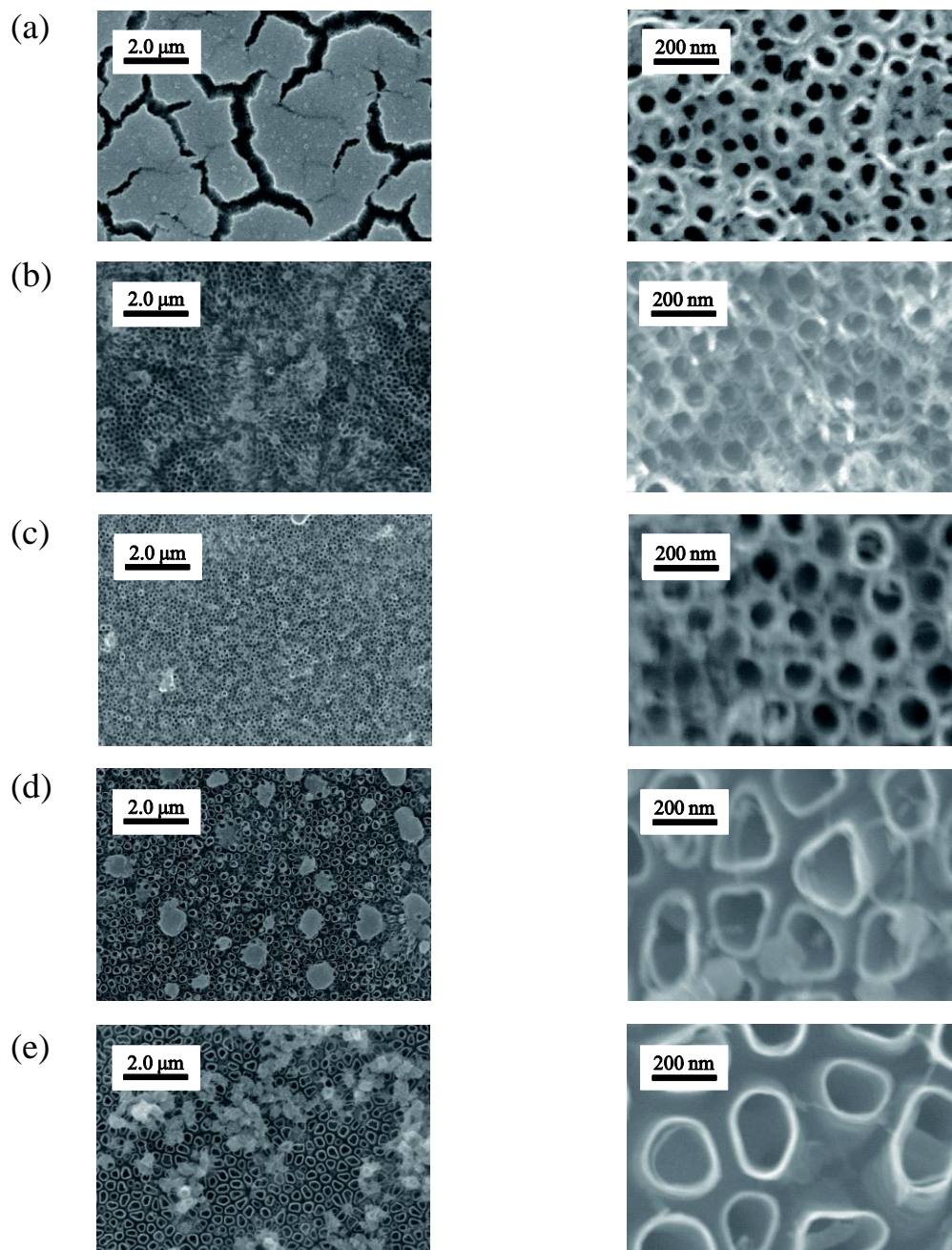


図 4.14 さまざまなグリセリン，純水の混合比での電解液を用いて作製した陽極酸化 TNA の SEM による表面観察像. グリセリン:純水=(a)1:0, (b)20:1, (c)9:1, (d)6:1, (e)4:1.

図 4.14 においてグリセリンと純水の混合比が増していくにつれ、ナノチューブの径が大きくなっている。純水の割合が増すと電解液中のイオン移動度が増大し、F イオンによる TiO_2 の掘削効果が大きくなることが示唆される。混合比が 1:0、20:1、9:1 の比較的水の分量が少ない場合には、純水の割合が増すにつれて表面のチューブ形状がきれいに露出していくことが分かる。また、純水を入れない溶液では、TNA 膜表面に幅数 μm の割れ目が多数形成されることが分かる。このことから、F イオンの移動度や Ti イオンの移動度が低い場合、F イオンが溶液中に均一に分散せず、局所的に存在する部分での集中的な TiO_2 の掘削が生じることが示唆される。

一方、グリセリンと純水の混合比を 9:1、6:1、4:1 と増していくと、各ナノチューブの先端が分かれ、ランダムな方向を向くようになることが分かる。この原因として、イオンの移動度が増すと反応が進みすぎること、各ナノチューブの間隙が大きくなり、チューブの密集度が小さくなることが考えられる。

また、グリセリンと純水の混合比を 2:1、1:1 と増していくと、反応の活性化によって、図 4.15 のように表面のチューブ形状が完全に破壊されてしまう。

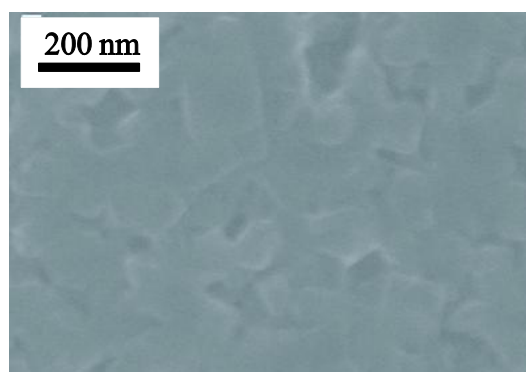


図 4.15 ナノチューブ構造の破壊された TNA 表面.

さて、各 TNA の表面形状の比較から、TNA/Pd 二層構造メンブレンに適したものを選択すると、グリセリン:純水の割合が 20:1 もしくは 9:1 のものであると考えられる。しかし、実際には、20:1 の TNA では、分離特性の良い TNA/Pd メンブレンを得ることはできなかった。原因として、陽極酸化後のリンスやその後の熱処理において、図 4.16 のような TNA の剥離が多く生じることが考えられる。

それぞれの TNA を用いて TNA/Pd 二層構造メンブレンを作製した場合 (Pd 膜の蒸着条件は 4.2.2 節と同様とした)、9:1 の TNA を用いて作製したもので、90 %を超える水素純度が得られる程度の分離特性のよい薄膜が作製できた。一方、他の条件で作製した TNA では、測定時にメタノールを導入した時点でチャンバー B の圧力が $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ Pa}$ 以上の圧力になってしまい、明らかに分離膜内にピンホールが存在する膜しか得られなかった。

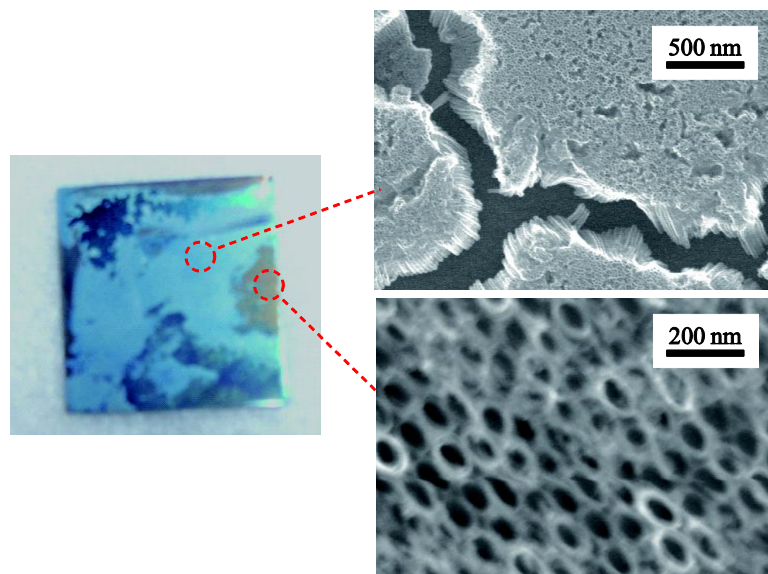


図 4.16 ナノチューブが剥離した TNA 表面.

ここで、グリセリン:純水が 9:1 の条件で作製した TNA を用いて 4.2.2 節と同様の手法で作製した水素生成・分離メンブレンのメタノールを用いた動作実験の結果を図 4.17 に示す。なお、測定時の各条件は 4.2.2 節と同様とした。図 4.17 より、UV 照射時に水素分圧が約 5.0×10^{-6} Pa、HCHO 分圧が 2.5×10^{-7} Pa の上昇を示した。CO₂ 分圧に関しては UV 照射・非照射に関わらず減少していった。なお、式(4.1)より導出した水素純度は 1 回目の UV 照射時で 92.7 %、2 回目の UV 照射時で 91.8 %であった。このことから、わずかながらピンホールが存在し、作製した水素生成・分離メンブレンが十分な分離特性を有していないことが分かる。

以上のように、電解液中のグリセリンと純水の混合比を調整し、TNA/Pd 二層構造メンブレン作製により適していると考えられる TNA の作製を行った。その結果、グリセリンと純水の混合比が 9:1 の混合液において比較的高確率で分離特性の良いメンブレンを得ることに成功した。しかし、未だ分離特性のよいメンブレンを得られる確率は 10 %未満と低く、その分離特性も十分なものではなかった。この原因として、各ナノチューブの高さが揃っておらず TNA 表面の凹凸が大きいことや、ナノチューブ開口部のチューブ壁が平滑でなくかつ厚みが薄いことなどが考えられる。

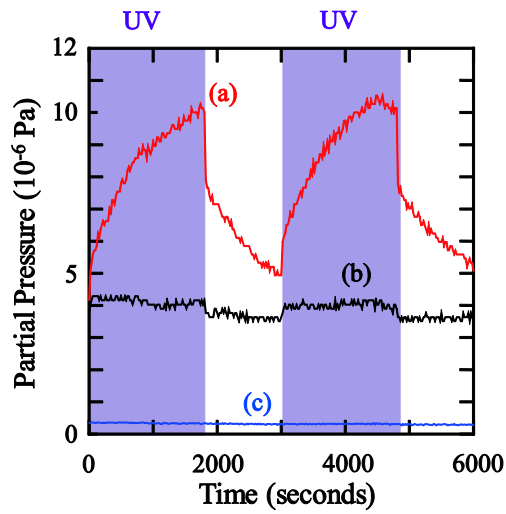


図 4.17 水素生成・分離膜を通過したメタノール光分解時の各種生成ガスの分圧変化. (a) H_2 , (b) HCHO , (c) CO_2 .

金属膜の剥離による TNA 表面の平滑化

陽極酸化において、ナノチューブは陽極の Ti が掘削されて形成されていく。このため、チューブ形状は図 4.18 のように TNA 表面からすぼまっていく形状であると考えられ、チューブ開口部のチューブ壁の厚さは薄くなってしまふ。また、TNA 最表面のチューブ壁は最も長時間陽極酸化が行われるため、ダメージが多くなり、平滑な表面を得ることが難しい。

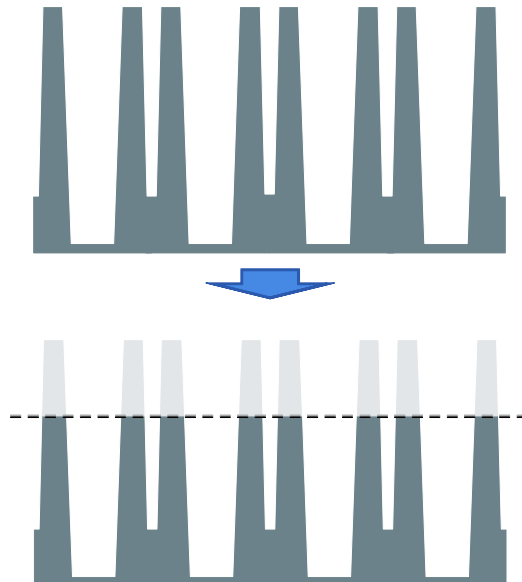


図 4.18 表面除去による厚い開口部壁の露出.

そこで、反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching; RIE) と金属薄膜を蒸着し剥離する 2 種類の方法でナノチューブの先端部分を除去し、平滑かつ壁の厚い開口部を露出することを試みた。

まず、RIE によるナノチューブ先端の除去を試みた。TNA はグリセリン：超純水を 6:1 の割合で混合した溶液に NH_4F を 0.5 wt% 溶解した電解液を用い、50 V で 10 時間、陽極酸化を行って作製した。図 4.19 に RIE 処理前後の TNA の表面形状を示す。RIE は SAMCO 製 FA-1 を用い、エッチングガスは CF_4 ガスとした。RIE の処理条件として、条件 1: 入力電圧 20 W、処理時間 10 分、条件 2: 入力電圧 30 W、処理時間 10 分、条件 3: 入力電圧 30 W、処理時間 15 分を試みた。

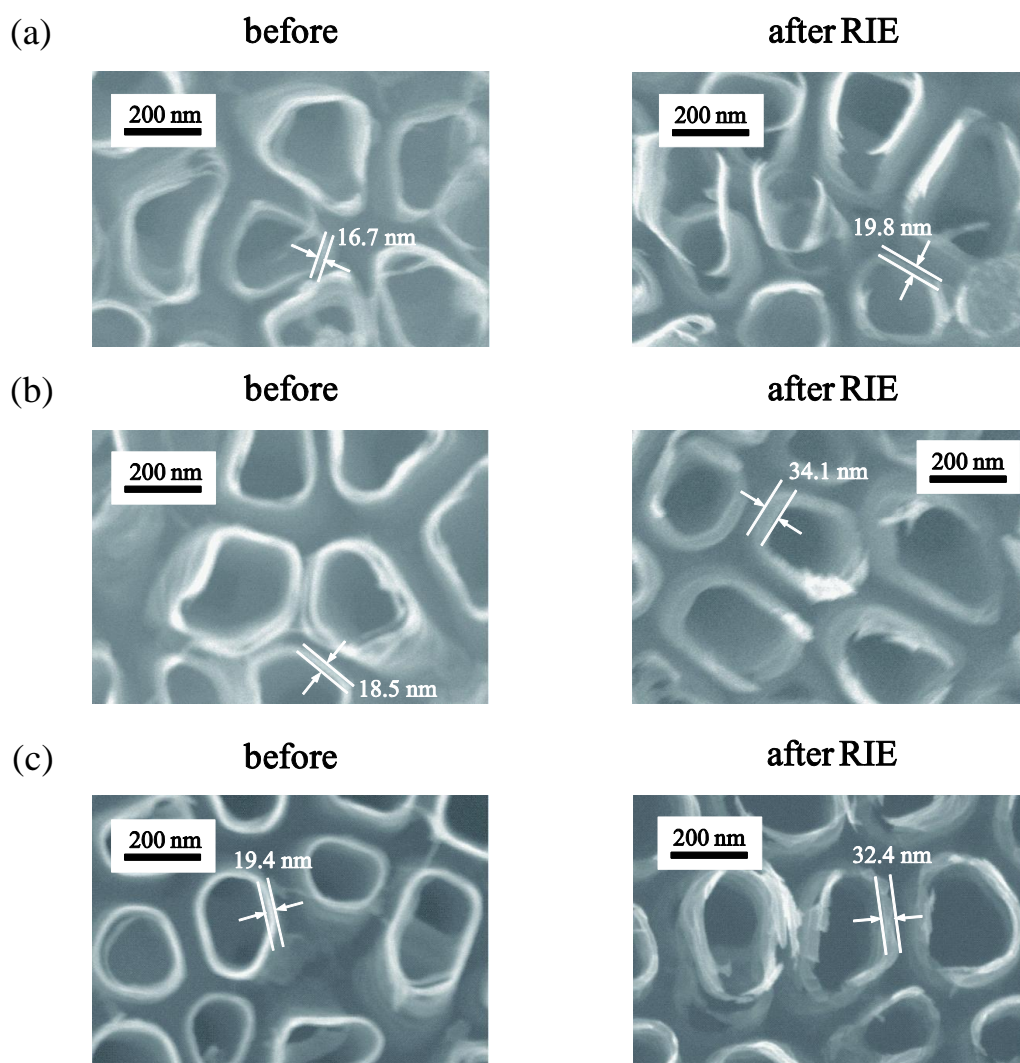


図 4.19 RIE 処理前後の SEM による TNA の表面形状観察像. (a) 処理条件 1, (b) 処理条件 2, (c) 処理条件 3.

図 4.19 より、RIE 前後の TNA の各ナノチューブの開口部のチューブ壁の厚みの変化を見積もると、条件 1 で 16~20 nm から 18~21 nm に、条件 2 で 18~20 nm から 33~35 nm に、条件 3 で 18~20 nm から 31~33 nm に変化した。このことから RIE による表面処理で、ナノチューブ先端部が除去され、先端部よりも厚いチューブ壁が露出していることが分かる。しかし、図 4.19 より同時に RIE による処理では、多くの場合チューブがダメージを受けチューブ壁の平滑性が失われていることが分かる。RIE の条件を整えることで比較的平滑性を持ったチューブ壁が露出することも確認されている (図 4.19 (b)) が、実際に RIE 処理した TNA で TNA/Pd メンブレンを作製した場合、水素分離特性の良いメンブレンを得ることはできなかった。このことから、RIE によるエッチングでは効果が強すぎるため、平滑なチューブ壁を得ることが難しく、処理手法として不適であることが分かる。

続いて、TNA 表面に形成した金属薄膜剥離によるナノチューブ先端の除去を試みた。

TNA/Pd メンブレン作製において、TNA 表面からの Pd 膜の剥離によって TNA は、各ナノチューブが欠陥から折れて転写されていることが示唆された。このことを利用して、TNA 上に蒸着した金属薄膜を剥離することで、TNA の表面部の除去を行った。

金属薄膜としては Ti 薄膜を用いた。TNA 表面への Ti 薄膜の蒸着は高周波マグネトロンスパッタリングによって行い、薄膜の厚さは 1 μm となるようにした。スパッタは 3 Pa の Ar 雰囲気下で行い、150 W の電力を投入して行った。なお、蒸着中に TNA の加熱は行わなかったが、蒸着中に TNA 温度が上昇し、最終的に 240 $^{\circ}\text{C}$ 程度となった。蒸着後、カプトンテープを Ti 膜表面に貼り付け、剥がすことで Ti 膜を剥離した。図 4.20 に Ti 膜剥離前後の TNA の SEM による表面形状観察像を示す。なお TNA は先の RIE による先端除去実験と同様の条件で作製した。

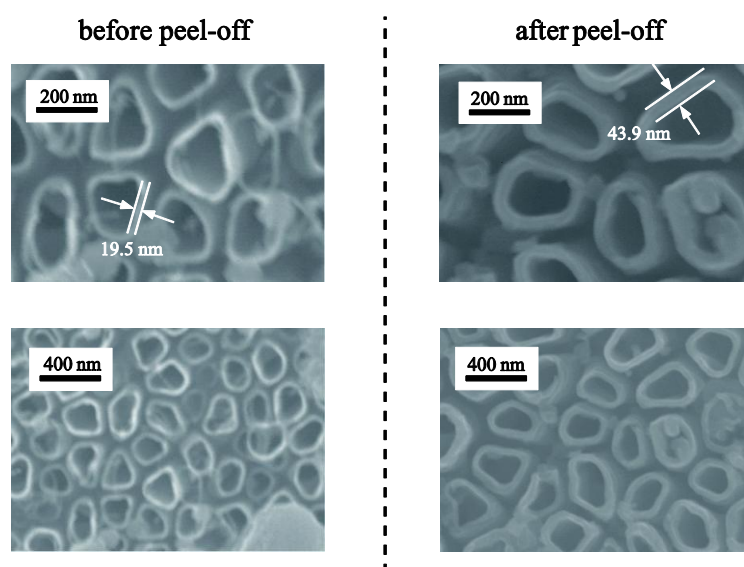


図 4.20 Ti 膜剥離前後の SEM による TNA の表面形状観察像。

図 4.20 より Ti 膜剥離後の TNA における各ナノチューブの開口部のチューブ壁は非常に平滑となることが分かる。また、Ti 膜剥離前の開口部チューブ壁の厚みが 18~20 nm であることに対して剥離後は厚みが 42~45 nm と約 2 倍に厚みを増していることが分かる。さらに TNA 表面全体の凹凸も減っており、より TNA/Pd 二層構造に適した形になっていることが分かる。

この TNA を用いて作製した水素生成・分離メンブレン (Pd 膜の蒸着条件は 4.2.2 節と同様とした) では、4.2.2 節の測定系で測定が可能な程度に (メタノール導入時にチャンバー B の圧力が 10^{-4} Pa 以下を守るほど) 水素分離特性の良いメンブレンを得られる確率はほぼ 70 % 程度であり、より TNA/Pd 二層構造メンブレン作製に適した TNA の作製に成功したといえる。また、これらのメンブレンの中で、生成した水素の純度が 90 % 以上となるようなメンブレンの作製確率は 30 % 程度であった。なお、この TNA を用いて作製した TNA/Pd 二層構造メンブレンのメタノールを用いた動作確認実験の結果を図 4.21 に示す。測定時の各条件は 4.2.2 節と同様とした。

図 4.21 より紫外光照射中に水素分圧が上昇する一方で、HCHO、CO₂ の分圧は紫外光照射・非照射に関わらず、減少していくことが確認された。このことより、作製したメンブレンが水素生成・分離膜として機能することが確認される。なお、(4.1) 式より得られた水素の純度は、一度目の紫外光照射で 98.8 %、二度目の紫外光照射で 99.0 % であった。

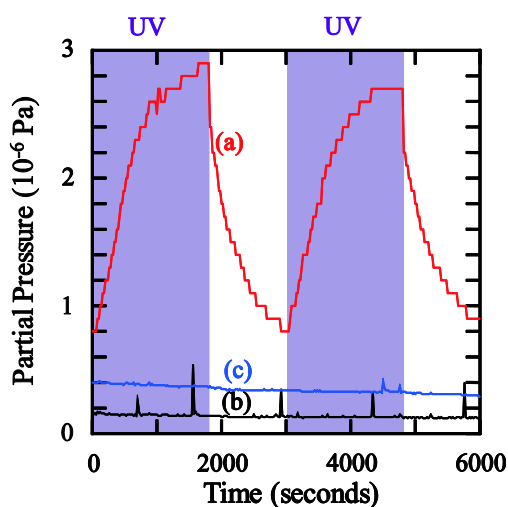


図 4.21 水素生成・分離メンブレンを通過したメタノール光分解時の各種生成ガスの分圧変化. (a) H₂, (b) HCHO, (c) CO₂.

さらに、この金属剥離を用いた TNA 先端の除去を各種の陽極酸化条件で作製した TNA に対して実行し、それぞれの表面形状について調べた。

陽極酸化はグリセリン:超純水が 9:1、6:1 となるように混合した各混合液に NH₄F を 0.5 wt%

溶解した溶液を電解液として用いた。電圧印加条件は、それぞれの溶液で 50 V で 10 時間、40 V で 10 時間、30 V で 10 時間とした。それぞれの電解液と電圧印加条件において作製した TNA を 450 °C において 3 時間、大気中で熱処理後、表面に Ti 膜を 1 μm 蒸着し、剥離した後の TNA 表面形状を図 4.22、図 4.23 に示す。また、Ti 膜剥離後の各 TNA におけるナノチューブの外径、内径の大きさについて表 4.1 に示した。

表 4.1 各陽極酸化条件における Ti 膜剥離後の TNA におけるナノチューブの外径, 内径の大きさ.

陽極酸化電圧	電解液混合比 (グリセリン：純水)	ナノチューブ外壁	ナノチューブ内径
50 V	6:1	35 ~ 50 nm	140 ~ 170 nm
50 V	9:1	30 ~ 35 nm	110 ~ 130 nm
40 V	6:1	20 ~ 30 nm	80 ~ 130 nm
40 V	9:1	20 ~ 30 nm	90 ~ 120 nm
30 V	6:1	20 ~ 30 nm	80 ~ 100 nm
30 V	9:1	20 ~ 30 nm	70 ~ 90 nm

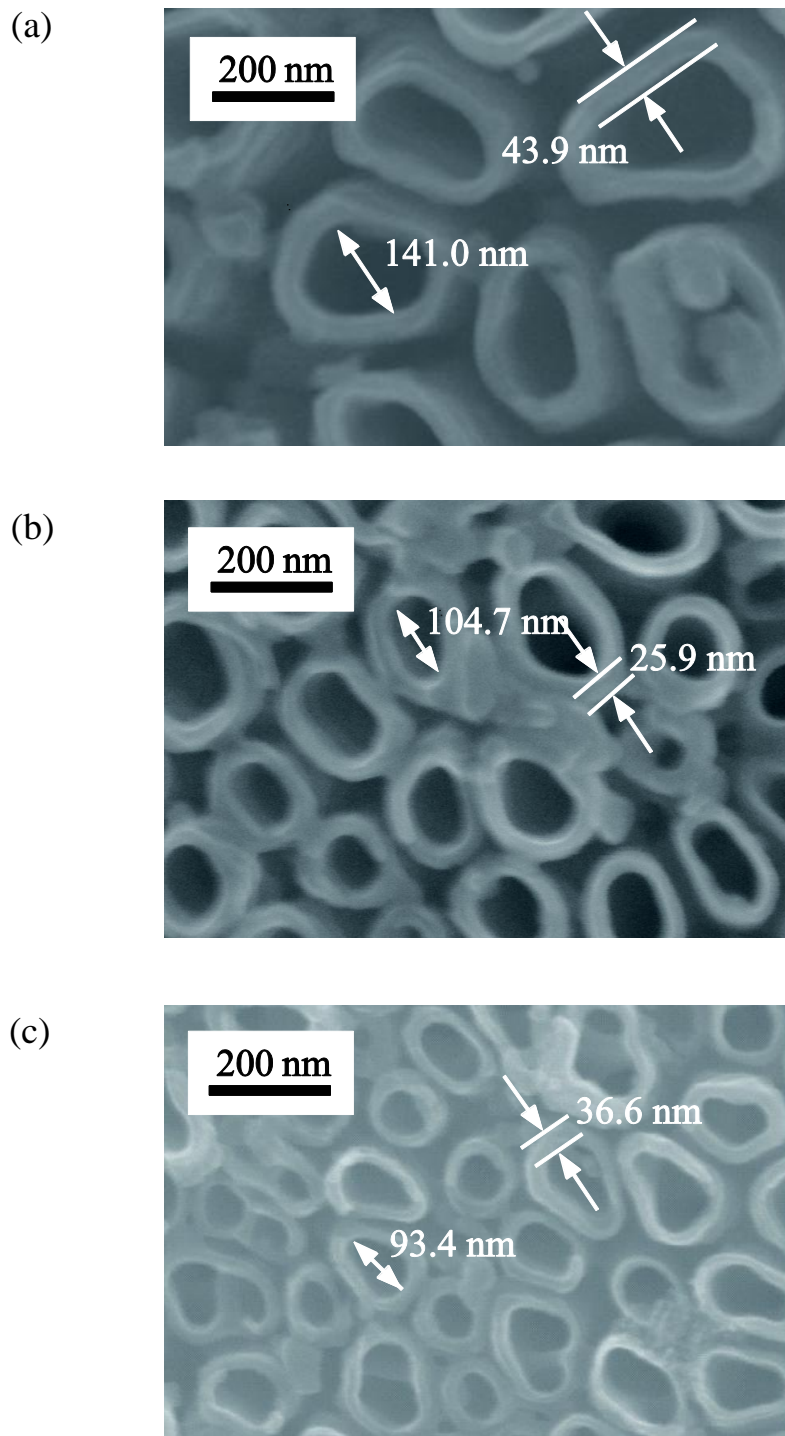


図 4.22 グリセリン：純水を 6:1 の割合で混合した電解液で陽極酸化した TNA の Ti 膜剥離後の表面形状. (a) 陽極酸化時印加電圧 50 V, (b) 40 V, (c) 30 V.

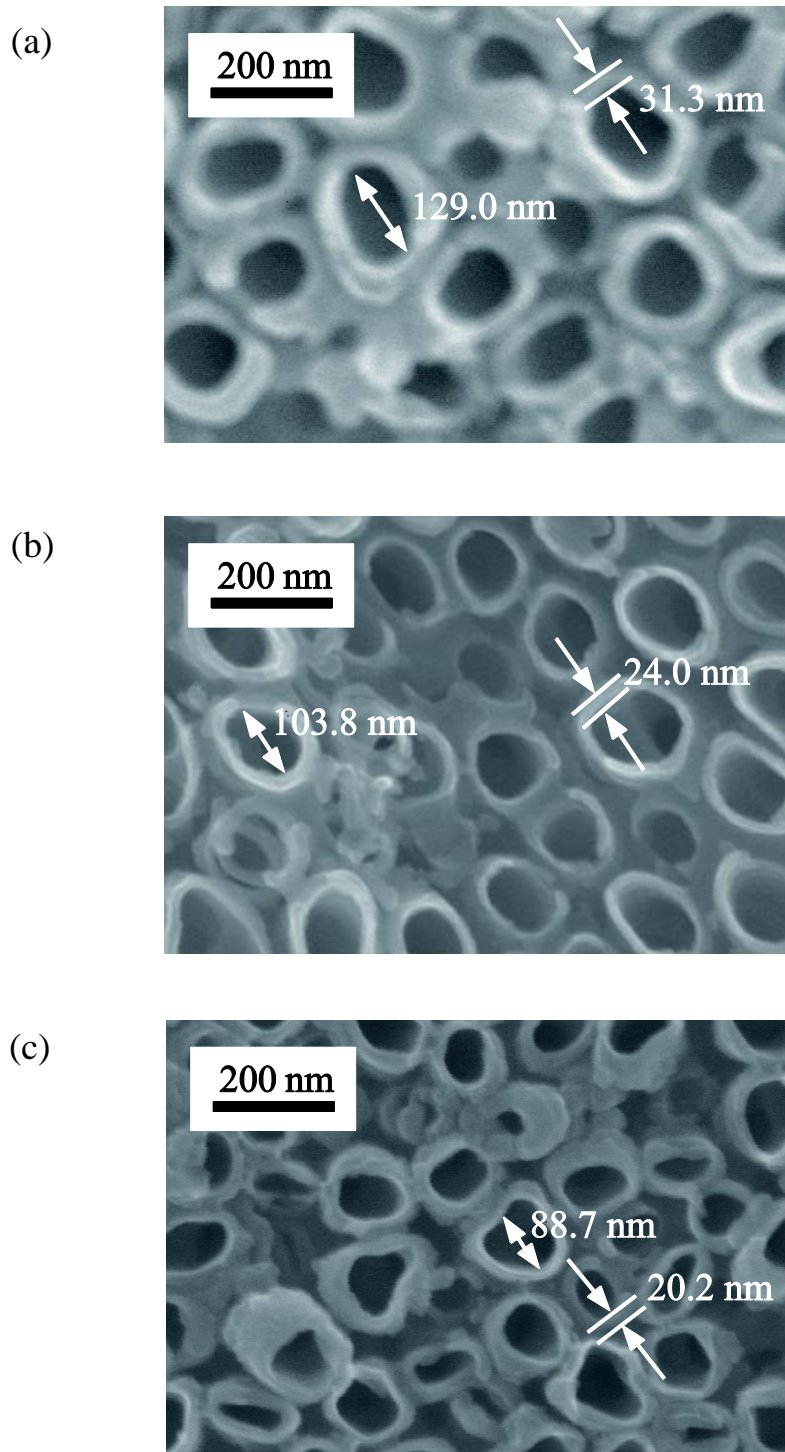


図 4.23 グリセリン：純水が 9:1 の割合で混合した電解液で陽極酸化した TNA の Ti 膜剥離後の表面形状. (a) 陽極酸化時印加電圧 50 V, (b) 40 V, (c) 30 V.

図 4.22、図 4.23 より、Ti 膜剥離後の TNA の各ナノチューブは全ての陽極酸化条件において 20 nm 以上と外壁が厚くなり、平滑になっていることが分かる。また、グリセリンと純水の混合比が 9:1 の電解液で陽極酸化した TNA においてはナノチューブの密集度が増し、特に印加電圧が 40 V、30 V の TNA においては、Ti 膜剥離後の TNA の表面形状はナノポーラス状の構造に近づいており、TNA/Pd メンブレン作製に適した形状となっていると考えられる。

実際に、これらの TNA を用いて 4.2.2 節と同様の手法で TNA/Pd 二層構造メンブレンを作製した結果、生成水素純度が 90 % を超える分離特性の良いメンブレンを得られる確率が最も高かった TNA は、グリセリンと超純水の混合比が 9:1 の電解液中で 40 V、30 V の印加電圧で作製した TNA であり、その確率は 40 % 程度であった。

参考に電解液の混合比が 9:1、印加電圧を 40 V とした TNA を用いて作製した TNA/Pd メンブレンを用いてメタノールからの光分解水素生成を試みた結果を図 4.24 に示す。

図 4.24 より、UV 照射時に水素分圧が約 2.6×10^{-6} Pa、HCHO 分圧が 1.0×10^{-7} Pa の上昇をみせた。CO₂ 分圧に関しては UV 照射・非照射に関わらず減少していった。なお、式 (4.1) より導出した水素純度は 1 回目の UV 照射時で 96.6 %、2 回目の UV 照射時で 94.9 % であった。このことから、わずかながらピンホールが存在し、わずかではあるが、ガス分子の透過が確認された。

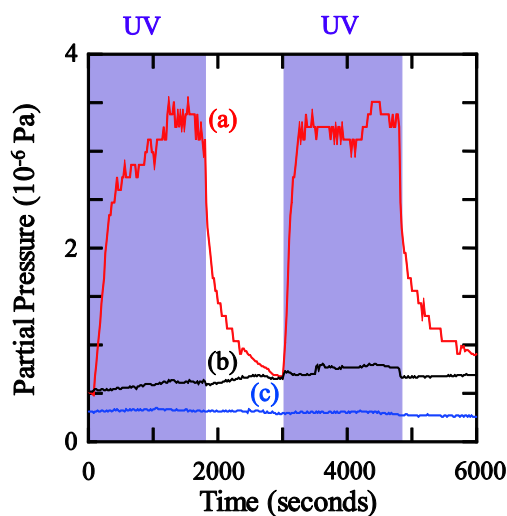


図 4.24 水素生成・分離メンブレンを通過したメタノール光分解時の各種生成ガスの分圧変化. (a) H₂, (b) HCHO, (c) CO₂.

4.3.2 パラジウム膜の蒸着条件の検討

続いて、TNA/Pd 二層構造メンブレンの構成要素である Pd 膜の蒸着条件を検討した。

これまでに、スパッタ蒸着による水素分離膜の作製技術の研究は数多く成されている [81,82]。これらの研究ではナノポーラスアルミナ基板の上に Pd 蒸着を行っており、基板を加熱しながら Pd の蒸着を行うことで、膜の結晶性が向上し、水素分離膜としての特性が向上したと報告されている。しかしながら、TNA のようなチューブの集合体表面上への Pd 蒸着による水素分離膜作製の報告例はなく、Pd 膜の蒸着条件についても従来手法に従うだけでなく、新たな検討を行うことが必要である。

まず、TNA を加熱せずに Pd 膜の蒸着を行った試料（蒸着中の試料温度は 120 °C）と、400 °C に加熱して Pd 膜の蒸着を行った試料の比較を行った。なお、試料温度以外のスパッタにおける各条件は 4.2.2 節と同様であり、Pd 膜の厚さは 10 μm とした。また、TNA の作製では、グリセリン:超純水を 20:1 の割合で混合した溶液に NH_4F を 0.5 wt% 溶解した電解液中において 50 V、10 時間電圧を印加して、陽極酸化を行った。Pd 蒸着前の TNA の表面形状と蒸着後の Pd 膜表面の表面形状を図 4.25 に示す。

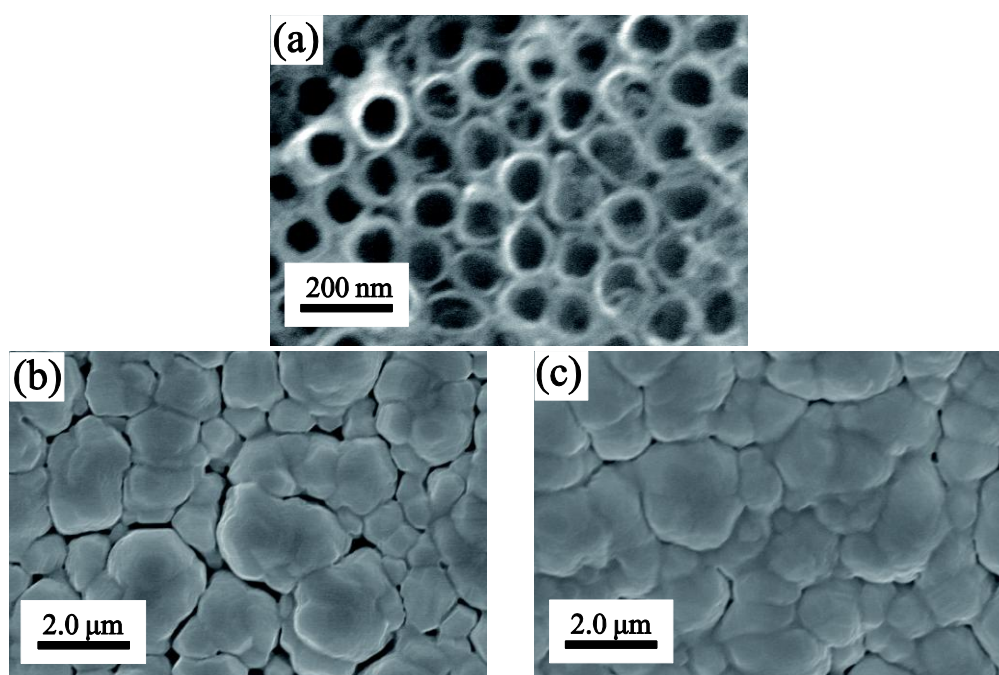


図 4.25 TNA 表面に蒸着した Pd 膜の表面形状. (a) 蒸着前の TNA. (b) 400 °C で加熱しながら蒸着した Pd 膜. (c) 室温で蒸着した Pd 膜.

図 4.25 より、試料を加熱せずに蒸着した試料、400 °C で加熱しながら蒸着した試料で共に数 μm サイズのグレインが繋がった構造になっていることが分かる。また 400 °C で加熱しながら蒸着した試料では各グレイン間に数 10 nm サイズの隙間が目立ち、表面の凹凸も大きい。

一方、室温で蒸着した試料も数 μm サイズのグレインが繋がった構造であるが、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱した試料に比べ、各グレイン間に隙間が少なく、そのサイズも小さくなっている。また、表面も平滑化している。

この原因として、蒸着中の Pd 原子のマイグレーションが考えられる。試料を加熱した状態では、蒸着中に Pd 原子が試料表面でマイグレーションを起こす。このため、Pd グレインが 3 次元成長しやすくなり、膜中のピンホール形成の可能性が高くなると考えられる。一方、試料温度が低い場合では Pd 原子のマイグレーションが少なく、膜が TNA 表面に均一に堆積することで、よりピンホールが少なく平滑な膜を得ることができると考えられる。

以上のように、ピンホールの少ない Pd 膜を形成するには低い温度での蒸着が適している。しかし、低い温度での蒸着では作製された Pd 膜の強度が低下するため、Pd 膜の剥離時の応力に耐えられず膜が破れてしまう。そこで、TNA を加熱せずに Pd を蒸着し、TNA の表面形状の影響が少ない平滑な Pd 膜を得た後、再度高温での Pd 蒸着を行う方法を考案した。この二段階の Pd 蒸着により、ピンホールが少なく、機械的強度の高い Pd 膜が得られると予想される。実際に、図 4.26 に TNA に室温で Pd を $3\ \mu\text{m}$ 蒸着した後、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱した状態で更に $7\ \mu\text{m}$ 蒸着した試料の表面形状を示す。このとき、スパッタ蒸着の各条件は 4.2.2 節と同様とし、TNA の作製条件は先と同じとした。図 4.26 より、数 μm サイズのグレインが密に接着した Pd 膜が得られていることが分かる。また、膜の剥離に耐える程の十分な強度を有しており、ピンホールが少なくかつ強度も高い Pd 膜の作製に成功した。

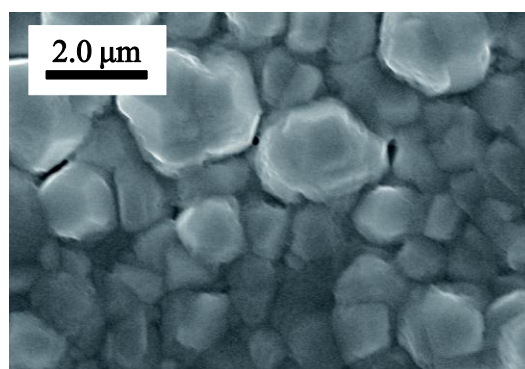


図 4.26 二段階蒸着によって TNA 表面に蒸着した Pd 膜。

4.3.3 最適作製条件によって作製した TNA/Pd 二層構造メンブレン

最後に、一連の取り組みを集約した最も分離特性の良いメンブレンを得る確率が高い作製手法について述べる。

TNA の陽極酸化は、グリセリン：純水を 9:1 で混合した溶液に NH_4F を 0.5 wt% 溶解した電

解液中で 40 V の電圧を 10 時間印加して作製した。陽極酸化後、450 °C で 3 時間大気中において熱処理を行った。熱処理後、TNA 表面に Ti 膜を 1 μm 蒸着し、剥離して最表面の TNA を除去し、TNA に Pd 膜をスパッタ蒸着で形成した。Pd 膜の蒸着については、4.2.2 節の条件で行い、試料の加熱を行わない状態（ただし、蒸着中の試料温度は 120 °C）で 3 μm 蒸着した後、400 °C に加熱した状態でさらに 7 μm 蒸着した。Pd 蒸着後、Pd 膜を剥離して TNA/Pd 二層構造膜を作製した。

この条件で膜を作製した場合、生成水素の純度が 90 % 以上となるような水素分離特性の良い膜が得られる確率は 50 % 程度であった。図 4.27 に、この条件で作製した膜を用いてメタノールからの光分解水素生成を試みた結果を示す。測定条件などは 4.2.2 節と同様にした。図 4.27 より、紫外光照射中に水素分圧が 4.0×10^{-6} Pa 程度増加する一方で、HCHO、CO₂ の分圧は紫外光照射・非照射に関わらず、減少していくことが確認された。また、式 (4.1) より導出した水素純度は 1 回目、2 回目共に 100 % であった。このことから、膜内にピンホールのない TNA/Pd 二層構造薄膜が作製できたことが分かる。

しかしながら、生成水素の純度がほぼ 100 % となるような水素分離特性に優れた膜の作製確率は依然として 10 % 程度であり、更なる作製条件の検討が必要である。

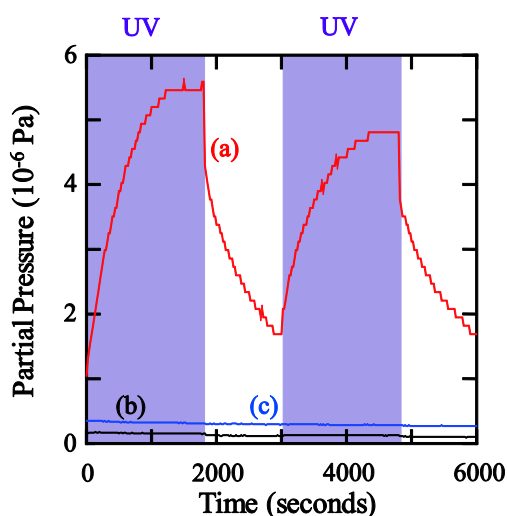


図 4.27 水素生成・分離膜を通過したメタノール光分解時の各種生成ガスの分圧変化. (a) H₂, (b) HCHO, (c) CO₂.

4.4 パラジウム膜の薄膜化による水素生成・分離膜の水素生成効率改善

本節では、TNA を水素生成・分離膜における水素生成部として用いるのみならず、

Pd 膜の支持材としても用いることで、TNA/Pd メンブレンの問題点のひとつである Pd 膜の厚さの低減を行い、水素透過効率の更なる改善を図った。

4.4.1 Pd 水素分離膜の動作原理

ここで、まず、Pd 水素分離膜における水素透過の原理について詳しく述べる。

Pd 水素分離膜の動作原理は、原子に解離した水素分子の膜中への溶解・拡散で説明される。この時、膜の入り口側、出口側で共に水素濃度 C とガス圧 p の間には、 K を溶解度定数として $C = Kp^{1/2}$ の平衡関係が成り立つ。膜の単位面積あたりの水素透過量 J は、フィックの拡散方程式から次式のように表わされる。

$$J = D(C_{\text{in}} - C_{\text{out}})/L \quad (4.2)$$

ここで、 D は膜中の水素分子の拡散係数、 C_{in} 、 C_{out} はそれぞれ膜入り口側、出口側の水素濃度を表わしている。 L は膜の厚さである。

$C = Kp^{1/2}$ の平衡関係から式 (4.2) より、

$$J = DK(p_{\text{in}}^{1/2} - p_{\text{out}}^{1/2})/L \quad (4.3)$$

となり、

$$DK = JL/(p_{\text{in}}^{1/2} - p_{\text{out}}^{1/2}) = \phi \quad (4.4)$$

のように、透過係数 ϕ が定義される。

Pd をはじめとする金属水素分離膜では、水素の拡散係数が他の物質に比べて格段に速いため、高い透過係数を得ることが可能である。参考に金属水素分離膜のひとつであるバナジウムでの水素、炭素の透過係数を比較すると、水素が $1 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 、炭素が $3 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ であり、1 秒間の平均拡散距離で考えると、水素が 0.1 mm、炭素が 0.5 nm となる[83]。

さて、式(4.3)より水素透過流量を大きくするためには膜厚を薄くすればよいことが分かるが、そうすると膜の強度が低下する。そのため、アルミナやポリイミドなどの多孔質支持体の上に無電解メッキ法やスパッタ蒸着などで Pd[81]や Pd-Ag 合金[82]の薄膜を作製する研究が成されており、3 μm から数百 nm 程度の薄膜での水素分離が報告されている。

4.4.2 TNA/Pd 二層構造メンブレンにおけるパラジウムの薄膜化

TNA/Pd 二層構造における Pd 薄膜化に向けた TNA 構造に関する検討

TNA/Pd 二層構造メンブレンにおける Pd 膜の薄膜化のために、過去の研究例で報告されている多孔質支持体上への薄膜作製手法を応用することを考えた。具体的には、TNA を水素生成部として用いるだけでなく、Pd 膜の支持体としても活用する手法である。このような支持材としても適用が可能な TNA 構造には十分な強度が必要であるが、ここでは、4.3 節の実験において作製した、ナノポーラス構造に近い TNA を用いた。このような構造の TNA では、個々のナノチューブがはっきりと分離した構造の TNA よりも個々のナノチューブ同士が密着しており、膜全体がより強固であると考えられる。また、先の実験において、これらの TNA を用いることで、分離特性のよい TNA/Pd 二層構造メンブレンの歩留まりが向上することからも、Pd 膜の薄膜化の試みに適した素材であると考えられる。

TNA/Pd 二層構造における Pd 膜の薄膜化

膜の作製は以下の手順で行った。

TNA の陽極酸化は、グリセリン：純水を 9:1 で混合した溶液に NH_4F を 0.5 wt% 溶解した電界液中で 40 V の電圧を 10 時間印加して作製した。陽極酸化後、450 °C で 3 時間大気中において熱処理を行った。熱処理後、TNA 表面に Ti 膜を 1 μm 蒸着し、最表面の TNA を剥離後、TNA に Pd 薄膜をスパッタ蒸着で形成した。Pd 膜の蒸着は、試料の加熱を行わず（蒸着中の試料温度は 120 °C）1 μm 蒸着した後、400 °C に加熱した状態でさらに 4 μm 蒸着して行った。蒸着後、Pd 膜を剥離して TNA/Pd 二層構造メンブレンを作製した。

図 4.28 に作製したメンブレンを用いてメタノールからの光分解水素生成を試みた結果を示す。測定条件などは 4.2.2 節と同様にした。図 4.27 より、紫外光照射中に水素分圧が 1.5×10^{-6} Pa 程度上昇し、HCHO の分圧は 2.5×10^{-7} Pa 程度増加した。一方、 CO_2 の分圧は紫外光照射・非照射に関わらず、減少していくことが確認された。また、式 (4.1) より導出した水素純度は 1 回目で 90.1 %、2 回目で 86.3 %であった。このことから、膜内のピンホールによって若干の他生成物の透過はあるものの、TNA/Pd メンブレンが十分な水素生成・分離機能を有することが分かる。また、1 回目より 2 回目で分離特性が悪化していることから、5 μm の厚みでは、現在の測定系における圧力差に対する膜の強度が不足しており、測定中に膜内にピンホールが生じてしまった可能性が考えられる。

一方、水素生成量に目を向けると期待したような水素生成量の増加は観測されない。このことから、TNA/Pd メンブレンにおいて Pd 膜厚が水素透過量へ及ぼす影響は少ないことが示唆された。従って、水素生成量の増加には TNA/Pd メンブレンにおける水素生成能の向上（例えば、光触媒活性の向上など）について考える必要がある。

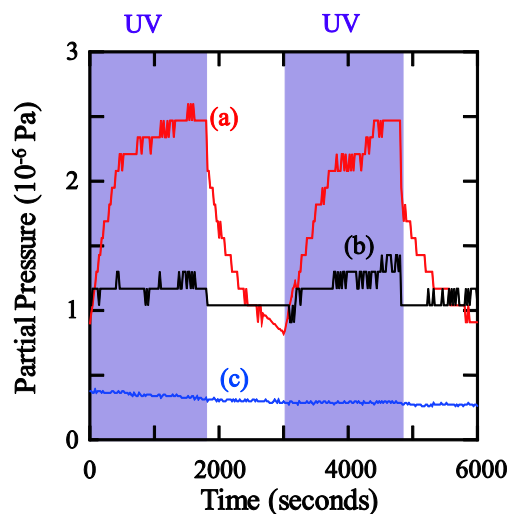


図 4.28 水素生成・分離メンブレンを通過したメタノール光分解時の各種生成ガスの分圧変化. (a) H₂, (b) HCHO, (c) CO₂.

4.5 まとめと今後の課題

本章では、TNA 光触媒と Pd 金属水素分離薄膜を統合することで、光触媒水素生成と精製分離を同時に行い、光照射によってアルコールから高純度の水素を生成する機能性メンブレンの開発を遂行した。

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の作製に成功した。また、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、メンブレンへの UV 照射によって水素のみを高純度化して取り出すことに成功した。この時の水素純度は 100% であり、作製した TNA/Pd メンブレンが光照射によって水素生成・分離を同時に行う機能を有することが確認された。

また、TNA/Pd 二層構造メンブレンに適した TNA や Pd 膜の形成手法について様々に検討することで、高純度水素の生成が可能な TNA/Pd メンブレン作製の歩留まりの向上に至った。更に、TNA を Pd 膜の支持材として用いることで Pd 膜を 5 μm 程度まで薄膜化することにも成功した。しかし、依然として純度 100% の水素を得られるような TNA/Pd メンブレンの作製成功率は低く、今後さらなる検討が求められる。

また、開発した TNA/Pd メンブレンにおける水素生成効率は非常に低く、革新的な改善が求められる。そのためには、以下の課題を解決していく必要がある。

生成水素検出系の改善

TNA/Pd メンブレンにおける水素生成に適した環境について考察する。TNA/Pd メンブレンの水素生成効率は TNA における光分解効率と Pd 薄膜の水素透過効率の複合で表わされる。この内 Pd 薄膜の水素透過効率は式 (4.3) より Pd 膜の入口側と出口側の水素分圧の差が大きいほど高くなる。現在、用いている TMA/Pd 二層構造メンブレンの動作確認用の測定系 (図 4.10) では、Pd 膜を透過した水素は、TMP によって常に反応系外に排出される構造を想定している。しかし、実際には TMP とメンブレン設置部との間には距離があるため、Pd 膜出口周辺には残留水素の存在が考えられる。この残留水素によって、Pd 膜出口近辺の水素分圧が高くなり、水素透過効率が減少している可能性がある。これを避けるため、Pd 膜を透過した水素が直ちに反応系外に排出されるような構造を考える必要がある。具体的には、常に Pd 膜出口側で窒素などの不活性ガスを流すことで水素を系外に排出する手法が考えられ、測定系の改良に取り組む必要がある。

光触媒部の材料検討

先に述べたように TNA/Pd メンブレンの水素生成効率は TNA における光分解効率と Pd 膜の水素透過効率で決定される。そのため、水素生成効率の増加には TNA 自身の光触媒特性の向上が必須である。また、将来の応用に向けて TNA に可視光応答性を付与することも重要である。TNA に関して、これらについての研究は数多くなされており、TNA への窒素ドープによる可視光応答化[84]、カーボンコーティングによる光触媒効率の増加[85]などが報告されている。また TNA 以外にも陽極酸化によるタンタル (Ta) やタングステン (W) 酸化物のナノチューブアレイに関する報告もなされている[86,87]。これらの新材料や TNA 光触媒の改良手法を活用することで、本水素生成・分離メンブレンの水素生成効率を向上させる必要がある。また、上記のような各ナノチューブ構造の物性については未だ不明な点が多いため、それらの物性を詳細に調べることで光触媒活性の向上につながる知見を得ることも重要である。

TNA/Pd 薄膜の動作機構の解明

TNA/Pd メンブレンでは TNA 部において水やアルコールが光分解されてプロトンや他の生成物質が生じ、Pd 膜の選択的透過性によってプロトンのみが Pd 膜内を通過して、膜の反対側の表面で水素分子となり、他の生成物質と分離される。しかし、TNA/Pd 界面におけるプロトンの振る舞いについてはまだ完全には理解されていない。Pd 膜は水素分離膜として機能する以外に助触媒としても機能する。このため、プロトンが Pd 膜表面で還元し水素になることが考えられる。つまり、光分解によって生成されたプロトンが Pd 膜表面に到達した際に、還元され水素になってから再度分離して薄膜内を通過するのか、プロトンのまま通過するのかについての知見は得られていない。もし、一旦水素に還元されるというプロセスが必要であるとすれば、水素への還元によって水素の透過が律速されるなどの問題も考えられ、その解

決策を考案する必要がある。これらの理由から、TNA/Pd 界面におけるプロトンの振る舞いについて調べることは極めて重要である。

次章では、これらのアプローチの内、TNA/Pd メンブレンの動作機構の解明と水素生成効率向上に向けた TNA の物性評価手法の開発に取り組む。

第 5 章

水素生成・分離メンブレンの高性能化に向けて

第 4 章において、将来の携帯型水素エネルギー源開発に向けた小型改質器への応用技術として、TNA 光触媒と Pd 水素透過膜が一体化した水素生成・分離を同時に行うメンブレンの開発を行い、光照射によって高純度水素の生成が可能であることを示した。しかしながら、その水素生成量は小さく、実用化に向けての大きな障害となっている。TNA/Pd メンブレンの水素生成効率増加に向けては、メンブレンの動作機構の詳細な解明や水素生成に適した TNA 光触媒の検討が必要となる。そこで、本章ではメンブレンの動作機構の解明に向けた TiO_2/Pd 界面の評価と TNA 光触媒のキャリア移動度に着目した新規評価手法の開発を行った。

5.1 ケルビンプローブ原子間力顕微鏡による二酸化チタン/助触媒界面の表面電位観測

5.1.1 研究目的

第 4 章において開発した水素生成・分離メンブレンの動作機構に関しては、4.2.2 節で述べたが、その動作機構の詳細に関してはまだ判明していない部分があり、水素生成効率の改善に向けて動作機構の完全な理解が必須である。

開発した水素生成・分離メンブレンの光照射下における動作では、まず、TNA 部で水やアルコールが光分解されてプロトンや水素、他の副生成物質が生じ、それらが拡散などによって Pd 膜表面に到達する。その後、Pd 膜の選択的透過性によって水素のみが Pd 薄膜内を通過して、膜の反対側の表面で水素分子となり、他の生成物質と分離され高純度水素が得られる。

以上が水素生成・分離メンブレンの動作機構であるが、TNA/Pd 界面においてのプロトンの振る舞いについてはまだよく分かっていない。本来、 TiO_2 光触媒は強力な酸化作用を示すが、

プロトンを還元し水素を生成するのに十分な還元力は有していない。このため、水素生成には TiO_2 光触媒表面上に Pt、Pd をはじめとする金属助触媒の形成が必須であるが、水素生成・分離メンブレンにおいても Pd 膜が助触媒として機能し、プロトンが Pd 膜表面で還元し水素になることは十分に考えられる。つまり、光分解によって生成されたプロトンが Pd 膜表面に到達した際に、一度水素になってから再度分離して膜内を通過する可能性と、プロトンのまま通過する可能性の両方が考えられる。もし、プロトンが一旦水素に還元されるというプロセスが必要であるとすれば、水素の還元、再分離という複雑なプロセスが Pd 膜表面で行われることになり、水素の透過が律速されることが考えられる。

以上のように、光照射時の TNA/Pd 界面におけるプロトンの振る舞いを調査することは水素生成・分離メンブレンの高効率化において重要である。本節では、ケルビンプローブ原子間力顕微鏡 (Kelvin Probe Force Microscopy: KFM) を用いた、紫外光照射中での TiO_2 /Pd 界面における局所電位評価を通じて、TNA/Pd 界面でのプロトンの振る舞いについて考察した。

5.1.2 原子間力顕微鏡

本節では紫外光照射時における TiO_2 と Pd 界面の表面電位を観測する手法として、KFM を用いた。KFM は巨視的な系の電位測定に用いられてきたケルビン法と、微小領域の観察に用いられる原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) とを組み合わせることで、微小領域における表面電位分布の高分解能観察を可能とした手法である[88]。本節ではまず AFM の原理について、次節で KFM の原理についてそれぞれ述べる。

原子間力顕微鏡の基本原理

AFM は走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy: SPM) の一種であり、カンチレバーの先端に取り付けられた鋭い探針と試料の間に働く原子間力に代表される相互作用力 F を検出することにより探針-試料間の表面形状や表面物性の評価を行う測定手法である。相互作用力の検出は、カンチレバーの変位 s を検出することにより行う。

カンチレバー

カンチレバーとは、シリコンや窒化シリコンからなる片持ち梁のことで、先端に曲率半径が 10 nm 程度以下にまで先鋭化された探針を有している。カンチレバーはばね性を有し、微小な F に対して s との間に $F = ks$ なる比例関係が成り立つ。ここで k はカンチレバーのばね定数である。図 5.1 に本研究において用いたカンチレバー (Olympus 社製、OMCL-AC240TM) の SEM 像を示す。

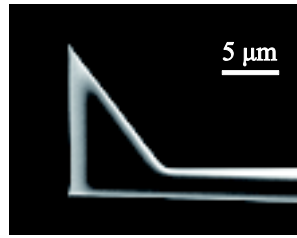


図 5.1 カンチレバーの SEM 像.

光てこ法

カンチレバー変位 s の検出手法に関しては様々あるが、本測定では光てこ法と呼ばれる光学的手法を用いた。光てこ法は図 5.2 に示すように、カンチレバー先端背面にレーザー光を照射し、カンチレバーの変位に応じて変化する反射光の角度変化を上下左右に四分割されたフォトダイオード (position sensitive photo diode: PSPD) で検出する手法である。装置構成が比較的簡単かつ高い感度を有しているため広く用いられている[89,90]。

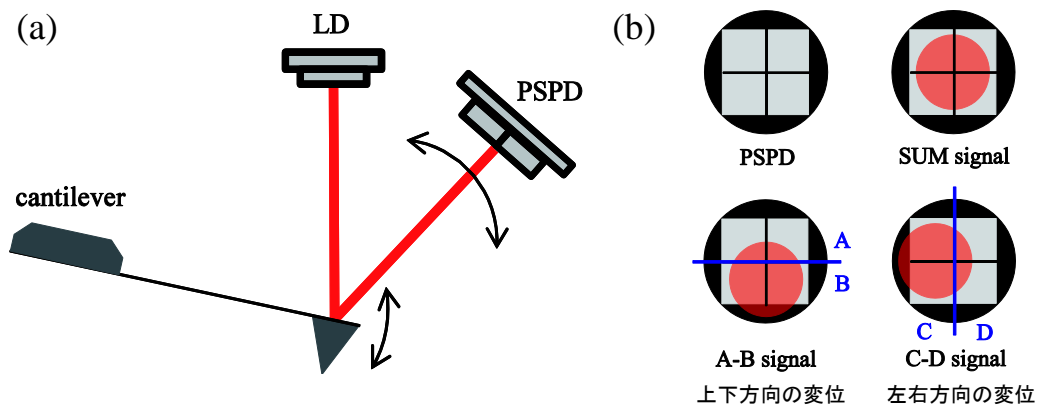


図 5.2 (a)光てこ法の概念図と(b)PSPD のレーザースポット変位検出方向による信号区分.

探針-試料間相互作用力

原子間あるいは分子間に働く相互作用力のポテンシャルは、Lennard-Jones のポテンシャルで近似でき、

$$U(r) = 4\epsilon_{LJ} \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (5.1)$$

と表わされる[91]。ここで、 ϵ_{LJ} は凝集エネルギー、 r は原子間または分子間の距離、 σ は平衡状態における r の値（厳密には、 $r = 1.12\sigma$ ）である。ここで、 F に対する分子間力以外の寄与を無視し、探針形状を放物面で近似すると、(5.1)式から F と探針-試料間距離 d の関係は次のように導かれる。

$$F = \frac{2}{3}\pi^2 R \epsilon_{LJ} n^2 \sigma^4 \left\{ \frac{1}{30} \left(\frac{\sigma}{d} \right)^8 - \left(\frac{\sigma}{d} \right)^2 \right\} \quad (5.2)$$

ただし、 R は探針の先端半径を表わしており、探針および試料の原子数密度を共に n と仮定している。また F の値が正のときは斥力、負の時は引力が働いている。ここで、探針と試料を共にSiであるとし、典型的な値として $\epsilon_{LJ} = 0.01 \text{ eV}$ 、 $\sigma = 0.25 \text{ nm}$ 、 $n = 5.0 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ 、 $R = 10 \text{ nm}$ をそれぞれ代入すると、図 5.3 に示すグラフが得られる。図より、 d が非常に小さい領域では斥力が、大きい領域では引力が働くことが分かる。

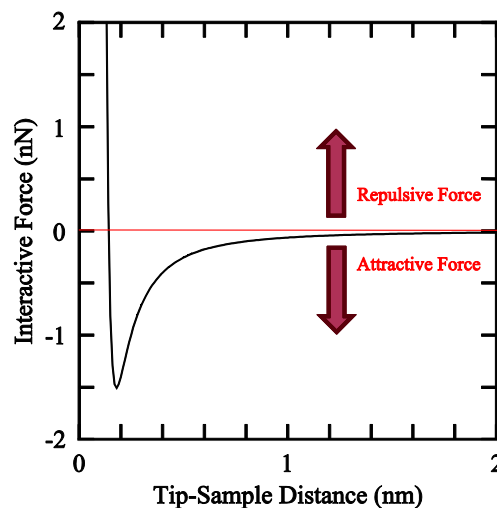


図 5.3 探針-試料間に働く相互作用力.

原子間力顕微鏡の動作モード

AFM の動作モードはカンチレバーを振動させない方式のコンタクトモードと、カンチレバーを振動させる方式のダイナミックモードの二つに大別される。コンタクトモードではカンチレバーを振動させずに探針を試料表面に接触させて走査し、試料表面の凹凸に応じたカンチレバーの変位を検出する。一方、ダイナミックモードではカンチレバーを共振周波数近くで振動させて、試料-探針間相互作用によって共振特性が変化することを利用して試料との距離を制御する。ダイナミックモードでは試料に対して常に非接触である NC モード (non-contact mode) と、周期的に接触、非接触を繰り返す IC モード (intermittent-contact mode)

の二つに分けられる。

ダイナミックモードにおける力の検出法には AM (amplitude modulation) 検出法と FM (frequency modulation) 検出法とがある。IC モードでは AM 検出方式を、NC モードでは FM 検出方式を用いるのが一般的である。

カンチレバーは圧電素子によって機械的に励振されており、カンチレバーの周波数 f と振動振幅 A の関係は図 5.4 の実線のようになる。探針と試料の距離が近づくと、探針-試料間の相互作用力によって、カンチレバーの共振特性が点線のように変化する（この変化を以下では周波数シフトと呼ぶ）。AM 検出法ではカンチレバーは固定周波数で励振され、周波数シフトが生じると振動振幅の変化 ΔA が生じる。AM 検出法ではこの ΔA が一定となるようにカンチレバーをフィードバック制御する。一方、FM 検出法においては、カンチレバーを自励発振系の共振器として用いることで、カンチレバーを常に共振周波数で振動させる。周波数シフトが生じると、それに伴いカンチレバーの共振周波数も変化する。FM 検出法ではこの周波数の変化量 Δf を一定に保つようにフィードバック制御を行う。

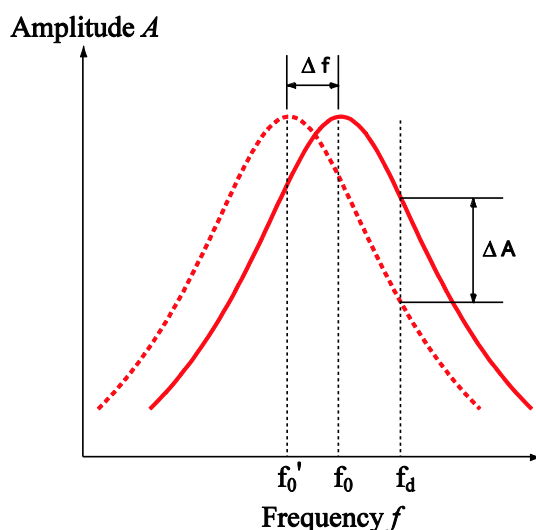


図 5.4 周波数シフトによる共振特性変化.

5.1.3 ケルビンプローブ原子間力顕微鏡

基本原理

KFM の原理を図 5.5 のエネルギーバンド図を用いて説明する。ここで、仕事関数がそれぞれ ϕ_t 、 ϕ_s の導電性探針と試料が接近した状態を考える。それぞれのフェルミ準位を E_{ft} 、 E_{fs} とし、真空準位を E_{vac} とすると図 5.5(a)の関係になる。この状態で探針と試料を短絡すると図 5.5(b)のように電子の移動が起こり、両者のフェルミ準位が等しくなる。このため、探針試料

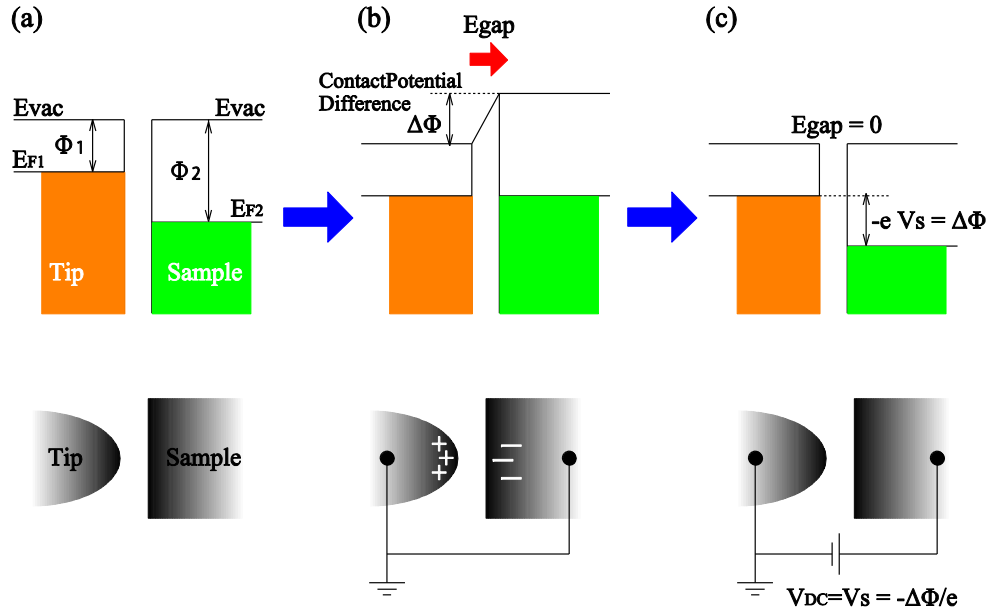


図 5.5 Schottky 障壁のバンド構造と KFM で測定した表面電位の関係. (a) 探針と試料が絶縁されている状態. (b) 探針と試料を結線した状態. (c) 外部電界を加えた状態.

間には接触電位差に相当した静電気力 F_{ES} が生じる。 F_{ES} を AFM により検出し、図 5.5(c) に示すように静電気力を打ち消すようにバイアス電圧 V_{DC} を印加すると、 V_{DC} から接触電位差を知ることが可能となる。試料表面の各点での接触電位差を測定し、マッピングすることで、相対値としてはあるが、表面の局所的な表面電位分布を得ることができる。

KFM では、静電気力の検出が必要であるが、探針-試料間には前節に述べたように相互作用力が働いている。そこで、相互作用力と分離して静電気力を検出するため探針-試料間に周波数 f_m ($=\omega_m/2\pi$) で変調した電圧 $V_m = V_{DC} + V_{AC} \cos \omega_m t$ を印加する。この時生じる静電気力 F_{ES} は、静電ポテンシャル $U_{ES} = C_{ts}(V_m - V_s)^2/2$ (C_{ts} :探針-試料間の静電容量、 V_s :試料の表面電位) の距離微分、 $F_{ES} = \partial U_{ES}/\partial z$ で表わされ、

$$\begin{aligned}
 F_{ES} &= \frac{\partial U_{ES}}{\partial z} = \frac{1}{2} \frac{\partial C_{ts}}{\partial z} (V_m - V_s)^2 \\
 &= \frac{1}{2} \frac{\partial C_{ts}}{\partial z} \left[(V_{DC} - V_s)^2 + \frac{V_{AC}^2}{2} + 2(V_{DC} - V_s)V_{AC} \cos \omega_m t \right. \\
 &\quad \left. + V_{AC}^2 \cos 2\omega_m t \right] \tag{5.3}
 \end{aligned}$$

と求められる。この内 ω_m 成分をロックインアンプで検出し、ゼロになるようにバイアス電圧 V_{DC} を変化させると $V_{DC} = V_s$ となり、 V_{DC} の変化をマッピングすることで表面電位のマッピ

グをすることが可能となる。

二次共振 AM-KFM

KFM には探針-試料間の距離制御法や静電気力の検出方法により複数の方式が存在する。本研究では、探針-試料間の位置制御、静電気力の検出を共に AM 方式で行った。図 5.6 に AM-KFM の装置構成を示す。

なお、探針-試料間の位置制御にカンチレバーの一次共振周波数を用いるため、探針-試料間に印加する変調電圧の周波数として二次共振周波数を用いた。二次共振では図 5.7 に示すようにカンチレバーの先端の角度変化が大きくなるため[92]、光てこ検出法では信号が大きくなり、変位検出感度が大きくなると考えられる。

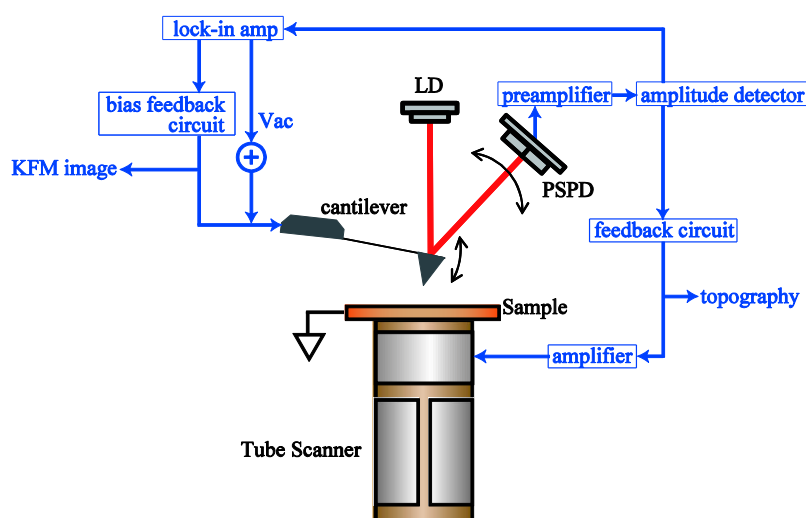


図 5.6 AM-KFM の装置構成 (AM 検出法) .

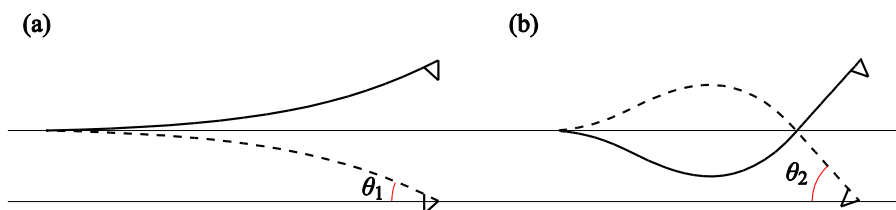


図 5.7 二次共振時のカンチレバー先端の角度変化.

5.1.4 ケルビンプローブ顕微鏡を用いた二酸化チタン単結晶表面電位評価

本章では TNA と Pd 界面におけるプロトンの振る舞いについて、KFM による局所表面電荷の計測を通じて知見を得ることを目的としている。しかしながら、KFM は AFM 技術の応用であるため、TNA のような表面の凹凸が数 μm を超える試料を観測するには不向きである。そこで、簡易な系として、表面の凹凸の少ない rutile 型 TiO_2 単結晶と Pd の界面でのプロトンの振る舞いを観測することで、疑似的に TNA/Pd 界面でのプロトンの振る舞いについて調査することにした。

試料作製

試料として光学研磨 rutile 型単結晶 $\text{TiO}_2(110)$ 基板 ($10 \times 20 \times 0.25 \text{ mm}^3$ 、フルウチ化学) 上に、図 5.8 のように Au 薄膜と Pd 薄膜を蒸着したものを用いた。単結晶基板上への Au 薄膜、Pd 薄膜の蒸着は、Si ウェハを劈開して作製したマスクを介して真空蒸着法により行った。なお、蒸着前に、単結晶基板、Si ウェハは共にアセトン中で 15 分間、超純水中で 15 分間それぞれ超音波洗浄を行った。Au 薄膜、Pd 薄膜は共に厚さが 20 nm となるようにした。金属薄膜蒸着後、試料は図 5.9 のように KFM 装置の導電性試料台に、金属薄膜部分を金属製の治具によって導通がとられるように固定した。

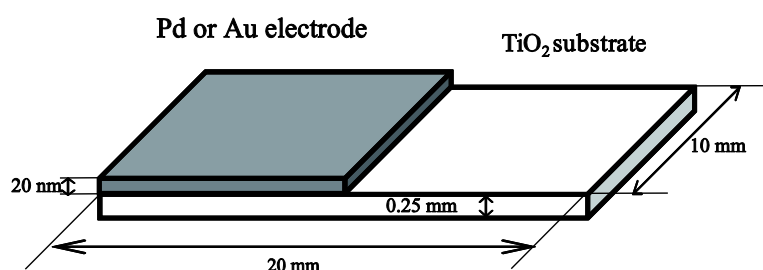


図 5.8 測定用の試料.

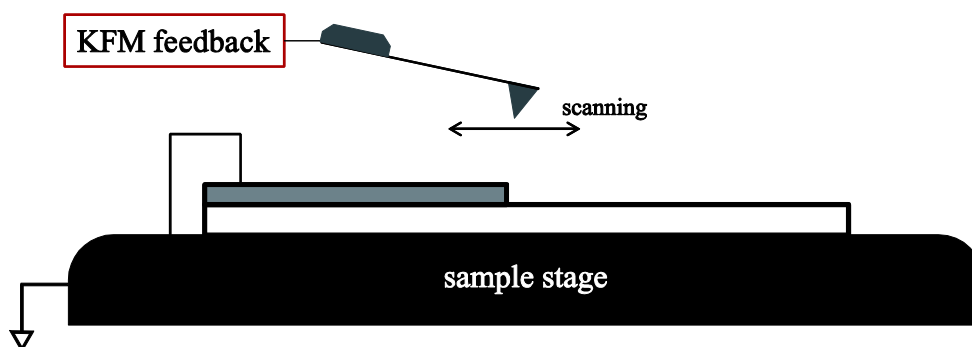


図 5.9 観察試料台への試料のセットアップ.

Au/TiO₂ 界面の表面電位評価

Pd/TiO₂ 界面の表面電位評価に先立ち、比較対象として、Au/TiO₂ 界面の表面電位評価を行った。

本実験における表面電位の観測には SII Nanotechnology 社製 S4000 を使用し、カンチレバーは Olympus 社製 Pt コート Si カンチレバー ($f_0 = 70$ kHz、 $k = 2$ N/m) を用いた。観測は大気中で行った。KFM のスキャン範囲は Au、TiO₂ の境界を中心に $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 、スキャン時間は 30 min/image とした。ただし、全てのスキャンの前に 5 分間のラフスキャンを行っている。本測定においては、同じ領域の KFM のスキャンを連続して行い、紫外光照射時の Au/TiO₂ 界面の表面電位の経時変化の観測を行えるようにした。

紫外光は、Xe ランプから 300~400 nm のバンドパスフィルターを通じて、試料表面で $3.6\ \text{mW}/\text{cm}^2$ の強度になるように設定した。紫外光照射時間は 1 時間とし、紫外光の照射開始は一度目の KFM のスキャン開始の 18 分後とした。また、全ての測定を大気中で行った。

図 5.10 に表面形状像と表面電位測定像および UV 照射中の Au、TiO₂ の各表面電位の計時変化を示す。表面電位の計時変化は表面電位像ごとの Au、TiO₂ 上のラインプロファイルの平均値より導出した。なお、図 5.11 に比較として石英基板上に TiO₂ と同様に Au を蒸着した試料における大気中での表面形状と表面電位測定像、表面電位の計時変化を示す。

図 5.10(b)の表面電位の計時変化結果より、UV 非照射時には、TiO₂ 表面電位は Au 電極表面の電位に比べて高く、その差は大気中で約 30 mV であった。一方、UV 照射時には TiO₂ 表面、Au 電極表面で共に約 100 mV 表面電位が上昇し、UV 照射を止めた際には TiO₂ 表面、Au 電極表面で共に約 100 mV 表面電位の減少がみられた。

これらの現象は、図 5.12 の石英基板上での同実験では確認されず、TiO₂ 表面に特有の現象である。

以下にこれらの表面電位変化について考察を行う。

○TiO₂ 表面の電位変化

まず、TiO₂ 表面の電位上昇について考える。

UV 照射中には TiO₂ において電子・正孔対が発生する。Au との界面近傍では、Au と TiO₂ との仕事関数差から Au 電極への電子の移動が生じ、電荷分離が行われる。このため、TiO₂ 表面では正孔が留まり、表面電位の上昇として検出されたことが原因のひとつとして考えられる。また別の原因として、大気中の H₂O の光分解によって生成したプロトンが TiO₂ 表面を被覆することで表面電位が上昇することも考えられる。

○Au 電極表面の電位変化

次に Au 電極表面上において観測された電位上昇について考える。

Au 電極には、UV 照射によって TiO₂ で生成した電子の移動が考えられるが、それらは、電

極の表面吸着物への移動や還元作用によって失われるものを除いて、外部回路を通じて系外に流れていくため、光励起電子による電位の変化は本来ほとんど観測されないと考えられる。また、もし Au 電極表面に電子の蓄積が生じるのであれば電位の減少として観測されるはずである。従って、観測された電位の上昇は、単純に光励起による電子・正孔対の生成・分離だけでは説明できない。

ここで、先の TiO₂ 表面での電位変化に関する考察に立ち戻ると、大気中の H₂O や表面残留物の光分解によって生じたプロトンが電位上昇に寄与していることが考えられる。また、Au は化学的に安定な物質であり、気体の吸着、吸蔵の効果が弱く、微粒子状でない限り、還元助触媒としては働き難いことが考えられる。これらから、Au 電極上における電位上昇の理由として、TiO₂ 表面上で生成したプロトンが拡散し、Au 電極上を被覆することが考えられる。この結果は、第 3 章に述べた気相中光分解水素生成でのプロトンの金属助触媒への移行を裏付けるものであると考えられる。

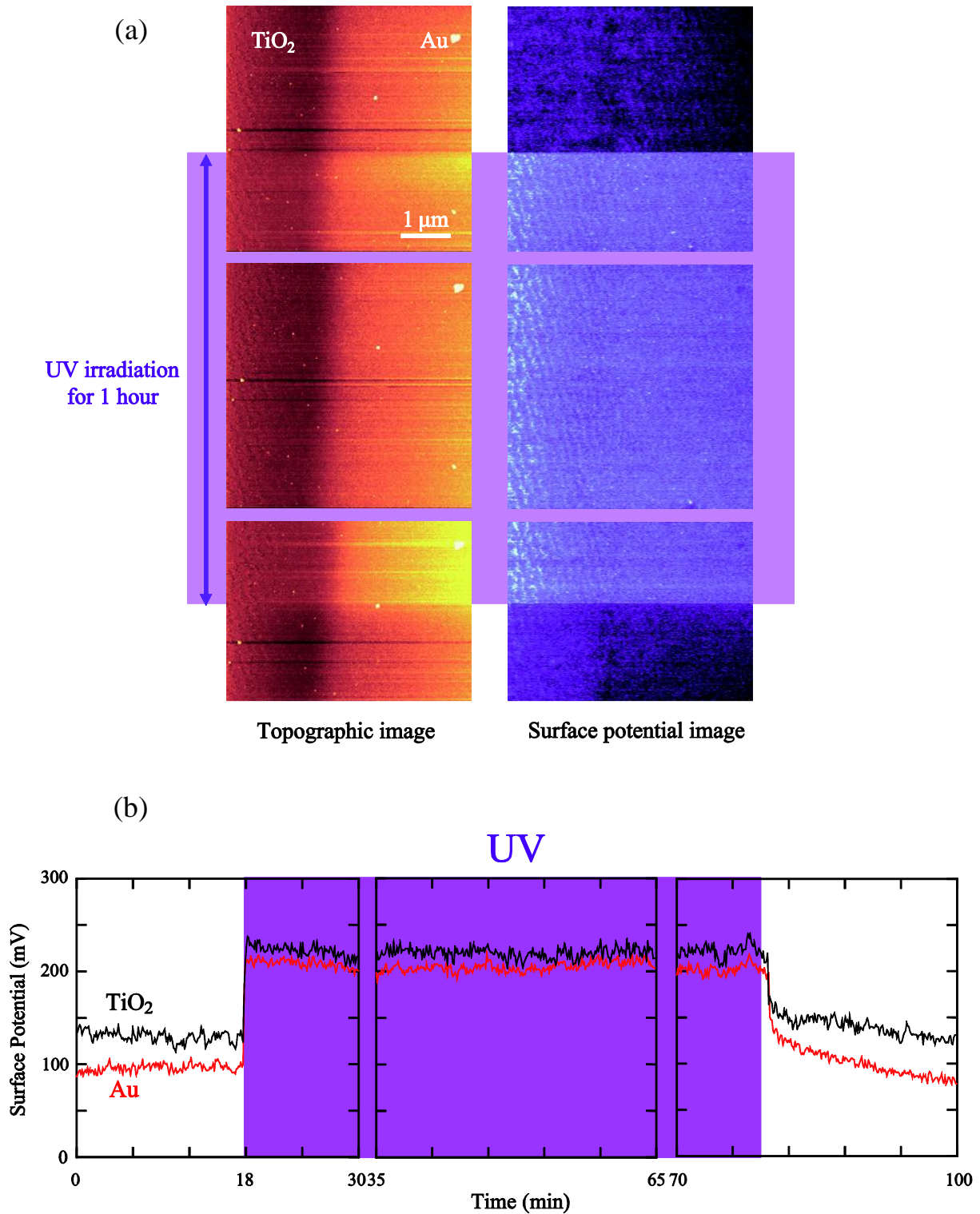


図 5.10 Au/TiO₂ 表面の KFM 観測結果 (大気中) . (a) 表面形状像, 表面電位像. (b) 紫外光照射前後の表面電位像のラインプロファイル.

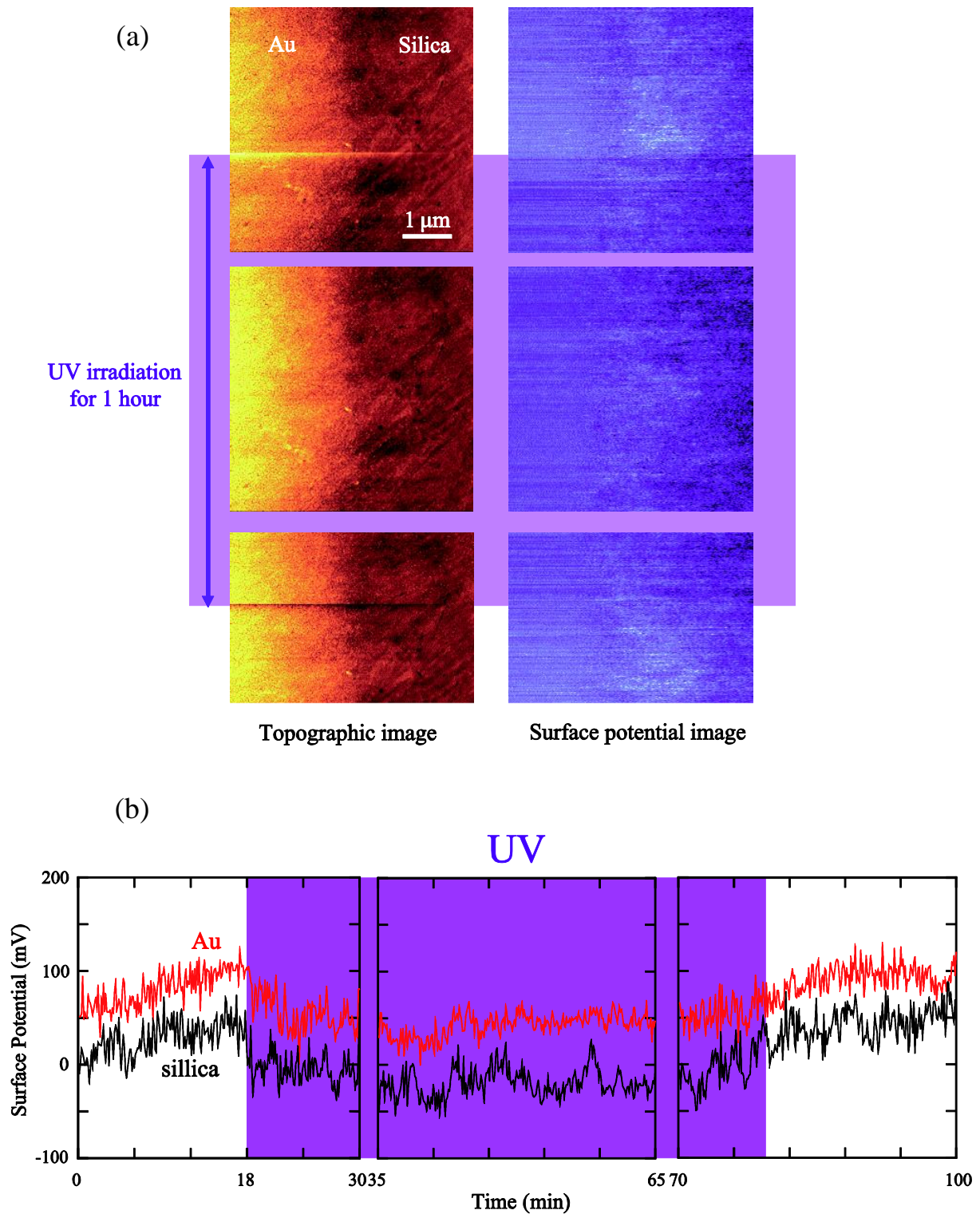


図 5.11 Au/石英表面の KFM 観測結果 (大気中) . (a) 表面形状像, 表面電位像. (b) 紫外光照射前後の表面電位の計時変化.

Pd/TiO₂界面の表面電位評価

続いて、Pd/TiO₂界面の表面電位評価について述べる。実験条件等は先の Au/TiO₂界面の測定と同様とした。図 5.12 に表面形状像と表面電位測定像および UV 照射中の Pd、TiO₂の各表面電位の計時変化を示す。

図 5.12(b)の表面電位の計時変化結果より、UV 非照射時には、TiO₂表面電位と Pd 電極の表面電位はほぼ変わらない。一方、UV 照射時には Pd 表面では約 50 mV の表面電位の増加がみられ、TiO₂電極表面で約 200 mV 表面電位が増加した。また、UV 照射を止めた際には逆に Pd 電極、TiO₂表面で共に電位が減少しており、それぞれ約 50 mV、200 mV であった。なお、UV 照射を止めた際の電位減少の緩和時間は UV 照射時に比べてゆっくりであった。

以下では、得られた結果を元に考察を加えていく。

○TiO₂表面の電位変化

まず、TiO₂表面の電位変化について考える。

UV 照射時に TiO₂表面の電位は上昇することが確認されているが、これらは、Au/TiO₂界面においても観察された状況に酷似しており、先の Au/TiO₂界面における考察と同様のことが考えられる。つまり、光励起電子・正孔対の電荷分離によって TiO₂表面に留まった正孔や、大気中の水の光分解によって生成したプロトンの TiO₂表面の被覆などの影響が考えられる。

○Pd 電極表面の電位変化

次に Pd 電極表面上で観測された電位変化について考える。

UV 照射時の Pd 電極の表面電位は、Au 電極を用いた先の実験と同様に上昇した。このことから、Pd 電極表面の電位の上昇も TiO₂表面で生成され、拡散したプロトンが Pd 電極を被覆することで生じていると考えられる。また、先の実験における Au 電極の電位上昇に比べ Pd 電極における表面電位の上昇は小さく、Pd 表面上のプロトンの被覆率が低いことが示唆される。この原因として、ひとつに Pd 電極が Au 電極に比べて、助触媒としての還元作用が高いため、移行したプロトンが還元され水素になることが考えられる。また、Pd はプロトンの吸蔵効果を持つため、TiO₂上で発生・移動したプロトンが吸蔵されることも考えられる。

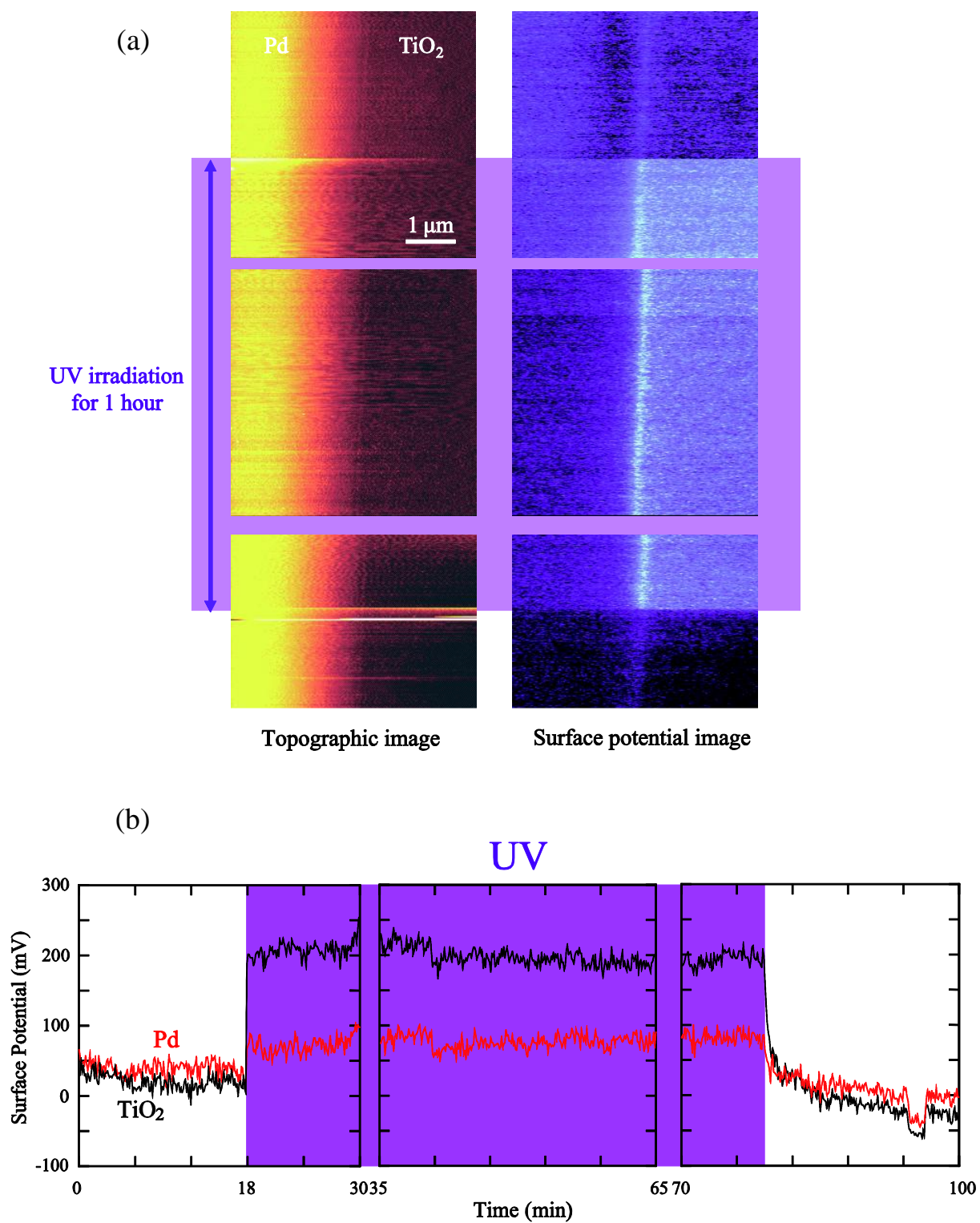


図 5.12 Pd /TiO₂ 表面の KFM 観測結果 (大気中) . (a) 表面形状像, 表面電位像. (b) 紫外光照射前後の表面電位の計時変化.

5.1.5 まとめと今後の展開

本節では、本研究室で作製した TNA/Pd 二層構造水素生成・分離メンブレンの動作機構のなかで不明であった TNA と Pd 膜の界面におけるプロトンの振る舞いについて調査するため、KFM を用いた TiO₂ 単結晶/Pd 電極界面の微小領域表面電位評価を行い、UV 照射による表面電位の変化を観測した。また、本測定では比較対象として TiO₂ 単結晶/Au 電極界面についても同様な測定を行った。これらの観測結果より、UV 照射中に大気中の水分子等の光分解によって生成されたプロトンの表面被覆による結果と考えられる表面電位の上昇が Au 電極、Pd 電極で同様に観測された。また、それらの電位上昇量を比べると Pd 電極で小さく、この差から Pd 電極上では生成されたプロトンが Pd 内に吸収されるもしくは、Pd 電極表面で還元されていることが示唆された。しかし、今回の測定だけでそれらを判別することは難しく、本来の目的である、Pd 電極表面でのプロトンの振る舞いを知るためには、以下の実験が必要になるであろう。

気相アルコール雰囲気下での表面電位評価の観測

今回の KFM による観測は大気中において行ったが、大気中ではプロトン生成の原料となる物質がほとんど存在しない。そのため、生成されるプロトンの量も少なくなり、プロトンの振る舞いを調べる環境としては不向きである。そこで、光分解の原料となる気相アルコールや水を導入した状態で同測定を行い、多くのプロトンが存在する雰囲気下での Pd 電極の表面電位の変化を調べる必要がある。

Pd 電極の仕事関数変化の観測

Pd はプロトン吸蔵時には仕事関数を減少させることが報告されている[94]。仕事関数の変化は表面電位の減少として表れると考えられるが、この表面電位変化の過程を観測することで、プロトンが Pd 内部に透過していく過程を観測できる可能性がある。

5.2 単一二酸化チタンナノチューブの特性評価

5.2.1 研究目的

水素生成・分離メンブレンにおける水素生成増加には TNA 部での効率的な光触媒反応が必須であり、そのためには TNA において光励起された電子・正孔対の効率的な電荷分離が重要である。

TNA/Pd メンブレンにおいては、Pd 膜が助触媒の作用を果たすため、TNA 部で光励起された電子・正孔対の電子が Pd 膜に移動することで電荷分離が実現される。さらに、メンブレン

の構造上、TNA 上方から光照射が行われるため、特に TNA 上部において光励起電子・正孔対が多数生成される。従って、効果的な電荷分離には TNA 上部で生成された光励起電子が TNA 下部に結合した Pd 膜までスムーズに移動する必要があり、チューブ内の電子移動度が TNA/Pd メンブレンの機能に大きく影響を及ぼす。以上から、TNA をキャリア移動度の観点から評価することは、TNA/Pd メンブレンの水素生成効率向上に向けた重要な指針となる。

しかし、TNA は近年になってその作製手法が開発されたナノ構造であるため、その特性については未解明な部分が多く、キャリア移動度の評価法についてもまだ確立されていない。そこで、本節では図 5.13 に示す単一 TNT の電極間架橋構造を用いた TNT のキャリア移動度の評価法を新たに提案し、その有用性を実証する。さらに、この評価手法によって、これまで他の研究者によって行われてきたナノチューブアレイの物性評価[93]では不可能であった、単一 TNT の形状や欠陥等が物性に及ぼす影響の直接検出が可能となり、さらなる TNA の物性理解のためにも大変意義深い。

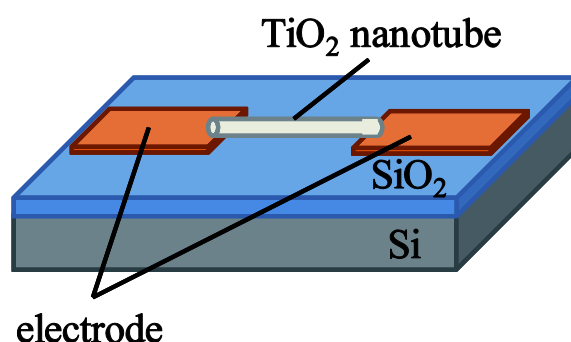


図 5.13 単一 TNT の電極間架橋構造.

5.2.2 誘電泳動法を用いた単一 TNT の電極間架橋構造の作製

誘電泳動法の原理

本研究では、誘電泳動法を用いて単一 TNT を電極間に架橋した構造を作製した。本節ではこの誘電泳動法の原理について述べる。

誘電泳動法は電気泳動法の一つであり、分散溶液に交流電界を加えることで対象物が電界方向に移動する現象を配向制御に応用した手法である[95]。この配向法は手順が容易であり、かつ対象物を傷つけることなく電極間に配向させることが可能であるため、カーボンナノチューブ[95] や各種ナノワイヤー[96,97]、DNA[98]といったナノサイズの構造体を配向した研究例も報告されている。以下にこの誘電泳動法について説明する。

溶液中に存在する微粒子に外部から交流電場を印加すると、溶液と微粒子の界面に電荷が

誘起される。誘起される電荷量は各々微粒子、溶媒の誘電率に依存するので電荷密度に差異が生じ、結果として電場に向かって双極子が誘起される。双極子と電場は相互作用して微粒子に駆動力を与えようとするが、外部電場が均一であると微粒子に対して電場方向の力とその逆方向の力が打ち消しあって全体として駆動力は働かない。しかし、電場が不均一であれば微粒子の左右で生じる電荷密度に差異が生じ、生じた双極子の差のために相互作用力は打ち消されず、微粒子が駆動力を受ける。この現象が誘電泳動 (Dielectrophoresis: DEP) であり、微粒子が電場強度の強い方向へ移動する場合は正の誘電泳動、電場強度の弱い方向へ移動する場合は負の誘電泳動と呼ばれている。以下にその原理を示す。

誘電泳動によって微粒子に働く駆動力を誘電泳動力 \mathbf{F}_{DEP} と呼び、粒子に誘起されたダイポールモーメントを $\mathbf{m}(t)$ 、電場を $\mathbf{E}(t)$ とすると次式で表される。

$$\mathbf{F}_{DEP} = (\mathbf{m}(t) \cdot \nabla) \mathbf{E}(t) \quad (5.4)$$

さらに、粒子の体積を v_p 、微粒子の分極率を α とすると $\mathbf{m}(t) = \alpha v_p \mathbf{E}(t)$ となるので、式(上)に代入して、

$$\mathbf{F}_{DEP} = \alpha v_p (\mathbf{E}(t) \cdot \nabla) \mathbf{E}(t) = \frac{\alpha v_p}{2} \nabla \mathbf{E}(t)^2 \quad (5.5)$$

となる。さらに、微粒子を半径 r の球体と仮定すると、分極率 α について次式が成り立つ。

$$\alpha = 3\epsilon_s \text{Re}\{K(\omega)\} \quad (5.6)$$

$$K(\omega) = \frac{\epsilon_p^* - \epsilon_s^*}{\epsilon_p^* + 2\epsilon_s^*} \quad (5.7)$$

ただし、 ϵ_p^* と ϵ_s^* はそれぞれ微粒子、溶媒の複素比誘電率であり、 $K(\omega)$ は Clausius Mossotti 因子である。なお、交流電場の角周波数を ω 、導電率を σ とすると複素誘電率 ϵ^* について、

$$\epsilon^* = \epsilon - i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (5.8)$$

が成り立つ。2乗電場平均を \mathbf{E}_{rms} とすると、誘電泳動力の時間平均 $\langle \mathbf{F}_{DEP} \rangle$ は式(5.5)、(5.6)より

$$\langle \mathbf{F}_{DEP} \rangle = 2\pi r^3 \epsilon_s \text{Re}\{K(\omega)\} \nabla |\mathbf{E}_{rms}|^2 \quad (5.9)$$

と表わされる。誘電泳動力の向きは式(5.9)の符号が正であれば電界方向に働き正の誘電泳動、負であれば電界方向と逆方向に働くため負の誘電泳動となり、その向きは $K(\omega)$ の極性

に依存することが分かる。

式 (5.7) では微粒子を半径 r の球体と仮定しているが、実際の TNT はアスペクト比の高い筒状物質であるため球体とはみなすことはできない。そこで、TNT の形状をアスペクト比の大きな回転楕円体とみなすことにする。回転楕円体の $K(\omega)$ は一般的に、

$$K(\omega) = \frac{1}{3} \frac{\epsilon_p^* - \epsilon_s^*}{\epsilon_s^* + A(\epsilon_p^* - \epsilon_s^*)} \quad (5.10)$$

$$A = \frac{1 - e^2}{2e^3} \left(\log \frac{1 + e}{1 - e} - 2e \right) \quad (5.11)$$

$$e = \sqrt{1 - p^2} \quad (5.12)$$

と表わされる。 p は回転体の長軸と短軸の比で $p = (\text{短軸})/(\text{長軸})$ となっている。

さらに TNT の長さを l 、直径を d とすると、TNT に働く誘電泳動力は

$$\langle \mathbf{F}_{\text{DEP}} \rangle = \frac{3\pi d^2 l}{8} \epsilon_s \epsilon_0 \text{Re}\{K(\omega)\} \nabla |\mathbf{E}_{\text{rms}}|^2 \quad (5.13)$$

と表される。ここで誘電泳動力の ω 依存性について考える。誘電泳動力は式 (5.13) より、 $\text{Re}\{K(\omega)\}$ に依存している。 $\text{Re}\{K(\omega)\}$ を詳しく見るために、TNT、溶媒の複素比誘電率を実部 ϵ_i' と虚部 ϵ_i'' ($i=p, s$) に分けて考えると、次式のように表される。

$$\epsilon_i^* = \epsilon_i' - j\epsilon_i'', \quad \epsilon_i'' = \frac{\sigma_i}{\epsilon_0 \omega} \quad (5.14)$$

式 (5.10) に式 (5.14) を代入して $\text{Re}\{K(\omega)\}$ を求めると、

$$\text{Re}\{K(\omega)\} = \frac{1}{3} \frac{(\epsilon_p' - \epsilon_s')\{\epsilon_s' + A(\epsilon_p' - \epsilon_s')\} + (\epsilon_p'' - \epsilon_s'')\{\epsilon_s'' + A(\epsilon_p'' - \epsilon_s'')\}}{\{\epsilon_s' + A(\epsilon_p' - \epsilon_s')\}^2 + \{\epsilon_s'' + A(\epsilon_p'' - \epsilon_s'')\}^2} \quad (5.15)$$

となる。式 (5.15) 内の変数は A と ϵ_i' と ϵ_i'' のみである。また、式 (5.10) (5.11) (5.14) より、 A は物質固有の値で、 ϵ_i' は誘電率によって、 ϵ_i'' は導電率と角周波数によって決まる値である。以上より、 $\text{Re}\{K(\omega)\}$ の変数は角周波数 ω のみであり、誘電泳動力の大きさは ω に依存していることが分かる。

図5.14にantase型TNT、rutile型TNTにおける $\text{Re}\{K(\omega)\}$ の周波数依存性の理論曲線を示す。理論曲線を導出する際の TNT の形状は長さ $2 \mu\text{m}$ で直径が 200 nm と仮定した。また、TNT の比誘

電率と導電率はTiO₂薄膜の値を参考にした。(anatase型： $\epsilon'_p = 31$, $\sigma_p = 0.5$ S/m、rutile型： $\epsilon'_p = 100$, $\sigma_p = 0.5$ S/m)[99]。溶媒にはメタノールを用いており、その比誘電率と導電率は参考文献の値を用いた($\epsilon'_s = 31.2$, $\sigma_s = 5.8 \times 10^{-4}$ S/m)[100]。図5.14より低い周波数では大きな誘電泳動力が、高い周波数では小さな誘電泳動力が生じることがわかる。また、rutile、anataseの結晶型の違いによる誘電泳動力の違いはあまり大きくないことが分かる。

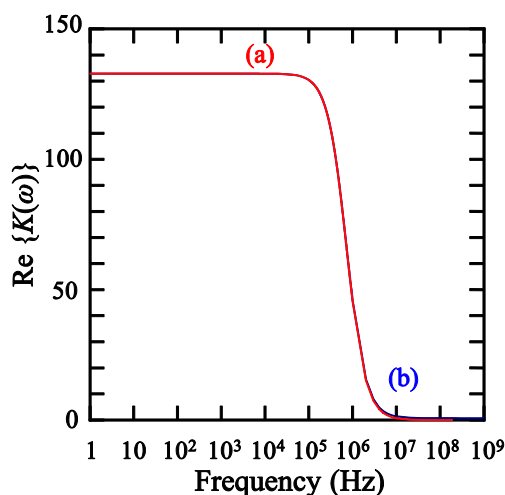


図 5.14 $\text{Re}\{K(\omega)\}$ の周波数依存性. (a) anatase 型 TNT, (b) rutile 型 TNT.

単一 TNT の作製

TNT に関する評価がアレイ状集合体で行われる理由のひとつとして、TNT 作製時にアレイ状の集合体でしか形成されないという問題がある。そこで、まず単一 TNT の作製手法の検討を行った。

陽極酸化において TNA は Ti 基板にナノサイズの穴が掘削されることで形成される。そのため TNA は基板の Ti と一体化している。単一の TNT を得るためにはまず、TNA を Ti 基板から解離することが必要となる。そこで、陽極酸化で作製した TNA に再度陽極酸化を行う二段階の陽極酸化手法を考案した。この手法では、一度目の陽極酸化で作製した TNA 下部に二度目の陽極酸化で新たな TNA 層を形成し、両 TNA 層の結晶性の違いから第一層の TNA を分離する。

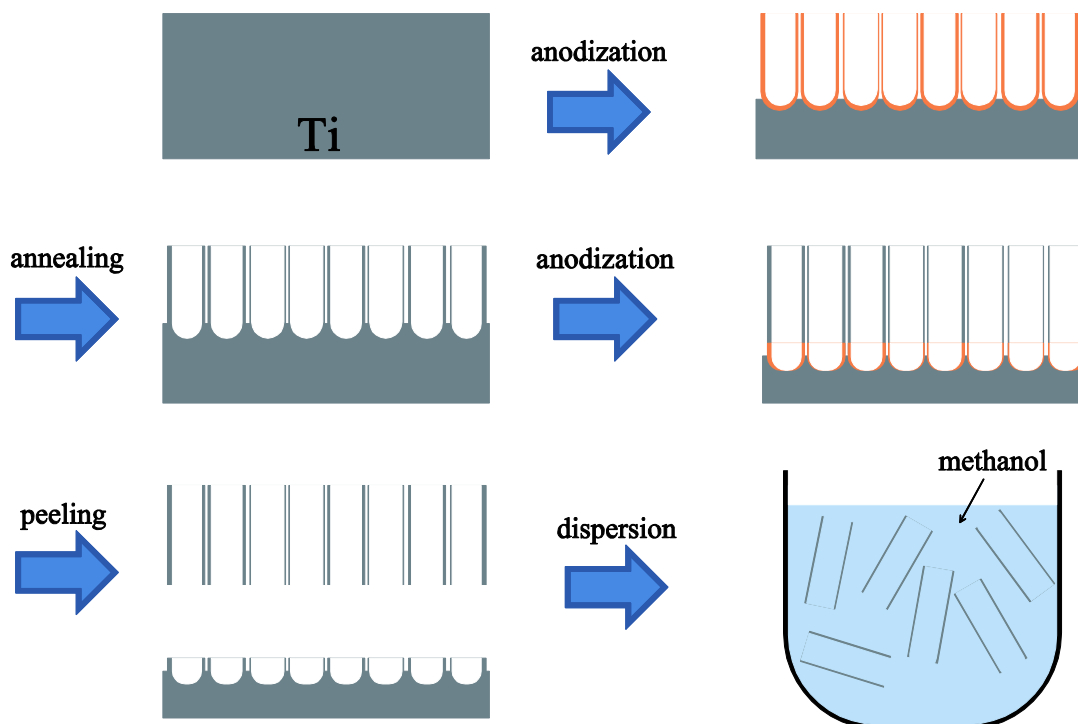


図 5.15 単一 TNT の作製プロセス.

図 5.15 に、単一 TNT の作製プロセスを示す。まず、一度目の陽極酸化で TNA を作製した。電解液としてグリセリンと超純水を 4:1 の割合で混合した液に NH_4F を 0.5 wt% 溶解したものを、陽極に厚さ $100\ \mu\text{m}$ の Ti 板（純度 99.6 %、ジャパンメタル）、陰極に Pt 板を配置して $50\ \text{V}$ の電圧を 10 時間印加した。陽極酸化後はエタノール中で 10 分間リンスし電解液を除去した。図 5.16 に陽極酸化後の TNA の SEM 観察像を示す。図 5.16 より、直径が約 $200\sim 250\ \text{nm}$ 、長さが $5\ \mu\text{m}$ 程度の TNT のアレイ状集合体が作製されたことが分かる。

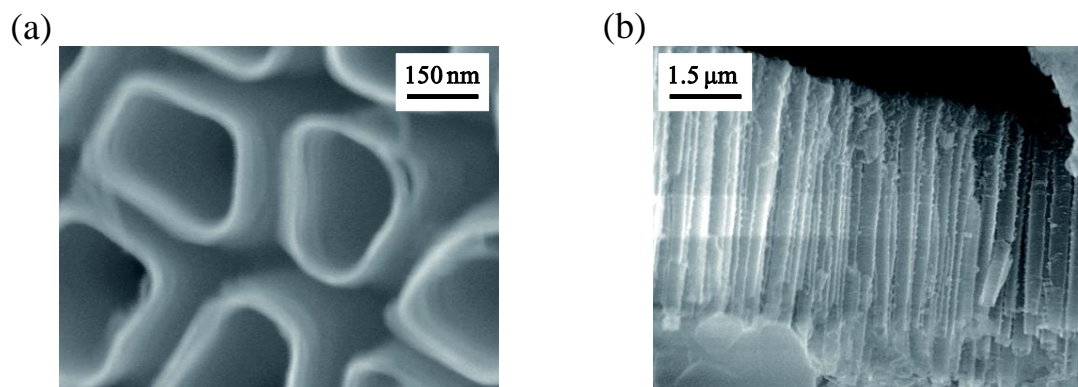


図 5.16 陽極酸化後の TNA の SEM 観察像. (a) 表面形状像. (b) 断面形状像.

陽極酸化後、TNA にアニーリングを行う。陽極酸化直後の TNA はアモルファス状であり、アニーリングを行うことで結晶性が向上する。また、この時のアニーリング温度によって TNA の結晶型が変化する。本実験では、アモルファス状、anatase 型、rutile 型 TNA を用意した。anatase 型、rutile 型 TNA のアニーリング条件はそれぞれ、450 °C で 1 時間、800 °C で 1 時間とした。また、図 5.17 に各 TNA の X 線回折パターンを示す。

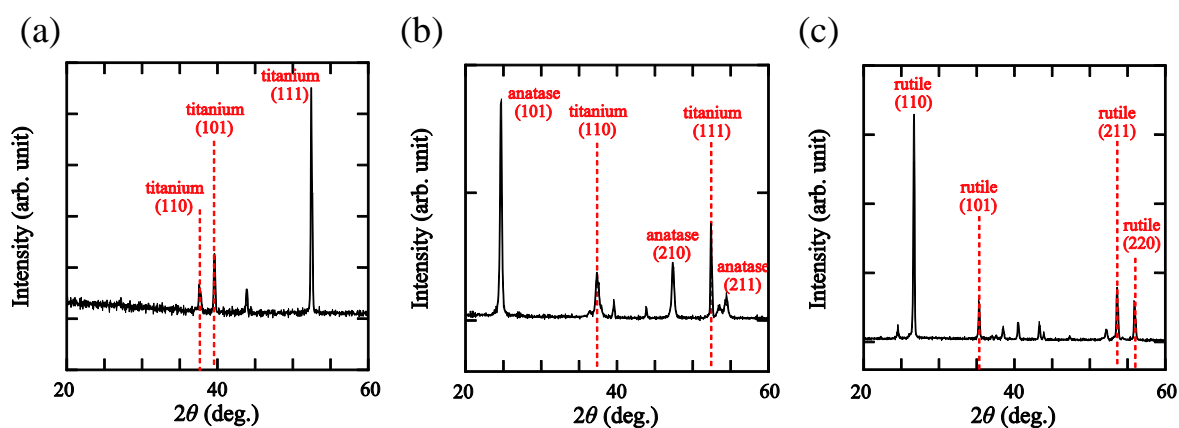


図 5.17 TNA の X 線回折パターン. (a) アモルファス TNA, (b) anatase 型 TNA, (c) rutile 型 TNA.

アニーリング後、TNA に再度陽極酸化を行った。陽極酸化に用いた電解液は一度目の陽極酸化時と同じ調製をした溶液を用い、印加電圧は 50 V、印加時間は 30 分とした。図 5.18 に二度目の陽極酸化前後の TNA の表面形状を示す。図 5.18 より二度目の陽極酸化後も TNA の表面形状に大きな変化が生じていないことが確認された。

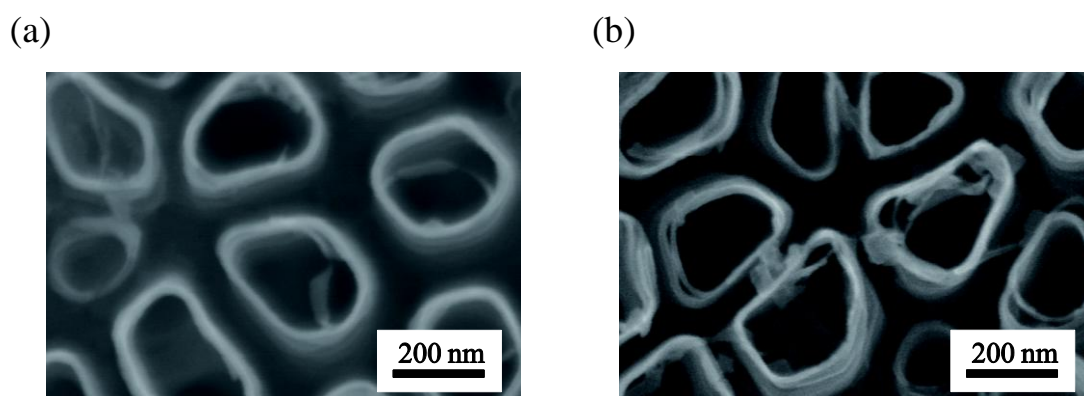


図 5.18 二度目の陽極酸化前後の TNA の表面形状. (a) 二度目の陽極酸化前, (b) 二度目の陽極酸化後.

二度目の陽極酸化後、下地の Ti 板に軽く応力を加えることで膜状の TNA を分離した。さらに分離した TNA にメタノール中にて 10 秒間超音波振動を加えることで、単一の TNT が分散したメタノール溶液を得た。

作製した単一 TNT 分散溶液をシリコン基板上に滴下した試料の SEM 観察結果を図 5.19 に示す。図より長さ 1 μm を超える長さを持つ TNT が分散していることが分かる。

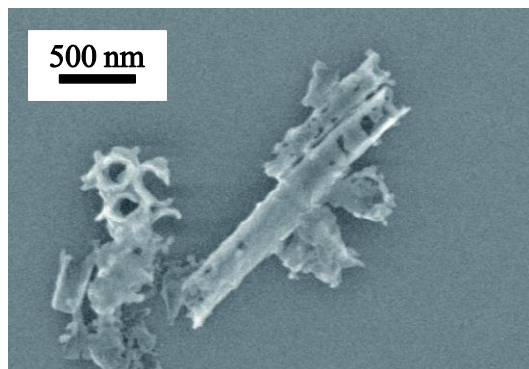


図 5.19 シリコン基板上に配置した単一 TNT.

電極作製

次に、得られた単一 TNT を電極間に架橋するために、幅 1 μm のギャップを持つ対向電極を作製した。

対向電極はフォトリソグラフィとリフトオフにより作製した。基板として酸化膜厚 300 nm を有する n 型の high-doped Si を使い、2 層フォトレジスト技術によって突起がなく平坦な構造を持つ電極を作製した。以下に電極の作製手順を示す[101]。

1. 基板上に LOR3B (Micro Chem) を 4000 rpm でスピコートによって塗布し、190 $^{\circ}\text{C}$ で 5 分間プリベークする。
2. LOR3B の上に S1813 (Rohm and Haas) を 5000 rpm でスピコートによって塗布し、115 $^{\circ}\text{C}$ で 1 分間プリベークする。
3. アライナー (Union PEM-800) により基板とマスクを密着させ、UV 露光しパターンを転写する。
4. 基板を現像液 (Microposit MF-CD-26-DEVELOPER、Rohm and Haas) に浸し、パターンを現像する。
5. 電子線蒸着により Cr を 3 nm 蒸着し、抵抗加熱蒸着により Au を 12 nm 蒸着する。
6. 180 $^{\circ}\text{C}$ に熱したリムーバー (1165, Rohm and Haas) に漬け置き、レジストを溶かし不要

部の金属をリフトオフする。

図 5.20 に作製した電極の SEM 像を示す。図 5.20 より $1\ \mu\text{m}$ のギャップを持つ対向電極が形成されていることが分かる。

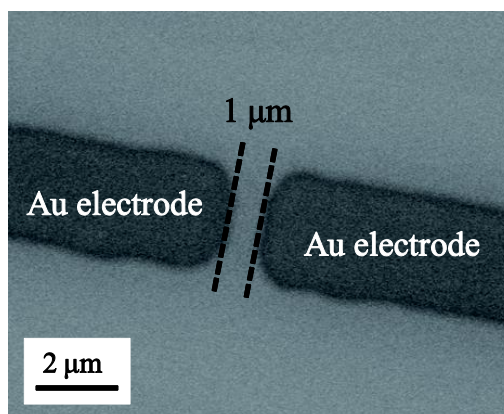


図 5.20 作製した対向電極の SEM 観察像.

誘電泳動法を用いた単一 TNT の電極間架橋

作製した電極に誘電泳動法を用いて単一 TNT の架橋を行った。

誘電泳動は電極に交流電圧を印加した状態で、ピペットで $5\ \mu\text{l}$ の TNT 分散溶液を電極間に滴下して行った。電圧印加は分散溶液滴下後、溶液が蒸発するまで行った。

電圧印加は図 5.21 のようにクリップで電極を挟み込んで行った。この時、電極とクリップの間の密着性がよくなるようにアルミホイルを巻いたガラス基板を電極とクリップの間に挟み込んだ。電極とクリップ間の抵抗は $10\sim 30\ \Omega$ であり、電極に十分な電圧が印加されていると考えられる。

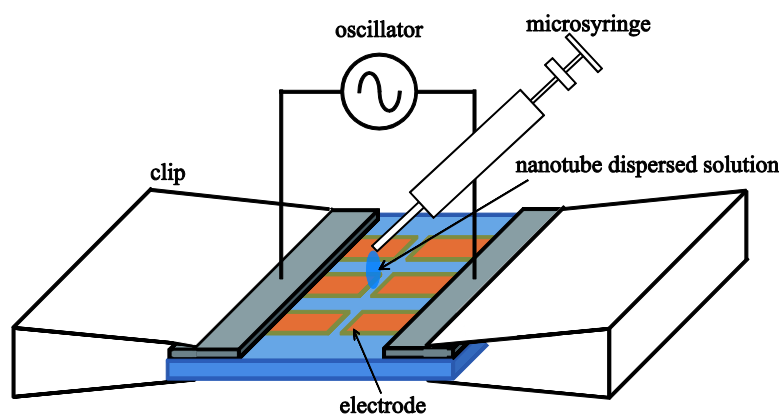


図 5.21 誘電泳動時の試料の様子.

本研究では、単一のTNTを電極間に架橋することが目標である。そこで、図5.14の理論計算を参考に、比較的弱い誘電泳動力が働くように印加交流電圧を調整した。具体的には、anatase型、rutile型TNTで共に6 V_{p-p}、0.5~1.0 MHzの交流電圧を印加した。

図5.22にanatase型TNTの電極間架橋構造のSEM観察像を示す。図5.22より、単一のTNTが電極間に架橋された構造を誘電泳動法により作製できたことが確認された。

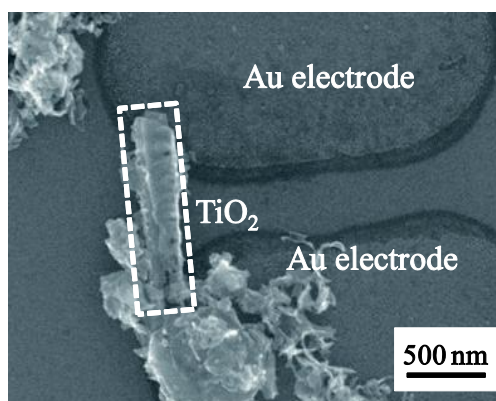


図 5.22 Au 電極間に架橋した単一 TNT.

5.2.3 単一 TNT の電流-電圧特性評価

電流-電圧特性評価

作製した単一 TNT 電極間架橋構造の 2 端子測定法による電流-電圧測定を行った。測定は、光の入らないように暗幕で覆い、 1×10^{-3} Pa 以下の真空中で半導体特性評価システム (Keithley 4200) を用いて行った。

図 5.23 に測定に用いた anatase 型 TNT、rutile 型 TNT、アモルファス TNT の電極間架橋構造の表面形状を、図 5.24、5.25 に各試料の電流-電圧特性を示す。

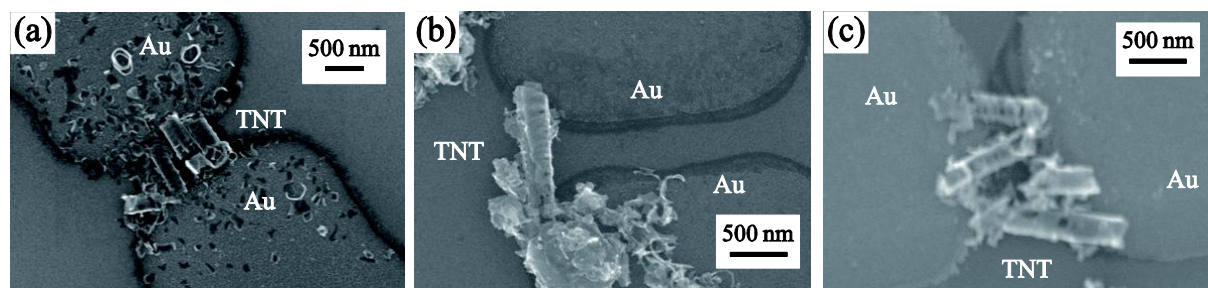


図 5.23 単一 TNT 架橋構造の表面形状像. (a) アモルファス TNT, (b) anatase 型 TNT, (c) rutile 型 TNT.

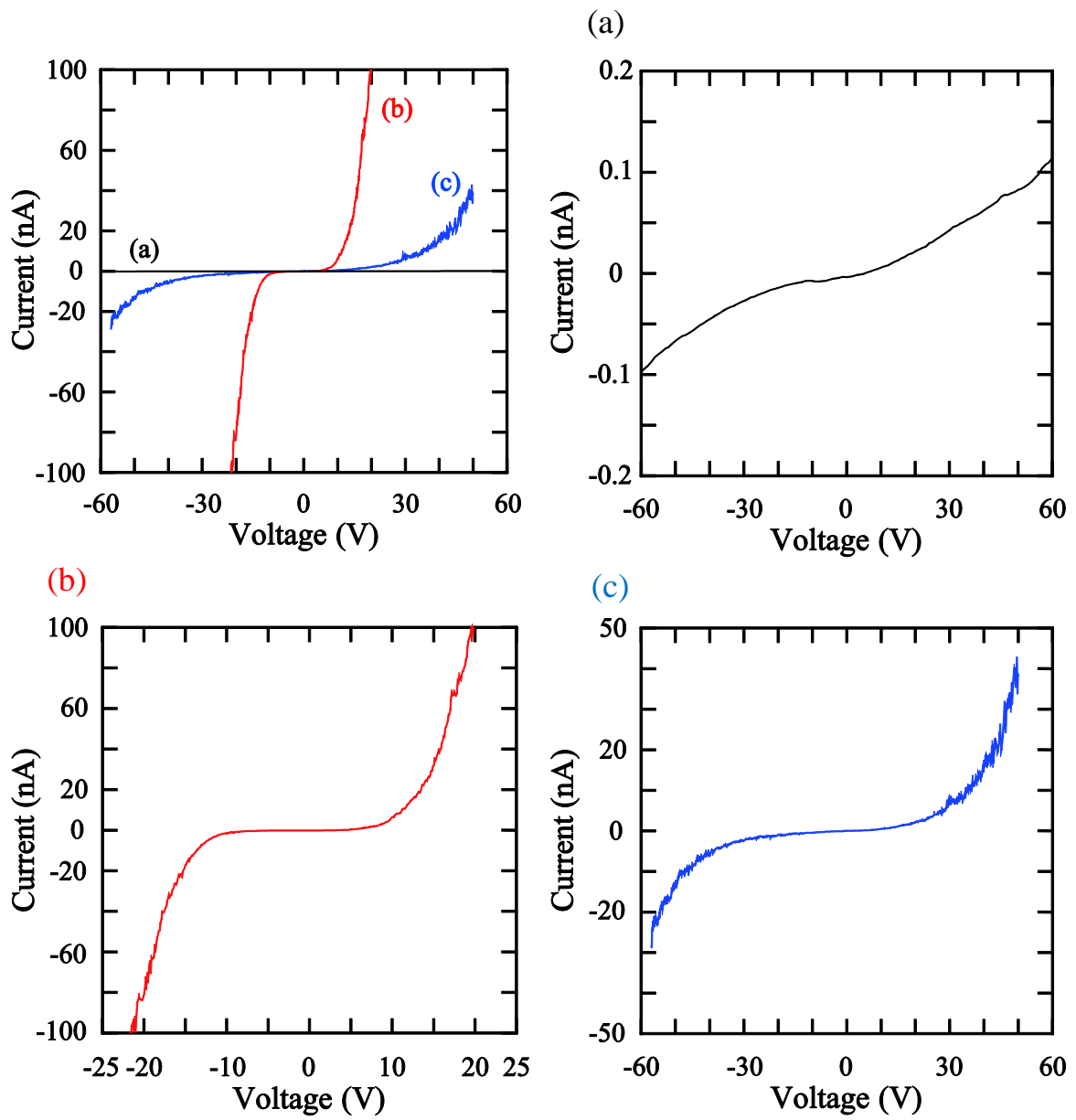


図 5.24 単一 TNT 架橋構造の電流-電圧特性. (a) アモルファス TNT, (b) anatase 型 TNT, (c) rutile 型 TNT.

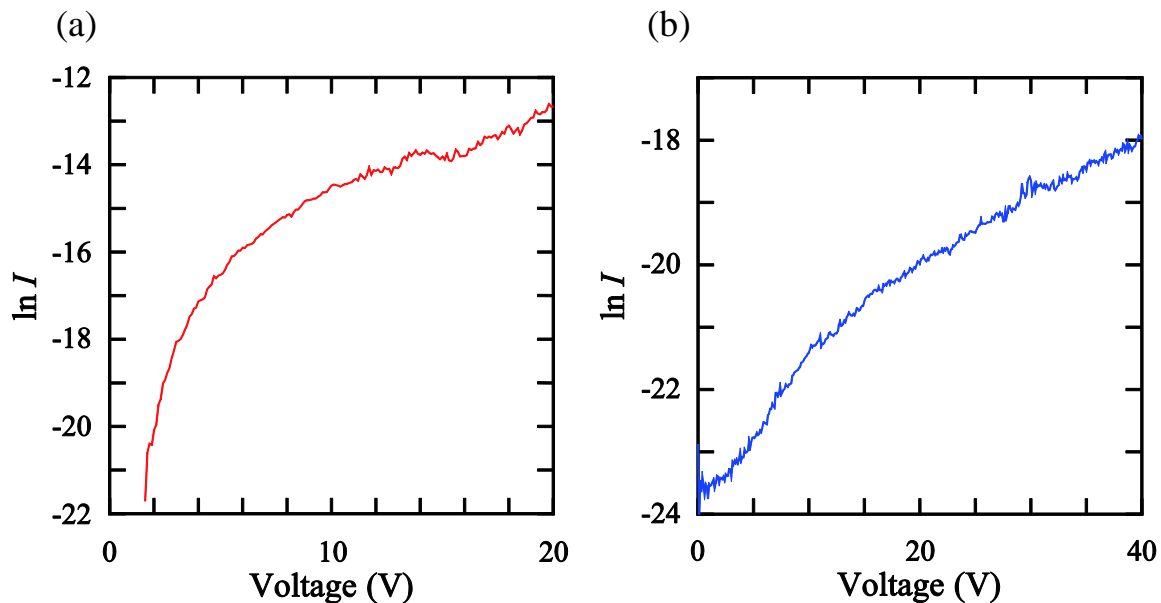


図 5.25 単一 TNT 架橋構造の電流-電圧特性 (\ln プロット) . (a) anatase 型 TNT, (b) rutile 型 TNT.

図 5.23 より各試料で単一の TNT が一本から複数本、電極間に架橋していることが確認される。また、図 5.24 よりアモルファス TNT では電流がほとんど流れず (± 50 V 印加で ± 0.1 nA 程度)、また電流-電圧特性は線形的であった。一方、anatase 型 TNT、rutile 型 TNT では電流-電圧特性は共に非線形的な特性を示した。n 型半導体としての TiO_2 の伝導帯準位と Au の仕事関数との差を考えると (anatase 型 TiO_2 : 4.0 eV、rutile 型 TiO_2 : 4.2 eV、Au: 5.1 eV)、anatase 型 TNT、rutile 型 TNT と Au 電極との接触界面でショットキー障壁が形成されることが考えられる。電流-電圧特性はショットキー接合の形成を示唆しており、このことから熱処理によって結晶性が向上し、TNT が半導体特性を示すことが伺える。

5.2.4 単一 TNT の電子移動度評価

得られた単一 TNT 電極間架橋構造の電流-電圧特性から anatase 型 TNT、rutile 型 TNT について電子移動度の評価を試みた。なお、アモルファス TNT については、半導体特性を示さず、ほぼ絶縁性の物質とみなすことができるため、移動度については特に触れないこととする。

本節における移動度の評価には、半導体ナノワイヤーやカーボンナノチューブなどの電極間架橋構造における移動度の評価手法を用いた[102,103]。その詳細を以下に述べる。

ショットキー接合における電流輸送機構

まず、ショットキー接合における電荷注入機構について図 5.26 を用いて述べる。

仕事関数差を持った半導体と金属が接触すると、両者のフェルミ準位が一致して平衡に達する (図 5.26 (b))。この結果、界面付近に電位障壁が形成され半導体表面のエネルギー帯が上に湾曲する。平衡状態では金属から半導体へ移動する電子による電流 (I_1) と半導体から金属へ移動する電子による電流 (I_2) はつり合い、正味の電流は流れない。

金属が正、半導体が負になるように電圧を印加すると、半導体中のフェルミ準位がこの電圧分上がり、半導体側からみた障壁高さが減少する (図 5.26 (c))。この結果、半導体側から金属への電子注入が起こりやすくなり、 I_2 が増大する。一方、金属側からみた障壁高さは変わらず、従って、金属から半導体に流れる電流 $I_2 - I_1$ (正方向電流) が増加する。

半導体が正、金属が負になるように電圧を印加した場合、半導体側からみた障壁は増大し平衡状態に比べ I_2 は小さくなる (図 5.26 (d))。一方、金属側からみた障壁は変わらず、 I_1 は変化しない。このため、 $I_1 - I_2$ の電流が半導体から金属に流れる (逆方向電流)。 I_2 は印加電圧の増加に伴い $I_2 \approx 0$ となるため、 $I_1 - I_2 \approx I_1$ となり一定値に近づく。以上により、ショットキー接合では整流性が示される。

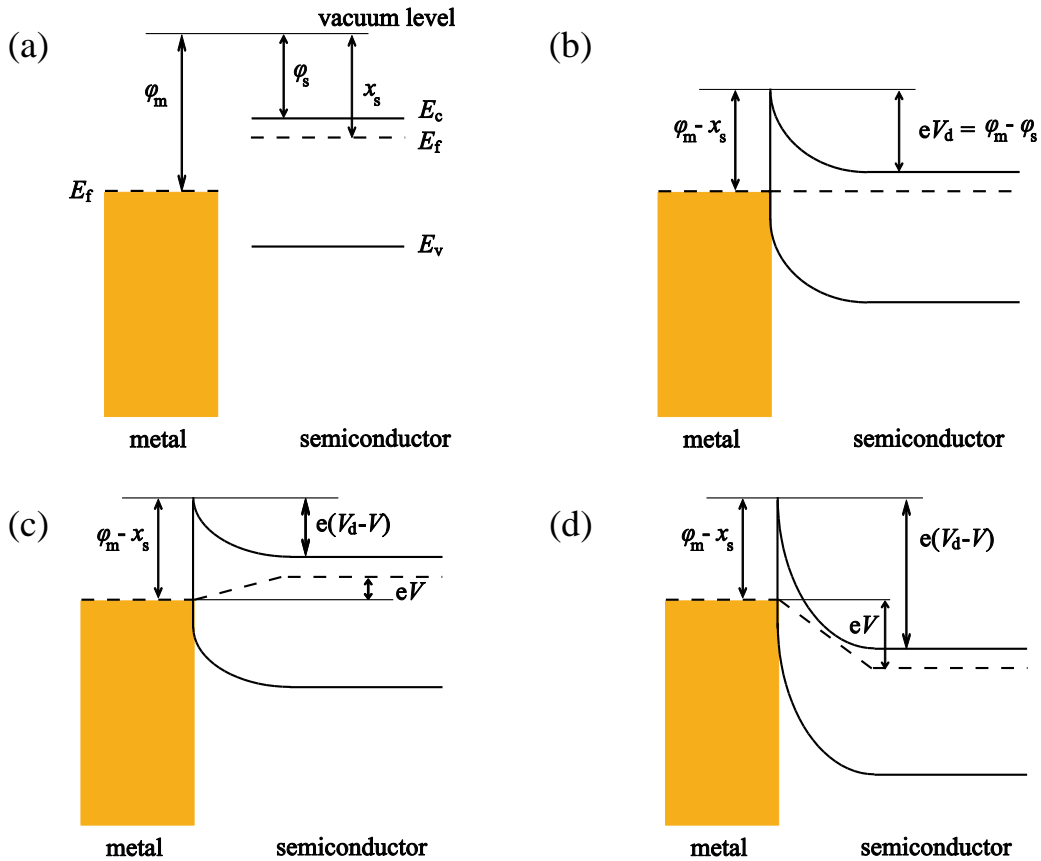


図 5.26 金属-半導体接触時のエネルギーバンド構造. (a) 接触前, (b) 接触後, (c) 金属に正の電圧を印加した場合, (d) 金属に負の電圧を印加した場合.

単一 TNT 架橋構造における電流-電圧特性からの移動度導出

一方、単一 TNT 電極間架橋構造では、図 5.27 (a)のように TNT の両側でショットキー障壁が形成される。図 5.27 (a)の右側の電極に正の電圧を印加した場合、図 5.27 (b)のようにエネルギー準位は変化し、右側の電極と TNT 間の障壁が減少し、右側電極から TNT への順方向電流が流れる。一方、左側の電極では障壁が増大するため、TNT 架橋構造全体を流れる電流を抑制する。しかし、印加電圧を大きくしていくと障壁厚さが薄くなり、トンネリングによる電極からの電子注入が生じて、TNT から左側電極に向かうトンネリング電流が流れ始める。従って、単一 TNT 電極間架橋構造において、このトンネリング電流が TNT を流れる電流を決定する。このトンネリング電流は Padovani、Stratton によって熱電子電界効果モデルとして説明されており[104]、以下の式で表わされる。

$$\ln I = \ln (SJ) = \ln S + V \left(\frac{e}{kT} - \frac{1}{E_0} \right) + \ln J_s \quad (5.16)$$

$$E_0 = E_{00} \coth (E_{00}/kT) \quad (5.17)$$

$$E_{00} = \frac{\hbar e}{2} \sqrt{n/m^* \epsilon} \quad (5.18)$$

ここで、 S は TNT の有効接触面積、 e は電荷素数、 k はボルツマン定数、 T は TNT の温度、 J_s は飽和電流密度、 \hbar はプランク定数、 n は電子密度、 m^* は電子の有効質量、 ϵ は TNT の誘電率である。

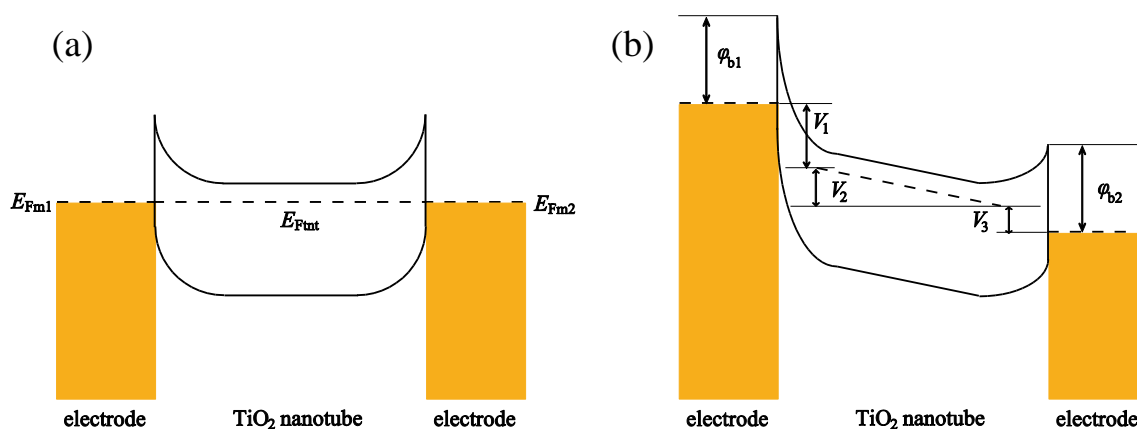


図 5.27 単一 TNT 架橋構造のエネルギーバンド図。

また、図 5.27 (b)の左側の電極・TNT 間のショットキー障壁にかかる電圧を V_1 、TNT にかかる電圧を V_2 、右側の電極・TNT 間のショットキー障壁にかかる電圧を V_3 とすると、印加電圧 V は、

$$V = V_1 + V_2 + V_3 \quad (5.19)$$

で表わされる。さて、右側電極に正の印加電圧をかけた場合を考えると、トンネリング電流が流れ始めた時点で V_1 、 V_3 は収束し、さらに電圧を印加すると、 V_2 のみが上昇していく。つまり、十分大きな電圧を印加するとほぼ TNT のみに電圧が印加するとみなせ、TNT の抵抗値 R は、

$$R = \frac{dV_2}{dI} \approx \frac{dV}{dI} \quad (5.20)$$

で導出可能となる。

さて、移動度 μ は

$$\mu = 1/nep \quad (5.21)$$

で表わされる。ここで、 ρ は TNT の抵抗率とした。

図 5.24 と 5.25 の実験結果とこれらの式より導出した anatase 型 TNT と rutile 型 TNT の各パラメータを表 5.1 に示す。また、パラメータの導出に用いた anatase 型 TNT や rutile 型 TNT の有効質量や誘電率については表 5.2 に示した[99]。表 5.1 より、anatase 型 TNT の移動度は $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、rutile 型 TNT の移動度は $5.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、多結晶型 TiO_2 薄膜の各結晶相の移動度[99]とほぼ等しくなった。陽極酸化によってアモルファス TNA が作製されることを考えると、熱処理によって多結晶型 TNT が形成されることは妥当な結果であり、本手法が TNT の移動度評価手法として有用であることが実証された。また、anatase 型 TNT で電子移動度が高いことから、TNA/Pd メンブレンにおける水素生成では anatase 型 TNA がより適していることが示唆される。

表 5.1 導出した TNT の各パラメータ.

	E_0 (meV)	抵抗値 (M Ω)	抵抗率 (Ω cm)	電子密度 (cm^{-3})	移動度 (cm^2/Vs)
anatase	26.0	28.6	15.0	2.9×10^{16}	1.0
rutile	25.9	200.0	119.2	9.5×10^{17}	5.5×10^{-2}

表 5.2 計算に用いた TNT の各パラメータ.

	anatase	rutile
有効質量 (m^*)	$1m_e$	$10m_e$
誘電率 (ϵ)	$30\epsilon_0$	$100\epsilon_0$
温度 (K)	300	300
ナノチューブ 外径 (nm)	200	200
ナノチューブ 内径 (nm)	180	180

5.2.5 TNA の熱処理温度が移動度に及ぼす影響

キャリア移動度の観点から TNA/Pd メンブレンにおける光分解水素生成に適した TNA について考えたとき、電子移動度が高い TNA では電子・正孔対からの効果的な電荷分離が達成されるという意味で有利である。移動度に影響を与える要素として、TNT の欠陥の多少や結晶性の良否が考えられ、これらの要素に、熱処理による陽極酸化 TNA の結晶化は大きく影響を及ぼす。そこで、TNT の熱処理温度が移動度に及ぼす影響について調査した。

5.2.2 節と同様の陽極酸化条件で作製し、陽極酸化後、550 °C で 1 時間熱処理した TNA と 600 °C で 1 時間熱処理した TNA を試料として用意した。

これらの TNA から作製した単一 TNT を用いた電極間架橋構造の表面観察像を図 5.28 に、電流-電圧特性を図 5.29 に示す。なお電極作製条件は 5.2.2 節と同様にした。

図 5.29 の電流-電圧特性において、550 °C で熱処理した試料、600 °C で熱処理した試料で共に半導体的な特性を示していることが分かる。また、各ナノチューブを流れる電流は先の実験における anatase 型 TNT の電極間架橋構造を流れる電流に比べて桁違いに大きい。

ここで、得られた電流-電圧特性と式 (5.16) ~ (5.21) から移動度の導出を試みたが、この時、各ナノチューブの結晶構造が問題となる。図 5.30 にそれぞれの、陽極酸化後の X 線回折パターンを示す。図より、anatase、rutile の各結晶系が混在した結晶系となっていることが分かる。しかし、X 線回折による結晶構造の評価は、TNA 全体に関する評価であり、各 TNT が anatase 型と rutile 型の混合結晶なのか、anatase 型の TNT と rutile 型の TNT が個別に存在し全体として混在結晶型を形成しているのかの判別は不可能である。このため、本実験結果だけからの各 TNT の移動度の評価は難しい。この問題の解決には、透過型電子顕微鏡を用いた結晶型の評価[105]などの単一 TNT の結晶型を評価する手法を組み合わせる必要性があり、今後の課題としたい。

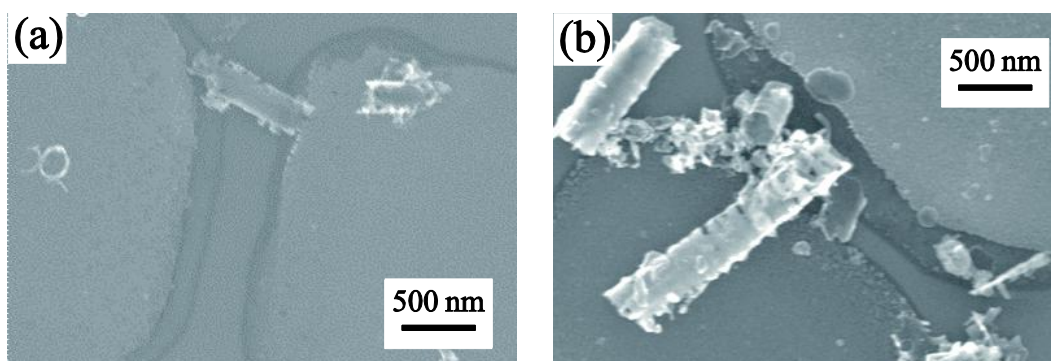


図 5.28 単一 TNT 架橋構造の表面形状像. (a) 550 °C で熱処理した TNT, (b) 600 °C で熱処理した TNT.

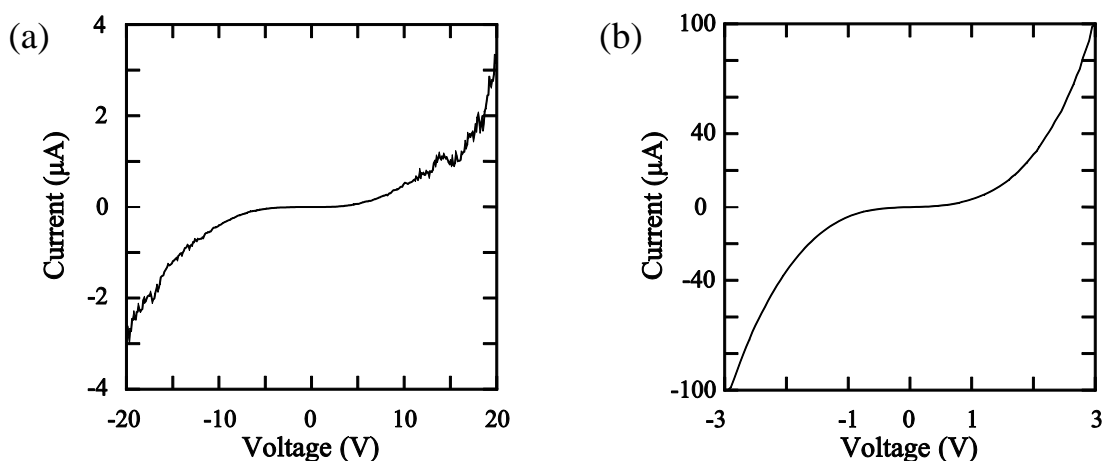


図 5.29 単一 TNT 架橋構造の電流-電圧特性. (a) 550 °C で熱処理した TNT, (b) 600 °C で熱処理した TNT.

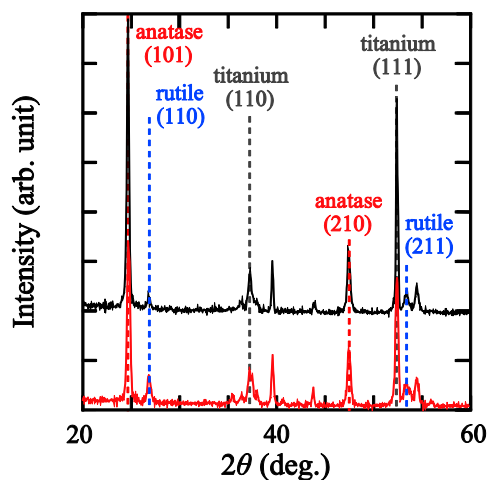


図 5.30 熱処理後の各 TNA の X 線回折パターン. (a) 550 °C で熱処理した TNA, (b) 600 °C で熱処理した TNA.

5.2.6 まとめと今後の展開

本節では、TNA/Pd メンブレンの水素生成効率向上に向けた重要な指針となる TNA の電子移動度について、陽極酸化単一 TNT 電極間架橋構造を用いた評価手法を新規に提案・実証し、anatase 型と rutile 型の各単一 TNT の移動度評価を行った。その結果、anatase 型 TNT において rutile 型 TNT と比べて高い移動度が確認され、TNA/Pd メンブレンには anatase 型 TNA がより適していることが示唆された。

さらに、TNA の熱処理温度が移動度に及ぼす影響について調査を行ったが、本手法による移動度評価だけの正確な理解は困難であり、単一 TNT の結晶性評価手法を組み合わせることが必要である。今後、様々な単一 TNT に対する構造・電気特性評価を実施し、水素生成・分離メンブレンにおける最適な TNA の構造を決定したい。

第 6 章

結論

将来の水素エネルギー社会の実現に向けて携帯型水素エネルギー源の開発は必須である。本論文では、携帯型水素エネルギー源開発で求められる小型かつオンサイトで水素を生成する改質器への応用を目指して、 TiO_2 光触媒を用いた水素生成・分離を同時に行う機能性メンブレンの開発に取り組んだ。本章では、本論文を改めて総括し、今後の課題や展開について述べる。

6.1 総括

第 3 章：二酸化チタン光触媒を用いた気相中光分解水素生成

本章では、 TiO_2 光触媒による気相中光分解水素生成を高真空中で行い、その反応過程で生じる各生成物の分圧変化の直接的な検出を独自に開発した高真空チャンバーを用いて行った。

まず、Pt 微粒子を担持した TiO_2 ナノ微粒子薄膜を用いて、気相メタノールの光分解水素生成のその場検出を行った。また、気相メタノールの光分解反応過程で生成される HCHO についてもその場検出を行い、水素と HCHO をほぼ同量検出した。この結果は化学量論的に正しく、気相メタノールの光分解過程のその場検出に成功したと言える。

また、気相メタノールと同様に気相水の光分解水素生成を試み、気相水においても光分解水素生成の検出に成功した。そして、得られた知見から気相水光分解中の TiO_2 光触媒表面と水分子の相互反応についても考察を行った。

さらに、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水素生成を行い、その水素生成量の比較から水素生成に適した TNA の表面形状や金属助触媒の配置などについて考察を行った。

最後に、気相中光分解水素生成について得られた知見を元に、多孔型 TiO_2 薄膜を用いた水素生成と分離を同時に行う機能性メンブレンについて提案した。

第 4 章：二酸化チタンナノチューブアレイを用いた水素生成・分離一体型メンブレン

本章では、第 3 章で提案した多孔型 TiO_2 薄膜による水素生成・分離一体型メンブレンを発展させ、TNA 光触媒と Pd 金属水素分離膜を組み合わせた TNA/Pd 二層構造メンブレンを開発した。

このような構造の作製手法として、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の作製に成功した。また、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、薄膜への UV 照射によって水素のみを抽出することに成功した。この時の水素純度は 100 % であり、作製した TNA/Pd メンブレンが水素生成・分離を同時に行う機能性メンブレンとして動作することを確認した。

また、TNA の作製手法や Pd 膜の形成手法について様々に検討することで、高純度水素の生成が可能な TNA/Pd メンブレン作製の歩留まり向上に成功した。さらに、TNA を Pd 膜の支持材として用いることで Pd 膜を 5 μm 程度まで薄膜化することに成功した。しかし、未だ純度 100 % の水素が得られるような TNA/Pd メンブレンの作製歩留まりは低く、今後更なる検討が求められる。

第 5 章：水素生成・分離メンブレンの高性能化に向けて

本章では第 4 章で開発した TNA/Pd メンブレンにおける高純度水素生成効率の向上を目指し、TNA/Pd メンブレンの動作機構の解明に向けた TiO_2 /Pd 界面の電位評価を行った。また、水素生成効率向上に向けて重要な指針となる単一 TNT の電子移動度評価手法を新規に提案し、その確認を行った。

ケルビンプローブ原子間力顕微鏡による TiO_2 /Pd 界面の表面電位観測

TNA/Pd メンブレンの動作機構において、TNA/Pd 界面でのプロトンの振る舞い、具体的には、Pd 膜表面でのプロトンの還元による水素生成とプロトンの膜内への透過のどちらが優位に進むのかについてはよく分かっていない。そこで KFM を用いて TiO_2 単結晶基板と Au 電極、Pd 電極の界面の表面電位評価を行い、 TiO_2 /Pd 界面でのプロトンの振る舞いについて調査した。その結果から、UV 照射中に表面電位の上昇が Au 電極、Pd 電極上で同様に観測された。これは、大気中の水分子等の光分解によって生成されたプロトンの表面被覆による結果と示唆される。また、それらの電位上昇量を比べると Pd 電極で低く、このことから Pd 電極上では生成されたプロトンが Pd 内に吸収されるもしくは、Pd 電極表面で還元されていることが示唆された。しかし、今回の測定だけでそれらを判別することは難しく、本来の目的である、

Pd 電極表面でのプロトンの振る舞いを知るためには、今後更なる検討が必要である。

単一二酸化チタンナノチューブの特性評価

TNA/Pd メンブレンにおいて水素生成効率に大きく影響する TNA のキャリア移動度評価を行うべく、TNA より取り出した単一 TNT の電極間架橋構造の電流-電圧特性を通じた TNT の電子移動度評価手法を新規に開発した。この移動度評価手法を用いて anatase 型と rutile 型の二種類の結晶構造を持つ TNT の電子移動度を導出し、それぞれの TNT が各結晶型の多結晶 TiO₂ 薄膜と同程度の移動度を持つことが確認された。さらに、TNA の熱処理に伴う移動度の変化についても調査を行ったが、本移動度評価手法だけの詳細な解析は難しく、他の解析手法との組み合わせを進めていく必要がある。

6.2 今後の課題と展開

本研究では、TiO₂ 光触媒を用いた水素生成と分離を同時に行う機能性メンブレンを開発し、従来の水素生成技術では不可能であった、室温で動作し、液体燃料からオンサイトで水素を生成する小型改質器の開発の可能性を示した。さらに、この改質器を用いることで携帯型水素エネルギー源の開発が期待でき、将来の水素エネルギー社会実現に大きく寄与すると考えられる。しかしながら、このような応用のためには多くの課題が残されており、今後それらを解決していく必要がある。

6.2.1 TNA/Pd 水素生成・分離一体型メンブレンの水素生成効率向上に向けて

本研究で開発した水素生成・分離メンブレンにおける大きな問題点として、水素生成効率が非常に低いことが挙げられ、革新的な改善が求められる。そのためには、多角的な観点に立った解決策をとる必要があると考えられる。以下にまとめると、

生成水素検出系の改善

TNA/Pd メンブレンの水素生成効率は TNA における光分解効率と Pd 膜の水素透過効率で決まる。この内 Pd 膜の水素透過効率は Pd 膜の入口側と出口側の水素分圧の差が大きいほど高くなる。しかし、Pd 膜出口側では残留水素によって薄膜近辺の水素分圧が高くなることが考えられ、水素透過効率が減少する可能性がある。これを避けるため、Pd 膜を透過した水素が直ちに反応系外に排出されるように、常に膜出口側で窒素などの不活性ガスを流すことで水素を系外に排出するなど、測定系の改良に取り組む必要がある。

光触媒部の材料検討

TNA/Pd メンブレンの水素生成効率の増加には TNA の光触媒活性の向上は必須であり、将来の応用に向けて TNA に可視光応答性を付与することが重要である。このため、TNA への可視光応答性付与や光触媒効率向上に関する研究、さらに可視光応答性を持つ新しい酸化物光触媒のナノチューブアレイの作製技術を開発することで、水素生成・分離メンブレンの更なる高性能化を目指していく必要がある。

TNA/Pd 界面でのプロトンの振る舞いの解明

第 5 章において、TNA/Pd メンブレンの水素生成効率向上を目指し、TiO₂/Pd 界面でのプロトンの振る舞いを KFM による TiO₂ 単結晶/Pd 電極界面の微小領域表面電位評価によって調査した。しかし、本測定で Pd 電極表面でのプロトンの振る舞いを正確に把握することは困難であった。この解決策として、紫外光照射中の Pd 電極の仕事関数変化の観測が考えられる。Pd はプロトン吸蔵時には仕事関数を減少させることが報告されており、紫外光照射時の仕事関数変化に伴う表面電位変化を観測することで、プロトンが Pd 内に吸収される過程を観測可能であると考えられる。今後、上記の観測を行うことで、Pd 電極表面でのプロトンの振る舞いについてより詳細な調査を行っていく。

単一 TNT の移動度評価手法の改善

TNA/Pd メンブレンの水素生成効率の指標として、TNA の電子移動度に着目し、TNA の移動度評価手法を提案した。しかし、本研究で示した単一 TNT を用いた移動度評価では TNT の結晶構造などが判明しないと、移動度の導出が困難となる。そのため、より多様な TNT の移動度評価を行うには単一 TNT に対する結晶構造解析などの構造評価法を組み合わせる必要がある。今後は、様々な評価手法を併用し、移動度評価手法の改善を行い、より効率的な水素生成が可能な TNA 光触媒材料の探索を継続する。

参考文献

- 1) M. Oertel, J. Schmitz, W. Weirich, D. Jendrysek-Neumann and R. Schulten: *Chern. Eng. Technol.* **10** (1987) 248.
- 2) A. Heinzl, B. Vogel and P. Hubner: *J. Power Sources* **105** (2002) 202.
- 3) L. Alejo, R. Lago, M.A. Pefia and J.L.G. Fierro: *Appl. Catal. A* **162** (1997) 281.
- 4) D. K. Liguras, D. I. Kondarides, and X. E. Verykios: *Appl. Catal. B* **43** (2003) 345.
- 5) T. J. Huang and S. W. Wang: *Appl. Catal.* **24** (1986) 287.
- 6) H. S. Benggaard, J. K. Nørskov, J. Sehested, B. S. Clausen, L. P. Nielsen, A. M. Molenbroek, and J. R. Rostrup-Nielsen: *J. Catal.* **209** (2002) 365.
- 7) W. Doenitz, R. Schmidberger, E. Steinheil and R. Streicher: *Int. J. Hydrogen Energy* **5** (1979) 55.
- 8) A. Fujishima and K. Honda: *Nature* **238**, 37 (1972).
- 9) S. R. Challa, D. S. Sholl and J. K. Johnson: *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 814.
- 10) K. Kusakabe, T. Kuroda, A. Murata and S. Morooka : *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 649.
- 11) S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, Y. Kude, T. Matsuda and E. Kikuchi: *J. Membrane Sci.* **56** (1991) 303.
- 12) F. C. Gielens, H. D. Tong, C. J. M. van Rijn, M. A. G. Vorstman and J. T. F. Keurentjes: *Desalination* **147** (2002) 417.
- 13) J. T. F. Keurentjes, F. C. Gielens, H. D. Tong, C. J. M. van Rijn and M. A. G. Vorstman: *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004) 4768.
- 14) R. E. Buxbaum and A. B. Kinney: *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 530.
- 15) S. Uemiya, T. Matsuda and E. Kikuchi: *J. Membrane Sci.* **56** (1991) 315.
- 16) F. Roa, J. D. Way, R. L. McCormick, S. N. Paglieri: *Chem. Eng. J.* **93** (2003) 11.
- 17) 伊藤直次: *ケミカル・エンジニアリング* **42** (1997) 761.
- 18) Y. M. Lin and M. H. Lei: *Catal. Today* **44** (1998) 343.
- 19) A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune and M. J. Heben: *Nature* **386** (1997) 377.
- 20) H. Imamura, S. Tabata, Y. Takesue, Y. Sakata and S. Kamazaki: *Int. J. Hydrogen Energy* **25** (2000) 837.

- 21) S. Orimo and H. Fujii: *Intermetallics* **6** (1998) 185.
- 22) V. C. Y. Kong, F. R. Foulkes, D. W. Kirk, J. T. Hinatsu: *Int. J. Hydrogen Energy* **24** (1999) 665.
- 23) T. Ibusuki and K. Takeuchi: *Atmos. Environ.* **20** (1986) 1711.
- 24) S. Kutsuna, Y. Ebihara, K. Nakamura and T. Ibusuki: *Atmos. Environ.* **27** (1993) 599.
- 25) I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto and A. Fujishima: *J. Photochem. Photobiol. A* **98** (1996) 79.
- 26) A. Mills, H. R. Davies and D. Worsley: *Chem. Soc. Rev.* **22** (1993) 417.
- 27) H. Honda, A. Ishizaki, R. Soma, K. Hashimoto and A. Fujishima: *J. Illum. Eng. Soc.* **42** (1998).
- 28) Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto and A. Fujishima: *J. Photochem. Photobiol. A* **106** (1997) 51.
- 29) B. O'Regan and M. Grätzel: *Nature* **353** (1991) 737.
- 30) M. Grätzel: *J. Photochem. Photobiol. A* **164** (2004) 1.
- 31) J. Pascual, J. Camassel and H. Mathieu: *Phys. Rev. B* **18** (1978) 5606.
- 32) H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Levy and G. Burri: *Solid State Commun.* **87** (1993) 847.
- 33) A. Fujishima and K. Honda: *Nature* **238** (1972) 37.
- 34) T. Kawai and T. Sakata: *Nature* (1980).
- 35) K. Domen, A. Kudo, A. Shinozaki, A. Tanaka, K. Maruya and T. Onishi: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 356 (1986).
- 36) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe: *Nature* **388** (1997) 431.
- 37) A. Asahi, T. Morioka, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga: *Science* **293** (2001) 296.
- 38) B. Krautler and A. J. Bard: *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5985.
- 39) Y. Miseki, H. Kato and A. Kudo: *Chem. Lett.* **34** (2005) 54.
- 40) Y. Miseki, H. Kato and A. Kudo: *Chem. Lett.* **35** (2006) 1052
- 41) R. Nakamura, K. Ueda and S. Sata: *Langmuir* **17** (2001) 2298.
- 42) N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto: *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 3023.
- 43) N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto: *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 1028.
- 44) S. Sato: *Chem. Phys. Lett.* **123** (1986) 126.
- 45) Y. Fujishiro, S. Uchida and T. Sato: *Int. J. Inorg. Mater.* **1** (1999) 67.
- 46) M. Anpo: *Catal. Survery Jpn.* **1** (1997) 169.
- 47) M. Anpo, Y. Ichihashi, M. Takeuchi, H. Yamashita: *Res. Chem. Intermed.* **24** (1998) 151.
- 48) J. Yoshimura, Y. Ebina, J. Kondo, K. Domen, A. Tanaka: *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 1970.
- 49) T. Ohno, T. Mitsui and M. Matsumura: *Chem. Lett.* **32** (2003) 364.
- 50) H. Irie, Y. Watanabe and K. Hashimoto: *Chem. Lett.* **32** (2003) 772.
- 51) Y. Nosaka : *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 5054.

- 52) J. Jiu, S. Isoda, F. Wang and M. Adachi: *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 2087.
- 53) Q. –H. Zhang, L. Gao and J. –K. Guo: *Nanostruct. Mater.* **2** (1993) 37.
- 54) S. –J. Kim, S. –D. Park and Y. H. Jeong: *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 927.
- 55) J. Jiu, F. Wang, M. Sakamoto, J. Takao and M. Adachi: *Solar Energy Materials and Solar Cells* **87** (2005) 77.
- 56) J. Jiu, S. Isoda, M. Adachi and F. Wang: *J. Photochem. and Photobio. A* **189** (2007) 314.
- 57) M. Adachi, Y. Murata, M. Harada and Y. Yoshikawa: *Chem. Lett.* **29** (2000) 942.
- 58) S. Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, D. Li, H. Haneda and S. Awatsu: *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 6586.
- 59) O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, E.C. Dickey and C.A. Grimes: *Adv. Mater.* **15** (2003) 624.
- 60) G.K. Mor, M. A. Carvalho, O.K. Varghese, M.V. Pishko and C.A. Grimes: *J. Mater. Res.* **19** (2004) 628.
- 61) O. K. Varghese, M. Paulose, and C. A. Grimes: *Nature Nanotech.* **226** (2009) 592.
- 62) Q. Chen and D. Xu: *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 6310
- 63) G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes: *Nano Lett.* **6** (2006) 215.
- 64) B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout and C. R. Martin: *Chem. Mater.* **9** (1997) 857.
- 65) Z.R.R. Tian, J.A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie and H.F. Xu: *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 12384.
- 66) V. Zwillling, M. Aucouturier and E. Darque-Ceretti: *Electrochim. Acta* **45** (1991) 921.
- 67) D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen and E.C. Dickey: *J. Mater. Res.* **16** (2001) 3331.
- 68) J.M. Macak, H. Tsuchiya and P. Schmuki: *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 2100.
- 69) J.M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova and P. Schmuki: *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 7463.
- 70) G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar and C. A. Grimes: *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 7463.
- 71) V.P. Parkhutik, V.I. Shershulsky and J. Phys. D: *Appl. Phys.* **25** (1992) 1258.
- 72) J. Siejka, C. Ortega and J. Electrochem. Soc.: *Solid State Sci. Technol.* **124** (1977) 883.
- 73) G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, C. A. Grimes: *J. Mater. Res.* **18** (2003) 7463.
- 74) S. Sato and J. M. White: *Chem. Phys. Lett.* **72** (1980) 83.
- 75) S. Sato: *New J. Chem.* **12** (1988) 859.
- 76) K. Sayama, J. Augustynski and H. Arakawa: *Chem. Lett.* 994 (2002).
- 77) J. J., W. F., M. Sakamoto, J. Takao and M. Adachi: *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A1653.
- 78) M. Kawai, S. Naito, K. Tamaru and T. Kawai: *Chem. Phys. Lett.* **98** (1983) 377.

- 79) K. Yamaguchi and S. Sato: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **81** (1985) 1237.
- 80) J. Jiu, S. Isoda, M. Adachi and F. Wang: *J. Photochem. Photobiol. A :Chem.* **189** (2007) 314.
- 81) V. Jayaraman and Y. S. Lin: *J. Membrane Sci.* **104** (1995) 251.
- 82) V. Jayaraman, Y.S. Lin, M. Pakala and R.Y. Lin: *J. Membrane Sci.* **99** (1995) 89.
- 83) 深井 有 : 拡散現象の物理、朝倉書店、 p.89 (1988).
- 84) P. -G. Wu, C. -H. Ma, J. K. Shang: *Appl. Phys. A* **81**, (2005), 1411.
- 85) L. Yang, S. Luo, S. Liu, and Q. Cai: *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 8939.
- 86) N. K. Allam, X. J. Feng and C. A. Grimes: *Chem. Mater.* **20** (2008) 6477.
- 87) R. Hahn, J. M. Macak and P. Schmuki: *Electrochem. Commu.* **9** (2007) 947.
- 88) M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle and H. K. Wickramasinghe: *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 2921.
- 89) G. Meyer and N. M. Amer: *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1045.
- 90) S. Alexandor, L. Halleman, O. Marti, J. Schneir, V. Elings and P. K. Hansma: *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 164.
- 91) K. Kobayashi: Ph. D. thesis: Kyoto University (2000).
- 92) R. Levy and M. Maaloum: *Nanotechnology* **13** (2002) 33.
- 93) N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka and H. Tsubomura: *Surface Sci.* **92** (1980) 400.
- 94) J. M. Macak, P. J. Barczuk, H. Tsuchiya, M. Z. Nowakowska, A. Ghicov, M. Chojak, S. Bauer, S. Virtanen, P. J. Kulesza and P. Schmuki: *Electrochem. Commun.* **7** (2005) 1417.
- 95) 宮戸祐治: 走査型プローブ顕微鏡を用いたカーボンナノチューブの電位評価に関する研究: Ph.D. thesis: 京都大学(2007).
- 96) L. Dong, J. Bush, V. Chirayos, R. Solanki, J. Jiao, Y. Ono, J. Conley Jr and B. Ulrich: *Nano Lett.* **5** (10) (2005) 2112.
- 97) S. Lee, T. Kim, D. Suh, N. Cho, H. Seong, S. Jung, H. Choi and S. Lee: *Chem. Phys. Lett.* **427** (1-3) (2006) 107.
- 98) C. Chou, J. Tegenfeldt, O. Bakajin, S. Chan, E. Cox, N. Darnton, T. Duke and R. Austin: *Biophys. J.* **83** (4) (2002) 2170.
- 99) S. Springer: Ecole polytechnique fédérale de Lausanne EPFL 2934 (2004).
- 100) 浅原照三: 溶剤ハンドブック(講談社, 1976).
- 101) 松田健司 : 修士論文 : 京都大学 (2001).
- 102) Z. Y. Zhang, C. H. Jin, X. L. Liang, Q. Chen and L. -M. Peng: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 073102.
- 103) X. D. Bai, D. Golberg, Y. Bando, C. Y. Zhi, C. C. Tang, M. Mitome and K. Kurashima: *Nano Lett.* **7** (2007) 632.
- 104) F. A. Padovani and R. Stratron: *Solid-State Electron.* **9** (1966) 695.

105) T. Akita, M. Okumura, K. Tanaka, K. Ohkuma, M. Kohyama, T. Koyanagi, M. Date, S. Tsubota and M. Haruta: *Surf. Interface Anal.* **37** (2005) 265.

謝辞

本研究は、京都大学大学院 工学研究科電子工学専攻 松重和美教授のご指導のもとに行われたものであり、ここに博士論文としてまとめることができました。本研究を遂行するにあたり、常日頃よりご指導を賜り、また心温まる激励をいただきましたことをここに感謝いたします。

京都大学大学院 工学研究科 光・電子理工学教育研究センター 藤田静雄教授および京都大学工学研究科 電子工学専攻 後藤康仁准教授には、副指導教官として日頃から研究の方向性についてディスカッションをして頂き、また、本論文のご審査をしていただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 山田啓文准教授には、本研究を遂行するにあたり、非常に多くの助言をいただき、また、有意義なディスカッションをしていただきました。ここに、心より感謝致します。

野田啓助教には、本研究全般にわたり様々なご指導をいただき、有意義なディスカッションをして頂きました。また、本研究を行うにあたってのご助言だけでなく、快適な研究環境の維持に大変多くの時間を費やして頂きました。ここに、深く感謝いたします。

京都大学 産官学連携センターの小林圭助教には本研究において AFM の技術をはじめとして研究に必要な知識、技術をご指導いただき、また、貴重な時間を割いて度々有意義なディスカッションをして頂きました。ここに、深く感謝いたします。

富士化学株式会社 足立基齊顧問には本研究で用いた二酸化チタン試料の提供や作製手法に関するご助言を多くいただきました。ここに、深く感謝します。

大阪大学 基礎工学研究科 宮戸祐治助教には本研究全般において助言をいただき、特に試料作製において、多くのご協力を頂きました。ここに、深く感謝致します。

博士研究員の木村邦子氏、改正清広氏、細川義浩氏には、本研究全般において助言を頂き、多大なご協力を頂きました。ここに、心より感謝致します。

京都・先端ナノテク総合支援ネットワークの大村英治氏には、研究生活に関する様々な助言をいただき、また、暖かい励ましの言葉も頂きました。ここに、深く感謝いたします。

慶應義塾大学特任助教の常見英加氏には、博士課程の先輩として様々な助言を頂きました。ここに深く感謝いたします。

教務補佐員の林田知子氏、中嶋ひろみ氏、沖野ミリ氏には、研究室生活の様々な場面で助言をいただき、快適な研究環境を維持して頂きました。ここに、心より感謝いたします。

電子工学専攻松重研究室の博士課程学生の鈴木一博氏、井戸慎一郎氏、広瀬正晴氏には切磋琢磨しあう仲間として研究生活の励みになりました。ここに心より感謝いたします。

また、修士 2 回生の伊藤正尚氏、石田大貴氏、大橋泰洋氏、桂成源氏、若月雄介氏、修士 1 回生の池田尚弘氏、北浦宏祐氏、木村知玄氏、宮本一輝氏、山岸裕史氏、学部 4 回生の伊藤史晃氏、亀井裕太氏、高垣俊介氏、中澤成哉氏、前田圭穂氏には日頃より多大なるご協力と暖かいご支援をいただき、充実した研究生活を送ることができました。特に亀井裕太氏には共同研究者として多くの支援を頂きました。ここに、心より感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、快適な研究環境を提供してくださいました、グローバル COE プログラムに深く感謝いたします。

私の研究生活を支えてくれた家族、友人、諸先輩方に深く感謝いたします。

最後に、本研究の指針を与えてくださり、研究へ取り組む姿勢や心構え、楽しさを教えて下さった、故堀内俊壽先生に心より感謝いたします。

研究業績

公表論文

1. M. Hattori, K. Noda, K. Kobayashi and K. Matsushige. “Gas phase photocatalytic decomposition of alcohols with titanium dioxide nanotube arrays in high vacuum”. *Physica Status Solidi C*. Vol. **8**, No. 2, (2010), PP. 549–551.
2. M. Hattori, K. Noda and K. Matsushige. “High-purity hydrogen generation by ultraviolet illumination with the membrane composed of titanium dioxide nanotube array and Pd layer”. *Applied Physics Letters*. Vol. **99**, No.12 (2011), PP. 123107-123109.
3. K. Noda, M. Hattori, K. Amari, K. Kobayashi, T. Horiuchi and K. Matsushige “Real-time detection of photocatalytic hydrogen production for platinized titanium dioxide thin films in high vacuum”. *Japanese Journal of Applied Physics*. Vol. **46**, No. 31, (2007), PP. L749-L751.
4. K. Noda, M. Hattori, K. Amari, K. Kobayashi, T. Horiuchi and K. Matsushige “Photocatalytic Hydrogen Production from Gas-Phase Methanol and Water with Nanocrystalline TiO₂ Thin Films in High Vacuum”. *Materials Research Society Symposium Proceedings*. Vol. **1056**, 1056-HH11-56.
5. M. Hattori, K. Noda, K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige. “A study of the electronic transport of anodized TiO₂ single nanotube”. (To be submitted)

国際会議発表（本人登壇分）

1. M. Hattori, K. Noda, K. Kobayashi and K. Matsushige. “Gas phase photocatalytic decomposition of alcohols with titanium dioxide nanotube arrays in high vacuum”. 37th International Symposium on Compound Semiconductors; 2010. 5; Takamatsu Kagawa Japan.
2. M. Hattori, K. Noda and K. Matsushige. “A new photoactive hydrogen production/separation membrane with a bilayer TiO₂ nanotube array and a hydrogen permeation metallic film”. E-MRS

2011 Fall Meeting; 2011. 9; Warsaw Poland.

3. M. Hattori, K. Noda, K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige. “Dielectrophoretic alignment and field effect measurement of anodized TiO₂ single nanotube”. E-MRS 2011 Fall Meeting; 2011. 9; Warsaw Poland.

国内学会発表（本人登壇分）

1. 服部 真史, 甘利 浩一, 野田 啓, 小林 圭, 堀内 俊寿, 松重 和美 “二酸化チタン薄膜光触媒を用いた高真空下での水素生成” 第54回応用物理学関係連合講演会, 東京, 2007. 3
2. 服部 真史, 野田 啓, 小林 圭, 松重 和美 “酸化チタン光触媒を用いた高真空下でのエタノール光分解” 第70回応用物理学会学術講演会, 富山, 2009. 9
3. 服部 真史, 野田 啓, 小林 圭, 松重 和美 “気相光触媒水素生成に向けたTiO₂ナノチューブアレイ構造の最適化” 第71回応用物理学会学術講演会, 長崎, 2010. 10
4. 服部 真史, 野田 啓, 小林 圭, 山田 啓文, 松重 和美 “単一TiO₂ナノチューブの誘電配向制御と電気特性評価” 第72回応用物理学会学術講演会, 山形, 2011. 9

受賞

1. 第25回応用物理学会講演奨励賞, 社団法人応用物理学会, 2008年9月
2. Masashi Hattori, E-MRS 2011 Fall Meeting Poster Award 受賞
“Dielectrophoretic alignment and field effect measurement of anodized TiO₂ single nanotube”

特許出願

服部 真史、野田 啓、松重 和美 “水素生成・分離一体型機能性薄膜及びその製造方法” 特願2011-013778