

学位論文の要旨

氏名	楊海龍
学位論文題目	Development and Evaluation of Novel Photocatalyst-Cocatalyst Systems (新規の光触媒-助触媒システムの開発と評価)
<p>本論文は主に水素発生や新規の光触媒-助触媒システムや水素発生に関してまとめたものである。太陽エネルギーを効率よく有用なエネルギー源に変換する研究は化石燃料の枯渇化やそれらによる大気汚染が懸念されていることから大変注目されている。太陽エネルギーを直接変換できる太陽電池やクリーンエネルギー源である水素は化石燃料の代替エネルギー源として有望である。</p> <p>第1章では、他人の研究と参考文献を通じて、本研究に関する総論を紹介する。人工光合成や半導体光触媒における光化学反応は光触媒反応の基礎である。主にTiO₂などの半導体における光電気化学的な観点からそのしくみを述べる。さらに、光触媒システムにおける金属担持や色素増感、犠牲試薬や金属酸化物の添加について詳細に述べる。また酸化チタン改質による光触媒機能増大に関する研究、人工光合成についての概要を説明する。最後に本研究の目的や課題を述べる。</p> <p>第2章では、本研究の実験方法を述べる。助触媒は光触媒の活性を向上させる上で重要である。現在、貴金属が有用な助触媒として利用されている。レーザーアブレーション法は高出力パルスレーザーにより試料を微粒子化する方法である。レーザー処理したグラファイトシリカ(GS)-TiO₂溶液を使って、水素発生を行った。この章では、光触媒システムと試料の詳細、特にGSについても述べる。</p>	

第3章では、GSの性質、組成などの特性を示し、 TiO_2 とGS混合系による水素発生量の増大について述べる。助触媒GSが金属イオンを溶出し、懸濁液中の水素イオンと交換できるという特性を有することについて述べる。本研究は光触媒による水素発生において、実用的な助触媒を新しく発見することに寄与することを期待している。水素発生に影響を与えるpHやレーザーアブレーション前後のGSの形態と組成を解明するための実験も行った。

第4章では、水溶液中でGSやレーザーアブレーション後のGS- TiO_2 を用いたシステムによる水素発生について述べる。液相レーザーアブレーション法により活性を高めた TiO_2 とGSの混合物を含むメタノール水溶液の光触媒システムからの水素発生増大を見いだした。レーザーアブレーション後のGSの光触媒システムは生のGSと比較して水素発生量が2倍に増加することがわかった。粒子径分布と表面積の測定の結果からレーザーアブレーション後のGSの粒子径は小さくなって、比表面積は増大することがわかった。本章にもレーザーアブレーション前後のGSのpHの変化を述べた。ただし、GSにレーザーアブレーションして表面が熱くなるので、質的な変化があるかもしれないが、なぜ水素発生に影響するかななどの詳細なメカニズムを明らかにする重要な要因と思われる。

第5章では、白金、 RuO_2 とGSを混合した酸化チタン光触媒システムについて述べた。GSのイオン交換特性やGS中の粘土成分は水素イオンを凝集する特性を持つことから、酸化チタンと凝集した表面電荷と相互作用は光触媒活性を高めることが分かった。担持型Pt/ TiO_2 光触媒システムは水素発生量が著しく増加した。白金の担持は電子伝達機能が卓越することが原因だった。

第6章では、レーザーアブレーション法により作製した Fe_2O_3 と TiO_2 膜太陽電池におけ

る、対極としての単層カーボンナノチューブの影響について述べている。レーザーブレーション法により作製した Fe_2O_3 膜や色素固定 TiO_2 膜を太陽電池のために作製した。どちらのセルにおいても、単層カーボンナノチューブ (SWNT) 膜やPt担持SWNT膜を単にITOガラス上に塗って作製し、対極として用いた。電解質としてKI、 I_2 水溶液を使用し、紫外可視光照射下において安定した電流 (I) - 電圧 (V) カーブが見られた。I-Vカーブの比較は、Ptのみの膜とSWNTのみの膜を対電極として使用して行った。どちらの対電極を使用した場合もほとんど同じ効率であった。しかし、Pt担持SWNT膜を対極として使用した場合では効率が高まった。

第7章では、結晶構造変化とNドーパ量の関係性と、メチレンブルー分解の光触媒活性について述べている。Nドーパは、ルチル相からアナターゼ相への結晶構造変化によって促進された。メチレンブルー分解の光触媒活性は、アナターゼ相とNドーパの量の増加によって、高められた。

第8章では、 Fe_2O_3 (電極) と正孔を捉えるSiC (対電極) を用いた新しい固体型太陽電池の作製について述べている。二つの溶解塩、1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMICl) と1-butyl-3-methylimidazolium iodide (BMII) を結晶成長抑制剤としてSiCと共に使用した。BMIIは、EMIClをベースとしたSiC薄膜太陽電池よりも約10倍高い効率を示すことがわかった。

第9章では、本研究全体を総括し、今後に向けての展望についてまとめた。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第 333号	氏名	楊 海龍
審査委員	主査	楠元 芳文	
	副査	蔵脇 淳一	堀江 雄二
学位論文題目 Development and Evaluation of Novel Photocatalyst-Cocatalyst Systems (新規の光触媒-助触媒システムの開発と評価)			
<p>審査要旨</p> <p>提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は、主に新規の光触媒-助触媒システムに関してまとめたものであり、全文9章より構成されている。</p> <p>第1章では、本研究に関する総論を述べている。人工光合成や半導体光触媒における光化学反応は光触媒反応の基礎である。そこで、主にTiO₂などの半導体における光電気化学的な観点からそのしくみを述べている。さらに、光触媒システムにおける金属担持や色素増感、犠牲試薬、金属酸化物の添加について詳細に述べている。また酸化チタン改質による光触媒機能増大に関する研究や人工光合成についての概要を説明し、最後に本研究の目的や課題について記載している。</p> <p>第2章では、本研究での実験方法について詳述している。レーザーアブレーション法や光触媒システムと試料の詳細、光触媒の活性を向上させる上で重要である助触媒について述べている。</p> <p>第3章では、GSの性質、組成などの特性を示し、TiO₂とGSの混合系による水素発生量の増大について述べている。助触媒GSが金属イオンを溶出し、懸濁液中の水素イオンと交換できるという特性を有することについて述べている。本研究は光触媒による水素発生において、実用的な助触媒の発見をもたらしたものである。</p> <p>第4章では、水溶液中でレーザーアブレーション前後のグラファイトシリカ(GS)-TiO₂系を用いた光触媒による水素発生について調べ、液相レーザーアブレーション法により活性を高めたGS(助触媒)とTiO₂(光触媒)の混合物を含むメタノール水溶液からの水素発生の顕著な増大効果について詳述している。レーザーアブレーション後のGSを含むTiO₂系はそのままのGS-TiO₂系と比較して水素発生量が2倍に増加することを示した。レーザーアブレーション前後のGSのpHの変化や粉末X線結晶解析、粒子径分布、表面積の測定の結果などから、レーザーアブレーションによる水素発生増大効果の原因を特定することに成功するなど、高く評価できる。</p> <p>第5章は、水-アルコール混合溶液からのTiO₂光触媒による水素発生に及ぼすRuO₂および白金の効果についてまとめたものであり、水素発生が著しく増大することを見だし、そのしくみについて考察している。</p> <p>第6章では、レーザーアブレーション法により作製したFe₂O₃とTiO₂膜太陽電池において、対極としてPt担持単層カーボンナノチューブ(SWNT)膜を使用すると、効率が向上することを示している。</p> <p>第7章では、気相レーザーアブレーション法を用いた窒素ドープ型酸化チタンの結晶構造変化とNドープ量の関係性と、メチレンブルーの光触媒分解活性について述べている。Nドープはルチル相からアナターゼ相への結晶構造変化によって促進され、最適量のNドープ下で光触媒分解活性が向上することを示した。</p> <p>第8章では、1-butyl-3-methylimidazolium iodide を結晶成長抑制剤であるSiCと共に使用すると比較的効率の良い固体型酸化鉄太陽電池が作製できることを初めて示したものである。</p> <p>第9章では、本研究全体を総括し、今後に向けての展望についてまとめている。</p> <p>以上の結果は、光触媒システムの分野に新たな可能性を切り開く極めて優れた研究であり、水素の製造や太陽電池、環境浄化の分野をはじめ広く太陽エネルギーの変換・有効利用の分野への貢献が強く期待される。よって、審査委員会は博士(理学)の学位論文として合格と判定する。</p>			

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第 333 号	氏名	楊 海龍
審査委員	主 査	楠元 芳文	
	副 査	藏脇 淳一	堀江 雄二
<p>最終試験は平成22年1月27日(水)11時30分から約1時間半にわたり、主査並びに副査の計3名を含む約20名の出席のもとで行われた。論文内容の説明の後、質疑応答では論文の内容に関し活発な議論が行われた。以下に質疑応答の一部を要約する。</p> <p>Q1: グラファイトシリカ(GS)の粒径が小さくなると水素発生効率がよくなるのはなぜか。 A1: GSの粒径が小さくなると表面積がより大きくなるので、よりたくさん水素イオンが蓄えられる。それらの水素イオンはTiO₂の伝導体からの電子により還元され、より多くの水素が発生すると考えている。</p> <p>Q2: 溶液中でTiO₂とGSが接触しているだけで電子は障壁(接触面)を乗り越えることができるのか。 A2: 実験条件下の溶液中でTiO₂は負に荷電しており、これと接触しているGS中の水素陽イオンはTiO₂と電子移動が可能な位置に静電的に接触することができるために水素が発生すると考えている。</p> <p>Q3: 黒いGSにレーザーを照射するあるいは焼成すると色が変わるが元素分析を行ったか。 A3: 元素分析を行った結果から、両方の場合に炭素が消失したために色が変わることがわかった。</p> <p>Q4: レーザーを照射したGSから金属イオンが出るのはなぜか。 A4: 懸濁液中の水素イオンはGS中の金属イオンとイオン交換できるので、レーザーを照射していないGSも金属イオンを溶出できる。レーザーを照射したGSでは、GSの粒子がより小さくなるので金属イオンがもっと溶出しやすくなる。</p> <p>Q5: TiO₂にレーザーを照射すると青色に変化するのはなぜか。 A5: XRDの測定結果から、TiO₂の構造、特に表面の構造が変化していることが原因であることがわかった。しかし、時間が経つと、色も消え表面の構造もほとんど元に戻ることもわかった。</p> <p>Q6: rTiO₂+1GSのほうが1TiO₂+1GSよりも水素発生に効果があるのはなぜか。 A6: 懸濁液中のTiO₂にレーザーを照射する(1TiO₂)と表面の構造が変化するので、電子を渡す機能がその分劣化したためと、1TiO₂の構造の変化により1TiO₂とレーザーを照射したGS(1GS)の凝集能力がその分低下したためであろうと考えている。</p> <p>Q7: TiO₂(又は1TiO₂)と1GSを混ぜるときの割合はいくらか。また、割合を変えることで水素発生量は変化するのか。 A7: 今回はTiO₂(又は1TiO₂)と1GSを混ぜるときの重量比は1:1に固定した。レーザーを照射しないときの水素発生量の最適重量比が1:1だったからである。レーザーを照射した場合の水素発生量の重量比依存性は今後調べる予定である。</p> <p>Q8: TiO₂/GS系の粒子サイズ選別を行ったか。 A8: 今回は行っていない。TiO₂とGSで両者の大きさがかなり異なることと粒径分布が広いことが原因である。しかし、大変興味深い今後の研究課題である。</p> <p>Q9: 天然鉱物の一種であるGSは採取する場所で成分が変わるといわれているが、他の場所で採取したGSでも同じ効果が得られるのか。 A9: 今回用いたGSは二つのルートで入手したが、結果にそれほど差違は見られなかった。</p> <p>以上のように、質疑に対し明瞭で的確な回答が得られた。3名の審査委員は本人が大学院博士後期課程の修了者としての学力ならびに見識を有するものと認め、博士(理学)の学位を与えるに足りる資格を有するものと認定した。</p>			