

学位論文の要旨

氏名	Bashir Ahmmad
学位論文題目	光化学的並びに光電気化学的エネルギー変換のための新規の光触媒システムの開発

本論文は主に水素発生や新規の湿式太陽電池に関する光触媒システム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の燃焼による有害物質の拡散が懸念されている現在、大変注目を集めている。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。

第1章では本研究に関する総論を述べる。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り、とても重要である。はじめに半導体の固液界面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、犠牲試薬や塩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や湿式太陽電池の原理、人工光合成、炭素ナノ物質の構造についての概要を説明する。最終的に本研究の目的や課題を述べる。

第2章は、水-アルコール混合溶液からの TiO_2 光触媒による水素発生に及ぼすナノ物質の効果についてまとめた。単層カーボンナノチューブ(SWNT)を加えることで TiO_2 を含むアルコール水溶液からの水素発生が約400倍増大した。白金を助触媒に用いたものと比較してもほとんど同じ効率だった。今回用いたカーボンナノチューブはアモルファス炭素などの多くの不純物を含むにもかかわらず、白金と同じ効果というのは注目に値する。また、水素発生増大に関する機構についても考察した。

第3章では二酸化チタンとSWNTを用いて犠牲試薬として、の二酸の化合物からの水素発生やそれらの分解についての結果を記述した。水素発生量が他と比べて多かったのはシュウ酸とフマル酸を犠牲試薬に用いたときであり、それぞれ15.7と2.6 $\mu\text{mol h}^{-1}$ であった。SWNTなしの系ではほとんど水素は発生しなかった。SWNTの含量を1から20 wt%の間で変化させて実験を行った。そしてフマル酸に関してはSWNT含量の最適値が5 wt%付近に、シュウ酸に関しては7%付近にあることが分かった。犠牲試薬の分解は最終分解物であるCO₂を測定して調べた。さらに水素発生に及ぼすpHの影響や無機イオンの添加による影響も調べた。

第4章では、光感光剤であるクロロフィル (Chl) またはコバルト(II)テトラフェニルポルフィリン (CoTPP) と白金を担持したPoly (L-glutamate) (Poly(Glu)) — decylammonium chloride (DeAC)化合物系を用いた水素の発生について述べた。ChlまたはCoTPPをPoly (L-glutamate, L-tyrosine) — DeACおよびpoly (Glu) — DeAC複合体中に可溶化した系の分光学的研究を行うと共に、水素発生について詳細に調べた。そこで白金コロイドを保護したpoly (Glu)を調製した。DeAC水溶液中で、poly (Glu)で保護された平均粒径50 nmの白金コロイドが形成されることがわかった。水素の発生はポリペプチドの二次構造の変化(ランダムコイル→ α -ヘリックス)に強く依存することが明らかとなった。

第5章では、レーザーアブレーション法によりTiO₂とGSの二層(GS/TiO₂)薄膜を作製し、光触媒活性について調べた結果、活性が向上することを見出した。これは、GSの粘土部分のイオン交換作用によるTiO₂表面電荷の増加や水溶液中のプロトンのGSへの濃縮によることを明らかにした。

第6章では、水-アルコール混合溶液からの TiO_2 光触媒による水素発生に及ぼすグラファイトシリカ(GS)の効果について詳述した。GSの添加により、 TiO_2 を含むメタノール水溶液からの水素発生が約100倍増大した。イオン交換によりGS中にプロトンが濃縮され、そこに TiO_2 が凝集することで水素発生が増加することを明らかにした。

第7章では、新規の酸化鉄湿式光電池または色素増感型太陽電池の対極に白金の代わりとして単層カーボンナノチューブを用い調べた。その結果カーボンナノチューブは光電池の対極としても十分機能することが分かった。

第8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ドーピング過程の解明とその評価に関する研究について記述した。ドーピングするには粒子が基板とぶつかるエネルギーと基板温度由来のエネルギーの両方が必要であり、ドーピングは基板に吸着した窒素種とガス状酸化チタン粒子が衝突し、そこに基板由来の熱エネルギーがさらに加わることで行われていることを明らかにした。

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286号	氏名	Bashir Ahmad
審査委員	主査	楠元 芳文	
	副査	藏脇 淳一	堀江 雄二
学位論文題目	Development of Novel Photocatalytic Systems for Photochemical and Photoelectrochemical Energy Conversion (光化学的並びに光電気化学的エネルギー変換のための新規の光触媒システムの開発)		
審査要旨	<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、水素発生に関する光触媒システムを中心に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。はじめに半導体の固液界面における光電気化学的な観点からそのしくみを述べ、さらに、光触媒システムにおける金属担持や色素増感、犠牲試薬や塩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湿式太陽電池の原理、人工光合成、炭素ナノ物質の構造についての概要を説明し、最終的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、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ナノ物質の効果についてまとめている。単層カーボンナノチューブ(SWNT)を加えることでTiO₂を含むアルコール水溶液からの水素発生が約400倍増大し、高価で貴重な白金を助触媒に用いたものと比較してもほとんど同じ効率であることを示した。今回用いたSWNTはアモルファス炭素などの多くの不純物を含むにもかかわらず、白金と同じ効果を示すことを見いだすと共に、水素発生増大の機構を明らかにしており、大変注目に値するものと高く評価できる。</p> <p>第3章では、二酸化チタンとSWNTを含む系に犠牲試薬として二種のdiacidを入れ、水素発生やそれらの分解についての結果を記述したものである。水素発生量が他と比べて多かったのはシュウ酸とフマル酸を犠牲試薬に用いたときであること、SWNTなしの系ではほとんど水素は発生しないこと、SWNT含量の最適値があること等を明らかにしている。犠牲試薬の分解は最終分解物であるCO₂を測定して調べ、さらに水素発生に及ぼすpHの影響や無機イオンの添加による影響についても詳しく調べており、高く評価できる。</p> <p>第4章は、ポリペプチドとクロロフィル(又はコバルトテトラフェニルポルフィリン)色素の複合体を用いた可視光下での水素発生について調べた結果をまとめたものである。水素の発生がポリペプチドの二次構造の変化(ランダムコイル→α-ヘリックス)に強く依存するという興味深い事実を初めて見いだしている。</p> <p>第5章では、レーザーアブレーション法によりTiO₂とグラファイトシリカ(GS)の二層薄膜を作製し、これが光触媒活性を向上させるという注目すべき事実を見出し、そのしくみについて考察している。</p> <p>第6章では、天然鉱物の一種であるGSの添加により、TiO₂を含むメタノール水溶液からの水素発生が約100倍増大するという新現象を初めて見いだしたことおよびそのしくみについて詳述している。</p> <p>第7章では、新規の酸化鉄湿式光電池の対極に、通常使用される白金の代わりにSWNT用いた結果について詳述している。カーボンナノチューブが光電池の対極として十分機能することを明らかにしている。</p> <p>第8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ピング型酸化チタンのドーピング過程の解明とその評価に関する研究について詳述している。</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、光触媒システムを用いた水素発生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、太陽エネルギーの変換・有効利用や太陽電池等の分野への貢献が強く期待される。</p> <p>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286号	氏名	Bashir Ahmmad
審査委員	主査	楠元 芳文	
	副査	藏脇 淳一	堀江 雄二

最終試験は平成20年2月5日(火)14時30分から約1時間半にわたり、主査並びに副査の3名を含む約30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。

Q1: 多層カーボンナノチューブを用いた時の水素発生効率が単層カーボンナノチューブに比べて良くないのは多層カーボンナノチューブのなかに水素が吸着しているからではないか。

A1: その可能性もあるが、私は多層の場合は炭素同士の結合がいびつでそこに電子的な欠陥ができ、そこに電子がトラップされるために水素発生が下がったと考えている。今後、検証していきたい。

Q2: 作製した酸化鉄電池の電圧は酸化チタンの伝導帯下端とヨウ素の酸化還元電位で決定されるはずであるが、対極の種類を変えたときになぜ電圧が変化するのか。

A2: 電圧は物質の純度や抵抗値、細孔のでき具合などの触媒の性質によっても変化すると考えられる。また、対極を変えると系全体を通してどこかのフェルミ順位に影響を与え、その結果見かけ上の電位が変化したと考えている。この事に関してはさらなる研究が必要である。

Q3: 蛍光測定の結果は何を意味してするのか。

A3: 酸化チタン中で励起された電子がカーボンナノチューブに移動することによって、蛍光が消光されたということ、つまり、酸化チタンからカーボンナノチューブへの電子移動が可能であるということを示している。

Q4: 双極子モーメントの電気的な差によって水素発生の活性が決定づけられているという話だったが、今回の結果とは逆に、この値が大きいほど吸着しやすいのではないかと思う。なぜなら酸化チタンの表面は疎水的だからである。

A4: 光が当たると超親水性になることが知られているので、照射下ではこの順番で正しいと思う。

Q5: なぜ SO_4^{2-} や PO_4^{2-} イオンの存在下でシュウ酸の光触媒分解活性は減ったのか。

A5: SO_4^{2-} イオンや PO_4^{2-} イオンは酸化チタンの上に強く吸着していると考えられ、それによってシュウ酸やフマル酸が酸化チタンに吸着するのが妨げられて分解効率が下がったと解釈できる。さらに PO_4^{2-} イオンが酸化チタン上に吸着した時のIRのピークには純粋なイオンの相互作用が見られなかったことから、共有結合していると考えられ、 PO_4^{2-} イオンは酸化チタン上に SO_4^{2-} イオンよりも強く吸着していることが示唆される。

Q6: 双極子モーメントの差によって酸化チタンへの吸着力が異なるから、水素発生量の順番が決まっているという話だったが、他の論文ではその順番ではない場合もある。なぜか。

A6: この順番は実際の実験系で異なる。酸化チタンだけでなく、カーボンナノチューブも形態学的に強い影響を与えていると考えている。さらに、アルコールの誘電率やカーボンナノチューブとアルコールの相互作用も考える必要があると思う。

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。