



Title	Studies on Hydrogen Permeabilities of Oxide/Metal Multilayered Films
Author(s)	白井, 啓雄
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/38811">https://hdl.handle.net/11094/38811</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	白 井 啓 雄
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 11341 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 6 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用化学専攻
学 位 論 文 名	Studies on Hydrogen Permeabilities of Oxide/Metal Multilayered Films (酸化物/金属多層膜の水素透過性に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 足立 吟也 教 授 池田 功 教 授 野村 正勝 教 授 永井 利一 教 授 米山 宏 教 授 松林 玄悦

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、酸化物/金属多層膜において見出した水素透過現象に関し、より優れた水素透過性を示す酸化物/金属の組み合わせを探索すると共に、酸化物と金属の各々の機能を個別に評価することにより、水素透過性に及ぼす因子を明らかにし、さらに水素透過機構を明らかにすることを試みたもので、緒言、本文 4 章及び結論から構成されている。

緒言では、本研究の背景、目的、及び研究成果の概要を述べている。

第 1 章では、 $a\text{-WO}_3$  層上に形成されたある種の酸化物膜及び金属膜は、それぞれ単独の場合には水素透過性を示さなくとも、両者が複合されて多層膜となることにより、水素透過性を示すことあり、 $a\text{-WO}_3$  膜中への水素注入が起こることを示している。また、これら多層膜水素透過性は、酸化物層が水素吸蔵能の大きい水素ブロンズ形成酸化物の場合に特に大きくなり、酸化物層の水素吸蔵能が、多層膜の水素透過性に影響を及ぼす因子であることを示唆している。

第 2 章では、酸化物層がブロンズ形成酸化物の場合は、多層膜の水素透過性の序列は、使用したブロンズ形成酸化物の水素分子解離能の序列と一致し、多層膜の水素分子解離能が多層膜の水素透過性に影響を与える因子であることを示している。

第 3 章では、ブロンズ形成酸化物を用いた多層膜の水素透過性は、酸化物/金属界面露出部量とともに増加し、水素分子の解離が同露出部で起こっていることを示している。また、解離された水素は、酸化物層に優先的に吸蔵され、その結果金属層内に大きな水素濃度勾配が形成されることにより、多層膜が大きな水素透過性を示すことを示唆している。

第 4 章では、プロトン導電体上に形成された不ブロンズ形成酸化物/Cu 多層膜に、プロトン導電体からあらかじめ解離させた水素を注入することにより、酸化物層の水素吸蔵能が多層膜の水素透過性に及ぼす影響を単独で評価している。その結果、酸化物/Cu 多層膜を形成させたプロトン導電体試料に対する水素透過速度は、Cu 層のみを形成させた試料よりも明らかに大きいことを明らかにしている。また、同じブロンズ形成酸化物でも、水素吸蔵能がより大きい酸化物を用いたほうが、試料の水素透過速度は大きく、酸化物層に水素が吸蔵されて金属層内に大きな水素濃度勾配が形成されることにより、多層膜が大きな水素透過性を示すとした機構が裏付けられている。

## 論文審査の結果の要旨

水素吸蔵合金膜の水素透過性ならびにそれを用いた他物質への水素注入に関しては、近年活発に研究が行われているが、単独では水素透過性を示さない物質同志を複合させて、水素透過性を有する薄膜を新たに見いだそうとする試みはほとんど行われていない。

本研究は、各種酸化物／金属他層膜の水素透過性を調べ、良好な透過性を示す酸化物／金属の組み合わせを見いだすと共に、その機構解明を行うことを目的として行われた研究をまとめたものであり、その主な成果を要約すれば次の通りである。

- (1)  $\alpha\text{-WO}_3$  層上に形成されたある種の酸化物膜及び金属膜は、それぞれ単独の場合には水素透過性を示しても、両者が複合されて多層膜となることにより、水素透過性を示すことがある。この現象では、 $\alpha\text{-WO}_3$  膜中への水素注入が起こる。この水素は金属膜の表面を拡散するのではなく、その内部を透過した後に  $\alpha\text{-WO}_3$  膜へ注入される点で、スピルーオーバー現象とは異なっており、このような酸化物／金属多層膜が、新規な水素透過機構を有している点で注目される。
- (2) このような酸化物／水素多層膜の水素透過性は、酸化物層が  $\text{V}_2\text{O}_5$  などの水素プロンズ形成酸化物の場合に特に大きくなり、酸化物層の水素吸蔵能が、多層膜の水素透過性に影響を与える因子の一つであることを示している。また、多層膜の水素透過性の序列は、使用したプロンズ形成酸化物の水素分子解離能の序列と一致し、多層膜の水素分子解離能が水素透過性に影響を及ぼすもう一つの因子であることも明らかにしている。
- (3) プロンズ形成酸化物を用いた多層膜の水素透過性は、酸化物／金属界面露出部量とともに増加することから、水素分子の解離が酸化物／金属界面露出部で起こることを示し、多層膜の水素分子解離能の影響を定量評価することに成功している。そして上記の結果から、解離された水素は酸化物層に吸蔵され、それによって金属層内に形成される大きな水素濃度勾配が、水素透過の駆動力になるという、水素透過機構モデルを提唱している。
- (4) プロトン導電体上に形成させたプロンズ形成酸化物／Cu 多層膜に、プロトン導電体からあらかじめ解離させた水素を注入することにより、酸化物層の水素吸蔵能が多層膜の水素透過性に及ぼす影響を単独で評価すること成功している。その結果、酸化物／Cu 多層膜を形成させたプロトン導電体試料に対する水素透過速度は、Cu 層のみ形成させた試料よりも明らかに大きく、また、水素吸蔵能がより大きい酸化物を用いたほうが、水素透過速度は大きくなることを明らかにしており、自身の提唱した水素透過機構モデルの正当性を実証することに成功している。

以上のように本論文は、酸化物／金属多層膜が新規な水素透過膜となりうることを見いだし、その水素透過機構に対する極めて明快な説明を行っており、触媒化学を含む無機工業化学ならびにエネルギー工学の発展に貢献するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。