The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Photooxidation of Water and Organic Compounds on Nanocrystalline TiO2 Film Electrodes Studied through Elucidation of Interfacial Electrical Junctions
Author(s)	志賀, 彰
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40654
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【139】

氏　　名	志賀　彰（しが　あきら）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　13944　号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Photooxidation of Water and Organic Compounds on Nanocrystalline TiO_2 Film Electrodes Studied through Elucidation of Interfacial Electrical Junctions （ナノメートルサイズの酸化チタン微粒子薄膜電極の界面電気的接合の解明とこれに基づく水および有機物の光分解の研究）
論文審査委員	（主査） 教授　中戸　義禮 （副査） 教授　岡田　正　　教授　松村　道雄

論文内容の要旨

近年，微粒子酸化チタン（TiO_2）ないしはその薄膜が有害物質の光分解や色素増感型太陽電池の素材として広く利用されるようになったが，その基本的な特性はまだ十分に明らかにされていない。本論文は，ナノメートルサイズの微粒子酸化チタン薄膜電極を作製し，この上での水やアルコールの光酸化反応について研究を行い，酸化チタンと電極基板との電気的接合を解明し，これをもとに薄膜電極の光電気化学的特性を明らかにした。

まず第1章では，微粒子酸化チタンと基板の界面の電気的接合の性格を明らかにするために，金，白金，導電性SnO_2を基板に用い，基板の仕事関数の変化の影響を調べた。考えられうる3つの電気的接合（ショットキー型，拡張ショットキー型，バーディーン型）をもとに実験結果を検討し，バーディーン型の接合が主に形成されていると結論した。

第2章では，1章で得た結論をもとに，微粒子酸化チタン薄膜電極の特性に及ぼす電解質溶液中の反応活性種（エタノール，酸素），溶液のpH，膜厚，光照射の方向などの影響について検討した。全体としてバーディーン型接合の形成を支持する結果が得られたが，拡張ショットキー型接合が一部混在していることが明らかとなった。また，このように2つの型の接合が混在していることから，実測される光電流は部分アノード光電流と部分カソード光電流の和となっていることが明らかとなった。

第3章では，粒径や結晶型のちがう種々の微粒子酸化チタン薄膜電極を作製し，これらの活性の違いを検討した。薄膜電極の活性が飽和光電流値および光電流の立ち上がり電位の違いとして表されることを明らかにし，これをもとに，一般に，アナターゼ型酸化チタンの方がルチル型のものより活性が高いことを明らかにした。また，この原因として薄膜内の電子の拡散の速さの違いが重要であることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

ナノメートルサイズの二酸化チタン（TiO_2）微粒子薄膜が，近年，新型の低コスト色素増感型太陽電池の基盤材料として，また，環境汚染物質や有害細菌の光分解用材料として注目されるようになった。しかし，その基本的な特性はまだ十分に明らかにされていない。本論文は，種々のナノメートルサイズのTiO_2微粒子薄膜電極を作製し，この

特性を詳しく調べている。本論文の特長は，TiO_2微粒子薄膜と基板電極との間の電気的接合に注目し，この本性を解明して，これを基礎にTiO_2微粒子薄膜電極の種々の特性を明らかにしている点にある。

まず第1章では，TiO_2微粒子薄膜と基板電極との間の電気的接合の本性の解明をめざして，基板の仕事関数の違いの効果が詳しく調べられ，この違いが光電流に全く影響を及ぼさないことから，単純なSchottky接合モデルが適用できないことが明らかにされている。一方，光電流の立ち上がり電位の反応依存性の解析から，基板のフェルミ準位がTiO_2微粒子上での反応ないしは再結合速度に大きな影響を及ぼすことが明らかにされている。これらの結果をもとに種々の接合モデルが理論的に検討され，TiO_2微粒子と基板電極との界面には主として低いバリアをもつバーディーン型接合が形成されていることが結論されている。

第2章では，TiO_2微粒子薄膜電極上での水やアルコールの光酸化反応に対する，溶液のpH，アルコールや溶存酸素の有無，TiO_2薄膜の膜厚，照射光の波長，表面照射と裏面照射の違いなどの効果が系統的に調べられている。そして，これらの結果がすべて1章で明らかにされた「低いバリアのバーディーン型接合の形成」のモデルでよく説明できることが示され，このモデルの妥当性が明らかにされている。また，酸素を含むアルカリ性水溶液中で新しく光カソード電流が観測されることが見出され，これは上のバーディーン型接合に加えて一部拡張Schottky型接合が混じっていることによると説明されている。

第3章では，結晶形，粒径，作製法（表面化学構造）などの違ういろいろな種類のTiO_2微粒子薄膜電極を作製し，水やアルコールの光酸化反応に対する活性の違いが調べられている。どの電極も光電流の立ち上がり電位と飽和光電流値で特徴づけられる特性を示すことが明らかにされ，これから，この二つの量によってTiO_2微粒子薄膜電極の活性が定量的に評価できることが示されている。また，これをもとに，TiO_2薄膜電極の活性の差は主に結晶形の差によって生じ，一般に，アナタース形の方がルチル形より活性が高いことが結論されている。さらに，量子収率の波長依存性の測定から，アナタースの高活性は微粒子膜中の伝導帯電子の拡散速度が速いことによることが明らかにされている。

以上のように，本論文は，TiO_2微粒子薄膜電極の特性を基本的な面から系統的に研究し，この型の電極の研究に確固たる基礎を与えるとともに，多くの新しい事実を明らかにし，この方面の研究に大きなインパクトを与えている。よって，本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認められた。