



Title	Molecular Mechanism of Photooxidation Reaction of Water on Single Crystal n-TiO ₂ (Rutile) Electrodes As Studied by In Situ Photoluminescence Measurements
Author(s)	曲, 佳文
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40657
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

氏名	曲佳文
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第13947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	Molecular Mechanism of Photooxidation Reaction of Water on Single Crystal n-TiO ₂ (Rutile) Electrodes As Studied by In Situ Photoluminescence Measurements (In situ 表面発光分光法を用いたn型酸化チタン単結晶(ルチル)電極上の水の光酸化反応の分子論的機構)
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

電気化学的な酸素発生反応は実用上重要であるが、現存する電極材料は過電圧が大きいため、エネルギー変換効率の低下を招いている。本研究では、より活性な酸素発生用の電極材料を開発することを基本目標に、n型酸化チタン(n-TiO₂)電極上の水の光酸化反応の分子論的機構の解明を行った。これまでの研究から、n-TiO₂電極は反応の中間体が発光を示し、これにより反応機能をin situ条件下で分光学的に調べられることが明らかにされていた。また、電極表面に露出したバルク型欠陥が反応の活性点として働くという新しい機構が提案されていた。本研究では、この新しい機構を実証し、バルク型欠陥(反応の活性点)の構造を原子レベルで明らかにすることを目的に研究を行った。

まず、水素還元によりn型半導体性を付与した単結晶n-TiO₂(001)電極はそのままでは不活性であるが、これを硫酸水溶液中、正電位下で光照射を行うと、光电流や発光が増加し、電極が活性化されること、さらに、この活性化の際に電極表面に細孔が生成されることを見つけだした(1章)。次に、この活性化した電極を用いて、光电流や発光に対するアルコール添加効果を定量的に詳しく調べた。これにより、電極表面のTi-OH基は酸化されず、バルク型欠陥内のTi-OH基が酸化されて酸素が発生するという上記の新しい機構を強く支持する結果を得た(2章)。さらに、発光種(反応中間体)の寿命の測定、これに対する還元剤の効果、電極表面から削り取った微粒子の透過型電子顕微鏡観察などを行い、上述のバルク型欠陥が電極表面に生成した原子状のgap(ないしは欠陥)であることを明らかにした(3章)。さらに、溶液のpH変化の効果についても詳しく調べ、溶液のpHが高くなると、酸解離により生成した表面Ti-O⁻基が反応の活性点になることを明らかにした(4章)。

以上より、n-TiO₂電極上の水の光酸化反応の分子論的機構を明らかにし、原子状のgapや表面アニオン種(Ti-O⁻)が反応の活性点となることを見つけだした。これらの知見は高活性な電極材料の開発に有用である。

論文審査の結果の要旨

電気化学的な酸素発生反応は電気エネルギーの化学エネルギーへの変換技術においてキーとなる反応であるが、現在のところまだ過電圧(活性化エネルギー)が大きく、これが効率低下の大きな要因になっている。本論文は、in

situ 表面発光分光法を用いて、n型二酸化チタン (TiO_2) 単結晶電極上での光酸素発生反応の機構を詳しく調べ、電極表面に露出したバルク型結晶欠陥が重要な反応の活性点になるという新しい機構を証明して、高活性な酸素電極の開発のための新しい可能性を切り開いている。

まず第1章では、絶縁性 TiO_2 単結晶を水素還元により n型半導体にして作製した $n-TiO_2$ 電極が、そのままで不活性であるが、硫酸水溶液中で光照射することにより活性化されることが明らかにされている。これは、光照射により酸素発生とともに一部光エッチャングが起こり、電極表面に反応活性点が生成するためであると説明されている。

第2章では、上記のようにして活性化された電極の酸素発生光電流とフォトルミネッセンス (PL, 反応中間体から出る) に対する溶液中のアルコール添加の効果が詳しく調べられている。メタノール、エタノール、インプロパノールなどのアルコールを溶液中に添加すると、光電流が増加し、PL が弱くなる。この結果を種々の反応機構モデルをもとに定量的に解析し、これから、電極表面の $Ti-OH$ が光によって生成した正孔によっては酸化されないこと、すなわち、酸性溶液中では電極表面に露出したバルク型結晶欠陥内の $Ti-OH$ が酸化されることによって反応が進むことが証明されている。

第3章では、還元剤添加による PL 消光と酸素発生効率低下との関係、電極の活性化とエレクトロルミネッセンス強度との関係、遅延発光の減衰、これに対する還元剤の効果などが詳しく調べられ、これから、PL 発光種が光酸素発生反応の中間体であること、これがバルク内の化学種であることが証明されている。さらに、電極表面から削り取った粉末の透過電子顕微鏡観察を行い、これから活性化された電極表面には原子的ギャップが生じていて、これが反応の活性点となっていることが結論されている。

第4章では、溶液の pH の効果が調べられ、pH が高くなるにつれて光酸素発生の効率が高くなることが明らかにされている。この結果はプロトン解離により生成した表面 $Ti-O^-$ が活性点となるためとして説明されるが、これは、逆から見れば、表面 $Ti-OH$ が不活性であることを意味し、2, 3章の結果を支持するものと結論されている。

以上のように、本論文は、*in situ* 表面発光分光法という新しい手法を駆使し、 $n-TiO_2$ 電極上での光酸素発生反応の機構を分子レベルで明らかにし、表面に露出したバルク型結晶欠陥が反応の活性点になるという新しい機構に確固たる実験的証明を与えていた。この結果は、この方面的研究に新しい可能性をもたらし、多大の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。