

Title	Control of Atomic- and Nanometer-Scale Surface Structures of Metal Oxide Electrodes for Improvement of the Oxygen Evolution and Photoevolution Activity
Author(s)	辻子, 曜
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/43564">http://hdl.handle.net/11094/43564</a>
DOI	
rights	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

氏名	辻 子 <small>あきら</small> 曜
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 17111 号
学位授与年月日	平成14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	Control of Atomic- and Nanometer-Scale Surface Structures of Metal Oxide Electrodes for Improvement of the Oxygen Evolution and Photoevolution Activity (金属酸化物電極の表面構造の原子およびナノメートルレベルでの制御による酸素発生および光酸素発生反応の活性の向上)
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 助教授 村越 敬

### 論文内容の要旨

本論文は、高効率な酸素電極の開発を目的として、金属酸化物電極表面の原子あるいはナノメートルレベルでの構造制御およびこの酸素発生あるいは光酸素発生反応活性への効果について研究した結果をまとめたものである。序論、本文1～4章、および結論で構成されている。

序論では、本研究の背景と目的、本論文の構成について述べている。

第1章では、単結晶 TiO<sub>2</sub> (rutile) 電極の光エッチングによる規則配列ナノホールの形成ならびに (100) 面の選択的露出と水の光酸化活性の向上について述べている。(001)、(110)、(100) 面カットのいずれの TiO<sub>2</sub> (rutile) 電極でも、0.05M硫酸溶液中、正電位下で光照射を行うと光エッチングが起り、ナノメートルサイズの四角い細孔や溝が形成され、しかも壁面には (100) 面が選択的に露出することを見出した。これに対して熱濃硫酸による化学的エッチングでは (100) 面は露出せず、熱力学的に安定な (110) 面が露出する。これらの結果から、(100) 面の露出は光エッチングに特有のもので、光エッチングが速度論支配により進行するためであると結論している。

第二章では、光エッチングにより (100) 面の露出した電極、および、光エッチング前のいろいろな結晶面の露出した電極について、光エッチングの量子効率、光電流電位特性、発光強度を比較検討した結果を述べている。(100) 面の露出した電極は低照射強度下で水の光酸化反応に対して高い活性を示す。これらの結果をもとに水の光酸化反応の分子論的機構を世界ではじめて明らかにしている。

第三章では、イオン注入法により形成した電極表面の構造欠陥の酸素発生活性に及ぼす効果を述べている。RuO<sub>2</sub> または Ru<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 電極に Co<sup>+</sup>、Zn<sup>+</sup>、Ru<sup>+</sup> を注入すると酸素発生の過電圧が20～100mV 低下することを明らかにし、この過電圧の低下が電極表面の化学的組成の変化や表面積の増大によるものではなく、酸素発生に対して高活性なサイトになる結晶欠陥 (atomic gaps) の生成によるものであることを明らかにしている。

第4章では、酸素を含むアルカリ溶液中で特異的に観測される微粒子薄膜 TiO<sub>2</sub> 電極における光還元電流の挙動と発現機構について述べている。溶液の pH、照射光の波長、照射方向、電極電位、TiO<sub>2</sub> の結晶系などが及ぼす影響を調べ、光還元電流の発生はアルカリ溶液中で生じる表面アニオン種 (Ti-O<sup>-</sup>) に O<sub>2</sub> が強く化学吸着するためであると結論している。

結論では、以上の研究成果を総括し、この研究の創造性と意義を明らかにしている。

## 論文審査の結果の要旨

水の酸素・水素への分解およびこの逆反応はエネルギー変換技術の鍵となる反応で、この効率化は現代社会の最重要課題である。本論文は、現時点では活性の低い酸素電極の高活性化を目的として、金属酸化物電極表面の原子レベル、ナノメートルレベルでの構造制御とこれによる活性向上について研究した結果をまとめたものである。

第1章ではルチル型単結晶  $n\text{-TiO}_2$  電極の光エッチングによる表面構造制御について述べている。(001)、(110)、(100) 面カットのいずれの電極においても、硫酸溶液中、正電位下の光照射によって光エッチングが起り、nm サイズの四角の細孔や溝が形成し、壁面には(100)面が選択的に露出するというユニークな現象を見出し、これによって水の光酸化活性が向上することを明らかにしている。

第2章では、光エッチングにより(100)面の露出した電極と光エッチング前のいろいろな結晶面の露出した電極について、種々の光電気化学的挙動を比較・検討し、低照射強度下で(100)面が水の光酸化に対して高い活性を示すことを明らかにし、これをもとに水の光酸化反応について新しい分子論的機構を提案している。

第3章では、酸素発生電極に対するイオン注入の効果という新しい概念を導入し、これまで最も活性とされてきた  $\text{RuO}_2$  電極の活性がイオン注入によってさらに向上することを見出し、この活性化が高活性なサイトとなる結晶欠陥 (atomic gaps) の生成によるものであることを明らかにしている。さらに、第4章では、微粒子薄膜  $\text{TiO}_2$  電極について光還元電流が観測されるという現象をはじめて見出し、その発現機構を明らかにしている。

以上のように、本論文は、原子レベル、ナノメートルレベルでの電極表面構造の制御の方法をいくつか新しく開拓し、これによって酸素電極の活性化がはかれることを明らかにしている。これらの結果は極めて独創的なもので、学術的に大きな寄与をなすとともに、活性電極研究の分野に新しい有力な方法を提供している。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。