

Title	Influence of Nano and Atomic-scale Surface Structure of Metal Oxides on Water Decomposition Reaction Process
Author(s)	辻, 悦司
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/58259
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 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

水の光分解のための材料として、これまで数多くの金属酸化物の研究がなされてきた。特に、バンド構造などエネルギー準位に注目したバンドエンジニアリングによる研究は、高効率な光触媒の開発に大きな貢献をしてきた。しかし、その一方で、こうしたエネルギー準位間の電子移動論だけでは触媒活性の大小が説明出来ないものも多く存在し、これには触媒表面構造に依存した分子論的な反応メカニズムの解明が必要であることが以前から指摘されてきた。

そこで、申請者はこのことに注目し、最も代表的な（光）酸素発生触媒に対して、ナノから原子スケールでの表面構造の違いが、酸素発生反応へどのように影響するのかを詳細に検討した。これにより、様々な触媒材料に適應できる、新たな酸素発生反応触媒設計指針を構築することを目指し、研究を進めてきた。

同じ結晶型のTiO₂微粒子でも、その表面に露出している面指数やその組み合わせによって、その触媒活性は大きく異なる。しかし、その違いが何に由来するかを明確に示した報告例は少ない。申請者は、1つのTiO₂基板表面上に面指数の異なる結晶面の作製方法を確立し、それらの局所仕事関数を評価するために新たな測定法の確立を行った。その結果、異なる結晶面の間でポテンシャル勾配が形成されていることを見出した。これにより、光生成したキャリアの電荷分離が促進されていると考えられる。

一方、水分解プロセスの分子論的なメカニズムは、原子レベルでの表面局所構造にも大きく依存する。そこで、申請者は、TiO₂およびRuO₂表面の局所構造の違いが酸素発生触媒活性へ与える影響について調べた。始めに、酸素発生触媒であるRuO₂に対して、アモルファス構造がルチル型結晶よりも高活性であることを見出した。また、原子レベルで平坦なTiO₂単結晶に対して、光酸素発生中に原子レベルで表面構造が乱れることにより、光酸素発生活性が大きく変化することを明らかにした。さらに、ルチル型とアナターゼ型TiO₂微粒子に対して、光酸素発生時に形成するペロオキシド吸着種の安定性が異なることを示した。

論文審査の結果の要旨

本研究は、これまで水の光分解の高効率化のために行われてきたバンドエンジニアリングに重点をおいた研究とは異なり、電極触媒表面の局所構造と酸素発生反応活性との相関を明らかにすることを目的に行われたものである。本論文は以下に述べる5章および序章、方法論、結論から構成されている。

1章「2種の結晶面で構成されたナノ構造を有するTiO₂表面の作製」では、光エッチング反応を利用したパターンニングにより、ルチル型TiO₂単結晶上で(110)と(100)面の存在比を連続的に変化させた試料を作製している。

2章「2種の結晶面で構成されたナノ構造を有するTiO₂表面の仕事関数評価」では、走査型オージェ電子分光を用いて1章で作製した試料表面の局所仕事関数測定を行い、表面でのポテンシャル勾配形成を示唆している。

3章「アモルファスRuO₂酸素発生電極触媒の活性評価」では、高活性な酸素発生電極触媒であるRuO₂について、アモルファス薄膜の方がルチル型結晶薄膜よりも過電圧が小さいことを見いだし、それが構造自由度の高さに依るとする提案をしている。

4章「TiO₂表面における原子レベルでのラフニングが光酸素発生へ与える影響とpH依存性」では、水の光分解反応に伴って起こるTiO₂単結晶電極の表面ラフニングによって酸素発生の過電圧が小さくなることを見いだし、ラフニングによって構造自由度をもった表面構造が酸性溶液中で生じる中間体の安定化に寄与するとするモデルを提案している。

5章「結晶構造の異なるTiO₂表面での光酸素発生反応における表面吸着種の安定性評価」では、内部多重反射赤外吸収分光を用いて光酸素発生条件でTiO₂表面上に生じるペロオキシド吸着種の測定を行い、表面局所構造の違いにより安定性が異なることを示唆している。

以上要約すると、本論文は水からの酸素発生電極触媒について、その表面局所構造と反応活性（酸素発生過電圧）との関係を詳細に検討したものである。従来とは異なる観点でのアプローチにより得られた成果は理学的に貢献するところが大きい。よって博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。

【66】

氏名	辻 悦 司
博士の専攻分野の名称	博 士（理 学）
学 位 記 番 号	第 2 4 6 3 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 23 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学 位 論 文 名	Influence of Nano and Atomic-scale Surface Structure of Metal Oxides on Water Decomposition Reaction Process (水の分解反応プロセスに及ぼす金属酸化物表面のナノおよび原子スケール構造の効果)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 福井 賢一 (副査) 教 授 松村 道雄 教 授 宮坂 博 准教授 今西 哲士