The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ELECTROCHEMICAL STUDIES ON RUTILE CATALYSTS
Author(s)	三宅, 幹夫
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2639
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【34】

氏名・(本籍)	三宅幹夫（みやけ みきお）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 3940 号
学位授与の日付	昭和52年3月25日
学位授与の要件	工学研究科 応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**酸化チタンの触媒作用に関する電気化学的研究**
論文審査委員	(主査) 教授 田村 英雄 (副査) 教授 吉川 彰一　教授 田中 敏夫　教授 庄野 利之 教授 塩川 二朗　教授 三川 礼　教授 戸倉仁一郎 教授 永井 利一

論文内容の要旨

本論文は，光を照射した半導性ルチル触媒上で進行する不均一系接触反応を，電気化学的手法を適用して解析した結果をまとめたものであり，全7章からなっている。

第1章は緒言であり，半導体の電気化学に関する研究の現況について概説し，さらに本研究の目的と概要を述べている。

第2章では，光を照射したn型半導体であるルチル電極上でのアルコール類の電気化学的酸化反応について検討し，電気化学的手法による解析の結果，反応は二段階過程で進行することを見い出している。また，光強度や溶液のpH変化などの効果から，ルチル表面のTi^{+}サイト数が，この反応において重要な役割を演じていることも指摘している。

第3章では，光を照射したルチル触媒上におけるメタノールとキノン類の混合溶液の不均一系接触作用による酸化還元反応を主として局部電池機構に基づく電気化学的手法によって解析して，その反応機構を明らかにしている。またこの場合キノン系で，より貴な酸化還元電位を有するものとの組合わせの方が，大きい反応速度を示すことを明らかにし，電気化学的手法による解析結果から，その接触反応の速度，換言すればそこに用いた触媒の活性を電子エネルギーに関して統一的に論じ得る可能性を示している。

第4章では，アルコールと酸素との接触反応を，前章と同様の手法によって解析している。その結果アルコールも酸素も共に，ルチル触媒と電荷の交換を経て反応していることを見い出して，ここに新しい反応機構を提示している。またルチルの表面に吸着された水酸基のその被覆率が反応速度におよぼす効果について，電気化学的に求めた結果と化学的な手法で得られた結果とを比較検討し

て，電気化学的手法による解析の有効性を証明している。

第５章では，光を照射した半導体ルチルの触媒上で，局部電池機構によって進行すると考えられる不均一系接触反応が，光増感電解酸化反応による酸化過程と，熱力学に従う通常の還元過程とから成っていることに着目して，不均一系接触反応を，光を照射したルチル陽極と，金属あるいはｐ型半導体のリン化ガリウム陰極より成る電気化学的光電池反応に展開することに成功している。なおこれらの光電池について，その量子収率やエネルギー収率についても検討している。

第６章では，前章の結果をふまえて，逆に電気化学的光電池反応として知られているものを，光を照射した半導体ルチル触媒上で，不均一系接触反応として進行させることの出来ることを実証し，これらによって光を照射した半導体ルチル触媒上での反応が，局部電池機構によるものであることを明確にしている。

第７章は結論であり，本論文で得られた知見を総括して述べている。

論文の審査結果の要旨

本論文は，光を照射した半導体触媒上で進行する不均一系接触反応の解析に，電気化学的手法を適用しようとする，全く新しい考えに基づく研究であり触媒としてはｎ型半導体であるルチルを用い，アルコール類の酸化反応と，キノン類や酸素などの還元反応とを組合わせた系についての速度論的研究の結果をまとめたものであって，以下のような新しい知見と結論を得ている。

光を照射したｎ型半導体を電極触媒とした電極による，アルコール類の電解酸化において，メタノール，エタノールならびに2-プロパノールなどの場合に電流二倍効果（current doubling）のあることを見い出した。

さらにメタノールにキノンを溶解した系での，光を照射したルチル触媒による不均一系接触反応の速度論的解析ならびに反応機構の解明に，電気化学的手法による解析法を適用すれば，極めて迅速かつ容易に行うことができ，考察も精度高く詳細に展開できることを見い出し，このような系での接触反応が局部電池機構によって進行することを明らかにしている。

また，この不均一系接触反応を，電気化学的光電池系へ展開することに成功したことは，局部電池機構の証明のみに止まらず，半導体の電気化学ならびに半導体電極による光エネルギーの電気化学的転換法の開発に寄与するものである。

本論文は半導体の電気化学の基礎理論面において貢献するところが大きくさらに工業的な面でもその成果は高く評価される。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。