



Title	光励起された半導体上における電荷移動反応に関する研究
Author(s)	小林, 哲彦
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33383
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 <a>〉 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

【4】

氏名・(本籍)	小 林 哲 彦
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 6 0 2 9 号
学位授与の日付	昭和 58 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	光励起された半導体上における電荷移動反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 田村 英雄 教授 塩川 二郎 教授 岡原 光男 教授 田中 敏夫 教授 永井 利一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は半導体材料を用いた高性能の光電気化学的太陽光エネルギー変換システムの開発を目的として、半導体/電解質溶液界面で起こる電荷移動反応の速度に影響を及ぼす種々の因子について検討した結果をまとめたもので、緒論と 2 章及び総括とからなっている。

緒論では、本研究の目的とその概要を述べている。

第 1 章では、n 型半導体である酸化チタン、酸化鉄 (Ⅲ)、酸化タングステン及び酸化亜鉛などを、電気化学光電池の光負極として用いた場合に起こる競争光酸化反応について調べ、競争光酸化反応の選択性が、(1)電極を照射する光の強度、(2)溶液の pH、及び(3)電極の表面に存在する傷の量などによって大きく変化することを見出し、これに基づいて競争光酸化反応の選択性は(1)光強度により変化する価電子帯中の正孔の擬似フェルミレベルのエネルギー位置、(2)溶液の pH によって変化する電極表面の水和層の帯電状態、ならびに(3)電極表面の傷の部分に生成した格子欠陥の物理・化学的性質などのそれぞれに支配されるとして合理的に説明されることを示している。

さらに、半導体光負極の酸化電流特性と競争光酸化反応の選択性とを、速度論的に関連づける理論を提出し、これを酸化チタン光負極において得られた本実験結果に適用して、理論の妥当性を立証している。

第 2 章では、酸化チタンを光触媒として用いた場合に起こる光誘起不均一反応について検討し、触媒表面の傷の少ない光照射部分で光酸化反応が、また光照射に関係なく傷の多く存在する部分で還元反応が、それぞれ選択的に進行することを明らかにし、この結果から光触媒表面の傷部に生成した格子欠陥が、還元反応における伝導帯中の電子の移動を促進する媒体として作動する、とする機作を示

唆している。

さらに、酸化チタン触媒の表面に担持した白金による還元反応の促進効果について調べ、その効果には2種の機構のあることを見出し、その一方は白金本来の高い電極触媒能に由来し、他は白金が酸化チタン表面で電子準位を形成し、伝導帯の電子を非局在化していることに由来することを、それぞれ、明らかにしている。

総括では、本研究で得られた結果及び知見をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は光励起される半導体を用いて、電気化学光電池における光負極上での酸化反応、並びに半導体光触媒における光酸化反応と還元反応での電荷移動速度を支配する因子と、それらの反応の機作を明らかにすることにより、新しい高い効率の太陽光エネルギー変換システムを開発するための基礎的資料を確立しようとしたもので、以下のような新しい価値ある知見を得ている。

- (1) 半導体を電解質の水溶液中で光負極として用いた場合、水の分解その他数種の光酸化反応が競争的に進行するが、照射する光の強度や溶液のpHによって、反応の選択性が変化することを見出し、この光酸化反応は価電子帯中に光励起された正孔の酸化力並びに擬似フェルミレベルなどに支配されることを明らかにした。
- (2) n型半導体である酸化チタン電極の表面に存在する格子欠陥が、光励起された正孔と電子の再結合中心並びに水の酸化の活性サイトとなることを見出し、さらに格子欠陥サイトにおける水の光酸化に関する新しい反応機構を導いた。
- (3) 酸化チタン電極/電解溶液界面での電荷の流れに関するモデルを考え、これに基づいた光酸化電流に関する理論式をたて、光電流-電位特性と反応種の酸化反応性が関連づけられることを示した。
- (4) 半導体光触媒反応では、触媒表面の格子欠陥の少い部分において光酸化反応が、また格子欠陥の多く存在する部分において対応する還元反応が、それぞれ選択的に進行することを明確にした。
- (5) 酸化チタン触媒上に担持した白金が接触還元反応を促進する機作を明らかにし、触媒表面の格子欠陥サイト上へ白金を担持させることにより触媒作用を向上させる新しい手法を理論的に導出した。

以上の結果は光半導体の電気化学的応用を展開する上において基礎的な知見を与えるものであって、学術及び応用の両面において貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。