Osaka University Knowledge Archive

Title	n型半導体電極における光電気化学過程の反応機構と表面中間体
Author(s)	津村, 顯
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33909
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【51】

氏名・（本籍）	津村　顯（つ むら あきら）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第　6487　号
学位授与の日付	昭和59年3月24日
学位授与の要件	基礎工学研究科　化学系専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**n型半導体電極における光電気化学過程の反応機構と表面中間体**
論文審査委員	（主査） 教授　坪村　宏 （副査） 教授　伊藤　龍象　　教授　今中　利信

論文内容の要旨

太陽光エネルギー利用の観点から半導体電極を用いた湿式光電池が注目されている。この方法の主要な問題は太陽光を良く吸収し高いエネルギー変換効率をもつ半導体電極を開発することである。理論的には1.4eV程度のバンドギャップをもつ半導体（Si, GaAs, CdSe など）が最も高い効率を持つことが示されているが，このような半導体は一般に水溶液中で化学的に不安定であり，光照射によって腐食反応を起こす。従ってこの腐食を防止できる条件を見出す必要がある。私は安定で効率の高い光電池を得る条件を見出すことを目的としてn型半導体電極における光電気化学過程の反応機構と表面中間体について研究を行った。

従来このような研究は主に電気化学的方法（電流－電位曲線の測定，微分容量の測定など）により行われていたが，本研究ではこれに加え，新しく分光学的測定法を用いた。これは光励起や溶液中の酸化剤からの正孔注入によって生じる半導体電極表面からの発光を測定する方法であり，電極上で起こる反応の機構を探る上で非常に有効であった。

まずn－GaP半導体電極の腐食反応の機構について研究した（第一章）。電極容量の詳しい測定から電極表面のエネルギーが光照射や溶液中のRedox系により変化することを見出し，これから電極表面に正の電荷が蓄積し，これが光腐食反応の前駆体として働いていると結論した。この正の電荷は半導体表面でエネルギー緩和を受けた正孔であると考えられ，これを表面捕捉正孔と名づけた。また効率が良く安定な湿式光電池を得る条件は，この表面捕捉正孔を還元できるRedox試薬を溶液中に加えることであることを実験的に明らかにした。

つぎにn－GaPについての結論がn－CdS，n－TiO，n－TiO_2などの他の半導体電極にも拡張で

きるかどうかを調べた（第二章）。光励起により生じる発光と溶液中の酸化剤の正孔注入により生じる発光（電解発光）との比較から，これらの半導体から出る発光には表面準位に由来する発光が含まれ，この表面準位はn－GaPにおける表面捕捉正孔と似た性質を持ち光アノード反応の前駆体となっていると解釈した。

n－GaP電極において新しく提唱した表面捕捉正孔のモデルを明らかにするためにn－GaPの電解発光についてさらに詳しく調べた（第三章）。これにより，上述のモデルは一層確かなものになった。

n－TiO_2電極は化学的に安定で水を光酸化して酸素を出すため，その光電気化学過程は特に興味深い。そこでn－TiO_2電極における電極反応機構について詳しく調べた（第四章）。これにより，水の酸化反応の中間体として働いていると考えられる表面準位からの発光を見出し，さらにこの表面準位がOH・ラジカルの表面付加物と帰属されると結論した。

以上の研究の結果，n－GaP，n－CdS，n－ZnOおよびn－TiO_2のような半導体電極には光アノード反応の前駆体として働く表面準位が存在することが明らかになった。さらにこれらの表面準位の化学的な起源も明らかになり，これらは半導体ごとに異なっており，たとえばn－GaPでは表面捕捉正孔であり，n－TiO_2ではOH・ラジカルの表面付加物であると結論した。エネルギー変換効率が高く安定な湿式光電池が得られる条件は，これらの表面準位を還元できるRedox試薬を溶液中に加えることであると結論した。このように本研究は実用的に湿式光電池を開発するための有益な知見を与えた。

論文の審査結果の要旨

半導体電極を用いる湿式光電池は光により外部回路に起電力を発生するのみならず，場合によっては電解質溶液中の物質に化学変化をおこし，光エネルギーを化学エネルギーとして変換貯蔵する作用をもち，太陽エネルギー有効利用の観点から大きい関心をひいている。しかし多くの半導体電極は光電流の発生に伴い自らを腐食・溶解するので上記光電池を有効に働かせるためには，この腐食・溶解を防止する手段を考えねばならない。本研究は，まず電解質水溶液中におけるn－GaP半導体電極の光電気化学的性質，すなわち光アノード電流と電極電位との関係およびフラットバンド電位などをくわしくしらべ，光によって半導体に生じた正孔は表面に到達した後，表面捕捉正孔と呼ばれるべき準安定状態（一種の表面準位）を形成し，これがアノード反応の中間体となることを結論し，この準位のエネルギー位置を推定した。ついでこの半導体電極が電解電流に伴って発光を生じることを見出し，そのスペクトルをしらべ，この発光が伝導帯から上記表面準位への電子の遷移に伴って生じるものと結論した。さらにn－CdS，n－ZnO，n－TiO_2などの半導体電極についても同様の発光バンドが存在することを見出し，これからこれら半導体に対してもアノード反応の中間体となる表面準位の存在を結論した。TiO_2についてはこれが水の電解反応の中間体として働くことを結論し，その化学構造についても推論した。

このように本研究は半導体電極の光アノード反応の機構に重要な新たな知見を加え，その安定化や反応促進の方法に示唆を与えたもので博士論文に値するものと認める。