



Title	An Approach to Ideal Semiconductor Electrodes for Efficient Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Modification with Small Metal Particles
Author(s)	日野上, 麗子
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/40689">https://hdl.handle.net/11094/40689</a>
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</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

氏 名	ひの がみ れい こ 日 野 上 麗 子
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 9 4 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平成10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	An Approach to Ideal Semiconductor Electrodes for Efficient Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide By Modification with Small Metal Particles (半導体電極を用いる二酸化炭素の光電気化学的還元－金属微粒子担持による高効率化へのアプローチ)
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

### 論 文 内 容 の 要 旨

太陽エネルギーを利用した二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) の還元固定にはいろいろな方法が提案されているが、半導体電極を用いる光電気化学的方法は最も簡便な方法で将来的には有望である。本論文は、新規で高効率な  $\text{CO}_2$  の光電気化学的還元系を構築することを目的として、半導体上に金属微粒子を担持するという新しい型の電極を用いて  $\text{CO}_2$  の光電気化学的還元の研究を行った成果をまとめたものである。 $\text{CO}_2$  の還元は高い活性化エネルギーを必要とする複雑な反応であるが、この型の電極はこのような反応に対しても有用であることを明らかにした。

第1章では、銅微粒子を担持したP型シリコン電極を用い、これが  $\text{CO}_2$  飽和の電解質水溶液中において約0.5Vという高い光起電力を発生し、かつ、担持した金属微粒子の高い触媒能によってメタンやエチレンなどの有用な生成物を生成することを明らかにした。また、電極表面のSEM観察、電流－電位特性、生成物の電流効率の電位依存性の解析などをもとに、金属を微粒子状に担持した電極上での光還元反応の機構を考察し、この型の電極が  $\text{CO}_2$  の光電気化学的還元に対して理想的な電極になっていることを明らかにした。

第2章では、第1章の結論の一般性を検討するため、銅のほか、金、銀などの微粒子を担持したP型シリコン電極について研究を行い、銅の場合と同様に約0.5Vという高い光起電力を発生し、かつ、担持した金属微粒子の触媒能によって  $\text{CO}_2$  が一酸化炭素に高選択的に還元されることを明らかにした。

第3章では、 $\text{CO}_2$  の溶解度の高い非水溶媒を用いて  $\text{CO}_2$  の光電気化学的還元を行い、上述の電極が0.7Vという非常に高い光起電力を発生し、また、少量の水を添加した溶媒中では高電流密度下においてもメタン、エチレンなどを生成することを明らかにした。

第4章では、シリコン電極の表面のバンドエネルギー（フラットバンド電位）が溶液中に存在するハロゲン種によってシフトし、これによって光エネルギー変換効率を向上できることを見いだした。また、このシフトが表面に  $\text{Si-X}$  ( $\text{X}=\text{ハロゲン原子}$ ) 結合が生成することによって表面結合双極子が増加し、表面電位が変化するためであることを明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

エネルギー問題、地球環境問題は現代社会に課せられた最重要課題であるが、この中に大気中の二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) 濃度の低減が大きな課題として含まれている。本論文は、長期的な視点から、この課題の解決のためには、半導体電極を用いる  $\text{CO}_2$  の光電気化学還元が有望と考え、この高効率化のための新しい半導体電極の構造を提案し、これを実験的に詳細に検討して、これが理想的な半導体電極であることを示している。

本論文で提案されている新しい半導体電極は、P型半導体電極上に  $\text{CO}_2$  還元の触媒となる金属を微粒子状にまばらに施すというものである。まず第1章では、銅微粒子を担持したP型シリコン電極が検討され、この電極が、銅を連続薄膜として付けた電極とは異なり、金属銅電極に比べ約0.5Vほど正の電位で  $\text{CO}_2$  を還元して効率よくメタン、エチレンを生成することが示されている。この結果を踏まえて、金属微粒子を担持したP型シリコン電極上での光起電力発生機構が考察され、この型の電極が、 $\text{CO}_2$  還元の高い触媒能を示し、かつ、高い光起電力を発生するという理想的な特性をもつことが結論されている。

第2章では、上記の結論の一般性を確かめるために、銅微粒子のほかに金や銀の微粒子を担持したP型シリコン電極が検討され、これらの微粒子を担持した場合にも、銅微粒子を担持した場合と同様に、金属微粒子による高い触媒活性が現れ、かつ、高い光起電力が現れることが示されている。

第3章では、 $\text{CO}_2$  の溶解度の高い非水溶液中での  $\text{CO}_2$  の光電気化学的還元が検討されている。これによって、アセトニトリルを溶媒に用いた非水電解質溶液中でも、水素源として0.3M程度の水を存在させると、水溶液中と同様に、高い触媒活性と高い光起電力が現れることが示されている。

第4章では、一層の高効率化をはかるために、シリコン電極表面の終端結合の制御によるフラットバンド電位のシフトが検討されている。この結果、シリコン電極をフッ化水素酸中に浸すと、フラットバンド電位が正方向にシフトし、これによって光還元反応の光起電力が向上することが示されている。フッ化水素酸処理によるフラットバンド電位のシフトは、シリコン表面の  $\text{Si-OH}$  結合に変わって  $\text{Si-F}$  結合が生成し、これにより、表面結合ダイポールが変化し、表面電位が変わるためと説明されている。

以上のように、本論文は、高効率な  $\text{CO}_2$  の光電気化学的還元に向けて新しい型の電極を提案し、これを詳細に検討して、この型の電極が理想的な電極であることを明らかにするとともに、半導体表面のナノメートルスケール、原子スケールでの構造制御という最近の最先端の課題に対しても重要な学術的寄与をしている。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。