

氏 名 目 黒 真 作

授 与 学 位 工 学 博 士

学位授与年月日 昭和 59 年 3 月 14 日

学位授与の根拠法規 学位規則第 5 条第 2 項

最 終 学 歴 昭和 36 年 3 月

山形大学工学部応用化学科卒業

学 位 論 文 題 目 Ni マトリックス複合電極の光電気化学的特性

論 文 審 査 委 員 東北大学教授 外島 忍 東北大学教授 岡部泰二郎

東北大学教授 江島 辰彦

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

光エネルギーを化学エネルギーまたは電気エネルギーに直接変換することを目的とした研究は近年、国の内外で急増し電気化学関係の報文の数の 40 % を占めるまでになっている。そして電気化学的な取り扱いにおいてはその受光体である半導体素子に研究の焦点があてられている。光応答性半導体電極に要求される性質としては、まず受光波長領域の広いことすなわち禁制帯幅の小さいこと、つぎに変換効率が高いことすなわち光励起で生じた電子と正孔の対が有効に利用できること、さらに化学的安定性などである。しかしこれら全ての点で満足な半導体電極は得られていない現状にあると言わざるを得ない。本研究の 1 つの目的は半導体的な性質を持つ電極をより簡便な方法で作出し、電極の光腐食を或る程度許容し得るものにするのである。TiO₂ は禁制帯幅は比較的大きいが、その化学的安定性の故に単結晶、アモルファス、CVD などによって半導体電極の研究対象として多数とりあげられている。CdS は禁制帯幅が小さいため古くから応用されているが化学的安定性において劣る。WO₃ はエレクトロクロミック現象を示すため表示素子として注目されている。ZnO はアルコールなど有機物の光アノード酸化用電極として研究されている。以上は n 形半導体電極で光アノードとなるが、ここでマトリックス金属として用いた Ni はその酸化物が P 形半導体となる。本研究では以上の素材を用いて、半導体的性質をもつ複合電極を分散めっき法など比較的簡便な方法を用いて製作した。本研究のもう 1 つの目的は、これら複合電極の光アノード溶

解にとって代り得る新しい酸化還元系を見出すことである。その反応は電極の光腐食を抑制するのみならず、特定の半導体性複合電極上で、光励起によって生じた活性な電子または正孔による特異な反応である。

第 2 章 電着塗装と分散めっきによる機能表面の作成

電着塗装における電着機構と分散めっきにおける共析機構とは、荷電粒子の泳動が大きく関与するという点で共通であり、両電析面が不均質表面であるという点でも共通である。電析過程については電着塗装の場合、表面が樹脂ポリイオンによって覆われた顔料（半導体粒子）が、また分散めっきの場合マトリックス金属カチオンと共存する酸化物（または硫化物）コロイドが、その電位によって、電極近傍に生成している拡散層内を電極へ向かって泳動し電析または凝析する。また電析物不均質面は前者では電着樹脂層内に半導体粒子が分散しており、後者ではマトリックス内に半導体粒子が分散して表面に露出している部分が半導体性電極としての機能を発現しているものである。これらの表面を走査電子顕微鏡で観察し、加熱処理による表面状態の変化と光応答複合電極機能に関連づけた。

第 3 章 Niマトリックス複合電極

複合電極表面は半導体粒子がマトリックス表面から溶液面に露出し、マトリックス表面は不動態化していることが好ましく、さらに半導体自身が不溶性であれば理想的である。しかし実際には半導体分散粒子とマトリックスNiの両者において光アノード反応による腐食は不可避と考えざるを得ない。そこで本章ではn形半導体性複合電極として分散質が安定なTiO₂-Ni複合電極、分散質が酸化溶解されやすいCdS-Ni複合電極、さらにP形半導体性複合電極NiO-Niについて酸性水溶液中および塩基性水溶液中における腐食測定を遮光下および光照射下で行ない、Ni電極の場合と比較した。その結果腐食分極曲線は概ね混合支配となったがNiO-Ni複合電極の場合、酸性水溶液中ではカソード支配、塩基性水溶液中ではアノード支配を示した。またTiO₂-Ni, NiO-Ni複合電極はNi電極に比べて腐食電流は小さく複合表面の耐腐食性を示したが、CdS-Ni複合電極はNi電極の数倍から数十倍の腐食電流となることが判明した。さらにn形半導体性複合電極としてTiO₂-Ni, P形半導体性複合電極としてNiO-Niを用いて光電池を構成し、その光起電力と光電流を測定し、光電池の基本的特性を各電極の分極曲線を基に考察した。

第 4 章 n形半導体性複合電極

4-1では電着TiO₂-ポリアクリレート複合電極について述べた。これはn形半導体TiO₂粒子を懸濁したポリアクリル酸樹脂水溶液から電着によってNi表面に塗装したものであり、電解質水溶液から塗膜内を拡散してくる酸化還元系を、半導体粒子表面の光照射によって生じた電子や正孔により還元または酸化するものである。反応速度は基板Niを通して電位により制御できることは他の電極と同様であるが、単結晶などに比べて表面積が著しく大きいことから反応速度の増大が見込まれる。この観点から電極の分極特性、光起電力、光電流などについて測定を行なった。その

結果、光電流は数百 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ となるが、この電流はほとんどが基板 Ni のアノード溶解に基くものであり、水溶液中に添加した還元剤の光電流に対する寄与は非常に小さいことがわかった。当初の目的を果たすためには電導性が大きく、電気化学的活物質を透過しやすくそして塩基性水溶液中で安定な樹脂ポリイオン塗膜をより薄く塗装した複合電極を作る必要のあることが判明した。

4-2 では分散めっき法による TiO_2 -Ni 複合電極について述べた。 TiO_2 粉体を Ni めっき浴中に懸濁させ、分散めっきを行なったものを 750°C 、 10^{-5}Torr で 30 分間減圧加熱することにより、酸素不足型の n 形半導体としたものを TiO_2 -Ni 複合電極とし、その光電気化学特性を調べた。その結果この電極は塩基性水溶液中で $0.5\text{ V}_{\text{vs. Ag/AgCl}}$ 、Cl⁻ より卑な電位領域では n 形半導体として TiO_2 単結晶電極と同等の機能を示すが、それより貴な電位ではマトリックス Ni の溶解を起こして電極は破壊する。また非水溶媒炭酸プロピレンの溶液中ではマトリックスの溶解は非常に小さくなり、光アノードの機能を有効に引き出すことができるが、I⁻イオンなどの還元体はマトリックスの不動態酸化物表面を活性化するためか、電極の破壊を促進する傾向を持つことがわかった。

4-3 では分散めっき法による CdS-Ni 複合電極について述べた。CdS は禁制帯幅が小さく、光エネルギーを有効に変換し得る半導体であるが、光アノード溶解という点で他の半導体に劣る。CdS-Ni 複合電極の作成法は加熱処理を必要としない点以外は TiO_2 -Ni 複合電極と同様であり、測定は分極特性、光電流、光起電力などについて行なった。塩基性水溶液中では $+0.4\text{ V}_{\text{vs. Ag/AgCl}}$ 、Cl⁻ より貴の電位で CdS の溶解が著しくなるが、これより卑の電位領域では他の研究者らによる CdS 単結晶電極と類似した機能を示した。とくに電解液中に SO_3^{2-} などの還元剤があると電極上の光アノード反応は添加 SO_3^{2-} の酸化に移り電極の溶解は抑えられる。またこの電極のアノード溶解は、溶液を炭酸プロピレンに変えることにより著しく小さくなり、逆に光電流はむしろ増加の傾向を示した。しかも $1.2\text{ V}_{\text{vs. Ag/AgCl}}$ 、Cl⁻ (PC) の電極の破壊は起こりにくく、 TiO_2 とは異なって還元剤として添加した I⁻ の効果も発揮された。

4-4 では分散めっき法による WO_3 -Ni 複合電極について述べた。 WO_3 粉体を Ni マトリックスで分散めっきし、空气中で 300°C 、15 分間加熱して n 形半導体性複合電極とした。 WO_3 は、マトリックス Ni の安定な塩基性水溶液に化学溶解を起こすため、水溶液中では光アノードとしての機能を十分に引き出すことは不可能である。しかし炭酸プロピレン溶液中では複合電極の電気化学的溶解は電流値で 2 桁近くも小さくなり、光電流の相対値は大きくなる。そして還元剤として添加した I⁻ の光アノード酸化が WO_3 -Ni 複合電極の光アノード溶解にとって代ることがわかった。

4-5 では分散めっき法による ZnO-Ni 複合電極について述べた。ZnO 粉体を懸濁した Ni めっき浴から分散めっきした電析面を 10^{-5}Torr 、 730°C で 30 分間減圧加熱することにより n 形半導体性複合電極とした。光アノード電流は pH の増加とともに大きくなるが、溶液中に各種アルコールやアルデヒドを添加すると、全ての pH において光アノード電流は約 2 倍に増加した。そしてエタノール溶液の pH 12.6 におけるマクロ光電解を行なってアセトアルデヒド生成を確認した。アセトアルデヒドの電流効率率は 5 時間経過以降徐々に低下したが、この原因としてはアルデヒドの光分解、より高次の酸化物へのアノード酸化さらに電極の劣化などがあるが、前 2 者の原因の可能性が大きい

と考えられる。

第 5 章 P 形半導体性複合電極 - NiO - Ni 複合電極

リチウムをドープした単結晶 NiO は P 形半導体電極となり、この電極は +1.0 V_{vs.} SCE より卑な電位ではアノード溶解などのファラディ過程を含まないことが知られている。本研究では金属 Ni を空气中で 730 °C 15 分間加熱することにより P 形半導体性複合電極を得た。この電極の Mott - Schottky プロットは直線性を示し、フラットバンド電位は pH 5 の溶液中で +0.9 V_{vs.} Ag/AgCl, Cl⁻ となり他の研究者の値より 0.1 V ほど貴であるがほぼ妥当な値と考えられる。またフラットバンド電位は pH に直線的に依存し、その傾きは -60 mV/pH となった。しかし光起電力は pH 4.8 で極大を示した。これは NiO 表面の還元、吸着 O₂ の H₂O₂ への還元などの影響があるものと思われる。この電極の光カソード電流は CO₂ の吹込みによって増加し、光照射下マクロ電解 6 時間後の光カソード室溶液からホルムアルデヒドがガスクロマトグラフによって検出された。この電極は光腐食の少ない光還元用電極として、また不均一系光触媒反応への応用の可能性などにおいて有用であると考えられる。

第 6 章は結論である。

審査結果の要旨

光エネルギーの電気化学的変換はエネルギー変換工学の一つとして近年注目されているが、それに用いる光応答性半導体電極に光腐食がおこることが重大な障害になっている。これを防止するための研究が数多く行われているが未だ十分なものは開発されていない。本研究は光腐食を極力低減するために、半導体的な性質をもつ物質をNiと共新させたマトリックス複合電極を簡便な方法で化成し、あわせて光アノード溶解を回避できる不均一系光電気化学触媒反応の可能性を追求したもので、全文6章よりなる。

第1章は緒論であり、本論文の目的と構成を述べている。

第2章では、複合電極の作製法として電着塗装法と分散めっき法をとり上げ、両法とも分散質粒子の電位が寄与するものの、良好な特性を得るにはNiをマトリックスとしTiO₂、CdS、ZnOなどのn形半導体性複合電極の作製にはNiめっき面の加熱酸化によるものがよいことなどを見出し、それをX線回折および電子顕微鏡による表面状態の観察結果より確認している。

第3章では、複合電極の光腐食を遮光時と光照射時の腐食分極曲線を測定することによって腐食電位と腐食電流の両者より検討し、腐食電流が分散質の種類によって大きく変化することを見出している。

第4章および第5章は、それぞれn形およびp形半導体性複合電極についての光電気化学的挙動を分極特性、光電流、アクションスペクトル、容量特性、光起電力、耐久性、還元剤濃度の影響などから調べた結果を述べたものである。

TiO₂-Ni複合電極は単なる電位領域ではTiO₂単結晶に劣らない特性をもつこと、ZnO-Ni複合電極はアルコールやアルデヒド類の光アノード酸化用の電極としてZnOの単結晶や焼結体電極と同時の特性を示すこと、CdS-NiおよびWO₃-Ni複合電極では特に炭酸プロピレン中でアノード溶解が少なく、特に前者では還元剤I⁻の添加により光アノード電流の大部分がI⁻の酸化電流となること、またNi-Ni複合電極はO₂、H⁺およびCO₂の光還元用電極として作動することなどの新知見を得ている。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、半導体性質をもつ物質をNiと共新させた複合電極で光応答性電極を簡単に作成できることを示し、光腐食を低減するための諸検討を行い、単結晶電極に劣らない特性が得られることを明らかにし、還元剤の添加によって不均一系光電気化学触媒反応を可能ならしめることを見出したもので、電気化学ならびに電気化学工業の発展に寄与するところ少くない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。