

Studies on the Photoelectrochemistry of Anodic Lead Oxide Films

P.Veluchamy

December 1996.



則正しい形状であること、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ を含む水溶液中における光電流－電位曲線によると、理想的な半導体電極で見られるような特性を有していること、光電流量子効率が80%に及ぶ非常に高い値を示すことなど、非常に興味深い知見を得ている。特にこの量子効率の値は、従来この物質について報告されてきたものに比して著しく高く、固体素子への応用を含めた今後の可能性を示唆するものと考えられる。

第5章では、アルカリ水溶液中における鉛電極の電気化学挙動及び酸化物被膜形成に及ぼす共存 SO_4^{2-} 、 CH_3COO^- 、 NO_3^- 、 Cl^- イオンの影響を論じている。まず NaOH のみを含む水溶液中において形成される薄膜に比して、 SO_4^{2-} 以外のアニオンを添加した溶液中で形成される被膜は、いずれも膜質が悪く、光電気化学的活性も低いが、 SO_4^{2-} イオン添加浴から形成される薄膜はポーラスでしかも光電気化学活性に富むものであると見出し、これらがアニオンとの間で形成される鉛の塩の溶解度などが関係しているものと推測している。

第6章では、 PbO の陽極酸化法ではなく、水溶液中での化学反応により高結晶性の α - PbO 、 β - PbO 粒子を形成する簡便でしかも新規な方法を開発した内容を論述している。例えば、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 水溶液中に NaOH の固形試薬そのものを加えると、直ちに高結晶性の α - PbO 粉末が形成され、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中に加えると(0k0)の面がでた板状の β - PbO 結晶が形成されることを見出している。 NaOH の溶解に伴う発熱が $\text{Pb}(\text{OH})_2$ の瞬時の脱水による PbO 形成を引き起こし、対イオンの違いが α か β かを定める因子であることを推測している。このことは、鉛以外の基板上に PbO の薄膜作製を可能にする上でのヒントを与えるものと考えられる。

第7章では、以上の内容をまとめるとともに、固体素子作製における今後の展望についてもふれている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、可視光領域に吸収を有する半導体でありながら、従来、ほとんど注目されてこなかった PbO を取り上げ、陽極酸化法という極めて簡便な手法により、非常に高い光電極活性を有するその薄膜を作製する条件を見だし、その機構並びに諸特性を詳細に明らかにしたものである。

まず第1章では、本研究の学術的背景について述べている。鉛電極はそのほとんどが鉛蓄電池と関連した研究であり、必然的に硫酸溶液を用いることになり、電極反応による PbSO_4 や PbO_2 の生成等に限られてきた。それに対して本論文では、アルカリ水溶液を用いて、半導体として興味深い PbO が形成されることに注目して、検討を開始している。

第2章では、 Na_2SO_4 を含む NaOH 溶液中で、定電位電解と定電流電解により、様々な電解電位、電解電流値で陽極酸化を行い、 PbO 薄膜形成過程を追っている。

その結果、PbO 形成電位において、まず最初に α -PbO 膜が、その後に β -PbO 膜が形成されることを見いだした。そのいずれも半導体で光電流の作用スペクトルのデータに基づき、間接遷移モードのそれらの禁制帯幅を見積もった結果、それぞれ 1.95eV、2.67eV となり、それらの文献値と一致することを確認している。

第3章は、PbO 被膜生成の浴温、電位、時間依存性の解析により、いずれの場合にも β -PbO が形成されてから α -PbO が形成され、しかもアルカリ性溶液に特徴的なことではなく、酸性溶液中、さらに物理的手法による生成過程にも見られる普遍的な現象であることを結論している。

第4章では、広い電位範囲で電解を行い、得られた膜の評価を行い、光電気化学活性の最も高い膜を作製する条件を決めている。結果によると、-0.3V(vs.SCE)で作製される膜が結晶性、その配向性が高く、光電流量子効率も80%と、従来の報告に比して極めて高い値となることを見出している。

第5章では、被膜形成における溶存対アニオンの影響を影響を検討し、 SO_4^{2-} イオンを含む場合にのみ、光電気化学活性に富むことを見出し、その理由について論じている。

第6章では、水溶液中における化学反応により高結晶性の α -PbO、 β -PbO 粒子を形成する方法を確立し、この場合にも溶存対イオンによりそれらの選択的合成が可能であることを明らかにしている。

第7章では、以上の内容をまとめている。

以上の通り、本論文では、今まで光電極用半導体について膨大な検討がなされてきている中で、ほとんど注目されてこなかった PbO について、その簡便な作製法と興味深い特性を見だし、今後特にソリッドステート素子への応用に示唆を与えるものと考えられる。したがって、本論文は博士論文として十分な内容を含むものと判定した。