

論文の内容の要旨

論文題目 Study on Photoelectrochemical Water Splitting
Using Nitride and Chalcogenide Thin Films
(窒化物およびカルコゲナイド薄膜を用いた
光電気化学的水分解についての研究)

氏名 横山 大輔

本論文は、大規模展開に有利かつ高効率な光電極の実現を目指し、多結晶薄膜の状態
で高効率動作が期待される材料について、表面修飾および溶液の pH 等がその光電気化
学特性に与える影響を解明することを目的として行われた研究の結果をまとめたもの
である。本論文は英語で書かれており全部で7つの章から構成されている。

第1章では、本研究の意義、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する手段とし
ての光電気化学的水分解の特徴、原理、および光電極の性能に影響するいくつかの要素
について述べられている。

第2章では Ta_3N_5 について、表面修飾の検討に適した薄膜を得ることを目的とし、スパッタ法による薄膜調製条件を検討している。得られた薄膜の光アノードとしての特性、および IrO_2 を用いた表面修飾がそれに与える影響が記述されている。図1および図2にそれぞれ示されている XRD パターンおよび SEM 像に基づき、Ta ターゲットを用いたスパッタリングにおいて、Ar, N_2 に加え、微量の O_2 を真空チャンバーに導入することで結晶性の高い緻密な Ta_3N_5 薄膜が得られ、 NH_3 気流下での熱処理により結晶性がさらに向上したという結果が述べられている。また、調製された薄膜は水分解条件で実際に光アノードとして動作したことが記述されており、さらに IrO_2 を用いた表面修飾によりその光電流値が増大し、薄膜の安定性が向上したと述べている。

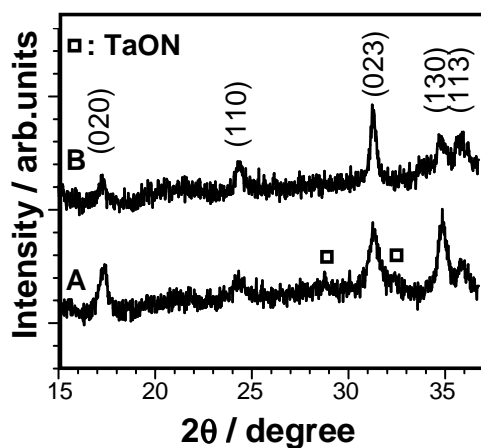


図1. NH_3 気流下での熱処理前 (A) および熱処理後 (B) における Ta_3N_5 薄膜の XRD パターン。

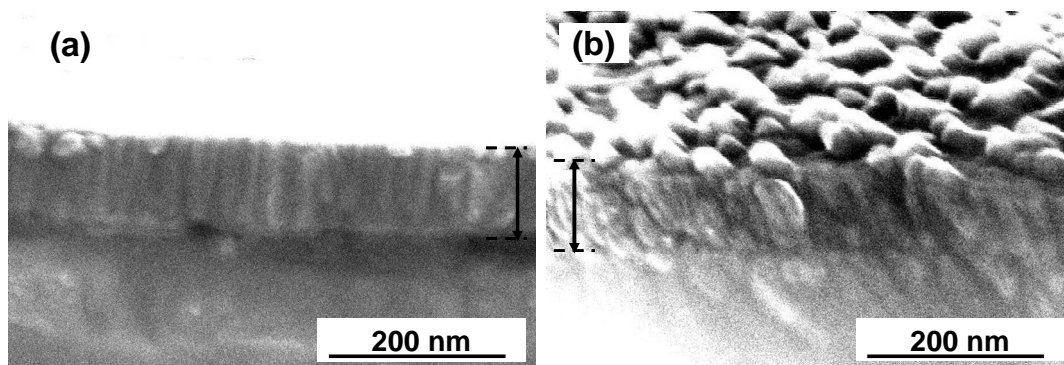


図2. NH_3 気流下での熱処理前 (a) および熱処理後 (b) における Ta_3N_5 薄膜の SEM 像。断面部分を両矢印で示している。

第 3 章には、いくつかの (オキシ) カルコゲナイド材料について、その伝導帯下端 (CBM) および価電子帯上端 (VBM) の電位と、光電気化学特性とを調べた結果が記述されている。Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) および Cu₂MSnS₄ (M = Sr, Ba) の CBM および VBM の電位は水分解の光カソード材料として適していることが明らかになったこと、また図 3 および図 4 に示されている電流-電位 (*I-E*) 曲線に基づき、これらの材料に加え La₅Ti₂AgS₅O₇ および Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) が中性またはアルカリ性の水分解条件において実際に光カソードとして動作したという結果が記されている。特に、CIGS および CZTS の光電流のオンセット電位は pH = 9.5 においてそれぞれ 0.5 V_{RHE} {可逆水素電極 (Reversible Hydrogen Electrode, RHE) を基準として 0.5 V} および 0.2 V_{RHE} であったと述べている。さらに CBM および VBM の電位より、溶液の pH および表面修飾を検討することによりオンセット電位が改善する可能性がある」と述べている。}

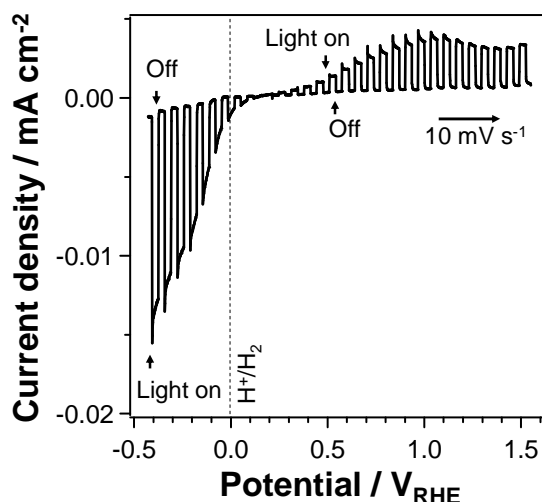


図 3. La₅Ti₂AgS₅O₇ の *I-E* 曲線。溶液には 0.1 M Na₂SO₄ 水溶液 (pH = 5.9) を、光源には 300 W Xe ランプを用い $\lambda = 420\text{-}800\text{ nm}$ の光を間欠照射した。10 mV s⁻¹ にて正電位側へと電位を掃引した。

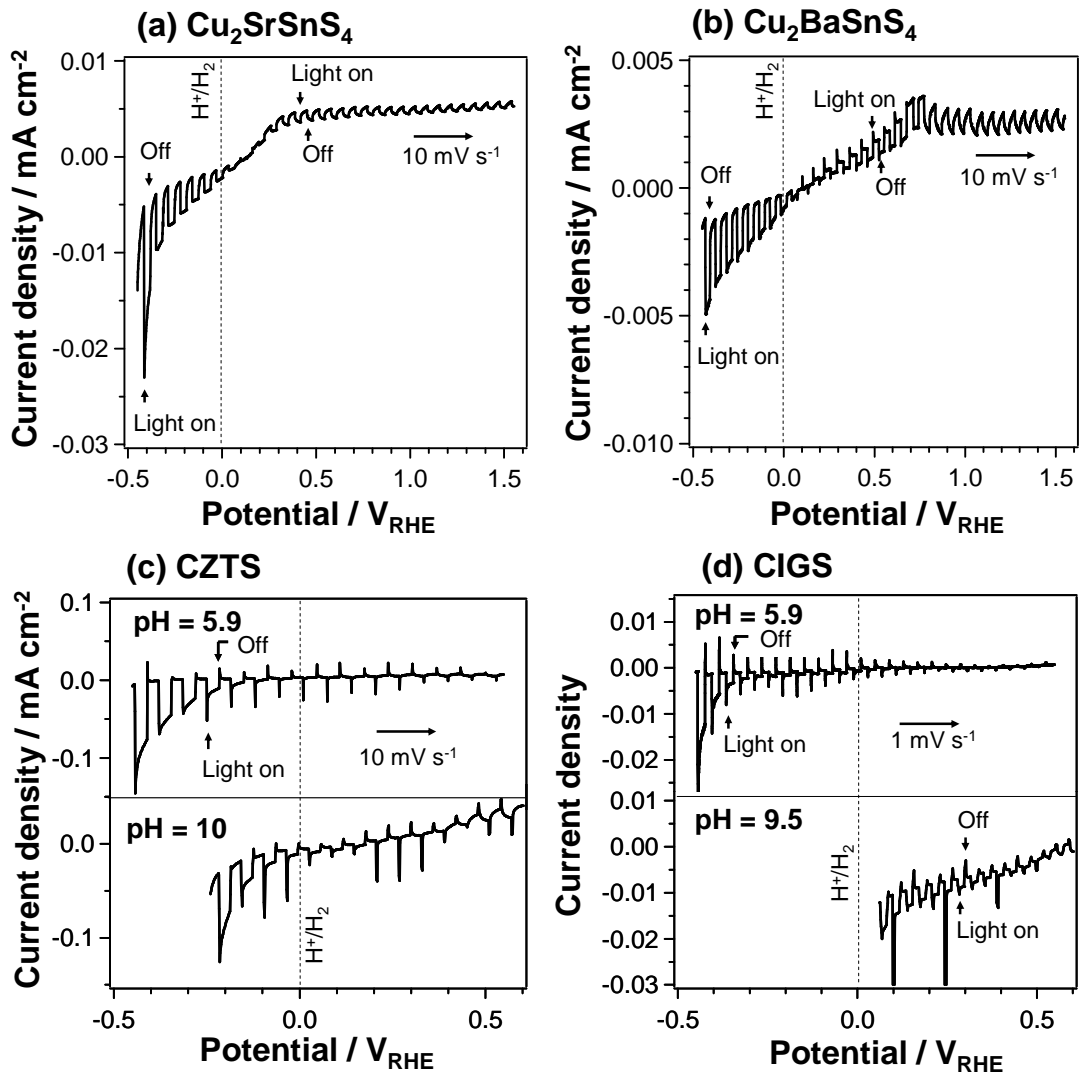


図4. $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ (a), $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ (b), CZTS (c), およびCIGS (d) の*I-E*曲線. 溶液には0.1 M Na_2SO_4 水溶液 (pH = 5.9) を, 光源には300 W Xeランプを用い $\lambda = 420\text{-}800$ nmの光を間欠照射した. 10 mV s^{-1} にて正電位側へと電位を掃引した. CZTSおよびCIGSについてはpHを9.5または10とした0.1 M Na_2SO_4 水溶液中における*I-E*曲線をも示している.

第4章には表面修飾および溶液の pH が CIGS の光電気化学特性に与える影響を詳細に検討した結果が記されている。Pt の光電着により入射した光子のうち電流になった割合 (Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency, IPCE) の顕著な増大が確認されたこと、Pt/CIGS はアルカリ性条件 (pH = 9.5) において最も良好な I - E 特性を示したことが述べられている。また IPCE 測定および図 5 に示されている I - E 曲線に基づき、Pt/CIGS への薄い CdS 層 (厚さ約 100 nm) の導入により $0.24 \text{ V}_{\text{RHE}}$ における IPCE は 19% から 59% へと顕著に増大し、オンセット電位は $0.4 \text{ V}_{\text{RHE}}$ から $0.9 \text{ V}_{\text{RHE}}$ へと変化したことが記されている。インピーダンス測定結果に基づき、CdS 層の導入による I - E 特性の顕著な改善は、主に p-n 接合の形成および溶液と接する物質が CIGS から CdS へと変化したことによる空乏層の厚みの増大に起因するものであると論じられている。同時に、CdS 修飾は光電流の安定性を低下させる効果をもつことが述べられている。

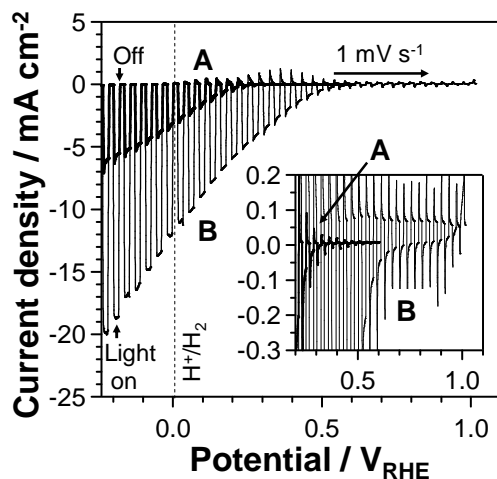


図 5. Pt/CIGS (A) および Pt/CdS/CIGS (B) の I - E 曲線。溶液には $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液 (pH = 9.5) を、光源には 300 W Xe ランプを用い $\lambda = 350\text{-}800 \text{ nm}$ の光を間欠照射した。 1 mV s^{-1} にて正電位側へと電位を掃引した。

第5章にはPt, CdS, およびTiO₂を用いた表面修飾がCZTSの光電気化学特性に与える影響を詳細に検討した結果が記述されている. IPCE測定および図6に示されているI-E曲線に基づき, Pt, CdS, およびTiO₂を用いた修飾によりCZTSの-0.24 V_{RHE}におけるIPCEは顕著に増大し, 38%に達したことが, 水素生成における太陽光エネルギー変換効率(η_H)は0.1-0.3 V_{RHE} (pH=9.5) または0.2-0.5 V_{RHE} (pH=14) において1%以上であったことが記されている. I-E特性のpH依存性に基づき, TiO₂はCdSと電解液との界面の特性を残しながら電荷分離を促進したことによりI-E特性を改善したものと論じられている. また, より正電位における η_H および安定性の向上が残された課題として言及されている.

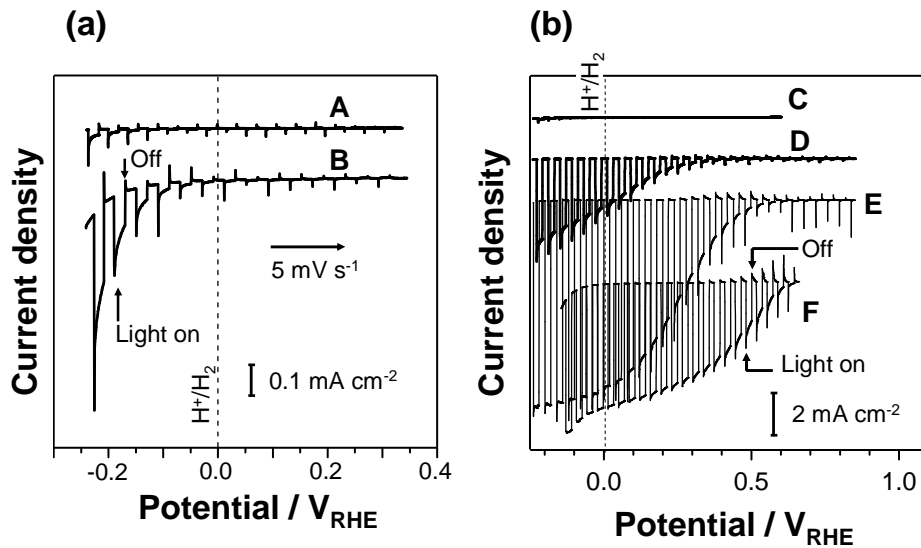


図6. CZTS (A), Pt/CZTS (B) の300 W Xeランプを用いた $\lambda = 420-800$ nmの光の間欠照射下におけるI-E曲線 (a), およびPt/CZTS (C), Pt/CdS/CZTS (D), Pt/TiO₂/CdS/CZTS (E, F) のAM1.5G光の間欠照射下におけるI-E曲線 (b). 溶液には0.1 M Na₂SO₄水溶液 (pH=9.5) (A-E) または1 M NaOH水溶液 (pH=14) (F) を用いた. 5 mV s^{-1} (a) または 1 mV s^{-1} (b) にて正電位側へと電位を掃引した.

第6章には、CZTSの光カソード電流の安定性に焦点を当て、p-n接合の導入方法および水中で安定な物質によるコーティングについて検討を行った結果が記述されている。部分電解液 (Partial Electrolyte, PE) 法を用いることで、CdS層を形成せずにp-n接合を導入した電極は、CdS層の形成によりp-n接合の導入を行った電極に比べ、その0 V_{RHE}よりも正電位側における光電流値は小さいものの、優れた安定性を示したことが記されている。また、導電性高分子膜を用いたコーティングや、図7に結果が示されているPt/TiO₂/CdS/CZTSにおけるTiO₂層の厚膜化により、光電流値は低下するものの、安定性は顕著に改善することが記されている。以上の結果から、CdSと電解液との界面の形成を防ぐことが安定性の改善に有効であると結論されている。

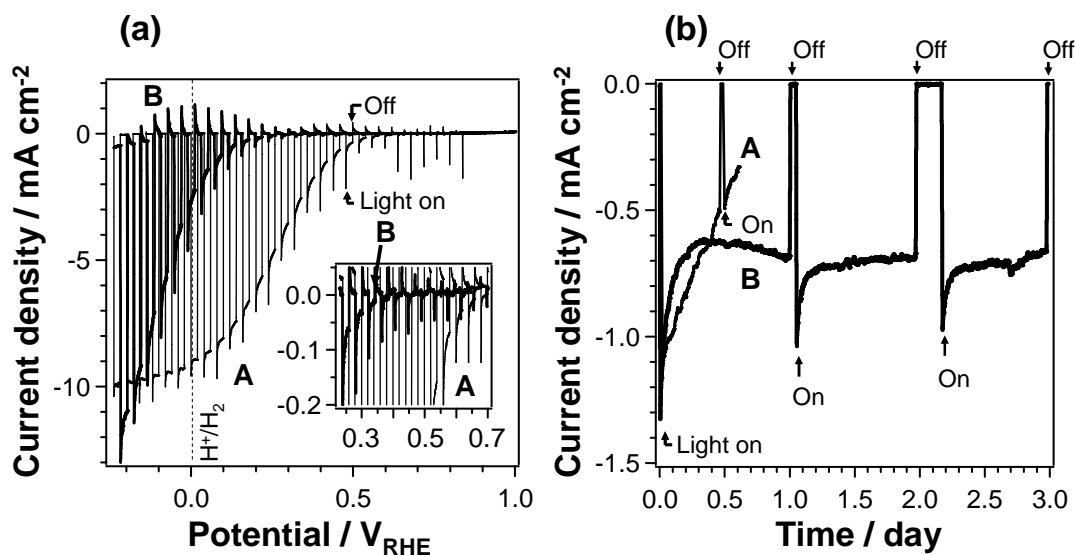


図7. Pt/TiO₂/CdS/CZTS (A) およびPt/TiO_x{Ti(i-C₃H₇OH)₄}/TiO₂/CdS/CZTS (B) のAM1.5G光の間欠照射下におけるI-E曲線 (a), および300 W Xeランプを用いλ = 420-800 nmの光を照射したもとの電流-時間曲線 (b). 溶液には0.1 M Na₂SO₄水溶液 (pH = 9.5) を用いた. I-E曲線の測定においては電位を1 mV s⁻¹にて正電位側へと電位を掃引し, 電流-時間曲線の測定においては電位を0.2 V_{RHE}に保持した.

第7章には、各章に記述された結果が要約されている。また、それらの結果が光エネルギーの化学エネルギーへの変換を目的とした半導体-電解液界面の応用に関して今後果たすべき役割について記述されている。