

審査の結果の要旨

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、多結晶薄膜の状態を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。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。

第3章は、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。 Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) および Cu_2MSnS_4 ($M = Sr, Ba$) 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、またこれらの材料に加え $La_5Ti_2AgS_5O_7$ および $Cu(In,Ga)Se_2$ (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を改善する可能性がある」と述べている。

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電流-電位 (I - E) 特性を示したこと、Pt/CIGS への薄い CdS 層 (厚さ約 100 nm) の導入により $-0.24 V_{\text{RHE}}$ 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 $0.4 V_{\text{RHE}}$ から $0.9 V_{\text{RHE}}$ 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。

第 5 章には Pt, CdS, および TiO_2 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。Pt, CdS, および TiO_2 を用いた修飾により CZTS の $-0.24 V_{\text{RHE}}$ における IPCE は顕著に増大し、38% に達したこと、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 - $0.3 V_{\text{RHE}}$ (pH = 9.5) または 0.2 - $0.5 V_{\text{RHE}}$ (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、 TiO_2 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。

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 $0 V_{\text{RHE}}$ 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、Pt/ TiO_2 /CdS/CZTS における TiO_2 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。

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。

以上のように、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

して行われた研究の結果が述べられており、窒化物およびカルコゲナイド薄膜の光電気化学特性の解明, 表面修飾方法および溶液の pH の検討による光電極の性能向上において, 十分な成果を報告している. 一連の研究成果は太陽エネルギー変換システムの構築という社会的要求の高い研究分野に重要な知見を与え, その進展を促すものであると認定され, 触媒工学および化学システム工学の進展に大いに貢献するものであると判断される.

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる.