

## 審査の結果の要旨

氏名 金 載 洪

本論文は、「Study on Copper Gallium Selenide Thin Film for the Photocathode of Water Splitting (光電気化学的水分解用銅ガリウムセレン化物薄膜光カソードに関する研究)」と題し、大規模展開に有利かつ高効率な光電極の実現を目指し、高効率動作が期待される多結晶材料としてCu-Gaセレン化物薄膜を作製して組成、膜質、および表面修飾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6つの章から構成されている。

第1章では、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、および光電気化学的水分解に用いられる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。さらに光電気化学的水分解に関するこれまでの多くの既報を集約し、本研究の目的と意義について述べている。

第2章では、本論文中において用いた主な実験的手法がまとめられている。Cu-Gaセレン化物薄膜の作製に用いられた多元蒸着法、得られたCu-Gaセレン化物薄膜の表面修飾手法、光電気化学特性の評価手法について詳細に記述されている。

第3章では、多元蒸着法によってMoコートガラス基板上に作製したCu-Gaセレン化物薄膜に関し、組成比および表面修飾が光電気化学特性に与える影響が記述されている。Ga/Cu比を大きくすると結晶構造がカルコパイライト構造からデイクトカルコパイライト構造へと変化し、それに伴い価電子帯上端が $0.9V_{\text{NHE}}$ とより水分解に適したものとなり、Pt担持した状態での太陽エネルギー変換効率0.34%が得られている。以上からCu-Gaセレン化物薄膜は既報にある類似の材料であるCu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS)、Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS)と比較して、水分解により適した特性を持つものと結論されている。

第4章では、Cu-Gaセレン化物の表面修飾の検討に適した薄膜を得ることを目的とし、製膜条件と膜質の関係について検討した結果が述べられている。セ

レンの蒸気圧と粒径に対して検討した結果、セレン蒸気圧を下げると粒径が大きくなると同時にn型化が起こり、一方でセレン過剰にすると粒径が減少すると記述されている。このトレードオフの問題を解決するため、成膜時の水素の導入を検討し、Cu-Gaセレン化物の光電気化学特性の顕著な改善に成功している。多結晶薄膜の成膜において水素を導入するという検討は前例がない。水素分子がCu-Gaセレン化物の表面に吸着、CuとGa分子の試料表面での拡散距離を伸ばし、粒径を増加させたと解釈されている。同時に、ZnS修飾による光電流の改善程度とCu-Gaセレン化物の膜質の関係について述べられている。

第5章にはPtを用いたCu-Gaセレン化物薄膜の表面修飾が光カソード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、さらにPtの光電着時の印加電位を変化したことによる担持量の増大に起因するものであると論じられている。

第6章には、各章に記述された成果が総括されている。また、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おける本論文の位置づけ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、Cu-Gaセレン化物薄膜の光電気化学特性の解明、最適組成比および膜質改善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。