

# 審査の結果の要旨

氏名 鐘 苗

研究題目 : Efficient photoanode made of ZnO-metaloxynitride core-shell nanowire array on a film for hydrogen generation by photocatalytic water splitting

(光触媒的水分解による水素発生のための ZnO-金属酸窒化物コア-シェル型ナノワイヤアレイ膜を用いた高効率光アノードに関する研究)

金属酸化物ナノワイヤアレイは、高密度、大表面積の半導体光デバイスの実現に向けて研究がなされている。例えば、発光素子や光検出器、レーザ、太陽電池、センサ類である。ナノワイヤアレイをデバイスに組み込む際、各々のナノワイヤを電氣的に接続する技術が必要となる。これまでに、金属膜や半導体膜を用いたナノワイヤアレイ膜によって、ナノワイヤアレイの電氣的接続を実現する方法が研究されているが、異種材料の接合による障壁効果のため、ナノワイヤアレイ膜の光電特性に課題がある。本論文において、鐘苗君は単一の作製ステップで、高品質な単結晶 ZnO ナノワイヤアレイ膜を作製する方法について述べている。さらに、単結晶 ZnO ナノワイヤアレイ膜を、光触媒的水分解による水素発生に用いる光アノードに応用している。

第1章は、「General introduction (序論)」であり、垂直配向ナノワイヤアレイ膜の光触媒的水分解応用について述べている。金属酸化物ナノワイヤアレイ膜の材料として用いられる  $\text{TiO}_2$ 、 $\alpha\text{-iFe}_2\text{O}_3$ 、ZnO についてまとめ、本研究でナノワイヤアレイ膜の材料に ZnO を選んだ理由を述べている。また、ナノワイヤアレイ膜の作成における主要な課題のひとつを、単一材料から成る単結晶構造を持つナノワイヤアレイ膜の実現であるとしている。

第2章は、「Epitaxial growth of ZnO nanowire array on a film structure in a single crystal domain quality (垂直配向性 ZnO ナノワイヤアレイ膜のエピタキシャル成長)」であり、配向性ナノワイヤアレイ膜の作成プロセスを述べている。サファイア基板上における ZnO のエピタキシャル成長により、垂直配向性 ZnO ナノワイヤアレイの試作に成功した。ZnO 膜とサファイア基板との境界における固相拡散反応によって中間層が形成される。この中間層が、ZnO ナノワイヤの垂直配向性エピタキシャル成長を可能にする。さらに、金触媒の量を調整することで、高密度垂直配向性 ZnO ナノワイヤアレイ膜を実現した。試作したナノワイヤアレイ膜を複数の方法により分析し、ナノワイヤアレイ膜が単一材料からなる単結晶であることを示した。

第3章は、「Optical and electrical properties of the single-domain ZnO nanowire array on a film structure (単

結晶 ZnO ナノワイヤアレイ膜の光学的および電気的特性)」であり、試作したナノワイヤアレイ膜の光学的および電気的特性について述べている。低温フォトルミネッセンス分光法により得られた自由励起子発光から、試作したナノワイヤアレイ膜の単結晶構造が高品質であることを示した。また、電気化学インピーダンス分光法により、試作したナノワイヤアレイ膜の表面特性が、光触媒的水分解による水素発生に適していることを示した。

第4章は、「Dense ZnO-ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanowire array on a film structure from synthesis to optical properties (高密度 ZnO-ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> コア-シェル型ナノワイヤアレイ膜の光学的特性)」であり、高密度 ZnO-ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> コア-シェル型ナノワイヤアレイ膜を試作し、光学的特性を分析した。試作した ZnO-ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ナノワイヤアレイ膜が、垂直配向性かつ高品質な単結晶構造を有することを示している。

第5章は、「Dense ZnO-ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanowire array on a film for stable and efficient photoelectrochemical water splitting (高密度 ZnO-ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ナノワイヤアレイ膜の安定的高効率光電気化学水分解応用)」であり、ZnO-ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ナノワイヤアレイ膜の水分解用光電気化学セルにおける光アノード応用について述べられている。ZnO ナノワイヤが ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> で覆われたコア-シェル構造により ZnO ナノワイヤを光腐食から保護した。試作したコア-シェル型ナノワイヤアレイ膜により、紫外線領域において、安定した光触媒的水分解を実現した。

第6章は、「Dense ZnO-ZnGaON nanowire array of a film structure for visible-light photoelectrochemical water splitting (高密度 ZnO-ZnGaON ナノワイヤアレイ膜の光電気化学水分解応用)」であり、コア-シェル型ナノワイヤアレイ膜を用いた可視光領域における光触媒的水分解について述べている。シェル構造の窒化により可視光の吸収を可能にした。試作した窒化コア-シェル型ナノワイヤアレイ膜により、吸収波長帯を可視光領域に拡張し、高効率な光触媒的水分解反応を実現した。

第7章は、「General Conclusion (結論)」であり、本論文全体の結論を述べている。

以上、本論文では、高品質な単結晶 ZnO ナノワイヤアレイ膜を光アノードに用いた高効率な太陽光水分解を提案・実証している。サファイア基板との固相拡散反応で形成される中間層による ZnO のエピタキシャル成長と、金触媒成長による ZnO ナノワイヤおよび ZnO 膜の成長制御により、効率的な光吸収、キャリア輸送を可能とする光アノードの作成に成功している。ZnGaO シェルの形成による対光腐食性と、光アノード構造の窒化による可視光吸収性により得られた、高密度 ZnO-ZnGaON コア-シェル型ナノワイヤアレイ膜を光アノードとした光触媒的水分解性能は非常に高く、太陽光模擬 (AM1.5G) の条件下において、最高で 1.7 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度を記録している。この電流密度は、これまでに報告されている最大の電流密度 2.2 mA/cm<sup>2</sup> に匹敵する値である。

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。