

審査の結果の要旨

氏名 西村直之

本論文は、「Study on photoelectrodes prepared from oxynitride particles for water splitting with visible-light (酸窒化物粒子から調製した可視光水分解用光電極の研究)」と題し、太陽光エネルギーを利用した水からの水素製造を目的とした光電極の開発について研究の結果をまとめたものである。本論文は英文で書かれており、全七章から構成されている。

第一章では、水分解用光電気化学セルの特徴と原理、光電極材料としての酸窒化物材料の長所、電極性能に影響を与える幾つかの要素について述べ、本研究の意義と目的が示されている。

第二章では、酸窒化物 LaTiO_2N 粒子の塗布膜電極の光電気化学特性、および粒子層中にバインダーを堆積させるポスト処理 (TiCl_4 処理) の効果について調べた結果を述べている。 TiCl_4 処理は LaTiO_2N 塗布膜電極の光電流を増大させ、可逆水素電極に対して 1.2V で最大 5 倍程度増加したことが記されている。 TiCl_4 処理後の電極の SEM、XPS、ラマンスペクトルから、アナタース型の酸化チタンが LaTiO_2N 粒子層中に堆積し、薄膜の抵抗を減少させたことで LaTiO_2N 中の電子の基板までの移動を促進したことが結論づけられている。

第三章では、 LaTiO_2N の粒子形態が塗布膜電極の光電気化学特性に与える影響について検討した結果が述べられている。数十 nm から数 μm の粒子径の LaTiO_2N 粉末サンプルを用いて、電気泳動電着法により作製した電極に TiCl_4 処理を施した試料について検討した結果が記述されている。大きな粒子からなる電極に対して TiCl_4 処理による光電流の増大が大きく、その結果大きな光電流を示したことが記されている。この傾向は TiCl_4 処理が粒子-基板間の接合改善に効果的であり、大きな粒子からなる電極では粒界の影響が小さいために大きな光電流を示したと説明されている。また、フラックス法により調製された前駆体酸化物を用いて合成された板状の LaTiO_2N 微結晶からなる電極はさらに大きな光電流を示したと述べられている。

第四章では、新規の電極作製方法、粒子転写法により電極を作製し、その電極の構造評価、および光電気化学特性を検討した結果が述べられている。粒子転写法は、 LaTiO_2N 粒子層をガラス板上に堆積させ、その上から RF-マグネトロンスパッタによって膜厚 200nm 程度の任意の金属材料の連続膜 (コンタクト層)、続いて 10 μm 程度の Ti、または Nb の金属膜 (集電層) を堆積し、堆積させた金属薄膜を LaTiO_2N 粒子と共に別のガラス板に転写する手法である。電子顕微鏡によって、作製した電極は単粒子層の LaTiO_2N 粒子が、金属層を覆っている構造になっていると結論されている。この電極の光電気化学特性はコンタクト層の材料を変化させることによって変化し、金属 Ta を用いた際に最も優れた光電気化学特性を示したことが述べられている。粒子転写法によって作製した電極は同じ粒子を

用いて電気泳動電着法によるものよりも大きな光電流を示したことが記されている。粒子転写法による電極は、助触媒による表面修飾の効果がより顕著であったことが述べられている。

第五章では、粒子転写法によって調製した LaTiO_2N 電極に対する非貴金属の Co 系助触媒による表面修飾の効果について研究した結果が述べられている。Co 系助触媒による表面修飾の効果は、担持量の増加による表面反応促進の効果と、助触媒による入射光の吸収または散乱による LaTiO_2N に吸収される光の減少の効果のために、最適値があることが述べられている。Co 系助触媒に適量 Fe 種を添加することで、電流値を低下させることなく耐久性が向上することが見出されている。これは LaTiO_2N 上の助触媒の分散性もしくは活性が Fe 添加によって向上するためであると説明されている。Fe を最適添加された Co 系助触媒により表面修飾が施された LaTiO_2N 電極の太陽光エネルギー変換効率は約 0.6% であったことが述べられている。

第六章では、様々な材料の金属酸窒化物粒子を用い粒子転写法によって電極を作製し、これらの電極のフラットバンドポテンシャルをモットショットキープロットにより求めた結果が記されている。調べられた Ti、Ta、Nb による酸窒化物のバンド端のほとんどが、水の酸化還元電位を挟んでいて、水分解用光電極材料としての可能性が高いことが示唆されている。

第七章では、各章の結論が総括されている。また、本論文で開発された電極の研究の位置付け、および研究成果から見出された今後の光電極の開発に必要な方向性について述べられている。

以上、本研究は大規模展開に有利な粉末材料からなる水分解電極について、性能向上のための開発指針の提示、および有用な新規電極作製方法を示している。加えて、高効率な水の分解に必要不可欠な助触媒について、電極の表面修飾の効果、および触媒材料開発について検討した結果をまとめたものであり、太陽光エネルギー変換による化学エネルギー媒体を製造するシステムの構築という、社会的期待の高い研究分野に重要な知見を与え、触媒工学、および化学システム工学の進展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。