

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 兼古 寛之

本論文は「Development of Novel Chalcogenide-Based Photocathodes and Construction of Reaction Systems for Water Splitting」(和文：新規カルコゲナイド系光電極の開発及び水分解反応系構築に関する研究)と題し、太陽光照射下において高耐久かつ高効率な水からの水素製造を行う光電気化学セルの創生を目的として行われた研究の成果をまとめたものである。本論文は英語で執筆され、7つの章から構成されている。

第1章では、本研究の意義、半導体光電極と光電気化学セルの動作原理、そしてエネルギー変換効率の評価手法について紹介され、同時に既往の光電極材料とその課題について述べられている。実用的な光電気化学セルの創出のためには、光カソードの高効率化及び高耐久化が本質的な課題であることを指摘し、それを達成し得る材料系として銅系カルコパイライトに着目、本研究で検討したアプローチが説明されている。

第2章では、既往の銅系カルコパイライト系材料の一つである $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ と、 ZnSe の固溶体として新規調製した光カソード材料 $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ (以下 $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CIGS})_{0.15}$ と表記) の光電気化学特性について述べられている。近赤外域に吸収端波長を有し高い光電流値を達成可能である一方、 $0.9 \text{ V}_{\text{RHE}}$ と高いオンセット電位を示すことから、光電気化学セルへの利用に好ましい特性を示すことが見出されている。また、この光カソードと BiVO_4 光アノードを用い作製した光電気化学セルが、疑似太陽光照射下、外部電圧の印加無しに 0.91% の太陽光-水素エネルギー変換効率 (STH) で水の全分解反応を行うことを実証している。同時に、電解液における物質輸送がセル全体の水分解速度に影響することも明らかにしている。一方で、光カソード表面に形成された CdS 層の腐食による劣化が観測され、表面被覆等による安定化が必要であることを指摘している。

第3章では、前章で開発した $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CIGS})_{0.15}$ 光カソードに対する、深さ方向の組成傾斜を形成する多段成膜法の導入による光電気化学特性への影響について述べられている。具体的には、裏面側を Ga 豊富相、表面側を In 豊富相とする、二層法と呼称する成膜法を導入することで、光電流値が約 2 倍に増加することを見出している。裏面側の Ga 豊富相が高密度かつ高アクセプター濃度な膜

を、表面側の In 豊富相が大粒径かつ平坦な膜をそれぞれ形成することが、高効率な電荷分離をもたらしているという考察を、種々の断面観察の結果から加えている。特にこの過程で、半導体光電極に対する電子線誘起電流分析の適用を新規検討し、電荷分離能の可視化に成功している。また、二層法を適用した $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CIGS})_{0.15}$ 光カソードと BiVO_4 光アノードを用いた光電気化学セルが、1.6%の STH を達成することを見出している。

第4章では、 $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CIGS})_{0.15}$ 光カソードの金属箔上への調製と、その光電気化学セルへの応用について述べられている。ガラス基板から熱拡散した Na 種が、結晶中のドナー型欠陥の生成を抑制し、キャリア濃度を向上させることを見出している。さらに、金属箔基板中に Na 種を添加することで、一般に用いられているガラス基板の場合と同等の電流電位特性を示し、かつ優れた加工性が得られることを見出している。金属箔上に調製された幅 1 mm 以下の $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CIGS})_{0.15}$ 光カソードと BiVO_4 光アノードを用い、ストライプ状の光電気化学セルを構築し、従来のセルと比較して物質輸送による影響が有意に少なく、本構造が電解液の攪拌を不要とし得ることを示している。

第5章では、 $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CIGS})_{0.15}$ 光カソードに対する RuO_2 被覆による安定性への影響について述べられている。過ルテニウム酸イオンの光電気化学的還元による RuO_2 被覆を施した光カソードが、0.6 V_{RHE} の高電位において、中性と強塩基性いずれの電解液中でも 10 時間以上有意な劣化なく水分解反応を行うことを見出している。加えて、 RuO_2 自身が水素生成触媒として機能し、かつ最表面の水酸化によってその活性が顕著に向上することを見出している。一方で、 RuO_2 被覆によって光カソードの腐食は抑制されたものの、光電気化学セルにおいては BiVO_4 光アノードから溶出した Bi 種による表面被毒が生じていることを指摘し、このような被毒の抑制が重要な課題であると述べている。

第6章では、前章までで指摘された被毒の抑制を目的とした、光電気化学セルの設計指針の提案と実証が行われている。具体的には、電解液へのキレート剤添加及び BiVO_4 光アノード表面のアニオン伝導性イオノマー被覆による安定性への影響について述べられている。電解液へのキレート剤添加によって、Bi 種の $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CIGS})_{0.15}$ 光カソード表面への被毒速度が著しく低下、光電気化学セルが約 2 日間安定して水分解を進行することを見出している。さらに、 BiVO_4 光アノードがイオノマー被覆によって高度に安定化することも見出されている。これは、 BiVO_4 -イオノマー間界面における金属イオンの蓄積が、 BiVO_4 分解速度の低下に寄与していると、化学平衡の観点から考察されている。

第7章では、各章で示された成果が総括されている。また、今後の半導体電極及び光電気化学セルの研究開発に関する将来展望を述べている。

以上のように、本論文は太陽光と水分解を目的とした半導体光電極及び光電

気化学セルの開発に関して、広範囲かつ包括的な研究成果が述べられている。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と方針を与え、進展を促すものであると認められ、さらに化学システム工学の発展にも大いに貢献するものと認定される。

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。