

審査の結果の要旨

論文題目 Ta_3N_5 and BaTaO_2N Thin Film Photoanodes for Solar-driven Water Splitting

(太陽光利用水分解のための Ta_3N_5 および BaTaO_2N 薄膜光アノードの研究)

氏名 王 馳 中

本論文は、太陽光照射下での光電気化学的水分解反応のための Ta_3N_5 及び BaTaO_2N 光アノードの新規作製法や多層構造化による水分解活性の向上について記述されている。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、本研究の意義、半導体光電極による水分解反応の原理、光電気化学的水分解反応に用いられる半導体材料や酸素生成触媒、本研究で対象とする Ta_3N_5 や BaTaO_2N の基本的な物性や既往の研究、本論文の構成と一般的な実験手法を記載している。

第2章では、膜厚や層構造を制御可能な Ta_3N_5 薄膜光アノードの新規作製法として薄膜転写法を開発し、光アノードの構造を解析しているほか、 Ta_3N_5 膜厚やコンタクト層材料が光電気化学的特性に与える影響について議論している。薄膜転写法を用いる場合、およそ600 nm厚の Ta_3N_5 薄膜光アノードが最も優れた活性を示すことを示し、より厚い場合には励起電子と正孔の移動距離が長くなるとともに粒界の影響を受けやすくなるために再結合が起こりやすくなること、より薄い場合には薄膜転写法による光アノード作製が困難であることを説明している。また、コンタクト層としてTaを用いた場合に、中間層として NbN_x を導入することにより疑似太陽光照射下における+1.23 V vs. RHEでの光電流値が2.2 mA cm^{-2} から3.5 mA cm^{-2} に増加することを明らかにし、薄膜転写法による光アノードの多層構造化の有効性を見出している。

第3章では、薄膜転写法を利用して作製した $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{NbN}_x/\text{Ta}/\text{Ti}$ 光アノードに着目し、 NbN_x 中間層が光アノードの構造や活性に与える効果について詳細に記述されている。電子顕微鏡を用いた観察により、 NbN_x 中間層との界面から200 nmにわたって Ta_3N_5 薄膜内において結晶子が配向することを見出している。 NbN_x 中間層を有する Ta_3N_5 光アノードにおいては励起電子が裏面電極により効率よく移動することが可能となり、光アノード電流が向上するというモデルを提案

している。

第4章では、 Ta_3N_5 光アノードの裏面電極及び支持基材として炭素繊維が編み込まれたカーボン紙を用い、薄膜状 Ta_3N_5 の製膜及び窒化過程が光電気化学的特性に与える影響について記述している。カーボン紙は導電性、耐熱性、耐食性に優れるため、単相の Ta_3N_5 薄膜の合成に好適であり、光アノードの裏面電極や支持基材として利用できることを示している。特に、 Ta_3N_5 薄膜を微量の酸素を含有する Ta 金属薄膜から窒化し、 TaN_x 中間層を有する場合に優れた光電流値が得られることを見出している。また、Co 系助触媒が光アノード表面に満遍なく担持されるため、 Ta_3N_5 光アノードの腐食が起こりにくく、+1.23 V vs. RHE の電位において 20 時間にわたって光電流を安定に発生させることができることを示している。一連の実験結果に基づき、 Ta_3N_5 光アノードの好ましい構造として、Co 系助触媒/ Ta_3N_5 薄膜/ TaN_x 中間層/Ta/C の多層構造を提案している。

第5章では、水熱法を利用して Ta 基板上にペロブスカイト構造を有する BaTaO_2N 光アノードを作製し、酸化物前駆体薄膜のナノ構造の発生要因や、窒化条件が BaTaO_2N の構造や光電気化学的特性に与える影響を議論している。酸化物前駆体薄膜を 1000 °C の高温で窒化する場合に優れた光電流を発生する BaTaO_2N 光アノードが得られることを見出し、その理由としてより高結晶性の BaTaO_2N 相が得られることを記述している。また、電子顕微鏡による観察により、作製した光アノードが $\text{BaTaO}_2\text{N}/\text{Ta}_4\text{N}_5/\text{Ta}$ の層構造を有することを明らかにしている。さらに、Co 系助触媒を担持することにより、 BaTaO_2N 光アノードの光電流や安定性が改善され、酸素発生に対するファラデー効率がほぼ 100% となることを見出しており、本手法がその他のペロブスカイト構造を有する酸窒化物光アノードの作製にも応用可能であると提案している。

第6章では、第2章から第5章までの研究成果を総括するとともに、今後の薄膜光アノード開発の課題や展望を述べている。

以上のように、本論文は太陽光照射下での水分解反応を目的とした Ta_3N_5 及び BaTaO_2N 薄膜光アノードの開発について述べられており、特に薄膜転写法や水熱法を利用した酸窒化物及び窒化物薄膜光アノードの作製法、高活性化のための構造制御と解析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、進展を促すものである。さらに、光アノードにおける各因子の影響を明確にしつつ、酸窒化物及び窒化物薄膜光アノードの構造や機能の制御性に優れる薄膜転写プロセスを提示しており、化学システム工学の発展に大いに貢献すると認められる。

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。