

審査の結果の要旨

論文題目 Development of Lanthanum Titanium Copper Oxysulfide ($\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$) Based Photocathodes for Solar Water Splitting
(太陽光による水分解反応を目的としたランタンチタン銅酸硫化物 ($\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$) 系光カソードの開発)

氏名 刘婧媛

本論文は、太陽光照射下での光電気化学的水分解反応を目的とする $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ 系酸硫化物粉末光カソードの開発について記述され、不純物添加、粒径制御、及び酸化物による表面修飾が水分解活性に与える影響が論じられている。本論文は英語で書かれており全部で5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と太陽エネルギー変換効率、本研究で対象とする $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ の物性と既往の研究、本論文の構成、及び関連する実験手法について記載されている。

第2章では、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ 粉末の物性、光触媒活性、及び光電気化学特性に対する Ti^{4+} サイトへの各種金属カチオンのドーピングの効果について記述されている。粒子転写法で作製されたAu薄膜を裏面電極とする $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ 光カソードの光電流が、低価数の Sc^{3+} や Ga^{3+} イオンを1%ドーピングすることで数倍向上することが見出されている。 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ のフェルミレベルの変化や一般的な半導体の電気伝導度の不純物濃度依存性に基づき、低価数の金属カチオンのドーピングによる光電流値の増加が $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ の電気伝導性の向上のためであること、過剰なドーピングによる光電流の低下が $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ の結晶性の低下のためであることが論じられている。また、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ を光カソード及び光触媒として用いた場合のドーピングの効果の違いについて説明されている。

第3章では、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ 光カソードの光電気化学特性に対する粒径の効果について記述されている。焼成時間の制御及び遠心分離による分級によって粒径の異なる $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ 粉末を調製可能であることが示されている。さらに、粒径が大きな $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ の方が高い光カソード電流を示し、+0.65 V vs. RHEの電極電位でほぼ100%のファラデー効率で光電気化学的に水素を生成可能であることが見出されている。外部量子効率スペクトルの解析に基づき、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ 中のキャリア拡散長が粒径よりも長く、生成した電荷が反応サイトに到達可能であると論じられている。また、組成分析や貴金属微粒子の光電着

を用いた還元サイト部位の観察の結果から、小粒径の $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ は硫黄欠陥の濃度が高く、一次元的導電性を示しにくいために再結合反応が起こりやすいと考察されている。一連の考察に基づき、粒成長した高結晶性の $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ を光カソードとして用いるのが適すると結論されている。

第4章では、スパッタリング法を用いて Mg ドープ $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ 光カソード表面を酸化物半導体で修飾し、バンド構造や焼成条件が光電気化学的特性に与える影響について記述されている。Mg ドープ $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ 光カソードに対し、2 nm 厚の Nb_2O_5 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 を堆積させることで、励起キャリアの寿命が長くなることが過渡吸収分光法により示されている。 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 を堆積した場合には、測定電位の全域にわたり光カソード電流が向上したことが記されている。その理由として、バンド構造に基づいた電荷分離の促進が示されており、酸化物半導体は $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ よりも貴な電位に伝導帯下端、価電子帯上端を有しているため、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ 内に励起された電子が酸化物半導体に移動するのに対して正孔は酸化物半導体には移動できないことが論じられている。また、光電極の構造の分析結果が記されており、水素生成助触媒である Pt 微粒子が酸化物表面に光電着されている様子が電子顕微鏡像により観察されている。一方、 ZrO_2 を製膜した場合には卑な電位域でのみ光カソード電流が向上することが記されており、その理由として ZrO_2 は $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ よりも卑な電位に伝導帯下端を有しており、十分な電圧を印加しないと励起電子が ZrO_2 に注入できないためであることが論じられている。一連の実験結果に基づき、酸化物による表面修飾が粉末光カソードの光電気化学的特性の向上に有効であり、適切なバンド構造を有する材料を選択することが重要であることが結論されている。

第5章では、第2章から第4章までの研究成果や $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ 系光カソードを用いた光電気化学的無バイアス水分解反応の開発に対する寄与を総括するとともに、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ 光カソード開発の課題や展望について述べられている。

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 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ 系粉末酸硫化物光カソードの開発について述べられており、酸硫化物半導体粉末材料の光カソードへ応用可能性を示すとともに、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ の半導体物性やバンド構造の制御による光電気化学的水分解活性の向上と物理化学的モデルに基づいた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。