

審 査 の 結 果 の 要 旨

論文題目 Development of CdTe Thin Film Photoelectrodes for Solar-driven Water Splitting
(太陽光駆動水分解に向けたテルル化カドミウム光電極の開発)

氏 名 蘇 進

本論文は「Development of CdTe Thin Film Photoelectrodes for Solar-driven Water Splitting」(和文：太陽光駆動水分解に向けたテルル化カドミウム光電極の開発)と題し、太陽光照射下での光電気化学的水分解反応のためのテルル化カドミウム(CdTe)光電極の調製法や表面修飾を含む多層構造化による水分解活性の向上、および水分解反応系構築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、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CdTe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、近接昇華法によって基板上に作製したCdTe薄膜の光カソード応用の検討が記述されている。基板としてフッ素ドープ酸化スズ(FTO)、モリブデン、チタンでコートしたガラス板が検討され、CdTe光カソード応答においてはFTOでコートされたガラス板が適すると結論されている。多層構造の検討の結果として、硫化カドミウムおよび白金で表面修飾したCdTe光カソードは疑似太陽光照射下、 $0.1 \text{ V}_{\text{RHE}}$ において 6.0 mA cm^{-2} と有意な光電流を示す事が見出されている。この他、固液界面におけるバンドダイアグラムの解析から、CdS層の最適厚さが空乏層全体の厚さとCdTe層内に形成される空乏層の厚さのバランスから80 nmに決定されていることが明らかにされている。

第3章では、CdTe 光カソードの特性が裏面接合の改善と CdCl_2 を焼結助剤としたアニール処理によって顕著に改善する事が報告されている。FTO コートしたガラス板上に金を真空蒸着すると、その上に形成される CdTe 薄膜の膜構造が顕著に変化し、基板との界面に存在した微小な粒界が消失する事が見いだされている。さらに数 nm の厚さで銅を真空蒸着すると、その上に形成された CdTe の電気抵抗が低下、裏面電極との電氣的接触が改善されることが確認されている。裏面接合の改善を行った上で CdCl_2 を焼結助剤としたアニール処理をすると

疑似太陽光照射下、0 V_{RHE}において 22 mA cm⁻² と大きな光電流値が得られている。560–660 nm の光に対する外部量子収率は 95% 以上に達しており、特筆すべき成果である。アニール処理によって結晶配向が変化する事が明らかにされるなど、同処理の薄膜構造への影響についても十分に検討がなされている。

第 4 章では、近接昇華法によって基板上に作製した CdTe 薄膜の光アノード応用が検討されている。FTO でコートしたガラス板上に化学浴堆積法によって CdS 層を形成し、その上に CdTe 薄膜を近接昇華法で成膜することによって p–n 接合を得、基板側から光照射を行うと CdTe 薄膜表面で酸化反応が起こる光アノードが実現されている。CdTe は酸化反応に対して不安定であり、水からの酸素生成反応に適用すると短時間で光電流値が極端に低下すると記述されている。安定的に水からの酸素生成反応を駆動するため、保護層として CdTe の表面にチタンあるいは酸化チタンで被覆することが検討され、安定性改善に関して一定の効果があることが報告されている。保護層と CdTe 薄膜の間に酸化モリブデンを導入し、さらに酸素生成触媒として機能する Co 種あるいは Ni 種で表面修飾する事で約 0.2 V_{RHE} から酸素生成に起因する光電流を得ることに成功している。CdTe の吸収端は 830 nm と長波長であるにも関わらず、このような低電位から光電流を示す光アノードが得られた事は注目に値する。最終的に CdTe 光カソードと光アノードを組み合わせ、疑似太陽光照射下で水の全分解反応を駆動する事に成功している。

第 5 章では、第 2 章から第 4 章までの研究成果を簡潔にまとめるとともに、今後の光電気化学的水分解反応系の研究開発に関する課題や展望を述べている。

以上述べたように、本論文は太陽光照射下での水分解反応を目的とした CdTe 光カソード及び光アノードの開発、さらにそれらを組み合わせた全反応系構築に至るまで、広範囲にわたる研究成果が述べられている。特に、CdTe 光カソードが高い外部量子収率で水素生成が可能であること、CdTe 光アノードは低電位から酸素生成反応を駆動できることを見だし、それらを組み合わせて可視光のみならず近赤外光まで利用した水分解反応系の構築に成功するなど、当該分野における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だけでなく、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。