

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

論文題目      Study on Construction of Novel Photoelectrochemical Reaction Systems  
for Energy Storage  
(エネルギー蓄積型の新規光電気化学反応系構築に関する研究)

氏      名      影島   洋介

本論文は「Study on Construction of Novel Photoelectrochemical Reaction Systems for Energy Storage」(和文：エネルギー蓄積型の新規光電気化学反応系構築に関する研究)と題し、太陽光エネルギーを化学エネルギーの形態へと変換することが出来る高効率・省プロセスの新規人工光合成系の創出に関して記述されており、主に 1)自立型ソーラー水素製造デバイスの開発、2) 光電気化学的メチルシクロヘキサン(MCH)生成系の構築、の二つのアプローチについて論じられている。本論文は英語で書かれており全部で7つの章から構成されている。

第1章では、本研究の意義、主要なソーラー水素生成系の概要、半導体光触媒・光電極による水分解反応の原理、水素の貯蔵・輸送技術のひとつである有機ケミカルハイドライド法の概要といった研究背景にはじまり、本論文で検討したアプローチ、水分解用光触媒に用いられる半導体材料と可視光応答化の手法、本論文の構成、及び関連する実験手法について記述されている。

第2章では、単結晶硫化カドミウム(CdS)光アノードと非水溶液中の一電子レドックス反応を組み合わせることで、水の理論電解電圧(1.23 V)以上の高光起電力を一段階光励起過程で出力可能な新規湿式太陽電池の構築を検討した結果が記述されている。貴な平衡電位を持つルテニウム系または鉄系のレドックス反応を用いることで、1.5 V 以上の高い開回路電圧( $V_{oc}$ )を得ることが出来ることを見出している。一方、電解槽と接続して効率的な水電解反応を駆動するためには  $V_{oc}$ ・曲率因子ともに不十分であった。その要因として逆方向暗電流が挙げられており、光電極の多層構造化や活性点構築などによる光アノード上での逆反応抑制が今後の課題であると結論付けている。

第3章では、球状シリコン太陽電池と電極触媒を一体化した自立型デバイスを構築し、疑似太陽光照射下における水の全分解反応特性を評価した結果が論じられている。反射板を用いた光の捕集効率改善、水による光吸収の影響の検討、卑金属系電極触媒の開発、触媒量の最適化、反応駆動中の電極間の溶液抵抗による電圧損失の評価、生成ガスの逆反応の有無、デバイスのスケーラビリティの改

善といったシステム全体の包括的な検討を行い、最終的に約 7%という有意な太陽光-水素変換効率(STH)を達成している。

第 4 章では、トルエン(TL)と水のみから水素キャリアである MCH を直接生成する、光電気化学的 MCH 生成について検討した結果が記述されている。アルミニウムをドーピングしたチタン酸ストロンチウム(Al:STO)の粉末から粒子転写法によって作製した光アノード、および白金担持カーボン(Pt/C)を塗布したカーボンペーパーカソードから作製した膜-電極接合体(MEA)を用いて光電気化学セルを構築、光電気化学的な MCH 生成反応が検討されている。純粋な TL を反応物とした場合にはほぼ 100%の選択率で MCH が得られ、さらには MCH により 1vol% 程度まで希釈した TL を反応物とした場合でも 90%近い選択率での MCH 生成に成功、光電気化学セルによる高濃度 MCH の直接生成の可能性が示されている。

第 5 章では、可視光応答型光カソード材料である、セレン化亜鉛と銅インジウムガリウムセレン化物の固溶体(ZnSe:CIGS)粉末の開発について記述されている。粒子転写法によって電極化し、種々の合成条件や固溶体組成比が、光電気化学的な水分解反応の活性に与える影響に関して詳細に議論している。特に硫化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}$ )を添加することで性能が大幅に向上することを見出している。

第 6 章では、ZnSe:CIGS 粒子転写光カソードを用い、MCH 生成用の可視光応答型 MEA の構築を検討した結果について議論されている。Al:STO 光アノードと ZnSe:CIGS 光カソードを用いて光電気化学セルを構築、外部バイアス電圧を必要としない自立的 MCH 生成に成功している。さらには、二酸化チタンナノ粒子に担持した白金(Pt/ $\text{TiO}_2$ )によって光カソード表面を修飾、電極表面の反応サイト数を増やすことで MCH 生成速度が具体的には 5 倍ほど向上するという特筆すべき成果を挙げている。これは  $\text{TiO}_2$  担体に可視光の透過性、及び光電流の安定化といった機能があるためと結論付けている。

第 7 章では、第 2 章から第 6 章までの研究成果を簡潔にまとめるとともに、今後の人工光合成系の研究開発に関する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自立型デバイスの開発、さらに有用な水素キャリアである MCH の直接生成系構築に至るまで、広範囲にわたる研究成果が述べられている。特に、光カソード上への反応活性点構築が MCH 生成活性の向上に有用であることを見出し、光アノードと組み合わせて疑似太陽光照射下で電圧印加なしでの自発的な MCH 生成反応の駆動に成功するなど、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。