

審査の結果の要旨

氏名 張 礼

本論文は、「Study on (Ag,Cu)GaSe₂ Thin Film Photocathodes for Water Splitting (水分解のための(Ag,Cu)GaSe₂薄膜光カソードに関する研究)」と題し、太陽光照射下で水を分解するための光カソードとして共蒸着法で作製した(Ag,Cu)GaSe₂薄膜を用い、太陽光エネルギー変換効率の向上や水分解における多層構造を導入した固液界面反応の理解を目的として行われた研究の結果をまとめたものである。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。

第一章では、光電極を用いた水分解に関する原理や可視光応答化の手法、現在までに報告されている典型的な光電極に関する既往の研究を紹介している。また、既往の研究における課題を指摘するとともに、本研究の目的と意義について説明されている。

第二章では、本研究で試料作製に用いられたスパッタ法、共蒸着法および、光電極の評価に用いた光電気化学測定等が説明されている。

第三章では、CuGaSe₂ と AgGaSe₂ の混晶である(Ag, Cu)GaSe₂ におけるAg/(Ag+Cu)組成比の光電気化学特性に及ぼす影響が論じられている。Ag/(Ag+Cu)組成比の上昇と共に価電子帯上端の電位が深化してバンドギャップが大きくなり、同時に薄膜を形成する粒子サイズが大きくなる事が見出されたことが述べられている。光電気化学測定の結果から、光カソードにおける(Ag, Cu)GaSe₂ の最適な Ag/(Ag+Cu)組成比は約 5%であることが確認されている。これはAg/(Ag+Cu)組成比が大きくなるにつれて(Ag, Cu)GaSe₂ が n 型半導体化し、光カソードとして機能しなくなるためであると説明されている。

第四章では、(Ag, Cu)GaSe₂ への CdS を用いた表面修飾について論じられている。第三章で得られた知見をもとに、最適な組成比である Ag/(Ag+Cu) ≈ 5% の(Ag, Cu)GaSe₂ 薄膜に対して Chemical bath deposition (CBD)法によって CdS 層を堆積し、その光電気化学特性を検討した結果が記されている。6 分間 CdS 層を CBD 法で堆積した試料が Applied bias potential photon to current efficiency(ABPE)としての太陽エネルギー変換効率が最も高く、0.3 V_{RHE}において 0.82%に達することが記されている。n 型半導体の CdS 層が p 型半導体であ

る(Ag, Cu)GaSe₂上に適切な厚さで形成されることにより固液界面のバンドダイアグラムが変調され、顕著な光電流の増大に寄与していることを実験結果およびバンドダイアグラム計算から明らかにしている。また、リン酸緩衝液中、0 V_{RHE}において55時間に渡って顕著な光電流の減少も無く、安定的に水素を生成することが確認されたと記されている。

第五章では、CdSで表面修飾した(Ag, Cu)GaSe₂光カソードに対して二段階成膜の効果を検討した結果について記されている。(Ag, Cu)GaSe₂薄膜の成膜初期を比較的低い基板温度で成膜することにより基板であるMoコートガラス板と(Ag, Cu)GaSe₂薄膜の界面での粒界の形成を抑制出来ることが述べられている。光電気化学測定結果において高電位側での光電流値が増加したことから二段階成膜によるシリーズ抵抗の低減が示唆されている。また、ABPEとしての太陽エネルギー変換効率は0.3 V_{RHE}において1.22%まで改善されている。

第六章には、第五章で得られた二段階成膜による(Ag, Cu)GaSe₂薄膜に対してCdS層の他、CuGa₃Se₅層を導入した場合の多層構造の光電気化学特性への影響について記されている。CdS層と(Ag, Cu)GaSe₂薄膜の間に厚さ150 nmのCuGa₃Se₅層を導入するとオンセット電位が0.6 V_{RHE}から1.0 V_{RHE}まで上昇することが確認された。また、このオンセット電位の向上は多層構造によって固液界面に階段状の電位勾配による電荷分離促進が原因であることを電気化学測定およびバンドダイアグラム計算から明らかにしている。また、ABPEとしての太陽エネルギー変換効率は0.4 V_{RHE}において1.81%まで改善され、かつ0 V_{RHE}において約20日間にわたって顕著な光電流値の低下も無く安定的に水素を製造したことを記している。

第7章には、各章に記述された成果が総括されている。また、水分解用光カソード材料の開発や太陽エネルギー利用における本論文の位置づけについてまとめられている。

以上要するに、本論文は水分解光カソードである(Ag, Cu)GaSe₂薄膜の高品質化、多層構造化を通して水分解光電極全般につながる材料および電極設計指針の提示、光電極の水素製造への応用に関する研究成果をまとめたものである。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るものであると認められ、触媒工学および化学システム工学の進展に大いに貢献するものであると判断される。

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。