

## 審査の結果の要旨

氏名 熊谷 啓

本論文は「Study on Cu-chalcogenide Photocathodes toward Solar Hydrogen Production via Water Splitting」(和文:水分解によるソーラー水素製造に向けた銅カルコゲナイド系光カソードに関する研究)と題し、太陽光照射下における水からの効率的な水素製造のための光カソードについて、銅カルコゲナイドを検討し、太陽光を利用した効率的な水分解水素製造の実現および様々な電極構造が固液界面反応に与える影響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。本論文は英文で書かれ、5つの章から構成されている。

第1章では、光電極を用いた水分解反応の原理や、光電極のエネルギー変換効率等の評価手法が紹介され、併せて現在までに報告されている光電極に関する先行研究について述べられている。特に現在までのところ安定的な水素製造の可能性が示されている銅カルコゲナイド系材料を用いた光カソードについて、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がなされている。

第2章では、銅ガリウムセレン化物微粒子を用いた光カソードの開発とその光電気化学特性について述べられている。粒子転写法を用いて銅ガリウムセレン化物微粒子を金属箔上に固定化して得られた光カソードについて、電極調製条件や組成比が光電気化学特性へ及ぼす影響が論じられている。銅ガリウムセレン化物はGa/Cu組成比の上昇に伴い、結晶構造がカルコパイライト相からディフェクトカルコパイライト相へと変化するが、その過程でカルコパイライト構造を保持しつつ格子定数が変化した中間相が形成されることが見出されている。光電気化学測定の結果、銅ガリウムセレン化物を光カソードとして用いる際の最適なGa/Cu組成比は2であり、前述の中間相の寄与が大きいことが述べられている。また、電極表面への硫化カドミウム層修飾による多層構造導入の効果が論じられており、固液界面でのバンド端ピンニングポテンシャルの変化とp-n接合形成による空乏層厚さの増加によって水素生成が促進されたと述べられている。

第3章では太陽光照射下での水からの水素製造により適した光電気化学特性を有する光カソードを実現することを目的として、構成元素の一部を異なる元

素で置換された銅ガリウムセレン化物微粒子を用いた光カソードの開発について述べられている。Cu を一部 Ag で置換することによってオンセット電位の高電位化が、Ga を一部 In で置換することで吸収端の長波長化がそれぞれ観測されており、太陽光照射下での効率的な水からの水素製造に重要な知見が得られたと述べられている。

第 4 章では銅インジウムガリウムセレン化物からなる光カソードの開発とその光電気化学特性について述べられている。真空蒸着装置を用いた三段階法と呼ばれる手法によって良質な銅インジウムガリウムセレン化物薄膜の調製に成功し、さらに硫化カドミウムによって表面修飾、多層構造化することにより、リン酸緩衝液中において半セルでの太陽エネルギー変換効率にして 5.4% と比較的高い値が得られることを示している。リン酸緩衝液の水分解反応への影響を検討するために境界膜モデルにおいて拡散方程式を解き、電極表面へのプロトンの供給が促進されたことにより水素生成の濃度過電圧が大幅に低減され、水素生成反応が促進されたとの考察を行っている。さらに電極表面へ電気伝導性を有する機能層を導入することによって安定化と高効率化に寄与することを明らかにしている。具体的には、電極表面にさらにチタンとモリブデンとを、スパッタ法で各 3 nm 堆積することによって水素生成反応がより安定的かつ高効率に進行することを見出している。この際の半セルでの太陽エネルギー変換効率は最大で 8.5% であり、多結晶薄膜系を用いてこれまでに報告された中で最も高効率な値を得ることに成功したと述べている。

第 5 章では各章に記述された成果が総括されている。また本論文全体を俯瞰して水分解用光カソードの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。

以上述べた通り、本論文は銅カルコゲナイドからなる光カソードによる太陽光を利用した効率的な水分解水素製造、および様々な電極構造における固液界面での反応の検討に関して十分な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、進展を促す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。