

## 博士論文審査の結果の要旨

氏名	高木 文彰
学位名	博士（工学）
学位番号	甲 第 789 号
論文題目	高効率な可視光応答型水分解反応系の構築に向けた粉末光電極の開発に関する研究
論文審査委員	主査 錦織 広昌 手嶋 勝弥 久富 隆史 影島 洋介 由井 樹人（新潟大学）

（博士論文審査の結果の要旨）

本博士論文は、高効率な可視光応答型水分解反応系を構築するために開発が期待される粉末光電極について、そのバルク特性制御および表面反応場設計についての基礎的研究をまとめたものである。代表的な光カソードと光アノード用の可視光応答光触媒をモデルとして用い、半導体光触媒粉末のバルク制御に関わる粒径選択、表面のキネティクス向上に関わる多孔質 TiO<sub>2</sub> 担体を用いた助触媒担持法などにより、タイムスケールの異なる「半導体内部の物理過程」と「粒子表面での化学過程」のプロセスを個別に最適化することが、活性向上に有効であることを提案している。また、従来粉末電極では評価が難しかったバルクおよび表面特性について、反応に有効な表面積を電気化学的に求める手法を活用した精密な解析により化学的に議論している。本研究で得られた知見は以下のとおりである。

「半導体内部の物理過程」については、(ZnSe)<sub>0.85</sub>(CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub>)<sub>0.15</sub> (ZnSe:CIGS) 粉末光カソードの光触媒粉末の粒径に着目し、組成・結晶構造が同一の半導体材料であっても、適切な粒径をもつ結晶に制御することで更なる活性の向上が可能であることを見出した。光触媒粉末において反応に有効な表面積を考慮した電気化学測定を行うことにより、「電極表面の Pt 助触媒の活性表面積」、「半導体のキャリア密度」、「結晶粒子のバルク抵抗」のトレードオフにより、半導体光触媒粉末の光電気化学特性が決定されることを明らかにした。

「粒子表面での化学過程」については、粉末光カソードおよび粉末光アノードに対して、高比表面積かつ可視光域で透明な導電性担体として機能する TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を表面修飾することで、電極表面への助触媒担持量を増やし、これにより反応の活性サイトが増大し、表面での水素生成反応のキネティクス向上に寄与することを見出した。具体的には、Pt 担持 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の ZnSe:CIGS 粉末光カソード上への修飾の効果について検討し、ヘテロ接合の形成などの「物理的な過程」の側面と合わせて、マストランスファーの向上と活性点の数の増加という「電極表面での反応キネティクス」の側面から要因を明らかにした。また、CoPi 助触媒を担持した TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を BaTaO<sub>2</sub>N (BTON) 粉末光アノード上に修飾することによる光電気化学特性への寄与について検討し、BTON の光吸収を阻害することなく活性点としての助触媒の担持量を増加させ、これにより酸素生成反応の活性点あたりの過電圧を低減させることに成功した。

本研究の成果は、半導体光触媒粉末を用いた材料設計指針において重要な知見となり、電気化学的手法を駆使することで、これまで困難であった粉末材料のバルクや表面の特性の定量評価を可能にし、「半導体内部の物理過程」と「粒子表面での化学過程」のプロセスを切り分けて議論できるようになり、今後の材料設計へのフィードバックも期待できる。これまでの半導体光触媒材料の開発は、材料そのものの改良に着目するアプローチが一般的であったのに対して、本博士論文では、材料開発の側面だけでなく、光触媒反応および光電気化学反応における各プロセスの効率を個別に最大化することが不可欠であるとの視点でまとめている。

本博士論文内容は、3報の発表論文（うち2報は申請者が筆頭著者）の内容に基づいてまとめられており、当ユニットの審査基準の目安を満たしている。また、可視光照射下での水分解反応を高効率化するための粉末光電極に関する研究として、当該研究分野での新規性および発展性が高く、学術的および工業的に価値が高いと評価できる。

以上のことから、本申請者は大学院博士課程修了者としての学力を有し、本論文は博士学位論文として認められるものと判断する。

（公表主要論文名）

1. Fumiaki Takagi, Suzuna Taguchi, Yosuke Kageshima, Katsuya Teshima, Kazunari Domen, Hiromasa Nishikiori  
“Accelerated photoelectrochemical oxygen evolution over a BaTaO<sub>2</sub>N photoanode modified with cobalt-phosphate-loaded TiO<sub>2</sub> nanoparticles”  
Applied Physics Letters, 119, 123902, 2021
2. Fumiaki Takagi, Yosuke Kageshima, Katsuya Teshima, Kazunari Domen, Hiromasa Nishikiori  
“Enhanced photoelectrochemical performance from particulate ZnSe:Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> photocathodes during solar hydrogen production *via* particle size control”  
Sustainable Energy & Fuels, 5, 412-423, 2021
3. Yosuke Kageshima, Takumi Fujita, Fumiaki Takagi, Tsutomu Minegishi, Katsuya Teshima, Kazunari Domen, Yutaka Amao, Hiromasa Nishikiori  
“Electrochemical evaluation for multiple functions of Pt-loaded TiO<sub>2</sub> nanoparticles deposited on a photocathode”  
ChemElectroChem, 6, 4859-4866, 2019