

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	遷移金属酸化物薄膜の作製と光電気化学特性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	増子尚徳
Author(English)	Hisanori Mashiko
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10133号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大友 明,和田 雄二,山中 一郎,波多野 睦子,神谷 利夫
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10133号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	増子 尚徳	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	大友 明	教授	神谷 利夫	教授
	審査員	和田 雄二	教授		
		山中 一郎	教授		
波多野 睦子		教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「遷移金属酸化物薄膜の作製と光電気化学特性に関する研究」と題し、6章よりなっている。第1章「序論」では、太陽光をエネルギー源とする水分解水素製造の実現に向けた光電極材料の研究例を工業的および学術的観点からまとめ、現在の課題について述べている。光電気化学特性に関する知見が豊富な $3d^n$ ($n=0, 10$) 系の遷移金属酸化物にはない性質として、 $3d^n$ ($n \neq 0, 10$) 系の遷移金属酸化物の可視光応答性に着目し、高い結晶性を有する薄膜試料を用いて電子構造を明らかにしつつ光電極材料を開発することの重要性について述べ、本研究の目的と意義を明らかにしている。

第2章「配向を制御した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光電極の作製と光電気化学特性評価」では、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の光電極構造に対して、結晶面方位と光電気化学特性の相関を明らかにしている。パルスレーザ堆積 (PLD) 法を用いて、単結晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の c 面および m 面の上に作製した試料 (Ta を添加した SnO_2 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の積層構造) が、平坦な表面と高い結晶性を有することを見出している。これらの光電極表面で水の酸化反応が進行する際の電流値、光電流の立ち上がり電位、表面準位に起因する静電容量を比較し、それぞれにみられる差が結晶面方位で異なる光キャリアの導電率や表面の化学的性質に起因することを明らかにしている。

第3章「 $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ 混晶薄膜の作製と光電気化学特性評価」では、全率固溶体を形成する $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ の光電極構造に対して、電子構造と光電気化学特性の相関を分光学的に明らかにしている。PLD 法を用いて平坦な表面と高い結晶性を有する薄膜を作製し、広い組成範囲で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ や Cr_2O_3 よりも固溶体の禁制帯幅が減少すること、ならびに水の酸化反応がより長波長の光照射で進行することを見出している。このことが $\text{Cr } 3d \rightarrow \text{Fe } 3d$ の光学遷移に起因することを共鳴光電子分光法や X 線吸収分光法による電子構造評価から明らかにしている。

第4章「表面を修飾した光電極における光電気化学特性評価」では、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光電極表面上に堆積させる化合物や堆積手法を検討し、光電流の立ち上がり電位を負側にシフトさせる表面化学修飾について明らかにしている。後周期の遷移金属を含むリン酸コバルト塩や NiO が有用であり、前者ではマイクロ波加熱処理が、後者では PLD 法が適した堆積手法であることを見出している。2つの化合物に共通して見出された知見として、立ち上がり電位を負側にシフトさせるには1~2分子層の堆積で十分であり、表面化学修飾の効果は、主に電極表面と電解液の間に存在する電荷移動抵抗の低下によってもたらされると述べている。

第5章「 MTiO_3 ($M=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$) 薄膜の作製と光電気化学特性評価」では、結晶構造が同一であり2つの異なる遷移金属元素からなる複酸化物に対して、電子構造と光電気化学特性の相関を明らかにしている。遷移金属酸化物は、前周期の遍歴的な電子状態から後周期の局在化した電子状態に劇的に変化する特徴を有し、それぞれの利点である高い光キャリア導電率と可視光吸収が協調する効果を明らかにする意義が述べられている。PLD 法を用いてイルメナイト型構造を有する MTiO_3 ($M=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$) の単相薄膜合成に取り組み、高い結晶性を有する光電極構造を得ている。すべての試料において $\text{O } 2p \rightarrow \text{Ti } 3d$ の光学遷移に帰属される強い紫外光吸収が見られ、類似の光吸収スペクトルを観測しているが、共鳴光電子分光法や第一原理計算から決定した電子構造と光電気化学特性については、明確な元素依存性を見出している。 MnTiO_3 は $\text{Mn } 3d$ に由来する局在化した価電子帯上端の電子構造を有するのに対し、他の試料は遷移金属と酸素との混成により広がった価電子帯上端の電子構造を有することを明らかにしている。このことが、 MnTiO_3 の光電極構造だけが低い光電流値と高い立ち上がり電位を示す原因であると述べている。また、 FeTiO_3 、 CoTiO_3 、 NiTiO_3 の順に光電流が大きくなる傾向が、価電子帯上端における $\text{O } 2p$ の寄与が後周期にかけて増し、光キャリア導電率が増加することによるものと推定している。

第6章「総括」では、本研究で得られた成果をまとめ、その学術的および工業的意義を明らかにしている。

これを要するに本論文は、 $3d^n$ ($n \neq 0, 10$) 系の遷移金属酸化物の薄膜を用いて、結晶面方位、組成、表面修飾化合物、異種金属の組合せが光電気化学特性に及ぼす効果を系統的に検討した成果であり、単結晶薄膜作製技術を活かすことで各要因を抽出し、電子構造評価の結果と考え併せることで新しい光電極材料の設計指針を提案することに成功している。以上は実用的な光電極構造を開発する上で重要な指針を提供するなど工学上および工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。