

氏名(本籍地)	Imane ABDELLAOUI
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第 9785 号
学位授与年月日	令和 3年 3月 25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	

Study on Optoelectronic Properties of BiVO₄ for Photocatalytic Applications (光触媒材料 BiVO₄ の光電気物性の研究)

主査	筑波大学 准教授 博士(理学)	櫻井 岳暁
副査	筑波大学 教授 博士(工学)	末益 崇
副査	筑波大学 教授 博士(工学)	柳原 英人
副査	筑波大学 准教授 博士(工学)	鈴木 義和
副査	甲南大学 教授 博士(理学)	池田 茂

論文の要旨

再生可能エネルギーを利用する新たな社会の到来とともに、太陽光エネルギーから化学エネルギーへの高効率な転換を目指した水分解光触媒の研究が活発化している。特に光触媒を電極に利用した二段階光励起(Z スキーム)光電極系では、水素発生電極(p 型光カソード)と酸素発生電極(n 型光アノード)を分離して活用するため、原理的に広い光吸収帯域をカバーすることが可能になる。このため、光触媒反応の高効率化が期待でき注目を集めている。しかし、同様に太陽光エネルギーを変換する太陽電池と比較すると、光電極系には大きなエネルギー損失があるうえ、どの部位が損失を引き起こすのか理解が不十分であった。本論文では、n 型光アノードとして比較的高いエネルギー変換効率を示すバナジン酸ビスマス(BiVO₄)を例にとり、エネルギー損失機構の解明と不純物元素添加による酸素発生効率の改善について研究を進めている。

まず、異なる合成過程で得た BiVO₄ 粉末の反応活性と、キャリアダイナミクスの相関に関して議論がなされている。BiVO₄ 粉末は、硝酸ビスマス五水和物と酸化バナジウム粉末を、硝酸水溶液中で反応させ合成するが、この合成温度を 30, 60, 80, 100℃と上昇させると酸素発生効率が向上する。この試料のキャリアダイナミクスを調べるため試料から発せられる蛍光を計測したところ、発光波長約 600 nm の蛍光寿命が、合成温度の上昇に伴い数ナノ秒から 30 ナノ秒程度まで長くなる現象を観測している。なお、van Roosbroeck Shockley 式を用いて見積もった理論蛍光寿命は 6 マイクロ秒程度であり、100℃で合成した試料においてもエネルギー損失が大きく少数キャリア(正孔)拡散長が短いことを説明している。このことは、BiVO₄ 粉末では光照射により生成した正孔が、表面に到達し酸素発生反応を行う前に、多数キャリアである電子との再結合により多数消失していることを示唆している。よって、光電極系ではキャリア再結合の原因となる欠陥の形成を抑え、試料表面に効率的にキャリアを運び反応を引き起こす過程が重要であると、結論づけている。

続いて、本論文では BiVO₄ 粉末試料への不純物添加効果について検証を進めている。BiVO₄ は数種

類の不純物について、添加すると酸素発生効率が改善することが報告されているが、その機構やどのような不純物が効果的かは明らかになっていない。本論文では、濃度 0.1 atomic % 程度の少量添加が酸素発生反応の効率改善に効果的なジルコニウム(Zr)添加 BiVO₄ 粉末試料について、構造評価ならびに電気・光学特性評価を行っている。その結果、無添加の BiVO₄ は多数キャリア(電子)濃度が 10¹³ cm⁻³ 程度と非常に小さく電流が流れにくい、Zr 添加 BiVO₄ では電気伝導度が一桁向上し、電流が流れやすくなることを見出している。また X 線吸収微細構造(XAFS)解析により、この Zr は BiVO₄ 内で八配位構造の 4 価イオン(Zr⁴⁺)として存在することを明らかにしている。これは BiVO₄ を構成する Bi³⁺イオンの配位構造と一致しており、また Zr⁴⁺と Bi³⁺のイオン半径は比較的類似している。よって、Zr が Bi を置換するとドナー準位を形成し、多数キャリア濃度の上昇ならびに電気伝導の改善、そして光電極系全体のキャリアフローならびに水分解反応の改善が起こると結論づけている。なお、添加 Zr の濃度を高くすると、途端に酸素発生効率が低下する。この時、単斜晶だけでなく、準安定な三斜晶構造が混入することを X 線回折法にて確認している。この現象は、Bi と Zr イオンには若干のイオン半径差があり、導入しすぎると局所歪みの緩和が必要となるため欠陥の導入が行われたと結論づけている。また、欠陥が生じると光照射により生成した正孔が反応に寄与する前に消失すると説明している。

以上の研究成果から、本論文では良質な BiVO₄ 結晶の合成とイオン半径の類似した不純物の添加が、高効率な光電極系を作るのに不可欠であると結論づけている。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

n 型光アノード BiVO₄ は化学系の研究者を中心に開発が進められてきたが、反応素過程を正確に理解することが困難とされ、また研究の主流は材料合成や表面反応解析であった。著者は半導体物理と過去の知見を融合し、理論的な裏付けをもとに反応機構を正確に理解することを目指した。電気・光学特性評価、ならびに放射光実験に取り組み、理論解析と合わせて評価した結果、キャリアダイナミクスの理解、特に BiVO₄ バルクにおける欠陥再結合の抑制が反応改善に有効に働くことを俯瞰的に示した。また不純物添加による BiVO₄ 光電極反応向上のメカニズムについて、微視的な視点を組み合わせ明らかにし、どのような不純物添加が酸素発生効率の改善に有効であるか開発指針を提示した。以上の成果は、半導体を利用したエネルギー変換材料全般に適用可能な考え方を含むことから、波及効果が大きい。

なお、研究業績は高水準な論文誌を通して公開され、太陽光エネルギー変換を取り扱う研究開発者を中心にインパクトを与える結果であることが示されている。

〔最終試験結果〕

令和 3 年 2 月 10 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。