



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Surface/Interface Modulation of Hematite-based Photoanodes for Efficient Photoelectrochemical Water Oxidation [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	楊, 高梁
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14463号
Issue Date	2021-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/81408
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	YANG_GAOLIANG_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 楊 高梁

	主査	教授	村越 敬
	副査	教授	上野 貢生
審査担当者	副査	客員教授	打越 哲郎
	副査	客員教授	葉 金花
	副査	客員教授	白幡 直人

学 位 論 文 題 名

Surface/Interface Modulation of Hematite-based Photoanodes for Efficient
Photoelectrochemical Water Oxidation
(表面/界面構造制御によるヘマタイト系光電極の効率的な水の酸化反応に関する研究)

近年、光電気化学反応による水分解に関する研究が活発に行われ、特にヘマタイトは、優れた可視光吸収を有することから、有望な光電極材料として期待されている。しかし、ヘマタイトは伝導性が悪く、キャリアの拡散距離および寿命が短いため、光励起電荷の移動・分離を促進するための構造制御が不可欠である。本論文の中で申請者は、ヘマタイトの表面に新たな活性点の構築や正孔移動を促進するための界面制御を通じ、効率的な水の酸化反応の達成を目的としている。また、光電極材料の組成や表・界面構造がキャリアの寿命、移動および分離特性、光電気化学特性等に及ぼす影響についても明らかにしようとしている。

本論文は全5章で構成されている。

第1章では、光電気化学反応による水分解に関する原理や、ヘマタイト系光電極を用いた水の酸化反応に関する研究開発の現状、課題について総括している。

第2章では、ヘマタイト光電極の表面に新たな活性点の創出による水の酸化反応の促進について研究している。電着法を用い、ヘマタイト電極の表面に数 nm の Co-Mn ナノシートを担持した結果、230 mV の開始電位の減少および 2.5 倍の光電流の向上が得られている。同じ手法で Co 或いは Mn 単金属助触媒を担持した光電極と比較したところ、バイメタル Co-Mn ナノシートが明確な優位性を示すことが明らかとなっている。ホール捕捉剤を用いた電気化学測定から、Co-Mn ナノシートを担持した電極表面において最も高い電荷分離および注入効率を得られ、また、電気化学インピーダンス測定により、同電極における電極/電解質界面間の電荷移動抵抗が最も大きく減少していることが明らかとなっている。さらに光電子分光測定で観察された Co 2p ピークのシフトから、新規バイメタル助触媒 Co-Mn ナノシートにおいては Mn から Co への電子供与効果が発生し、それによって、Co 活性点における水の酸化反応が促進され、高い水酸化活性をもたらしたと結論している。

第3章では光励起正孔の表面助触媒への移動を促進するための新たなアプローチとして、界面中間層の構築について詳しく報告している。MXene ナノシートは高い仕事関数および正孔移動度を有するため、有効なホール移動メディエーターとして、ヘマタイト電極と表面助触媒 Co-Pi との界面に施している。このようなサンドイッチ構造を有する光電極では、MXene ナノシートとヘマタイトの界面で形成されたビルトイン電界により、光励起電荷の分離が効率的に促進され、また、表面助触媒 Co-Pi の担持により、MXene ナノシート中間層の酸化が抑制されている。その結果、MXene ナノシートを

中間層に施した電極において高い光電気化学活性および優れた安定性が得られている。興味深いことに、この MXene ナノシート中間層はヘマタイトにのみならず、ZnO や、WO₃、BiVO₄ などの半導体光電極のホール移動メディエーターとしても有効であり、半導体光電極の活性向上に向けた重要な手法となり得ることが示唆されている。

第4章では、ヘマタイトと表面助触媒の間に直接的な化学結合を構築することで、新たな電荷移動パスの形成による効率的な水の酸化反応の実現を目的に研究している。Ni 単原子を植え付けた窒素リッチカーボンシート (NC) を、スピンコート法でヘマタイト電極に担持し、さらに、200-400 °C で熱処理を施している。得られた電極材料の組成、表面／界面構造、Ni 金属活性点の配位状況、および光電気化学特性を包括的に研究した結果、熱処理により界面に新たな酸素含有基の形成が明らかとなっている。この新しい化学結合が新たな電荷移動パスを担い、効率的な水の酸化反応をもたらしたことを見出している。特に、300 °C で熱処理を施した材料において最も高い光電流密度が得られ、熱処理温度が界面での化学結合の形成のみならず、半導体電極内および電極／電解質界面間の電荷移動、キャリア寿命にも大きな影響を及ぼしていることを明らかにしている。

第5章では本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べている。

以上、著者は、地球上に豊富に存在するヘマタイトに着目し、独自の手法で表面／界面構造を制御することにより、光励起キャリアの分離および移動効率を大幅に向上させ、効率的な水の酸化反応に成功した。電極表面に新規活性点の創出のみならず、中間層としてホール移動メディエーターの導入や熱処理による直接的な化学結合の構築が、光励起電荷の移動および再結合の抑制に有効であることを見出した。これらの研究は高活性光電極材料の開発に向けて重要な知見を提供し、材料科学や光電気化学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。