



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Surface/Interface Engineering of Si-based Photocathodes for Efficient Photoelectrochemical Hydrogen Production [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	李, 思杰; リ, シジエ
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15198号
Issue Date	2022-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87207
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	LI_Sijie_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 リ シジェ

	主査	教授	村越 敬
	副査	教授	上野 貢生
審査担当者	副査	教授	忠永 清治
	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 Engineering of Si-based Photocathodes for Efficient Photoelectrochemical Hydrogen Production

（表面/界面制御によるシリコン系光電極の効率的な光電気化学水素生成に関する研究）

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 p 型シリコンは、バンドギャップが狭く、幅広い波長の太陽光を吸収可能なため、有望な水素発生光電陰極材料として期待されている。しかし、シリコンの表面には水素発生反応の活性点に欠け、電荷分離の効率が低い。また、電解質溶液中で腐食されやすいため、表面・界面の構造制御による安定性の改善および光電気化学反応の促進が不可欠である。本論文で申請者は、簡便な合成手法を用い、p 型単結晶シリコン基板の表面に新たな活性点の構築や腐食防止中間層の挿入などを通じ、効率的な光電気化学反応による水素生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移動および分離特性、表面反応活性、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、シリコン系光電陰極を用いた水素発生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、光励起電子の移動を促進する目的で Pt/a-Si/c-Si ジャンクションの構築について詳しく報告している。無電解法を用い、単結晶シリコン（c-Si）基板の表面にアモルファスシリコンナノレイヤー（a-Si）と Pt 助触媒をその場で共成長させ、異なる界面構造による水素生成反応の影響について比較検討している。その結果、シリコン表面に Pt ナノ粒子のみを担持した Pt/c-Si 光電極より、a-Si 層を間に施した Pt/a-Si/c-Si 光電陰極において顕著な光起電力および光電流密度の向上が得られている。種々実験計測から、c-Si の表面にアモルファスシリコンナノレイヤーを形成することにより、光吸収が改善されるのみならず、フラットバンドポテンシャルがプラス側へ移動し、さらに電極/電解質界面間の電荷移動抵抗が劇的に減少していることが明らかとなっている。つまり、Pt/a-Si/c-Si ジャンクションを構築することにより、光電極の表面により大きなバンドベンディングが生じ、それによって c-Si から Pt への電子移動が促進されると共に、キャリアの再結合が抑制され、高い水素生成反応をもたらしたと結論している。

第3章では、ヘテロジャンクション構造を有する新規活性点の構築による水素生成反応の促進について研究している。単結晶シリコン基板の表面に NiS_2 と NiS のヘテロ構造活性点を構築し、その光電気化学特性を調べたところ、 NiS_2 或いは NiS を単独に担持した光電陰極に比較し、より高い onset potential と光電流密度が得られている。このようなヘテロ構造光電極には p 型シリコンと n 型硫化物の間に局所的な pn 接合が形成されていることに加え、バンド構造の異なる NiS_2 と NiS がシリコン基板で励起された電子の漸進的な移動パスを形成し、光励起電荷の移動および再結合の抑制において重要な役割を果たしていることを見出している。

第4章では、腐食に強く、アルカリ性電解液でも安定的に水素生成を可能にする光電陰極の実現を目的に研究している。まず $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ 溶液中での含浸法により単結晶シリコン基板の表面に WS_x 中間層を形成し、さらに光電着法により Co-P 活性点を表面に施している。 $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ の濃度を制御することによって、 WS_x 中間層の形態・厚みおよび表面 Co-P 活性点のサイズ・分布状態を制御可能なことを見出している。最適化された Co-P/ WS_x /Si 光電陰極においては、 WS_x 中間層によるシリコン基板の腐食防止が効果的である上、光反射も低く抑えられている。このように構築した光電極には pH が 14 のアルカリ性電解液でも $0V_{RHE}$ で -25 mA cm^{-2} を超える高い光電流密度を実現し、また 300 時間におよぶ安定性が得られている。

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、幅広い波長の太陽光を吸収可能なシリコン基板に着目し、極めて簡便な手法で表面／界面構造を制御することにより、光励起キャリアの分離・移動および表面での反応活性を大幅に向上させ、効率的な水電気化学分解による水素生成を実現した。また、腐食防止中間層の構築を通じ、アルカリ性電解液でも安定的に水素生成を可能にする光電陰極の開発に成功した。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。