

氏名	栈敷 剛
授与した学位	博士
専攻分野の名称	学術
学位授与番号	博乙第4459号
学位授与の日付	平成28年 3月25日
学位授与の要件	博士の論文提出者 (学位規則第5条第2項該当)
学位論文の題目	スパッタ法により作製されたナノアイランド構造を有する非晶質酸化ニオブの光電気化学特性と構造解析
論文審査委員	教授 難波徳郎 教授 亀島欣一 准教授 紅野安彦 准教授 西本俊介

学位論文内容の要旨

近年、エネルギー問題や化石燃料の枯渇問題のため、太陽光などの再生可能エネルギーを利用した発電システムの開発が急務とされている。現在はシリコン太陽電池を中心に様々な太陽電池が研究開発されているが、変換効率や生産コスト・材料供給の面で課題を抱えている。安価に製造できる光電気化学電池(PEC)は、電力に加えて再生可能エネルギーである水素も得られることから、一般的な電極材であるTiO₂以外の新規材料の探索も含めて再び注目を集めている。一方、過去の成果より、蒸留水中に浸した、酸化亜鉛(ZnO)ナノアイランド/Al/glass基板にZnO側から紫外線を当てると、下地金属Alがエッチングされ溶出する現象が観察されており、PECの光電極に応用できると考えた。本研究では、新規電極材料として酸化ニオブ(NbO_x)にも注目した。5価のニオブからなるNb₂O₅は化学的安定性が高く、3.4 eVと比較的広いバンドギャップを有することから研究対象とした。まず、反応性RFスパッタ法にて製膜されたNbO_xのPEC特性を評価した。製膜されたNbO_xは非晶質であるため、次に構造解析を行うとともに理論計算により電子状態解析を試みた。膜構造と電子状態が解明できれば、変換効率向上の指針が得られると考えられる。以下に本論文を構成する各章の概要を示す。

第一章では、発電システムや再生可能エネルギーの現状、太陽電池とPECの比較、NbO_xの研究例、さらにはナノアイランドやその観察手法について詳しく説明している。

第二章では、NbO_xの構造解析に必要な、組成、密度、構造因子、XAFSの測定方法や算出方法について説明している。また、電子状態密度を評価解析する際に必要な分子軌道計算(DV-Xα法)や、構造モデルを得るために用いた逆モンテカルロ(RMC)シミュレーションについて概論を説明している。

第三章では、PEC(ZnO or NbO_x/Al/glass|KNO₃aq.|Al/glass)を組み、電気化学、および光電気化学的特性についての測定結果を示し、両特性の発現メカニズムについて考察している。電気化学的特性において、暗所で電極電位を測定したところ、ZnOは下地金属Alと共に自己溶出して電位が一定しなかったが、NbO_xは溶出が確認されず電位も非常に安定していた。これは電極電位とpHの関係を表したPourbaix diagramに基づいて説明することができ、ZnOの製膜時に下地のAlに与えたダメージ痕である、微小な窪みに発生する隙間腐食によってZnが溶出したと結論付けた。光電気化学的特性評価では、光照射下でZnOの場合のみ溶出量が増加した。NbO_xについては光照射時のI-V特性より製膜時間17秒で最大電力が得られた。AFM解析より、この時NbO_xはナノアイランド状態であることが示唆された。AFM像からナノアイランドの境界長を求めた結果、最大電力と同様に製膜時間17秒で境界長が最大になっていることが判明した。この境界とは、ナノアイランドNbO_x、下地金属Al、電解液の3者の界面を意味することから、本素子はこの界面近傍で光電変換反応が起きていることが示唆された。

第四章では、NbO_xをアニールすると600℃で結晶化してT-Nb₂O₅相が生成することや、T-Nb₂O₅結晶とNbO_x膜の吸収スペクトルの形状がほぼ一致することから、T-Nb₂O₅結晶の構造を参考に異なるNbサイトを中心としたクラスターを複数抽出した。これらのクラスターモデルから算出された価電子帯(VB)スペクトルを合算することで、UPS、XPS測定から得られた実測VBスペクトルを再現することができた。これより、NbO_x膜はT-Nb₂O₅結晶と同様の歪んだNbO₆、NbO₇多面体で構成されていることが示唆された。

第五章では、高エネルギーX線回折結果から求めたNbO_x膜のRDFと種々の酸化ニオブ結晶のRDFを比較した。その結果、NbO_x膜ではNbO₆八面体が支配的であり、頂点共有の他に稜共有の連結も含まれていることが示唆された。さらにXAFSの情報も拘束条件に加えてRMC計算を行った結果、膜中の水素が水分子としてではなく、OH基として主に存在していることを示唆する構造モデルが得られた。

第六章は総括とし、第一章～第五章をまとめ、本研究の有益性について述べている。

論文審査結果の要旨

近年、エネルギー問題や化石燃料の枯渇問題のため、太陽光などの再生可能エネルギーを利用した発電システムの開発が急務とされている。現在はシリコン太陽電池を中心に様々な太陽電池が研究開発されているが、変換効率や生産コスト・材料供給の面で課題を抱えている。安価に製造できる光電気化学電池（PEC）は、電力に加えて再生可能エネルギーである水素も得られることから、一般的な電極材であるTiO₂以外の新規材料の探索も含めて再び注目を集めている。

本研究では、新規電極材料として酸化ニオブ（NbO_x）に注目した。反応性RFスパッタ法にて製膜されたNbO_xのPEC特性を評価するとともに、製膜された非晶質NbO_xの構造解析を試みた。膜構造と電子状態を解明することにより、変換効率向上の指針を得ることを目指した。

NbO_x/Al/glass/KNO₃aq。|Al/glassから成るセルを組み、電気化学、および光電気化学的特性を評価するとともに、両特性の発現メカニズムについてした。光照射時のI-V特性より製膜時間17秒で最大電力が得られた。AFM解析より、この時NbO_xはナノアイランド状態であり、ナノアイランドと基板の境界長を求めた結果、製膜時間17秒で境界長が最大になっていることが判明した。この境界とは、ナノアイランドNbO_x、下地金属Al、電解液の3相の界面を意味することから、本素子はこの界面近傍で光電変換反応が起きていることが示唆された。

高エネルギーX線回折結果から求めたNbO_x膜の動径分布関数を解析することにより、NbO_x膜ではNbO₆八面体が支配的であり、頂点共有の他に稜共有の連結も含まれていることが示唆された。さらにXAFS測定結果も拘束条件に加えて逆モンテカルロ法により構造モデルを作製したところ、水素が水分子としてではなく、OH基として主に存在していることを示唆する結果が得られた。今後、電子状態解析が進めば光電変換反応のメカニズムが解明され、効率の改善が期待される。

本論文において解明された非晶質NbO_xの光電変換特性と化学構造に関する知見は、新規光電変換材料の設計指針を与えるものであり、学術面のみならず産業面においても意義は大きいと言える。

学位審査委員会は学位論文の内容、公聴会による発表内容等を総合的に判断し、本論文は博士（学術）に値するものと判定した。