

Title	Study on Photoelectrochemical Water Splitting Using Modified Copper Indium Disulfide Electrodes
Author(s)	Gunawan
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/53952">https://hdl.handle.net/11094/53952</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏 名 ( Gunawan )	
論文題名	Study on Photoelectrochemical Water Splitting Using Modified Copper Indium Disulfide Electrodes (修飾銅インジウム硫化物電極を用いる水の光電気化学的分解に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>Conversion of solar energy into hydrogen by photoelectrochemical (PEC) water splitting is considered as an ideal solution to meet the growing demand for energy supply, since solar energy is unlimited and environmentally friendly. This thesis primarily deals with synthesis of CuInS<sub>2</sub> by electrochemical deposition and spray pyrolysis methods as photocathodes for hydrogen evolution reaction in PEC water splitting.</p> <p>CuInS<sub>2</sub> thin films were fabricated successive electrodeposition of copper and indium followed by sulfurization in H<sub>2</sub>S. Photocathodes were fabricated by modifying the CuInS<sub>2</sub> with Pt and In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> or CdS. It was shown that Pt and In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-modified CuInS<sub>2</sub> thin film worked more efficiently than Pt and CdS-modified one as a photocathode for PEC water splitting with a maximum half-cell solar-to-hydrogen (HC-STH) efficiency of around 2% and an onset potential of ca. 0.78 V when measured under 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 9). Mechanistic study using spectroscopic evaluation of conduction band offsets revealed that In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuInS<sub>2</sub> had a notch-type conduction band offset, whereas a cliff-type offset was formed in CdS/CuInS<sub>2</sub>: these results also revealed a better interface electric structure of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuInS<sub>2</sub> than that of CdS/CuInS<sub>2</sub>.</p> <p>Then, PEC water splitting properties and stability of the Pt-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuInS<sub>2</sub> photocathode were investigated at near neutral toward alkaline solutions. HC-STH of Pt-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuInS<sub>2</sub> was the highest at pH 13 (4.7%) with maximum photocurrent density of 16.3 mA cm<sup>-2</sup> (at 0 V vs. RHE) and onset potential of 0.9 V vs. RHE. In this alkaline solution, the photocathode suffers from rapid degradation of the photocurrent over the time course (at 0 V vs. RHE) under continuous illumination. On the other hand, it was relatively stable at near neutral condition (pH 6): HC-STH of 2.9%, maximum photocurrent density of 16.3 mA cm<sup>-2</sup> (at 0 V vs. RHE), and onset potential of 0.72 V vs. RHE were obtained at this condition. In addition, we demonstrated a tandem cell without bias by direct connection Pt-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuInS<sub>2</sub> photocathode with BiVO<sub>4</sub> photoanode.</p> <p>Finally, we investigated of CuInS<sub>2</sub> and its Ga-doped prepared by spray pyrolysis method followed by annealing in a sulfur atmosphere. CuInS<sub>2</sub> films annealed at temperature of 600 °C showed a better structural and PEC properties than those of annealed at lower temperatures which revealed well-defined crystalline film. We then investigated the effect of Ga loading to the CuInS<sub>2</sub> for application as photocathodes. The photocurrent density and onset potential of the photocathodes improved by Ga loading to the CuInS<sub>2</sub> films with the Ga/(In+Ga) ratio up to 25%. The maximum photocurrent density and photocurrent onset potential of 6.8 mA cm<sup>-2</sup> (at 0 V vs RHE) and 0.89 V (vs RHE), respectively, were obtained by this photocathode.</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( Gunawan )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	中西 周次
	副 査	教 授	福井 賢一
	副 査	教 授	平井 隆之
	副 査	准教授	池田 茂 (太陽エネルギー化学研究センター)

## 論文審査の結果の要旨

水素は、現在、天然ガスやナフサなどを原料として製造されているが、化石資源に依存しない水素製造技術が求められている。本論文では、まず、太陽光で水を分解して水素エネルギーを取り出すことの意義、光電気化学水分解の原理、半導体の光電気化学特性、水素発生光カソードの構造・物性・動作原理を概説するとともに、論文で取り上げる銅インジウム硫化物 ( $\text{CuInS}_2$ ) の特徴を説明し、具体的研究課題を提示している。その上で、以下の研究成果について論述している。

電気化学法により作製した  $\text{CuInS}_2$  薄膜を用いて、その表面修飾効果について研究を行った。これまでに、水素発生触媒 (Pt) と CdS 薄膜とで  $\text{CuInS}_2$  薄膜表面を修飾することが、光アノード特性を向上させるために有効であることが知られていた。本研究では、CdS の代替材料として、 $\text{In}_2\text{S}_3$  が有用であることを見出し、その要因が、 $\text{In}_2\text{S}_3$  の高い光透過性と伝導帯下端位置の整合性にあること明らかにした。また、本光電極はアルカリ pH での反応では電極の劣化が見られ、この原因が、表面修飾した  $\text{In}_2\text{S}_3$  に含まれる酸素によることを明らかにした。堆積条件を変化させて酸素含有量の少ない  $\text{In}_2\text{S}_3$  を作製、利用することで、アルカリ性条件での電極劣化が抑制されることを見出した。

In サイトの一部を Ga で置換してワイドギャップ化した  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$  薄膜をスプレー熱分解法を用いて合成し、その修飾電極の水分解光カソード特性を調べた結果、水素発生電流密度が Ga 含有率 0.25 で最大値を示すこと、また、その立ち上がり電位が、この Ga 含有率 0.25 の電極においてもっとも正側になることを見出した。Ga 含有率の増加によって、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$  の価電子帯上端と CdS の伝導帯下端との相対位置 ( $\Delta E_{\text{g,int}}$ ) が大きくなること、また、Ga 含有率が 0.25 よりも大きくなるとグレインサイズの減少や結晶性の低下が見られたことから、水素発生特性の Ga 含有率依存性は、これらの特性のバランスによって決まると考えられた。

これらの結果は、水の光分解光電極の今後の展開につながる基礎的で有用な知見であり、博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認める。