

# 実用化可能な製造方法を用いた水分解光電極の作製 およびその評価

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-05-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 伊藤, 瑞希 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10291/21811">http://hdl.handle.net/10291/21811</a>

## 「博士学位請求論文」審査報告書

審査委員 (主査) 理工学部 専任教授

氏名 渡邊 友亮 ㊞

(副査) 理工学部 専任教授

氏名 石川 謙二 ㊞

(副査) 理工学部 専任教授

氏名 相澤 守 ㊞

- 1 論文提出者 伊藤 瑞希
- 2 論文題名 実用化可能な製造方法を用いた水分解光電極の作製およびその評価  
(英文題) Fabrication and evaluation of water-splitting photoelectrodes using a scalable method

### 3 論文の構成

- 第1章 序論
- 第2章 水熱法による  $\text{CuFeO}_2/\text{Fe}$  光カソードの直接作製
- 第3章 水熱法によって直接作製した  $\text{CuFeO}_2$  膜に対する反応溶液中への界面活性剤の添加、後処理の影響の評価
- 第4章 ロールプレス法による原料堆積後の焼成による  $\text{BaTaO}_2\text{N}/\text{Ti}$  光アノードの作製
- 第5章 ロールプレス法による  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  系混合型光アノードの作製
- 第6章 総論

### 4 論文の概要

現在、環境やエネルギーの問題は、化石燃料の消費に伴う二酸化炭素の排出と資源の枯渇に直面している。このような観点から、化石燃料に代わる、将来にわたって安定的に供給可能で、二酸化炭素を排出しないエネルギー源の開発が必要である。化石燃料に代わるエネルギーとして、地球に降り注ぐ恒久的なエネルギーである太陽光が注目されている。太陽光エネルギーの利用では、貯蔵・輸送可能なエネルギー形態への変換が必須となり、その代表的なものは植物の光合成

と同様な化学エネルギーへの変換である。太陽光エネルギーを化学エネルギーへ変換する技術の一つに、太陽光と光触媒を用いた水分解による水素製造が挙げられ、高活性な光触媒の開発が求められている。現在この目的達成のため、数多くの研究開発がなされている。

最初期に水分解用の光電極の作製方法として提案されたのは、光触媒粒子層を電気泳動法などによって基板上に形成し、その後焼成などをへて製造するというものであった。近年では、粒子転写 (PT) 法や原子層堆積 (ALD) 法、化学溶液析出 (CBD) 等、様々な特色ある製造方法が提案されている。この中でも最も高活性な光電極作製方法の一つとして知られる粒子転写法について考察する。この方法では、初めに光触媒層を基板上に堆積させておき、その後蒸着法等で任意の金属の電極層を光触媒層の上に堆積させた後、導電性基板を電極層・光触媒層に接着、その後電極層・光触媒層とともに剥離し、超音波照射などの後処理を加えることで光触媒光電極を作製する手法である。この操作により微細な光触媒一次粒子のみがごく薄く導電性基板に残留することになり、粒界抵抗の少ない、良好な光触媒電極を作製できる。しかし、この粒子転写法などは高真空雰囲気や特殊な環境 (各種ガス雰囲気等) を必要とする方法とするものであり、数百キロ平米を必要とする実際の光触媒プラントへの応用は不可能と考えられ、研究室レベルの光電極製造にとどまると考えられる。

本研究では、前半部において  $\text{CuFeO}_2/\text{Fe}$  光カソードの水熱法による直接作製およびその活性向上に向けた作製条件の検討を行い、後半部において大面積化が容易なロールプレス法を用いた新たな光電極作製プロセスの考案および半導体ヘテロジャンクションの形成を試みている。

第 1 章では、光触媒や光電極の反応原理、水熱法やロールプレス法、電気化学測定など研究を遂行するにあたり必要な概念について述べている。

第 2 章では、水熱法による Fe 基板上への  $\text{CuFeO}_2$  膜の直接作製に初めて成功している。 $\text{CuFeO}_2$  膜作製時における Cu 源の濃度、反応温度、反応時間の影響を調査している。反応条件の変化による生成した結晶相の差異を考察し、さらに生成した  $\text{CuFeO}_2$  膜の表面形態やその光電極機能に関して評価を行っている。作製した膜において得られた光電流値は AM 1.5 G 擬似太陽光照射下において、最大約  $160 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}@0.4 \text{ VRHE}$  であり、既報の化学電着法による  $170 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、またスピコート法による約  $300 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  と比較して十分な性能を有していることを証明している。ここで得られた光電極上の粒子径が  $10 \mu\text{m}$  と非常に大きいにも関わらず従前法に比較しうる光電流密度が得られていることから、条件検討を重ねることでさらに高性能な  $\text{CuFeO}_2$  膜を得られる可能性が示唆されている。

第 3 章では、触媒合成反応系にオレイン酸、酢酸を界面活性剤として添加することで膜を構成する  $\text{CuFeO}_2$  粒子の微細化に成功している。微細化の原因として  $\text{CuFeO}_2$  の粒子の周囲を各カルボン酸が覆い、独立した微小粒子 (結晶核) が増加する一方で、反応条件は同一であり系全体での  $\text{CuFeO}_2$  の生成量に変化がなかったことによることを示している。しかし期待された光電流密度の向上効果は見られなかったため、ここではその要因を調査、議論している。具体的には、電気伝導率測定を実施し、酢酸を添加して得た生成膜と、最高の活性を示す  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を Cu 源として用いて作製した光電極との比較検討を行っている。その結果、粒界抵抗に起因すると考えられる抵抗成分値の明らかな増大を確認し、 $\text{CuFeO}_2$  については表面積より粒界抵抗が大きく影響することを見い出している。結果として、二次粒子をより少なくし、微細な単結晶の合成を促進するような取り組みが必要であると結論付けている。また、アニーリング処理、酸溶液処理

を施したことにより、光電流密度の向上効果を確認しており、本研究における作製手法に対しても後処理は有効であることを見出している。

第4章では、ロールプレス法を原料粉末堆積手法として光電極作製に応用した結果についてまとめている。原料として  $Ta_3N_5$ 、 $BaCO_3$  を層状に Ti 基板上に堆積させ、ロールプレス法によって製膜し、その膜をアンモニア気流下で焼成することにより、 $BaTaO_2N/Ti$  光アノードを作製している。また作製した光アノードについて焼成前後の表面形態の変化の観察や光電極としての性能を評価している。

第5章では、 $Ta_3N_5+TaON$  または  $ZnO/Ti$  混合型光アノードをロールプレス法によって作製している。 $Ta_3N_5$  および  $TaON$ 、 $ZnO$  単独の場合と比較して特に低電位側において光電流密度の向上を確認している。その原因として、 $Ta_3N_5-TaON$ 、 $Ta_3N_5-ZnO$  間の接触により、半導体界面でのヘテロジャンクションが形成され、励起キャリアの移動が容易になったためであると結論付けている。 $TaON$  については、光触媒層を層状にした際に性能向上の効果が表れなかったことから、 $TaON$  による光吸収がこの系においては重要な因子となることを明らかにしている。

EIS 測定によって界面抵抗の大きさおよび位相差ピークの位置を測定、考察している。界面抵抗は、光電流密度の高い試料ほど低下しており、粒界抵抗が小さくなるほど確かにキャリアの移動が容易になっていることを見出している。一方で、 $TaON/Ti$  と  $Ta_3N_5+TaON/Ti$  の位相差ピークの位置を比較し、 $Ta_3N_5+TaON/Ti$  の場合は低周波数側にシフトしていることを見出している。このことより、低電位側においては、 $TaON$  にて生成したキャリアが  $Ta_3N_5$  側に移動することで長寿命化し、光電流密度向上の効果が得られたと結論付けている。

$ZnO$  の場合においては、EIS 測定における位相差のピークが二つ確認され、このことから  $ZnO$  単独での光触媒反応も起きていることを見出している。しかしながら、ヘテロジャンクション形成に起因すると考えられる電荷移動抵抗の低下を確認したため、二種の光触媒材料が同時に触媒反応を生じさせても問題なく機能できると結論づけている。加えて、 $ZnO$  などの高い可視光透過性を有する材料を  $Ta_3N_5$  中に混合・分散させることにより、 $Ta_3N_5$  自身の光吸収にも好影響を与えることを明らかにしている。

第6章では、本研究で得られた成果を総合的にまとめている。

## 5 論文の特質

本論文は現在全世界で先を争って研究開発が行われている人工光合成関連材料の開発を主としたものである。太陽光から取り出すエネルギーは質・量ともに究極のクリーンエネルギーといえる。現在は太陽電池としてそのエネルギーの一部を利用しているが、蓄電や送電が困難である。太陽光による水素製造は、その太陽光発電の欠点をほぼ完全に補うことが可能であるが、いまだにそのエネルギー変換効率は太陽電池に遠く及ばない。現在の世界最高記録としてはエネルギー変換効率5パーセントを超えるものも出現しているが、これらのものはいずれも製造段階において高真空下でのスパッタリングプロセスを必要とし、数百平方キロに及ぶであろう現実の水素変換設備に応用することは不可能である。本研究は太陽光による水素製造に用いる光電極を希少元素を用いずかつロールプレス法を応用して大面積に製造可能とする手法を提案している。また、最適なバンド構造を予想して製造した異種半導体接合界面を持つ光電極については、その光電気化学的特性を評価するにとどまらず電気化学インピーダンス解析による評価を行っている点も評価

できる。

これらのことから本研究論文は世界的に見ても非常に先進的かつ有用である研究をまとめたものといえる。

## 6 論文の評価

太陽エネルギーを利用したクリーンエネルギー製造に関する研究は近年特に重要視されており、莫大な量の学術論文や特許が公開されている。その中において、本研究は、太陽光による水素製造に用いる光電極を希少元素を用いずかつ大面積に製造可能とする手法を提案するものであり、これは水分解光触媒用光電極の製造例としてほかに類似研究が見当たらない。従って本研究の独創性は世界的に見ても非常に高いと評価できる。

## 7 論文の判定

本学位請求論文は、理工学研究科において必要な研究指導を受けたうえ提出されたものであり、本学学位規程の手続きに従い、審査委員全員による所定の審査及び最終試験に合格したので、博士（工学）の学位を授与するに値するものと判定する。

以 上