

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	http://hdl.handle.net/10291/21811

2020年度 理工学研究科

博士学位請求論文（要旨）

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

応用化学専攻

伊藤 瑞希

1 問題意識と目的

エネルギー消費量の増加を背景に、化石資源の枯渇や環境汚染が危惧されている。持続可能なエネルギーの利用はこれらの懸念を解決する方法として注目されている。中でも、太陽光エネルギーは地球上に無限に降り注ぎ、膨大なエネルギーを持っていることから、その有効活用方法が広く議論されている。

本研究では、太陽光エネルギーと光電極（触媒）によって水分解反応を引き起こし、水素を製造する手法を取り扱う。水素は使用時に水のみ排出するクリーンなエネルギーとされているが、主な製造方法である水蒸気改質法ではその過程で二酸化炭素を排出してしまい、完全にクリーンなエネルギーとは言えない。本研究が扱う手法では、水と太陽光のみから水素を製造するため、有毒なガスや副生物は生じさせない。よってクリーンな水素製造方法である。

しかし、この手法の課題としてエネルギー変換効率の低さが主に挙げられ、その改善に向けた検討が幅広くなされている。一方で、その運用コストもまた、実用化に向けて議論されている事項である。そこで、本研究では、安価な材料および手法を用いた光電極の作製に着目した。このような工業的な観点から光電極の作製について検討している研究は少なく、実用化も視野に入ると非常に有意義な研究である。さらには、簡便に光電極の作製が可能となれば、迅速な研究が可能となり、当該分野の研究進展に大きく貢献できると考えられる。

これらの背景から本研究では安価な元素である Cu, Fe から構成された CuFeO_2 光電極の水熱法を用いた作製や、簡便な手法であるロールプレス法を用いた光電極の作製方法の考案および作製した光電極の評価を行った。

2 構成及び各章の要約

本研究では、前半部において CuFeO_2/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った。また、後半部においては、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ヘテロジャンクションの形成を試みた。

よって、本論文は6章で構成されている。

第1章においては、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（反応）など本研究を遂行するにあたり必要な概念について述べた。また、本研究の目的および概要についても記した。

第2章から第3章にかけては、Fe 基板上への CuFeO_2 膜の直接作製を試みた結果について示した。主に第2章では CuFeO_2 膜を得るにあたって Cu 源の濃度、反応温度、反応時間の検討を行い、それぞれによる結晶相の差異を考察し、また得られた 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た。

第3章においては、 CuFeO_2 膜を構成する粒子の微小化を界面活性剤（オレイン酸、酢酸）を反応溶液中に添加することによって試みた。得られた CuFeO_2 膜について界面活性剤を添加していない場合と光電極の機能を比較し、その差異について考察した。加えて、作製した光電極に対し酸処理、アニーリング処理を施し、さらなる機能向上を図り、その要因について分析、考察した。

第4章では、ロールプレス法を原料堆積手法として応用した結果について述べた。原料として Ta_3N_5 ,

BaCO₃ を層状にして 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 NH₃ 気流下で焼成することにより、BaTaO₂N/Ti 光アノードを作製した。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機能の評価を行った。

第 5 章ではロールプレス法による混合型光アノードの作製に関して取り扱った。Ta₃N₅ と TaON, ZnO をそれぞれ混合して成膜し、Ta₃N₅+TaON/Ti, Ta₃N₅+ZnO/Ti 光アノードを作製した。得られた光アノードの性能を評価し、Ta₃N₅/Ti 光アノードと比較した。

最後に、第 6 章では、総論として本研究で得られた成果についてまとめた。

2.1 水熱法による CuFeO₂/Fe 光カソードの直接作製

CuFeO₂ はその化学的な安定性、非常に小さいバンドギャップ (約 1.5 eV)、水素生成活性性能を持つことから光カソード材料として注目を集めている。複数の手法での作製が報告をされているが、様々な理由からその機能が制限されている。そこで、第 2 章では従来の方法よりも低温での作製が可能であり、生成膜と基板との高い密着性が期待できる水熱法を用いた CuFeO₂ 膜の Fe 基板上への直接作製を試み、作製に成功した。

作製した CuFeO₂/Fe 光カソードについて光電気化学 (PEC) 測定を行ったところ、光応答を確認でき、0.0 V_{RHE} においておよそ 1.0 mA·cm⁻² 程度 (300 W Xe ランプ照射下) の光電流密度が観測された。SEM によって CuFeO₂ 膜表面を観察すると、膜を構成する粒子の大きさが最大のもので 10 μm に達していることが分かった。これは CuFeO₂ のキャリア自由拡散長が 200 nm 程度であることを考慮すると非常に大きいといえる。このような過大な粒子径、膜厚を有しながら一定の光電流密度が観測されたことから、今後さらなる条件の最適化を行うことで、より高活性な膜の作製が期待できる。

2.2 水熱法によって直接作製した CuFeO₂ 膜に対する反応溶液中への

界面活性剤の添加、又は後処理の影響の評価

第 2 章に記載した通り、水熱法によって直接作製した CuFeO₂ 膜を構成する粒子は非常に大きいことが分かった。この点が光電流密度に対して不利に働くと予測し、粒子径の縮小を試みた。第 3 章では、水熱法における粒子形態の制御方法として報告されている界面活性剤の反応溶液中への添加を行った。

界面活性剤にはオレイン酸および酢酸を選択した。そのうち、酢酸を混合した場合と混合していない場合の表面形態の変化を、Fig. 1 に示した。Fig. 1 からわかるように、酢酸を混入したことで、粒子径が全体として縮小したことが確認できた。一方で、光電流密度に対しては大きな影響は見られなかった。これは表面積増大に対して二次粒子が増加したことによる粒界抵抗の増大の方が大きく影響したことによると考えられ、実際にインピーダンス測定を利用して界面抵抗を測定すると、酢酸を混入した場合に大きくなっていたことが分かった。以上より、CuFeO₂ の光電流密度向上に向けては表面積の増大よりも界面抵抗の低減を目指す必要があることが示唆された。

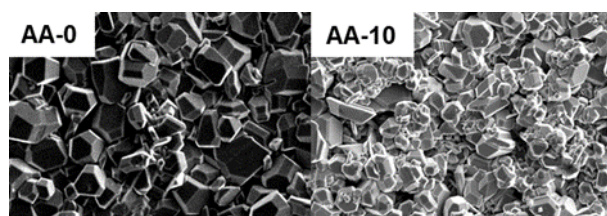


Fig.1 酢酸を混入していない場合 (AA-0) および酢酸 10 μL を混入した場合 (AA-10) の CuFeO₂ 膜の表面形態

第 3 章では、作製した CuFeO₂ 膜の後処理方法にも着目した。具体的にはアニーリング処理と酸処理を行った。アニーリング処理についてはキャリア濃度増大の効果があり、酸処理については表面不純物準位の

除去などの効果があると考えられる。

いずれの処理を行った場合も一定の向上効果が得られた一方で、副反応も確認されたため、後処理条件に関しては今後も検討が必要である。

2.3 ロールプレス法による原料堆積後の焼成による BaTaO₂N/Ti 光アノードの作製

第4章以降はロールプレス法を用いた光電極作製例について記述した。第4章においてはロールプレス法を原料膜の形成方法として用いる新たな作製プロセスを提案した。ロールプレス法では、圧延処理で粒子の破碎が起きることが課題とされており、原料圧延後に反応（焼成）を経るこのプロセスでは、焼成による結晶成長が期待でき、課題解決につながる可能性がある。一方で通常ロールプレス法では経由しない化学反応を含んでしまうこと、金属基板とともに加熱することなどから不純物相の生成や金属との膨張率の差から膜の剥離などのことが懸念される。

そこで、第4章では、モデルケースとしてロールプレス法による電極作製例が存在する Ta₃N₅ を原料の一つとして BaTaO₂N 光アノードを作製することを試みた。Ba 源には既報を参考に BaCO₃ を用いた。

主に原料の堆積量および焼成の条件について検討を行った。いずれの作製条件であっても、BaTaO₂N が主相の生成膜が得られた。Fig. 2 には焼成条件を変更した場合の生成膜の表面形態の変化を示した。圧延処理後では Fig. 2 上部のように明確な粒子は確認できなかったが、焼成を経ることで結晶成長が起き、膜を構成する粒子が確認できるようになった。生成膜に対して PEC 測定を行ったところ、いずれの膜においても光アノード電流が観測され、本プロセスによってはじめて BaTaO₂N/Ti 光アノードの作製に成功したことが分かった。

本プロセスは他材料への適用も十分に可能であり、新たな光電極作製プロセスとして期待できる。

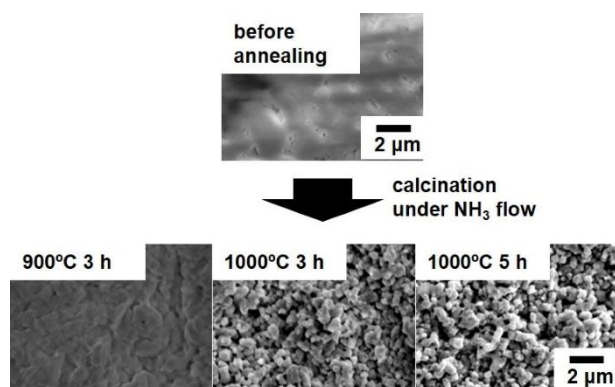


Fig. 2 焼成条件の変化による BaTaO₂N 膜の表面形態への影響

2.4 ロールプレス法による Ta₃N₅ 系混合型光アノードの作製

ヘテロジャンクションの形成は光電極のみならず、太陽電池などでも用いられ、励起キャリアの移動を促進する効果があるとされている。一般的にこの形成は異なる材料同士の多層膜構造を形成することで行われており、多層膜形成は原理上ロールプレス法を用いても可能である。しかし、ロールプレス法はその簡便性維持の観点から膜厚の精密制御が困難であり、かつ基本的には金属基板を用いる必要があるため、基板側からの光照射が不可能である。以上のことから危惧されることとしては、1) 膜厚過多による粒界抵抗の増加 や 2) 光吸収が想定した通りに行われないことなどが挙げられる。よって、材料によってはロールプレス法による多層膜形成が不適切である場合がある。そこで、第5章ではロールプレス法によるヘテロジャンクションの形成方法として混合型光電極の作製を提案した。表記の通り、層状に材料を製膜するのではなく、あらかじめ混合させた状態で堆積させ、ロールプレス法によって製膜する。これにより、膜厚の制御を考慮することなく、材料間の接触効果を得られ、かつ光吸収の問題も解決できると考えられる。なお、実際に層状で

なくともヘテロジャンクションの効果が表れることは複数の報告例で明らかになっている。

ここでは、 Ta_3N_5 を材料として選択し、 TaON , ZnO との混合型光アノードを作製し、その効果の確認、考察を行った。作製した $\text{Ta}_3\text{N}_5+\text{TaON}$, $\text{Ta}_3\text{N}_5+\text{ZnO}$ 混合型光アノードいずれにおいても、特に低電位側での光電流密度の向上が確認できた。一例として、Fig. 3 に $\text{Ta}_3\text{N}_5+\text{TaON}$ 光アノードの PEC 測定結果を示した。さらに、電気化学インピーダンス分光法測定を行ったところ、いずれの混合型光アノードにおいても、それぞれの材料単独の場合と比較して粒界抵抗の低減が確認できた。これにより、ロールプレス法による混合型光電極の作製によって、ヘテロジャンクションの効果を得ることに成功したことが示された。

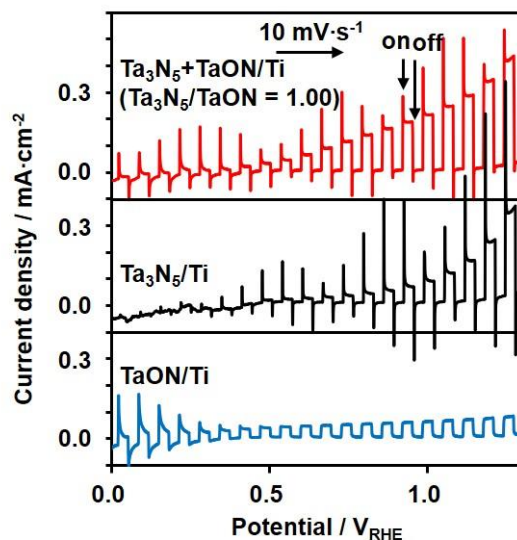


Fig. 3 $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Ti}$, TaON/Ti , $\text{Ta}_3\text{N}_5+\text{TaON}/\text{Ti}$ 光アノードの PEC 特性の比較