

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

明治大学大学院理工学研究科

2020年度

博士学位請求論文

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

(Fabrication and evaluation of water-splitting
photoelectrodes using a scalable method)

学位請求者 応用化学専攻

伊藤 瑞希

目次

第 1 章 序論	1
1-1 研究背景	1
1-2 光触媒	2
1-2-1 光触媒について	2
1-2-2 粉末光触媒による水分解反応の原理	3
1-2-3 光電極による水分解反応の原理	5
1-2-4 両極に光電極を用いた水分解反応とオンセットポテンシャル	7
1-2-5 光触媒/光電極の可視光応答化の重要性	9
1-3 光電極の作製方法	11
1-3-1 光電極の作製方法の現状とその低コスト化の重要性	11
1-3-2 ソフト溶液プロセスの重要性	12
1-3-3 水熱法による直接作製	13
1-3-4 ロールプレス法	14
1-4 電気化学反応および分析	15
1-4-1 電気化学反応の進行	15
1-4-2 電気化学インピーダンス分光法測定	16
1-4-3 Mott-Schottky Plots	17
1-5 研究目的	19
1-6 研究の特長	20
1-7 論文の概要	21
1-8 参考文献	22
第 2 章 水熱法による CuFeO₂/Fe 光カソードの直接作製	24
2-1 緒言	24
2-2 実験	25
2-3 生成膜の定性分析	26
2-3-1 X 線回折分析による結晶相の同定	26
2-3-2 走査型電子顕微鏡による表面形態 / 断面の観察	26
2-4 生成膜の (光) 電気化学測定	27
2-5 結果と考察	28
2-6 結言	36
2-7 参考文献	37
第 3 章 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	38
3-1 緒言	38
3-1-1 界面活性剤の添加	38
3-1-2 生成膜のアニーリング	39
3-1-3 酸溶液処理	39
3-2 実験	40
3-2-1 オレイン酸の添加による粒子径の縮小の検討	40
3-2-2 CuFeO ₂ 膜の後処理による高活性化	40

3-3 生成膜の分析.....	41
3-3-1 電気伝導率測定.....	41
3-3-2 Mott-Schottky Plots	42
3-4 結果と考察.....	43
3-4-1 界面活性剤添加の影響.....	43
3-4-2 CuFeO ₂ 膜の後処理による高活性化.....	52
3-5 結言.....	58
3-6 参考文献.....	59
第 4 章 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.....	60
4-1 緒言.....	60
4-2 実験.....	61
4-3 生成膜の分析.....	62
4-4 結果と考察.....	63
4-5 結言.....	69
4-6 参考文献.....	70
第 5 章 ロールプレス法による Ta₃N₅ 系混合型光アノー ドの作製.....	71
5-1 緒言.....	71
5-2 実験.....	73
5-3 生成膜の分析.....	74
5-3-1 電気化学インピーダンス分光法 (EIS) 測定.....	75
5-4 結果と考察.....	76
5-4-1 Ta ₃ N ₅ +TaON/Ti 光アノード.....	76
5-4-2 Ta ₃ N ₅ +ZnO/Ti 光アノード.....	84
5-5 結言.....	90
5-6 参考文献.....	91
第 6 章 総論.....	93
学術論文.....	95
国内学会・国際会議における発表.....	96
謝辞.....	98

第 1 章 序論

1-1 研究背景

18 世紀後半にイギリスで始まった産業革命以降、エネルギー消費量が大幅に増加した。その最も大きな要因となったのが木炭から石炭への動力源の転換である。この石炭を動力源とした蒸気機関によって、大量生産や輸送、流通、農業の基盤が支えられた。19 世紀後半に液体で利便性の高い石油の利用が開始され、エネルギー消費の増加は加速し、人類の更なる技術革新や人口増加へとつながった¹⁾。このように、人類の繁栄はエネルギーの大量消費の裏に成り立ってきた。

世界の (一次) エネルギー消費量は今も増大を続けている。その割合に目を移すと石油、石炭、天然ガスといった化石燃料が 85% 程度を占めている。日本に限ってみると、2011 年に発生した東日本大震災以来、原子力発電の割合が縮小し 88% 程度を化石燃料が占めている (2018 年、イギリス BP 社集計データより)²⁾。しかし、化石燃料は有限であり、その燃焼で発生する CO₂ による地球温暖化、窒素酸化物 NO_x、硫黄酸化物 SO_x 等の有害ガスによる大気汚染が問題視されている。よって、人類にとって、現在の生活、技術レベルを維持し、さらなる発展を遂げるためには持続可能なエネルギー源の確立が不可欠である。

太陽光は無尽蔵に地球に降り注ぎ、かつ膨大なエネルギーを持っていることから持続可能なエネルギー源として最も注目されているもののひとつである。その利用法の代表例として知られるのが、太陽光のエネルギーを電気エネルギーへと変換して活用する太陽電池である。現在までに太陽光-電気エネルギー変換効率は最大 46% にも達しているとされ^{3),4)}、今もなお変換効率向上のため幅広い分野で研究が進められている。

一方で、太陽光のエネルギーを貯蔵可能な水素へと変換する手法も注目を集めている。水素は副生物で水のみを排出する燃料電池の燃料となる他、様々な場面で利用が可能である。

しかし、現在の主流な水素製造法である水蒸気改質法¹⁾では、水素の製造時に CO₂ を排出する。そこで、CO₂ などの環境に有害な物質を排出せず、化石燃料を使用しないクリーンな水素製造法として、太陽電池や粉末光触媒/光電極を用いた水分解が注目されている。この中で最も高い太陽光エネルギー-水素変換効率を達成しているのは太陽電池を用いた系であり、その効率はおよそ 20-30% にも達している⁵⁾⁻⁷⁾。

一方で、太陽光エネルギーを直接的に水素に変換することが可能なのが粉末光触媒/光電極を用いた系である。この方法を実用化へと移すためには太陽光-水素エネルギー変換効率が 10% に達する必要があるとされる⁸⁾。現在までに研究室レベルでは 10% に迫る変換効率が達成されている⁹⁾が、今もなお、その高効率化に向けて多くの研究がなされている。

本研究では光電極の材料や作製のコストという工業的な着眼点を含めて高効率化の検討を行った。

1-2 光触媒

1-2-1 光触媒について

一般に、触媒とはある反応に対して自身は変化せず、反応の速度を増加、減少させる物質のことを指す。光触媒とは、光を吸収することで自身は変化せず、反応を進行させる物質のことを指す¹⁰⁾。光触媒の「触媒」という言葉は「反応の前後で変化しない」という意味で使用されており、反応速度に関する影響をその働きの定義として含んでいない¹¹⁾。光触媒では光が照射されることにより物質内に励起電子と電子の抜け穴である正孔が生成し、それぞれが還元反応、酸化反応を引き起こすことによって化学反応を進行させる^{10), 11)}。具体的な反応原理については次項で述べる。

まとめると、一般的な触媒反応とは異なり、光触媒反応には必ず外部から光という形でエネルギーを供給する必要がある、基本的にその働きの中心となるのは酸化還元反応である。他にも、光触媒を塗布することによって超親水性効果が得られることもわかっている。これらの作用による抗菌、防汚、空気や水質の浄化などの効果を期待され、建物の外装や屋外用テントをはじめ様々な場面で実際に利用されている¹¹⁾。

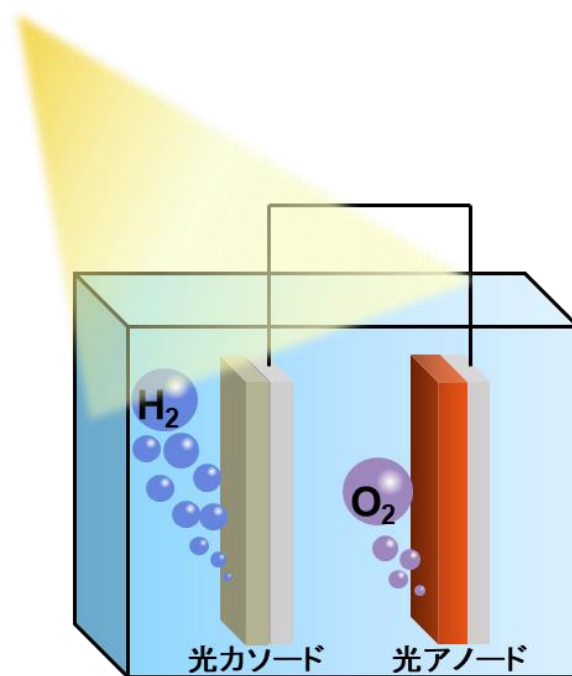


Fig. 1-1 太陽光と光電極を用いた水分解反応

第 1 章 序論

1-2-2 粉末光触媒による水分解反応の原理^{10), 11), 12)}

光触媒の材料には、一般的に結晶性の半導体が用いられる。Fig. 1-2 に結晶性化合物のバンド形成の模式図を示す。一原子、二原子、と原子数が増えるにしたがって原子の入る軌道の数が増えながら増加する。原子数が非常に多い結晶中では、軌道のエネルギーは帯状に広がりを持つようになる。この軌道のエネルギーが帯状に広がっている状態をバンドと呼ぶ。そのうち、電子が詰まっている領域のことを価電子帯 (Valence Band, VB)、電子が詰まっていない空の領域のことを伝導帯 (Conduction Band, CB)、電子が存在できない領域のことを禁制帯 (Forbidden Band)、バンドギャップと呼び、そのエネルギー幅のことも、バンドギャップと呼称することがある。

導体では価電子帯の真上に伝導帯が位置しており、少しのエネルギーで電子が移動できる。これが導電性の所以である。半導体や絶縁体は価電子帯と伝導帯の間に禁制帯を持ち、電子がその間を移動するには一定のエネルギーが必要である。不純物を含まない真性半導体であれば Fig. 1-2 中央に示すようにバンドギャップ中に他の電子の準位は存在しない。しかし、一般に光触媒に用いられるような不純物半導体 (n 型半導体もしくは p 型半導体) の場合、n 型半導体には伝導帯の直下に電子を余分を持ったドナー準位、p 型半導体には価電子帯の直上に電子が不足しているアクセプター準位がそれぞれ存在する。ドナー準位から伝導帯に電子が励起、価電子帯からアクセプター準位に電子が励起されることでそれぞれ電子、正孔 (キャリア) が生じ、移動できるようになる。そのため、真性半導体と比べて低い抵抗率を示すとされる。これらの準位は、結晶構造中に含まれた不純物に由来しており、これらが電子を与えたり、受け取ったりしてイオン化しても結晶構造中に固定されていて移動することはできない。この特徴は光電極の原理において重要なものとなる。

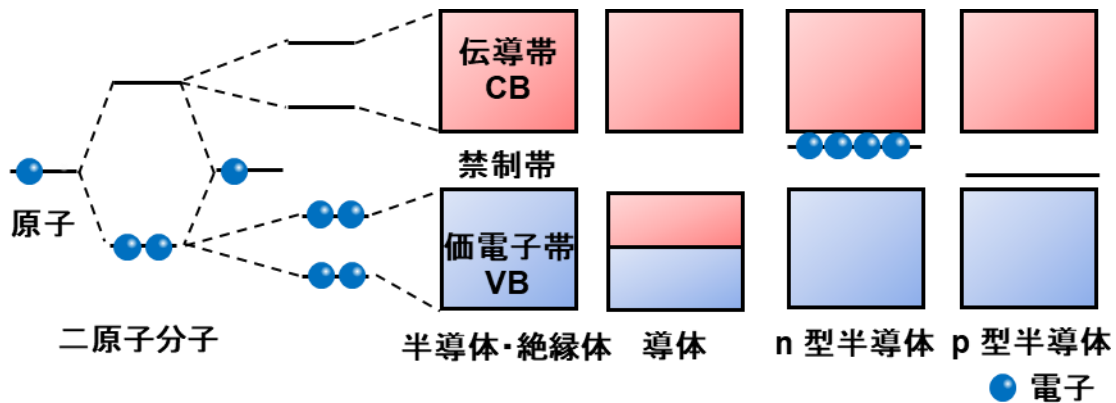


Fig. 1-2 バンド形成の模式図

第 1 章 序論

光触媒粉末 (半導体) にバンドギャップを超えるエネルギーを持つ光を照射した場合について述べる (Fig. 1-3)。光が照射されると、価電子帯に存在する電子 (e^-) は光を吸収し、伝導帯へと励起される。この時、価電子帯には電子の抜け穴である正孔 (ホール, h^+) が生成する。これらの励起電子や正孔はそれぞれ安定となるように光触媒の表面に移動し (緩和)、吸着している物質の還元、酸化反応を起こす。この時、Fig. 1-3 中に示したように、伝導帯、価電子帯が O_2/H_2O , H^+/H_2 の酸化還元電位を挟み込んでいれば、励起電子、正孔が H^+ の還元、 H_2O の酸化をすることができ、全体として水分解反応を起こすことが可能となる。

しかし、反応が起きる前に励起電子が価電子帯へと戻ってしまい、失活する可能性がある。このような現象は再結合と呼ばれ、光触媒の活性低下の大きな要因の一つとなっている。この再結合は、結晶構造中の欠陥や表面の欠陥準位が主に原因となって発生しやすくなると考えられている。この現象を防ぐために、作製法の検討による欠陥の低減や、キャリアの分離効率の向上、反応の促進のための助触媒担持¹³⁾、などが検討されている。他にも、粉末光触媒は酸化/還元反応のサイトが同一物質上に存在するため、酸素と水素の分離プロセスが必要となることが問題点として挙げられる。この点については後述する光電極を用いることで解決できる。加えて、励起電子による O_2 の還元などが原因の $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ という逆反応が進行する可能性がある¹⁴⁾。この点についても、 Cr_2O_3 膜を助触媒/光触媒の表面に形成することで、 H^+ の選択的な還元を可能にし、副反応を防ぐ方法^{14), 15)}などが提案されている。

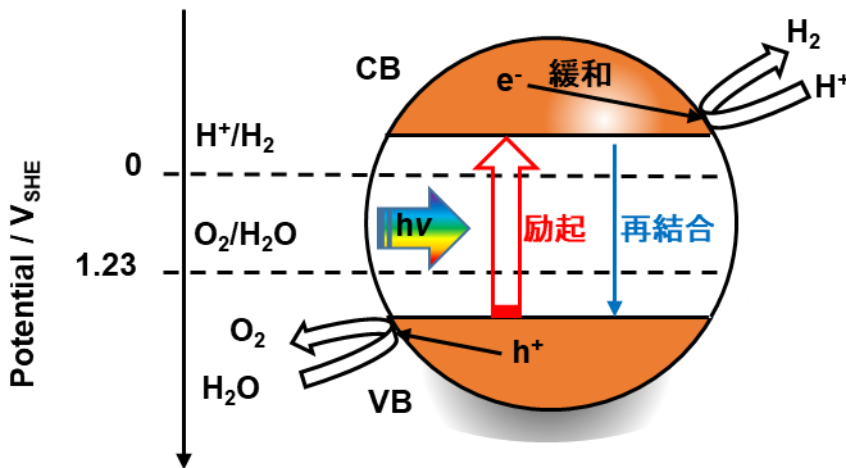


Fig. 1-3 光触媒粉末における水分解反応の原理図 (SHE : 標準水素電極)

1-2-3 光電極による水分解反応の原理¹⁶⁾

光電極とは、光触媒の膜を導電性基板上に作製したもののことである。本多-藤嶋効果¹⁷⁾において光触媒による水分解反応が初めて発見された際に用いられた系でもある。基本的な水分解反応の原理は粉末光触媒の場合と同様であるが、光電極の場合、水素と酸素の生成サイトが物理的に分離されているほか、水（電解質水溶液）と光触媒膜の界面に形成されるバンド曲がりによって電荷分離がなされ、より効率的な水分解反応が期待できる。

Fig. 1-4 に光電極（光カソード、p 型半導体）におけるバンド曲がりの形成から水分解反応の原理の模式図を示す。半導体と水溶液が接触した場合、半導体のフェルミ準位と水溶液中の酸化還元体の酸化還元準位をそろえるように電子が移動する。p 型半導体の場合、半導体のフェルミ準位の方が低いため、水溶液中の酸化還元体から半導体へと電子の移動が起きる。この電子の受け取り手が半導体中のアクセプター準位に当たる。このアクセプター準位は結晶構造中に固定されていて、電子を受け取ってイオン化しても移動することができず、半導体の内部にわたって広く分布する。そのため、Fig. 1-4 (b) に示すようなバンド曲がりが生じる。光アノード（n 型半導体）では接触時に電子がドナー準位から水溶液側へと供給され、バンド曲がりの方向が逆（上方向）になる。¹⁶⁾

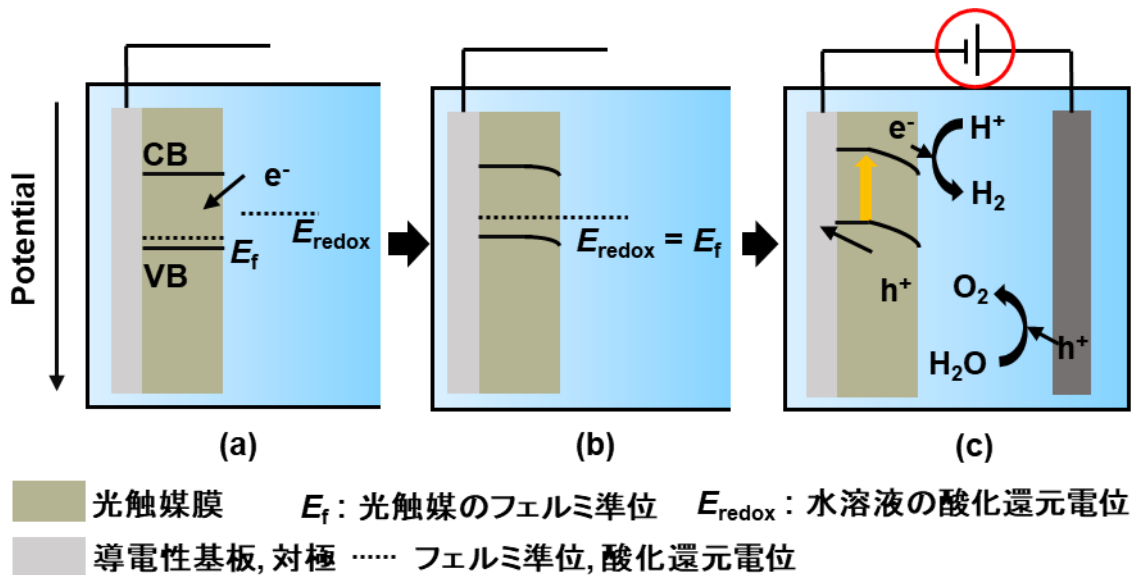


Fig. 1-4 光電極におけるバンド曲がりの形成および水分解反応の模式図

第 1 章 序論

ここに負の電圧を印加することで電子が供給され、Fig. 1-4 (c) に示したように、バンド曲がりの厚みが大きくなる。そこに光照射を行うことで、前項に示した通り、電子と正孔の生成が起きる。この時、電位勾配が生じているので、正の電荷を持つホールは導電性基板側へ、負の電荷を持つ電子は水溶液側へとそれぞれ分離される。このようにして分離された正孔と電子はそれぞれ対極で水を酸化して酸素を、光触媒膜表面で水を還元して水素を生成する。

以上のように、光電極では、粉末光触媒の場合よりもバンド曲がり、電圧の印加により、電荷分離がなされ再結合を抑制でき、より効率的な水分解反応を期待できる。水素と酸素の生成サイトが分離されているため、逆反応の抑制も期待できる。

しかし、電圧を印加できるのは利点である一方で、外部からエネルギーをかけていることになる。水分解反応は熱力学的には 1.23 V、実際にはそれ以上の電圧を要する¹⁸⁾。印加電圧は光のみでは不足する電圧を補い、効率的に反応を進行させるためには不可欠なものとなっている。そこで、印加電圧を用いない系として、両極に光電極を用いた系が挙げられ、研究がなされている^{13), 19)}。

大面積化という視点も含めると、他にも問題点がある。例えば、酸化還元反応場間の距離が大きくなることで pH の勾配も大きくなり、溶液抵抗の増大が生じる恐れがある。この点を解決するには断続的な溶液の攪拌、大量の電解質の投入/交換が必要であり、それらのシステム導入にコストがかかる可能性がある^{14), 20)}。粉末光触媒系ではこのような問題はないが、光電極系と比較すると、比較的 low 活性であるのが現状である。そのため、大面積化に向けては、粉末光触媒系および光電極系双方において、様々な検討が今後も必要である。

1-2-4 両極に光電極を用いた水分解反応とオンセットポテンシャル

両極に光電極を用いる系は、光アノード、光カソードを重ねて配置することから一般にタンデムセルと呼ばれる。(Fig. 1-5 (a)) 実用化を目指す上で多く検討されている系で、この方法では、一方の光電極側から光が入射して電子を励起し、透過した光がもう一方の電極でも電子を励起する。このように、タンデムセルにおいては電子が二段階で励起される^{13),19)}。透過光を利用するため、より幅広い波長領域を利用でき、高い太陽光-水素変換効率が期待できる系である。この系を実現するには、適切な光アノード、光カソード材料の組み合わせが必要となる。

材料選択の上で、一点目の条件となるのが光アノード、光カソードのバンド位置が Z-スキーム型の水分解反応の原理に適しているか、という点である。この Z-スキーム型の水分解反応とは、Fig. 1-5 (b) に示したように、粉末光触媒系において、電子の二段階励起によって水の完全分解を可能とする方法である²¹⁾。この時の電子移動の軌道が Z 型になるため Z-スキームと呼ばれる。具体的な条件は、1) 光アノードの電子、光カソードのホール平衡フェルミ準位が水の酸化還元電位 (0-1.23 V) の間に存在していること、2) 得られる電圧が 1.23 V 以上となっていることである^{22),23)}。

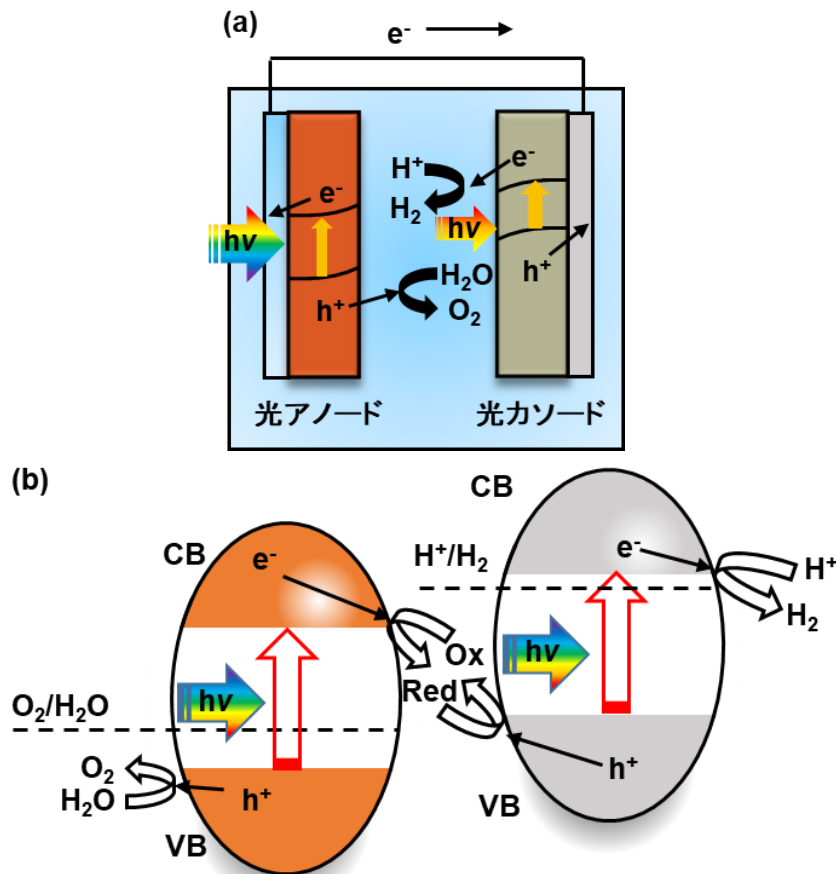


Fig. 1-5 (a) タンデムセル、(b) Z-スキーム系における水分解反応

二点目の条件となるのが、オンセットポテンシャル (電流が流れ始める電位) の適切さである。タンデムセルにおいて得られる光電流密度は、Fig. 1-6 に示すように、双方の光電極の光電流密度と電位が一致した点から見積もられる²⁴⁾。

第 1 章 序論

このことから、オンセットポテンシャルが重要となる。具体的には、オンセットポテンシャルは光アノードではより低電位のほうが、光カソードではより高電位のほうがタンデムセルへの利用には適している。Fig 1-6 中にオンセットポテンシャルの差によるタンデムセル利用時の光電流予測値への影響を示す。Fig. 1-6 からわかるように、双方の光電極のオンセットポテンシャルが優れていれば予測値が向上する。すなわち、オンセットポテンシャルの改善は光電極実用化に向けて大変重要な課題の一つであり、 $\text{Ta}_3\text{N}_5^{25)}$ をはじめ、様々な材料において研究がなされている。

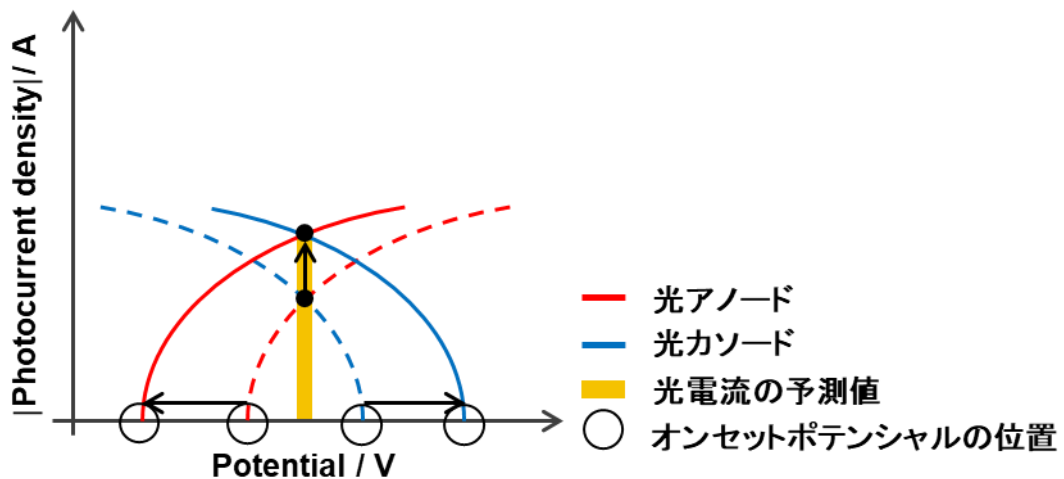


Fig. 1-6 タンデムセルにおける光電流密度の推測およびオンセットポテンシャルによる影響

1-2-5 光触媒/光電極の可視光応答化の重要性

Fig. 1-7 に一般的に太陽光のスペクトルと定義される AM 1.5 G 基準太陽光 (1000 W m^{-2} , 25°C) のスペクトルおよびそれぞれの見かけの量子効率 (Q.E. = (反応した光子数)/(吸収した光子数), 20, 40, 60, 100%) に対する太陽光-水素エネルギー変換効率と吸収波長の関係を示す。太陽光スペクトルは米国国立再生可能エネルギー研究所の Air Mass 1.5: ASTM G-173-03 データ²⁶⁾を参照した。

太陽光スペクトルデータを基にして、以下の方法²⁷⁾に従って計算を行った。各波長における Q. E. ごとの水素生成速度 r_{H_2} を下記式によって算出した。 I は 1 s に入射する光子数を表しており、スペクトルデータ中のエネルギーを波長ごとに光子一個当たりのエネルギーで割ることによって算出した。

$$\text{Q. E.} = \frac{2r_{\text{H}_2}}{I}$$

この r_{H_2} を用いて、太陽光-水素エネルギー変換効率 (STH) を下記式に従って算出した。エネルギー流束 S は AM 1.5G 基準太陽光の値として設定されている $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ を対応させ、反応面積 A は 1 m^2 とした。 ΔG は H_2O 1 mol あたりの分解に必要なギブズエネルギー (H_2 も 1 mol 生成) を指し、 $237.13 \text{ kJ/mol} = 2.3713 \times 10^5 \text{ J/mol}$ を代入して用いた。

$$\text{STH} = \frac{r_{\text{H}_2} \times \Delta G}{S \times A}$$

以上の計算を基に作成した Fig. 1-7 からわかるように、仮に 600 nm までの光を吸収できる材料を用いたとすると、太陽光-水素エネルギー変換効率 10% を達成するためには量子効率は 60% 程度でよい。800 nm まで吸収する材料を用いれば、量子効率は 20-40% 程度でよくなる。光触媒の代表例として知られる TiO_2 などの紫外光のみに応答する材料では、高い量子効率を達成しても変換効率 10% を達成するのは実質不可能である。以上より、光触媒には可視光に応答する材料を用いることが重要であることが分かる。

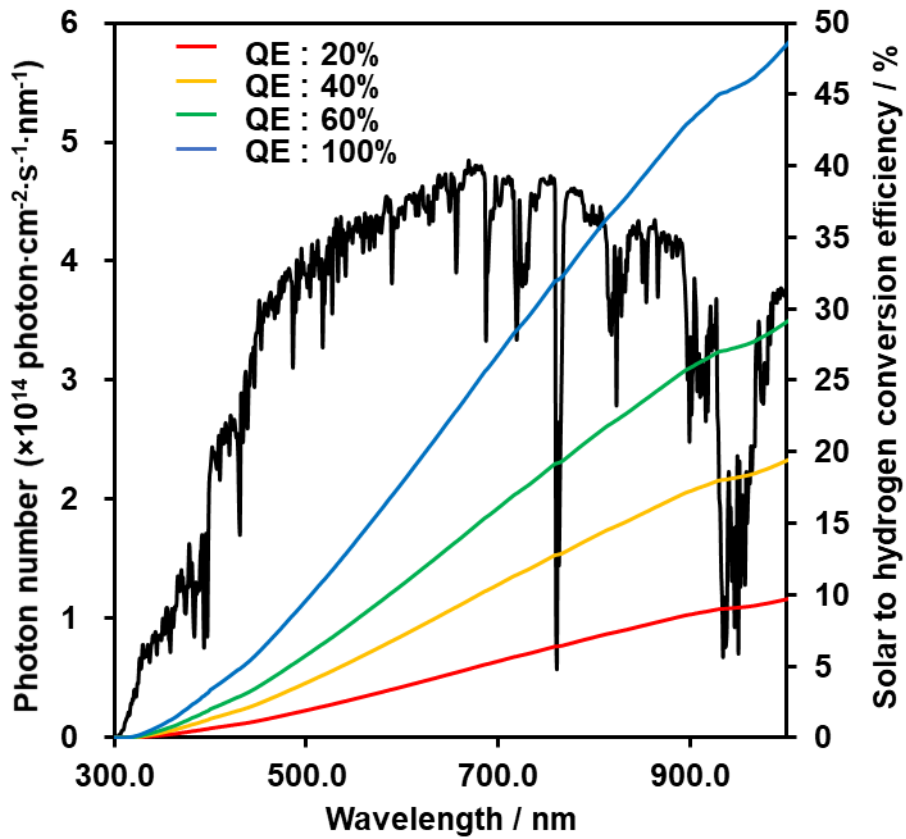


Fig.1-7 AM 1.5G における太陽光のスペクトル (波長ごとの光子密度) と量子収率 (Q.E.) 20, 40, 60, 100% 時の太陽光-水素エネルギー変換効率の吸収波長依存性

1-3 光電極の作製方法

1-3-1 光電極の作製方法の現状とその低コスト化の重要性

最初期に光電極の作製方法として用いられたのは、光触媒層を電気泳動法²⁸⁾⁻³¹⁾などによって基板の上に形成し、焼成などを経て基板の上に固着させるものであった。研究や技術の革新が進むことで、様々な作製方法が提案されてきた。例えば粒子転写 (PT) 法³²⁾⁻³⁵⁾や原子層堆積 (ALD) 法³⁶⁾⁻³⁸⁾、化学溶液析出 (CBD) 法³⁹⁾等 その方法は様々である。

代表的な例として高活性な光電極作製方法として知られる粒子転写法について説明する³²⁾⁻³⁵⁾。この方法では、初めに光触媒層を別途基板の上に堆積させておき、蒸着法等で任意の金属のコンタクト層を堆積させた後、導電性基板を光触媒層に接着、剥離し、超音波照射などの処理を加えることで光触媒膜を作製する手法である。(Fig. 1-8) これにより、ほとんど一次粒子のみが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膜を作製できる。



Fig. 1-8 粒子転写法の概略図

このように高性能な光触媒膜作製手法が提案されている一方で、全ての方法についてはではないものの、粒子転写法など真空雰囲気や特殊な環境 (真空、不活性ガス雰囲気等) を必要とする方法もある。これらは大面積化を図る際には課題になる可能性が高い。ある報告の中では、光触媒の研究発展においては機能面の改善と同時に大面積化に向けた検討も必要であると述べられている¹⁴⁾。具体的に光電気化学的な水分解についてその運営コストを議論した報告もあり、その中で、粉末を用いた系で $1.6\text{--}3.2 \text{ USD}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、パネル (電極) 状にした系では $4.1\text{--}10.4 \text{ USD}\cdot\text{kg}^{-1}$ と推定されている⁴⁰⁾。従来法である水蒸気改質法では $1\text{--}5 \text{ USD/kg}$ であり、水素 1 kg と発熱量で同等の 1 gal ガソリンが $2\text{--}4 \text{ USD}$ 程度とされる⁴⁰⁾。そのため、光触媒/電極の作製、運営コストについても改善の余地があるといえる。

以上のことを踏まえると、光触媒や光電極による水分解反応を実用化に移すためには、材料や作製手法の低コスト化も重要な課題であるとわかる⁴⁰⁾。そこで、本研究では、安価な材料や簡便な作製手法にそれぞれ焦点を当て、様々な視点から検討を行った。次項からは本研究で用いた作製手法や材料に関して述べる。

1-3-2 ソフト溶液プロセスの重要性⁴¹⁾⁻⁴³⁾

現代社会において、人類の生活基盤は莫大なエネルギー、資源の消費によって支えられている。しかし、資源には限りがあり、エネルギー、資源の消費による熱の放出は地球環境に対して温暖化などの悪影響を及ぼし得る。そのため、循環型社会が提唱され、リサイクルなど様々な取り組みがなされているが、その過程でも熱が放出される。よって、エネルギーの完全な循環は実質的に不可能であり、全体のエネルギー消費量を抑える取り組みが必要である。本研究の前半部ではそのような観点から材料の作製方法を選択した。

本研究で取り扱う酸化物 ((酸)窒化物) 半導体材料は無機材料 (セラミックス) に分類される。セラミックスは脆く、成形が困難であり、一般的なセラミックスは粉末を合成した後に、高温での焼成による焼結プロセスを経て、成形する必要がある。焼成の過程を経ない方法として化学蒸着法 (CVD) などの気相法やスパッタリング法などの真空条件下での作製法も存在するが、高温条件を維持するのと同じく、多くのエネルギーが消費される。

そのため、低エネルギー消費の作製法が求められている。その一例として挙げられるのが、本研究でも扱ったソフト溶液プロセスである。ソフト溶液プロセスは、焼成、融解等を必要とせず、比較的低温での材料の作製が可能である。加えて、プラズマや気相状態にするのに要するエネルギーよりも溶解するのに要するエネルギーは非常に小さい。以上のことから、エネルギー消費量を抑えられクリーンな方法であるとされる。

しかし、この方法を用いた無機材料の作製は一般に困難であるとされる。その主な原因は、低温で反応を行うことによる反応の駆動力不足である。しかし、反応溶液に対して熱を加えたり (水熱法)、電流を流したり、これらを組み合わせたり (水熱電気化学法) することで反応駆動力の不足を補い、複雑な化合物であっても合成が可能であるとされている。

以上のことを踏まえ、ソフト溶液プロセスの利点をまとめると、1) エネルギー消費量が小さい点、2) 一段階で無機材料を作製できる点、3) 電気、熱などさまざまなものと組み合わせられる多様性がある点が挙げられる。他にも、液相反応であるため、4) 結晶性、組成均一性の高い生成物が得られる点、非常に幅広い条件検討が行えるため、5) 粒子形態やサイズの制御が期待できる点などがある。

1-3-3 水熱法による直接作製

ソフト溶液プロセスの一つである水熱法は、「100°C 以上、1 気圧以上の水が関与する化学反応」⁴⁴⁾と定義される。

水の密度、粘性、表面張力、誘電率は温度、圧力の上昇とともに減少する。一方で、水のイオン積は温度上昇とともに増加し、270°C において極大となる。このような性質から、高温高压下の水はイオンや分子の拡散が容易で、高い反応速度を得られる反応場となる。そのため、水熱反応は様々な無機材料の作製に利用されている。その反応の多くは原料の溶解→反応 (加水分解→脱水の機構がとられる)→析出の過程を経る。溶解析出機構を経るため、高い結晶性や組成均一性を得られると考えられている⁴⁵⁾。反応溶液の条件、反応温度、圧力、時間などあらゆる条件を変更できることから、粒子形態やサイズの制御が期待できる。しかし、再現性が乏しいという欠点も存在するため、実験条件の検討が困難であるという一面も存在する。膜の直接作製に用いる場合、より低温で均一な膜の作製⁴⁶⁾、基板との密着性が高い膜の作製が可能となるとされている。実際に Fe⁴⁷⁾ や Ti⁴⁶⁾ 基板上に複合酸化物膜を作製した例も報告されている。

本研究では CuFeO₂ という光カソード材料の膜を、水熱法によって Fe 基板上に直接作製することを試み、作製条件や後処理についても検討を行った。CuFeO₂ の特徴に関しては第 2 章において詳細に記載した。

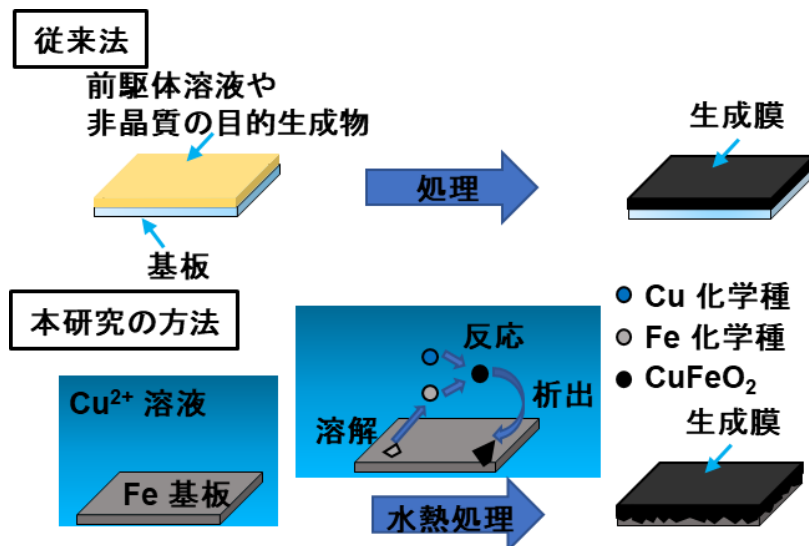


Fig. 1-9 従来法と本研究の方法の比較

1-3-4 ロールプレス法

Fig. 1-10 にロールプレス法の概略図を示す。この方法では、主に金属基板上に任意の方法で光触媒粉末を堆積させ、ロールによる圧延処理を施すことによって金属基板上に光触媒膜を得る方法である。⁴⁸⁾⁻⁵⁰⁾

この手法における主な特長は、以下に示すとおりである。

- ① 真空雰囲気、高温状態など高エネルギーな環境を必要としない。
- ② 光電極作製に要する時間が短く、プロセスが容易である。
- ③ ①に示したような特殊環境の他、化学反応を基板上で伴わない。

①、②のような特長から、大面積化が容易であり、工業化に適した方法であるといえる。作製時に時間を要しないことから、非常に多くのサンプルを短時間で作製することが可能であり、実験室レベルで様々な条件を検討したり、分析を行ったりする上でもこれらの点は有益である。③に示したように、化学反応を伴わないことから、材料選択の幅が基板、光触媒粉末とも広がることも利点の一つである。

しかし、光触媒膜作製時に非常に強い圧力が光触媒粉末、基板に印加され、粉末の結晶形態が破碎されるという欠点も存在する。これによる表面状態の変化、表面積の低下は光触媒性能において悪影響となりうる⁴⁹⁾。一方で、この点についてはイオン性結晶 (KCl, NaCO₃ 等) の保護層を圧延処理時に導入することで改善される傾向が見られており⁵¹⁾、今後他材料にこの方法が適用されればこの点は払しょくできることになる。

上記に挙げた長所、短所の他にも他の手法によって作製した光電極と異なる挙動を示すことも報告されており⁵⁰⁾、注目を集めている。

本研究ではこのロールプレス法を光触媒の原料膜の形成手法 (第 4 章) や混合膜の形成手法 (第 5 章)、として扱い、ロールプレス法の活用場の広域化を図った。

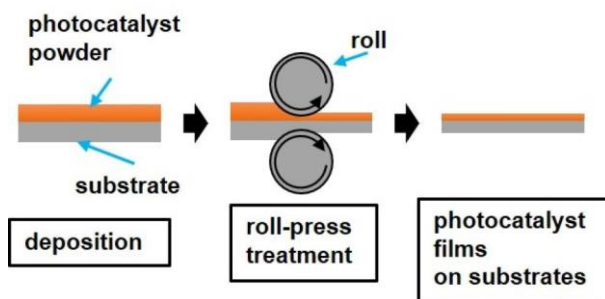


Fig. 1-10 ロールプレス法の概略図

1-4 電気化学反応および分析

1-4-1 電気化学反応の進行^{16), 18)}

本研究では、光電極の特性評価やその考察のために (光) 電気化学測定を用いた。そのため、以下から電気化学測定に関して簡単に述べる。

光電気化学反応は Fig. 1-11 に示した過程を経て起きると考えられる。電解質水溶液中に浸けた一対の電極間に、一定の電圧を印加すると、Fig.1-11 (a) に示したように、溶液全体に電荷の偏り (電位勾配) が生じる。溶液自身の電気抵抗は高くないので、電極から十分に離れている部分では、偏りを打ち消すように電荷が移動する。すると、Fig. 1-11 (b) に示すように電極/溶液界面のみに電位差 (電圧) が集中する。このようにして形成される電極の界面における正負の電荷が向かい合って存在する層は電気二重層と呼ばれ、電気化学反応の反応場となる。この層は分極しているので電気化学測定時には、コンデンサーに近似される。反応に十分な電圧をかけると Fig. 1-11 (c) に示したように電荷の授受が起こり、Fig. 1-11 (d) のように反応種の拡散が起きることで電荷の流れができ、電流が流れる。

Fig. 1-11 中では説明のため、電気二重層は大きく示したが、例えば、0.1 M H₂SO₄ 中であれば 1 nm 程と実際には非常に薄い領域である。そのため、電極間に 1 V の電圧をかけたとすると、電気二重層には 1 cm あたり 10⁶-10⁷ V 程の非常に強い電圧がかかることとなる。よって、電気化学反応は反応場にのみ非常に強いエネルギーのかかる、効率の良い、優れた反応である。

以上が電気化学反応の進行過程である。これらの過程は光電極においても共通する部分が多いと考えられ、考察や分析方法の理解において大変重要である。

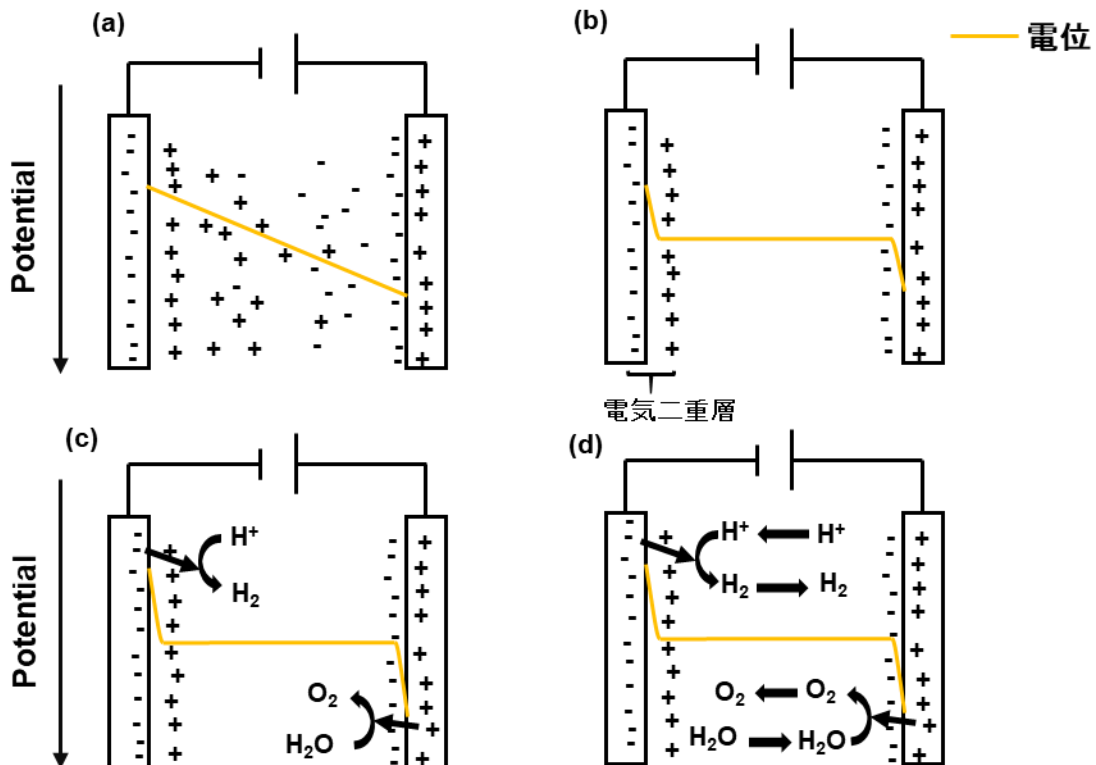


Fig. 1-11 電気化学反応の進行

1-4-2 電気化学インピーダンス分光法測定^{52), 53)}

抵抗 R_{DC} は電圧 V 、電流 I 、を用いてオームの法則により $V = R_{DC}I$ で示される。交流の場合、電流、電圧の時間変化を考慮する必要がある。そのため、交流の抵抗は電流および電圧の変化 $\Delta V, \Delta I$ の比で示される。このように $Z = \Delta V / \Delta I$ 示される交流抵抗はインピーダンス Z と呼ばれる。

電気化学インピーダンス分光法 (EIS) 測定とは、試料に対し、周波数が可変の交流電位 (電流) 信号を入力し、出力される電流 (電位) と比較することで、反応におけるインピーダンス Z や電気容量 C を調査する方法である。測定を行う際、反応に対応する等価回路を予測しておくことで、その反応のモデル化、各部位の抵抗や電気容量をそれぞれ分離して求めることが可能であり、電極反応の解析に有益な分析手法である。本研究においては光触媒膜内の粒界抵抗の推定や Mott-Schottky Plots にこの方法を用いたのでその概要を簡単に記述する。

Fig. 1-12 (a) に一般的な入力電圧と出力電流の例を示す。電気化学測定を行う装置で測定するパラメータは基本的に交流電流の振幅 I 、電圧の振幅 V 、位相差 θ のみであり、このうち、 I, V の比からインピーダンスの絶対値 $|Z|$ を算出することができる。なお、位相差 θ は入力に対する応答の遅れもしくは進みを示しており、電気二重層が近似されるコンデンサーでは入力電圧に対して出力電流は 90° だけ進み、抵抗では位相差を生じない。EIS 測定結果の複素数表示はこの $|Z|$ と位相差 θ を利用して行うことが可能である。このようなプロットの方法をコールコールプロット (Fig. 1-12 (b)) とよび、一般に用いられる結果表記方法の一つである。(光) 電極反応はコンデンサーと抵抗の並列回路で近似されることが多く、そのような反応系で測定を行った場合、Fig. 1-12 (b) のような半円の軌道が描かれる。このプロットにおける半円の直径から光電極反応のインピーダンスを算出し、考察に利用しているものが多い。

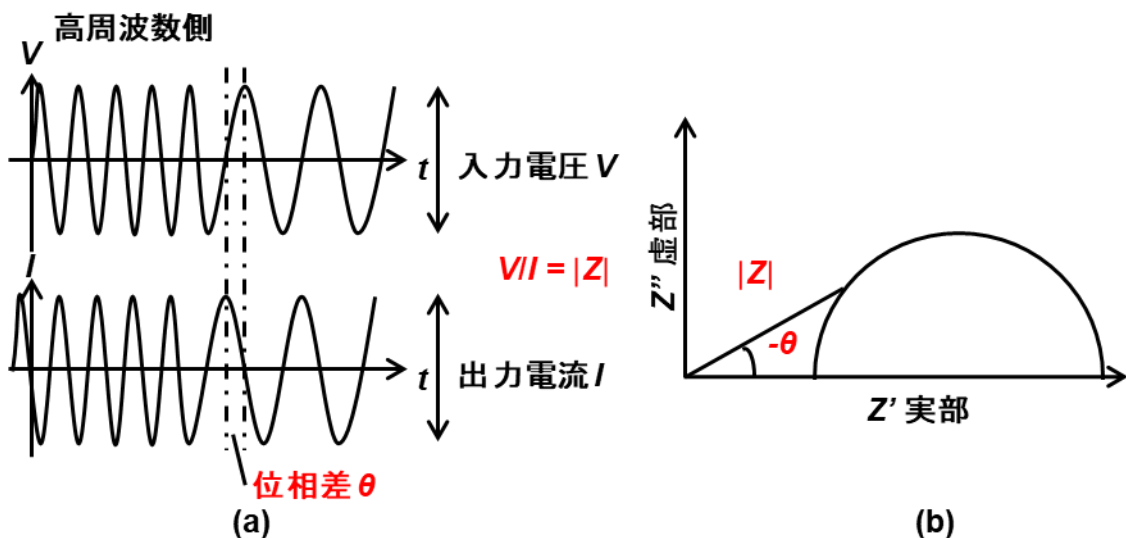


Fig 1-12 (a) 入力、応答交流電圧の例および (b) コールコールプロット

1-4-3 Mott-Schottky Plots⁵⁴⁾

Mott-Schottky Plots とは、次頁 Fig. 1-13 (a) に示した、半導体電極に関して、電気二重層の容量の二乗の逆数 $1/C^2$ と電極電位 V が $2/\epsilon e N_A$ を定数とした比例関係になっていること (Mott-Schottky の式) を利用してフラットバンドポテンシャル V_f やキャリア濃度 N を推定する方法である。以下に Mott-Schottky の式の導出手順⁵⁴⁾ (p 型半導体の場合) を示す。

半導体を溶液中に浸した際、バンド曲がりを生じる。バンド曲がりフェルミ準位 (酸化還元電位) を一致させるように p 型半導体中のアクセプター (A) に溶液中の酸化還元体から電子が供与される (A⁻ になる) ことによって生じている。Fig. 1-13 (a) に示した $x=0$ から l の部分のことをアクセプター (A) が乏しいとして空乏層と呼ぶ。

この空乏層はアクセプターイオン A⁻ に由来する電荷密度 $\rho = -eN_A$ を有している。(e: 電気素量、 N_A : アクセプター濃度) よって、 $x=0-l$ における単位面積当たりの電荷量は $Q = -\rho l = -eN_A l$ と示される。ここで、電束密度 D と電荷密度 ρ の間には $\rho = dD/dx$ の関係がある。よって、ある点 x における電束密度 $D(x)$ は $D(x) = -eN_A x$ で示すことができる。電束密度 D と電界 E の関係は $D = \epsilon E$ で示される。電界 E は電位 ϕ の傾きとして示すことができるため、 $E = -d\phi/dx$ という関係式が成立する。以上より、ある点 x における電位 ϕ は以下の式で導くことが可能になる。

$$\int_0^x d\phi(x) = \int_0^x \frac{eN_A x}{\epsilon} dx \quad \dots \dots \dots a$$

$$\phi(x) = \frac{eN_A x^2}{2\epsilon} + \phi(0) \quad \dots \dots \dots a'$$

a' 式の両辺に $-e$ をかけて電子のエネルギー $U(x)$ とすると、以下のようになる。

$$U(x) = -\frac{e^2 N_A x^2}{2\epsilon} + U(0) \quad \dots \dots \dots b$$

この b 式は、バンド曲がりの理論式として知られている。平衡のときの界面の電位差、すなわち空乏層の電位差を V_D で示す。この電位を拡散電位 V_D とよぶ。この V_D を生じさせるのに必要な空乏層の厚み l は、b 式より以下のように導かれる。

$$l = \left(\frac{2\epsilon V_D}{eN_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots \dots \dots c$$

この厚みは正の電圧 V を外部から印加することによって Fig. 1-13 (b) に示した通り薄くなる。その時の厚みは c 式を書き換えることによって以下のように得られる。

$$l = \left(\frac{2\epsilon}{eN_A} \right)^{\frac{1}{2}} (V_D - V)^{\frac{1}{2}} \quad \dots \dots \dots c'$$

仮に印加する電圧を V_D とすれば、バンドはちょうど平坦になる。(フラットバンド) この時の電圧をフラットバンドポテンシャル $V_f (= V_D)$ という。空乏層

第 1 章 序論

における全電荷量 Q は $Q = -eN_A l$ で示される。 $V_D = V_f$ として c' を用いて電荷量 Q を示すと、以下の d 式のようなになる。

$$Q = -(2\epsilon\epsilon N_A)^{\frac{1}{2}}(V_f - V)^{\frac{1}{2}} \quad \dots \dots \dots d$$

$C = dQ/dV$ より、d 式を V で微分して e 式を得る。

$$C = \left(\frac{\epsilon\epsilon N_A}{2}\right)^{\frac{1}{2}}(V_f - V)^{-\frac{1}{2}} \quad \dots \dots \dots e$$

この e 式を Mott-Schottky の式と呼び、両辺を 2 乗して逆数を取ることで、f 式を得る。

$$\frac{1}{C^2} = -\frac{2}{\epsilon\epsilon N_A}(V - V_f) \quad \dots \dots \dots f$$

実際のプロットの模式図を Fig. 1-13 (a) に示す。Fig. 1-13 (a) と f 式からわかるように、横軸切片からは V_f を、傾きからはアクセプター (キャリア) 濃度 N_A を推定することができる。フラットバンドポテンシャルはバンド曲がりがなく、バンドが平ら (フラット) になる電位であり、反応に理想的なバンド曲がりが生じ始める電位ともいえ、電流が流れ始める電位であるオンセットポテンシャルの議論において利用できる。

測定時、電位は制御可能であるが電気容量 C が測定値として必要となる。この電気容量 C はインピーダンス Z_C および角周波数 ω と $Z_C = 1/j\omega C$ (j : 虚数単位) の関係を持つ。よって、電気化学インピーダンス分光法測定と同様の原理で電気容量 C は求めることが可能である。

本研究では、アクセプター濃度の比較をする際にこの分析手法を用いた。

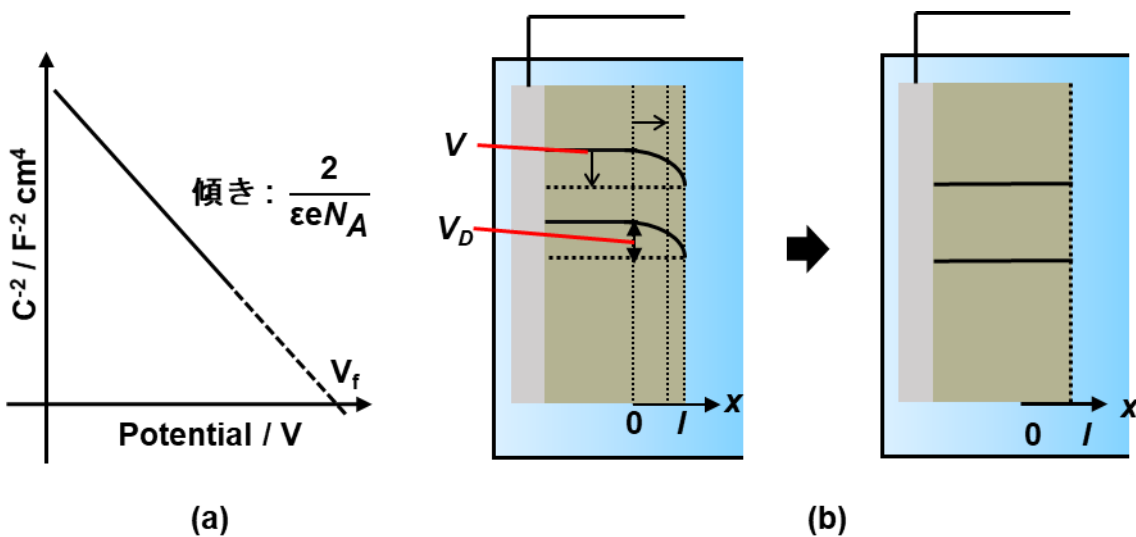


Fig. 1-13 (a) Mott-Schottky Plots の概略図と (b) フラットバンドポテンシャルの説明

1-5 研究目的

本研究では、光電極作製時および材料の低コスト化および作製プロセスの簡便化かつ省エネルギー化を目指す。

初めに、材料の観点から、p 型半導体材料、光カソード材料として期待され、地球上に豊富に存在する元素によって構成される CuFeO_2 を研究対象物質に選択した。 CuFeO_2 光カソードは既報において、様々な要因からその光電流密度が制限されると考えられている。そこで、新たな作製方法として、水熱法によって Fe 基板上に CuFeO_2 膜を直接作製する方法に着目し、作製を試みた。この方法では、従来法よりも低温で、基板との密着性の高い CuFeO_2 膜の作製が期待できる。水熱処理条件の検討の他にも、機能向上を目指した反応溶液中への界面活性剤の混入や後処理も試行し、PEC 特性への影響を調査した。

第二に、作製手法の観点から、ロールプレス法を用いた光電極の作製を行った。ロールプレス法とは、主に金属基板の上に光触媒粒子を任意の方法で堆積させ、ロールによる圧延処理を施すことによって光電極を作製する方法である。簡便であることから大面積化、工業化に有利な方法として期待されている。しかし、現状活性が不十分であり、不明な点も多く、改善の余地が多く残されている。そこで、本研究では、ロールプレス法を原料膜の作製法やヘテロジャンクション形成手法へと応用し、さらなる活用幅の拡大を図った。

1-6 研究の特長

本研究前半部では、 CuFeO_2 という Cu, Fe から構成される安価な材料に着目し、その新たな作製方法の検討を行った。すでに複数の作製例が報告されているが、高温処理が必要であるなどの欠点もあり、現状では様々な要因からその活性が制限されると考えられている。そこで、本研究が提案した水熱法による直接作製を用いることで、より低温での合成が可能となり、基板/ CuFeO_2 膜間の密着性の向上が見込める。その様々な特長から注目を集めているこの材料について上記のような特色を持った新たな作製方法を提案することは光電極の研究進展において重要な意義がある。他にも、反応溶液中への界面活性剤の添加や後処理を試みており、今後の類似研究への応用が期待できる。

後半部では、ロールプレス法の活用幅の拡張を試みた。第一に、ロールプレス法の原料膜作製手法への応用を行った。原料膜作製法として用いることで、ロールプレス法による新たな光電極作製プロセスを提案し、活用の幅を広げることが本研究の特徴の一つである。第二に、ロールプレス法によるヘテロジャンクション形成を試みた。この方法は、簡便なヘテロジャンクションの形成方法として期待できる。加えて、従来法よりも短時間かつ容易に光電極を作製でき、化学反応を伴わないので理論上いかなる材料にも応用可能な形成手法であることから、新規な材料組み合わせの探索においても有利であると考えている。本章で述べた通り、光電極の製造コストの低下は重要な課題の一つであるため、以上に示したロールプレス法の活用はその解決に向けた良好な策であると考えられる。また、直接的に実用化に移せなかったとしても、短時間での試料作製が可能なので、分析など様々な場面での活躍を見込むこともでき、本研究で行った利用法の拡張は意義があると考えている。

以上に示した通り、本研究では安価、低環境負荷な方法や材料に着目し、新たな光電極の作製方法を提案する。このような工業的な観点から行っている研究の例は少なく、本研究で提案する作製手法は今後の光電極研究の発展に貢献できると考えられる。

第 1 章 序論

1-7 論文の概要

本論文は全 6 章で構成されており、その概要を以下に示す。

第 1 章 序論

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。最後に本研究の目的および概要について記した。

第 2 章 水熱法による CuFeO_2/Fe 光カソードの直接作製

水熱法によって CuFeO_2 膜を Fe 基板上に直接作製することを試みた。単相の CuFeO_2 膜を得るにあたって水熱処理条件のうち、Cu 源の濃度、反応温度、反応時間の検討を行い、結晶相の差異を考察し、得られた CuFeO_2 膜の表面形態や光電極機能に関して評価を行った。

第 3 章 水熱法によって直接作製した CuFeO_2 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 章において作製した CuFeO_2 膜を構成する粒子の微細化を界面活性剤 (オレイン酸、酢酸) を反応溶液中に混入させ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。

CuFeO_2/Fe 光カソードに対して後処理 (酸処理、アニーリング処理) を施し、機能向上を図り、要因について分析、考察した。

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

ロールプレス法を用いて原料として Ta_3N_5 および BaCO_3 を層状にして Ti 基板上に製膜し、 NH_3 気流下で焼成することにより、 $\text{BaTaO}_2\text{N}/\text{Ti}$ 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性能の評価を行った。

第 5 章 ロールプレス法による Ta_3N_5 系混合型光アノードの作製

ロールプレス法によって Ta_3N_5 と TaON , ZnO をそれぞれ混合した $\text{Ta}_3\text{N}_5+\text{TaON}/\text{Ti}$, $\text{Ta}_3\text{N}_5+\text{ZnO}/\text{Ti}$ 光アノードの作製を試みた。得られた光電極の性能を評価し、 $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Ti}$, TaON/Ti , ZnO/Ti 光アノードと比較した。

第 6 章 総論

本研究で得られた成果についてまとめた。

1-8 参考文献

- 1) 伊藤直次, 水素製造・貯蔵輸送と反応分離膜, p. 13–23, 84–85, 日刊工業新聞 (2008).
- 2) <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/downloads.html><http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png> (イギリス BP 社ホームページ, アクセス日 2020/4/21).
- 3) <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png> (アメリカ合衆国国立再生可能エネルギー研究所より, アクセス日 2020/4/22).
- 4) A. Tauzin, E. Lagoutte, T. Salvetat, J. Guelfucci, Y. Bogumilowicz, B. Imbert, F. Fournel, S. Reboh, F. P. Luce, C. Lecouvey, T. Chaira, V. Carron, H. Moriceau, J. Duvernay, T. Signamarcheix, C. Drazek, C. C. Alfred, B. Ghyselen, E. Guiot, T. Tibbits, P. Beutel, F. Dimroth, AIP Conference Proceedings, **1679**, 040009 (2015).
- 5) A. Nakamura, Y. Ota, K. Koike, Y. Hidaka, K. Nishioka, M. Sugiyama, K. Fujii, *Appl. Phys. Express*, **8**, 107101–107104 (2015).
- 6) J. Jia, L. C. Seitz, J. D. Benck, Y. Huo, Y. Chen, J. W. D. Ng, T. Bilir, J. S. Harris, T. F. Jaramillo, *Nat. Commun.*, **7**, 13237 (2016).
- 7) B. Turan, J. P. Becker, F. Urbain, F. Finger, U. Rau, S. Haas, *Nat. Commun.*, **7**, 12681 (2016).
- 8) K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2655–2661 (2010).
- 9) T. Higashi, H. Nishiyama, Y. Suzuki, Y. Sasaki, T. Hisatomi, M. Katayama, T. Minegishi, K. Seki, Taro Yamada, Kazunari Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 2300–2304 (2019).
- 10) 大谷文章, 光触媒標準研究法, 東京図書株式会社, p. 36–40 (2005).
- 11) 大谷文章, 光触媒のしくみがわかる本, 技術評論社, p.2–15, 36, 62, 94–98 (2003).
- 12) 小久見善八, 新世代工学シリーズ 電気化学, オーム, p.56–57 (2000).
- 13) 熊谷啓, 久富隆史, 堂免一成, *Electrochemistry*, **82(6)**, 486–491 (2014).
- 14) T. Tanaka, K. Domen, *ACS Energy Lett.*, **4**, 542–549 (2019).
- 15) M. Yoshida, K. Takanabe, K. Maeda, A. Ishikawa, J. Kubota, Y. Sakata, Y. Ikezawa, K. Domen, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 10151–10157 (2009).
- 16) 松田好晴, 岩倉千秋, 電気化学概論, 丸善出版, p.184–186 (1998).
- 17) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 37–38 (1972).
- 18) 渡辺正, 金村聖志, 益田秀樹, 渡辺正義, 電気化学, 丸善出版, p.3, 209 (2001).
- 19) T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 7520–7535 (2014).
- 20) C. Xiang, A. Z. Weber, S. Ardo, A. Berger, Y. Chen, R. Coridan, K. T. Fountaine, S. Haussener, S. Hu, R. Liu, N. S. Lewis, M. A. Modestino, M. M. Shaner, M. Singh, J. C. Stevens, K. Sun, K. Walczak, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**, 12974–12988 (2016).
- 21) R. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 1000–1030 (2011).
- 22) P. Borno, F. F. Abdi, S. D. Tilley, B. Dam, R. van de Krol, M. Graetzel, K. Sivula, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 16959–16966 (2014).
- 23) M. Grätzel, *Nature*, **414 (6861)**, 338–344 (2001).
- 24) M.G.Walter, E.L.Warren, J.R.McKone, S.W.Boettcher, Q.Mi, E.A.Santori, N.S. Lewis, *Chem. Rev.*, **110**, 6446–6473 (2010).
- 25) J. Seo, T. Takata, M. Nakabayashi, T. Hisatomi, N. Shibata, T. Minegishi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 12780–12783 (2015).
- 26) <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra.html> (アメリカ合衆国国立再生

- 可能エネルギー研究所より, アクセス日 2020/5/11).
- 27) T. Hisatomi, K. Takanabe, K. Domen, *Catal. Lett.*, **145**, 95–108 (2015).
 - 28) M. Higashi, K. Domen, R. Abe, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 4138 (2011).
 - 29) N. Nishimura, K. Maeda, T. Takata, D. Lu, J. Kubota, K. Domen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86** (4), 540–546 (2011).
 - 30) R. Abe, M. Higashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11828 (2010).
 - 31) K. Maeda, M. Higashi, B. Siritanaratkul, R. Abe, and K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 12334–12337 (2011).
 - 32) T. Minegishi, and K. Domen, *Shokubai*, **56** (4), 232–237 (2014).
 - 33) H. Urabe, T. Hisatomi, T. Minegishi, J. Kubota, K. Domen, *Faraday Discuss.*, **176**, 213–223 (2014).
 - 34) H. Kumagai, T. Minegishi, Y. Moriya, J. Kubota, K. Domen, *J. Phys. Chem. C*, **118** (30), 16386–16392 (2014).
 - 35) K. Ueda, T. Minegishi, J. Clune, M. Nakabayashi, T. Hisatomi, H. Nishiyama, M. Katayama, N. Shibata, J. Kubota, T. Yamada, and K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (6), 2227–2230 (2014).
 - 36) T. Suntola, J. Antson, US Patent 4 058 430, (1977)
 - 37) M. Knez, K. Nielsch, L. Niinistö, *Adv. Mater.*, **19**, 3425–3438 (2007).
 - 38) R. Liu, Y. Lin, L.-Y. Chou, S. W. Sheehan, W. He, F. Zhang, H. J. M. Hou, D. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 499–502 (2011).
 - 39) G. Hodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 2181–2196 (2007).
 - 40) B. A. Pinaud, J. D. Benck, L. C. Seitz, A. J. Forman, Z. Chen, T. G. Deutsch, B. D. James, K. N. Baum, G. N. Baum, S. Ardo, H. Wang, E. Miller, and F. Jaramillo, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1983–2002 (2013).
 - 41) M. Yoshimura, *J. Mater. Res.*, **13** (4), 796–802 (1998).
 - 42) M. Yoshimura, W. L. Suchanek, K. Byrappa *MRS Bull.*, **25**(9), 17–25 (2000).
 - 43) 野上正行, 環境対応型セラミックスの技術と応用, シーエムシー出版, p. 45–60 (2007).
 - 44) 柳沢和道, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **12**, 486–491 (2005).
 - 45) 日本化学会編, 第 5 版 実験化学講座 23 –無機化合物–, 丸善, p. 14–16 (2004).
 - 46) C. Izawa, T. Watanabe, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **36**, 413–416 (2011).
 - 47) S. H. Yu, M. Yoshimura, *Chem. Mater.*, **12**, 3805–3810 (2000).
 - 48) 学校法人明治大学, 国立大学法人東京大学, TOTO株式会社, 人工光合成化学プロセス技術研究組合, 光触媒材の製造方法, 特開 2017-217623, 2017-12-14.
 - 49) X. Xiao, M. Iwase, G. Yin, M. Nakabayashi, T. Higashi, N. Shibata, K. Domen, T. Watanabe, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7** (24), 19407–19414 (2019).
 - 50) Q. Wang, M. Nakabayashi, T. Hisatomi, S. Sun, S. Akiyama, Z. Wang, Z. Pan, X. Xiao, T. Watanabe, T. Yamada, N. Shibata, T. Takata, K. Domen, *Nature Materials*, **18**, 827–832 (2019).
 - 51) 西田涼、2019 年度修士学位請求論文、明治大学
 - 52) 板垣昌幸, 電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析, 丸善 (2011).
 - 53) 電気化学会 編, 電気化学測定マニュアル 基礎編, 丸善, p.95–101 (2002).
 - 54) 児玉歩, 小沼良雄, 山下順三, 會川義寛, *生活工学研究*, **3**(2), 268–269 (2001).

第 2 章 水熱法による CuFeO_2/Fe 光カソードの直接作製

2-1 緒言

現在、光カソード材料として報告されている物質には、 Cu_2O , CdS , CuGaSe_2 などである¹⁾が、安定性に欠ける材料やレアメタルを使用しているものも多い。不安定な材料として知られる Cu_2O に関して、安定性を改善した例も報告されている²⁾が、保護層などが必要であり、その構造が複雑化してしまう。

そこで、水溶液中での安定性が高く³⁾、地球上に豊富に存在する安価な元素 Cu , Fe から構成される CuFeO_2 に注目した。その結晶構造を Fig. 2-1 に示す。 CuFeO_2 はデラホサイトと呼ばれる構造を有する。デラホサイト構造をもつ酸化物の中でも Cu^+ を含んでいる $\text{Cu}^+\text{M}^{3+}\text{O}_2$ (M : Fe , Al , Ga etc.) は p 型の導電性を持ち、光電気化学デバイス材料としてとして注目を集めている^{4),5)}。この化合物の特徴として以下の点が挙げられる。 Cu^+ の 3d 軌道は電子で満たされており、 $\text{O} 2p$ 軌道と非常に近いエネルギーを持っているため、相互作用し合い、混成軌道となって価電子帯の上端の役割を担っている⁶⁾。そのため、一般的な酸化物と比較して価電子帯の上端が低電位側にあり、小さなバンドギャップを有することが多い。伝導帯も含め、 M^{3+} がバンド構造に直接的に関わることがないため、p 型の導電性に起因する腐食が起こりづらく、電氣的に安定であるとされている⁵⁾。

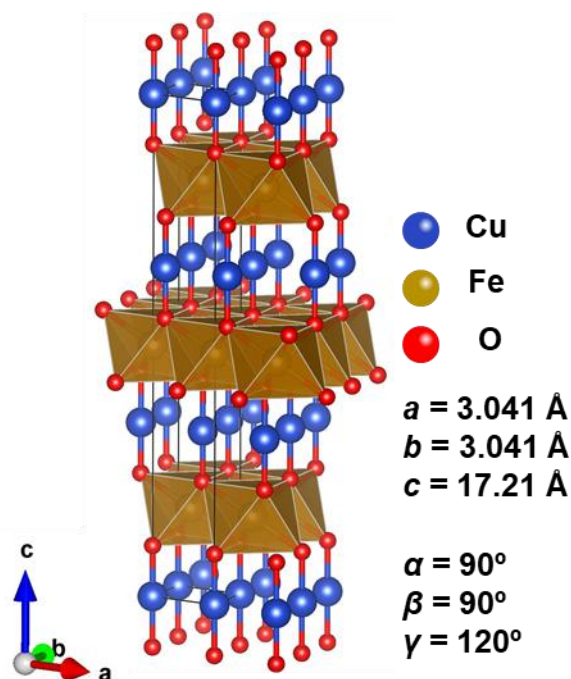


Fig. 2-1 CuFeO_2 の結晶構造⁷⁾

CuFeO_2 はバンドギャップが約 1.5 eV と可視光全域に応答し、水素生成活性を示すことが報告されている⁸⁾。バンドギャップ 1.8-2.3 eV の光アノード材料と組み合わせてタンデムセルを構築することで太陽光-水素エネルギー変換効率 10% を達成できるとも推定されている⁹⁾。以上より、 CuFeO_2 は水分解反応を指

第 2 章 水熱法による CuFeO_2/Fe 光カソードの直接作製

向したタンデムセルや、 CO_2 の還元¹⁰⁾に用いる光カソード材料として注目を集めている。

報告されている CuFeO_2 光カソードの作製方法には、固相法で作製した粉末を導電性基板上に接着したもの¹⁰⁾、化学電着法⁸⁾やゾルゲル法⁹⁾によって導電性基板上に膜を作製したものなどがある。しかし、これらの方法では高温条件が必要であること、特に電着法においては膜厚の制御が困難であることなどの問題がある。そこで、本研究ではより低温での製膜が可能であり、基板/膜間の高い密着性が期待できる水熱法によって、 CuFeO_2 膜を Fe 基板上に直接作製する方法を選択した。

2-2 実験

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.0\%$, 純正化学) を濃度が $0.01\text{--}0.10\text{ M}$ となるように脱イオン水 20 mL に溶解させた。水溶液を 50 mL テフロンビーカーに入れ、 NaOH ($\geq 97.0\%$, 純正化学) を濃度が 2.5 M となるように加えた。超音波照射により溶液を攪拌し、一様な懸濁液にした。この懸濁液中に Fe 基板 ($\geq 99.5\%$, ニラコ, $0.5 \times 10 \times 20\text{ mm}^3$) を加え、テフロンビーカーをオートクレーブにセットした。その後、 $140\text{--}200^\circ\text{C}$ で $6\text{--}48\text{ h}$ 保持し、水熱処理を行った。水熱処理後の基板は脱イオン水およびエタノールによって洗浄した。

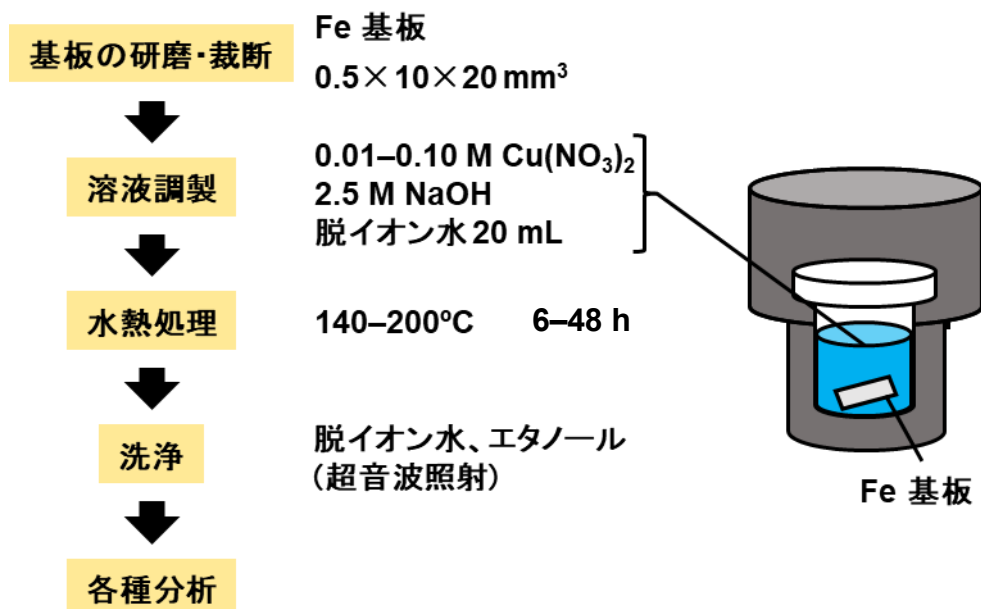


Fig. 2-2 実験操作のスキーム

第 2 章 水熱法による CuFeO_2/Fe 光カソードの直接作製

2-3 生成膜の定性分析

2-3-1 X 線回折分析による結晶相の同定

X 線回折 (XRD) 分析は試料水平型多目的 X 線回折装置 (Ultima IV, リガク) を用いて行った。条件は以下に示した通りである。

X 線管球	Cu
管電圧	40 kV
管電流	40 mA
測定条件	連続測定
測定角度	10-90°
スキャン幅	0.010°
スキャンスピード	2.00°·min ⁻¹

結晶相の同定は ICDD (International Centre of Diffraction Data) カードデータを用いて行った。

2-3-2 走査型電子顕微鏡による表面形態 / 断面の観察

基板の表面形態、断面の観察は走査型電子顕微鏡 (SEM, 3D リアルサーフェスビュー VE-9800, キーエンス) を用いて行った。

第 2 章 水熱法による CuFeO_2/Fe 光カソードの直接作製

2-4 生成膜の (光) 電気化学測定

各種 (光) 電気化学測定の際には、作用極に作製した電極、参照極に Ag/AgCl 電極、対極には Pt 電極、電解質溶液には NaOH ($\geq 97.0\%$, 純正化学) および 5 M NaOHaq の添加により $\text{pH} = 13$ に調整した $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ($\geq 99.0\%$, 富士フィルム和光純薬) 水溶液を Ar ガスでバブリングしたものをを用いて三電極セルを構成した。

いずれの測定においても Ag/AgCl 電極に対する電極電位 $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ は可逆水素電極 (RHE) に対する電極電位 V_{RHE} に変換した。変換の際には以下の式を用いた。

$$V_{\text{RHE}} = V_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + 0.199 + 0.059\text{pH}$$

光電気化学 (PEC) 測定の際、電位の制御および電流の測定はオートマチックポラリゼーションシステム (HSV-110, 北斗電工) を用いて行い、電位の掃引速度は $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ とした。光源には $\text{AM } 1.5\text{G}$ 擬似太陽光 ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)、もしくは 300 W Xe ランプ ($\geq 420 \text{ nm}$) を用い、シャッターの開閉によって光源の点灯/点滅を繰り返しながら、断続的に光照射を行った場合の電流-電位曲線を測定した。装置、電極の配置等の詳細は Fig. 2-3 に示した通りである。Fig. 2-3 の左上には、光カソードの場合の光電流の概略図を示した。

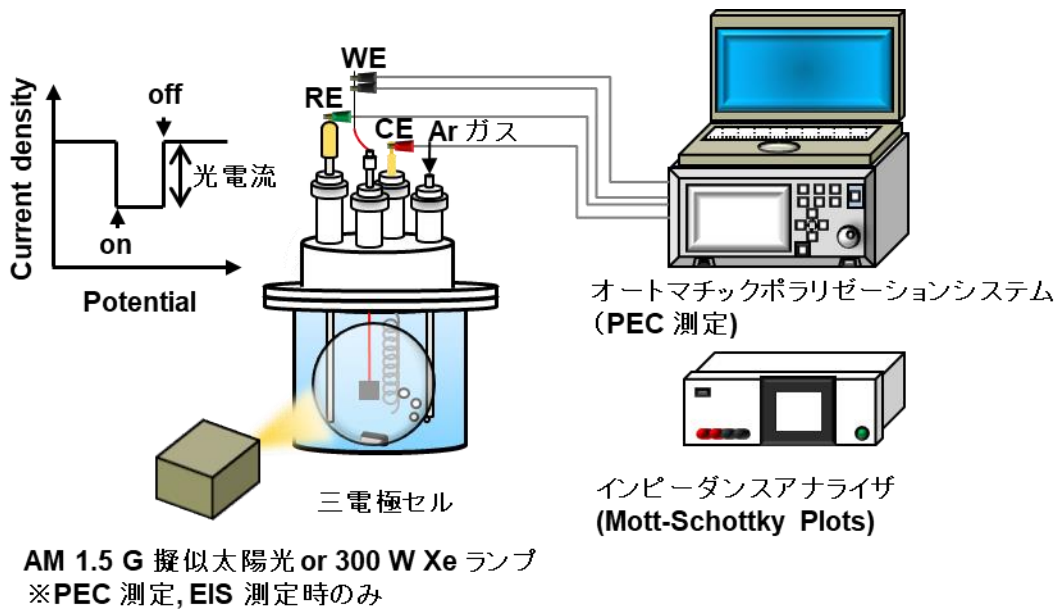


Fig. 2-3 (光) 電気化学測定の際の装置、電極配置の概略図

第 2 章 水熱法による CuFeO_2/Fe 光カソードの直接作製

2-5 結果と考察

水熱処理前後の基板およびテフロンビーカー内の様子を $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 濃度 0.02 M、保持温度、時間がそれぞれ 160°C 、24 h の場合を例に Fig. 3-1 に示す。水熱処理後の基板は灰色から黒色に変化した。また、テフロンビーカー内にはいずれの条件においても黒色の粉末が基板と合わせて生成していた。これらの粉末は、ごくわずかに Cu 等を含んでいる場合もあったが、XRD 分析により、主相はいずれも CuO に同定された。 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ の溶液中に NaOH を加えることにより、青色の $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が生成したと考えられる。(Fig. 3-1 左上) この $\text{Cu}(\text{OH})_2$ は高温条件下で CuO と H_2O に脱水分解することが知られており、反応後に CuO 粉末が確認されたことも併せて考えると、実際に溶解し、反応したのは CuO である可能性が高い。

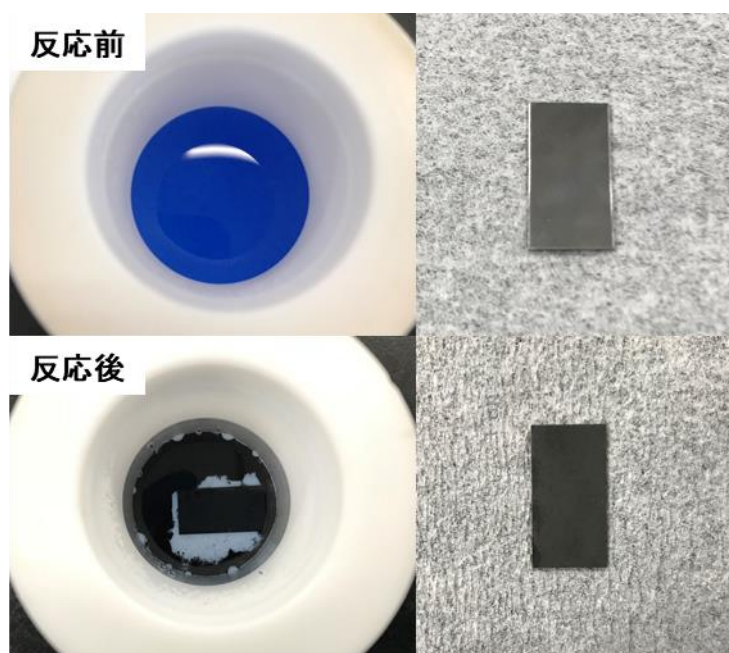


Fig. 2-4 水熱処理前後のテフロンビーカー内および基板の状態
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 濃度 : 0.02 M、水熱保持温度 : 160°C 、
保持時間 : 24 h の場合

第 2 章 水熱法による CuFeO_2/Fe 光カソードの直接作製

Fig. 2-5 に保持温度を 160°C 、保持時間を 12 h と固定し、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 濃度を $0.01\text{--}0.10\text{ M}$ で変化させた時の水熱処理後の基板の XRD 図形を示す。

基板表面の様子は $0.02, 0.03\text{ M}$ の場合では全体が灰から黒色、 $\geq 0.04\text{ M}$ ではやや赤みを帯びた部分が存在した。一方で、 0.01 M では黒色、赤色の部分が混在し、金属光沢も見られたことから、Fe 基板の露出が示唆された。

Fig. 2-5 より、 $\geq 0.03\text{ M}$ の場合、不純物として主に Fe_2O_3 が確認され、 0.10 M の場合には CuO も含まれていた。 $\geq 0.04\text{ M}$ の場合には基板が赤みを帯びていたことから XRD 図形上には見られない、もしくは回折線が重複しており確認が困難な Cu_2O や Cu などが含まれていた可能性がある。このように不純物が含まれた原因としては、Cu 源の濃度が高すぎたため、水熱条件下において Cu 化学種が十分に溶解せず、Fe 基板上で十分に反応できずに生成膜中に残存したことが挙げられる。 0.01 M の場合、Fe 基板の明らかな露出があったことから反応が不足したことが示唆された。これは、Cu 源濃度が低すぎたことによる反応の駆動力不足が原因であると考えられる。他条件も含め、加えた Cu 源のうち、ほとんど (99% 以上) が反応後 CuO 粉末として残留していたことも確認されており、Cu 化学種の濃度が反応の駆動力の一要因となっていることが示唆された。

以上の結果から、 160°C 、12 h の水熱条件において CuFeO_2 結晶相の生成に適切な $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 濃度は 0.02 M であると考えられる。

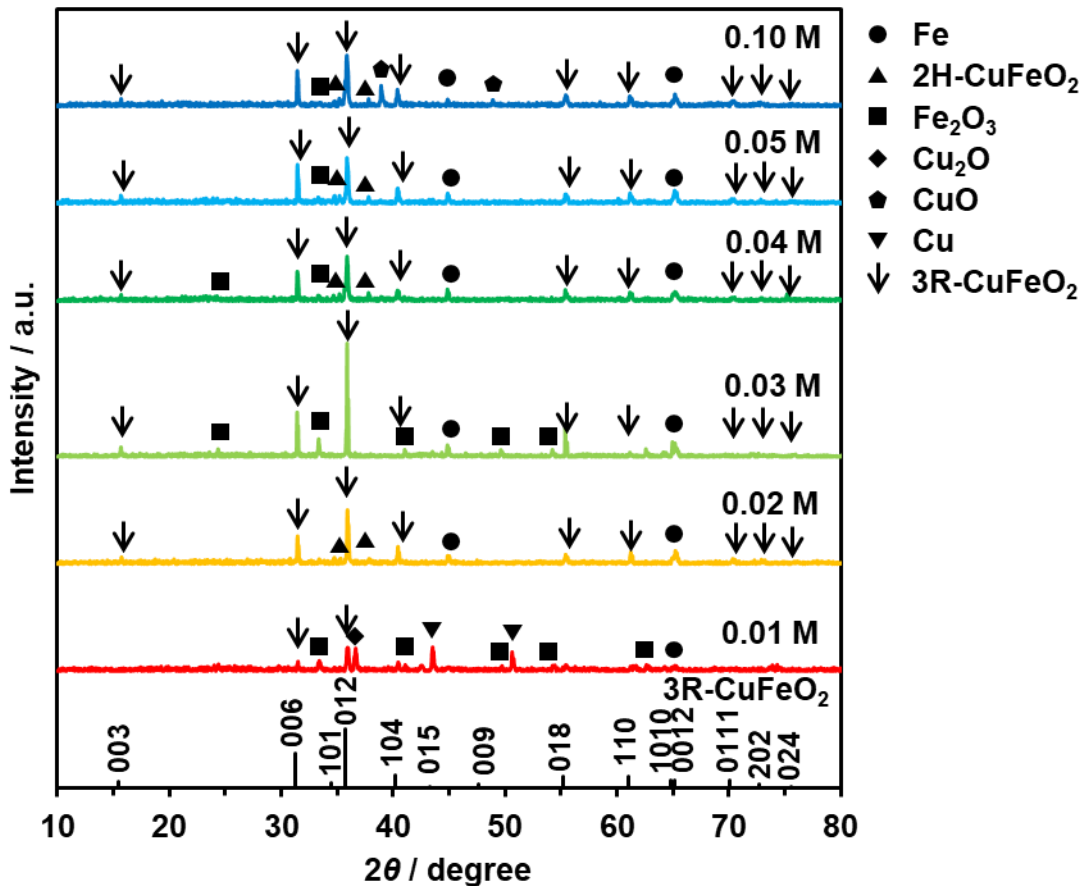


Fig.2-5 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 濃度を変化させた際の水熱処理後の基板の XRD 図形 (ICDD# 00-039-0246 CuFeO_2)

第 2 章 水熱法による CuFeO_2/Fe 光カソードの直接作製

Fig. 2-6 に $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 濃度を反応が滞りなく進行した 0.02 M、保持時間を 12 h と固定し、保持温度を 140–200°C で変化させた時の水熱処理後の基板の XRD 図形を示す。

水熱処理後の基板は 140°C の場合には一部が赤みを帯びていたが、その他は一様に灰色から黒色であった。

Fig. 2-6 より、140°C の場合には Cu_2O や Cu が不純物として確認された。これらの不純物は、 Cu 源の濃度検討時、0.01 M の場合に見られたものと同一であり、 $\geq 160^\circ\text{C}$ の場合に確認されなかった。よって、12 h で CuFeO_2 結晶相の生成が完了するためには $\geq 160^\circ\text{C}$ の温度が必要であることが分かった。温度を 180°C とした場合には、 Fe_2O_3 の存在が確認され、200°C とした場合には主相が Fe_2O_3 となった。水熱反応時には溶液中は強い酸化条件下におかれるため、生成した CuFeO_2 が Fe_2O_3 と CuO に酸化分解した可能性がある。実際に、保持温度が 200°C であっても反応時間を 1 h と短時間にするだけで CuFeO_2 が主相となったことも確認されており、長時間の水熱処理により、 CuFeO_2 は徐々に酸化分解されると考えられる。

以上より、 CuFeO_2 結晶相の生成には熱駆動力も重要であり、今回の条件では $\geq 160^\circ\text{C}$ の温度が必要であることが示唆された。

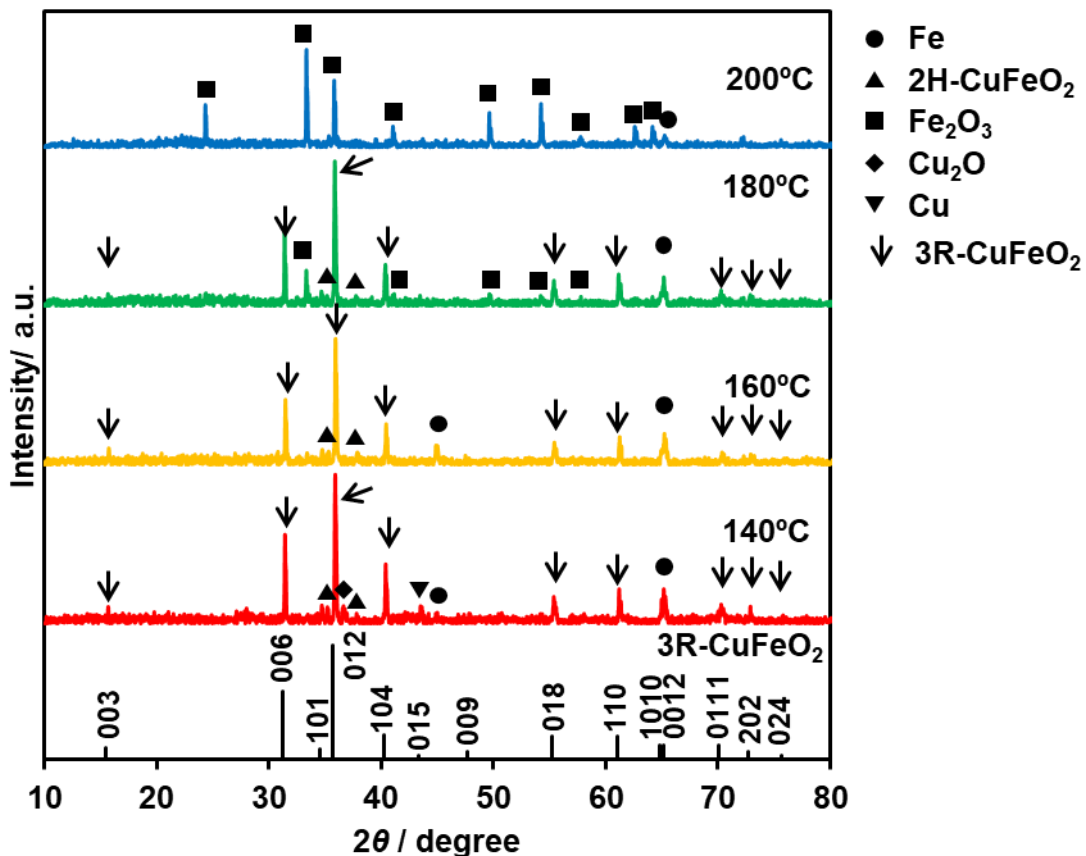


Fig. 2-6 保持温度を変化させた際の水熱処理後の基板の XRD 図形 (ICDD# 00-039-0246 CuFeO_2)

第 2 章 水熱法による CuFeO_2/Fe 光カソードの直接作製

Fig. 2-7 に $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 濃度および保持温度をそれぞれ 0.02 M、160°C と固定し、保持時間を 6–48 h で変化させた時の XRD 図形を示す。

基板の様子は 6 h の場合には一部が赤みを帯びていた他、Fe 基板の露出も確認されたが、そのほかは一様に灰色から黒色であった。

Fig. 2-7 より、6 h の場合には Cu_2O や Cu 等の不純物が確認された。これらは Cu 源濃度の低さや温度の低さによる反応駆動力不足と考えられる際にも同様に確認された。よって、 CuFeO_2 結晶相の生成が完了しなかったことを示していると考えられるため、6 h では反応時間が不十分であったと示唆された。48 h の場合、 Fe_2O_3 と CuFeO_2 の混相となっていることが確認された。このような Fe_2O_3 の含有は、反応温度の検討時にも見られた現象であり、長時間の水熱処理により、 CuFeO_2 が酸化分解したため生じたと考えられる。12–24 h の場合にはほとんど CuFeO_2 の単相が得られたとわかる。24 h の場合には回折線強度が強くなっていた。結晶性の向上などに起因することも考えられるが、45° 付近の Fe 基板の回折線強度が弱くなっていることなどから、反応時間の延長による生成物の増加が主な原因であると考えられる。保持時間 6, 24 h の場合には、3R- CuFeO_2 の c 軸に垂直な面の回折線強度が大きくなった。その他の回折線強度については時間に応じて大きな変化が見られず、24 h 水熱処理して作製した膜に関して類似の現象がみられることが多かったため、特定の水熱条件、 Cu 源を

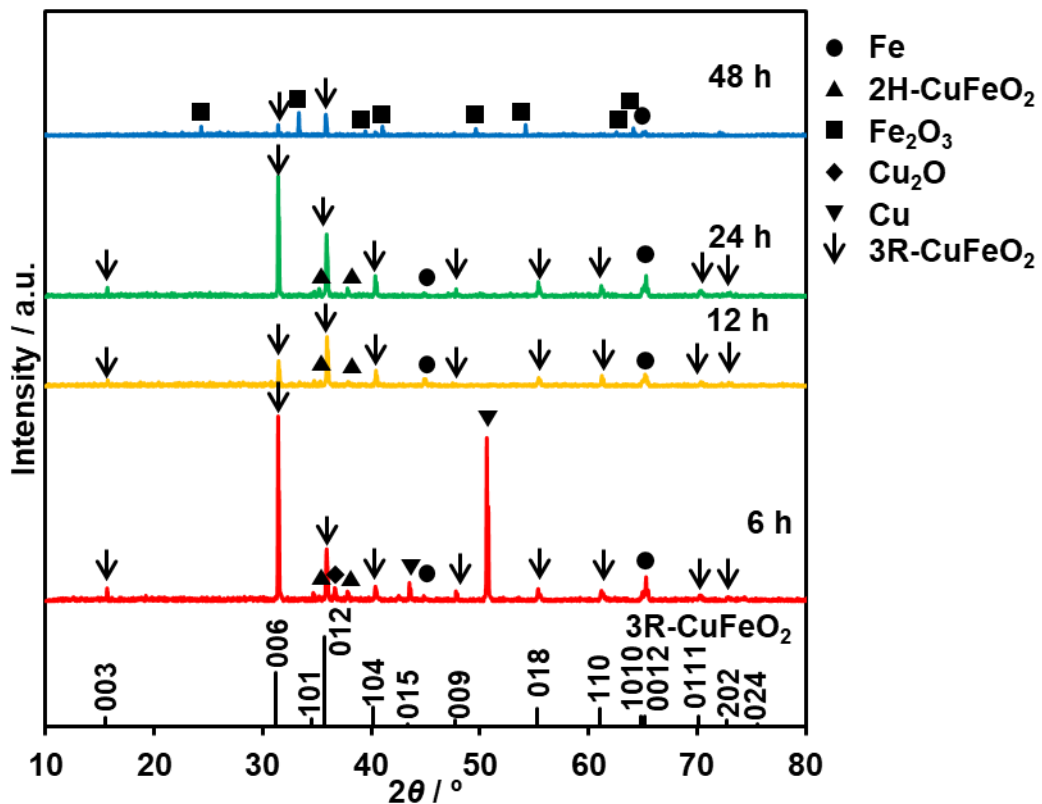


Fig. 2-7 保持時間を変化させた際の水熱処理後の基板の XRD 図形 (ICDD# 00-039-0246 CuFeO_2)

第 2 章 水熱法による CuFeO_2/Fe 光カソードの直接作製

用いた場合に CuFeO_2 は異方成長を起こしやすく、 c 軸に垂直な面を露出しやすい、もしくは結晶の成長方向がばらつく可能性があることが示唆された。 CuFeO_2 は層状の構造をもつことから、その導電性は層内方向 (c 軸に垂直方向) に有利であるとされる⁵⁾。よって、結晶面の露出のされ方によっては、異方的な結晶成長は光カソードとしての特性に対して有利となる可能性がある⁵⁾。

CuFeO_2 には三方晶系の 3R- CuFeO_2 と六方晶系の 2H- CuFeO_2 が存在する。本来目的としているデラホサイト構造の CuFeO_2 は 3R- CuFeO_2 であるが、本研究の方法で得られた CuFeO_2 膜中には 2H- CuFeO_2 も含まれていた。2H- CuFeO_2 の含有量は Fe と O が非化学量論比になるほど増加するとされており¹¹⁾、本法で作製した CuFeO_2 結晶には Cu、Fe が完全に均一に反応できなかったことに由来する Fe、O の欠陥があるもしくは過剰な部位が存在する可能性が高い。 CuFeO_2 のアクセプター準位は過剰な O が原因となって生成するとされている¹²⁾ため、 CuFeO_2 の p 型特性には一定の欠陥が必須であり、このような傾向は光カソードの特性として有利になる可能性もある。

以上の条件検討の結果から、不純物をほとんど含まない CuFeO_2 膜を得られた $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 濃度 0.02 M、保持温度 160°C、保持時間 12–24 h の条件で処理した基板についてのみ以後の分析を行った。

第 2 章 水熱法による CuFeO_2/Fe 光カソードの直接作製

保持時間 12 h および 24 h における基板表面、24 h に関してはその断面の SEM 画像を Fig. 2-8 に示す。Fig. 2-8 から、いずれの基板表面も粒子で覆われており、 CuFeO_2 膜の作製に成功したことがわかる。また、膜を構成している各粒子の結晶面が明確に確認でき、自形を有していたことから、溶解析出機構によって生成した粒子であると考えられる。12, 24 h で比較すると、いずれの保持時間の場合でも膜を構成する結晶の粒子径に差異は見られず、最大で $10\ \mu\text{m}$ 程度であった。一方で、12 h の場合は表面が粒子で完全に覆われていなかった。よって、 CuFeO_2 の生成量が基板の完全な被覆には不十分であったと考えられる。24 h の場合には完全に基板表面が覆われ、 CuFeO_2 が十分な量生成したと考えられる。基板の断面を観察したところ、 $10\ \mu\text{m}$ を超える膜厚を有している可能性が高いことが分かった。 CuFeO_2 膜のキャリアの自由拡散距離はおよそ $225\ \text{nm}$ であると報告している例もある¹³⁾。よって、 $10\ \mu\text{m}$ 以上の膜厚を有していると、励起された電子および正孔が膜から溶液、基板との界面にそれぞれ移動する前に再結合する可能性が高く、光カソードとして非常に不利な膜になっている可能性が高い。

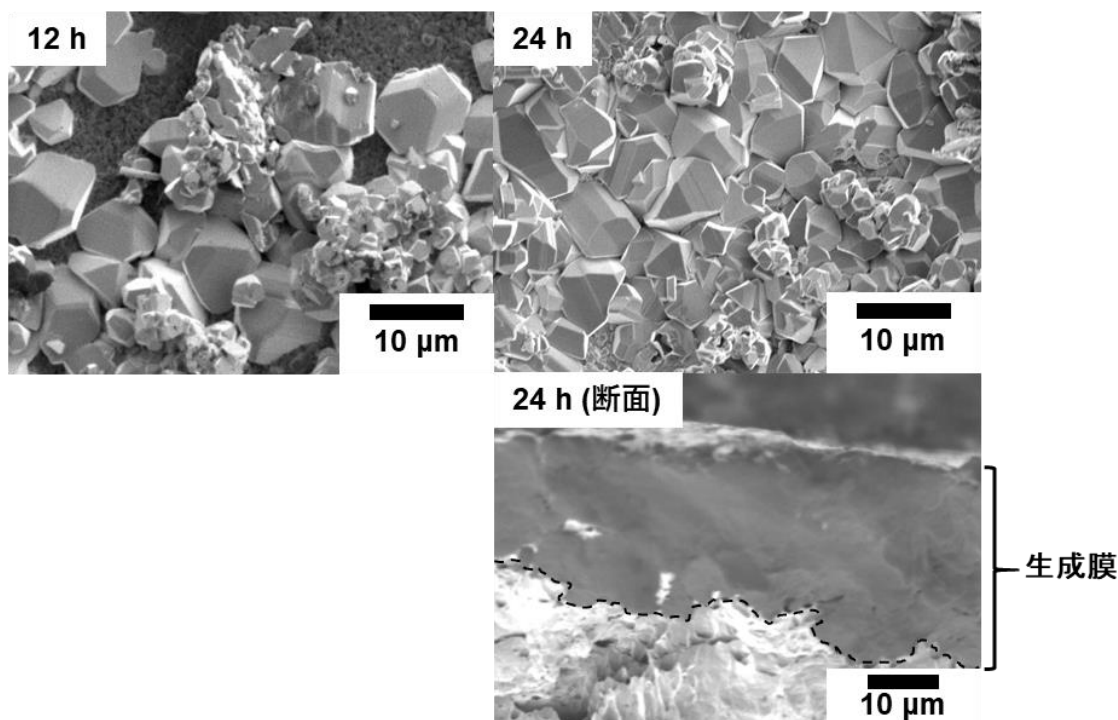


Fig. 2-8 保持時間を 12, 24 h とした際の基板の表面/断面の SEM 画像

第 2 章 水熱法による CuFeO_2/Fe 光カソードの直接作製

Fig. 2-9 に生成膜に対する光電気化学 (PEC) 測定の結果を示す。いずれの生成膜においても水分解に起因すると考えられる光電流が確認された。保持時間 12, 24 h で比較すると光電流密度に大きな差異は見られず、12 h の場合に、粒子に覆われていない部分が存在したことはほとんど影響しなかったものと考えられる。なお、AM 1.5 G 擬似太陽光を光源とした場合でも光電流は観測され、光電流密度は $0.4 \text{ V}_{\text{RHE}}$ で $160 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 程度であった。(第 3 章中に記載) 0 V_{RHE} 以下の低電位においては暗電流が増大したことがいずれの生成膜においても確認された。これは CuFeO_2 内に存在する格子間 O が放出されることによる還元電流であると考えられ⁵⁾、 CuFeO_2 特有のものである。よって、以後の測定ではこれを防止するために測定範囲は $0.4 \text{ V}_{\text{RHE}}$ までとした。

非常に大きな粒子径、膜厚を有しているのにも関わらず一定の光電流密度を得られている要因としては、基板-膜間の密着性が高いこと、微小な粒子はわずかに存在するが、膜表面を覆っているのがほぼ一次粒子のみであり、粒界抵抗が低く抑えられていることなどが挙げられる。よって、粒子径の縮小による表面積の増大もしくは膜厚の縮小を図ることで光電流密度をより向上させることができると考えられる。

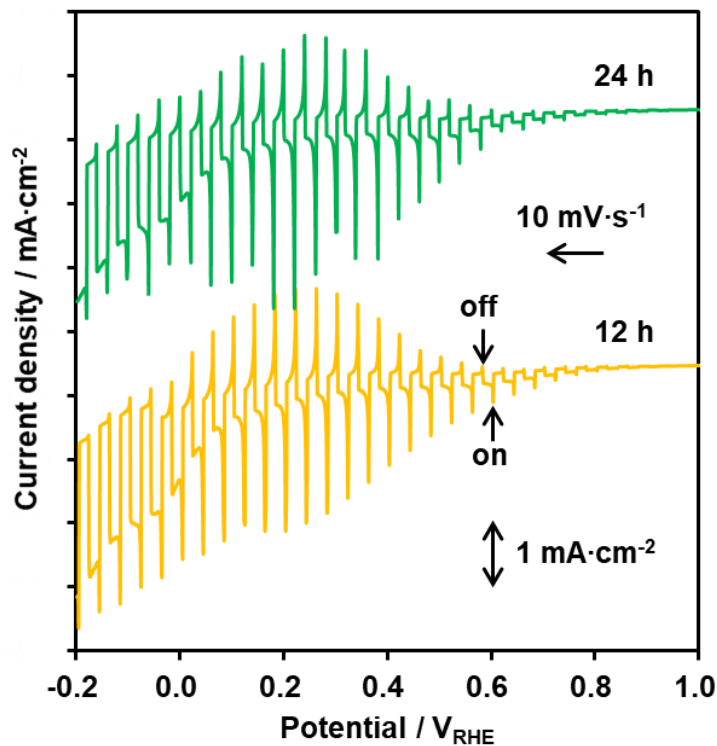
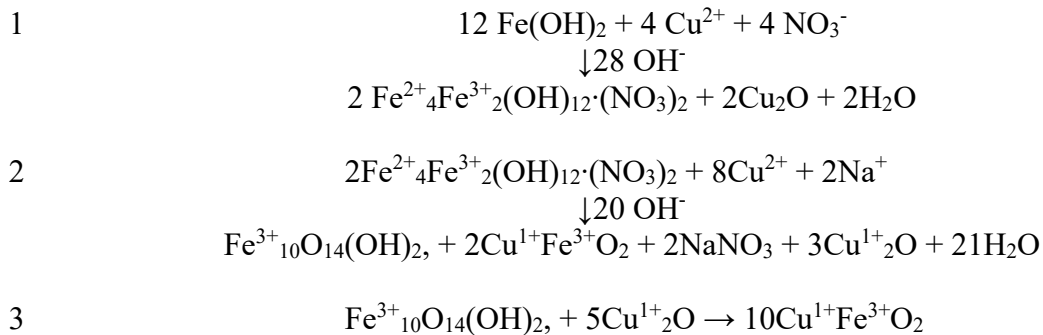


Fig. 2-9 保持時間を 12, 24 h とした際の PEC 測定結果
(光源 : 300 W Xe ランプ)

第 2 章 水熱法による CuFeO₂/Fe 光カソードの直接作製

最後に、CuFeO₂ 膜の生成機構について既報を参考にして考察を行った。CuFeO₂ の水熱合成例は、粉末については複数例報告されている^{11), 14)}。CuFeO₂ の合成が水熱条件下で困難である要因として考えられるのが Cu⁺ が水溶液中で安定に存在しないことである。そのため、水熱条件下に還元剤を混入させる¹⁴⁾ などのことをする必要はある。しかし、本法においてはその必要がない。その要因として、Cu²⁺、Fe²⁺ を含んだ化学種間で酸化還元反応を起こすことで、Cu¹⁺、Fe³⁺ と変化し、結晶構造中に組み込まれることが考えられる。実際に、粉末合成例にはこのような 2 価の Cu, Fe 塩を原料としているものも存在する¹¹⁾。本研究では、Fe 源として Fe 基板を使用しているが、Fe 基板は水熱条件下において Fe(OH)₂ (2 価) の状態で溶解 (水和) するとされている¹⁵⁾。Cu の化学種については既述したように、昇温過程において CuO へと変化していると考えられる。CuO の水熱条件下での溶解挙動については不明であるが、安定な 2 価の Cu の化学種として存在したと仮定すると、これらの中で酸化還元反応が起き、CuFeO₂ が形成されていると考えられる。

水熱法によるものではないが、液相法による合成例において、Cu, Fe イオン間の酸化還元反応を含んだ反応進行を予測した例が存在する¹⁶⁾。本法における生成過程はこの報告と類似していると考えられるため、以下にこの報告¹⁶⁾の生成過程のうち Fe 源について Fe 基板が水和したものを Fe(OH)₂ として示した。なお、CuO の溶解形態は不明であるため、仮に Cu²⁺ として示した。



この予測を踏まえると、それぞれの条件検討時に見られた不純物に関して次のように説明できる。反応駆動力不足時に確認された Cu₂O はいずれの過程においても生成が予測され、各過程が十分に進行しなかったため基板上に析出したと考えられる。同様にして確認された Fe₂O₃ は、Fe イオンを含んだ化学種が反応できなかった時に、最終的に安定な Fe₂O₃ となって膜内に析出したと考えられる。金属 Cu も確認されていたが、これは、Fe と Cu の酸化還元電位 (イオン化傾向) の差により Cu が露出した Fe 基板上に析出したためであると考えられる。さらに Cu 濃度が低すぎる場合に反応不足となることが確認されたが、それは各過程における反応駆動力がこの濃度に大きく依存しているためであると捉えることができる。

第 2 章 水熱法による CuFeO_2/Fe 光カソードの直接作製

2-6 結言

水熱法による Fe 基板上への CuFeO_2 膜の直接作製に成功した。作製した膜において得られた光電流密度 (未処理、助触媒未担持) は AM 1.5 G 擬似太陽光照射下において、最大約 $160 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}@0.4 \text{V}_{\text{RHE}}$ であり、既報(化学電着法⁸⁾: $170 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、スピコート法¹⁷⁾: 約 $300 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ いずれも $@0.4 \text{V}_{\text{RHE}}$) と比較して遜色ないものであった。

粒子径が $10 \mu\text{m}$ と大きいにも関わらず一定の光電流密度が得られたことから、条件検討を重ねることで更に良質な CuFeO_2 膜を得られる可能性が高い。

2-7 参考文献

- 1) Q.Huang, Z.Yeb, X.Xiao, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 15824–15837 (2015).
- 2) C.Li, T.Hisatomi, O.Watanabe, M.Nakabayashi, N.Shibata, K.Domen, J. Delaunay, *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 33902 (2016).
- 3) M. S. Prévot, Y. Li, N. Guijarro, K.Sivula, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 3018–3026 (2016).
- 4) S. Saadi, A. Bouguelia, A. Derbal, M. Trari, *J. photochem. photobiol.*, **187**, 97–104 (2007).
- 5) S.Omeiri, B.Bellal, A.Bouguelia, Y.Bessekhouad, M.Trari, *J. Solid State Electrochem.*, **13**, 1395–1401 (2009).
- 6) R.Gillen, J.Robertson, *Phys. Rev. B*, **84**, 035125 (2011).
- 7) M. Mekata, N. Yaguchi, T. Takagi, T. Sugino, S. Mitsuda, H. Yoshizawa, N. Hosoi, T. Shinjo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **62**, 4474–4487 (1993).
- 8) C. G. Read, Y. Park, K. S. Choi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1872–1876 (2012).
- 9) M. S. Prevot, N. Guijarro, K. Sivula, *ChemSusChem*, **8**, 1359–1367 (2015).
- 10) J. Gu, A. Wuttig, J. W. Krizan, Y. Hu, Z. M. Detweiler, R. J. Cava, A. B. Bocarsly, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 12415–12422 (2013).
- 11) D. Xiong, Y. Qi, X. Li, X. Liu, H. Tao, W. Chen, X. Zhao, *RSC Adv.*, **5**, 49280–49286 (2015).
- 12) S.Omeiri, B.Bellal, A.Bouguelia, Y.Bessekhouad, M.Trari, *J. Solid State Electrochem.*, **13**, 1395–1401 (2009).
- 13) M. S. Prevot, X. A. Jeanbourquin, W. S. Bouree, F. Abdi, D. Friedrich, R. Krol, N. Guijarro, F. L. Formal, K. Sivula, *Chem. Mater.*, **29**, 4952–4962 (2017).
- 14) X. Qiu, M. Liu, K. Sunada, M. Miyauchi, K. Hashimoto, *Chem. Commun.*, **48**, 7365–7367 (2012).
- 15) S. H. Yu, M. Yoshimura, *Chem. Mater.*, **12**, 3805–3810 (2000).
- 16) M. John, S. H. Aßbichler, A. Ullrich, *J. Solid State Chem.*, **234**, 55–62 (2016).
- 17) Y. J. Jang, Y. B. Park, H. E. Kim, Y. H. Choi, S. H. Choi, J. S. Lee, *Chem. Mater.*, **28**, 6054–6061 (2016).

第 3 章 水熱法によって直接作製した CuFeO_2 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

3-1 緒言

3-1-1 界面活性剤の添加

第 2 章に記載した通り、水熱法によって作製した CuFeO_2 膜を構成する粒子は $10\ \mu\text{m}$ と大きく、この点が光電極性能に悪影響を及ぼしている可能性がある。粒子径の縮小効果を期待して水熱処理条件の検討を行ったものの、期待した結果は得られなかった。そこで、界面活性剤の添加に着目した。

オレイン酸などの界面活性剤を水熱条件下に混在させる方法は、水熱法などにおける生成粒子の形態制御方法として用いられており¹⁾⁶⁾、非常に複雑な形状をした粒子の合成も可能である。界面活性剤が共存することで、結晶成長時に Fig.3-1 のように微小粒子を界面活性剤が保護し、粒子同士の凝集を阻害する。そのため、微細な粒子がそれぞれ結晶成長することとなり、粒子径の縮小が見込める。一般的に界面活性剤は高エネルギーな結晶面を保護する傾向があるため、粒子形態、結晶の成長方向の制御もまた期待できる。この方法に関して、不均一核生成 (基板上への粒子の析出) に用いた例も Cu 基板上への Cu_2S 膜の作製⁷⁾など報告されており、 CuFeO_2 膜の Fe 基板上への直接作製へも応用可能ではないかと考えた。

以上より、本研究では、特に粒子の微細化を目的として界面活性剤の添加を行い、添加量の変化による生成膜への影響を調査した。界面活性剤には比較的分子が大きなカルボン酸であるオレイン酸および分子が小さい酢酸を用い、分子の大きさの差異が膜を構成する粒子にどのような影響を及ぼすのか考察した。

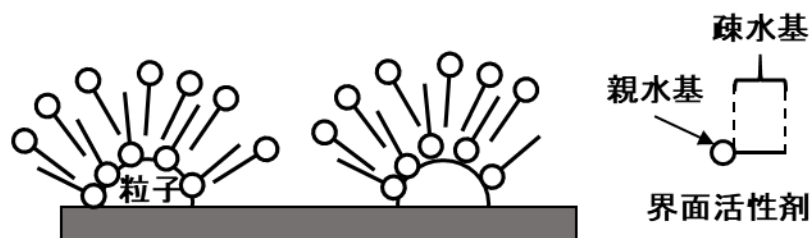
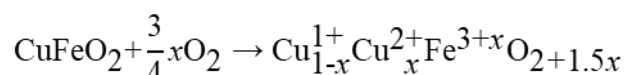


Fig. 3-1 界面活性剤による粒子保護の予想図

3-1-2 生成膜のアニーリング

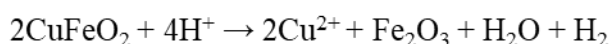
膜の後処理にも着目した。その一つがアニーリング処理である。CuFeO₂ 光カソードについては、アニーリングによる光電流密度の向上が報告されている⁸⁾。p 型半導体である CuFeO₂ のアクセプター準位は Cu²⁺ 由来であるとされる。この Cu²⁺ は Cu¹⁺ が格子間 O の存在によって一部酸化されて生じている⁹⁾。よって、空気雰囲気下でアニーリングを行うことによって CuFeO₂ が下式⁸⁾に示すように一部酸化され、Cu²⁺ 量が増加すると考えられる。これにより、アクセプター (キャリア) 濃度が増加し、光電流密度の向上が期待できる。



以上のことから、本章では、水熱法によって直接作製した CuFeO₂ 膜に対してアニーリング処理を行い、光電気化学特性への影響を調査した。

3-1-3 酸溶液処理

酸溶液処理は光触媒の表面を溶解させ、欠陥準位を除去し、表面改質を行える手法として注目されている¹⁰⁾。しかし、CuFeO₂ 光カソードに対して適用した例はない。CuFeO₂ は様々な pH における電気化学特性を調査した例があり、酸性条件下において以下の化学式に従って溶解するとされている⁹⁾。



CuFeO₂ は表面に欠陥準位が存在し、再結合を促進することも報告されている¹¹⁾。よって、CuFeO₂ 膜に対して酸溶液処理を施すことによって膜の表面欠陥の除去が期待でき、光電流密度の向上が見込める。さらに、溶解による薄膜化も期待できる。そこで、酸溶液処理によって本法で作製した CuFeO₂ 膜に対して有益な効果が得られるかを調査した。

第 3 章 水熱法によって直接作製した CuFeO_2 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

3-2 実験

3-2-1 オレイン酸の添加による粒子径の縮小の検討

脱イオン水 20 mL 中に CuO ($\geq 98.0\%$, 純正化学) を濃度が 0.02 M となるように懸濁させ、溶液を 50 mL テフロンビーカーに入れた。NaOH ($> 97.0\%$, 純正化学) を濃度が 2.5 M となるように加えた後、超音波照射により溶液を攪拌し、一様な懸濁液にした。この懸濁液に、Fe 基板 ($\geq 99.5\%$, ニラコ, $0.5 \times 10 \times 20 \text{ mm}^3$) を加え、オレイン酸 ($\geq 60.0\%$, 純正化学) を 0–50 μL 添加した。その後、テフロンビーカーをオートクレーブ (サンプラテック社製もしくは三愛科学株式会社製) にセットし、 160°C で 24 h 保持し、水熱処理を行った。水熱処理後の基板は脱イオン水およびエタノールによって洗浄した。以後、オレイン酸 (OA) の添加量の差異によって OA-0, OA-25, OA-50 のように試料名を表記することとする。

同様の処理温度、処理時間によって添加する界面活性剤を酢酸 (AA, $\geq 99.7\%$, 富士フィルム和光純薬) に変更して合成を行った。酢酸の添加量は 0–1000 μL とし、酢酸の添加量に応じて試料名はそれぞれ AA-0, AA-10, AA-50, AA-100, AA-500, AA-1000 とした。AA-0 と OA-0 は同様の実験条件での合成を行った試料のことを指す。

3-2-2 CuFeO_2 膜の後処理による高活性化

後処理は、「2-2 実験」の操作中における $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ の濃度 0.02 M、保持温度 160°C で 24 h 保持して水熱処理を行った基板に対して行った。

3-2-2-1 アニーリング処理

水熱処理した基板を半分に裁断したのち、一方のみをボックス炉 (EPDW-7.2R, いすゞ製作所) 中で昇温速度 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、保持温度 300°C 、保持時間 20 h の条件でアニーリング処理を行った。

3-2-2-2 酸溶液処理

46 mass% フッ化水素酸 (46–48 mass%, 富士フィルム和光純薬) を用いて調製した 1 M フッ化水素酸に作製した CuFeO_2/Fe 光カソードを 0–180 s 浸漬した。浸漬後に脱イオン水を用いて洗浄した。

3-3 生成膜の分析

生成膜について、第 2 章に示したものと同様の操作、条件で XRD 分析、SEM による表面形態の観察、光電気化学 (PEC) 測定を行った。本章における PEC 測定では光源にすべて AM 1.5G 擬似太陽光を用いた。加えて、界面活性剤を添加した場合については電気伝導率測定を、アニーリング処理を施した生成膜に対しては Mott-Schottky plot をそれぞれ以下の条件で行った。

3-3-1 電気伝導率測定

電気伝導率測定¹²⁾は、粒界抵抗の比較を行うことができると考え、本章において用いた。

電気伝導率測定はインピーダンスアナライザ (IM3590, 日置電機) を用いて行った。条件は以下に示した通りである。測定試料はエポキシ樹脂、導電性ペースト (TK PASTE CN-7120, KAKEN TECH Co. Ltd.) を用いて Fig. 3-2 のようにして作製した。

DC バイアス	0 V
測定周波数	10 mHz–200 kHz
交流電圧の電位幅	10 mV

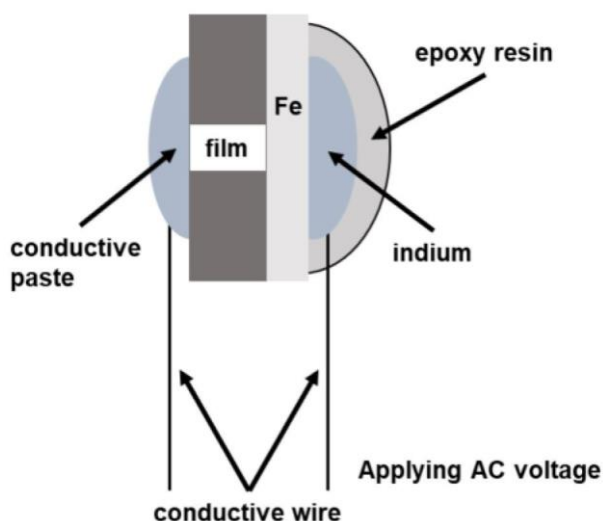


Fig. 3-2 電気伝導率測定の概要図

3-3-2 Mott-Schottky Plots

Mott-Schottky Plots はインピーダンスアナライザ (IM3590, 日置電機) を用いて行い、光を照射せずに、各電位における電気容量を測定した。条件の詳細は以下に示す。詳細な装置、電極の配置等は Fig. 2-3 と同様である。直流電圧は Ag/AgCl 電極と作用極の間に印加した。

直流電圧	-0.4–0.2 V
測定周波数	1 kHz
交流電圧の電位幅	5 mV

3-4 結果と考察

3-4-1 界面活性剤添加の影響

オレイン酸の混入実験を行う際には Cu 源として CuO を用いた。本来であれば $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を用いるべきであるが、共存する NO_3^- が悪影響を及ぼしたためか、非常に微量 ($25 \mu\text{L}$) のオレイン酸の添加であっても CuFeO_2 の他に不純物が生成した。そのため、本項においては、加熱前の溶液中で生成している $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が加熱中に変化する CuO を直接 Cu 源として用い、共存する陰イオンの影響を排除し、 CuFeO_2 膜の直接作製における界面活性剤による影響を調査した。

OA-0, 25, 50 の XRD 図形を Fig. 3-3 に示す。OA-50 について、 Cu_2O や Fe_2O_3 といった不純物由来の回折線が確認された。これらは第 2 章の条件検討において、 Cu 源濃度や反応温度が低すぎた場合や、反応時間が不足した場合に確認された不純物と同様のものである。これは、オレイン酸イオンが大きく、過剰量であったため基板周辺を覆ってしまい、反応すべき H_2O や Cu 化学種が接近できなくなり、反応が阻害されたことによると考えられる。それに伴い、 CuFeO_2 等の酸化物生成量も減少し、より薄い膜となり、生成膜由来の回折線強度は弱く、 Fe 基板由来の回折線強度がより強く観測されたと考えられる。加えて、 c 軸に垂直な面の回折線が強く観測された。このことから、オレイン酸イオンは c 軸に垂直な面を保護しやすく、保護された面が多く露出するように結晶成長したことが示唆された。一方、OA-25 については、生成膜の主相は CuFeO_2 であり、反応化学種の基板への接近が阻害されず、十分に反応が進行したと考えられる。

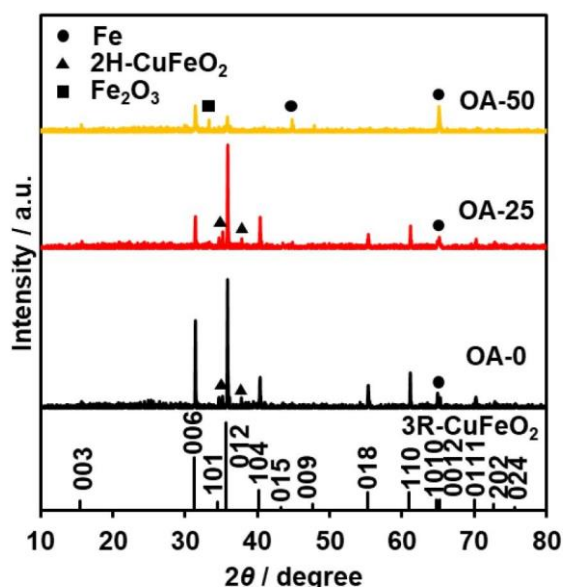


Fig. 3-3 オレイン酸添加量を変化させた際の水熱処理後の基板の XRD 図形 (ICDD# 00-039-0246 CuFeO_2)

第 3 章 水熱法によって直接作製した CuFeO_2 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

Fig. 3-4 に各生成膜の SEM 画像を示す。いずれの基板についても表面が酸化物膜で覆われていた。しかし、OA-50 については結晶面がはっきりと確認できず、オレイン酸により結晶の成長が過剰に阻害されたことが示唆された。白色の部分が見られ、水熱処理後の基板が撥水性を示したことから、オレイン酸の膜表面への残留が示唆された。OA-25 では、無添加の場合と比較して粒子径の微細化が確認できた。これはオレイン酸イオンが CuFeO_2 粒子の周囲をを保護したことと、反応時間を変更しなかったことで CuFeO_2 生成量が変わらなかったことに起因すると考えられる。以上の結果から、Fe 基板上への CuFeO_2 膜の直接作製においても、界面活性剤の添加によって粒子形態が制御できる可能性があることが分かった。

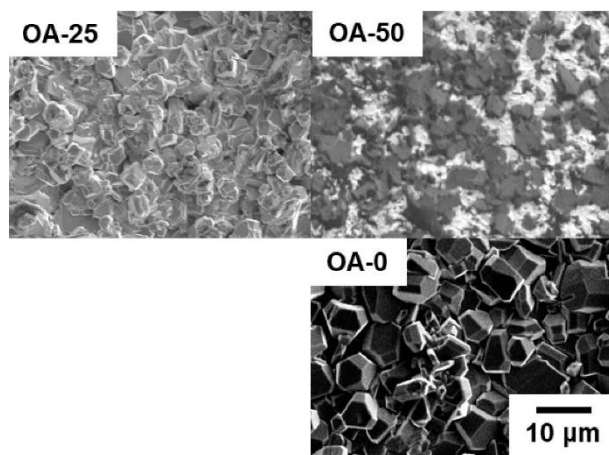


Fig. 3-4 オレイン酸の添加量を変化させた際の生成膜の SEM 画像

第 3 章 水熱法によって直接作製した CuFeO_2 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

Fig. 3-5 に各基板に対する PEC 測定結果を示す。Fig. 3-5 より、OA-50 については光電流はほとんど観測されなかった。オレイン酸が残留しており、電解質水溶液との接触が困難となったことや不純物相が含まれていたことが原因として考えられる。OA-25 では、OA-0 と比較して光電流密度が増加した。これは粒子径の微細化により、表面積が大きくなったことに起因すると考えられる。

オレイン酸の混入により、 CuFeO_2 粒子の微細化が可能であるとわかった。しかし、オレイン酸の分子が大きく、少量の添加であっても基板上の反応を阻害する恐れがあることも判明したため、小さな分子である酢酸を用いて同様に添加量の検討を行った。

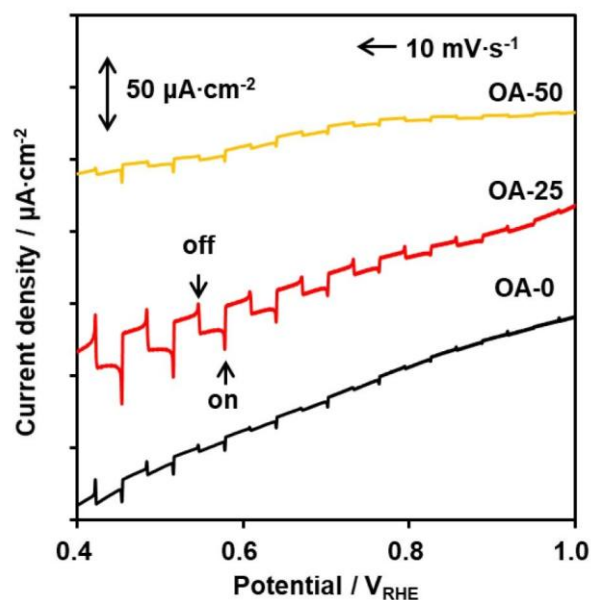


Fig. 3-5 オレイン酸の添加量を変化させた際の PEC 測定結果
(光源 : AM 1.5 G 擬似太陽光)

第 3 章 水熱法によって直接作製した CuFeO_2 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

CuFeO_2 粉末の水熱合成例において、 NaOH の添加量増加に伴って粒子径が増大したという報告がなされており¹³⁾、 pH の変化が粒子径に影響する可能性があると考えた。そのため、加熱前に pH を測定したところ、 $\leq 100 \mu\text{L}$ では添加前と変化がなく (13.9)、 $\geq 500 \mu\text{L}$ 添加した場合にはごくわずかに (13.7–13.8) に減少したが、変化が小さかったことから pH による影響は排除できるものとした。

Fig. 3-6 に AA-0–1000 の XRD 図形を示した。Fig. 3-6 より、いずれの基板についても主相は CuFeO_2 であることが確認できた。添加量をオレイン酸の場合と比較して大きく増加させたにもかかわらず、AA-1000 の場合を除いて不純物由来の回折線はほとんど確認されず、酢酸イオンが基板周辺に存在したことによる反応阻害は小さかったと考えられる。35° 付近の最強線について半価幅の比較を行ったところ、大きな変化ではないが、AA-0 と比較して AA-10–1000 の方が大きくなっている傾向が見られ、酢酸の添加によっても粒子径の縮小効果があったと示唆された。一方で、オレイン酸の場合に確認された回折線強度比の大きな変化は酢酸の場合には見られなかった。このことから異方成長を意図的に起こすためにはある程度の分子の大きさが必要であることが示唆された。

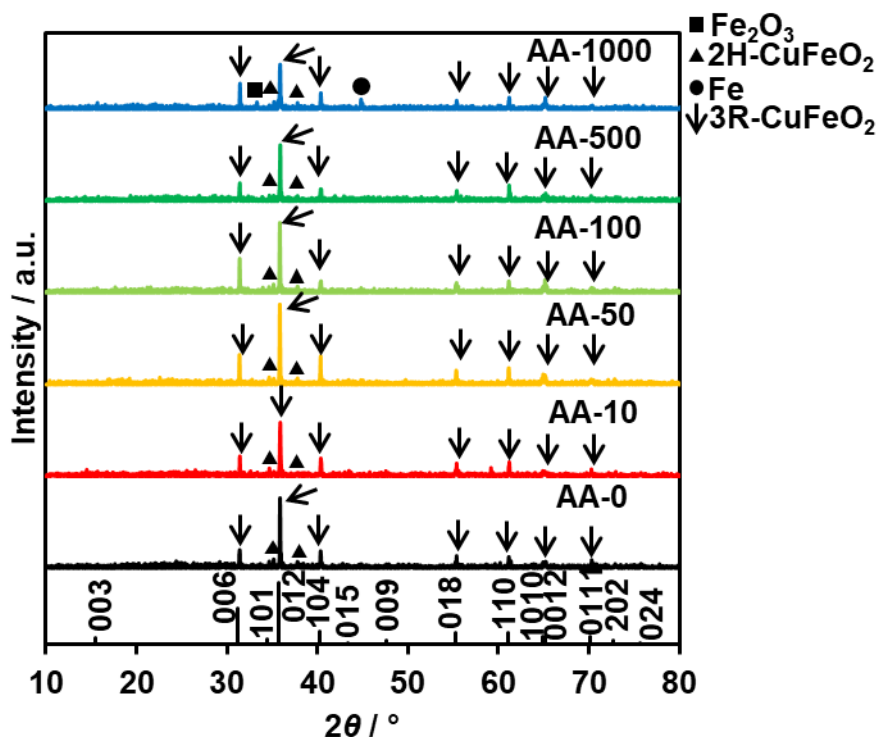


Fig. 3-6 オレイン酸添加量を変化させた際の水熱処理後の基板の XRD 図形 (ICDD# 00-039-0246 CuFeO_2)

第 3 章 水熱法によって直接作製した CuFeO_2 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

Fig. 3-7 に AA-0-1000 の SEM による表面形態の観察結果を示した。Fig. 3-7 から、酢酸の添加による粒子の大きさや形状の変化が観測され、特に AA-10, 50 では粒子径の微細化が確認できた。このことから、オレイン酸イオンと比較して小さい酢酸イオンであっても CuFeO_2 の粒子形態に影響を及ぼすことが分かった。AA-100, 500, 1000 においては、明確な結晶面を露出していない粒子が多く確認されるとともに、大きさのばらつきが見られるようになった。これには過剰の酢酸イオンで CuFeO_2 粒子の表面が被覆され、露出する結晶面が乱雑に変化してしまったことが要因として挙げられる。

Fig. 3-8 に各基板についてサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った結果を示したが、酢酸の添加によって大きくその形状が変化した。これは酢酸イオンが取り囲んで成長した CuFeO_2 粒子の表面状態が AA-0 と比較して変化したことによると考えられ、AA-10 の場合に特に顕著であった。AA-100, 500, 1000 については変化に傾向が見られなかった。これらの添加量では SEM 観察においても乱雑な結晶成長が確認されており、酢酸イオンの粒子被覆が不規則であったことを示唆している。

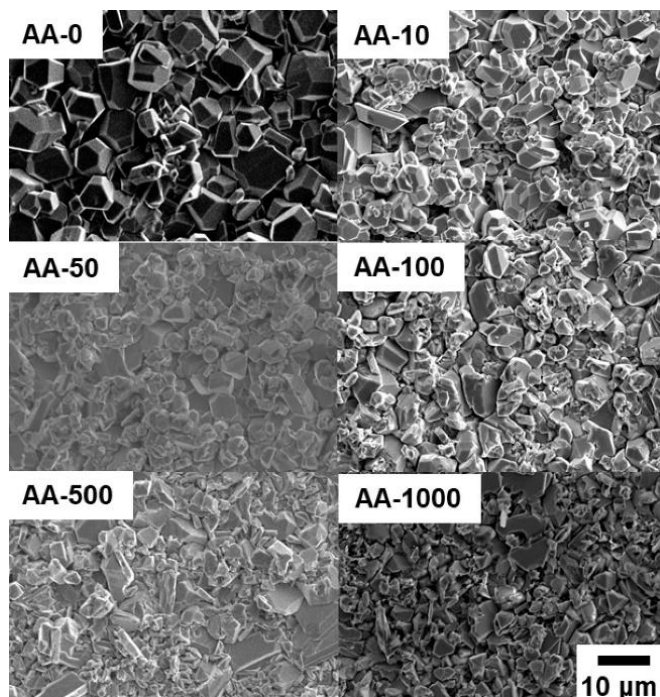


Fig. 3-7 酢酸添加量を変化させた際の SEM 画像

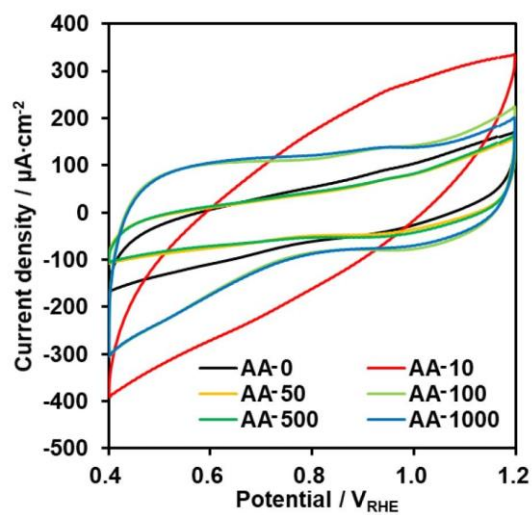


Fig. 3-8 各酢酸添加量におけるサイクリックボルタンメトリー測定結果

第 3 章 水熱法によって直接作製した CuFeO_2 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

Fig. 3-9 に AA-0-1000 の PEC 測定の結果を示した。Fig. 3-9 より酢酸を添加によって粒子径の微細化に成功しても光電流密度の向上は確認できなかった。よって、 CuFeO_2 の場合には、表面積よりも膜を構成する粒子間の界面抵抗が大きく光電流密度に影響する可能性が高い。そこで、界面抵抗の大小による光電流密度の変化を考察するために、これまでに本法で最高の光電流密度を達成している $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を Cu 源とした場合と AA-10 を例にとり、電気伝導率測定を行い、比較した。

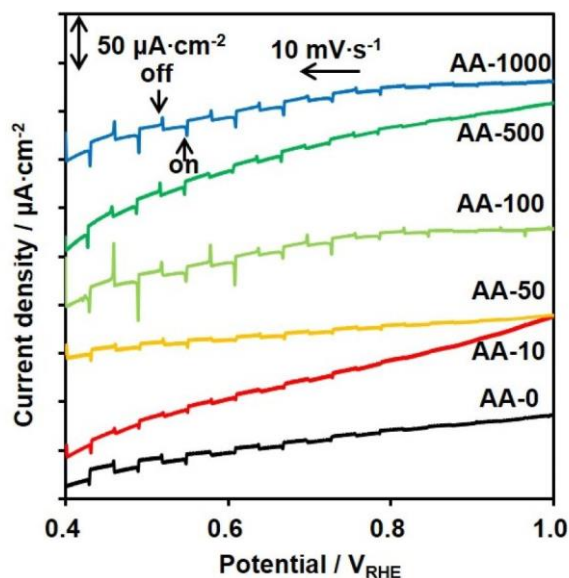


Fig. 3-9 酢酸添加量を変化させた場合の PEC 測定結果

第 3 章 水熱法によって直接作製した CuFeO_2 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

Fig. 3-10 に今回の系の電気伝導率測定において考える抵抗、容量成分とその等価回路の予測を示した。主に 4 成分から構成されると考えられ、Fe 基板/ CuFeO_2 膜、および CuFeO_2 膜/導電性ペースト間の界面抵抗、 CuFeO_2 粒子間の粒界抵抗、 CuFeO_2 粒子自体のバルク抵抗が挙げられる。低周波数側からここに記載した順に抵抗成分の応答があると考えられる。

測定結果を Fig. 3-11 に示した。観測されたのは二つの半円で、その半径は低周波数側から順に粒界抵抗およびバルク抵抗にあると考えられる。粒界抵抗に起因する半円の大きさを比較すると、明らかに AA-10 の方が大きいと分かる。

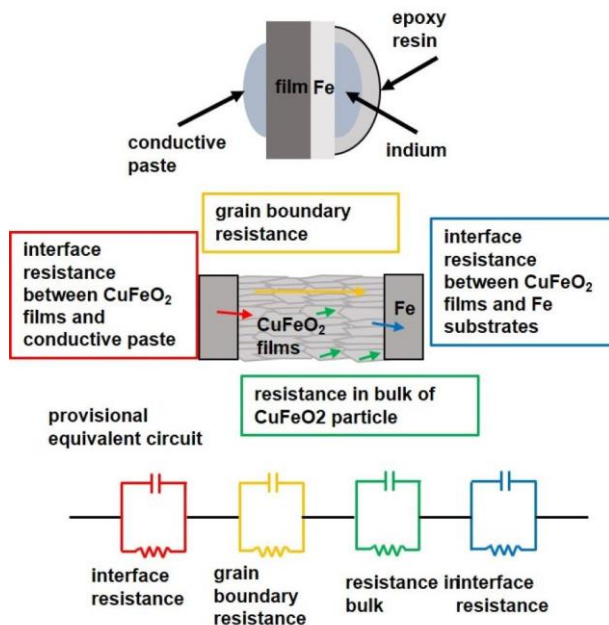


Fig. 3-10 電気伝導率測定の等価回路

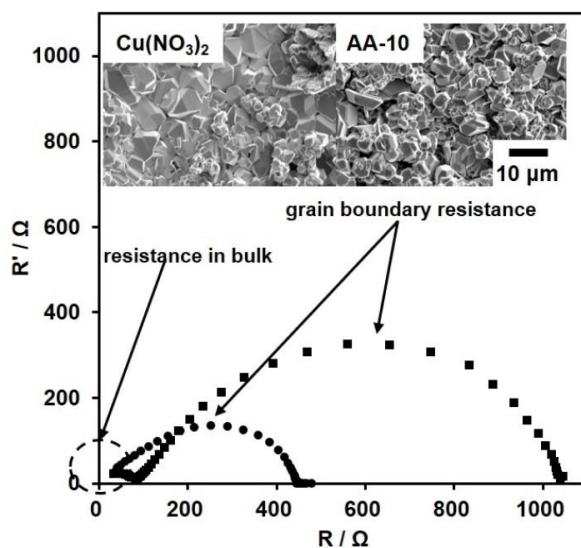


Fig. 3-11 電気伝導率測定の結果

第 3 章 水熱法によって直接作製した CuFeO_2 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

電気伝導率測定を行った二つの試料について PEC 測定結果を比較した (Fig. 3-12)。電気伝導率測定より粒界抵抗が大きいことが判明した AA-10 の方が明らかに光電流密度は小さくなった。このことから、 CuFeO_2 膜については、粒子径の微細化による表面積の増大よりも粒界抵抗が大きく影響するとわかる。そのため、Fig. 3-11 中に示した $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を Cu 源とした時のような一次粒子のみが Fe 基板上に析出した場合が現状の最大光電流密度を示していると考えられる。

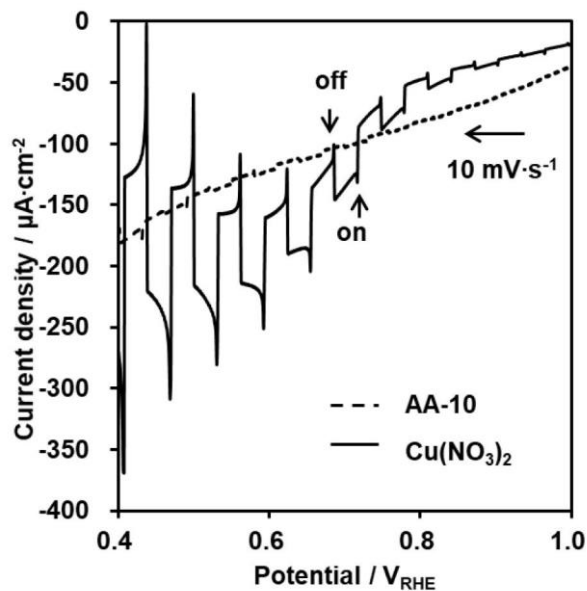


Fig. 3-12 AA-10 と $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を Cu 源とした場合の PEC 測定結果

3-4-2 CuFeO_2 膜の後処理による高活性化

これまでに、水熱法による CuFeO_2 光カソードの直接作製に成功し、水熱条件を検討することで、光電流密度の向上を試みたが期待した結果は得られなかった。そこで、以下には生成した膜に関して後処理を行うことで光電流密度の向上を試みた結果に関して記述する。以降の比較試料については必ず同一の基板から切り出した処理前後のものについて行った。そのため、これまでに示した光電流密度等の結果とは異なるものも存在する。

3-4-2-1 アニーリングの影響の検討

CuFeO_2 膜のアニーリング前後における XRD 図形の変化を Fig. 3-13 に示す。結晶相の変化は確認できなかったが、 c 軸に垂直な各面の回折線強度が増加したことが確認された。しかし、アニーリングの温度が 300°C と低いこと、粒子形態に変化がみられなかったこと、水熱反応時に異方成長しやすい傾向がみられていたことから、アニーリングによるものではなく、粒子の結晶成長方向にばらつきがあったことに起因すると考えられる。

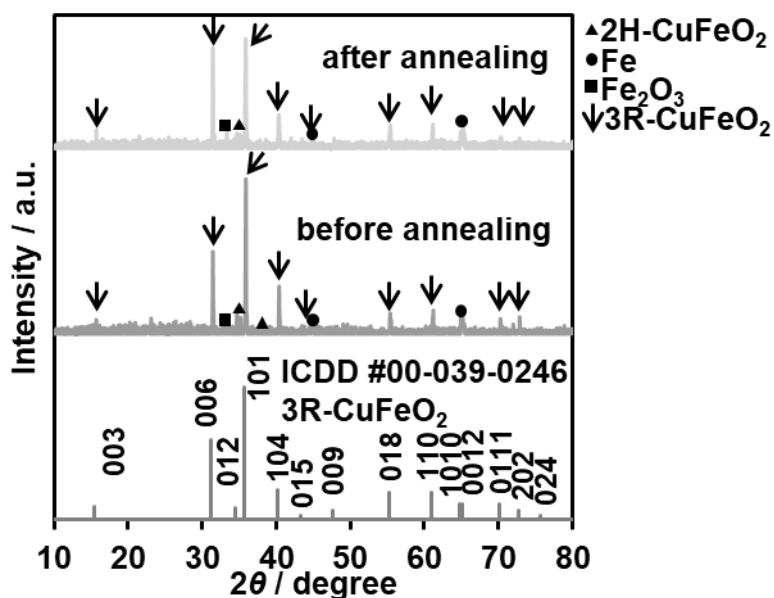


Fig. 3-13 アニーリング前後の生成膜の XRD 図形

第 3 章 水熱法によって直接作製した CuFeO_2 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

Fig. 3-14 にアニーリング前後の Mott-Schottky Plots の結果を示す。いずれの試料についても右肩下がりの相関がみられており、p 型半導体の性質を有していることが分かった。アニーリング後には明らかな傾きの減少が確認でき、アクセプター (キャリア) 濃度が増加したと考えられる。本章冒頭に示した理論の通りであれば、光電流密度の向上が期待できる。

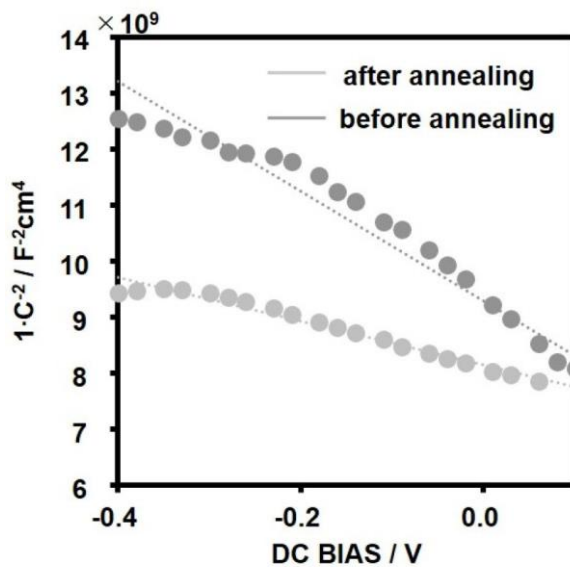


Fig. 3-14 アニーリング前後の生成膜の Mott-Schottky Plots 結果

第 3 章 水熱法によって直接作製した CuFeO_2 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

Fig. 3-15 にアニーリング前後の生成膜に対する PEC 測定結果を示す。Fig. 3-15 から、アニーリングにより明らかな光電流密度の向上が確認できた。これは主にアクセプター濃度の増加に起因すると考えられる。しかし、アニーリング後の生成膜では、光照射時に限り光カソード電流が観測された後の電位上昇時に酸化電流ピークが確認された。(Fig 3-15 内部) よって、増加した光電流には CuFeO_2 膜の自己還元電流が含まれていたと考えられる。既報においても、アニーリングを施した際のファラデー効率が 100% に達しない⁸⁾ことが確認されており、その要因の一つもこの自己還元反応であると考えられる。酸化電流のピーク位置はおよそ $0.9 \text{ V}_{\text{RHE}}$ であり、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ の酸化還元電位 ($0.159 \text{ V}_{\text{SHE}}^{15), 16) \doteq 0.926 \text{ V}_{\text{RHE}}$) とほぼ一致している。よって、光照射時、電位上昇時には、 $\text{Cu}^{1+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + e^-$ という Cu イオンの酸化還元反応が起きている可能性が高い。

以上より、アニーリングは水熱法によって直接作製した CuFeO_2 膜に対しても有効であると分かった。しかし、アニーリングを行う場合には、自己還元電流を防止するため、効率的に水分解反応にキャリアが消費されるように、助触媒の担持などを行うことなどが求められる。

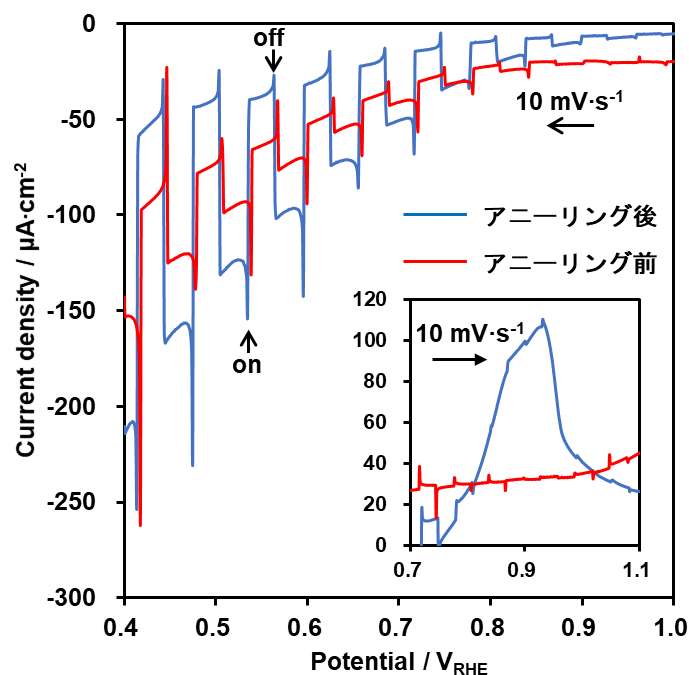


Fig.3-15 アニーリング前後の生成膜の PEC 測定結果
(光源 : AM 1.5 G 擬似太陽光)

3-4-2-2 酸溶液処理の検討

酸溶液処理後、生成膜全体がやや茶変している様子が確認された。この変化は表面が溶解したことによると考えられる。Fig. 3-16 に酸溶液処理前後の生成膜の XRD 図形を示す。Fig. 3-16 より、30 s 処理を施した際に、ごくわずかに Fe_2O_3 の回折線が確認された。このことから、酸溶液処理によって分解生成した Fe_2O_3 が表面に残留した可能性があると考えられる。しかし、 Fe_2O_3 に由来する回折線がわずかに酸溶液処理前にも確認されていたことから、この時点での判断は困難である。60 s 酸溶液処理を施した生成膜に関して、 2H-CuFeO_2 の回折線がみられなくなっていた。30 s の時にもわずかに強度が減少していた。既述したように、 2H-CuFeO_2 の含有量は Fe、O の比が非化学量論的になるほど増加するとされている¹³⁾ことから、溶解した粒子の表面層に多くの欠陥が存在したことが示唆された。加えて、006 面、012 面に由来する回折線の強度比が変化した。この変化は、012 面のような c 軸に垂直な面以外が酸溶液によって優先的に溶解され、 c 軸に垂直な面が露出しなくなったことによると考えられる。

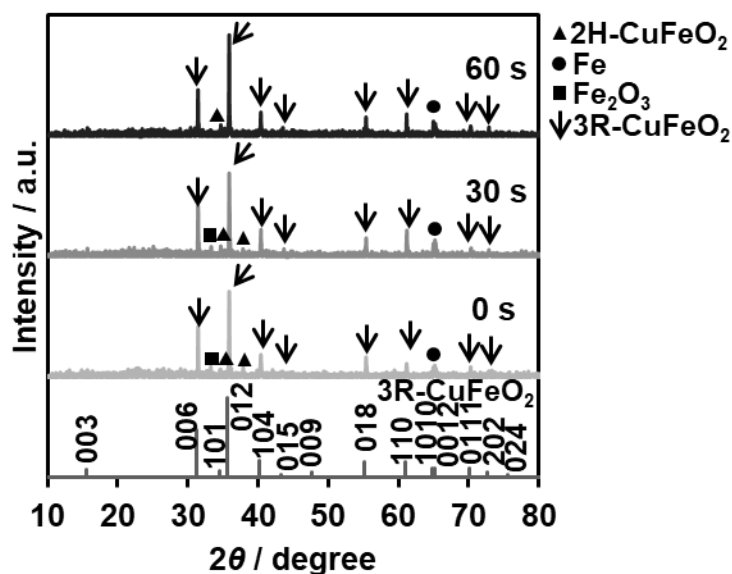


Fig. 3-16 酸溶液処理前後の生成膜の XRD 図形

Fig. 3-17 に酸溶液処理前後の基板表面の SEM 画像を示す。酸溶液処理を施した生成膜に関して、溶解生成物が残留している様子は確認されなかった。時間を延長するにしたがって大きさ $10 \mu\text{m}$ の粒子上に存在した微細な粒子が減少したことも確認された。XRD 図形において 2H-CuFeO_2 の回折線が観測されなかった 60 s の場合に微小粒子がほぼ完全に消失していたことから、異なる結晶系を有していたのはこれらの微小粒子の可能性が高い。二次粒子 (微小粒子) が消失したことにより、粒界抵抗が減少すると考えられ、光電流密度に対して有益な変化である可能性が高い。加えて、60 s 酸溶液処理を施した際、全体として膜が平坦になり、酸溶液処理前には露出していた粒子の結晶面が、一部明確に確認できなくなった。XRD 図形と合わせて考えると、露出しなくなった結晶面は主に c 軸に垂直な面に当たると考えられる。

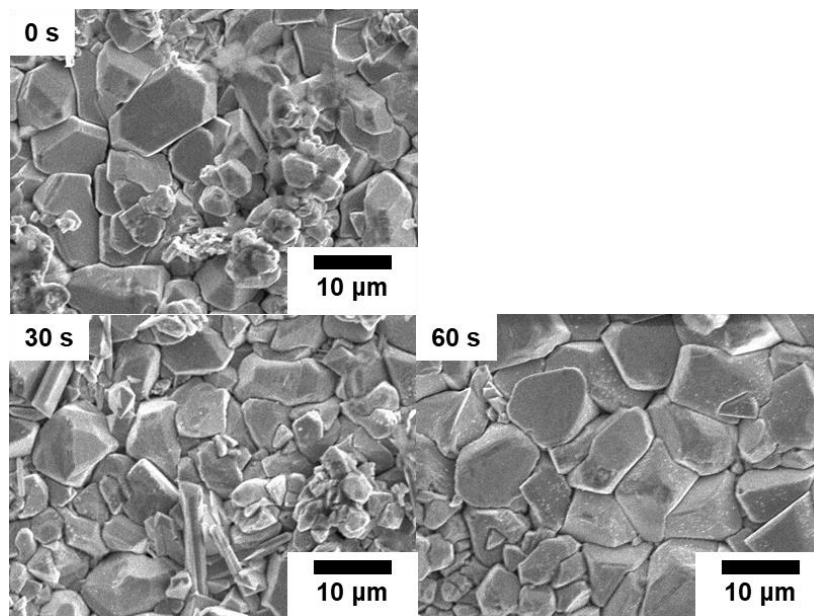


Fig.3-17 酸溶液処理前後の生成膜の SEM 画像

第 3 章 水熱法によって直接作製した CuFeO_2 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

Fig. 3-18 に酸溶液処理前後の PEC 測定結果を示す。長時間の浸漬で変化がないか確認するため 180 s 処理を行った結果も示している。Fig. 3-18 より、30 s 処理を行った場合には未処理の場合と比較して光電流密度が増加した。60 s 以上酸溶液処理を行っても光電流密度は増加せず暗電流のみが増加した。30 s 処理した場合の光電流密度の増加は酸溶液処理による表面欠陥の除去、二次粒子の減少による粒界抵抗の低減が主な要因と考えられる。このことから、酸溶液処理は CuFeO_2 膜の光カソード特性に対しても有効であることが分かった。しかし、酸溶液処理を施すことで $0.6 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 付近において還元電流ピークが確認された。処理時間を延長するにしたがって大きくなっていることから、処理によって生成したこれまでの分析では確認されなかった残留生成物に起因すると考えられる。このような還元電流は Cu 金属もしくは Cu 酸化物等において同様に見られており、それぞれの還元反応に由来すると考えられる¹⁷⁾。そのため、3-1 緒言の項に示した溶解の化学反応式以外の反応が生じた可能性があり、酸溶液処理によって、 Fe_2O_3 の他に Cu や Cu_2O , CuO が生成した可能性がある。30 s 程度の処理であれば還元電流は比較的小さいため、長時間の酸処理でなければ悪影響は小さいと考えられる。

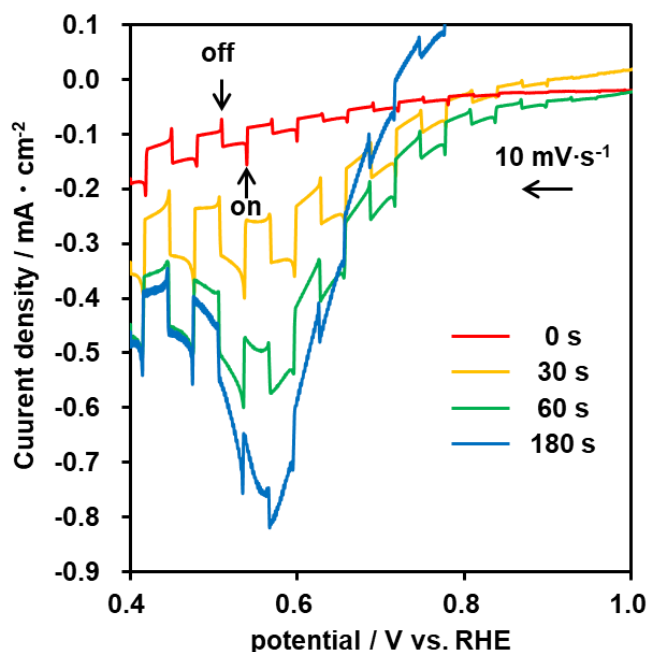


Fig. 3-18 酸溶液処理前後の PEC 測定結果
(光源 : AM 1.5 G 擬似太陽光)

3-5 結言

オレイン酸、酢酸を添加することで膜を構成する CuFeO_2 粒子の微細化に成功した。これは 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、反応条件を変更しなかったことで CuFeO_2 の生成量に変化しなかったことに起因すると考えられる。

しかし、期待した光電流密度の向上は確認できなかった。その要因を調査するために、電気伝導率測定を実施し、酢酸を添加して得た生成膜と、最高の活性を示した $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を Cu 源として用いた場合を比較した。その結果、酢酸を添加した場合の方が、粒界抵抗が明らかに大きいことが分かり、 CuFeO_2 については光電流密度に対して表面積より粒界抵抗の影響の方が大きいことが確認された。すなわち、二次粒子をより少なくするような取り組みが必要であると分かった。

アニーリング処理、酸溶液処理を施したことで、光電流密度の向上が確認された。これより、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が分かった。しかし、いずれの処理の場合であっても副反応が確認されたことから、助触媒や保護膜の導入、より詳細な処理条件の検討は必須である。

3-6 参考文献

- 1) B. Nikoobakht M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.*, **15**, 1957–1962 (2003).
- 2) L. Yan, Y. Li, Z.-X. Deng, Jin. Zhuang, X. Sun, *Inter. J. Inorg. Mater.*, **3**, 633–637 (2001).
- 3) H. Zhang, D. Yang, Y. Ji, X. Ma, J. Xu, D. Que, *J. Phys. Chem. B*, **108 (13)**, 3955–3958 (2004).
- 4) Z. Liu, S. Li, Y. Yang, S. Peng, Z. Hu, Y. Quian, *Adv. Mater.*, **15 (22)**, 1946–1948 (2003).
- 5) X. Sun, J. Wang, Y. Xing, Y. Zhao, X. Liu, B. Liu, S. Hou, *CrystEngComm*, **13**, 367–370 (2011).
- 6) N. Matsushita K. Nakagawa, T. Taniguchi, H. Handa, M. Tada, M. Abe, M. Yoshimura, *J. Appl. Phys.*, **103**, 07A317 (2008).
- 7) J. Liu, Z. Wu, K. Zhu, Z. Li, B. Feng, Q. Gu, P. Liu, S. Zhang, Y. You, B. Wang, J. Wang, J. Qiu, *J. Alloys Compounds*, **685**, 266–271 (2016).
- 8) Y. J. Jang, Y. B. Park, H. E. Kim, Y. H. Choi, S. H. Choi, J. S. Lee, *Chem. Mater.*, **28 (17)**, 6054–6061 (2016).
- 9) S. Omeiri, B. Bellal, A. Bouguelia, Y. Bessekhoud, M. Trari, *J. Solid State Electrochem.*, **13**, 1395–1401 (2009).
- 10) K. Kawashima, M. Hojamberdiev, H. Wagata, K. Yubuta, S. Oishi, K. Teshima, *Cryst. Growth Des.*, **15**, 333–339 (2015).
- 11) M. S. Prevot, X. A. Jeanbourquin, W. S. Bouree, F. Abdi, D. Friedrich, R. Krol, N. Guijarro, F. L. Formal, K. Sivula, *Chem. Mater.*, **29**, 4952–4962 (2017).
- 12) M. Mizuhata, K. Amezawa, *Denki Kagaku*, **74**, 417 (2006).
- 13) D. Xiong, Y. Qi, X. Li, X. Liu, H. Tao, W. Chen, X. Zhao, *RSC Adv.*, **5**, 49280–49286 (2015).
- 14) D. Xiong, Q. Zhanga, S. K. Vermaa, X. Q. Baoc, H. Lia, X. Zhaoa, *Mater. Res. Bull.*, **83**, 141–147 (2016).
- 15) 渡辺正, 金村聖志, 益田秀樹, 渡辺正義, 電気化学, 丸善出版, p.3, 209 (2001).
- 16) Y. Kanzaki, S. Bruckenstein, *Electrochemistry*, **81(7)**, 547-552 (2013).
- 17) M. Kang, A. A. Gewirth, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12211-12220 (2002).

第 4 章 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

4-1 緒言

本章においては、ロールプレス法¹⁾を光電極作製手法としてではなく、原料膜の作製手法として利用し、その後焼成の処理を加えることで光触媒膜を得ることを試みた。その利点は二点あげられる。一点目は、圧延処理の活用方法の拡大である。ここでは原料堆積法としての利用を提案するが、光電極作製に向けてロールプレス法で様々なアプローチをとり得ることを示すのは有益な事であると考えている。二点目は、ロールプレス法の欠点とされる光触媒粒子の破碎による表面積の低下、表面状態の悪化の改善が期待できることである。圧延処理で粒子が破碎した後に焼成を経ることで、結晶成長が期待でき、それによる粒子形態の改善を見込める。

この他に利点として挙げられるのが、焼成による膜/基板間の密着性の向上である。光触媒材料として注目を集める(酸)窒化物には、この章で着目する BaTaO₂N^{2),3),4)}も含め、熱に対する安定性に乏しいものが多く存在する。それらの材料の成膜後に焼成処理をすると光触媒材料の酸化分解等の可能性があるが、本章の手法のように同時に反応させることによりそれを防ぐことができる。しかし、本来ロールプレス法においては発生しない化学反応を伴うことや複数の原料が必要な場合には、その堆積方法等、解決すべき課題が多いのも事実である。

本研究では試験的に Ta₃N₅ および BaCO₃ を原料とした BaTaO₂N/Ti 光アノードの作製を行い、作製した光アノードの光電気化学特性の評価を行った。BaCO₃ と Ta₃N₅ を原料とした BaTaO₂N の作製はすでに報告が存在する^{5),6)}。材料選択の理由は二点あげられ、一点目は Ta₃N₅/Ti 光アノードについてロールプレス法による作製例が報告されており⁷⁾、原料の堆積における条件の検討を一部省くことが可能な点である。二点目は、以下に示すように BaTaO₂N は光触媒として優れた性能を有し、複数の報告例がある一般的な材料な点である。BaTaO₂N はペロブスカイト構造を有しており⁸⁾、バンドギャップが 1.8 eV、吸収端波長が 660 nm⁹⁾ の可視光応答型の光触媒である。仮に、擬似太陽光照射下で波長 660 nm 以下の光をすべて光電流に変換できるとすると、18 mA·cm⁻² 程度の光電流密度が得られるとされる¹⁰⁾。実際に、BaTaO₂N を用いた光アノードについては、IPCE 10% (1.2 V_{RHE}, 600 nm) を達成した報告⁹⁾ や、光電流密度 4.2 mA·cm⁻² (1.2 V_{RHE}) を達成した報告¹⁰⁾ などがある。

本章では、原料 (Ta₃N₅, BaCO₃) の圧延後の焼成によって BaTaO₂N/Ti 光アノードの作製が可能であるかを確認し、加えて原料の堆積量および反応条件について検討を行うことで、それぞれが生成膜に対してどのような影響を与えるかについて調査し、考察した。

4-2 実験

Ta₃N₅ は Ta₂O₅ (99.9%, 高純度化学) を NH₃ 気流下 (流量 : 500 mL·min⁻¹) において 850°C (昇温速度 10°C·min⁻¹) で 15 h 焼成することで得た。

Ta₃N₅, BaCO₃ はいずれも電気泳動法によって Ti 基板上に堆積させた。Ti 基板は 0.3×1.0×30 mm³ となるように裁断し、アセトンで洗浄した。Ta₃N₅ 50 mg, I₂ (≥ 99.8%, 富士フィルム和光純薬) 30 mg, 脱イオン水 150 μL および、BaCO₃ (99.0%, 関東化学) 100 mg, I₂ 30 mg をそれぞれアセトン 50 mL 中に加え、超音波照射によって 15 min 分散させ、原料の分散溶液を作製した。この分散溶液中に陰極 (裁断した Ti 基板) と陽極 (Pt 線) を挿入し、その間に 100 V の直流電圧を印加することで Ti 基板上に Ta₃N₅ を、続いて BaCO₃ を化学量論比になるように堆積させた。堆積量は Ta₃N₅ が 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mg·cm⁻² となるようにした。この Ti 基板に対して圧延処理を施した。その際の条件は、ロール間隔 0.15 mm, 圧延速度 2.0 m·min⁻¹ とし、記録された最大荷重はおおよそ 10 kN であった。

原料を堆積させた Ti 基板は NH₃ 気流下 (100 mL·min⁻¹) において 900°C (昇温速度 10°C·min⁻¹) で 3 h 加熱処理を施した。Ta₃N₅ を 2.0 mg·cm⁻² 堆積させた基板については同様の NH₃ 気流下において 1000°C, 3, 5 h での焼成も行った。

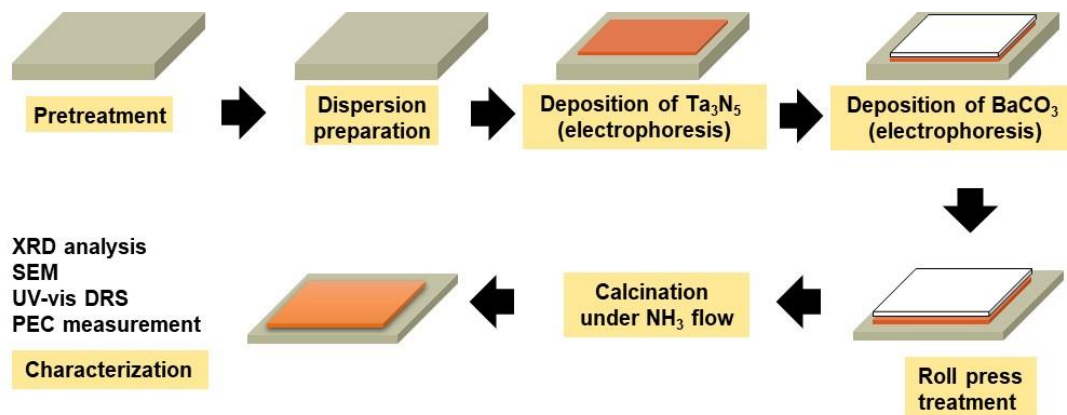


Fig. 4-1 BaTaO₂N/Ti 光アノードの作製手順

4-3 生成膜の分析

生成膜について、第 2 章に示したものと同様の装置、条件で XRD 分析、SEM による表面形態の観察、および光電気化学 (PEC) 測定を行った。SEM 観察については焼成前後の形態変化を確認するため、加熱処理前後の試料について行った。

PEC 測定については、第 2 章のものから一部条件を変更したため下記に再度条件を示した。

作用極	作製した電極
参照極	Ag/AgCl 電極
対極	Pt 電極
電解質溶液	0.2 M KH ₂ PO ₄ aq (pH : 13, KOH で調整, Ar バブリング)
光源	AM 1.5 G 擬似太陽光

4-4 結果と考察

Fig. 4-2 に原料堆積量を変化させた際の生成膜の XRD 図形を示す。Fig. 4-2 より、いずれの堆積量の場合であっても生成膜中の物質の主相は BaTaO₂N であることが分かった。堆積量が多くなるにしたがって、50° 付近の Ti 基板由来の回折線の強度が弱くなっており、堆積量の増加に従って生成膜の厚みが増大したことが示唆された。堆積量の増加に従って主相 BaTaO₂N の回折線強度は弱く、回折線幅は広がっていく傾向があることも確認された。これは不十分な焼成温度、時間によって反応が不足したこと、もしくは結晶性が非常に低く、非晶質膜になったことが原因として挙げられ、反応温度の上昇や反応時間の延長によって改善できると考えられる。

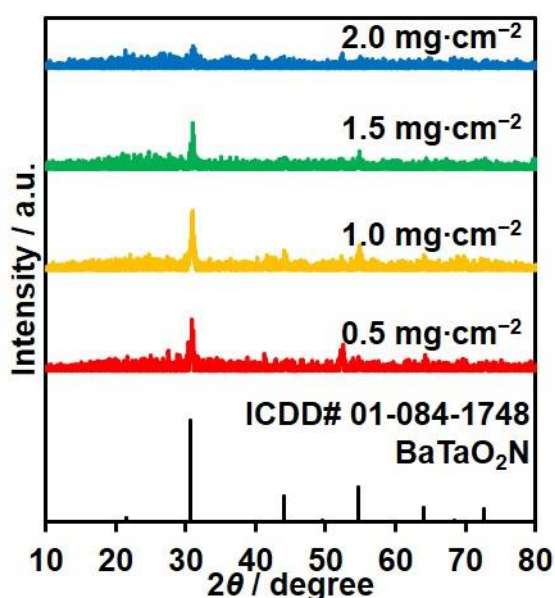


Fig. 4-2 異なる原料 (Ta₃N₅, BaCO₃) 堆積量による XRD 図形への影響

Fig. 4-3 に SEM による各試料の焼成前後の表面形態の観察結果を示す。Fig. 4-3 から、圧延処理後の試料では、明確な自形を持った粒子が全く確認されず、粒子が破碎されたことが分かった。ここで破碎されたのは主に BaCO₃ 粒子であると考えられる。(Fig. 4-3 上部) Fig. 4-3 下部から、焼成を経ることで自形を持った粒子が確認できた。これは焼成による結晶成長が起きたためであると考えられる。したがって、圧延処理によって破碎した粒子形態は焼成を行うことで改善できる可能性があることが分かった。堆積量が 2.0 mg·cm⁻² のサンプルにおいては、焼成後であっても明確な表面形態の差異は確認できなかった。この結果は XRD 分析の結果と相違しておらず、この点も、焼成温度の上昇および反応時間の延長によって改善できると考えられる。

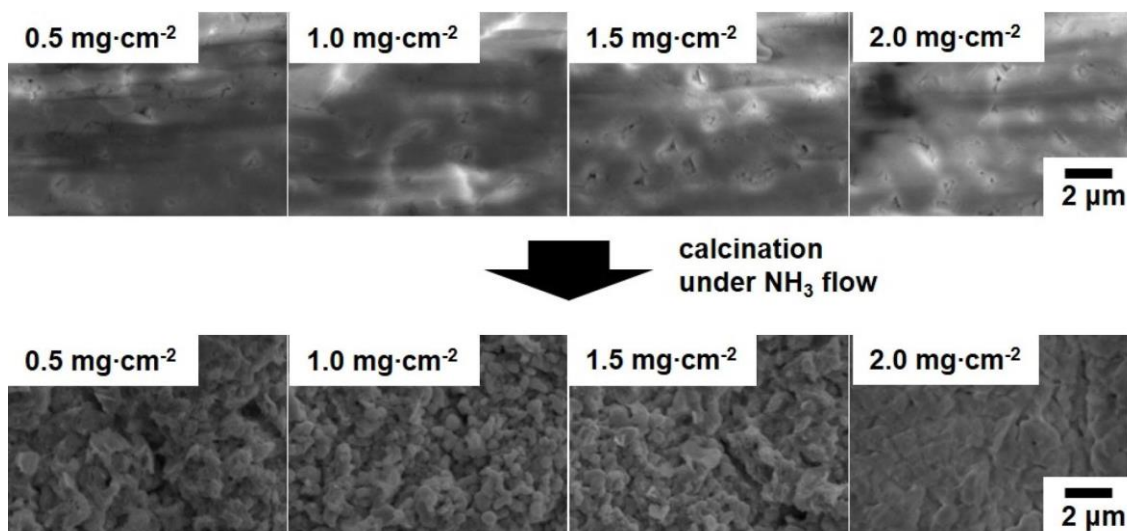


Fig. 4-3 異なる原料堆積量における焼成前後の基板の SEM 画像

そこで、焼成条件を 1000°C で 3, 5 h と変更した場合の XRD 図形および SEM による表面形態の観察結果を Fig. 4-4, 4-5 にそれぞれ示す。Fig. 4-4, Fig. 4-5 から、より高温で長時間反応させたことにより、XRD 図形においては回折線の強度が明らかに強く、SEM 画像においては自形を持った粒子が確認されるようになった。よって、焼成条件を変更することによって膜の特性を変化させられたことが分かる。

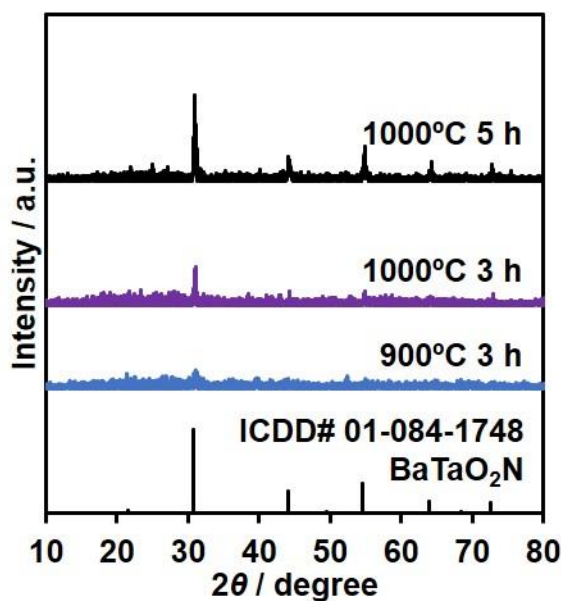


Fig. 4-4 焼成条件を 1000°C, 3 or 5 h に変更した場合の基板の XRD 図形の変化

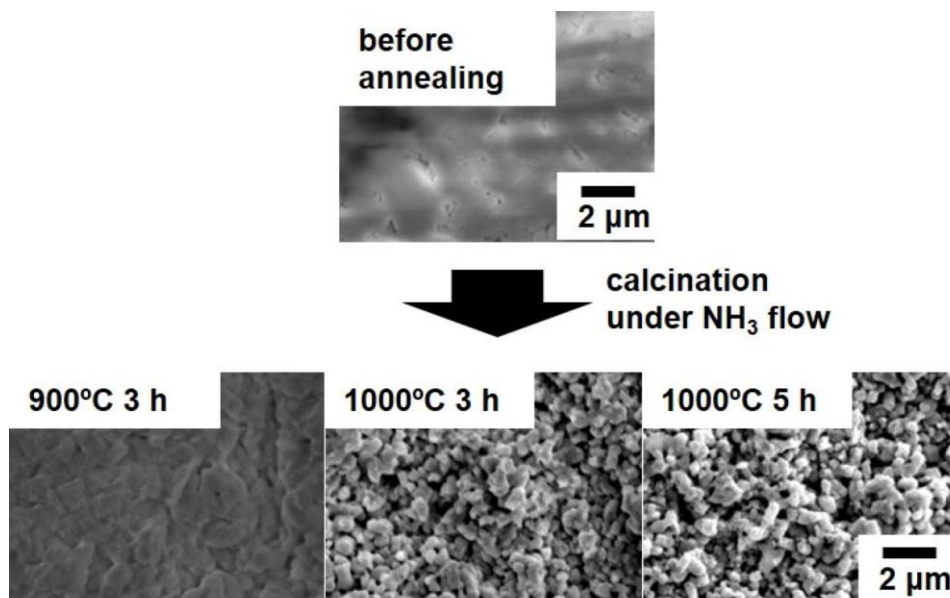


Fig. 4-5 焼成条件を 1000°C, 3 or 5 h に変更した場合の表面形態の変化

それぞれの試料について UV-vis DRS 測定を行った結果を Fig. 4-6, 4-7 に示した。Fig. 4-6 について、いずれの試料もその吸収端波長はおおよそ 600–700 nm に収まっており、大きな差異は見られなかった。光吸収量に関しては 0.5–1.5 mg·cm⁻² では明確な傾向が見られず、反応の進行や原料の堆積にムラがあることが示唆された。堆積量 2.0 mg·cm⁻² の場合においては明らかな光吸収量の低下が見られた。紫外領域に 0.5–1.5 mg·cm⁻² には見られなかった吸収帯が確認された。XRD 分析や SEM 観察の結果を踏まえると、これは反応不足や低い結晶性に由来するものと考えられ、実際に、焼成温度や時間の変更し、反応の進行や結晶成長を促進することで光吸収特性についても改善がみられた。(Fig. 4-7)

Fig. 4-6 においては堆積量が少ないほど、Fig. 4-7 においては焼成温度が高く、時間が長いほどバックグラウンド吸収が大きくなる傾向が見られた。これは Ta⁵⁺ の還元種が生成した¹⁾ことによると考えられる。そのため、焼成条件は堆積量に応じて最適な点を検討していく必要がある。

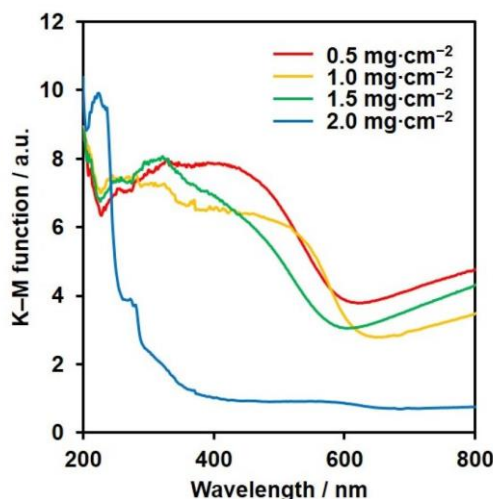


Fig. 4-6 堆積量を変化させた場合の各基板の UV-vis DRS スペクトル測定結果

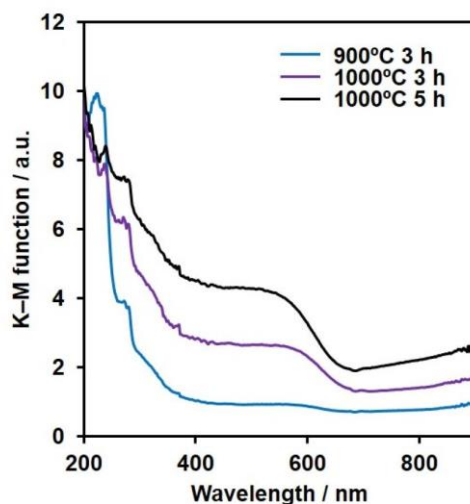


Fig. 4-7 焼成条件を変更した場合の各基板の UV-vis DRS 測定結果

原料堆積量を変化させた時の各生成膜に対する PEC 測定結果を Fig. 4-8 に示す。Fig. 4-8 より、いずれの堆積量においても光アノード電流を観測した。これにより、作製した BaTaO₂N/Ti は光アノードとして機能すること、概ね堆積量の増加に従って光電流密度が向上する傾向があることが分かった。XRD 分析、SEM 観察、UV-vis DRS 測定の結果から結晶性、粒子形態、光吸収量において劣っている 2.0 mg·cm⁻² の基板において最高の光電流密度が観測される結果となった。以上の点において劣っているのにも関わらず最も高い光電流密度が達成できた要因としては Fig. 4-4 においてみられる膜の均一性、温度や時間の不足によって反応が完了しなかったことによる Ta 窒化物種の残存などが挙げられる。しかし、本来結晶性や吸収量が劣る場合は光電流密度は低くなると考えられるので、これらの要因を改善することでさらなる上昇が期待できる。

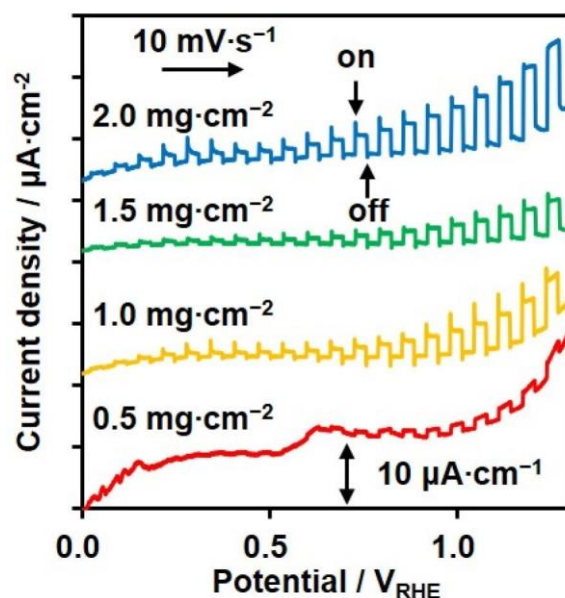


Fig. 4-8 堆積量を変化させた場合の各基板に対する PEC 測定結果

そこで、結晶性や吸収特性の改善が確認された焼成条件を変更した時の生成膜に対する PEC 測定結果を Fig. 4-9 に示す。焼成条件を変更したことによって、光電流密度は向上した。結晶性および光吸収量が改善されたことによると考えられる。しかし、高電位側における暗電流の増大が確認された。これは UV-vis DRS 測定の結果からも示唆されていた Ta⁴⁺ 等の還元種由来であると考えられる。Ta⁴⁺ をはじめとした金属イオンの還元種は励起キャリア (電子) のトラップになりうるとの報告もあり^{12), 13)}、これにより 1000°C 5 h とした場合は光電流密度が低下したと考えられる。

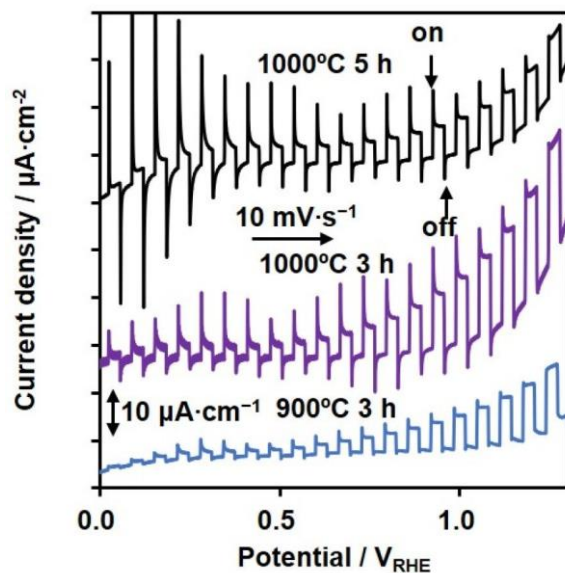


Fig. 4-9 焼成条件を変化させた場合の基板に対する PEC 測定結果

4-5 結言

Ta₃N₅, BaCO₃ を Ti 基板上に堆積させ、圧延処理によって原料膜を形成し、焼成を経ることで BaTaO₂N/Ti 光アノードの作製に成功した。圧延処理によって破碎された粒子が焼成によって反応、結晶成長することで、粒子形態が大幅に改善されたことも確認できた。加えて、焼成条件を変化させることによって、結晶性や粒子形態を変化させることが可能なことも分かった。

この手法は他の材料へも応用が可能であり、ロールプレス法を用いた新たな光電極の作製プロセスとして提案が可能である。

4-6 参考文献

- 1) 学校法人明治大学, 国立大学法人東京大学, TOTO株式会社, 人工光合成化学プロセス技術研究組合, 光触媒材の製造方法, 特開 2017-217623, 2017-12-14.
- 2) M. Hojamberdiev, K. Yubuta, J. Vequizo, A. Yamakata, S. Oishi, K. Domen, K. Teshima, *Cryst. Growth Des.*, **15**, 4663-4671 (2015).
- 3) F. Oehler, S. Ebbinghaus, *Solid State Sci.*, **54**, 43-48 (2016).
- 4) T. Toshima, K. Kishida, Yuki Maruyama, T. Watanabe, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125** (8), 643-647 (2017).
- 5) S.-K. Sun, Y. Masubuchi, T. Motohashi, S. Kikkawa, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **35**, 3289-3294 (2015).
- 6) S. Nishimae, Y. Mishima, H. Nishiyama, Y. Sasaki, M. Nakabayashi, Y. Inoue, M. Katayama, K. Domen, *Solar PRL*, **4** (4), 1900542 (2020).
- 7) X. Xiao, M. Iwase, G. Yin, M. Nakabayashi, T. Higashi, N. Shibata, K. Domen, T. Watanabe, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7** (24), 19407-19414 (2019).
- 8) C. M. Fanga, G. A. de Wijs, E. Orhanc, G. de With, R. A. de Groot, H. T. Hintzena, R. Marchand, *J. Phys. Chem. Solids*, **64**(2), 281-286 (2003).
- 9) M. Higashi, K. Domen, R. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10238-10241 (2013).
- 10) K. Ueda, T. Minegishi, J. Clune, M. Nakabayashi, T. Hisatomi, H. Nishiyama, M. Katayama, N. Shibata, J. Kubota, T. Yamada, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 2227-2230 (2015).
- 11) M. Higashi, R. Abe, T. Takata, K. Domen, *Chem. Mater.*, **21**, 15431549 (2009).
- 12) M. Matsukawa, R. Ishikawa, T. Hisatomi, Y. Moriya, N. Shibata, J. Kubota, Y. Ikuhara, K. Domen, *Nano Lett.*, **14** (2), 1038-1041 (2014).
- 13) S. Wei, S. Jin, G. Pan, Z. Li, G. Liu, X. Xu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **102** (10), 6194-6201 (2019).

第 5 章 ロールプレス法による Ta₃N₅ 系混合型光アノードの作製

5-1 緒言

適切なバンド位置を有した材料の接合（ヘテロジャンクション）は材料間に空乏層を形成し、生じた拡散電位によって電荷分離を促進することで、光電極活性の向上や長寿命化を可能にする手段である¹⁾³⁾。ヘテロジャンクションの形成方法には一般に光触媒膜の多層化が挙げられる。ロールプレス法を用いても理論上多層膜化は可能である。しかし、簡便性維持の観点から膜厚の精密制御が困難である。膜厚が厚すぎると、Fig. 5-1 に示すように、空乏層における電荷分離作用を受ける前に励起キャリアが再結合してしまうことや、基板側の材料（材料 1）が光吸収できないことなどの問題が生じうる。そこで、多層構造を取らず、材料を混合して堆積させた混合型の光電極に着目した。（Fig. 6-1 右）混合型にすることで、膜厚の精密制御をしなくとも両材料の光吸収が可能となる他、二材料の接触界面が増加し、材料間の電荷授受が容易になると考えられる。

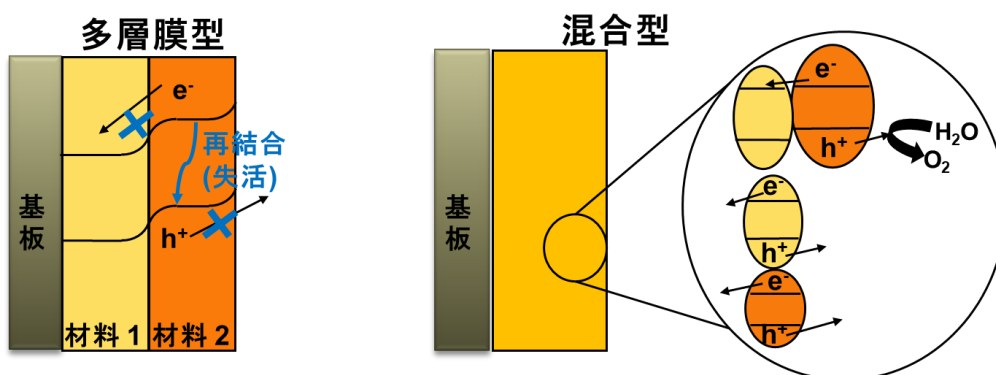


Fig. 5-1 多層膜光電極と混合型光電極の比較

混合型の光電極については、MoS₂, WS₂ ナノシートを混合した例⁴⁾や α -Fe₂O₃, NiO を混合して作製した例⁵⁾、Cu₂O/CuO の例⁶⁾など、複数の報告がなされている。これらの報告において、層状ではなく混合させた状態であっても、材料同士の接触による効果は得られることが確認されている。以上のことを踏まえると、ロールプレス法において堆積手法を従来の方法（電気泳動法、ドロップキャスト法）から変更せず、ヘテロジャンクションの効果を発現させるには、混合型の光電極を作製することが適していると考えた。

材料には Ta₃N₅ を、混合材料には、TaON, ZnO を選択した。Ta₃N₅ は、バンドギャップが 2.1 eV、吸収端波長が 600 nm⁷⁾ である可視光応答型の光触媒材料で、理論上の最大太陽光変換効率は 15.9%⁸⁾ とされている。現在、Ta₃N₅ を用いた光アノードにおいて、光電流密度 5.5–6.5 mA·cm⁻² (@1.2 V vs. RHE)⁹⁾、^{10), 11)} 程度の報告がされており、高電位側では 12.1 mA·cm⁻² (@1.2 V vs. RHE)¹²⁾ と高い光電流密度も記録されている。しかし、オンセットポテンシャルが 0.6–0.8 V 付近¹³⁾ と高いこと、安定性に問題があること^{14), 15)} などが課題となって

いる。このうち、オンセットポテンシャルの改善手法として挙げられるのがヘテロジャンクションの形成 (Mg:GaN/Ta₃N₅¹⁶⁾, Ta₃N₅/TaON¹⁷⁾ etc.)、金属イオンのドーピング (Mg-Zr 共ドーピング¹⁸⁾, Sc ドーピング¹⁹⁾ etc.) などがあるが、本章においては前者のヘテロジャンクションの形成をコンポジット型の光電極によって試み、光電流密度の向上、オンセットポテンシャルの改善を図った。

組み合わせる TaON は、Ta₃N₅ と同様に、Ta₂O₅ の窒化によって合成が可能である。Ta₂O₅ 中の一部の O が N に置換されているので、価電子帯の上端が Ta₃N₅ よりもやや正側に位置し、そのバンドギャップはおよそ 2.4 eV で可視光に応答する。(吸収端波長 520 nm)⁷⁾ これまでに、IPCE 76% (400 nm, 1.15 V_{RHE} or 0.6 V_{Ag/AgCl})^{20), 21)}、水素生成能²⁰⁾確認した例、TiO₂/Ta₃N₅/CoO_x 光アノードによる、0.7 mA·cm⁻² (1.2 V_{RHE}, 100 mW·cm⁻², >400 nm) の光電流密度、および 24 h の安定性を達成したという例²²⁾などが報告されている。また、様々な材料との間でヘテロジャンクション形成が試みられており (Ta₃N₅/TaON¹⁷⁾、Cu₂O/TaON²³⁾、TaON/CaFe₂O₄²⁴⁾ etc.)、いずれにおいても活性の向上が報告されている。このように、同一の原料から合成できるため、粒子形態をそろえやすい点、Ta₃N₅ とのヘテロジャンクション形成が報告されている点が今回の混合型光電極の作製に適していると考え選択した。

ZnO はバンドギャップが >3 eV の紫外光に反応する材料として知られ²⁵⁾、光触媒のみならず、多数の光学的、電気的なデバイスとして用いられている。(例：光電極²⁶⁾、太陽電池²⁷⁾、ガスセンサー²⁸⁾等) この材料は電気抵抗が小さく、可視光透過性が高い材料であり²⁹⁾、Ta₃N₅ との混合を図ることでキャリアの移動が容易になるとともに、膜内部の Ta₃N₅ まで光吸収が可能になり、キャリア生成量が増えるなどの効果を見込むことができると考えた。しかし、再結合確率が高い³⁰⁾、表面の不飽和酸素とホールの反応に起因する光腐食が起こる³⁰⁾⁻³²⁾といった欠点も存在する。これらの点については、ヘテロジャンクションの電荷分離効果によってある程度防止できると考えた。加えて、Ta₃N₅ との直接接触によって Z-スキーム系光触媒の形成が報告されており³³⁾、ここから二材料間のキャリア移動が、本章の混合型光電極においても十分に起こりうると考えたことも選択理由の一つである。

本章では、Ta₃N₅ と TaON, ZnO を混合させてロールプレス法によって Ti 基板上に製膜して、Ta₃N₅+TaON, ZnO/Ti 光アノードを作製し、Ta₃N₅/Ti, TaON/Ti, ZnO/Ti それぞれ単独の場合と光電気化学特性の比較を行った。

5-2 実験

Ta₃N₅ は Ta₂O₅ (99.9%, 高純度化学) を NH₃ 気流下 (流量 : 500 mL·min⁻¹) において 850°C (昇温速度 10°C·min⁻¹) で 15 h 焼成することで得た。加熱条件は同様の設定で、NH₃ 流量を < 50 mL·min⁻¹ とすることで TaON を得た²¹⁾。

Ta₃N₅, TaON, ZnO はドロップキャスト法によって Ti 基板上に堆積させた。Ti 基板は 0.3×10×30 mm³ となるように裁断しておいた。

Ta₃N₅ 50 mg, TaON 50 mg, Ta₃N₅ と TaON を混合したもの (質量比, Ta₃N₅/TaON = 0.25, 0.67, 1.00, 2.33, 4.00, 9.00 ※合計質量は 50 mg) をそれぞれ 2-プロパノール 4 mL 中に加え、超音波照射によって分散させた。ZnO (≥99.0%, 関東化学) 50 mg, Ta₃N₅ と ZnO を混合させたもの (Ta₃N₅/ZnO 質量比 = 0.67, 1.00, 2.33, 4.00, 9.00 ※合計質量は 50 mg) についても同様に 2-プロパノール 4 mL 中に加えて分散液を作製した。これらの分散液を Ti 基板に滴下し乾燥させることによって各材料を基板上に堆積させた。その際、Ta₃N₅-TaON 混合系については、いずれの分散液を使用した場合も全堆積量は 1.5 mg·cm⁻² で固定した。Ta₃N₅-ZnO 混合系については、Ta₃N₅ が 1.5 mg·cm⁻² となるようにした。すなわち、全堆積量は例えば Ta₃N₅/ZnO = 1 の場合は 3.0 mg·cm⁻², Ta₃N₅/ZnO = 9.00 の場合には 1.67 mg·cm⁻² となるようにした。なお、比較用の ZnO 単独の場合については堆積量を 1.5 mg·cm⁻² となるようにした。

続いて、これらの Ti 基板に圧延処理を施した。その際の条件は Ta₃N₅-TaON 系においては、ロール間隔 0.15 mm、圧延速度 2.0 m·min⁻¹ とし、記録された最大荷重おおよそ 10 kN 程度であった。一方で、Ta₃N₅-ZnO 系においては、ロール間隔 0.10 mm、圧延速度 2.0 m·min⁻¹ とし、記録された最大荷重おおよそ 15 kN 程度であった。Ta₃N₅, TaON, ZnO 単独のものについてはロール間隔 0.15 mm、圧延速度 2.0 m·min⁻¹ の条件で圧延処理を施し、最大荷重は約 10 kN であった。

比較試料として同様の条件で Ta₃N₅/TaON/Ti, Ta₃N₅/ZnO/Ti 多層膜型光電極も作製した。その際の堆積量は Ta₃N₅-TaON 系ではいずれも 0.75 mg·cm⁻²、Ta₃N₅-ZnO 系ではいずれも 1.5 mg·cm⁻² とした。これらは Ta₃N₅/TaON, ZnO = 1 の際の堆積量と合わせたものである。

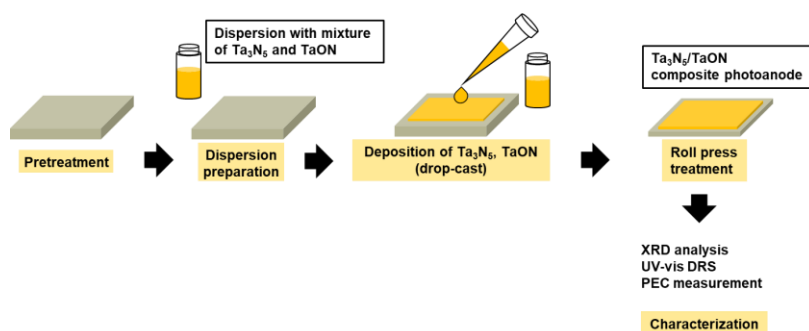


Fig. 5-2 ロールプレス法による Ta₃N₅+TaON/Ti コンポジット光電極の作製スキーム

5-3 生成膜の分析

生成膜について、第 2 章に示したものと同様の操作、条件で XRD 分析、SEM による作製した粉末、基板の表面形態の観察、および第 4 章と同様の条件での光電気化学 (PEC) 測定を行った。同様の系を用いて、開回路電位測定も行った。

一部の生成膜について、以下の条件で助触媒の担持および光電流寿命の測定も行った。その際も既述した内容と同様の三電極系を用いた。

・助触媒担持³⁴⁾

モード	クロノポテンシオメトリー
電流	10 μ A
時間	8 min
水溶液	0.2 M KH ₂ PO ₄ aq (pH : 7; KOH で調整, 1 mM Co(NO ₃) ₂ を含む)
光源 (連続照射)	AM 1.5G 擬似太陽光

・光電流寿命測定

モード	クロノアンペロメトリー
電位	1.2 V _{RHE}
光源 (5 min 間隙照射)	AM 1.5G 擬似太陽光

5-3-1 電気化学インピーダンス分光法 (EIS) 測定

EIS 測定は Ta₃N₅-TaON 系についてはインピーダンスアナライザ (IM3590, 日置電機) を用いて行い、光照射下で、各交流電圧周波数におけるインピーダンスおよび位相差を測定した。条件の詳細は以下に示す。本測定は Pt 電極を対極として二電極系で実施した。低電位側において光電流密度の差が顕著であり、その領域におけるインピーダンスの変化を測定する必要があると考えたため、直流電圧は印加しなかった。

直流電圧	0 V
測定周波数	0.01 Hz–200 kHz
交流電圧の電位幅	5 mV
測定点数	50
光源	AM 1.5G 擬似太陽光

Ta₃N₅-ZnO 系については電気化学測定システム (SP-150, バイオロジック社, フランス) を用いて行った。本装置では電位制御が可能であるため、PEC 測定の際と同様の三電極系で行い、測定電位は PEC 測定結果において光電流密度に明確な差が確認され始めた 0.7 V_{RHE} とした。

測定電位	0.7 V _{RHE}
測定周波数	0.01 Hz–1 MHz
交流電圧の電位幅	10 mV
測定点数	6 点/桁
光源	AM 1.5G 擬似太陽光

5-4 結果と考察

本章では Ti 基板上に Ta₃N₅, TaON, ZnO 単体で製膜した試料についてはそれぞれ Ta₃N₅/Ti, TaON/Ti, ZnO/Ti と、混合型光電極に関してはそれぞれ Ta₃N₅+TaON/Ti (Ta₃N₅/TaON = x), Ta₃N₅+ZnO/Ti (Ta₃N₅/ZnO = x) ※x は質量比 と呼称することとする。

5-4-1 Ta₃N₅+TaON/Ti 光アノード

Fig. 5-3 に Ta₃N₅+TaON/Ti (各質量比) の XRD 図形を示す。Ta₃N₅/Ti, TaON/Ti, Ta₃N₅+TaON/Ti (Ta₃N₅/TaON = 1) を比較した結果についても Fig. 5-4 に示す。Fig. 5-3, 5-4 から Ta₃N₅, TaON の合成に成功し、いずれの材料についても堆積に成功したことが確認できた。さらに、Fig. 5-3 において Ta₃N₅/TaON 質量比が減少するのに伴って TaON に由来する回折線強度が増加しており、設定した質量比通りに Ta₃N₅, TaON が堆積したことが示唆された。

Fig. 5-5 に粉末および各基板の SEM 画像を示す。粉末について、Ta₃N₅, TaON 間で大きな差は見られず、混合する際に適しているといえる。Ti 基板上に製膜した場合にも大きな差は見られなかったことから、混合による表面形態への影響はないと判断した。

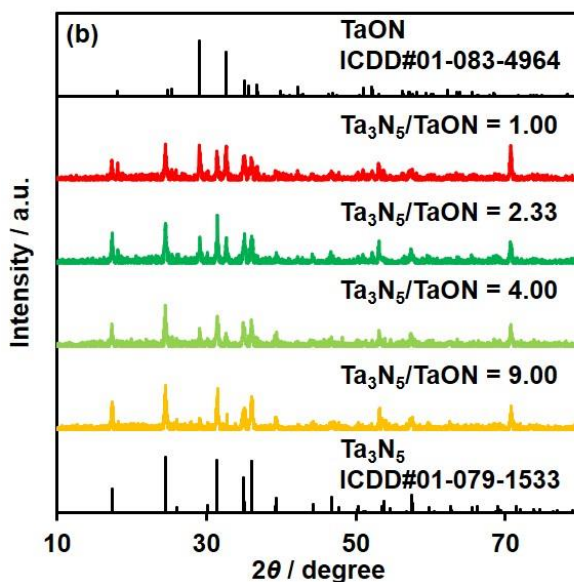


Fig. 5-3 Ta₃N₅+TaON/Ti (各質量比) の XRD 図形

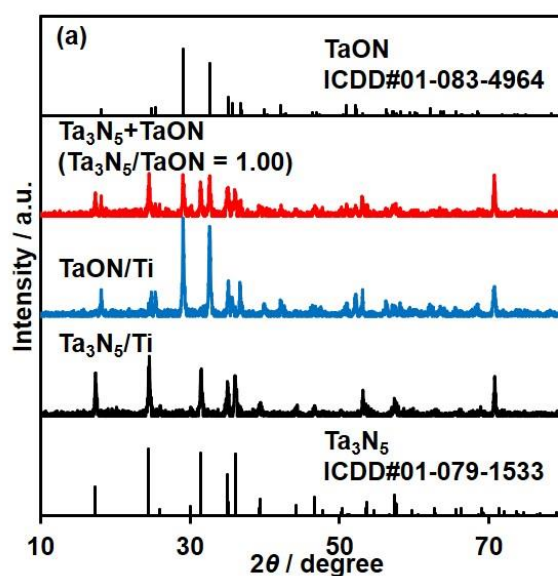


Fig. 5-4 Ta_3N_5/Ti , $TaON/Ti$, Ta_3N_5+TaON/Ti ($Ta_3N_5/TaON = 1$) の XRD 図形

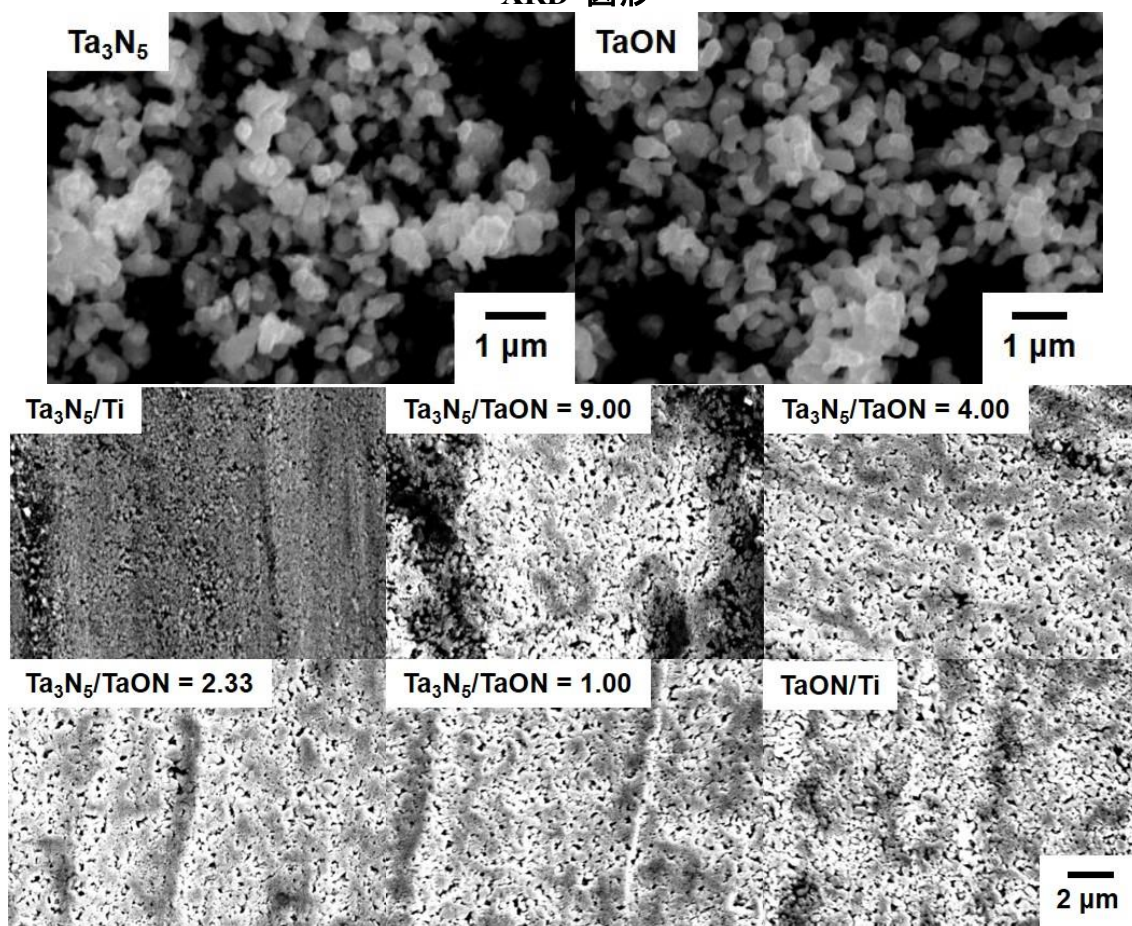


Fig. 5-5 Ta_3N_5 , $TaON$ 粉末、 Ta_3N_5/Ti , $TaON/Ti$, および Ta_3N_5+TaON/Ti (各質量比) の SEM 画像

Fig. 5-6 に各試料に対する UV-vis DRS 測定の結果を示す。いずれの質量比の場合であっても 600 nm 付近に明確な吸収端が確認でき、Ta₃N₅ の場合と同様であった。よって、TaON との混合による Ta₃N₅ の光吸収特性への悪影響はないと判断した。混合によって Ta₃N₅ の吸収強度が相対的に減少したのは、全体の堆積量を固定した (Ta₃N₅+TaON の堆積量が 1.5 mg·cm⁻² となるようにした) ので、Ta₃N₅ の堆積量が減少したためであると考えられる。Fig. 5-6 (a) から分かるように、TaON を混合することで 500 nm までの波長領域において、TaON 由来の光吸収が確認された。Fig. 5-6 (b) から質量比に応じて矛盾なくこの範囲の吸収強度は変化しており、XRD 分析結果と同様に、設定した質量比通りの堆積が示唆された。

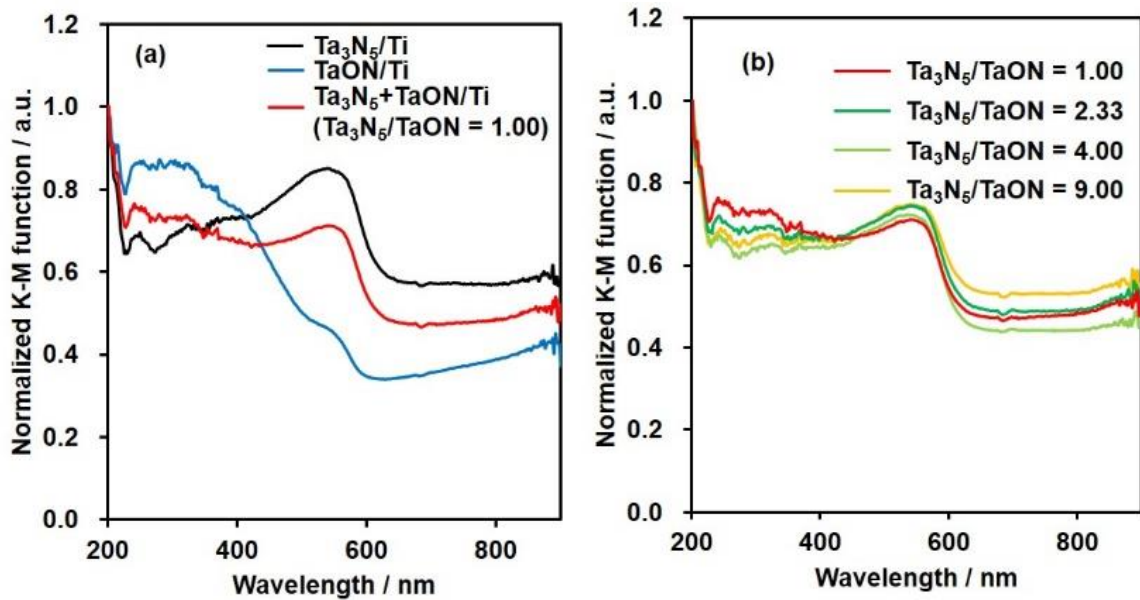


Fig. 5-6 (a) Ta₃N₅/Ti, TaON/Ti, Ta₃N₅+TaON/Ti (Ta₃N₅/TaON = 1) の XRD 図形 および (b) Ta₃N₅+TaON/Ti (各質量比) に対する UV-vis DRS 測定結果

Fig. 5-7 に Ta₃N₅/Ti, TaON/Ti, Ta₃N₅+TaON/Ti (Ta₃N₅/TaON = 1) に対する PEC 測定の結果を示す。TaON を混合することで、特に低電位領域 (0.5–1.0 V_{RHE}) において大幅な光電流密度の向上が確認でき、オンセットポテンシャルの改善に成功したといえる。これは Ta₃N₅/TaON 間の接触により励起キャリアの移動がより容易になったためであると考えられる。

質量比による影響を調査するために Ta₃N₅+TaON/Ti (各質量比) に対する PEC 測定結果を Fig. 5-8 に示す。

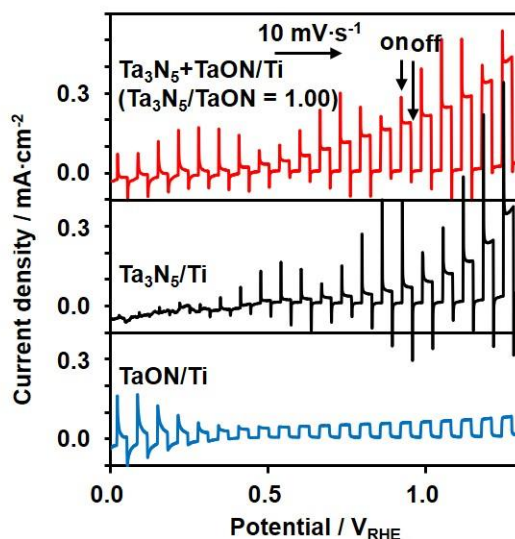


Fig. 5-7 Ta₃N₅/Ti, TaON/Ti および Ta₃N₅+TaON/Ti (Ta₃N₅/TaON = 1) に対する PEC 測定結果

Fig. 5-8 から分かるように、光電流密度の向上割合は質量比に依存しており、質量比 Ta₃N₅/TaON = 1 の時が最高の光電流密度を示した。この結果から Ta₃N₅, TaON については質量比 Ta₃N₅/TaON = 1 が適切であると考えられる。

Fig. 5-9 に層状構造を取った場合の PEC 測定結果を示した。光電流密度は低下しており、Ta₃N₅, TaON では、ロールプレス法を用いる場合に、混合系の方が適していると考えられる。これは層状で効果が表れ、混合型では明確な変化が現れないとした既報¹⁷⁾と逆の傾向を示した。まず、混合型でも光電流密度が大きく向上したのは、既報のネッキング処理よりも圧延処理の方が粒子同士の密着性を向上させるという点において優れていたためであると考えられる。一方で、層状では光電流密度が低下した要因の一つとして TaON の光吸収に着目した。層状構造をとった場合の UV-vis DRS 測定結果を Fig. 5-9 中に示す。この結果より、TaON の光吸収がほとんどないことが分かる。既報においては透明導電性基板 FTO を用いているため、TaON 側 (FTO 基板側) からの照射により、TaON は光を吸収することができる。ロールプレス法の場合は金属基板を利用するので、層状にすると Ta₃N₅ よりもバンドギャップの広い TaON は光吸収が不可能である。この吸収の有無が光電流密度に影響したと考えられ、混合型にして TaON の光吸収が可能となった場合にのみ、光電流密度が向上したと考えられる。このことは後の EIS 測定結果においても言及する。

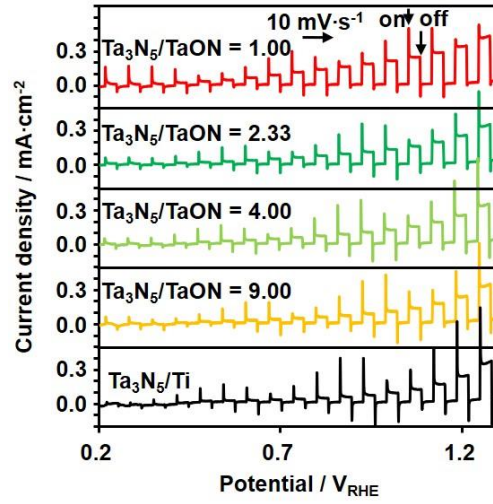


Fig. 5-8 Ta₃N₅/Ti, Ta₃N₅+TaON/Ti (各質量比) に対する PEC 測定結果

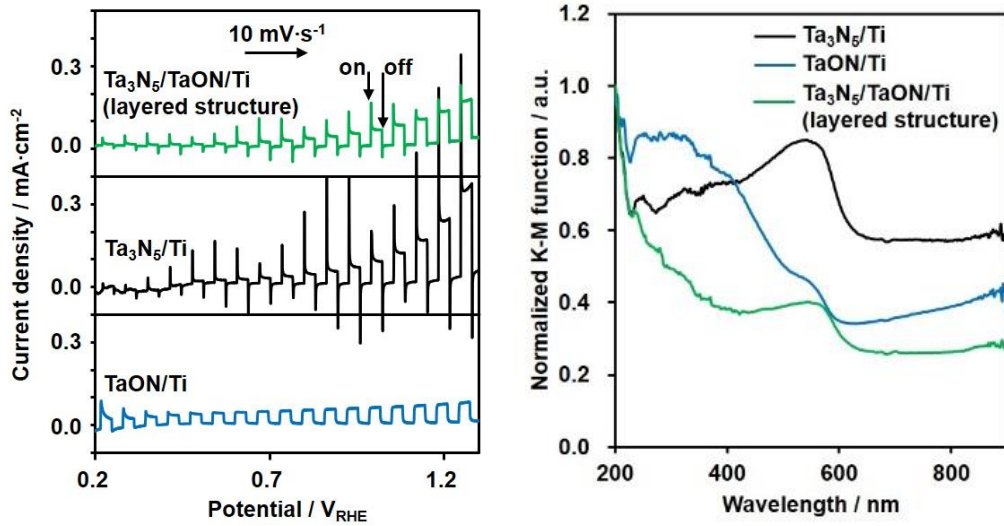


Fig. 5-9 層状構造をとった場合の PEC 測定結果 (左) と UV-vis DRS 測定結果 (右) の比較

ヘテロジャンクションの効果を確認するために、EIS 測定を行った。その結果を Fig. 5-10 (ボード線図)、Fig. 5-11 (コールコールプロット) に示す。Fig. 5-12 には光電圧測定の結果を示す。Fig. 5-11 から、Ta₃N₅+TaON/Ti に関して最も小さな半円が確認され、光触媒膜内の粒界抵抗の減少が示唆された。(Fig. 5-11 下の①部) Fig. 5-11 から光電圧の増加も確認できた。以上よりヘテロジャンクションの効果が得られたと分かる。

Fig. 5-10 から、確認された明確な位相差のピークは一つのみであり、抵抗成分が一つしか寄与していないことがわかる。このことから、Ta₃N₅ および TaON が接触し、一体となって光触媒膜として機能したと考えられる。TaON/Ti と Ta₃N₅+TaON/Ti のボード線図を比較すると、TaON/Ti において 100 Hz 付近に現れていた位相差ピークが Ta₃N₅+TaON/Ti では 20 Hz 付近へと低周波数側にシフトしたことが確認された。光励起して生成したキャリアの寿命が長くなるほど位相差のピークが低周波数側にシフトするとされていること³⁵⁾、低電位側において光電流密度が向上したことを踏まえると、特に低電位側においては TaON で生成したキャリアが Ta₃N₅ に移動して長寿命化したことや、それによって光電圧が向上したことによって、光電流密度の改善につながったと考えられる。このことから TaON の光吸収が重要な因子となること分かる。

Fig. 5-13 に各質量比におけるコールコールプロットを示した。光電流密度と同様に半円の大きさも質量比に従って変化しており、光電流密度との相関も確認された。このことより、ここで測定された抵抗の大きさが光電流密度に影響していると考えて矛盾はないといえる。

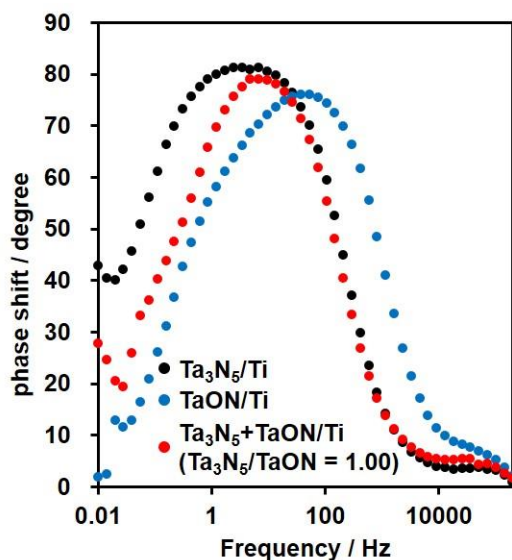


Fig. 5-10 Ta₃N₅/Ti, TaON/Ti および Ta₃N₅+TaON/Ti (Ta₃N₅/TaON = 1, 質量比) に対する EIS 測定結果 (ボードプロット)

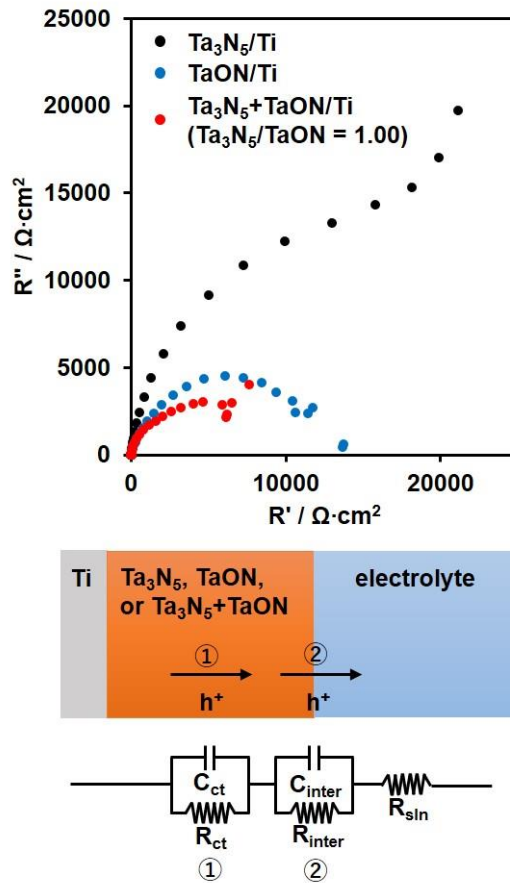


Fig. 5-11 Ta₃N₅/Ti, TaON/Ti および Ta₃N₅+TaON/Ti (Ta₃N₅/TaON = 1, 質量比) に対する EIS 測定結果 (コール-コールプロット)

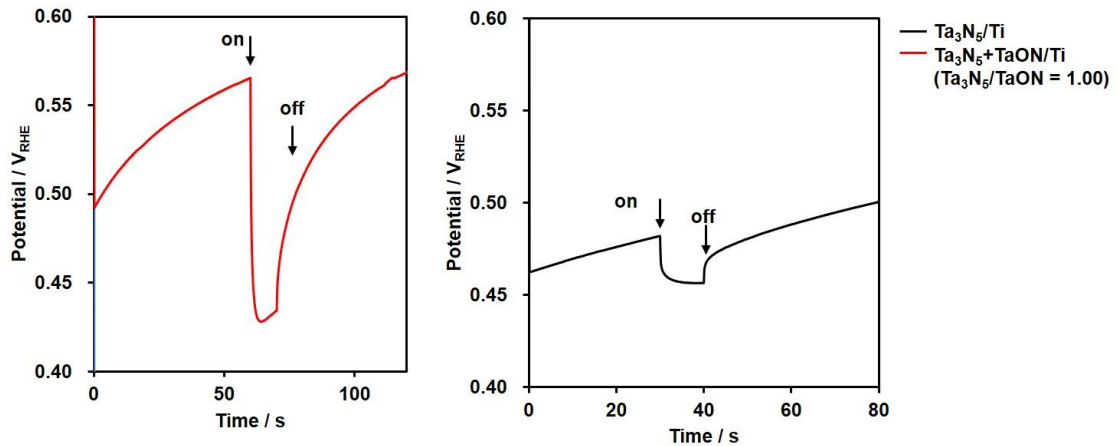


Fig. 5-12 Ta₃N₅/Ti, Ta₃N₅+TaON/Ti (Ta₃N₅/TaON = 1) の光電圧測定結果

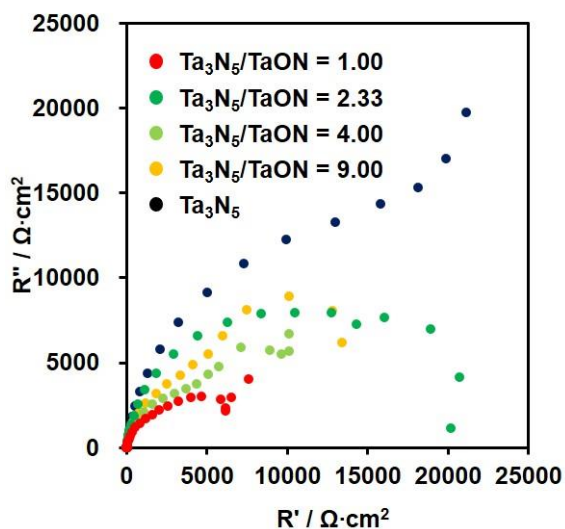


Fig. 5-13 Ta₃N₅+TaON/Ti (各質量比) に対する EIS 測定結果 (コール-コールプロット)

長時間の PEC 測定を実施し、Ta₃N₅/Ti と Ta₃N₅+TaON/Ti の間の光電流寿命を比較した結果を Fig. 5-14 に示した。Fig. 5-14 より、Ta₃N₅+TaON/Ti について明らかに寿命が伸長したことが確認された。これは、Ta₃N₅-TaON 間のヘテロジャンクション形成により、電荷移動が促進されたことに起因すると考えられる。さらに、Ta₃N₅+TaON/Ti に助触媒 (CoPi) を担持させたところ、約 3000 s 後も安定した光電流が得られた。

以上より、Ta₃N₅+TaON/Ti 混合型光アノードの利用は、オンセットポテンシャルだけでなく、Ta₃N₅ 光アノードの長寿命化にも有効であると分かった。

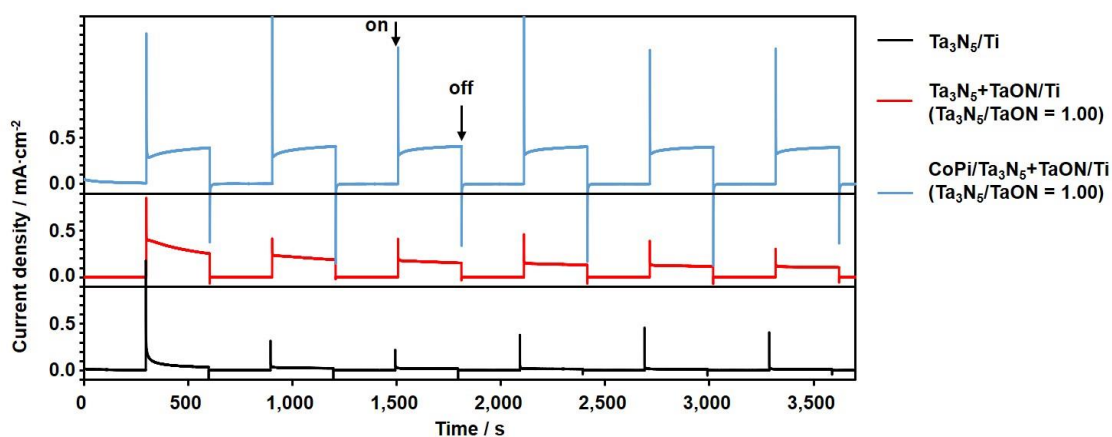


Fig. 5-14 Ta₃N₅/Ti, Ta₃N₅+TaON/Ti (Ta₃N₅/TaON = 1) の寿命の比較

5-4-2 Ta₃N₅+ZnO/Ti 光アノード

Fig. 5-15 に Ta₃N₅/Ti, ZnO/Ti, Ta₃N₅+ZnO/Ti (各質量比) の XRD 図形を示す。Fig. 5-15 よりいずれの質量比の場合であっても Ta₃N₅, ZnO それぞれに由来する回折線が確認されたため、Ta₃N₅, ZnO がともに堆積したことが分かった。Ta₃N₅/ZnO 質量比が減少するにしたがって ZnO 由来の回折線強度が増加したことも確認でき、設定した質量比通りに堆積したことが示唆された。TaON の場合とは異なり、Ta₃N₅ 量を固定するように堆積量を調整したが、Ta₃N₅ 由来の回折線強度は質量比によって大きく変化せず、この点についても予期した通りの結果が得られたといえる。

Fig. 5-16 には各基板の SEM 画像を示すが、ZnO を混合した場合でも変化は見られなかった。

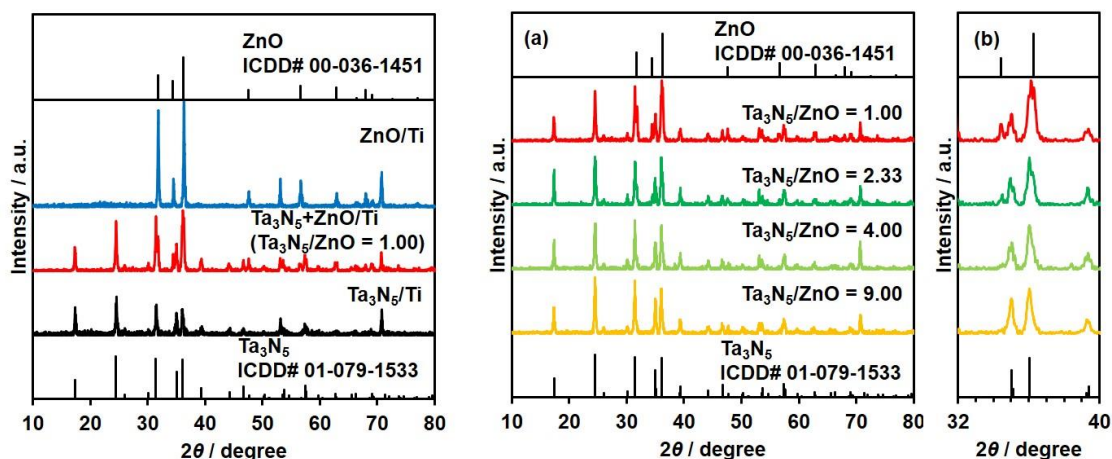


Fig. 5-15 Ta₃N₅/Ti, ZnO/Ti, および Ta₃N₅+ZnO/Ti (各質量比) の XRD 図形

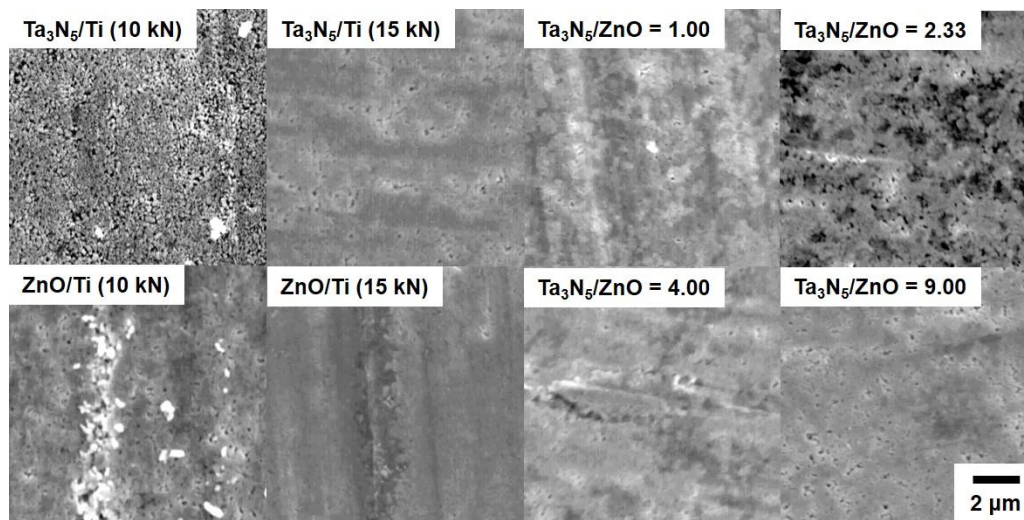


Fig. 5-16 Ta₃N₅/Ti, ZnO/Ti, および Ta₃N₅+ZnO/Ti (各質量比) の SEM 画像

Fig. 5-17 に Ta₃N₅/Ti, ZnO/Ti, Ta₃N₅+ZnO/Ti (各質量比) の UV-vis DRS 測定結果を示す。Fig. 5-17 より、Ta₃N₅, ZnO を混合したことで、Ta₃N₅ (<600 nm), および ZnO (<400 nm) いずれの吸収帯も確認できた。これは TaON の場合と同じ挙動であった。一方で、ZnO を混合することで、Ta₃N₅ の光吸収量が増加し、明確な吸収端が確認できるようになった。この傾向は 質量比 Ta₃N₅/ZnO = 1 の場合に顕著に表れた。これは ZnO が可視光を吸収せず、高い可視光透過性を有するため、入射光が膜表面だけでなく内部にも拡散、透過して広がったためであると考えられる。光吸収量が増加することはキャリア生成量の増加にもつながるため、これは PEC 特性に有利に働くと考えられる。以上より、可視光を透過する材料を混合したことで光吸収特性にも好影響となることが示唆された。

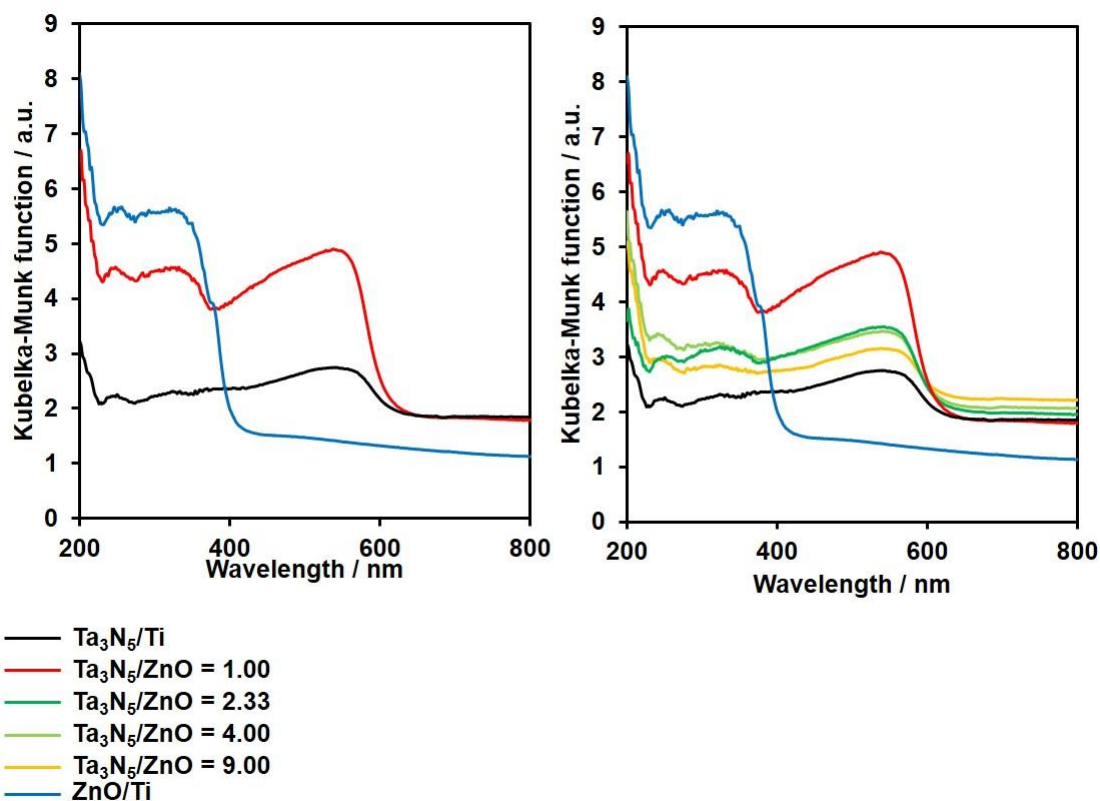


Fig. 5-17 Ta₃N₅/Ti, ZnO/Ti および Ta₃N₅+ZnO/Ti (各質量比) に対する UV-vis DRS 測定結果

Fig. 5-18 に Ta₃N₅/Ti, ZnO/Ti, Ta₃N₅+ZnO/Ti (各質量比) の PEC 測定結果を示す。Fig. 5-18 (左) より、質量比 Ta₃N₅/ZnO = 1 の場合に、1.2 V_{RHE} 以下の領域において大幅な光電流密度の向上が確認できた。これは TaON の場合と類似した挙動であり、Ta₃N₅-ZnO 間でのヘテロジャンクション形成、および、今回の系では Ta₃N₅ の光吸収量の増大に起因していると考えられる。Ta₃N₅/ZnO 質量比を変化させた結果を Fig. 5-18 (右) に示すが、低電位領域において最高の光電流密度を示したのは Ta₃N₅/ZnO = 1 の場合であった。Ta₃N₅/ZnO < 1 についても Ta₃N₅/ZnO = 1 の場合と比較して低下した。(Fig. 5-19 (左)) 本章においては特に Ta₃N₅ 光アノードのオンセットポテンシャル改善に着目しているため、Ta₃N₅-ZnO 系についても Ta₃N₅/ZnO = 1 の場合が最適であると判断した。なお、Ta₃N₅-TaON 混合系の場合と同様に、多層にした場合には光電流密度が大きく低下した。(Fig. 5-19 (右))

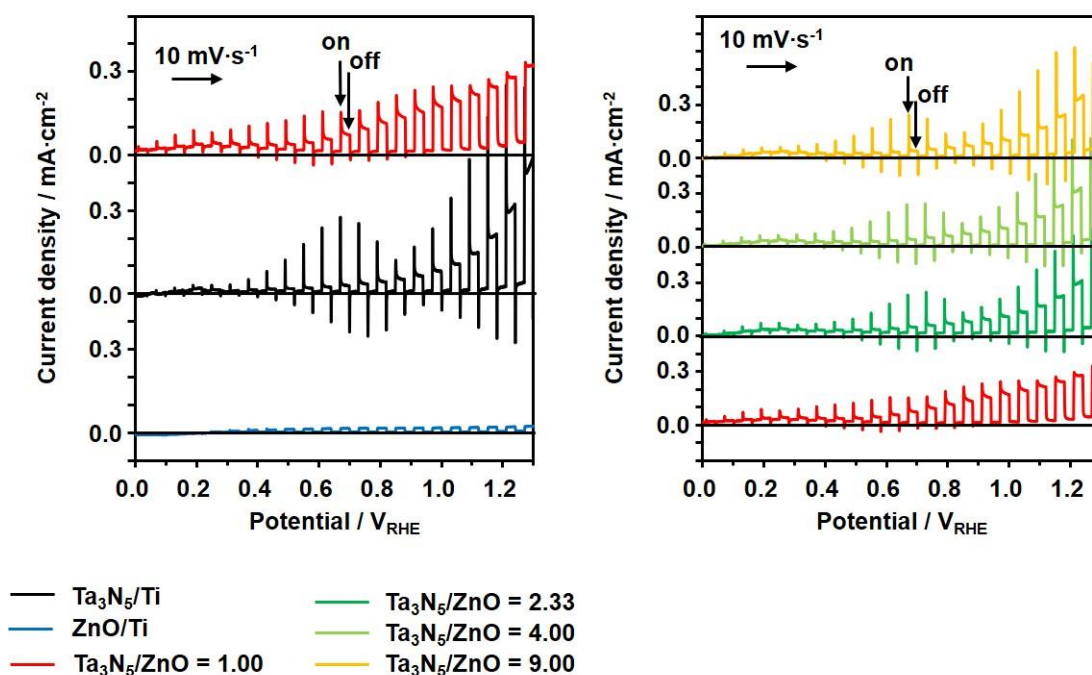


Fig. 5-18 Ta₃N₅/Ti, ZnO/Ti および Ta₃N₅+ZnO/Ti (各質量比) に対する PEC 測定結果

一方で、質量比 Ta₃N₅/ZnO ≤ 1 の場合に、1.2 V_{RHE} 以上の高電位領域において光電流密度が低下する傾向が見られた。これは TaON の場合には見られなかった傾向である。この原因として考えられるのが ZnO の混合量が増えたことによつて、ZnO 単独の光触媒反応が起きたことである。ZnO 単独の光電流密度が Ta₃N₅ と比較して大きく劣ること、Ta₃N₅ 単体では特に高電位側で大きな光電流密度が観測されることも影響し、全体としての光電流密度の低下につながったと考えられる。低電位側では、元の Ta₃N₅ の光電流密度が小さいこともあり、光吸収特性、ヘテロジャンクションの効果が強く影響したため、光電流密度が向上したと考えられる。

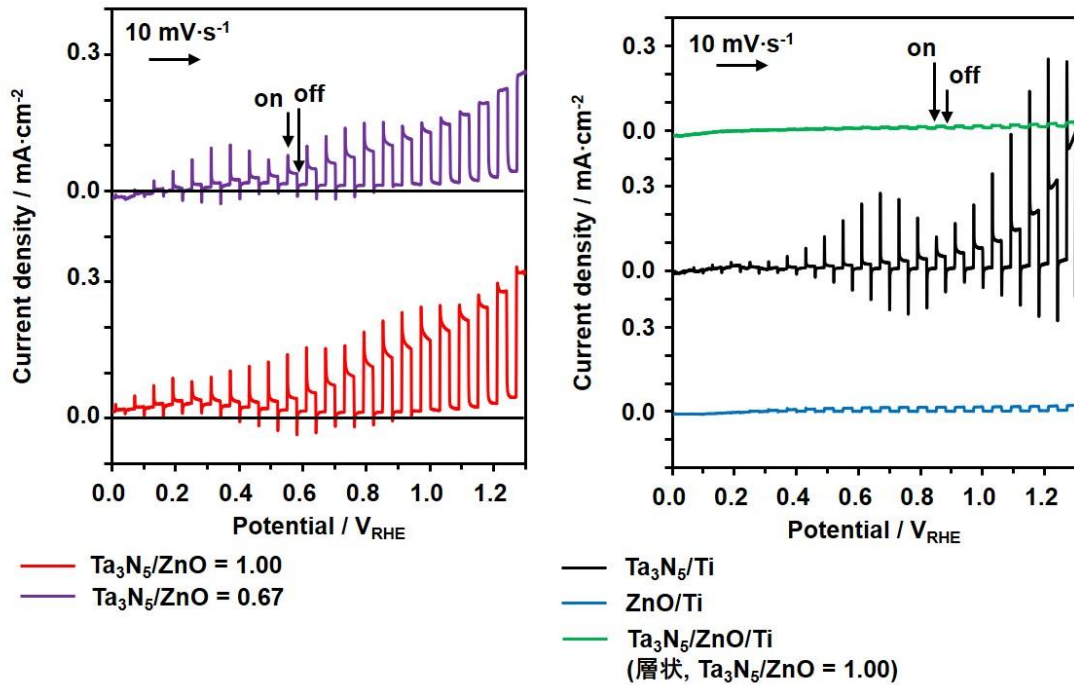


Fig. 5-19 Ta₃N₅+ZnO/Ti (Ta₃N₅/ZnO = 1, 0.67) に対する PEC 測定結果 (左) および Ta₃N₅/ZnO/Ti 多層型光電極の PEC 測定結果 (右)

Fig. 5-20 に Ta₃N₅/Ti, ZnO/Ti, Ta₃N₅+ZnO/Ti (各質量比) のコールコールプロットを、Fig. 5-21 に光電圧測定結果を示す。Fig. 5-20 から、Ta₃N₅, ZnO を混合したことにより、それぞれ単独の場合と比較して明らかに光触媒膜中の粒界抵抗が減少したことが分かる。各質量比の結果を比較すると、Ta₃N₅/ZnO 質量比が小さくなるにつれて抵抗が減少していた。これは光電流密度において見られた傾向と相違しておらず、コールコールプロットから推定できる抵抗の大きさは光電流密度に強く影響したとみてよい。Fig. 5-21 から光電圧の増大もまた、確認できた。以上の結果より、Ta₃N₅-ZnO 間でも混合型光電極の作製により、ヘテロジャンクションの効果が得られたと考えられる。しかし、光電圧の増大幅が Ta₃N₅-TaON の系に比べて小さいことなどから、Ta₃N₅-ZnO では光吸収特性の変化 (Fig. 5-16) も光電流密度に大きく影響したと考えられる。

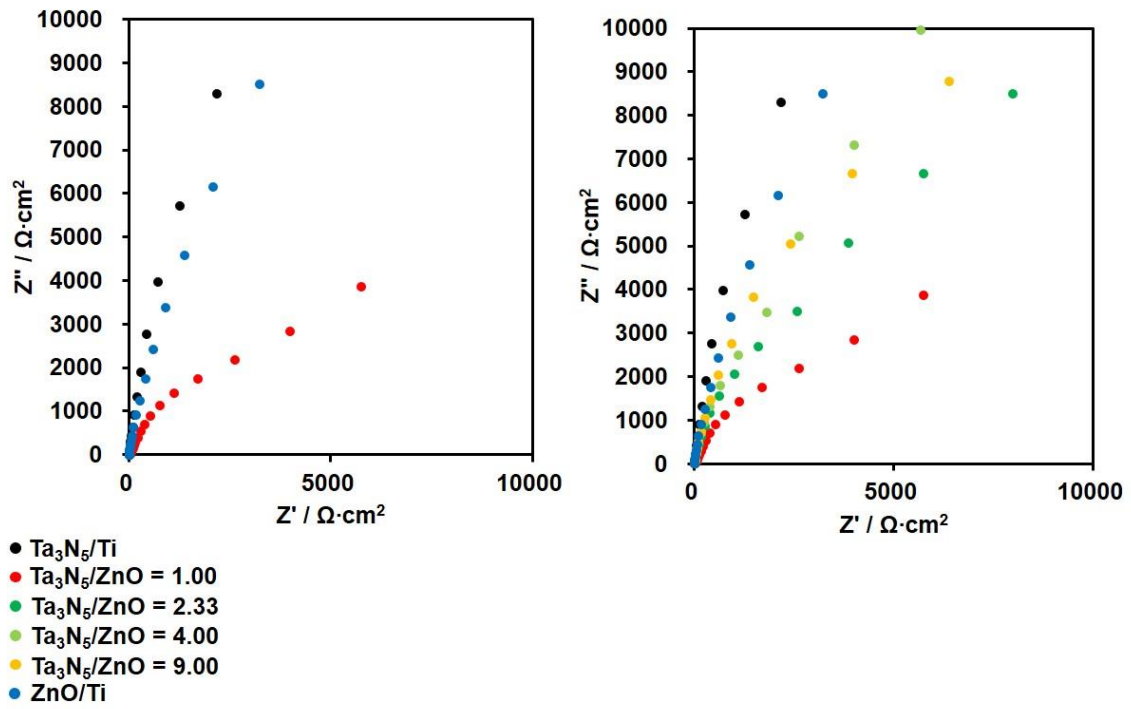


Fig. 5-20 Ta_3N_5/Ti , ZnO/Ti および Ta_3N_5+ZnO/Ti (各質量比) に対する EIS 測定結果 (コール-コールプロット)

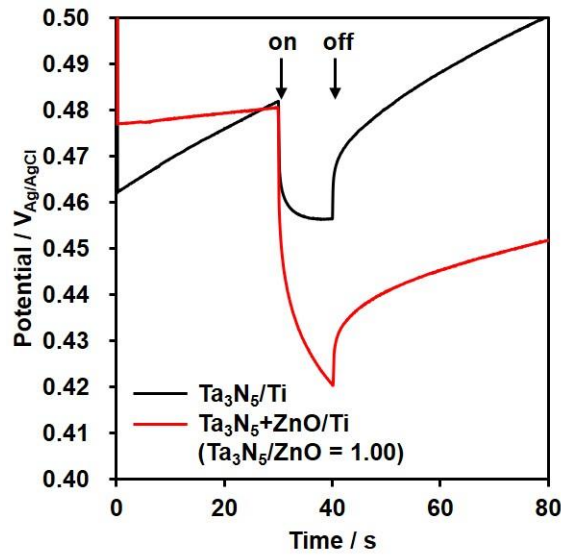


Fig. 5-21 Ta_3N_5/Ti , Ta_3N_5+ZnO/Ti ($Ta_3N_5/ZnO = 1.00$) に対する光電圧測定結果

Fig. 5-22 に EIS 測定によって得られたボード線図を示す。Fig. 5-22 より、Ta₃N₅/ZnO > 1 の場合には、位相差ピークが一つしか確認されず、Ta₃N₅, ZnO が一体となって光触媒膜として機能したことが示唆された。Ta₃N₅/ZnO ≤ 1 の場合には、二つの位相差ピークが確認でき、新たに出現したピークの位置は ZnO のピーク位置と一致していた。これより、ZnO の混合量がある程度増加すると ZnO 単独での反応もみられることが示唆された。コールコールプロットの結果から、光触媒膜内バルクの粒界抵抗の減少は確認されているので、二種の光触媒が同時に反応していても、ヘテロジャンクションの効果も得られたと考えられる。

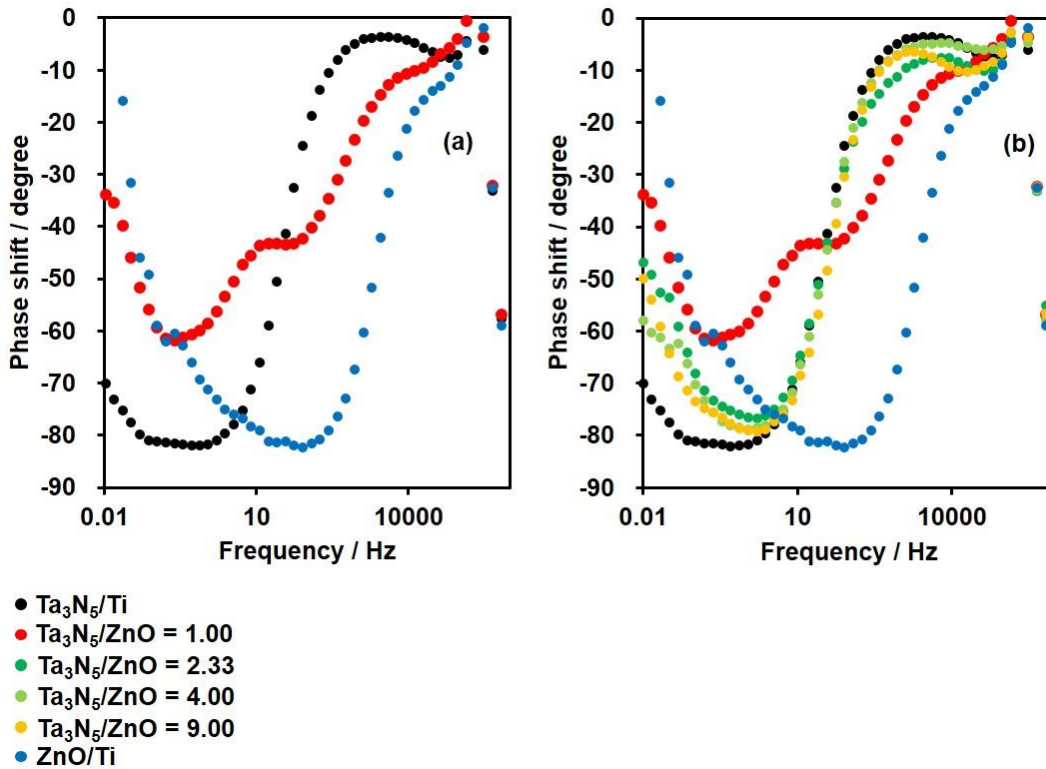


Fig. 5-22 Ta₃N₅/Ti, ZnO/Ti および Ta₃N₅+ZnO/Ti (各質量比) に対する EIS 測定結果 (ボード線図)

5-5 結言

Ta₃N₅+TaON、Ta₃N₅+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た。Ta₃N₅, TaON, ZnO 単独の場合と比較して低電位領域において光電流密度が向上した。この向上は、Ta₃N₅-TaON, Ta₃N₅-ZnO 間の接触により、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考えられる。一方で、いずれの系についても層状の場合には光電流密度は低下した。特に TaON については、混合型では TaON の光吸収が可能なのに対して、層状では不可能であることが光電流密度の向上有無に影響したと考えられる。

EIS 測定によって光触媒膜内の粒界抵抗の大きさおよび位相差ピークの位置を確認した。抵抗の大きさについては、いずれの系においても混合型にしたことで低下し、キャリアの移動が容易になったことが示唆された。ボード線図を確認すると、Ta₃N₅-TaON の系では位相差ピークが一つのみ確認され、二材料が接触して一体となって機能したことが示唆された。しかし、Ta₃N₅-ZnO の場合には、二つの位相差ピークが確認でき、ZnO 単独での反応も起きたことが示唆された。これは Ta₃N₅-ZnO/Ti で見られた高電位側での光電流密度低下の主な要因であると考えられる。

加えて、Ta₃N₅-ZnO の系では、ZnO の可視光透過性により、Ta₃N₅ の光吸収量を増加させた可能性があることも分かった。

この方法は、ロールプレス法による簡便なヘテロジャンクションの形成方法として期待でき、他材料への応用の幅も広い有用な方法であるといえる。

5-6 参考文献

- 1) H. Kaneko, T. Minegishi, K. Domen, *Chem. Eur. J.*, **24**, 5697–5706 (2018).
- 2) S. J. A. Moniz, S. A. Shevlin, D. J. Martin, Z. X. Guo, J. Tang, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 731–759 (2015).
- 3) K. Afroz, M. Moniruddin, N. Bakranov, S. Kudaibergenov, N. Nuraje, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 21696–21718 (2018).
- 4) Y. Qu, X. Song, X. Chen, X. Fan, G. Zhang, *Chem. Engineering J.*, **382**, 123048 (2020).
- 5) Y. W. Phuan, M. N. Chong, J. D. Ocon, E. S. Chan, *Solar Energy Mater. and Solar Cells*, **169**, 236–244 (2017).
- 6) F. Du, Q.-Y. Chen, Y.-H. Wang, *J. Phys. Chem. Solid.*, **104** 139–144 (2017).
- 7) W. J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto, K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **107(8)**, 1798–1803 (2003).
- 8) G. Liu, J. Shi, F. Zhang, Z. Chen, J. Han, C. Ding, S. Chen, Z. Wang, H. Han, C. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53(28)**, 7295–7299 (2014).
- 9) M. Li, W. Luo, D. Cao, X. Zhao, Z. Li, T. Yu, Z. Zou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52(42)**, 11016–11020 (2013).
- 10) Y. Li, L. Zhang, A. T. Pardo, J. M. G. Calbet, Y. Ma, P. Oleynicov, O. Terasaki, S. Asahina, M. Shima, D. Cha, L. Zhao, K. Takanahe, J. Kubota, K. Domen, *Nat. Commun.*, **4**, 2566 (2013).
- 11) L. Wang, X. Zhou, N. T. Nguyen, L. Hwang, P. Schmuki, *Adv. Mater.*, **28(12)**, 2432–2438 (2016).
- 12) G. Liu, S. Ye, P. Yan, F. Xiong, P. Fu, Z. Wang, Z. Chen, J. Shi, C. Li, *Energy Environ. Sci.*, **9(4)**, 1327–1334 (2016).
- 13) J. Liu, W. Luo, K. Zhu, X. Wen, F. Xiu, J. Yuan, Z. Zou, W. Huang, *RSC Adv.*, **7(49)**, 30650–30656 (2017).
- 14) V. D. Dao, N. T. P. L. Chi, D. V. Thuan, T. D. Pham, D. T. Tran, M. P. Nguyen, P. Thao, M. V. Nguyen, N. T. D. Cam, N. M. Tuong, N. M. Dang, H. S. Choi, *J. Alloy Compd.*, **775**, 942–949 (2019).
- 15) Y. He, J. E. Thorne, C. H. Wu, P. Ma, C. Du, Q. Dong, J. Guo, D. Wang, *Chem.*, **1(4)**, 640–655 (2016).
- 16) E. Nurlaela, Y. Sasaki, M. Nakabayashi, N. Shibata, T. Yamada, K. Domen, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 15265–15273 (2018).
- 17) L. Pei, H. Wang, X. Wang, Z. Xu, S. Yan, Z. Zou, *Dalton Trans.*, **47**, 8949–8955 (2018).
- 18) J. Seo, T. Takata, M. Nakabayashi, T. Hisatomi, N. Shibata, T. Minegishi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **137 (40)**, 12780–12783 (2015).
- 19) L. Pei, B. Lv, S. Wang, Z. Yu, S. Yan, R. Abe, Z. Zou, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 4150–4157 (2018).
- 20) R. Abe, M. Higashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11828–11829 (2010).
- 21) M. Higashi, K. Domen, R. Abe, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 4138–4147 (2011).
- 22) S. S. Gujral, A. N. Simonov, M. Higashi, X.-Y. Fang, R. Abe, L. Spiccia, *ACS Catal.*, **6**, 3404–3417 (2016).
- 23) J. Hou, C. Yang, H. Cheng, S. Jiao, O. Takeda, H. Zhu, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3758–3768 (2014).
- 24) E. S. Kim, N. Nishimura, G. Magesh, J. Y. Kim, J.-W. Jang, H. Jun, J. Kubota, K. Domen, J. S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5375–5383 (2013).

- 25) S. Ameen, M. S. Akhtar, H.-K. Seoc, Y. S. Kima, H. S. Shina, *Chem. Engineer. J.*, **187**, 351–356 (2012).
- 26) E. M. P. Steinmiller, K.-S. Choi, *PNAS*, **106 (49)**, 20633–20636 (2009).
- 27) R. W. Birkmire, E. Eser, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **27**, 625–653 (1997).
- 28) J. Y. Son, S. J. Lim, J. H. Cho, W. K. Seong, H. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 053109–053112 (2008).
- 29) Y. Caglar, S. Aksoy, S. Ilican, M. Caglar, *Superlattices Microstruct.*, **46**, 469–475 (2019).
- 30) X. Chen, Y. He, Q. Zhang, L. Li, D. Hu, T. Yin, *J. Mater. Sci.*, **45**, 953–960 (2010).
- 31) H. Fu, T. Xu, S. Zhu, Y. Zhu, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8064–8069 (2018).
- 32) A. L. Rudd, C. B. Breslin, *Electrochimica Acta*, **45**, 1571–1579 (2000).
- 33) Y.-H. Liang, M.-W. Liao, M. Mishra, T.-P. Perng, *Int. J. Hydrog. Energy*, **44 (35)**, 19162–19167 (2019).
- 34) Y. Li, L. Zhang, A. T. Pardo, J. M. G. Calbet, Y. Ma, P. Oleynikov, O. Terasaki, S. Asahina, M. Shima, D. Cha, L. Zhao, K. Takanebe, J. Kubota, K. Domen, *Nature Communications*, **4**, 2566 (2013).
- 35) R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl, J. Luther, *Electrochimica Acta*, **47**, 4213–4225 (2002).

第 6 章 総論

第 1 章 序論

光触媒や光電極の反応原理、水熱法やロールプレス法、(光)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る。また、最後に本研究の目的および概要について記した。

第 2 章 水熱法による CuFeO_2/Fe 光カソードの直接作製

水熱法によって CuFeO_2 膜を Fe 基板上に直接作製することを試みた。水熱条件のうち、Cu 源の濃度、反応温度、反応時間の検討を行うことによって、Fe 基板上への CuFeO_2 膜の直接作製に初めて成功し、光カソード電流を確認した。

CuFeO_2 はその様々な特長から注目されている光カソード材料の一つであり、新たな作製方法を提案できたことは本材料の研究発展に対して有意義であると考えている。

第 3 章 水熱法によって直接作製した CuFeO_2 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 章において作製した CuFeO_2 膜を構成する粒子が大きいことに着目し、粒子径の微細化を界面活性剤(オレイン酸, 酢酸)を反応溶液中に混入させることによって試みた。得られた CuFeO_2 膜について SEM 観察を行うと、界面活性剤を添加していない場合と比較して粒子径が微細化する傾向が見られた。一方で、光電流密度については明確な変化は確認できず、電気伝導率測定の結果などから、その主な原因は二次粒子の増加による界面抵抗の増大であると考えられる。以上より、 CuFeO_2 については、表面積の増大よりも粒界抵抗の減少を目指すべきであると考えられる。

作製した CuFeO_2/Fe 光カソードに対して後処理(酸処理, アニーリング)を施すことで、光電流密度の向上を確認した。一般的な光電極と同様の手法を用いてその特性を変化させられることを確認でき、本法のさらなる活用が期待できる。

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

ロールプレス法を用いて原料の Ta_3N_5 , BaCO_3 を層状に Ti 基板上へ製膜し、 NH_3 気流下で焼成することにより、 $\text{BaTaO}_2\text{N}/\text{Ti}$ 光アノードの作製に成功した。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を観察すると、焼成によって結晶成長が起き、圧延処理によってつぶれた表面形態が改善されたことが確認できた。加えて、焼成条件を変更することによる結晶性や表面形態の改善にも成功した。

本章において提案した方法はロールプレス法を用いた新たな光電極作製プロセスとして期待でき、他の材料への応用も可能である。

第 5 章 ロールプレス法による Ta_3N_5 系混合型光アノードの作製

ロールプレス法によって Ta_3N_5 と TaON , ZnO を混合して製膜した $\text{Ta}_3\text{N}_5+\text{TaON}/\text{Ti}$, $\text{Ta}_3\text{N}_5+\text{ZnO}/\text{Ti}$ 光アノードの作製を試みた。得られた光電極性能を評価すると、 $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Ti}$ と比較して特に低電位領域での光電流密度の向上を確認できた。その要因の一つはヘテロジャンクション形成の効果であると考えられる。

ZnO を混合した場合には Ta_3N_5 の光吸収量の増加が確認できた。これは可視光透過性が高い ZnO を混合したことで、膜表面だけでなく、内部の Ta_3N_5 の光吸収も可能になったことによると考えられ、ヘテロジャンクションの効果以外にも光吸収の面において材料の混合が影響を与える可能性を示した。

本章において、ロールプレス法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、ロールプレス法のさらなる活用幅の拡大、研究進展に大いに貢献できたと考える。

学術論文

- 1) Mizuki Ito, Ayano Tanaka, Tomoaki Watanabe, “Fabrication of Ta₃N₅ and ZnO Composite-Type Photoanodes by the Roll Press Method”, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **45 (6)**, 217–221 (2020).
- 2) Mizuki Ito, Tomoaki Watanabe, “Improvement of CuFeO₂/Fe photocathodes by applying a posttreatment”, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **45 (3)**, 85–88 (2020).
- 3) Mizuki Ito, Tomoaki Watanabe, “Effects of the addition of surfactants on the direct fabrication of a CuFeO₂/Fe photocathode by hydrothermal method”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **127 (12)**, 893–898 (2019).
- 4) Mizuki Ito, Chihiro Izawa, Tomoaki Watanabe, “Direct Fabrication of a CuFeO₂/Fe Photocathode for Solar Hydrogen Production by Hydrothermal method”, *Chem. Lett.*, **46 (6)**, 814–816 (2017).

国内学会・国際会議における発表

- 1) 伊藤瑞希, 渡邊友亮, “ロールプレス法を用いた $\text{CuAlO}_2\text{-CuFeO}_2$ コンポジット光電極の作製”, 日本セラミックス協会 2020 年年会, 東京, March, 2020.
- 2) 西田涼, 伊藤瑞希, 渡邊友亮, “ロールプレス法による Ta_3N_5 光電極の作製と改良”, 日本セラミックス協会 2020 年年会, 東京, March, 2020.
- 3) 陸遙, 伊藤瑞希, 渡邊友亮, 山方啓, “時間分解分光測定と蛍光分光分析を用いた異なる合成法により合成した NaTaO_3 光触媒の評価”, 日本セラミックス協会 2020 年年会, 東京, March, 2020.
- 4) Mizuki Ito, Tomoaki Watanabe, “Development of fabrication process for BaTaO_2N photoanodes by using roll press method”, Materials Research Meeting (MRM) 2019, 神奈川, December, 2019.
- 5) Mizuki Ito, Tomoaki Watanabe, “Fabrication of multi layered photocathodes by roll press method”, The 13th Pacific Rim Conference on Ceramics Societies (PACRIM13), 沖縄, October, 2019.
- 6) Kenji Kurita, Mizuki Ito, Tomoaki Watanabe, “Improving photoactivity of BaNbO_2N photoanodes prepared from $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ by hydrothermal method”, The 13th Pacific Rim Conference on Ceramics Societies (PACRIM13), 沖縄, October, 2019.
- 7) Yuki Okada, Mizuki Ito, Tomoaki Watanabe, “Improvement of photoelectric activity of $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Ti}$ photoanode by electrical oxidation and reduction treatment”, The 13th Pacific Rim Conference on Ceramics Societies (PACRIM13), 沖縄, October, 2019.
- 8) Naoyuki Sakata, Mizuki Ito, Tomoaki Watanabe, “Fabrication of SrTiO_3 photoelectrode from powder by using of electrophoresis and roll press method”, The 13th Pacific Rim Conference on Ceramics Societies (PACRIM13), 沖縄, October, 2019.
- 9) Mizuki Ito, Tomoaki Watanabe, “FABRICATION OF $\text{BaTaO}_2\text{N}/\text{Ti}$ PHOTOANODES BY ROLL PRESS METHOD AND CALCINATION”, The 8th Asia Pacific Congress on Catalysis (APCAT-8), Bangkok (タイ), March, 2019.
- 10) 伊藤瑞希, 渡邊友亮, “水熱法による CuFeO_2/Fe 光カソードの直接作製におけるカルボン酸添加に関する検討”, 第 28 回 日本 MRS 年次大会, 福岡, December, 2018.
- 11) 伊藤瑞希, 栗田健慈, “水熱合成した $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 由来の BaNbO_2N 光アノードを用いた光触媒活性の改善”, 第 28 回 日本 MRS 年次大会, 福岡, December, 2018.
- 12) 伊藤瑞希, 渡邊友亮, “水熱法による CuFeO_2/Fe 光カソード電極の直接作製における種々のカルボン酸添加の影響”, 日本セラミックス協会 第 31 回秋季シンポジウム, 愛知, September, 2018.
- 13) 栗田健慈, 伊藤瑞希, 渡邊友亮, “水熱合成した $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 由来の BaNbO_2N 光アノードの作製”, 日本セラミックス協会 第 31 回秋季シンポジウム, 愛知, September, 2018.
- 14) 竹村勇次, 伊藤瑞希, 渡邊友亮, “ KTaO_3 を経由して合成した Ta_3N_5 光電極の作製”, 日本セラミックス協会 第 31 回秋季シンポジウム, 愛知, September, 2018.
- 15) Mizuki Ito, Tomoaki Watanabe, “Improving activity of CuFeO_2/Fe photocathode directly fabricated by hydrothermal method”, The 34th International Japan-Korea

第 6 章 総論

- Seminar on Ceramics (JK-Ceramics34), 静岡, November, 2017.
- 16) 伊藤瑞希, 渡邊友亮, “水熱法によって直接作製した CuFeO_2/Fe 光カソード活性向上”, 日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム, 兵庫, September, 2017.
 - 17) Mizuki Ito, Tomoaki Watanabe, “Direct Fabrication of CuFeO_2/Fe photocathode by Hydrothermal method for solar hydrogen evolution”, 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 12), including Glass & Optical Materials Division Meeting (GOMD 2017), Hawaii (アメリカ合衆国), May, 2017.
 - 18) 伊藤瑞希, 伊澤千尋, 渡邊友亮, “水熱法による CuFeO_2/Fe 光カソードの直接作製”, 日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム, 広島, September, 2016.

謝辞

本研究は、明治大学理工学部応用化学科教授 渡邊友亮 博士の終始多大なる御指導、御鞭撻を賜り遂行できたものです。

先生には深く感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

本論文を御査読頂きました明治大学理工学部応用化学科教授 石川謙二 博士、明治大学理工学部応用化学科教授 相澤守 博士に深く感謝するとともに、御礼申し上げます。

また、研究活動を行うにあたって多くのご助言、ご指導をいただきました明治大学理工学部応用化学科准教授 岩瀬顕秀 博士、明治大学理工学部応用化学科専任講師 小池裕也 博士、明治大学 理工学部応用化学科専任講師 我田元 博士、ならびに、元明治大学理工学部応用化学科助教 (現在 東京工科大学応用生物学部応用生物学科助教) 伊澤千尋 博士、明治大学理工学部応用化学科助教 岡崎琢也 博士、明治大学理工学部応用化学科助教 田村紗也佳 博士に深く感謝するとともに、御礼申し上げます。

また、学生生活を支えて下さった明治大学理工学部応用化学科の先生方に深く感謝いたします。

そして、明治大学理工学部応用化学科エネルギー変換化学研究室、無機結晶化学研究室、放射化学研究室内の皆様に深く感謝すると共に、御礼申し上げます。また、無機材料化学研究室の先輩・同輩・後輩の皆様に感謝の意を表します。

無機材料化学研究室 伊藤瑞希