

令和元年6月2日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H06608

研究課題名（和文）強誘電体の分極を利用した高効率太陽光水分解光電極の創製

研究課題名（英文）Development of high-efficiency photoelectrode for solar water splitting utilizing ferroelectric polarization

研究代表者

松尾 拓紀 (Matsuo, Hiroki)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・特任助教

研究者番号：10792517

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,100,000円

研究成果の概要（和文）：化石燃料に依存しない水素社会の実現に向け、再生可能エネルギーによる水素製造技術の確立が求められている。本研究では、太陽光を照射することで水を水素と酸素に分解する薄膜型光電極の開発に取り組んだ。2価のスズを含有する可視光を吸収可能な酸化物半導体Sn₂TiO₄およびSnNb₂O₆を用いた薄膜型光電極を、パルスレーザー堆積法により作製し、酸化物半導体中の格子欠陥と光電極の水分解性能との関連を明らかにした。さらに光電極への強誘電体層の導入効果を検証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽光エネルギーを利用した水素製造方法の一つとして、可視光を吸収する半導体光電極による水分解が挙げられる。可視光領域に吸収を持つSn₂TiO₄およびSnNb₂O₆は粉末での光電極への研究がなされてきたが、高特性化が期待できる薄膜型光電極の研究は、その薄膜合成の難しさからこれまでに報告されていない。本研究ではこれらの材料の薄膜光電極の開発に成功し、水分解活性が発現することを示した。格子欠陥と性能との関連や強誘電体層の導入効果を検証し、今後の性能向上に向けた指針を示した。

研究成果の概要（英文）： Development of hydrogen production technologies utilizing renewable energies has been demanded to realize CO₂-free hydrogen society. In this research, thin-film water splitting photoelectrodes which can decompose water to hydrogen and oxygen under irradiation of sunlight was developed. Thin-film photoelectrodes with visible-light-active semiconducting oxides of Sn₂TiO₄ and SnNb₂O₆ containing Sn²⁺ ion were prepared by a pulsed-laser deposition method. Relation between water splitting activity of the photoelectrodes and lattice defects in the semiconducting oxides were clarified. In addition, an influence of introducing a ferroelectric thin layer in the photoelectrodes on the water splitting performance was investigated.

研究分野：酸化物薄膜合成および電気化学

キーワード：光電極 水分解 スズ酸化物 強誘電体 水素製造 パルスレーザー堆積法 格子欠陥 薄膜

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

石油資源依存からの脱却が求められる中、太陽光照射下で水を水素と酸素に分解可能な光電極材料の開発が求められており、これまでに種々の半導体材料が光電極として検討されてきた。Sn²⁺を含有する酸化物群には、Sn²⁺の特異な電子状態に起因した、狭いバンドギャップを有する材料が存在する。これらの材料は可視光領域に吸収端を有するため光電極への応用が期待できるが、Sn²⁺の安定性が低く合成が容易ではないため、比較的報告例が少ない。近年、Sn₂TiO₄やSnNb₂O₆などのSn²⁺系酸化物粉末を用いた光アノード電極による水分解の報告がなされており、これらの材料では水分解が開始する電位（オンセット電位）が他材料に比べて卑側に存在するというメリットがあることが明らかになってきた。一方、現時点では十分な水分解活性は得られておらず、更なる水分解効率の向上が求められている。

2. 研究の目的

Sn²⁺系酸化物を用いた光アノード電極の水分解活性を低下させている原因の一つとして、酸化物内部で光励起により生じた電子正孔対が、効率的に分離されていない可能性が考えられる。生成した電子正孔対を何らかの駆動力により効率的に分離することができれば、より大きな光電流が得られ、水分解活性が向上することが期待される。

一方、近年、強誘電体の分極に起因して形成される電場が、光励起された電子正孔対を分離する駆動力となることが明らかになってきた。本研究では強誘電体が形成する電場を活用して、Sn²⁺系酸化物内部で光励起した電子正孔対を強誘電体の分極が形成する電場によって分離する、新たな発想に基づく高効率可視光応答光電極を創製することを目指して研究を開始した。

3. 研究の方法

本研究では高品質な薄膜型光アノード電極を作製するに当たり、パルスレーザー堆積(PLD)法を用いた。光励起により生成した電子および正孔を外部に取り出すに当たり、集電体/半導体界面あるいは集電体/強誘電体層界面の密着性が重要となると考えられ、この点において、薄膜を原子レベルでボトムアップ的に集電体基板に成長させるPLD法は有利であると考えられる。

まずSn²⁺系酸化物としてSn₂TiO₄に着目して研究を行った。まずSn₂TiO₄薄膜の成膜条件を探索した。各種成膜パラメータ、ポストアニール条件の最適化に加え、ターゲットに用いたSnO₂-TiO₂固溶体(Sn_xTi_{1-x}O₂)ターゲットの組成の最適化を行い、Sn₂TiO₄薄膜が成長可能な条件を検証した。生成相の同定、結晶構造の解析にはX線回折(XRD)法およびラマン分光法を用い、組成分析には蛍光X線(XRF)測定を用いた。作製したSn₂TiO₄薄膜光アノード電極の水分解性能を、擬似太陽光照射下での光電気化学測定により評価した。

研究開始当初はSn₂TiO₄を用いた薄膜光アノード電極への強誘電体層の導入効果を検証する計画であったが、研究の過程でSn₂TiO₄の熱安定性の問題が生じたため、Sn²⁺系酸化物としてSnNb₂O₆を用いることに方針転換した。SnNb₂O₆の成膜に当たっては精密な組成制御のために、SnO₂ターゲットとNb₂O₅ターゲットを交互にアブレーションする手法を用いた(Fig. 1)。種々の条件で成膜した試料に対し、XRD法とラマン分光法による生成相や結晶構造、格子欠陥の評価を行った。集電体となるITO基板上に作製したSnNb₂O₆に対し、光電気化学測定により水分解活性を評価した。

さらにSnNb₂O₆の成膜条件の検討の後、ITO基板とSnNb₂O₆層との界面に、BaTiO₃強誘電体層を10nmおよび2nmで導入した光電極を作製した。擬似太陽光照射下での水分解活性を評価し、強誘電体層の導入が水分解性能に与える影響を検証した。

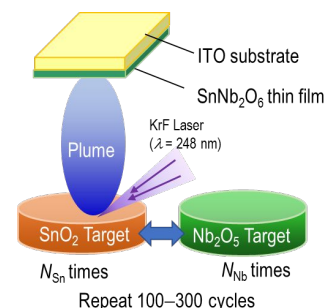


Fig. 1. PLD法によるSnNb₂O₆薄膜の成膜の模式図。

4. 研究成果

(1) Sn_2TiO_4 薄膜光アノード電極の作製と光照射下水分解性能評価

研究開始当初は Sn^{2+} 系酸化物の一つである Sn_2TiO_4 を対象として検討を開始した。 Sn_2TiO_4 は $\lambda = 800 \text{ nm}$ 近傍の長波長領域に光の吸収端を有する n 型伝導性ナローギャップ材料であることから、幅広い波長領域で応答可能な酸素生成用の光アノード電極材料として有望な材料である。 $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ターゲット中 SnO_2 濃度 x および、製膜時基板温度 T_s 等の成膜パラメータを変化させた薄膜を作製し、XRF 測定による組成分析を行うことで、化学両論組成の薄膜が得られる条件を探索した。その結果、 $x = 0.5$ 、 $T_s = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、酸素圧 $p\text{O}_2 = 4 \text{ mTorr}$ の条件において化学両論組成に近いアモルファス Sn_2TiO_4 薄膜が得られた。このアモルファス薄膜をポストアニールすることで結晶性の Sn_2TiO_4 薄膜が生成することを、XRD 法およびラマン分光法により明らかにした。

得られた Sn_2TiO_4 薄膜光アノード電極の擬似太陽光照射下における水分解活性を評価したところ、観測された光電流は $1.2 \text{ V}_{\text{RHE}}$ (V_{RHE} は可逆水素電極に対する電位) において約 $30 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、既報の Sn_2TiO_4 粉末を用いた光アノード電極と同程度の低い性能に留まった。

低活性の原因として Sn_2TiO_4 薄膜の結晶性の低さが考えられたため、高温製膜によるエピタキシャル成長の促進や、高温ポストアニールなどにも取り組んだが、高温下では Sn_2TiO_4 が分解することが明らかになり、結晶性と水分解活性の改善には至らなかった。

Sn_2TiO_4 薄膜光アノード電極においては、高い水分解性能は得られなかったものの、 Sn_2TiO_4 薄膜の合成に成功した例は本研究が初めてであり、この点は大きな成果であると考えている。

(2) SnNb_2O_6 薄膜光アノード電極の作製と光照射下水分解性能評価

上記項目で検討した Sn_2TiO_4 は熱安定性が低く、薄膜の結晶性を向上することが困難であった。これを踏まえ、より熱安定性が高い Sn^{2+} 系酸化物材料である SnNb_2O_6 に対象を変更して検討を行った。 SnNb_2O_6 は光の吸収端が $\lambda = 530 \text{ nm}$ 近傍であり、 Sn_2TiO_4 に比べ可視光の吸収効率は低下するものの、粉末を用いた光電極においては Sn_2TiO_4 と同様に他材料に比べて卑なオンセット電位を示すことが報告されている材料である。本項目では PLD 法による SnNb_2O_6 薄膜光アノード電極の成膜方法の検討を行った。成膜においては SnO_2 ターゲットと Nb_2O_5 ターゲットの2つのターゲットを使用し、これらを交互にアブレーションすることで精密に Sn/Nb 比を制御して SnNb_2O_6 薄膜を成長する手法を適用した。 SnO_2 ターゲットを N_{Sn} 回アブレーションした後、 Nb_2O_5 ターゲットを N_{Nb} 回アブレーションするサイクルを繰り返すことで SnNb_2O_6 薄膜を得た。基板には導電性 ITO ガラス基板を使用した。各種製膜パラメータの最適化に加え、1 サイクル当たりの SnO_2 ターゲットと Nb_2O_5 ターゲットのアブレーション回数比 $N_{\text{Nb}}/N_{\text{Sn}}$ を制御することで、最適な成膜条件を探索した。

$N_{\text{Nb}}/N_{\text{Sn}}$ を変化させて作製した種々の SnNb_2O_6 薄膜光アノード電極について、XRD 測定およびラマン分光測定から示唆された薄膜中の不純物や欠陥構造と、光電気化学測定によって得られた水分解活性との関連を検証した。適切に $N_{\text{Nb}}/N_{\text{Sn}}$ を制御することで、XRD パターンとラマンスペクトルに不純物や欠陥由来と見られるピークの無い結晶性の SnNb_2O_6 薄膜が得られた。さらに膜厚の調整を行うことで、 $1.2 \text{ V}_{\text{RHE}}$ において最大で $300 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の光電流密度¹と、十分に卑なオンセット電位 (約 $0.2 \text{ V}_{\text{RHE}}$) が得られた (Fig. 2)。

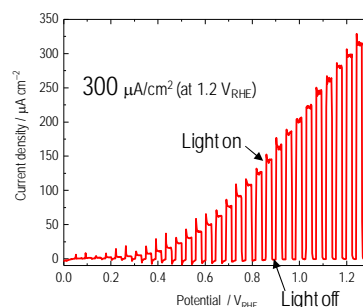


Fig. 2. SnNb_2O_6 薄膜光アノード電極の擬似太陽光照射下における光電気化学特性。

Nb 過剰組成の SnNb_2O_6 薄膜光電極においては、 NbO_x 相の生成に伴い光電流値が低下した。一方、Sn 過剰組成では Sn^{4+} の Nb^{5+} サイトへの置換による局所構造の変化が示唆され、光電流値の低下とオンセット電位の貴側へのシフトによる水分解性能の低下が見られた。過剰な Sn^{4+} はアクセプターとして機能し SnNb_2O_6 の n 型伝導性を低下させたことが、 SnNb_2O_6 光電極の著しい特性低下を招いたものと予測した。本研究により、 SnNb_2O_6 における格子欠陥が水分解活性に与える影響の詳細が明らかになった。PLD 法を用いた SnNb_2O_6 薄膜型光電極による水分解性能を明らかにした研究は、本研究が初めてである。

(3) 強誘電体層導入効果の検証

ITO 基板上に直接 SnNb_2O_6 を成膜した光電極と、 $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{ITO}$ 界面に BaTiO_3 強誘電体薄膜を導入した光電極を作製し、擬似太陽光照射下での光電気化学特性評価を行った。 BaTiO_3 薄膜の膜厚は 10 nm および 2 nm の 2 種類で検討した。その結果、強誘電体層を導入した試料はいずれも電流値 1.2 V_{RHE} において約 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ となり、強誘電体層を導入しない試料に比べて大きく低下する結果となった。この結果は BaTiO_3 層が、 SnNb_2O_6 内で光励起された電子の外部への拡散を阻害してしまったことを示唆している。この原因としては、強誘電体の分極が形成する電場が、電子の拡散方向を阻害する方向に形成されてしまった可能性や、強誘電体層の分極により負に帯電した空間電荷層が形成され、電子の外部への拡散に対し高い障壁が形成されてしまった可能性が考えられる。

5. 主な発表論文等

6. 研究組織

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。