

令和 4 年 6 月 18 日現在

機関番号：17601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15670

研究課題名(和文) 光電極/水溶液界面で起こる水分解反応の精密電気化学測定

研究課題名(英文) Electrochemical study on solar water splitting reaction at the photoelectrode/electrolyte interface

研究代表者

東 智弘 (Higashi, Tomohiro)

宮崎大学・キャリアマネジメント推進機構・助教

研究者番号：80762088

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、窒化タンタル(Ta_3N_5)をモデル光電極に用いた。 Ta_3N_5 薄膜の基板には、両面研磨の石英(SiO_2)を用いた。石英基板上の Ta_3N_5 は、透明導電膜の接合無しに、自身の電気伝導性によって光電気化学水分解を駆動することを見出した。 Ta_3N_5 表面に修飾する助触媒の担持条件と、その光学特性や電気特性を精査し、光電気化学水分解の効率を光透過率の関数として記述することができた。また、半導体光電極/助触媒/水溶液からなる固液界面の構造とその水分解反応の反応速度の関係を定量的に評価した。得られた結果に基づき、光電極/水溶液の固液界面を設計することで、高効率で水の分解反応を駆動することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体光電極を利用した光電気化学水分解反応は、光と水のみから水素と酸素を生成できる。低環境負荷で持続可能な水素社会の実現に向けた有望な太陽光エネルギーの変換技術であると考えられる。この光電気化学水分解における反応の舞台は、光電極/助触媒/水溶液からなる固液界面である。この固液界面に関する理解を深化し、高い効率で水分解反応を実現することが求められる。本研究では、半導体光電極上に担持した助触媒が与える水分解反応の効率について精査した結果、光吸収と光透過率および助触媒の担持条件の最適化によって、高い効率で水を水素と酸素に分解することができた。

研究成果の概要(英文)：This study investigated the photoelectrochemical (PEC) water splitting reaction on the Ta_3N_5 -based thin-film photoelectrodes prepared on the double-side polished quartz insulating substrate. The developed Ta_3N_5 thin-film on quartz (Ta_3N_5/SiO_2) shows the efficient water splitting reaction under simulated sunlight (AM 1.5G, 100 mW cm⁻²) by its own electrical conductivity even without insertion of the transparent conductive layer. The optical and electrical properties of Ta_3N_5 were investigated to describe the efficiency of photoelectrochemical water splitting as a function of light transmittance. The impact of the cocatalyst such as NiFeOx and NiFeCoOx loaded on Ta_3N_5/SiO_2 photoelectrodes upon the water splitting reaction was evaluated using the results of PEC measurements, UV-vis transmission spectroscopy, and Hall effect measurements. The design of the photoelectrode/electrolyte interface allows us to achieve an efficient PEC water splitting device.

研究分野：光エネルギー変換

キーワード：光電極 水分解 光触媒 エネルギー変換 光電気化学 電気分析化学 固液界面 表面修飾

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 人類が持続可能な社会を構築しさらなる発展を遂げるためには、再生可能エネルギーの利用拡大は欠かせない。再生可能エネルギーである太陽光エネルギーを利用する場合、太陽電池や太陽熱発電などによって電気エネルギーに変換して利用することができる。しかし、輸送や貯蔵のことを考えると、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換して利用することが望ましいと考えられる。太陽光エネルギーを化学エネルギーへ変換する技術の一つとして、水を分解して水素と酸素を生成するソーラー水素製造技術がある。これは、低環境負荷で持続可能な水素社会の実現に向けた有望な太陽光エネルギーの変換技術であると考えられる。

(2) ソーラー水素製造技術の中でも、半導体光触媒や半導体光電極を利用した水の分解反応が検討されている。水素生成反応では p 型の半導体材料が、酸素生成反応では n 型の半導体材料が、それぞれ用いられる。光照射によって生成した励起子が電子と正孔に電荷分離され、半導体光電極/水溶液からなる固液界面まで生成キャリアが移動して、水素生成反応または酸素生成反応を駆動する。この光電極/水溶液界面については、光電極の表面に触媒反応サイトとなる助触媒を担持することで、系全体の反応速度(電子移動速度)を大きくすると考えられる。水素生成反応での助触媒には白金をはじめとする貴金属材料が、酸素生成反応の助触媒には酸化コバルトや酸化イリジウムなどの金属酸化物材料を用いた検討が進められ、水の分解反応(水素生成または酸素生成)の効率が飛躍的に向上されてきた。光電極系による水の分解反応によって水素と酸素を実用レベルで製造するためには、高効率に水を分解し 10% 以上の太陽光 水素エネルギー変換効率 (STH) を達成できる材料の開発が求められている。

(3) これまで半導体光電極を用いた水の分解反応の高効率化を目指した研究を推進してきた。その取り組みの中で、光電極表面に担持する助触媒の修飾条件や水溶液組成によって全体の反応効率が増減することがわかってきている。半導体光電極の水分解反応における反応の舞台は、光電極/水溶液界面であり、その界面構造の検討や半導体特性が与える水分解効率についての知見を実験的に得ることは、今後のソーラー水素製造技術の開発において重要であると考えられる。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、半導体光電極を用いた水の分解反応における固液界面の構造が与える反応効率への影響を精査し、電子移動過程に係わる物理化学的機序を定量的に解析することを目的とする。半導体光電極材料の設計から固液界面に修飾する助触媒層の機能と、その修飾方法を検討し、助触媒/水溶液界面での水分子や共存電解質イオンの挙動を明らかにする。

(2) これまでの助触媒の選定においては、研究者らの経験則に基づくことが多かった。そこで、光電極上に担持された助触媒の役割と反応中における界面での挙動を精査し、得られた知見に基づいて、水を高い効率で分解できる固液界面の設計指針の確立を目指す。

3. 研究の方法

(1) 本研究課題に取り組むにあたり、モデル光電極材料として窒化タンタル (Ta_3N_5) をベースとする薄膜型材料を用いた。薄膜型材料は平滑な表面をしており、各種の表面分析や助触媒担持条件の検討、光電気化学測定でボトルネックとなる表面の粗さに起因する誤差を低減できるためである。そのために、高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて両面研磨の石英絶縁基板 (SiO_2) 上に厚み 600 nm のタンタル (Ta) 薄膜を成膜した。また、Si ドープの n 型窒化ガリウム (GaN) 薄膜を被覆した両面研磨サファイア基板 (GaN/Al_2O_3) 上にも同様に Ta 薄膜を成膜した。成膜した試料をアンモニアと窒素の混合ガス中にて 1 時間 $800^\circ C$ で焼成し、Ta の窒化反応によって Ta_3N_5 薄膜を作製した。X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、走査型透過電子顕微鏡 (STEM)、紫外可視 (UV-vis) 透過吸収スペクトル、X 線光電子分光 (XPS)、Hall 効果測定を用いて、作製した試料のキャラクタリゼーションをおこなった。

(2) 作製した試料の表面には、 CoO_x や NiO_x などの単成分金属酸化物からなる助触媒や $NiFeO_x$ や $NiFeCoO_x$ などの複合金属酸化物からなる助触媒を担持した。インジウムをはんだ付けして Ta_3N_5 薄膜とリード線との間に導通を取り、不要な部分はエポキシ樹脂で被覆することで絶縁し、光電極として使用した。水分解反応に用いる電解液中の支持電解質には、リン酸塩や硫酸塩を用いた。中性領域ではリン酸カリウム緩衝液を、強アルカリ性領域では水酸化カリウム水溶液をそれぞれ用いた。作製した光電極を作用極に、銀/塩化銀/飽和 KCl を参照極に、コイル状の白金線を対極に用いて、三電極式の光電気化学測定をおこなった。光源には AM 1.5G フィルターを装着したソーラーシミュレータを用い、疑似太陽光 (100 mW cm^{-2}) を光電極に対して照射した。

(3) 水の分解反応で生成した水素と酸素は、ガスクロマトグラフを用いて定量分析をおこなった。ハンドパスフィルターを備えたキセノン光源照射装置を用いて、各波長における入射光 光

電流変換効率 (IPCE) 算出した。水の分解反応における電子移動過程を精査するために、光電気化学インピーダンス測定をおこなった。電位変調によって得られたパラメータに基づいて等価回路を設定し、固液界面における電荷移動過程についての分析をおこなった。

4. 研究成果

(1) Ta_3N_5 薄膜をベースとする光電極をモデルとして用いた。 Ta_3N_5 は 600 nm までの波長を吸収できる半導体材料であり、そのバンドギャップは 2.06 eV である。波長 600 nm までの光を全て吸収して水の分解反応を起こした場合、理論的には 12.4 mA cm^{-2} の光電流密度を生成することができる^[1]。この光電流密度から換算される太陽光 - 水素エネルギー変換効率(STH)は 15.3% であり、光電極系を用いたソーラー水素製造に向けて有望な材料であると言える。これまでの検討から、GaN/sapphire 透明導電基板上に Ta_3N_5 薄膜を成膜することで、赤色透明な酸素生成用の光アノードとして機能することがわかっている。また、水素生成用の光カソードや太陽電池と組み合わせることで、二段型の水分解用タンデムセルとして利用することができ、疑似太陽光の照射下で 5.5% の STH を達成している^[1]。

光電極の作製では、一般的に電子捕集層として裏面に金属導電層を接合させる。しかし、金属導電層を用いると透明な光電極には成りえず、二段型のタンデムセルに用いることができない。前述のように、GaN/sapphire などの透明導電基板を用いることで、透明な光電極として利用することができるが、透明導電基板の特性や化学的耐久性などの問題があり、より強固で安定な透明基板を利用することが望ましい。 Ta_3N_5 薄膜を両面研磨の石英 (SiO_2) 絶縁基板上に直接成膜した試料を作製し、その膜の電気特性を Hall 効果測定装置を用いて定量評価した結果、 Ta_3N_5 薄膜自身が比較的低い抵抗率を示すことが明らかになった。これは Ta_3N_5 薄膜内に存在する N 欠陥によって n 型の半導体特性を示し、そのキャリア濃度は 10^{19} cm^{-3} 後半から 10^{20} cm^{-3} 前半のオーダーに達することに起因する。そこで、 Ta_3N_5 薄膜自身の電気伝導性を利用して、電子と正孔を電荷分離することを着想し、 SiO_2 絶縁基板上に成膜した Ta_3N_5 薄膜を酸素生成用の透明光電極として機能させることを狙った。

図 1 に示すように Ta_3N_5 への光照射によって生じた励起子は電子と正孔に電荷分離され、生じた電子は膜内の面内を移動して外部回路へと流れ、対極の白金電極上で水素を生成する。その一方で、生成した正孔は光電極/水溶液界面まで移動して、水を酸化して酸素を生成する。石英基板上に成膜した Ta_3N_5 (Ta_3N_5/SiO_2) の作製としては、高周波マグネトロンスパッタリング法および窒化条件を最適化することで、再現性良く Ta_3N_5/SiO_2 を作製することを可能にした。この Ta_3N_5/SiO_2 表面に酸素生成反応を促進する $NiFeO_x$ 助触媒を担持することで、疑似太陽光の照射下で 6.0 mA cm^{-2} at 1.23 V vs. RHE の光電流密度を生成することができた。この光電流密度は、GaN/sapphire 透明導電基板上に成膜した Ta_3N_5 ($Ta_3N_5/GaN/sapphire$) が生成する値 (6.3 mA cm^{-2} at 1.23 V vs. RHE) とほぼ同等であった^[1]。

Ta_3N_5/SiO_2 は $Ta_3N_5/GaN/sapphire$ とは異なり、絶縁性基板上に成膜されたものである。絶縁性基板上に成膜された半導体試料であるため、材料単体の半導体特性 (キャリア密度やキャリア移動度) を直接評価することが可能である。また、 Ta_3N_5 と導電膜との接合界面によって生じる複雑な電子状態を無視することができるため、光電極材料の半導体特性とその光電気化特性についての相関関係を定量的に解析することが可能になった。これらの相関関係について精査することで、半導体光電極における水分解反応の本質的理解の更なる深化が期待できる。

(2) Ta_3N_5 はこれまでに、光照射下における水の分解反応について取り組まれてきた半導体材料である。この Ta_3N_5 における酸素生成反応では、長寿命化の課題があった。光照射によって生成した正孔が Ta_3N_5 /水溶液界面まで移動したのち、その正孔と水溶液中の水分子または OH^- と反応することで光自己酸化反応を起こしてしまい TaO_x 層を固液界面に形成してしまう^[3]。この光自己酸化反応で生成した TaO_x は、固液界面における Ta_3N_5 と助触媒との間でのキャリア移動 (電荷移動) を妨げ、その結果、系全体の水分解効率を低下させてしまうという課題があった。この光自己酸化を抑制し長寿命化を達成する上では、 Ta_3N_5 表面を助触媒層で修飾する方法が考えられる。しかし、助触媒の担持量を単純に増加させるだけでは、この問題は解決しない。助触媒の担持量を単純に増加させてしまえば、 Ta_3N_5 へ入射してくる光の量が減少してしまい、生成するはずであった光電流の値が想定される値よりも減少してしまうこと予想される。また、赤色透明な Ta_3N_5 を二段型の水分解用タンデムセルに適用することを想定すると、 Ta_3N_5 の吸収端波長の 600 nm よりも長い波長での光透過率を、高い水準で維持することも必要になる。

本研究で開発した Ta_3N_5/SiO_2 は赤色透明であり、600 nm よりも長い波長での光透過率は約 70% を維持している。従来の光電極系では定量評価ができなかった光透過率と水の分解反応活性の

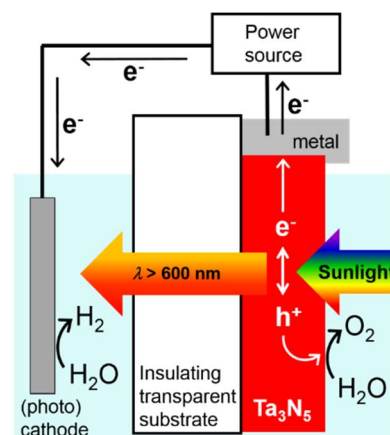


図 1. 石英絶縁基板上に成膜した Ta_3N_5 薄膜を用いる光電気化学水分解反応^[2]。

関係を光透過率の関数として抽出できるようになったことは意義深い。助触媒担持量と光の透過率の関係を UV-vis 透過吸収スペクトル測定によって評価することで、助触媒の担持量と光電極特性の関係を明らかにすることが可能になる。

助触媒のモデル触媒に酸素生成用 NiFeO_x を用いた。 NiFeO_x 助触媒の担持法として、Ni 錯体と Fe 錯体が 1:1 でヘキサン溶媒中に混和した NiFeO_x 前駆体溶液を $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{SiO}_2$ 表面に滴下したのち、空气中 150°C で 1 時間加熱する方法を用いた^[1,2]。 NiFeO_x の表面担持量が増加するにつれて $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{SiO}_2$ が生成する光電流値が増加する傾向を示したが、 NiFeO_x の担持量が $0.1 \mu\text{mol cm}^{-2}$ よりも大きくなると $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{SiO}_2$ の生成する光電流値が減少することが明らかになった。この担持量 $0.1 \mu\text{mol cm}^{-2}$ が閾値であると推定でき、また、UV-vis 透過吸収スペクトル測定の結果から、実際に担持量が閾値を超えることで $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{SiO}_2$ の光透過率は 40% 以下にまで低下していることを明らかにした^[4]。また、 NiFeO_x 助触媒単体の酸素生成反応活性を電気化学的に評価したところ、 NiFeO_x 助触媒の触媒量が多いほど酸素生成反応速度が大きくなることが明らかになった。光電極系での酸素生成反応では、助触媒の担持量とその光透過率を最適化した光電極/助触媒/水溶液の固液界面を設計することで、有意に反応効率を向上させることができた。

(3) これまでの検討では、モデル触媒として NiFeO_x 助触媒を利用してきた。酸素生成反応の活性に関する助触媒単体の活性について、より詳細な検討が求められる。Ni、Fe、Co、などの金属酸化物は、水の分解による酸素生成反応における代表的な電極触媒である。これらの金属酸化物を二元系、三元系と複合化することで、単一金属酸化物での電極触媒活性よりも触媒特性の有意な向上が期待される。そこで、Ni、Fe、Co からなる複合金属酸化物を Ta_3N_5 光電極に修飾し、 Ta_3N_5 光電極が示す光電気化学水分解の反応速度について精査した。

助触媒の担持法として、Ni 錯体と Fe 錯体、および Co 錯体が 1:1:1 でヘキサン溶媒中に混和した前駆体溶液を Ta_3N_5 表面に滴下したのち、空气中 150°C で 1 時間加熱する方法を用いた^[5]。助触媒の担持量は、研究成果 (2) で明らかになった最適担持量の $0.1 \mu\text{mol cm}^{-2}$ を本検討に採用した。

図 2 に Ni、Fe、Co をベースとする各種の助触媒で表面修飾した Ta_3N_5 光電極の電流 - 電位曲線を示す。1.45 V vs. RHE の電極電位から電位掃引速度 (ν) = 10 mV s^{-1} で電極電位をネガティブ電位側へ掃引しながら、疑似太陽光を 3 秒ごとに間欠照射することで、図 2 の電流 - 電位曲線を取得した。 NiFeCoO_x (a) と NiFeO_x (b) で表面を修飾した Ta_3N_5 光電極では、0.7 V vs. RHE よりもポジティブな電極電位において、光照射によってアノードックな光電流を生成した。また、 CoO_x (c) と NiO_x (d) では、それぞれ 0.8 V vs. RHE と 0.9 V vs. RHE よりもポジティブな電極電位において光電流を生成した。この光電流が観測される電極電位には、助触媒単体の酸素生成反応の特性が関係しており、酸素生成反応における過電圧が起因していることが示唆された。

その一方で、 FeO_x (e) で修飾された Ta_3N_5 は、酸素生成反応の標準酸化還元電位である 1.23 V vs. RHE よりもネガティブ電位側で光照射に起因する光電流を生成せず、1.35 V vs. RHE よりもポジティブ側の電極電位で光電流が観測されるようになった。助触媒で修飾していない Ta_3N_5 光電極では、0.95-1.1 V vs. RHE よりもポジティブ側の電極電位において光自己酸化に由来する光電流を生成する^[4,5]。 FeO_x で修飾されることで Ta_3N_5 の光自己酸化は抑制されたが、酸素生成に由来する光電流を生成せずに界面電気二重層の充放電電流を示すことが明らかになった。

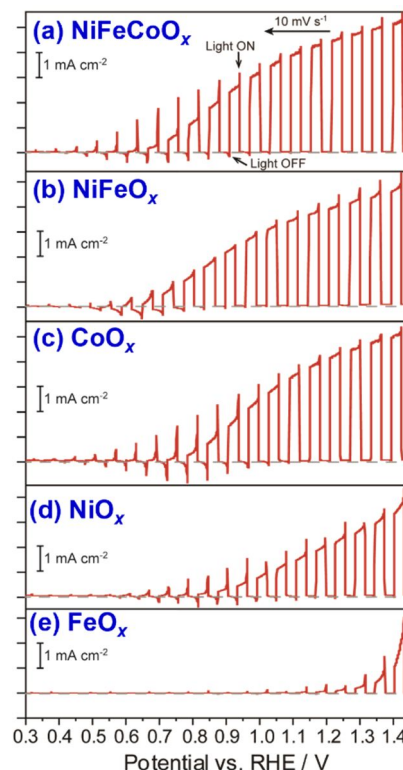


図 2. Ni, Fe, Co をベースとする助触媒で表面修飾した Ta_3N_5 光電極の電流 - 電位曲線^[5]。(a) NiFeCoO_x , (b) NiFeO_x , (c) CoO_x , (d) NiO_x , (e) FeO_x .

(4) 赤色透明な Ta_3N_5 薄膜をモデル光電極に用いることで、助触媒の電気化学特性と半導体材料の電気特性が与える水分解反応の反応効率について精査してきた。また、p 型の金属酸硫化物 ($\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{S}_5\text{O}_7$) 光カソード^[5]または多元系薄膜太陽電池 (CuInSe_2)^[3]と組み合わせることで、疑似太陽光の照射下で自発的に水を水素と酸素へ完全分解できる光電気化学セルを開発することができた。さらに、光電極/助触媒の作製法を最適化し、固液界面の構造を電気分析化学的に精査することで、水分解反応の実像を把握することができた。今後は、分子レベル・原子レベルで固液界面をより詳細に描像することで、固液界面の電子移動過程の理解を深化し、より高性能な光 - 物質変換系の創出に向けた検討を進めていく。

< 引用文献 >

- [1] T. Higashi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 2300.
 [2] T. Higashi *et al.*, *ChemSusChem*, **2020**, 13, 1974.

- [3] Y. Kawase et al., *Adv. Energy Sustainability Res.*, **2021**, 2, 2100023.
- [4] Y. Kawase et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13, 16317.
- [5] T. Higashi et al., *Catalyst*, **2021**, 11, 584.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Higashi Tomohiro, Sasaki Yutaka, Kawase Yudai, Nishiyama Hiroshi, Katayama Masao, Takanabe Kazuhiro, Domen Kazunari	4. 巻 11
2. 論文標題 Surface-Modified Ta3N5 Photoanodes for Sunlight-Driven Overall Water Splitting by Photoelectrochemical Cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 584 ~ 584
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/catal11050584	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kawase Yudai, Higashi Tomohiro, Katayama Masao, Domen Kazunari, Takanabe Kazuhiro	4. 巻 13
2. 論文標題 Maximizing Oxygen Evolution Performance on a Transparent NiFeOx/Ta3N5 Photoelectrode Fabricated on an Insulator	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 16317 ~ 16325
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscami.1c00826	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Higashi Tomohiro, Nishiyama Hiroshi, Otsuka Yuki, Kawase Yudai, Sasaki Yutaka, Nakabayashi Mamiko, Katayama Masao, Minegishi Tsutomu, Shibata Naoya, Takanabe Kazuhiro, Yamada Taro, Domen Kazunari	4. 巻 13
2. 論文標題 Efficient Water Oxidation Using Ta3N5 Thin Film Photoelectrodes Prepared on Insulating Transparent Substrates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 1974 ~ 1978
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cssc.202000397	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 東 智弘
2. 発表標題 多元化合物薄膜による光電気化学水分解
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 東 智弘、西山 洋、佐々木 豊、河瀬 侑大、Pihosh Yuriy、高鍋 和広、堂免 一成
2. 発表標題 窒化タンタル透明光アノードを用いる水分解用タンデム型セルの開発
3. 学会等名 2021年 電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 東 智弘、西山 洋、佐々木 豊、河瀬 侑大、高鍋 和広、堂免 一成
2. 発表標題 透明基板上に成膜した高性能Ta ₃ N ₅ 光電極による酸素生成反応
3. 学会等名 第39回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tomohiro Higashi, Hiroshi Nishiyama, Yutaka Sasaki, Takashi Hisatomi, Masao Katayama, Tsutomu Minegishi, Taro Yamada, Kazunari Domen
2. 発表標題 Development of Photoelectrochemical Cells for Efficient Sunlight Driven Water Splitting
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 東 智弘、西山 洋、佐々木 豊、片山 正士、嶺岸 耕、山田 太郎、堂免 一成
2. 発表標題 透明絶縁基板上に成膜した高性能Ta ₃ N ₅ 光電極による酸素生成
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------