

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：27101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23686114

研究課題名(和文)周波数分解計測に基づく半導体電極の開発：光キャリアダイナミクスと階層構造

研究課題名(英文)Development of semiconductor electrodes based on the analysis using frequency-resolved spectroscopy

研究代表者

天野 史章 (Amano, Fumiaki)

北九州市立大学・国際環境工学部・准教授

研究者番号：10431347

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,600,000円

研究成果の概要(和文)：光電気化学的な水分解反応は、太陽エネルギーを用いたCO₂を排出しない水素製造技術として注目されている。しかし、高い量子収率をしめす光電極の設計指針は、酸化チタンや酸化タングステンなどの従来から知られている材料であっても明確になっていなかった。そこで本研究では、電気化学インピーダンス法や光強度変調光電流分光法(IMPS)などの周波数応答を計測する手法を用いて、酸化チタンや酸化タングステン電極の内部抵抗やキャリア密度、および光励起キャリアの速度定数が、その光触媒活性や光電極活性に与える影響を調べた。

研究成果の概要(英文)：Photoelectrochemical water splitting is a promising technology for hydrogen production using solar energy without exhausting CO₂. However, the design concepts for photoelectrodes with high quantum efficiency have not been clarified even in the case of conventional metal oxides such as TiO₂ and WO₃. In this study, we investigated the effect of internal resistance, carrier densities, and the rate constants of photoexcited carriers of TiO₂ and WO₃ electrodes on their photocatalytic and photoelectrochemical activities using the techniques to measure frequency response, electrochemical impedance spectroscopy and intensity modulated photocurrent spectroscopy (IMPS).

研究分野：光触媒

キーワード：酸化チタン 酸化タングステン 半導体電極 光電気化学

1. 研究開始当初の背景

半導体電極による太陽光分解反応は、再生可能エネルギーを利用した水素製造法である。太陽電池品質の GaAs 系多接合膜による水分解反応のエネルギー変換効率は 10% にも達するが、安定性やコストに問題がある。安定・無毒・安価・資源的に豊富な次世代半導体電極の開発が求められており、その中でも可視光領域で高い量子収率をしめす材料の開発が課題となっている。

半導体電極の量子収率は、光誘起キャリア寿命と界面反応速度に依存する。キャリア寿命を長くするには、高い結晶性(再結合中心となる格子欠陥や粒界の密度が低いこと)が必要である。一方、界面反応を早くするには、表面反応場の増大が不可欠である。一般的には両者は相反する特性である。高結晶性と大表面積を両立させるため、構造異方性の強い低次元ナノ結晶からなる階層構造膜(低次元ナノ構造膜)の利用が提案されている。高アスペクト比のナノ結晶が導電性基板に対して垂直方向に配向することによって、ナノ結晶に由来する大きな表面積に加えて、多数キャリア(n型半導体では電子)の長距離移動パスに粒界が存在しないという単結晶性に由来する特性を併せ持つと期待される。例えば、陽極酸化法によって調製した TiO₂ ナノチューブ膜(図1)が知られる。しかし、このような階層構造膜をもつ半導体電極や、微粒子膜電極のキャリアダイナミクスは明らかになっていない。

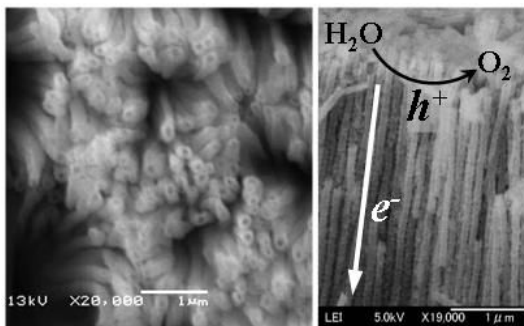


図1 TiO₂ ナノチューブ膜

2. 研究の目的

研究代表者らは、薄片状結晶(フレーク)が基板に対して垂直方向に配列した酸化タングステン(WO₃)フレークウォール膜を独自に開発している(図2)。単結晶電極とナノ多結晶電極の長所を併せ持つと期待される低次元ナノ構造膜は、半導体電極の高量子収率化に最も適した構造である。

他方、電極構造を最適化するためには光キャリアの反応速度定数の理解がかかせない。研究代表者らは、有機物酸化分解のための可視光応答性光触媒の光キャリア密度の時間変化を、時間分解赤外分光法を用いて評価している。

光触媒とは異なり、電気化学的に信号を検出できる半導体電極では、周波数分解計測と

の相性がよいと想像される。そこで、電気化学インピーダンス法や光強度変調光電流分光法(IMPS)などの周波数応答を計測する手法を用いて、酸化チタンや酸化タングステン電極などの金属酸化物電極の内部抵抗やキャリア密度、および光励起キャリアの速度定数を測定し、これらの物性が、光電極活性や光触媒活性に与える影響を調べることを本研究の目的とした。

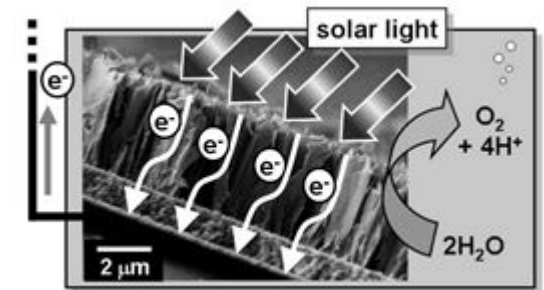


図2 WO₃ フレークウォール膜

3. 研究の方法

周波数応答解析装置(FRA)を用いた光キャリアダイナミクスの解析は、色素増感型太陽電池の研究分野において汎用的な手法となっている。一方で、これらの周波数応答解析を半導体電極の解析に応用し、詳細に検討した報告例は少ない。

電気化学インピーダンス法(EIS)は、交流電圧変調に対して電流を測定し、電極反応の伝達関数を周波数領域で解析する手法である。異なる時定数をもつ電極反応を分離して評価でき、界面電荷移動抵抗や拡散抵抗の評価に使われている。

光強度変調光電流(Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy, IMPS)および光電圧分光法(Intensity Modulated photoVoltage Spectroscopy, IMVS)は、微小な励起光強度の正弦波変調に対して短絡光電流および開回路電圧の伝達関数を測定し、周波数領域で解析する手法である。IMPSからは電子拡散時間(電子拡散係数)、IMVSからは電子寿命(再結合速度定数)を求められることができ、光キャリアの時定数の評価に使われている。

4. 研究成果

(1) WO₃ 微粒子膜の電気化学インピーダンス測定

光照射下で WO₃ 微粒子膜電極の交流インピーダンス測定を行い、電極の内部抵抗を評価することで光電流との関わりを調べた。導電性基板には Ti 板、スズドープ酸化インジウム(ITO) ガラス、フッ素ドープ酸化スズ(FTO) ガラスを用いた。0.1 M の硫酸水溶液中(pH=1)に浸した WO₃ 微粒子膜電極の電流-電位曲線の結果のうち、銀-塩化銀電極基準+0.8 V の電位における光電流を、それぞれの電極の焼成温度に対してプロットした

結果を図 3 に示す。Ti 板を用いた電極では 650 の焼成温度まで光電流が増加した。一方、FTO ガラスと ITO ガラスを用いた電極では高温焼成によって光電流が著しく減少した。光電流が減少したのは焼成温度を高くしたことにより、基板の表面抵抗が上昇したためであると考えられたが、ITO ガラスの表面抵抗はほとんど変化していなかった。Ti 板では、焼成温度の上昇と共に酸化皮膜が形成され著しく表面抵抗が上昇した。しかし、表面抵抗と光電流に相関は見られなかった。

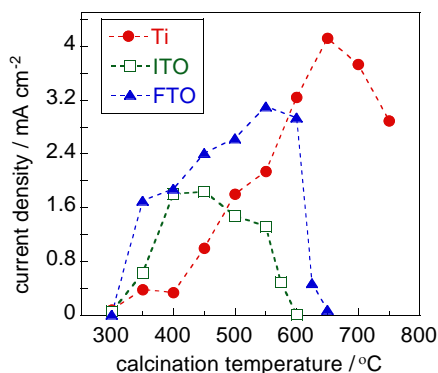


図 3. WO₃ 微粒子膜の電位+0.8 V における光電流の焼成温度依存性

そこで、交流インピーダンス法を用いて正弦波交流電位を印加したときの応答電流を測定し、複素平面上にナイキストプロットで示した(図 4)。プロットは容量性半円の軌跡となり、Ti 板を用いて高温で焼成した電極においてのみ、二つの容量性半円が現れた。この時定数の異なる内部抵抗の大きさは、照射強度に依存しなかった。さらに、この抵抗値が小さい電極では、光電流が向上していることが分かった。

新たに分離評価できた抵抗成分は光照射強度に依存しなかったことから、Ti 板と粒子の接触抵抗であると考えられる。したがって、小さな抵抗値は、Ti 板の酸化皮膜と WO₃ 粒子との接触の良好性を示していると考えられる。

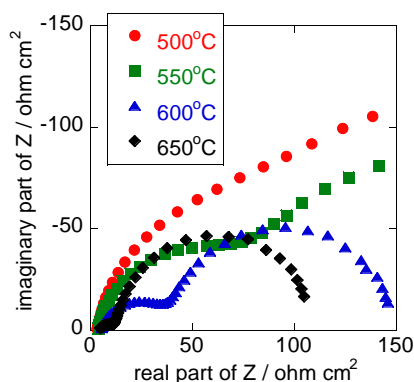


図 4. Ti 板を用いた電極の高温焼成時のインピーダンススペクトル

(2) WO₃ 光電極反応の電気化学インピーダンス法による解析

光電極反応における電気化学インピーダンススペクトルの測定は容易であるが、その解釈は一義的ではない。本研究では、WO₃ 電極における光誘起キャリアの反応速度定数を求めることを目的として、インピーダンススペクトルの光強度依存性を調べた。

n 型半導体電極によるメタノールの光酸化反応において、電荷移動反応、及び電荷再結合が表面準位で生じる単純なモデルを考えた。表面準位に捕捉された正孔濃度の定常状態近似より、表面反応速度 ν は、 $\nu = I\alpha k_r / (k_r + k_{ct})$ となる。ここで、 I は光子束密度、 α は吸収率をあらわす。この式から、電極反応による光電流 $i_{\text{photo}} = 2F\nu$ (F はファラデー定数、メタノールの酸化による電流 2 倍効果を考慮) は、光子束密度に比例することがわかる。実際に、電流 - 電位曲線から見積もった光電流値は照射光強度に比例して大きくなった。ここで、見かけの量子収率 ϕ は、 $\phi = 2\nu/I = 2\alpha k_{ct} / (k_r + k_{ct})$ であらわされ、光強度によらず一定である。電極電位をアノード側にするにつれて量子収率が向上するのは、伝導帯電子の表面密度が減少し、 k_r が小さくなるためと考えられる。

異なる照射光強度において、電極反応のインピーダンススペクトルを測定したところ、複素平面上に一つの容量性半円を描いた。そこで、抵抗 R_1 に R_2 -CPE 並列回路が直列接続した等価回路でフィッティングして各成分を評価した。ここで、CPE はキャパシタンスに由来する成分である。直流抵抗 R_1 は主に溶液の抵抗に由来すると考えられ、照射光強度依存性を示さなかった。一方、 R_2 は光強度が大きくなるにつれて小さくなった。種々の光強度下にて得られた R_2 と光電流の関係をプロットしたところ、 R_2 が小さいから光電流が大きいわけではなく、 R_2 が大きくても電極電位が正に大きい場合には光電流が大きかった。また、抵抗成分 R_1 と R_2 の和の逆数に対して、電流 - 電位分極曲線における傾きをプロットしたところ、比例関係が得られた。このことから、交流回路における電位差と電流の比というインピーダンスの定義通り、抵抗成分の値の逆数が、電流 - 電位分極曲線の傾きに対応していることが確認できた。

R_2 が再結合や電荷移動の情報を内包していることは間違いがないが、 R_2 だけから速度定数 k_r や k_{ct} を解析することはできない。そこで、容量性半円の頂点の角周波数 ($\omega_{\text{max}} = 2\pi f_{\text{max}} = 1/R_2C$) から k_{ct} を導出し、これを用いて抵抗成分から k_r を導出する方法が報告されている。本研究において、 ω_{max} を評価したところ、照射光強度にほぼ比例することがわかった。本来、 k_{ct} に光強度依存性はないので、 k_{ct} と ω_{max} との間に単純な関係があるなら ω_{max} も光強度に依存しないはずである。このことから、 ω_{max} から速度定数を導出することは難しいと考えられる。

電気化学インピーダンス測定から電子-正孔の再結合速度定数 k_r と電荷移動速度定数 k_{ct} を求められると期待されたが、一つの容量性半円の ω_{max} や抵抗成分の値から、光誘起キャリアの速度定数 k_r や k_{ct} を直接的に導出することは困難であることがわかった。

(3) WO₃ 光電極反応の光強度変調光電流分光法 (IMPS) による解析

高性能な光電極を開発するために、IMPS を用いて定常状態での光励起電子プロセスの評価を行った。本研究では、光励起電子の拡散速度定数 k_{ct} と再結合速度定数 k_r を導出し、電極性能に対する電極電位の影響を明らかにすることを目的とした。

IMPS の測定にあたり、光電流の時間依存性を測定した。光照射した直後は時間経過とともに光電流が急激に減少したため、360 秒後の定常状態における光電流から見かけの量子収率を求めた。この定常状態における量子収率は、予想とは異なり、照射光強度に依存し、光強度が高くなるにつれて低下した。また、電位を正に大きくすると、量子収率は向上した。

IMPS では、照射光強度の微小変調を考慮し、光電極反応のモデルから拡散速度定数 k_{ct} と再結合速度定数 k_r に関する物質収支式を求め、光電流を光強度で微分した伝達関数 $H(\omega)$ の理論式を導出した。IMPS 測定で得られた $H(\omega)$ はのナイキストプロットから、半円の頂点の周波数 f_{max} 、及び実数軸と交わる点 $Re\{H(0)\}$ を求め、導出した理論式に代入することで各速度定数 k_{ct} と k_r を得た。

各速度定数 k_{ct} と k_r の照射光強度依存性を図 5 および図 6 に示す。光強度が高くなるにつれて、 k_{ct} と k_r は増加し、その増加率は k_r の方が大きかった。また、電位を正に大きくすると、 k_r が著しく小さくなった。このことから、 k_r が小さくなった結果、量子収率が向上したといえる。

IMPS 測定により各速度定数および見かけの量子収率を求めた結果、照射光強度や電位の変化によって速度定数が大きく異なることが明らかになった。

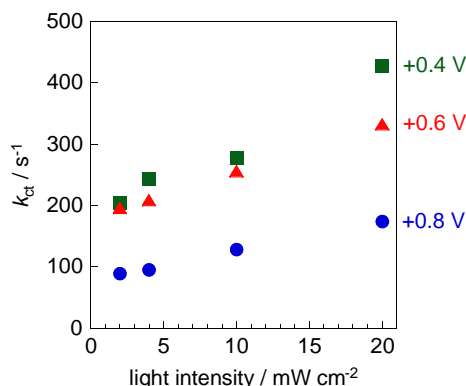


図 5. 拡散速度定数 k_{ct} の光強度依存性

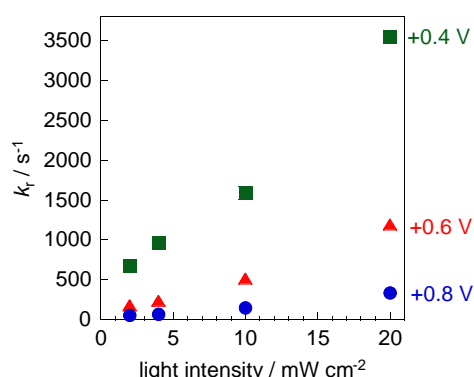
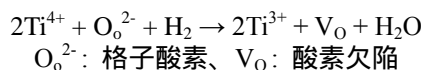


図 6. 再結合速度定数 k_r の光強度依存性

(4) チタン板表面上のルチル型 TiO₂ 膜の光触媒特性

高温焼成したルチル型 TiO₂ 粉末を水素気流下で水素還元処理すると、酸化剤を含む水溶液からの光酸素生成反応における光触媒活性が向上することを見出した。これは、次式に示すような酸素欠陥量あるいは Ti³⁺量 (ドナー密度) の増加に由来した変化と考えられるが、検討は不十分であった。



そこで本研究では、チタン板表面上にルチル型 TiO₂ 膜 (Ti-900) を形成し、光酸素生成速度とドナー密度の関係を調査した。ルチル型 TiO₂ 膜は、300 ~ 500°C の各温度で 2 時間水素還元処理した。

焼成および水素還元処理によって得たルチル型 TiO₂ 膜の XRD 測定の結果、全ての試料が単相のルチル型構造を有していた。300°C で水素還元処理しても光酸素生成速度に大きな変化は見られなかったが、400°C や 500°C では光酸素生成速度が大きく向上した。

周波数 1000 Hz のもと、各電位でインピーダンスを測定して得た空間電荷層の微分容量を Mott-Schottky プロット解析し、TiO₂ 膜のフラットバンド電位とドナー密度を評価した。300°C ではドナー密度に大きな変化は見られなかった。しかし、400°C や 500°C では Mott-Schottky プロットの勾配が急になり、ドナー密度が大きく向上した。また、300°C で水素還元処理したルチル型 TiO₂ 膜の表面抵抗は Ti-900 と同様に高く、低い導電性を示した。400°C や 500°C では TiO₂ 膜の表面抵抗が大きく低下し、高い導電性を示した。

比較的高温での水素還元処理によって、伝導帯の電子密度が向上することで導電性が高くなった試料では、光励起電子が移動しやすいと考えられる。また、ドナー密度が向上することでバンドベンディング (空間電荷層のポテンシャル降下) が大きくなり、光励起電子と正孔の再結合が抑制される。これらの結果、光酸素生成速度が向上したと考えられる。

ルチル型 TiO₂ 膜のドナー密度を電気化学

的に評価することで、水素還元処理によるドナー密度の増加と光酸素生成速度の向上の間に相関があることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計9件, 査読有り)

¹ S. S. Thind, K. Rozic, F. Amano, A. Chen, "Fabrication and photoelectrochemical study of WO₃-based bifunctional electrodes for environmental applications", *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177, pp.464-474, 2015.
doi: 10.1016/j.apcatb.2015.04.033

² F. Amano, M. Nakata, "High-Temperature Calcination and Hydrogen Reduction of Rutile TiO₂: A Method to Improve the Photocatalytic Activity for Water Oxidation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 158-159C, pp.202-208, 2014.
doi: 10.1016/j.apcatb.2014.04.025

³ F. Amano, M. Nakata, E. Ishinaga, "Photocatalytic Activity of Rutile Titania for Hydrogen Evolution", *Chemistry Letters*, 43(4), pp.509-511, 2014.
doi: 10.1246/cl.131124

⁴ F. Amano, T. Ebina, B. Ohtani, "Enhancement of Photocathodic Stability of P-type Copper(I) Oxide Electrodes by Surface Etching Treatment", *Thin Solid Films*, 550 (1), pp.340-346, 2014.
doi: 10.1016/j.tsf.2013.10.122

⁵ F. Amano, E. Ishinaga, A. Yamakata, "The Effect of Particle Size on the Photocatalytic Activity of WO₃ Particles for Water Oxidation", *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (44), pp.22584-22590, 2013.
doi: 10.1021/jp408446u

⁶ F. Amano, M. Nakata, K. Asami, A. Yamakata, "Photocatalytic Activity of Titania Particles Calcined at High Temperature: Investigating Deactivation", *Chemical Physics Letters*, 579, pp.111-113, 2013.
doi: 10.1016/j.cplett.2013.06.038

⁷ F. Amano, K. Nogami, B. Ohtani, "Enhanced Photocatalytic Activity of Bismuth-Tungsten Mixed Oxides for Oxidative Decomposition of Acetaldehyde under Visible Light Irradiation", *Catalysis Communications*, 20, pp.12-16, 2012.
doi: 10.1016/j.catcom.2011.12.038

⁸ F. Amano, M. Tian, B. Ohtani, A. Chen, "Photoelectrochemical Properties of Tungsten Trioxide Thin Film Electrodes Prepared from Facet-Controlled Rectangular Platelets", *Journal*

of Solid State Electrochemistry, 16, pp.1965-1973, 2012.

doi: 10.1007/s10008-011-1586-2

⁹ F. Amano, M. Tian, G. Wu, B. Ohtani, A. Chen, "Facile Preparation of Platelike Tungsten Oxide Thin Film Electrodes with High Photoelectrode Activity", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3, pp.4047-4052, 2011.

doi: 10.1021/am200897n

(学会発表)(計23件)

¹ 古賀慎一郎・天野史章、「酸化タンゲステン光電極反応の光強度変調光電流分光法(IMPS)による解析」, 第115回触媒討論会(触媒討論会A), 2015年3月24日、成蹊大学(東京都)

² 天野史章・古賀慎一郎、「酸化タンゲステン光電極反応の電気化学インピーダンス法による解析」, 第115回触媒討論会(触媒討論会A), 2015年3月24日、成蹊大学(東京都)

³ 古賀慎一郎・天野史章、「The evaluation of photoelectrode efficiency and internal resistance of WO₃ particulate films for water oxidation», *2014 International Conference on Artificial Photosynthesis*, 2014年11月26日、淡路夢舞台国際会議場(兵庫県)

⁴ 中田真嗣・天野史章、「Hydrogen reduction treatment on visible-light-responsive titania photocatalysts codoped with tantalum and chromium», *2014 International Conference on Artificial Photosynthesis*, 2014年11月26日、淡路夢舞台国際会議場(兵庫県)

⁵ 濤崎亮輔・天野史章、「Effects of cation doping with different oxidation numbers on rutile titania photocatalysts for water oxidation», *2014 International Conference on Artificial Photosynthesis*, 2014年11月25日、淡路夢舞台国際会議場(兵庫県)

⁶ 古賀慎一郎・天野史章、「WO₃微粒子膜の光電極性能と内部抵抗の評価」, 第114回触媒討論会(触媒討論会A), 2014年9月26日、広島大学 東広島キャンパス(広島県)

⁷ 中田真嗣・天野史章、「水素還元処理した可視光応答性ドーブ型TiO₂の光触媒特性評価」, 第8回触媒道場, 2014年9月1日、北九州ハイツ(福岡県) ポスター賞(触媒学会西日本支部長賞)

⁸ 天野史章・山方啓、「酸化タンゲステン粒子の光触媒活性に対する粒子サイズ効果」, 第33回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 2014年7月18日、東京理科大学 葛飾キャン

パス(東京都)

9 古賀慎一郎・天野史章、「WO₃ 微粒子膜の光電極性能と内部抵抗の評価」、第 5 1 回化学関連支部合同九州大会、2014 年 6 月 29 日、北九州国際会議場(福岡県)

10 濤崎亮輔・天野史章、「等原子価および異原子価カチオンを添加したルチル型 TiO₂ の光触媒活性」、第 5 1 回化学関連支部合同九州大会、2014 年 6 月 28 日、北九州国際会議場(福岡県)

11 Fumiaki Amano, Masashi Nakata, Kenji Asami, "High-Temperature Calcination and Hydrogen Reduction of TiO₂ Photocatalysts: An Efficient Method to Improve the Photocatalytic Activity", *The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6)*, 16 October 2013, Taipei (Taiwan)

12 Masashi Nakata, Fumiaki Amano, Kenji Asami, "Oxygen Vacancy Control of Rutile Titanium Dioxide Particles for Photocatalytic Oxygen Evolution from Water", *The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6)*, 16 October 2013, Taipei (Taiwan)

13 中田真嗣・天野史章・朝見賢二、「水素還元処理したルチル型酸化チタン光触媒の物性評価」、第 112 回触媒討論会、平成 25 年 9 月 18 日、秋田大学(秋田県)

14 天野史章・古賀慎一郎・朝見賢二、「インピーダンス法による酸化タンゲステン電極の光電気化学特性評価」、第 50 回化学関連支部合同九州大会、平成 25 年 7 月 6 日、A I Mビル(福岡県)

15 中田真嗣・天野史章・朝見賢二、「酸化チタン光触媒に対する水素還元処理効果の検討」、第 50 回化学関連支部合同九州大会、平成 25 年 7 月 6 日、A I Mビル(福岡県)

16 天野史章・中田真嗣・山崎晋平・朝見賢二・山方啓、「水の光接触酸化反応に及ぼす光励起電子寿命の影響」、第 111 回触媒討論会、2013 年 3 月 26 日、関西大学(大阪府)

17 中田真嗣・天野史章・朝見賢二、「水からの酸素生成反応における酸化チタン粒子の光触媒活性」、第 111 回触媒討論会、2013 年 3 月 26 日、関西大学(大阪府)

18 天野史章、「光触媒反応の効率を決める要因と高活性光触媒の設計」、2012 年 11 月 13 日、平成 24 年度触媒学会西日本支部九州地区講演会、九州工業大学戸畑キャンパス(福岡県)、招待講演

19 天野史章、「平板状ナノ結晶子の集積化による光触媒材料高性能化」、2012 年 11 月 9 日、平成 24 年度触媒学会ナノ構造触媒研究会講演会、京都テルサ(京都府)、招待講演

20 天野史章・中田真嗣・山崎晋平・朝見賢二、「水の酸化用光触媒の活性支配因子の検討」、2012 年 9 月 25 日、第 110 回触媒討論会(討論会 A)、九州大学伊都キャンパス(福岡県)

21 天野史章・海老名紀廣・大谷文章、「硫化銅インジウム 微結晶膜を用いた光電気学的水素生成システム」、2012 年 3 月 29 日、第 109 回触媒討論会(討論会 A)、東京工業大学(東京都)

22 天野史章・大谷文章、「チタンドープ酸化鉄薄膜電極の光電気化学特性」、第 108 回触媒討論会(触媒討論会 B)、平成 23 年 9 月、北見工業大学(北海道)

23 Fumiaki Amano, Min Tian, Aicheng Chen, Bunsho Ohtani, "Photoelectrochemical Properties of Tungsten Oxide Film Electrodes with Plate-like Structures", *The 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, 平成 23 年 9 月、朱鷺メッセ(新潟県)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)
なし

取得状況(計 0 件)
なし

〔その他〕
ホームページ等
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者
天野 史章 (AMANO FUMIAKI)
北九州市立大学・国際環境工学部・准教授
研究者番号: 10431347

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし