

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17895

研究課題名(和文)近赤外光応答水分解光電極の開発

研究課題名(英文)Development of NIR light responsible photoelectrodes for water splitting

研究代表者

嶺岸 耕(MINEGISHI, TSUTOMU)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：40512992

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究「近赤外光応答水分解光電極の開発」においてはバンドギャップが小さく、近赤外光に対する光応答を有する半導体光電極を用いた水分解反応を検討した。CuInSe₂光カソードは1200 nmと近赤外域の光に応答し、かつオンセット電位が0.7 V vs. RHEという特性を示した。CuInSe₂の禁制帯幅を考慮すると特筆すべき特性で、光電気化学反応のポテンシャルを示す事ができた。また、ZnSeとCu(In,Ga)Se₂の固溶体が約900 nmとやはり近赤外域に吸収端を有し、かつ適切な表面修飾を施す事により0.9 V vs. RHEと高オンセット電位を示す、優れた材料であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In the research project “Development of NIR light responsible photoelectrodes for water splitting”, photoelectrochemical materials with long absorption edge were investigated. CuInSe₂ showed considerably long absorption edge of over 1200 nm with significantly high onset potential of 0.7 V vs. RHE in hydrogen evolution from water. In addition, we developed solid solution of ZnSe and Cu(In,Ga)Se₂ (ZnSe:CIGS) as a photocathode material. ZnSe:CIGS was found to be the promising material for hydrogen evolution from water under sunlight. Because, the photocathode composed of the solid solution showed high onset potential of 0.9 V vs. RHE and long absorption edge on about 900 nm.

研究分野：人工光合成

キーワード：水素
応答 太陽光 人工光合成 カルコゲナイド 光電気化学 光カソード カルコパイライト 近赤外光

1. 研究開始当初の背景

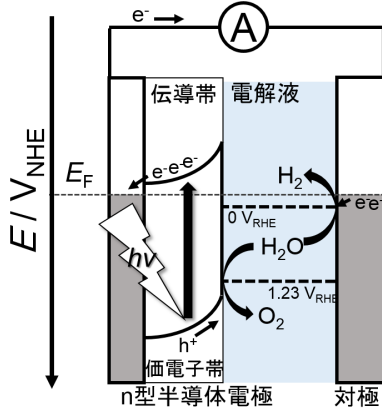


図1 n型半導体電極の概要。

再生可能エネルギーの開発は持続可能な社会構築に資するものとしてその重要性は年々高まっている。いわゆる“本多 藤嶋効果”が報告されて以来、半導体光電極や半導体光触媒を用いた水の直接分解は太陽エネルギーと水のみから水素を得る手法として注目され、盛んに研究されてきた。光を吸収すると半導体中には電子と正孔が励起され、電子は還元反応によって水素を、正孔は酸化反応をすることによって酸素を生成するというのが半導体光電極や半導体光触媒における水分解反応であるが、半導体光電極においては特に固液界面を利用してマクロに電荷分離を行って水分解反応を行う。半導体は多数キャリアが電子であるか、正孔であるかによってn型、p型の2種類に分けることができる。n型半導体が水に接触するとある電位にフェルミ準位が一致するように電荷移動が起こり、固液界面において空間電荷層が形成、結果として図1に示すようにバンドベンディングが生じる。この状態で半導体光電極中に光吸収によって電子と正孔が励起されると、少数キャリアである正孔は固液界面へと移動して水を酸化、酸素を生成し、多数キャリアである電子は対極へまわって水素を生成する。一方でp型半導体光電極ではn型の場合とは逆向きのバンドベンディングが生じ、光照射下で水を還元、水素を生成する。これらn型半導体光電極とp型半導体光電極を電気的に接続することによりそれらの駆動力を足し合わせ、単独では水分解反応を進行することができない半導体光電極を用いることができる。

地球上には基準太陽光(AM1.5G)において1m²あたり約1kWの太陽エネルギーが降り注いでいるが、非常に広範囲な波長に分布しており、どれだけ広範囲の波長の光を利用できるかで太陽エネルギー変換効率の限界が決まってしまう。図2に、ある波長より短波長の光をある量子収率で水分解反応に用いた場合のエネルギー変換効率を示す。太陽エネルギー変換効率10%で水素生成を達成するには、量子収率100%であれば約530nmま

での光を、量子収率50%であれば約650nmまでの光を利用する必要があることがわかる。以上より、当然のことながらより長波長の光を利用可能な材料を用いればより高効率化が望めることになる。一方で長波長化によってバンドギャップが小さくなるため、価電子帯上端(VBM)と水の酸化電位、伝導帯下端(CBM)と水の還元電位の差が小さくなり、電子・正孔の還元・酸化力が小さくなってしまふ。したがって単に長波長の光にตอบสนองする材料を用いただけでは極端に量子収率の低下を伴い、実用的なエネルギー変換効率を得ることは困難である。このような背景から以下に示すような研究目的を設定した。

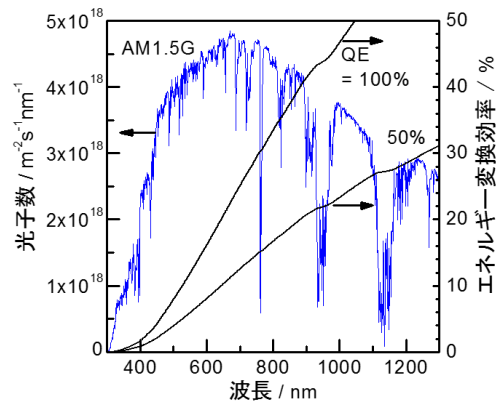


図2 基準太陽光(AM1.5G)照射下における吸収端波長とエネルギー変換効率の関係。

2. 研究の目的

本研究においては、上述したように長波長応答と効率的な水分解反応を両立し得ることを示すことが目的である。まず、電子・正孔の低下した酸化・還元力をいかに補い、効率的な水分解反応を進行するかについて考察する。半導体中の電子と正孔の化学ポテンシャルである擬フェルミ準位は次式の通りである。

$$E_{fn} - E_C = k_B T \ln \frac{n}{N_C} \quad \dots (1)$$

$$E_{fp} - E_V = k_B T \ln \frac{p}{N_V} \quad \dots (2)$$

ここで E_{fn} 、 E_{fp} は電子、正孔の擬フェルミ準位、 E_C 、 E_V は CBM、VBM のポテンシャル、 n 、 p は電子、正孔の濃度、 N_C 、 N_V は CBM、VBM の状態密度である。式(1)および(2)から半導体中の電子と正孔の擬フェルミ準位はキャリア濃度と CBM、VBM のポテンシャルで決まることがわかる。したがって、バンドギャップを小さくして長波長応答化した場合でも、より多くの電子・正孔を反応サイトに供給できれば効率的な反応を進行出来ることになる。以上より、長波長の光を利用しうるバンドギャップの小さな半導体材料を用いて水分解反応を効率よく進行するには

半導体電極の表面およびバルクに存在する 1)欠陥の低減はもとより、2)電荷分離による反応サイトへの電子・正孔の効率的な供給、といった光励起キャリアのダイナミクスに対する取り組みを、3)表面修飾による反応過電圧の低減と併せて行うことが必須であると考えられる。

本研究においてはバンドギャップが 1.0 eV と小さく、収端波長が 1240 nm と近赤外光まで利用可能な CuInSe_2 という材料を主な対象とし、i)高品質多結晶薄膜作製の検討、ii)多層構造化による電荷分離促進、iii)Pt 等の水素生成助触媒の担持、を行うことにより紫外～可視～近赤外光を利用した効率的な水分解の可能性を確認する事を目標として設定した。 CuInSe_2 は p 型半導体になることが知られており、これを水分解半導体光電極として利用した場合には水素生成極として動作する。この場合には電極表面では還元反応が進行するため、長時間にわたって安定的に水からの水素生成反応が進行することが期待できる。真空蒸着法によって高純度かつ結晶性の良い多結晶薄膜を得ることにより 1)欠陥の低減に関する知見が得られる。また、CdS や ZnS あるいは In_2S_3 といった n 型半導体材料を CuInSe_2 電極上へ形成することにより、電極表面に p-n 接合を形成され、電荷分離が促進される。この手法は類似材料である CuInS_2 において高性能化に効果的であることがすでに確認されている。この取り組みによって 2)電荷分離による反応サイトへの電子・正孔の効率的な供給、の効果を検討することが出来る。最後に、Pt 等の水素生成過電圧の小さな触媒を用いて電極を表面修飾することにより 3)表面修飾による反応過電圧低減に関する知見が得られる。

研究開始時点において真空蒸着による高品質試料作製が可能で状況であり、また、CdS 等の n 型半導体材料による多層構造化に関しては世界に先駆けてその有用さを実証していた。高品質な半導体光電極の実現と多層構造化によるユニークなキャリアダイナミクス制御、半導体デバイスシミュレーションを駆使した光電気化学特性の精密解析によってこれまでに前例のない、近赤外光を効率的に利用可能な水素生成反応系の実現を目指して研究に取り組んだ。

なお、本研究においては主として多結晶薄膜系を扱うが、これまでに開発してきた粒子転写法を適用することにより、金属箔上に光触媒微粒子を固定化した光触媒シートへも多層構造化や表面修飾は適用可能であることがわかっている。

3. 研究の方法

多元蒸着法によって高品質な CuInSe_2 薄膜の作製に取り組んだ。この際に、バンドギャップが大きくなりすぎない範囲で In を一部 Ga に置換することも検討した。表面修飾として化学浴堆積法および光電着法により CdS

および Pt を堆積、電荷分離と水素生成反応を促進した。また、それらの試料の光電気化学特性を評価した。

この他、新規な近赤外光応答光触媒電極の開発にも取り組んだ。吸収端が約 460 nm の ZnSe と約 1100 nm の $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) の固溶体 (ZnSe:CIGS) の薄膜を多元蒸着法によって調製、光電気化学特性を検討した。ZnSe と CIGS の比率を変えた一連の試料を調製し、構造特性からバンドギャップ等の特性を精査し、その水分解応用へのポテンシャルを確認した。また、 CuInSe_2 の場合と同様に表面修飾を検討した上で光電気化学特性を検討した。

4. 研究成果

本研究「近赤外光応答水分解光電極の開発」においては近赤外光まで利用した水分解反应用光電極の可能性を実証することを目的とし、バンドギャップが小さく近赤外光に対する光応答を有する半導体光電極を用いた水分解反応を検討した。

CuInSe_2 という材料を主な対象とし、i)高品質薄膜作製の検討、ii)多層構造化による電荷分離促進、iii)Pt 等の水素生成助触媒の担持、を行うことにより紫外～可視～近赤外光を利用した効率的な水分解の検討を行った。結果、CdS 層を用いて多層構造化、電化分離を促進し、さらに Pt によって水素生成反応の過電圧を低減した Pt/CdS/ $\text{Cu}_{0.98}\text{In}_{1.28}\text{Se}_2$ 薄膜電極が疑似太陽光照射下、0 V vs. RHE において 5.5 mA cm^{-2} と大きな光カソード電流を示した。この電極に各波長の単色光を照射した結果、 $\lambda \leq 1200 \text{ nm}$ の光に対して明瞭なカソード応答が観測された。さらに、In を一部 Ga に置き換えた $\text{Cu}_{0.98}\text{In}_{1.21}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ を作製し表面修飾を施したところ、吸収端波長は約 1200 nm と長波長であり、かつ光応答のオンセット電位が 0.7 V vs. RHE と比較的高いものが得られている。この 0.7 V vs. RHE というオンセット電位は反応の駆動力として 0.7 V 以上が得られていることを意味する。 CuInSe_2 はバンドギャップが 1.0 eV と小さいことを考慮すると特筆すべき特性であり、光電気化学あるいは光触媒反応のポテンシャルを示すものである。(学会発表, 参照)

このほか、検討の過程で近赤外域の光を利用可能な水素生成光電極材料を CuInSe_2 のほかにもいくつか見出しており、それらの検討も行った。検討の結果、 $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ という組成の材料が 900 nm と近赤外域に吸収端を有し、かつ、オンセット電位がおおよそ 0.9 V vs. RHE と優れた光触媒電極となることを見いだした。 $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ は吸収端を約 450 nm に有する ZnSe と、吸収端を約 1100 nm に持つ $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ の混晶であるが、組成比が上記の値となったときに、1)水分解に非常に適した電子構造、2)近赤外域の吸収端波長、3)光カソード特性、を兼ね備え、結

果的に上述したような特性が得られている。また、光電子分光や電気化学インピーダンス測定といった精密評価の結果に基づいた固液界面のバンド構造の検討から、特に $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ の電子構造のためにオンセット電位が高くなっていることが明らかになった。さらに、本電極のポテンシャルを確認する事を目的として疑似太陽光照射下での水の全分解反応を検討した。 $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ からなる水素生成光触媒電極と BiVO_4 からなる酸素生成光触媒電極と組み合わせることにより、太陽エネルギー変換効率にして 0.91% で水分解反応を進行する事が確認された。(雑誌論文 参照)

以上のように本研究課題においては効率的に水からの水素生成反応を進行する新規な近赤外光応答光触媒電極の開発のみならず、紫外・可視光から近赤外光にまで至る、太陽光の幅広い波長領域利用した水分解反応系の構築にも成功した。

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 11 件)

Jingyuan Liu, Takashi Hisatomi, Dharmapura H. K. Murthy, Miao Zhong, Mamiko Nakabayashi, Tomohiro Higashi, Yohichi Suzuki, Hiroyuki Matsuzaki, Kazuhiko Seki, Akihiro Furube, Naoya Shibata, Masao Katayama, Tsutomu Minegishi, and Kazunari Domen, “Enhancement of Charge Separation and Hydrogen Evolution on Particulate $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ Photocathodes by Surface Modification” *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 375–379.

DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b02735

(査読有り)

Jin Su, Tsutomu Minegishi, Masao Katayama and Kazunari Domen, “Photoelectrochemical hydrogen evolution from water on a surface modified CdTe thin film electrode under simulated sunlight” *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 4486–4492.

DOI: 10.1039/C6TA10490H

(査読有り)

Hiroyuki Kaneko, Tsutomu Minegishi, Mamiko Nakabayashi, Naoya Shibata, and Kazunari Domen “Enhanced Hydrogen Evolution under Simulated Sunlight from Neutral Electrolytes on $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ Photocathodes Prepared by a Bilayer Method” *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 15329–15333.

DOI: 10.1002/anie.201609202

(査読有り)

Yosuke Kageshima, Tsutomu Minegishi, Takashi Hisatomi, Tsuyoshi Takata, Jun Kubota, and Kazunari Domen “Synthesis of Concentrated Methylcyclohexane as Hydrogen Carrier through Photoelectrochemical Conversion of Toluene and Water” *ChemSusChem* 2017, 10, 659–663.

DOI: 10.1002/cssc.201601758

(査読有り)

Hiroyuki Kaneko, Tsutomu Minegishi, Mamiko Nakabayashi, Naoya Shibata, Yongbo Kuang, Taro Yamada, Kazunari Domen, “A Novel Photocathode Material for Sunlight-Driven Overall Water Splitting: Solid Solution of ZnSe and $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ” *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 4570–4577.

DOI: 10.1002/adfm.201600615

(査読有り)

Yosuke Goto, Jeongsuk Seo, Kazunori Kumamoto, Takashi Hisatomi, Yoshikazu Mizuguchi, Yoichi Kamihara, Masao Katayama, Tsutomu Minegishi, and Kazunari Domen, “Crystal Structure, Electronic Structure, and Photocatalytic Activity of Oxysulfides: $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{ZrS}_2\text{O}_8$, $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{TiS}_2\text{O}_8$, and $\text{La}_2\text{Nb}_2\text{TiS}_2\text{O}_8$ ” *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 3674–3679.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00247

(査読有り)

Yelin Ham, Tsutomu Minegishi, Takashi Hisatomi and Kazunari Domen, “A SrTiO_3 photoanode prepared by the particle transfer method for oxygen evolution from water with high quantum efficiencies” *Chem. Commun.*, 2016, 52, 5011–5014.

DOI: 10.1039/c6cc00497k

(査読有り)

Jin Hyun Kim, Hiroyuki Kaneko, Tsutomu Minegishi, Jun Kubota, Kazunari Domen and Jae Sung Lee “Overall Photoelectrochemical Water Splitting using Tandem Cell under Simulated Sunlight” *ChemSusChem* 2016, 9, 61–66.

DOI: 10.1002/cssc.201501401

(査読有り)

Jingyuan Liu, Takashi Hisatomi, Masao Katayama, Tsutomu Minegishi, Jun Kubota and Kazunari Domen, “Effect of particle size of $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ on photoelectrochemical properties in solar hydrogen evolution” *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 4848–4854.

DOI: 10.1039/c5ta10731h

(査読有り)

Jeongsuk Seo, Tsuyoshi Takata, Mamiko Nakabayashi, Takashi Hisatomi, Naoya Shibata, Tsutomu Minegishi, and Kazunari Domen, “Mg–Zr Cosubstituted Ta_3N_5

Photoanode for Lower-Onset-Potential Solar-Driven Photoelectrochemical Water Splitting” J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 12780–12783.

DOI: 10.1021/jacs.5b08329

(査読有り)

Hiroyuki Kaneko, Tsutomu Minegishi and Kazunari Domen, “Chalcopyrite Thin Film Materials for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution from Water under Sunlight” Coatings, 2015, 5, 293-311.

DOI:10.3390/coatings5030293

(査読有り)

[学会発表](計9件)

Tsutomu Minegishi “Photocatalytic Materials for Solar Hydrogen Production from Water” International Symposium on Dynamic Process of Chemical Reaction and Catalysis on Surfaces, 2016/12/22-2016/12/24, Xiamen (CHINA).

Tsutomu Minegishi “Photoelectrodes for sunlight driven fuel production” The 6th Sino-Japan Young Chemists Forum, 2016/6/30-2016/7/2, Dalian (CHINA).

Tsutomu Minegishi and Kazunari Domen “Solar Hydrogen Production from Water on Chalcogenide Photocathodes” 13th International Conferences on the Chemistry of Selenium and Tellurium, 長良川国際会議場(岐阜県岐阜市).

兼古寛之, 嶺岸 耕, 堂免一成 “ZnSe-CIGS 薄膜光カソードの光電気化学特性への調製条件の効果”日本化学会第96回春季年会, 2016/3/24-2016/3/27, 同志社大学(京都府京田辺市).

久富隆史, 岡村晋太郎, 劉セイ媛, 篠原雄貴, 植田紘一郎, 東智弘, 片山正士, 嶺岸 耕, 堂免一成 “La₅Ti₂Cu_{1-x}Ag_xS₅O₇ 固溶体粉末の合成と可視光照射下における光電気化学的水分解反応への応用”第117回触媒討論会, 2016/3/21-2016/3/22, 大阪府立大学(大阪府堺市)

Tsutomu Minegishi, Hiromu Kumagai and Kazunari Domen “Hydrogen Evolution from Water using Cu(In,Ga)Se₂ Photocathodes Modified With Nanometer-thick Conductor Layers” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 2015/12/15-2015/12/20, Honolulu (U.S.).

Jin Su, Tsutomu Minegishi and Kazunari Domen “Photoelectrochemical properties BaTaO₂N/BaTiO₃/Ti photoanode” 第116回触媒討論会, 2015/9/21-2015/9/23, 三重大学(三重県津市).

杉崎 匠, 嶺岸 耕, 兼古 寛之, 堂免 一成 “吸収端を 1240 nm にもつ CuInSe₂ 薄膜光カソードによる水からの水素発生” 第 34 回光がかかわる触媒化学シンポジ

ウム, 2015/6/19, 東京工業大学(東京都目黒区).

Sho Sugisaki, Tsutomu Minegishi and Kazunari Domen “Photoelectrochemical Water Reduction Using CuInSe₂ Electrodes with Absorption Edge of 1240 nm” The 7th Seminar of A3 Foresight Program, 2015/5/31-2015/6/2, Dalian (CHINA).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

嶺岸 耕 (MINEGISHI, Tsutomu)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：40512992