

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 12 日現在

機関番号：13102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870254

研究課題名(和文)光誘起結晶化プロセスによる高機能水還元電極の創出

研究課題名(英文)Preparation of Highly-Functional Photocathodes for Water Reduction Using a Photo-Induced Crystallization Process

研究代表者

西川 雅美(NISHIKAWA, MASAMI)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20622393

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)：水還元用Cu₂O光電極の反応中の自己還元を抑制し反応安定性を向上させるには、TiO₂反応安定化層との複合プロセスが必要である。エキシマレーザーを用いれば、不活性なCuOに酸化されやすいCu₂O層を、高活性を維持した状態で、結晶性のTiO₂層と複合できることを明らかにした。得られたTiO₂/Cu₂O光電極は、Cu₂O内の励起電子がTiO₂に移動しやすく、その結果、活性劣化の原因となる自己還元が起こらず、高い反応安定性を有していることを確認した。本複合プロセスは、TiO₂層のみを選択的に結晶化できるため、熱処理に不向きな全ての光電極に反応安定性を付与することが可能であり、その基盤技術を確立できた。

研究成果の概要(英文)：To prevent photocorrosion of Cu₂O photocathodes for water reduction, a composite technique of crystalline TiO₂ layers for reaction stabilization has been desired. In a usual furnace heating process, Cu₂O was oxidized to CuO which was inactive for water reduction during the crystallization reaction of TiO₂. In contrast, We successfully prepared the crystalline TiO₂ layer on the Cu₂O photocathode without the generation of inactive CuO phase using an excimer laser assisted metal organic deposition process. For the TiO₂/Cu₂O photocathodes obtained, photoexcited electrons in the Cu₂O can easily transfer to the TiO₂ layer, resulting in the prevention of photocorrosion. We demonstrated that this composite technique can be applicable for any kinds of photoelectrodes to raise their reaction stabilization because the TiO₂ stabilization layer alone can be crystallized with no heat damage to the materials of the photoelectrode unlike the furnace heating process.

研究分野：無機工業材料

キーワード：光電極 エキシマレーザー 水還元 光電流 光触媒 Cu₂O

1. 研究開始当初の背景

次世代のエネルギー技術として重要な太陽光と水から水素を製造する光電極の実用化には、水の還元効率に加えて、長期使用に伴った活性劣化を引き起こさない「反応安定性」が重要である。例えば、 Cu_2O 、 GaP 等の金属リン化合物、 CdS 等の金属硫化物は、可視光を吸収し、水を還元して水素を製造可能なエネルギー構造を有するが、反応中に励起子の一部は、水ではなく半導体材料自身を還元もしくは酸化（自己還元もしくは自己酸化）するため、活性は減衰し、長期使用は困難である (J. Phys. Chem. 87, 3807 (1983))。

この自己還元・酸化を防ぐには、化学安定性の高い TiO_2 層を半導体光電極上に複合化させ、励起子を TiO_2 層に移動させることが有効である(図 1)。しかし、 TiO_2 を結晶化するための熱処理工程において、上記の半導体材料(Cu_2O 、金属リン化合物、金属硫化物)は容易に水還元の不活性な酸化物相に変化するため、従来の複合プロセスでは、半導体層の活性を維持した状態で結晶性の TiO_2 層を複合化することが出来なかった。例えば、従来の $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光電極は、 Cu_2O の CuO への酸化を防ぐために熱処理温度が低く、 TiO_2 の結晶化が不十分であるため、反応中の自己還元を防ぐには至っていない (Nature Materials, 10, 456 (2011))。そのため、半導体材料に熱ダメージを与えることなく TiO_2 のみを選択的に結晶化可能なプロセスを確立し、高い反応安定性の光電極を創出することが望まれていた。

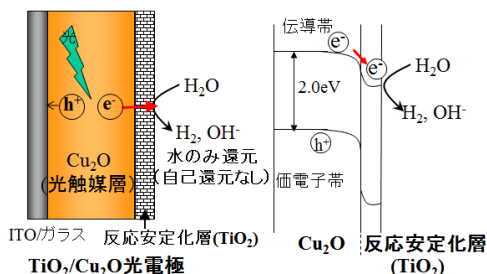


図 1 TiO_2 複合による Cu_2O 光電極の自己還元防止機構

2. 研究の目的

Cu_2O 光電極をモデル材料として、局所的かつ瞬時の熱的効果が期待できるエキシマレーザーを用いて、 Cu_2O と結晶性 TiO_2 層との複合化技術を確立し、反応中の自己還元を防ぐことにより反応安定性を向上させることを目的とした。具体的には、エキシマレーザーの照射条件(レーザーフルエンス、ショット数)を詳細に検討し、これらが TiO_2 の結晶性、 CuO 生成量(Cu_2O への熱ダメージ量)、反応安定性(自己還元抑制)に与える影響を明らかにし、高い水の還元効率と反応安定性を兼ね備えた光電極を創出することを目指した。さらに、 Cu_2O 以外の光電極材料への展開も視野に入れ、高機能な複合光電極の設計指針を得ることを目指した。

3. 研究の方法

3-(1) 電析法による Cu_2O 光電極の作製

pH=9、 80°C に調整した硫酸銅と酒石酸の電解液を用いて、 -0.4 V (vs. Ag/AgCl) の電圧を印加することで透明導電性基板上に Cu_2O 層を製膜した。その後、電気炉による 150°C 1h の熱処理を行い、 Cu_2O 光電極を得た。

3-(2) エキシマレーザーによる TiO_2 複合化

得られた Cu_2O 光電極上に TiO_2 の前駆体溶液をスピコートし、 200°C で乾燥した後に、 KrF エキシマレーザー($\lambda:248\text{ nm}$)を TiO_2 前駆体膜表面から照射して、 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光電極を得た。エキシマレーザーのフルエンスは $20\text{--}80\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、繰り返し周波数は 10 Hz にした。

3-(3) $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光電極の評価

作製した $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光電極の結晶性および表面形態は、薄膜 XRD、走査型電子顕微鏡により評価した。また、レーザー照射下における光電極の温度は、一次元熱伝導方程式を用いて計算した。光電極の反応安定性は、水中におけるサイクリックボルタンメトリーおよびクロノアンペロメトリー測定により評価した。

4. 研究成果

4-(1) エキシマレーザーを用いて作製した $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光電極の結晶性評価

作製した $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光電極の XRD パターンを図 2 に示す。レーザーフルエンスが $40\text{--}80\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の範囲内で作製した光電極は、全てルチル相に起因する TiO_2 相の回折ピークが観測された。 TiO_2 の回折ピークの強度は、レーザーフルエンスに比例せず、 $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で最大となり、高いレーザーフルエンス ($80\text{ mJ}/\text{cm}^2$) では減少した。また、 Cu_2O が酸化されて生成する CuO 量は、 $60\text{ mJ}/\text{cm}^2$ が最大となり、 $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$ では CuO 生成量は小さいことがわかった。特に、照射ショット数が少ない場合(12000 ショット数まで)では、 CuO はほとんど生成されていないことがわかった。

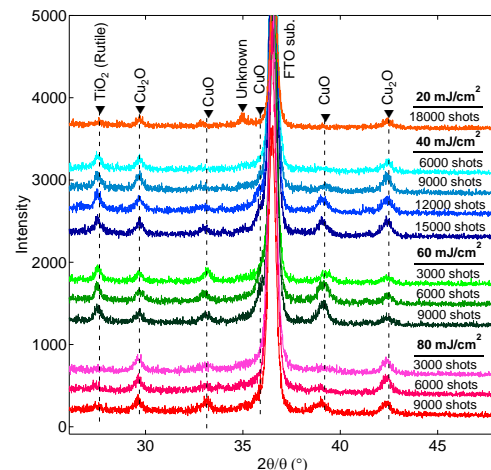


図 2 エキシマレーザー照射後の $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光電極の XRD パターン

TiO₂の結晶化およびCuOの生成挙動を考察するために、レーザー照射下における光電極温度を計算した結果を図3に示す。40 mJ/cm²ではTiO₂の表面温度は800°C程度、80 mJ/cm²では1600°C程度に上昇する。ルチル相のTiO₂は700°C程度で結晶化するため、40 mJ/cm²以上でTiO₂回折ピークが観測できたのは、ルチル相のTiO₂に結晶化するための十分な熱エネルギーが供給されたためと考えられる。700°Cに達していない20 mJ/cm²では、結晶化に十分な熱エネルギーが得られないため、照射ショット数を増加させても、結晶化には至らないことがわかった。また、80 mJ/cm²では、非常に高温になるため、アブレーションが起こり、TiO₂回折ピークが減少したと考えられる。さらに、TiO₂/Cu₂O界面温度もレーザーフルエンスに比例し、40 mJ/cm²では、界面近傍は600°C程度になる。通常の炉による連続的な熱処理では、600°Cは十分にCu₂OがCuOに酸化される温度であるが、レーザー照射は、数十ナノ秒スケールの瞬時の加熱であるため、CuOへの酸化を抑制できたと考える。60 mJ/cm²では、CuOへの酸化に十分な駆動力(熱エネルギー)が得られたため、TiO₂の結晶化と同時にCuOへの酸化も同時に進行した。以上から、CuOの生成を抑えて、TiO₂を結晶化させるためには、レーザーフルエンスと照射ショット数が重要であり、それら条件を適切にすることで、CuOを生成させることなく、Cu₂O光電極上に結晶性のTiO₂層を複合化させることが可能であることがわかった。

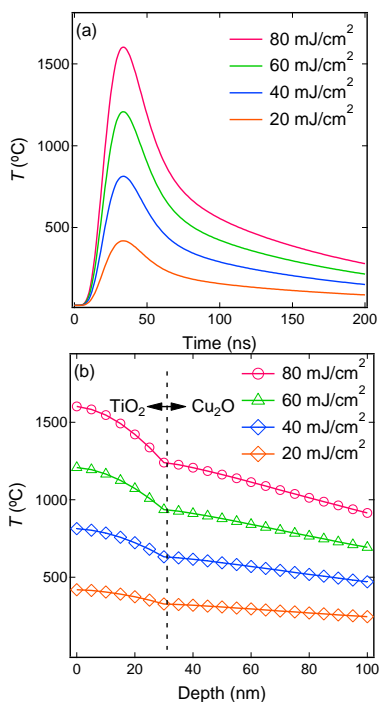


図3 エキシマレーザー照射下のTiO₂/Cu₂O光電極のシミュレーション温度 (a) 1パルス照射後のTiO₂最表面温度の時間変化 (b) 温度の深さプロファイル ($t=33$ s)

4-(2) TiO₂/Cu₂O光電極の反応安定性評価

上記項目4-(1)で得られたTiO₂/Cu₂O光電極の反応安定性を評価するため、水中におけるサイクリックボルタメトリーの結果を図4に示す。各レーザーフルエンスにおける最適照射ショット数は、図2に示されるTiO₂の結晶性及びCuOの生成量から決定し、40 mJ/cm²では12000ショット、60と80 mJ/cm²では6000ショットとした。まず、TiO₂を複合化していないCu₂O光電極では、自己還元起因するCu⁺からCu⁰への還元ピークが観測された。また、80 mJ/cm²で作製したTiO₂/Cu₂O光電極においてもCu⁺からCu⁰への還元ピークが観測された。これは、アブレーションによって、Cu₂O上のTiO₂の被覆が不十分であったため、被覆されていない箇所では自己還元が進行したためと考えられる。一方、40、60 mJ/cm²で作製したTiO₂/Cu₂O光電極はこの還元ピークが観測されず、自己還元が生じないことが明らかになった。

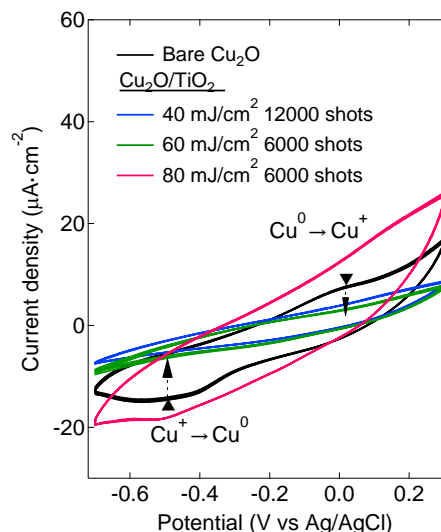


図4 Cu₂OおよびTiO₂/Cu₂O光電極のサイクリックボルタモグラム (光未照射)

次に、長期の反応安定性を評価するため、クロノアンペロメトリーの測定結果を図5に示す。TiO₂を複合化していないCu₂O光電極では、反応時間に伴って、水の還元起因する光電流値が顕著に減少した。これは、Cu₂O内で生成した励起電子の一部が水と反応せず、自己還元消費されたために金属Cuが生成し、失活したためである。また、80 mJ/cm²で作製したTiO₂/Cu₂O光電極は、光電流値が小さく、また一定の光電流値を示さなかったことから、化学的に不安定であることを示している。これらの結果は、サイクリックボルタメトリーの測定で、自己還元が起きていることが示された結果と良く一致している。一方、40と60 mJ/cm²で作製したTiO₂/Cu₂O光電極は、反応時間に伴う光電

流値の減少は見られず、一定の値を示した。このことは、 Cu_2O で生成した励起電子が TiO_2 に移動し、 TiO_2 /水界面において、その電子による水の還元が可能であり、かつ励起電子が TiO_2 に移動することによって、 Cu_2O の自己還元が抑制できることを示している。また、光電流値の大きさを比べると、 60 mJ/cm^2 よりも 40 mJ/cm^2 で作製した $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光電極で生じる光電流値のほうが大きいことがわかった。これは、 40 mJ/cm^2 では CuO が生成しなかったことに対して、 60 mJ/cm^2 では CuO が生成し、 Cu_2O の活性が劣化したためと考えられる。つまり、水の還元活性に CuO 生成量が影響し、 TiO_2 の結晶化プロセスにおいて CuO の生成を抑えることが重要であることが再確認された。

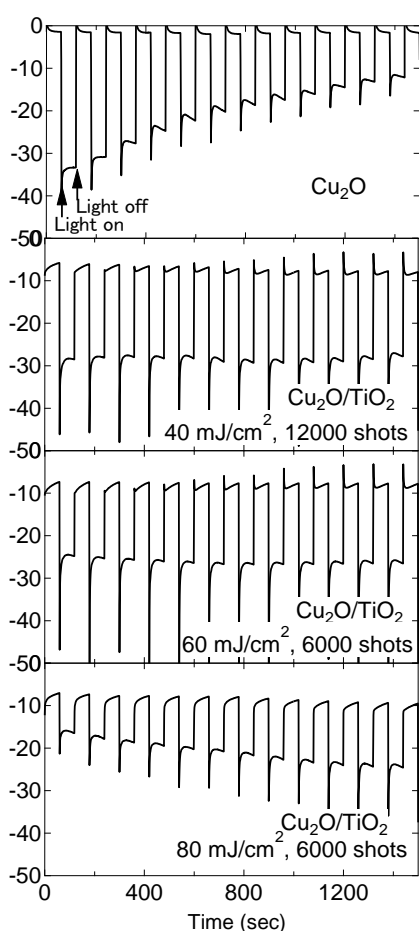


図 5 Cu_2O および $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光電極の電流-時間曲線 (印加電圧: -0.45V vs. Ag/AgCl , 照射光源: ソーラーシミュレータ (シャープカットフィルタにより $\lambda < 420 \text{ nm}$ の紫外光を除いた。))

反応安定性をより詳細に調べるため、30分間のクロノアンペロメトリー測定後の光電極の XRD パターンを図 6 に示す。 TiO_2 を被覆していない Cu_2O 光電極は、金属 Cu に起因する回折ピークが観測され、自己還元が生じたことが明らかであった。また、 80 mJ/cm^2 で作製した $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光電極も金属 Cu の生成が確認された。このことから、ア

ブレーションによる非被覆部において自己還元が生じていることが支持された。さらに、 20 mJ/cm^2 で作製した、 TiO_2 の結晶化が不十分な $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光電極においても金属 Cu の生成が確認された。このことは、 TiO_2 が非晶質の場合、 Cu_2O で生成した励起電子が TiO_2 に移動することが困難であり、その結果として自己還元が生じたことを示している。これらの結果に対して、 40 mJ/cm^2 で作製した $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光電極においては、金属 Cu の回折ピークが全く観測されなかった。これは、 TiO_2 の結晶化させることで、 Cu_2O の励起電子が効率良く TiO_2 に移動でき、その結果として高い反応安定性が得られていることを示している。

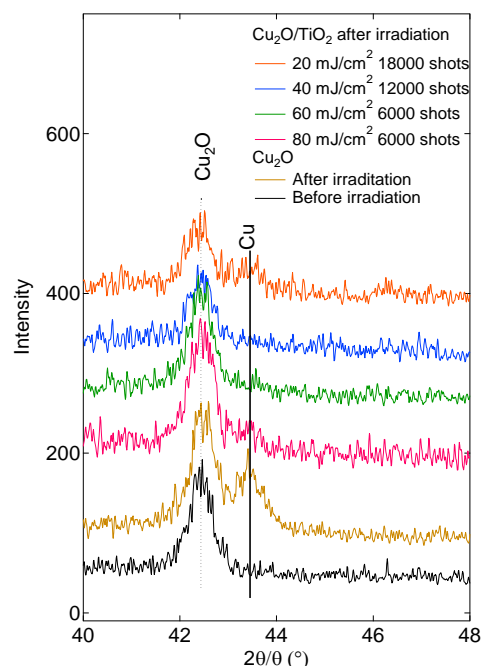


図 6 水の還元試験後の Cu_2O および $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光電極の XRD パターン (自己還元により生成した金属 Cu の評価)

4-(3) まとめ

以上から、 Cu_2O 光電極において、高い水還元活性を維持させながら、かつ反応中の自己還元を抑制して高い反応安定性を得るためには、 Cu_2O の酸化によって生成する CuO を制御しながら、高い結晶性の TiO_2 と複合化させることが必須であることが明らかになった。エキシマレーザーによる Cu_2O 光電極への結晶性 TiO_2 層の複合化は、それら条件を十分に満たすことを明らかにし、本手法で適切に作製した $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光電極は、水還元活性を維持しつつ、かつ高い反応安定性を有していることを立証した。

本手法は、非酸化物を含むあらゆる半導体材料への TiO_2 層の複合化が可能であり、その基盤技術を確立することができた。

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)

1. Ge Yin, Masami Nishikawa, Yoshio Nosaka, Nagarajan Srinivasan, Daiki Atarashi, Etsuo Sakai Masahiro Miyouchi “Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction by Copper Oxide Nanocluster-Grafted Niobate Nanosheets.” *ACS Nano*, 9, 2111-2119 (2015) DOI:10.1021/nn507429e. 査読有
2. Min Liu, Ryota Inde, Masami Nishikawa, Xiaoqing Qiu, Daiki Atarashi, Etsuo Sakai, Yoshio Nosaka, Kazuhito Hashimoto, Masahiro Miyouchi “Enhanced Photoactivity with Nanocluster-Grafted Titanium Dioxide Photocatalysts.” *ACS Nano*, 8, 7229-7238 (2014) DOI: 10.1021/nn502247x. 査読有
3. Satoshi Motozuka, Motohiro Tagaya, Kota Shiba, Zhefeng Xu, Masami Nishikawa, Tomohiko Yoshioka, Toshiyuki Ikoma, Junzo Tanaka “Effective Composite Preparation between Graphite and Iron Particles by the Interfacial Mediation of Force-Activated Oxygen Atoms.” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 16736-16753 (2014) DOI:10.1021/ie501207u. 査読有
4. Yoshio Nosaka, Masami Nishikawa, Atsuko Nosaka “Spectroscopic investigation of the mechanism of photocatalysis.” *Molecules*, 19, 18248-18267 (2014) DOI: 10.3390/molecules191118248. 査読有
5. Masami Nishikawa, Ryota Takanami, Fumie Nakagoshi, Hiroshi Suizu, Hideyuki Nagai, Yoshio Nosaka “Dominated factors for high performance of Fe³⁺ grafted metal doped TiO₂ based photocatalysts.” *Applied Catalysis, B: Environmental*, 160-161, 722-729 (2014) DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.05.020. 査読有
6. Yukihiro Nakabayashi, Masami Nishikawa, Yoshio Nosaka “Fabrication of CuBi₂O₄ photocathode through novel anodic electrodeposition for solar hydrogen production.” *Electrochimica Acta*, 125, 191-198 (2014) DOI:10.1016/j.electacta.2014.01.088. 査読有
7. Masami Nishikawa, Wenjing Yang, Yoshio Nosaka “Grafting effects of Cu²⁺ on the photocatalytic activity of

titanium-substituted hydroxyapatite.” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 378, 314-318 (2013) DOI:10.1016/j.molcata.2013.07.002. 査読有

8. Masami Nishikawa, Souta Hiura, Yasufumi Mitani, Yoshio Nosaka “Enhanced photocatalytic activity of BiVO₄ by co-grafting of metal ions and combining with CuBi₂O₄” *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 262, 52-56 (2013) DOI:10.1016/j.jphotochem.2013.04.018. 査読有
9. Satoshi Motozuka, Motohiro Tagaya, Hiroshi Nishiyama, Masami Nishikawa, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Sadaki Samitsu, Junzo Tanaka “Effective Functionalization of Disordered Oxide Lattices on Iron Particle Surfaces Using Mechanochemical Reactions” *Journal of Physical Chemistry C*, 117, 9908-9919 (2013) DOI: 10.1021/jp401655m. 査読有

[学会発表] (計 22 件)

1. 西川雅美、福田真之、中林志達、野坂芳雄「光誘起結晶化プロセスを用いた Cu₂O 光電極への TiO₂ 複合効果」第 21 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」、2014 年 12 月 12 日(東京大学)
2. 印出亮太、Liu Min、西川雅美、野坂芳雄、新大軌、坂井悦郎、橋本和仁、宮内雅浩「Ti(IV)ナノクラスターの担持による TiO₂ の光触媒活性向上」第 21 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」、2014 年 12 月 12 日(東京大学)
3. Ge Yin、Srinivasan Nagarajan、西川雅美、野坂芳雄、新大軌、坂井悦郎、宮内雅浩「銅酸化物クラスター担持ニオブ酸ナノシートによる二酸化炭素光還元」第 21 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」、2014 年 12 月 12 日(東京大学)
4. 由藤宗一郎、長谷川貴弘、藤木郁、中林志達、西川雅美、野坂芳雄「CuBi₂O₄ 複合光触媒の作製と特性評価」第 21 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」、2014 年 12 月 12 日(東京大学)
5. タンリーファ、中林志達、西川雅美、野坂芳雄「バナジウム置換型アパタイトの光触媒特性」第 21 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」、2014 年 12 月 12 日(東京大学)
6. 福田真之、西川雅美、中林志達、野坂芳雄、中島智彦、篠田健太郎、土屋哲男「塗布照射法による TiO₂/Cu₂O 複合光電極の作製」日本電子材料技術協会第 51 回秋期講演大会、2014 年 11 月 13 日(日本セラミックス協会ビル)

7. 西川雅美、Tan Lee Hua、楊文静、中林志達、野坂芳雄「アパタイト系光触媒の可視光応答化」**2014 年光化学討論会**、2014 年 10 月 11-13 日(北海道大学)
8. Tan Lee Hua、楊文静、中林志達、西川雅美、野坂芳雄「可視光応答化に向けたアパタイト光触媒への金属ドーピング効果」**2014 年光化学討論会**、2014 年 10 月 11-13 日(北海道大学)
9. 中林志達、西川雅美、野坂芳雄「 BiCu_2VO_6 光アノードの溶液法による合成」**2014 年電気化学秋季大会**、2014 年 9 月 27-28 日(北海道大学)
10. 西川雅美、Tan Lee Hua、楊文静、中林志達、野坂芳雄「アパタイト系光触媒の可視光活性への修飾効果」**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)
11. 西川雅美、中越郁絵、高浪亮多、水津宏、永井秀幸、野坂芳雄「 TiO_2 系光触媒の可視光活性に有効な電荷移動経路」**電気化学会第 81 回大会**、2014 年 3 月 31 日(関西大学)
12. 西川雅美、高浪亮多、水津宏、永井秀幸、野坂芳雄「 Fe^{3+} 担持 TiO_2 の光触媒活性に影響する因子について」**第 20 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」**、2013 年 12 月 13 日(東京大学)
13. 楊文静、Tan Lee Hua、西川雅美、野坂篤子、野坂芳雄「アパタイト系光触媒のアミノ酸吸着及び分解特性」**第 20 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」**、2013 年 12 月 13 日(東京大学)
14. 長谷川貴大、由藤宗一郎、西川雅美、野坂芳雄「複合型可視光応答型光触媒の活性酸素検出による解析」**第 20 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」**、2013 年 12 月 13 日(東京大学)
15. 西川雅美、中越郁絵、高浪亮多、野坂芳雄「 TiO_2 光触媒の可視光応答性を高める因子の解析」**第 32 回固体・表面光化学討論会**、2013 年 12 月 11 日(早稲田大学)
16. 吉野公明、西川雅美、野坂芳雄「アルコール存在下での光触媒反応による有機合成反応」**平成 25 年度日本化学会関東支部新潟地域研究発表会**、2013 年 11 月 16 日(長岡技術科学大学)
17. 福田真之、中林志達、西川雅美、野坂芳雄「修飾された Cu_2O 薄膜による水素発生光電極の作製」**平成 25 年度日本化学会関東支部新潟地域研究発表会**、2013 年 11 月 16 日(長岡技術科学大学)
18. 大家雄太、中林志達、西川雅美、野坂芳雄「太陽光水分解のための半導体電極の電気化学的作製」**平成 25 年度日本化学会関東支部新潟地域研究発表会**、2013 年 11 月 16 日(長岡技術科学大学)
19. 中林志達、西川雅美、野坂芳雄「 CuBi_2O_4 水素発生光触媒電極の電気化学的合成」**2013 年電気化学会秋季大会**、2013 年 9

月 28 日(東京工業大学)

20. 西川雅美、由藤宗一郎、長谷川貴大、野坂芳雄「可視光応答型光触媒の CuBi_2O_4 複合効果」**2013 年光化学討論会**、2013 年 9 月 13 日(愛媛大学)
21. 西川雅美、樋浦想太、由藤宗一郎、野坂芳雄「 CuBi_2O_4 複合化による BiVO_4 光触媒の高活性化」**第 32 回光がかかわる触媒化学シンポジウム**、2013 年 6 月 14 日(東京工業大学)
22. 楊文静、西川雅美、野坂篤子、野坂芳雄「チタンアパタイト光触媒への Cu イオン担持効果及びそのアミノ酸分解特性」**第 32 回光がかかわる触媒化学シンポジウム**、2013 年 6 月 14 日(東京工業大学)

[図書] (計 1 件)

1. 西川雅美、野坂芳雄 **抗菌・抗ウイルス材料の開発・評価と加工技術**、株式会社 技術情報教会、第 1 章 2 節、(2013)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：ハイドロキシアパタイト系可視光応答型光触媒とその製造方法、並びに光触媒材料
発明者：西川雅美、野坂芳雄、タン リー ファ
権利者：同上
種類：特許
番号：特許願 2014-146391 号
出願年月日：2014 年、7 月 17 日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西川 雅美 (NISHIKAWA MASAMI)
長岡技術科学大学・工学部・助教
研究者番号：20622393