

Si/金属酸化物複合電極による二段階励起を利用した 太陽光水完全分解の構築

Photoelectrochemical Water Splitting Based on Two Photon Process with Si/Metal Oxide Complex Electrode

代表研究者： 大阪大学 基礎工学研究科 研究員 大竹 才人

Graduate School of Engineering Science, Osaka University,

1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531 Japan

Researcher, Toshihito OHTAKE

高効率で低成本な太陽光エネルギー変換デバイス開発を目指して様々な試みが行われている。特に半導体/電解液界面を利用した太陽光水分解は注目されている。これは安価で太陽電池のように電流収集の必要がないなどの利点があるためである。最近の成果として、私たちは n-Si 電極において表面のアルキル化と金属微粒子修飾が太陽光水分解反応に対して安定に働き効率的であることを明らかにしてきた。この知見をふまえて、単結晶 n-Si 表面上にメチル化と白金ナノ微粒子の修飾、及び金属酸化物として酸化タンゲステンを利用して複合電極の作成を試みた。

Of various approaches to high-efficiency and low-cost solar energy conversion, direct solar to chemical conversion, such as solar water splitting, by use of a semiconductor/electrolyte junction, has been attracting growing attention. Merits of this approach lie in that inexpensive thin-film semiconductor materials can easily be used, and no current collection is necessary to be used, in contrast to thin-film solar cells. Recently, we have found that a combined surface modification of alkylation and metal nano-dot coating is effective to get efficient and stable n-Si electrodes. Based on this result, we have been studying solar water splitting with a composite electrode, composed of the surface methylated and Pt nano-dotted n-Si single crystal and a tungsten trioxide (WO_3) particulate thin film.

1. 研究目的

エネルギー社会の到来の中、環境とエネルギーとの調和が大きな問題となっている。そのため地球温暖化を引き起こす炭酸ガスを排出しないクリーンエネルギーの開発が重要となっている。そのエネルギーの開発には太陽エネルギーや、風力エネルギーなどのエネルギー利用が試みられている。その中で、炭酸ガスを排出しないクリーンエネルギーとして燃料電池が注目されている。

燃料電池は化石燃料を用ない環境汚染のないプロセスで、代わりに水素と酸素を燃料として利用する。しかし従来の水素と酸素の製造法では化石燃料の使用によるために、燃料電池が真にクリーンなエネルギーと言うことができない。そこで、化石燃料を使用せずに水素・酸素を製造する技術が必要とされ、無尽蔵に存在する太陽光と水から、水の太陽光分解による水素と酸素製造が期待されている。太陽光は膨大なエネルギー

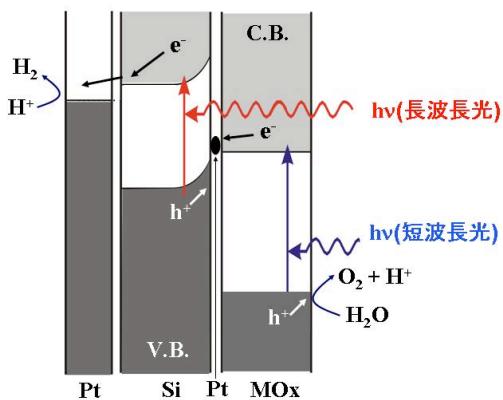


図1 二段階励起機構(z-scheme)を利用した複合電極

を地球に照射しているが、私たちはそのエネルギーのほとんどを十分に利用していない。そこで、水素を太陽光エネルギーを利用してすることで、水から効率良く製造する技術が期待される。

この実現のためには、半導体を電極として用いて水を水素と酸素に分解し、光エネルギーを直接水素や酸素の化学エネルギーに変換する技術の開発が必要である。本研究では、表面修飾した半導体シリコン(Si)表面上に酸素発生に活性のある半導体金属酸化物を組み合わせることで、複合電極による太陽光水分解を目指している。この複合電極を構築することにより、太陽光中の短波長光はワイドバンドギャップ半導体である金属酸化物を励起して、長波長光はSiを励起することができる。これは二段階励起(z-scheme)と呼ばれ、植物が行っているメカニズムである(図1)。この複合電極を作用電極として用いて、一方でPtを対極として利用して、二つの電極で電気化学測定系を構築することにより、複合電極からは酸素発生、対極からは水の還元による水素発生が可能となる(図2)。本研究では、これにより太陽光による水完全分解を目指す。

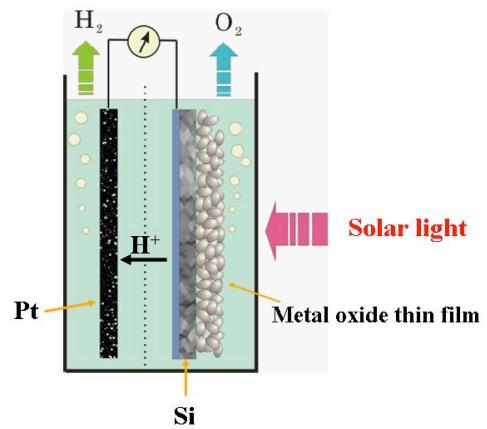


図2 太陽光水分解を目指した光電気化学モデル図

2. 研究経過

2.1. n-Si表面のアルキル終端化とPt修飾

単結晶n-Si(111)をRCA洗浄後、5%HFおよび40%NH₄Fによるエッチングで表面を水素終端化した。次にsat.PCl₅/PhCl溶液中で光照射により塩素終端化し、続いて飽和CH₃Li/Et₂O溶液中に浸してメチル終端化した。その後5mM K₂PtCl₆+0.1M LiClO₄中でPtナノ粒子を83mC/cm²電析し、Ptナノ粒子担持・メチル化n-Si電極を得た。この電極上にDCマグネットロンスパッタ法を用いてITO(indium tin oxide)を成膜(80~100nm)し、最後に金属酸化物の微粒子懸濁液をdoctor-blade法で塗布して、400°Cで5h熱

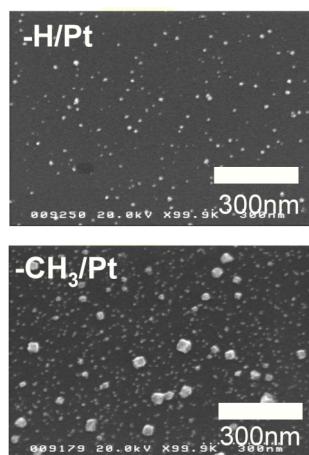


図3 n-Si(111)表面上に水素終端化(上)及びメチル終端化(下)した後、白金電析したSEM像

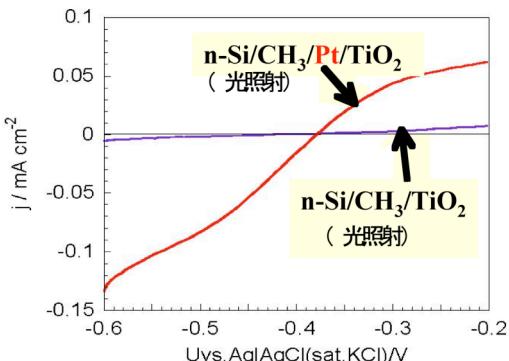


図 4 メチル終端化 n-Si(111)
における Pt 電析有無による光電流特性

処理した。

n-Si 表面を水素終端化及びメチル終端化した後に白金電析した二種類の試料の表面像を SEM で観察した。図 3 に示すように同じ通電量で白金を電析したにも係わらず白金微粒子径が大きく異なった。表面に修飾されたメチル基が電析に影響していることが分かる。

さらにこの時の Pt 修飾が電極特性の改善にどの程度寄与するのかを調べるために、水分解光触媒として良く知られている TiO₂ を利用して n-Si-CH₃-Pt/ITO/TiO₂ 複合電極を作成した。TiO₂ 成膜にはスパッタ法を利用して、その膜厚は約 300nm とした。図 4 に示すように、白金を電析することで光電流が得られることが分かる。これは n-Si と TiO₂ 間において、Pt がキャリアーのゲート能の働きにより電子移動が改善されたためであると思われる。

2. 2. n-Si-CH₃, Pt/ITO/WO₃ 複合電極

金属酸化物として WO₃ を用いた場合の複合電極における電流-電位曲線を、FTO/WO₃ 参照電極のそれと比較して、図 5 に示す。測定は、ソーラーシミュレータ (AM 1.5, 100 mW/cm²) を光源とし、対極に Pt 板、参照極には Ag/AgCl/sat. KCl を用い、電解質溶液として 0.1 M Na₂SO₄ 水溶液を用いて行

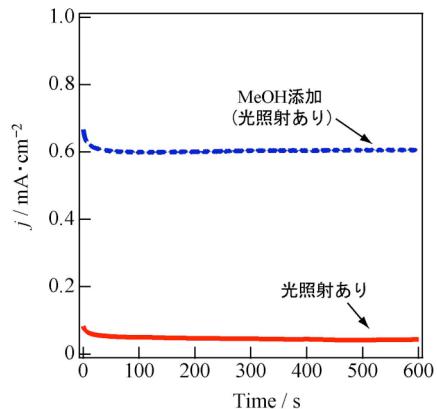


図 5 +1.0V(vs Ag/AgCl)電位印加時
における電極の安定性

った。参考用 FTO/WO₃ 電極は、導電性ガラス FTO (F-doped SnO₂) 上に WO₃ 微粒子懸濁液を塗布して、複合電極と同様に熱処理することにより作製した。

図 5において、複合電極の水酸化の光電流の立ち上がり電位が、FTO/WO₃ 電極より約 0.3 V 負にシフトしている。還元剤として CH₃OH を添加した場合にも同様のシフトが観測された。この結果は、上記の複合電極において、図 1 に示すような二段階励起の機構による水の光酸化分解が進行していることを示している。また、この複合電極の光電流は、1.0V vs. Ag/AgCl の電位で光照射を続けても比較的安定であった (図 6)。図 7 に、n-Si-CH₃-Pt/ITO/WO₃ 複合電極と FTO/WO₃ 電極の光電変換効率 (IPCE) を示す。ここでは還元剤として CH₃OH を添加していない。どちらの電極も 450nm 付近から光電変化効率が急激に増加する傾向にあった。この波長は WO₃ のバンドギャップ (約 2.8eV) と一致しており、WO₃ 層の光吸収に起因している。また WO₃ の吸収領域において、興味深いことに複合電極の方が FTO/WO₃ 電極より高い値を示した。

作成した二種類の電極の大きな違いは、500nm よりも長波長領域で顕著に現れた。挿入図を見ると FTO/WO₃ 電極は 0% である

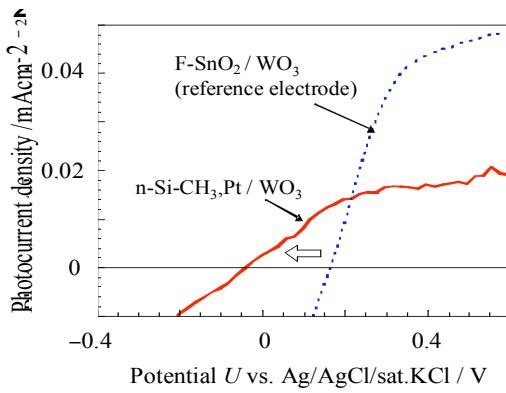


図6 FTO/WO₃電極とn-Si-CH₃,Pt/ITO/WO₃複合電極の光照射下での電流-電位曲線

のに対して、n-Si-CH₃,Pt/ITO/WO₃複合電極では0.015%と一定値を示した。この領域では、WO₃のみでは光吸収しないのに対して、n-Siと組み合わせた複合電極とすることにより、n-Siによる光吸収が起きていることを示している。この様な結果から、今回作成した電極材料は、紫外光だけでなく可視光領域を含む広いスペクトル領域の利用が示された。

3. 研究成果

n-Si(111)単結晶表面を「光塩素化+Grignard反応」の手法を用いてメチル基で終端し、Ptナノ粒子を担持することによってPtナノ粒子担持・メチル終端n-Si(111)電極作製に成功した。メチル終端化により、Pt電析反応の過電圧が大きくなり、析出が阻害されるようになることが明らかになった。また、定電位下、同じ電気量で電析されたPt粒子の粒径は、メチル終端化によって大きくなることが分かった。

この電極特性は、紫外光から可視光までの広いスペクトル領域において光応答をすることが示された。これにより二段階励起機構による光電変換が実現した。

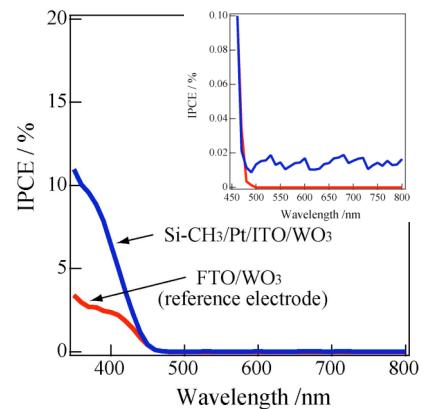


図7 +1.0V(vs Ag/AgCl)電位印加時における光電変換効率。(挿入図は縦軸を拡大)

4. 今後の課題と発展

本研究では、半導体シリコン(Si)表面上に光触媒活性のあるWO₃を組み合わせることで、複合電極による太陽光水分解を目標に研究を進めてきた。そのためには、複合電極を作用電極として用いて、一方でPtを対極として利用し、二つの電極で電気化学測定系の構築へ発展させることが必要となる。これによって、複合電極からは酸素発生、対極からは水の還元による水素発生の太陽光完全水分解システムが実現される。この系の構築によって、水素製造に対する実用化への道を切り開くことができ、化石資源の代替エネルギー実現とCO₂削減への具体的な指針を与えるだろう。

5. 発表論文リスト

本助成により得られた成果は現在作成中である。
Solar Water Photoxidation with a “Surface-modified n-Si/WO₃” Composite Electrode by a Z-scheme Mechanism, T. Ohtake, M. Morie, M. Toyokawa, A. Imanishi, and Y. Nakato, XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry 2006.