

薄片形状酸化タングステン垂直配向膜電極の 光電気化学特性

Photoelectrochemical Property of Tungsten Trioxide Film Electrode of Vertically-Aligned Flakes

代表研究者 天野史章
北海道大学触媒化学研究センター 助教
Fumiaki AMANO
Assistant Professor, Catalysis Research Center, Hokkaido University

研究の概要

太陽光エネルギーを利用した半導体光電極による水分解システムは、低炭素社会の実現のための理想的な水素製造技術である。また、半導体光電極は、太陽光照射下での有機物酸化分解による環境浄化や光化学燃料電池などへの応用も期待されている。酸化タングステン光電極は、470 nm 付近までの可視光も吸収できるため、酸化チタン光電極にくらべて効率的な太陽光利用が期待できる。本研究では、薄片形状の酸化タングステン結晶が基板表面上に垂直配向した光電極の調製をおこなう。薄片形状結晶を任意の基板表面上に垂直配向させる技術は確立されておらず、無機材料調製の観点からも挑戦的な課題である。薄片形状酸化タングステン垂直配向膜の光電極特性の解析から、結晶形態と配向性が光電極性能におよぼす影響を検討し、高性能な可視光応答性光電極開発の設計指針を得ることを目的とする。

Abstract

Water splitting by semiconductor electrode using solar light is a key technology of hydrogen production for the establishment of a low-carbon society. Photoelectrochemical oxidation of water to evolve molecular oxygen is induced on an n-type semiconductor electrode by valence band holes generated by band-gap excitation. Significant incident photon-to-current conversion efficiencies (IPCEs) for water oxidation have been reported on tungsten(IV) oxide (WO_3) films, which are responsive to the blue part of visible light owing to the band gap of ca. 2.6 eV. Nanocrystalline WO_3 films prepared by sol-gel techniques possessed porous network structures consisting of well-crystallized nanoparticles exhibiting a large surface area for semiconductor/liquid junctions. However, the increase in thickness to maximize light absorption would increase grain boundaries, at which free electrons are scattered and recombination of photoexcited electron-hole pairs occurs. In the present study, we tried to fabricate a WO_3 film composed of perpendicularly oriented plate-like crystallites and investigate the photoelectrochemical properties for water oxidation. These insights would provide us strategy to design visible-light-responsive semiconductor electrode with high efficiency.

1. 研究目的

水の光電気化学的分解による水素生成反応は、太陽光エネルギー変換技術の一つとして注目されている。n型半導体特性をしめす金属酸化物電極は、アノード分極下において正孔による水の酸化反応を進行できる。

このうち、酸化タングステン (WO_3) 電極は、可視光応答性をしめし、水の酸化反応中において安定であることが知られている。また、 WO_3 ナノ粒子から構成される電極 (ナノ結晶 WO_3 電極) は、水の光電気化学的酸化による酸素生成反応を比較的高い量子収率で

進行できることが報告されている。これはナノ粒子に由来する大きな表面積に由来するものと考えられる。いっぽう、ナノ結晶電極では、電子移動の抵抗や再結合中心として働くと考えられる結晶粒界が多数存在する問題をもつ。入射光の吸収量を増大させるために膜厚を増加させると、結晶粒界も増加するため効率向上のさまたげとなる。膜厚を維持したまま結晶粒界を減らして光誘起キャリアの再結合を抑制するためには、一次元あるいは二次元の異方性ナノ構造をもつ金属酸化物結晶を導電性基板に対して垂直方向に配列させた半導体電極が有効と考えられる (Fig. 1)。本研究では、異方性ナノ構造をもつ WO_3 結晶が導電性ガラス基板に対して垂直方向に析出した膜を調製することを目的とし、層状の結晶構造をもつ酸化タングステン水和物 ($WO_3 \cdot H_2O$) に着目した。 $WO_3 \cdot H_2O$ 結晶の結晶面選択的成長と自己配列成長を制御することによって、薄片状 WO_3 結晶が垂直方向に配列した膜を調製し、その光電気化学特性の評価を行う。

2. 研究経過

$WO_3 \cdot H_2O$ の結晶構造を Fig. 2 にしめす。ひとつの水分子と 5 個の酸素原子にタングステン原子が囲まれた八面体 $WO_5(H_2O)$ ユニットの、水平方向に四つの頂点で連結し二次元シートを形成している。このシートが水素結合を介して積層することにより $WO_5(H_2O)$ の層状結晶構造が構成されている。層に平行な方向である (010) 方向に結晶面選択的成長することによって、薄片状の $WO_3 \cdot H_2O$ 結晶子を調製できると考えた。各種溶媒中におけるソルボサーマル反応や水熱反応条件における結晶成長挙動を検討した。走査型電子顕微鏡 (SEM) により生成した粒子の形態を観察したところ、エタノール溶液中で塩化タングステンを加熱処理することによって、薄片状の $WO_3 \cdot H_2O$ から構成される粒子を得られることがわかった (Fig. 3a)。また、反応容器の側面に付着していた粒子は、薄片が一方向に配列していることがわかった (Fig. 3b)。これは容器の側面において、

不均一核形成が起こり、自己組織的な結晶成長が生じていることをしめしている。

以上の結果をふまえ、透明導電性基板上に $WO_3 \cdot H_2O$ 結晶を配向析出させた後に、加熱脱水縮合によって WO_3 へと結晶構造変化させることができれば、薄片形状の WO_3 結晶が基板表面上に垂直配向した半導体電極を調製できると考えた。

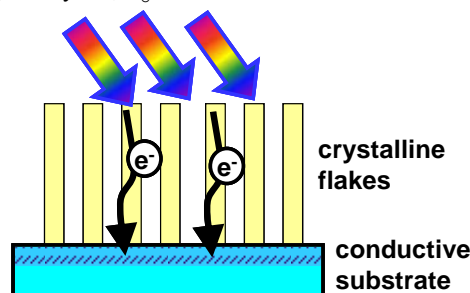


Fig. 1 Illustration of vertically-aligned crystalline film.

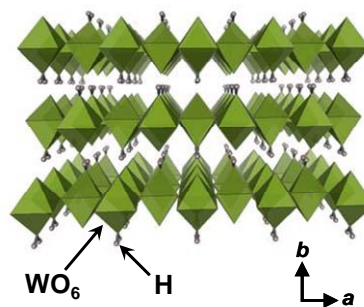


Fig. 2 Crystal structure of $WO_3 \cdot H_2O$

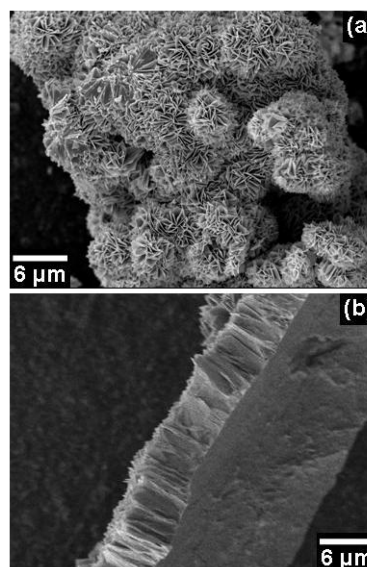


Fig. 3 SEM images of particles collected from (a) bottom and (b) wall of the Teflon-lined autoclave after solvothermal reaction.

3. 研究成果

透明導電性基板として酸化錫が塗布されたガラス板を用いた。ナノ結晶 WO_3 薄膜を被覆せずにソルボサーマル処理した場合には、膜への薄片の析出はみられなかった。そこで、酸化錫ガラスをナノ結晶 WO_3 薄膜で被覆することを試みた。既報にならない、タングステン酸コロイド溶液を用いてナノ結晶 WO_3 薄膜を調製した。この膜を塩化タングステンのエタノール溶液に浸漬させ、 100°C において 20 時間のソルボサーマル処理を行うことによって、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の析出反応をおこなった。室温まで冷却した後、純水で洗浄し、室温で乾燥させて膜 A を得た。この膜を空气中において 500°C で 1 時間焼成することによって膜 B を得た。また、ソルボサーマル処理時に生成した沈殿物を用いることによって膜 C を作製した。

調製した膜の X 線回折 (XRD) パターンを Fig. 4 にしめす。膜 A の XRD パターンから、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶の析出が確認できた。 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 多結晶粉末の XRD パターンと比較して 200 の回折強度が大きいことから、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (200) が基板に対して平行配向していることが示唆された。この膜を焼成したところ、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶由来のピークがなくなり、単斜晶 WO_3 結晶由来のピーク強度が増加した。膜 B において WO_3 結晶 220 の回折強度が大きいことから、基板に対する WO_3 (220) の平行配向が示唆された。 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶は層状の結晶構造をもち、層間の水酸基が脱水縮合することによって、 WO_3 結晶へと変化していると考えられる。

調製した膜 A と B の形態を SEM 観察したところ、いずれの膜においても薄片状粒子 (フレーク) が基板に対して垂直方向に析出していることがわかった (Fig. 5)。焼成によって結晶構造が変化したのに対して、膜の形態はほとんど変化していなかった。破断面の SEM 像から、薄片部分の高さは約 $3 \sim 6 \mu\text{m}$ であり、酸化錫ガラス上のナノ結晶薄膜に対して垂直方向に薄片が析出していることがわかった (Fig. 5)。膜 A を $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ フレークウォール膜、膜 B を WO_3 フレークウ

ォール膜と呼ぶ。また、沈殿物から調製した膜 C では、薄片状結晶が基板に対して水平方向に積層していることがわかった。以降、この膜 C を WO_3 フレーク積層膜と呼ぶ。

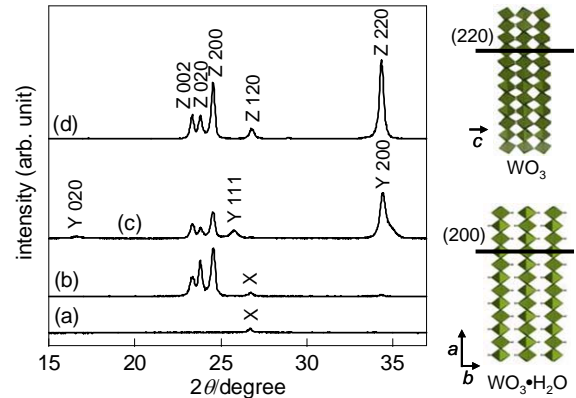


Fig. 4 XRD patterns of (a) SnO_2 glass, (b) nanocrystalline thin film, (c) film-A, and (d) film-B (X: SnO_2 , Y: $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and Z: monoclinic WO_3).

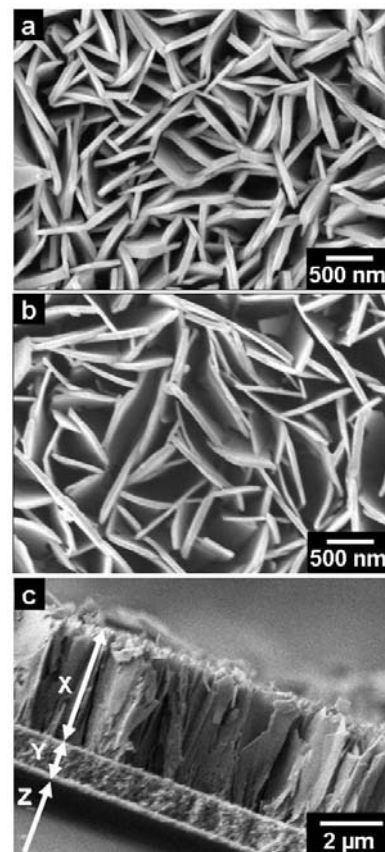


Fig. 5 SEM top-view images of (a) film-A, and (b) film-B. Cross-sectional image of (c) film-B (X: flakes, Y: nanocrystalline WO_3 , and Z: SnO_2 glass).

光電気化学特性として、3 極式セル中において可視光 (> 400 nm) 照射下における電流-電位曲線を測定した。電解液には 0.1 mol L⁻¹ 硫酸ナトリウム水溶液、対極に白金線、参照電極に銀/塩化銀電極 (標準水素電極基準 +0.21 V) を使用した。ポテンショスタットによって電極電位を制御しながら 1 秒間隔で断続的に光照射したときのアノード電流を測定した。

膜 A の光電流は小さかったが、焼成によってフレークウォール膜の光電極性能が大幅に向上することがわかった。また、下地として用いたナノ結晶薄膜だけでは高い光電流を得られなかった。

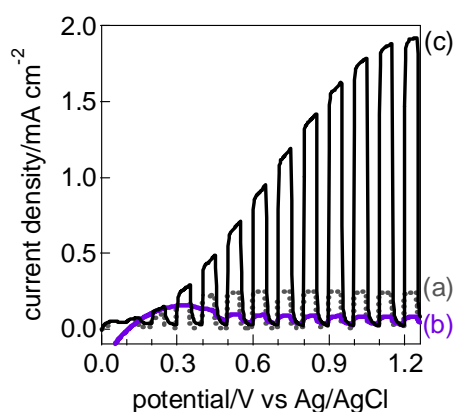


Fig. 6 Current-potential plots for (a) nanocrystalline thin film, (b) film-A, and (c) film-B illuminated with chopped visible light in an aqueous solution of 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄.

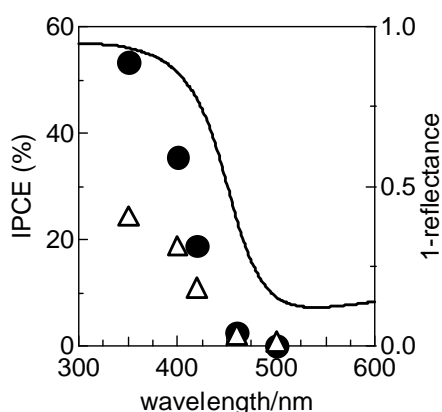


Fig. 7 Action spectra of IPCEs for film-B (circles) and nanocrystalline thick film in an aqueous Na₂SO₄ solution. The photocurrent was measured at +1.2 V vs Ag/AgCl. Diffuse transmittance spectrum of film-B is also shown.

WO₃ フレークウォール膜と同程度の WO₃ 重量をもつナノ結晶膜を調製し、光電極特性を比較したところ、フレークウォール膜はナノ結晶膜よりも高い光電流をしめし、波長 400 nm における IPCE は約 40 %であった (Fig. 7)。

次に、WO₃ フレークウォール膜と WO₃ フレーク積層膜の光電極特性を比較した。フレークウォール膜においてはアノード分極下において高い飽和光電流値が見られた。光の入射方向をガラス側から WO₃ 膜側に変更したところ、フレーク積層膜の光電流は著しく減少したのに対して、フレークウォール膜では光の入射方向の違いによる光電流の変化は小さかった。これらの結果は、WO₃ フレークウォール膜における励起電子の寿命が長いことを示している。以上のことから、光誘起キャリアの再結合を抑制するうえで、半導体電極の高次構造制御が有効であることが実証された。

4. 今後の課題と発展

本研究では、薄片形状の WO₃ 結晶が基板表面上に垂直配向した膜 (フレークウォール膜) の調製法を開発することに成功したが、中間層として WO₃ ナノ粒子薄膜の利用が必須であった。これは、ソルボサーマル反応中において、酸性溶液により透明導電性基板が腐食されることを防ぐためである。ナノ粒子膜の粒界の影響を極力少なくするためには、中間層をより薄くする必要がある。さらなる改良を行うことにより半導体電極の性能を向上できると期待される。

5. 発表論文リスト

- (1) F. Amano, D. Li, B. Ohtani, "Fabrication and Photoelectrochemical Property of Tungsten(VI) Oxide Films with a Flake-Wall Structure", *Chemical Communications*, 46, pp. 2769-2771, 2010.