

博士論文の内容の要旨

氏名	高木 文彰
学位名	博士 (工学)
学位授与年月日	2022年3月20日
論文題目	高効率な可視光応答型水分解反応系の構築に向けた粉末光電極の開発に関する研究

(博士論文の内容の要旨)

第1章では、本研究の背景および目的について述べた。喫緊のエネルギー・環境問題を背景に、化石資源に替わるクリーンエネルギーの開発が求められている。有望なエネルギー源として、恒久的な太陽光エネルギーの利用が注目されている。水を原料として太陽光エネルギーを用いて水素を生成することができれば、化学エネルギーとして貯蔵・輸送が可能となる。これまで、紫外光で高い量子効率で水分解可能な光触媒が報告されてきた。しかし、太陽光スペクトルの大部分は可視～近赤外光で構成されるため、高い太陽光-水素変換効率(STH)を得るためには極力長波長までの光を利用することが望ましい。一段階光励起過程の水分解反応において、半導体光触媒を長波長まで応答させるためにはバンドギャップの狭窄化が必要であるが、反応の駆動力の低下を招いてしまう。この課題を解決する手段の一つとして、可視光応答可能な水素生成用光触媒と酸素生成用光触媒を組み合わせた二段階光励起過程の水分解反応が有望である。光電気化学系での二段階光励起過程の水分解反応を志向した場合は、可視光応答型半導体光触媒から成る光カソード材料と光アノード材料を組み合わせる。そのため、光カソード材料と光アノード材料のそれぞれの活性向上は重要である。本研究では、将来的な大面積展開に有望な粉末材料から成る光電極に着目し、粉末光カソード材料および粉末光アノード材料の活性向上に向けた材料設計(表面修飾、バルク特性制御、バルク特性の定量評価)を検討した。

第2章では、Pt担持TiO₂ナノ粒子(Pt/TiO₂)(ZnSe)_{0.85}(CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂)_{0.15}(ZnSe:CIGS)粉末光カソード上への修飾の効果について述べた。Pt/TiO₂修飾光カソードは、光電流値と耐久性が向上した。光カソード上へのPt/TiO₂の適切な厚さは、およそ1.3 μm(1500 rpmのスピンコートによってTiO₂ナノ粒子を堆積)であった。Pt/TiO₂修飾による光電気化学(PEC)特性の向上は、次に示す多機能性によるものであると電気化学測定によって明らかにした。①TiO₂の深い価電子帯によるホールブロッキング効果によって、正孔の光カソード-電解液界面への移動を抑制し、CdSの光腐食を防止した。また、電極表面での光生成キャリアの再結合を抑制した。②TiO₂表面の水酸基が光カソード表面の濡れ性を向上させ、生成した水素の泡離れを促進した。③Pt/TiO₂修飾により活性点であるPtの担持量が増加した。これにより、活性点あたりの電流密度が減少し、表面の電位がポジティブシフトした。また、TiO₂ナノ粒子は高比表面積かつ可視域で透明な導電性担体として機能する。そのため、ZnSe:CIGS上に比較的厚いPt/TiO₂層(ミクロンオーダー)を形成しても、ZnSe:CIGSの可視光吸収を阻害しなかった。しかし、過剰な量のTiO₂層(1.8 μm, 1000 rpm)は紫外域の光遮蔽の増加とTiO₂ナノ粒子の粒界抵抗の増加をもたらし、光電流値の低下の原因になった。一方で、薄いTiO₂層(0.6 μm, 2500 rpm)はホールブロッキング効果が不十分になり経時で光電流値が減少した。

第3章では、合成したZnSe:CIGS粉末の粒径制御による、ZnSe:CIGS粉末光カソードのPEC特性への影響について述べた。合成したZnSe:CIGS粉末はフィルターと沈降法によって分離し、14.2 μm(large)、4.46 μm(middle)、1.09 μm(small)の3種類の粒径に制御した。各粒径から成る粉末を用いて粒子転写(PT)法によって粉末光カソードを作製しPEC特性の評価を行った。粉末光カソードの粒径がmiddle、small、largeサイズの順に高い光電流値を示した。middleから成る光カソードは、分級前の粉末から成る光カソードよりもすべての電位において高い光電流値を示した。一方、smallは分級前に比べて同程度のPEC特性を示し、largeは分級前に比べてすべての電位で低いPEC特性を示した。粉末光カソードの粒径がPEC特性に及ぼす影響について種々の電気化学測定にて評価した。Au蒸着膜で被覆した粉末光カソードにおいて、Au酸化種の還元電流より求めた比表面積は、large、middle、smallでそれぞれ8.46、6.68、2.39 cm² cm⁻²であり、粒径の増大により電極表面のラフネスが大きくなっていることを示した。一方、活性点としてのPtの電気化学的有効表面積(ECSA)はそれぞれ0.985、0.951、0.473 cm² cm⁻²であった。largeが最も比表面積が大きい

にも関わらず、large と middle で ECSA にほぼ差がなく、Pt の光析出量が同程度であることが示唆された。この結果は、large の粉末の本質的な光触媒活性が低いことに起因すると考えられる。電気化学インピーダンス分光(EIS)測定により、より詳細なバルク特性を評価したところ、large のキャリア密度は middle と small に比べて著しく低いことに加え、large のバルクの抵抗値が最も大きかった。以上の結果より、「電極表面の Pt の ECSA」・「キャリア密度」・「バルクの抵抗値」のトレードオフにより、middle が最も優れた性能を示した。

第 4 章では、リン酸コバルト(CoPi)助触媒の担体として TiO₂ ナノ粒子を BaTaO₂N (BTON)粉末光アノード上に修飾し、光アノードの PEC 特性への寄与について述べた。TiO₂ 未修飾の BTON 粉末光アノードは 1.23 V_{RHE} の電位において約 0.77 mA cm⁻² の光電流を示したのに対し、CoPi/TiO₂ 修飾 BTON 粉末光アノードの光電流値は 1.26 mA cm⁻² 程度まで向上した。TiO₂ 修飾による CoPi 堆積量の変化について、ITO 電極を用いて得られたボルタモグラムから評価した。ITO 電極への TiO₂ 修飾によって Co 種由来の還元ピークが有意に増加しており、電荷量から見積もられる CoPi 担持量は TiO₂ 未修飾に比べておよそ 7.45 倍増加していた。透過スペクトルから、TiO₂ 修飾後も比較的良好な可視域の光透過性を維持していることが確認できた。以上の結果より、高比表面積かつ可視域で透明な TiO₂ ナノ粒子を BTON 粉末光アノード上に修飾することで、BTON の光吸収を阻害せずに CoPi 担持量が増加し、OER の活性点あたりの過電圧低減に寄与していることが分かった。

第 5 章では、第 2~4 章の結果について総括した。また、本博士論文で開発した ZnSe:CIGS 光カソード・BTON 光アノードと、これまでに報告されている光触媒電極の特性を比較し、本研究でのコンセプトの意義について述べた。本博士論文で提案した光触媒粉末のバルク・表面設計の個別のアプローチは、ZnSe:CIGS や BTON に限らず、様々なナローギャップ粉末光触媒の活性向上に寄与すると期待できる。最後に粉末材料をベースとした材料開発の課題と、「人工光合成」の実現に向けた今後の展望について述べた。