新奇ナノ構造を用いた高効率水素製造光触媒

Novel Nanostructures to Enhance the Water-splitted Photoelectrode Reaction

H29助自54

代表研究者　高　橋　竜　太　東京大学　物性研究所　助教
Ryota Takahashi　*Research Associate, University of Tokyo, Institute for Solid State Physics*

Production of hydrogen gas by direct solar energy conversion in a photoelectrochemical cell is one possible technique for developing a sustainable energy system. Nanostructure designs have been investigated to enhance the energy conversion efficiency of photoelectrochemical water splitting electrodes. In our previous works, I have succeeded in the preparation of a self-organized nanocomposite photoelectrode to increase the efficiency of photocarrier separation and electrochemical energy conversion. Self-assembled metal nanopillars in a semiconductor thin film were found to form tubular Schottky junctions around each pillar and strongly enhance the photocarrier transport efficiency. Ir-doped $SrTiO_3$ with embedded Ir metal nanopillars exhibits good operational stability in a water oxidation reaction high energy conversion efficiency. Here, I have investigated the other oxide semiconductor photoelectrode with self-assembled Pt, Pd and Rh metal nanopillars.

研究目的

再生可能なエネルギーの開発は地球全体のエネルギーを考える上で重要であるのは言うまでもなく、安全かつ地球の温暖化を防ぐエネルギー材料の開発が求められている。現在、主流である火力発電はCO_2生成、原子力発電は核廃棄物という点で、将来のエネルギー材料として利用し続けるのは難しく、新しいサステーナブルな代替エネルギーが必要になってきている。そんな問題を解決する一つの候補が水素エネルギーである。質量あたりのエネルギー密度はガソリンの約3倍と言われ、石油や天然ガスに比べても非常に高い。宇宙ロケットや航空機燃料で積極的に使うべく、研究が進められている。また、一部ではトヨタの水素自動車“ミライ”で知られているように、燃料電池や自動車において、すでに実用段階に入っている。水素エネルギーがより広く人間社会に普及していくには製造、輸送、貯蔵、供給をはじめとするインフラ関連の技術開発から、大学レベルでの基礎的な科学研究まで、それぞれの研究の重要性が増してきている。

水素の製造という点では現在、最もよく利用されているのはメタンガスを改質し、水素を製造する方法である。しかしながら、この方法では水素の生成とともに二酸化炭素も発生してしまい、環境に優しい方法とは言えない。また、水の電気分解を利用し、夜間の余剰電力を用いて水素を製造する方法も取られているものの、効率が非常に悪く、新しい製造手法の開発が必要になってきている。その代替技術として可視光応答水分解光電極が注目されている。1970年代に東京大学工学部の本多先生、藤嶋先生によって発見された化学反応であるものの、その効率は非常に悪く、実

用化を目指す上でいかに反応効率を上げるかが課題になっている。そんな中、申請者は得意の自己組織化プロセスを駆使し、金属Irをナノ柱状結晶として光触媒Ir: $SrTiO_3$単結晶薄膜の中に埋め込んだ構造を作製することに成功した（S. Kawasaki, R. Takahashi et al. Nature Communications 7, 11818（2016））。5nmの太さを持つ金属のナノ柱状構造が助触媒として働き、水素を生成する水分解光電極反応の効率が著しく向上することを明らかにした。

本研究ではIr以外の貴金属のナノピラー構造を作成することを試み、光電極特性としての新しい機能性を開拓することを目的とする。特にこれまでに行ってきた研究開発をベースにして、Pt, Pd, Rhのナノピラー構造を含む$SrTiO_3$ベースの光電極を作成し、その合成条件の最適化とTEM観察を中心に行った。

概　　要

トヨタ自動車から“Mirai”の燃料電池を組み込んだ水素自動車の販売が始まり、ちょうど今、水素による新しい環境社会が始まろうとしている。このような水素自動車の実用化に伴い、水素の需要が高まり、効率よく水素を製造する技術の開発が特に必要になっている。一般的に“水の電気分解”、“メタンガスの改質”が一般的な水素製造法と知られているが、これらの方法に代替する技術として水分解光触媒が注目を浴びている。しかしながら、シリコン系の太陽電池などの既存の光電変換デバイスに比べ、変換効率がまだまだ低く、その改善が必要不可欠となっている。本研究では変換効率を向上させるべく、我々がこれまでの研究において見出した金属ナノピラー構造の自己組織化現象を利用し、その成長メカニズムから高効率な水分解光電極に向けたナノ構造の設計指針について検討を行った。

特に本研究では自己組織化したナノピラー構造を含む水分解光電極として貴金属Irをドープした$SrTiO_3$薄膜に注目している。5%のIrをドープしたIr: $SrTiO_3$の焼結体ターゲットを原料とし、パルスレーザー堆積法によって薄膜を堆積すると、特定の酸素圧と基板温度、成膜スピードにおいてIr金属のナノピラー構造が、Ir: $SrTiO_3$薄膜のマトリックスの中に自己組織化することを見出している。Irは5.7eVという大きい仕事関数を有し、Ir: $SrTiO_3$はn型半導体であり、その界面はショットキー接合になる。空乏層が光キャリアの電荷分離層として機能し、水分解光電極特性の性能を著しく向上させる。さらに本研究では新たにIr以外の貴金属（Pt,Pd,Rh）をナノピラー構造として$SrTiO_3$薄膜の中に自己組織化させ、可視光応答する水分解光電極の機能を増強することを試みた。パルスレーザー堆積法による成長時の基板温度、酸素圧を系統的に変化させ、Ptの場合は、1mTorrの酸素圧、1100℃付近、Pdの場合は$1x10^{-6}$Torrの酸素圧、700℃付近、Rh金属の場合は1mTorrの酸素圧、900℃付近でナノピラー構造が自己組織化することがわかった。断面方向のHAADF-STEM解析の結果、どの材料でもナノピラー構造が成長していることが判明した。しかしながら、光電極特性を評価したところ、Ir: $SrTiO_3$の時のようなナノピラー構造成長による増強作用は観察されなかった。PtとPdの貴金属の場合、これらの貴金属がマトリックス層である$SrTiO_3$の中にドープされないため、可視光応答性を観測することができなかった。また、Rhの貴金属の場合はRhが$SrTiO_3$にドープされ可視光応答性があるものの、貴金属のピラーとマトリックス層のRh:$SrTiO_3$がオーミックな界面を形成してしまうため、電荷分離層となるショットキー界面が形成されず、増強作用の観察には至らなかった。可視光応答する

水分解光電極の高効率かには$SrTiO_3$にドープされやすい貴金属で、かつマトリックス層とピラー層がショットキー接合を形成する元素を選択しなければならないことが示唆された。

－以下割愛－