

【助成 39-18】

SrTiO₃系新規光触媒電極の作製とプラズモニック増強による太陽光水分解性能の向上

代表研究者 豊橋技術科学大学大学院工学研究科 准教授 河村 剛

〔研究の概要〕

太陽光エネルギーを利用した水分解水素製造技術は、将来のクリーンな水素社会の構築に向けて期待が高まっている。太陽光水分解には、①太陽電池を用いた水の水電気分解、②光電極を用いた光電気化学的水分解、③光触媒を用いた水分解の3種類が検討されているが、①は高コスト、③は低効率が実用化に向けた主な課題であり、②はそのどちらもが課題となっている。本研究では、SrTiO₃系新規光触媒電極の開発を目指す。特に効率の向上に向けて、助触媒や量子ドット、プラズモニックナノ粒子の担持を実施し、水分解特性の評価を行う。

〔研究経過および成果〕

SrTiO₃ (STO)系新規光触媒電極として、本研究では、TiO₂ ナノチューブアレイをベースとした。これは、申請者が得意とする陽極酸化法により、比較的容易に準備できる点と、その大比表面積が太陽光水分解反応に有利であると考えたためである。研究開始当初は、TiO₂ ナノチューブアレイの TiO₂ を、ほとんど全て STO に変換することを考えていたが、その場合、ナノチューブの形態を維持できないことがわかったため、TiO₂ ナノチューブアレイを骨格とし、STO ナノキューブをその表面に析出させたものをベース光電極とすることとした。また、TiO₂ と STO は、太陽光に多く含まれる可視光を吸収することができないことや、光照射で生成した電荷の寿命が短いことが光電極としての課題であるため、Al や Cr、Co といった金属イオン種を、Sr や Ti と置換することで、金属イオンドーパ STO ナノキューブの析出も実施した。このナノキューブの析出には、水熱処理法を採用し、様々な処理条件での形態の変化や光電流特性を調査した。Fig. 1 と Fig. 2 には、Al と Cr を共ドーパした STO ナノキューブが析出した TiO₂ ナノチューブアレイ光電極の走査型電

子顕微鏡 (SEM) 像と、水熱処理時間を様々に変更した際の可視光照射時の光電流値測定結果を示す。1

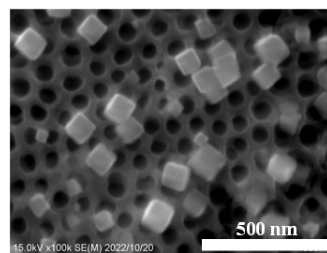


Fig. 1. SEM of TNTA-STO:Al,Cr after 1h of hydrothermal treatment.

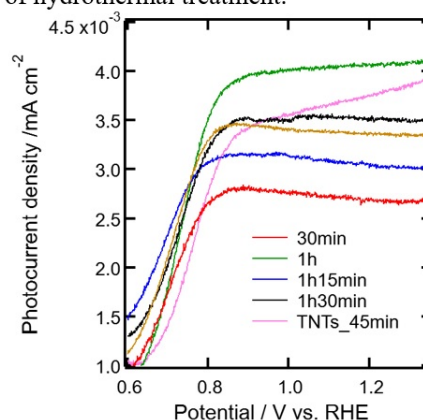


Fig. 2. Photocurrent characteristic of TNTA-STO:Al,Cr under visible light.

時間の水熱処理により、100 nm 弱の STO ナノキューブが TiO₂ ナノチューブアレイの上部に析出することがわかった。各種元素分析実験の結果から、析出した STO ナノキューブには、Al と Cr がドーパされていることが示唆された。光電流測定結果を見ると、水熱

処理時間が 1 時間の時に、最も大きな電流値を観測した。これは、Al と Cr を共ドーブした STO ナノキューブが可視光を吸収し、それが水分解に利用されたことで電流値が上昇したものと考察された。また、水熱処理後の試料全てにおいて、水熱処理前の試料よりもオンセット電位が低くなっていた。これは、TiO₂ と STO の界面における自己バイアスが有効に働いたことで、電荷の流れがスムーズになっていることを示唆している。一方で、水熱処理時間が 1 時間より長くなると、光電流値は低下する傾向があった。これは、多量に析出したナノキューブがナノチューブの穴を埋めてしまうことで、水分解反応に利用できる表面積が低下したためであると考えられる。

STO への助触媒とプラズモニクナノ粒子の担持が、太陽光水分解に与える影響を詳細に調べるために、STO 粉末をベースとした光触媒を作製した。Fig. 3A と 3B には、STO 粉末に水素生成助触媒である RhCrO_x (パネル B 中の赤) と、プラズモニクナノ粒子である Au ナノ粒子 (緑) を析出した試料の走査型透過電子顕微鏡 (STEM)-エネルギー分散型 X 線分光 (EDX) 像を示す。200 nm 程度の STO 上に、10 nm 以下の RhCrO_x と Au のナノ粒子が別々に析出している様子がわかる。RhCrO_x の担持量を 0.1 wt% で固定し、Au の担持量を 1-10 wt% で変化させた際の、可視光照射による水分解水素製造量を Fig. 3C に示す。Au なしでは可視光応答を示さないため、この実験で生成した水素は、Au の局在表面プラズモン共鳴によって生成した熱電子が STO や RhCrO_x に移動 (熱電子移動) して水の還元反応に使用されたものであると言える。また、4 wt% より少量の Au では熱電移動の効果が小さく、4 wt% より多い Au では、STO と RhCrO_x 間でのスムーズな電子移動が阻害されることで、生成

する水素の量が減少することが考えられる。

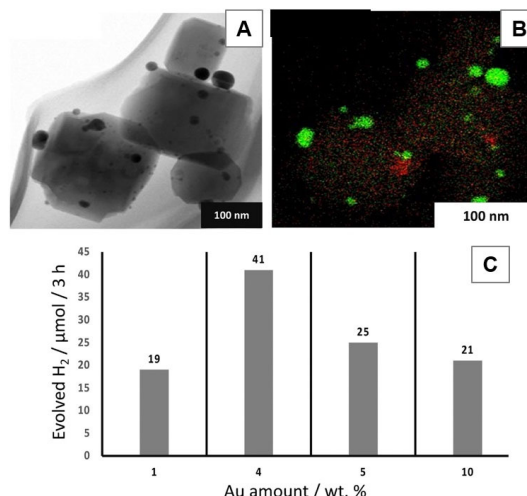


Fig. 3. STEM-EDX images of STO deposited with RhCrO_x and 4 wt% Au (A and B). (C) is a histogram showing generated hydrogen amount by RhCrO_x:STO with different amount of Au.

本研究により STO をベースとした光触媒電極に関する多くの知見が得られた。本成果は、STO に限らず、WO₃ などの、似た光学特性を有する半導体光触媒電極に関する研究においても有用であり、太陽光水分解技術に関する幅広い研究への貢献が期待できる。

[発表論文]

1. K. Inoue, A. Matsuda, G. Kawamura, “Tube length optimization of titania nanotube array for efficient photoelectrochemical water splitting,” *Sci. Rep.*, Accepted.
2. M.M. Abouelela, G. Kawamura, W.K. Tan, A. Matsuda, “Anodic nanoporous WO₃ modified with Bi₂S₃ quantum dots as a photoanode for photoelectrochemical water splitting,” *J. Colloid Interf. Sci.*, **629**, 958-970 (2023).
3. M.M. Abouelela, G. Kawamura, A. Matsuda, “Metal chalcogenide-based photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting,” *J. Energy Chem.*, **73**, 189-213 (2022).