

新奇ナノ構造を用いた水分解光電極による水素合成の高効率化

研究代表者 日本大学 工学部電気電子工学科 准教授 高橋 竜太

1. はじめに

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CO₂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。最近では水素ステーションなどのインフラも全国に普及し始め、2020年の東京オリンピックを機に水素ガスの需要は飛躍的に伸びようとしている。一方で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つつある。

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、高校の化学の教科書にも掲載されている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が、反応の効率が非常に悪いため、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注目されている技術の1つが可視光応答水分解光電極である。1970年代に東京大学工学部の本田先生、藤島先生によって発見された化学反応である¹。しかし、当時の反応効率は非常に悪く、実用化を目指すためにはいかにして効率を上げるかが技術課題となっていた。さらに、遷移金属酸化物のバンドギャップはd軌道と酸素の2p軌道に支配されるため、そのギャップは大きく、紫外線にしか応答しないなどの問題も知られている。そこで、研究代表者らは得意とするパルスレーザー堆積法を用いて、酸化物薄膜の合成中の自己組織化プロセスを駆使し、図1の通り、金属Irをナノ柱状結晶として光触媒Ir: SrTiO₃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²。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向上することを明らかにすることができた。

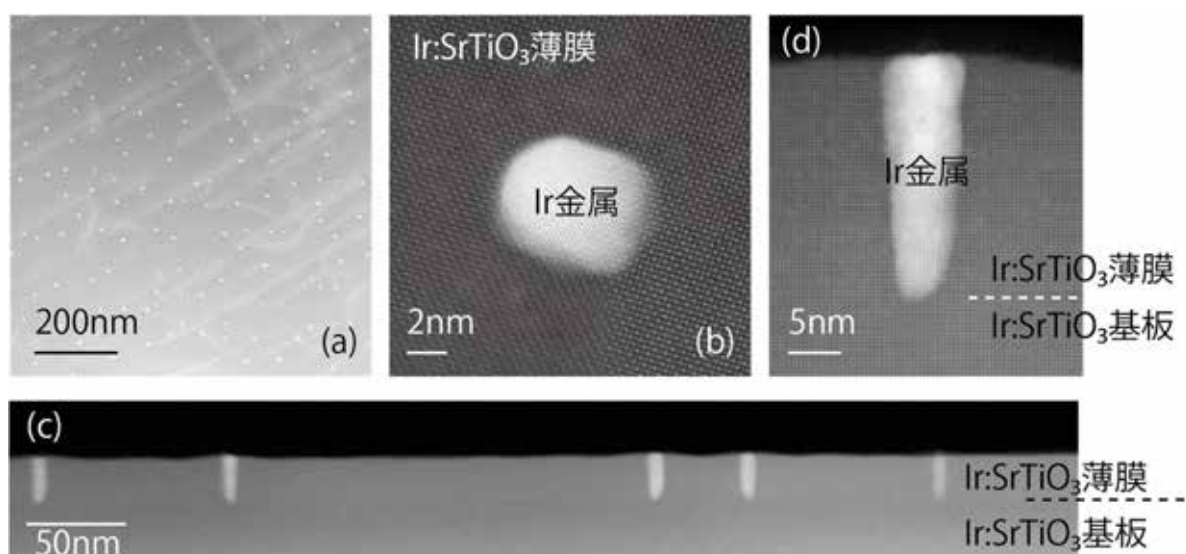


図1 Ir 金属のナノピラー構造を有する Ir:SrTiO₃ 光電極の断面 HAADF-STEM 像
(a)(b) Plan-view イメージ (c)(d) 断面イメージ

光触媒は太陽光などの光が照射すると、酸化力を持つ正孔と還元力を持つ電子が発生し、水を分解したり、有害物質を分解するなど、いろいろな化学反応(酸化還元反応)を引き起こすことができる半導体材料である。水分解光電極では水を酸化、還元することで、それぞれ酸素と水素を発生する。研究代表者らの研究で見出された金属ナノ構造を持つ光電極では、主に Ir と SrTiO₃ の組み合わせに注目した。SrTiO₃ は 3.2eV のバンドギャップを持つ半導体材料であり、紫外線にしか応答しない光触媒材料である。Ir が SrTiO₃ の Ti のサイトにドーピングすると、バンドギャップは 2.0eV になり、可視光に応答する光触媒となる³。5eV の仕事関数を持つ Ir と 4.2eV の電子親和力を持つ Ir:SrTiO₃ がその界面においてショットキー接合を形成する(図 2)。光の照射によって発生するホール電子対はショットキー界面周辺の内部電界によって、ホールと電子に電荷分離する。ホールは Ir のナノ柱状結晶の中を通過して薄膜表面に到達し、水分子と反応し分解する。このナノ柱状結晶を薄膜の中に無数に分散することによって、水の分解反応を促進することができた。吸収した光エネルギーを化学エネルギーに変換した効率のことを意味する“内部量子効率”は可視光領域において 80% を越す高い効率を実証することができた。

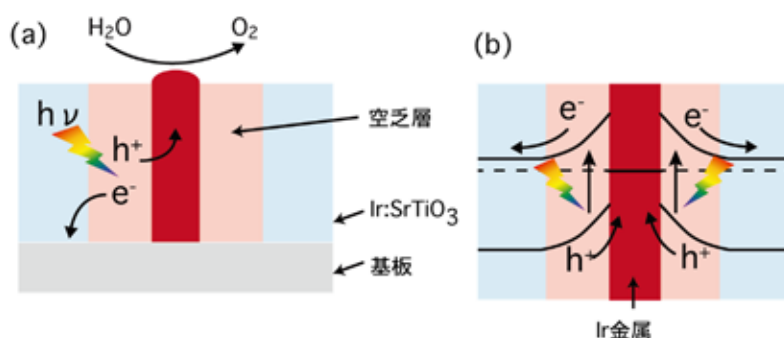


図2 (a) ナノピラー構造について (b) ナノピラー構造周辺のバンドラインナップ

Ir 金属の役割はショットキー接合を形成する以外に、結晶成長を促進する鼻葉の役割も担っていることが分かった。パルスレーザー堆積法などの気相プロセスを用いて SrTiO₃ 薄膜を合成すると、Sr と Ti の比が 1 対 1 からズレてしまい、薄膜結晶の中に欠陥が多く生成してしまう⁴。そのため、我々の断面 TEM 像を見ると SrTiO₃ 基板の上に堆積した SrTiO₃ 薄膜にもかかわらず、欠陥が多く薄膜層に存在し、基板との界面が明瞭になる。しかし、Ir 金属のナノ構造を有する薄膜では、Ir 金属が SrTiO₃ 薄膜の結晶成長を促進し、TEM 像をみても薄膜-基板の界面を見つけるのが難しいほど、結晶性が高いサンプルが成長している。つまり、Ir 金属がフラックス融液のように薄膜の単結晶合成を促進する役割を担っている⁵。薄膜の結晶性の向上に伴い、光誘起されたフォトキャリアの寿命も長くなり、光電極の機能を向上させていると考えられる。

本研究では Ir 以外の貴金属のナノピラー構造を SrTiO₃ 単結晶薄膜の中に自己組織化することを試み、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 SrTiO₃ ベースの光電極を作製し、その薄膜の堆積条件を最適化し、自己組織化した金属ナノピラー構造の TEM 観察を系統的に実施した。

2. 実験方法

Ir 金属のナノピラー構造を含む Ir:SrTiO₃ 薄膜の光電極と同様に、Pt, Pd, Rh 金属のナノピラー構造を自己組織的にパルスレーザー堆積手法を用いて作製した(図 3)。エキシマレーザーによる紫外線レーザーを SrTi_{0.95}Pt_{0.05}O₃, SrTi_{0.95}Pd_{0.05}O₃, SrTi_{0.95}Rh_{0.05}O₃ の焼結体ターゲットに集光し、アブレーションすることによって導電性を持つ Nb:SrTiO₃(001) 基板上に堆積した。ナノピラー構造が析出する熱力学的条件として薄膜堆積中の温度と酸素圧を系統的に最適化し、原子間力顕微鏡(AFM)のイメージからナノピラー構造の堆積を確認する実験を行った。その結果を図 4(a-c)に示す。

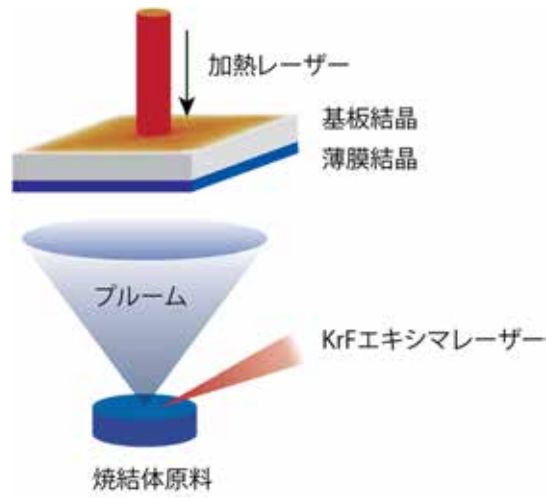


図3 パルスレーザー堆積手法の模式図

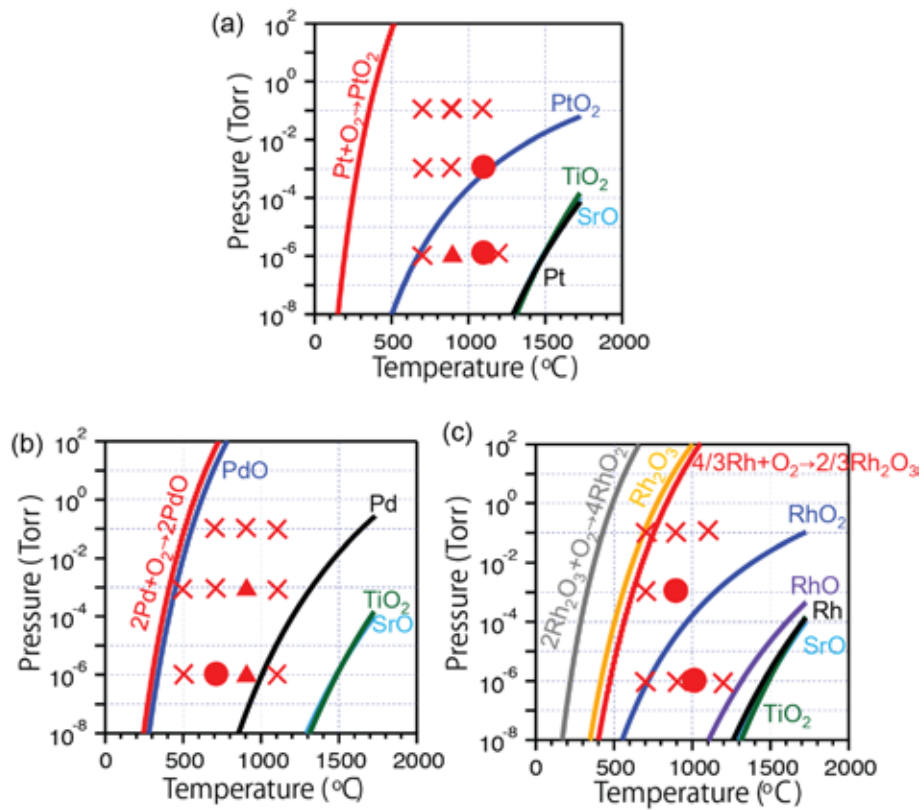


図4 (a-c) Pt, Pd, Rh の金属ナノピラーの堆積条件の最適化プロセスについて

特に Ir 金属を含むナノピラー試料では 1mTorr の酸素圧、700°C の基板温度が最も最適であった。この成膜条件から、酸素圧、基板温度を系統的に変更し、最適化を行っている。図 4(a-c) に示す “○” の合成条件では、AFM 像観察から Ir ナノピラーの構造の成長時に観測された突起構造が観測され、ナノピラー構造を自己組織的に析出していることを示唆している。一方、“×” の点においては、平坦な薄膜が成長しており、ナノピラー構造は成長していないと予想される。この堆積条件のスクリーニングから、Pt の場合は、1mTorr の酸素圧、1100°C 付近、Pd の場合は 1×10^{-6} Torr の酸素圧、700°C 付近、Rh 金属の場合は 1mTorr の酸素圧、900°C 付近でナノピラー構造が自己組織化したと予想される。

3. 結果

AFM 測定からの堆積条件のスクリーニング結果を調べるために、名古屋大学工学研究科の山本教授グループと共同研究を行い、最適化条件で作製した Pt:SrTiO₃、Pd:SrTiO₃、Rh:SrTiO₃ 薄膜試料の HAADF-STEM 像の観察を行った。通常の TEM の試料作製では FIB を用いたプロセスが用いられるが、試料へのダメージの低減を図るため、いずれも FIB を用いないプロセスを適用した。薄膜の表面と表面を高分子で接着し、機械研磨加工、最終的にはディンプリング加工と短時間のアルゴンイオンミリングで仕上げを行った。このようなプロセスを経て作製した試料の HAADF-STEM 像を測定し、その結果を図 5 に示す。

Ir 金属のナノピラー構造と同様に Pt, Pd, Rh 金属のナノピラー構造が SrTiO₃ 薄膜の中に成長していることが判明した。ナノピラー構造のサイズは Ir 金属の時と同様に、5nm ぐらいの太さであり、Ir 金属のナノピラー構造の成長と同様に初期成長から連続して貴金属の析出が発生していると考えられる。また、SrTiO₃ 薄膜と SrTiO₃ 基板の界面を詳しく見てみると、TEM 像のコントラストにほとんど変化が観察されなかった。つまり、薄膜内部には化学組成のズレによる格子欠陥がないことを示しており、ナノピラー構造の生成によって結晶性が向上していることを意味している。

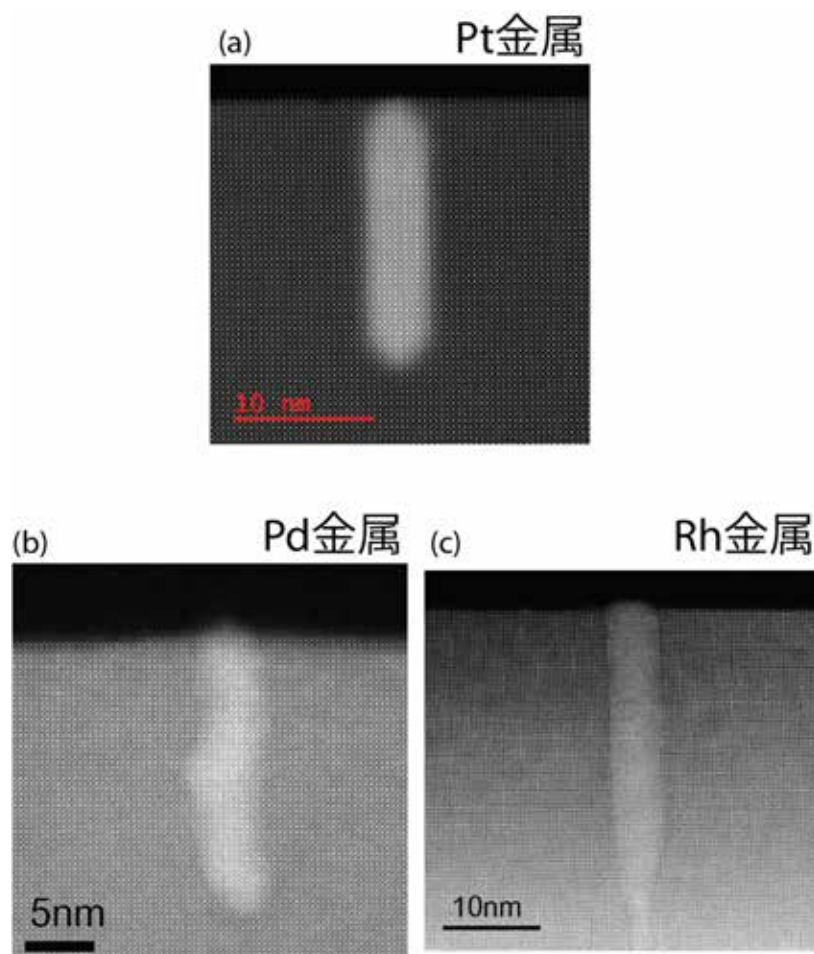


図5 (a) Pt: SrTiO₃, (b) Pd: SrTiO₃, (c) Rh: SrTiO₃ 薄膜試料の断面方向の HAADF-STEM 像

パルスレーザー堆積法を用いて作製した貴金属ナノピラー構造を有する SrTiO₃ 薄膜の光電極特性を評価した。Ir 金属を含む際は、① 可視光応答性があり、② ピラーの析出によって光電極特性が著しく向上する2つの現象が観測された。本研究で作製した試料について同様な光電極特性の評価を行ったところ、上記の2つの作用を同時に観測することはできなかった。Pt と Pd 金属のナノピラー構造を有する試料では、Pt と Pd が SrTiO₃ 薄膜のマトリックス層の中にドーピングされなかったため、バンドギャップ内に不純物準位が形成されず、可視光応答性が観測されなかった。また、Rh 金属のナノピラー構造を持つ試料では、Rh が SrTiO₃ 薄膜のマトリックス層の中にドーピングされ、可視光応答性が観測された。しかしながら、Rh: SrTiO₃ 薄膜は p 型半導体的な伝導性を示すため、仕事関数が大きい Rh 金属と Ohmic な界面を形成する。そのため、ナノピラー構造が析出することによる光電極反応の増強作用は観測されることはなかった。

4. まとめ

金属ナノピラーが SrTiO₃ 薄膜内部に自己組織的に形成されたコンポジット薄膜の簡便な作製手法を開発し、その利用によって水分解光電極特性を著しく向上させることができた。特に、これまでに実施してきた Ir に限らず、Pt, Pd, Rh のナノピラーの合成に成功することで、光触媒層とナノピラー材料の界面の電子構造が光電極反応の効率に強く影響していることがわかってきている。このようなナノコンポジット構造は光触媒だけでなくマルチフェロイック材料にも利用されてきている⁶。しかし、その報告例によれば、ここで行われている材料設計はナノピラー材料と母体結晶が持つそれぞれ既知の性質を組み合わせただけに過ぎない。それに対して本研究は、3 次元的な金属と酸化物のショットキー界面を駆使することによって、母体結晶が持つ機能・物性が増強するという新たな成果を確認することができた。同様な金属ナノ構造の自己組織化によって界面物性を制御する試みは様々な材料系でも可能であり、新しい機能性デバイスとしての可能性を探っていきたい。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の助成を受けて行われたものである。ここに感謝の意を表す。

参考文献

1. A. Fujishima and K. Honda: Nature 238, 37 (1972).
2. S. Kawasaki, R. Takahashi, T. Yamamoto, M. Kobayashi, H. Kumigashira, J. Yoshinobu, F. Komori, A. Kudo, and M. Lippmaa: Nat. Commun. 7, 11818 (2016).
3. S. Kawasaki, R. Takahashi, K. Akagi, J. Yoshinobu, F. Komori, K. Horiba, H. Kumigashira, K. Iwashina, A. Kudo, and M. Lippmaa: J. Phys. Chem. C 118, 20222 (2014).
4. T. Ohnishi, K. Shibuya, T. Yamamoto, and M. Lippmaa, J. Appl. Phys. 103, 103703 (2008)
5. R. Takahashi, Y. Yonezawa, M. Ohtani, M. Kawasaki, K. Nakajima, T. Chikyow H. Koinuma, Y. Matsumoto, Adv. Funct. Mater. 16, 485 (2006)
6. A. Imai, X. Cheng, H.L. Xin, E.A. Eilseev, A.N. Morozovska, S.V. Kalinin, R. Takahashi, M. Lippmaa, Y. Matsumoto, and V. Nagarajan: ACS Nano 7, 11079 (2013).
7. M. Lippmaa, S. Kawasaki, R. Takahashi and T. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 59, 010501 (2020)