

## ステンレスのさびを利用したエネルギー創成光触媒の開発

研究代表者 東京工業大学大学院理工学研究科応用化学専攻 助教 大島孝仁

### 1. はじめに

現在の我々の生活は、エネルギー源として主に石油や天然ガスなどの化石資源を消費することで成り立っている。しかしながら、有限の化石資源はいずれ枯渇することが確定しており、代替エネルギーの探索は喫緊の課題である。そのような要請から、現在再生可能エネルギーが注目されている。なかでも太陽光は、希薄ではあるが、海上、陸上、砂漠、建物の屋上などあらゆる場所に降り注ぎ、最も容易に利用できるエネルギーである。そして、太陽電池や、光触媒が太陽光エネルギーの有効利用のために精力的に研究されている。光触媒は光エネルギーを貯蔵、運搬などが容易な化学エネルギーに直接変換することができる点で注目されている。化学エネルギーとして有望な化学物質への変換や、水分解による水素エネルギーの生成、人工光合成など広く研究されている分野である。その中でも、太陽光スペクトルの多くは可視光であることから、可視光に応答する可視光吸収型光触媒の開発は環境エネルギー分野の重要課題の1つであるといえる。ゆえに本研究では、水を分解しクリーンなエネルギー源である水素エネルギーを生成する可視光応答型光触媒に注目した。

### 2. 可視光応答型光触媒

光触媒による光エネルギーから化学エネルギーへの変換は、 $\text{TiO}_2$  光電極による水の完全分解が有名である。様々な材料の中でも酸化物は湿式光電極としての安定性が高い物質が多いため、研究が盛んに行われている。酸化物系の中でも現在注力されているのは  $d^0$ ,  $d^{10}$  系の遷移金属酸化物である。ここで、遷移金属イオンの  $d$  軌道に電子がない酸化物を  $d^0$  系、 $d$  軌道に電子が 10 個占有された閉殻状態の酸化物を  $d^{10}$  系と呼称する。しかしながら、それら  $d^0$ ,  $d^{10}$  系の光触媒酸化物の多くはバンドギャップが大きく主に紫外光にしか応答せず、可視光が大部分を占める太陽光を有効利用できない。現在研究されている多くの光触媒が  $d^0$ ,  $d^{10}$  系の遷移金属酸化物であるのに対して、 $d$  軌道に電子が数個入った  $d^n$  系の遷移金属酸化物の報告は比較的少ない。 $d$  軌道のキャリアの局在化による低移動度や、様々な価数の安定構造をとるため材料物質の酸化状態制御が難しいなどの問題があるためであると考えられる。しかし、 $3d$  遷移金属イオンは  $d-d$  遷移により可視光を吸収することが知られており、有用な可視光応答型光触媒材料になり得る。そこで我々は、研究の浅い  $d^n$  系の遷移金属酸化物を用いて可視光応答型光触媒の材料探索を行っている。

### 3. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 固溶体

我々は可視光吸収する  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に注目した。  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は安価で、安定な酸化物であり、バンドギャップの大きさが 2.1 eV と可視光吸収する半導体光電極として注目されている。  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は、そのバンド端が水の酸化準位を包含した位置に有り、また n 型半導体であるので水の酸化を担う光アノード電極として用いられる。我々はこの  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  にさらなる遷移金属カチオン種を加えた遷移金属酸化物混晶薄膜を作製し、光吸収の波長を制御できるのではないかと考えた。  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の混晶相手となる母物質には 2 成分系相図において全率固溶体、すなわち結晶構造が保たれる  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を選択した。  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と同じコランダム型構造をとる  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を固溶させることで、連続的なバンド変調を生じさせ、バンド端位置を調節することが可能である。

### 4. 単結晶エピタキシャル薄膜の結果

我々は過去に物理蒸着法の一つであるパルスレーザ堆積法によって、  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の混晶による高品質なエピタキシャル薄膜を作製した<sup>1)</sup>。基板には  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と同じコランダム型構造である  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (サファイア) 基板を用いた。また下部電極を必要とする半導体光電極特性評価のために、Pt を電子線蒸着したサファイア基板を用いた。 *c*-sapphire 基板上に Pt は (111) 配向することが知られているので、エピタキシャルな  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  混晶薄膜の作製に適している。

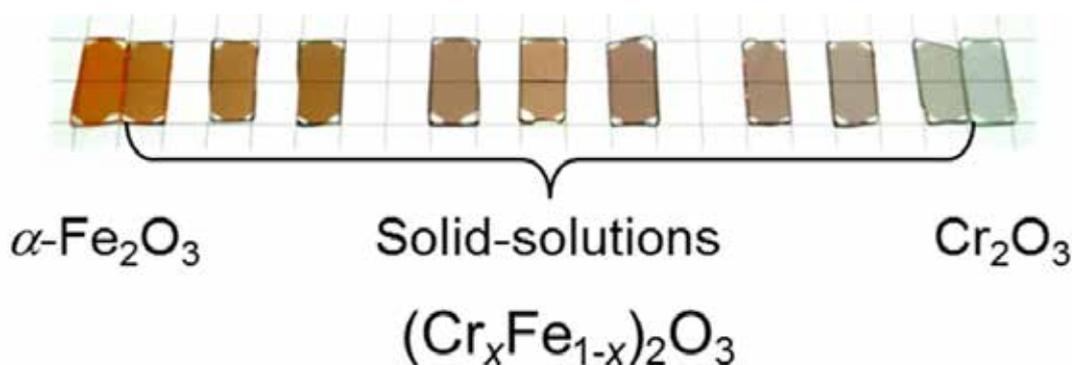


図 1. 作成した  $\alpha\text{-(Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{)}_2\text{O}_3$  固溶体薄膜の外観(サイズは  $5 \times 10 \text{ mm}^2$ )

まずサファイア基板上に作製した混晶薄膜の写真を図 1 に示す。  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は赤橙色、  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は薄緑色で、固溶体を形成すると茶色に変化しており、固溶体で長波長の光を吸収しているように見える。これら薄膜のバンドギャップ ( $E_g$ ) を室温での透過・反射スペクトルから見積もったところ、固溶体を形成することで母物質である  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $E_g = 3.0 \text{ eV}$ ) と  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $E_g = 2.1 \text{ eV}$ ) よりもバンドギャップが小さくなる、バンドギャップの狭帯化を示

しており、 $0.2 < x < 0.9$  の範囲で  $E_g = 1.7 \text{ eV}$  となった<sup>2)</sup>。この結果は粉末における既報とは異なり、高品質薄膜によって  $\alpha\text{-}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$  固溶体材料の本質的な物性によるバンドギャップ狭帯化を見出したといえる。バンドギャップ狭帯化の起源を明らかにするため、放射光光電子分光及び X 線吸収分光により電子構造を評価した。価電子帯上端は Cr 3d 軌道、伝導帯下端は Fe 3d 軌道が支配的であることがわかり、よって、バンドギャップ狭帯化の起源を Cr 3d から Fe 3d への遷移に相当することを明らかにした。

次いで Pt/サファイア基板上の混晶薄膜を用いて光触媒特性を評価した。図 2 のような薄膜材料に対応した光電気化学測定装置を特別に作製して光電変換効率(IPCE: incident photon to current conversion efficiency)を評価した。

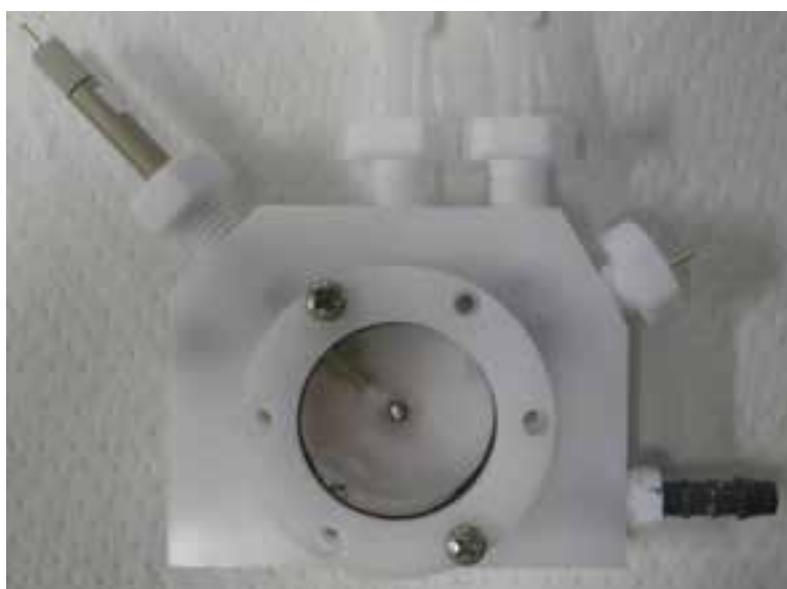


図 2. 光電気化学測定セル

半導体光電極特性は  $\alpha\text{-}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$  固溶体半導体電極を作用電極 (WE), Pt 線を補助電極(CE), Ag/AgCl 電極を基準電極 (RE) として三電極構成とし、ポテンショスタットで評価した。電解液には 0.1 M NaOH 水溶液 (pH = 13) を用いた。光源には Xe ランプ光源を分光器で単色化した光を用いた。図 3 は、各 Cr 組成  $x$  における波長感度特性を示す。組成増大とともに、600 nm より長い波長での感度がみられ、材料物性であるバンドギャップ狭帯化に応じた長波長領域での IPCE 増加を確認できた。この結果は、 $\alpha\text{-}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$  固溶体が、可視光応答型アノード電極として有望であることを示唆する結果である。

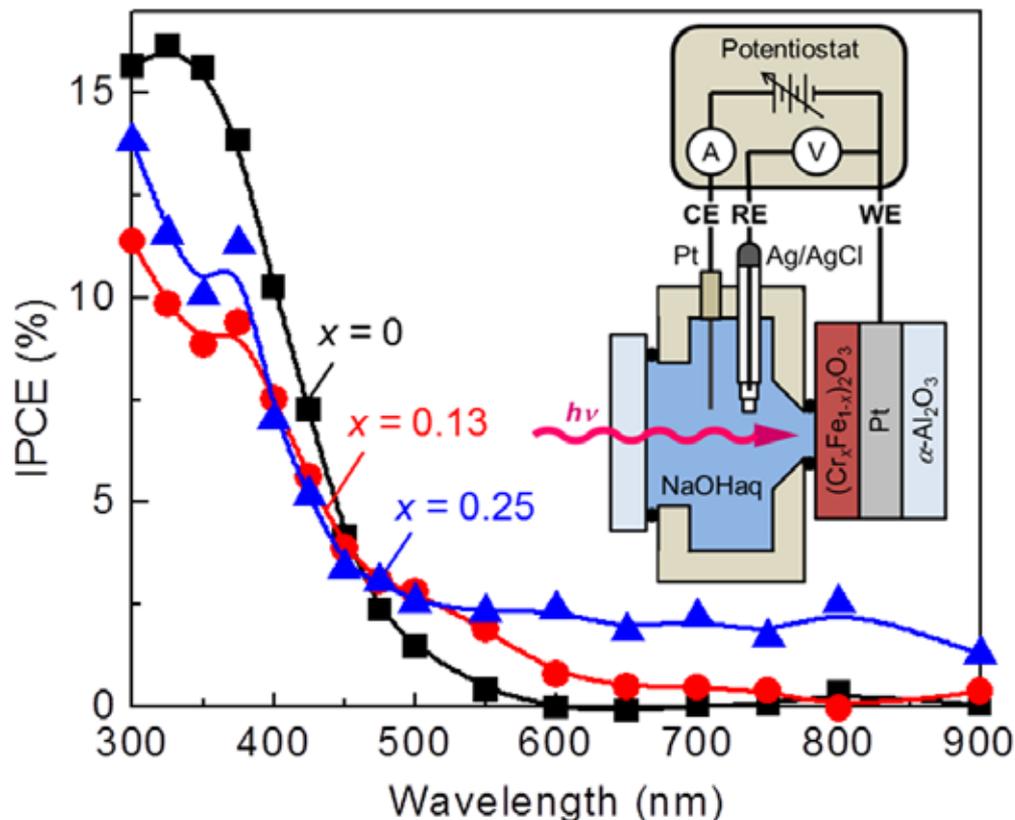


図 3. 分光感度測定の結果  
(挿入図は光電気化学測定装置の模式図)

### 5. ステンレスのさびと $\alpha\text{-(Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ の関係

上記のように我々は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の混晶酸化物が可視光応答光触媒材料として有望であることを単結晶エピタキシャル薄膜の評価により示した。ここで鉄とクロムの酸化物という点に注目してみると、それらはステンレスのさびの主成分であることに気づく。そして、ステンレス材は構造材として大規模に生産されており、非常に安価である。私は、鉄鋼分野については詳しくないが、この共通点に着目し、ステンレスのさびを用いた光触媒が提案できるのではないかと考えた。そして、本研究目的はその検証を行うことにある。

### 6. ステンレスのさびを利用した可視光応答型光触媒

ステンレスには、市販されている SUS430 を用いた。SUS430 の主構成元素は、Fe であり、Cr が 16-18 % 含有されている。その他の元素は、 $\text{Mn} < 1\%$ 、 $\text{Si} < 0.75\%$ 、 $\text{S} < 0.03\%$ 、 $\text{C} < 0.12\%$ 、 $\text{P} < 0.04\%$  程度であり無視できる。このステンレスの表面を酸化させるために、大気中で熱処理温度  $500^\circ\text{C}$  に設定し 30 分間保持した。図 4 に熱処理前後の写真を示す。熱処理前では銀色であったが、熱処理後には酸化により  $\alpha\text{-(Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$

皮膜が形成し、干渉により紫色を呈した。熱処理後においても光沢が見られることから比較的表面は平坦であることが予想される。

熱酸化前後のステンレス板に対して行った X 線回折結果を図 5 に示す。熱酸化前後で新たなピークが見られないことから、 $\alpha(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$  の結晶性は低いまたはアモルファスであることが示唆される。

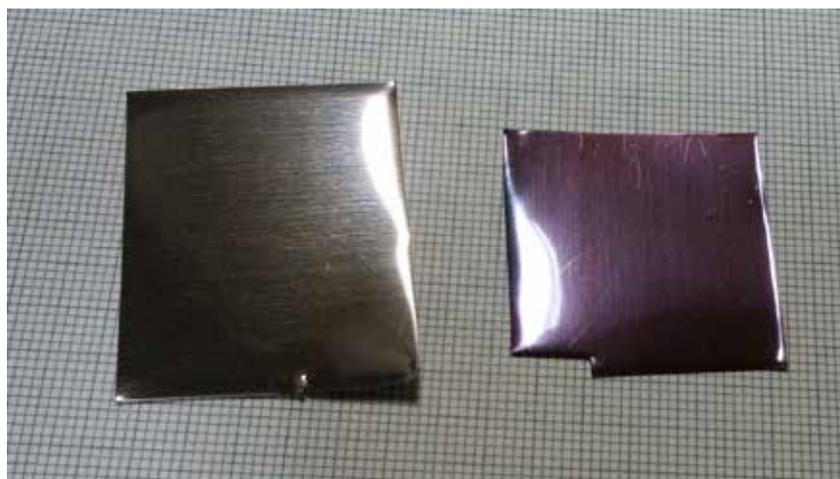


図 4. (左) 熱処理前, (右) 熱処理後のステンレス板

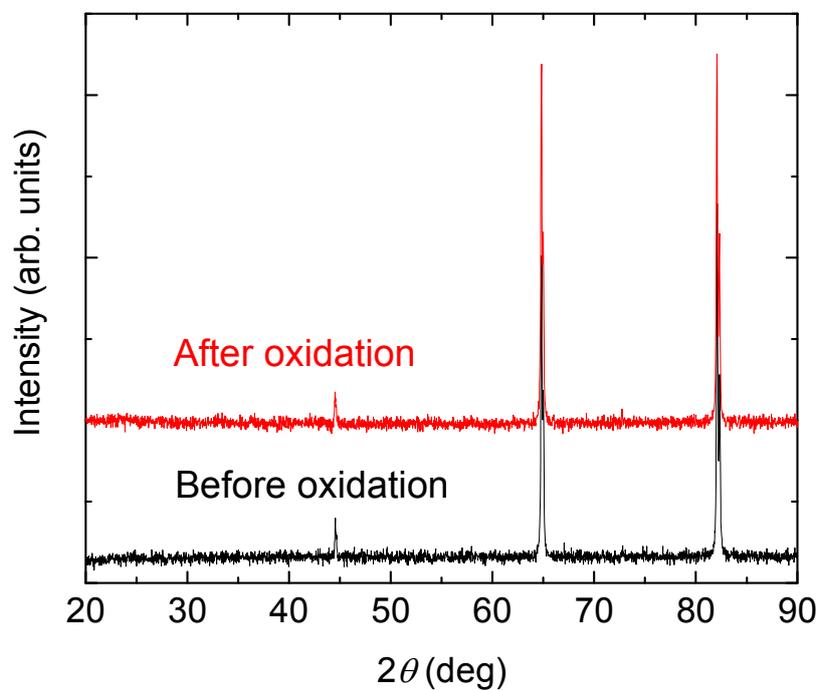


図 5. ステンレス板に対する X 線回折結果

熱酸化後のステンレス板に対して、光電気化学測定を行った。エピタキシャル薄膜の際と同様に、熱酸化後のステンレス板を作用電極、Pt線を補助電極、Ag/AgCl電極を基準電極として三電極構成とし、ポテンショスタットで評価した。電解液には0.1 M NaOH水溶液 (pH = 13) を用いた。光源にはXeランプ光源を用いた。また、短波長カットフィルター (中心波長 320, 422, 620 nm) を介して試料に照射させることで波長依存性も調べた。

図 6 に熱酸化後のステンレス板と比較のため単結晶エピタキシャル膜に対して行ったサイクリックボルタモグラムを示す。スイープにヒステリシスが確認できないことから、サンプルの溶解や析出はないと考えられる。暗時の結果に注目すると、正のポテンシャル側でいずれも電流リークが見られ、ステンレス板のリーク電流はエピタキシャル膜のそれに対して 10 倍以上大きい。これは、ステンレス板上の熱酸化 $\alpha$ -(Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>には、多くの粒界が存在し無数のリーク経路があるためであると考えられる。しかし、エピタキシャル膜に対してリークでは劣るものの、ステンレス板の方が高ポテンシャル側で流れた実効電流 (光照射時の電流 - 暗時の電流) が大きい。これは、高いアノード電極としての性能を示唆している。さらに、ステンレス板は 620 nm 以上の長波長の光に対しても応答している。図 3 で示したように Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では 620 nm 以上の光に対して応答しないことから、ステンレスに含まれる Cr により  $\alpha$ -(Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体が形成されることで、可視光応答性が向上したと考えられる。

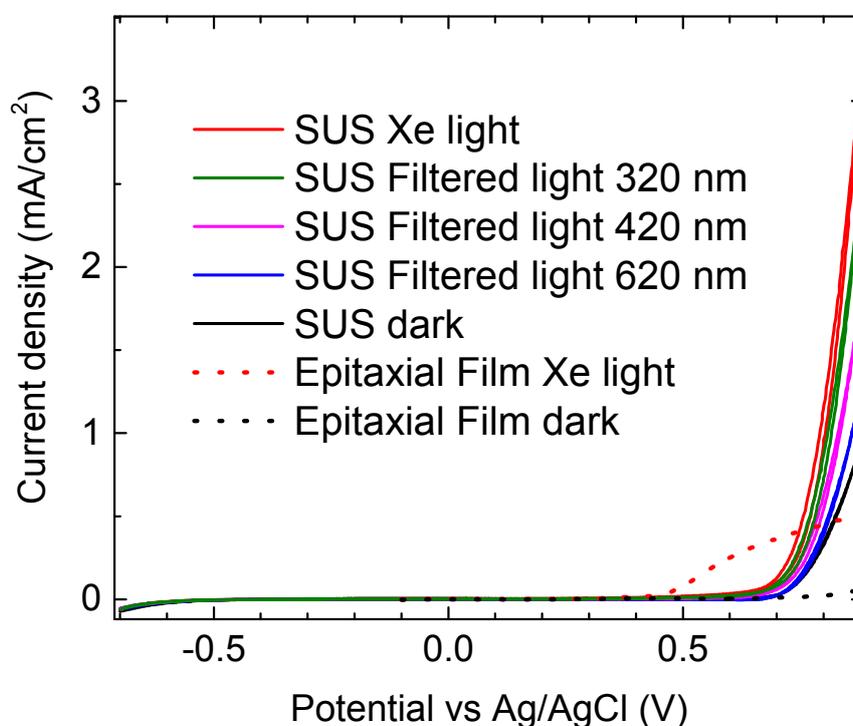


図 6. 熱酸化後のステンレス板に対する暗時と光照射時のサイクリックボルタモグラム (比較のためエピタキシャル薄膜に対する測定結果も示す)

このように、熱酸化ステンレスでは、比較的low結晶性の酸化皮膜ではあるものの、エピタキシャル膜なみの光電変換能、さらには 620nm よりも長波長の光応答性を有することから、有望な可視光応答型アノード電極であることを示唆している。

## 7. まとめと今後の予定

我々が $\alpha\text{-(Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ エピタキシャル膜から得たアノード電極としての可能性を、安価な熱酸化ステンレスで検討した。低結晶性やリーク電流増大などの改善すべき点は見られるものの、可視光応答型アノード電流としての性能を示した。これは、今後再生エネルギーの大規模製造を視野に入れた場合、非常に有用なアノード電極候補になり得ることを示唆している。現在は、図7に示すガスクロマトグラフ評価機構を立ち上げ中であり、今後実際のガス生成能力を評価する予定である。

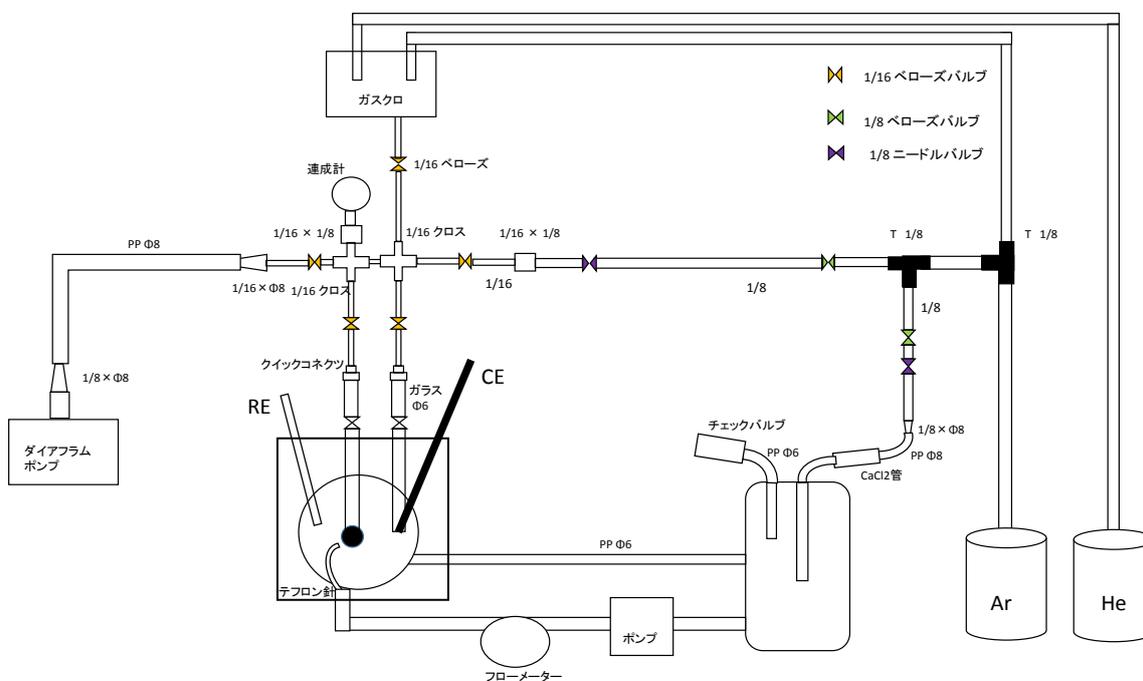


図7. 現在立ち上げ中のガスクロマトグラフ評価機構

## 謝辞

本研究は、共同研究者の博士課程学生の増子氏が主に実験を進めてくれました。心より感謝いたします。また、公益財団法人 JFE21 世紀財団より 2014 年度技術研究助成としてご支援いただきました。関係各位に心より感謝致します。

## 参考文献

- 1) Hisanori Mashiko, Takayoshi Oshima, and Akira Ohtomo, “Epitaxial structures of band-gap engineered  $\alpha$ -(Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0≤x≤1) films grown on c-plane sapphire”, Japanese Journal of Applied Physics **51** (2012) 11PG11.
- 2) Hisanori Mashiko, Takayoshi Oshima, and Akira Ohtomo, “Band-gap narrowing in  $\alpha$ -(Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid-solution films”, Applied Physics Letters **99** (2011) 241904.