

研究成果報告書

所属機関
豊橋技術科学大学

職名
准教授

氏名
河村 剛

研究テーマ

酸化亜鉛ナノパゴダアレイ光電極の構造制御と太陽光水素製造への応用

研究報告

1. 研究の背景と目的

エネルギー・環境問題の解決に向けて、水素社会の構築が期待されている。水素に関しては、その製造と輸送、貯蔵、利用に関するそれぞれの技術開発が広く行われている。その中の水素の製造は、自然エネルギーである太陽光を用いた水の分解による方法が、最も環境負荷が少ないと知られている。しかし、その技術を実用化するには太陽光から水素へのエネルギー変換効率の大幅な向上が必須である。本研究では、酸化亜鉛の特異な構造体であるナノパゴダアレイを光電極に応用することを検討した。特に、プラズモニック銀ナノ粒子および硫化銀ナノ粒子で表面修飾を施すことで、光電気化学的水分解性能の向上を狙った。

2. 研究成果および考察

図1は、銀および硫化銀ナノ粒子で表面を修飾した酸化亜鉛ナノパゴダの走査型透過電子顕微鏡像と、その元素マッピングイメージである。光電極上のナノパゴダを削って電子顕微鏡用試料ホルダーに載せたため、この視野では2つのナノパゴダが右上と左下に頂点を向けて底面が合わさっている状態で観察されている。銀と硫黄の元素分布を見ると、銀のみが多く存在している箇所と、銀と硫黄と一緒に存在している箇所の二つに大きく分けることができる。銀と硫黄と一緒に存在している領域の高分解電子顕微鏡像を見ると、硫化銀 (Ag_2S) に帰属される面感覚が観察されたことから、この試料では、銀のナノ粒子と、硫化銀のナノ粒子が共存しているものと判断された。

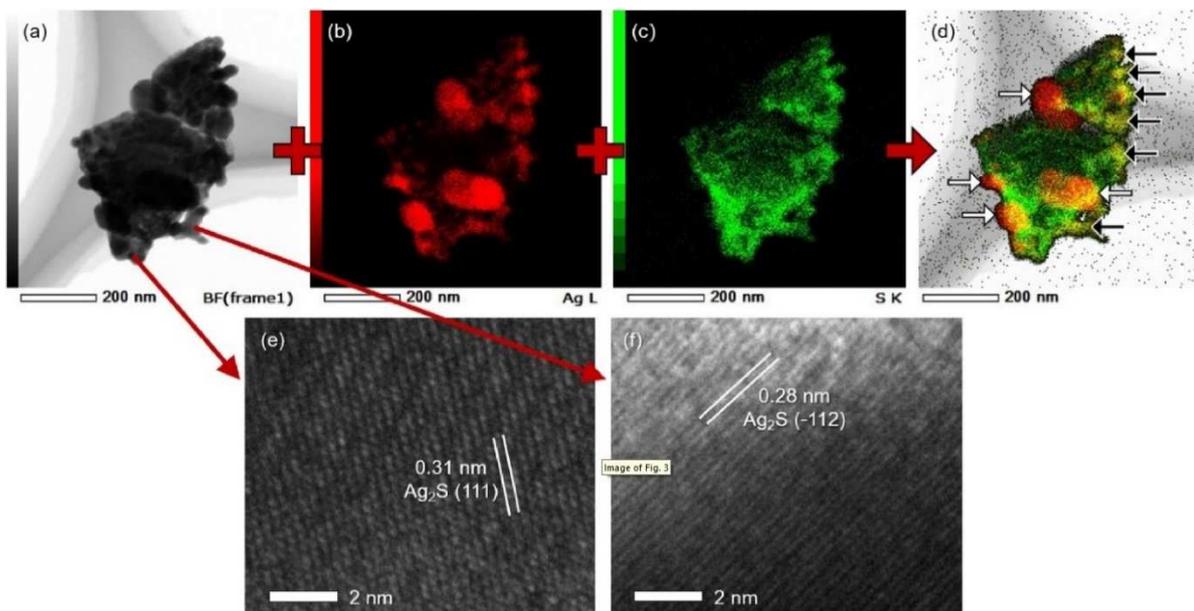


図1 銀と硫化銀で修飾された酸化亜鉛ナノパゴダの走査型透過電子顕微鏡像(a)。(b)と(c)は、同じ視野の銀と硫黄の元素マッピング。(d)は、(a)と(b)と(c)を重ねた画像。白矢印が銀ナノ粒子、黒矢印が硫化銀ナノ粒子の位置を示している。(e)と(f)はそれぞれ赤矢印の始点における高分解透過電子顕微鏡像。硫化銀の結晶面が観測されている。

図2は、紫外可視吸収スペクトルおよびそのTaucプロットである。ナノパゴダのみでは、380nm以短にしか光の吸収が見られないのに対して、銀と硫化銀を共担持したナノパゴダでは、可視光域での吸光度が増大し、その光吸収が900nm程度まで伸びている。これは、銀ナノ粒子による局在表面プラズモン共鳴と、硫化銀ナノ粒子によるバンド間吸収に起因するものと推察された。Taucプロットから見積もられたバンドギャップは、銀と硫化銀を担持することで、3.30から3.19 eVまで狭まった。

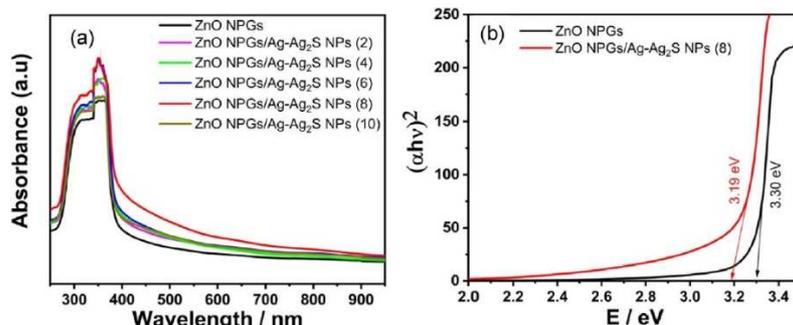


図2 銀と硫化銀での修飾前後の酸化亜鉛ナノパゴダの紫外可視吸収スペクトル(a)とそのTaucプロット(b)。

図3aは、電圧印加時の電流値変化である。酸化亜鉛ナノロッドアレイ (ZnO NRs) や酸化亜鉛ナノパゴダアレイ (ZnO NPGs) に比べて、銀と硫化銀で表面を修飾した試料では、非常に大きな電流値が観測された。特に疑似太陽光照射時 (light) には、最大で修飾前の試料の5倍以上の大きな光電流を観測した。また、定電圧を印加しながら光のオンとオフを繰り返した実験では、修飾前の酸化亜鉛ナノパゴダアレイの場合 (図3b)、時間経過とともにわずかに光電流値が上昇し、その後0.8 mA cm⁻²程で安定する様子が、修飾後の試料では (図3c) 時間経過とともに光電流値が低下していき、その後4.0 mA cm⁻²程で安定する様子が確認された。どちらの試料も光のオンとオフに瞬時に反応しており、400 sec後以降では一定値を取ることから、高い安定性を有しているものと考えられる。図3dは、疑似太陽光照射下での交流インピーダンス測定の結果を示しており、半円のサイズが銀と硫化銀の修飾後に非常に小さくなっていることがわかる。これは、光電極と電解液界面での電荷の移動がスムーズになっていることを示しており、銀と硫化銀での修飾は、光の吸収効率を改善するだけでなく、電荷移動抵抗も低減していることが示された。

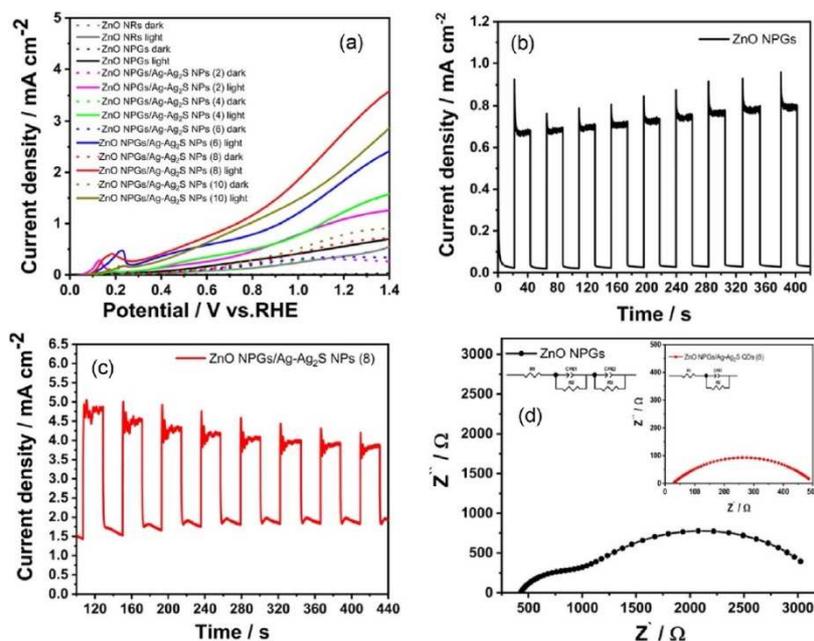


図3 電圧印加時の電流値変化(a)と定電圧下での電流値変化(修飾前がbで修飾後はc)。(d)は交流インピーダンス測定結果。

3. 将来展望

酸化亜鉛にナノパゴダ形状を付与する事、および、銀と硫化銀で表面を修飾する事で、高い安定性で大きな光電流値を得ることに成功した。一方で、本研究では、安定した光電流値を得るために酸化犠牲剤を使用しており、完全な水分解反応での評価とはなっていない。現時点では、社会実装に必要な完全な水分解反応を行うと、光電流値が低下するとともに、光電極の安定性が大幅に低下してしまうことがわかっている。そのため、今後は特に安定性を向上させるための表面コーティングを施す等の工夫をすることで完全水分解を実用レベルで達成する必要がある、現在も検討を続けている。

4. 研究発表

査読あり論文発表 (2件) :

Marwa M. Abouelela, Kazuki Inoue, Go Kawamura, Wai Kian Tan, Atsunori Matsuda, “Heterojunction of TiO₂ nanotubes arrays/Bi₂Se₃ quantum dots as an effective and stable photoanode for photoelectrochemical H₂ generation,” Sustainable Materials and Technologies, 38, e00718(12pp) (2023).

Marwa Mohamed Abouelela, Mostafa Saad Sayed, Go Kawamura, Wai Kian Tan, Atsunori Matsuda, “Enhancing the photoelectrochemical performance of ZnO nanopagoda photoanode through sensitization with Ag and Ag₂S NPs co-deposition,” Materials Chemistry and Physics, 305, 127984(10pp) (2023).

国内学会発表 (2件) :

水野颯士, 加藤輝人, 平井大輝, 松田厚範, 河村剛、「酸化亜鉛ナノパゴダアレイ光電極の液相合成と電磁界解析」、2023年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 2023年12月2日 日本セラミックス協会東海支部、名古屋工業大学

加藤輝人, ABOUELELA Marwa, OZBILGIN Irem Nur Gamze, 鈴木達, 打越哲郎, TAN Wai Kian, 武藤浩行, 松田厚範, 河村剛、「光電極特性制御に向けた酸化亜鉛ナノ構造体合成プロセスの検討」、日本セラミックス協会 第36回秋季シンポジウム 2023年9月7日 日本セラミックス協会、京都工芸繊維大学