

# 異種相界面接合を利用したヘマタイト光電極による水分解の高効率化

## Enhanced photoelectrochemical water splitting of hematite photoelectrodes using the hetero-phase junction

応用化学専攻 徳渕 剛志

Applied chemistry Tokubuchi Tsuyoshi

### 1. 緒言

現在、太陽エネルギー変換への関心が高まっており、ヘマタイト( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )は、安価かつ地球上に豊富で光安定性が高い上に、光電気化学(PEC)セルの水分解において酸素発生電極として働くため、注目を集めている。しかし、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  自身の電気伝導性が低い( $10^{-14}/\Omega\text{ cm}$ )ことやホール拡散距離が非常に短い( $L_D=2\sim4\text{ nm}$ )ことによる電荷移動の悪さから、光励起電荷の電極内部での再結合が問題となっている。この問題に対して、異種物質の界面を導入し、エネルギー準位差を利用して光励起電荷を分離することで効率上昇させるヘテロ接合界面形成が用いられている。<sup>[1]</sup>しかし、この手法では、構成物質の違いによる格子不一致によって異物質界面に欠陥準位が生じ、再結合が増加することが問題となっている。

本研究では、ヘマタイトとマグヘマイト( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )という同じ組成を有する2つの酸化鉄を接合させ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  相接合)、構成物質の違いの影響を受けない欠陥準位の少ない界面を形成することで高い電荷分離を実現し、それによる高効率の達成を目的とした。

### 2. 実験

#### 2-1. 試料作製

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  相接合電極の作製手順を図1に示した。一般に( $\gamma\rightarrow\alpha$ )の相転移が $450^\circ\text{C}$ でおこる。高効率の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  相の作製には $600^\circ\text{C}$ 以上の焼結を要するため、高温焼結でも相転移障害を実現できるreverse-micelle法を用いて<sup>[2]</sup>導電性基板であるFTO上に $\text{FeO}_x$ のナノ粒子を導入した。その後溶液成長法を用いて<sup>[3]</sup>、 $\beta\text{-FeOOH}$ をFTOと $\text{FeO}_x$ 上に成長させ、Ar雰囲気化において $650^\circ\text{C}$ で焼結させることで $\beta\text{-FeOOH}$ を $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に、 $\text{FeO}_x$ を $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変換した。これにより、FTO上に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の両相が存在する相接合電極( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ )を作製した。比較のため、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単層電極も作製した。

#### 2-2. 測定

Raman測定(Renishaw, inVia)より物質の同定を行った。また、作製した相接合電極と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単層電極の光電流密度を測定し評価を行った。(測定条件: 対極:Pt, 参照極:Ag/AgCl, 電解液:KOH水溶液( $\text{pH}=13.61$ ))加えて、作製した各電極での電荷移動を

評価するため、光照射下でのインピーダンス測定(PEIS)を行った。(測定条件: 対極:Pt, 参照極:Ag/AgCl, 電解液:KOH水溶液( $\text{pH}=13.61$ ), 印加電圧: $0.83\text{ V}$ (vs RHE))

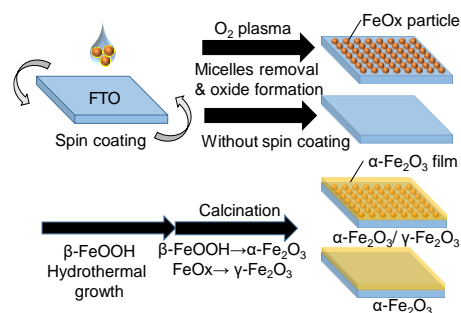


図1 電極試料作製手順

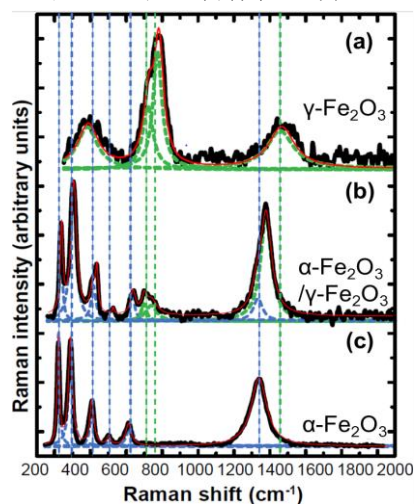


図2 Raman測定

### 3. 結果及び考察

溶液成長による  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  層の形成と  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相の存在を確認するため、相接合電極に対して Raman 測定を行った。その結果を図 2(b)に示す。また、図 2(a)と(c)はそれぞれ  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のリファレンスに対応している。図 2(b)より、作製した相接合電極は  $200\sim 600\text{ cm}^{-1}$  において 5 つの波数にピークが確認され、これらのピークは 2(c)に示した  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のピークに対応する。また、 $700\sim 900\text{ cm}^{-1}$  において幅広いピークを持ち、このピークは 2(a)に示した  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のピークに対応する。したがって、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  両相を有する相接合電極の作製に成功した。

次に  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相の挿入による電荷分離の効果を評価するため行った、各アノード電極の光電流密度の測定結果を図 3 に示す。図 3 より、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  単層電極と比較して相接合電極は全体的に光電流密度の増加が確認できた。また、水の理論分解電圧  $1.23\text{ V (vs. RHE)}$  のときに、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  単層電極では  $0.14\text{ mA/cm}^2$  であるのに対して、相接合電極では  $0.74\text{ mA/cm}^2$  であり、5 倍以上光電流密度が向上した。このことから、 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相の挿入によって光電流密度の増加に成功した。この結果は図 3 中に示したような、 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相が挿入による光励起電荷の空間的な分離が生じ、再結合が抑制されることで外部回路に取り出される電流が増加したためと考察できる。

この考察を裏付けるため、各電極の PEIS 測定を行った。(図 4) 電極は図 4 中に示した等価回路をモデルとしてフィッティングした。それぞれ  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  単層電極( $R_s:14.3\ \Omega$ ,  $R_1:2.03\times 10^3\ \Omega$ ,  $R_2:5.60\times 10^3\ \Omega$ )、相接合電極( $R_s:15.1\ \Omega$ ,  $R_1:507\ \Omega$ ,  $R_2:6.53\times 10^3\ \Omega$ )であった。最も低周波側の  $R_s$  は、電線など等価回路全体の抵抗値を表している。また、 $R_1$  は半導体バルクの抵抗値、 $R_2$  は半導体電極表面/電解液界面における抵抗値を表していると考えられる。 $R_1$ ,  $R_2$  はともに相接合電極の値が小さくなった。一般に電荷移動速度が速い場合に抵抗が小さくなるため、 $R_1$  の減少は  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相を挿入したことにより電子とホールが空間的に分離され、再結合が抑制されたことで電子が FTO 基板側に流れたためと考察される。また、 $R_2$  値の変化は半導体電極/電解液界面の抵抗値の変化として考えることができ、 $R_1$  と同様に電子とホールの再結合が抑制されたことで半導体表面/電解液界面に蓄積されたホールの量が増加し、半導体表面/電解液界面での電荷輸送効率が向上したことに由来すると考察された。

### 4. 結論

$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  光アノード電極と FTO 基板の間に  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相を導入して相接合による電荷分離を実現することで、PEC セルにおける光電流密度を 5 倍以上向上させることに成功した。また、この電荷分離の効果をインピーダンス測定による抵抗値から確かめた。

### 引用文献

[1] C.C. Li et al. *Advanced. Material.* 2018, 1707502 [2] K. Y. Liang et al. *Nanoscale* 2019, 11, 9076. [3] J. Jang et al. *Nature. Communication.* 2015, 6, 7447. [4] H. Dotan et al. *Energy & Environmental Science* 2011, 4, 958.

### 対外発表

第 38 回 固体光化学討論会(口頭)

T. Tokubuchi et al, *ournal of Photochemistry & Photobiology, A*, Feb, 01, 2021.

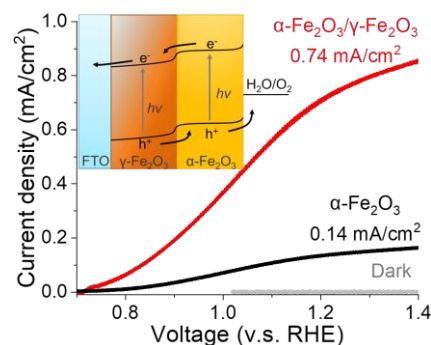


図 3 各電極の光電流密度

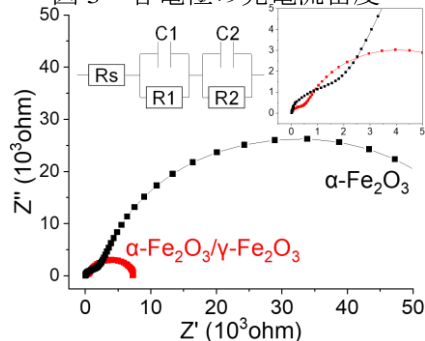


図 4 各電極の PEIS