

氏名	波多野 睦子
所属機関	東京工業大学 大学院理工学研究科 電子物理工学専攻 教授
研究題目	太陽光の化学エネルギーへの変換を実現する自立型人工光合成チップの創製

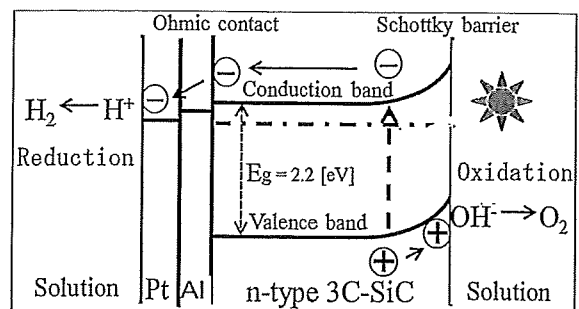
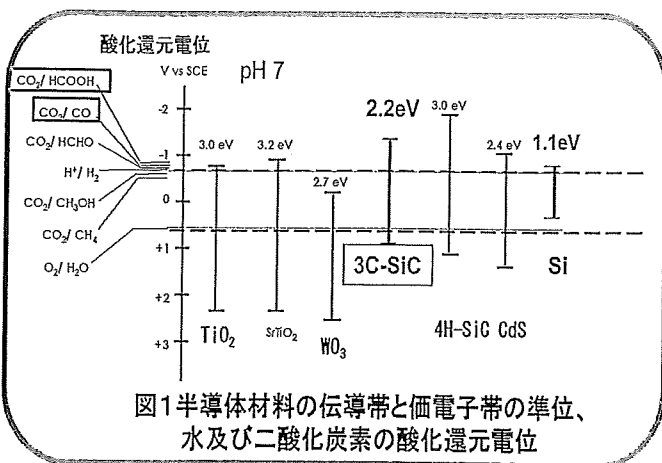
1. 研究の目的

太陽光を用いて CO₂ 還元、貯蔵・輸送可能なエネルギーに高効率変換を行う技術が無機半導体チップを用いて低コストで実現することをさゴールとする。矢崎科学技術振興記念財団殿にご助成をいただき、立方晶炭化珪素半導体 (3C-SiC) をベースとしたバンドエンジニアリング、チップの設計、要素プロセスの構築を行い、水分解あるいは CO₂ 還元を実証することを目的とした。

人工光合成は、太陽光のエネルギー変換と貯蔵を兼ね備えた役割を担い、低炭素社会を実現する将来の技術として期待されている。しかし CO₂ は技術的に難易度が高く、還元反応速度が小さい、反応選択性が低い、寿命が短い、などの多くの問題がある。現在の人工光合成研究の中心は、光触媒、半導体電極、太陽電池などを用い、水を太陽光によって分解して水素を製造する技術であり、それらの研究では材料のバルクの議論が中心である。また TiO₂ に代表される光触媒は、可視光の応答性、電子-ホール対の再結合による効率の低下などに未だ課題がある。飛躍的な効率改善には、太陽光吸収の高効率化、光活性化学反応の促進が重要である、

2. 研究の内容 (手法、経過、評価など。)

図1に半導体の伝導帯と価電子帯準位、水及び二酸化炭素の酸化還元電位の関係を示す。人工光合成として次の条件が必要である。①可視光を吸収する $E_g < 3\text{eV}$ 、②伝導帯の位置が還元電位よりも負にあり、励起電子によって還元されない、③価電子帯の位置が酸化電位よりも正にあり、ホールによって酸化されない。本研究では、これらの条件を満たす可能性のある 3C-SiC 半導体をベースとしたチップを提案した。3C-SiC は Si 基板上に成長できるため、大面積化、コストの観点から有利である。図2に示すように、溶液中で n 型 3C-SiC 半導体表面に形成される空乏層では、光照射により電子正孔対が生成され、電子はバンドの勾配に沿って半導体内部方向に移動し、Al 電極を介して対向電極の Pt に移動し、水を還元させて水素を発生する。正孔は n 型 3C-SiC 電極表面で水を酸化させ、酸素を発生させる。



2. 研究の内容（続き）（書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です。）

図3にサイクリックボルタンメトリー(CV)特性の3C-SiCに導入したリンの不純物濃度依存性を示す。擬似太陽光照射による光電流が検出され、不純物濃度が低いほど光電流が大きくなることが確認できた。これは光励起されたキャリアのライフタイムが向上することによる。また可視光の応答性が高いことを確認し、TiO₂に比べて有利であることがわかった。しかし光利用効率は約0.02%と低く、n型SiC半導体の表面酸化による寿命低下が問題であることがわかった。

効率と寿命の両方を向上するために、3C-SiC半導体表面にPtナノ粒子(直径3~5nm)を担持した。この狙いは、発生した電子と正孔の分離の促進、正孔の輸送効率の向上、化学的な安定なPtによる寿命の向上である。図4に示すように、過電圧は1.2Vから0.6V低減し、光電流が増大し、光利用効率は約0.5%に向上した。また印加電圧ゼロでの光誘起電流が検出された。さらに図5に示すように、Ptナノ粒子の担持によりSiC半導体の酸化が抑制され、長寿命化(4時間以上)が図れることを確認した。現在ガスクロマトグラフィのリアルタイム計測により、

CO₂還元の基本データを取得している。またPtより低コストで高効率化が期待できるグラフェンをSiCの表面に作製する方法を確立し、現在その効果を検証中である。

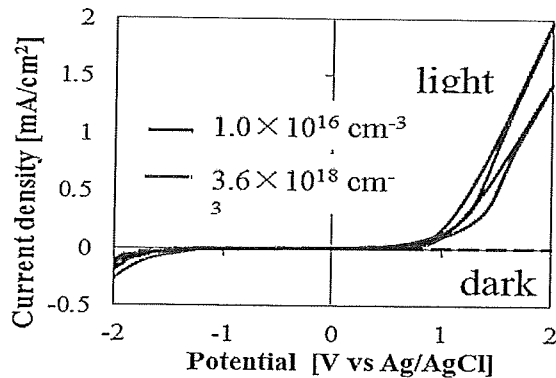


図3 3C-SiCの不純物濃度依存性(CV特性)

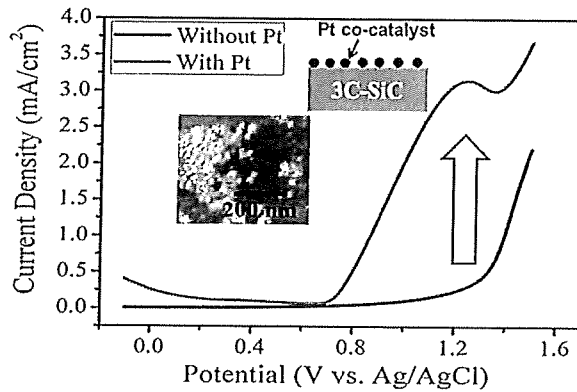


図4 Ptナノ粒子担持による光利用効率向上(CV特性)

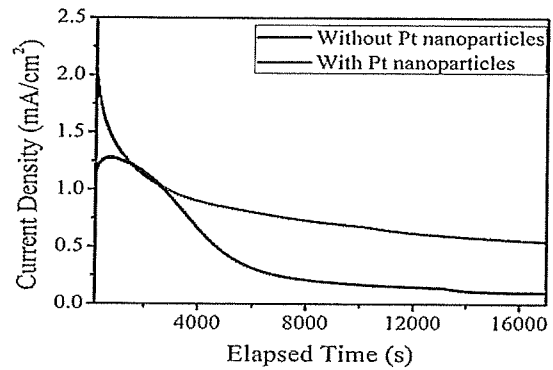
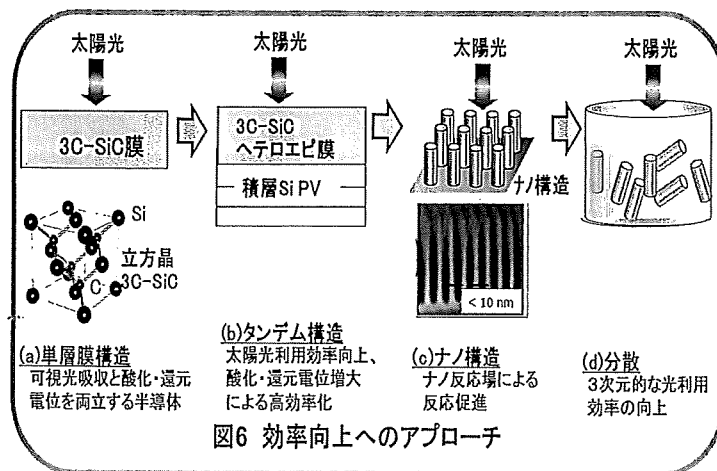


図5 Ptナノ粒子担持による寿命の向上(光電流の時間変化)

3. 研究の結論、今後の課題

以上示したように、3C-SiC半導体の人工光合成チップの応用の可能性を示すことができた。今後は、固/液体界面での光化学反応やキャリア輸送を解明し、図6に示すステップで光利用効率向上を図り、優位性を明確にしていく。



4. 成果の価値（とくに判りやすく書いてください。）

1. 社会的価値

2. 学術的価値

3. 成果論文（本研究で得られた論文等を年代順に書いてください。未発表のものは公表予定を書いてください。）

- 2012年春季 第58回 応用物理学関係連合講演会
- 2012 International Education Forum on Environment and Energy Science
- J. T. Song, T. Iwasaki, and, M. Hatano, "Photoelectrochemical Properties of SiC Semiconductor for Water Splitting (oral)", The Fifth International Forum on Multidisciplinary Education and Research for Energy Science (GCOE). Tokyo, Japan, September 7th 2012
- J. T. Song, Y. Nakamine, T. Iwasaki, and, M. Hatano, "Enhancement of 3C-SiC Semiconductor Photo-anode Performance for Water Splitting using Pt Co-catalysts", IEEE EDS WIMNACT-37, Future Trend of Nanodevices and Photonics, Tokyo, Japan, February 2013.
- 2013年春季 第60回 応用物理学関係連合講演会
- J. T. Song, T. Iwasaki, and, M. Hatano, "Photoelectrochemical water splitting using n-type 3C-SiC with visible light response" 2013 MRS Spring Meeting, San Francisco, USA, April 2013.
- 2013年春季 第60回 応用物理学関係連合講演会
- J. T. Song, Y. Nakamine, T. Iwasaki, and, M. Hatano, "Pt co-catalyst effect for improving 3C-SiC photo-anode properties", 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Kyoto, Japan, September 2013
- J. T. Song, "Improved visible light driven photoelectrochemical properties of 3C-SiC semicond", Appl. Phys. Lett., 053347 2013
- 2013 International Education Forum on Environment and Energy Science