

学 位 論 文 題 名

Structural Engineering of Tungsten Trioxide
Photoanode for Photoelectric Conversion

(タングステン酸化物電極の構造制御と光電変換特性に関する研究)

学位論文内容の要旨

Recently, photoelectrochemical water splitting using solar energy has drawn considerable attention due to the importance of using hydrogen as a clean and renewable energy. A major challenge to the use of photoelectrochemical cells is the low photoanode efficiency. It has been argued that these low efficiencies are largely due to wide semiconductor bandgaps; limited light absorption and losses associated with recombination of charge carriers. The goal of this study is to advance the understanding and development of efficient architecture of visible-light-responsive material (*e.g.*, WO_3) for hydrogen production. To fulfill this objective, two main strategies were investigated for improving the performance of WO_3 photoanode: producing WO_3 photoanodes with inverse opal structure based on 3D-photonic crystal design and incorporating Au-nanoprism-array onto the surface of WO_3 photoanodes.

For the preparation of large-area inverse opal materials, incomplete filling of the colloidal crystal templates by precursors is the main obstacle. In order to produce inverse opal structure with high quality, a forced impregnation approach is proposed to overcome this obstacle.

High-quality WO_3 photoanodes with inverse opal structure were prepared successfully using this forced impregnation approach. The stop-bands of WO_3 inverse opal photonic crystals were tuned experimentally by the pore sizes. When the red-edge of stop-band in the WO_3 inverse opals overlapped with its electronic absorption edge at $E_g = 2.6$ eV, a maximum of 100 % increase in photocurrent intensity was observed under visible light irradiation in comparison with a disordered porous WO_3 photoanode, mainly owing to remarkable

improvement in the light harvesting near the electronic absorption edge of WO_3 . When the red-edge of stop-band was tuned well within the electronic absorption range of WO_3 , noticeable but less amplitude of enhancement in the photocurrent intensity was observed. It was demonstrated that the WO_3 inverse opals have selective IPCE (incident photon-to-electron conversion efficiency) enhancement in the spectral region corresponding to the locations of their respective stop-band edges at both normal as well as off-normal incidence of light.

Localized surface plasmon resonance effect was also utilized to improve the photoelectrochemical performance of WO_3 photoanodes. A photoelectrode with layer structure in order of WO_3 nanocrystalline film and Au-nanoprism-array were fabricated. This photoelectrode exhibited incorporative optical absorption characteristics, containing the intrinsic absorption of WO_3 and plasmonic absorption of Au. The photoelectrochemical measurement indicated that Au-nanoprism-array substantially enhanced the photocurrent produced in the WO_3 film. With the aid of electrochemical impedance spectroscopy, it revealed that Schottky junctions formed between Au and WO_3 could facilitate the separation of photo-generated carriers as well as the interfacial carrier transfer.

In conclusion, this study has demonstrated that introduction of photonic crystal structure to construct semiconductors and loading of plasmonic metal nanoparticles on semiconductors can provide potential and promising approaches to effectively utilize solar energy in visible-light-responsive photoelectrode. This study has also provided much needed insight towards understanding the relationship between the material architecture and improving the efficiency for photoelectrochemical water splitting.

学位論文審査の要旨

主 査 客員教授 葉 金 花

(連携分野「先端機能化学」)

副 査 教 授 村 越 敬

副 査 教 授 谷 野 圭 持

副 査 教 授 武 田 定

副 査 客員准教授 加 古 哲 也

(連携分野「先端機能化学」)

学 位 論 文 題 名

Structural Engineering of Tungsten Trioxide Photoanode for Photoelectric Conversion

(タングステン酸化物電極の構造制御と光電変換特性に関する研究)

近年、太陽光と光電極を利用した光電気化学水分解反応に関わる研究が盛んに行われている。それはこの反応で生み出される水素がクリーンで再生可能なエネルギー源となりうるからである。しかし、電極材料研究の多くは酸化チタンなどのバンドギャップが広い、紫外光を吸収するが可視光に応答しない半導体に関してであり、そのため未だ太陽光光電変換効率は低い。特に、構造制御による可視光応答型半導体電極の光電変換特性の向上に関する研究は未開拓の分野であり、今後の発展が待たれている状況にある。

本論文は半導体(WO_3)や金微粒子を規則正しく並べたアレイや 3 次元フォトリソニック結晶を利用し、電極の構造制御を行い、光電変換効率を向上させることを目的として、研究開発が実施されている。そして、この構造と発現されると期待される局在表面プラズモン効果やスローライトとの関係について検討し、それらの効果を利用した可視光応答型半導体電極の光電変換特性の向上について議論・検討を行っている。

本論文は全 6 章で構成されている。

第 1 章では光電気化学セルとフォトリソニック結晶のこれまでの研究成果について総括している。

第 2 章では逆オパール構造を持つフォトリソニック結晶を作製する際に利用するオパール構造コロイダル結晶-テンプレートを高品質かつ比較的大きな面積で作る手法について述べている。コーティング液中の固形分濃度や合成温度、界面活性剤を最適化することで、球状コロイダルからなる大面積かつ欠陥の少ないテンプレートが合成できることを示している。

第3章では第2章で作製した3次元コロイダルテンプレートを利用した3次元逆オパール構造フォトニッククリスタルの合成について述べている。改良した forced impregnation 法を用いることで高品質なマクロポーラス-フォトニッククリスタルが作製できると述べている。

第4章では、第2章、第3章で開発した方法を用いた WO_3 の3次元マクロポーラス-フォトニッククリスタルの合成、およびそのマクロ孔の大きさと光電変換特性の関係について述べている。マクロ孔の大きさによりフォトニッククリスタルにトラップされる光の波長範囲(ストップバンド)が異なり、ストップバンドの高波長端が WO_3 自身のバンド間光吸収の吸収端と一致し可視光領域にあるとき、構造に起因する光電変換効率の増大効果が最も顕著であると結論している。

第5章ではテンプレート法を利用した金ナノプリズム粒子アレイ担持 WO_3 薄膜電極材料の合成、および金粒子の局在表面プラズモン効果と光電変換特性との関係について述べている。不規則に金を WO_3 薄膜表面に担持したものや金未担持 WO_3 電極に比べ、金ナノプリズム粒子アレイ担持 WO_3 薄膜電極は高い光電変換特性を示すことが述べられている。金粒子の粒径、形状、粒子間の距離を制御することで表面プラズモン共鳴効果がより増強され、赤外から可視光領域の光吸収特性が向上することも述べられている。この光吸収特性の向上によりプラズモン誘起界面電子の生成量も増大し、その電子の金微粒子から WO_3 電極への移動が可視光照射下での光電変換特性の向上に大いに寄与したと結論している。

第6章では本研究を総括し、今後のマクロポーラス-フォトニッククリスタルの製法の改善点や更なる可視光応答型半導体電極の特性向上のための指針およびその展望について述べている。

これを要するに著者は高効率半導体光電極の開発においてマクロポーラス-フォトニッククリスタルや金ナノプリズムアレイを利用した材料を作製し、その光電変換効率向上に関する新しい知見を得ている。さらに、フォトニッククリスタルの合成方法にも新しい知見を得ている。本論文のこれらの成果は半導体光電極に関わる科学のみならず、材料科学や光学の分野の発展に対して貢献するところは大なるものがあると言える。3編の関連原著論文が英文で国際誌に掲載されている。よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格があるものと判定した。