

学 位 論 文 題 名

Construction of Iron-based Oxide Electrodes for
Photoelectrochemical Conversion

(鉄系酸化物電極の構築と光電気化学特性)

学位論文内容の要旨

Recently, photoelectrochemical splitting of water over semiconductors attracted a lot of attention, because it provides an effective approach to convert solar energy into hydrogen for solving current energy crisis. It has been argued that, by doping other element or preparing special surface morphology, the photoelectrochemical properties of the single layer electrode for water splitting have been improved a lot. However, the energy transfer efficiency of this process is still quite low for the application in industry. Two reasons caused this result: high external voltage is necessary for overall water splitting because the band structure of most of the semiconductors is not fit for the hydrogen and oxygen generation at the same time; poor light absorbance and short electron transfer distance limit the further improvement of the photoelectrochemical properties. In this study, we focused on the iron based semiconductor materials and tried to improve their photoelectrochemical properties. For this purpose, single layer iron based oxide electrodes, which perform strong absorption of visible light, was prepared for high-efficient photoelectrochemical oxygen generation or hydrogen generation. Then the tandem cell and the multi-layer electrodes were fabricated by combining several iron based oxide materials for solving the problems of high external voltage and short electron transfer distance.

Firstly, iron oxide photoelectrodes were prepared using pulsed laser deposition (PLD). The dependences of photocurrent density on post-annealing O_2 pressure, thickness, heating temperature, and surface morphology were investigated in detail. The $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin film of 70 nm thickness prepared using the SiO_2 sphere template method with post-annealing under O_2 pressure of 160 Pa at 550°C showed the highest photocurrent density ($275 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) under AM1.5 solar simulated light irradiation. It was demonstrated that Fe^{2+} doping, good crystallization, and thin film thickness were favourable to the electron transfer so that the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ electrode perform quite good photoelectrochemical properties of oxygen generation. Secondly, the p -type CaFe_2O_4 nanofilms with a thickness of about 100 nm on FTO were fabricated by the same method at a relatively low temperature. It has been found that these CaFe_2O_4 thin films exhibit high photoelectrochemical performances ($-117 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ at -0.3 vs. SCE) for the hydrogen generation reaction even without any external voltage. Furthermore, a tandem cell was composed by the $n\text{-Fe}_2\text{O}_3$ electrode as the anode for oxygen generation and $p\text{-CaFe}_2\text{O}_4$ electrode as the cathode for hydrogen generation. It was indicated that the tandem cell mode can increase the photocurrent density and decrease the external voltage. By

composing the tandem cell, the electrons from the low conduction band of Fe_2O_3 electrode recombine with the holes from the valance band of CaFe_2O_4 electrode. The rest electrons on the conduction band of CaFe_2O_4 electrode and holes on the valance band of Fe_2O_3 electrode exhibit high reducing and oxidizing ability respectively, so compared with single layer electrode, tandem cell just need a smaller external voltage for water splitting.

After that, we fabricated $p\text{-CaFe}_2\text{O}_4/n\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ heterojunction electrodes using pulsed laser deposition method and demonstrated the influence of the electric field to the photo-induced electron-hole transfer. Under the effect of the photovoltage of the $p\text{-CaFe}_2\text{O}_4$ layer, the electric field in the $p\text{-CaFe}_2\text{O}_4/n\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ heterojunction was reversed and the electron-transfer from $n\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ to $p\text{-CaFe}_2\text{O}_4$ was realized, which is quite favorable to the hydrogen generation on the surface of the $p\text{-CaFe}_2\text{O}_4$ layer. Furthermore, multi-layer $p\text{-CaFe}_2\text{O}_4/n\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ electrodes with the thickness of about 10 nm for each layer were prepared. High open circuit potential up to 0.82 V was realized at the conduction of AM1.5 light irradiation and 0.1 M Na_2SO_4 electrolyte for the first time. The photocurrent density without any external voltage was also enhanced a lot. The multi-layer structure has several electric fields inside the electrode, which provide the drive of the electron transfer and electron-hole separation. The high photovoltage generated by the $p\text{-}n$ junctions also provides the necessary voltage for water splitting. As a result, the multi-layer structure exhibits the function of decreasing external voltage and enhancing electron transfer at the same time.

In conclusion, several kind of iron based oxide electrodes were fabricated by PLD method. In the case of single layer electrodes, the photoelectrochemical properties were improved by modifying the factors, which influence the electron transfer. By utilizing the tandem cell mode, the external voltage was decreased and the photoelectrochemical properties were enhanced further. The multi-layer $p\text{-CaFe}_2\text{O}_4/n\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ electrodes provide a completely new approach to drive the electron transfer and decrease external voltage. A high photocurrent density was observed on multi-layer $p\text{-CaFe}_2\text{O}_4/n\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ electrodes without any external voltage.

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 喜多村 昇

副 査 教 授 稲 辺 保

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

Construction of Iron-based Oxide Electrodes for Photoelectrochemical Conversion

(鉄系酸化物電極の構築と光電気化学特性)

近年、鉄酸化物系半導体光電極を利用した水分解による水素・酸素生成に関する研究が盛んに行われている。しかし、その多くは不純物イオンの半導体電極へのドーピングや電極表面のモルフォロジー制御による単層光電極の光電気化学特性の向上であり、その光電変換効率は未だ低い。それは鉄酸化物系半導体の光吸収特性が弱く、電子の拡散可能距離が短いからであり、さらに、たいていの鉄酸化物系半導体のバンド構造が水素生成と酸素生成を同時に引き起こすことに適しておらず、同時に水素、酸素生成を起こすには高い外部電圧の印加が必要であるからである。このようにより高効率な水分解用光電極材料は未だ研究開発が不十分な分野であり、今後の発展が待たれている状況にある。

本論文は、このような状況にある水分解用光電極材料の開発について、鉄酸化物をベースにした2元素、3元素半導体材料に焦点をおき、これらの材料を利用した高効率材料の開発を目的としている。特にそれらの半導体を組み合わせたタンデムセルやPN接合多重層電極を用いて、より高効率な光電変換効率を示す材料の開発について検討しており、モデルを利用して高効率化の要因についても議論している。

本論文は全6章で構成されている。

第1章では光半導体電極のこれまでの研究成果について総括している。

第2章では本研究で使用した試料の作製方法、その作製した試料の評価方法について述べている。

第3章では α 酸化鉄(Fe_2O_3)薄膜電極をPLD法で作製し、その製膜条件と光電気化学特性の関係について検討している。特に、膜厚、鉄2価のドーパ量、結晶性が電子の拡散しやすさに大きく寄与し、光電気化学特性に大きな影響を与えていることを明らかにしている。

第4章ではPLD法で作製したp型半導体 CaFe_2O_4 薄膜電極の光電気化学特性(光電流特性)について述べている。PLD法を利用して製膜することで、この CaFe_2O_4 電極は外部電圧を印加しなくても、高いカソード光電流特性を示すことを明らかにしている。さらに、このp型半導体とn型半導体 Fe_2O_3 を組み合わせ、タンデムセルを作製することで、それぞれ単独で用いた場合よりもより低い外部電圧で水を水素と酸素に分解することができ、さらにその効率も大幅に改善することを明らかにしている。これは光励起により Fe_2O_3 の伝導帯で生じた電子は CaFe_2O_4 の価電子帯で生じたホールと再結合するが、 Fe_2O_3 の価電子帯のホールと CaFe_2O_4 の伝導帯の電子が残り、結果として、タンデムセルの酸化力、還元力はそれぞれ単独の鉄系半導体よりも高くなるからであると結論している。

第5章では第4章の成果をさらに発展させ、p型半導体 CaFe_2O_4 とn型半導体 ZnFe_2O_4 のヘテロ接合多層膜電極を作製することによる光電気化学特性の向上について述べている。このヘテロ接合多層膜は2層膜やそれぞれの単層膜と比較してより高い開放電圧とより高い電流密度を示すことを明らかにしている。PN接合界面や半導体-液体界面に生じる電界がより優れた電気化学特性をもたらすことに大きく貢献していると結論している。

第6章では本研究を総括し、今後の鉄酸化物半導体光電極の特性改善の展望について述べている。

これを要するに著者はこのような状況にある水分解用光電極材料の開発について、鉄酸化物をベースにした半導体材料に焦点をおきながら、複数の半導体を組み合わせたタンデムセルやPN接合多重層電極を用いることでより高い光電効率を示すとい新しい知見を得ている。本論文のこの成果は光電気化学の発展のみならず、材料科学やそれらに関連する学際領域の発展に対して寄与するところは大なるものといえる。2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。