

# 酸化亜鉛ナノパゴダアレイをベースとした 新規光電極の開発

所属： 豊橋技術科学大学 研究科： 電気・電子情報工学専攻  
助成対象者： 河村 剛  
共同研究者： Tan Wai Kian

## 概要

太陽光と光電極を利用した光電気化学的水分解（PEC-WS）は、クリーンな水素製造につながるため近年注目が高まっている。PEC-WS の効率は、光電極のナノ構造を制御し、プラズモンナノ粒子等を表面に担持することで向上するケースがある。そこで本研究では、ZnO ナノロッド上に ZnO ナノパゴダを形成し、プラズモン源として Ag ナノ粒子を担持することで、PEC-WS の効率改善を達成した。ZnO ナノパゴダに最適な量の Ag ナノ粒子を担持させることで、1.23 V vs RHE で  $2.15 \text{ mA/cm}^2$  という高い光電流値が得られた。これは、純粋な ZnO ナノロッドとナノパゴダの 0.90 および  $1.43 \text{ mA/cm}^2$  と比較して大きな値である。PEC および光学特性の測定と電磁界シミュレーションを行うことで、効率改善のメカニズムを調査した。その結果、ZnO ナノパゴダによる電荷再結合率の低減と光収集能力の向上、およびプラズモン Ag ナノ粒子による界面電荷移動の改善と可視光捕捉能力の向上が効率改善に寄与していることがわかった。

## abstract

Photoelectrochemical water splitting (PEC-WS) using solar energy has increased interest in hydrogen production. PEC-WS efficiency often improves by controlling the nanostructure of photoelectrodes

and adding plasmonic metals. This study showed that ZnO nanopagodas decorated with plasmonic Ag nanoparticles exhibited high PEC efficiency under sunlight. Optimal Ag nanoparticle deposition on ZnO nanopagodas achieved the highest photocurrent of  $2.15 \text{ mA/cm}^2$  at  $1.23 \text{ V}$  vs RHE, compared to  $0.90$  and  $1.43 \text{ mA/cm}^2$  for pure ZnO nanorods and nanopagodas, respectively. This improvement was analyzed using PEC and optical measurements and electromagnetic simulation. The main reasons for the improvement were reduced charge recombination and better light-harvesting by ZnO nanopagodas, and improved charge transfer and visible light capture by plasmonic Ag nanoparticles.

## 研究内容

### 「背景」

現在のエネルギー・環境問題の解決には、水素社会の実現が有効であるが、そのためには安価でクリーンな水素を大量に製造する必要がある。水素の製造法として、光電気化学的な水分解（PEC-WS）は有望な技術の一つである。過去の研究例より、光触媒電極を用いた光電気化学的水分解の反応メカニズムはおおよそ解明されてきた。そのため現在は、実用的な材料で高効率なエネルギー変換を実現する材料・デバイスが社会から強く求められている。申請者は近年、光触媒電極のベース材料となり得る ZnO の新奇な構造体であるナノパゴダアレイを再現性良く合成できるプロセスの開発に成功した。また、 $\text{TiO}_2$ などの系では局在表面プラズモン共鳴（LSPR）を利用した光電極の機能増強にも成功してきた。

### 「目的」

本研究では、この ZnO ナノパゴダアレイの構造最適化を実施するとともに、太陽光を利用するため、可視光応答性を LSPR を示す金属ナノ粒子の担持により付与する。これにより、低コストで高効率な太陽光水素製造を可能とする新規光電極の作製を目的とした。

## 「結果」

試料の UV-Vis スペクトルを図 1 に示す。全ての試料において ZnO のバンドギャップ吸収が 380 nm 以短に見られる。これに加えて、ZnO ナノロッドの試料では構造欠陥により可視範囲で中程度の光吸収を示した。ZnO ナノパゴダでは、欠陥による光吸収が大幅に低下した。また、ZnO ナノパゴダ表面に Ag ナノ粒子を堆積させた試料では、Ag ナノ粒子の LSPR 吸収により可視光の吸光度が増大した。

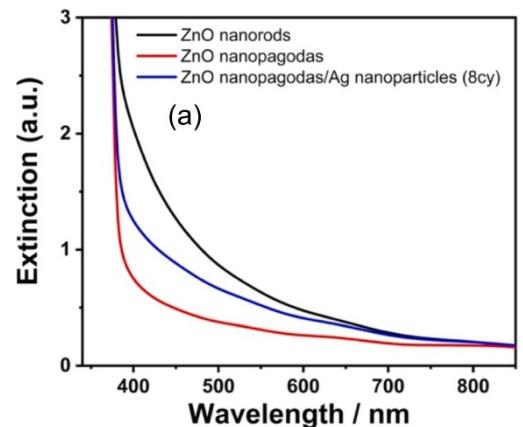


図 1 UV-Vis スペクトル

次に、各試料の電荷再結合特性を調べるために、蛍光スペクトル(PL)スペクトルを測定した(図 2)。全ての試料で、約 380 nm の狭い UV ピーク (ZnO のバンド間発光)と、約 600 nm のプロードな可視ピーカー (ZnO 中の欠陥に起因する発光) が見られた。ZnO ナノロッドと比較して、ZnO ナノパゴダの PL 可視ピーカーの強度は非常に弱く、ZnO ナノパゴダに構造欠陥が少ないことがわかった。ZnO ナノパゴダ/Ag ナノ粒子の試料も、ZnO ナノパゴダと同様の PL スペクトルを示した。一般には、Ag ナノ粒子を担持すると、パッシベーション効果により ZnO の欠陥に起因する発光強度が低下するが、ZnO ナノパゴダにはもともと欠陥がほとんどないため、今回はパッシベーション効果が観測できなかったと考えられる。この結果は、UV-Vis の結果と良く一致する。ナノパゴダ試料では、電荷再結合中心として機能する欠陥がほとんど存在しないため、Ag ナノ粒子の堆積により可視光吸収が強化されることも併せて、太陽光照射下での PEC 性能の改善が期待できる。

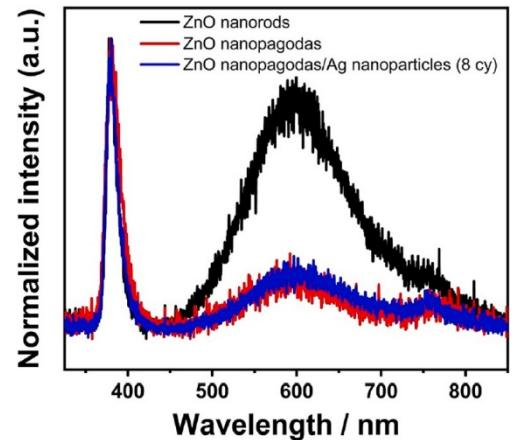


図 2 PL スペクトル

図 3 には、疑似太陽光照射下での印加電圧に対する光電流値の変化を示す。比較のために、ZnO ナノロッド、ZnO ナノパゴダ、および異なる Ag ナノ粒子担持量 (実際には Ag ナノ粒子担持プロセスの繰り返し回数) の ZnO ナノパゴダのデータを載せてある。すべての試料は、暗条件下では無視できるほど小さな電流密度を示したため、データは載せていない。図

3 から、ZnO ナノロッドが 1.23 V vs. RHE で  $0.94 \text{ mA cm}^{-2}$  の光電流を示したのに対して、ZnO ナノパゴダは同じ印加電圧で  $1.43 \text{ mA cm}^{-2}$  に光電流を示した。この顕著な増加は、UV 領域での光捕集の改善と、電荷再結合中心として機能する構造欠陥が減少したことによるものと考えられる。ZnO ナノパゴダ表面への Ag ナノ粒子の堆積は、Ag ナノ粒子の LSPR 効果により光電流をさらに改善した。特に Ag ナノ粒子の量が多いほど光電流密度が高くなり、8 サイクルの Ag ナノ粒子堆積プロセスを施した試料では、最大光電流  $2.15 \text{ mA cm}^{-2}$  が 1.23 V vs. RHE で達成された。しかし、Ag ナノ粒子の量を 8 サイクル以上に増やすと、光電流値が低下した。これは、過剰に堆積された Ag ナノ粒子への光励起電荷キャリアの蓄積に起因すると考察された。今回の試料作製条件では、高い光電流を達成するためには、Ag ナノ粒子の担持プロセスを 8 回繰り返すのが最適であるとわかった。さらに  $\text{Ag}_2\text{S}$  ナノ粒子を共担持することで、ZnO と  $\text{Ag}_2\text{S}$  の界面でタイプ II ヘテロ接合が形成されて電荷の移動が容易になることで、最大光電流が  $2.91 \text{ mA cm}^{-2}$  に達することも確認できた。

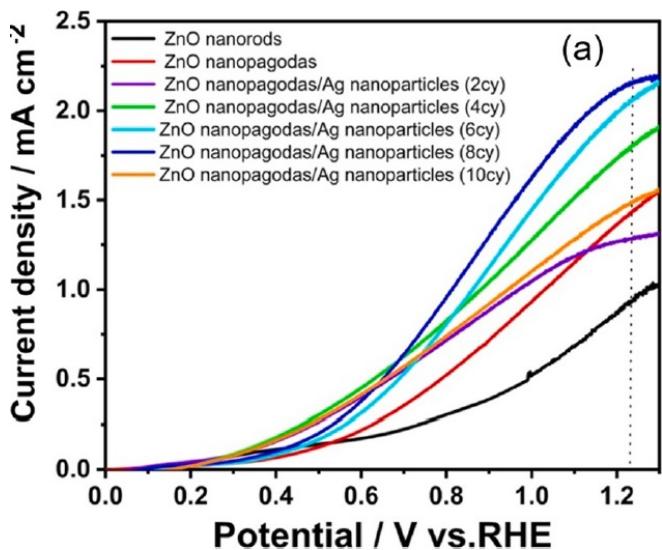


図 3 疑似太陽光照射での印加電圧に対する光電流値の変化

### 「今後」

ZnO のナノ構造制御と Ag および  $\text{Ag}_2\text{S}$  ナノ粒子による表面修飾によって、比較的高い光電流値を得る事に成功したが、この高い性能は時間と共に劣化していくことも分かった。この劣化の要因は、主に ZnO の光溶解による形状変化や担持ナノ粒子の脱離であると推定できているため、今後は ZnO の表面を薄くコーティングすることや適切な助触媒の担持によって、高い光電流値と、高い耐久性を両立できる光電極の開発を行いたい。

### 引用文献

特に無し

## 本助成に関わる成果物

### [論文発表]

1. M. M. Abouelela, G. Kawamura, W. K. Tan, M. Amiruldin, K. Maegawa, J. Nishida, A. Matsuda, “Ag nanoparticles decorated ZnO nanopagodas for photoelectrochemical application,” *Electrochim. Commun.*, 158, 107645(12pp) (2024).
2. M. M. Abouelela, M. S. Sayed, G. Kawamura, W. K. Tan, A. Matsuda, “Enhancing the photoelectrochemical performance of ZnO nanopagoda photoanode through sensitization with Ag and Ag<sub>2</sub>S NPs co-deposition,” *Mater. Chem. Phys.*, 305, 127984(10pp) (2023).

### [口頭発表]

1. 加藤輝人, M. Abouelela, W. K. Tan, 武藤浩行, 松田厚範, 打越哲郎, 鈴木達, I. Ozbilgin, 河村 剛、「酸化亜鉛基板のナノ構造制御と光電気化学特性」第 63 回セラミックス基礎科学討論会 2025 年 1 月 8 日 日本セラミックス協会
2. 河村剛、「太陽光水素製造に向けた新規光電極および光触媒の開発」JFCA 2-days seminar, emCAMPUS&豊橋技術科学大学 (2024.10.1-2).
3. Go Kawamura, “Fabrication of high entropy ceramics and their photocatalytic property,” 22nd international Sol-Gel conference, Berlin, Germany (2024.9.1-6).
4. Go Kawamura, “Metal oxide-based photocatalysts and photoelectrodes,” 4th International Conference on Materials Sience & Engineering, San Francisco, CA (2024.6.10-12).
5. Go Kawamura, “Nanostructured metal oxide photoelectrodes for solar hydrogen production,” the 05th International Conference on Materials Science, Engineering & Technology, Singapore (2024.2.26-28).
6. 河村剛、「光電気化学的水分解に適した高性能光電極の研究開発」第 13 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム、ワークプラザ岐阜大ホール (2023.12.23).
7. 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

### [ポスター発表]

1. 加藤 輝人, ABOUELELA, Marwa・TAN Wai Kian, 武藤 浩行, 松田 厚範, 河村 剛、「水分解水素製造に向けた酸化亜鉛ナノ構造光電極の作製と特性評価」日本セラミックス協会第37回秋季シンポジウム 2024年9月12日 公益社団法人日本セラミックス協会
2. 水野 颯士, 加藤 輝人, 河村, 剛, 松田 厚範、「酸化亜鉛ナノパゴダアレイの電磁界シミュレーションと光電気化学特性評価」日本セラミックス協会 第37回秋季シンポジウム 2024年9月12日 公益社団法人日本セラミックス協会
3. 水野颯士, 加藤輝人, 松田厚範, 河村剛、「酸化亜鉛ナノパゴダアレイ合成条件の検討と電磁界解析による特性評価」第66回日本セラミックス協会東海支部東海若手セラミスト懇話会 2024年夏期セミナー 2024年6月13日 日本セラミックス協会東海支部東海若手セラミスト懇話会

[その他]

特に無し