水分解における n 型 GaN 光陽極上の NiO 触媒の特性と反応機構モデル

Reaction Mechanism Model and Photoelectrochemical Properties of NiO Electrocatalyst on n-type GaN Photoanode for Water Splitting

理研光量子 [1]，阪大 [2]，東大先 [3] ○小池　佳代 [1]，山本　和広 [2]，大原　智 [2]，杉山　正和 [3]，和田　智之 [1]，藤井　克司 [1]

Riken RAP[1], Osaka Univ.[2], Tokyo Univ.[3], ○Kayo Koike[1], Kazuhiro Yamamoto[2], Satoshi Ohara[2], Masakazu Sugiyama[3], Satoshi Wada[1] and Katsushi Fujii[1]

E-mail: kayo.koike@riken.jp

光電気化学による水分解可能な材料の一つとして n 型 GaN は知られているが，陽極酸化による表面エッチングの抑制が課題となっている. n 型 GaN 表面上への NiO 電気化学触媒の担持はその陽極酸化防止効果があるとして提案されている. [1] 今回我々は, $Ni(OH)_2$ 分散液を原料として用いて，数 nm の NiO 粒子が数十 μm の島状となるよう担持した n 型 GaN 光陽極で光電気化学測定を行い，特性評価を行うとともに，その反応機構についてバンドモデルや反応前後の NiO 変色から考察した.

サファイア基板上に有機金属気相成長法にて成長した n 型 GaN（C.C. 2.0×10^{17} cm^{-3}）を作用極に用いた. 島状 NiO は $Ni(OH)_2$ 分散液を GaN 表面に滴下後，低温アニールで作製した. Xe ランプを光源とし，光強度は 100 mW/cm^2，電解液に 0.5M 硫酸と 1.0M 水酸化ナトリウム溶液を用いた.

電解液による影響を確認するため NiO 担持ありとなしのサンプルで光電流密度の時間変化を測定した結果を Figure. 1 に示す. NaOH を用いた場合のみ NiO 担持によって光電流密度に違いが表れていることが分かる. [2] これは，NiO が正孔と OH^-によって NiOOH（Ni^{3+}）と変化することが関連していると考えられ，Ni^{3+}が変化することで n 型 GaN の陽極酸化防止効果を示すのではないかと考えている．このことは，反応前後のサンプル上 NiO の色の変化からも推測できる．反応前の NiO 担持サンプルは無色であるが，180 分の測定後は黒色に変化する．これは Ni^{2+}が Ni^{3+}へと変化していることを示していると考えられる．また, GaN と NiO のバンドエネルギーの関係性からも反応機構について考察した．NiO 価電子帯のエネルギーが GaN 価電子帯のエネルギーよりも高い準位にあり, 光照射により GaN で生じた正孔が GaN 価電子帯から NiO 価電子帯へと移動し, そこが反応サイトになっていることを支持している. 反応サイトが NiO となることで n 型 GaN 表面の陽極酸化が抑制されていると考えられる.

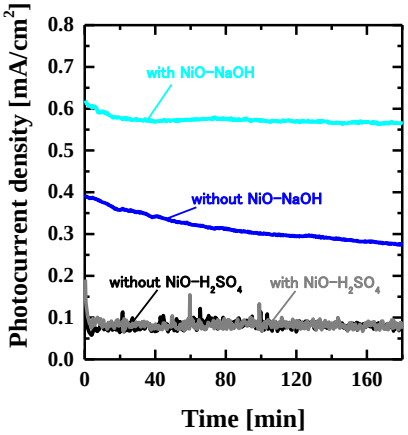

Figure.1 The time variation of the photocurrent density with and without NiO using 0.5M H_2SO_4 and 1.0M NaOH electrolytes.

[1] T. Hayashi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 112601.

[2] K. Koike et al., Int. J. Hydrogen. Energy. 42 (2017) 9493.

© 2018年 応用物理学会