

太陽光による水分解水素製造のための光電極材料の開発に関する研究

著者	池田 茂
雑誌名	甲南大学理工学部・知能情報学部 私立大学等経常費補助金特別補助「大学間連携等による共同研究」成果報告集
巻	平成31年度
ページ	49-51
発行年	2021-02
URL	http://id.nii.ac.jp/1260/00003687/

大学間連携等による共同研究報告書

太陽光による水分解水素製造のための光電極材料の開発に関する研究

1. 報告書作成年月日：2020年10月1日
2. 補助対象年度：2019年度（2019年4月1日～2020年3月31日）
3. 共同研究期間：2018年4月1日～2021年3月31日
4. 研究の目的：太陽光を使って水を効率的に分解し水素を生成するための光電極材料の開発を通じて、光機能材料に関する基本的な学理を構築する。

5. 研究組織

(1) 研究代表者

研究分担者氏名：池田茂
ローマ字氏名：IKEDA Shigeru
所属研究機関名：甲南大学
部局名：理工学部
職名：教授
研究者番号（8桁）：40312417

(2) 研究分担者

研究分担者氏名：吉野賢二
ローマ字氏名：YOSHINO Kenji
所属研究機関名：宮崎大学
部局名：工学部
職名：教授
研究者番号（8桁）：86616871

研究協力者氏名：木本篤志
ローマ字氏名：KIMOTO Atsushi
所属研究機関名：甲南大学
部局名：理工学部
職名：准教授
研究者番号（8桁）：40464797

(3) 研究協力者

研究協力者氏名：
ローマ字氏名：

6. 実施経過：(継続中)

高効率光電極材料の新たな合成手法として、バルク結晶、単結晶、焼結体などのインゴット（様）試料をスライシング、研磨して薄片状の電極とすることで、高結晶性、低欠陥な光電極を得ること、および、異種元素ドーピングによる水素発生・酸素発生光電極の高機能化を目的に研究を実施している。また、高分子錯体系の光電極材料の創製を目指して、可視光領域に強い光吸収を示すアクリドン系 π 共役高分子錯体の合成検討を実施している。2019年度に得られた具体的な研究内容及び成果を次項に示す。

7. 研究成果：

焼結体形成によるCuベースとしたカルコパイライト化合物光電極の作製

太陽電池の光吸収層としてCuベースとしたI-III-VIカルコパイライト化合物は、太陽光吸収に適したバンドギャップと大きな吸収係数を有し、比較的負側に伝導帯下端が位置するため水や二酸化炭素などの還元を行う光電極材料として注目されている。合成方法としてスプレー熱分解法やスパッタリ

ング法などがあるが、いずれも製膜温度や組成制御に制限があるため、さらなる改善が求められている。そこで本研究では、固相法を用いて CuGaSe_2 焼結体を調製し、組成比やコンタクト層が光電気化学特性に与える影響を検討した。

出発原料の Cu_2Se 、 Ga_2Se_3 の混合物をカーボンダイスに入れ、サイアロンで一樣にした。次に、 N_2 雰囲気下中のホットプレス炉に入れ、3 時間で 700°C まで昇温し、1 時間保持した。その後、1 時間プレスし、室温まで放冷させ CuGaSe_2 焼結体を得た。出発原料の仕込み量モル比 ($\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Ga}_2\text{Se}_3$) は化学量論 (1.0/1.0) および Cu 不足 (0.90/1.0) とした。合成した試料を切断、研磨後、Se 雰囲気下 750°C で 10 時間ポスト処理した。試料表面とのコンタクト層として Mo または Au をスパッタし、InGa 合金でスパッタ面と Cu 線を接着後、エポキシ樹脂で接着面を被覆した。その後、化学浴体積法 (CBD 法) で電極表面に CdS を成膜し、光電着法により Pt ナノ粒子を担持させた。電極の性能評価は光電気化学測定により行い、電解質溶液として $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ またはリン酸緩衝液を用いた。

XRD 測定により目的物 CuGaSe_2 が得られたことを確認した。EDX 分析により、化学量論比とした試料は、 $\text{Cu}/\text{Ga}=1.3$ と Cu 過剰であり、Cu 不足とした試料では $\text{Cu}/\text{Ga}=0.92$ と Cu 不足の試料であった。作製した電極の光電気化学特性を評価した結果、Mo をコンタクト層とした Cu 過剰および Cu 不足の電極では、いずれもほとんど光電流は観測されなかったが、Se 処理することで Cu 過剰の電極ではわずかな向上が見られ、Cu 不足の電極は顕著に向上した。これは Se 処理によって空気酸化された CuGaSe_2 表面が修復され、また Cu 不足により p 型特性が増大したためと考えられる。さらに、Cu 不足の試料のコンタクト層を Mo から Au に変えることで光電流は $-120 \mu\text{A cm}^{-2}$ (at 0 V_{RHE}) とさらに向上した。これは、Mo の仕事関数 (W_{F} : 4.6 eV) は CuGaSe_2 (W_{F} : 5.3 eV) より小さいが、Au (W_{F} : 5.4 eV) は CuGaSe_2 より大きいことにより Au-CuGaSe₂ 接触でオーミック接触され、正孔注入が促進されたためと考えられた。

CBD 法で CdS を成膜し、さらに Pt 担持した電極において、電子授与体 (Eu^{3+}) を含まないリン酸緩衝液中で測定を行った。その結果、 Eu^{3+} を含む場合と同様の傾向が得られ、また Cu 不足 (Se 処理)/Au 電極は、CdS、Pt 修飾することで光電流が $-230 \mu\text{A cm}^{-2}$ (at 0 V_{RHE}) とさらに向上した。これは焼結体電極においても CdS 修飾による p-n ジャンクションが形成し電荷分離が促進され、また Pt が H^+ の還元を促進していることを意味している。

化合物半導体単結晶を利用した水分解電極の作製

上記の CuGaSe_2 焼結体と並行して、単結晶 CuGaSe_2 光電極による水分解水素発生について検討を進めている。以下にこれまでの結果を報告する。

CuGaSe_2 単結晶は移動ヒータを用いた一方向凝固 (Bridgman 法) を用いて合成した。所定量の Cu(4N)、Ga(6N)、Se(5N) を真空封入した石英アンプルを、上部、中部、下部の温度を 1020°C 、 1010°C 、 1000°C にそれぞれ設定した Bridgman 炉入れ、モーターを用いてアンプルを 1 cm/day の移動速度で下降させ、2 週間かけて結晶育成した。今回は Cu 組成を変えた 2 種類の試料 A、B (Cu 組成: $A > B$) を合成した。得られたロッド状の試料の下部の一部をロッドに対して垂直方向にスライスし、断面を研磨して薄片化 (\sim 厚さ $800 \mu\text{m}$) した。薄片化した試料の結晶構造は XRD にて評価し、組成分析を SEM-EDS、電気特性を Van der Pauw 法にて評価した。結晶構造の評価には、粉末化した試料を用いた XRD およびラマン分光測定も用いた。また、薄片試料を、Se (50 mg) とともに真空封入し 750°C で熱処理した試料を準備し、以下の光電極機能の評価に用いた。Mo あるいは Au を薄片の片面にスパッタリング成膜 (膜厚約 300 nm) し、 300°C で 5 分間アニーリングした後、フッ素ドープ酸化スズ (FTO) をコートしたガラス基板に、銀ペーストを介して固定して、光電極とした。光電気学測定は、得られた光電極の電子受容体 (Eu^{3+} イオン) を含む水溶液中での p 型特性の評価を行った。

得られたロッドの下部およびその切断面には目視で確認できる粒界は見られなかった。また、薄片の XRD 測定では回折線が見られなかったのに対して、粉末化した試料は異相のない CuGaSe_2 の XRD パターンを示し、ラマン分光測定でも CuGaSe_2 に帰属されるピークのみが観察された。以上から、 CuGaSe_2 の単結晶が得られたと判断した。薄片化した試料について SEM-EDS の測定を行なった結果、試料 A の方が試料 B よりも CuGaSe_2 単結晶中の Cu 含有率が多くなることが確認され、仕込み組成によって、単結晶中の Cu のオフストイキオメトリーが制御できることが示唆された。一方、単結晶中の Se 含有率は、いずれも化学量論組成よりも同程度に少ない傾向が見られた。電気特性の評価から、キャリアタイプが p 型であることが判定されたが、得られたキャリア濃度や移動度はそれほど小さくなく、これが、ドナー性のアニオン空孔 (V_{Se}) に起因するものと考えられた。そこで、薄片化した単結晶試料に対して Se 蒸気中でのポストアニーリングを行なったところ、期待どおり、 V_{Se} の補償によると考えられる p 型電気特性の改善が見られた。

光電極化した試料 A について、 Eu^{3+} イオンを含む水溶液中において、光電気化学特性を評価した結果、この試料では、大きくカソード分極した際の暗電流のみが見られ光電流はほとんど観察されなかった。一方、Se 蒸気中でのポストアニーリングを行なった薄片を電極化した場合、 V_{Se} の補償による効果と考えられる明瞭なカソード光電流が観察された。また、試料 B を Se 蒸気中でポストアニーリングし、電極化したところ、カソード光電流の増加がみられた。これは、単結晶中の Cu 含有量が減少したことによるアクセプター性の V_{Cu} の増加によるものと示唆される。水素発生への応用、In 置換によるバン

ドギャップ制御、露出面方位の制御と光電極機能と相関の調査等、現在検討中である。

アクリドン系 π 共役高分子錯体の合成検討

近年、主鎖にピピリジンを含む π 共役高分子に Co^{2+} を錯形成させることによって、光触媒機能が向上することが報告されている。本研究では、金属イオンと安定に錯形成できる二座配位子を導入した π 共役高分子配位子の合成を行い、これを錯形成させることで目的とする π 共役高分子錯体の合成を検討してきた。

モノマーユニットとして、可視光領域に強い吸収を示すアクリドン骨格をモノマーとした。これをアミノキノリンと脱水縮合することによって、モノマー配位子骨格を得た。得られたモノマー配位子を種々のPd触媒を用いたStilleカップリングを行い、 π 共役高分子配位子の合成に成功した。

重合によって得られた π 共役高分子配位子に、 SnCl_2 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のアセトニトリル溶液をそれぞれ滴下すると、紫外可視吸収スペクトルはいずれも長波長領域の吸収が増大した。この際、収束までに必要な金属イオン溶液の当量数から、特に光触媒特性を示すことが期待される Ni^{2+} や Co^{2+} と錯形成しやすいことが分かった。得られた π 共役高分子錯体の光触媒特性の評価については現在検討中である。

8. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- 1) S. Ikeda, S. Fujikawa, T. Harada, T. H. Nguyen, S. Nakanishi, T. Takayama, A. Iwase, A. Kudo, "Photocathode characteristics of a spray-deposited $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ thin film for CO_2 reduction in a CO_2 -saturated aqueous solution", *ACS Applied Energy Mater.*, **2**, 6911-6918 (2019), 10.1021/acsaem.9b01418
- 2) Y. Amao, T. Ishibashi, M. Higashi, S. Ikeda, "Photoelectrochemical CO_2 reduction to formate with the sacrificial reagent free system of semiconductor photocatalysts and formate dehydrogenase", *ChemCatChem*, **11**, 1-10 (2019), 10.1002/cctc.201901563
- 3) I. Abdellaoui, M. M. Islam, M. Remeika, H. Yui, T. Harada, T. Maeda, C. Budich, T. Wada, S. Ikeda, T. Sakurai, "Photocarrier recombination dynamics in BiVO_4 for visible light-driven water oxidation", *J. Phys. Chem. C*, **124**, 3962-3972 (2020), 10.1021/acs.jpcc.9b10621

4)

[学会発表] (計10件)

- 1) 藤井風希, 木本 篤志, "アクリドンイミンを主鎖に有する π 共役高分子の合成", 第68回高分子学会年次大会(大阪府), 2019年5月
- 2) 藤田わかば, 勝部涼司, 野瀬嘉太郎, 吉野賢二, 池田 茂, "Cu(InGa)Se₂バルク結晶のオフストイキオメトリ制御と物性", 第80回応用物理学会秋季学術講演会(札幌), 2019年9月
- 3) I. Abdellaoui, K. Tajima, T. Kawaguchi, S. Ikeda, M. M. Islam, T. Sakurai, "Recombination mechanism in BiVO_4 photocatalyst studied by photoluminescence", 第80回応用物理学会秋季学術講演会(札幌), 2019年9月
- 4) 藤井風希, 木本 篤志, "アクリドンイミンを主鎖に有する π 共役高分子の合成と種々の金属イオンとの錯形成", 第68回高分子討論会(福井県), 2019年9月
- 5) W. Fujita, T. Wada, K. Yoshino, Y. Nose, T. Harada, S. Ikeda, "Preparation of a CuGaSe_2 bulk crystal and its photoelectrochemical properties", *The 3rd International Solar Fuels Conference (ISF-3), International Conference on Artificial Photosynthesis-2019 (ICARP2019)*, 2019年10月
- 6) K. Mizutani, S. Fujikawa, T. Harada, S. Nakanishi, T. Takayama, A. Iwase, A. Kudo, S. Ikeda, "Photoelectrochemical CO_2 reduction over a spray-deposited $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ thin film photocathode", *The 3rd International Solar Fuels Conference (ISF-3), International Conference on Artificial Photosynthesis-2019 (ICARP2019)*, 2019年10月
- 7) H. Yui, I. Abdellaoui, M. M. Islam, T. Sakurai, S. Ikeda, "Highly active Zr-doped BiVO_4 photocatalyst for O_2 evolution obtained by a solution route", *The 3rd International Solar Fuels Conference (ISF-3), International Conference on Artificial Photosynthesis-2019 (ICARP2019)*, 2019年10月
- 8) 吉永智大, 齊藤勝彦, 郭 其新, 池田 茂, 田中 徹, "分子線エピタキシー法による光触媒応用を目指した $\text{ZnO}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の成長", 第67回応用物理学会春季学術講演会(東京), 2020年3月13日
- 9) 藤田わかば, 吉野賢二, 勝部涼司, 野瀬嘉太郎, 池田 茂, "Se処理による CuGaSe_2 単結晶の光電気化学性能の向上", 第67回応用物理学会春季学術講演会(東京), 2020年3月14日
- 10) 田島和哉, Islam Muhammad Monirul, Jiaqi Liu, Imane Abdellaoui, 池田 茂, 櫻井岳暁, "RFスパッタリング法による BiVO_4 薄膜成長法の検討", 第67回応用物理学会春季学術講演会(東京), 2020年3月15日

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)