

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	令和2年度
ページ	25-27
発行年	2022-02
URL	http://id.nii.ac.jp/1260/00004059/

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：2021年8月31日
2. 補助対象年度：2020年度（2020年4月1日～2021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て、さらに異種元素ドーピング等の変調を導入することによって、水素発生・酸素発生光電極を高機能化すること、および、高分子錯体系の光電極材料の創製を目指した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研究を進めた。また、関連する光機能性材料について、その構造制御、物性評価等に関する研究を進めた。2020年度に得られた具体的な研究成果のうち、主に2つの内容を次項に示す。

7. 研究成果：

CuGaSe₂ 単結晶の合成とその水分解光電極への応用

Cu ベースとした I-III-VIカルコパイライト化合物である CuGaSe₂ は、太陽光吸収に適したバンドギャップ（1.68 eV）と比較的浅い伝導帯下端エネルギーを有していることから、水の還元（水素発生）や CO₂還元などの人工光合成型反応における光電極材料として注目されている。光電極材料としての

利用の分野では、Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池と同様に、導電性基板上に成膜された薄膜試料が従来用いられてきたが、われわれは、組成制御や物性評価が行いやすいバルク結晶（多結晶および単結晶）をベースとして、光電極としての高機能化を図ることに着目した。以下には、単結晶 CuGaSe₂ による水分解水素発生についての研究成果を述べる。

CuGaSe₂ 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。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（～厚さ 800 μm）し、Se（50 mg）とともに真空封入して 750 °C で熱処理した。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た。さらに、表面に化学浴体積法（CBD 法）を用いて CdS 層（膜厚約 50 nm）を堆積させ、さらに光電着法で Pt 微粒子を堆積させて光電極（Pt/CdS/CuGaSe₂/Mo/FTO）とした。

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(321)の単一の回折線が見られたのに対して、粉末化した試料は異相のない CuGaSe₂ の XRD パターンを示し、ラマン分光測定でも CuGaSe₂ に帰属されるピークのみが観察された。以上から、CuGaSe₂ 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、Se 含有率が化学量論組成よりも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大きくなく、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。

光電極化した試料について、リン酸緩衝液中での間欠照射条件で LSV 測定を行なった結果、水素発生に伴う光電流が観察された。0 V_{RHE} で擬似太陽光を連続照射すると、定常的な水素発生が確認され、単位面積当たりの水素生成速度 23.0 μmol / h が得られ、ファラデー効率は 72%となった。既報の薄膜光電極系と比較すると、これらの値は十分に大きいとは言えないが、カルコパイライト「単結晶」電極で水素発生を実証した初めての結果である

裏面電極として、仕事関数が Mo（4.6 eV）よりも大きい Au（5.4 eV）を使えば、オーミック性が向上し、CuGaSe₂ 裏面電極界面の直列抵抗が抑えられることで、電極特性の更なる改善ができると期待し、その検討を行った。しかしながら、裏面電極に Mo を用いた方が大きな p 型光電流が得られた。本来 CuGaSe₂（5.3 eV）と Mo 界面ではショットキー障壁が形成され、電子がほとんど流れず大きな光電流は見られないはずであるが、本実験では 300 °C でアニーリング処理を行うことにより、新たに MoSe₂ 層が形成されて良好なオーミック接触となり、結果的に裏面電極が Au の試料よりも大きな光電流が得られたと考えられた。

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 Co²⁺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。

これまでに、アクリドンジイミン系 π 共役高分子を合成する際、パラジウム触媒を用いた Stille カップリングを用いて重合を行ってきた。しかし、これらのイミン部位をもつモノマーを用いて重合を行って得た高分子の GPC 測定による分子量は 10,000 にも満たず、高分子化には問題があった。素子化および長寿命化を実現するためには、高分子量体を得ることは必須である。そこで今回、新たにモデル反応を用いて、種々のパラジウム触媒系を検討し、高分子化を目指した。従来、Stille カップリングで用いるパラジウム触媒は Pd(PPh₃)₂Cl₂ を用いており、触媒を変更することによるアクリドンジイミン系 π 共役高分子の重合への影響は明らかになっていなかった。本研究では、Pd(PPh₃)₂Cl₂ でモデル反応を行った場合と、Xphos+Pd₂(dba)₃、Sphos+Pd₂(dba)₃、Pd(PPh₃)₄ を用いた場合の Stille カップリングの進行具合を比較することで最適な触媒系を探索した。その結果、Xphos と Pd₂(dba)₃ を用いることでモデル反応が定量的に進行し、重合を速やかに進行させることを期待できる結果が得られた。この条件を重合条件に適用することで、N^N 型配位子ユニットを有する高分子量体の π 共役高分子配位子を合成することに成功した。

8. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- 1) T. Harada, E. Yagi, S. Ikeda, "Synthesis of nano-sized tungsten oxide particles encapsulated in a hollow silica sphere and their photocatalytic properties for decomposition of acetic acid", *RCS Adv.*, **10**, 15360-15365 (2020), 10.1039/D0RA01988G

- 2) T. Kameyama, H. Yamauchi, T. Yamamoto, T. Mizumaki, H. Yukawa, M. Yamamoto, S. Ikeda, T. Uematsu, Y. Baba, S. Kuwabata, T. Torimoto, "Tailored photoluminescence properties of Ag(In,Ga)Se₂ quantum dots for near-infrared in vivo imaging", *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, 3275-3287 (2020), 10.1021/acsnm.9b02608
- 3) K. Feng, D. Huang, L. Li, K. Wang, J. Li, T. Harada, S. Ikeda, F. Jiang, "MoS_x-CdS/Cu₂ZnSnS₄-based thin film photocathode for solar hydrogen evolution from water", *Appl. Catal. B: Environ.*, **268**, 118438 (2020), 10.1016/j.apcatb.2019.118438
- 4) S. Ikeda, W. Fujita, R. Okamoto, Y. Nose, R. Katsube, K. Yoshino, T. Harada, "Preparation of a CuGaSe₂ single crystal and its photocathodic properties", *RSC Adv.*, **10**, 40310-40315 (2020), 10.1039/D0RA07904A
- 5) D. Huang, K. Wang, L. Li, K. Feng, N. An, S. Ikeda, Y. Kuang, Y. H. Ng, F. Jiang, "3.17% efficient Cu₂ZnSnS₄-BiVO₄ integrated tandem cell for standalone overall solar water splitting", *Energy Environ. Sci.*, **14**, 1480-1489 (Jan. 30, 2021), 10.1039/D0EE03892J
- 6) I. Abdellaoui, M. M. Islam, M. Remeika, S. Kanno, R. Okamoto, K. Tajima, Y.-H. Ng, C. Budich, T. Maeda, T. Wada, S. Ikeda, T. Sakurai, "Mechanism of incorporation of zirconium into BiVO₄ visible-light photocatalyst", *J. Phys. Chem. C*, **125**, 3320-3326 (2021), 10.1021/acs.jpcc.1c00339

[学会発表] (計 7 件)

- 1) 藤田わかば, 勝部涼司, 野瀬嘉太郎, 吉野賢二, 池田 茂, "CuGaSe₂ 単結晶を用いた光電極での水の光電気化学的還元反応", 第9回JACI/GSC シンポジウム (オンライン開催), 2020年6月
- 2) 藤田わかば, 吉野賢二, 勝部涼司, 野瀬嘉太郎, 原田隆史, 池田 茂, "CuGaSe₂ 単結晶光電極による水の還元反応", 第81回応用物理学会秋季学術講演会 (オンライン開催), 2020年9月
- 3) 吉永智大, 齊藤勝彦, 郭 其新, 池田 茂, 田中 徹, "RF スパッタリング法による BiVO₄ 薄膜成長法の検討", 第81回応用物理学会秋季学術講演会 (オンライン開催), 2020年9月
- 4) S. Ikeda, W. Fujita, Y. Nose, R. Katsube, K. Yoshino, T. Harada, "Electric and photoelectrochemical properties of CuGaSe₂ single crystal", *Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science (PRiME 2020)*, (オンライン開催), 2020年10月
- 5) 藤井風希, 木本 篤志, "二座配位子を有するアクリドン系 π 共役高分子の合成と金属イオンとの錯形成", 第69回高分子学会年次大会 (オンライン開催), 2020年5月
- 6) 藤井風希, 木本 篤志, "イミン配位子を有する π 共役高分子の合成", 第66回高分子研究発表会 (神戸) (オンライン開催), 2020年7月
- 7) 藤井風希, 木本篤志, "アクリドン系 π 共役高分子の金属イオンとの錯形成による吸光特性の変化", 第66回高分子研究発表会 (神戸) (オンライン開催), 2020年7月

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)