

## ROSEリポジトリいばらき（茨城大学学術情報リポジトリ）

Title	Cu <sub>2</sub> O単結晶の光電気化学的性質
Author(s)	諸沢, 健一 / 竹内, 学 / 金子, 富士男 / 長坂, 秀雄
Citation	茨城大学工学部研究集報(31): 1-6
Issue Date	1983-09-10
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10109/7322">http://hdl.handle.net/10109/7322</a>
Rights	

このリポジトリに収録されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作権者に帰属します。引用、転載、複製等される場合は、著作権法を遵守してください。

お問合せ先

茨城大学学術企画部学術情報課（図書館） 情報支援係  
<http://www.lib.ibaraki.ac.jp/toiawase/toiawase.html>

# Cu<sub>2</sub>O単結晶の光電気化学的性質

諸沢健一\*, 竹内 学\*\*, 金子富士男\*\*, 長坂秀雄\*\*

茨城大学工学部 電気工学科

(昭和58年9月10日受理)

Photoelectrochemical Properties of Single crystalline Cu<sub>2</sub>O

KENICHI MOROSAWA\*, MANABU TAKEUCHI\*\*, FUJIO KANEKO\*\*, and HIDEO NAGASAKA\*\*

*Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering,  
Ibaraki University, Hitachi, Ibaraki, 316 Japan.*

**Abstract** — Two kinds of photoelectrochemical cells, Cu<sub>2</sub>O/0.1M NaOH/Pt and Cu<sub>2</sub>O/0.05M CuSO<sub>4</sub>/Pt, were fabricated using Cu<sub>2</sub>O single crystal and their photoelectrochemical behavior has been investigated. It was confirmed through the Hall effect measurements that the resistivity of the sample Cu<sub>2</sub>O crystal was  $\sim 10^5 \Omega\text{cm}$ , the mobility  $\sim 80\text{cm}^2/\text{Vs}$  and the carrier concentration  $\sim 1 \times 10^{12}\text{cm}^{-3}$ . The band gap energy of the Cu<sub>2</sub>O crystal was estimated to be 1.94eV from the transmission spectra.

Flat band potentials could not be determined clearly from the current vs. potential curves for both the sample cells. These cells did not show well-defined rectifying behavior in the electrolyte solutions, suggesting that the band bending was not large. Spectral responses of the photocurrent were measured at various bias potentials. A photocurrent peak was found at 630nm at the bias potentials of the Cu<sub>2</sub>O electrode of 0.2V. This peak wavelength corresponds to the band gap energy of Cu<sub>2</sub>O. However, the photocurrent peak shifted to short wavelength region when negative bias potentials were applied. Open circuit voltage and short circuit current were observed even in the dark. This can be explained by chemical reaction of the Cu<sub>2</sub>O with the electrolytes. The Cu<sub>2</sub>O electrodes were reduced to metal Cu by the light irradiation in the electrolyte solutions. It is concluded that the Cu<sub>2</sub>O electrodes are not stable in NaOH and CuSO<sub>4</sub> solutions.

## 1. 緒 言

電気化学系における光起電の研究は、1839年に Becquerel<sup>1)</sup>が酸性溶液中の金属電極から光電流の発生を確認したことに始まり、現在に至るまでに多くの、金属/電解液界面での光挙動に関する研究が行なわれてきた。

1972年には、単結晶n型TiO<sub>2</sub>を用いた光化学効果に

よる水の光電解の方法が、本多、藤嶋両氏により提案された。<sup>2)</sup> 半導体と電解液の界面の現象を調べる基礎研究は、単結晶TiO<sub>2</sub>について多数報告されている。<sup>3-6)</sup>

この現象を太陽エネルギーの変換に利用するためには、バンドギャップの小さい半導体であることが不可欠である。しかし、そのような半導体(CdS; 2.4eV, GaAs; 1.4eV, Si; 1.1eV)はほとんどの場合、電解液中で溶解、あるいは酸化被膜の形成が起こる。<sup>7,8)</sup> Cu<sub>2</sub>Oを用いた研究例も報告されているが、その電気化学的挙動は不

\* 茨城大学大学院工学研究科電気工学専攻(日立市中成沢町)

\*\* 茨城大学工学部電気工学科(日立市中成沢町)

明な点が多い。

本報告は、古くから P 型半導体として知られている  $\text{Cu}_2\text{O}$  単結晶を半導体電極として用いた湿式太陽電池の、光電気化学的性質を測定した結果を述べる。また、 $\text{Cu}_2\text{O}$  単結晶と電解液との界面における電気化学的現象についても考察を加えた。

## 2. 実験

### 2.1 試料

実験に使用した  $\text{Cu}_2\text{O}$  単結晶は酸素圧力を制御した雰囲気中で銅のシートから成長させたものである。

作製した単結晶の抵抗率、光応答はそれぞれ異なるが、光応答の比較的すぐれた 3 種類の試料 A, B, C における結果について述べる。

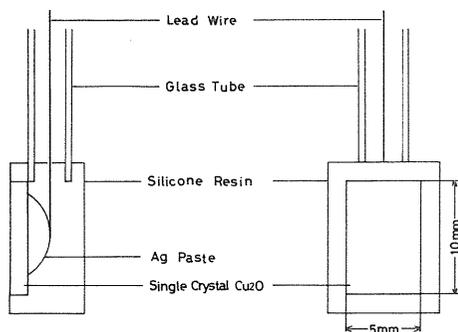


Fig. 1 The structure of single crystalline  $\text{Cu}_2\text{O}$  electrode. Effective electrode area is  $10\text{mm} \times 5\text{mm}$ . A lead wire is connected with Ag-paste.

実験に使用した  $\text{Cu}_2\text{O}$  電極の構造を Fig. 1 に示す。厚さおよそ  $1\text{mm}$  の  $\text{Cu}_2\text{O}$  単結晶 A, B, C から  $10\text{mm} \times 5\text{mm}$  の大きさの試料片を切り出して、 $30\% \text{HNO}_3$  中で 3 分間エッチングする。エッチングした  $\text{Cu}_2\text{O}$  の片面に、Ag ペーストでリード線をつけ、接着剤で補強し、光のあたる面以外はシリコン樹脂をぬって絶縁した。

試料 A は全く結晶粒界が認められないが、試料 B, C の電極は 4~6 個ぐらいの結晶粒から成っている。X 線回折による結果は、試料 A, B, C ともすべて  $\text{Cu}_2\text{O}$  のピークを示し、それ以外のピークは認められなかった。

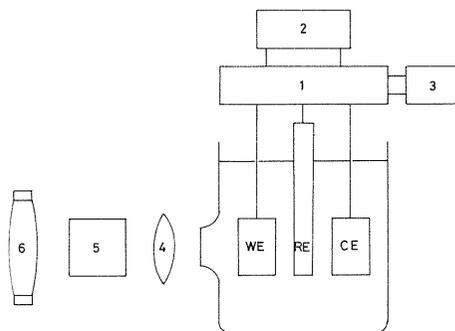


Fig. 2 Experimental setup.  
1. Electrometer, Potentiostat.  
2. Recorder.  
3. Potential sweeper.  
4. Lens. 5. Monochromator  
6. Xe-lamp.  
WE: Single crystalline  $\text{Cu}_2\text{O}$ .  
CE: Pt.  
RE: Ag-AgCl.

### 2.2 光電気化学的測定

測定回路は Fig. 2 に示すとおりである。セル本体はパイレックスガラス製で、光照射の窓は石英ガラスをエポキシ樹脂で接着した。参照電極 (RE) には、Ag-AgCl (東興化学研究所 MR-501C)、対極 (CE) には、大きさ  $20\text{mm} \times 10\text{mm}$  の Pt を用いた。Ag-AgCl 電極の標準水素電極に対する電位は、 $0.2223\text{V}$  (vs. SHE) である。また、電解液中の溶存酸素を取り除くために、測定前 1 時間以上および、測定中も  $\text{N}_2$  ガスによるバブリングを行ない、バブリング効果の向上と電解液濃度の偏りをなくすため、スターラーによるかくはんを行なった。

電解液には、 $0.1\text{M NaOH}$ ,  $0.05\text{M CuSO}_4$  の 2 種類を用いた。各セルの組合せは次の 2 通りである。

- 1)  $\text{Cu}_2\text{O} / 0.1\text{M NaOH} / \text{Pt}$
- 2)  $\text{Cu}_2\text{O} / 0.05\text{M CuSO}_4 / \text{Pt}$

試料 A, B, C それぞれについて、この 2 種類のセルを構成、測定を行なった。

X-Y レコーダは横河電機製 TYPE 3036, X-T レコーダは同, TYPE 3056 を用い、光源には  $500\text{W Xe}$  ランプ (ウシオ電機製 UXL500D), 分光器は Nikon G250 を用いた。開放端電圧および短絡光電流の測定には、タケダ理研, エレクトロメータ TR-8651 および TR-8641 を使用した。

3. 結果および考察

3.1 Hall 効果および分光透過率

Van der Pauw<sup>9)</sup>の方法による Hall 効果の測定を試料 A, B, C のそれぞれについて行ない, Table 1 の

Table 1 Resistivity, mobility and carrier concentration of sample Cu<sub>2</sub>O crystals.

sample	resistivity (Ωcm)	mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	carrier conc. (cm <sup>-3</sup> )
A	4.43 × 10 <sup>4</sup>	81	1.66 × 10 <sup>12</sup>
B	6.56 × 10 <sup>4</sup>	83	9.70 × 10 <sup>11</sup>
C	...	...	...

ような結果を得た。本研究に使用した Cu<sub>2</sub>O 単結晶はすべて P 型であり, 抵抗率 ~10<sup>5</sup> Ωcm, 正孔移動度 ~80 cm<sup>2</sup>/Vs, キャリア濃度 ~1.0 × 10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup> となっている。

分光透過率の測定からは, 試料 A, B, C とも, 630 nm 付近に立ち上がり波長があり, これによりバンドギャップが 1.94 eV と求められた。

3.2 電流-電位特性

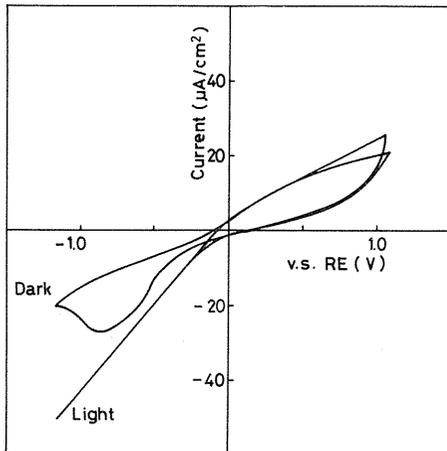


Fig. 3 Current vs. potential curves for Cu<sub>2</sub>O / 0.1M NaOH / Pt cell. Flat band potential could not be determined clearly.

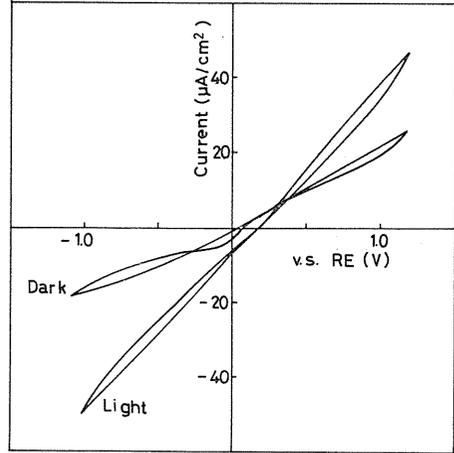


Fig. 4 Current vs. potential curves for Cu<sub>2</sub>O / 0.05M CuSO<sub>4</sub> / Pt cell. The negative current at 0 V was larger in CuSO<sub>4</sub> than in NaOH.

Cu<sub>2</sub>O 単結晶 C を電極に用いたセル 1), 2) の電流-電位特性を Figs. 3, 4 にそれぞれ示す。Cu<sub>2</sub>O 単結晶 A, B, についても同じような電流-電位特性が得られた。本測定の場合, フラットバンド電位が不明確で, 整流性は顕著ではない。このことより, バンドのまがりが大きくないことが推定される。

電解液に NaOH を用いた場合は, dark の場合, -0.6 ~ -1.0V 付近にゆるやかなピークを生じている。電解液に CuSO<sub>4</sub> を用いると, このピークはなくなり, NaOH の場合よりも, 電極規制電位が負の領域では, 電位の負の方向への変化に対する電流の変化が小さくなっている。

Cu<sub>2</sub>O 電極の規制電位を 0 V (vs. RE) にした時, 電解液を NaOH から CuSO<sub>4</sub> に変えると, 暗電流および光電流は負の方向に変化する。これは電解液の pH が減少すると, フラットバンド電位が正にシフトすることに対応している。<sup>10)</sup>

3.3 光電流スペクトル

電極規制電位を 0.2 V (vs. RE) にした時の NaOH 中での試料 A の光電流スペクトルは Fig. 5 のようになり, これより, Cu<sub>2</sub>O 電極の規制電位が 0 V (vs. RE)

もしくは正の場合、ピーク波長は 630nm 付近である。この値は、分光透過率より求めたバンドギャップに一致している。

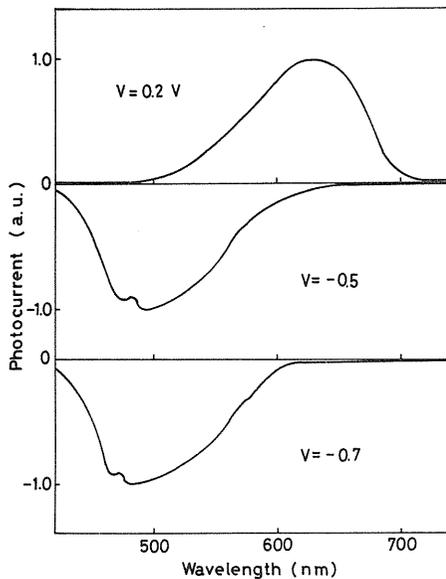


Fig. 5 Spectral response of photocurrent for  $\text{Cu}_2\text{O}/0.1\text{M NaOH} / \text{Pt}$  cell.

ところが、規制電位を負にすると、Fig. 5 の  $V = -0.5\text{ V}$ ,  $-0.7\text{ V}$  のように、ピークは急激に短波長側、すなわち光子エネルギーの大きい方へシフトする。この原因として考えられるのは、 $\text{Cu}_2\text{O}$  電極と電解液界面でのバンドのまがり方の変化である。

半導体表面に光が入射したとき、波長の短い光ほど表面に近いところで吸収され、波長の長い光はより深いところで吸収される。実際に伝導に寄与できるのは、バンドのまがりによって電界が生じている表面近くの領域で光生成された電子だけである。

$\text{Cu}_2\text{O}$  電極の場合、負にバイアスすると、バンドはより上におし上げられる。界面近くのバンドのまがり急になり、界面近くで光生成される電子、すなわち、波長の短い光により生成される電子による電流への寄与が支配的になる。その結果、負バイアスにより、スペクトルのピークが短波長側にシフトすると考えられる。

### 3.4 開放端電圧および短絡光電流

試料 A, B, C の開放端電圧を Table 2, 短絡光電流

を Table 3 に示す。本研究において作製した  $\text{Cu}_2\text{O}/0.1\text{M NaOH} / \text{Pt}$  セル,  $\text{Cu}_2\text{O} / 0.05\text{M CuSO}_4 / \text{Pt}$  セルでは、ともに、dark の状態においても、開放端電圧、短絡暗電流が認められた。これに光を照射すると、本来ならば増加するはずの開放端電圧、短絡光電流ともに減少、あるいは反対の極性になってしまっている。これは通常の太陽電池とくらべると異常な動作である。この原因について次のように推察した。

Table 2 Open circuit voltage in  $\text{Cu}_2\text{O} / 0.05\text{M CuSO}_4 / \text{Pt}$  cell.

sample	dark(V)	light(V)
A	0.15	0.05
B	0.15	0.03
C	0.20	0.04

Table 3 Short circuit current in  $\text{Cu}_2\text{O} / 0.05\text{M CuSO}_4 / \text{Pt}$  cell

sample	dark ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	light ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
A	0.40	-8.00
B	2.50	-3.00
C	0.25	-7.50

短絡光電流を測定する場合は、Fig. 6 に示してあるように、 $\text{Cu}_2\text{O}$  電極と Pt 電極をエレクトロメータを介して接続した。dark では、暗電流  $I_d$  が Pt 電極からエレクトロメータを通して  $\text{Cu}_2\text{O}$  電極に流れ込んでいる。本来ならば  $\text{Cu}_2\text{O}$  は p 型半導体であるため、界面のバンド図は Fig. 7 のようになっていると考えられ、このため、dark では電流はほとんど流れないはずである。ところが実際には Fig. 6 の状態で暗電流  $I_d$  が流れており、この時  $\text{Cu}_2\text{O}$  電極はアノードとして動作していることになる。(通常の p 型半導体はカソードとして動作する。)

本測定の場合、dark の状態で外部回路を短絡し、暗電流  $I_d$  を数時間流しつづけると、電解液が  $\text{CuSO}_4$  の場合、 $\text{Cu}_2\text{O}$  電極の表面に青緑色の付着物があらわれてきた。この付着物は  $\text{CuSO}_4$  と考えられ、 $\text{Cu}_2\text{O}$  電極表面では次のような反応が起っていると推定できる。

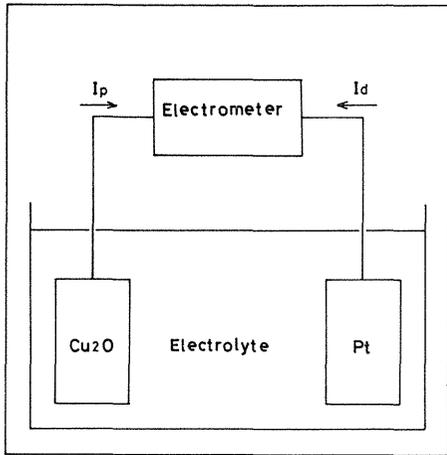


Fig. 6 Short circuit current measurement. Current  $I_d$  by chemical reaction flowed from Pt electrode to Cu<sub>2</sub>O electrode via electrometer in the dark. However, photocurrent  $I_p$  flowed from Cu<sub>2</sub>O to Pt. Therefore, the short circuit current decreased under the light.

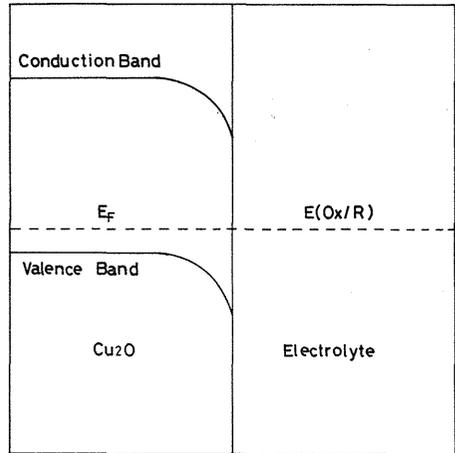


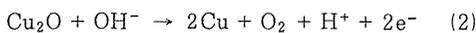
Fig. 7 A band model for the photoelectrochemical cell. Because Cu<sub>2</sub>O is p-type semiconductor, its band bends like this figure. Electrons flow into the Cu<sub>2</sub>O electrode from the electrolyte in the dark. Electron and hole pairs are generated in Cu<sub>2</sub>O by light irradiation. Generated electrons flow from Cu<sub>2</sub>O into the electrolyte.



このため、Cu<sub>2</sub>O 電極に残った電子が、外部回路を通して Pt 電極へ移動し、これによって短絡暗電流  $I_d$  が生じるのである。

次に、この状態にある Cu<sub>2</sub>O 電極に光を照射すると、本来 p 型半導体である Cu<sub>2</sub>O 中には、自由正孔と自由電子が発生する。発生した少数キャリアである電子は Fig. 7 のようなバンドのまがりによって電解液中へ移動する。この時生じる光電流  $I_p$  の向きは、dark の時流れる電流  $I_d$  とは逆方向である。よって、本測定では、暗状態の電流を正方向にとって測定したため、光照射によってあたかも電流が減少、または極性が反転するように見えるものと考えられる。

電解液に NaOH を用いた場合には、暗状態で、Cu<sub>2</sub>O 電極の表面が銅色になったことから、

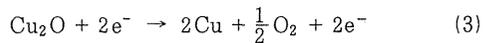


のような化学反応が起って CuSO<sub>4</sub> の場合と同様に短絡暗電流が発生すると考えられる。

一般には、TiO<sub>2</sub> 以外の半導体でも、電解液中では、ある程度安定で、長時間光電流を流した後に、酸化被膜

の形成や、溶解が起こる場合が多い。しかし、単結晶 Cu<sub>2</sub>O 電極の場合は、電解液との界面が、きわめて不安定であり、電極を電解液にひたしただけで、dark の状態で(1)式もしくは(2)式のような化学反応が起り、本来は流れないはずの暗電流を生じるのである。この現象に関しては、より詳細な研究が必要である。

光を照射して、短絡光電流が流れている時は、電解液が NaOH でも CuSO<sub>4</sub> の場合でも次のような反応が起っている。



このことは、X線回折により、電極として使用する前には Cu<sub>2</sub>O のピーク以外は認められなかったものが、測定後の X線回折で銅のピークが新たにあらわれたことにより確認した (Fig. 8)。

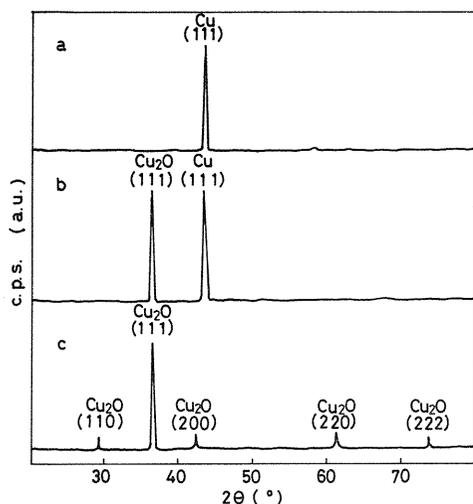


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of  $\text{Cu}_2\text{O}$  electrodes.

a : reacted electrode NaOH.  
b : reacted electrode in  $\text{CuSO}_4$ .  
c : original.

There were no peaks in the X-ray diffraction patterns except for original  $\text{Cu}_2\text{O}$  peaks. However, a peak corresponding to Cu appeared in the X-ray diffraction patterns after the reaction in electrolyte solutions.

#### 4. 結 言

単結晶  $\text{Cu}_2\text{O}$  は、バンドギャップが1.94 eV、最高感度波長 630nm である。この波長ピークは、負バイアスをかけることにより短波長側へシフトする。 $\text{Cu}_2\text{O}$  と太陽光とのマッチングは良い。

$\text{Cu}_2\text{O}$  電極は、電解液中できわめて不安定で、一般の

湿式太陽電池のように動作しない。 $\text{Cu}_2\text{O}$  湿式太陽電池を正常に動作させるためには、上述したような、還元を防ぐような電解液 ( $\text{Cu}_2\text{O}$  と反応しにくいもの) を用いなければならない。

単結晶  $\text{Cu}_2\text{O}$  は長時間光電流を流すことにより Cu に還元されてしまう。

#### 謝 辞

Hall 効果の測定に関し、本学電子工学科半導体研究室の御助力を得たことに感謝の意を表する。

#### 参 考 文 献

- (1) A. E. Becquerel : Compt. Rend, 9 (1839) 711.
- (2) A. Fujishima, K. Honda: Nature, 238 (1972) 37.
- (3) A. Fujishima et al. : J. Electrochem. Soc. , 124 (1977) 719.
- (4) 本多健一, 藤嶋昭, 井上徹 : 電気化学, 49 (1981) 258.
- (5) 森崎弘, 針谷実, 岩瀬満雄, 矢沢一雄 : Ann. Rept. (1977) 33~39.
- (6) S. N. Frank, A. J. Bard : J. Amer. chem. Soc. , 97 (1975) 7427.
- (7) 坪村宏 「光電気化学とエネルギー変換」 (東京化学同人, 1980) pp. 69~113, pp. 152~226.
- (8) K. L. Hardee, A. J. Bard : J. Electrochem. Soc. , 124 (1977) 215.
- (9) 楠本業 : 応用物理, 42 (1973) 756.
- (10) 藤嶋, 坂本, 本多 : 生産研究, 21 (1969) 450.