

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：2019年11月30日
2. 補助対象年度：2018年度（2018年4月1日～2018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)研究分担者

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

(3)研究協力者

研究協力者氏名：木本篤志
ローマ字氏名：KIMOTO Atsushi

(4)研究協力者

研究協力者氏名：西岡賢祐
ローマ字氏名：NISHIOKA Kensuke

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。2018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：

CuGaSe₂バルク結晶の合成と物性評価

カルコパイライト化合物の一つである 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。ここでは、化学量論組成から Cu 不足側に組成制御した CuGaSe₂バルク結晶の合成とそれらの物性評価を行った。

石英管中に Cu(4N)、Ga(6N)、Se(5N)の原料を真空封入し、垂直電気炉で 1150 °C まで昇温したのち、室温まで急冷した。Cu 組成を制御するため、Cu/Ga の仕込み組成を 0.8～1.0 に変化させた。いずれの仕込み組成の試料でも CuGaSe₂ を主生成物とする回折パターンが観察された。仕込み組成が化学量論組成の試料では、CuGaSe₂に加えて CuSe と CuGa₅Se₈に帰属される弱い回折ピークが見られた。CuSe は、Cu 不足側の仕込み組成とすることでほぼ消失した一方、CuGa₅Se₈ が不純物相として混在した。Cu/Ga=1.0, 0.95, 0.9 の仕込み組成で得られた試料についてホール効果測定を行った結果、すべての試料

が p 型半導体であることを示した。Cu/(In+Ga)=1.0 の仕込み組成で得られた試料では、CuSe 不純物相の存在に起因すると思われる非常に高いキャリア濃度を示した。Cu/(In+Ga)=0.95 の仕込み組成で得られた試料においてキャリア濃度は最低値 ($1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) を示し、比較的大きな移動度 ($61 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$) が得られた。一方、Cu/(In+Ga)=0.90 まで仕込み組成を Cu 不足にすると、キャリア濃度の増加と、移動度の低下した。キャリア補償となる n 型不純物相 (CuGa_3Se_8) の存在にも関わらずキャリア濃度が増加したのは、Cu/(In+Ga)=0.95 に比べて、過剰な Cu 空孔が形成したためと推察される。

CuSbS₂ 中の Cu/Sb 組成比がキャリア濃度へ及ぼす影響

レアメタルを使用しない CuSbS₂ は、高い光吸収係数 ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) を持ち、P 型半導体であることから Cu(In, Ga)Se₂(CIGS) 太陽電池の代替材料として期待されている。しかし、CuSbS₂ の材料としての詳細な物性は未知な部分が多い。本研究では、これまでの研究で得られた単一相の CuSbS₂ の基礎研究とともに、異相が混在しない範囲で Cu/Sb 比を組成変化した CuSbS₂ のバルク結晶を作製し、Cu/Sb 比が CuSbS₂ の結晶へ及ぼす影響を調査した。

カーボンコートした石英管中に Cu (99.999%)、Sb (99.999%)、S (99.999%) の原料を Cu/Sb 比を変え、真空度 $\sim 10^{-6}$ Torr において真空封入した。これを 650 °C で 24 時間保持して原料を反応、均一に混合させ、1000 °C で再度 24 時間保持した後、炉内で冷却してバルク結晶を得た。XRD やラマン分光分析結果より、1.05/0.95 \sim 0.95/1.05 組成では異相が混在していないことを確認した。ホール効果測定より、全ての試料は p 型半導体であることを示した。密度汎関数理論(DFT)シミュレーションより、Cu-rich 組成ではアクセプター欠陥である Sb サイト Cu(Cu_{Sb})、Cu-poor 組成では Cu 空孔(V_{Cu})がそれぞれ支配的であると考えられる。ホール効果測定より Cu/(Cu+Sb)比が増加するとともにキャリア濃度が増加したことから、Cu_{Sb} 欠陥がキャリア濃度の増減に影響すると考えられる。

4 族元素を導入した BiVO₄ 光アノードによる光電気化学酸素発生

BiVO₄ を光アノードに用いる研究が広く行われており、BiVO₄ と導電性基板の間に WO₃ を挟むことで接触抵抗を軽減できることや、BiVO₄ 表面に NiOOH/FeOOH を酸素発生の触媒サイトとして導入することで酸素発生にかかる過電圧が低減できることなど、水分解において重要な報告がされている。また、われわれは、粉末の BiVO₄ 光触媒に Zr や Hf の 4 族元素をドーピングすると、酸素発生反応の活性が向上することが見出している。本研究では、この 4 族元素の添加効果を光電極系に適用することで、BiVO₄ 光アノードの酸素発生におけるさらなる高機能化を実現することを目指した。

既報に従って、FTO 導電膜をコートしたガラス基板上に WO₃ 層と BiVO₄ 層をスピコートにより積層させ、BiVO₄ 光アノードを作製した。また、BiVO₄ 薄膜の成膜時に Zr あるいは Ti のスピコート材料を加えることで、Ti あるいは Zr をドーピングした BiVO₄ 薄膜 (Ti-BiVO₄/WO₃/FTO/glass および Zr-BiVO₄/WO₃/FTO/glass) を成膜した。得られた BiVO₄/WO₃/FTO/glass の XRD パターンは、すべて FTO、WO₃ と BiVO₄ に帰属された。また、BiVO₄ は、monoclinic scheelite と tetragonal scheelite が混在していることが確認された。Ti-BiVO₄/WO₃/FTO/glass および Zr-BiVO₄/WO₃/FTO/glass も同様の XRD パターンが得られ、Zr や Ti 由来の不純物のピークは見られなかった。いずれの試料でも電位を正側に挿引するにつれて酸素発生によると考えられるアノード光電流が観察された。明らかに、Ti および Zr をドーピングした BiVO₄ 光電極がノンドープの BiVO₄ 光電極よりも大きな電流密度を示した。計算化学的な検討によれば、Zr は BiVO₄ 中の Bi サイトに置換されるということが報告されている。そのため、4 族元素が 3 価の Bi サイトに入ることによってキャリア濃度が増加し、電流密度が増加したと考えられる。一方、イオン半径の小さい Ti は Bi サイトに入りにくいと考えられ、今回の特性改善の要因が Zr と異なる可能性が示唆される。

Ag をドーピングした Cu₂ZnSnS₄ 薄膜光電極による水分解水素発生

ケステライト Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) 薄膜は、太陽電池 (SC) のための有望な光吸収材料であるとともに、光電気化学的な水分解水素発生 (PEC_{H₂}) や二酸化炭素固定化のための光カソードとしての利用も期待されている。本研究では、CZTS のそれらの応用に向けた高機能化を目指して、Ag をドーピングした CZTS (ACZTS) を合成し、それらの構造と太陽電池特性および光電気化学特性を調査した。成膜には、組成制御が容易なスプレー熱分解法を用いた。

所定濃度の金属イオンおよびチオ尿素を含む水溶液を、380 °C に加熱した Mo コートガラス基板に噴霧し、微粒子凝集体からなる前駆体薄膜を作製した。この前駆体薄膜を、硫黄粉末 (20 mg) と共にガラス管に減圧封入し、600 °C で 30 分熱処理を行った。得られた薄膜に、CdS を CBD 法で ITO/ZnO をスパッタリングで堆積させて Mo/CZTS (or ACZTS)/CdS/ZnO/ITO 構造の太陽電池とした。PEC_{H₂} に用いる際は、CdS と In₂S₃ 二層 (CdS/In₂S₃) を CBD 法により堆積させた後、Pt 触媒を光電気化学的に堆積させた (Mo/CZTS (or ACZTS)/CdS/In₂S₃/Pt)。各種物性は、作製した薄膜、太陽電池素子を用いて評価した。

結晶構造の解析から、Ag 含有量 (Ag/(Ag+Cu)比) が 0.1 までの試料において、異相がほぼ含まれないケステライト化合物が形成されていることを確認した。Ag のドーブ量が增大するにつれ結晶粒が大きくなるいっぽう、ポイドおよびピンホールが増加した。SC における太陽光変換効率 (η) は、Ag/(Ag+Cu)比が ca.0.02 の薄膜 (ACZTS(0.02)) が最大になり、PEC_{H₂} では、比較的に Ag 含有量が多い薄膜 (ACZTS(0.05)) で高い活性を示した。PEC_{H₂} のための光カソードでは、表面に電極 (透明電極) 接触

を必要としないので、短絡に対して比較的鈍感である。また、CZTS および ACZTS 膜の TRPL 測定から、これらの薄膜中の光励起キャリアの寿命が Ag 含有量の増加に伴って増加する傾向があることを確認している。SC に比べて高い Ag 含有量を有する ACZTS 薄膜上で良好な PEC_H₂ 特性が得られたのは、このような薄膜物性に起因すると思われる。

SC デバイスの C-V による解析から、ACZTS 薄膜では CZTS 薄膜と比較して、Cu が Zn に置換されたアンチサイト欠陥が減少していることが示唆された。また、EQE スペクトルとして XPS 測定結果から決定された CdS-CZTS (または ACZTS) 界面におけるバンド接続が ACZTS 膜の使用によって改善されることが確認された。Ag のドーピングによって起こるそのような電子エネルギー構造の変化が、PEC_H₂ における機能向上に寄与したと考えられる。

8. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 30 件)

- 1) S. Ikeda, T. Kawaguchi, Y. Higuchi, N. Kawasaki, T. Harada, M. Remeika, M. M. Islam, T. Sakurai, "Effects of zirconium doping into a monoclinic scheelite BiVO₄ crystal on its structural, photocatalytic, and photoelectrochemical properties", *Front. Chem.*, **6**, 266 (2018), DOI:10.3389/fchem.2018.00266
- 2) S. Ikeda, T. Kawaguchi, Y. Koda, N. Iiyama, T. Harada, S. Nakanishi, S. Nakatsuka, Y. Nose, "Structural and electric properties of CuSbS₂ compound semiconductor bulk crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 08RC09 (2018), DOI:10.7567/JJAP.57.08RC09
- 3) D. Huang, K. Wang, L. Yu, T. H. Nguyen, S. Ikeda, F. Jiang, "Over 1% efficient unbiased stable solar water splitting based on a sprayed Cu₂ZnSnS₄ photocathode protected by a HfO₂ photocorrosion-resistant film", *ACS Energy Lett.*, **3**, 1875-1881 (2018), DOI:10.1021/acscenergylett.8b01005
- 4) S. Ikeda, Y. Tanaka, T. Kawaguchi, S. Fujikawa, T. Harada, S. Nakanishi, T. Takayama, A. Iwase, A. Kudo, "Photoelectrochemical reduction of CO₂ to CO using a CuGaS₂ thin-film photocathode prepared by a spray pyrolysis method", *Chem. Lett.*, **47**, 1424-1427 (2018), DOI:10.1246/cl.180720
- 5) T. Ishibashi, S. Ikeyama, M. Ito, S. Ikeda, Y. Amao, "Light-driven CO₂ reduction to formic acid with the hybrid system of biocatalyst and semiconductor based photocatalyst", *Chem. Lett.*, **47**, 1505-1508 (2018), DOI:10.1246/cl.180731
- 6) A. Nagaoka, M. Takeuchi, K. Yoshino, S. Ikeda, S. Yasui, T. Taniyama, K. Nishioka, "Growth of CuSbS₂ single crystal as an environmentally friendly thermoelectric material", *Phys. Status Solidi A*, 1800861 (2019), DOI:10.1002/pssa.201800861
- 7) K. Wang, D. Huang, L. Yu, H. Gu, S. Ikeda, F. Jiang, "Environmentally friendly Cu₂ZnSnS₄-based photocathode modified with a ZnS protection layer for efficient solar water splitting", *J. Colloid Interface Sci.*, **536**, 9-16 (2019), DOI:10.1016/j.jcis.2018.10.032
- 8) K. Wang, D. Huang, L. Yu, K. Feng, L. Li, T. Harada, S. Ikeda, F. Jiang, "Promising GeSe nanosheet based thin film photocathode for efficient and stable overall solar water splitting", *ACS Catal.*, **9**, 3090-3097 (2019), DOI:10.1021/acscatal.9b00035

[学会発表] (計 28 件)

- 1) M. Remeika, T. Sakurai, S. Ikeda, C. Budich, "BiVO₄ Catalytic Activity Enhancement via Zr Additive Incorporation", *2018 MRS Spring Meeting & Exhibit*, Phoenix (April 2018)
- 2) 手木浩平, 齋藤大暉, 木本篤志, 側鎖にケトイミン-ホウ素錯体を有するカルバゾール系 π 共役高分子錯体の合成, 第 6 7 回高分子学会年次大会 (名古屋), 2018 年 5 月
- 3) 藤井朋香, 木本篤志, ジシアノエチレンで置換されたキナクリドン系配位子を有する π 共役高分子錯体の合成, 第 6 7 回高分子学会年次大会 (名古屋), 2018 年 5 月
- 4) S. Ikeda, T. H. Nguyen, and T. Harada, "Thin Tilm Solar Cells Prepared by Chemical Routes", *14th International Conference on Modern Materials and Technologies (CIMTEC 2018)*, Perugia (June 2018) (invited)
- 5) 川口誉人, 川崎直人, 寶山修士, 原田隆史, 中西周次, 池田 茂, 4 族元素を導入した BiVO₄ 光アノードによる光電気化学酸素発生, 第 37 回光がかかわる触媒化学シンポジウム (東大阪), 2018 年 7 月 6 日
- 6) 池田 茂, Thi Hiep Nguyen, 川口誉人, 原田隆史, 中西周次, 東 正信, 阿部 竜, Ag をドーピングした Cu₂ZnSnS₄ 薄膜光電極による水分解水素発生, 第 37 回光がかかわる触媒化学シンポジウム (東大阪), 2018 年 7 月 6 日
- 7) 藤井朋香, 清友 渚, 木本篤志, キナクリドン系 π 共役高分子の合成および薄膜状態における高分子錯体化, 第 6 4 回高分子研究発表会 (神戸), 2018 年 7 月 13 日
- 8) 手木浩平, 中野智晴, 木本篤志, アミノ基を側鎖に有する π 共役高分子の合成, 第 6 4 回高分子研究発表会 (神戸), 2018 年 7 月 13 日
- 9) T. Kawaguchi, Y. Higuchi, N. Kawasaki, T. Harada, M. Remeika, M. M. Islam, T. Sakurai, S. Ikeda, "Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties of Zirconium-doped Bismuth Vanadate", *The 8th Tokyo*

- Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8)*, Yokohama (8, Aug. 2018)
- 10) S. Ikeda, T. H. Nguyen, T. Kawaguchi, T. Harada, S. Nakanishi, M. Higashi, R. Abe, "Characterization of Ag-incorporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films as Photoabsorbers for Photovoltaic and Photoelectrochemical Water Reduction", *The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8)*, Yokohama (8, Aug. 2018)
 - 11) M. Takeuchi, A. Nagaoka, S. Ikeda, K. Yoshino, "Growth and Characterization of CuSbS_2 Bulk Crystals", *21th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-21)*, Colorado (12, Sept. 2018)
 - 12) 藤井朋香, 木本篤志, キナクリドン系 π 共役高分子の合成および種々の金属との錯形成, 第67回高分子討論会(札幌), 2018年9月
 - 13) 手木浩平, 木本篤志, 側鎖にケトイミン構造を有するカルバゾール系 π 共役高分子の合成, 第67回高分子討論会(札幌), 2018年9月
 - 14) 宇野直暉, 田橋正浩, 高橋 誠, 中村重之, 原田隆史, 池田 茂, 吉野賢二, 後藤英雄, 塗布熱処理法によって成膜したプリカーサ膜と硫化水素を用いて作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 膜の特性におよぼす硫化開始温度の影響, 第79回応用物理学会秋季学術講演会(名古屋), 2018年9月19日
 - 15) 宇野直暉, 田橋正浩, 高橋 誠, 中村重之, 原田隆史, 池田 茂, 吉野賢二, 後藤英雄, 塗布熱処理法によって成膜したプリカーサ膜と硫化水素を用いて作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 膜の特性におよぼす硫化開始温度の影響, 第79回応用物理学会秋季学術講演会(名古屋), 2018年9月19日
 - 16) I. Abdellaoui, M. Remeika, S. Ikeda, T. Kawaguchi, M. M. Islam, T. Maeda, T. Kusumoto, T. Wada, C. Budich, T. Sakurai, Effect of Zirconium Doping on the Structural and Optical Properties of BiVO_4 , 第79回応用物理学会秋季学術講演会(名古屋), 2018年9月21日
 - 17) S. Ikeda, F. Jiang, T. H. Nguyen, and T. Harada, "Solar Cell and Photoelectrochemical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Fabricated by Wet Chemical Techniques", *Nano-Micro Conference 2018 (NMC2018)*, Jeju (17, Dec. 2018) (invited)
 - 18) T. Kawaguchi, Y. Higuchi, N. Kawasaki, T. Harada, M. Remeika, M. M. Islam, T. Sakurai, S. Ikeda, "Impacts of Zr-doping into Crystalline Lattices of Bismuth Vanadate Powder and Thin Film on Their Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties", *Nano-Micro Conference 2018 (NMC2018)*, Jeju (17, Dec. 2018)
 - 19) T. Kawaguchi, T. H. Nguyen, T. Harada, S. Nakanishi, M. Higashi, R. Abe, and S. Ikeda, "Silver-incorporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin film as An Absorber for Solar Cells and A Cathode for Photoelectrochemical Water Splitting", *Nano-Micro Conference 2018 (NMC2018)*, Jeju (17, Dec. 2018)
 - 20) A. Kimoto, "Multilayer organic photovoltaic devices fabricated by electrospray deposition technique", *International Symposium on Solar Energy Materials*, Kobe (25, Jan. 2019) (invited)
 - 21) A. Kimoto, Y. Tajima, "Donor-acceptor-type low bandgap polymer carrying phenylazomethine moiety as a metal collecting pendant unit", *International Symposium on Solar Energy Materials*, Kobe (25, Jan. 2019)
 - 22) T. Kawaguchi, T. H. Nguyen, T. Harada, S. Nakanishi, M. Higashi, R. Abe, and S. Ikeda, "Silver-incorporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin film Utilized for Solar Cells and Photoelectrochemical Water Splitting", *International Symposium on Solar Energy Materials*, Kobe (25, Jan. 2019)
 - 23) T. Kawaguchi, Takashi Harada, Y. Higuchi, N. Kawasaki, T. Harada, M. Remeika, M. M. Islam, T. Sakurai, S. Ikeda, "Impacts of Zr-doping into Crystalline Lattices of BiVO_4 Powder and Thin Film on Their Photocatalytic and Photoelectrochemical Activities", *International Symposium on Solar Energy Materials*, Kobe (25, Jan. 2019)
 - 24) K. Tajima, I. Abdellaoui, M. Remeika, S. Ikeda, T. Kawaguchi, M. M. Islam, T. Maeda, T. Kusumoto, T. Wada, C. Budich, T. Sakurai, "Enhanced Photocatalytic Activity of Monoclinic BiVO_4 via Zr doping", *International Symposium on Solar Energy Materials*, Kobe (25, Jan. 2019)
 - 25) M. Takeuchi, A. Nagaoka, S. Ikeda, K. Yoshino, "Growth and Characterization of CuSbS_2 Bulk Crystals", *International Symposium on Solar Energy Materials*, Kobe (25, Jan. 2019)
 - 26) I. Abdellaoui, K. Tajima, M. Remeika, S. Ikeda, T. Kawaguchi, M. M. Islam, T. Sakurai, Relationship Between Synthesis Temperature and The Photocatalytic Activity of BiVO_4 , 第66回応用物理学会春季学術講演会(東京), 2019年3月9日
 - 27) 藤田わかば, 川口誉人, 竹内麻奈人, 吉野賢二, 野瀬嘉太郎, 原田隆史, 池田 茂, 光電気化学エネルギー変換への応用を目的とする CuGaSe_2 バルク結晶の合成, 第66回応用物理学会春季学術講演会(東京), 2019年3月10日(ポスター)
 - 28) 田橋正浩, 高橋 誠, 後藤英雄, 中村重之, 神保和夫, 片桐裕則, 原田隆史, 池田 茂, 吉野賢二, スピンコート Cu-Zn-Sn プリカーサ膜と硫化水素で作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 太陽電池の変換効率, 第66回応用物理学会春季学術講演会(東京), 2019年3月10日(ポスター)
 - 29) 田橋正浩, 高橋 誠, 後藤英雄, 原田隆史, 池田 茂, 吉野賢二, スピンコート Cu-Zn-Sn プリカーサ膜とジメチルセレンを用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2$ 膜の作製, 第66回応用物理学会春季学術講演会(東京),

2019年3月10日（ポスター）

30) 池田 茂, 藤田わかば, 川口誉人, 原田隆史, 永岡 章, 吉野賢二, Cu(InGa)Se_2 バルク結晶を利用した光電極の作製, 第66回応用物理学会春季学術講演会（東京）, 2019年3月10日（ポスター）

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）