

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
豊橋技術科学大学	助教	Khoo Pei Loon

研究テーマ

高電圧陽極分極による直立ナノワイヤ酸化銅光活性層の電気化学形成

研究報告

1. 研究の背景と目的

低コストCu₂O/ZnO酸化物太陽電池の短絡電流密度や外部量子効率の向上においては、光吸収活性層の拡大が重要である。CO₂排出量の大规模削減には、再生可能エネルギーの中でも特に太陽光エネルギーの有効活用が欠かない。本研究課題では、超低コスト高電圧陽極分極によりCu₂O直立ナノピラーアレイ(Vertical Anodized Nanopillar Array, 以下VANA)の形成技術を確認し、ナノ構造導入による光吸収活性層の拡大による高短絡電流密度化・高効率化を達成し、その学理を明らかにすると共に、高電圧陽極分極による酸化物ナノピラー形成機構を明らかにすることを目的とする。

2. 研究成果および考察

本研究では、まずヘテロエピタキシャル成長を利用することで<111>Au 基板上に直立 Cu₂O を形成する。これにより直立界面を有する Cu₂O 薄膜を獲得することができる。それから pH 操作及び高電圧陽極分極を用いて熱力学的に予想されたルートを辿らせることで、表面エネルギーの高い粒界を優先的にエッチングし、Cu₂O 直立ナノピラーを形成できると予想した。形成した直立ナノピラーの構造および光電気化学的特性の評価を行い、光カソード材としての性能を調査した。陽分極の条件に関して、印加電圧を 5, 10, 15 V vs. Pt に対し、それぞれ時間を Au 基板が露出するまで 2, 3, 10 min で行った場合の結果を Fig.1 に示す。製膜だけの試料は Cu₂O(111)および Au(111)に由来するピークが、それぞれ 36.6, 38.2°に確認でき、<111>に優先配向した Cu₂O 薄膜が形成されていると分かる。これは、Au(111)と Cu₂O(111)との格子不整合が~4.7%と低いため、ヘテロエピタキシャル成長によるものだと考えられる(Izaki, M., et al., *Thin Solid Films*, 2012, 520, 1779-1783).

陽分極をおこなっても XRD プロファイルは変化しなかったことから、陽分極を行っても直立した Cu₂O が形成されたままであることが分かる。Fig.2 に各試料の表面および断面の FE-SEM 像を示す。製膜のみ行った試料の FE-SEM 像から、柱状結晶粒が直立して均一に形成することで膜が形成されていることが確認できた。この時の膜厚は約 4 μm であった。陽分極を行った試料の表面の FE-SEM 像より、どの条件においても結晶の粒界に沿ってエッチングされていた。この時の平均粒径は 0.20~0.28 μm であった。また、断面の FE-SEM 像より、エッチング痕は粒界に沿うかたちで基板まで到達しており、平均膜厚は 3.74~3.78 μm と、陽分極を行う前との変化は小さいことが確認できた。このことから、粒界が優先的にエッチングされていることが分かる。膜表面が均等にエッチングされるのではなく粒界が優先的にエッチングされたのは、粒界は比較的能量が高いことに起因していると考えられる。また、表面で露出していると考えられる(111)は非極性面であり、エネルギーが比較的低いため(品川 勉, *表面技術*, 2016, 67(4)), 側面の方がエッチングの進行が早く、VANA-Cu₂O が形成されたのではないかと考える。

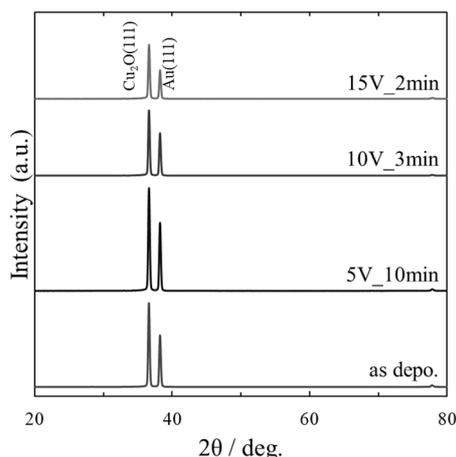


Fig. 1 XRD profiles of the as-deposited, anodic polarized at 5 V for 5 min, 10 V for 3 min, and 15 V for 2 min.

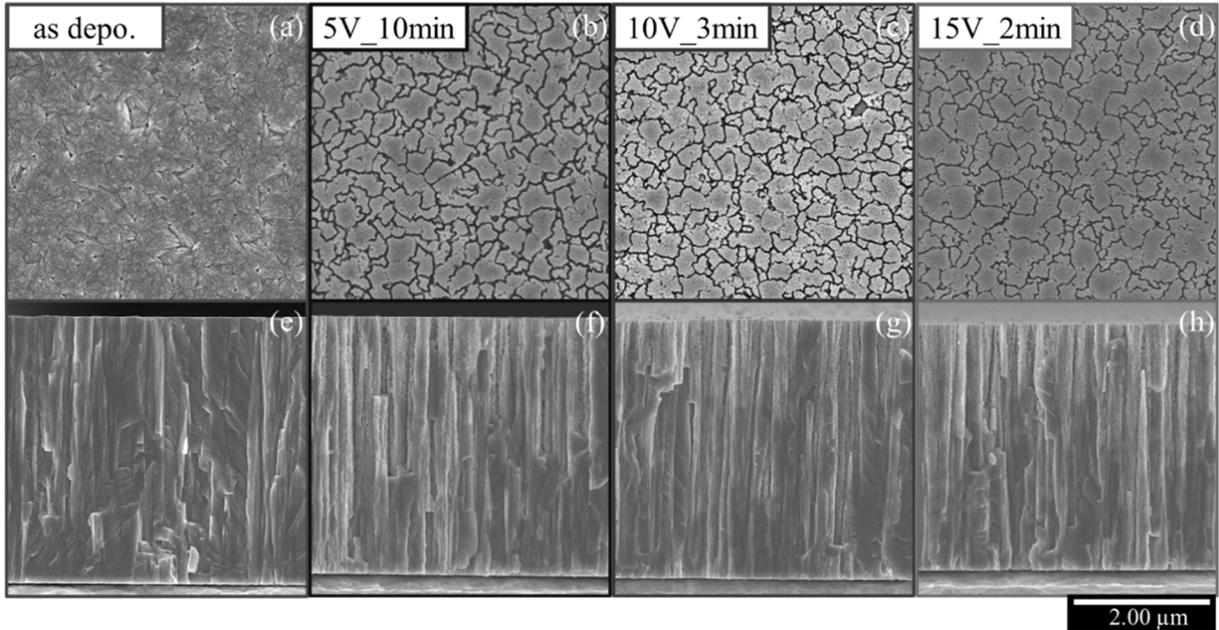


Fig. 2 Surface and cross-sectional FE-SEM images of the as-deposited, anodic polarized at 5 V for 5 min, 10 V for 3 min, and 15 V for 2 min.

反射率を含む光学評価は Fig. 3 に示す。製膜のみの試料では Cu_2O に由来する吸収端が約 650 nm に確認できた。陽分極を行った試料は、製膜のみの試料より反射率が大きく低下した。これは直立ナノピラーが形成したことにより、界面で光の屈折や反射し、膜内部に閉じ込めることができたのではないかと考える。また、約 650 nm に Cu_2O 由来の吸収端が確認でき、XDR の結果に一致しているが、約 900 nm に CuO 由来と思われる吸収端が確認できた。また、 $(ah\nu)^{\frac{1}{2}} \propto (E - E_g)$ の関係式より、 $(h$ はプランク定数、 E_g はバンドギャップ、振動数 $\nu = c(\text{光速})/\lambda(\text{波長})$) 求められた吸収係数 α とエネルギー E の関係を示す Tauc プロットから算出したバンドギャップエネルギーの値は、それぞれ 1.98, 1.8, 1.8 及び 1.8 eV だった。これらの値は、 Cu_2O において報告されているものと同等であり、これらの結果からも Cu_2O の形成が確認された。各試料の XPS プロファイル結果より算出したオージェパラメータの値から (Khoo, P.L. et al., *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2020, 920 012028), 製膜のみの試料のオージェパラメータが 1848.00 であり、 Cu_2O 固有の値 1848.2 と近似していることから、表面は Cu_2O であることが分かる。一方、陽分極を行った試料は 940~946 eV に CuO 固有のサテライトピークを有していること、またオージェパラメータが 5, 10, 15 V それぞれに対し 1851.30, 1850.90, 1851.50 であり、 CuO 固有の値である 1851.5 に近似していることから、ピラーの最表面のみは CuO で覆われていることが分かった。これは光学評価の結果と一致した。

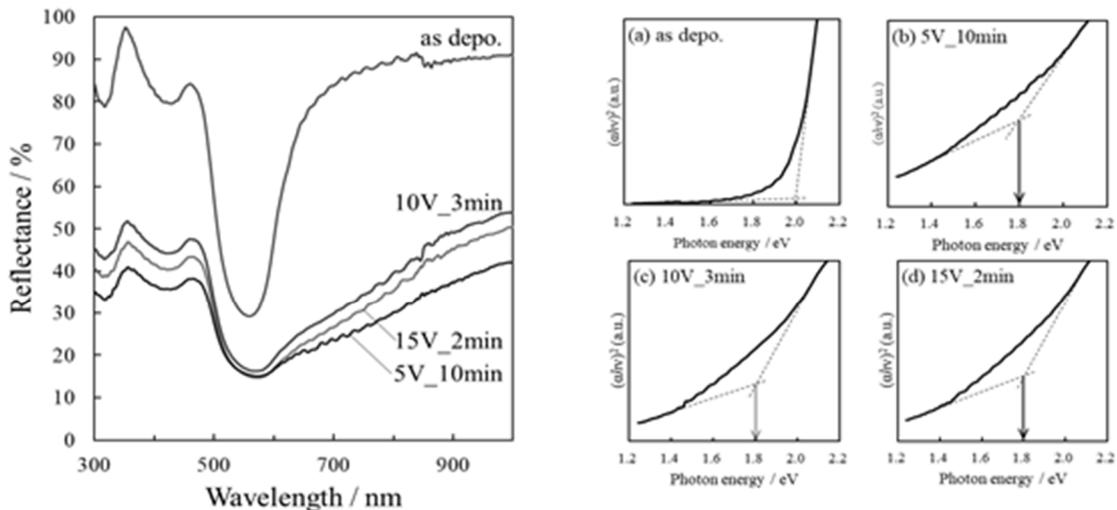


Fig. 3 Reflectance % of as-deposited Cu_2O , and Cu_2O anodic polarized for 10 V_3 min, 15 V_2 min, 5 V_10 min (left), and their respective Tauc Plot for bandgap estimation (right). The absorption coefficients were used for calculation of the refraction for FDTD analysis.

以上の結果から、陽分極の電圧は明らかに酸素発生電位を超える場合、電位-pH 関係より電圧に依存せず同様な粒界エッチング傾向が得られた。しかし最表面においては CuO が形成される。エッチング時間及び大面積陽分極を考慮した結果、印加電圧を 10 V に固定し、時間を 1~8 min に変化させて陽分極を行うことで、VANA Cu₂O を形成した。

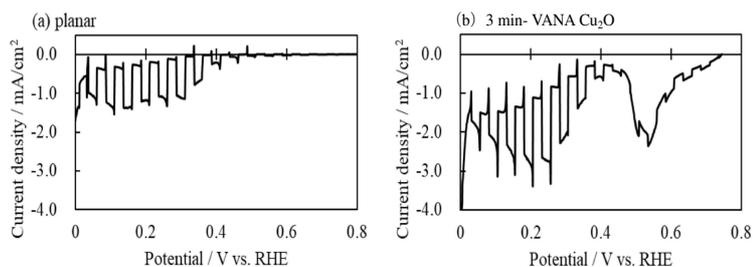


Fig. 4 PEC characterization of planar Cu₂O (a) and 3 min anodized VANA Cu₂O (b)

Fig.4に、平坦な Cu₂O 及び 3 min 陽分極で形成された VANA-Cu₂O の 5 秒ごとに AM1.5 G 光照射のオン/オフを繰り返して測定した PEC 結果を示す。光の照射に応じて電流密度が増加したことから、Au 基板上に形成した Cu₂O 薄膜は、平坦膜でも VANA でも p 型半導体としての応答を示し、光カソードとして機能することが確認された。また全ての条件においても 0.2 V vs. RHE の時に大きな電流密度の値を示した。平坦膜に比べ、VANA-Cu₂O は電流密度が向上していることが分かった。特に、陽分極時間が 1~3 min における電流密度は -2.6 ~ -2.9 mA/cm² と、他の条件より大きな電流密度の値を示した。この値は、過去に報告されている 0.40 V vs. RHE 電位における酸化銅ベースの光電陰極について報告された最高値 3.15 mA/cm² に迫るものである (Yang Yang, Di Xu, Qingyong Wu and Peng Diao. *Scientific Reports*, 2016, 6, 35158)。これにより、VANA 形成が光電気化学特性の向上に非常に有効であることが分かった。この傾向については、VANA の形成により表面積が大幅に拡大し、より吸光度が向上し、光の閉じ込め効果が向上することが起因していると考えられる。これにより、同一の有効面積に対し、平坦膜に比べてより多くの光電変換ができたと考えられる。本経費で導入した Ansys Lumerical FDTD を用いて、FESEM 像から VANA 立体シミュレーションオブジェクトを構築し、光学評価より得られた屈折率を含む情報を基づき電磁波の伝播をシミュレーションした結果、VANA はエッチングによる粒界の形成により光誘導効果があることが分かったことから、PEC の光電流の増加に寄与すると考えられる。

光の照射に応じて電流密度が増加したことから、Au 基板上に形成した Cu₂O 薄膜は、平坦膜でも、直立ナノピラー膜でも p 型半導体としての応答を示し、光カソードとして機能することが確認された。直立ナノピラー形成により、Cu₂O 膜の表面積が大幅に拡大した共に VANA 構造により光閉じ込め効果に起因すると考えられる。本研究では陽分極時間が 3 min が最も電流密度が高く、光カソードとして最適だった。

3. 将来展望

本実験より、陽分極を用いて Cu₂O 薄膜の構造制御をすることができ、直立ナノピラーを形成することができた。この構造により、より多くの光を閉じ込めることができ、光電変換効率の向上が期待でき、実際、PEC 測定による性能の向上は確認できた。これに最適な保護層や触媒の形成により、光電流密度のさらなる増加が可能であり、光カソードとしてさらに優れた性能を示すと予測される。以上より、VANA Cu₂O を用いることで、Cu₂O を用いた積層体のさらなる光電気化学特性の向上や、水の電気分解による水素生成用の光カソードへの利用が期待でき、太陽電池などの VANA 光活性層を構築することにも貢献できる。

4. 研究発表

これらの結果の一部は、国内学会日本金属学会第2回「結晶性材料の結晶配向評価および結晶方位解析技術研究会」に「Nanostructure Oxides Prepared Electrochemically Using <111>-oriented Heteroepitaxial Thin Films」と題して発表した。

また、結果の一部は国際招待講演4th International Conference on Material Science & Technologyにて「Electrochemically-prepared Nano-pillar Cuprous Oxide Photoactive Layer」と題しまして口頭発表をした。

成果はACSへ投稿する予定である。