

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：34506

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K19033

研究課題名(和文) サイズ選択近接昇華プロセスの開発と高機能水分解光電極への応用

研究課題名(英文) Development of Size-Selective Close-Spaced Sublimation Process and its Application to High-Performance Photocathodes for Water Reduction

研究代表者

池田 茂 (Ikeda, Shigeru)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号：40312417

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：気相-固相間の平衡における昇華点降下現象を実証し、この現象を活用することで、ナノ構造が制御された機能性材料を開発することを目指した。昇華性化合物半導体として硫化スズ(II)を、ポラスアルミナ膜の規則性細孔内に選択充填させる検討を進め、細孔に優先して凝華が生じることを示唆する結果を得た。また、研究を進める中で、単結晶粒子の表面にナノサイズのステップ構造を形成させる方法、さらにそれによって水分解光触媒活性が飛躍的に向上することを見出した。また、昇華性半導体であるZnTe薄膜を使った光電気化学水分解についても研究を進め、中間バンドを介した2光子吸収による水素発生を示唆される結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

昇華したSnSの結晶化をナノ細孔中の空間だけで生じさせるには、気相-固相間の毛細管凝縮を生じさせる必要がある。これは、気相-固相平衡を取り扱う原理的課題であり、その実証には熱力学データから算出されるSnSの昇華曲線を参照しつつ、温度、圧力条件などを最適化する検証実験を要するが、達成されれば、多様な昇華性化合物の高結晶性かつ高純度なナノ構造体を創出する革新的な手法となると考えられる。また、ここで得られたナノ構造制御による光電極および光触媒の高機能化は、いまだ社会実装されていないそれらの系を、実装に近づけるための一つの方向性を示す成果であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Purposes of this work are demonstration of sublimation point depression phenomenon in the equilibrium between the gas and solid phases and its applications for developing functional materials with controlled nanostructure. Firstly, investigations of the selective filling of tin(II) sulphide as a sublimable compound semiconductor into the ordered pores of a porous alumina membrane were carried out; several experimental results suggest the occurrence of preferential condensation in the pores of the porous alumina membrane. In the course of our research, we also found a method for forming nanosized step structures on the surface of single-crystalline oxide particles; this induced appreciable improvements of photocatalytic activity for overall water splitting. We also studied photoelectrochemical water splitting using ZnTe thin films, which are sublimable semiconductors, and obtained results suggesting hydrogen generation via two-photon absorption through intermediate bands.

研究分野：化合物半導体の構造制御とその光電気化学応用

キーワード：化合物半導体 昇華性 ナノ構造制御 半導体光電極 光エネルギー変換

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 毛細管内での気体の沸点が細孔外の沸点よりも低下することで生じる毛細管凝縮は、毛細管内の液体の表面張力から導かれるケルビン式で表され、これは、気相-液相間の平衡に適用される。一方、気相-固相間の平衡、すなわち、毛細管内で昇華点の降下現象は、分子動力学シミュレーションによってナノ細孔内での昇華曲線の低圧側へのシフトが報告されている (H. Kanda et al., *J. Chem. Phys.* **126**, 054703 (2007)) が、実気体を用いた報告例はない。

(2) p 型半導体薄膜を光カソードとして用いた光電気化学的な水分解は、太陽光による水分解(水素および酸素の同時発生)が実証されている数少ない反応系であり、それには太陽電池の光吸収層として使われているいくつかの p 型化合物半導体からなる平坦平滑な薄膜が利用されてきた。しかし、現在までに到達されている太陽エネルギー変換効率は 4% に満たず (K. Domen et al., *Energy Environ. Sci.* **11**, 3003 (2018))、実用的な太陽エネルギー変換技術とするには、薄膜太陽電池技術の転用ではなく、材料面でも構造面でも水分解に特化した光カソードの設計が必要である。申請者はこれまでの実験から、薄膜太陽電池で用いられる平坦平滑な表面構造よりも、光生成したキャリアがその場で反応でき、なおかつ、その反応サイト(表面積)が広くとれる形状とした方が水分解のような湿式系には有利であるとの作業仮説を得た。電極表面に到達した電子が表面に担持された触媒によって水を還元するのであるから、表面積効果は当然予想されるが、高結晶性が保持された状態で電極(光カソード)に表面積を稼ぐためのポーラス構造をつくる方法には適当なものがなく、作業仮説に基づいた系統的な実験を進めることができていなかった。

## 2. 研究の目的

(1) 昇華性をもつ p 型半導体の一つである硫化スズ(II) (SnS) を、陽極酸化ポーラスアルミナ膜 (APAM) の細孔内に選択充填させることで、昇華点降下を実証する。また、ほかの昇華性 p 型半導体である CdTe および ZnTe に本手法を応用することで、高効率水分解光カソードを合成するための p 型化合物半導体のナノ構造形成の新しい手法として確立する。

(2) SnS 原料の合成過程で用いてきた融液(フラックス)を利用する結晶化プロセスを酸化物半導体粒子に適用し、ナノ構造が制御された酸化物半導体をベースとする光触媒を合成する。

(3) 昇華性 p 型化合物半導体をベースとする光電極を作成し、量子効果等のユニークな特性を有する水分解光カソードとしての応用を図る。

(4) p 型化合物半導体の界面ナノ構造制御によって、水分解光カソードとしての機能向上を目指すとともに、水分解利用に特化した光電極の設計指針を得る。

## 3. 研究の方法

(1) SnS は太陽光利用に適切な直接ギャップ (1.3 eV) を持つ p 型半導体であり、薄膜太陽電池への応用が広く研究されてきた。しかし、SnS はその組成が単純であるにも関わらず結晶クオリティの高い安定相(斜方晶)SnS を得るのは容易でなく、多くの場合、多形や不純物を含む薄膜が用いられてきた (R. D. Tilley et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 15990 (2009) 他)。申請者らは最近、硫黄 (S) に対して Sn が過剰な組成 (Sn>S 組成) の原料を高温熱処理して得られる斜方晶 SnS と金属 Sn との混合試料 (SnS;Sn) をソースとして、SnS と Sn との蒸気圧差を利用して SnS のみを昇華させることで、高純度な斜方晶 SnS 薄膜が得られることを見出した(図 1)。本研究では、この

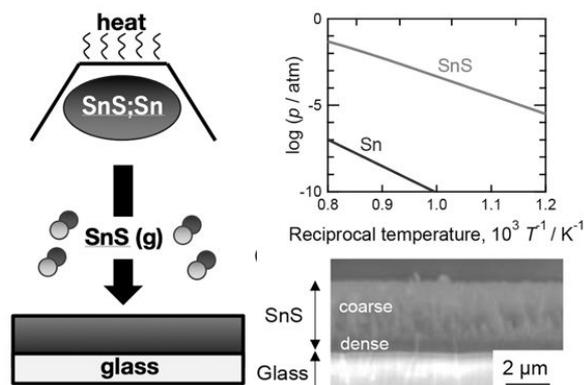


図 1 SnS 薄膜の形成プロセス

手法を用いて陽極酸化ポーラスアルミナ膜 (APAM) の細孔内に SnS 結晶を選択的に昇華(凝華)させることで、高品質な斜方晶 SnS からなるナノロッドの作製を試みた。石英アンブルに SnS;Sn と APAM を真空封入し、温度を変化させて、細孔内での選択凝華条件を調査した。

(2) チタン酸ストロンチウム (SrTiO<sub>3</sub>) をベースとした光触媒はフラックス処理とアルミニウムイオン (Al<sup>3+</sup>) ドーピングによるバルク構造の制御および表面触媒サイトの最適化を行うことにより、紫外光領域 (λ = 365 nm) で 100% に近い見かけの量子収率 (AQY) を示すことが報告さ

れている ( K. Domen et al., *Nature*, **581**, 411 (2020) )。これを受けて、高 AQY の SrTiO<sub>3</sub> 光触媒の再現を試みたが、高 AQY の再現は容易ではなく、新たな合成条件の検討が必要であると考えられた。ここでは、新たなドーパントの探索を中心に調査を行った。

(3) 昇華性半導体の一つである ZnTe は、バンドギャップ 2.26 eV の直接遷移型半導体であり、伝導帯下端が水の還元電位よりも高エネルギー側に位置する p 型半導体である。また、ZnTe 中に電気陰性度の大きく異なる酸素をわずかに添加した ZnTe<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> ( ZnTeO ) は、ZnTe の伝導帯と O に起因する局在準位との間で生じるバンド反交差作用により、中間バンド(E-)と上部バンド(E+)が形成され、計 3 つの光学遷移過程を創出できることから、高効率な水素発生光電極としての応用が期待できる。本研究では、分子線エピタキシー ( MBE ) 法を用いて作製した ZnTe および ZnTeO 薄膜について、2 つの n 型薄膜層 ( n-ZnO および n-ZnS ) で表面修飾し、光電気化学特性の違いを評価した。

(4) CuGaSe<sub>2</sub> のバンドギャップは太陽電池に用いられている CIGS の E<sub>g</sub> ( 1.1 eV ) と比較して大きくなる ( 1.7 eV ) ことから、タンデム型および多接合型太陽電池のトップセルの光吸収層としての応用が期待されている ( S. Ishizuka, *Phys. Status Solidi A*, **216**, 1800873 (2019) )。一方、CuGaSe<sub>2</sub> を水分解水素発生の光電極として利用する試みは、太陽電池への応用やほかの Cu カルコパイライト化合物薄膜に関する研究に比べると少なく、有意な水分解水素発生が達成された例は限られていた。CuGaSe<sub>2</sub> をベースとする太陽電池の高機能化に関する最近の検討の中で、CdS-CuGaSe<sub>2</sub> 界面に CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> 等からなる Cu 不足層 ( CDL ) を積極的に導入することで、特性が向上することが明らかにされている ( S. Ishizuka, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 133901 (2021) )。ここでは、同様の促進効果を狙って、異なる厚さの CDL で被覆された多結晶 CuGaSe<sub>2</sub> 薄膜 ( CDL/CuGaSe<sub>2</sub> ) を多元蒸着法により成膜し、さらにそれを Pt 微粒子と n 型 CdS 層 ( Pt-CdS ) によって表面修飾した薄膜を用いて、HC-STH や光カソード電流のオンセット電位に与える CDL 層の影響を調査した。

#### 4. 研究成果

(1) SnS;Sn と APAM を真空封入した石英アンブルについて、各種温度に保持した電気炉内で 12 h 静置したところ、600 °C 以下の温度では、アンブル内に変化がみられず、それ以上の温度の処理で APAM 試料への SnS の析出が観察された。しかしながら、そのような条件では、APAM のシリンダー細孔内への選択的な SnS の析出が生じていないことが確認された。そのため、石英アンブルの加熱温度に温度傾斜を加える、すなわち、SnS;Sn に対して APAM が相対的に低温になるように、石英アンブル形状の変更、電気炉 ( 電熱線 ) の配置を変化させて実験を行った結果、SnS;Sn の温度が焼 700 °C、APAM 部分の温度が 約 600 °C の条件で ( APAM が形成されている ) 膜表面に析出した SnS に比べて、APAM の細孔内により多くの SnS が形成されていることが示唆される結果が得られた。

(2) SrTiO<sub>3</sub> に対する各種ドーパントを探索した結果、既報の Al<sup>3+</sup>、Sc<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup> において優れた活性の向上は見られたが高い AQY の実現には至らなかった。そのため、これらのドーパントを共ドーピングすることを試みた結果、Mg<sup>2+</sup> と Sc<sup>3+</sup> を共ドーピングした試料 ( Mg,Sc-SrTiO<sub>3</sub> ) のみ AQY が飛躍的に向上し、365 nm で 66 %、310 nm で 81 % と本研究中では最高の値を示した。SEM によって表面形状を観察すると、この Mg,Sc-SrTiO<sub>3</sub> において、プレーンな (100) 面とこれからなるナノステップ構造で構成された特異な形状をしていた。水素発生および酸素発生触媒を担持させたあとの試料についての表面観察を行った結果を踏まえると、プレーンな (100) 面が水素発生サイト、ナノステップ構造が酸素発生サイトとして働くことで、効果的に生成キャリアが分離された結果、高 AQY が達成されたと推察された ( 図 2 )。

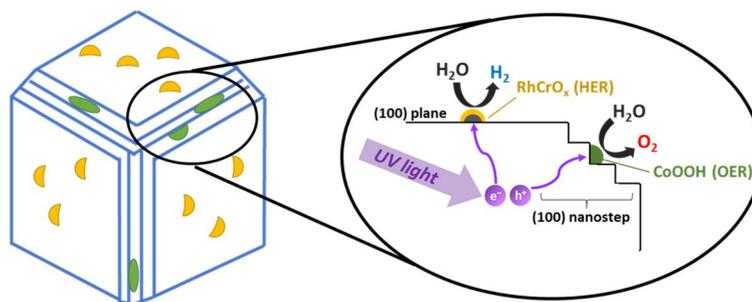


図 2 Mg,Sc-SrTiO<sub>3</sub> 光触媒上での推定水分解反応機構

(3) n-ZnS と ZnTe の積層膜について、ZnTe 膜厚を変化させた試料の光電気化学特性を評価した結果、ZnTe の膜厚は比較的厚い方が水素発生を起こしやすいと考えられる結果が得られ、この薄膜では定常的な水素の発生が可能であることも確認できた。また、ZnTeO について、中間バンドを介した二段階光吸収電流を赤外 ( IR ) 光照射の有無による外部量子効率 ( EQE ) の変化量 ( ΔEQE ) で評価した結果、n-ZnO 層で修飾した ZnTeO 薄膜において、二段階光吸収電流に対応する ΔEQE 特性を示した。

(4)  $\text{CuGaSe}_2$  をベースとする光電極において、CDL を含まない光電極の結果と比較すると、CDL を導入した薄膜で顕著な光電極特性の向上がみられた。図 3 に示す  $\text{CdS}$ 、CDL ( $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  を想定する)、 $\text{CuGaSe}_2$  のバンド端エネルギーの相対位置から考えると、n 型である  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  が挿入されることで、 $\text{CuGaSe}_2$  で生成した正孔の  $\text{CdS}$  側への拡散をブロックするとともに、 $\text{CdS}$  側に注入された電子の空間的な距離が CDL によって広がる効果によって、 $\text{CdS}$ - $\text{CuGaSe}_2$  接合界面で起こるキャリア再結合が抑制され、上記の特性が向上したものと考えられる。また、厚い CDL 層による入射光の吸収によって効率が低下したことから、CDL の厚さを薄くして、 $\text{CdS}$  の厚さを厚く (120 nm) した光電極を作成し、Pt 微粒子を担持させてから光カソード特性を評価したところ、7% を超える HC-STH を達成した。

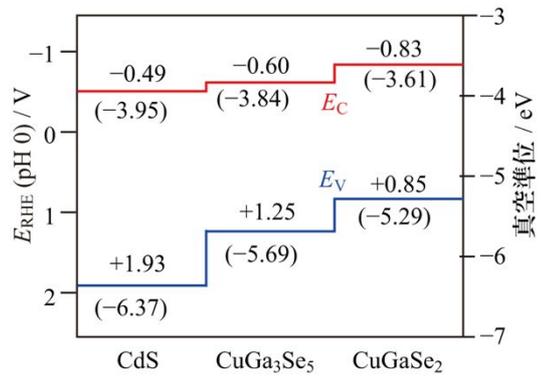


図 3  $\text{CdS}$ 、 $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ 、 $\text{CuGaSe}_2$  のバンド端エネルギー

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 S. Ikeda	4. 巻 40
2. 論文標題 Copper-based kesterite thin films for photoelectrochemical water splitting	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 High Temp. Mater. Process.	6. 最初と最後の頁 446-460
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1515/htmp-2021-0050	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 S. Ishizuka, R. Okamoto, S. Ikeda	4. 巻 9
2. 論文標題 Enhanced performance of ternary CuGaSe <sub>2</sub> thin-film photovoltaic solar cells and photoelectrochemical water splitting hydrogen evolution with modified p-n heterointerfaces	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Adv. Mater. Interfaces	6. 最初と最後の頁 2201266
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.202201266	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 T. Tanaka, R. Tsutsumi, T. Yoshinaga, T. Sonoyama, K. Saito, Q. Guo, S. Ikeda	4. 巻 13
2. 論文標題 Effect of heterojunction structures on photoelectrochemical properties of ZnTe-based photocathodes for water reduction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 RSC. Adv.	6. 最初と最後の頁 575-583
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2RA06301H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 R. Okamoto, R. Tomizawa, T. Masuda, K. Nakatani, A. Kimura, S. Ikeda	4. 巻 2022
2. 論文標題 Effects of additions of rare earth oxides on activity of SrTiO <sub>3</sub> -based photocatalysts for overall water splitting	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Ternary Multinary Compd.	6. 最初と最後の頁 1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.57386/tmc.2022.0_1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 S. Ikeda, W. Fujita, R. Katsube, Y. Nose, H. Suzuki, R. Abe, K. Yoshino	4. 巻 454
2. 論文標題 Crystalline-face-dependent photoelectrochemical properties of single crystalline CuGaSe <sub>2</sub> photocathodes for hydrogen evolution under sunlight radiation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Electrochim. Acta	6. 最初と最後の頁 142384
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2023.142384	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Ikeda, R. Okamoto, A. Kimura, Y. Nakayasu, A. Yamakata, R. Tomizawa, T. Masuda, K. Nakatani	4. 巻 8
2. 論文標題 An efficient particulate photocatalyst for overall water splitting based on scandium and magnesium co-doped strontium titanate	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Sustain. Energy Fuels	6. 最初と最後の頁 202-209
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3SE01408H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 X. Du, I. Sumiyoshi, Y. Nose, S. Ikeda
2. 発表標題 Control of size and faceting of emerging tetrahedral -SnS particles
3. 学会等名 34th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-34) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 園山天暉, 齊藤勝彦, 郭 其新, 池田 茂, 田中 徹
2. 発表標題 ZnTe <sub>0</sub> 中間バンド型光電極におけるn型窓層材料の検討
3. 学会等名 2023年応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 X. Du, I. Sumiyoshi, Y. Nose, S. Ikeda
2. 発表標題 Tetrahedral $\text{-SnS}$ particles as photocatalyst for hydrogen production
3. 学会等名 2023年応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岸田 海, 木村 昭, 野瀬嘉太郎, 沈 青, 池田 茂
2. 発表標題 $\text{SrCl}_2\text{-BaCl}_2$ 混合フラックスで処理した $\text{SrTiO}_3$ の水分解光触媒活性
3. 学会等名 2023年応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山口 響, 木村 昭, 野瀬嘉太郎, 池田 茂
2. 発表標題 水熱法により調製した $\text{SrTiO}_3$ 粉末を原料として用いた高活性水分解光触媒の合成
3. 学会等名 2023年応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 S. Ikeda, R. Okamoto, R. Tomizawa, T. Masuda, K. Nakatani
2. 発表標題 Effects of doping of rare earth elements on activity of $\text{SrTiO}_3$ -based photocatalysts for overall water splitting
3. 学会等名 The 31st International Conference on Photochemistry (ICP2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岡本 陸, 富澤亮太, 増田泰造, 中谷好一郎, 木村 昭, 池田 茂
2. 発表標題 SrTiO <sub>3</sub> 水分解光触媒の高機能化-希土類酸化物の添加効果-
3. 学会等名 2022年度多元系化合物・太陽電池研究会年末講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 園山天暉, 齋藤勝彦, 郭 其新, 池田 茂, 田中 徹
2. 発表標題 分子線エビタキシー法によるZnTeO薄膜の成長と光電極への応用
3. 学会等名 2023年応用物理学会春季講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 R. Okamoto, R. Tomizawa, K.-i. Okumura, T. Masuda, A. Kimura, S. Ikeda
2. 発表標題 Effects of rare-earth metal addition on photocatalytic activity of aluminum-doped strontium titanate for overall water splitting
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 R. Okamoto, S. Ishizuka, S. Ikeda
2. 発表標題 Enhancements of photoelectrochemical water reduction properties of CuGaSe <sub>2</sub> thin film-based photocathodes induced by intentional loading of a Cu-deficient layer at the p-n heterointerface
3. 学会等名 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Ikeda
2. 発表標題 Chalcopyrite and Kesterite Compound Thin Films as Active Photocathodes for Water Reduction into Hydrogen Gas
3. 学会等名 73rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡本 陸, 池田 茂, 木村 昭, 富澤亮太, 増田泰造, 奥村健一
2. 発表標題 高活性SrTiO <sub>3</sub> 水分解光触媒の合成: 希土類酸化物の添加効果
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 堤 龍介, 吉永智大, 齊藤勝彦, 郭 其新, 池田 茂, 田中 徹
2. 発表標題 分子線エピタキシー成長によるZnTe光電極を用いた水の還元反応の評価
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Ikeda
2. 発表標題 Photoelectrochemical Applications of Chalcopyrite and Kesterite Compound Thin Films
3. 学会等名 The 4th Energy Future Conference (EF4) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	野瀬 嘉太郎  (Nose Yoshitaro)  (00375106)	京都大学・工学研究科・准教授    (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------