

CuGaSe₂ 単結晶光電極による水の還元反応Reduction of water by CuGaSe₂ single crystal photoelectrode.甲南大¹, 宮崎大², 京都大³, 大阪大⁴○藤田 わかば¹, 吉野 賢二², 勝部 涼司³, 野瀬 嘉太郎³, 原田 隆史⁴, 池田 茂¹Konan Univ.¹, Univ. of Miyazaki², Kyoto Univ.³, Osaka Univ.⁴°Wakaba Fujita¹, Kenji Yoshino², Ryoji Katsube³, Yoshitaro Nose³, Takashi Harada⁴, Shigeru Ikeda¹

E-mail: m1922006@s.konan-u.ac.jp

【はじめに】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[1]。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[2]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。ここでは、単結晶 CuGaSe₂ についての検討結果を報告する。

【実験】石英管中に Cu(4N)、Ga(6N)、Se(5N)の原料を真空封入した。Bridgman 炉を構成する3つのヒーターの最終温度を上部 1020°C、中部 1010°C、下部 1000°C にそれぞれ設定し、モーターを用いてサンプルを 1cm/day の移動速度で下降させ2週間かけて結晶育成した。

Cu 組成の変えた試料 (Cu 組成 : A > B) を2つ合成した単結晶をスライス・研磨して薄片化した試料を、Se 50 mg と真空封入し 750°C でアニールした。その後、裏面に Mo をスパッタし、FTO に固定することで電極化した。電子受容体 (Eu³⁺イオン) を含む水溶液中での光電気化学測定により光電極特性を調べ、水の還元反応は、CBD 法を用いて CdS 層を、光電着法で Pt 微粒子を堆積させ、表面修飾した電極を用いて測定した。

【結果・考察】 Fig.1 (a) に試料 A からなる電極の Eu³⁺イオンを含む水溶液中での間欠光 (AM 1.5G) 照射条件での電流電位特性を示す。この電極では大きくカソード分極した際の暗電流のみが見られ光電流はほとんど観察されなかった。一方、得られた単結晶を Se 蒸気中で熱処理し、電極化した場合、Fig.1 (b) に示すようなカソード光電流が観察された (1.5 mA/cm² at -0.45 V_{RHE})。Bridgman 法で単結晶を合成する際に、アクセプター性の空孔 (V_{Cu}) と、ドナー性のアニオン空孔 (V_{Se}) が生成することが考えられるが、Se 処理を行うことで空孔に Se が挿入され、結晶の p 型特性が向上したことに起因すると推察される。また、Cu 組成が比較的少ない試料 B を Se 蒸気中で熱処理し、電極化したところ Fig.1 (c) に示すようなカソード光電流の増加がみられた (1.75 mA/cm² at -0.45 V_{RHE})。この試料を表面修飾したところ期待通り水の還元反応が進行した。これは Cu 組成が減少することで、アクセプター性の空孔である V_{Cu} が増加したためだと考えられる。

【文献】

[1] K. Domen et. al, *JACS*, 135, 3733 (2013)

[2] 第 66 回 応用物理学会春季学術講演会 10a-PB3-4

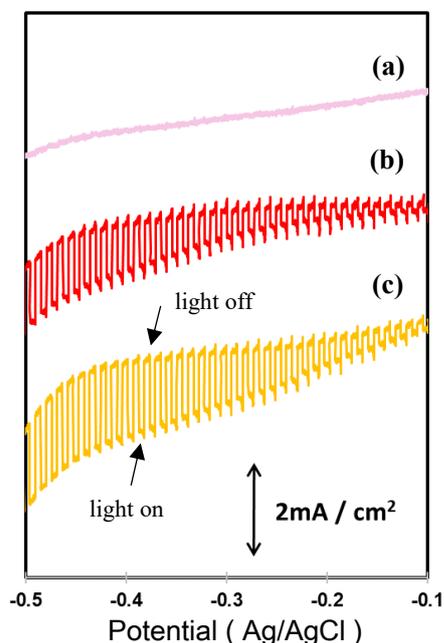


Fig.1 : Eu³⁺を含む水溶液中での間欠光 (AM 1.5G) 照射下での電流電位特性。
(a) 試料 A, Se 処理無 (b) 試料 A, Se 処理有
(c) 試料 B, Se 処理有