光電気化学的に形成した CuO/Cu_2O 積層体の光カソード特性

Photocathode Properties of Photoelectrochemically Constructed CuO/Cu_2O Bi-layers

豊技科大院工 [1]，○(M1)横山 遼河 [1]， Pei Loon Khoo[1]， 伊﨑 昌伸 [1]
Toyohashi Univ. [1], ○Ryoga Yokoyama[1], Khoo Pei Loon[1], Masanobu Izaki[1]
E-mail: yokoyama.ryoga.ja@tut.jp

1. 緒言

環境問題の改善のため，代表的再生可能エネルギーである太陽光を利用した水素生成に関する研究が活発となっている。本研究室では，インタースタック型 Cu_2O/CuO 光電変換層を考案し，両層が光電変換層として機能することを実証した [1] が，CuO 形成に必要な加熱において格子欠陥が生じ，性能低下の要因となった [2]。そこで，Cu-錯体系単一水溶液から電位制御により CuO，Cu_2O ならびにその積層体を光電気化学電位スイッチングにより形成できることを報告した [3]。

本研究は，電位スイッチングにより形成した $CuO-Cu_2O$ 積層体に加熱を行い，構造・光学的性質，光電気化学特性の評価を行い，光カソード特性に及ぼす加熱の効果を検討した。

2. 実験方法

ZnO の製膜には，0.08 mol/L 硝酸亜鉛六水和物水溶液を使用した。ZnO の製膜後，光電気化学電位スイッチングにより，CuO および Cu_2O の製膜を行った。製膜電位はそれぞれ 0.4 V(CuO)，-0.4 V(Cu_2O)とし，電気量は，単層では 1 C/cm^2，積層体では合計が 1 C/cm^2 となるように調整した。基板には FTO ガラスを用いた。加熱は大気雰囲気中で 573，673,773，873 K で 1 時間行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に FTO/ZnO/Cu_2O/CuO ならびに FTO/ZnO/CuO/Cu_2O の FE-SEM 断面像を示す。X 線回折ならびに光吸収曲線より，CuO は単斜晶系格子で禁制帯巾約 1.5 eV，Cu_2O は立方晶系格子で禁制帯巾約 2.1 eV であることを確認した。Fig. 2 に， AM1.5G 照射下の LSV(Linear Sweep Voltammetry)測定による光電気化学特性を示す。CuO,Cu_2O ならびにその積層体は全て，p 型半導体であり，光カソードとして機能した。さらに，積層体化による光電流密度の増強が観察され，特に FTO/ZnO/Cu_2O/CuO では，0.5 V vs. RHE(可逆水素電極)において約-5 mA/cm^2 の光電流密度を示し，Cu_2O 単層の約 25 倍の結果が得られた。この要因として，CuO および Cu_2O 層のバンド構造に基づく水溶液を含めたバンド接続ならびに外部バイアス電圧付加によるキャリア輸送特性が関係していると考えられる。

また，大気加熱により 0.1 V vs. RHE よりも貴な電位領域において光電流密度が増加し，673 K で光電流密度のさらなる増強が確認された。これは，加熱による CuO や Cu_2O 層の欠陥減少による拡散長の向上などが考えられる。

4. 結言

Cu-錯体水溶液から電位スイッチングにより $CuO-Cu_2O$ 積層体を形成し，CuO,Cu2O ならびにその積層体が光カソードとして機能すること，積層化および加熱処理によって光電流密度が増強することが確認された。以上より，新規形成法によるインタースタック型 Cu_2O-CuO 光カソードを用いた低コストかつクリーンな太陽光水分解の実現が大いに期待される。

参考文献

1. 伊﨑，他，特開 2017-083466.
2. M. Izaki, et al., *ACS Appl. Energ. Mater.*, 2(2019), 4833.
3. 伊﨑，横山，他，特願 2019-189642，ACS OMEGA，5(2020)，683.

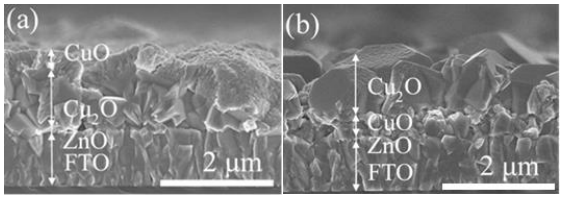

Fig. 1 Cross-sectional SEM images of (a) FTO/ZnO/Cu_2O/CuO and (b) FTO/ZnO/CuO/Cu_2O bi-layres.

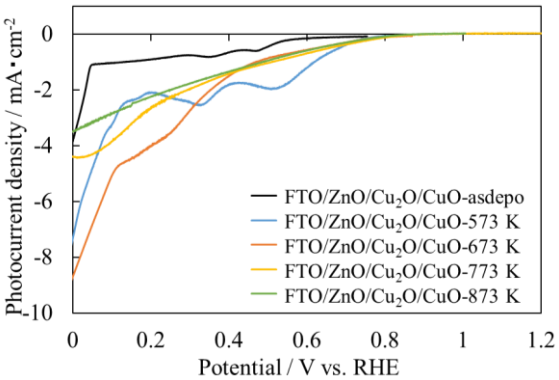

Fig. 2 Photoelectrochemical response under AM1.5 illumination.

© 2021年 応用物理学会