

公益財団法人 川西記念新明和教育財団
2022 年度 研究助成金 研究成果報告書

強誘電体(Pb,La)TiO₃ エピタキシャル薄膜を用いた無バイアス光電気化学反応に関する研究

神戸大学大学院機械工学専攻 助教 グォン サンヒョ

1. 本研究の目的

本研究では、光電気化学的 (photoelectrochemical、PEC) 二酸化炭素(CO₂)還元用光電極の作製を目標とする。光を当てると、フォトカソード側では CO₂ の還元及び H₂ の発生が、フォトアノード側では水が酸化された結果として O₂ の生成が起こされる(図 1)。上記の CO₂ 還元反応(例: 2CO₂ → 2CO+O₂)を無バイアス条件下で実現するため、1.34 V の光ポテンシャルが必要となるが、実際の PEC 反応では、より大きな光ポテンシャルを発生させる光電極を用いることで、安定な過電圧 (η) による PEC 反応が進行する。我々は、フォトカソード材料としてエピタキシャル成長した強誘電体薄膜材料に注目した。強誘電体は大きな自発分極に由来する内部電場を有し、その内部電場によって高い光ポテンシャルを引き出すことが可能である。最近の研究において、安定かつ大きな自発分極を有する(Pb,La)TiO₃ (PLT)強誘電体エピタキシャル薄膜を作製し、その優れた光ポテンシャル(2.42 V)を用いた無バイアス光水分解反応の確認に成功した[1]。この光ポテンシャルは、CO₂ を無バイアス条件下で還元するのに十分だと考えられたため、本研究ではエピタキシャル PLT 薄膜の光ポテンシャル特性は維持しながら、光電流特性を向上させることを目指す。

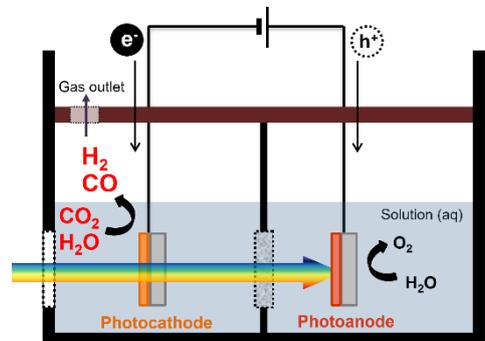


Figure 1. A schematic of PEC reaction.

2. 光電極の作製及び特性評価

2-1. エピタキシャル PLT 強誘電体薄膜の成膜及び結晶構造評価

最近、内部応力を制御したエピタキシャル PbTiO₃ (PTO)強誘電体薄膜が非常に高い強誘電性を示すことが報告された(最大残留分極 236.3 μC/cm²)[2]。しかしながら、本来大きな PTO の c/a 比に起因する内部応力の制御は非常に困難であるため、大抵のエピタキシャル PTO 薄膜は a ドメイン構造かつ多量の欠陥を生成することによって内部応力を緩和する。それらの要因は PTO の光電極应用到に大きな障害となる。以上のことにより、PTO の光電特性を引き出すため、PTO ペロブスカイト構造の A サイト Pb²⁺を La³⁺で置換した PLT が挙げられている。内部応力が緩和され、PTO の構造が安定するのと共に、La の含有量を調整することで B サイト Ti⁴⁺に欠陥が生じ、自発分極の安定性も制御できると期待される。但し、La³⁺の置換量が増えると残留分極は低下される現象があるため、適切な固溶量を見つけ出すことが大事である。

ひとまず、エピタキシャル(Pb_{1-x}La_x)TiO₃ (x=0[PTO], 0.1[PLT])強誘電体薄膜をスパッタ法によって成膜した。単結晶の MgO 基板上に下部電極の Pt を形成し、サンプルを取り出さず連続的に強誘電体 PLT の成膜を行った。それ

Table 1. Deposition conditions.

Substrate : MgO	Pt	PTO & PLT
Temperature (°C)	700	700
Sputter power (W)	100	70
Working pressure (Pa)	0.5	5.0
Gas ratio (Ar:O ₂)	20:0	19.5:0.5

[1] S. H. Kweon, Y. Kamada, T. Harada, S. Nakanishi, Y. Mukouyama, I. Kanno, *ACS Appl. Energy Mater.*, **5**, 2606-2612 (2022).

[2] L. Zhang et. al., *Science*, **361**, 494-497 (2018).

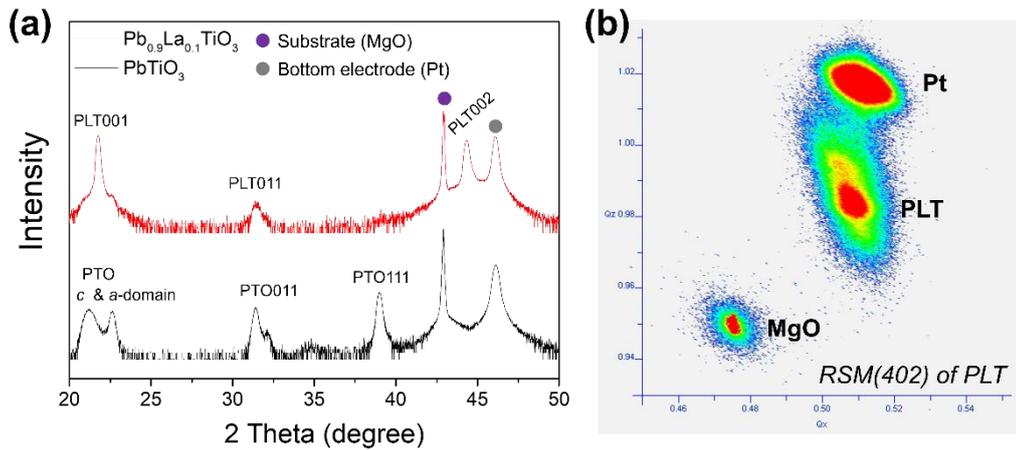


Figure 2. (a) Out-of-plane XRD pattern of PTO and PLT. (b) RSM image of the PLT thin film in the vicinity of (402) reciprocal lattice node.

それぞれの成膜条件を表 1 に示す。12 時間スパッタリングしたところ 520 nm の PLT 薄膜が成膜された。また、成膜された PTO と PLT の結晶構造の評価を行った。面外方向 X-ray diffraction (XRD) パターンと reciprocal space mapping (RSM) 結果を図 2 に表す。図 2(a) の XRD 面外方向回折パターンにより、PTO と PLT が Pt/MgO 上に形成されることが確認できた。PTO の場合は 011 と 111 ピークが強く検出され、a と c ドメインが同等な程度で発達していた。以上のことにより PTO は多結晶成長することが分かった。PTO の c/a 比に起因する内容応力に加えて、薄膜と基板のあいだに格子定数ミスマッチによる相当大きな応力がかかり、それらがエピタキシャル成長を妨げたと考えられる。一方で、PLT において少量の 011 ピークが見られたが、全体的に c 軸に配向していた。更に、図 2(b) の RSM 結果から示されている通りに回折スポットが明瞭に見えるため、PLT 薄膜は c 軸優先配向のエピタキシャル成長したことが分かる。

次に、成膜時のガス圧力の変化がエピタキシャル PLT 薄膜の結晶構造に与える影響を観察した(図 3)。0.5 Pa で成膜を行うと a ドメインの割合が高くなり、011 並びに 111 方位の結晶が大量発生する。一方で圧力を 50 Pa に上げると、001 ピークが抑えられることが見られた。従って、5-10 Pa の圧力条件がエピタキシャル PLT 薄膜の作製において重要な因子になることが分かった。

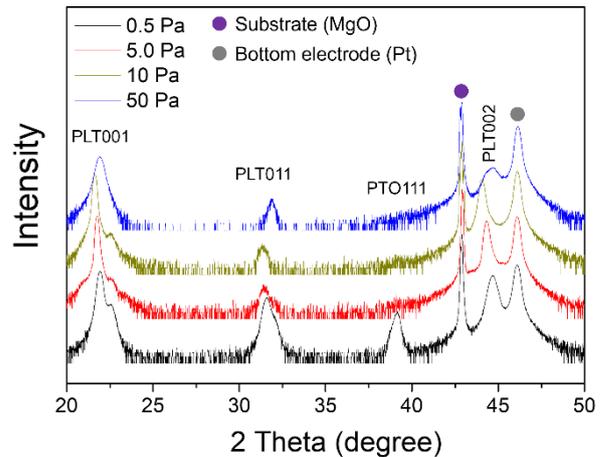


Figure 3. XRD patterns of epitaxial PLT thin films deposited under various working pressures.

2-2. エピタキシャル PLT 強誘電体薄膜の PEC 特性評価及び CO₂ 還元能力確認

各研究の目的と各研究グループの事情によることだが、一般的な CO₂ 還元実験は重炭酸イオン (HCO₃⁻) が含まれており、中性に近い NaHCO₃ や KHCO₃ などの水溶液中で実施される。例を挙げた溶液の中には溶存 CO₂ が沢山存在し、CO₂ 以外のものが還元されてしまう恐れが排除できる。また、液体生成物の分析を行う際、nuclear magnetic resonance (NMR) 手法が良く使われているが、水分解に使用する KOH や H₂SO₄ などの水溶液は NMR 分析において困難である。本研究では 0.1 M の KHCO₃ 水溶液の中で CO₂ 還元を行った。通常、更なる CO₂ ガスを溶液に溶かして CO₂ で飽和された環境を造成するが、近年の研究によると、光電極の種類によって CO₂ と O₂ の混合ガスが CO₂ 還元

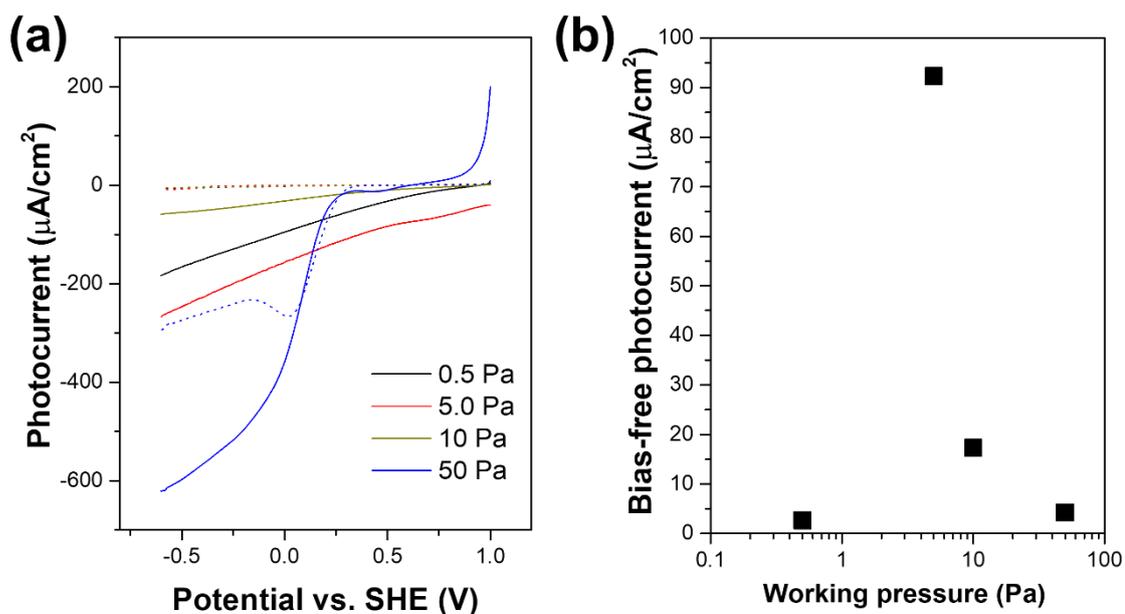


Figure 4. (a) PEC characteristics and (b) bias-free photocurrents of epitaxial PLT thin films deposited under various working pressures.

を促進することが確認された[3]。我々の先行研究によると、エピタキシャル PLT 薄膜の場合は CO₂ 還元のため、CO₂:O₂=2:8 の混合ガス条件が一番適切であった。ゆえに、これからの PEC 特性の評価について特別な言及がない限り、溶解する CO₂:O₂ のガス比率は 2:8 とする。

2-1 章に示したように、我々は 4 パターンのエピタキシャル PLT 薄膜を作製した。それぞれのサンプルに対して PEC 特性の評価を行い、その結果を図 4(a) に表した。0.5, 5.0, 10 Pa で成膜したエピタキシャル PLT 薄膜の場合、測定範囲においておおよそ 0 に近い暗電流が流れた。光を照射しながら -0.6 V vs. SHE のポテンシャルを印加すると、5.0 Pa > 0.5 Pa > 10 Pa の順序で大きな明電流が流れた。一方で、50 Pa のサンプルからは他と異なる挙動が観察され、暗電流も非常に多く流れた。元々絶縁体である PLT にも拘らずこういう現象を現わすのは、高いガス圧力下で成膜すると薄膜の内部に欠陥が多く生成されたためである。これは、欠陥に起因した自発分極の喪失、すなわち p 型半導体の特徴が強く発現することを意味しているため、本研究の目的とは多少ずれると考えられる。加えて、各サンプルにおける無バイアス条件下の光電流値を測定し、その結果を図 4(b) に表した。5.0 Pa のサンプルから一番大きな -92.3 μA/cm² の明電流が流れることが確認できた。

上記の無バイアス光電流に基づいて、5.0 Pa ガス圧力の条件下で製膜したエピタキシャル PLT 薄膜を用いて無バイアス PEC CO₂ 還元反応を実施した。図 5 に示しているように生成物は gas chromatography (GC) 分析法によって評価された。0.2 μmol/h の CO と共に 0.01 μmol/h の H₂ ガスが検出された。H₂ の発生量を最大限抑制できるため、エピタキシャル PLT 薄膜は CO₂ 還元に対する優れた選択性を持つことが明らかになった。半導体基盤光電極材料ではなかなか見られない非常に強い選択性を示したが、その機構については更なる研究が必要である。現時点では、溶液

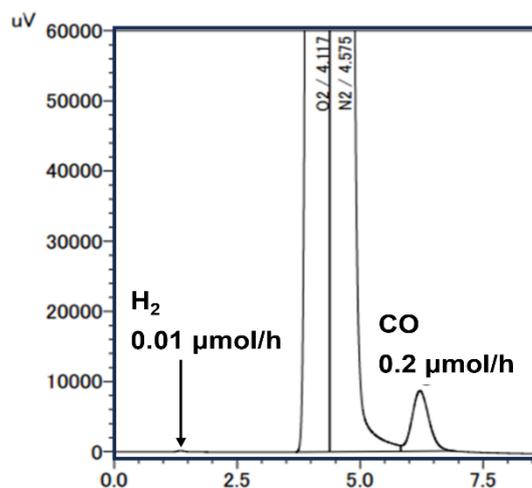


Figure 5. GC analysis for the gas generated from bias-free CO₂ reduction reaction using epitaxial PLT thin film.

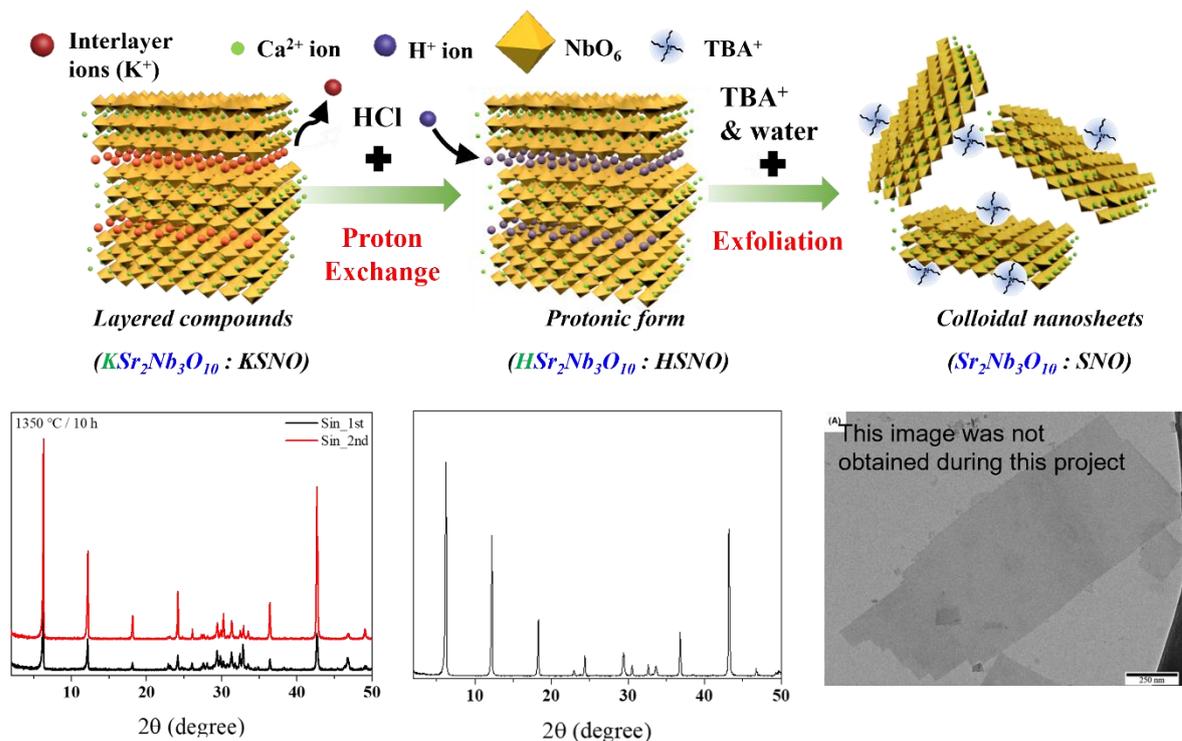


Figure 6. Exfoliation process for SNO nanosheet. KCNO Precursor (left sided images), HCNO protonic form (images in the middle), and SNO exfoliated nanosheet (right sided images) are shown. *Note that the TEM image of the nanosheet was brought from my previous paper, to show the morphology of the nanosheet.*

中でも劣化しない自発分極に起因していると推測される。

2-3. ナノシート電気泳動薄膜作製及び PEC 特性評価

強誘電体 PLT 薄膜の上にナノシートを電気泳動堆積法 (electrophoretic deposition, EPD) を利用して塗布し、光生成電荷キャリアの優れた供給源になる p-n 接合体を形成してより高い光反応性と電荷伝導性を確保する実施計画である。しかし、現時点ではナノシート電気泳動膜の PEC 特性評価に関する報告例がないため、電気泳動膜の作製と特性評価を優先すべきと考えられる。

ナノシートの製造プロセスを図 6 に示す。本来は、TiO_{2.8} ナノシートを利用する実施計画であったが、製造したナノシートの品質が非常に悪く、電気泳動膜の製造が円滑に進まなかった。究極的には n 型半導体であるナノシート基盤電気泳動膜を用いて p-n 接合体を形成し、PEC 特性を向上させるのが本研究の志向点であるため、代替材料として Sr₂Nb₃O₁₀ (SNO) ナノシートを利用した。SNO は TiO_{2.8} と同様に n 型半導体であり、先行研究により製造プロセスが確立されていることから選択した。SNO ナノシートの作製のため、ひとまず粉末固相合成法によって前駆体である KSr₂Nb₃O₁₀ (KSNO) 層状ペロブスカイト化合物を合成した。24 時間ボールミルした原料粉末を 900°C で 10 時間熱処理すると均一な KCNO 組成が得られる。これをまた 24 時間のボールミルしたあと、ペレットに成形して 1350°C で 10 時間焼結した。図 6 の左側イメージは焼結された KSNO 前駆体の概念図と XRD 回折パターンを示している。均一な KCNO 相が維持され、001 方位のピークが強いことから、板状の KSNO 層状ペロブスカイトの微細構造が発達したことが分かる。上記で得られた KSNO 前駆体を 7 M HNO₃ で 7 日間反応させることで、ペロブスカイト構造の A サイト K⁺ が H⁺ で置換された HSr₂Nb₃O₁₀ (HSNO) 化合物を合成した (図 6、真ん中のイメージ)。これを tetra-butylammonium hydroxide (TBAOH) 水溶液と H⁺:TBA⁺=1:1 のモル比で反応させると、図 6 の右側イメージのように SNO ナノシートコロイドとして剝離することが出来る。但し、transmission electron microscope

(TEM)画像は本研究の結果ではなく、先行研究の論文データから引用したものである(参考用)[4]。

次に SNO の EPD 薄膜の作製について記述する。極性溶媒であるアセトンに SNO コロイドを注入し、均一に分散させる。極性溶媒でないと、マイナス電荷を帯びるナノシートは均一分散されず凝縮してしまい、EPD が不可能になる。陽極にターゲット基板を、陰極には白金を取り付けて、両端に 100 V の外部電圧をかける(図 7(a))。そうすると、図 7(b)のように円形基板の上に白く見える SNO EPD が成膜される。EPD 薄膜の scanning electron microscope (SEM) 観察から、白い薄膜はナノシートが無秩序に基板に付着し、それが起こした乱反射に起因すると考えられる(図 7(c))。それから、残存する TBA⁺など有機物を燃やし尽くし、ナノシートと基板の接着力を高めるため、600°Cで1時間アニールを行った。

上記のプロセスで用意した SNO EPD 薄膜の PEC 特性と無バイアス還元能力について評価を行った。図 8 のように EPD 薄膜は n 型半導体の挙動、すなわちフォトアノードとして作動することが分かる。特に、インセットの TiO₂ スパッタ薄膜の PEC 反応と比較すると、オンセットポテンシャルが負のポテンシャル側に 0.5 V 程度移動し、343 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の非常に大きな無バイアス光電が流れたことから、本研究における SNO EPD 薄膜の有用性が明らかになった。

3. 本研究の目標達成度

本来は、3 年間の研究計画に基づき、無バイアス条件下で PEC CO₂ 還元に伴う生成物の目標値は CO ガス基準 1 $\mu\text{L}/\text{h}$ であった。図 5 の CO 発生量が 0.2 $\mu\text{mol}/\text{L}$ であるが、これを我々の実験条件に準じて換算すると 4.3 $\mu\text{L}/\text{h}$ となる。従って、目標値の 430% を達成した。しかしながら、これはエピタキシャル PLT 薄膜単体から得られた値であり、p-n 接合体基盤の無バイアス PEC CO₂ 還元セルの作製は、まだ準備段階である。上述した SNO EPD 薄膜を n 型材料として導入し、エピタキシャル PLT 薄膜と結合させることで、より優れた PEC CO₂ 還元セルの実現が期待される。

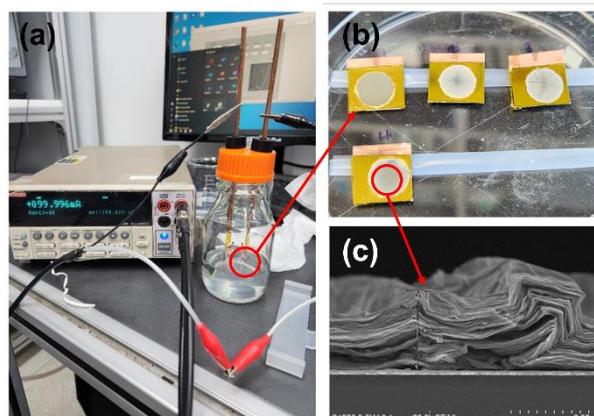


Figure 7. (a) Setup for EPD using SNO nanosheet. (b) Fabricated SNO EPD thin film. (c) Cross-sectional SEM image of SNO EPD thin film. Thickness was about 1.86 μm .

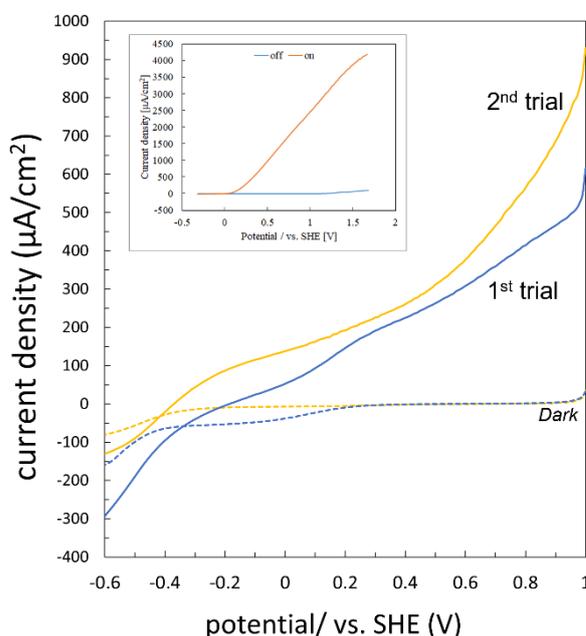


Figure 8. PEC characteristic of SNO EPD thin film.