

「スパッタ法によるエピタキシャル PLT 強誘電体薄膜を用いた PEC 反応 CO₂ 還元に関する研究」

神戸大学工学研究科機械工学専攻 Kweon Sang Hyo

1 研究の背景と目的

近年、社会的問題の解決に向けた約束である SDGs (Sustainable Development Goals) を背景に、光電気化学(PEC)反応が主要な技術の一つとして注目されている。PEC 反応は、太陽光エネルギーを利用して直接化学反応を促進する技術であり、光電極を用いて物質の合成や分解を行う。現在、水分解を通じた水素生成がクリーンエネルギー技術として大きな期待を集めている。更に、PEC 反応を応用した CO₂ 還元 (CO₂R) 技術も人工光合成の有力な手法として活発に研究されている。化石燃料の使用によって排出される CO₂ を光エネルギーで一酸化炭素(CO)などに変換することにより、カーボンニュートラルの実現に向けた新たな解決策として脚光を浴びている。

このような PEC 反応を実用展開するためには、十分な光ポテンシャルを発生させ、かつ高い光電流を実現する光電極材料の開発が必要である。現在、PEC 用光電極としては主に半導体材料が広く利用されており、比較的大きな光電流を発生することが可能である。しかしながら、多くの半導体光電極では光ポテンシャルが不十分であり、外部バイアスを印加して反応を駆動しているのが現状である。そのため、太陽エネルギーのみを利用した無バイアスでの PEC CO₂R を目指す研究が進められている。無バイアス PEC 反応を実現するには、光電極内部に強い内部電場を誘導し、光ポテンシャルを向上させることが重要となる。そこで我々は、高い光ポテンシャルの発現が期待できる光電極材料として強誘電体薄膜着目した。強誘電体は、大きな自発分極に由来する内部電場を有し、無バイアス PEC 光電極への応用が期待される材料である。

本研究では、強誘電性を最大化するために、安定かつ高い自発分極を持つエピタキシャル(Pb, La)TiO₃ (PLT) 薄膜の作製を行った。当初は PLT 薄膜の La³⁺置換量を調整し、強誘電特性の最適化を図る計画であったが、La₂O₃ パウダーターゲットの成膜時に La 含有量の再現性が得られなかったため、この方針を見直し、薄膜成膜条件の最適化に重点を置くこととした。また、第一原理計算を用いて、強誘電体薄膜の分極効果によって水分解よりも CO₂R 反応が優先的に進行する条件を理論的に導き出し、光電極設計に反映させることを目指す。最終的には、これまで報告されている半導体電極材に匹敵する無バイアス PEC CO₂R の実現を目標とした。

2 研究方法・研究内容

スパッタ法によって、Pt 下部電極及びエピタキシャル PLT 強誘電体薄膜を成膜した。本研究で用いた PLT は、PbTiO₃ (PTO) の Pb²⁺サイトに La³⁺を 10%固溶させた組成である。PLT の成膜条件は、Pt/MgO 基板上において成膜温度を 700°C、プロセスガス (Ar:O₂=19.5:0.5) を固定したうえ、ガス圧力 (2、5、10 Pa) およびスパッタリングパワー (70、100、150 W) の依存性を調べた。成膜後の PLT 薄膜については、High-resolution X-ray diffraction (HR-XRD) によりエピタキシャル成長と結晶性を評価した。また、薄膜表面形状は、scanning electron microscopy (SEM) で観察した。成膜した薄膜上にはドット型 Pt 上部電極を形成し、誘電特性と強誘電特性を測定した。特に、強誘電特性は *P-E* ヒステリシス曲線を用いて評価を行った。PEC 特性の評価は、PLT フォトカソード(作用電極、WE)、Pt 対極(CE)、Ag/AgCl 参照電極を用いた 3 電極方式で linear sweep voltammetry (LSV、印加ポテンシャルに対して流れる光電流)により実施した。さらに、CO₂R 性能は、PLT WE と Pt CE を直結した 2 電極方式により、無バイアス条件

下で評価した。生成されたガスおよび液体生成物は、それぞれ gas chromatography (GC) および nuclear magnetic resonance (NMR) により分析した。加えて、第一原理計算として density functional theory (DFT) を用い、PLT 表面における CO_2 と水の吸着挙動を理論的に検討した。特に、PLT 薄膜の自発分極が CO_2 分子の優先的吸着に与える影響を解析し、反応選択性向上への可能性を探った。

3 研究成果

3-1. 強誘電体 PLT エピタキシャル薄膜の成膜条件探索：無バイアス PEC 特性に最も大きな影響を与える因子は PLT 薄膜の強誘電性である。強誘電性が確立されていない PLT は、一般的な酸化物半導体に過ぎないため、成膜条件を最適化し、その強誘電特性と CO_2 R 能力の関係を検討した。

・PLT 薄膜のプロセスガス依存性: 成膜温度 700°C 、スパッタリングパワー 70 W を固定し、プロセスガス ($\text{Ar}:\text{O}_2=19.5:0.5$) の圧力依存性を調査した。2、5、10 Pa で 12 時間成膜した結果、それぞれ 703、583、323 nm の薄膜が得られた。ガス圧が高まるに連れて成膜レートが低下する傾向が見られた。この成膜レートの変化は、基板に到達する前に Ar や O_2 分子と衝突する頻度が増加することによる影響である。光ポテンシャルが膜厚に依存することから []、成膜時間を調整して膜厚を揃えた

図 1(a) の XRD 測定により、(001) 優先配向のエピタキシャル PLT 薄膜が確認された。PLT は高い c/a 比を有する正方晶 PTO の誘導体であり、 La^{3+} 添加により c/a 比が多減少したとはいえ、基本的に高い異方性を維持している。そのため、Pt 下部電極との格子ミスマッチから生じる内部応力が結晶構造に影響を及ぼし、本研究の PLT 薄膜では、その緩和のために (011) や (111) 結晶相、および a ドメイン構造などの二次相が形成されたと考えられる。また、ガス圧が低いと成膜レートが上昇し、 c ドメイン成長が妨げられ、(011) と (111) ピークが増加した。一方、ガス圧が高くなった場合は、(011) と (111) の成長が抑制されたが、代わりに a ドメインの成長が顕著であり、これによって内部応力の緩和ができたと考えられる。

図 1(b) の PE ヒステリシス測定では、全サンプルで imprint 現象が観察された。Imprint とは、薄膜の内部応力や空間電荷などにより形成される内部電場によって、PE ヒステリシスが横軸方向にシフトする現象である。2、5、10 Pa 全てで右シフトが確認され、薄膜垂直方向に下向きの内部電場が存在することが示唆された。特に、2 Pa の薄膜は誘電特性の測定はできたが、PE ヒステリシスは不明瞭で、リーキーな挙動が観察された。図 1(c) の SEM 画像では、2 Pa の薄膜において (011) および (111) 配向に対応すると推測される角型グレインが見られ、これがリーキーな特性の要因となっている。

以上のことから、成膜効率と特性を両立できる 5 Pa の条件が最適と判断された。

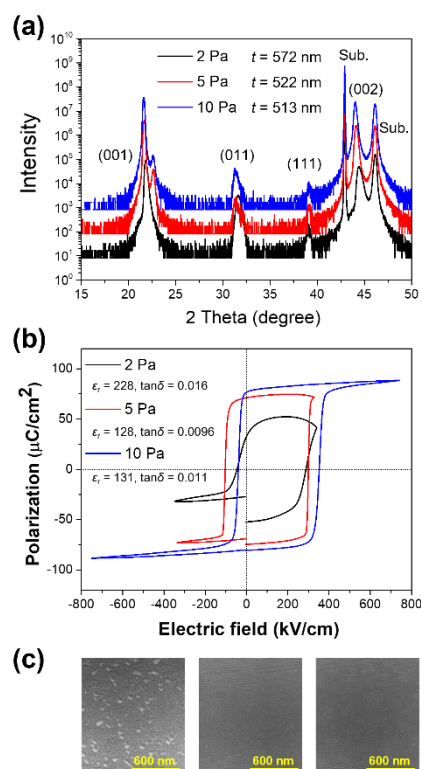


図 1. エピタキシャル PLT 強誘電体薄膜のプロセスガス依存性。(a) 膜厚と XRD 回折分析結果、(b) 誘電特性と強誘電特性、(c) SEM 画像。

・PLT 薄膜のスputタリングパワー依存性：しかしながら、長い成膜時間(12 時間またはその以上)が 1 つの問題点としてあげられた。成膜時間が長いと、Pb と La が揮発してしまい、欠陥の生成により結晶性が劣化するため、スputタリングターゲットを追加し成膜レート上昇を図った。

次に、成膜温度 700°C、ガス圧 5 Pa を固定し、スputタリングパワーを 70、100、150 W に設定して調査した。まず、各スputタリング条件で 10 時間成膜を行ったところ、それぞれ 611、987、1660 nm の薄膜が得られた。このときの 70 W の薄膜は、前述の 5 Pa での成膜条件と成膜時間を除いて同一である。これらの結果に基づき、成膜時間を調整することで、膜厚を整え、各薄膜の特性評価を行った。

図 2(a) の XRD では、3 種類の薄膜とも (001) 優先配向が確認された。PLT ターゲットを追加したことで成膜レートが向上し、それによって Pb と La の揮発が抑えられ、欠陥生成が低減された。その結果として、(011) と (111) ピークが全体的に減少したと考えられる。さらに、成膜レートの増加に伴って *a* ドメインの形成が促進されるとともに、(011) と (111) の成長が抑制される傾向が見られた。これらの結果は、成膜レートが異なることで内部応力緩和のメカニズムが変化することを示唆している。

図 2(b) に示すように、誘電特性の測定から安定した絶縁性が確認され、PE ヒステリシス測定により強誘電特性も明らかになった。スputタリングパワーを変調したエピタキシャル PLT 薄膜は、その大きな残留分極(P_r)を特徴としており、特に、70 W の薄膜が最も高い P_r とシャープな分極反転を示した。一方で、100、150 W の薄膜では多少 P_r は低下し、分極反転も比較的に緩やかであったが、これは多くの *a* ドメインの存在によるものだと考えられる。ただし、*a* ドメインが少ない 70 W の薄膜に比べて、より強い imprint が観察されており、これは薄膜の内部電場が強く誘導されていることを示唆する。

3-2. エピタキシャル PLT 強誘電体薄膜の CO₂R 性能評価

スputタリングパワーを変調した PLT 薄膜の PEC 特性と CO₂R 生成物を評価した。図 3(a) の LSV 測定では、負の光電流が得られ、PLT が photocathode として機能することが確認できた。オンセットポテンシャル(LSV 曲線が 0 になるポ

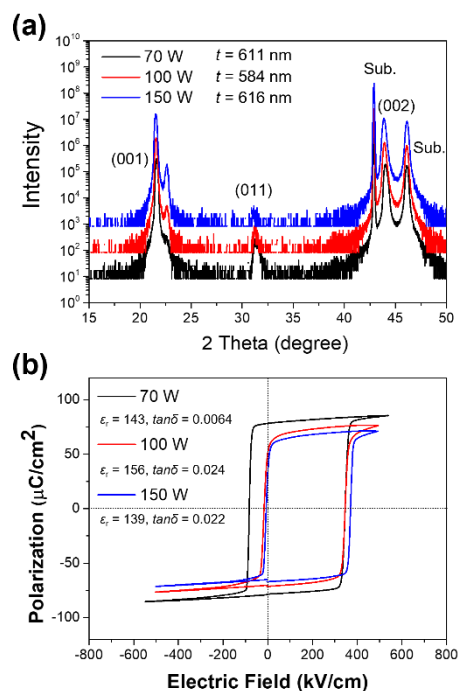


図 2. エピタキシャル PLT 強誘電体薄膜のスputタリングパワー依存性。(a) 膜厚と XRD 回折分析結果、(b) 誘電特性と強誘電特性。

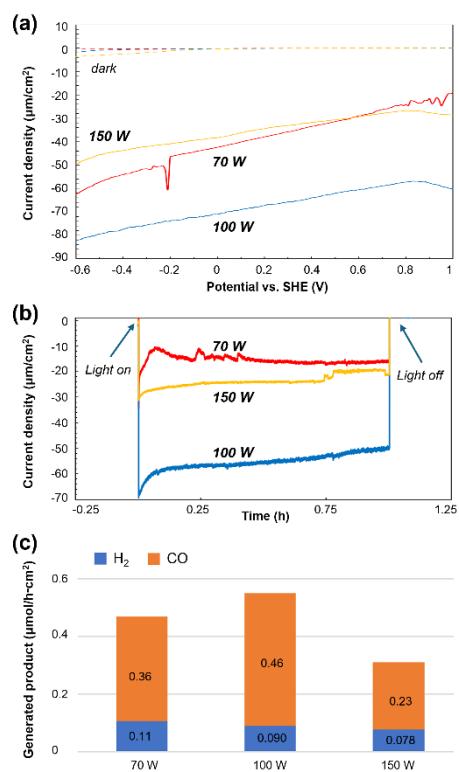


図 3. エピタキシャル PLT 強誘電体薄膜の PEC 特性評価結果。(a) LSV、(b) 無バイアス条件下で CO₂R 反応したときの光電流グラフ。(c) CO₂R 反応の生成物。

テンシタル)が測定範囲に現れないほど高く、PLT 薄膜が非常に大きな光ポテンシャルを持つことを意味している。これらの結果から、エピタキシャル PLT 強誘電体薄膜は無バイアス条件下でも PEC 反応が可能であると期待された。

実際に、PLT 薄膜を用いて無バイアス条件で PEC 反応を行ったところ、図 3(b)に示すように光電流が観測され、反応が進行することが確認できた。生成物の分析結果を図 3(c)に示す。70 W で成膜した薄膜において、GC 分析により H_2 と CO の発生量がそれぞれ 0.11 と 0.36 $\mu\text{mol/h}\cdot\text{cm}^2$ であった。100 W の薄膜からは 0.090 と 0.46 $\mu\text{mol/h}\cdot\text{cm}^2$ 、150 W の薄膜では 0.078、0.23 $\mu\text{mol/h}\cdot\text{cm}^2$ が得られた。NMR 分析も実施したが、液体生成物は検出されなかった。以上の結果より、100 W の成膜条件が最も優れており、 CO/H_2 生成比は 5.1 と良好であった。

3-3. 第一原理計算の環境構築：2025 年 2 月 14 日付けで The Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) のライセンスを取得し、第一原理計算の環境構築を着手した。現段階では、本研究室の計算用パソコンへのセットアップ作業を進めるとともに、ファインセラミックスセンター(JFCC)ナノ構造研究所の森分グループのご指導のもと、第一原理計算に関する基礎知識と技術を習得中である。これにより、本研究に必要な計算手法を身につけ、高精度のシミュレーションを実施するための準備をする。

計算環境が整い次第、PLT 表面における CO_2 と水の吸着挙動を理論的に解析し、実験結果と照らし合わせることで CO_2R 特性の理解を深めていく予定である。しかしながら、現時点では環境構築が完了しておらず、具体的な計算結果データの取得には至っていない状況である。今後は、環境構築を早急に完了させ、計算結果の蓄積と解析を本格的に進めていく計画である。

4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究のエピタキシャル PLT 強誘電体薄膜は、無バイアスでの CO_2R 反応が可能な光電極材料としての有望を示した。これまで外部バイアスが必要であった PEC CO_2R システムにおいて、太陽光のみで反応を起こす技術は、持続可能なエネルギー社会の構築に向けた重要な一歩と言える。また、強誘電体薄膜の分極効果を活用した光電極設計は、従来の半導体ベース光電極とは異なる新たなアプローチとして、今後の PEC 反応を利用した人工光合成技術の要素技術として期待される。さらに、第一原理計算を併用することで、 CO_2R 反応を促進する因子を引き出し、効率的な光電極の開発につながる事が期待される。

将来的には、強誘電体薄膜単体ではなく、多様な触媒を修飾することによって CO_2R の生成物のバリエーションを広げ、追加的なプロセスが少なく、より効率的に産業全般に利用できる生成物の合成を図る。これにより、脱炭素社会の実現や産業界におけるカーボンリサイクル技術としての展開もできると考えられる。