

水の光電気化学的酸化分解に活性な BiVO_4 薄膜光電極への Zr 添加効果川口誉人¹, 原田隆史², 中西周次², MD. Monirul Islam³, 櫻井岳暁³, 池田 茂¹¹甲南大学自然科学研究科化学専攻/理工学部機能分子化学科²大阪大学太陽エネルギー化学研究センター³筑波大学数理物質系物理工学域

(9月21日受理, 9月28日採択)

【要旨】 水の光電気化学的酸化分解に活性な BiVO_4 薄膜光電極の高機能化を目的として、Zr の添加効果を検討した。ここでは、有機溶剤に溶解する各種金属化合物原料を用いたスピコート法によって Zr 添加量の異なる BiVO_4 薄膜を成膜した。XRD およびラマン分光による分析から、得られた BiVO_4 薄膜はいずれも、単斜晶系シーライト構造 (MS) および正方晶系シーライト構造 (TS) が混在していることが示唆された。酸素発生における光電極特性は、Zr 添加量が比較的少ない 0.5%Zr 添加 BiVO_4 薄膜において最も良好な特性が得られた。

【緒言】 近年、化石燃料に代わるエネルギーとして期待されている水素のクリーンな製造方法として、太陽エネルギーを利用した水分解が注目されている。その方法の一つである、水素発生と酸素発生を二種類の半導体を使って行う Z スキーム型の水分解反応は、高い太陽エネルギー変換効率を達成し得ることが理論的に予測されており[1]、盛んに研究されている。Z スキーム型の水分解反応には、粉末の光触媒を用いる系と光電極を用いた光電気化学系があり、それぞれの利点を活かした低コストで高機能半導体材料や反応システムが提案されている。われわれは、後者の光電気化学系に注目し、p 型カルコゲナイド半導体である $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 化合物薄膜を水素発生の光電極 (光カソード)、n 型複合酸化物半導体であるバナジン酸ビスマス (BiVO_4) を酸素発生の光電極 (光アノード) とする反応系について、それぞれの光電極の高機能化に関する研究を進めている[2]。

BiVO_4 は可視光領域の広い範囲の光を吸収可能なバンドギャップ ($E_g = 2.4 \sim 2.6 \text{ eV}$) を有し、価電子帯に生成する正孔の酸化力が高い、有望な光アノードの一つである。 BiVO_4 を光アノードに用いる研究はすでに広く行われており、 BiVO_4 と導電性基板の間に WO_3 を挟むことで接触抵抗を軽減できること[3]や、 BiVO_4 表面に $\text{NiOOH}/\text{FeOOH}$ を酸素発生の触媒サイトとして導入することで、酸素発生にかかる過電圧が低減できること[4]など、高機能化に関する報告がされている。

BiVO_4 は粉末の酸素発生光触媒としても活性であり、Z スキーム型の水分解反応の酸素発生光触媒として広く検討されてきた。 BiVO_4 光触媒の高機能化においては、上記の光電極でも用いられている触媒サイトの導入[5]のほか、Mo や W などの 6 族元素の添加効果が知ら

れている[6]。われわれは最近、4族元素であるジルコニウム (Zr) やハフニウム (Hf) を添加することで、光触媒酸素発生反応の活性が向上することを見出した[7]。本研究では、この4族元素の添加効果の中でも Zr に注目し、添加効果を光電極系に適用することで、 BiVO_4 光アノードの酸素発生におけるさらなる高機能化を実現することを目指した。

【実験】 既報[2]に従って、フッ素ドープ酸化スズ (FTO) 導電膜をコートしたガラス基板 (FTO/glass) 上に、 WO_3 層 (約 100 nm) と BiVO_4 層 (約 80 nm) を積層させた BiVO_4 光アノードを作製した。表面を洗浄した FTO/glass に WCl_6 の DMF 溶液を、FTO 基板上にスピコートし、500 °C で焼成することで WO_3 層を堆積させた ($\text{WO}_3/\text{FTO}/\text{glass}$)。得られた $\text{WO}_3/\text{FTO}/\text{glass}$ 上に Bi および V のスピコート材料 (SYM-BI05 および V-02, 高純度化学) と増粘剤であるエチルセルロースを含む酢酸ブチル溶液をスピコートし、550 °C で 30 分間焼成することで、 BiVO_4 薄膜を積層させた。また、 BiVO_4 薄膜の成膜時に Zr のスピコート材料 (SYM-ZR04, 高純度化学) を加えることで、Zr を添加した BiVO_4 薄膜を成膜した。Zr 添加量は、成膜時の Zr スピコート材料の量によって 0.5~1.0% に調整した。X 線回折 (XRD)、ラマン分光分析および走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析 (SEM-EDX) を用いて得られた各 BiVO_4 薄膜の構造を評価した。酸素発生における光電極特性は、三電極式電気化学セルを用いて行った。Ag/AgCl を参照電極、Pt を対極、リン酸緩衝液 (pH 6.86) を電解液として用い、擬似太陽光 (AM1.5G) を間欠的に照射しながら電位挿引することで、電流-電位曲線を得た。

【結果と考察】 得られた BiVO_4 薄膜の XRD パターンを図 1 に示す。XRD パターンは、すべて FTO、 WO_3 と BiVO_4 に帰属され、 Bi_2O_3 や V_2O_5 などの 2 元酸化物などの不純物に由来する回折線は見られなかった。 BiVO_4 には単斜晶系シーライト (MS) と正方晶系シーライト (TS)、正方晶系ジルコン (TZ) の 3 つの結晶構造があり、酸素発生光触媒としては MS 構造が最も活性が高いといわれている [8]。TZ はほかの構造と大きく回折パターンが異なっており、ここでのいずれの試料にも含まれていないことが

確認された。一方、MS と TS の回折パターンはほぼ一致しているため区別できなかった。そこで、各薄膜のラマンスペクトルを測定した。結果を図 2 に示す。いずれの試料も V-O の対称伸縮振動に帰属される強いピーク ($\nu_s(\text{V-O})$) と V-O の非対称伸縮振動に帰属される弱いピーク ($\nu_{as}(\text{V-O})$) が観測された。 $\nu_s(\text{V-O})$ に注目すると、文献からは、MS では、 830 cm^{-1} 、TS では 823 cm^{-1} にそれぞれピークトップが現れると予想されている [9]。今回の試料から

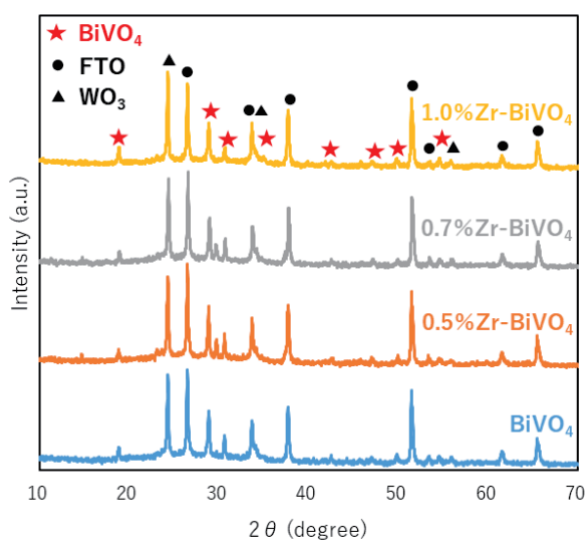


図 1 BiVO_4 光電極の XRD パターン

得られたスペクトルはいずれも線幅が広く、線幅の広がり、それら MS と TS の両方に由来するピークが重なりあったためと考えられた。すなわち、いずれの試料も、MS と TS 両構造が混在していることが示唆された。

得られた薄膜について、SEM-EDX 測定を行なった。各試料の表面の SEM 像を図 3 に示す。島状の構造が観察され、その形状には試料間での有意差が見られなかったことから、Zr 添加が堆積された試料のモルフォロジーには影響を与えていないことが確認された。また、EDX 分析から、島状構造部分が BiVO₄ であり、海状に見える凹部からは、タングステン (W) が検出されたことから、BiVO₄ の下層の WO₃ も一部露出していると考えられた。なお、島状

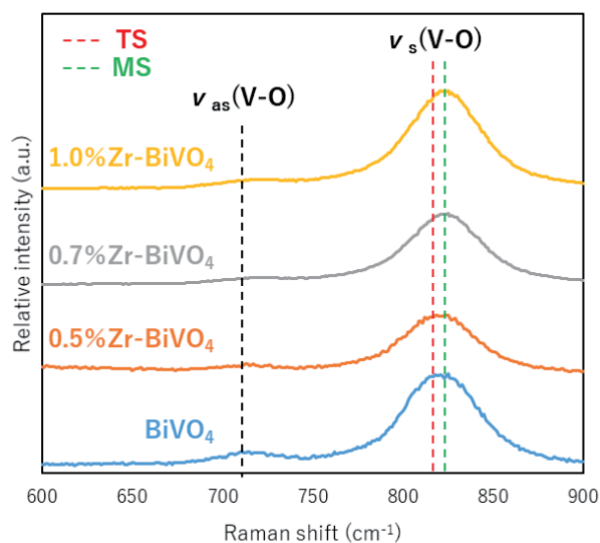


図 2 BiVO₄ 光電極のラマンスペクトル

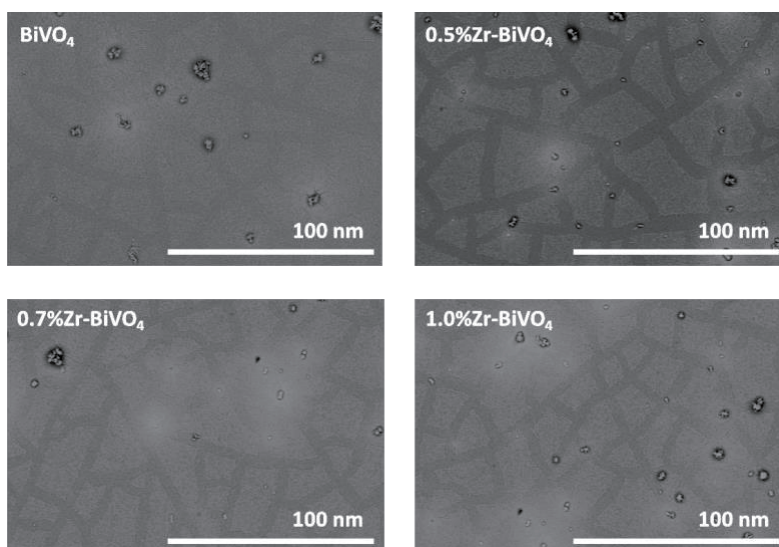


図 3 BiVO₄ 光電極の表面 SEM

表 1 BiVO₄ 光電極の EDX 結果

sample	element / atom%		
	Bi	V	Bi/V ratio
BiVO ₄	49.6	50.4	0.98
0.5%Zr-BiVO ₄	49.6	50.4	0.98
0.7%Zr-BiVO ₄	49.8	50.2	0.99
1.0%Zr-BiVO ₄	49.7	50.3	0.99

構造部分の Bi と V の含有量を定量すると、いずれの試料も Bi と V が BiVO_4 の化学量論比 ($\text{Bi}/\text{V} = 1$) にほぼ一致することが確かめられた (表 1)。また、Zr 添加試料についてはその含有量が少ないため今回の EDX 測定では確認できなかった。

図 4 に今回得られた薄膜を用いた典型的な電流-電位特性を示す。いずれの試料においても電位を正側に挿引するにつれて酸素発生によるアノード光電流が観察された。明らかに、Zr を 0.5% 添加した光電極 ($0.5\%\text{Zr-BiVO}_4$) が Zr 無添加の BiVO_4 光電極 (BiVO_4) よりも大きな電流密度を示し、例えば、大きくアノード分極した 1.2 V (vs RHE) での電流密度は BiVO_4 光電極が $586 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であったのに対し、 $0.5\%\text{Zr-BiVO}_4$ 光電極では $844 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となった。一方、Zr 添加量がさらに多い光電極では電流密度が同程度か小さくなった ($0.7\%\text{Zr-BiVO}_4$: $593 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $1.0\%\text{Zr-BiVO}_4$: $488 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)。また、オンセット領域 (0.6 V vs RHE) の電流密度も $0.5\%\text{Zr-BiVO}_4$ で比較的大きくなることを確認された (BiVO_4 : $129 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.5\%\text{Zr-BiVO}_4$: $152 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.7\%\text{Zr-BiVO}_4$: $123 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $1.0\%\text{Zr-BiVO}_4$: $92 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)。

計算科学的な検討によれば、Zr は BiVO_4 中の Bi サイトに置換されるということが予想されている[10]。Zr は Bi よりも価電子が一つ多いため、そのようなサイト置換が起こると、過剰電子が発生する、すなわち n 型ドーピングとなる。したがって、少量の Zr の添加は、キャリア濃度の増加による電荷分離の促進 (バンドベンディングの曲率の増大等) に起因すると考えられる。一方、Zr の添加量が多くなると、空乏層厚の減少やドーパントによるキャリア再結合の促進によって電荷分離効率が低下するため、酸素発生電流 (密度) が減少したと推察される。また、添加した Zr の一部が Bi サイトを置換せず、不純物として表面や結晶格子中のほかの位置に入ること、再結合中心となったためであるとも考えることもできる。今後、添加した Zr についての表面あるいはバルク内での状態分析や、Zr の添加によるキャリア濃度の変化および光励起によって生成したキャリアの寿命測定などにより、Zr 添加による物性への影響を明らかにしていく必要がある。

計算科学的な検討によれば、Zr は BiVO_4 中の Bi サイトに置換されるということが予想されている[10]。Zr は Bi よりも価電子が一つ多いため、そのようなサイト置換が起こると、過剰電子が発生する、すなわち n 型ドーピングとなる。したがって、少量の Zr の添加は、キャリア濃度の増加による電荷分離の促進 (バンドベンディングの曲率の増大等) に起因すると考えられる。一方、Zr の添加量が多くなると、空乏層厚の減少やドーパントによるキャリア再結合の促進によって電荷分離効率が低下するため、酸素発生電流 (密度) が減少したと推察される。また、添加した Zr の一部が Bi サイトを置換せず、不純物として表面や結晶格子中のほかの位置に入ること、再結合中心となったためであるとも考えることもできる。今後、添加した Zr についての表面あるいはバルク内での状態分析や、Zr の添加によるキャリア濃度の変化および光励起によって生成したキャリアの寿命測定などにより、Zr 添加による物性への影響を明らかにしていく必要がある。

【謝辞】 本研究は日本学術振興会科学研究費新学術領域研究 (番号: JP18H05183) および基盤研究 C (番号: JP18K05010) の助成で行われた。記して感謝する。

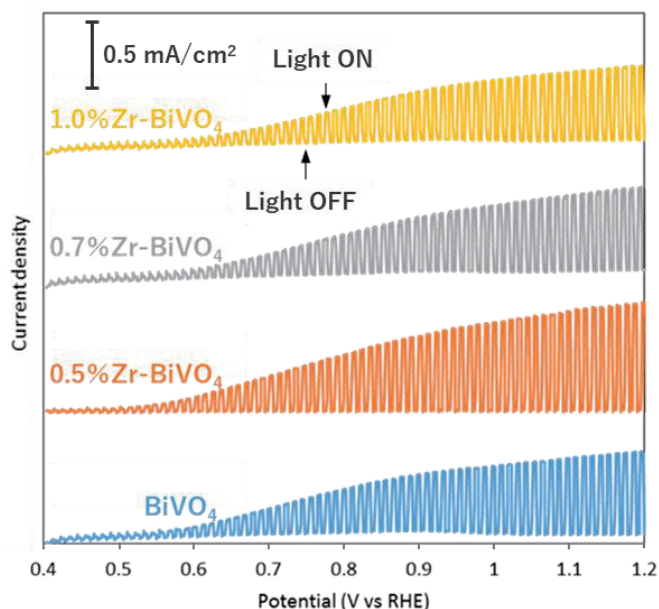


図 4 BiVO_4 光電極の光電気化学測定結果

参考文献

- [1] M. S. Prévot et al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 17879 (2013)
- [2] F. Jiang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 13691 (2015)
- [3] K. Fuku et al., *Chem. Commun.*, **52**, 5406 (2016)
- [4] T. W. Kim et al., *Science*, **343**, 990 (2014)
- [5] A. Iwase, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11054 (2011)
- [6] S. Berglund et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 7065 (2012)
- [7] S. Ikeda et al., *Front. Chem.*, **6**, 266 (2018)
- [8] S. Nikam et al., *RSC Adv.*, **6**, 107463 (2016)
- [9] V. I. Merupo et al., *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, **31**, 618 (2015)
- [10] W.-J. Yin et al., *Phys. Rev. B*, **83**, 155102 (2011)

Impacts of Zr-doping in BiVO₄ thin-film electrode on its photoelectrochemical property for water oxidation

Takato Kawaguchi¹, Takashi Harada², Shuji Nakanishi², MD. Monirul Islam³,
Takeaki Sakurai³, Shigeru Ikeda¹

¹Department of Chemistry, Konan University, Kobe, Hyogo 658-8501, Japan

²Research Center for Solar Energy Chemistry, Osaka University, 1-3 Machikaneyama, Toyonaka,
Osaka 560-8531, Japan

³Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573,
Japan

(Received September 21, 2018, Accepted September 28, 2018)

Abstract: Effects of zirconium (Zr) doping into BiVO₄ electrode on its structural properties and photoelectrochemical (PEC) property for water oxidation were examined. The BiVO₄ electrodes with different Zr contents were prepared *via* a spin-coating process. Structural analyses using XRD and Raman spectroscopy indicated that all the samples consisted of mixtures of monoclinic scheelite (*ms*-BiVO₄) and tetragonal scheelite (*ts*-BiVO₄) structures. The highest PEC property for water oxidation was achieved when the sample doped with a relatively small amount of Zr (*i.e.*, 0.5% of Zr-doped BiVO₄); further doping caused a reduction of PEC property, probably due to the enhancement of carrier recombination induced by such excess Zr components.