

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19084

研究課題名（和文）半導体光触媒のp-n変換およびp-n接合形成による高効率光変換系の構築

研究課題名（英文）p-n Characteristic Tuning of Bi-based Oxyhalide Photocatalyst and its Application to Photoelectrochemical Reaction

研究代表者

富田 修（Tomita, Osamu）

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：40801303

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：層間負電荷量の精密な制御と懸濁系光触媒活性の関係検証に着目し、BiOBrを中心としていくつかの層状酸臭化物に対して、イオン半径の小さなハロゲン（Cl）を過剰添加することによるドナー密度制御、および懸濁系酸素生成活性を検証した。一例として、BiOBr合成時にCl源を微量過剰添加して合成すると、p型特性が増強および、懸濁系酸素生成活性が向上した。量論の原料を用いて合成した固溶体や、Br源を同様の範囲で過剰添加して合成した試料では、n-p型特性や光触媒活性に明確な変化が見られなかった。本手法を用いたドナー密度制御が、懸濁系光触媒活性の向上にも有効な戦略の1つになることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体光触媒および光電極の開発が盛んに進められており、光キャリアの有効利用に向けて、半導体光触媒材料の長波長化、表面反応促進のための表面修飾などの検討がなされている。本課題では、層状酸ハロゲン化物を例に、光電極性能、光触媒活性に与える、イオン半径の小さなハロゲンの合成時の過剰添加効果を検討した。アニオン交換あるいはアニオン補填によるドナー密度制御を可能とし、これに加えて、本手法が懸濁系光触媒活性の向上にも有効な戦略の1つになることを示した。このことは、新しい特性や機能の発現させるための1つの方法に繋がるといえ、物性制御法の1つを示したことに意義があるといえる。

研究成果の概要（英文）：Controlling carrier density of semiconductors has been known as one of the effective ways to change the diffusion lengths of photoexcited carriers and thereby improve their photocatalytic activity. In the present study, particle of BiOBr doped with varied amounts of Cl were prepared in order to investigate the relation between the total amount of halide anions and the donor density in the products. Although the photoelectrode of undoped BiOBr showed a photoanodic current, those consisting of Cl-doped BiOBr showed both the photoanodic and photocathodic current, implying that the Cl-doping successfully reduced the donor density of original n-type BiOBr. The BiOBr doped with a suitable amount of Cl exhibited superior activity for O₂ evolution (half reaction) compared to BiOBr under ultraviolet and visible light irradiation. The improved activity suggested the potential of this carrier density control strategy for improving the efficiency of photocatalysis on these oxyhalide materials.

研究分野：光電気化学，光触媒

キーワード：光電気化学 光触媒 光エネルギー アニオン交換

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

半導体光触媒を用いた水分解反応は、クリーンな水素製造法として期待され、実用的な太陽光エネルギー変換効率の実現に向けた光触媒材料の高活性化が進められている。光触媒の高活性化には、光吸収特性および酸化還元力を決めるバンド構造のみならず、キャリア移動特性を支配するドナー(またはアクセプタ)密度などの制御も重要といえる。BiOX($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)などの層状酸ハロゲン化合物は、有望な光触媒の1つとして研究がなされている。特にBiOXのハロゲン層は、隣接ハロゲン間であればほぼ全領域の固溶体形成が可能であり、ハロゲンのp軌道が主として価電子帯形成に寄与することから、固溶体形成による連続的なバンド制御が実現されている。研究開始当初の頃は、これらの材料群におけるドナー密度制御の研究例は少ない状況にあった。

申請者が所属する研究グループでは、n型半導体として認識されてきたBiOBr光電極が、炭酸電解質水溶液中では特異的にp型光応答を示すことを見出してきた。溶液中で層間のBrの一部が2価の CO_3^{2-} によって置換され、層構造を維持したまま層間の負電荷量が増加することで、p型光応答を示す機構が示唆されていた。ただし、この CO_3^{2-} へのアニオン交換は不可逆に進行するため、精密な制御が困難である、という課題を有していた。一方でこの現象は特異な現象といえ、この現象をきっかけに、半導体光電極、光触媒材料の物性制御に向けた手法の1つに結び付けることを目指した。

2. 研究の目的

半導体光触媒材料の部分アニオン交換相の形成を基軸とした、p-n変換およびp-n接合形成を手法とする新規半導体特性制御法の確立、ドナー密度制御と光触媒活性の相関検証を目的とした。半導体特性は、材料のドナー濃度とアクセプター濃度の大小により決定される。通常、光電極を用いた物質変換系において、電子(e^-)をマジョリティキャリアとするn型半導体は光アノード、正孔(h^+)をマジョリティキャリアとするp型半導体は光カソードに適用され、多くの研究者らによって、キャリア拡散長の制御による、電子-正孔対の再結合抑制が検討されている。上述したように、 CO_3^{2-} へのアニオン交換は不可逆に進行するため精密な制御が困難であったことから、本課題では主に、BiOX($X = \text{Br}$)をベースとして、合成時にイオン半径の小さなハロゲン(Cl)を過剰添加することによるドナー密度制御、および懸濁系酸素生成活性との相関検討を試みた。

3. 研究の方法

BiOBrよりもバンドギャップの小さなBiOIおよび $\text{BiOI}_{1-x}\text{Br}_x$ 固溶体を用いた検討をしていたところ、BiOI合成時に微量のBr源を過剰に加えることで、溶液中の CO_3^{2-} の有無に関わらず、p型光応答が増強することを見出した。種々の検討結果から、BiOI中のI欠損をイオン半径の小さいBrが補填したことで層間の負電荷量が増大したことが強く示唆された。上記に記した、 CO_3^{2-} 置換の場合とは異なり、イオン半径の小さなハロゲン添加であれば精密な交換量の制御が期待できる。そこで、BiOX担体のXよりもイオン半径の小さなハロゲンを過剰添加してBiOXを合成することで(例: BiOI合成時に Br^- 、BiOBr合成時に Cl^-)、ハロゲン層の負電荷量を制御し、n-p型特性や、光触媒活性に与える影響を検討した。ただし、BiOIをベースとした材料では、光電流値および懸濁系酸素生成活性が低く、組成と性能との関係を有意な差として追うことが困難であった。そこで、BiOXに関して、主にBiOBrに注目することとした。

量論の原料を用いて合成したBiOBrと、Cl源を過剰添加して合成したBiOBrの種々の物性評価により、Br欠陥の存在およびClによるBr欠陥の補填について検討した。さらに、Cl源過剰添加によるドナー密度、懸濁系酸素生成活性の変化について検討した。加えて、量論の原料を用いて合成した固溶体、Br源を過剰添加して合成したBiOBrについても同様の検討を行うことにより、Cl源過剰添加の効果を検討した。また、BiOBr合成時のCl源過剰添加に関して得られた知見をもとに、他の層状酸ハロゲン化合物合成時のCl源過剰添加効果に関して検討した。

4. 研究成果

量論に対して過剰に添加した量を x として、以下、合成した試料を Cl_x などと記す。各試料のXRDパターンにより、いずれの試料も単相で得られたことを確認した。いずれの試料も粒径が1から3 μm 程度の板状粒子であり、BET法により算出した比表面積は、同程度であった。したがって、Cl源の過剰添加により粒子の形状・サイズに変化はないことが明らかであった。XRDパターンにおいて、 Cl_0 と $\text{Cl}_{0.01}$ では(001)面に帰属されるピークの位置がほぼ同じであったが、 $\text{Cl}_{0.05}$ から $\text{Cl}_{0.2}$ へとCl添加量が増大すると高角度側へとシフトした。XRDパターンのLe Bail解析により見積もった格子定数を、Cl添加量(Cl源とBi源のモル比)に対してプロットしたところ、c軸方向の格子定数は $\text{Cl}_{0.01}$ と $\text{Cl}_0(\text{BiOBr})$ でほぼ同様であり、 $\text{Cl}_{0.05}$ から $\text{Cl}_{0.2}$ へと添加量が増加するに伴って減少した。一方、a軸方向の格子定数は、 $\text{Cl}_{0.01}$ において $\text{Cl}_0(\text{BiOBr})$ と比較して増加し、 $\text{Cl}_{0.05}$ から $\text{Cl}_{0.2}$ では減少した。a軸方向の格子定数の増加は、量論比で合成した

$\text{Cl}_0(\text{BiOBr})$ 試料中にもともと Br^- の欠陥サイトが存在し、これらをイオン半径の小さい Cl^- が補填したことを示唆している。一方で、さらに Cl^- 添加量を増大させた際の格子定数の減少は、 Cl^- と Br^- の置換、すなわち Cl^- の固溶が進行したことに起因すると考えられる。以上より、少量の Cl^- 源の過剰添加により Br^- 欠陥サイトの補填が起こり、さらに添加量を増大させると補填に加えて Cl^- と Br^- の置換が進行したことが強く示唆された。また、紫外可視拡散反射スペクトル測定により各試料のバンドギャップを見積もったところ、今回検討した範囲の Cl^- 過剰添加では、バンドギャップの変化は僅かであった。

各試料を用いて作製した光電極の光応答特性を評価した。 $\text{Cl}_0(\text{BiOBr})$ では従来の報告通り n 型応答のみが観測されたが、 $\text{Cl}_{0.01}$ ではアノード光電流が低下すると共に僅かに p 型応答も見られた。さらに Cl^- 源の添加量を増やすと p 型応答が明確となるとともに、アノード光電流の立ち上がり電位が正側へシフトし、 $\text{Cl}_{0.05}$ では僅かな n 型応答と明確な p 型応答が、 $\text{Cl}_{0.1}$ では p 型応答のみが観察された。上述したように、通常量論比で合成した BiOBr 粒子には Br^- 欠陥が存在し、これがドナーとなって n 型応答を示すと考えられる。この欠陥サイトをイオン半径のより小さな Cl^- が埋めることでドナー密度が低下し、 n 型応答が弱まるとともに、最終的には p 型応答への逆転が起こったと考えられる。さらに添加量を増やした $\text{Cl}_{0.2}$ では n 型応答が再び明確に観察された。比較として、量論比の原料を用いて合成した $\text{BiOBr}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$ の固溶体試料を電極化した場合、 $\text{Cl}_{0.2}$ よりもアノード光電流値が高かったことから、当初の狙いとする欠陥補填のみならず、 Br^- から Cl^- へのハロゲンの置換も進行して固溶体が生成し、その特性が反映されたと推察される。なお、 Cl^- 源の代わりに Br^- 源を過剰添加した試料 ($\text{Br}/\text{Bi} = 0.05, 0.1$) で作成した光電極では、量論合成試料 (Cl_0) とほぼ同様に n 型応答のみが見られた。この実験結果は、 Br^- 源の過剰添加では、 Cl^- 源の場合のような欠陥の補填が起こりにくいことを意味していると考えられる。

以上の結果から、 BiOBr 合成時に Cl^- 源を適量過剰添加することにより、 Br^- 欠陥が補填され、ドナー密度の低下が実現できたことが強く示唆された。

各試料を懸濁させて紫外光と可視光の照射を行った際の電子受容体存在下の酸素生成の初期速度を比較した。 Cl^- 添加量の増加にともなって速度は向上し、 $\text{Cl}_{0.1}$ までは量論合成試料 (Cl_0) より高い値となった。 Cl^- 添加量をさらに増大させた $\text{Cl}_{0.2}$ では、 Cl_0 と同程度となった。量論合成の Cl_0 では Br^- 欠陥に起因してドナー密度が比較的高く、バルク中に多数存在する電子が存在する。これらが光吸収によって生じた正孔と再結合することで、正孔の粒子表面への移動効率、すなわち励起キャリアの利用効率を低下させるため、酸素生成活性が比較的低いと考えられる。一方、 Br^- 欠陥が Cl^- で補填された $\text{Cl}_{0.01}$ や $\text{Cl}_{0.05}$ ではドナー密度が適切に低下してバルク中の電子が減少し、正孔のバルクから粒子表面への移動効率が向上することによって酸素生成活性が向上したと考えられる。一方で、さらに Cl^- の添加量を増大させた $\text{Cl}_{0.2}$ では、 Br^- と Cl^- の固溶化が起こり、上述の通り n 型特性が再び発現したことから、バンド構造そのものに変化が起こったことが示唆される。すなわち $\text{Cl}_{0.01}$ や $\text{Cl}_{0.05}$ では、適切な量の Cl^- 源過剰添加によるドナー密度制御によって酸素生成活性が向上したと考えられる。また、 Cl^- 源の代わりに Br^- 源を過剰添加した試料は ($\text{Br}/\text{Bi} = 0.05, 0.1$)、 Cl_0 とほぼ同様の酸素生成活性であった。 Br^- 源の過剰添加では、 Cl^- 源の場合のような欠陥の補填が起こらず、ドナー密度にほとんど変化が起こらなかったためと考えられる。以上より、過剰添加するアニオン種として、担体に含まれるハロゲン (Br^-) よりもイオン半径の小さなハロゲン (Cl^-) を選定することが、ドナー密度制御および光触媒活性の向上に重要であると考えられる。

層状酸ハロゲン化物 BiOBr に含まれる Br^- よりイオン半径の小さな Cl^- を過剰添加して合成することで、ハロゲン層の負電荷量を制御し、 $n-p$ 型特性や、光触媒活性に与える影響を検討した。適切な Cl^- 源の添加により、 Br^- 欠陥サイトが Cl^- によって補填され、ドナー密度が低下することで p 型光応答が発現あるいは増強された。このドナー密度の低下によって励起キャリアの有効利用が実現し、光触媒活性 (酸素生成活性) が向上したと考えられる。ただし、さらに添加量を増加させた場合には、ハロゲンの固溶が進行し、おそらくは固溶体の特性を反映した n 型光応答の増大および活性の低下が起こったと考えられる。以上の結果は、ハロゲン欠損量の微調整によるドナー密度制御が、酸ハロゲン化物の光触媒活性の向上に向けた有効な戦略になることを示唆しているといえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高嶋 洗希, 富田 修, 鈴木 肇, 中田 明伸, 阿部 竜
2. 発表標題 ハロゲン精密固溶による層状酸ハロゲン化物BiOBrのp-n特性制御と光触媒水分解反応への応用
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------