

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25888013

研究課題名(和文) キャリア密度制御による高効率水分解用金属酸窒化物光電極の開発

研究課題名(英文) Development of efficient metal oxynitride photoelectrodes for water splitting under visible light irradiation by controlling carrier density

研究代表者

東 正信 (HIGASHI, Masanobu)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10711799

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：複合型酸窒化物BaTaO₂Nは660nmまでの幅広い可視光を吸収でき、また水の分解に適したバンド構造を有しており有望な光電極材料である。本研究ではBaTaO₂Nに異種金属イオンをドーピングすることにより、ドナー密度を制御し、高効率な水分解用光アノードの調製を試みた。その結果、Mo、Niをドーピングすることによって顕著に光電流が向上することを見出した。これらの電極に酸素生成用助触媒としてCoO_xを担持することで、光電流値、その安定性ともに向上し、また可視光水分解反応がほぼ量論比で進行することを見出した。

研究成果の概要(英文)：A tantalum oxynitride BaTaO₂N possesses appropriate band levels for water splitting as well as absorption edge up to 660 nm. We have recently reported that pre-treatment of BaTaO₂N particles with a H₂ stream at high temperature significantly increased photocurrent due to increased donor density, however, the precise control was difficult via this method. Thus, we attempted to dope various metals into BaTaO₂N to control donor density in the present study, and found that doping of Ni²⁺ or Mo⁶⁺ resulted in a significant improvement of photocurrent. Furthermore, loading of CoO_x as a cocatalyst for O₂ evolution resulted in a significant improvement of photocurrent and stability, and enabled us to split water into H₂ and O₂ at stoichiometric ratio under visible light irradiation.

研究分野：光電気化学

キーワード：光電極 水分解 酸窒化物 ドーピング キャリア密度 可視光

1. 研究開始当初の背景

半導体光電極を用いた水分解反応は、太陽光を駆動力として水から直接水素を製造できることから広く注目され、活発に研究開発が進められているが、実用的な水素製造効率を実現するためには、太陽光スペクトルの大部分を占める可視光の効率的利用とともに反応の量子効率向上が不可欠である。酸窒化物半導体は、可視光吸収と水分解に適切なポテンシャルを有したものが多く、可視光水分解用の電極材料として有望である。これまでに、複合型酸窒化物 BaTaO₂N 粉末 (吸収端: 約 660 nm) に高温水素還元処理を施してから電極化することにより、光電流が顕著に向上することを見出してきた。これは、高温水素処理によって BaTaO₂N 粒子中にアニオン (酸素や窒素) 欠陥が生成することにより、n 型半導体特性が増加、つまりドナー密度が増加し、電子伝導性が向上したためと考えられる。このように、光電極の高効率化のためには、助触媒担持に代表されるような半導体材料の表面修飾のみならず、キャリア密度制御などによる半導体バルクの特性を改善することも極めて重要である。しかし、高温水素処理では、キャリア密度の精密な制御は困難であり、アニオン欠陥のみならず、金属種の還元も引き起こすなど、その応用展開には限界があった。

2. 研究の目的

半導体光電極を用いた水分解反応の高効率化のために、酸窒化物半導体材料のキャリア密度制御を提案し、従来の酸化物ベースの光電極の性能を凌駕する、高効率な水分解用酸窒化物光電極を開発することを目的とする。本研究では、BaTaO₂N 酸窒化物をベースに様々は金属イオンをドーピングしたところ、Mo または Ni をドーピングした試料の性能が向上したので、その報告をする。

3. 研究の方法

錯体重合法により調製した各種金属 (Mo, W, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn) をドーピングさせた前駆体を、アンモニア気流中で焼成することによりドーピング型 BaTaO₂N を得た。助触媒である酸化コバルト CoO_x を含浸担持させ、それを電気泳動によりチタン基板に積層させ電極を得た。その後、粒子間の電子移動を促進させるため塩化タンタル-メタノール溶液を用いるネッキング処理¹⁾を行った。

調製した光電極の評価は、光電気学測定により行った。作用極に作成した各 BaTaO₂N 電極、参照極に銀/塩化銀電極、対極に白金を用いた三極式の窓付きセルを反応容器とし、ポテンショスタットを用いて測定を行った。電解質溶液には、リン酸緩衝液 (pH 8) または硫酸ナトリウム水溶液 (pH 6) を用いた。光源には L-42 カットオフフィルターを装着した 300-W キセノンランプを用いて可視光を照射した。

4. 研究成果

Mo をドーピングする場合には、Ta:Mo = 100-x:x (x=2, 3, 5, 7) となるように出発原料の量を調整した。調製した各試料の XRD 測定の結果とその最大強度近傍拡大図を図 1 に示す。ドーピング量 2、3、5、7% の時は、ほぼ単相で得られたが、ドーピング量 10% の場合には不純物 (Ta₃N₅) 由来のピークが観測された。また、ドーピング量が 2、3、5、7% と増加するに伴い、高角度側へのピークシフト量が大きくなっており、これは、Mo⁶⁺ (イオン半径: 59 pm) が Ta⁵⁺ (イオン半径: 64 pm) サイトにドーピングされたことを強く示唆している。

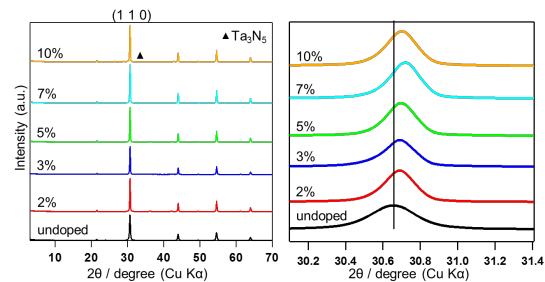


図 1 Mo ドープ BaTaO₂N の XRD パターン

x% Mo ドープ BaTaO₂N (x=2,3,5,7) の Mott-Schottky プロットを図 2 に、プロットから算出したドナー密度、フラットバンド電位を図 2 中の表に示す。Mo をドーピングすることにより、ドナー密度が増加し、また、ドーピングを増やすにつれてさらにドナー密度が増加した。このことは、5 個の Ta サイトに 6 個の Mo がドーピングされたためであると考えられる。また、フラットバンド電位の位置については、いずれの場合も大きな差は見られなかった。

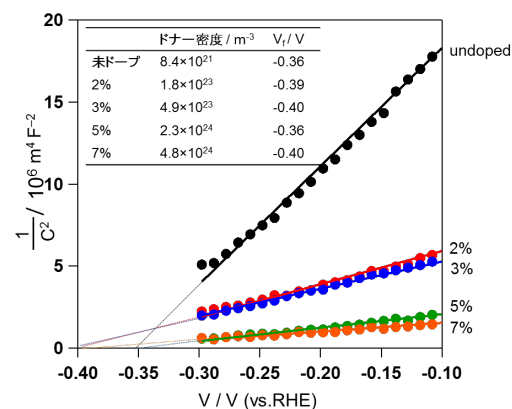


図 2 Mo ドープ BaTaO₂N の Mott-Schottky プロット

x% Mo ドープ BaTaO₂N (x=2,3,5,7) の光電気学測定の結果を図 3 に示す。いずれの場合も、未ドープの場合に比べて光電流が向上した。これは先述したように、Mo ドープをすることで BaTaO₂N のドナー密度が増加したためと考えられる。5% の Mo をドーピングした際

に最も光電流が顕著に向上した。また、7%のMoをドープした場合、ドナー密度が増加したにも関わらず光電流が減少した。これは、ドナー密度が大きすぎると、つまりドナーサイトが多くなると生成した電子の捕捉サイトとしての働きが強くなり、電子と正孔の再結合が起こりやすくなったと考えられる。

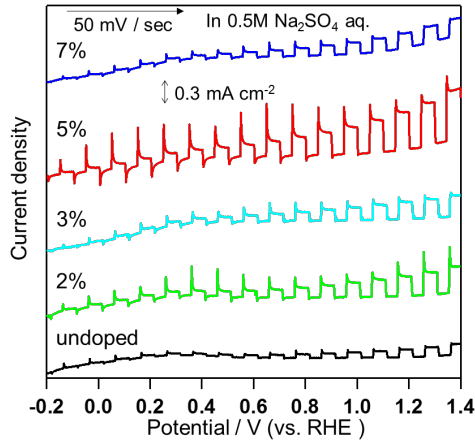


図3 MoドープBaTaO₂Nの光電気化学特性

$x\%$ NiドープBaTaO₂N($x=1, 2, 3$)のXRD測定結果とその最大強度近傍拡大図を図4に示す。Niのドープ量が1、2%の場合はほぼ単相で得られた。しかし、ドープ量を3%にした場合は、不純物(Ta₃N₅)由来のピークが観測された。また、28°付近に不純物由来のピークが観測されたが、同定には至らなかった。ドープ量の増加に伴い高角度側へのピークシフト量は大きくなった。XPS測定をおこなったところ、合成後のNiは主にNi³⁺として存在しており、各金属のイオン半径(Ni³⁺:56 pm、Ni²⁺:69 pm、Ta⁵⁺:64 pm、Ba²⁺:135 pm)から考えると、Ni³⁺がTa⁵⁺サイトにドープされたと考えるのが妥当である。

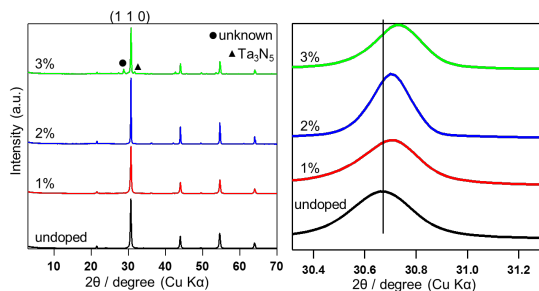


図4 NiドープBaTaO₂NのXRDパターン

$x\%$ NiドープBaTaO₂N($x=1,2$)のMott-Schottkyプロットを図5に、プロットから算出したドナー密度、フラットバンド電位を図5中の表に示す。Niをドープすることにより、ドナー密度が増加し、また、ドープ量が増加するにつれてさらにドナー密度が増加した。この原因はMoの場合とは異なる。3価のNiが5価のTaサイトにドープされており、この電荷の補償を行うためにアニオン欠

陥が生じたためと考えられる。実際、合成後の2%NiドープBaTaO₂Nの窒素量は未ドープの試料に比べ減少していた。フラットバンド電位の位置については、いずれの場合も大きな差は見られず、また吸収端にも大きな変化はなかった。したがって、ドープしたNiはBaTaO₂Nの価電子帯、伝導帯の形成にはほとんど寄与していないと考えられる。このようにNiをドープすることにより、BaTaO₂Nのドナー密度を制御できることを見出した。

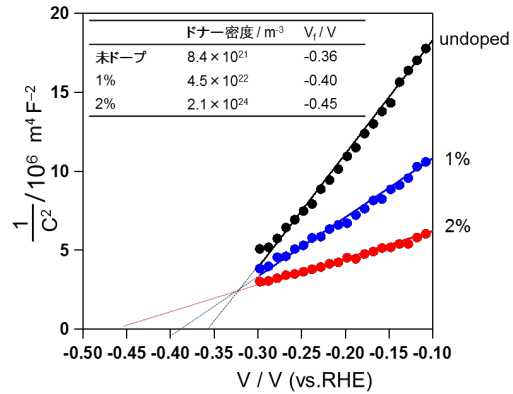


図5 NiドープBaTaO₂NのMott-Schottkyプロット

$x\%$ NiドープBaTaO₂N($x=1,2,3$)の光電気化学測定の結果を図6に示す。いずれの場合も、未ドープの場合に比べて光電流が向上した。これは、図5中の表に示したように、ドナー密度が増加したためであると考えられる。

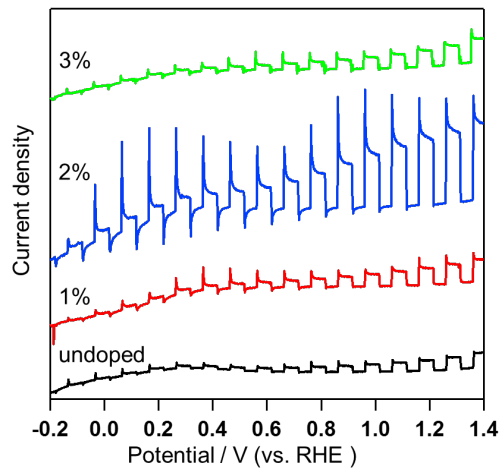


図6 NiドープBaTaO₂Nの光電気化学特性

顕著に光電流の向上が見られた5%MoドープBaTaO₂N、2%NiドープBaTaO₂N電極に対して、酸素生成用助触媒としてCoO_xを3wt%担持した。それら試料の光電気化学特性評価の結果を図7に示す。また、比較として未ドープのBaTaO₂N、BaTaO₂Nに800の水素還元処理を施した試料の結果も示す。いずれの場合においても、無担持の場合に比べて大きく光電流が向上した。これはCoO_xの担持により水の酸化が促進されたためと考え

られる。次に、光電流の安定性を評価するために、定電位条件下 (1.07 V(vs.RHE)) における光電流の経時変化を測定した。無担持の場合は、光照射とともに光電流が著しく減少し、数分でほとんど光電流が観測されなくなった (例として 2%Ni の場合を図 7 (b) の挿入図に示す)。一方、CoO_x を担持させたいずれの場合においても、光電流の安定性は大きく向上した。これは、BaTaO₂N 中に生成した正孔が助触媒である CoO_x に移動し、その CoO_x 表面で水の酸化反応が進行したため、BaTaO₂N の自己酸化 (2N³⁺ + 6h⁺ → N₂) が抑制されたためと考えられる。しかし、2%の Ni をドープした場合には、1 時間後も光電流が安定していたものの、そのほかの場合には時間が経つにつれて徐々に光電流が減少した。このような安定性の差異は助触媒の分散性や、助触媒の最適担持量の違いによるものであると考えられる。このように、CoO_x を担持させることで、Mo や Ni をドープした BaTaO₂N 電極の場合にも光電流値及び安定性ともに向上することが明らかとなった。

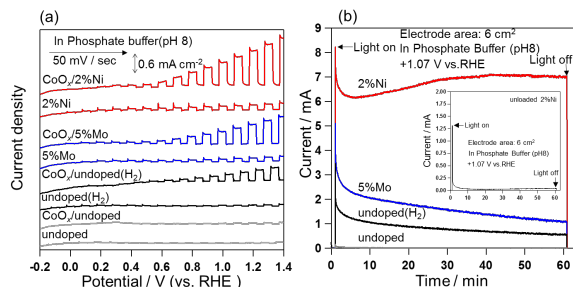


図 7 各 BaTaO₂N 電極の光電気化学特性

各種 CoO_x/BaTaO₂N 電極について、対極として Cr₂O₃/Pt²) を用いた 2 極式での可視光水分解反応を行った結果を図 8 に示す。この際、電極間の電圧は 1.0 V とした。未ドープの場合は水分解反応は進行せず、水素還元処理を施すことで水分解反応は進行し、5%Mo ドープの場合は活性が約 2 倍に向上した。また、2%Ni ドープの場合はさらに活性が約 2 倍に向上した。いずれの場合も、水素・酸素はほぼ 2:1 の量論比で生成した。この水分解反応の結果は図 7(b) の定電位測定の序列と相関が

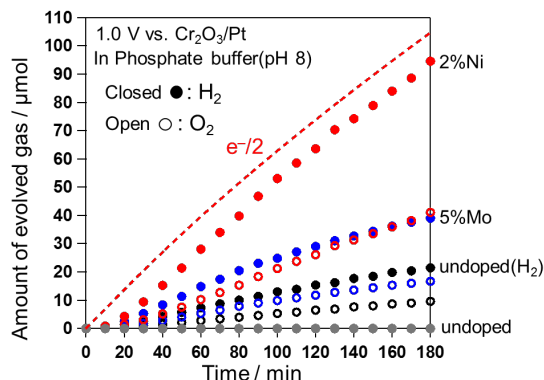


図 8 各 BaTaO₂N 電極を用いた可視光水分解

取れている。さらに、2%-Ni の場合に、3 時間での水素・酸素生成量はそれぞれ 94.6 μmol、41.1 μmol であり、CoO_x の物質質量 (2.34 μmol) ・ 2%Ni ドープ BaTaO₂N の物質質量 (12.7 μmol) を大きく越えた。30 分以降の水素の生成速度が e⁻/2 (水素の理論生成量) とほぼ一致したことから、得られた光電流は水分解由来であることが確認された。このように、Mo、Ni をドープした BaTaO₂N においても安定に水分解できることが明らかとなった。

これまで調製した各 BaTaO₂N を光電極として評価していたが、粉末光触媒としての評価も行った。各 BaTaO₂N 粉末を用い、銀イオンを電子受容体とする酸素生成反応 (図 9) およびメタノールを電子供与体とする水素生成反応 (図 10) を行った。水素生成反応の際には水素生成用助触媒として Pt を 0.3wt% 含浸担持させた。水素還元処理を施した場合に酸素生成能、水素生成能ともに向上した。これは、水素還元処理により電子伝導性が向上したためと考えられる。Mo をドープすることにより酸素生成能、水素生成能ともに向上した。しかし、ドープ量が一定量以上になると、その活性は減少した。これは、ドープ量の増加に伴い、ドナー密度が増加し、光生成した電子と正孔の再結合が起こりやすくなったためと考えられる。Ni をドープした場合も酸素生成能、水素生成能ともに向上した。Zn をドープした場合、光電極としての性能向上は見られなかったが、粉末光触媒としての酸素生成能および水素生成能の向上は見られた。

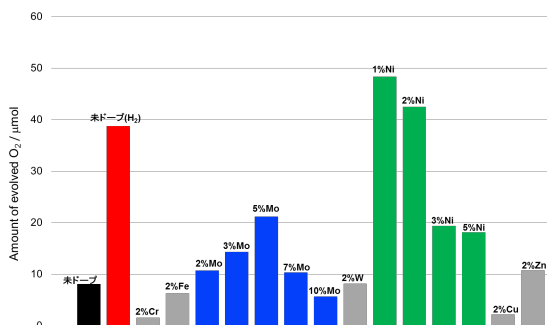


図 9 各 BaTaO₂N を用いた硝酸銀水溶液からの酸素生成 (光照射 5 時間後の酸素生成量)

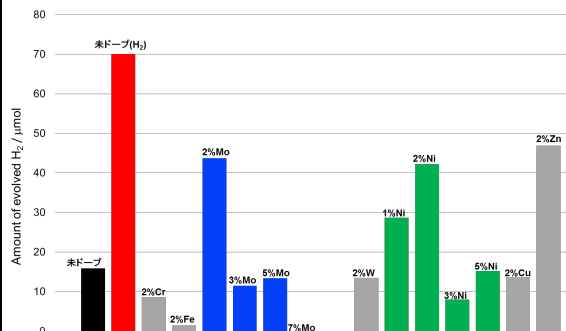


図 10 各 BaTaO₂N を用いたメタノール水溶液からの水素生成 (光照射 5 時間後の水素生成量)

このように、高温水素還元処理を必要としない各種金属イオンドーピングは、酸窒化物半導体のキャリア密度を制御し、高性能な光電極および粉末光触媒を調製する上で有用な手法であると言える。

参考文献

- 1) Higashi, M.; Domen, K.; Abe, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6968–6971.
- 2) Yoshida, M.; Takanabe, K.; Maeda, K.; Ishikawa, A.; Kubota, J.; Sakata, Y.; Ikezawa, Y.; Domen, K. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10151–10157.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

- 1) 東 正信, 阿部 竜, BaTaO₂N 光電極を用いた高効率可視光水分解、光アライアンス、Vol. 25、2014、pp. 50–55 査読無
- 2) Higashi, M.; Domen, K.; Abe, R.: “Fabrication of an Efficient BaTaO₂N Photoanode Harvesting a Wide Range of Visible Light for Water Splitting”, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10238–10241 (2013). DOI: 10.1021/ja404030x 査読有

[学会発表](計8件)

Yuta Yamanaka, Masanobu Higashi, Ryu Abe, Fabrication of metal doped BaTaO₂N photoanodes for efficient water splitting under visible light irradiation, 触媒学会西日本支部第6回触媒科学研究発表会, 愛媛大学, June 12, 2015

山中 雄太, 東 正信, 阿部 竜, 金属イオンドーピングによる可視光水分解用 BaTaO₂N 光アノードの高効率化, 日本化学会第95春季年会 2015, 日本大学理工学部船橋キャンパス, March 26, 2015

山中 雄太, 東 正信, 阿部 竜, 金属イオンドーピングによる可視光水分解用 BaTaO₂N 光アノードの高効率化, 第24回日本MRS年次大会, 横浜市開港記念会館, December 10, 2014

山中 雄太, 東 正信, 阿部 竜, 金属イオンドーピングによる可視光水分解用 BaTaO₂N 光アノードの高効率化, 第24回キャラクタリゼーション講習会, 香川大学, October 24, 2014

東 正信, 非酸化物半導体光触媒を用いた可視光水分解, JPIJS 関西地区・日本エネルギー学会関西支部・石油学会関西支部 コロキウム 2014, 姫路市, August 2, 2014 (招待講演)

Masanobu Higashi, Kazunari Domen, Ryu Abe, Fabrication of Efficient BaTaO₂N Photoanodes Harvesting Wide Range of Visible Light ($\lambda > 600$ nm) for Water Splitting, TOCAT7, Kyoto, June 5, 2014

山中 雄太, 東 正信, 阿部 竜, 金属イオンドーピングによる可視光水分解用 BaTaO₂N 光アノードの高効率化, 日本化学会第94春季年会 2014, 名古屋市, March 28, 2014

東 正信, 堂免 一成, 阿部 竜, 可視光水分解を目的とした高性能 BaTaO₂N 光アノードの開発, 第23回日本MRS年次大会, 横浜市開港記念会館, December 9, 2013

東 正信, 堂免 一成, 阿部 竜, 可視光水分解を目的とした高性能 BaTaO₂N 光アノードの開発, 中部化学関係学会協会支部連合秋季大会, 浜松市, November 2, 2013

[その他]

ホームページ

<http://www.ehcc.kyoto-u.ac.jp/eh41/home/abe/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

東 正信 (HIGASHI, Masanobu)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 10711799