

無機塩を原料とした FTO/ WO_3 /BiVO₄ 光電極の開発

安田 友洋 樋上 晃裕

Preparation of FTO/ WO_3 /BiVO₄ Photo-anode from Inorganic Salts

Tomohiro YASUDA Akihiro HIGAMI

Abstract

Preparation of water splitting photo-anode consisting of three layered structure, FTO/ WO_3 /BiVO₄, where FTO, WO_3 , and BiVO₄ play as current collector, charge separation facilitating layer, and photo-catalyst, respectively, from inorganic salts was conducted. Hydrothermal synthesis of WO_3 layer in the presence of FTO substrate gave nano-platelet crystal forest on FTO substrate, while spin coating method gave plane layer. On the other hands, BiVO₄ layer was obtained as spherical-shaped crystal deposited on the surface of WO_3 by means of both M-CBD method and solution casting method. Photocurrent more than 4 mA cm^{-2} was achieved by combination of WO_3 layer prepared by hydrothermal synthesis and BiVO₄ layer prepared by solution casting method.

キーワード：光電極, 水電解, BiVO₄, WO_3 , 水熱合成

1. はじめに

再生可能エネルギーのうち、太陽光エネルギーは時間帯や天候に左右されるという欠点があるものの、将来にわたってエネルギー供給量を計算できる唯一のエネルギーである。太陽光を利用するシステムとしては太陽光を熱エネルギーに変換する太陽熱温水器、電気エネルギーに変換する太陽光発電システム、化学エネルギーに変換する光触媒などがある。

光触媒はアナターゼ型の酸化チタンをアノードとし、対極に白金線を用いた電気化学システムにおいて、酸化

チタンに光を照射すると、通常の水電解よりも低い印加電圧で水が分解され、水素と酸素が得られる、いわゆる本多・藤嶋効果¹⁾が発見されて以来、注目を集め続けているが、現状、建物の外壁材や道路の照明などに防汚性を付与するために用いられるのが主な用途である。これは、光触媒として注目されたアナターゼ型の酸化チタンのバンドギャップが 3.2 eV と大きく (図 1(a)), 約 380 nm 以下の光しか吸収できないため、産業用水素の製造用途には効率が極めて低いことによる (図 1(b))。

近年、硫化物よりも安定性が高く、可視光領域に吸収を有する酸化物半導体が発見され、大いに注目を集めて

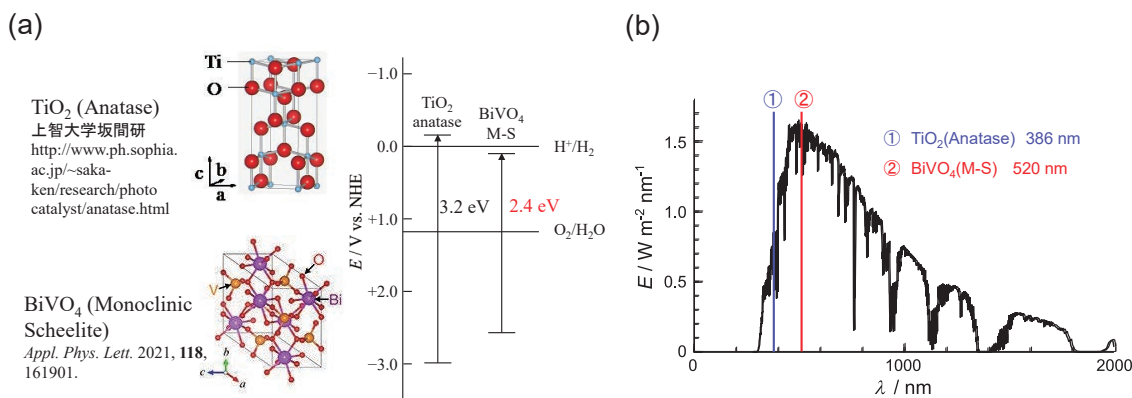


図 1 TiO_2 (Anatase) と BiVO_4 (Monoclinic Scheelite) の半導体特性比較 (a) 結晶構造とバンドギャップ, 及び, (b) 太陽放射スペクトル (AM1.5G) と吸収端の位置関係。図中, 吸収端を表す直線より左側の部分が利用可能なエネルギーである。

Comparison of semiconductor properties of TiO_2 (Anatase) and BiVO_4 (Monoclinic-Scheelite). Crystal structure and band-gap (a) and absorption edges indicated on solar irradiance spectrum (AM1.5G) (b).

いる²⁾。n型半導体であるバナジウム酸ビスマス (BiVO_4) はバンドギャップが約 2.4 eV (吸収端 520 nm) と比較的狭く、化学的に安定で、水の酸化反応への活性が高いことで知られている³⁾。もし、520 nm 以下の光を効率よく利用することができれば、理論的にはエネルギー利用効率は 10% を超える。

さて、再生可能エネルギーを用いた水素製造の最大の課題は低コスト化である。経産省は 2030 年時点の目標コストとして 30 円/ $\text{Nm}^3(\text{H}_2)$ を掲げている⁴⁾ が、現在の太陽光発電と水電解を組み合わせた水素製造システムでは、100 円/ $\text{Nm}^3(\text{H}_2)$ 以上である。このような中、産業技術総合研究所の佐山和弘博士は光触媒を電気化学系に組み込んだ光電極システムにおいて、カソード側で水素製造を行うのと同時に、アノード側で酸素の代わりに付加価値の高い物質を製造することにより、総合的な水素製造コストとして 30 円/ $\text{Nm}^3(\text{H}_2)$ の達成が可能であるとしている⁵⁾。また、アノード電極に BiVO_4 、電解質溶液に炭酸水素カリウム水溶液を用い、 CO_2 雰囲気下で光電極反応を行うと、過酸化水素が選択的に得られることを報告している⁶⁾。

当社は本年 3 月にカーボンニュートラル実施に関するプレスリリースを行っている⁷⁾。関連して水素社会事業への参画を目指し、水電解電極、及び、光電極の開発を進めている。前述したように水素は目標製造コストが掲げられており、コストを意識した研究開発が必要である。そこで、本稿では比較的安価な無機塩を原料とした BiVO_4

光電極の開発について当社の取り組みをご紹介します。

2. 実験操作

図 2 に本研究で検討した光電極の模式図とバンド構造を示す。本研究で検討した光電極は BiVO_4 層と WO_3 層、及び、FTO 層の 3 層からなる。 WO_3 層はそれ自身でも光触媒としての機能を示すが、本電極においては BiVO_4 層で生じた励起電子とホールとの分離を促進する役割がある。また、佐山らの報告によると、本光電極ではアノード反応で過酸化水素が生成している可能性がある。以下、実験操作について記す。

2.1 FTO 透明ガラス電極の前処理

FTO 透明ガラス基板は 1.5 cm × 2.5 cm に切り出した後、中性洗剤を用いて洗浄、乾燥し、UV/オゾン照射を 10 分行うことにより、表面処理を行った。

2.2 スピンコート法による WO_3 層の作製

表面処理をした FTO 透明ガラス電極をスピンコーターに固定し、不活性雰囲気下で調製した 0.5 M WCl_6 /DMF 溶液 100 μL を滴下して、全面にいきわたらせたのち、500 rpm で 30 秒保持して塗布した。90℃ で乾燥した後、500℃ で 30 分大気焼成した (図 3(a))。得られた電極を以下 FTO/スピンコート WO_3 電極と呼ぶ。

2.3 水熱合成法による WO_3 層の作製

タングステン酸ナトリウム 2 水和物 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.41 g (1.24 mmol) をイオン交換水 10 mL に溶解し、そこに、6 M 塩酸 6 mL、および、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) 0.041 g (0.29 mmol)、または、シュウ酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) 0.44 g (3.1 mmol) を添加して調製した反応溶液をテフロン製オートクレーブ内筒にいれ、表面洗浄した FTO 透明ガラス電極を、FTO 面を下にして斜めに立て掛けて蓋をし、オートクレーブ中に密閉し、恒温槽中で所定の温度にて 8 時間反応を行った。反応後、電極を取り出し、乾燥後、500℃ で 30 分大気焼成した (図 3(b))。得られた電極を以下 FTO/水熱合成 WO_3 電極と呼ぶ。

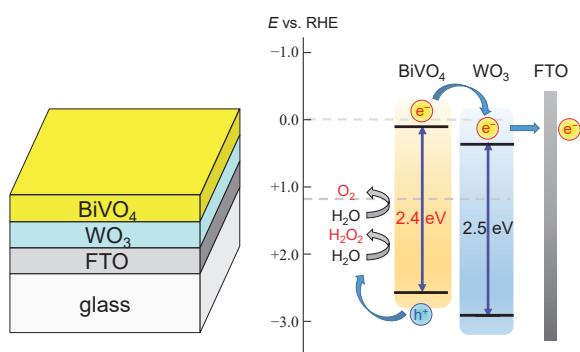


図 2 検討した光電極の模式図とバンド構造
Schematic and energy diagram of the photoelectrode.

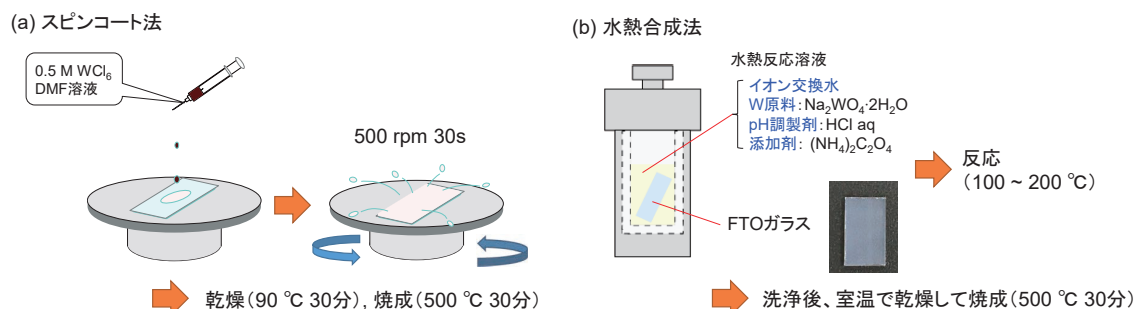


図 3 本研究で検討した WO_3 層の作製法

Preparation methods of WO_3 crystal layer on FTO substrate. Spin coating (a) and hydrothermal synthesis (b).

2.4 Modified-Chemical Bath deposition (M-CBD) 法による BiVO_4 層の作製

下記、4種類の浸漬液を用意した。

浸漬液 A：硝酸ビスマス五水和物 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 25 mM 水溶液 (酢酸 11 vol% 含む) 30 mL

浸漬液 B：酢酸 11 vol% 水溶液 30 mL

浸漬液 C：バナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) 48 mM 水溶液 30 mL

浸漬液 D：イオン交換水 30 mL

FTO/水熱 WO_3 電極を浸漬液 A に 30 秒、浸漬液 B に 5 秒、浸漬液 C に 30 秒、浸漬液 D に 5 秒と順次浸漬する作業を 1 サイクルとし、所定回数繰り返した。その後、90 °C で大気乾燥し 550 °C で 30 分大気焼成をして光電極を得た (図 4(a))。

2.5 キャスト法による BiVO_4 層の作製

硝酸 6 mL, NH_4VO_3 0.561 g (4.8 mmol), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 2.33 g (4.8 mmol), クエン酸 2.0 g (10.4 mmol), 及び、酢酸 4 mL をイオン交換水 48 mL に順次溶解した。得られた水溶液をジメチルスルホキシド (DMSO) / エチレングリコール (EG) = 9 / 1 溶液で 24 倍に希釈して、前駆体キャスト溶液を得た。この前駆体キャスト溶液を電極に所定量滴下し全体にいきわたらせ、110 °C で大気乾燥した後、550 °C で 30 分間大気焼成することにより、光電極を得た (図 4(b))。

2.6 光電極特性評価

図 5 に光電極特性評価試験の図を示す。Nafion 膜で隔てられた 2 つの部屋からなる電解セルに、0.5 M KHCO_3 水溶液を入れ、対極に Pt 線、基準極に Ag/AgCl 電極を用い、6 mm φ の穴をあけた内マスクを設置した光電極を作用極とし、サイクリックボルタンメトリーを行った。途中、AM1.5G に出力調整したソーラーシミュレーターからの光を on-off することにより、暗電流、及び、光電流の測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 FTO/ WO_3 電極

BiVO_4 におけるキャリアの拡散距離は 70 nm といわれている⁸⁾。一方、 BiVO_4 の 380 nm における吸光係数は約 50000 cm^{-1} と報告されているが⁹⁾、この場合 70 nm くらいの厚みだと約 44% の光が透過してしまう計算となる、このことから、単純に平面的な BiVO_4 層を形成させた場合、十分な吸光度とキャリア分離効率を両立できず、大きな光電流を得ることが難しいと考えられる。

水熱合成法では条件により様々な形状の WO_3 結晶層が得られることが知られている¹⁰⁾。この中でプレート状結晶が林立した構造が報告されているが¹¹⁾、このような下地に対して 3 次元的に切り立った下地層 (WO_3 層) の表面に BiVO_4 層を薄く形成させた構造であれば、下地の WO_3 層との距離を保ったまま、光路長を長くして吸光度を稼ぐことができると考えられる。そこでまず、文献を参考にして、プレート状の結晶が林立した WO_3 層が得られる条件を検討した。 Na_2SO_4 を添加した場合には楕円球状の凝集体が得られた (図 6(a))。一方、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に変えて水熱合成を行ったところ、プレート状結晶を得ることができた。さらに、反応温度をパラメータと

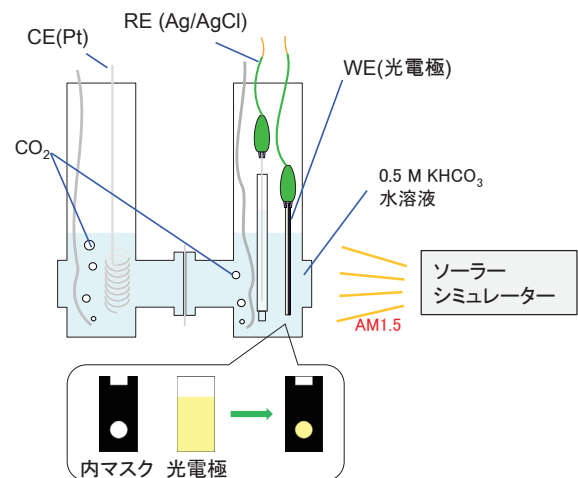
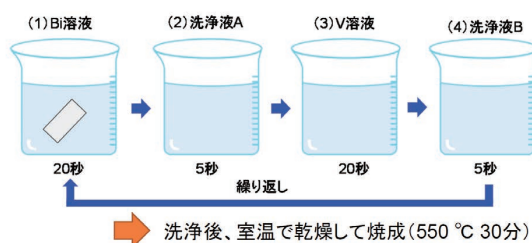


図 5 光電極特性試験

Photoelectrode setup for cyclic voltammetry measurement.

(a) M-CBD法



(b) キャスト法

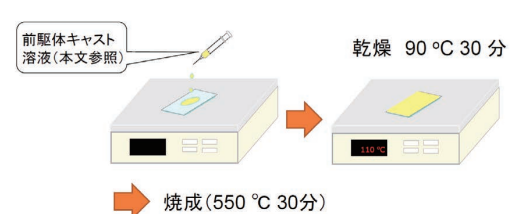


図 4 本研究で検討した BiVO_4 層の作製法

Preparation method of BiVO_4 crystal layer. M-CBD method (a) and solution casting method (b).

して反応条件と結晶形状の相間について調査を行った。反応温度を 4 条件 (100℃, 140℃, 180℃, 200℃) として反応を行ったところ、いずれの条件においても結晶が密に成長した構造が得られた。反応温度による差を見ると、100℃ではかなり薄く扁平な結晶が得られているのに対し、反応温度の上昇とともに厚み方向への成長がみられ、180℃以上ではブロック状となった (図 6(b)~(e))。これは、高温ではシュウ酸イオンの配位が弱くなり、その結果、厚み方向へも析出が起こったためと考えている。図 6(f) に水熱合成前後の FTO 基板の写真を示す。

3.2 FTO/ WO_3 /BiVO₄ 電極

本研究では、比較的安価な無機塩である NH_3VO_4 と硝酸ビスマス 5 水和物 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を選択し、 BiVO_4 層の作製法を検討した。どちらの塩とも硝酸酸性溶液に溶解することができる。

(1) スピンコート法の検討

最初に 6 M 硝酸水溶液に NH_3VO_4 と $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を 120 mM の濃度で溶解し、FTO/スピンコート WO_3 電極に塗布後、スピンコートを行ったが、全て弾き飛ばされ全く残らなかった。そこで、増粘剤としてアラビアゴムを 10 wt% 添加して再度スピンコートを行ったところ前駆体溶液が全面に薄く残ったが、乾燥・焼成後、光電極特性を評価したところ、 0.1 mA cm^{-2} と非常に低い光電流値しか得られなかった。ポリビニルアルコールなど他の水溶性の高分子なども検討したが、いずれもスピンコー

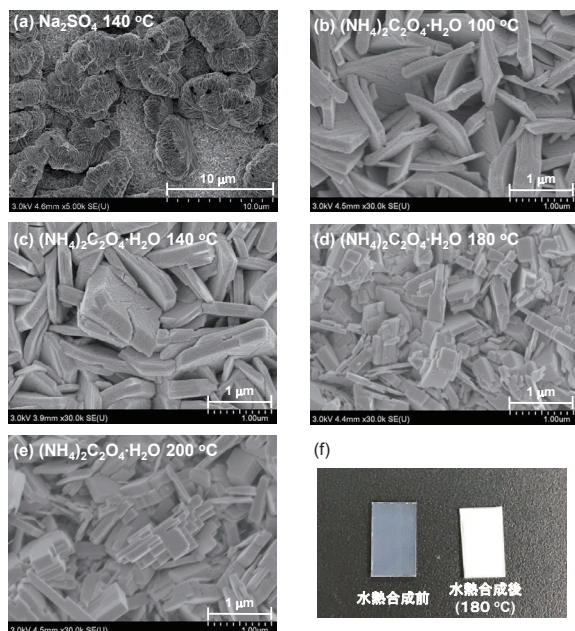


図 6 (a)~(e) 添加剤の種類、及び、濃度を変えて水熱合成により得られた WO_3 層の SEM 像、及び、(f) 水熱合成前後の電極の写真

SEM images of WO_3 crystal layer precipitated on FTO substrate (a) ~ (e) and photographs of electrode before and after hydrothermal synthesis at 180 °C (f).

ト法では十分な量の前駆体溶液が残らなかった。そこで、バインダーポリマーを含む前駆体溶液を FTO/スピンコート WO_3 電極上にマウントした後、電極を傾けて残った溶液を乾燥するという手法も試みた。この場合、スピンコート法よりも高い担持量を確保することができ、 3.0 mA cm^{-2} を超える光電流値を得ることができた。しかしながら、得られた BiVO_4 層はかなり不均一であった。

(2) M-CBD 法の検討

続いて Modified-Chemical Bath Deposition (M-CBD) 法の適用を試みた。M-CBD 法では Bi 及び V をそれぞれ溶解した溶液に電極を交互に浸漬し BiVO_4 層を形成させる。この時、Bi 溶液、及び、V 溶液の間に洗浄溶液への浸漬を挟み余分な金属イオンを洗い流すことにより、電極表面より少しずつ BiVO_4 層が成長していく¹²⁾。図 7(a) に

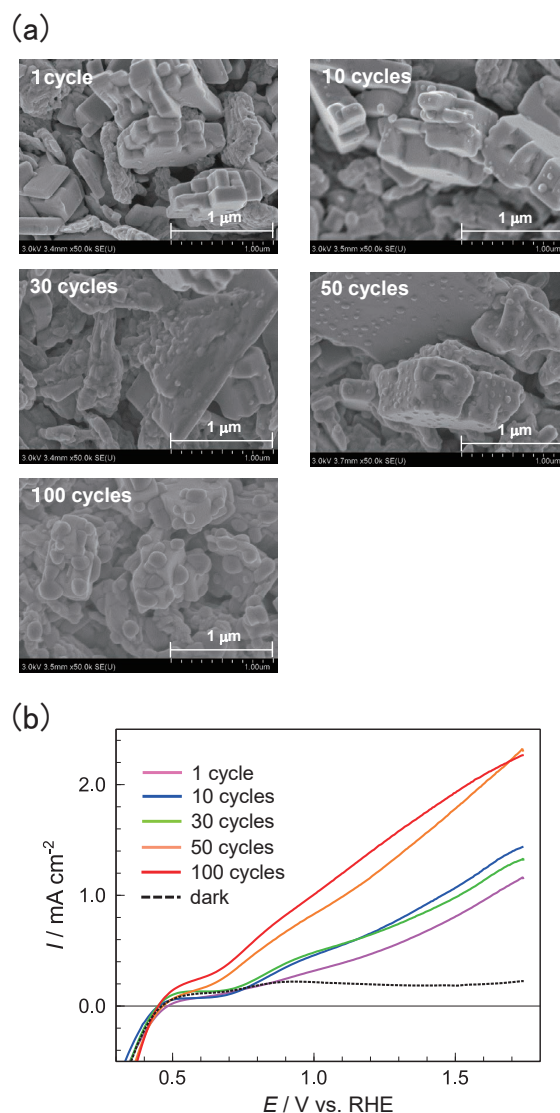


図 7 M-CBD 法で作製した電極の SEM 像 (a) と光電極特性 (b)。電位は vs. RHE に変換して示した。

SEM images of FTO/hydrothermal WO_3 /BiVO₄ electrodes where BiVO₄ layer are prepared by M-CBD method with various cycle times (a) and their photoelectrode properties (b).

10～100 サイクルで作製した電極のSEM像を示す。図中ブロック状の WO_3 結晶の表面に球状に析出しているのが BiVO_4 の結晶である。サイクル初期は結晶の成長が遅く、50 サイクルでも結晶の大きさは数 10 nm 程度であったが、100 サイクルでは結晶粒子のサイズは 300 nm 程度となり急激な成長が観察された。これは、 WO_3 上よりも BiVO_4 上の方が新たに BiVO_4 の析出が起こりやすいため、 BiVO_4 結晶の表面が増大するに従い、析出量も増大したものと考えられる。図 7(b) に光電極特性評価を行った結果を示す。サイクルの増大とともに光電流値の増大が観察され、50 サイクル時で 2.2 mA cm^{-2} (at 1.74 V vs. RHE) に達したが、100 サイクル時でも同程度の電流値であった。これは、前述したように BiVO_4 のキャリアの拡散長が短いため、それ以上に結晶微粒子が成長すると再結合確率が高まり、吸光度の増大効果と相殺されてしまうためと考えられる。

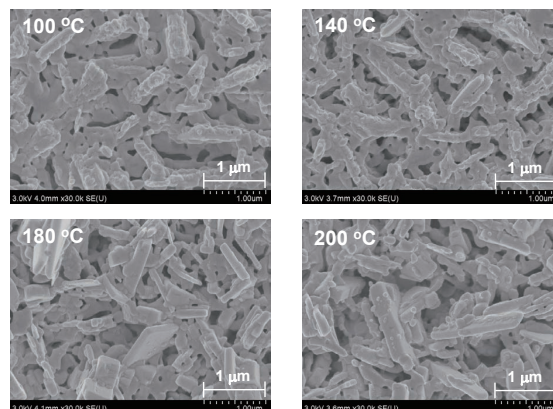
(3) キャスト法による BiVO_4 層の作製

M-CBD 法により作製した光電極では、 2 mA cm^{-2} を超える光電流値が得られることを確認したが、実験作業として非常に大変である。そこで、キャスト法による塗布を検討することにした。キャスト法は調製した前駆体溶液を電極表面に一定量滴下し、全体にいきわたらせた後、加熱して乾燥して均一な層を得る手法であり、スピコート法と比較して均一性では劣るが薬液を無駄にすることなく、専用の装置を用意する必要がないという特長がある。溶媒の表面張力が高く下地との親和性が低い場合は、加熱時に溶媒が気化して溶液量が少なくなると下地をはじいて液滴を形成してしまうため、均一な層を得ることができない。本研究では様々な溶媒系の検討を行った結果、120 mM の前駆体水溶液をジメチルスルホキシド (DMSO)/エチレングリコール (EG)=9/1 で希釈して得られる溶液を用いると比較的均一な BiVO_4 層が得られることを見出した。

図 8 に FTO/水熱合成 WO_3 電極にキャスト法で BiVO_4 層を形成した光電極の SEM 像、及び、光電極特性評価結果を示す。いずれの光電極も M-CBD 法で得られた光電極と同様、プレート状、または、ブロック状の WO_3 結晶の上に、100 nm ～ 300 nm 程度の BiVO_4 結晶粒子が担持された構造を有していることが分かる。すべての電極で 3.0 mA cm^{-2} 以上の光電流が得られ、 4.0 mA cm^{-2} 以上の光電流値を示す光電極も得られた。特に、180 °C の水熱合成条件で作製した WO_3 上に BiVO_4 微粒子を担持した光電極は、1.74 V vs. RHE において 4.18 mA cm^{-2} の光電流値を示した。 BiVO_4 の吸収端を 520 nm としたとき、それ以下の波長の太陽光に含まれる光子数から計算される電流値は 7.7 mA cm^{-2} である。従って、520 nm 以下の波長に含まれる光子数を分母とすればみかけの量子収率は約 54% と計算される。

今回作製した FTO/水熱合成 $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 電極は M-CBD

(a)



(b)

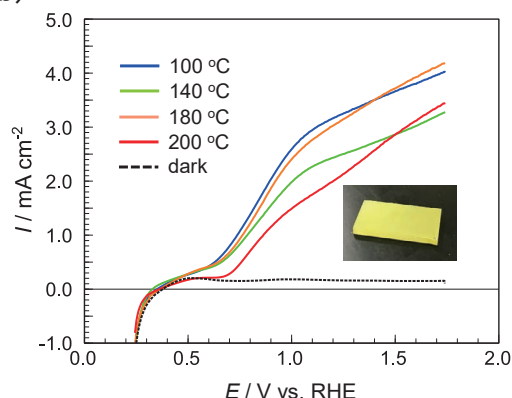


図 8 種々の温度で水熱合成した WO_3 層とキャスト法で BiVO_4 層からなる光電極の SEM 像 (a) と光電極特性 (b)。光電極特性図中の写真は BiVO_4 電極の外観写真。電位は vs. RHE に変換して示した。

SEM images of FTO/hydrothermal $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ electrodes where BiVO_4 layer are prepared by solution casting method (a) and their photoelectrode properties (b).

法でも、キャスト法の場合でも電圧印加と共に光電流の立ち上がりが観察されたのち変曲点を示したが、その後も直線的に光電流の増大が観察された。光電極で得られる電流値と基質である水分子の濃度を考えると、高電位側でも拡散律速になることはほとんどないと考えられる。実際、本系でも光電流値に攪拌の有無の影響は見られなかった。また、内部抵抗の大きい半導体電極では、印加電圧の大部分は電極内部の電位勾配の形成に消費される。このことから、FTO/水熱合成 $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 電極では、 BiVO_4 結晶が集電体である FTO 層から様々な距離に担持されているため、内部抵抗も様々であり、その結果、電極の活性の電位依存性に広がりが出てしまったことが考えられる。印加電圧も含めた全体のエネルギー利用率を考慮すると、低い印加電圧で大きな光電流が得られることが望ましい。今後は、低電位でも高い光電流値を得ることを目指し、構造最適化を行っていく必要があると考えている。

4. まとめ

本稿では BiVO_4 を光触媒とする光電極開発について、当社の取り組みを紹介した。汎用の試薬を出発原料とし、スピコート法、M-CBD法等様々な手法を用いて検討を行い、最終的には水熱合成法で作製した WO_3 層とキャスト法で作製した BiVO_4 層を組み合わせることより、 4 mA cm^{-2} を超える光電流を得ることができた。光電流特性曲線を考慮すると、まだまだ構造最適化の余地があると考えている。光電極開発を進めて、将来的に水素社会に貢献していきたいと考えている。

謝 辞

本研究を行うにあたり、産業技術総合研究所ゼロエミッション国際共同研究センターの佐山和弘博士には貴重なご助言を賜った。ここに謝意を表す。

文 献

- 1) 藤嶋 昭, 本多健一, 菊池真一, 工業化学雑誌, **72** (1), 108-113 (1969).
- 2) B. D. Alexander, P. J. Kulesza, I. Rutkowska, R. Solarska and J. Augustynski, *J. Mater. Chem.*, **18**, 2298-2303 (2008).
- 3) Y. Park, K. J. McDonald and K.-S. Choi, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 2321-2337 (2013).
- 4) 経済産業省, “水素・燃料電池戦略ロードマップ” (2019).
- 5) 佐山和弘, “人工光合成技術”, 産業技術総合研究所太陽光発電成果報告会 (2015).
- 6) K. Fuku and K. Sayama, *Chem. Commun.*, **52**, 5406-5409 (2016).

- 7) 三菱マテリアル株式会社ホームページ, <https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2021/21-0326b.html>
- 8) F. F. Abdi, T. J. Savenije, M. M. May, B. Dam and R. van de Krol, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 2752-2757 (2013).
- 9) J. Yang, D. Wang, X. Zhou and C. Li, *Chemistry-A Eur. J.*, **19**, 1320-1326 (2013).
- 10) Y. Yu, W. Zeng, M. Xu and X. Peng, *Physica E*, **79**, 127-132 (2016).
- 11) S. A. Beknalkara, V. L. Patila, N. S. Haraleb, M. P. Suryawanshid, A. P. Patilc, V. B. Patilf, J. H. Kimd and P. S. Patila, *Sens. Actuators A*, **304**, 111882 (2020).
- 12) V. S. Kumbhar, H. Lee, J. Lee and K. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **557**, 478-487 (2019).



安田 友洋 Tomohiro YASUDA
機能化学領域 副主任研究員
博士 (工学)



樋上 晃裕 Akihiro HIGAMI
機能化学領域 主任研究員