

スプレー熱分解を用いた p 型 CuBi₂O₄ の開発と 光電気化学特性評価

脇島 海晴^{a)}・東 智弘^{b)}・永岡 章^{c)}・吉野 賢二^{d)}

Photoelectrochemical properties of p-type CuBi₂O₄ prepared by spray pyrolysis

Kaisei WAKISHIMA, Tomohiro HIGASHI, Akira NAGAOKA, Kenji YOSHINO

Abstract

Solar-to-chemical energy conversion using semiconductor-based photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting is a promising technology contributing to an environmentally friendly society. CuBi₂O₄ is a p-type semiconductor material that can be used in visible-light-responsive photocathodes. The fabrication of CuBi₂O₄ has been examined using wet processes such as spray pyrolysis of precursor solutions containing organic solvents and organic additives. Spray pyrolysis causes problems such as CO₂ emission during the decomposition of the precursor solution. In this study, we established a carbon-free method for the fabrication of CuBi₂O₄ using a precursor solution comprising Cu(NO₃)₂ and Bi(NO₃)₃ dissolved in a diluted nitric acid aqueous solution. The impact of surface modification with Pt cocatalyst for hydrogen evolution reaction was investigated. This study provides rational guidelines for visible-light-absorbing photoelectrodes utilizing a carbon-free preparation process.

Keywords: spray pyrolysis, photoelectrochemical, CuBi₂O₄, water splitting, carbon-free

1. はじめに

エネルギー源として石油・石炭・天然ガスといった化石燃料を大量に利用することは、資源の枯渇や燃焼で生じる二酸化炭素が排出してしまうことによる環境への悪影響が懸念される。そこで、人類が持続可能な社会を構築していくためには、太陽光エネルギーなどの再生可能エネルギーの利用を拡大することが重要となる。エネルギーの輸送や貯蓄の観点から、太陽光エネルギーを水素といった化学エネルギーに変換する技術が求められている。その技術の一つとして、水を分解して水素と酸素を製造するソーラー水素製造技術がある。ソーラー水素製造技術としては、半導体光粉末触媒や半導体光電極を用いる水分解反応（人工光合成技術）が提案されており、特に光電気化学（PEC）セルを利用した水分解反応が検討されている¹⁾。PECセルは、p型半導体をベースにした水素生成（HER）用光カソードとn型半導体をベースにした酸素生成（OER）用光アノードの組み合わせからなり、外部バイアス電圧の印加無しで水を水素と酸素へ自発的に分解する。PECセルを実用化するためには、太陽光-水素エネ

ルギー変換（STH）効率の向上が課題であり、その実用化には10%のSTHが必要と試算されている²⁾。CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂（CIGS）光カソードとBiVO₄光アノードを用いたPECセルでは、で最大のSTH値（3.7%）を記録している³⁾。しかしCIGSは、オンセット電位の低さや材料コストの高さ、オンセット電位の低さからPECセルとしての実用化には不向きとされている。そこで光カソード材料としてp型CuBi₂O₄（CBO）半導体に着目した。CBOは、1.5~1.8 eVのバンドギャップを有するため、可視光吸収に適している。また約1.2 V_{RHE}のオンセット電位を持つため、PECセルの水分解効率を向上させるうえで有利な材料である。さらに、貴金属無しで安価、且つ低毒性であるため光カソードの候補として有望視されている⁴⁾。

これまでにCBO薄膜は、有機溶媒（エタノールやジメチルスルホキシド）へ有機添加剤（ポリエチレングリコール（PEG）やオルトギ酸トリエチル（TEOF））を加えた前駆体溶液を用いたウェットプロセスにより作製されており⁵⁾、前駆体の熱分解で生じたCO₂による環境への影響が懸念されている。そのためCBOの前駆体化合物の熱分解時にCO₂を排出しない新たな作製法の確立が課題である。そこで本研究では、炭素源を一切含まないCu-Bi硝酸塩水溶液を前駆体溶液に用いるCBO作製法の確立を目的とする。スプレー熱分解法及びポストアニール処理によってCBO薄膜を成膜し、ポストアニール温度が薄膜構造やそのPEC特性に与える影響を精査した。

a)工学研究科工学専攻大学院生

b)研究・産学地域連携推進機構テニユアトラック推進室助教

c)環境・エネルギー工学研究センター准教授

d)電気電子工学プログラム教授

2. 実験

2.1. 実験方法

Cu(NO₃)₂·3H₂O 及び Bi(NO₃)₃·5H₂O を希硝酸 (10%) に溶解し、スプレー熱分解用の前駆体水溶液を調製した。前駆体溶液中の Cu(NO₃)₂ および Bi(NO₃)₃ のモル濃度は、それぞれ 0.05 M および 0.10 M ([Cu²⁺] / [Bi³⁺] = 0.50) に調整した。400 °C に保持したホットプレート上にフッ素ドープ酸化スズ (FTO) 基板を設置し、前駆体溶液 [0.05 M Cu(NO₃)₂ + 0.1 M Bi(NO₃)₃] を FTO 基板上にスプレー噴霧した。次いで、マッフル炉にて得られた試料へのポストアニール処理 (400 ~ 700 °C, 1 h) を行った。X線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、紫外可視分光法 (UV-Vis) 及び X線光電子分光法 (XPS) によって試料をキャラクタリゼーションした。試料表面にインジウムはんたを用いてリード線を取り付け、エポキシ樹脂で絶縁し、CBO 光電極として用いた。CBO 光電極、Ag/AgCl/sat'd KCl 参照電極および Pt 対極を 0.5 M リン酸カリウム緩衝液 (pH = 7.0) に浸漬し、三極式の PEC 測定をおこなった。また、0.5 M リン酸カリウム緩衝液に 0.1 M H₂O₂ を加えた電解液を用いる PEC 測定によって、CBO 光電極の光電子輸送効率を評価した。1 mM の濃度になるようにヘキサクロロ白金 (IV) 酸六水和物をリン酸カリウム緩衝液へ加え、定電圧を印加し、Pt 助触媒を CBO 薄膜上へ光電着した。このとき、0.4 V_{RHE} で 60 秒間の光電着を実施した。AM 1.5G フィルターを備えた疑似太陽光 (100 mW cm⁻²) を光源に用いた。電極電位は可逆水素電極電位 (E_{RHE}) に変換した (式 1)。

$$E_{RHE} = E_{(Ag/AgCl/sat'd KCl)} + 0.197 V + 0.059 \times pH \quad (1)$$

3. 実験結果および考察

3.1. CBO 薄膜のキャラクタリゼーション

図 1 は、ポストアニール処理後の CBO 薄膜 (500、600、700 °C、1 h) とポストアニール処理なしの CBO 薄膜 (As-depo) の XRD パターンおよび参照パターン (COD-100602) を示している。26.6 °、33.9 °、37.9 °、および 51.7 ° のピークは FTO 基板に起因している。ポストアニール処理なしの XRD パターンは、約 28 ° にブロードなピークを示した。これは、ポストアニール処理していない薄膜の結晶性が低いことを示している。一方で、500 °C 以上のポストアニール処理を施した試料から得られた XRD パターンは、四方晶構造を有する CBO の参照パターンとよく一致しており、(200)、(211)、(411) の CBO 結晶面に対応する 21.1 °、28.2 °、46.9 ° で XRD ピークが観察された。したがって、500 °C 以上のポストアニール処理によって CBO 単相が得られることが明らかになった。さら

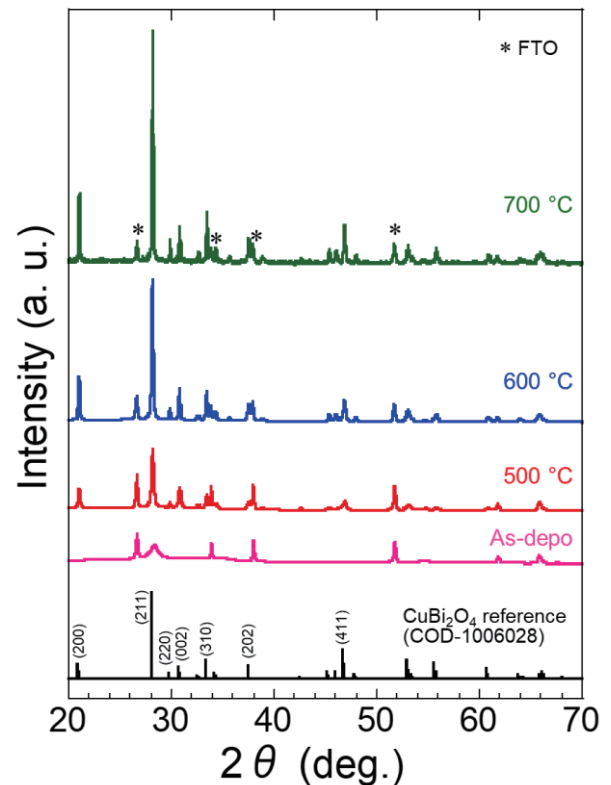


図1 FTO基板上へスプレー熱分解法によって作製した試料およびポストアニール処理後の試料のXRDパターン。(ピンク) As-depo、(赤) 500 °C、(青) 600 °C、(緑) 700 °C、(黒) 参照ピーク (COD-100602)。

に、ポストアニール温度の上昇に伴い、21.1 °、28.2 °、および 46.9 ° のピークの強度は増加し、CBO の結晶性が向上していることを示した。特に、CBO の (211) 結晶面に対応する 28.2 ° のピーク強度が著しく増加した。

図2a, bはそれぞれ、Bare-FTO基板、ポストアニール前の薄膜表面のSEM画像を示す。Bare FTO基板は、200–500 nm の粗い表面形態を有しており、ガラス基板表面はFTO膜で密に覆われていた (図2a)。ポストアニール前の試料では、約500 nmの突起状に成長した前駆体薄膜でFTOの表面が覆われており、約200 nmサイズの空孔が観察された (図2b)。

図2c-fは、ポストアニール処理を行ったCBO薄膜表面から得られたSEM画像を示している。ポストアニール後の試料は、FTO表面がCBOの粒状連続多結晶膜で高密度に覆われていた。ポストアニール処理後の試料では、空孔や突起状の結晶はほとんど観察されなかった。また、ポストアニール温度が500 °Cから700 °Cに上昇するにつれ、粒子サイズが著しく増大した。ポストアニール処理温度の上昇によるCBOの粒子サイズの増大は、XRDパターンのピーク強度が増大したこととの相関を示した。これらの結果より、ポストアニール処理によって、FTO基板上に高密度なCBO薄膜が形成されたことが示された。図2fの断面SEM像より、CBOの膜厚は約330 nmであることがわかった。

CBO試料の光吸収特性を評価し、ポストアニール処理の

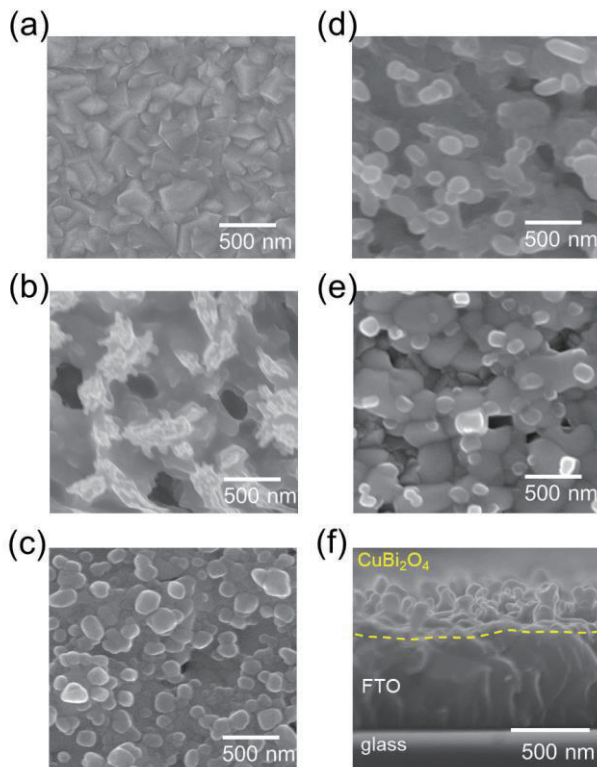


図2. (a) FTO基板の表面SEM画像、(b) ポストアニール前の試料の表面SEM画像、(c-e) ポストアニール処理 (500 ~ 700 °C) 後の試料表面のSEM画像、(f) ポストアニール処理 (500 °C) 後の試料断面のSEM画像。

影響を明らかにするために、拡散反射スペクトル (DRS) を測定した。図3は、試料のポストアニール温度ごとのDRSを示している。作製したすべての試料は、ポストアニール温度に関係なく、830 nmまでの光吸収を示した。また、ポストアニール前の試料は830 nmより長波長側での光吸収を示したが、ポストアニール処理後の試料では830 nmより長波長側の光吸収は減衰した。特に、600および700 °Cでのポストアニール処理を行ったCBO試料では、830 nmより長波長側の光吸収は顕著に減衰した。Gottesmanらは、CBO薄膜内部の欠陥と不純物の濃度によって、光吸収特性が異なることを報告している⁶⁾。従って、近赤外領域における光吸収の減衰はポストアニール処理に伴う薄膜中の欠陥や不純物の減少に起因すると考えられ、ポストアニールが膜質の向上に寄与したことを示唆している。

3.2. CBO 薄膜の光電気化学特性評価

AM 1.5G疑似太陽光 (100 mW cm⁻²) 照射下でCBO電極から生成される光電流密度 (J) およびオンセット電位 (E_{on}) を評価した。図4は、各ポストアニール温度ごとの光電流密度-電極電位 (J - E) 曲線を示している。図4より、すべての光電極は、疑似太陽光の照射によって、カソード

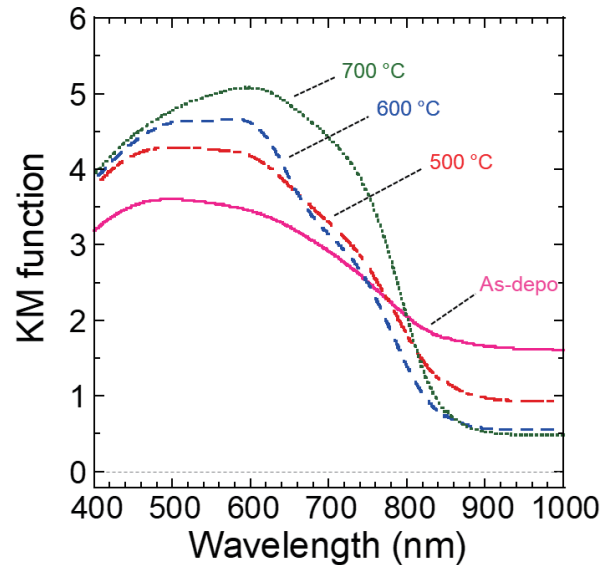


図3 FTO 基板上に作製した試料の DRS、(ピンク) As-depo、(赤) 500°C、(青) 600°C、(緑) 700°C。

光電流を生成した。これは、CBO薄膜の光還元反応による光腐食を抑制し、H₂O₂の還元反応を駆動していることを示している⁵⁾。全ての試料において、電極電位 (E) が負の方向に掃引されるにつれ、 J は増加した。ポストアニール処理なしの試料の光電流密度は、0.6 V_{RHE}にて-0.34 mA cm⁻²を生成したのに対し、約500 °Cでポストアニール処理した試料は、0.6 V_{RHE}にて-0.92 mA cm⁻²を示し、ポストアニール処理によって光電流密度が約3倍に増大した。また、 E_{on} ($J = -0.05$ mA cm⁻²を生成する E) は500 °Cのポストアニール処理によって約0.18 V_{RHE}正側へシフトした。しかし、700 °Cでポストアニール処理を施した場合、CBO光電極による光電流密度は、0.95 V_{RHE}よりも負の電極電位で著しく減少し、光電流密度が-0.05 mA cm⁻²未満であった。700°Cで処理された試料のX線光電子分光 (XPS) スペクトルは、還元Cu種 (Cu¹⁺) に帰属されるCu 2pピークを示した。この結果は、CBO内のCu¹⁺が光励起キャリアの再結合を引き起こし、生成光電流の減少に寄与したと推察できる。また、700°Cのポストアニール処理によって、キャリア輸送層として機能するFTO基板の抵抗率 (ρ) が大幅に増加した。以上のことから、CBO薄膜の結晶性は焼成温度の上昇とともに増加するが、FTO導電性基板の熱劣化によってCBO光電極のPEC特性は制限されると考えられる。

最後に、Pt助触媒を光電着法を用いてCBO光電極表面に担持させ、得られたPt/CBO光電極のPEC HER特性を評価した。この検討では、500 °Cでポストアニール処理したCBO光電極を0.5 M リン酸カリウム緩衝液 (pH = 7.0) に浸漬し、疑似太陽光照射下におけるJ-E曲線を取得した。図5より、Pt助触媒の有無でJ-E曲線を比較したところ、 E_{on} は、それぞれPt無しの場合で、0.8 V_{RHE}、Pt有りの場合で1.0 V_{RHE}を示し、Pt助触媒の担持によって、明らかにオン

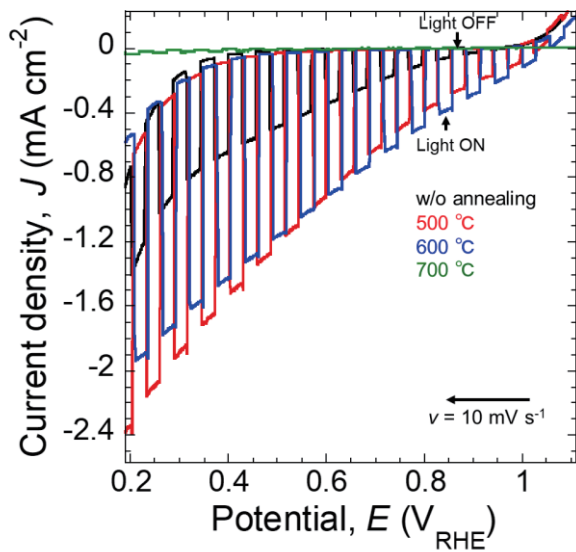


図4 0.1 M H_2O_2 + 0.5 M リン酸カリウム緩衝液中 (pH = 7.0) で取得した CBO カソードの J - E 曲線. (黒) As-depo、(赤) 500 °C、(青) 600 °C、(緑) 700 °C.

セット電位が正側へシフトすることを明らかにした。光カソードの E_{on} が、正電位側へシフトすることは、PECセルを構築した際の水分解効率向上にとって有利に働くことと見られる。また、犠牲剤である H_2O_2 を KPI 中へ加えて測定した場合の J - E 曲線と比較しても、 E_{on} は 1.0 V_{RHE} とほぼ一致するため、Pt 助触媒の担持による電子輸送効率の向上が示された。最適化した Pt/CBO 電極から得られた光電流の値から、HC-STH 値を計算したところ、0.4 V_{RHE} で最大の 0.11 % 記録した。しかし、Wang らにより有機系材料を用いて作製された CBO 光カソードは、本研究で作製した CBO 光カソードよりも約 2 倍高い光電流値を生成している⁷⁾。CBO 薄膜の膜厚や助触媒の担持条件の最適化による PEC 性能の更なる高効率化が今後の課題である。

結論

炭素源を一切含まない水系の前駆体溶液を用いたスプレー熱分解法とポストアニール処理によって、FTO 上に CBO 薄膜を作製した。XRD 測定の解析結果から、500 °C 以上のポストアニールによって単相の CBO が生成されることを明らかにした。500 °C のポストアニール処理を施した CBO 光電極は、 H_2O_2 存在下において -0.94 mA cm^{-2} (0.6 V_{RHE}) の光電流密度を生成し、ポストアニール無しの試料に対して約 3 倍の高い光電流を生成した。CBO 電極へ Pt 助触媒を担持し、PEC 特性を評価したところ、オンセット電位は有意に正電位側へシフトし、光励起キャリアの輸送効率向上に寄与したことを示した。Pt/CBO 電極により生成された HC-STH 値は 0.4 V_{RHE} の電位で最大の 0.11 % を記録した。

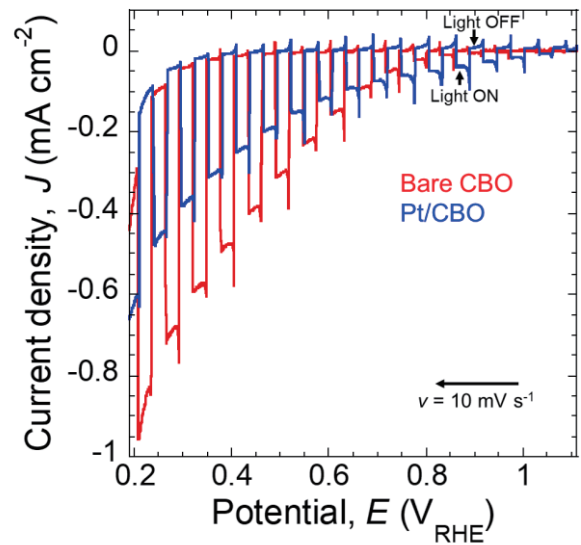


図5 0.5 M リン酸カリウム緩衝液中 (pH = 7.0) で取得した Pt/CBO カソードの J - E 曲線 (赤) Pt/CBO、(青) CBO.

参考文献

- 1) Y. Kawase, T. Higashi, K. Domen and K. Takanabe: "Recent Developments in Visible-Light-Absorbing Semitransparent Photoanodes for Tandem Cells Driving Solar Water Splitting", *Adv. Energy Sustainability Res.*, Vol.2, p. 2100023, 2021.
- 2) B. A. Pinaud, J. D. Benck, L. C. Seitz, A. J. Forman, Z. Chen, T. G. Deutsch, B. D. James, K. N. Baum, G. N. Baum, S. Ardo, H. Wang, E. Miller and T. F. Jaramillo: "Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry", *Energy Environ. Sci.*, Vol.6, pp. 1983-2002, 2013.
- 3) H. Kobayashi, N. Sato, M. Orita, Y. Kuang, H. Kaneko, T. Minegishi, T. Yamada and K. Domen: "Development of highly efficient $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ -based photocathode and application to overall solar driven water splitting", *Energy Environ. Sci.*, Vol.11, pp. 3003-3009, 2018.
- 4) J. Jin, J. Hu, J. Qu, G. Cao, Y. Lei, Z. Zheng, X. Yang and C. M. Li: "Reaction Kinetics of Photoelectrochemical CO_2 Reduction on a CuBi_2O_4 -Based Photocathode", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol.14, pp.17509-17519, 2022.
- 5) Y. Wang, J. Hu, S. Liu, D. Zhu, Z. Li and A. Song: "Influence of grain size on photoelectrocatalytic performance of CuBi_2O_4 photocathodes", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol.47, pp.37774-37782, 2022.
- 6) R. Gottesman, A. Song, I. Levine, M. Krause, A. T. M. N. Islam, D. Abou-Ras, T. Dittrich, R. van de Krol and A. Chemseddine: "Pure CuBi_2O_4 Photoelectrodes with Increased Stability by Rapid Thermal Processing of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ Grown by Pulsed Laser Deposition", *Adv. Funct. Mater.*, Vol.30, p.1910832, 2020.
- 7) F. Wang, A. Chemseddine, F. F. Abdi, R. van de Krol and S. P. Berglund: "Spray pyrolysis of CuBi_2O_4 photocathodes: improved solution chemistry for highly homogeneous thin films", *J. Mater. Chem. A*, Vol.5, pp.12838-12847, 2017.