

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17896

研究課題名(和文)窒素アニオンおよび硫黄アニオンを含む半導体光触媒を用いた可視光水分解系の開発

研究課題名(英文)Development of efficient water splitting system using nitrogen or sulfur anion based semiconductor photocatalyst

研究代表者

東 正信(Higashi, Masanobu)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：10711799

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：窒素アニオンまたは硫黄アニオンを含む半導体材料を用いた高効率水分解系の開発を行った。ニオブ系酸窒化物半導体の5価のニオブサイトに、チタンなどの4価のカチオンをドーピングすることでキャリア密度を下げ、光電極性能が向上することを見出した。また適切な助触媒を表面に担持することによって安定に水を酸化できることを見出した。ZnIn₂S₄硫化物光触媒に亜鉛またはインジウムを含むシアノフェレート種を修飾することで、シアノフェレート種が正孔伝達体として機能し、水素生成活性が向上することを見出した。

研究成果の概要(英文)：Efficient water splitting system using nitrogen or sulfur anion based semiconductor photocatalysts was developed. Doping of cation with four valence electrons, such as Ti⁴⁺, into Nb⁵⁺ site in Nb-based oxynitrides (SrNbO₂N, BaNbO₂N) led to decrease in their carrier densities, resulting in improvement of their photoelectrochemical performances. Furthermore, loading of appropriate cocatalyst enabled them to stably oxidize water to oxygen. The surface modification with zinc or indium cyanoferrate species was revealed to significantly increase the rate of H₂ evolution on Pt-loaded ZnIn₂S₄ photocatalyst under visible light in the presence of [Fe(CN)₆]⁴⁻ as an electron donor basically due to the stable redox behavior.

研究分野：光触媒・光電気化学

キーワード：光触媒 水分解 可視光 酸窒化物 硫化物 光電極

1. 研究開始当初の背景

半導体光触媒粉末および半導体光電極を用いた水分解は、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きている。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が可能な半導体材料ならびに水分解系の開発が不可欠である。これまで数多くの金属酸化物半導体が水の分解に活性を示すことが報告されてきたが、バンドギャップが大きく紫外光しか利用できない。酸化物半導体の価電子帯は主に酸素 2p 軌道で構成されており、そのエネルギーレベルの上端はおよそ+3V 付近に固定される。そのため、可視光を吸収できるほどバンドギャップが小さくなると(3eV 以下)、必然的に伝導帯の下端は水の還元電位より正側になる。このように、金属酸化物半導体においては、可視光を吸収できるだけの小さなバンドギャップと水分解が可能なバンドエネルギーを両立させることが本質的に困難であった。

これに対し、酸素アニオンの一部またはすべてを窒素アニオンないし硫黄アニオンに置換した金属酸窒化物や金属硫化物などは、それら置換したアニオンが価電子帯に寄与するため、対応する酸化物にくらべ、そのレベルは大きく負側に位置する(図1)。一方の伝導帯は主に金属の空の軌道で構成され、その位置は酸化物と比べ大きく変化しないため、金属酸窒化物および金属硫化物には、可視光吸収と水素生成能の両方を有したものが多く、非常に魅力的な半導体材料群である。しかし、一般的にこれら半導体材料は不安定であり、光照射中に容易に自己酸化されるという重大な問題を有する。例えば、窒素アニオンや硫黄アニオンを含む半導体では、光吸収により生成した正孔がこれらアニオンを酸化し、半導体自身が失活または溶解する。

申請者はこれまで、酸窒化物半導体(例えば TaON、BaTaO₂N 等)を光アノードとして用い、その際、半導体粒子表面に正孔を補足する金属酸化物ナノ粒子(助触媒)を高密度に被覆することで、安定に水分解できることを実証している。さらに、BaTaO₂N への異種金属ドーピングによるドナー密度制御により水分解活性が向上することを見出している。

CdS などの金属硫化物は自己酸化による光溶解が極めて起こりやすく、これまで安定に水素生成するためには、硫黄系の犠牲還元剤が必須であった。申請者は最近、[Fe(CN)₆]⁴⁻を含む緩衝溶液中で硫化カドミウム(CdS)に可視光を照射すると、水素と酸化生成物[Fe(CN)₆]³⁻が定常的に生成し、先に述べた TaON 光アノードと組み合わせることにより、外部バイアスを必要とすることなく定常的に可視光水分解できることを見出した。

このように、これまで不安定と認識されて

いた各種アニオン置換型半導体は、適切な手法を用いることで安定化および高効率化することが可能であり、水分解を目的とした可視光応答型半導体材料として大いに期待できる。

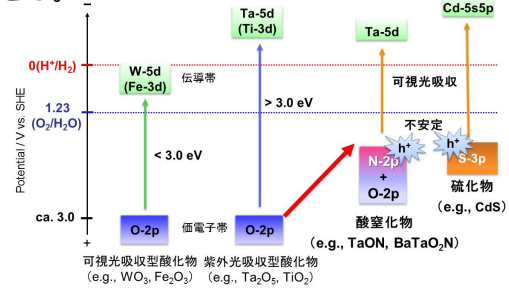


図1 各半導体のバンド構造

2. 研究の目的

本研究では、窒素アニオンまたは硫黄アニオンを含む半導体を用いた高効率水分解系の構築を目的とする。特に窒素アニオン系では、Nb 系酸窒化物を用い高効率光電極の高性能化、硫黄アニオン系では、表面修飾による硫化物光触媒の安定化および高活性化を試みた。

高効率 Nb 系酸窒化物光電極の開発

アルカリ土類金属を含んだ複合型 Nb 系酸窒化物 ATaO₂N はアルカリ金属によって吸収端が異なり、Sr 体では 700 nm、Ba 体では 720 nm と、対応する Ta 系酸窒化物より長波長側の光が利用可能である。多孔質電極において半導体内のキャリア密度は、光電極性能に大きく影響を及ぼす。これまでに、キャリア密度が低い BaTaO₂N 電極系において、Ta⁵⁺サイトに Mo⁶⁺といったキャリア密度を増加させる高価数ドーピングを行うことで、電極性能の高効率化に成功している^[5]。Nb 系酸窒化物では、調製時における Nb⁵⁺の還元種の生成により、ドナー密度が過剰に増加しており、このため、ドナー密度の減少が想定される低価数カチオンのドーピングが、光アノードの高性能化に有効であると考えられる。そこで本研究では、ANbO₂N (A=Sr, Ba) に各種金属カチオンをドーピングすることでドナー密度を制御し、光アノードの高性能化を試みた。

表面修飾による硫化物光触媒の高活性化 Cd を含むメタルシアノフェレート種 (K₂Cd[Fe(CN)₆]) を各種金属硫化物(例: ZnIn₂S₄) 表面に修飾すると、光溶解が抑制され、[Fe(CN)₆]⁴⁻を電子供与体とする可視光 H₂ 生成の速度が向上することを見出している。さらなる H₂ 生成活性向上のためには、修飾される種々のメタルシアノフェレート (MHCF, M: 金属種) の特性と H₂ 生成活性との相関を明らかにする必要がある。そこで本研究では、各種 MHCF の物性評価を行うとともに、これらを ZnIn₂S₄ 光触媒に修飾することで可視光 H₂ 生成活性への影響を検討した。

3. 研究の方法

高効率 Nb 系酸窒化物光電極の開発

ドーピング試料は、各種ドーパント M が $M/(Nb + M) = 0.03$ になるように錯体重合法により前駆体を調製し、その前駆体をアンモニア気流中 (100 mL min^{-1}) 850°C 、15 時間窒化することで得た。ドーパントはドナー密度の減少が想定される低価数のカチオン (Zr^{4+} , Ti^{4+}) および比較試料として、高価数カチオン (W^{6+} , Mo^{6+}) を用いた。得られた粉末を電気泳動により Ti 基板に積層させ、 $\text{NbCl}_5\text{-MeOH}$ 溶液を用いるネッキング処理を行った。電極の性能評価を光電気化学測定により行い、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 ($\lambda > 400 \text{ nm}$) を用いた。

表面修飾による硫化物光触媒の高活性化 ZnIn_2S_4 光触媒は水熱法により調製し、Pt 助触媒は含浸法により担持した。MHCf (M=Zn, In, Cu, Ag) は $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液に各金属種塩水溶液を添加し、沈殿物として得た。MHCf の Pt/ ZnIn_2S_4 への担持は M 種が 10 wt.% となるように秤取し、水に懸濁させて含浸担持した。その後、Ar 雰囲気中で 200°C 焼成した。MHCf 電極は FTO 基板に MHCf 懸濁液を塗布し、Ar 雰囲気中で 200°C 焼成することで得た。 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を含むホウ酸緩衝水溶液に光触媒粉末を懸濁させ、可視光を照射することで水素生成活性を評価した。

4. 研究成果

高効率 Nb 系酸窒化物光電極の開発

調製した各 SrNbO_2N 試料の XRD 測定結果を図 2 に示す。なお、XRD 測定を行う際には、角度補正の内部標準試料として KCl (10wt%) を用いた。いずれのカチオンをドーピングした場合でも不純物由来のピークは確認されず、単相で得られた。最大の回折強度を示した (110) ピーク近傍の拡大図を図 2 右に示す。一般に、 Nb^{5+} (64 pm) と比べてイオン半径の小さいカチオンをドーピングした場合は高角度側に、イオン半径の大きいカチオンをドーピングした場合は低角度側に回折ピークがシフトすると予想される。今回用いたドーパントのイオン半径を考えると予想通りのピークシフトが観測されたことから、 Nb^{5+} サイトにドーピングされたことが示唆された。しかし、高価数カチオン W^{6+} を用いた場合は、イオン半径が Nb^{5+} より小さいにもかかわらず、ピークは低角度側にシフトした。これは、 W^{6+} の還元種も混在した状態でドーピングされたことが原因として考えられる。

各試料の XPS 測定の結果を図 3 に示す。いずれの試料でも Nb^{5+} (約 207 eV) と比べて低エネルギー側にピークがブロード化していることから、還元種 (Nb^{4+} など) が混在していることが示唆された。各ピークを Nb^{5+} 、 Nb^{4+} のピークに分離し、その面積から算出した組成比を図 3 にあわせて示す。低価数カチオン

Zr^{4+} 、 Ti^{4+} をドーピングした場合には還元種の割合が減少した。低価数カチオン (ホール) ドーピングを行うことで、還元の要因となる電子が正孔に捕捉され、還元が抑制されたと考えられる。一方、 Mo^{6+} をドーピングした場合には還元種の割合が増加した。 W^{6+} をドーピングした場合は、還元種の割合が減少したが、これは W^{6+} が還元されたために (XPS 測定により確認)、Nb の還元が抑制されたためと考えられる。

H_2O_2 (0.1 M) を添加した 0.1 M Na_2SO_4 水溶液中における、各 SrNbO_2N 電極の光電気化学特性評価の結果を図 4 に示す。 H_2O_2 は、各 SrNbO_2N 電極の自己酸化を抑制する目的で添加している。低価数カチオンである Zr^{4+} 、 Ti^{4+} をドーピングした場合は、光電流が明確に向上した。低価数のカチオンをドーピングすることにより、還元種の生成が抑制され、ドナー密度が未ドーピング時に比べて減少したためと考えられる。一方、 Mo^{6+} をドーピングした場合には、光電流は低下した。ドナー密度が未ドーピング時に比べて増加したことにより、電荷の再結合が起こりやすくなったためと考えられる。 W^{6+} をドーピングした場合には、光電流は未ドーピングの場合と同程度であった。これは、 W^{6+} が調製時に還元され、意図していた価数以外でドーピングされたためと考えられる。

このように、低価数カチオン (Zr^{4+} 、 Ti^{4+}) を SrNbO_2N にドーピングすることによって還元種の生成を効果的に抑制し、光電流特性が向上することを見出した。

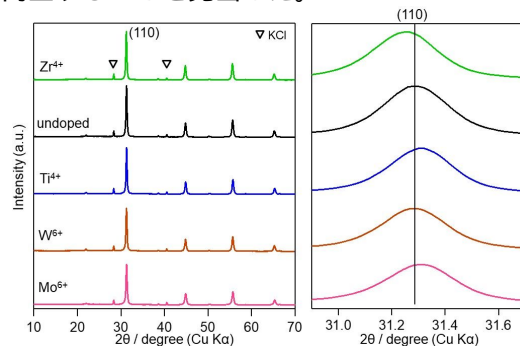


図 2 $\text{SrNbO}_2\text{N}:\text{M}$ の XRD パターン

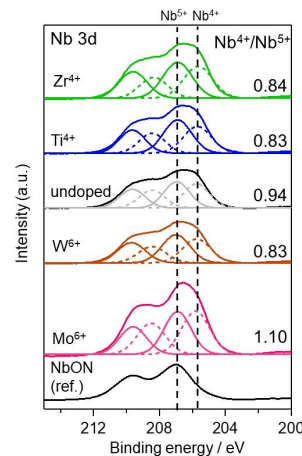


図 3 $\text{SrNbO}_2\text{N}:\text{M}$ の XPS スペクトル

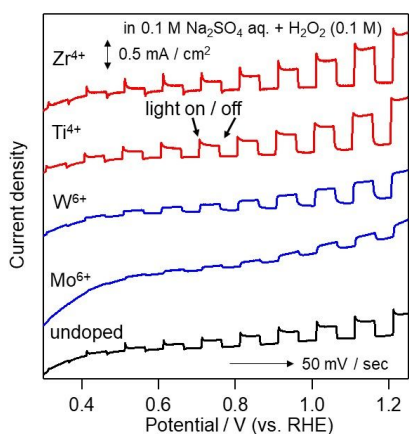


図4 SrNbO₂N:M 電極の光電気化学特性

BaNbO₂N についても低価数カチオンである Zr⁴⁺、Ti⁴⁺ および高価数カチオンである Mo⁶⁺ (W⁶⁺ はそれ自身が還元されるため、Ba 体では除いた) のドーピングを行った。Mo⁶⁺ はドーピング量 3% では、不純相が確認されたが、1% にすることによって単相で得られた。いずれのドーピングにおいて、SrNbO₂N と同様にイオン半径差から考えられるピークシフトが見られたことから、各ドーパントが Nb サイトにドーピングされたと考えられる。これら試料の光吸収スペクトルを測定したところ、いずれの試料でもその吸収端 (720 nm 付近) はほぼ変化しなかった。Zr⁴⁺、Ti⁴⁺ をドープした場合に、未ドープの場合と比べて吸収端より長波長側での吸収強度が減少しており、低価数カチオンのドーピングにより、ドナー密度 (アニオン欠陥) が減少したことが示唆された。一方、Mo⁶⁺ をドープした場合には、長波長側の吸収強度は増加し、ドナー密度が増加したことが示唆された。各種 BaNbO₂N 電極の光電気化学特性評価したところ、Sr 体の場合と同様に、Mo⁶⁺ をドープした場合は、光電流が明らかに低下した。一方、低価数のカチオン (Zr⁴⁺、Ti⁴⁺) をドープした場合には、光電流の向上が確認され、カチオンドーピングによるドナー密度制御が有効であることが強く示唆された。Zr⁴⁺、Ti⁴⁺ のドーピングについて、最適ドーピング量を検討したところ、Zr⁴⁺: 3%、Ti⁴⁺: 4% となった。

これまで検討してきた電極の中で一番高い性能を示した BaNbO₂N:4%Zr ドープ電極について CoO_x 助触媒担持の検討を行った。Ta 系オキシナイトライドへの CoO_x 担持の知見をもとに、合成直後の粒子に CoO_x 担持後に電極化した場合 (pre-loading) 電極作成後に CoO_x 担持した場合 (post-loading) およびそれらを組み合わせた場合 (pre + post-loading) を検討した。CoO_x の担持量はいずれも Co として 6wt% であり、pre + post-loading では 3wt% ずつ担持した。定電位条件下 (1.2 V vs. RHE) におけるこれら電極の光電流の経時変化を図 5 に示す。無担持の場合では、光照射とともに著しく光電流は減少し、15 分後にはほとんど光電流は観測されなくなった。これは光

生成した正孔により、BaNbO₂N 格子中の窒素アニオンが酸化 ($2N^{3-} + 6h^+ \rightarrow N_2$)、いわゆる自己酸化失活が進行したためである。一方、CoO_x を担持した場合はいずれも安定が向上しており、CoO_x を担持することによって自己酸化失活が効果的に抑制されたと考えられる。中でも post-loading によって CoO_x 担持した試料は 1 時間にわたって安定した光電流が観測された。この際、水素と酸素がほぼ量論比でかつ電流効率 100% で生成していることを確認している。

以上のように、合成時に還元されやすい Nb 系酸窒化物において、低価数カチオンを Nb サイトにドーピングすることでドナー密度を減少させ、電極性能が向上することを見出した。酸窒化物半導体のドナー密度をドーピングにより精密に制御することで、高効率化が可能であり、表面修飾と組み合わせることでさらなる高性能化が可能である。

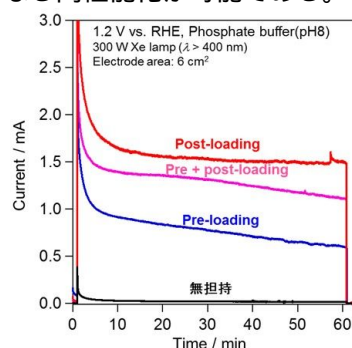


図5 BaNbO₂N:4%Zr 電極の光電気化学特性

表面修飾による硫化物光触媒の高活性化
各種 MHCf ($M = Zn, Cd, In, Ag, Cu$) を修飾した Pt/ZnIn₂S₄ 粒子を用いた可視光 H₂ 生成反応の経時変化を図 6 に示す。既報の CdHCF に加え、ZnHCF、InHCF の修飾によっても未修飾体より H₂ 生成速度が向上した。

各 MHCf を FTO に塗布した電極を作用極に用いた CV 測定の結果を図 7 に示す。ZnHCF、InHCF に関しては酸化ピークと還元ピークの強度比がほぼ 1:1 であることから可逆性が高いことが示唆された。CuHCF に関しては、酸化ピークおよび還元ピークの強度が他と比較して大きく減少した。つまり酸化還元可逆性が低いと考えられる。加えて、1 回目のサイクルでは 0.6 V (vs. SHE) 付近に酸化ピークが、1 から 4 回目のサイクルでは -0.5 V (vs. SHE) 付近には還元ピークが見られた。これらのピークは Cu²⁺/Cu⁺ の酸化還元由来と考えられ、特に、Cu²⁺ の還元が継続的に観測された。AgHCF に関してはサイクルを繰り返すごとに酸化ピーク強度の減少、および酸化ピーク位置のシフトが見られたことから、不可逆性の酸化還元挙動を示したと考えられる。また、各 CV 測定での酸化ピーク電位と還元ピーク電位の midpoint として求めた酸化還元電位は、それぞれに違いが見られたことに加えて、いずれにおいても、[Fe(CN)₆]^{3-/4-} の酸化還元電位より正側である

ことが明らかとなった。

以上の結果から、AgHCF、CuHCF よりも ZnHCF、CdHCF、InHCF の酸化還元挙動が比較的安定であったことから、Pt/ZnIn₂S₄ に光生成した正孔によって MHCF (M = Zn, Cd, In) が酸化され、これらが [Fe(CN)₆]⁴⁻ を酸化して再び還元状態に戻るサイクルを通じ、正孔が効率的に消費され、結果として励起電子による H₂ 生成が促進されたと考えられる。今後、MHCF の修飾方法や他の硫化物光触媒を検討することで、硫化物光触媒を用いた高効率水分解系の構築が期待される。

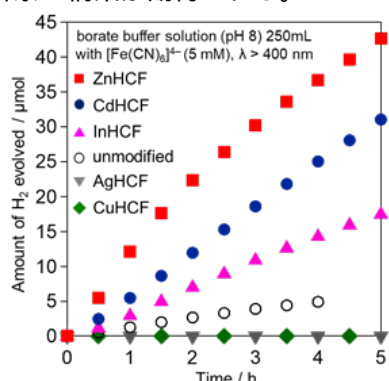


図 6 MHCF 修飾した Pt/ZnIn₂S₄ の水素生成

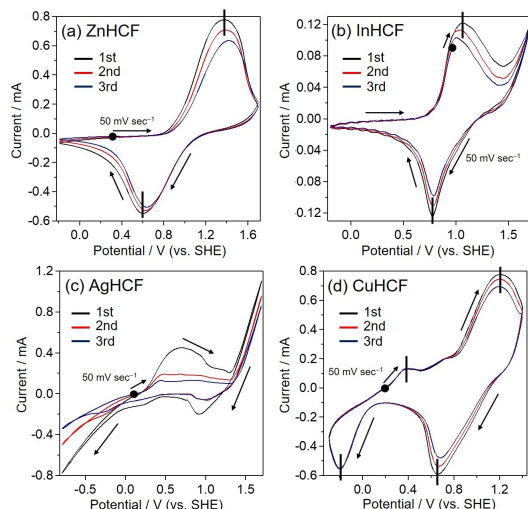


図 7 MHCF 電極の CV

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 8 件)

1) Matsuoka, H.; Higashi, M.; Nakada, A.; Tomita, O.; Abe, R. “Enhanced H₂ Evolution on ZnIn₂S₄ Photocatalyst under Visible Light by Surface Modification with Metal Cyanoferrates” Chem. Lett. 2018 47 DOI: 10.1246/cl.180369

2) Shirakawa, T.; Higashi, M.*; Tomita, O.; Abe, R.*: “Surface-modified metal sulfides as stable H₂-evolving photocatalysts in Z-scheme water splitting with a [Fe(CN)₆]^{3-/4-} redox mediator under visible-light irradiation” *Sustainable Energy & Fuels* **2017**, *1*, 1065-1073. DOI: 10.1039/C7SE00151G

3) Iwase, Y.; Tomita, O.; Higashi, M.; Abe, R.*: “Enhanced oxygen evolution on visible light responsive TaON photocatalysts co-loaded with highly active Ru species for IO₃⁻ reduction and Co species for water oxidation”, *Sustainable Energy & Fuels* **2017**, *1*, 748-754. DOI: 10.1039/C7SE00110J

4) Higashi, M.; Yamanaka, Y.; Tomita, O.; Abe, R.*: “Fabrication of cation-doped BaTaO₂N photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation” *APL Materials* **2015**, *3*, 104418. DOI: 10.1063/1.4931487

5) Higashi, M.; Tomita, O.; Abe, R.*: “Porous TaON photoanodes loaded with cobalt-based cocatalysts for efficient and stable water oxidation under visible light” *Topics in Catalysis* 2016, *119*, 8576-8583. DOI: 10.1007/s11244-016-0548-4

[学会発表](計 29 件)

1) Masanobu Higashi, Takashi Shirakawa, Osamu Tomita, Ryu Abe, Surface-modified metal sulfides as stable H₂ evolving photocatalyst in Z-scheme water splitting system with [Fe(CN)₆]^{3-/4-} redox mediator under visible light irradiation, Faraday Discussions, 2017

2) Masanobu Higashi, Takashi Shirakawa, Osamu Tomita, Ryu Abe, Surface-modified metal sulfides as stable H₂ evolving photocatalyst in Z-scheme water splitting system with [Fe(CN)₆]^{3-/4-} redox mediator under visible light irradiation, 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 2017

3) Masanobu Higashi, Takashi Shirakawa, Osamu Tomita, Ryu Abe, Surface-modified metal sulfides as stable H₂ evolving photocatalyst in Z-scheme water splitting system with [Fe(CN)₆]^{3-/4-} redox mediator under visible light irradiation, 231st ECS MEETING, 2017

4) 東 正信, 非酸化物系光触媒を用いた可視光水分解系の開発, 回人工光合成研究拠点講演会, 2017

5) 岩井 喬史, 東 正信, 富田 修, 阿部 竜, 金属イオンドーピングによる可視光水分解用 ANbO₂N (A = Sr, Ba) 光アノードの高効率化, 第 120 回触媒討論会, 2017

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1)研究代表者

東 正信 (HIGASHI, Masanobu)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号: 10711799