

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17944

研究課題名(和文) 高効率ソーラー水素製造にむけた電子・正孔空間分離型光触媒の開発

研究課題名(英文) Development of highly-active water splitting photocatalyst for solar hydrogen generation

研究代表者

後藤 陽介 (GOTO, Yosuke)

首都大学東京・理工学研究科・特任研究員

研究者番号：60760783

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：高効率水分解光触媒の開発を目的として、自ら発見したLa₂Ta₂ZrS₂O₈などの新規オキシサルファイドの合成条件を検討した。それまで用いていた固相反応に代わる新たな合成方法として、フラックス法や硫化水素気流中での合成を検討した。例えば、前駆体酸化物を錯体重合法で合成し、硫化水素気流中で加熱した場合、850℃という比較的低い温度でも目的物質を合成できることがわかった。並行して進めていた粉末光触媒の開発には大きな進展があった。365 nmでの量子効率が56%に達するチタン酸ストロンチウム光触媒を開発した。また、粉末光触媒ZnSe-CIGS固溶体からなる光電極を作製した。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the detailed synthesis condition of novel oxysulfide La₂Ta₂ZrS₂O₈ for highly-active water splitting photocatalyst. We show La₂Ta₂ZrS₂O₈ phase was obtained by sulfurization of amorphous oxide precursor at relatively low temperature, 850 degC. This shows comparable water splitting activity to that obtained using conventional solid state reactions.

In addition, we also developed highly-active Al-doped SrTiO₃ photocatalyst. SrCl₂ flux-treated SrTiO₃ with Al₂O₃ additive shows the quantum efficiency of 56% at 365 nm. Solar-to-hydrogen conversion efficiency of this photocatalyst reaches 0.6% under simulated sunlight.

A particulate ZnSe-CIGS photocathode was also investigated. This photocathode modified with CdS and ZnS was capable of utilizing photons up to 900 nm, while the onset potential was evaluated to be as high as 0.8 V vs. RHE.

研究分野：固体物理、固体化学

キーワード：水分解光触媒

1. 研究開始当初の背景

半導体光触媒・光電極を用いた太陽光による水の分解反応は再生可能な水素製造の方法として注目されている。1972年に二酸化チタンが紫外光照射下で水を分解する、いわゆる本多-藤嶋効果が報告されて以来、水分解光触媒・光電極について多くの研究がなされてきた。研究開始当初までに、La置換したNaTaO₃のように紫外光照射下では50%を超える量子収率で水分解反応が進行する半導体光触媒が報告されていた。しかしながら、太陽光スペクトルのうちで紫外領域(波長400 nm以下)の占める割合は数%程度であるため、太陽光により高効率で水を分解するためにはより長波長の光(可視光)を利用可能な光触媒・光電極材料の開発が不可欠といえる。一方で、吸収端の長波長化は水分解反応の駆動力となる励起キャリアのエネルギーと水の酸化・還元電位の差を小さくする傾向にあるため、一般的に量子収率の低下を伴う。すなわち、光によって励起されたキャリアの大多数が表面反応過程に寄与する前に再結合により失われてしまうことが本質的な課題として挙げられる。

2. 研究の目的

上記の背景をもとに、本研究は高効率な水分解光触媒・光電極材料の開発を目的として研究を行った。特に、励起キャリアの再結合を抑制するため、化合物中に電子と正孔の伝導パスが空間的に分離してビルトインされた酸硫化物を対象とした。研究実施前の予備的な実験により、La₂Ta₂ZrS₂O₈などの可視光領域に吸収端をもつ新規酸硫化物の合成に成功していたため、その光触媒活性向上に向けた詳細な合成条件の検討を行った。

上記酸硫化物の開発に加えて、すでに水分解光触媒・光電極として報告のあるSrTiO₃やZnSe-Cu(In,Ga)Se₂固溶体(ZnSe-CIGS)について、さらなる性能向上を目的とした研究を行った。結果として、SrTiO₃光触媒はフラックス処理、異価数イオン置換、粒径制御といった光触媒活性向上の指針を複合的に活用することで、365 nmにおける量子効率を56%に達することを見出した。また、ZnSe-Cu(In,Ga)Se₂固溶体粉末からなる光電極を作製し、吸収端が900 nmという長波長領域にありながら、オンセット電位0.8 V vs RHEとなることを明らかにした。

3. 研究の方法

La₂Ta₂ZrS₂O₈などの酸硫化物の典型的な合成方法は、原料を石英管中に封入し固相反応で得るといったものであった。この場合、1100 °C程度の比較的高い温度で反応を進めるために、得られる試料の粒径がマイクロメートル以上であった。光触媒反応は試料表面で進行するため、より低温で試料を合成し、粒径を減少させることができれば、表面積の増大による触媒活性の向上が期待できると予想

した。そこで、前駆体酸化物を錯体重合法により合成し、硫化水素気流中での試料合成を検討した。

SrTiO₃光触媒は紫外光照射下において一段階励起型の水分解反応に活性を示す光触媒である。2017年にはフラックス処理中にアルミナナノ粒子を取り込まれるAl³⁺イオンのドーピング効果により光触媒活性が向上することが報告されていた。さらなる活性向上を目的として、添加剤の効果をはじめ、合成条件の検討を行った。

ZnSe-CIGS薄膜光電極は吸収端が900 nmという長波長領域にありながら、オンセット電圧が0.9 V vs. RHEと高いために水分解光電極として有望である。一方で、薄膜は真空蒸着などの非平衡プロセスで作製されるために、低コストでの大面積化などの点で不利である。本研究では、ZnSe-CIGS粉末からなる光電極を粒子転写法により作製し、より低コストで大面積展開の可能な光電極の作製を検討した。

4. 研究成果

La₂Ta₂ZrS₂O₈は前駆体酸化物を硫化水素気流中で熱処理することで、850-950 °Cという比較的低温で合成可能であることが分かった。図1(a)に硫化水素気流中900 °Cで合成したLa₂Ta₂ZrS₂O₈の卓上SEM像を示す。一次粒子径は数百 nmと見積もられ、固相反応1100 °Cで合成した試料よりも明らかに粒径の小さい試料が得られた。犠牲剤のとして硝酸銀を添加した場合の酸素生成半反応測定の結果を図1(b)に示す。酸素生成速度はおよそ5 μmol/hであり、これは固相反応で合成した試料をおよそ同程度である。すなわち、異なる合成方法により粒径を減少させることには成功したものの、光触媒活性の向上には至らなかった。

SrTiO₃光触媒の高活性化については大きな進展がみられた。従来のフラックス処理中のAlドーピング試料では量子効率は360 nmで30%であったのが、合成中に添加剤としてアルミナナノ粒子を加えることで、粒成長を抑制可能であることがわかった。結果として、量子効率は56%まで向上する。このSrTiO₃光触媒の吸収端は390 nm程度であり可視光を吸収することはできないが、太陽光にわずかに含まれる紫外光を高い量子効率で利用することで、疑似太陽光照射下でも水分解反応を進めることができる(図2)。さらにMoO_y助触媒を共担持することで光触媒活性はさらに上昇し、量子効率は69%に達することがわかった。

ZnSe-CIGS粉末の合成条件を検討した結果、LiCl-KClフラックスとともに石英管に封入し熱処理した場合、500 °C程度の比較的低温でも試料を得られることがわかった。粒子転写法により光電極を作製し、電極表面にCdS薄膜およびZnS薄膜を化学浴堆積法により形成した。このとき、図3に示すように、オン

セット電位 0.8 V vs. RHE で光電流が生じ、0 V vs. RHE において 4.3 mA/cm² に達することがわかった。さらに裏面金属として Mo を用いた場合には高電位側に Mo の酸化に由来すると思われる暗電流を生じるが、これは裏面金属として C を用いることで抑制できることがわかった。

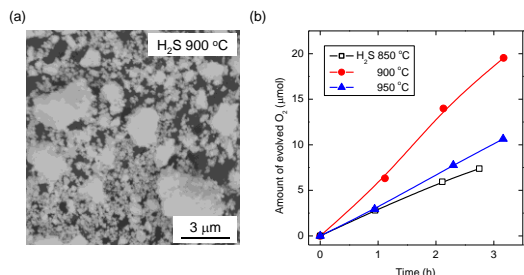


図 1. (a) 硫化水素気流中 900 °C で合成した La₂Ta₂ZrS₂O₈ の SEM 像。(b) 硫化水素気流中で合成した La₂Ta₂ZrS₂O₈ の酸素生成半反応の経時変化。犠牲剤：硝酸銀、光源：300 W キセノンランプ (> 410 nm)。pH 約 9。

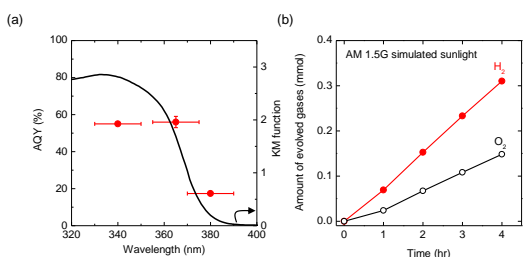


図 2. (a) SrTiO₃ 光触媒の水分解反応の量子効率。黒線は拡散反射スペクトル。光源：300 W キセノンランプ。(b) 疑似太陽光照射下での SrTiO₃ 光触媒による水分解反応の経時変化。

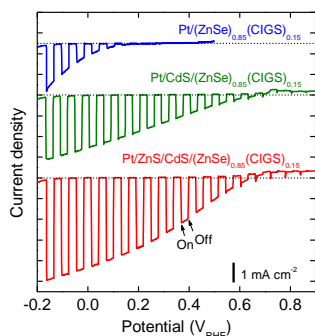


図 3. ZnSe-CIGS 粉末からなる光電極に、表面修飾として、Pt, Pt/CdS, Pt/CdS/ZnS を作製した場合の疑似太陽光照射下での電流—電位曲線。電解液：リン酸塩緩衝液 (pH 7)。

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 7 件)

- 1) “Effect of Te substitution on crystal structure and transport properties of

AgBiSe₂ thermoelectric material”

Y. Goto, A. Nishida, H. Nishiate, M. Murata, C. H. Lee, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, and Y. Mizuguchi
Dalton Trans. **47**, 2575 (2018)

- 2) “A particulate photocatalyst water splitting panel for large-scale solar hydrogen generation”

Y. Goto, T. Hisatomi, Q. Wang, T. Higashi, K. Ishikiriyama, T. Maeda, Y. Sakata, S. Okunaka, H. Tokudome, M. Katayama, S. Akiyama, H. Nishiyama, Y. Inoue, T. Setoyama, T. Minegishi, T. Takata, T. Yamada, and K. Domen
Joule **2**, 509 (2018)

- 3) “Evolution of Anisotropic Displacement Parameters and Superconductivity by Chemical Pressure in BiS₂-Based REO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ (RE = La, Ce, Pr, and Nd)”
Y. Mizuguchi, K. Hoshi, Y. Goto, A. Miura, K. Tadanaga, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa
J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 023704 (2018).

- 4) “SnAs-based layered superconductor NaSn₂As₂”
Y. Goto, A. Yamada, T. D. Matsuda, Y. Aoki, and Y. Mizuguchi
J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 123701 (2017). [Editors’ choice]

- 5) “Bulk superconductivity induced by Se substitution in layered BiCh₂-based compounds Eu_{0.5}Ce_{0.5}FBiS_{2-x}Se_x”
Y. Goto, R. Sogabe, and Y. Mizuguchi
J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 104712 (2017).

- 6) “Particulate (ZnSe)_{0.85}(CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂)_{0.15} photocathode modified with CdS and ZnS for sunlight-driven overall water splitting”
Y. Goto, T. Minegishi, T. Higashi, H. Kaneko, Y. Kageshima, Y. Kuang, M. Nakabayashi, N. Shibata, H. Ishihara, T. Hayashi, A. Kudo, T. Yamada, and K. Domen
J. Mater. Chem. A **5**, 21242 (2017).

- 7) “Crystal structure, site selectivity, and electronic structure of layered chalcogenide LaOBiPbS₃”
Y. Mizuguchi, Y. Hijikata, T. Abe, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Goto, A. Miura, S. Lee, S. Torii, T. Kamiyama, C. H. Lee, M. Ochi, K. Kuroki
EPL **119**, 26002 (2017).

[学会発表] (計 4 件)

- 1) “Effect of elemental substitution on thermoelectric properties of BiS₂-based

layered compounds”

Y. Goto, A. Nishida, C. H. Lee, Y. Mizuguchi

European Materials Research Society 2017 Fall Meeting, Warsaw (2017).

- 2) “Enhanced thermoelectric performance in BiS₂-based layered compound LaOBiS_{2-x}Se_x”
Y. Goto, A. Nishida, O. Miura, C. H. Lee, Y. Mizuguchi
Superstripes 2017, Ischia (2017).
- 3) 「層状ビスマスカルコゲナイド熱電材料開発の進捗」
後藤陽介
日本熱電学会第 22 回研究会、東京 (2017).
- 4) 「フラックス法による Al ドープ SrTiO₃ 水分解光触媒の高活性化」
後藤陽介、Wang Qian、久富隆史、石切山巧樹、酒田喜久、片山正士、高田剛、嶺岸耕、山田太郎、堂免一成
日本化学会第 97 春季年会、横浜 (2017).

〔産業財産権〕

特許出願（計 1 件）

名称：超電導体（SnAs 系超電導体）

発明者：水口佳一、後藤陽介

権利者：同上

番号：特願 2018-031880

出願年月日：2018 年 2 月 26 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

研究代表者

後藤 陽介（GOTO Yosuke）

首都大学東京・理工学研究科・特任研究員

研究者番号：60760783