

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：13102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760742

研究課題名(和文)d10電子状態の金属リン化物光触媒を用いた水分解反応

研究課題名(英文)Water splitting on metal phosphide photocatalysts with d10 electronic configuration

研究代表者

齊藤 信雄 (SAITO, Nobuo)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号：40313572

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：太陽光を利用して水から水素を生成できる光触媒の開発を目的とし、金属リン化物の水分解に対する光触媒作用を調べた。本研究では、金属リン化物光触媒としてd10電子状態を持つZnGexSn1-xP2およびGaP-ZnS固溶体に着目し、犠牲試薬を用いた水素生成活性について調査した。これらの金属リン化物に可視光を照射すると水素が生成することを見出し、d10電子状態を持つ金属リン化物が新規可視光応答型光触媒材料になることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In an attempt to design visible-light-driven photocatalysts that have an ability to split water into hydrogen and oxygen, photocatalytic activity on metal phosphide was investigated. In this study, we focused on ZnGexSn1-xP2 and GaP-ZnS as metal phosphide photocatalysts with d10 electronic configuration. The activity for hydrogen evolution in the presence of sacrificial reagents was examined. Metal phosphides with d10 electronic configuration were found to have photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light irradiation.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：リン化物光触媒 水分解 水素

### 1. 研究開始当初の背景

近年、化石燃料に替わるエネルギー源として、水素エネルギーが注目されているが、現在、全世界で使用されている水素の97%は炭化水素に化石燃料由来の1次エネルギーを与えることによって生成されている。継続可能で環境に負荷を与えない水素エネルギーシステムを構築するためには、化石燃料に頼らない水素製造技術の確立が求められる。その方法の1つとして、光エネルギーを水素エネルギーに変換できる光触媒が挙げられる。これまでに水を分解して水素を生成できる多くの光触媒が見出されているが、太陽光のほとんどを占める可視光で水を分解できる光触媒は少ない。太陽光利用の観点から、可視光で水を分解できる新規可視光応答型光触媒の開発が求められている。

### 2. 研究の目的

光エネルギーにより水を分解して水素を生成できる光触媒の開発は、継続可能なエネルギーシステムの構築に対して重要な研究課題の1つである。光エネルギーとして太陽光を利用するには、可視光にตอบสนองし、量子効率の高い光触媒の開発・探索が必要である。これまでに我々は  $d^{10}$  電子状態の金属酸化物が水の分解反応に対して高い光触媒活性を持つことを見出してきた。さらに、近年、 $d^{10}$  電子状態の金属窒化物や金属オキシナイトライドが長波長の光にตอบสนองする光触媒となることを明らかにした。本研究では、 $d^{10}$  電子状態を持つ金属リン化合物を用いて新規な可視光応答型光触媒の構築を目的とする。

### 3. 研究の方法

図1に  $d^{10}$  電子状態の金属酸化物、金属窒化物、および金属リン化合物のバンド構造モデルを示す。これまで見出されてきた光触媒は主に金属酸化物であり、金属酸化物は価電子帯が主に  $O2p$  軌道で構成されていることから比較的大きなバンドギャップを持つ。一方、近年、見出された金属窒化物光触媒は価電子帯が主に  $N2p$  軌道によって構成され、軌道のポテンシャルが  $N2p > O2p$  のため、バンドギャップが窄窄化する。しかしながら、金属窒化

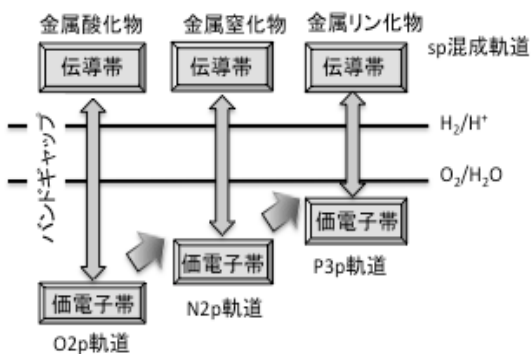


図1 金属酸化物、金属窒化物、および金属リン化合物のバンド構造モデル

物においても十分な可視光応答型光触媒は得られていない。そこで、本研究では  $N2p$  軌道よりもポテンシャルが高い  $P3p$  軌道から価電子帯が構成される金属リン化合物化合物に注目した。これまでの知見を基に  $d^{10}$  電子状態の金属リン化合物系光触媒として、カルコパイライト型構造を持つ  $ZnGe_xSn_{1-x}P_2$  固溶体および、閃亜鉛鉱型構造を持つ  $GaP-ZnS$  固溶体の光触媒活性を調べた

$ZnGe_xSn_{1-x}P_2$  固溶体においては、 $Zn$ 、 $Ge$ 、 $Sn$  金属および  $P$  単体を石英管に真空封入し、加熱処理を行うことによって作製した。金属や単体を原料にすると、合成した粒子径が大きくなると共に、不純物が生成することが多い。そこで、本研究では図2に示す2段階の石英封入により  $ZnGe_xSn_{1-x}P_2$  固溶体の作製を試みた。 $GaP-ZnS$  固溶体については  $GaP$  と  $ZnS$  をボールミルにより混合粉砕した後、石英封入法にて作製した。XRD、紫外可視拡散反射法、および SEM 観察により、結晶相、光吸収特性、および粒子の表面形態について調べた。また、密度汎関数法によってバンド計算を行い、電子構造について調べた。作製した試料に助触媒として  $RuO_2$  を含浸法により担持し、犠牲試薬下での水分解活性評価を行った。活性評価にはガスクロマトグラフを備えた閉鎖循環反応装置を用い、反応セルは内部照射型とした。

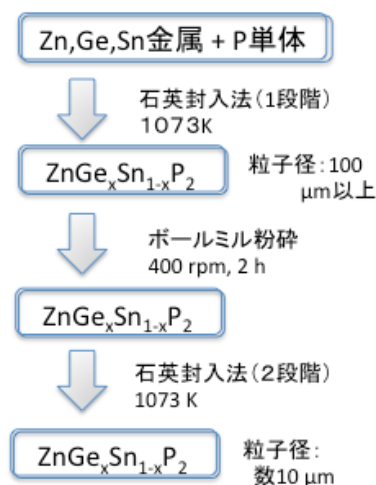


図2 2段階石英封入による  $ZnGe_xSn_{1-x}P_2$  の作製

### 4. 研究成果

$ZnGe_xSn_{1-x}P_2$  ( $x=1.0$ ) において、XRD パターンおよび SEM 観察から、1 段階のみで石英封入を行った試料は、粒子径が  $100 \mu m$  以上であると 共に  $Zn_3P_2$  などの不純物を含んでいたが、ボールミル粉砕し、2 段階の石英封入を施すことによって、単一相の  $ZnGeP_2$  が得られ、粒子径は約  $10 \mu m$  になった。また、紫外可視拡散反射スペクトルから  $ZnGeP_2$  の吸収端は約  $600 \text{ nm}$  で可視領域の光を吸収することがわかった。 $RuO_2$  を助触媒として担持した  $ZnGeP_2$  は、10% (v/v) メタノール水溶液からの水素生成試験において光触媒活性が見られた。図3に  $RuO_2$  担持  $ZnGeP_2$  の水素生成に対す

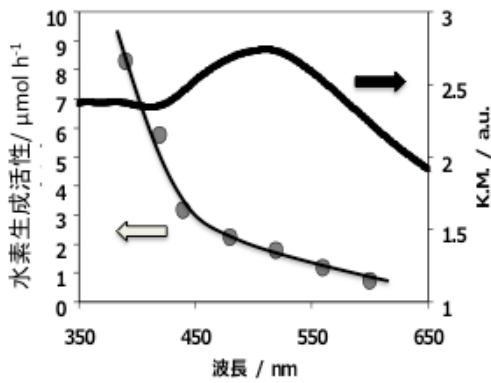


図3 ZnGeP<sub>2</sub>における水素生成活性と拡散反射スペクトル

る作用スペクトルを示す。400 nm 以上の可視光を照射しても水素が生成し、水素生成速度と紫外可視拡散反射スペクトルが良い一致を示したことから、水素生成は光触媒のバンドギャップ励起により生じていることが明らかになった。また、ZnGe<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>P<sub>2</sub> (x=0.8) 固溶体の水素生成活性は、ZnGe<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>P<sub>2</sub> (x=1.0) よりも 2.6 倍になり、ZnGeP<sub>2</sub> と ZnSnP<sub>2</sub> を固溶体化することが有用であることを見出した。図 4 に ZnGe<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>P<sub>2</sub> (x=1.0) および ZnGe<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>P<sub>2</sub> (x=0.8) のバンド構造を示す。ZnGe<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>P<sub>2</sub> (x=1.0) の価電子帯は P3p(+Zn4p+Ge4p) 軌道、伝導帯は Zn4s4p+Ge4s4p(+P3p) 軌道から構成され、価電子帯を形成している P3p 軌道がバンドギャップの狭窄化に寄与していることがわかった。また、ZnGeP<sub>2</sub> と ZnSnP<sub>2</sub> を固溶体化することで、伝導帯に Sn5sSn5p 軌道が寄与し、伝導帯のバンド分散が増加したこと、および間接遷移型から直接遷移型半導体に変化したことが、水素生成活性の増加をもたらしたと考えられる。

GaP-ZnS 固溶体においては GaP と ZnS のモル比を変化させた (GaP)<sub>x</sub>(ZnS)<sub>1-x</sub> (X=0.0-1.0) を作製した。XRD パターンからほぼ単一相の

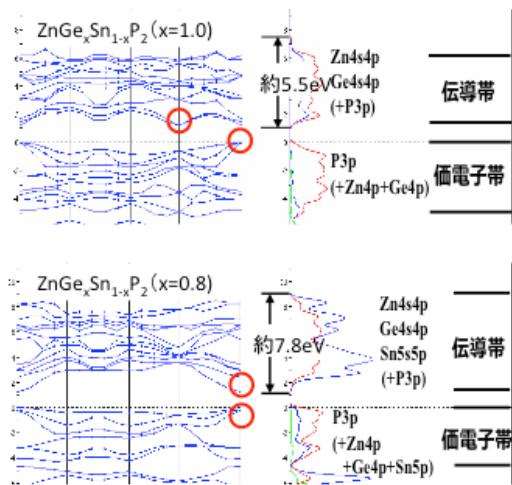


図4 密度汎関数法によるZnGe<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>P<sub>2</sub> (x=1.0)およびZnGe<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>P<sub>2</sub> (x=0.8)のバンド計算結果

固溶体が得られることが示され、紫外可視拡

散反射スペクトルにおいて約 550 nm にシャープな吸収端を持ち、可視光を吸収することができることがわかった。K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>S 犠牲試薬を用いた水素生成において、(GaP)<sub>x</sub>(ZnS)<sub>1-x</sub> (x=0.9) は、x=1.0 と比べて高い水素生成活性を示した。バンド計算から、(GaP)<sub>x</sub>(ZnS)<sub>1-x</sub> (x=0.9) の価電子帯は P3p+S3p(Ge4p+Zn4p)、伝導帯は Ge4s4p+Zn4s4p(P3p+S3p) 軌道から構成されることが示された。また、GaP に ZnS を固溶させることで、間接遷移型から直接遷移型半導体に変化することが明らかになった。

ZnGe<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>P<sub>2</sub> 固溶体および GaP-ZnS 固溶体において、以下のことを見出した。

- (1) 価電子帯が P3p 軌道で構成されることによりバンドギャップを狭窄化し、可視領域の光を吸収する。
- (2) 犠牲試薬の存在下、可視光照射により水素が生成した。水素生成と紫外可視拡散反射スペクトルが良い一致を示すことから水素は光触媒作用により生成する。
- (3) 固溶体化によりバンド構造が影響を受け、間接遷移型から直接遷移型半導体に変化すること、および伝導帯のバンド分散が増加することによって活性が増加する。

以上に基づき、d<sup>10</sup> 電子状態の金属リン化合物系化合物が新規な可視光応答型光触媒材料として有用であると結論した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① T. Hirai, T. Harada, S. Ikeda, M. Matsumura, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Inoue, Y. Harada, N. Ohno, K. Maeda, J. Kubota, K. Domen, Emission spectroscopy of divalent-cation-doped GaN photocatalysts, Journal of Applied Physics, 査読有、110 (11) 113526、2011、1-7、DOI:10.1063/1.3665225

[学会発表] (計 12 件)

- ① 田中 翔太、齊藤 信雄、GaN 光触媒の水分解反応に対する粒子形態の影響、第 33 回表面科学学術講演会、平成 25 年 11 月 28 日、つくば国際会議場
- ② 石黒 寛樹、齊藤 信雄、表面酸処理をした Mg ドープ GaN 光触媒による水分解反応、第 33 回表面科学学術講演会、平成 25 年 11 月 28 日、つくば国際会議場
- ③ 石黒 寛樹、中郷 力、齊藤 信雄、P, Mg ドープ GaN による可視光応答型水分解光触媒の開発、平成 25 年度日本化学会関東支部新潟地域研究発表会、平成 25 年 11 月 16 日、長岡技術科学大学
- ④ 鈴木 隆友、高津 良輔、齊藤 信雄、均一に Mg<sup>2+</sup> イオンをドープした GaN 光触媒による水分解反応、平成 25 年度日本化学会

- 関東支部新潟地域研究発表会、平成 25 年 11 月 16 日、長岡技術科学大学
- ⑤ 吉田 有紀美、前原 美星、齊藤 信雄、ジルコニウム系光触媒による水中の微量鉛イオンの光電着捕集、日本金属学会 2012 年秋期大会、平成 24 年 9 月 18 日、愛媛大学
  - ⑥ 鈴木 隆友、齊藤 信雄、均一に  $Mg^{2+}$  をドーピングした p 型 GaN 光触媒による水分解反応、日本金属学会 2012 年秋期大会、平成 24 年 9 月 18 日、愛媛大学
  - ⑦ 石黒 寛樹、小林 頌承、齊藤 信雄、光触媒活性に対する  $d^{10}$  電子状態を持つ GaP-ZnS 固溶体の効果、日本金属学会 2012 年秋期大会、平成 24 年 9 月 17 日、愛媛大学
  - ⑧ 前原 美星、吉田 有紀美、齊藤 信雄、多孔質構造を持つ異種元素添加  $CeO_2$  光触媒による水中の鉛イオンの捕集、日本金属学会 2012 年秋期大会、平成 24 年 9 月 17 日、愛媛大学
  - ⑨ 田中 翔太、水口 公貴、齊藤 信雄、p 型 GaN 粒子の表面形態が水分解反応の光触媒活性に及ぼす影響、日本金属学会 2012 年秋期大会、平成 24 年 9 月 17 日、愛媛大学
  - ⑩ 吉田 有紀美、風間 正浩、井上 泰宣、齊藤 信雄、光触媒による液中  $Pb^{2+}$  イオンの光電着捕集、日本化学会第 5 回関東支部大会、平成 23 年 8 月 31 日、東京農工大学
  - ⑪ 帆刈 義博、藤野 健介、齊藤 信雄、Au を光電着担持した  $d^{10}$  電子状態を持つ  $Ga_2O_3$  による水分解反応、日本化学会第 5 回関東支部大会、平成 23 年 8 月 31 日、東京農工大学
  - ⑫ 鈴木 隆友、堀 健太郎、齊藤 信雄、水分解反応の光触媒活性に対する  $d^{10}$  電子状態を持つ  $ZnGa_2O_4$  の Zn 欠損および過剰効果、日本化学会第 5 回関東支部大会、平成 23 年 8 月 31 日、東京農工大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

齊藤 信雄 (SAITO NOBUO)  
長岡技術科学大学・工学部・准教授  
研究者番号：40313572