

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820354

研究課題名(和文) 硫化物光触媒を基礎とした光触媒および光電極システムによるソーラー水分解

研究課題名(英文) Solar water splitting using metal sulfide-based photocatalyst and photoelectrode systems

研究代表者

岩瀬 顕秀 (Iwase, Akihide)

東京理科大学・理学部・助教

研究者番号：40632451

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：光触媒による水分解は、太陽光のエネルギーを化学エネルギーへ変換する、いわゆる人工光合成である。金属硫化物は、可視光照射下で高効率に水を還元できる光触媒である。しかし、光照射下では不安定(光腐食性)であるために、水分解には不向きとされてきた。本研究では、硫化物を光触媒および光電極として用い、適切な水の酸化用光触媒と組み合わせることで、水を水素と酸素に分解できる系を開発した。

研究成果の概要(英文)：Photocatalytic water splitting is an artificial photosynthetic reaction in which solar energy is converted to chemical energy. Many metal sulfides efficiently produce hydrogen from water under visible light irradiation. However, the metal sulfides was considered to be unfavorable for water splitting, because they are not stable under photoirradiation (photocorrosion). In the present study, we developed water splitting systems utilizing metal sulfide photocatalyst and photoelectrodes upon combining with suitable photoatalysts for oxygen evolution.

研究分野：光触媒

キーワード：光触媒 人工光合成 可視光 水分解 光電極 金属硫化物

1. 研究開始当初の背景

光触媒による水分解は、太陽光のエネルギーを化学エネルギーへ変換する、いわゆる人工光合成である。なかでも、金属硫化物は、 S^{2-} や SO_3^{2-} などの電子供与剤を含む水溶液から可視光照射下で効率良く水素を生成できる材料が多い光触媒群である。しかし、電子供与剤が存在しない水中で光を照射すると、自己腐食すなわち硫化物自身が酸化されてしまという化学的安定性に大きな問題がある。これは、S3p 内に光生成する正孔が水を酸化できないためである。

2. 研究の目的

本研究では、化学的に不安定な硫化物を「光触媒電極」および「二段階励起型(Zスキーム型)光触媒」へと応用展開することで、可視光および太陽光照射下での水分解を達成することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 光触媒電極

光触媒電極とは、光触媒粉末をFTOなどの導電性基板上に塗布したものである。電位を制御するために、光触媒内に光生成した電子や正孔の分離が促進されることから、硫化物光触媒自身が酸化される前に、正孔を外部回路を通して取り除くことができると期待される。しかし、基板上に粒子を塗布しただけでは、スムーズな電子移動のためのじゅうぶんな接触は得られない。そこで、還元型酸化グラフェン(RGO)添加により粒子-粒子間および粒子基板間の接触の質の改善を試みた。

(2) 二段階励起型(Zスキーム型)光触媒

二段階励起型光触媒とは、水素生成用光触媒と酸素生成用光触媒を適切な電子伝達剤で媒介した水分解システムである。これにより、水素生成もしくは酸素生成のどちらか一方の能力しか有していない光触媒を用いても水分解を達成できる。そこで、水を酸化できない硫化物光触媒も本システムに適用することで可視光水分解の達成を試みた。

4. 研究成果

(1) 光触媒電極

正孔がメインキャリアであるp型半導体として知られている可視光応答性CuGaS₂光触媒に対するRGO添加効果を調べた。その結果、本光カソードにおいても、RGO添加による飛躍的な光電極性能の向上が確認された(図1)。このRGO-CuGaS₂光電極を用いて、定電位電解しながら生成した気体を定量すると、生成した水素およびカソード光電流から見積もったファラデー効率はほぼ100%となった。このことから、RGO添加により向上したカソード光電流は水の還元によるものであることを確認できた。さらに、RGO-CuGaS₂のアクションスペクトルにおいても、カソード

光電流が発現し始める波長とCuGaS₂光触媒の吸収端が良く一致する。以上のことから、RGO-CuGaS₂光電極においても、RGOが光生成したキャリアの移動を促進していると結論づけられた。

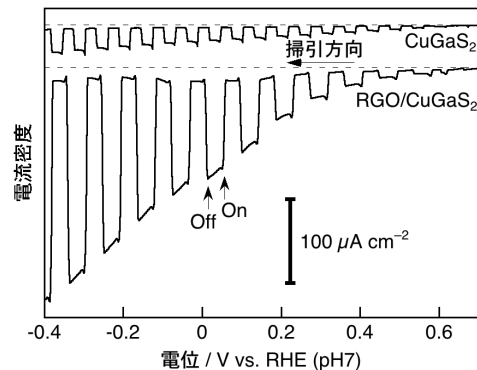


図1 CuGaS₂光電極およびRGO-CuGaS₂光電極の可視光照射下における電流-電位曲線

(2) 二段階励起型(Zスキーム型)光触媒

上述のように、光電極系においては、CuGaS₂硫化物光触媒においても、RGOの添加による電子移動の促進効果が得られた。このことは、RGOを電子伝達剤として用いた場合には、硫化物光触媒をZスキームの水素生成光触媒として利用できる可能性を示唆している。そこで、Pt担持CuGaS₂をRGO添加TiO₂光触媒と組み合わせたところ、紫外光照射下ではあるが、化学量論比の水素と酸素が生成した。CuGaS₂の代わりに、CuInS₂、Cu₂ZnGeS₄、Cu₂ZnSnS₄などの硫化物光触媒を用いても、水分解が進行した。このように、RGOを電子伝達剤として用いることで、硫化物をZスキームの水素生成光触媒として利用し、水分解を達成することに成功した。

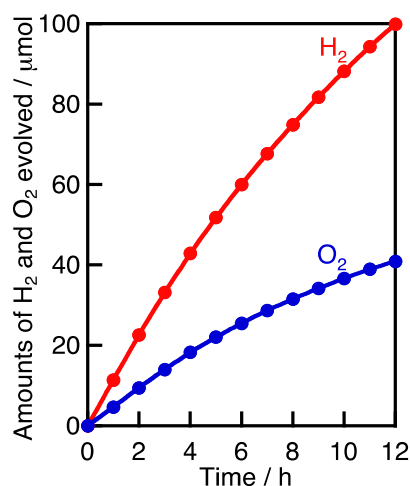


図2 Pt担持CuGaS₂およびRGO-TiO₂コンポジットを組み合わせたZスキーム光触媒によるソーラー水分解

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

Katsuya Iwashina, Akihide Iwase, Yun Hau Ng, Rose Amal, Akihiko Kudo, "Z Schematic Water Splitting into H₂ and O₂ Using Metal Sulfide as a Hydrogen-Evolving Photocatalyst and Reduced Graphene Oxide as a Solid-State Electron Mediator" *J. Am. Chem. Soc.*, 査読あり, 2015, 137, 604-607. DOI: 10.1021/ja511615s.

Akihide Iwase, Yun Hau Ng, Rose Amal, Akihiko Kudo, "Solar hydrogen evolution using CuGaS₂ photocathode improved by incorporating reduced graphene oxide" *J. Mater. Chem. A*, 査読あり, 2015, 3, 8566-8570. DOI: 10.1039/C5TA01237F.

Takaaki Kato, Yuichiro Hakari, Satoru Ikeda, Qingxin Jia, Akihide Iwase, Akihiko Kudo, "Utilization of Metal Sulfide Material of (CuGa)_{1-x}Zn_{2x}S₂ Solid Solution with Visible Light Response in Photocatalytic and Photoelectrochemical Solar Water Splitting Systems" *J. Phys. Chem. Lett.* 査読あり, 2015, 6, 1042-1047. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b00137.

Kohei Yamato, Akihide Iwase, Akihiko Kudo, "Photocatalysis using a Wide Range of the Visible Light Spectrum: Hydrogen Evolution from Doped AgGaS₂" *ChemSusChem*, 査読あり, 2015, 8, 2902-2906. DOI: 10.1002/cssc.201500540.

[学会発表](計17件)

Akihide Iwase, Akihiko Kudo "Improved Photoelectrochemical Performance of p-Type Photoelectrode by Incorporating Reduced Graphene Oxide" 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis, 2014年11月26日, Awaji Yumebutai International Conference Center (Hyogo, Awaji-shi)

岩瀬顕秀, 本間一光, 池田暁, 岩品克哉, 工藤昭彦 「層状物質の添加により高性能化された硫化物光カソードを用いたソーラー水素製造」第114回触媒討論会, 2014年9月25日, 広島大学(広島・東広島市)

岩品克哉, 岩瀬顕秀, 工藤昭彦 「金属硫化物水素生成光触媒および還元型酸化グラフェン電子伝達剤を用いたZスキーム型水分解反応」第114回触媒討論会, 2014年9月27日, 広島大学(広島・東広島市)

岩瀬顕秀, 池田暁, 山本智貴, 加藤孝明, 岩品克哉, 高山大鑑, 工藤昭彦 「金属硫化物光触媒および光電極を用いた水分解および二酸化炭素還元」第115回触媒討論会, 2015年3月24日, 成蹊大学(東京・武蔵野市)

本間一光, 岩瀬顕秀, 山本智貴, 池田暁, 加賀洋史, 工藤昭彦 「還元型酸化グラフェンを添加した種々の金属硫化物光カソードを用いたソーラー水素製造」日本化学会第95春季年会, 2015年3月26日, 日本大学(千葉・船橋市)

Akihide Iwase, Akihiko Kudo "Photoelectrochemical Water Splitting Using Improved p-Type Semiconductor Photoelectrode by Incorporating Reduced Graphene Oxide" First International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis, 2015年9月3日, Tokyo University of Science (Chiba, Noda-shi)

Shunya Yoshino, Akihide Iwase, Akihiko Kudo "Z-Scheme Photocatalyst for Water Splitting Using Metal sulfides, TiO₂, and Reduced Graphene Oxide of a Solid-State Electron Mediator, First International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis, 2015年9月3日, Tokyo University of Science (Chiba, Noda-shi)

岩瀬顕秀, 本間一光, 岩品克哉, 工藤昭彦 「還元型酸化グラフェンを用いた硫化物光触媒および光電極によるソーラー水分解」2015年光化学討論会, 2015年9月11日, 大阪市立大学(大阪・大阪市)

本間一光, 岩瀬顕秀, 池田暁, 工藤昭彦 「還元型酸化グラフェンを添加したCu₂ZnGeS₄光電極を用いたソーラー水素生成」2015年光化学討論会, 2015年9月11日, 大阪市立大学(大阪・大阪市)

岩瀬顕秀, 工藤昭彦 「ハロゲンで処理したCuおよびAgを含む硫化物光触媒の光電気化学特性」第116回触媒討論会, 2015年9月17日, 三重大学(三重・津市)

Akihide Iwase, Katsuya Iwashina, Ikko Honma, Syunya Yoshino, Akihiko Kudo "Utilization of Metal Sulfides for Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting Systems with Reduced Graphene Oxide" 第25回日本MRS年次大会, 2015年12月10日, 横浜市開港記念会館(神奈川・横浜市)

Akihide Iwase, Katsuya Iwashina, Ikko Honma, Akihiko Kudo "Photocatalytic and Photoelectrochemical Solar Water Splitting Using Reduced Graphene Oxide Incorporated Metal Sulfides" PACIFICHEM2015, 2015年12月20日, Honolulu (USA)

岩瀬顕秀, 本間一光, 岩品克哉, 工藤昭彦 「還元型酸化グラフェンを用いた硫化物光触媒系による水分解」第34回光がかわる触媒化学シンポジウム, 2015年6

月 19 日, 東京工業大学 (東京・目黒区)
Akihide Iwase, Katsuya Iwashina,
Akihiko Kudo “Utilization of Metal
Sulfides Photocatalysts in Reduced
Graphene Oxide Incorporated Solar
Water Splitting Systems” EMN Meeting
on Photocatalysis 2015, 2015 年 11 月
23 日, Las Vegas (USA)

吉野隼矢, 岩瀬顕秀, 工藤昭彦「種々の
金属硫化物水素生成光触媒および還元型
酸化グラフェン/酸素生成光触媒コンポ
ジットを用いた Z スキーム型水分解」第
117 回触媒討論会, 2016 年 3 月 21 日, 大
阪府立大学 (大阪・堺市)

吉野隼矢, 岩瀬顕秀, 工藤昭彦「金属硫
化物水素生成光触媒および還元型酸化グ
ラフェン/酸 BiVO₄ コンポジットを用い
た Z スキーム型可視光水分解」日本化学
会第 96 会春季年会, 2016 年 3 月 24 日,
同志社大学 (京都・京田辺市)

本間一光, 岩瀬顕秀, 池田暁, 高山大鑑,
工藤昭彦「光電気化学的に還元した還元
型酸化グラフェンを添加した金属硫化物
光電極によるソーラー水素製造」日本化
学会第 96 会春季年会, 2016 年 3 月 24 日,
同志社大学 (京都・京田辺市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩瀬顕秀 (IWASE, Akihide)

東京理科大学・理学部応用化学科・助教

研究者番号: 40632451