

令和 2 年 7 月 14 日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K06860

研究課題名(和文) 新規な光触媒電極作製方法の開発

研究課題名(英文) Development of new fabrication method for photoelectrodes

研究代表者

渡辺 友亮 (Watanabe, Tomoaki)

明治大学・理工学部・専任教授

研究者番号：30345392

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、金属基板上に光触媒粉末を塗布し、それをロールプレス機により圧延して光電極とする方法を開発した。その手法による成果として、幅が20mm、長さ50mmの光電極の作製に成功し、その光電極特性は、より小型なものと同等であることを確認した。一例として、金属基板として金属チタンを用い、光触媒材料としてLaNbON<sub>2</sub>を積層し、その後室温におけるロールプレスした光電極では、模擬太陽光(AM1.5G)にて100 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>程度の光電流を観測した。我々の知る限りこの材料としては前例のない値であり、非常に簡便かつ低コストな手法であるロールプレス法による光電極作製の優位性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽光と水分解光触媒を持ちいた水素製造プロセスは、次世代エネルギー源として期待されている。しかし依然として太陽エネルギー変換効率が低く、かつ大面積の光触媒電極もしくはシートを製造するのは種々の困難を伴う。本研究では、量産プロセスに応用可能な技術であるロールプレス法を用いて光電極を作成し、その性能が従来の高度プロセスによるものと同等であることを示すことに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed a method of applying photocatalyst powder on a metal substrate and rolling it with a roll press to form a photoelectrode. As a result of the method, we succeeded in fabricating a photoelectrode with a width of 20 mm and a length of 50 mm, and confirmed that the photoelectrode characteristics are equivalent to those of a smaller one. As an example, using titanium metal as a metal substrate, LaNbON<sub>2</sub> as a photocatalyst material is laminated by an electrodeposition method, and then the roll-pressed photoelectrode at room temperature is about 100 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> in simulated sunlight (AM1.5G). The photocurrent was observed. This is a value comparable with other methods, and the superiority of photoelectrode fabrication by the roll pressing method, which is a very simple and low-cost method, was shown.

研究分野：無機材料

キーワード：光触媒 光電極 窒化物 水素エネルギー ロールプレス

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

2014年前後が本研究スタート時の時代背景になる。窒化物は古くから高温材料や各種コーティングなど、耐環境性材料として広く研究されてきた。近年になって青色LEDやそのほか高機能な半導体材料として窒化ガリウム(GaN)が世界的に注目され、多くの研究者が高品位な結晶作製に注力して激しい競争を繰り広げているのが現状である。金属酸化物材料の歴史が示すように、各種物性を追究していくと金属元素の複合化が必須であるのは事実であろう。たとえば誘電体では単純な金属酸化物である酸化チタンより複合酸化物であるチタン酸バリウムがすぐれた強誘電性を示すし、そのほかの機能性材料、磁性材料や光学材料を考えても、多くの場合、複合酸化物が実用化されていることが多い。それは、複合酸化物のほうが単純な酸化物よりも桁違いに多数の化合物を作るし、構造も多種多様であると考えられるためである。このように考えれば窒化物の場合、構造材料などの耐環境性材料としての研究は成熟していると考えられるが、機能性材料としての窒化物に関連する研究はごく最近になり活発化しはじめた程度であり、複合窒化物に至っては以下に示す少数の研究以外は全く未知の分野といつてよい。前述のように窒化物を耐環境性材料として考える場合には、得られたバルク特性の平均値で物性を議論できる場合が多い。しかし窒化物を例えば蛍光体・光触媒などの機能性材料として考えた場合バルク物性の平均値よりも結晶中の格子欠陥などの局所的な構造の影響が非常に大きくなっていく。このように窒化物を従来のような耐環境性材料から、新しく機能性材料としての研究に移行する場合、従来の窒化物合成の方法論をもう一度はじめから見直す必要がある。窒化物関係の研究例としては、国内では東大の堂免一成教授らの酸窒化物や窒化物光触媒があり、該当分野では世界をリードしていると思われる。これは機能性材料としての研究であろう。海外ではフランスのRenn 大学 Marchand が各種窒化物のバンド構造を変化させ顔料としての応用を研究している。これは単純窒化物ではなく複合の酸窒化物を取り扱っている点で新しいが、目標としているものは機能性材料ではなく耐環境性材料といえる。申請者は青色LED用の次世代蛍光体材料として希土類をドーブした  $\text{CaAlSiN}_3$  系の研究を行ってきた。これらを合成するためには通常1500-2000 程度の超高温と数百から2000 気圧程度の超高压が用いられることが多いが、実用化はともかく実験室レベルの合成実験でさえも困難を極める。申請者らは出発原料に金属合金を用いた全く新しい低温合成プロセスを発見し、論文発表を行った。提案した方法では  $\text{CaAlSiN}_3$  を800 という低温で合成することに成功しており、希土類であるEuをドーブしたものについての発光物性も調査済みである。その結果、青紫光である460nmの可視光線による励起が可能で、およそ650nmに発光中心スペクトルをもつ赤色光蛍光体材料となることが確認された。また本プロセスは比較的低温の超臨界状態のアンモニアを用いるために、亜臨界で行われる液相プロセスに近い条件下での合成反応が起こっていると考えられ、非常に結晶性のよい窒化物が得られる。特に、結晶性の非常によい複合窒化物を得るのは難しく、1500 以上の高温プロセスによっても得られていない。800 という低温でこのような良好な結晶性複合酸化物が得られた報告は我々の知る限り見あたらず、世界初のチャンピオンデータであると考えられる。また次世代のエネルギーとして期待されている可視光応答水分解光触媒の分野では、窒化物や酸窒化物の酸化物よりも狭いバンドギャップに注目が集まっていた。

### 2. 研究の目的

種々の要因から新エネルギーが求められている。我々は窒化物という視点から、白色LED照明用蛍光体や、水素生成用水分解光触媒の研究を行い、それに応える努力をしてきた。特に水分解光触媒の分野は原発事故の後に活発化し、実用化に向けて急激に性能を向上させている。窒化物の光物性は、可視光応答性という点に於いて非常に優秀であり、適当な代替物質がないが、その合成に要する超高温(1500-2000 )が大きな問題となる。さらに、それら光触媒粒子を電極上に成膜して光電極とすることは非常に困難であり、現時点では十分な手法は報告されていない。本申請課題ではアンモニオサーマル法を用いて窒化物光触媒を直接金属基板上に成膜すること、および常温衝撃固化現象を用いて光触媒粉末を直接金属基板上に成膜することをおもな目的とした。

### 3. 研究の方法

現有の高圧アンモニオサーマル合成装置を用いて光触媒活性の高い  $\text{LaNbO}_2$  微結晶粉末の合成を行った。この手法は以前の科研費の研究成果から実現されたものである。今回その合成条件下に金属ニオブ基板を共存させることでニオブ金属電極上に  $\text{LaNbO}_2$  膜を直接生成させ、疑似太陽光照射下で光電流の向上を目指した。研究計画当初は、実用化に向けた電極の面積積化技術としては電極となる金属基板を減圧下の反応容器に入れ、冒頭の手法でアンモニオサーマル合成した  $\text{LaNbO}_2$  微結晶粉末を窒素ガス共に超高速で金属基板上に噴射させ、エアロゾルデポジションによる成膜を試みる予定であった。しかし、研究が進行するうちに、同時に採択されていたNEDOの研究成果より我々のグループが発明したロールプレス法の優位性が示された。そこで本研究では、光電極の作製手法として、簡便かつ拡張性に優れた製膜法であるロールプレス法を用いることで  $\text{LaNbO}_2$  光電極の作製を試みた。新規材料の探索について、 $\text{LaNbO}_2$  を対象とし、酸化物前駆体を既報の  $\text{LaNbO}_4$  に代えて  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  を用いることで活性の発現を試みた。 $\text{La}_3\text{NbO}_7$  を経由した  $\text{LaNbO}_2$  の合成およびその評価を行った。

La<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> 粉末の合成には、フラックス法を用いた。原料は La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> をモル比にて 3:1 とし、秤量した。フラックス剤としては、NaCl-KCl (質量比 1:1), K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, MoO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-MoO<sub>3</sub> (質量比 1:1), Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (質量比 1:1) を用いた。それぞれのフラックスは溶質濃度 50% となるように秤量した。これらをアルミナ乳鉢上にて 30 min 粉碎・混合した。混合試料を電気管状炉中のアルミナポート内で空気雰囲気下、保持温度 1000 °C (昇温速度 10 °C min<sup>-1</sup>), 保持時間 10 h で加熱した。保持終了後、室温まで自然冷却した。冷却後、フラックスを脱イオン水で 3 回洗浄し、乾燥機中で 80 °C, 12 h 乾燥させることにより目的の試料を得た。LaNbON<sub>2</sub> 粉末の合成は、NH<sub>3</sub> 還元窒化法を用いて試みた。酸化前駆体をおよそ 0.400 g 秤量し、管状炉中のアルミナポート内で NH<sub>3</sub> 気流 (250 mL min<sup>-1</sup>) 下、保持温度 950 °C (昇温速度 10 °C min<sup>-1</sup>), 保持時間 15 h でそれぞれ加熱することにより窒化を行った。保持終了後、室温まで自然冷却した。また、窒化後の試料を、それぞれ 1 M の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq. にて 1 h, 超音波処理することによって酸洗浄を行った。酸洗浄後、脱イオン水でろ液の pH が 7 となるまで酸の除去を行った。Ti 基板上への光触媒層の形成手法として、滴下法を用いた。まず 2-プロパノール 2 mL 中に合成した LaNbON<sub>2</sub> を 50 mg 加え、超音波洗浄機で 15 min 分散させることで懸濁液を調製した。厚さ 0.3 mm の Ti 基板を、10 mm × 30 mm に裁断し、アセトン中で 15 min 超音波処理した。その後、Ti 基板上に試料積載量が 0.5 mg cm<sup>-2</sup> となるまで、懸濁液を Ti 基板に滴下・乾燥を繰り返した。その後、乾燥機中で一晩静置することにより、光触媒層を形成した。この光触媒層について、圧延速度 1.0 m min<sup>-1</sup>, 最大荷重量 10-11 kN (ロール隙間 0.15 mm) で基板を圧延処理することで、LaNbON<sub>2</sub>/Ti 光電極を作製した。得られた基板を 10 mm × 10 mm に裁断し、Ti 基板の光触媒層が形成されていない面に、In 線接続した。基板裏面および側面をエポキシ樹脂で覆い、測定用電極とした。

#### 4. 研究成果

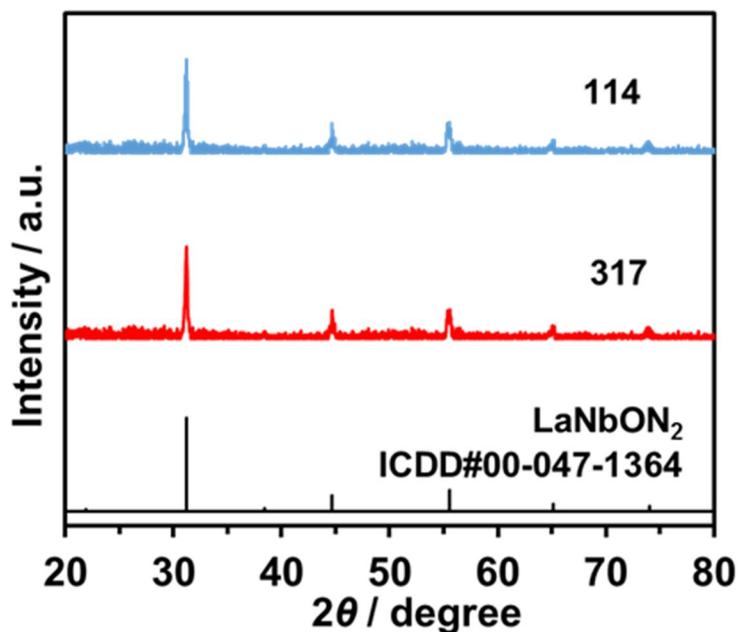


Fig.1 生成物の X 線回折図形

XRD 分析結果を、図 3-2 に示す。この図からいずれの生成物も LaNbON<sub>2</sub> 単相であることがわかった。また、それぞれのピーク強度および半価幅に大きな差異はなかったため、結晶性および結晶サイズはほぼ同等であることが分かった。

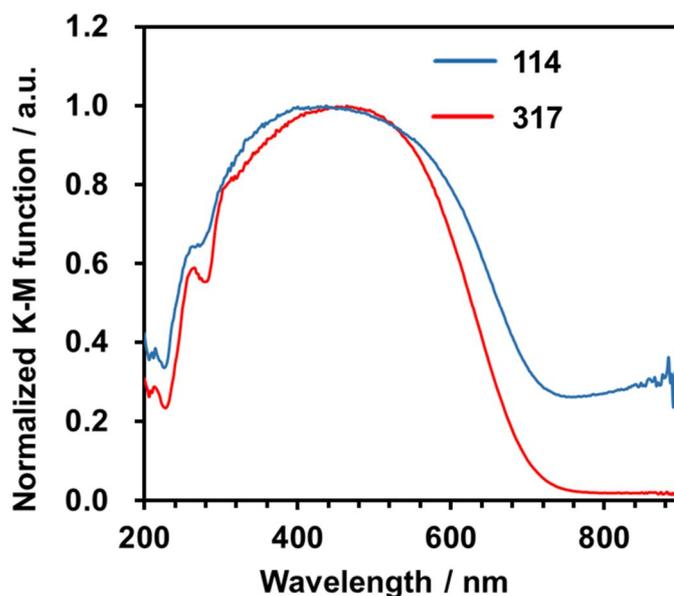


Fig.2 生成物の拡散反射吸収スペクトル

Fig.2 に各試料の紫外可視拡散反射スペクトルを示す。いずれの試料の吸収スペクトルも吸収端波長は 720 nm と報告値である 750 nm と比較してわずかに短いことが観測された。また、750 nm 以降の吸収であるバックグラウンド吸収は、試料 114 と比較して 試料 317 は小さいことが確認された。このバックグラウンド吸収は、Nb<sup>4+</sup> などの還元種に起因している。このことから、La<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> を前駆体として經由することで、LaNbO<sub>4</sub> を前駆体として經由した場合よりも Nb 還元種などの欠陥構造を抑制できていると考えられる。

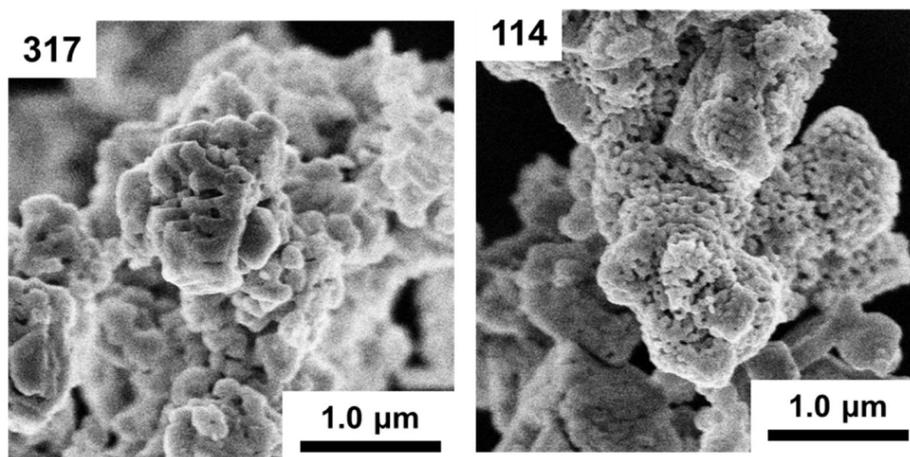


Fig.3 生成物の拡散反射吸収スペクトル

Fig.3 に合成した生成物の SEM 画像を示す。いずれの試料からも 0.5-1.0 μm の一次粒子が凝集している様子が確認された。凝集により、結晶性の低下や粒界抵抗の増加といった水分解光触媒として低活性の原因となることが考えられる。以上から、凝集の抑制のためにさらなるフラックスの量および種類の検討を行う必要があると言える。また、多くの粒子において窒化に起因すると考えられる細孔状の表面状態が観測されたが、一部の粒子ではこの細孔は観測されなかった。

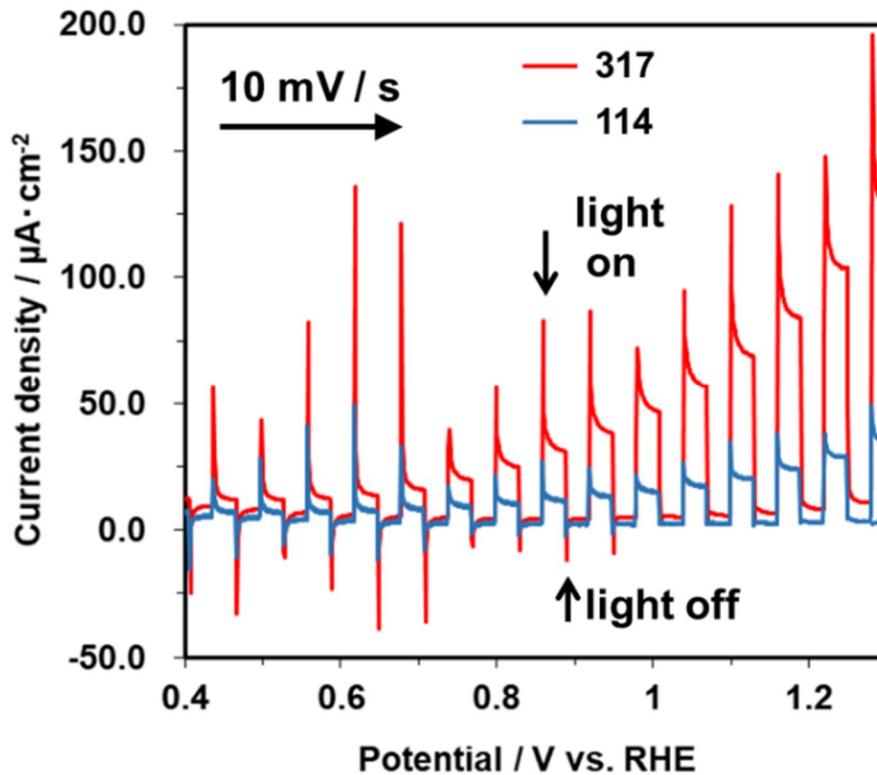


Fig.4 生成物の光電気化学特性

Fig.4 に各生成物光電気化学 (PEC) 測定の結果を示す。いずれの試料を用いて作製した光電極からも光アノード電流が観測された。これは、 $\text{LaNbON}_2$  を用いた光電極では初のことである。また、それぞれの電流密度は 試料 317 が  $120 \mu\text{A cm}^{-2}$  (1.23VRHE), 試料 114 が  $20 \mu\text{A cm}^{-2}$  (1.23VRHE) であり、試料 317 がより高い光電流密度を示した。この結果は、粉末活性測定における結果と相関性を示した。粉末活性測定と光電極測定の相関性はこれまでも報告されており、 $\text{LaNbON}_2$  においても同様の傾向を示すことが確認された。今後、この系の光電極においてさらなる光電流の向上が期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Qian Wang, Mamiko Nakabayashi, Takashi Hisatomi, Song Sun, Seiji Akiyama, Zheng Wang, Zhenhua Pan, Xiong Xiao, Tomoaki Watanabe, Taro Yamada, Naoya Shibata, Tsuyoshi Takata and Kazunari Domen	4. 巻 18
2. 論文標題 Oxysulfide photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Materials	6. 最初と最後の頁 827-832
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 41563-019-0399-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Iwase Motoki, Nakabayashi Mamiko, Shibata Naoya, Matsuzaki Hiroyuki, Kobayashi Hisayoshi, Yamada Taro, Domen Kazunari, Watanabe Tomoaki	4. 巻 19
2. 論文標題 One-dimensional Anisotropic Electronic States in Needle-shaped La <sub>5</sub> Ti <sub>2</sub> CuS <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Single Crystals Grown in Molten Salt in Bridgman Furnace	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 2419 ~ 2427
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.9b00091	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuki Setsuda, Yuki Maruyama, Chihiro Izawa, and Tomoaki Watanabe	4. 巻 48
2. 論文標題 Low-temperature Synthesis of BaTaO <sub>2</sub> N via the Flux Method Using NaNH <sub>2</sub>	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 987-989
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.170267	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tatsuro TOSHIMA, Kazuhisa KISHIDA, Yuki MARUYAMA and Tomoaki WATANABE	4. 巻 125
2. 論文標題 Low-temperature synthesis of BaTaO <sub>2</sub> N by an ammonothermal method	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Ceram. Soc. Japan	6. 最初と最後の頁 643-647
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.17041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Motoki Iwase, Mamiko Nakabayashi, Naoya Shibata, Chihiro Izawa, Masao Katayama, Taro Yamada, Yasunobu Inoue, Kazunari Domen, and Tomoaki Watanabe	4. 巻 56
2. 論文標題 Molten salt flux synthesis of La <sub>5</sub> Ti <sub>2</sub> Cu <sub>5</sub> O <sub>7</sub> towards elongated single crystallites	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 55503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.56.055503	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mizuki Ito, Chihiro Izawa, and Tomoaki Watanabe*	4. 巻 46
2. 論文標題 Direct Fabrication of a CuFeO <sub>2</sub> /Fe Photocathode for Solar Hydrogen Production by Hydrothermal Method	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 814-816
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.170074	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Tomoaki Watanabe
2. 発表標題 Recent advance in nitride photocatalyst for new hydrogen energy source
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tomoaki Watanabe
2. 発表標題 Recent advance in nitride photocatalyst materials
3. 学会等名 International Union of Materials Research Societies/International Conference in Asia(IUMRS-ICA2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tomoaki Watanabe
2. 発表標題 Recent advance in nitride photoelectrode for new hydrogen energy source
3. 学会等名 The International Conference on Materials for Advanced Technologies(ICMAT-2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tomoaki Watanabe
2. 発表標題 Recent advance in nitride photocatalyst materials
3. 学会等名 INTERNATIONAL CONFERENCE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY : FUTURE CHALLENGES AND SOLUTIONS (STFCS - 2016) August (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 渡邊友亮
2. 発表標題 アンモノサーマル法による酸化窒化物光触媒の
3. 学会等名 セラミックス協会第29回秋季シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 光触媒材の製造方法	発明者 渡邊友亮, 岩瀬元 希, 堂免一成, 久富 隆史, 徳富弘優	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2016-115497	出願年 2016年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----