

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17948

研究課題名(和文) 太陽光を利用してH₂OとCO₂から合成ガスを生成する人工光合成型光電極系の創出研究課題名(英文) Development of a photoelectrochemical cell for artificial photosynthetic H₂O and CO₂ reduction to form syngas under sunlight

研究代表者

高山 大鑑 (Takayama, Tomoaki)

東京工業大学・理学院・助教

研究者番号：40760369

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)：Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂光カソードをAgおよびZnSで共修飾することで、H₂OおよびCO₂の還元活性が飛躍的に向上することを見いだした。また、金属硫化物光触媒粒子と電極基板との間を導電性有機ポリマーでネッキングすることは、金属硫化物光カソードの電極性能の向上に効果的であった。本研究で開発した金属硫化物光カソードをCo修飾BiVO₄光アノードと組み合わせることで、疑似太陽光照射下での水中におけるH₂OとCO₂の還元による合成ガス生成に活性な人工光合成型光電極システムを開発することに成功した。

研究成果の概要(英文)：The activity of a Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂ photocathode for H₂O and CO₂ reduction was drastically improved by comodification with Ag and ZnS. Additionally, the conductive organic polymer necking that formed between the metal sulfide photocatalyst particles and a substrate improved the photoelectrochemical performances of the metal sulfide photocathodes. Photoelectrochemical cells for artificial photosynthetic H₂O and CO₂ reduction to form syngas in an aqueous solution under simulated sunlight have been successfully developed by combining the photocathode and a CoO-loaded BiVO₄ photoanode.

研究分野：光触媒

キーワード：二酸化炭素の還元 人工光合成 光電気化学セル 合成ガス生成 導電性有機ポリマー 表面修飾 Ag 助触媒 金属硫化物光触媒

1. 研究開始当初の背景

光触媒を用いた水を電子源とする CO₂還元反応は、光エネルギーを化学エネルギーに変換することができる人工光合成反応である。私はこれまでに、Ag 助触媒を担持することで本反応に活性を示す Ta 系金属硫化物光触媒を開発している。この反応では、H₂O および CO₂ の還元生成物として H₂ および CO が同時に得られる。H₂ と CO の混合ガスは化学製品の原料である合成ガスとして有用である。しかし、前述の光触媒を用いた系では、太陽光を利用できないことに加え、H₂O と CO₂ の還元生成物である合成ガスが水の酸化生成物である O₂ と混ざった状態で得られることが課題であった。

光電気化学セルは、還元場（カソード）と酸化場（アノード）から構成されるため、還元生成物である合成ガス(CO+H₂)と酸化生成物である O₂ を分離した状態で得ることができる反応系である。Cu を構成元素に含む金属硫化物光触媒の粉末を電極基板上に塗布することで得られる光電極は、可視光応答性光カソードとして機能するポテンシャルを有するため、上述の光電気化学セルの光カソードとして有望である。しかし多くの場合、未修飾の金属硫化物光カソードは、高効率に H₂O および CO₂ を還元することができない。そのため、金属硫化物光触媒を光カソードとした人工光合成型光電極システムによる H₂O と CO₂ の還元による合成ガス生成反応を進行させるためには、金属硫化物光カソードの H₂O および CO₂ の還元活性を向上させる必要があった。

2. 研究の目的

本研究では、太陽光を利用して H₂O と CO₂ から合成ガスを生成する人工光合成型光電極システムを構築するために、金属硫化物光カソードの高活性化を目的とした。具体的には、下記2点を検討した。

(1) 金属硫化物光カソードへの表面修飾

これまでに、金属硫化物薄膜からなる光カソードの電極表面を n 型半導体で修飾することにより、その電極性能が向上することが報告されている。したがって、金属硫化物光触媒の粉末を電極基板上に塗布することで得られる光カソードの電極表面を n 型半導体で修飾することで、その電極性能が向上すると期待される。さらに、n 型半導体で修飾した電極表面に Ag などの CO₂ 還元活性な助触媒を担持することで、飛躍的に CO₂ 還元活性が向上すると考えられる。本研究では、Cu 系金属硫化物光触媒粒子を電極基板上に塗布することで作成した光カソードを n 型半導体および助触媒で共修飾することにより、水中における光電気化学的な H₂O および CO₂ の還元による合成ガス生成に高い活性を示す光カソードを開発することを目的とした。

(2) 導電性有機ポリマーのネッキングによ

るキャリア移動の促進

光触媒粒子を塗布した光電極は、多くの「粒子-粒子」および「粒子-基板」の界面を有する。すなわち、その光電極性能を向上させるためには、これら界面におけるキャリア再結合を抑制する必要がある。これら界面でのキャリア移動を促進する方法として、還元型酸化グラフェンなどの導電性物質と光触媒粒子とのコンポジット形成が有効であることが報告されている。ここで、ポリピロールなどの導電性有機ポリマーは、酸化的電解重合法で簡単に作成することができる。つまり、酸化的電解重合法により、電極基板上に塗布された光触媒粒子を導電性有機ポリマーでネッキングできると考えられる。そして、この導電性有機ポリマーが「粒子-粒子」および「粒子-基板」の界面におけるキャリア移動を促進することで、金属硫化物光カソードの電極性能が向上すると期待される。本研究では、Cu 系金属硫化物光触媒粒子を電極基板上に塗布することで作成した光カソードを導電性有機ポリマーでネッキングすることにより、優れた光電気化学特性を有する有機無機複合型光カソードを開発することを目的とした。

3. 研究の方法

Cu を構成元素に含む金属硫化物光触媒は、固相法によって調製した。その原料として、市販の金属硫化物試薬 (Cu₂S や Ga₂S₃ など) を用いた。得られた金属硫化物光触媒の粉末は、粉末 X 線回折法によって同定した。金属硫化物光カソードは、ドロップキャスト法によって作成した。このときの電極基板には、FTO (フッ素ドープ酸化スズ) 基板を用いた。

金属硫化物光カソードを n 型半導体で修飾する方法として、化学浴析法を用いた。チオ尿素、クエン酸および硫酸亜鉛を溶解させた水溶液とアンモニア水の混合溶液に金属硫化物光カソードを浸漬させることで、その電極表面での ZnS 形成を行なった。その後、N₂ 中において熱処理することで、ZnS 修飾金属硫化物光カソードとした。ZnS 修飾金属硫化物光カソードに対する助触媒担持は、ドロップキャスト法で行なった。各種金属塩の水溶液を ZnS 修飾金属硫化物光カソード表面に滴下し、室温・暗所下で十分に乾燥させた。その後、乾燥させた電極を N₂ 中において熱処理して担持した金属塩を *in situ* での光電気化学還元によって還元することで助触媒担持光カソードとした。

金属硫化物光カソードに対する導電性有機ポリマーのネッキングは、酸化的電解重合法で行なった。具体的な手順は以下の通りである。各種モノマーおよび LiClO₄ のアセトニトリル混合溶液中に、金属硫化物光触媒の粒子が塗布された FTO 基板を浸漬させた。対極には未修飾の FTO 基板を用いた。金属硫化物光触媒粒子を塗布した FTO 基板に対して約 1 V vs. Ag/AgCl の電位を印加することで、導電性有機ポリマーによるネッキングを行なった。また、氷浴を用いて、酸化的電解重合中のアセトニトリル溶液の温度を約 5°C に保った。

光カソードの光電気化学特性は、Ag/AgCl 参照電極を利用した三極式で測定した。光電気化学反応セルには、ナフィオン膜でカソード槽とアノード槽を分離したガラス製 H 型セルを用いた。電解液には、1 気圧の Ar, N₂ または CO₂ で飽和した 0.1 mol/L の KHCO₃ または K₂SO₄ 水溶液を用いた。光源には、300 W キセノンランプまたはソーラーシミュレーターを用いた。照射波長の制御には、カットオフフィルターおよびバンドパスフィルターを用いた。生成物の定量には、ガスクロマトグラフおよびイオンクロマトグラフを用いた。また、CO₂ が光電気化学的に還元されている科学的根拠を得るために、¹³CO₂ を用いた同位体実験を行なった。その際に得られた気相生成物は、GC-MS を用いて分析した。

4. 研究成果

(1) 金属硫化物光カソードへの表面修飾
光電気化学的な水の還元反応に活性な Cu, Ag, Ga および In からなる種々の金属硫化物光カソードを用いて、1 気圧の CO₂ で飽和した KHCO₃ 水溶液中での可視光照射下における光電気化学的な CO₂ の還元反応を行なった。その結果、Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂ 光カソードが、検討したサンプルの中で最も高いカソード光電流を与えた。気相成分を分析した結果、観測されたカソード光電流に見合った量の H₂O の還元生成物である H₂ および CO₂ の還元生成物である CO が得られた。1 気圧の N₂ で飽和した K₂SO₄ 水溶液とリン酸緩衝溶液との混合溶液中では、還元生成物として H₂ のみが得られた。このように、Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂ 光カソードが可視光照射下における H₂O および CO₂ の還元による合成ガス生成に活性であることを見いだした。

そこで、Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂ に対する ZnS 修飾および助触媒担持効果を調べた。Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂ 光カソードのカソード光電流は、ZnS で修飾することで向上した。さらに、その表面に Ag 助触媒を担持することで、H₂O および CO₂ の還元に対するカソード光電流が飛躍的に向上した。¹³CO₂ の還元反応において、¹³CO がその還元生成物として得られた。この同位体実験によって、CO₂ が還元されることで CO が生成している科学的根拠を得た。ZnS と種々の助触媒との共修飾を検討した結果、Ag と ZnS の共修飾が最も効果的な組み合わせであることがわかった。

本研究で開発した Ag および ZnS で共修飾した Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂ 光カソードと優れた水の酸化活性を有する CoO 修飾 BiVO₄ 光アノードを組み合わせた光電気化学セルを構築し、疑似太陽光照射下における水を電子源とした H₂O および CO₂ の還元による合成ガス生成反応を検討した。構築した光電気化学セルは、両極間に外部バイアスを印加しない条件下においても、疑似太陽光にตอบสนองし光電流を与えた。気相成分を分析した結果、観測された光電流に見合った量の H₂ および CO が得られ

た。さらに、水の酸化生成物である O₂ が得られたことから、本反応において水が電子源として消費されていることがわかった。

このように、Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂ 光カソードの H₂O および CO₂ の還元による合成ガス生成活性を向上させることができる表面修飾を見いだした。さらに、常温・常圧の温和な条件において、太陽エネルギーを利用して H₂O および CO₂ から合成ガスを生成するポテンシャルを有する新規な人工光合成型光電極システムを開発することに成功した。

(2) 導電性有機ポリマーのネッキングによるキャリア移動の促進

水中での光電気化学的な CO₂ 還元反応に活性な CuGaS₂ 光カソードに対する導電性有機ポリマーのネッキング効果を検討した。その結果、CuGaS₂ 光カソードをポリピロール (PPy) でネッキングすることで、そのカソード光電流が増加した。このポリピロール修飾 CuGaS₂ 光カソード (CuGaS₂/PPy 光カソード) を用いた可視光照射下における水の定電位電解を行なった結果、得られた水素と観測されたカソード光電流から見積もったファラデー効率率はほぼ 100%であった。このことから、CuGaS₂ 光カソードを PPy でネッキングすることで増加したカソード光電流は、光電気化学的な水の還元反応に使われていることがわかった。また、CuGaS₂/PPy 光カソードのアクションスペクトルにおいて、カソード光電流が観測し始める波長と CuGaS₂ 光触媒の吸収端がよく一致した。これらの結果から、CuGaS₂ 光触媒粒子中に光生成したキャリアの FTO 基板への移動を PPy が促進しているという結論に至った。また、疑似太陽光照射下でも、PPy でネッキングした CuGaS₂ 光カソードは、未修飾のそれよりも高いカソード光電流を与えた。そのカソード光電流は約 20 時間にわたって安定に観測された。このように、太陽光照射下においても比較的安定に駆動するポテンシャルを有する有機無機複合型光カソードを開発することに成功した。また、Cu, Ag, Ga および In からなる他の組成の金属硫化物光カソードを用いた場合においても、PPy でネッキングすることによって、それら光カソードのカソード光電流は増加した。このことから、導電性有機ポリマーによるネッキングが汎用性を有する金属硫化物光カソードの高活性化手法であることが示された。

CuGaS₂ 光カソードを様々な導電性有機ポリマーでネッキングし、それらの光電気化学特性を調べた。その結果、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)でネッキングした CuGaS₂ 光カソード (CuGaS₂/PEDOT 光カソード) が、最も高いカソード光電流を与えた。この CuGaS₂/PEDOT 光カソードは、疑似太陽光照射下での水中における H₂O および CO₂ の光電気化学的な還元による合成ガス生成に活性であった。

CuGaS₂/PEDOT 光カソードおよび CoO 修飾 BiVO₄ 光アノードを組み合わせた光電気化学セルを作成した。この光電気化学セルは、水の理論分解電圧よりも低い外部バイアスを印加した条件において、疑似太陽光照射下における H₂O および CO₂ の還元による合成ガス生成に活性であった。さらに、水の酸化生成物である O₂ が得られたことから、本反応において水が電子源として消費されていることがわかった。

このように、金属硫化物光触媒の粉末を FTO 基板上に塗布することで作成した光カソードのカソード光電流を増加させる手法として、導電性有機ポリマーによるネッキングが効果的であることを見いだした。さらに、CuGaS₂/PEDOT が太陽エネルギーを利用して H₂O および CO₂ から合成ガスを生成するための人工光合成型光電極システムの光カソードとして機能するポテンシャルを有することを実証した。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 3 件)

①高山大鑑, 岩瀬顕秀, 工藤昭彦「太陽光を利用して CO₂ を固定化するための人工光合成型光電気化学セルの開発」第 5 回 JACI/GSC シンポジウム, 2016 年 06 月 02 日, 兵庫(ANA クラウンプラザホテル神戸)

②高山大鑑, 岩瀬顕秀, 工藤昭彦「種々の導電性有機ポリマーで修飾した金属硫化物光カソードを用いた CO₂ 還元反応」第 118 回触媒討論会, 2016 年 09 月 23 日, 岩手(岩手大学)

③Tomoaki Takayama, Akihide Iwase, Akihiko Kudo「PHOTOELECTROCHEMICAL WATER SPLITTING AND CO₂ REDUCTION USING METAL SULFIDE PHOTOCATHODES MODIFIED WITH ORGANIC CONDUCTIVE POLYMERS」2017 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP 2017), 2017 年 03 月 03 日, Japan (Ritsumeikan Univ., Kyoto)

6. 研究組織

(1)研究代表者

高山 大鑑 (TAKAYAMA, Tomoaki)

東京工業大学・理学院化学系・助教

研究者番号: 40760369