

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05296

研究課題名(和文)非酸化物系光触媒を用いる高効率可視光水分解系の開発

研究課題名(英文)Development of water splitting system using non-oxide photocatalysts under visible light irradiation

研究代表者

東 正信(Higashi, Masanobu)

大阪市立大学・人工光合成研究センター・特任准教授

研究者番号：10711799

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：水分解が可能な硫化物光触媒をはじめ非酸化物光触媒の安定な光電極作製法の検討を行った。硫化カドミウムを透明導電性ガラス電極にケミカルバス法にて堆積させた後、窒素雰囲気下で焼成処理を行った。673 K焼成することで電極は緻密化し、照射時における硫化物カドミウムの光溶解(自己酸化による失活)量が減少した。その結果、光溶解したカドミウムイオンと溶液中のフェロシアン化物イオンが反応してできたカドミウムシアノフェレート種が、硫化物カドミウム表面に高密度に多い、さらなる光溶解を抑制するとともに光電極性能が向上した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、その不安定さから水分解において硫化物は主に光カソードの研究が行われており、光アノードの研究例は少なく、あってもトリエタノールアミンといった強力な犠牲還元剤を必要としていた。今回の研究により、硫化カドミウム光アノードの安定化に成功しており、今後、様々な硫化物材料を光アノードとして利用できる可能性を示している。また、それにより水分解効率の向上が期待でき、エネルギー・環境問題の解決に繋がっていく。

研究成果の概要(英文)：Fabrication of non-oxide, such as metal sulfide, photoelectrode for stable water splitting was investigated. Cadmium sulfide (CdS) was deposited on transparent conductive glass electrodes by chemical bath method and then calcined under a nitrogen atmosphere. The electrodes were densified by 673 K calcination, and the amount of photocorrosion (deactivation by self-oxidation) of CdS during light irradiation was reduced. As a result, the cadmium cyanoferrate species formed by the reaction with the photodissolved cadmium ions and the ferrocyanide ions in the solution were densely formed on the CdS surface, suppressing further photocorrosion and improving the photoelectrochemical performance.

研究分野：光触媒・光電気化学

キーワード：光触媒 水分解 可視光 硫化物 光電極

1. 研究開始当初の背景

半導体光触媒粉末および半導体光電極を用いた水分解は、太陽光を駆動力として水から直接水素を製造できることから広く注目され、活発に研究開発が進められてきている。実用的な水素製造効率を実現するためには、太陽光スペクトルの大部分を占める可視光の効率的利用が可能で半導体材料ならびに水分解系の開発が不可欠である。これまで数多くの金属酸化物半導体が水の分解に活性を示すことが報告されてきたが、バンドギャップが大きく紫外光しか利用できない。酸化物半導体の価電子帯は主に酸素 2p 軌道で構成されており、そのエネルギーレベルの上端はおよそ+3V 付近に固定される。そのため、可視光を吸収できるほどバンドギャップが小さくなると (3eV 以下)、必然的に伝導帯の下端は水の還元電位より正側になる。このように、金属酸化物半導体においては、可視光を吸収できるだけの小さなバンドギャップと水分解が可能なバンドエネルギーを両立させることが本質的に困難であった。

これに対し、酸素アニオンの一部またはすべてを窒素アニオンないし硫黄アニオンに置換した金属酸窒化物や金属硫化物などは、それら置換したアニオンが価電子帯に寄与するため、対応する酸化物にくらべ、そのレベルは大きく負側に位置する (図 1)。一方の伝導帯は主に金属の空の軌道で構成され、その位置は酸化物と比べ大きく変化しないため、金属酸窒化物および金属硫化物には、可視光吸収と水素生成能の両方を有したものが多く、非常に魅力的な半導体材料群である。しかし、一般的にこれら半導体材料は不安定であり、光照射中に容易に自己酸化されるという重大な問題を有する。例えば、窒素アニオンや硫黄アニオンを含む半導体では、光吸収により生成した正孔がこれらアニオンを酸化し、半導体自身が失活または溶解する。

申請者はこれまで、酸窒化物半導体 (例えば TaON、BaTaO₂N 等) を光アノードとして用い、その際、半導体粒子表面に正孔を補足する金属酸化物ナノ粒子 (助触媒) を高密度に被覆することで、安定に水分解できることを実証している。さらに、BaTaO₂N への異種金属ドーピングによるドナー密度制御により水分解活性が向上することを見出している。

CdS などの金属硫化物は自己酸化による光溶解が極めて起こりやすく、これまで安定に水素生成するためには、硫黄系の犠牲還元剤が必須であった。申請者は最近、[Fe(CN)₆]⁴⁻を含む緩衝溶液中で硫化カドミウム (CdS) に可視光を照射すると、水素と酸化生成物 [Fe(CN)₆]³⁻ が定常的に生成し、先に述べた TaON 光アノードと組み合わせることにより、外部バイアスを必要とすることなく定常的に可視光水分解できることを見出した。

このように、これまでで不安定と認識されていた各種アニオン置換型半導体は、適切な手法を用いることで安定化および高効率化することが可能であり、水分解を目的とした可視光応答型半導体材料として大いに期待できる。

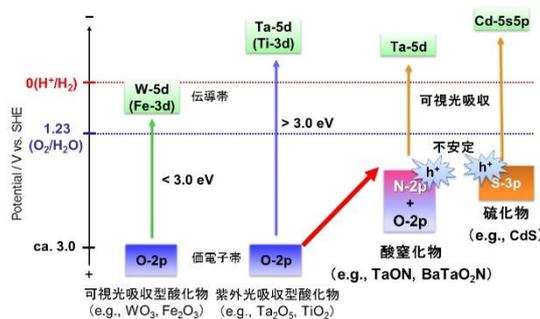


図 1 各半導体のバンド構造

2. 研究の目的

これまで、その不安定さから水分解において硫化物は主に光カソードとして用いられてきたため、光アノードを用いた例はほとんどなく、あったとしてもトリエタノールアミンといった強力な犠牲還元剤を用いている。そこで本研究では安定な硫化物光触媒 CdS の光アノード電極作製法の検討を行った。

3. 研究の方法

CdS 電極はケミカルバス (CBD) 法を用いて作製した。基板には透明導電性ガラス電極 F-doped Tin Oxide (FTO) を用いた。水 150 mL を攪拌しながらマグネチックスターラーで 75 °C まで加熱し、NH₃aq を 150 mL 添加した。水溶液の温度が再び 75 °C になったら (CH₃COO)₂Cd·2H₂O を 2.16 g (25 mM) 添加した。一分後、FTO 電極を鉛直に投入し、更に一分後に H₂NCSNH₂ を 8.7 g (0.38 M) 添加した。30 s ~ 3 min 経過後に FTO 電極を引き上げ水洗いし常温で乾燥させた。乾燥させた電極を、管状炉を用いて窒素気流下で 200、300、400、500 °C で 30 分焼成した。

光電気化学測定は、ポテンショスタットと 3 極式の 1 室型セルを用いて行った。作用極に作製した光電極、参照極に Ag/AgCl 電極、対極に Pt コイルを用いた。電解質としてホウ酸緩衝液 (0.1 M、pH 8.0) に K₄[Fe(CN)₆] (0.1 M) を溶解させた溶液を用いた。光源には L-42 カットオフフィルターを装着した 300 W キセノンランプを用い、可視光 ($\lambda > 400$ nm) を FTO 電極側から照射した。

4. 研究成果

CBD 法で様々な時間で作製した試料の XRD 測定を行った (図 2)。いずれの試料において立方晶 CdS に属するピークと、六方晶 CdS に属するピークが観測された。六方晶 CdS に帰属される最強回折線がブロードであることから、主な相は立方晶 CdS であると考えられる。CBD 時間が 2、3、5 分の場合、CdS 試料には CdCN₂ が不純物相として含まれていた。作製した CdS 電極の SEM 観測を行った。CdS 粒子が凝集してできた電極は、いずれもわずかな空隙を有する緻密なものであり、その表面は粗かった。

電子授与体として $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ を含むホウ酸緩衝液中で光電気化学特性を評価したところ(図3)、すべてのCdS電極の光電流の立ち上がり電位は約 -0.9 V vs Ag/AgCl で観測され、CdSの伝導帯下端とほぼ一致していた。光電流密度は、CBD時間の0.5~2分で増加し、3分で減少した。この光電流密度の増加は、CdSの量が増加することで光吸収が増加したためと考えられる。3分での光電流密度の低下は、基板周辺のCdS内の少数キャリアである光生成した正孔が表面に到達できない、あるいは $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ が緻密なCdS膜内に拡散できないことが考えられる。2, 3分で作製した電極には不純物として CdCN_2 が含まれているが、1分で作製した電極と比べて光電流値に大きな違いがないことから、 CdCN_2 はCdSの光電気化学特性に大きな影響を与えていないと考えられる。以降、CBD時間2分の電極を用いて実験を行った。

次に、 N_2 フロー中で30分間 $200\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ で焼成した時にCdS電極の物性や光電気化学特性に与える影響を検討した。焼成処理後のSEM像を図4に示す。 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焼成までは、CdS電極の表面形態に大きな変化は見られなかったが、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ および $500\text{ }^\circ\text{C}$ での焼成では、CdS粒子同士の焼結が進行し表面が平滑化した。同様にXRD測定を行ったところ(図5)、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焼成まではXRDパターンに大きな変化は見られなかったのに対し、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焼成では、六方晶CdS相が結晶化していた。さらに $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焼成では、CdOに帰属されるピークが新たに観測された。これら電極の光電気化学特性(光電流の安定性)を評価した(図6)。未焼成および $200, 300\text{ }^\circ\text{C}$ 焼成のCdS電極では、CdSの自己酸化失活(光溶解)のため、光照射の開始とともに光電流密度が徐々に減少した。反応後のSEM像から、電極上には $\text{K}_2\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の結晶構造を反映した粒径約 $100\sim 300\text{ nm}$ の大きな立方体粒子が観察された(図4)。また、XRD測定からも反応後に電極上に $\text{K}_2\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ が生成していることが確認された。 $\text{K}_2\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は、光溶解した Cd^{2+} が溶液中の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ と反応して、表面に自発的に形成される。したがって、このような光電流密度の減少は、主にCdSの光溶解によるものと考えられる。一方、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焼成は、CdS電極にポジティブな効果を与え、光電流密度は徐々に増加した。反応後のCdS電極上には大きな $\text{K}_2\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 粒子が観察されるものの、他の電極に比べて著しく少なく、CdS表面には粒径 10 nm 程度の微粒子が密集して形成されていた。表面に形成された $\text{K}_2\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 微粒子は、CdSの光生成した正孔を効率的に捕捉するとともに、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ への酸化を促進していたと考えられる。この大きな $\text{K}_2\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 粒子の量の違いは、CdS電極の表面形態の違いによって説明できる(図7)。前述したように、未焼成および $200, 300\text{ }^\circ\text{C}$ 焼成では、CdS電極の表面形態が粗いため、高い表面積を有している。そのため、CdSの光溶解量が多くなり、光電流の減少および大きな $\text{K}_2\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 粒子の形成が起こる。一方、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焼成した電極は、表面が滑らかになり、電極の表面積が小さくなるため、結果的にCdSの光溶解量が減少したと考えられる。より小さな $\text{K}_2\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 粒子が形成することで $\text{K}_2\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 粒子内の電荷

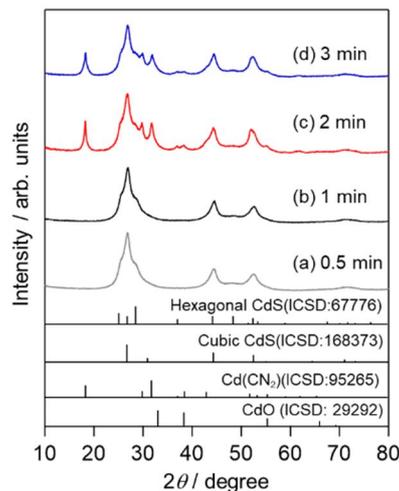


図2 XRDパターン

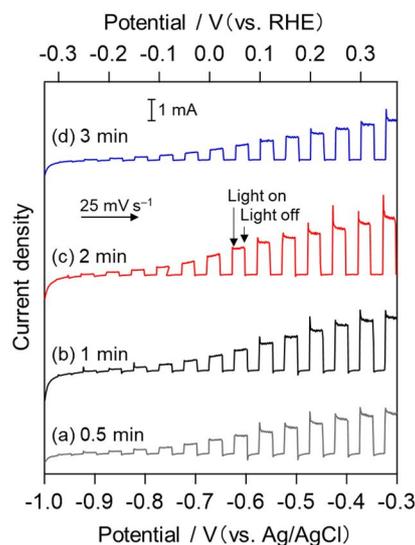


図3 CdS光アノードの光電気化学特性

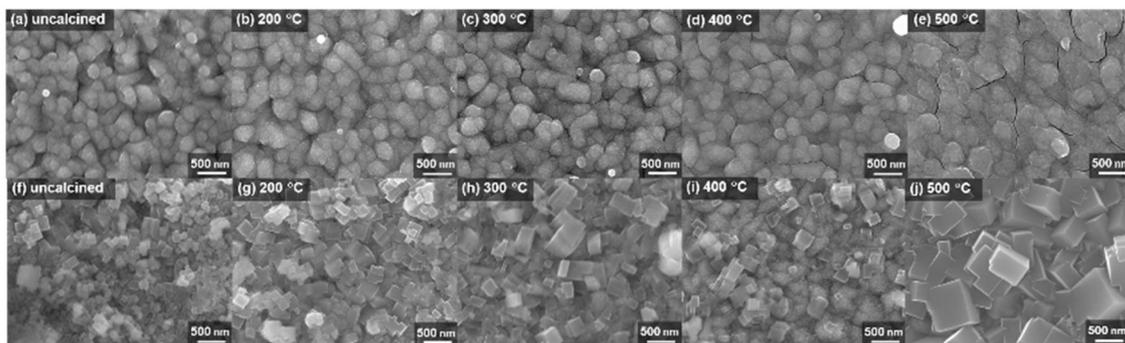


図4 定電位測定前後(前:a~e、後:f~j)のCdS電極のSEM像

の移動が効率良く進行すると考えられる。 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焼成した電極は、他の電極とは全く異なる傾向

を示した。光電流密度がほとんど見られないにもかかわらず、反応後の電極上には、CdS の光溶解に由来する大きな $K_2Cd[Fe(CN)_6]$ 粒子が生成していた。この現象は、CdS 電極内で CdO が形成されたことに起因すると考えられる。500 °C で焼成すると、CdS 中の CdO が結晶化しており、CdS と CdO の接触が良好になると考えられる。CdS の伝導帯 (-1 V vs. Ag/AgCl) で光励起された電子は、CdO の伝導帯 (0.3 V vs. Ag/AgCl) に移動することができる。CdO の伝導帯下部は反応時の印加電位 (-0.5 V vs. Ag/AgCl) よりも正であるため、移動した CdO の伝導帯の電子は対極に移動することができない。一方、CdS 内に光生成した正孔は、再結合できる光励起電子が減少したため、価電子帯に蓄積され、CdS 内の正孔濃度が上昇する。その結果、蓄積された正孔が CdS の光溶解を急速に引き起こし、大きな $K_2Cd[Fe(CN)_6]$ 粒子が形成されたと考えられる。これらの結果から、CdS 電極の表面形態は、水溶液中での $[Fe(CN)_6]^{4-}$ の安定した光電気化学的酸化の要因の 1 つであると結論づけた。

400 °C 焼成した電極を用いた 2 室セルを用いた水分解反応を行った。溶液にはホウ酸緩衝液 (pH 8) を用い、作用極側には $K_4[Fe(CN)_6]$ を添加した。対極には Pt を用いた。無バイアス下で反応を行ったところ、装置的な問題で誘導期はあるものの 30 分以降定常的に生成、30 分以降のファラデー効率はほぼ 100% であった。本系では電子供与体として $[Fe(CN)_6]^{4-}$ を用いているため、今後、酸化体である $[Fe(CN)_6]^{3-}$ を還元し水を酸化できる光触媒 (酸素生成系) と組み合わせることで、水の全分解が可能となる。

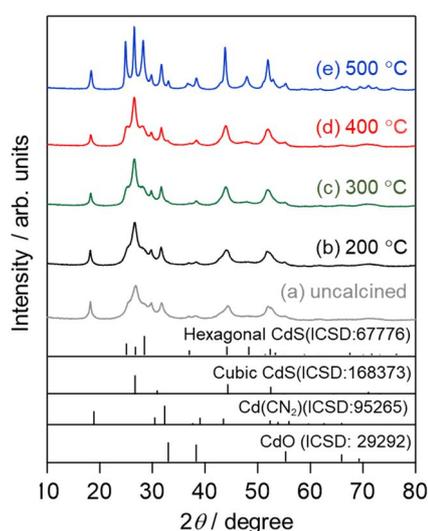


図 5 焼成処理後の XRD パターン

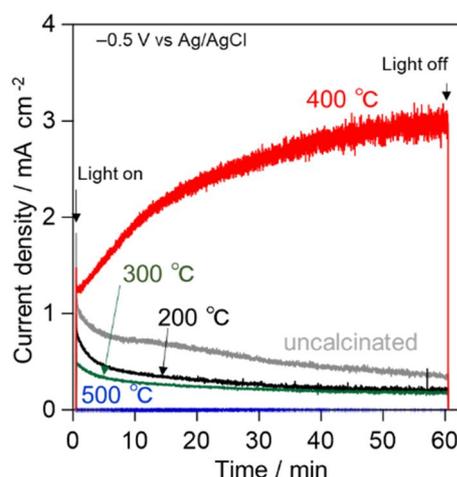


図 6 各 CdS 光アノードの光電気化学特性

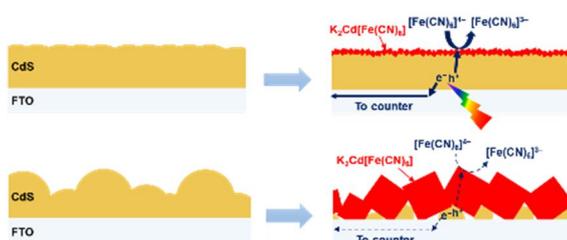


図 7 想定される反応メカニズム

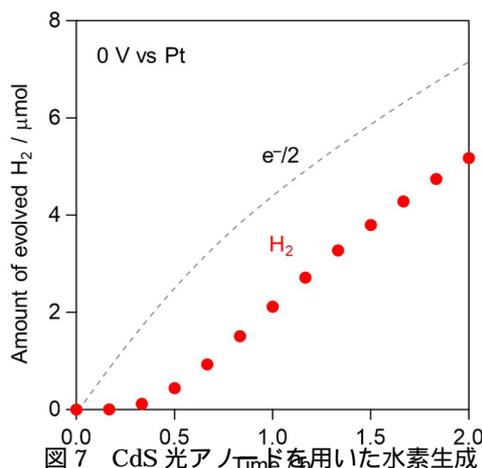


図 7 CdS 光アノードを用いた水素生成

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Iwase Yukari, Tomita Osamu, Higashi Masanobu, Nakada Akinobu, Abe Ryu	4. 巻 3
2. 論文標題 Effective strategy for enhancing Z-scheme water splitting with the I03-/I- redox mediator by using a visible light responsive TaON photocatalyst co-loaded with independently optimized two different cocatalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 1501 ~ 1508
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SE00136K	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 Nakada Akinobu, Higashi Masanobu, Kimura Takuma, Suzuki Hajime, Kato Daichi, Okajima Hiroyuki, Yamamoto Takafumi, Saeki Akinori, Kageyama Hiroshi, Abe Ryu	4. 巻 31
2. 論文標題 Band Engineering of Double-Layered Sillene Aurivillius Perovskite Oxochlorides for Visible-Light-Driven Water Splitting	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 3419 ~ 3429
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.9b00567	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 Matsuoka, H.; Higashi, M.; Nakada, A.; Tomita, O.; Abe, R.	4. 巻 47
2. 論文標題 Enhanced H ₂ evolution on ZnIn ₂ S ₄ Photocatalyst under Visible Light by Surface Modification with Metal Cyanoferrates	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Lett	6. 最初と最後の頁 941-944
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180369	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15件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Masanobu Higashi, Takashi Shirakawa, Hikaru Matsuoka, Osamu Tomita, Ryu Abe
2. 発表標題 Surface-modified metal sulfides as stable H ₂ evolving photocatalyst in Z-scheme water splitting system with [Fe(CN) ₆] ^{3/4-} redox mediator under visible light irradiation
3. 学会等名 International Conference on Photocatalysis and Photoenergy 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masanobu Higashi, Hikaru Matsuoka, Akinobu Nakada, Osamu Tomita, Ryu Abe
2. 発表標題 Surface-modified metal sulfides as stable H ₂ evolving photocatalyst in Z-scheme water splitting system with [Fe(CN) ₆] ^{3/4-} redox mediator under visible light irradiati
3. 学会等名 235th ECS Meeting, (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masanobu Higashi, Takashi Shirakawa, Hikaru Matsuoka, Osamu Tomita, Ryu Abeb
2. 発表標題 Surface-modified metal sulfides as stable H ₂ evolving photocatalyst in Z-scheme water splitting system under visible light irradiation
3. 学会等名 International Conference on Artificial Photosynthesis-2019 (ICARP2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 東 正信
2. 発表標題 非酸化物光触媒を用いた可視光水分解系の開発
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masanobu Higashi
2. 発表標題 Surface-modified Metal Sulfides as Stable H ₂ Evolving Photocatalyst in Z-scheme Water Splitting System with [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} Redox Mediator under Visible Light Irradiation
3. 学会等名 The 2nd Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis (OKCAT2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 東正信
2. 発表標題 非酸化半導体光触媒を用いた可視光水分解系の開発
3. 学会等名 第14回新機能無機物質探索研究センターシンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 東正信, 蒔田克彦, 中田明伸, 富田修, 阿部竜
2. 発表標題 還元型酸化グラフェン修飾による可視光水分解用酸塩化物光触媒の高活性化
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小川幹太, 中田明伸, 富田修, 東正信, 佐伯昭紀, 阿部竜
2. 発表標題 高効率可視光Zスキーム型水分解を目的とした層状酸ハロゲン化物のフラックス合成
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松岡輝, 東正信, 中田明伸, 富田修, 阿部竜
2. 発表標題 硫化物光触媒のメタルシアノフェレート修飾による可視光水素生成の高効率化
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daichi Ozaki , Akinobu Nakada , Masanobu Higashi , Osamu Tomita , and Ryu Abe
2. 発表標題 Synthesis of visible-light-responsive Silicium-Aurivillius triple-layered perovskite oxyhalide and their photocatalytic activity
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 郡 健一郎, 富田 修, 東 正信, 中田明伸, 阿部 竜
2. 発表標題 炭素繊維布上に形成した CuInS ₂ 光カソード電極の表面修飾による高性能化
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 脇阪祐介, 東 正信, 中田明伸, 富田 修, 阿部 竜
2. 発表標題 ピスマス系層状オキシサルファイドを用いた光エネルギー変換系の開発
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮井健志, 東 正信, 中田明伸, 富田 修, 阿部 竜
2. 発表標題 可視光応答性 Bi オキシハライド光触媒と還元型酸化グラフェンの複合化による水素生成活性向上
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高比良 暉, 中田明伸, 鈴木肇, 藪内優賀, 東 正信, 富田 修, 佐伯昭紀, 阿部 竜
2. 発表標題 Sille´n 型層状 Bi オキシハライドのカチオン置換による構造制御および光触媒活性向上
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 東正信, 白川貴史, 松岡輝, 中田明伸, 富田修, 阿部竜
2. 発表標題 表面修飾により安定化した金属硫化物光触媒を水素 生成系とするZスキーム型可視光水分解
3. 学会等名 第123回触媒討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関