

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：25503

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420789

研究課題名(和文)硫化物系光触媒の高機能化による水の完全分解システムの開発

研究課題名(英文) Development of water splitting system using high efficient sulfide-based photocatalysts

研究代表者

池上 啓太 (Ikeue, Keita)

山陽小野田市立山口東京理科大学・工学部・准教授

研究者番号：60372786

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：水素発生に高活性なNiドープMn-Cd系複合硫化物光触媒を高機能化するために助触媒担持効果を検討するとともに、酸素発生光触媒を組み合わせることにより水の完全分解を実現する光触媒反応系の構築を検討した。硫化物系光触媒に助触媒としてPtを担持することにより量子収率25%以上で安定して水素発生することを見出した。さらに、各種助触媒担持により高機能化したBiVO<sub>4</sub>光触媒をPt担持したNi-Mn-Cd系複合硫化物と組み合わせ、酸化還元媒体により両光触媒間の電子伝達をさせることにより、可視光照射下で水からの水素と酸素の分解が進行することを見いだした。

研究成果の概要(英文)：We investigated the effect of co-catalyst loading on photocatalytic activity of Ni-doped Mn-Cd based sulfide photocatalysts and development of water splitting reaction system consisting of our sulfide based photocatalysts for H<sub>2</sub> evolution and O<sub>2</sub> evolution photocatalysts. We found that Pt loaded Ni-Mn-Cd sulfides showed stable H<sub>2</sub> evolution with 25% of quantum yield. Moreover, we also found that the photocatalyst system composed of Pt loaded Ni-Mn-Cd based sulfide photocatalyst and co-catalyst loaded BiVO<sub>4</sub> and electron mediator showed water splitting under visible light irradiation.

研究分野：触媒化学

キーワード：水素製造 光触媒 硫化物

1. 研究開始当初の背景

光触媒を用いた水からの水素製造は、非枯渇資源である太陽光と水を利用した次世代エネルギー創製の観点から注目されている。硫化物半導体の多くは可視領域の光を吸収することから、太陽光を利用した水からの水素製造に対して有望視されてきた。

しかしながら、硫化物系半導体は光励起によって生成する正孔によって自己酸化が起こるため、生成した正孔を積極的に消費する犠牲剤(還元剤)の添加が必要不可欠である。持続的な水素発生を実現するためには、図1に示すように①光触媒反応中は犠牲剤を供給し続ける、②犠牲剤の再生を可能にする新たな反応サイクルを導入する、③酸化還元媒体を介して水素発生光触媒と酸素発生光触媒を連結させ、それぞれの光触媒上で水素と酸素を独立に発生させることが挙げられる。これらのうち③は光合成の反応系を模倣したものであり、水素発生サイトとして硫化物系半導体以外の光触媒を用いた場合、水の完全分解が実現した系がいくつか報告されているが、硫化物系光触媒を含む系では実現していない。これは硫化物系光触媒に適用できる最適な酸化還元媒体が見いだされていないことによる。最近の研究においても硫化物系光触媒を用いて水の完全分解に成功したブレークスルー的な報告例は見いだされていないのが現状である。

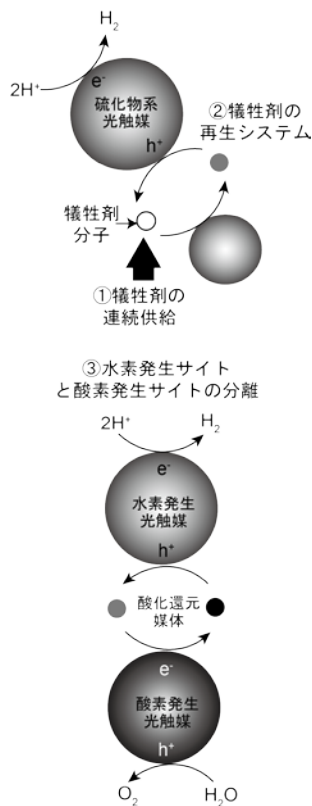


図1 水の分解システム

我々は水熱法を利用したソフトケミカル的な手法によって合成した固溶体型硫化物光触媒を検討してきた結果、NiやAgなどの

金属をドーブすることにより、Mn-Cd系複合硫化物が高い量子収率で水素を発生できることを見出してきた[1-3]。本系はMnを含む複合硫化物系光触媒で水の分解反応に対して高い活性を示す初めてのケースであった。

しかしながら、他の硫化物系半導体と同様に犠牲剤のない系では、上述の自己酸化が起こり、徐々に失活していく。また、本系は犠牲剤存在下においても、Ptなどの助触媒が担持されていないと犠牲剤が存在していない時と同様に活性低下を引き起こす。助触媒は本来、光励起によって生成した電子または正孔をトラップして電荷分離を促進させ、光触媒活性向上に寄与していると考えられてきた。本系のように光触媒の安定性に関与するような効果はあまり見られなかった。このことは助触媒が光触媒に与える影響は多様であり、一元的に結論づけられないことを示している。このような経緯から、硫化物系光触媒の高機能化を図るためには助触媒効果を明確にし、光触媒性能が十分高まった硫化物系光触媒を用いて水の完全分解を可能にする新たな反応系の構築の必要性を強く感じ、本研究を着手するに至った。

2. 研究の目的

上記の研究背景を踏まえて、本研究では、我々が見いだした高活性な金属ドーブMn-Cd系複合硫化物光触媒を用いて、①光触媒活性の向上と光触媒の安定性に寄与する助触媒の効果を解明して、最適な助触媒担持により量子収率30%以上の水素発生を目指す。さらに、②硫化物系光触媒では困難であると考えられてきた水の完全分解を可能にする反応システムの構築を目指す。水素発生サイトとしての硫化物系光触媒に酸素発生用光触媒を組み合わせる方法を多方面から検討した。

3. 研究の方法

(1) NiドーブMn-Cd系複合硫化物の合成

水素発生光触媒であるNiドーブMn-Cd系複合硫化物は、チオアセトアミド、酢酸ニッケル、酢酸マンガンおよび酢酸カドミウムを脱気水に溶解した後、180℃で24h水熱処理することにより得た。

(2) Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>およびBiVO<sub>4</sub>の合成

酸素発生光触媒であるAg<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>およびBiVO<sub>4</sub>は共沈法により合成した。Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>はAgNO<sub>3</sub>に過剰なNH<sub>3</sub>水を添加してアンミン錯体にした後、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>水溶液を用いて沈殿生成物を得た。所定量のNH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>硝酸溶液およびBi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>硝酸溶液を尿素水溶液に導入し、約85℃で8h還流して生成物を得た。

(3) 硫化物光触媒への助触媒担持

硫化物光触媒には助触媒としてRu, Ir, Ptを担持した。各金属の塩化物を溶解し、50%CH<sub>3</sub>OHまたは0.1MNa<sub>2</sub>S/0.5MNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を還

元剤とする光析出法により担持した。

#### (4) BiVO<sub>4</sub>への助触媒担持

BiVO<sub>4</sub>光触媒には、助触媒としてRuO<sub>x</sub>を硫化物光触媒と同様に含浸法で担持した後、第2成分としてNiO<sub>x</sub>、CoO<sub>x</sub>およびPtナノ粒子を担持した。NiO<sub>x</sub>およびCoO<sub>x</sub>担持は、それぞれの金属塩化物を保護剤であるポリビニルピロリドン(PVP)と混合し、ヒドラジンまたは水素化ホウ素ナトリウムを還元剤として金属ナノ粒子を得た後、含浸して400℃で焼成することにより行った。Pt担持は、硫化物光触媒の時と同様に光析出法により行った。

#### (5) 光触媒活性測定

閉鎖循環系外部照射型パイレックスセル中において、犠牲剤水溶液(H<sub>2</sub>発生用には0.1 M Na<sub>2</sub>S/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>発生用には0.01 M AgNO<sub>3</sub>) 150 mLに試料 0.1 gを分散させた。また、Z-スキーム型反応では、電子メディエーターとしてNaIを導入した水溶液 150 mLに、水素発生用光触媒および酸素発生光触媒を所定比で混合・分散させた。系内をArガスで置換し、光照射して反応を行った。光源には500 W Xeランプ(λ>390 nm)を用い、生成物はガスクロ(GC)を用いて定量した。

### 4. 研究成果

#### (1) 硫化物系光触媒の助触媒担持効果

NiドープMn-Cd-Sが犠牲剤存在下において高い光触媒活性を示すことを明らかにしたので、さらなる高活性化を図るために各種の助触媒を担持した。金属などの助触媒を担持することにより伝導帯に励起した電子が助触媒上にトラップされ、電荷分離することにより反応が促進することが知られている。

表1に各種助触媒を担持したNiドープMn-Cd-Sの光触媒活性を示す。IrおよびRu担持試料は、未担持試料に比べて水素発生速度が低下した。これに対して、Pt担持試料では光触媒活性が向上し、1%担持の時、最大活性を示した。さらに1%Pt担持試料を用いて繰り返し光触媒活性を測定したところ、活性が低下することなく水素発生が見られ、高い安定性を示した。

表1 Ni-Mn-Cd-S光触媒の水素発生反応に及ぼす助触媒担持効果

co-catalyst	loading / wt%	H <sub>2</sub> evolution rate / μmol·h <sup>-1</sup>
none	0	703
Ir	2	345
Ru	1	609
Pt	1	954
Pt	2	898
Pt	3	903
Pt	4	804

#### (2) 助触媒の構造解析による高活性化要因の解明

最も助触媒効果を示した1%Pt担持試料に対して、高活性化の要因を調べるために担持したPtの局所構造をXAFSおよびXPSを用いて調べた。図2に光触媒反応前後試料のPt L<sub>III</sub>端XANESスペクトルを示す。比較試料としてPt金属とPtO<sub>2</sub>のスペクトルも示す。

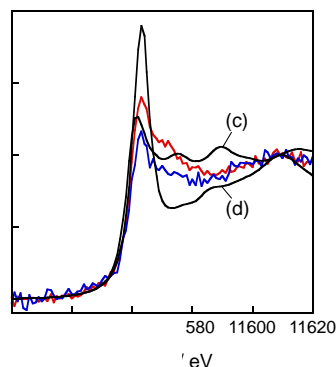


図2 Pt L<sub>III</sub>端 XANES スペクトル。(a) Ni-Mn-Cd-S(調製直後), (b) Ni-Mn-Cd-S(光触媒反応後), (c) Pt金属, (d) PtO<sub>2</sub>.

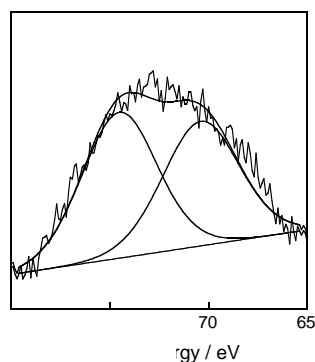


図3 Ni-Mn-Cd-SのPt 4f XPS スペクトル。

XANES スペクトルの吸収端は金属の価数が高いほど高エネルギー側に観測され、酸化物を形成するとホワイトラインと呼ばれる鋭いピークが吸収端近傍に観測される。Pt担持試料の吸収端エネルギーは、反応前後共に価数の高いPtO<sub>2</sub>に近いが、ホワイトラインピーク強度は弱かった。また、スペクトルの形状はPt金属とPtO<sub>2</sub>の間であることから、担持されたPt種は主に0価の金属であるが、一部異なる価数を有する化学種が存在していると示唆される。

Ptの化学状態をさらに解析するためにPt 4f XPSスペクトルを測定した(図3)。Pt 4f XPSスペクトルには、70.4 eV付近にPt(0)種のピークとともに、74.5 eV付近にPt<sup>2+</sup>種に帰属されるピークが観測された。後者のPt種は、上述のXANES結果を考慮すると、PtO種よりも硫化物の硫黄と相互作用したPtS種の形成によるものと示唆される。以上の結果より、助触媒であるPtは主に金属として存在し、一

部表面が硫黄と反応することにより PtS を形成していることがわかった。この一部表面に存在している PtS 種が助触媒の安定化をもたらし、高い助触媒効果を維持したと推定される。

(4) 酸素発生光触媒の高機能化および Z-スキーム型反応系により水分解反応特性

Ni ドープ Mn-Cd 系硫化物に組み合わせる酸素発生光触媒として、本研究では酸化能の高い  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  に着目して評価した。硝酸銀を犠牲剤とする酸素発生反応を評価した結果、高い光触媒活性を示したが、反応中に自己還元を起こして Ag が析出し、失活することがわかった。そのため、より光安定性の高い光触媒である  $\text{BiVO}_4$  を評価した。図 4 に  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  および  $\text{BiVO}_4$  光触媒による酸素発生反応の経時変化を示す。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  は  $\text{BiVO}_4$  よりも高い光触媒活性を示したが、反応時間の経過とともに速度の低下が見られた。また、系内を脱気して再測定したところ、 $\text{BiVO}_4$  では初速度は変化しなかったが、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  は初速度の低下が見られた。

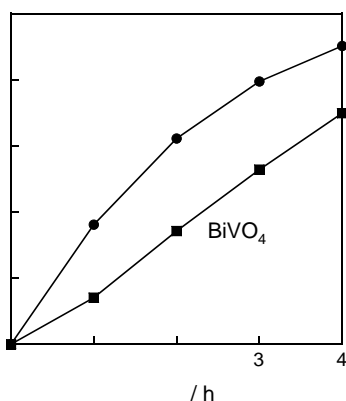


図 4  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  および  $\text{BiVO}_4$  光触媒上での酸素発生反応の経時変化。

以上の結果より、酸素発生光触媒として  $\text{BiVO}_4$  は光安定性が高く、高い光触媒活性を示すことが明らかになったので、さらなる高機能化を図るために助触媒担持効果を検討した。

正孔が関わる反応の光触媒に対して、 $\text{RuO}_x$  が助触媒として効果的であることが知られている。 $\text{BiVO}_4$  に  $\text{RuO}_x$  を含浸担持して、助触媒効果に及ぼす担持量依存性について調べた(図 5)。 $\text{BiVO}_4$  光触媒は  $\text{RuO}_x$  の担持により活性が向上し、1%において最大活性を示した。

この酸素発生光触媒を Z-スキーム型反応系に組み込んだ場合、電子メディエーターの酸化還元が律速となり、失活の要因となることが考えられる。そのため、電子メディエーター物質への電子移動を促進することを目的として第 2 助触媒成分担持を検討した。本

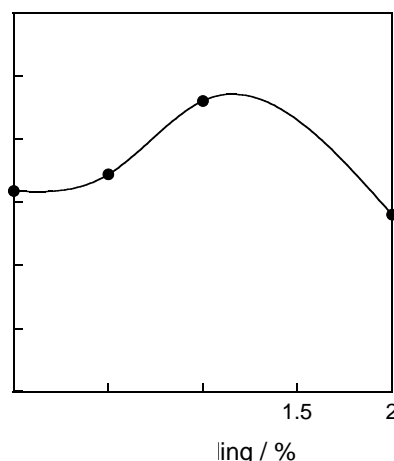


図 5  $\text{BiVO}_4$  光触媒の酸素発生反応活性に及ぼす  $\text{RuO}_x$  担持効果。

研究では、 $\text{RuO}_x$  に加えて  $\text{CoO}_x$ ,  $\text{NiO}_x$ , Pt を担持して担持量依存性を調べた。各助触媒は PVP で保護された金属ナノ粒子分散液から含浸担持して、空気中で焼成することにより金属酸化物ナノ粒子として担持されている。助触媒粒子の形態および粒度分布を調べるために、TEM 観察を行った。図 6 は Co および Ni ナノ粒子の TEM 像および粒度分布を示す。いずれの金属も球状の形態を示し、Co および Ni ナノ粒子の平均粒径は、それぞれ 2.5 nm および 4.0 nm であった。このような狭い粒度分布を有する金属ナノ粒子を用いることで焼成後に得られる金属酸化物ナノ粒子も狭い粒度分布を維持していると推定される。

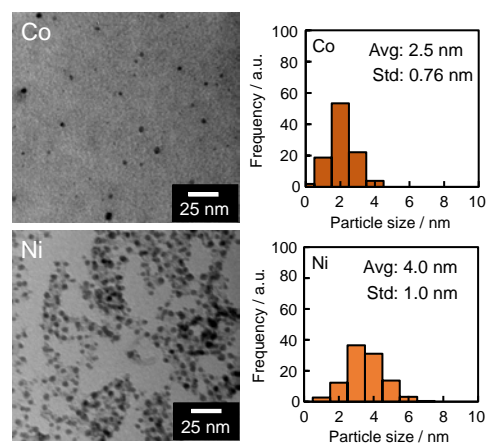


図 6 Co および Ni ナノ粒子の TEM 像および粒度分布。

図 7 は 1% $\text{RuO}_x/\text{BiVO}_4$  に第 2 助触媒を担持した試料の酸素発生反応活性を示す。 $\text{CoO}_x$ ,  $\text{NiO}_x$  および Pt の各助触媒の担持量依存性を調べたところ、それぞれ 0.4%, 0.2%, 0.05% において最も高活性を示した。最適担持量を有する各試料の光触媒活性を比較すると 0.4% $\text{CoO}_x$  と 1% $\text{RuO}_x$  を担持した  $\text{BiVO}_4$  光触

媒が最も高活性を示し、 $\text{BiVO}_4$  単独試料と比較すると酸素発生速度が約2倍向上した。このような酸素発生反応活性の向上は、光励起により生成した電子の移動を  $\text{CoO}_x$  が速め、さらに価電子帯から水分子への正孔の移動

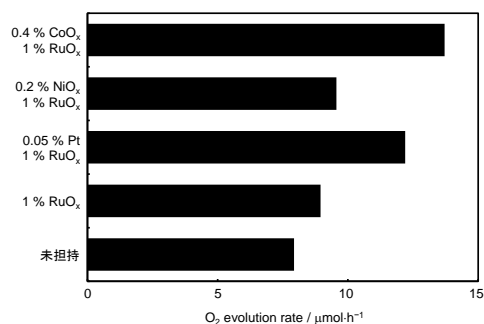


図7  $\text{BiVO}_4$  光触媒の酸素発生反応に及ぼす2成分系助触媒担持効果。

を  $\text{RuO}_x$  が促進したことによると推定される。

助触媒担持により最適化した硫化物系光触媒(1%Pt/Ni-Mn-Cd-S)および  $\text{BiVO}_4$  光触媒(0.4% $\text{CoO}_x$ /1% $\text{RuO}_x$ / $\text{BiVO}_4$ )を用いてZ-スキーム型反応系を構築し、水分解反応特性を調べた。この反応系におけるレドックス媒体には50 mMのNaIを用いた。図8にZ-スキーム型反応系における水分解反応の経時変化を示す。反応初期には水素および酸素の発生は認められたが、時間の経過とともに酸素発生速度が低下した。この結果は時間の経過とともに酸素発生光触媒上での逆反応が進行することで酸素発生速度の低下をもたらしたと推定される。以上のことから、量論比に近い状態の水の完全分解を実現するためには逆反応の要因をさらに解明していく必要があると示唆される。

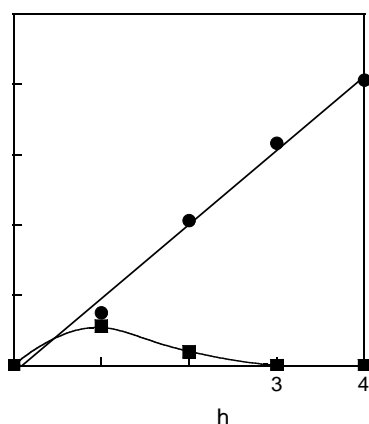


図8 1% Pt/Ni-MN-Cd-S と 0.4%  $\text{CoO}_x$ /1%  $\text{RuO}_x$ / $\text{BiVO}_4$  からなる Z-スキーム型光触媒反応系における水分解反応。

#### 参考文献

- ① K. Ikeue, S. Shiiba, M. Machida, Chem. Mater. 22, 743-745 (2010).

- ② K. Ikeue, S. Shiiba, M. Machida, 4, 269-273 (2011).  
 ③ K. Ikeue, Y. Shinmura, M. Machida, Appl. Catal. B-Environ., 123, 84-88 (2012).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1件)

V. Kalousek, K. Kikuta, T. C. Vagvala, K. Ikeue, Low-cost Ni-complex/graphitic carbon nitride photocatalyst for hydrogen evolution, Materials Letters, 査読有、199 巻、2017、65-67  
 DOI: 10.1016/j.matlet.2017.04.043

[学会発表] (計 10件)

① 民本 夕佳、畑 優香、池上 啓太、硫化物-リン酸塩系複合粒子の水分解光触媒特性、第114回触媒討論会、2014.9.25、広島大(広島)

② 近藤 直正、民本 夕佳、Vit Kalousek、酒井 宗寿、池上 啓太、リン酸塩系光触媒の水分解反応特性、第15回液晶研究所シンポジウム・第12回先進材料研究所シンポジウム合同シンポジウム、2015.3.9、山口東京理科大学(山口)

③ 民本 夕佳、近藤直正、Vit Kalousek、酒井 宗寿、池上 啓太、粒子接合型光触媒の水分解反応特性、第15回液晶研究所シンポジウム・第12回先進材料研究所シンポジウム合同シンポジウム、2015.3.9、山口東京理科大学(山口)

④ 池上 啓太、可視光応答型光触媒による水素製造、第15回液晶研究所シンポジウム・第12回先進材料研究所シンポジウム合同シンポジウム、2015.3.9、山口東京理科大学(山口)

⑤ 池上 啓太、民本 夕佳、牛島 大介、Photocatalytic property of sulfide-based composite photocatalysts、First International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis、2015.9.3、東京理科大学(東京)

⑥ 牛島 大介、Vit Kalousek、酒井 宗寿、池上 啓太、硫化物- $\text{BiVO}_4$ 系Zスキーム型光触媒の水分解反応特性、第16回液晶研究所シンポジウム・第13回先進材料研究所シンポジウム合同シンポジウム、2016.3.9、山口東京理科大学(山口)

⑦ Vit Kalousek、Tarun C. Vagvala、池上 啓太、Ni complex/g- $\text{C}_3\text{N}_4$ : A low cost and environmental friendly photocatalyst system for hydrogen evolution under visible light irradiation、

6th International IUPAC Conference on Green Chemistry, 2016.6.7、Venezia (Italy)

⑧ Vit Kalousek、Tarun C. Vagvala、菊田 和  
大、池上 啓太、Ni 系錯体担持  $C_3N_4$  光触媒  
の水素発生反応特性、第 119 回触媒討論会、  
2017.3.21、首都大 (東京)

⑨ 掛井利一郎、Tatun C. Vagvala、Vit Kalousek、  
池上 啓太、Z-スキーム型反応系に適用可能  
な  $BiVO_4$  光触媒の助触媒担持効果、第 17 回  
液晶研究所シンポジウム・第 13 回先進材料  
研究所シンポジウム合同シンポジウム、  
2017.3.9、山口東京理科大学 (山口)

⑩ 池上 啓太、芥川 周、Vit Kalousek、田  
嶋智之、高口 豊、有機-無機複合型 Z-スキ  
ーム光触媒の水分解反応特性、2016 年日本化  
学会中国四国支部大会、2016.11.5、香川大 (香  
川)

[その他]

ホームページ等

<http://www.ed.tusy.ac.jp/ikeuelab/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

池上 啓太 (IKEUE, Keita)

山陽小野田市立山口東京理科大学・工学  
部・准教授

研究者番号：60372786

### (2) 研究協力者

民本 夕佳 (TAMIMOTO, Yuka)

牛島 大介 (USHIJIMA, Daisuke)

掛井 利一郎 (KAKEI, Riishiro)

酒井 宗寿 (SAKAI, Munetoshi)

Vit Kalousek (KALOUSEK, Vit)

Tarun C. Vagvala (VAGVALA, C. Tarun)