

研究成果報告書

研 究 題 目		水素社会実現を目指したナノ粒子ビルドアップ型 光触媒の開発	実 施 年 度
			28年度
代 表 研 究 者	所 属	山口東京理科大学 工学部 応用化学科	
	氏 名	池上 啓太 印	

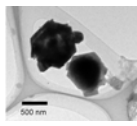
1. 研究の目的・背景

太陽光を利用した高効率な水分解システムとして、植物の人工光合成システムを模倣した Z スキーム型光触媒が注目されている。本系は水を水素に分解する光触媒（水素発生光触媒）と酸素に分解する光触媒（酸素発生光触媒）からなり、いくつかの光触媒の組み合わせにおいて水分解を実現している系が報告されているが、可視光照射下で機能する光触媒系は限定されている。その要因として、多様な水素発生光触媒に対して適用できる可視光応答性の酸素発生光触媒が少ないことになる。そのため、酸素発生光触媒の開発は太陽光を利用した Z スキーム型光触媒を実用的なものにするために重要な位置づけとなっている。

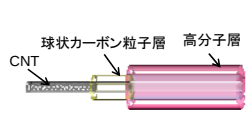
当グループでは、水からの水素製造を可能にする Mn-Cd 系硫化物系光触媒(量子収率 25%)の開発や岡山大学との共同研究により水素発生に有効なカーボンナノチューブ系光触媒(量子収率 50%)の開発に成功している。本研究では、水素発生系と酸素発生系からなる Z スキーム型光触媒を構築するために、我々が開発した硫化物系光触媒や CNT 系光触媒に適用可能な酸素発生光触媒の開発を目的とする。可視光を示す酸素光触媒の開発は、単一粒子系の酸化物半導体を取り扱ったものが中心であったが、多くの種類が見いだせなかった。本研究においては、n 型と p 型の半導体特性の異なる 2 種類の半導体ナノ粒子を用いて、擬コアシェル型構造にビルドアップした異径ナノ粒子集積体を構築して高活性な酸素発生光触媒の創製を目指した。さらに、Z スキーム型光触媒を構築し、可視光照射下での水の完全分解を実現し、高効率水素製造を目指す (図1)。

水素発生系

硫化物系光触媒
(量子収率 25%)

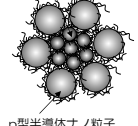


CNT 光触媒(量子収率 50%)
(岡山大との共同研究)



酸素発生系

ナノ粒子集積体光触媒
n型半導体ナノ粒子



+

申請者らグループが開発

↓

新規Zスキーム光触媒

・可視光照射下で水の完全分解を実現
・水素製造効率の向上

本研究

図 1 本研究の全体構想図

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

本研究では、n 型半導体光触媒として Ag_3PO_4 , WO_3 , Fe_2O_3 を、p 型半導体光触媒として NiO , Cu_2O を適用し、それぞれの酸化物のナノ粒子合成条件の最適化について検討した。さらに得られた各ナノ粒子を p-n 接合に基づいて集積させる方法を、静電的相互作用または各ナノ粒子を分散させている溶媒の蒸発速度差に着目して検討した。得られた粒子集積型光触媒の光触媒特性は犠牲剤存在下の水の酸化反応により評価し、光触媒活性に及ぼす p-n 接合の効果について検証した。

各合成分で得られた単独光触媒の粒子形状および粒子径を調べたところ、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および NiO は 50~100 nm の粒子径をもつ無定形粒子であった。 WO_3 は粒子径が 100 nm 程度の板状結晶であり、 Cu_2O および Ag_3PO_4 は立方体形状で粒子径が 500 nm 以上の比較的大きな粒子であることがわかった。これらの異なる粒子形状、粒子径および半導体特性をもつ光触媒粒子を組み合わせることで粒子集積型光触媒を調製したところ、 NiO/WO_3 系以外は粒子間の接合状態が観測され、その中でも $\text{NiO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ が最も粒子集積状態が優れていた (Fig. 1)。

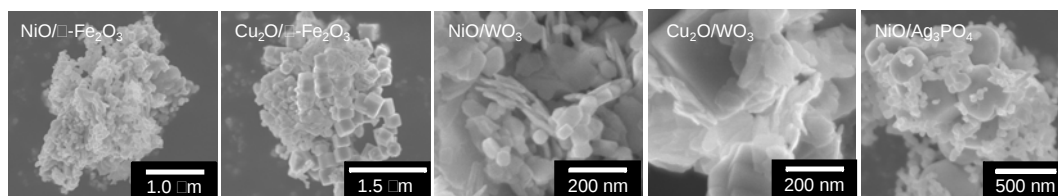


Fig. 1 SEM images of various composite photocatalysts.

これら粒子集積型光触媒による硝酸銀(犠牲剤)存在下での水からの酸素発生反応を評価した。Fig. 2 に粒子集積型試料とそれを構成する単独試料の活性を比較して示す。5 つの粒子集積型光触媒の中で、 $\text{NiO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ および $\text{NiO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系試料は、それぞれの単独試料の活性よりも高く、それ以外の系では単独試料よりも活性が低下した。さらに活性の向上が見られた 2 つの系の中で相乗効果が見られたのは最も粒子集積状態のよかった $\text{NiO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 系試料であった。以上の結果から、p 型半導体である NiO と n 型半導体である Ag_3PO_4 との p-n 接合効果により、Z-スキーム型光触媒系に適用可能な酸素発生系光触媒が得られることがわかった。

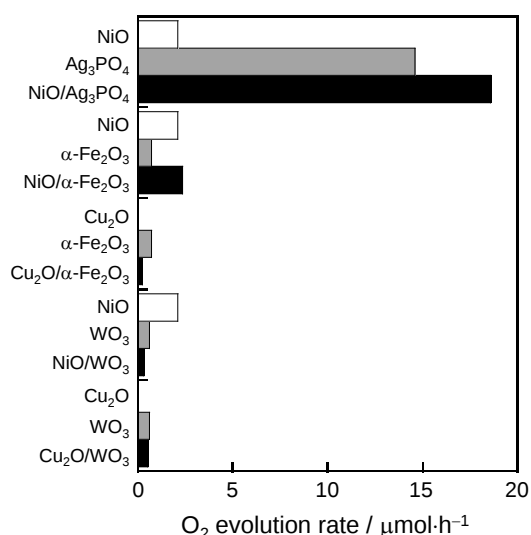


Fig. 2 Photocatalytic O_2 evolution over various composite photocatalysts. Reaction condition: photocatalyst 0.1 g, 0.01 M AgNO_3 solution 100 mL, light source 500 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm).

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

申請時の計画通り設備備品としてオートマチックポラリゼーションシステムを購入した(679,320 円)。計画では旅費 150,000 円、借料損料 50,000 円およびその他の英文校閲料 50,000 円を計上していたが、実際には使用しなかった。これは消耗品費が当初の予定よりも多く必要となり、これら経費を別経費でまかなうことにしたためである。消耗品としては、光触媒合成用または物性評価用試薬、光触媒反応セル、実験器具などを購入して、総額 645,300 円を使用した。申請時に計上していた額(470,000 円)を上回ったが、上述のように試料合成および評価に必要な経費が予想以上にかかったためである。その他としては、200,000 円計上していたが、光触媒評価用のセルの破損により、その修繕費として 25,380 円必要となり、間接経費(150,000)と合わせて、実際には 175,380 円を使用した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

n 型と p 型半導体ナノ粒子を接合させることにより、酸素発生反応における光触媒活性の向上が見られた。しかしながら十分な性能には至っていない。今後接合形態をより精密に制御することで集積構造を最適化して光触媒性能のさらなる向上が求められる。また、今年度では、本研究で開発した酸素発生用光触媒を水素発生に有効なカーボンナノチューブ系光触媒や硫化物系光触媒を組み合わせ、Z-スキーム反応系における光触媒活性評価までには至らなかった。Z-スキーム型の反応を実現させ、可視光照射下での水の完全分解を今後検討していく予定である。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

論文

Low-cost Ni-complex/graphitic carbon nitride photocatalyst for hydrogen evolution

V. Kalousek, K. Kikuta, T. C. Vagvala, K. Ikeue, Materials Letters, Vol. 199, pp. 65-67 (2017).

学会発表

1. Ni 系錯体担持 C_3N_4 光触媒の水素発生反応特性, Kalousek Vit, Vagvala Tarun C., 菊田 和大, 池上啓太, 第 119 回触媒討論会 (2017).
2. 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, 掛井利一郎, Tarun C. Vagvala, Vit Kalousek, 池上啓太, 第 17 回液晶研究所シンポジウム・第 14 回先進材料研究所シンポジウム 合同シンポジウム (2017).
3. 有機-無機複合型 Z-スキーム光触媒の水分解反応特性, 池上啓太, 芥川周, Vit Kalousek, 田嶋智之, 高口豊, 2016 年日本化学会中国四国支部大会 (2016).