

# Cu, Ni 共担持カドミウム亜鉛硫化物 光触媒による可視光水素生成

平成 30 年度  
三重大学大学院 工学研究科  
博士前期課程 分子素材工学専攻  
生物機能工学講座 417M322  
研究領域 F : 先進物質・先進材料  
分析環境化学研究室

坂本 惇平

## 目次

|   |    |
|---|----|
| <b>第 1 章 序論</b> .....   | 3  |
| 1-1 化石燃料と水素エネルギー .....  | 3  |
| 1-2 水素製造技術 .....  | 4  |
| 1-3 光触媒 .....   | 7  |
| 1-4 本実験の目的 .....  | 9  |
| <b>第 2 章 実験</b> .....   | 10 |
| 2-1 実験試薬 .....  | 10 |
| 2-2 使用機器 .....  | 11 |
| 2-3 実験手順 .....  | 12 |
| 2-3-1 光触媒調製法 .....  | 12 |
| 2-3-1-1 CdS、ZnS 光触媒の調製 .....  | 12 |
| 2-3-1-2 Cd <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> S 光触媒の調製 .....                    | 13 |
| 2-3-1-3 Cu <sub>3</sub> Ni/Cd <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> S 光触媒の調製 ..... | 14 |
| 2-3-1-4 溶媒の水酸化ナトリウムを除いた CdZnS 光触媒の調製 .....                                    | 15 |
| 2-3-1-5 溶媒の水酸化ナトリウムを除いた Cu <sub>3</sub> Ni/CdZnS 光触媒の調製 .....                 | 16 |
| 2-3-2 水素生成法 .....   | 17 |
| 2-3-3 触媒の長期安定性試験方法 .....  | 18 |
| 2-3-4 実験装置 .....  | 19 |
| <b>第 3 章 結果と考察</b> .....  | 20 |
| 3-1 ベース光触媒の検討 .....   | 20 |
| 3-1-1 各光触媒の特性評価 .....   | 20 |
| 3-1-1-1 XRD .....   | 20 |
| 3-1-1-2 XPS .....   | 21 |
| 3-1-1-3 UV-vis DRS .....  | 24 |
| 3-1-1-4 VBXPS .....   | 26 |
| 3-1-2 各光触媒による水素生成実験 .....   | 28 |
| 3-2 助触媒の検討 .....  | 29 |
| 3-2-1 各助触媒担持 CdZnS の特性評価 .....  | 29 |
| 3-2-1-1 XRD .....   | 29 |
| 3-2-1-2 XPS .....   | 30 |
| 3-2-1-3 SEM・TEM .....   | 33 |
| 3-2-1-4 UV-vis DRS .....  | 35 |
| 3-2-1-5 VBXPS .....   | 37 |
| 3-2-1-6 PL .....  | 39 |
| 3-2-1-7 窒素吸脱着測定 .....   | 40 |
| 3-2-2 各助触媒担持 CdZnS による水素生成実験 .....  | 42 |

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 3-3 水熱条件の検討 .....          | 46 |
| 3-3-1 水熱時間の影響.....         | 46 |
| 3-3-2 水熱溶媒の影響.....         | 47 |
| 3-3-2-1 各光触媒の特性評価 .....    | 47 |
| 3-3-2-1-1 XRD .....        | 47 |
| 3-3-2-1-2 XPS .....        | 48 |
| 3-3-2-1-3 SEM.....         | 50 |
| 3-3-2-1-4 TEM .....        | 51 |
| 3-3-2-1-5 UV-vis DRS.....  | 52 |
| 3-3-2-1-6 VBXPS .....      | 54 |
| 3-3-2-1-7 PL.....          | 56 |
| 3-3-2-1-8 窒素吸脱着測定.....     | 57 |
| 3-3-2-2 各光触媒による水素生成実験..... | 58 |
| 3-4 長期安定性試験 .....          | 60 |
| 3-5 光触媒反応機構 .....          | 61 |
| <b>第4章 結論</b> .....        | 62 |
| 本研究に関連した発表 .....           | 63 |
| 参考文献 .....                 | 64 |
| 謝辞 .....                   | 66 |

## 第1章 序論

### 1-1 化石燃料と水素エネルギー

現在、代表的な二次エネルギーといえば、熱や電気が挙げられる。特に電気は多くのエネルギー源 から転換することができるため利便性が高く、ネットワークを通して最終消費者に供給されており、二次エネルギーの中心的な役割を担っている。2011年3月11日に発生した東日本大震災及び東京電力福島第一原子力発電所事故を機に、我が国のエネルギー事情は大きく変化した。送配電網につながっていないと電気の供給ができないことや、大規模集中型のエネルギーシステムの脆弱であることが明らかになったためである。

こうした課題に対応するために、2014年4月、新たなエネルギー政策の方向性を示すものとして、「エネルギー基本計画（第四次）」が閣議決定された。本基本計画には、水素は多様な一次エネルギー源から様々な方法で製造でき、気体、液体、固体というあらゆる形態で貯蔵・輸送が可能であり、利用方法次第では高いエネルギー効率、低い環境負荷、非常時対応などの効果が期待され、将来の二次エネルギーの中心的役割を担うとされており、この水素を本格的に利活用する「水素社会」の実現に向けた取り組みを加速すると謳っている。

また、経済産業省は2013年12月より産学官からなる「水素・燃料電池戦略協議会」（座長：柏木 孝夫 東京工業大学 特命教授）を設置した。協議会では、水素エネルギーの意義と将来の水素需給の見通しについて産学官で認識を共有するとともに、水素エネルギーの意義を踏まえた上で、さらなる利活用に向けて「時間軸」を明確にしつつ、水素の「製造」「貯蔵・輸送」「利用」まで一貫通貫して官民の役割分担を明示し、事業者間でも共通認識を持てるようなロードマップの策定を目的として検討を進めた。2017年には、水素基本戦略と題した、2050年を視野に入れ、将来目指すべき姿や目標として官民が共有すべき大きな方向性・ビジョンが示された。[独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発]

上述のように、このような優れた要素をもつ水素をどのようにして地球環境に優しいエネルギーサイクル及びシステムとして組み立てるか、また、どのように貯蔵・輸送・供給をするのかが、今後の課題とされている。現在、国内外では、水素エネルギー利用システムに関する要素技術について積極的に研究開発が進められている。燃料電池自動車など水素利用技術の進展とともに確実に水素の需要が増加の傾向を辿る水素エネルギー時代に向けて、今後、これら個々の要素技術を連携させた、地球規模での水素エネルギーシステムが構築されることが期待されている。

## 1-2 水素製造技術

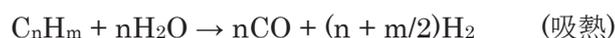
水素エネルギーは燃料電池との組み合わせにより、地球温暖化を防止する最も有望な次世代燃料として期待されている。今後、水素エネルギーシステムが普及していくと、当然、水素の需要も増加する。この需要を満たす量の水素をどのように製造していくかが、水素エネルギーシステムの普及にとって大きな課題であり、またその方式は水素エネルギーシステム導入の効用を大きく左右すると考えられている。

水素の製造方式は多様であり、原料、プロセス、場所などさまざまな観点からの分類が可能である。現在、実用化されているのは、化石資源の改質と水の電気分解である。また、化石資源を用いない方法は、二酸化炭素排出や化石資源消費が実質的にゼロとなる反面、技術開発やコスト面で課題があり、実用化に向けた研究開発が進められている。以下に、①化石資源改質として、水蒸気改質、部分酸化、自己熱改質、②化石資源を用いない方法として、水の電気分解、水の熱分解、バイオマス転換、水の光分解、③オンサイト水素製造と副生水素利用として、オンサイトでの水素製造、副生水素の利用の順に各水素製造法について説明する。

### ① 化石資源からの水素製造

#### ➤ 水蒸気改質法

天然ガス、ナフサなどの炭素資源を高温・触媒存在下で水蒸気と反応させ水素と一酸化炭素の合成ガス（改質ガス）を得る方法である。炭化水素と水蒸気の主反応は以下のガス化反応で表すことができる。



水蒸気改質法は、改質ガス中の水素存在比が高く、メタンやナフサなど軽質の炭化水素を原料とする水素製造に適しているが、一方で、ガス化反応は吸熱反応であるため、多量の投入エネルギーを必要とし、触媒劣化や炭素析出などの問題から、炭化水素原料への適用は困難であると考えられている。

#### ➤ 部分酸化法

触媒を必要としないため、原料中の不純物による制約がほとんどなく、軽質の炭化水素のみならず、石炭や重質油なども原料として用いることができる方法である。欠点としては、合成ガス中の  $H_2/CO$  比が水蒸気改質法に比べ低いこと、反応温度が非常に高く、反応炉材料が高価になることが考えられている。

#### ➤ 自己熱改質法

水蒸気改質反応を発熱反応である部分酸化反応とともに一つの反応器内部で進行させ、熱的に自立させる方法である。

## ② 化石資源を用いない水素製造

### ▶ 水の電気分解

水に電流を流して水素を発生する方法で、主な工業的水電解法には、アルカリ水電解法、固体高分子電解質水電解法、高温水蒸気電解法がある。

#### a) アルカリ水電解法

電解質として 25 %程度の KOH 水溶液を用いる方法で、生成される水素の純度が高いので外販用として用いられている。装置の構造はシンプルであるが、エネルギー効率が低く、電力料金が水素製造コストに影響する問題がある。

#### b) 固体高分子電解法

イオン交換膜を隔膜および電解質として用い、その両側に電極を接合し、純水を電解する方法である。この方法は、電流密度やエネルギー効率がよく、装置のコンパクト化が可能であり、商業化に向けた研究開発が進められている。また、一方で、イオン交換膜や白金族触媒の価格が高いことが課題となっている。

#### c) 高温水蒸気電解法

酸化物固体電解質を用い、900～1100 °Cで水蒸気の電気分解を行う方法である。水電解に必要な電気エネルギーの一部を熱エネルギーで補い、電力のコストを下げることを目的としている。

### ▶ 水の熱分解

新しい水素製造方法の一つで、熱エネルギーを用いて水を分解し水素と酸素を製造する方法である。水を直接に熱分解するためには 2500 °C以上の高温を必要とするため、プラントの構築は非現実的である。しかし、いくつかの熱化学反応を組み合わせることにより、1000 °C以下の温度領域で水を分解し、水素を取り出すことが可能な熱化学サイクルが多数提案されている。

### ▶ バイオマスからの水素製造

バイオマスを大別すると、植物などを栽培する生産系バイオマスと農林水産業の廃棄物あるいは都市廃棄物などの未利用資源系バイオマスがあり、これらに由来するバイオエネルギーを利用し、水素を製造する方法である。

### ▶ 水分解による光触媒的水分解

半導体光触媒を用いて、太陽光エネルギーにより、水を分解し水素を生成する方法である。太陽の放射しているエネルギーは  $3.8 \times 10^{26} \text{ J s}^{-1}$  であるが、地球にはその 22 億分の 1 が到達しているにすぎない。しかしそれでも 1 年間に  $5.5 \times 10^{24} \text{ J}$  の太陽エネルギーを受け取り、これは現在人類が 1 年間に消費している全エネルギーの 1 万倍に相当する。

将来的に太陽光のエネルギーが利用可能な半導体光触媒を用いた水素生成法は、エネルギー的な観点から見ると、最も有望な水素生成技術であるといえる。

### ③ オンサイト水素製造と副生水素利用

#### ▶ オンサイトでの水素製造

定置式燃料電池システムや燃料電池自動車に改質器を設置して、水素を製造する方法である。オンサイトでの改質の燃料としては、自動車の場合にはメタノールやガソリン、定置式燃料電池の場合には都市ガスや灯油が主として考えられている。しかし、規模が小さいことやメンテナンスの必要性、水素の輸送・貯蔵・供給に関する技術の問題がある。

#### ▶ 副生水素の利用

製鉄業でのコークス製造プロセス、塩素や苛性ソーダの生産のための食塩電解プロセス、石油化学プロセスなどでは水素が副生している。これらの水素を有効利用し、短中期的な水素需要の相当部分を満たす試みの方法。

このように、水素製造に関しては、どうやって製造するのが重要である。水素は、水、化石資源および化石資源起源の液体燃料、バイオマス、廃棄物などさまざまな原料から作ることができる。そして実用段階から基礎研究段階のものまで、多様な製造プロセスが開発されている。水素製造は、水素の製造から貯蔵・輸送を経て利用に至る連鎖の起点に位置しており、今後の貯蔵・輸送・利用技術も含めた技術開発、燃料電池システムの普及などに応じて決定されていくと考えられる。

### 1-3 光触媒

#### (I) 光触媒について

光触媒は、光エネルギーを化学的エネルギーに変える光化学変換や、光を用いた合成化学、環境汚染物質の除去処理などの分野で重要度を高めつつある。その代表例は、生命エネルギーの源である自然界の光合成反応のほか、学問・応用の分野では、半導体を用いた光化学、増感剤など、注目されている領域が広い。

触媒の条件は、(1)反応速度を高めたり、通常は起こりにくい反応を起こるようにしたりする、(2)自身は分解せずに繰り返し作用する、である。光触媒は、熱力学的に可能な反応系となることはもちろん、熱力学的には不可能な反応も光の助けを借りて可能にすることが特徴であり、通常の触媒の定義だけでは納まらない。つまり、光触媒は、反応の活性化エネルギーを低くする場合だけでなく、光励起により反応性の高い電子(または正孔)を生ずること、または、光励起により不安定な状態をつくり出すことにより、暗時で熱力学的に起こらないような反応を可能にする。

#### (II) 光触媒的水素生成のメカニズム

一般的に水の分解を光化学反応として進行させるには、水分子を 165 nm 以下の真空紫外領域の短い波長の光で励起しなければならない。この水の光化学的水分解反応に対し、光触媒を用いるとより小さな光エネルギーで水の分解反応が進行する。半導体である光触媒は、光エネルギーによって電子の詰まっている価電子帯から伝導帯に電子が励起する。この電子の還元力はとても高くなる。電子が抜けた後を正孔といい、塩素と同じかそれ以上の強い酸化力を示す。光触媒の作用は電子の還元力と正孔の酸化力によって、光触媒上で触媒反応を励起しようとするものである。水中の光触媒に紫外線を照射すると、光触媒に電子と正孔が出来る。この電子が水中のプロトン還元して水素を、プラスチャージの正孔が OH<sup>-</sup>を酸化して OH ラジカルを生成し、これから最終的に酸素が生成する。[吉田 隆, 2000]

### (III) TiO<sub>2</sub> 半導体について

光触媒として様々な半導体が検討されているが、その中でも TiO<sub>2</sub> は優れた光触媒と考えられている。TiO<sub>2</sub> は、常温常圧の通常の使用条件で酸、アルカリ、水、有機溶剤に溶解せず、フッ化水素、塩素、硫化水素など反応性の強いガスとも反応しない、きわめて安定な物質であり、光触媒として耐久性に優れ、経済性・安定性・実用性などで多くの利点を持っている。また TiO<sub>2</sub> は n 型半導体で、正方晶系あるルチル型・アナターゼ型・斜方晶系であるブルッカイト型の 3 種類の結晶構造を持っている。このうち一般的なものはルチル型とアナターゼ型であり、水の光分解に対する活性はアナターゼの方が一般に高く、その差は等倍に及ぶ。ルチルのバンド幅は 3.0 eV であるのに対し、アナターゼのバンド幅は 3.2 eV であり、その分だけアナターゼの伝導帯位置が卑になって水素生成に有利になると考えられる。TiO<sub>2</sub> 電極上での光触媒的水分解の最初の報告は、本田と藤嶋により 1972 年に報告され、太陽光照射下で光触媒として半導体を用いる、水解離による水素生成は、太陽エネルギーの化学エネルギーへの効率的な変換のための理想的な過程を実証した。しかし、TiO<sub>2</sub> 半導体は幅広いバンドギャップのため可視光に応答しない。太陽光は、紫外光よりも可視光の方が多くを占めるため、近年では多くの研究が、より効率的に太陽光源の利点を得るために可視応答性光触媒の開発に焦点を当てている。

### (IV) CdS について

CdS は水素生成のための適切なバンドギャップとバンド位置を有するため、水素生成のための可視光応答光触媒として広く研究されている。しかし、可視光に暴露されたときに水媒体中で低い光生成電子正孔対分離率および光腐食という欠点を有する。

### (V) ZnS について

ZnS はポテンシャルの高い伝導帯を持ち、高い量子収率を有する有名な光触媒として知られている。しかし、ZnS は広いバンドギャップを有するため、太陽光エネルギーの 4 % を占める紫外光しか吸収せず、太陽光エネルギー利用を制限されてしまう。

#### 1-4 本実験の目的

前述から、石油、石炭、天然ガスなどの化石資源から水素を製造する技術はほぼ確立されていることが分かった。しかし、温暖化などの地球環境破壊の問題を考えると、水素エネルギー利用時の生成物である水、再生可能な原料であるバイオマスなどから水素を生成する技術が期待されている。水からは電気分解により水素を製造することができるが、既存の電気エネルギーを使用するのではエネルギーを生み出すことにならず、むしろマイナスと考えられ、太陽光など新しいクリーンなエネルギーを用いた系での水素生成法の構築が望まれている。

様々な光触媒による水素生成に関する研究がなされているが、そのほとんどが太陽光の僅か4~7%を占める紫外光にのみ反応し、太陽光利用効率が低いという問題点がある。そのため、太陽光の大部分である可視光領域以上で反応する光触媒系が望まれている。また、助触媒担持による光触媒活性の向上には、多くの場合貴金属が用いられている。

本研究では、太陽光エネルギーの利用が可能な、半導体光触媒を用いた安価で簡便な水素生成法を検討した。光触媒はCdZnSをベースとして使用し、比較的安価な金属であるCuやNiを助触媒として担持することによる光触媒活性の向上を目的とする。

## 第2章 実験

### 2-1 実験試薬

|              |  |             |
|--------------|--|-------------|
| 酢酸カドミウム・二水和物 | $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 和光純薬工業株式会社  |
| 酢酸亜鉛・二水和物    | $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 和光純薬工業株式会社  |
| 水酸化ナトリウム     | $\text{NaOH}$  | ナカライテスク株式会社 |
| 硫化ナトリウム・九水和物 | $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$                | 和光純薬工業株式会社  |
| 亜硫酸ナトリウム     | $\text{Na}_2\text{SO}_3$                                       | 和光純薬工業株式会社  |
| 酢酸銅・一水和物     | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  | ナカライテスク株式会社 |
| 酢酸ニッケル・四水和物  | $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 関東化学株式会社    |
| ヘキサクロロ白金酸    | $\text{H}_2\text{PtCl}_6$                                      | 和光純薬工業株式会社  |
| チオアセトアミド     | $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$                                     | 関東化学株式会社    |

## 2-2 使用機器

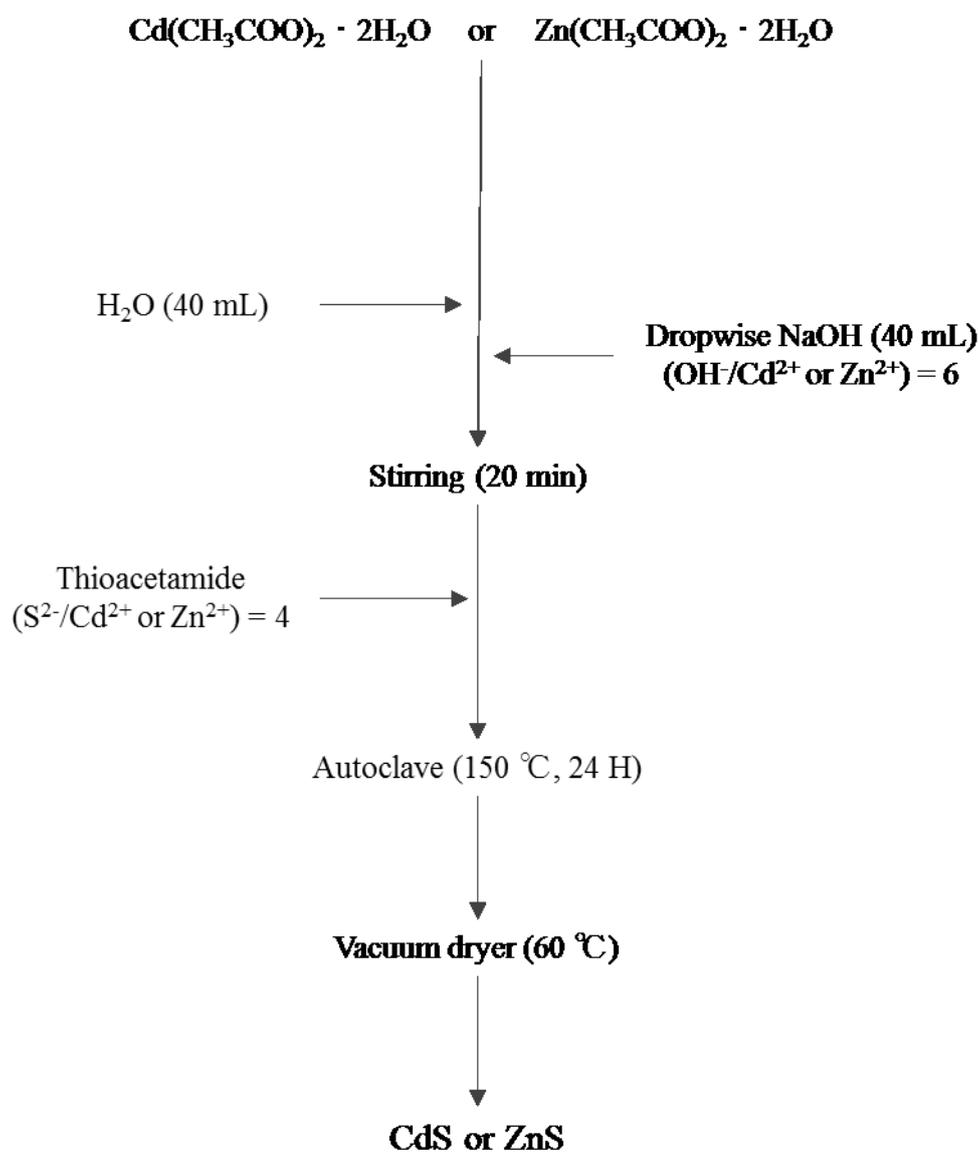
|   |                     |              |
|---|---------------------|--------------|
| ● Xenon ランプ   | MAX-303             | 朝日分光(株)      |
| ● マグネティックスターラー                                      | RSH-1DN             | アズワン(株)      |
| ● 分析天秤  | AUT220              | SHIMADZU     |
| ● マイクロシリンジ  | MS-GANO25           | ITO Co.      |
| ● ホットスターラー反応分解装置                                    | HHE-19G-U           | 三愛化学(株)      |
| ● 真空乾燥機   | AVO-200NB           | アズワン(株)      |
| ● メノウ乳鉢   |                     | アズワン(株)      |
| ● ガスクロマトグラム<br>(Thermal Conductivity Detector, TCD) | GC320               | ジーエルサイエンス(株) |
| 分析対象  | H <sub>2</sub>      |              |
| カラム充填剤  | Molecular Sieve 5 A | Mesh 60-80   |
| TCDブリッジ電流   | 80 mA               |              |
| カラム温度   | 50 °C               |              |
| インジェクト温度  | 50 °C               |              |
| キャリアーガス   | Ar (99.9%)          |              |
| 分析時間  | 15 min              |              |
| 分析サンプル量   | 250 μL              |              |
| ● X線解析装置  | Ultima IV           | RIGAKU       |
| ● 紫外可視分光光度計   | V-750               | 日本分光(株)      |
| ● 走査型電子顕微鏡  | S-4000              | HITACHI      |
| ● 透過型電子顕微鏡  | JEM1011             | JEOL product |
|   | H-7000              | HITACHI      |
| ● X線光電子分光分析装置                                       | PHI Quantera SXM    | アルバックファイ(株)  |
| ● 分光蛍光光度計   | RF-5300PC           | SHIMADZU     |
| ● 比表面積細孔分布測定装置                                      | BEL-SORP            | 日本ベル(株)      |
| ● 遠心分離機   | 卓上小型遠心機             | KUBOTA       |
| ● カットフィルター ( $\lambda \geq 420$ nm)                 | L-42                | HOYA         |

## 2-3 実験手順

## 2-3-1 光触媒調製法

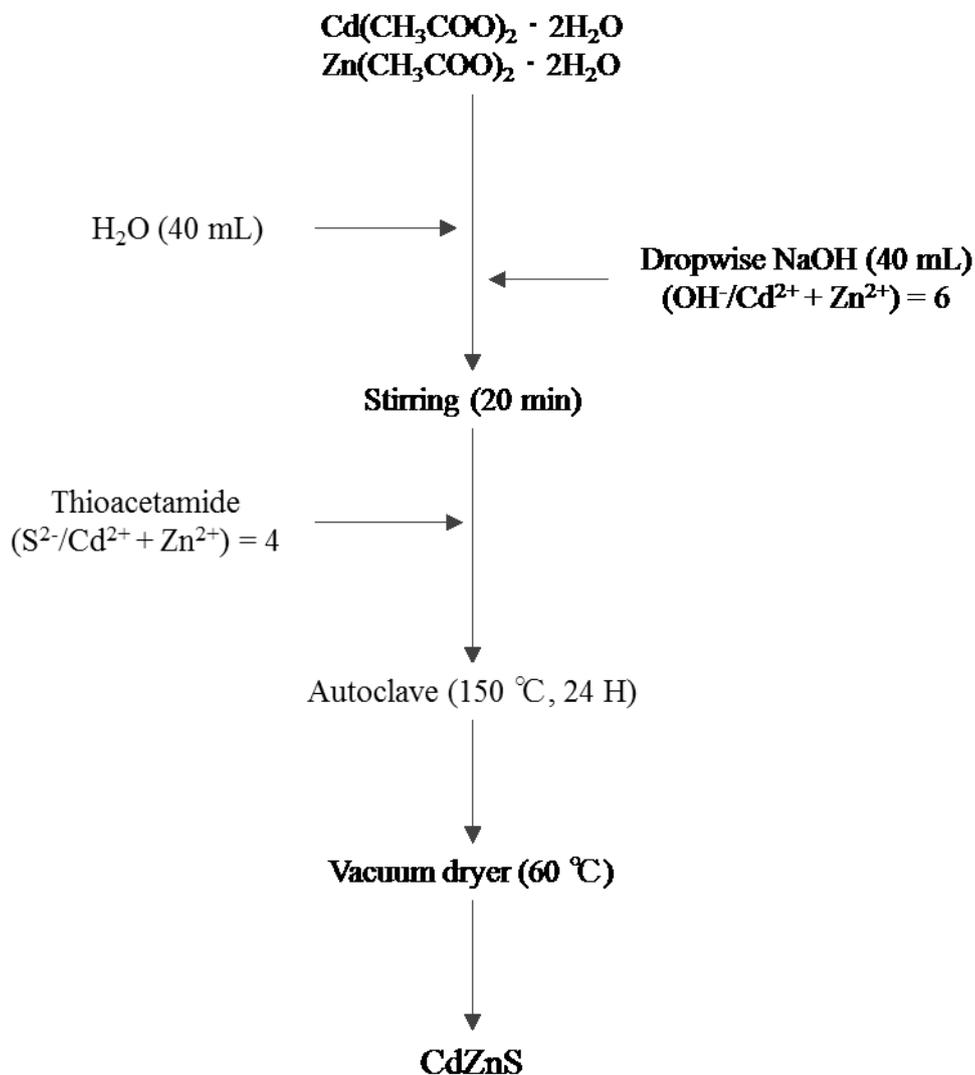
## 2-3-1-1 CdS、ZnS 光触媒の調製

1.  $\text{H}_2\text{O}$ (40 mL)に  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (or  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 12 mmol を加えた。
2. 攪拌しながら  $\text{NaOH}$  水溶液(40 mL)  $[\text{OH}^-/\text{Cd}^{2+}(\text{or Zn}^{2+})=6]$  を滴下した。
3. 20 分攪拌後、チオアセトアミド  $[\text{S}^{2-}/\text{Cd}^{2+}(\text{or Zn}^{2+})=4]$  を加えた。
4. オートクレーブに移し、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ , 24 H で水熱処理を行った。
5. 沈殿物をエタノールと脱イオン水で数回洗浄し、 $60\text{ }^\circ\text{C}$ で一晩真空乾燥を行った。



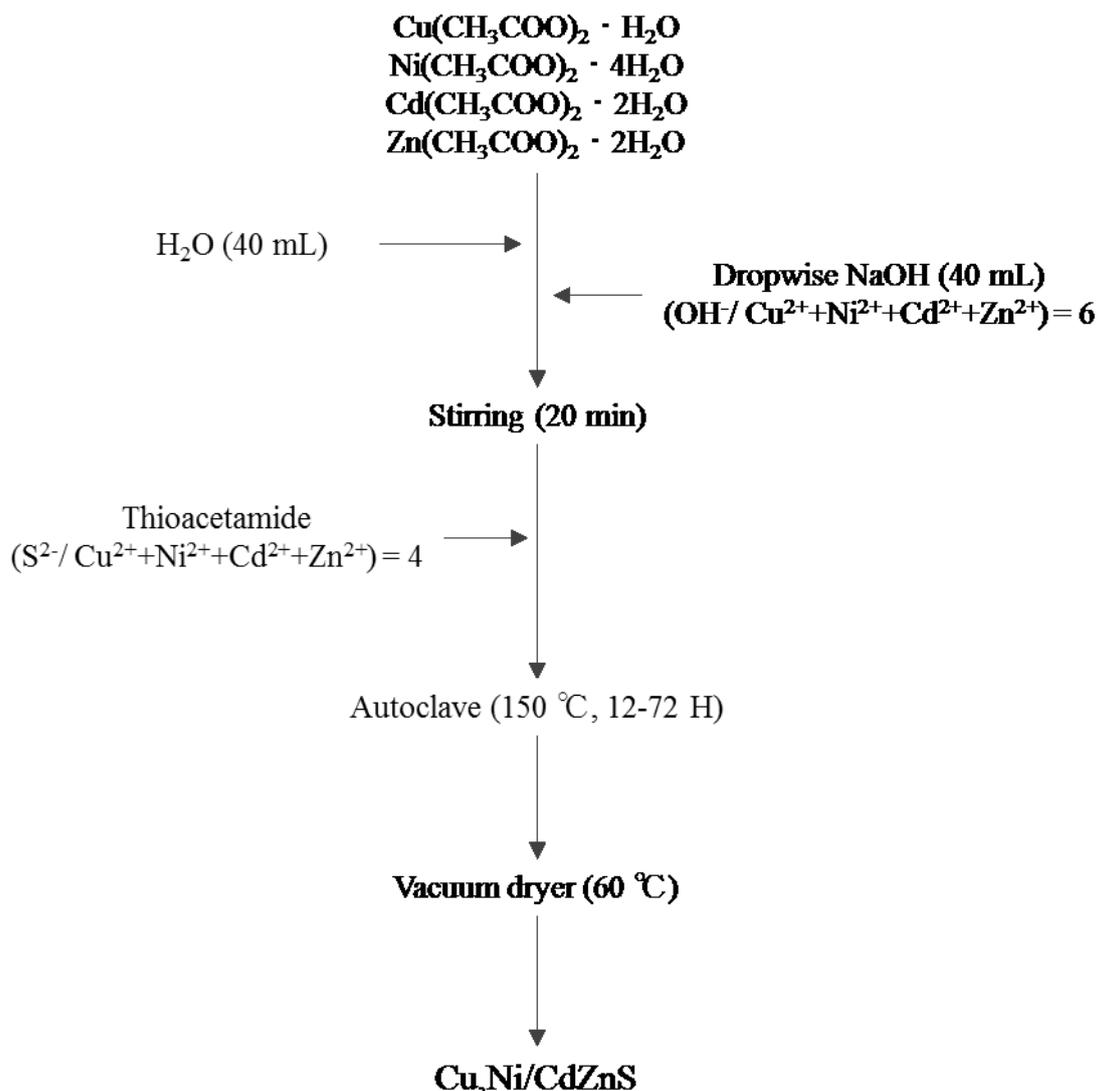
2-3-1-2  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  光触媒の調製

1.  $\text{H}_2\text{O}$ (40 mL)に  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  6 mmol と  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  6 mmol を加えた。
  2. 攪拌しながら  $\text{NaOH}$  水溶液(40 mL)  $[\text{OH}^-/\text{Cd}^{2+}+\text{Zn}^{2+}=6]$  を滴下した。
  3. 20 分攪拌後、チオアセトアミド  $[\text{S}^{2-}/\text{Cd}^{2+}+\text{Zn}^{2+}=4]$  を加えた。
  4. オートクレーブに移し、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ , 24 H で水熱処理を行った。
  5. 沈殿物をエタノールと脱イオン水で数回洗浄し、 $60\text{ }^\circ\text{C}$ で一晩真空乾燥を行った。
- ※得られた  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  光触媒は、 $\text{CdZnS}$  と表記する。



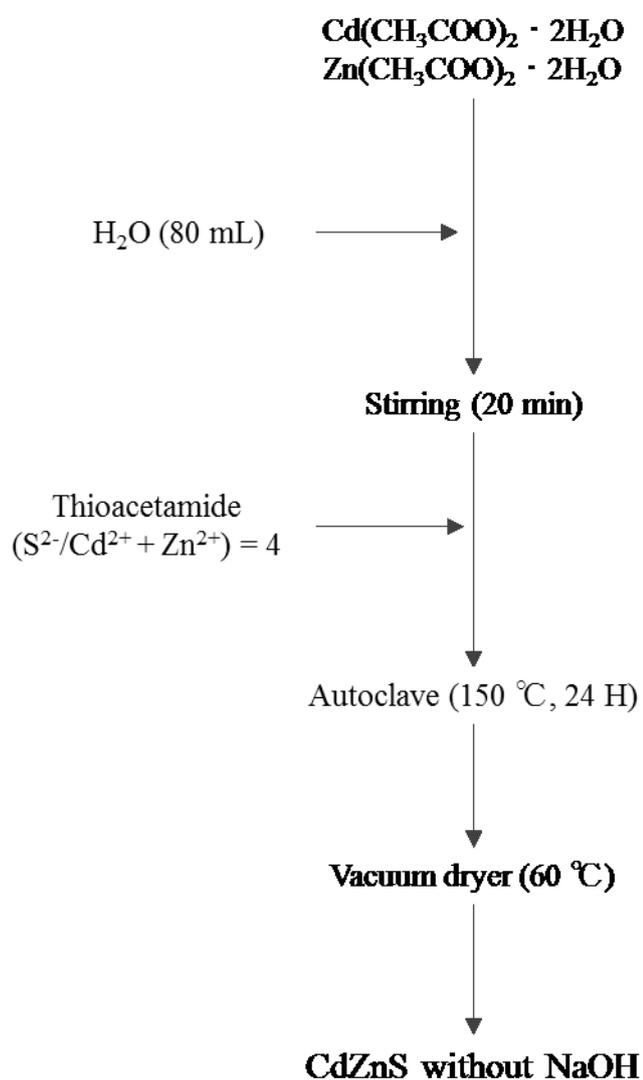
2-3-1-3 Cu,Ni/Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S 光触媒の調製

1. H<sub>2</sub>O(40 ml)に Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 6 mmol と Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 6 mmol を加えた。
2. 続けて、Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O と Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O を加えた。  
※Cu と Ni の合計担持量は 0.5、1、1.5、2、10 mol% の 5 通り。  
Cu と Ni の比率 x : 1-x は、x=0、2、3、4、5、6、10 で行った。
3. 攪拌しながら NaOH 水溶液(40 mL) [OH<sup>-</sup>/ Cu<sup>2+</sup>+Ni<sup>2+</sup>+Cd<sup>2+</sup>+Zn<sup>2+</sup>=6] を滴下した。
4. 20 分攪拌後、チオアセトアミド [S<sup>2-</sup>/ Cu<sup>2+</sup>+Ni<sup>2+</sup>+Cd<sup>2+</sup>+Zn<sup>2+</sup>=4] を加えた。
5. オートクレーブに移し、150 °C で水熱処理を行った。  
※水熱時間は 12 H、24 H、48 H、72 H の 4 通り検討した。
6. 沈殿物をエタノールと脱イオン水で数回洗浄し、60 °C で一晩真空乾燥を行った。  
※得られた Cu,Ni/Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S 光触媒は、Cu,Ni/CdZnS と表記する。



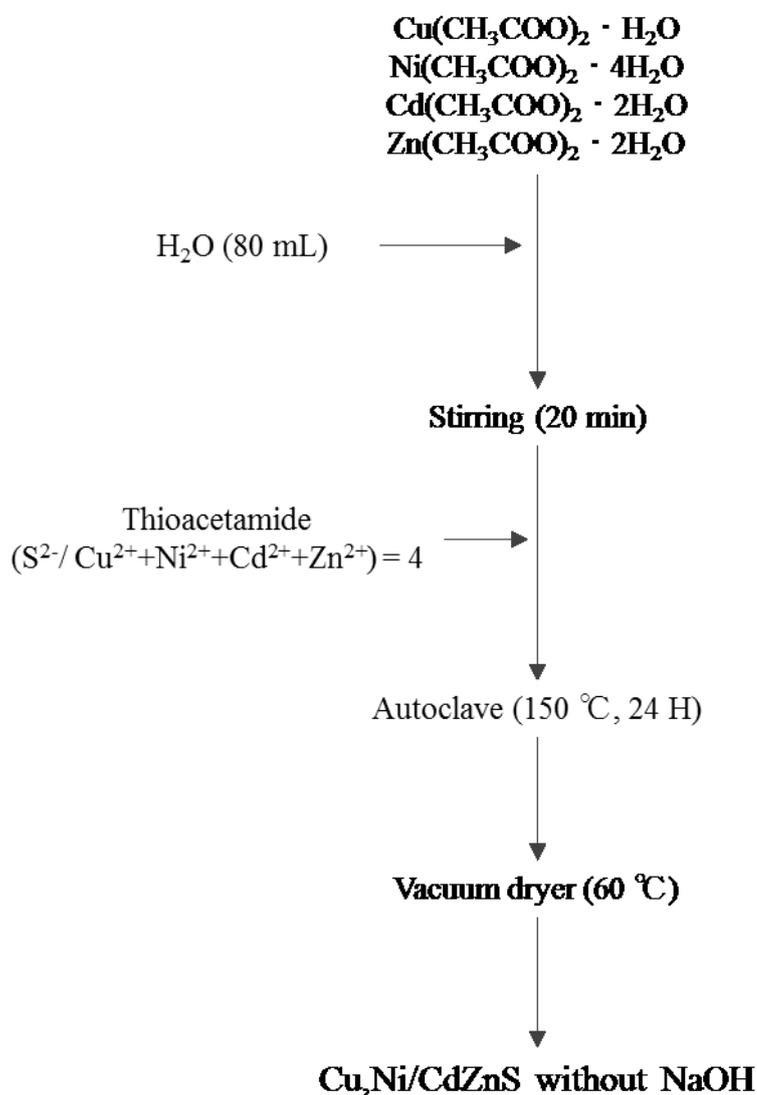
## 2-3-1-4 溶媒の水酸化ナトリウムを除いた CdZnS 光触媒の調製

1. H<sub>2</sub>O(80 ml)に Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 6 mmol と Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 6 mmol を加えた。
  2. 20 分攪拌後、チオアセトアミド [S<sup>2-</sup>/Cd<sup>2+</sup>+Zn<sup>2+</sup>=4] を加えた。
  3. オートクレーブに移し、150 °C, 24 H で水熱処理を行った。
  4. 沈殿物をエタノールと脱イオン水で数回洗浄し、60 °Cで一晩真空乾燥を行った。
- ※得られた光触媒は、CdZnS without NaOH と表記する。



## 2-3-1-5 溶媒の水酸化ナトリウムを除いた Cu,Ni/CdZnS 光触媒の調製

1. H<sub>2</sub>O(40 ml)に Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 6 mmol と Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 6 mmol を加えた。
  2. 続けて、Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 0.048 mmol と Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 0.072 mmol を加えた。
  3. 20 分攪拌後、チオアセトアミド [S<sup>2-</sup>/Cu<sup>2+</sup>+Ni<sup>2+</sup>+Cd<sup>2+</sup>+Zn<sup>2+</sup>=4] を加えた。
  4. オートクレーブに移し、150 °C, 24 H で水熱処理を行った。
  5. 沈殿物をエタノールと脱イオン水で数回洗浄し、60 °Cで一晩真空乾燥を行った。
- ※得られた光触媒は、Cu,Ni/CdZnS without NaOH と表記する。



### 2-3-2 水素生成法

水素生成実験は以下の手順に従って行った。

1. 反応器に硫化ナトリウム+亜硫酸ナトリウム混合水溶液 40 mL と光触媒 40 mg を加えて、温度を 25°C にした。
2. 反応器をシリコンセプタムで密栓した。
3. 反応器を N<sub>2</sub> で 30 分間パージした。
4. 温度を保ったまま、マグネティックスターラーで攪拌しつつ、真横から  $\lambda \geq 420$  nm のカットフィルター越しにキセノンランプを 5 時間照射した。
5. 5 時間の反応中、1 時間毎に発生した気体を反応器上部からマイクロシリンジで抜き取り、水素生成量をガスクロマトグラフで測定した。

次式を用いて光触媒のバンドギャップを計算した。

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2$$

ここで、 $\alpha$  は吸収係数

$h\nu$  は光子エネルギー

$E_g$  は間接バンドギャップ

A は定数である。

伝導帯の電位を以下の式を用いて計算した。

$$E_{CB} = \chi - E^C - 1/2 E_g$$

$E_{CB}$  は伝導帯下端の電位。

$\chi$  ; 半導体の電気陰性度であり、構成原子の絶対電気陰性度の幾何平均として現される。※ 単一原子の絶対電気陰性度は、原子内電子親和力と、第一イオン化エネルギーの算術平均として定義する。

$E^C$  ; 水素スケール上での自由電子エネルギーであり、 $\sim 4.5$  eV である。

$E_g$  ; バンドギャップである。

### 2-3-3 触媒の長期安定性試験方法

水素生成活性の持続性測定は以下の手順に従った。

1. 反応器に硫化ナトリウム+亜硫酸ナトリウム混合水溶液 40 mL と光触媒 40 mg を加えて、温度を 25°C にした。
2. 反応器を N<sub>2</sub> で 30 分間パージした。
3. 反応器をシリコンセプタムで密栓した。
4. 温度を保ったまま、マグネティックスターラーで攪拌しつつ、真横から  $\lambda \geq 420$  nm のカットフィルター越しにキセノンランプを 5 時間照射した。
5. 5 時間後に発生した気体を反応器上部からマイクロシリンジで抜き取り、水素生成量をガスクロマトグラフで測定した。
6. 測定後、反応器を開封した。

上記の手順 2 から 6 を 1 サイクルとし、5 h × 5 サイクルで合計 25 h の水素生成実験を行った。

## 2-3-4 実験装置

Fig. 2-3-4 に水素生成実験装置図を示す。

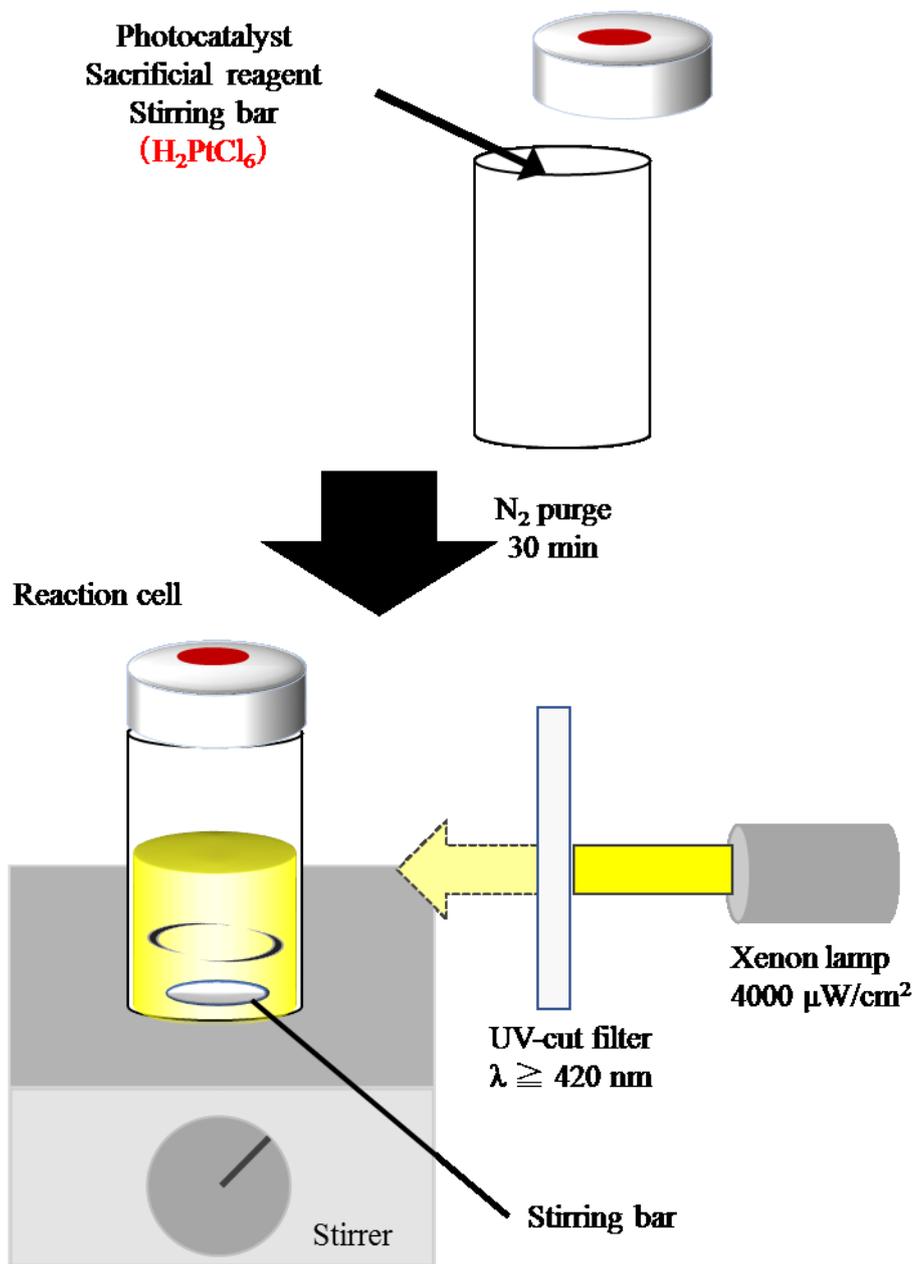


Fig. 2-3-4 Photoreactor in photocatalytic  $H_2$  evolution under visible light irradiation.

## 第3章 結果と考察

### 3-1 ベース光触媒の検討

本実験では、ベース光触媒として CdS、ZnS、CdS+ZnS（物理混合）、CdZnS を検討した。

#### 3-1-1 各光触媒の特性評価

##### 3-1-1-1 XRD

調製した各光触媒の実験前の XRD 測定を Fig. 3-1-1-1 に示す。

純粋な CdS の XRD パターンは JCPDS No. 41-1049 と一致し、CdS が六方晶系ウルツ型構造であることが確認された。一方、純粋な ZnS の XRD パターンは JCPDS No. 05-0566 と一致し、ZnS が立方晶系閃亜鉛鉱型構造であることが確認された。CdS と ZnS の物理混合物の回折ピークは CdS と ZnS の各回折ピークに対応した。CdZnS は CdS と ZnS とは異なる位置に回折ピークがあり、CdZnS 固溶体が形成されたと考えられる。

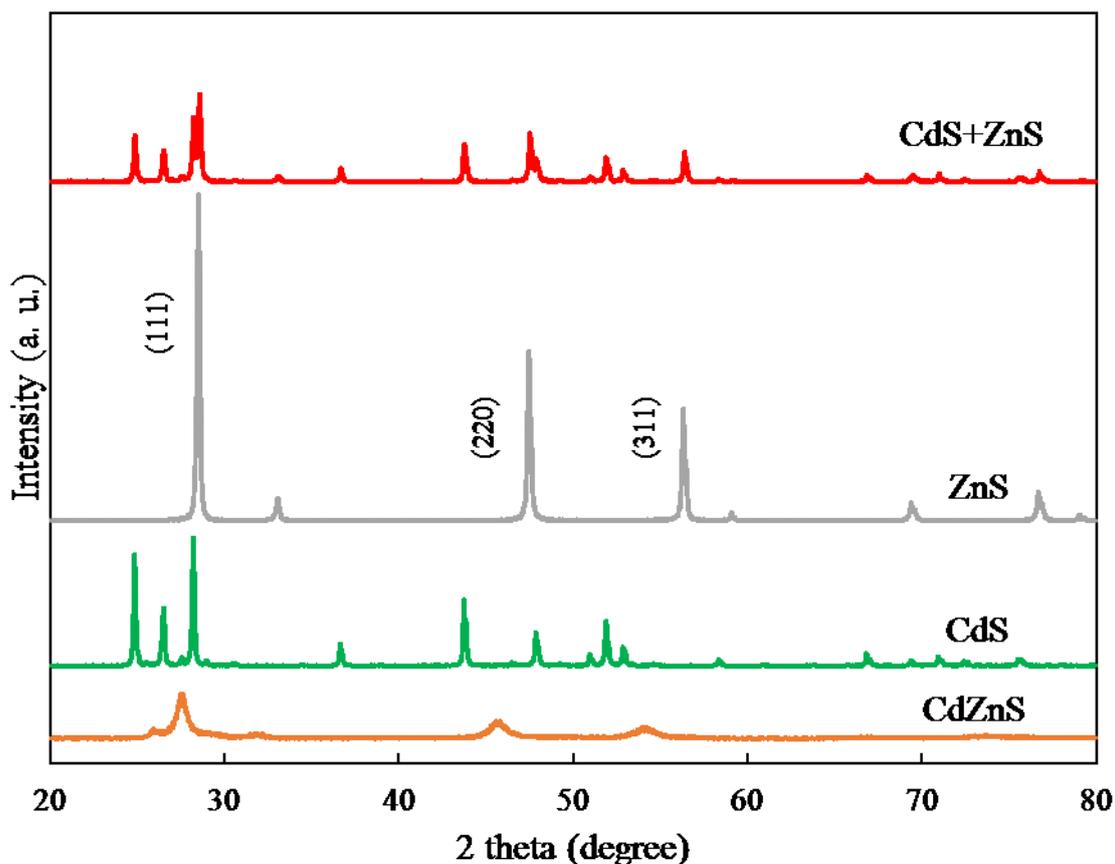


Fig. 3-1-1-1 XRD patterns of photocatalysts.

## 3-1-1-2 XPS

Table 3-1-1-2 にサーベイスペクトルより求めた CdS、ZnS、CdZnS の元素含有率を示した。XPS の元素比解析結果より、調製した各触媒の元素比が、理論比とほぼ一致していることが確認された。

**Table 3-1-1-2 Element ratio of photocatalysts.**

| catalyst | XPS results (at. %) |       |       |
|----------|---------------------|-------|-------|
|          | Cd                  | Zn    | S     |
| CdS      | 0.474               |       | 0.526 |
| ZnS      |                     | 0.506 | 0.494 |
| CdZnS    | 0.215               | 0.250 | 0.535 |

Fig. 3-1-1-2:1 に CdS、ZnS、CdZnS のナローズペクトル、Fig. 3-1-1-2:2 にサーベイスペクトルを示した。ナローズペクトルより Cd, Zn は金属ではなくイオンで存在し、S は硫化物として存在していることが確認できた。これは固溶体形成をさらに裏付ける結果となった。サーベイスペクトル結果は、今回の触媒の種類に関わらず不純物が含まれていないことを示した。

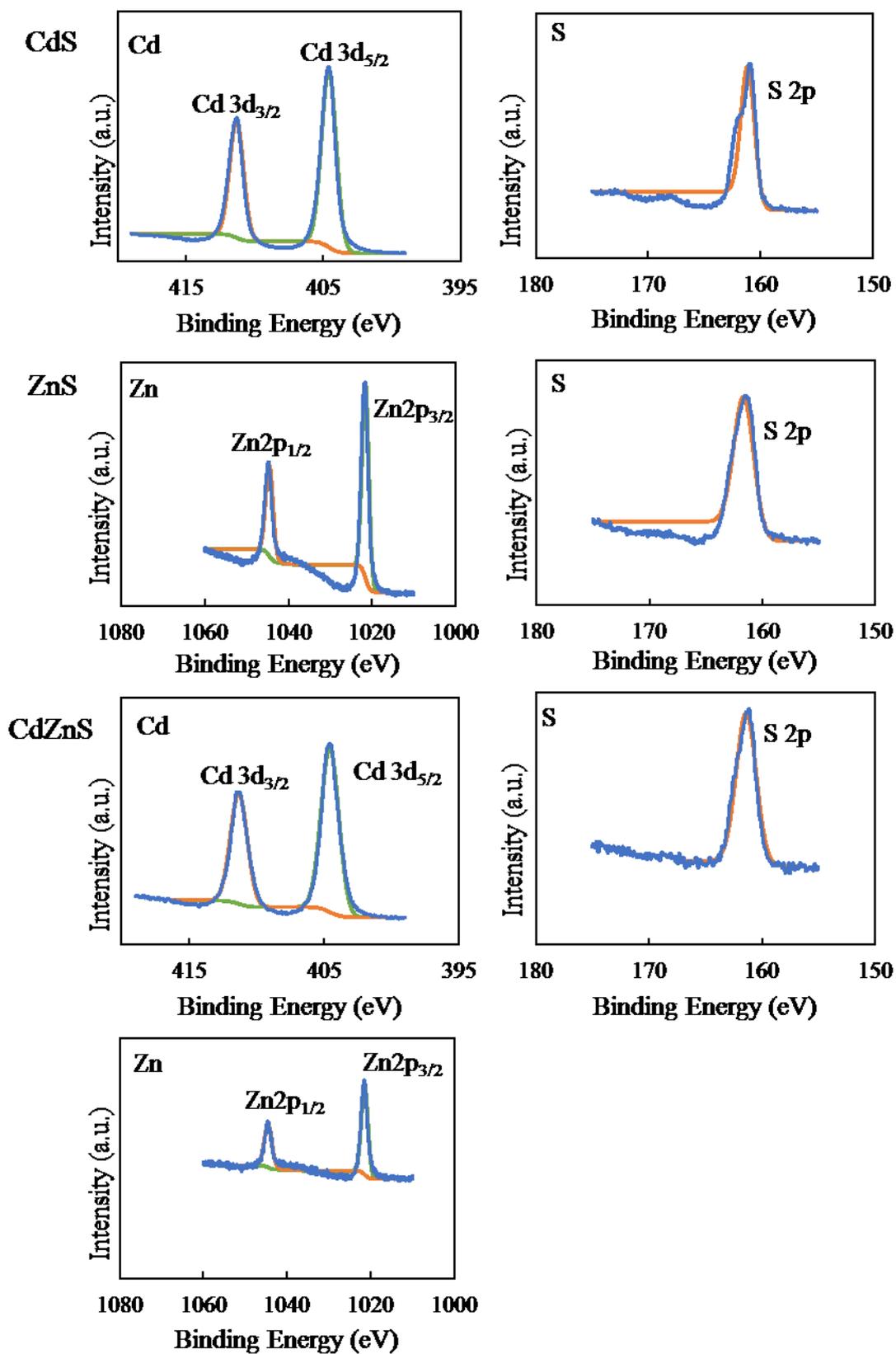


Fig. 3-1-1-2:1 XPS narrow spectra of photocatalysts.

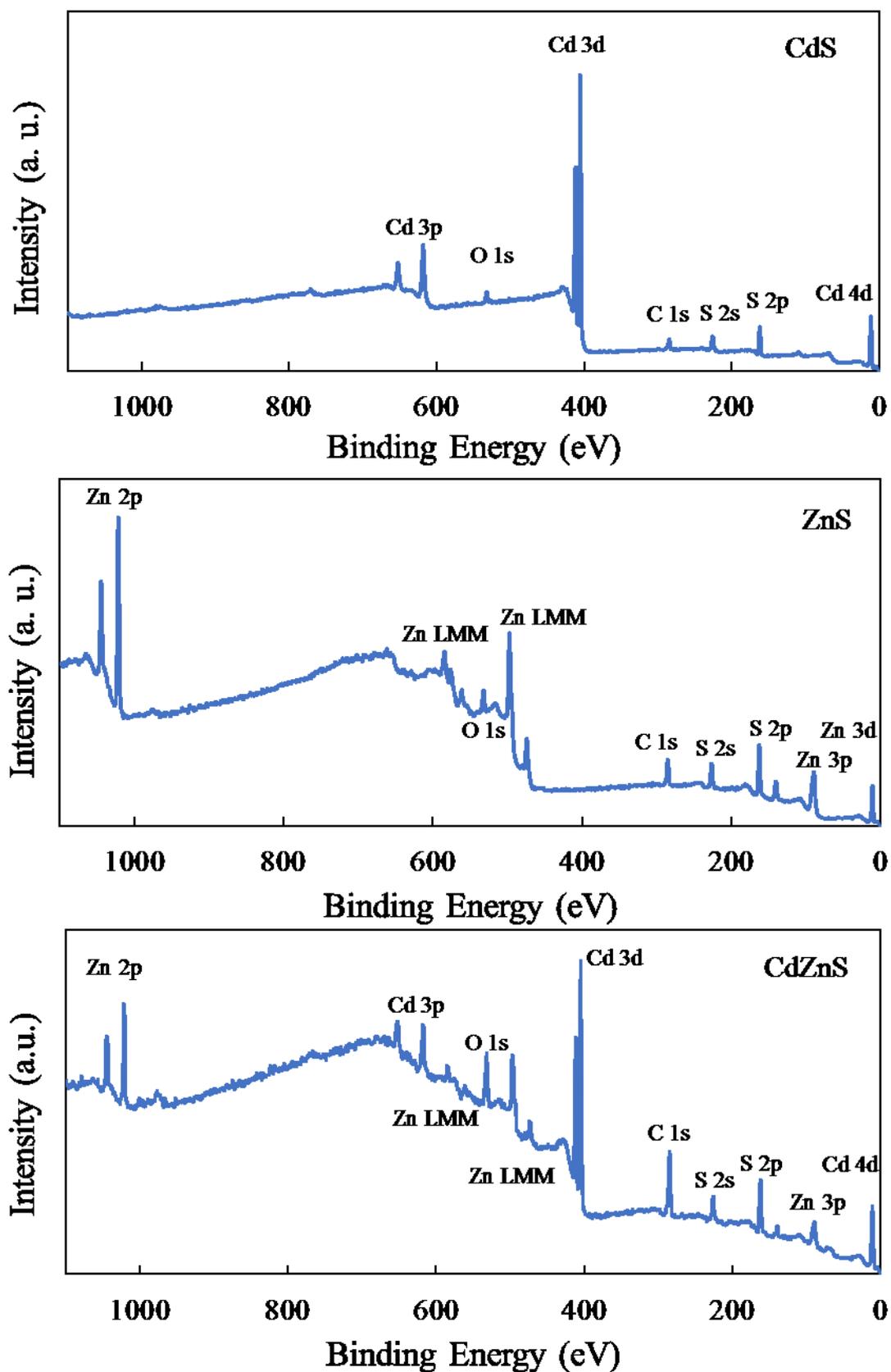


Fig. 3-1-1-2:2 XPS survey spectra of photocatalysts.

## 3-1-1-3 UV-vis DRS

各光触媒の吸収領域を調べるために DRS 測定を行い、その結果を Fig. 3-1-1-3:1 に示した。CdS の吸収端は 550 nm 付近であり、ZnS の吸収端は 340 nm 付近であった。一方、CdS と ZnS の物理混合物の吸収領域はこれらの吸収端に対応していた。CdZnS 固溶体の場合は、これらとは異なり、500 nm 付近に吸収端があった。

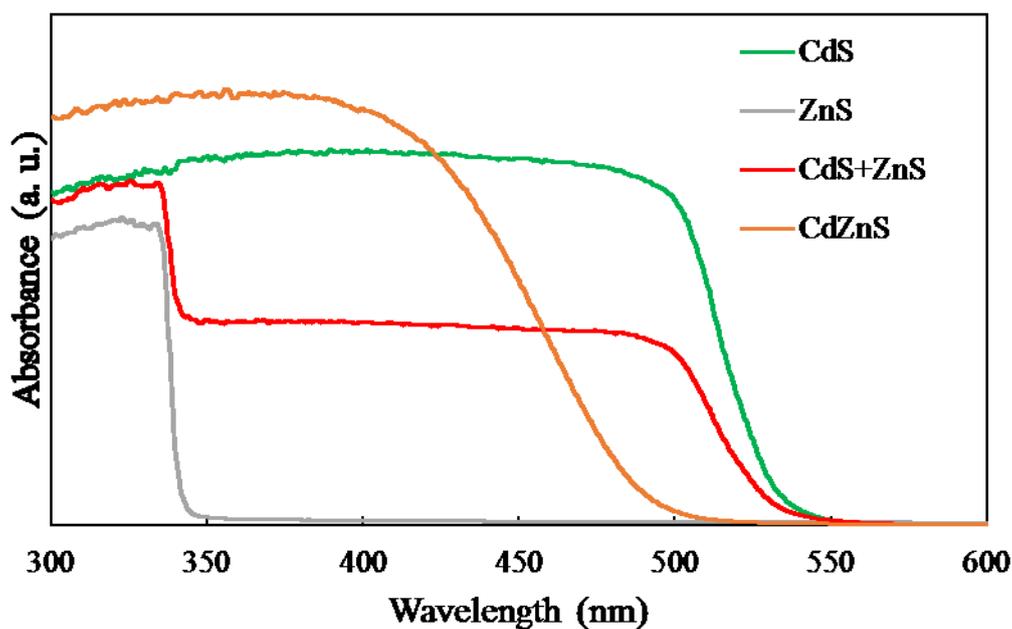


Fig. 3-1-1-3:1 UV-visible spectra of photocatalysts.

Fig. 3-1-1-3:2 に横軸に  $h\nu$ 、縦軸に  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  をとった Tauc-plot を示した。Tauc-plot より各光触媒のバンドギャップエネルギーを得た。バンドギャップエネルギーは CdS が 2.33 eV、ZnS が 3.62 eV であった。CdZnS 固溶体のバンドギャップエネルギーは 2.52 eV であり、CdS よりも大きく ZnS よりも小さかった。これより、固溶体を形成することで固有のバンドギャップを得ることができ、純粋な CdS や ZnS とは異なる光吸収性能となることが分かった。

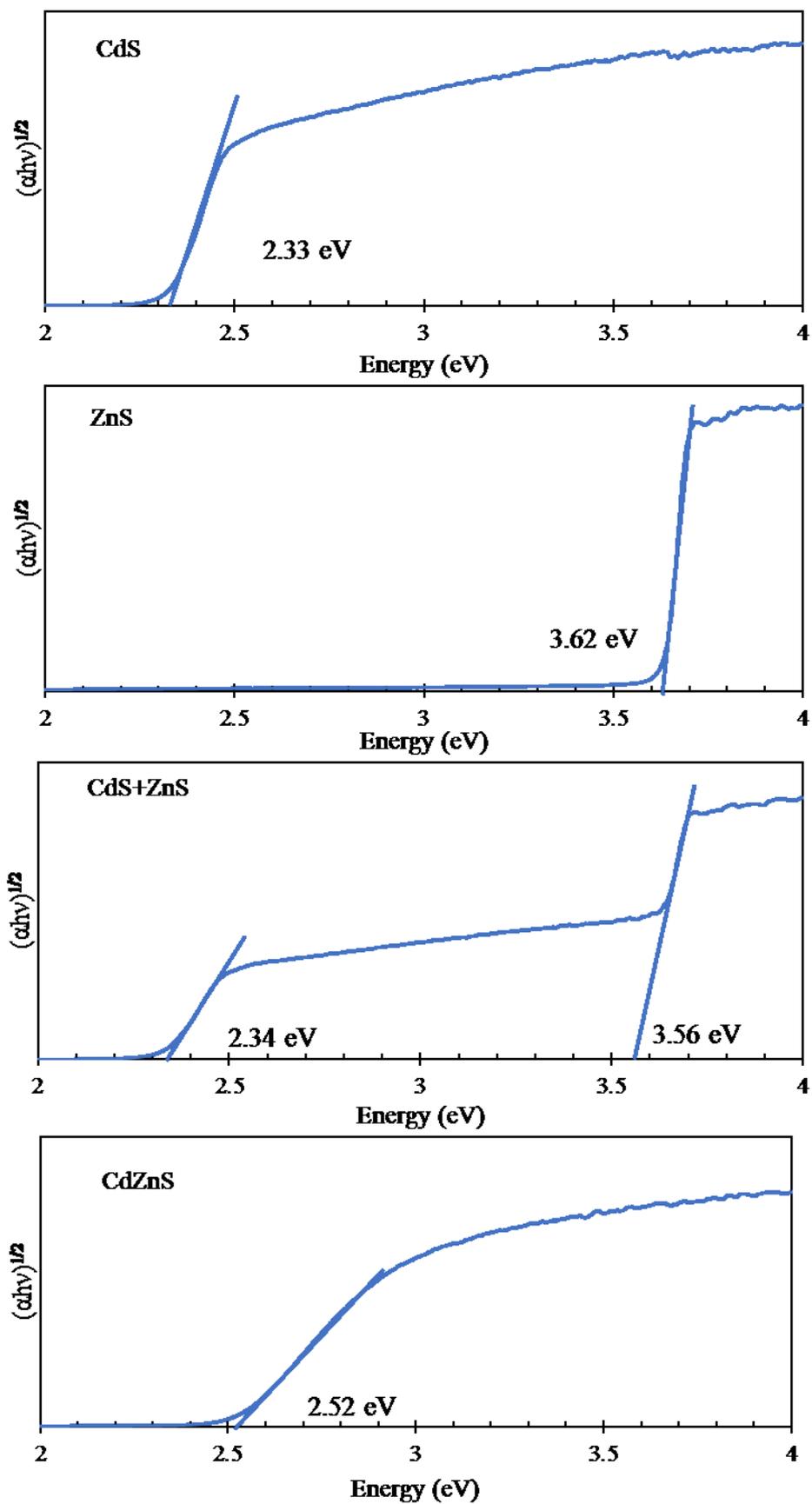


Fig. 3-1-1-3:2 Tauc-plots of photocatalysts.

## 3-1-1-4 VBXPS

VBXPS の結果を Fig. 3-1-1-4:1 に示した。これより、各光触媒の価電子帯位置を求めた。さらに、VBXPS の結果と前述で得られたバンドギャップエネルギーを用いて、各光触媒の価電子帯位置と伝導体位置を求めた。

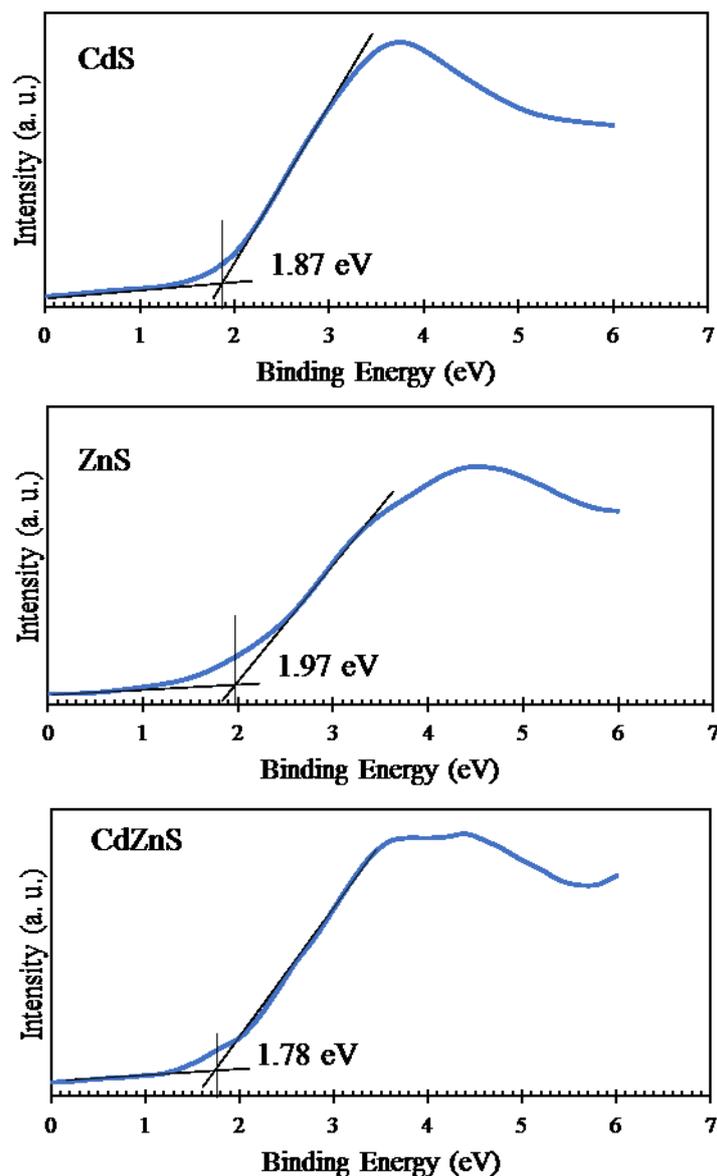


Fig. 3-1-1-4:1 Valence-band XPS spectra of photocatalysts.

得られたバンド構造を Fig. 3-1-1-4:2 に示した。各光触媒のバンドギャップを比較した結果、価電子帯位置に大きな変化は見られなかった。ZnS 光触媒は、3.62 eV と極めて広いバンドギャップを示した。これより、ZnS は可視光応答の点で不利である。また、CdZnS 光触媒の伝導帯位置は CdS に比べて卑側であり、プロトンの還元には有利である。

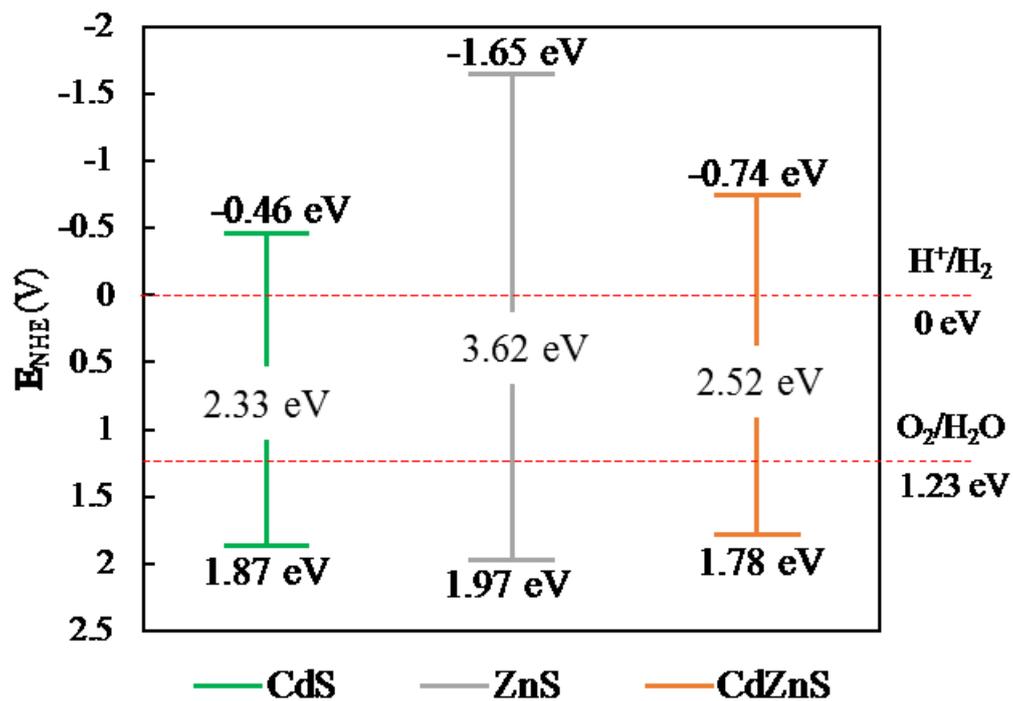


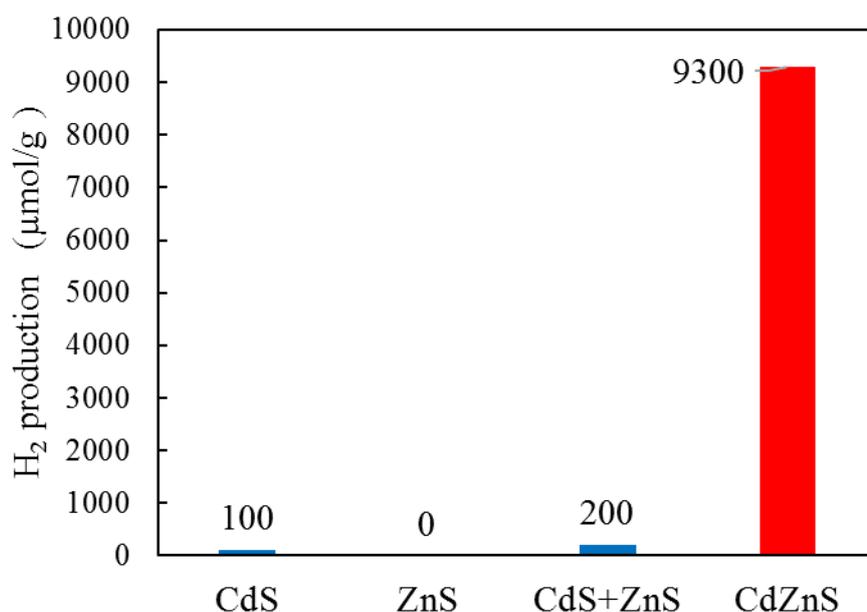
Fig. 3-1-1-4:2 Band structures of photocatalysts.

## 3-1-2 各光触媒による水素生成実験

CdS、ZnS、CdS+ZnS、CdZnS 光触媒を用いた水素生成実験を行い比較した。水素生成実験の条件を Table 3-1-2 に、結果を Fig. 3-1-2 に示した。純粋な CdS や CdS と ZnS の物理混合物は、わずかに可視光に反応し水素が生成された。一方、純粋な ZnS は可視光には反応せず水素は生成されなかった。これは、UV-vis DRS の結果より、ZnS の吸収波長が可視光領域ではなく、紫外領域であったため可視光に反応しなかったことが原因と考えられる。また、CdZnS は固溶体形成により、飛躍的に光触媒活性が向上した。

**Table 3-1-2 Experimental condition of photocatalytic hydrogen production.**

|                         |   |
|-------------------------|---|
| <b>Photocatalyst</b>    | <b>CdS, ZnS, CdS+ZnS, CdZnS</b>   |
| <b>Medium</b>           | <b>0.25 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> / 0.35 M Na<sub>2</sub>S 40 mL</b>                   |
| <b>Reactor</b>          | <b>Pyrex glass vessel (volume: 123 mL)</b>  |
| <b>Temperature</b>      | <b>Room Temperature (25°C)</b>  |
| <b>Light source</b>     | <b>xenon lamp (<math>\lambda \geq 420</math> nm, 4000 <math>\mu</math>W/cm<sup>2</sup>)</b> |
| <b>Irradiation time</b> | <b>5 hours</b>  |
| <b>Analysis</b>         | <b>Gas chromatography (TCD)</b>   |

**Fig. 3-1-2 Photocatalytic hydrogen production.**

### 3-2 助触媒の検討

本項では、ベース触媒として決定した CdZnS に対する助触媒の影響を調べた。助触媒として、Cu, Ni, Pt を検討した。Cu と Ni は光触媒調製過程に水熱法で担持させ、Pt は水素生成実験の際に、光析出法により担持させた。

#### 3-2-1 各助触媒担持 CdZnS の特性評価

##### 3-2-1-1 XRD

調製した各光触媒の実験前の XRD 測定を Fig. 3-2-1-1 に示す。

Cu や Ni を担持することによって、XRD スペクトルのピーク位置や強度に大きな変化は表れなかった。これは Cu や Ni の担持量が微量であったことが原因と考えられる。

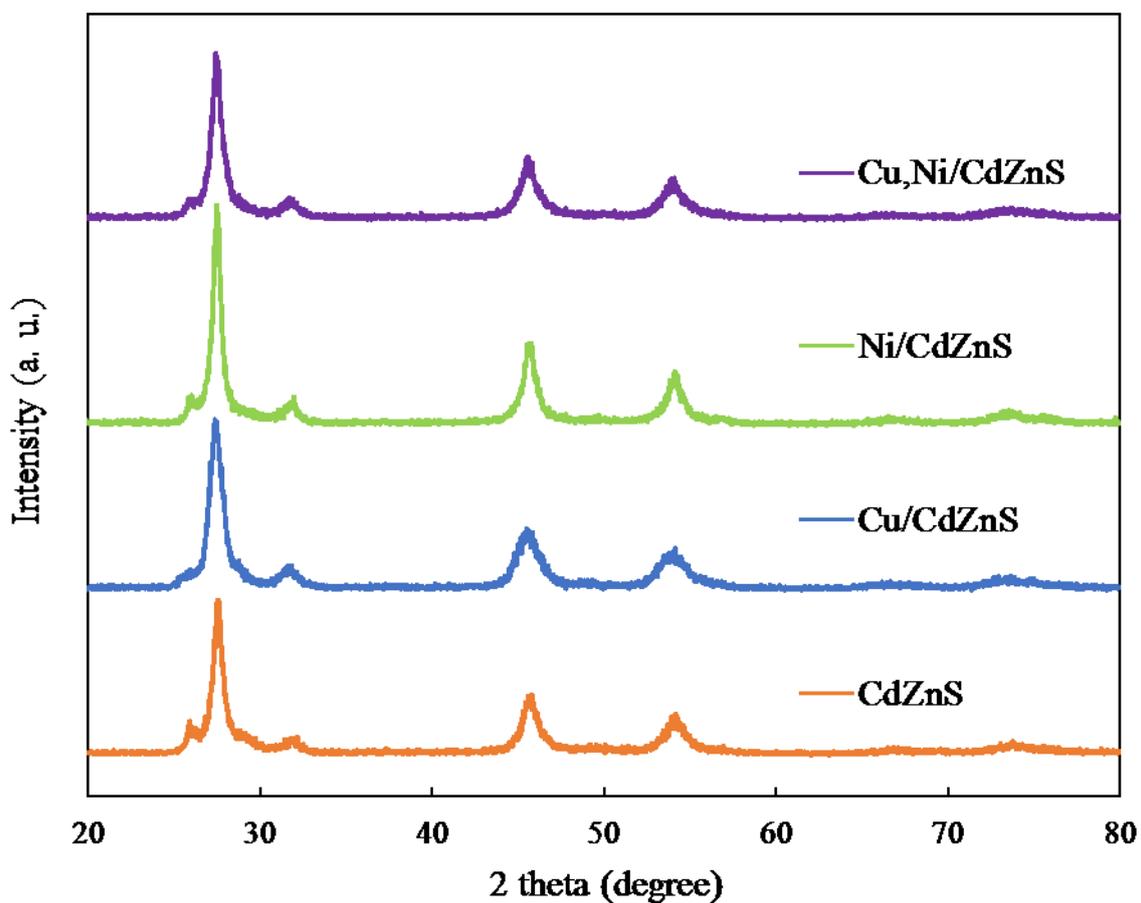


Fig. 3-2-1-1 XRD patterns of photocatalysts.

## 3-2-1-2 XPS

助触媒である Cu、Ni の担持量が微量であり検出できない可能性を踏まえ、XPS 測定では Cu と Ni の CdZnS に対する合計含有率を 10 mol% とした Cu,Ni/CdZnS を測定に用いた。Table 3-2-1-2 にサーベイスpekトルより求めた Cu,Ni/CdZnS の元素含有率を示した。XPS の元素比解析結果より、調製した触媒の元素比が、理論比に近いことが確認された。

**Table 3-2-1-2 Element ratio of photocatalysts.**

| catalyst   | XPS results (at. %) |       |       |       |       |
|------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|
|            | Cu                  | Ni    | Cd    | Zn    | S     |
| CdZnS      |                     |       | 0.215 | 0.25  | 0.535 |
| CuNi/CdZnS | 0.034               | 0.048 | 0.216 | 0.225 | 0.477 |

Fig. 3-2-1-2:1 に 10 mol% Cu,Ni/CdZnS のナローズpekトル、Fig. 3-1-1-2:2 にサーベイスpekトルを示した。Cu 2p のナローズpekトルは、それぞれ 932.0 eV と 951.8 eV に 2 つのピークを示し、これらは Cu<sup>+</sup> の Cu 2p<sub>3/2</sub> と Cu 2p<sub>1/2</sub> ピークに割り当てられる。したがって、Cu は Cu<sub>2</sub>S の形態で組み込まれていると考えられる。一方、Ni 2p のナローズpekトルは、853.9 eV と 870.5 eV に 2 つのピークを示し、これは Ni<sup>2+</sup> の Ni 2p<sub>3/2</sub> と Ni 2p<sub>1/2</sub> ピークに割り当てられる。したがって、Ni は NiS の形態で組み込まれていると考えられる。サーベイスpekトル結果は、助触媒の担持に関わらず不純物が含まれていないことを示した。

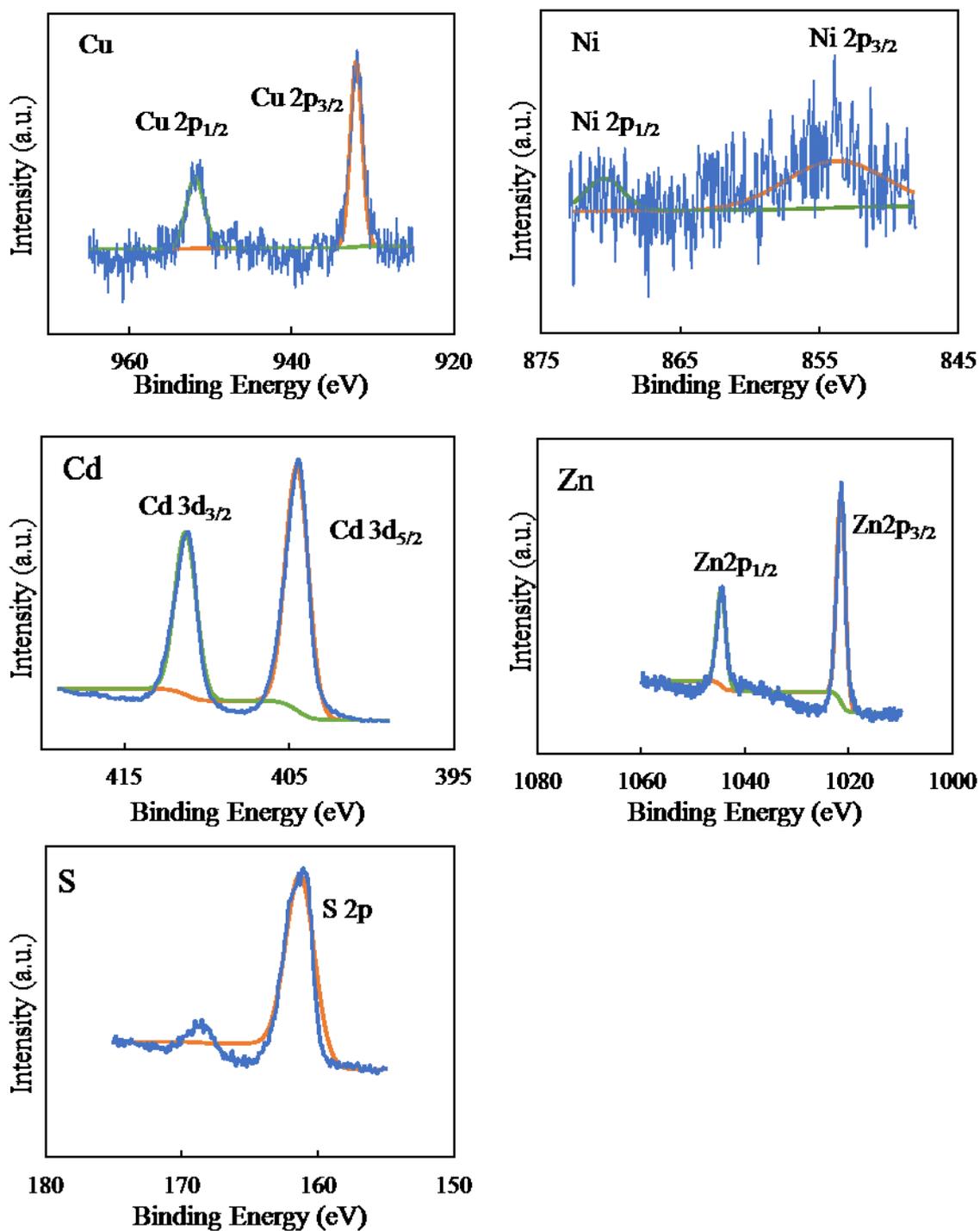


Fig. 3-2-1-2:1 XPS narrow spectra of 10 mol% Cu,Ni/CdZnS.

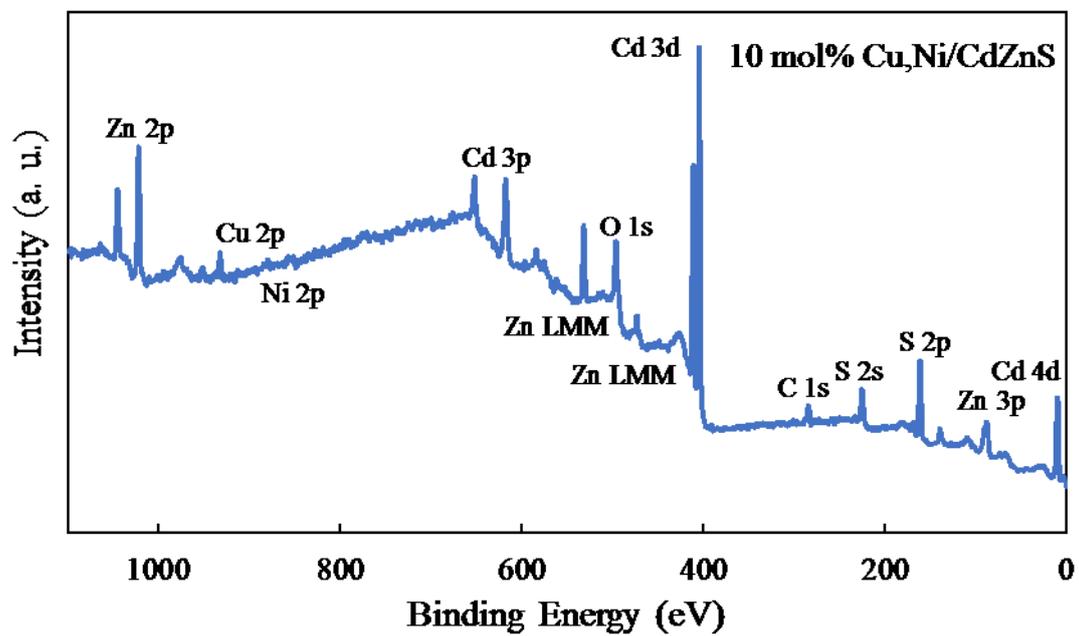
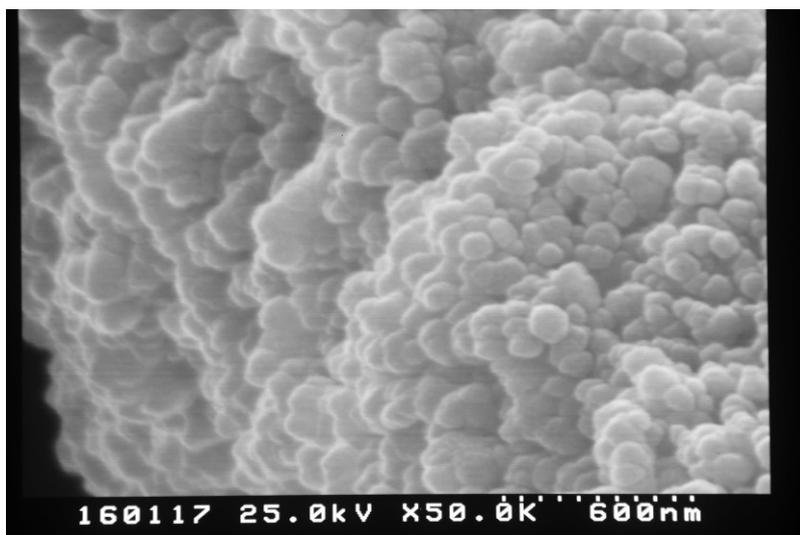


Fig. 3-2-1-2:2 XPS survey spectra of 10 mol% Cu,Ni/CdZnS.

### 3-2-1-3 SEM・TEM

SEM・TEM 画像より、Cu と Ni の担持による表面形態や微細構造への影響を調査した。SEM 画像を Fig. 3-2-1-3:1 に示し、TEM 画像を Fig. 3-2-1-3:2 に示した。CdZnS と Cu,Ni/CdZnS は共に、100 nm 以下の粒子が凝集した構造であり Cu と Ni の担持による影響は見られなかった。

CdZnS



Cu,Ni/CdZnS

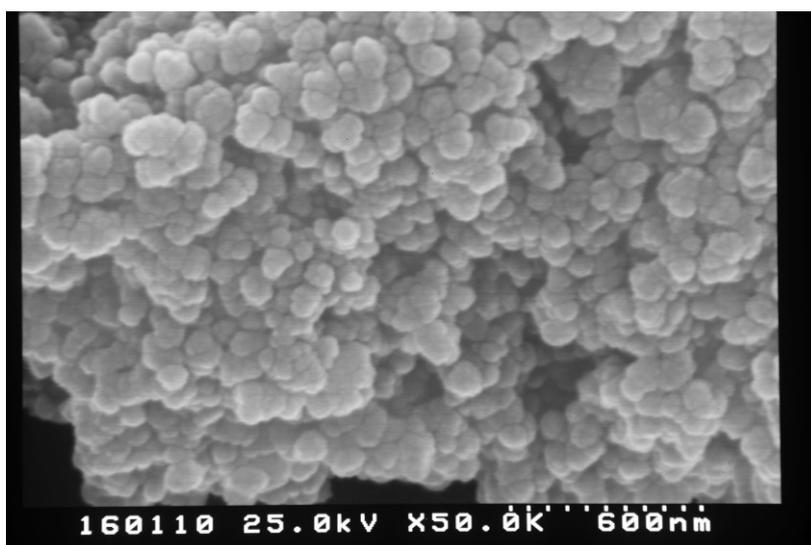
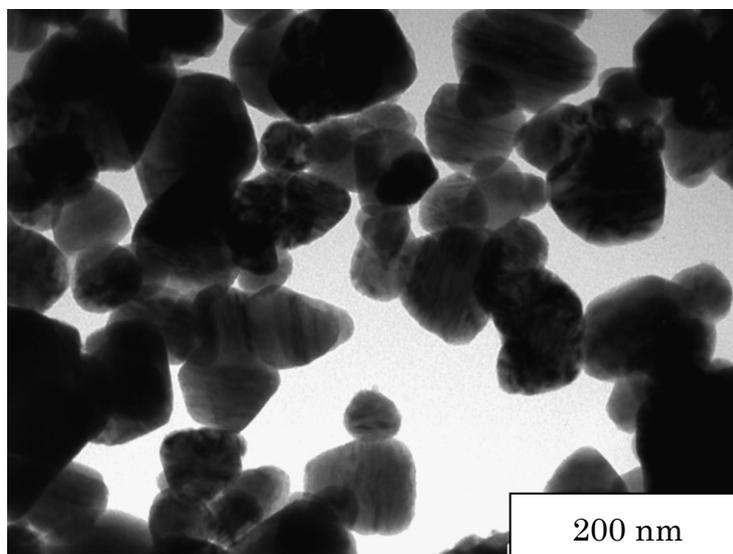


Fig. 3-2-1-3:1 SEM images of photocatalysts.

CdZnS



Cu,Ni/CdZnS

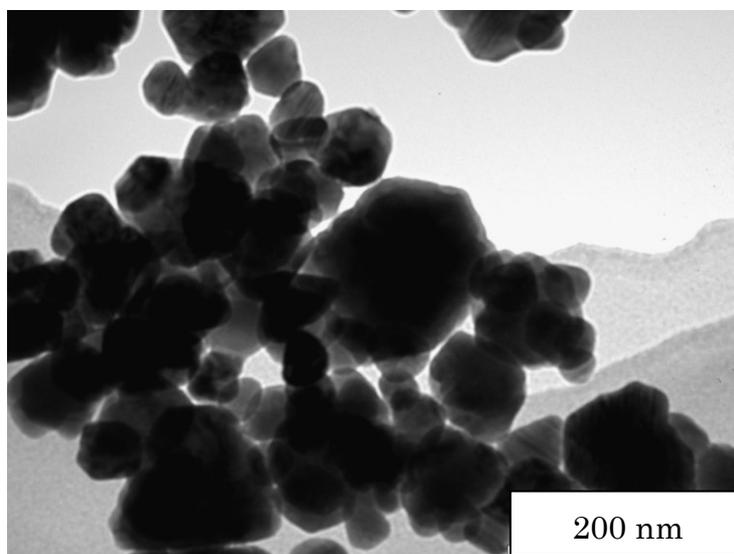


Fig. 3-2-1-3:2 TEM images of photocatalysts.

### 3-2-1-4 UV-vis DRS

各光触媒の光吸収領域を調べるために DRS 測定を行い、その結果を Fig. 3-2-1-4:1 に示した。CdZnS 光触媒の吸収端は 500 nm 付近であった。また、Cu/CdZnS や Cu,Ni/CdZnS の吸収波長が長波長領域にてわずかに増加した。Ni/CdZnS では変化が起こらなかったため、これは Cu の担持に由来すると考えられる。

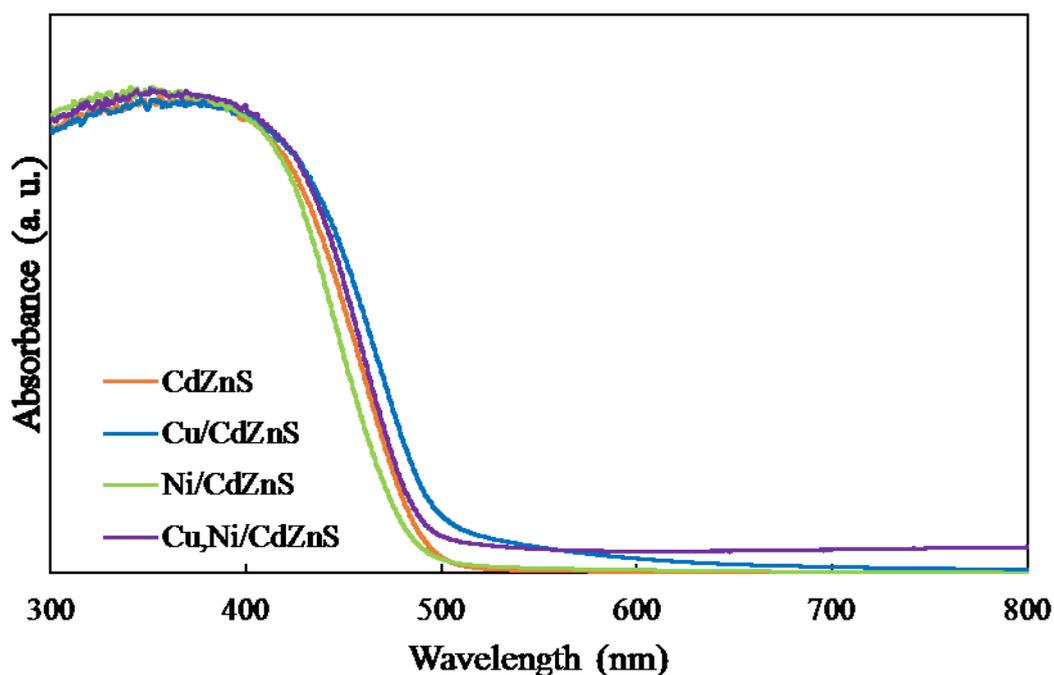


Fig. 3-2-1-4:1 UV-visible spectra of photocatalysts.

Fig. 3-2-1-4:2 に横軸に  $h\nu$ 、縦軸に  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  をとった Tauc-plot を示した。Tauc-plot より各光触媒のバンドギャップエネルギーを得た。バンドギャップエネルギーは Cu/CdZnS が 2.46 eV、Ni/CdZnS が 2.58 eV、Cu,Ni/CdZnS が 2.50 eV であった。Fig. 3-1-1-3:2 より、CdZnS のバンドギャップエネルギーは 2.50 eV であったため、Cu と Ni の担持はバンドギャップエネルギーに対して大きく影響しなかった。

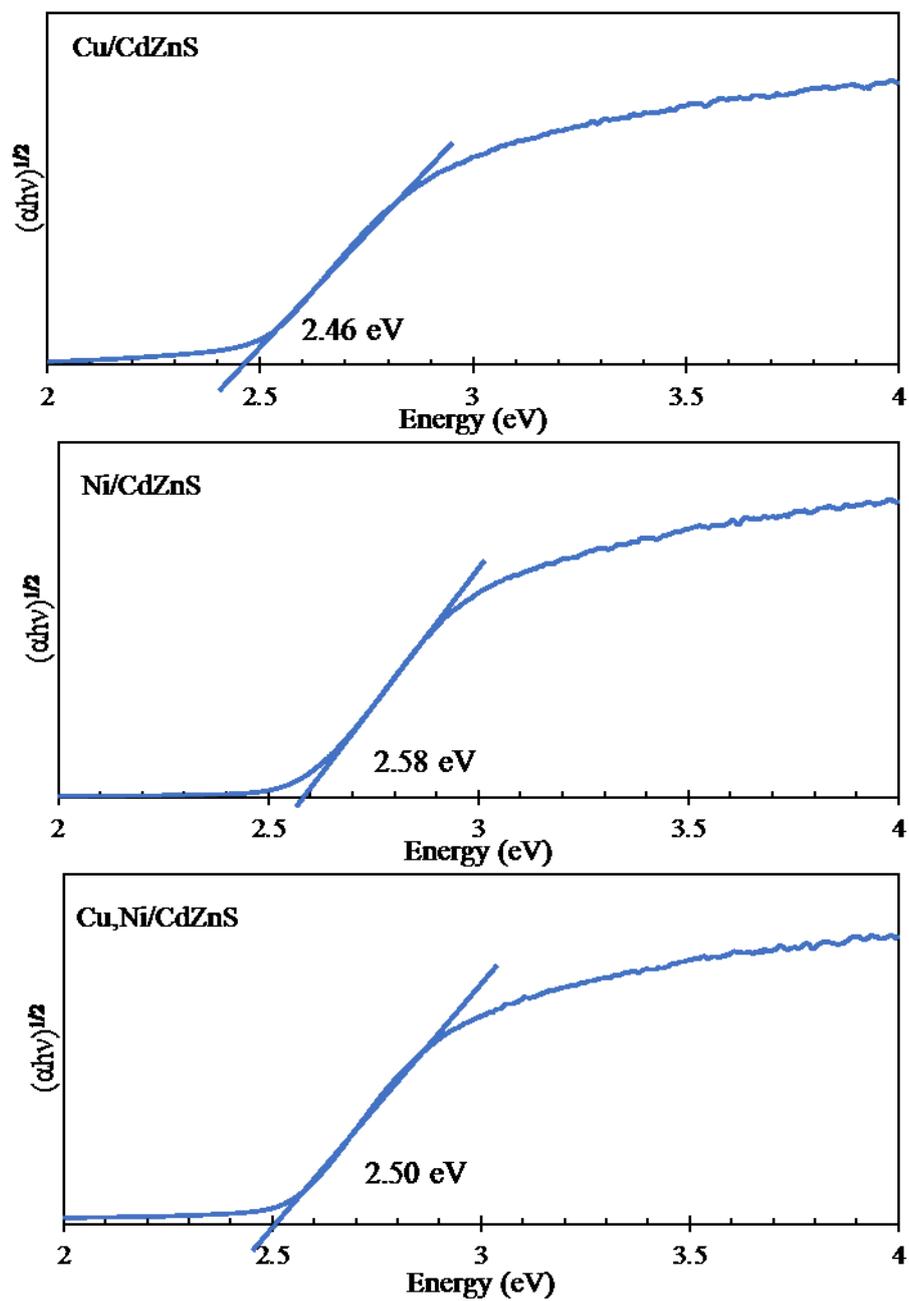


Fig. 3-2-1-4:2 Tauc-plots of photocatalysts.

## 3-2-1-5 VBXPS

VBXPS の結果を Fig. 3-2-1-5:1 に示した。これより、各光触媒の価電子帯位置を求めた。さらに、VBXPS の結果と前述で得られたバンドギャップエネルギーを用いて、各光触媒の価電子帯位置と伝導体位置を求めた。

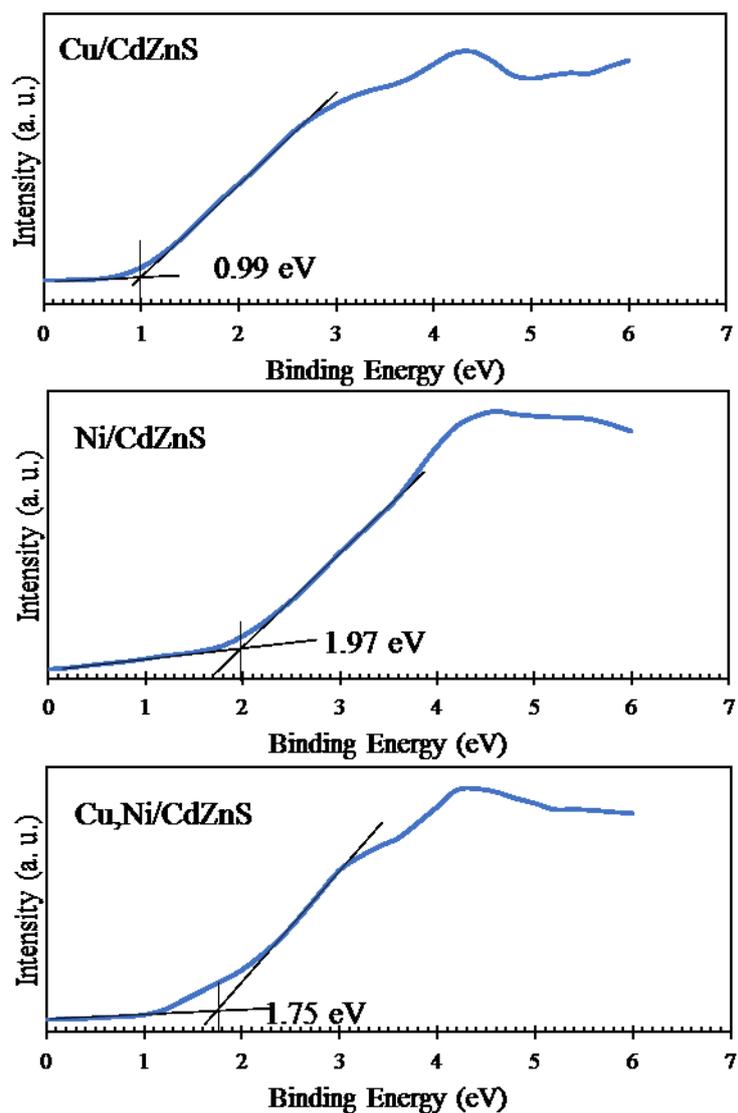


Fig. 3-2-1-5:1 Valence-band XPS spectra of photocatalysts.

得られたバンド構造を Fig. 3-2-1-5:2 に示した。Cu/CdZnS 光触媒の伝導帯位置は、他の光触媒と比較して卑側に位置しており、プロトンの還元にも有利である。しかし、価電子帯位置もより卑側に位置するため、酸化力が低い。一方、CdZnS、Ni/CdZnS、Cu<sub>2</sub>Ni/CdZnS は適切な位置に価電子帯と伝導帯が位置しており、酸化と還元がうまく行われ効率的に反応が進む。

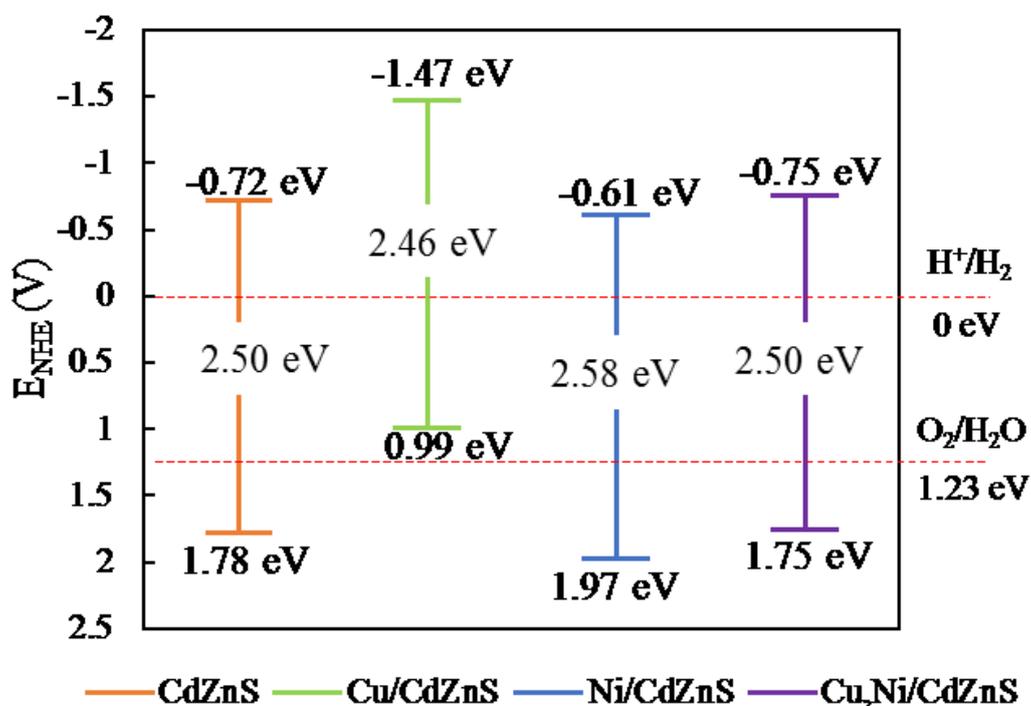


Fig. 3-2-1-5:2 Band structure of photocatalysts.

## 3-2-1-6 PL

Fig. 3-2-1-6 に PL 測定結果を示し、得られた光触媒の欠陥状態を調査した。フォトルミネッセンススペクトルにおいて可視光に典型的な発光体がある。また一般的に、可視光発光は主に触媒中での内因性または外因性の欠陥に関連すると考えられている。助触媒を担持していない CdZnS 光触媒が最も多くの欠陥を含み、一方、Cu/CdZnS の欠陥は最も少なかった。欠陥は電子トラップとして機能する反面、再結合率を高めるため、適切な量の欠陥の導入が必要である。

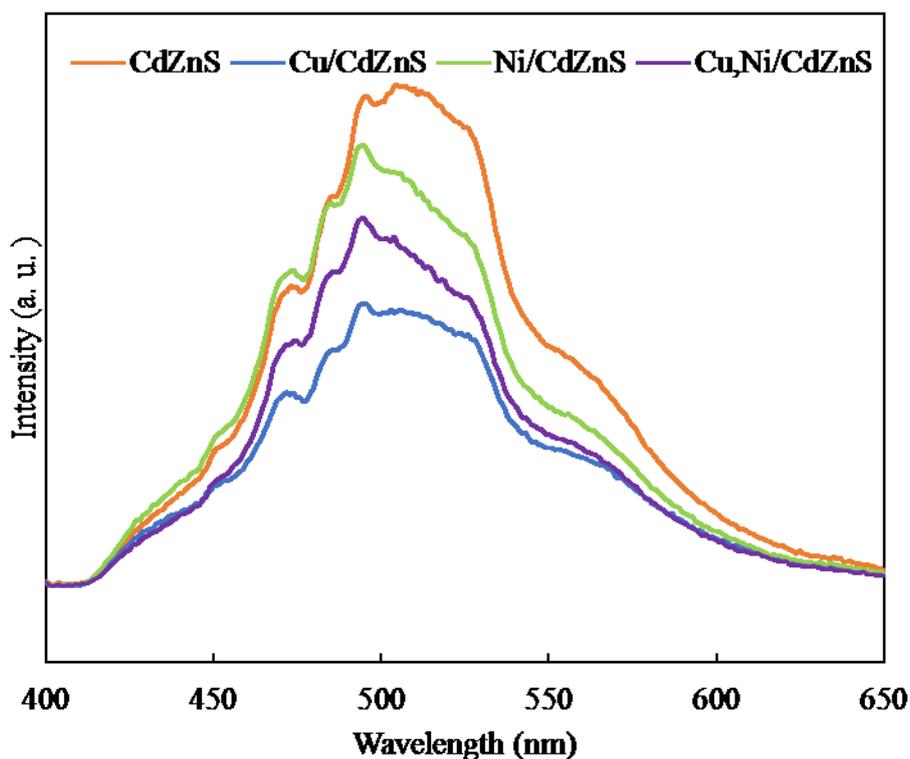


Fig. 3-2-1-6 Photoluminescence spectra of samples.

## 3-2-1-7 窒素吸脱着測定

Table 3-2-1-7 に BET 法による比表面積測定結果を示す。また、Fig. 3-2-1-7 に窒素吸脱着等温線を示し、挿入図に BJH 法によるメソ細孔分布を示した。比表面積結果は Cu と Ni を共担持することにより、わずかに向上した。各触媒よりメソ細孔の存在を示すヒステリシス型がみられた。また、メソ細孔分布は各触媒ともに 25 nm 程度の細孔が多く見られた。

**Table 3-2-1-7 BET results of photocatalysts**

| Photocatalyst            | BET比表面積 全細孔容積 ( $p/p_0=0.990$ ) |                                 | 平均細孔直径 |
|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------|
|                          | [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]  | [ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ] | [nm]   |
| CdZnS                    | 15.684                          | 0.1367                          | 34.855 |
| Cu <sub>2</sub> Ni/CdZnS | 16.837                          | 0.1435                          | 34.084 |

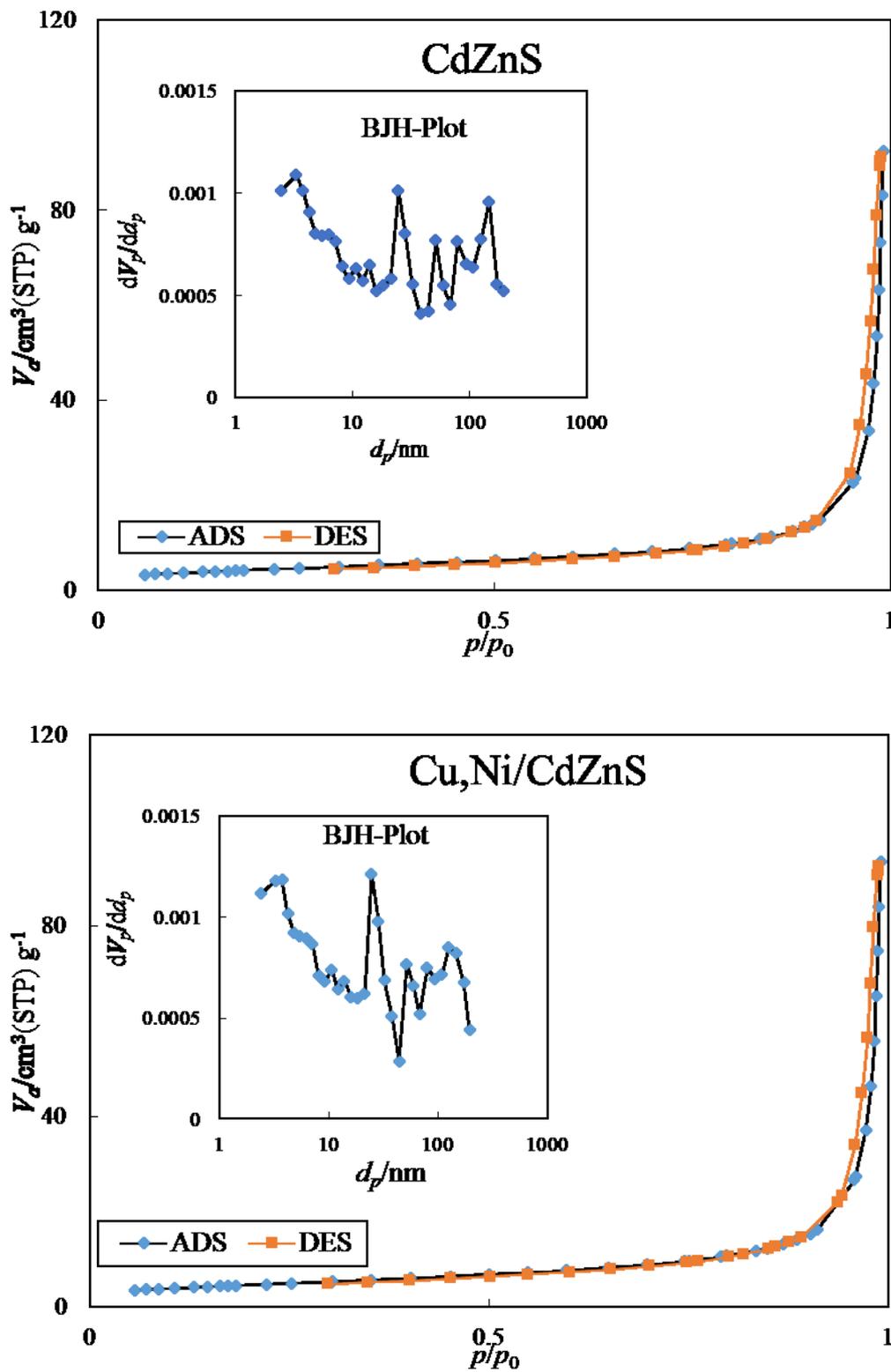


Fig. 3-2-1-7 Adsorption/Desorption Isotherm of samples.  
(inset) BJH-plot of samples.

### 3-2-2 各助触媒担持 CdZnS による水素生成実験

Cu,Ni/CdZnS 光触媒を用いて水素生成実験を行った。比較対象として、Cu/CdZnS、Ni/CdZnS、Pt-CdZnS を用いた。Pt 担持については触媒調製過程ではなく、水素生成実験の際に、犠牲剤とともに加え光析出により担持した。水素生成実験の条件を Table 3-2-2:1 に、結果を Fig. 3-2-2:1 に示した。

調製時に Cu のみを担持した触媒や Ni のみを担持した触媒は、純粋な CdZnS と比較して光触媒活性が低かった。一方 Cu と Ni を共担持した際、高い水素生成量を示し、このことから Cu と Ni を共担持することによる相乗効果を確認できた。また、光析出によって貴金属である白金を担持させた場合、水素生成活性は低下した。

**Table 3-2-2:1 Experimental condition of photocatalytic hydrogen production.**

|                         |   |
|-------------------------|---|
| <b>Photocatalyst</b>    | <b>CdZnS, Cu/CdZnS, Ni/CdZnS, Cu,Ni/CdZnS, Pt-CdZnS</b>                                       |
| <b>Medium</b>           | <b>0.25 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> / 0.35 M Na<sub>2</sub>S 40 mL</b>                     |
| <b>Reactor</b>          | <b>Pyrex glass vessel (volume: 123 mL)</b>  |
| <b>Temperature</b>      | <b>Room Temperature (25°C)</b>  |
| <b>Light source</b>     | <b>xenon lamp ( <math>\lambda \geq 420</math> nm, 4000 <math>\mu</math>W/cm<sup>2</sup> )</b> |
| <b>Irradiation time</b> | <b>5 hours</b>  |
| <b>Analysis</b>         | <b>Gas chromatography (TCD)</b>   |

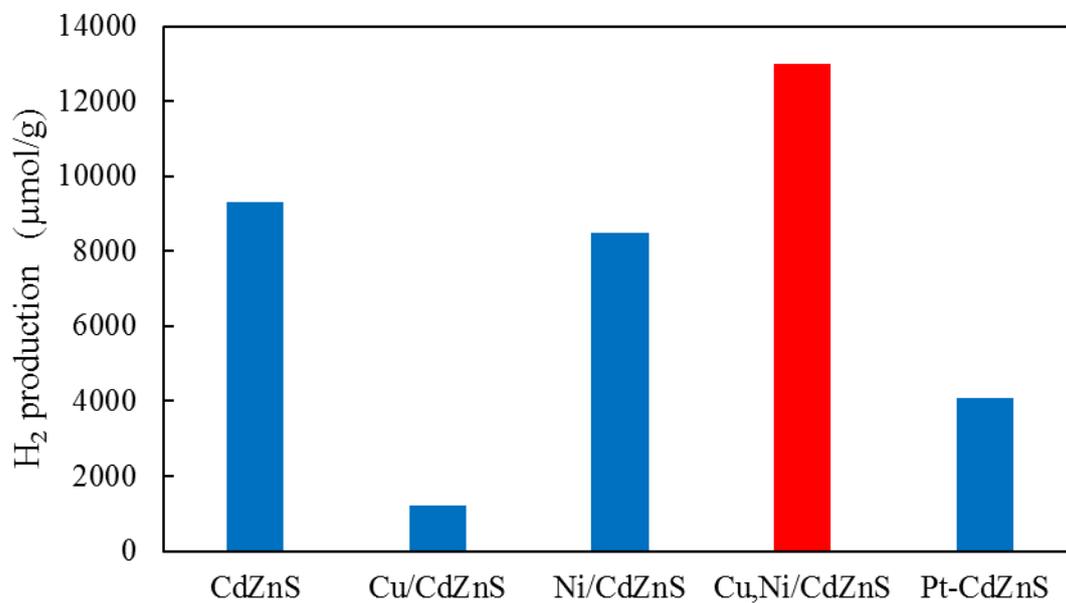


Fig. 3-2-2:1 Photocatalytic hydrogen production.

Pt 担持量の最適化の結果を Fig. 3-2-2:2 に示した。

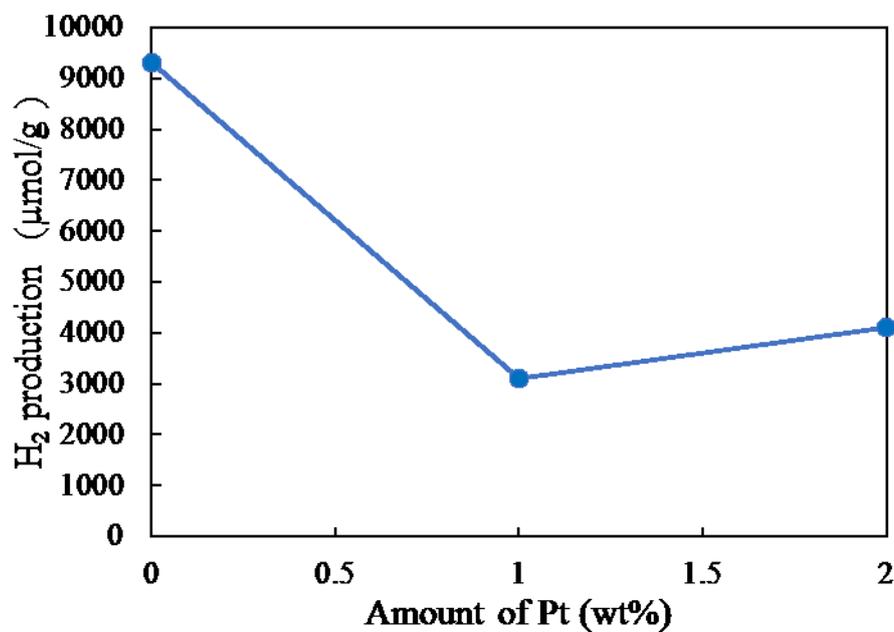


Fig. 3-2-2:2 Photocatalytic hydrogen production.

Cu と Ni による影響をさらに調べるために、Cu : Ni 比や Cu+Ni の担持量についてさらに検討した。Cu : Ni 比を変化させた際の水素生成実験の結果を Fig. 3-2-2:3 に示し、Cu と Ni 合計の担持量を変化させた際の水素生成実験の結果を Fig. 3-2-2:4 に示した。Cu : Ni = 4 : 6 の時に、最も高い水素生成量を示した。Cu と Ni の総量を増やしていくと、初めは光触媒水素生成量も増加したが、CdZnS に対して、1 mol% の時にもっとも高い光触媒水素生成量を示し、それ以降は次第に減少した。これは、過剰な助触媒を担持することによる遮蔽効果により減少したと考えられる。

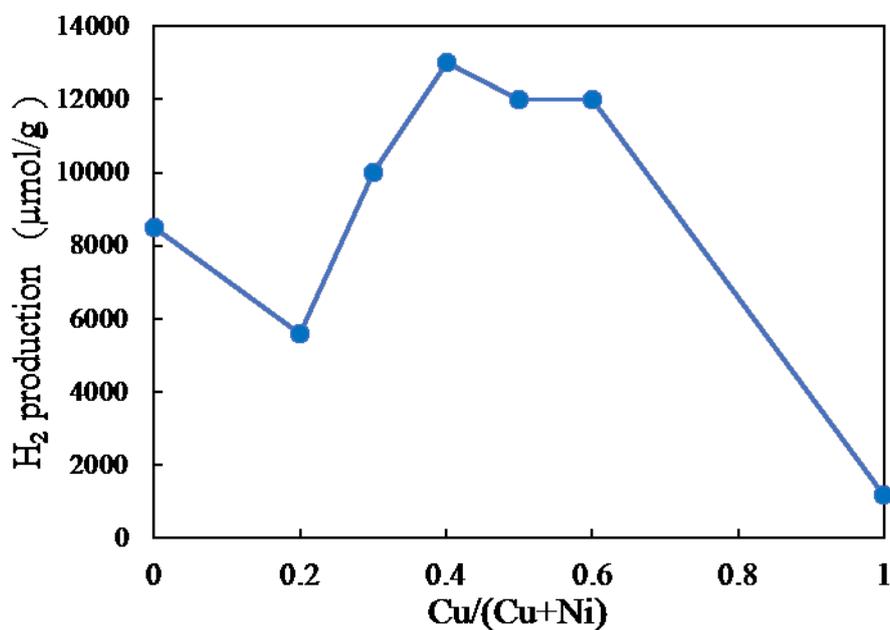


Fig. 3-2-2:3 Photocatalytic hydrogen production.

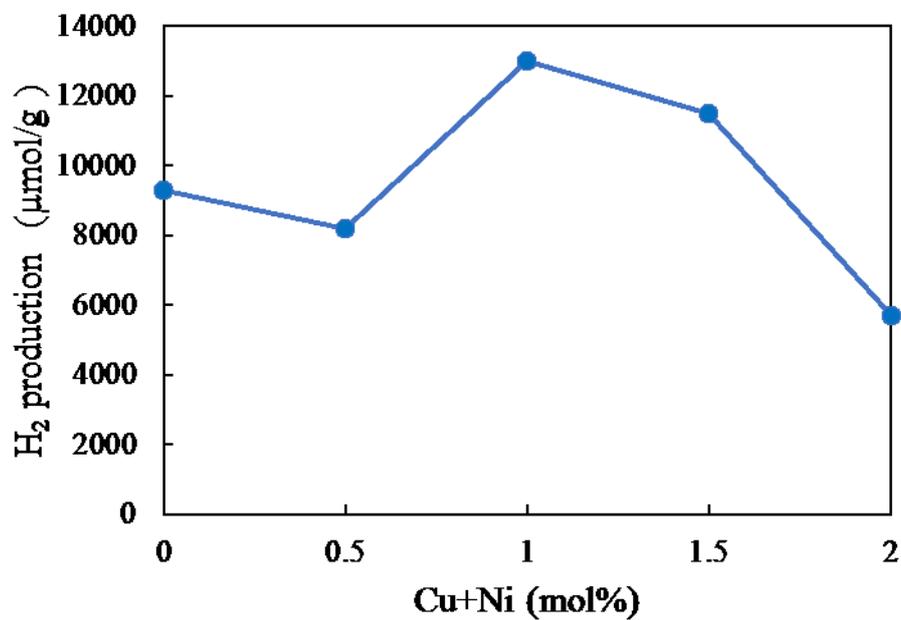


Fig. 3-2-2:4 Photocatalytic hydrogen production.

BET 比表面積を用いて、面積当たりの水素生成量を求め、Table 3-2-2:2 に示した。表面積に関わらず、Cu,Ni/CdZnS 光触媒は水素生成において有利であった。

Table 3-2-2:2 Photocatalytic hydrogen production.

| Photocatalyst | Photocatalytic H <sub>2</sub> production (μmol/g) | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) | 面積当たり水素生成量 (μmol/m <sup>2</sup> ) |
|---------------|---|--------------------------------------|-----------------------------------|
| CdZnS         | 9300  | 15.684                               | 592.96                            |
| Cu,Ni/CdZnS   | 13000   | 16.837                               | 772.11                            |

### 3-3 水熱条件の検討

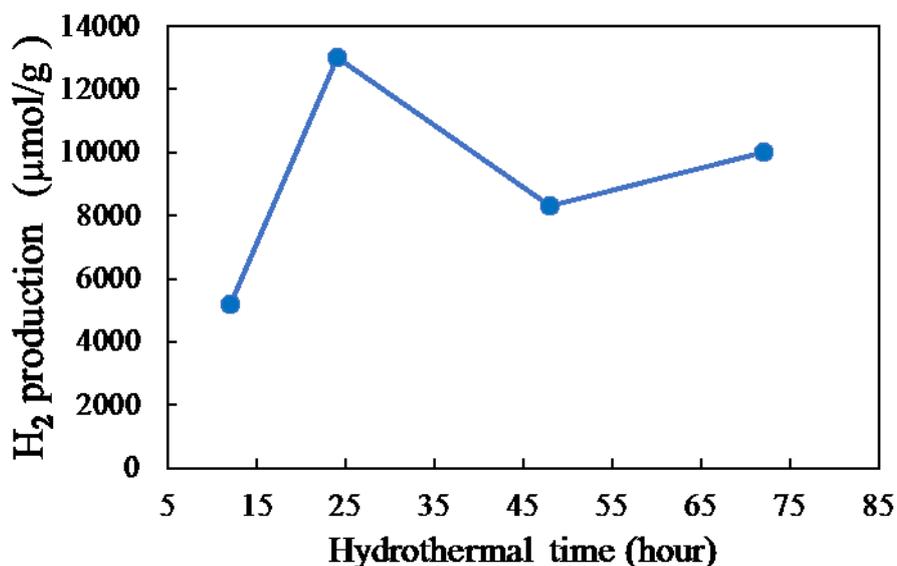
本実験で触媒調製に用いた水熱合成法について、時間と溶媒の検討を行った。

#### 3-3-1 水熱時間の影響

Cu,Ni/CdZnS 光触媒調製過程において、水熱時間の検討を行った。今回、水熱時間を 12 H、24 H、48 H、72 H の 4 通りに変更して検討した。水素生成実験の条件を Table 3-3-1 に、結果を Fig. 3-3-1 に示した。水熱時間が 24 H の際に最も高い光触媒活性を示し、その時の水素生成量は 13,000  $\mu\text{mol/g}$  であった。これは 12 H 水熱合成した光触媒の 2.5 倍の水素生成量であった。

**Table 3-3-1 Experimental condition of photocatalytic hydrogen production.**

|                         |   |
|-------------------------|---|
| <b>Photocatalyst</b>    | <b>Cu,Ni/CdZnS (Hydrothermal time : 12 H ~ 72 H)</b>  |
| <b>Medium</b>           | <b>0.25 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> / 0.35 M Na<sub>2</sub>S 40 mL</b>                               |
| <b>Reactor</b>          | <b>Pyrex glass vessel (volume: 123 mL)</b>  |
| <b>Temperature</b>      | <b>Room Temperature (25°C)</b>  |
| <b>Light source</b>     | <b>xenon lamp (<math>\lambda \geq 420 \text{ nm}</math>, 4000 <math>\mu\text{W}/\text{cm}^2</math>)</b> |
| <b>Irradiation time</b> | <b>5 hours</b>  |
| <b>Analysis</b>         | <b>Gas chromatography (TCD)</b>   |



**Fig. 3-3-1 Photocatalytic hydrogen production.**

### 3-3-2 水熱溶媒の影響

本実験では水熱合成を用いて触媒を合成した。その際の溶媒として、水酸化ナトリウム水溶液と純水を検討した。それぞれの溶媒を用いて、CdZnS と Cu,Ni/CdZnS を水熱合成した。純水を溶媒として合成した光触媒はそれぞれ CdZnS without NaOH、Cu,Ni/CdZnS without NaOH と表記する。

#### 3-3-2-1 各光触媒の特性評価

##### 3-3-2-1-1 XRD

Fig. 3-3-2-1-1 に各触媒の XRD スペクトルを示した。水熱溶媒を純水と水酸化ナトリウム水溶液とで比較した結果、水熱溶媒による結晶相への影響は見られなかった。

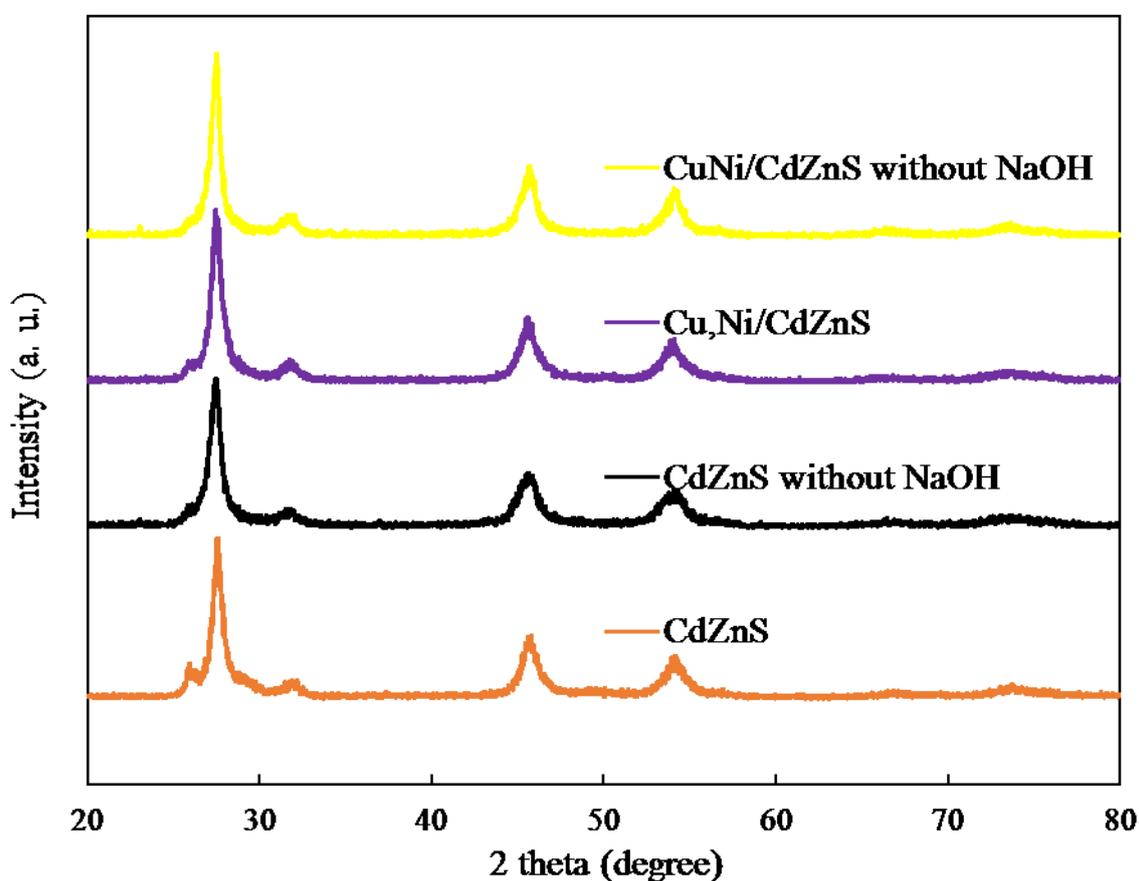


Fig. 3-3-2-1-1 XRD patterns of photocatalysts.

## 3-3-2-1-2 XPS

CdZnS without NaOH 光触媒のナロースペクトルを Fig. 3-3-2-1-2:1 に、サーベイスペクトルを Fig. 3-3-2-1-2:2 に示した。溶媒を変更しても CdZnS 固溶体の形成を確認できた。サーベイスペクトル結果は、溶媒の種類に関わらず不純物が含まれていないことを示した。

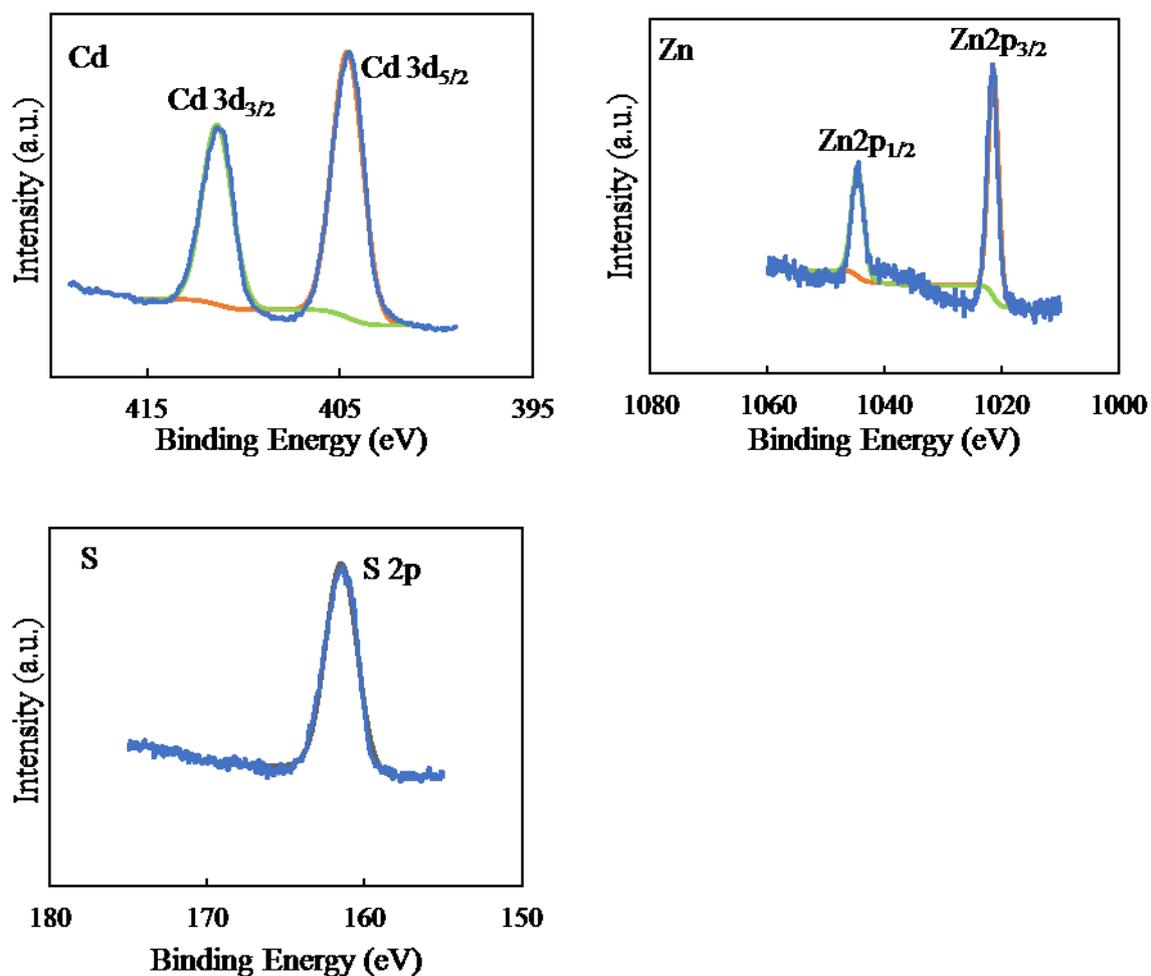


Fig. 3-3-2-1-2:1 XPS narrow spectra of CdZnS without NaOH.

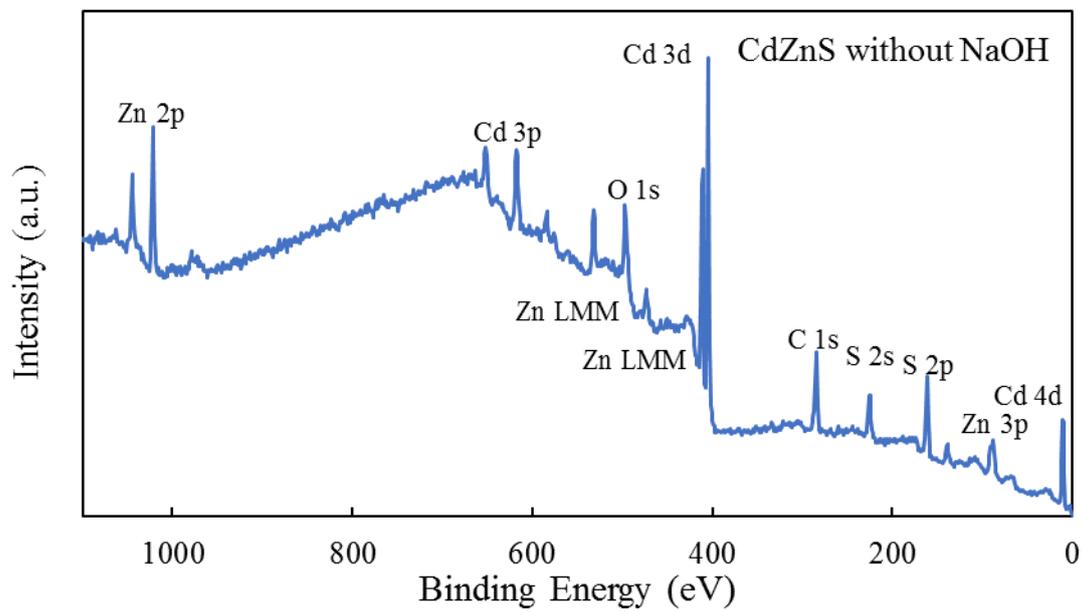
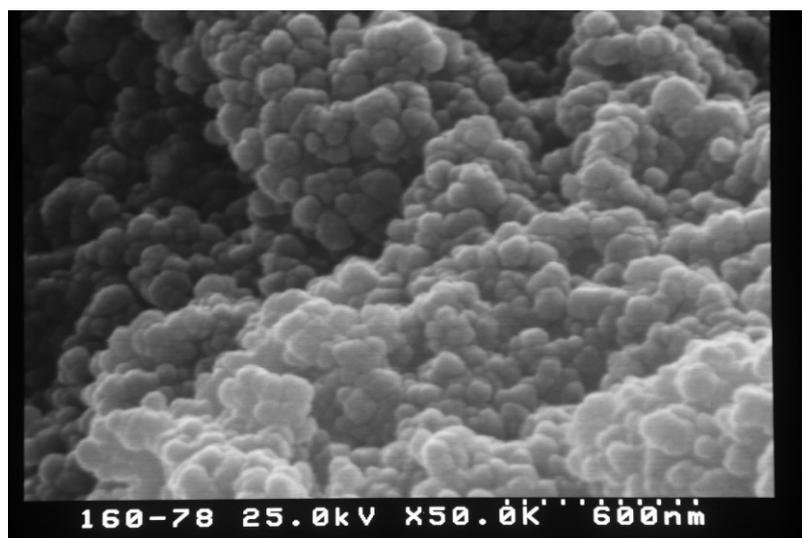


Fig. 3-3-2-1-2:2 XPS survey spectra of CdZnS without NaOH.

### 3-3-2-1-3 SEM

純水を溶媒として合成した試料の SEM 画像を Fig. 3-3-2-1-3 に示し、水熱溶媒による表面形態への影響を調査した。水酸化ナトリウム水溶液を溶媒として用いた場合 (Fig. 3-2-1-3:1) と比較した結果、溶媒による表面形態への影響は見られなかった。

CdZnS without NaOH



Cu,Ni/CdZnS without NaOH

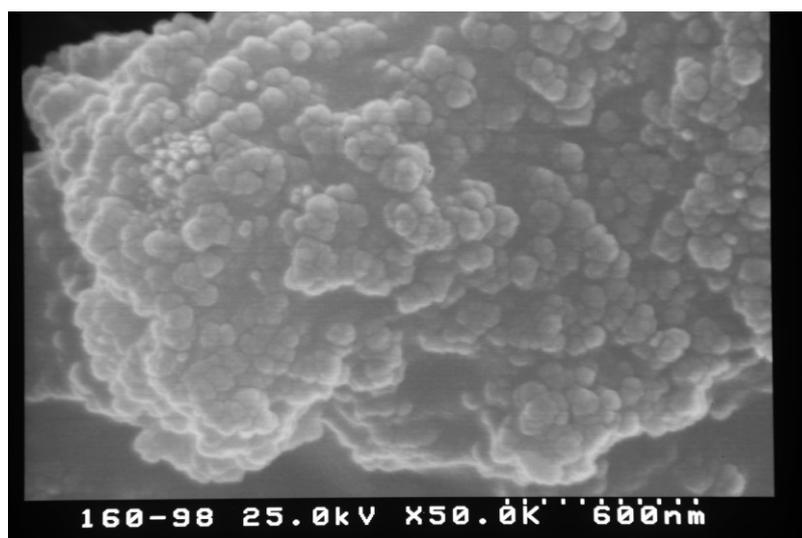


Fig. 3-3-2-1-3 SEM images of photocatalysts.

## 3-3-2-1-4 TEM

光触媒の結晶性や欠陥構造を調べるために、SAED 像や TEM 暗視野像を撮影した。Fig. 3-3-2-1-4:1 に SAED 像を、Fig. 3-3-2-1-4:2 に TEM 暗視野像を示した。SAED 像より、水酸化ナトリウムにより結晶性が悪くなることが示された。また、TEM 暗視野像より水酸化ナトリウムが欠陥を導入することが明らかとなった。



Fig. 3-3-2-1-4:1 SAED images of samples.

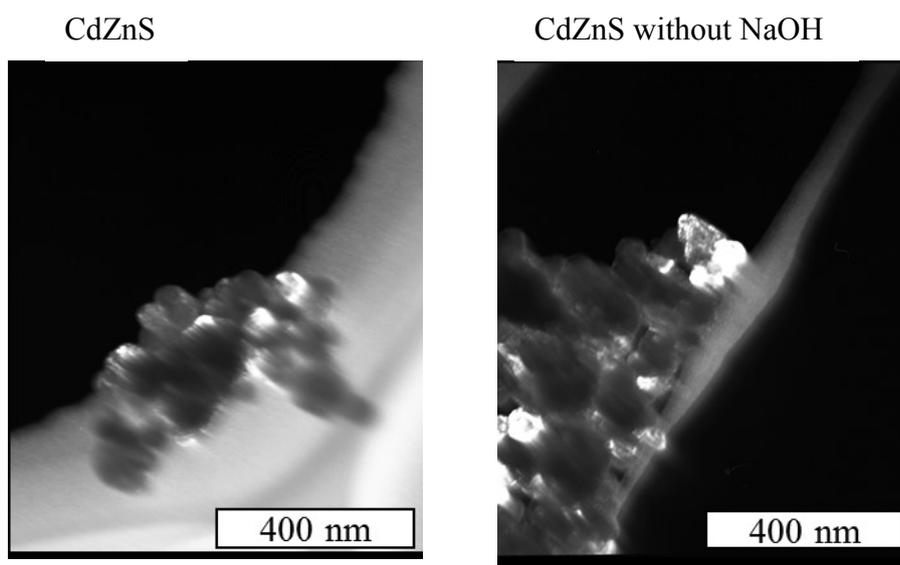


Fig. 3-3-2-1-4:2 TEM dark-field images of samples.

## 3-3-2-1-5 UV-vis DRS

各光触媒の吸収領域を調べるためにDRS測定を行い、その結果をFig. 3-3-2-1-5:1に示した。Cu,Ni共担持により、長波長側の光を利用できることが示された。また、純水を溶媒として合成した際、長波長側においてわずかに光吸収が増加した。

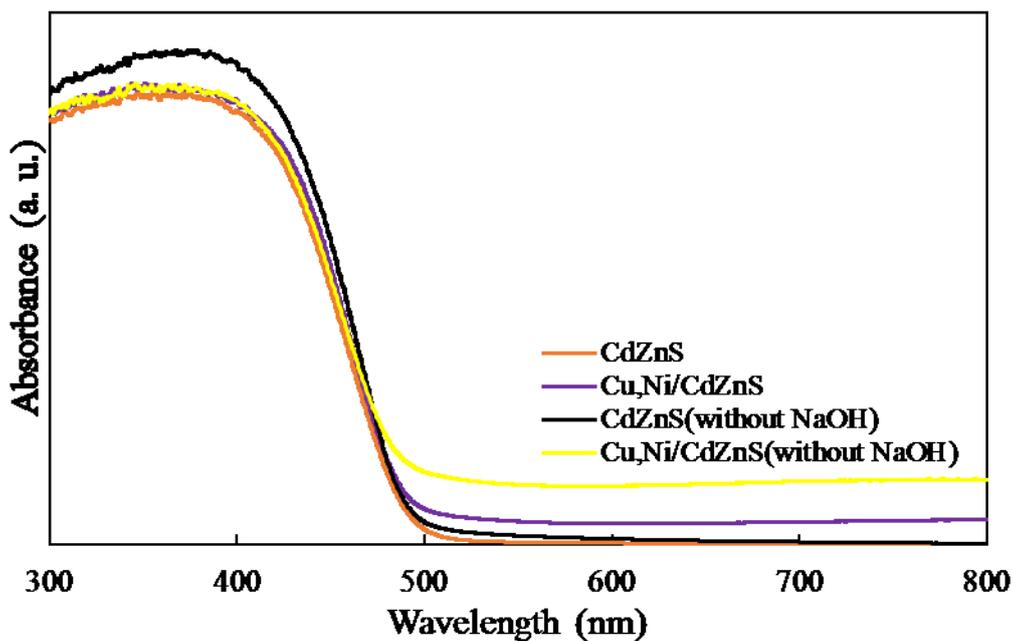


Fig. 3-3-2-1-5:1 UV-visible spectra of photocatalysts.

Fig. 3-3-2-1-5:2 に横軸に  $h\nu$ 、縦軸に  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  をとった Tauc-plot を示した。Tauc-plot より各光触媒のバンドギャップエネルギーを得た。バンドギャップエネルギーは CdZnS without NaOH が 2.52 eV、Cu,Ni/CdZnS without NaOH が 2.50 eV であった。Fig. 3-1-1-3:2 と Fig. 3-2-1-4:2 より、CdZnS と Cu,Ni/CdZnS のバンドギャップエネルギーは共に、約 2.50 eV であったため、水熱溶媒の変更はバンドギャップエネルギーに対して影響を与えなかった。

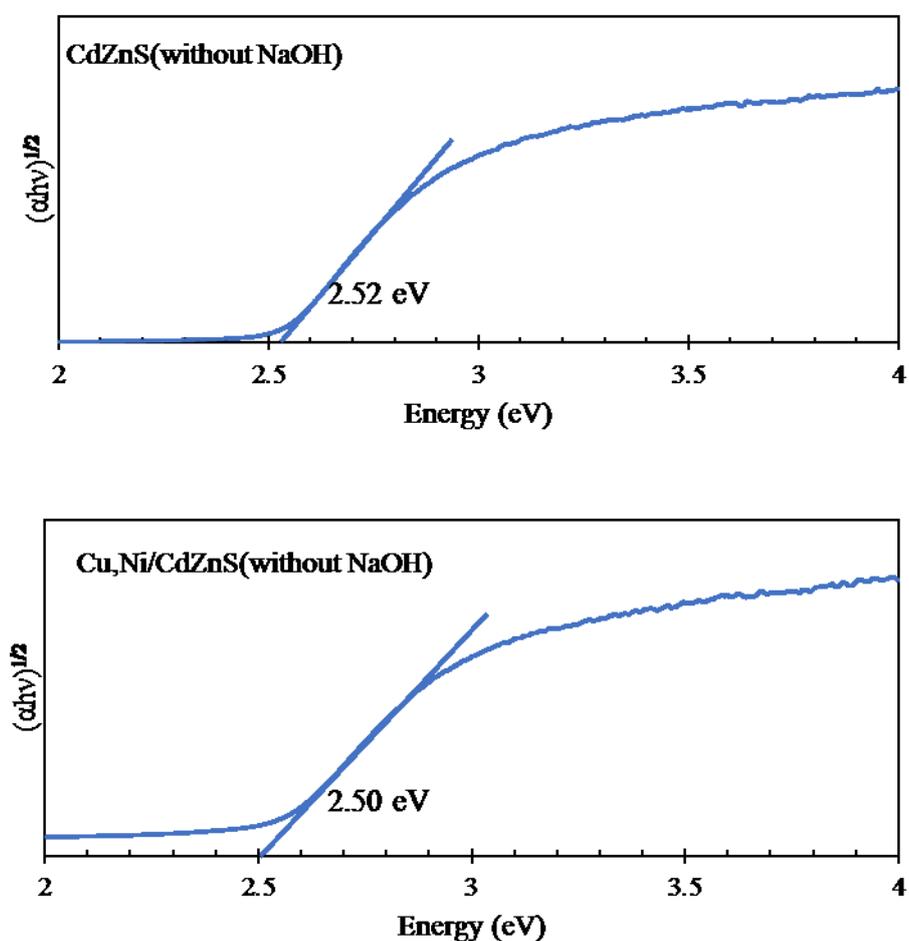


Fig. 3-3-2-1-5:2 Tauc-plots of photocatalysts.

## 3-3-2-1-6 VBXPS

VBXPS の結果を Fig. 3-3-2-1-6:1 に示した。これより、各光触媒の価電子帯位置を求めた。さらに、VBXPS の結果と前述で得られたバンドギャップエネルギーを用いて、各光触媒の価電子帯位置と伝導体位置を求めた。

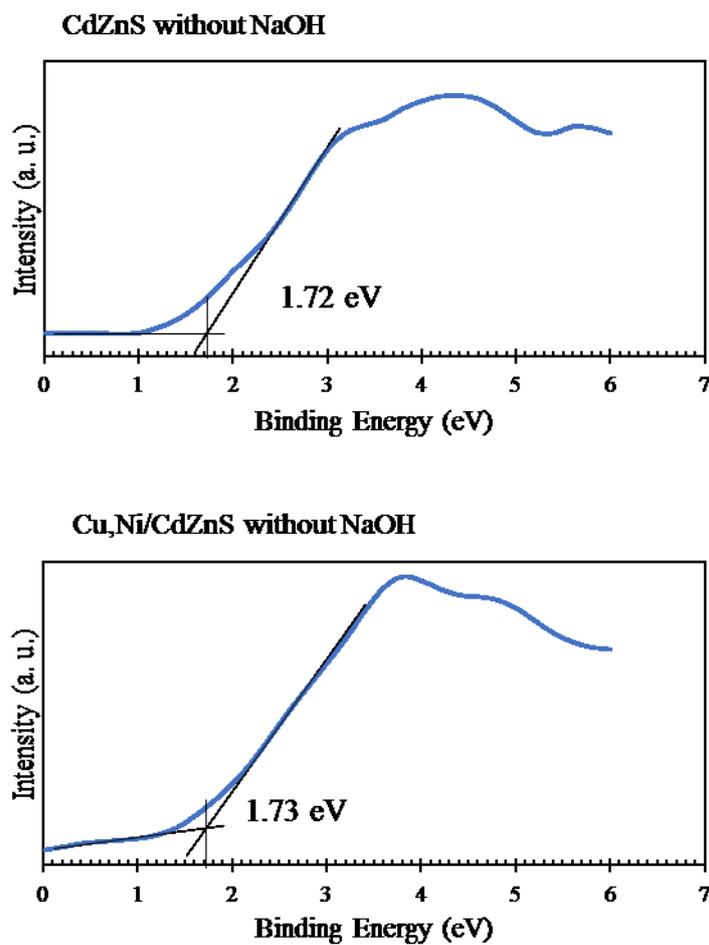


Fig. 3-3-2-1-6:1 Valence-band XPS spectra of photocatalysts.

得られたバンド構造を Fig. 3-3-2-1-6:2 に示した。水酸化ナトリウム水溶液によるバンド構造への影響は見られなかった。また、全ての光触媒において伝導帯と価電子帯が適切な位置にあり、水素生成反応が起こると考えられる。

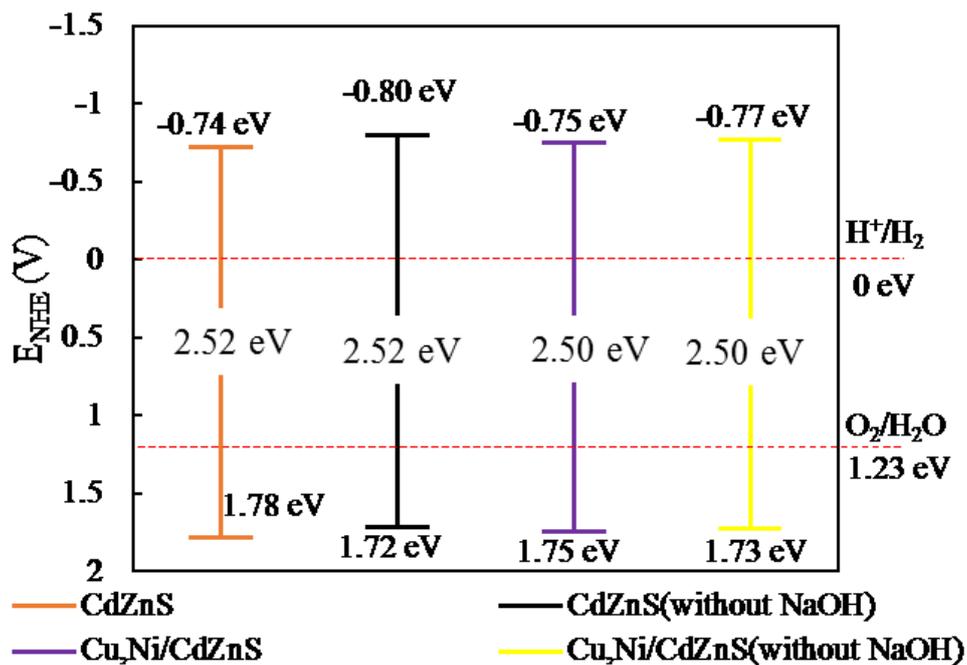


Fig. 3-3-2-1-6:2 Band structure of photocatalysts.

## 3-3-2-1-7 PL

Fig. 3-3-2-1-7に PL 測定結果を示し、得られた光触媒の欠陥状態を調査した。水熱溶媒に水酸化ナトリウム水溶液を用いた CdZnS、Cu<sub>2</sub>Ni/CdZnS 光触媒は多くの欠陥を含んだ。一方、純水を溶媒とした場合、欠陥は少量であった。これらは TEM の結果と一致し、水酸化ナトリウム水溶液が欠陥の導入に有利であることをさらに示した。

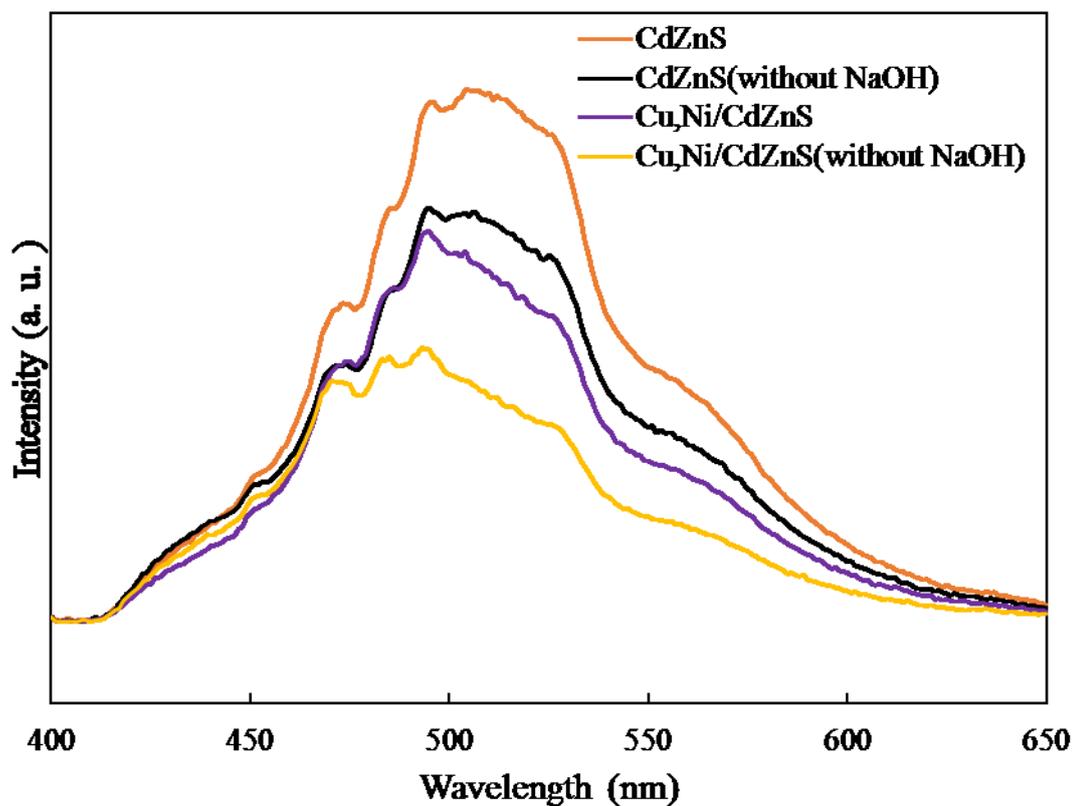


Fig. 3-3-2-1-7 Photoluminescence spectra of samples.

## 3-3-2-1-8 窒素吸脱着測定

Table 3-3-2-1-8 に BET 法による比表面積測定結果を示す。また、Fig. 3-3-2-1-8 に窒素吸脱着等温線を示し、挿入図に BJH 法による細孔分布を示した。S<sub>BET</sub> は、水熱溶媒を純水に変更することでわずかに広がった。また、細孔容積や平均細孔径も大きくなった。細孔分布よりメソ細孔の存在を示すヒステリシス型がみられた。また、メソ細孔分布は 100 nm 程度の細孔が多く見られた。

Table 3-3-2-1-8 BET results of photocatalysts

| Photocatalyst       | BET比表面積                           | 全細孔容積 (p/p <sub>0</sub> =0.990)    | 平均細孔直径 |
|---------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------|
|                     | [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] | [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ] | [nm]   |
| CdZnS               | 15.684                            | 0.1367                             | 34.855 |
| CdZnS(without NaOH) | 16.803                            | 0.2197                             | 52.3   |

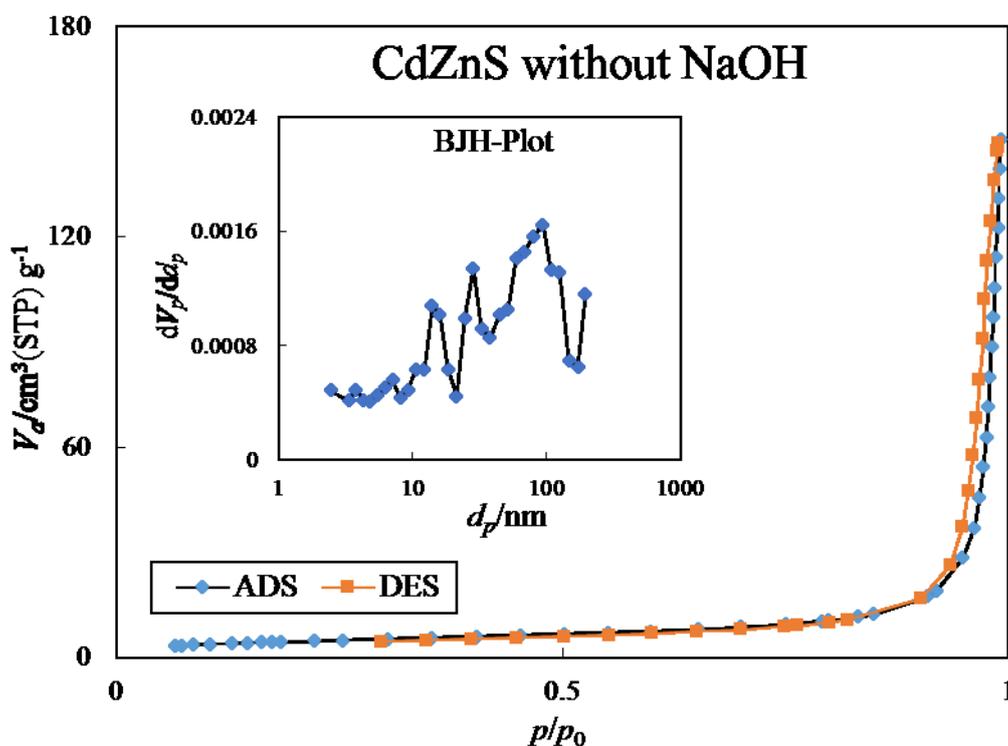


Fig. 3-3-2-1-8 Adsorption/Desorption Isotherm of CdZnS without NaOH.

(inset) BJH-plot of CdZnS without NaOH.

### 3-3-2-2 各光触媒による水素生成実験

各触媒を用いて、水素生成実験を行い、その条件を Table 3-3-2-2:1 に、結果を Fig. 3-3-2-2 に示した。水熱溶媒として水酸化ナトリウム水溶液を使用することによる、光触媒水素生成活性の向上を確認できた。これは助触媒である Cu や Ni の有無に関わらず、水酸化ナトリウム水溶液を溶媒として利用することは有利であった。水酸化ナトリウム水溶液の使用により水熱合成過程で光触媒構造に欠陥が生まれたことに起因すると考えられる。欠陥が電子トラップとして機能することにより、効率的な電荷分離が行われ、水素生成活性が向上した。

**Table 3-3-2-2:1 Experimental condition of photocatalytic hydrogen production.**

|                         |   |
|-------------------------|---|
| <b>Photocatalyst</b>    | <b>CdZnS, CdZnS without NaOH,<br/>Cu<sub>2</sub>Ni/CdZnS, Cu<sub>2</sub>Ni/CdZnS without NaOH</b> |
| <b>Medium</b>           | <b>0.25 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> / 0.35 M Na<sub>2</sub>S 40 mL</b>                         |
| <b>Reactor</b>          | <b>Pyrex glass vessel (volume: 123 mL)</b>  |
| <b>Temperature</b>      | <b>Room Temperature (25°C)</b>  |
| <b>Light source</b>     | <b>xenon lamp (<math>\lambda \geq 420</math> nm, 4000 <math>\mu</math>W/cm<sup>2</sup>)</b>       |
| <b>Irradiation time</b> | <b>5 hours</b>  |
| <b>Analysis</b>         | <b>Gas chromatography (TCD)</b>   |

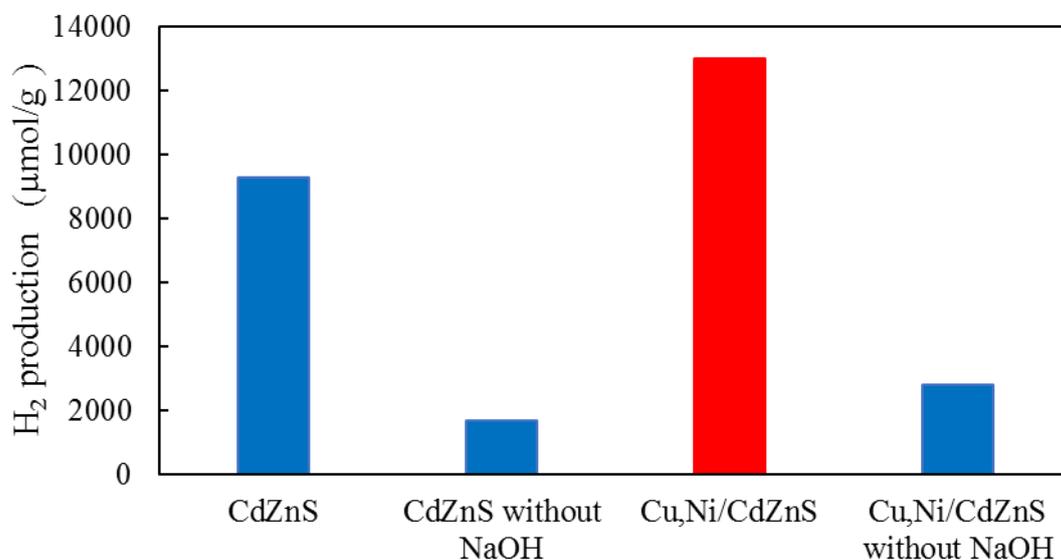


Fig. 3-3-2-2 Photocatalytic hydrogen production.

BET 比表面積を用いて、面積当たりの水素生成量を求め、Table 3-3-2-2:2 に示した。表面積に関わらず、Cu,Ni/CdZnS 光触媒は水素生成において有利であった。

Table 3-3-2-2:2 Photocatalytic hydrogen production.

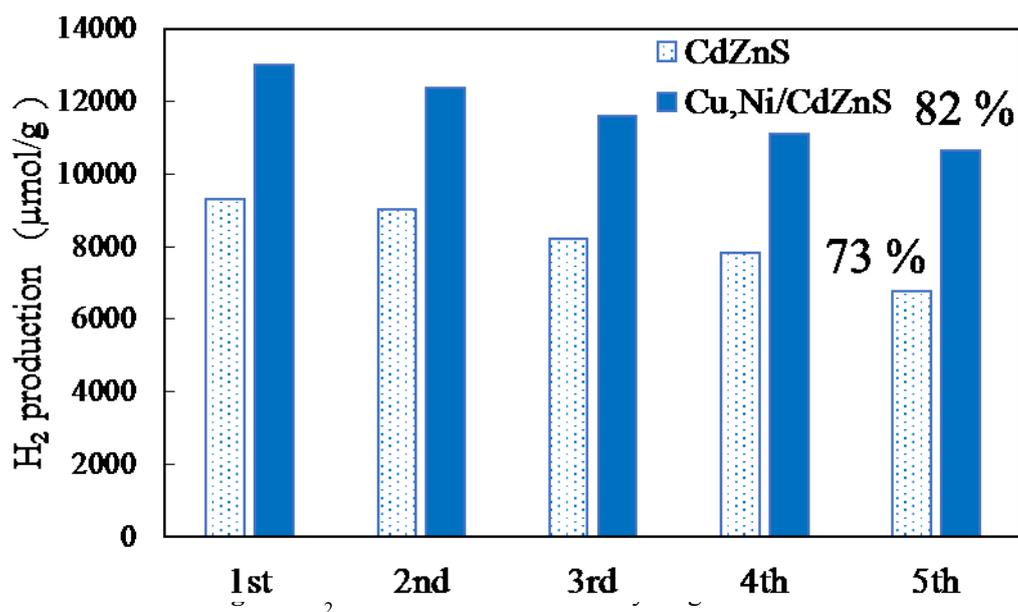
| Photocatalyst      | Photocatalytic H <sub>2</sub> production (μmol/g) | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) | 面積当たり水素生成量 (μmol/m <sup>2</sup> ) |
|--------------------|---|--------------------------------------|-----------------------------------|
| CdZnS              | 9300  | 15.684                               | 592.96                            |
| Cu,Ni/CdZnS        | 13000   | 16.837                               | 772.11                            |
| CdZnS without NaOH | 1700  | 16.803                               | 101.17                            |

## 3-4 長期安定性試験

光触媒の長期安定性試験を行い、その条件を Table 3-4 に、結果を Fig. 3-4 に示した。今回得られた CdZnS 光触媒は 5 時間 5 サイクルの光触媒水素生成実験で、5 サイクル目でも 73% の高い安定性を示した。また、Cu,Ni/CdZnS 光触媒は 82% であり、さらに高い安定性を示した。これより、本触媒は複数回の使用でも非常に安定であると結論付けた。

**Table 3-4 Experimental condition of photocatalytic hydrogen production.**

|                  |   |
|------------------|---|
| Photocatalyst    | CdZnS, Cu,Ni/CdZnS  |
| Medium           | 0.25 M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> / 0.35 M Na <sub>2</sub> S 40 mL |
| Reactor          | Pyrex glass vessel (volume: 123 mL)                                     |
| Temperature      | Room Temperature (25°C)   |
| Light source     | xenon lamp ( $\lambda \geq 420$ nm, 4000 $\mu$ W/cm <sup>2</sup> )      |
| Irradiation time | 5 hours $\times$ 5 cycle  |
| Analysis         | Gas chromatography (TCD)  |



## 3-5 光触媒反応機構

本実験で考えられる主な反応メカニズムを Fig. 3-4 に示す。CdZnS 光触媒にバンドギャップエネルギー由来の波長をもつ光の照射により CdZnS の価電子帯の電子は、伝導帯に励起し、光励起電子とホールを生じる。発生したホールは NiS 上に移動しながら硫化物イオンや亜硫酸イオンを効率的に酸化しプロトンを生成する。また、光励起された電子は CdZnS 光触媒の伝導帯から Cu<sub>2</sub>S に移動しながらプロトンを水素に還元する。

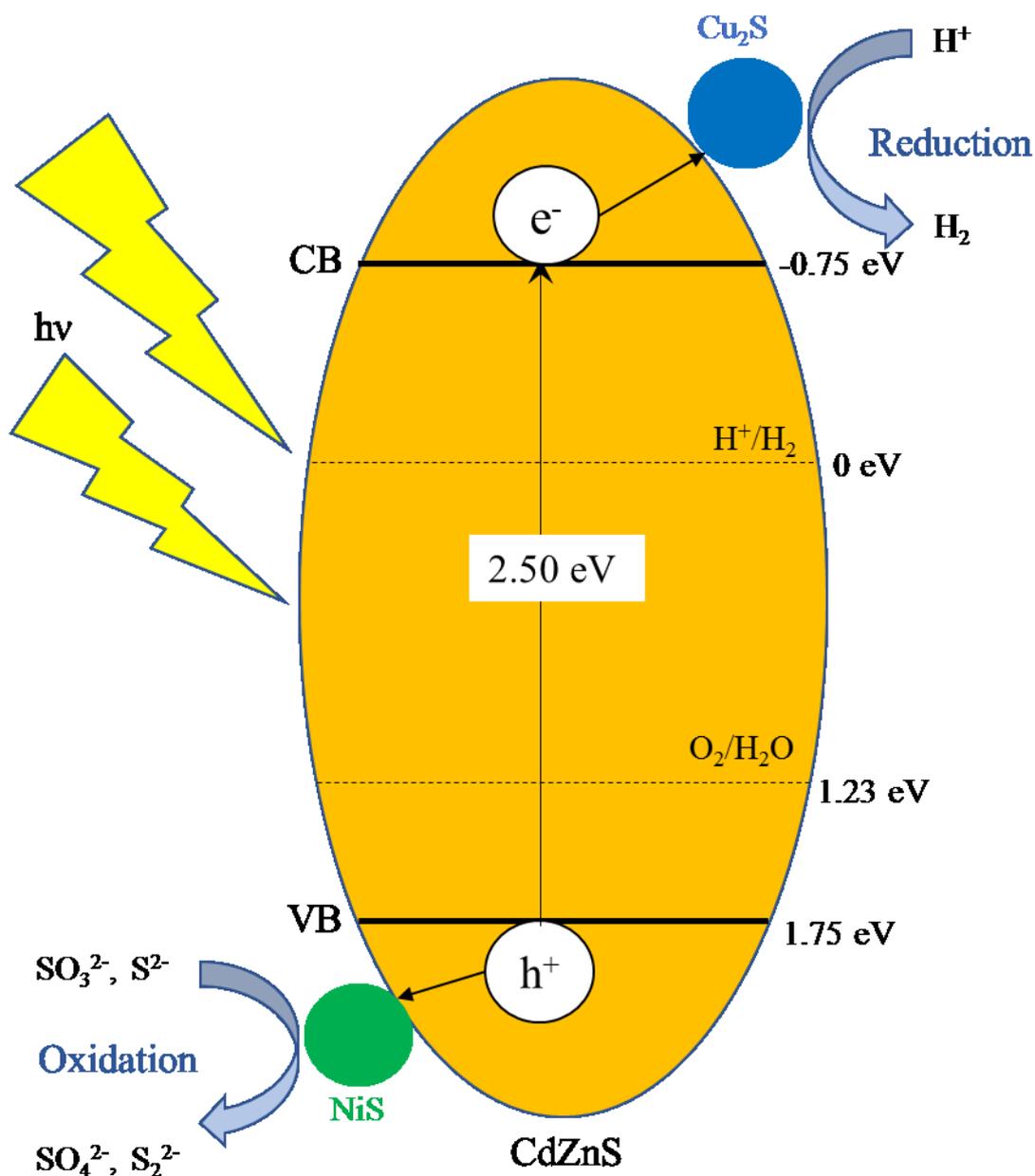


Fig. 3-5 Mechanism of photocatalytic hydrogen production with Cu,Ni/CdZnS.

## 第4章 結論

本研究は、可視光応答性で貴金属助触媒を利用しない Cu,Ni/CdZnS 光触媒を用いた水素生成系について検討を行った。助触媒として Cu と Ni を用い、簡便な水熱法により Cu,Ni/CdZnS 光触媒を首尾よく合成できた。水素生成実験は犠牲剤として Na<sub>2</sub>S+Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> の混合溶媒を用いた。

CdS や ZnS と比較して、CdZnS 固溶体の形成は水素生成活性において有利であり、Cu,Ni 助触媒共担持により光触媒活性はさらに向上した。担持された Cu と Ni の化学種はそれぞれ、Cu<sub>2</sub>S と NiS であった。Cu : Ni=4:6、Cu+Ni=1 mol% の時に、Cu,Ni/CdZnS は最も高い水素生成活性を示した。また、Cu または Ni のみを担持した場合よりも高い水素生成活性であったことから、Cu と Ni を共担持することによる相乗効果を得ることに成功したと考えられる。これは Ni と Cu がそれぞれ、CdZnS 上で酸化・還元サイトとして機能し、電荷移動や電荷分離が高効率化したためと結論付けた。水熱条件について検討を行った結果、水酸化ナトリウム水溶液を溶媒として用い、24 時間の水熱時間で合成を行った際に最も高い水素生成活性を示した。

上記最適条件で合成された 1 mol% Cu,Ni(4:6)/CdZnS 光触媒の水素生成量は 5 時間で 13,000 μmol/g であり、純水を溶媒として合成した CdZnS と比較して約 7.6 倍であった。今回得られた Cu,Ni/CdZnS 光触媒は 5 時間照射で 5 サイクル使用しても高い水素生成活性を示し、安定に水素を生成できることが分かった。

本研究で開発した可視光応答性 Cu,Ni/CdZnS 光触媒は、水素社会の実現に向けて、大きく貢献できる可能性を示した。

## 本研究に関連した発表

1. “Photocatalytic H<sub>2</sub> production with Cu, Ni-codoped Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S”, J. Sakamoto, H. Katsumata, T. Suzuki, M. Furukawa, S. Kaneco, The 7th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU, FP-47 (2017)
2. “Photocatalytic H<sub>2</sub> production with Cu, Ni-codoped Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S”, J. Sakamoto, H. Katsumata, T. Suzuki, M. Furukawa, S. Kaneco, IUPAC 13th International Conference on Novel Materials and their Synthesis, E-071 (2017)
3. “Cu,Ni-doped Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S 光触媒を用いた水素生成法の開発”, 坂本 惇平, 勝又 英之, 立石 一希, 古川 真衣, 金子 聡, 第 48 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 1K04 (2017)
4. “Cu,Ni/CdZnS 光触媒を用いた水素生成法の開発”, 坂本 惇平, 勝又 英之, 立石 一希, 古川 真衣, 金子 聡, 日本分析化学会 第 67 年会, PR0408 (2018)
5. “CdZnS の可視光水素生成による光触媒活性評価”, 坂本 惇平, 勝又 英之, 立石 一希, 古川 真衣, 金子 聡, 第 49 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 1B03 (2018)
6. “Photocatalytic hydrogen generation over CdZnS under visible light”, J. Sakamoto, H. Katsumata, I. Tateishi, M. Furukawa, S. Kaneco, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018, P1-09 (2018)

## 参考文献

“An Efficient Noble-Metal-Free Photocatalyst for Visible-Light-Driven H<sub>2</sub> Evolution: Cu/Ni-Codoped Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S Nanoplates”

Yanjie Hao, Shi-Zhao Kang, Xing Liu, Xiangqing Li, Lixia Qin, and Jin Mu  
*ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5 (2017) 1165–1172

“A non-noble metal MoS<sub>2</sub>–Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S photocatalyst with efficient activity for high H<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation”

Shaojian Zhao, Junjian Huang, Qiuyue Huo, Xiaozhou Zhou and Weixia Tu  
*J. Mater. Chem. A*, 4 (2016) 193–199

“Artificial Photosynthetic Z-scheme Photocatalyst for Hydrogen Evolution with High Quantum Efficiency”

Hong-Li Guo, Hong Du, Yi-Fan Jiang, Nan Jiang, Cong-Cong Shen, Xiao Zhou, Ya-Nan Liu, and An-Wu Xu  
*J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 107–114

“Highly efficient sustainable photocatalytic Z-scheme hydrogen production from an  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> engineered ZnCdS heterostructure”

M. Imran, Ammar Bin Yousaf, Peter Kasak, Akif Zeb, Syed Javaid Zaidi  
*Journal of Catalysis*, 353 (2017) 81–88

“Synergistically enhanced photocatalytic hydrogen evolution performance of ZnCdS by co-loading graphene quantum dots and PdS dual cocatalysts under visible light”

Fang Wang, Yanhong Su, Shixiong Min, Yanan Li, Yonggang Lei, Jianhua Hou  
*Journal of Solid State Chemistry*, 260 (2018) 23–30

“Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production activity of CdZnS with stacking faults structure assisted by ethylenediamine and NiS”

Meiqing Chen, Pingxiao Wu, Yajie Zhu, Shanshan Yang, Yonghong Lu, Zhang Lin  
*International journal of hydrogen energy*, 43 (2018) 10938-10949

“Fabrication of Hollow Mesoporous CdS@TiO<sub>2</sub>@Au Microspheres with High Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution from Water under Visible Light”

Wei Yuan, Zhen Zhang, Xiaoling Cui, Huarong Liu, Chen Tai, and Yuanrui Song  
*ACS Sustainable Chem. Eng.*, DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01787 (2018)

“Self-Templated Synthesis of Nanoporous CdS Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light”

Ningzhong Bao, Liming Shen, Tsuyoshi Takata, and Kazunari Domen

*Chem. Mater.*, 20 (2008) 110-117

水素エネルギー利用技術

大角 泰章 (2002)

水素エネルギー最前線

文部科学省 科学技術政策研究所 (2003)

水素エネルギー入門

ジョン・O' M. ボックリス, T. ネジヤット・ヴェズイログル, フラノ・バーバー (2003)

光が関わる触媒化学

日本化学会 (1994)

トコトンやさしい光触媒の本

峠田 博史 (2002)

電気化学測定法 (下)

藤嶋 昭, 相澤 益男, 井上 徹 (1984)

『最新光触媒技術』

安保 正一, 森実 敏倫, 青江 輝雄, 乾 智行, 加藤 薫一, 野村 英司,

峠田 博史(2004)

## 謝辞

本研究を行うにあたり、終始熱心に御指導並びにご教授を賜りました金子聡教授、勝又英之准教授、立石一希助教、古川真衣技術員に厚く御礼申し上げます。

また、公私共にお世話になり、御指導して下さった **Jahida Binte Islam** 氏、松田隼門氏、楊智斌さん、植本尚貴さん、岡田拓美さん、加藤亮太さん、楠木りさ子さん、辻本駿弥さん、東史哉さんに感謝申し上げます。

また、共に研究室生活を過ごし、研究室を常に明るく楽しくしてくれた、研究室の同期方々に。

最後に学生生活を送るにあたり、ご支援していただき、温かく見守ってくれた両親に深く感謝申し上げます。