

平成 30 年 5 月 24 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05642

研究課題名(和文) 可視光水分解のためのナノ構造制御された臭化銀/リン酸銀薄膜光アノード電極の開発

研究課題名(英文) Development of nanostructural controlled silver bromide/silver phosphate thin films as a photo-anode for water splitting under visible-light

研究代表者

勝又 英之 (Katsumata, Hideyuki)

三重大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10335143

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)：本研究では、Ag板表面上を過酸化水素によって直接酸化させることで薄膜状のAg<sub>3</sub>P<sub>0</sub>4を容易に合成することができた。合成過程でPVPを添加することでAg<sub>3</sub>P<sub>0</sub>4粒子が立方体構造を示した。またAg<sub>3</sub>P<sub>0</sub>4薄膜を光電極として用いた光電気化学的実験を行い、120分の光照射下で1.1 V vs. Ag/AgClでは45.7 μmolの水素が生成された。以上の結果より、本研究で開発したAg<sub>3</sub>P<sub>0</sub>4薄膜は高い光触媒活性を有し、光電極として利用できる可能性を見出した。今後さらに研究が進展すれば、太陽光水素製造のための高効率半導体光電極としての実用的な応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：A facile and efficient process for the large-scale synthesis of Ag<sub>3</sub>P<sub>0</sub>4 cube structures thin films exposed with {100} facets was prepared by the direct oxidation of Ag foils with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at room temperature. The photoelectrochemical performance of the thin film electrodes for water splitting that took place in Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> aqueous solution was strongly dependent on the polyvinylpyrrolidone concentration used for the direct oxidation process. The photo-anode exhibited the bandgap of 2.2 eV and high photocatalytic efficiency, as well as an incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) of 57%, for the photoelectrochemical oxidation of water.

研究分野：環境化学

キーワード：リン酸銀薄膜 ナノ構造制御 光アノード 水分解 可視光応答 光触媒

## 1. 研究開始当初の背景

近年、エネルギーの大量消費に伴い、CO<sub>2</sub>発生量の増加による地球温暖化や化石資源の枯渇が深刻な問題となっている。これらの環境とエネルギーの問題を解決するために、太陽光エネルギーの積極的な利用が求められており、特に近年では、変換したエネルギーを貯蔵するという観点から、光触媒や光電気化学セルを用いた水の直接分解による水素製造が注目されている。光電気化学的水の光分解はTiO<sub>2</sub>が代表的であり、水の光分解の反応条件下においても安定であるが、バンドギャップが大きく紫外光にしか応答しないため、太陽光エネルギーの変換効率は低い。

一方、酸化タングステンが可視光応答光触媒として注目され、近年においてタングステン基板上に酸化タングステンナノプレートが成長させ、それを光電気化学的水分解のための光アノードとして応用された。しかし、酸化タングステンは460 nm程度の光までしか吸収できず、太陽エネルギーの有効活用のためには、さらに長波長域で応答する光触媒が望まれる。その点を克服できる光触媒がリン酸銀である。リン酸銀は<540 nmで可視光応答性を示し、さらに水の光触媒的酸化による酸素生成反応を比較的高い量子収率で進行できることが報告されている。しかし、リン酸銀は光触媒反応過程において金属銀への自己還元が生じてしまい、極めて安定性に乏しいことが実用化への妨げとなっている。

ナノ構造制御は高結晶性と高比表面積の両立ができ、その結果、吸収光子の利用効率の向上を期待できる。また、結晶形態制御されたナノ結晶子をマイクロメートルスケールで集積化することによって、光電極としての性能向上が可能である。こうした背景の中、研究代表者らは銀基板上にナノ構造が制御されたリン酸銀薄膜の簡便な合成法に成功した。上述のようにリン酸銀は酸化タングステンよりもより長波長域の光を有効に使用できるため、高効率な光アノードとして応用できる可能性がある。また、研究代表者らはリン酸銀に少量の臭化銀を担持させることで、その光触媒活性を向上させることが出来ると共にその安定性を劇的に向上させることが出来ることを見出した。以上の研究成果を受け、銀基板上にナノ構造を制御した臭化銀担持リン酸銀薄膜を光アノードとして応用し、高効率な可視光水分解を達成することを考えた。

## 2. 研究の目的

本研究では、銀基板上にナノ構造が制御された臭化銀担持リン酸銀結晶が成長した水分解に対し、高効率な光アノード電極の設計を目的とする。実用化に際しての課題である

- ・可視光エネルギー変換効率の飛躍的向上
- ・光アノード電極としての安定性向上(定常的な水素生成)

を克服し、これまでに例のない新規光アノ

ド電極の創製を行うことを目的とした。

## 3. 研究の方法

リン酸銀薄膜は、ポリビニルピロリドン(PVP)溶液中で銀板をH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>で酸化させることで調製した。リン酸源には、リン酸二水素ナトリウムを用いた。また、XRD, XPS, DRS, SEM, PL スペクトルなどの測定を行い、物性を確認した。水の光電気分解実験では、三極セルを用い、電解質にはリン酸水素二ナトリウム、対極には白金、参照電極には飽和塩化カリウム銀-塩化銀電極を用いた。

## 4. 研究成果

調製した薄膜のX線回折(XRD)測定を行った。薄膜の回折パターンはAg<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の標準データ(JCPDS 06-0505)と十分に一致し、体心立方構造であった。38.3, 44.4, 64.5, 77.5°でAgの回折ピークが見られたが、これは基板のAg板に起因するものであると考えられる。Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>薄膜の形態を確認するため、SEM観察を行った。PVPを加えずに合成したリン酸銀は不均一な形態であったが、PVPを加えて合成したリン酸銀は立方体の構造をしており、粒径は約40-80 nmであった。また、薄膜の断面観察を行った結果、薄膜の膜厚は約1.5 μmであった。また拡散反射スペクトル(DRS)測定より、約520 nmで光の吸収端が見られ、バンドギャップエネルギーは2.20 eVと概算された。その他、フーリエ変換赤外分光法(FT/IR)やX線光電子分光スペクトル(XPS)測定により、Ag基板上にAg<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>が合成できていることを確認した。

本研究の光電気化学の実験において、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>薄膜調製時に添加するPVPの濃度と得られる電流密度の値との相関性を調査し、最適濃度の検討を行った。PVP濃度が増加すると光電流密度の値も増加し、0.8 Mで最も高い値が得られた。しかしそれ以上PVP濃度が増加すると光電流密度の値は減少した。添加したPVPの濃度が0.8 M、印加電圧が0.8 V vs. Ag/AgClの時、約1.0 mA/cm<sup>2</sup>の光電流密度の値が得られ、PVPの濃度が0 M、印加電圧が0.8 V vs. Ag/AgClの時の光電流密度の値(0.72 mA/cm<sup>2</sup>)と比較して約1.4倍高かった。分光感度(IPCE: Incident Photon to Current Efficiency)は、入射した光(単色光)のうち光電流に変換された割合を示すものであり、光電極の光電変換特性を決定する上で極めて重要である。0.8, 1.0, 1.1 V vs. Ag/AgClの時、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>薄膜光電極に各波長の単色光を照射した場合のIPCEを測定した。印加電圧が増加すると各波長でのIPCEの値も増加した。1.1 V vs. Ag/AgClの印加電圧で340 nmの単色光照射下においては、約57%のIPCEの値が得られた。また、IPCEは可視紫外吸収スペクトルと類似した形となり、約520 nm付近から立ち上がりが見られた。この結果より、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>薄膜光電極が光エネルギーを効率的に電気エネルギーに変換できていることが

判明した。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  薄膜光電極を用いた光電気化学的実験で生じる水素の生成量を調査した。印加電圧が増加すると水素生成量も増加した。40 分の光照射下で 0.8 V vs. Ag/AgCl では 8.1  $\mu\text{mol}$ 、1.0 V vs. Ag/AgCl では 14.6  $\mu\text{mol}$ 、1.1 V vs. Ag/AgCl では 19.5  $\mu\text{mol}$  の水素が生成された。40 分までは 100% のファラデー効率と仮定した時に測定される光電流値から計算した水素生成量とほぼ一致した。40 分間  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  薄膜光電極に光を照射しても光電流密度の値は一定であった。さらに、光照射時間を 120 分とすると、0.8 V vs. Ag/AgCl では 16.2  $\mu\text{mol}$ 、1.0 V vs. Ag/AgCl では 34.2  $\mu\text{mol}$ 、1.1 V vs. Ag/AgCl では 45.7  $\mu\text{mol}$  の水素が生成した。

本研究では、Ag 板表面上を過酸化水素によって直接酸化させることで薄膜状の  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  を容易に合成することができた。合成過程で PVP を添加することで  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  粒子が立方体構造を示した。また  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  薄膜を光電極として用いた光電気化学的実験を行い、120 分の光照射下で 1.1 V vs. Ag/AgCl では 45.7  $\mu\text{mol}$  の水素が生成された。以上の結果より、本研究で開発した  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  薄膜は高い光触媒活性を有し、光電極として利用できる可能性を見出した。今後さらに研究が進展すれば、太陽光水素製造のための高効率半導体光電極としての実用的な応用が期待できる。

## 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 13 件)

I. Tateishi, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, Visible-light-induced AgI/Bi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>I<sub>3</sub> composites with enhanced photocatalytic activity, *Catalysis Letters*, 147 (2017) 1503-1509. (査読有)

DOI: 10.1007/s10562-017-2059-8

M.A.I. Molla, M. Furukawa, I. Tateishi, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, Photocatalytic decolorization of dye with self-dye-sensitization under fluorescent light irradiation, *Chemengineering*, 1 (2017) 8. (査読有)

DOI:10.3390/chemengineering1020008

M.A.I. Molla, I. Tateishi, M. Furukawa, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, Photocatalytic removal of famotidine with TiO<sub>2</sub> from water in the presence of dye under visible light irradiation, *Desalination & Water Treatment*, 87 (2017) 338-347. (査読有)

doi:10.5004/dwt.2017.21335

M.A.I. Molla, I. Tateishi, M. Furukawa, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, Evaluation of reaction mechanism for photocatalytic degradation of dye with self-sensitized TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation, *Open Journal of Inorganic Non-Metallic Materials*, 7

(2017) 1-7. (査読有)

<https://doi.org/10.4236/ojinm.2017.71001>

T. Mitsuyama, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, Enhanced photocatalytic activity of phosphorous-chlorine codoped graphitic carbon nitride under visible light irradiation, *ECS Transactions*, 75 (2017) 47-56. (査読有)

DOI: 10.1149/07550.0047ecst

Y. Nakai, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, Highly efficient visible-light-driven photocatalytic H<sub>2</sub> production using carbon particle/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts with an electron donor, *ECS Transactions*, 75 (2017) 75-84. (査読有)

DOI: 10.1149/07550.0075ecst

I. Tateishi, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, Z-scheme photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/tetrahedral Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> hybrids under visible light, *Materials Letters*, 201 (2017) 66-69. (査読有)

<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.04.138>

P. Gomathisankar, T. Kawamura, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution using titanium dioxide with the aid of simultaneous metal deposition, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38 (2016) 110-116. (査読有)

<http://dx.doi.org/10.1080/15567036.2012.750400>

A. Samad, M. Furukawa, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, Photocatalytic oxidation and simultaneous removal of arsenite with CuO/ZnO photocatalyst, *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 325 (2016) 97-103. (査読有)

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.03.035>

H. Katsumata, H. Ando, T. Suzuki, S. Kaneco, Highly efficient photocatalytic hydrogen production over PdS@CdS+ZnS(en)<sub>0.5</sub> photocatalyst under visible light irradiation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (2015) 3532-3535. (査読有)

DOI: 10.1021/acs.iecr.5b00451

M. Muruganathan, M. Kumaravel, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> using Cu electrode in methanol/LiClO<sub>4</sub> electrolyte, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 6740-6744. (査読有)

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.006>

H. Katsumata, T. Hayashi, M. Taniguchi, T. Suzuki, S. Kaneco, AgI/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> hybrids with highly efficient visible-light driven

photocatalytic activity, Materials Research Bulletin, 63 (2015) 116-122. (査読有)  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.11.040>

A.H.A. Dabwan, N. Yuki, N.A.M. Asri, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, Removal of methylene blue, rhodamine B and ammonium ion from aqueous solution by adsorption onto sintering porous materials prepared from coconut husk waste, Open Journal of Inorganic Non-Metallic Materials, 5 (2015) 21-30. (査読有)  
<http://dx.doi.org/10.4236/ojinm.2015.52003>

[学会発表](計19件)

坂本惇平・勝又英之・鈴木透・古川真衣・金子聡, Cu,Ni-doped $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  光触媒を用いた水素生成法の開発, 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2017年

辻本駿弥・勝又英之・鈴木透・古川真衣・金子聡,  $Bi_4NbO_8Cl$  ヘテロ接合光触媒の可視光活性, 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2017年

勝又英之, 光触媒薄膜による環境問題解決の糸口, 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(招待講演), 2017年  
中井優人・勝又英之・鈴木透・古川真衣・金子聡, 塩基処理炭素粒子担持窒化炭素による光触媒の水素生成法の開発, 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2017年

H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, Facile Preparation of Nanostructural Controlled  $Ag_3PO_4$  Photo-Anodes for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting under Visible-Light, The 2nd International Conference on Material and Chemical Engineering, 2017.

Y. Nakai, H. Katsumata, T. Suzuki, M. Furukawa, S. Kaneco, Enhanced Photocatalytic Activity of Alkaline Treated Carbon Dots/g- $C_3N_4$ , The 2nd International Conference on Material and Chemical Engineering, 2017.

F. Higashi, H. Katsumata, T. Suzuki, M. Furukawa, S. Kaneco, Photocatalytic Activity of g- $C_3N_4$  Synthesized from Urea, The 2nd International Conference on Material and Chemical Engineering, 2017.

Y. Nakai, H. Katsumata, T. Suzuki, M. Furukawa, S. Kaneco, Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production Over Alkaline treated Carbon particles / g- $C_3N_4$  Composite Under Visible Light Irradiation, 13th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis, 2017.

三ツ山智貴・勝又英之・鈴木透・金子聡, 非金属ドーパされたグラファイト状窒化炭素の光触媒活性の向上, 第47回中部化

学関係学協会支部連合秋季大会, 2016年  
松田隼門・勝又英之・鈴木透・金子聡,  $MoS_2/g-C_3N_4/Ag_3PO_4$  三元系光触媒の可視光活性, 第76回分析化学討論会, 2016年  
松田隼門・勝又英之・鈴木透・金子聡, リン酸銀ベースハイブリッド光触媒の合成と可視光活性, 第47回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2016年

H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, Highly efficient photocatalytic activity of  $Ag_3PO_4$ -based photocatalysts under visible light, 12th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XII)(Invited Lecture), 2016.

H. Katsumata, T. Hayashi, T. Suzuki, S. Kaneco, Development of nanostructural controlled silver phosphate thin films as a photo-anode for water splitting under visible-light, ASIANALYSIS XIII, 2016.

Y. Nakai, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, Highly Efficient Visible-Light Driven Carbon Particles/g- $C_3N_4$  Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic  $H_2$  Production, PRiME 2016, 2016.

勝又英之・鈴木透・金子聡, 有機-無機ハイブリッド光触媒の合成とその分析化学的特徴, 第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(招待講演), 2015年  
館裕介・勝又英之・鈴木透・金子聡, グラファイト状窒化炭素を用いた水の分解による水素生成, 日本分析化学会第64年会, 2015年

T. Sasaki, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, Photocatalytic Degradation of Bisphenol A over  $AgI/Bi_7O_9I_3$ , 11th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XI), 2015.

H. Katsumata, T. Hayashi, T. Suzuki, Y. Fujita, Development of Nanostructural Controlled Silver Phosphate Thin Films as a Photo-anode for Water Splitting under Visible Irradiation, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM), 2015.

I. Tateishi, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, Photocatalytic  $H_2$  Production of Cu and Ga doped  $ZnIn_2S_4$  under Visible Light Irradiation, 11th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XI), 2015.

[その他]

ホームページ等

<http://www.analy.chem.mie-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

勝又 英之 (KATSUMATA, Hideyuki)  
三重大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 10335143