

第60回 学位取得者 ・ 第17回 学術奨励賞

学位取得者・学術奨励賞受賞者の紹介

茨城大学 学術研究院応用理工学野 助教

ながかわ はるき
長川 遥輝

東京理科大学 工学部 工業化学科 (2014年度入学)
工学研究科 工業化学専攻 (2019年度修士課程修了)
工学研究科 工業化学専攻 (2021年度博士課程修了)

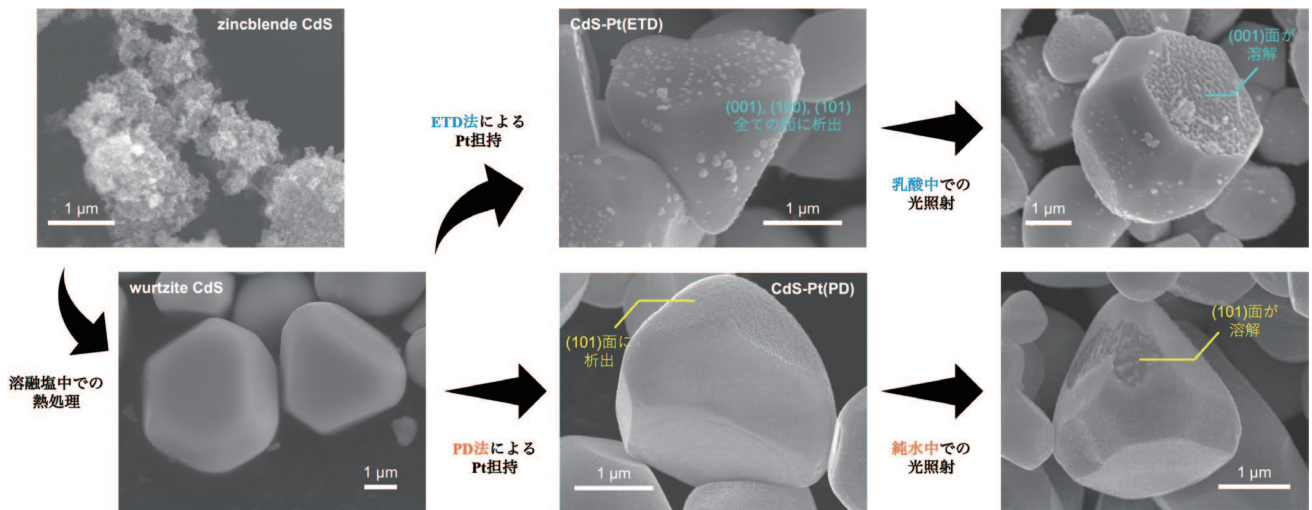
結晶性制御と欠陥の活用による 高活性CdS光触媒の開発

光触媒は、太陽光のエネルギーで酸化還元反応を進行させることから、持続可能な反応プロセスとして注目されている。中でも、水を水素と酸素に分解する水分解反応¹⁾や、廃棄物の改質と水素製造を同時に行う光改質反応²⁾は、次世代のエネルギー製造手法として期待されている。しかし、実用的な効率達成は達成されておらず、更なる光触媒材料の開発が必要である。高効率の反応を達成するには、太陽光の大部分を占める可視光を吸収し、効率的に電荷が分離する構造を形成する必要がある。筆者は可視光応答性光触媒の一つである硫化カドミウム (CdS) をモデル物質とし、新たなアプローチでの設計を試みた。ここでは、近年の研究成果である「高結晶性 CdS の合成」「欠陥を活用した助触媒担持」「光加工プロセス」について解説する。

CdS は、低温安定相である zincblende 構造と高温安定相である wurtzite 構造の二種類の結晶構造を持つ。特に wurtzite CdS は、より高い結晶性と光触媒活性を持つことが多い。通常、wurtzite CdS を合成するには、真空下や硫化水素流通下での焼成が必要であり、高真空装置や有毒なガスを使用する点で合成のハードルが高い。筆者は、塩化ナトリウムと塩化カルシウムの溶融塩中における熱処理プロセスを活用することで、これらを使用せず、簡便に高結晶性の wurtzite CdS を合成することに成功した³⁾。得られた CdS は、結晶面が露出した粒子形態を示す【図1左下】。さらに最近では、テレフタル酸をリンカーとした Cd-MOF 前駆体を硫化することで、zincblende CdS と wurtzite CdS の含有率を制御した結晶化にも成功している⁴⁾。

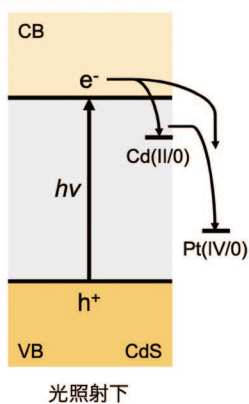
次に、得られた CdS に対して、貴金属ナノ粒子を担持する手法の検討を行った。貴金属ナノ粒子は光触媒反応において助触媒として機能し、励起した電子を

受け取り、電荷分離を促進する。中でも白金 (Pt) ナノ粒子は水素生成に対して活性の高い助触媒として知られている。CdS への Pt 助触媒の担持には、従来法である光析出法 (photo deposition, PD 法) と、電子トラップを経由した方法 (electron trap mediated deposition, ETD 法)^{5,6)}を用いた【図2】。CdS の硫化物イオン欠陥部は、自己還元によって Cd 金属が析出し、電子トラップとして働く。その後、暗所で PtCl_6^{2-} イオンを添加すると、ガルバニック置換 ($2\text{Cd} + \text{Pt}^{4+} \rightarrow \text{Pt} + 2\text{Cd}^{2+}$) が進行し Pt 助触媒が担持される。この一連の反応を ETD 法とした。PD 法を用いた Pt 担持では、CdS (101) 面に Pt が選択的に析出した【図1中央下】。(101) 面は他の露出面に比べてダンダリングボンドが多い。これにより Pt との強い結合が生じ、(101) 面へ選択的に析出したと考察される。一方で、ETD 法を用いると、全ての結晶面で Pt 助触媒が析出した【図1中央上】。これは CdS 表面全体に分布する欠陥において、Cd 金属を経由したガルバニック置換が進行したためである。また、水素生成活性を比較すると、ETD 法で作製したサンプルがより高い活性を示した【図3】。CdS-Pt (ETD) では、Pt が CdS 粒子に対して分散性高く析出し、励起電子の引き抜きが粒子全体で効率よく行われる。したがって、ETD 法は効果的な助触媒担持方法の一つである。しかしながら、助触媒の析出量は光触媒表面の欠陥量に依存するため、実用性を高めるためには、能動的に欠陥を導入して析出量を制御する必要がある。筆者は近年の研究で、加圧、加熱、アルカリ処理等によって CdS の硫化物イオン欠陥を簡単に導入できることを見出しており⁷⁾、ETD 法の更なる発展が期待される。

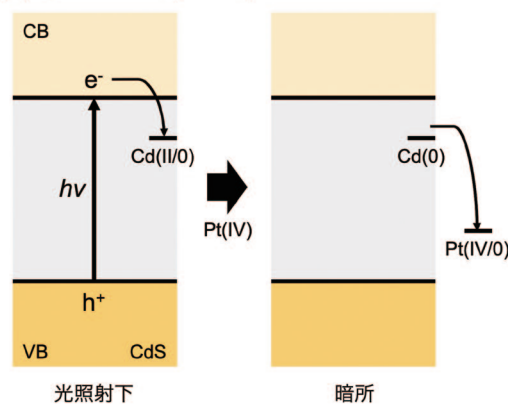


【図1】高結晶性CdSの合成と面選択的な助触媒担持及び光加工

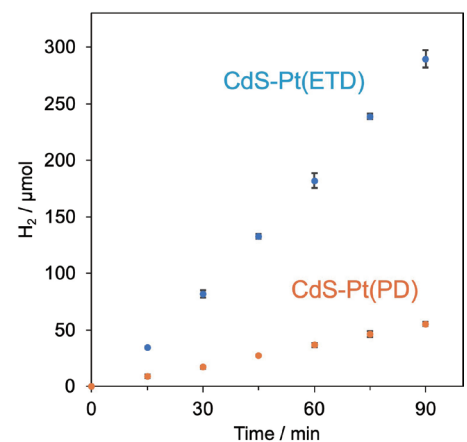
(a) 光析出法 (PD法)



(b) 電子トラップ法 (ETD法)



【図2】光析出法と電子トラップ法の比較



【図3】水素生成活性の比較

さらに、筆者は光触媒の形態制御手法として、光腐食反応を活用した光加工プロセスを検討した。光腐食 ($\text{CdS} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{S}$) は、光吸収で生じた正孔によって進行するため、Pt 助触媒に電子が引き抜かれ、正孔が過剰になる部位で進行しやすい。例えば、PD 法で作製した CdS-Pt (PD) では、Pt が析出した CdS (101) 面で選択的な溶解が生じる【図1右下】。一方、ETD 法で作製した CdS-Pt (ETD) では、乳酸犠牲試薬存在下において、結晶面安定性の差が反映され、CdS (001) 面の選択的な溶解が確認された【図1右上】。結晶面選択的な光触媒の加工は、より高度な電荷分離システムの設計に役立つ可能性がある。例えば、筆者は現在、光加工プロセスによって、比表面積の増大や高活性面の選択的な露出など、反応に適した表面構造を導入した光触媒の開発に挑戦している。

本研究でモデル物質とした CdS 光触媒は、これまでに純水の分解⁸⁾や、廃棄物の光改質反応⁹⁾に活用されている。したがって、本研究が確立した多様な加工技術が、これらの実用的な光触媒反応において、活性の向上や応用の幅を広げると期待される。

参考文献

- 1) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **1972**, 238, 37–38.
- 2) T. Kawai, T. Sakata, *Nature*, **1980**, 286, 474–476.
- 3) H. Nagakawa, T. Tatsuma, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2022**, 5, 14652–14657.
- 4) S. Kamata, H. Nagakawa, A. Inaguma, M. Nagata, *ChemPhotoChem*, **2024**, published online.
- 5) H. Nagakawa, T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C*, **2023**, 127, 20337–20343.
- 6) T. Akiyama, H. Nagakawa, T. Tatsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, 25, 9031–9035.
- 7) H. Nagakawa, *Phys. Status Solidi A*, **2024**, published online.
- 8) H. Nagakawa, T. Ochiai, S. Konuma, M. Nagata *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, 1, 6730–6735.
- 9) H. Nagakawa, M. Nagata, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13, 47511–47519.

