

# 色素増感分子光カソード担体用 $\text{CuGaO}_2$ 粒子の微細処理とその XAFS 構造解析

## Fine Processing of $\text{CuGaO}_2$ Particles as Support Materials for Dye-Sensitized Molecular Photocathodes and Its XAFS Structural Analysis

熊谷啓\*

東京大学 先端科学技術研究センター

〒153-8904 東京都目黒区駒場 4-6-1

Hiromu KUMAGAI\*

Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo,

4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8904, Japan

### 1 はじめに

光増感機能を有する金属錯体光触媒を固定化し物質変換反応を駆動する色素増感型分子光カソードは、人工光合成型の光電気化学系構築のための構成要素として期待されている[1]。金属錯体光触媒を電極へ固定する足場となる p 型半導体粒子担体は、光励起した光触媒へ選択的に電子を伝達し反応を効率的に駆動する機能を担う。これまでに、従来用いられてきた NiO に対して価電子帯電位が貴である  $\text{CuGaO}_2$  を用いることによる電子伝達時の電圧損失の低減（起電力の向上）を報告している[2]。一方で、固相反応法による  $\text{CuGaO}_2$  粒子の調製には高温での焼成が必要であり、凝集・成長して数ミクロンの粗大な二次粒子となることから、電極化時には光の散乱による不透明化、低表面積による金属錯体修飾量の制限や大きな粒子間抵抗といった課題があった。これに対し本研究ではトップダウン型の微細化手法として、粗大粒子の遊星ボールミル粉碎処理を検討した。また処理前後での化学物性の評価を XAFS 構造解析により行った。

### 2 実験

吸着部位としてメチルホスホン酸アンカーを有する Ru(II)光増感錯体、 $\text{CuGaO}_2$  半導体粒子は既報に従い合成した。 $\text{CuGaO}_2$  粒子の微細処理は、直径 1 mm の YSZ ボールと共に粒子をエタノールに分散させ 200 rpm, 10 h 遊星ボールミルにて処理を行った。この粒子を用いて作製した電極を、Ru(II)光増感錯体を含むアセトニトリル溶液に浸漬することで錯体を吸着させ光カソードを調製した。光電気化学測定は三極式系にて参照極に Ag/AgCl(飽和 KCl)電極、対極に Pt 線を用い、Ar でパージした 100 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液中(pH 6.0)で行った。光源には波長 505 nm の LED を用いた。

### 3 結果および考察

ボールミル処理前後の  $\text{CuGaO}_2$  粒子の SEM 像を図 1 に示す。固相反応法により合成した  $\text{CuGaO}_2$  粒子は長辺が 3  $\mu\text{m}$  程度の粗大な二次粒子であった。これに対し、ボールミル処理後の粒子は数 100 nm 程度まで粉碎されていた。また結晶癖が観察され、粉末

XRD パターンからも結晶性を維持していることが確認された。

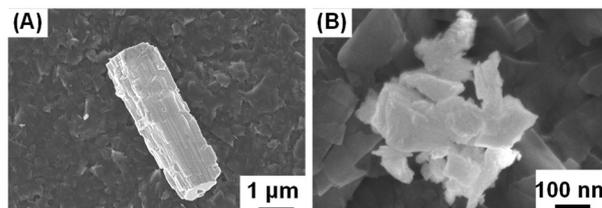


図 1 : (A)ボールミル処理前(B)処理後の  $\text{CuGaO}_2$  粒子の SEM 像

XAFS による構造解析結果を図 2 に示す。ボールミル処理後の試料 (BM- $\text{CuGaO}_2$ ) は XANES スペクトル、動径分布関数ともに処理前のものとほぼ等しく、Cu についてその化学状態とその周りの結合状態を維持していることが示唆された。XPS による表面分析からも大きな差異がないことが確認された。従って、ボールミル処理は  $\text{CuGaO}_2$  粒子の化学物性の変質を伴わず微細化が可能であることが示された。

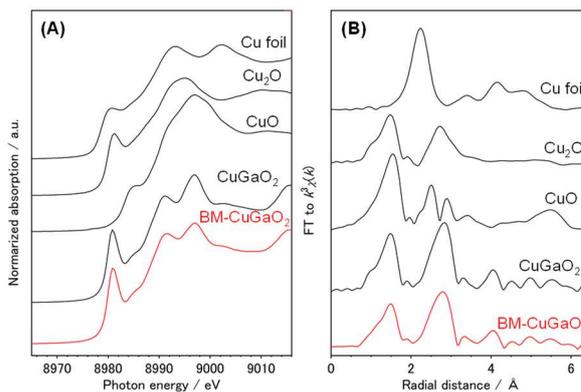


図 2 : ボールミル処理前後の  $\text{CuGaO}_2$  の Cu K 端における(A)XANES スペクトル, (B)EXAFS 振動から求めた動径分布関数

これら粒子を用いて電極を作製し光電気化学測定により性能評価を行った。処理前の粒子を用いた電極においては、SEM 観察より粒子層に大きな間隙が見られ、粒子の粗な堆積が粒子間の導電性の低下をもたらすことが示唆された[2]。これに対しボールミル処理後の微細粒子を用いた場合は密な層を形成し

ていることが確認された。また塗布量を制御することで可視光域において電極の半透明化も可能であった。

これら電極に Ru(II)光増感錯体を吸着させた分子光カソードは Ru の光励起によって還元電流を示した。ボールミル処理試料は、未処理の CuGaO<sub>2</sub> 電極、NiO 電極を用いた光カソードに対し貴な電位において高い電流値を示した。微細化による粒子層の導電性の改善によって光カソードの特性が向上したと考えられる。

#### 4 まとめ

粗大な CuGaO<sub>2</sub> 半導体粒子について、ボールミル処理によってその化学物性を損なうことなく数 100 nm 程度にまで微細化できることを見出した。これを担体に用い調製した色素増感分子光カソードは良好な光電気化学特性と半透明性を示した。

#### 謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP21K05240 および荏原・畠山記念文化財団研究助成によって支援を受けた。また測定に際しては、東北大学加藤英樹教授、高エネルギー加速器研究機構野澤俊介准教授に指導を頂いた。ここに感謝致します。

#### 参考文献

- [1] G. Sahara, H. Kumagai, R. Abe, O. Ishitani, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 14152 (2016).
- [2] H. Kumagai *et al.*, *Chem. Sci.* **8**, 4242 (2017).

#### 成果

1. H. Kumagai *et al.*, 244th ECS Meeting, Gothenburg, Sweden

\* kumagai@enssys.rcast.u-tokyo.ac.jp