

# 可視光照射下で水素生成に活性な CGSe 光触媒の XAFS 分析 XAFS analysis of CGSe photocatalysts for H<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation

久富 隆史, 熊谷 啓, 浅井 智裕, 堂免 一成\*

東京大学大学院工学系研究科, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

Takashi Hisatomi, Hiromu Kumagai, Tomohiro Asai, and Kazunari Domen

School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

## 1 はじめに

CuGaSe<sub>2</sub>, CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>, CuGa<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>などのCGSe系カルコゲナイド化合物はp型半導体として機能し、粉末を粒子転写法<sup>1)</sup>などの適当な方法で固定化した光触媒電極は可視光照射下での水からの水素生成反応に活性を示す<sup>2)</sup>。CGSe系化合物のp型半導体特性の発現にはCuの価数や占有率が影響していると考えられているほか、Ga/Cu比に応じてバンド構造が変化することが確かめられており、物性に興味を持たれる。そこで、Ga/Cu比の異なるCGSe系化合物光触媒を合成し、Cu-K殻とGa-K殻のXAFSを測定した。

## 2 実験

CGSe系化合物(Ga/Cu=1-5)はCu<sub>2</sub>SeとGa<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>を真空封管中で1127 Kで10時間加熱して合成した。試料のXAFSはBL-7Cを用いて標準的な透過法セットアップで測定した。計算量のCGSe系化合物を適量のBNと混合してペレット化し、メンディングテープで保護した。

## 3 結果および考察

合成した試料はカルコパイライト構造に帰属されるXRDパターンを示した。図1に示す通り、(110)面に帰属されるXRD回折ピークはGa/Cu比が増加するに従い、高角度側にシフトした。これは、量論比であるCuGaSe<sub>2</sub>(Cu/Ga=1)の構造から、Cu空孔を有するCuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>(Cu/Ga=3)、CuGa<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>(Cu/Ga=5)のようなディフェクト相に移行していくためだと考えられる。Cu/Ga=1.5, 2のような中間的な仕込み組成では、CuGaSe<sub>2</sub>とCuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>の中間の相とみられる未知の回折ピークが見られた。

フーリエ変換後のCu-K殻EXAFS振動には2.2 Å付近にCuの最近接原子であるSeに由来すると考えられるピークが見られたが、Ga/Cu比が変化しても結合距離や配位数に大きな変化がなかった。また、X線吸収端のエネルギーにも変化がなかった。Cuの微細構造や化学状態はGa/Cu比によらずほぼ一定であった。

図2にフーリエ変換後のGa-K殻EXAFS振動を示す。2.2 Å付近に見られるピークはGaの最近接原子のSeと考えられる。Ga/Cu比の増加に伴い、このピークの強度が相対的に減少していることから、Ga

に対するSeの寄与が低下していることが考えられる。これはディフェクト相形成におけるSe/Ga比の変化に対応している。また、3.5 Å付近のピークはGaに近接するCuのものと考えられ、Ga/Cu比の増加と共に減少している。これはGa/Cu比の増加に伴うCu空孔の形成に対応すると考えられる。Cu空孔を占有する可能性のある他の原子の影響や、構造と水素生成反応の関係は、今後反応過程の分析を含めて検討していく。

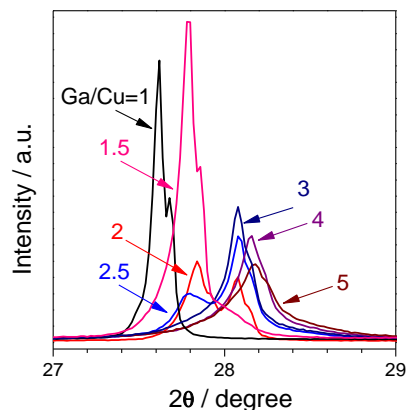


図1: Ga/Cu比の異なるCGSe粒子のXRDパターン

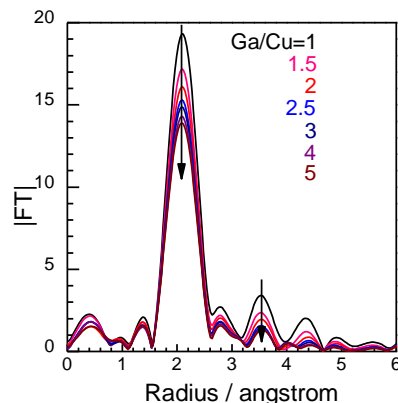


図2: CGSe化合物のフーリエ変換後のGa-K殻EXAFS振動

## 参考文献

- [1] T. Minegishi *et al.*, *Chem. Sci.* **4**, 1120 (2013).
- [2] H. Kumagai *et al.*, 2012 MRS Fall Meeting (Poster presentation)

\* domen@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp