

XAFS 法による水分解用 $\text{CoO}_x/\text{LaTiO}_2\text{N}$ 光電極の反応過程の検討

Study on reaction process of $\text{CoO}_x/\text{LaTiO}_2\text{N}$ photoanodes for water splitting by XAFS

久富隆史¹, 増田卓也², 浅井智裕¹, 西村直之¹, 片山正士¹, 魚崎浩平², 堂免一成^{1,*}

¹ 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

² 物質・材料研究機構, 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

Takashi Hisatomi¹, Takuya Masuda², Tomohiro Asai¹, Naoyuki Nishimura¹, Masao Katayama¹,
Kohei Uosaki², and Kazunari Domen^{1,*}

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

² National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

1 はじめに

半導体光触媒を用いた可視光照射下での水分解反応は再生可能エネルギーである太陽光を利用した水素製造の観点から注目を集めている。最近、 LaTiO_2N に CoO_x をアンモニア雰囲気下での加熱処理により担持することで、犠牲試薬存在下での酸素生成半反応の効率が飛躍的に向上すること[1]、粒子転写法により LaTiO_2N 光アノードを作製することで、従来の光電着法に比べて光電流値が飛躍的に向上すること[2]が当研究室により明らかにされた。しかしながら、 CoO_x 助触媒の反応メカニズムは明らかではない。そこで本研究では、 CoO_x を担持した LaTiO_2N を光電極の反応環境下での Co 種の電子状態および局所構造の評価を行った。

2 実験

既報をもとに LaTiO_2N の合成と CoO_x (5 wt%) の担持を行った[1,2]。得られた CoO_x 担持した LaTiO_2N 粉末を粒子転写法により電極化した[2]。この時、コンタクト層、集電層には Ta, Ti をそれぞれ用いた。電極面はカーボンテープを用いてグラッシーカーボン (GC) に転写した。さらに、 $\text{CoO}_x/\text{LaTiO}_2\text{N}/\text{Ta}/\text{Ti}/\text{Carbon tape}/\text{GC}$ の表面と裏面で十分な導通をとるために、試料を窒素気流中 300°C で加熱した。

XAFS の測定には in-situ XAFS 測定用光電気化学セルを用いた。電解質水溶液として NaOH で pH 12 に調整した 1 M Na_2SO_4 水溶液を循環させ、グラッシーカーボンを通じて光電極の電位を制御しながら暗下及び光照射下で Co-K 殻 XAFS を蛍光法で測定した。対極には Pt を、参照極には Ag/AgCl を使用した。蛍光の検出には多素子半導体検出器を用いた。光源には朝日分光社製 300W キセノン光源 MAX-302 を用い、420 nm より長波長側の可視光を照射した。

3 結果および考察

図 1 に $\text{CoO}_x/\text{LaTiO}_2\text{N}$ 光電極電解質水溶液中での XANES スペクトルを示す。暗下において電極電位を +0.3 V vs. RHE から貴な電位にしていくことで X 線吸収端が高エネルギー側にシフトし、Co 種が酸化される様子が観察された。Co 種の局所構造の予備的解析の結果、第一配位圏、第三配位圏の配位数がそれぞれ増加、低下したことが示唆された。しかし、Co 種は混合物であると考えられ、さらなる実験と解析が必要である。Co 種の化学状態は電位を +0.3 V vs. RHE に戻しても元に戻らず、化学変化は非可逆的であった。光照射下において吸収端のエネルギーには明確なシフトは観察されなかった。しかし、EXAFS 振動には不可逆的な変化が認められた。今後、試料の追加測定を行うことで Co 種の状態変化を詳細に解析することを試みる。

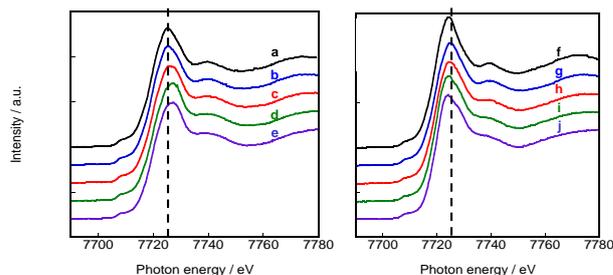


図 1 : $\text{CoO}_x/\text{LaTiO}_2\text{N}$ の Co-K 殻 XANES スペクトル。(a) +0.3 V, 暗下; (b) +0.6 V, 暗下; (c) +0.9 V, 暗下; (d) +1.2 V, 暗下; (e) +0.3 V, 暗下; (f) +0.3 V, 暗下; (g) +0.9 V, 暗下; (h) +0.9 V, 光照射; (i) +1.1 V, 光照射; (j) +1.1 V, 暗下。(a)から(j)の順に同じ試料を測定。電位は RHE 基準。

参考文献

- [1] F. Zhang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8348 (2012).
[2] T. Minegishi *et al.*, *Chem. Sci.* **4**, 1120 (2013).

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