

クリーンエネルギー媒体の大規模生産を目指した水分解用光電極に対し、
性能向上の効果を与えるポスト処理により導入した金属種の構造解明

課題番号: 2010B1690 利用ビームライン: BL02B2

東京大学大学院 工学系研究科 博士後期課程 2年 西村 直之

[1. 目的および背景]

光電極と太陽光エネルギーを利用した水の分解は、排出物を生じずにクリーンなエネルギー媒体としての水素を生成できる反応として注目されており、光電極の開発は化石燃料の使用により生じるエネルギー問題の解決のために重要である。近年我々は、(オキシ) ナイトライドが太陽光の多くを占める可視光に応答する水分解用の光電極材料として有望であることを報告してきた。¹ (オキシ) ナイトライド材料の一つに LaTiO_2N ² があり、(1) LaTiO_2N は約 600nm までの可視光を利用することができる、² (2) LaTiO_2N は地球上に豊富に存在する金属元素(La, Ti) から構成されている、という長所を持つ。これまでに、反応性スパッタ法によって作製された LaTiO_2N をベースとした電極は、可視光照射下で安定に水を分解できることが示された。³ 実用化を考慮した際には、電極の作製方法は大面積に展開できるものが有利であり、湿式法のようなより容易な作製方法が好ましい。粒子を基板上に堆積させる湿式法による多孔質薄膜電極は、水の浸み込みのために光励起した正孔が水の分解に至るまでに拡散する距離を短くすることができるという長所を持つ。そのため、多孔質薄膜電極は作製の容易さだけでなく性能の面でも期待がもたれる。これまでの研究から、 LaTiO_2N 多孔質薄膜電極に TiCl_4 溶液を用いたポスト処理 (TiCl_4 処理) を施すことで水分解に対する性能が向上することを見出した。⁴ (図 1) この TiCl_4 処理について性能向上の原因を薄膜の抵抗測定により調べた結果、 TiCl_4 処理により LaTiO_2N 多孔質薄膜中に導入されたチタン種が LaTiO_2N 粒子間または LaTiO_2N 粒子-基板間の抵抗を減少させたために、水の分解に対する性能を向上させたことがわかっている。⁴ (図 2) TiCl_4 処理を施した LaTiO_2N 電極に対する X 線光電子分光(XPS)の測定結果は、Ti の価数は +4 であること、La 3d に対する O 2p のピーク強度の増加したことを示した。(図 3, 表 1)⁴ その結果から、 TiCl_4 処理により LaTiO_2N 粒子間に TiO_2 から成る層が導入され、これが性能の向上に寄与したことまでが分かっている。しかし、この導入された TiO_2 の結晶構造はラボの X 線回折装置では解明することができなかった。

本研究は、放射光を用いた X 線構造解析により TiCl_4 処理によって LaTiO_2N 多孔質薄膜中に導入されたチタン種の結晶構造解析を行った。この解析結果を元に、 LaTiO_2N 多孔質薄膜電極の性能向上に有用な TiCl_4 処理による性能向上のメカニズムを推論した。

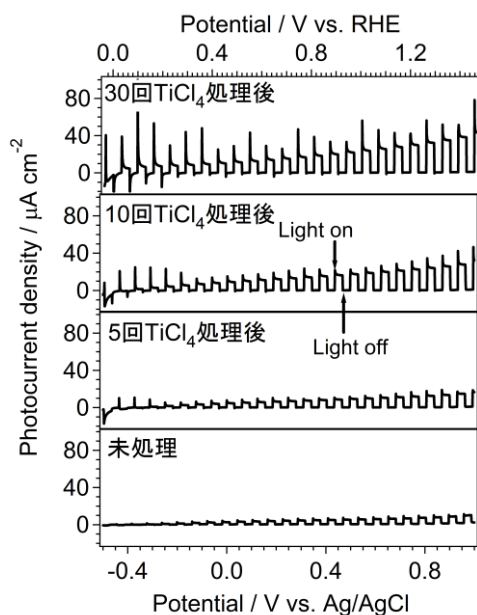


図 1. TiCl_4 処理による LaTiO_2N 多孔質薄膜電極の光電気化学特性の変化

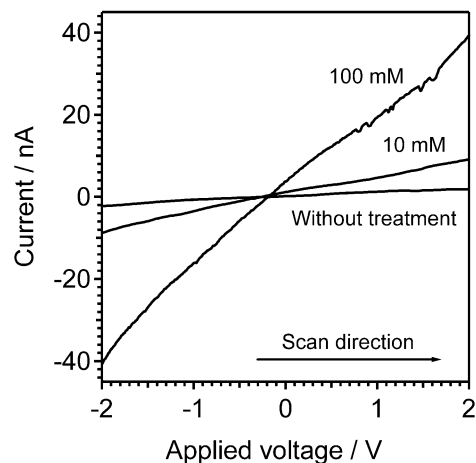


図 2. 10 mM または 100 mM の TiCl_4 溶液を用いた処理による LaTiO_2N 多孔質薄膜の抵抗の変化

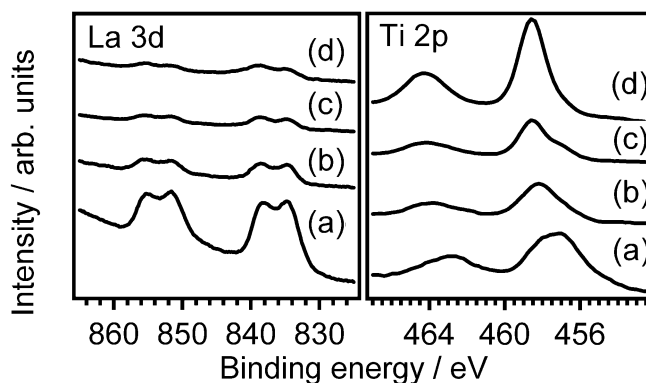


図 3. (a)未処理(b)5回(c)10回(d)30回 TiCl_4 処理を施した LaTiO_2N 多孔質薄膜電極の XPS スペクトル

表 1. TiCl_4 処理回数による LaTiO_2N 電極の表面元素組成比の変化

No. of the treatment	Ti /La	O/La
0	1	4
5	1	6
10	2	10
30	9	14

[2. 実験]

2-1. 試料調製

錯体重合法^{2,4}により合成した La-Ti 複合酸化物を, 1173 K, 15 時間アンモニア気流中 (流量 100 mL/min) で焼成することで LaTiO₂N 粉末サンプルを合成した.^{2,4} 合成した LaTiO₂N 粉末サンプルを用いて塗布法⁴により LaTiO₂N 多孔質薄膜電極を作製し, 幾つかの LaTiO₂N 電極には TiCl₄ 処理⁴を施した. TiCl₄ 処理は 10 mM の TiCl₄ エタノール溶液にディップ後, 約 250 度のホットプレート上で乾燥, の上記操作を 30 回繰り返し, 最後に窒素中 673 K で 1 時間焼成することによって施した.⁴ 作製した TiCl₄ 処理前後の LaTiO₂N 電極から薄膜を剥がし, 剥離した薄膜部分に対しメノウ乳鉢を用いてグラインド処理により粉砕することで粉末 X 線回折測定用サンプルを得た.

2-2. 粉末 X 線回折測定

TiCl₄ 処理前後の LaTiO₂N 多孔質薄膜から得た粉末サンプルを 0.3 mm ガラスキャピラリーに 2 mm 長程度封入し, BL02B2 にて X 線回折パターンを測定した. 測定はイメージングプリントを用いて, 室温の下, 波長 0.5 Å の放射光 X 線を照射することで行った.

[3. 結果と考察]

図 4 に本測定で得られた TiCl₄ 処理前後の LaTiO₂N 多孔質薄膜を構成する粒子の X 線回折パターンを示す. TiCl₄ 処理を施す前の LaTiO₂N 多孔質薄膜による粒子の回折パターンに比べ, TiCl₄ 処理後薄膜の粒子にはさらにアナタース相とルチル相の TiO₂ の回折パターンが観測された. この結果から, TiCl₄ 処理によって LaTiO₂N 多孔質薄膜中にアナタース相とルチル相に結晶化した TiO₂ が導入されたことがわかった. アナタース相やルチル相 TiO₂ の伝導帯下端の準位は LaTiO₂N の伝導帯下端の準位と近く,^{3,5} LaTiO₂N のバンド間遷移による光励起電子がこれらの TiO₂ の伝導帯を通過できる可能性がある. そのため, TiCl₄ 処理により LaTiO₂N 多孔質薄膜電極の可視光照射下での光電気化学特性が向上したのは, LaTiO₂N のバンド間遷移による光励起電子の LaTiO₂N 多孔質薄膜から電極基板への導通が, TiCl₄ 処理により導入された結晶化した TiO₂ により向上したためであったことが示唆された. (図 5)

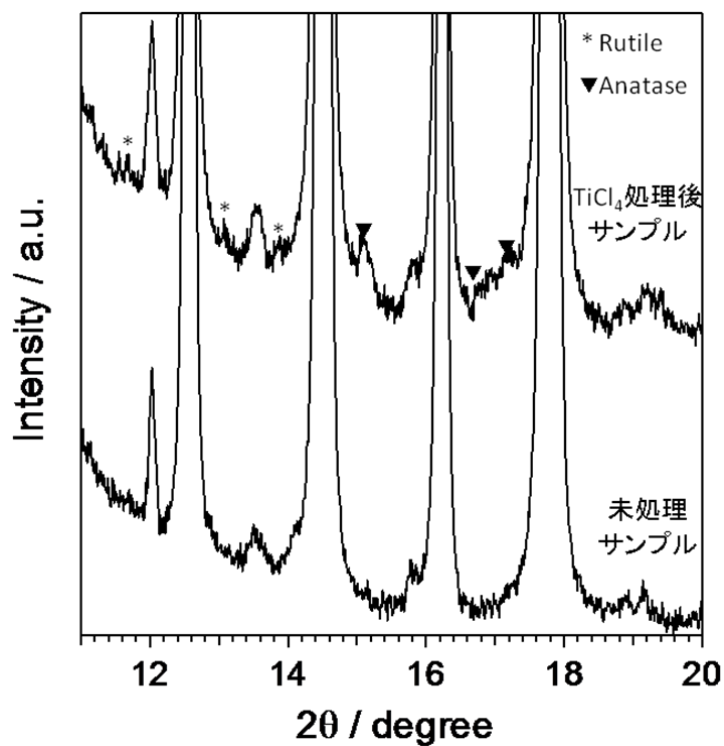


図 4. TiCl_4 処理前後の LaTiO_2N 多孔質薄膜を構成する粒子の放射光 X 線回折パターン

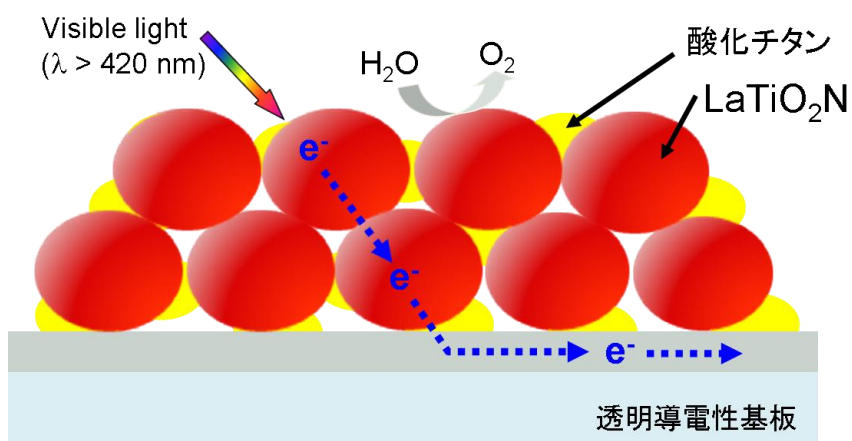


図 5. TiCl_4 処理を施した LaTiO_2N 多孔質薄膜電極による水分解モデル

[参考文献]

1. K. Maeda, and K. Domen, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 7851-7861.
2. A. Kasahara, K. Nukumizu, G. hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 6750-6753.
3. C. L. Paven-Thivet, A. Ishikawa, A. Ziani, L. Le Gendre, M. Yoshida, J. Kubota, F. Tessier, K. Domen, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 6156-6162.
4. N. Nishimura, B. Raphael, K. Maeda, L. L. Gendre, R. Abe, J. Kubota, K. Domen, *Thin Solid Films*, **2010**, *518*, 5855-5859.
5. L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6716-6723.

