

水分解用光触媒電極の固液界面反応の 波長分散型軟 X 線吸収分光法によるリアルタイム・オペランド観察

阪田薫穂, 雨宮健太

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

Real-time and *Operando* Observation of Intermediates at the Solid-liquid Interface of Photocatalyst Electrode using Wavelength-dispersive Soft X-ray Absorption Spectroscopy

Kaoruho SAKATA, Kenta AMEMIYA

IMSS, High Energy Accelerator Research Organization

Abstract

近年、カーボンニュートラルの実現に向けて様々な研究が行われているが、その中でも、水分解用触媒電極を用いた水素発生反応は、生成した水素を環境負荷の低い次世代エネルギーの一つとして使用できるため様々な研究が行われている。水分解用触媒電極は、酸素発生電極のアノード材料と組み合わせてデバイスとして用いられるが、酸素発生電極は性能のボトルネックになっており、また反応過程も不明点が多い。我々が独自に開発した波長分散型軟 X 線吸収分光法では、時間分解能 3 ~ 10 秒毎でのスペクトル取得が可能であり、固液界面における電気化学反応の解析が行えるシステムと組み合わせて、リアルタイム・オペランド観察を行うことができる。本研究では、この手法を用いて、薄膜電極上に担持した酸化チタンを用いて光触媒電極とし、その電位掃引中の酸素発生反応を UV 光照射しながらリアルタイムで測定を行い、酸素の K 吸収端に着目して、電極/溶液界面での酸素発生や反応中間体について観察を行った。

1. はじめに

1-1. 軟 X 線吸収分光を用いたリアルタイム測定と電気化学反応場の観察

軟 X 線領域の X 線吸収分光法 (XAS) は、化学組成の解析等非常に有用な手法であるが [1], 従来の手法では 1 つのスペクトルを取得するための測定時間が分単位で必要である。硬 X 線ではクイック XAFS (QXAFS) [2] や、波長分散吸収分光 (DXAFS) [3] の手法を用いて一度にスペクトル取得する方法が開発されているが、これらを軟 X 線領域に適用するには分光の方法や検出の方法が異なるため困難であり、そのため、これまでに軟 X 線吸収分光のリアルタイム測定は行われていなかった。近年、我々が独自に開発した波長分散型軟 X 線吸収分光では、波長分散した軟 X 線を試料に照射し二枚の球面ミラーを用いてサンプルからの蛍光 X 線を位置分解できるように集光し、軟 X 線用 CCD / CMOS カメラでそれらを一度に検出することで、吸収分光のスペクトルをワンショットで取得でき、時間分解能 3 ~ 10 秒毎でのリアルタイム測定が可能となった [4]。蛍光収量を用いているため、準大気圧下での測定なども行うことができる [5,6]。本手法を用いると、化学反応等の時間変化を解析することが可能である。

本研究は、この波長分散型軟 X 線吸収分光を電気化学系の解析に応用したものである。軟 X 線吸収分光を用いて

固液界面反応の解析を行うことで、これまで硬 X 線からのみでは明らかになっていなかった軽元素を有する固液界面 (水溶液から生じる化学種、電極表面に生じた酸化物、酸素の吸着種) についての知見を得ることが可能となる。

これまで、軟 X 線吸収分光をリアルタイムで測定し、3 電極式の電気化学系の解析 (電位の変化に対する電極界面の観察) を行った報告は殆ど見られなかった。固定の入射エネルギーでのオペランド測定 (Potentiodynamic XAS [7]) は、唯一リアルタイムで吸収分光を行う方法として報告されていたが、この手法からのみでは、電位の変化に伴い、吸収分光のピークシフトが起きる系は追従できない。それらの問題点を克服するために、我々のグループでは、世界に先駆けて、蛍光収量波長分散型軟 X 線吸収分光を用いて、固液界面での化学反応に対し、10 eV 程度の幅の吸収分光スペクトルを連続取得することによりリアルタイムで観察できる手法を開発した。幾つかの実験を行っているうち [8,9], 水分解用の光触媒電極の酸素発生反応に着目し、電位を掃引しながら (かつ、UV 光を照射しながら) リアルタイムで酸素を含む化学種の観察を行ったので [10], 本稿で紹介したい。

1-2. 水分解用の光触媒電極の研究背景

太陽光を用いて水を水素と酸素に分解できる半導体光触

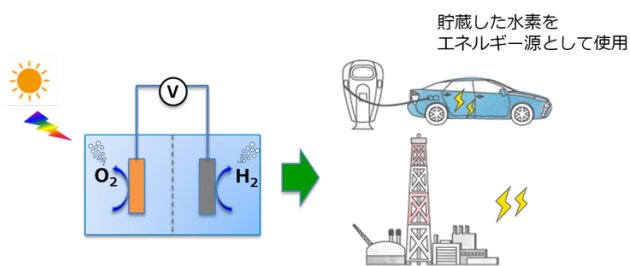


Figure 1 Hydrogen generation through water electrolysis and the use of renewable energy

媒は、生成した水素をエネルギーとして使用できるため、環境負荷の低い次世代エネルギー源の一つである (Fig. 1) [11,12]。この半導体光触媒は p 型半導体材料でできた水素発生電極と n 型半導体材料でできた酸素発生電極を組み合わせでデバイスとして用いられている。酸素発生電極は水素発生電極に比べ、性能のボトルネックになっているため、システム全体の性能向上のために、酸素発生電極の性能向上が必須である。電極上での酸素発生反応は 4 電子移動の水の酸化反応であることが知られているが、この反応過程には未だ不明点が多い。特に、光触媒による水分解反応は固液界面での反応を扱うため、固液界面で生成する化学種と、その反応がどのように触媒活性に影響を与えるかを明らかにすることは大切である。

本研究では、酸素発生電極のモデル触媒として、薄膜電極上に担持した半導体光触媒酸化チタン (TiO_2) [13] を用い、電位掃引中の酸素発生反応をリアルタイムで測定を行い、酸素の K 吸収端に着目して、電極/溶液界面での酸素発生や前駆体の吸着分子について観察を行った。また、UV 光を照射した場合と照射しない場合での違いの比較や、電極/溶液界面での反応中間体についての観察も行った。

2. 実験方法

電気化学測定は Pt を対極、Ag/AgCl を参照極とした 3 電極法で行い、対極や参照極をセルの上部から設置するセ

ル構成となっている (Fig. 2 左図)。電気化学測定はオートマチックポラリゼーションシステム (HSV-110 北斗電工) を用いて行った。電解液は 0.1 M NaOH (pH 13) を用いた。導通層の Au (10 nm) は、下地層として Cr (1 nm) を成膜した後に、 Si_3N_4 窓材に直接成膜されている。その上に、触媒層の TiO_2 (15 nm) をスパッタ法 (VQS-101, Veqtor Engineering) によって成膜した。窓材の裏面 (固液界面と逆側) から軟 X 線を照射し、固液界面近傍に X 線が届き、そこから放出される蛍光 X 線が Si_3N_4 窓材の裏面 (入射 X 線と同じ側) にまで十分透過されるようにサンプルを設計している。 Si_3N_4 窓材 (NTT-AT Japan) の薄膜は厚み 200 nm、窓部分が 1 mm × 3 mm のものを用いている。

実験は高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の放射光施設 Photon Factory のビームライン BL-16A にて行った。波長分散型軟 X 線吸収分光の測定では、O K 端近傍 (530 eV) の軟 X 線を得るために、500-lines/mm の回折格子を用いている。また、サンプルからの蛍光 X 線は軟 X 線用 CMOS カメラ (Marana-X, Andor) を用いて検出した (Fig. 2 右図)。本システムを用いて、XAS スペクトルは 3 秒毎に取得している。

3. 結果・考察

電極の電位を 0.1 V vs. RHE から 1.6 V まで掃引している間に、同時に O K 端の XAS スペクトルをリアルタイムで (測定を止めたり、セッティングを変えたりせずに、連続で) 取得した。その時に得られた電流値を Fig. 3 に示す。0.1 V vs. RHE から 1.6 V まで、UV 照射ありの場合と UV 照射なしの両者とも、2 サイクル電位を掃引したが、UV 光照射ありの場合と UV 光照射なしの場合で電流値に差がみられた (Fig. 3)。UV 光照射ありの場合となしの場合の両方で、電極電位約 0.9 V vs. RHE のときに電流が増加しているが、酸素発生反応の開始電位は約 1.7 V であるため、導電層 (Au や Cr) の酸化に関連している可能性が考えられる。

電極の電位を 0.1 V vs. RHE から 1.6 V まで掃引 (Fig. 3)

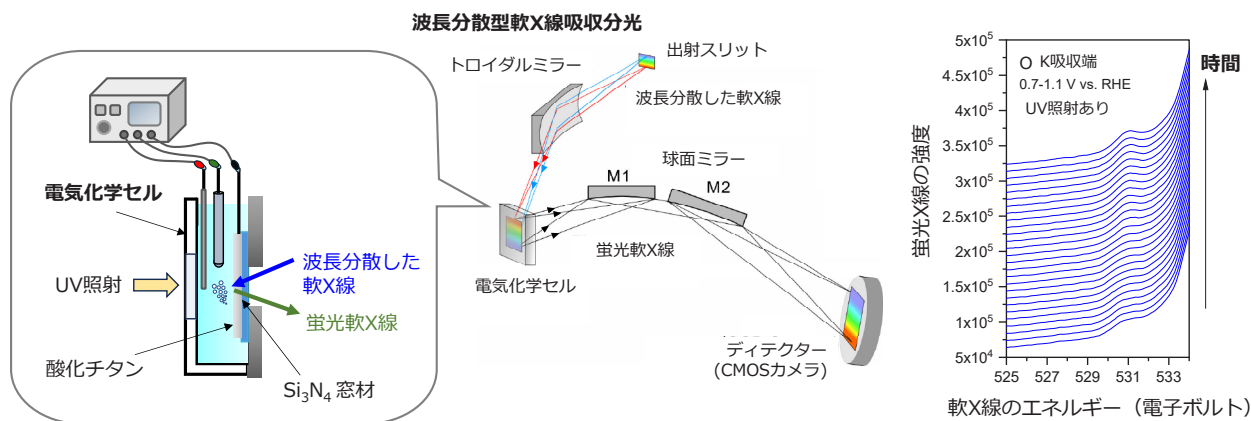


Figure 2 Schematic of wavelength-dispersive XAS apparatus (right side) and the dedicated electrochemical measurement cell (left side). XAS spectra are obtained in real-time, and spectrum changes correspond to applied potential.

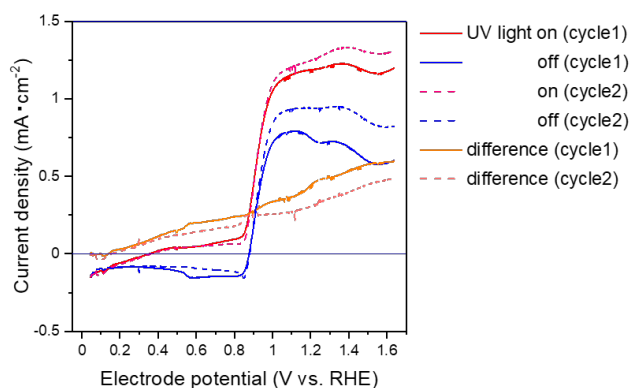


Figure 3 The linear sweep voltammogram (LSV) of the electrode obtained during the XAS measurement when the electrode potential was swept from 0.1 V vs. RHE to 1.6 V. The figure is for potential sweep cycle 1 and cycle 2, with and without UV light.

している間に、同時に O K 端の XAS スペクトルをリアルタイムで取得した経時変化を、スペクトルを下から上に並べて等値線マップで示した結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a) は UV 光照射ありの場合、Fig. 4(b) は UV 光照射なしの場合の結果となっている。また、両者の差を見やすくするために、差分を取ったものを Fig. 4(c) に示す。UV 光照射しているとき、533.8 eV 付近にピークがみられ、電位の掃引とともにその強度が変化した。このピークは、光照射し

ていないときにはみられなかったため、水分解により触媒表面近傍に現れる酸素種に起因することが考えられる。531.2 eV でも電位掃引に伴い、ピーク強度の変化がみられるが、これは UV 光照射ありの場合となしの場合の両方で観察され、0.9 V vs. RHE 以上の領域でピーク強度が増加したため (Fig. 5(a)), Au もしくは Cr の酸化による変化である可能性が考えられる。

一方で、Fig. 5(b) に示すように、533.8 eV のピーク強度は、比較的低い電位から徐々に増加し、0.7 ~ 0.8 V では減少する傾向が示された。一般に、ある素反応で生成した化学種が、それに続く素反応によって消費されると、XAS のピーク強度の変化は観測できない可能性があるが、反応速度が遅い律速段階の化学種が表面に蓄積すると、ピーク強度が増加すると考えられる。そのため、533.8 eV のピーク変化は次のように解釈できるだろう。低電位では、酸素発生反応の反応律速の中間体が電極表面に蓄積し、高電位では、律速段階の反応、ひいては酸素発生反応全体が促進され、533.8 eV で観察される中間体が減少することになる。これまでの先行研究による、Co(OH)₂ と Ni(OH)₂ の O K 端 XAS スペクトルが 533.8 eV 近辺で観察されていることから、533.8 eV のピークは MOH 種 (M は金属) に帰属すると推測される [9,14,15]。

このように、本手法を用いて、電位や UV 光照射で固液界面にどのような酸素種があるかを解析することが可能となった。

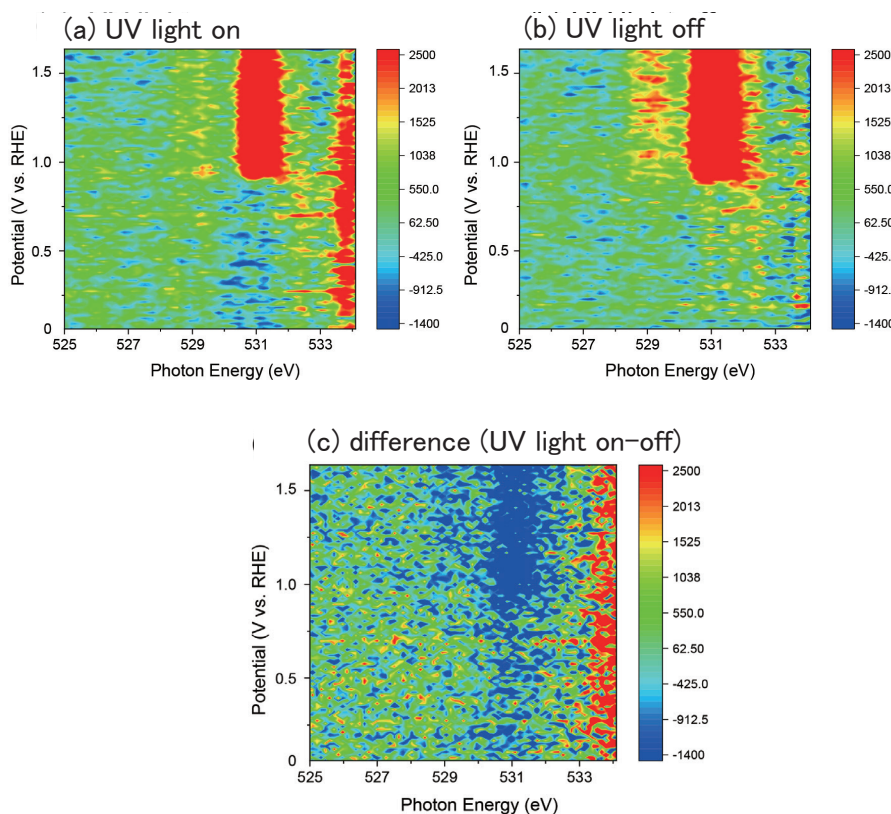


Figure 4 Contour map of differences in XAS spectra intensity from initial measurement stage without UV light (the electrode potential was from 0.0 V to 0.12 V vs. RHE) for visualization of change, for (a) UV light on, (b) UV light off, and (c) difference of the intensity between UV on and off for cycle 1, based on the case of UV off.

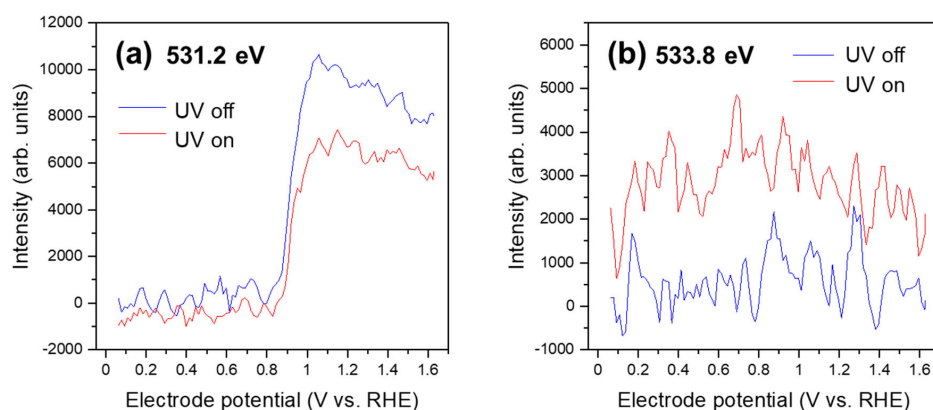


Figure 5 Intensity of XAS spectra at (a) 531.2 eV and (b) 533.8 eV corresponding to electrode potential.

4. まとめ

本稿では、当グループで開発したリアルタイムでXASスペクトルの取得が可能な波長分散型軟X線吸収分光の紹介と、本手法と電気化学測定を組み合わせることで固液界面に存在する軽元素の中間体を観察する手法について述べた。また、特に水分解用の光触媒である酸化チタン電極に対して電位掃引時の電極と電解液との界面の化学種の挙動について観察した結果について紹介した。

今後の展望として、本手法では現在、リアルタイム観察の時間分解能は0.1～10秒毎での取得であるが、今後、ミリ秒オーダーでのスペクトル取得を行うべく、光学系の改良を計画している。この改良により詳細な速度論的分析が可能になり、特に固液界面で起こる現象を明らかにするための貴重なツールとなることが期待される。

このような検討を通して、従来の測定では明らかにされていなかった、電極の固液界面における挙動をより詳細に解析が可能になるよう、より測定手法の改良を進めていきたいと考えている。

謝辞

本研究はJSPS 科研費 19K22091, 21H04678, 20K22475, 23K04700の助成を受けたものである。また、PF 共同利用実験課題 No.2020G595, 2020G622, 2022G583にて行われた。

引用文献

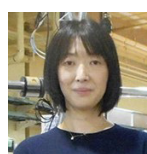
- [1] J. Stöhr, NEXAFS Spectroscopy, Springer: Berlin (1992).
- [2] R. Frahm, Rev. Sci. Instrum., **60**, 2515 (1989).
- [3] T. Matsushita, U. Kaminaga, J. Appl. Crystallogr., **13**, 465 (1980).
- [4] K. Amemiya, K. Sakata, M. Suzuki-Sakamaki, Rev. Sci. Instrum., **91**, 093104 (2020).
- [5] K. Sakata, M. Suzuki-Sakamaki, K. Amemiya, Nano Lett., **21**, 7152 (2021).
- [6] K. Sakata, K. Amemiya, J. Phys. Chem. Lett., **13**, 9573 (2022).
- [7] L. J. Frevel *et al.*, J. Phys. Chem C, **123**, 9146 (2019).
- [8] K. Sakata, K. Amemiya, Chem. Lett., **50**, 1710 (2021).

- [9] K. Sakata, K. Amemiya, Electrochem. Commun., **157**, 107627 (2023).
- [10] K. Sakata, K. Amemiya, Electrochem. Commun., **165**, 107771 (2024).
- [11] N. S. Lewis, D. G. Nocera, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **103**, 15729 (2006).
- [12] Editorial, "Hydrogen on the rise", Nat. Energy **1**, 16127 (2016).
- [13] A. Fujishima, K. Honda, Nature, **238**, 37 (1972).
- [14] M. Yoshida, Y. Mitsutomi, T. Mineo, M. Nagasaka, H. Yuzawa, N. Kosugi, H. Kondoh, J. Phys. Chem. C, **119**, 19279 (2015).
- [15] D. Drevon, M. Görllin, P. Chernov, L. Xi, H. Dau, K. M. Lange, Sci. Rep., **9**, 1532 (2019).

(原稿受付日：2024年12月14日)

著者紹介

阪田薫穂 Kaoruo SAKATA



物質構造科学研究所 准教授

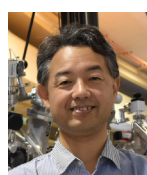
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

e-mail: kaoruo.sakata@kek.jp

略歴：2008年早稲田大学先進理工学研究科博士課程終了、2020年高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所博士研究員、2024年准教授。博士（工学）。

最近の研究：軟X線／硬X線XASを用いた電気化学反応中の固液界面のオペランド観察

雨宮健太 Kenta AMEMIYA



物質構造科学研究所 教授

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

e-mail: kenta.amemiya@kek.jp

略歴：2000年東京大学大学院理学系研究科博士（理学）取得。2012年より高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所・教授。

最近の研究：軟X線吸収分光を用いた表面・界面分析法の開発。