

2012 年度 博士論文

太陽光エネルギーによる物質変換のための
可視光応答電極触媒の開発に関する研究

F10K002G 梶田 昌志

新潟大学大学院 自然科学研究科 博士後期課程
材料生産システム専攻 機能材料科学コース

2012 年度 博士論文

太陽光エネルギーによる物質変換のための 可視光応答電極触媒の開発に関する研究

目次

第 1 章 序論

1.1 節 研究背景、目的および意義	...1
1.2 節 本博士論文の概要	...2
参考文献	...5

第 1 部 ナノポーラス酸化タングステン膜の可視光誘起酸素発生に関する研究

第 2 章 ナノポーラス酸化タングステン膜の作製および可視光誘起酸素発生

2.1 節 緒言	...8
2.2 節 実験	...9
2.2.1 試薬・材料	...9
2.2.2 ナノポーラス酸化タングステン膜の作製方法	...11
2.2.3 測定方法	...11
2.3 節 結果および考察	...15
2.3.1 ナノポーラス酸化タングステン膜の作製条件の検討および キャラクタリゼーション	...15
2.3.2 ナノポーラス酸化タングステン膜の光電気化学特性	...16
2.4 節 結言	...19
参考文献	...20

第3章 ナノポーラス酸化タングステン膜の可視光アノード電流の減衰 および回復挙動	
3.1 節 緒言	…38
3.2 節 実験	…38
3.2.1 試薬・材料	…38
3.2.2 ナノポーラス酸化タングステン膜の作製方法	…40
3.2.3 測定方法	…40
3.3 節 結果および考察	…40
3.3.1 ナノポーラス酸化タングステン膜の可視光アノード電流の 減衰挙動	…40
3.3.2 減衰した可視光アノード電流の回復挙動	…41
3.3.3 可視光アノード電流の回復特性を利用した繰り返し 可視光誘起酸素	…42
3.3.4 可視光アノード電流の減衰および回復機構についての考察	…43
3.4 節 結言	…43
参考文献	…45
第4章 ナノポーラス酸化タングステン膜の可視光誘起酸素発生に及ぼす コバルトイオンの添加効果	
4.1 節 緒言	…56
4.2 節 実験	…57
4.2.1 試薬・材料	…57
4.2.2 ナノポーラス酸化タングステン膜の作製方法	…58
4.2.3 測定方法	…59
4.3 節 結果および考察	…60
4.3.1 ナノポーラス酸化タングステン膜の光電気化学特性のコバルト イオン添加効果（電解質溶液：リン酸緩衝溶液）	…60
4.3.2 ナノポーラス酸化タングステン膜の光電気化学特性のコバルト イオン添加効果（電解質溶液：硫酸ナトリウム水溶液）	…63

4.3.3 光電気化学特性のコバルトイオンの添加効果機構についての 考察	…65
4.4 節 結言	…66
参考文献	…67
第2部 ポリクロム酸化物電着ナノポーラス酸化チタン電極の可視光誘起酸素 発生に関する研究	
第5章 アナターゼ型酸化チタンを用いたポリクロム酸化物電着ナノポーラス 酸化チタン電極の作製および光アノード特性	
5.1 節 緒言	…81
5.2 節 実験	…82
5.2.1 試薬・材料	…82
5.2.2 アナターゼ型酸化チタンを用いたナノポーラス酸化チタン 電極の作製	…84
5.2.3 ポリクロム酸化物電着酸化チタン電極(Cr/TiO ₂ /ITO)の作製	…84
5.2.4 化学的に析出させた酸化クロム(Cr ₂ O ₃)担持酸化チタン電極の 作製	…85
5.2.4 測定方法	…85
5.3 節 結果および考察	…88
5.3.1 クロム溶液のカソード分極処理（前処理）	…88
5.3.2 Cr/TiO ₂ /ITO の作製およびキャラクタリゼーション	…89
5.3.3 Cr/TiO ₂ /ITO の光電気化学特性	…91
5.3.4 Cr/TiO ₂ /ITO の可視光照射による IFCT についての考察	…95
5.4 節 結言	…95
参考文献	…96
第6章 ポリクロム酸化物電着酸化チタン電極のキャラクタリゼーション	
6.1 節 緒言	…140

6.2 節	実験	...140
6.2.1	試薬・材料	...140
6.2.2	アナターゼ型酸化チタンを用いたナノポーラス酸化チタン電極の作製	...142
6.2.3	ポリクロム酸化物電着酸化チタン電極(Cr/TiO ₂ /ITO)の作製	...142
6.2.4	測定方法	...142
6.3 節	結果および考察	...143
6.3.1	ポリクロム酸化物の電着における硝酸イオン(NO ₃ ⁻)の必要性	...143
6.3.2	ポリクロム酸化物の電着における硝酸クロムの濃度	...144
6.3.3	Cr/TiO ₂ /ITO のプールベダイアグラムの作成	...144
6.3.4	Cr/TiO ₂ /ITO の XPS 測定	...145
6.4 節	結言	...146
第 7 章	異なる酸化チタンを用いたポリクロム酸化物電着ナノポーラス酸化チタン電極の作製および光アノード特性	
7.1 節	緒言	...166
7.2 節	実験	...166
7.2.1	試薬・材料	...166
7.2.2	TiO ₂ 粉末を用いた TiO ₂ 電極の作製	...168
7.2.3	メソポーラス構造を有する TiO ₂ 電極の作製	...169
7.2.4	ポリクロム酸化物電着酸化チタン電極の作製	...169
7.2.5	測定方法	...170
7.3 節	結果および考察	...171
7.3.1	アナターゼ型 TiO ₂ 粉末を用いた Cr/TiO ₂ /ITO の作製および光電気化学特性	...171
7.3.2	メソポーラス構造を有する TiO ₂ 電極を用いた Cr/TiO ₂ /ITO の作製および光電気化学特性	...174
7.3.3	ルチル型 TiO ₂ 粉末を用いた Cr/TiO ₂ /ITO の作製および光電気化学特性	...175

7.4 節 結言	...177
参考文献	...178
第 3 部 コバルトイオン吸着ナフイオン電極の作製および水の電気化学的酸化 に関する研究	
第 8 章 コバルトイオン吸着ナフイオン電極の作製および水の電気化学的酸化	
8.1 節 緒言	...206
8.2 節 実験	...207
8.2.1 試薬・材料	...207
8.2.2 ナフイオン膜担持電極の作製	...209
8.2.3 コバルトイオン吸着ナフイオン電極 ($\text{Co}^{2+}/\text{Nafion}/\text{ITO}$) の作製	...209
8.2.4 測定方法	...209
8.3 節 結果および考察	...211
8.3.1 $\text{Co}^{2+}/\text{Nafion}/\text{ITO}$ の電気化学特性	...211
8.3.2 $\text{Co}^{2+}/\text{Nafion}/\text{ITO}$ の電気化学特性の pH 依存性	...212
8.3.3 $\text{Co}^{2+}/\text{Nafion}/\text{ITO}$ のアノード処理	...213
8.3.4 アノード処理した $\text{Co}^{2+}/\text{Nafion}/\text{ITO}$ のキャラクタリゼーション	...214
8.4 節 結言	...214
参考文献	...215
第 4 部 白金ナノ粒子の ITO 基板への自己吸着による新規カソード電極の作製 に関する研究	
第 9 章 クエン酸保護白金ナノ粒子の自己吸着によるカソード電極の作製 および電気化学特性	
9.1 節 緒言	...238
9.2 節 実験	...239
9.2.1 試薬・材料	...239

9.2.2	クエン酸保護白金ナノ粒子自己吸着 ITO 電極 (citrate-Pt/ITO)の作製	…240
9.2.3	測定方法	…240
9.3 節	結果および考察	…242
9.3.1	citrate-Pt の ITO 基板上への自己吸着挙動	…242
9.3.2	citrate-Pt/ITO の電気化学特性	…243
9.3.3	ITO 基板上への citrate-Pt の自己吸着挙動の熱力学的解析	…244
9.3.4	citrate-Pt/ITO を用いた水の定電位電気分解	…246
9.4 節	結言	…246
	参考文献	…248
第 10 章	ポリアクリル酸保護白金ナノ粒子の自己吸着によるカソード電極の 作製および電気化学特性	
10.1 節	緒言	…271
10.2 節	実験	…271
10.2.1	試薬・材料	…271
10.2.2	ポリアクリル酸保護白金ナノ粒子自己吸着 ITO 電極 (PAA-Pt/ITO)の作製	…272
10.2.3	測定方法	…272
10.3 節	結果および考察	…273
10.3.1	PAA-Pt の ITO 基板上への自己吸着挙動(1)	…273
10.3.2	PAA-Pt/ITO の電気化学特性	…274
10.3.3	PAA-Pt の ITO 基板上への自己吸着挙動(2)	…274
10.3.4	ITO 基板上への PAA-Pt の自己吸着挙動の熱力学的解析	…275
10.4 節	結言	…276
第 11 章	結論	
11.1 節	まとめ	…295
11.2 節	研究の将来展望	…296

付録

研究業績リスト ...297

投稿論文

学会要旨

謝辞

第 1 章

序論

第1章 序論

1.1 節 研究背景、目的および意義

環境問題やエネルギー問題が大きな社会問題となっている今日では、クリーンで安全なエネルギー源の開発が期待されている。地球上の自然界におけるエネルギー循環システムは光合成が担っており、その循環サイクルのエネルギー源は太陽光エネルギーである (Figure 1-1)。光合成は深刻なエネルギー問題を抱える我々人類にとって注目すべきクリーンなエネルギー変換システムであり、この光合成を模した人工光合成システムのように、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換するシステムの構築が非常に注目されている。¹⁻⁵ 人工光合成システムを構築するためには、水の酸化反応 ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) を効果的に進行させる光アノードの開発が必要である。しかしながら、可視光応答型の光アノードの報告例が極めて少ないことが人工光合成の研究の足かせとなっている。

また、当研究室では太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換すると同時に水から水素を生成する革新的な水素生成型太陽電池の創製に挑戦しており (Figure 1-2)、水を電子源として水素の様な高エネルギー有用物質を生成するためには可視光で駆動する物質変換のための光アノードおよび触媒の開発が重要である。

水の光酸化アノードの報告例として、Prof. Grätzel らは酸化鉄 (ヘマタイト、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を用いた可視光で駆動する水の光酸化アノードを報告したが、 $\text{pH} = 13$ の強アルカリ条件でのみ作用することが課題であった。⁶ また近年、Prof. Mallouk らは酸化チタン電極表面に Ru 色素担持酸化イリジウムコロイド触媒を吸着させた分子複合型の水の光酸化アノードを報告しているが、光電流の内部量子変換効率が 1% 以下、酸素発生ファラデー効率が 20% と、十分な特性が得られていない。⁷ また、Prof. Augustynsiki らは、タングステン酸より作製した透過性を持つ酸化タングステン膜の水の光酸化アノードについて報告している。⁸ このように、可視光で駆動する高活性な水の光酸化アノードの開発は非常に重要である。

1.2 節 本博士論文の概要

本博士論文の第 1 部（第 2 章 ~ 第 4 章）では、ナノポーラス酸化タングステン膜の可視光誘起酸素発生に関する研究成果をまとめた。酸化タングステン (WO_3) は酸性条件下で光腐食耐性を持つ n 型半導体であり、バンドギャップは 2.5 ~ 2.7 eV と酸化チタン (TiO_2) よりも低いため、可視光応答する光触媒の開発が期待されているが、 WO_3 の光触媒や光電気化学特性の研究は TiO_2 に比べ非常に少ない。本博士研究では、 WO_3 ナノパウダーを用いて作製した WO_3 膜の光電気触媒活性を研究した。 WO_3 ナノパウダー懸濁液に増粘剤として PEG およびマーポローズを加えた前駆体ペーストを ITO 基板上に塗布し、焼成することで WO_3 膜を作製した。作製した WO_3 膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像から粒径 100 nm 程度の WO_3 粒子が集積したナノポーラス構造が観察された。リン酸バッファー (pH = 6.0) 中における WO_3 膜のサイクリックボルタモグラム (CV) では、-0.2 ~ 1.0 V vs. Ag/AgCl の掃引範囲で、暗時ではアノード電流は見られなかったが、100 mW cm^{-2} の可視光を照射すると、0.2 V 付近から水の酸化に基づく光アノード電流が立ち上がり、1.0 V で 1.76 mA cm^{-2} に達した。0.5 V の定電位下で可視光を照射して水の光電気化学的酸化を行った。開始 1 分後に 0.7 mA cm^{-2} の光電流を示したが、1 時間後には 0.37 mA cm^{-2} (53%) まで減少した。この光電流の減少は酸素発生時に生成する過酸化物が不活性部位となると考えられるためであり、酸性条件下でカソード分極処理することで光電流が完全に回復することを見出した。0.1 mmol L^{-1} の Co^{2+} イオンを含むリン酸バッファー中の CV では、1.0 V での光電流は 1.2 倍に増大した。水の光電気化学的酸化における光電流は、開始 1 分後に 0.82 mA cm^{-2} を示し、1 時間後でも 0.71 mA cm^{-2} (87%) であったことから、 Co^{2+} イオンの添加による光電流の安定性の向上が示された。酸素発生におけるファラデー効率も向上したことから、 Co^{2+} イオンが WO_3 膜の表面で水の酸化触媒として作用したため、光電気触媒活性が向上したと考えられる。

本博士論文の第 2 部（第 5 章 ~ 第 7 章）では、ポリクロム酸化物電着ナノポーラス TiO_2 電極の可視光誘起酸素発生に関する研究成果をまとめた。近年、Prof. Mallouk らは TiO_2 電極表面にルテニウム色素担持酸化イリジウムコロイドを吸

着させた分子複合型の水の光酸化アノードを報告した。⁷ 本博士研究では、地球上に豊富に存在する TiO_2 とクロムを用い、簡便な電気化学的手法を用いて作製したポリクロム酸化物電着ナノポーラス TiO_2 電極の光電気触媒化学特性を研究し、水からの可視光誘起酸素発生を行った。白金板を作用極に用い硝酸クロム(III)溶液中でカソード分極処理を行うと、カソード分極処理時間と共に 540 nm に等吸収点を持ちながら 360 nm 付近の吸光度が上昇した。このような吸光度変化は塩化クロム(III)や硫酸クロム(III)溶液中で見られなかったことから、硝酸イオンがクロムのカソード反応に必要であることが示された。カソード分極処理した硝酸クロム(III)溶液中で TiO_2 電極をカソード分極することにより、茶褐色の析出物が確認された。XPS およびラマン分光スペクトル測定の結果から、 TiO_2 電極上にポリクロム酸化物層が析出した、ポリクロム酸化物電着 $\text{TiO}_2(\text{Cr}/\text{TiO}_2)$ 電極が得られたことを確認した。リン酸バッファー中で Cr/TiO_2 電極に可視光照射すると、-0.6 V vs. Ag/AgCl 以上の電位で光アノード電流が生じ、0.2 V で約 $42 \mu\text{A cm}^{-2}$ に達した。-0.2 V vs. Ag/AgCl の印加電圧下で IPCE 測定を行った結果、 TiO_2 電極では 420 nm 以上の可視光で光電流は殆ど見られなかったが、 Cr/TiO_2 電極では 570 nm 以下の可視光で光アノード電流が得られた。IPCE のアクションスペクトルより、光電流が電着されたポリクロム酸化物の Cr^{III} の 3d から TiO_2 の伝導帯への界面電荷移動(IFCT)に基づくことが示唆された。 TiO_2 のアナターゼ型とルチル型で比較したところ、アナターゼ型よりもルチル型の方がより長波長の可視光照射で光アノード電流が生じた。これはルチル型の TiO_2 の伝導帯準位がアナターゼ型よりも正であるためと考えられる。

本博士論文の第 3 部 (第 8 章) では、コバルトイオン吸着ナフィオン電極の作製および水の電機化学的酸化に関する研究成果をまとめた。次世代のエネルギー供給システムとして人工光合成システムが注目されており、このシステムを構築するためには、効率の良い水の酸化触媒(WOC)の開発が非常に重要である。本博士研究では、ナフィオン膜担持 ITO 電極を硝酸コバルト(II)水溶液中に浸漬するだけの簡単な方法で水の酸化触媒活性を有する電極を作製し、その電気化学特性の評価に関する研究をまとめた。ITO 基板上に 2.5 wt% ナフィオン溶液をキャストし、乾燥することでナフィオン膜担持 ITO 電極を作製した。この

電極を 0.1 mol L^{-1} の硝酸コバルト(II)水溶液中に 12 時間浸漬し、コバルトイオン吸着ナフイオン電極($\text{Co}^{2+}/\text{Nafion}/\text{ITO}$)を作製した。この電極を用い、リン酸バッファー($\text{pH}=7$)中で CV 測定を行った結果、 $1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近から水の酸化に基づくアノード電流の立ち上がりが見られた。 $1.4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の定電位電位下で水の電気化学的酸化を行った結果、理論値に近い酸素の発生(ファラデー効率 90.7%)が見られた。このように、簡便な方法で効果的な水の酸化触媒を合成することに成功した。

本博士論文の第 4 部 (第 9 章 ~ 第 10 章) では、白金ナノ粒子の ITO 基板への自己吸着による新規カソード電極の作製に関する研究に関する研究成果をまとめた。水素は化石燃料に代わるクリーンなエネルギー源として注目されており、水から効率良く水素を獲得するために安定かつ高活性なプロトン還元触媒の開発は必要である。白金はプロトン還元触媒として活性であることが知られているが、白金は高価であるため、使用量を出来る限り軽減させる必要がある。本博士研究では、低分子の有機酸であるクエン酸や高分子であるポリアクリル酸を保護剤に用いた白金ナノ粒子のコロイド溶液中に ITO 電極を浸漬すると、白金ナノ粒子が電極表面上に自己吸着し、これが安定かつ高活性なプロトン還元触媒として働くことを見出し、非常に少量の白金を電極に吸着させて、効果的なプロトン還元触媒電極を開発した。

参考文献

- 1) Alstrum-Acevedo, J. H.; Brennaman, M. K.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6802-6827.
- 2) Bard, A. J.; Fox, M. A. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 141-145.
- 3) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 15729-15735.
- 4) Yamazaki, H.; Shouji, A.; Kajita, M.; Yagi, M. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2483-2491.
- 5) Youngblood, W. J.; Lee, S.-H. A.; Maeda, K.; Mallouk, T. E. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1866-1973.
- 6) Kay, A.; Cesar, I.; Graetzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15714-15721.
- 7) Youngblood, W. J.; Lee, S.-H. A.; Kobayashi, Y.; Hernandez-Pagan, E. A.; Hoertz, P. G.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D.; Mallouk, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 926-927.
- 8) Santato, C.; Ulmann, M.; Augustynski, J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 936-940.

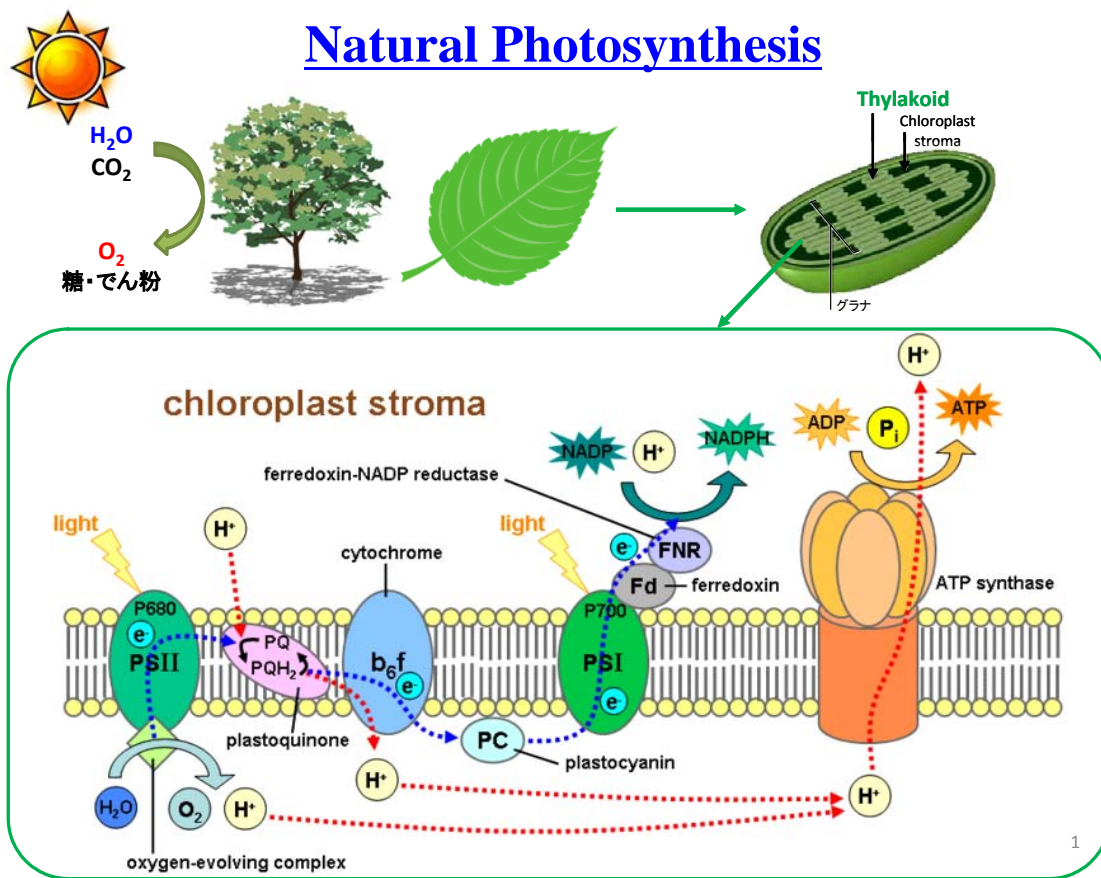


Figure 1-1 Schematic images of natural photosynthesis system.

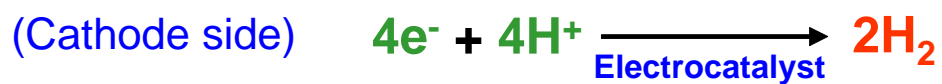
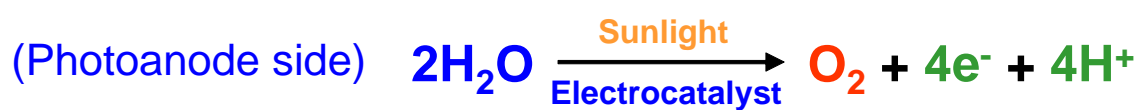
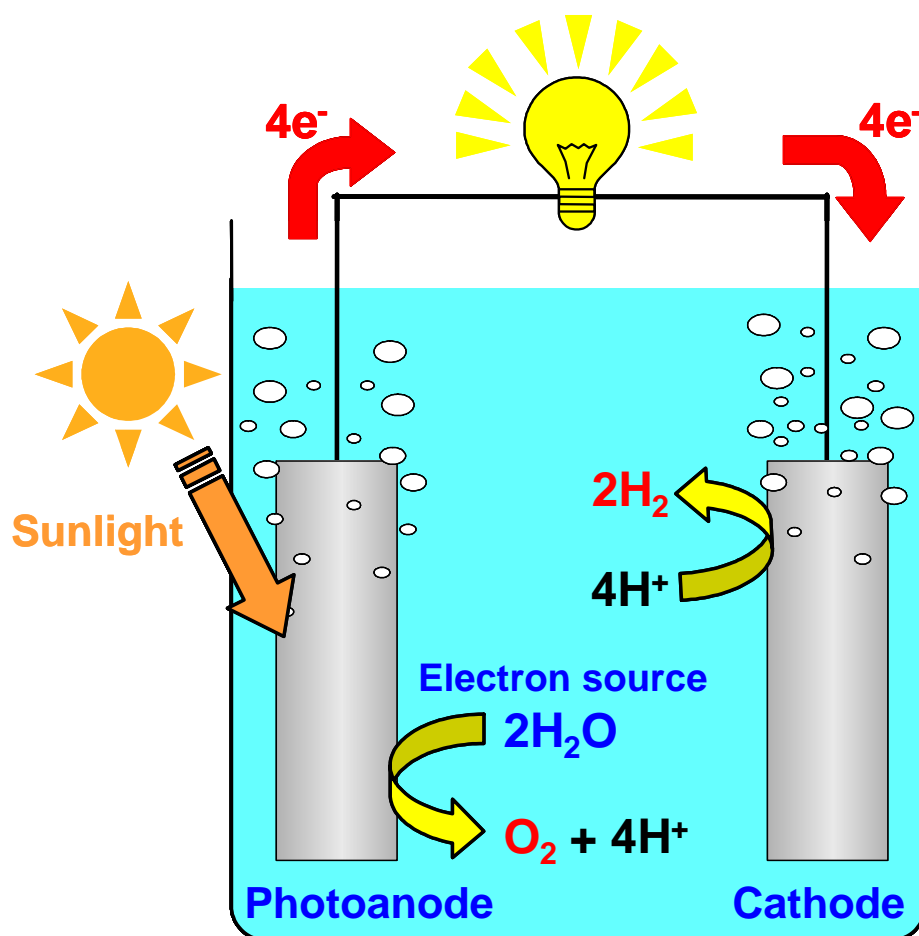


Figure 1-2 Schematic images of hydrogen-producing solar cell.

第 1 部

ナノポーラス酸化タンゲステン膜の
可視光誘起酸素発生に関する研究

第 2 章

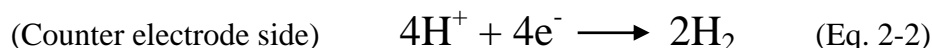
ナノポーラス酸化タングステン膜の作製
および可視光誘起酸素発生

第 1 部 ナノポーラス酸化タングステン膜の可視光誘起酸素発生に関する研究

第 2 章 ナノポーラス酸化タングステン膜の作製および可視光誘起酸素発生

2.1 節 緒言

第 1 章で述べたように、深刻な環境問題やエネルギー問題を解決するためにクリーンなエネルギー源として人工光合成システムの構築が期待されている。¹⁻⁵ 本研究室では太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換すると同時に水から水素を生成する革新的な太陽電池である水素生成型太陽電池の開発を目指しており、式 2-1 および式 2-2 で示されるような、水を電子源として水素などの高エネルギー有用物質を生成するために、可視光で駆動する光酸化アノードの開発が重要となっている。



酸化タングステン (WO_3) は酸性条件下で光腐食耐性を有する、安定性の高い n 型半導体である。 WO_3 のバンドギャップエネルギーは 2.5 ~ 2.7 eV であり、可視領域に吸収を持つことが知られている。⁶⁻⁹ これらの性能から WO_3 は可視光応答性 n 型半導体として光触媒や光変換デバイスなどへの応用が期待されている。しかしながら、 WO_3 の光触媒や光電気化学特性の研究は酸化チタン (TiO_2) に比べ非常に少ない。

WO_3 膜の作製方法として、スパッタリング法、¹⁰ 化学気相成長 (Chemical vapor deposition, CVD) 法¹¹ などが一般的に知られているが、これらの方法は大規模な装置が必要であり、簡易さに欠けていることが問題点である。

WO_3 膜は可視光で駆動する水の光酸化アノードとして使用されているが、^{6-9,12-13} 水の光電気分解を行うと、時間と共に光アノード電流が大きく減少するこ

とが問題であった。^{6,7,12} 本研究室では、これまでに簡便な WO_3 膜の作製方法として、タングステン酸とアンモニアとの酸-塩基反応を利用した WO_3 膜の作製方法を報告した。¹² この方法で作製した WO_3 膜はナノポーラス構造を持ち、従来の WO_3 と比較することでナノポーラス構造を持つ WO_3 膜がより高い水の光酸化触媒活性を示すことを報告した。しかしながら、この WO_3 膜は高い光酸化触媒活性を示したが、膜の強度が低く、この WO_3 膜を用いて水の光電気分解を行うと、経時的に光アノード電流が大きく減少し、更に酸素発生ファラデー効率が低いことが課題となっていた。

本博士論文の第2章では、市販の WO_3 ナノパウダー、増粘剤としてポリエチレングリコール (PEG) およびマーポローズを用いて前駆体ペーストを作製し。これを ITO ガラス基板上に塗布し、焼成処理するという非常に簡易な方法で WO_3 膜を作製し、その光電気化学特性について検討を行ったので、その結果を本章にまとめる。

2.2 節 実験

2.2.1 試薬・材料

- ・酸化タングステンナノパウダー (FW = 231.84, < 100 nm particle size (TEM))
シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・ポリエチレングリコール (PEG、一級、平均分子量 ca. 2,000 and 20,000)
和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・マーポローズ
松本油脂製薬株式会社から提供していただいたものをそのまま用いた。
- ・リン酸二水素一カリウム (特級, FW = 136.09)
和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・リン酸水素二ナトリウム (特級, FW = 141.96)
和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・塩酸（特級, FW = 36.47）（銀/塩化銀電極の作製に使用）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・硝酸（特級, FW = 63.01, Assay 60~62%）（電解質溶液の pH 調整に使用）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・水酸化ナトリウム（特級, FW = 40.00）（電解質溶液の pH 調整に使用）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・塩化カリウム（特級, FW = 101.10）（銀/塩化銀電極の作製に使用）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・硫酸銅(II)五水和物（特級, FW = 249.69）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・ITO（Indium Tin Oxide）ガラス（導電性ガラス、シート抵抗率 $> 10 \Omega/\square$ ）
AGC ファブリテック株式会社から購入したものを適当な大きさに切断し、水、アセトンを用いて洗浄したものを用了。
- ・導線
タケショー科学株式会社から購入したものを適当な長さに切断し、用了。
- ・導電性銀エポキシ接着剤（ドータイト 導電性ペースト）
藤倉化成株式会社から購入したものをそのまま用了。
- ・絶縁性エポキシ系強力接着剤（アラルダイト ラピッド 急速硬化タイプ）
昭和高分子株式会社から購入したものをそのまま用了。
- ・テフロンシールテープ
日本バルカー株式会社から購入したものをそのまま用了。
- ・白金線
株式会社ニラコから購入したものを適当な長さに切断し、用了。
- ・銀線（銀/塩化銀電極の作製に使用）
株式会社ニラコから購入したものを適当な長さに切断し、用了。
- ・ベーカー式アブリケーター
ヨシミツ精機株式会社製の YBA 型ベーカーアブリケーターを用了。
- ・超純水（ミリ Q 水）
日本ミリポア株式会社 DIRECT-Q 3UC で製造したものを用了。

2.2.2 ナノポーラス酸化タングステン膜の作製方法

酸化タングステンナノパウダー (WO_3 , 0.2 g)、ポリエチレングリコール (PEG, 0.1 g) およびマーポローズ (0.02 g) をサンプル瓶に取り、そこに超純水 (H_2O , 0.3 mL) を加え攪拌することで前駆体ペーストを作製した。この前駆体ペーストを水およびアセトンで洗浄した ITO ガラス上にアプリケーター (設定, 100 μm) を用いて塗布 (スキージ) した。80°C に設定したオーブン内で 15 分間乾燥させた後、再度、前駆体ペーストを塗布し、乾燥させた。この試料を電気炉で 450°C、90 分間焼成処理 (空気下) することで、 WO_3 膜を得た。

作製した WO_3 膜に導電性銀エポキシ接着剤ならびに絶縁性エポキシ系強力接着剤を用いて導線を取り付け、テフロンテープを用いて可視光を照射する領域以外を被覆することでナノポーラス酸化タングステン膜電極 (WO_3/ITO) とした。 WO_3/ITO 作製のスキームを Figure 2-1 に示す。

2.2.3 測定方法

・走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

作製した WO_3 膜の表面および断面の観察は走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社, JSM-6510LV) を用いて行った。サンプルホルダー上に試料を導電性カーボン両面テープおよび導電性銀エポキシ接着剤を用いて固定し、これにスパッタリング装置 (サンヨー電子株式会社、Quick Coater、SC-701) を用いて試料表面に金 (Au) を蒸着させたものを SEM 観察用の試料とした。

・粉末 X 線回折 (XRD) 測定

WO_3 膜の粉末 X 線回折 (XRD) パターンは株式会社リガクの粉末 X 線回折装置 (MiniFlex600) を用いて測定した。

・紫外可視拡散反射スペクトル (UV-vis-DRS) 測定

紫外可視拡散反射スペクトル (UV-vis-DRS) は日本分光株式会社の紫外可視

近赤外分光光度計（V-670）を用いて測定した。測定より得られる反射率（R）を用いて、式 2-1 より Kubelka-Munk（KM）変換を行い、評価を行った。

$$KM = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Eq. 2-1})$$

・サイクリックボルタンメトリー（CV）測定

作製した WO₃/ITO を作用電極（working electrode, WE）、白金線を対電極（counter electrode, CE）、銀/塩化銀電極（Ag/AgCl）を参照電極（reference electrode, RE）にそれぞれ用い、電解質水溶液に 0.1 mol L⁻¹ リン酸バッファ（phosphate buffer solution, KH₂PO₄ + Na₂HPO₄）を用いて一室型三極式セルを組んだ。このセル内をアルゴン（Ar）バブリングにより 30 分間脱気した後、セルを電気化学計測装置（北斗電工株式会社、HZ-3000）と接続し、CV 測定を行った。電位の掃引範囲は -0.2 ~ 1.0 V vs. Ag/AgCl で、掃引速度は 50 mV s⁻¹ で行った。可視光照射実験は光源にウシオ電機株式会社の 500 W キセノンランプ（ランプ、UXL-500SX; ランプハウス、SX-U1500XG）を用い、熱線カットフィルターとして HA-50 フィルター（HOYA 株式会社）もしくはリキッドフィルター（石英製の太鼓型セル内を 0.2 mol L⁻¹ CuSO₄ 水溶液で満たしたもの）を、紫外光カットフィルターとして L-39 フィルター（HOYA 株式会社）を通した可視光を用いて行った。照射する可視光の光強度の測定はパワーメーター（MELLES GRIOT, Broad Band Power/Energy Meter, 13PEM001）を用いて行った。

・定電位電気分解

CV 測定と同様に WO₃/ITO を WE、白金線を CE、Ag/AgCl を RE にそれぞれ用い、電解質水溶液に 0.1 mol L⁻¹ リン酸バッファを用いて一室型三極式セルを組んだ。このセル内を Ar バブリングにより 30 分間脱気した後、セルを電気化学計測装置（北斗電工株式会社、HZ-3000）と接続した。0.5 V vs. Ag/AgCl の定電位を印加した後、可視光を WO₃/ITO に照射し、1 時間定電位電気分解を行った。

・ガスクロマトグラフ (GC) 測定

前述の定電位電解により発生した酸素および水素を定量するためにガスクロマトグラフを用いた (島津製作所、GC-8A、キャリアガス, Ar; 5Å モレキュラーシーブスカラム)。ガスタイトシリンジ (HAMILTON) を用いてセル内の上部の気相 (ヘッドスペース) を 90 μL 採取し、これをガスクロマトグラフで分析し、気相中に含まれる酸素および水素の体積を求めた。得られた結果より、酸素および水素発生におけるファラデー効率 (F.E._{O₂}, F.E._{H₂}) を算出した。

・光触媒電流のアクションスペクトル測定 (IPCE)

分光測定用の石英セルを用いて一室型三極式セルを組み、Ar バブリングにより 30 分間脱気した後、セルを電気化学計測装置 (北斗電工株式会社、HZ-3000) と接続し、1.0 V vs. Ag/AgCl の定電位を印加した。500 W キセノンランプの光源からモノクロメーター (分光計器、M10) を用いて取り出した単色光を WE である WO₃/ITO に照射し、生じる光触媒電流値を測定した。得られた結果から光一電流変換効率 (incident photon-to-current efficiency, IPCE) を算出した。IPCE 算出のための式を以下に示す。

IPCE (%) は照射した光子数 (p) に対して発生した光触媒電流値から算出される電子数 (E) より求めることができる。光子 1 つが持つエネルギー (ε) は式 2-2 で示される。

$$\varepsilon = h\nu \quad (\text{Eq. 2-2})$$

ここで、 h はプランク定数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$)、 ν は光の振動数 (s^{-1}) を表す。更に振動数 ν は式 2-3 で示されるので、式 2-2 は式 2-4 の様に変形できる。

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (\text{Eq. 2-3})$$

$$\varepsilon = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Eq. 2-4})$$

ここで、 c は光速度 ($2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$)、 λ は入射光の波長 (m) を表す。入射光の光強度を 1 mol あたりの光子のエネルギーで割ると光子のモル数になるので、光子のモル数 p (mol) は式 2-5 の様に示される。

$$p = \frac{P}{\frac{hc}{\lambda} N_A} \quad (\text{Eq. 2-5})$$

ここで、 P は入射光の光強度 (W cm^{-2})、 N_A はアボガドロ定数 ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) を表す。また、発生した光触媒電流値から算出される電子数 (E) は式 2-6 の様に示される。

$$E = \frac{J}{Q} \quad (\text{Eq. 2-6})$$

ここで、 J は光触媒電流値 (A cm^{-2})、 Q はファラデー定数 ($96,500 \text{ C mol}^{-1}$) を表す。式 2-5 および式 2-6 より、IPCE は式 2-7 より算出される。

$$\text{IPCE (\%)} = \frac{E}{p} \times 100 = \left(\frac{J}{Q} / \frac{P}{\frac{hc}{\lambda} N_A} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 2-7})$$

式 2-6 に定数を代入し、式を整理すると、式 2-8 の様になる。

$$\text{IPCE (\%)} = \frac{1.24 \times 10^{-6} \times J}{P \times \lambda} \times 100 \quad (\text{Eq. 2-8})$$

2.3 節 結果および考察

2.3.1 ナノポーラス酸化タングステン膜の作製条件の検討および キャラクタリゼーション

WO₃膜の作製条件の検討

WO₃膜作製における前駆体ペーストの調整条件を Table 2-1 に示す。純水中に WO₃ ナノパウダーを分散させるだけでは前駆体ペーストの粘性が低く、ITO ガラス上から流れ出てしまい、上手く均一な膜を製膜することが出来なかった (Run 1)。純水中に WO₃ ナノパウダーおよび PEG (Mw = 2,000) を分散・溶解させた前駆体ペーストは、粘性は上昇するが、ITO ガラス上に塗布したところ、ITO ガラスと上手く馴染まず、はじかれてしまい均一な膜を製膜することが出来なかった (Run 2)。続いて、WO₃ ナノパウダーとマーポローズを分散・溶解させた場合では、ITO ガラスからはじかれなくなったが、焼成すると膜が ITO ガラス上から剥がれ落ちてしまった (Run 3)。純水中に WO₃ ナノパウダー、PEG (Mw = 2,000) およびマーポローズを分散・溶解させた前駆体ペーストの場合では、はじかれることなく ITO ガラス上に塗布することができ、焼成後も剥離することなく、均一な WO₃ 膜を製膜することが出来た (Run 4)。また、PEG の平均分子量を 2,000 から 20,000 に変更し、WO₃ 膜の製膜を試みたところ、均一な WO₃ 膜を作製することが出来たが、光触媒電流の値が Run 4 に比べて約 80% 程度に減少した (Run 5)。

以上の結果から、Run 4 の条件が前駆体ペースト作製における最適条件であることが示された。

WO₃膜の SEM 観察

走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用し、作製した WO₃ 膜の表面および断面の観察を行った。各 SEM 画像を Figure 2-2 ~ 2-7 に示す。Figure 2-2 ~ 2-5 の表面観察より、WO₃ 膜は 10 μm 前後の大きさの粒子が乱雑に並んだような表面をしており、その大きな粒子が更に粒径 100 nm 程度の小さな酸化タングステン粒子から

構成され、ナノポーラス構造を有することが明らかとなった。また、Figure 2-6, 2-7 の断面観察より、 WO_3 膜の膜厚が約 $25\ \mu\text{m}$ であることが分かった。

WO_3 膜の XRD 測定

WO_3 ナノパウダーを用いて作製した WO_3 膜の結晶構造を調べるため、焼成温度を変化させて WO_3 膜の作製を行い、それぞれの試料の粉末 XRD 回折パターンの測定を行った。また、比較実験として原料に用いた WO_3 ナノパウダーおよび基板に用いた ITO ガラスのみの測定も行った。それぞれの結果を Figure 2-8 に示す。まず、

原料である WO_3 ナノパウダーの XRD パターンから、結晶構造が単斜晶系 (monoclinic) の WO_3 であることが示された (Figure 2-8a)。また、それぞれの温度で焼成した WO_3 膜の XRD パターン (Figure 2-8c~h) より、全ての試料が単斜晶系の WO_3 であり、いずれも鋭いピークが得られていることから結晶性が高いことが予想される。焼成温度が上がるにつれて、ピークがより鋭くなったことから、より高い焼成温度で WO_3 の結晶性が高くなっていることが明らかとなった。

WO_3 膜の UV-vis-DRS 測定

Figure 2-9 に WO_3 膜の紫外可視拡散反射スペクトル (UV-vis-DRS) を示す。得られたスペクトルから、 $480\ \text{nm}$ 付近から吸収の立ち上がりが見られた。このスペクトルの立ち上がりは WO_3 のバンドギャップ励起に基づくものであり、これをバンドギャップに換算すると約 $2.6\ \text{eV}$ に相当する (WO_3 のバンドギャップ, $2.5 \sim 2.7\ \text{eV}$)。

2.3.2 ナノポーラス酸化タングステン膜の光電気化学特性

WO_3/ITO を用いた CV 測定

作製した WO_3/ITO の光電気化学特性を検討するために CV 測定を行った。結果を Figure 2-10 に示す。暗時 (ダーク) 下では掃引範囲内でアノード電流は観

察されなかった (Figure 2-10a)。WO₃/ITO に 100 mW cm⁻² の光強度で可視光照射すると、0.1 V vs. Ag/AgCl 付近から水の酸化に基づくと考えられる光アノード電流の立ち上がりが見られ、1.0 V vs. Ag/AgCl で約 1.7 mA cm⁻² に達した (Figure 2-10b)。この立ち上がり電位を以下に示した式 2-9 を用いて可逆水素電極 (Reversible hydrogen electrode, RHE) に補正すると、0.65 V vs. RHE となり、水の酸化の理論電位の 1.23 V vs. RHE よりも 0.58 V 小さく、エネルギー変換が達成されたことが示された。

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + (0.059 \times \text{pH}) + E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} \quad (\text{Eq. 2-9})$$

ここで、 E_{RHE} は可逆水素電極の電極電位 (V vs. RHE)、 $E_{\text{Ag/AgCl}}$ は Ag/AgCl の電極電位 (V vs. Ag/AgCl)、 $E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}}$ は Ag/AgCl の基準電位 (0.199 V vs. NHE at 25°C in saturated KCl aqueous solution) を示す (SHE, Standard Hydrogen Electrode, 標準水素電極)。

光アノード電流の立ち上がり電位 (on-set potential) の pH 依存性

電解質溶液に用いた 0.1 mol L⁻¹ のリン酸緩衝溶液の pH を 0.6 ~ 11 に変化させ、同一の WO₃/ITO を用いて CV 測定を行い、pH に対して光アノード電流の立ち上がり電位 (E_{ON} , on-set potential, V vs. Ag/AgCl) のプロットを行った (Figure 2-11)。それぞれの pH における E_{ON} は CV 曲線に接線を引き、ベースライン (0 mA cm⁻²) との交点から求めた。その結果、pH が 0.6 ~ 8 の酸性側および 8 ~ 11 の塩基性側で直線関係が得られ、それぞれの直線の傾きは酸性側で -0.069 V/pH、塩基性側で -0.030 V/pH であった。ネルンストの式より、酸性側では 1 電子 1.2 プロトン、塩基性側では 2 電子 1 プロトンで反応していることが示された。

光アノード電流の光強度依存性

照射する可視光の光強度を変化させ (0 ~ 172 mW cm⁻²) CV 測定を行い、1.5 V vs. Ag/AgCl における光アノード電流値を光強度に対してプロットしたものを Figure 2-12 に示す。光強度が 0 ~ 100 mW cm⁻² まで、光アノード電流は直線的に

増加したが、それ以上の光強度では頭打ちする傾向を示した。光アノード電流の発生において 100 mW cm^{-2} までの光照射では、 WO_3 表面における水の酸化反応が律速段階ではないと考えられる。

光触媒電流のアクションスペクトル測定 (IPCE)

WO_3/ITO に $1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の定電位を印加しながらモノクロメーターを用いて取り出した単色光を照射した際に生じる光アノード電流のアクションスペクトル (IPCE) を Figure 2-13 に示す。光アノード電流は 490 nm 以下から立ち上がり、 400 nm での IPCE は 45% であった。また、測定範囲内での IPCE の最大値は 380 nm で 53% であった。このアクションスペクトルの立ち上がりとは Figure 2-9 に示した UV-vis-DRS の立ち上がりの波長が良く一致することから、 490 nm 以下の可視光を照射することで生じる光アノード電流は WO_3 のバンドギャップ励起に基づいていることが示唆された。

WO_3/ITO を用いた水の可視光分解 (WO_3 の可視光誘起酸素発生)

$\text{pH} = 6.0$ の 0.1 mol L^{-1} リン酸緩衝溶液中、 $0.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の定電位を印加しながら 100 mW cm^{-2} の光強度の可視光を WO_3/ITO に照射することで水の定電位電気分解を行った。その時の時間電流曲線を Figure 2-14 に示す。光照射直後、約 1.0 mA cm^{-2} の光アノード電流が生じたが、時間の経過と共に減少し、1 時間後では約 0.36 mA cm^{-2} まで減少した (64% の光アノード電流が減少)。また、 WO_3/ITO に可視光を照射すると、 WO_3/ITO および対電極である白金線の表面から気泡が発生する様子が確認された (後に二室型セルで試験を行い、WE 側から酸素、CE 側から水素が発生することを確認している)。定電位電気分解後、セル内の気相をガスクロマトグラフを用いて分析し、水の可視光分解により発生した酸素および水素量を求めた。続いて、1 時間の定電位電気分解時に生じた光アノード電流より電荷量を算出し、発生した酸素および水素量よりファラデー効率 (Faradaic efficiency, F.E.) を算出した。ファラデー効率は生成物 (今回は酸素や水素) を得るために必要な電子のモル数を実際に消費された電子のモル数で割ったもので、式 2-10 の様に示される。

$$\text{F.E.(\%)} = \frac{\alpha \times n \times Q}{C} \times 100 \quad (\text{Eq. 2-10})$$

ここで、 n は生成物のモル数 (mol)、 Q はファラデー定数 ($96,500 \text{ C mol}^{-1}$)、 C は実際に消費された総電荷量 (C) で、今回の系では定電位電気分解時に生じた光アノード電流値より算出した。 α は定数であり、式 2-1 および 2-2 に示すように、酸素発生は 4 電子酸化、水素発生は 2 電子還元なので、 α はそれぞれ 4 または 2 を代入した。また、電解質溶液である 0.1 mol L^{-1} リン酸緩衝溶液の pH を変化させ同様の試験を行った。全ての結果を Table 2-2 に示す。それぞれの結果を比較すると、pH = 6.0 が最も多く光アノード電流が流れ、酸素および水素が発生したことから、この条件が WO_3/ITO を用いた可視光誘起酸素発生において最適な条件であると考えられた。

定電位電気分解中に光アノード電流が時間と共に減少していく理由として次のような仮説を提案する。酸化タングステン粉末懸濁系において、光電気化学的酸化によって酸素が発生すると同時にヒドロキシルラジカルが生成するということが Prof. Livage らより報告されており、¹⁴ 本研究においても、酸化タングステン表面上の水酸基が一電子酸化されることでヒドロキシルラジカルが生成していると考えられる。このヒドロキシルラジカルが更に酸化されることで酸素が発生するのだが、これと同時にヒドロキシルラジカル同士のカップリング反応が起こり、酸化タングステン表面上に過酸化物が形成される。この過酸化物が不活性部位となり、定電位電気分解中に酸化タングステン膜上に析出していくことで活性が低下し、光アノード電流が低下していったと考えられる。この仮説のスキームを Figure 2-15 に示す。

2.4 節 結言

市販の酸化タングステンナノパウダーと増粘剤としてポリエチレングリコール (PEG, $M_w = 2,000$) およびマーポローズを用いて調整した前駆体ペーストを ITO ガラス基板上に塗布、焼成することでナノポーラス構造を有する酸化タングステン膜を作製した。作製した酸化タングステン膜に可視光を照射すると水の

酸化に基づく光アノード電流が生じた。酸化タングステン膜のアクションスペクトル測定を行い、光-電流変換効率 (IPCE) を算出したところ、490 nm 以下の可視光照射により光アノード電流が生じ、400 nm における IPCE は 45% であった。0.5 V vs. Ag/AgCl の定電位を印加しながら酸化タングステン膜に可視光を照射することで水の光電気分解を行った結果、作用電極である酸化タングステン膜表面上から酸素が発生していることを確認した。この酸化タングステン膜は市販の酸化タングステンナノパウダーを用い、簡易な方法で作製することができることから、可視光を用いた様々な光電気化学デバイスへの応用が期待できる。

参考文献

- 1) Yagi, M; Kaneko, M. *Adv. Polym Sci.* **2006**, *199*, 143-188.
- 6) Seabold, J.A.; Choi, K.S. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1105-1112.
- 7) Santato, C.; Ulmann, M.; Augustynski, J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 936-940.
- 8) Santato, C.; Odziemkowski, M.; Ulmann, M.; Augustynski, J. *J. A., Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10639-10649.
- 9) Santato, C.; Ulmann, M.; Augustynski, J. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 511-514.
- 10) Miller, E.L.; Marsen, B.; Cole, B. ; Lum, M. *Electrochem. Soli-State Lett.* **2006**, *9*, G248-G250.
- 11) Sivakumar, R.; Moses, E.R.A.; Subramanian, B.; Jayachandran, M.; Trivedi, D.; Sanjeeviraja, C. *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39*, 1479-1489.
- 12) Yagi, M.; Maruyama, S.; Sone, K.; Nagai, K.; Norimatsu, T. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 175-182.
- 13) Liu, R.; Lin, Y.; Chou, L.Y.; Sheehan, S.W.; Zhang, H.F.; Hou, H.J.M.; Wang, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 499-502.
- 14) Leautic, A.; Babonneau, F.; Livage, J. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4193-4198.

Table 2-1 Preparation conditions of a WO₃/ITO electrode.

Run	WO ₃ / g	PEG / g	Marpolose /g	Water / mL	WO ₃ /ITO
1	0.2	————	————	0.3	Not good
2	0.2	0.12	————	0.3	Not good
3	0.2	————	0.12	0.3	Not good
4	0.2	0.10	0.02	0.3	Very good
5	0.2	0.10*	0.02	0.3	Good

A WO₃/ITO electrode was prepared by application of tungsten trioxide (WO₃) nanopowder suspending solution with polyethylene glycol (PEG, molecular weight 2,000) and marpolose as thickner and pure water onto ITO glass substrate.

(*, Molecular weight of PEG is 20,000)

Table 2-2 Summary of data in photoelectrolysis using a WO₃/ITO electrode in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution.

pH	Charge / C	O ₂ / μmol	F.E. _{O2} (%)	H ₂ / μmol	F.E. _{H2} (%)
3	1.03	1.73	65.3	4.68	88.0
4	1.12	1.71	59.3	5.04	87.2
5	1.37	2.11	59.4	6.29	88.5
6	1.69	2.57	58.7	7.42	84.6
7	1.38	2.28	63.9	6.26	87.9

Summary of data in photoelectrochemical water oxidation using a WO₃/ITO electrode as a working electrode for 1 hour with visible light irradiation. Potentiostatic electrolysis carried out at 0.5 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution (Na₂HPO₄ + KH₂PO₄) under visible light irradiation using a 500 W Xenon lamp with L39 UV-cut-filter and liquid filter (0.2 mol L⁻¹ CuSO₄ aqueous solution) as a heat-cut-filter. The light intensity is 100 mW cm⁻².

Squeegee of WO_3 paste

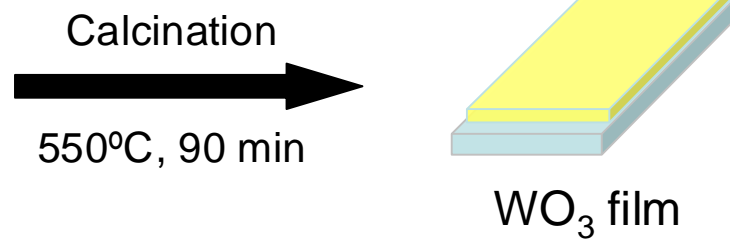
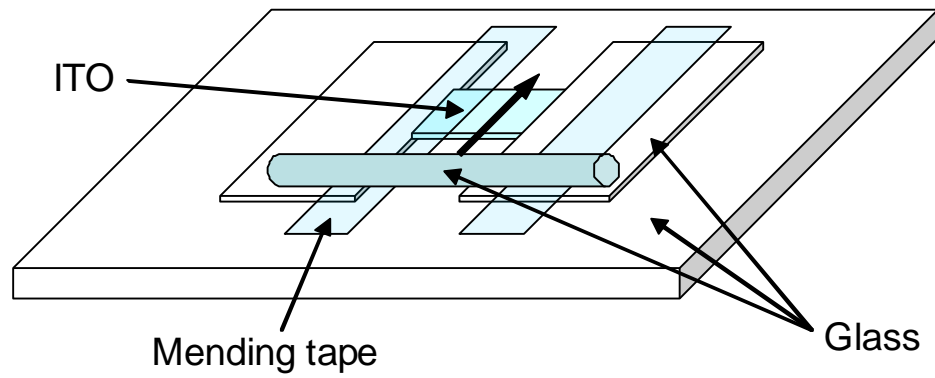
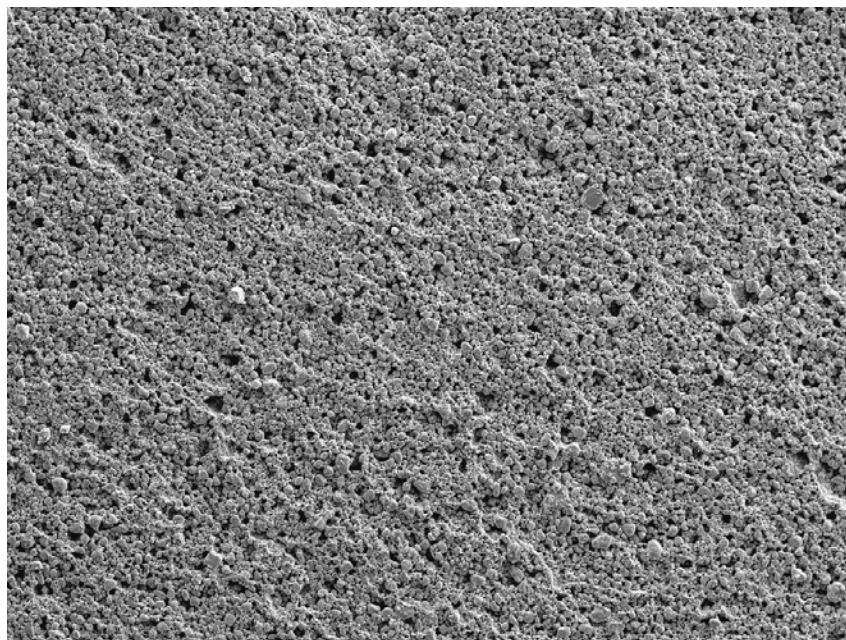
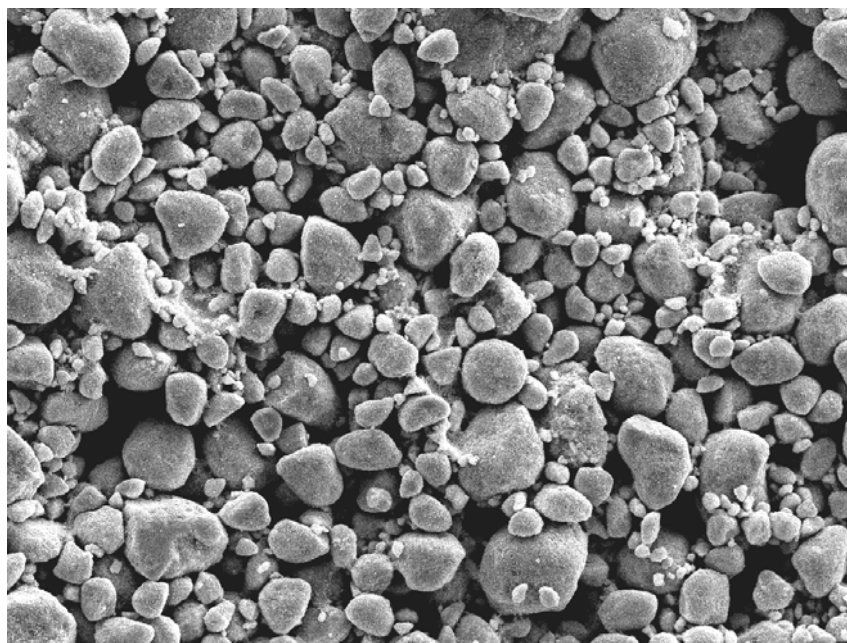


Figure 2-1 Schematic images of preparation of a WO_3/ITO electrode.



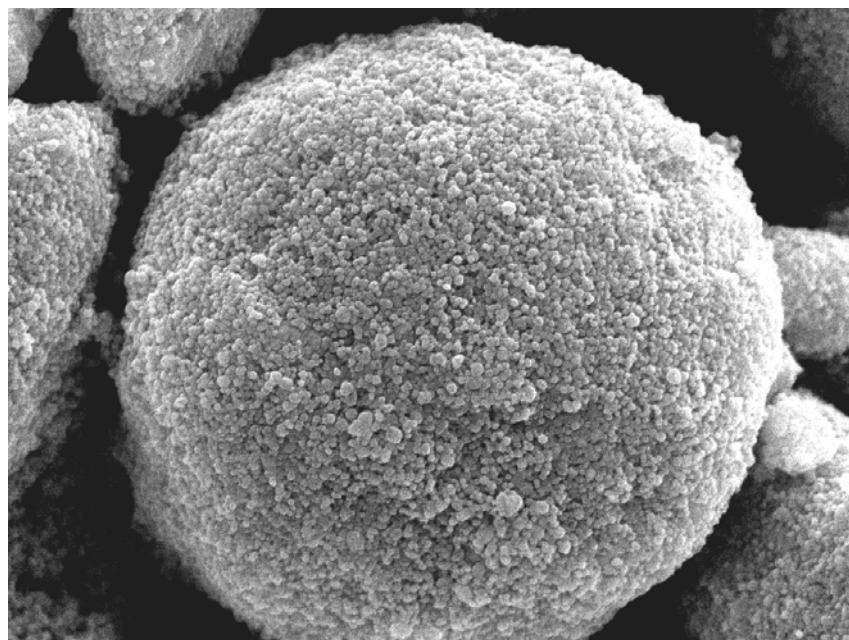
— 100 μm

Figure 2-2 Scanning electron microscopic (SEM) image (x 100) of a WO_3/ITO electrode surface.



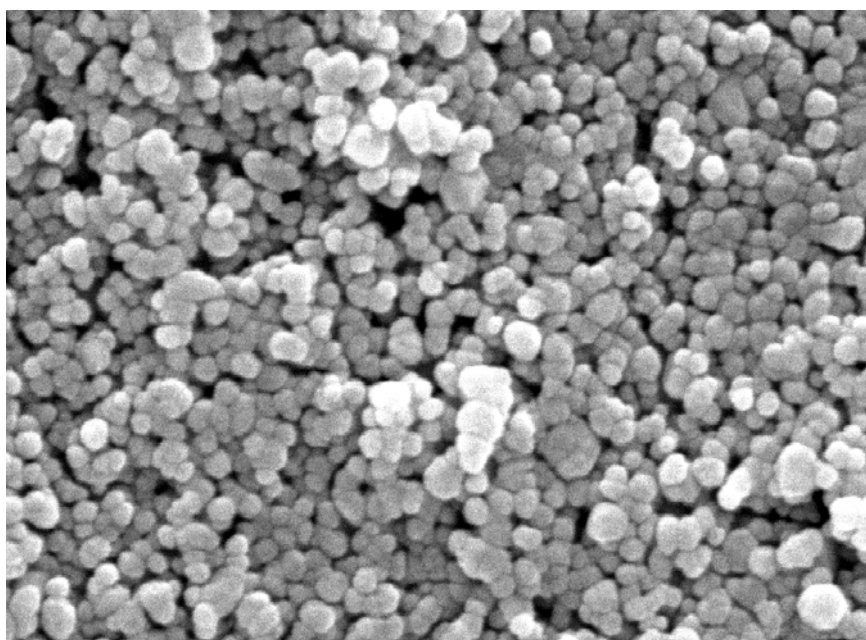
— 10 μm

Figure 2-3 Scanning electron microscopic (SEM) image (x 1,000) of a WO₃/ITO electrode surface.



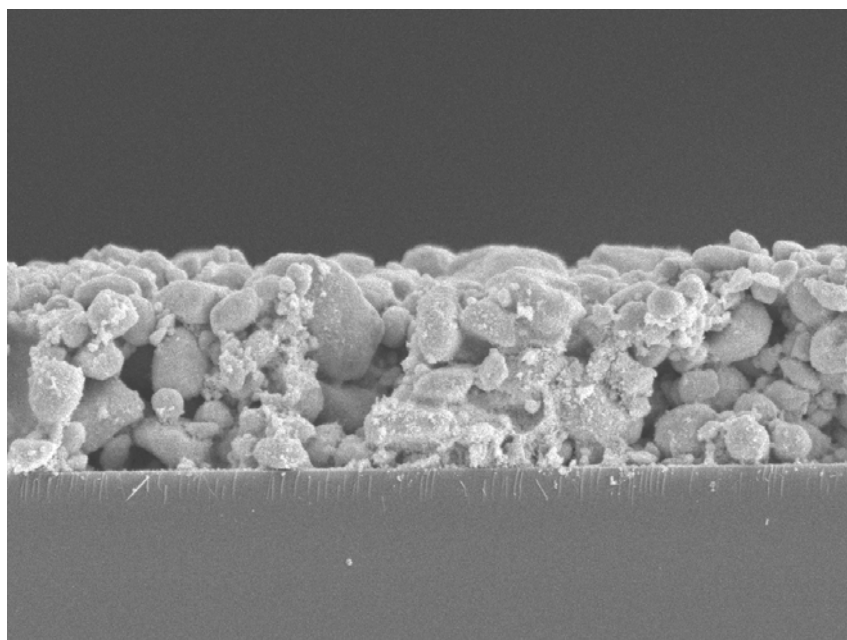
— 1 μm

Figure 2-4 Scanning electron microscopic (SEM) image (x 10,000) of a WO_3/ITO electrode surface.



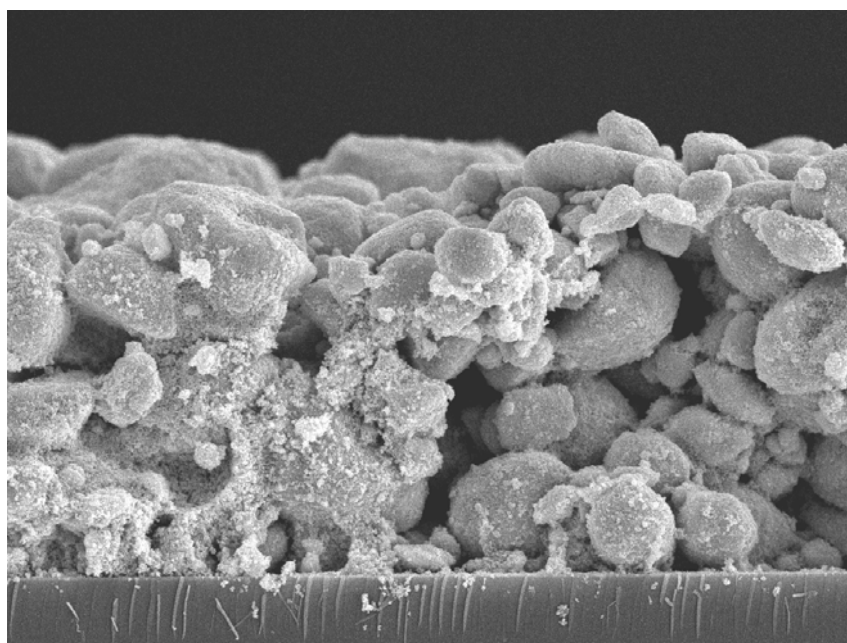
— 0.5 μm

Figure 2-5 Scanning electron microscopic (SEM) image (x 30,000) of a WO_3/ITO electrode surface.



— 10 μm

Figure 2-6 Cross-sectional scanning electron microscopic (SEM) image (x 1,000) of a WO₃/ITO electrode surface.



—— 10 μm

Figure 2-7 Cross-sectional scanning electron microscopic (SEM) image (x 2,000) of a WO₃/ITO electrode surface.

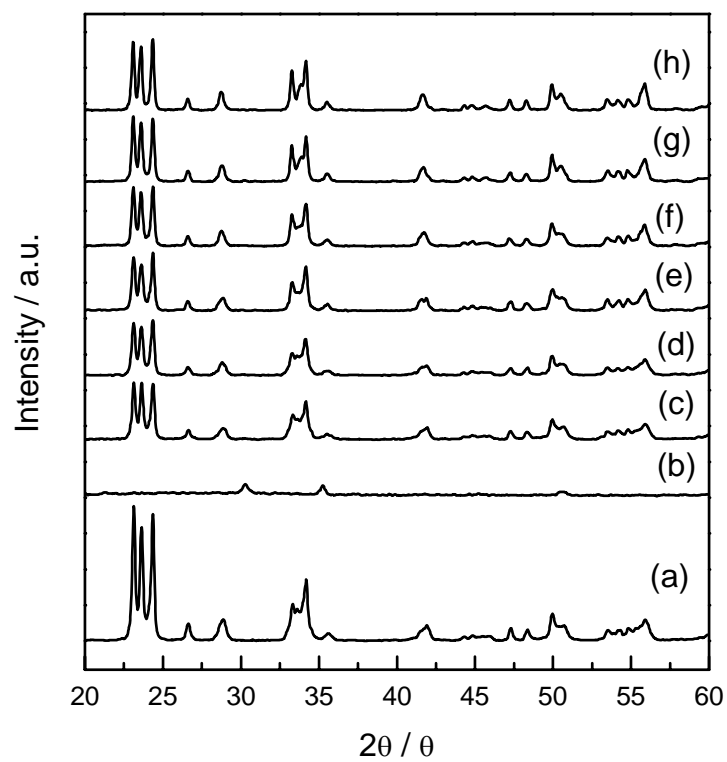


Figure 2-8 X-ray diffraction (XRD) patterns of (a) a WO₃ nano powder, (b) a bare-ITO, and a WO₃ film calcined at (c) 25, (d) 200, (e) 300, (f) 400, (g) 500 and (h) 600°C, respectively.

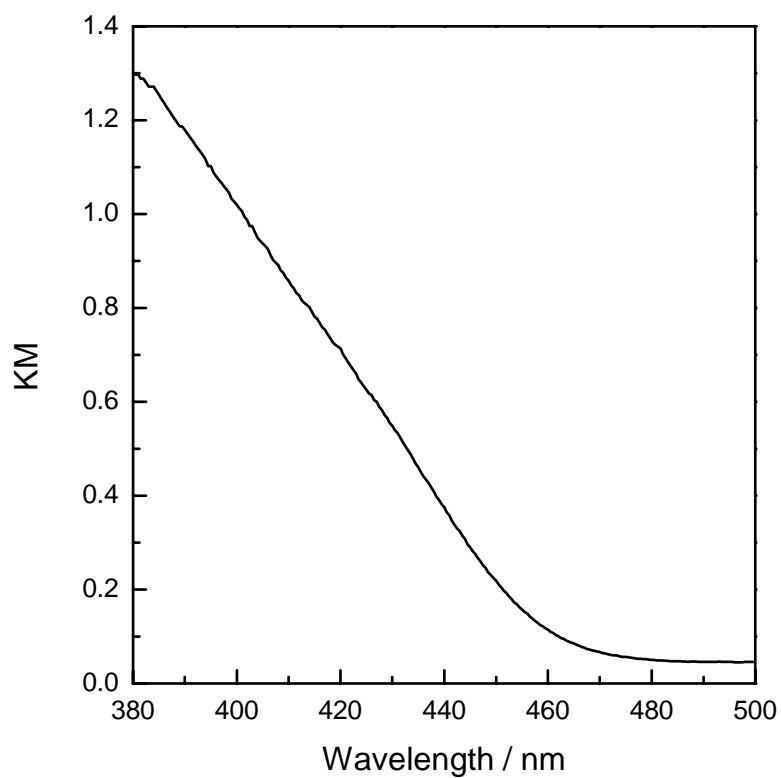


Figure 2-9 UV-visible diffuse reflection (UV-vis-DR) spectrum of a WO_3/ITO electrode. The Y-axis values are converted into Kubelka-Munk (KM) value by KM diffuse reflectance formula.

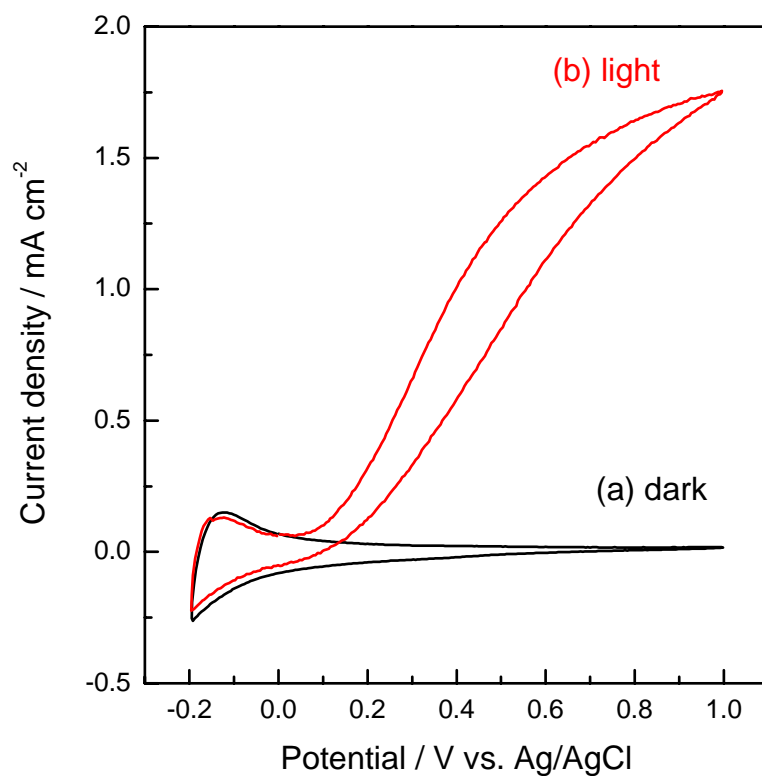


Figure 2-10 Cyclic voltammograms (CVs) of a WO₃/ITO electrode in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution (Na₂HPO₄ + KH₂PO₄, pH = 6.0) under dark (a, black line) and visible light irradiation (b, red line) using a 500 W Xenon lamp with L39 UV-cut-filter and liquid filter (0.2 mol L⁻¹ CuSO₄ aqueous solution) as a heat-cut-filter. The light intensity is 100 mW cm⁻².

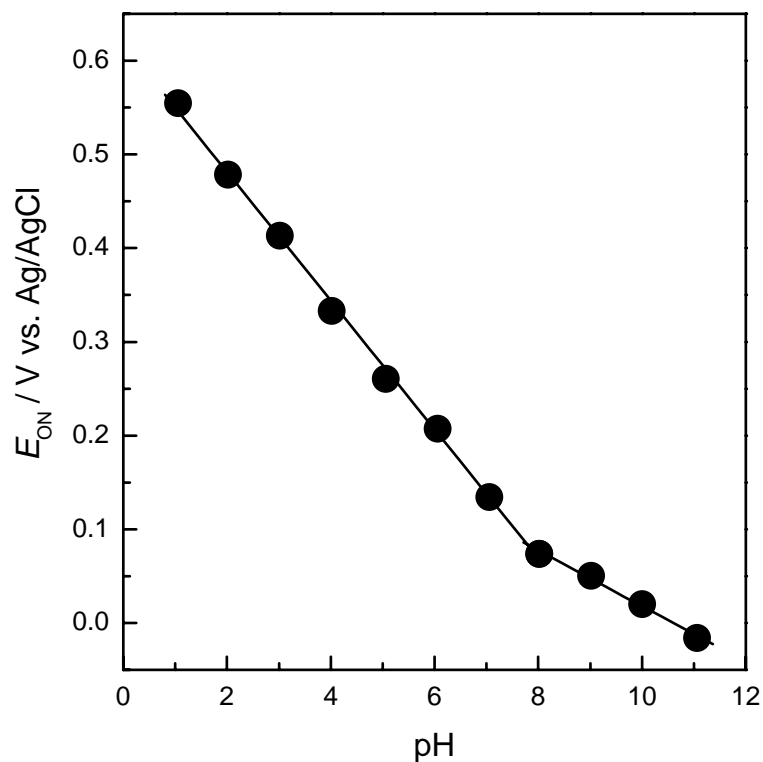


Figure 2-11 Plots of on-set potential (E_{ON}) from a WO_3/ITO electrode versus pH of a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution. Visible light (100 mW cm^{-2}) was irradiated from a 500 W Xenon lamp with L39 UV-cut-filter and HA50 heat-cut-filter. E_{ON} was given from the extrapolation of the initial photocurrent to potential axis.

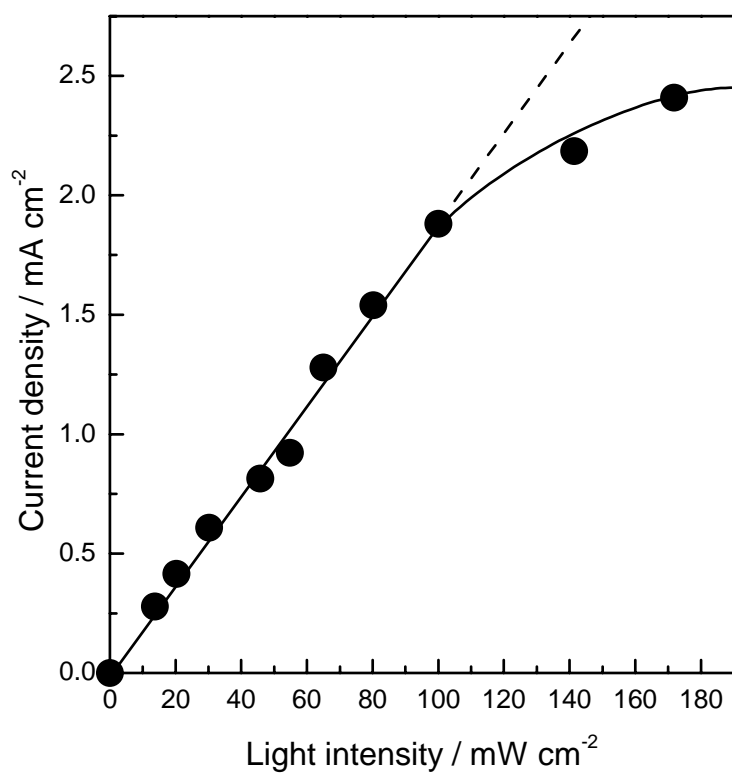


Figure 2-12 Plots of the photocurrent density at 1.5 V vs. Ag/AgCl versus visible light intensity at a WO₃/ITO electrode in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution (Na₂HPO₄ + KH₂PO₄, pH = 5.0). Light source is a 500 W Xenon lamp with L39 UV-cut-filter and HA50 heat-cut-filter.

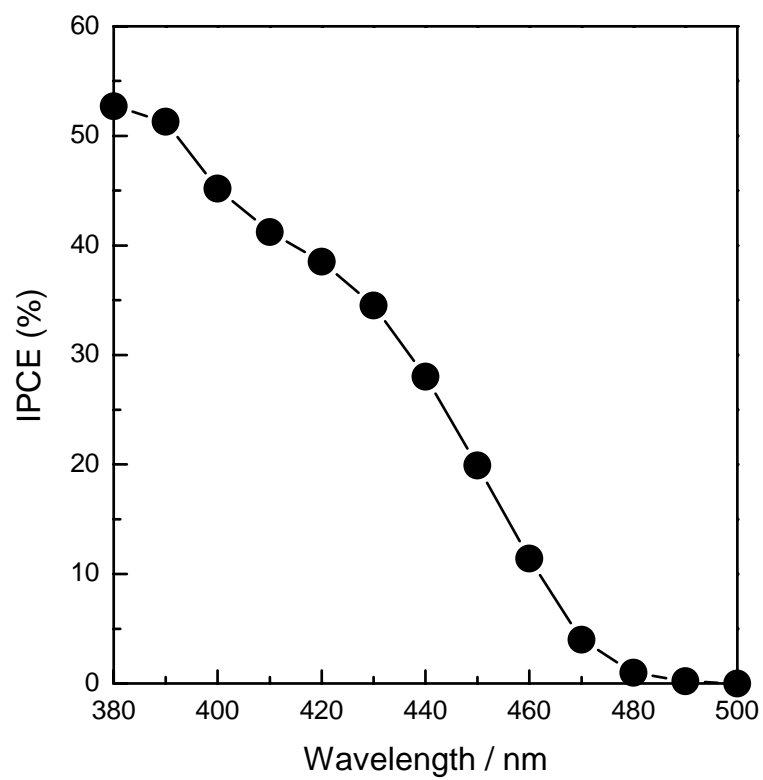


Figure 2-13 Action spectrum of incident photon-to-current efficiency (IPCE) measured in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution (Na₂HPO₄ + KH₂PO₄, pH = 5.0) at 1.0 V vs. Ag/AgCl.

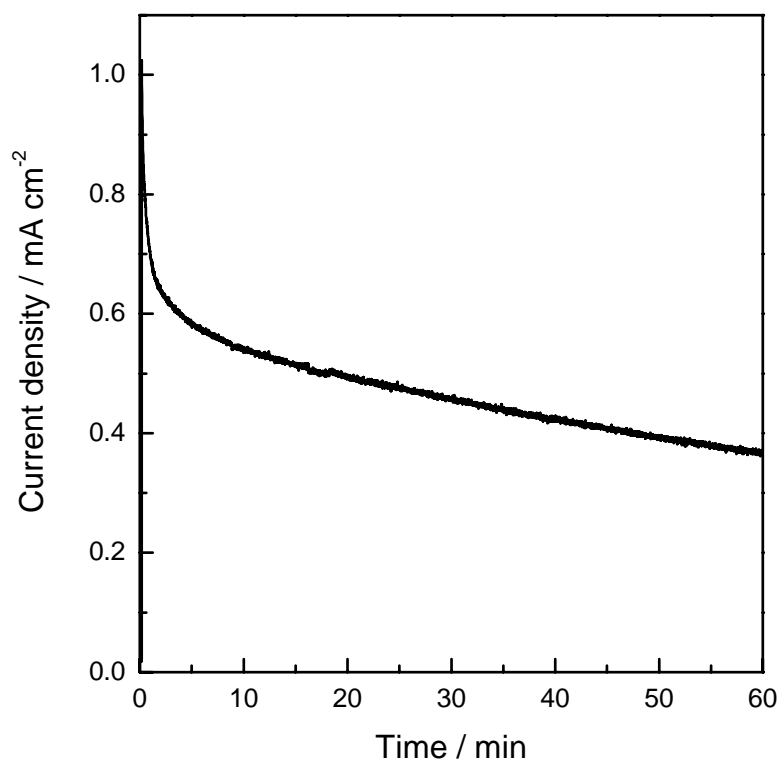
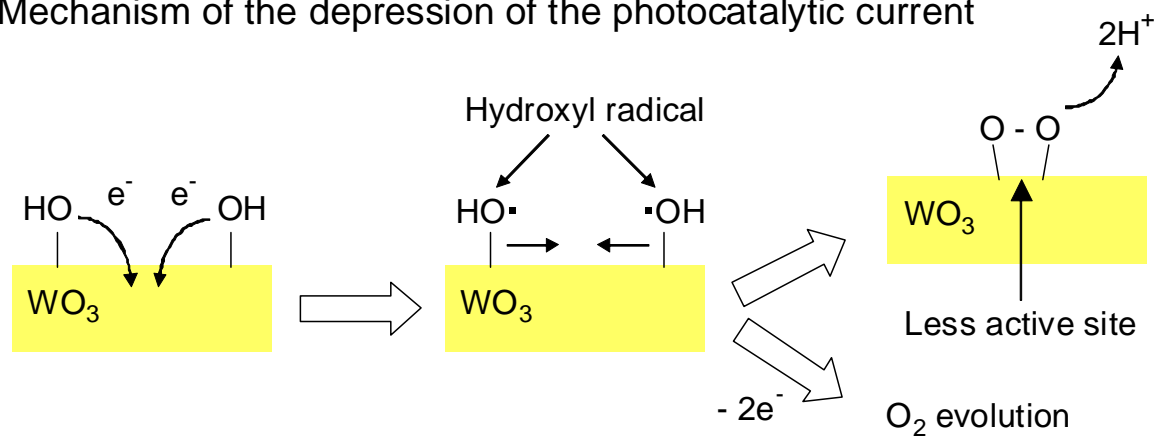


Figure 2-14 Current density-time curve in photoelectrolysis at 0.5 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution (Na₂HPO₄ + KH₂PO₄, pH = 6.0) using a WO₃/ITO electrode under visible light irradiation using a 500 W Xenon lamp with L39 UV-cut-filter and liquid filter (0.2 mol L⁻¹ CuSO₄ aqueous solution) as a heat-cut-filter. The light intensity is 100 mW cm⁻².

Mechanism of the depression of the photocatalytic current



Ref.) Leautic, A.; Babonneau, F.; Livage, J. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 4193.

Figure 2-15 Schematic image of speculated mechanism of recovery of the depressed photocatalytic current of a WO_3/ITO .

第 3 章

ナノポーラス酸化タンゲステン膜の
可視光アノード電流の減衰および回復挙動

第3章 ナノポーラス酸化タングステン膜の可視光アノード電流の減衰および回復挙動

3.1 節 緒言

第2章で述べたように、酸化タングステン (WO_3) は酸性条件下で光腐食耐性を有する、安定性の高い n 型半導体である。 WO_3 のバンドギャップエネルギーは 2.5 ~ 2.7 eV であり、可視領域に吸収を持つことが知られている。¹⁻³ WO_3 膜は可視光で駆動する水の光酸化アノードとして使用されているが、¹⁻⁶ 水の光電気分解を行うと、時間と共に光アノード電流が大きく減衰することが問題であった。^{1,4,6}

本博士論文の第3章では、市販の WO_3 ナノパウダーを原料に簡易な方法で作製したナノポーラス WO_3 膜を用い、減衰した光アノード電流値がカソード分極処理によってほぼ完全に回復することを見出したので、結果を報告する。

3.2 節 実験

3.2.1 試薬・材料

- ・酸化タングステンナノパウダー (FW = 231.84, < 100 nm particle size (TEM))
シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・ポリエチレングリコール (PEG、一級、平均分子量 ca. 2,000)
和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・マーポローズ
松本油脂製薬株式会社から提供していただいたものをそのまま用いた。
- ・リン酸二水素一カリウム (特級, FW = 136.09)
和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・リン酸水素二ナトリウム (特級, FW = 141.96)
和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・塩酸（特級, FW = 36.47）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・硝酸（特級, FW = 63.01, Assay 60~62%）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・水酸化ナトリウム（特級, FW = 40.00）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・塩化カリウム（特級, FW = 101.10）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・硫酸銅(II)五水和物（特級, FW = 249.69）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・ITO（Indium Tin Oxide）ガラス（導電性ガラス、シート抵抗率 < 10 Ω/□）
AGC ファブリテック株式会社から購入したものを適当な大きさに切断し、水、アセトンを用いて洗浄したものをを用いた。
- ・導線
タケショー科学株式会社から購入したものを適当な長さに切断し、用いた。
- ・導電性銀エポキシ接着剤（ドータイト 導電性ペースト）
藤倉化成株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・絶縁性エポキシ系強力接着剤（アラルダイト ラピッド 急速硬化タイプ）
昭和高分子株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・テフロンシールテープ
日本バルカー株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・白金線
株式会社ニラコから購入したものを適当な長さに切断し、用いた。
- ・銀線
株式会社ニラコから購入したものを適当な長さに切断し、用いた。
- ・ベーカー式アプリケーションター
ヨシミツ精機株式会社製の YBA 型ベーカーアプリケーションターを用いた。
- ・超純水（ミリ Q 水）
日本ミリポア株式会社 DIRECT-Q 3UC で製造したものをを用いた。

3.2.2 ナノポーラス酸化タングステン膜の作製方法

ナノポーラス酸化タングステン (WO_3) 膜および電極 (WO_3/ITO) の作製方法は第 2 章を参照。

3.2.3 測定方法

- ・サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定

CV の測定法は第 2 章を参照。

- ・定電位電気分解

可視光照射による水の定電位電気分解の方法は第 2 章を参照。

- ・光学式酸素センサーによるセル中の *in situ* 酸素量測定

水の定電位電気分解を行った際のセル中 (WE 側) の酸素発生量の *in situ* 測定はオーシャン옵ティクス社の NeoFox (光学式酸素センサー) を用いて行った。検量線は空気下とアルゴン (Ar) 雰囲気下の 2 点で作成した。

- ・ガスクロマトグラフ (GC) 測定

GC 測定の方法は第 2 章を参照。

3.3 節 結果および考察

3.3.1 ナノポーラス酸化タングステン膜の可視光アノード電流の減衰挙動

作用電極に WO_3/ITO を用い、 0.1 mol L^{-1} リン酸緩衝溶液中 ($\text{pH} = 3.0$) で測定した CV を Figure 3-1 に示す。暗時 (ダーク) 下では掃引範囲内で光アノード電流は観察されなかった (Figure 3-1a)。 WO_3/ITO に 100 mW cm^{-2} の光強度で可視光を照射すると、約 $0.3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近から水の酸化に基づくと考えられる光アノード電流の立ち上がりが見られ、 $1.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ で約 2.1 mA cm^{-2} に達した (Figure 3-1b)。続いて、紫外光カットフィルターおよび熱線カットフィル

ターを取り外し、高い光強度 (664 mW cm^{-2}) で光を照射すると、光アノード電流の立ち上がりは先程とほぼ同じの約 $0.3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近から見られ、 $1.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ で約 7.7 mA cm^{-2} に達した (Figure 3-1c)。

この CV 測定と同条件下、 $0.8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の定電位を印加しながら水の定電位電気分解を行った。得られた時間電流曲線を Figure 3-2 に示す。 100 mW cm^{-2} の可視光照射直後では約 0.7 mA cm^{-2} の光アノード電流が生じたが、1 時間後では 34.3% の約 0.24 mA cm^{-2} まで減少した (Figure 3-2a)。一方、 664 mW cm^{-2} の光照射直後では約 3.4 mA cm^{-2} の光アノード電流が生じたが、1 時間後では 6.2% の約 0.21 mA cm^{-2} まで減少した (Figure 3-2b)。これらの結果から、高い光強度の光を照射することで光アノード電流がより大きく減少することが明らかとなった。また、この定電位電気分解を行っている際に、作用電極である WO_3/ITO と対電極である白金線表面から気泡の発生を確認することができた。

3.3.2 減衰した可視光アノード電流の回復挙動

先ほどの高い光強度の光を照射した電極 (Figure 3-2b) を用いて、同条件の光照射下で CV 測定を行ったところ、1 回目のアノード掃引では光電流値はほぼ一定の値を示したが、 $-0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ までカソード掃引し、再び $1.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ までアノード掃引すると、光アノード電流が大きく立ち上がり、約 5.9 mA cm^{-2} に達した (Figure 3-3, gray line)。これを 5 回繰り返した結果、光アノード電流値は水の定電位電気分解を行う前 (Figure 3-3, red line) とほぼ同程度、もしくはそれ以上の約 8.0 mA cm^{-2} まで回復した (Figure 3-3, black line)。この電極を用いて、再び水の定電位電気分解を行うと、1 回目とほぼ同様の時間電流曲線を得ることが出来た (Figure 3-4)。

光アノード電流値の回復挙動を検討するため、始めに電解質溶液の pH についての検討を行った。結果を Figure 3-5 に示す。この Figure の縦軸は回復率 (recovery degree) を示しており、式 3-1 に示すように、 $1.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ における水の定電位電気分解前の光アノード電流値 (J_{ini}) と回復後 (5 サイクル後) の光アノード電流値 (J_{rec}) の比から算出した。

$$\text{Recovery degree (\%)} = \frac{J_{\text{rec}}}{J_{\text{ini}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3-1})$$

pH = 7 では回復率は 35%ほどであったが、pH = 6 付近で回復率の上昇が見られ、pH = 5 以下では回復率が 100%を越えた。このように電解質溶液の pH が中性付近よりも弱酸性条件の方が高い回復率を示したことから、減少した光アノード電流の回復のためにはプロトンが重要であることが示唆された。

続いて、水の定電位電気分解時における印加電圧 (Applied potential) についての検討を行った。得られた時間電流曲線を Figure 3-6 に示す。先ほどまでと同様に 664 mW cm⁻² の光照射、0.8 V vs. Ag/AgCl の印加電圧下、pH = 4 の 0.1 mol L⁻¹ リン酸バッファー中で水の定電位電気分解を行うと (30 分間)、光アノード電流の減少が見られた。続いて、印加電圧を 0.8 V vs. Ag/AgCl から 0.4 V vs. Ag/AgCl にステップさせ、30 秒間 0.4 V vs. Ag/AgCl を印加し、その後 0.4 V vs. Ag/AgCl から再び 0.8 V vs. Ag/AgCl に戻したところ、光アノード電流値に変化は見られなかった。しかしながら、印加電圧が 0 V vs. Ag/AgCl 以下、つまりカソード分極処理を行った場合、光アノード電流値が明らかに増大し、-0.2 V vs. Ag/AgCl を印可した場合では初期の光アノード電流値とほぼ一致した。

3.3.3 可視光アノード電流の回復特性を利用した繰り返し可視光誘起酸素発生

0.1 mol L⁻¹ のリン酸バッファー (pH = 5.0) 中、152.8 mW cm⁻² の可視光照射下、0.8 V vs. Ag/AgCl の定電位を印可しながら水の定電位電気分解を行った時の時間電流曲線を Figure 3-7 (black line) に示す。これと同時にセル中の気相の酸素量を光学式酸素センサーを用いて経時的に定量したところ、時間と共にセル内の酸素量が増加していることが確認することができた (Figure 3-7, red line)。この酸素量の増加は光アノード電流値に依存しており、時間と共に増加速度が頭打ちしてくる傾向が見られた (Stage 1)。1 時間後、印加電圧を 0.8 V vs. Ag/AgCl から -0.2 V vs. Ag/AgCl にステップさせ、5 分間維持し (Recovery)、その後 -0.2 V vs. Ag/AgCl から 0.8 V vs. Ag/AgCl に戻し、再び定電位電気分解を始めたところ、

光アノード電流値は 1 回目と同程度まで回復し、酸素の生成速度の向上も見られた (Stage 2)。この水の定電位電気分解の結果を表 3-1 に示す。その結果、Stage 1 では 3.62 C の電荷が消費され、7.09 μmol の酸素発生が見られ、酸素発生におけるファラデー効率 (F.E._{O₂}) は 75.6% であった。回復後の Stage 2 では、Stage 1 よりも多い 4.78 C の電荷が消費され、8.01 μmol の酸素発生が見られ、F.E._{O₂} は 64.6% であった。それぞれの結果を総合すると、8.40 C の電荷が消費され、15.1 μmol の酸素発生が見られ、F.E._{O₂} は 69.4% であった。水素に関しては、35.5 μmol の水素発生が見られ、水素発生におけるファラデー効率 (F.E._{H₂}) は 81.6% であった。

更に、複数回連続して定電位電気分解と回復を繰り返し行った時の時間電流曲線を Figure 3-8 に示す。その結果、複数回繰り返した場合でもほぼ同様の時間電流曲線および光アノード電流の回復挙動を示し、作用電極である WO₃/ITO から酸素が発生することが確認された。

3.3.4 可視光アノード電流の減衰および回復機構についての考察

最後に、この WO₃/ITO の光アノード電流の減衰および回復機構についての考えを示す。第 2 章で示したように、光アノード電流の減衰は酸化タングステン表面上に過酸化物が形成され、これが不活性部位となるためであると考えられる (Figure 3-9, 上段)。

酸性条件下で酸化タングstenは電気化学的に還元されタングステンブロンズと呼ばれる物質が得られることが知られており、この光アノード電流値の回復は、カソード分極処理を行うことによるタングステンブロンズへの還元に伴って、酸化タングsten表面の過酸化物が還元され、元の酸化タングsten表面に戻ったためであると考えられる (Figure 3-9, 下段)。

3.4 節 結言

これまで酸化タングstenを用いた光アノード電極の開発を多くの研究者が

行って来たが、水の定電位電気分解時に光アノード電流値が時間とともに減衰することが大きな問題となっていた。本章で示すように、長時間にわたり水の定電位電気分解を行うことで光アノード電流が減衰した酸化タングステン電極をカソード分極処理することで、光アノード電流が回復することを始めて報告した。この光アノード電流の回復は酸性条件下で顕著に見られ、複数回行った場合でも再現性が見られた。この回復挙動の機構について考察したところ、水の定電位電気分解時に生成するヒドロキシルラジカル同士のカップリングによって形成される不活性部位である過酸化物が、カソード分極処理することで、タングステンブロンズへの還元に伴い、過酸化物が還元されるためであると考えられた。

参考文献

- 1) Seabold, J.A.; Choi, K.S. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1105-1112.
- 2) Santato, C.; Odziemkowski, M.; Ulmann, M.; Augustynski, J. *J. A., Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10639-10649.
- 3) Santato, C.; Ulmann, M.; Augustynski, J. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 511-514.
- 4) Yagi, M.; Maruyama, S.; Sone, K.; Nagai, K.; Norimatsu, T. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 175-182.
- 5) Santato, C.; Ulmann, M.; Augustynski, J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 936-940.
- 6) Liu, R.; Lin, Y.; Chou, L.Y.; Sheehan, S.W.; Zhang, H.F.; Hou, H.J.M.; Wang, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 499-502.

Table 3-1 Results of photoelectrolysis in Figure 3-7.

	Potential / V vs. Ag/AgCl	Charge / C	n _{O2} / μmol	F.E. _{O2} (%)	n _{H2} / μmol	F.E. _{H2} (%)
Stage 1	0.8	3.62	7.09	75.6	—————	—————
Recovery	-0.2	-0.02	—————	—————	—————	—————
Stage 2	0.8	4.78	8.01	64.6	—————	—————
Total	—————	8.40	15.1	69.4	35.5	81.6

Summary of data in photoelectrochemical water oxidation using a WO₃/ITO electrode as a working electrode for 60 min with visible light irradiation. Potentiostatic photoelectrolysis carried out at 0.8 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution (Na₂HPO₄ + KH₂PO₄, pH = 5.0) under light irradiation using a 500 W Xenon lamp with HA50 heat-cut-filter. The light intensity is 152.8 mW cm⁻². Recovery phase was -0.2 V vs. Ag/AgCl for 5 min.

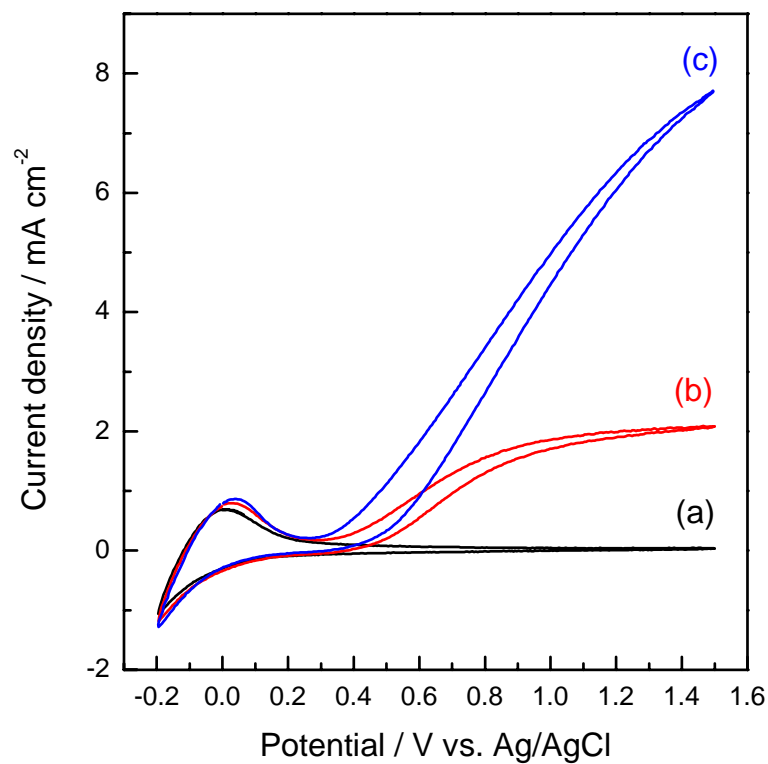


Figure 3-1 Cyclic voltammograms (CVs) of a WO₃/ITO electrode in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution (H₃PO₄ + KH₂PO₄, pH = 3.0) under dark (black line, a) and light irradiation using a 500 W Xenon lamp. The light intensity is 100 mW cm⁻² (red line, b) or 664 mW cm⁻² (blue line, c).

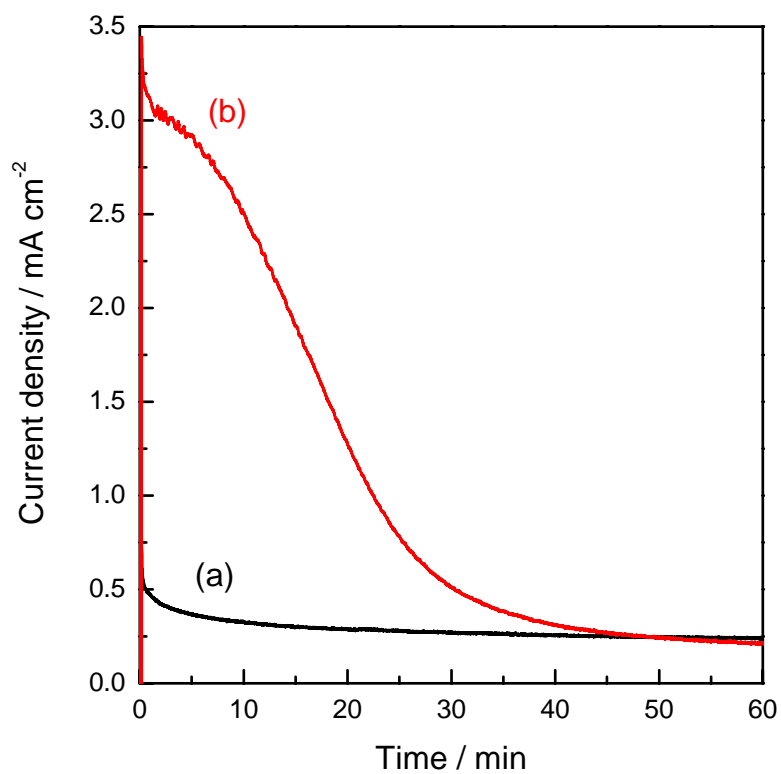


Figure 3-2 Current density-time curves in photoelectrolysis at 0.8 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution (H₃PO₄ + KH₂PO₄, pH = 3.0) using a WO₃/ITO electrode under light irradiation using a 500 W Xenon lamp. The light intensity is 100 mW cm⁻² (black line, a) or 664 mW cm⁻² (red line, b).

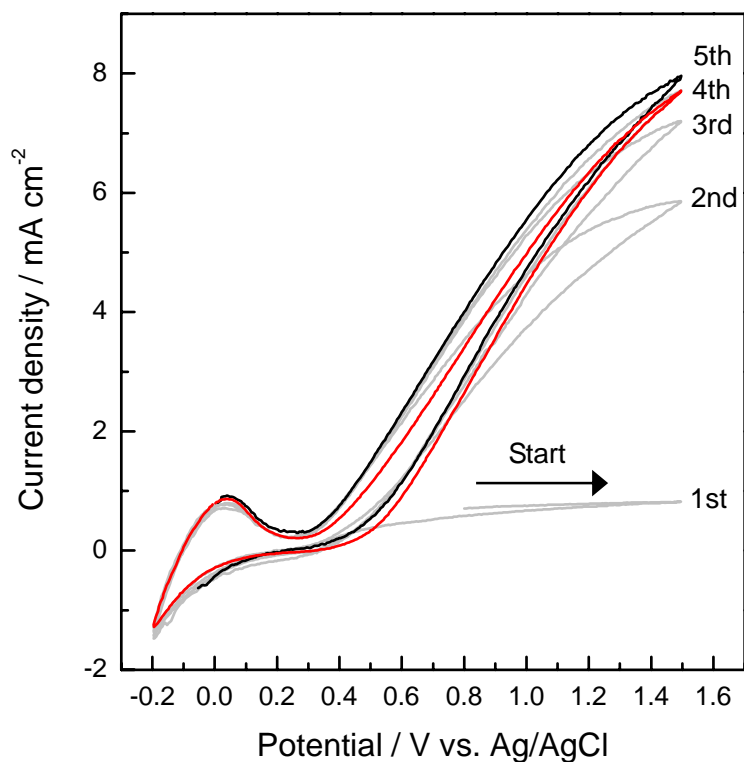


Figure 3-3 Cyclic voltammograms (CVs) of a WO_3/ITO electrode in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$, $\text{pH} = 3.0$) at 50 mV s^{-1} . CVs were measured under light irradiation using a 500 W Xenon lamp. The light intensity is 664 mW cm^{-2} . The red and black lines are CV curve before and after the photoelectrolysis, respectively.

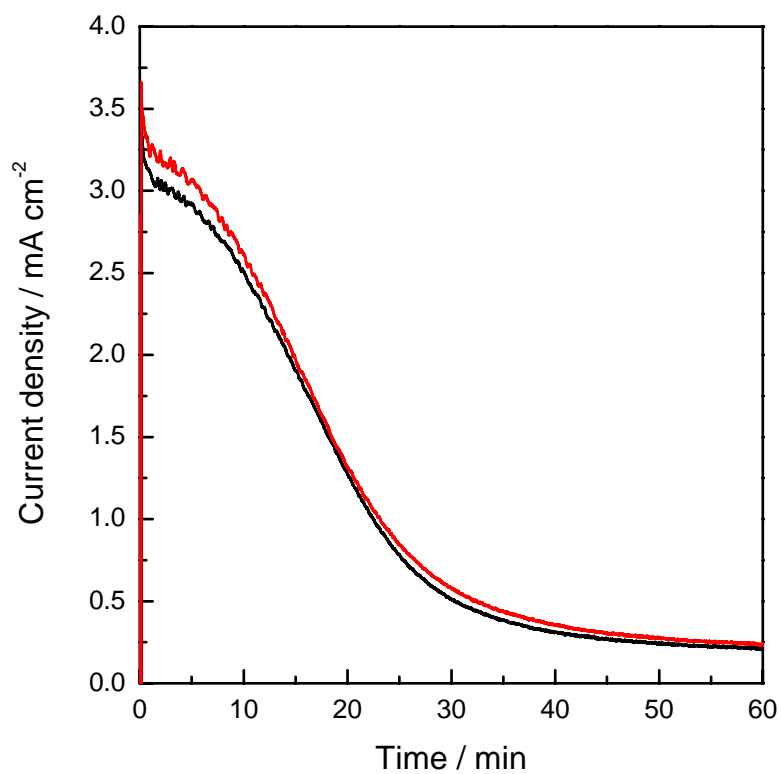


Figure 3-4 Current density-time curves in photoelectrolysis at 0.8 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution (H₃PO₄ + KH₂PO₄, pH = 3.0) using a WO₃/ITO electrode under light irradiation using a 500 W Xenon lamp. The light intensity is 664 mW cm⁻². The black and red lines are before and after the recovery treatment, respectively.

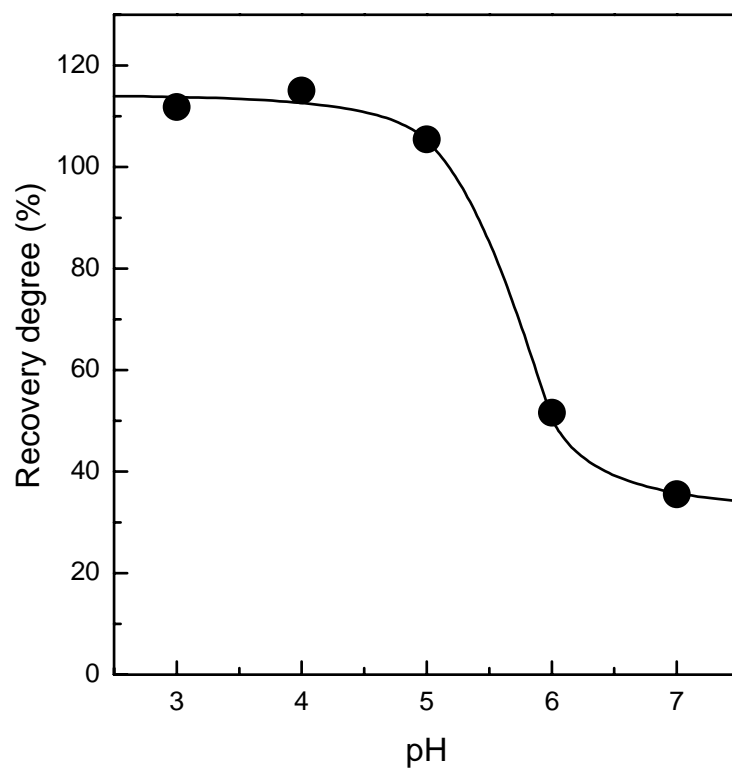


Figure 3-5 Plots of recovery degree of a WO_3/ITO electrode versus pH value of a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution. The recovery degree was calculated from photocurrent density on CVs at 1.5 V vs. Ag/AgCl before and after the recovery treatment.

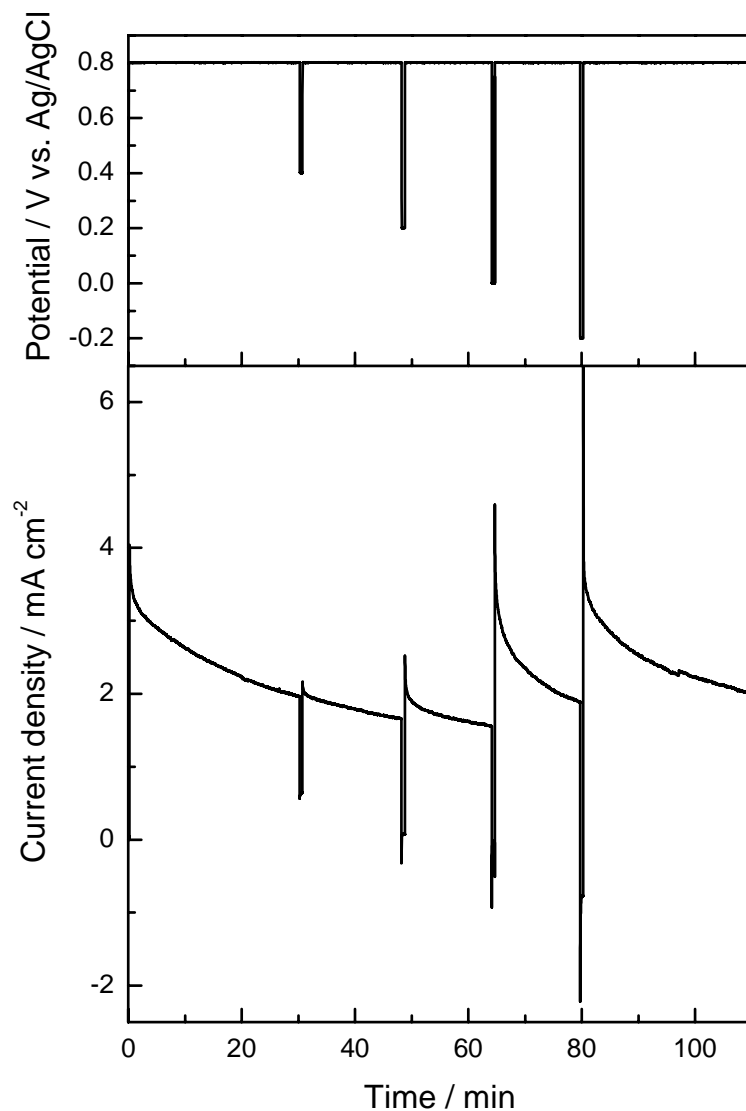


Figure 3-6 Plot of applied potential of a WO_3/ITO electrode versus time in photoelectrolysis (above figure). Current density-time curve of a WO_3 film in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$, $\text{pH} = 4.0$) under light irradiation using a 500 W Xenon lamp. The light intensity is 664 mW cm^{-2} (below figure).

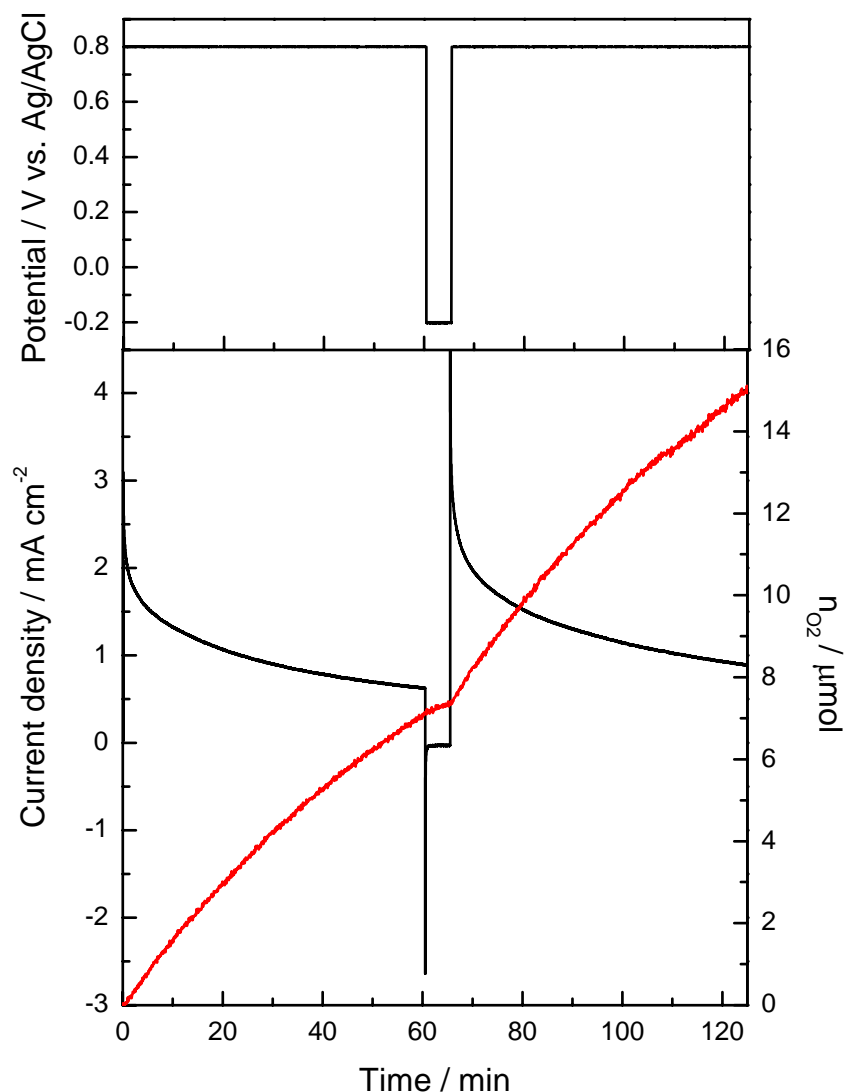


Figure 3-7 Plot of applied potential of a WO_3/ITO electrode versus time in photoelectrolysis (above figure). Current density-time curve (black line) and *in situ* monitored time course of oxygen evolved (red line) of a WO_3 film in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$, $\text{pH} = 5.0$) under light irradiation using a 500 W Xenon lamp with HA50 heat-cut-filter (black line). The light intensity is 152.8 mW cm^{-2} (below figure). The n_{O_2} in this figure is the amount of O_2 evolved during photoelectrolysis.

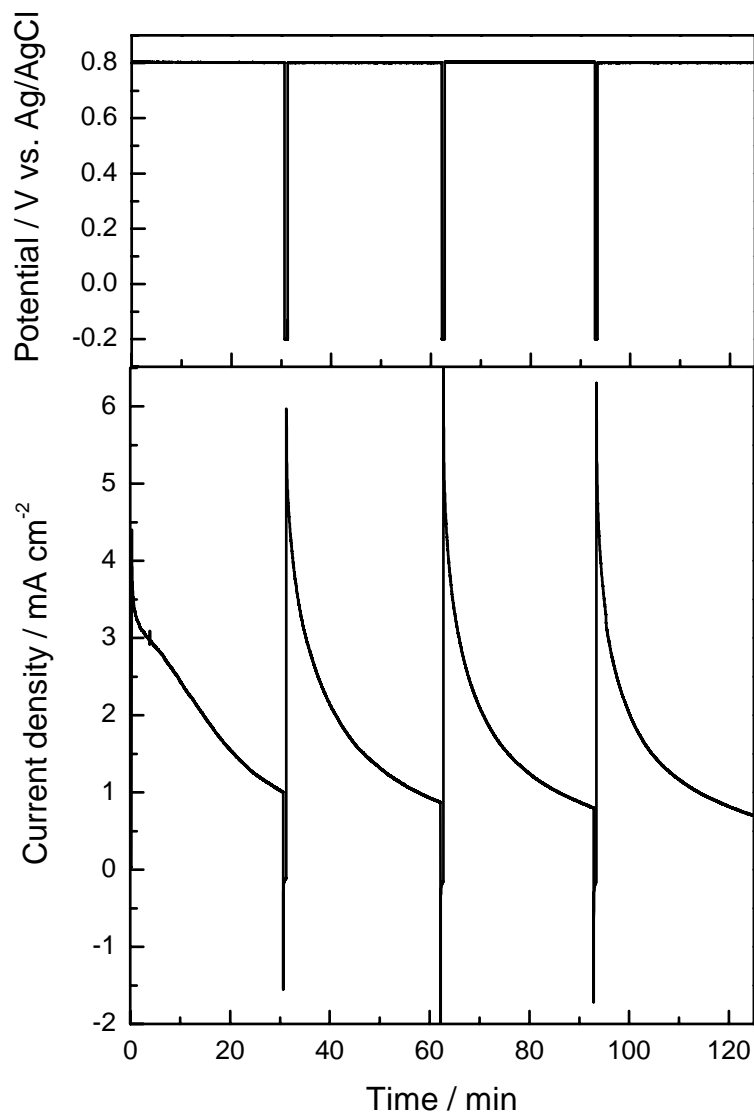
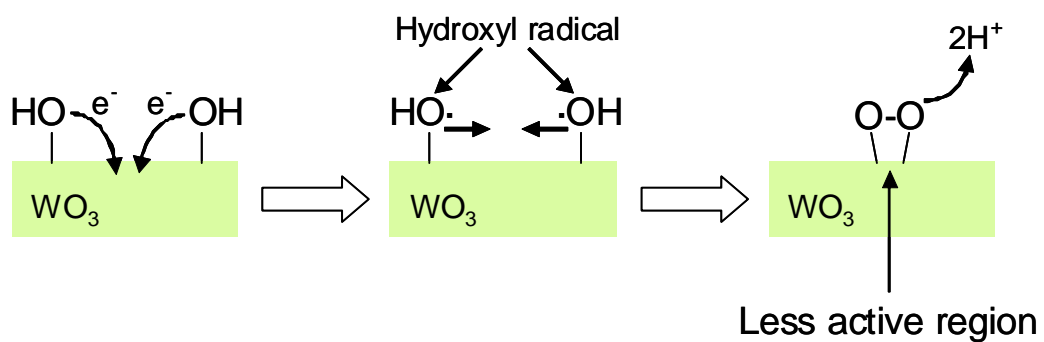


Figure 3-8 Plot of applied potential of a WO_3/ITO electrode versus time in photoelectrolysis at 0.8 V vs. Ag/AgCl and recovery at -0.2 V vs. Ag/AgCl (above figure). Current density-time curve of a WO_3/ITO electrode in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$, pH = 4.0) under light irradiation using a 500 W Xenon lamp. The light intensity is 664 mW cm^{-2} (below figure).

Mechanism of depress photocatalytic current



Mechanism of recovery depressed photocatalytic current

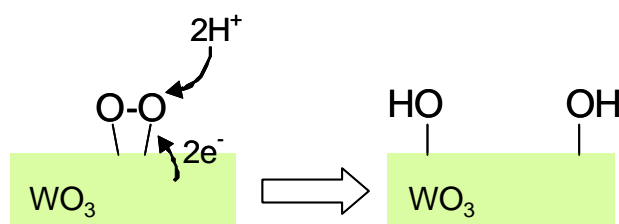


Figure 3-9 Mechanisms of depress and recovery of photocatalytic current of a WO₃/ITO.

第 4 章

ナノポーラス酸化タンゲステン膜の
可視光誘起酸素発生に及ぼす
コバルトイオンの添加効果

第4章 ナノポーラス酸化タングステン膜の可視光誘起酸素発生に及ぼす コバルトイオンの添加効果

4.1 節 緒言

近年 Prof. Grätzel らは、可視光で駆動する水の光酸化アノードとして良く用いられる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト) の表面上にコバルトイオン (Co^{II}) を吸着させることで光電気触媒活性が向上することを報告した。^{1,2} また、Prof. Nocera らは、 Co^{II} を含むリン酸バッファー中で作用電極に ITO 電極を用いて、電位を印加 (アノード処理) し、電気化学的に酸化することで高活性な水の酸化触媒 (Co-Pi) が ITO 電極上に電着されることを報告した。³ この Co-Pi と水の光酸化アノード材料として利用される $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を組み合わせることで水の酸化触媒活性が向上することが Prof. Gamelin らより報告された。^{4,5} また、Prof. Stahl らは、リン酸ではなくフッ素水溶液中で Co^{II} を電気化学的に酸化することでコバルト触媒 (Co-F) が電極上に析出され、この Co-F が弱酸性溶液中で水の酸化触媒として働くことを報告した。⁶

第2章で述べたように、酸化タングステン (WO_3) は酸性条件下で光腐食耐性を有する、安定性の高い n 型半導体である。 WO_3 のバンドギャップエネルギーは 2.5 ~ 2.7 eV であり、可視領域に吸収を持つことが知られている。⁷⁻⁹ WO_3 膜は可視光で駆動する水の光酸化アノードとして使用されているが、⁷⁻¹² 水の光電気分解を行うと、時間と共に光アノード電流が大きく減少することが問題であり、^{7,10,12} これは第3章で述べたように、水の光電気化学的酸化による酸素発生時にヒドロキシルラジカル同士のカップリングにより過酸化物が生成し、これが不活性部位になるためであると考察した。最近、Prof. Wang らは、di- μ -oxo 二核マンガン (Mn) 錯体を熱分解処理し、Atomic layer deposition (ALD) 法で作製した WO_3 膜上に Mn クラスターを析出させることで光アノード電流の減少が抑えられることを報告した。¹² また Prof. Choi らは、過酸化タングステン溶液から電気化学的に作製した WO_3 膜上に Co-Pi を析出させることで、 WO_3 の水の酸化触媒活性が安定化することを報告した。⁷

本博士論文の第4章では、市販の WO_3 ナノパウダーを原料に簡易な方法で作製したナノポーラス WO_3 膜を用い、酸素発生触媒として電解質溶液中へコバルトイオンを添加することで、酸素発生反応が促進し、その結果、不活性部位である過酸化物の生成が抑制されることで WO_3 膜の水の酸化触媒活性が向上することを見出したので、その結果をまとめる。

4.2 節 実験

4.2.1 試薬・材料

- ・酸化タングステンナノパウダー (FW = 231.84, < 100 nm particle size (TEM))
シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・ポリエチレングリコール (PEG、一級、平均分子量 ca. 2,000)
和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・マーポローズ
松本油脂製薬株式会社から提供していただいたものをそのまま用いた。
- ・リン酸二水素一カリウム (特級, FW = 136.09)
和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・リン酸水素二ナトリウム (特級, FW = 141.96)
和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・硫酸ナトリウム (一級, FW = 142.04)
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・硝酸コバルト(II)六水和物 (特級, FW = 291.03)
和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・塩酸 (特級, FW = 36.47)
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・硝酸 (特級, FW = 63.01, Assay 60~62%)
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・水酸化ナトリウム（特級, FW = 40.00）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・塩化カリウム（特級, FW = 101.10）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・硫酸銅(II)五水和物（特級, FW = 249.69）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・ITO（Indium Tin Oxide）ガラス（導電性ガラス、シート抵抗率 $> 10 \Omega/\square$ ）
AGC ファブリテック株式会社から購入したものを適当な大きさに切断し、水、アセトンを用いて洗浄したものを用了。
- ・導線
タケショー科学株式会社から購入したものを適当な長さに切断し、用了。
- ・導電性銀エポキシ接着剤（ドータイト 導電性ペースト）
藤倉化成株式会社から購入したものをそのまま用了。
- ・絶縁性エポキシ系強力接着剤（アラルダイト ラピッド 急速硬化タイプ）
昭和高分子株式会社から購入したものをそのまま用了。
- ・テフロンシールテープ
日本バルカー株式会社から購入したものをそのまま用了。
- ・白金線
株式会社ニラコから購入したものを適当な長さに切断し、用了。
- ・銀線
株式会社ニラコから購入したものを適当な長さに切断し、用了。
- ・ベーカー式アプリケーションター
ヨシミツ精機株式会社製の YBA 型ベーカーアプリケーションターを用了。
- ・超純水（ミリ Q 水）
日本ミリポア株式会社 DIRECT-Q 3UC で製造したものを用了。

4.2.2 ナノポーラス酸化タングステン膜の作製方法

ナノポーラス酸化タングステン (WO_3) 膜および電極 (WO_3/ITO) の作製方法は第 2 章を参照。

4.2.3 測定方法

- ・走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

SEM 観察の方法は第 2 章を参照。

- ・エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 測定

走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社, JSM-6510LV) に付属しているエネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 測定装置 (日本電子株式会社, JED-2300) を用いて WO_3/ITO 表面の測定を行った。測定の際、Working Distance (WD) は必ず 10 mm で行った。

- ・サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定

CV の測定法は第 2 章を参照。電解質溶液に 0.1 mol L^{-1} リン酸バッファーもしくは 0.1 mol L^{-1} 硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) 水溶液を用いて測定を行った。また、コバルトイオンを添加する場合は硝酸コバルト(II)六水和物 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を電解質水溶液中に添加し、実験を行った。

- ・定電位電気分解

可視光照射による水の定電位電気分解の方法は第 2 章を参照。CV 測定と同様に、電解質溶液に 0.1 mol L^{-1} リン酸バッファー ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$) もしくは 0.1 mol L^{-1} 硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) 水溶液を用いて測定を行った。また、コバルトイオンを添加する場合は硝酸コバルト(II)六水和物 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を電解質水溶液中に添加し、実験を行った。

- ・ガスクロマトグラフ (GC) 測定

GC 測定の方法は、第 2 章を参照。

4.3 節 結果および考察

4.3.1 ナノポーラス酸化タングステン膜の光電気化学特性のコバルトイオン添加効果（電解質溶液：リン酸バッファー）

CV 測定

電解質溶液である 0.1 mol L^{-1} リン酸バッファー ($\text{pH} = 6.0$) 中にコバルトイオンを添加し (0.1 mmol L^{-1} , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、作用電極に WO_3/ITO を用い、可視光照射下で CV 測定を行った結果を Figure 4-1 に示す。コバルトイオン未添加の電解質溶液を用いた場合、光アノード電流は $1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ で 1.8 mA cm^{-2} に達した (Figure 4-1a)。この光アノード電流は、ガスクロマトグラフ (GC) を用いることで酸素の発生が確認されたことから水の酸化に基づくものであることが示唆された。コバルトイオンを添加した電解質溶液を用いた場合では、 $0.4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近から光アノード電流がコバルトイオン未添加のものよりも大きくなり、 $1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ で 2.2 mA cm^{-2} に達し、約 1.2 倍光アノード電流の向上が見られた (Figure 4-1b)。

定電位電気分解

まず始めに、コバルトイオン未添加の 0.1 mol L^{-1} リン酸バッファー ($\text{pH} = 6.0$) 中、 $0.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の定電位を印加した後に 100 mW cm^{-2} の光強度の可視光を WO_3/ITO に照射することで水の定電位電気分解を行った。その時の時間電流曲線を Figure 4-2a に示す。可視光照射直後、約 1.0 mA cm^{-2} の光アノード電流が生じたが、時間の経過と共に減少し、1 時間後では約 0.36 mA cm^{-2} まで減少した (約 64% の光アノード電流が減少)。続いて、コバルトイオンを添加 (0.1 mmol L^{-1} , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) した 0.1 mol L^{-1} リン酸バッファー ($\text{pH} = 6.0$) 中で、先程と同条件で水の定電位電気分解を行った。その時の時間電流曲線を Figure 4-2b に示す。可視光照射直後、約 1.1 mA cm^{-2} の光アノード電流が生じ、直ちに約 0.8 mA cm^{-2} まで減少し、それ以降は光アノード電流が緩やかに減少する傾向が見られた。1 時間後では約 0.71 mA cm^{-2} の光アノード電流値を示した (約 35% の光アノード

電流が減少)。水の定電位電気分解を1時間行った際に生じた光アノード電流値から総電荷量(チャージ)を算出したところ、コバルトイオン未添加の場合は1.7 C、コバルトイオンを添加した場合は3.1 Cとなり、コバルトイオンを電解質溶液中に添加することで総電荷量が約1.8倍に向上することが示された。

ここで定電位電気分解時における光アノード電流値の安定性を評価する指標(安定度、 R_{st})を式4-1を用いて算出した。

$$R_{st}(\%) = \frac{J_{60min}}{J_{1min}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4-1})$$

ここで、 J_{1min} は定電位電気分解1分後の光アノード電流値(mA cm^{-2})、 J_{60min} は定電位電気分解60分後の光アノード電流値(mA cm^{-2})を示す。Figure 4-2の結果より R_{st} を算出すると、コバルトイオン未添加の場合は52.1%、コバルトイオンを添加した場合は87.0%となり、コバルトイオンを電解質溶液中に添加することによる光アノード電流の安定性の向上が確認された。

定電位電気分解後、セル内の気相をGCを用いて分析し、水の可視光分解により発生した酸素量(n_{O_2})および水素量(n_{H_2})を求め、それぞれのファラデー効率を算出した。pHの異なる 0.1 mol L^{-1} リン酸バッファを電解質溶液に用いて同様の試験を行い、コバルトイオン添加の有無を比較した結果をTable 4-1に示す。結果を見ると、pH = 3ではコバルトイオンの添加効果がほとんど見られなかったが、pH = 4, 6, 7では、総電荷量が1.5 ~ 2.8倍に向上した。光アノード電流値の安定度(R_{st})はpH = 5以外のpHでは上昇する傾向が見られた。このようなコバルトイオンの添加効果がpH = 5のみに見られなかったのは次の原因が考えられた。pH = 5のコバルトイオン存在下で定電位電気分解を行うと WO_3/ITO 電極表面が時間と共に黒く変色する様子が観察された。電極表面が黒く変色することで可視光が十分 WO_3 に照射されなくなったため、光アノード電流値が減少したと考えられる。酸素発生ファラデー効率(F.E. $_{O_2}$)は全ての場合でコバルトイオン添加による向上が見られた。水素発生ファラデー効率(F.E. $_{H_2}$)についてはコバルトイオンの添加効果が顕著に見られなかった。

コバルトイオンの濃度依存性

添加するコバルトイオンを 0.1 mmol L^{-1} から 1.0 mmol L^{-1} に変化させ前述と同様の試験を行った。CV を Figure 4-3 に、時間電流曲線を Figure 4-4 に示す。掃引範囲 $-0.2 \sim 1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 、掃引速度 50 mV s^{-1} で CV 測定を行った結果、 0.1 mol L^{-1} のリン酸バッファー中 ($\text{pH} = 6.0$) に 0.1 mmol L^{-1} のコバルトイオンを添加した場合は光アノード電流の増加が見られたが (Figure 4-3b)、コバルトイオンの濃度を 1.0 mmol L^{-1} に上げると、全体的に光アノード電流の低下が見られた (Figure 4-3c)。

続いて、 $0.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の定電位印圧、可視光照射下で水の定電位電気分解を行った結果、 0.1 mol L^{-1} のリン酸バッファー中 ($\text{pH} = 6.0$) に 0.1 mmol L^{-1} のコバルトイオンを添加した場合は光アノード電流の上昇および安定性の向上が見られたが (Figure 4-4b)、コバルトイオンの濃度を 1.0 mmol L^{-1} に上げると、顕著な光アノード電流の低下および安定性の低下が見られた (Figure 4-4c)。 1.0 mmol L^{-1} のコバルトイオンを添加し、1 時間定電位電気分解を行ったところ、 WO_3/ITO 電極の表面が時間と共に黒く変色した。この電極表面の変化によって光アノード電流が低下したと考えられる。

定電位電気分解後、セル内の気相を GC を用いて分析し、水の可視光分解により発生した酸素量 (n_{O_2}) および水素量 (n_{H_2}) を求め、それぞれのファラデー効率を算出した。結果をまとめたものを Table 4-2 (最下段) に示す。Table より、高濃度のコバルトイオンを添加することで、ファラデー効率は変化しないが、1 時間の定電位電気分解における総電荷量が大きく減少し、それに伴い酸素、水素ともに発生量が減少することが示された。

0.1 mol L^{-1} のリン酸バッファー中 ($\text{pH} = 6.0$) に 1.0 mmol L^{-1} のコバルトイオンを添加し、定電位電気分解を行う前後の WO_3/ITO 表面の SEM 観察および EDS 測定を行った。Figure 4-5 に定電位電気分解前の WO_3/ITO 表面の SEM 像を、Figure 4-6 に定電位電気分解後の表面が黒く変色した WO_3/ITO 表面の SEM 像を示す。両者の SEM 像を比較したところ、定電位電気分解前後で WO_3 粒子に顕著な変化は見られなかった。続いて、Figure 4-7 に定電位電気分解前の WO_3/ITO 表面の EDS スペクトルを、Figure 4-8 に定電位電気分解後の WO_3/ITO 表面の EDS スペ

クトルを示す。定電位電気分解前の EDS では酸化タングステン由来のタングステン (W, 1.8 keV) と酸素 (O, 0.5 keV) のピークと SEM 観察時に蒸着した金 (Au, 2.1 keV) 由来のピークが現れた。一方、定電位電気分解後の EDS では先程と同様にタングステン (W) と酸素 (O) と金 (Au) 由来のピーク以外に 6.9 keV 付近にコバルト (Co) 由来のピークが出現した。タングステンに対するコバルトの原子数比を算出すると 1 : 0.126 となり、タングステンに対し約 13% のコバルトもしくはコバルト化合物が析出したことが示唆された。3.1 節で述べた様に、Prof. Nocera らは、コバルトイオンを添加したリン酸カリウム水溶液を電解質溶液に用い、作用電極に ITO ガラス電極を用いて定電位を印加すると、ITO ガラス電極上にコバルト化合物 (Co-Pi) が析出し、これが高活性な水の酸化触媒として働くことを報告した。³ また、Prof. Choi らは作用電極に WO₃ 電極を用い Prof. Nocera と同様の方法で電極上に Co-Pi を析出させ、この電極が高活性で非常に安定な水の酸化触媒として働くことを報告した。⁷ これらの報告では、析出物の EDS スペクトルからコバルト (Co)、リン (P)、カリウム (K) の存在が示されている。本研究と比較すると、リンやカリウム (もしくはナトリウム) 由来のピークが見られていないことから、Co-Pi とは異なるコバルト化合物が WO₃/ITO 上に析出していることが示唆された。

4.3.2 ナノポーラス酸化タングステン膜の光電気化学特性のコバルトイオン 添加効果 (電解質溶液：硫酸ナトリウム水溶液)

電解質水溶液を 0.1 mol L⁻¹ リン酸バッファーから 0.1 mol L⁻¹ 硫酸ナトリウム (Na₂SO₄) 水溶液に変更し、前項と同様にコバルトイオンの添加効果を検討することで電解質依存性が見られるかを検討した。Figure 4-9 に電解質溶液に 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ 水溶液 (pH = 6.0) に用いた場合の CV を示す。コバルトイオンを添加していない場合では、約 0.2 V vs. Ag/AgCl 付近から水の酸化に基づく光アノード電流の立ち上がりが見られ、1.0 V vs. Ag/AgCl で約 2.3 mA cm⁻² に達した (Figure 4-9a)。光アノード電流の立ち上がり電位を電解質に 0.1 mol L⁻¹ リン酸バッファー (pH = 6.0) を用いた場合 (約 0.1 V vs. Ag/AgCl) と比較すると、約

0.1 V 正側にシフトした。また、1.0 V vs. Ag/AgCl での光アノード電流値はリン酸バッファ（pH = 6.0）を用いた場合（約 1.7 mA cm^{-2} at 1.0 V vs. Ag/AgCl）よりも約 0.6 mA cm^{-2} 大きい値を示した。0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ 水溶液中にコバルトイオンを添加（0.1 mmol L⁻¹）すると、リン酸バッファの場合と同様に 0.4 V vs. Ag/AgCl 付近から光アノード電流がコバルトイオン未添加のものよりも大きくなり、約 1.2 倍光アノード電流の向上が見られた。更にコバルトイオンの濃度を上昇（1.0 mmol L⁻¹）させると、光アノード電流の立ち上がりが若干正側にシフト（約 0.1 V）するが、電解質にリン酸バッファを用いた場合（Figure 4-3c）のように顕著な光アノード電流の減少は見られず、1.0 V vs. Ag/AgCl で約 2.5 mA cm^{-2} に達し、コバルトイオン未添加のものよりも大きい値を示した。

続いて、0.5 V vs. Ag/AgCl の定電位印加、可視光照射下で水の定電位電気分解を行った際の時間電流曲線を Figure 4-10 に示す。コバルトイオンを添加していない場合では、可視光照射直後、約 0.9 mA cm^{-2} の光アノード電流が見られたが、時間と共に減少し、1 時間後では約 0.4 mA cm^{-2} まで減少した（Figure 4-10a, $R_{\text{st}} = 69\%$ ）。一方、0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ 水溶液中にコバルトイオンを添加（0.1 mmol L⁻¹）すると、可視光照射直後、約 0.85 mA cm^{-2} の光アノード電流が見られたが、こちらも時間と共に減少し、1 時間後では約 0.5 mA cm^{-2} まで減少した（Figure 4-10b, $R_{\text{st}} = 74\%$ ）。電解質である Na₂SO₄ 水溶液中にコバルトイオン（0.1 mmol L⁻¹）を添加することで光アノード電流値の安定度は若干の上昇（5%）が見られたが、電解質溶液にリン酸バッファを用いた場合よりも上昇する度合いは低かった。続いて、1.0 mol L⁻¹ のコバルトイオンを添加すると、可視光照射直後、約 0.6 mA cm^{-2} の光アノード電流が見られ、その直後に約 0.5 mA cm^{-2} 付近まで減少するが、その後の光アノード電流はほぼ一定で、1 時間後でも約 0.5 mA cm^{-2} の光アノード電流値を示した（Figure 4-10c, $R_{\text{st}} = 102\%$ ）。1 時間定電位電気分解後の WO₃/ITO 電極表面はコバルトイオンの添加の有無、添加濃度に関わらず、リン酸バッファのような黒色への変色は見られず、定電位電気分解前の色の緑白色（不透明）のままであった。全てのサンプルについて、可視光照射による水の定電位電気分解を行った際に、作用電極および対電極から気泡が発生していることが確認できた。

定電位電気分解後、セル内の気相をガスクロマトグラフを用いて分析し、水の可視光分解により発生した酸素量 (n_{O_2}) および水素量 (n_{H_2}) を求め、それぞれのファラデー効率を算出した。また、pH の異なる $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液を電解質溶液に用いて同様の試験を行い、コバルトイオン添加の効果を検討した結果を Table 4-2 に示す。結果を見ると、電解質溶液に $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いた場合、コバルトイオンの添加による総電荷量の上昇は 1.1 ~ 1.3 倍程度で、リン酸バッファーの場合 (約 1.8 倍) よりも添加効果が見られなかった。しかしながら、酸素発生ファラデー効率 (F.E._{O_2}) は全ての pH 条件でコバルトイオン添加による向上が見られた。特に、 $\text{pH} = 6.0$ の 0.1 mmol L^{-1} のコバルトイオンを添加した場合に最も高い F.E._{O_2} (73.6%) を示した。水素発生ファラデー効率 (F.E._{H_2}) はリン酸バッファーの場合と同様に顕著なコバルトイオンの添加効果は見られなかった。

4.3.3 光電気化学特性のコバルトイオンの添加効果機構についての考察

WO_3/ITO の光電気化学特性のコバルトイオンの添加効果機構について Prof. Stahl らの報告⁶を基に考察すると、Figure 4-11 に示すように、電解質溶液中に添加されたコバルトイオンが酸化タングステン膜の表面近くで逐次酸化され、コバルトのクラスターが酸化タングステン表面上に形成されると考えられる。このクラスターが水を酸化し、酸素が発生すると共に元のコバルトイオンに戻るといふ触媒サイクルが考えられる。

また、このコバルトイオンの反応は酸化タングステン表面上で進行しているので、第 2 章 (Figure 2-15) で示した、水の光電気化学的酸化による酸素発生と同時に進行している競争反応である。コバルトイオンの添加による光アノード電流値の向上は前者のコバルトイオンの触媒反応が後者の酸化タングステン表面における水の電気化学的酸化反応よりも早いためであると考えられる。また、酸素発生ファラデー効率 (F.E._{O_2}) の向上および光アノード電流値の安定性 (R_{st}) の向上は、コバルトイオンの触媒反応が優位に進行するため、酸化タングステン表面における水の電気化学的酸化反応の副反応である過酸化物の生成

が抑えられたためであると考えられる。

4.4 節 結言

電解質溶液に 0.1 mol L^{-1} リン酸バッファを用い、その溶液中に 0.1 mmol L^{-1} の濃度でコバルトイオンを添加することで、 WO_3/ITO の光電気化学特性が向上することを見出した。特に、光アノード電流値の安定性および酸素発生ของファラデー効率の向上は顕著に見られた。これは添加したコバルトイオンが酸化タングステン表面でコバルトクラスターを形成し、これが水の酸化触媒として働いているためであると考えられる。しかしながら、添加するコバルトイオンの濃度を 0.1 mmol L^{-1} から 1.0 mmol L^{-1} に上げると、先程とは逆に WO_3/ITO の光電気化学特性は低下した。これはコバルトクラスターが酸化タングステン表面上に非常に多く析出し、酸化タングステン表面が黒く変色し、可視光を遮ることによって酸化タングステンの光電気化学特性が低下したと考えられる。

電解質溶液に 0.1 mol L^{-1} 硫酸ナトリウム水溶液を用いた場合では、先程のリン酸バッファとは異なり、高濃度のコバルトイオンを添加した場合でも WO_3/ITO の光電気化学特性の向上が見られた。特に光アノード電流は非常に安定で、定電位電気分解前後で光アノード電流の減少はほとんど見られなかった。電解質溶液に硫酸ナトリウムを用いた場合では、酸化タングステン表面に黒い析出物が見られなかったことから、効果的にコバルトイオンの触媒反応が進行し、活性を低下させる副反応が抑制されたため、光アノード電流が非常に安定であったと考えられる。

参考文献

- 1) Duret, A.; Grätzel, M. *J. Phys Chem. B* **2005**, *109*, 17184-17191.
- 2) Kay, A.; Cesar, I.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15714-15721.
- 3) Kanan, M.W.; Nocera, D.G. *Science* **2008**, *321*, 1072-1075.
- 4) Zhong, D.K.; Gamelin, D.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4202.
- 5) Zhong, D.K.; Cornuz, M.; Sivula, K.; Grätzel, M.; Gamelin, D.R. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1759-1764.
- 6) Gerken, J.B.; Landis, E.C.; Hamers, R.J.; Stahl, S.S. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1176-1179.
- 7) Seabold, J.A.; Choi, K.S. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1105-1112.
- 8) Santato, C.; Odziemkowski, M.; Ulmann, M.; Augustynski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10639-10649.
- 9) Santato, C.; Ulmann, M.; Augustynski, J. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 511-514.
- 10) Yagi, M.; Maruyama, S.; Sone, K.; Nagai, K.; Norimatsu, T. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 175-182.
- 11) Santato, C.; Ulmann, M.; Augustynski, J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 936-940.
- 12) Liu, R.; Lin, Y.; Chou, L.Y.; Sheehan, S.W.; Zhang, H.F.; Hou, H.J.M.; Wang, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 499-502.

Table 4-1 Addition effect of cobalt ions in electrolyte solution at photoelectrolysis.

pH	Catalyst	Charge / C	n _{O2} / μmol	F.E. _{O2} (%)	n _{H2} / μmol	F.E. _{H2} (%)	R _{st} (%)
3	————	1.03	1.73	65.3	4.68	88.0	53.4
	Co ²⁺	0.99	1.71	66.7	4.17	81.2	63.6
4	————	1.12	1.71	59.3	5.04	87.2	50.8
	Co ²⁺	1.66	2.92	68.1	7.21	84.1	78.8
5	————	1.37	2.11	59.4	6.29	88.5	51.2
	Co ²⁺	1.60	3.06	73.8	8.01	96.8	48.6
6	————	1.69	2.57	58.7	7.42	84.6	52.1
	Co ²⁺	3.11	5.55	68.9	13.6	84.6	87.0
7	————	1.38	2.28	63.9	6.26	87.9	41.7
	Co ²⁺	3.84	6.86	68.9	16.0	80.4	70.1

Summary of data in photoelectrochemical water oxidation using a WO₃/ITO electrode as a working electrode with cobalt ions for 1 hour with visible light irradiation. Potentiostatic photoelectrolysis carried out at 0.5 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution (Na₂HPO₄ + KH₂PO₄) with 0.1 mmol L⁻¹ Co(NO₃)₂ under visible light irradiation using a 500 W Xenon lamp with L39 UV-cut-filter and liquid filter (0.2 mol L⁻¹ CuSO₄ aqueous solution) as a heat-cut-filter. The light intensity is 100 mW cm⁻².

Table 4-2 Addition effect of cobalt ions in electrolyte solution at photoelectrolysis.

pH	Electrolyte	[Co ²⁺] / mM	Charge / C	O ₂ / μmol	F.E. _{O₂} (%)	H ₂ / μmol	F.E. _{H₂} (%)
2	0.1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	0	1.66	2.29	53.2	7.43	86.4
		0.1	1.60	2.29	55.3	6.74	81.6
		1.0	2.20	3.68	64.6	9.93	87.3
4	0.1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	0	1.97	2.59	50.8	8.37	82.3
		0.1	2.30	3.39	56.8	9.77	82.1
		1.0	2.13	3.32	60.3	9.13	82.9
6	0.1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	0	1.74	3.01	66.7	7.78	86.1
		0.1	2.02	3.56	67.9	8.72	83.3
		1	1.88	3.58	73.6	9.13	81.0
6	0.1 mol L ⁻¹ Phosphate buffer	0	1.69	2.57	58.7	7.42	84.6
		0.1	3.11	5.55	68.9	13.6	84.6
		1.0	0.42	0.70	63.5	1.63	74.2

Summary of data in photoelectrochemical water oxidation using a WO/ITO electrode as a working electrode with cobalt ions for 1 hour with visible light irradiation. Potentiostatic photoelectrolysis carried out at 0.5 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ sodium sulfate (Na₂SO₄) aqueous solution or 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution (Na₂HPO₄ + KH₂PO₄) with Co(NO₃)₂ under visible light irradiation using a 500 W Xenon lamp with L39 UV-cut-filter and liquid filter (0.2 mol L⁻¹ CuSO₄ aqueous solution) as a heat-cut-filter. The light intensity is 100 mW cm⁻².

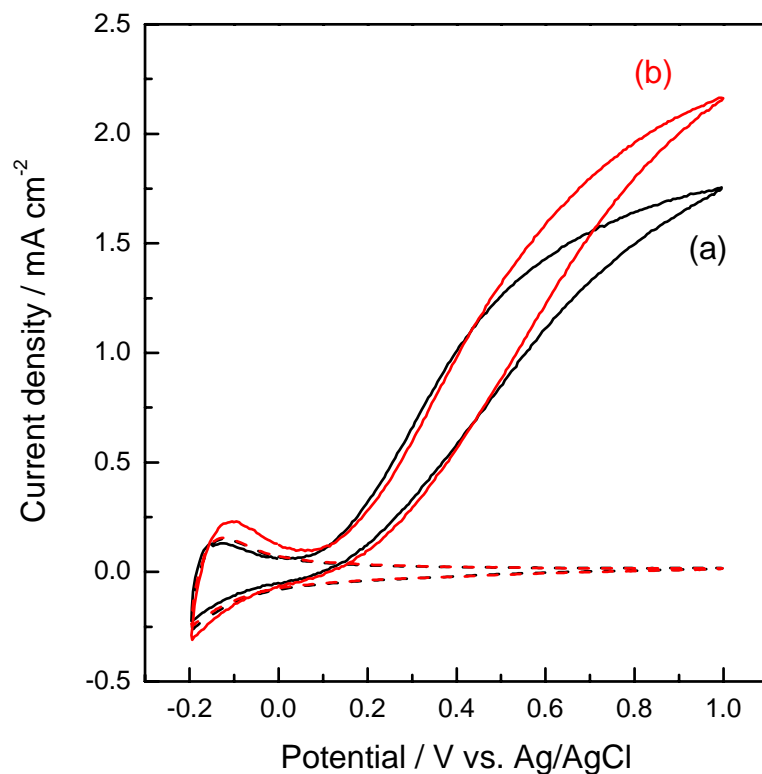


Figure 4-1 Cyclic voltammograms (CVs) of a WO_3/ITO electrode in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$, $\text{pH} = 6.0$) under dark (black dotted line) and visible light irradiation (black solid line, a), in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution containing $0.1 \text{ mmol L}^{-1} \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ under dark (red dotted line) and visible light irradiation (red solid line, b) using a 500 W Xenon lamp with L39 UV-cut-filter and liquid filter ($0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{CuSO}_4$ aqueous solution) as a heat-cut-filter. The light intensity is 100 mW cm^{-2} .

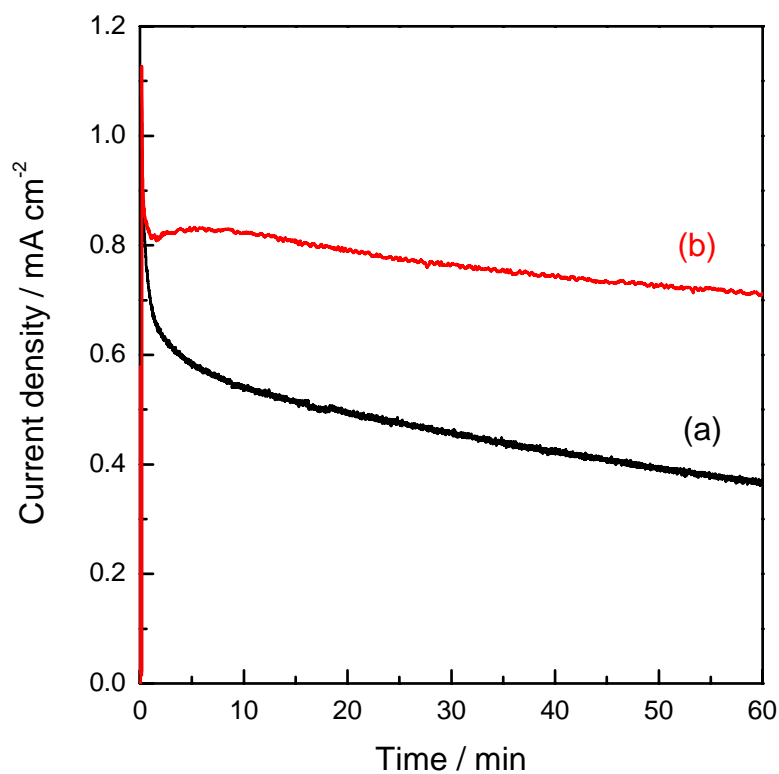


Figure 4-2 Current density-time curve in photoelectrolysis at 0.5 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution (Na₂HPO₄ + KH₂PO₄, pH = 6.0) without cobalt ions (black line, a) and with a 0.1 mmol L⁻¹ Co(NO₃)₂ (red line, b) using a WO₃/ITO electrode under visible light irradiation using a 500 W Xenon lamp with L39 UV-cut-filter and liquid filter (0.2 mol L⁻¹ CuSO₄ aq.) as a heat-cut-filter. The light intensity is 100 mW cm⁻².

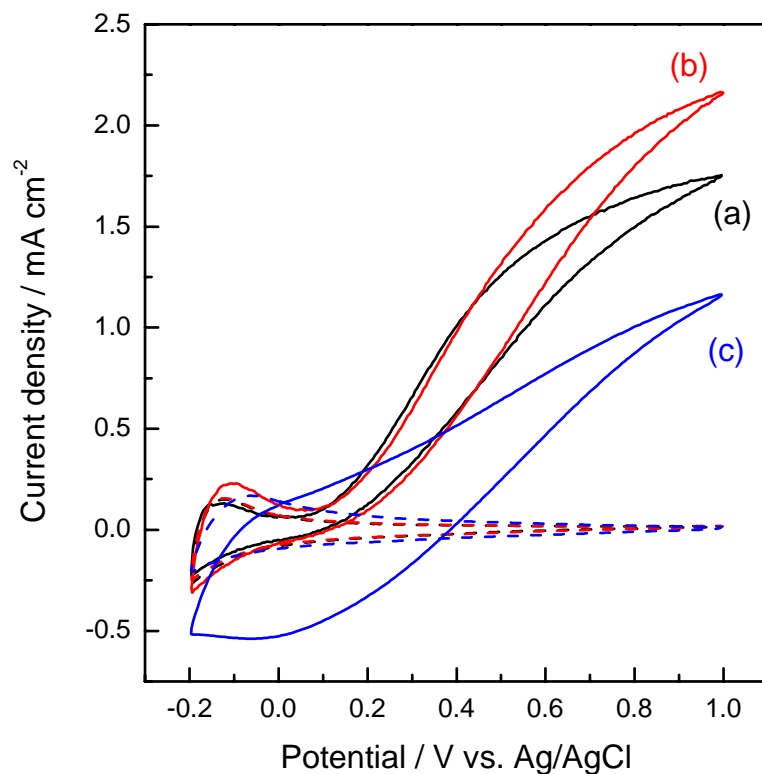


Figure 4-3 Cyclic voltammograms (CVs) of a WO_3/ITO electrode in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$, $\text{pH} = 6.0$) under dark (black dotted line) and visible light irradiation (black solid line, a), in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution containing $0.1 \text{ mmol L}^{-1} \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ under dark (red dotted line) and visible light irradiation (red solid line, b), in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution containing $1.0 \text{ mmol L}^{-1} \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ under dark (blue dotted line) and visible light irradiation (blue solid line, c) using a 500 W Xenon lamp with L39 UV-cut-filter and liquid filter ($0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{CuSO}_4$ aqueous solution) as a heat-cut-filter. The light intensity is 100 mW cm^{-2} .

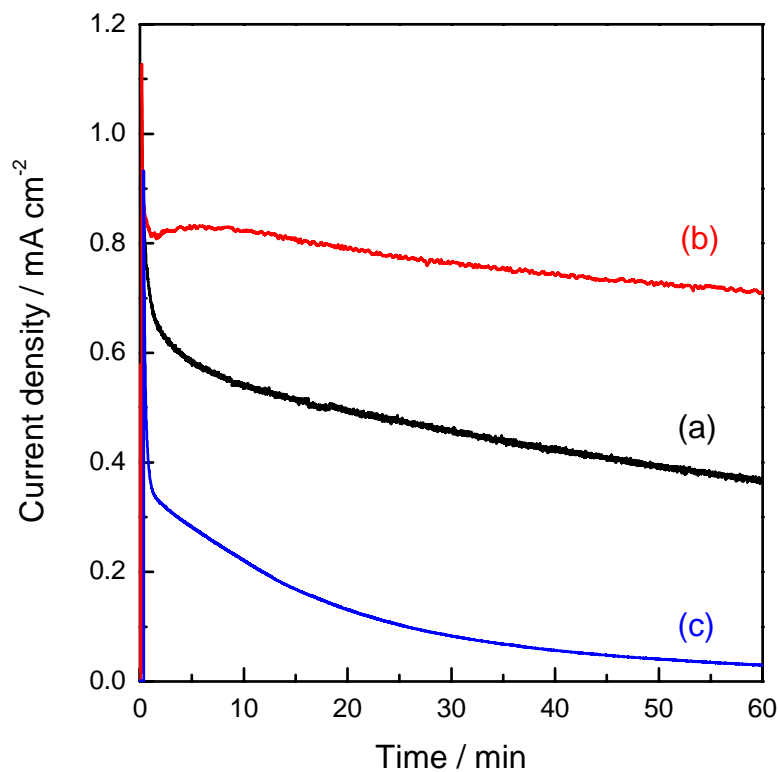
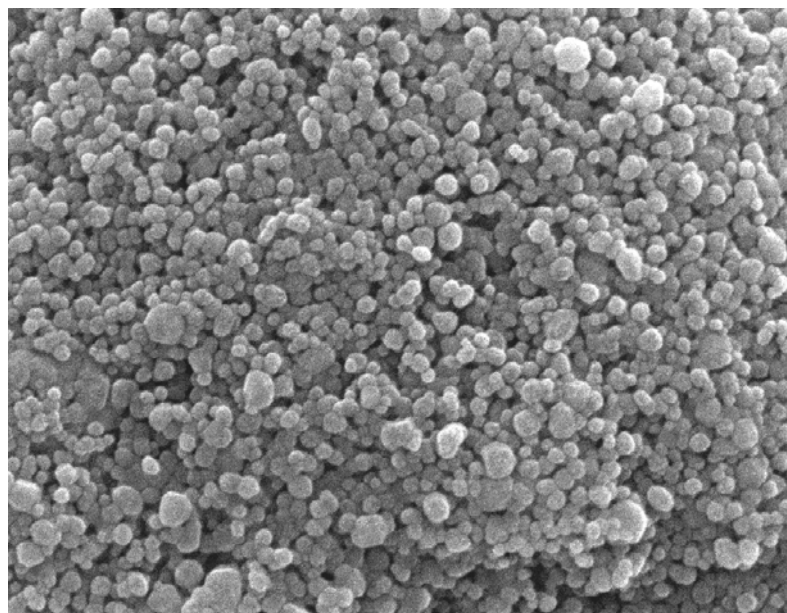
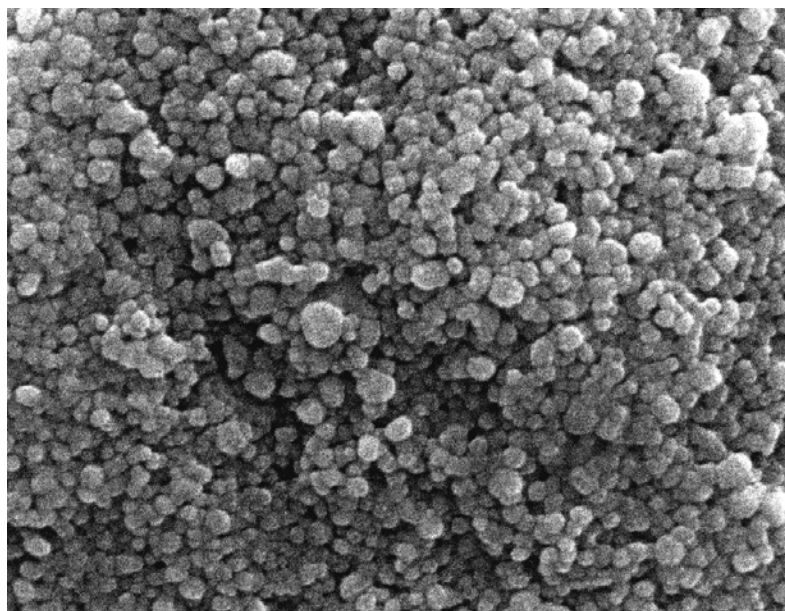


Figure 4-4 Current density-time curve in photoelectrolysis at 0.5 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution (Na₂HPO₄ + KH₂PO₄, pH = 6.0) without cobalt ions (black line, a), with a 0.1 mmol L⁻¹ Co(NO₃)₂ (red line, b) and with a 1.0 mmol L⁻¹ Co(NO₃)₂ (blue line, c) using a WO₃/ITO electrode under visible light irradiation using a 500 W Xenon lamp with L39 UV-cut-filter and liquid filter (0.2 mol L⁻¹ CuSO₄ aq.) as a heat-cut-filter. The light intensity is 100 mW cm⁻².



———— 1 μ m

Figure 4-5 Scanning electron microscopic (SEM) image (x 25,000) of a WO₃/ITO electrode surface before photoelectrolysis.



———— 1 μm

Figure 4-6 Scanning electron microscopic (SEM) image (x 25,000) of a WO_3/ITO electrode surface after photoelectrolysis in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution with 1.0 mmol L^{-1} cobalt ions for 1 h.

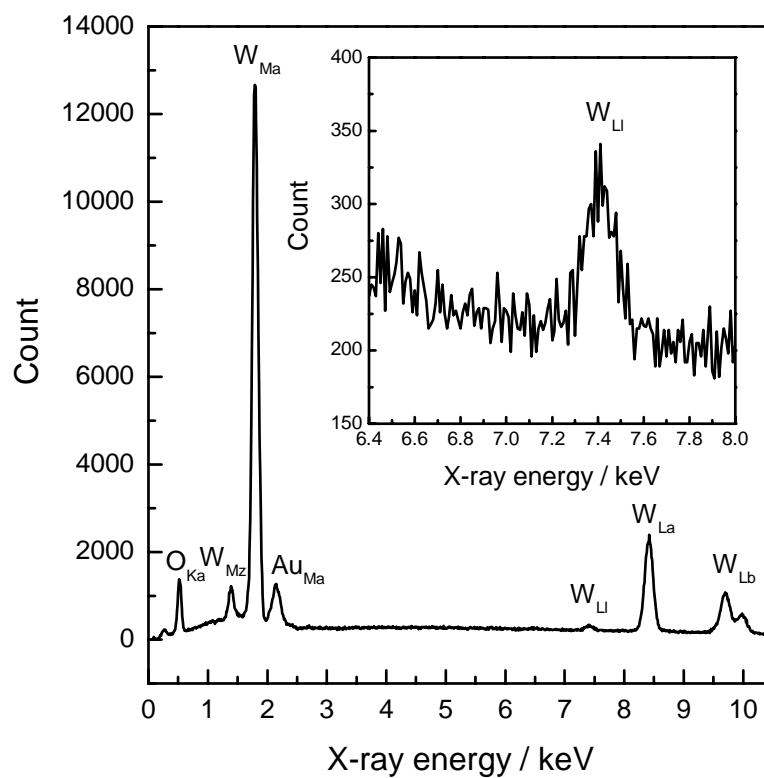


Figure 4-7 Energy dispersive X-ray spectrum (EDS) of a WO₃/ITO electrode surface before photoelectrolysis.

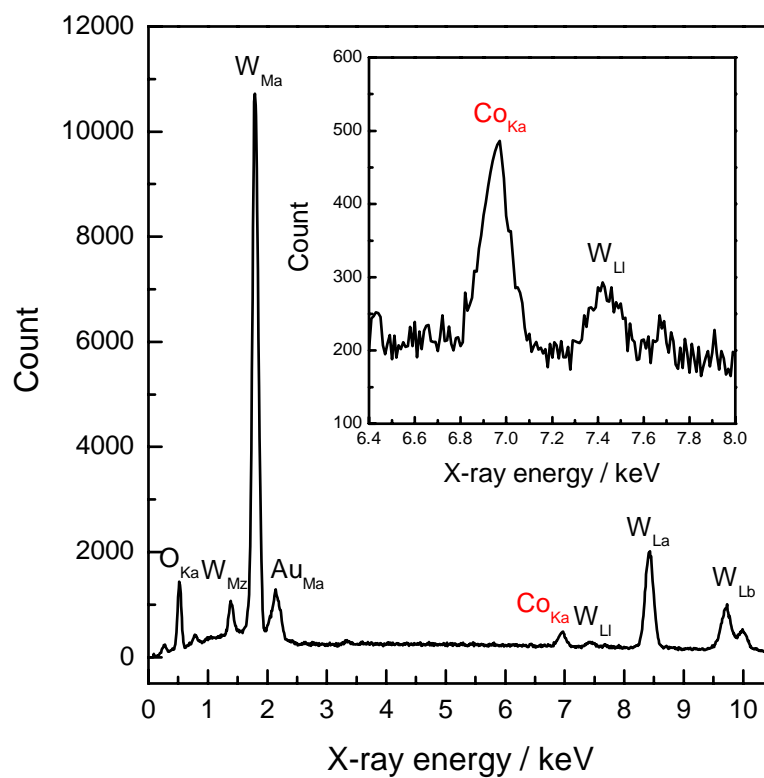


Figure 4-8 Energy dispersive X-ray spectrum (EDS) of a WO₃/ITO electrode surface after photoelectrolysis in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution with 1.0 mmol L⁻¹ cobalt ions for 1 h.

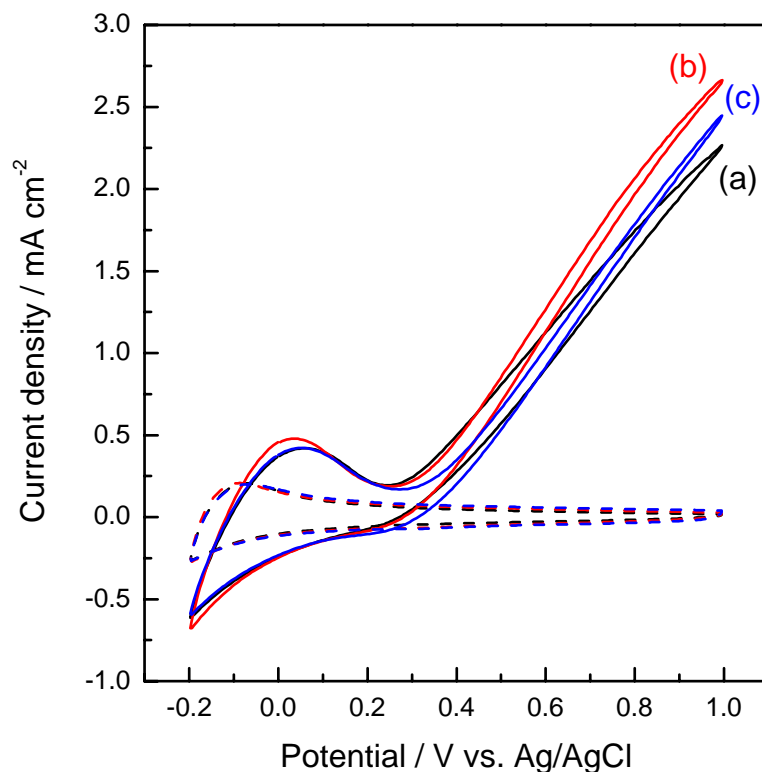


Figure 4-9 Cyclic voltammograms (CVs) of a WO_3/ITO electrode in a 0.1 mol L^{-1} sodium sulfate (Na_2SO_4) aqueous solution ($\text{pH} = 6.0$) under dark (black dotted line) and visible light irradiation (black solid line, a), in a 0.1 mol L^{-1} Na_2SO_4 aqueous solution containing 0.1 mmol L^{-1} $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ under dark (red dotted line) and visible light irradiation (red solid line, b), in a 0.1 mol L^{-1} Na_2SO_4 aqueous solution containing 1.0 mmol L^{-1} $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ under dark (blue dotted line) and visible light irradiation (blue solid line, c) using a 500 W Xenon lamp with L39 UV-cut-filter and liquid filter (0.2 mol L^{-1} CuSO_4 aqueous solution) as a heat-cut-filter. The light intensity is 100 mW cm^{-2} .

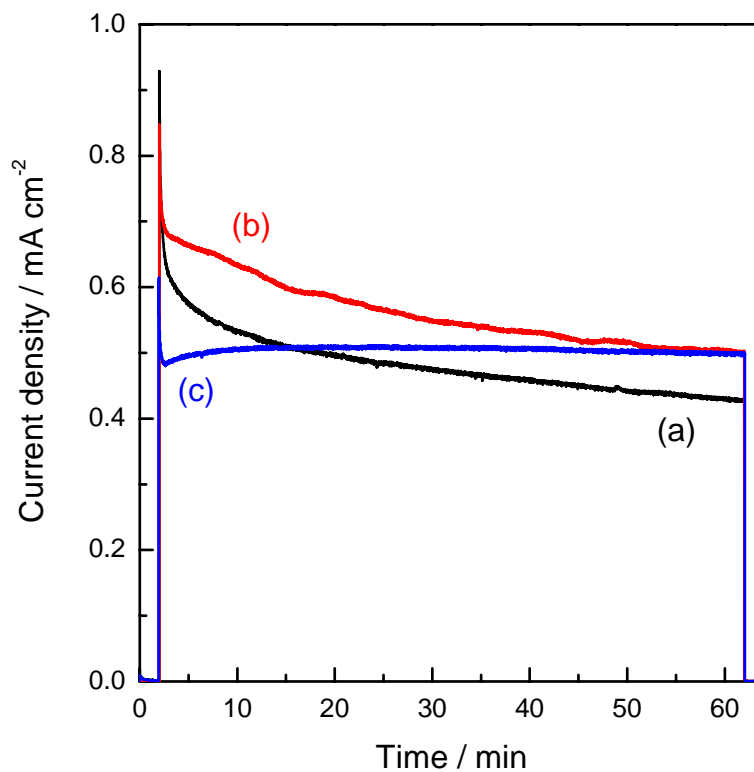


Figure 4-10 Current density-time curves in photoelectrolysis at 0.5 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ sodium sulfate (Na₂SO₄) aqueous solution (pH = 6.0) without cobalt ions (black line, a), with a 0.1 mmol L⁻¹ Co(NO₃)₂ (red line, b) and with a 1.0 mmol L⁻¹ Co(NO₃)₂ (blue line, c) using a WO₃/ITO electrode under visible light irradiation using a 500 W Xenon lamp with L39 UV-cut-filter and liquid filter (0.2 mol L⁻¹ CuSO₄ aq.) as a heat-cut-filter. The light intensity is 100 mW cm⁻².

Mechanism of catalytic water oxidation by cobalt ions

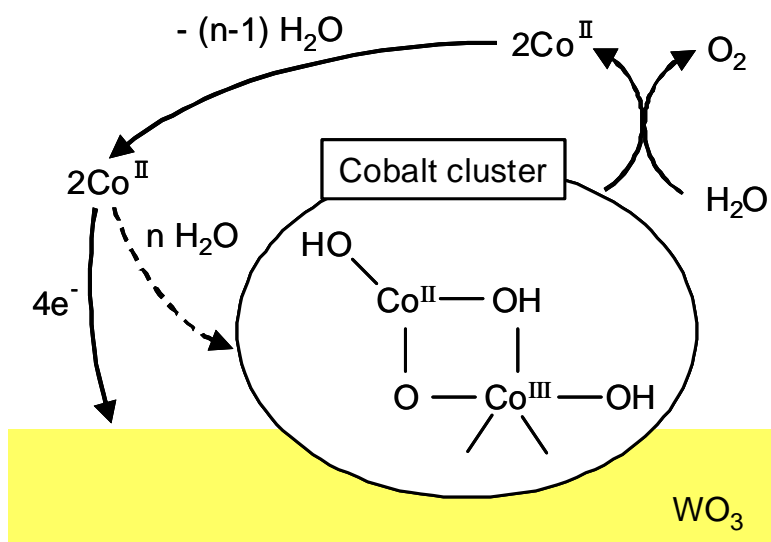


Figure 4-11 Schematic image of mechanism of catalytic water oxidation by addition of cobalt ions in an electrolyte solution.

第 2 部

ポリクロム酸化物電着ナノポーラス
酸化チタン電極の可視光誘起酸素発生
に関する研究

第 5 章

アナターゼ型酸化チタンを用いたポリクロム
酸化物電着ナノポーラス酸化チタン電極の
作製および光アノード特性

第2部 ポリクロム酸化物電着ナノポーラス酸化チタン電極の可視光誘起酸素発生に関する研究

第5章 アナターゼ型酸化チタンを用いたポリクロム酸化物電着ナノポーラス酸化チタン電極の作製および光アノード特性

5.1 節 緒言

第1章で述べたように、近年、環境問題やエネルギー問題が深刻化しており、これらを解決するため、人工光合成システムの構築など、クリーンなエネルギーの開発が期待されている。¹⁻⁵ 本研究室では、太陽エネルギーを電気エネルギーに変換すると同時に、水から水素を生成する革新的な太陽電池である水素生成型太陽電池の創製に挑戦している。このように水を電子源として水素などの高エネルギー有用物質を生成するためには可視光で駆動する光アノードの開発が重要である。

Prof. Grätzel らは、酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ヘマタイト) を用いた可視光で駆動する水の光酸化アノードを、⁶ Prof. Augustynsiki らは、タングステン酸 (H_2WO_4) より作製した透過性のある酸化タングステン (WO_3) 膜の光酸化アノードを、⁷ Prof. Domen らはタンタルオキシナイトライド (TaON) に酸化イリジウム (IrO_2) コロイドを担持させた光酸化アノードをそれぞれ報告している。⁸ 近年、分子複合型として Prof. Mallouk らは酸化チタン (TiO_2) 電極表面に酸化イリジウムコロイド触媒担持ルテニウム (Ru) 色素を吸着させた光酸化アノード報告しているが、⁹ これは主に希少な貴金属 (イリジウムやルテニウムなど) で構成されている点に課題が残されており、将来の産業展開を考えたとき、地球上に豊富に存在する元素を用いて水の光酸化アノードを開発する必要がある。また、 TiO_2 や WO_3 などの半導体の格子や表面に他の元素をドーピング¹⁰⁻²¹ もしくはグラフト²² することで可視光応答性を有することが報告されている。’t Lam らはチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) に種々の元素 (Cr^{III} , Co^{II} , Ni^{II} , Mn^{II} , Rh^{III}) をドーピングし、可視光で駆動する光酸化アノード特性を検討した結果、 Cr^{III} ドーピングが最も効果的で

あることを報告している。²¹ また Prof. Kudo らは、 Cr^{III} ドープ (アンチモン (Sb) を共ドープ) したルチル型の TiO_2 粉末を用いた Cr^{III} の 3d から TiO_2 の伝導帯 (CB) へのチャージトランスファーに基づく可視光による水の酸化を報告している。²⁰ Prof. Hashimoto らは、 Cr^{III} イオンをグラフトした TiO_2 粉末を用い、可視光照射下 (450–580 nm) で 2-プロパノールが CO_2 へ分解され、この反応が表面の Cr^{III} イオンから TiO_2 の CB への界面電荷移動 (Interfacial charge transfer, IFCT) ²²⁻²⁶ によるものであると報告している。²⁷ しかしながら、上記のようなドープやグラフト法を用いた可視光で駆動する水の光酸化アノードに関する報告はほとんど無い。

本博士論文の第 5 章では、硝酸クロム [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$] 水溶液中でナノポーラス酸化チタン電極をカソード分極するという非常に簡単な電気化学的な方法でポリクロム酸化物電着ナノポーラス酸化チタン電極を作製し、この電極の光電気触媒活性について検討を行ったので、それらの結果を報告する。

5.2 節 実験

5.2.1 試薬・材料

- ・酸化チタン (TiO_2) ペースト (PST-18NR)

日揮触媒化成株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・硝酸クロム (III) 9 水和物 [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] (特級, FW = 400.15)

関東化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・塩化クロム (III) 6 水和物 ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (特級, FW = 266.45)

関東化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・硫酸クロム (III) n 水和物 [$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$] (一級, FW = 392.18)

関東化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・酢酸クロム (III) [$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$] (化学用, FW = 229.13)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・酸化クロム (III) (Cr_2O_3) (特級, FW = 151.99)
関東化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・リン酸二水素一カリウム (特級, FW = 136.09)
和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・リン酸水素二ナトリウム (特級, FW = 141.96)
和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・塩酸 (特級, FW = 36.47) (銀/塩化銀電極の作製に使用)
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・硝酸 (特級, FW = 63.01, Assay 60~62%)
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・水酸化ナトリウム (特級, FW = 40.00)
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・塩化カリウム (特級, FW = 101.10) (銀/塩化銀電極の作製に使用)
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・硫酸銅(II)五水和物 (特級, FW = 249.69)
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・ITO (Indium Tin Oxide) ガラス (導電性ガラス、シート抵抗率 $> 10 \Omega/\square$)
AGC ファブリテック株式会社から購入したものを適当な大きさに切断し、水、アセトンを用いて洗浄したものをを用いた。
- ・導線
タケショー科学株式会社から購入したものを適当な長さに切断し、用いた。
- ・導電性銀エポキシ接着剤 (ドータイト 導電性ペースト)
藤倉化成株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・絶縁性エポキシ系強力接着剤 (アラルダイト ラピッド 急速硬化タイプ)
昭和高分子株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・テフロンシールテープ
日本バルカー株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・白金線
株式会社ニラコから購入したものを適当な長さに切断し、用いた。

- ・銀線（銀/塩化銀電極の作製に使用）

株式会社ニラコから購入したものを適当な長さに切断し、用いた。

- ・飽和カロメル電極

株式会社ヤナコ機器開発研究所製の飽和カロメル電極（SCE, MR-P2A）を参照電極として用いた。

- ・ベーカー式アプリーケーター

ヨシミツ精機株式会社製の YBA 型ベーカーアプリーケーターを用いた。

- ・超純水（ミリ Q 水）

日本ミリポア株式会社 DIRECT-Q 3UC で製造したものをを用いた。

5.2.2 アナターゼ型酸化チタンを用いたナノポーラス酸化チタン電極の作製

TiO₂ ペーストを水およびアセトンで洗浄した ITO ガラス上にアプリーケーター（設定膜厚, 100 μm）を用いて塗布（スキージ）した。80°C に設定したオーブン内で 30 分間乾燥させた後、電気炉で 450°C、60 分間焼成処理（空気下）することで TiO₂ 膜を得た。

作製した TiO₂ 膜に導電性銀エポキシ接着剤ならびに絶縁性エポキシ系強力接着剤を用いて導線を取り付け、テフロンテープを用いて電極の面積が 1 cm² になるように被覆することでナノポーラス酸化チタン電極（TiO₂/ITO）とした。TiO₂/ITO 作製のスキームを Figure 5-1 に示す。

5.2.3 ポリクロム酸化物電着酸化チタン電極(Cr/TiO₂/ITO)の作製

ポリクロム酸化物電着酸化チタン電極（Cr/TiO₂/ITO）は、TiO₂/ITO を WE に用い、硝酸クロム溶液中、-0.7 V vs. SCE で 6 時間カソード分極処理することで作製した。電着に用いた硝酸クロム溶液は事前に、白金プレートを WE に用い、-0.7 V vs. SCE でカソード分極処理することで、効率的にポリクロム酸の電着を進行させることができる。

5.2.4 化学的に析出させた酸化クロム(Cr_2O_3)担持酸化チタン電極の作製

比較実験として、酸化チタン電極 (TiO_2/ITO) 上に化学的に Cr_2O_3 を析出させた電極を作製した。 TiO_2/ITO 上に 0.14 mol L^{-1} の硝酸クロム水溶液 ($50 \mu\text{L}$) を滴下する。次に、 0.3 mol L^{-1} の水酸化ナトリウム水溶液 ($50 \mu\text{L}$) をゆっくり滴下し、滴下後、乾燥させることで作製した

5.2.5 測定方法

・走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

作製した TiO_2/ITO および $\text{Cr}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ の表面および断面の観察は日本電子株式会社の走査型電子顕微鏡 (JSM-6510LV) を用いて行った。サンプルホルダー上に試料を導電性カーボン両面テープおよび導電性銀エポキシ接着剤を用いて固定し、これにスパッタリング装置 (サンヨー電子株式会社、Quick Coater、SC-701) を用いて試料表面に金 (Au) を蒸着させたものを SEM 観察用の試料とした。

・エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 測定

走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社, JSM-6510LV) に付属しているエネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 測定装置 (日本電子株式会社, JED-2300) を用いて TiO_2/ITO および $\text{Cr}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ 表面の測定を行った。測定の際、Working Distance (WD) は必ず 10 mm で行った。

・粉末 X 線回折 (XRD) 測定

TiO_2/ITO および $\text{Cr}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ の X 線回折 (XRD) パターンは株式会社リガクの粉末 X 線回折装置 (MiniFlex600) を用いて測定した。

・紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトル

溶液の UV-Vis 吸収スペクトルの測定は島津株式会社の紫外可視フォトダイオ

ードアレー分光光度計 (Multispec-1500) を用いて行った。測定には光路長 1 cm の石英セルを用いた。

- ・ラマン分光スペクトル測定

Cr 溶液や Cr/TiO₂/ITO などのラマン分光スペクトルの測定は株式会社堀場製作所の顕微レーザーラマン分光装置 (LabRAM HR) を用いて行った。励起波長は 532 nm の YAG レーザーを、キャリブレーション用の基準試料はシリコンウエハーを用いた (520.7 cm⁻¹)。

- ・X 線光電子分光スペクトル (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 測定

Cr/TiO₂/ITO 表面の XPS スペクトルは日本電子株式会社の光電子分光装置 (JPS-9000) を用いて測定した。

- ・エレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) 測定

カソード処理前後の硝酸クロム溶液を分析するため ESI-MS 測定を行った。測定は Waters 社の Micromass ZQ 4000 を用いて行った。測定条件は以下に示す (complex concentration, 5 mmol L⁻¹; flow rate, 5 μL min⁻¹; cone voltage, 20.0 V; capillary voltage, 3.0 kV)。

- ・誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 測定

TiO₂/ITO 上に電着されたポリクロム酸化物の被覆量を求めるために ICP-MS 測定を行った。測定用のサンプルは、作製した Cr/TiO₂/ITO を王水 (aqua regia) 中にオーバーナイトで浸漬させることで溶解させ、この溶液をメスフラスコを用いて希釈することで調整した。ICP-MS 測定は横河アナリティカルシステムズ製の HP 4500 を用いて行った。

- ・サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定

作製した Cr/TiO₂/ITO を作用電極 (working electrode, WE)、白金線を対電極 (counter electrode, CE)、銀/塩化銀電極 (Ag/AgCl) を参照電極 (reference electrode,

RE) にそれぞれ用い、電解質水溶液に 0.1 mol L^{-1} リン酸バッファー (phosphate buffer solution, $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$) を用いて二室型三極式セルを組んだ。このセル内をアルゴン (Ar) バブリングにより 30 分間脱気した後、セルを電気化学計測装置 (北斗電工株式会社、HZ-3000) と接続し、CV 測定を行った。基本的な測定として、電位の掃引範囲は $-0.8 \sim 0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ で、掃引速度は 50 mV s^{-1} で行った。可視光照射実験は光源にウシオ電機株式会社の 500 W キセノンランプ (ランプ, UXL-500SX; ランプハウス, SX-U1500XG) を用い、420 nm のバンドパスフィルターを通した可視光 (単色光) を用いて行った。照射する可視光の光強度の測定はパワーメーター (MELLES GRIOT, Broad Band Power/Energy Meter, 13PEM001) を用いて行った。

・定電位電気分解

CV 測定と同様に Cr/TiO₂/ITO を WE、白金線を CE、Ag/AgCl を RE にそれぞれ用い、電解質水溶液に 0.1 mol L^{-1} リン酸バッファーを用いて二室型三極式セルを組んだ。このセル内を Ar バブリングにより 30 分間脱気した後、セルを電気化学計測装置 (北斗電工株式会社、HZ-3000) と接続した。 $-0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の定電位を印加した後、可視光を Cr/TiO₂/ITO に照射し、1 時間定電位電気分解を行った。

・光触媒電流のアクションスペクトル測定 (IPCE)

分光測定用の石英セルを用いて一室型三極式セルを組み、Ar バブリングにより 30 分間脱気した後、セルを電気化学計測装置 (北斗電工株式会社、HZ-3000) と接続し、 $-0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の定電位を印加した。500 W キセノンランプの光源からモノクロメーター (分光計器、M10) を用いて取り出した単色光を WE である Cr/TiO₂/ITO に照射し、生じる光触媒電流値を測定した。得られた結果から光電変換効率 (incident photon-to-current efficiency, IPCE) を算出した。IPCE 算出のための式は式 2-2 ~ 2-8 を参照。

- ・光学式酸素センサーによるセル中の *in situ* 酸素量測定

水の定電位電気分解を行った際のセル中（WE 側）の酸素発生量の *in situ* 測定はオーシャン옵ティクス社の光学式酸素センサー（NeoFox）を用いて行った。検量線は空気下とアルゴン（Ar）雰囲気下の 2 点で作成した。

- ・ガスクロマトグラフ（GC）測定

前述の定電位電気分解により発生した酸素および水素を定量するためにガスクロマトグラフ（島津製作所、GC-8A）を用いた（キャリアガス, Ar; 5Å モレキュラーシーブスカラム）。ガスタイトシリンジ（HAMILTON）を用いてセル内の上部の気相（ヘッドスペース）を 90 μL 採取し、これをガスクロマトグラフで分析し、気相中に含まれる酸素および水素の体積を求めた。得られた結果より、酸素および水素発生におけるファラデー効率（F.E._{O₂}, F.E._{H₂}）を算出した。それぞれのファラデー効率の算出方法は式 2-10 を参照。

5.3 節 結果および考察

5.3.1 クロム溶液のカソード分極処理（前処理）

カソード分極処理による UV-vis スペクトル変化

白金プレート WE に用い、 0.14 mol L^{-1} の硝酸クロム（ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ）溶液を -0.7 V vs. SCE でカソード分極処理（2 時間）を行った。その時の UV-vis スペクトル変化を Figure 5-2 に示す。カソード分極処理前は、2 つの吸収ピークが 410 nm と 580 nm にあり、どちらも Cr の d-d 遷移に帰属された。^{28,29} カソード分極処理を行うと、処理時間と共に 540 nm に等吸収点を持ちながら 360 nm 付近の吸光度の上昇が見られた。比較として、塩化クロム (Figure 5-3(a))、硫酸クロム (Figure 5-3(b))、酢酸クロム (Figure 5-3(c)) を用いて同様の検討を行った結果、いずれの場合も硝酸クロムの様な顕著なスペクトル変化は見られなかった。また、硝酸ナトリウム（ NaNO_3 ）を用いた場合ではカソード反応が見られなかったことから、 Cr^{III} イオンと硝酸イオンが錯形成のような弱い相互作用によって Cr^{III} のカ

ソード反応が進行すると考えられる。この相互作用は $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ のみ僅かに UV-vis スペクトルが異なることから支持される (Figure 5-4)。

硝酸クロム溶液の ESI-MS 測定

続いてカソード分極処理 (-0.7 V vs. SCE, 2 時間) 前後の硝酸クロム溶液の ESI-MS 測定を行ったところ、カソード分極処理を行うことで $m/z = 343.0$ および $m/z = 361.0$ に新たなピークが出現した (Figure 5-5)。同位体分布を考慮し、シミュレーションしたところ、前者 ($m/z = 343.0$) は 3 核のクロム化合物と一致した。

$([\text{Cr}_3\text{O}_x\text{N}_y\text{H}_z]^+ \text{ (e.g., } [\text{Cr}_3(\text{OH})_{11}]^+, [\text{Cr}_3(\text{OH})_5\text{NO}(4\text{H}_2\text{O})]^+, [\text{Cr}_3(\text{OH})_3\text{NO}_2(5\text{H}_2\text{O})]^+))$ 。
後者 ($m/z = 361.0$) は前者に水 (H_2O) 1 分子が付加されたものと一致した。

硝酸クロム溶液のラマン分光スペクトル測定

続いて、カソード分極処理前後の硝酸クロム水溶液のラマン分光スペクトル測定を行った。カソード分極処理前後いずれの場合も 714 cm^{-1} と 1042 cm^{-1} 付近に硝酸イオン (NO_3^-) 由来のピークが見られたが、カソード分極処理を行うと 900 cm^{-1} 付近に新たなピークが出現した (Figure 5-6)。このピークは文献より水和したポリクロム酸化物種の Cr-O の伸縮に帰属された。²⁹⁻³¹ この結果から、カソード分極処理することにより硝酸クロム溶液中でポリクロム酸化物種が生成することが示された。これは先ほどの ESI-MS の結果 (クロムの多核化) と一致している。

5.3.2 Cr/TiO₂/ITO の作製およびキャラクタリゼーション

Cr/TiO₂/ITO の作製

カソード分極処理した硝酸クロム溶液中で WE に TiO₂/ITO を用いて測定した CV を Figure 5-7 に示す。未処理の硝酸クロム溶液中では -0.2 V vs. Ag/AgCl 付近に小さなカソード電流が見られたが、処理することで -0.39 V vs. Ag/AgCl 付近に大きなカソード電流が見られるようになった。このカソード電流は硝酸クロムでのみ見られ、他のクロム化合物では見られなかった (Figure 5-8)。また、ITO 電極や白金プレートを用いた場合では見られなかったことから、酸化チタン上

で特異的にクロムの還元反応が進行していると考えられる。

5.2.3 で述べたように、 TiO_2/ITO を WE に用い、前処理した硝酸クロム溶液中、 -0.7 V vs. SCE で 6 時間カソード分極処理することで作製した。カソード分極処理すると、徐々に電極表面が茶褐色に変化した。この時の時間電流曲線を Figure 5-9 に示す。カソード分極処理直後では、約 -3.0 mA cm^{-2} のカソード電流が生じたが、徐々に減少し、6 時間後では約 -0.5 mA cm^{-2} になった。

Cr/TiO₂/ITO のキャラクタリゼーション

Figure 5-10 にカソード分極により作製した Cr/TiO₂/ITO の SEM 像を示す。電極表面の SEM 像を比較したところ、カソード分極前後でほぼ違いは見られず、TiO₂ 粒子が密に詰まっている様子が観察された (Figure 5-10(a), (b))。これは茶褐色の非常に薄いポリクロム酸の層が TiO₂ 粒子上を覆っていると考えられる。また、Cr/TiO₂/ITO の膜厚は断面の SEM 像から約 $8 \mu\text{m}$ であることが分かった (Figure 5-10(c))。Figure 5-11 に Cr/TiO₂/ITO 表面の EDS スペクトルを示す。その結果、カソード分極を行うことで $5.5 - 6 \text{ keV}$ 付近に新たにクロム由来のピークが現れたことからクロム種が TiO₂ 膜上に電着されていることが示された。

Cr/TiO₂/ITO 表面の XPS 測定を行った。その結果、カソード分極を行うことでクロム由来のピークが 585.7 eV ($\text{Cr}2\text{p}_{1/2}$) および 575.9 eV ($\text{Cr}2\text{p}_{3/2}$) に出現した (Figure 5-12, 5-13)。この $\text{Cr}2\text{p}_{3/2}$ のピーク位置を文献で調査したところ、3 価の酸化クロム (Cr_2O_3 , 576.0 eV) と良く一致することから、ポリクロム酸化物のクロムの価数が 3 価であると考えられた。また、以下に示す他のクロム化合物とは $\text{Cr}2\text{p}_{3/2}$ のピーク位置が異なった ($\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3$: 577.3 eV , $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})_3$: 577.3 eV , $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_3$: 578.9 eV)。

Cr/TiO₂/ITO のラマン分光スペクトル測定を行った。その結果を Figure 5-14 および 5-15 に示す。酸化チタン由来のピークには変化が見られなかったが、カソード分極処理することで 850 cm^{-1} 付近に新たなブロードなピークが出現し、カソード分極処理時間の増加と共にピーク強度が大きくなった。このピークは文献より Cr_2O_3 の $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-O}$ の伸縮 (550 cm^{-1}) 由来ではなく、脱水和されたポリクロム酸化物の Cr-O の伸縮に帰属された。³⁰⁻³⁴ この結果から酸化チタン上にポリク

ロム酸化物が析出していることが示唆された。また、Cr/TiO₂/ITO の断面を観察し、TiO₂ およびポリクロム酸化物についてマッピングしたところ、ほぼ TiO₂ 膜全体にポリクロム酸化物が分布していることが示された (Figure 5-16)。また、Cr/TiO₂/ITO の XRD 測定を行ったところ、カソード分極処理前後で回折パターンに変化がほとんど見られず、アナターゼ型の TiO₂ 由来の回折パターンのみが見られた (Figure 5-17)。

Figure 5-18 に Cr/TiO₂/ITO の UV-vis スペクトルを示す。電極の色はカソード分極を行うことで茶褐色になり、処理時間とともに濃くなった (Figure 5-19)。また、このスペクトルは破線で示したように 3 つの成分に波形分解することができ、高波長側の 2 つの成分は文献によると Cr の d-d 遷移であり、それらに加えて、約 560 nm (2.2 eV) に吸収端を持つ新たな吸収帯がカソード分極処理することで生じた。この吸収帯は、吸収端 (2.2 eV) が Prof. Onishi ら (2.2 eV)²⁰ や Prof. Hashimoto ら (2.1 eV)²⁷ が報告した Cr^{III} の 3d 軌道から TiO₂ の伝導帯(CB) への遷移エネルギーと非常に近いことから、析出したポリクロム酸化物の Cr^{III} の 3d 軌道から TiO₂ の CB への IFCT であると考えられた。また、比較実験として、TiO₂/ITO 上に化学的に Cr^{III}₂O₃ を析出させた電極を作製し、ラマン分光スペクトルを測定したところ、550 cm⁻¹ 付近に Cr₂O₃ の Cr^{III}-O の伸縮由来のピークと 850 cm⁻¹ 付近にポリクロム酸化物の Cr-O の伸縮由来のピークが見られた (Figure 5-20)。しかしながら、可視光照射による光アノード電流の発生は見られなかった。また、この電極の UV-vis-DR スペクトルより、Cr/TiO₂/ITO で見られていた Cr^{III} の 3d 軌道から TiO₂ の伝導帯(CB)への IFCT による吸収が見られなかった (Figure 5-21)。

5.3.3 Cr/TiO₂/ITO の光電気化学特性

Cr/TiO₂/ITO の可視光応答特性

0.1 mol L⁻¹ のリン酸バッファー (pH = 7.0) 中で、Cr/TiO₂/ITO の可視光応答特性を観察した (Figure 5-22)。420 nm の単色光照射下で、カソード分極処理を行っていない TiO₂/ITO では可視光応答特性がほとんど見られなかったのに対し、

Cr/TiO₂/ITO では可視光応答特性が見られ、-0.6 V vs. Ag/AgCl 以上の電位で光アノード電流が生じ、0.2 V vs. Ag/AgCl で光アノード電流値は約 40 $\mu\text{A cm}^{-2}$ に達した。

Cr/TiO₂/ITO の光触媒電流のアクションスペクトル測定 (IPCE)

続いて、Cr/TiO₂/ITO の IPCE 測定を行った。その結果、カソード分極処理を行っていない TiO₂/ITO では 400 nm 以上の可視光で光アノード電流はほとんど見られなかったが、Cr/TiO₂/ITO では 570 nm 以下の可視光を照射することで光アノード電流が生じた (Figure 5-23)。また、IPCE の最大値は 400 nm で 1.7% であった。この IPCE のアクションスペクトルと Figure 5-17 で示した、波形分解を行った Cr/TiO₂/ITO の UV-vis スペクトルと比較すると、IFCT と帰属された吸収帯の形状とほぼ一致したことから、Cr/TiO₂/ITO の光アノード電流が、電着により析出したポリクロム酸化物の Cr^{III} の 3d 軌道から TiO₂ の伝導帯(CB)への IFCT により生じていることが強く示唆された。

Cr/TiO₂/ITO を用いた水の定電位電気分解

Cr/TiO₂/ITO を WE として用い、420 nm の単色光照射下で水の定電位電気分解を行った。この時の時間電流曲線を Figure 5-24 に示す。-0.2 V vs. Ag/AgCl の印加電圧下、可視光照射直後、光アノード電流は約 42 $\mu\text{A cm}^{-2}$ まで大きく立ち上がるが、時間と共に減少し、1 時間後では約 7 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (17%) まで減少した。これと同時にセル内 (WE 側) の酸素発生量を光学式酸素センサーを用いて経時的に測定したところ、光アノード電流より算出された理論値にほぼ近い量の酸素が発生していることが示された (Figure 5-25)。1 時間後、セル中の気相を GC 分析した結果、WE 側から酸素、CE 側から水素の発生が確認された。1 時間の定電位電気分解により発生した酸素量は約 0.12 μmol で、酸素発生におけるファラデー効率 (F.E._{O₂}) は 94% であった。また、酸素発生における内部量子収率 (Φ_{O_2} , Internal quantum efficiency for oxygen evolution) および、水の酸化におけるエネルギー変換効率 (η , energy conversion efficiency for water oxidation) を以下に示す式 5-1 ~ 5-3 より算出したところ、それぞれ $\Phi_{\text{O}_2} = 0.81\%$ 、 $\eta = 0.19$ となった。

$$\Phi_{O_2} (\%) = \frac{4 \nu_{O_2} h c N_A}{P \lambda t (1-T)} \times 100 \quad (\text{Eq. 5-1})$$

$$\nu_{O_2} = \frac{J_{ini}}{4Q} \times t \quad (\text{Eq. 5-2})$$

$$\eta (\%) = \frac{(1.23 - E_{app}) J}{P} \times 100 \quad (\text{Eq. 5-3})$$

ここで、 h はプランク定数 (6.626×10^{-34} J s)、 c は光速 (2.998×10^8 m s⁻¹)、 N_A はアボガドロ定数 (6.02×10^{23} mol⁻¹)、 P は入射光の光強度 (15.8 mW cm⁻²)、 λ は入射光の波長 (420 nm)、 T は透過率、 ν_{O_2} は初期の酸素発生速度 (0.109 nmol s⁻¹ cm⁻²)、 J_{ini} は初期の光アノード電流密度 (A cm⁻²)、 Q はファラデー定数 (96,500 C mol⁻¹)、 t は定電位電気分解を行った時間 (s) E_{app} は印加電位 (vs. RHE)、 J は光アノード電流密度 (A cm⁻²) をそれぞれ表す。この Φ_{O_2} および η を既に報告されている他の水の光酸化アノードと比較したところ、 Φ_{O_2} は報告例が少ないが、Prof. Mallouk らが報告した値(0.91%)⁹ とほぼ同等であり、 η は Prof. Sayama らが報告した BiVO₄/SnO₂/WO₃ 積層系³⁵を除き、他の報告例³⁶⁻³⁸ よりも高い値を示した。それらの結果をまとめたものを Table 5-2 に示す。

また、水の定電位電気分解時の印加電圧を変化させ同様の試験を行った結果、-0.45 V vs. Ag/AgCl まで酸素および水素の発生を確認することができた (Table 5-1, Figure 5-26)。

Cr/TiO₂/ITO の光アノード電流の回復挙動

Figure 5-24 に示したように、Cr/TiO₂/ITO を用いて水の定電位電気分解を行うと、時間と共に光アノード電流が減少する傾向が見られた。この要因を検討するために、水の定電位電気分解前後の Cr/TiO₂/ITO の UV-vis スペクトル (Figure 5-27) ならびに EDS スペクトル測定 (Figure 5-28) を行った。その結果、どちらについても水の定電位電気分解前後で大きな違いは見られなかったことから、

電極上のポリクロム酸化物が電解質溶液中に溶出せずに安定に存在していることが示唆された。つまり、光アノード電流の減少が電極上のポリクロム酸化物の溶出や変化によるものではないことが示された。

続いて、水の定電位電気分解後の電極を用いて CV 測定を行った。まず始めに検討に用いた Cr/TiO₂/ITO の定電位電気分解前の CV を示す（光アノード電流値は 0.2 V vs. Ag/AgCl で約 38 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 、Figure 5-29）。この電極を用いて可視光照射しながら、-0.2 V vs. Ag/AgCl の印加電圧下で水の定電位電気分解を 2 時間行った。その結果、光アノード電流値は 28 $\mu\text{A cm}^{-2}$ から 3.3 $\mu\text{A cm}^{-2}$ に減少した (Figure 5-30)。この電極を用いて再度 CV 測定を行った。結果を Figure 5-31 に示す。0 V vs. Ag/AgCl からアノード側に掃引したところ、光アノード電流値は約 6 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 程度であったが、カソード側に掃引すると、-0.4 V vs. Ag/AgCl 以下に従来よりも大きなカソード電流が生じた。-1.0 V vs. Ag/AgCl まで掃引し、再びアノード側に掃引すると光アノード電流が上昇し、0.2 V vs. Ag/AgCl で約 26 $\mu\text{A cm}^{-2}$ の光アノード電流が生じた。更にこの掃引を繰り返し行くと、光アノード電流は徐々に大きくなり、初期の値（約 38 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ）の約 87% の約 33 $\mu\text{A cm}^{-2}$ に達した。この光アノード電流が回復した電極を用いて再度、水の定電位電気分解を行った際の時間電流曲線を Figure 5-32 に示す。その結果、1 回目 (Figure 5-30) とほぼ同様の時間電流曲線を示し、GC 分析の結果から酸素が発生したことが確認された。

続いて、光アノード電流の回復に必要な印加電位についての検討を行った。Figure 5-33 の上段に示すように印加電位を変化させた時の時間電流曲線を Figure 5-33 の下段に示す。その結果、オープンサーキット（開回路にする）では光アノード電流の回復は見られず、-0.4 V vs. Ag/AgCl を印加した場合もほとんど回復は見られなかった。-0.6 V vs. Ag/AgCl 以下の電位を印加すると光アノード電流の回復が見られ、更に負側の電位になるほど回復の度合いが大きくなる傾向が見られた。これらの結果から、Cr/TiO₂/ITO の水の定電位電気分解による光アノード電流の減少は、ホールの蓄積によるものであると考えられた。

5.3.4 Cr/TiO₂/ITO の可視光照射による IFCT についての考察

最後に Cr/TiO₂/ITO の可視光照射による IFCT に基づく酸素発生についてのメカニズムを提案する (Figure 5-34)。まず、硝酸クロム溶液中で酸化チタンをカソード分極処理することで、酸化チタン表面上にポリクロム酸化物の薄い層が析出する。これに 570 nm 以下の可視光が照射されることで、ポリクロム酸化物の Cr^{III} の 3d 軌道から酸化チタンの伝導帯 (CB) へのチャージトランスファー (IFCT) が生じ、生成したホールにより水が酸化され酸素が生成すると考えられる。

5.4 節 結言

硝酸クロム水溶液中でアナターゼ型酸化チタン電極を用いてカソード分極という簡易な手法で新規なポリクロム酸化物電着酸化チタン電極を作製することができた。この電極に可視光照射すると、-0.6 V vs. Ag/AgCl 以上の印加電圧で光アノード電流の発生が見られた。また、-0.2 V vs. Ag/AgCl の印加電圧、可視光照射下で水の酸化による酸素発生が見られ、酸素発生における内部量子収率 (Φ_{O_2}) は 0.81%、エネルギー変換効率 (η) は 0.18% であった。この光アノード電流は酸化チタン上に電着されたポリクロム酸化物の Cr^{III} の 3d 軌道から酸化チタンの伝導帯 (CB) への界面電荷移動 (IFCT) によるものであることが示唆された。

参考文献

- 1) Alstrum-Acevedo, J. H.; Brennaman, M. K.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6802-6827.
- 2) Bard, A. J.; Fox, M. A. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 141-145.
- 3) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 15729-15735.
- 4) Yamazaki, H.; Shouji, A.; Kajita, M.; Yagi, M. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2483-2491.
- 5) Youngblood, W. J.; Lee, S.-H. A.; Maeda, K.; Mallouk, T. E. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1866-1973.
- 6) Kay, A.; Cesar, I.; Graetzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15714-15721.
- 7) Santato, C.; Odziemkowski, M.; Ulmann, M.; Augustynski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10639-10649.
- 8) Abe, R.; Higashi, M.; Domen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11828-11829.
- 9) Youngblood, W. J.; Lee, S.-H. A.; Kobayashi, Y.; Hernandez-Pagan, E. A.; Hoertz, P. G.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D.; Mallouk, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 926-927.
- 10) Borgarello, E.; Kiwi, J.; Graetzel, M.; Pelizzetti, E.; Visca, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2996-3002.
- 11) Anpo, M.; Takeuchi, M. *J. Catal.* **2003**, *216*, 505-516.
- 12) Umebayashi, T.; Yamaki, T.; Itoh, H.; Asai, K. *J. Phys. Chem. Solids* **2002**, *63*, 1909-1920.
- 13) Umebayashi, T.; Yamaki, T.; Itoh, H.; Asai, K. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 454-456.
- 14) Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science* **2001**, *293*, 269-271.
- 15) Irie, H.; Watanabe, Y.; Hashimoto, K. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5483-5486.
- 16) Irie, H.; Washizuka, S.; Watanabe, Y.; Kako, T.; Hashimoto, K. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, E351-E356.
- 17) Ohno, T.; Mitsui, T.; Matsumura, M. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 364-365.
- 18) Mrowetz, M.; Balcerski, W.; Colussi, A. J.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17269-17273.
- 19) Nakamura, R.; Tanaka, T.; Nakato, Y. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10617-10620.

- 20) Ikeda, T.; Nomoto, T.; Eda, K.; Mizutani, Y.; Kato, H.; Kudo, A.; Onishi, H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1167-1173.
- 21) 't Lam, R. U. E.; de Haart, L. G. J.; Wiersma, A. W.; Blasse, G.; Tinnemans, A. H. A.; Mackor, A. *Mater. Res. Bull.* **1981**, *16*, 1593-1600.
- 22) Hush, N. S. *Electrochim. Acta* **1968**, *13*, 1005-1023.
- 23) Hush, N. S. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *460*, 5-29.
- 24) Hush, N. S. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *470*, 170-195.
- 25) Creutz, C.; Brunschwig, B. S.; Sutin, N. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10251-10260.
- 26) Creutz, C.; Brunschwig, B. S.; Sutin, N. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25181-25190.
- 27) Irie, H.; Miura, S.; Nakamura, R.; Hashimoto, K. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 252-253.
- 28) Cavani, F.; Koutyrev, M.; Trifirò, F.; Bartolini, A.; Ghisletti, D.; Iezzi, R.; Santucci, A.; Del Piero, G. *J. Catal.* **1996**, *158*, 236-250.
- 29) Shee, D.; Sayari, A. *Appl. Catal. A* **2010**, *389*, 155-164.
- 30) Weckhuysen, B. M.; Wachs, I. E.; Schoonheydt, R. A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3327-3350.
- 31) Marques, F. C.; Canela, M. C.; Stumbo, A. M. *Catal. Today* **2008**, *133-135*, 594-599.
- 32) Malleswara Rao, T. V.; Deo, G.; Jehng, J.-M.; Wachs, I. E. *Langmuir* **2004**, *20*, 7159-7165.
- 33) Weckhuysen, B. M.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2793-2796.
- 34) Khamlich, S.; Manikandan, E.; Ngom, B. D.; Sithole, J.; Nemraoui, O.; Zorkani, I.; McCrindle, R.; Cingo, N.; Maaza, M. *J. Phys. Chem. Solids* **2011**, *72*, 714-718.
- 35) Saito, R.; Miseki, Y.; Sayama, K. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3833-3835.
- 36) Yang, X.; Wolcott, A.; Wang, G.; Sobo, A.; Fitzmorris, R. C.; Qian, F.; Zhang, J. Z.; Li, Y. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2331-2336.
- 37) Jia, Q.; Iwashina, K.; Kudo, A. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109*, 11564-11569.
- 38) Maeda, K.; Domen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9865-9869.

Table 5-1 Summary of data in photoelectrocatalysis using a polychromium oxo-electrodeposited TiO₂ electrode at an applied potential of –0.2 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L^{–1} phosphate buffer solution (pH = 7.0) under monochromatic light irradiation (420 nm, 15.8 mW cm^{–2}).

Applied potential / V vs. Ag/AgCl	Charge / mC	F.E. _{O₂} (%)	F.E. _{H₂} (%)
-0.2	50.7	94.0	70.4
-0.3	36.9	86.8	45.2
-0.4	26.1	81.7	44.1
-0.45	13.0	23.8	20.6
-0.5	4.8	N.D.	N.D.

N.D.; not detected

Table 5-2 Visible-light-driven photoanode overview

No.	Sample	Onset potential		F.E. _{O2} (%)	Φ_{O2} (%)	η (%)	Author	Ref.
		vs. RHE	Wavelength / nm					
1	Cr/TiO ₂	0.01	420	94	0.91	0.18	Kajita et al.	
2	Cr doped SrTiO ₃	0.27	470				t Rum et al.	<i>Mat. Res. Bull.</i> 1981, 16, 1593-1600
3	IrO ₂ /Ru dye/TiO ₂	0.25	450		0.9		Mallouk et al.	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2009, 131, 926-927
4	α -Fe ₂ O ₃	0.8	AM1.5G				Grätzel et al.	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2006, 128, 15714-15721
5	CoPi/ α -Fe ₂ O ₃	0.9	AM1.5, 1 SUN				Gamelin et al.	<i>Energy Environ. Sci.</i> 2011, 4, 1759-1764
6	IrO ₂ -TaON	-0.25	> 400				Domen et al.	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2010, 132, 11828-11829
7	IrO ₂ + SrNbO ₂ N	-0.3 ~ -0.1	> 420	47			Domen et al.	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2011, 133, 12334-12337
8	BaZrO ₃ -BaTaO ₂ N +IrO ₂ /TiO ₂	-0.3	500			0.0011	Domen et al.	<i>Angew. Chem.</i> 2012, 51, 9865-9869
9	CoO _x /TaON	-0.25	> 400				Abe et al.	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2012, 134, 6968-6971
10	BiVO ₄	0.8	> 420			0.005 (1 V) 0.04 (0.6 V)	Kudo et al.	<i>PNAS</i> 2012, 109, 11564-11569
11	CoPi/BiVO ₄	0	AM 1.5	ca. 100			Krol et al.	<i>J. Phys. Chem. C</i> 2012, 116, 9398-9404
12	N doped ZnO	0.2	AM1.5			0.15	Li et al.	<i>Nano Lett</i> 2009, 9, 2331-2336
13	WO ₃ platelet film	0.55	> 420				Yagi et al.	<i>J. Solid State Chem.</i> 2008, 181, 175-182
14	BiVO ₄ /SnO ₂ /WO ₃	0.5	AM1.5, 1 SUN			0.9 ~ 1.35	Sayama et al.	<i>Chem. Commun.</i> 2012, 48, 3833-3835
15	CoPi/WO ₃	0.41	AM1.5G	ca. 100			Choi et al.	<i>Chem. Mater.</i> 2011, 23, 1105-1112
16	Nanostructured WO ₃	0.45	AM1.5				Augustynski et al.	<i>J. Phys. Chem. B</i> 2001, 105, 936-940
17	CuWO ₄ -WO ₃	0.62	AM1.5G	> 85			Bartlett et al.	<i>J. Phys. Chem. C</i> 2012, 116, 3200-3205
18	Co ₃ O ₄ -Ta ₃ N ₅	0.75	> 420	88			Bard et al.	<i>J. Phys. Chem. C</i> 2012, 116, 14541-14550

Squeegee of titanium dioxide (TiO_2) paste

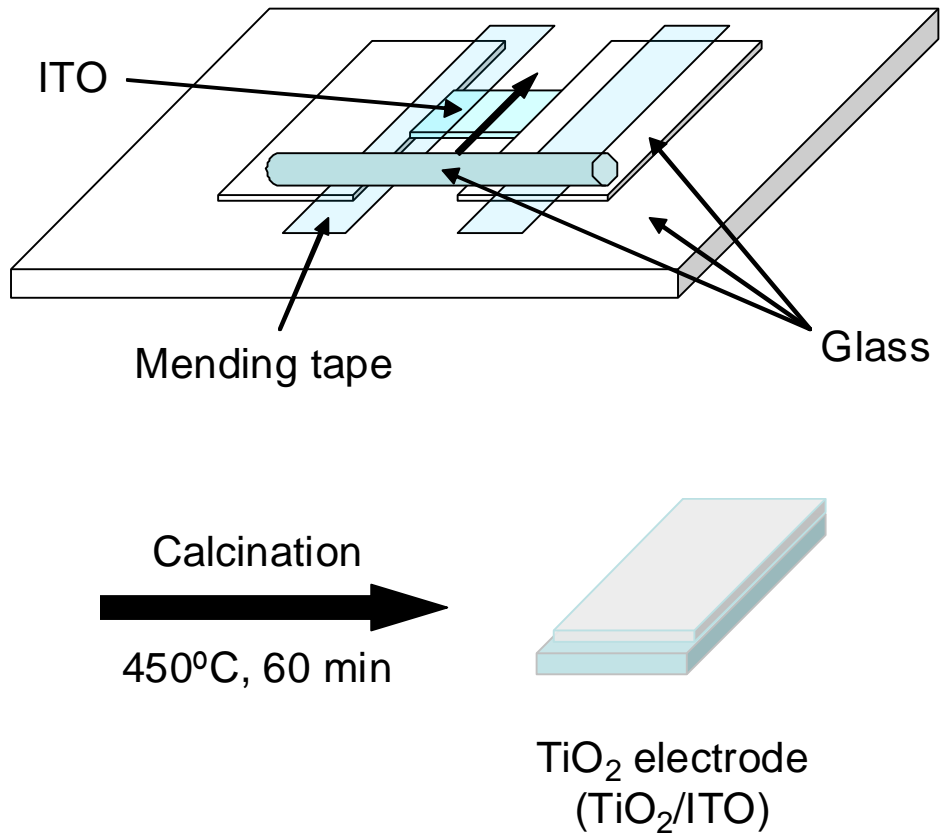


Figure 5-1 Schematic image of preparation of TiO_2 electrode (TiO_2/ITO).

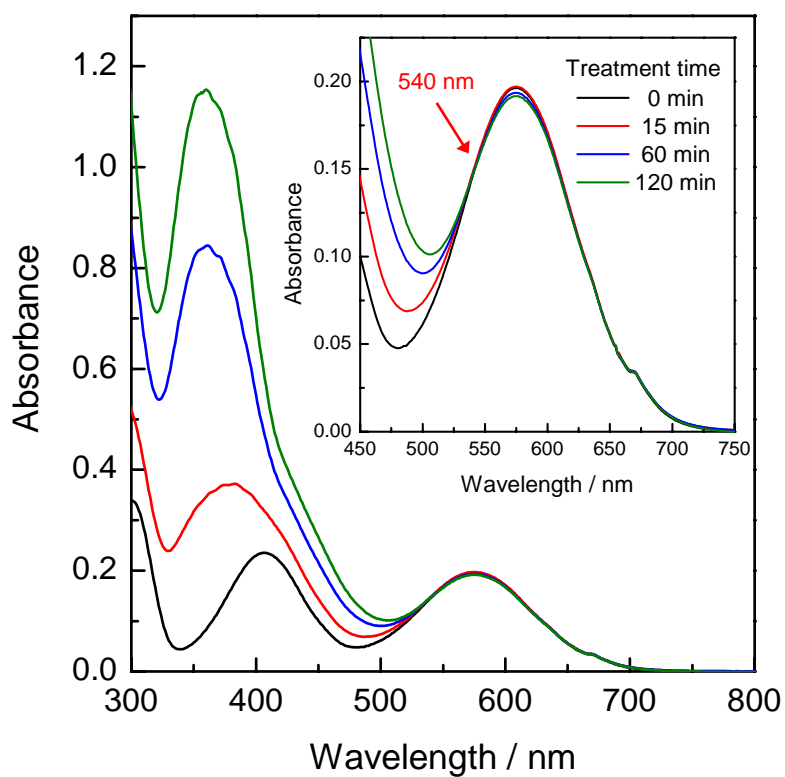


Figure 5-2 UV-visible absorption spectral change of a 0.14 mol L^{-1} aqueous chromium (III) nitrate solution (10 mL) by cathodic polarization of a platinum plate (2.0 cm^2 area) at -0.7 V vs. saturated calomel electrode (SCE).

(a) $0.14 \text{ mol L}^{-1} \text{CrCl}_3$ aqueous solution

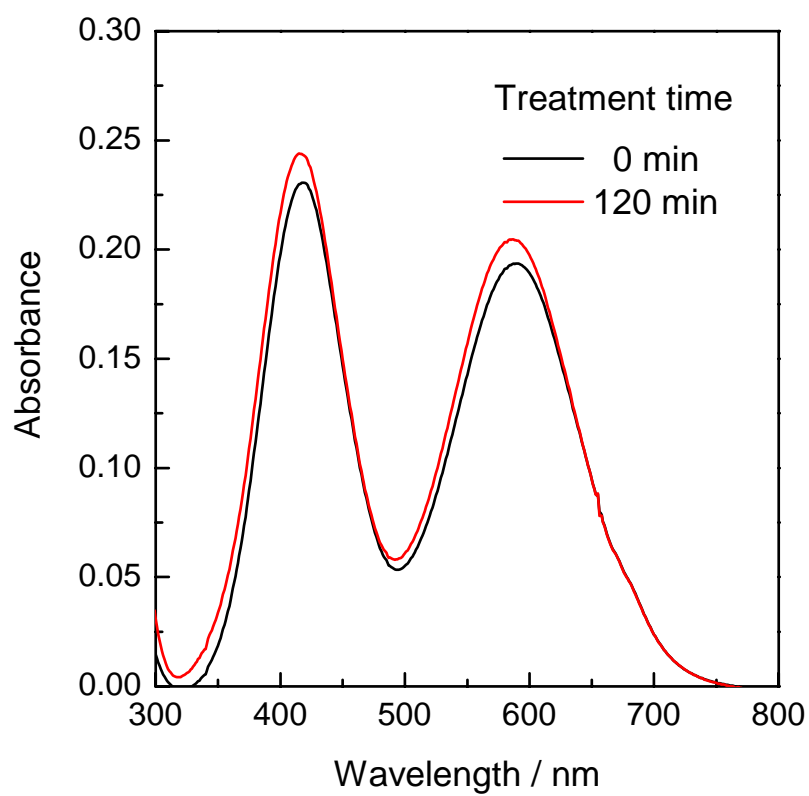


Figure 5-3 UV-visible absorption spectral change of a 0.14 mol L^{-1} aqueous chromium (III) chloride solution (a), a 0.07 mol L^{-1} aqueous chromium (III) sulfate solution (b) and a 0.14 mol L^{-1} aqueous chromium (III) acetate solution (c) by cathodic polarization at -0.7 V vs. SCE.

(b) $0.07 \text{ mol L}^{-1} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ aqueous solution

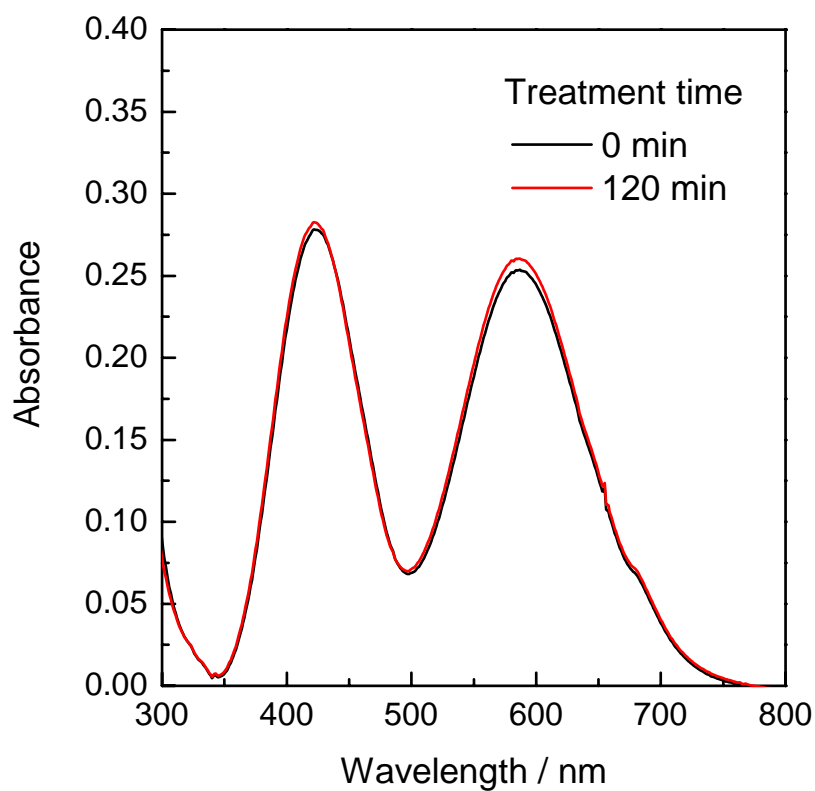


Figure 5-3 UV-visible absorption spectral change of a 0.14 mol L^{-1} aqueous chromium (III) chloride solution (a), a 0.07 mol L^{-1} aqueous chromium (III) sulfate solution (b) and a 0.14 mol L^{-1} aqueous chromium (III) acetate solution (c) by cathodic polarization at -0.7 V vs. SCE.

(c) $0.14 \text{ mol L}^{-1} \text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ aqueous solution

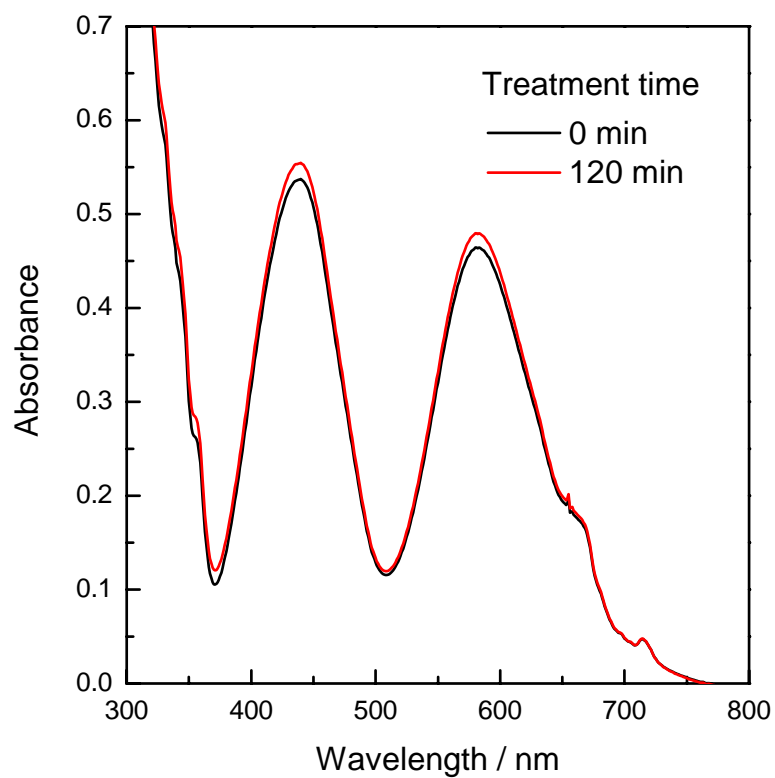


Figure 5-3 UV-visible absorption spectral change of a 0.14 mol L^{-1} aqueous chromium (III) chloride solution (a), a 0.07 mol L^{-1} aqueous chromium (III) sulfate solution (b) and a 0.14 mol L^{-1} aqueous chromium (III) acetate solution (c) by cathodic polarization at -0.7 V vs. SCE.

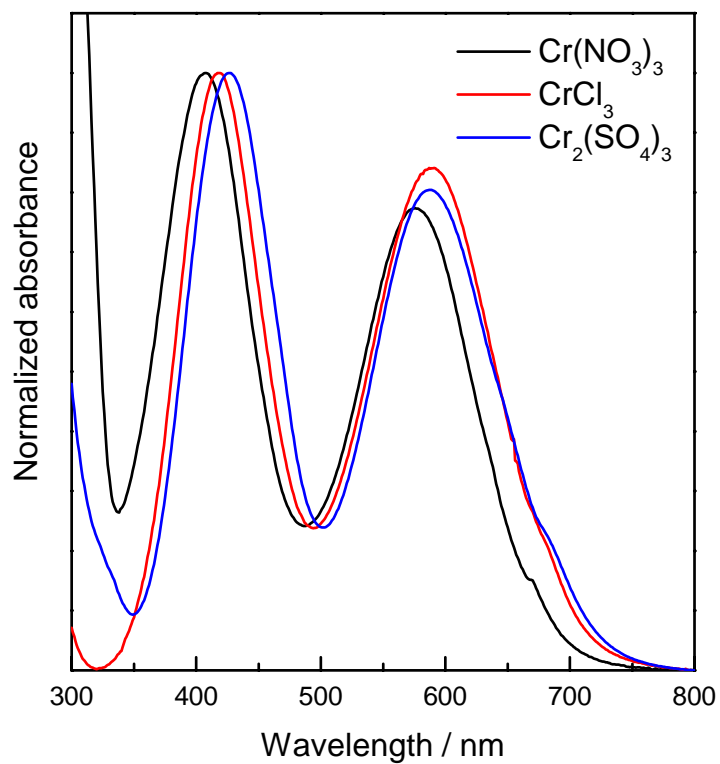


Figure 5-4 UV-visible absorption spectra of $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (black), CrCl_3 (red) and $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (blue) in water. Two absorption bands at 410 nm and 580 nm for $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ are assigned to ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ and ${}^4\text{T}_{2g}$ d-d transition of Cr^{III} ions, respectively (*J. Catal.* **1996**, 158, 236-250).

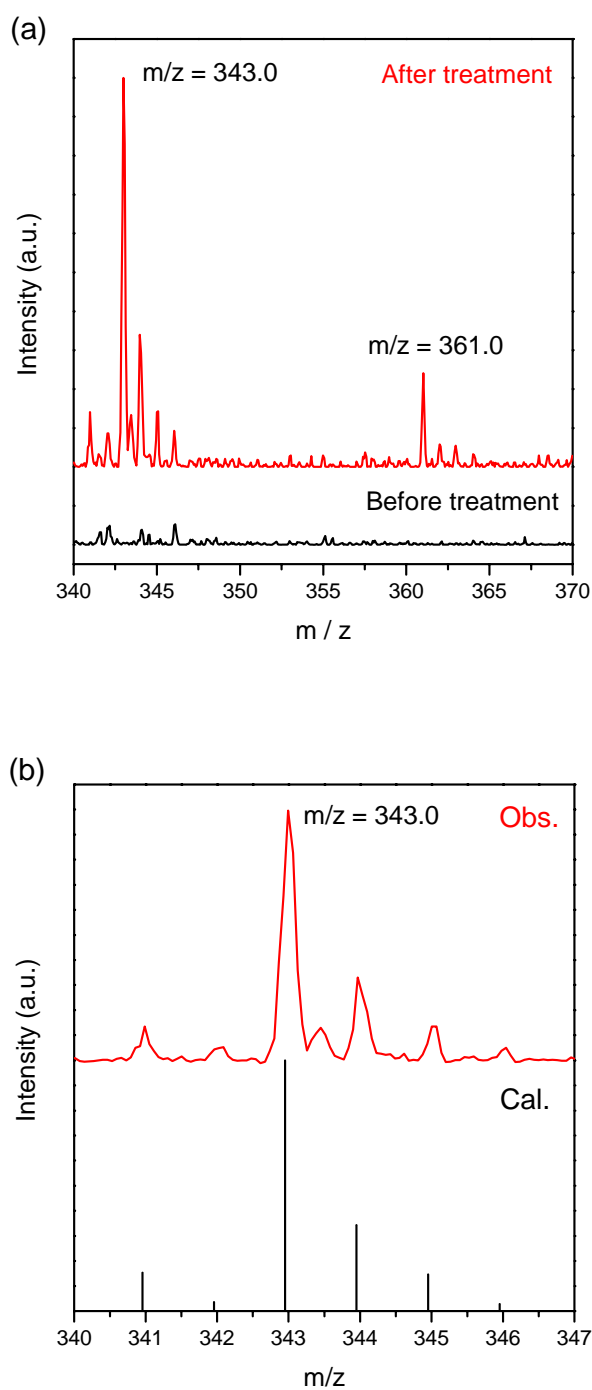


Figure 5-5 (a) ESI mass spectra of an aqueous $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ solution before (black) and after (red) cathodic treatment (polarization of a platinum plate at -0.7 V vs. SCE for 2 h). (b) The difference spectrum (red) of the $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ solution before and after the cathodic treatment and the simulated spectrum (black) based on $[\text{Cr}_3(\text{OH})_{11}]^+$.

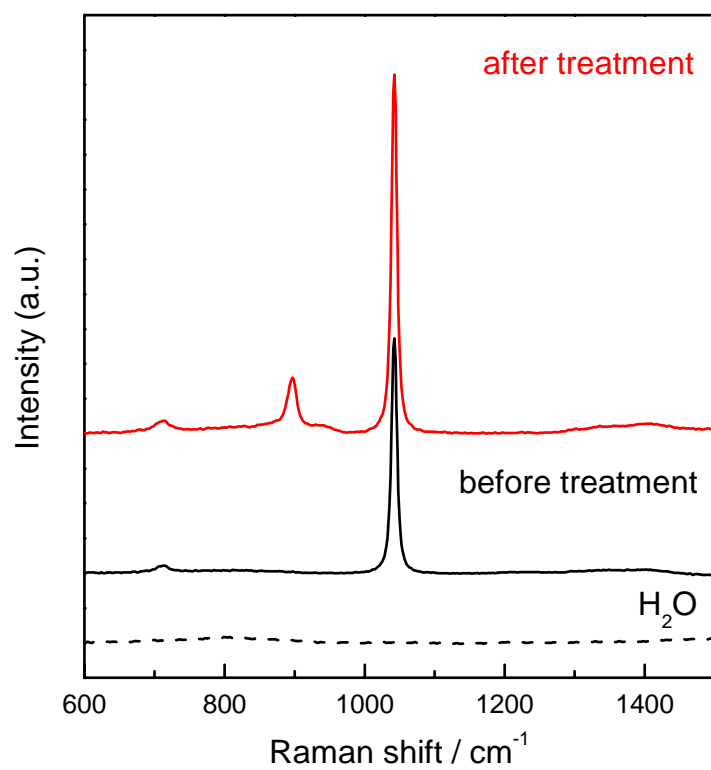


Figure 5-6 Raman spectra of an aqueous chromium (III) nitrate solution before (black) and after (red) the cathodic treatment (polarization of a platinum plate at -0.7 V vs. SCE for 2 h), and blank spectrum (black dashed line) without chromium (III) nitrate.

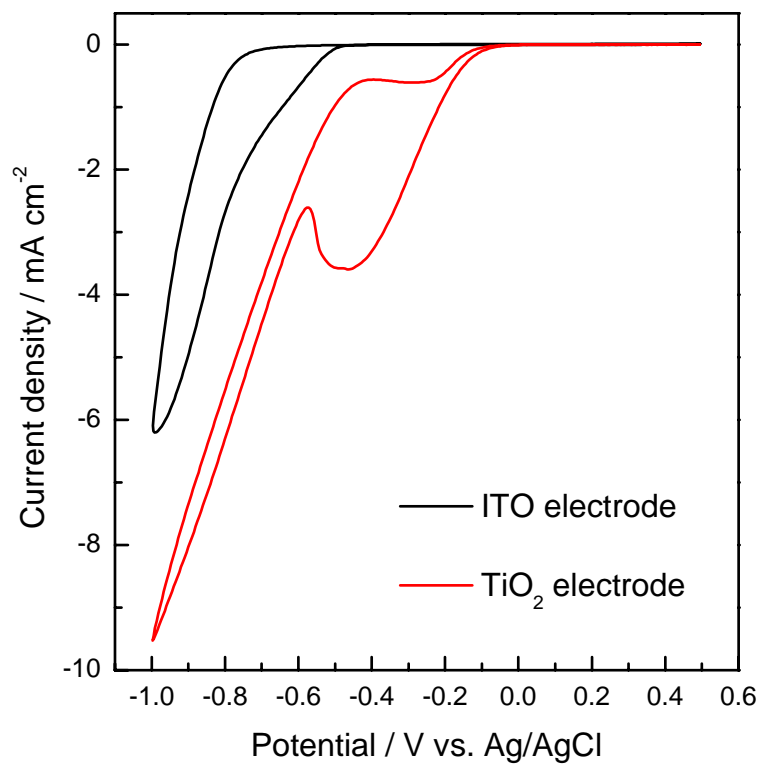


Figure 5-7 Cyclic voltammograms (CVs) of an ITO electrode (black) and a TiO₂ electrode (red) in an aqueous Cr(NO₃)₃ solution after the cathodic treatment (polarization of a platinum plate at -0.74 V vs. Ag/AgCl for 2 h).

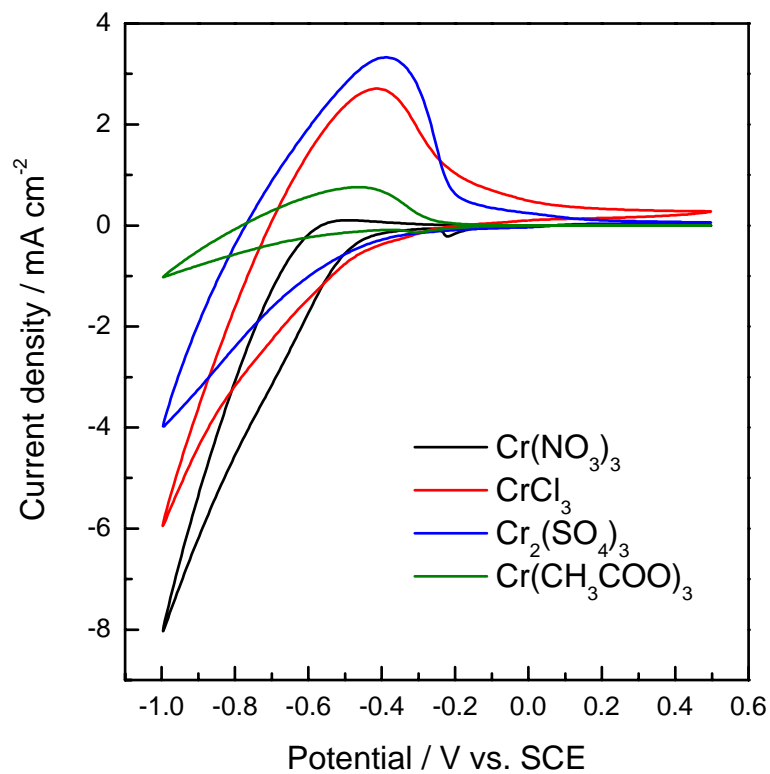


Figure 5-8 Cyclic voltammograms (CVs) of a TiO_2 electrode in various aqueous chromium solutions after the cathodic treatment. The black, red, blue and green lines are chromium (III) nitrate, chromium (III) chloride, chromium (III) sulfate and chromium (III) acetate, respectively.

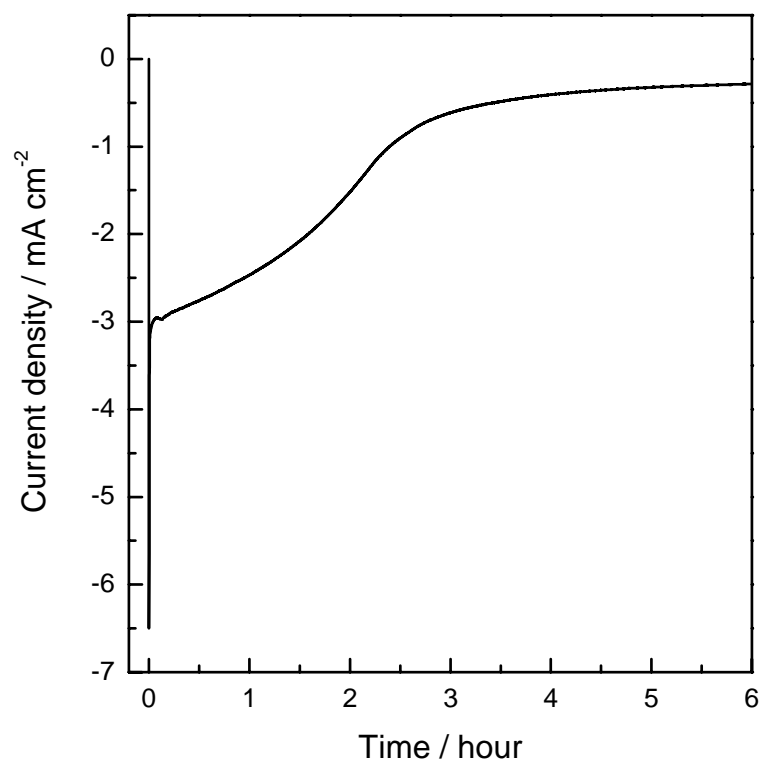
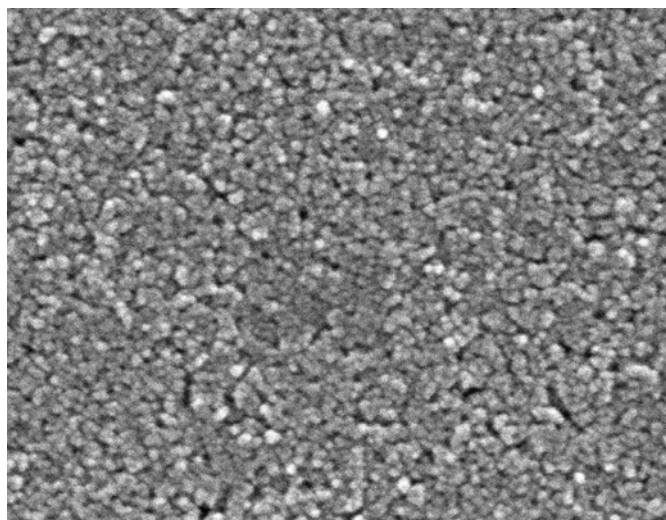


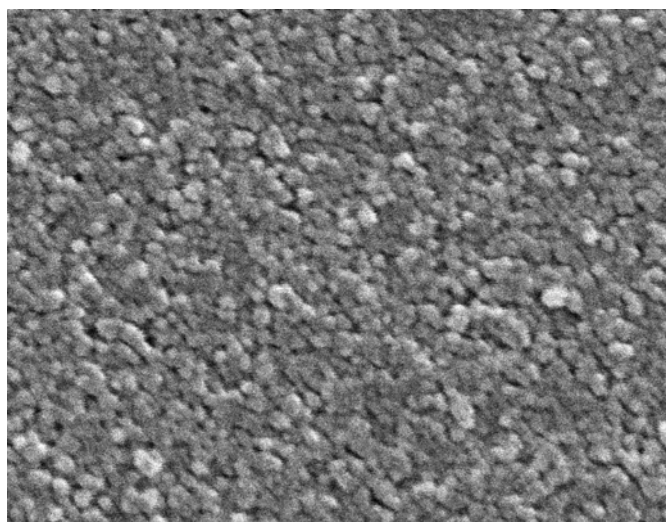
Figure 5-9 Current density-time curve in electrodeposition at -0.7 V vs. SCE in a cathodic treated aqueous chromium (III) nitrate solution using a TiO₂ electrode.

(a)



———— 0.5 μm

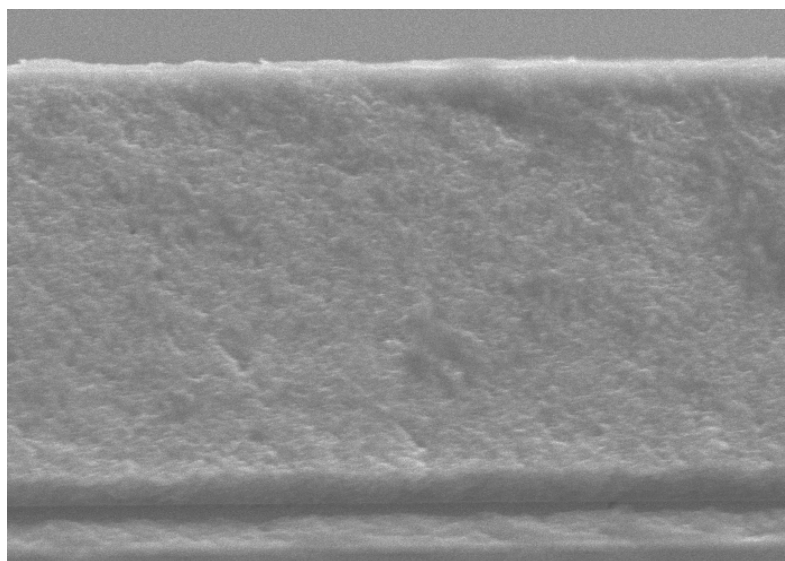
(b)



———— 0.5 μm

Figure 5-10 Scanning electron microscopic (SEM) images of (a) a neat TiO₂ electrode surface, (b) a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode surface and (c) a cross- sectional SEM image of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode.

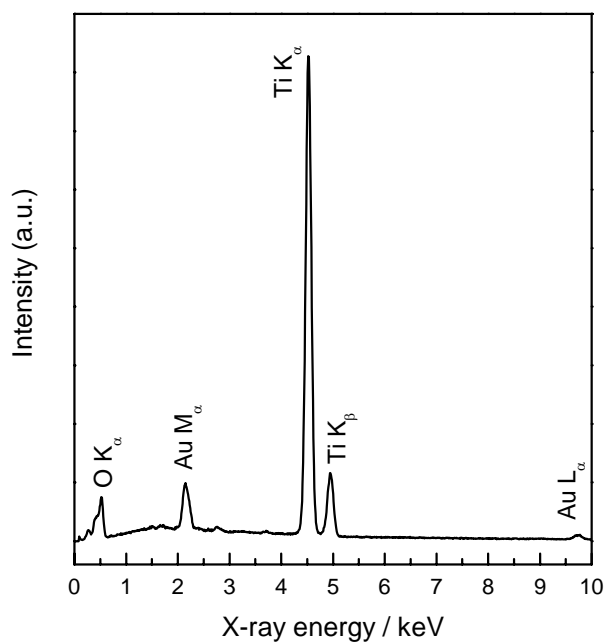
(c)



————— 5 μm

Figure 5-10 Scanning electron microscopic (SEM) images of (a) a neat TiO_2 electrode surface, (b) a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode surface and (c) a cross- sectional SEM image of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode.

(a)



(b)

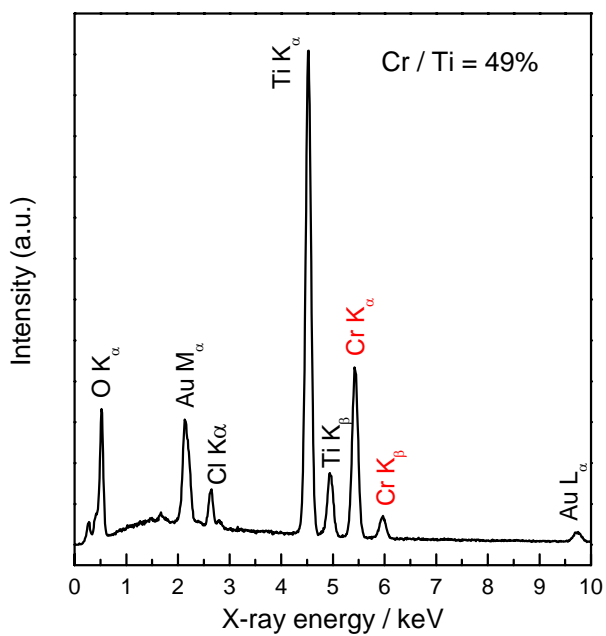


Figure 5-11 Energy dispersive X-ray spectra (EDS) of (a) a TiO_2 electrode and (b) a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode. The ratio in atom number of Cr/Ti on the polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode is 49%.

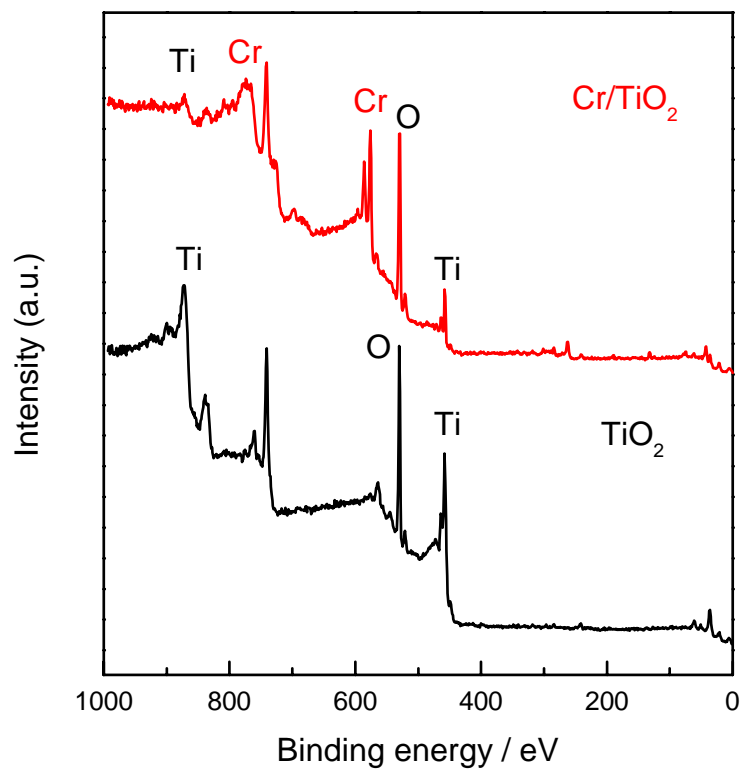


Figure 5-12 X-ray photoelectron spectra (XPS) of a TiO₂ electrode (black) and a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode (red). It was prepared by cathodic polarization in the treated aqueous chromium(III) nitrate solution (0.14 mol L⁻¹) at -0.7 V vs. SCE for 6 h. These spectra measured using wide range scan (0 – 1000 eV).

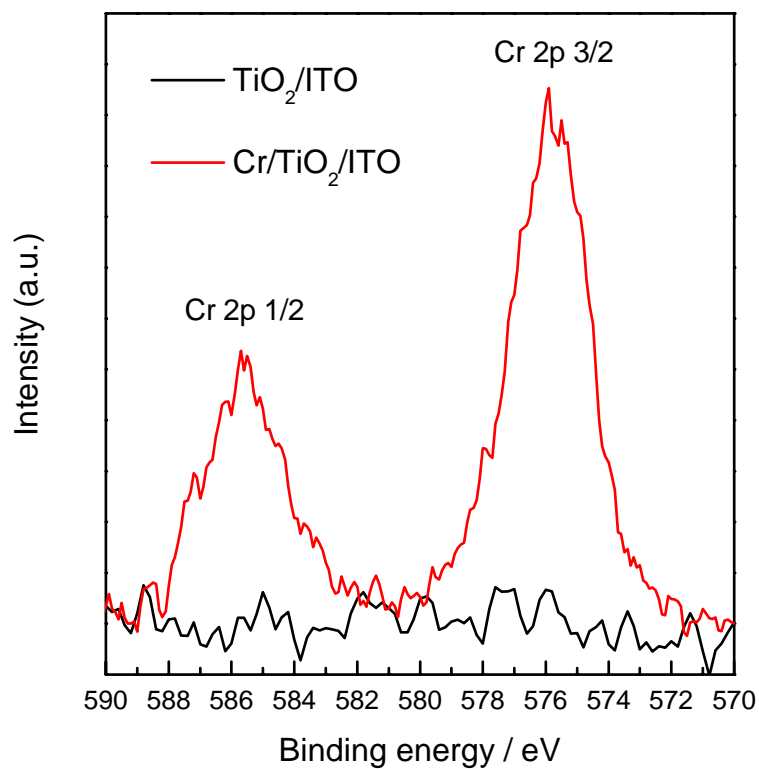


Figure 5-13 X-ray photoelectron spectra (XPS) of a TiO₂ electrode (black) and a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode (red). It was prepared by cathodic polarization in the treated aqueous chromium(III) nitrate solution (0.14 mol L⁻¹) at -0.7 V vs. SCE for 6 h. The peaks at 585.7 eV and 575.9 eV are assigned to Cr 2p_{1/2} and Cr 2p_{3/2}, respectively.

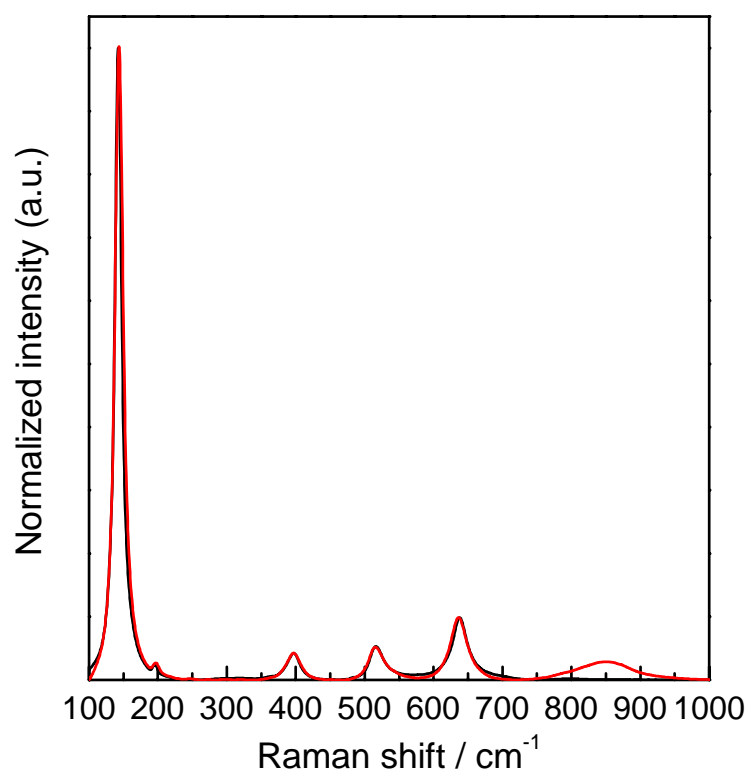


Figure 5-14 Normalized Raman spectra of a TiO₂ electrode surface (black) and a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode (red). It was prepared by cathodic polarization in the treated aqueous Cr(NO₃)₃ solution (0.14 mol L⁻¹) at -0.7 V vs. SCE for 6 h. The spectra were normalized at 142 cm⁻¹.

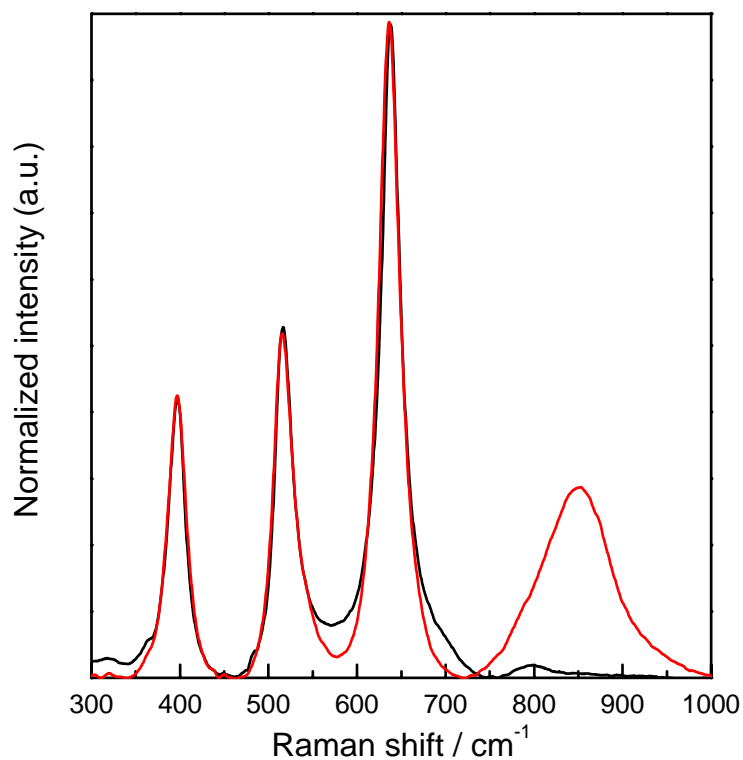


Figure 5-15 Normalized Raman spectra of a TiO₂ electrode surface (black) and a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode (red). It was prepared by cathodic polarization in the treated aqueous Cr(NO₃)₃ solution (0.14 mol L⁻¹) at -0.7 V vs. SCE for 6 h. The spectra were normalized at 638 cm⁻¹.

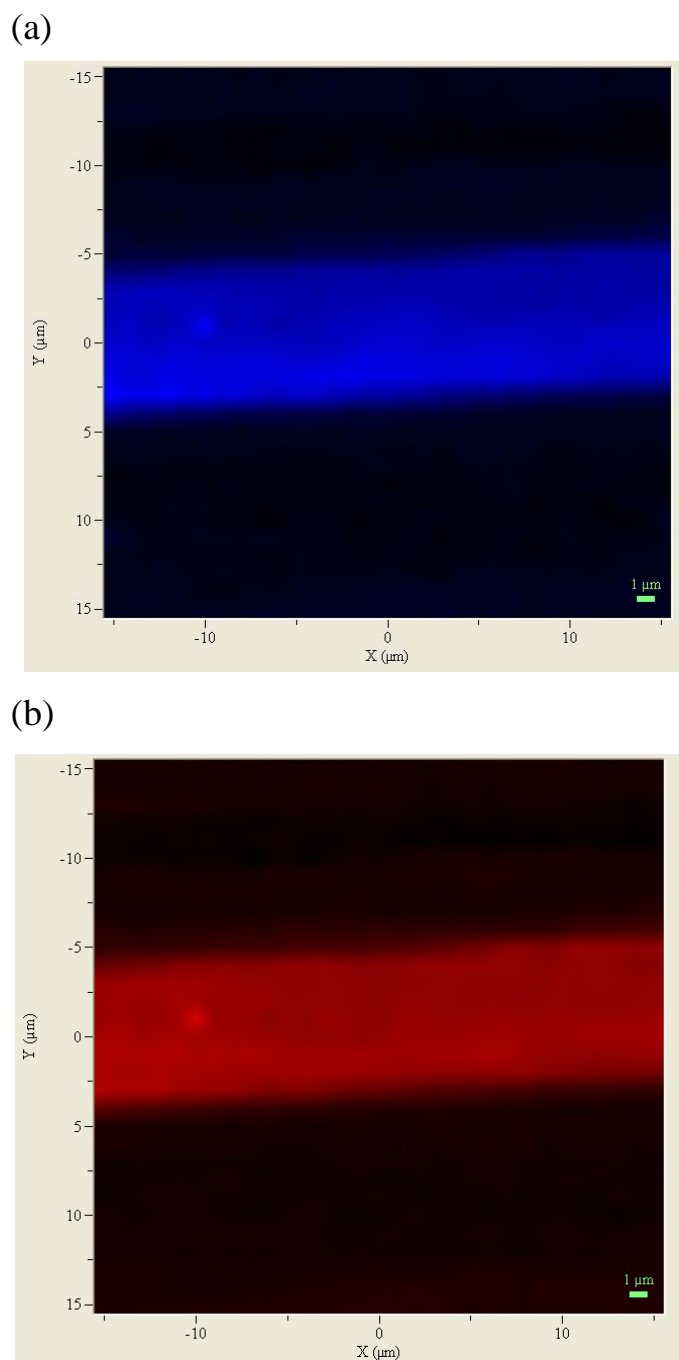


Figure 5-16 Raman spectral mapping images of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode. It was prepared by cathodic polarization in the treated aqueous chromium(III) nitrate solution (0.14 mol L^{-1}) at -0.7 V vs. SCE for 6 h. (a) Image (blue) due to $600 - 700 \text{ cm}^{-1}$ based on TiO_2 , (b) image (red) due to $750 - 950 \text{ cm}^{-1}$ based on polychromium-oxo compounds.

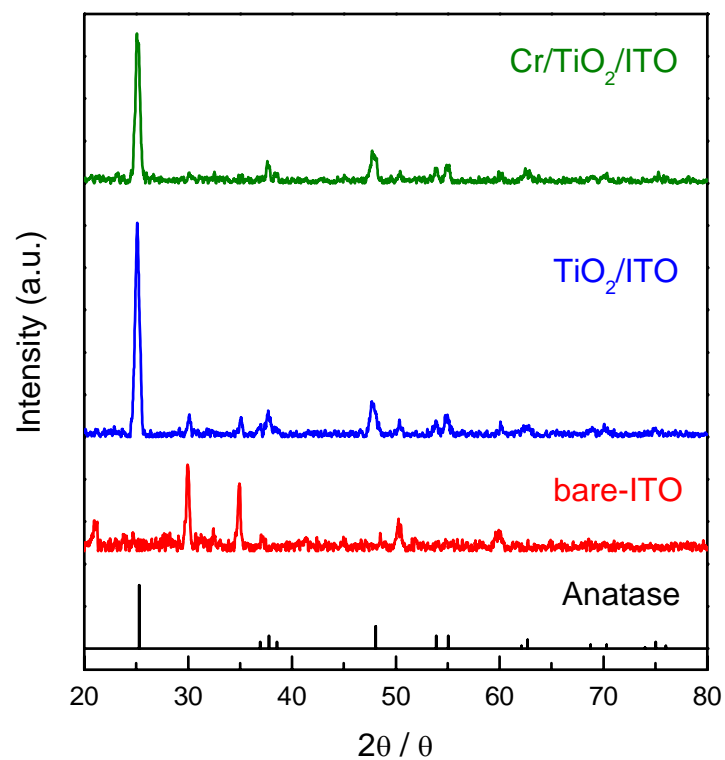


Figure 5-17 X-ray diffraction (XRD) patterns of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode. The black, red, blue and green lines are pdf file of TiO_2 (anatase), a bare-ITO, a neat TiO_2 electrode and a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode, respectively.

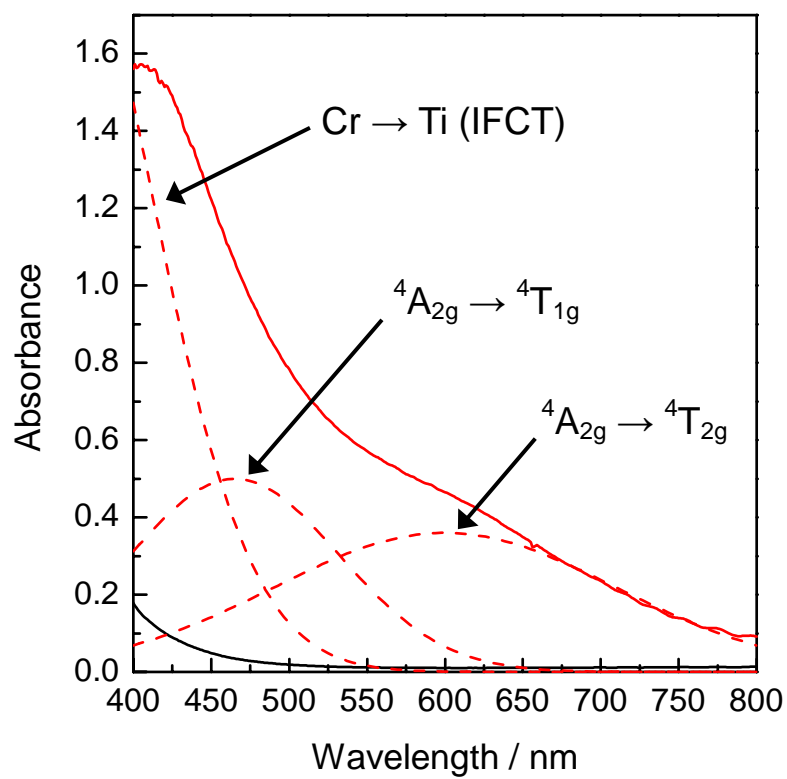


Figure 5-18 UV-visible absorption spectra of the polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode (red solid line). The red dashed lines are the deconvoluted bands of the former spectrum.

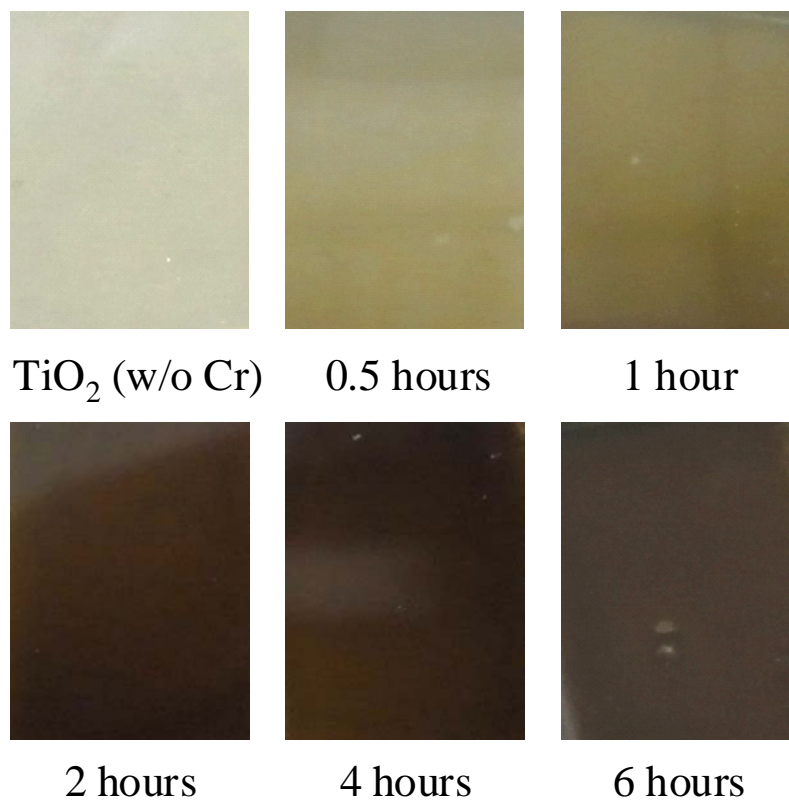


Figure 5-19 Photo images of polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode.

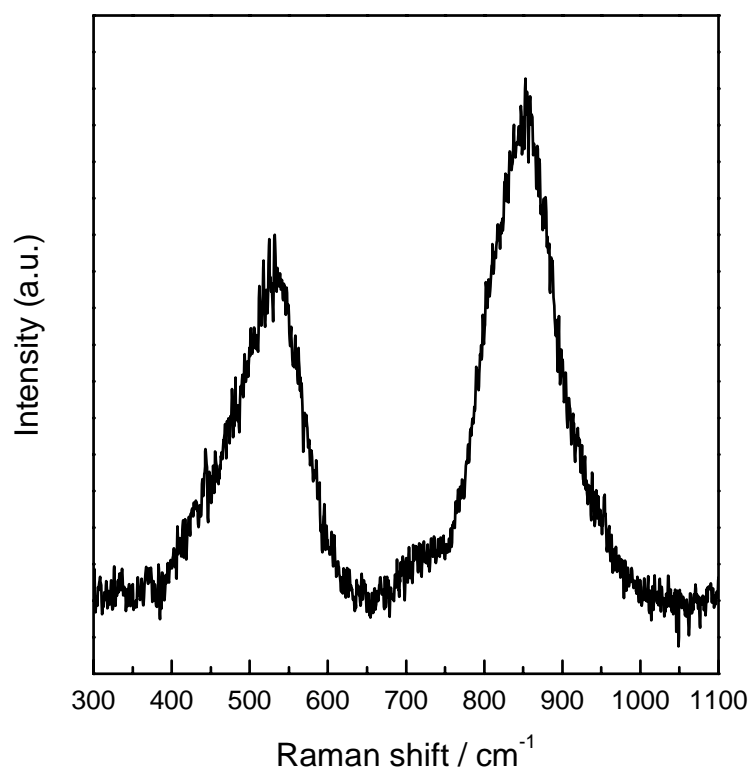


Figure 5-20 Raman spectrum of a Cr_2O_3 powder prepared chemically. Two major peaks at 530 cm^{-1} and 850 cm^{-1} can be assigned to Cr-O vibration of Cr_2O_3 and dehydrated Cr-O vibration of chromium-oxo compounds, respectively.

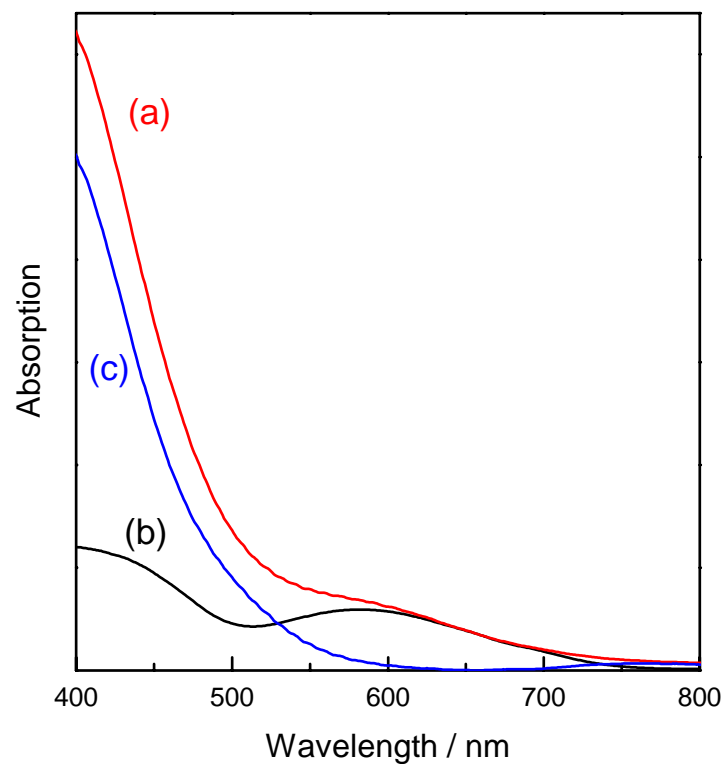


Figure 5-21 UV-visible diffuse reflection (DR) spectra of (a) polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode, (b) a TiO_2 electrode with Cr_2O_3 deposited chemically. The spectrum (c) is the difference spectrum of (a) – (b). The spectra of (a) and (b) were normalized at 660 nm.

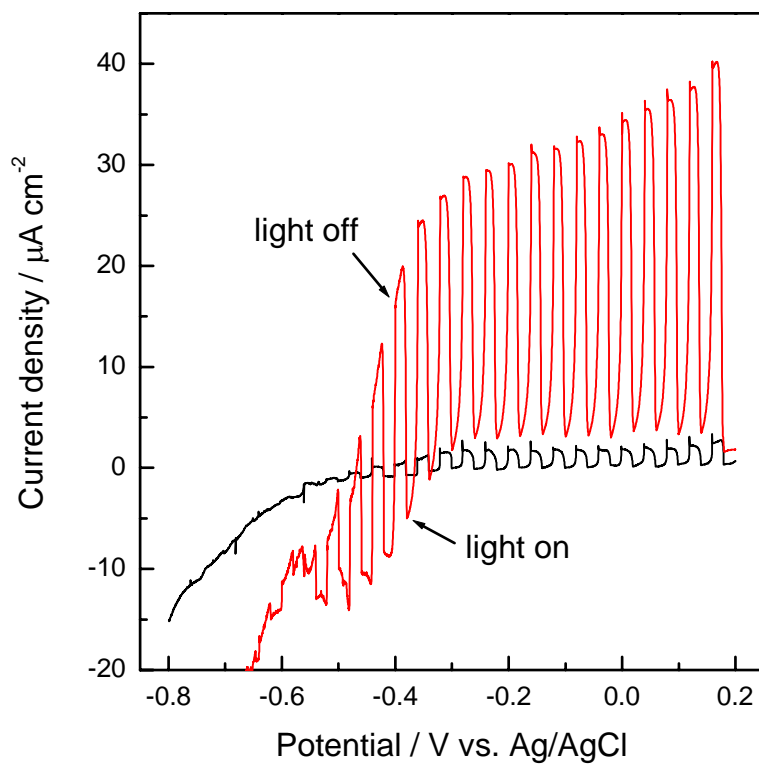


Figure 5-22 I-V characteristics of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode (red line) and a neat TiO_2 electrode (black line) in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer ($\text{pH} = 7.0$) under monochromatic light irradiation (420 nm , 15.8 mW cm^{-2}).

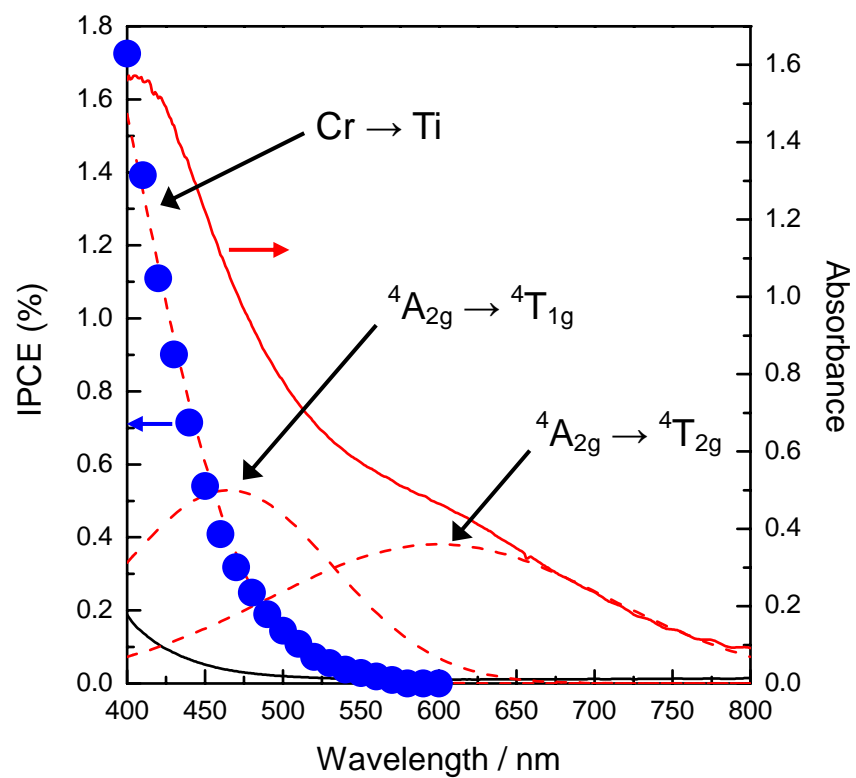


Figure 5-23 Blue plots show the IPCE action spectrum of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode as measured in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer (pH = 7.0).

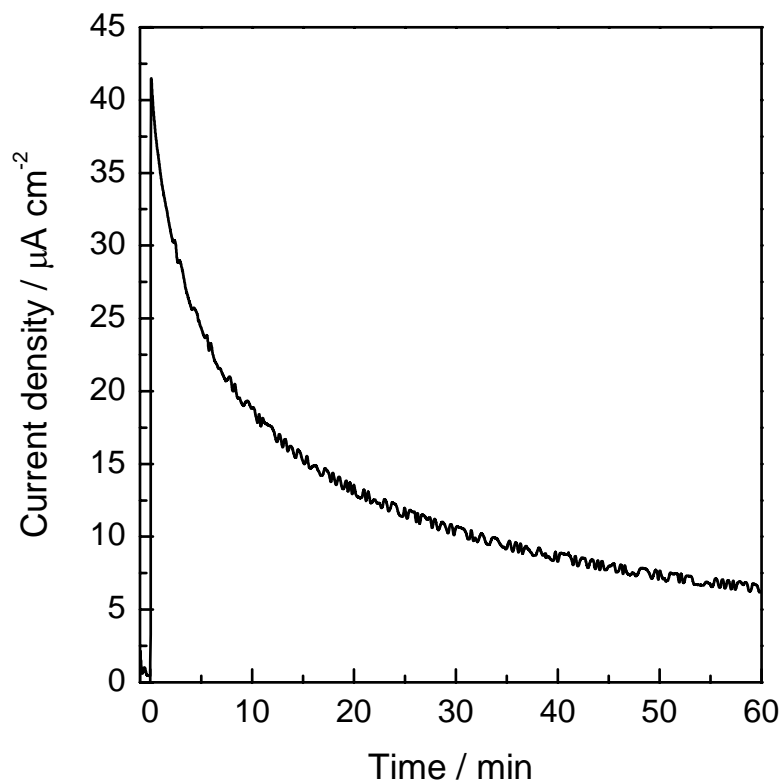


Figure 5-24 Current density-time curve in photoelectrolysis at -0.2 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer (pH = 7.0) using a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode under monochromatic light irradiation (420 nm, 15.8 mW cm⁻²).

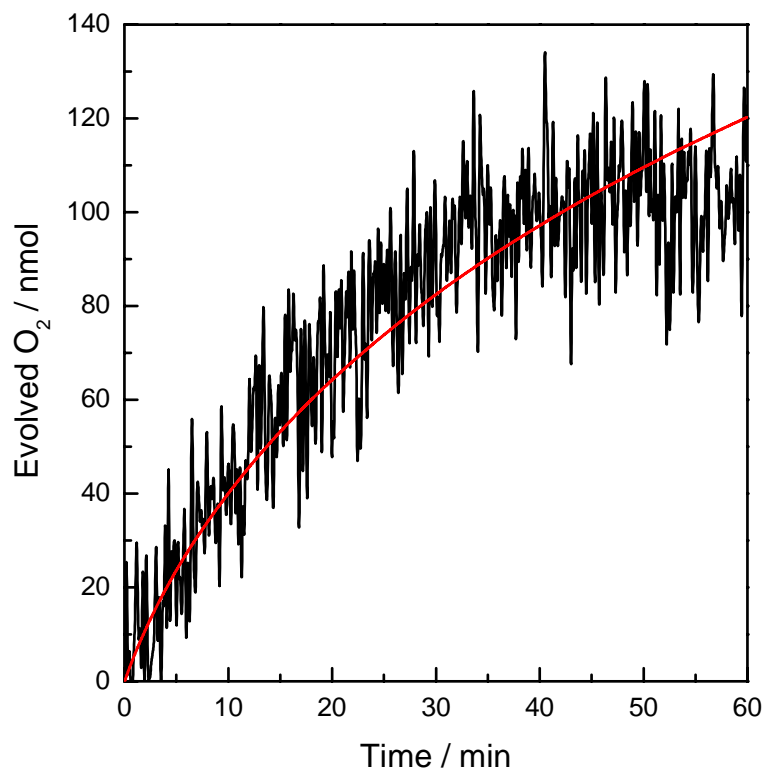


Figure 5-25 O_2 evolution over polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer ($\text{pH} = 7$) with applied potential at -0.2 V vs. Ag/AgCl under monochromatic light irradiation (420 nm , 15.8 mW cm^{-2}). Red line denotes theoretic amount of O_2 determined using the photocurrent densities and time.

(a) At an applied potential of -0.3 V vs. Ag/AgCl

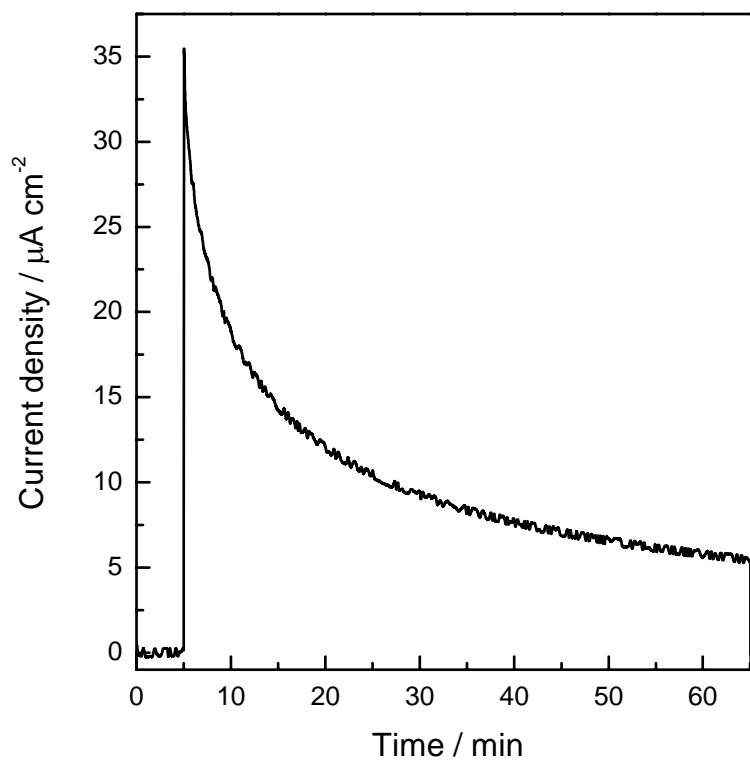


Figure 5-26 Current density-time curve in photoelectrolysis in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer ($\text{pH} = 7.0$) using a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode under monochromatic light irradiation (420 nm , 15.8 mW cm^{-2}). Applied potential is (a), -0.3 V ; (b), -0.4 V ; (c), -0.45 V ; and (d), -0.5 V vs. Ag/AgCl, respectively.

(b) At an applied potential of -0.4 V vs. Ag/AgCl

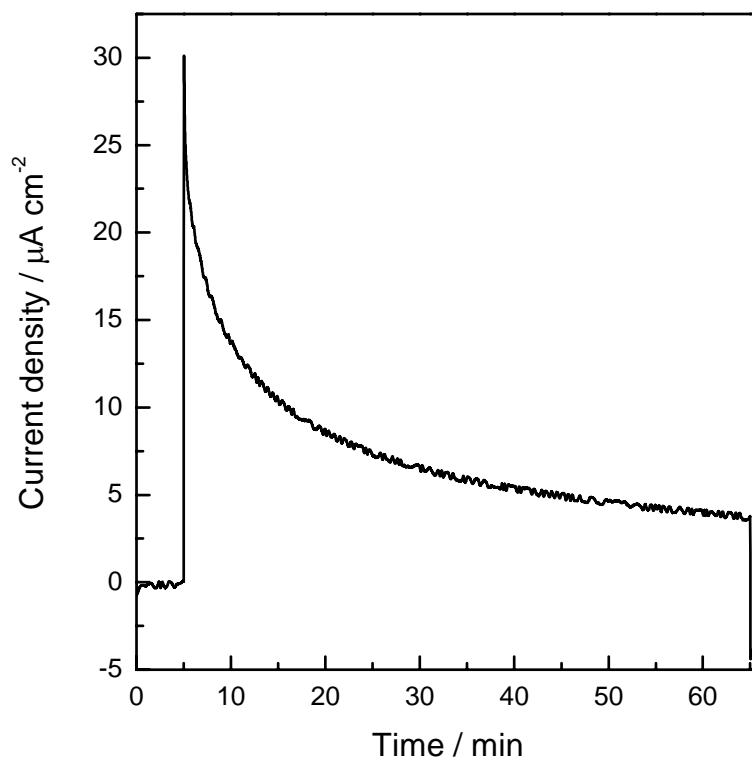


Figure 5-26 Current density-time curve in photoelectrolysis in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer ($\text{pH} = 7.0$) using a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode under monochromatic light irradiation (420 nm , 15.8 mW cm^{-2}). Applied potential is (a), -0.3 V ; (b), -0.4 V ; (c), -0.45 V ; and (d), -0.5 V vs. Ag/AgCl, respectively.

(c) At an applied potential of -0.45 V vs. Ag/AgCl

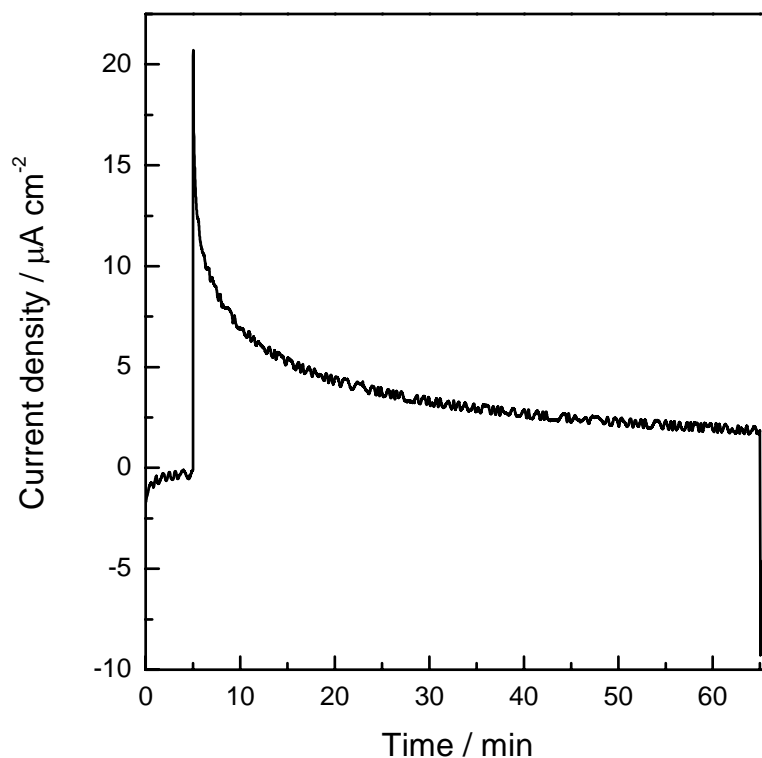


Figure 5-26 Current density-time curve in photoelectrolysis in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer ($\text{pH} = 7.0$) using a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode under monochromatic light irradiation (420 nm , 15.8 mW cm^{-2}). Applied potential is (a), -0.3 V ; (b), -0.4 V ; (c), -0.45 V ; and (d), -0.5 V vs. Ag/AgCl, respectively. (d) At an applied potential of -0.5 V vs. Ag/AgCl

(d) At an applied potential of -0.5 V vs. Ag/AgCl

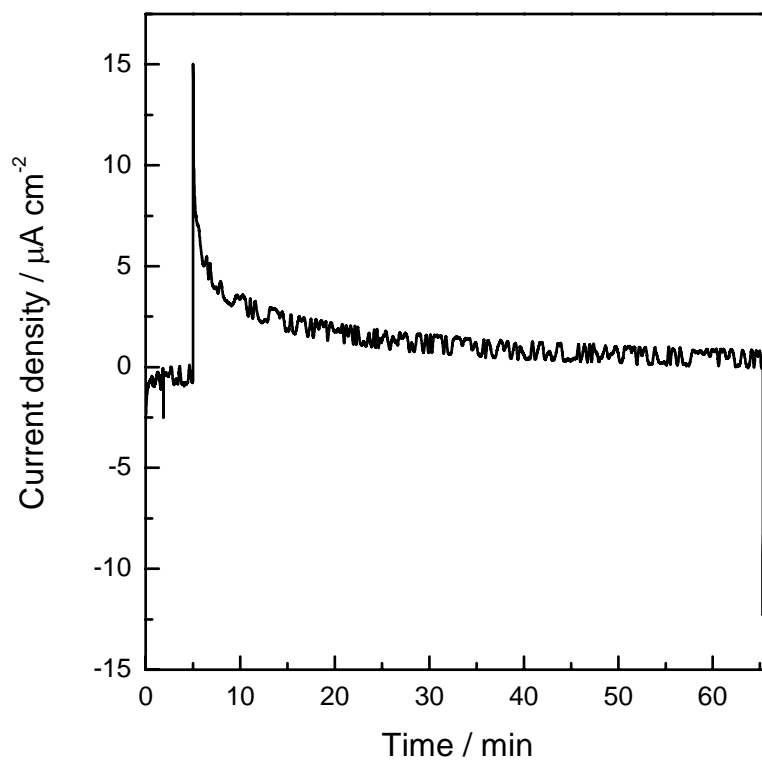


Figure 5-26 Current density-time curve in photoelectrolysis in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer ($\text{pH} = 7.0$) using a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode under monochromatic light irradiation (420 nm , 15.8 mW cm^{-2}). Applied potential is (a), -0.3 V ; (b), -0.4 V ; (c), -0.45 V ; and (d), -0.5 V vs. Ag/AgCl, respectively.

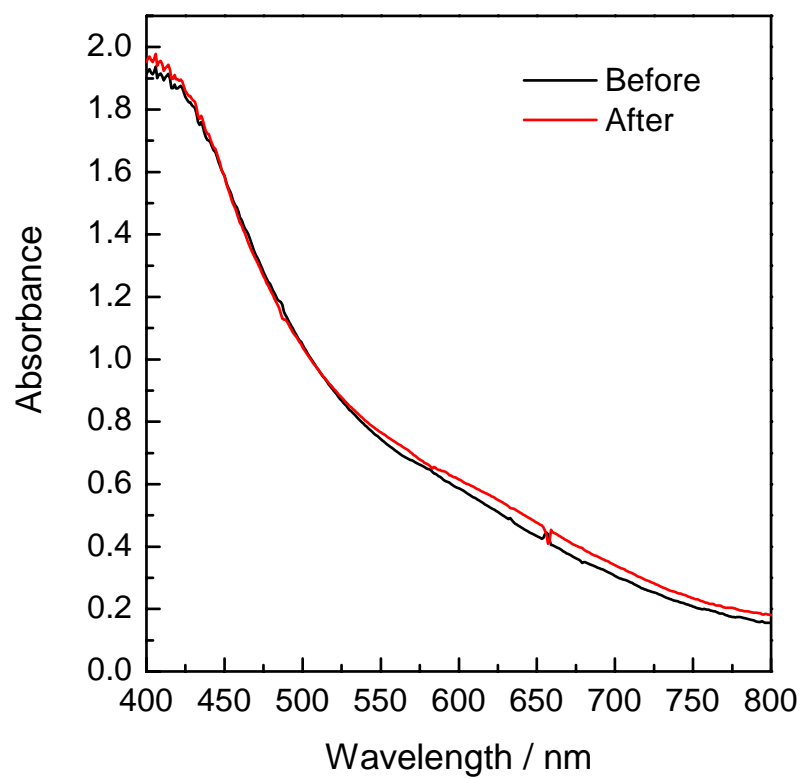


Figure 5-27 UV-visible absorption spectra of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode before (black) and after (red) the photoelectrolysis. The conditions of photoelectrolysis are indicated in Figure 5-25.

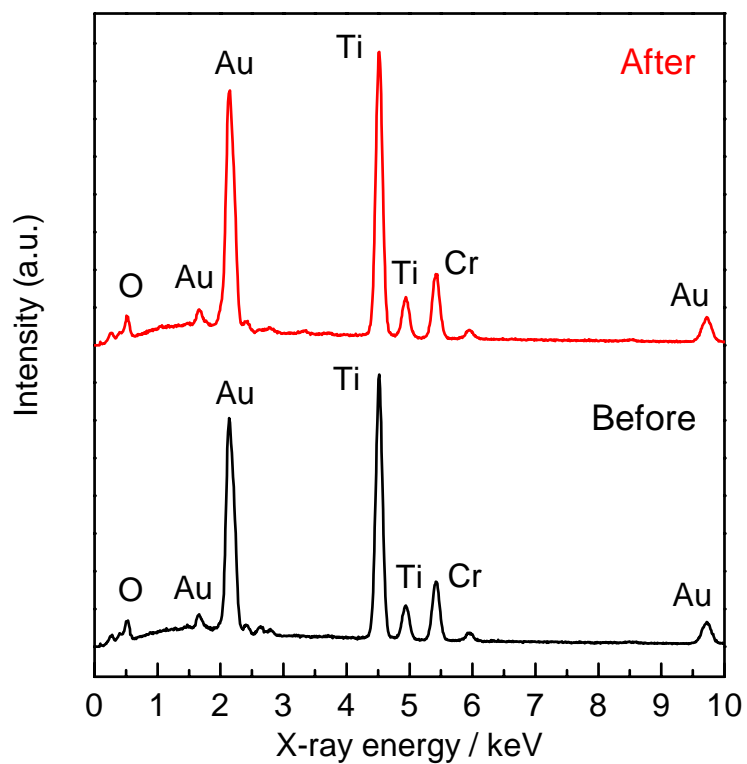


Figure 5-28 EDS spectra of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode before (black) and after (red) the photoelectrolysis. The conditions of photoelectrolysis are indicated in Figure 5-25. The ratios in atom number of Cr/Ti on the polychromin-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode before and after are 49% and 48%, respectively.

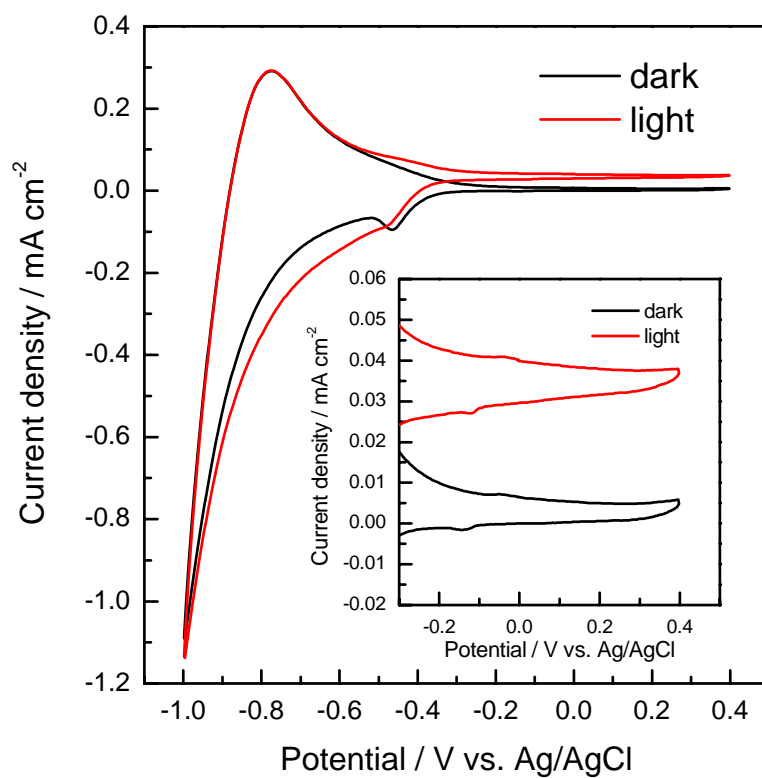


Figure 5-29 Cyclic voltammograms (CVs) of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer ($\text{pH} = 7.0$) under visible light irradiation ($\lambda > 420 \text{ nm}$, 100 mW cm^{-2}) at 50 mV s^{-1} .

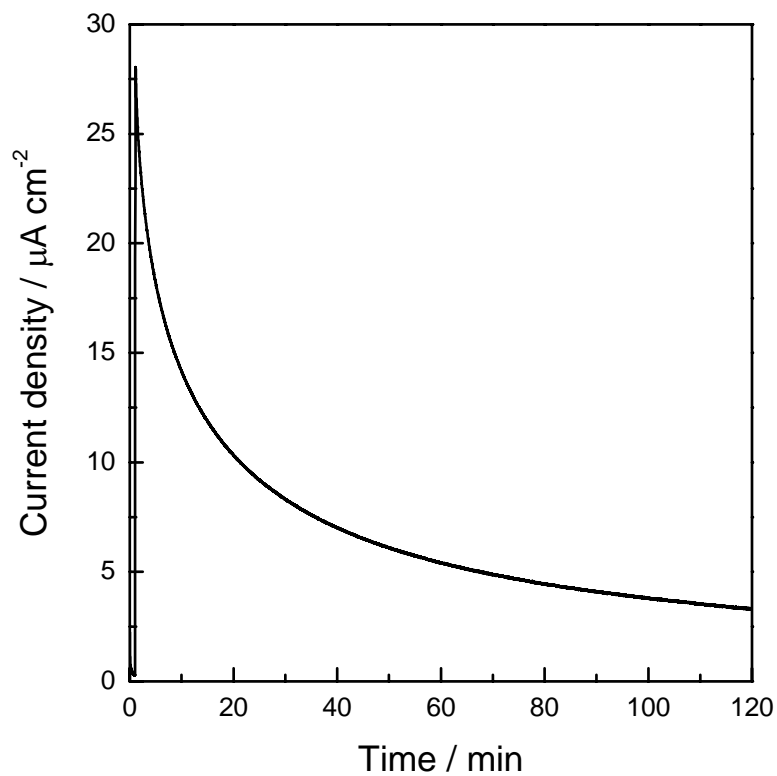


Figure 5-30 Current density-time curve in 1st photoelectrolysis at -0.2 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer (pH = 7.0) using a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode under visible light irradiation ($\lambda > 420$ nm, 100 mW cm⁻²).

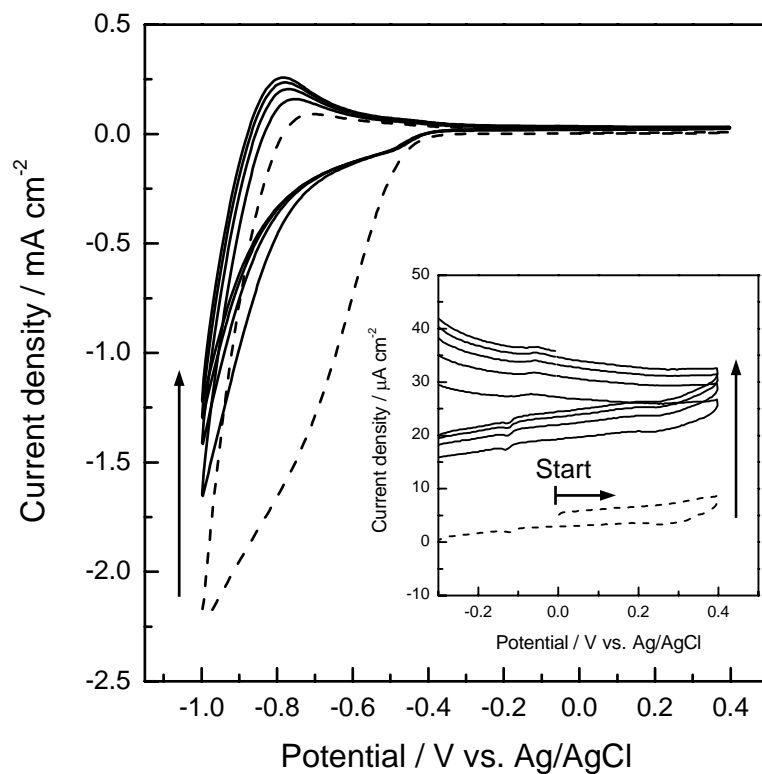


Figure 5-31 Cyclic voltammograms (CVs) of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer ($\text{pH} = 7.0$) under visible light irradiation ($\lambda > 420 \text{ nm}$, 100 mW cm^{-2}) at 50 mV s^{-1} , as measured after the photoelectrolysis (Figure 5-30).

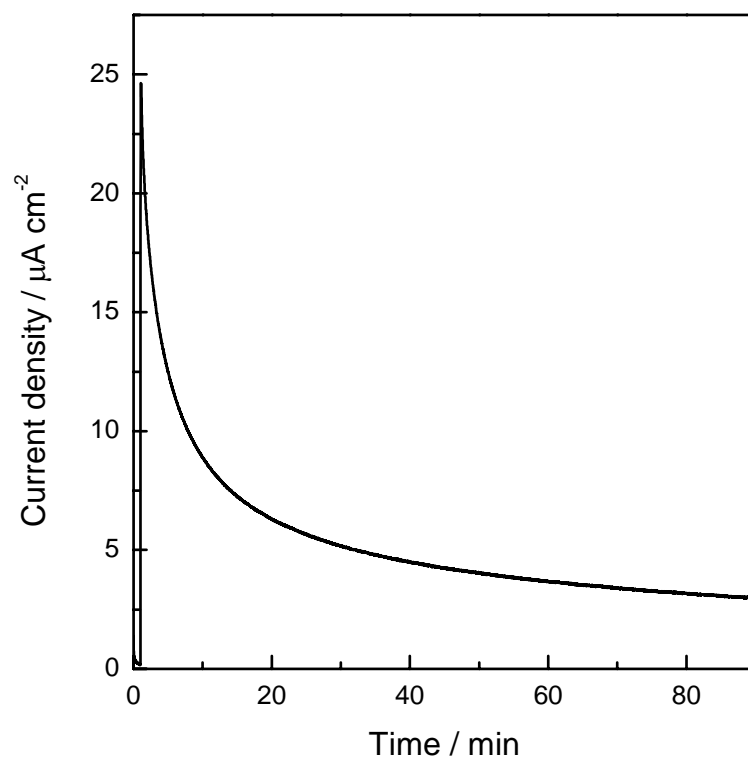


Figure 5-32 Current density-time curve in 2nd photoelectrolysis at -0.2 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer ($\text{pH} = 7.0$) using a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode under visible light irradiation ($\lambda > 420 \text{ nm}$, 100 mW cm^{-2}).

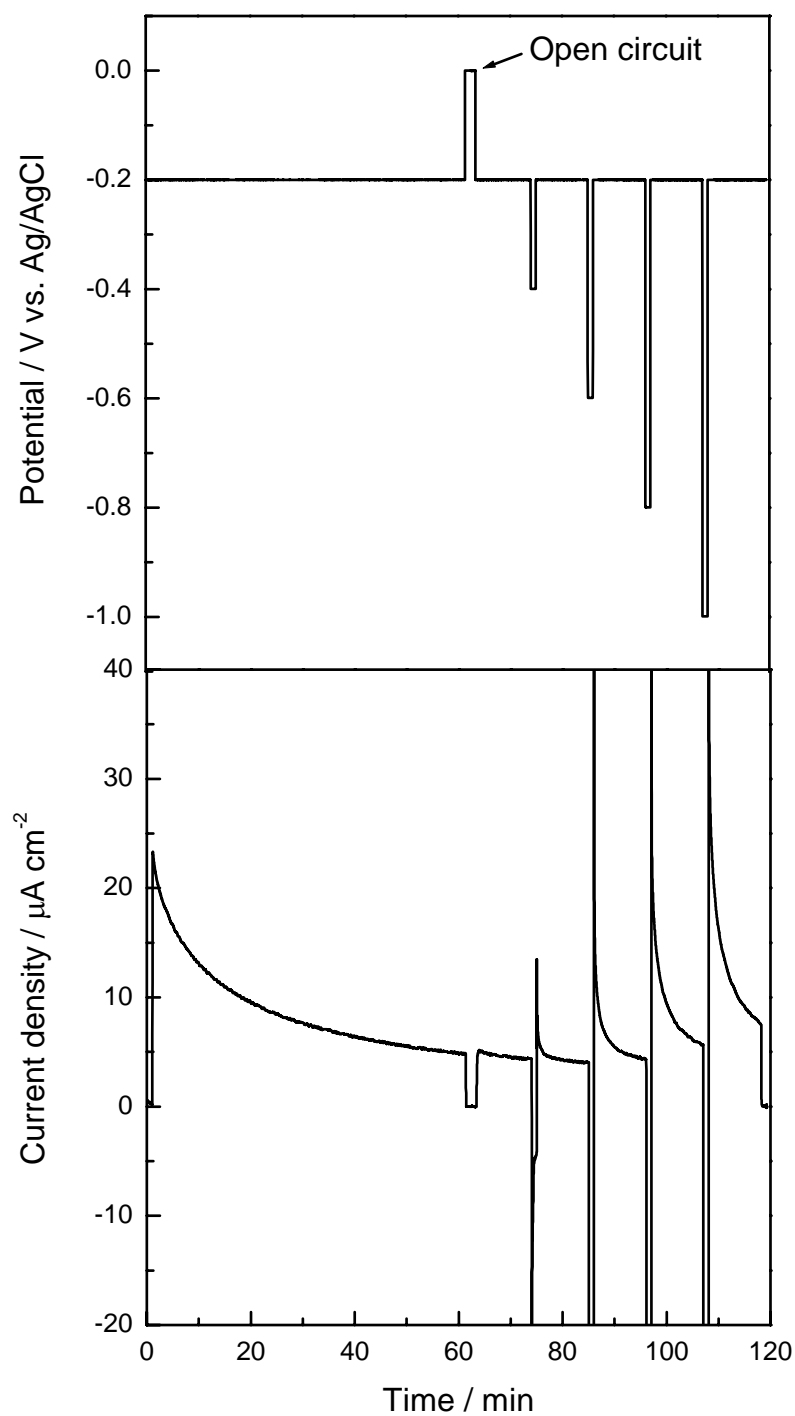


Figure 5-33 Current density-time curve in photoelectrolysis at different applied potential (upper) in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer ($\text{pH} = 7.0$) using a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode under visible light irradiation ($\lambda > 420 \text{ nm}$, 100 mW cm^{-2}).

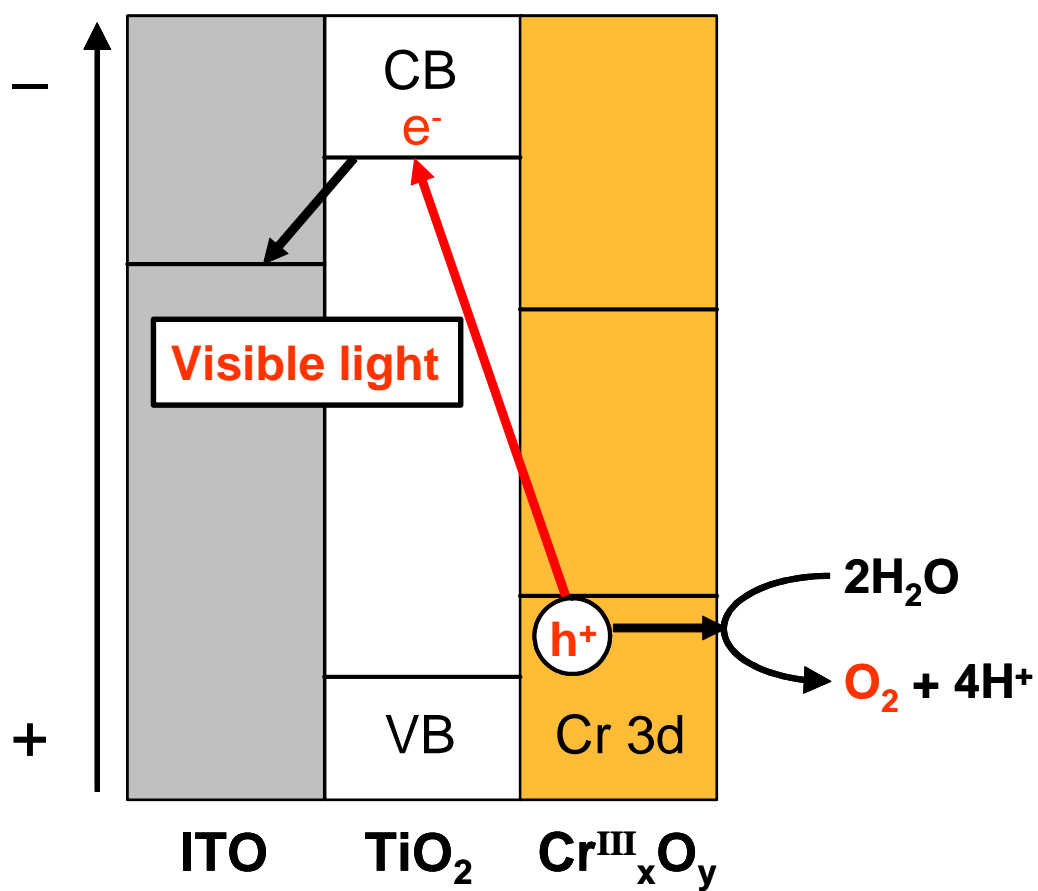


Figure 5-34 Illustration of electron transfer proposed for visible-light-derived water oxidation on a polychromium-oxo (Cr^{III}_xO_y)-deposited TiO₂ electrode. VB and CB are a valence band and conduction band, respectively. Red arrow shows interfacial charge transfer (IFCT) from a Cr^{III} 3d level of the deposited Cr^{III}_xO_y layer to TiO₂ CB.

第 6 章

ポリクロム酸化物電着酸化チタン電極の
キャラクタリゼーション

第 6 章 ポリクロム酸化物電着酸化チタン電極のキャラクタリゼーション

6.1 節 緒言

本博士論文の第 5 章で述べたように、アナターゼ型酸化チタンを作用極に用い、硝酸クロム水溶液中でカソード分極処理(-0.7 V vs. SCE)することでポリクロム酸化物電着酸化チタン電極(Cr/TiO₂/ITO)を作製し、この電極に可視光照射すると、-0.6 V vs. Ag/AgCl 以上の電位で光アノード電流の発生が見られ、-0.2 V vs. Ag/AgCl の印加電圧、可視光照射下で水の酸化による酸素発生が見られることを見出した。

本博士論文の第 6 章では、Cr/TiO₂/Cr の作製および光電気化学特性の詳細なキャラクタリゼーションを行ったので、それらの結果をまとめる。

6.2 節 実験

6.2.1 試薬・材料

- ・酸化チタン (TiO₂) ペースト (PST-18NR)

日揮触媒化成株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・硝酸クロム (III) 9 水和物 [Cr(NO₃)₃•9H₂O] (特級, FW = 400.15)

関東化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・塩化クロム (III) 6 水和物 (CrCl₃•6H₂O) (特級, FW = 266.45)

関東化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・硝酸ナトリウム (特級, FW = 84.99)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・リン酸二水素一カリウム (特級, FW = 136.09)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・リン酸水素二ナトリウム (特級, FW = 141.96)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・塩酸（特級, FW = 36.47）（銀/塩化銀電極の作製に使用）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・硝酸（特級, FW = 63.01, Assay 60~62%）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・水酸化ナトリウム（特級, FW = 40.00）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・塩化カリウム（特級, FW = 101.10）（銀/塩化銀電極の作製に使用）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・硫酸銅(II)五水和物（特級, FW = 249.69）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・ITO（Indium Tin Oxide）ガラス（導電性ガラス、シート抵抗率 $> 10 \Omega/\square$ ）
AGC ファブリテック株式会社から購入したものを適当な大きさに切断し、水、アセトンを用いて洗浄したものを用了。
- ・導線
タケショー科学株式会社から購入したものを適当な長さに切断し、用了。
- ・導電性銀エポキシ接着剤（ドータイト 導電性ペースト）
藤倉化成株式会社から購入したものをそのまま用了。
- ・絶縁性エポキシ系強力接着剤（アラルダイト ラピッド 急速硬化タイプ）
昭和高分子株式会社から購入したものをそのまま用了。
- ・テフロンシールテープ
日本バルカー株式会社から購入したものをそのまま用了。
- ・白金線
株式会社ニラコから購入したものを適当な長さに切断し、用了。
- ・銀線（銀/塩化銀電極の作製に使用）
株式会社ニラコから購入したものを適当な長さに切断し、用了。
- ・飽和カロメル電極
株式会社ヤナコ機器開発研究所製の飽和カロメル電極（MR-P2A）を参照電極として用了。

- ・ ベーカー式アプリーター

ヨシミツ精機株式会社製の YBA 型ベーカーアプリーターを用いた。

- ・ 超純水（ミリ Q 水）

日本ミリポア株式会社 DIRECT-Q 3UC で製造したものを用いた。

6.2.2 アナターゼ型酸化チタンを用いたナノポーラス酸化チタン電極の作製

アナターゼ型酸化チタンを用いたナノポーラス酸化チタン電極の作製は第 5 章を参照。

6.2.3 ポリクロム酸化物電着酸化チタン電極(Cr/TiO₂/ITO)の作製

ポリクロム酸化物電着酸化チタン電極(Cr/TiO₂/ITO)の作製は第 5 章を参照。

6.2.4 測定方法

- ・ サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定

CV の測定法は第 5 章を参照。

- ・ ガスクロマトグラフ (GC) 測定

GC 測定の方法は第 5 章を参照。

- ・ 紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトル

UV-Vis 吸収スペクトルの測定は第 5 章を参照。

- ・ X 線光電子分光スペクトル (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 測定

XPS スペクトルの測定は第 5 章を参照。

- ・ ラマン分光スペクトル測定

ラマン分光スペクトルの測定は第 5 章を参照。

6.3 節 結果および考察

6.3.1 ポリクロム酸化物の電着における硝酸イオン(NO_3^-)の必要性

本博士論文の第 5 章で、電着に用いるクロム溶液について検討したところ、硝酸クロムでのみ酸化チタン(TiO_2)上にポリクロム酸化物の析出が見られ、この結果から、硝酸イオン(NO_3^-)とクロムイオン(Cr^{III})が錯形成の様な弱い相互作用によって Cr^{III} のカソード反応が進行すると考えられた。そこで塩化クロム溶液中に硝酸ナトリウム(NaNO_3)を添加し、 NO_3^- が存在する条件下で電気化学測定を行った。Figure 6-1 にサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。塩化クロム(CrCl_3)溶液と硝酸クロム[$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$]溶液の CV の形状は大きく異なり、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液では $-0.4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近からより大きなカソード電流が生じた。一方、 CrCl_3 溶液中に NaNO_3 を添加した場合の CV の形状は、 CrCl_3 の形状から変化し、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液に近い形状の CV が得られた。しかしながら、それぞれのクロム溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、 NaNO_3 を添加することで 340 nm 以下の NO_3^- 由来の吸収は一致したが、クロムの d-d 遷移に帰属される吸収ピークに変化は見られなかった。(Figure 6-2)

これらのクロム溶液を用い、 TiO_2 電極をカソード分極処理することで $\text{Cr/TiO}_2/\text{ITO}$ の作製を試みた結果、 CrCl_3 溶液ではカソード分極処理中に TiO_2 膜が剥離し、剥離した TiO_2 膜に色の変化は見られず、半透明の白色のままであった。 CrCl_3 溶液に NaNO_3 を添加すると TiO_2 膜の剥離は見られず。色の変化が見られた。電着前後の電極の紫外可視吸収スペクトルを Figure 6-3 に示す。その結果、 NO_3^- を添加することで、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中で電着した電極と良く似た形状のスペクトルが得られたことから、 TiO_2 上にポリクロム酸化物種が析出されたことが示唆された。続いて、カソード分極処理による $\text{Cr/TiO}_2/\text{ITO}$ の電着前後のそれぞれのクロム溶液の紫外可視吸収スペクトルを Figure 6-4 に示す。 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液では第 5 章で示したように、カソード分極処理を行うことで 360 nm 付近の吸収の上昇が見られた。(Figure 6-4a) CrCl_3 溶液では、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液のような吸光度変化は見られなかったが(Figure 6-4b)、 NO_3^- を添加することで $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液に

近い吸光度変化が見られた。(Figure 6-4c) これらの結果から、カソード分極処理により TiO_2 上にポリクロム酸化物種を電着するためには、 Cr^{III} と NO_3^- が溶液中に必要であることが示された。

6.3.2 ポリクロム酸化物の電着における硝酸クロムの濃度

続いて、電着に用いる $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液の濃度について検討を行った。種々の濃度に調整した $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液($\text{pH} = 1.8$)中で TiO_2 電極を用いて CV 測定を行った。(Figure 6-5) その結果、全ての濃度の $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液で $-0.4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近からカソード電流が生じ、 $-1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ で $-4.5 \sim -6.5 \text{ mA cm}^{-2}$ に達した。これらの溶液を用いて TiO_2 電極をカソード分極処理することで $\text{Cr/TiO}_2/\text{ITO}$ を作製した。作製した各電極の紫外可視吸収スペクトルを Figure 6-6 に、 420 nm 以上の可視光(100 mW cm^{-2})を照射しながら測定した CV を Figure 6-7 に示す。それらの結果から、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ の濃度が大きくなるに伴い吸光度ならびに光アノード電流が大きくなる傾向が見られ、 0.14 mol L^{-1} の $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液がそれぞれ最も高い値を示した。

6.3.3 $\text{Cr/TiO}_2/\text{ITO}$ のプールベダイアグラム(Pourbaix Diagrams)の作成

Figure 6-8 に $-0.84 \sim 0.96 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の掃引範囲で測定した $\text{Cr/TiO}_2/\text{ITO}$ の CV を示す。得られた CV から掃引範囲内で 3 つの特徴的なピーク (高電位側から Peak I, Peak II, Peak III) が見られた。これらのピークは TiO_2 電極では見られなかったことから、ポリクロム酸化物種由来のピークであると考えられる。電解質溶液であるリン酸バッファの pH を硝酸や水酸化ナトリウムを用いて酸性側、アルカリ性側それぞれに振り、CV 測定を行い、プールベダイアグラム(Pourbaix Diagrams)を作成した。 pH を酸性側に変化させた時の CV を Figure 6-9 に、アルカリ性側に変化させた時の CV を Figure 6-10 に示す。Peak II および Peak III のピーク電位はそれぞれの CV から求めることが出来たが、Peak I はブロードなショルダーピークであるため正確なピーク電位を求めることが出来なかった。そこ

で微分パルスボルタンメトリー(Differential Pulse Voltammetry, DPV)法を用いて Peak I のピーク電位を求めた。得られた DPV を Figure 6-11 および Figure 6-12 に示す。それぞれの CV および DPV から得られたピーク電位を電解質溶液の pH に対してプロットした Pourbaix Diagrams を Figure 6-13 に示す。各ピークの傾きを求めたところ、Peak I が-0.0517、Peak II が-0.0615、Peak III が-0.0524 となり、値が-0.059 に近いことから、それぞれが 1 電子 1 プロトンの反応であることが示唆された。

6.3.4 Cr/TiO₂/ITO の XPS 測定

Cr/TiO₂/ITO 表面の XPS 測定を行い、ポリクロム酸化物種のクロムの価数を決定すると共に、電極表面をアルゴン(Ar)エッチング処理することで深さ方向の測定を行った。Cr 種由来のピークが出現する範囲(573 ~ 590 eV)での測定結果を Figure 6-14 に、Ti 種由来のピークが出現する範囲(456 ~ 465 eV)での測定結果を Figure 6-15 に示す。Figure 6-14 に見られるように、Ar エッチング無しの Cr/TiO₂/ITO 表面の XPS スペクトルの Cr 2p_{3/2} 由来のピークは 2 つのピークが重なった形状で、576.8 eV および 575.9 eV にピークが見られた。このピーク位置は文献で調べたところ、前者は Cr^{III}OOH(577.0 eV)、後者は Cr₂^{III}O₃(576.0 eV)と近いことがわかった。これを Ar エッチング処理することで、Cr^{III}OOH 由来のピーク強度が減少し、Cr₂^{III}O₃ 由来のピークがメインピークとなった。また、Figure 6-15 を見ると、Ar エッチング回数が増加するにつれて Ti 2p_{3/2} 由来のピークのシフトが見られた。これらの結果から、電極の最表面は Cr^{III}OOH と Cr₂^{III}O₃ で構成されており、電極内部は主に Cr₂^{III}O₃ で構成されていると考えられる。また、Ar エッチング処理することで Ti 種由来のピークがシフトしたことから、ポリクロム酸化物種と TiO₂ がお互いに相互作用していることが示唆された。Figure 6-14 の Cr 2p_{3/2} のピーク強度、および Figure 6-15 の Ti 2p_{3/2} のピーク強度の比を Ar エッチング回数に対してプロットしたものを Figure 6-16 に示す。エッチング処理無しでは Cr/Ti の比が 3.0 ほどであったが、電極表面を Ar エッチング処理することで Cr/Ti の比が 1 以下まで減少した。Ar エッチング回数が 5 回以上になる

と Cr/Ti の比はほぼ一定となった。この結果から、Cr/TiO₂/ITO の最表面にポリクロム酸化物種が析出しており、エッチング回数から、このポリクロム酸化物種の層の厚さが 5 ~ 7 nm 程度であると見積もられた。

これまでの結果から Figure 6-17 に示すような機構が考えられた。硝酸クロム溶液中で TiO₂ 電極をカソード分極処理することで、TiO₂ 粒子上に 5 ~ 7 nm 程度のポリクロム酸化物の薄い層が析出し、これに可視光が照射されることで Cr^{III} から TiO₂ の CB への界面電荷移動(IFCT)が生じる。この IFCT によってポリクロム酸化物の薄層に生じたホールにより水が酸化され、酸素が生成すると考えられる。

6.4 節 結言

TiO₂ 電極上へポリクロム酸化物を電着するためには硝酸イオンとクロムイオンが必要であることが示された。また、Cr/TiO₂/ITO の Pourbaix Diagrams を作成し、電極の詳細なキャラクタリゼーションを行った。Cr/TiO₂/ITO の XPS 測定から、ポリクロム酸化物の薄い層が TiO₂ 上に 5 ~ 7 nm の厚さで析出していることが示された。

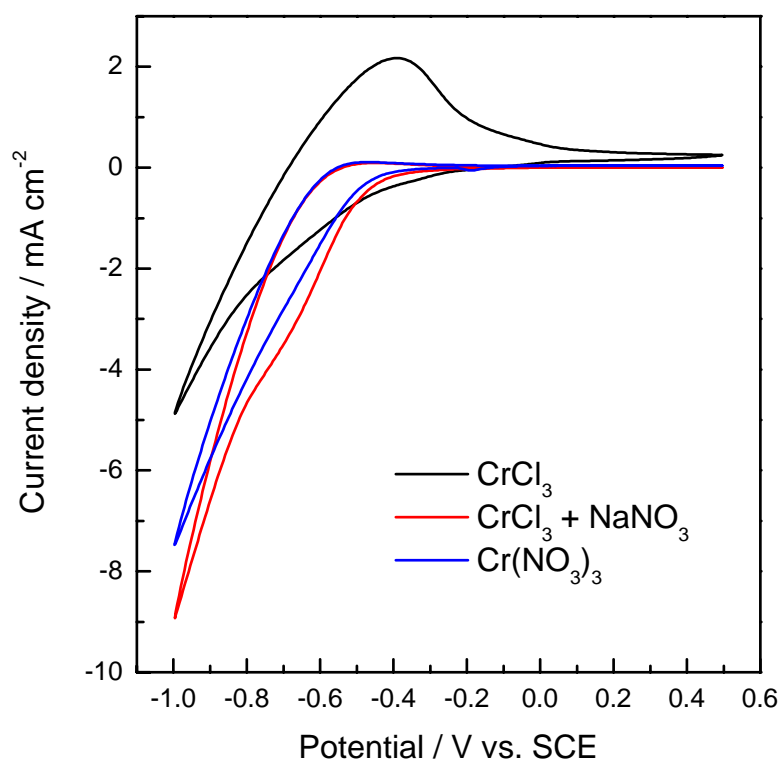


Figure 6-1 Cyclic voltammograms (CVs) of a TiO_2 electrode in a 0.14 mol L^{-1} aqueous CrCl_3 solution (black), a 0.14 mol L^{-1} aqueous CrCl_3 solution with a 0.43 mol L^{-1} aqueous NaNO_3 solution (red) and a 0.14 mol L^{-1} aqueous $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ solution (blue) at 50 mV s^{-1} .

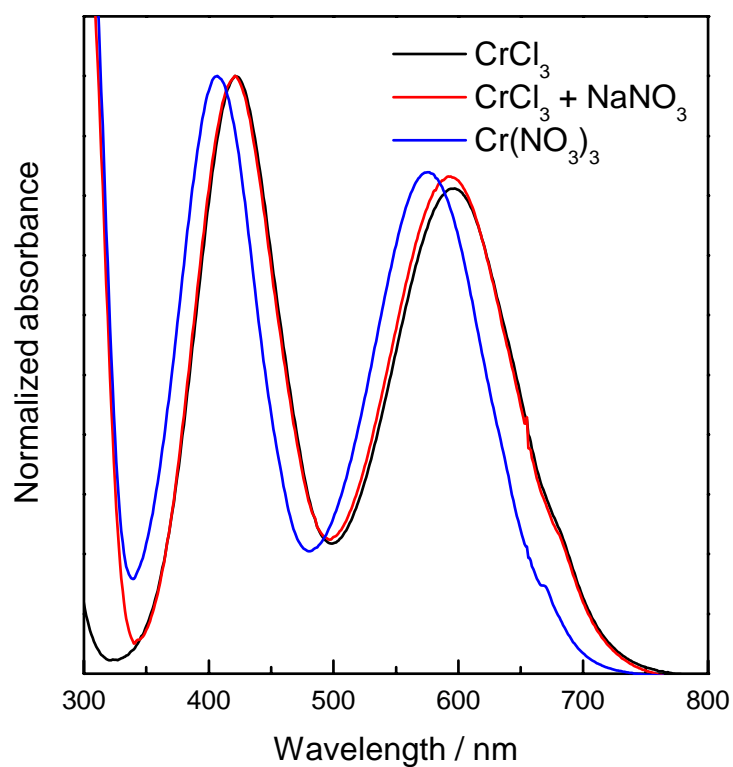


Figure 6-2 UV-visible absorption spectra of CrCl_3 (black), $\text{CrCl}_3 + \text{NaNO}_3$ (red) and $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (blue) in water. Two absorption bands at 410 and 580 nm for $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ are assigned to $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$ and $^4\text{T}_{2g}$ d-d transition of Cr^{III} ions (*J. Catal.* **1996**, 158, 236-250.).

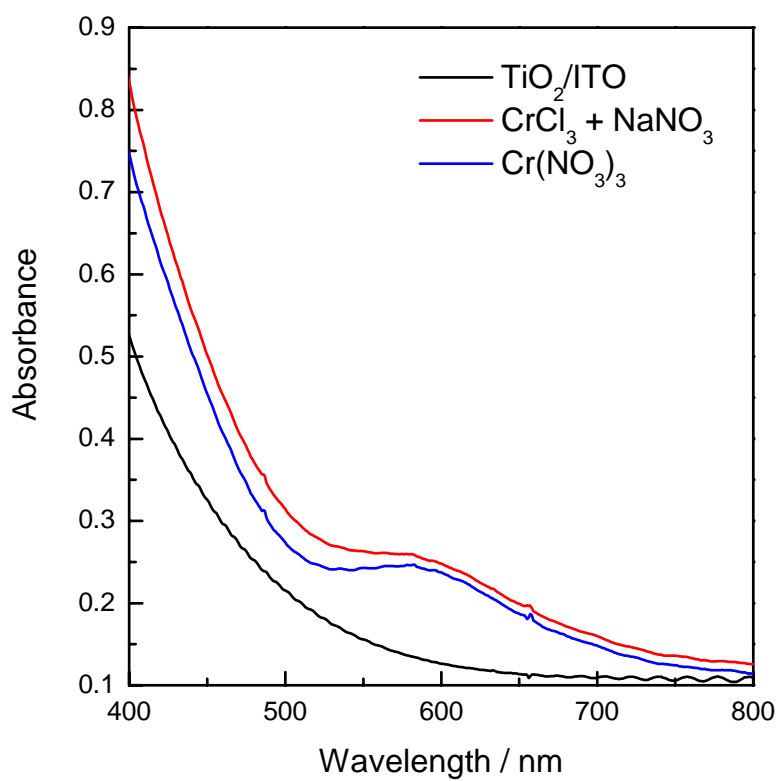


Figure 6-3 UV-visible absorption spectra of the polychromium-oxo-deposited TiO₂ electrode prepared in a 0.14 mol L⁻¹ CrCl₃ with a 0.43 mol L⁻¹ NaNO₃ (red), a 0.14 mol L⁻¹ Cr(NO₃)₃ (blue) and the neat TiO₂ electrode (black).

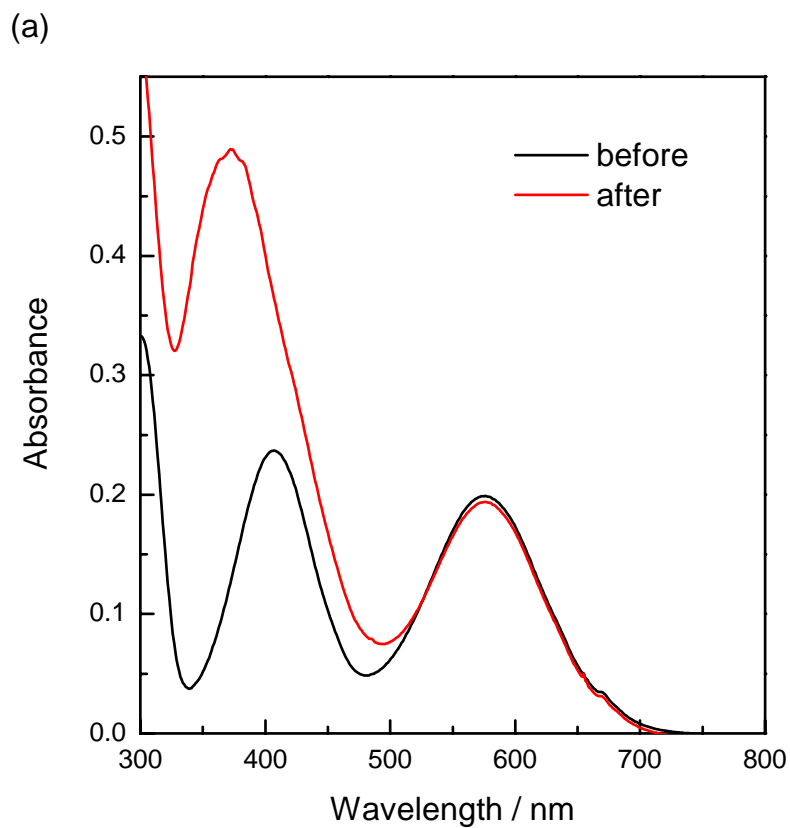


Figure 6-4 UV-visible absorption spectral change of a 0.14 mol L^{-1} aqueous $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ solution (a), a 0.14 mol L^{-1} aqueous CrCl_3 solution (b) and a 0.14 mol L^{-1} aqueous solution CrCl_3 with a 0.43 mol L^{-1} NaNO_3 (c) before (black) and after (red) cathodic polarization of a TiO_2 electrode at -0.7 V vs. SCE .

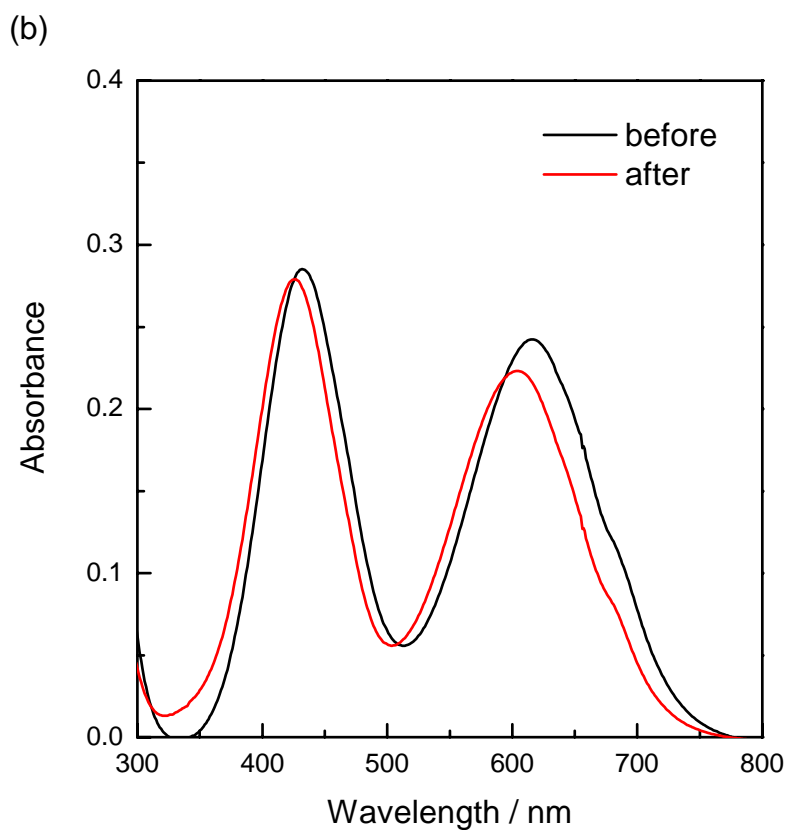


Figure 6-4 UV-visible absorption spectral change of a 0.14 mol L⁻¹ aqueous Cr(NO₃)₃ solution (a), a 0.14 mol L⁻¹ aqueous CrCl₃ solution (b) and a 0.14 mol L⁻¹ aqueous solution CrCl₃ with a 0.43 mol L⁻¹ NaNO₃ (c) before (black) and after (red) cathodic polarization of a TiO₂ electrode at -0.7 V vs. SCE.

(c)

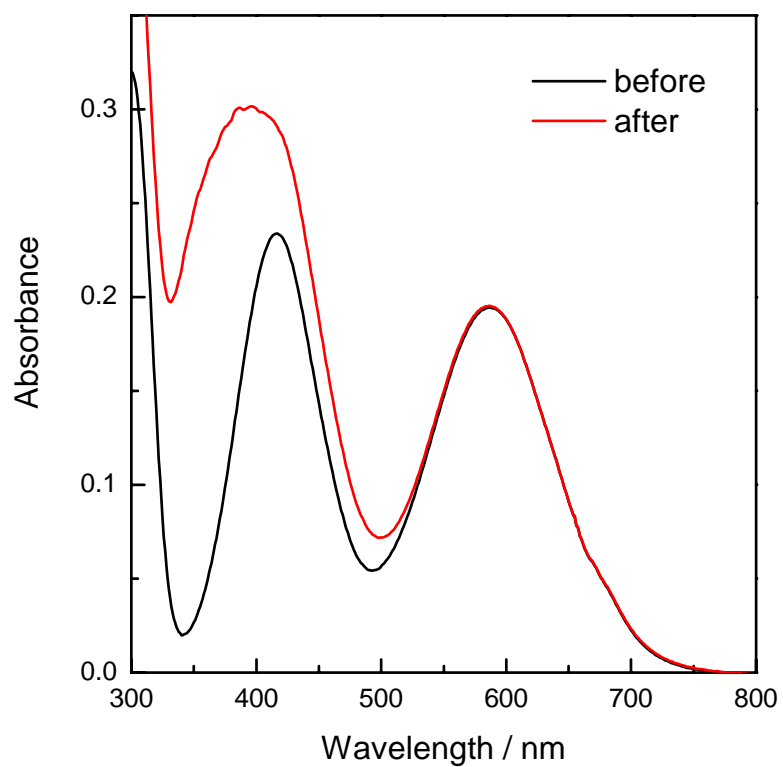


Figure 6-4 UV-visible absorption spectral change of a 0.14 mol L⁻¹ aqueous Cr(NO₃)₃ solution (a), a 0.14 mol L⁻¹ aqueous CrCl₃ solution (b) and a 0.14 mol L⁻¹ aqueous solution CrCl₃ with a 0.43 mol L⁻¹ NaNO₃ (c) before (black) and after (red) cathodic polarization of a TiO₂ electrode at -0.7 V vs. SCE.

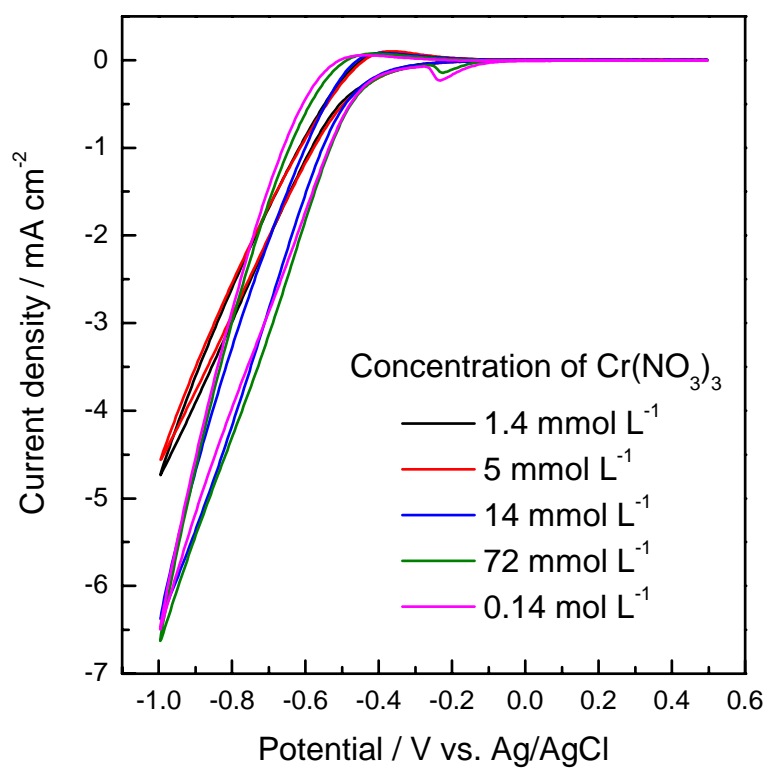


Figure 6-5 Cyclic voltammograms (CVs) of a TiO_2 electrode in an aqueous $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ solution ($\text{pH} = 1.8$).

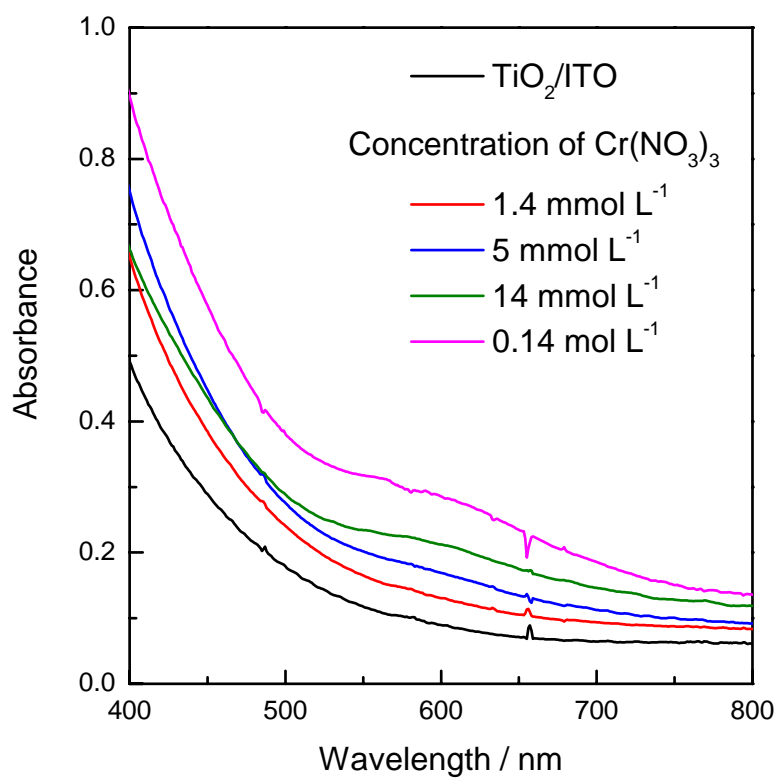


Figure 6-6 UV-visible absorption spectra of a polychromium-oxo-deposited TiO₂ electrode prepared in a Cr(NO₃)₃ and a neat TiO₂ electrode (black).

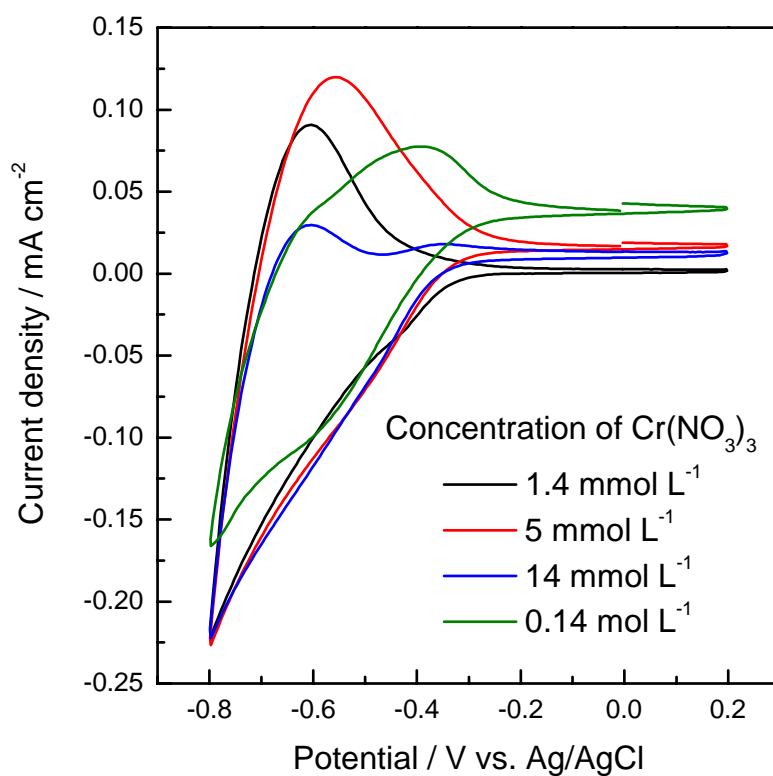


Figure 6-7 Cyclic voltammograms (CVs) of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode prepared in a different concentration of a aqueous Cr(NO₃)₃ solution in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer (pH = 7.0) under visible light irradiation ($\lambda > 420$ nm, 100 mW cm⁻²) at 50 mV s⁻¹.

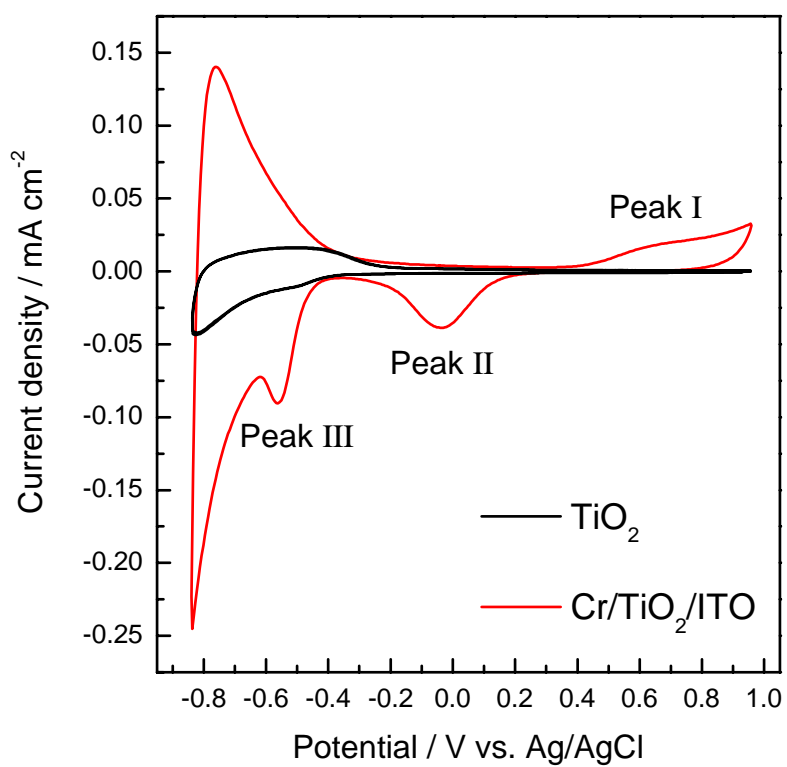


Figure 6-8 Cyclic voltammograms (CVs) of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode (red) and a neat TiO_2 electrode (black) in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer (pH = 7.0) at 50 mV s^{-1} .

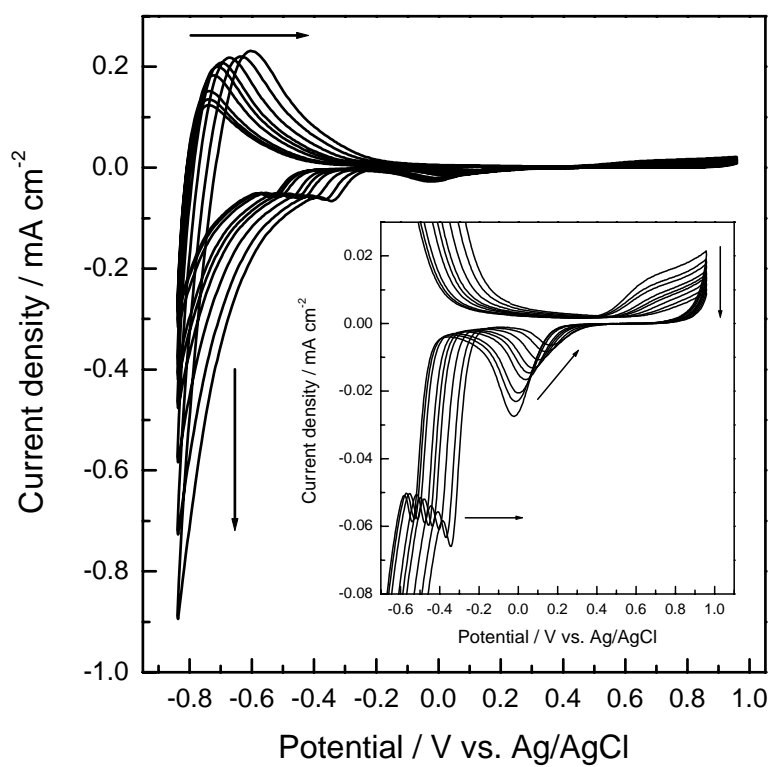


Figure 6-9 Cyclic voltammograms (CVs) of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer at 50 mV s^{-1} . The pH of electrolyte solution was changed from 6.8 to 3.2.

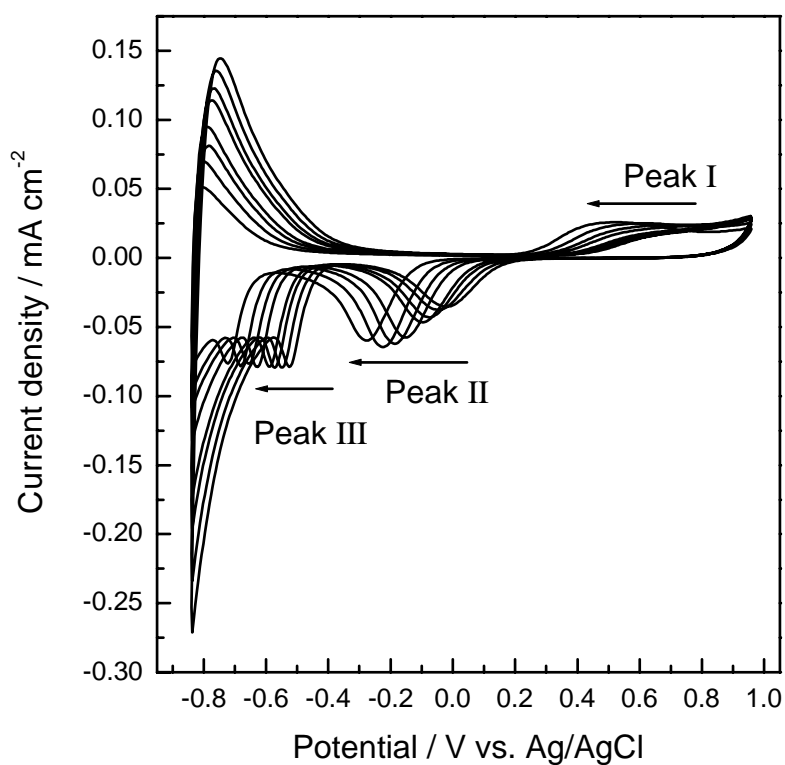


Figure 6-10 Cyclic voltammograms (CVs) of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution at 50 mV s^{-1} . The pH of electrolyte solution is changed from 6.8 to 10.3.

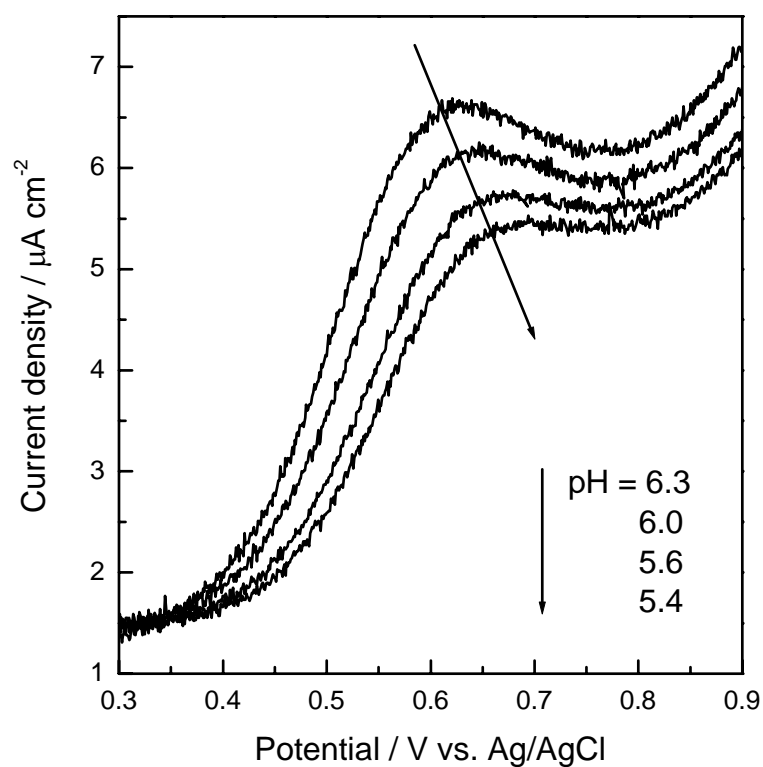


Figure 6-11 Differential pulse voltammograms (DPVs) of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution at 10 mV s^{-1} . The pH of electrolyte solution is changed from 6.3 to 5.4.

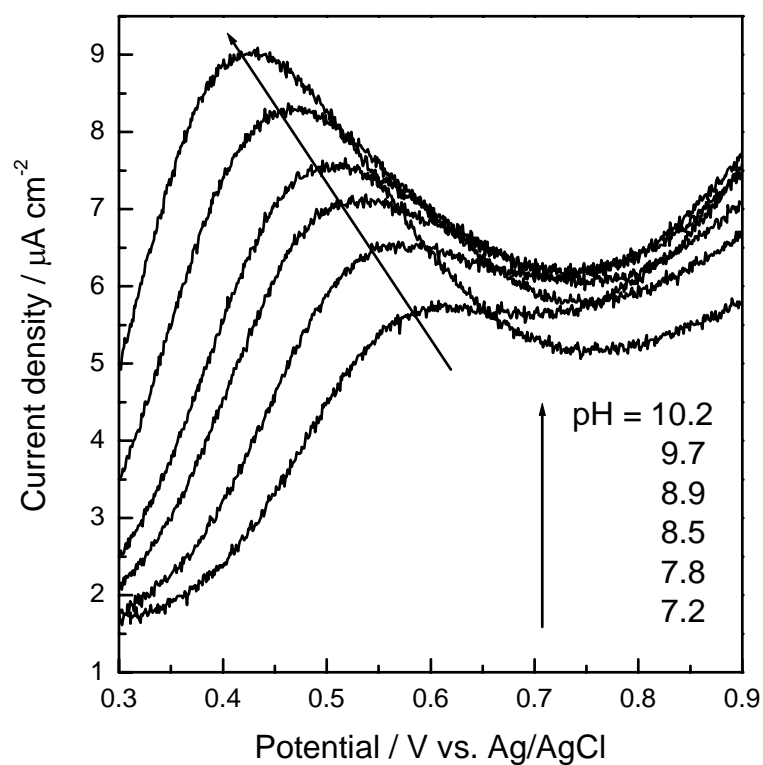


Figure 6-12 Differential pulse voltammograms (DPVs) of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution at 10 mV s^{-1} . The pH of electrolyte solution is changed from 7.2 to 10.2.

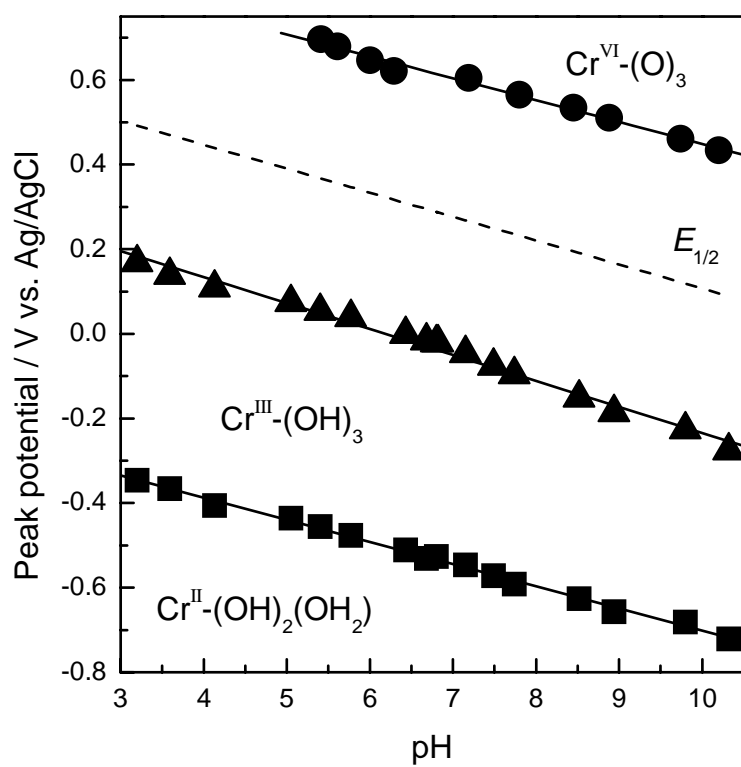


Figure 6-13 Pourbaix diagrams of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer.

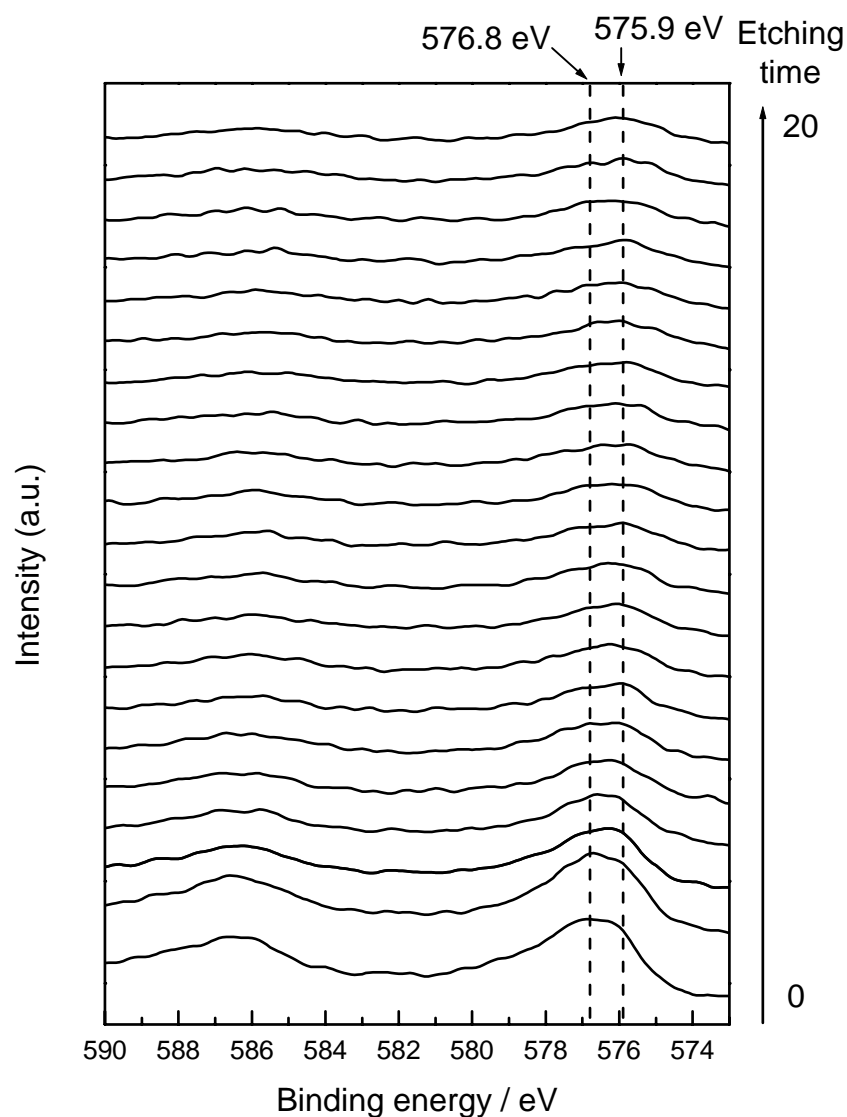


Figure 6-14 X-ray photoelectron spectra (XPS) of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode with Ar etching. These spectra measured using a range of Cr species peaks appear (573 – 590 eV).

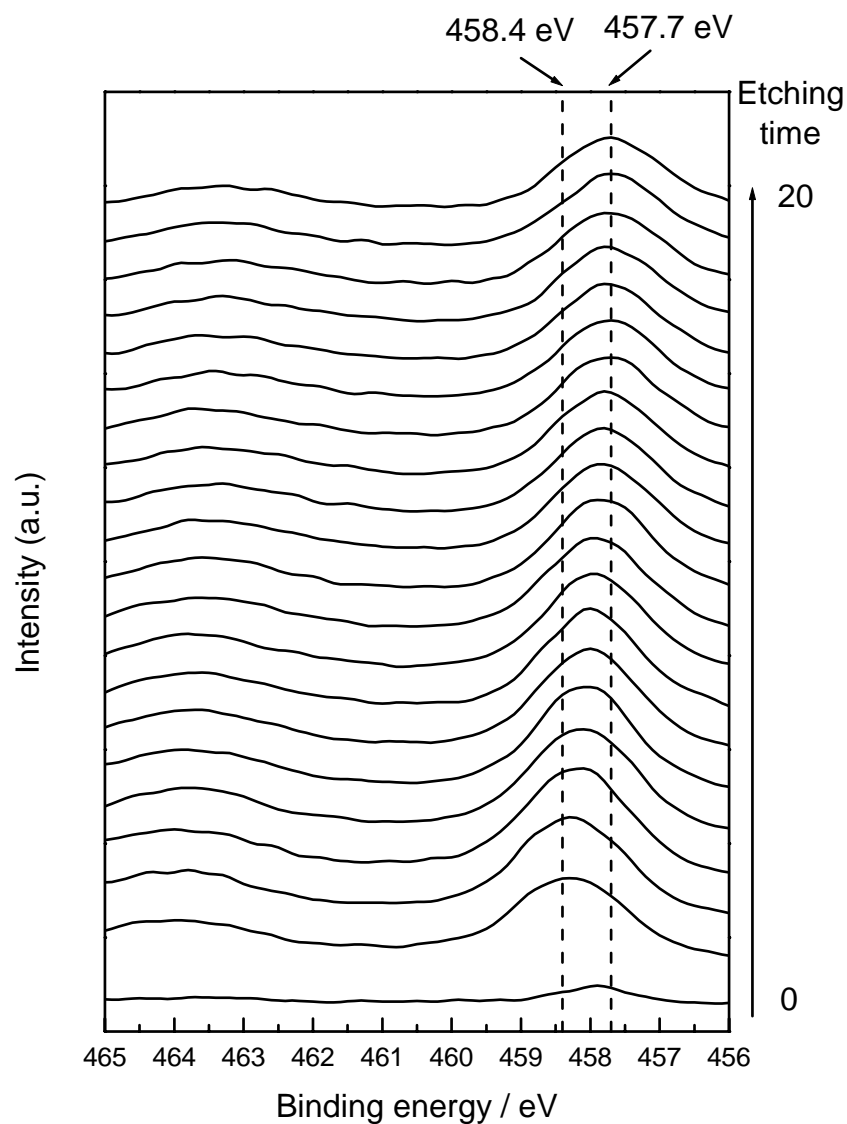


Figure 6-15 X-ray photoelectron spectra (XPS) of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode with Ar etching. These spectra measured using a range of Ti species peaks appear (456 – 465 eV).

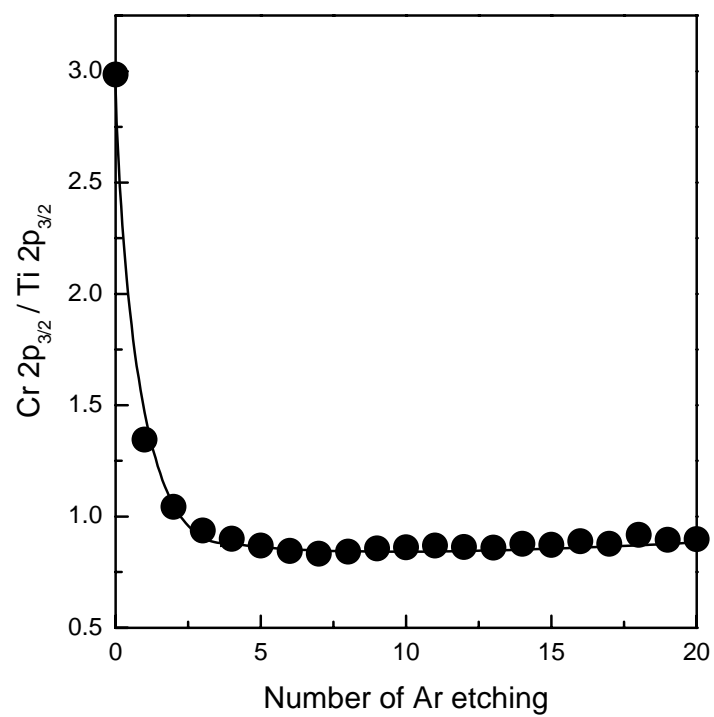


Figure 6-16 Plots of intensity ratio of Cr 2p_{3/2} / Ti 2p_{3/2} vs. number of Ar etching.

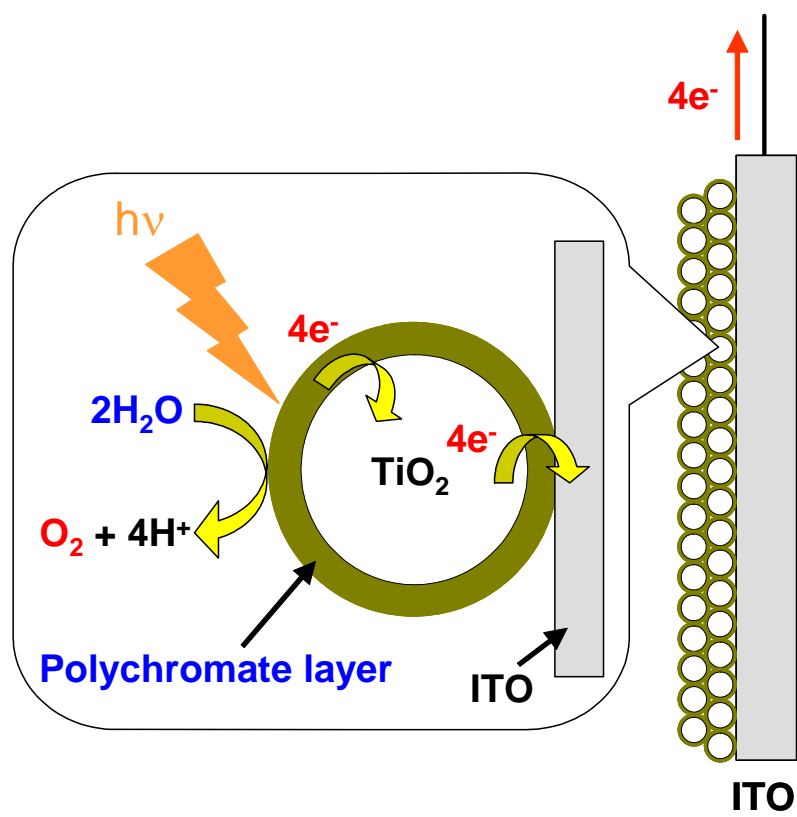


Figure 6-17 Schematic images of mechanisms of photoresponse by a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode.

第 7 章

異なる酸化チタンを用いたポリクロム酸化物
電着ナノポーラス酸化チタン電極の作製
および光アノード特性

第7章 異なる酸化チタンを用いたポリクロム酸化物電着ナノポーラス酸化チタン電極の作製および光アノード特性

7.1 節 緒言

本博士論文の第5章および第6章で述べたように、アナターゼ型酸化チタン(TiO_2 , PST-18NR)を作用極に用い、硝酸クロム水溶液中でカソード分極処理(-0.7 V vs. SCE)することでポリクロム酸化物電着酸化チタン電極($\text{Cr/TiO}_2/\text{ITO}$)を作製し、これが可視光応答型の水の光酸化アノードとして作用することを報告した。

本博士論文の第7章では、これまでに使用した PST-18NR とは異なるアナターゼ型 TiO_2 粉末(P25)を用いた $\text{Cr/TiO}_2/\text{ITO}$ の作製および光電気化学特性の検討を行った。

また、当研究室では、有機テンプレート剤を用いることで規則的なメソポーラス構造を有する金属酸化物半導体を作製できることを報告している。¹ 本博士研究ではブロック共重合体を有機テンプレートとして用いることでメソポーラス構造を有する TiO_2 膜を作製し、同様の検討を行った。

更に、これまでに用いたアナターゼ型とは異なる結晶構造のルチル型の TiO_2 を用いて $\text{Cr/TiO}_2/\text{ITO}$ を作製し、光電気化学特性を検討し、アナターゼ型の結果と比較したので、それらの結果をまとめる。

7.2 節 実験

7.2.1 試薬・材料

- ・アナターゼ型酸化チタン (TiO_2) 粉末 (P-25)

日本アエロジル株式会社から提供していただいたものを用いた。

- ・ルチル型酸化チタン (TiO_2) 粉末 (MT-150A)

テイカ株式会社から提供していただいたものを用いた。

- ・ポリエチレングリコール (PEG、一級、平均分子量 ca. 20,000)
和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・マーポローズ
松本油脂製薬株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・チタンテトライソプロポキシド (FW = 294.22)
和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・Pluronic F127
シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・硝酸クロム (III) 9 水和物 $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ (特級, FW = 400.15)
関東化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・リン酸二水素一カリウム (特級, FW = 136.09)
和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・リン酸水素二ナトリウム (特級, FW = 141.96)
和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・塩酸 (特級, FW = 36.47) (銀/塩化銀電極の作製に使用)
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・硝酸 (特級, FW = 63.01, Assay 60~62%)
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・水酸化ナトリウム (特級, FW = 40.00)
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・塩化カリウム (特級, FW = 101.10) (銀/塩化銀電極の作製に使用)
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・硫酸銅(II)五水和物 (特級, FW = 249.69)
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・ITO (Indium Tin Oxide) ガラス (導電性ガラス、シート抵抗率 $> 10 \Omega/\square$)
AGC ファブリテック株式会社から購入したものを適当な大きさに切断し、水、アセトンを用いて洗浄したものをを用いた。
- ・FTO (Fluorine doped Tin Oxide) ガラス (導電性ガラス、シート抵抗率 $> 10 \Omega/\square$)
AGC ファブリテック株式会社から購入したものを適当な大きさに切断し、水、

アセトンを用いて洗浄したものを用いた。

- ・導線

タケショー科学株式会社から購入したものを適当な長さに切断し、用いた。

- ・導電性銀エポキシ接着剤（ドータイト 導電性ペースト）

藤倉化成株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・絶縁性エポキシ系強力接着剤（アラルダイト ラピッド 急速硬化タイプ）

昭和高分子株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・テフロンシールテープ

日本バルカー株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・白金線

株式会社ニラコから購入したものを適当な長さに切断し、用いた。

- ・銀線（銀/塩化銀電極の作製に使用）

株式会社ニラコから購入したものを適当な長さに切断し、用いた。

- ・飽和カロメル電極

株式会社ヤナコ機器開発研究所製の飽和カロメル電極（MR-P2A）を参照電極として用いた。

- ・ベーカー式アプリーケーター

ヨシミツ精機株式会社製の YBA 型ベーカーアプリーケーターを用いた。

- ・超純水（ミリ Q 水）

日本ミリポア株式会社 DIRECT-Q 3UC で製造したものをを用いた。

7.2.2 TiO₂ 粉末を用いた TiO₂ 電極の作製

超純水(120 mL)中に TiO₂ 粉末(P-25 or MT-150A, 3 g)と濃硝酸(0.5 mL)を加え、攪拌しながら 80°C で 8 時間加熱した。この反応溶液をロータリーエバポレーターを用いて溶媒除去、乾固させることで硝酸処理した TiO₂ 粉末(TiO₂/NO₃⁻)を得た。この TiO₂/NO₃⁻(0.2 g)と超純水(1.3 mL)、ポリエチレングリコール(60 mg)およびマーポローズ(20 mg)を攪拌しながら加え、TiO₂ 前駆体ペーストを調整した。この TiO₂ 前駆体ペーストを水およびアセトンで洗浄した ITO ガラス上にアプリ

ケーター（設定膜厚, 100 μm ）を用いて塗布（スキージ）し、80°C に設定したオーブン内で 30 分間乾燥させた。これらの操作をもう一度行った後、電気炉で 450 °C、60 分間焼成処理（空気下）することで、 TiO_2 膜を得た。作製した TiO_2 膜に導電性銀エポキシ接着剤ならびに絶縁性エポキシ系強力接着剤を用いて導線を取り付け、テフロンテープを用いて電極の面積が 1 cm^2 になるように被覆することで TiO_2 電極とした(Figure 5-1 参照)。

7.2.3 メソポーラス構造を有する TiO_2 電極の作製

チタンテトライソプロポキシド(1.35 g, 4.75 μmol)を攪拌しながら、濃塩酸(0.74 mL)を一滴ずつ滴下し、10 分間攪拌した。この中に有機テンプレートとして両親媒性キレート剤である Pluronic F127(0.2 g)の 5 mol L^{-1} 塩酸溶液(3 mL)を加え、更に 15 分間攪拌し、 TiO_2 前駆体溶液を調整した。水およびアセトンで洗浄した FTO ガラスをメンディングテープで 1 cm^2 になるようにマスキング処理し、スピナー(株式会社アイデン、簡易スピナー SC2005)を用いて TiO_2 前駆体溶液(40 μL)をスピコート(3,000 rpm, 12 sec)した。スピコート後、冷凍庫中(-4°C)で 15 分間静置した後、60°C で 15 分間乾燥し、電気炉で 300°C、20 分間仮焼成を行った。この工程を 10 回繰り返し、最後に電気炉を用いて窒素下で昇温速度 1°C min^{-1} で 450°C まで昇温した後、そのまま窒素下で 1 時間焼成、その後、更に酸素下で 3 時間焼成することで透過性のあるメソポーラス TiO_2 膜が得られた。7.2.2 で示したように、作製した TiO_2 膜に導線を取り付けることでメソポーラス TiO_2 電極とした。

7.2.4 ポリクロム酸化物電着酸化チタン電極の作製

ポリクロム酸化物電着酸化チタン電極 ($\text{Cr/TiO}_2/\text{ITO}$) の作製は第 5 章を参照。それぞれ作製した TiO_2 電極を用いて硝酸クロム溶液中でカソード分極処理(-0.7 V vs. SCE)することで $\text{Cr/TiO}_2/\text{ITO}$ を作製した。

7.2.5 測定方法

- ・走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

SEM 観察の方法は第 5 章を参照。

- ・エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 測定

EDS 測定の方法は第 5 章を参照。

- ・紫外可視拡散反射 (UV-vis-DR) スペクトル

TiO₂ 電極や Cr/TiO₂/ITO の紫外可視拡散反射スペクトル (UV-vis-DRS) は日本分光株式会社の紫外可視近赤外分光光度計 (V-670) を用いて測定した。測定より得られる反射率 (R) を用いて、Kubelka-Munk (KM) 変換を行い、評価を行った (式 2-1 を参照)。

- ・粉末 X 線回折 (XRD) 測定

XRD 測定の方法は第 5 章を参照。

- ・小角 X 線回折 (SAXS) 測定

メソポーラス TiO₂ 粉末の SAXS 測定は株式会社リガクの RINT-2000 を用いて行った。X 線の波長は 1.54Å、シャッター時間は 30 分で測定した。得られた回折像を読み込み、得られた回折パターンからピーク位置(θ)を求め、式 7-1 に示したブラッグの式(Bragg's law)から、細孔(mesopore)の中心間距離(d)を算出した。

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{Eq. 7-1})$$

- ・ラマン分光スペクトル測定

ラマン分光スペクトルの測定は第 5 章を参照。

- ・誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 測定

ICP-MS 測定の方法は第 5 章を参照。

- ・サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定

CV の測定法は第 5 章を参照。

- ・定電位電気分解

可視光照射による水の定電位電気分解の方法は第 5 章を参照。

- ・ガスクロマトグラフ (GC) 測定

GC 測定の方法は第 5 章を参照。

- ・光触媒電流のアクションスペクトル測定 (IPCE)

IPCE の測定方法は第 5 章を参照。

7.3 節 結果および考察

7.3.1 アナターゼ型 TiO_2 粉末を用いた $\text{Cr/TiO}_2/\text{ITO}$ の作製および 光電気化学特性

$\text{Cr/TiO}_2/\text{ITO}$ のキャラクターゼーション

アナターゼ型 TiO_2 粉末である P-25 を用いて作製した TiO_2 電極の表面の SEM 像を Figure 7-1 に、電極の断面の SEM 像を Figure 7-2 に示す。Figure 7-1 の電極表面の SEM 像から、約 100 ~ 200 nm 程度の TiO_2 粒子が ITO 基板上に密に集積している様子が観察された。また、Figure 7-2 の電極の断面の SEM 像から、 TiO_2 膜の厚さが約 15 ~ 20 μm 程度であり、中央付近に膜に対して平行に割れ目の様な線が観察された。これは TiO_2 膜の作製時に TiO_2 前駆体ペーストを 2 回塗布したためである（塗布 1 回当たりの膜の厚さは 8 ~ 10 μm 程度）。

この TiO_2 電極を用いて、硝酸クロム溶液中でカソード分極処理することで TiO_2 表面にポリクロム酸化物種を析出させ、 $\text{Cr/TiO}_2/\text{ITO}$ を作製した。作製した $\text{Cr/TiO}_2/\text{ITO}$ の EDS スペクトルを Figure 7-3 に示す。その結果、カソード分極を行うことで 5.5 - 6 keV 付近にクロム由来のピークが現れた。この結果はアナタ

ーゼ型酸化チタンペースト (PST-18NR) を用いた場合と同様の結果である (Figure 5-11)。

続いて、Cr/TiO₂/ITO の紫外可視拡散反射スペクトルを Figure 7-4 に示す。その結果、TiO₂ 電極を硝酸クロム溶液中でカソード分極処理することでスペクトルが大きく変化することが示された。このスペクトルの形状は本博士論文の第 5 章で示したスペクトルの形状 (Figure 5-18) と似ていることから、TiO₂ 電極表面上にポリクロム酸化物種が電着されたことが示された。

また、Cr/TiO₂/ITO の XRD 測定を行ったところ、カソード分極処理前後で回折パターンに変化がほとんど見られず、アナターゼ型の TiO₂ 由来の回折パターンのみが見られた (Figure 7-5)。

最後に、TiO₂ 電極上へのポリクロム酸化物の被覆量を ICP-MS を用いて定量した。その結果を Figure 7-6 に示す。その結果、電着時間が増加するにつれてポリクロム酸化物の被覆量は増加し、6 時間で約 $6.4 \mu\text{mol cm}^{-2}$ のポリクロム酸化物が TiO₂ 電極上電着されたことが示された。

Cr/TiO₂/ITO の光電気化学特性

0.1 mol L^{-1} のリン酸バッファー (pH = 7.0) 中で、Cr/TiO₂/ITO のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った (Figure 7-7)。暗時 (ダーク) に比べ、420 nm 以上の可視光 (100 mW cm^{-2}) を照射すると、約 $-0.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 以上から光アノード電流の発生が確認され、 $0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ で光アノード電流値は約 $15 \mu\text{A cm}^{-2}$ を示した。

続いて、照射する可視光の光強度を変化させながら同一のサンプルを用いて CV 測定を行い、 $-0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ における光アノード電流値をプロットしたものを Figure 7-8 に示す。その結果、可視光の光強度に対し直線的に光アノード電流が増加する傾向が見られた。この結果から、今回使用した光強度の範囲で、Cr/TiO₂/ITO の可視光照射による光アノード電流の発生が律速段階ではないと考えられた。

Cr/TiO₂/ITO を作用極として用い、420 nm 以上の可視色光照射下で水の定電位電気分解を行った。この時の時間電流曲線を Figure 7-9 に示す。 $-0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$

の印加電圧下、可視光照射直後、光アノード電流は約 $11.4 \mu\text{A cm}^{-2}$ まで大きく立ち上がるが、時間と共に減少し、1 時間後では約 $1.8 \mu\text{A cm}^{-2}$ (15.8%) まで減少した。1 時間後、セル中の気相を GC で分析した結果、WE 側から酸素、CE 側から水素の発生が確認された。1 時間の定電位電気分解により生成した酸素量は約 31 nmol で、酸素発生におけるファラデー効率 (F.E._{O₂}) は 90.6% であった。

続いて、Cr/TiO₂/ITO の IPCE 測定を行った。カソード分極処理を行っていない TiO₂ 電極では 420 nm 以上の可視光で光アノード電流はほとんど見られなかったが、Cr/TiO₂/ITO では 560 nm 以下の可視光を照射することで光アノード電流が生じた (Figure 7-10)。この結果は、本博士論文の第 5 章で示した、アナターゼ型酸化チタンペーストを用いた場合 (Figure 5-23) と非常に近い結果である。IPCE の最大値は 400 nm で 0.55% であった。

次に、420 nm の単色光照射下で Cr/TiO₂/ITO の光電気化学特性についての検討を行った。CV を Figure 7-11 に、水の定電位電気分解における時間電流曲線を Figure 7-12 に示す。その結果、CV では暗時 (ダーク) に比べ、420 nm の単色光 (15.8 mW cm^{-2}) を照射すると、こちらの場合も約 -0.6 V vs. Ag/AgCl 以上から光アノード電流の発生が確認され、0.2 V vs. Ag/AgCl で光アノード電流値は約 $30 \mu\text{A cm}^{-2}$ を示した。水の定電位電気分解では、-0.2 V vs. Ag/AgCl の印加電圧下、420 nm の単色光照射直後、光アノード電流は約 $25 \mu\text{A cm}^{-2}$ まで大きく立ち上がるが、時間と共に減少し、1 時間後では約 $2.3 \mu\text{A cm}^{-2}$ (9.2%) まで減少した。1 時間後、セル中の気相を GC 分析した結果、WE 側から酸素、CE 側から水素の発生が確認された。1 時間の定電位電気分解により生成した酸素量は約 47 nmol で、酸素発生におけるファラデー効率 (F.E._{O₂}) は 88.9% であった。

従来のアナターゼ型酸化チタンペースト (PST-18NR) とは異なる、アナターゼ型酸化チタン粉末 (P-25) を用いた場合でも、硝酸クロム溶液中でカソード分極処理することで TiO₂ 上にポリクロム酸化物種が析出し、これが水の酸化触媒として作用することが示された。

7.3.2 メソポーラス構造を有する TiO_2 電極を用いた $\text{Cr/TiO}_2/\text{ITO}$ の作製および光電気化学特性

メソポーラス TiO_2 膜の作製およびキャラクタリゼーション

緒言で述べたように、当研究室では有機テンプレート剤を用いることで規則的なメソポーラス構造を有する金属酸化物半導体を作製できることを報告している。¹ 本博士研究では、Figure 7-13 に示すように、ブロック共重合体を有機テンプレートとして用いることでメソポーラス構造を有する TiO_2 膜を作製し、このメソポーラス TiO_2 膜を用いた $\text{Cr/TiO}_2/\text{ITO}$ の作製および光電気化学特性の検討を行った。

ブロック共重合体である F-127 を有機テンプレートとして用い、作製したメソポーラス TiO_2 の XRD を Figure 7-14 に示す。得られた XRD パターンからメソポーラス TiO_2 がアナターゼ型の結晶構造であることが示された。また、各焼成温度で作製したメソポーラス TiO_2 の小角 X 線回折(SAXS)測定を行った。結果を Figure 7-15 に示す。全てのサンプルでメソポーラス構造由来のピークが見られ、焼成前の as-made では $2\theta = 0.66$ にピークが見られ、細孔の中心間距離は 13.4 nm と算出された。以下、300°C では 9.72 nm、400°C では 9.00 nm、450°C では 8.91 nm とそれぞれ算出された。これらの結果から、F-127 を有機テンプレートとして用いることでメソポーラス構造を有する TiO_2 を作製し、焼成温度が上がるにつれて細孔の大きさが小さくなることが示された。以下の検討は 450°C で焼成したメソポーラス TiO_2 膜を用いて行った。

作製したメソポーラス TiO_2 膜の断面を観察した SEM 像を Figure 7-16 に示す。得られた SEM 像から、メソポーラス TiO_2 膜の厚さが約 1.4 μm で、スピスコート 1 回当たり約 0.14 μm の薄膜が形成されたことが示された。

メソポーラス TiO_2 を用いて作製した $\text{Cr/TiO}_2/\text{ITO}$ の光電気化学特性

Figure 7-17 にメソポーラス TiO_2 を用いて作製した TiO_2 電極の硝酸クロム溶液中での CV を示す。従来のナノポーラス TiO_2 電極(PST-18NR)を作用極に用いた場合は、-0.4 V vs. Ag/AgCl 付近にポリクロム酸化物由来のカソード電流が見ら

れるのに対して、メソポーラス TiO_2 では先ほどのようなカソード電流は見られなかった。硝酸クロム溶液中でカソード分極処理したメソポーラス TiO_2 電極を用いて、可視光照射下で CV 測定を行った。結果を Figure 7-18 に示す。暗時（ダーク）に比べ、420 nm 以上の可視光(100 mW cm^{-2})を照射すると、約-0.5 V vs. Ag/AgCl 以上から光アノード電流の発生が確認され、0.2 V vs. Ag/AgCl で光アノード電流値は約 $40 \mu\text{A cm}^{-2}$ を示した。この光アノード電流値は従来のアナターゼ型 TiO_2 ペースト(PST-18NR)を用いた場合とほぼ同程度、アナターゼ型の TiO_2 粉末(P-25)を用いた場合の 2 倍以上となった。

硝酸クロム溶液中でカソード分極処理したメソポーラス TiO_2 電極を用いてラマン分光スペクトル測定を行った。結果を Figure 7-19 に示す。従来のアナターゼ型 TiO_2 (PST-18NR)を用いた場合では 850 cm^{-1} にポリクロム酸化物種の Cr-O の伸縮振動由来のピークが見られるが、メソポーラス TiO_2 を用いた場合では新たなピークの出現が見られなかった。

これまでの結果から、メソポーラス構造を有する TiO_2 を硝酸クロム溶液中でカソード分極することで、可視光応答性を持つアノードを作製することができた。しかしながら、従来のアナターゼ型 TiO_2 の様に、メソポーラス TiO_2 上にポリクロム酸化物種が析出している様子を示す結果が得られなかった。今後も詳細な検討が必要であると思われる。

7.3.3 ルチル型 TiO_2 粉末を用いた Cr/ TiO_2 /ITO の作製および光電気化学特性

ルチル型 TiO_2 粉末を用いた Cr/ TiO_2 /ITO の作製およびキャラクタリゼーション

続いて、従来のアナターゼ型とは結晶構造の異なるルチル型の TiO_2 粉末 (MT-150A)を用いて電極を作製し、このルチル型 TiO_2 電極を用いた Cr/ TiO_2 /ITO の作製および光電気化学特性の検討を行った。

まず始めに、作製した TiO_2 電極の断面を観察した SEM 像を Figure 7-20 に示す。得られた SEM 像から、 TiO_2 膜の厚さが約 15 ~ 20 μm 程度であり、前述したアナターゼ型 TiO_2 粉末(P-25)を用いた膜と同程度の厚さの膜が作製出来ていることが示された。次に、作製した電極の XRD 測定を行った。その結果、回折パ

ターンがデータベースにあるルチル型の TiO_2 とほぼ一致したことから、電極上の TiO_2 がルチル型構造であることが確認された(Figure 7-21)。

ルチル型 TiO_2 電極を作用極に用い、硝酸クロム溶液中でカソード分極処理することで TiO_2 表面にポリクロム酸化物種を析出させ、 $\text{Cr/TiO}_2/\text{ITO}$ を作製した。作製した $\text{Cr/TiO}_2/\text{ITO}$ の紫外可視拡散反射スペクトルを Figure 7-22 に示す。その結果、ルチル型 TiO_2 電極を硝酸クロム溶液中でカソード分極処理することでスペクトルが大きく変化し、可視領域全体に吸収が見られるようになった。このスペクトルの形状は本博士論文の第 5 章で示したスペクトルの形状(Figure 5-18)と似ていることから、 TiO_2 表面上にポリクロム酸化物種が電着されたことが示された。

続いて、硝酸クロム溶液中でカソード分極処理したルチル型 TiO_2 電極を用いてラマン分光スペクトル測定を行った。結果を Figure 7-23 に示す。その結果、カソード分極処理することで 850 cm^{-1} 付近に新たなピークが出現した。このピークはアナターゼ型 TiO_2 を用いた場合でも見られており、これはポリクロム酸化物種の Cr-O の伸縮振動に帰属されている。これらの結果から、ルチル型 TiO_2 電極を硝酸クロム溶液中でカソード分極処理することで、 TiO_2 上にポリクロム酸化物種が析出したことが示された。

ルチル型 TiO_2 を用いた $\text{Cr/TiO}_2/\text{ITO}$ の光電気化学特性

0.1 mol L^{-1} のリン酸バッファ (pH = 7.0) 中で、ポリクロム酸化物を電着したルチル型 TiO_2 電極を用いて CV 測定を行った。暗時 (ダーク) に比べ、 420 nm 以上の可視光 (100 mW cm^{-2}) を照射すると、約 $-0.4\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 以上から光アノード電流の発生が確認され、 0.2 V vs. Ag/AgCl で光アノード電流値は約 $80\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ を示した。この値はアナターゼ型の TiO_2 粉末(P-25)を用いた場合よりも約 5.3 倍向上した。続いて、ポリクロム酸化物を電着したルチル型 TiO_2 電極を作用極として用い、 420 nm 以上の可視色光照射下で水の定電位電気分解を行った。この時の時間電流曲線を Figure 7-25 に示す。 $-0.2\text{ V vs. Ag/AgCl}$ の印加電圧下、可視光照射直後、光アノード電流は約 $38\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ まで大きく立ち上がるが、時間と共に減少し、1 時間後では約 $5.3\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ (13.9%) まで減少した。1 時間後、

セル中の気相を GC 分析した結果、WE 側から酸素、CE 側から水素の発生が確認された。1 時間の定電位電気分解により生成した酸素量は約 40 nmol で、酸素発生におけるファラデー効率 (F.E._{O₂}) は 37.6%であった。

続いて、ポリクロム酸化物を電着したルチル型 TiO₂ 電極の IPCE 測定を行い、得られたアクションスペクトルをアナターゼ型 TiO₂ と比較した(Figure 7-26)。アナターゼ型の TiO₂ 電極では 570 nm 以下の可視光照射で光アノード電流が生じることが示された。一方、ルチル型の TiO₂ 電極では 660 nm 以下の可視光照射により光アノード電流が生じることが示され、アナターゼ型とルチル型で比較したところ、アナターゼ型よりもルチル型の方がより長波長の可視光照射で光アノード電流が生じ、IPCE のアクションスペクトルの吸収末端波長が長波長側へシフトした。これはルチル型の TiO₂ の伝導帯準位がアナターゼ型よりも正であるためと考えられ、より低エネルギー側である長波長側にシフトしたと考えられる。この結果から、ポリクロム酸化物電着酸化チタン電極の可視光照射による光アノード電流の発生に酸化チタンのコンダクションバンドが関与していることが強く示された。また、400nm における IPCE はアナターゼ型が 1.7%、ルチル型が 2.9%と、ルチル型の TiO₂ の方がより大きい値を示した。

7.4 節 結言

従来のアナターゼ型酸化チタンペースト(PST-18NR)とは異なる、アナターゼ型酸化チタン粉末(P-25)を用いた場合でも、硝酸クロム溶液中でカソード分極処理することで TiO₂ 上のポリクロム酸化物種が析出し、これが水の酸化触媒として作用することが示された。

有機テンプレートを用いてメソポーラス構造を有する TiO₂ 膜を作製し、これを硝酸クロム溶液中でカソード分極することで、可視光応答性を持つアノードを作製することができた。

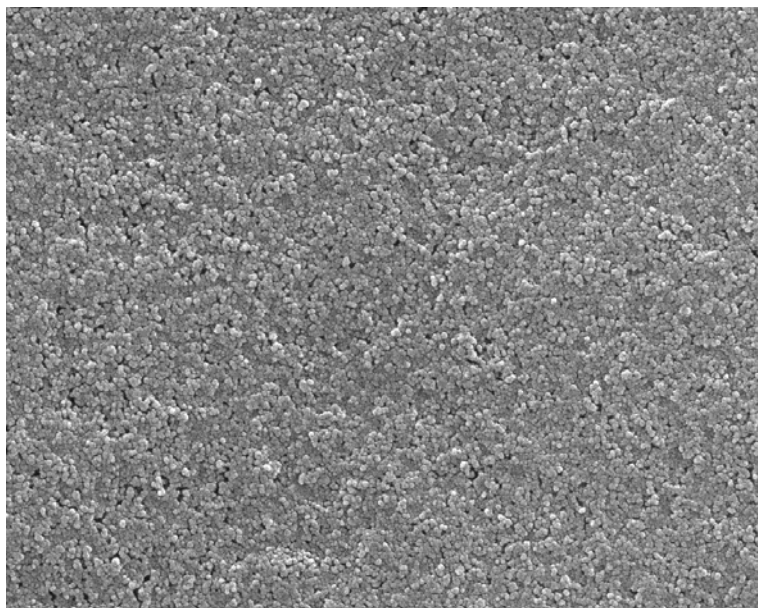
ルチル型の TiO₂ 粉末(MT-150A)を用いて硝酸クロム溶液中でカソード分極処理することでアナターゼ型の TiO₂ と同様に、TiO₂ 電極上にポリクロム酸化物種が析出し、これが水の酸化触媒として作用することが示された。IPCE 測定を行い、アナターゼ型 TiO₂ と比較したところ、ルチル型 TiO₂ はアナターゼ型 TiO₂

よりも IPCE のアクションスペクトルの吸収末端波長が長波長側へシフトした。この結果から、ポリクロム酸化物電着酸化チタン電極の可視光照射による光アノード電流の発生に酸化チタンのコンダクションバンドが関与していることが強く示された。

参考文献

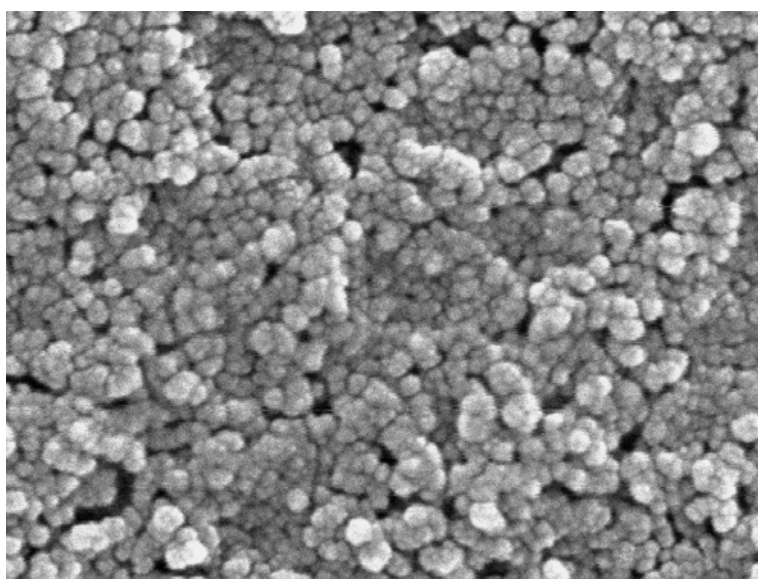
- 1) Chandra, D.; Ohji, T.; Kato, K.; Kimura, T. *Langmuir* **2011**, 27, 11436-11443.

(a)



— 1 μm

(b)



— 0.5 μm

Figure 7-1 Scanning electron microscopic (SEM) images of a TiO₂ electrode surface prepared by squeegee method using P-25 powder (a, x 10,000; b, x 50,000).

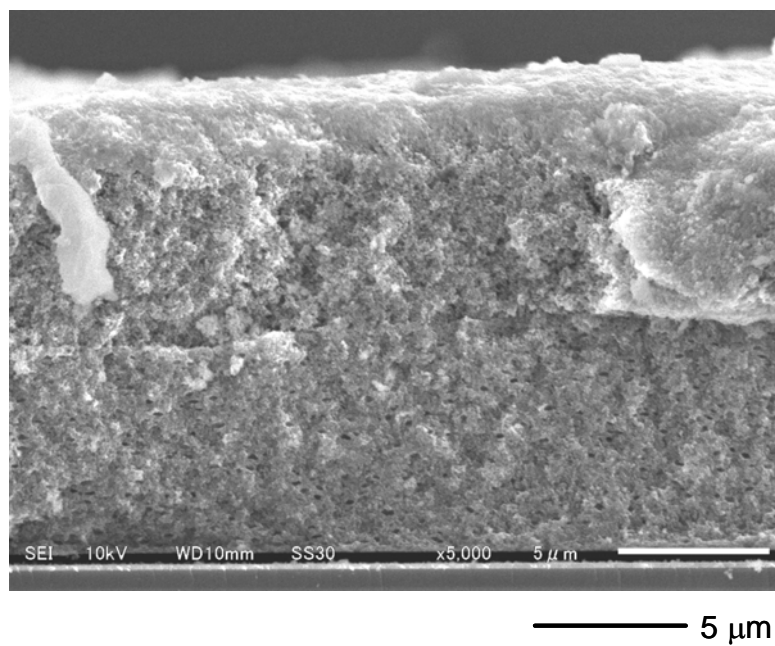


Figure 7-2 Cross-sectional SEM image of a TiO₂ electrode prepared by squeegee method using P-25 powder (x 5,000).

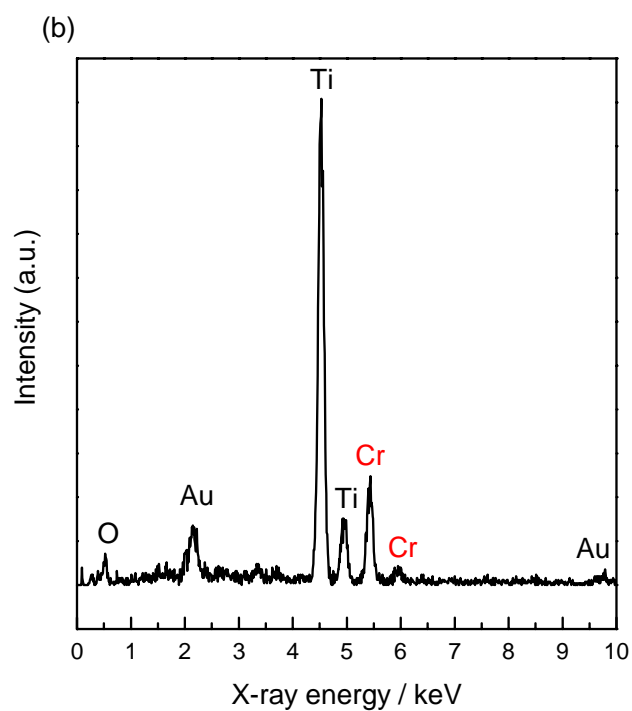
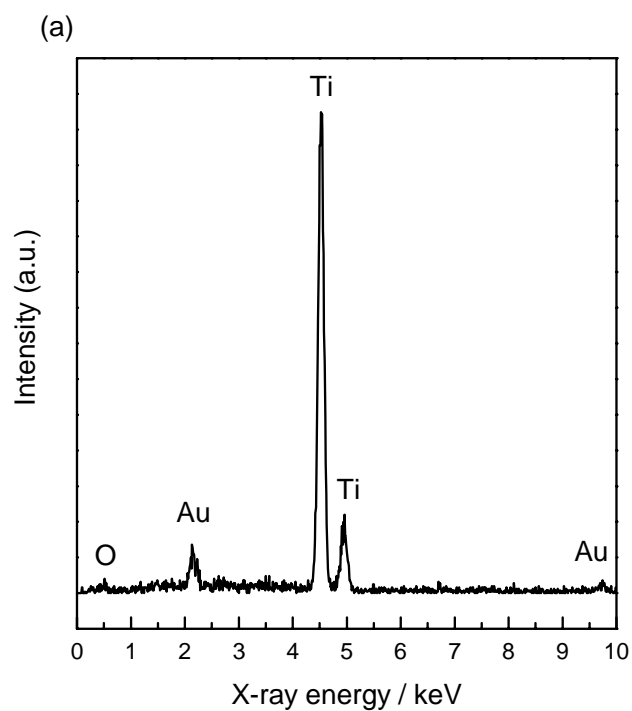


Figure 7-3 EDS spectra of (a) a TiO₂ electrode and (b) a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode using P-25 powder.

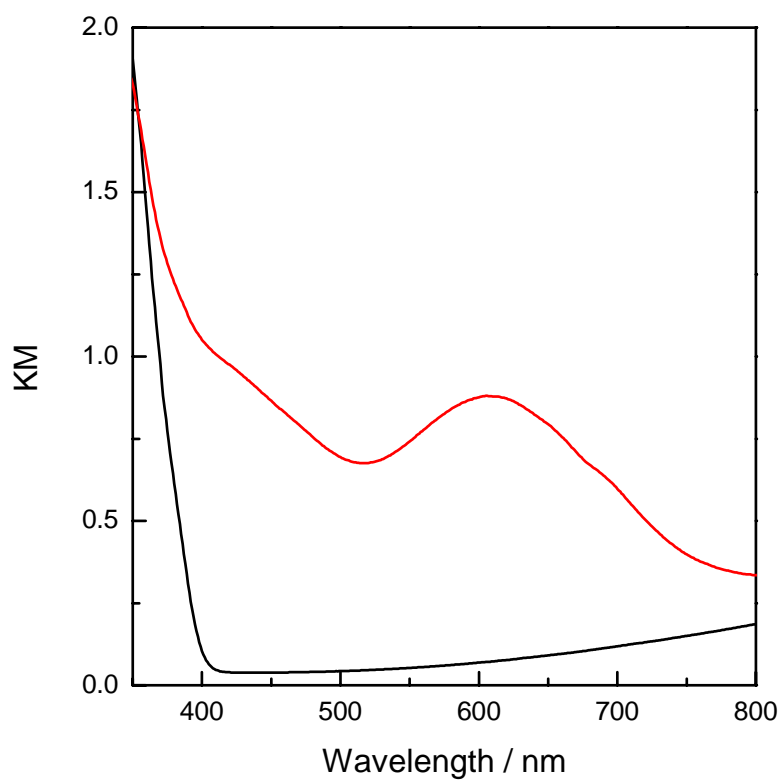


Figure 7-4 UV-visible diffuse reflection (DR) spectra of a TiO₂ electrode (black) and a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode (red). It was prepared by cathodic polarization in an aqueous Cr(NO₃)₃ solution (0.14 mol L⁻¹) at -0.7 V vs. SCE.

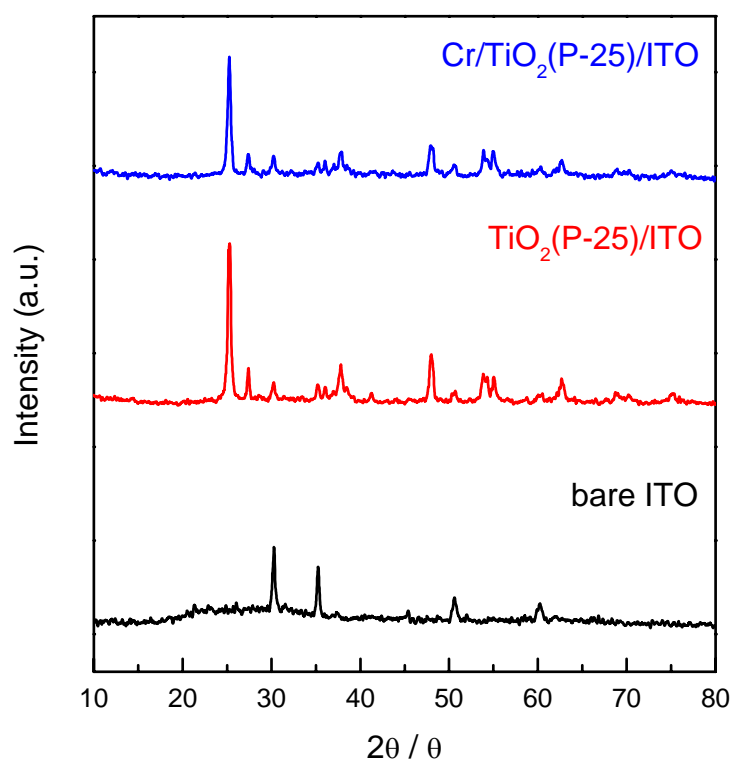


Figure 7-5 X-ray diffraction (XRD) patterns of a bare ITO electrode (black), a neat TiO_2 electrode (red) and a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode (blue).

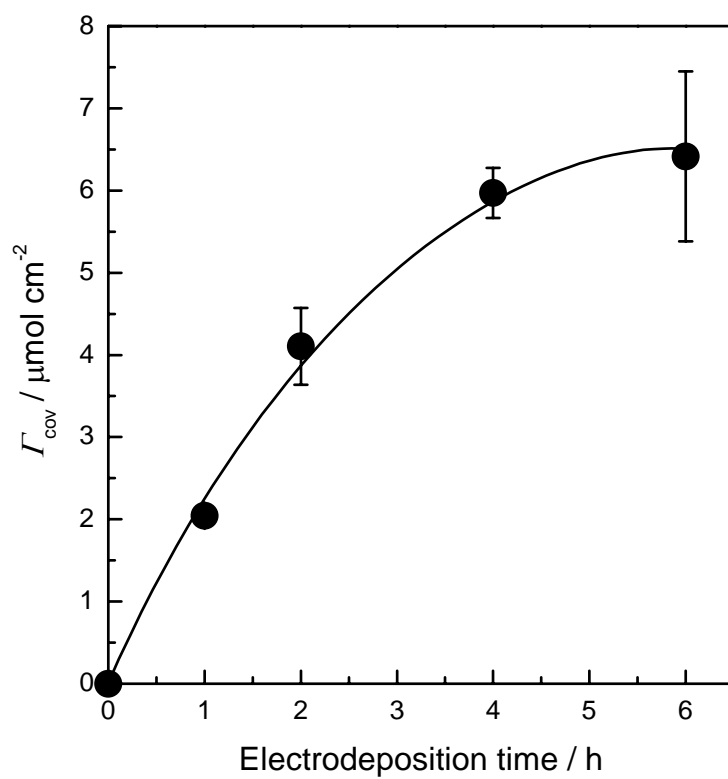


Figure 7-6 Plots of the coverage amount of electrodeposited polychromium-oxo compounds onto TiO_2 electrode (Γ_{cov}) vs. electrodeposition time at -0.7 V vs. SCE. Γ_{cov} was measured by ICP-MS technique.

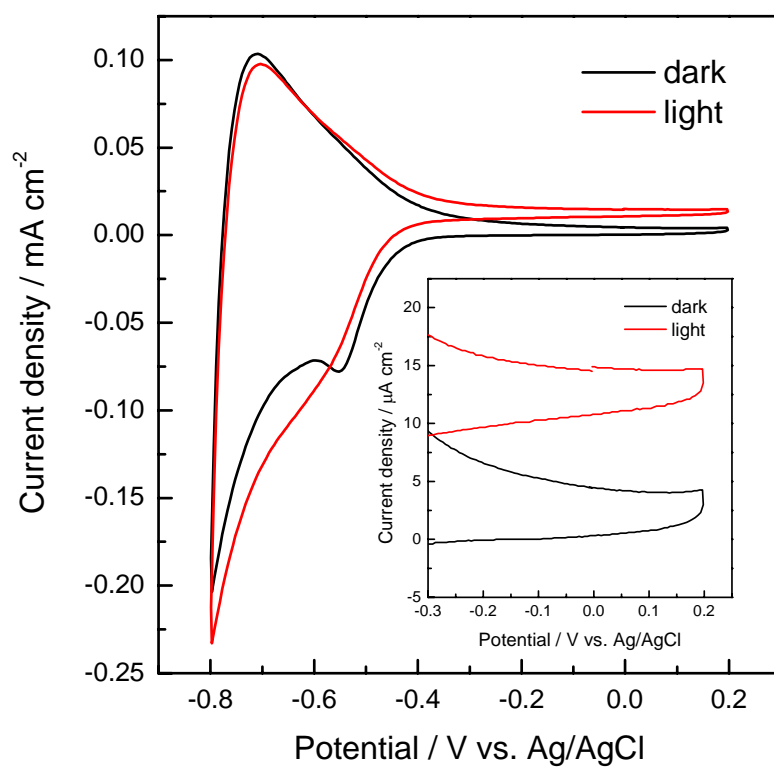


Figure 7-7 Cyclic voltammograms (CVs) of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer ($\text{pH} = 7.0$) under visible light irradiation ($\lambda > 420 \text{ nm}$, 100 mW cm^{-2}) at 50 mV s^{-1} .

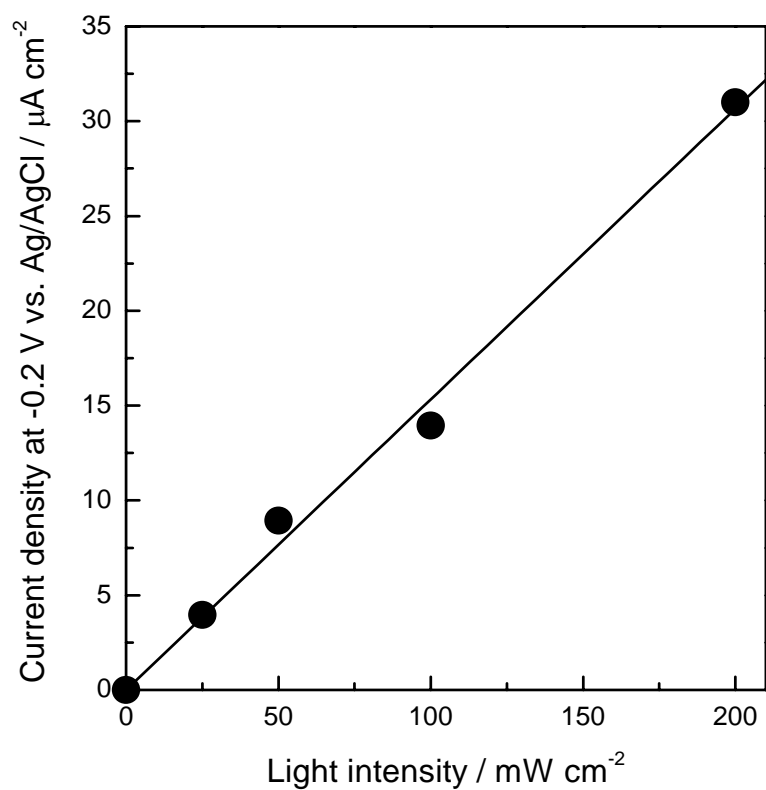


Figure 7-8 Plots of the photocurrent density at -0.2 V vs. Ag/AgCl vs. irradiated visible light intensity at the polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer (pH = 7.0) under visible light irradiation ($\lambda > 420$ nm).

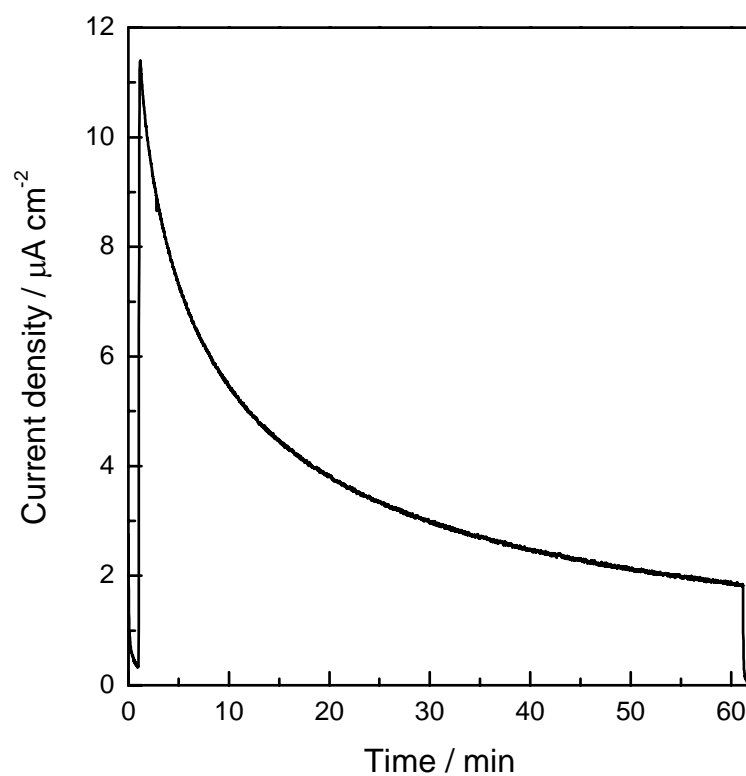


Figure 7-9 Current density–time curve in photoelectrolysis at -0.2 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer ($\text{pH} = 7.0$) using a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode under visible light irradiation ($\lambda > 420\text{ nm}$, 100 mW cm^{-2}).

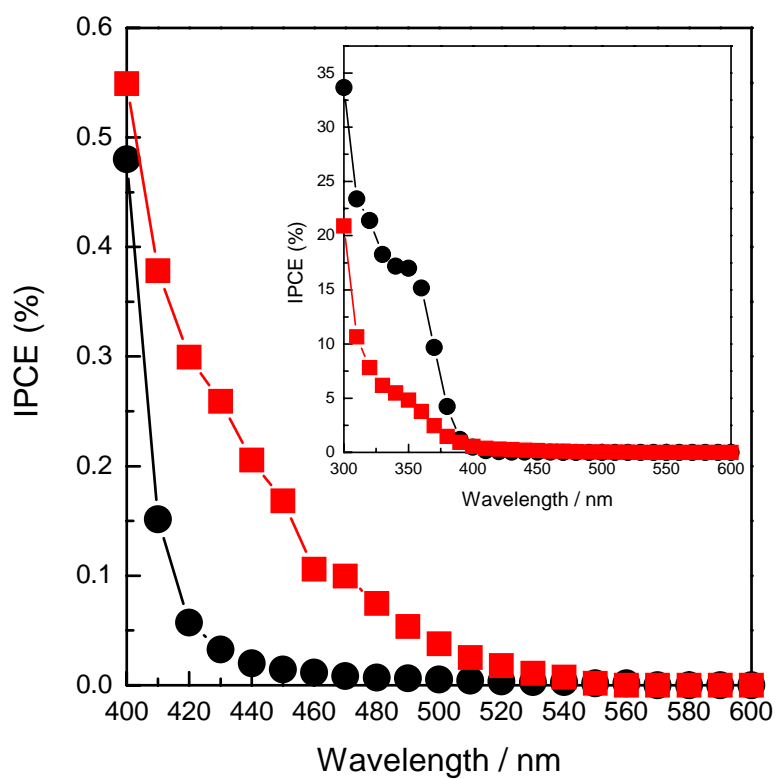


Figure 7-10 IPCE action spectra of the neat TiO₂ electrode (black) and polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode (red) as measured in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer (pH = 7.0)

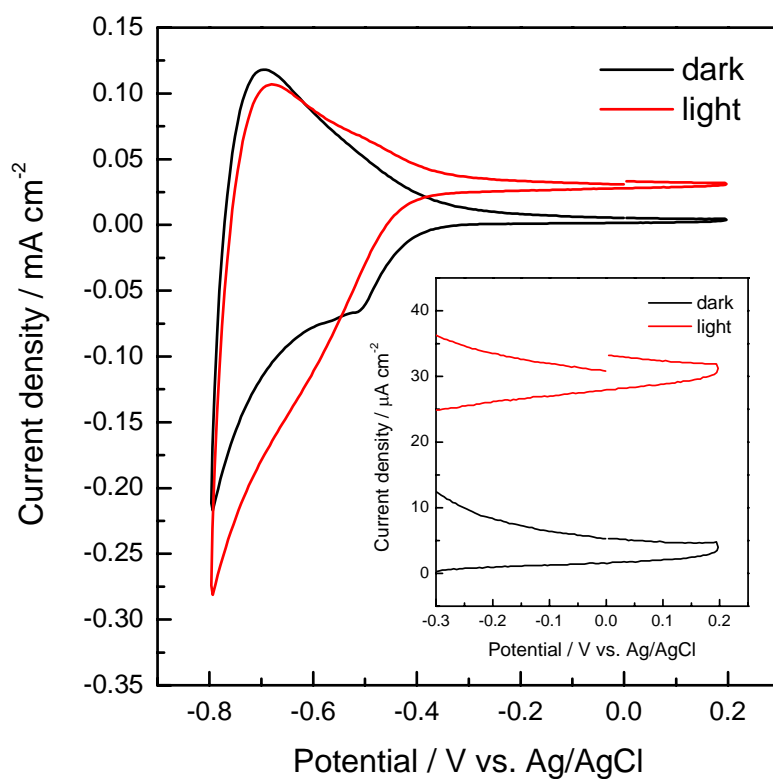


Figure 7-11 Cyclic voltammograms (CVs) of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO_2 electrode in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution ($\text{pH} = 7.0$) under monochromatic light irradiation (420 nm , 15.8 mW cm^{-2}).

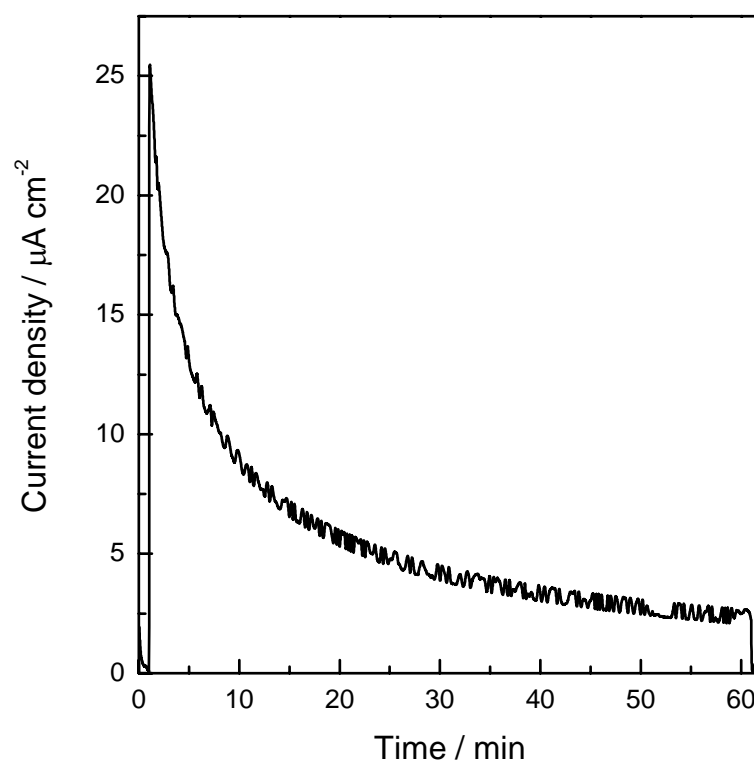


Figure 7-12 Current density–time curve in photoelectrolysis at -0.2 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer (pH = 7.0) using a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode under monochromatic light irradiation (420 nm, 15.8 mW cm⁻²).

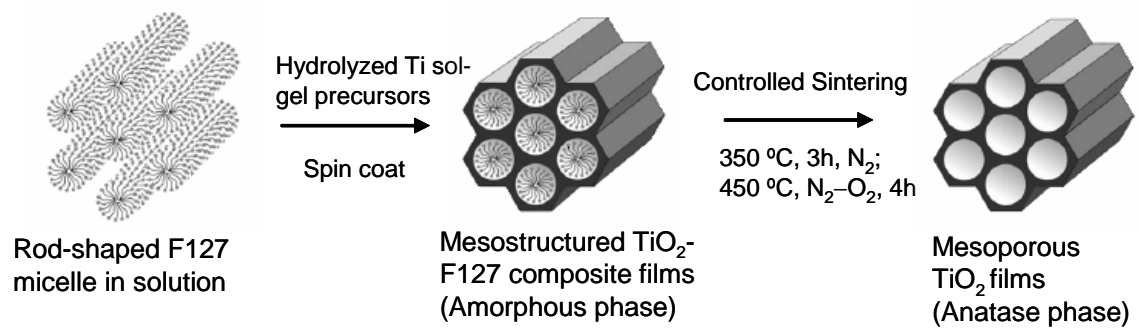


Figure 7-13 Schematic images of preparation of a mesostructured porous titanium dioxide (TiO_2) material.

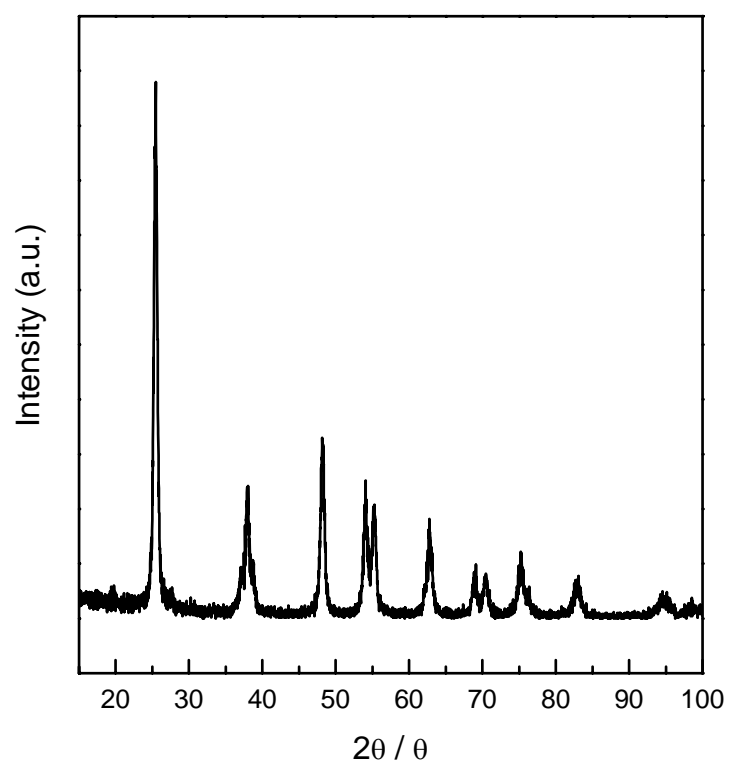
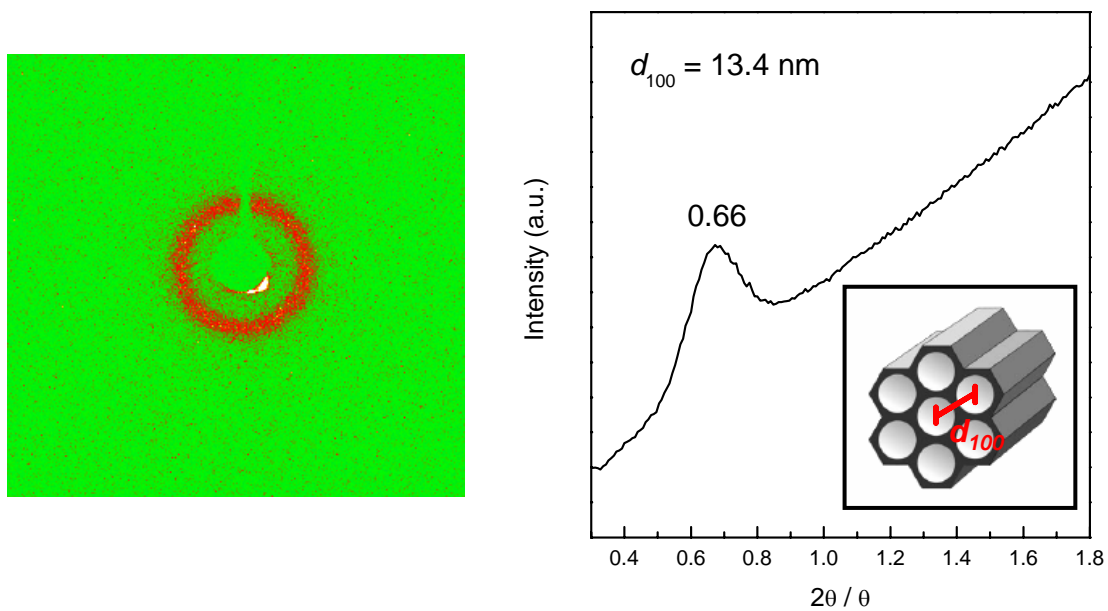


Figure 7-14 X-ray diffraction (XRD) patterns of a mesoporous-TiO₂ powder sintered at 450°C.

(a) As-made film



(b) Sintered at 300°C

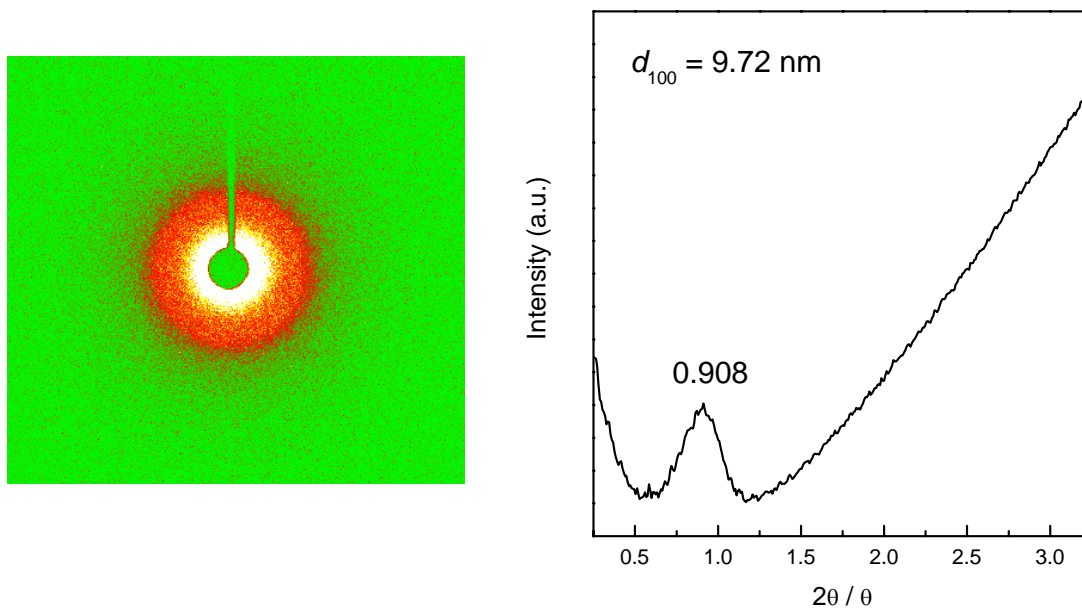
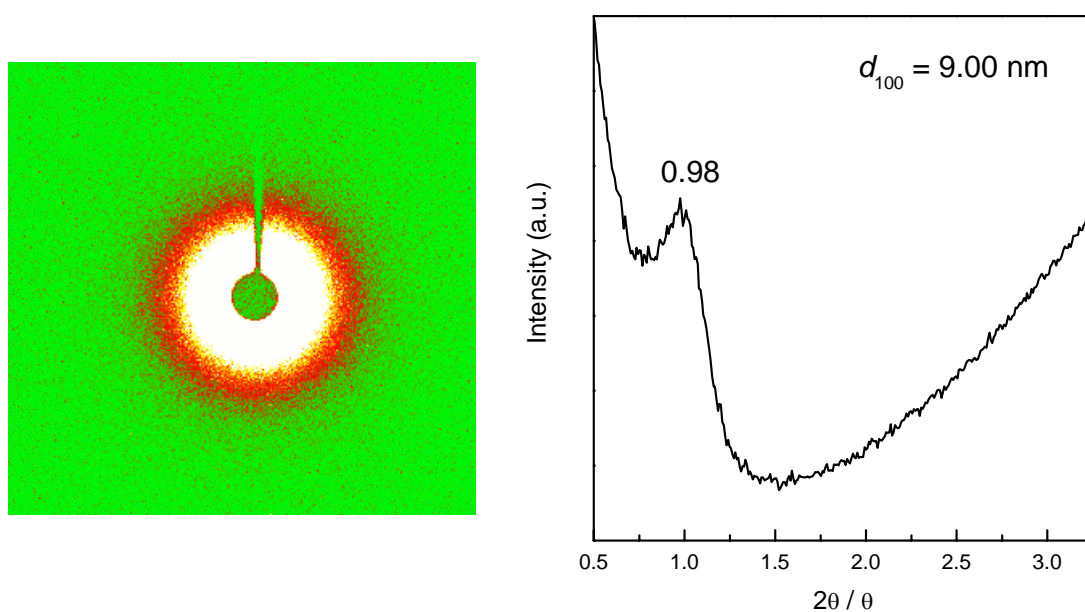


Figure 7-15 Small angle X-ray scattering (SAXS) patterns of a mesoporous- TiO_2 powder from (a) as-made film and followed by sintering at different temperature (b) 300°C, (c) 400°C and (d) 450°C.

(c) Sintered at 400°C



(d) Sintered at 450°C

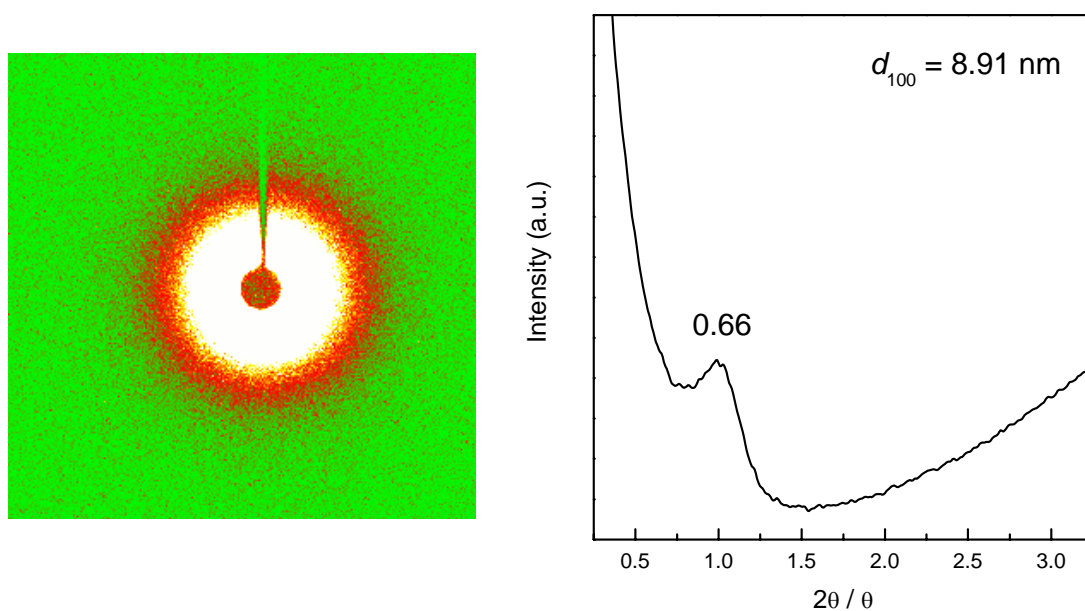


Figure 7-15 Small angle X-ray scattering (SAXS) patterns of a mesoporous-TiO₂ powder from (a) as-made film and followed by sintering at different temperature (b) 300°C, (c) 400°C and (d) 450°C.

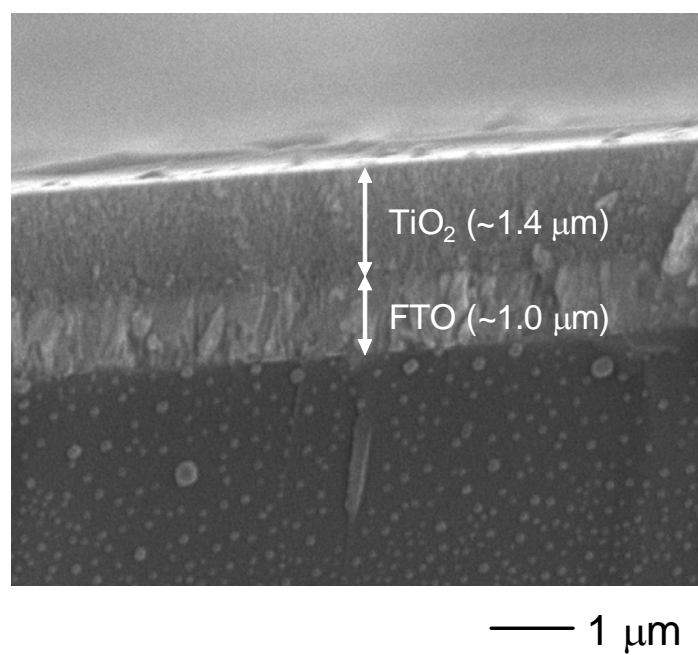


Figure 7-16 Cross-sectional SEM image of a mesoporous-TiO₂ electrode (x 12,000).

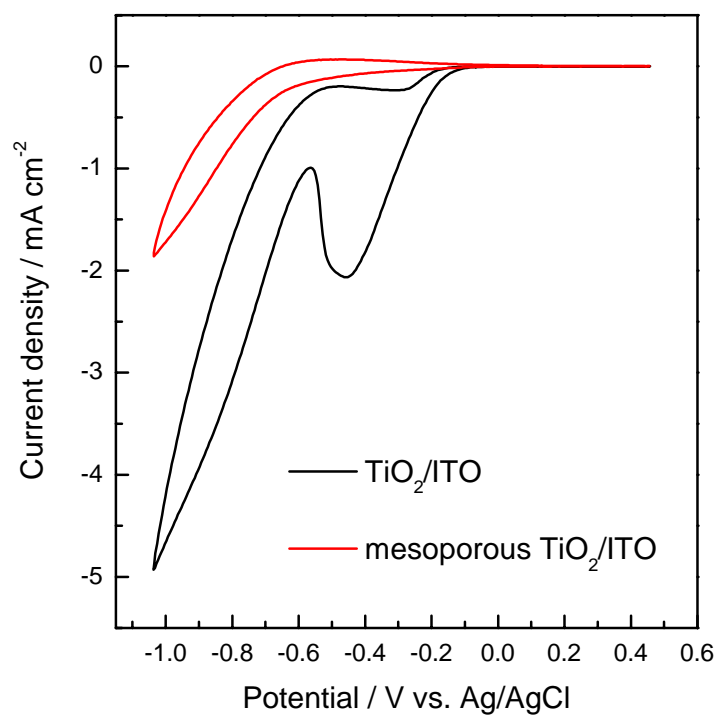


Figure 7-17 Cyclic voltammograms (CVs) of a TiO_2 electrode (black) and mesoporous- TiO_2 electrode (red) in a 14 mmol L^{-1} aqueous $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ solution at 50 mV s^{-1} .

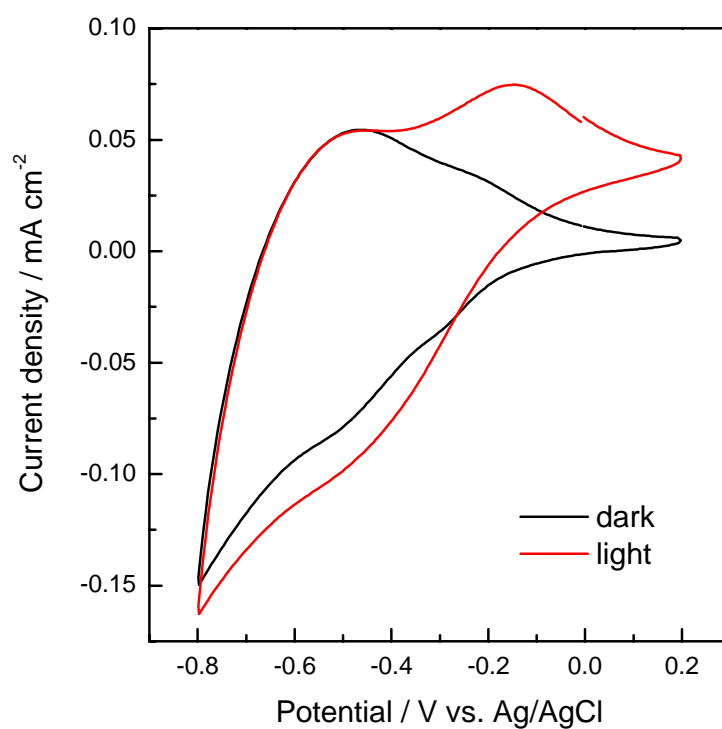


Figure 7-18 Cyclic voltammograms (CVs) of a polychromium-oxo-electrodeposited mesoporous-TiO₂ electrode in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer (pH = 7.0) under visible light irradiation ($\lambda > 420$ nm, 100 mW cm⁻²) at 50 mV s⁻¹.

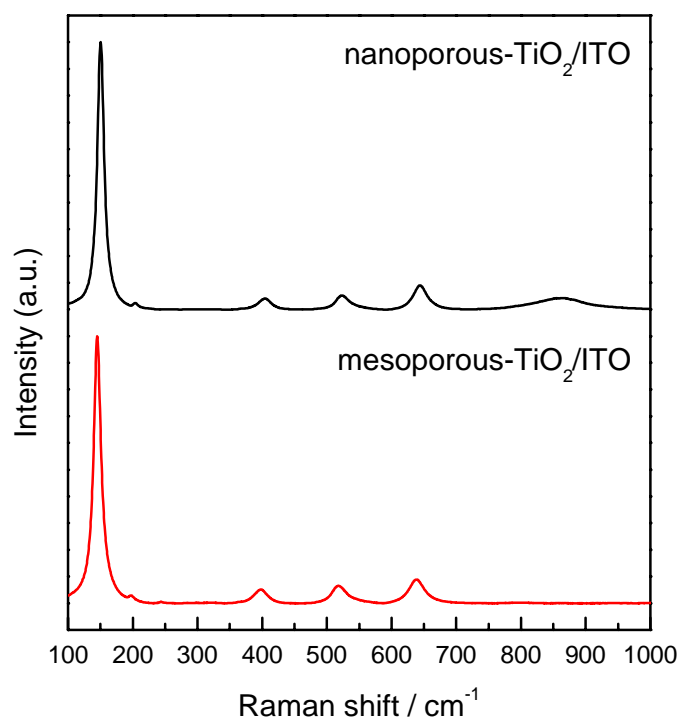


Figure 7-19 Raman spectra of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode using nanoporous-TiO₂ (black) and mesoporous-TiO₂ (red) electrode. They were prepared by cathodic polarization in a treated aqueous Cr(NO₃)₃ solution (14 mmol L⁻¹) at -0.7 V vs. SCE for 6 h.

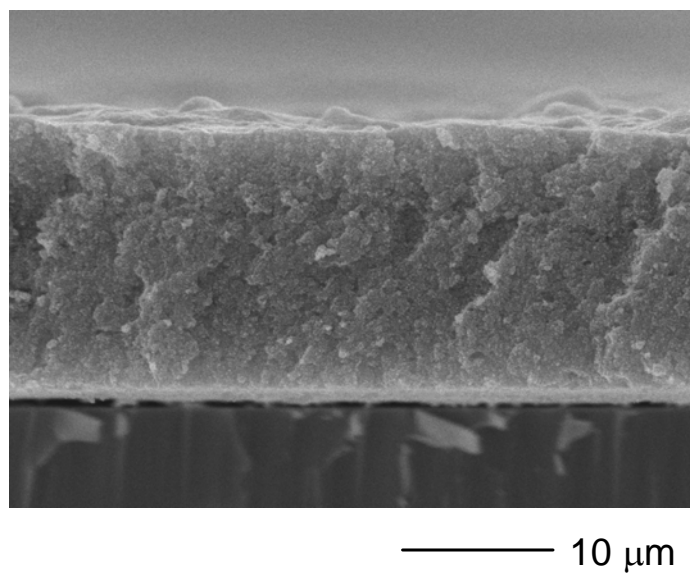


Figure 7-20 Cross-sectional SEM image of a rutile-TiO₂ electrode.

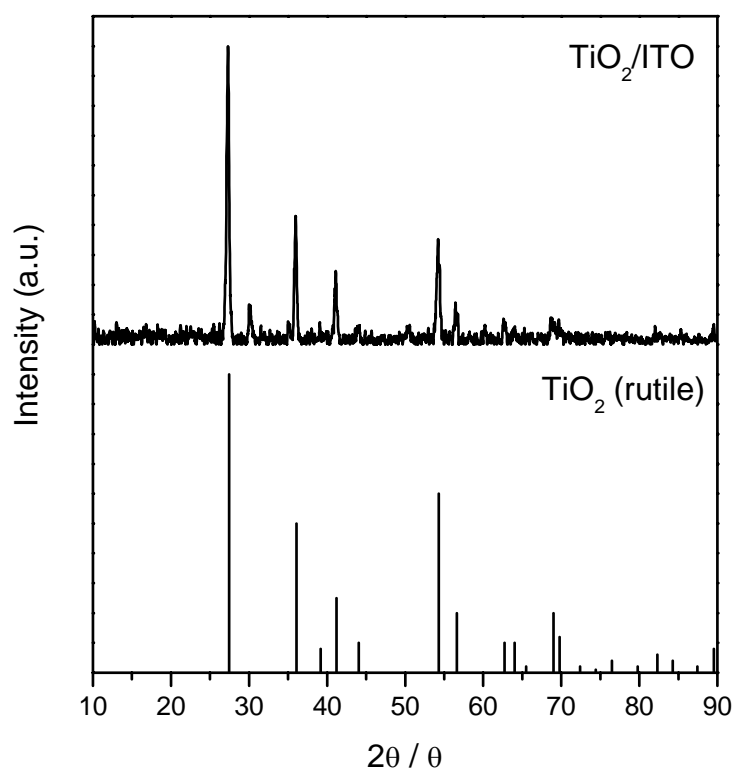


Figure 7-21 X-ray diffraction (XRD) patterns of a rutile- TiO_2 electrode.

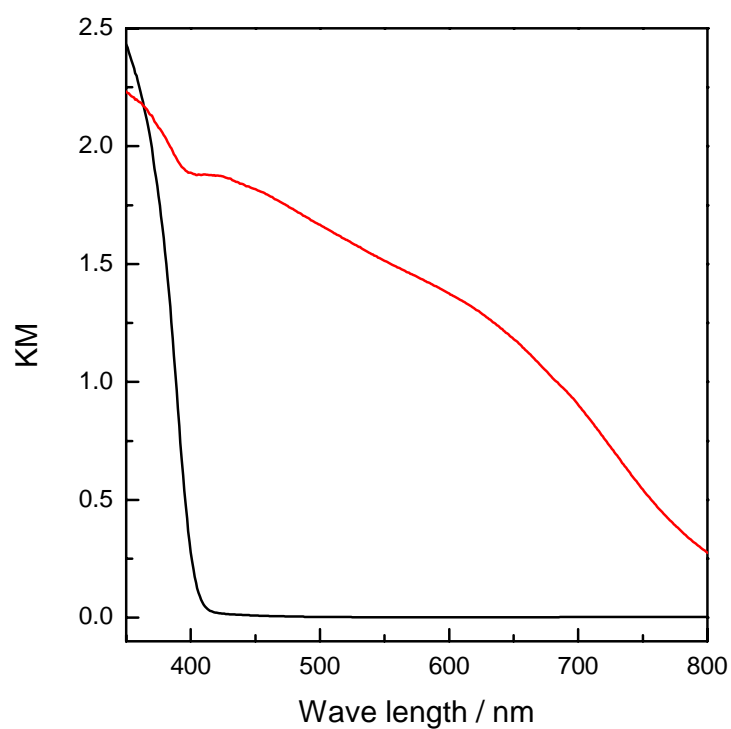


Figure 7-22 UV-visible diffuse reflection (DR) spectra of a rutile-TiO₂ electrode (black) and a polychromium-oxo-electrodeposited rutile-TiO₂ electrode (red). It was prepared by cathodic polarization in a treated aqueous Cr(NO₃)₃ solution (0.14 mol L⁻¹) at -0.7 V vs. SCE using a rutile-TiO₂ electrode.

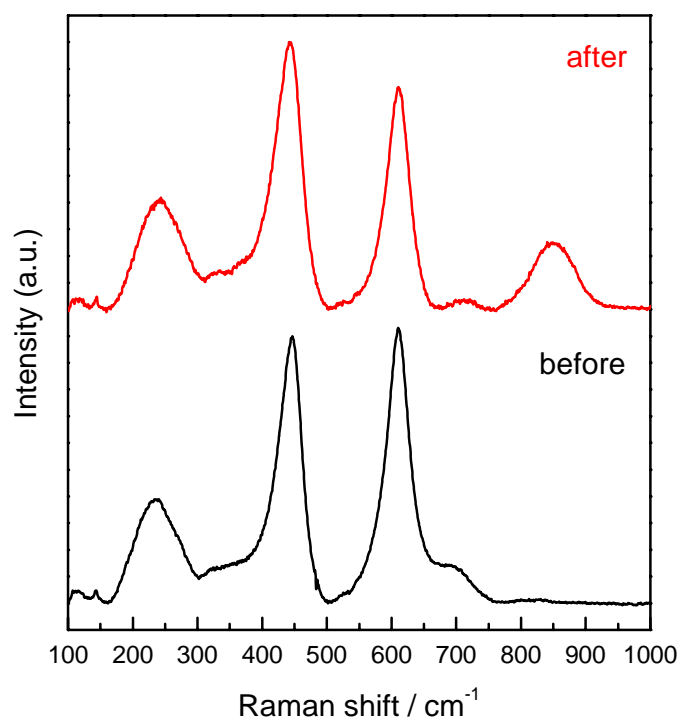


Figure 7-23 Raman spectra of a rutile-TiO₂ electrode surface (black) and a polychromium-oxo-electrodeposited rutile-TiO₂ electrode (red). It was prepared by cathodic polarization in the treated aqueous Cr(NO₃)₃ solution (0.14 mol L⁻¹) at -0.7 V vs. SCE for 6 h.

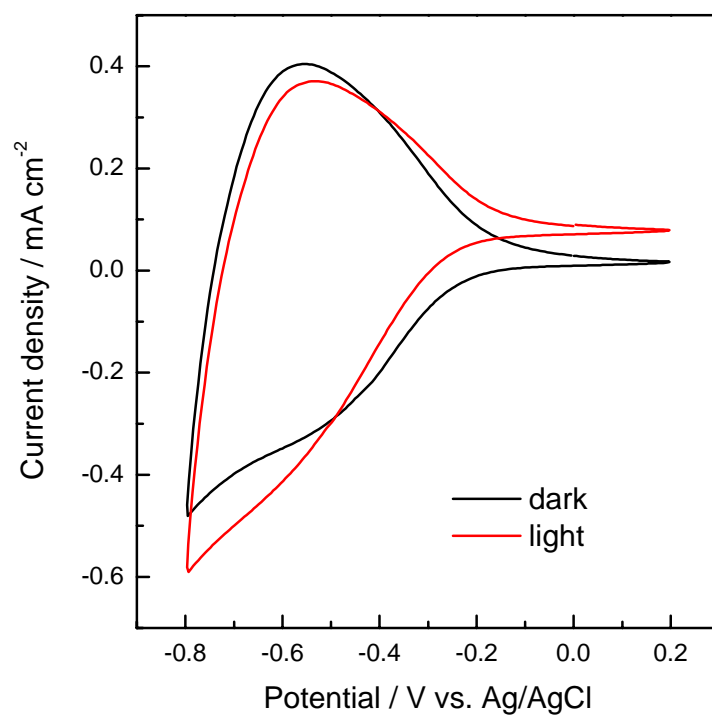


Figure 7-24 Cyclic voltammograms (CVs) of a polychromium-oxo-electrodeposited rutile-TiO₂ electrode in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution (pH = 7.0) under visible light irradiation ($\lambda > 420$ nm, 100 mW cm⁻²) at 50 mV s⁻¹.

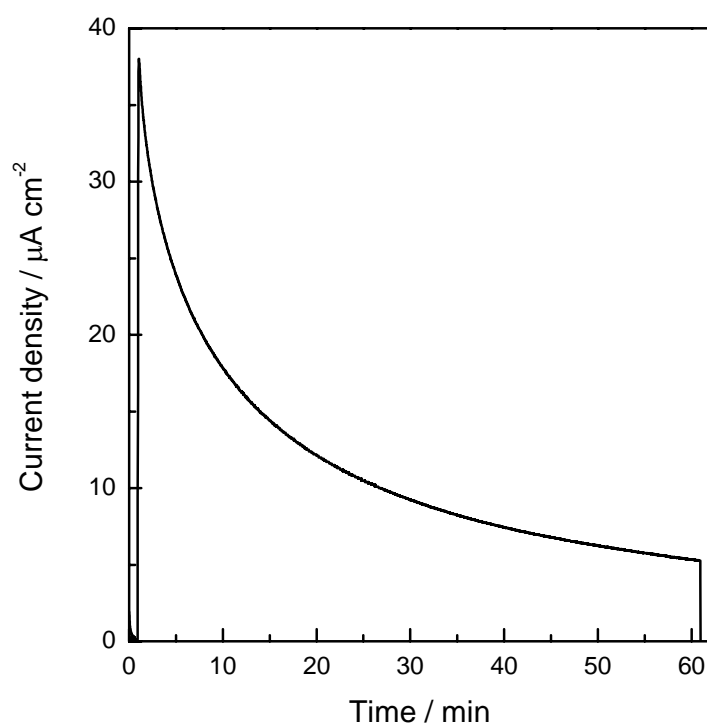


Figure 7-25 Current density–time curve in photoelectrolysis at -0.2 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer (pH = 7.0) using a polychromium-oxo-electrodeposited rutile- TiO_2 electrode visible light irradiation ($\lambda > 420 \text{ nm}$, 100 mW cm^{-2}).

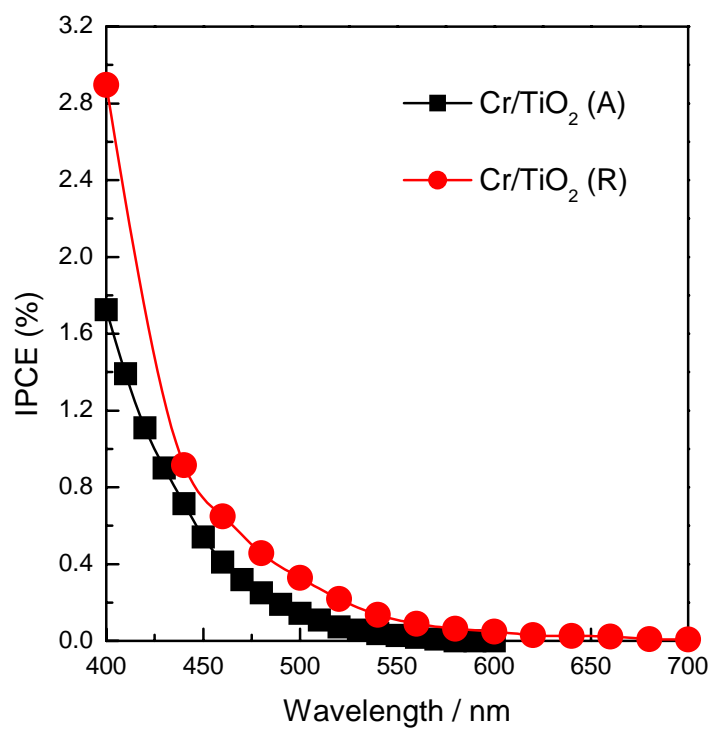


Figure 7-26 IPCE action spectra of the polychromium-oxo-electrodeposited anatase-TiO₂ (black) and rutile-TiO₂ (red) as measured in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer (pH = 7.0).

第 3 部

コバルトイオン吸着ナフイオン電極の作製
および水の電気化学的酸化に関する研究

第 8 章

コバルトイオン吸着ナフイオン電極の作製
および水の電気化学的酸化

第3部 コバルトイオン吸着ナフィオン電極の作製および水の電気化学的酸化に関する研究

第8章 コバルトイオン吸着ナフィオン電極の作製および水の電気化学的酸化

8.1 節 緒言

将来的なエネルギー供給システムとして人工光合成システムが注目されており、このシステムを構築するためには効率の良い水の酸化触媒(Water Oxidation Catalyst, WOC)の開発が非常に重要である。WOCの開発は均一系(homogeneous)、不均一系(heterogeneous)のどちらも多く行われている。不均一系のWOCは一般的に均一系よりもコストが低く、電極への応用が容易であるが、触媒表面が被毒や凝集することで活性が低下する傾向がある。粉末系の不均一系触媒として、Prof. Harriman らは酸化亜鉛(ZnO)や酸化チタン(TiO₂)などの金属酸化物半導体に酸化イリジウム(IrO₂)を担持した触媒¹を、Prof. Lin らはイリジウム(Ir)やルテニウム(Ru)錯体をドーブした金属有機構造体(Metal Organic Frameworks, MOF)²を当研究室では層状化合物であるカオリンに二核マンガン錯体を吸着させた触媒³を報告している。一方、電極系の不均一系触媒として、Prof. Meyer らはITO基板上にリン酸基を有するルテニウム錯体を吸着させた電極⁴を、Prof. Spiccia らはルテニウム色素を吸着した酸化チタン電極上にナフィオンを用いて cubane 型のマンガン錯体を担持させた電極⁵を、Prof. Nocera らはコバルトイオン(Co²⁺)を添加したリン酸溶液中で ITO 基板をアノード処理することで高活性な WOC(Co-Pi)が析出した電極⁶を報告した。

ナフィオン(Nafion)はスルホン酸基を有するペルフルオロポリマーであり、ペルフルオロスルホン酸膜の応用と同様に、その構造や特性について良く研究されており、燃料電池など多様なエレクトロニクスおよびエネルギー変換の分野で応用が期待されている。^{7,8} ナフィオンはポリテトラフルオロエチレンを主鎖、ペルフルオロカーボンを側鎖に有し、側鎖末端にプロトンなど(H⁺, Na⁺, K⁺ etc.)によって中性化したスルホン酸基を官能基として有する高分子である。ナフィオン膜はペルフルオロポリマーからなる疎水性ネットワーク領域と水分子やカ

ウンターカチオンを含んだ親水性イオンクラスター領域の 2 つの構造領域があることが知られており、隣接するイオンクラスターは溶媒、イオンおよびマス輸送チャンネルとして機能する。ナフイオン膜は側鎖末端のスルホン酸基を介したカチオン交換により溶液からカチオン性の分子およびイオンを容易に吸着可能であることから、それらの吸着は多くの機能性膜を得るために広く研究されている。⁹⁻¹⁴

本博士研究では、ナフイオン膜担持 ITO 電極を硝酸コバルト(II)水溶液中に浸漬するだけの簡単な方法で水の酸化触媒活性を有する電極を作製し、この電極の電気化学特性の評価に関する研究を行った。

8.2 節 実験

8.2.1 試薬・材料

- ・ナフイオン (5wt%)

シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・メタノール (特級, FW=32.04)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・硝酸コバルト(II)六水和物 (特級, FW = 291.03)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・酸化コバルト(II) (CoO , FW = 74.93)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・酸化コバルト (Co_3O_4 , FW = 240.8)

シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・リン酸二水素一カリウム (特級, FW = 136.09)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・リン酸水素二ナトリウム (特級, FW = 141.96)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・硝酸カリウム（特級, FW = 101.10）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・四ほう酸ナトリウム十水和物（特級, FW = 381.37）
関東化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・硝酸（特級, FW = 63.01, Assay 60~62%）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・水酸化ナトリウム（特級, FW = 40.00）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・塩化カリウム（特級, FW = 101.10）
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・ITO（Indium Tin Oxide）ガラス（導電性ガラス、シート抵抗率 $> 10 \Omega/\square$ ）
AGC ファブリテック株式会社から購入したものを適当な大きさに切断し、水、アセトンを用いて洗浄したものをを用いた。
- ・導線
タケショー科学株式会社から購入したものを適当な長さに切断し、用いた。
- ・導電性銀エポキシ接着剤（ドータイト 導電性ペースト）
藤倉化成株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・絶縁性エポキシ系強力接着剤（アラルダイト ラピッド 急速硬化タイプ）
昭和高分子株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・テフロンシールテープ
日本バルカー株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・白金線
株式会社ニラコから購入したものを適当な長さに切断し、用いた。
- ・銀線
株式会社ニラコから購入したものを適当な長さに切断し、用いた。
- ・超純水（ミリ Q 水）
日本ミリポア株式会社 DIRECT-Q 3UC で作製したものをを用いた。

8.2.2 ナフイオン膜担持電極の作製

水およびアセトンを用いて洗浄した ITO 基板上にメタノールで希釈した 2.5 wt% ナフイオン溶液(10 μL)をドロップキャストし、60°C の蒸気浴（スチームバス）上でゆっくりと乾燥させることで、ナフイオン膜担持電極を作製した。

8.2.3 コバルトイオン吸着ナフイオン電極の作製

作製したナフイオン膜担持電極を超純水中に浸漬させることで膨潤させた後、この電極を 0.1 mol L⁻¹ の硝酸コバルト[Co(NO₃)₃]水溶液中に 12 時間浸漬した。浸漬後、電極を取り出し、超純水で十分に洗浄し、風乾させたものをサンプル (Co²⁺/Nafion/ITO) とした。

8.2.4 測定方法

・サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定

作製した Co²⁺/Nafion/ITO を作用電極 (working electrode, WE)、白金線を対電極 (counter electrode, CE)、銀/塩化銀電極 (Ag/AgCl) を参照電極 (reference electrode, RE) にそれぞれ用い、電解質水溶液に 0.1 mol L⁻¹ リン酸緩衝溶液 (phosphate buffer solution, KH₂PO₄ + Na₂HPO₄) や 0.1 mol L⁻¹ 硝酸カリウム溶液などを用いて二室型三極式セルを組んだ。このセル内をアルゴン (Ar) バブリングにより 30 分間脱気した後、セルを電気化学計測装置 (北斗電気株式会社、HZ-3000) と接続し、CV 測定を行った。基本的な測定として、電位の掃引範囲は 0 ~ 1.5 V vs. Ag/AgCl で、掃引速度は 50 mV s⁻¹ で行った。

・定電位電気分解

CV 測定と同様に Co²⁺/Nafion/ITO を WE、白金線を CE、Ag/AgCl を RE にそれぞれ用い、電解質水溶液に 0.1 mol L⁻¹ リン酸緩衝溶液 (phosphate buffer solution, KH₂PO₄ + Na₂HPO₄) や 0.1 mol L⁻¹ 硝酸カリウム溶液などを用いて二室

型三極式セルを組んだ。このセル内を Ar バブリングにより 30 分間脱気した後、セルを電気化学計測装置（北斗電工株式会社、HZ-3000）と接続した。その後、1.4 V vs. Ag/AgCl の定電位を印加し、1 時間定電位電気分解を行った。

- ・光学式酸素センサーによるセル中の *in situ* 酸素量測定

水の定電位電気分解を行った際のセル中（WE 側）の酸素発生量の *in situ* 測定はオーシャン옵ティクス社の NeoFox (光学式酸素センサー) を用いて行った。検量線は空気とアルゴン (Ar) 雰囲気下の 2 点で作成した。

- ・ガスクロマトグラフ (GC) 測定

前述の定電位電気分解により発生した酸素および水素を定量するためにガスクロマトグラフ（島津製作所、GC-8A）を用いた（キャリアガス, Ar; 5Å モレキュラーシーブスカラム）。ガスタイトシリンジ（HAMILTON）を用いてセル内の上部の気相（ヘッドスペース）を 90 μ L 採取し、これをガスクロマトグラフで分析し、気相中に含まれる酸素および水素の体積を求めた。得られた結果より、酸素および水素発生におけるファラデー効率 (F.E._{O₂}, F.E._{H₂}) を算出した。それぞれのファラデー効率の算出方法は式 2-10 を参照。

- ・エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 測定

走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社, JSM-6510LV）に付属しているエネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 測定装置（日本電子株式会社, JED-2300）を用いてナフィオン電極および Co²⁺/Nafion/ITO 表面の測定を行った。測定の際、Working Distance (WD) は必ず 10 mm で行った。

- ・ラマン分光スペクトル測定

Co²⁺/Nafion/ITO や酸化コバルトなどのラマン分光スペクトルの測定は株式会社堀場製作所の顕微レーザーラマン分光装置 (LabRAM HR) を用いて行った。励起波長は 532 nm の YAG レーザーを、キャリブレーション用の基準試料はシリコンウエハーを用いた (520.7 cm⁻¹)。

8.3 節 結果および考察

8.3.1 Co^{2+} /Nafion/ITO の電気化学特性

ナフィオン電極を 0.1 mol L^{-1} 硝酸コバルト(II) 水溶液中に浸漬するだけの簡単な手法で作製したコバルトイオン吸着ナフィオン電極(Co^{2+} /Nafion/ITO)を用いて、 0.1 mol L^{-1} リン酸バッファ(pH = 7.0)中でサイクリックボルタモグラム(CV)を測定した(Figure 8-1)。その結果、ITO 電極やナフィオン電極では殆どアノード電流は見られなかったが、コバルトイオンを吸着させた Co^{2+} /Nafion/ITO では、 $1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近から水の酸化に基づくアノード電流の立ち上がりが見られ、 1.5 V で約 1.0 mA cm^{-2} に達した。この立ち上がりの電位を式 2-9 を用いて可逆水素電極(RHE)に換算すると、約 1.6 V vs. RHE となり、水の酸化の理論電位 1.23 V vs. RHE より 0.4 V 程高い電位で水の酸化が生じることが示唆された。

続いて、この Co^{2+} /Nafion/ITO を用いて水の定電位電気分解を行った。 0.1 mol L^{-1} リン酸バッファ(pH = 7.0)中、 $1.4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の定電位を印加することで水の定電位電気分解を行った。その時の時間電流曲線を Figure 8-2 に示す。定電位印加直後、 0.44 mA cm^{-2} のアノード電流が生じたが、直ちに減少し、10 分後には 16%の 0.07 mA cm^{-2} まで減少した。更に定電位電気分解を続けたところ、1 時間後、11%の 0.05 mA cm^{-2} まで減少した。これと同時に系内の酸素発生量を光学式酸素センサーを用いて経時的に測定したところ、アノード電流より算出された理論値に近い量の酸素が発生していることが示された(Figure 8-3)。1 時間後、セル中の気相を GC 分析した結果、WE 側から酸素、CE 側から水素の発生が確認された。1 時間の定電位電気分解により生成した酸素量は $0.54 \text{ } \mu\text{mol}$ で、酸素発生におけるファラデー効率(F.E._{O₂})は 90.7%であった(Table 8-1)。

これらの結果から、ナフィオン電極を 0.1 mol L^{-1} 硝酸コバルト(II) 水溶液中に浸漬するだけの簡単な手法で水の酸化触媒活性を有する電極を作製することが出来ることが示された。この電極と Prof. Nocera らが報告した Co-Pi と比較したところ、アノード電流値は Co-Pi が高いものの、アノード電流の立ち上がりはほぼ同程度であることが示された (Figure 8-4)。

電解質溶液としてリン酸バッファの代わりに 0.1 mol L^{-1} 硫酸ナトリウム水溶液($\text{pH} = 7.0$)、 0.1 mol L^{-1} 硝酸カリウム水溶液($\text{pH} = 7.0$)および 0.1 mol L^{-1} 四ほう酸ナトリウム水溶液($\text{pH} = 7.0$)を用いて CV 測定を行った結果を Figure 8-5 ~ 7 に示す。その結果、いずれの場合においても水の酸化に基づくアノード電流の立ち上がりが見られた。しかしながら、 $1.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ におけるアノード電流値は、硫酸ナトリウムが約 0.16 mA cm^{-2} 、硝酸カリウムが 0.22 mA cm^{-2} 、四ほう酸ナトリウムが 0.08 mA cm^{-2} とリン酸バッファ (約 1.0 mA cm^{-2}) よりも低い値であったことから、リン酸が存在することでコバルトの触媒反応がより早く進行すると考えられる。また、四ほう酸ナトリウム水溶液の場合(Figure 8-7)、水の酸化由来のアノード電流の立ち上がりの前にショルダーピークが見られた。これは電解質溶液中のコバルトイオンの酸化波であると思われ、コバルトイオンが酸化されることで、活性種が生成し、水の酸化触媒活性が生じると考えられる。

8.3.2 Co^{2+} /Nafion/ITO の電気化学特性の pH 依存性

電解質溶液である 0.1 mol L^{-1} リン酸バッファ溶液の pH を硝酸および水酸化ナトリウムを用いて変化させ、 Co^{2+} /Nafion/ITO を用いて CV 測定を行った。結果を Figure 8-8 に示す。pH が酸性側からアルカリ性側に上昇すると、アノード電流の立ち上がり電位が低下し、 $1.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ におけるアノード電流値の上昇が見られた。この電位を RHE に換算したものを Figure 8-9 に示す。その結果、ほとんどの条件でほぼ同じ電位からアノード電流の立ち上がり見られた。しかしながら、 $\text{pH} = 12.1$ のアルカリ条件下のみ、コバルトの酸化還元波と思われるピークが複数見られた。また、CV 掃引することで電極の色が無色から深緑色への変化が見られた。未処理の ITO 電極を用いて、同様の検討を行ったところ、pH が 11 以上になると水の酸化に基づくと思われるアノード電流の立ち上がりが見られた(Figure 8-10)。触媒を用いない ITO 基板のみで、これが水の酸化触媒として作用するという報告例は今までにない。この ITO 基板の水の酸化触媒活性の機構についての詳細な検討は今後行う予定である。

8.3.3 Co^{2+} /Nafion/ITO のアノード処理

前項目で述べたように、 $\text{pH} = 12$ のアルカリ条件下で Co^{2+} /Nafion/ITO を用いて CV 掃引を行った電極の色が無色から深緑色に変化する様子が観察された。続いて、この電極の色変化についての検討を行った。 $\text{pH} = 12$ の 0.1 mol L^{-1} リン酸バッファ溶液中で Co^{2+} /Nafion/ITO を用いて繰り返し CV 掃引を行った(Figure 8-11)。その結果、CV の掃引回数が増えるにつれて 1.0 V 以上におけるアノード電流値の上昇が見られた(Figure 8-12)。また、電極の色変化はアノード掃引時のみに見られた (アノード処理)。この時の変化の様子を Figure 8-13 に示す。電極全体の色が深緑色になるとアノード電流値の上昇が見られなくなった。これらの結果から、 $\text{pH} = 12$ のアルカリ条件下で Co^{2+} /Nafion/ITO をアノード処理することで深緑色のコバルト種が生成し、アノード電流値が上昇したと考えられる。

このアノード処理を行った Co^{2+} /Nafion/ITO を用いて電気化学特性測定を行った。CV 測定を行い、アノード処理前後の電極を比較したものを Figure 8-14 に示す。その結果、アノード処理することで、アノード電流の立ち上がり電位が低下し、 $1.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ における電流値は約 2 倍の 2.0 mA cm^{-2} まで向上した。電解質溶液として 0.1 mol L^{-1} 硝酸カリウム水溶液($\text{pH} = 7.0$)を用い、アノード処理した Co^{2+} /Nafion/ITO の CV 測定したところ、4 倍以上のアノード電流の上昇が見られた (Figure 8-15)。これらの結果から、 $\text{pH} = 12$ のリン酸バッファ溶液中で Co^{2+} /Nafion/ITO をアノード処理することでナフィオン膜中に新たなコバルト種が生成し、これが高活性な水の酸化触媒として作用することが示された。

続いて、アノード処理を行った Co^{2+} /Nafion/ITO を用いて水の定電位電気分解を行った。 0.1 mol L^{-1} 硝酸カリウム水溶液($\text{pH} = 7.0$)中、 $1.4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の定電位を印加することで水の定電位電気分解を行った。その時の時間電流曲線を Figure 8-16 に示す。定電位印加直後、 0.16 mA cm^{-2} のアノード電流が生じたが、直ちに減少し、1 時間後に 16% の 0.026 mA cm^{-2} まで減少した。1 時間後、セル中の気相を GC 分析した結果、WE 側から酸素、CE 側から水素の発生が確認された。1 時間の定電位電気分解により生成した酸素量は $0.21 \text{ } \mu\text{mol}$ で、酸素発生におけるファラデー効率(F.E._{O₂})は 67.2%であった(Table 8-2)。

8.3.4 アノード処理した Co^{2+} /Nafion/ITO のキャラクタリゼーション

アノード処理した Co^{2+} /Nafion/ITO のキャラクタリゼーションとしてラマン分光スペクトル測定を行った。Figure 8-17 にアノード処理前後の Co^{2+} /Nafion/ITO のラマン分光スペクトルを、Figure 8-18 に比較として酸化コバルト(CoO , Co_3O_4)、および硝酸コバルト [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$] のラマン分光スペクトルを示す。双方を比較したところ、アノード処理前はコバルト種が硝酸イオン(II)と一致し、アノード処理後は 2 価、3 価、3 価の酸化コバルト(Co_3O_4)とほぼ一致した。これらの結果から pH = 12 のリン酸バッファー溶液中で Co^{2+} /Nafion/ITO をアノード処理することで、 Co_3O_4 の様なコバルト種が生成し、これが水の酸化触媒として作用していると考えられる。

8.4 節 結言

ナフィオン膜担持 ITO 電極を硝酸コバルト(II)水溶液中に浸漬するだけの非常に簡単な手法でコバルトイオン吸着ナフィオン担持 ITO 電極 (Co^{2+} /Nafion/ITO) 電極を作製した。0.1 mol L⁻¹ リン酸バッファー (pH = 7.0) 中で Co^{2+} /Nafion/ITO を用いて定電位電解 (1.4 V vs. Ag/AgCl) した結果、高いファラデー効率 (90%以上) で酸素発生が見られた。塩基性のリン酸バッファー中でアノード処理を行うと、電極表面が深緑色に変化し、アノード電流の向上および立ち上がり電位の低下が見られた。これは塩基性条件下でアノード処理することで Co_3O_4 の様なコバルト種が生成し、これが活性な水の酸化触媒として作用していると思われる。

参考文献

- 1) Harriman, A.; Pickering, I. J.; Thomas, J. M.; Christensen, P. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1998**, *84*, 2795-2806.
- 2) Wang, C.; Xie, Z.; deKrafft, K. E.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13445-13454.
- 3) Yagi, M.; Narita, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8084-8085.
- 4) Liu, F.; Cardolaccia, T.; Hornstein, B. J.; Schoonover, J. R.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2446-2447.
- 5) Brimblecombe, R.; Koo, A.; Dismukes, C.; Swiegers, G. F.; Spiccia, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2892-2894.
- 6) Kanan, M. W.; Nocera, D. G. *Science* **2008**, *321*, 1072-1074.
- 7) Heitner-Wirguin, C. *J. Membr. Sci.* **1996**, *120*, 1-33.
- 8) Mauritz, K. A.; Moore, R. B. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4535-4586.
- 9) Yagi, M.; Kaneko, M. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *199*, 143-188.
- 10) Yagi, M.; Sato, T. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4975-4981.
- 11) Yagi, M.; Takahashi, M.; Teraguchi, M.; Kaneko, T.; Aoki, T. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12662-12667.
- 12) Yagi, M.; Kaneko, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 21-35.
- 13) Yagi, M.; Kinoshita, K.; Kaneko, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11098-11100.
- 14) Yagi, M.; Kinoshita, K.; Kaneko, M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3957-3960.

Table 8-1 Summary of data in electrolysis using a Co^{2+} /Nafion/ITO electrode in 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution (pH = 7.0).

Charge / C	O_2 / μmol	F.E. $_{\text{O}_2}$ (%)	H_2 / μmol	F.E. $_{\text{H}_2}$ (%)
0.23	0.54	90.7	0.81	68.5

Summary of data in electrochemical water oxidation using a Co^{2+} /Nafion/ITO electrode as a working electrode with cobalt ions (Co^{2+}) for 1 hour. Potentiostatic electrolysis carried out at 1.4 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$).

Table 8-2 Summary of data in electrolysis using a Co^{2+} /Nafion/ITO electrode after anodic treatment in 0.1 mol L^{-1} potassium nitrate (KNO_3) aqueous solution ($\text{pH} = 7.0$).

Charge / C	O_2 / μmol	F.E. $_{\text{O}_2}$ (%)	H_2 / μmol	F.E. $_{\text{H}_2}$ (%)
0.12	0.21	67.2	0.42	67.3

Summary of data in electrochemical water oxidation using a Co^{2+} /Nafion/ITO electrode after anodic treatment as a working electrode with cobalt ions (Co^{2+}) for 1 hour. Potentiostatic electrolysis carried out at 1.4 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L^{-1} potassium nitrate (KNO_3) aqueous solution ($\text{pH} = 7.0$).

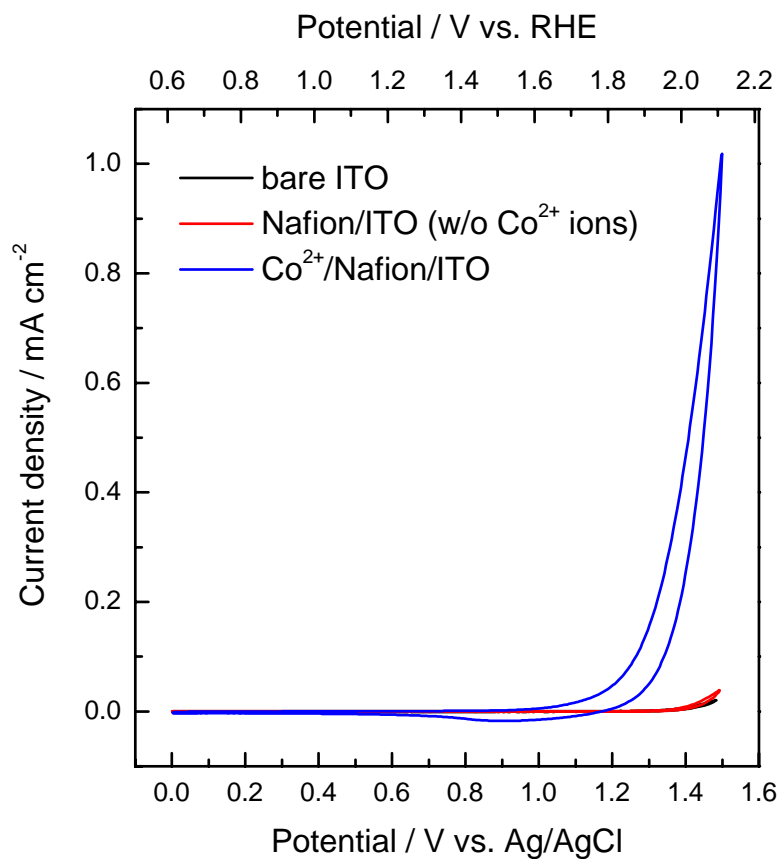


Figure 8-1 Cyclic voltammograms (CVs) of a Co²⁺/Nafion/ITO in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution (pH = 7.0). The black, red and blue lines are bare ITO, Nafion/ITO (without Co²⁺ ions) and Co²⁺/Nafion/ITO, respectively.

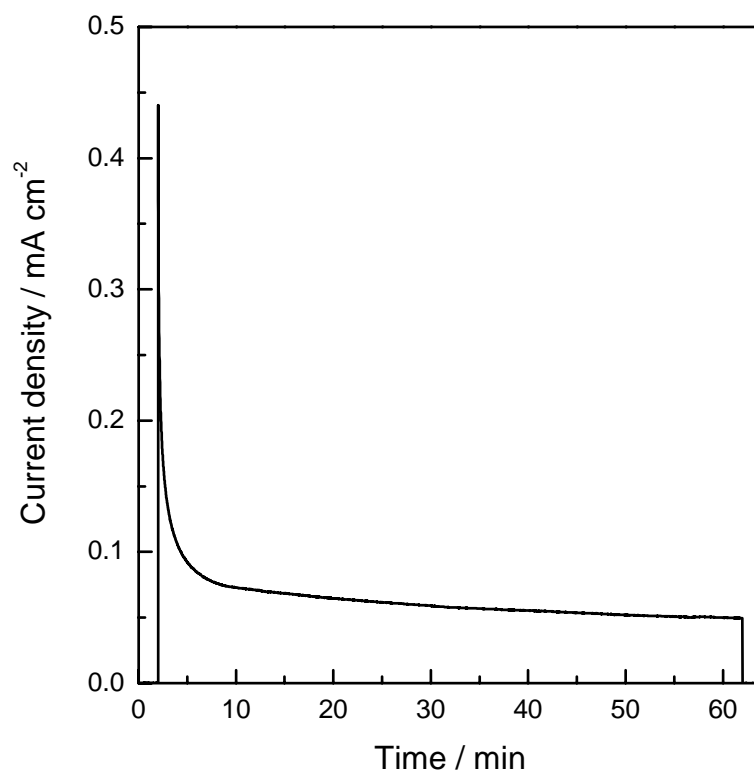


Figure 8-2 Current density-time curve in electrolysis at 1.4 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L-1 phosphate buffer solution (pH = 7.0) using a Co²⁺/Nafion/ITO electrode.

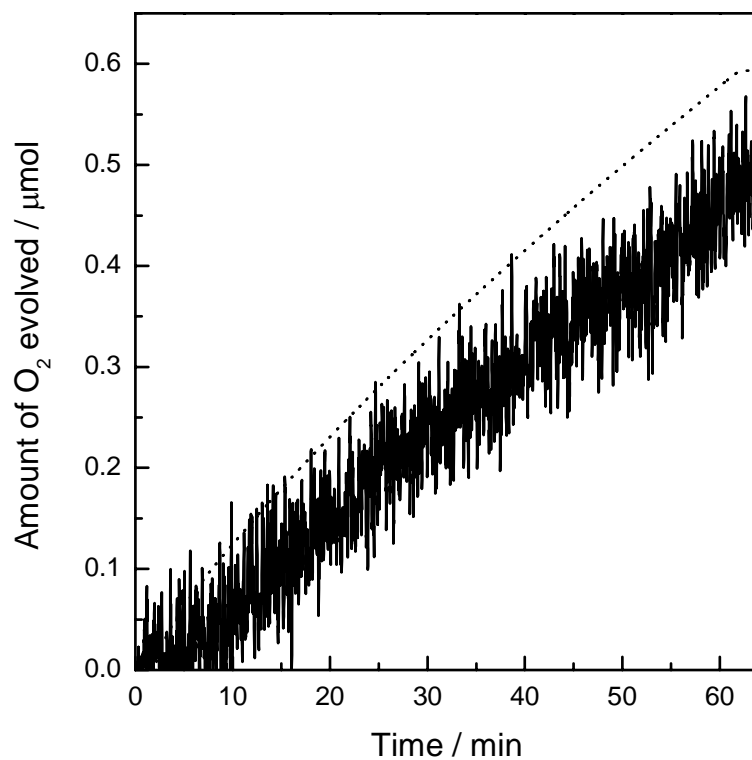


Figure 8-3 O₂ evolution over Co²⁺/Nafion/ITO electrode in a 0.1 mol L⁻¹ of a phosphate buffer solution (pH = 7.0) with applied potential of 1.4 V vs. Ag/AgCl. The dotted line denotes theoretic amount of O₂ determined using the current densities and time in Figure 8-2.

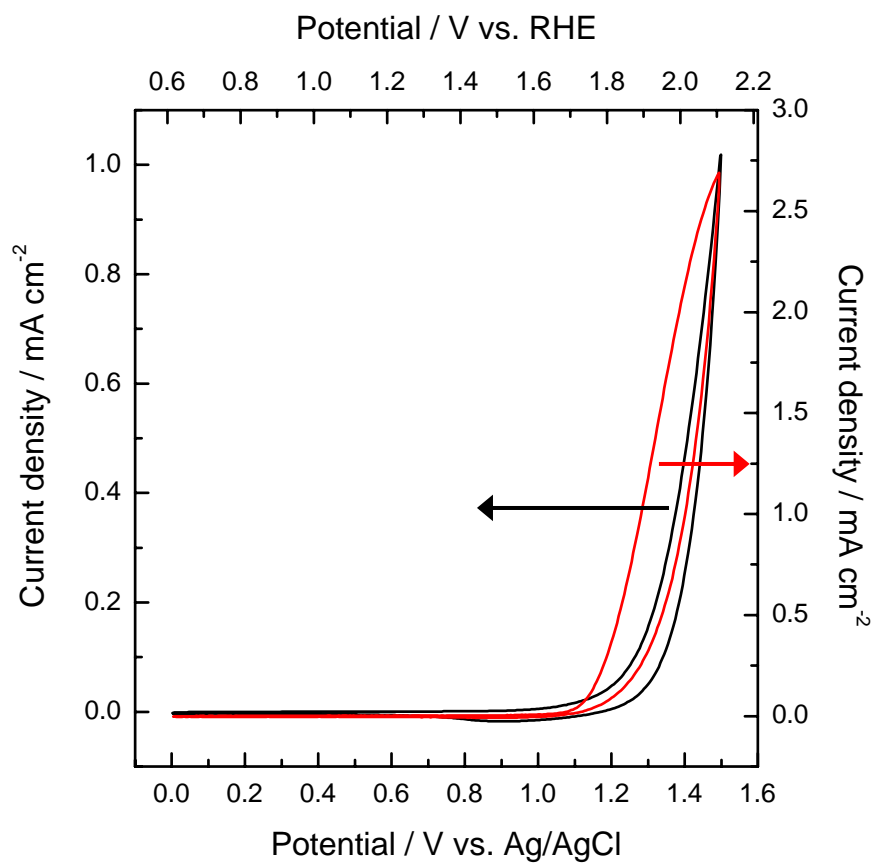


Figure 8-4 Comparison of a Co^{2+} /Nafion/ITO electrode (black line) with a Co-Pi catalyst in Nocera's system (red line).

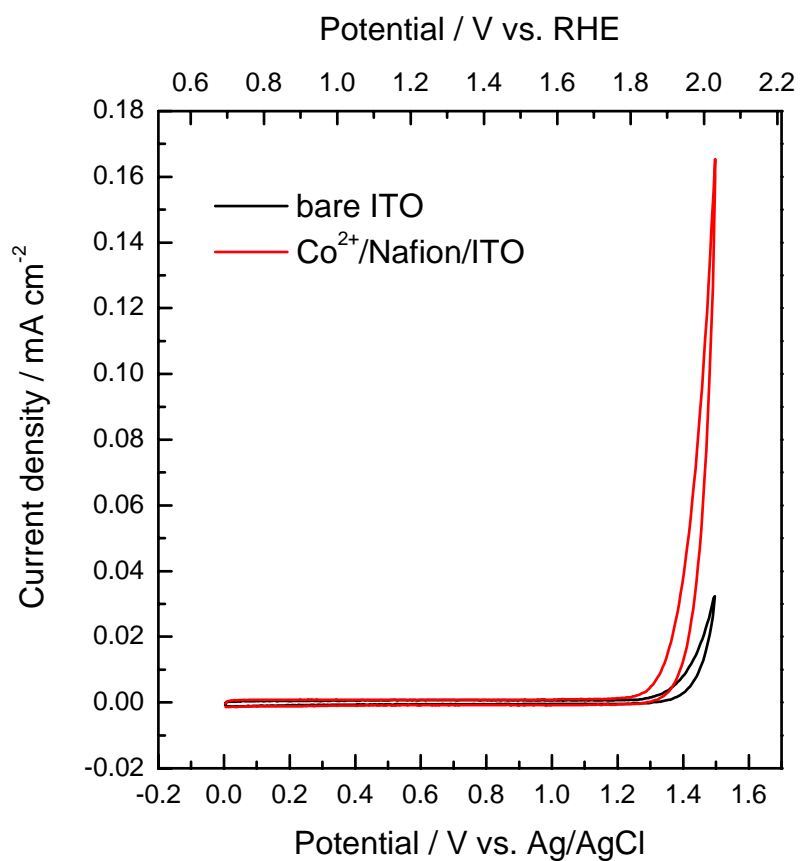


Figure 8-5 Cyclic voltammograms (CVs) of a bare ITO electrode (black line) and a Co^{2+} /Nafion/ITO electrode (red line) in a 0.1 mol L^{-1} sodium sulfate (Na_2SO_4) aqueous solution ($\text{pH} = 7.0$).

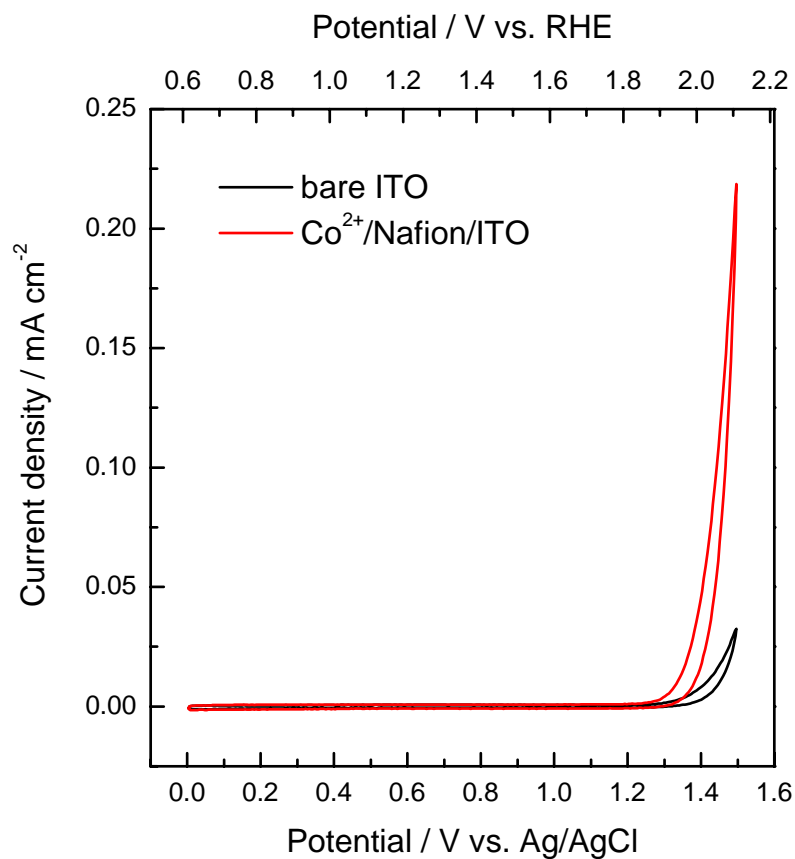


Figure 8-6 Cyclic voltammograms (CVs) of a bare ITO electrode (black line) and a Co²⁺/Nafion/ITO electrode (red line) in a 0.1 mol L⁻¹ potassium nitrate (KNO₃) aqueous solution (pH = 7.0).

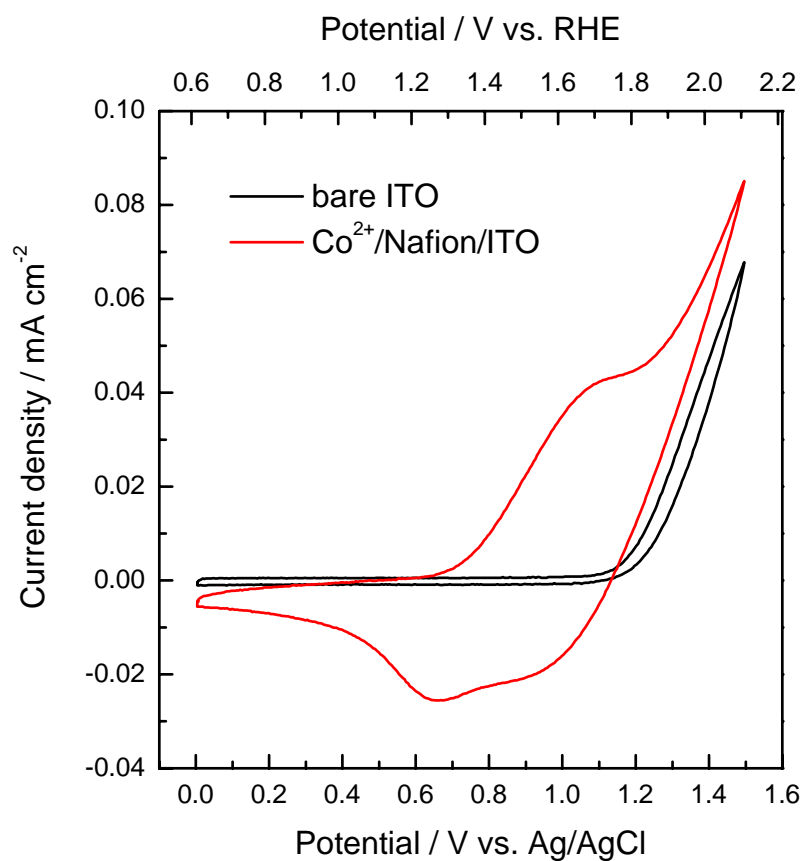


Figure 8-7 Cyclic voltammograms (CVs) of a bare ITO electrode (black line) and a Co^{2+} /Nafion/ITO electrode (red line) in a 0.1 mol L^{-1} sodium tetraborate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) aqueous solution ($\text{pH} = 7.0$).

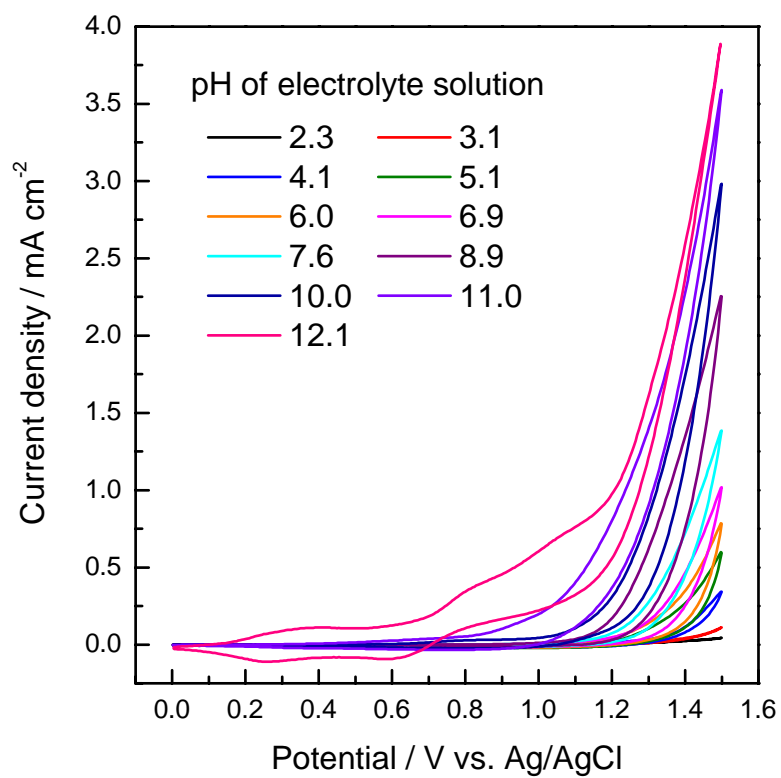


Figure 8-8 Cyclic voltammograms (CVs) of a Co^{2+} /Nafion/ITO electrode in a 0.1 mol L^{-1} phosphate solution with various pH.

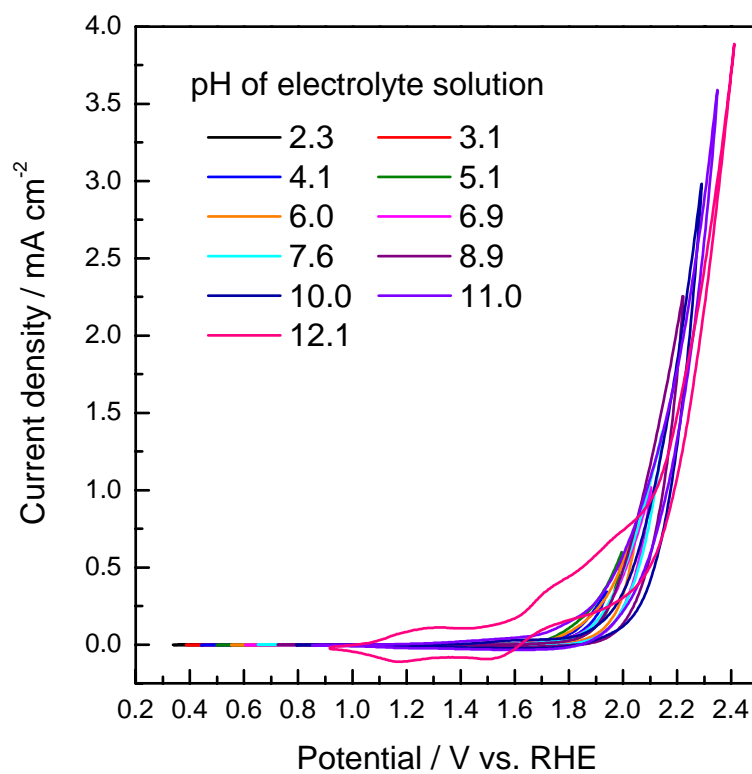


Figure 8-9 Cyclic voltammograms (CVs) of a Co²⁺/Nafion/ITO electrode in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate solution with various pH. In this figure, the potential value is converted from vs. Ag/AgCl to vs. reversible hydrogen electrode (RHE).

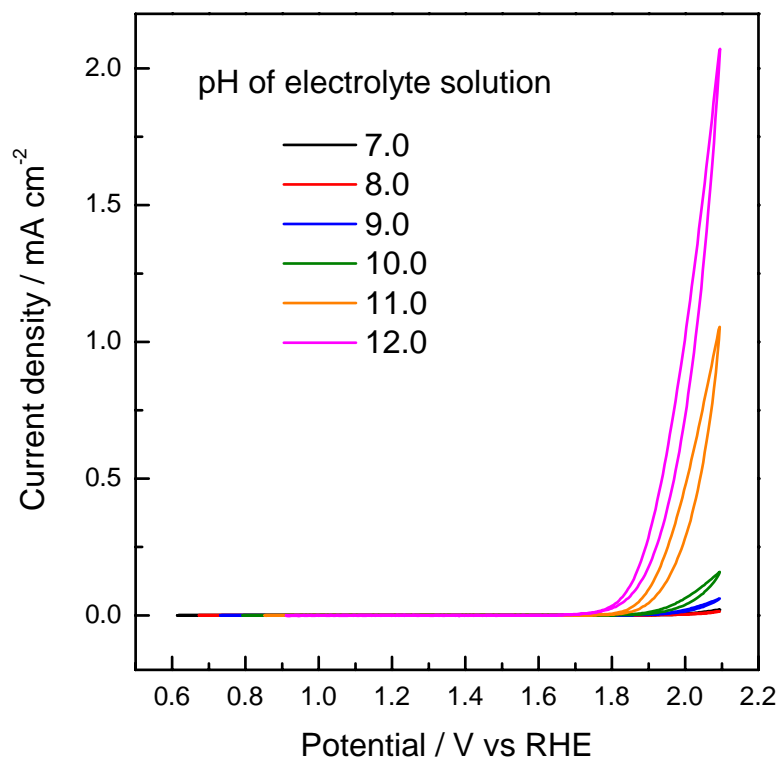


Figure 8-10 Cyclic voltammograms (CVs) of a bare ITO electrode in a 0.1 mol L⁻¹ phosphate solution with various pH. In this figure, the potential value is converted from vs. Ag/AgCl to vs. reversible hydrogen electrode (RHE).

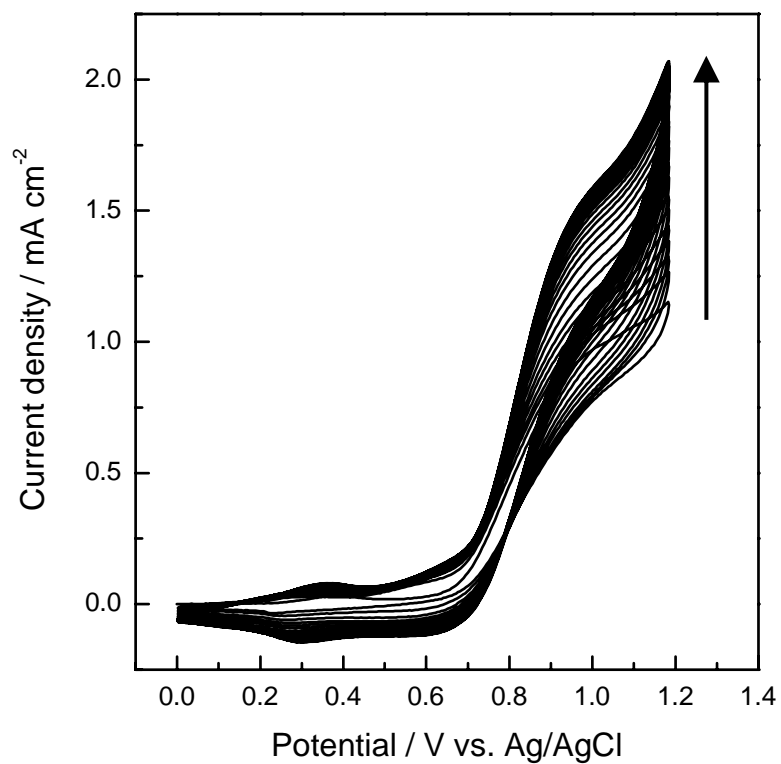


Figure 8-11 Anodic treatment of a Co^{2+} /Nafion/ITO electrode in a 0.1 mol L^{-1} phosphate solution ($\text{pH} = 12$) using a cyclic voltammetry technique.

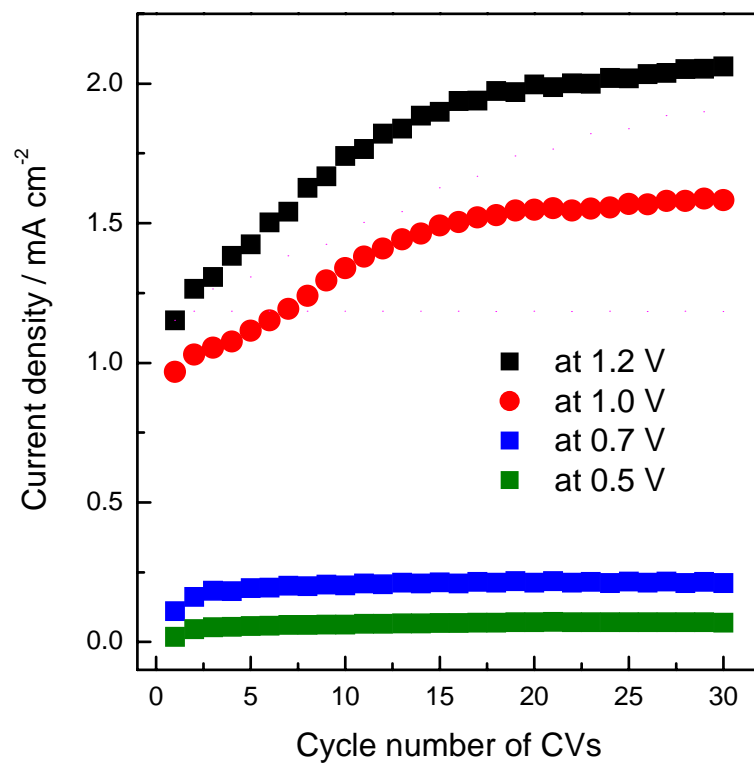


Figure 8-12 Plots of current density vs. cycle number in cyclic voltammograms at anodic treatment, as shown in Figure 8-11.

(a) Before anodic treatment (0 cycle)



(b) After 1st cycle



Figure 8-13 Photo images of a Co^{2+} /Nafion/ITO electrode during anodic treatment.(a), before anodic treatment (0 cycle); (b), after 1st; (c), 5th; (d), 10th; (e), 15th; (f), 20th cycle.

(c) After 5th cycle



(d) After 10th cycle



Figure 8-13 Photo images of a Co^{2+} /Nafion/ITO electrode during anodic treatment.(a), before anodic treatment (0 cycle); (b), after 1st; (c), 5th; (d), 10th; (e), 15th; (f), 20th cycle.

(e) After 15th cycle



(f) After 20th cycle



Figure 8-13 Photo images of a Co^{2+} /Nafion/ITO electrode during anodic treatment.(a), before anodic treatment (0 cycle); (b), after 1st; (c), 5th; (d), 10th; (e), 15th; (f), 20th cycle.

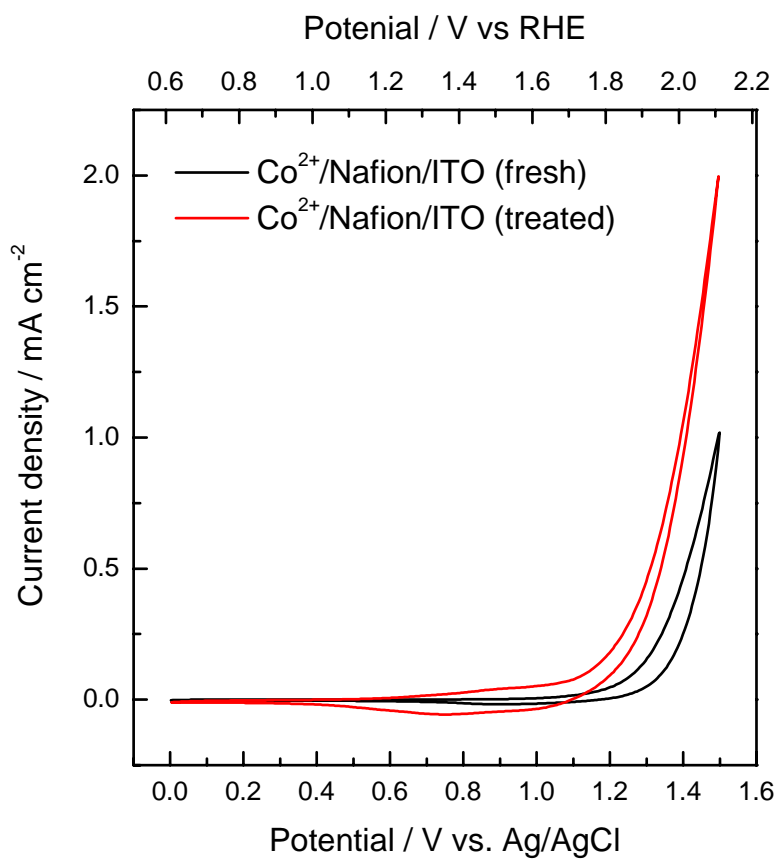


Figure 8-14 Cyclic voltammograms (CVs) of a Co^{2+} /Nafion/ITO electrode before (black line) and after anodic treatment (red line) in a 0.1 mol L^{-1} phosphate solution ($\text{pH} = 12$). These CV measurements were carried out in a 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution ($\text{pH} = 7.0$).

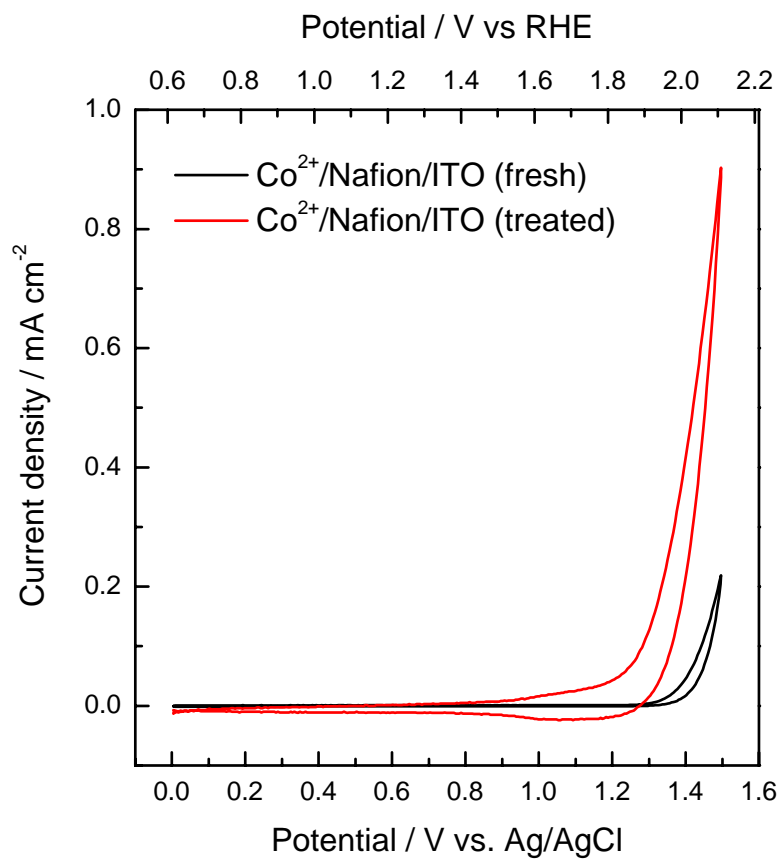


Figure 8-15 Cyclic voltammograms (CVs) of a Co^{2+} /Nafion/ITO electrode before (black line) and after anodic treatment (red line) in a 0.1 mol L^{-1} phosphate solution ($\text{pH} = 12$). These CV measurements were carried out in a 0.1 mol L^{-1} potassium nitrate (KNO_3) aqueous solution ($\text{pH} = 7.0$).

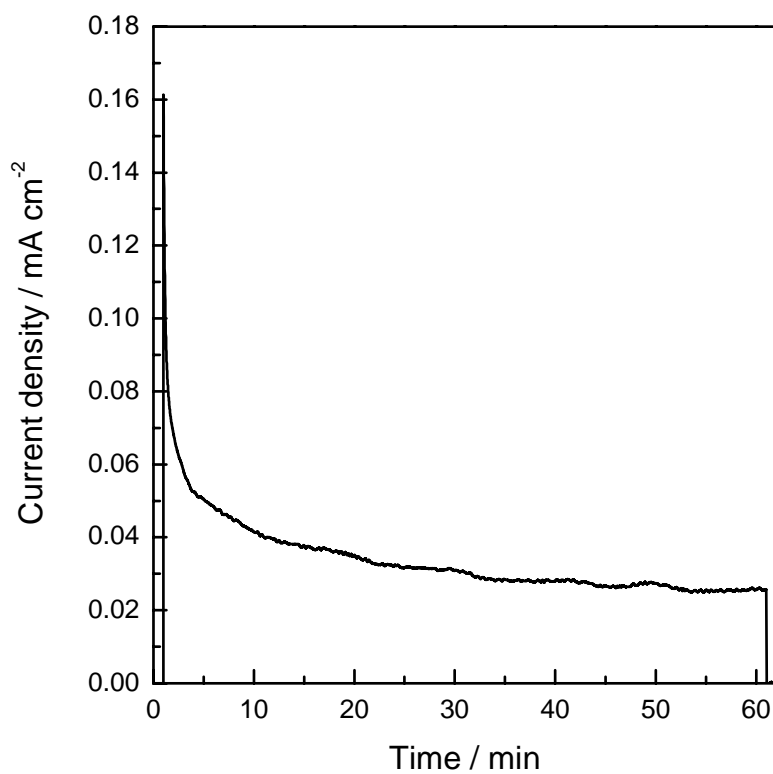


Figure 8-16 Current density-time curve in electrolysis at 1.4 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ potassium nitrate (KNO₃) aqueous solution (pH = 7.0) using a Co²⁺/Nafion/ITO electrode after anodic treatment.

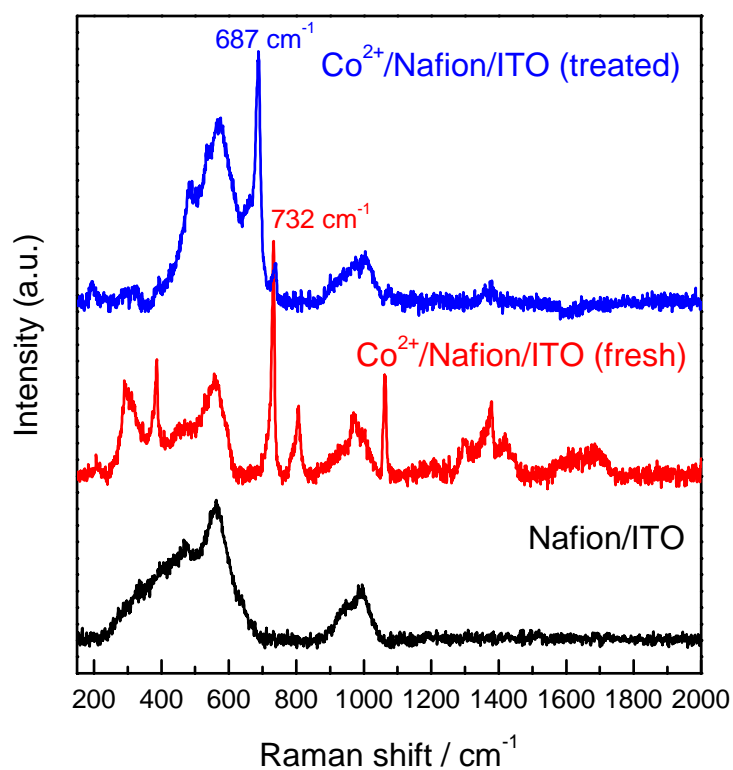


Figure 8-17 Raman spectra of a Nafion/ITO (without Co²⁺ ions, black line), a Co²⁺/Nafion/ITO electrode before anodic treatment (fresh, red line) and a Co²⁺/Nafion/ITO electrode after anodic treatment (treated, blue line).

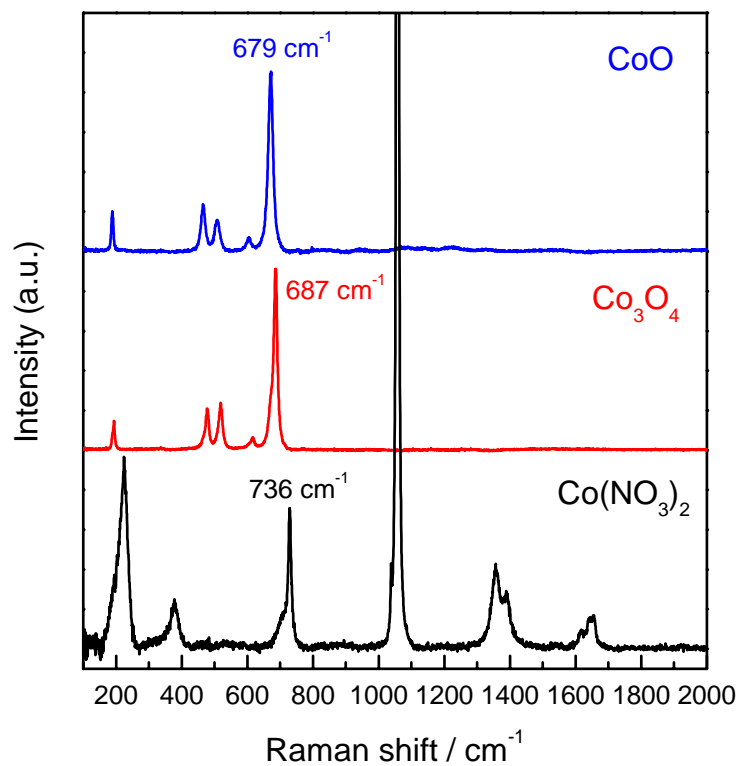


Figure 8-18 Raman spectra of a cobalt (II) nitrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, black line), a cobalt (II,III,III) oxide (Co_3O_4 , red line) and a cobalt (II) oxide (CoO , blue line).

第 4 部

白金ナノ粒子の ITO 基板への自己吸着による
新規カソード電極の作製に関する研究

第 9 章

クエン酸保護白金ナノ粒子の自己吸着による
カソード電極の作製および電気化学特性

第4部 白金ナノ粒子のITO基板への自己吸着によるカソード電極の作製に関する研究

第9章 クエン酸保護白金ナノ粒子の自己吸着によるカソード電極の作製および電気化学特性

9.1 節 緒言

第1章で述べたように、近年、環境問題やエネルギー問題が深刻になっており、これらの問題を解決するためにクリーンなエネルギー源の開発が期待されている。¹水素は化石燃料に代わるクリーンなエネルギー源、高エネルギー有用物質として注目されており、水素源である水から効率良く水素を獲得するために安定かつ高活性なプロトン還元触媒の開発が必要とされている。プロトン還元触媒の材料としては白金が有力であるが、資源が有限であり、非常に高価であるという短所を持ち合わせている。白金修飾電極触媒は一般的にスパッタリング法、^{2,3}熱分解析出法⁴や電着法⁵⁻⁷などで作製されているが、多くのエネルギーが必要であり、原料である白金のロスもある。また、熱分解析出法や電着法はスパッタリング法よりも比較的シンプルで簡易に作製する事ができるが、基板と白金との物理的な吸着が弱く、安定性が低いことが問題となっている。そこで白金は白金でも、比較的安価で製造可能であり、少量でも高活性の期待できる白金ナノ粒子に注目した。

保護剤（キャッピング剤）として有機酸やポリアニオンで保護された白金ナノ粒子は安定な触媒として知られている。⁸⁻¹⁰白金ナノ粒子の合成は還元剤や保護剤、反応温度や時間などの反応条件を変化させることで白金粒子の粒子径を調整できることが長所である。このような白金ナノ粒子のコロイド溶液は既にアプト株式会社で市販されており、生化学分野の研究で利用されているが、¹¹⁻¹⁶工業的な利用はほとんどされていない。

本研究室ではこれまでにクエン酸で保護された白金ナノ粒子がITO電極表面上に自己吸着し、これが安定かつ、高活性な電気化学的プロトン還元触媒とし

て働くことを報告している。¹⁷ 白金ナノ粒子の自己吸着を用いて作製した電極は、白金ナノ粒子が電極基板上に非常に強く化学的吸着されているため、安定性が高く、白金材料のロスも少なく電極を作製することができる。それ故に、白金ナノ粒子修飾電極はプロトン還元触媒として安定かつ効果的に作用することができる。

本博士論文の第 9 章では、市販されているクエン酸保護白金ナノ粒子コロイド溶液を用い、これを ITO 基板上に自己吸着させることで電極を作製し、この電極のプロトン還元触媒特性について検討を行ったので、結果をまとめる。

9.2 節 実験

9.2.1 試薬・材料

- ・クエン酸保護白金ナノ粒子 (citrate-Pt) コロイド溶液

アプト株式会社から提供していただいたものを pH 調整して用いた。

(白金ナノ粒子の平均粒径 = 2.52 nm (小角 X 線散乱法), Figure 9-1)

- ・硝酸カリウム (特級, FW = 101.10)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・硝酸 (特級, FW = 63.01, Assay 60~62%) (pH 調整に使用)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・水酸化ナトリウム (特級, FW = 40.00) (pH 調整に使用)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・塩化カリウム (特級, FW = 74.55) (銀/塩化銀電極の作製に使用)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・ITO (Indium Tin Oxide) ガラス (導電性ガラス、シート抵抗率 > 10 Ω/\square)

AGC ファブリテック株式会社から購入したものを適当な大きさに切断し、水、アセトンを用いて洗浄したものを用了。

- ・導線

タケショー科学株式会社から購入したものを適当な長さに切断し、用了。

- ・導電性銀エポキシ接着剤（ドータイト 導電性ペースト）
藤倉化成株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・絶縁性エポキシ系強力接着剤（アラルダイト ラピッド 急速硬化タイプ）
昭和高分子株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・テフロンシールテープ
日本バルカー株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・白金線
株式会社ニラコから購入したものを適当な長さに切断し、用いた。
- ・銀線（銀/塩化銀電極の作製に使用）
株式会社ニラコから購入したものを適当な長さに切断し、用いた。
- ・超純水（ミリ Q 水）
日本ミリポア株式会社 DIRECT-Q 3UC で製造したものをを用いた。

9.2.2 クエン酸保護白金ナノ粒子自己吸着 ITO 電極の作製

クエン酸保護白金ナノ粒子自己吸着 ITO 電極 (citrate-Pt/ITO) は、ITO 電極を任意に pH 調整した citrate-Pt コロイド溶液 ($300 \mu\text{mol L}^{-1}$) 中で 3 時間浸漬させることで作製した。浸漬後、十分に水洗し、風乾させたものをサンプルとして用いた (Figure 9-2)。

9.2.3 測定方法

- ・水晶振動子マイクロバランス (QCM) 測定

ITO 上への citrate-Pt の自己吸着挙動を調べるため、QCM 測定は ITO スパッタされた水晶振動子（表面積, 0.196 cm^2 ）を使用したウェル型 QCM セルを測定器本体 (SEIKO EG&G, QCA922-10) に接続して行った。

- ・誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 測定

ITO 基板上に自己吸着した citrate-Pt の被覆量を求めるために ICP-MS 測定を行

った。測定用のサンプルは、作製した citrate-Pt/ITO を王水 (aqua regia) 中にオーバーナイトで浸漬させることで溶解させ、この溶液をメスフラスコを用いて希釈することで調整した。ICP-MS 測定は横河アナリティカルシステムズ製の HP 4500 を用いて行った。

・サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定

作製した citrate-Pt/ITO を作用電極 (working electrode, WE)、白金線を対電極 (counter electrode, CE)、銀/塩化銀電極 (Ag/AgCl) を参照電極 (reference electrode, RE) にそれぞれ使い、電解質水溶液に 0.1 mol L^{-1} 硝酸カリウム水溶液 ($\text{KNO}_3 \text{ aq.}$, $\text{pH} = 5.3$) を用いて一室型三極式セルを組んだ。このセル内をアルゴン (Ar) バブリングにより 30 分間脱気した後、セルを電気化学計測装置 (北斗電工株式会社、HZ-3000) と接続し、CV 測定を行った。電位の掃引範囲は $-1.0 \sim 0.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ で、掃引速度は 50 mV s^{-1} で行った。

・定電位電気分解

CV 測定と同様に citrate-Pt/ITO を WE、白金線を CE、Ag/AgCl を RE にそれぞれ使い、電解質水溶液に 0.1 mol L^{-1} 硝酸カリウム水溶液 ($\text{KNO}_3 \text{ aq.}$, $\text{pH} = 5.3$) を用いて一室型三極式セルを組んだ。このセル内を Ar バブリングにより 30 分間脱気した後、セルを電気化学計測装置 (北斗電工株式会社、HZ-3000) と接続した。 $0.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の定電位を印加し、1 時間定電位電気分解を行った。

・ガスクロマトグラフ (GC) 測定

前述の定電位電気分解により発生した酸素および水素を定量するためにガスクロマトグラフ (島津製作所、GC-8A) を用いた (キャリアガス, Ar; 5\AA モレキュラーシーブスカラム)。ガスタイトシリンジ (HAMILTON) を用いてセル内の上部の気相 (ヘッドスペース) を $90 \mu\text{L}$ 採取し、これをガスクロマトグラフで分析し、気相中に含まれる酸素および水素の体積を求めた。得られた結果より、酸素および水素発生におけるファラデー効率 (F.E._{O_2} , F.E._{H_2}) を算出した。

9.3 節 結果および考察

9.3.1 citrate-Pt の ITO 基板上への自己吸着挙動

まず始めに、citrate-Pt の ITO 基板上への自己吸着挙動を経時的に追うために水晶発振子マイクロバランス (Quartz crystal microbalance, QCM) を用いて検討を行った。300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ の citrate-Pt (pH = 2.8) と純水 (H_2O) を用いた際の共振周波数変化を比較したものを Figure 9-3 に示す。その結果、純水ではほとんど周波数変化が見られなかったが (Figure 9-3, black line)、citrate-Pt では添加直後から周波数が減少し、約 1 時間で約 330 Hz 減少し、その後はほぼ一定の周波数を示した (Figure 9-3, red line)。この周波数の減少は ITO 基板上に citrate-Pt が自己吸着したことを示している。citrate-Pt の濃度を変化させ、先程と同様の試験を行った結果を Figure 9-4 に示す。その結果、citrate-Pt の濃度が大きくなるにつれて、初期の共振周波数変化が大きくなることが示された。ITO 基板上への citrate-Pt の吸着量 (Δm) は式 9-1 (Sauerbrey の式) から算出することができる。

$$\Delta m = - \frac{\Delta f \times A \times (\mu_a \times \rho_a)^{1/2}}{2 \times (F_q)^2} \quad (\text{Eq. 9-1})$$

ここで Δf は共振周波数変化 (Hz)、 A は水晶振動子の表面積 (0.196 cm^2)、 μ_a は水晶振動子の剛性率係数 ($2.947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^2$)、 ρ_a は水晶振動子の密度 (2.648 g cm^{-3})、 F_q は基準周波数 (9.0 MHz) を表す。Figure 9-4 の結果から Δm を算出し、再度プロットしたものを Figure 9-5 に示す。300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ の citrate-Pt を添加した場合、3 時間で 9.2 nmol cm^{-2} の citrate-Pt が ITO 基板上に自己吸着することが示された (Figure 9-4, orange line)。citrate-Pt 添加直後の初期の吸着量変化を再プロットしたものを Figure 9-6 に、Figure 9-6 から求めた初期の吸着速度をプロットしたものを Figure 9-7 に示す。Figure より、citrate-Pt の濃度が大きくなるにつれて、ITO 基板上への citrate-Pt の初期吸着速度が比例して大きくなることが示された。この結果は citrate-Pt の ITO 基板上への自己吸着速度が保護剤として用い

ているクエン酸のカルボキシル基の増加によるものであることを示唆している。

9.3.2 citrate-Pt/ITO の電気化学特性

作製した citrate-Pt/ITO の電気化学特性を検討するため CV 測定を行った。citrate-Pt コロイド溶液 ($\text{pH} = 2.8$, $300 \mu\text{mol L}^{-1}$) 中で 3 時間浸漬することで作製した citrate-Pt/ITO を WE に用い、 0.1 mol L^{-1} の硝酸カリウム水溶液 ($\text{KNO}_3 \text{ aq.}$, $\text{pH} = 5.3$) を電解質溶液に用いて測定を行った。結果を Figure 9-8 に示す。まず、未処理の ITO 電極の場合では、CV 曲線に何のピークも見られなかった (Figure 9-8, black line)。一方、citrate-Pt/ITO では $-0.8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 以下にプロトン還元に基づく大きなカソード電流の立ち上がりが観察された。この結果から、citrate-Pt が ITO 基板上に自己吸着し、これがプロトン還元触媒として働くことが示された。続いて、種々の pH に調整した citrate-Pt コロイド溶液 ($300 \mu\text{mol L}^{-1}$) 中で 3 時間浸漬することで作製した各 citrate-Pt/ITO を WE に用いて CV 測定を行った結果を Figure 9-9 に示す。その結果、カソード電流値が電極作製時の citrate-Pt の pH に依存することが示された。

citrate-Pt の pH を変化させ、作製した電極を用いて CV 測定を行い、 $-1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ のカソード電流値をプロットしたものを Figure 9-10 に示す。その結果、pH が 4 以上ではほとんどカソード電流が見られなかったが、pH が 4 および 3 以下になるとカソード電流の大きな増加が見られた。カソード電流は $\text{pH} = 2.8$ で最大となり、 2.2 mA cm^{-2} に達した。このカソード電流の増加が見られる pH はクエン酸の酸解離定数 ($\text{pK}_a = 2.87, 4.35, 5.69$) とほぼ一致していることから、ITO 基板上への citrate-Pt の自己吸着が保護剤であるクエン酸のカルボキシル基のプロトン化が関係していることが示唆された。

本研究室では以前にクエン酸で保護された白金ナノ粒子が ITO 電極表面上に自己吸着し、プロトン還元触媒として働くことを報告している。¹⁷ この報告においても pH 依存性を報告しており、その結果を Figure 9-11 に示す。結果を本博士論文研究の結果と比較すると、より酸性雰囲気 (低い pH) で大きな違いが見られた。これは白金ナノ粒子の平均粒径の違いによるものであると考えられる。

9.3.3 ITO 基板上への citrate-Pt の自己吸着挙動の熱力学的解析

続いて、実際に ITO 基板上にどれだけの白金ナノ粒子が自己吸着しているのかを調べるために誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 測定を行った。測定用のサンプルは前述したように CV 測定後の電極を王水中で浸漬することで調整した。 $-1.0\text{ V vs. Ag/AgCl}$ のカソード電流値に対して、ICP-MS で測定した citrate-Pt の吸着量 (Γ_{cov}) をプロットしたものを Figure 9-12 に示す。その結果、カソード電流値と Γ_{cov} に直線関係が得られたことから、citrate-Pt のカソード触媒活性が一定であることが示唆された。このプロットを検量線として用い、続く ITO 基板上への citrate-Pt の自己吸着挙動の熱力学的解析に用いた。

ITO 基板上への citrate-Pt の自己吸着挙動を熱力学的に解析するために吸着等温線を作成した。その結果を Figure 9-13 に示す。各温度で citrate-Pt 濃度の増加に伴って Γ_{cov} は増加し、その後、頭打ちする傾向を示した。また、低濃度では顕著な温度依存性は見られなかったが、高濃度になるにつれて、より高温の方では吸着量が小さくなる傾向が見られた。これらの結果を用いて、式 9-2 および式 9-3 に示す Langmuir の吸着等温式に基づきプロットを行った (Figure 9-14)。

$$\Gamma_{\text{cov}} = \frac{K_{\text{ads}} \times \Gamma_{\text{max}} \times c_{\text{Pt}}}{1 + K_{\text{ads}} \times c_{\text{Pt}}} \quad (\text{Eq. 9-2})$$

$$\frac{1}{\Gamma_{\text{cov}}} = \frac{1}{\Gamma_{\text{max}}} + \frac{1}{K_{\text{ads}} \times \Gamma_{\text{max}}} \times \frac{1}{c_{\text{Pt}}} \quad (\text{Eq. 9-3})$$

ここで、 Γ_{max} は最大吸着量 (mol cm^{-2})、 K_{ads} は吸着平衡定数 ($\text{mol}^{-1} \text{L}$)、 c_{Pt} は citrate-Pt の濃度 (mol L^{-1}) を表す。Figure 9-14 より、それぞれの温度条件について直線近似されたことから、ITO 基板上への citrate-Pt の自己吸着が単層吸着の Langmuir 型であることが示された。次に、このプロットの近似線の傾き、切片より Γ_{max} および K_{ads} を算出した。結果を Table 9-1 にまとめる。得られた結果から、 Γ_{max}

が温度増加に伴って減少し、 K_{ads} は若干増加することが示された。25°C (298 K) における Γ_{max} (9.7 nmol cm⁻²) は、我々が以前報告した結果 ($\Gamma_{\text{max}} = 9.3 \text{ nmol cm}^{-2}$) とほぼ一致した。¹⁷ しかしながら、 K_{ads} ($2.9 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$) は以前の報告の結果 ($K_{\text{ads}} = 1.0 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$) よりも 2.9 倍高い結果となった。これは、今回の試験に使用したアプト株式会社製の citrate-Pt がより ITO 基板上に自己吸着しやすいことを示している。

先ほど得られた結果を用いて、式 9-4 ~ 6 に示す Van't Hoff 式に基づいたプロットを行った (Figure 9-15)。

$$\Delta G = - RT \ln K_{\text{ads}} \quad (\text{Eq. 9-4})$$

$$\ln K_{\text{ads}} = - \frac{\Delta H}{RT} + C \quad (\text{Eq. 9-5})$$

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G \quad (\text{Eq. 9-6})$$

ここで、 ΔG はギブスの自由エネルギー変化 (kJ mol⁻¹)、 ΔH はエンタルピー変化 (kJ mol⁻¹)、 ΔS はエントロピー変化 (J mol⁻¹ K⁻¹)、 R は気体定数 (8.31 J mol⁻¹ K⁻¹) を表す。得られたプロットの近似線から 298 K における ITO 基板上への citrate-Pt の自己吸着における熱力学的パラメータ ΔG 、 ΔH 、 ΔS を求めた。結果を Table 9-2 にまとめる。まず、 ΔG が負であったことから、ITO 基板上への citrate-Pt の自己吸着が自発的に進行することが示唆された。また、 ΔH が正であったことから、citrate-Pt の自己吸着が全体で吸熱反応であることが示された。 ΔS が正の値を示し、 $T\Delta S$ の値が ΔH よりも大きかったことから、エンタルピー支配ではなく、エントロピー支配であることが示された。この自己吸着の傾向は本研究室で以前に報告したクエン酸保護酸化イリジウムコロイドの吸着挙動とほぼ同様であった。^{18,19}

9.3.4 citrate-Pt/ITO を用いた水の定電位電気分解

最後に、citrate-Pt/ITO を WE として用いて、-1.0 V vs. Ag/AgCl の定電位下で水の電気分解を 1 時間行った。その際の時間電流曲線を Figure 9-16 に示す。カソード電流値は若干減少するものの、ほぼ一定であったことから citrate-Pt が安定にプロトン還元触媒として働いていることが示唆された。水の定電位電気分解を行うと WE、CE の両方から気泡の発生が見られ、GC 分析の結果、水素と酸素が発生していることが示された。また、Figure 9-17 に示すように、水の定電位電気分解前後の CV で大きな変化が見られなかったことから、citrate-Pt/ITO がプロトン還元触媒として安定であることが示唆された。プロトン還元触媒としての繰り返し安定性を検討するために、同一の citrate-Pt/ITO を用いて水の定電位電気分解を複数回 (5 回) 行った。その際の結果を Figure 9-18 および Figure 9-19 に示す。また、それぞれの電気分解における水素および酸素発生量についての結果を Table 9-3 に示す。その結果、3 回目まではほぼ同様の時間電流曲線および CV を示し、水素および酸素発生が見られたが、4 回目以降では、カソード電流が減少する傾向が見られた。5 回連続で電気分解を行った結果、トータルで $82.2 \mu\text{mol L}^{-1}$ の水素 (F.E._{H₂} = 75.8%)、 43.2 mol L^{-1} の酸素 (F.E._{O₂} = 79.7%) の発生が確認された。

9.4 節 結言

citrate-Pt コロイド溶液中に ITO 基板を浸漬することで、ITO 基板上に citrate-Pt を自己吸着させることができた (citrate-Pt/ITO)。CV 測定の結果、-0.8 V vs. Ag/AgCl 以下でプロトン還元に基づく大きなカソード電流の立ち上がりが観察されたことから、citrate-Pt/ITO がプロトン還元触媒として働くことが明らかとなった。ITO 基板上への citrate-Pt の自己吸着挙動の pH 依存性を検討した結果、pH = 4 および 3 付近で急激にカソード電流値が増加する傾向が見られた。これはクエン酸の pKa とほぼ一致しており、citrate-Pt の ITO 基板上への吸着にクエン酸のカルボキシル基のプロトン化が関与していることが示唆された。吸着等

温線を作成し、Langmuir の吸着等温式に基づいたプロットを行ったところ、直線関係が得られたことから、ITO 基板上への citrate-Pt の自己吸着が単層吸着の Langmuir 型であることが示された。citrate-Pt/ITO を用いて水の定電位電気分解を行った結果、電極上から水素が発生していることを確認することができた。また電気分解の間、カソード電流値は若干減少が見られたが、同一の電極を用いて複数回電気分解を行った結果、再現性が得られ、水素の発生も継続して見られた、これらの結果から citrate-Pt/ITO がプロトン還元触媒として安定であることが示された。

参考文献

- 1) Yagi, M.; Kaneko, M. *Adv. Polym Sci.* **2006**, *199*, 143-188.
- 2) O'Regan, B.; Graetzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- 3) Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Aranyos, V.; Hagfeldt, A.; Nazeeruddin, M. K.; Graetzel, M. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1806-1811.
- 4) Niinobe, D.; Makari, Y.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17892-17900.
- 5) Yagi, M.; Yamaguchi, T.; Kaneko, M. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **1999**, *149*, 289-295.
- 6) Zoval, J. V.; Lee, J.; Gorer, S.; Penner, R. M. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1166-1175.
- 7) Peruffo, M.; Contreras-Carballada, P.; Bertoncello, P.; Williams, R. M.; Cola, L. D.; Unwin, P. R. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1885-1887.
- 8) Brugger, P.-A.; Cuendet, P.; Graetzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2923-2927.
- 9) Toshima, N.; Kuriyama, M.; Yamada, Y.; Hirai, H. *Chem. Lett.* **1981**, *10*, 793-796.
- 10) Toshima, N.; Takahashi, T.; Hirai, H. *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 1031-1034.
- 11) Kajita, M.; Hikosaka, K.; Iitsuka, M.; Kanayama, A.; Toshima, N.; Miyamoto, Y. *Free Radical Res.* **2007**, *41*, 615-626.
- 12) Hikosaka, K.; Kim, J.; Kajita, M.; Kanayama, A.; Miyamoto, Y. *Colloids Surf. B* **2008**, *66*, 195-200.
- 13) Kaneko, T.; Shimosawa, T.; Kajita, M.; Miyamoto, Y.; Fujita, T. *J. Hypertens.* **2006**, *24*, 69-69.
- 14) Kim, J.; Takahashi, M.; Shimizu, T.; Shirasawa, T.; Kajita, M.; Kanayama, A.; Miyamoto, Y. *Mech. Ageing Dev.* **2008**, *129*, 322-331.
- 15) Watanabe, A.; Kajita, M.; Kim, J.; Kanayama, A.; Takahashi, K.; Mashino, T.; Miyamoto, Y. *Nanotechnology* **2009**, *20*.
- 16) Onizawa, S.; Aoshiba, K.; Kajita, M.; Miyamoto, Y.; Nagai, A. *Pulm. Pharmacol. Ther.* **2009**, *22*, 340-349.
- 17) Kajita, M.; Kuwabara, T.; Hasegawa, D.; Yagi, M. *Green Chem.* **2010**, *12*, 2150-2152.
- 18) Yagi, M.; Tomita, E.; Sakita, S.; Kuwabara, T.; Nagai, K. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21489-21491.
- 19) Kuwabara, T.; Tomita, E.; Sakita, S.; Hasegawa, D.; Sone, K.; Yagi, M. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3774-3779.

Table 9-1 Summary of Γ_{\max} (the maximum amount of adsorbed platinum nanoparticles onto ITO electrode) and K_{ads} (adsorption equilibrium constant) of citrate-Pt determined by a fit to the Langmuir adsorption isotherm equation.

Temperature (°C)	$\Gamma_{\max} / \text{nmol cm}^{-2}$	$K_{\text{ads}} / 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$
5	11.7 ± 2.0	2.2 ± 0.7
15	10.8 ± 1.4	2.4 ± 0.7
25	9.7 ± 1.4	2.9 ± 0.5
35	9.0 ± 0.5	3.7 ± 0.7
25 ^a	9.3 ± 0.8	1.0 ± 0.3

^a(Reference) Kajita, M. *et al.*, *Green Chem.* **2010**, *12*, 2150-2152.

Table 9-2 Thermodynamic parameters of citrate-Pt adsorption onto ITO electrode, and comparison of iridium oxide (IrO₂) colloid prepared by citrate reduction.

Sample	$\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$T\Delta S / \text{kJ mol}^{-1}$
citrate-Pt	-25.5 ± 0.5	16.4 ± 9.5	140 ± 32	41.9 ± 9.5
IrO ₂ colloid	-24.4 ± 7.8	36.5 ± 3.8	204 ± 13	60.8 ± 4.0

Table 9-3 Summary of data in electrolysis using a citrate-Pt/ITO electrode in 0.1 mol L⁻¹ potassium nitrate (KNO₃) aqueous solution (pH = 5.3).

Run	Charge / C	H ₂ / μmol	F.E. _{H2} (%)	O ₂ / μmol	F.E. _{O2} (%)
1st	4.7	18.3	74.7	9.9	80.7
2nd	4.8	18.1	72.6	10.3	82.7
3rd	5.0	20.9	81.1	9.7	75.2
4th	3.6	13.1	71.1	6.6	72.0
5th	2.9	11.8	79.6	6.7	90.7
Total	20.9	82.2	75.8	43.2	79.7

Summary of data in electrochemical water oxidation using a citrate-Pt/ITO electrode as a working electrode for 1 hour. Potentiostatic electrolysis carried out at -1.0 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ potassium nitrate (KNO₃) aqueous solution (pH = 5.3).

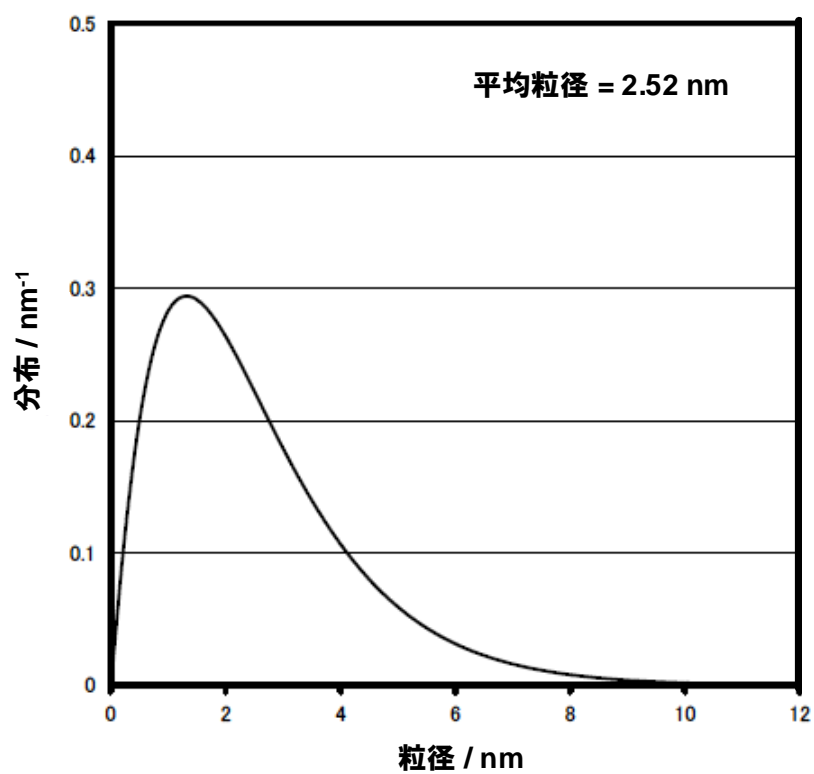


Figure 9-1 Distribution of particles size of citrate-Pt nanoparticles using small angle X-ray scattering (SAXS) technique.

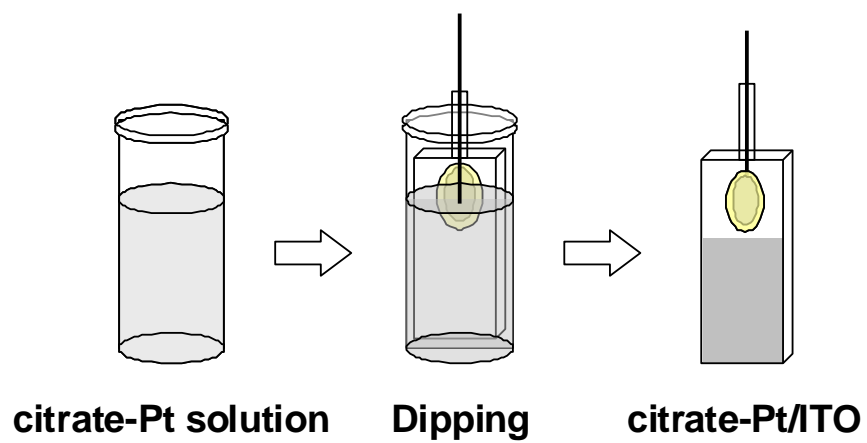


Figure 9-2 Schematic image of preparation of citrate-Pt modified ITO electrode (citrate-Pt/ITO).

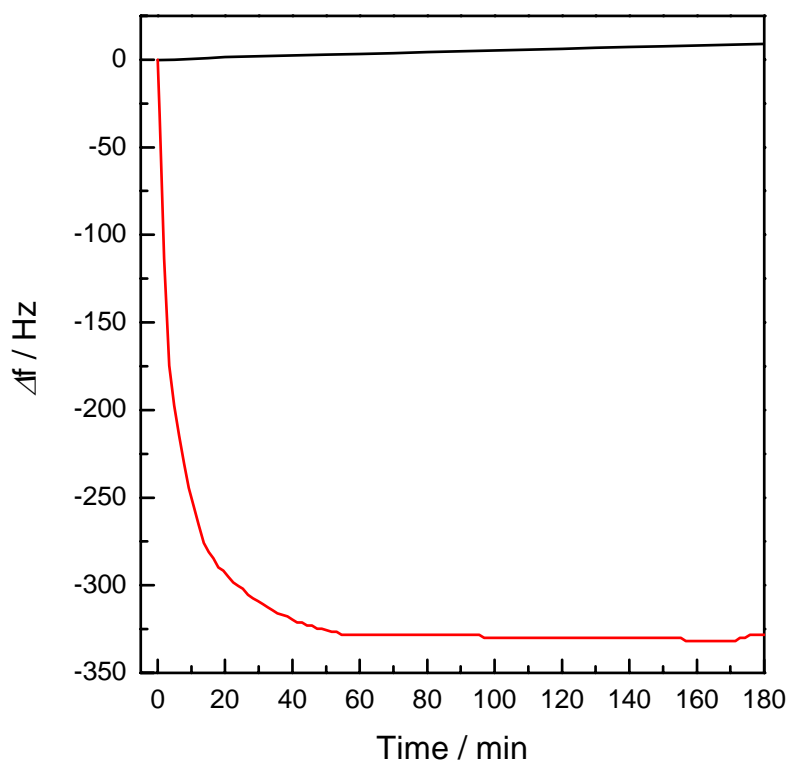


Figure 9-3 Quartz crystal microbalance (QCM) frequency change (Δf) after injection of distilled water (black line) and $300 \mu\text{mol L}^{-1}$ of the citrate-Pt colloidal solution (red line).

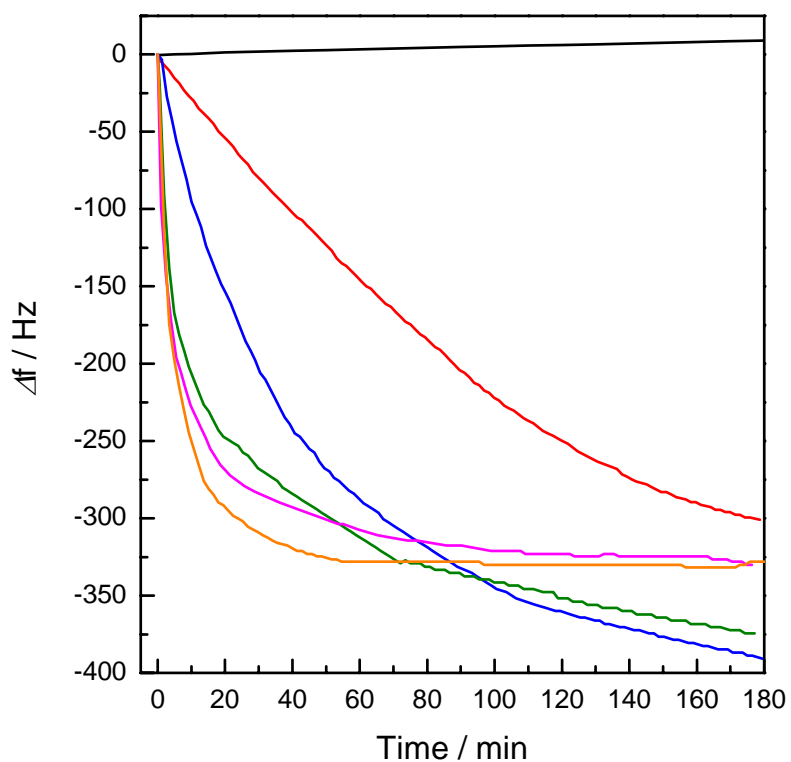


Figure 9-4 Quartz crystal microbalance (QCM) frequency change (Δf) after injection of distilled water (black line) and $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ (red line), $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ (blue line), $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ (green line), $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ (purple line) and $300 \mu\text{mol L}^{-1}$ (orange line) of the citrate-Pt colloidal solution.

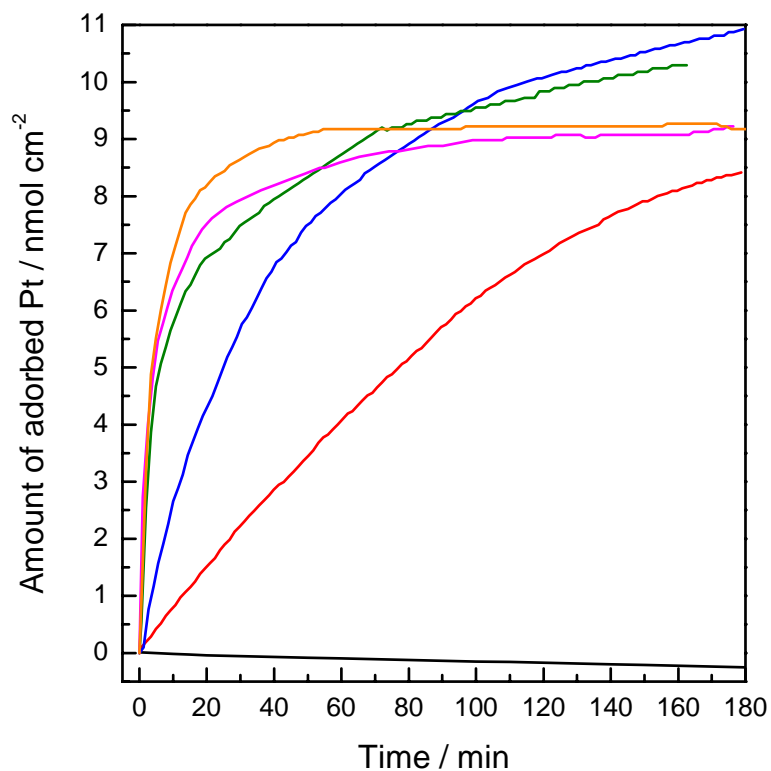


Figure 9-5 Change of adsorbed amount of citrate-Pt from QCM measurements after injection of distilled water (black line) and 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (red line), 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (blue line), 150 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (green line), 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (purple line) and 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (orange line) of the citrate-Pt colloidal solution.

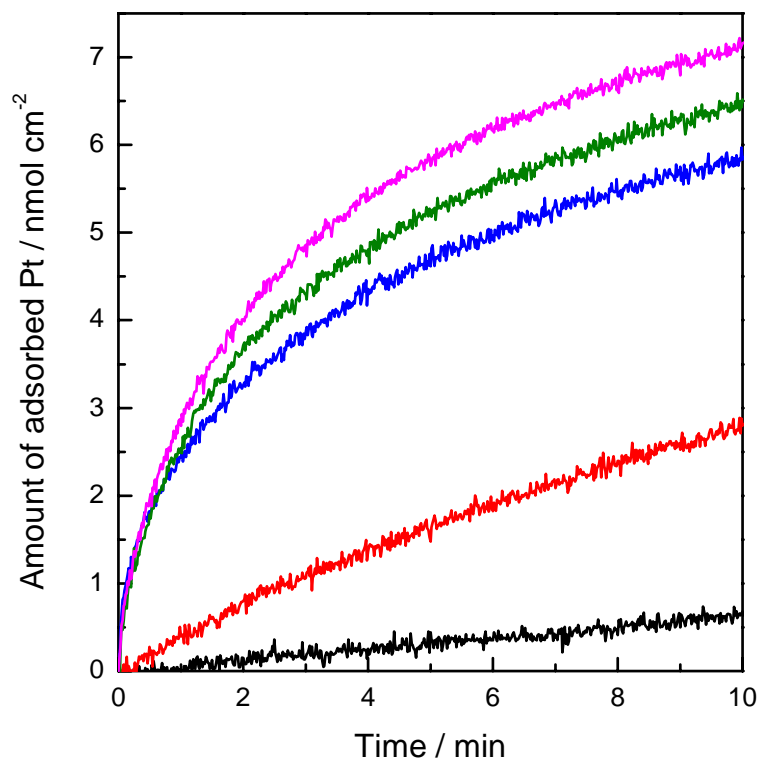


Figure 9-6 Change of adsorbed amount of citrate-Pt at initial stage from QCM measurements after injection of $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ (black line), $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ (red line), $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ (blue line), $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ (green line) and $300 \mu\text{mol L}^{-1}$ (purple line) of the citrate-Pt colloidal solution.

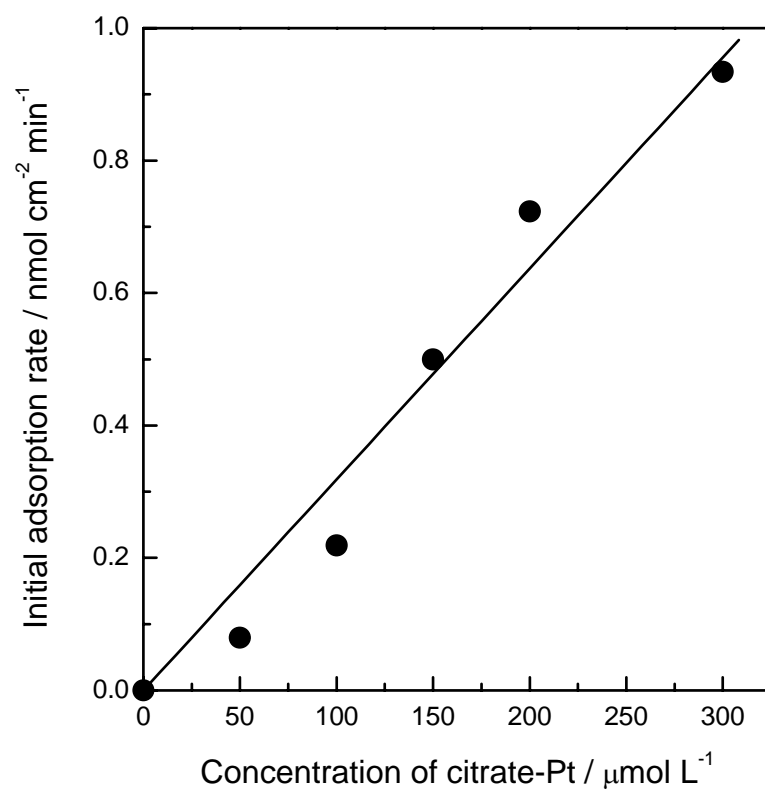


Figure 9-7 Plots of initial adsorption rate of citrate-Pt onto ITO electrode surface vs. concentration of citrate-Pt colloidal solution.

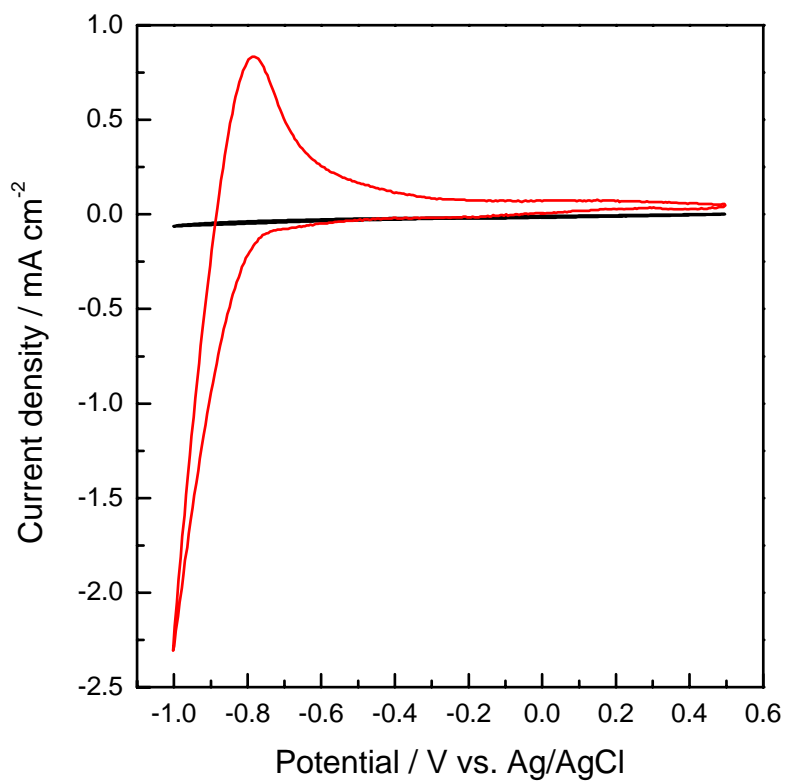


Figure 9-8 Cyclic voltammograms (CVs) of a bare ITO electrode as a reference (black line) and a citrate-Pt/ITO electrode (red line) in a 0.1 mol L⁻¹ potassium nitrate (KNO₃) aqueous solution (pH = 5.3) at 50 mV s⁻¹. The citrate-Pt/ITO electrode was prepared with immersion in 300 μmol L⁻¹ of the citrate-Pt colloidal solution (pH = 2.8, 3 hours)

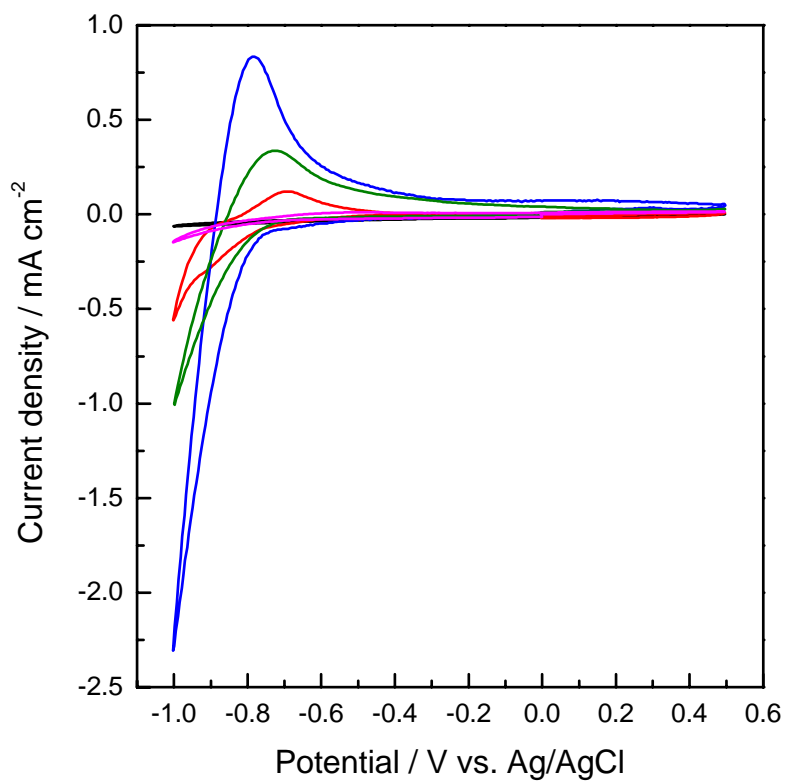


Figure 9-9 Cyclic voltammograms (CVs) of a bare ITO electrode as a reference (black line) and a citrate-Pt/ITO electrode in a 0.1 mol L⁻¹ potassium nitrate (KNO₃) aqueous solution (pH = 5.3) at 50 mV s⁻¹. The citrate-Pt/ITO electrode was prepared with immersion in 300 μmol L⁻¹ of the citrate-Pt colloidal solution (pH = 1.9 (red), 2.8 (blue), 4.1 (green) and 5.0 (purple), 3 hours).

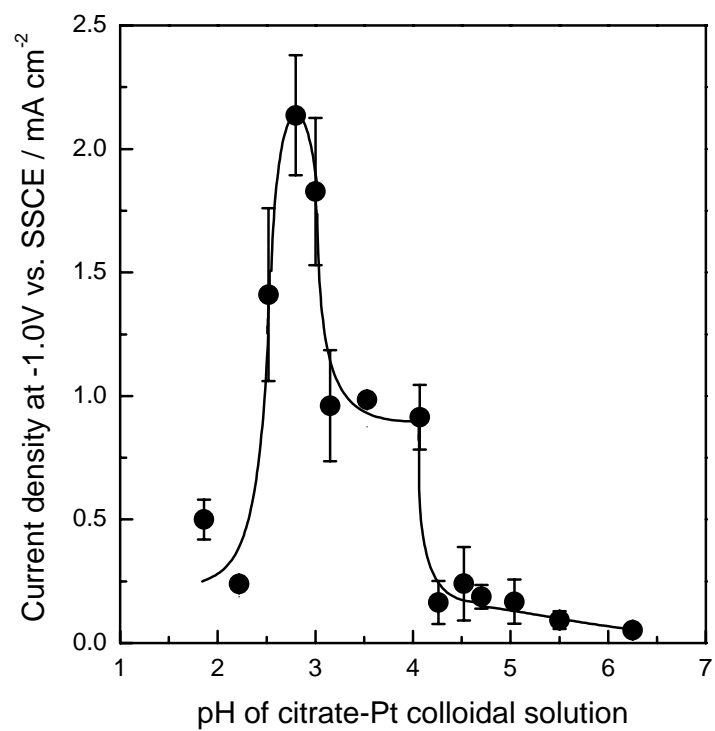


Figure 9-10 Plots of current density at -1.0 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ KNO₃ aqueous solution (pH = 5.3) as a function of solution pH of the citrate-Pt colloidal solution.

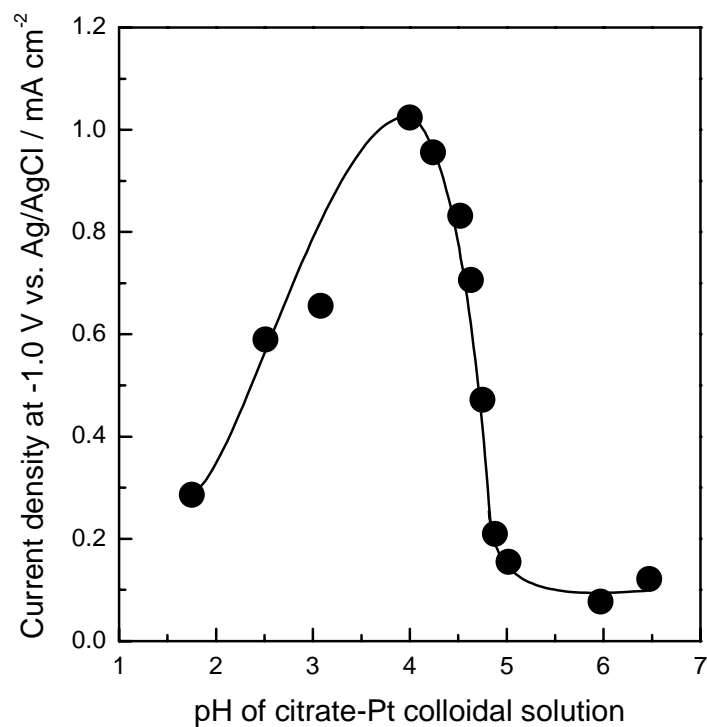


Figure 9-11 Plots of current density at -1.0 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ KNO₃ aqueous solution (pH = 5.3) as a function of solution pH of the citrate-Pt colloidal solution as a reference.

(Reference) Kajita, M.; Kuwabara, T.; Hasegawa, D.; Yagi, M. *Green Chem.* **2010**, *12*, 2150-2152.

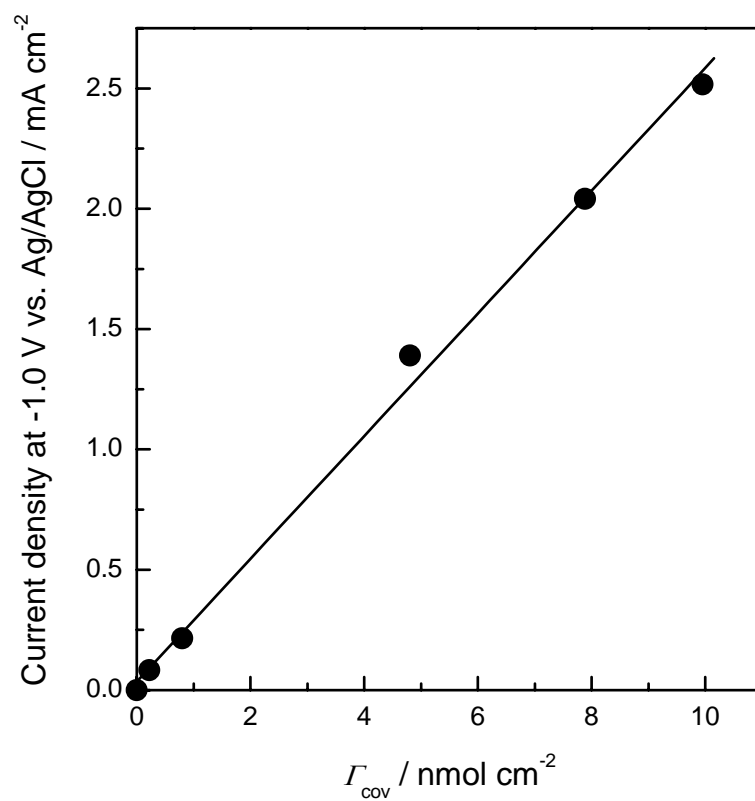


Figure 9-12 Plots of current density at -1.0 V vs. Ag/AgCl of a citrate-Pt/ITO electrode vs. the coverage amount of adsorbed Pt onto ITO electrode (Γ_{cov}) at 25°C.

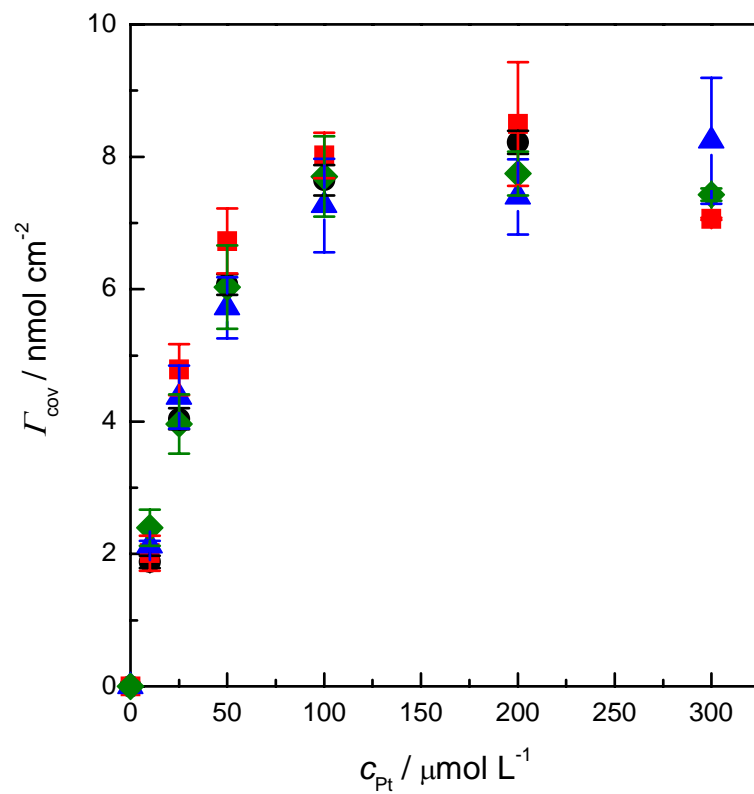


Figure 9-13 Adsorption isotherm of citrate-Pt onto ITO electrode surface. The c_{Pt} is concentration of citrate-Pt colloidal solution. Temperatures are (●, black) 5°C, (■, red) 15°C, (▲, blue) 25°C and (◆, green) 35°C.

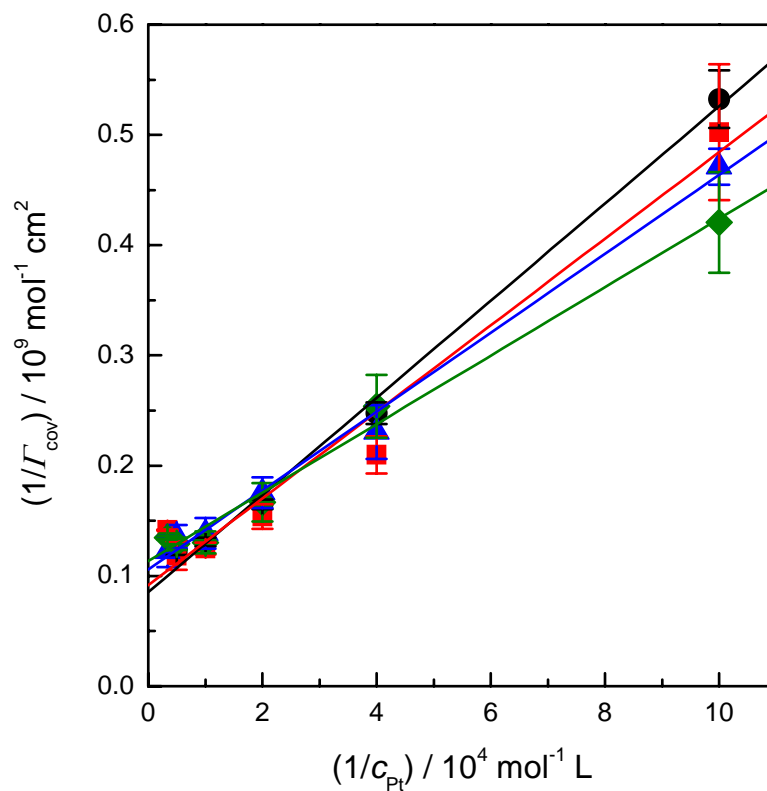


Figure 9-14 Plots of $1/\Gamma_{cov}$ vs. $1/c_{Pt}$ based on Langmuir adsorption isotherm.

Temperatures are (●, black) 5°C, (■, red) 15°C, (▲, blue) 25°C and (◆, green) 35°C.

Solid lines are simulated based on equation.

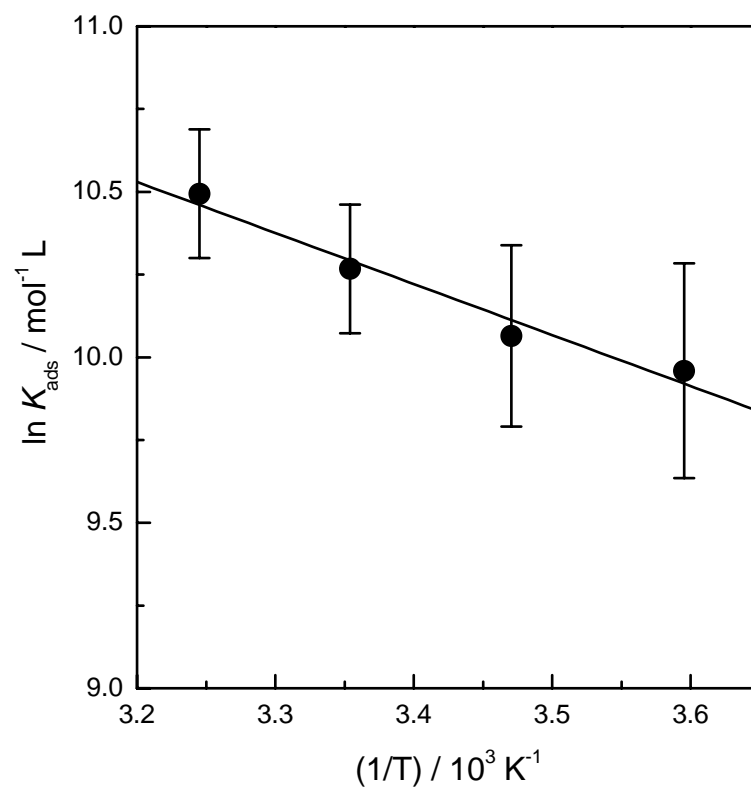


Figure 9-15 Van't Hoff plots for the adsorption of citrate-Pt to an ITO substrate. The K_{ads} is the adsorption equilibrium constant.

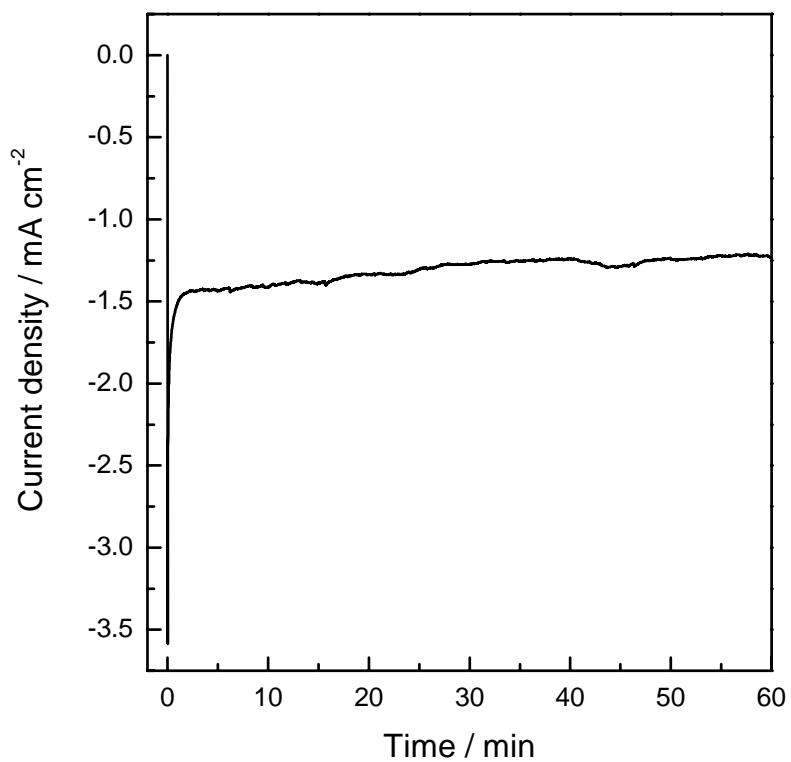


Figure 9-16 Current density-time curve in electrolysis at -1.0 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ potassium nitrate (KNO₃) aqueous solution (pH = 5.3) using a citrate-Pt/ITO electrode.

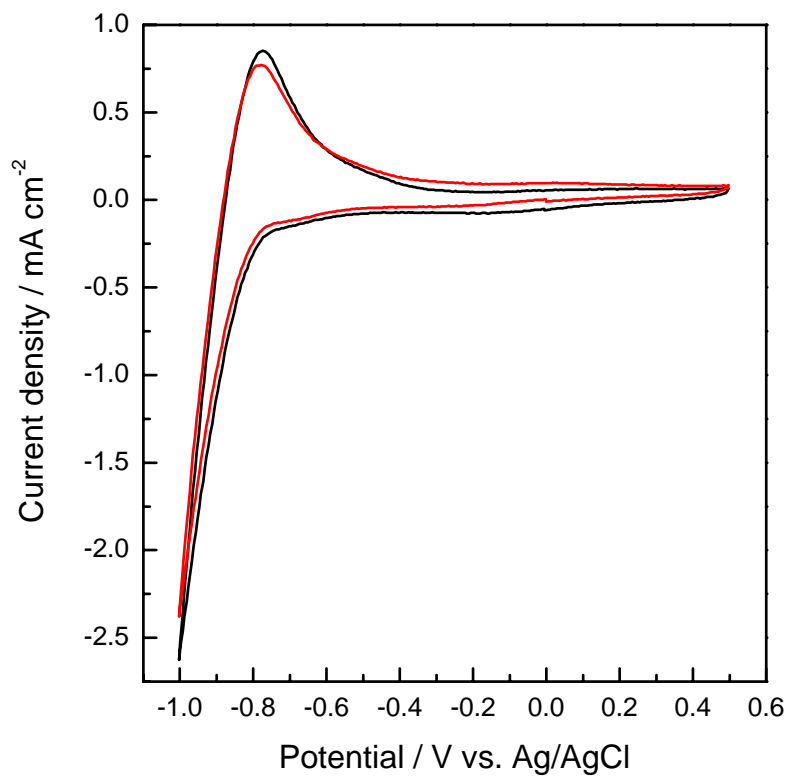


Figure 9-17 Cyclic voltammograms (CVs) of a citrate-Pt/ITO electrode in a 0.1 mol L⁻¹ potassium nitrate (KNO₃) aqueous solution (pH = 5.3) at 50 mV s⁻¹. The black and red lines are before and after electrolysis at applied potential of -1.0 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ potassium nitrate (KNO₃) aqueous solution (pH = 5.3) for 1 hour.

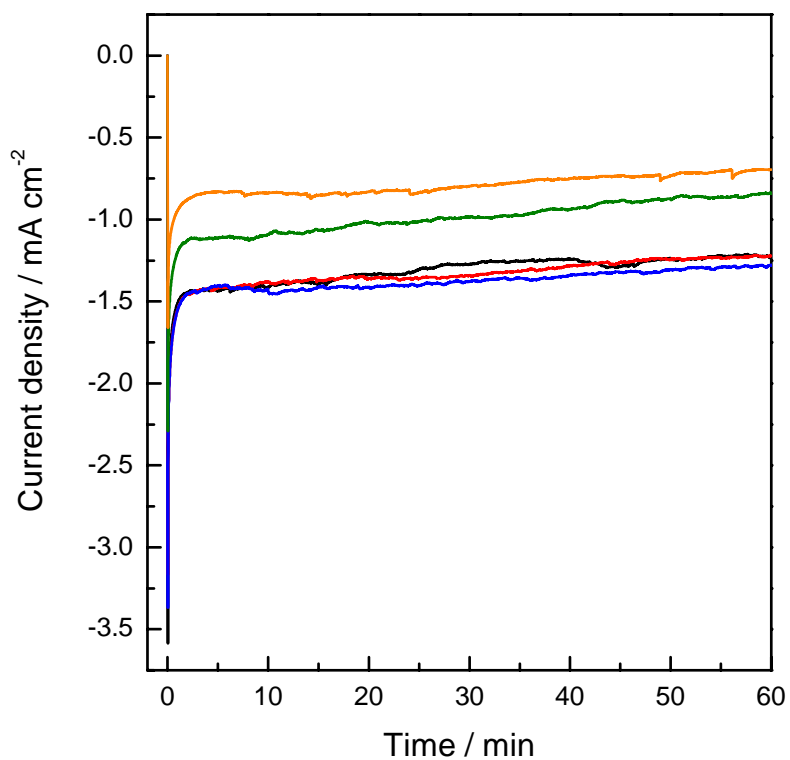


Figure 9-18 Current density-time curve in electrolysis at -1.0 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ potassium nitrate (KNO₃) aqueous solution (pH = 5.3) using a citrate-Pt/ITO electrode. The black, red, blue, green and orange lines are 1st, 2nd, 3rd, 4th and 5th time electrocatalysis experiment using same citrate-Pt/ITO electrode.

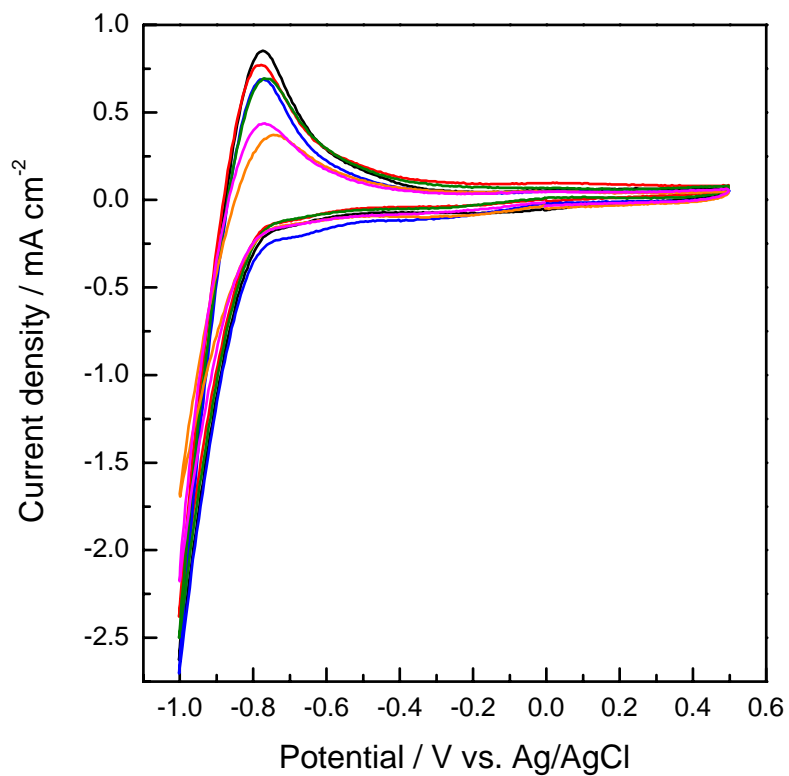


Figure 9-19 Cyclic voltammograms (CVs) of a citrate-Pt/ITO electrode in a 0.1 mol L⁻¹ potassium nitrate (KNO₃) aqueous solution (pH = 5.3) at 50 mV s⁻¹. The black, red, blue, green and orange lines are after 1st, 2nd, 3rd, 4th and 5th time electrolysis experiment using same citrate-Pt/ITO electrode.

第 10 章

ポリアクリル酸保護白金ナノ粒子の自己吸着に
よるカソード電極の作製および電気化学特性

第 10 章 ポリアクリル酸保護白金ナノ粒子の自己吸着によるカソード電極の 作製および電気化学特性

10.1 節 緒言

第 9 章では、クエン酸保護白金ナノ粒子 (citrate-Pt) が ITO 基板表面上に自己吸着し、これが安定かつ、高活性な電気化学的プロトン還元触媒として働くことを報告した。本博士論文の第 10 章では、高分子であるポリアクリル酸 (PAA) を保護剤として用いたポリアクリル酸保護白金ナノ粒子 (PAA-Pt) を用い、ITO 基板上への自己吸着挙動の解析を行い、低分子であるクエン酸の結果と比較することで、保護剤の違いについての検討を行った。また、PAA-Pt/ITO の電気触媒化学的プロトン還元活性について検討を行ったので、合わせて結果を報告する。

10.2 節 実験

10.2.1 試薬・材料

- ・ポリアクリル酸保護白金ナノ粒子 (PAA-Pt) コロイド溶液
アプト株式会社から提供していただいたものを pH 調整して用いた。
(白金ナノ粒子の平均粒径 = 2.57 nm (小角 X 線散乱法), Figure 10-1)
- ・硝酸カリウム (特級, FW = 101.10)
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・硝酸 (特級, FW = 63.01, Assay 60~62%) (pH 調整に使用)
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・水酸化ナトリウム (特級, FW = 40.00) (pH 調整に使用)
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。
- ・塩化カリウム (特級, FW = 74.55) (銀/塩化銀電極の作製に使用)
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。

- ・ ITO (Indium Tin Oxide) ガラス (導電性ガラス、シート抵抗率 $< 10 \Omega/\square$)
AGC ファブリテック株式会社から購入したものを適当な大きさに切断し、水、アセトンを用いて洗浄したものを用了。
- ・ 導線
タケショー科学株式会社から購入したものを適当な長さに切断し、用了。
- ・ 導電性銀エポキシ接着剤 (ドータイト 導電性ペースト)
藤倉化成株式会社から購入したものをそのまま用了。
- ・ 絶縁性エポキシ系強力接着剤 (アラルダイト ラピッド 急速硬化タイプ)
昭和高分子株式会社から購入したものをそのまま用了。
- ・ テフロンシールテープ
日本バルカー株式会社から購入したものをそのまま用了。
- ・ 白金線
株式会社ニラコから購入したものを適当な長さに切断し、用了。
- ・ 銀線 (銀/塩化銀電極の作製に使用)
株式会社ニラコから購入したものを適当な長さに切断し、用了。
- ・ 超純水 (ミリ Q 水)
日本ミリポア株式会社 DIRECT-Q 3UC で作製したものを用了。

10.2.2 ポリアクリル酸保護白金ナノ粒子自己吸着 ITO 電極の作製

ポリアクリル酸保護白金ナノ粒子自己吸着 ITO 電極 (PAA-Pt/ITO) は、ITO 電極を任意に pH 調整した PAA-Pt コロイド溶液 ($300 \mu\text{mol L}^{-1}$) 中で 3 時間浸漬させることで作製した。浸漬後、十分に水洗し、風乾させたものをサンプルとして用了。

10.2.3 測定方法

- ・ 水晶振動子マイクロバランス (QCM) 測定
QCM 測定法は第 9 章を参照。

- ・誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 測定

ICP-MS 測定法は第 9 章を参照。

- ・サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定

CV 測定方法は第 9 章を参照。

- ・定電位電気分解

測定方法は第 9 章を参照。

- ・ガスクロマトグラフ (GC) 測定

GC 測定方法は第 9 章を参照。

10.3 節 結果および考察

10.3.1 PAA-Pt の ITO 基板上への自己吸着挙動 (1)

ITO 基板上への PAA-Pt の自己吸着の経時的変化を観察するために QCM 測定を行った。結果を Figure 10-2 に示す。PAA-Pt を添加した直後から共振周波数の大きな減少が見られ (約 360 Hz)、その後はほぼ一定となった。この結果から、ITO 基板表面に PAA-Pt が素早く自己吸着していることが分かった。PAA-Pt の濃度を変化させ、先程と同様の試験を行った結果を Figure 10-3 に示す。その結果、PAA-Pt の濃度が大きくなるにつれて、共振周波数変化 (Δf) が大きくなること示された。また、citrate-Pt の場合とは異なり、白金ナノ粒子コロイド溶液を添加して直ぐに共振周波数がほぼ一定となる傾向が見られた (Figure 10-4)。Sauerbrey の式 (式 9-1) から ITO 基板上への PAA-Pt の吸着量 (Δm) を算出し、再度プロットしたものを Figure 10-5 に示す。300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ の PAA-Pt を添加した場合、3 時間で 10 nmol cm^{-2} 以上の PAA-Pt が ITO 基板上に自己吸着することが示された (Figure 10-5, orange line)。

10.3.2 PAA-Pt/ITO の電気化学特性

作製した PAA-Pt/ITO を WE に用い、 0.1 mol L^{-1} 硝酸カリウム水溶液 ($\text{KNO}_3 \text{ aq.}$, $\text{pH} = 5.3$) を電解質溶液に用いて CV 測定を行った結果を Figure 10-6 に示す。その結果、 $-0.8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 以下でプロトン還元に基づく触媒電流の立ち上がりが見られ、citrate-Pt/ITO と同様に観察されたことから、PAA-Pt が ITO 上に吸着し、プロトン還元触媒として働くことが示された。続いて、種々の pH に調整した PAA-Pt コロイド溶液 ($300 \mu\text{mol L}^{-1}$) 中で 3 時間浸漬することで作製した各 PAA-Pt/ITO を WE に用い、CV 測定を行った結果を Figure 10-7 に示す。その結果、カソード電流値が電極作製時の PAA-Pt の pH に依存することが示された。

続いて、PAA-Pt/ITO を用いて、 $-1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の定電位下で水の電気分解を 1 時間行った。その際の時間電流曲線を Figure 10-8 に示す。定電位電気分解を行った結果、作用極である PAA-Pt/ITO 上に気泡が生じており、GC 分析より水素が発生していることが確認された (1 時間後の水素発生量, $9.9 \mu\text{mol}$; 水素発生におけるファラデー効率, 67%)。また、定電位電気分解中の触媒電流値はほぼ一定であり、電気分解前後の CV に大きな変化が見られていないことから (Figure 10-9)、PAA-Pt/ITO はプロトン還元触媒として安定であることが示唆された。

10.3.3 PAA-Pt の ITO 基板上への自己吸着挙動 (2)

ICP-MS 測定より電極上に吸着した PAA-Pt の量 (Γ_{cov}) を測定し、 $-1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ におけるカソード電流値に対してプロットしたものを Figure 10-10 に示す。その結果、カソード電流値と Γ_{cov} に直線関係が得られたことから、カソード電流値の増加は ITO 基板上の PAA-Pt の増加に基づくものであることが示された。citrate-Pt の結果と比較すると、同程度の吸着量で PAA-Pt のカソード電流値が小さい値を示した。この結果から PAA-Pt は citrate-Pt よりも単位量あたりのプロトン還元活性が若干低いことが示された。このプロットを検量線として用い、ITO 基板上への citrate-Pt の自己吸着挙動の熱力学的解析を行った。

各 pH に調整した PAA-Pt コロイド溶液を用いて、作製した PAA-Pt/ITO の $-1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ におけるカソード電流値をプロットしたものを Figure 10-11 に示す。pH = 6 以下で検討した結果、pH = 5 以下でカソード電流値が増加し、pH = 3 付

近で最大値を示し、それ以下の pH で減少する傾向が見られたが、citrate-Pt の時のような段階的な増加は見られなかった (Figure 10-12)。これは低分子の有機酸であるクエン酸のカルボキシル基の解離と高分子であるポリアクリル酸の解離の傾向の違いによるものであると考えられる。

QCM の結果から ITO 基板上への PAA-Pt の初期の吸着速度を求め、PAA-Pt の濃度に対してプロットしたところ、低濃度では直線的に増加し、それ以上ではほぼ一定となった (Figure 10-13)。citrate-Pt の結果と比較すると明らかに PAA-Pt の吸着速度が大きいことが見てとれる。この差はポリアクリル酸の高分子鎖内に ITO 基板上への自己吸着に関与しているカルボキシル基がクエン酸よりも多く存在しているためであると考えられる。

10.3.4 ITO 基板上への PAA-Pt の自己吸着挙動の熱力学的解析

ITO 基板上への PAA-Pt の自己吸着挙動を熱力学的に解析するために吸着等温線を作成した。5 ~ 35°C における PAA-Pt の吸着量 (Γ_{cov}) と浸漬時の PAA-Pt の濃度(c_{Pt})のプロットを Figure 10-14 に示す。それぞれの温度で c_{Pt} の増加に伴って Γ_{cov} は増加し、その後、頭打ちする傾向を示した。低濃度では温度依存性はほとんど見られなかったが、高濃度になるにつれて、より低温の方が Γ_{cov} が大きくなる傾向が見られた。これらの結果を用いて、式 9-2 および式 9-3 に示す Langmuir の吸着等温式に基づきプロットを行った (Figure 10-15)。このプロットが直線関係を与えたことから、ITO 基板上への PAA-Pt の吸着が citrate-Pt と同様に単層吸着の Langmuir 型であることが示された。この結果は白金ナノ粒子間の相互作用によって与えられる多層吸着の寄与が無いことを示している。また、白金ナノ粒子によって形成された層が直接 ITO 基板に吸着していることを示唆している。Figure 10-15 のプロットの近似線から得られる切片と傾きを用いて Γ_{max} および K_{ads} を求めると、 Γ_{max} は温度増加に伴って citrate-Pt よりも顕著に減少した (Table 10-1)。これは熱によるポリアクリル酸の高分子鎖の揺らぎのためであると考えられる。また、 K_{ads} は citrate-Pt よりも 10 倍近く小さい値であった。これは PAA-Pt の方が citrate-Pt よりも ITO 基板上に吸着しにくいことを示している。Figure 10-16 に Van't Hoff 式 (式 9-4 ~ 6) に基づいた $\ln K_{\text{ads}}$ と $1/T$ のプロット (Van't Hoff プ

ロット)を示す。この Van't Hoff プロットは 5 ~ 35°C の範囲で直線関係を示し、近似線から PAA-Pt 吸着の熱力学的パラメータ ΔG 、 ΔH および $T\Delta S$ を求めたところ、それぞれ -22.5 kJ mol⁻¹、21.2 kJ mol⁻¹、43.7 kJ mol⁻¹ と見積もられた (Table 10-2)。 ΔG が負であることから PAA-Pt の吸着反応が自発的に進行することを示唆し、 ΔH が正の値を示したことから、この吸着が発熱反応よりも吸熱反応の寄与が高いことを示唆した。また、 $T\Delta S$ の値が ΔH よりも大きいことから、この吸着がエンタルピー支配ではなく、エントロピー支配であることが示唆された。先程の Γ_{\max} や K_{ads} は保護剤による違いが見られたが、熱力学的パラメータについては特に差は見られなかった。

10.4 節 結言

保護剤に低分子有機酸のクエン酸の代わりに、高分子であるポリアクリル酸で保護された白金ナノ粒子 (PAA-Pt) を用いて citrate-Pt と同様に ITO 基板上への吸着を試みたところ、PAA-Pt が ITO 基板上に自己吸着することを確認した (PAA-Pt/ITO)。CV 測定の結果、プロトン還元に基づく触媒電流が観察され、PAA-Pt/ITO がプロトン還元触媒として働くことが明らかとなった。PAA-Pt の ITO 上への自己吸着挙動について検討し、citrate-Pt と比較したところ、単層吸着の Langmuir 型であることは同様であったが、pH 依存性、吸着速度、温度依存性に大きな違いが見られた。これはポリアクリル酸の高分子鎖内に ITO 基板上への自己吸着に関与しているカルボキシル基がクエン酸よりも多く存在しているためであると考えられる。PAA-Pt/ITO の電気触媒化学的プロトン還元を評価するために定電位下で水の電気分解を行った結果、PAA-Pt/ITO がプロトン還元触媒として安定に作用することが示された。

Table 10-1 Summary of Γ_{cov} (amount of adsorbed Pt) and K_{ads} (adsorption equilibrium constant) of PAA-Pt, and comparison of citrate-Pt adsorption on ITO electrode.

Temperature (°C)	PAA-Pt		citrate-Pt	
	$\Gamma_{\text{max}} / \text{nmol cm}^{-2}$	$K_{\text{ads}} / 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$	$\Gamma_{\text{max}} / \text{nmol cm}^{-2}$	$K_{\text{ads}} / 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$
5	14.5 ± 0.9	4.4 ± 0.4	11.7 ± 2.0	2.2 ± 0.7
15	11.3 ± 0.6	7.0 ± 1.1	10.8 ± 1.4	2.4 ± 0.7
25	10.0 ± 0.7	9.2 ± 3.6	9.7 ± 1.4	2.9 ± 0.5
35	7.8 ± 0.8	12.1 ± 3.8	9.0 ± 0.5	3.7 ± 0.7

Table 10-2 Thermodynamic parameters of PAA-Pt adsorption on ITO electrode, and comparison of citrate-Pt adsorption on ITO electrode.

Sample	$\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$T\Delta S / \text{kJ mol}^{-1}$
PAA-Pt	-22.5 ± 1.0	21.2 ± 7.0	145 ± 20	43.7 ± 6.0
Citrate-Pt	-25.5 ± 0.5	16.4 ± 9.5	140 ± 32	41.9 ± 9.5

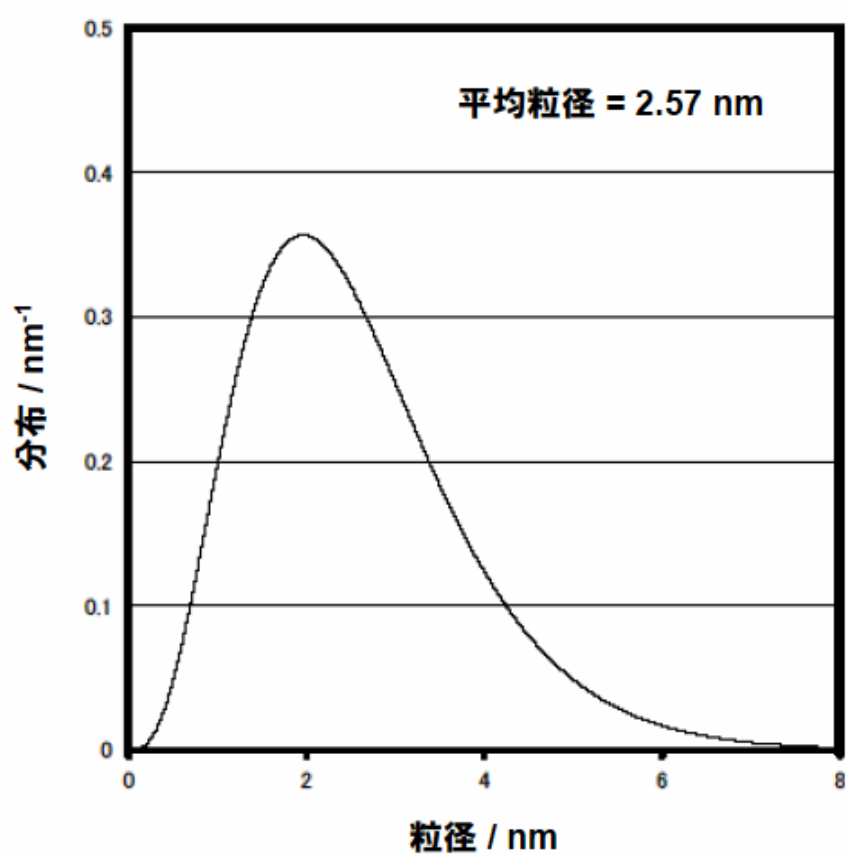


Figure 10-1 Distribution of particles size of PAA-Pt nanoparticles using small angle X-ray scattering (SAXS) technique.

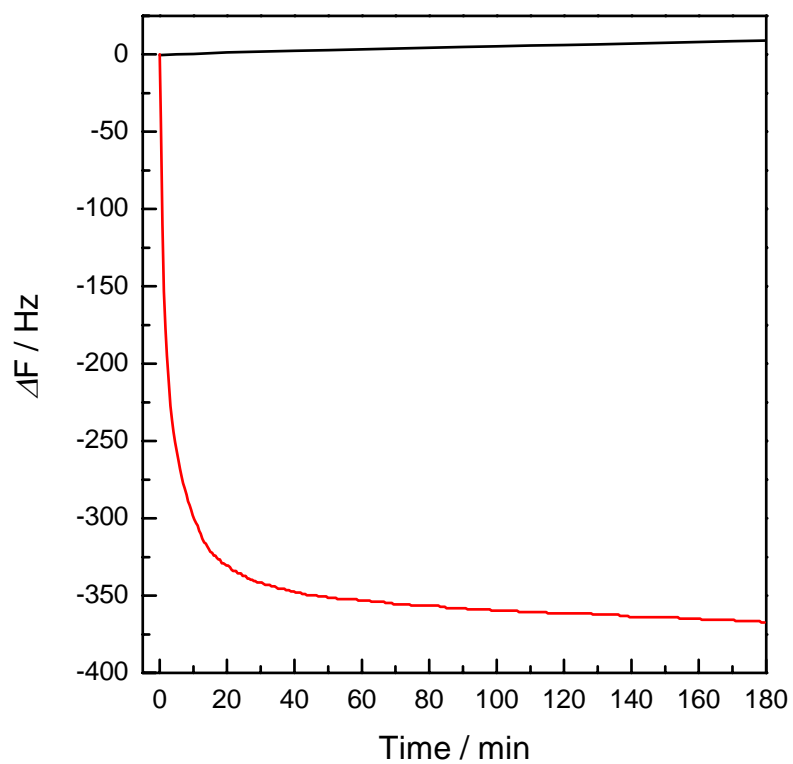


Figure 10-2 Quartz crystal microbalance (QCM) frequency change (Δf) after injection of distilled water (black line) and 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ of the PAA-Pt colloidal solution (red line).

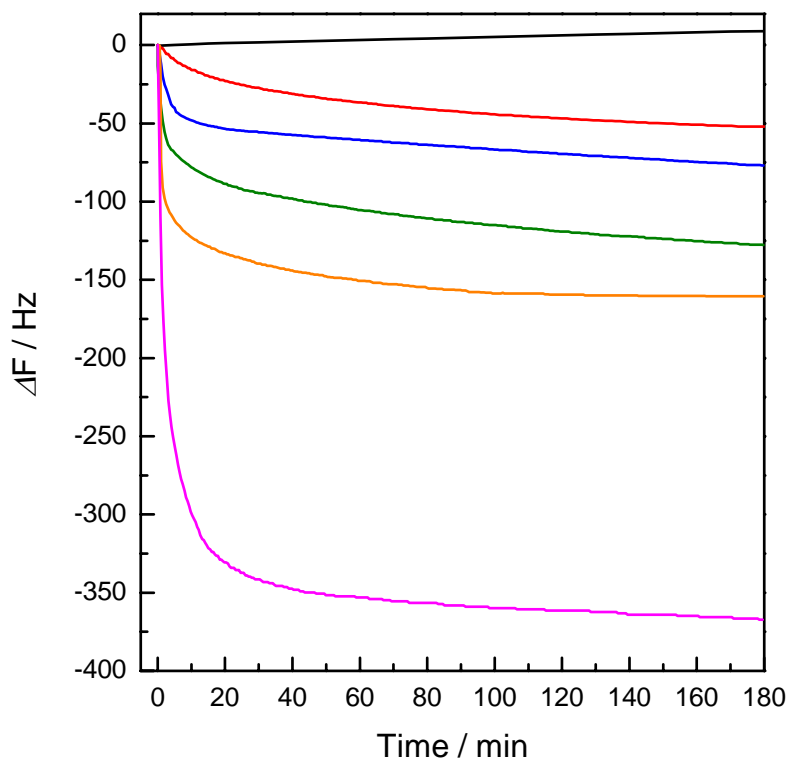


Figure 10-3 Quartz crystal microbalance (QCM) frequency change (Δf) after injection of distilled water (black line) and $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ (red line), $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ (blue line), $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ (green line), $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ (purple line) and $300 \mu\text{mol L}^{-1}$ (orange line) of the PAA-Pt colloidal solution.

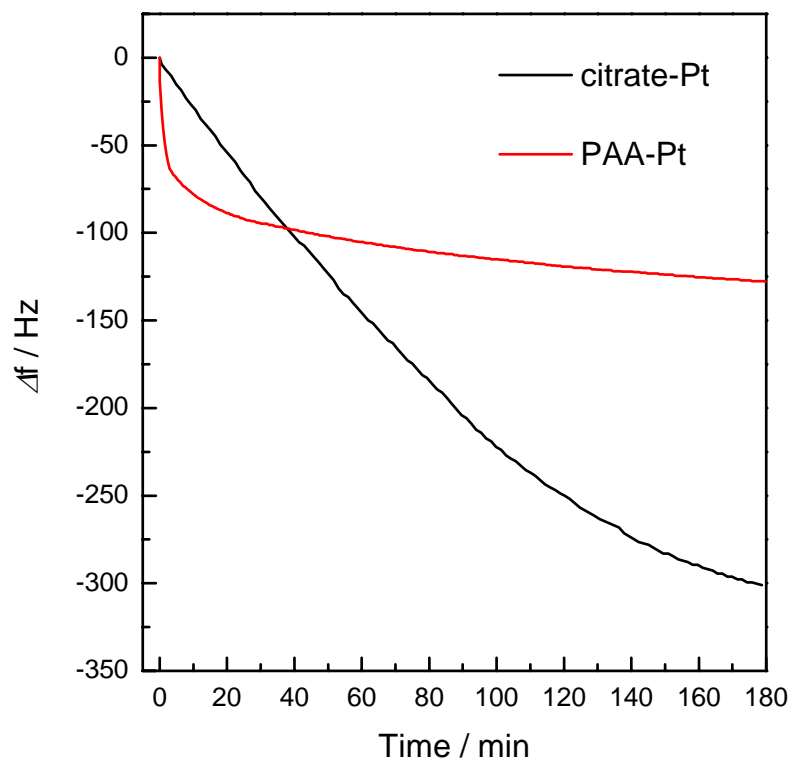


Figure 10-4 Comparison of QCM frequency change (Δf) after injection of $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ of citrate-Pt (black line) and $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ of PAA-Pt (red line),

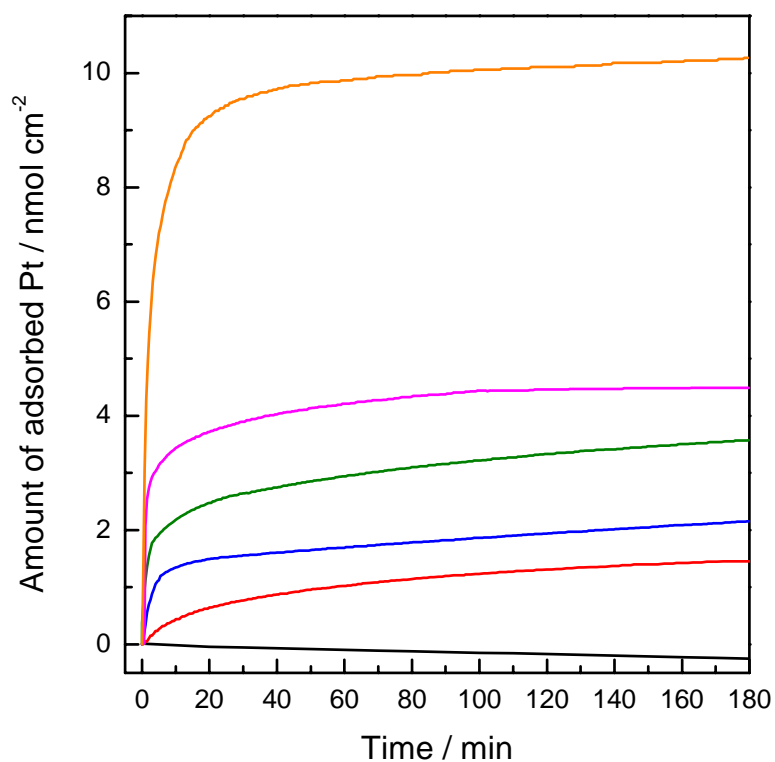


Figure 10-5 Change of adsorbed amount of PAA-Pt from QCM measurements after injection of distilled water (black line) and $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ (red line), $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ (blue line), $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ (green line), $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ (purple line) and $300 \mu\text{mol L}^{-1}$ (orange line) of the PAA-Pt colloidal solution.

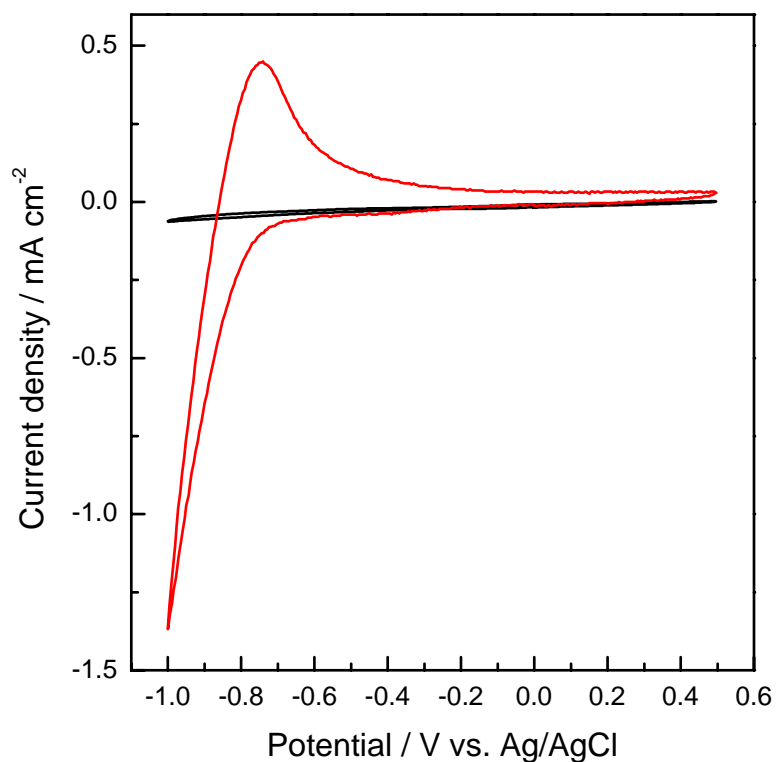


Figure 10-6 Cyclic voltammograms (CVs) of a bare ITO electrode as a reference (black line) and a PAA-Pt/ITO electrode (red line) in a 0.1 mol L^{-1} potassium nitrate (KNO_3) aqueous solution ($\text{pH} = 5.3$) at 50 mV s^{-1} . PAA-Pt/ITO electrode was prepared with immersion in $300 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ of the PAA-Pt colloidal solution ($\text{pH} = 3.0$, 3 hours)

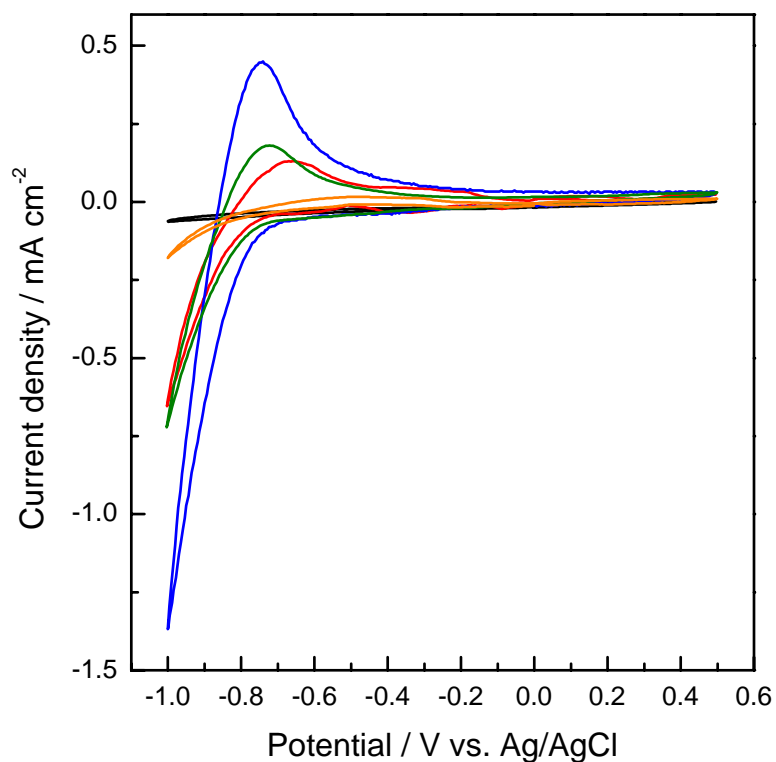


Figure 10-7 Cyclic voltammograms (CVs) of a bare ITO electrode as a reference (black line) and a PAA-Pt/ITO electrode in a 0.1 mol L⁻¹ potassium nitrate (KNO₃) aqueous solution (pH = 5.3) at 50 mV s⁻¹. PAA-Pt/ITO electrode was prepared with immersion in 300 μmol L⁻¹ of the citrate-Pt colloidal solution (pH = 2.0 (red), 3.0 (blue), 4.0 (green) and 5.0 (purple), 3 hours).

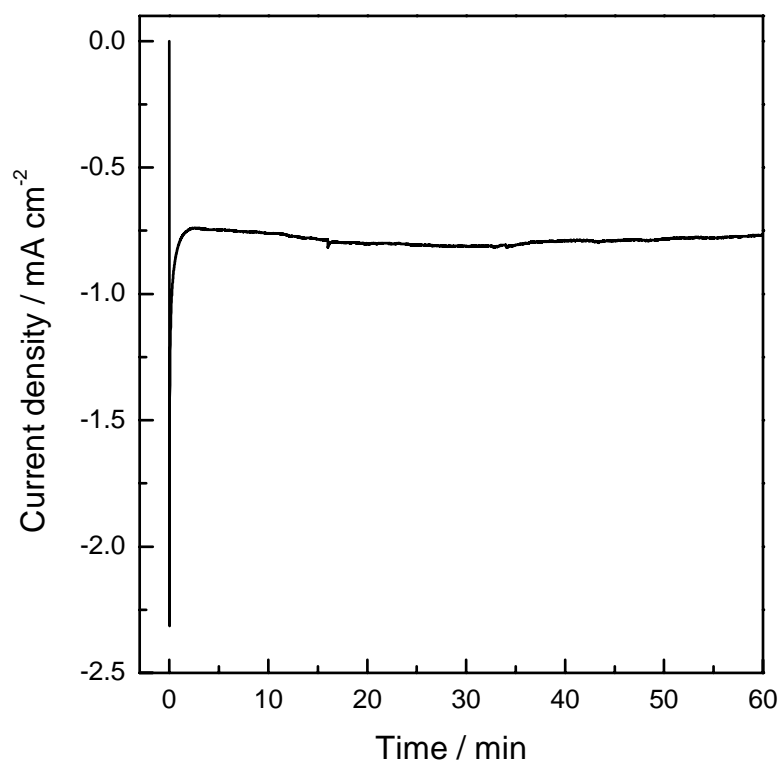


Figure 10-8 Current density-time curve in electrolysis at -1.0 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ potassium nitrate (KNO₃) aqueous solution (pH = 5.3) using a PAA-Pt/ITO electrode.

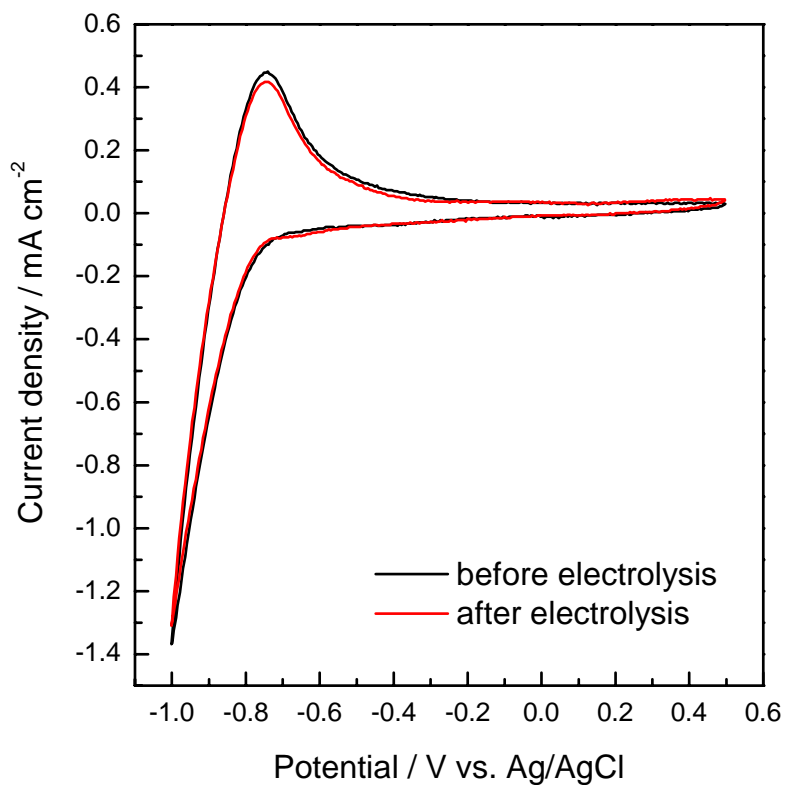


Figure 10-9 Cyclic voltammograms (CVs) of a PAA-Pt/ITO electrode in a 0.1 mol L⁻¹ potassium nitrate (KNO₃) aqueous solution (pH = 5.3) at 50 mV s⁻¹. The black and red lines are before and after electrolysis at applied potential of -1.0 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ potassium nitrate (KNO₃) aqueous solution (pH = 5.3) for 1 hour.

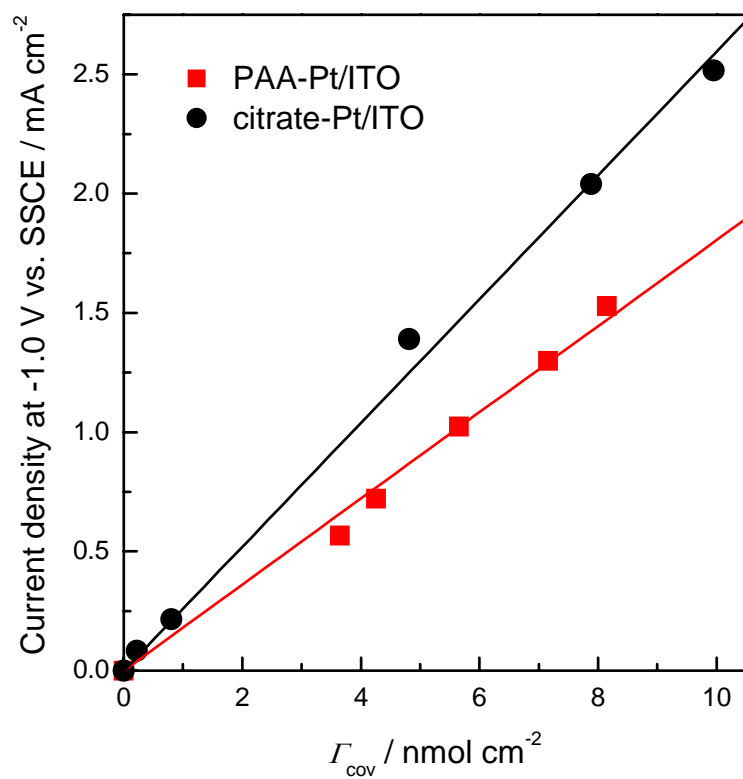


Figure 10-10 Plots of current density at -1.0 V vs. Ag/AgCl of the PAA-Pt/ITO electrode vs. the coverage amount of adsorbed Pt onto ITO electrode (Γ_{cov}) at 298 K.

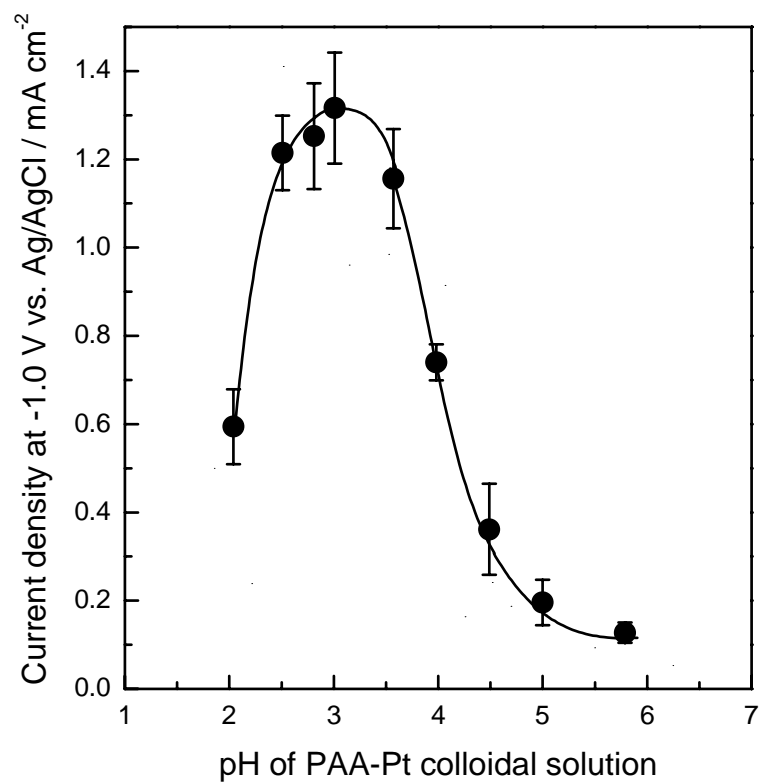


Figure 10-11 Plots of current density at -1.0 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ KNO₃ aqueous solution (pH = 5.3) as a function of solution pH of the PAA-Pt colloidal solution.

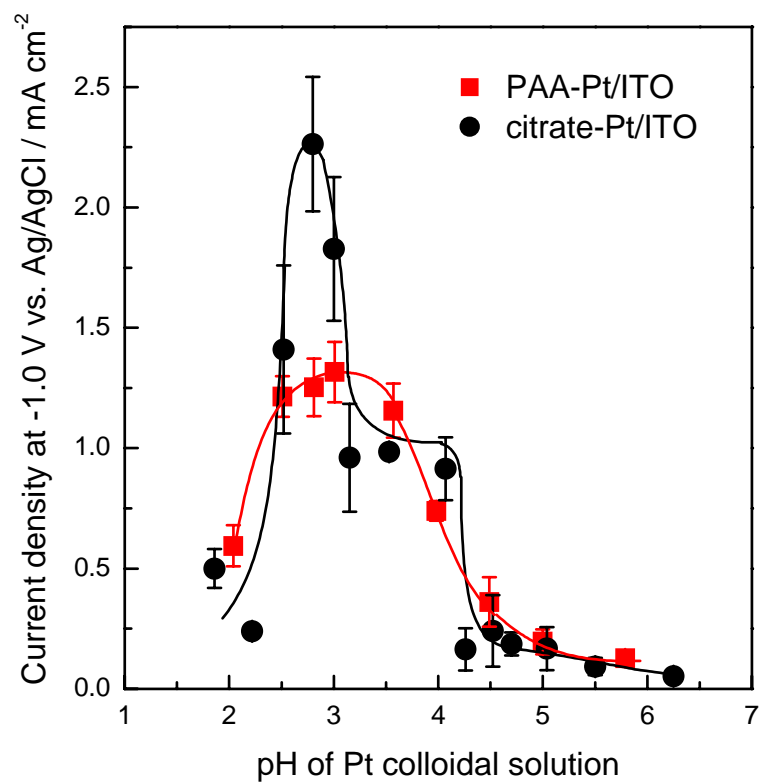


Figure 10-12 Plots of current density at -1.0 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 mol L⁻¹ KNO₃ aqueous solution (pH = 5.3) as a function of solution pH of the PAA-Pt colloidal solution (red square). As a comparison, the citrate-Pt data are overlaid (black circle).

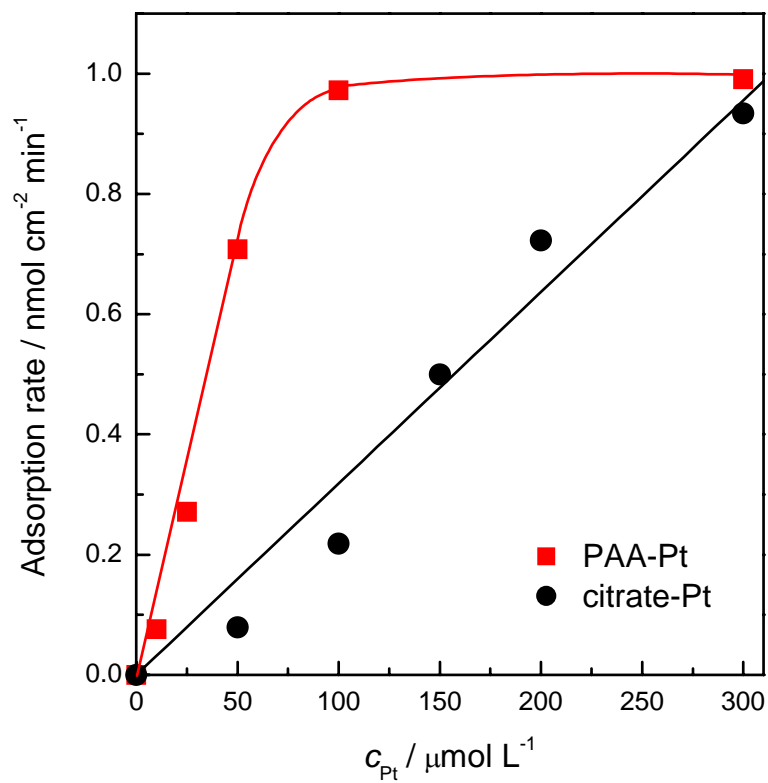


Figure 10-13 Plots of initial adsorption rate of the PAA-Pt onto ITO electrode surface vs. concentration of the PAA-Pt colloidal solution (red square). Comparison of initial adsorption rate of the citrate-Pt onto ITO electrode (black circle).

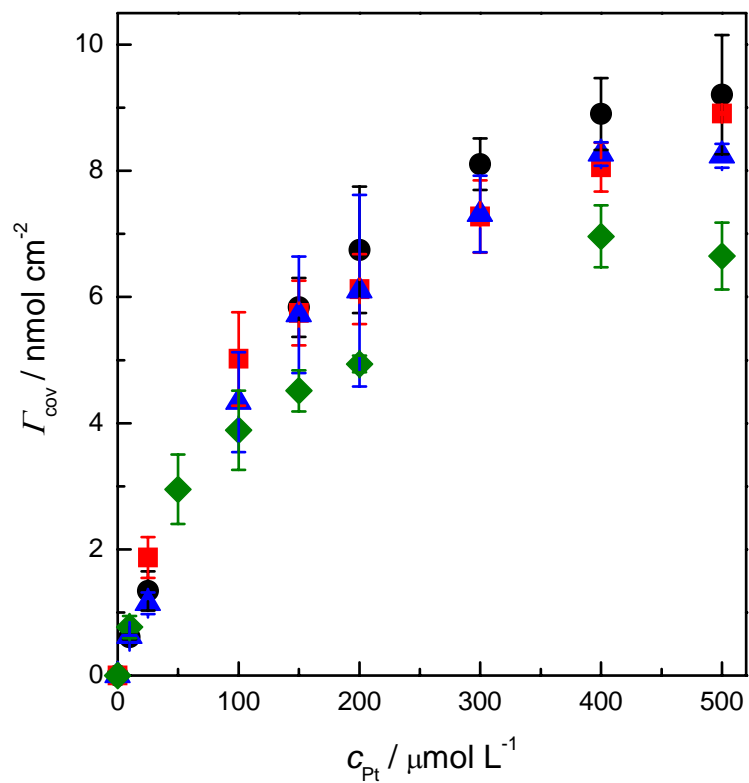


Figure 10-14 Adsorption isotherm of PAA-Pt onto ITO electrode surface. The c_{Pt} is concentration of PAA-Pt colloidal solution. Temperatures are (●, black) 5°C, (■, red) 15°C, (▲, blue) 25°C and (◆, green) 35°C.

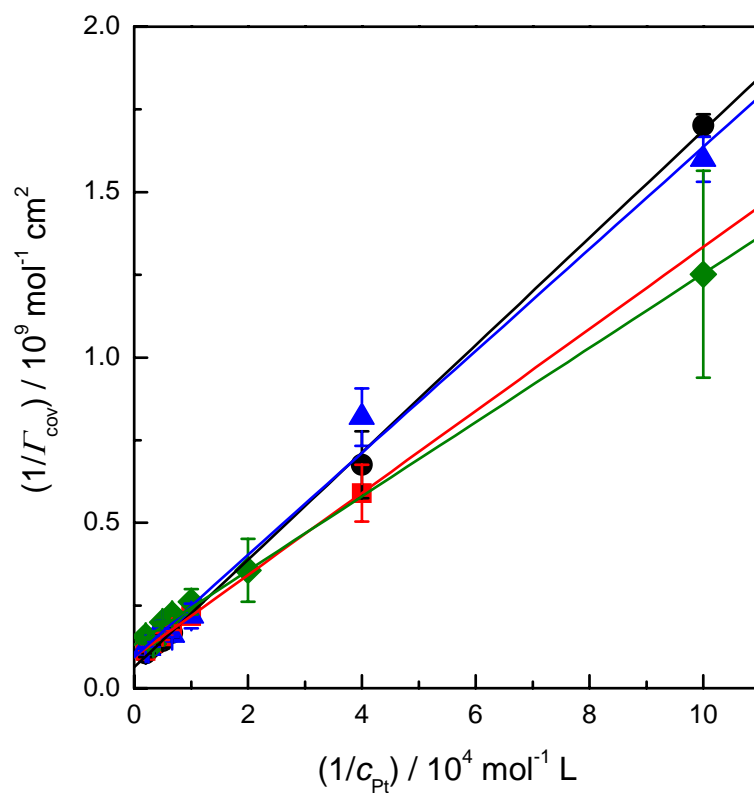


Figure 10-15 Plots of $1/\Gamma_{cov}$ vs. $1/c_{Pt}$ based on Langmuir adsorption isotherm.

Temperatures are (●, black) 5°C, (■, red) 15°C, (▲, blue) 25°C and (◆, green) 35°C.

Solid lines are simulated based on equation.

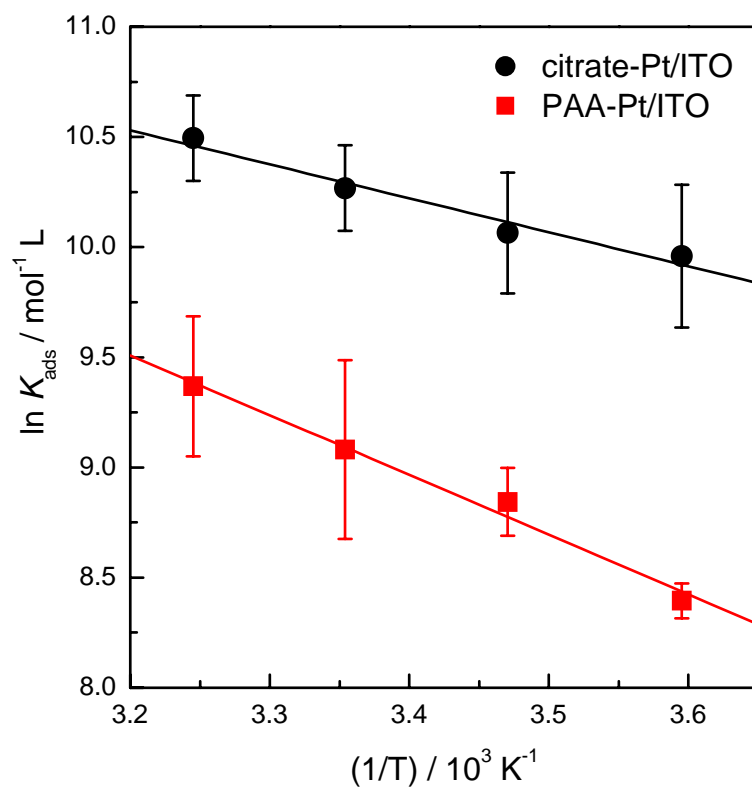


Figure 10-16 Van't Hoff plots for the adsorption of PAA-Pt to the ITO substrate. The K_{ads} is the adsorption equilibrium constant. As a comparison, the citrate-Pt data are overlaid (black circle).

第 11 章

結論

第 11 章 結論

11.1 節 まとめ

本博士論文の第 1 部（第 2 章 ~ 第 4 章）では、ナノポーラス酸化タンゲステン膜の可視光誘起酸素発生に関する研究成果をまとめた。 WO_3 ナノパウダー懸濁液に増粘剤として PEG およびマーボローズを加えた前駆体ペーストを ITO 基板上に塗布し、焼成することで WO_3 膜を作製し、 WO_3 膜表面の SEM 像から粒径 100 nm 程度の WO_3 粒子が集積したナノポーラス構造が観察された。この WO_3 膜を用い、0.5 V の定電位下で可視光を照射して水の光電気化学的酸化を行った結果、光電流の減少が見られた。これは酸素発生時に生成する過酸化物が不活性部位となると考えられるためであり、酸性条件下でカソード分極処理することで光電流が完全に回復することを見出した。0.1 mmol L⁻¹ の Co^{2+} イオンを含むリン酸バッファー中の CV で、1.0 V vs. Ag/AgCl における光電流は 1.2 倍に増大した。また、水の光電気化学的酸化における光電流は、開始 1 分後に 0.82 mA cm⁻² を示し、1 時間後でも 0.71 mA cm⁻² (87%) であったことから、 Co^{2+} イオンの添加による光電流の安定性の向上が示された。酸素発生におけるファラデー効率も向上したことから、 Co^{2+} イオンが WO_3 膜の表面で水の酸化触媒として作用し、不活性部位である過酸化物の生成が抑えられたため、光電気触媒活性が向上したと考えられる。

本博士論文の第 2 部（第 5 章 ~ 第 7 章）では、ポリクロム酸化物電着ナノポーラス TiO_2 電極の可視光誘起酸素発生に関する研究成果をまとめた。地球上に豊富に存在する TiO_2 とクロムを用い、簡便な電気化学的手法を用いて新規な水の光酸化アノードを開発した。白金板を作用極に用い硝酸クロム(III)溶液中でカソード分極処理を行うと、カソード分極処理時間と共に 540 nm に等吸収点を持ちながら 360 nm 付近の吸光度が上昇した。このような吸光度変化は他のクロム(III)化合物溶液中で見られなかったことから、硝酸イオンがクロムのカソード反応に必要であることが示された。カソード分極処理した硝酸クロム(III)溶液中で TiO_2 電極をカソード分極することにより TiO_2 電極上にポリクロム酸化物層が析出した。リン酸バッファー中で可視光照射すると、-0.6 V vs. Ag/AgCl 以上の電位で光アノード電流が生じ、0.2 V vs. Ag/AgCl で約 42 $\mu\text{A cm}^{-2}$ に達した。-0.2 V vs. Ag/AgCl の印加電圧下で IPCE 測定を行った結果、570 nm 以下の可視光で光アノード電流が得られた。IPCE のアクションスペクトルより、光アノード電流がポリクロム酸化物の Cr^{III} の 3d から TiO_2 の伝導帯への界面電荷移動(IFCT)に基づくことが示唆された。 TiO_2 のアナターゼ型とルチル型で比較したところ、アナターゼ型よりもルチル型の方がより長波長の可視光照射で光アノード電流が生じ

た。これはルチル型の TiO_2 の伝導帯準位がアナターゼ型よりも正であるためと考えられる。

本博士論文の第 3 部（第 8 章）では、コバルトイオン吸着ナフイオン電極の作製および水の電気化学的酸化に関する研究成果をまとめた。ITO 基板上に 2.5 wt% ナフイオン溶液をキャストし、ナフイオン膜担持 ITO 電極を作製した。この電極を 0.1 mol L^{-1} の硝酸コバルト(II)水溶液中に 12 時間浸漬し、コバルトイオン吸着ナフイオン電極($\text{Co}^{2+}/\text{Nafion}/\text{ITO}$)を作製した。この電極を用い、リン酸バッファー($\text{pH} = 7.0$)中で CV 測定を行った結果、1.0 V vs. Ag/AgCl 付近から水の酸化に基づくアノード電流の立ち上がりが見られた。1.4 V vs. Ag/AgCl の定電位電位下で水の電気化学的酸化を行った結果、理論値に近い酸素の発生(ファラデー効率 90.7%)が見られた。このように、簡便な方法で効果的な水の酸化触媒を合成することに成功した。

本博士論文の第 4 部（第 9 章 ~ 第 10 章）では、白金ナノ粒子の ITO 基板への自己吸着による新規カソード電極の作製に関する研究成果をまとめた。低分子の有機酸であるクエン酸や高分子であるポリアクリル酸を保護剤に用いた白金ナノ粒子のコロイド溶液中に ITO 電極を浸漬すると、白金ナノ粒子が電極表面上に自己吸着し、これが安定かつ高活性なプロトン還元触媒として働くことを見出し、非常に少量の白金を電極に吸着させて、効果的なプロトン還元触媒電極を開発することに成功した。

11.2 節 研究の将来展望

本博士研究では人工光合成システムの構築を目指し、可視光応答型の電極触媒の開発を中心に行い、酸化タングステン(WO_3)電極の光電気化学特性の向上や、新規なポリクロム酸化物電着酸化チタン電極の可視光による水の光分解が達成された。また、コバルトイオン(Co^{2+})を吸着させた Nafion 担持電極を作製し、水の酸化触媒(WOC)として働くことを示した。更に、カソード電極材料として、ITO 基板上に白金ナノ粒子を自己吸着させることで安定性の高いプロトン還元触媒として働くことを見出した。

しかしながら、人工光合成システムを利用したデバイスなどに応用するための電気化学特性として十分な活性が得られていない。今後の展望として、更なる高活性な水の光酸化アノードや水の酸化触媒を開発することが挙げられる。また新たな展望として、新規な光カソードの開発が挙げられる。今後、可視光で駆動する光カソードの開発が重要になると考え、p 型の金属酸化物半導体を用いて高活性な光カソードを開発し、光アノードと組み合わせることで更にエネルギーを稼ぐことができ、効果的な光エネルギー変換デバイスが開発できると期待される。

付録

付録

研究業績リスト

Publication List

- 1) Kajita, M.; Kuwabara, T.; Hasegawa, D.; Yagi, M.
Element-saving preparation of an efficient electrode catalyst based on self-assembly of Pt colloid nanoparticles onto an ITO electrode, *Green Chem.* **2010**, *12*, 2150-2152.
- 2) Yamazaki, H.; Shouji, A.; Kajita, M.; Yagi, M.
Electrocatalytic and photocatalytic water oxidation to dioxygen based on metal complexes, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2483-2491.
- 3) Yamazaki, H.; Miyagawa, T.; Shouji, A.; Kajita M.; Yagi, M.
Catalytic water oxidation to produce molecular oxygen by ruthenium complexes, *Ruthenium: Properties, Production and Applications*, **2011**, *Chapter 15*, 399-411.
- 4) Kajita, M.; Saito, K.; Abe, N.; Shoji, A.; Matsubara, K.; Yui, T.; Yagi, M.
Visible-light-driven water oxidation arising from interfacial electron transfer at a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode, *to be submitted*.
- 5) Kajita, M.; Abe, N.; Saito, K.; Yui, T.; Yagi, M.
Preparation and characterization of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode, *to be submitted*.
- 6) Kajita, M.; Tsuruya, R.; Abe, N.; Saito, K.; Yui, T.; Yagi, M.
Photoanodic properties of a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode, *to be submitted*.
- 7) Kajita, M.; Saito, K.; Yui, T.; Yagi, M.
Preparation and anodic properties of Nafion electrode adsorbed cobalt ions, *to be submitted*.
- 8) Saito, K.; Kajita, M.; Yui, T.; Yagi, M.
Thermodynamic aspect of citrate-stabilized Pt nanoparticle-ITO interaction, *to be submitted*.

9) Kajita, M.; Saito, K.; Yui, T.; Yagi, M.

Electrode surface control by platinum nanoparticles protected by polyacrylic acid for electrocatalytic hydrogen generation, *to be submitted*.

10) Kajita, M.; Takahashi, H.; Shoji, A.; Saito, K.; Yui, T.; Yagi, M.

Effect of surface modifications by cobalt(II) ions on visible-light-induced oxygen evolution at a nanoparticle WO₃ film evolution at a nanoparticle WO₃ film, *to be submitted*.

11) Kajita, M.; Takahashi, H.; Shoji, A.; Saito, K.; Yui, T.; Yagi, M.

Visible-light-induced oxygen evolution and recovery of a depressed photocatalytic current of nanoparticle WO₃ film electrode, *to be submitted*.

国際会議

1) ○梶田昌志、八木政行

“Visible-light-induced oxygen evolution and recovery of a depressed photocatalytic current of nanoporous WO₃ film” (口頭)

18th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-18), Seoul (Korea), July 25 – 30, 2010. 講演番号 S16-1

2) ○梶田昌志、高橋秀仁、八木政行

“Effect of cobalt ions on visible-light-induced oxygen evolution at a nano-porous WO₃ film” (ポスター)

60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA (60CCCO), Osaka (Japan), September 27 - 30, 2010. 講演番号 2PI-17

3) ○梶田昌志、八木政行

“The study on visible-light-induced oxygen evolution of a nanoporous WO₃ film” (口頭)

Solar Fuels / Photochemistry Conference 2010, Puerto Morelos (Mexico), December 1-4, 2010.

4) ○釣谷龍彦、梶田昌志、阿部尚人、八木政行

“Chromium-electrodeposited titanium oxide electrode as the visible-light-driven photoanode for water oxidation” (ポスター)

The 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Tokimesse, Niigata, Japan, September 11-16, 2011. 講演番号 s10-P-014, p108.

5) ○梶田昌志、大内洸生、八木政行

“Enhancement of visible-light-induced oxygen evolution at a nano-porous WO_3 film by the addition of cobalt ions into an electrolyte solution” (ポスター)

The 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Tokimesse, Niigata, Japan, September 11-16, 2011. 講演番号 s10-P-015, p108.

6) ○梶田昌志、八木政行

“Electrode surface control by platinum nanoparticles protected by polyacrylic acid for electrocatalytic hydrogen generation” (ポスター)

Advanced Electrochemical Energy Symposium (AEES), Hong Kong, China, December 28 -30, 2011.

7) ○梶田昌志、釣谷龍彦、阿部尚人、八木政行

“Preparation and photoelectrochemical properties of a polychromate-modified titanium dioxide electrode as a visible-light-driven photoanode for water oxidation” (口頭)

19th International Conference on Photochemcial Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-19), Pasadena, CA, U.S.A., July 29 – August 3, 2012.

8) ○八木政行、庄司章紀、梶田昌志

“Mechanism and influencing factors of visible-light-induced water oxidation at a WO_3 film in an electrolyte solution” (口頭)

19th International Conference on Photochemcial Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-19), Pasadena, CA, U.S.A., July 29 – August 3, 2012.

9) ○梶田昌志、八木政行

“Electrode surface control by platinum nanoparticles protected by polyacrylic acid for electrocatalytic hydrogen generation” (口頭)

222nd Meeting of the Electrochemical Society, 2012 Fall Meeting of the Electrochemical Society of Japan (PRiME2012), Honolulu, Hawaii, U.S.A., October 7 – 12, 2012.

10) ○八木政行、梶田昌志

“Enhancement of visible-light-induced oxygen evolution at a WO_3 film by cobalt ions in an electrolyte solution” (口頭)

222nd Meeting of the Electrochemical Society, 2012 Fall Meeting of the Electrochemical Society of Japan (PRiME2012), Honolulu, Hawaii, U.S.A., October 7 – 12, 2012.

11) 釣谷龍彦、○梶田昌志、阿部尚人、庄司章紀、八木政行

“Preparation and photoanodic properties of a chromium-electrodeposited TiO_2 electrode” (ポスター)

222nd Meeting of the Electrochemical Society, 2012 Fall Meeting of the Electrochemical Society of Japan (PRiME2012), Honolulu, Hawaii, U.S.A., October 7 – 12, 2012.

国内学会

1) ○梶田昌志、八木政行

「ポリアクリル酸保護白金ナノ粒子による電極界面制御と電気触媒化学的水素生成」(口頭)

第 58 回高分子学会北陸支部研究発表会、2009 年 8 月 27 – 28 日、新潟大学 (新潟)、講演番号 C1-13

2) ○梶田昌志、高橋秀仁、八木政行

「ナノポーラス酸化タングステン膜の可視光誘起酸素発生に及ぼすコバルトイオンの添加効果」(口頭)

2010 年電気化学秋季大会、2010 年 9 月 2 - 3 日、神奈川工科大学 (神奈川)、講演番号 1F29

3) ○梶田昌志、八木政行

「クロム電解修飾酸化チタン電極の合成と可視光アノード特性」(ポスター)

電気化学会第 78 回大会、2011 年 3 月 29 – 31 日、横浜国立大学 (神奈川)、講演番号 PS25

4) ○梶田昌志、釣谷龍彦、阿部尚人、八木政行

「ポリクロム酸電着ナノポーラス酸化チタン電極の光アノード特性」(口頭)

2011 年電気化学秋季大会、2011 年 9 月 9 - 11 日、朱鷺メッセ (新潟)、講演番号 1N01

5) ○釣谷龍彦、梶田昌志、阿部尚人、八木政行

「ポリクロム酸電着酸化チタン電極の光アノード特性：ルチル及びアナターゼ型酸化チタンの比較」(口頭)

日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 25 – 28 日、慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス (神奈川)

6) ○梶田昌志、釣谷龍彦、阿部尚人、齊藤健二、由井樹人、八木政行
「ポリクロム酸電着酸化チタン電極の作製および可視光誘起酸素発生」(ポスター)

2012 年光化学討論会、2012 年 9 月 12 – 14 日、東京工業大学大岡山キャンパス
(東京)

謝辞

本博士研究において多大なる御指導、御鞭撻を頂きました新潟大学工学部の八木政行教授に心から感謝すると共に御礼を厚く申し上げます。

本博士研究から論文作成に至るまで多くの御指導を頂きました新潟大学工学部の由井樹人准教授、齊藤健二テニユアトラック助教に厚く御礼申し上げます。

本博士研究における測定に御協力、御指導を頂きました新潟大学理学部の佐藤敬一准教授ならびに丸山健二准教授に厚く御礼申し上げます。

本博士研究から論文作成に至るまで、実質的な御指導や御助言ならびに研究生活を共に御付き合いして頂きました松原一喜特任助教、新潟大学産学地域人材育成センターの平原将也氏、日本学術振興会外国人特別研究員の **Debraj Chandra** 氏、新潟大学自然科学研究科の庄司章紀氏、張揮球氏、李東氏、袴田智也氏、上野達也氏、釣谷龍彦氏、蒲木英之氏、阿部尚人氏、稲葉啓介氏、大内洸生氏、米山森彦氏、新潟大学工学部の相蘇薫氏、奥山翔平氏、風間翔太郎氏、佐藤啓太氏、佐藤充啓氏、高間大輔氏、永井翔氏、特別短期留学生の王瑩氏を始め、八木研究室卒業生の方々に厚く御礼申しあげます。

博士研究の実験実施に御協力、御指導して頂きました本大学工学部技術専門職員である齋藤浩氏に厚く御礼申し上げます。

最後になりましたが、3年間の大学生活において数々の御指導を頂きました諸先生方、諸先輩・後輩方に厚く御礼申し上げます。

平成 25 年 3 月

梶田 昌志