

課題番号 : F-20-HK-0026
 利用形態 : 共同研究
 利用課題名(日本語) : プラズモン光アノードへのコバルト助触媒の位置選択的担持と水酸化反応への利用
 Program Title (English) : Site-Selective Deposition of a Cobalt Cocatalyst onto a Plasmonic Au/TiO₂ Photoanode for Improved Water Oxidation
 利用者名(日本語) : 前田和彦¹、岡崎めぐみ^{1,2}
 Username (English) : Kazuhiko Maeda¹, Megumi Okazaki^{1,2}
 所属名(日本語) : ¹東京工業大学理学院、²日本学術振興会
 Affiliation (English) : ¹School of Science, Tokyo Institute of Technology, ²Japan Society for the Promotion of Science,
 キーワード/Keyword : ナノピラーアレイ、形状・形態観察、分析、成膜・膜堆積

1. 概要(Summary)

再生可能エネルギー獲得の観点から、水を分解して水素を製造する新しい光触媒・光電極系の開発が強く望まれている。利用者は触媒化学を専門とし、Co(OH)₂ や Co₃O₄ のナノ粒子を触媒、あるいは触媒的光増感剤とした水的光酸化系の構築に成功している¹。本年度は局在プラズモンを用いた人工光合成系についての専門知識を有する北大電子研三澤グループとの協働により Au/TiO₂ 基板上に CoO_x 種をサイト選択的に担持する技術を確立し、水の見光酸化の効率を約 3 倍向上させることに成功した²。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

原子層堆積装置 (SUNAL-R, R-200 Advanced)

光干渉式膜厚計 F20-UV

【実験方法】

フッ素ドープ酸化スズ基板上に、原子層堆積装置を用いて TiO₂ を約 30 nm 成膜し、その後真空蒸着法により金薄膜 12 nm を成膜して 300°C で 1 時間加熱することで金ナノ粒子を担持した。その後、作製した Au/TiO₂ を光アノードとし、0.1 M Na₂SO₄ と 1 μM Co(NO₃)₂ · 6H₂O を含有する水溶液中で +1.0 V vs. Ag/AgCl を印加しながら 580 nm の単色光を照射し、CoO_x の酸化的析出を行った。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Figure 1 左に示す CoO_x 担持後の走査型電子顕微鏡像より、CoO_x が金ナノ微粒子外縁部に選択的に担持されていることが分かった。これは、可視光照射によって金ナノ粒子外縁部で生成するプラズモンホットホールが CoO_x の酸化的析出を進行したことを示唆して

いる。作製した CoO_x/Au/TiO₂ を光アノードとし、0.1 M KOH 水溶液中、3 電極系で光電気化学計測を行ったところ、可視光照射下において水の酸化に基づく光電流が観測され、波長 580 nm での入射光電流変換効率は最大約 0.8% に達した。これは、位置選択的に担持された CoO_x がプラズモンの緩和に伴って生成するホットホールを効果的に蓄積して水の酸化反応を促進したためであると考えられる。

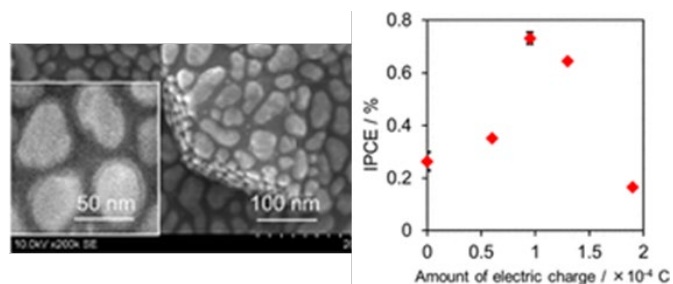


Figure 1. (left) SEM image of CoO_x/Au/TiO₂ thin films prepared with electric charge of 1.0 × 10⁻⁴ C. The inset images indicate their enlarged views. (right) IPCEs of the CoO_x/Au/TiO₂ electrodes at 580 nm as a function of the amount of electric charge flowed during the photoassisted CoO_x deposition.

4. その他・特記事項(Others)

1) K. Maeda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 8309-8313.

共同研究者: 菅浪誉騎、押切友也、三澤弘明(北海道大学)

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

2) M. Okazaki, Y. Suganami, T. Oshikiri, H. Misawa, K. Maeda et al., *ACS Applied Energy Materials* 2020, 3, 5142-5146.

6. 関連特許(Patent)

なし