

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：82118

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22475

研究課題名(和文) 波長分散型軟X線吸収分光法による固液界面における光触媒反応のリアルタイム観察

研究課題名(英文) Real-time observation of photocatalytic reaction at solid-liquid interface by using wavelength-dispersive soft X-ray absorption spectroscopy

研究代表者

阪田 薫穂 (Sakata, Kaoruho)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・博士研究員

研究者番号：80514215

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：電気化学反応中の半導体光触媒反応を軟X線吸収分光測定を行えるセルを製作し、蛍光収量波長分散型軟X線吸収分光法を用いてoperando測定を行った。本研究を通して、半導体光触媒の固液界面における表面の電子状態がどのように触媒活性に影響を与えるかについて、知見を得ることを目的としている。試料セルは溶液と触媒の界面近傍の蛍光X線を観察できるような構造とした。電位掃引中および光照射時のTiO₂の酸素発生反応について、O K吸収端やTi L 吸収端の測定を行った。その結果、O K吸収端の観察に成功し、TiO₂を電極に担持した場合は、電位掃引や光照射の有無で、O K吸収端のピークに変化が確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

軟X線吸収分光は化学種の同定や金属酸化物半導体の電子状態の観察ができる強力な手法だが、通常は真空中での測定に限られるため、電位を印加した状態で固液界面の光触媒反応時の電子状態をoperando解析した研究はこれまでにほとんど無く、特色がある。さらに、本研究では、触媒と溶液の界面近傍における軟X線の吸収スペクトルを、触媒の動作中に秒を切る時間分解能で連続測定することで、電気化学測定中の光の照射のon/offや電位の掃引に対する、半導体光触媒電極表面の非定常な反応過程についての知見が得られることが期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, a liquid cell was prepared aiming for a real-time observation of the photoelectrochemical reactions (oxygen evolution reaction) of semiconductor photocatalyst at solid/liquid interface by using the wavelength-dispersive X-ray absorption spectroscopy (XAS) in soft X-ray region. For the further improvement of the photocatalytic performance, it would be significant to clarify the reaction mechanism of the catalyst at solid/liquid interface. The liquid part was separated from the measurement chamber in vacuum by using ultrathin Si₃N₄ window. An electrodes with TiO₂ thin film was laminated onto the Si₃N₄ window attached with Pt thin film conductive layer. The electrode potential was swept to positive direction with/without illuminating UV light (wavelength 365 nm), and we succeeded to observed the XAFS spectra of oxygen K-edge (around 531 eV) of TiO₂ during the electrode potential sweep, in real time.

研究分野：表面界面物性, 軟X線吸収分光, 電気化学

キーワード：軟X線吸収分光 電気化学反応 光触媒 リアルタイム測定

1. 研究開始当初の背景

太陽光を用いて水を水素と酸素に分解できる半導体光触媒は、生成した水素を環境負荷の低い次世代エネルギーの一つとして使用できる可能性があるため、環境問題やエネルギー問題解決に向けて、多くの研究が行われている。この半導体光触媒には主に金属酸化物などの材料が使われており、p型半導体材料でできた水素発生電極のカソード材料とn型半導体材料でできた酸素発生電極のアノード材料を組み合わせでデバイスとして用いられている。酸素発生電極は水素発生電極に比べて性能のボトルネックになっているため、システム全体の性能向上のために、酸素発生電極の性能向上が必須となっている。半導体は、金属とは異なり固液界面で表面準位を形成し、バンドの曲がりが生じる。この表面準位は、半導体材料の表面の原子レベルでの構造（原子間距離、配位数等）に影響を受けるが、その実態は明らかになっていない点が多い。特に、光触媒による水分解反応は固液界面での反応を扱うため、この固液界面での表面準位がデバイスの特性を左右する。したがって、「固液界面における表面の電子状態がどのように触媒活性に影響を与えるか」についての知見を得ることは重要である。

2. 研究の目的

本研究では、電気化学反応中に生じる触媒の反応について触媒側および溶液側の固液界面について知見を得ることで、これまでに解明されていなかった反応メカニズムについての知見を得ることを目的とする。そのために、光電気化学反応中の固液界面での反応を観察できるセルを用いて、蛍光収量法による軟X線波長分散型XAS解析を行った(図1)。軟X線吸収分光は化学種の同定や金属酸化物半導体の電子状態の観察ができる強力な手法だが、通常は真空中での測定に限られるため、電位を印加した状態で固液界面の光触媒反応時の電子状態を *operando* 解析した研究はこれまでにほとんど行われていない。

また、本研究で用いた軟X線波長分散型XASは、波長分散した軟X線と蛍光軟X線の結像光学系を組み合わせることにより、軟X線吸収スペクトルを一度に測定できるオリジナルのシステムであり(図2) [1,2]、リアルタイムで軟X線XASスペクトルを取得し *operando* 解析を行うことができる。

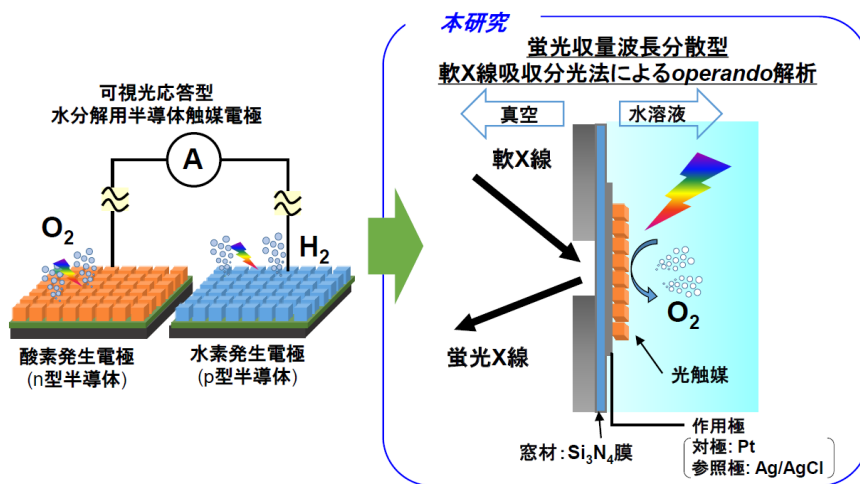


図1 本研究の目的である半導体光触媒に対する放射光を用いた軟X線 *operando* 解析

3. 研究の方法

軌道放射光の軟X線を用い、触媒と溶液の界面近傍における軟X線の吸収スペクトルを、触媒の動作中に秒オーダーの時間分解能で連続測定することで電子状態の変化を観察した。電気化学反応中の触媒反応を観察できるセルを開発し、オペランド(実動作環境下)での反応のリアルタイム追跡を行った。得られた結果から、電極/電解質溶液界面での触媒表面の構造・電子状態変化と触媒活性の相関を明らかにすることを目指して検討を進めている。

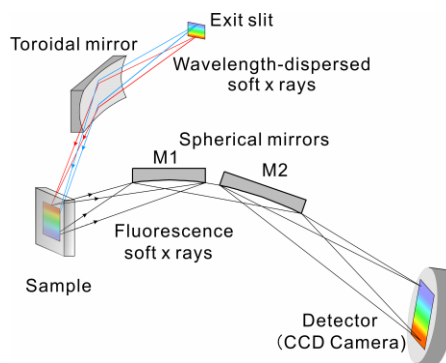


図2 蛍光収量波長分散型軟X線XASの模式図 [1]

本試料セルの概略図を図 2 に示す。200 nm 厚の Si_3N_4 窓（酸素 K 吸収端における透過率は 60% 程度）で真空と電気化学測定系を仕切っている。さらに、試料セルの Si_3N_4 窓に接するように光触媒電極を設置し、溶液と触媒の界面近傍の蛍光 X 線を観察する。光触媒電極用の導通用金属薄膜は、厚み 10 nm 程度の Pt を蒸着により Si_3N_4 窓上に成膜した。軟 X 線波長分散型 XAS のシステムを応用して電気化学測定が行えるように、試料セル部分に対極 (Pt) および参照極 (Ag/AgCl 電極) を組み込んだ。(図 3)

4. 研究成果

図 4 に示すように、試料セルの Si_3N_4 窓に製膜した Pt 薄膜電極上での酸素発生反応のオペランド解析にも成功した。電位の掃引に伴い酸素 K 吸収端のピーク強度増加および、ピーク位置のシフトが確認された。[3]

固液界面には水分子 (H_2O) が存在するが、 H_2O 由来の酸素のピークは 540 eV に検出されることが知られているため、気体状の酸素や電極表面に存在する酸素種、および Ti の L 吸収端とは分離して解析できる。この点が軟 X 線吸収分光の利点である。

本研究では、Pt 薄膜上に光触媒である TiO_2 を成膜して、電位を掃引しながら X 線吸収分光のリアルタイム測定も行った。また、Co を電極上に担持した場合の酸素発生反応についてもリアルタイム観察を行った。

その結果、 TiO_2 を電極に担持した場合は、電位掃引や光照射の有無で、OK 吸収端のピークに変化が確認できた。Co を担持した電極についても、Pt のみの場合と比較して、酸素の吸収端ピークの強度に変化が見られた。今後は、さらに時間分解能を上げた測定を行い、酸素発生のカイネティクスや、触媒表面の局所構造との相関について解析を行う予定である。

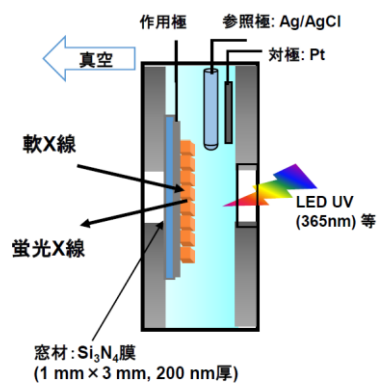


図 3 試料セルの概略図

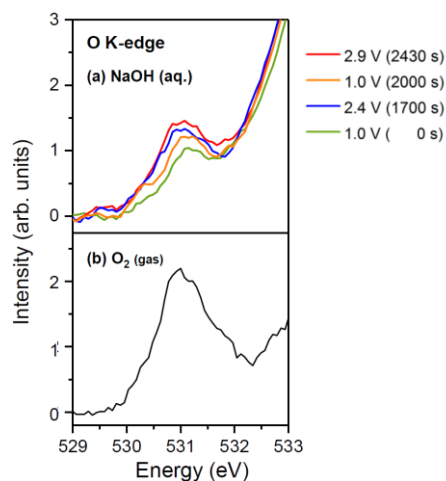


図 4 Pt 薄膜上での電位掃引中の酸素発生反応の測定結果(酸素 K 吸収端の経時変化) [3]。電位の掃引に伴い酸素 K 吸収端のピーク強度増加および、ピーク位置のシフトが確認された。

【参考文献】

- [1] K. Amemiya, K. Sakata, and M. Suzuki-Sakamaki, “Development of fluorescence-yield wavelength-dispersive x-ray absorption spectroscopy in the soft x-ray region for time-resolved experiments”, *Rev. Sci. Instrum.* 91, 093104 (2020).
- [2] K. Sakata, M. Suzuki-Sakamaki, K. Amemiya, “Real-time observation of surface chemical reactions proceeding in the depth direction by wavelength-dispersive soft X-ray absorption spectroscopy”, *Nano Lett.* 21, 7152 (2021).
- [3] K. Sakata, K. Amemiya, “Development of operando observation technique of electrochemical reactions at the solid-liquid interface by fluorescence-yield wavelength-dispersive soft X-ray absorption spectroscopy”, *Chem. Lett.* 50, 1710 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sakata Kaoruho, Amemiya Kenta	4. 巻 50
2. 論文標題 Development of operando observation technique of electrochemical reactions at the solid-liquid interface by fluorescence-yield wavelength-dispersive soft X-ray absorption spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1710 ~ 1713
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.210380	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakata Kaoruho, Amemiya Kenta	4. 巻 20
2. 論文標題 Operando Observation of the Electrochemical Oxygen Evolution Reaction with a Co Oxide Catalyst Using Fluorescence-yield Wavelength-Dispersive Soft X-ray Absorption Spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 119 ~ 123
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/ejssnt.2022-018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Kaoruho Sakata, Amemiya Kenta
2. 発表標題 Real-time Observation of the Electrochemical Reaction at a Solid-liquid Interface by Fluorescence-yield Wavelength-dispersive Soft X-ray Absorption Spectroscopy
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Amemiya Kenta, Kaoruho Sakata, Suzuki-Sakamaki Masako
2. 発表標題 Development of Fluorescence-yield Wavelength-dispersive Soft X-ray Absorption Spectroscopy for Real-time Observation of Surface Chemical Reaction
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kaoruho Sakata, Amemiya Kenta
2. 発表標題 Fluorescence-yield wavelength-dispersive soft x-ray absorption spectroscopy with liquid cell aimed for a real-time observation at a solid/liquid interface
3. 学会等名 The international Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI) 2021 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Amemiya Kenta, Kaoruho Sakata, Suzuki-Sakamaki Masako
2. 発表標題 Real-time observation of surface chemical reaction by fluorescence-yield wavelength-dispersive soft x-ray absorption spectroscopy
3. 学会等名 The international Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI) 2021 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 阪田薫穂、雨宮健太
2. 発表標題 蛍光収量波長分散型軟X線吸収分光法を用いた固液界面における電気化学反応のオペランド解析
3. 学会等名 第24回XAFS討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 阪田薫穂、雨宮健太
2. 発表標題 蛍光収量波長分散型軟X線吸収分光法による Cu表面の酸化過程のリアルタイム測定
3. 学会等名 第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------