

窒素ドーピング CuWO₄ 光アノードへの平面 N₄ 配位型鉄錯体修飾による高効率酸素発生反応

(新潟大院自然) ○勝木 友洋・坪ノ内 優太・ザキ ザハラン・八木 政行

Efficient water oxidation on N-doped CuWO₄ photoanodes by immobilization of iron complexes. (*Grad. School of Sci. and Tech., Niigata Univ.*) ○Tomohiro Katsuki, Yuta Tsubonouchi, Zaki N. Zahran, Masayuki Yagi

A photoanode capable of efficiently promoting water oxidation is a key component for realizing a photoelectrochemical water splitting cell for hydrogen production. CuWO₄ has attracted attention as a promising photoanode for water oxidation because of the narrow band gap (2.3 eV) compared with well-known WO₃ (2.8 eV). Herein, we synthesized a N-doped CuWO₄ (N-CuWO₄) photoanode using a facile preparation method, exhibiting the high photocatalytic current of 130 $\mu\text{A cm}^{-2}$ for water oxidation at 1.23 V vs. RHE at pH 7. Moreover, immobilization of a Fe complex (Febpb) on the N-CuWO₄ electrode enhanced the photocatalytic performance for water oxidation.

Keywords : Artificial photosynthesis; Water oxidation; Photoanode; molecular catalysts; Fe-complexes

CuWO₄は2.3 eVのバンドギャップ (BG) を有する n 型半導体であり、WO₃ (BG = 2.8 eV) よりも長波長の可視光を利用できることから有望な酸素発生光アノードとして近年注目されている。本研究では、前駆体懸濁液にブチルイミダゾール (BIm) を添加することで高耐久性かつ高活性の窒素ドーピング CuWO₄ 電極 (N-CuWO₄) の開発に成功した。さらに、N-CuWO₄ 光アノードに助触媒として N₄ 型平面配位子を有する鉄単核錯体 (Febpb)¹⁾ を修飾することにより酸素発生触媒活性の更なる向上を達成した。

BIm を含む CuWO₄ 前駆体懸濁液を FTO 基板上に塗布して 550°C で焼成することで N-CuWO₄ 電極を作製した。N-CuWO₄ 電極に Febpb 溶液を滴下して乾燥させることで Febpb/N-CuWO₄ 電極を作製した。N-CuWO₄ 電極の電位-電流曲線の 1.23 V vs. RHE における光電流値 (130 $\mu\text{A cm}^{-2}$) は、BIm を用いずに作製した CuWO₄ 電極に比べて 20 倍高い値を記録した (Fig. 1)。N-CuWO₄ 電極の 1.23 V における定電位電解実験では、15 時間にわたり安定した光電流が観測されたことから、優れた耐久性が示された。さらに、助触媒として Febpb を N-CuWO₄ 電極表面に修飾することにより、1.23 V における光電流値は 21% 向上した (Fig. 1)。電気化学的インピーダンス測定から、Febpb の修飾により N-CuWO₄ の表面触媒反応が促進されることを明らかにした。

1) Che, C. M.; Leung, W. H.; Li, C. K.; Hei-Ying, C.; Shie-Ming, P. *Inorganica Chim. Acta* **1992**, 196 (1), 43–48.

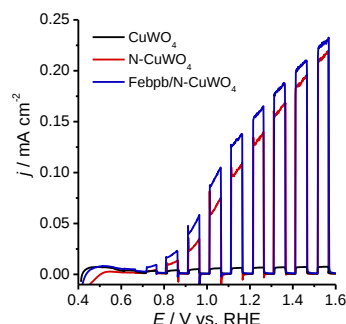


Fig. 1 *j*-*E* curves of Febpb/N-CuWO₄ (blue), N-CuWO₄ (red) and CuWO₄ (black) in KPi (pH 7) with chopped visible light irradiation (100 mW cm⁻²).