

## 半導体光電極から酸化マンガン助触媒への励起ホールの移動と 光電極活性との相関

### Correlation between the photoelectrochemical activity and the transfer of photoexcited holes from a photoelectrode to manganese oxide cocatalysts

蓬田匠<sup>1</sup>, 吉田真明<sup>1</sup>, 峯尾岳大<sup>1</sup>, 新田清文<sup>2</sup>, 加藤和男<sup>2</sup>, 増田卓也<sup>3</sup>, 仁谷浩明<sup>4</sup>, 阿部仁<sup>4</sup>,  
高草木達<sup>5</sup>, 宇留賀朋哉<sup>2</sup>, 朝倉清高<sup>5</sup>, 魚崎浩平<sup>3</sup>, 近藤寛<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Keio University, Yokohama, Japan,

<sup>2</sup> Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Hyogo, Japan,

<sup>3</sup> National Institute for Materials Science, Ibaraki, Japan,

<sup>4</sup> Institute of Materials Structure Science, KEK, Ibaraki, Japan,

<sup>5</sup> Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo, Japan

#### 1 はじめに

太陽光を用いて水素を生成することができる水分解光電極は、エネルギー問題を根本的に解決できる次世代エネルギー源として期待されている<sup>[1]</sup>。光電極による水分解反応の効率を上げる方法の一つとして、光電極として用いる半導体表面に金属酸化物などの酸素生成サイトを修飾する方法がある。この活性の増加は励起ホールが酸素生成サイトに移動して水を効率的に酸化できるためと言われているが<sup>[2]</sup>、励起ホールの移動と光電極活性について議論している例は少ない。本研究では、in-situ 電気化学 XAFS 法により光電極表面からマンガン酸化物助触媒への励起キャリアの移動を観測し、光電極活性との相関についての知見を得ることを目的とした。

#### 2 実験

In-situ 電気化学 XAFS 法の実験は、高エネルギー加速器研究機構・Photon Factory の BL12C および大型放射光施設 SPring-8 の BL01B1 において行った。硝酸マンガン水溶液に Nb:SrTiO<sub>3</sub> 単結晶を浸し、Xe ランプを用いることによってマンガン酸化物助触媒を光電着した。テフロン製の測定セルに、作用極として調製した光電極サンプル、参照電極として Ag/AgCl 電極、対極として白金線を入れ、0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液で満たし、キセノンランプによる紫外光照射下で Mn-K 端 XAFS スペクトルを測定した。

#### 3 結果および考察

光電極サンプルを+1.0 V vs. Ag/AgCl の電位に保ち、紫外光照射下において in-situ 電気化学 XAFS 測定を行った。その結果、光照射前に存在していた 6558 eV にピークトップを持つ 3 価のマンガン酸化物種が、6559 eV にピークトップを持つ 4 価のマンガン酸化物種に構造変化の様子が観測された。同様の測定を紫外光の光量を強くして行ったところ、3 価から 4 価への構造変化が速くなり、マンガン酸化物へ移動する励起ホールの量と相関があることが分かった。

次に、照射する紫外光の光量を一定とし、光電極にかかる電極電位を変化させて実験を行った。まず、光電流が観測されない -0.5 V に保って測定を行うと、光照射によってピークトップが変化せず、酸化マンガン上には励起ホールが移動していないことが分かった。続いて、光電流が観測される 0.0 V、0.5 V の電位に保って測定を行うと、光照射によりピークトップが高エネルギー側にシフトする様子が観測され、光電極活性と相関を持つことが分かった。これらの結果に対して、マンガン酸化物のリファレンスを基にして吸収端から価数を見積もると、図 1 のような経時変化が得られた。印加する電圧を高くすると酸化マンガンの価数の変化も大きくなっており、酸化マンガン助触媒のフェルミレベルは電極電位に影響を受けていることが分かる。これは、正電位をかけることにより電極と助触媒界面に生じるバンドベンディングが急になり、励起ホールと励起電子による再結合反応が抑えられ、励起ホールが助触媒上へ効率的に移動するようになったためだと考えられる。

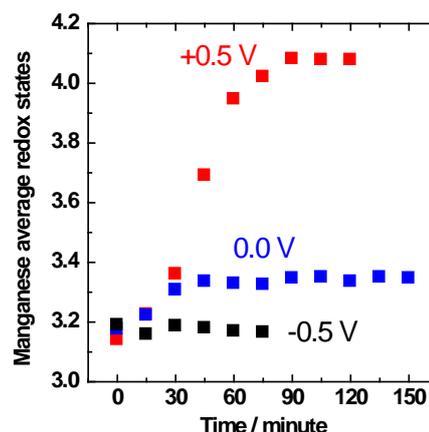


図 1. 紫外光照射下における光電極上のマンガン酸化物助触媒の価数変化。

#### 参考文献

- [1] M. G. Walter *et al.*, *Chem. Rev.* **110**, 6446 (2010).  
[2] M. Barroso *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14868 (2011).