

In-Situ 電気化学蛍光 XAFS による光電極表面上の助触媒 への電荷移動の測定

In-Situ electrochemical XAFS study of charge transfer to co-catalyst on the photoelectrode surface

蓬田匠¹, 吉田真明¹, 畑延尚¹, 豊島遼¹, 新田清文², 加藤和男²,
増田卓也³, 仁谷浩明⁴, 阿部仁⁴, 高草木達⁵, 宇留賀朋哉², 朝倉清高⁵,
魚崎浩平³, 近藤寛¹

¹ 慶大理工, ² JASRI, ³ 物材機構, ⁴ KEK-PF, ⁵ 北大触セ

太陽光を用いて水素を製造する水分解光電極は、エネルギー問題を本質的に解決できるものとして期待されている。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と、励起正孔が金属酸化物に移動して水を効率的に酸化できるため、光電極活性が向上することが知られている。しかしながら、反応場である光電極表面の電子状態を観測した例はあまり報告されていない。そこで本研究では、In-Situ 電気化学蛍光 XAFS 法を利用して、光電極表面への励起キャリアの移動を観測することを目的とした。

光電極サンプルは、光電着法により Nb:SrTiO₃ 単結晶基板の上にマンガン酸化物粒子を析出させて調製した。In-Situ 電気化学蛍光 XAFS 法の実験は、Photon Factory BL12C および SPring-8 の BL01B1 において行った。テフロン製の測定セルに、作用極として光電極サンプル、参照電極として Ag/AgCl 電極、対極として白金線を入れ、Na₂SO₄ 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。

まず、自然電位での In-Situ 電気化学 XAFS 測定を行ったところ、6550 eV 付近にピークトップを持つ 2 価のマンガン酸化物が観測された。その後、光照射を行わずに電極電位を +1.0 V vs. Ag/AgCl とすると、6557 eV 付近にピークの立ちあがり観測され、3 価のマンガン酸化物に酸化されることが分かった。さらに、その電極電位に保って光照射を行うと、酸化光電流が観測されるとともに、一部のマンガン酸化物粒子が 2 価に還元される様子が観測された。これは、全体の光電極反応では酸素生成サイトに励起正孔が移動して酸素生成を行っているが、一部の助触媒粒子には逆のキャリアである励起電子が移動していることを示している。XAFS 測定中に光電流には変化がないため、マンガン酸化物粒子上に移動する励起電子は全体の一部であると考えられる。このことは、光電極上に存在する全ての助触媒粒子が機能しているわけではなく、一部の助触媒粒子は酸素生成サイトとして機能していないことを示唆している。