

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

蓬田匠¹, 吉田真明¹, 畑廷尚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 慶應義塾大学理工学部化学科, ² 高輝度光科学研究センター, ³ 物質・材料研究機構,
⁴ 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, ⁵ 北海道大学触媒化学研究センター

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

Takumi YOMOGIDA¹, Masaaki YOSHIDA¹, Takahisa HATA¹, Ryo TOYOSHIMA¹, Kiyohumi NITTA²,
Kazuo KATO², Takuya MASUDA³, Hiroaki NITANI⁴, Hitoshi ABE⁴, Satoru TAKAKUSAGI⁵,
Tomoya URUGA², Kiyotaka ASAKURA⁵, Kohei UOSAKI³, Hiroshi KONDOH¹

¹Department of Chemistry, Keio University, ²Japan Synchrotron Radiation Research Institute,
³National Institute for Materials Science, ⁴Photon Factory, IMSS, KEK, ⁵Catalysis Research Center, Hokkaido University

Abstract

水分解用の半導体光電極では、紫外・可視光励起により正孔・電子対が生成され、正孔は酸素を、電子は対極上に移動して水素を発生する。このとき、光電極表面に反応サイトとなる助触媒粒子を修飾すると光電極活性が向上することが知られている。本研究では、in-situ 電気化学蛍光 XAFS 法により光電極上のマンガ酸化物助触媒の電子状態を測定し、反応時における光電極上から助触媒粒子への励起キャリアの移動を観測した。

1. はじめに

科学技術の恩恵を多分に受けている私たちの生活にとって化石燃料は必要不可欠なものであるが、その埋蔵量には限りがあり、深刻化するエネルギー問題の解決にはクリーンなエネルギー源の確保が必要不可欠である。その中で、燃料電池を用いて水素から効率的に電気エネルギーを取り出すなど、環境負荷の少ない水素をエネルギーキャリアとして利用する試みが検討されている。しかし、そのエネルギー源となる水素の製造方法は主にメタンなどの化石燃料を用いて工業的に生産するというものである。現在の水素の製造方法では、水素製造の際に化石燃料を消費しなければならない点、及び二酸化炭素等の反応副生成物が排出される点で環境低負荷とは言えない。1972年に発表された本多・藤嶋効果は、白金線に接合した二酸化チタンを電解液中に置いて紫外光を照射すると、二酸化チタン側で酸素生成、白金線側で水素生成が起こるといったものであった[1]。この本多・藤嶋効果の発見により、太陽光を用いて水を分解し、水素を得ることができる可能性が生まれた。地球上に降り注ぐ太陽光のエネルギーは莫大であり、私たちが消費しているエネルギーの総量よりもはるかに多い。また、原料となる水が地球上には豊富に存在し、かつ反応の際に副生する酸素も無害である。したがって、私たちが太陽光を用いて水から水素を製造する手法を確立できれば、エネルギー問題を本質的に解決できるものと期待され

る。本多・藤嶋効果の発見以来、多くの水分解用光電極の研究開発が世界中で行われ、エネルギー変換効率 12% の材料も報告されるなど [2]、実用化にむけてさらなる高効率の達成のために研究がなされている [3-10]。

n 型半導体を光電極として用いると、半導体電極側で酸素生成、対極側で水素生成が起こる。半導体電極に正のバイアス電圧をかけて光電極反応を行うと、励起電子と励起正孔の再結合反応が抑えられ、その結果活性が上がるということが知られている [11]。さらに、光電極上にマンガ酸化物やコバルト酸化物などの助触媒を担持させるとその活性が向上する [12]。これは、光電極上に担持したマンガ酸化物などの助触媒が酸素生成サイトとして機能するためであると考えられている。したがって、光電極の活性がどのような因子によって決まっているかという知見を得るためには、光電極上の助触媒について知ることが重要な意味を持つ。そこで、本研究では、in-situ 電気化学蛍光 XAFS 法を用いることにより、溶液中で機能している助触媒粒子の電子状態を測定し、光電極上から助触媒粒子への励起キャリア移動を観測することを目的とした。

2. 実験

光電極として用いる半導体には、Nb:SrTiO₃ 単結晶 (10 mm × 10 mm × 0.5 mm) を用いた。この単結晶を硝酸マンガ水溶液中に浸し、キセノンランプによる紫外光照射

を10分間行い、単結晶上にマンガン酸化物助触媒を光電着した。その後、原子間力顕微鏡 (AFM) によってサンプル表面を観察し、マンガン酸化物粒子の粒径を見積もった。また、光電気化学測定により、光電極サンプルが紫外光照射下で酸素発生を行うことを確認した。In-situ 電気化学蛍光 XAFS 測定は Photon Factory BL-12C および SPring-8 BL01B1 において行った。ダイフロン製のセルを使用し、作用極にサンプル、対極として白金線、参照電極として Ag/AgCl 電極、電解液として 0.1 M Na₂SO₄ 水溶液を用い、アルゴンガスによるバブリングを行いながら、ポテンショスタットにより電極電位をコントロールした。電極表面に存在するわずかな金属酸化物を測定するため、多素子 SSD 検出器を用いて蛍光 X 線を高感度に検出した。また、精密位置調整機構により測定セルを移動させ、斜入射 (4° 以下) X 線の試料への照射位置を最適化した。キセノンランプによる紫外光照射を行い、光電極反応が進行している状態でマンガン酸化物助触媒の Mn-K 端 XAFS 測定を行った。なお、マンガンの吸収端の補正には Mn-foil を用いた。

3. 結果及び考察

AFM により Nb:SrTiO₃ の表面観察を行った結果を Fig. 1 に示す。光電着前後での AFM 像を比較すると、マンガン酸化物を担持させた Nb:SrTiO₃ 基板においては、50~100 nm 程度のマンガン酸化物粒子が電着されている様子が確認できた。また、それぞれのサンプルについて、キセノンランプによる紫外光照射下での光電気化学測定を行った結果 (Fig. 2), どちらも酸素生成に由来する光酸化電流が観測された。担持していない Nb:SrTiO₃ の光酸化電流と比較すると、マンガン酸化物を担持した場合に光酸化電流の立ち上がりは負側にシフトし、光酸化電流の値も増加していることが確認できた。よって、マンガン酸化物を Nb:SrTiO₃ 上に担持した結果、マンガン酸化物が酸素生成助触媒として機能し、効率的に酸素生成が行われるようになったとみなすことができる。

光電極活性が向上したマンガン酸化物担持 Nb:SrTiO₃ 光電極に関して、in-situ 電気化学蛍光 XAFS 測定を行った。光電極サンプルにかかるバイアス電圧を -1.0 V から +1.0 V vs.Ag/AgCl まで 0.5 V きざみで走査していった結果を

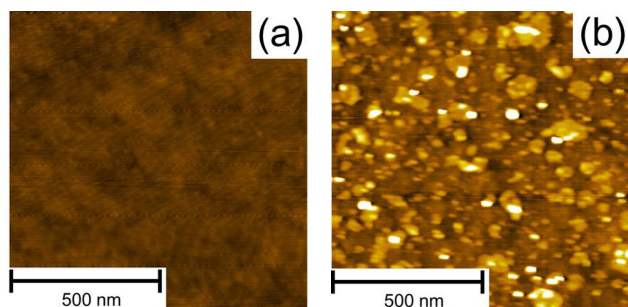


Figure 1 Comparing the surface of (a) a bare and (b) a Mn-oxide photodeposited Nb:SrTiO₃ by AFM micrographs. Measurement region is 1000 nm square.

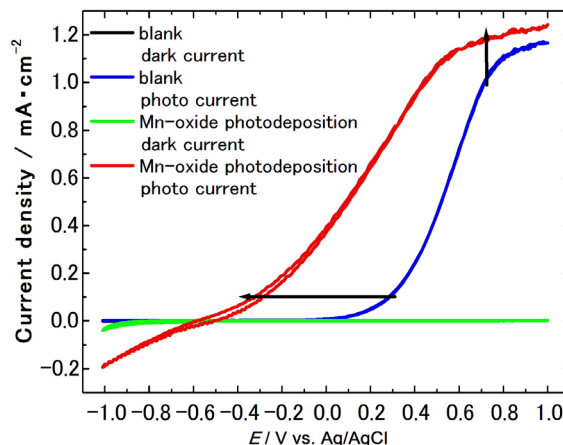


Figure 2 Effect of Mn-oxide on photoelectrochemical properties of Nb:SrTiO₃. Dark current and photo current densities were measured in 0.1 M Na₂SO₄ aqueous solution with or without Mn-oxide photodeposition.

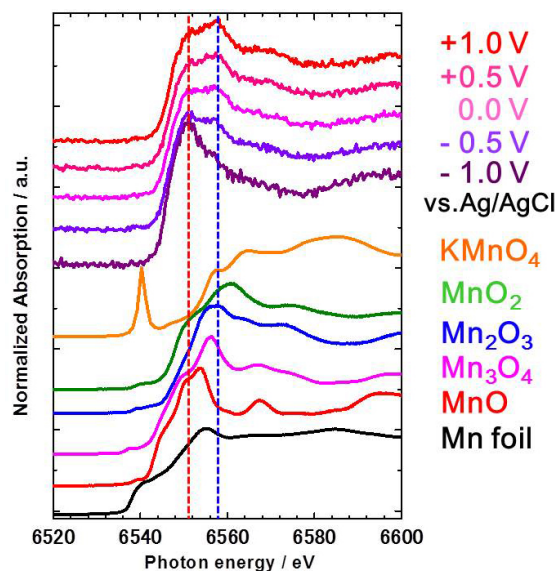


Figure 3 Mn K-edge XAFS spectra of the Mn-oxide on Nb:SrTiO₃ electrode at various applied potentials in Ar saturated 0.1 M Na₂SO₄ aqueous solution. The Mn foil, MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂, and KMnO₄ were measured as reference samples.

Fig. 3 に示す。電極電位を負から正にするにつれ、マンガン 2 価に属するピークトップを持っていたマンガン酸化物が酸化され、マンガン 3 価に属するピークトップを持つ酸化物へと徐々に構造変化する様子が確認できた。この結果は、電極にかかる電位を正に振っていった結果、電極上の酸化マンガンから電子が引き抜かれ、助触媒が酸化されたことを示す。次に、この 3 価のマンガン酸化物が存在している状態で電位を +1.0 V に保ち、キセノンランプによる光照射を行いながら XAFS 測定を行うと、3 価のマンガン酸化物に帰属されるピークが減少し、2 価のマンガン酸化物に帰属されるピークが徐々に立ち上がっていく様子が観測された (Fig. 4)。そのため、助触媒粒子の一部には励起

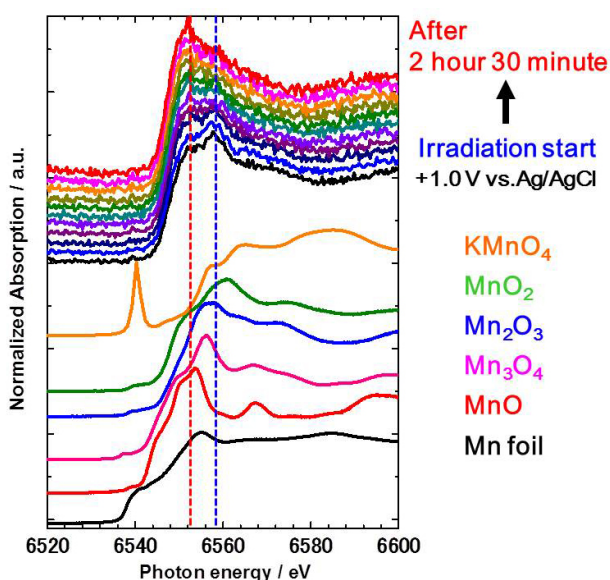


Figure 4 Change of Mn K-edge XAFS spectra taken for the Mn-oxide on Nb:SrTiO₃ electrode at +1.0 V vs. Ag/AgCl under irradiation in Ar saturated 0.1 M Na₂SO₄ aqueous solution. The Mn foil, MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂ and KMnO₄ were measured as reference samples.

電子が移動し、2価に還元されたことを示している。しかしながら、XAFS測定中にも光酸化電流が観測されることから、光電極表面には多数の励起正孔が移動しており、酸素生成サイトが常に一定の割合で存在していることが示唆される。そのため、励起電子の移動は酸素生成サイトとして機能していない助触媒へと起こったものと考えられ、反応に寄与していない助触媒粒子がある程度存在していると推測できる。既往の研究では、光電極表面に電着したマンガン酸化物粒子は常に酸素生成サイトの助触媒として働くと考えられていたが、実際の光電極上では酸素生成サイトとして機能しているマンガン酸化物粒子の他に、反応には関与せず逆の励起キャリアが移動しているマンガン酸化物粒子が存在していることが確認できた。したがって、より高活性な光電極材料の作製のためには、光電極から助触媒への逆の励起キャリア移動を抑制し、機能しない助触媒を減らすことが重要であると考えられる。

4. 結論

本研究では、光電極反応中の助触媒へのキャリア移動を観測することで、光電極活性とキャリア移動の相関関係を知り、より高効率な光電極のための知見を得ることを目的とした。マンガン酸化物助触媒を光電着法によってNb:SrTiO₃に担持し、光電極活性を調べたところ、マンガン酸化物が酸素生成サイトとして機能し、効率的に酸素生成が行われていることが明らかになった。この光電極サンプルをin-situ電気化学蛍光XAFSによって測定した結果、初めは2価のマンガン酸化物として存在していた光電極上のマンガン種が、電極にかける電位を正に振っていくにつれて徐々に酸化され、3価のマンガン酸化物によるピーク

が立ち上がってくる様子が観測された。3価のマンガン酸化物が存在する+1.0 V vs. Ag/AgClのバイアス電圧をかけた状態で光照射を行うと、電極上の助触媒の一部に逆のキャリアが移動し、2価のマンガン酸化物へと構造変化した。光電極反応時における光電流の値が一定であることから、逆のキャリアは酸素生成サイトとして機能していない助触媒へ移動していると考えられる。したがって、より高効率な光電極の作製のためには助触媒への逆のキャリア移動を防ぎ、励起正孔を効率的に酸素生成に用いることが必要である。

謝辞

本研究は、PF BL-12C (2010G0677)、及びSPRing-8 BL01B1 (2011A1976 (被災量子ビーム施設ユーザー支援課題)、2011B1080、2012A1623)で行われた。また、科学研究費補助金(22850015、24750134)、慶應義塾大学学事振興資金、慶応工学会特別研究助成の助成を受けた。

引用文献

- [1] A. Fujihima, K. Honda, *Nature*. **238**, 37 (1972).
- [2] O. Khaselev, J. A. Turner, *Science*. **280**, 425 (1998).
- [3] N. S. Lewis, *Inorg. Chem.* **44**, 6900 (2005).
- [4] P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2834 (2007).
- [5] M. Yoshida, A. Yamakata, K. Takanabe, J. Kubota, M. Osawa, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 13218 (2009).
- [6] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, Elizabeth. A. Santori, N. S. Lewis, *Chem. Rev.* **110**, 6446 (2010).
- [7] R. Abe, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **11**, 179 (2010).
- [8] R. Abe, M. Higashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 11828 (2010).
- [9] A. Yamakata, M. Yoshida, J. Kubota, M. Osawa, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 11351 (2011).
- [10] K. Sivula, F. L. Formal, M. Grätze, *ChemSusChem*. **4**, 432, (2011).
- [11] S. R. Pendlebury, M. Barroso, A. J. Cowan, K. Sivula, J. W. Tang, M. Gratzel, D. Klug and J. R. Durrant, *Chem. Commun.* **47**, 716 (2011).
- [12] M. Barroso, A. J. Cowan, S. R. Pendlebury, M. Gratzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14868 (2011).

(原稿受付日：2012年7月2日)

著者紹介

蓬田匠 Takumi YOMOGIDA



慶應義塾大学理工学研究科
修士課程 1 年
〒 223-8522 神奈川県横浜市港北区
日吉 3-14-1
TEL: 045-566-1592
FAX: 045-566-1697
E-mail: t.yomogida@chem.keio.ac.jp

略歴：2012 年慶應義塾大学理工学部化学科卒業，慶應義塾大学理工学研究科修士課程在学中。

最近の研究：Nb: SrTiO₃ 光電極上のマンガン酸化物助触媒の in-situ 測定。

趣味：テニス，筋力トレーニング。

吉田真明 Masaaki YOSHIDA

慶應義塾大学理工学部化学科 助教
〒 223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3 丁目 14-1
TEL: 045-566-1592
FAX: 045-566-1697
E-mail: yoshida@chem.keio.ac.jp

畑延尚 Takahisa HATA

慶應義塾大学理工学部化学科 卒業

豊島遼 Ryo TOYOSHIMA

慶應義塾大学大学院理工学研究科 修士課程 2 年

新田清文 Kiyohumi NITTA

高輝度光科学研究センター（JASRI）研究員
〒 679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1 丁目 1-1
TEL: 0791-58-2750
FAX: 0791-58-0830
E-mail: nittak@spring8.or.jp

加藤和男 Kazuo KATO

高輝度光科学研究センター（JASRI）研究員
〒 679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1 丁目 1-1
TEL: 0791-58-0832
FAX: 0791-58-0830
E-mail: kkato@spring8.or.jp

増田卓也 Takuya MASUDA

物質・材料研究機構 中核機能部門 -
ナノ材料科学環境拠点 NIMS 特別研究員
〒 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1
TEL: 029-851-3354
E-mail: MASUDA.Takuya nims.go.jp

仁谷浩明 Hiroaki NITANI

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

放射光科学第二研究系 助教

〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 029-864-5444
E-mail: hiroaki.nitani@kek.jp

阿部仁 Hitoshi ABE

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
放射光科学第二研究系 准教授
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 029-864-5683
E-mail: hitoshi.abe@kek.jp

高草木達 Satoru TAKAKUSAGI

北海道大学 触媒化学研究センター
表面構造化学研究部門 准教授
〒 001-0021 北海道札幌市北区北 21 条西 10 丁目
TEL: 011-706-9114
E-mail: takakusa@cat.hokudai.ac.jp

宇留賀朋哉 Tomoya URUGA

高輝度光科学研究センター（JASRI）副主席研究員
〒 679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1 丁目 1-1
TEL: 0791-58-0832
FAX: 0791-58-0830
E-mail: urugat@spring8.or.jp

朝倉清高 Kiyotaka ASAKURA

北海道大学 触媒化学研究センター
表面構造化学研究部門 教授
〒 001-0021 北海道札幌市北区北 21 条西 10 丁目
TEL: 011-706-9113
E-mail: askr@cat.hokudai.ac.jp

魚崎浩平 Kohei UOSAKI

物質・材料研究機構
国際ナノアーキテクトニクス拠点
ナノグリーン分野コーディネイター・主任研究者
中核機能部門 ナノ材料科学環境拠点
電池分野コーディネイター
北海道大学 名誉教授
北海道大学 大学院総合化学院客員教授
〒 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1
TEL: 029-860-4301
E-mail: UOSAKI.Kohei@nims.go.jp

近藤寛 Hiroshi KONDOH

慶應義塾大学 理工学部化学科 教授
〒 223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1
TEL: 045-566-1701
FAX: 045-566-1697
E-mail: kondoh@chem.keio.ac.jp