

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：32612

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750134

研究課題名(和文)電気化学X線吸収分光法による水分解用光電極の励起キャリア移動のオペランド観測

研究課題名(英文)Operand observation of excited carrier transfers in photoelectrodes for water splitting by electrochemical XAFS

研究代表者

吉田 真明(Yoshida, Masaaki)

慶應義塾大学・理工学部・助教

研究者番号：00582206

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：近年、太陽光を用いて水から水素を生成する半導体光電極の研究に注目が集まっている。n型光電極内部で生成した励起ホールは水を酸化して酸素を生成し、励起電子は対極上に移動してプロトン還元して水素を生成する。このとき、酸素生成サイトとなる助触媒を光電極表面に修飾すると、光電極の性能が著しく向上することが報告されている。そこで、本研究では、in-situ X線吸収分光法により、酸化マンガンやリン酸コバルトといった金属酸化物助触媒の価数の変化を測定し、光電極上で生成した励起キャリアが助触媒へ移動する様子を観測した。

研究成果の概要(英文)：Solar hydrogen production from water using photoelectrochemical cells is an attractive candidate for the renewable energy supply. Many semiconductor photoelectrodes for overall water splitting have already been established after the discovery of the Honda-Fujishima effect. Recently, metal oxides such as manganese oxide or cobalt phosphate have been demonstrated to substantially improve the photoelectrochemical efficiency for water splitting, because the metal oxides on the semiconductors can function as oxygen evolution cocatalyst. Therefore, we applied the in-situ Mn K-edge X-ray absorption spectroscopy technique for the observation of photoexcited carrier transfer from Nb:SrTiO<sub>3</sub> photoelectrode to metal oxide cocatalysts during photoelectrochemical reaction.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物性化学

キーワード：X線吸収分光 光電極 水分解 励起キャリア 電気化学 助触媒 酸化マンガン 放射光

## 1. 研究開始当初の背景

化石資源の枯渇が問題になる中、太陽光を有効に利用するエネルギー社会の実現が望まれている。近年、太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池の研究が盛んに行われている一方で、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する水分解用の半導体光電極の研究に注目が集まっている。半導体光電極の原理は 1972 年に本多と藤嶋が見出したもので、光電極内部で生成した励起正孔が電極表面上に移動して水を酸化して酸素を生成し、励起電子が対極上に移動してプロトンを還元して水素を生成する。このとき、太陽光を用いて水から水素を製造することで、太陽光エネルギーを安定な化学エネルギーとして蓄積することが可能である。そのため、これまで多くの高効率なデバイスが開発されており、実用化へ向けての研究が精力的に行われている。

光電極活性を向上する方法の一つとして、酸素生成サイトとして機能する酸化マンガンのリン酸コバルトなどの助触媒を修飾することが行われている。これは、光電極内部で生成した励起ホールが助触媒上に移動し、助触媒上で効率的に酸素を生成するため、光電極活性が向上していると考えられている。しかしながら、これらの励起キャリアの移動を助触媒上で直接観測した例はなく、光電極反応を理解する上で、光照射下における助触媒の電子状態を直接観測することは非常に有用である。

X 線吸収分光法(XAFS)は物質の価数や構造を溶液中で測定できるため、非常に強力な測定ツールである。これまで数多くの電気化学 XAFS の研究が展開され、酸化マンガンの電極電位を印加すると酸化・還元反応が進行し、XAFS スペクトルが可逆的にシフトすることが報告されていた。そこで、本報告者は、光電極上から酸化マンガンの助触媒上に励起ホールが移動すると酸化マンガンの酸化され、励起ホールの移動を XAFS スペクトルの変化として追跡できると考えるに至った。そのため、本研究では、光電極上の金属酸化物助触媒の電気化学 XAFS 測定を行い、その価数の変化を測定することで、励起キャリアの移動を見積もることを計画した。

## 2. 研究の目的

本研究では、電気化学 X 線吸収分光法により、酸化マンガンのリン酸コバルトといった金属酸化物助触媒の電子状態を調べ、光電極上で生成した励起キャリアが酸素生成助触媒へ移動する様子を観測することを目的とした。まず、電気化学的に安定な光電極材料の調製法の確立や in-situ XAFS 測定法の開発を行い、詳細な XAFS スペクトルの変化を議論することを目指した。続いて、質量分析器を用いたガスモニタリングシステムを製作し、電気化学 X 線吸収分光測定下での生成ガスの定量分析を行い、光電極活性と励起キ

アの移動に関する相関を得ることを目的に研究を行った(図 1)。

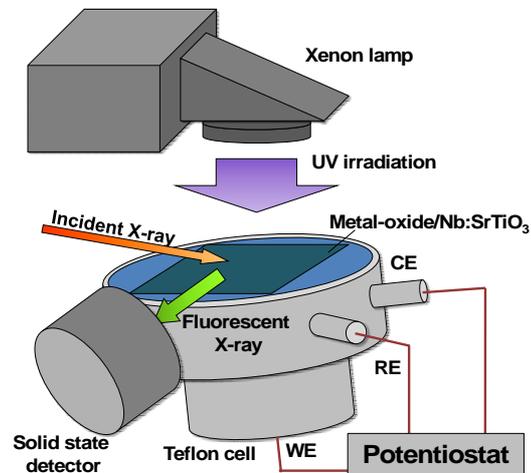


図 1. 電気化学 XAFS 法による光電極の研究。

## 3. 研究の方法

平成 24 年度は、電気化学制御下で安定に機能する光電極材料の開発と、水分解用光電極のための電気化学 X 線吸収分光測定の装置開発を行った。まず、光電極サンプルの調製や走査型プローブ顕微鏡による助触媒粒子の観察を行い、本予算で導入した可視・紫外分光光度計で金属酸化物助触媒が電気化学的に変化するかどうかを確認した。続いて、放射光施設での in-situ XAFS 測定のセルや位置制御機構、可視・紫外光ランプの改良を行い、高感度な電気化学 X 線吸収分光測定を行えるようにした。平成 25 年度は、質量分析計とターボ分子ポンプユニットを組み合わせ、光電極反応で生成したガスをモニタリングできるシステムを開発した。これにより、電気化学 XAFS 測定で観測した酸化マンガンの助触媒への励起キャリアの移動と光電極活性との相関を見積もり、励起キャリアの移動に関する考察を行った。

## 4. 研究成果

### 酸化マンガンの助触媒の研究

Nb:SrTiO<sub>3</sub> 光電極上に酸化マンガンを電着し、キャラクターゼーションを行った後、PF BL12C と SPring-8 BL01B1 において、紫外光照射下での Mn-K 端 in-situ XAFS スペクトルを測定した。まず、電極電位を 1.0 V に保って暗中で XAFS スペクトルの測定を行うと、6558.2 eV 付近に吸収端を持つスペクトルが観測され、Mn は 3 価として存在していることが分かった。続いて、紫外光照射を行うと、6559.8 eV と高エネルギー側へ徐々にシフトし、3 価の Mn 種が 4 価に酸化される様子が観測された。これは、Nb:SrTiO<sub>3</sub> 光電極内部で生成した励起ホールが酸化マンガンの助触媒上に移動し、局所的に電極電位が変化して 4 価に酸化されたためだと考えられる。さらに、電極電位を 0.5 V から -0.5 V まで変えて同様の測定を行うと、光電極活性の減少と対応し

て XAFS スペクトルの吸収端のシフトが観測されなくなり、光電極活性と相関があることが示された(図 2)。また、紫外光の光量を変えて XAFS 測定を行うと、光量が強いほど XAFS スペクトルのシフトが速くなり、励起キャリアの移動が紫外光の光量に依存することが示唆された。そのため、本研究では、光電極内部から酸化マンガン助触媒上への励起キャリアの移動を XAFS によって見積もれることが分かり、励起キャリアの移動は光電極活性と相関があることが分光学的に明らかになった。

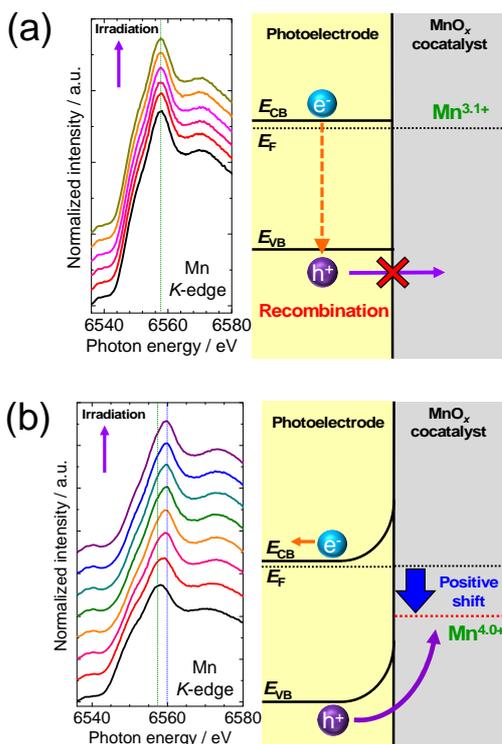


図 2. 酸化マンガン電着した Nb:SrTiO<sub>3</sub> 光電極の Mn-K 端 XAFS スペクトル。電極電位(a) -0.5 V と(b) 0.5 V vs. Ag/AgCl での測定。

### リン酸コバルト助触媒の研究

硝酸コバルトを含んだリン酸カリウム水溶液中で Nb:SrTiO<sub>3</sub> 光電極に紫外光を照射し、光電極反応を進行させながら Co-K 端 XAFS 測定を行った。まず、反応初期過程において、7725 eV 付近にコバルトの吸収が観測され、リン酸コバルト内のコバルトが 2 価として存在していることが分かった(図 3)。その後、徐々に 7730 eV 付近の吸収の立ち上がりが観測され、既報の通り 3 価のコバルト酸化物クラスターが形成されることを確認した。これらのスペクトルのピーク分離を行うと、2 価のコバルト種は反応が進行しても一定量存在し続け、光電極反応に関与している可能性があることを初めて見出した。さらに、それぞれのリン酸コバルトサンプルの P-K 端 XAFS 測定を行うと、リン種はリン酸に類似した構造でコバルトに結合している様子が

観測され、酸素生成反応が起こるコバルトのクラスター周りにはリン酸が配位していることが示唆された。

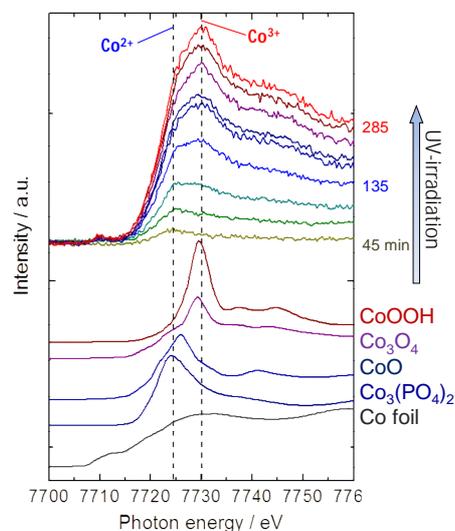


図 3. リン酸コバルトを電着した Nb:SrTiO<sub>3</sub> 光電極の Co-K 端 XAFS スペクトル。

### 5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 3 件)

M. Yoshida\*, T. Iida, T. Mineo, T. Yomogida, K. Nitta, K. Kato, H. Nitani, H. Abe, T. Uruga, and H. Kondoh  
“Electrochromic Characteristics of a Nickel Borate Thin Film Investigated by In Situ XAFS and UV/vis Spectroscopy”  
*Electrochemistry*, **2014**, 82, 355.  
査読有  
DOI : 10.5796/electrochemistry.82.355

M. Yoshida, K. Maeda, D. Lu, J. Kubota and K. Domen\*  
“Lanthanoid Oxide Layers on Rhodium-Loaded (Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)(N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>) Photocatalyst as a Modifier for Overall Water Splitting under Visible-Light Irradiation”  
*J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 14000.  
査読有  
DOI : 10.1021/jp402240d

M. Yoshida\*, T. Yomogida, T. Mineo, K. Nitta, K. Kato, T. Masuda, H. Nitani, H. Abe, S. Takakusagi, T. Uruga, K. Asakura, K. Uosaki and H. Kondoh\*  
“In situ observation of carrier transfer in the Mn-oxide/Nb:SrTiO<sub>3</sub> photoelectrode by X-ray absorption spectroscopy”  
*Chem. Commun.*, **2013**, 49, 7848.  
査読有  
DOI : 10.1039/C3CC43584A

〔学会発表〕(計 11件)

吉田真明、他 13 名、  
「In-Situ X 線吸収分光法による  
MnO<sub>x</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 水分解光触媒上での励起キ  
ャリア移動の観測」  
第 33 回表面科学学術講演会  
2013 年 11 月 26 日  
つくば国際会議場エポカル

M. Yoshida et al.

「Observation of photoexcited carrier  
transfer in MnO<sub>x</sub>/SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst by  
in-situ X-ray absorption fine structure」  
The 6<sup>th</sup> Asia-Pacific Congress on Catalysis  
2013 年 10 月 16 日  
Taipei, Taiwan

吉田真明、他 12 名  
「In-situ X 線吸収分光法による水分解光  
電極上の酸化マンガン助触媒への電荷移  
動の観測」  
電気化学会第 80 回大会  
2013 年 3 月 29 日  
東北大学川内キャンパス

吉田真明、他 13 名  
「In-situ X 線吸収分光法による水分解用  
光電極上の酸素生成助触媒への励起キ  
ャリア移動の観測」  
第 111 回触媒討論会  
2013 年 3 月 26 日  
関西大学千里山キャンパス

吉田真明、他 13 名  
「In-situ X 線吸収分光法を利用した水分解用光電極上の酸化マンガン助触媒への励起キャリア移動の観測」  
第 32 回表面科学学術講演会  
2012 年 11 月 20 日  
東北大学片平キャンパス

吉田真明、他 13 名  
「In-situ XAFS 法を利用した水分解用光電極上の酸素生成助触媒への励起キャリア移動の観測」  
第 15 回 XAFS 討論会  
2012 年 9 月 11 日  
白兔会館

〔図書〕(計 0件)

該当なし

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

該当なし

取得状況(計 0件)

該当なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.keio.ac.jp/~kondoh/index/jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉田 真明 (YOSHIDA, Masaaki)  
慶應義塾大学・理工学部化学科・助教  
研究者番号: 00582206

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし