

過渡吸収分光法によるヘマタイト光アノードの電荷分離機構の解明

Elucidation of carrier separation mechanism of hematite photoanodes by transient absorption spectroscopy

○岡崎 理宏, 古部 昭広, Liang-Yih Chen^A, Yen-Jhih Chen^A (徳島大, ^A台湾科技大)

Masahiro Okazaki, Akihiro Furube, Liang-Yih Chen^A, Yen-Jhih Chen^A (Tokushima Univ., ^ANTUST)

E-mail: c501307028@tokushima-u.ac.jp, furube.akihiro@tokushima-u.ac.jp

近年、エネルギー消費は深刻な問題であり、光電気化学における水分解は、太陽光により水素エネルギーを蓄積し、様々な用途に使用できる可能性があり期待されている。ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)は資源的豊富さ、化学的安定性、そして可視光領域($E_g=2.1\text{eV}$)で光吸収を起こすため、水分解のための光アノードと注目されている。しかし電気伝導性が低く、キャリア移動が乏しいため、キャリア再結合が起きやすい欠点がある。本研究ではフェムト秒過渡吸収分光法により、電極の修飾方法がヘマタイト光アノードの電荷分離機構へ及ぼす影響を検討した。

過渡吸収スペクトルはポンプ・プローブ法で測定した。励起光 400 nm (パルス幅 150 fs 照射スポット径 0.4 mm)、励起光強度 1.0 mW の条件下で、600 nm のプローブ光で観測した。

サンプルは Ti ドープされたヘマタイト光アノードを使用した。さらにその光アノードに ZnFe_2O_4 (ZFO) 層でヘテロ構造にしたサンプル、Co-Pi 酸素発生助触媒を付着させたサンプル、その両方を有するサンプルの計 4 つを測定した。ZFO 層はホールと電子の電荷分離を効率的に行い、Co-Pi 助触媒は表面でホールを捕捉するために使用している。

図 1 にピーク強度で規格化した過渡吸収の時間変化を示す。表 1 は 3 成分指数関数でフィッティングによって得られた寿命を示し、ZFO 層を有すると τ_2 と τ_3 、Co-Pi 助触媒を有すると τ_3 が、

両方を有すると極端に τ_3 が大きくなっていることがわかる。波長 600 nm では、電子が観測されているという報告があることから、100~1000 ps では ZFO 層の特徴である効率的なホールと電子の電荷分離が起こったので τ_2 が大きくなったと考えられる。次に 1~10ns では Co-Pi 助触媒の特徴であるホールの捕捉効果により、電荷分離した電子とホールとの再結合が避けることができ、 τ_3 が大きくなったと考えられる。つまり Ti ドープだけのサンプルでは深刻なキャリアの再結合が起こることに対し、ZFO 層や Co-Pi 酸素発生助触媒により >1ns でこの再結合を避けることができ、更にこの両方を有する場合は >10ns でこの再結合を避けることができるとわかった。したがって Co-Pi/ZFO/Ti:Fe₂O₃ サンプルはホールの長寿命化を可能にすると考えられる。

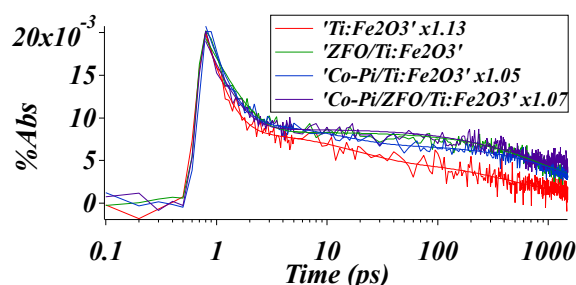


Fig.1. Normalized transient absorption decay

Table.1. Carrier lifetimes

	Ti:Fe ₂ O ₃	ZFO/ Ti:Fe ₂ O ₃	Co-Pi/ Ti:Fe ₂ O ₃	Co-Pi/ZFO/ Ti:Fe ₂ O ₃
τ_1 (ps)	0.55	0.96	0.51	0.78
τ_2 (ps)	19	740	12	420
τ_3 (ps)	440	1400	1400	>10 ns