

## 4. 解 説

### 光電気化学的手法による水の分解

東京大学工学部合成化学科

伊 藤 公 紀

#### Water Splitting by Photoelectrochemical Means

Kiminori Itoh

Department of Synthetic Chemistry

Faculty of Engineering

The University of Tokyo

#### 1. 増感系—初めにかえて

石油の代替エネルギーとして太陽光利用の重要性が叫ばれてから久しい。現在までに太陽エネルギーの変換や蓄積のために種々の方法が提出されているが、ここで述べるのは光電気化学的手法によって光エネルギーを電気的あるいは化学的エネルギーに変換しようとするもので、比較的最近注目されるようになった手法である。その中でも特に、水を分解して水素を得るといふ目的に添った研究について、最近の文献を引用しながら解説したいと思う。

水を直接分解して水素と酸素を得るには、水の吸収端、約165 nmよりも短波長の光を照射しなければならない。<sup>1)</sup>従って効率良い水の分解を目的として太陽を利用するためには、適当な系を選びその系に可視光(400~700 nm)を吸収させ、水を分解できる程度に強い反応性を引き出すという方法をとる必要がある。このような系は増感系と呼ばれる。半導体が光を吸収し価電子帯の電子が伝導帯に上げられると強い酸化力を持つ正孔と強い還元力を持つ電子とが半導体中に生ずる。これら光生成キャリアが半導体表面に達すれば溶液種との反応が起り得る。また色素分子が光を吸収すれば電子はHOMO(最高被占準位)からLUMO(最低空準位)に移って励起状態となる。この状態も、その寿命の間(一重項励起状態で数ns, 三重項励起状態でms以上)は強い酸化力と還元力を持っている。そこで半導体の光生成キャリア、あるいは色素の励起状態を用いて増感系を組むことが可能である。

#### 2. 半導体電極による水の光分解

半導体が溶液と接すると接触電位差が生じて、半導体バルクから表面に向ってバンドの曲り

が生ずる。半導体-金属接触あるいは半導体-半導体接触の場合と同様に、このバンドの曲りが半導体溶液界面に整流性を与える。半導体-溶液接触の場合、他の接触と比べて半導体表面への擾乱が少ないので、理想的な整流性が容易に、しかも安価に得られる。この界面に光が入射して半導体中に電子正孔対が生じると、図1のように、n型半導体では正孔が、p型では電

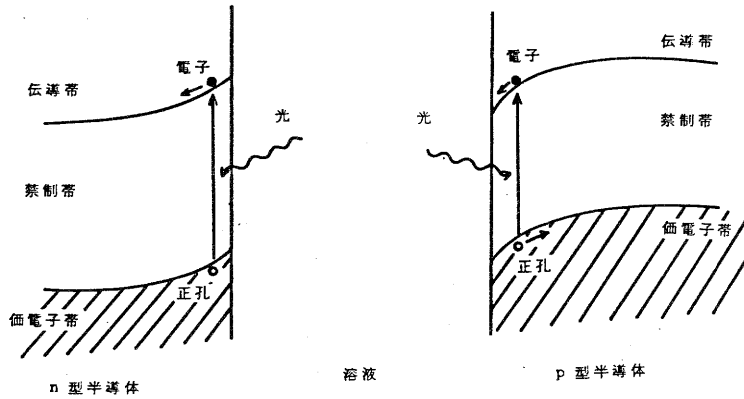
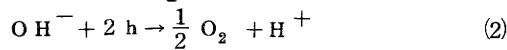
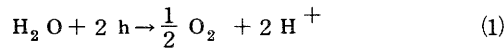


図1 n型、p型半導体と溶液との界面における光吸収と電荷分離

子が表面へ駆動される。その結果、半導体の表面付近で電荷分離が行われることになる。適当なバンド位置を持つn型半導体を用いると、光生成正孔は(1)あるいは(2)の反応によって水を酸化して酸素を生成する。<sup>2)</sup> 半導体の電極電位(参照電極電位に対する半導体のフェルミレベル



EFの相対位置)と水の分解に基づく電流の関係を図2に示す。

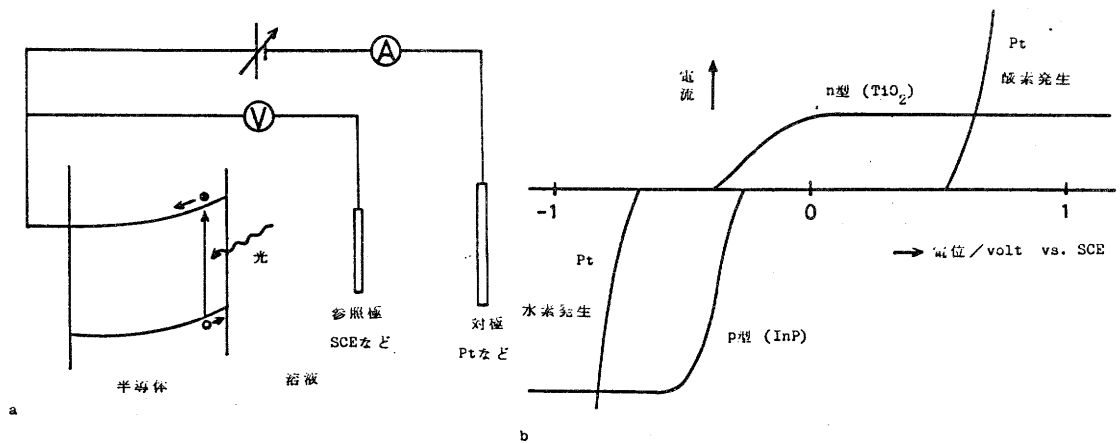


図2 a.半導体電極上の光電流測定  
b.n型、p型半導体における光電流-電位の関係 (pH13) の概念図

n型半導体  $\text{TiO}_2$  で酸素発生が起る電位は Pt 上よりもずっと負であり、また p型半導体 InP 上で水素が発生する電位は Pt 上よりもかなり正である。これらは光増感電解反応と呼ばれており、光エネルギーにより電解が容易になったことを意味する。n型あるいはp型半導体と金属電極の組み合わせ、またはn型半導体とp型半導体の組み合わせによって電気的外部入力なしで自発的な水の分解が実現している。<sup>3)</sup> この方法で効率良く水を分解するには、電極が次の①～③の条件を満たす必要がある。①光電流が大きいこと、②光電流の立ち上り電位（あるいはバンドが平らになる電位：フラットバンド電位  $E_{fb}$ ）がn型ではできるだけ負、p型ではできるだけ正であること、③安定であること。

条件①を満たす半導体は禁制帯巾  $E_g$  が小さく、キャリア易動度が大きい。またキャリア寿命が長い。表1のような半導体が条件①を満たしている。条件②は大きな起電力を得るのに必

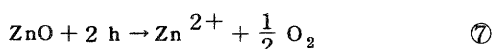
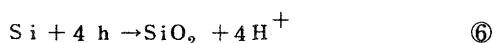
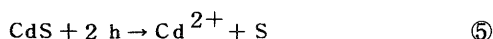
表1 大きな光電流が期待できる半導体

材 料	$E_g/\text{eV}$	易動度 / $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$		
		電子	正孔	
元 素	Si	1.12	1500	450
	Ge	0.66	3900	1900
III-V	BP	2.0		
	GaAs	1.42	8500	
	GaP	2.26	110	75
	InP	1.35	4600	150
II-VI	CdS	2.42	340	50
	CdSe	1.70	800	
	CdTe	1.56	1050	100
参 考	ZnO	3.2		180
	$\text{TiO}_2$	3.0	1	
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.2	> 0.017	0.003

要である。このためにはn型では伝導帯のエネルギーが高いこと、p型では価電子帯のエネルギーが低いことが要求される。酸素発生用光アノードとして良く用いられるn型半導体は殆んど酸化物であるが、残念なことに現在までに試験された酸化物半導体では条件①と②が両立しない。つまり  $E_g$  が小さいと  $E_{fb}$  が正になる。<sup>4)</sup> これは大部分の酸化物では伝導帯が金属のd軌道帰因、価電子帯が酸素のp軌道帰因であるためで、金属が変わっても価電子帯のエネルギーは余り動かないのである。 $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  のような複合酸化物はこの関係からはずれている。これらの酸化物では伝導帯、価電子帯ともに金属のd軌道帰因であり、条件①、②が満たされる可能性がある。ただしd軌道は原子近傍に局在する傾向があるために、バンドを作ったときにキャリア易動度が小さくなり、大電流を得るのは難しい場合もある。sp金属とd金属の複合酸化物では伝導帯が易動度の大きいsあるいはpバンド、価電子帯がエネルギーの高いdバンドとなると考えられ、酸素発生用光アノードとして有望である。現在のところ試された例は少な

いが、これからの大きな課題の一つである。p型半導帯ではバンド位置の高いものが多く、やはり①と②の条件が両立しない。前述のように酸化物は価電子帯が深いエネルギー位置にあるのでp型の酸化物半導体は大変興味深い。Mgなどをドーブした $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ がp型になると報告されており、注目を集めたが、<sup>5)</sup> キャリア易動度が小さいため大電流をとり出すには至っていない。最近我々は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の上を $\text{Co}_3\text{O}_4$ で覆った複合型電極を用いて良好なp型特性を得た。安定性にまだ疑問があるが、追求する価値があると思われる。

条件③は特に光アノードで問題になる。表1にあげた半導体では光アノードとして用いると酸素発生よりも表面の溶解反応(例えば⑤式)あるいは酸化皮膜生成(例えば⑥式)が起り、光電流はすぐに減衰してしまう。酸化物でも式⑦のように光溶解反応を起す物質は多い。



安定な光アノードとして用いることのできる物質は熱的にも安定であり、大きな結晶生成熟を持っている。定性的には金属のイオン半径が小さい方が安定である。結晶エネルギーと安定性の関係を詳しく調べた研究例はまだないが、材料設計の点から見て今後必要であろう。例えば”のり”の役目をするカチオンを結晶に導入して光アノードとしての安定性を増すことは可能であろう。実際筆者の経験では、不安定な電極 $\text{NiTiO}_3$ に $\text{La}^{3+}$ を導入した結果、安定性に大きな向上が見られた。

酸化物以外の半導体を安定な光アノードとして使う試みも幾つかある。n型Si表面の酸化物層( $\text{SiO}_2$ )に熱拡散によってPtをドーブすると $\text{SiO}_2$ 層が電導性となり安定な酸素発生が観測されると報告されている。<sup>6)</sup> またCdS電極表面に水の酸化触媒である $\text{RuO}_2$ を担持させて水の酸化を支配的に起こさせようという試みもあるが、<sup>7)</sup> まだ成功していない。

電極表面を触媒によって修飾して特性を改良することはp型半導体を用いた光カソードでは充分成功している。InP, Si, GaAs, GaPの表面にPtなどの水素発生用貴金属飾媒を電着や浸漬法によって島状(直径 $10 \sim 1000 \text{\AA}$ )に担持させると、光電流の立ち上がりは正にシフトする。<sup>8)</sup> Siなどでは0.4 volt以上のシフトが観測されている。<sup>9)</sup> 貴金属担持によって図1に示したバンド構造は変化しないが、 $\text{H}^+$ や $\text{H}_2\text{O}$ への電子移動速度が大きく増すので、バンドの曲りが小さくても表面での光キャリア蓄積が起らず、従って再結合が抑えられることになる。多くのp型半導体では外部から電圧を加えてもバンドの曲りが変わらず、溶液側のHelmholtz層中の電位差が増すことが知られている(フェルミレベルピンギング)。この場合は触媒によって活性化過電圧が減ったために光電流の立ち上がりが正にシフトしたと解釈すれば良い。既に例を出したが、電極に薄膜の多層構造を採用することにより特性改良を目指すことは、新しい材料を開発することと共に重要な研究課題であろう。薄膜材料の利点は次のよう

なものである。①材料費が少なく済む、②大面積化し易い、③電極の光活性な部分のみ取り出した形にできるので高抵抗材料も使える、④極めて多様な電極構造が得られる。実際に、蒸着、スパッタリング、スプレイパイロリシス、電着法などによって、 $\text{CdS}$ <sup>10)</sup>、 $\text{ZnO}$ <sup>11)</sup>、 $\text{TiO}_2$ <sup>12)</sup>、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>13)</sup>などの薄膜電極（主として光アノード）が作られている。光電極としての特性は単結晶や焼結体多結晶電極に劣らないものが得られる。このような薄膜を電極として用いるには基板としてNESEAなどの導電性処理ガラスが使われることが多い。このとき、電極に吸収されなかった光を電極の背後で別の電極で受けることによって利用できるため、全体としての光エネルギー変換効率は単結晶より良くなる場合もある。<sup>13)</sup>バンドギャップ $E_g$ の異なる物質の薄膜を積層し、電極内部に大きな電場を作りつける試みもある。 $\text{CdS}-\text{CdTe}$ 系では、光電流の立ち上がりがそれぞれの物質を単独に用いるよりも良くなったと報告されている。<sup>14)</sup>

### 3. 分光増感系による光エネルギー変換

前述のように単独の材料を使うのでは光電極の効率を増す条件①～③はなかなか成立しない。そこで多層構造電極などが提案された訳だが、ここでは別の重要な手法について述べる。それは短波長光のみ吸収する半導体中あるいは表面に図3のように可視光を吸収する原子や分子を

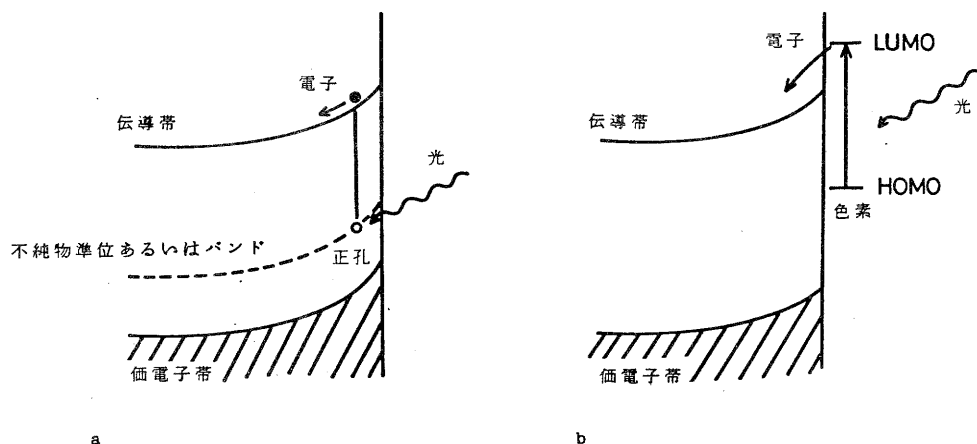


図3 半導体電極の分光増感過程の概念図 a. 不純物ドーピングによる b. 表面色素による

導入するというものである。図3 aのような電極は $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_3$ などに少量（1%以下）のCr、Mn、Co、Niなどの遷移金属を混入することによって得られている。<sup>15)</sup>これらの材料では実際に可視光による光電流が観測されており、母体の半導体の光応答を可視域に延ばすことに成功している。この方法の欠点は、導入されたドーパント金属の密度が小さいために光吸収によって生じた正孔の易動度と吸光係数が小さいことである。これは前述の薄膜構造の採用によって解消する可能性がある。ドーパント原子の量を多くしていくと新しい相が生じ、む

しろ混合酸化物に近くなるが、適当な濃度領域では不純物バンドが形成される可能性もあり、今後詳しい研究が望まれる。特に、混合酸化物の場合と同様  $\text{SnO}_2$  ,  $\text{ZnO}$  など sp 金属酸化物を母体とした材料が易動度などの電子物性の点で有利であろう。

図 3 b のような系は半導体表面に色素を固定することによって得られる。固定するためには

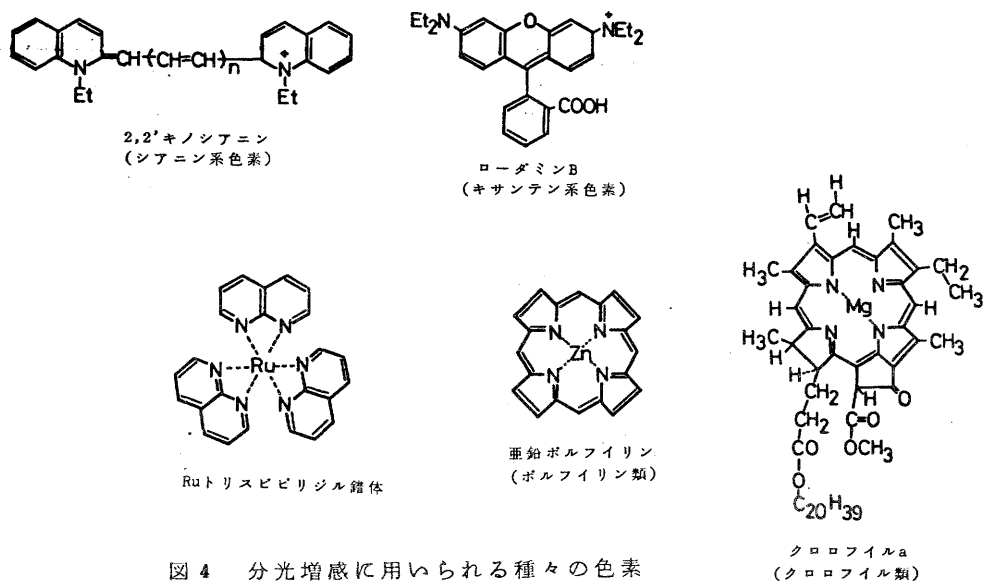


図 4 分光増感に用いられる種々の色素

溶液からの吸着、化学反応、単分子膜形成などの方法が用いられる。数多くの色素がテストされたが、図 4 に示したような分子が良く用いられる。これらの色素分子の LUMO は CdS や多くの酸化物半導体の伝導帯のエネルギーよりも高いので、色素の光吸収により HOMO から LUMO に上げられた電子は半導体の伝導帯に注入される。注入された電子は電流として取り出すことができる。競争過程として蛍光放出などによる HOMO への失活も当然起り得るが、多くの系で 0.1~1 の高い確率で電子注入が起ることが確認されている。<sup>16)</sup> 最近我々は、従来注入効率が低いと思われていた色素-半導体の組み合わせでも、半導体のドナー密度を制御することによって光電流を数倍に増し得ることを見出した。<sup>17)</sup> これは、色素の励起状態からの電子注入効率が変化するのではなく、注入された電子を効率良くとり出せるようになったためであることが分っている。例えば、キサントン色素の一種ローズベンガルを  $\text{SnO}_2$  に吸着させた系では、ドナー密度が  $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  という通常用いられる値の数倍のところでも最適となり吸収された光は効率 1 で電流に変換される。<sup>17)</sup>

これら半導体上の色素を用いた系の問題点は、①半導体に接した色素のみ光活性であるため光の吸収率が小さいこと(被覆率 1 で約 2%)と②色素の酸化体によって水を分解することが未だ困難であること、である。①については薄膜電極と同様に溶液中で積み重ねることや、多

重反射法が有効であるとされる。②は水の酸化触媒の導入によって解決され得る。Ru 錯体、またクロロフィル<sup>19)</sup>やキサンテン系色素ローダミンB<sup>20)</sup>の一電子酸化体は、速度は小さいがそのまま水を酸化して酸素を発生できることが分っている。純水中では副反応である加水分解などの方が速いため、通常の実験系では溶液に還元剤を加えて色素酸化体を再還元してやることが多いが、RuO<sub>2</sub>などの酸化触媒をうまく用いて水の酸化速度を増すことができる。後述の粉末系では幾つかの成功例があるが、電極系での実験はまだないようである。触媒が色素酸化体から速かに正電荷をとり去り、電荷を蓄積した後水を酸化するように系を設計する必要がある。コロイド触媒や、電極表面に固定された触媒などが有望である。緑色植物の光合成系ではまさにこれが実現している。肝腎の酸化酵素の構造などは未だはっきりしていないが、Mnを二個あるいは四個含む蛋白質が正体であると言われている。分光増感系においてもこの種の多核錯体の触媒機能の追求は今後重要になるであろう。

#### 4. 粉末半導体—光触媒

ペイント中などの粉末半導体（つまり顔料）の光活性が注目され初めたのはかなり古いことであるが、反応機構が電極上の反応と対応づけられ、更にエネルギー変換に積極的に用いられるようになったのは比較的最近のことである。現在では光照射化でのその反応活性を利用して種々の反応を起こさせる試みが行われており、<sup>21)</sup>総称して光触媒と呼んでいる。光触媒による水の分解は電極系によるものと本質的に変りはないとされているが、表面積が極めて大きくなるために表面の効果が顕著となり、電極系とは異なる様相を示すことも多い。

特に現在注目を集めているのはCdSやTiO<sub>2</sub>などを直径100 Å以下の微粒子にした透明なコロイドである。<sup>22)</sup>更に10 Å程度まで粒子サイズを下げた“量子化粒子”では性質はむしろ分子に近くなる。<sup>23)</sup>この時粒子内部の電子準位が離散的になり、光吸収特性なども変る。半導体コロイドでは光吸収の後の電荷分離が大きい粒子よりも速いと言われており、酸化触媒としてRuO<sub>2</sub>、還元触媒としてPtを使った水の完全分解が報告された。<sup>24)</sup>この系の反応スキームを図5に示す。水素生成に限ればMeOH—H<sub>2</sub>O系は数十%の高い効率を与える。<sup>21)</sup>その他バイオマスの分解による水素生成も注目された。<sup>21)</sup>分光増感の手法もこの系に適用でき、Ru錯体などを用いて水の分解が行われているが効率は良くない。<sup>25)</sup>

光触媒系では生成物の分離を行う必要があるが、気相におけるガス分離の技術は確立しており大きな問題にはならないとされている。むしろ吸収スペクトルなどの分光学的測定手段も容易に適用できるので、現在大いに研究が進展しているテーマである。

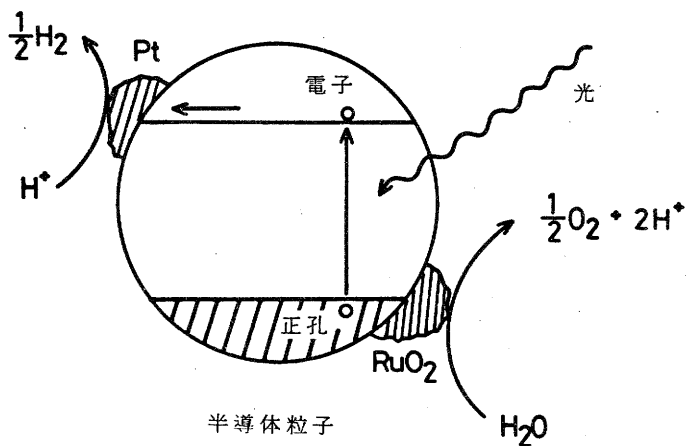


図5 光触媒による水分解の反応スキーム

### 5. おわりに

以上、特に水素生成を中心とした水分解について、光電気化学的手法を概説した。この手法に基いて電力のみを取り出す湿式太陽電池では既に固体デバイスに匹敵する太陽光エネルギー変換効率13%以上が得られている。<sup>26)</sup> 水の直接光分解の方はまだ幾つかの困難を克服する必要があるが、世界中で多くのグループが新材料や多層電極、量子化微粒子といった新しい系の開発にしのぎを削っている。藤嶋と本多によって初めてTiO<sub>2</sub>電極上での水の光分解が報告された当時と比べると、現在の研究はその量も多様さも目をみはるものがある。まさに日進月歩の分野である。

### 文 献

- 1) J. M. Heller, Jr, R. N. Hamm, R. D. Birkoff, and L. R. Painter, *J. Chem. Phys.*, 60, 3438 (1974).
- 2) A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238, 37 (1972).
- 3) H. Yoneyama, H. Sakamoto, and H. Tamura, *Electrochim. Acta*, 20, 341 (1975).
- 4) D. E. Scaife, *Sol. Energy*, 25, 41 (1980).
- 5) C. H. Layaraj, M. Hendewerk, and G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.*, 86, 4484 (1982); *J. Solid State Chem.*, 48, 357 (1983).



- 6) A. Q. Contractor, M. Szklarkzyk, and J. O'M. Bockris, *J. Electroanal. Chem.*, **157**, 175 (1983).
- 7) W. Gissler, A. J. McEvoy, and M. Gratzel, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1733 (1982).
- 8) Y. Nakato, S. Tonomura, and H. Tsubomura, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **80**, 1289 (1976); W. Kautek, J. Gobrecht, and H. Gerischer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **84**, 1034 (1980); E. Aharon-Shalom and A. Heller, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2865 (1982).
- 9) M. Szklarczyk and J. O'M. Bockris, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 1035 (1983); *J. Phys. Chem.*, **88**, 1808 (1984).
- 10) G. Hodes, *Nature*, **285**, 29 (1980).
- 11) H. Hada, Y. Yonezawa, and H. Inaba, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **85**, 1426 (1981).
- 12) M. F. Weber, L. C. Schumacher, and M. J. Dignam, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2022 (1982).
- 13) K. Itoh and J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1266 (1984); *J. Appl. Phys.*, **56**, 874 (1984).
- 14) 藤井政俊・川合知二・河合七雄, *応用物理*, **53**, 916 (1984).
- 15) R. U. E. 't Lam, L. G. J. de Haart, A. W. Wiersma, G. Blasse, A. H. A. Tinneman, and A. Mackor, *Mat. Res. Bull.*, **16**, 1593 (1981).
- 16) 羽田 宏・米沢義朗, *化学総説 No.33 "有機光化学の新展開"* 日本化学会編  
1982, P.269.
- 17) K. Itoh, M. Nakao, and K. Honda, *Chem. Phys. Lett.*, **111**, 492 (1984); M. Nakao, K. Itoh, and K. Honda, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4906 (1984).
- 18) F. E. Lytle and D. M. Hercules, *Photochem. Photobio.*, **13**, 123 (1971).
- 19) T. Watanabe and K. Honda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 370 (1980).

- 20) T. Watanabe, M. Nakao, A. Fujishima, and K. Honda, *Chem. Lett.*, 735 (1978).
- 21) 窪川 裕・安保正一, 触媒, **23**, 189 (1981); 坂田忠良, 化学総説 №39 "無機光化学" 日本化学会編, 1983, P.118.
- 22) D. Duonghang, J. Ramsden, and M. Gratzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 2977 (1982).
- 23) A. J. Nozik, F. Williams, M. T. Nenadovic, T. Rajh, and O. I. Micic, *J. Phys. Chem.*, **89**, 397 (1985).
- 24) K. Kalyanasundaram, E. Borgarello, and M. Gratzel, *Helv. Chem. Acta*, **64**, 362 (1981).
- 25) K. Kalyanasundaram and M. Gratzel, *Angew. Chem. Int. Eng.*, **18**, 701 (1979).
- 26) C. M. Gronet and N. S. Lewis, *Nature*, **300**, 733 (1982).

その他, 最近の文献を網羅したものに次のような出版物がある。"半導体電極と光触媒文献集" 1, 2, 電気化学協会光電気化学研究懇談会編。