



構造制御半導体電極による水分解

東京大学 先端科学技術研究センター
嶺岸 耕

近年、環境問題への関心の高まりとともに「人工光合成」というワードが良く知られるようになった。この人工光合成の定義はある著書において、1) 太陽光を用い、2) 水を原料とし、3) エネルギー蓄積反応により炭水化物や水素をはじめとした高エネルギー物質を生成すること、とある¹⁾。この定義によると、例えば太陽光発電で得た電力によって水電解し水素を得る、といったものも当然人工光合成の一種であるが、特に光触媒、ならびにそれらを電極化した半導体電極による直接的な水分解反応が人工光合成として挙げられる場合が多い。本稿では主に水分解水素生成にむけた半導体電極について記す。

半導体電極ならびに半導体光触媒の基本的な動作原理は共通であり、1) 光吸収によって電子と正孔が励起され、2) それらが反応サイトに移動、3) 電子・正孔が水を還元・酸化することで水素・酸素が生成するというものである。このことから、半導体電極・半導体光触媒に用いられる半導体材料の価電子帯上端(VBM)が酸素生成電位より深く、伝導体下端(CBM)が水素生成電位より浅くなければ水分解反応は自発的には進行し得ない。即ち、バンドギャップが水の酸化還元電位をまたいでいる必要があるという条件が出てくる。ここで、水分解反応の化学式は次のとおりである。



反応のギブズエネルギー変化 $\Delta_f G^0$ から、電解によって水分解反応を駆動するのに必要な電圧は 1.23 V であると導かれる。このことから、水分解反応を外部バイアス電圧をはじめとしたアシスト無しに駆動するには、少なくとも 1.23 eV 以上のバンドギャップが必要であると結論できる。基準太陽光として知られる AM 1.5G のスペクトルと、量子収率(QE)が 100%, 50% の場合の吸収端波長に対する太陽光-水素エネルギー変換効率(STH)を図 1 に示す。前述の通り、水分解反応を駆動するにはバンドギャップが 1.23 eV 以上、吸収端波長にして約 $1 \mu\text{m}$ より短いことが必要であるが、図 1 にあるとおり QE が一定であれば吸収端波長が長ければ長いほどエネルギー変換効率が高くなるはずである。換言すると、より長波長においてより QE の高い半導体電極・半導体光触媒を実現することが重要であり、そのための学理を構築することが必要である。我々は特に半導体電極において前記を実現するために近赤外域に吸収端を有しつつ水分解反応に適したバンド構造をもつ半導体材料の開発と併せ、構造制御により電荷分離や電極表面での反応を促進することに取り組んできた。

半導体電極の動作原理について簡単に説明する。半導体は多数キャリアが電子であるか、正孔であるかによって n 型、p 型の 2 種類に分けることができる。p 型半導体が水に接触すると、ある電位にフェルミ準位が一致するように電荷が移動、固液界面において図 2 に示すようにバンドベンディングが形成される。この状態で半導体電極中に光励起された少数キャリアである電子は電極表面へと移動して水を還元、水素を生成する。すなわち、p 型半導体電極は光カソードとして動作する。一方、n 型半導体電極においては逆向きのバンドベンディングが形成され、少数キャリアである正孔が電極表面へと移動して水を酸化、酸素を生成することから光アノードとして動作する。