

特別寄稿 1

太陽光水素製造の実現に向けた可視光応答型 光触媒・電極系の開発

京都大学 大学院工学研究科 教授 あべ りゅう
阿部 竜



1. はじめに：研究の歴史

化石燃料に代わるクリーンなエネルギー源およびエネルギーキャリアの開発は、我々人類にとって不可避の最重要課題となり、半導体光触媒および光電極を用いて太陽光下で効率的に水を分解する技術が、クリーンな水素製造法の1つとして期待されている。1972年に、単結晶のルチル型酸化チタン (TiO_2) を光アノード、白金 (Pt) をカソードとする「光電極系 (図 1-a)」による水の光分解が Nature 誌に発表され¹⁾、これが半導体を用いる水の光分解が世界中で研究される大きな契機となった。当初は、光電極系の研究が主に進められていたが、早々に光電極系を簡略化した「光触媒系 (図 1-b)」の開発も始まった。光触媒系とは、半導体粒子上に水素 (H_2) 生成サイトとなる Pt などの金属微粒子を直接接合させたものであり、外部回路等が不要でシンプルという特徴を有するが、「逆反応」の進行という本質的な課題がすぐに表面化した。Pt などの貴金属助触媒は半導体上において水の還元 (H_2 生成) を促進するが、一方で生成した H_2 と酸素 (O_2) を触媒的に水へと戻す「逆反応」も促進する。このため、せっかく光触媒反応が進行しても、生成した H_2 と O_2 が液相から気相へと脱離する前に H_2O へと容易に戻ってしまい、初期の Pt- TiO_2 光触媒では水の完全分解 (H_2 と O_2 の同時生成) の実証は困難を極めた。この課題に対し堂免らは、 H_2 生成活性を維持しながら「逆反応」を抑制した「 NiO_x 助触媒」を新たに開発し、これをチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) 粒子の表面に担持させて用い、紫外光下における光触媒水分解を 1982 年に初めて実証した²⁾。この NiO_x 助触媒の内部は金属種であり、一方の表面は酸化物、いわゆる「コア・シェル構造」となっており、現在でも多くの半導体光触媒に用いられる汎用性の高い助触媒である。

しかし、実用的な水素製造効率の実現には、太陽光スペクトルの大部分を占める可視光の利用が不可欠であり、多くの研究者が「可視光水分解」の実証に挑戦したが、その本質的な困難さが明らかになるにつれ、世界的には研究が一時下火となった。このような状況下においても、我が国では精力的かつ地道な研究が続けられ、数多くの新規光触媒系が創出され、最重要課題であった可視光水分解も世界に先駆けて実証された³⁾。我が国におけるこれら

先駆的な研究成果が認識されるとともに、近年の太陽光水素製造への期待の高まりから、世界中で多くの研究者が新規参入し、その研究開発競争が再び激化している状況にある。

本稿では、可視光利用のための半導体のバンドエンジニアリングを、オキシナイトライド、オキシハライド、カルコハライドを例に解説するとともに、これらを二段階励起型水分解系や光電極系に適用した研究例を紹介する。

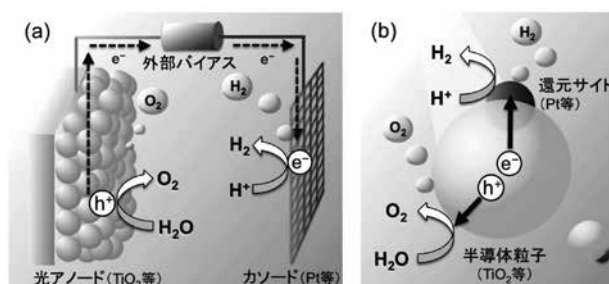


図 1 (a) 光電極系および (b) 光触媒系における水の分解

2. なぜ可視光利用が必要なのか?なぜ困難なのか?

コストを度外視して、ただ太陽光水素製造を実証するのであれば、既存の「太陽電池」と「水電解」を組み合わせ、太陽光エネルギー変換効率 10% を越える水素製造を実現することは、技術的には何ら問題ない。しかし、太陽電池の価格が大幅に低下しない限り、コスト的に見合う水素製造を実現することは困難である。よって、本研究分野の目指すところは「安価な半導体」を「低コストで光触媒・光電極化」し、「簡易なシステム」で「コストと効率のバランスがとれた水素製造を実証する」ことになる。目標とすべき変換効率はコストとの兼ね合いから、光触媒系で 1~5%、光電極系では 5~10% 程度となろう。光触媒系の特徴は、光触媒粒子を水に分散させて光を当てれば水が分解する「シンプルさ」、それゆえ期待できる「低コスト」と「スケラビリティ (拡張性)」である。しかし適用できる半導体材料に制限があり、その太陽光エネルギー変換効率も現状 0.1% 程度である。一方の光電極系は、適用できる半導体材料系も多く、また外部バイアス印加やタンデム化

による効率向上も可能で、2% 程度の比較的高い太陽光エネルギー変換効率が報告されている。しかし課題は、導電性基板・対極・外部回路等のコストであり、特に材料系や電極の作製法が太陽電池に近づくと「太陽電池-水電解」との差別化が難しくなる。

「光電極系」と「光触媒系」いずれにおいても、実用化に向けた共通の課題は太陽光エネルギー変換効率の向上であり、太陽光に豊富に含まれる「可視光」の利用が鍵となる。図 2 は、地表における代表的な太陽光スペクトル (縦軸は光子数) と、水分解で得られる最大の太陽光エネルギー変換効率を示す。ここで「太陽光エネルギー変換効率」(以後「変換効率」とは、単位面積に降り注いだ太陽光エネルギー (約 100 mW/cm²) のうち、H₂ のエネルギー (237 kJ/mol) へ変換された割合を表す。一方で「量子収率」は、各波長において「吸収された光子」のうち、実際に「反応に寄与した光子」の割合を表す。両者を混同しないよう注意が必要である。さて、紫外光領域 (300 ~ 400nm) の全光子を吸収可能な光触媒系を仮定し、これが全波長において量子収率 100% で水を分解できるとしても、その変換効率は最大でも約 2% にとどまり、植物のそれを大きく超えるには至らない。しかし、可視光領域の 600nm まで利用波長が拡大できると、太陽光中の光子数の増加に伴って最大変換効率は約 16% まで大幅に向上する。仮に平均の量子収率を 30% (70% は電荷の再結合等で消失) としても、変換効率は約 5% と計算され、実用化への 1 つの目標値となる。しかし光触媒系でこれを実現することは容易ではない。600nm の光子は約 2.0eV ($E \text{ (eV)} = 1240 / \lambda \text{ (nm)}$) のエネルギーを有し、水分解の理論値 (1.23 eV) と過電圧を考慮しても十分な値と思えるが、なぜ難しいのか? 主な原因は、以下に示すように、水の還元・酸化ポテンシャルと半導体のバンドレベルとの間のミスマッチである。

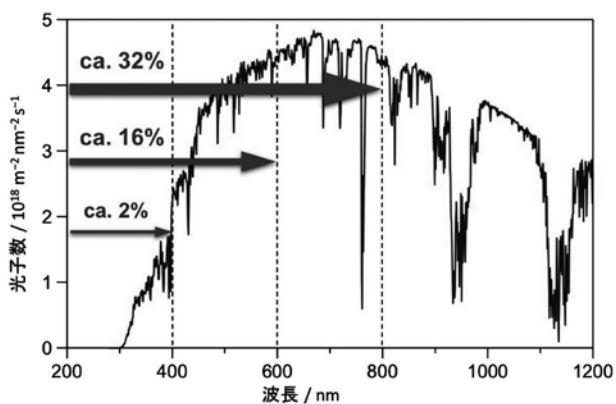


図 2 地表における太陽光スペクトル (縦軸: 光子数) と水分解で得られる最大の太陽光エネルギー変換効率

図 3-(a) に示すように、半導体にそのバンドギャップ (BG) 以上のエネルギーを有する光子が吸収されると、伝導帯

(CB) に励起電子 (e⁻)、価電子帯 (VB) に正孔 (h⁺) が生じる。半導体上で水の分解が進行するためには「CB 下端が水の還元電位よりも負」かつ「VB 上端が水の酸化電位よりも正」であることが熱力学的な必要条件となる。さらに、半導体自身が光照射下において安定でなくてはならない。光触媒材料として良く知られている TiO₂ などの金属酸化物は一般的に安定性に優れるが、通常その VB は酸素アニオン (O²⁻) の O-2p 軌道から形成されるため、図 3 中の (a)、(b) に示すようにその VB 上端レベルは水の還元電位 (SHE) に対して約 3V ほどの正の深い位置に固定される。このことは、1980 年に Scaife が発表した論文⁴⁾ によって明らかにされている。Scaife は当時知られている金属酸化物を多種合成し、それらの BG とフラットバンド (FB) 電位の間に比例関係が成り立つことを報告した (なお、n 型半導体の FB は、通常その CB 下端レベルの少し低いレベルにあるため、FB 電位によってその材料の還元力を評価しても問題は無い)。図 4 には、Scaife の論文に示されているデータを、横軸に BG、縦軸には SHE に対する FB 電位として再度プロットしたものを示す。d 電子が一部埋まっている化合物 (▼印) を除くと、BG と FB 電位の間に良い比例関係がある。この比例関係は、金属酸化物の VB は主に O-2p 軌道から形成されるため、その上端は 3V (vs. SHE) 付近に固定されて大きく変化せず、カチオン種を変えると CB の下端レベルが主に変化し、それに比例して BG が変化することを明確に示している。このプロットは、半導体光触媒の研究者にとって、ある意味の悪夢である。紫外光と可視光の境界となる波長は約 400nm であり、これに相当する光子のエネルギーが約 3eV である。したがって、3.0 eV 以下の BG を持ち、可視光を吸収できる金属酸化物 (WO₃ 等) の CB 下端は、必然的に水の還元電位より正となり、H₂ 生成が不可能となる。つまり、可視光に応答する金属酸化物半導体は単独では水を分解できないのである。

ただし「光電極系」においては、たとえ CB 下端が水の還元電位より正であっても、そのポテンシャル不足を「外部バイアス (電圧)」で補えば、対極で H₂ 生成が可能となる。ただし後述するように、外部から投入する電力が大きくなれば、系全体の変換効率が低下するため、やはり CB 下端が水の還元電位より負、もしくは正であってもそれに近い半導体材料の使用が好ましい。

また、水の酸化が進行するためにはある程度の「過電圧」が必要ではあるが、一般的な酸化物の VB 上端と水の酸化電位の差 (~1.7 eV) は必要以上に大きく、この差分は光エネルギー変換時に失われる。したがって、光触媒水分解系における変換効率の向上を実現するためには、いずれにしても酸化物にくらべて負の VB 上端レベル (例えば +2.0 V 程度) を有する半導体が好ましい。

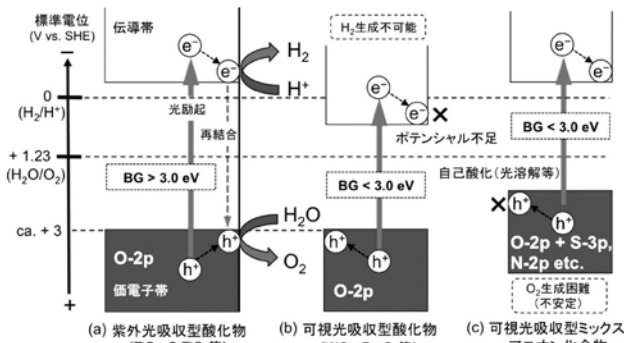


図3 半導体光触媒上における水分解機構と各種半導体のバンドレベル

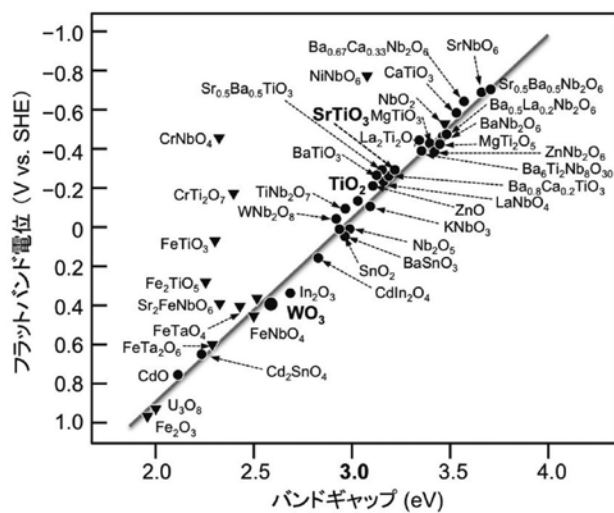


図4 Scaifeの論文(D. E. Scaife, Solar Energy, 25 (1980) 41)をトレースした図 (●: d^0 または d^{10} 状態のもの、▼: 部分的に満たされた d 軌道を有するもの)

3. 可視光利用のためのミックスアニオン導入：原理と課題

上述のように、通常金属酸化物では、可視光吸収と H_2 生成能を両立することが本質的に困難である。一方で、 O^{2-} より電気陰性度の低い硫黄、窒素、およびハロゲンアニオン (S^{2-} , N^{3-} , Br^- , I^- 等) を含む(オキシ)サルファイド、(オキシ)ナイトライド、および(オキシ)ハライド系半導体では、それらアニオンの高エネルギーの p 軌道がVB形成に寄与することにより、対応する酸化物に比べVB上端が大きく負の値となり、可視光吸収と H_2 生成能を兼ね備えた材料が多く存在する(例えば図3-(c))。これらにおけるバンド形成を、オキシナイトライドを例として図5に示す。金属酸化物である $NaTaO_3$ では、カチオンとして Na^+ と Ta^{5+} 、アニオンとして二価の O^{2-} より構成され、全体として電荷の中性が保たれている。ここで、単純に二価である O^{2-} の一部を三価の窒素アニオン (N^{3-}) で置換しようとするれば、電荷の中性が崩れるため、実際には数%程

度しか置換されない(いわゆる窒素ドープである)。ここで負電荷の増加を補償するために正電荷も増加させる、例えば Na^+ を Ba^{2+} で置き換えたならば、電荷中性を保った $BaTaO_2N$ という組成が可能となる。実際には、 $Ba_2Ta_2O_7$ の組成を有するアモルファス酸化物の前駆体を高温のアンモニア (NH_3) 中で加熱して合成する。適切な合成条件を選べば、ほぼ量論で N^{3-} が導入され、 $O-2p$ 軌道よりもエネルギーの高い $N-2p$ が混成した形でVBが形成され、その上端が元の酸化物のそれに比べて大きく負側にシフトし、BGが顕著に減少する。例えば、単純なTaカチオン系と比較すると、 Ta_2O_5 および $TaON$ のVB上端レベルは、それぞれ約 +3.5 および +2.2V (vs. SHE) である一方で、 $Ta-5d$ 軌道から主に構成されるCBの下端レベルはそれぞれ約 -0.5 および -0.3V (vs. SHE) でほぼ同等であり、 $TaON$ は約 500 nm までの可視光吸収能とともに H_2 生成能を有することになる。また、複合型の $BaTaO_2N$ では H_2 生成能を維持しながら、約 670nm までの可視光を吸収可能である。

同様のVBレベル上昇は、他の O^{2-} より電気陰性度の低い S^{2-} , N^{3-} , Br^- , I^- の導入によっても起こり、このようなミックスアニオンの導入は、従来の金属酸化物半導体における限界を打破し、可視光吸収と H_2 生成能を兼ね備えた可視光水分解用の光触媒材料の開発指針となる。しかし、同時に新たな課題が生じる。これらのミックスアニオン化合物は一般的に安定性に乏しく、 O_2 生成に適さない。たとえVB上端レベルが水の酸化電位より正であっても、水の酸化 ($2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$) が速やかに起こらない場合には、導入された S^{2-} や N^{3-} アニオン自身が正孔によって酸化されて溶解または失活するためである ($S^{2-} + nh^+ \rightarrow SO_4^{2-}$ etc.; $2N^{3-} + 6h^+ \rightarrow N_2$; $I^- + 2h^+ \rightarrow I_2$ など)。したがって、可視光照射下で水素生成が定期的に進行するためには、正孔と速やかに反応して酸化される「犠牲還元剤」の存在が不可欠である。要するに、これらの可視光応答型非酸化物系(一部 O^{2-} を含むものも入れて)半導体も単独では水を分解できないのである。

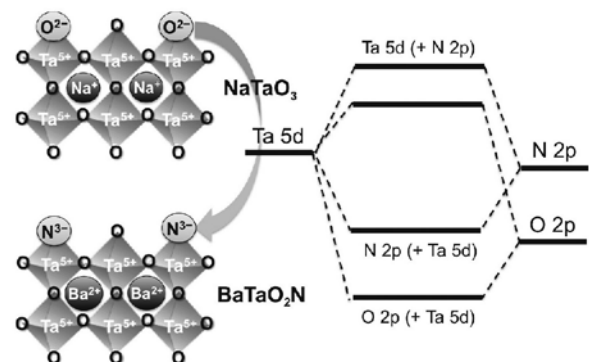
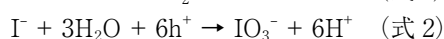


図5 オキシナイトライドにおけるバンド形成の概略図

4. オキシナイトライドの二段階励起型水分解への応用

著者らは前記の課題を解決するため、植物の光合成を模倣した「二段階励起型水分解系」を開発し、世界で初めて可視光水分解を実証した⁵⁾。本系は、水素 (H₂) 生成用と酸素 (O₂) 生成用の2種類の半導体光触媒を用い、可逆的なレドックス (Ox/Red、例えばヨウ素酸とヨウ化物: IO₃⁻/I⁻) によって両者間の電子伝達を行って水を分解するものであり、従来の水分解系と異なり様々な可視光応答型半導体材料の利用が可能となる。例えば WO₃ のような酸化物半導体は H₂ 生成能を有さないが、水よりも還元されやすい酸化体 (Ox) の還元により励起電子を消費させることにより、正孔で水を酸化して O₂ を生成しうる。一方で O₂ 生成能を有さない非酸化物系や上述のミックスアニオン化合物などでも、水よりも酸化されやすい還元体 (Red) の酸化により正孔を消費させることにより、励起電子で水を還元して H₂ を生成しうる。筆者らは、クロムをドーブしたチタン酸ストロンチウム (SrTiO₃:Cr) を H₂ 生成用光触媒、酸化タングステン (WO₃) を O₂ 生成用光触媒、IO₃⁻/I⁻ を電子伝達体として用い、可視光水分解を実証した⁶⁾。さらに、このコンセプトをミックスアニオン化合物や有機化合物などへ展開し、様々な半導体光触媒の組み合わせで可視光水分解を実証してきた。以下に、オキシナイトライドを用いた例を示す。

図6には、TaON粒子をH₂生成用光触媒として用いる二段階励起型の可視光水分解を示す^{6-a, b)}。TaONにH₂生成助触媒として少量のPtを担持させ、NaI水溶液中で可視光照射を行うと、H₂が気相に生成し、水溶液中にはIO₃⁻が生成する。反応としては、次の2式の組み合わせに相当する。

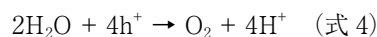


しかし時間経過とともに、H₂生成速度は著しく低下し、約3時間後にはおよそ10μmol程度のH₂が生成して停止

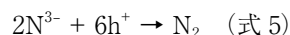
する。これは式3に示したIO₃⁻の再還元がPt上で優先的に進行して、H₂生成を阻害するためである。



しかし、ここに酸素生成用光触媒であるPtO_x-WO₃(IO₃⁻の還元サイトとして少量の酸化白金を担持)を共存させて可視光照射を行うと、水溶液中に拡散したIO₃⁻がPtO_x-WO₃上において速やかにI⁻へ還元される(式3)と同時に水の酸化によるO₂生成(式4)が起こり、結果としてH₂とO₂が長時間にわたって定常的に生成する(図6)。



この際、PtO_x-WO₃上にはIO₃⁻が優先的に吸着して速やかに還元されるため、定常状態におけるIO₃⁻濃度が低く保たれ、逆反応が起こりやすいPt-TaON上においても定常的にH₂生成が起こる。また、上述のようにTaONのようなオキシナイトライド系光触媒では、自己酸化による窒素の放出(式5)と、これにともなう活性の低下がしばしば問題となる。



しかし本系では窒素の生成や活性の低下は認められず、生成したH₂量(約0.98mmol)が各触媒のモル数(TaON:0.95mmol, WO₃:0.86mmol)を超える。各アニオンの吸着実験の結果から、水溶液中においてI⁻が比較的多くTaON表面に吸着することが確認されており、表面に吸着したI⁻が正孔を効率良く捕捉して消費することで、上記の自己酸化反応が効果的に抑制されていると考えられる。

各種のオキシナイトライドの適用を検討した結果、CaTaO₂NおよびBaTaO₂NにPtを担持させた試料がH₂生成に活性を示し、PtO_x-WO₃と組み合わせることにより、可視光照射下においてH₂とO₂が定常的に生成した。特にPt-BaTaO₂Nを用いた系では、その吸収端(約660nm)までの光がH₂生成に有効に利用されていることが示され、オキシナイトライド光触媒の二段階励起型水分解系への適用が、長波長利用の有効な手段であることが示された^{6-c)}。

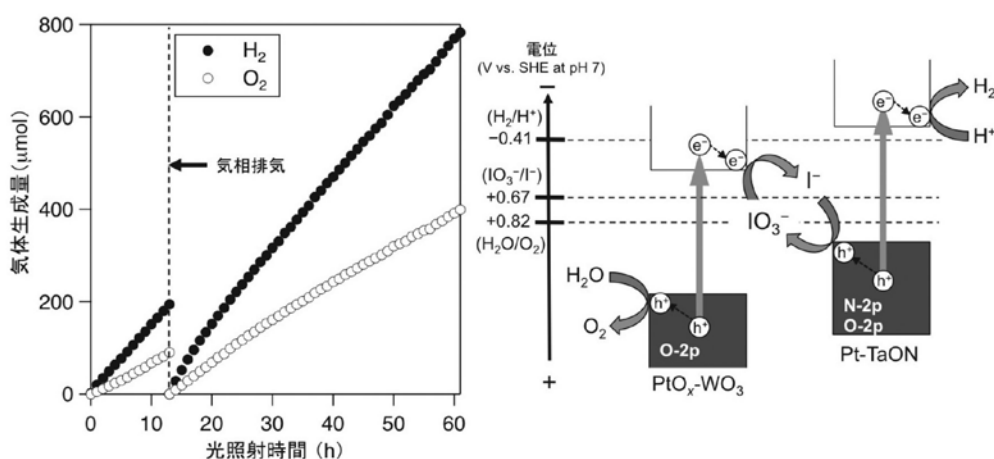


図6 Ta オキシナイトライド (TaON) を水素生成系として用いた二段階可視光励起型水分解

5. オキシナイトライドの高性能光アノード化

前記のオキシナイトライドは、可視光吸収能と水素生成能の両方を有するため、光電極系における光アノードとしても有望な半導体材料である。図 1- (a) に示すように、n 型半導体を光アノードとして用いる場合には、光を吸収して生成した正孔 (h^+) が半導体表面へと移動し、水を酸化して O_2 を生成する。一方、励起電子 (e^-) は、半導体内部を通じて導電性基板へ流れ、外部回路を通して対極 (Pt 等) へと導かれ、ここで水の還元 (H_2 生成) に消費される。このような光電極系では、半導体内における電荷分離およびこれに続く電荷移動を効率良く引き起こすため、また場合によっては半導体のポテンシャル不足を補うために、光電極と対極との間に、ある程度の電圧 (バイアス) が外部から印加される。ここで、光電気化学的水分解系の太陽エネルギー変換効率 η の計算には、一般的に下記の式が用いられる。

$$\eta = j_p (1.23 - V_{\text{ext}}) / I_0 \quad (\text{式 } 6)$$

ここで、 j_p = 光照射によって得られた電流密度; V_{ext} = 外部バイアス; I_0 = 照射された太陽光の総エネルギー、である。式 6 から明らかなように、外部バイアス (V_{ext}) が大きくなるほど、太陽エネルギー変換効率は低下する。したがって、高い太陽エネルギー変換効率を得るためには、印加する外部バイアスは可能な限り低いことが求められる。繰り返しになるが、TaON や BaTaO₂N は、可視光を吸収できる小さなバンドギャップと、水の還元・酸化が可能なバンドレベル、この 2 つを両立した半導体材料である。したがって、これらを薄膜電極化して光アノードとして用いることにより、低い印加バイアスで可視光水分解が進行する可能性がある。

我々は、TaON 粒子を導電性基板上に電気泳動法を用いて積層させ、その後粒子間の導電性を付与させるためのポストネッキング処理を行うという簡便な手法によって、高性能な多孔質オキシナイトライド光アノードが得られることを報告した^{7-a)}。本手法は、スパッタや真空系などの特別な装置を必要とせず、非常に簡便であるため、我々の研究室を訪問した高校生でも作製可能である。この際、極めて重要となるのが、オキシナイトライドの表面修飾である。前述のように、一般的にオキシナイトライドは水の酸化の際に、自己酸化も併発し、その活性が失われるという本質的課題を有する。この課題に対し、我々は、水の酸化に触媒活性を有する酸化コバルト (CoO_x) などのナノ粒子を、オキシナイトライドの表面に高分散に担持させると、自己酸化による失活が効果的に抑制され、安定な O_2 生成が可能になることを初めて実証した^{7-b)}。図 7 には一例として、未修飾の TaON 電極と CoO_x ナノ粒子で修飾した多孔質 TaON 光アノードに一定電位を印加し可視光照射を行った際の、光電流の経時変化を示す。未修飾では、光照射開始から 10 分程度で光電流が著しく減少し、60 分後にはほとんど観測されなくなる。反応後の試料の表

面組成を光電子分光法で測定したところ、窒素の大幅な減少が確認された。これは上述の式 5 に示した自己酸化 ($2N^{3-} + 6h^+ \rightarrow N_2$) が進行し、その表面が酸化されて失活したことを示している。一方で、 CoO_x ナノ粒子を高分散に担持させた電極では、少なくとも 60 分の間は、顕著な電流値の減少は見られず、電流値に見合う量の O_2 生成が確認された。また、反応後の窒素の減少もほぼ見られなかった。TaON に生成した正孔が CoO_x に捕捉され、さらに CoO_x 上で水の酸化が効率良く進行することによって、正孔による TaON の自己酸化失活が抑制されたことを示している。 CoO_x -TaON アノードをリン酸緩衝溶液中で反応を行うと、 CoO_x から、より水の酸化に対する触媒能が高い「コバルト-リン複合助触媒」へと変化することで、さらに光電流が増大し、長時間反応時の安定性もさらに向上する^{7-c)}。また、同様の手法で作成した BaTaO₂N 多孔質光アノードでは、 CoO_x ナノ粒子とともに、 RhO_x ナノ粒子を共担持することによって、光電流が大幅に向上することも見出している^{7-d)}。この際、 RhO_x は BaTaO₂N に生成した正孔を効率良く捕捉し、 CoO_x へと伝達する役割をしていると考えられる。

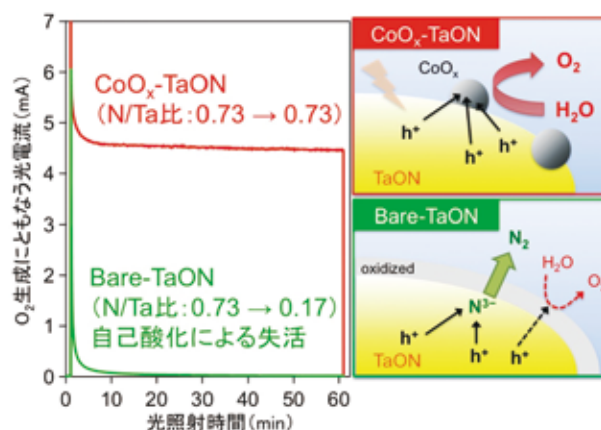


図 7 多孔質 TaON 光アノードに可視光照射をした際に得られる光電流の経時変化

さて、ここまでオキシナイトライド半導体におけるバンド制御と、二段階励起型水分解系や光電気化学セルへの応用を紹介してきた。しかし光触媒および光電極として用いられているオキシナイトライド系材料は、現状では Ta 系および Ti 系にほぼ限定されている。この主な原因は、前述のようにオキシナイトライド粒子が、酸化物前駆体を高温の NH_3 気流下で加熱する手法によって合成されているためであり、前駆体が還元されやすい金属種 (例えば Nb、Sn など) を含む場合は、意図するオキシナイトライドの合成は不可能となる。また、オキシナイトライドでは、含まれる酸素アニオンと窒素アニオンの価数が異なるため、両者の比率を任意に変化させてバンドを連続的に制御することは原理的には困難であり、同時にカチオン側の比率を変えるなどして全体の電荷的中性を保つことが必要となる。

次章では、この課題が解決可能なオキシハライドおよびカルコハライド系材料を紹介する。

6. オキシハライドおよびカルコハライドにおける連続的バンド制御

化合物中にアニオンとして O^{2-} と共にハロゲンを含むオキシハライドは、そのハロゲン比を任意に変化させることによって、そのバンドレベルをほぼ連続的に制御できることから、近年、光触媒材料として注目を集めている。例えば $BiOX$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-$) では、 $O-2p$ と混成するハロゲンの原子軌道のエネルギーが、 $Cl-3p, Br-4p, I-5p$ と上昇するにともなって、VB 上端が負へシフトし BG が減少する。また、ハロゲンアニオンはいずれも 1 価であることから、隣接するハロゲン同士であれば、ほぼ任意の組成比で固体を形成可能である。例えば図 8 に示すように、 $BiOBr$ と $BiOI$ の吸収端はそれぞれ約 410nm および 610nm であるが、両者の固溶体である $BiOBr_{1-x}I_x$ の吸収端は x の増加、すなわちエネルギーの高い $I-5p$ 軌道の寄与の増大とともに長波長へとシフトする。我々は、 $BiOBr$ が紫外光照射下において Fe^{3+} イオンを電子受容体とする水の酸化 (O_2 生成) に比較的高い活性を示すこと、さらに固溶体である $BiOBr_{0.9}I_{0.1}$ では可視光照射下でも活性を示すことを見出している。これらのオキシハライドを O_2 生成用光触媒として用いた際には、前述のオキシナイトライドと同様に、自己酸化反応 ($Br^- + 2h^+ \rightarrow Br_2$ など) が併発し、長時間の反応では次第に活性が低下する傾向が見られる。安定した O_2 生成を実現するには、今後表面修飾による自己酸化の抑制が必須であるが、これらのオキシハライドの多くが室温でのソフトケミカル手法などで合成可能なことや、前記のように連続的なバンド制御が可能なることから、水分解用光触媒として注目すべき材料群と言えよう。

ハロゲンを含む他のミックスアニオン化合物として、カルコハライド(サルファハライドおよびセレンハライド)が知られており、その多くが可視光から赤外光領域まで広範囲の光吸収が可能である。特に $BiSI$ や $BiSeI$ などの Bi 系カルコハライドは、その構成元素に有害あるいは希少(高価)なものを含まないことから、次世代の太陽電池材料として期待されている。しかし、これまでこれら Bi 系カルコハライドの合成例はわずかに数例に限定されており、いずれも特殊な反応条件が必要であったため、その応用展開が著しく妨げられてきた。特に、比較的高温の加熱過程を経る従来の合成法においては、ハロゲンが容易に揮発してしまうため、先のオキシハライドのように化合物内のハロゲン比を精密かつ連続的に変化させて光吸収特性を自在に制御することは、原理的に困難であり、報告例が無かった。我々は、これまで特殊な合成条件が必須であった金属カルコハライドを、簡便かつ温和な条件で合成すること、さらには合成時におけるハロゲンの揮発という根本的課題を解決することを目的に、様々な新規合成法を検討した。その結果、室温で合成可能な前記のオキシハライド $BiOX$ を

原料として用い、アルゴンガスで希釈された硫化水素 (H_2S) またはセレン化水素 (H_2Se) の雰囲気下において、 $150^\circ C$ 程度の低温で加熱するだけで、その中に含まれる酸素アニオン (O^{2-}) が硫黄アニオン (S^{2-}) またはセレンアニオン (Se^{2-}) へと完全に交換され、対応する $BiSX$ または $BiSeX$ へと相転移することを見出した⁸⁾。図 8 には固溶体である $BiOBr_{1-x}I_x$ を H_2S (5%) の気流下において 1 時間加熱して得られた $BiSBr_{1-x}I_x$ の光吸収スペクトルを示している。相転移にともない、 $O-2p$ よりもエネルギーの高い $S-3p$ 軌道が VB 形成に寄与し、吸収端が最大 800nm 程度まで大きく長波長化する。さらにオキシハライドと同様にハロゲン種の比率に応じて吸収波長が連続的に変化することが分かる。生成物中のハロゲン組成は、原料のそれと完全に一致しており、 $150^\circ C$ という低温での相転移においてはハロゲンの揮発が効果的に抑制され、これまで困難であったカルコハライドにおける吸収端の連続制御が実現できたと結論できる。また $BiOI$ を H_2Se で処理すると $BiSeI$ が得られ、その吸収は約 1000nm の近赤外領域にまで達した。この新規手法によって合成されたビスマスカルコハライドは、導電性基板上に塗布するだけでも、比較的高い効率で光を電気へと変換できることを確認している⁸⁾。これらカルコハライドの VB 上端レベルは水の酸化に対して十分とは言えず、たとえ効果的な表面修飾を行っても水の酸化に対する安定性を確保することは困難かもしれないが、今後さらなる検討を進めることによって、太陽電池などへの応用などに繋がるのが期待される。

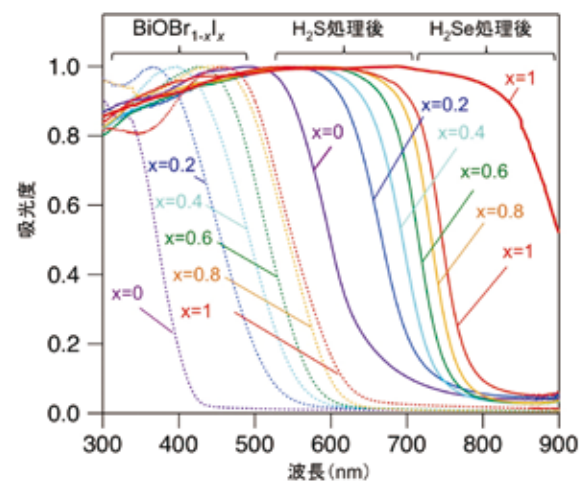


図 8 Bi 系オキシハライドおよびこれらを原料として合成した Bi 系カルコハライドの光吸収特性

7. 安定な新規オキシハライド光触媒

さて、ここまでオキシナイトライドやオキシハライドなどを例に、可視光水分解を目的とした「ミックスアニオン導入」によるバンドエンジニアリングについて紹介してきた。いずれの系においても、エネルギーの高いアニオン種の導

入によりVB上端レベルが上昇して可視光吸収が実現するが、同時にその安定性が低下し、自己酸化による失活が起りやすくなるというジレンマが生じる。これは、VB上端付近の状態密度が主にこれらアニオンのp軌道で占められるため、VB上端レベルまでエネルギー的に緩和した h^+ がこれらのアニオン上に局在化し、これら不安定なアニオン種の酸化が進行すると考えることで理解ができる(図9-(a))。すなわち、これまでの一般的なミックスアニオン系半導体では、「酸化物よりも負のVBレベル」と「安定な水の酸化能」を両立することが本質的に困難であった。

我々はごく最近、Sillen-Aurivillius構造を有するオキシハライド(例えば $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$)では、前記のジレンマが特異的に解消され、可視光を吸収できるバンドギャップ、酸化物に比べて大きく負のVB上端レベル、そして水の酸化に対する高い安定性の3つ全てを兼ね備えることを見出した⁹⁾。図10に示すように $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ はビスマス-酸素-塩素(Bi-O-Cl)層とニオブ-酸素(Nb-O)層が交互に積層した結晶構造を有しており、通常の塩素アニオンを含むオキシハライド(BiOCl ; 3.5eV)に比べて、特異的に小さなバンドギャップ(2.4eV)を持ち、500nm程度までの可視光を吸収できる。

水溶液(pH2)中における電気化学的手法により、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ のバンドレベルを推定したところ、CB下端とVB上端はそれぞれ-0.3、+2.1V(vs. SHE at pH2)となり、 H_2 生成能と O_2 生成能の両方を有することが明らかとなった。第一原理計算により $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ のバンド構造を調べたところ、VBにおけるO-2pのバンド幅が広く、そのため塩素(Cl-3p)のバンドがVB内部に位置することが明らかとなった。このバンドの概略を図9-(b)に示す。この結果は、酸素以外のアニオンが上部を占める非酸化物系半導体(酸窒化物など)のバンド構造(図9-(a))とは対照的である。非常に興味深い点は、酸化物と同様にO-2pがVB上端付近を占めているにもかかわらず、そのレベルが酸化物(ca. +3V)に比べて顕著に高い(+2.1V)ことであり、結果として $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ に可視光吸収能とともに、 H_2 生成/ O_2 生成の両方が可能なバンドレベルを与えていることが明らかとなった。実際に、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ はメタノールを電子供与体とする H_2 生成に活性を示し、さらに三価の鉄イオン(Fe^{3+})を電子受容体とする水の酸化反応に対しては、助触媒を担持しなくても安定した O_2 生成が可能であり、その O_2 生成速度は WO_3 系に匹敵した。さらに重要なことは、長時間の反応後においても、ハロゲンの減少など組成・構造の変化は全く見られず、これまでミックスアニオン系化合物を O_2 生成系として用いる際の最大の課題であった「自己酸化」が起こっていないことが示された。この $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ を O_2 生成系、Rhドーピング型 SrTiO_3 を H_2 生成系として用い、鉄レドックス($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)の存在下で可視光を照射すると、長時間に渡って H_2 と O_2 が量論比で定常的に生成した⁹⁾。

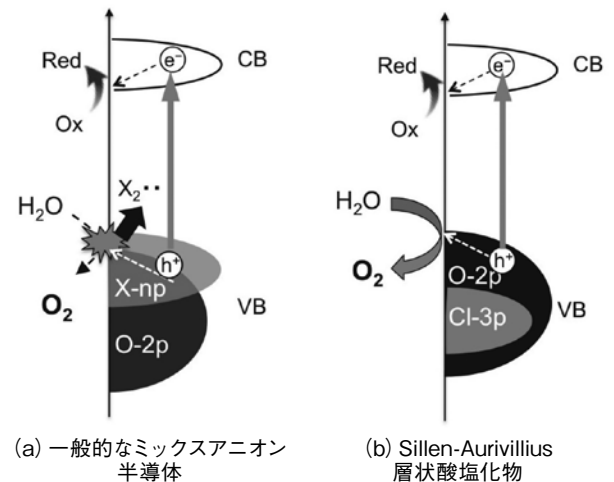


図9 各種ミックスアニオン半導体のバンド構造と水の酸化に対する安定性

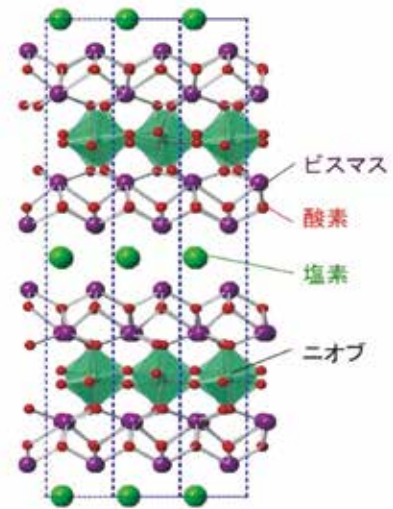


図10 Sillen-Aurivillius層状酸ハロゲン化物($\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$)の構造

半導体の光吸収によって生成した正孔(h^+)はVB上端までエネルギー緩和するため、この h^+ がVB上端を占めるアニオン上に生じやすいと考えると、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ では安定な O^{2-} の2p軌道がVBの上部を占めているため、 O^{2-} 上に h^+ が局在化しても自己酸化失活などが進行せず、安定的に水を4電子酸化して O_2 を生成できると考えられる。その結果、他のミックスアニオン系半導体に比べて極めて高い安定性を示したものと理解できる。これらの結果は、特異な結晶構造を有する化合物系を用いることにより、第2章においてScaifeプロット(図4)を用いて解説した「可視光触媒水分解の実証における根本的課題」から解放される可能性を示唆している。現在、これら一連のSillen-Aurivillius化合物群において、その特異なバンド構造形成をもたらす構造因子等の解明を進めており、得られた知見から新たな可視光水分解用光触媒の設計指針を導き出すことにより、将来の高効率太陽光水素製造の実現に向

けたブレークスルーにつながると期待し、研究を推進しているところである。

この特別寄稿は「公益信託 ENEOS 水素基金」の2014年度の研究助成対象となられた先生方に寄稿をお願いし、ご快諾いただいたものです。

－ 参考文献 －

- 1) A. Fujishima, K. Honda; *Nature*, 238, 37 (1972).
- 2) K. Domen et al.; *Chem. Phys. Lett.*, 92, 433 (1982).
- 3) R. Abe; *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 11, 179 (2010).
- 4) D. E. Scaife; *Solar Energy*, 25, 41 (1980).
- 5) a) K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, and H. Arakawa; *Chem. Commun.*, 2001, 2416 (2012); b) R. Abe, K. Sayama, H. Sugihara; *J. Phys. Chem. B*, 109, 16052 (2005); c) R. Abe; *Bull. Chem. Soc. Jpn. (Award account)*, 84, 1000 (2011).
- 6) a) R. Abe, T. Takata, H. Sugihara, and K. Domen; *Chem. Commun.*, 2005, 3829 (2005); b) R. Abe, M. Higashi, and K. Domen; *ChemSusChem*, 4, 228 (2011); c) M. Higashi, R. Abe, T. Takata, and K. Domen; *Chem. Mater.*, 21, 1543 (2009).
- 7) a) R. Abe, M. Higashi, and K. Domen; *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 11828 (2010); b) M. Higashi, K. Domen, and R. Abe; *J. Am. Chem. Soc.* 134, 6968 (2012); c) M. Higashi, O. Tomita, and R. Abe, *Topics in Catalysis*, 59, 740 (2016); d) M. Higashi, K. Domen, and R. Abe; *J. Am. Chem. Soc.* 135, 10238 (2013);
- 8) H. Kunioku, M. Higashi, R. Abe; *Scientific Reports*, DOI: 10.1038/srep32664.
- 9) H. Fujito, H.; Kunioku, D. Kato, H. Suzuki, M. Higashi, H. Kageyama, R. Abe; *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 2082 (2016).