

信州大学審査学位論文

高効率な可視光応答型水分解反応系の構築に向けた
粉末光電極の開発に関する研究

2022年3月

総合医理工学研究科総合理工学専攻 物質創成科学分野

高木 文彰

第1章 序論.....	1
1-1 緒言-近年のエネルギー・環境問題.....	2
1-1-1 世界のエネルギー事情.....	2
1-1-2 日本のエネルギー事情.....	3
1-1-3 環境への影響.....	3
1-1-4 化石燃料の工業利用.....	4
1-2 太陽光エネルギーの利用.....	5
1-3 光合成.....	6
1-4 光触媒.....	8
1-4-1 半導体.....	9
1-4-2 半導体光触媒による水分解反応.....	13
1-4-3 半導体光電極触媒の水分解反応.....	18
1-5 太陽光エネルギー変換効率・量子効率.....	19
1-5-1 光触媒反応によるエネルギー変換効率の評価.....	19
1-5-2 太陽電池におけるエネルギー変換効率の評価.....	21
1-6 これまでの光触媒材料開発と本研究の立ち位置.....	22
1-7 助触媒.....	25
1-7-1 水素生成用助触媒.....	25
1-7-2 酸素生成用助触媒.....	26
1-8 これまでに報告された水分解用光触媒材料の例.....	26
1-8-1 一段階光励起過程による水の全分解反応(紫外光応答).....	26
1-8-2 一段階光励起過程による水の全分解反応(可視光応答).....	27
1-8-3 二段階光励起過程による水の全分解反応.....	28
1-9 電極の作製方法.....	30
1-9-1 ゴルゲル法.....	30
1-9-2 電気化学的手法.....	31
1-9-3 蒸着法.....	31
1-9-4 電気泳動堆積.....	31
1-9-5 粒子転写法.....	32
1-10 光触媒電極への表面修飾による効果.....	33
1-10-1 光カソードへの表面修飾.....	33
1-10-2 光アノードへの表面修飾.....	33
1-11 光触媒粒子の比表面積が光触媒能に及ぼす影響.....	34
1-12 $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ (ZnSe:CIGS)固溶体.....	34
1-13 実用化に向けた水の全分解系の構築.....	35
1-14 本研究の目的・概要.....	37

1-14-1	研究の目的.....	37
1-14-2	第2章の研究概要.....	44
1-14-3	第3章の研究概要.....	45
1-14-4	第4章の研究概要.....	45
1-14-5	本博士論文全体の概要.....	46
1-15	参考文献.....	47
第2章	光カソード上に堆積させた Pt 担持 TiO ₂ ナノ粒子の多機能性に関する電気化学的解析.....	61
2-1	緒言.....	62
2-2	実験.....	63
2-2-1	ZnSe:CIGS 粉末の合成.....	63
2-2-2	光電極の作製.....	63
2-2-3	光電気化学測定および電気化学測定.....	64
2-3	結果と考察.....	64
2-4	結論.....	82
2-5	参考文献.....	82
第3章	粒径制御による(ZnSe) _{0.85} (CuIn _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂) _{0.15} 粉末光カソードの光電気化学特性の向上.....	87
3-1	緒言.....	88
3-2	実験.....	89
3-2-1	ZnSe:CIGS 粉末光カソードの作製.....	89
3-2-2	キャラクタリゼーション.....	90
3-2-3	光電気化学測定および電気化学測定.....	90
3-3	結果と考察.....	93
3-4	結論.....	109
3-5	参考文献.....	110
第4章	BaTaO ₂ N 光アノードへのリン酸コバルト担持 TiO ₂ 修飾による光電気化学的酸素生成活性の向上.....	117
4-1	緒言.....	118
4-2	実験.....	119
4-2-1	CoPi/TiO ₂ /BTON 粉末光アノードの作製.....	119
4-2-2	CoPi/TiO ₂ /ITO 電極の作製.....	120
4-2-3	キャラクタリゼーション.....	121

4-2-4	光電気化学測定および電気化学測定.....	121
4-3	結果と考察.....	121
4-4	結論.....	131
4-5	参考文献.....	131
第5章	本研究の結論と今後の展望.....	137
5-1	本研究の結言.....	138
5-2	過去の研究例と本博士論文で報告した材料の性能比較.....	140
5-3	今後の展望.....	142
5-4	参考文献.....	142

第 1 章

序論

1-1 緒言 -近年のエネルギー・環境問題-

1-1-1 世界のエネルギー事情

18 世紀後半に始まった産業革命以来、エネルギー消費の需要は高まり、これまで大量の化石燃料が消費されてきた。現在まで世界の人口は増加の一途をたどり、中国やインド等の主にアジア地域の開発途上国を中心に世界のエネルギー需要が急速に拡大している(Fig.1-1)⁽¹⁾。全世界のエネルギー需要は今後も増加していく見通しであり、増加量は 2035 年には 2011 年と比べて 41.9 億トン(石油換算)にもなると予想されている⁽²⁾。

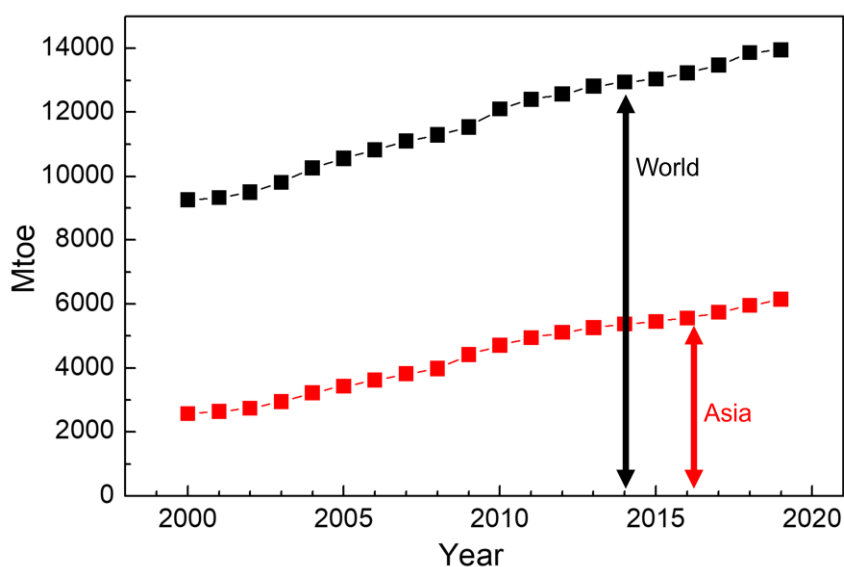


Fig. 1-1 世界の一次エネルギー消費量⁽¹⁾

現在、世界の一次エネルギーの消費量は約 85%が化石燃料によるものである⁽¹⁾。化石燃料は有限な資源であり、特に化成品などの原料であるナフサの元となる石油において、採掘技術や新規油田の発見により上下はするが、石油確認埋蔵量から算出した現在の可採年数は約 50 年とされている⁽³⁾⁽⁴⁾。このまま化石燃料の大量消費が加速していけば、化石燃料の枯渇問題は人類にとって深刻なものとなる。化石燃料に替わる再生可能エネルギーの利用が世界的に進められているが、そのシェアはまだ低いのが現状である。再生可能エネルギーの更なる普及には、低コストで高いエネルギー変換効率を有する新しいエネルギー資源の開発が必要といえる。

1-1-2 日本のエネルギー事情

日本の一次エネルギー供給において、9割近くが化石エネルギーに依存している(Fig. 1-2)⁽¹⁾。特に2011年の東日本大震災の影響で発生した福島原発事故以降は原子力発電の占める割合が縮小しているため、石油燃料の国内供給の割合が増加している。そのうちのほとんどが中東を主とする海外からの輸入であり、石油に関しては87%が中東に依存している現状である⁽³⁾。日本のエネルギー自給率においては2017年度で9.5%に留まっており、世界的にかなり低い水準である⁽³⁾。資源が乏しい日本において、エネルギーの安定供給を実現するためにも、将来的に化石燃料に替わる安全な再生可能エネルギーの開発は重要な課題といえる。

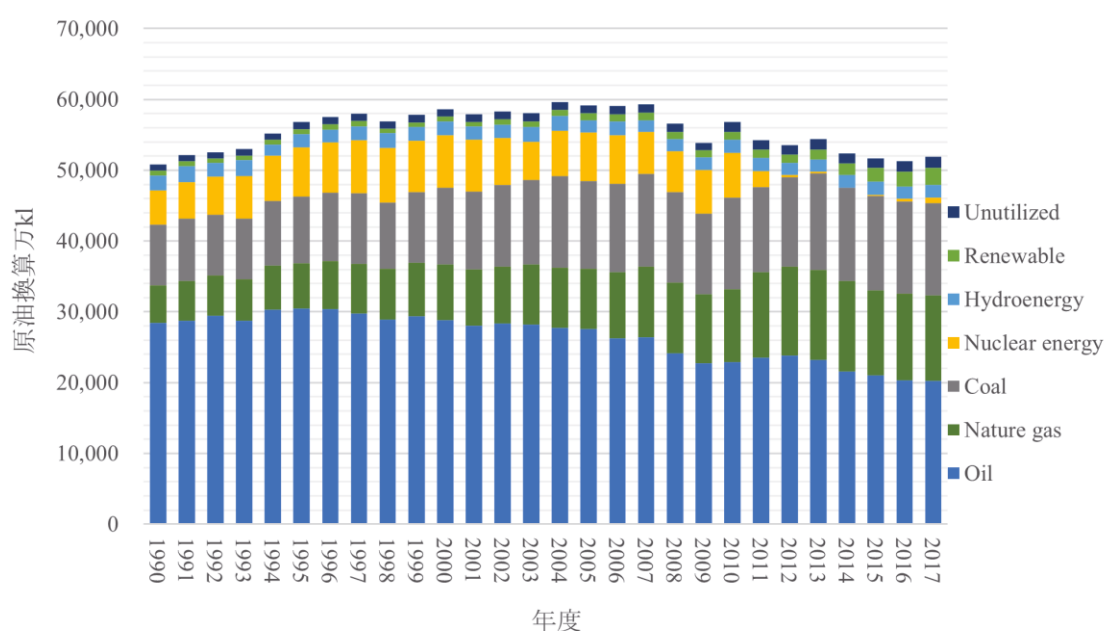


Fig. 1-2 日本のエネルギー消費量⁽¹⁾

1-1-3 環境への影響

化石燃料の大量消費は化石燃料枯渇の懸念のみならず、大気中の二酸化炭素(CO₂)濃度上昇を引き起こしている。CO₂は温室効果ガスの一つであり、地球温暖化の原因の一つとされている。この問題は非常に深刻であり、2015年には気候変動抑制に関する国際的な協定である「パリ協定」にて、CO₂を主とした温室効果ガスの削減目標が各国に定められている(日本では、2030年度の温室効果ガス排出量を2013年度比で26%削減

する)⁽²⁾⁽³⁾。このようなエネルギー・環境問題の背景から、化石燃料に替わる新しいエネルギーの確保および地球温暖化の防止は急務といえる。

1-1-4 化石燃料の工業利用

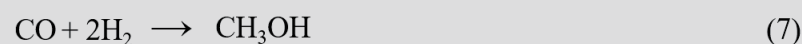
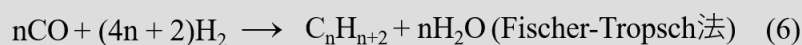
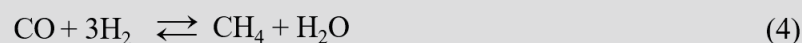
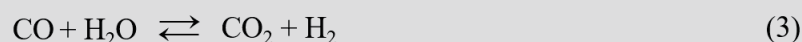
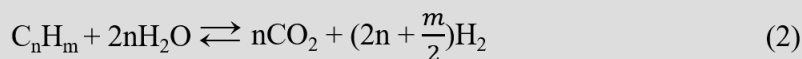
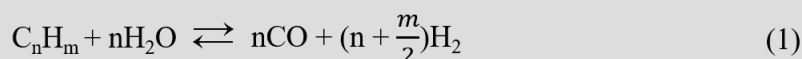
私たちの生活は化石燃料を原料として作られる製品の恩恵が多く、エネルギー利用のみならず化石燃料は重要な資源である。化石燃料の工業的な利用について例を挙げる。

・石油の精製

石油はタンカーで運ばれてきた後に、常圧蒸留塔にて沸点の差を利用して分離され、大きく分けてLPガス・ナフサ・灯油・軽油・重油が得られる。特にナフサは多くの炭化水素の原料になるため、現代の化学工業を支える重要な資源である。

・水素の製造

水素は製鉄所や化学工場からの副生成物として得られるほか、化石燃料由来の炭化水素をおよそ800°Cの高温な水蒸気を用いてガス化する水蒸気改質という手法がとられる(式1~4)⁽⁵⁾。こうして製造された水素は、アンモニア合成(式5)や液体炭化水素(式6)、メタノール(式7)の原料になる重要なガスである。化石燃料を原料とせず、水などから安価に水素を製造する技術開発は将来的に必須といえる。



1-2 太陽光エネルギーの利用

化石燃料に替わるエネルギーとして、風力・水力・地熱・太陽光などといった再生可能エネルギーの開発が進められてきた。中でも太陽光は地球上に降り注ぐ恒久的なエネルギーであり、そのエネルギー量は膨大である。例えば、地球の大気圏外に照射する1年間の太陽光エネルギー量は、人類が消費するエネルギーの約1万倍である 5.5×10^{24} J に相当すると計算される⁽⁶⁾。そのうち、地表と海洋面に降り注ぐ太陽光エネルギー量は 3.0×10^{24} J であり、人類のエネルギー消費を賄うために十分なエネルギー量といえる(Fig. 1-3)⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

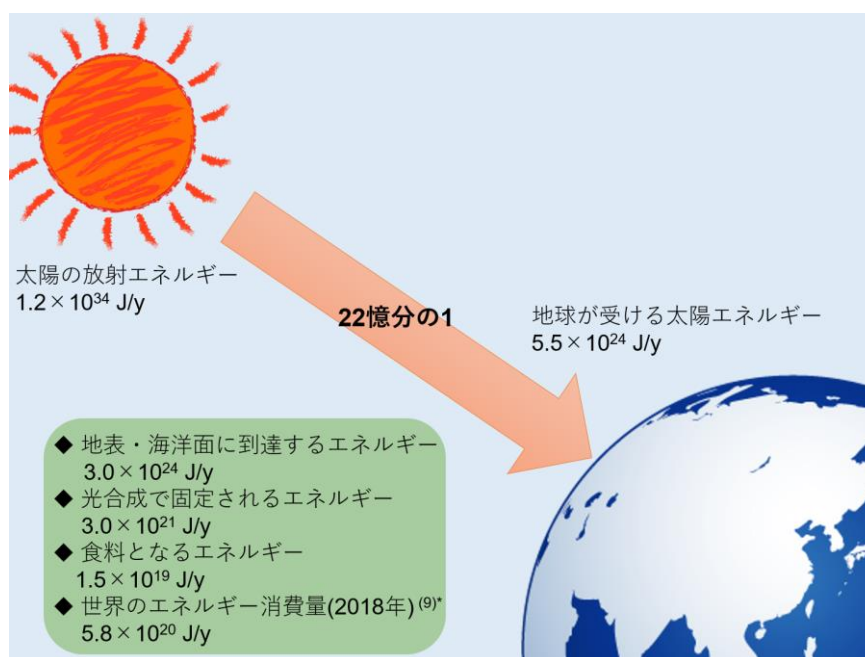


Fig. 1-3 太陽エネルギーの大きさ⁽⁸⁾(*Fig.1 より 1 Mtoe = 4.1868×10^{16} J で換算)

しかし、太陽光エネルギーは密度が極めて低い光源なうえ、太陽光照射量は赤道を中心とした地域に偏りがある(Fig. 1-4)⁽¹⁰⁾。広大な砂漠地帯などに太陽電池を設置し、太陽光エネルギーを利用して発電できても世界中に電力を輸送するには不利である。太陽光の日射量は季節や昼夜で変動するため、太陽光エネルギーを何らかの形で貯蔵できることが望ましい。また、一般的な Si ベースの太陽電池モジュールで太陽光エネルギーの電力への変換効率を 10% と見積もって計算すると、化石燃料の方が 10 倍近く安く済むため、実用化するためにはコストを克服する必要もある⁽¹¹⁾。電力は大規模な貯蔵・輸送において課題が残るが、光触媒を用いて太陽光エネルギーを水素などの化学エネルギー

にすれば貯蔵・輸送が可能になる^{(12),(13)}。さらに、光触媒粉末を用いて、「反応物と水さえあれば反応駆動可能なシンプルなデバイス」を開発できれば、プラント全体での付帯設備費・維持管理費のコスト低減にも大きく寄与すると考えられる。

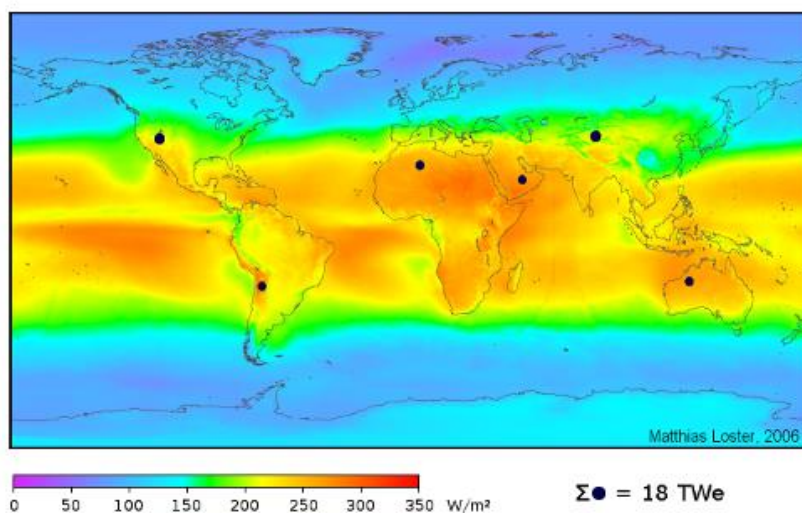


Fig. 1-4 世界の太陽光照射量分布⁽¹⁰⁾

1-3 光合成

地球上のほとんどの生物は、主に植物が行う光合成によって支えられている。光合成とは太陽光エネルギーを利用して水と二酸化炭素を原料にして酸素と炭水化物(デンプンなどの高エネルギー物質)を生成する反応である。つまり、光合成は光エネルギーを化学エネルギーに変換し蓄える化学反応である。光合成の反応式は一般的に次のように書ける(式 8)⁽¹⁴⁾。



一見簡単そうな反応式であるが、化学的に非常に安定で反応に利用が難しい水と二酸化炭素を用いて化学反応を起こしており、その反応プロセスはとても複雑なため人工的な模倣は一筋縄ではいかない。植物の光合成の反応プロセスは、葉の細胞内にある葉緑体で行われ、その中に太陽光に反応する葉緑素(クロロフィル)が存在する。クロロフィルは光エネルギーを吸収し反応中心として機能し、化学エネルギー物質である NADPH

(Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate)と ATP (Adenosine triphosphate)の生産に関与する。この過程は明反応とよばれ、光化学系 I (PS I)と光化学系 II (PS II)という反応系が同時に進行する(二段階光励起過程)(Fig. 1-5)。PS IIでは、P680(クロロフィル a の二量体)が 680 nm の光を吸収し励起電子が生じ、電荷分離状態となる。励起電子は隣の色素分子に供与されタンパク質中の各分子からなる電子伝達系へ電子が移動する。一方、光励起で生じた正孔は、マンガンクラスター(CaMn_4O_5)から成る酸素発生複合体より電子を引き抜く。電子を奪われ酸化状態になった酸素発生複合体は水を酸化しプロトン(H^+)と酸素を生成する(式 9)⁽¹⁴⁾。



この酸素発生中心の X 線結晶構造解析に関する研究成果が 2011 年に報告されており、今までブラックボックスとなっていた光化学系 II の PS II 複合体の結晶構造が明らかとなった。この成果は *Science* 誌の”Breakthrough of the Year 2011”でも取り上げられ、世界的に注目を集めた⁽¹⁵⁾。

PS I では、P700(クロロフィル a を含む二量体)が 700 nm の光を吸収し励起電子と正孔が生じ、正孔は PS II で電子伝達系を移動してきた電子と結合する。励起電子は PS I の電子伝達系を移動し、最終的に NADP^+ を NADPH への還元反応に使われる。P680 と P700 を反応中心とした過程は Z スキームとよばれる。NADPH は電子キャリアとして機能し、二酸化炭素の還元反応を起こすカルビン・ベンソン回路という反応サイクルへ

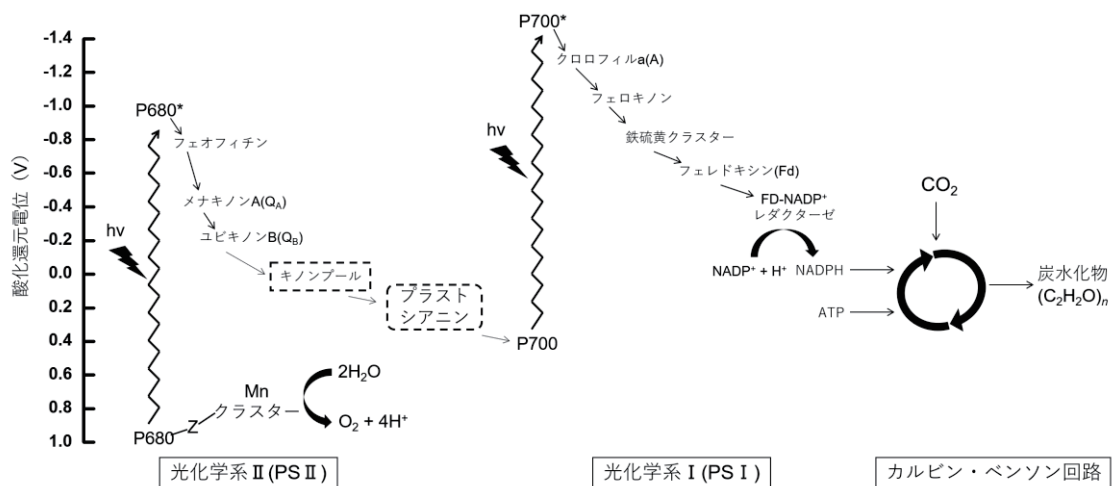


Fig. 1-5 植物の光合成における Z スキームとカルビン・ベンソン回路

電子を供給する。カルビン・ベンソン回路で ATP と NADPH を用いて二酸化炭素が炭化水素へ還元される。カルビン・ベンソン回路の一連の反応は光を伴わないため暗反応とよばれる(Fig. 1-5)。

また、光合成の優れている一つの要素は、光アンテナによる光捕集機能である。1-2 節で述べた通り、太陽光エネルギーは膨大であるが、そのエネルギー密度は極めて薄い。分子の励起状態はナノ～マイクロ秒のスケールで失活するが、太陽光からクロロフィル 1 分子に到達できる光子は 1 秒に 1 回と見積もられている⁽¹⁴⁾。そのうえ、1 分子の励起状態からは通常一つの電子しか移動できない⁽⁷⁾。この大きなタイムスケールを克服するために、天然の光合成では色素分子の集合体からなる光アンテナによって光を捕集し、効率よく反応中心に太陽光エネルギーを伝達するシステムが備わっている。

このような光合成のしくみを人工的に模倣して太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する人工光合成系を構築するためには、光エネルギーを吸収し酸化還元反応を起こすことができる光触媒の利用が不可欠である。

1-4 光触媒

光触媒材料は、半導体などの不均一系と有機金属錯体などの均一系に大別できる。光触媒反応は、光照射によって励起電子と正孔の対が生じることによって開始する。これは、半導体の場合は価電子帯から伝導帯へ、分子触媒の場合は最高被占起動(HOMO)から最低空軌道(LUMO)への電子遷移に相当する。励起電子は不安定な状態であるため発光または熱としてエネルギーを失い、ナノ～マイクロ秒程度で元の状態(基底状態)に戻る⁽¹⁶⁾。基底状態に戻る過程のほかに、励起電子と正孔が他物質と酸化還元反応を起こすことができる(Fig. 1-6)⁽¹⁷⁾。この光触媒反応を利用して光エネルギーを化学エネルギーへと変換することが可能になる。

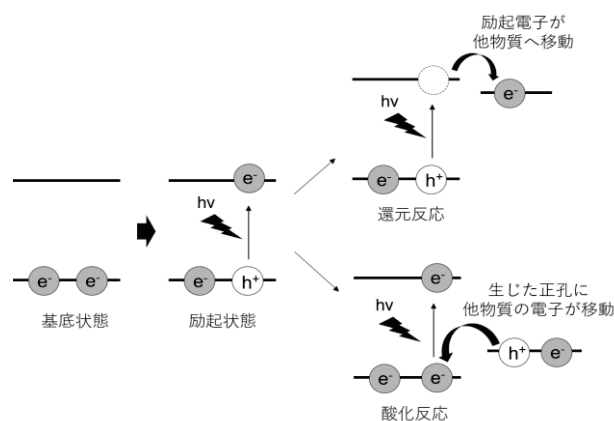


Fig. 1-6 光照射による酸化還元反応の概略図⁽¹⁷⁾

1-4-1 半導体

固体は電子エネルギー値の異なる準位が带状に広がった分布(バンド)を持つ。金属の場合は低いエネルギー値からあるエネルギー値までの準位は電子で占められており、それより上は空のエネルギー準位となっている。この境目の準位はフェルミ準位(E_F)といい、高いエネルギーをもち不安定な状態の電子が存在する⁽⁶⁾⁽⁸⁾。このことから、電子はバンド内の他の軌道に容易に遷移でき固体内を自由に動き回れる。一方、半導体の場合、あるバンドは電子で占められており、その上には電子が存在しない空のバンドがある。電子で占められたバンドは価電子帯(Valence band)、その上の電子が存在しないバンドは伝導帯(Conduction band)とよばれる。価電子帯と伝導帯の間には、バンドギャップという電子が存在できないエネルギーレベルがある⁽⁶⁾⁽⁸⁾。半導体は熱や光によって価電子帯から伝導帯へ電子が容易に励起できるが、バンドギャップが大きく価電子帯から伝導帯に電子が励起できないものは絶縁体という。半導体に光が照射されて生じた伝導帯の励起電子と価電子帯の正孔は 1 ピコ(10^{-12})秒以下で各バンドのエネルギーが最も低い状態まで落ちる(エネルギーは熱として失われる)。そして、励起電子と正孔は 100 ピコ秒～1 ナノ秒のスケールで再結合し元の基底状態に戻る。この再結合するまでの時間は励起電子の寿命に相当する。酸化還元反応は寿命以内に励起電子と正孔が光触媒表面へ移動し反応を起こす必要がある(Fig. 1-7)⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。

半導体は不純物の無い真性半導体と不純物がドーピングされた不純物半導体がある。不純物半導体のうち、ドナーとよばれる電子供与性の原子がドーピングされたものを n 型半導体、アクセプターとよばれる電子受容性の原子がドーピングされたものを p 型半導体とい

う。n 型半導体は結晶格子に固定化されたイオン化したドナーによって伝導帯下端近傍に不純物準位を形成する。一方、p 型半導体は結晶内に電子の抜けた穴(正孔)が生じ、価電子帯上端近傍に空の準位が形成される。n 型および p 型半導体の中にはドーピングしなくても結晶に欠陥由来の不純物準位が形成されるものもある。真性半導体の場合、フェルミ準位(統計熱力学的に電子の存在確立が 1/2 となるエネルギー)はバンドギャップの中間に位置する。n 型半導体のフェルミ準位は伝導帯のすぐ下、p 型半導体のフェルミ準位は価電子帯のすぐ上にある⁽⁶⁾⁽¹⁸⁾ (Fig. 1-8)。

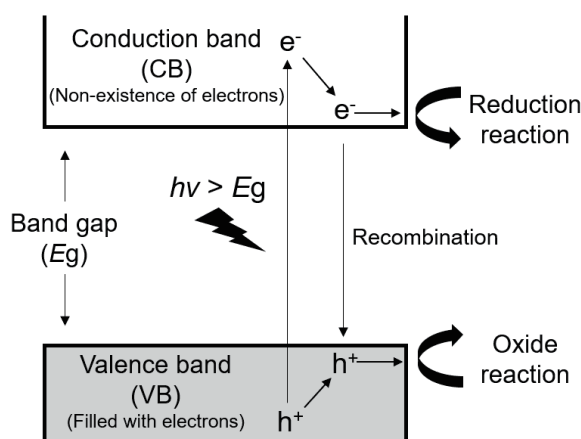


Fig. 1-7 半導体の構造と光吸収過程の概略図⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾

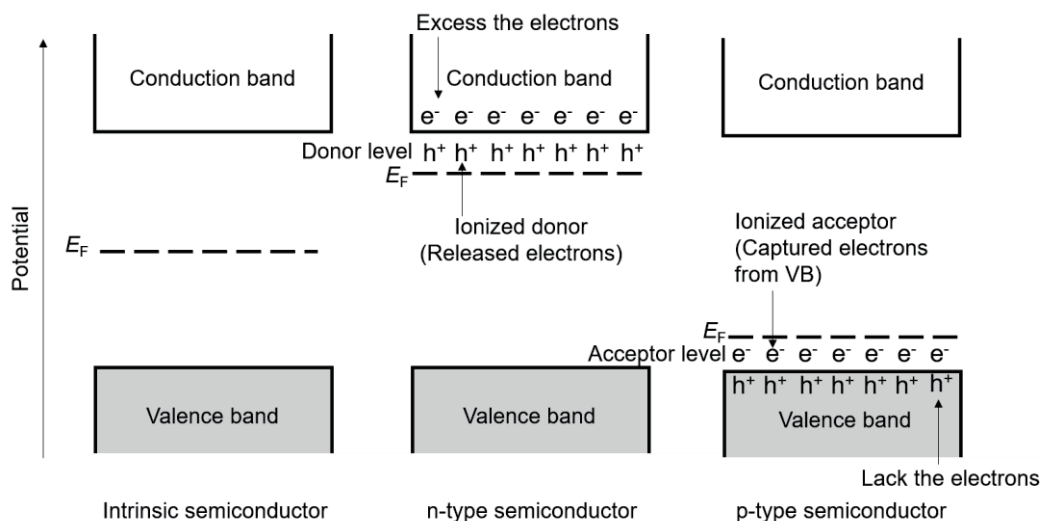


Fig. 1-8 真性半導体・p 型半導体・n 型半導体の構造の概略図⁽⁶⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾

金属と半導体が接触したとき、フェルミ準位のエネルギーが高い側から低い側へ電子が移動し、それぞれのフェルミ準位が一致する方向に動く。金属のキャリア密度(およそ 10^{22} cm^{-3})は半導体のキャリア密度($10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)より圧倒的に多い⁽²⁰⁾。したがって、相対的に金属のフェルミ準位に一致するように半導体側のフェルミ準位が動くように見なせる。半導体の接触界面ではバンドの位置は変化せず、ピンニング(Pinning)された状態となる。これは、固定化された原子軌道に由来し、イオン化した電荷が金属-半導体界面に広く分布する。これにより金属-半導体界面の半導体側に電位分布が生じる。この時生じるバンドの湾曲はバンドベンディングと呼ばれる。半導体と金属が接触した場合、イオン化したアクセプターやドナーの電荷が結晶格子に固定化されてできる層を空乏層(depletion layer)という⁽⁶⁾。半導体のキャリア密度を N 、空乏層に生じる電位差を ΔE としたとき、空乏層の厚さは $(\Delta E/N)^{1/2}$ に比例する⁽¹⁹⁾。つまり、空乏層の厚さはキャリア密度が高ければ薄く、低ければ厚くなる。フェルミ準位が n 型半導体 > 金属の場合、金属側から n 型半導体側への電子の移動を妨げるショットキー障壁(Schottky barrier)が生じる(Fig. 1-9(a))。一方、フェルミ準位が金属 > n 型半導体の場合、半導体表面に電子が蓄

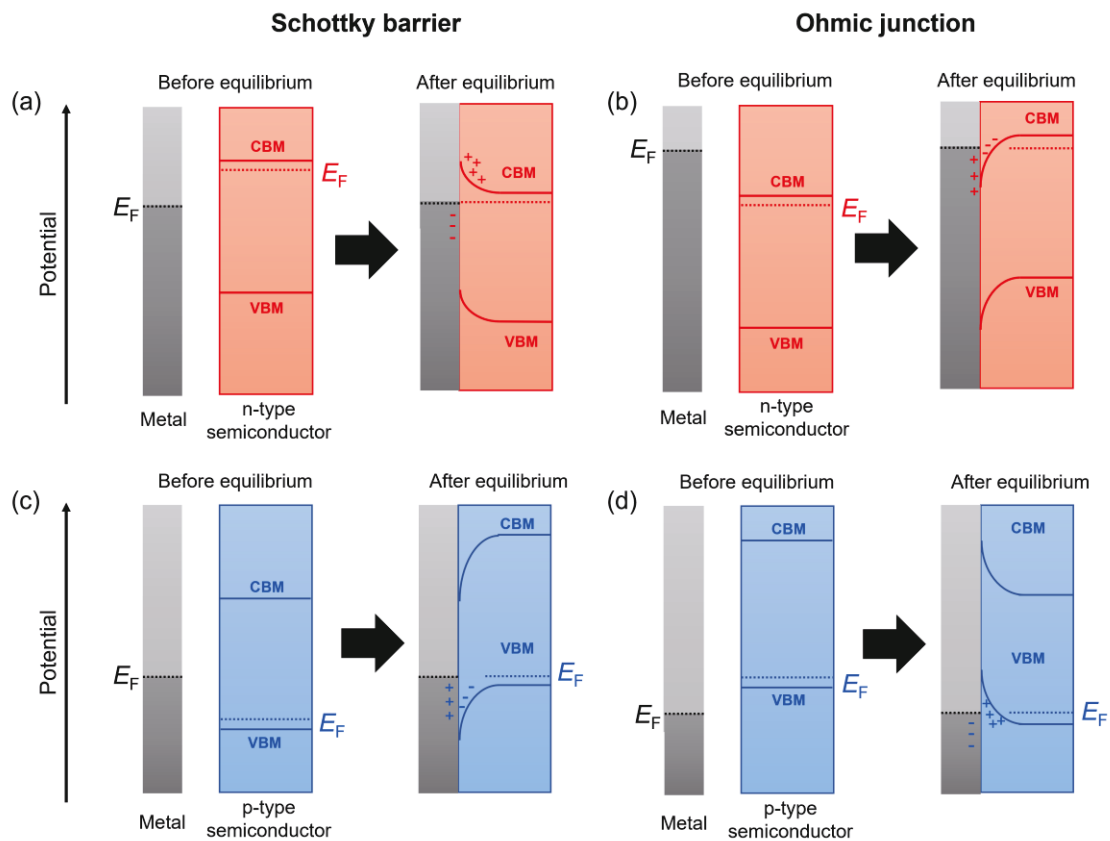


Fig. 1-9 n 型半導体、p 型半導体のショットキー障壁とオーミック障壁の概略図⁽⁶⁾

積された状態になり電子移動の障壁がなくなる。この時の接合をオーミック接合(Ohmic junction)という(Fig. 1-9(b))。p 型も同様に金属と接合した場合にショットキー障壁およびオーミック接合を形成する(Fig. 1-9(c),(d))。

n 型半導体と p 型半導体を接合(p-n junction)した場合、電子が n 型半導体から p 型半導体へと拡散し、正孔が p 型半導体から n 型半導体へと拡散する。フェルミ準位が一致するまで電子と正孔が移動し、接合部にはキャリアが存在しない空乏層が形成される。このとき、p 型半導体と n 型半導体の伝導帯下端のエネルギー差を拡散電位(diffusion potential)という⁽²¹⁾。pn 接合に光が照射されると、その内蔵電界によって生成した電子は n 型領域へ、正孔は p 型領域へ分離される(Fig. 1-10)⁽²⁰⁾。

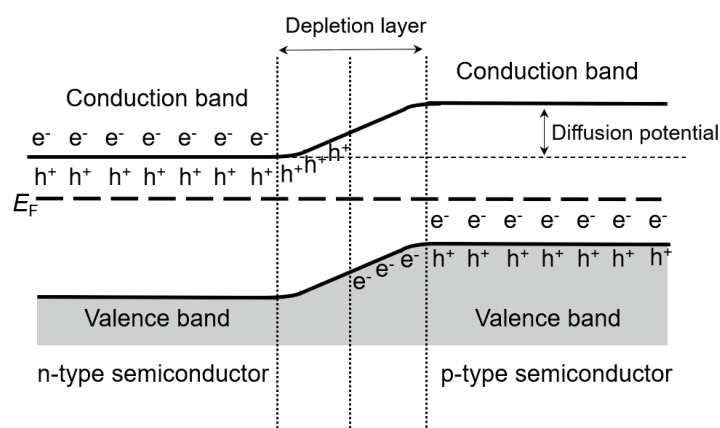


Fig. 1-10 p-n 接合のバンド概略図⁽²¹⁾

半導体と電解液が接触した場合も同様に、半導体のフェルミ準位と電解液の酸化還元電位が位置するように n 型半導体から電解液へ電子が流れる。固液界面のバンド端位置はピンングされるため、ショットキー障壁と同様のバンドベンディングが生じ、空乏層が形成される。この状態でバンドギャップエネルギー以上の光が照射されると、空乏層内にて価電子帯から伝導帯へ電子が励起され、正孔と電子の対が生じる⁽²¹⁾。光生成キャリアの分離が起きている領域(空乏層内)では、フェルミ準位は電子疑似フェルミ準位(electron quasi-Fermi level) $E_{F,n}$ と正孔疑似フェルミ準位(hole quasi-Fermi level) $E_{F,h}$ に分布する。 $E_{F,h}$ は固液界面に近づくにつれて価電子帯上端近傍に位置し、酸化力が増大していることを示す。 $E_{F,n}$ は多数キャリアに由来するため大きな変化はない。固液界面での価電子帯上端が水の酸化電位(E_{H_2O/O_2})より深い位置にあれば、正孔による水の酸化反応が進行する⁽²²⁾。光照射後、光生成キャリアにより平衡状態に達するとバンドはほぼ平らになり、フラットバンド状態になる(Fig. 1-11)。

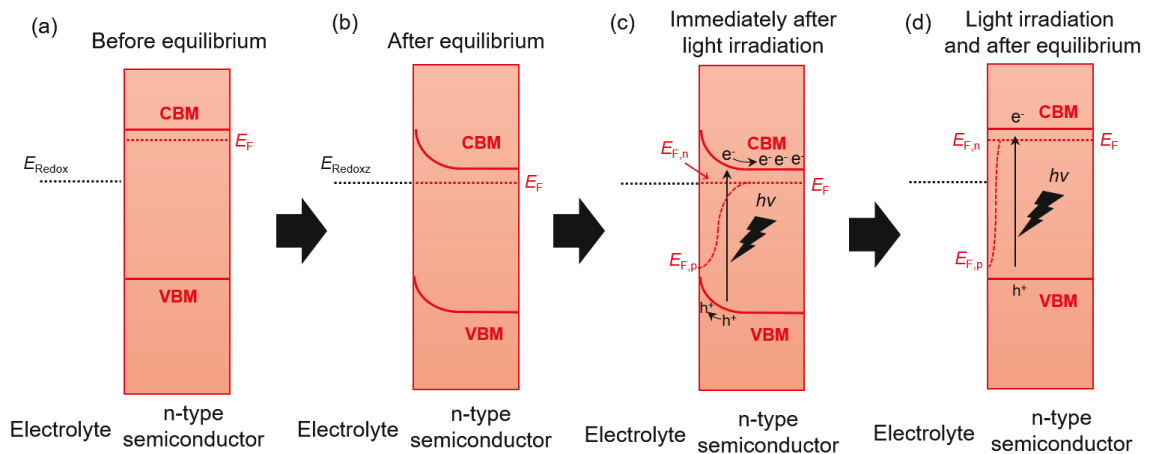


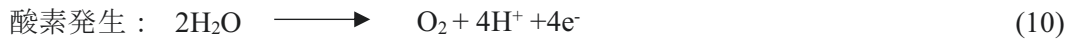
Fig. 1-11 n 型半導体と電解液の接触した時のバンド図⁽²²⁾

1-4-2 半導体光触媒による水分解反応

太陽光エネルギーを用いて水を分解し、水素という形で化学エネルギーに変換する人工光合成の構築に関して、1972年に報告された本多-藤嶋効果を皮切りに世界中で研究されてきた。本多らは、半導体である酸化チタン(TiO_2)電極に紫外光を照射すると、水の分解に必要な電圧(1.23 V)より低い電圧下でも水の分解が起こり、 TiO_2 電極より酸素(O_2)が、対極の白金より水素(H_2)が発生することを見出した⁽²³⁾。これは、n 型半導体である TiO_2 に光が照射されると励起電子と正孔が生じ、 TiO_2 電極表面で正孔によって水の酸化反応が起こり、対極に流れた電子によって水の還元反応が起こるためである(Fig. 1-12)⁽²⁴⁾。

Fig. 1-13 に光触媒反応による水分解の主なプロセスを示す。半導体光触媒が光を吸収するとバンドギャップ励起により電子と正孔のペアが生じ、電荷分離状態となる。光励起で生じた電子と正孔の再結合も同時に生じるが、その間にそれぞれ表面の活性サイトまで移動し酸化還元反応が可能になれば水の分解は進行する^{(25),(26)}。電荷分離状態や表面での反応を促進させるために光触媒の表面に助触媒(Pt 等)を修飾することが多い⁽²⁷⁾。

水の分解反応はアップヒル反応であり、 H_2O の分解にはギブスエネルギー変化 $\Delta_r G^\circ = 237.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ を要するため、自発的に水分解は進行しない。水の分解において、水素生成サイトでは 2 電子、酸素生成サイトでは 4 つの正孔が必要となる(式 10、11)。



この際に重要になるのが、適切なバンドギャップと伝導帯下端(CBM)と価電子帯上端(VBM)の位置である。単一粒子の光触媒の水分解では、CBMは H^+/H_2 の酸化還元電位(0 V vs. NHE)よりネガティブ側に、VBMは $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ の酸化還元電位(+1.23 V vs. NHE)よりポジティブ側に位置しなければならない(Fig. 1-13)⁽²⁸⁾。よって、熱力学的に水分解可能なバンドギャップは約 1000 nm の光に相当する 1.23 eV 以上必要となる(式 12)⁽²⁵⁾⁻⁽²⁹⁾。

$$\text{Band gap (eV)} = 1240/\lambda \text{ (nm)} \quad (12)$$

実際は過電圧が必要となるため、1.23 V で水の分解が行えるわけではない^{(6),(19)}。水分解反応は多電子が関与し、複数の素過程を経て進行する複雑な反応である。特に酸素生成反応は 4 電子を要するため過電圧が大きい。電極触媒の例でみた場合、Pt による水素生成反応は、 10 mA cm^{-2} での過電圧は数十 mV である。一方で、酸素生成反応は 10 mA cm^{-2} での過電圧は 330~500 mV と比較的大きい⁽³⁰⁾。実際、粉末光触媒で水の全分解反応を達成した例では、吸収端波長が 600 nm(2.1 eV)程度の半導体材料の利用に限られる(具体例は 1-8-2 節参照)。

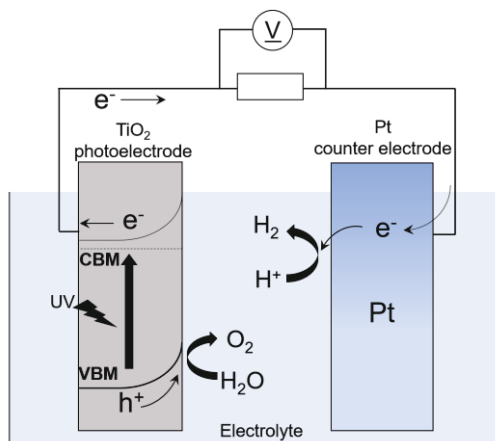


Fig. 1-12 本多-藤島効果^{(23),(24)}

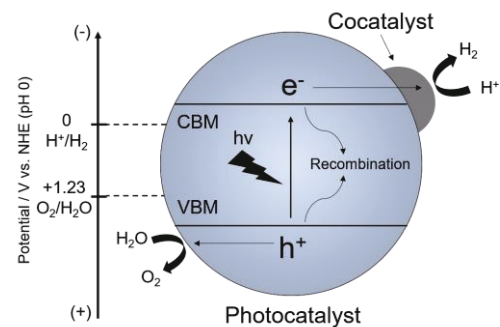


Fig. 1-13 光触媒反応プロセス^{(24),(27)}

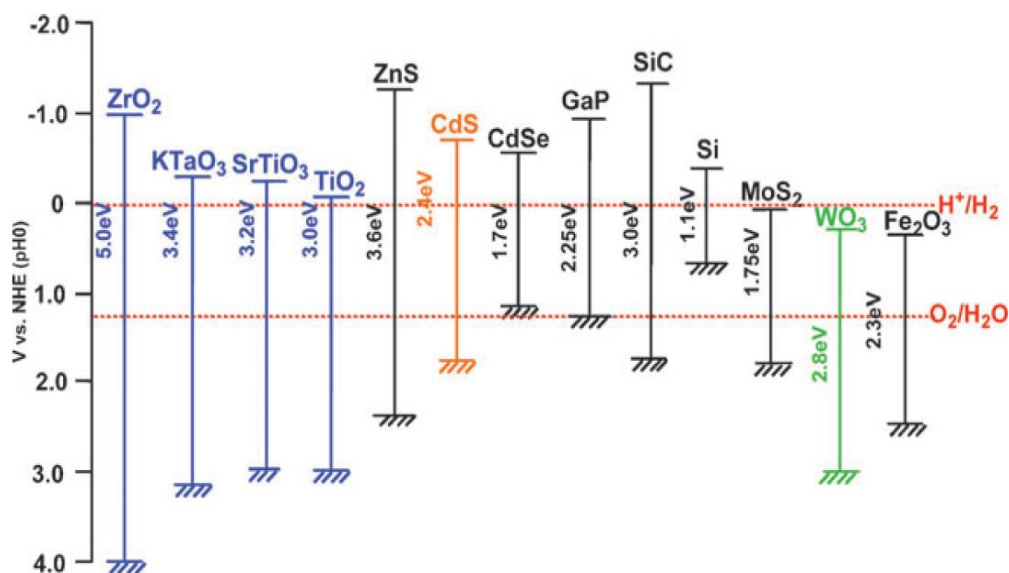


Fig. 1-14 各半導体のバンド構造⁽²⁴⁾

半導体材料は様々なバンドギャップおよびバンド端位置を有するものが存在する。その一部を Fig. 1-14 に示す⁽²⁴⁾。一般的に、効率的に水の全分解反応を達成しようとした場合、太陽光の中でも可視光を利用可能な 3.1 eV より狭いバンドギャップを持つ半導体光触媒である必要がある。なぜなら、地球表面に到達する太陽光(AM1.5G)のうち 53% が可視光(400~800 nm)であるからである。残りは、4%が紫外光(400 nm 以下)、43%が近赤外光(800 nm 以上)である。水の分解反応が量子収率 100%としたときの最大の太陽光-水素変換効率(Solar-to-hydrogen conversion efficiency; STH)は、紫外光~400 nm の光を利用したときに 4%、紫外光~600 nm では 16%、紫外光~800 nm までの利用で 32%と計算される(Fig. 1-15)^{(27)-(29),(31)}。一般的に、実用的な大規模での水素生成を達成するためには、STH は 10%を超える必要があるといわれる^{(29),(32),(33)}。一段階光励起過程の水の全分解反応では、最低でも 600 nm までの光を効率よく利用できなければならない(量子効率と STH については、1-5-1 節で詳しく述べる)。

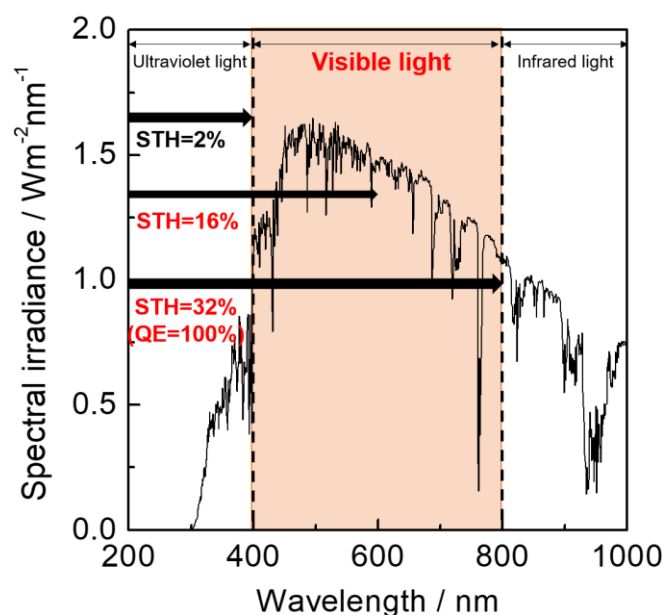


Fig. 1-15 太陽光スペクトル(AM1.5G)と太陽光変換効率⁽²⁷⁾⁽³¹⁾⁽³⁴⁾

一部のワイドギャップ半導体材料(1-7-1 節参照)は、高い量子効率で一段階光励起過程の水の全分解反応が可能であるが、そのほとんどは紫外光しか利用できない⁽³⁵⁾⁻⁽³⁹⁾。長波長の光を利用するためにはナローギャップな半導体が有望であるが、酸化還元能力が小さく量子効率が低下する(可視光応答型の水の全分解系については1-7-2 節参照)⁽⁴⁰⁾。また、水の全分解に適したバンドギャップを有するいくつかの硫化物または窒化物は、反応中に自己酸化によって分解してしまい不安定であることがある。例えば、ほとんどの窒化物・酸窒化物は、Nの2p軌道が価電子帯の形成に関与しており、光生成した正孔が N^3 を N_2 へと酸化してしまう。これにより徐々に自らを分解し、光触媒活性の低下をもたらす⁽²⁴⁾。CdS や ZnO は水の全分解反応が可能なバンドギャップを有する材料だが、光励起で生じた正孔によって酸化され Cd^{2+} 、 Zn^{2+} が溶出するため水の全分解はできない。この現象を光腐食(Photocorrosion)という⁽²⁴⁾。強い還元能力を有する犠牲試薬存在下の反応では、光腐食が起こる前に正孔が犠牲試薬によって消費され、水素生成反応の進行が可能になる。

前述のとおり天然の光合成は、2つのクロロフィルがそれぞれ異なる波長の光を吸収し、効率よく電子移動を起こすZスキーム機構によって励起電子を高いエネルギーレベルまで持ち上げると共に電荷分離が促進されている。このZスキームを模倣した二段階励起(二段階光励起過程)の水分解反応が1997年に初めて見出された⁽⁴¹⁾。この研究

では、RuO₂ 担持酸化タングステン(RuO₂-WO₃)が 460 nm 以下の光を吸収して励起電子と正孔が生じ、正孔は水を酸化し酸素を生成する。励起電子は Fe³⁺/Fe²⁺酸化還元媒体の Fe³⁺を Fe²⁺へ還元し、Fe²⁺は 280 nm の光で励起され Fe²⁺*が水を還元し自身は酸化され Fe³⁺に戻る(Fig. 1-16)。また、2001 年には可視光照射下で駆動可能な IO₃⁻/I⁻酸化還元媒体存在下での Pt-WO₃ と Pt-SrTiO₃(Cr-Ta doped)の Z スキーム型水の全分解が報告され、420.7 nm において量子効率 0.1%で水分解が進行した(Fig. 1-17)^{(42),(43)}。この反応系では、Pt-WO₃に光照射され、生じた正孔が水を酸化し酸素を発生させ、励起電子は IO₃⁻を還元し I⁻を生じる。一方、Pt-SrTiO₃ への光照射によって生じた正孔は I⁻を IO₃⁻へと酸化し、励起電子は水を還元して水素を発生させる。このような Z スキーム型の反応は、酸素発生触媒(OEP)と水素発生触媒(HEP)を用いることで、酸素発生サイトと水素発生サイトに分かれている。しかし、上記のような Z スキーム型の酸化還元反応は、OEP の正孔が酸化還元媒体(IO₃⁻/I⁻)の還元種(I⁻)と反応し、HEP の励起電子が酸化還元媒体(IO₃⁻/I⁻)の酸化種(IO₃⁻)と反応する「逆反応」が進行する可能性がある(可視光応答型の Z スキーム型の反応例については 1-7-3 節に記載する)。

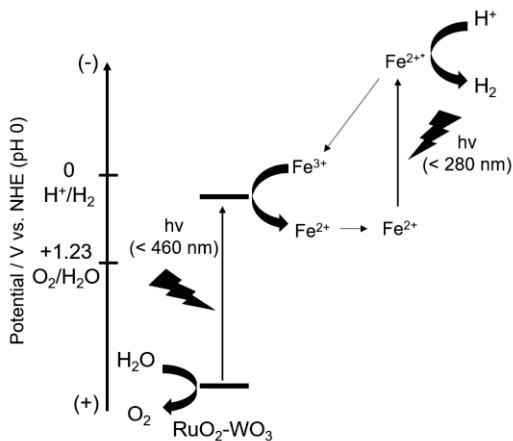


Fig. 1-16 Fe³⁺/Fe²⁺を使った光触媒的水の分解⁽⁴¹⁾

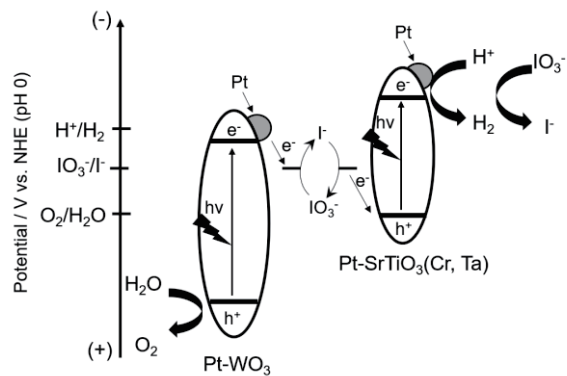


Fig. 1-17 IO₃⁻/I⁻を使った光触媒的水の分解^{(42),(43)}

1-4-3 半導体光電極触媒の水分解反応

半導体光触媒を電極として電解液に浸漬させたとき、半導体触媒と電解液の間で電子の移動が起こる。n型半導体電極が電解液と接触した場合、フェルミレベルが電解液の酸化還元ポテンシャルより負側にあるとき電子は電解液へ流れる。これによりn型半導体の電子が不足し正に帯電するためn型半導体のフェルミ準位は下がり電解液の酸化還元ポテンシャルと等しくなる。固液界面でのバンド端位置は固定(ピンニング)された状態のため、バンドの曲がり(バンドベンディング)が生じる。これにより、n型半導体電極は光アノードとして作用する。すなわち、光励起で生じた正孔はバンドベンディングのためVBMに沿って移動し半導体表面に蓄積され、固液界面で酸化反応により消費される。一方、生成した励起電子はCBMに沿って固体内部へ移動し、外部回路を經由して対極側まで移動して還元反応に使われる。水の酸化反応を起こすためには、VBMは酸素生成ポテンシャルよりも正側に位置する必要がある(Fig. 1-18a)⁽³¹⁾。本多-藤嶋効果⁽²³⁾はn型半導体であるTiO₂を半導体光電極とした水分解反応である。p型半導体電極の場合、n型半導体とは逆にフェルミ準位は電解液の酸化還元ポテンシャルと等しくなる位置まで上がり、n型材料の場合とは逆向きのバンドベンディングが生じる。これにより、p型半導体電極は光カソードとして作用する。すなわち、光励起で生じた電子はバンドベンディングのためCBMに沿って移動し固液界面で還元反応に使われる。生じた正孔はVBMに沿って固体内部へ移動する。水の還元反応を起こすためには、CBMは水素生成ポテンシャルよりも負側に位置する必要がある(Fig. 1-18b)^{(6),(27),(31)}。p型・n型半導体の表面での光電気化学反応は、両者とも光励起で生じる少数キャリアで進行する。

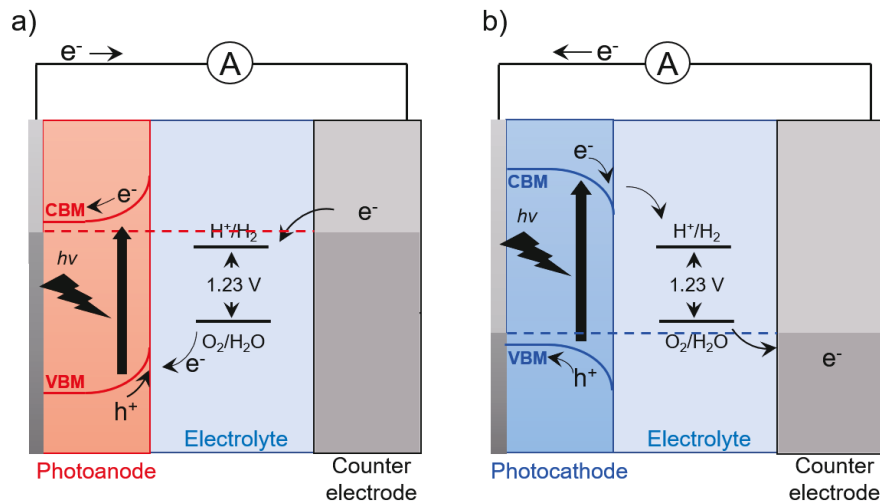


Fig. 1-18 半導体電極による水分解反応(a)光アノード、(b)光カソード^{(24),(31)}

半導体光電極と金属対極を使う代わりに、光アノード材料と光カソード材料を組み合わせると、二段階光励起過程の光応答型水分解系を構築することができる(Fig. 1-19)^{(27),(31)}。自発的な光アノードと光カソードによる水の全分解反応を達成するためには、光アノード電流と光カソード電流のオーバーラップが必要である。電流-電位曲線のオーバーラップの領域内で最大の電流値と動作電位が決まり、光エネルギーのみで電気化学的な水分解反応を進行可能になる(Fig. 1-20)。そのため、光アノードのフラットバンド電位が 0 V_{RHE} 付近、光カソードのフラットバンド電位は少なくとも $0.6 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 以上であることが望ましい⁽⁶⁾⁽⁴⁴⁾。

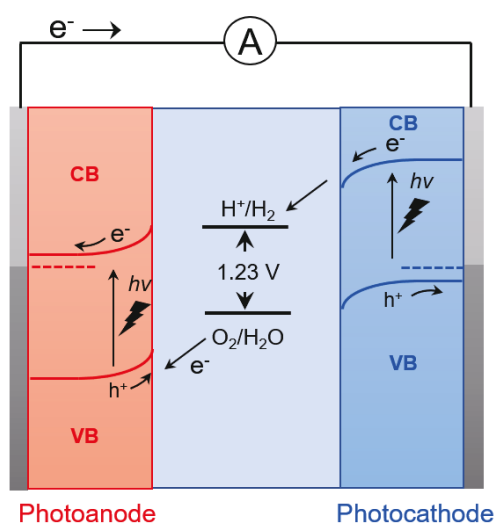


Fig. 1-19 光アノードと光カソードを組み合わせた時のバンド図^{(27),(31)}

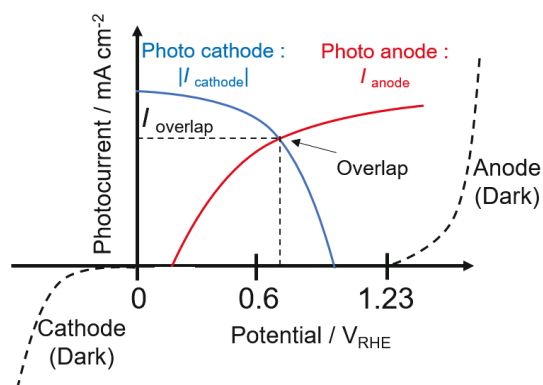


Fig. 1-20 自発的な水分解反応駆動可能な光アノードと光カソードの電流-電位曲線の模式図⁽⁴⁴⁾

1-5 太陽エネルギー変換効率・量子効率

1-5-1 光触媒反応によるエネルギー変換効率の評価

材料開発において、特性を定量的に比較するための指標は重要である。人工光合成の場合、光エネルギーをどれくらい利用できたかを評価する必要があり、様々なエネルギー変換効率の指標が提案されている。

光触媒反応による水分解反応を駆動させた場合、太陽光エネルギーをどの程度水素に変換できたかを評価する指標として、太陽光-水素変換効率(Solar-to-hydrogen conversion efficiency; STH)がよく用いられる(式 13)⁽²⁷⁾。光触媒を用いた水素製造の実用的な反応設

備を考慮した場合、採算をとるために必要な STH は 5~10%といわれている⁽⁴⁴⁾⁻⁽⁴⁸⁾。

$$\text{STH} = (\text{Output energy as H}_2/\text{Energy of incident solar light}) \times 100\% \quad (13)$$

光電気化学的な反応系で外部電圧を印加した水分解反応では、AB-STH (Applied bias compensated solar-to-hydrogen efficiency)で評価することが望ましい。 i を光電流密度、 V_{th} を水の理論分解電圧(1.23 V)、 V_{bias} を印加電圧、 P_{light} を太陽光エネルギー密度(AM1.5G で 100 mW cm^{-2})、 η_{F} をファラデー効率としたとき AB-STH は、

$$\text{AB-STH} = [i \times \eta_{\text{F}} \times (V_{\text{th}} - V_{\text{bias}}) / P_{\text{light}}] \times 100\% \quad (14)$$

と示される⁽²⁷⁾。また、光アノードまたは光カソードを 3 電極系で個別に STH を評価する場合、HC-STH (Half-cell solar-to-hydrogen efficiency)を用いる。光カソードまたは光アノード単独の活性を評価する重要な指標である。水の酸化電位を $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ (+1.23 V_{RHE})、水の還元電位を $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ (0 V_{RHE})、印加電圧を E_{RHE} としたとき、

$$\text{HC-STH (for photoanodes)} = [i \times (E_{\text{O}_2/\text{H}_2} - E_{\text{RHE}}) / P_{\text{light}}] \times 100\% \quad (15)$$

$$\text{HC-STH (for photocathodes)} = [i \times (E_{\text{RHE}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}) / P_{\text{light}}] \times 100\% \quad (16)$$

と書ける⁽²⁷⁾。

量子効率(Quantum yield; QY)は、入射した光子あたりの反応に利用された光子の割合を示し、反応の効率を評価するうえで重要である。水の分解反応のような電気化学セルに光照射する場合、光の反射や散乱を考慮することは困難であるため、分母は実際に吸収された光子数ではなく入射した光子数で考える。この場合の量子効率は、みかけの量子効率(Apparent quantum yield; AQY)と呼ばれる(式 17)⁽⁶⁾⁽²⁴⁾⁽²⁷⁾。

$$\text{AQY} = (\text{Number of reacted electrons}) / (\text{Number of incident electrons}) \times 100\% \quad (17)$$

光電極などで、電極に照射された光子のうち、電流として外部回路を流れた電子の数の割合を示す場合、IPCE (Incident photon-to-current efficiency)と呼ばれる。このとき、バンドパスフィルターによって単色光ごとの IPCE をプロットすることで、IPCE の波長

依存性をみてとれる⁽²⁷⁾。

1-5-2 太陽電池におけるエネルギー変換効率の評価

光触媒材料の光電気化学的な水分解反応では、印加電圧と流れた光電流から STH を求めていた。p-n 接合型太陽電池の場合では、出力がゼロである短絡回路(Short circuit)時に流れる電流を I_{sc} 、開回路(Open circuit)時の電圧を V_{oc} 、最大の光起電力が得られる電流、電圧をそれぞれ I_m 、 V_m (Fig. 1-21)としたとき太陽電池の性能は式 18 のように書ける。これは太陽電池の性能の指標としてフィルファクター(Fill factor; FF)と呼ばれる^{(18),(19)}。太陽光変換効率は式 19 のように書ける。

$$FF = (I_m \times V_m) / (I_{sc} \times V_{oc}) \quad (18)$$

$$\text{太陽光変換効率} = (I_m \times V_m) / P_{\text{light}} \quad (19)$$

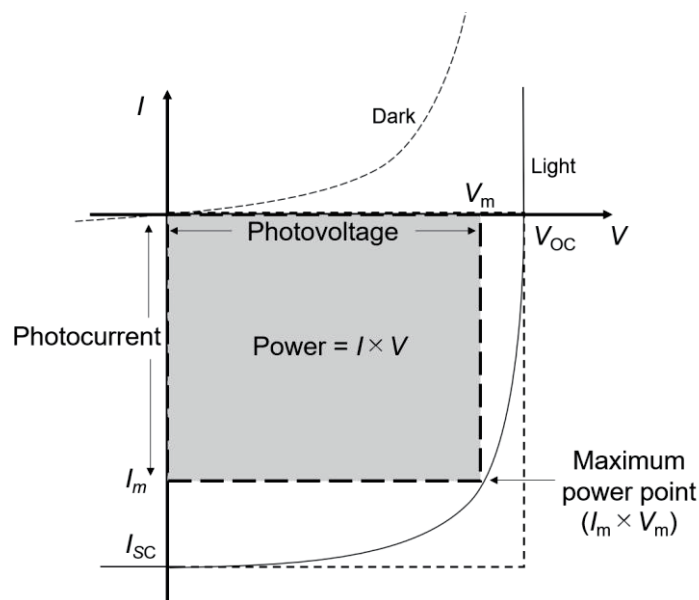


Fig. 1-21 p-n 接合型太陽電池における光起電力⁽¹⁸⁾

一段階光励起過程での p-n 接合型半導体太陽電池による理論的な熱力学的な変換効率は 32%を超えないという制限があり、これはショックレー・クワイサーの限界(Shockley-Queisser limit)といわれている。これはバンドギャップの狭窄化に伴う光起電力の低下と

光電流向上のトレードオフによる。直列に接合した多接合太陽電池を構築することで、より高い変換効率を達成できる可能性がある⁽¹¹⁾⁽¹⁸⁾。

1-6 これまでの光触媒材料開発と本研究の立ち位置

半導体光触媒による水分解反応では、光励起キャリア生成およびキャリアの移動といった「半導体内部の物理過程」はフェムト秒～マイクロ秒のスケールで進行する。一方、「光触媒表面での化学過程」はマイクロ秒～ミリ秒のスケールで進行する(Fig. 1-

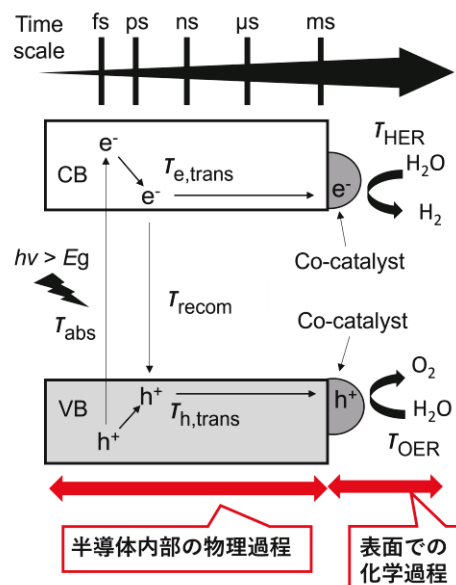


Fig. 1-22 半導体光触媒を用いた水分解反応のタイムスケールの概略図^{(49),(50)}

22)^{(49),(50)}。このように、水分解反応はタイムスケールの大きく異なる複数のプロセスが複雑に関与するため、光触媒反応全体の反応速度向上を目指すには、各プロセスの個別での理解・制御が重要である。実際に、Al ドープした SrTiO₃ (SrTiO₃:Al) は、半導体そのものと表面反応サイトを最適に設計することで、量子効率がほぼ 100% で水分解反応が可能であることが報告されている⁽³⁹⁾。しかし、SrTiO₃:Al は紫外光しか利用できないため、高い STH を得るためには、可視光の利用が必須である。可視光を利用するためには、ナローギャップな半導体材料の利用が必要になるが、バンドギャップの狭窄化は反応の駆動力の低下をまねく^{(44),(51)-(53)}。実際、可視光応答材料の量子効率率は低い値を示す(1-8 節参照)。したがって、ナローギャップ半導体材料の活性向上を志向した場合、より

一層各プロセスの個別での理解・制御が重要である。

これまでの光触媒研究のほとんどは、半導体そのものまたは助触媒の材料開発に着目されてきた。例えば、「半導体内部の物理過程」の改善を志向した場合には、新規光触媒材料の探索(1-8 節参照)、表面でのヘテロ接合形成による特性向上(1-10 節参照)、光触媒の粒径や形態の制御(1-11 節参照)などが挙げられる。一方、「表面での化学反応」を促進するためには、助触媒の担持が必須である^{(54),(55)}。光触媒への助触媒の担持は反応の過電圧低減に寄与するが、担持量が多すぎると光触媒の光吸収を阻害してしまう⁽⁵⁶⁾⁻⁽⁵⁸⁾。したがって、光触媒に担持させる助触媒の種類と量の最適化が主な材料開発のアプローチであった(1-7 節参照)。これまでの助触媒担持の検討では、過電圧低減と光の遮蔽のトレードオフを加味した担持量の最適化が一般的であった。光の遮蔽を抑制しつつ、助触媒の担持量を増加させるアプローチはこれまでされてこなかった。本博士論文では、助触媒自体の材料開発ではなく、光触媒電極表面への助触媒の担持の工夫による助触媒担持量の増加のアプローチに着目し、光触媒活性の改善を実施した。

現在日本では、光触媒による水分解反応で得られる水素を利用した基幹化学品($C_2\sim C_4$ オレフィン)製造プロセスの基盤技術開発が進められている(Fig. 1-23)。ラボスケールにて高効率な光触媒材料の開発後は、将来的な実用化に向けたデバイスとしての展開が

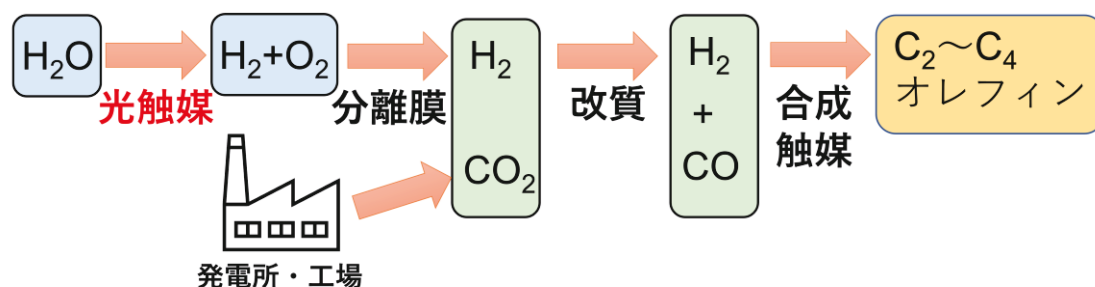


Fig. 1-23 光触媒による水分解反応で得られた水素を用いた $C_2\sim C_4$ オレフィン製造プロセスの概要

必要になるが、即座に人工光合成プラントに応用するには技術的な課題が未だ多い。光触媒のデバイスとしての形態は、シンプルかつ大面積であることが好ましい。最近では、酸素生成用光触媒と水素生成用光触媒を導電層上に集積させた「光触媒シート」が、完全に自立した状態で比較的高効率(STH=1.1%)に水分解反応を駆動可能であることが報告されている(11-12 節参照)⁽⁵⁹⁾。光触媒シートは、酸化サイトと還元サイトが隣接した構造であり、pH 勾配が軽減できるため定常的な反応駆動に優位性がある。光触媒シー

トのような酸化サイトと還元サイトがミクロスケールで隣接した構造は、薄膜材料のような板物材料では構築できず、粉末材料ならでの技術である。ラボスケールでの材料開発では、粉末材料に比べて薄膜形成した光触媒材料の方が高い活性を示すことが報告されているが(Table 1-1)、将来的なデバイス設計を見据えると、粉末材料の活性向上は重要な課題である。本博士論文では、近赤外領域までの光を吸収可能な粉末材料のモデルとして ZnSe:CIGS 粉末に着目した⁽⁶¹⁾。ZnSe:CIGS は薄膜の形態では比較的高い活性が報告されているが⁽⁶⁰⁾、粉末の形態では活性向上の余地がある。この要因の一つとして、合成した ZnSe:CIGS 粉末は広い粒度分布を有しており、光触媒能に優れた粒径の粒子が混在している可能性が挙げられる。本博士論文では、ZnSe:CIGS 粉末の粒径を制御することで、活性の向上を試みた。

粉末から成る光触媒の開発において、キャリアの寿命やキャリア密度、反応に含まれる種々の抵抗成分など、様々なパラメーターの定量評価が重要である。これまでの半導体材料の物性の解析技術として、各種分光測定、電気化学インピーダンス測定、ホール効果測定などが挙げられる⁽⁶⁷⁾⁻⁽⁷¹⁾。種々の時間分解分光は、キャリアの過渡的な挙動を観測する強力なツールである。一方、電気化学インピーダンス測定やホール効果測定などは、単結晶基板の半導体のキャリア密度の定量に効果的であるが、粉末材料から成る電極への適応は難しい。この要因として、粉末電極の場合、表面のラフネスが大きく実際に電気二重層を形成する比表面積の定量が困難であることが挙げられる。本博士論文では、様々な電気化学的手法を用いて、光触媒粉末のキャリア密度・バルクの抵抗値・比表面積等のパラメーターが、光触媒活性に及ぼす影響について定量的な評価を試みた。

また、光触媒粉末の場合、比表面積が大きいほど反応サイトが増え、活性が向上することが報告されている^{(72),(73)}。光触媒粉末において、実際の反応は助触媒(活性点)上で進行するため、光触媒粉末自体の比表面積だけでなく、活性点の比表面積を評価することが重要であると考えられる。本博士論文では、電気化学的手法により、光触媒粉末と活性点の比表面積を個別に評価し、活性に与える影響について定量的に議論した。

以降の節で、上記に関するこれまでの研究例について詳しく述べる。

Table 1-1 光触媒の薄膜電極と粉末電極の特性の違い

Photocatalyst	Morphology	Absorption edge	Current density	Onset potential	Ref.
$(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2\text{Se}_2)_{0.15}$	Thin film	900 nm	-12 mA cm^{-2} (@ 0 V_{RHE})	$0.89 V_{\text{RHE}}$	60 (2016)
$(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2\text{Se}_2)_{0.15}$	Powder	800 nm	-5.2 mA cm^{-2} (@ 0 V_{RHE})	$0.77 V_{\text{RHE}}$	61 (2018)
$\text{Cu}_2\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{SnS}_4$	Thin film	1000 nm	-17 mA cm^{-2} (@ 0 V_{RHE})	$0.6 V_{\text{RHE}}$	62 (2018)
$\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$	Powder	700 nm	-1.4 mA cm^{-2} (@ 0 V_{RHE})	$0.9 V_{\text{RHE}}$	63 (2017)
BiVO_4	Thin film	500 nm	4.82 mA cm^{-2} (@ 1.23 V_{RHE})	$0.4 V_{\text{RHE}}$	64 (2018)
BiVO_4	Powder	500 nm	2.8 mA cm^{-2} (@ 1.23 V_{RHE})	$0.2 V_{\text{RHE}}$	65 (2021)
BaTaO_2N	Powder	700 nm	6.5 mA cm^{-2} (@ 1.23 V_{RHE})	$0.65 V_{\text{RHE}}$	66 (2019)

1-7 助触媒

水分解反応は熱力学的にアップヒル反応であり、反応に多電子を要することから進行が困難な反応の一つである⁽²⁴⁾。半導体光触媒への助触媒の担持は、光触媒的または光電気化学的な水分解反応の活性を大幅に向上させることができる。半導体光触媒上に担持された助触媒は、水素生成反応(HER)または酸素生成反応(OER)の活性点となり、反応の活性化エネルギーを低減する^{(54),(55)}。また、助触媒は半導体光触媒への光照射によって生じた光励起キャリアの電荷分離を促進し、キャリアの再結合を抑制する効果がある^{(54),(74)}。助触媒は反応の活性点として機能し、助触媒の担持量を増加させると活性向上に寄与する。しかし、過剰に助触媒を担持すると光触媒の光吸収を阻害してしまい、活性が低下してしまう⁽⁵⁶⁾⁻⁽⁵⁸⁾。

1-7-1 水素生成用助触媒

Pt や Rh といった貴金属は水素生成反応を促進する優れた助触媒だが、水の全分解反応によって生じた水素と酸素が水に戻る逆反応にも活性である^{(24),(55)}。逆反応が進行しづらい助触媒として、貴金属の酸化物(NiO や RuO_2)が挙げられる。また、Cr と Rh の複

合酸化物($\text{Rh}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$)⁽⁷⁵⁾、 $\text{Rh}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ のコア/シェル構造体^{(55),(76)}は逆反応を抑制する助触媒として設計されており、水素生成に対する選択率に優れている。Rh 担持した光触媒を Cr(IV)イオンを含む水溶液中で光還元することで Rh をコアとして Cr_2O_3 のシェルが形成する。 Cr_2O_3 のシェルはコアの Rh 上での H^+ の還元反応は阻害せずに Rh への酸素のアクセスを抑制するため、逆反応(酸素の還元)が進行せず、水素生成・酸素生成の活性が向上する^{(55),(76)}。

1-7-2 酸素生成用助触媒

IrO_2 ⁽⁷⁷⁾⁻⁽⁸⁰⁾や RuO_2 ⁽⁸¹⁾⁻⁽⁸³⁾などの貴金属の酸化物は優れた酸素生成用助触媒としてよく用いられるが、貴金属は希少なため代替材料の利用が望ましい。Co ベースの助触媒は貴金属の酸化物に替わる材料として注目されている⁽⁸⁴⁾。酸素生成反応の助触媒に使われる Co ベースの助触媒には、リン酸コバルト(CoPi)⁽⁸⁵⁾⁻⁽⁸⁷⁾、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ^{(88),(89)}、 CoO_x ^{(84),(89)-(92)}などが挙げられる。

1-8 これまでに報告された水分解用光触媒材料の例

1-8-1 一段階光励起過程による水の全分解反応(紫外光応答)

1-4-2 に記述した通り、一段階光励起過程の水分解反応では、水素発生電位($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}=0\text{ V vs. NHE}$)と酸素発生電位($E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}=+1.23\text{ V vs. NHE}$)を挟み込むようなバンドギャップを有する半導体光触媒を用いる必要がある^{(6),(25)-(29)}。これまで高い量子効率を示す水分解可能な半導体光触媒材料が見出されてきた。例えば、La をドープした NaTaO_3 は、助触媒として NiO を担持($\text{NiO}/\text{NaTiO}_3:\text{La}$)すると、270 nm で量子効率 56%を示すことが報告されている⁽³⁵⁾。助触媒に $\text{Rh}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_3$ を担持した AgTaO_3 は 340 nm で量子効率 40%を示すことが報告されている⁽³⁶⁾。また、Al ドープした SrTiO_3 ($\text{SrTiO}_3:\text{Al}$)は高い量子効率で水分解可能な光触媒であり、 RhCrO_x (Rh と Cr それぞれ 0.1 wt%)を担持した $\text{SrTiO}_3:\text{Al}$ は 365 nm で量子効率 56%⁽⁹³⁾を示し、 RhCrO_x と MoO_y を共担持した $\text{SrTiO}_3:\text{Al}$ は 365 nm で量子効率が 69%⁽³⁷⁾まで達した。最近では、 $\text{SrTiO}_3:\text{Al}$ の結晶面に $\text{Rh}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ と CoOOH をサイト選択的に共担持させると 350~360 nm で量子効率がほぼ 100%まで達することが報告されている⁽³⁹⁾。しかしながら、これらの材料は紫外光照射で高い量子効率を示しており、可視光応答により水を分解することが望ましい。

1-8-2 一段階光励起過程による水の全分解反応(可視光応答)

可視光照射下で一段階光励起過程での水の全分解反応が可能な半導体光触媒材料はいくつか報告されている。GaN と ZnO の固溶体である GaN:ZnO は、可視光に反応して水の全分解が可能な材料として報告されている^{(75),(94)-(96)}。GaN および ZnO は広いバンドギャップのため紫外光しか吸収できないが、GaN:ZnO は 500 nm 付近に吸収端を持つ。これは、GaN と ZnO が固溶体を形成することで Zn3d 軌道と N2p 軌道から価電子帯が構成され、p-d 反発によって価電子帯が広がりバンドギャップが狭窄化したと考えられている^{(94),(97)}。GaN:ZnO に助触媒として Rh_{2-y}Cr_yO₃ を担持すると、水の全分解反応の量子効率 は 420–440 nm でおよそ 2.5% に達した⁽⁹⁵⁾。また、GaN:ZnO 上に水素生成用助触媒(コア/シェル構造の Rh/Cr₂O₃)と酸素生成用助触媒(Mn₃O₄ または RuO₂)を共担持することで水の全分解反応が可能であることも報告されており、更なる活性・耐久性向上のアプローチとして期待できる^{(98),(99)}。Ta₃N₅ は 600 nm 付近まで吸収可能な窒化物であり、水分解反応に活性である⁽¹⁰⁰⁾⁻⁽¹⁰⁷⁾。特に、KTaO₃ 上に成長させた単結晶の Ta₃N₅ ナノロッドは、助触媒に Rh/Cr₂O₃ を担持したとき水の全分解反応が可能であることが報告されており、量子効率は 420 nm で 0.22%、500 nm で 0.024% を示した⁽¹⁰⁸⁾。酸窒化物である Y₂TiO₅S₂ は 650 nm に吸収端を有し、水の全分解が可能な材料である。酸素生成用助触媒として IrO₂、水素生成用助触媒として Rh/Cr₂O₃ を Y₂TiO₅S₂ に担持した場合、量子効率は 420 nm で 0.36%、500 nm で 0.23%、600 nm で 0.05% を示した⁽¹⁰⁹⁾。LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}⁽¹¹⁰⁾ および La_{1-x}Ca_xTaO_{1+y}N_{2-y}⁽¹¹¹⁾ はペロブスカイト構造を持つ酸窒化物であり、可視光まで利用した水の全分解可能な材料である。LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x} は 600 nm までの光を吸収することができ、助触媒として RhCrO_x(Rh と Cr それぞれ 0.5 wt%)を担持し、含水酸化物のアモルファス層でコーティングすることで安定的な水の全分解が可能になった。量子効率は 440 ± 30 nm で約 0.03% を示した。La_{1-x}Ca_xTaO_{1+y}N_{2-y} は 500~600 nm 付近までの光を吸収することができ、助触媒として RhCrO_x を担持することで水の全分解反応が可能であり、量子効率は 420 nm で約 0.065% を示した。また、メタルフリーな有機高分子である g-C₃N₄(Graphitic carbon nitride)も水の全分解反応が駆動可能であり、405 nm で量子効率 0.3% を示すことが報告されている⁽¹¹²⁾。

1-8-3 二段階光励起過程による水の全分解反応

太陽光の大部分は可視～近赤外光であるため、高い STH を達成するためには長波長光までの利用が必要である(1-4-2 節参照)。一段階光励起過程による水の全分解反応の場合、高い量子効率を得られる材料は広いバンドギャップを有するため、紫外光しか利用できない。可視光に吸収を持たせるためには、半導体光触媒のバンドギャップの狭窄化(VBM のネガティブシフトまたは CBM のポジティブシフト)が必要になるが、反応の駆動力が低下してしまう^{(44),(51)-(53)}。そのため、可視光応答型の材料を用いた一段階光励起過程での水の全分解反応では、量子効率が著しく低いことが課題である。この点を克服するアプローチとして、水素生成用と酸素生成用の2種類の可視光応答型半導体光触媒を組み合わせた二段階光励起過程から成る水の全分解系の構築が有望である。二段階光励起過程から成る水の全分解系は、水素生成用光触媒粉末(HEP)と酸素生成用光触媒粉末(OEP)を水中に懸濁させた「粉末懸濁系」と、半導体光触媒を光カソード電極・光アノード電極として組み合わせた「光電気化学系」が代表的である(Fig. 1-24)^{(27),(31),(113)}。

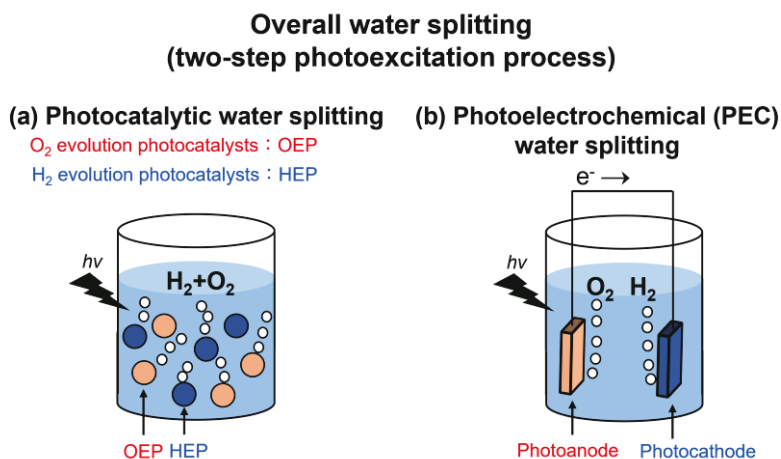


Fig. 1-24 二段階光励起過程の水の全分解系の模式図(a)粉末懸濁系、(b)光電気化学系⁽¹¹³⁾

粉末懸濁系では、電子メディエーター(IO_3^-/I^- , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ 、還元型酸化グラフェン(RGO))を介して HEP と OEP の間で電子のやり取りをする場合が多い。レドックス対から成る電子メディエーターは水溶液中に溶解し、酸化還元反応を駆動する。一方で、RGO は光触媒と複合化させることで、HEP と OEP 間の電子移動をサポートする。電子メディエーターと半導体光触媒を組み合わせた Z スキーム型水分解の研究は数多くある。Table 1-2 にいくつか例を挙げる。

Table 1-2 Z スキーム型水分解反応(粉末懸濁系)での光触媒と電子メディエーターの組み合わせ例

HEP	OEP	Mediator	Efficiency	Ref.
Pt/ZrO ₂ /TaON (ZrO ₂ -modified TaON)	Pt/WO ₃	IO ₃ ⁻ /I ⁻	AQY=6.3%(420.5 nm)	114 (2010)
Pt/MgTa ₂ O _{6-x} N _y /TaON (Heterostructure of MgTa ₂ O _{6-x} N _y and TaON)	PtO _x /WO ₃	IO ₃ ⁻ /I ⁻	AQY=6.8%(420 nm)	115 (2015)
Pt/BaTaO ₂ N	PtO _x /H-Cs-WO ₃	IO ₃ ⁻ /I ⁻	AQY=4.0%(420 nm) STH=0.24%	116 (2021)
Ru/SrTiO ₃ :Rh (RhドープSrTiO ₃)	BiVO ₄	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	AQY=4.2%(420 nm)	117
Ru/SrTiO ₃ :Rh	RuO ₂ /Bi ₄ NbO ₈ Cl	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	AQY=1.3%(420 nm)	118 (2019)
Ru/SrTiO ₄ :Rh	BiVO ₄	[Co(bpy) ₃] ^{3+/2+}	AQY=2.1%(420 nm)	119 (2013)
Ru/SrTiO ₃ :Rh	Pt/La _{0.5} Sr _{0.5} Ta _{0.5} Ti _{0.5} O ₂ N	[Co(bpy) ₃] ^{3+/2+}	AQY<0.1%(Visible light)	120 (2021)
Rh _y Cr _{2-y} O ₃ /ZrO ₂ /TaON	Au/CoO _x -BiVO ₄ (Au and CoO _x dual cocatalysts)	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	AQY=10.3%(420 nm)	121 (2018)
Ru/SrTiO ₃ :Rh	Fe-H-Cs-WO ₃	VO ₂ ⁺ /VO ²⁺	STH=0.03%	122 (2017)
Ru/SrTiO ₃ :Rh	BiVO ₄	RGO	AQY=1.03%(420 nm)	123 (2011)
Pt/(CuGa) _{0.5} ZnS ₂	CoO _x /BiVO ₄	RGO	AQY=0.80%(420 nm) STH=0.024%	124 (2020)

レドックス対から成る電子メディエーター (IO₃⁻/I⁻、Fe³⁺/Fe²⁺など) は、1-4-2 節に述べたような「逆反応」が競合し、活性が低下してしまう点に注意しなければならない⁽²⁵⁾⁽³¹⁾。また、粉末懸濁系では、生成ガス(水素と酸素)が混合して得られるため、生成ガスの分離も課題の一つである。

一方、光電気化学系では、光アノード上および光カソード上でそれぞれ酸素生成反応と水素生成反応が進行するため、電子メディエーターは必要なく、生成ガスの分離も容易である。光アノードには、BiVO₄^{(64),(125),(126)}、BaTaO₂N⁽¹²⁷⁾、TaON⁽⁹⁰⁾、Ta₃N₅^{(107),(128),(129)} が良く用いられる。光カソードには Cu₂O⁽¹³⁰⁾、Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS)^{(131),(132)}、CuGaSe₂ (CGSe)⁽¹³³⁾、CuInS₂ (CIS)⁽¹³⁴⁾⁻⁽¹³⁶⁾、(ZnSe)_{0.85}(CIGS)_{0.15} (ZnSe:CIGS)^{(61),(137)}、Cu₂ZnSnS₄ (CZTS)^{(62),(138)}、Cu₂Sn_xGe_{1-x}S₃ (CTGS)⁽¹³⁹⁾などが有望な材料として見出されてきた。光アノードと光カソードを組み合わせた水の全分解系として、Table 1-3 に示すような反応系が報告されている。特に、Ta₃N₅ 薄膜を GaN/Al₂O₃ 基板上に形成し、NiFeO_x で表面修飾した光アノード (NiFeO_x/Ta₃N₅/GaN/Al₂O₃) と、CIS ベースの光カソード (Pt/Ni/dual-CIS) を組み合わせた系では STH が 7% まで達し、優れた性能を示した⁽¹⁴⁴⁾。

Table 1-3 二段階光励起過程での光カソードと光アノードの組み合わせ例

Photocathode	Photoanode	Efficiency	Ref.
Pt/In ₂ S ₃ /CdS/CZTS	NiOOH/BiVO ₄	STH=0.28%	140 (2015)
Pt/CdS/CGS/ACGSe ACGSe:((Ag,Cu)GaSe ₂)	NiOOH/FeOOH/BiVO ₄ :Mo (Al doped BiVO ₄)	STH=0.67%	141 (2016)
Pt/Mo/Ti/CdS/ZnSe:CIGS	NiFeOx-B _i /BiVO ₄	STH=0.91%	137 (2016)
Pt/TiO ₂ /CdS/LTCA:Al (Al doped La ₅ Ti ₂ Cu _{0.9} Ag _{0.1} S ₅ O ₇)	Ir/Co/BTON	STH=0.14%	142 (2017)
RuO ₂ /ZnSe:CIGS	NiFeOx-B _i /BiVO ₄	STH>1%	143 (2019)
Pt/Ni/dual-CIS	NiFeOx/Ta ₃ N ₅ /GaN/Al ₂ O ₃	STH=7%	144 (2019)

光アノード・光カソードはそれぞれ個別に表面修飾が可能であることから、活性向上に向けた材料設計にも適している^{(133),(145)–(147)}。

1-9 電極の作製方法

1-9-1 ゴルゲル法

CZTS や BiVO₄ などの半導体材料はゴルゲル法で作製可能である^{(62),(138),(148)}。金属前駆体を含む溶液を基板上に堆積(スキージ法、スピコート法、スプレーコート法など)させた後、加熱処理することで薄膜状の電極を形成することができる。CZTS は、Cu(NO₃)₂、Zn(NO₃)₂、Sn(CH₃SO₃)₂、SC(NH₂)₂ を含む前駆体水溶液を、Mo コートしたガラス(Mo/ガラス)基板上にスプレーにより堆積させ、600°Cで 30 分加熱することで得られることが報告されている⁽¹³⁸⁾。BiVO₄ は、Bi(NO₃)₃、NH₄VO₃ 含む前駆体溶液をスキージ法によって FTO 電極上に堆積させ、450°Cで 2 時間加熱することで得られることが報告されている⁽¹⁴⁸⁾。

1-9-2 電気化学的手法

BiVO₄ や CIS など導電性基板に金属前駆体を電着する手法によって、薄膜状の電極を作製可能である^{(64),(125),(134),(136)}。BiVO₄ は、Bi(NO₃)₃、酢酸、硝酸を含む水溶液を用いて、FTO 上にビスマスの前駆体膜を形成後、その上に OV(C₅H₇O₂)₂ を含む水溶液をドロップキャストし 500°C で 2 時間加熱することで得られることが報告されている^{(64),(125)}。CIS は次に示す手順で得られる。CuSO₄ 水溶液を用いて Mo/ガラス基板上に Cu を電着させ、その上に InCl₃ 水溶液を用いて In を電着させる。Mo/ガラス基板上に Cu と In を堆積させた後、H₂S 気流下にて 520°C で 5 分加熱することで CuInS₂ 膜が得られる⁽¹³⁴⁾。

1-9-3 蒸着法

CIGS や ZnSe:CIGS は、真空下において金属前駆体を基板上に共蒸着・製膜することで薄膜状の電極を作製可能である^{(131),(132),(60),(137)}。CIGS 系の材料の場合、Ga 濃度が増加すると価電子帯は変化せずに伝導帯下端が上に移動しバンドギャップが広がる。これによりバンドギャップ幅を 1.01 eV ~ 1.64 eV まで変化可能になる⁽¹⁴⁹⁾。よって CIGS 薄膜の膜厚方向に Ga/(In+Ga) 比を制御することでバンドの傾斜を形成できる。ZnSe:CIGS においても、真空共蒸着法によって製膜する際に、Ga 層と In 層を段階的に形成し、膜厚方向にバンドの傾斜をつけることで、光電流値が向上することが報告されている^{(60),(150)}。

1-9-4 電気泳動堆積

BaTaO₂N、TaON の微粒子などは、電気泳動によって Ti 基板に堆積させることで、粉末微粒子から成る電極を作製可能である^{(90),(127)}。半導体微粒子が堆積した電極は、粒界抵抗が活性低下の要因になり得る。この問題は、TiCl₄ または TaCl₅ の前駆体を用いたネッキング処理によって解決ができる。TiCl₄ または TaCl₅ を粉末電極にキャストし 450°C で加熱することで、粉末粒子間に酸化チタンまたは酸化タンタルが形成し、粉末電極の導電性を向上させることができる^{(90),(127),(151),(152)}。

1-9-5 粒子転写法

粒子転写法は様々な半導体粉末に適応可能な汎用性の高い手法である。粒子転写法で作製した電極は、多数の粒子が基板に堆積した従来手法(電気泳動堆積等)とは異なり、単粒子が裏面金属層に結着した構造を採る^{(153),(154)}。そのため、1)粒界による光生成キャリア移動の障害がない、2)裏面金属層との良好な接合を形成可能といった利点がある。以下に作製方法を示す。まず、①ガラス基板上に半導体粉層をドロップキャスト法により堆積させ、②その上にスパッタリング法や蒸着法によって、数十～数百 nm の薄い金属層(コンタクト層)を堆積させる。③電極の強度と導電性を得るために数 μm 程度の金属層(導電層)をコンタクト層上に製膜する。導電層には Ti を用いることが多く、スパッタリング法で堆積させる。④カーボンテープを貼ったガラス基板上に転写させることで、金属層に半導体単粒子層が結着した構造が得られる(Fig. 1-25)。

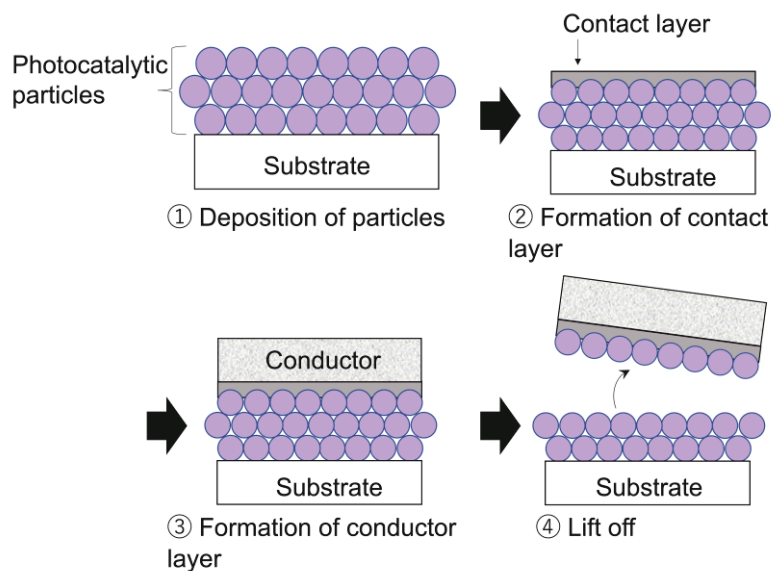


Fig. 1-25 粒子転写法の概略図⁽¹⁵³⁾

1-10 光触媒電極への表面修飾による効果

光カソード、光アノードそれぞれに対して適切な表面修飾を施すことで光電気化学特性を向上させることができる。

1-10-1 光カソードへの表面修飾

CIGS ベースや CZTS ベースの光カソードに対して、CdS を表面修飾することによって光カソードの光電流値が向上することが報告されている^{(138),(155),(156)}。これは、p 型材料の光電極に対して n 型の CdS を表面修飾することで、電極表面に p-n 接合が形成され、光励起キャリアの分離が促進されるためである。また、CIGS 光カソードに対して導電層として Mo/Ti 層を表面修飾することで、励起電子の活性点(Pt)への移動がスムーズになり光電流値が向上することが報告されている⁽¹⁵⁷⁾。CdS 修飾した CIGS や CIS に対して、TiO₂ 層を修飾することで光電気化学特性が改善されることも報告されている。TiO₂ の VBM は CIGS や CIS よりも深い位置に存在するため、光生成した正孔の電極表面への移動が抑制されるホールブロッキング効果がある。光励起電子は TiO₂ の伝導帯を介して電極表面まで移動する。また、TiO₂ は光カソード表面の保護層としても機能する。光カソード表面の CdS は光生成した正孔によって光腐食が起こる。TiO₂ 層による表面修飾によって CdS の電解液との接触が防げることに加え、ホールブロッキングによる表面への正孔の移動が抑制され CdS の光腐食が進行しづらくなり、光カソードの安定性が向上する⁽¹⁵⁸⁾⁻⁽¹⁶⁰⁾。

1-10-2 光アノードへの表面修飾

光アノード材料は、光照射による水の酸化反応において光腐食などによって活性の低下をもたらす。光アノードの光電流値および耐久性を改善するアプローチとして、表面保護層の修飾があげられる⁽⁶⁾。光アノードに対して TiO₂ 層を表面修飾することで、耐久性向上に寄与があることが報告されている⁽¹⁶¹⁾。光アノードへの光照射で生じた正孔は、TiO₂ の欠陥準位を介して固液界面まで到達し、水の酸化反応が進行する過程が提案されている⁽¹⁶¹⁾。

1-11 光触媒粒子の比表面積が光触媒能に及ぼす影響

光触媒材料において、比表面積が大きいほど反応サイトが増え、活性の向上に寄与する。光触媒電極では、電極表面の形状をナノロッド状やメソポーラス状にすることで比表面積を増加させ、活性を向上させる手法がとられる^{(72),(73)}。光触媒粉末では、粒径の大きさによって比表面積が異なるため、粒径は光触媒活性に影響を与える要因になり得る。一般的に、粒径が小さくなれば比表面積は増加し、反応物と接触する面積が増加し活性が向上する⁽³⁵⁾。一方で、光触媒粉末の粒径が大きい方が光触媒活性に優れる例もある。ロッド状の $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ (LTC) は粒径が大きいほど活性が良い。これは LTC の粒径が大きいほど異方性に優れており、電子と正孔の再結合が抑制されるためであると考えられる⁽¹⁶²⁾。

1-12 $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ (ZnSe:CIGS) 固溶体

カルコパイライト構造をもつ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) は 1100 nm 付近まで吸収端を持ち大きな電流値が得られる材料である。しかし、オンセット電位は 0.65 V_{RHE} 付近であり光アノードと組み合わせた水の全分解を考慮した時に不十分であった。これは、CIGS の VBM が Cu3d 軌道の存在により浅い位置にあるためである。ZnSe は閃亜鉛鉱型の半導体で、CIGS のカルコパイライト構造と非常に類似した結晶構造を持つ。バンドギャップは 2.7 eV であり、CBM と VBM が水の酸化還元電位をまたぐ位置にある。しかしながら、ZnSe の吸収端は 460 nm までしかない(Fig. 1-26)⁽¹³⁷⁾。

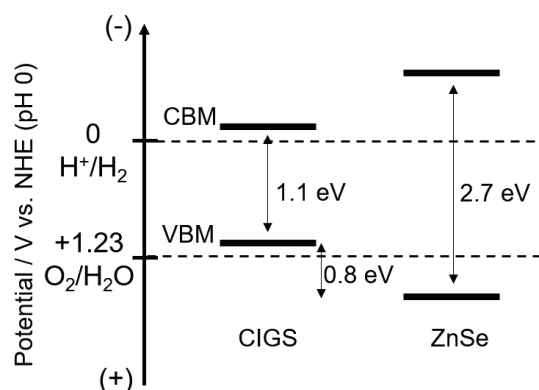


Fig. 1-26 ZnSe と CIGS のバンド位置⁽¹³⁷⁾

結晶構造が類似した CIGS と ZnSe を固溶体とし、CIGS よりも 0.25 V だけ VBM が深く、吸収端は ZnSe よりも長い 900 nm までである $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ (ZnSe:CIGS) が 2016 年に初めて報告された⁽¹³⁷⁾。これは、ZnSe の固溶化によって、VBM 形成に対する Cu3d 軌道の寄与が減少するためである。Pt、Mo、Ti、CdS で表面修飾をした ZnSe:CIGS は、疑似太陽光照射下(AM1.5G)にて光電流値 7.1 mA cm^{-2} (0 V_{RHE})、オンセット電位 $0.89 \text{ V}_{\text{RHE}}$ を示した⁽¹³⁷⁾。真空共蒸着法にて In リッチ層と Ga リッチ層の二重層構造からなる ZnSe:CIGS 薄膜とすることで電荷分離が促進され、疑似太陽光照射下(AM1.5G)にて 0 V_{RHE} で光電流値 12 mA cm^{-2} 、 $0.6 \text{ V}_{\text{RHE}}$ で 4.9 mA cm^{-2} を示すことが報告された⁽⁶⁰⁾。最大の HC-STH は $0.45 \text{ V}_{\text{RHE}}$ で 3.6% に達した。薄膜材料の場合、比較的サイズの揃った結晶が一枚岩の状態で導電層上に直接合成可能であることも高活性の要因である。しかしながら、真空共蒸着プロセスではスケールアップにおいて課題が残る。これに関して、スケールアップとコスト面に優位性のある ZnSe:CIGS の粉末からなる光カソードが報告されており、Pt、ZnS、CdS で表面修飾した ZnSe:CIGS 粉末光カソードは 0 V_{RHE} で光電流値 4.3 mA cm^{-2} 、オンセット電位 $0.8 \text{ V}_{\text{RHE}}$ を示した⁽¹⁵⁶⁾。また、 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=1$ の組成比で Na_2S を添加した ZnSe:CIGS 粉末から成る光カソードは、 0 V_{RHE} で光電流値 5.2 mA cm^{-2} まで向上し、比較的良好的なオンセット電位 $0.77 \text{ V}_{\text{RHE}}$ を示すことが報告されている⁽⁶¹⁾。しかしながら、ZnSe:CIGS 粉末光カソードは薄膜形成した ZnSe:CIGS 光カソードに比べて未だ活性が劣る。この要因の一つとして、合成した ZnSe:CIGS 粉末は広い粒度分布を有しており、光触媒能に優れた粒径の粒子が混在している可能性が挙げられる。

1-13 実用化に向けた水の全分解系の構築

太陽光を用いた水分解反応による水素生成を工業展開できれば、化石資源に替わるエネルギー源として利用でき、エネルギー循環型社会の構築に期待できる(Fig. 1-27)^{(45),(50)}。

水の全分解系の実用展開を志向した場合、反応設備のシンプルさとコストの削減が課題となる。最近では、自発的に水分解可能な反応系として、水素生成用・酸素生成用の 2 種類の光触媒粉末を導電層上に集積させた「光触媒シート」が報告されている⁽⁵⁹⁾。「反応物と水さえあれば反応駆動可能なスタンドアローンデバイス」は、プラント全体での付帯設備費・維持管理費の低減に大きく寄与する重要なコンセプトと考えられる。粉末材料から成る光触媒シートは、水素生成用と酸素生成用の光触媒粉末が導電性基板上に固定化されている。簡便に作製可能であり、薄膜材料のような真空下での製膜プロセス

が不要なため大面積展開に有望である。粒子転写法を用いて、 $\text{SrTiO}_3:\text{La,Rh}$ と BiVO_4 を Au 層に固定化した光触媒シートは、419 nm で量子効率 33%(STH=1.1%)を示した⁽⁵⁹⁾。最近では、 $\text{RhCrO}_x/\text{SrTiO}_3:\text{Al}$ とシリカを混合した懸濁液を基板の上に塗布し、固定化した光触媒パネルが報告されている⁽¹⁶³⁾。100 m² 規模の光触媒パネルを用いた反応器を構築し屋外環境で水の全分解反応を行い、ガス分離モジュールを用いることで安全な水素の回収が実証された。このとき最大の STH は 0.76%まで達した⁽¹⁶³⁾。現在のところ、 $\text{SrTiO}_3:\text{Al}$ は紫外光しか利用できてないため、可視光応答型光触媒を用いた人工光合成系の構築が課題である。そのためには、可視光で高い量子効率を示すような光触媒の開発が重要である。

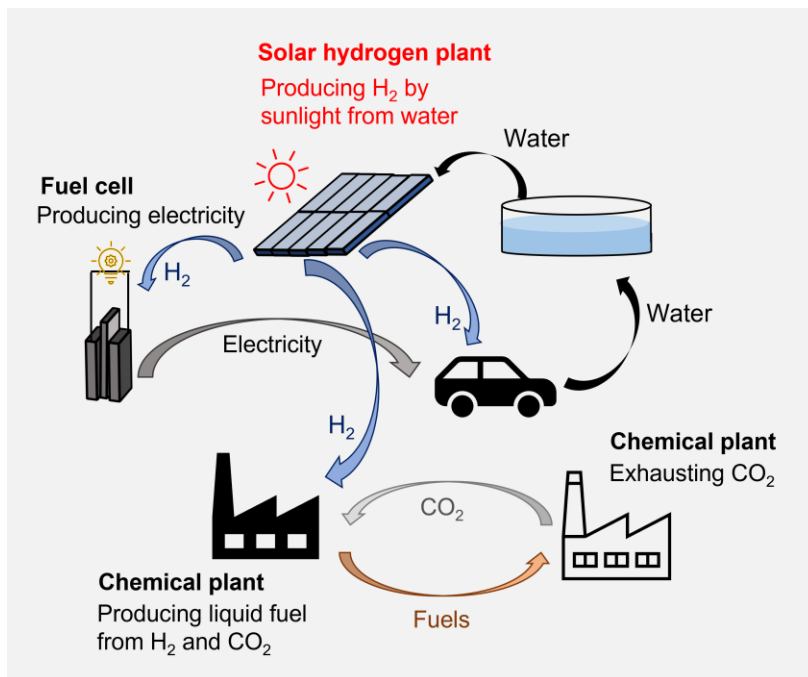


Fig. 1-27 水素生成の工業展開の想定図^{(45),(50)}

1-14 本研究の目的・概要

1-14-1 研究の目的

近年、エネルギーの大量消費に伴うエネルギー・環境問題が懸念されており、光エネルギーを用いて水を分解し、高効率に水素を生成する光触媒の開発が注目されている。これまで高い量子効率を示す水分解用光触媒が報告されてきたが、そのほとんどは紫外光しか利用できていない。太陽光の大部分は可視～近赤外光であるため、高いSTHを達成するためには極力長波長光の光を効率よく利用することが望ましい。半導体光触媒を可視光応答化させるためには、バンドギャップの狭窄化が必要になるが、酸化還元反応の駆動力が低下してしまう。いくつかの半導体光触媒は、可視光まで応答して水分解反応を駆動可能であることが報告されているが、STHが低いことがボトルネックとなっている。したがって、可視光応答型の半導体光触媒材料の活性向上は重要な課題である。

また、将来的に太陽光エネルギーを用いた水の全分解系の構築を志向した場合、安価に大面積展開できるような反応設備である必要がある。この点において、粉末材料は安価に大量合成可能かつハンドリングが簡便であり、コストを抑えた大型展開に有望である。しかし、粉末から成る光触媒材料は真空成膜技術などによって製膜された薄膜材料と比べると活性が及ばないといった課題がある。可視～近赤外光までを利用可能かつ高活性な半導体光触媒粉末の開発は重要な研究課題である。

先ほど述べたように、長波長光までの利用を考慮した場合、半導体のバンドギャップの狭窄化が必要になるため、「吸収光子数の増大」と「駆動力低下」はトレードオフの関係にある。光触媒反応および光電気化学反応は、タイムスケールが大きく異なる「半導体内部の物理過程」と「光触媒表面での化学過程」の複数プロセスが複雑に関与して進行する(1-6節参照)。つまり、半導体材料の量子効率が大幅に高くない限り、反応に関与するどこか1つのプロセスが、全体の反応速度の律速になるわけではない。そのため、ナローギャップ半導体材料の活性向上を志向した場合、各プロセスの理解・制御がより一層重要になると考えられる。

光触媒反応の理論上限は、内部量子効率が100%で反応が進行する場合である。内部量子効率が100%のとき、光触媒反応全体の反応速度はフォトンフラックスによって決まり、「半導体内部の物理過程」や「光触媒表面での化学過程」の制限はほぼ無い。このような状態になっている光触媒の例として、 $\text{SrTiO}_3:\text{Al}$ が挙げられる。ただし、 $\text{SrTiO}_3:\text{Al}$ は紫外光にしか応答できない。光触媒に可視光応答を持たせるには、バンドギャップの狭窄化が必要になり、酸化還元反応の駆動力が低下し、大幅に内部量子効率が低下する

(1-8-2節参照)。以下に、光触媒のバンドギャップ(吸収光子数)と反応駆動力の関係について模式図を用いて示す。半導体光触媒において、「半導体内部の物理過程」と「光触媒表面での化学過程」はそれぞれ太陽電池(PV)、電極触媒としてみなすことができる。バンドギャップが大きい時、得られる光起電力が大きい、光電流値は小さい(Fig. 1-28(a))。一方、バンドギャップが小さい時、得られる光起電力が小さい、光電流値は大きい(Fig. 1-28(b))。「光触媒表面での化学過程」を電極触媒としてみなしたときの電流-電圧曲線はFig. 1-28(c)のように示される。電流値は助触媒の量を増やすことで向上する。「半導体内部の物理過程」と「光触媒表面での化学過程」の全体の性能はFig. 1-29のように示される。Fig. 1-29において、PV側の発電能力(キャリアが固液界面へ向かう速度)と電極触媒の電解特性(電子授受の速度)が釣り合うところで、光触媒反応の全体での反応速度が決まる。従って、「半導体側の電流-電圧曲線のプラトーな位置」で「表面の電極触媒側の電流-電圧曲線」が交わる状態となっていれば、「その半導体光触媒で得ることが出来る最大の速度で反応が進行している」状態となる。バンドギャップが大きい場合(すなわち電極触媒の過電圧に対して光起電力が大きいとき)、上記のような状態となりやすいため、高い反応速度が得やすい(Fig. 1-29の赤線)。一方で、バンドギャップが小さく光起電力が不十分である場合、「半導体側の電流-電圧曲線の電流値が小さい位置」で「表面の電極触媒側の電流-電圧曲線」が交わるため、反応速度は小さくなる(Fig. 1-29の青線)。半導体側で最大の光電流値が得られる位置(電流-電圧曲線のプラトーな位置)で助触媒側も反応駆動可能な高いとき、助触媒の改良を行い、「表面反応」の効率を上げても反応速度はあまり変化しない(Fig. 1-30a)。また、助触媒の過電圧に対して光起電力が不十分であるとき、「半導体側」の特性を上げても量子効率あまり変化しない(Fig. 1-30b)。特に、ナローギャップ材料では、高い光起電力が得られないため、光触媒の活性向上のアプローチを実施するには、「半導体内部の物理過程」と「光触媒表面での化学過程」の個別の理解・制御が重要である。本博士論文では、第2、4章で「光触媒表面での化学過程」、第3章で「半導体内部の物理過程」に着目し、それぞれのプロセスの個別の最適化を検討した。粉末懸濁系の光触媒反応では、同じ粉末上でHERとOERが進行し複雑であるため、本博士論文では光カソードと光アノードを用いたPEC測定によりHERとOERを別々に評価した。

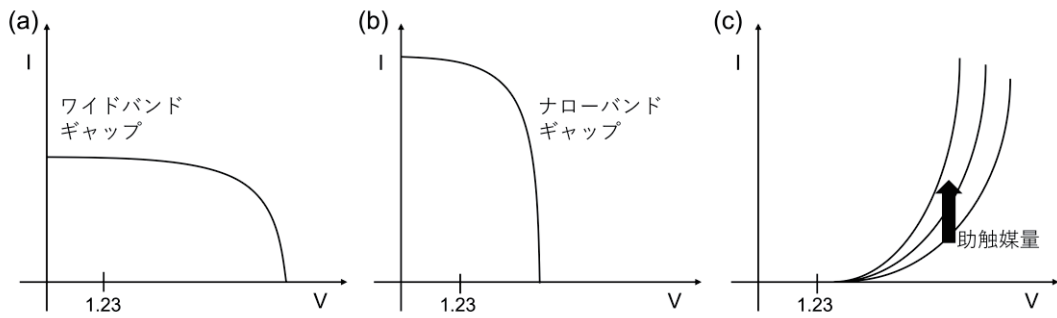


Fig. 1-28 (a),(b)「半導体内部の物理過程」を太陽電池としてみなした場合のワイドバンドギャップ半導体とナローバンドギャップ半導体の得られる性能の模式図。(c)「光触媒表面での化学過程」を電極触媒としてみなした場合の性能の模式図。

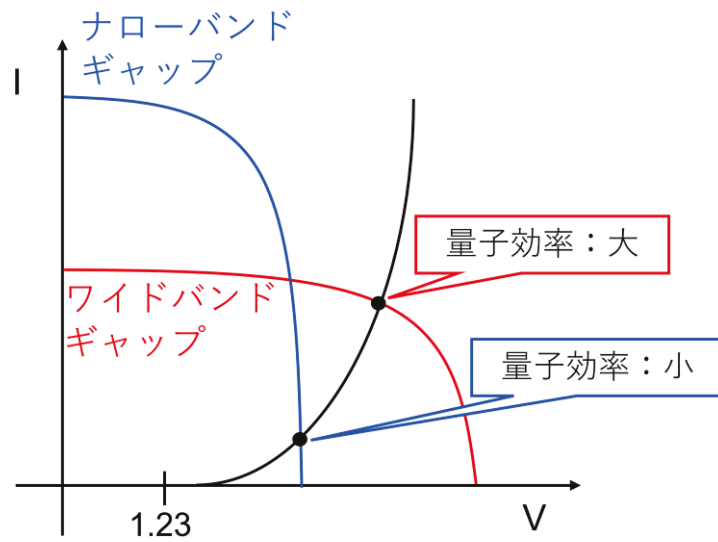


Fig. 1-29 ワイドバンドギャップ半導体とナローバンドギャップ半導体での量子効率の違い

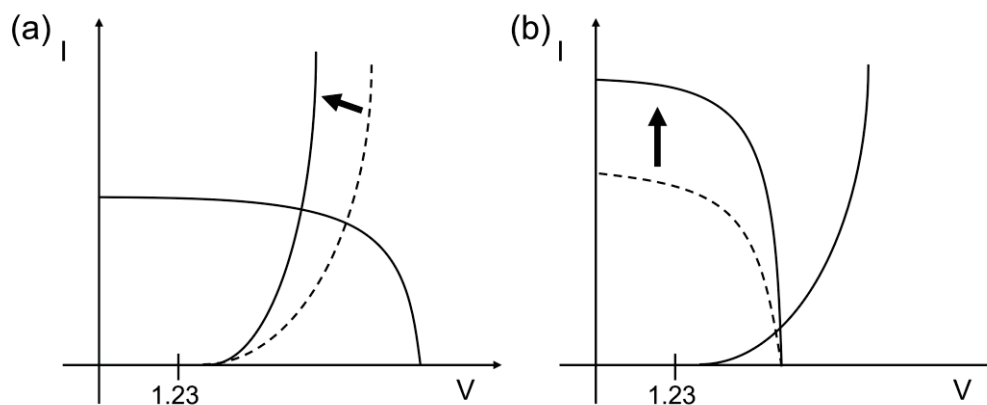


Fig. 1-30 (a)量子効率が高いとき、表面反応の効率の違いによる量子効率の変化、
(b)量子効率が低いとき、半導体側の特性の違いによる量子効率の変化

第2、4章では光カソード、光アノードでの「光触媒表面での化学過程」の改善に着目した。高効率な水分解反応において、助触媒の担持は必須である(1-7節参照)。酸素生成・水素生成反応において、過電圧の低い助触媒が望ましく、表面反応の観点からみれば助触媒の担持量が多い方が好ましいといえる。つまり、光触媒反応において助触媒の種類と担持量の最適化が重要である(Fig. 1-31a)。助触媒の種類の変化による“過電圧の低減は” Fig. 1-31aの青線、助触媒の担持量増大による(見かけの)電流値増大はFig. 1-31aの赤線のように模式的に示すことができる。しかし、助触媒の担持量が多すぎると半導体側の光吸収が阻害され、活性が低下する。Fig. 1-31bに示すように、助触媒量を増加させて「表面の電極触媒側」の電流値を向上できても、助触媒量増加に伴う光の遮蔽で「半導体側の電流-電圧特性」が低下するため、全体の活性は低下する。そのため、助触媒の担持量を最適化した場合でも、光触媒・光電気化学反応の「表面反応のキネティクス」の観点で本当に最適であるかは不明である。光の遮蔽を最小限にして助触媒担持量を増加させることができれば、更なる活性向上を見込める可能性がある。

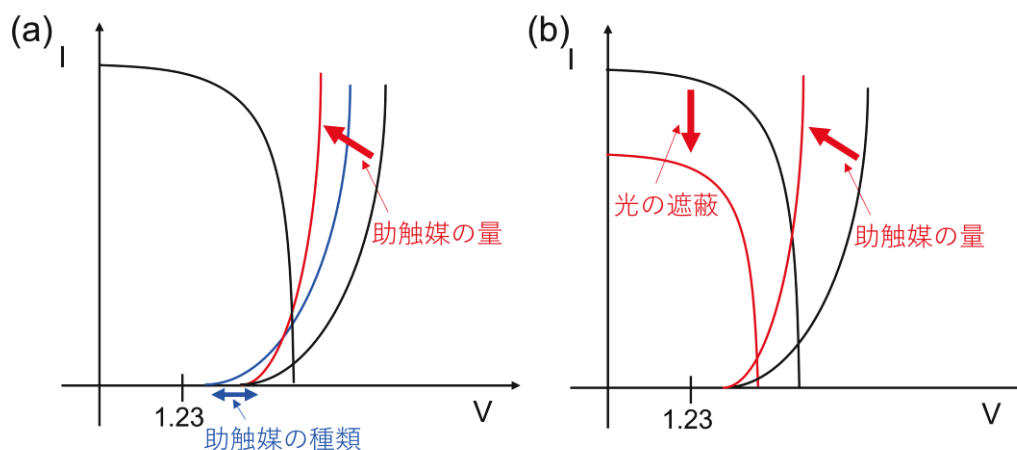


Fig. 1-31 (a)光触媒に担持する助触媒の種類と担持量の違いによる反応速度の変化、(b)助触媒担持量増加による表面反応促進と光の遮蔽による半導体特性の低下

本博士論文では、半導体の光吸収を遮蔽せずに助触媒の担持量を増やし、助触媒の幾何面積当たりの反応速度を向上させるアプローチを検討した(Fig. 1-32)。つまりこれは、光電気化学反応の「表面反応のキネティクス」の最適化といえる。検討内容としては、可視域で透明・導電性・高比表面積の特性を有する TiO_2 ナノ粒子を、光カソード・光アノード上に修飾し、可視域の光吸収を阻害せずに助触媒担持量の増加を試みた。本博士論文では、モデル材料として、光カソードに $\text{ZnSe}:\text{CIGS}$ 、光アノードに BaTaO_2N (BTON)を用いた。光吸収層としては、可視～近赤外域で比較的高い性能を示す材料であれば、他の半導体材料でも適応可能である。また、担体として TiO_2 ナノ粒子を用いているが、可視域で透明な電子伝導性の担体であれば、他の材料でも同様のコンセプトが達成可能であると考えられる(例えば、ITOなど)。よって、本博士論文のコンセプトは、材料を選ばず適応可能であるといえる。第2章では $\text{ZnSe}:\text{CIGS}$ への Pt/TiO_2 修飾、第3章ではBTONへの CoPi/TiO_2 修飾によって、犠牲試薬存在下で得られる光電流値と同じだけの光電流値を得ることができた。すなわち、 TiO_2 ナノ粒子の修飾による助触媒担持量増加によって、 $\text{ZnSe}:\text{CIGS}$ とBTONで得られる最大の光電流値が得られることがわかった。第2、4章では、光カソード・光アノードへの TiO_2 ナノ粒子修飾といったシンプルなアプローチによって、表面反応を最大限向上させることに成功した。半導体材料の水分解反応で更なる活性向上を志向した場合、「半導体内部の物理過程」の改善に着目したアプローチが必要になると考えられる。

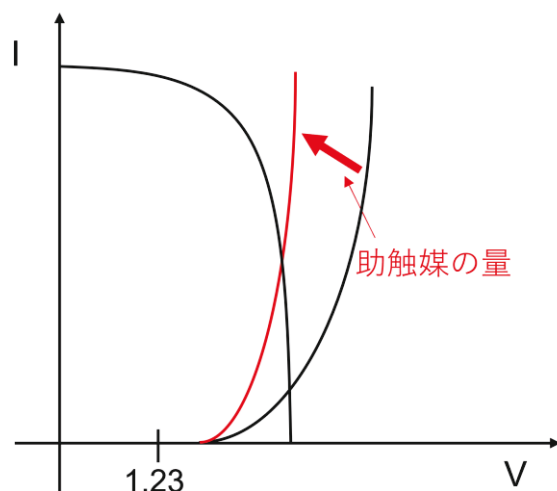


Fig. 1-32 半導体側での光吸収を阻害せずに、助触媒担持量を増加させることによる「表面反応のキネティクス」の改善

第3章では、ZnSe:CIGS粉末をモデル材料として用い、粒径制御によって半導体特性の改善を試みた。ZnSe:CIGS粉末の粒径の大小によって、半導体内部の特性(PV特性)が異なる可能性がある(Fig. 1-33)。本博士論文では、半導体粉末の「粒径」というパラメーターに着目し、半導体特性の改善を試みた。半導体特性に優れる粒径のZnSe:CIGS粉末のみで光カソードを作製することができれば、活性改善の見込みがあると考えられる。また、粒径が活性に影響を及ぼす要因について、各種電気化学的な測定を用いて詳細に解析を行った。第3章では、合成したZnSe:CIGS粉末の分級処理を施すことで、3種類の粒径から成る粒子(Large、Middle、Small)を得ることができた。ICP-OES測定や電気化学インピーダンス測定などから、MiddleとSmallはほぼ仕込み通りの比率でZnSe:CIGSが合成できており、半導体特性(キャリア密度・バルクの抵抗値)に優れることがわかった。しかし、Largeにおいては、元素の比率がずれており、半導体特性が低いことがわかった(Fig. 1-34)。一方で、活性点の比表面積は、Large、Middleから成る粉末光カソードで大きく、Smallから成る粉末光カソードでは小さかった。「光触媒表面での化学過程」の観点からみると、表面反応のキネティクスはSmallよりもLarge、Middleの方が大きい(Fig. 1-34)。よって、光触媒全体での性能は、Middle、Small、Largeの順に大きい値を示す結果となった。以上の結果から、合成したZnSe:CIGS粉末の粒径を制御するといった簡便なアプローチによって、半導体特性の改善が可能であり、活性向上に寄与することが分かった。

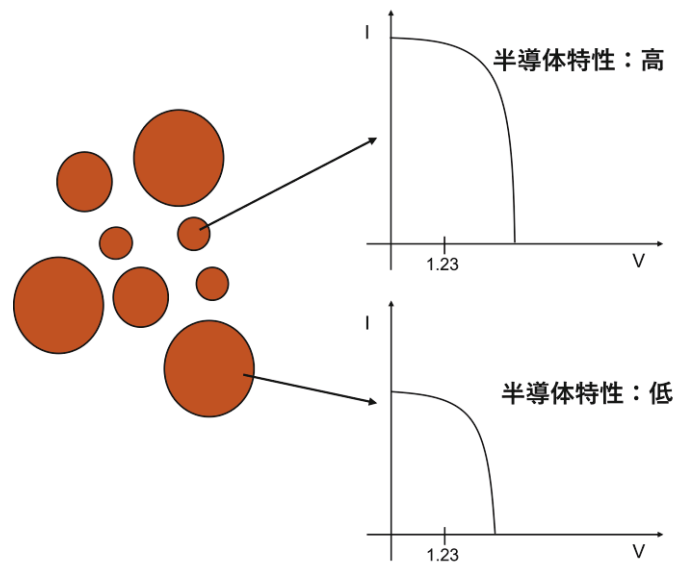


Fig. 1-33 半導体粉末の粒径の違いによる半導体特性の違い

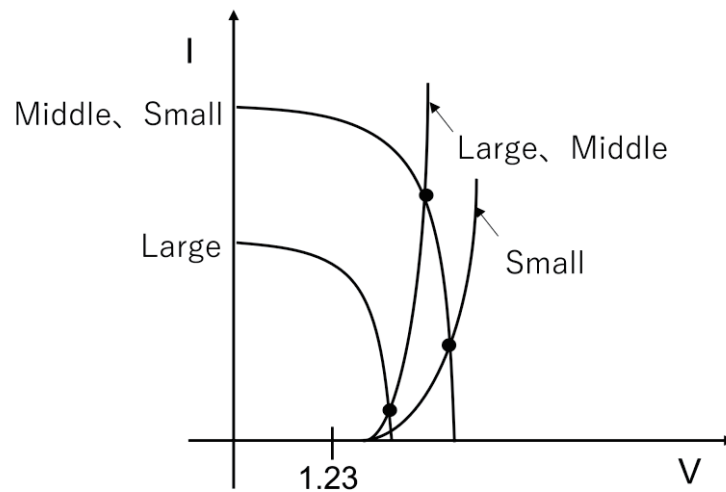


Fig. 1-34 分級後の ZnSe:CIGS 粉末(Large、Middle、Small)の半導体特性と表面反応のキネティクスの違いによる性能の差

本博士論文では、粉末光カソード、粉末光アノードの活性向上に向けた材料開発および材料設計について報告する。可視～長波長光まで吸収可能な光触媒のモデル材料として、粉末光カソード材料にはZnSe:CIGS粉末、粉末光アノード材料にはBTON粉末を用いた。ZnSe:CIGSは900 nm付近の長波長光まで利用可能であり、薄膜形成したZnSe:CIGS

は優れた光電流値とオンセット電位を示す⁽⁶⁰⁾。粉末から成る ZnSe:CIGS も比較的高い PEC 活性を示すことが報告されている⁽⁶¹⁾。BTON は 600 nm 付近の比較的長波長光まで利用可能であり、酸窒化物で比較的安定な光アノード材料である。

第2章では ZnSe:CIGS 粉末光カソードの表面修飾による活性向上について述べた。第3章では ZnSe:CIGS 粉末光カソードの粒径制御による活性向上について述べた。第4章では BTON の表面修飾による活性向上について述べた。第5章では本研究の結論と今後の展望について述べた。各章の詳細について以降で述べる。

1-14-2 第2章の研究概要

光触媒を用いた水の分解反応において、光触媒への助触媒の担持は必須である。しかし、1-6章に述べたように、助触媒の担持量が多すぎると光触媒の光吸収を阻害してしまい活性低下の要因になるため、助触媒の担持量(活性点数)には限界がある。光の遮蔽を軽減し、助触媒の担持量を増やすことができれば、より活性を向上させることができる可能性がある。第2章では、ZnSe:CIGS 粉末光カソード上に可視域で透明かつ高比表面積な TiO₂ ナノ粒子を助触媒(Pt)の担体として修飾することで、ZnSe:CIGS の光吸収を阻害せずに光カソード上への助触媒担持量の増加を試みた。粉末光カソード上への Pt 担持した TiO₂ ナノ粒子(Pt/TiO₂)の修飾によって、粉末光カソードの PEC 特性が向上した。Pt の有効比表面積(ECSA)を評価したところ、Pt/TiO₂ 表面修飾によって活性点としての Pt 担持量が増加していることが明らかになった。これにより、活性点当たりの電流密度は減少した。PEC 反応中の光カソードの電位は、TiO₂ 未修飾の場合は 13 mV_{RHE} であったのに対し、TiO₂ 修飾した場合は 38~46 mV_{RHE} に位置すると推測された。加えて、TiO₂ は深い価電子帯位置を有するため、電極-電解液界面への正孔の移動を抑制する効果がある。また、光カソードの濡れ性の向上にも寄与する。電極表面の濡れ性が悪いと、生成した水素の気泡の脱離に好ましくなく、反応物の輸送が悪くなると考えられる。可視域で透明かつ導電担体としての TiO₂ は、上記のような多機能性を有しており、光カソードの光電流値と安定性を向上させた。

1-14-3 第3章の研究概要

ZnSe:CIGS粉末は、800-850 nmまでの光に応答可能な光カソード材料であり、太陽光を用いた光電気化学(PEC)的な水素生成システムの構築に有望な光触媒粉末である。しかし、従来の手法で合成されたZnSe:CIGS粉末はサブミクロン～数十ミクロンまでの広いサイズ分布を有しており、光触媒能に優れない粒径の粉末が混在している可能性があった。本研究では、表面修飾や合成条件ではなく、ZnSe:CIGS粉末の粒径制御によるPEC活性への影響について評価した。ZnSe:CIGS粉末はフラックス法によって合成し、分級処理を施すことで14.2 μm (large)、4.46 μm (middle)、1.09 μm (small)の3種類の粒径から成る粉末を得た。各粒径から成る粉末光カソードを作製し、PEC活性の評価を行った。middleサイズのZnSe:CIGS粉末から成る粉末光カソードは分級前よりもPEC活性が向上していた。一方で、small、largeサイズのZnSe:CIGS粉末から成る粉末光カソードは分級前よりもPEC活性が低下していた。粒径の違いがPEC活性に及ぼす影響について各種電気化学測定を用いて詳細に評価した。ストリップングボルタンメトリーから、粉末光カソード上の粒径が大きくなるにつれて電極の比表面積が大きくなることが示された。これに伴い、粉末光カソード上の活性点(Pt)の数も増加していることが分かった。電気化学インピーダンス(EIS)測定より、middleとsmallのキャリア密度およびフラットバンドポテンシャルは同程度だったのに対し、largeはキャリア密度が低く、フラットバンドポテンシャルがネガティブシフトしていることが分かった。また、粉末光カソードの粒径が増加するにつれてバルク粒子の抵抗値が増加しており、粒径の大きさが裏面金属への多数キャリアの移動に影響を与えていることが分かった。これらの結果から、粒径制御したZnSe:CIGS粉末光カソードのPEC活性は、電極の比表面積、キャリア密度、バルクの抵抗値のトレードオフによって決まることが明らかになった。

1-14-4 第4章の研究概要

水の酸化による酸素生成反応(OER)は、複雑な4電子反応を要する。そのため、効率的な光電気化学(PEC)的水の酸化反応を達成するためには、できる限り助触媒の担持量を増やしOERの過電圧を低減することが重要であると考えられる。ただし、光電極への表面修飾は、半導体材料の光吸収によるバンドギャップ励起を妨げないようにデザインする必要がある。本研究では、酸素生成用助触媒としてリン酸コバルト(CoPi)を担持したCoPi/TiO₂ナノ粒子をBTON粉末光アノード上に修飾することで、BTON粉末光アノード

のOER活性が向上することを見出した。TiO₂ナノ粒子は高比表面なCoPiの担体として機能し、可視光で透明かつ導電性を有する。電気化学測定により、CoPi/TiO₂修飾したBTON粉末光アノードにおいて反応のキネティクスが向上していることが明らかとなった。CoPi担持量はTiO₂修飾することで7.45倍向上しており、BTON粉末光アノード表面での活性点の数が増加していることが分かった。

1-14-5 本博士論文全体の概要

半導体材料を用いた光触媒反応および光電気化学反応では、タイムスケールの大きく異なる「半導体内部の物理過程」と「光触媒表面での化学過程」のプロセスが複雑に関与して進行する。高いSTHを得るためには太陽光スペクトルの大部分を占める可視～近赤外光の有効利用が必要であり、ナローギャップな半導体材料の利用が必須である。しかし、バンドギャップの狭窄化は反応の駆動力の低下の要因になる。そのため、今後ナローギャップな半導体材料の活性向上を目指すには「半導体内部の物理過程」と「光触媒表面での化学過程」のプロセスの個別での更なる理解・制御が重要になる。

また、半導体光触媒材料の将来的な大規模展開を志向した場合、粉末材料の利用がデバイス設計に有利である。最近では、水素生成用・酸素生成用の2種類の光触媒粉末を導電層上に集積させた「光触媒シート」が完全に自立した状態でSTH > 1%を達成したことが報告されている⁽⁵⁹⁾。一般的に、粉末材料よりも薄膜形成した光触媒材料の方が優れた特性を示すことが多いが、光触媒シートのような酸化サイトと還元サイトがマイクロスケールで隣接した構造は、薄膜材料では形成が困難である。そのため、粉末から成る半導体材料の更なる特性向上は重要な課題である。

本博士論文では、半導体光触媒粉末の「半導体内部の物理過程」と「光触媒表面での化学過程」のプロセスに個別に着目し、各プロセスの効率を最大化することで半導体光触媒粉末の活性向上を試みた。第2、4章では「光触媒表面での化学過程」、第3章では「半導体内部の物理過程」に着目したアプローチを実施した。また、第2～4章を通して、電気化学的手法により粉末材料のバルク特性と表面特性を切り分けて評価する手法を確立した。

1-15 参考文献

1. a)BP Statistical Review of World Energy 2009. b) BP Statistical Review of World Energy 2020.
2. 経済産業省 資源エネルギー庁 HP
3. 平成 30 年度 エネルギーに関する年次報告
4. N. Roy, N. Suzuki, C. Terashima and A. Fujishima, “Recent improvements in the production of solar fuels: from CO₂ reduction to water splitting and artificial photosynthesis” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **92**, 178–192 (2019).
5. 水素の製造、輸送・貯蔵について 資源エネルギー庁
6. 久富隆史・久保田純・堂免一成「エネルギー変換型光触媒」発行所：共立出版株式会社
7. 由井樹人・石谷 治「有機分子と金属錯体でつくる光捕集システム」*化学*, **69**, 31–35 (2014).
8. 渡辺 正・中林誠一郎「化学者のための基礎講座 11 電子移動の化学—電気化学入門」著発行所：株式会社朝倉書店
9. グローバルノート—国際統計・国別統計専門サイト— (https://www.globalnote.jp/p-data-g/?dno=1130&post_no=4911)
10. E. Kabir, P. Kumar, S. Kumar, A. A. Adelodun and K-H. Kim, “Solar energy: potential and future prospects” *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **82**, 894–900 (2018).
11. N.S. Lewis and D.G. Nocera, “Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization” *PANS.*, **103**, 15729–15735 (2006).
12. M. Zhu, Z. Sun, M. Fujitsuka and T. Majima, “Z-scheme photocatalytic water splitting on a 2D heterostructure of black phosphorus/bismuth vanadate using visible light” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 2160–2164 (2018).
13. W. Wang, X. Xu, W. Zhou and Z. Shao, “Recent progress in metal-organic frameworks for applications in electrocatalytic and photocatalytic water splitting” *Adv., Sci.*, **4**, 1600371 (2017)
14. 井上晴夫(光化学協会編)「夢の新エネルギー「人工光合成」とは何か 世界をリードする日本の科学技術」発行所：株式会社講談社
15. Y. Umena, K. Kawakami, J-R. Shen and N. Kamiya. “Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å” *Nature*, **473**, 55–61 (2011).
16. 由井樹人・高木文彰・足立崇・斎藤弘夢「電荷分離状態の長寿命化と二酸化炭素の光資源化」*ケミカルエンジニアリング* 10 月号 (化学工業社) P.779-783 (2015)
17. 高島 舞・大谷文章「しくみ図解シリーズ 光触媒が一番わかる」株式会社技術評論社
18. N.S. Lewi and G. Crabtree, “Basic research needs for solar energy utilization” Report of the basic energy sciences workshop on solar energy utilization” (2005)
19. 渡辺 正・金村聖志・益田秀樹・渡辺正義「基礎科学コース 電気化学」発行所：丸善出版株式会社
20. 中田時夫「CIGS 太陽電池の基礎技術」発行所：日刊工業新聞社
21. 小林敏志・金子双男・加藤景三「基礎半導体工学」発行所：コロナ社

22. M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori and N. S. Lewis, "Solar water splitting cells" *Chem. Rev.*, **110**, 6446–6473 (2010).
23. A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode" *Nature*, 1972, **238**, 37–38.
24. A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting" **38**, 253–278 (2009).
25. K. Maeda, "Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments" *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.*, **12**, 237–268(2011).
26. S. Lin, H. Huang, T. Ma and Y. Zhang, "Photocatalytic oxygen evolution from water splitting" *Adv. Sci.*, **8**, 2002458 (2021).
27. T. Hisatomi, J. Kubota and K. Domen, "Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting" *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 7520–7535.
28. S. Wang, G. Liu and L. Wang, *Chem. Rev.*, "Crystal facet engineering of photoelectrochemical water splitting" **119**, 5192–5247 (2019).
29. Y. Wang, H. Suzuki, J. Xie, O. Tomita, D. J. Martin, M. Higashi, D. Kong, R. Abe and J. Tang, *Chem. Rev.*, "Mimicking natural photosynthesis: solar to renewable H₂ fuel synthesis by Z-scheme water splitting systems" **118**, 5201–5241 (2018).
30. C. C. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters and T. F. Jaramillo, "Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices" *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 4347–4357 (2015).
31. R. Abe, "Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation" *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.*, **11**, 179–209 (2010).
32. F. E. Osterloh, "Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water" *Chem. Mater.* **20**, 35–54 (2008).
33. J. Nowotny, C.C. Sorrell, T. Bak and L.R. Sheppard, "Solar-hydrogen: unresolved problems in solid-state science" *Sol. Energy*, **78**, 593–602 (2005).
34. National Renewable Energy Laboratory. (<https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>)
35. H. Kato, K. Asakura and A. Kudo, "Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface" *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3082–3089 (2003).
36. K. Watanabe, A. Iwase and A. Kudo, "Solar water splitting over Rh_{0.5}Cr_{1.5}O₃-loaded AgTaO₃ of a valence-band-controlled metal oxide photocatalyst" *Chem. Sci.*, **11**, 2330–2334 (2020).
37. T. H. Chiang, H. Lyu, T. Hisatomi, Y. Goto, T. Takata, M. Katayama, T. Minegishi and K. Domen, "Efficient photocatalytic water splitting using Al-doped SrTiO₃ coloaded with molybdenum oxide and rhodium-chromium oxide" *ACS Catal.*, **8**, 2782–2788 (2018).

38. Y. Ham, T. Hisaromi, Y. Goto, Y. Moriya, Y. Sakata, A. Yamakata, J. Kubota and K. Domen, “Flux-mediated doping of SrTiO₃ photocatalysts for efficient overall water splitting” *J. Mater. Chem. A*, **4**, 3027–3033 (2016).
39. T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabatashi, N. Shibata, V. Nandal, K. Seki, T. Hisatomi and K. Domen, “Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity” *Nature*, **581**, 411–414 (2020).
40. 嶺岸 耕・堂免一成 「非酸化物半導体光電極による水分解水素生成」 日本結晶成長学会誌, **43**, 35-40 (2016).
41. K. Sayama, R. Yoshida, H. Kusama, K. Okabe, Y. Abe and H. Arakawa, “Photocatalytic decomposition of water into H₂ and O₂ by two-step photoexcitation reaction using a WO₃ suspension catalyst and an Fe³⁺/Fe²⁺ redox system” *Chem. Phys. Lett.*, **277**, 387–391 (1997).
42. K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe and H. Arakawa, “A new photocatalytic water splitting system under visible light irradiation mimicking a Z-scheme mechanism in photosynthesis” *J. Photochem. Photobiol. A*, **148**, 71–77 (2002).
43. K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe and H. Arakawa, “Stoichiometric water splitting into H₂ and O₂ using a mixture of two different photocatalysts and an IO₃⁻/I⁻ shuttle redox mediator under visible light irradiation” *Chem. Commun.*, 2416–2417 (2001).
44. J. Seo, H. Nishiyama, T. Yamada and K. Domen, “Visible-light-responsive photoanodes for highly active, stable water oxidation” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 8396–8415 (2018).
45. Q. Wang and K. Domen, “Particulate photocatalysts for light-driven water splitting: mechanisms, challenges, and design strategies” *Chem. Rev.*, **120**, 919–985 (2020).
46. V. Nandal, Y. Pihosh, T. Higashi, T. Minegishi, T. Yamada, K. Seki, M. Sugiyama and K. Domen, “Probing fundamental losses in nanostructured Ta₃N₅ photoanodes: design principles for efficient water oxidation” *Energy Environ. Sci.*, **14**, 4038–4047 (2021).
47. B. A. Pinaud, J. D. Benk, L. C. Seitz, A. J. Forman, Z. Chen, T. G. Deutsch, B. J. James, K. N. Baum, G. N. Baum, S. Ardo, H. Wang, E. Miller and T. F. Jaramillo, “Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production *via* photocatalysis and photoelectrochemistry” *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1983–2002 (2013).
48. R. Sathre, C. D. Scown, W. R. Morrow, J. C. Stevens, I. D. Sharp, J. W. Ager, K. Walczak, F. A. Houle and J. B. Greenblatt, “Life-cycle net energy assessment of large-scale hydrogen production *via* photoelectrochemical water splitting” *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3264–3278 (2014).
49. K. Takanabe, “Photocatalytic water splitting: quantitative approaches toward photocatalyst by design” *ACS Catal.*, **7**, 8006–8022 (2017).
50. T. Hisatomi, K. Takanabe and K. Domen, “Photocatalytic water-splitting reaction from catalytic and kinetic perspectives” *Catal. Lett.*, **145**, 95–108 (2015).
51. S. Nandy, Y. Goto, T. Hisatomi, Y. Moriya, T. Minegishi, M. Katayama and K. Domen,

- “Synthesis and photocatalytic activity of $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ solid solutions for H_2 production under visible light irradiation” *ChemPhotoChem*, **1**, 265–272 (2017).
52. I. Tsuji, H. Kato, H. Kobayashi and A. Kudo, “Photocatalytic H_2 evolution under visible-light irradiation over band-structure-controlled $(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$ solid solution” *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7323–7329 (2005).
 53. I. Tsuji, H. Kato and A. Kudo, “Photocatalytic hydrogen evolution on $\text{ZnS-CuInS}_2\text{-AgInS}_2$ solid solution photocatalysts with wide visible light absorption bands” *Chem. Mater.*, **18**, 1969–1975 (2006).
 54. J. Yang, D. Wang, H. Han and C. Li, “Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis” *Acc. Chem. Res.*, **46**, 1900–1909 (2013).
 55. K. Maeda and K. Domen, “Photocatalytic water splitting: recent progress and future challenges” *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2655–2661 (2010).
 56. L. Li, Z. Deng, L. Yu, Z. Lin, W. Wang and G. Tang, “Amorphous transitional metal borides as substitutes for Pt cocatalysts for photocatalytic water splitting” *Nano Energy*, **27**, 103–113 (2016).
 57. K. Qi, Y. Xie, R. Wang, S. Liu and Z. Zhao, “Electroless planting Ni-P cocatalyst decorated $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with enhanced photocatalytic water splitting for H_2 generation” *Appl. Surf. Sci.*, **466**, 847–853 (2019).
 58. Y. Sasaki, A. Iwase, H. Kato and A. Kudo, “The effect of co-catalyst for Z-scheme photocatalysis systems with an $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ electron mediator on overall water splitting under visible light irradiation” *J. Catal.*, **259**, 133–137 (2008).
 59. Q. Wang, T. Hisatomi, Q. Jia, H. Tokudome, M. Zhong, C. Wang, Z. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, N. Shibata, Y. Li, I. D. Sharp, A. Kudo, T. Yamada and K. Domen, “Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%” *Nat. Mater.*, **15**, 611–615 (2016).
 60. H. Kaneko, T. Minegishi, M. Nakabayashi, N. Shibata and K. Domen, “Enhanced hydrogen evolution under simulated sunlight from neutral electrolytes on $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ photocathodes prepared by a bilayer method” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 15329–15333 (2016).
 61. Y. Kageshima, T. Minegishi, Y. Goto, H. Kaneko and K. Domen, “Particulate photocathode composed of $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ synthesized with Na_2S for enhanced sunlight-driven hydrogen evolution” *Sustainable Energy Fuels*, **2**, 1957–1965 (2018).
 62. Y. F. Tay, H. Kaneko, S. Y. Chiam, S. Lie, Q. Zheng, B. Wu, S. S. Hadke, Z. Su, P. S. Bassi, D. Bishop, T. C. Sum, T. Minegishi, J. Baber, K. Domen and L. H. Wong, “Solution-processed Cd-substituted CZTS photocathode for efficient solar hydrogen evolution from neutral water” *Joule*, **2**, 537–548 (2018).
 63. J. Liu, T. Hisatomi, D. H. K. Murthy, M. Zhong, M. Nakabayashi, T. Higashi, Y. Suzuki, H. Matsuzaki, K. Seki, A. Furube, N. Shibata, M. Katayama, T. Minegishi and K. Domen, “Enhanced

- of charge separation and hydrogen evolution on particulate $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ photocathodes by surface modification” *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 375–379 (2017).
64. S. Wang, T. He, J. H. Yun, M. Xiao, A. Du and L. Wang, “New iron-cobalt oxide catalysts promoting BiVO_4 films for photoelectrochemical water splitting” *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1802685 (2018).
 65. B. Zhang, Y. Xiang, M. Guo, J. Wang, K. Liu, W. Lin and G. Ma, “Fabrication of a facet-oriented BiVO_4 photoanode by particle engineering for promotion of charge separation efficiency” *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 4259–4268 (2021).
 66. J. Seo, M. Nakabayashi, T. Hisatomi, N. Shibata, T. Minegishi and K. Domen, “Solar-driven water splitting over a BaTaO_2N photoanode enhanced by annealing in argon” *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 5777–5784 (2019).
 67. N. K. Veldurthi, N. K. Eswar, S. A. Singh and G. Madras, “Cocatalyst free Z-schematic enhanced H_2 evolution over $\text{LaVO}_4/\text{BiVO}_4$ composite photocatalyst using Ag as an electron mediator” *Appl. Catal. B*, **220**, 512–523 (2018).
 68. W. J. Lee, H. J. Yu, J. H. Wi, D. H. Cho, W. S. Han, J. Yoo, Y. Yi, J. H. Song and Y. D. Chung, “Behavior of photocarriers in the light-induced metastable state in the *p-n* heterojunction of a $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cell with CBD-ZnS buffer layer” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 22151–22158 (2016).
 69. T. Lopes, L. Andrade, F. L. Formal, M. Gratzel, K. Sivula and A. Mendes, “Hematite photoelectrodes for water splitting: evolution of the role of film thickness by impedance spectroscopy” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 16515–16523 (2014).
 70. K. J. Kumar, N. R. C. Raju and A. Subrahmanyam, “Thickness dependent physical and photocatalytic properties of ITO thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering” *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 3075–3080 (2011).
 71. X. Shi, X. Chen, X. Chen, S. Zhou, S. Lou, Y. Wang and L. Yuan, “PVP assisted hydrothermal synthesis of BiOBr hierarchical nanostructures and high photocatalytic capacity” *Chem. Eng. J.*, **222**, 120–127 (2013).
 72. Y. Li, T. Takata, D. Cha, K. Takanabe, T. Minegishi, J. Kubota and K. Domen, “Vertically aligned Ta_3N_5 nanorod arrays for solar-driven photoelectrochemical water splitting” *Adv. Mater.*, **25**, 125–131 (2013).
 73. D. Chandra, K. Saito, T. Yui and M. Yagi, “Crystallization of tungsten trioxide having small mesopores: highly photoanode for visible-light-driven water oxidation” *Angew. Chem.*, **125**, 12838–12841 (2013).
 74. K. Hojo, S. Nishioka, Y. Mitsuishi, Y. Kamakura, T. Oshima, K. Sayama, T. E. Mallouk and K. Maeda, “An improved Z-scheme for overall water splitting using dye-sensitized calcium niobate nanosheets synthesized by a flux method” *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 10145–10152 (2021).

75. K. Maeda, K. Teramura, H. Masuda, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue and K. Domen, "Efficient overall water splitting under visible-light irradiation on $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ dispersed with Rh-Cr mixed-oxide nanoparticles: effect of reaction conditions on photocatalytic activity" *J. Phys. Chem. B*, **110**, 13107–13112 (2006).
76. K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue and K. Domen, "Noble-metal/ Cr_2O_3 core/shell nanoparticles as a cocatalyst for photocatalytic overall water splitting" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7806–7809 (2006).
77. R. Abe, M. Higashi and K. Domen, "Facile fabrication of an efficient oxynitride TaON photoanode for overall water splitting into H_2 and O_2 under visible light irradiation" *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11828–11829 (2010).
78. A. Iwase, H. Kato and A. Kudo, "A novel photodeposition method in the presence of nitrate ions for loading of an iridium oxide cocatalyst for water splitting" *Chem. Lett.*, **34**, 946–947 (2005).
79. M. Hara, C. C. Waraksa, J. T. Lean, B. A. Lewis and T. E. Mallouk, "Photocatalytic water oxidation in a buffered tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium complex-colloidal IrO_2 system" *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5275–5280 (2000).
80. A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi and K. Domen, "Oxysulfide $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ as a stable photocatalyst for water oxidation and reduction under visible light irradiation ($\lambda \leq 650 \text{ nm}$)" *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13547–13553 (2002).
81. K. Maeda, X. Wang, Y. Nishihara, D. Lu, M. Antonietti and K. Domen, "Photocatalytic activities of graphitic carbon nitride powder for water reduction and oxidation under visible light" *J. Phys. Chem. C*, **113**, 4940–4947 (2009).
82. H. Kadowaki, N. Saito, H. Nishiyama, H. Kobayashi, Y. Shimodaira and Y. Inoue, "Overall splitting of water by RuO_2 -loaded PbWO_4 photocatalyst with $d^{10}s^2-d^0$ configuration" *J. Phys. Chem. C*, **111**, 439–444 (2007).
83. Y. Inoue, "Photocatalytic water splitting by RuO_2 -loaded metal oxides and nitrides with d^0 - and d^{10} -related electronic configurations" *Energy Environ. Sci.*, **2**, 364–386 (2009).
84. R. Li, Z. Chen, W. Zhao, F. Zhang, K. Maeda, B. Huang, S. Shwn, K. Domen and C. Li, "Sulfurization-assisted cobalt deposition on $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ photocatalyst for water oxidation under visible light irradiation" *J. Phys. Chem. C*, **117**, 376–382 (2013).
85. M. W. Kanan and D. G. Nocera, "In situ formation of an oxygen-evolution catalyst in neutral water containing phosphate and Co^{2+} " *Science*, **321**, 1072–1075 (2008).
86. M. W. Kanan, J. Yano, Y. Surendranath, M. Dincă, V. K. Yachandra and D. G. Nocera, "Structure and valency of a cobalt-phosphate water oxidation catalyst determined by in situ X-ray spectroscopy" *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13692–13701 (2010).
87. D. Wang, R. Li, J. Zhu, J. Shi, J. Han, X. Zong and C. Li, "Photocatalytic water oxidation on BiVO_4 with the electrocatalyst as an oxidation cocatalyst: essential relations between

- electrocatalyst and photocatalyst” *J. Phys. Chem. C*, **116**, 5082–5089 (2012).
88. X. Li, M. Jia, Y. Lu, N. Li, Y. Z. Zheng, X. Tao and M. Huang, “Co(OH)₂/BiVO₄ photoanode in tandem with a carbon-based perovskite solar cell for solar-driven overall water splitting” *Electrochimica Acta*, **330** 135183 (2020).
 89. M. Liao, J. Feng, W. Luo, Z. Wang, J. Zhang, Z. Li, T. Yu and Z. Zou, “Co₃O₄ nanoparticles as robust water oxidation catalysts towards remarkably enhanced photostability of Ta₃N₅ photoanode” *Adv. Funct. Mater.* **22**, 3066–3074 (2012).
 90. M. Higashi, K. Domen and R. Abe, “Highly stable water splitting on oxynitride TaON photoanode system under visible light irradiation” *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 6968–6971 (2012).
 91. K. Kamata, K. Maeda, D. Lu, Y. Kato and K. Domen, “Synthesis and photocatalytic activity of gallium-zinc-indium mixed oxynitride for hydrogen and oxygen evolution under visible light” *Chem. Phys. Lett.*, **470**, 90–94 (2009).
 92. F. Zhang, A. Yamakata, K. Maeda, Y. Moriya, T. Takata, J. Kubota, K. Teshima, S. Oishi and K. Domen, “Cobalt-modified porous single-crystalline LaTiO₂N for highly efficient water oxidation under visible light” *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 8348–8351 (2012).
 93. Y. Goto, T. Hisatomi, Q. Wang, T. Higashi, K. Ishikiriyama, T. Maeda, Y. Sakata, S. Okunaka, H. Tokudome, M. Katayama, S. Akiyama, H. Nishiyama, Y. Inoue, T. Takewaki, T. Setoyama, T. Minegishi, T. Takata, T. Yamada and K. Domen, “A particulate photocatalyst water-splitting panel for large-scale solar hydrogen generation” *Joule*, **2**, 509–520 (2018).
 94. K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi and K. Domen, “GaN:ZnO solid solution as a photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting” *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8286–8287 (2005).
 95. K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue and K. Domen, “Photocatalyst releasing hydrogen from water” *Nature*, **440**, 295 (2006).
 96. T. Hisatomi, K. Maeda, K. Takanabe, J. Kubota and K. Domen, “Aspects of the water splitting mechanism on (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) photocatalyst modified with Rh_{2-y}Cr_yO₃ cocatalyst” *J. Phys. Chem. C*, **113**, 21458–21466 (2009).
 97. S. H. Wei, and A. Zunger, “Role of metal *d* states in II-VI semiconductors” *Phys. Rev. B*, **37**, 8958–8981 (1988).
 98. K. Maeda, A. Xiong, T. Yoshinaga, T. Ikeda, N. Sakamoto, T. Hisatomi, M. Takashima, D. Lu, M. Kanehara, T. Seroyama, T. Teranishi and K. Domen, “Photocatalytic overall water splitting promoted by two different cocatalysts for hydrogen and oxygen evolution under visible light” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4096–4099 (2010).
 99. T. Ohno, L. Bai, T. Hisatomi, K. Maeda and K. Domen, “Photocatalytic water splitting using modified GaN:ZnO solid solution under visible light: long-time operation and regeneration of activity” *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 8254–8259 (2012).

100. G. Hitoki, A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara and K. Domen, "Ta₃N₅ as a novel visible light-driven photocatalyst ($\lambda < 600$ nm)" *Chem. Lett.*, **31**, 736–737 (2002).
101. S. Chen, S. Shen, G. Liu, Y. Qi, F. Zhang and C. Li, "Interface engineering of a CoO_x/Ta₃N₅ photocatalyst for unprecedented water oxidation performance under visible-light-irradiation" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 3047–3051 (2015).
102. S. S. K. Ma, T. Hisatomi, K. Maeda, Y. Moriya and K. Domen, "Enhanced water oxidation on Ta₃N₅ photocatalysts by modification with alkaline salts" *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19993–19996 (2012).
103. A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara and K. Domen, "Electrochemical behavior of thin Ta₃N₅ semiconductor film" *J. Phys. Chem. B*, **108**, 11049–11053 (2004).
104. M. Li, W. Luo, D. Cao, X. Zhao, Z. Li, T. Yu and Z. Zou, "A Co-catalyst-loaded Ta₃N₅ photoanode with a high solar photocurrent for water splitting upon facile removal of the surface" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 11016–11020 (2013).
105. Y. Li, Li Zhang, A. Torres-Pardo, J. M. González-Calbet, Y. Ma, P. Oleynikov, O. Terasaki, S. Asahina, M. Shima, D. Cha, L. Zhao, K. Takanabe, J. Kubota and K. Domen, "Cobalt phosphate-modified barium-doped tantalum nitride nanorod photoanode with 1.5% solar energy conversion efficiency" *Nat. commun.*, **4**, 2566 (2013).
106. Y. Li, T. Takata, D. Cha, K. Takanabe, T. Minegishi, J. Kubota and K. Domen, "Vertically aligned Ta₃N₅ nanorod arrays solar-driven photoelectrochemical water splitting" *Adv. Mater.*, **25**, 125–131 (2013).
107. M. Zhong, T. Hisatomi, Y. Sasaki, S. Suzuki, K. Teshima, M. Nakabayashi, N. Shibata, H. Nishiyama, M. Katayama, T. Yamada and K. Domen, "Highly active GaN-stabilized Ta₃N₅ thin-film photoanode for solar water oxidation" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 4739–4743 (2017).
108. Z. Wang, Y. Inoue, T. Hisatomi, R. Ishikawa, Q. Wang, T. Takata, S. Chen, N. Shibata, Y. Ikuhara and K. Domen, "Overall water splitting by Ta₃N₅ nanorod single crystals grown on the edges of KTaO₃ particles" *Nat. catal.*, **1**, 756–763 (2018).
109. Q. Wang, M. Nakabayashi, T. Hisatomi, S. Sun, S. Akiyama, Z. Wang, Z. Pan, X. Xiao, T. Watanabe, T. Yamada, N. Shibata, T. Takata and K. Domen, "Oxysulfide photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting" *Nat. Mater.*, **18**, 827–832 (2019).
110. C. Pan, T. Tanaka, M. Nakabayashi, T. Matsumoto, N. Shibata, Y. Ikuhara and K. Domen, "A complex perovskite-type oxynitride: the first photocatalyst for water splitting operable at up to 600 nm" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 2955–2959 (2015).
111. Y. Wang, Y. Kang, H. Zhu, G. Liu, J. T. S. Irvine and X. Xu, "Perovskite oxynitride solid solutions of LaTaON₂-CaTaO₂N with greatly enhanced photogenerated charge separation for solar-driven water splitting" *Adv. Sci.* **8**, 2003343 (2021).
112. G. Zhang, Z. A. Lan, L. Lin, S. Lin and X. Wang, "Overall water splitting by Pt/g-C₃N₄

- photocatalysts without using sacrificial agents” *Chem. Sci.*, **7**, 3062–3066 (2016).
113. B. J. Ng, L. K. Putri, X. Y. Kong, Y. W. Teh, P. Pasbakhsh and S. P. Chai, “Z-scheme photocatalytic systems for solar water splitting” *Adv. Sci.*, **7**, 1903171 (2020).
114. K. Maeda, M. Higashi, D. Lu, R. Abe and K. Domen, “Efficient nonsacrificial water splitting through two-step photoexcitation by visible light using a modified oxynitride as a hydrogen evolution photocatalyst” *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 5858–5868 (2010).
115. S. Chen, Y. Qi, T. Hisatomi, Q. Ding, T. Asai, Z. Li, S. S. K. Ma, F. Zhang, K. Domen and C. Li, “Efficient visible-light-driven Z-scheme overall water splitting using a $\text{MgTa}_2\text{O}_{6-x}\text{N}_y/\text{TaON}$ heterostructure photocatalyst for H_2 evolution” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 8498–8501 (2015).
116. Z. Wang, Y. Luo, T. Hisatomi, J. J. M. Vequizo, S. Suzuki, S. Chen, M. Nakabayashi, L. Lin, Z. Pan, N. Kariya, A. Yamakata, N. Shibata, T. Takata, K. Teshima and K. Domen, “Sequential cocatalyst decoration on BaTaO_2N towards highly-active Z-scheme water splitting” *Nat. Commun.*, **12**, 1005 (2021).
117. H. Kato, Y. Sasaki, N. Shirakura and A. Kudo, “Synthesis of highly active rhodium-doped SrTiO_3 powders in Z-scheme systems for visible-light-driven photocatalytic overall water splitting” *J. Mater. Chem. A*, **1**, 12327–12333 (2013).
118. K. Ogawa, A. Nakada, H. Suzuki, O. Tomita, M. Higashi, A. Saeki, H. Kageyama and R. Abe, “Flux synthesis of layered oxyhalide $\text{Bi}_4\text{Nb}_6\text{O}_8\text{Cl}$ photocatalyst for efficient Z-scheme water splitting under visible light” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 5642–5650 (2019).
119. Y. Sasaki, H. Kato and A. Kudo, “[$\text{Co}(\text{bpy})_3$] $^{3+/2+}$ and [$\text{Co}(\text{phen})_3$] $^{3+/2+}$ electron mediators for overall water splitting under sunlight irradiation using Z-Scheme photocatalyst system” *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5441–5449 (2013).
120. H. Kumagai, R. Aoyagi, K. Kato, A. Yamakata, M. Kakihara and H. Kato, “Utilization of perovskite-type oxynitride $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2\text{N}$ as an O_2 -evolving photocatalyst in Z-scheme water splitting” *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 2056–2060 (2021).
121. Y. Qi, Y. Zhao, Y. Gao, D. Li, Z. Li, F. Zhang and C. Li, “Redox-based visible-light-driven Z-scheme overall water splitting with apparent quantum efficiency exceeding 10%” *Joule*, **2**, 2393–2402 (2018).
122. Y. Miseki, S. Fujiyoshi, T. Gunji and K. Sayama, “Photocatalytic Z-scheme water splitting for independent H_2/O_2 producing via a stepwise operation employing a vanadate redox mediator under visible light” *J. Phys. Chem. C*, **121**, 9691–9697 (2017).
123. A. Iwase, Y. H. Ng, Y. Ishiguro, A. Kudo and R. Amal, “Reduced graphene oxide as a solid-state electron mediator in Z-scheme photocatalytic water splitting under visible light” *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11054–11057 (2011).
124. S. Yoshino, A. Iwase, Y. H. Ng, R. Amal and A. Kudo, “Z-scheme solar water splitting using fine particles of H_2 -evolving $(\text{CuGa})_{0.5}\text{ZnS}_2$ photocatalyst prepared by a flux method with

- chloride salts" *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 5684–5692 (2020).
125. M. Zhao, T. Chen, B. He, X. Hu, J. Huang, P. Yi, Y. Wang, Y. Chen, Z. Li, X. Liu, "Photothermal effect-enhanced photoelectrochemical water splitting of a BiVO₄ photoanode modified with dual-functional polyaniline" *J. Mater. Chem. A*, **8**, 15976–15983 (2020).
126. T. W. Kim and K. S. Choi, "Nanoporous BiVO₄ photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting" *Science*, **343**, 990–994 (2014).
127. M. Higashi, K. Domen and R. Abe, "Fabrication of an efficient BaTaO₂N photoanode harvesting a wide range of visible light for water splitting" *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10238–10241 (2013).
128. M. Liao, J. Feng, W. Luo, Z. Wang, J. Zhang, Z. Li, T. Yu and Z. Zou, "Co₃O₄ nanoparticles as robust water oxidation catalysts towards remarkably enhanced photostability of a Ta₃N₅ photoanode" *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 3066–3074 (2012).
129. H. Hajibabaei, O. Zandi and T. W. Hamann, "Tantalum nitride films integrated with transparent conductive oxide substrates via atomic layer deposition for photoelectrochemical water splitting" *Chem. Sci.*, **7**, 6760–6767 (2016).
130. L. Pan, Y. Liu, L. Yao, D. Ren, K. Sivula, M. Grätzel and A. Hagfeldt, "Cu₂O photocathodes with band-tail states assisted hole transport for standalone solar water splitting" *Nat. Commun.*, **11**, 318 (2020).
131. H. Kumagai, T. Minegishi, N. Sato, T. Yamada, J. Kubota and K. Domen, "Efficient solar hydrogen production from neutral electrolytes using surface-modified Cu(In, Ga)Se₂ photoanodes" *J. Mater. Chem. A*, **3**, 8300–8307 (2015).
132. M. G. Mali, H. Yoon, B. N. Joshi, H. Park, S. S. A. Detab, D. C. Lim, S. Ahn, C. Nervi and S. S. Yoon, "Enhanced photoelectrochemical solar water splitting using a platinum-decorated CIGS/CdS/ZnO photoanode" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 21619–21625 (2015).
133. H. Kumagai, T. Minegishi, Y. Moriya, J. Kubota and K. Domen, "Photoelectrochemical hydrogen evolution from water using copper gallium selenide electrodes prepared by a particle transfer method" *J. Phys. Chem. C*, **118**, 16386–16392 (2014).
134. S. Ikeda, T. Nakamura, S. M. Lee, T. Yagi, T. Harada, T. Minegishi and M. Matsumura, "Photoreduction of water by using modified CuInS₂ electrodes" *ChemSusChem*, **4**, 262–268 (2011).
135. Z. Liu, X. Lu and D. Chen, "Photoelectrochemical water splitting of CuInS₂ photocathode collaborative modified with separated catalysts based on efficient photogenerated electron-hole separation" *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **6**, 10289–10294 (2018).
136. J. Zhao, T. Minegishi, L. Zhang, M. Zhong, Gunawan, M. Nakabayashi, G. Ma, T. Hisatomi, M. Katayama, S. Ikeda, N. Shibata, T. Yamada and K. Dimen, "Enhancement of solar hydrogen evolution from water by surface modification with CdS and TiO₂ on porous CuInS₂ photocathodes

- prepared by an electrodeposition-sulfurization method” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 11808–11812 (2014).
137. H. Kaneko, T. Minegishi, M. Nakabayashi, N. Shibata, Y. Kuang, T. Yamada and K. Domen, “A novel photocathode material for sunlight-driven overall water splitting: solid solution of ZnSe and Cu(In,Ga)Se₂” *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 4570–4577 (2016).
 138. K. Wang, D. Huang, L. Yu, H. Gu, S. Ikeda and F. Jiang, “Environmentally friendly Cu₂ZnSnS₄-based photocathode modified with a ZnS protection layer for efficient solar water splitting” *J. Colloid Interface Sci.*, **536**, 9–16 (2019).
 139. Y. Kageshima, S. Siga, T. Ode, F. Takagi, H. Shiiba, M. T. Htay, Y. Hashimoto, K. Teshima, K. Domen and H. Nishikiori, “Photocatalytic and photoelectrochemical hydrogen evolution from water over Cu₂Sn_xGe_{1-x}S₃ particles” *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 5698–5708 (2021).
 140. F. Jiang, Gunawan, T. Harada, Y. Kuang, T. Minegishi, K. Domen and S. Ikeda, “Pt/In₂S₃/CdS/Cu₂ZnSnS₄ thin film as an efficient and stable photocathode for water reduction under sunlight radiation” *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 13691–13697 (2015).
 141. J. H. Kim, H. Kaneko, T. Minegishi, J. Kubota, K. Domen and J. S. Lee, “Overall photoelectrochemical water splitting using tandem cell under simulated sunlight” *ChemSusChem*, **9**, 61–66 (2016).
 142. T. Higashi, Y. Shinohara, A. Ohnishi, J. Liu, K. Ueda, S. Okamura, T. Hisatomi, M. Katayama, H. Nishiyama, T. Yamada, T. Minegishi and K. Domen, “Sunlight-driven overall water splitting by the combination of surface-modified La₅Ti₂Cu_{0.9}Ag_{0.1}S₅O₇ and BaTaO₂N photoelectrodes” *ChemPhotoChem*, **1**, 167–172 (20017).
 143. H. Kaneko, T. Minegishi, H. Kobayashi, Y. Kuang and K. Domen, “Suppression of poisoning of photocathode catalysts in photoelectrochemical cells for highly stable sunlight-driven overall water splitting” *J. Chem. Phys.*, **150**, 041713 (2019).
 144. T. Higashi, H. Nishiyama, Y. Suzuki, Y. Sasaki, T. Hisatomi, M. Katayama, T. Minegishi, K. Seki, T. Yamada and K. Domen, “Transparent Ta₃N₅ photoanodes for efficient oxygen evolution toward the development of tandem cells” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 2300–2304 (2019).
 145. K. H. Ye, H. Li, D. Huang, S. Xiao, W. Qiu, M. Li, Y. Hu, W. Mai, H. Ji and S. Yang, “Enhancing photoelectrochemical water splitting by combining work function tuning and heterojunction engineering” *Nat. commun.*, **10**, 3687 (2019).
 146. M. Zhong, T. Hisatomi, Y. Kuang, J. Zhao, M. Liu, A. Iwase, Q. Jia, H. Nishiyama, T. Minegishi, M. Nakabayashi, N. Shibata, R. Niishiro, C. Katayama, H. Shibano, M. Katayama, A. Kudo, T. Yamada and K. Domen, “Surface modification of CoO_x loaded BiVO₄ photoanodes with ultrathin *p*-type NiO layers for improved solar water oxidation” *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 5053–5060 (2015).
 147. H. Kaneko, T. Minegishi and K. Domen, “Recent progress in the surface modification of

- photoelectrodes toward efficient and stable overall water splitting” *Chem. Eur. J.*, **24**, 5697–5706 (2018).
148. T. Eo, T. Katsuki, M. R. Berber, Z. N. Zahran, E. A. Mohamed, Y. Tsubonouchi, A. M. Alenad, N. A. Althubiti and M. Yagi, “Handy protocol of nitrogen-doped BiVO₄ photoanode for visible light-driven water oxidation” *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 2983–2989 (2021).
 149. S. H. Han, F. S. Hasoon and J. W. Pankow, “Effect of Cu deficiency on the optical bowing of chalcopyrite CuIn_{1-x}Ga_xSe₂” *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 151904 (2005).
 150. T. Minegishi, S. Yamaguchi and M. Sugiyama, “Efficient hydrogen evolution from water over thin film photocathode composed of solid solution between ZnSe and Cu(In,Ga)Se₂ with composition gradient” *Appl. Phys. Lett.*, **119**, 123905 (2021).
 151. R. Abe, M. Higashi and K. Domen, “Facile fabrication of an efficient oxynitride TaON photoanode for overall water splitting into H₂ and O₂ under visible light irradiation” *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11828–11829 (2010).
 152. S. S. Gujral, A. N. Simonov, M. Higashi, R. Abe and L. Spiccia, “Optimization of titania post-necking treatment of TaON photoanodes to enhance water-oxidation activity under visible-light irradiation” *ChemElectroChem*, **2**, 1270–1278 (2015).
 153. T. Minegishi, N. Nishimura, J. Kubota and K. Domen, “Photoelectrochemical properties of LaTiO₂N electrodes prepared by particle transfer for sunlight-driven water splitting” *Chem. Sci.*, **4**, 1120–1124 (2013).
 154. Y. Ham, T. Minegishi, T. Hisatomi and K. Domen, “A SrTiO₃ photoanode prepared by the particle transfer method for oxygen evolution from water with high quantum efficiencies” *Chem. Commun.*, **52**, 5011–5014 (2016).
 155. W. Septina, Gunawan, S. Ikeda, T. Harada, M. Higashi, R. Abe and M. Matsumura, “Photosplitting of water from wide-gap Cu(In,Ga)S₂ thin films modified with a CdS layer and Pt nanoparticles for a high-onset-potential photocathode” *J. Phys. Chem. C*, **119**, 8576–8583 (2015).
 156. Y. Goto, T. Minegishi, Y. Kageshima, T. Higashi, H. Kaneko, Y. Kuang, M. Nakabayashi, N. Shibata, H. Ishihara, T. Hayashi, A. Kudo, T. Yamada and K. Domen, “A particulate (ZnSe)_{0.85}(CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂)_{0.15} photocathode modified with CdS and ZnS for sunlight-driven overall water splitting” *J. Mater. Chem. A*, **5**, 21242–21248 (2017).
 157. H. Kumagai, T. Minegishi, N. Sato, T. Yamada, J. Kubota and K. Domen, “Efficient solar hydrogen production from neutral electrolytes using surface-modified Cu(In,Ga)Se₂ photocathodes” *J. Mater. Chem. A*, **3**, 8300–8307 (2015).
 158. B. Koo, S. Nam, R. Haight, S. Kim, S. Oh, M. Cho, J. Oh, J. Y. Lee, B. T. Ahn and B. Shin, “Tailoring photoelectrochemical performance and stability of Cu(In,Ga)Se₂ photocathode via TiO₂-coupled buffer layers” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 5279–5287 (2017).
 159. J. Zhao, T. Minegishi, L. Zhang, M. Zhong, Gunawan, M. Nakabayashi, G. Ma, T. Hisatomi,

- M. Katayama, S. Ikeda, N. Shibata, T. Yamada and K. Domen, "Enhancement of solar hydrogen evolution from water by surface modification with CdS and TiO₂ on porous CuInS₂ photocathodes prepared by an electrodeposition-sulfurization method" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 11808–11812 (2014).
160. S. Liu, Z. Luo, L. Li, H. Li, M. Chen and T. Wang, "Multifunctional TiO₂ overlayer for p-Si/n-CdS heterojunction photocathode with improved efficiency and stability" *Nano Energy*, **53**, 125–129 (2018).
161. S. Hu, M. R. Shaner, J. A. Beardslee, M. Lichterman, B. S. Brunschwing and N. S. Lewis, "Amorphous TiO₂ coatings stabilize Si, GaAs, and GaP photoanodes for efficient water oxidation" *Science*, **344**, 1005–1009 (2014).
162. J. Liu, T. Hisatomi, M. Katayama, T. Minegishi, J. Kubota and K. Domen, "Effect of particle size of La₅Ti₂CuS₅O₇ on photoelectrochemical properties in solar hydrogen evolution" *J. Mater. Chem. A.*, **4**, 4848–4854 (2016).
163. H. Nishiyama, T. Yamada, M. Nakabayashi, Y. Maehara, M. Yamaguchi, Y. Kuromiya, Y. Nagatsuma, H. Tokudome, S. Akiyama, T. Watanabe, R. Narushima, S. Okunaka, N. Shibata, T. Takata, T. Hisatomi and K. Domen, "Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100-m² scale" *Nature*, **598**, 304–307 (2021).

第 2 章

光カソード上に堆積させた Pt 担
持 TiO₂ ナノ粒子の多機能性に関
する電気化学的解析

2-1 緒言

光電気化学的(PEC)水分解反応は、太陽光エネルギーを化学エネルギー(水素)に変換する「人工光合成」の有望な手法として注目されている⁽¹⁾。これまで、可視光駆動による水の還元反応用光カソードの開発が広く研究されてきた⁽²⁾。多くの光カソード材料の中でも $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ (ZnSe:CIGS)薄膜は、900 nm 付近までの吸収端・比較的高い光還元電流・ポジティブなオンセット電位・PEC 還元反応中の安定性といった多くの優れた特性を示す⁽³⁾。最近では、ZnSe:CIGS 粉末光カソードが優れた PEC 特性を示すことが報告された。しかし、粉末光カソードの特性は薄膜材料に未だ及ばないため、改善の余地が残されている⁽⁴⁾。粉末材料から成る光カソードの開発は将来的な工業展開・大型展開・コスト面において優位性がある。一般的に、光カソードの表面は CdS のような n 型層で修飾し、その上に Pt などの貴金属触媒(助触媒)を担持することで高い PEC 特性を得ることができる^{(2),(5)}。硫化物層は光カソード-電解液界面で p-n 接合を形成することで電荷分離を促進する。助触媒は光カソード表面の化学反応のキネティクスを向上させる⁽⁷⁾。高性能な光電極の構築のためには、物理的な側面(半導体の結晶性⁽⁸⁾、ドーピング⁽⁹⁾、多層構造⁽¹⁰⁾)のデザインだけでなく、反応キネティクスを最大限向上させるために表面での活性点のデザインも必要であると考えられる。しかし、比較的大きい光触媒粒子(マイクロオーダー)から成る粉末光カソードの比表面積は限られる。したがって、光カソード表面の助触媒(光電着した Pt など)の量が、多電子反応を駆動させるのに不十分である可能性がある(水素生成には 2 電子過程を要する)。注意すべき点として、表面修飾を行う際には、半導体材料の光吸収を妨げないようにデザインする必要がある。これまでの光触媒または光電極の助触媒による表面修飾手法は、キネティクスと光の遮蔽のトレードオフに基づいていた⁽¹¹⁾。つまり、できるだけ多くの助触媒の担持は表面反応を促進させる上で好ましいが、過剰な助触媒量は半導体による光吸収を妨げてしまう。

本研究では、Pt 助触媒の可視域で透明かつ導電性の担体として TiO_2 ナノ粒子を使用し、Pt 担持 TiO_2 ナノ粒子(Pt/ TiO_2)層を ZnSe:CIGS 粉末光カソード上に修飾した⁽¹²⁾。 TiO_2 ナノ粒子は高い比表面積を有し、可視域で透明である。これにより、光の遮蔽を最小限にして光カソード表面の活性点の数を増加させることができる可能性がある。光電極上での TiO_2 薄膜の形成は、光吸収層とヘテロ接合を形成することで光電流値と耐久性を向上させることが知られている⁽¹³⁾。本研究では、 TiO_2 ナノ粒子修飾による「物理的な側面」と TiO_2 ナノ粒子上への Pt 助触媒担持量増加による「速度論的な側面」について各論的に評価した。Pt/ TiO_2 修飾した ZnSe:CIGS 粉末光カソードの PEC 特性は、下記に示す多機能性のため向上することを明らかにした。① TiO_2 の深い価電子帯のホールブロッキング効果、②光カソード表面の親水性の向上、③Pt 担持量増加による活性点あたりの電流密度の減少。

2-2 実験

2-2-1 ZnSe:CIGS 粉末の合成

ZnSe:CIGS 粉末は既報に従いフラックス法によって合成した。前駆体として、ZnSe と In_2Se_3 は Sigma-Aldrich から、 Cu_2Se と Ga_2Se_3 は高純度化学研究所から購入しそのまま使用した。Se、LiCl、KCl、 Na_2S は富士フィルム和光純薬から購入した。フラックスである LiCl と KCl は 200°C で 1 時間加熱することで脱水処理をした。各セレン化前駆体と LiCl、KCl、 Na_2S を窒素で満たしたグローブボックス内で $\text{Zn}(\text{Zn}+\text{In}+\text{Ga})$ 、 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 、 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 、LiCl/KCl、 Na/Cu の比率がそれぞれ 0.85、1.0、0.3、1.5、0.2 になるように混合した。混合した粉末は石英アンブル中に封入し、 500°C で 15 時間加熱した。加熱後、ZnSe:CIGS 粉末は蒸留水で数回洗浄し塩化物塩を除去した。

2-2-2 光電極の作製

合成した ZnSe:CIGS 粉末は粒子転写(PT)法^{(4),(14)}によって光カソードとした。まず、イソプロパノール中に光触媒粉末を懸濁させた懸濁液をガラス基板上にドロップキャストし乾燥させることで、光触媒粒子をガラス基板の上に堆積させた。光触媒粉末層上に薄い Mo と C 層および厚い Ti 層を RF(高周波)マグネトロンスパッタによって堆積させた。スパッタ中の温度は 200°C に設定した。ZnSe:CIGS 粉末と金属層の構造体の上からカーボンテープを貼ったガラス基板を用いて転写し、金属層と結着していない余分な粒子は超音波処理により除去した。形成した ZnSe:CIGS 粉末光カソードは以下の表面修飾を行った。光カソードを 0.1 M KCN と 0.8 M KOH を含む水溶液中に 1 分間浸漬させて電極表面のエッチングを行い、その後蒸留水で洗浄した。次にケミカルバス(CBD)法によって光カソード表面に CdS 層を修飾した。CBD 法の前駆体として、25 mM $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、0.375 M $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 、14 wt% のアンモニアを含む水溶液(50 ml)を用いた。前駆体水溶液中に光カソードを浸漬させ、 60°C で 14 分間処理した。CBD 後、光カソードを 200°C で 1 時間加熱処理した。購入した TiO_2 懸濁液(Solaronix, Ti-nanoxide HAT-L/SC)をスピコートによって光カソード上に堆積させた。スピコートは 1000~2500 rpm で行い TiO_2 層の厚さを制御した。その後、Pt 助触媒を光電着によって光カソード上に堆積させた。電解液は、10 μM H_2PtCl_6 、100 μM NaOH、0.1 M Na_2SO_4 を含む水溶液を用いた。光源には疑似太陽光(AM 1.5G, 100 mW cm^{-2})を用いた。Pt の光電着中は、光カソードに $-0.3 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ の定電位を印加した。最終的に得られた光カソードは、Pt/ TiO_2 /CdS/ZnSe:CIGS/Mo/C/Ti と記述する。 TiO_2 層無しの光カソードは、Pt/CdS/ZnSe:CIGS/Mo/C/Ti と記述する。

2-2-3 光電気化学測定および電気化学測定

光電気化学(PEC)測定は、一般的な3電極系セットアップを用いて実施した。Pt線とKCl溶液に浸したAg/AgCl電極をそれぞれ対極と参照電極とした。1.0 Mのリン酸カリウム溶液(KPi; $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4=0.5\text{ M}/0.5\text{ M}$, KOH水溶液でpH 7に調整)を電解液として用いた。水素生成反応中はArバブリング、酸素還元反応中は O_2 バブリングしながら測定を実施した。PEC測定中は電解液が均一になるように攪拌した。光源にはAM 1.5Gの疑似太陽光を用いた。IPCE(Incident-photon-to-current conversion efficiency)測定中は、モノクロメーターを付けた300 W Xeランプを用いた。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の電気化学的酸化反応においては、0.1 M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を含む水溶液を電解液として用い、攪拌しながら測定を行った。PT法で作製した光カソードのポジティブな電位での酸化暗電流は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の酸化と裏面金属(Ti)の酸化を含む。走査電位のサイクルを酸化電流が一定になるまで5~10サイクル繰り返した。COストリッピングボルタンメトリーは、KPi中に光カソードを浸漬させ、 $-0.6\text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ の定電位で30分間COガスをバブリングすることで、光カソードにCOを吸着させた。その後、 $-0.6\text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ の定電位で10分間Arバブリングを行い電解液中に残ったCOを除去した。光カソードの電位は $-0.7\sim 0.5\text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ の範囲で掃引した。

2-3 結果と考察

Fig. 2-1は、ZnSe:CIGS粉末とPt/TiO₂修飾した粉末光カソードのSEM(Scanning electron microscopy)画像を示す。Pt/TiO₂の厚さはスピンの回転数(2500、1500、1000 rpm)によって制御した。フラックス法で合成したZnSe:CIGS粉末は三角形の結晶を示し、サブミクロン~数十ミクロンの広いサイズ分布を有していた(Fig. 2-1a)。これは既報と同

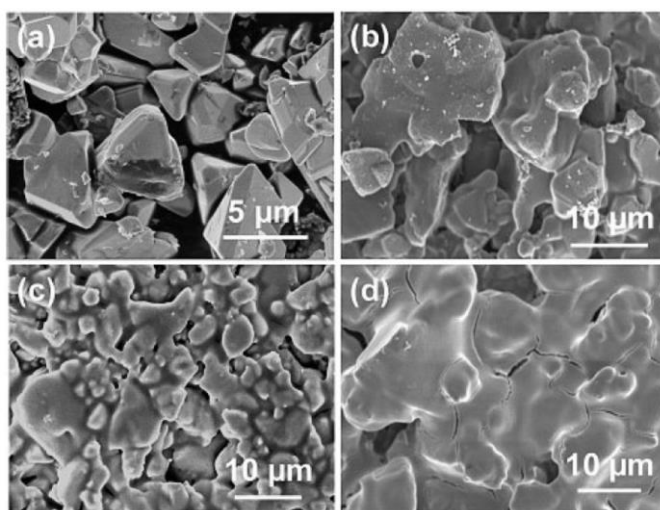


Fig. 2-1 (a)ZnSe:CIGS粉末、(b-d)Pt/TiO₂修飾 ZnSe:CIGS粉末光カソードの表面SEM画像。TiO₂層は(b)2500 rpm、(c)1500 rpm、(d)1000 rpmの回転速度でスピンの回転した。

様の傾向を示した^(4a)。Pt/TiO₂ 修飾した光カソードの輪郭は、TiO₂ 懸濁液のスピンコート回転数が上がるにつれて明瞭になった(Fig. 2-1b-d)。このことから、高い回転数でのスピンコートによって薄い TiO₂ 層が形成されることが示された。

光カソードの構造をより詳細に評価するために、断面 SEM 画像と EDS(SEM-energy dispersive X-ray spectroscopy)結果を Fig. 2-2 に示す。PT 法で作製した粉末光カソードは、ほぼ単粒子の光触媒粒子が裏面金属層上に固定化された構造を採っていた(Fig.2-2a)。これは既報の結果と一致していた⁽⁴⁾⁽¹⁴⁾。TiO₂ 懸濁液をスピンコートし、Pt 光電着した光カソードの SEM 画像を Fig. 2-2b-d に示す。ZnSe:CIGS 粒子の表面は比較的厚い TiO₂ 層(ミクロンオーダー)で覆われていた。2500、1500、1000 rpm でスピンコートしたときの TiO₂ 層の厚さはそれぞれ約 0.6、1.3、1.8 μm だった。このような厚い TiO₂ 層でも、ZnSe:CIGS 粒子への可視域での透明性は確保できると考えられる。Pt/TiO₂(1500 rpm)修飾光カソード表面の EDS ライン分析は、Pt が Ti と O と共に分布していることを明らかにした。このことは、Pt が TiO₂ 層上によく分散していることを示す⁽¹²⁾。既報では、HRTEM(high-resolution transmission electron microscopy) と STEM(scanning transmission electron microscopy)によって、2~6 nm の結晶構造を有する Pt 粒子が TiO₂ 上に高分散に分布していることを明らかにしている⁽¹²⁾。その他のサンプルの断面 EDS ライン分析の結果を Fig. 2-3 に示す。

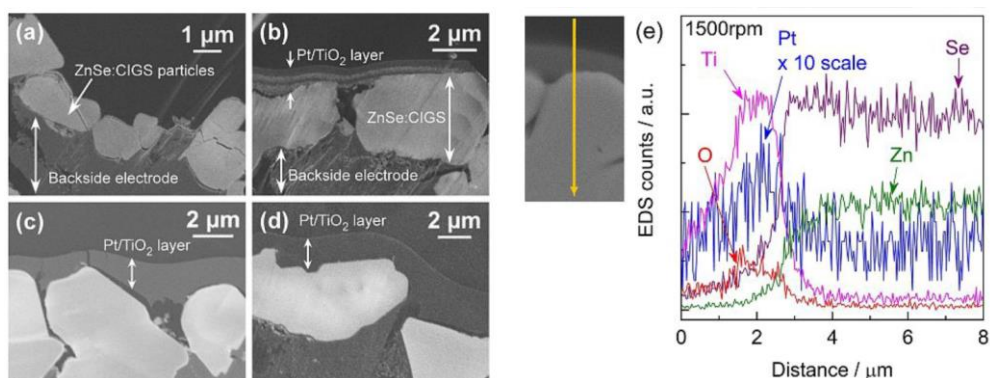


Fig. 2-2 (a)Pt/CdS 修飾 ZnSe:CIGS 光カソード(TiO₂ 無し)、(b-d)Pt/TiO₂ 修飾光カソードの断面 SEM 画像。TiO₂ はスピンコートによって(b)2500 rpm、(c)1500 rpm、(d)1000 rpm の回転数で堆積させた。(e)Pt/TiO₂(1500 rpm)修飾 ZnSe:CIGS 光カソードの EDS ライン分析。

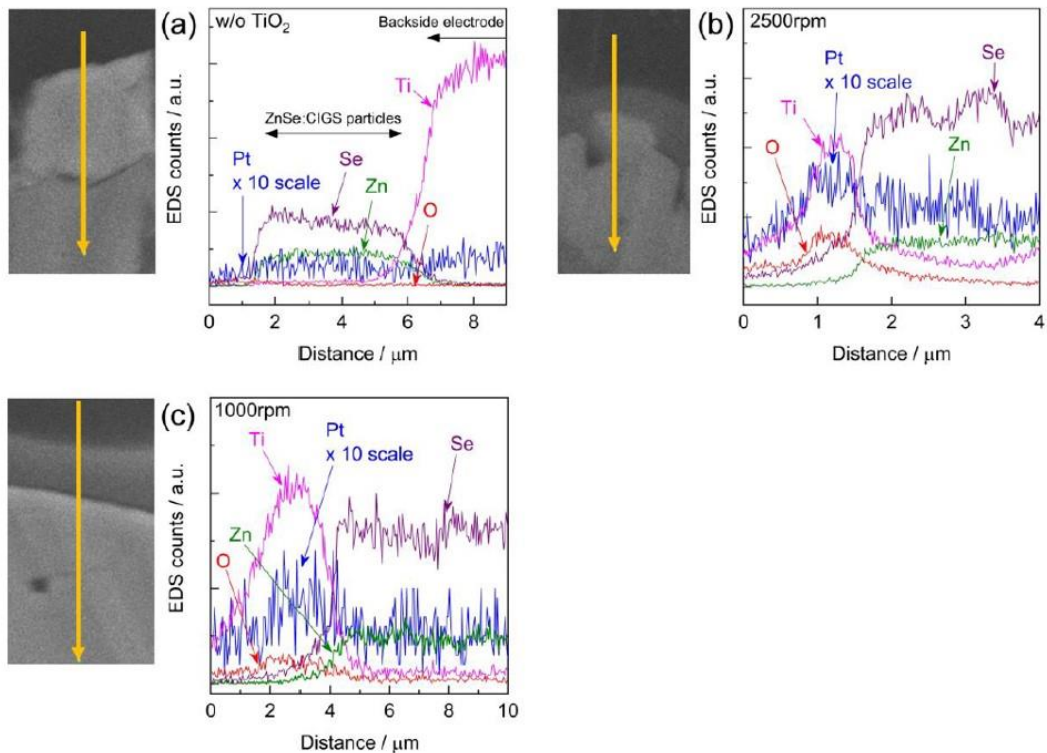


Fig. 2-3 (a)Pt/CdS 修飾 ZnSe:CIGS 光カソード(TiO₂無し)、(b、c)Pt/TiO₂ 修飾光カソードの断面 SEM 画像。EDS ライン分析。TiO₂はスピコートによって(b)2500 rpm、(c)1000 rpm の回転数で堆積させた。

Fig. 2-4 に Pt/TiO₂ 修飾 ZnSe:CIGS 光カソードの疑似太陽光照射下における水分解反応時の PEC 特性を示す。すべてのサンプルで 0.7~0.8 V_{RHE} 付近から光還元電流が生じた。0 V_{RHE} での光還元電流は、TiO₂ 修飾なし、TiO₂ を 2500、1500、1000 rpm の回転速度で堆積させた Pt/TiO₂ 修飾 ZnSe:CIGS 光カソードでそれぞれ 2.9、3.5、3.3、1.9 mA cm⁻²であった(Fig. 2-4a)。比較的薄い Pt/TiO₂ 層(約 1 μm; 2500 または 1500 rpm で修飾時)で光還元電流値が向上した。一方で、厚い Pt/TiO₂ 層(約 2 μm; 1000 rpm で修飾時)は光還元電流値が低下した。Fig. 2-5 に示すように、Pt/TiO₂ 修飾 ZnSe:CIGS 光カソードの水素生成におけるファラデー効率はほぼ 100%だった。

厚い Pt/TiO₂ 層は PEC 反応中の光カソードの耐久性を向上させたのに対し、薄い Pt/TiO₂ 層と未修飾の光カソードは時間の経過とともに徐々に光電流値が減少した(Fig. 2-4b、c)。Pt/TiO₂ 層を 1000 または 1500 rpm の回転速度で修飾した ZnSe:CIGS 光カソードは、すべての電位範囲で非常に安定した光電流値を示した。薄い Pt/TiO₂ 層(回転速度 2500 rpm)においては、確かに未修飾よりも耐久性は向上したが徐々に光電流値は減少していた。したがって、最適な Pt/TiO₂ 層の厚さ(約 1.3 μm; 回転速度 1500 rpm)にすることで、光電流値と耐久性の両方が向上することが分かった。

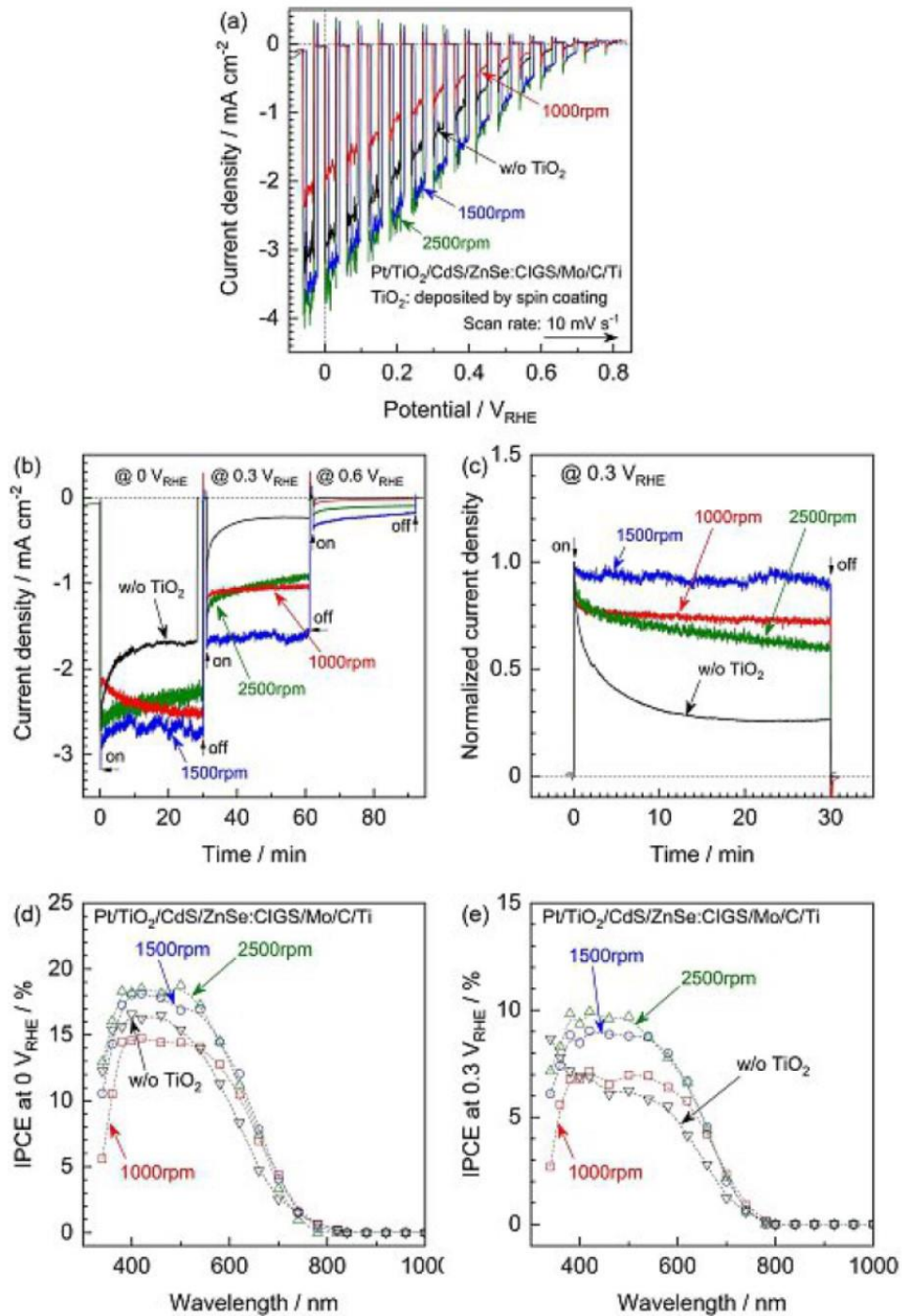


Fig. 2-4 (a)Pt/CdS 修飾 ZnSe:CIGS 光カソード(TiO₂ 修飾無し)と異なる回転数で Pt/TiO₂ 修飾した ZnSe:CIGS 光カソードの電流-電位曲線、(b)0、0.3、0.6 V_{RHE} での電流-時間曲線、(c)規格化した電流-時間曲線(0.3 V_{RHE})。電解液：1 M KPi(pH 7)、光源：(a)-(c)AM 1.5G 疑似太陽光、(d),(e)300 W Xe ランプ(モノクロメーターで単色光照射)

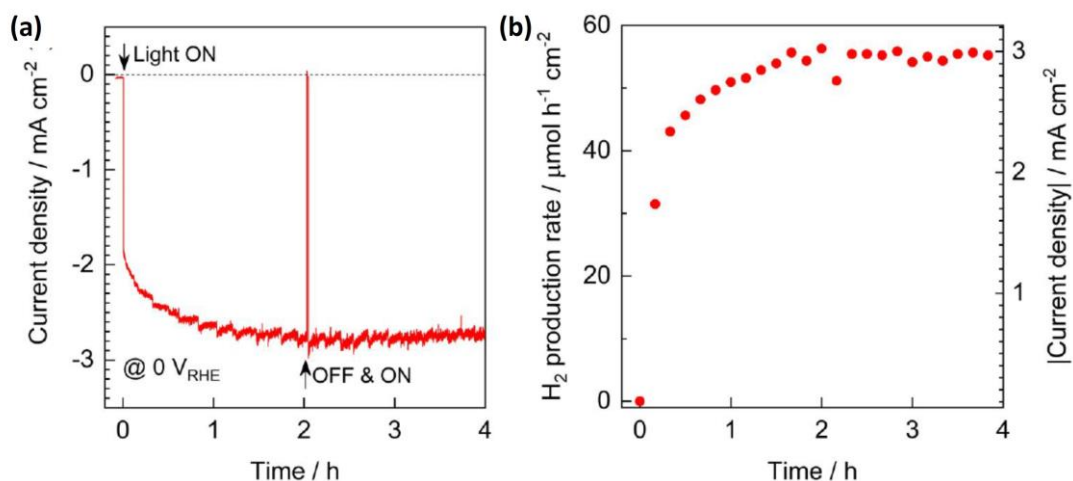


Fig. 2-5 0 V_{RHE} での Pt/TiO₂ 修飾 ZnSe:CIGS 光カソードの(a)電流-時間曲線、(b)時間に対する H₂ 生成速度。(b)H₂ 生成速度は μmol h⁻¹ cm⁻²(左軸)でプロットし、対応する電流密度(右軸)を示す。TiO₂ 層は 1500 rpm でスピコートした。生成した水素は PEC セルに接続したマイクロ GC(キャリアガスに Ar 使用)で定量した。電解液：1 M KPi(pH 7)、光源：AM 1.5G 疑似太陽光。

Fig. 2-4d と 2-4e はそれぞれ 0 V_{RHE} と 0.3 V_{RHE} での IPCE スペクトルを示す。すべてのサンプルにおいて、800 nm 付近に IPCE スペクトルのオンセットが位置していた。これは、ZnSe:CIGS の吸収端とほぼ一致していた⁽⁴⁾。光触媒粒子の拡散反射スペクトルを Fig. 2-6 に示す。この結果は、得られた光電流は ZnSe:CIGS のバンドギャップ励起によることを示す。IPCE の 500 nm 付近での減少は CdS 層の光吸収のためである⁽⁶⁾。ネガティブな電位(0 V_{RHE}; Fig. 2-4d)と比較的ポジティブな電位(0.3 V_{RHE}; Fig. 2-4e)において、Pt/TiO₂ 修飾によって IPCE は向上した。Pt/TiO₂ 修飾した光カソードの IPCE は紫外域において大幅に減少した。これは、TiO₂ による光遮蔽のためである。このことから、TiO₂ のバンドギャップ励起は PEC 反応に関与しておらず、可視域での ZnSe:CIGS の光吸収を妨げていないことを示す⁽¹²⁾。この TiO₂ による紫外域の光の遮蔽は、厚い Pt/TiO₂ 層(約 2 μm; 1000 rpm)で修飾した ZnSe:CIGS 光カソードの光電流値の減少の要因の一つになり得る(Fig. 2-4a)。TiO₂ 層の 300~400 nm の透過率は TiO₂ 層が厚くなるにつれて減少した(Fig. 2-7)。しかし、厚い Pt/TiO₂ 層(1000 rpm)を修飾した光カソードにおける可視域での IPCE は、その他の Pt/TiO₂ 修飾光カソードと TiO₂ 無しの場合に比べて明らかに減少した。これは TiO₂ 粒子の粒界抵抗のためであると考えられる。確かに、電気化学インピーダンス(EIS)測定から、堆積した TiO₂ ナノ粒子の粒界抵抗は TiO₂ の厚さに伴って増加していた。このとき、他のパラメータは TiO₂ の厚さに依存していなかった(Fig. 2-8)。したがって、厚い TiO₂ 層で修飾した ZnSe:CIGS 光カソード(特に 1000 rpm)の PEC 特性の低下は、紫外域での光の遮蔽と堆積した TiO₂ の粒界抵抗によるものと分かった。

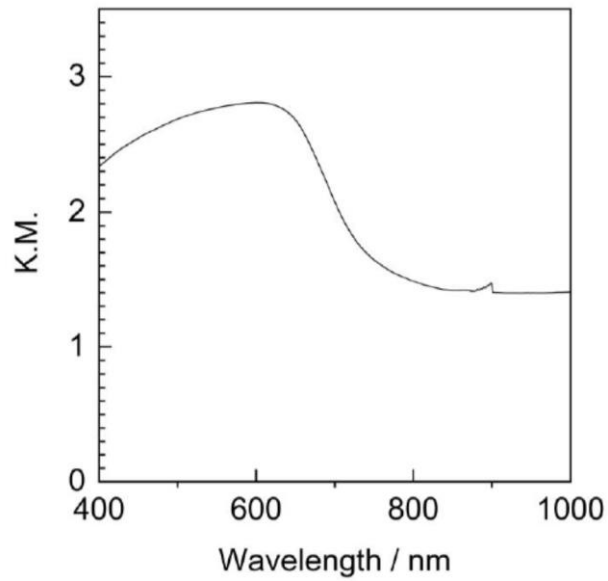


Fig. 2-6 ZnSe:CIGS 粒子の拡散反射スペクトル

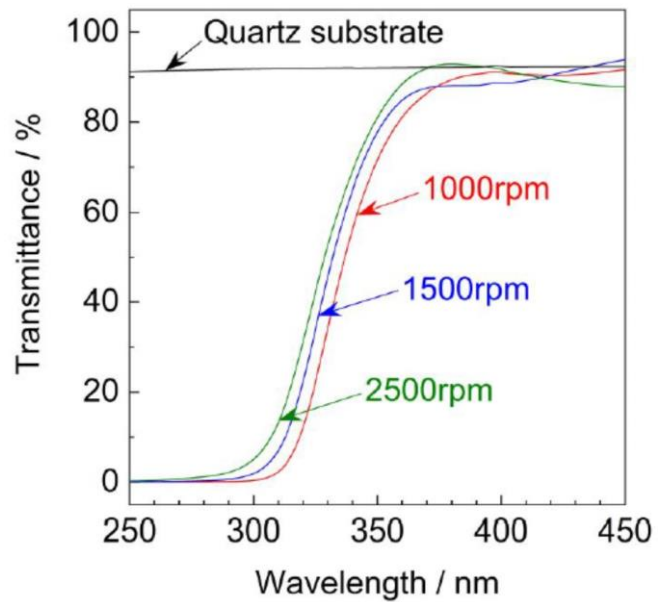


Fig. 2-7 石英基板上にコートした TiO₂ ナノ粒子の透過スペクトル。TiO₂層は TiO₂ 懸濁液を 1000、1500、2500 rpm でスピコートすることで堆積させた。

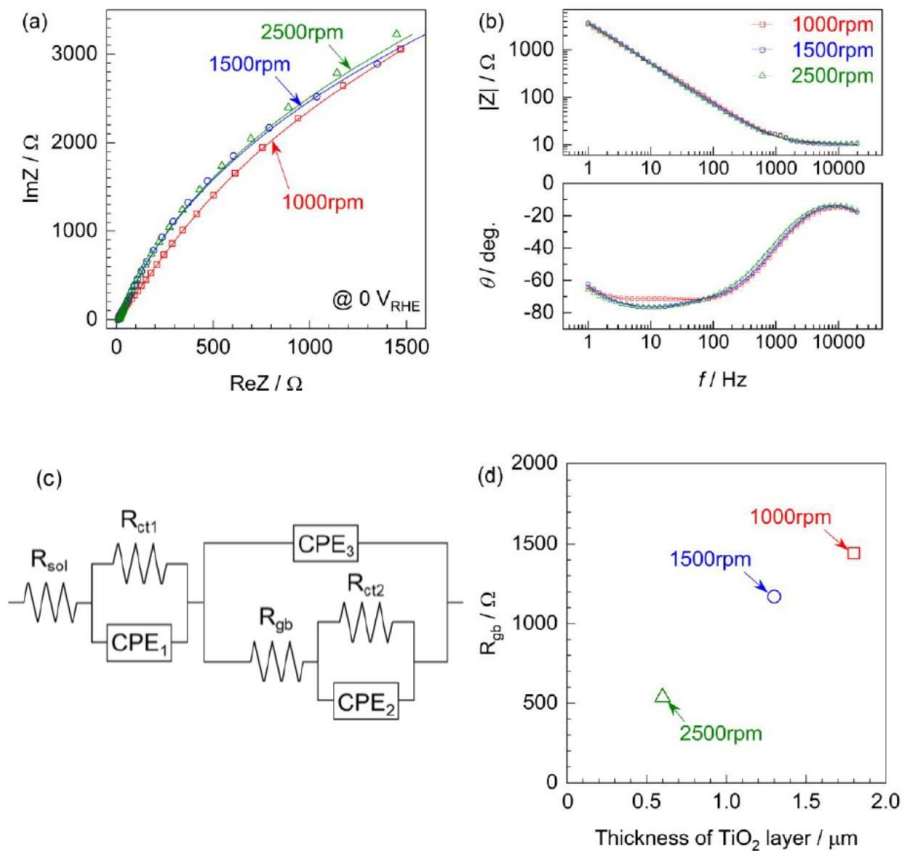


Fig. 2-8 各厚さの TiO₂層を修飾した Ti 電極の 0 V_{RHE}での(a)ナイキストプロットと (b)ボード線図。プロットとラインはそれぞれ測定結果とフィッティング結果を示す。TiO₂層を Ti 基板の上にスピコート(1000、1500、2500 rpm)で堆積させ、乾燥させた。(c)TiO₂修飾 Ti 電極の等価回路。(d)TiO₂層の厚さに対する TiO₂ ナノ粒子の粒界抵抗値(R_{gb})。

Table 2-1 Fig. 2-8 の等価回路を用いた EIS 結果のフィッティングにより得られた各パラメーターの値

	2500 rpm	1500 rpm	1000 rpm
R _{sol}	1	1	1
R _{ct1}	9.65	8.97	8.97
CPE ₁ p	0.929	1.00	0.996
CPE ₁ T	5.57 × 10 ⁻⁷	2.55 × 10 ⁻⁷	2.83 × 10 ⁻⁷
R _{ct2}	1.24 × 10 ⁴	1.12 × 10 ⁴	1.24 × 10 ⁴
CPE ₂ p	0.873	1.00	0.855
CPE ₂ T	5.98 × 10 ⁻⁶	3.07 × 10 ⁻⁶	1.72 × 10 ⁻⁵
CPE ₃ p	0.898	0.889	0.893
CPE ₃ T	4.42 × 10 ⁻⁵	4.41 × 10 ⁻⁵	4.00 × 10 ⁻⁵
R _{gb}	5.37 × 10 ²	1.17 × 10 ³	1.44 × 10 ³

Pt/TiO₂ 修飾光カソードにおける[Fe(CN)₆]⁴⁻の電気化学的酸化反応を暗条件下で行った(Fig. 2-9)。K₄[Fe(CN)₆]は酸化的な犠牲試薬として機能する⁽¹⁵⁾。[Fe(CN)₆]⁴⁻の酸化は速度論的・熱力学的に酸素生成よりも進行しやすく、ZnSe:CIGS の価電子帯の正孔と反応する。0.1 M K₄[Fe(CN)₆]を含む水溶液中での Pt のサイクリックボルタモグラムから、酸化還元電位は 0.26 V_{Ag/AgCl} 付近に位置することが分かった(Fig. 2-9a)。スキャン速度が増加すると酸化ピークと還元ピークは大きくなり、ピーク位置の分離が次第に増加した。これは、水溶液中に支持塩が無く、濃い反応物(0.1 M K₄[Fe(CN)₆])を含むためである。ZnSe:CIGS 光カソードは 0.2 V_{Ag/AgCl} よりポジティブ側で酸化暗電流がみられた(Fig. 2-9b)。[Fe(CN)₆]⁴⁻の酸化還元電位は 0.26 V_{Ag/AgCl} 付近に位置するため、この酸化暗電流は ZnSe:CIGS の正孔による[Fe(CN)₆]⁴⁻の酸化であると考えられる。Pt/TiO₂ 修飾光カソードは、未修飾の ZnSe:CIGS 光カソードよりも低い酸化電流を示した。また、TiO₂ 層が厚くなるにつれてより低い酸化電流を示した。TiO₂ 層の厚さの違いによる[Fe(CN)₆]⁴⁻の拡散の違いについて電気化学的に評価した(Fig. 2-10)。拡散限界電流の減衰は時間の平方根の逆数($t^{-1/2}$)に比例する。傾きは $nFC D^{1/2} \pi^{1/2}$ で示される。 n 、 F 、 C 、 D はそれぞれ反応に要する電子数、ファラデー定数、反応物の濃度、拡散係数を示す。Fig. 2-10b の傾きは TiO₂ 層の厚さに依存しておらず、TiO₂ 層を介した[Fe(CN)₆]⁴⁻の拡散係数は同程度であることが分かった。ただし、酸化電流の減衰は拡散限界によるものだけではない。厚い TiO₂ 層による暗電流の抑制は、TiO₂ の深い価電子帯による正孔の光カソード-電解液界面への移動の軽減のためであると考えられる⁽¹³⁾。CdS 修飾した光カソードの安定性の低さは、正孔の光カソード-電解液界面への移動による CdS の光腐食が原因の一つである^(3a)。TiO₂ 修飾無しの ZnSe:CIGS 光カソードは 0.8 V_{RHE} よりもポジティブな電位で明らかな酸化電流がみられ、これは CdS の光腐食によるものであると考えられる。一方で、TiO₂ 修飾した ZnSe:CIGS 光カソードは 1.0 V_{RHE} まで還元的な光応答を示していた(Fig. 2-11)。TiO₂ 修飾によるポジティブ電位での酸化電流の抑制は、CdS の光励起したホールが電解液側へ移動するのを抑制していることを示す。したがって、TiO₂ 層のホールブロッキング効果によって、CdS の光腐食を抑制し耐久性が向上したことに加え、光励起キャリアの再結合を抑制し光電流値の向上にも寄与していると考えられる⁽¹³⁾。これらは、Fig. 2-4b と Fig. 2-4c に示す PEC 特性の安定性の結果とよく一致している。すなわち、厚い TiO₂ 層(1000、1500 rpm でスピコート)は、ホールブロッキング効果によってすべての電位範囲で安定な光電流値を示した。しかし、薄い TiO₂ 層(2500 rpm)で被覆した光カソードは不十分なホールブロッキング効果のため経時で光電流値が減少した。

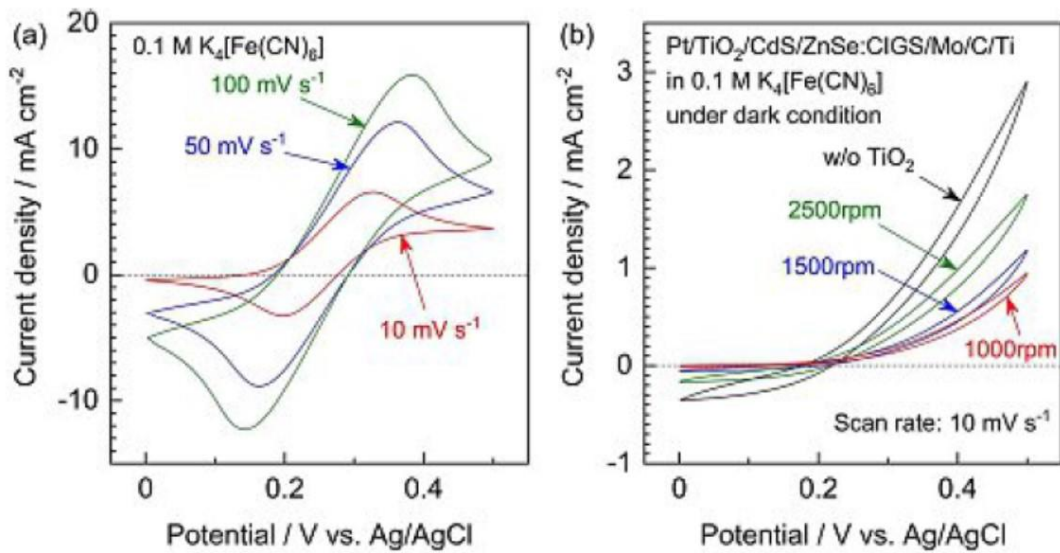


Fig. 2-9 (a)Pt ディスク電極と(b)ZnSe:CIGS 光カソードの暗条件下での電流-電位曲線。電解液：0.1 M $K_4[Fe(CN)_6]$ 。光カソードへの TiO_2 修飾はスピコートで行った(回転速度；1000、1500、2500 rpm)。

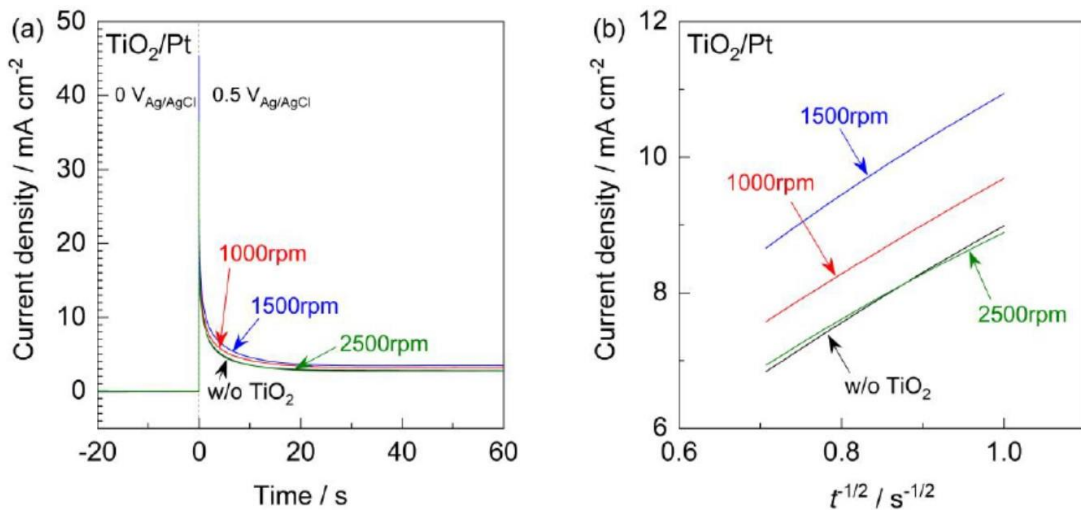


Fig. 2-10 (a) TiO_2 修飾有り無しでの Pt 電極の電流-電位曲線(電解液：0.1 M $K_4[Fe(CN)_6]$)。Pt は Ti 基板の上にスパッタによって堆積させた。その後、 TiO_2 層をスピコートによって堆積させた(回転速度；1000、1500、2500 rpm)。 TiO_2 修飾 Pt 電極は $0 V_{Ag/AgCl}$ で印加した後、 $0.5 V_{Ag/AgCl}$ 印加した。(b) $t^{-1/2}$ に対する TiO_2 修飾 Pt 電極の電流密度。

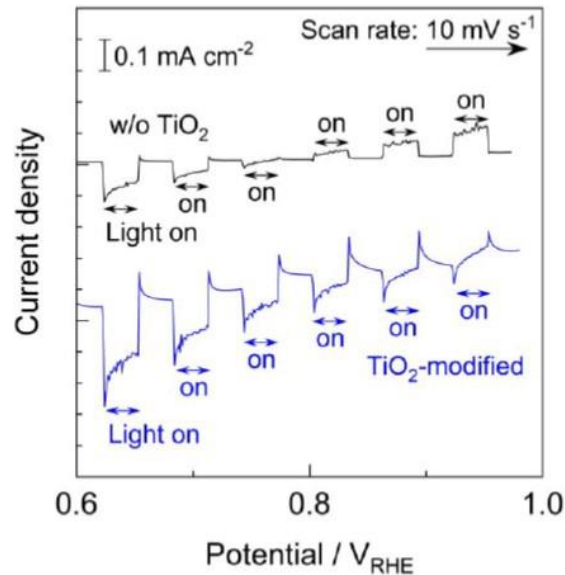


Fig. 2-11 TiO₂ 修飾有り無しでの ZnSe:CIGS 光カソードの電流-電位曲線(疑似太陽光を間欠光照射)。TiO₂ 層は 1500 rpm でスピンドコートした。電解液：1 M KPi(pH 7)

Fig. 2-12a と 2-12b に示すように、TiO₂ 修飾によって光カソード表面の濡れ性が明らかに変化した。ZnSe:CIGS 光カソード表面は比較的疎水性であり、水滴の接触角が 100° を超えていた。これに対し、Pt/TiO₂ 修飾した表面は親水性のため接触角はおよそ 10° であった。さらに、Pt/TiO₂ 修飾した ZnSe:CIGS 光カソード表面水滴の接触角は、疑似太陽光照射を照射することで減少していった。Pt/TiO₂ 修飾無しの光カソード場合は、光照射をしても接触角に変化はなかった(Fig. 2-12c)。光照射による Pt/TiO₂ 修飾光カソードの濡れ性向上は、TiO₂ 表面の水酸基の増加によるものである⁽¹⁶⁾。TiO₂ 層は比較的厚いため(～1.8 μm)光カソード表面の濡れ性は、主に TiO₂ の濡れ性を反映すると考えられる。加えて、TiO₂ ナノ粒子は、ポーラスな構造を有している。そのため、TiO₂ 表面の親水性とポーラス構造のために、光カソード表面の濡れ性が大きく変化したと考えられる。光カソード表面の親水性は、生成した水素の泡離れを促進し、結果的にマストランスファーが向上し安定な光電流値が得られることに寄与する。ZnSe:CIGS 光カソード表面の生成した水素の泡離れが光電気化学特性に及ぼす影響について評価するために、電解液の攪拌有り・無しでの ZnSe:CIGS 光カソード(TiO₂ 修飾有り・無し)の電流-時間曲線を測定した(Fig. 2-13a)。ZnSe:CIGS 光カソード(TiO₂ 修飾無し)において、攪拌有りの条件の方が、攪拌無しの条件よりも光電流値の減衰が抑制されていた(Fig. 2-13b)。これは、電解液の攪拌によって ZnSe:CIGS 光カソード表面の生成した水素の泡離れが促進されているためであると考えられる。電解液の攪拌が無い場合は、ZnSe:CIGS 光カソード表面に生成した水素の気泡が吸着し、光カソード表面の電解液との接触が悪くなるため、光

電流値の減衰が大きかったと考えられる。一方で、ZnSe:CIGS 光カソードへの TiO₂ 修飾によって、光電流値の減衰が抑制されている(Fig. 2-13b)。また、TiO₂ 修飾によって、攪拌無しの条件でも光電流値の減衰が抑制された。このことから、ZnSe:CIGS 光カソードへの TiO₂ 修飾は、耐久性の向上に寄与するほか、電極表面の濡れ性も向上させ、生成した水素の気泡の泡離れを促進されていると考えられる。

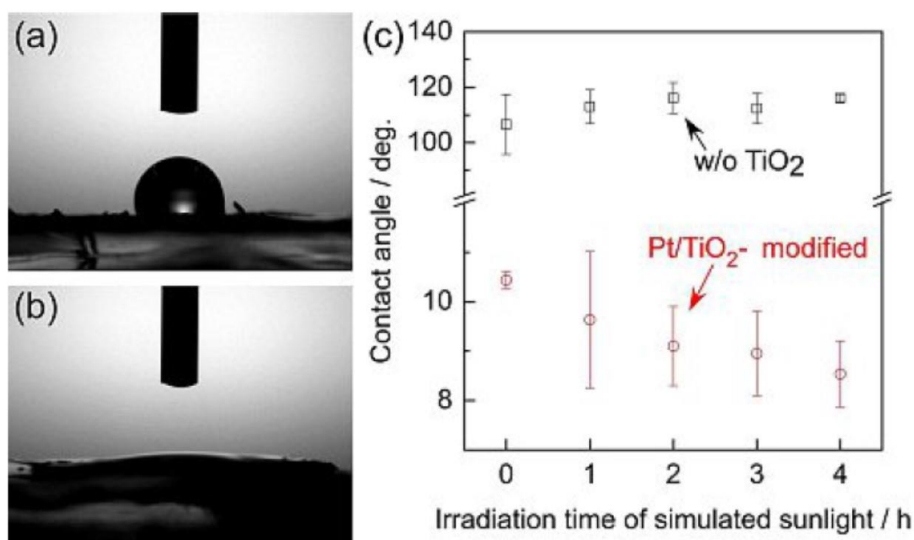


Fig. 2-12 (a)Pt/CdS 修飾した ZnSe:CIGS 光カソード(TiO₂ 層無し)と(b)Pt/TiO₂ 修飾光カソード上の水滴の画像。(c)光照射時間に対する光カソード上の水滴の接触角。ZnSe:CIGS 光カソード上の TiO₂ 層は 1500 rpm の回転速度でスピコートした。光源:疑似太陽光(AM 1.5G)

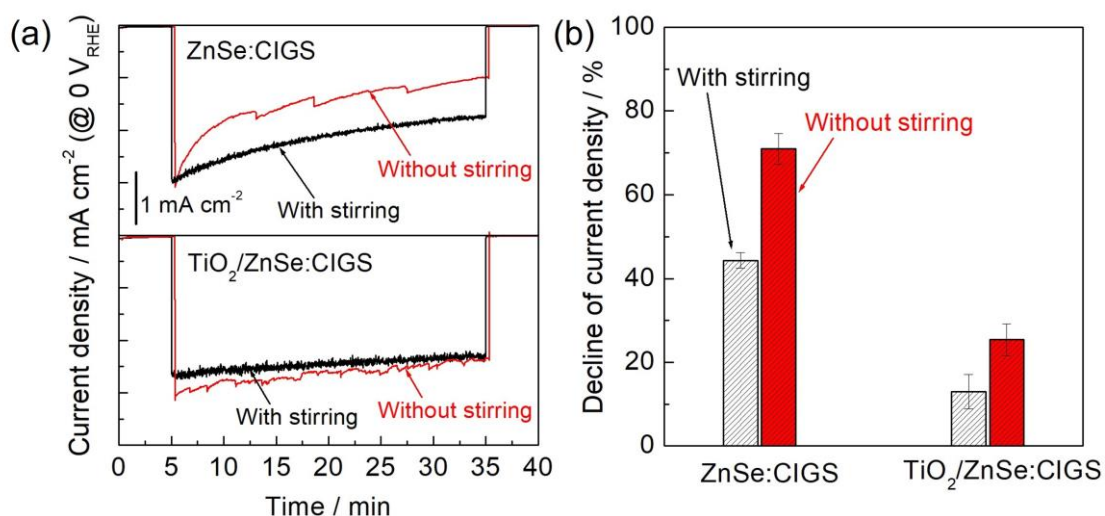


Fig. 2-13 (a)電解液の攪拌有り・無しでの ZnSe:CIGS 光カソード(TiO₂ 修飾有り・無し)の電流-時間曲線(黒線:攪拌有り、赤線:攪拌無し)、(b) ZnSe:CIGS 光カソード(TiO₂ 修飾有り・無し)の電流-時間曲線(黒線:攪拌有り、赤線:攪拌無し)における電流密度の減少率

Pt/TiO₂ 修飾 ZnSe:CIGS 光カソード上での PEC 水素生成のキネティクスについて評価した。O₂ 飽和の電解液中での ZnSe:CIGS 光カソードの PEC 特性を Fig. 2-14 に示す。酸素還元反応(ORR)は、水素生成反応(HER)よりも熱力学的に進行しやすいため、O₂ は還元的な犠牲試薬として機能する。つまり、ORR によって得られる光還元電流は、光カソードで得られる最大の光電流値を示す⁽¹⁷⁾。ネガティブな電位(0 V_{RHE})において、薄い Pt/TiO₂ 層(2500 rpm)を修飾した ZnSe:CIGS 光カソードが最も高い ORR の光還元電流を示した。一方で、比較的厚い TiO₂ 層(1500 または 1000 rpm)は、未修飾の光カソードと同程度かわずかに低い光電流値を示した。一方、オンセット電位付近の比較的ポジティブ側の電位(0.6 V_{RHE})では、2500 と 1500 rpm の回転速度で TiO₂ 層を修飾した ZnSe:CIGS 光カソードは、未修飾の光カソードより高い光電流値を示した。犠牲的な反応において、表面反応でのキネティクスの影響は無視できる程度であると考えられる⁽¹⁷⁾。加えて、TiO₂ 層は O₂ の拡散を抑制しない。TiO₂ 修飾した Pt 電極による ORR の還元電流を Fig. 2-15 に示す。0.1~0.2 V_{RHE} 付近のネガティブ側の拡散限界電流は TiO₂ 層の厚さに依存していないが、電流-電位曲線の形状は明らかに TiO₂ の有り無しに影響を受けていた。ORR の挙動の違いは表面の親水性の違いによるものであると考えられる。ORR の拡散限界電流は TiO₂ 層にほとんど影響を受けておらず、O₂ は容易に TiO₂ 層中に侵入できると考えられる。したがって、比較的薄い Pt/TiO₂ 層(2500 または 1500 rpm)を修飾した光カソードの ORR による「最大の光電流値」は、Pt 担持量増加によるキネティクス増加よりも、TiO₂ と ZnSe:CIGS 間のヘテロ接合の形成の寄与が大きいといえる。1000 rpm における ORR の光電流値の減少は、TiO₂ による紫外光の光遮蔽と粒界抵抗の増加によると考えられる。

HER と ORR の光電流値の差は、光カソード表面での PEC HER のキネティクスを反映していると考えられる⁽¹⁷⁾。Pt/TiO₂ 修飾 ZnSe:CIGS 光カソードから得られる ORR での光電流値(I_{ORR})に対する HER での光電流値(I_{HER})の比を Fig. 2-14b に示す。Fig. 2-16 に示すように、HER と OER 中に得られる光電流値について電流-電位曲線で比較した。ネガティブな電位(0 V_{RHE})では、TiO₂ 修飾無しの ZnSe:CIGS 光カソードと薄い TiO₂ 層(2500 rpm)を修飾した光カソードの HER 中の光電流値は「最大の光電流値」のおよそ 80%に相当した。比較的厚い TiO₂ 層(1500 と 1000 rpm)で修飾した光カソードは、「最大の光電流値」のおよそ 90%に相当した。TiO₂ 層の厚さの増加に伴い I_{HER}/I_{ORR} の割合が増加する傾向は、ポジティブな電位(0.6 V_{RHE})でも同様にみられた。これらの結果は、より Pt が吸着している厚い TiO₂ 層によって表面の PEC 反応が向上しており、HER 中においてほぼ「最大の光電流値」が得られていることを示す。したがって、厚い TiO₂ 層(1000 rpm)で修飾した光カソードの場合、得られた光電流値は表面のキネティクスが制限されておらず、物理的な過程(光吸収層の素性・光吸収層に届く光の強度)によって制限されていると考えられる。

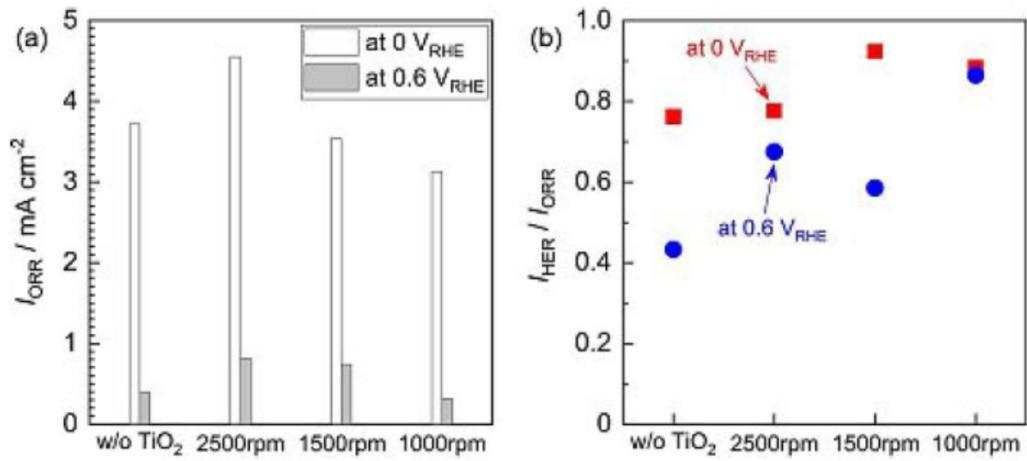


Fig. 2-14 TiO₂ 修飾無しの ZnSe:CIGS 光カソードと Pt/TiO₂ 修飾 ZnSe:CIGS 光カソードの (a)ORR 時の光還元電流と(b) I_{ORR} に対する I_{HER} の比

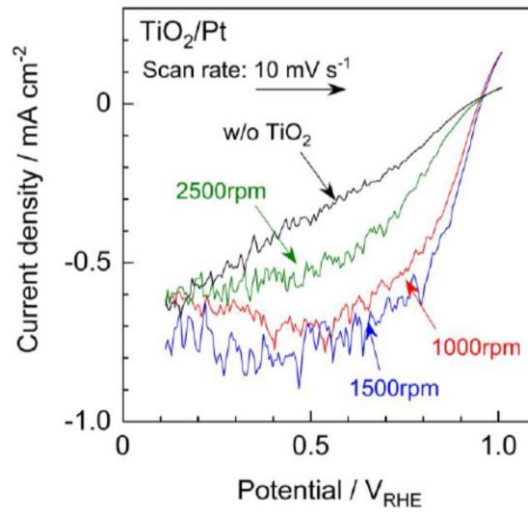


Fig. 2-15 TiO₂ 層修飾有り無しでの Pt 電極の電流-電位曲線(O₂ 飽和電解液)。Pt は Ti 基板の上にスパッタによって堆積させた。その上に TiO₂ 層をスピニングによって堆積させた(1000、1500、2500 rpm)。電解液 : 1 M KPi(pH 7)

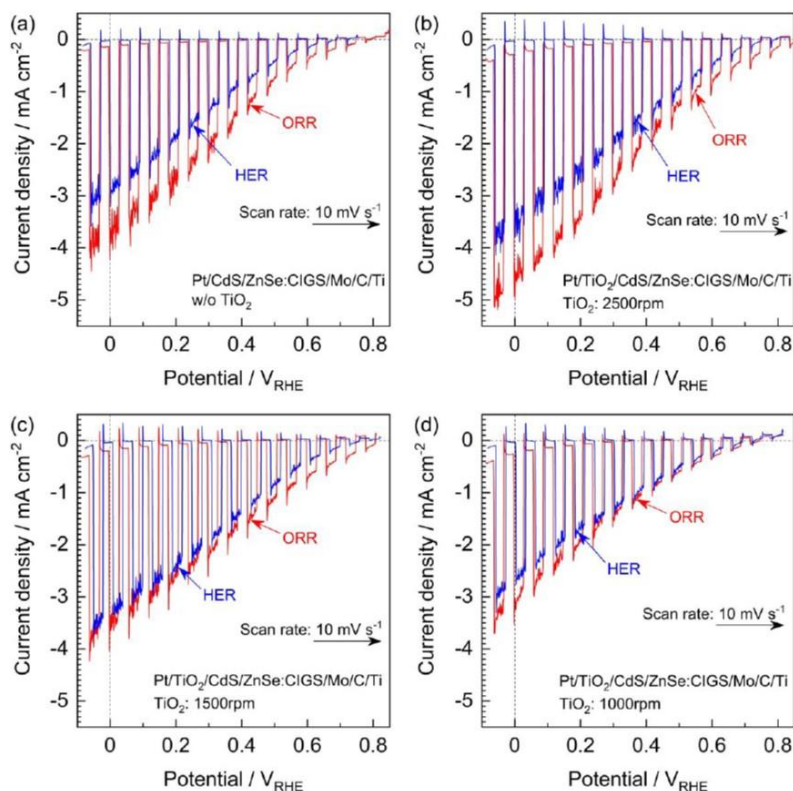


Fig. 2-16 (a)Pt/CdS 修飾 ZnSe:CIGS 光カソード(TiO₂ 修飾無し)、(b-d)Pt/TiO₂ 修飾光カソード((b)2500、(c)1500、(d)1000rpm)。HER：青線、ORR:赤線。電解液：1 M KPi(pH 7)、光源：疑似太陽光(AM 1.5G)

Pt/TiO₂ 修飾による活性点としての Pt の量の増加の直接的な証拠として、Pt の有効比表面積(ECSA)を CO ストリッピングボルタンメトリーによって評価した(Fig. 2-17)。電解液中で CO 吸着させた後、サイクリックボルタンメトリーの 1 サイクル目にて 0.4~1.0 V_{RHE} 付近にブロードな酸化電流が観測された(Fig. 2-17a)。これは、Pt からの CO の酸化的脱離によるものである⁽¹⁸⁾。Pt の ECSA は CO 脱離時に流れた電荷量から見積もった。このとき、Pt の単位面積当たりの吸着電荷量(420 μC cm⁻²)を用いて計算した^(18b)。TiO₂ 層の厚さが増加するにつれて(スピンの回転数が遅いとき)、アノードスキャンにおける CO 脱離時の電荷量は増加した(Fig. 2-18)。これは活性点である Pt の量が増加していることを示す。計算した Pt の ECSA は、cm²-Pt/cm²-geometric(幾何学的な電極面積当たりの Pt の ECSA)で表し、Table 2-2 にまとめた。Pt/TiO₂ 修飾した光カソードは、TiO₂ 修飾無しの時よりも Pt の担持量が大幅に増加していた。厚い Pt/TiO₂ 修飾による Pt-ECSA の増加は、キネティクス向上に寄与すると考えられる。CO ストリッピングボルタンメトリーで推定した Pt-ECSA をより正確に定量的に評価するために、光カソード上での Pt の量は EDS 結果を用いて比較した。光カソード上の Pt 担持量をおおまかに推定するために、EDS で光カソードの元素比を決定した(Fig. 2-19、Table 2-3)。Zn は

光吸収層由来、Ti は表面の TiO₂ と裏面金属層由来である。スピンの回転速度が減少するにつれて(TiO₂層が厚くなるにつれて)、Pt/Zn 比は増加した。このことから、厚い TiO₂ 層は、薄い TiO₂ 層あるいは TiO₂ 修飾無しの場合より Pt の担持量が増加していることを示唆する。しかし、Pt/TiO₂ 修飾光カソードの表面は比較的厚い TiO₂ 層で覆われているため、光吸収層の Zn と裏面電極の Ti の検知に影響を及ぼす。実際に、Pt/Ti 比は Pt/TiO₂ 有り無しで大きく変化する。また、Pt/Ti 比は回転数の低下と共に減少した。Zn と Ti 検出可能な量の影響を和らげるために、(Zn+Ti)に対する Pt の比を求めた。Zn と Ti の合計は光カソード全体の構造を反映する。回転速度が減少するにつれて、Pt/(Zn+Ti)比は徐々に増加した。この結果からも、光カソード表面の Pt 担持量は Pt/TiO₂ 修飾によって確かに増加していたことが分かる。しかし、EDS による微小な量の Pt の定量分析は精度に限界がある。そのため、正確な活性点としての Pt の量を評価することが望ましいといえる。

PEC 反応において、半導体は光吸収層として機能し、電荷分離が起こる。一方で、表面での反応のキネティクスは Pt などの助触媒が関与する。この点に関して、光カソードの幾何学面積あたりの光電流密度(Fig. 2-4a)を、活性点としての Pt の比表面積あたりの光電流値に変換した(Fig. 2-17b)。Pt の ECSA は光カソードの幾何学的な面積よりも大きいいため、Pt-ECSA あたりの電流密度は幾何学的な面積あたりの電流密度よりも減少する。特に、Pt/TiO₂ 修飾によって活性点(Pt)の数は増加するため、Pt/TiO₂ 修飾 ZnSe:CIGS 光カソードの活性点あたりの電流密度は、TiO₂ 未修飾の光カソードと比べて大幅に減少した。Fig. 2-17c に Pt 回転ディスク電極(RDE)の水素生成特性を示す(1600 rpm)。電解液は Ar で脱気しているため、Pt RDE からの還元電流のオンセット電位は、0 V_{RHE} よりもわずかにポジティブシフトする。Fig. 2-17c のプロットは、光カソードの裏面電極の電位が 0 V_{RHE} の時の光電流値(疑似太陽光照射中)に対する、光カソード表面での Pt の予想される電位を示す。裏面電極の電位が 0 V_{RHE} であったのにも関わらず、Pt/TiO₂ 修飾した光カソード表面での Pt の電位は、TiO₂ 修飾無しの光カソードに比べて 38~46 mV_{RHE} までシフトした。活性点あたりの電流密度の減少と表面電位のポジティブシフトは光電流値と安定性の向上に寄与すると考えられる。

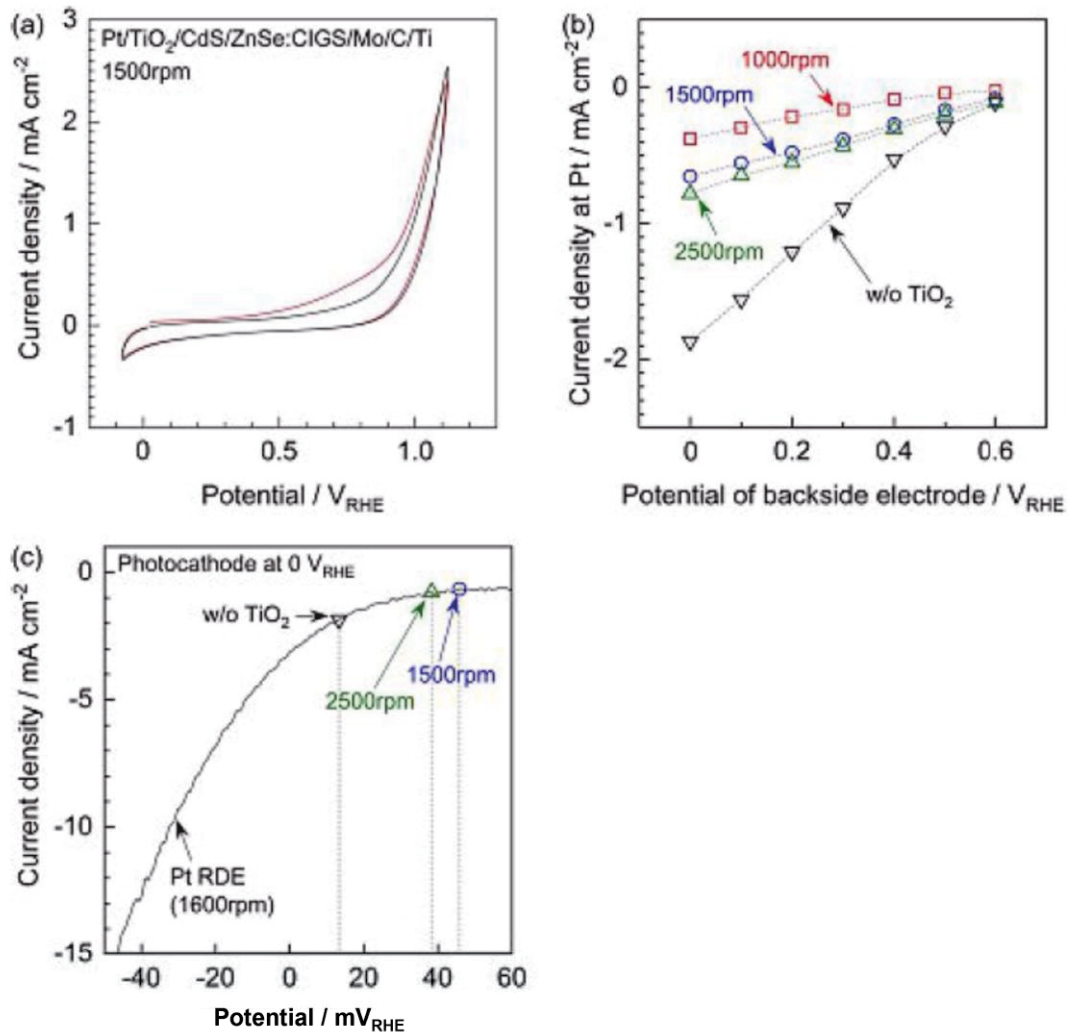


Fig. 2-17 (a)Pt-TiO₂ 修飾 ZnSe:CIGS 光カソードの CO ストリッピングボルタンメトリー。TiO₂ 層はスピコートによって堆積させた(1500 rpm)。赤線は CO ストリッピング (1 サイクル目)を示し、黒線はベースのボルタモグラム(2 サイクル目)を示す。(b)光カソードの裏面電極の電位に対する光カソード表面の Pt あたりの光電流密度。(c)Pt RDE の電流-電位曲線(1600 rpm)、プロットは、裏面電極の電位が 0 V_{RHE} のときの電流密度に対する、光カソード表面の Pt の予想される電位。電解液：1 M KPi(pH 7)

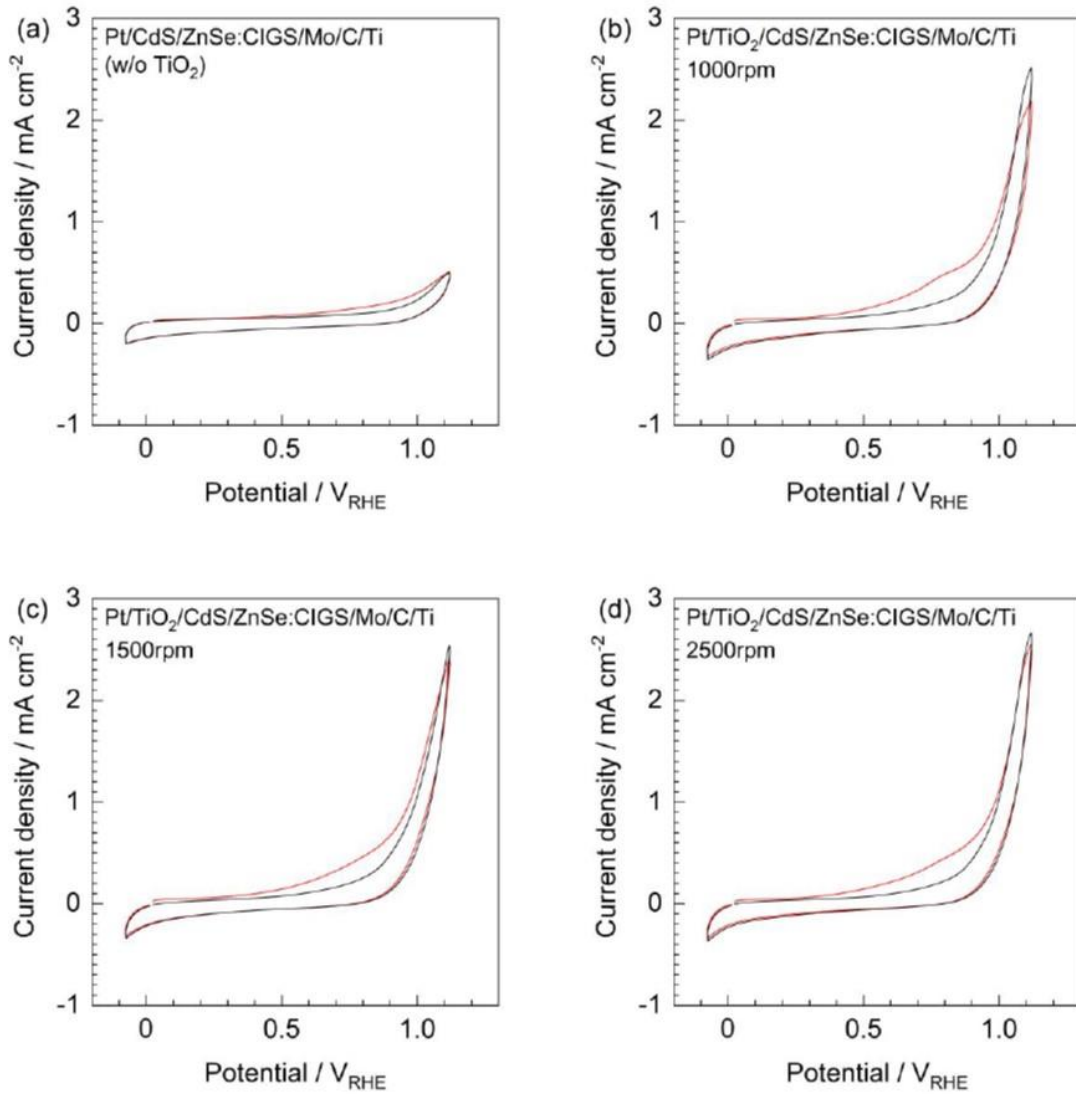


Fig. 2-18 (a)Pt/CdS 修飾 ZnSe:CIGS 光カソード(TiO₂層無し)、(b-d)異なるスピンコート回転数による Pt/TiO₂ 修飾光カソード((b)1000、(c)1500、(d)2500 rpm)の CO ストリッピングボルタンメトリー。サイクリックボルタンメトリーは暗条件下で実施した。赤線は CO ストリッピング(1 サイクル目)を示し、黒線はベースのボルタモグラム(2 サイクル目)を示す。

Table 2-2 TiO₂ 修飾無しおよび Pt/TiO₂ 修飾した ZnSe:CIGS 光カソードの Pt の ECSA(CO ストリッピングにて定量)

	w/o TiO ₂	2500 rpm	1500 rpm	1000 rpm
ECSA ^[a]	1.6	4.6	5.0	5.2
[a] Unit of ECSA: cm ² -Pt/cm ² -geometric, indicating surface area of Pt per unit geometric area of the photocathodes.				

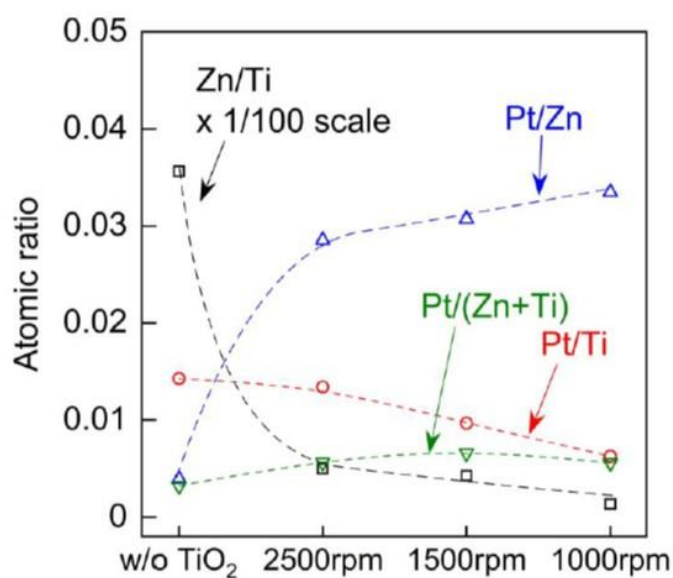


Fig. 2-19 TiO₂ 層無し(Pt/CdS 修飾)の ZnSe:CIGS 光カソードおよび Pt/TiO₂ 修飾した ZnSe:CIGS 光カソードの EDS により決定した元素比

Table 2-3 TiO₂ 層無し(Pt/CdS 修飾)の ZnSe:CIGS 光カソードおよび異なるスピニング回転数で Pt/TiO₂ 修飾した ZnSe:CIGS 光カソードの EDS により決定した元素比(結果は Fig.2-19 にまとめた)

	w/o TiO ₂	2500 rpm	1500 rpm	1000 rpm
Pt/Ti	1.4×10^{-2}	1.3×10^{-2}	9.7×10^{-3}	6.3×10^{-3}
Zn/Ti	3.6	0.50	0.43	0.13
Pt/Zn	3.9×10^{-3}	2.6×10^{-2}	3.1×10^{-2}	3.3×10^{-2}
Pt/(Zn+Ti)	3.2×10^{-3}	5.6×10^{-3}	6.6×10^{-3}	5.6×10^{-3}

2-4 結論

Pt/TiO₂ 修飾した ZnSe:CIGS 光カソードは光電流値と耐久性が複数の要因によって向上した。ZnSe:CIGS 粉末光カソードの PEC 特性を向上させた Pt/TiO₂ の効果は、主に次に示す多機能性が挙げられる。①TiO₂ の深い価電子帯は、正孔の光カソード-電解液界面への移動を抑制し、CdS の光腐食を防止すると共に光生成キャリアの再結合を抑制した。②TiO₂ 表面の水酸基が光カソード表面の濡れ性を向上させ、生成した水素の泡離れを促進した。③Pt/TiO₂ 修飾により活性点である Pt の担持量が増加し、活性点あたりの電流密度が減少し、表面の電位がポジティブシフトした。加えて、比較的厚いミクロンオーダーの TiO₂ 修飾にもかかわらず、TiO₂ の可視域での透明性によって、光吸収層まで可視域の侵入を可能にした。

Pt/TiO₂ 層を最適な厚さ(1500 rpm のスピコートによって TiO₂ ナノ粒子をおよそ 1.3 μm 堆積)にすることで、光電流値と耐久性の両方が向上した。厚い Pt/TiO₂(1000 rpm でおよそ 1.8 μm)を修飾した光カソードは低い光電流値を示し、薄い Pt/TiO₂(2500 rpm でおよそ 0.6 μm)を修飾した光カソードは低い耐久性を示した。厚い Pt/TiO₂ はホールブロッキング効果と Pt-ECSA の増加において好ましかったが、TiO₂ による紫外光の光遮蔽によって光電流値が減少した。また、厚い TiO₂ ナノ粒子の層による粒界抵抗も光電流値を低下させた要因の一つであると考えられる。一方で、薄い Pt/TiO₂ は厚い Pt/TiO₂ に比べてホールブロッキング効果と Pt-ECSA の増加が不十分であった。このため、時間経過とともに光電流値が減少した。本研究では、光電極表面に活性点を構築する新規アプローチの開発に成功した。可視域で透明かつ導電性を有する高比表面積の担体(TiO₂ など)を光電極表面に修飾することで、高分散に助触媒(Pt など)を担持することが可能になった。また、「物理的な過程」の側面(ヘテロ接合の形成など)と「電極表面での反応キネティクス」(マストランスファーの向上と活性点の数の増加)の側面から、本手法による PEC 特性の向上の要因について明らかにした。

2-5 参考文献

1. a) J. W. Ager, M. R. Shaner, K. A. Walczak, I. D. Sharp, S. Ardo, “Experimental demonstrations of spontaneous, solar-driven photoelectrochemical water splitting” *Energy Environ. Sci.*, **8**, 2811–2824 (2015); b) T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, “Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting” *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 7520–7535 (2014).
2. a) L. Pan, J. H. Kim, M. T. Mayer, M.-K. Son, A. Ummadisingu, J. S. Lee, A. Hagfeldt, J. Luo, M. Grätzel, “Boosting the performance of Cu₂O photocathodes for unassisted solar water splitting devices” *Nat. Catal.*, **1**, 412–420 (2018); b) D. Huang, K. Wang, L. Yu, T. H. Nguyen, S. Ikeda, F. Jiang, “Over 1% Efficient unbiased stable solar water splitting based

- on a sprayed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photocathode protected by a HfO_2 photocorrosion-resistant film” *ACS Energy Lett.*, **3**, 1875–1881 (2018); c) Y. Zhou, D. Shin, E. Ngaboyamahina, Q. Han, C. B. Parker, D. B. Mitzi, J. T. Glass, “Efficient and stable $\text{Pt/TiO}_2/\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{BaSn}(\text{S},\text{Se})_4$ photocathode for water electrolysis applications” *ACS Energy Lett.*, **3**, 177–183 (2017); d) F. Urbain, V. Smirnov, J. P. Becker, A. Lambertz, F. Yang, J. Ziegler, B. Kaiser, W. Jaegermann, U. Rau, F. Finger, “Multijunction Si photocathodes with tunable photovoltages from 2.0 V to 2.8 V for light induced water splitting” *Energy Environ. Sci.*, **9**, 145–154 (2016); e) J. Luo, S. D. Tilley, L. Steier, M. Schreier, M. T. Mayer, H. J. Fan, M. Grätzel, “Solution transformation of Cu_2O into CuInS_2 for solar water splitting” *Nano Lett.*, **15**, 1395–1402 (2015).
3. a) H. Kaneko, T. Minegishi, T. Higashi, M. Nakabayashi, N. Shibata, K. Domen, “Stable hydrogen production from water on an NIR-responsive photocathode under harsh condition” *Small Methods*, **2**, 1800018 (2018); b) H. Kaneko, T. Minegishi, M. Nakabayashi, N. Shibata, K. Domen, “Enhanced hydrogen evolution under simulated sunlight from neutral electrolytes on $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ photocathodes prepared by a bilayer method” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 15329–15333 (2016); c) H. Kaneko, T. Minegishi, M. Nakabayashi, N. Shibata, Y. Kuang, T. Yamada, K. Domen, “A novel photocathode material for sunlight-driven overall water splitting: solid solution of ZnSe and $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ ” *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 4570–4577 (2016).
 4. a) Y. Kageshima, T. Minegishi, Y. Goto, H. Kaneko, K. Domen, “Particulate photocathode composed of $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ synthesized with Na_2S for enhanced sunlight-driven hydrogen evolution” *Sustainable Energy Fuels*, **2**, 1957–1965 (2018); b) Y. Kageshima, T. Minegishi, S. Sugisaki, Y. Goto, H. Kaneko, M. Nakabayashi, N. Shibata, K. Domen, “Surface protective and catalytic layer consisting of RuO_2 and Pt for stable production of methylcyclohexane using solar energy” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 44396–44402 (2018); c) Y. Goto, T. Minegishi, Y. Kageshima, T. Higashi, H. Kaneko, Y. B. Kuang, M. Nakabayashi, N. Shibata, H. Ishihara, T. Hayashi, A. Kudo, T. Yamada, K. Domen, “A particulate $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ photocathode modified with CdS and ZnS for sunlight-driven overall water splitting” *J. Mater. Chem. A*, **5**, 21242–21248 (2017).
 5. a) K. Wang, D. Huang, L. Yu, K. Feng, L. Li, T. Harada, S. Ikeda, F. Jiang, “Promising GeSe nanosheet-based thin-film photocathode for efficient and stable overall solar water splitting” *ACS Catal.*, **9**, 3090–3097 (2019); b) H. Kaneko, T. Minegishi, K. Domen, “Recent progress in the surface modification of photoelectrodes toward efficient and stable overall water splitting” *Chem. Eur. J.*, **24**, 5697–5706 (2018); c) M. G. Mali, H. Yoon, B. N. Joshi, H. Park, S. S. Al-Deyab, D. C. Lim, S. Ahn, C. Nervi, S. S. Yoon, “Enhanced photoelectrochemical solar water splitting using a platinum-decorated CIGS/CdS/ZnO photocathode” *ACS Appl.*

- Mater. Interfaces*, **7**, 21619–21625 (2015); d) F. Jiang, Gunawan, T. Harada, Y. Kuang, T. Minegishi, K. Domen, S. Ikeda, “Pt/In₂S₃/CdS/Cu₂ZnSnS₄ thin film as an efficient and stable photocathode for water reduction under sunlight radiation” *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 13691–13697 (2015).
6. M. Moriya, T. Minegishi, H. Kumagai, M. Katayama, J. Kubota, K. Domen, “Stable hydrogen evolution from CdS-modified CuGaSe₂ photoelectrode under visible-light irradiation” *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 3733–3735 (2013).
 7. J. Yang, D. Wang, H. Han, C. Li, “Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis” *Acc. Chem. Res.*, **46**, 1900–1909 (2013).
 8. M. Kurihara, F. Hayashi, K. Shimizu, H. Wagata, T. Hirano, Y. Nakajima, H. Nishikiori, S. Oishi, K. Domen, K. Teshima, “Flux-boosted coating of idiomorphic CuInS₂ crystal layer on Mo-coated glass substrate” *CrystEngComm*, **18**, 3612–3616 (2016).
 9. J. Y. Liu, T. Hisatomi, G. J. Ma, A. Iwanaga, T. Minegishi, Y. Moriya, M. Katayama, J. Kubota, K. Domen, “Improving the photoelectrochemical activity of La₅Ti₂CuS₅O₇ for hydrogen evolution by particle transfer and doping” *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2239–2242 (2014).
 10. G. Liu, S. Ye, P. Yan, F. Xiong, P. Fu, Z. Wang, Z. Chen, J. Shi, C. Li, “Enabling an integrated tantalum nitride photoanode to approach the theoretical photocurrent limit for solar water splitting” *Energy Environ. Sci.*, **9**, 1327–1334 (2016).
 11. a) Z. Qin, Y. Chen, X. Wang, X. Guo, L. Guo, “Intergrowth of cocatalysts with host photocatalysts for improved solar-to-hydrogen conversion” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 1264–1272 (2016); b) G. Xie, K. Zhang, B. Guo, Q. Liu, L. Fang, J. R. Gong, “Graphene-based materials for hydrogen generation from light-driven water splitting” *Adv. Mater.*, **25**, 3820–3839 (2013); c) X. J. Lv, S. X. Zhou, C. Zhang, H. X. Chang, Y. Chen, W. F. Fu, “Synergetic effect of Cu and graphene as cocatalyst on TiO₂ for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from solar water splitting” *J. Mater. Chem.*, **22**, 18542–18549 (2012); d) J. Ran, J. Yu, M. Jaroniec, “Ni(OH)₂ modified CdS nanorods for highly efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ generation” *Green Chem.*, **13**, 2708–2713 (2011).
 12. Y. Kageshima, Y. Goto, H. Kaneko, M. Nakabayashi, N. Shibata, K. Domen, T. Minegishi, “Sunlight-driven production of methylcyclohexane from water and toluene using ZnSe:Cu(In,Ga)Se₂-based photocathode” *ChemCatChem*, **11**, 4266–4271 (2019).
 13. a) B. Koo, S. W. Nam, R. Haight, S. Kim, S. Oh, M. Cho, J. Oh, J. Y. Lee, B. T. Ahn, B. Shin, “Tailoring photoelectrochemical performance and stability of Cu(In,Ga)Se₂ photocathode via TiO₂-coupled buffer layers” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 5279–5287 (2017); b) Y. Lin, R. Kapadia, J. Yang, M. Zheng, K. Chen, M. Hettick, X. Yin, C. Battaglia, I. D. Sharp, J. W. Ager, A. Javey, “Role of TiO₂ surface passivation on improving the

- performance of p-Inp photocathodes” *J. Phys. Chem. C*, **119**, 2308–2313 (2015); c) S. Hu, M. R. Shaner, J. A. Beardslee, M. Lichterman, B. S. Brunschwig, N. S. Lewis, “Amorphous TiO₂ coatings stabilize Si, GaAs, and GaP photoanodes for efficient water oxidation” *Science* **344**, 1005–1009 (2014); d) B. Seger, T. Pedersen, A. B. Laursen, P. C. Vesborg, O. Hansen, I. Chorkendorff, “Using TiO₂ as a conductive protective layer for photocathodic H₂ evolution” *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 1057–1064 (2013).
14. T. Minegishi, N. Nishimura, J. Kubota, K. Domen, “Photoelectrochemical properties of LaTiO₂N electrodes prepared by particle transfer for sunlight-driven water splitting” *Chem. Sci.*, **4**, 1120–1124 (2013).
 15. T. Shirakawa, M. Higashi, O. Tomita, R. Abe, “Surface-modified metal sulfides as stable H₂-evolving photocatalysts in Z-scheme water splitting with a [Fe(CN)₆]^{3-/4-} redox mediator under visible-light irradiation” *Sustainable Energy Fuels*, **1**, 1065–1073 (2017).
 16. K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, “TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 8269–8285 (2005).
 17. a) Y. J. Jang, J. Lee, J. Lee, J. S. Lee, “Solar hydrogen production from zinc telluride photocathode modified with carbon and molybdenum sulfide” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 7748–7755 (2016); b) M. S. Prévot, N. Guijarro, K. Sivula, “Enhanced the performance of a robust sol-gel-processed p-type delafossite CuFeO₂ photocathode for solar water reduction” *ChemSusChem*, **8**, 1359–1367 (2015); c) C. G. Read, Y. Park, K.-S. Choi, “Electrochemical synthesis of p-type CuFeO₂ electrodes for use in a photoelectrochemical cell” *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1872–1876 (2012).
 18. a) H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross Jr., E. J. Cairns, “Carbon monoxide electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium alloys” *J. Phys. Chem.*, **98**, 617–625 (1994); b) T. Vidaković, M. Christov, K. Sundmacher, “The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization” *Electrochim. Acta*, **52**, 5606–5613 (2007).

第 3 章

粒径制御による $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$
粉末光カソードの光電気化学特性の向上

3-1 緒言

近年の化石資源の大量消費に伴うエネルギー・環境問題の解決策として、太陽光エネルギーの利用が有望である⁽¹⁾。光触媒的または光電気化学(PEC)的な水分解反応によるエネルギーキャリアとしての水素生成は、人工光合成系の一つとして注目されている⁽²⁾。いくつかの酸化物半導体は、一段階光励起過程により高い量子効率で水の全分解が可能であることが報告されている⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。しかし、そのほとんどは広いバンドギャップ(>3 eV)のため紫外光照射下でのみ駆動しており、可視光を利用できていない^{(7),(8)}。太陽光スペクトルの大部分は可視～近赤外光であるため、高い太陽光-水素変換効率(STH)を達成するためには、長波長光まで利用可能な光触媒または光電極の開発が必要である。

ZnSe と $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ の固溶体である $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ (ZnSe:CIGS) の薄膜は、800–900 nm の近赤外域に吸収端を有する材料である^{(9),(10)}。ZnSe:CIGS 薄膜から成る光カソードは 0 V_{RHE} で光電流値が 12 mA cm^{-2} に達し、オンセットポテンシャルが $0.89 \text{ V}_{\text{RHE}}$ を示すことが報告されている。また、ZnSe:CIGS 薄膜光カソードの半セルでの最大の STH(HC-STH)は $0.45 \text{ V}_{\text{RHE}}$ で 3.6% だった⁽¹⁰⁾。ZnSe:CIGS 薄膜のポジティブなオンセットポテンシャルは光アノードと組み合わせた PEC セル系の構築に適している⁽¹¹⁾。ZnSe:CIGS 薄膜光カソードと BiVO_4 ベースの光アノードを組み合わせた PEC セルは外部バイアス無しに 1% 以上の STH で水の全分解が可能であることを示した⁽¹²⁾。しかし、ZnSe:CIGS 薄膜は真空下での共蒸着法によって作製されるため、スケールアップと大量生産に課題が残る。粉末材料を用いて作製した光電極は、経済面から将来的に大面積展開に有望な手法に成り得る。例えば、酸素生成用と水素生成用の光触媒粉末をマイクロスケールで組み合わせたパネル型の反応系が提案されている^{(13),(14)}。最近では、ZnSe:CIGS 粉末光カソードが比較的優れた PEC 特性を示し、ZnSe:CIGS 粉末光カソードの表面を CdS/ZnS で修飾するとカソード光電流値とオンセットポテンシャルが向上することが報告されている⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾。これは、ZnSe:CIGS と電解液の界面で空乏層の厚さが増加し、電荷分離が促進されるためである⁽¹⁵⁾。また、ZnSe:CIGS 粉末のフラックス合成の過程で少量の Na_2S を加えると、ZnSe:CIGS への Li の取り込みが向上し結晶性と PEC 特性が改善されることが報告されている⁽¹⁶⁾。しかしその活性は、真空製膜技術によって合成された薄膜材料に未だ及ばない。一方で、粉末材料の PEC 活性は表面修飾や合成条件とは別のアプローチから改善できる可能性がある。ZnSe:CIGS 粉末の PEC 特性が低下してしまう要因の一つとして、サブミクロン～数十ミクロンまでの広い粒径分布を有し、比較的粒径が大きい粒子が混在していることが挙げられる。光触媒粉末の粒子サイズは、PEC 特性において重要なパラメーターであり、空乏層の厚さや光の侵入深さ、多数キャリアの移動距離などに影響を与えると考えられる⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁰⁾。したがって、粒径が特性に影響を与える要因について明らかにすることは、光触媒粉末材料の更なる材料設計指針を確立する上で重要であるといえる。

本研究では、合成した ZnSe:CIGS 粉末を分級し、粒径が PEC 特性に与える影響につ

いて評価した。異なる粒径から成る粉末光カソードを作製し、電気化学インピーダンス (EIS)測定とストリッピングボルタンメトリーによって詳細な測定を実施した。平均粒径が 4.46 μm (middle サイズ)の ZnSe:CIGS 粉末から成る粉末光カソードが最も高いカソード光電流値を示した。粒径の違いが電極の比表面積(活性点の数)、キャリア密度およびバルクの抵抗値に影響を与え、ZnSe:CIGS 粉末光カソードの PEC 活性を決定していることを明らかにした。

3-2 実験

3-2-1 ZnSe:CIGS 粉末光カソードの作製

ZnSe:CIGS粉末は既報に従ってフラックス法によって合成した⁽¹⁶⁾。ZnSe、Cu₂Se、In₂Se₃、Ga₂Se₃、Se、Na₂S(0.80 : 0.070 : 0.049 : 0.021 : 0.047 : 0.015のモル比)をLiCl-KClフラックス(LiCl : KCl=1 : 1.5)と共に窒素で満たしたグローブボックス中で混合した。その後石英アンブル中に混合した粉末を封入し、500°Cで15時間加熱した。合成したZnSe:CIGS粉末は網目サイズが5 μm のフィルターを用いてイソプロパノール(IPA)中にて分級処理を行った。その後、フィルターを通過した粉末をIPA中にて沈降法によってサイズ分けした。フィルターを通過しなかった粉末を「large」、沈降法で底に沈降した粉末を「middle」、沈降法で分散していた粉末を「small」とした(Fig. 3-1参照)。

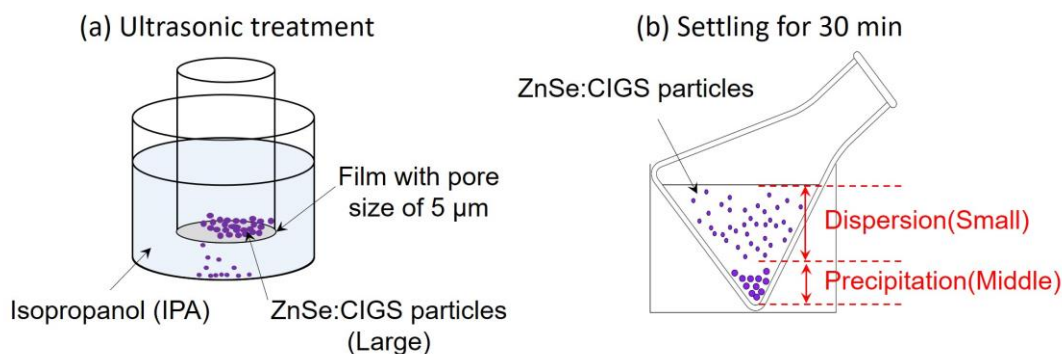


Fig. 3-1 ZnSe:CIGS 粉末の分級工程の概略図。(a)フィルターを用いた分級処理、(b)沈降法も用いた分級処理

続いて、ZnSe:CIGS粉末光カソードは、分級したZnSe:CIGS粉末を用いて既報に従い粒子転写(PT)法によって作製した^{(17),(21)-(23)}。まず、IPAに懸濁させたZnSe:CIGS粉末をガラス基板の上にドロップキャストし、乾燥させた(Fig. 3-2(1))。次に、裏面金属層として、ZnSe:CIGS粉末上に薄いMoとC層および厚いTi層をRF(高周波)マグネトロンスパッタによって堆積させた(Fig. 3-2(2),(3))。ZnSe:CIGS粉末と金属層の構造体の上からカーボンテープを貼ったガラス基板を用いて転写した(Fig. 3-2(4))。金属層と結着していない余分な粒子は超音波処理により除去した。

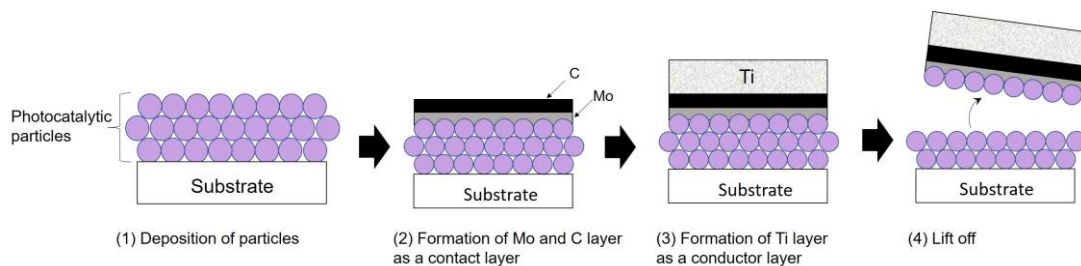


Fig. 3-2 粒子転写法の概略図

PT法により作製した粉末光カソード表面にケミカルバス(CBD)法によってCdS層を修飾した後、光電着法によりPtを析出させた。作製した光カソードは、Pt/CdS/ZnSe:CIGS/Mo/C/Tiと表記する。

3-2-2 キャラクターゼーション

ZnSe:CIGS粉末の形態と粉末電極の断面は、電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM; Hitachi, SU8000)により観察した。粉末粒子のサイズ分布と平均粒径はSEM画像を用いて画像解析ソフトウェア(MIPAR)により決定した。ZnSe:CIGS粉末の元素比は、0.1Mの硝酸水溶液に溶解させた後、ICP発光分光分析装置(ICP-OES; SII NanoTechnology, SPS5510)で分析した。また、X線光電子分光法(XPS; Ulvac-Phi, PHI Quantera II)を用いて、粉末表面近傍の元素比を定量した。ZnSe:CIGS粉末の結晶構造は、X線回折法(XRD; Rigaku, Miniflex300)により同定した。粉末の光学特性は、UV/vis-infrared拡散反射分光(DRS; JASCO, V-670)により測定した。各粒径のZnSe:CIGS粉末の価電子帯のポテンシャルは、大気中光電子分光(PESA; Riken Keiki, AC-3)で評価した。ZnSe:CIGS/Ti電極をPT法により作製し、PESA分析に用いた。

3-2-3 光電気化学測定および電気化学測定

一般的な3電極セットアップをPECおよび電気化学測定で用いた。参照電極には飽和KCl溶液に浸したAg/AgCl電極を、対極にはPtワイヤーを用いた。水溶性の電解液には、1.0 Mのリン酸カリウムバッファー溶液(KPi; $\text{KH}_2\text{PO}_4 : \text{K}_2\text{HPO}_4 = 1 : 1$, pH 7)を使用し、Arバブリングで脱気および攪拌しながら測定を実施した。光カソードによる水素生成反応中は、AM1.5Gの疑似太陽光を照射して行った。IPCE(Incident-photon-to-current conversion efficiency)の測定には、光源として300 WのXeランプとモノクロメーター(Ritu Oyo Kogaku, MC-10N)を使用した。単色光の光量子束密度は、校正済みのSiフォトダイオード(Hamamatsu Photonics, S2281-01)で測定した。AM1.5Gの疑似太陽光照射下で生成

した水素ガスは、3電極式PECセルに接続したガスクロマトグラフ(INFICON 3000 Micro GC)を用いて定量した(キャリアガスにArを使用)。

粉末光電極の比表面積(光カソード上に固定化された半導体粒子の露出した部分)は、暗条件下でAu酸化種のストリッピングボルタンメトリーによって測定した。ストリッピングボルタンメトリー用の電極として、裏面金属層をTiで形成したZnSe:CIGS粉末光カソード(ZnSe:CIGS/Ti)をPT法で作製した。各光カソードの表面全体を、それぞれ適切な厚さのAuで一様に被覆した(Au/ZnSe:CIGS/Ti)。Au層は蒸着によって形成した。電極表面のAu層の厚さは、光カソード表面の形態が反映されるように各電極で最適化した(large、middle、smallでそれぞれ400 nm、200 nm、30 nm)、それぞれAu400/Large/Ti、Au200/Middle/Ti、Au30/Small/Tiとした(Fig. 3-3(a),(b),(c)参照)。Fig. 3-3の(d),(e)および(f)は、過剰にAu層を厚くしたlarge、middle、smallのZnSe:CIGS粉末光カソードであり、それぞれAu層の厚さを600 nm、500 nm、100 nm堆積させた場合である。過剰のAuを電極表面に堆積させると粒子間の隙間が埋まってしまい、表面のラフネスを反映しなくなってしまう。Arで脱気したKPiバッファー溶液を電解液として用い、各光電極の電位はスキャン速度 50 mV s^{-1} で $0.6 \sim 1.8 \text{ V}_{\text{RHE}}$ の範囲で掃引した。サイクリックボルタンメトリー(CV)中にポジティブで電位にて裏面金属(Ti)に由来する大きな酸化暗電流が観測されるため、酸化暗電流が消失するまで20回CVサイクルを繰り返した。光カソード表面に堆積させたAu層の比表面積は、電極表面の形態を反映している。そのため、Au層の比表

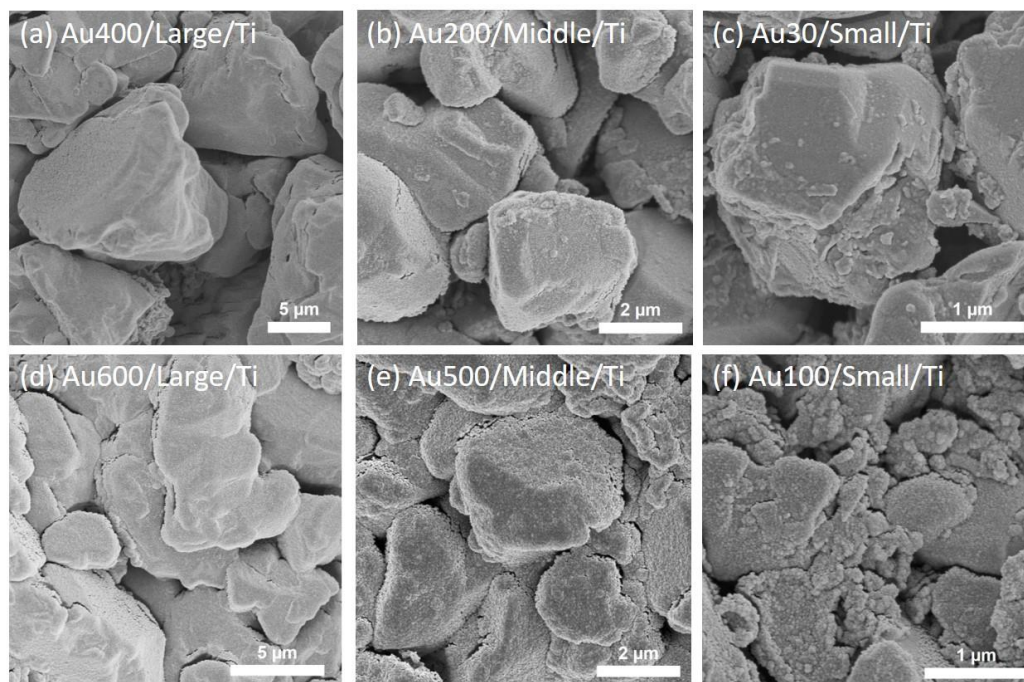


Fig. 3-3 異なる厚さの Au 層で被覆した ZnSe:CIGS 粉末光カソード(a)large、(b)middle、(c)small の表面 SEM 画像。(a)~(c)は最適化した厚さで Au を被覆した。(d)~(f)は過剰の Au 層で被覆した(d)large、(e)middle、(f)small の表面 SEM 画像。

面積はZnSe:CIGS粉末光カソードの比表面積に相当すると考えられる。Au酸化種の還元時に流れた電荷量は、 $1.1 V_{RHE}$ 付近の還元ピークを基に算出した。Auの比表面積は、Auの単位面積あたりの還元電荷量($482 \mu C cm^{-2}$)を用いて求めた⁽²⁴⁾。

水素生成用助触媒として各ZnSe:CIGS粉末光カソード上に堆積させたPtの有効比表面積(ECSA)は、COストリッピングボルタンメトリーによって評価した⁽²⁵⁾。COストリッピングボルタンメトリーにはKPiバッファーを電解液として用い、次に示す手順で行った。①Pt修飾した粉末光カソード(Pt/CdS/ZnSe:CIGS/Mo/C/Ti)を $0 V_{RHE}$ の定電位で30分間攪拌しながらCOバブリングすることで、Pt上にCOを吸着させた(Fig. 3-4(1))。②続いて、 $0 V_{RHE}$ の定電位で10分間Arバブリングすることで、電解液中のPtに吸着していないCOを除去した(Fig. 3-4(2))。③Ar雰囲気中で攪拌せずに、光カソードの電位をスキャン速度 $50 mV s^{-1}$ で $-0.1 \sim 1.1 V_{RHE}$ の範囲で掃引し、PtからのCO脱離に由来する酸化電流を測定した(Fig. 3-4(3))。0.4~1.0 V_{RHE} の酸化ピークはCOのPtからの酸化的脱離に由来する。各光カソード表面のPtのECSAは、Ptの単位面積あたりの電荷量($420 \mu C cm^{-2}$)を用いて測定した⁽²⁶⁾。

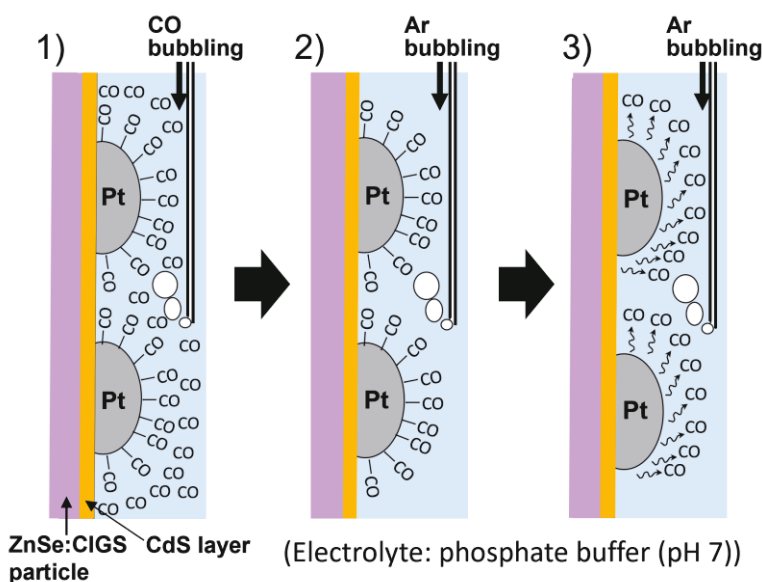


Fig. 3-4 CO ストリッピングの概略図

EIS測定はKPiバッファー電解液(pH 7)中にて攪拌せずに暗条件下で実施し、周波数は1~20 KHzの範囲で電位を変化させて測定した。EIS測定に使用した粉末光カソードの裏面金属層は蒸着によりAu層で形成した。裏面金属層にTiを使用せずにAu層にすることで、裏面金属由来の酸化還元反応の影響を避けることができる。

3-3 結果と考察

Fig. 3-5は、ZnSe:CIGS粉末(合成後と分級処理後)のSEM画像と粒度分布を示す。分級前の粉末(Fig. 2-5a)は、平均粒径が14.2、4.46、1.09 μm の3種類の粒径から成る粉末に分級し、それぞれ「large」、「middle」、「small」とした(分級後の粉末の同じ倍率でのSEM画像をFig. 2-6に示す)。middleとsmallは三角形の形状を採っている傾向があるのに対し(Fig. 3-5c,d)、large(Fig. 3-5b)は不定形であった。先行研究にて、 Na_2S を添加して合成したZnSe:CIGS粉末は三角形の結晶形状になる傾向があることが見出されており⁽¹⁶⁾、middleとlargeにおいて既報と同様の形状と結晶性を有するZnSe:CIGS粉末の合成に成功しているといえる。また、middleとsmallのPEC特性は異なるため、結晶性がPEC特性に違いが生じる要因ではないと考えられる。合成したZnSe:CIGS粉末は、サブミクロン~数十ミクロンまでの比較的広いサイズ分布を有しており(Fig. 3-5e)、これに関しても既報と一致している。各ZnSe:CIGS粉末において、Largeは5~40 μm 、middleは1~15 μm 、smallはサブミクロン~5 μm の範囲で粒子が分布していた(Fig. 3-5f,g,h)。しかし、largeにおいては、XRDパターンから結晶サイズの推定ができず、これはSEM画像からも分かる通り、粒径の増大にともない一次粒子の結晶が凝集しているためであると考えられる。加えて、粒径の増大に伴い、凝集する粒子の数も増加している。したがって、粒径の違いはフラックス成長による結晶サイズの増加だけではなく、一次粒子の凝集も粒径の増大をもたらしている。middleとsmallの粒子は狭い粒度分布を示した一方、largeの粒径は比較的大きいエラーバーを示した(Fig. 3-7)。フィルターを用いてlargeサイズの粒子を分離しているため、フィルターが目開き以上の粒径のlarge(数十ミクロンサイズ)は粒径分けできていない。したがって、将来的には合成条件(温度制御、フラックス条件等)を最適化して粒径の制御をすることが望ましい。しかし、フィルターを用いた簡便な分級手法と沈降法は比較的狭い粒度分布で粒径の制御ができています。

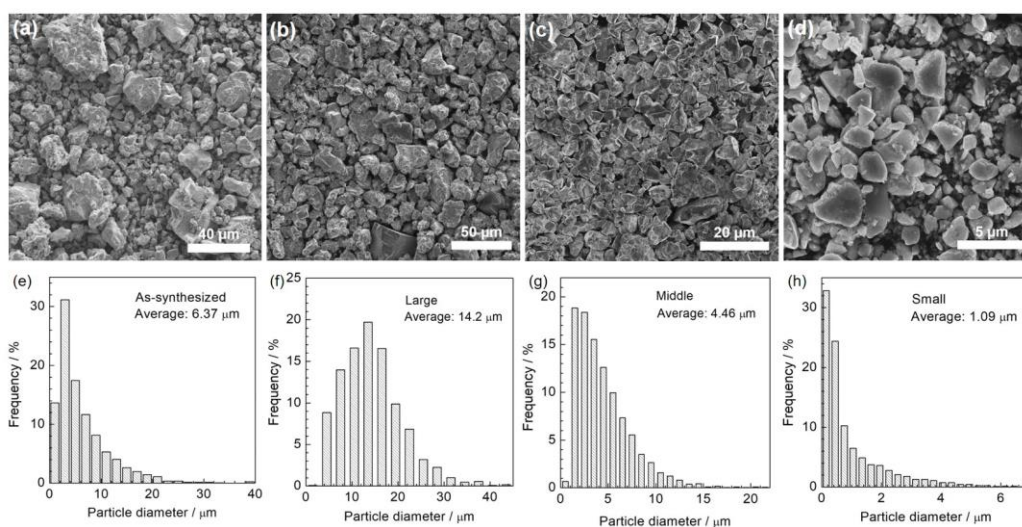


Fig. 3-5 ZnSe:CIGS 粉末の SEM 画像(a)分級前、(b)large、(c)middle、(d)small と粒度分布 (e)分級前、(f)large、(g)middle、(h)small

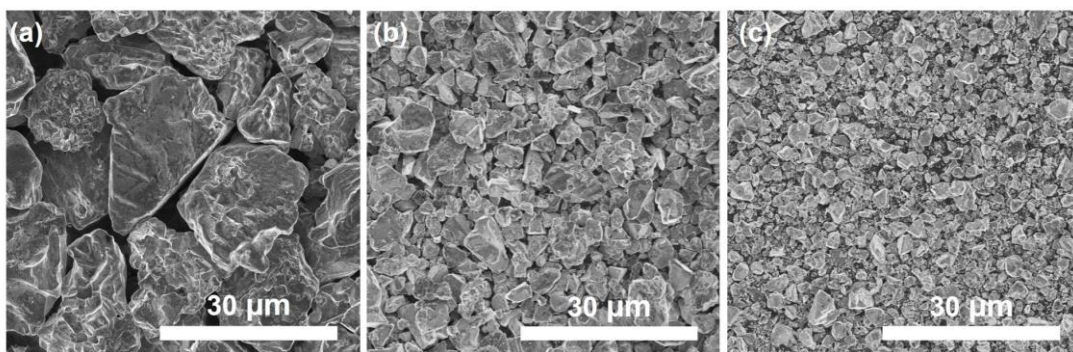


Fig. 3-6 ZnSe:CIGS 粉末の SEM 画像(a)large、(b)middle、(c)small(同じ拡大倍率)

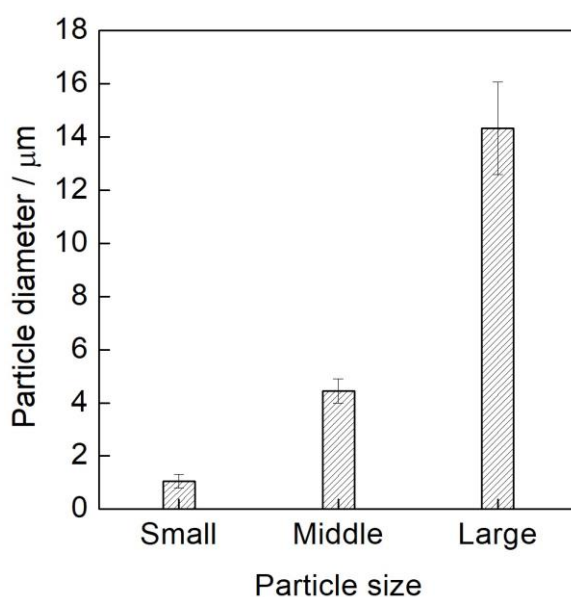


Fig. 3-7 SEM 画像から決定した ZnSe:CIGS 粉末の平均粒径

分級したZnSe:CIGS粉末のバルクの元素比はICP-OESを用いて分析した(Fig. 3-8)。middleサイズのZnSe:CIGS粉末はほぼ仕込み量に等量組成比を示していた。しかし、粒径の増大に伴ってGaとCuの元素比が減少し、InとZnの元素比が増加していた。粒径による元素比の違いはXPSによる表面近傍の分析でも同様の傾向を示した(Fig.3-9)。ZnSe:CIGS粉末のフラックス合成の場合、粒径の違いは結晶成長の過程で生じると考えられる。この際、粒径によってわずかに元素比の違いが生じたと考えられる。ZnSe/CIGSの比率が増加するとバンドギャップが広がり、In/(In+Ga)が増加するとバンドギャップが減少することが分かっている⁽²⁹⁾⁻⁽³²⁾。このことから、ZnとInの比率が大きく異なるlarge

のZnSe:CIGS粉末の光学特性は、middleとsmallと比べて影響を受けると予想できる。加えて、ZnSe:CIGSの大部分はn型のZnSeであり、ドナーとして機能するZn_{Cu}アンチサイトが形成しやすいため、p型のCIGSと比べて光カソード特性の低下をもたらす。一方で、Cuの比率が高いsmallにおいて、Zn_{Cu}アンチサイトの形成が抑制されると考えられる。粒径が増大すると、フラックスからのLiの取り込みが促進されている。アルカリ金属種のドーピングはCIGS薄膜太陽電池の特性を向上させることがよく知られている⁽³³⁾。Li⁺(イオン半径73 pm)は、イオン半径が74 pmであるZn²⁺とCu⁺と容易に置き換わることができる⁽³⁴⁾。ZnSe:CIGSの場合、Liの取り込みによってLi_{Zn}が形成するため、PEC活性が向上することが報告されている⁽¹⁶⁾。Li_{Zn}はアクセプターとして機能すると共にZn_{Cu}アンチサイトの形成を抑制する。加えて、合成時のNa₂S添加によってフラックスからのLiの取り込みが促進されることが報告されている⁽¹⁶⁾。したがって、Liの取り込み量の増加は、Znの増加による特性の低下を補償する働きをする。

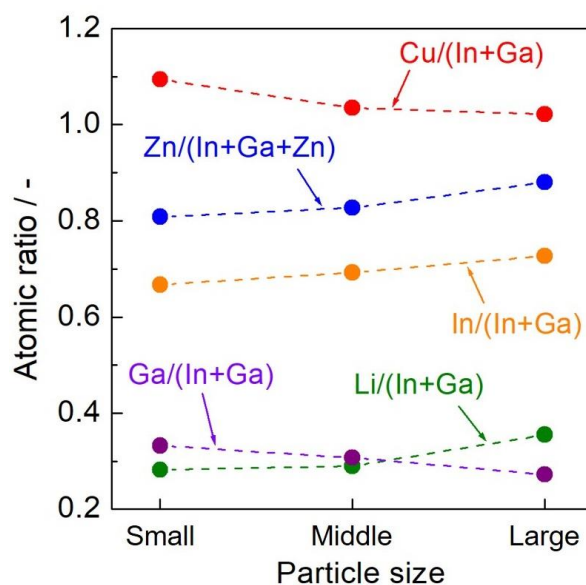


Fig. 3-8 ICP-OES で定量した分級後の ZnSe:CIGS 粉末の元素比(Cu、Zn、In、Ga、Li)

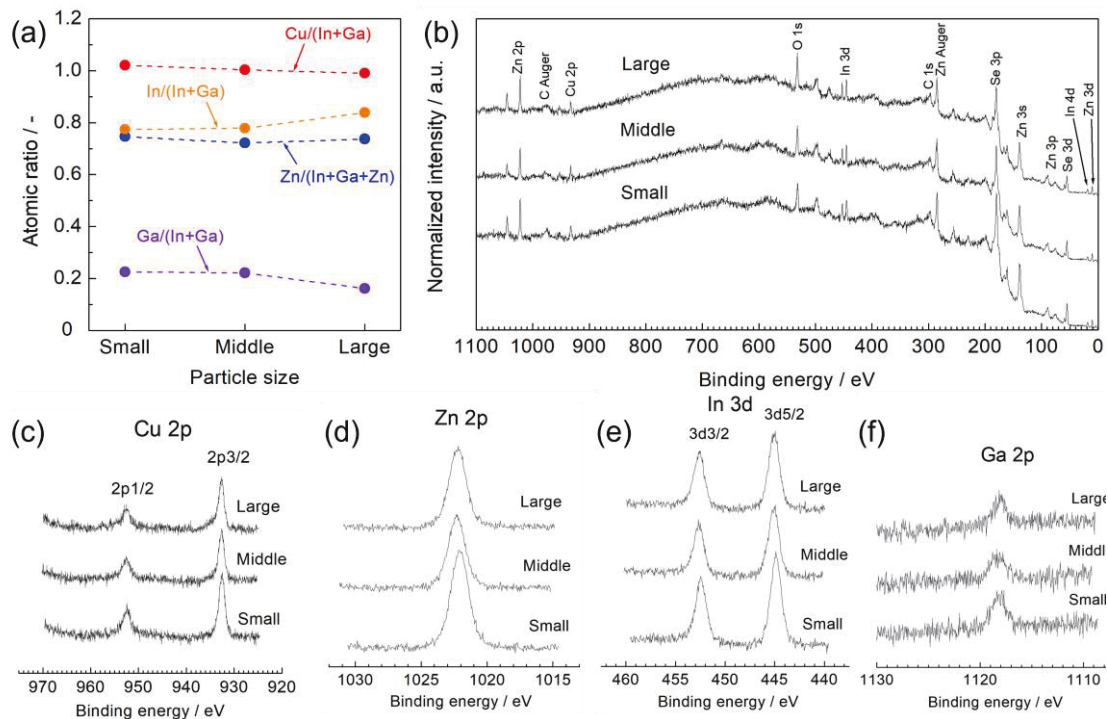


Fig. 3-9 (a)XPS で定量した分級後の ZnSe:CIGS 粉末の元素比(Cu、Zn、In、Ga、Li)。 (b) 分級後の ZnSe:CIGS 粉末の XPS スペクトル。 (c)~(f)分級後の ZnSe:CIGS 粉末の XPS スペクトルで Cu 2p、Zn 2p、In 3d、Ga 2p に帰属されるピークの拡大図。

合成後と分級後の ZnSe:CIGS 粉末の XRD パターンを Fig. 3-10 に示す。各 XRD パターンはカルコパイライト構造に帰属される回折パターンが得られ、ほぼ単層の固溶体が得られたことが分かった。ZnSe:CIGS 粉末の拡散反射 (DR) スペクトルと Tauc プロットを Fig. 3-11 に示す。すべての ZnSe:CIGS 粉末は 800 nm 付近に吸収端を有していた。吸収端波長より長波長域の吸収は欠陥あるいは不純物由来のものである⁽³⁵⁾⁻⁽³⁸⁾。一般的に、複数元素から成る Cu(In,Ga)(S,Se)₂ のような化合物は、空孔やアンチサイト、二次層といった様々な欠陥を形成し、光学特性や電気化学特性に影響を及ぼす⁽³⁹⁾⁻⁽⁴²⁾。特に、Zn を含む p 型半導体の場合 (Cu₂ZnSnS₄ など) では、Zn が Cu サイトに置換され (Zn_{Cu} アンチサイト) ドナーとして機能し電気化学特性の低下をまねく^{(43),(44)}。本研究において、ICP-OES の結果から粒径が増大すると Zn の含有量が増加していた。DRS のベースライン吸収からでは欠陥および不純物の起源や量に関して特定できないが、Zn の量が増加に伴い Zn_{Cu} アンチサイトは容易に形成されると考えられる。これにより、large から成る光カソードの PEC 特性が低下した可能性がある。large において、長波長での光吸収が middle と small より強いいため、後者の光学特性の方が優れているといえる。Tauc プロットより large、middle、small

のバンドギャップを求めたところ、それぞれ1.48、1.59、1.64 eVだった(Fig. 3-11)。バンドギャップの値は、粒径が増大するにつれて減少した。CIGSベースの材料のバンドギャップエネルギーは、Inの濃度が増加すると減少することが知られている⁽²⁹⁾⁻⁽³²⁾。よって、largeの狭いバンドギャップはInの割合が増加していることに起因すると考えられる(Fig. 3-8)。

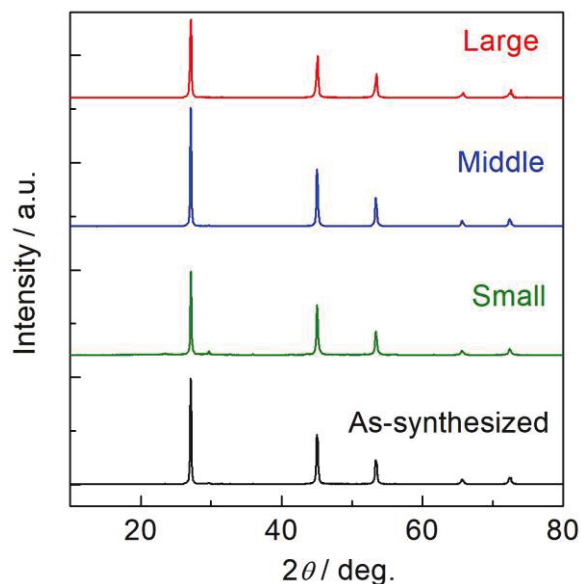


Fig. 3-10 分級前と分級後の ZnSe:CIGS 粉末の XRD パターン

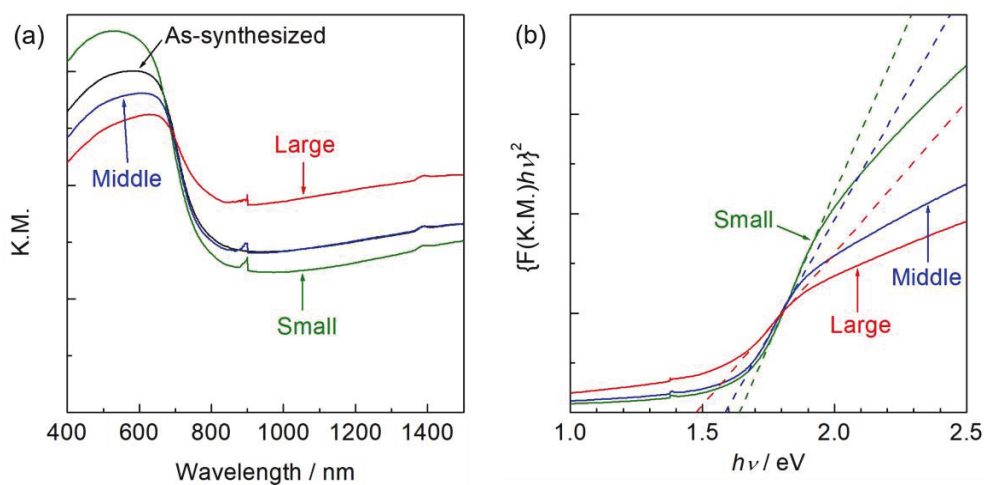


Fig. 3-11 分級後の異なる粒径から成る ZnSe:CIGS 粉末の(a)DR スペクトル、(b)Tauc プロット

ZnSe:CIGS粉末の価電子帯の上端のエネルギー(VBM)はPESA(Fig. 3-12)によって決定し、伝導帯の下端(CBM)はTaucプロットで求めた光学バンドギャップエネルギーの値を用いて推定した。各ZnSe:CIGS粉末の推定したバンドギャップ構造をFig. 3-13に示す。これより、各ZnSe:CIGS粉末のCBMは水の還元電位よりもよりネガティブ側に位置しており、光電気化学的に水の還元反応を駆動可能であることを示した。また、ZnSe:CIGS粉末のVBM位置は粒子サイズやカチオンの含有量によってほぼ左右されないことが分かった(Fig. 3-8)。これは、CBMはCuとSeの軌道から成るためであると考えられる。一方で、ZnSe:CIGS粉末のCBMsは、粒径の増大に伴ってポジティブシフトした。これは、ZnSe:CIGSのCBがInやGaなどのカチオン種で構成されており、カチオン種の比率によって影響を受けるためと考えられる(Fig. 3-8)⁽²⁹⁾⁻⁽³²⁾。

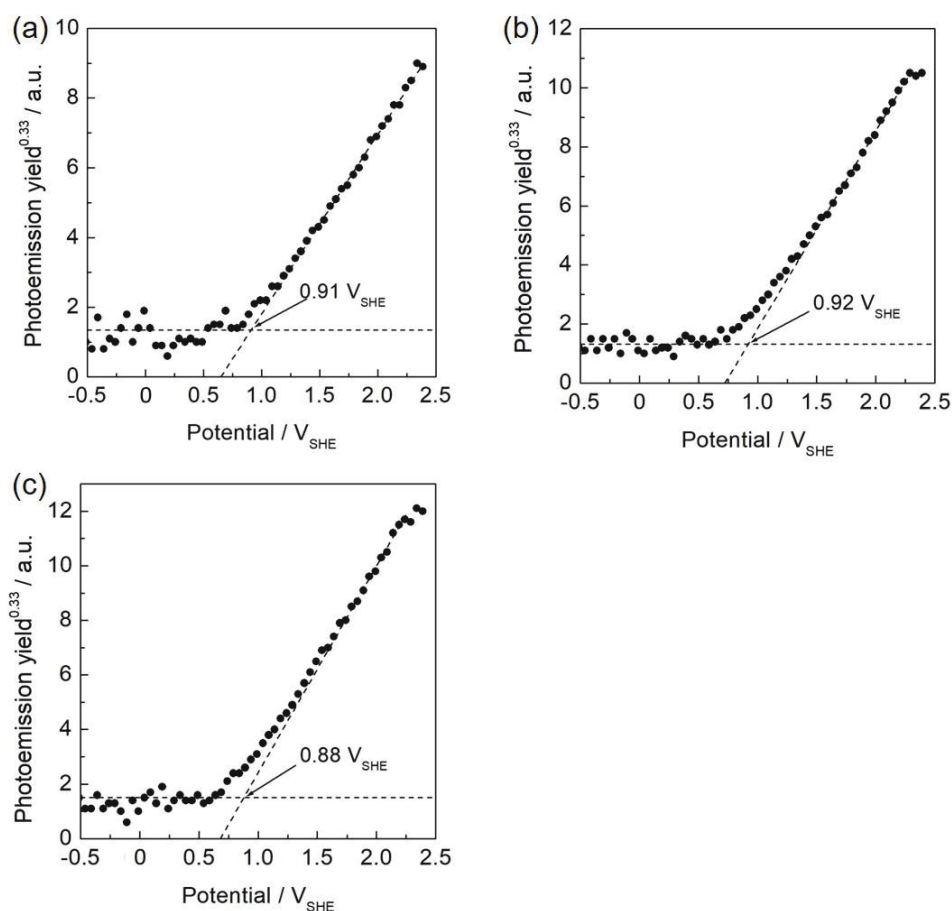


Fig. 3-12 分級後の ZnSe:CIGS 粉末の PESA スペクトル(a)large、(b)middle、(c)small

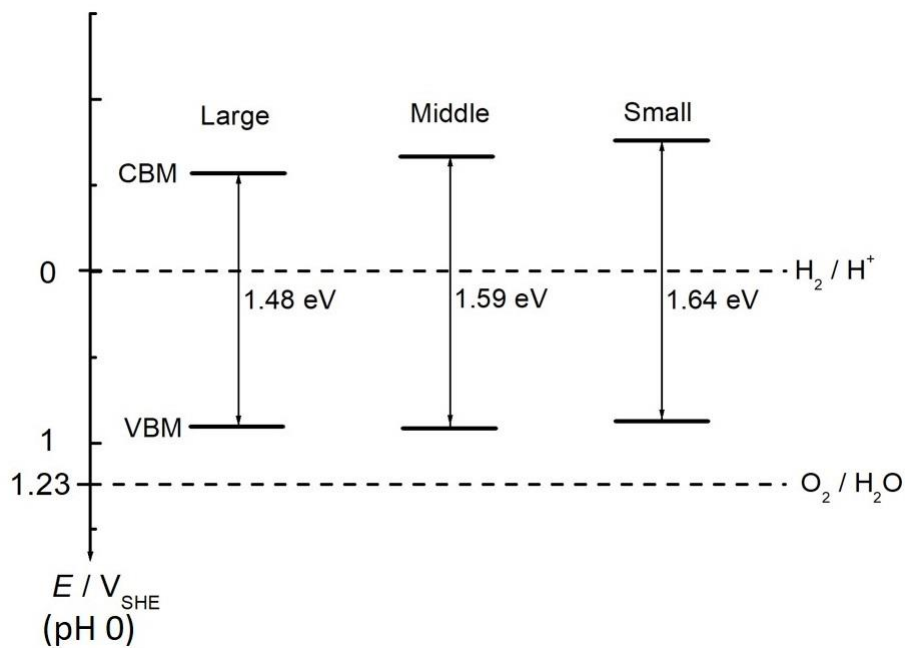


Fig. 3-13 分級後の ZnSe:CIGS 粉末のバンド端位置(vs. SHE)

Fig. 3-14aに各粒径から成る ZnSe:CIGS粉末光カソードの電流-電位曲線を示す。測定は pH 7の KPiバッファ水溶液中で行い、疑似太陽光照射下(間欠光照射)にて行った。各光カソードにて 0.8 V_{RHE}付近から光電流値が得られ、電位を印加していくと電流値が増加していった。0 V_{RHE}での large、middle、smallから成る粉末光カソードの光電流値は、それぞれ -2.42、-3.52、-3.30 mA cm⁻²であった。特に middleにおいては、分級前の粉末に比べてすべての電位において高い光電流値を示していた。smallはネガティブな電位で分級前と同程度の PEC特性を示したが、ポジティブな電位では光電流値は分級前より低下した。largeは、すべての電位で分級前より低い光電流値を示した。Fig. 2-14bに分級後の ZnSe:CIGS粉末光カソードの IPCEを示す。large、middle、smallの IPCE値は、400 nmでそれぞれ 21.7、31.4、24.2%に達した。各 IPCE値は、電流-電位曲線と似た傾向を示した(Fig. 3-14a)。約 400~500 nmの IPCEの減少は、光カソード表面に修飾した CdS層の光吸収によるものである⁽⁴⁷⁾。各 IPCEのオンセットが 800 nm付近に位置しており、これは ZnSe:CIGS粉末の吸収端波長とよく一致している(Fig. 3-11a)。この結果は、ZnSe:CIGS粉末光カソードの PEC反応はバンドギャップ励起によるものであり、吸収端より長波長域の光は利用していないことを示している。ZnSe:CIGS粉末光カソードより得られたカソード光電流は、水からの水素生成によるものであり、ファラデー効率はほぼ 100%であった(Fig. 3-15)。以上の結果より、粉末光カソードの PEC特性は粒径制御によって向上することが示された。粒径の違いに伴う組成の違いや CBMのポジティブシフトが PEC特性に影響して

いると考えられ、特にlargeの粒径において顕著であった。しかし、largeおよびsmallのIPCEの減少は、比較的小さなCBMシフト(100~200 mV)だけでは説明が不十分である。

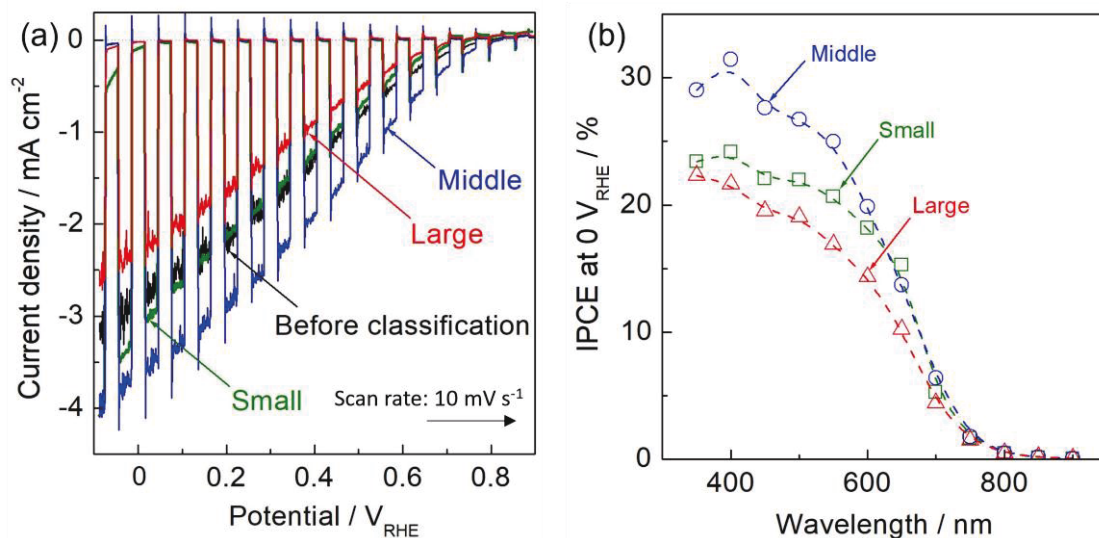


Fig. 3-14 異なる粒径の ZnSe:CIGS 粉末から成る光カソードの(a)電流-電位曲線、(b)0 V_{RHE}での IPCE スペクトル。(1.0 M KPi(pH 7)、光源 : (a)AM 1.5G 疑似太陽光、(b)300 W Xe ランプ(モノクロメーターで単色光照射))

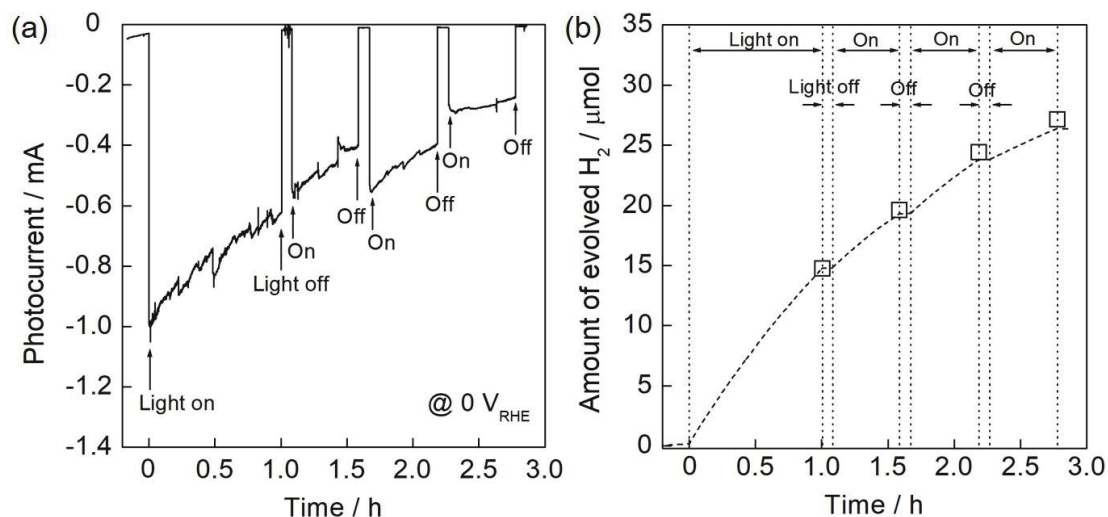


Fig. 3-15 (a)AM1.5G 疑似太陽光照射下における Pt/CdS/ZnSe:CIGS/Mo/C/Ti の電流-時間曲線(電極面積 0.363 cm² の middle から成る粉末光カソード使用)。(b)PEC 水分解反応中(a)に生成した水素の経時変化。点線は流れた電流から見積もった H₂ 生成量(e-/2)、プロットはガスクロマトグラフで実測した H₂ 生成量を示す。(電解液 : 1.0 M KPi (pH 7))

光カソード表面の比表面積が増加すると、電極表面の活性サイトの数も増加する⁽¹⁶⁾。したがって、光触媒粒子のPEC特性は粒径に左右されると考えられる。そこで、Au蒸着膜で被覆した粉末光カソードを用いてAu酸化種ストリッピングボルタンメトリーにより、粉末光カソード上の露出した半導体部分の比表面積を定量的に評価した。この際、粉末光カソードの裏面金属層はTi層で形成した(Au/ZnSe:CIGS/Ti)。粉末光カソード上に担持したPt助触媒のECSA値は、COストリッピングボルタンメトリーによって評価した。Fig. 3-16aのCVにおいて、ネガティブスキャン時に1.1 V_{RHE}付近にAu酸化種由来の還元ピークが得られた。Au層で被覆していないmiddleから成るZnSe:CIGS粉末光カソードは、裏面金属とZnSe:CIGSの酸化に由来するピークが確認できたが、Au酸化種由来の還元ピークは見られなかった(Fig. 3-16b)。粉末光カソード上のAuのECSA値はlarge、middle、smallでそれぞれ8.46、6.68、2.39 cm² cm⁻²と求めた(Fig. 3-16c)。一般的に、粉末材料において粒径が小さくなれば比表面積は大きくなる^{(48),(49)}。例えば、電気泳動法やスクリーンプリントのような従来の手法で作製した粉末光電極は、基板上に光触媒粒子が何層にも

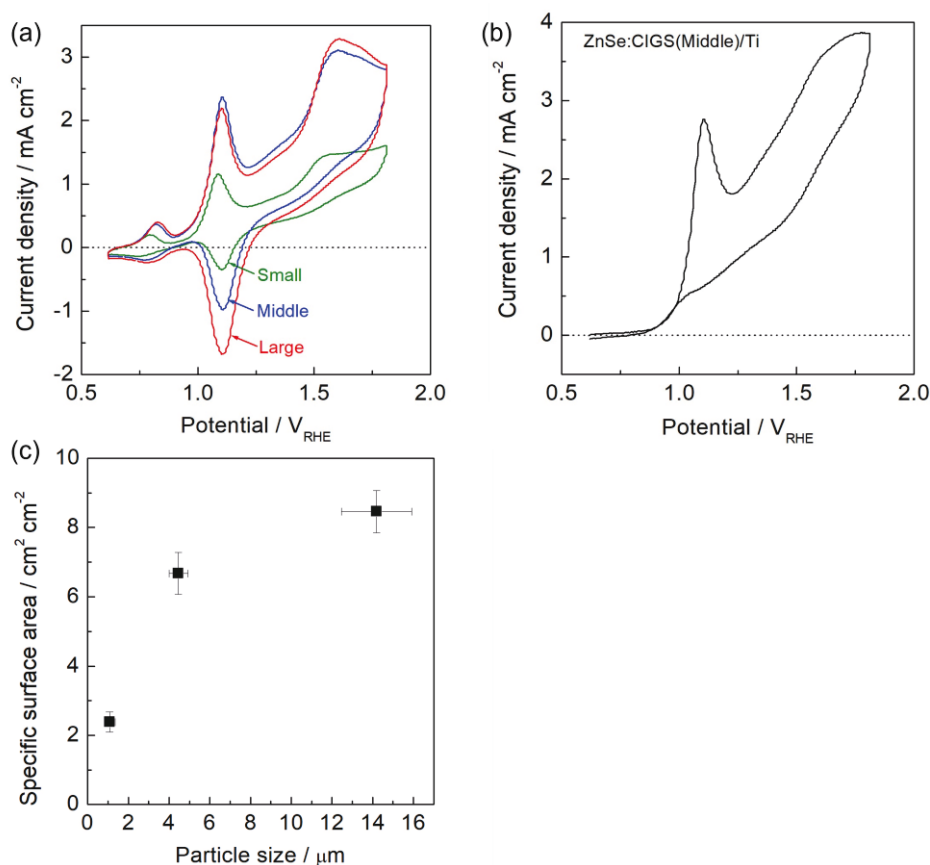


Fig. 3-16 (a)large、middle、small から成る Au/ZnSe:CIGS/Ti 電極の Au 酸化種ストリッピングボルタンメトリー、(b)ZnSe:CIGS(middle)/Ti 電極(Au 層無し)の CV、(c)(a)における 1.1 V_{RHE} 付近の還元ピークから求めた Au/ZnSe:CIGS/Ti 電極の比表面積。電解液：1.0 M KPi(pH 7)、暗条件下。

堆積した構造を採る^{(50),(51)}。このような場合、異なる粒径の光触媒粉末が同じ重さ(同じモル数)基板上に堆積した場合、粒径の減少に伴って比表面積は増加する。しかし、PT法で作製した粉末光カソードの比表面積は、粒径の増大すると増加した。これは上記に述べた従来の手法の電極とは対照的である。

Fig. 3-17に示す粉末光カソードの断面SEM像からも、粒径が増大すると比表面積が増加している様子が見て取れる。断面SEM像から粉末光カソードの比表面積をおおまかに評価したところ、large、middle、smallでそれぞれ6.85、5.12、2.86 cm²だった(Fig. 3-17)。これらの値は、Au酸化種ストリッピングボルタンメトリーによって求めた比表面積と近い値を示していた。PT法で作製したZnSe:CIGS粉末光カソードの表面は、裏面金属層に固定化されたZnSe:CIGS粉末の単粒子層で構成される⁽¹⁶⁾。そのため、PT法によって異なる粒径の光触媒粒子から粉末光カソードを作製した場合、表面上に固定化された半導体の粒子の絶対量は変化する。つまり、粒径が増大するにつれて、粉末光カソード上のZnSe:CIGS粉末の絶対的なモル数も増加する。したがって、比表面積の増加は、粒径の増大による粉末電極表面のラフネスの増加によるものである(粒径が増大すると、粒子の絶対的なモル数が増加する)。強調すべき点として、PT法によって作製された粉末光カソードの表面は、ほぼ単粒子層のZnSe:CIGSが固定化されている(Fig. 3-17)。導電性基板上に何層にも光触媒粒子が堆積した従来の粉末電極の場合、小さい粒子は粒子間の隙間が少なくなり、基板とのコンタクトの形成に好ましい。このような粉末電極の場合、バルク粒子自身および粒界の抵抗の影響を受けやすい。そのため、このような粉末電極ではポストネッキング処理などによって堆積した粒子間の導電性を向上させる必要がある^{(50),(51)}。一方、PT法で作製した粉末電極の構造的な特徴から、粒界抵抗や基板との抵抗を考慮しなくてよいといった利点がある。

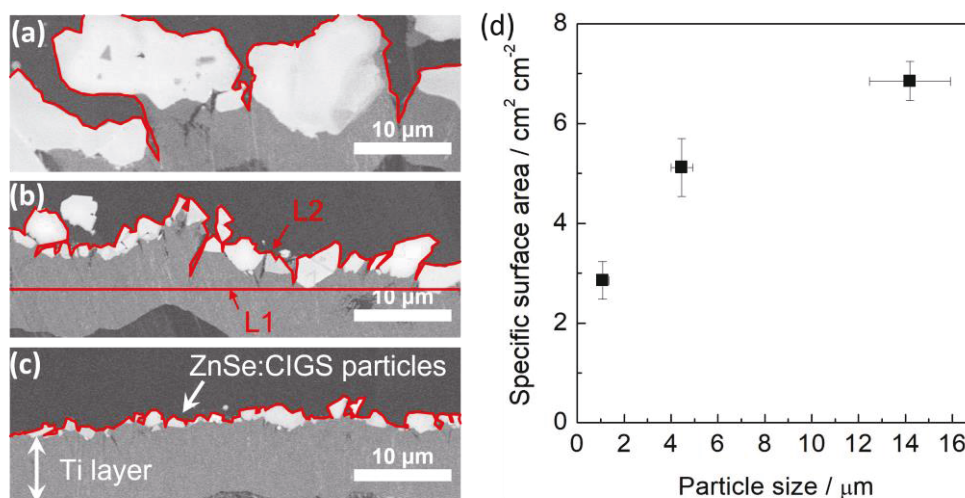


Fig. 3-17 各粒径から成る ZnSe:CIGS 粉末光カソードの断面 SEM 画像(a)large、(b)middle、(c)small、(d)断面 SEM から求めた ZnSe:CIGS 粉末光カソード比表面積。比表面積 = (L2/L1)² (cm² cm⁻²)

光カソード上に修飾したPt助触媒は水素生成反応の活性点として機能する。したがって、PtのECSAは粉末光カソードのPEC特性において非常に重要な要因である⁽¹⁶⁾。COストリッピングボルタンメトリーによって、比表面積の増大がPtのECSAの増加に影響するか検討した。CO吸着後の1サイクル目のCVにおいて、 $0.4\sim 1.0\text{ V}_{\text{RHE}}$ 付近にブロードな酸化ピークが得られ、2サイクル目でこのピークは完全に消失した(Fig. 3-18a)。この酸化ピークはPtからのCOの酸化的脱離に由来する。CO酸化的脱離時の総電荷数より、各粉末光カソード上に担持したPtのECSA値はlarge、middle、smallでそれぞれ 0.985 、 0.951 、 $0.473\text{ cm}^2\text{ cm}^{-2}$ と見積もった⁽²⁴⁾。PtのECSAは、smallでは低い値を示した一方、middleでは高い値を示した。largeから成る粉末光カソードの場合、PtのECSAはmiddleに比べるとわずかに増加していた。このPtのECSA値の傾向は、Au酸化種ストリッピングボルタンメトリーで得られた粒径の増大に伴い比表面積が増大した結果とおおよそ一致していた(Fig. 3-16, 3-17)。しかし、largeから成る粉末光カソードの表面のラフネスは、middleと比べると1.3倍大きかったが、largeとmiddleのPtのECSA値はほぼ同程度だった。半導体粉末の比表面積と実際のPtのECSA値の違いは、largeのZnSe:CIGS粉末の低いPEC特性のためである。すなわち、largeから成る粉末光カソードは大きい比表面積を有するのにも関わらず、middleに比べて低いPEC特性のため、Pt光電着の効率が低くかったと考えられる。実際に、largeから成る粉末光カソード上へのPt光電着中の光還元電流値はmiddleよりも低かった(Fig. 3-19)。PT法で作製した粉末光カソードの比表面積およびPtの活性点の数は、粒径の増大に伴って増加する傾向は得られた。

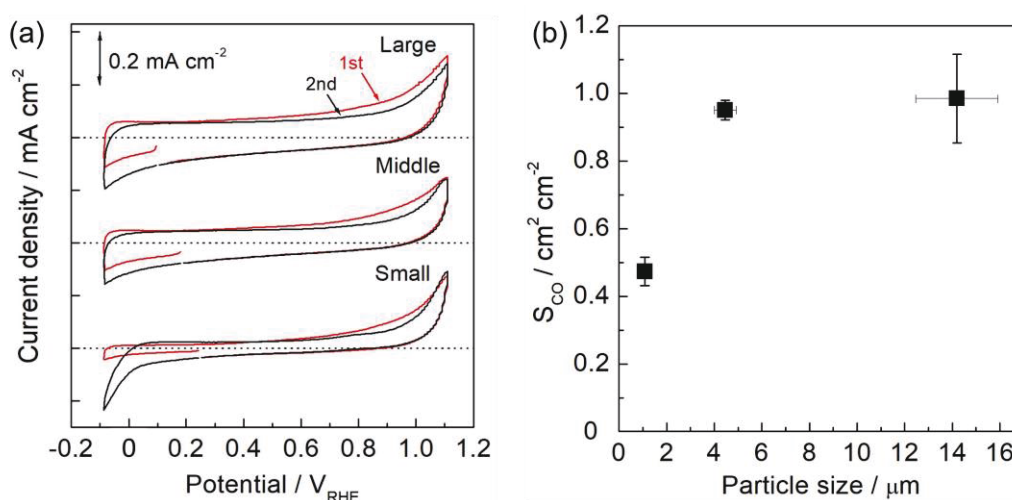


Fig. 3-18 (a)異なる粒径から成る Pt/CdS/ZnSe:CIGS/Mo/C/Ti 光カソードを用いた CO ストリッピングボルタンメトリー。赤線と黒線はそれぞれ CO ストリッピング(1 サイクル目)とベースの CV(2 サイクル目)を示す。(b)ZnSe:CIGS 粉末光カソードの表面に修飾した Pt の ECSA 値。電解液 : $1.0\text{ M KPi}(\text{pH } 7)$

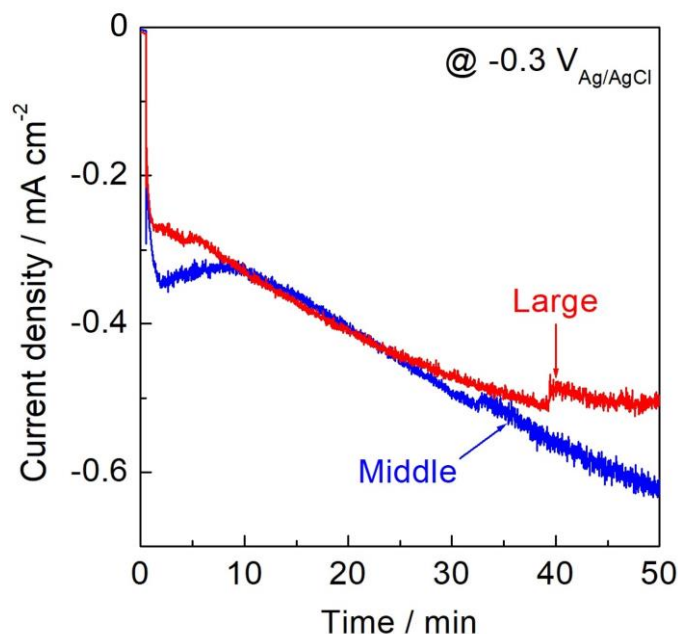


Fig. 3-19 large と middle から成る粉末光カソードの Pt 光電着の電流-時間曲線。
 電解液：10 μM H_2PtCl_6 、100 μM NaOH 、0.1 M Na_2SO_4 水溶液。光源：AM1.5G 疑似太陽光

COストリッピングボルタンメトリーから決定したPtのECSA(Fig. 3-17b)を用いて、粉末光カソードの幾何学的な比表面積あたりの光電流値を、活性点であるPtの比表面積あたりの光電流値に変換した(Fig. 3-20a)。PtのECSA値は、粉末光カソードの幾何学的な比表面積よりも小さいため(Fig. 3-18b)、PtのECSAあたりの電流値は、幾何学的な比表面積あたりの電流値よりも大きかった。しかし、大きい粒径の粒子では活性点の数は増加しているため、活性点あたりの電流値は粒径の増大に伴い減少した(活性点あたりの過電圧が減少したことを示す)。光電気化学触媒反応中における光カソード表面に堆積したPtの実際の電位について、PEC特性(Fig. 3-20a)と水素生成反応中のPtロータリーディスク電極(RDE)での電流-電位曲線(Fig. 3-20b)を比較することによって推測した。バッファ電解水溶液はArでパージしているため、Pt RDEによる還元電流のオンセット電位は熱力学的な理論電位(0 V_{RHE})よりもポジティブ側に位置する。異なる粒径から成るZnSe:CIGS粉末光カソード表面に堆積したPtの実際の電位を、裏面金属層に印加した電位に対してプロットした(Fig. 3-20c)。粒径の増大に伴う活性点の増加と活性点あたりの電流密度の減少の結果は、largeとmiddleの表面のPtの電位がsmallに比べてよりポジティブシフトしていることを示した。したがって、粒径の増大によるPtのECSAの増加は、表面でのキネティクスを向上させているといえる。

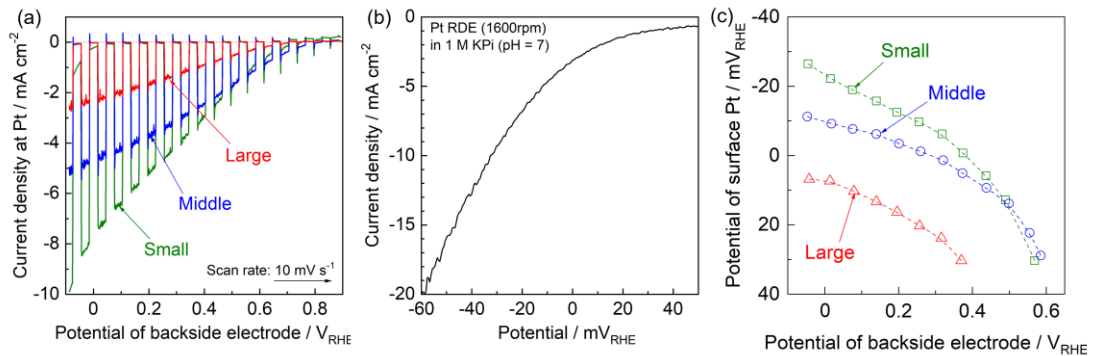


Fig. 3-20 (a)粉末光カソード表面に堆積した Pt あたりの電流密度、(b)Pt RDE による電流-電位曲線(1600 rpm)、(c)裏面金属の印加電位に対する堆積した Pt の実際の電位。電解液：1.0 M KPi(pH 7)

EIS測定の結果はFig. 3-21aに示す等価回路を用いて解析した⁽⁵³⁾⁻⁽⁵⁶⁾。半導体粒子のバルクの抵抗値(R_{bulk})と固液界面での空間電荷層(R_{SC})はCPE(Corresponding phase element)と並列であり、それぞれ CPE_{bulk} 、 CPE_{SC} とした。CPEのインピーダンス Z_{CPE} を式1に示す。 j 、 ω 、 T_{CPE} 、 p はそれぞれ虚数、角振動数、CPE定数、CPEパラメーターを示す⁽⁵⁷⁾⁻⁽⁵⁹⁾。

$$Z_{\text{CPE}} = \{(j\omega)^p \times T_{\text{CPE}}\}^{-1} \quad (1)$$

R_{sol} は電解液および裏面金属層の抵抗成分である。フィッティングしたナイキストプロットとボード線図をFig. 3-22に示す。EIS測定用の粉末光カソードの裏面金属層は、化学的・電気化学的に安定なAuから構成されている。抵抗 R とCPEの並行等価回路の見かけの容量 C は、 T_{CPE} と p を用いて式2のように書ける^{(59),(60)}。

$$C = T_{\text{CPE}}^{1/p} \times R^{(1-p)/p} \quad (2)$$

large、middle、small粒子のフラットバンド電位(E_{fb})とアクセプター濃度(N_{A})は、式3に基づいたMott-Schottkyプロットより推定した(Fig. 3-21b)。 q 、 ϵ_0 、 ϵ 、 E はそれぞれ電荷素量、真空での誘電率、半導体の誘電率、電極電位を示す^{(53),(55),(61)}。

$$1/C^2 = 2/q\epsilon_0\epsilon N_{\text{A}} \times (E - E_{\text{fb}}) \quad (3)$$

空間電荷容量はAuストリッピングボルタンメトリーで決定した粉末光カソードの比表面積(Fig. 3-16)で規格化している。large、middle、smallの N_{A} 値はそれぞれ 3.61×10^{16} 、

5.74×10^{21} 、 $1.95 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ と求めた。 E_{fb} 値はlarge、middle、smallでそれぞれ0.56、0.60、0.63 V_{RHE} と求めた。smallとmiddleのZnSe:CIGS粉末の E_{fb} と N_A は同程度であり、これはsmallとmiddleが似た半導体特性を持つことを示す。一方で、largeのZnSe:CIGS粉末は、低い N_A とやや浅い E_{fb} を有していた。このlargeの N_A 値の減少は、高価数のカチオン(ZnやIn)の含有率の増加のためであると考えられる(Fig. 3-8)。高価数のカチオンはアンチサイトを形成しドナーとして機能する。 E_{fb} のネガティブシフトは、largeの N_A 値の減少に相関があった。組成のずれとそれに伴う半導体特性の悪化が、largeから成るZnSe:CIGS粉末光カソードのPEC特性の低下をもたらしたと考えられる。しかし、largeから成る粉末光カソードは、Mott-Schottkyプロットで負の傾きを有しており比較的良好なp型半導体特性を示していた。この結果は、フラックスからの Li^+ の取り込みのためであると考えられる⁽¹⁶⁾。middleとsmallのキャリア密度は一般的なCIGSベースの太陽電池よりも高かったが、確かに高いカソード電流を示していた。未修飾のZnSe:CIGS粒子と電解液の界面で形成される空乏層の厚さ(W)を式4に従って求めた。ここで、 ϵ 、 ϵ_0 、 E_{fb} 、 E 、 q 、 N_A はそれぞれ半導体の誘電率、真空での誘電率、フラットバンド電位、電極電位、半導体のキャリア密度を示す。

$$W = ((2\epsilon\epsilon_0(E_{fb} - E))/(qN_A))^{1/2} \quad (4)$$

smallとmiddleは高いキャリア密度なため、smallとmiddleから成る粉末光カソードは一般的なCIGSベースの材料に比べると狭い空乏層を有していることになる。CdS層の堆積によるp-n接合形成がPEC特性の向上に大きく寄与すると考えられる。実際、CdS修飾をしていないZnSe:CIGS粉末光カソードは非常に低いPEC活性を示した(Fig. 3-23)。Fig. 2-19cに示すように、バルク粒子の抵抗は粒径の増大に伴い増加した(large、middle、smallでそれぞれ 6.6×10^4 、 12.1×10^4 、 $15.8 \times 10^4 \Omega$)。粉末光カソードが各粒径(Fig. 3-5)の厚さの薄膜であると仮定した場合、ZnSe:CIGS粒子の抵抗をおおまかに推定したところ、 $10^3 \sim 10^4 \Omega \text{ cm}^{-1}$ のオーダーになった。この値は、報告されている一般的な薄膜CIGS半導体(N_A が $10^{14} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)の抵抗値と近い値だった^{(62),(63)}。粒径の増大に伴う R_{bulk} の増加は、多数キャリアの裏面金属への移動を抑制すると考えられる。したがって、高い R_{bulk} 値は、largeの低いPEC特性の要因の一つになり得る。

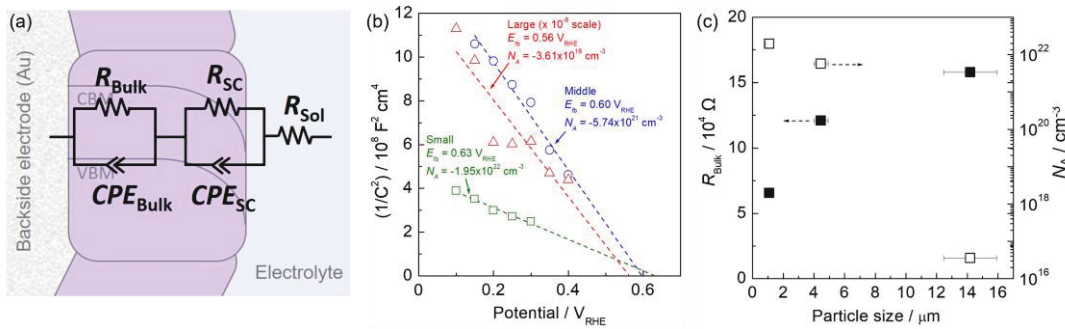


Fig. 3-21 (a)ZnSe:CIGS 粒子/電解液界面のエネルギーダイアグラムの模式図と対応する等価回路、(b)異なる粒径から成る ZnSe:CIGS 粉末光カソードの Mott-Schottky プロット、(c)半導体粒子のバルクの抵抗値(R_{bulk})

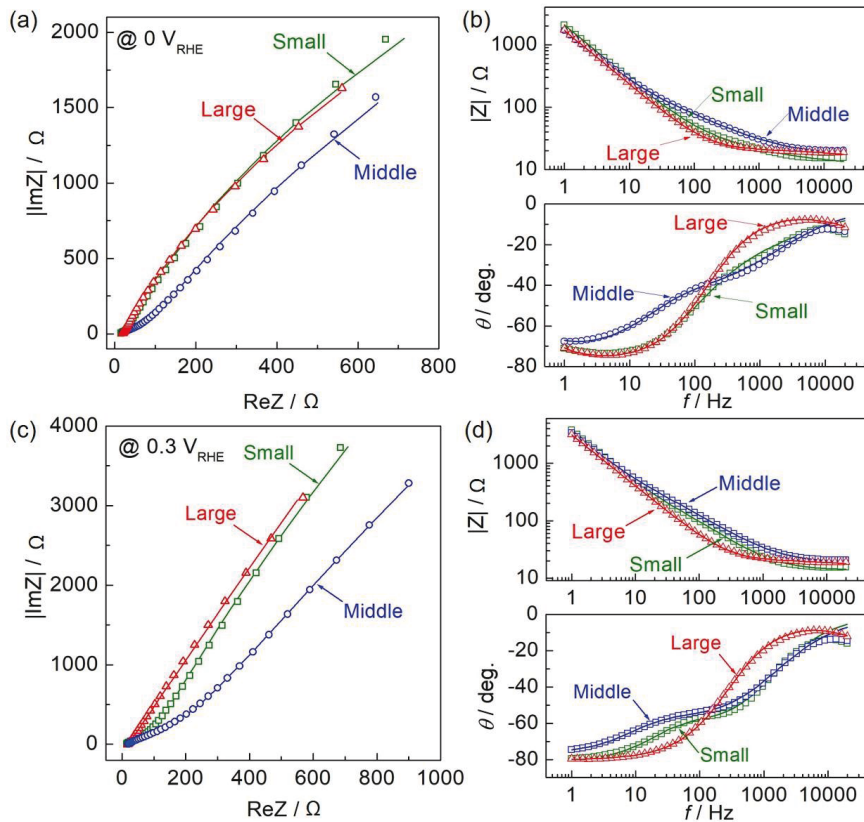


Fig. 3-22 各粒径から成る粉末光カソードの 0 V_{RHE} (a, b)と 0.3 V_{RHE} (c, d)での EIS 測定結果。(a, c)がナイキストプロット、(b, d)がボード線図。シンボルとラインはそれぞれ測定データとフィッティングデータを示す。

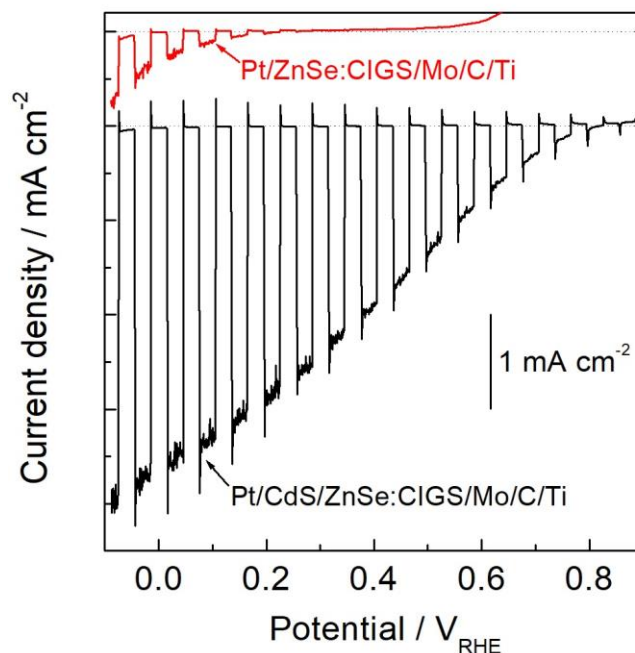


Fig. 3-23 CdS 修飾有り無しでの ZnSe:CIGS 粉末(middle)光カソードの
電流-電位曲線

middleのZnSe:CIGS粉末は、半導体特性・組成元素比・結晶構造・光学特性においてsmallと同程度の値を示していた。したがって、smallよりmiddleのPEC特性が優れていた理由は、粉末光カソードの活性点の数の増加が大きく寄与していると考えられる。先行研究における合成したZnSe:CIGS粉末から成る粉末光カソードは、様々な粒径から構成されるため、得られる最大の性能が達成できていないと考えられる。よって、本研究における簡便な分級処理による粒径制御によって、化学量論比を有する半導体粉末から成る光カソードの作製が可能である。また、本手法を用いることで、大きい比表面積や適したキャリア密度・抵抗値を持った粉末から成る光電極の作製が可能であり、PEC特性の向上に向けた材料設計に期待できる。

3-4 結論

分級操作によってZnSe:CIGS粉末の粒径を制御することで、ZnSe:CIGS粉末光カソードのPEC特性は向上した。合成したZnSe:CIGS粉末はフィルターと沈降法によって分離し、14.2 μm (large)、4.46 μm (middle)、1.09 μm (small)の3種類の粒径に制御した。middleから成る光カソードは、分級前の粉末から成る光カソードよりもすべての電位において高い光電流値を示した。一方で、smallは分級前に比べて同程度のPEC特性を示し、largeは分級前に比べてすべての電位で低いPEC特性を示した。粒径制御した粉末は、分級前の粉末に比べて狭い粒度分布を示し、既報で合成した粉末と同様の形態を有していた。したがって、PEC特性の違いは結晶性によるものではない。smallとmiddleは同様の半導体特性(キャリア密度)、結晶構造、光学特性を示していた。しかし、largeはZnとInの組成が量論比からずれているため、わずかにバンドギャップが狭く、低いキャリア密度を有していた。高価数のカチオン種(ZnやInなど)はアンチサイトを形成してドナーとして機能するため、largeにおいて低いPEC特性の要因の一つになり得る。しかし、largeから成る粉末光カソードはp型の半導体特性とカソード応答を示していた。これらのlarge特性は、フラックスからのLi⁺の取り込みのためであると考えられる。Li⁺はアンチサイトの形成を抑制する効果がある。ストリッピングボルタンメトリーの結果は、PT法で作製した粉末光カソードの場合、粒径の増大に伴って比表面積と活性点の数が増大することを明らかにした。粉末電極上での粒径の増大は、幾何学的な面積当たりのZnSe:CIGSの絶対的なモル数とラフネスの増加をもたらす。これは、PT法で作製した光電極の表面は、ほぼ単粒子層の光触媒粉末から構成されているためである。粉末光カソード表面の活性点の数の増加は、水素生成反応のキネティクス向上に寄与する。加えて、EIS測定の結果は、半導体粒子の粒径が増大するにつれて、粒子のバルクの抵抗値が増加することを明らかにした。バルクの抵抗値が増加することで、多数キャリアの裏面金属側への移動が抑制されると考えられる。これは、largeの低いPEC特性の要因の一つになり得る。以上の結果から、フラックス法で合成したZnSe:CIGS粉末のPEC特性は、①活性点の数(比表面積)、②キャリア密度、③バルクの抵抗値で決まることが分かった。middle(平均粒径4.46 μm)から成るZnSe:CIGS粉末光カソードは水素生成のPEC特性が向上しており、0 V_{RHE}におけるIPCEは、400 nmの単色光照射下で31.4%に達した。

3-5 参考文献

1. N. Roy, N. Suzuki, C. Terashima and A. Fujishima, "Recent improvements in the production of solar fuels: from CO₂ reduction to water splitting and artificial photosynthesis" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92**, 178–192 (2019).
2. Y. Wang, H. Suzuki, J. Xie, O. Tomita, D. J. Martin, M. Higashi, D. Kong, R. Abe and J. Tang, "Mimicking natural photosynthesis: solar to renewable H₂ fuel synthesis by Z-scheme water splitting systems" *Chem. Rev.*, **118**, 5201–5241 (2018).
3. T. H. Chiang, H. Lyu, T. Hisatomi, Y. Goto, T. Takata, M. Katayama, T. Minegishi and K. Domen, "Efficient photocatalytic water splitting using Al-doped SrTiO₃ coloaded with molybdenum oxide and rhodium-chromium oxide" *ACS Catal.*, **8**, 2782–2788 (2018).
4. Y. Ham, T. Hisatomi, Y. Goto, Y. Moriya, Y. Sakata, A. Yamakata, J. Kubota and K. Domen, "Flux-mediated doping of SrTiO₃ photocatalysts for efficient overall water splitting" *J. Mater. Chem. A*, **4**, 3027–3033 (2016).
5. T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabayashi, N. Shibata, V. Nandal, K. Seki, T. Hisatomi and K. Domen, "Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity" *Nature*, **581**, 411–414 (2020).
6. H. Kato, K. Asakura and A. Kudo, "Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure" *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3082–3089 (2003).
7. A. Kudo and Y. Miseki, "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting" *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253–278 (2009).
8. T. Hisatomi, J. Kubota and K. Domen, "Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting" *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 7520–7535 (2014).
9. H. Kaneko, T. Minegishi, M. Nakabayashi, N. Shibata, Y. Kuang, T. Yamada and K. Domen, "A novel photocathode material for sunlight-driven overall water splitting: solid solution of ZnSe and Cu(In,Ga)Se₂" *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 4570–4577 (2016).
10. H. Kaneko, T. Minegishi, M. Nakabayashi, N. Shibata and K. Domen, "Enhanced hydrogen evolution under simulated sunlight from neutral electrolytes on (ZnSe)_{0.85}(CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂)_{0.15} photocathodes prepared by a bilayer method" *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**, 15329–15333 (2016).
11. D. Akagi, Y. Kageshima, Y. Hashizume, S. Aoi, Y. Sasaki, H. Kaneko, T. Higashi, T. Hisatomi, M. Katayama, T. Minegishi, S. Noda and K. Domen, "A Semitransparent nitride photoanode responsive up to $\lambda=600$ nm based on a carbon nanotube thin film electrode" *ChemPhotoChem*, **3**, 521–524 (2019).
12. H. Kaneko, T. Minegishi, H. Kobayashi, Y. Kuang and K. Domen, "Suppression of

- poisoning of photocathode catalysts in photoelectrochemical cells for highly stable sunlight-driven overall water splitting” *J. Chem. Phys.*, **150**, 041713 (2019).
13. Q. Wang, T. Hisatomi, Q. Jia, H. Tokudome, M. Zhong, C. Wang, Z. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, N. Shibata, Y. Li, I. D. Sharp, A. Kudo, T. Yamada and K. Domen, “Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%” *Nat. Mater.*, **15**, 611–615 (2016).
 14. Y. Goto, T. Hisatomi, Q. Wang, T. Higashi, K. Ishikiriya, T. Maeda, Y. Sakata, S. Okunaka, H. Tokudome, M. Katayama, S. Akiyama, H. Nishiyama, Y. Inoue, T. Takewaki, T. Setoyama, T. Minegishi, T. Takata, T. Yamada and K. Domen, “A particulate photocatalyst water-splitting panel for large-scale solar hydrogen generation” *Joule*, **2**, 509–520 (2018).
 15. Y. Goto, T. Minegishi, Y. Kageshima, T. Higashi, H. Kaneko, Y. Kuang, M. Nakabayashi, N. Shibata, H. Ishihara, T. Hayashi, A. Kudo, T. Yamada and K. Domen, “A particulate $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ photocathode modified with CdS and ZnS for sunlight-driven overall water splitting” *J. Mater. Chem. A*, **5**, 21242–21248 (2017).
 16. Y. Kageshima, T. Minegishi, Y. Goto, H. Kaneko and K. Domen, “Particulate photocathode composed of $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ synthesized with Na_2S for enhanced sunlight-driven hydrogen evolution” *Sustainable Energy Fuels*, **2**, 1957–1965 (2018).
 17. Y. Kageshima, T. Fujita, F. Takagi, T. Minegishi, K. Teshima, K. Domen, Y. Amano and H. Nishikiori, “Electrochemical evolution for multiple functions of Pt-loaded TiO_2 nanoparticles deposited on a photocathode” *ChemElectroChem*, **6**, 4859–4866 (2019).
 18. Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria and J. Y. Ying, “Role of particle size in nanocrystalline TiO_2 -based photocatalysts” *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10871–10878 (1998).
 19. A. Kudo and H. Kato, “Effect of lanthanide-doped into NaTaO_3 photocatalysts for efficient water splitting” *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 373–377 (2000).
 20. J. Liu, T. Hisatomi, M. Katayama, T. Minegishi, J. Kubota and K. Domen, “Effect of particle size of $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ on photoelectrochemical properties in solar hydrogen evolution” *J. Mater. Chem. A*, **4**, 4848–4854 (2016).
 21. T. Minegishi, N. Nishimura, J. Kubota and K. Domen, “Photoelectrochemical properties of LaTiO_2N electrodes prepared by particle transfer for sunlight-driven water splitting” *Chem. Sci.*, **4**, 1120–1124 (2013).
 22. Y. Ham, T. Minegishi, T. Hisatomi and K. Domen, “A SrTiO_3 photoanode prepared by the particulate transfer method for oxygen evolution from water with high quantum efficiencies” *Chem. Commun.*, **52**, 5011–5014 (2016).
 23. H. Kumagai, T. Minegishi, Y. Moriya, J. Kubota and K. Domen, “Photoelectrochemical hydrogen evolution from water using copper gallium selenide electrodes prepared by a

- particle transfer method" *J. Phys. Chem. C*, **118**, 16386–16392 (2014).
24. J. C. Hoogvliet, M. Dijkstra, B. Kamp and W. P. van Bennekom, "Electrochemical pretreatment of polycrystalline gold electrodes to produce a reproducible surface roughness for self-assembly: a study in phosphate buffer pH 7.4" *Anal. Chem.*, **72**, 2016–2021 (2000).
 25. H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross Jr and E. J. Cairns, "Carbon monoxide electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium alloys" *J. Phys. Chem.*, **98**, 617–625 (1994).
 26. T. Vidaković, M. Christov and K. Sundmacher, "The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization" *Electrochim. Acta*, **52**, 5606–5613 (2007).
 27. T. Yamada, Y. Murata, H. Wagata, K. Yubuta and K. Teshima, "Facile morphological modification of Ba₅Nb₄O₁₅ crystals using chloride flux and in situ growth investigation" *Cryst. Growth Des.*, **16**, 3954–3960 (2016).
 28. T. Yamada, Y. Murata, S. Suzuki, H. Wagata, S. Oishi and K. Teshima, "Template-assisted size control of polycrystalline BaNbO₂N particles and effects of their characteristics on photocatalytic water oxidation performances" *J. Phys. Chem. C*, **122**, 8037–8044 (2018).
 29. S.-H. Han, F. S. Hasoon, J. W. Pankow, A. M. Hermann and D. H. Levi, "Effect of Cu deficiency on the optical bowing of chalcopyrite CuIn_{1-x}Ga_xSe₂" *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 151904 (2005).
 30. T. Negami, T. Satoh, Y. Hashimoto, S. Shimakawa, S. Hayashi, M. Muro, H. Inoue and K. Kitagawa, "Production technology for CIGS thin film solar cells" *Thin Solid Films*, **403–404**, 197–203 (2002).
 31. N. E. Gorji, M. D. Perez, U. Reggiani and L. Sandrolini, "A new approach to valence and conduction band grading in CIGS thin film solar cells" *Int. J. Eng. Technol.*, **4**, 573–576 (2012).
 32. O. Lundberg, M. Edoff and L. Stolt, "The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cells" *Thin Solid Films*, **480–481**, 520–525 (2005).
 33. L. Kronik, D. Cahen and H. W. Schock, "Effects of sodium on polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and its solar cell performance" *Adv. Mater.*, **10**, 31–36 (1998).
 34. R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides" *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.*, **32**, 751–767 (1976).
 35. K. Maeda, M. Higashi, B. Siritanaratkul, R. Abe and K. Domen, "SrNbO₂N as a water-splitting photoanode with a wide visible-light absorption band" *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 12334–12337 (2011).
 36. T. Hisatomi, C. Katayama, Y. Moriya, T. Minegishi, M. Katayama, H. Nishiyama, T. Yamada and K. Domen, "Photocatalytic oxygen evolution using BaNbO₂N modified with

- cobalt oxide under photoexcitation up to 740 nm” *Energy Environ. Sci.*, **6**, 3595–3599 (2013).
37. M. Miyauchi, M. Takashio and H. Tobimatsu, “Photocatalytic activity of SrTiO₃ codoped with nitrogen and lanthanum under visible light illumination” *Langmuir*, **20**, 232–236 (2004).
 38. B. Siritanaratkul, K. Maeda, T. Hisatomi and K. Domen, “Synthesis and photocatalytic activity of perovskite niobium oxynitrides with wide visible-light absorption bands” *ChemSusChem*, **4**, 74–78 (2011).
 39. C. Guill’én and J. Herrero, “CuInS₂ and CuGaS₂ thin films grown by modulated flux deposition with various Cu contents” *Phys. Status Solidi A*, **203**, 2438–2443 (2006).
 40. M. M. Islam, T. Sakurai, S. Ishizuka, A. Yamada, H. Shibata, K. Sakurai, K. Matsubara, S. Niki and K. Akimoto, “Effect of Se/(Ga+In) ratio on MBE grown Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell” *J. Cryst. Growth*, **311**, 2212–2214 (2009).
 41. B. Namnuan, V. Amornkitbamrung and S. Chatraphorn, “Effects of Cu(In,Ga)₃Se₅ defect phase layer in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells” *J. Alloys Compd.*, **800**, 305–313 (2019).
 42. S. Ma, H. Li, J. Hong, H. Wang, X. Lu, Y. Chen, L. Sun, F. Yue, J. W. Tomm, J. Chu and S. Chen, “Origin of band-tail and deep-donor states in Cu₂ZnSnS₄ solar cells and their suppression through Sn-poor composition” *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**, 7929–7936 (2019).
 43. A. Walsh, S. Chen, S. H. Wei and X. G. Gong, “Kesterite thin-film solar cells: advances in materials modelling of Cu₂ZnSnS₄” *Adv. Energy Mater.*, **2**, 400–409 (2012).
 44. S. Chen, A. Walsh, X. G. Gong and S. H. Wei, “Classification of lattice defects in the kesterite Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄ earth-abundant solar cell absorbers” *Adv. Mater.*, **25**, 1522–1539 (2013).
 45. J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper and L. M. Schiavone, “*p-d* hybridization of the valence bands of I-III-VI₂ compounds” *Phys. Rev. B: Solid State*, **5**, 5003–5005 (1972).
 46. T. Wada, S. Nakamura and T. Maeda, “Ternary and multinary Cu-chalcogenide photovoltaic materials from CuInSe₂ to Cu₂ZnSnS₄ and other compounds” *Prog. Photovoltaics*, **20**, 520–525 (2012).
 47. M. Moriya, T. Minegishi, H. Kumagai, M. Katayama, J. Kubota and K. Domen, “Stable hydrogen evolution from CdS-modified CuGaSe₂ photoelectrode under visible-light irradiation” *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 3733–3735 (2013).
 48. K. Kočí, L. Obalová, L. Matějová, D. Plachá, Z. Lacný, J. Jirkovský and O. Šolcová, “Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂” *Appl. Catal., B*, **89**, 494–502 (2009).
 49. A. J. Maria, K. L. Yeung, C. Y. Lee, P. L. Yue and C. K. Chan, “Size effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO₂ catalysts” *J. Catal.*, **192**, 185–196 (2000).
 50. K. Maeda, M. Higashi, B. Siritanaratkul, R. Abe and K. Domen, “SrNbO₂N as a water-

- splitting photoanode with a wide visible-light absorption band” *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 12334–12337 (2011).
51. S. S. Gujral, A. N. Simonov, M. Higashi, X. Fang, R. Abe and L. Spiccia, “Highly dispersed cobalt oxide on TaON as efficient photoanodes for long-term solar water splitting” *ACS Catal.*, **6**, 3404–3417 (2016).
 52. Z. He, H. Phan, J. Liu, T. Q. Nguyen and T. T. Y. Tan, “Understanding TiO₂ size-dependent electron transport properties of a graphene-TiO₂ photoanode in dye-sensitized solar cells using conducting atomic force microscopy” *Adv. Mater.*, **25**, 6900–6904 (2013).
 53. W.-J. Lee, H.-J. Yu, J.-H. Wi, D.-H. Cho, W. S. Han, J. Yoo, Y. Yi, J.-H. Song and Y.-D. Chung, “Behavior of photocarriers in the light-induced metastable state in the *p-n* heterojunction of a Cu(In,Ga)Se₂ solar cell with CBD-ZnS buffer layer” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 22151–22158 (2016).
 54. X. Sun, J. Jiang, Y. Yang, Y. Shan, L. Gong and M. Wang, “Enhancing the performance of Si-based photocathodes for solar hydrogen production in alkaline solution by facilely intercalating a sandwich N-doped carbon nanolayer to the interface of Si and TiO₂” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 19132–19140 (2019).
 55. S. Nayak, G. Swain and K. Parida, “Enhanced photocatalytic activities of RhB degradation and H₂ evolution from in situ formation of the electrostatic heterostructure MoS₂/NiFe LDH nanocomposite through the Z-scheme mechanism via *p-n* heterojunctions” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 20923–20942 (2019).
 56. T. Lopes, L. Andrade, F. L. Formal, M. Grätzel, K. Sivula and A. Mendes, “Hematite photoelectrodes for water splitting: evaluation of the role of film thickness by impedance spectroscopy” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 16515–16523 (2014).
 57. J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pebere and B. Tribollet, “CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy” *Electrochim. Acta*, **51**, 1473–1479 (2006).
 58. M. Kondo, N. Suzuki, Y. Nakajima, T. Tanaka and T. Muroga, “Electrochemical impedance spectroscopy on in-situ analysis of oxide layer formation in liquid metal” *Fusion Eng. Des.*, **89**, 1201–1208 (2014).
 59. W. Zhang, J. Ma, P. Wang, Z. Wang, F. Shi and H. Liu, “Investigations on the interfacial capacitance and the diffusion boundary layer thickness of ion exchange membrane using electrochemical impedance spectroscopy” *J. Membr. Sci.*, **502**, 37–47 (2016).
 60. S. Chaudhury, A. K. Thakur, R. S. Gojman, C. J. Arnsch and A. O. Nir, “Ion transport in laser-induced graphene cation-exchange membrane hybrids” *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 1397–1403 (2020).
 61. G. Swain, S. Sultana, J. Moma and K. Parida, “Fabrication of hierarchical two-dimensional MoS₂ nanoflowers decorated upon cubic CaIn₂S₄ microflowers: facile approach to construct

- novel metal-free p-n heterojunction semiconductors with superior charge separation efficiency” *Inorg. Chem.*, **57**, 10059–10071 (2018).
62. J. Liu, A. X. Wei, Y. Zhao and Z. Q. Yan, “Effect of stacking type in precursors on composition, morphology and electrical properties of the CIGS films” *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **24**, 2553–2557 (2013).
 63. X. Yu-ming, Y. Bao-he, Q. Chang-qing, Z. Li, X. Chuan-ming and S. Yun, “Structural and electrical properties of co-evaporated In, Ga-rich CIGS thin films” *Optoelectron Lett.*, **4**(6), 437–439 (2008).

第 4 章

BaTaO₂N 光アノードへのリン酸コバルト担
持 TiO₂ 修飾による光電気化学的酸素生成活
性の向上

4-1 緒言

近年、世界的なエネルギー・環境問題が化石資源の大量消費によって引き起こされており、再生可能エネルギーの開発が急務である⁽¹⁾。太陽光駆動の光触媒的または光電気化学的(PEC)な水分解は、人工光合成系構築の戦略として高い注目を集めてきた(太陽光エネルギーの貯蔵輸送可能な化学エネルギーへの変換)^{(2),(3)}。本多-藤嶋効果を皮切りに、これまで水分解反応が可能な新しい光触媒材料と光電極材料の開発が進められてきた。特に、いくつかの酸化物(SrTiO_3 や NaTaO_3)は、紫外光照射下にて一段階光励起過程で高い量子効率での水の全分解が可能であることが報告されている⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。しかし、太陽光スペクトルの大部分は可視～近赤外光で構成されるため、高い太陽光-水素変換効率を達成するためには長波長光の利用が必要である^{(8),(9)}。しかし、半導体光触媒のバンドギャップの狭窄化(価電子帯上端(VBM)のネガティブシフトまたは伝導帯下端(CBM)のポジティブシフト)は、水分解反応の駆動力を低下させてしまう^{(10),(11)}。光カソードと光アノードを組み合わせた PEC セルによる二段階光励起過程での水の全分解反応は、上記のトレードオフの解決策として期待できる^{(2),(3),(12)}。このような反応系では、水素生成反応(HER)と酸素生成反応(OER)が光カソードおよび光アノード上でそれぞれ個別に進行する。そのため、ナローギャップな光カソードと光アノードの様々な組み合わせが可能である⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾。

光電気化学的な水分解反応は、少数キャリア(光カソードでは電子、光アノードでは正孔)が反応に複雑に関与するため、この遅いキネティクスの影響を受ける(HER では 2 電子反応、OER では 4 電子反応)^{(12),(16)}。光電極表面への助触媒の担持量の増加は、水分解反応のキネティクス向上の有望なアプローチである⁽¹⁷⁾⁻⁽²³⁾。しかし、このような光電極への表面修飾では、半導体光電極の光吸収を妨げないようにデザインする必要がある。したがって、光電気化学的な水分解反応における光電極の特性は、キネティクスの向上と光の遮蔽の増加トレードオフで決まる^{(24),(25)}。

最近筆者らは、粉末光カソードの表面に Pt 担持 TiO_2 (Pt/ TiO_2)を修飾すると、光カソードの PEC 特性が向上することを報告している⁽²⁶⁾。 TiO_2 ナノ粒子は、高比表面積を有し、可視～近赤外域で透明な導電性担体である。このことから、粉末光カソードへの TiO_2 修飾によって光の遮蔽を最小限にして Pt の担持量を増加させることが可能になった。これにより、HER のキネティクスが向上した。OER は 4 電子反応プロセスを有していることから、2 電子反応の HER に比べて速度論的に困難な反応である。そのため、光アノードに対しても上記のような活性サイトのデザインによって光電気化学的な OER のキネティクス向上に期待できる。

本研究では、Co ベースの OER 助触媒(リン酸コバルト; CoPi)を、 TiO_2 修飾した光アノード上に担持した。粉末光アノードへの CoPi/ TiO_2 修飾により、活性点としての CoPi 担持量が増加した。これにより粉末光アノード上での OER の過電圧が減少し、PEC 特性が向上した。光アノードのモデル材料として、吸収端位置が 600 nm 付近の

BaTaO₂N(BTON)粉末を用いた^{(31),(32)}。CoPi 担持 BTON 粉末光アノード(CoPi/BTON)と CoPi/TiO₂ 担持 BTON 粉末光アノード(CoPi/TiO₂/BTON)の想定する構造を Fig. 4-1 に示す。前者は既報に従って作製した電極であり、後者は本研究の手法で構築した粉末光アノードである。

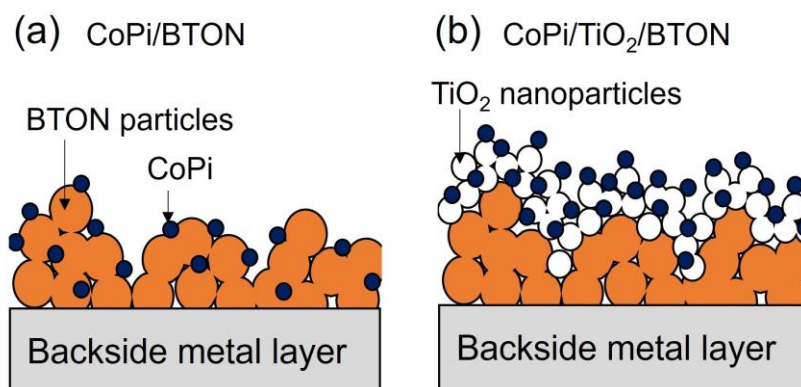


Fig. 4-1 (a)CoPi/BTON と(b)CoPi/TiO₂/BTON の想定する構造

4-2 実験

4-2-1 CoPi/TiO₂/BTON 粉末光アノードの作製

BTON 粉末は高純度化学研究所から購入し、そのまま使用した。BTON 粉末は既報に従い粒子転写(PT)法によって粉末光アノードとした^{(26),(31)-(33)}。まず、メタノールに分散させた BTON 粉末をガラス基板上にドロップキャストし、乾燥させた(Fig. 4-2(1))。RF(高周波)マグネトロンスパッタを用いて、BTON 粒子上に薄い Ta 層を堆積させ、その上に厚い Ti 層を堆積させ、裏面金属層とした(Fig. 4-2(2))。BTON 粒子と金属層の構造体の上からカーボンテープを貼ったガラス基板を用いて転写した(Fig. 4-2(3))。金属層と結着していない余分な粒子は超音波処理により除去した。TiO₂ 粉末(石原産業, ST-01)の懸濁液(1.0 mg ml⁻¹)を、BTON 粉末光アノードまたは ITO ガラス上にスプレーコートし(Fig. 4-3(1))、60°Cで乾燥させた。粉末光アノードまたは ITO ガラス上への TiO₂ ナノ粒子の堆積量はおよそ 0.2 mg cm⁻²だった。TiO₂/BTON 粉末光アノードに、OER 助触媒として CoPi を電着によって堆積させた(Fig. 4-3(2))。CoPi の電着は既報に従い、0.5 mM の Co(NO₃)₂ と 0.1 M のリン酸バッファー(KPi; 0.05 MKH₂PO₄/0.05 M K₂HPO₄)を含む水溶液で行い、一般的な 3 電極式セットアップを用いた^{(17),(31)}。TiO₂/BTON 粉末光アノードに 1.1 V_{Ag/AgCl} の定電位を 100 秒間印加し CoPi を電着した。

4-2-2 CoPi/TiO₂/ITO 電極の作製

CoPi、TiO₂、CoPi 担持 TiO₂(CoPi/TiO₂)は、BTON 粉末光アノードの時と同様に ITO(Indium tin oxide)ガラス基板上に堆積させて、電気化学特性(光照射無し)および光学特性の評価を行った。下記に示す手順で CoPi/TiO₂/BTON または CoPi/TiO₂ 修飾 ITO ガラス(CoPi/TiO₂/ITO)を作製した。まず、TiO₂ ナノ粒子を BTON 光電極または ITO 電極上に堆積させ、CoPi を TiO₂ 上に堆積させた(Fig. 4-3)。一方で、BTON 光電極または ITO 電極上に、TiO₂ 無しで CoPi のみを堆積させた電極(CoPi/BTON、CoPi/ITO)も作製した。

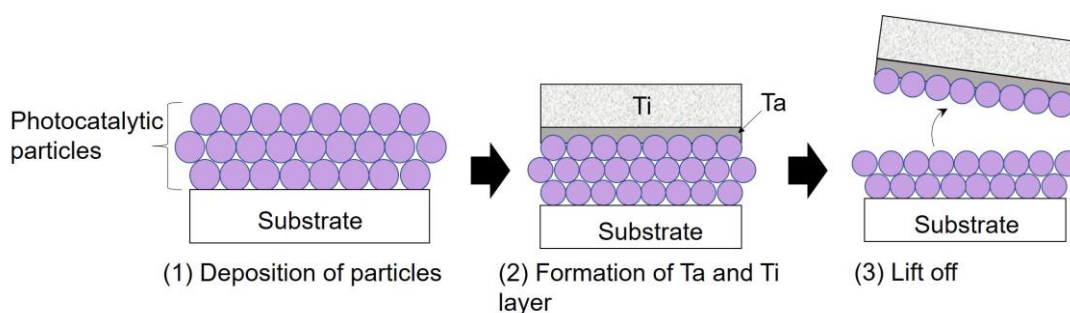


Fig. 4-2 粒子転写(PT)法の概略図

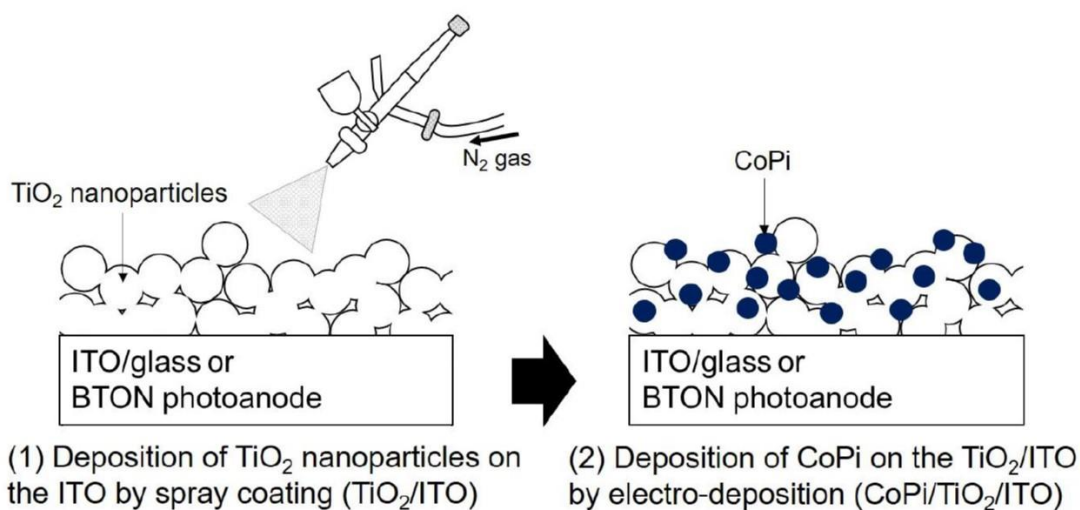


Fig. 4-3 CoPi/TiO₂/BTON と CoPi/TiO₂/ITO 作製の概略図

4-2-3 キャラクターゼーション

BTON 粉末、TiO₂ ナノ粒子、CoPi/TiO₂/BTON 粉末光アノードの結晶構造は、X 線回折法(XRD; Rigaku, Miniflex300)により測定した。BTON 粉末と TiO₂ ナノ粒子の吸収は、UV/vis-infrared 拡散反射分光(DRS; JASCO, V-670)により測定した。各粉末電極の形態は、電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM; Hitachi, SU8000)により観察した。

4-2-4 光電気化学測定および電気化学測定

光電気化学(PEC)測定と電気化学測定は、一般的な 3 電極式セットアップで行った。電解液には、pH を 13 に調整した 1.0 M の K₂HPO₄ 水溶液を用いた。対極には Pt ワイヤーを、参照電極には飽和 KCl 溶液に浸した Ag/AgCl 電極を用いた。測定中は Ar バブリングで脱気および攪拌しながら実施した。光源には、疑似太陽光(AM 1.5G)を用いた。

電気化学インピーダンス(EIS)測定は KPi バッファー電解液(pH 7)中にて攪拌せずに暗条件下で実施した。測定はアルカリ性の電解液(pH 13 の 1.0 M K₂HPO₄)中で行い、周波数 1 kHz で振幅 10 mV の条件で実施した。

4-3 結果と考察

Fig. 4-4a に BTON 粉末、TiO₂ ナノ粒子(ST-01)、CoPi/TiO₂/BTON 粉末光アノードの XRD パターンを示す。BTON はほぼ単層のペロブスカイト構造を示し、TiO₂ ナノ粒子はアナターゼ型の構造を示した。CoPi/TiO₂/BTON 粉末光アノードの XRD パターンでは、BTON、TiO₂、裏面金属(Ti)に由来するピークが確認できた。Fig. 4-4b に BTON 粉末、TiO₂ ナノ粒子(ST-01)の DR スペクトルを示す。BTON 粒子は 660 nm 付近に吸収端を有していた一方、TiO₂ 粉末は 400 nm 以下の紫外光のみに吸収を示した。

CoPi 修飾または CoPi/TiO₂ 修飾した BTON 粉末光アノードの表面 SEM 画像を Fig. 4-5 に示す。粉末光アノードの表面は、裏面金属層上に BTON の一次粒子の凝集体が密に結着した構造であった。BTON の一次粒子径は数百 nm だった(Fig. 4-5a)。CoPi/TiO₂ 修飾後では、BTON 粉末上に凝集した TiO₂ ナノ粒子が堆積していた(Fig. 4-5b)。電着で堆積させた CoPi は、SEM の解像度で見える範囲では BTON の表面形態にほとんど影響を及ぼさない(Fig. 4-6)。これは、CoPi のサイズが数 Å と非常に微小なためである^{(34),(35)}。CoPi/TiO₂ 修飾した BTON の断面 SEM 画像から、光アノードの裏面金属上に凝集した BTON 粒子が結着している様子が確認できた(Fig. 4-7)。これは既報の PT 法で作製した BTON 粉末光アノードと同様の構造であった⁽³¹⁾。TiO₂ ナノ粒子(~10 nm)は BTON 一次粒子よりも明らかに小さいため⁽³⁶⁾、BTON 粉末光アノード上への TiO₂ ナノ粒子の堆積は光アノード上の比表面積の増加に寄与すると考えられる。実際に EDS(Energy dispersive x-ray spectroscopy)分析から、TiO₂ 修飾によって BTON 粉末光アノード表面での Co 堆積

量は増加していた(Table 4-1; Co/Ba と Ti/Ba の元素比)。ここで注意すべき点として、TiO₂ 修飾していない CoPi 修飾 BTON 粉末光アノードにおいても Ti が検出されている。これは、Ti の裏面金属層のためである。

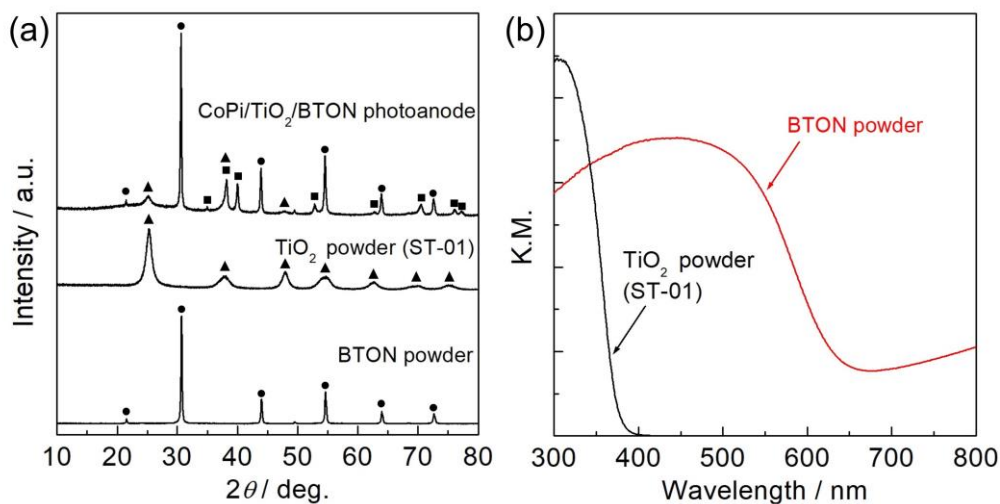


Fig. 4-4 (a)BTON 粉末、TiO₂ 粉末(ST-01)、CoPi/TiO₂/BTON 粉末光アノードの XRD パターン。●、▲、■はそれぞれ BTON、TiO₂、Ti のピークを示す。(b)BTON 粉末と TiO₂ 粉末 DR UV-vis スペクトル

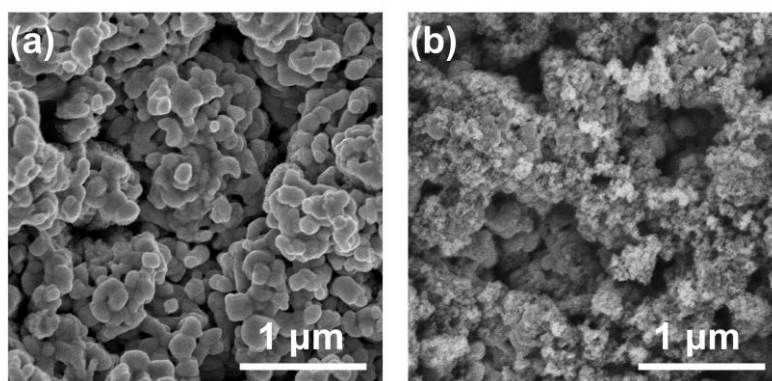


Fig. 4-5 (a)CoPi 修飾 BTON 粉末光アノードと(b)CoPi/TiO₂ 修飾 BTON 粉末光アノードの表面 SEM 画像

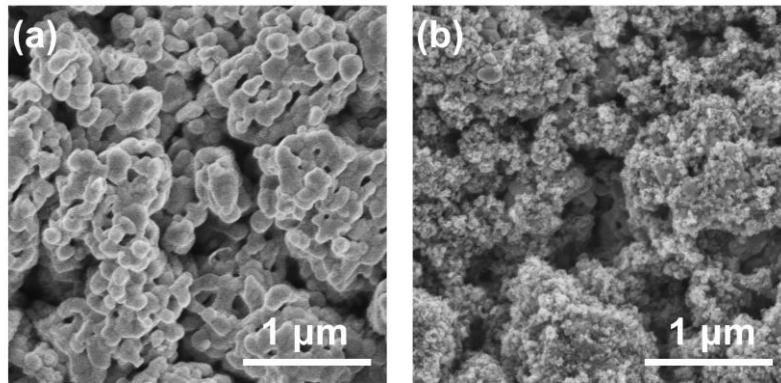


Fig. 4-6 (a)BTON 粉末光アノードと(b)TiO₂ 修飾 BTON 粉末光アノードの表面 SEM 画像(CoPi 修飾無し)

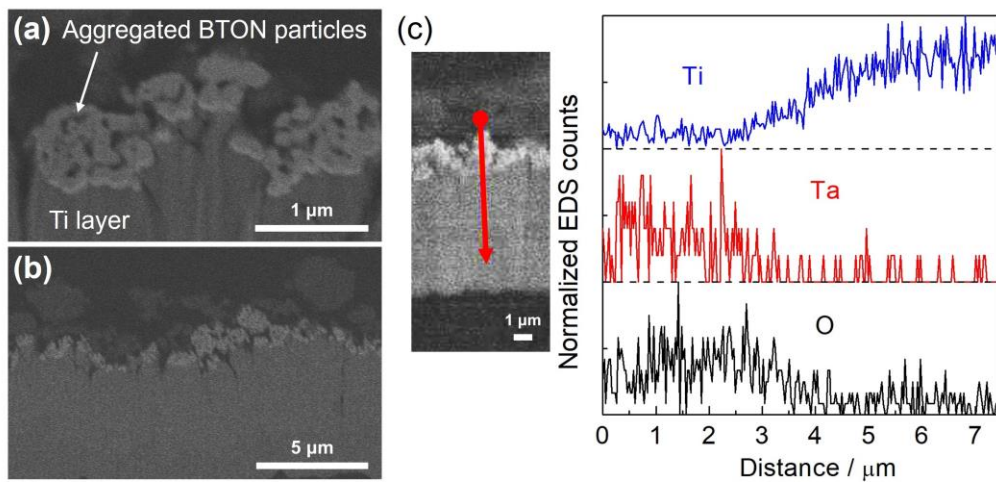


Fig. 4-7 CoPi/TiO₂ 修飾 BTON 光アノードの断面 SEM 画像((a)高倍率、(b)低倍率)、(c)CoPi/TiO₂ 修飾 BTON 光アノードのライン EDS 分析

Table 4-1 CoPi 修飾 BTON 粉末光アノードと CoPi/TiO₂ 修飾 BTON 粉末光アノードの EDS 結果

	Co/Ba ^a	Ti/Ba ^b
CoPi-modified	0.01	0.75
CoPi/TiO ₂ -modified	0.03	1.70

^aThe atomic ratio of Co species to Ba.

^bThe atomic ratio of Ti species to Ba.

ITO ガラス、CoPi 修飾 ITO ガラス(CoPi/ITO)、CoPi/TiO₂ 修飾 ITO ガラス(CoPi/TiO₂/ITO) の全透過スペクトル(通常の透過率と拡散透過率の合計)を Fig. 4-8 に示す。ITO ガラスは可視域でおよそ 80%程度の高い透過率を示し、350 nm 以下の紫外域で吸収を有していた。CoPi 助触媒は可視域の透過率にほとんど影響がなかった。一方、最適化した量の TiO₂ ナノ粒子を堆積させた CoPi/TiO₂/ITO は、可視域で 70%近い透過率を示したが、400 nm 以下の紫外光は TiO₂ ナノ粒子によって吸収されていた。したがって、TiO₂ ナノ粒子は可視域で高い透過率を有しているため、BTON 粉末光アノードへの TiO₂ 修飾によって BTON の可視域の光吸収は阻害されたと考えられる。

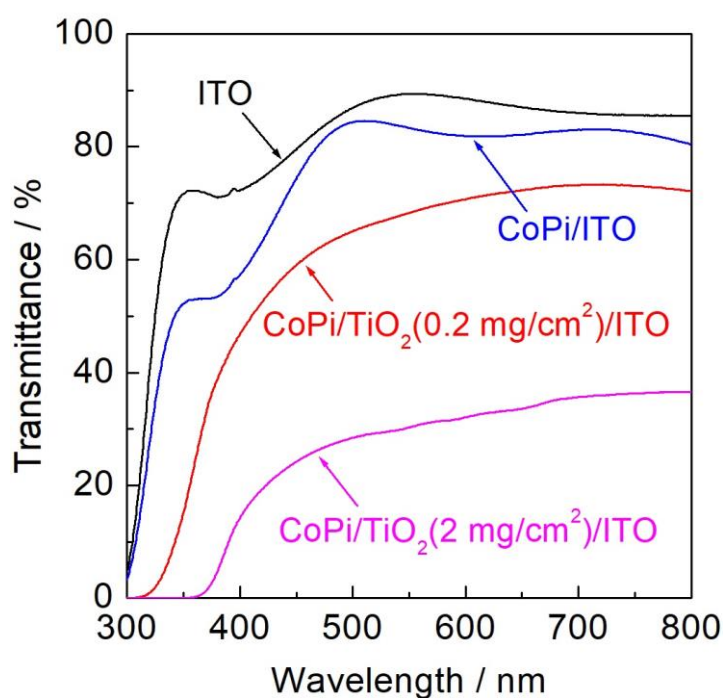


Fig. 4-8 ITO、CoPi/ITO、CoPi/TiO₂(0.2 mg cm⁻²)/ITO、CoPi/TiO₂(2 mg cm⁻²)/ITO の全透過スペクトル

CoPi 担持 BTON 粉末光アノード(CoPi/BTON)と CoPi/TiO₂ 修飾 BTON 粉末光アノード (CoPi/TiO₂/BTON)の OER 中における電流-電位曲線を Fig. 4-9a に示す。測定は、1.0 M K₂HPO₄ 水溶液(pH 13)中で行い、疑似太陽光を間欠照射した。BTON 粉末光アノード上に TiO₂ ナノ粒子有り無しに関係なく 0.6 V_{RHE} 付近から光酸化電流が生じた。1.23 V_{RHE} での CoPi/BTON、CoPi/TiO₂/BTON の光酸化電流はそれぞれ 0.77、1.26 mA cm⁻² だった。したがって、CoPi/TiO₂ 修飾によって BTON 粉末光アノードの光電流値が向上したこと

が分かった。CoPi を修飾していない BTON 粉末光アノードほとんど光電流値は得られなかった(Fig. 4-10)。このことから、CoPi は OER の助触媒として機能し、有意な PEC 特性を示すために必須である。TiO₂ を過剰に堆積させた CoPi/TiO₂ 修飾 BTON 粉末光アノードにおいて、PEC 特性は大幅に減少した(Fig. 4-12)。過剰量の TiO₂ の堆積は光の散乱によって可視域での光の透過率を低下させてしまうため(Fig. 4-8)、PEC 特性の低下をもたらしたと考えられる。

犠牲試薬として Na₂SO₃ を含む電解液中での PEC 測定によって、CoPi/TiO₂ 修飾による光電流値の向上の要因について評価した(Fig. 4-9b)。Na₂SO₃ の酸化は速度論的および熱力学的に水の酸化よりも進行しやすいため、Na₂SO₃ の酸化で得られる光酸化電流値は、粉末光アノードの得られる最大の光電流値を反映していると考えられる。よって、Na₂SO₃ の存在下では、電極表面での反応キネティクスは PEC 反応速度を制限しない⁽³²⁾。CoPi/BTON によって得られた OER における光電流値(TiO₂ 修飾無しの場合)は、明らかに Na₂SO₃ を含む電解液で得られた光電流値よりも低かった。また、CoPi/TiO₂/BTON 粉末光アノードでの OER における光電流値は、Na₂SO₃ を含む電解液で得られた光電流値と同程度だった。これらの結果より、TiO₂ 修飾によって CoPi 担持量が増加し、CoPi/TiO₂/BTON 粉末光アノード表面での OER キネティクスが向上したといえる。つまり、CoPi/TiO₂/BTON 粉末光アノードにおいて、PEC 反応のボトルネックは電極表面での OER キネティクスではなく、主に半導体内部のプロセス(光励起、光励起キャリアの移動等)に起因すると考えられる。犠牲試薬下において、未修飾の BTON 粉末光アノード(CoPi と TiO₂ 修飾無し)から得られる光電流値は確かに増加していたことから、BTON のみの電極においても OER 中の遅いキネティクスは光電流値に影響を与えていることが分かった(Fig. 4-10)。しかし、未修飾の BTON 粉末光アノードから得られた光電流値は、犠牲試薬有り無しに関わらず CoPi/BTON と CoPi/TiO₂/BTON よりも大幅に低い電流値だった。これらの結果は、CoPi の正孔の分離と蓄積の効果が CoPi/TiO₂/BTON 粉末光アノードの PEC 特性向上をもたらしており、CoPi 担持量の増加によって OER キネティクスも向上したと考えられる^{(37),(38)}。

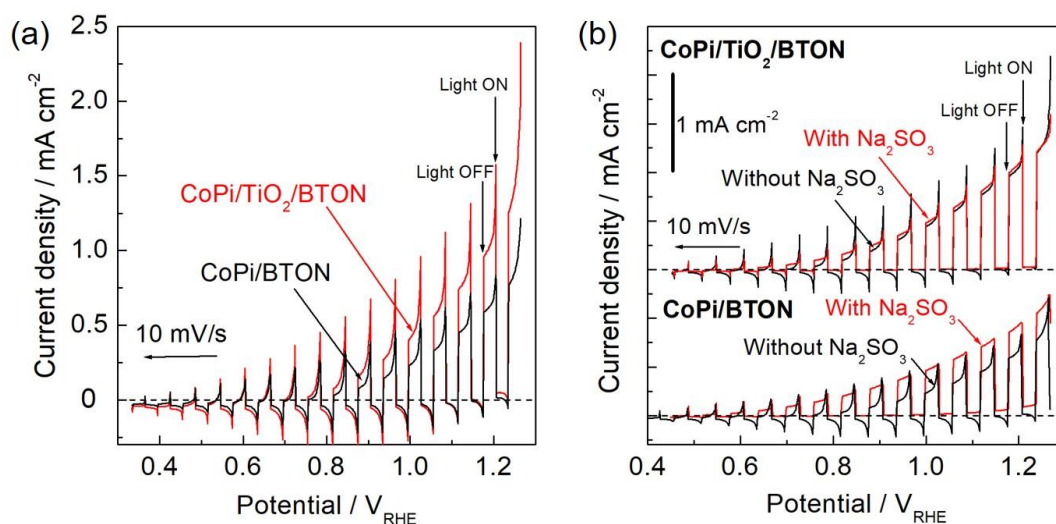


Fig. 4-9 (a)水の酸化反応における CoPi/BTON 粉末光アノードと CoPi/TiO₂/BTON 粉末光アノードの電流-電位曲線、(b)CoPi/BTON 粉末光アノードと CoPi/TiO₂/BTON 粉末光アノードの Na₂SO₃(犠牲試薬)有り無しでの電流-電位曲線の比較。電解液:1.0 M K₂HPO₄ 水溶液(pH 13)、光源:疑似太陽光(AM 1.5G)。

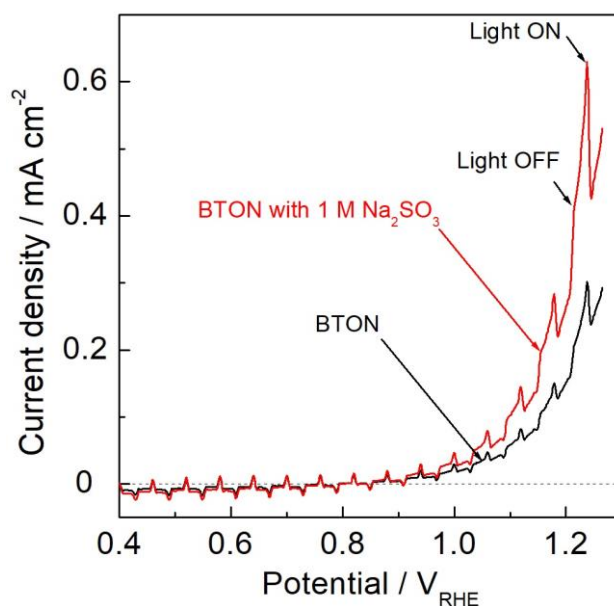


Fig. 4-10 未修飾の BTON 粉末光アノード(CoPi と TiO₂ 無し)の Na₂SO₃(犠牲試薬)有り無しでの電流-電位曲線の比較。電解液:1.0 M K₂HPO₄ 水溶液(pH 13)、光源:疑似太陽光(AM 1.5G)。

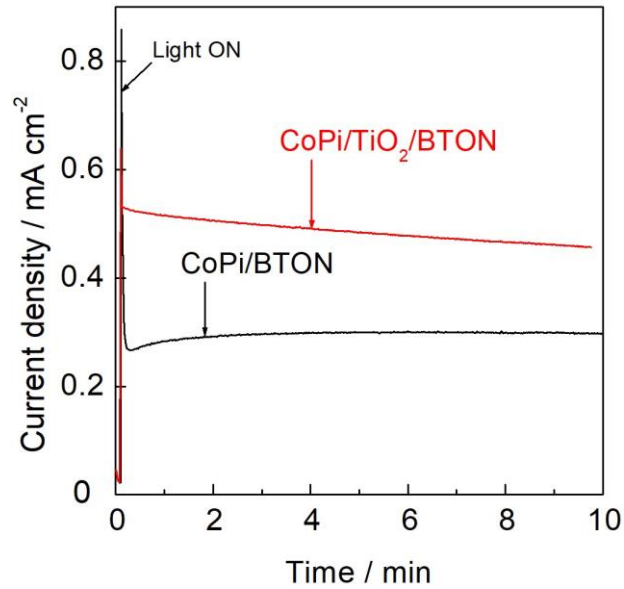


Fig. 4-11 1.23 V_{RHE}での CoPi/BTON と CoPi/TiO₂/BTON 粉末光アノードの電流-時間曲線。電解液：1.0 M K₂HPO₄ 水溶液(pH 13)、光源：疑似太陽光(AM 1.5G)

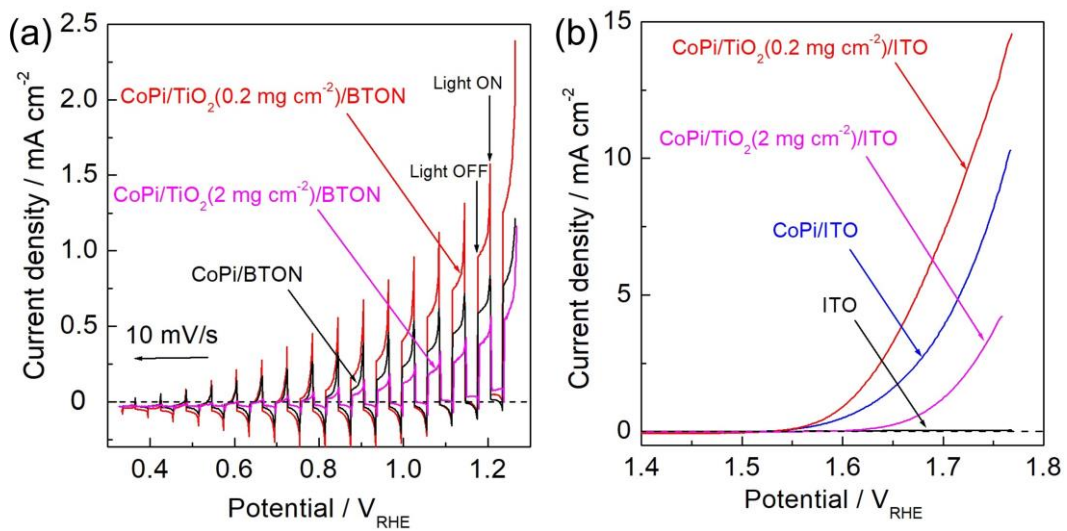


Fig. 4-12 TiO₂ ナノ粒子の担持量の違いによる効果。(a)水の酸化反応における CoPi/TiO₂/BTON 粉末光アノードの PEC 特性と、(b)暗条件下での ITO、CoPi/ITO、CoPi/TiO₂/ITO 電極の電流-電位曲線。電解液：1.0 M K₂HPO₄ 水溶液(pH 13)

酸化物半導体の薄膜(TiO_2 等)による表面修飾は、光アノードの耐久性を向上させ PEC 特性向上に寄与することが報告されている⁽³⁹⁾。本研究では、 TiO_2 ナノ粒子層の修飾によって BTON 粉末光アノードの耐久性は向上しなかった(Fig. 4-11)。そのため、Fig. 4-9a で示した光電流値の向上は、BTON と TiO_2 のヘテロ接合の形成によるものではないと考えられる。

TiO_2 修飾による CoPi 担持量増加による効果を評価するために、CoPi と CoPi/ TiO_2 の電気化学的な触媒特性について定量的に測定した。暗条件下での ITO ガラス、CoPi/ITO、CoPi/ TiO_2 /ITO 電極の電流-電位曲線を Fig. 4-12b に示す。CoPi/ITO 電極は、約 $1.53 V_{\text{RHE}}$ より高電位側で OER に由来する明瞭な酸化電流が観測された。一方で、CoPi を担持していない ITO 電極は $1.8 V_{\text{RHE}}$ よりネガティブ側で酸化電流は見られなかった。これらの結果からも、CoPi が OER の活性点として機能していることを示す。CoPi/ TiO_2 /ITO 電極は、CoPi/ITO 電極よりも大きい酸化電流を示したが、両方でオンセット電位に差はなかった。しかし、 TiO_2 ナノ粒子を過剰量堆積させると、CoPi/ TiO_2 /ITO の酸化電流値は低下した(Fig. 4-12b)。この結果は、堆積した TiO_2 ナノ粒子間の抵抗が増加するためであると考えられる⁽²⁶⁾。したがって、 TiO_2 修飾によって CoPi 担持量が増加するが、過剰量の TiO_2 ナノ粒子の堆積は光の遮蔽だけでなく粒界抵抗の増大の原因にもなる。よって、「CoPi 担持量増加」と「 TiO_2 による光の遮蔽・粒界抵抗の増加」のトレードオフによって最適な TiO_2 ナノ粒子の堆積量が決まる。CoPi 上での OER のオンセット電位は TiO_2 ナノ粒子の堆積によって影響を受けなかったことから、高電位側において TiO_2 は電子伝導担体として機能すると考えられる。 TiO_2 の電子伝導性について評価するために、 TiO_2 /ITO 電極を用いて EIS 測定を実施した。Fig. 4-13 に示す等価回路にて解析し、 TiO_2 /ITO 電極の Mott-Schottky プロットを得た。空間電荷層の電荷容量 C は式 1 で示される。 f と Z はそれぞれ周波数とインピーダンスである⁽⁴⁰⁾。

$$C = 1/(2\pi fZ) \quad (1)$$

TiO_2 /ITO のドナー密度(N_d)は式 2 を用いた Mott-Schottky プロットから推定した。 q 、 ϵ_0 、 ϵ 、 E 、 E_b はそれぞれ電荷素量、真空での誘電率、半導体の誘電率、電極電位、フラットバンド電位を示す(Fig. 4-13)⁽⁴¹⁾。

$$1/C^2 = 2/q\epsilon_0\epsilon N_d \times (E - E_b) \quad (2)$$

Mott-Schottky プロットの傾きが 10^{10} オーダーであったことから、 TiO_2 粒子層の N_d 値は 10^{20} cm^{-3} の範囲であると推定した($\epsilon=100$ と仮定)。粉末電極表面はラフネスが大きく比表面積の定量が困難であったため、Mott-Schottky プロットの傾きから N_d 値の正確な値は算出できていない。しかし、 TiO_2 粒子層は十分な電子伝導性を有しており、ITO 上または BTON 上で導電層として機能できると考えられる。一方で、 TiO_2 の被覆は、様々

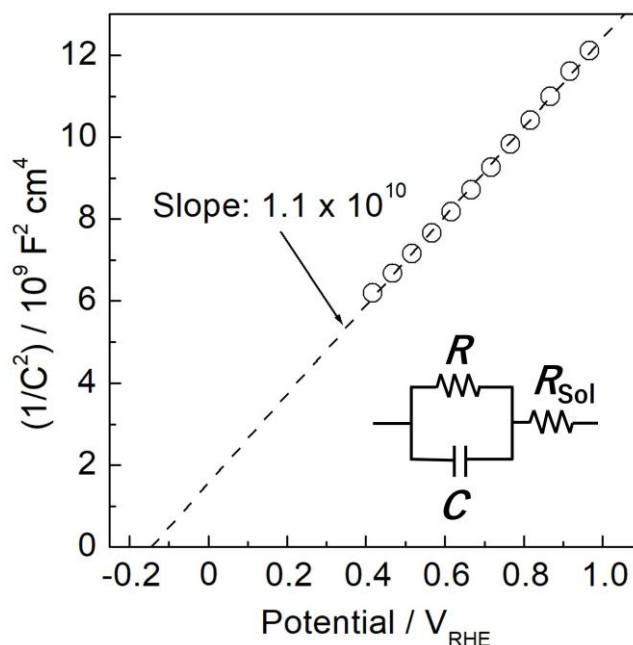


Fig. 4-13 TiO_2/ITO の Mott-Schottky プロット。ITO ガラスへの TiO_2 ナノ粒子の堆積量はおよそ 0.2 mg cm^{-2} 。空間電荷層の電荷容量は電極の幾何学的な面積より算出。

な光アノードの水の酸化反応中における安定性に寄与することが報告されており、光アノードで光生成した正孔は TiO_2 中の欠陥を介して表面に移動することが報告されている^{(39),(42)(43)}。 TiO_2 と BTON は n 型の半導体特性を有するため、 TiO_2 と BTON の界面構造に関するより詳細な研究を行う必要がある。また、電子か正孔のどちらが TiO_2 層を介して移動しているのか明らかにする必要がある。しかしながら、本研究での電気化学測定では、 TiO_2 層は表面の助触媒に光励起キャリアの輸送が可能であり、 TiO_2 修飾によって CoPi 担持量が増加していることを示した。CoPi/ITO と CoPi/ TiO_2 /ITO の CoPi 担持量について、リニアスイープボルタンメトリー(LSV)中に流れた Co 種の還元電流から見積もった。Co 種の酸化還元ピークは、Co ベースの助触媒では $1.0\sim 1.2 \text{ V}_{\text{RHE}}$ の範囲で見られることが報告されている(Fig. 4-14a)⁽¹⁷⁾。Co 種の還元時に流れた電荷量から CoPi の量を見積もった(CoPi の有効比表面積(ECSA))。LSV 中の還元反応時に流れた電流値から電荷量を求めた(Fig. 4-14b,c)。 TiO_2 修飾によって、Co 種の還元電流は明らかに増加し、CoPi 担持量の増加を反映していた。CoPi/ITO 電極での CoPi 還元時に流れた電荷量 (3.26 mC cm^{-2})を基準にした場合、CoPi/ TiO_2 /ITO 電極の ECSA は CoPi/ITO 電極よりも

7.45 倍大きかった。

ITO、CoPi/ITO、CoPi/TiO₂/ITO で得られた電流-電位曲線を Tafel プロットに変換した (Fig. 4-15)。CoPi/ITO と CoPi/TiO₂/ITO の電流密度は、ITO ガラス基板の面積ではなく Fig. 4-14c から得られた CoPi-ECSA の値を使って計算した。未修飾の ITO ガラスの Tafel スロープは 108 mV decade⁻¹であったのに対し、CoPi/ITO と CoPi/TiO₂/ITO の Tafel スロープはそれぞれ 64 mV decade⁻¹、53 mV decade⁻¹であった。複雑な多電子反応を要する OER 過程の Tafel スロープは電極電位および電解液と電極触媒から大きな影響を受けることが報告されている⁽⁴⁴⁾。CoPi/ITO と CoPi/TiO₂/ITO の Tafel スロープは、報告されている CoPi ベースの電極触媒の傾きの範囲に収まっている(30~300 mV decade⁻¹)⁽⁴⁵⁾⁻⁽⁴⁷⁾。TiO₂ 修飾に関わらず、CoPi/ITO と CoPi/TiO₂/ITO の Tafel スロープは同程度の値であり、これは CoPi が OER の活性点として機能していることを示している。また、この結果は、TiO₂ は CoPi 上での OER にほとんど影響を与えていないことを示した。これらの結果は、TiO₂ 修飾によって BTON 粉末光アノードのオンセット電位はほぼ変化せずに光電流値が向上した結果によく一致する。

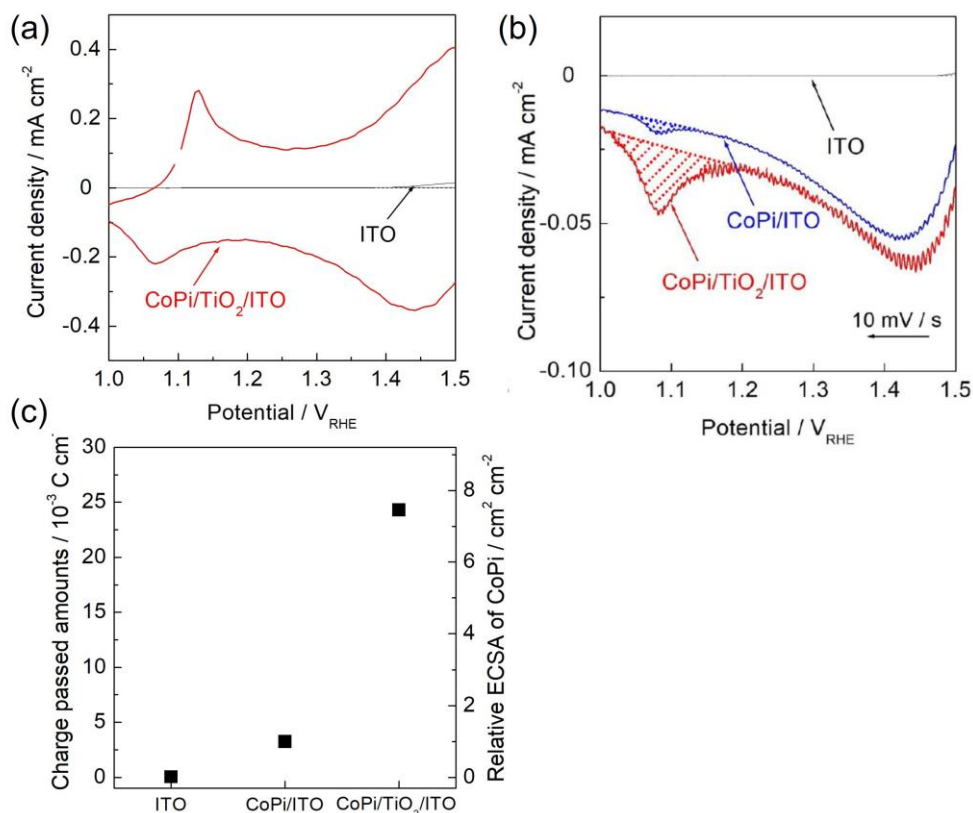


Fig. 4-14 (a) ITO と CoPi/TiO₂/ITO のサイクリックボルタモグラム(50 mV s⁻¹)、
(b) ITO、CoPi/ITO、CoPi/TiO₂/ITO のリニアスイープボルタモグラム(10 mV s⁻¹)。
電解液 : K₂HPO₄ 水溶液(pH 13)

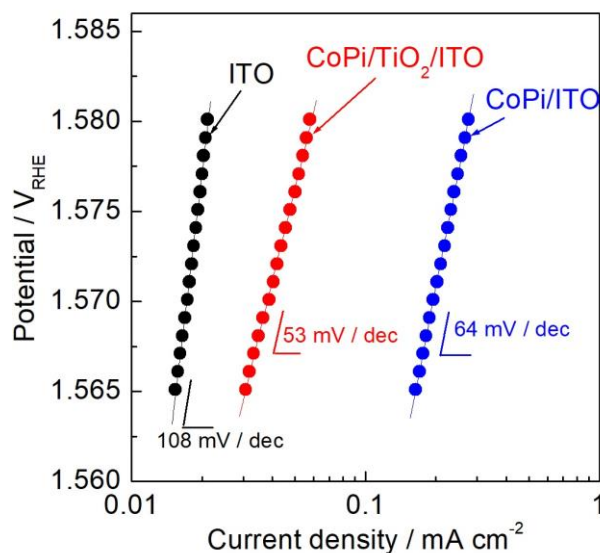


Fig. 4-15 ITO、CoPi/ITO、CoPi/TiO₂/ITO 電極の Tafel プロット。電解液: K₂HPO₄ 水溶液(pH 13)

4-4 結論

CoPi 助触媒の担体として TiO₂ ナノ粒子を BTON 粉末光アノード上に修飾することで、光アノードの PEC 特性が向上した。TiO₂ ナノ粒子は可視域で透明、良好な導電性、高い比表面積を有していることから、半導体での光吸収を阻害せずに助触媒としての CoPi 担持量を増加させることができた。TiO₂ 修飾による CoPi-ECSA の増加に伴い、光酸化電流が向上した。しかし、現段階では BTON 粉末光カソード上への TiO₂ ナノ粒子の被覆率は未だ不十分である(BTON 粒子は数百 nm の一次ナノ粒子が凝集した構造をしており、表面のラフネスが大きい)。よって、更なる BTON 粉末光アノードの PEC 特性向上のためには、TiO₂ ナノ粒子の被覆率を向上させるような新たなコーティング技術が必要である。

4-5 参考文献

1. N. Roy, N. Suzuki, C. Terashima, and A. Fujishima, "Recent improvement in the production of solar fuels: from CO₂ reduction to water splitting and artificial photosynthesis" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92**, 178–192 (2019).
2. T. Hisatomi, J. Kubota, and K. Domen, "Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting" *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 7520–7535 (2014).
3. Y. Wang, H. Suzuki, J. Xie, O. Tomita, D. J. Martin, M. Higashi, D. Kong, R. Abe, and J. Tang, "Mimicking natural photosynthesis: solar to renewable H₂ fuel synthesis by Z-scheme

- water splitting systems” *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 5201–5241 (2018).
4. A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode” *Nature*, **238**, 37–38 (1972).
 5. H. Kato, K. Asakura, and A. Kudo, “Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure” *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3082–3089 (2003).
 6. K. Watanabe, A. Iwase, and A. Kudo, “Solar water splitting over Rh_{0.5}Cr_{1.5}O₃-loaded AgTaO₃ of a valence-band-controlled metal oxide photocatalyst” *Chem. Sci.*, **11**, 2330–2334 (2020).
 7. T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabatashi, N. Shibata, V. Nandal, K. Seki, T. Hisatomi, and K. Domen, “Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity” *Nature*, **581**, 411–414 (2020).
 8. A. Kudo and Y. Miseki, “Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting” *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253–278 (2009).
 9. B. A. Pinaud, J. D. Benck, L. C. Seitz, A. J. Forman, Z. Chen, T. G. Deutsch, B. D. James, K. N. Baum, G. N. Baum, S. Ardo, H. Wang, E. Miller, and T. F. Jaramillo, “Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production *via* photocatalysis and photoelectrochemistry” *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1983–2002 (2013).
 10. S. Nandy, Y. Goto, T. Hisatomi, Y. Moriya, T. Minegishi, M. Katayama, and K. Domen, “Synthesis and photocatalytic activity of La₅Ti₂Cu(S_{1-x}Se_x)₅O₇ solid solution for H₂ production under visible light irradiation” *ChemPhotoChem*, **1**, 265–272 (2017).
 11. J. Seo, H. Nishiyama, T. Yamada, and K. Domen, “Visible-light-responsive photoanodes for highly active, stable water oxidation” *Angew. Chem., Int. Ed.*, **57**, 8396–8415 (2018).
 12. M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, and N. S. Lewis, “Solar water splitting cells” *Chem. Rev.*, **110**, 6446–6473 (2010).
 13. Q. Chen, J. Li, X. Li, K. Huang, B. Zhou, and W. Shangguan, “Self-biasing photoelectrochemical cell for spontaneous overall water splitting under visible-light” *ChemSusChem*, **6**, 1276–1281 (2013).
 14. L. Pan, J. H. Kim, M. T. Mayer, M.-K. Son, A. Ummadisingu, J. S. Lee, A. Hagfeldt, J. Luo, and M. Grätzel, “Boosting the performance of Cu₂O photocathodes for unassisted solar water splitting devices” *Nat. Catal.*, **1**, 412–420 (2018).
 15. A. Song, P. Bogdanoff, A. Esau, I. Y. Ahmet, I. Levine, T. Dittrich, T. Unold, R. van de Krol, and S. P. Berglund, “Assessment of a W:BiVO₄-CuBi₂O₄ tandem photoelectrochemical cell for overall solar water splitting” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 13959–13970 (2020).
 16. J. Yang, D. Wang, H. Han, and C. Li, “Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis” *Acc. Chem. Res.*, **46**, 1900–1909 (2013).

17. M. W. Kanan and D. G. Nocera, "In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co^{2+} " *Science*, **321**, 1072–1075 (2008).
18. H. Kumagai, T. Minegishi, N. Sato, T. Yamada, J. Kubota, and K. Domen, "Efficient solar hydrogen production from neutral electrolytes using surface-modified $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ photocathodes" *J. Mater. Chem. A*, **3**, 8300–8307 (2015).
19. K. Maeda, N. Sakamoto, T. Ikeda, H. Ohtsuka, A. Xiong, D. Lu, M. Kanehara, T. Yeranishi, and K. Domen, "Preparation of core-shell-structured nanoparticles (with a novel-metal or metal oxide core and a chromia shell) and their application in water splitting by means of visible light" *Chem. Eur. J.*, **16**, 7750–7759 (2010).
20. A. Xiong, T. Yoshinaga, T. Ikeda, M. Takashima, T. Hisatomi, K. Maeda, T. Setoyama, T. Teranishi, and K. Domen, "Effect of hydrogen and oxygen evolution cocatalysts on photocatalytic activity of $\text{GaN}:\text{ZnO}$ " *Eur. J. Inorg. Chem.*, **4**, 767–772 (2014).
21. F. Zhang, A. Yamakata, K. Maeda, Y. Moriya, T. Takata, J. Kubota, K. Teshima, S. Oishi, and K. Domen, "Cobalt-modified porous single-crystalline LaTiO_2N for highly efficient water oxidation under visible light" *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 8348–8351 (2012).
22. F. Yu, H. Zhou, Y. Huang, J. Sun, F. Qin, J. Bao, W. A. GoddardIII, S. Chen, and Z. Ren, "High-performance bifunctional porous non-noble metal phosphide catalyst for overall water splitting" *Nat. Commun.*, **9**, 2551 (2018).
23. W. D. Chemelewski, H.-C. Lee, J.-F. Lin, A. J. Bard, and C. B. Mullins, "Amorphous FeOOH oxygen evolution reaction catalyst for photoelectrochemical water splitting" *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 2843–2850 (2014).
24. Y. Wei, G. Cheng, J. Xiong, F. Xu, and R. Chen, "Positive $\text{Ni}(\text{NCO}_3)_2$ as a novel cocatalyst for boosting the photocatalytic hydrogen evolution capability of mesoporous TiO_2 nanocrystals" *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **5**, 5027–5038 (2017).
25. C. Ding, J. Shi, Z. Wang, and C. Li, "Photoelectrocatalytic water splitting: significance of cocatalysts, electrolyte, and interfaces" *ACS Catal.*, **7**, 675–688 (2017).
26. Y. Kageshima, T. Fujita, F. Takagi, T. Minegishi, K. Teshima, K. Domen, Y. Amao, and H. Nishikiori, "Electrochemical evaluation for multiple functions of Pt-loaded TiO_2 nanoparticles deposited on a photocathode" *ChemElectroChem*, **6**, 4859–4866 (2019).
27. F. Xue, Y. Si, M. Wang, M. Li, and L. Guo, "Toward efficient photocatalytic pure water splitting for simultaneous H_2 and H_2O_2 production" *Nano Energy*, **62**, 823–831 (2019).
28. B. Tian, B. Tian, B. Smith, M. C. Scott, R. Hua, Q. Lei, and Y. Tian, "Supported black phosphorus nanosheets as hydrogen-evolving photocatalyst achieving 5.4% energy conversion efficiency at 353 K" *Nat. Commun.*, **9**, 1397 (2018).
29. J. Liu, Y. Liu, N. Liu, Y. Han, X. Zhang, H. Huang, Y. Lifshitz, S.-T. Lee, J. Zhong, and Z. Kang, "Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron

- pathway” *Science*, **347**, 970–974 (2015).
30. M. Yoshida, T. Mineo, Y. Mitsutomi, F. Yamamoto, H. Kurosu, S. Takakusagi, K. Asakura, and H. Kondoh, “Structural relationship between CoO_6 cluster and phosphate species in a cobalt-phosphate water oxidation catalyst investigated by Co and P K-edge XAFS” *Chem. Lett.*, **45**, 277–279 (2016).
 31. K. Ueda, T. Minegishi, J. Clune, M. Nakabayashi, T. Hisatomi, H. Nishiyama, M. Katayama, N. Shibata, J. Kubota, T. Yamada, and K. Domen, “Photoelectrochemical oxidation of water using BaTaO_2N photoanodes prepared by transfer method” *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 2227–2230 (2015).
 32. J. Seo, M. Nakabayashi, T. Hisatomi, N. Shibata, T. Minegishi, and K. Domen, “Solar-driven water splitting over a BaTaO_2N photoanode enhanced by annealing in argon” *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 5777–5784 (2019).
 33. T. Minegishi, N. Nishimura, J. Kubota, and K. Domen, “Photoelectrochemical properties of LaTiO_2N electrodes prepared by particle transfer for sunlight-driven water splitting” *Chem. Sci.*, **4**, 1120–1124 (2013).
 34. D. G. Nocera, “The artificial leaf” *Acc. Chem. Res.*, **45**, 767–776 (2012).
 35. M. W. Kanan, J. Yano, Y. Surendranath, M. Dinc_a, V. K. Yachandra, and D. G. Nocera, “Structure and valency of a cobalt-phosphate water oxidation catalyst determined by in situ X-ray spectroscopy” *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13692–13701 (2010).
 36. P. Ketwong, S. Yoshihara, S. Takeuchi, M. Takashima, and B. Ohtani, “Light intensity-dependence studies on the role of surface deposits for titania-photocatalyzed oxygen evolution: Are they really cocatalyst?” *J. Chem. Phys.*, **153**, 124709 (2020).
 37. J. Zhang, J. Cui, and S. Eslava, “Oxygen evolution catalysts at transition metal oxide photoanodes: their differing roles for solar water splitting” *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2003111 (2021).
 38. M. R. Nellist, J. Qiu, F. A. L. Laskowski, F. M. Toma, and S. W. Boettcher, “Potential-sensing electrochemical AFM shows CoPi as a hole collector and oxygen evolution catalyst on BiVO_4 water-splitting photoanodes” *ACS Energy Lett.*, **3**, 2286–2291 (2018).
 39. S. Hu, M. R. Shaner, J. A. Beardslee, M. Lichterman, B. S. Brunschwig, and N. S. Lewis, “Amorphous TiO_2 coating stabilized Si, GaAs, and GaP photoanodes for efficient water oxidation” *Science*, **344**, 1005–1009 (2014).
 40. J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pebere, and B. Tribollet, “CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy” *Electrochim. Acta*, **51**, 1473–1479 (2006).
 41. F. Takagi, Y. Kageshima, K. Tashima, K. Domen, and H. Nishikiori, “Enhanced photoelectrochemical performance from particulate $\text{ZnSe}:\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ photocathodes during solar hydrogen production *via* particle size control” *Sustainable Energy Fuels*, **5**, 412–

- 423 (2021).
42. M. T. McDowell, M. F. Lichterman, A. I. Carim, R. Liu, S. Hu, B. S. Brunshwig, and N. S. Lewis, “The influence of structure and processing on the behavior of TiO₂ protective layers for stabilization of n-Si/TiO₂/Ni photoanodes for water oxidation” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 15189–15199 (2015).
 43. M. T. McDowell, M. F. Lichterman, J. M. Spurgeon, S. Hu, I. D. Sharp, B. S. Brunshwig, and N. S. Lewis, “Improved stability of polycrystalline bismuth vanadate photoanodes by use of dual-layer thin TiO₂/Ni coatings” *J. Phys. Chem. C*, **118**, 19618–19624 (2014).
 44. T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza, and K. Takanabe, “Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion” *Sci. Rep.*, **5**, 13801 (2015).
 45. L. Yang, H. Ren, Q. Liang, K. N. Dinh, R. Dangol, and Q. Yan, “Ultrathin amorphous nickel doped cobalt phosphates with highly ordered mesoporous structures as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction” *Small*, **16**, 1906766 (2020).
 46. J. Qi, Y.-P. Lin, D. Chen, T. Zhou, W. Zhang, and R. Cao, “Autologous cobalt phosphates with modulated coordination sites for electrocatalytic water oxidation” *Angew. Chem., Int. Ed.*, **59**, 8917–8921 (2020).
 47. H. Zhao and Z.-Y. Yuan, *ChemCatChem*, “Insights into transition metal phosphate materials for efficient electrocatalysis” **12**, 3797–3810 (2020).

第 5 章

結言と今後の展望

5-1 本研究の結言

第1章では、本研究の背景および目的について述べた。喫緊のエネルギー・環境問題を背景に、化石資源に替わるクリーンエネルギーの開発が求められている。有望なエネルギー源として、恒久的な太陽光エネルギーの利用が注目されている。現在、太陽電池は広く普及されているが、電力エネルギーは貯蔵・輸送が困難であるといった課題が残る。一方、水を原料として太陽光エネルギーを用いて水素を生成することができれば、化学エネルギーとして貯蔵・輸送が可能となる。実用化レベルの水分解反応を達成するためには、太陽光-水素変換効率(STH)が10%以上必要であるといわれている。これまで、紫外光で高い量子効率で水分解可能な光触媒が報告されてきた。しかし、太陽光スペクトルの大部分は可視～近赤外光で構成されるため、高いSTHを得るためには極力長波長までの光を利用することが望ましい。半導体光触媒を長波長まで応答させるためにはバンドギャップの狭窄化が必要であるが、反応の駆動力の低下を招いてしまう。この課題を解決する手段の一つとして、可視光応答可能な水素生成用光触媒と酸素生成用光触媒を組み合わせた二段階光励起過程の水分解反応が有望である。最近では、水素生成用・酸素生成用の2種類の光触媒粉末を導電層上に集積させた「光触媒シート」が完全に自立した状態でSTH > 1%を示すことが報告されている。反応物(水)と光さえあれば自発的にソーラー水素が得られる本デバイス構造は、将来的な人工光合成プラントの大面积展開に大きく寄与すると期待できる。一般的に、粉末材料よりも薄膜材料の方がラボスケールの実験で優れた性能を示すことが多いが、光触媒シートのような酸化サイトと還元サイトがミクロスケールで隣接した構造は、粉末材料ならではの技術である。スケラブルかつ高いSTHを達成可能な人工光合成デバイスを実現するためには、光触媒粉末材料の更なる高性能化が必要になる。半導体光触媒による水分解反応では、タイムスケールの大きく異なる「半導体内部の物理過程」(フェムト秒～マイクロ秒)と「光触媒表面での化学過程」(マイクロ秒～ミリ秒)が複雑に関与して進行する。ナローギャップな半導体光触媒粉末の活性向上を志向した場合、各プロセスの理解・制御が特に重要であると考えられる。

本博士論文では、半導体光触媒粉末の「半導体内部の物理過程」と「光触媒表面での化学過程」のプロセスを個別に最適化することが、半導体光触媒粉末の活性向上に有用であることを示した。「光触媒表面での化学過程」については、粉末光カソードおよび粉末光アノードに対してTiO₂ナノ粒子を表面修飾することで、電極表面への助触媒担持量の増加を試みた。これにより反応の活性サイトが増え、表面反応のキネティクス向上に寄与することを見出した(第2、4章)。「半導体内部の物理過程」については、半導体光触媒粉末の粒径に着目し、組成・結晶構造が同一の半導体材料であったとしても、適切な粒径に制御することで更なる活性の向上が可能であることを見出した(第3章)。また、本研究では、電気化学的な手法を駆使することで、これまで困難であった粉末材料のバ

ルクや表面の特性の定量評価を可能にした。これにより、「半導体内部の物理過程」と「光触媒表面での化学過程」のプロセスを切り分けて議論できるようになり、今後の材料設計へのフィードバックも期待できる。

これまでの半導体光触媒材料の開発は、材料そのものの改良(ドーピング、欠陥の制御、結晶性など)に着目するアプローチが一般的であった。本博士論文では、材料開発の側面だけでなく、光触媒反応および光電気化学反応における各プロセスの効率を個別に最大化するという視点でまとめた。

第2章では、Pt 担持 TiO₂ ナノ粒子(Pt/TiO₂)の ZnSe:CIGS 粉末光カソード上への修飾の効果について述べた。Pt/TiO₂ 修飾光カソードは、光電流値と耐久性が向上した。光カソード上への Pt/TiO₂ の適切な厚さは、およそ 1.3 μm(1500 rpm のスピコートによって TiO₂ ナノ粒子を堆積)であった。Pt/TiO₂ 修飾による PEC 特性の向上は、次に示す多機能性によるものであると電気化測定によって明らかにした。①TiO₂ の深い価電子帯によるホールブロッキング効果によって、正孔の光カソード-電解液界面への移動を抑制し、CdS の光腐食を防止した。また、電極表面での光生成キャリアの再結合を抑制した。②TiO₂ 表面の水酸基が光カソード表面の濡れ性を向上させ、生成した水素の泡離れを促進した。③Pt/TiO₂ 修飾により活性点である Pt の担持量が増加した。これにより、活性点あたりの電流密度が減少し、表面の電位がポジティブシフトした。また、TiO₂ ナノ粒子は高比表面積かつ可視域で透明な導電性担体として機能する。そのため、ZnSe:CIGS 上に比較的厚い Pt/TiO₂ 層(ミクロンオーダー)を形成しても、ZnSe:CIGS の可視光吸収を阻害しなかった。しかし、過剰な量の TiO₂ 層(1.8 μm,; 1000 rpm)は紫外域の光遮蔽の増加と TiO₂ ナノ粒子の粒界抵抗の増加をもたらし、光電流値の低下の原因になった。一方で、薄い TiO₂ 層(0.6 μm,; 2500 rpm)はホールブロッキング効果が不十分になり経時で光電流値が減少した。本研究では、粉末光カソード上へ活性点を光の遮蔽を最小限にして高分散に助触媒(Pt)を担持させる新たなアプローチの提案をした。また、Pt/TiO₂ 層の修飾による PEC 特性の向上について、「物理的な過程」の側面(ヘテロ接合の形成など)と「電極表面での反応キネティクス」(マストランスファーの向上と活性点の数の増加)の側面から要因を明らかにした。

第3章では、フラックス法で合成した ZnSe:CIGS 粉末の粒径制御による、ZnSe:CIGS 粉末光カソードの PEC 特性への影響について述べた。合成した ZnSe:CIGS 粉末はフィルターと沈降法によって分離し、14.2 μm(large)、4.46 μm(middle)、1.09 μm(small)の3種類の粒径に制御した。各粒径から成る粉末を用いて PT 法によって粉末光カソードを作製し PEC 特性の評価を行った。粉末光カソードの粒径が middle、small、large サイズの順に高い光電流値を示した。middle から成る光カソードは、分級前の粉末から成る光カソードよりもすべての電位において高い光電流値を示した。一方、small は分級前に比べて同程度の PEC 特性を示し、large は分級前に比べてすべての電位で低い PEC 特性を示した。粉末光カソードの粒径が PEC 特性に及ぼす影響について種々の電気化学測定

にて評価した。Au 蒸着膜で被覆した粉末光カソードにおいて、Au 酸化種の還元電流より求めた比表面積は、large、middle、small でそれぞれ 8.46, 6.68, 2.39 $\text{cm}^2\text{cm}^{-2}$ であり、粒径の増大により電極表面のラフネスが大きくなっていることを示した。一方、活性点としての Pt の ECSA はそれぞれ 0.985, 0.951, 0.473 $\text{cm}^2\text{cm}^{-2}$ であった。large が最も比表面積が大きいにも関わらず、large と middle で ECSA にほぼ差がなく、Pt の光析出量が同程度であることが示唆された。この結果は、large の PEC 特性が低いことに起因すると考えられる。EIS 測定により、より詳細なバルク特性を評価したところ、large のキャリア密度は middle と small に比べて著しく低いことに加え、large のバルクの抵抗値が最も大きかった。以上の結果より、「電極表面の Pt の ECSA」・「キャリア密度」・「バルクの抵抗値」のトレードオフにより、middle が最も優れた性能を示した。本研究では、半導体光触媒粉末の粒径が PEC 特性に及ぼす影響について要因を明らかにし、電気化学測定を用いて詳細に評価した。本研究の結果は、半導体光触媒粉末を用いた材料設計指針において重要な知見になると考えられる。

第 4 章では、CoPi 助触媒の担体として TiO_2 ナノ粒子を BTON 粉末光アノード上に修飾し、光アノードの PEC 特性への寄与について述べた。 TiO_2 未修飾の BTON 粉末光アノードは 1.23 V_{RHE} の電位において約 0.77 mA cm^{-2} の光電流を示したのに対し、CoPi/ TiO_2 修飾 BTON 粉末光アノードの光電流値は 1.26 mA cm^{-2} 程度まで向上した。 TiO_2 修飾による CoPi 堆積量の変化について、ITO 電極を用いて得られたボルタモグラムから評価した。ITO 電極への TiO_2 修飾によって Co 種由来の還元ピークが有意に増加しており、電荷量から見積もられる CoPi 担持量は TiO_2 未修飾に比べておよそ 7.45 倍増加していた。透過スペクトルから、 TiO_2 修飾後も比較的良好な可視域の光透過性を維持していることが確認できた。以上の結果より、高比表面積かつ可視域で透明な TiO_2 ナノ粒子を BTON 粉末光アノード上に修飾することで、BTON の光吸収を阻害せずに CoPi 担持量が増加し、OER の活性点あたりの過電圧低減に寄与していることが分かった。本研究では、高比表面積かつ可視域で透明な導電性担体として機能する TiO_2 を粉末光アノード上へ修飾することで、活性点としての助触媒(CoPi)量の増加させることに成功した。光カソードへの TiO_2 修飾だけでなく、光アノードへの TiO_2 修飾によっても PEC 特性の向上が可能であることを明らかにした。本研究は、光アノードの新規反応場構築に向けたアプローチとして新たな知見になり得る。

5-2 過去の研究例と本博士論文で報告した材料の性能比較

本研究で開発した ZnSe:CIGS 粉末光カソード・BTON 粉末光アノードと、これまでに報告されている光触媒電極の特性を Table 5-1、5-2 にまとめる。光カソード、光アノード共に薄膜材料の方が高い光電流値を示すことが多い^{(1),(3),(5)}。ただし、粉末材料ベースの電極でも、材料そのものの開発や適切な表面修飾を施すといった様々なアプローチに

よって、光電気化学特性を向上可能であることが報告されている^{(2),(7)}。本研究では、これまでに報告されてきたような個々の材料開発というよりも、ZnSe:CIGS および BTON 粉末をモデル光触媒として設定し、光電気化学反応に関与する種々のプロセスの効率を個別に最大化するというコンセプトを試みた。これにより、一定水準まで光触媒活性を向上可能であることを示した。実際、粉末電極表面への TiO₂ 修飾による活性点数の増加と粉末電極の粒径制御によって、既往の粉末光電極の中でも比較的高い活性を実現している^{(9),(10)}。特に、ZnSe:CIGS 粉末光カソードおよび BTON 粉末光アノードへの TiO₂ 修飾では、ほぼ最大の光電流値(犠牲試薬存在下と同等の光電流値)が得られることを示した。これは、今回モデルとして用いた光触媒粉末材料に関しては、表面での化学反応のキネティクスを最大限促進することが出来ており、半導体内部でのプロセスの改善が今後の課題であるということを示唆している。本研究で提案した光触媒粉末バルク・表面設計の個別のアプローチを更なる材料設計へとフィードバックすることで、今回モデルとした ZnSe:CIGS や BTON に限らず、様々なナローギャップ粉末光触媒の活性向上に寄与すると期待できる。

Table 5-1 光カソードの過去の報告例と本研究の比較

Photocatalyst	Morphology	Absorption edge	Current density	Onset potential	Ref.
Pt/Mo/Ti/CdS/ZnSe:CIGS	Thin film	900 nm	12 mA cm ⁻² (@ 0 V _{RHE})	0.89 V _{RHE}	1 (2016)
Pt/ZnS/CdS/ZnSe:CIGS	Powder	800 nm	5.2 mA cm ⁻² (@ 0 V _{RHE})	0.77 V _{RHE}	2 (2018)
Pt/Mo/Ti/CdS/Cu ₂ Cd _{0.4} Zn _{0.6} SnS ₄	Thin film	1000 nm	17 mA cm ⁻² (@ 0 V _{RHE})	0.6 V _{RHE}	3 (2018)
Pt/Nb ₂ O ₅ /La ₅ Ti ₂ CuS ₅ O ₇ (Mg doped)	Powder	700 nm	1.4 mA cm ⁻² (@ 0 V _{RHE})	0.9 V _{RHE}	4 (2017)
Pt/TiO ₂ /CdS/ZnSe:CIGS	Powder	800 nm	3.5 mA cm ⁻² (@ 0 V _{RHE})	0.8 V _{RHE}	This work
Pt/CdS/ZnSe:CIGS(Middle)	Powder	800 nm	3.52 mA cm ⁻² (@ 0 V _{RHE})	0.8 V _{RHE}	This work

Table 5-2 光アノードの過去の報告例と本研究の比較

Photocatalyst	Morphology	Absorption edge	Current density	Onset potential	Ref.
FeCoO _x /BiVO ₄	Thin film	500 nm	4.82 mA cm ⁻² (@ 1.23 V _{RHE})	0.4 V _{RHE}	5 (2018)
Au/BiVO ₄	Powder	500 nm	2.8 mA cm ⁻² (@ 1.23 V _{RHE})	0.2 V _{RHE}	6 (2021)
Co(OH) _x -FeO _y /BaTaO ₂ N	Powder	700 nm	6.5 mA cm ⁻² (@ 1.23 V _{RHE})	0.65 V _{RHE}	7 (2019)
CoO _x -FeO _x /BaNbO ₂ N	Powder	740 nm	0.85 mA cm ⁻² (@ 1.23 V _{RHE})	0.9 V _{RHE}	8 (2016)
CoPi/TiO ₂ /BaTaO ₂ N	Powder	600 nm	1.15 mA cm ⁻² (@ 1.2 V _{RHE})	0.6 V _{RHE}	This work

5-3 今後の展望

本博士論文では、粉末光カソードと粉末光アノードの PEC 特性向上のアプローチに着目した。本博士論文でモデルとして用いた ZnSe:CIGS 粉末光カソードでは、初めて報告された際の特性が 0 V_{RHE} で -2.5 mA cm⁻² (Pt/CdS/ZnSe:CIGS) であったが⁽¹¹⁾、本研究で同様の表面修飾の条件で 0 V_{RHE} で -3.5 mA cm⁻² まで特性を向上させることができた^{(9),(12)}。同一組成の ZnSe:CIGS 薄膜で 0 V_{RHE} で -6.5 mA cm⁻² の特性が報告されており⁽¹³⁾、粉末材料でも、薄膜材料の性能に近づけることが可能であると示唆された。ただし、ZnSe:CIGS 薄膜は、2016 年に更に活性向上を達成し、0 V_{RHE} で -12 mA cm⁻² まで光電流値が向上した⁽¹⁾。これは、基板上で膜厚方向に組成に傾斜をつけながら結晶成長させ、バンドの変調を形成したためである。このような結晶成長は、共蒸着法で製膜する薄膜材料において容易に達成可能である。粉末材料でも、粒子単位で異方性のある組成傾斜形成が可能になれば、活性向上に期待できる。しかし、粉末材料において、異方性のある組成傾斜を形成できる合成手法は未だ確立されていない。すなわち、粉末材料の今後の課題は、薄膜材料のような異方性の組成変調を設計できる新たな合成手法の開拓といえる。ラボスケールで薄膜並みの特性を有する粉末材料が合成可能になれば、「光触媒シート」のような簡便・スケーラブルなデバイスへと展開することが可能になり、「人工光合成」の実現に大きく近づくと期待できる。

5-4 参考文献

1. H. Kaneko, T. Minegishi, M. Nakabayashi, N. Shibata and K. Domen, “Enhanced hydrogen evolution under simulated sunlight from neutral electrolytes on (ZnSe)_{0.85}(CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂)_{0.15}

- photocathodes prepared by a bilayer method” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 15329–15333 (2016).
2. Y. Kageshima, T. Minegishi, Y. Goto, H. Kaneko and K. Domen, “Particulate photocathode composed of $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ synthesized with Na_2S for enhanced sunlight-driven hydrogen evolution” *Sustainable Energy Fuels*, **2**, 1957–1965 (2018).
 3. Y. F. Tay, H. Kaneko, S. Y. Chiam, S. Lie, Q. Zheng, B. Wu, S. S. Hadke, Z. Su, P. S. Bassi, D. Bishop, T. C. Sum, T. Minegishi, J. Baber, K. Domen and L. H. Wong, “Solution-processed Cd-substituted CZTS photocathode for efficient solar hydrogen evolution from neutral water” *Joule*, **2**, 537–548 (2018).
 4. J. Liu, T. Hisatomi, D. H. K. Murthy, M. Zhong, M. Nakabayashi, T. Higashi, Y. Suzuki, H. Matsuzaki, K. Seki, A. Furube, N. Shibata, M. Katayama, T. Minegishi and K. Domen, “Enhanced of charge separation and hydrogen evolution on particulate $\text{La}_{0.5}\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ photocathodes by surface modification” *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 375–379 (2017).
 5. S. Wang, T. He, J. H. Yun, M. Xiao, A. Du and L. Wang, “New iron-cobalt oxide catalysts promoting BiVO_4 films for photoelectrochemical water splitting” *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1802685 (2018).
 6. B. Zhang, Y. Xiang, M. Guo, J. Wang, K. Liu, W. lin and G. Ma, “Fabrication of a facet-oriented BiVO_4 photoanode by particle engineering for promotion of charge separation efficiency” *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 4259–4268 (2021).
 7. J. Seo, M. Nakabayashi, T. Hisatomi, N. Shibata, T. Minegishi and K. Domen, “Solar-driven water splitting over a BaTaO_2N photoanode enhanced by annealing in argon” *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 5777–5784 (2019).
 8. J. Seo, Y. Moriya, M. Kodera, T. Hisatomi, T. Minegishi, M. Katayama and K. Domen, “Photoelectrochemical water splitting on particulate ANbO_2N (A=Ba,Sr) photoanodes prepared from perovskite-type ANbO_3 ” *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 6869–6876 (2016).
 9. Y. Kageshima, T. Fujita, F. Takagi, T. Minegishi, K. Teshima, K. Domen and H. Nishikiori, “Electrochemical evaluation for multiple functions of Pt-loaded TiO_2 nanoparticles deposited on a photocathode” *ChemElectroChem*, **6**, 4859–4866 (2019).
 10. F. Takagi, S. Taguchi, Y. Kageshima, K. Teshima, K. Domen and H. Nishikiori, “Accelerated photoelectrochemical oxygen evolution over a BaTaO_2N photoanode modified with cobalt-phosphate-loaded TiO_2 nanoparticles” *Appl. Phys. Lett.*, **119**, 123902 (2021).
 11. Y. Goto, T. Minegishi, Y. Kageshima, T. Higashi, H. Kaneko, Y. Kuang, M. Nakabayashi, N. Shibata, H. Ishihara, T. Hayashi, A. Kudo, T. Yamada and K. Domen, “A particulate $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ photocathode modified with CdS and ZnS for sunlight-driven overall water splitting” *J. Mater. Chem. A*, **5**, 21242–21248 (2017).
 12. F. Takagi, Y. Kageshima, K. Teshima, K. Domen and H. Nishikiori, “Enhanced photoelectrochemical performance from particulate $\text{ZnSe}:\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ photocathodes

during solar hydrogen production *via* particle size control” *Sustainable Energy Fuels*, **5**, 412–423 (2021).

13. H. Kaneko, T. Minegishi, M. Nakabayashi, N. Shibata, Y. Kuang, T. Yamada and K. Domen, “A novel photocathode material for sunlight-driven overall water splitting: solid solution of ZnSe and Cu(In,Ga)Se₂” *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 4570–4577 (2016).

謝辞

私が、前職(住友精化株式会社)を退職後、信州大学臨時技術職員という形で信州大学錦織・影島研究室に受け入れていただき、そこから信州大学博士課程兼信州大学研究員という立場で不自由なく大学院生活を送れるように御配慮頂き、無事博士課程を修了することができました。

本博士論文研究につきまして、信州大学学術研究院（工学系）の錦織広昌教授、影島洋介助教には、多大な御指導、御鞭撻、更に審査の労をとって頂きました。心より感謝するとともに厚く御礼申し上げます。

信州大学学術研究院（工学系）の手嶋勝弥教授には、信州大学博士課程進学に際して多大な御援助をして頂きました。また博士論文の審査と御助言を頂きました。絶大なる感謝の意を表します。

本博士論文研究につきまして、信州大学学術研究院（工学系）の久富隆史准教授には、博士論文の審査と御助言を頂きました。また、堂免・久富研究室の実験装置を幾度となくお借りしました。心より感謝するとともに厚く御礼申し上げます。

新潟大学修士時代に光触媒研究の基礎からご指導いただき、信州大学博士課程進学後も大変お世話になりました恩師新潟大学工学部の由井樹人准教授に心より感謝するとともに厚く御礼申し上げます。

最後になりましたが、信州大学臨時技術職員着任時から約3年半の間の大学院での研究生活を共にし、お世話になりました信州大学錦織・影島研究室の方々に心より感謝いたします。

令和4年3月

高木 文彰