

タンタルオキシナイトライド光電極を用いた高効率可視光水分解

Tantalum Oxynitride Photoelectrodes for Highly Efficient Water Splitting under Visible Light
Key-words : Solar light, Hydrogen, Photoelectrode, Visible light, Oxynitride, Artificial photosynthesis

阿部 竜
Ryu ABE (Kyoto University)

1. はじめに

半導体光触媒および光電極を用いた水の分解は、クリーンな水素製造技術として注目を集めているが、現状ではその太陽光エネルギー変換効率は実用レベルには達しておらず、太陽光スペクトルの大部分を占める「可視光」の効率的利用による変換効率の飛躍的向上が切望されている^{1),2)}。可視光を用いた水分解は実証困難とされ、研究開始から30年以上報告例がなかったが、筆者らは植物の光合成を模倣した「2段階光励起型水分解系」を開発し、可視光のみを用いて水を水素と酸素に定常的に分解することに初めて成功した³⁾。また、タンタル等の金属酸窒化物（オキシナイトライド）および窒化物（ナイトライド）が可視光吸収と水分解に対する十分なポテンシャルを有することに着目し、これらを2段階光励起型水分解系の水素生成系および酸素生成系に適用することによって、長波長の可視光を用いた水分解も実証している^{4)~8)}。これらのタンタル（オキシ）ナイトライド（TaONやTa₃N₅）半導体の特性は、可視光水分解用の光電極材料としても好ましいことから、筆者らはこれらの光電極化も併せて検討を進めてきた。金属（オキシ）ナイトライドは、その価電子帯形成に窒素が寄与することによって、対応する金属酸化物に比べてバンドギャップが大幅に減少して可視光吸収を発現する一方、格子中の窒素が光照射下において自己酸化を受けやすく、その安定性に問題を有する。筆者らは、電気泳動法とネッキング処理を組み合わせた簡便な手法によって、導電性基板上にTaONおよびTa₃N₅の高性能多孔質光アノードを作成することに成功し、さらにその表面にIrO_xや

CoO_x ナノ粒子を高分散に担持させることにより、光照射中に進行する（オキシ）ナイトライドの自己酸化が効果的に抑制されることを見いだした^{9)~11)}。得られた光アノードを用いて可視光水分解セルを構築すると、従来の可視光応答型金属酸化物系に比べ、水分解に必要な外部バイアスを大幅に低減できることを実証した。本稿ではこれらの概要について紹介する。

2. 半導体光電極を用いた水分解セル

半導体光電極を用いた水分解セルは、光電極となる半導体がn型かp型のどちらの特性を示すかによって、その構成が異なる。酸化チタン（TiO₂）や酸化タングステン（WO₃）などの金属酸化物、およびTaON等の金属（オキシ）ナイトライドの多くはn型半導体特性を示し、これらを光アノードとして用いる水分解セル（図1(a)）では、光吸収によって半導体の価電子帯に生成した正孔（h⁺）が水の酸化（酸素生成）を起こし、伝導帯に生成した励起電子（e⁻）は外部回路を通して対極（Pt等）へ移動し水の還元（水素生成）を起こす。一方で、p型半導体を光カソードとして用いた場合には、酸化と還元のサイトが逆になる（図1(b)）。いずれの場合においても、半導体内における電荷（e⁻とh⁺）の分離、およびこれに続く電荷移動を促進するために、両極間にある程度の電圧（バイアス）が外部より印加される。また後述のように、半導体のポテンシャル（還元力または酸化力）が不足する場合には、これを補うためにも印加された外部バイアスの一部（場合によっては大部分）が使われることとなる。一般的に半導体光電極を用いた水分解セルの太陽光エネルギー変換効率ηは以下の式で求められる。

$$\eta = j_p(1.23 - V_{ext}) / I_0$$

ここで、j_p = 光照射によって得られた電流密度；V_{ext} = 外部バイアス；I₀ = 照射された光の総エネルギー、である。太陽光の総エネルギー（I₀）は紫外光から赤外光まですべての波長の光をトータルしたものであり、用いる半導体の吸収端が長波長化するほど、吸収できる光子数が増大、すなわちI₀のうちで電流（最終的には水素と酸素）へと変換されうるエネルギー量が増加する。ただし、光吸収によって生成した電荷

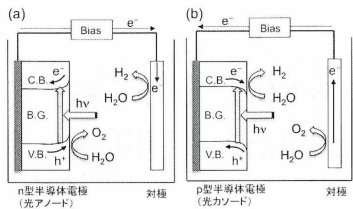


図1 半導体光電極を用いた光電気化学的水分解セル

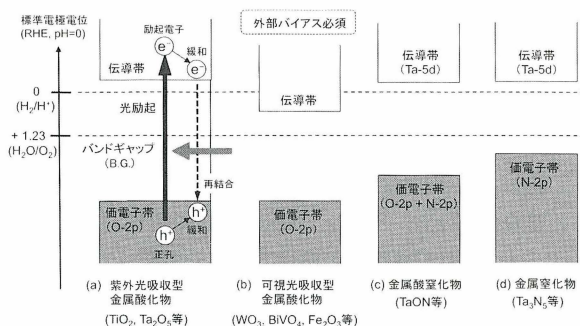


図2 各種半導体のバンドレベル図

(e^- と h^+) はすべてが電流に変換される訳ではなく、ある割合で再結合して消失するため、この利用効率（光電変換効率：IPCE）が高いことが望まれる。また式から明らかのように、外部バイアス (V_{ext}) が大きくなるほど、変換効率は低下する。これは、水分解によって得られる水素のエネルギーから、外部バイアス印加に投入された消費エネルギーを差し引いた値が、全体の変換効率を計算する基となるためである。したがって、高い太陽光エネルギー変換効率を実現するためには、半導体の吸収領域を長波長化するとともに、必要な外部バイアスを低減させる必要がある。しかし、一般的な金属酸化物半導体では、この2条件を同時に満たすことは困難である。金属酸化物半導体は安定性に優れるが、主に酸素 2p 軌道から構成される価電子帯のエネルギーレベル上端が、水の還元電位に対しおよそ 3V ほど正の位置に固定される（図 2(a),(b)）¹²⁾。紫外光と可視光の境とされる波長 400nm に相当するバンドギャップが約 3eV であるため、可視光を吸収する（バンドギャップが 3eV より小さい）金属酸化物（例えば WO_3 ）では伝導帯下端のエネルギーレベルが必然的に水の還元電位より正となり、励起電子による水素生成が熱力学的に不可能となる（図 2(b)）。したがって、これら可視光応答型酸化物半導体を光アノードとして用いる場合には、ポテンシャル不足を補うための大きな外部バイアスを印加しない限り対極において水素生成が進行しない。これまでに、酸化タンゲステン (WO_3)¹³⁾、バナジウム酸ビスマス ($BiVO_4$)¹⁴⁾、酸化鉄 (Fe_2O_3)¹⁵⁾ 等の多孔質電極の作成と、これらを光アノードとする水分解セルが検討されているが、いずれの場合も効率的な水分解を進行させるためには大きな外部バイアスの印加が必要となっている。

3. 金属（オキシ）ナイトライドの光アノード化

各種の金属（オキシ）ナイトライドでは、価電子帯が窒素 2p 軌道、または窒素 2p 軌道と酸素 2p 軌道の混成によって形成されるため、これらの価電子帯上端

レベルは対応する酸化物のそれにくらべて大きく負の値となる（図 2(c),(d)）。例えば、 Ta_2O_5 、 $TaON$ 、 Ta_3N_5 の価電子帯上端レベルは、それぞれ約 3.5、2.2、1.6V (vs. SHE) となり、最も負の値を有する Ta_3N_5 においても、水の酸化 (1.23V vs. SHE) が可能なポテンシャルを有する¹⁶⁾。一方で、これらの伝導帯は主に Ta 5d 軌道から構成されるため、その下端レベルはほぼ同等 (-0.5~-0.3V vs. SHE) となり、いずれも水の還元 (0V vs. SHE) に対して十分なポテンシャルを有する。各化合物の吸収端は、窒素の導入による価電子帯レベルの大幅なシフトにともなって、 Ta_2O_5 (~300nm)、 $TaON$ (~500nm)、 Ta_3N_5 (600nm) と顕著に長波長化する。つまり、 $TaON$ や Ta_3N_5 は可視光を吸収できる小さなバンドギャップと、水の還元・酸化が可能なバンドレベルの両方を兼ね備えており、これらを水分解セルにおける光アノードとして用いた場合には、その伝導帯レベルの高さゆえに、従来の可視光応答型酸化物半導体を用いる場合に比べ、必要な外部バイアスを大幅に低減できることになる。すなわち、このような金属（オキシ）ナイトライドは、太陽エネルギー変換効率向上を目指す上で不可欠な、(1)吸収波長の長波長化と(2)外部バイアスの低減、この2つが同時に実現できる可能性を有しており、極めて魅力的な半導体材料と言える。

しかし、このような金属（オキシ）ナイトライドの高効率光アノード化の報告は、これまで皆無であった。水分解用の光電極の形状としては、反応物質である水分子との接触効率が高い多孔質構造が有利であり、高効率な金属酸化物電極のほとんどは導電性基板上に金属酸化物粒子どうしが一部接合した形で積層し、半導体粒子間の電子移動と多孔性が両立した構造となっている。ところが、一般的に $TaON$ や Ta_3N_5 などの（オキシ）ナイトライドは、前駆体となる金属酸化物粒子をアンモニア (NH_3) ガス気流下において、850℃以上の高温で窒化処理することにより合成される。このような高温窒化条件を電極作成時にそのまま適用すると、ほとんどの導電性基板はその導電性が失われ、また半導体粒子間の多孔性を維持することも困難となる。さらに、金属（オキシ）ナイトライドを水分解用の光アノード、すなわち水の酸化を行う電極として用いる場合には、その安定性に本質的な問題が生じる。窒素の導入によって、価電子帯が負側へシフトしたことにより、酸化物の場合に比べて水酸化に対する過電圧が減少し、酸素生成が進行し難くなるとともに、正孔 (h^+) が結晶格子内に含まれる窒素アニオンを酸化する「自己酸化分解」が容易に進行し活性が低下する。

筆者らは、これらの問題を解決し高性能な金属（オキシ）ナイトライド光電極を得るため、金属（オキシ）ナイトライド粒子を電気泳動法によって導電性基板上に積層させた後に、その表面を金属（例えばタンタル）前駆体で被覆し、500℃以下の低温で粒子間に導電性のネッキング部を形成させるという、簡便かつ汎用性の高い手法を開発した。さらにその表面にIrO₂やCoO_xナノ粒子を高分散に担持させることにより、光照射中に進行する自己酸化分解が効果的に抑制され、安定な光アノードとして機能しうることを見いだした^{9)~11)}。以下にTaONを例にとってその概要を説明する。

4. 新規手法による高性能 TaON 光アノードの作成

TaON 粒子は、酸化タンタル (Ta₂O₅) をアンモニア気流 (20mL min⁻¹) 中 850℃ で 12 時間処理することによって合成した。この TaON 粒子 (40mg) とヨウ素 (10mg) をアセトン (50mL) に懸濁させ、ここに透明導電性基板 (FTO または Ti 板) を 2 枚向かい合わせに浸し、両者間に定電圧を印加して、片方の基板上に TaON 粒子を堆積させた。この際、印加電圧や時間を変化させることにより、堆積される TaON 層の厚みがある程度コントロールすることが可能である。図 3 には一例として、10V の定電圧を 3 分間印加して得られた試料 (FTO 基板上) の断面 SEM 像を示す。TaON 粒子が約 2μm 程度の厚みでおおよそ均一に堆積されていることがわかる (この場合に堆積された TaON は平均で約 3mg であった)。

しかし、この電気泳動のみで作成した電極では、可視光照射による光電流はほとんど観察されない (図 4 (a))。電気泳動のみでは、TaON 粒子同士は物理的に接触しているだけであり、TaON 粒子間の電子移動がほとんど起こらない。そのため、光吸収によって生成した励起電子のほとんどが TaON 粒子内で正孔と再結合してしまい、FTO 基板まで到達しないと考えられる。乾燥後に空气中、窒素中、アンモニア気流中において 500℃ (FTO の耐熱限界温度) の熱処理を施し、TaON 粒子間の接合形成を試みたが、わずかな電流向上しか観察されなかった。TaON 粒子自体が 850℃ で合成されていることを考えると、500℃ 程度の熱処理では TaON 粒子間の接合が十分に形成できないと考えられる。そこで、電気泳動後の電極に TaCl₅ 溶液を滴下・熱処理することにより、TaON 粒子間に Ta 種のネッキングを形成させることを検討した。TaCl₅-メタノール溶液 (10mM) を 50μL 滴下し乾燥させる処理を 5 回繰り返した後に、空气中 400℃ 焼成を行う

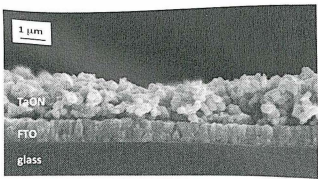


図 3 電気泳動法によって FTO 上に TaON 粒子を堆積させた電極の断面 SEM 像

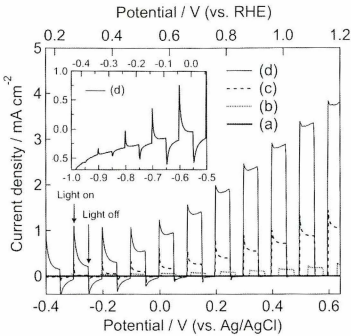


図 4 各処理を施した TaON 電極における光電流の電位依存性 (0.1M-Na₂SO₄ 水溶液 (pH6.5) 中、可視光 (λ>400nm) 照射下) (a) 電気泳動後、(b) TaCl₅ 溶液滴下焼成 (400℃) 後、(c) NH₃ 処理 (500℃) 後、(d) IrO_x コロイド担持後

と、未処理の電極 (図 4(a)) に比べて明確な光電流の増加が見られる (図 4(b))。XPS 測定の結果、Ta に対する N の比 (N/Ta) が処理前後で 0.69 から 0.40 へと減少し、いっぽうで Ta に対する O の比 (O/Ta) は 1.83 から 2.11 へ増加していた。滴下された Ta 種は焼成によって酸化され Ta₂O₅ となったことが示唆される。TaON と Ta₂O₅ がともに n 型半導体特性を示し、かつ両者の伝導帯下端レベルが非常に近いこと (図 2 参照) を考えると、TaON に生成した励起電子が Ta₂O₅ の伝導帯を通過して移動し、結果として光電流値が増加したと考えるのが妥当である。しかし、電子は基板に到達するまで TaON → Ta₂O₅ → TaON と異相界面を繰り返し通って移動する必要がある、その移動効率には限界があると考えられる。そこで、さらに電極をアンモニア気流中 500℃ で熱処理したところ、得られる光電流値は顕著に増大した (図 4(c))。処理後の Ta に対する N の比は 0.60 となり、TaON 粒子における値 (0.69) に近づくことから、Ta₂O₅ 微粒子が TaON に近い組成となったと推測される。TaON 粒子間に TaON もしくはこれに近い組成のネッキングが形成されることで、電子移動効率がさらに向上し、得られる光電流値が顕著に増大したと考えられる。

5. 水酸化助触媒の担持による光電変換効率および安定性の向上

次に、水の酸化助触媒として知られる酸化イリジウ

ム (IrO_x) あるいは酸化コバルト (CoO_x) 粒子を TaON 表面に担持させ、その効果を検討した。一例として、粒径 2~3nm の IrO_x コロイド水溶液¹⁷⁾ を先の TaON 電極 (NH₃ 処理温度: 500℃) に滴下し、TaON 表面へ担持させた結果を図 4(d) に示す。IrO_x 担持によって光電流値は顕著に向上し、+0.6V (vs. Ag/AgCl) における光電流値は、担持前のおよそ 4 倍となった。これは、TaON 粒子上に担持された IrO_x が TaON 内に生成した正孔を捕捉するとともに、その表面において水の酸化による酸素生成を促進させた結果と考えられる。この IrO_x(colloid)-TaON 電極における光電流の立ち上がり電位は、TaON の伝導帯下端レベル (-0.3V) とほぼ同等の -0.25V (vs. RHE) となり、外部からの印加電位無しで、水を分解できるポテンシャルを有することを示している。IrO_x-TaON 電極における光電変換効率 (IPCE) スペクトル (図 5) は、TaON の吸収スペクトルと良く一致し、この光電流が TaON のバンドギャップ励起によって生成していることを明確に示している。電位 +1.15V (vs. RHE) において、400nm での IPCE 値は 76% と極めて高い値を示しており、これまで報告されてきたオキシナイトライド系電極の値 (1% 以下) に比べると圧倒的に高い結果となった。同様の光電流値向上は CoO_x 粒子の担持においても確認された。

これらの電極に一定電位 (+0.4V vs. Ag/AgCl) を印加し、可視光照射を行った際の光電流の経時変化を図 6 に示す (Ag/AgCl 参照電極を用いた 3 極式)。助

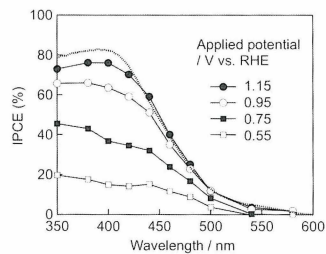


図 5 IrO_x を担持させた TaON 電極における光電変換効率 (IPCE) の波長依存性

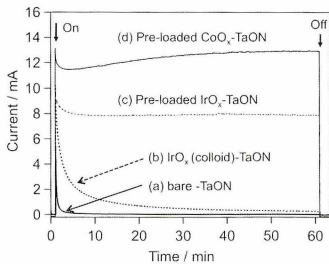
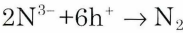


図 6 定電位 (0.4V vs/Ag/AgCl at pH8) 条件において可視光照射を行った際の光電流値の経時変化 (a) 無担持 TaON, (b) IrO_x コロイド担持後, (c) IrO_x 粒子を予め含浸担持, (d) CoO_x 粒子を予め含浸担持

触媒を担持させていない TaON 電極 (図 6(a)) では、その光電流は光照射時間とともに顕著に低下し、10 分後にはほぼ観測されなくなった。XPS 測定により、反応後に窒素量が顕著に減少していることが確認されたことから、反応中に TaON 中に含まれる窒素アニオン (N³⁻) が正孔によって酸化され、窒素分子 (N₂) として放出されたと考えられる。



このような自己酸化は、タンタル系に限らずチタン系などのオキシナイトライドを粉末光触媒として用いて水の酸化を行った場合にも、多かれ少なかれ起こることが報告されている¹⁸⁾。TaON の表面が酸化されて Ta₂O₅ 相が生じると、両者の価電子帯上端レベルの関係 (図 2 参照) から、バルクの TaON 相に生成した正孔は表面の Ta₂O₅ 相へ移動することは熱力学的に不可能となる。したがって、正孔は電極表面に到達できず、TaON バルク中において電子と再結合するため、光電流値が低下すると考えられる。一方で、IrO_x や CoO_x を担持させた電極では、いずれも光電流の低下が抑制されるが、その度合いは担持手法によって大きく異なった。IrO_x コロイドを担持させた電極 (図 6(b)) では、無担持に比べると光電流の低下が抑制されるものの、光照射時間の経過とともに電流値が明らかに低下した。電子顕微鏡を用いた観察から、IrO_x ナノ粒子が TaON 表面の一部に凝集した状態で担持され、無担持の TaON 表面が多く存在することが確認された。このような剥き出しの TaON 表面が自己酸化されることにより、光電流の低下が起こったと考えられる。これに対し、IrO_x または CoO_x を予め適切な含浸法を用いて TaON 粒子に高分散に担持させ、この粒子を基板上に電気泳動・ネッキング処理を行って作成した電極では、極めて安定な光電流が観察された (図 6(c), (d))。一例として、CoO_x を予め担持させた電極の電子顕微鏡写真を図 7 に示すが、粒径 2~3nm 程度の CoO_x 粒子が TaON 表面に凝集することなく高密度に担持されていることがわかる (図 7(a))。特に注目すべきは、TaCl₅ 溶液の滴下・焼成を経るネッキング処理後にも、CoO_x ナノ粒子が被覆されることなく高分散な担持状

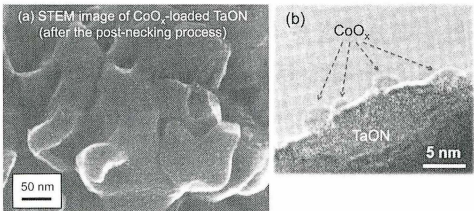


図 7 CoO_x 粒子を予め含浸担持させた TaON 粒子から作成した電極 (ネッキング処理後) の電子顕微鏡像

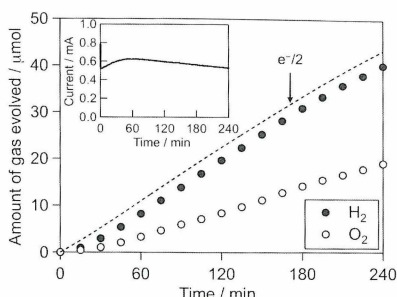


図8 IrO_x-TaON電極とPt対極を組み合わせた可視光水分解（2極式、リン酸バッファー水溶液（pH8）中、0.6V）

態を維持していることである（図7(b)）。このような高密度の助触媒担持を施すことによって、TaONバルク内に生成した正孔は窒素アニオンの酸化に消費される前に、効率良く助触媒粒子に捕捉され、ここで水の酸化に消費されるため、自己酸化が効果的に抑制され安定した高電流が観察されたと考えられる。

図8は、予めIrO₂ナノ粒子を高分散に担持させたTaON電極をPt対極と接続し、0.6Vの外部バイアス印加下において可視光照射を行った結果である（参照極を用いない2極式）。2時間の光照射の間、光電流の顕著な低下は見られず、水素と酸素がほぼ量論比で定常的に生成した。さらに電解質の改良などによって、より低い0.4Vのバイアス印加でも水分解が進行することを確認している。筆者らの知る限り、2極式の水分解セルを用い、このような低バイアス下において定常的な可視光水分解が進行したのは、このTaON電極系が初めてであり、可視光応答型金属酸化物に比べて高い伝導帯レベルを有する金属オキシナイトライド半導体の特長を生かした結果であると言える。

6. おわりに

電気泳動法とネッキング処理を組み合わせた簡便な手法によって、導電性基板上に高性能なTaON多孔質光アノードを作成することに成功した。また、これらの表面に水酸化用のIrO_xやCoO_xナノ粒子助触媒を高密度に担持させることにより、光電流値が顕著に向上するだけでなく、光照射中に進行する（オキシ）ナイトライドの自己酸化による性能低下が効果的に抑制されることも見いだした。このような水酸化助触媒の高分散担持は、自己酸化が本質的に避けられない金属（オキシ）ナイトライド系半導体を、水分解用の光アノードとして用いる際に、極めて有効な手段と言える。現在、これらの電極系において、更なる性能向上、特に低バイアス下における光電流値の向上を目指し、種々の検討を進めている。

謝辞 本稿に紹介したオキシナイトライド系光電極の開発は、筆者が北海道大学触媒化学研究センター在籍時に、東京大学の堂免一成教授との共同研究のもと行ったものである。実験の大部分は、東正信博士研究員および川井直美研究員によって行われた。なお本研究の一部は、科学技術振興費「ナノテクノロジー・材料を中心とした融合新興分野研究開発」、JST-CREST、および地球快適化インスティテュートからの支援を受けて行ったものである。関係各位にこの場を借りて感謝申し上げる。

文献

- 1) A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253 (2009).
- 2) R. Abe, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews*, **11**, 179 (2010).
- 3) a) R. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 1000 (2011); b) K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 2416 (2001); c) R. Abe, K. Sayama and H. Sugihara, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 16052 (2005).
- 4) R. Abe, T. Takata, H. Sugihara and K. Domen, *Chem. Commun.*, 3829 (2005).
- 5) M. Higashi, R. Abe and K. Domen, *Chem. Mater.*, **21**, 1543 (2009).
- 6) K. Maeda, M. Higashi, D. Lu, R. Abe and K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 5858 (2010).
- 7) M. Tabata, K. Maeda, M. Higashi, D. Lu, T. Takata, R. Abe and K. Domen, *Langmuir*, **26**, 9161 (2010).
- 8) R. Abe, M. Higashi and K. Domen, *ChemSusChem*, **4**, 228 (2011).
- 9) R. Abe, M. Higashi and K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11828 (2010).
- 10) M. Higashi, K. Domen and R. Abe, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 4138 (2011).
- 11) M. Higashi, K. Domen and R. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, doi:10.1021/ja302059g.
- 12) D. E. Scaife, *Solar Energy*, **25**, 41 (1980).
- 13) C. Santato, M. Ulmann and J. Augustynski, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 936 (2001).
- 14) K. Sayama, A. Nomura, Z. Zou, R. Abe, Y. Abe and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 2908 (2003).
- 15) A. Kay, I. Cesar and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15714 (2006).
- 16) W. J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto and K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1798 (2003).
- 17) A. Harriman, I. J. Pickering, J. M. Thomas and P. A. Christensen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 2795 (1988).
- 18) A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi and K. Domen, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 6750 (2002).

筆者紹介

阿部 竜（あべ りゅう）



京都大学大学院工学研究科教授。1996年東京工業大学工学部化学工学科卒業。2001年同大学総合理工学研究科博士課程修了。同年産業技術総合研究所博士研究員。2002年同研究員。2005年北海道大学触媒化学研究センター助教授。2007年より同准教授（教育法の改正による）。2012年より現職。この間2009～2011年科学技術振興機構さきがけ研究（PRESTO）研究員兼任。2011年より最先端・次世代プログラム研究者兼任。現在の研究分野／テーマ：太陽光エネルギー変換および環境浄化のための新規光触媒系の開発。