使える 解析テクニック！ 具体例で説明する 電気化学測定法

分極曲線・サイクリックボルタンメトリー (10)

光電気化学

今西 哲士

1 はじめに

“光電気化学”とは光が関与する電気化学であるから、広義な意味では光応答する材料や分子が電極に載っていればそう呼べるのかもしれない。しかし、一般的な教科書ではSiやTiO₂をはじめとする半導体電極を用いた電気化学を指すことが多い。一つの理由として、これから述べる半導体電極の特殊性が挙げられる。これらの電極は、通常の金属電極とは異なり、光という外部エネルギーを外から直接取り込むことによって駆動することが出来る。そのため、光触媒や太陽電池など様々な形で光エネルギー変換デバイスへ応用されている。一方で、電極付近での電場やこれに伴う分子の挙動などは金属電極とは大きく異なる。しかし、残念ながら多くの電気化学の教科書には、この半導体電極に関する記述が非常に少なく、金属性の電極を用いた電気化学に比べると半導体電極を用いた電気化学の解説に遭遇する機会は意外に少ない。ここでは、定常分極曲線（電流－電位曲線）の話を中心に、半導体電極で起こる様々な現象を概説する。

2 半導体電極におけるキャリア移動

半導体電極系の電流－電位曲線を理解するには、まずは半導体電極内あるいは電極/電解液界面での現象を理解しておかなければならない。半導体は大きく分けてn型和p型に分類される。n型では電子がmajority carrier、ホールがminority carrierとなり、p型ではその逆である。例えばSiの場合、電子が過剰にあるPを少量ドーピングすることによりn型になり、逆に電子が欠乏しているBをドーピングすることによりp型になる。ただし、半導体電極として使用するための十分なキャリア密度を得るのに必ずしもドーパントが必要であ

るとは限らない。例えば、TiO₂の場合、水素気流中でアニールすることにより、酸素が抜け（酸素欠陥の生成）n型半導体になることが知られている。むしろ、Nbなどの不純物をドーピングすることによってもn型半導体にすることが出来る。ちなみに、こういったキャリアドーピングをしていない状態を“真性半導体”と呼び“i型”と記述することもある。ここでは、比較的扱うことが多いと思われるn型を中心に解説するが、p型においてもキャリアの役割が反転するだけで、考え方は同じである。n型半導体の場合、暗条件下においては、圧倒的にキャリア数の多い電子が電流－電位曲線の形を支配する。半導体電極を水溶液中に浸漬させると、金属と半導体の界面に形成されるのと同様のSchottky型のポテンシャル障壁を形成する。このために、明らかな整流作用が生じる。実際に、n型TiO₂電極を水溶液中で掃引すると、負側ではすぐに水素発生還元電位の鋭い立ち上がりが観察されるのに対して、正側はかなり高電位になるまで、電流は観察されない。この時のn型半導体のバンド構造変化の様子をFig. 1に示す。まず半導体電極を電解液中に入れることによって、界面でのバンド準位はそのままに（ピンギングと呼ぶ）、半導体のフェルミレベル E_f は、溶液側のレドックス準位 ϕ_{redox} と一致するように動く（Fig. 1 (A, B)）。これによって電極のバンドに曲がりが生じる。これに負の電位を加えると、半導体側のフェルミレベルが上方へシフトする結果、バンドの曲がりやゆるやかになる（Fig. 1 (C)）。さらに電位を印可すると、やがてバンドの曲がりやなくなる。このときの電位をフラットバンド電位（ E_{fb} ）と呼ぶ。さらに負にふることによって、バンドは逆方向に曲がるが、この時の電位を蓄積領域と呼ぶ（Fig. 1 (D)）。一方、p型では、n型とは異なり、フ

Fig. 1 n型半導体電極のバンド構造変化の様子。(A) 電極を溶液に入れる前 (B) 電極と溶液が接触した状態（開回路状態）(C) 電極に負の電位をかけた状態 (D) さらに負の電位をかけた状態

エルミレベルが valence band のすぐ上にくる．このため，溶液と接触させた際のバンドの曲がり逆方向となり (Fig. 2 (B) 参照)，そこから正の電位を印可することによってフラットバンド電位に近づいていく．では，この時の電流値はどのようなパラメータによって支配されているか少し考えてみる． n 型半導体の還元電流の値は次の式で表される¹⁾．

$$i = nFAkn_{sc}C_a \quad (1)$$

$$n_{sc} = N_D \exp \left[-\frac{F(E - E_{fb})}{RT} \right] \quad (2)$$

N_D はドナー密度， n_{sc} は界面における電子密度， C_a は還元される物質の電極表面での濃度， k は速度定数， E_{fb} はフラットバンド電位である．ここで電流値を決める重要なパラメータは 2 つ， n_{sc} と k である．まず，フラットバンドよりも電位が正側の時， $n_{sc} < N_D$ となる．この時，ほとんどの電位は半導体内部の空間電荷層にかかり，溶液側のヘルムホルツ層にはあまりかからないことに注意したい（これが半導体電極の最も大きな特徴の一つである）．実際に，この時のキャパシタンスを比較しても，空間電荷層のそれに比べて，ヘルムホルツ層と拡散層のそれは圧倒的に小さい．この状況下では，電位を掃引することによって大きく変化するものは，(1) 式中の n_{sc} である．この時の移行係数 α は 1 となり，Tafel プロットの傾きは (理想的には) RT/F となる．一方，電位がフラットバンドよりも負側の時，状況は一変する．ここでは，界面付近における価電子帯の電子が蓄積層を形成する．これにより，電極は金属的な挙動をするようになる．実際に，この条件下では電位を掃引することによって，速度定数 k が大きく変化し，移行係数も 0.5 に近くなる．つまり，半導体電極ではフラットバンド電位を境に，まったく異なる挙動をとるのである．

次に，光を照射した時の挙動を考える．ここでは，光励起した電子とホール擬フェルミレベルを用いると話が早い．半導体電極が暗条件下で電子とホールが熱平衡状態にあるとき (Fig. 2 (A) (B) それぞれの左図)，電子の分布は Fermi-Dirac 関数によって表され，電子の占有確率が $1/2$ のところがフェルミレベルと定義される．しかし，光照射によって valence band の電子が conduction band へ励起すると，conduction band にあるホールと valence band にある電子と

の間で熱平衡が成り立たなくなる．しかし，conduction band の電子の緩和速度が十分に遅いときには，その電子と光子との間（あるいは valence band のホールと光子との間）で熱平衡が成立すると見なしてもよい．そこで，この時の電子とホールの電気化学ポテンシャルをそれぞれの擬フェルミレベルと定義する．半導体の電子とホールの擬フェルミレベルは次の式で表される^{2,3)}．

$$\varepsilon_{fn}^* = \varepsilon_f + kT \ln \left(\frac{n + \Delta n}{n} \right) \quad (3)$$

$$\varepsilon_{fp}^* = \varepsilon_f - kT \ln \left(\frac{p + \Delta p}{p} \right) \quad (4)$$

ここで， n, p は元々の電子およびホールキャリア濃度， $\Delta n, \Delta p$ はそれぞれのキャリアの光照射による変位， ε_f は元のフェルミレベルである．これらの擬フェルミレベルを模式的に表したものを Fig. 2 に示す．式からも分かるように，minority carrier の方が擬フェルミレベルの変化が大きくなるために， n 型の場合 (Fig. 2 (A))，ホールの擬フェルミレベルが，大きく変化する．一方， p 型の場合は，逆に電子の擬フェルミレベルの方が大きく変化する (Fig. 2 (B))．カソード反応 (半導体電極の conduction band から反応レドックス系への電子移動) は，反応レドックス系のフェルミレベル (酸化還元電位) が ε_{fn}^* よりも小さいときに進み，アノード反応 (半導体電極の valence band から反応レドックス系へのホール移動) は，レドックス系のフェルミレベルが ε_{fp}^* よりも大きいときに進むことになる．ただし，これは光励起による光電流を議論する場合であって，半導体電極反応でよく見られる，conduction band への電子注入や valence band へのホール注入による電流の場合には，この擬フェルミレベルとは関係ない． n 型の場合，光照射後のフェルミレベルが，光照射前に比べて全体的に上方にシフトしているのがお分かり頂けると思う．これは，光照射によって valence band から conduction band へ多くの電子が跳ね上げられ，電場勾配にそって移動することによって起こる．この時のフェルミレベルのシフト分 $\Delta \varepsilon_{ph}$ が光ポテンシャルエネルギーである． n 型半導体電極における光ポテンシャル ($\Delta E_{ph} = -\Delta \varepsilon_{ph}/e$) は，次式のように表される．

$$\Delta E_{ph} = (-kT/e) \ln (\Delta p/p) \quad (5)$$

では，実際に電流-電位曲線を測定したときに得られる電流について考えてみよう．まず，光照射によって生成するキャリアによって得られる電流 i_{ph} は，次の式で表される^{2,3)}．

$$\begin{aligned} i_{ph} &= eI_0 \left[1 - \frac{\exp(-\alpha\delta)}{1 + \alpha L} \right] \\ &= eI_0 \left[1 - \frac{\exp \left(-2\alpha L_{D,eff} \sqrt{\frac{e\Delta\phi}{kT} - 1} \right)}{1 + \alpha L} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

ここで， I_0 は照射光強度， α は光の吸収係数， δ は空間電荷層の厚み， L は minority carrier の拡散距離， $L_{D,eff}$ は有効デバイ長， $\Delta\phi$ は空間電荷層にかかるポテンシャルを表す． α と $\Delta\phi$ が十分に大きいとき，光電流は eI_0 に等しくなり，光強

Fig. 2 (A) n 型半導体電極における光照射前 (左) と照射後 (右) のフェルミレベルおよび擬フェルミレベル．(B) p 型半導体電極における光照射前 (左) と照射後 (右) のフェルミレベルおよび擬フェルミレベル．

度のみに比例する値となる．つまり，十分に正の電位を印可したときには電流－電位曲線の電流値は一定となることを意味する．また，逆に $\alpha\Delta\phi \ll 1$ のとき，上式は，次のように表される．

$$i_{ph} = eI_0 \alpha (L + \delta) = eI_0 \alpha \left[L + 2L_{D,eff} \sqrt{\frac{e\Delta\phi}{kT} - 1} \right] \quad (7)$$

次に，ホール移動による電流値を i_t とすると，

$$i_t = i_{p,lim} \left[1 - \exp\left(-\frac{e(E - E_{eq})}{\xi kT}\right) \right] \quad (8)$$

で表される．ここで， $i_{p,lim}$ はホールの限界拡散電流， ξ は定数で1または2， E_{eq} は平衡電位である．実際のホールによる電流は，この i_t と i_{ph} の和で表される．これらを用いて，電流－電位曲線における電流の立ち上がり電位（onset potential）を算出すると以下ようになる．

$$E_{ph,i=0} = E_{eq} - \frac{\xi kT}{e} \ln\left(\frac{i_{ph}}{i_{p,lim}} + 1\right) \quad (9)$$

ここで， $E_{ph,i=0} - E_{eq}$ は，光ポテンシャル ΔE_{ph} に等しい．一方，半導体電極のonset potentialは，金属電極上のそれより ΔE_{ph} 分だけ負にシフトする．また，ホールの拡散距離 L が十分に大きいとき，式（7）から分かるように， i_{ph} は電位によらない．その結果，onset potentialは，光強度が強くなるに従って負側へシフトし，フラットバンド電位に近づく．つまり，十分に強い光の下では，電流－電位曲線の立ち上がり電位はフラットバンド電位とほぼ一致することを意味する．

3 フラットバンド電位

さて，フラットバンド電位が，電極近傍での電位分布や電流の立ち上がり電位において，非常に重要な役割を果たすことは分かった．特に，上でも述べたようにフラットバンド電位と電流－電位曲線のonset potentialは互いに密接な関連があり，実際に電流－電位曲線の立ち上がり電位からフラットバンドシフトを議論することも多い．一方で，同じ電極材料を用いていても，フラットバンド電位は常に一定ではないことにも注意したい．たとえば，表面準位にホールがトラップされる場合，トラップされたホールによってフラットバンド電位が大きくシフトすることがある．この場合，暗条件下に比べ，光照射条件下では大きく正にシフトすることになる．当然，電流－電位曲線の立ち上がり電位もこれに対応して正にシフトする．実際に，n型MoSeでは，暗条件下と光照射下では，0.5 V以上のシフトが観察されることが報告されている．また，valence bandに注入されたホールが，表面準位にトラップされる場合も，同様なシフトが観察される．一方，実際の系で頻繁に見られるのが，電極表面への分子吸着によるシフトである．筆者の研究グループでも，Si電極表面にハロゲンを吸着させるとその電気陰性度に応じて，フラットバンドが負にシフトしていくことを見つけている⁴⁾．また，ZnO, SiやTiO₂などの半導体電極では，電解液のpHによって電極表面に存在するOH基の状態が変化する．すると，溶液側にあるヘルムホルツ層にかかる電位が変化するためにフラットバンド電位もそれに応じてシフトする．ここで，ネルンストの式が成り立つとすると， -0.059 V/pHの割合でpH変化に対してリニアにフラットバンドがシフトするはずであ

Fig. 3 0.1 M HClO₄水溶液中測定したTiO₂ (100) (左), (110) (右)面のMott-Schottky plot. ○, △, □はそれぞれ10, 100, 1000 Hzで測定したもの．

る^{5,6)}．ただし，これは理想の場合であって，例えばSiなどは複雑な表面酸化状態の影響によりリニアには変化しないことが知られている．このように，同じ電極でも，その表面状態によってフラットバンド電位は大きく変化する．いずれの場合も，電極表面付近に電荷層が出来ることが原因である．

これらのフラットバンド電位を正確に見積もるには，Mott-Schottky plot測定が使われる．バンド図からも分かるように，フラットバンド電位においては半導体内部の空間電荷層は存在しない．したがって，印可電圧に対する電極系の微分容量 C を測定すれば，フラットバンド電位が求まることになる．n型半導体電極の微分容量は印可電圧 ϕ を用いて以下の式で表される．

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon n_e} \left[-(\phi - \epsilon_f) - \frac{kT}{e} \right] \quad (10)$$

ここで， n_e は，半導体内部のキャリア電子の濃度である．この式より，横軸に電位，縦軸に $1/C^2$ をとったグラフをプロットすれば，横軸と交わる点がフラットバンド電位に相当することが分かる．Fig. 3にn型TiO₂ (100), (110)面のMott-Schottky plotを示す．これより，それぞれのフラットバンド電位が， -0.34 ± 0.01 V, -0.25 ± 0.01 Vであることが分かる．

このように，フラットバンド電位は電極の表面状態などによって大きく動くものの，Mott-Schottky plot測定によって正確に決定することが出来る．一方，すでに述べたように電流電位曲線の立ち上がり電位からもある程度フラットバンド電位を推測することが出来るが，この場合は注意を要する．詳しくは次のセクションで述べる．

4 実際の電流－電位曲線

では，実際の例を見ていく．Fig. 4に，Cドープしたn型TiO₂微粒子薄膜電極の電流－電位曲線（電解液：0.5 M Na₂SO₄水溶液，対極：Pt）を示す⁷⁾．光源には，疑似太陽光を用い，電解液にO₂バブリング（点線）およびN₂バブリング（実線）したもの2種を用いている．N₂バブリングしたものの方が，圧倒的に光電流が高い．これは，溶存酸素を多く含む場合，O₂-ラジカルを生成するのにconductionバンドの電子を消費するからであると考えられる．もう一つ注目したいのは，電流の立ち上がり電位である．N₂バブリングした方では，約 -0.5 V vs Ag/AgCl付近から電流が立ち上がった

Fig. 4 C-doped TiO_2 微粒子薄膜電極の電流-電位曲線. 実線は N_2 バブリング, 破線は O_2 バブリングした $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で測定. 光源はXeランプを使用.

ている. この値は, 前述したように $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液 (pH 6.5) 中でのフラットバンド電位の値とほぼ一致している. それに対して, O_2 バブリングした電解液の方は大きく正側にシフトしている. この場合, 電極はまったく同じものを用いているので, もともとのフラットバンドが大きく異なるはずはない. この原因はカソード電流の違いにある. 暗電流曲線を見ると分かるが, O_2 バブリングした方は, かなり正側でカソード電流が流れ始めている. 水素発生電位と比較してもこの立ち上がりは, 異常に正側に来ている. この電流は表面準位を介して, 溶存酸素が conduction band の電子によって O_2 ラジカルに還元されるときに現れるものであることが分かっている. このため, O_2 バブリングした方では, 還元電流がアノード光電流領域と重なり, まるで光電流の立ち上がり, 正にシフトしたように見えるのである. このように, 電解液中に他の反応物が含まれている場合, 表面準位や表面吸着サイトを介したカソード電流の発生がしばしば見られる. また, このように微粒子薄膜を電極とする場合, 基板に直接電解液が接することによって反応が引き起こされ, その電流が観察される場合もあるので注意が必要である. このため, 光電流の挙動を詳しく調べる場合には, 必ず暗電流曲線の測定を行う必要がある.

次に, TiO_2 単結晶を電極としたケースを見ていく. 単結晶電極の場合は, 微粒子薄膜電極と比べて, 露出している面や電極の構造も明確になり, 比較的安定したデータを得ることが出来る^{6,8,9}. Fig. 5 (A) に n 型 TiO_2 (110) と TiO_2 (100) 面単結晶を電極として用いたときの電流-電位曲線を示す. (100) 面の立ち上がり電位は, (110) 面と比較して負にシフトしているのが分かるが, これは結晶面によってフラットバンド電位が異なるためである. 一方, 先にも述べたように, Mott-Schottky plot から求めた 0.1 M HClO_4 水溶液中 (pH 1.1) でのフラットバンド電位は, (100) 面では $-0.34 \pm 0.01 \text{ V}$, (110) 面では $-0.25 \pm 0.01 \text{ V}$ である. Fig. 5 (A) より, この2面の立ち上がり電位の差は約 0.09 V であるから, Mott-Schottky plot から求めたフラットバンド電位の差とは一致するが, 電流-電位曲線の立ち上がり位置はフラットバンド電位よりも, 大きく正にシフトしている. 一見, 前節で述べた内容と矛盾するようであるが, onset potential は必ずしもフラットバンド電位と一致しないことはよく知られており, このデータもそのよい例である. TiO_2 単結晶に光を照射することによって生成したホールは, 主に酸素発生 (水の

Fig. 5 (A) (100) (実線) および (110) (点線) TiO_2 単結晶電極の電流-電位曲線 (電解液: 0.1 M HClO_4 , 光源: 500 W , 高圧水銀灯より band pass filter を用いて 365 nm の光を照射) (B) 電極表面から発生する発光強度の電位依存性

光酸化分解) によって使われ, 実際に Fig. 5 に現れているアノード電流はそのためである. しかし, 実際には, 表面サイトにトラップされた一部のホールが, 電子と再結合することにより発光を引き起こす. このホール-電子再結合こそが, このシフトの原因であると考えられる. フラットバンド電位は純粋に band bending の様子だけで決まるが, onset potential は, ホールの生成, 拡散過程など他に様々なダイナミクスが絡んでくる. 従って, この例のように, ホールがアノード電流発生要因以外にも消費されるパスがある場合には要注意である. Fig. 5 (B) には各電位における発光強度 (840 nm) を示すが, 実際, ちょうど電流の立ち上がりのあたりで発光がピークを持つことが分かる. 一方, 電解液の pH を増加させることによってこのピークおよび光電流の立ち上がり電位が -0.059 V/pH の割合で負にシフトしていくことが分かっている. 前にも述べたが, これは pH によってフラットバンド電位がシフトしているためであり, シフトの割合もほぼ報告されているものと一致する.

次に表面を水素終端化したものとメチル終端化した n 型 Si 単結晶電極の電流-電位曲線を Fig. 6 に示す¹⁰. 対極には Pt, 電解液は HI/I_2 溶液を用いている. 多くの研究者の報告によって, メチル終端化した Si 電極は水溶液中でも非常に安定なのに対し, 水素終端化した Si 電極は水と溶存酸素によって徐々に酸化されていくことが知られている. 電流-電位曲線を見ると, どの電極においても, $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ によるアノード電流が観察される. まずは水素終端化面の電流-電位曲線を見ると, 最初に比べて光照射 24 時間後では電流値が大きく減り, さらに立ち上がりが高だらかになっている. この変化は, 電極酸化によって絶縁膜が形成されたことによるものであると思われる. 次に, メチル化した電極の電流-電位曲線を見てみると, 24 時間たってもほとんど変化がない. 表面のメチル基が Si 表面の酸化を防いでいるのである. また, メチル終端化面の立ち上がり電位は, 水素終端化面のそれと比べると, 大きく負にシフトしている. これは, 水素終端化電極の最表面に $\text{Si}^+ - \text{O}^-$ が形成され, フラットバンド電位がシフトしたためであると考えられる. さて, この系で光電流

Fig. 6 (A) メチル終端化および (B) 水素終端化した *n* 型 Si (111) 電極の電流-電位曲線 (電解液: 7.6 M HI + 0.05 M I₂ 水溶液, 光源: 疑似太陽光 AM 1.5 G, 100 mW cm⁻²).

が観察されるということは, Si 電極によって光エネルギー→化学エネルギーへの変換が行われていることを意味する. 電流電位曲線の光電流値から, この変換効率を算出してみよう. この時のエネルギー変換効率は以下の式で表される.

$$\phi_{\text{chem}}^{\text{S}} = \frac{(\Delta G/e) \times j}{\Delta E_{\text{S}}} \times 100 \quad (11)$$

ここで, ΔG は光レドックス反応による自由エネルギー変化 (ここでは HI を H₂ と I₂ に分解するための自由エネルギー変化), j は印可電圧が十分に正側にあるときの飽和光電流値, ΔE_{S} は入射光強度である. この式を用いると, メチル化した Si 電極による変換効率は 7.4% と計算される.

次に, 同じ光エネルギー→化学エネルギー変換のための電極の例として, 複数の材料を組み合わせた複合電極の場合を見ていく¹¹⁾. 光電極では, 異なるバンド構造を持つ半導体材料を組み合わせることで多層電極を作る場合がある. 半導体電極の応答光波長は, そのバンドギャップによって制限されるために, 幅広い範囲の波長を利用するときに, しばしば用いられる. Fig. 7 (A) と Fig. 8 に, *n-p* 型 GaP/ITO/RuO₂ および *n-i-p* 型 a-Si (アモルファス Si)/*n-p* 型 GaP/ITO/RuO₂ の電流-電位曲線とその電極の概略図を示す. ここでは, 前者の電極に, *n-i-p* a-Si 層を載せたときの変化に注目して見て頂きたい. 光源は疑似太陽光, 電解液は 0.1 M Na₂SO₄ である. 比較のため, ITO/RuO₂ の曲線も示すが, RuO₂ は, 酸素発生のための触媒層である. さて, 2 つの電極の曲線を見てみると, 形はほとんど変わらず, 立ち上がり電位だけが負側にシフトしている. このことは, 追加層と, もとの基板との間のコンタクトが非常によくとれていることを表している. コンタクトが悪く抵抗成分が増加していく場合, 層を重ねることによって明らかに立ち上がりが悪くなる (立ち上がりの傾きが小さくなる). また, 立ち上がり電位のシフト量も -0.9 V と *n-i*

Fig. 7 (A) 0.1 M Na₂SO₄ 水溶液中で測定した複合電極の電流-電位曲線. 光源は疑似太陽光を使用. (B) 0.1 M Na₂SO₄ 水溶液中で測定 (暗条件下) した Pt 電極の電流-電位曲線¹¹⁾.

Fig. 8 *n-i-p* a-Si/*n-p* GaP/ITO/RuO₂ 電極構造 (左) と Pt 対極も加えた全体のエネルギーダイアグラム (右).

p a-Si 電極単独で測定したときの光ポテンシャルとはほぼ同じ値になっており, ここからも理想的なコンタクトがとれているのが分かる. さらには, 光電流値がほとんど変化していないことから, Fig. 8 に示したように, 各波長の光理想的に透過して最後の層まで届いているのも分かる. 多層膜電極において層間接触の問題は常につきまとうが, 電流-電位曲線の形をみただけでも, おおよそのことは分かるのである. この多層膜電極はもともと水の高効率光分解を目的に組まれたものである. 水の光分解のエネルギー変換効率に関して考察してみよう. Fig. 7 (B) に同じ溶液中, 暗条件下にて測定した Pt 電極のボルタンメトリーカーブを示す. -0.8 V vs Ag/AgCl 近辺から, 急激にカソード電流の立ち上がりが見られるが, これが水素発生電流である. この 2 つ (多層膜電極と Pt 電極) の電流-電位曲線を横軸を揃えて上下に並べると, 水素発生によるカソード電流の立ち上がり位置よりも, 多層膜電極の立ち上がり位置が負にあることから, この多層膜電極-Pt 電極の組み合わせによって, 水の完全光分解 (H₂O → H₂ + O₂) が可能であることが分かる. ここで, 再び先程の式 (11) を用いて, 水の光分解エネルギー変換効率を

Fig. 9 (A) 0.1 M Na_2SO_4 水溶液中で測定した複合電極の電流-電位曲線. 光源は疑似太陽光を使用. (B) 0.1 M Na_2SO_4 水溶液中で測定 (暗条件下) したPt電極の電流-電位曲線.

計算してみる. ここでの, ΔG は $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$ 反応に対するものであるから, 1.23 eV, 電流値は図の点線より, 1.2 mA/cm²である. これと, 入射光強度から, この電極セルのエネルギー変換効率率は, 約1.5%と見積もられた. Fig. 9には, この多層電極にさらに, n-Si/p-CuI層を載せ, 電流-電位曲線を測定したものを示す. 先程に加えてさらに立ち上がり電位はシフトし, 電流値や曲線の形もほとんど変わっていない. このことから, 非常に理想的な多層膜電極が作成できたことが分る. 実際に先程と同様に, エネルギー変換効率を計算してみると, 2.3%となった. この値は水の完全分解反応のための電極としては決して悪い値ではない.

5 キャリアのダイナミクス

さて, 光照射によって電荷の移動が起こり, それによってフェルミレベルがシフトする (光ポテンシャル) ことはすでに述べた. 照射光を止めた後のこのシフトの経時変化を観測することによって, 光電気化学反応過程におけるキャリアのダイナミクスを調べることが出来る¹²⁾. 半導体内部において, 光照射によって発生した電子のキャリア濃度は, ボルタングラムで得られる電流の積分値から得ることが出来, 次式で表される.

$$n_{\text{ph}} = \frac{1}{eAd} \int_{E_{\text{OC}}^{\text{dark}}}^{E_{\text{OC}}^{\text{(t)}}} \frac{I}{v} dE \quad (12)$$

ここで, A は電極面積, d は厚さ, v はボルタングラムの掃引速度である. 積分は, 暗条件下における open circuit potential から光照射をした後の open circuit potential までをとる. さらに, 反応の一次反応平均速度定数は, 次のように表される.

$$\bar{k} = -\frac{1}{n_{\text{ph}}} \frac{dn_{\text{ph}}}{dt} \quad (13)$$

Fig. 10 電流-電位曲線より反応速度定数を導出するアルゴリズム. (A) P25-TiO₂微粒子薄膜電極の cyclic-voltammogram (10 mV/s, 電解液: N_2 -purged 0.1 M HClO_4 溶液) (B) 光ポテンシャルの緩和曲線 (C) (A), (B) より求めた光生成電子密度の経時変化 (D) 一次反応速度定数と電室密度との関係. American Chemical Society から許可を得て転載¹²⁾.

これらの式を用いて, キャリア濃度と速度定数を実験的に調べるときのアルゴリズムを Fig. 10 に示す. A は暗条件下において比較的ゆっくりした速度で掃引した際のボルタングラム, B は光を On, Off したときの open circuit potential (縦軸) を, 時間軸 (横軸) に対してプロットしたものであり, 緩和過程における光ポテンシャル変化の様子を示している. 上の式 12 によると, 暗下の open circuit potential から, 光照射下 (目的の緩和時間における) での open circuit potential までの間に発生した電流を積分したもの (図 A の斜線部分にあたる) が, 発生したキャリア濃度であるから, ボルタングラム (図 A) と緩和曲線 (図 B) および式 12 を用いれば, 緩和時間に対するキャリア濃度変化のグラフ C が得られる. さらに式 13 より, 図 C の傾きが速度定数であるから, 各キャリア濃度 (各緩和時間) での傾きの大きさをプロットすれば, キャリア濃度に対する速度定数のグラフ D が得られる. このアルゴリズムを使って, 得られた結果の一例を Fig. 11 に示す. ここでは, anatase (A), P25 (B), PI-KEM (C) という 3 つの互いに結晶型や成分の異なる TiO₂微粒子を用いて作成した薄膜電極に対して測定を行っている. 黒い点は, 0.5 M NaClO_4 中で測定したものであり, 白い点は 0.5 M NaClO_4 に 0.01 M の HF + NaF を添加した溶液の中で測定している. また, 溶存酸素による反応を防ぐためにすべての溶液において, N_2 バブリングをしてある. このため, ここで得られた速度定数は主に表面サイトにトラップされたホールの再結合によるものであると考えて良い. さて, どの試料においても白い点 (HF + NaF を添加した方) の方が速度定数が小さくなっているのが分かる. 実は, F を添加することによって, TiO₂電極の反応効率が高くなることは以前から知ら

Fig. 11 電子密度と一次反応速度定数との関係グラフ。(A) anatase (B) P25, (C) PI-KEMを用いた微粒子薄膜電極を用いて測定。American Chemical Societyから許可を得て転載¹²⁾。

れている。この実験結果は、F添加によって、キャリアの再結合効率を低く抑えることが出来ることを示している。また、これらの効果はTiO₂の結晶型によっても異なることが分かる。なお、ここに示したデータでは、微粒子電極を用いているが、本手法は電極形状に依らず適用可能であり、表面が規定された単結晶電極を用いることによってより詳細な議論が可能であると考えられる。ちなみに、なぜF添加によって再結合が押さえられるかについては諸説あるが、Fが表面に吸着することによって、表面トラップサイトがつぶされるからであるというのが現在のところ有力である。

6 おわりに

以上、光電気化学における電流-電位曲線について概説した。ただし現実には、半導体特性を示す金属酸化物等の材料の中には光アノード溶解反応やその他の化学反応を起こすものも少なくない。こういった他の要因も実際には電流-電位曲線に載ってくるので、きちんと区別していかなければならない。また、フラットバンド電位を境に特性が変化するなど、金属電極では考えられない特性も併せ持つ。このため、解釈が複雑になる場合も間々ある。しかしその一方で、光電気化学の応用範囲は広い。冒頭にも述べたが、太陽電池はもちろ

んのこと、通常は粉体単独で用いられる光触媒材料などの研究においても、電極化し、電流-電位曲線を測定することによって、その電極のおおまかな性質を把握出来るだけでなく、様々な原理や新しい現象が見えてくることがある。しかし、こうした測定は半導体電極の性質を理解する一助にはなるが、それだけでは電極表面で起きている現象を理解することは難しいことも付け加えておく。また、特に光電気化学分野における研究は、どうしてもバンド構造や表面準位などのエネルギーダイアグラムから得られる電荷移動の描像のみで議論が進みがちである(ページ数の関係もあり、本稿でもそのような解説に終始した)。ここでは詳しく述べなかったが、半導体電極表面上においても、吸着中間体形成や活性化エネルギー、表面格子歪み等、分子論的な議論が必要な場合も間々ある。実際に、筆者の研究グループでは、TiO₂やSi表面上における光電気化学反応において、分子論的なメカニズムを解明することによって様々な現象の説明に成功している。今後は、こういったことを含めた様々なアプローチによって光電気化学分野が発展していくことを期待する。

文 献

- 1) A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York (1980).
- 2) R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*, Wiley, Weinheim (2001).
- 3) N. Sato, *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, Elsevier (1998).
- 4) X. Zhou, M. Ishida, A. Imanishi, and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 156 (2001).
- 5) Y. Nakato, T. Ueda, Y. Egi, and H. Tsubomura, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 353 (1987).
- 6) A. Imanishi, T. Okamura, N. Ohashi, R. Nakamura, and Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11569 (2007).
- 7) H. Liu, A. Imanishi, and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 8603 (2007).
- 8) R. Nakamura, N. Ohashi, A. Imanishi, T. Osawa, Y. Matsumoto, H. Koinuma, and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 1648 (2005).
- 9) R. Nakamura, T. Okamura, N. Ohashi, A. Imanishi, and Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12975 (2005).
- 10) S. Takabayashi, A. Imanishi, and Y. Nakato, *C. R. Chimie* **9**, 275 (2006).
- 11) S. Yamane, N. Kato, S. Kojima, A. Imanishi, S. Ogawa, N. Yoshida, S. Nonomura, and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. C*, in press.
- 12) D. M. Satoca and R. Gómez, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 139 (2008).

キーワード：半導体、ホール、電子、キャリア、酸化チタン、シリコン、光電気化学、電流-電位曲線、フラットバンド電位、フェルミレベル、擬フェルミレベル

●著者プロフィール

氏名：今西 哲士 Akihito IMANISHI
 所属：大阪大学大学院基礎工学研究科 (〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町1-3)
 役職：准教授
 連絡先：06-6850-6237
 imanishi@chem.es.osaka-u.ac.jp