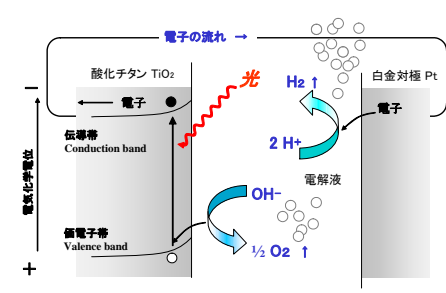


ディビジョン番号	11
ディビジョン名	電気化学

大項目	1. エネルギー変換
中項目	1-2. 新エネルギー
小項目	1-2-1. 光電気化学

概要

光励起状態の電気化学反応を扱う分野を光電気化学 (Photoelectrochemistry) と呼び、光エネルギーの変換を主な目的とする。光電気化学セルには、電解液中の分子の励起状態がかかわる光ガルバニ電池、電極表面の励起状態がかかわる光ボルティック電池があり、後者ではn型半導体（二酸化チタン等）を光アノードとする光電解酸化還元反応が典型である。光電気化学の基礎研究は写真科学に始まり、応用は光触媒、色素増感太陽電池の研究に及んでいる。



酸化チタン半導体電極による水の光電解反応のしくみ

現状と最前線

光電気化学は、自然界の光合成の初期過程（光酸化還元）を1つの模範としている。1940年に Ravinowitch らは鉄イオンとチオニン（色素）を用いる光ガルバニ電池を発表し、0.1Vほどの光起電力を得た¹⁾。光ガルバニ電池は1970年代にも活発に研究されたが、溶液中に共存する酸化体と還元体の逆反応によって光電変換の効率は低かった。これに対して光ボルティック電池では電極と電解液の界面に生じる電位障壁 (Schottky 障壁) を利用して高効率の光電荷分離が実現し、効率が高い。電極に各種の半導体電極を用いた光電極反応の研究は、1960年代から Gerischer らが中心となって始め、60年代後半には半導体の光電極反応を電解液中の色素で増感する方法が確立した²⁾。この方法は、写真科学におけるハロゲン化銀結晶の色素分光増感を電極反応に応用したものであり、日本では写真科学を研究する本多健一らが色素増感半導体電極の研究を始めた。また、半導体電極を直接光励起(自己励起)して得られる電子と正孔を電解合成に活用する研究は現在も活発に行われている。増感に有効な色素分子は電極に接する分子に限られることから、色素単分子膜を修飾した半導体電極やクロロフィルを被覆した光合成のモデル系も提案された³⁾。1976年には表面積の大きい多孔質半導体を色素増感に使った太陽電池が坪村らによって最初に提案された⁴⁾。この研究は、Grätzel らによる酸化チタンのナノ多孔膜を用いる実用型の色素増感太陽電池の考案⁵⁾につながっている。色素増感太陽電池ではヨウ素/ヨウ素イオンを酸化還元剤とする有機電解液を用いて、太陽光 1 kW/m² 照射に対するエネルギー変換効率は11%に到達している（小項目：色素増感太陽電池を参照）。

光電気化学セルに広く用いられる電極材料は、バンド構造を有し電位障壁を形成する半導体材料である⁶⁾。半導体には光励起下でアノードとしてはたらくn型半導体(TiO₂、ZnO、SnO₂、CdSなど)とカソードとしてはたらくp型半導体(GaP、NiOなど)があり、伝導帯(C.B.)と価電子帯(V.B.)のエネルギー準位によって電気化学反応の能力(酸化還元力)、光発電における出力電圧が異なる。図1に、各種半導体電極のエネルギー準位を、標準水素電極電位に対して示した。CdS等の化合物半導体は光電極反応において自己分解などを伴うが、酸化物半導体は比較的安定で、TiO₂は最も安定で広く用いられる。TiO₂は紫外光による励起で水の分解を行う酸化還元力があり、本多、藤島らにより水の電気化学的光分解が実証された(1972年)⁷⁾。この技術は現在、光触媒として産業に実用化されている。光触媒は1つの粒子にアノード、カソードの部位をもつマイクロ光電池とみなせる。光触媒の感光波長領域を可視光に広げる長波長化の研究が活発化している(小項目:光触媒を参照)。色素増感太陽電池にはTiO₂、ZnO、SnO₂などのn型半導体がかつぱら用いられている。光電気化学の研究は、エネルギー変換から医療への応用まで広範囲に及んでおり、文部科学省科研費特定領域研究417「光機能界面の学理と技術」においてその成果が報告されている。

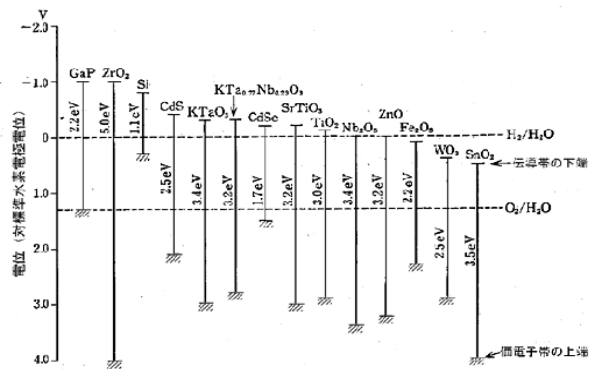


図1. 各種の半導体電極の電極電位とバンドギャップ

図1. 各種の半導体電極の電極電位とバンドギャップ

1. E. Rabinowitch, *J. Chem. Phys.*, **8**, 551(1940).
2. H. Gerischer and H. Tributsch, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, **72**, 437(1968).
3. T. Miyasaka, T. Watanabe, A. Fujishima, and K. Honda, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6657(1978).
4. H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, and T. Amamiya, *Nature*, **261**, 402 (1976).
5. O'Regan and Grätzel, *Nature*, **335**, 737 (1991).
6. R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
7. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37(1972).

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
色素増感太陽電池を代表とする電気化学的光発電素子・システムの産業実用化。
可視光励起下の水の全分解反応(水素生産)の実現と高効率化。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
設置用光発電システムの実用化と既存シリコン系を十分凌駕する低コスト化。
太陽光下の水の分解(水素生産)の高効率化(太陽光全光子数に対する量子効率1%以上)。

キーワード:

光ガルバニ電池、半導体、色素増感、光エネルギー変換、光触媒

(執筆者: 宮坂 力)