



半導体光触媒を物理する

名古屋工業大学 加藤正史

半導体光触媒は、ご存知のように人工光合成の研究に広く利用されていますが、その作用機序は、まず光触媒がバンドギャップ以上のエネルギーの光を吸収します。そして、その光が光触媒内部に電子正孔対を作り出し、その後電子と正孔が分離します。分離された電子と正孔が光触媒表面の活性サイトに到達することで、光触媒反応が起こります。つまり生成された電子正孔対を、最大限活性サイトに到達させることが、エネルギー変換効率の向上に繋がります。しかしながら、光を吸収した光触媒が平衡に戻ろうとするため、生成された電子正孔対は再結合により消滅していきます。したがって、物理的な過程である再結合現象は、光触媒反応にとっても重要になります。

太陽電池として用いられる材料である Si でも、電子と正孔の再結合速度がエネルギー変換効率に大きな影響を与えます。ここで再結合速度は結晶バルクと表面の成分に分解でき、結晶バルクの再結合速度は結晶品質に、結晶表面での再結合速度は表面の状態に大きく依存します[1]。これらの再結合速度を制御するためには、まずは分離した評価が必要なのですが、通常の再結合速度の測定においてはバルクと表面での現象を切り分けることは困難です。

一例として、これまで我々は異なる面方位のルチル型 TiO_2 に対して再結合速度の測定を行い、図 1 のイメージに示すように (110) 面の表面再結合速度が相対的に遅いことを明らかにしてきました[2]。また、ルチル型 TiO_2 への Nb ドーピングによるバルクの再結合速度の変化が、太陽光-水素エネルギー変換効率に影響することも明らかにしました[3]。しかしながら、バルクと表面の再結合速度を定量化することは現状できていませんし、活性サイトの存在が表面再結合速度に与える影響も未解明な課題です。

ただし、ここでもし均質な光触媒材料の単結晶を加工し、サイズの異なる複数のサンプルを準備すれば、再結合現象に対する表面と結晶バルクの寄与の割合を変化させることができます。したがってこのようなサンプルの再結合速度を測定し、数値計算の結果と合わせ込むことで、表面と内部の分離が可能です。実際にこの手法を用いることで、我々はパワー半導体材料である SiC での電子正孔対の再結合において、表面とバルクの成分の分離に成功するとともに、表面処理が表面再結合速度に与える影響も定量化しました[4]。

今後はこの手法により光触媒材料の再結合速度を定量化し、光触媒バルクで生成された電子・正孔を最大限に活性サイトに届ける光触媒構造および表面処理を設計したいと思っています。

私は半導体電子デバイスの分野から、半導体光触媒の分野に飛び込んできた異端児ですが、上記のような物理の視点を活用することで、光触媒・人工光合成の世界に貢献したいと考えています。

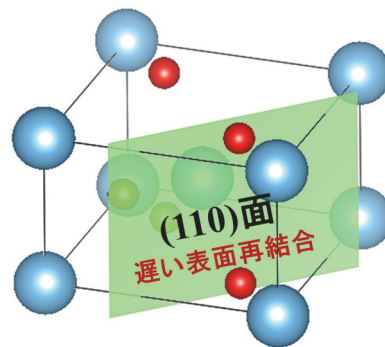


図 1. ルチル型 TiO_2 の結晶構造と (110) 面

[1] 例えば N. E. Grant et al., IEEE J. Photovoltaics 7, 1574 (2017).

[2] M. Kato et al., Mater. Lett. 160, 397 (2015).

[3] M. Kato et al., J. Electrochem. Soc. 166, H468 (2019).

[4] M. Kato et al., J. Appl. Phys. 127, 195702 (2020).