

酸化鉄光電極を利用した固液界面エレクトロニクス

Solid-Liquid Interface Electronics based on Iron Oxide Photo-chemical Electrodes

東大工, °田畑 仁

UTokyo, °Hitoshi Tabata

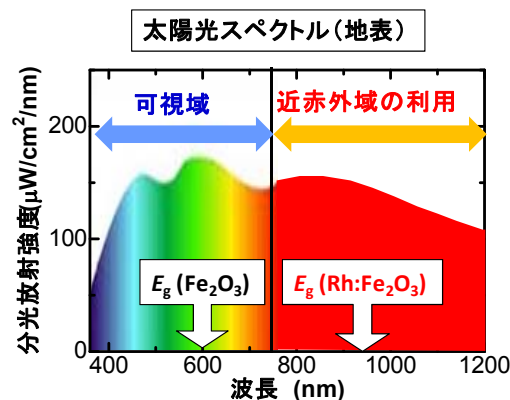
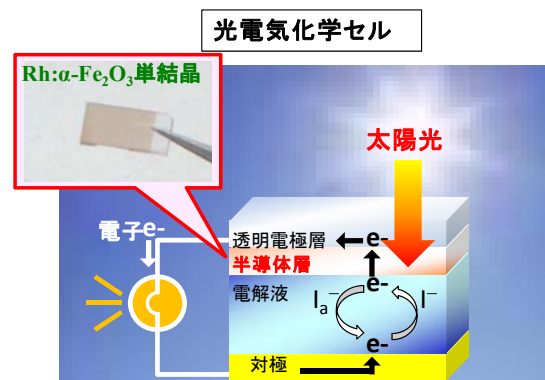
E-mail: tabata@bioeng.t.u-tokyo.ac.jp

太陽光は太古の昔より地球上に降り注ぎ、光合成に代表されるように生命に恵みを与えてきた。これまでも幾度となく温暖化ガスを排出しないクリーンで無尽蔵な究極の再生可能エネルギー源として注目を集め、近年は特にエネルギーハーベスティングとして太陽光を利用した発電や光触媒等の研究が基礎・応用の両面で精力的に進められている。金属酸化物の TiO_2 と水溶液との固液界面を利用した水の光分解は、溶液中で光を当てた TiO_2 電極から酸素が、もう一方の白金電極から水素が得られる現象として。藤嶋、本多らにより発見された^{1,2)}。太陽光発電においても、これまで（現在も）主流である半導体 pn 接合方式とは異なる、色素増感分子と TiO_2 の複合固体表面と溶液界面を利用したグレッツェルセルが報告され³⁾、固液界面エレクトロニクスは再び注目されるに至っている。

我々は、地表に豊富に存在する元素である鉄の酸化物：酸化鉄 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いて、可視光だけでなく近赤外光にも応答する光電変換素子を開発してきた。酸化第二鉄（ヘマタイト）はいわゆる赤錆びであり、日常で最も目にすることが多い酸化物の 1 つである共に、環境安定性、人体に無毒なヒト親和性に極めて優れた材料である。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は可視光のエネルギーに相当するバンドギャップエネルギー ($E_g \sim 2.2\text{eV}$) を持つため、古くから半導体電極の候補材料として注目を集めてきたが、600nm 以上の波長の光は透過してしまう（図 1）従来の弱点を電子論的見地から、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の Fe の一部を Rh（ロジウム）で置換することで狭帯域化可能であることを見出し、Rh: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単結晶薄膜を用いた光電気化学セル（図 2）において、初めて近赤外域で光電流を発生させることを示した⁴⁾。また光を吸収したときに生成するキャリア（電子、ホール）が結晶中で最も動きやすい状態になるよう、すなわち光キャリアの寿命ができるだけ長くなるように結晶成長方向を精密に制御することに成功し、近赤外域だけでなく可視光域においても従来の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を遥かに凌駕する光電変換効率を実現した^{5,6)}。さらに外部電界が少し必要ではあるが水の光分解による水素の発生にも成功し、文字通り太陽電池としての機能性を実証した。太陽光エネルギー利用の指導原理となる新たな物質設計指針として、このような結晶工学的手法やバンドエンジニアリングに留まらず、ZnO、NiO 等の酸化物特有の自発分極を利用したポラー（極性）エンジニアリングにより、さらに優れた光電極として大きな可能性を有している。

References

- 1) A. Fujishima and K. Honda, Nature 238 (1972) 37,
- 2) K. Hashimoto et al., Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 8269
- 3) B. O'Regan and M. Gratzel, Nature, 353 (1991) 737,
- 4) M. Seki et al., Appl. Phys. Express 5, (2012) 115801.
- 5) M. Seki et al., Jpn. J. Appl. Phys. 53, (2014) 05FA07 (IFP).
- 6) 田畑 仁、関 宗俊、応用物理 83 (2014) 488.

図1: 地表での太陽光のスペクトルと $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のバンドギャップ図2: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いた湿式太陽電池(光電気化学セル)