

## 半導体電極を用いた水の光電気分解の研究

その他（別言語等） のタイトル	Investigation of Photoelectrolysis of Water with Semiconductor Electrodes
著者	尾崎 正義, 小野 正寛, 小林 秀寿, 南條 淳二 , 野村 滋, 原 進一
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	34
ページ	195-201
発行年	1984-11-30
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/1096">http://hdl.handle.net/10258/1096</a>

# 半導体電極を用いた水の光電気分解の研究

尾崎 正義・小野 正寛・小林 秀寿  
南條 淳二・野村 滋・原 進一

## Investigation of Photoelectrolysis of Water with Semiconductor Electrodes

Masayoshi OZAKI, Masahiro ONO, Hidetoshi KOBAYASHI  
Junji NANJO, Shigeru NOMURA and Shin-ichi HARA

### Abstract

Photoelectrolysis of water with two types of semiconductor electrodes which are the Cr-doped single crystal  $\text{TiO}_2$  and the Si/ $\text{TiO}_2$  heterojunction has been investigated. The Photoresponse of Cr-doped  $\text{TiO}_2$  electrode showed longer wave length (visible light region) spectral response than that of non-doped  $\text{TiO}_2$  electrode. The visible light response is explained by the formation of the d-band due to Cr-doping below the conduction band edge of the  $\text{TiO}_2$  in energy diagram. Photocurrent of Cr-doped  $\text{TiO}_2$  electrode, however, decreased. This decrease is mainly due to the structural defects induced in the single crystal  $\text{TiO}_2$  by high temperature treatment of Cr-doping resulted in localized deep levels in forbidden band. These deep levels enhance the recombination rate of the photo-generated carriers. The electrode of n-Si/ $\text{TiO}_2$  heterojunction was fabricated by coating the Si substrate surface with  $\text{TiO}_2$  thin film using CVD technique. The thickness of  $\text{TiO}_2$  film determines of the onset potential of photocurrent. The onset potential were shifted to negative potential side with decreasing the  $\text{TiO}_2$  film thickness.

### I. ま え が き

半導体/水溶液系を用い、太陽光を利用して、水素を発生させるための新しい半導体材料並びに電極構造の開発・研究が数多く行なわれている<sup>1-4)</sup>。

太陽光スペクトルを有効に利用するためには、禁止帯幅が約 1.0 eV の半導体材料が適しており、かつ、光電気反応において、溶解を伴わない安定なものが必要とされている。n 型酸化チタン単結晶 (n- $\text{TiO}_2$ ) は光電気化学的には安定であるが、禁止帯幅が 3.0 eV と大きいため、太陽光の短波長側しか利用できない欠点を有している。A・K・Ghosh 氏らは、この欠点を補うために、結晶成長時に遷移金属である Cr をドーピングを試み、その結果、可視光領域においても光応答が観測されることを報告している<sup>1-2)</sup>。筆者らは、n- $\text{TiO}_2$  単結晶中に Cr を高温酸素中でドーピングすることにより、禁止帯内に d-band を形成し<sup>5-6)</sup>見かけ上の禁止帯幅を狭く

することを目的として、より長波長側の太陽光スペクトルを利用し、水素発生の効率改善を試みた。

次に、シリコン単結晶は、禁止帯幅が1.12 eV であり、太陽光スペクトルを有効に利用する面で、n-TiO<sub>2</sub> よりも優れた半導体材料である。しかし、シリコンは光電気化学的反応によって溶解し、不安定であるため、水素発生用電極としては、そのままでは使用不可能である。そこで、シリコン表面上に、化学的堆積法 (CVD 法: Chemical Vapor Deposition method) により、光電気化学的に安定な TiO<sub>2</sub> 薄膜を形成することで保護し、溶解反応を防ぎ電極材料として使用する可否を調べた。この電極構造がヘテロ接合型であることから、窓電極の TiO<sub>2</sub> 薄膜内でも太陽光を吸収して水素発生の効率が改善されるかどうか、その諸特性を調べると共に、その反応機構を調べた。ここに、これらの結果と検討を報告する。

## II. 実験方法

### II-1 Cr ドープ酸化チタン単結晶電極の作製

試料は、純度 99.99% の n-TiO<sub>2</sub> 単結晶 (001) 面でこれを 0.3 μm のアルミナでポリッシングし、鏡面仕上げされた。この試料は、粉末状の Cr と TiO<sub>2</sub> が 1 : 2 の割合で混合されたもので包まれ、900°C、60 分間、酸素雰囲気中で加熱し、Cr の拡散処理がなされた。その後、比抵抗を 20~30 Ω・cm まで下げる目的で、600°C、50 分間、水素雰囲気中で還元処理が行なわれた。

光電気化学反応の諸特性を調べるための電極の構造は、試料裏面を #2000 のカーボランダムでラッピングした後、In を真空蒸着しオーム性接触を得、それに銀ペーストを用いてリード線が取り付けられた。反応を行なわせる面以外は、溶液と接触しないように注意をはらってピセインで被覆された。

### II-2 n-Si/n-TiO<sub>2</sub> ヘテロ接合型電極の作製<sup>7)</sup>

基板として使用した n-Si は、化学的に鏡面仕上げされた比抵抗 2Ω・cm で面方位が (100) 面の単結晶である。n-TiO<sub>2</sub> 薄膜の形成に用いた CVD 装置を Fig. 1 に示す。TiO<sub>2</sub> 薄膜の成長条件は、70°C の温度で保温されたオルトチタン酸テトライソプロピル (以後、T.P.T. と略す。) と水をキャリアガスである窒素を用いて 270°C に加熱された Si 基板上に運び、図中の反応式に従って TiO<sub>2</sub> 膜が形成される。キャリアガスとしての窒素ガス流量は、それぞれ、500 ml/min と 200 ml/min である。膜厚は、成長時間で制御し、エリプソメトリー法で測定が行なわれた。

### II-3 光電気化学的測定

水素発生のための光電気化学的反応に使用した電解液は、0.5 mol/dm<sup>3</sup> の KCl 溶液である。この電解液の pH を 4.7 と一定に保つために、緩衝液として 0.05 mol/dm<sup>3</sup> の CH<sub>3</sub>COOH と 0.

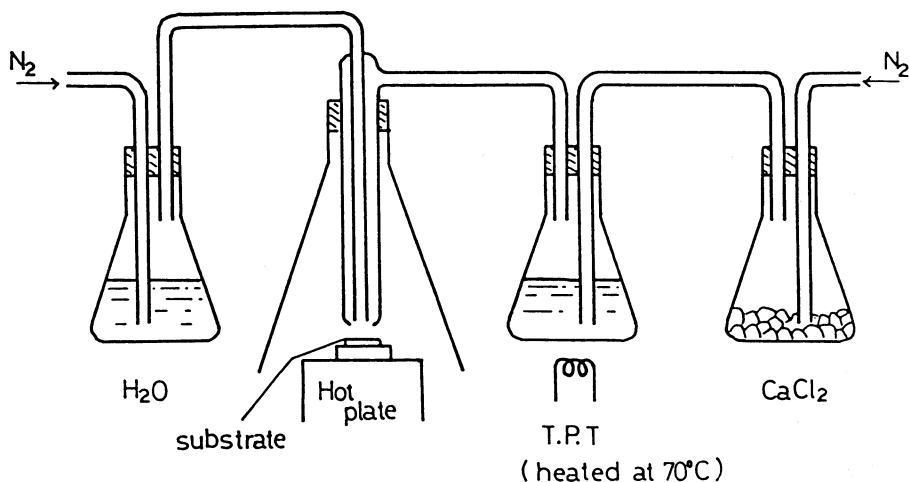
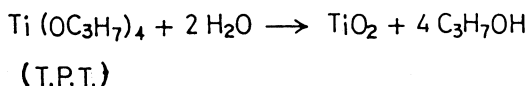


Fig. 1 Apparatus for CVD

05 mol/dm<sup>3</sup> の CH<sub>3</sub>COONa をそれぞれ 5% (体積比) 加えられた。電解液中の溶存酸素を除去するため、溶液は、測定前の 3 時間、測定中も窒素ガスがバブリングされた。対向電極には白金電極が、参照電極には飽和カロメル電極 (以下、S.C.E. と略す) が用いられた。試料と白金電極間には、ポテンシオスタットによってバイアスが印加された。光電気化学反応で試料に照射した光源は 500 W の Xe ランプである。電極の分光感度特性は、光源にハロゲンランプを用いたモノクロメータで測定された。

### III. 実験結果及び考察

#### III-1 Cr ドープ n-TiO<sub>2</sub> 電極

Fig. 2 は、Cr をドープした試料としない試料に対する分光感度特性である。縦軸は、それぞれの試料の光電流の最大値を 100 とした場合の相対目盛りで表わしている。この結果から、Cr をドープすることで、より可視光領域での光吸収が行なわれるようになったことが解る。これは、Cr をドープすることで太陽光スペクトルを有効に利用することにつながる重要な結果であり、また、A・K・Ghosh 氏らの報告<sup>2)</sup> とよく一致している。光電流の可視光領域への拡張が行なわれた原因は、Fig. 2 において吸収波長端 550 nm であることから、エネルギーギャップが約 2.25 eV と計算され、Fig. 3 のバンド構造に示すように、本来の TiO<sub>2</sub> の伝導帯下の 0.75 eV までは Cr の 3-d 軌道の相互作用による d-band が形成されたことによるものと考えられる。

Fig. 4 は、Cr ドープされた試料とドープしない試料の光電流-電圧特性である。両電極にお

ける立ち上がり電位は、約 $-0.5\text{ V}$ と変わらないが、正方向のバイアス側で、Cr ドープした試料としない本来の $\text{n-TiO}_2$  試料の光電流値よりもかなり小さな値になっていることがわかる。このことは、前述のCr ドープによって禁止帯内に d-band が形成されるとして説明された光応答が可視光領域へ拡張する結果とは矛盾する。このことに関しては、現在、明確な解釈がなされておらず、究明中であるが、Cr をドープする際の高温処理や、Cr が結晶内に入り込むことで起きる結晶歪による新たな準位が光励起された電子-正孔対の再結合中心として作用する結果<sup>9)</sup>、光電流の減少を起していると考えられる。

### III-2 n-Si/n-TiO<sub>2</sub>ヘテロ接合型電極

Fig. 5 と Fig. 6 は、 $\text{TiO}_2$ 膜の厚さが $2000\text{ \AA}$ の場合の $\text{n-Si/n-TiO}_2$ ヘテロ接合型電極の分光感度特性と光電流-電圧特性を示す。実験に先き立ち、シリコン基板上の $\text{TiO}_2$  CVD 膜は、長時間の実験においても、シリコンの溶解を防ぎ、完全な保護膜の役割を果たしていることを確認している。Fig. 5において、印加バイアスが $2\text{ V}$ 以上では、約 $410\text{ nm}$ の位置に、 $2\text{ V}$ 以上では約 $1100\text{ nm}$ の位置に吸収波長端を持っており、前者は、 $\text{n-TiO}_2$ の、後者は、 $\text{n-Si}$ 単独の場合のそれと一致する。したがって、ヘテロ接合型電極にすることにより、 $\text{n-Si}$ 基板による長波長側の光吸収の増大の分だけ、光電流が増大しており、ヘテロ接合型構造の効果が現われている。 $\text{n-}$

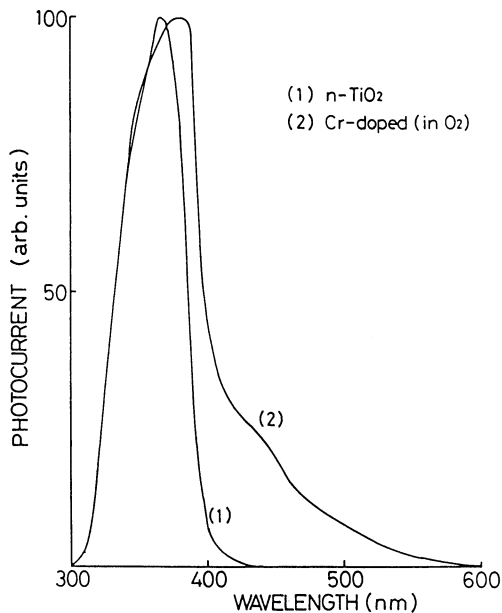


Fig. 2 Photocurrent vs. wavelength for  $\text{TiO}_2$  electrode and Cr-doped  $\text{TiO}_2$  electrode

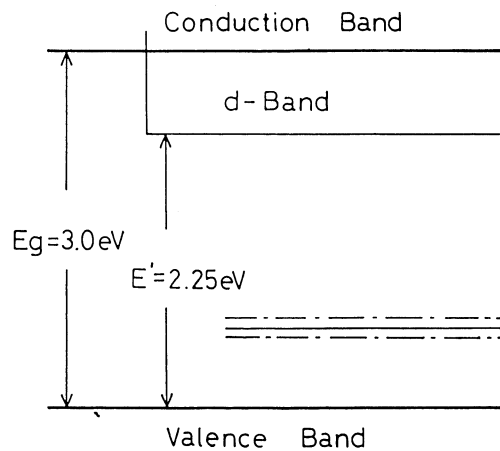


Fig. 3 Band structure of Cr-doped  $\text{TiO}_2$

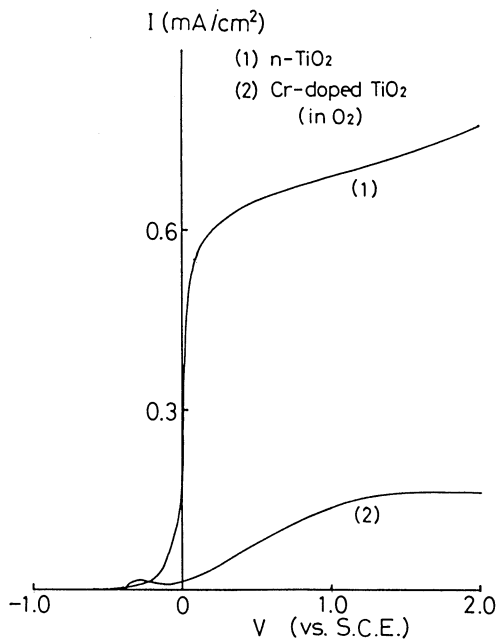


Fig. 4 I-V characteristic for n-TiO<sub>2</sub> electrode and Cr-doped TiO<sub>2</sub> electrode

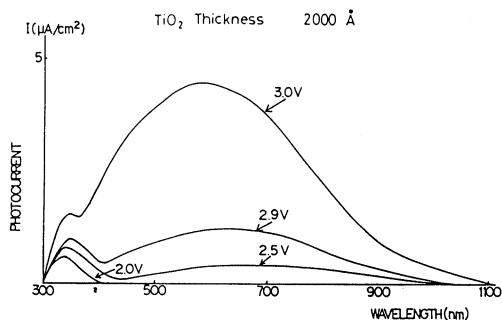


Fig. 5 Photocurrent vs. wavelength for n-TiO<sub>2</sub>/n-Si electrode

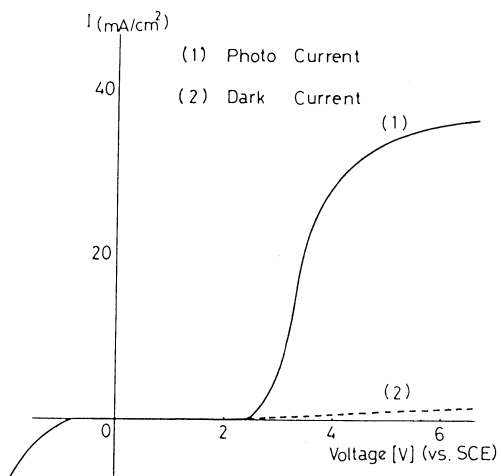


Fig. 6 I-V characteristics for TiO<sub>2</sub>/Si electrode

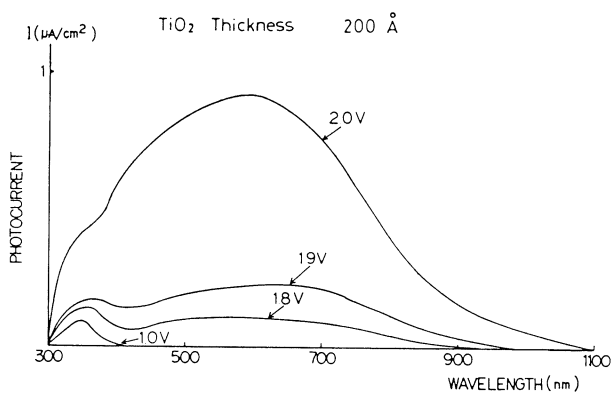


Fig. 7 Photocurrent vs. wavelength for n-TiO<sub>2</sub>/n-Si electrode

TiO<sub>2</sub> 単結晶だけの光電流値を、印加バイアス 5 V のところで比較すると、今回のヘテロ接合型電極の方が約 100 倍大きい。これは、効率の面で大きな改善がなされたことになる。また、両図から印加バイアスが 2 V 付近で n-TiO<sub>2</sub> 電極と n-Si 電極の光電気化学反応が加算される転移点であることが解った。

Fig. 7 は、n-TiO<sub>2</sub> の吸収波長端と、1.5 V 以上では、n-Si のそれと一致する。この結果と、2000 Å の膜厚の場合を考慮すると、n-TiO<sub>2</sub> 膜厚の減少は、n-TiO<sub>2</sub> と n-Si のそれぞれが加算され、ヘテロ接合型構造の効果が現われる転移点を、より小さな印加バイアス側へ移行させることを示唆している。

上記の結果にもとずき、CVD 法による n-TiO<sub>2</sub> 薄膜の膜厚をパラメータに光電流-電圧特性を測定した結果が Fig. 8 である。膜厚の減少に伴って、立ち上がり電位が単な方向に移動していることが解る。この原因として、以下のことがらが考えられる。

一般に、n 型半導体が溶液と接触する前の、バンド図を Fig. 9 (a) に示し、Fig. 9 (b) には、接触後、半導体側から溶液中へ向って電子が移動し系全体のフェルミ準位が一致して平衡状態になる様子を示している。ここで、窓電極の n-TiO<sub>2</sub> 膜が極めて薄く、フェルミ準位を一致させるだけ十分な電子をその薄膜から供給できなくなれば、表面層の n-TiO<sub>2</sub> 膜は完全に電子が枯渇した状態になる。この様な状態の TiO<sub>2</sub> 膜中へ、基板である n-Si から電子が移行する。この場合、熱平衡条件下では表面層の電子はわずかしか存在せず、電子統計を支配するフェルミ準位は、伝導帯を離れて禁止帯中央附近に移動し、n-TiO<sub>2</sub> 膜は、あたかも真性半導体の様な作用をする。この様子を示したのが、

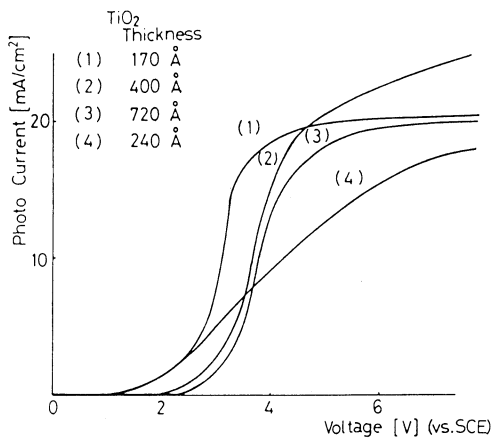


Fig. 8 I-V characteristics for TiO<sub>2</sub>/Si electrode

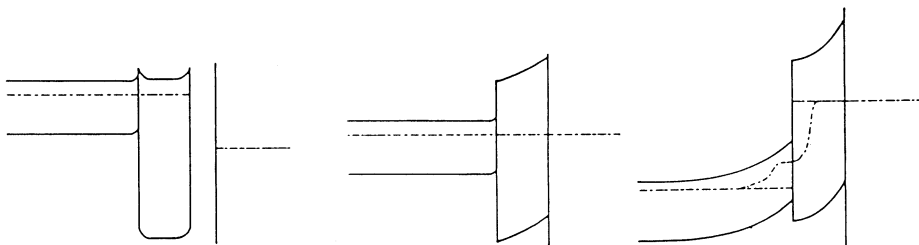


Fig. 9 Band transition under consideration of interface states. (a) : before contact (b) : after contact (c) : thinner TiO<sub>2</sub> film

Fig. 9(c)である。これが原因で価電子帯にできる電位障壁は、元のフェルミ準位との差だけ減少する。電位障壁の減少によって、より小さなバイアスで n-Si 電極の光反応の影響が現われることになる。したがって、TiO<sub>2</sub> 膜の減少が、立ち上がり電位を卑な方向へ移動させたと考えられる。

#### IV. 結 論

太陽光スペクトルを有効に利用する目的で、TiO<sub>2</sub> 単結晶中に遷移金属である Cr をドーピングした結果、この電極での可視光領域への光応答の拡張が得られた。これは、Cr ドーピングによる TiO<sub>2</sub> 禁止帯内の d-band の形成が原因していると考えられる。しかし、反面、光電流が大きく減少した。これは、Cr ドーピングの結果、結晶構造の歪による準位の発生、Cr<sup>3+</sup> による禁止帯内の deep level の発生が光発生したキャリアの再結合中心として作用することに起因していると考えられる。今後、Cr ドーピングの最適条件を見出すことと、同時に禁止帯内に局在する準位の密度、分布、状態を詳細に調べる必要がある。

光電気化学的に不安定であるが、吸収波長領域の広い n-Si 上に、CVD 法により、TiO<sub>2</sub> 膜を形成して、ヘテロ接合型電極構造にすることにより、TiO<sub>2</sub> 単結晶電極の場合よりも大きな光電流が得られた。この電極構造による立ち上がり陽極電流の値は、TiO<sub>2</sub> 膜が薄いほど卑な方向へ移動する結果を得ている。しかし、印加バイアスなしには光生成した正孔によって水素発生がなせないのが現状である。今後は、基板の半導体材料をシリコンとは別の GaAs や InP またはアモルファス材料を用い更に基礎的研究を続行していく予定である。

(昭和 59 年 5 月 19 日 受理)

#### 参 考 文 献

- 1) A. K. Ghosh, and H. P. Maruska J. Electrochem. Soc. : 124, 10, (1977)
- 2) A. K. Ghosh, and H. P. Maruska Solar Energy Material : 20, pp 237 (1978)
- 3) P. A. Kohl, S. N. Frank, and A. J. Bard J. Electrochem. Soc. : 124, 2, (1977)
- 4) J. Augustynski, J. Hinden, and Chs. Stalder J. Electrochem. Soc. : 224, 7, (1977)
- 5) Y. Matsumoto, J. Kurimoto, T. Shimizu, and E. Sato J. Electrochem. Soc. : 127, 10, (1980)
- 6) Y. Matsumoto, J. Kurimoto, T. Shimizu, and E. Sato J. Electrochem. Soc. : 128, 5, (1981)
- 7) 矢沢一彦 電気化学 : 49, 7, pp 418 (1981)
- 8) 千川原, 大江, 石田, 南條, 野村, 原 第 18 回応用物理学会北海道支部学術講演予稿集 (1983)
- 9) G. Campet, J. Verniolle, J. P. Doumerc, and J. Claverie Mat. Res. Bull. : 15, pp 1135, (1980)