

光電気化学セルを用いた水素発生における研究

メタデータ	言語: Japanese
	出版者: 室蘭工業大学
	公開日: 2014-07-25
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 栗田, 典明, 南條, 淳二, 野村, 滋, 原, 進一
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3661

光電気化学セルを用いた水素発生における研究

栗	田	典	明·	南	条	淳	
野	村		滋・	原		進	

Investigation of Hydrogen Production with an Electrochemical Photocell

Noriaki Kurita, Junji Nanjo, Shigeru Nomura and Shin-ichi Hara

Abstract

Recently, hydrogen production with semiconductor/aqueous electrolyte solution/Pt system illuminated has been studied from every of view.^(1~4)

This system has "photosensitized electrolytic oxidation" known as Honda-Fujishima's effect. The electric field is formed within the space charge layer in the semiconductor electrode immersed in the solution. By illuminating on the semiconductor surface with the light of energy larger than that of the band-gap, holeelectron pair is generated in the space charge layer and separated by the electric field. For the n-type semiconductor, the holes decompose water in oxygen and hydronium ions on the semiconductor-solution interface, while the electrons are transfered to Pt electrode through the external circuit and reduce the hydronium ions to hydrogen on the surface of Pt electrode. Therefore the band-gap, the electron affinity, and the band-bending of the semiconductor are important factors for the efficiency.

The semiconductor is required to be electrochemically stable for its catalytic reaction. T. Onishi et al.⁽⁵⁾ reported that the quantum efficiency of n-TiO₂ (Eg=3.0eV) was very small, 10^{-4} order. While J. G. Mavroides et al.⁽⁶⁾ reported that the quantum efficiency is improved by using SrTiO₃ (Eg=3.2eV) in spite of larger band-gap than that of n-TiO₂, because of larger band-bending and smaller electron affinity. In this paper, using n-TiO₂ for anodic electrode, we report the result on the improvement of efficiency for hydrogen production by changing pH of solution and on using p-Si instead of Pt for cathodic electrode.

I. まえがき

ここ数年,半導体 | 水溶液 | 白金からなる系に光を照射し、本田・藤嶋効果として知られる 水の光電解酸化による水素発生の研究が、各方面でおこなわれている⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。半導体を水溶液 に浸漬すると、半導体内部に空間電荷層が形成され、電界が発生する。ここに、半導体のバン ドギャップ以上のエネルギーをもった光を照射すると、電子ー正孔対が生成され、これらは電 界によって分離される。n型半導体の場合、正孔は半導体一水溶液界面で水を酸化し、酸素 1/2 分子とプロトン2個を生成し、電子は外部回路を通り対極の白金表面でプロトンを還元し、水 素を生成する。このため、半導体のバンドギャップの大きさ、電子親和力、バンドベンディン

栗田典明・南条淳二・野村 滋・原 進一

グが水素発生の効率に対する重要な要素となる。半導体は触媒反応をしなければならず,電気 化学的に安定であることが要求される。大西等⁽⁵⁾は,n-TiO₂ (Eg=3.0eV)の量子収量が非常に小 さく,10⁻⁴オーダーであることを報告した。これに対して,J.G. Mavroides 等⁽⁶⁾は,SrTiO₃ (Eg= 3.2eV)を用いた場合,エネルギーギャップがTiO₂より大きいにもかかわらず,量子収量が改善 されたと報告している。この理由としては,SrTiO₃のほうがバンドベンディングが大きく,電 子親和力が小さいためであるとしている。我々は,電極材料にn-TiO₂を使用し,水溶液のpH を変化させることにより,水素発生効率を改善した。また,効率改善の目的として,対極に白 金の代わりに p-Si を用いて実験をおこない,2,3の知見を得たのでここに報告する。

Ⅱ.実験方法

Ⅱ-1 試料の準備

アノード電極は、純度 99.99% n-TiO₂単結晶ウェハー (001) 面を使用した。表面は、片面を アルミナ0.3 μを用いポリッシングして鏡面とし、裏面は、カーボランダム # 2000 を用いて ラッピングした。市販の TiO₂単結晶は、比抵抗約 10¹¹Ω-cm と高いため、真空中(約 2 × 10⁻⁴~ 5×10⁻⁵Torr)、(A)約 630 °C、(B)約 660 °C、(C)約 700 °C で 3 時間熱処理し、比抵抗をそれ ぞれ(A) 36 Ω-cm、(B) 13 Ω-cm、(C) 2.5 Ω-cm にした。オーミックコンタクトは、裏面に In を蒸着 し、銀ペーストを用いてリード線を接続することによって得た。試料表面以外は、エポキシ樹 脂で注意深くシールドした。対向電極で使用した p-Si は、(111) 面、比抵抗約 10 Ω-cmであっ た。表面は、化学的にエッチングして鏡面仕上げし、裏面は、カーボランダム # 2000 でラッピ ング後、Ni 無電解メッキをおこない、銀ペースト

でリード線を接続し, TiO₂電極同様, エポキシ 樹脂で表面以外をシールドした。

Ⅱ-2 水溶液

本実験に用いた水溶液は、pH 4.7 (0.5 N KCl (緩衝液入)), pH 0.3 (1 N H₂SO₄), pH 2. 3 (1 N CH₃COOH), pH 4.7 (1 N MgCl₂), pH 4.7 (1 N KCl), pH 5.1 (1 N NaCl), pH 5.2 (1 N Na₂SO₄), pH 9.0 (1 N CH₃COONa), pH 13.8 (1 N NaOH) であった。水溶液の pH の測定には, 日立-堀場M-7 形 pH メータを 使用した。水溶液中の溶存酸素は, その還元反 応と考えられるセルの光電解の低下をまねくた め, 除去する必要があり, 窒素ガスのバブリン



I The oxygen dissolution vs. N₂ bubbling time

(18)

グをおこなった⁽⁷⁾。図―1に示すように、3時間以上バブリングすることにより、水溶液中の溶 存酸素量は、最初の状態の100分の1以下に減少し、ほぼ定常状態になっている。したがって、 全ての水溶液に対して、測定前に3時間以上、そして、測定中も窒素ガスバブリングをおこなっ た。なお、溶存酸素量の測定には、ウィンクラー法⁽⁸⁾を用いた。

II-3 電解槽

対向電極に白金電極を用いた場合のセルを図―2に示す。セル本体はアクリル製で,陽極側 と陰極側が,ガラスフィルタによって仕切られた日型の構造である。光照射用の窓は,石英板 ガラスを用いた。対向電極に p-Si を用いる際は,Si 電極側にも光照射できるように両側に窓の ついたセルを用いた。

II-4 光源

n-TiO₂は,図-3に示すスペクトル応答により明らかなように,415 nm (これは,TiO₂のバンドギャップに対応している)で応答を開始し,385 nm 付近でピークをもち減少する。このことから,近紫外領域の波長が必要であるため,光源として,400 W東芝フォトリフレクタランプを使用した。また,p-Si 用光源には,750 Wタングステンランプを使用した。

II-5 測定回路

電流-電圧特性は、図-2の実体図に示すように、X-Yレコーダに記録した。X軸には、 n-TiO2電極と飽和カロメル電極間の電圧を記録し、Y軸には、外部抵抗1 KΩから電圧を電流値



(19)

として記録した。電圧は減速器を用い約1V/120 sec で変化させた。

Ⅲ.実験結果

図-4c, pH 4.7 及び pH 13.8 の溶液を用いた代表的な電流-電圧特性を示した。なお、電極は、n-TiO₂ (36 Ω -cm) -Pt である。以後の説明のために、この特性曲線について幾つか定義しておく。

本実験は、光電解セルを目的とする立場上、バイアスを印加しない場合の電流が重要である ため、この場合の電流値(グラフでは電流密度〔mA/cm²〕で示す)を、零バイアス電流 I₀ と 定義し、この値が水素発生量に対応する。次に、光増感反応により、アノード電流が流れ始め る電位を、立ち上がり電位 V_{eq} と定義する。この立ち上がり電位 V_{eq} は、フラットバンド電位 に対応する平衡電位と考える。アノード電流は、V_{eq} で急激に立ち上がり、ある電位で飽和し 始める。この電流を、飽和電流と呼ぶことにする。これは、n-TiO₂電極の少数キャリアである 正孔が反応に関与しているためである。高アノード電位では、正孔が反応にすべて使われてし まい、正孔の補給反応が律速になるため、飽和電流になると考えられる⁽¹⁾。なお、カソード方向 では、n-TiO₂電極の多数キャリアである電子の関与した反応のため、過電流が流れると考えら れる。

以上の定義にもとづき、次に実験結果について述べる。ただし、本実験において、光源の光 強度及びスペクトル特性は測定していないため、以下の測定値は、相対値として報告する。 Ⅲ-1 pHの変化に対する TiO₂—Pt の電流-電圧特性

種々の溶質を用いて水溶液の pH を $0.3 \sim 13.8$ の範囲にわたって変化させ、各々の pH に対 する電流-電圧特性を、図-5に示す。このグラフは、比抵抗 36Ω -cm の n-TiO₂電極のもので ある。立ち上がり電位 V_{eq}は、 pH の増加にともなって、より卑な電位にシフトすることがわか



Image: Market Market State State

 $\boxtimes -5$ The difference of the I-V characteristics in the various pH solutions

る。また、飽和電流値及びそれに至るまでの立ち上がりの傾きは、ほぼ同様の形状を示す。

pHの変化に対する立ち上がり電位 V_{eq} の関係を、図-6に示す。立ち上がり電位 V_{eq} の絶対値は、pHの増加に従って、直線的に増大している。

図一7に、pHの変化に対する零バイアス電流 Ioの関係を示す。零バイアス電流 Ioもまた pHの増加にともない、上昇することを示している。

Ⅲ-2 比抵抗の違いによる TiO₂—Pt の電流-電圧特性

図-8及び図-9に, それぞれ比抵抗 13 Ω-cm 及び 2.5 Ω-cm の n-TiO2電極を用いた電



☑— 8 The I-V characteristics of n-TiO₂ (13Ω-cm)-Pt ☑— 9 in pH 4.7 and pH 13.8 solutions



流-電圧特性を示す。水溶液は、図-4同様、 pH4.7及びpH13.8を使用した。それぞれのグ ラフからわかるように、立ち上がり電位 V_{eq} は、比抵抗の違いによらず、pH4.7では-0.4 V (vs. SCE)付近であり、pH13.8では-0.9 V (vs. SCE)付近である。飽和電流値は、比抵抗 36 Ω -cm では約0.30 mA/cm²、比抵抗13 Ω -cm では約0.45 mA/cm²、比抵抗2.5 Ω -cm では約 0.30 mA/cm²であった。



☑-10 The I-V characteristics of the n-TiO₂-Pt and n-TiO₂-p-Si

Ⅲ-3 n-TiO₂—p-Siの電流-電圧特性 n-TiO₂

ーPtによる電流-電圧特性と比較させた結果を、図ー10に示した。ここで、n-TiO₂は、比抵抗 36 Ω-cm のものである。溶液は、pH 4.7 を使用した。対向電極に p-Si (比抵抗約 10 Ω-cm) を 用い、n-TiO₂に光照射すると同時に、p-Si 電極にも光照射した場合のほうが、対向電極に Pt を 用いた場合よりも飽和電流値は相対的に小さい値を示し、同時に、零バイアス電流 I₀も減少して いる。

以上の結果にもとづき、水素発生の効率における水溶液のpHの効果,n-TiO2電極の比抵抗の 相違による影響,対向電極にPtの替わりにp-Si電極を使用した場合の効果についてその機構 を考察してみる。

Ⅳ.考察および結論

pHの増加による零バイアス電流 I₀の増大は、立ち上がり電位 V_{eq}が卑の方向にシフトする ためである。pHの増加によって、立ち上がり電位 V_{eq}がより卑にシフトするということは、 J. L. Desplat⁽⁹⁾の実験結果でも認められているが、J. G. Mavroides 等の SrTiO₃についての報告 の理論⁽⁶⁾を用いると、フラットバンド電位の増加を意味することになる。バンドベンディング b_nは、b_n=E_F(anode)-Œ_F)_{fb}で表わされる零バイアスでのアノードのフェルミ準位と、フラッ トバンド状態でのアノードのフェルミ準位の差、つまりフラットバンド電位で示される。した がって、pH の増加は、バンドベンディング b_nの増大をもたらし、結果として光励起された電 子-正孔対の再結合確率を低め、分離をよくするため、零バイアス電流 I₀を増大させると考えら れる⁽¹⁰⁾。我々は、さらに、この理論を確かめるため、TiO₂電極側の pH を固定し、Pt 電極側の pH を変化させた場合と、Pt 電極側の pHを固定し、TiO₂電極側の pH を変化させた場合の電 流-電圧特性の測定をおこなったが、立ち上がり電位 V_{eq}及び零バイアス電流 I₀は、全て TiO₂電極側の pH にのみ依存することがわかった。この結果、本田・藤嶋等が報告した pH 4.7 (0.5 N KCl [緩衝液入])の時の量子収量は約 0.1%である⁽²⁾が、我々がおこなった実験のよう

420

に、強塩基の溶液を用いることにより、効率の改善がなされるのである。

次に, n-TiO₂電極の比抵抗と立ち上がり電位 Veq の関係から、Veqが溶液の pH に依存し、 比抵抗によらないことがわかった。飽和電流値は、比抵抗によって変化し、我々がおこなった 実験の範囲においては、比抵抗 13 Ω-cm のとき最も大きな値を示した。飽和電流と比抵抗の間 に、相関性があることが考えられるが、現段階では、この比抵抗が最適値であるとは結論でき ない。

対向電極に p-Si を用いると、光照射により、キャリアの生成がおこなわれる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ため、Pt を対 向電極に用いる場合よりも、飽和電流値の増大が期待されたが、実験値は、その逆に、小さな 値を示した。その原因の1つに、p-Si 表面のシリコン酸化物によるキャリアのブロッキング作 用があって、キャリアが電流に寄与できないと考える。測定前に p-Si 電極の表面を HF で前処 理して実験をおこなっているが、酸化膜は短時間で自然に形成される⁽¹³⁾ため、Si 表面の酸化膜 の存在は十分に考えられる。しかし、酸化膜それ自体に、10⁶~10⁷V/cm オーダーの電界がか かっていることも考えられるので、キャリアのトンネリングが起こる可能性もある。この場合、 キャリアは、容易に溶液中に放出され反応に寄与し、電流値は増大するであろうと考えられる ので、酸化膜のキャリアのブロッキング作用だけでは、結論づけられない。また、酸化膜-シ リコンバルク界面に表面準位が存在するため光励起したキャリアがトラップされ、反応に寄与 できないことから、電流値が減少していることも考えられる⁽¹⁴⁾。このように、酸化物-半導体 界面は複雑なため、現在の段階では明確な解釈がなされていない。

我々は、TiO₂電極とPt 電極からなるセルに光照射すると、両電極表面に気泡が発生している ことを認めた。Pt 電極側で発生した気泡を収集し、発火試験をおこなうと、水素ガス特有の発 火現象が観察され、水素ガスであることを確認した。発生ガスについては、本田・藤嶋等⁽²⁾、大 西等⁽⁵⁾、Mavroides 等の実験において、ガスクロマトグラフの分析によっても確かめられてい る。発生ガスの反応機構を式で表わすと、

 $TiO_2 + h_{\nu} \rightarrow p^+ + e^-$

(n-TiO₂電極側) H₂O + 2 p +→1/2 O₂ + 2 H+
(Pt 電極側) 2 H+ + 2 e -→H₂

全体として

$$H_2O + h_{\nu} \rightarrow 1/2 O_2 + H_2$$

のようになる。

本実験で得られた零バイアス電流 L が, 化学反応にのみ寄与すると, 水素発生量はファラ デーの法則より次式となる。

 $11.2 \times I_0 \times t/9.65 \times 10^4$

I₀:零バイアス電流

t:時間

この式から, pH 13.8 溶液を用い, 比抵抗 13 Ω-cm の電極を使用した場合, 1 時間当りの水素発 生量は約 1.25 ℓ/h・m²であり, また, pH 4.7 溶液の場合は約 0.42 ℓ/h・m²である。つま り, pH 13.8 の場合は, pH 4.7 の場合より 3 倍水素発生量が増大することがわかる。

最後に、セルの評価の1つとしてエネルギー変換効率が上げられるが、本実験では、正確な 入射光のエネルギーが測定できなかった。今後、サーモパイルなどを使って、定量的な測定を おこなう必要がある。太陽光の有効利用の面で、セルの効率を高めるためには、エネルギー ギャップ Eg が1 eV 付近の材料が必要である。さらに、効率の向上のため、電子親和力が小さ く、バンドベンディングが大きい半導体材料が研究開発されなければならない。

(昭和52年5月21日受理)

文 献

- 1)藤嶋 昭·本田健一·菊地真一:工業化学雑誌, 72, 108, (1969)
- 2) A. Fujishima, K. Honda : Nature, 238, 37, (1972)
- 3)本田健一・藤嶋 昭:電極反応の基礎,第3章,P.58(共立出版 1973)
- 4) A. J. Nozik : Nature, 257, 385 (1975)
- 5) T. Ohnishi, Y. Nakato, H. Tsubomura : Ber. Bunsen. Phys. Chem., 79, 523 (1975)
- 6) J. G. Mavroides, J. A. Kafalas, D. F. Kolesar : Appl. phys. Lett., 28, 241 (1976)

7)下平三郎:金属物性基礎講座第10卷,界面物性第3章,(丸善1976)

8) 那須義和・那須淑子:解説水の分析,(化学同人 1966)

9) J. L. Desplat : J. Appl. Phys., 47, 5102, (1976)

- 10) 栗田典明・南条淳二・野村 滋・原 進一:応物学北支講, 12回, 25, (1977)
- 11) Rodica M. Candea, Marc Kastner, R. Goodman, N. Hickok : J. Appl. Phys., 47, 2724, (1976)
- 12) 真弓周一・岩倉千秋・米山 宏・田村英雄: DENKI KAGAKU, 44, 339, (1976)
- 13) 佐々木陽三:半導体研究3,第4章,(産報1967)

14) S. M. Sze: 半導体デバイスの物理(2), 第9章, (コロナ社 1975)