



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



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: jpn 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 淳二
野村 滋・原 進一

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, hole-electron 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 transferred 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 (E_g=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 (E_g=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-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-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、バンドベンディング

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、 $n\text{-TiO}_2$ ($E_g=3.0\text{eV}$) 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、 SrTiO_3 ($E_g=3.2\text{eV}$) を用いた場合、エネルギーギャップが TiO_2 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、 SrTiO_3 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 $n\text{-TiO}_2$ 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 $p\text{-Si}$ 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% $n\text{-TiO}_2$ 単結晶ウェハー (001) 面を使用した。表面は、片面をアルミナ 0.3μ を用いポリッシングして鏡面とし、裏面は、カーボラダム # 2000 を用いてラッピングした。市販の TiO_2 単結晶は、比抵抗約 $10^{11}\Omega\text{-cm}$ と高いため、真空中 (約 $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5}\text{Torr}$)、(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) $36\Omega\text{-cm}$ 、(B) $13\Omega\text{-cm}$ 、(C) $2.5\Omega\text{-cm}$ 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 $p\text{-Si}$ は、(111) 面、比抵抗約 $10\Omega\text{-cm}$ 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、 TiO_2 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 H_2SO_4)、pH 2.3 (1 N CH_3COOH)、pH 4.7 (1 N MgCl_2)、pH 4.7 (1 N KCl)、pH 5.1 (1 N NaCl)、pH 5.2 (1 N Na_2SO_4)、pH 9.0 (1 N CH_3COONa)、pH 13.8 (1 N NaOH) であった。水溶液の pH の測定には、日立一堀場 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、除去する必要がある、窒素ガスのバブリン

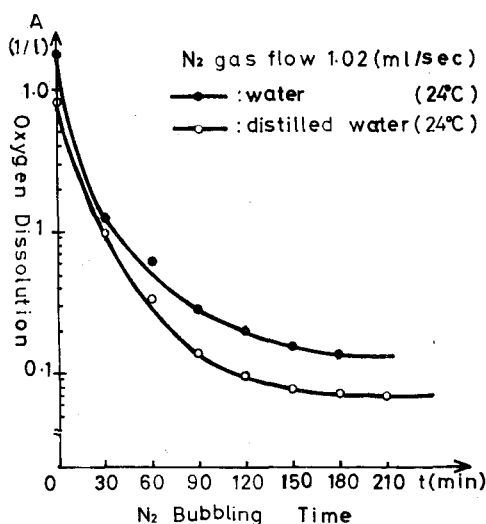


図-1 The oxygen dissolution vs. N_2 bubbling time

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H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

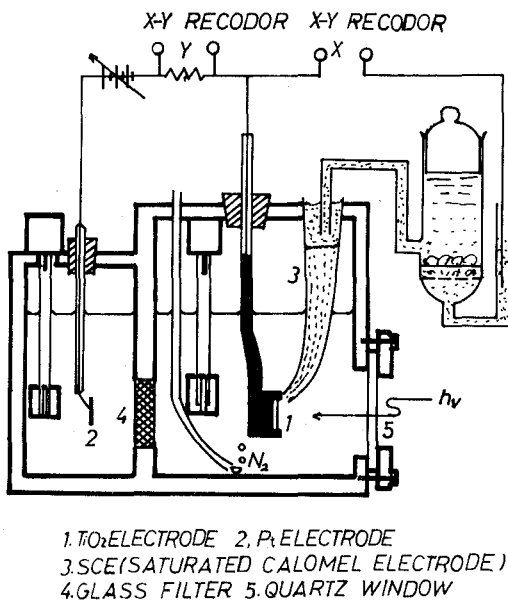


図-2 The geometric arrangement of the electrochemical photocell

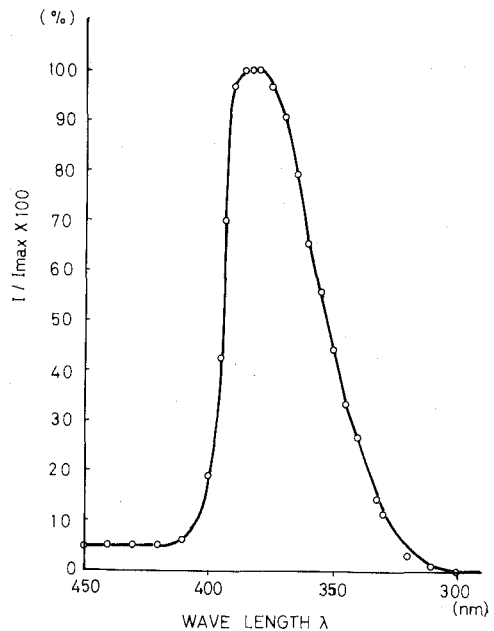


図-3 The spectral response of n-TiO₂-Pt

として記録した。電圧は減速器を用い約 1 V/120 sec で変化させた。

III. 実験結果

図-4に、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 I_0 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 0.3~13.8 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 36 Ω-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

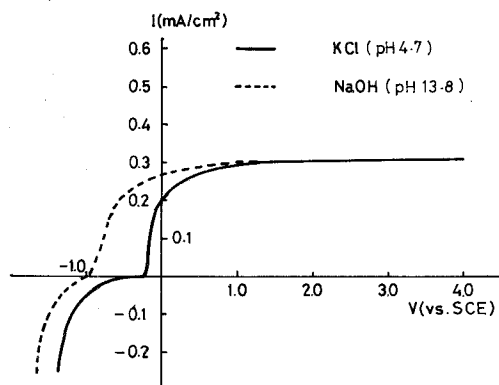


図-4 The I-V characteristics of n-TiO₂ (36Ω-cm)-Pt in pH4.7 and pH13.8 solutions

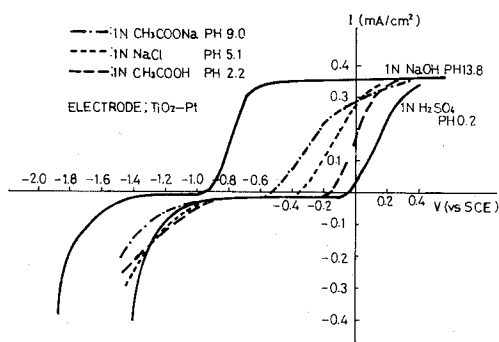


図-5 The difference of the I-V characteristics in the various pH solutions

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-7に、pHの変化に対する零バイアス電流 I_0 の関係を示す。零バイアス電流 I_0 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 $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ の電流-電圧特性

図-8及び図-9に、それぞれ比抵抗 $13\ \Omega\text{-cm}$ 及び $2.5\ \Omega\text{-cm}$ の n- TiO_2 電極を用いた電

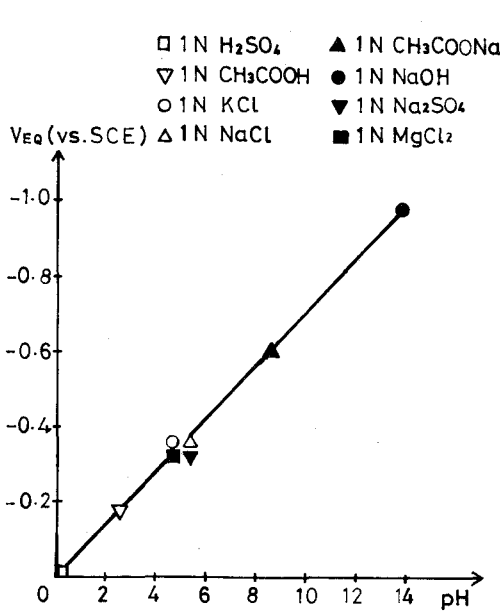


図-6 The relation of V_{eq} vs. pH in the various solutions

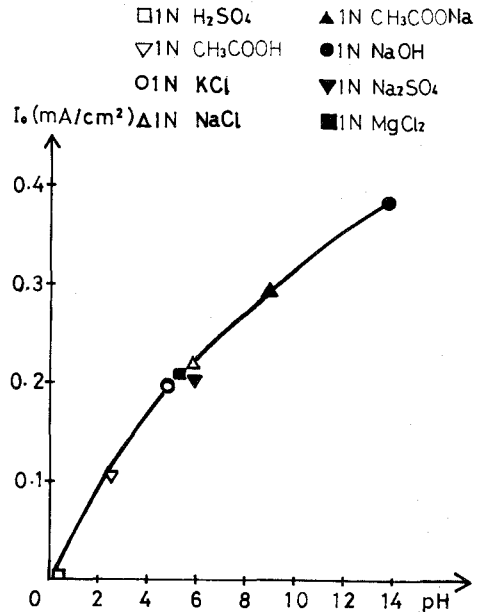


図-7 The relation of I_0 vs. pH in the various solutions

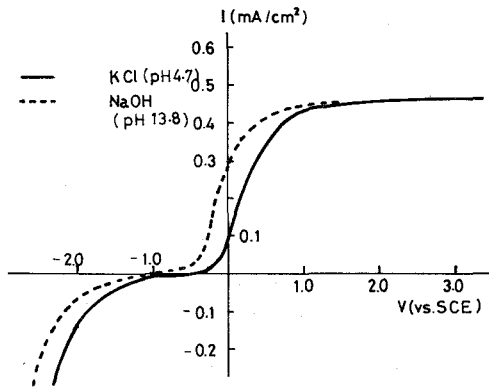


図-8 The I-V characteristics of n- TiO_2 ($13\ \Omega\text{-cm}$)-Pt in pH 4.7 and pH 13.8 solutions

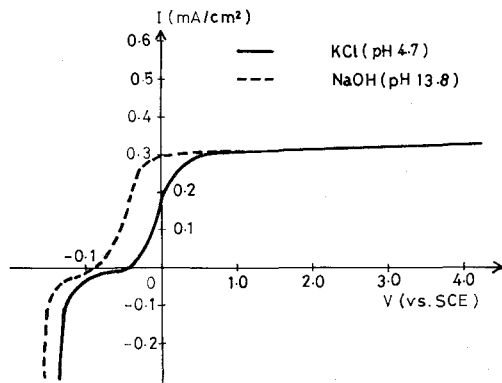


図-9 The I-V characteristics of n- TiO_2 ($2.5\ \Omega\text{-cm}$)-Pt in pH 4.7 and pH 13.8 solutions

流-電圧特性を示す。水溶液は、図-4 同様、pH 4.7 及び pH 13.8 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、pH 4.7 では -0.4 V (vs. SCE) 付近であり、pH 13.8 では -0.9 V (vs. SCE) 付近である。飽和電流値は、比抵抗 $36 \Omega\text{-cm}$ では約 0.30 mA/cm^2 、比抵抗 $13 \Omega\text{-cm}$ では約 0.45 mA/cm^2 、比抵抗 $2.5 \Omega\text{-cm}$ では約 0.30 mA/cm^2 であった。

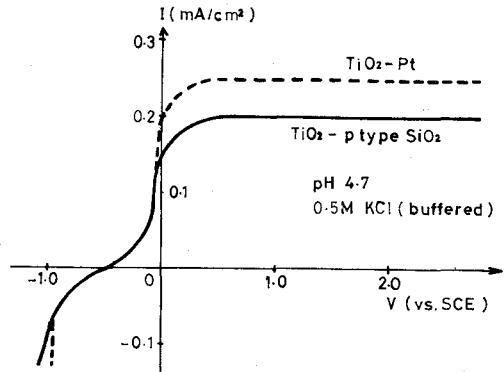


図-10 The I-V characteristics of the n-TiO₂-Pt and n-TiO₂-p-Si

III-3 n-TiO₂-p-Si の電流-電圧特性 n-TiO₂

-Pt による電流-電圧特性と比較させた結果を、図-10 に示した。ここで、n-TiO₂は、比抵抗 $36 \Omega\text{-cm}$ 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 $10 \Omega\text{-cm}$) 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 I_0 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 の代わりに 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

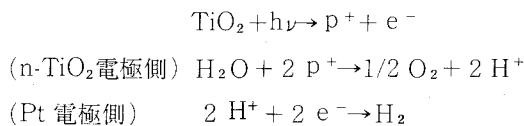
pH の増加による零バイアス電流 I_0 の増大は、立ち上がり電位 V_{eq} が卑の方向にシフトするためである。pH の増加によって、立ち上がり電位 V_{eq} がより卑にシフトするということは、J. L. Desplat⁽⁹⁾の実験結果でも認められているが、J. G. Mavroides 等の SrTiO₃ についての報告の理論⁽⁶⁾を用いると、フラットバンド電位の増加を意味することになる。バンドベンディング b_n は、 $b_n = E_F(\text{anode}) - (E_F)_{fb}$ で表わされる零バイアスでのアノードのフェルミ準位と、フラットバンド状態でのアノードのフェルミ準位の差、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 I_0 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 I_0 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

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。

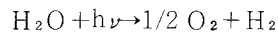
次に、n-TiO₂電極の比抵抗と立ち上がり電位 V_{eq} の関係から、 V_{eq} が溶液の pH に依存し、比抵抗によらないことがわかった。飽和電流値は、比抵抗によって変化し、我々がおこなった実験の範囲においては、比抵抗 13 Ω-cm のとき最も大きな値を示した。飽和電流と比抵抗の間に、相関性があることが考えられるが、現段階では、この比抵抗が最適値であるとは結論できない。

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、 $10^6 \sim 10^7$ V/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、



全体として



のようになる。

本実験で得られた零バイアス電流 I_0 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。

$$11.2 \times I_0 \times t / 9.65 \times 10^4 \qquad I_0: \text{零バイアス電流}$$

$$t: \text{時間}$$

この式から、pH 13.8 溶液を用い、比抵抗 $13 \Omega\text{-cm}$ の電極を使用した場合、1 時間当りの水素発生量は約 $1.25 \text{ l/h} \cdot \text{m}^2$ であり、また、pH 4.7 溶液の場合は約 $0.42 \text{ l/h} \cdot \text{m}^2$ である。つまり、pH 13.8 の場合は、pH 4.7 の場合より 3 倍水素発生量が增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 E_g 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 巻, 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：応物理学北支講, 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)