



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の研究(2)

| | |
|-------|---|
| 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: 齊藤, 雅之, 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/10258/3680 |

光電気化学セルを用いた水素発生の研究 (II)

斉藤雅之・栗田典明・南条淳二・野村 滋・原 進一

Investigation of Hydrogen Production with an Electrochemical Photocell (II)

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

Abstract

The behavior of TiO_2 electrodes in photocell has been studied for improving Hydrogen production efficiency. The resistivity of the electrodes has been varied between 2.07 to 145 ohm-cm. It has been observed that the saturated current density depends on the resistivity, and that there exists an optimum resistivity about several tens of ohm-cm. The electrode with the resistivity of 32.8 ohm-cm showed the greatest photocurrent density ($800 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). From the measurement of Hall effect, the Debye length of this electrode was estimated to be an order of 10^{-5}cm .

In n- TiO_2 /1N NaOH//1N H_2SO_4 /Pt system, the rising voltage (V_{eq}) at anode shifted in the negative direction, while the Hydrogen production voltage (V_h) at cathode shifted in the positive direction and this system showed the greatest band bending (b_n) and increase of Hydrogen production.

In p-Si cathode system, Hydrogen production efficiency was not better compared with that of Pt cathode system.

The electrodes of n- TiO_2 films, which were prepared by thermal oxidation, anodic oxidation, and chemical vapor deposition (CVD) method, have also been investigated. The characteristics of the electrodes formed by thermal oxidation and CVD method showed the similarity to those of the single crystal TiO_2 electrodes.

I. ま え が き

石油資源の枯渇によるエネルギー危機が警告されており、水素は現行の石油を中心とするエネルギー体系にかわるクリーンエネルギー体系の1つとして注目され、水素発生に関する研究が各方面で行なわれている。水素を安価に製造する方法は種々検討されているが、太陽エネルギーを利用することにより水素を発生させるものに、本多・藤嶋効果¹⁾として知られている方法がある。これは半導体-水溶液界面に太陽光を照射することにより電気エネルギーに変換し、この起電力により水を電気分解し、化学的エネルギーとして水素を生成するものである。

半導体-水溶液界面についての本格的な研究は1955年、Brattain²⁾等によりGe単結晶を用いて研究が行なわれたのが最初である。1969年、東大の本多、藤嶋両氏はn- TiO_2 電極の挙動を調

べているが、その中でn-TiO₂の光照射における反応は従来知られていた半導体電極の溶解反応ではないことを明らかにし、またこの反応は水素発生の平衡電位より卑な電位で起こり、光増感電解酸化と呼ばれる反応であると報告された。我々は前回³⁾、半導体の光化学的效果による水素発生について電解液のpHを変化させることにより、効率を改善できることを報告した。本報告では単結晶n-TiO₂の比抵抗を変化させた場合、対極に白金のかわりにp-Siを用いた場合、また単一溶液を使用した単一セルではなく、二種の溶液を用いる二槽セルを使用した場合の各々についてこれらが水素発生の効率に及ぼす効果を調べた結果を述べる。

また実用上の観点からは経済的で、大面積化が可能である半導体薄膜の作製とその研究が必要となっている。1975年、本多・藤嶋等⁴⁾がブンゼンバーナーを用いた熱酸化法によりTiO₂薄膜を形成し実験を行ない、この膜に光増感性があることを示している。我々はn-TiO₂薄膜を熱酸化法、陽極酸化法、Chemical Vapor Deposition法の三つの異なった方法により作製し、得られた膜の光増感性についての基礎的な性質を各々比較しながら調べたのでこれらも合わせてここに報告する。

II. 実験方法

II-1 単結晶電極³⁾

単結晶n-TiO₂は純度99.99%、(001)面で厚さ約1mm、面積約2cm²のものを用いた。表面はカーボランダム#2000でラッピング後アルミナ0.3μでポリッシングし、鏡面とした。市販のTiO₂単結晶は比抵抗が10¹¹Ω-cmオーダーと高いため比抵抗を下げる目的で真空中(10⁻⁴~10⁻⁵Torr)で、温度700°C~900°C、処理時間を30分~3時間として熱処理を行ない、2.07~145Ω-cmの間の比抵抗を有する電極を得た。オーミックコンタクトは裏面をラッピング後Inを蒸着し銀ペーストで銅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シールドした。

P型Si電極は比抵抗が10数Ω-cmのものでこれを洗浄後、2HF:4HNO₃:1CH₃COOHのエッチング液を用いてエッチし鏡面にした。裏面はアルミニウムを蒸着し、銀ペーストで銅線を接続した。TiO₂電極同様に表面以外はエポキシ樹脂でシールドした。

II-2 薄膜電極

基盤は厚さ0.88mmのTi板を用い、表面はカーボランダム#2000でラッピング後、アルミナ0.3μでポリッシングし、鏡面にし、以下3種の方法でn-TiO₂薄膜を形成した。

1) 熱酸化法

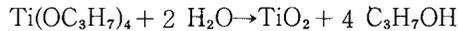
乾燥雰囲気中、及び空気雰囲気中でTiO₂薄膜を生成した。ガス流量はそれぞれ約300ml/minであった。酸化温度及び酸化時間はどちらも900°C1時間とした。生成した膜はアルミナ0.3μで再度ポリッシングし、比抵抗を下げる目的で真空中で10分間熱処理を行なった。

2) 陽極酸化方法

電解液は応用科学研究所の吉田氏⁵⁾の報告に基づき、リン酸アンモン 1% 溶液を使用し対極は白金とした。生成条件は 20 mA/cm² の定電流密度で浴電圧を 250 V として行なった。生成した膜は真空中 700°C 60 分~90 分熱処理を行なった。

3) Chemical Vapor Deposition 法 (CVD 法)⁶⁾

次式の反応により TiO₂ 薄膜が生成する。



Ti 基盤はホットプレートで 300°C に加熱し、チタンの有機物であるテトライソプロピルオルトチタネート (TiP.T) を 75°C に暖ため、また H₂O を同様に 55°C に保ち、それぞれ窒素ガスをキャリアとして Ti 基盤上に導びいた。CVD 法で得られた膜はブンゼンバーナーで 3~4 分熱処理を行ない、この行程を 3 回くり返して厚い TiO₂ 膜を作製した。

生成膜は全て X 線回折法の結果、ルチル型であることが確認された。電極は裏面に銀ペーストでリード線を接続し、表面以外が溶液に触れない様にエポキシ樹脂でシールドすることによって作製した。

水溶液は pH 4.7 KCl を標準溶液とし、pH 0.3 1 N H₂SO₄, pH 13.8 1 N NaOH を窒素ガスで溶存酸素を除去して使用した。³⁾ 電流-電圧特性は X-Y レコーダーで記録し、参照電極は飽和カロメル電極 (SCE) を使用した。n-TiO₂ 電極用光源には 400 W 東芝フォトリフレクタランプを用い、p-Si 電極には 750 W タングステンランプを使用した。³⁾

III. 実験結果及び考察

1) n-TiO₂ の比抵抗と光電流の関係⁷⁾

比抵抗 A) 2.07 Ω-cm, B) 32.8 Ω-cm, C) 145 Ω-cm の電極の代表的な電流-電圧特性を図-1 に示す。B) の電極は立ち上がり鋭く、飽和電流値も大きい理想的な特性となっている。これと比較して A), C) の電極はともに飽和電流密度が小さい。この原因について次の様に考察した。まず比抵抗が 2.07 Ω-cm と小さい A) の電極については、この値の比抵抗を得るためには酸素を十分除去することが必要で処理時間が長く、熱処理によってできる酸素欠陥が多くなるため、キャリア

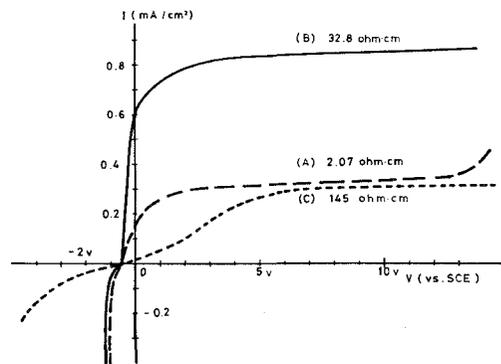


図-1 I-V (vs.SCE) characteristics

濃度が増え、フェルミ準位が上昇するとともに空間電荷層の幅が小さくなる。そのため空間電荷層内で吸収される光子数が少なく、光励起で生成するキャリア数が減少し、飽和電流密度が小さいと考えられる。

次にC)の電極は比抵抗が145 Ω-cmと高い場合であるが、この特性はB)に比較すると立ち上がりの傾きが小さく、飽和電流値も低い。この理由はTiO₂バルク内の抵抗が大きく、キャリア濃度が小さいため、フェルミ準位が下がるとともに、空間電荷層の幅が広がり、その電界強度が小さくなる。そのため光励起で生成した電子-正孔対を有効に分離することができず、再結合する確率が大きくなり、飽和電流密度が減少すると考えられる。

この様に比抵抗の大きさが飽和電流密度を含む電流-電圧特性に影響を及ぼすことがわかる。比抵抗の変化に対する飽和電流密度(5 V vs.SCE)の関係を図-2に示す。飽和電流密度の上限はほぼ図-2の曲線で与えられ、測定点はすべてこの下におさまっている。同程度の比抵抗のもので、ばらつきがみられるのは導線を取り出す際の技術的な若干の違いが影響し、これが飽和電流密度を下げていると考えられる。図-2より比抵抗10~数10 Ω-cmの電極を用いた場合に効率が良いことがわかる。本実験では比抵抗32.8 Ω-cmを有する電極が最大の飽和電流密度を示した。この時、ホール効果より測定したキャリア濃度を用いて次式から空間電荷層の幅を求めてみると10⁻⁵cmオーダーであった。

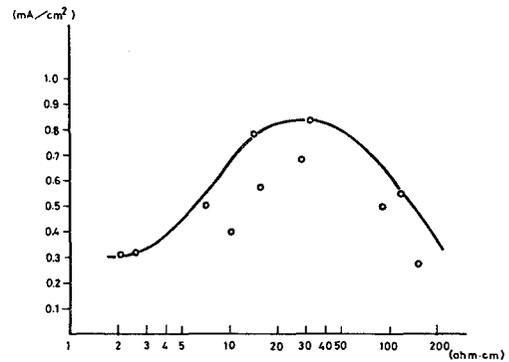


図-2 Saturated current (5V vs.SCE) vs. Resistivity

$$L = \sqrt{\frac{\epsilon_s k T}{4\pi e^2 n_0}} \quad 8)$$

L: the length of the space charge region k : Boltzmann constant ϵ_s : dielectric const.
T: absolute temperature n_0 : carrier concentration e : electronic charge

2) 溶液の pH による水素発生効率

図-3 に n-TiO₂単結晶電極と白金電極特性を示す。溶液は pH 0.3 (H₂SO₄) と pH 13.8 (NaOH) である。水素発生電位は pH 0.3 の溶液では約 -0.3 V (vs.SCE) であり、pH 13.8 の溶液では約 -0.9 V (vs.SCE) であった。I_{h1}, I_{h2} はそれぞれ pH 13.8 と pH 0.3 のときの水素発生量に対応する。ただし n-TiO₂側は NaOH (pH 13.8) を使用した。この結果、単一セルを用い、単一溶液を使用しても印加バイアスがなければ水素発生の効率は悪く、従ってバイアスを

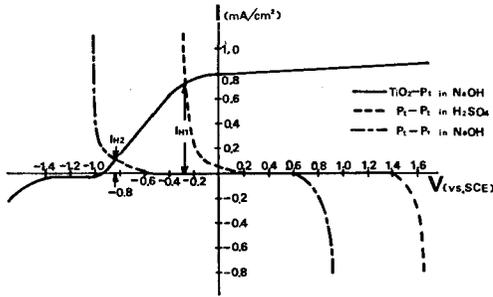


図-3 I-V Characteristics of n-TiO₂-Pt and Pt-Pt

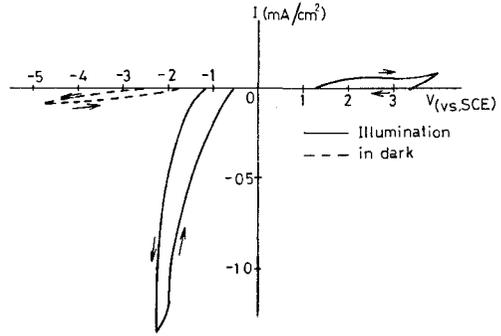


図-4 The characteristics of p-Si-Pt

印加しない場合には対極側を塩橋又はガラスフィルターで仕切った二槽セルを用い、n-TiO₂側に NaOH 溶液を、Pt 側に H₂SO₄溶液を使用すると効率が改善されることがわかった。

3) P型カソード電極

次に <n-TiO₂ | 水溶液 | p-Si> を検討した。P型半導体を溶液に浸すと、N型半導体とは逆のバンドの曲がりが生じ、カソードバイアス下で光照射により電子-正孔対が生成し、少数キャリアである電子が水溶液界面で水を還元し、水素を発生させる。図-4に p-Si-Ptの電流-電圧特性を示した。カソードバイアス側の光照射において、-1.25 V (vs.SCE) で急激に電流が流れ始め、n-TiO₂電極の様に飽和することなく、ほぼ直線的に増加し、ヒステリシス曲線を描いている。これはP型 Si がP型 Ge⁹⁾やP型 InP¹⁰⁾と同様に溶解反応を伴っていることを示している。次に n-TiO₂-Pt と p-Si-Ptの特性を重ね合わせた場合を図-5に示す。図よりP型 Si の光増感還元反応はPt電極に比べて卑な電位で起こるためPt電極より効率が劣ることがわかった。

4) 薄膜 TiO₂電極

種々の薄膜 TiO₂電極の電流-電圧特性を図-6に示す。A) は空気中で作った熱酸化膜、B) は乾燥酸素雰囲気中で作った熱酸化膜、C) は陽極酸化膜、D) はCVD薄膜である。熱酸化膜のうち、空気雰囲気中で生成した膜は乾燥酸素雰囲気中で生成した膜よりも立ちあがりも良く、単結晶での光電流値のオーダーと等しい大きな飽和電流密度を示した。この原因は薄膜生成中の空気中の水分の影響及び酸素分圧が関係していると考えられ

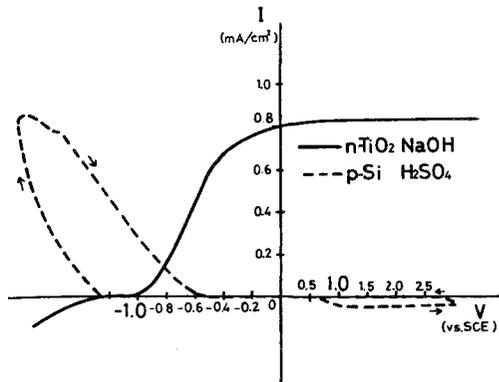
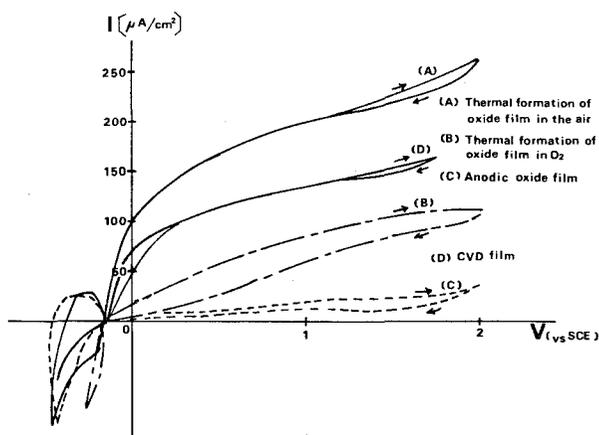


図-5 The characteristics of n-TiO₂-Pt and p-Si-Pt

る。陽極酸化膜電極は光電流がかなり小さく、あまり有望でない。これは結晶構造が完全にルチルになっていないためと考えられる。またCVD薄膜電極の飽和電流密度はTiO₂単結晶電極の特性の約1/6であり空气中で生成した熱酸化膜電極より幾分小さな値を示した。これはデポジットされた膜ははく離しやすく、またTi基盤とのフィット性が良くないためと考えられる。



図—6 I-V Characteristics

IV む す び

本研究から次のことがわかった。

(1) 単結晶TiO₂電極による実験

i) 半導体のキャリア濃度を大きくし、空間電荷層の幅を小さくすることにより、光励起で生成した電子-正孔対の再結合する確率をひくめ、電流値が増大する。一方、空間電荷層で吸収する光子数が減少し、生成するキャリア数が少なくなるため空間電荷層の幅には最適値が存在し、電極の比抵抗が10~数10Ω-cmのとき最も効率が良かった。この際、空間電荷層の幅は10⁻⁵cm オーダーであった。

ii) n-TiO₂アノード側にNaOH溶液を用い、Ptカソード側にH₂SO₄溶液を用いるときに最も水素発生効率が良い。これはアノードの立ちあがり電位が卑な方向へシフトし、カソード側の水素発生電位が貴な方向へシフトするためである。

iii) P型Si電極の光増感還元反応はPtの水素発生電位より卑な電位で起こるため、Pt電極に比較して効率が悪い。

(2) 薄膜TiO₂電極による実験

i) 空气中で生成した熱酸化膜による光増感特性は乾燥酸素雰囲気中での膜よりも良い光増感特性を示した。これは薄膜生成時の酸素分圧、及び水分の影響があると考えられる。

ii) 陽極酸化膜はほとんど光増感性がなかった。

iii) CVD膜は基盤とのフィットが光電流値に影響を及ぼすと考えられる。

セルの評価法の1つとして量子収量及びエネルギー変換効率があげられるが、本実験では正確な入射光のエネルギーが測定されなかったため求められなかった。今後サーモパイル等を

使って定量的な測定をする必要がある。またホール効果によるデータを正確に求めることから空間電荷層の幅と吸収係数との対応が予想される。薄膜電極に関しては薄膜生成の最適条件について今後追求しなければならない。

本研究は水素発生に主眼をおいたため、電極安定化のためレドックス剤などの使用は考えなかった。また非溶解性の電極として TiO_2 ($E_g=3.0\text{ eV}$) を使用したが、太陽光を有効に利用するためにはバンドギャップ 1 eV 付近の電極材料が望ましく、今後さらに新しい材料の選定あるいは開発についての研究も行なっていく予定である。

(昭和53年 5月20日受理)

文 献

- 1) 藤嶋 昭・本多健一・菊池真一：工業化学雑誌, **72**, 108 (1969)
- 2) W.H.Brattain and C.B.Garrett: Bell System Techn. **34**, 126 (1955)
- 3) 栗田典明・南条淳二・野村 滋・原 進一：室工大研報, **9**, 17 (1977)
- 4) Akira Fujishima and Koichi Kohayakawa: J. Electrochem. Soc., **122**, 1487 (1975)
- 5) 吉田洪二：電子装置・電気化学・電熱, 合同研究会資料, 1977
- 6) Kenneth L. Hardee and Allen J. Bard: J. Electrochem. Soc., **122**, 739 (1975)
- 7) 栗田典明・齊藤雅之・南条淳二・野村 滋・原 進一：電気四学会北海道支部連合大会予稿集, **1977**, 169
- 8) Myamlin and Pleskov: Electrochemistry of Semiconductor p.34 (Plenum Press. New York. 1967)
- 9) 前田正雄：電極の化学, 12, 技報堂全書
- 10) 真弓周一・岩倉千秋・米山 宏・田村英雄：Denki Kagaku **44**, 339 (1976)
- 11) 菊地 裕・齊藤雅之・栗田典明・南条淳二・野村 滋・原 進一：電気化学協会北海道支部講演要旨集, **1978**, 8