スパッタ法 TiO_2/Si 太陽電池ハイブリッド電極による水の光電気分解

非会員 飯 野 猛 (電通大)

非会員 森 崎 弘 (電通大)

正 員 矢 沢 一 彦 (電通大)

1. ま え が き

新エネルギーとしての水素への期待と相まって、半導体の光化学効果による水の光電気分解の研究が活発になってきた。この方法は、本多・藤嶋両氏により最初に見いだされ⁽¹⁾、太陽エネルギーを利用して無尽蔵の海水を分解し、水素を取り出せる可能性を持っているため、昨今注目を集めている。

水の光電気分解用半導体としては、化学的に安定であることが必要であり、原子間結合力の強いバンドギャップ E_g の大きい材料が有利であるが、一方、太陽エネルギーの有効利用の点から見ると、 E_g は 1.5 eV 程度のものが望ましい。これまでの光電気分解の研究によれば、 E_g が比較的大きな酸化物半導体において良好な結果が得られている⁽²⁾⁽³⁾。しかし、 Si ⁽⁴⁾ ($E_g \sim 1.1 \text{ eV}$) や CdS ⁽⁵⁾ ($E_g \sim 2.4 \text{ eV}$) などでは溶液中での溶解や酸化被膜の形成が避けられないようである。

単結晶 TiO_2 ⁽¹⁾⁽⁶⁾ ($E_g \sim 3.0 \text{ eV}$) は SrTiO_3 ⁽⁷⁾⁽⁸⁾ ($E_g \sim 3.2 \text{ eV}$) などと共に強アルカリの電解液中で最も安定で、かつ半導体-電解液界面の電荷移送が非常に効率良く起こる数少ない電極材料の一つである。新しい半導体材料の探索も活発に行なわれている^{(2)(3)(9)~(11)}が、現在のところ TiO_2 よりあらゆる面で優れた物質は見いだされていない。

単結晶 TiO_2 (ルチル) は非常に高価であるため、実用的観点から見て電極材料として適当でないが、 TiO_2 の多結晶は容易にかつ安価に製作することが可能である。既に種々の方法で製作された多結晶 TiO_2 について、電極としての特性が研究されている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

本研究では、製造コストが安価で、大面積化が容易であり、また複合構造デバイスなどへの各種の応用も可能な TiO_2 薄膜の製作方法を確立した。更に、この方法により Si 太陽電池上に TiO_2 薄膜を形成した新しい複合構造電極⁽¹⁴⁾ (以下ではハイブリッド電極、略して H. E. と呼ぶ) を製作し、これを用いた水の光分解を試みた。

第 1 図に H. E. の構造を示す。この構造の特長は、まず第一に、 Si 太陽電池の感光域が TiO_2 の吸収端より長波長側にあることを利用して、表面の TiO_2 層で吸収されない長波長の光を Si 太陽電池で有効に吸収させることができること、第二に、後で述べる理由によって、太陽電池の起電力で TiO_2 にバイアスを印加することによって水の光分解の効率を著しく高めることができることである。我々は既に、CVD 法による TiO_2 薄膜を Si 太陽電池上に形成した H. E. を用い

第 1 図 TiO_2/Si 太陽電池ハイブリッド電極 (H. E.) の構造

Fig. 1. Structure of TiO_2/Si solar-cell hybrid electrode (H. E.).

Photoelectrolysis of Water with TiO_2/Si Solar-Cell Hybrid Electrode Fabricated by Sputtering Technique. By Takeshi Iino, Non-member, Hiroshi Morisaki, Non-member & Kazuhiko Yazawa, Member (Research Laboratory of Communication Science, The University of Electro-Communications).

飯野 猛: 非会員, 電気通信大学電気通信研究施設

森崎 弘: 非会員, 電気通信大学電気通信研究施設

矢沢一彦: 正員, 電気通信大学電気通信研究施設

て、水の光分解に成功している⁽¹⁴⁾。この場合の問題点は、H. E. 製作に際して Si 太陽電池を水素ふんい気中で高温 (800°C) に保つため、太陽電池の特性の劣化が大きいことである。本研究におけるスパッタ法を利用して製作した TiO₂ 薄膜は、H. E. を形成したときの太陽電池の劣化が全く見られず、長時間電極として使用しても特性の劣化がないなどの優れた特長を有している。

2. 水の光電気分解の原理⁽¹⁵⁾

水の電気分解は、アルカリ性溶液の場合

の反応が起こることである。第2図は、外部電源を接続して水の電気分解を行なっているときの2枚の金属電極 (例えば Pt) のフェルミレベルと溶液中のレッドックスレベルのエネルギー的な位置関係を示している。0.1N-NaOH (pH~13) で 25°C のとき、水素レッドックス電位 [(1)式の平衡電位] は、基準電極の一種である飽和甘とう電極 (SCE) 電位に対して、-1.01V、酸素レッドックス電位 [(2)式の平衡電位] はこれより 1.23V 正の 0.22V (vs. SCE) である。従って、水を電気分解するには、理論分解電圧 1.23V、実際には両極において、(1),(2)式の反応を進行させるに必要な過電圧などのため、それ以上の印加電圧が必要となる。

ところで、適当な n 型半導体を陽極とし、対極として Pt を用いて両極を短絡した後、半導体にバンドギャップ相当以上のエネルギーを持つ光を照射すると、第3図(a)のように陽極に金属電極を用いた場合より (2)式の陽極反応がかなり負の電位で起こる。これは

第2図 金属電極による水の電気分解のエネルギー単位図

Fig. 2. Energy diagram of cells for the electrolysis of water with metal electrodes.

(a) 半導体電極の場合 (b) TiO₂ の場合

第3図 半導体電極による水の光電気分解のエネルギー単位図

Fig. 3. Energy diagrams of cells for the photoelectrolysis of water with semiconductor electrodes.

フェルミ・エネルギーよりも高いエネルギーをもつ価電子帯の少数キャリアがレッドックス反応に関与してくるからである。そして理想的には印加電圧なしで、あるいは少しの印加電圧により水を分解し水素と酸素を得ることができる。

ところで、TiO₂ 電極を用いて水の光分解を行なうには、TiO₂ に外部から正のバイアスを印加する必要があることが知られている⁽¹⁶⁾。その理由は、第3図(b)に示すように、光照射時に TiO₂-電解液界面に空間電荷層がほとんど形成されないため、光によって形成された電子-正孔対が分離されずに再び再結合で失われてしまうからである。TiO₂ 電極におけるこのような欠点を補うために考案されたものが前述の H. E. であり、太陽電池の起電力によって TiO₂ に正のバイアスを加えて、表面でのバンドの曲がりが大きくなり、有効にキャリアの分離を行なわせることができる。この場合注意すべき点は、金属電極を用いた単なる水の電気分解の場合には、電極間電圧を増加させると両電極の過電圧が増加するが、半導体電極の場合には外部から印加した電圧 (H. E. の場合、太陽電池の起電力) は、半導体の空間電荷層内の電圧降下を増加させることに使われ、電極-電解液界面における半導体電極の過電圧はほとんど変化しないことである。

3. TiO₂ 電極の評価

太陽光による水の光分解に用いる半導体電極の特性を評価する際に重要な点は、

- (1) 半導体・液体界面における電荷移送効率の高さ

(2) 入射光の有効利用

(3) 半導体内部の抵抗率の低さ

などである。第一の点に関しては、 TiO_2 の場合、電荷移送の効率は非常に高いとされているが、その原因はまだ明らかになっていない⁽¹⁷⁾。我々は TiO_2 表面に存在する表面準位がそのことに関係していると考えている⁽¹⁸⁾。第二の点に関しては、半導体表面に形成される空間電荷層の厚さと半導体中での光の吸収係数との間の関係で議論されている⁽¹⁹⁾。

電解液中の半導体電極に光を照射したときに、空間電荷層より内部で吸収された光により発生したキャリアは、再結合により消滅してしまいむだとなる。一方、表面付近の空間電荷層内で形成されたキャリアは、そこでの電界により分離され光電流に寄与する。表面で吸収された光の強さを I_0 とし、吸収係数を α 、半導体の表面から x の距離だけ内部での光の強さを I とすると、

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \dots\dots\dots (3)$$

と表わされる。そこで光を有効に吸収するために、空間電荷層の幅 W は吸収係数の逆数に等しいか、それ以上必要と考えられている。すなわち、

$$W \left(= \sqrt{\frac{2\epsilon_r \epsilon_0}{q N_D} \left(V_b - \frac{kT}{q} \right)} \right) \geq 1/\alpha \dots\dots\dots (4)$$

がその条件である。ここで、 V_b はバンドの曲がり分に相当する電圧であり、他の各パラメータは通常の意味を持つ。ここで、材料が決まった場合に、製作条件によって変化するパラメータはドナー密度 N_D のみであるから、これを調節して上の条件を満たすようにすることが考えられる。しかし、現実には吸収係数 α は光の波長によって異なり、ルチル単結晶の場合、吸収波長領域において $10^3 \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$ と大きく変化し、 c 軸に平行な面と垂直な面でも、その値が違っている⁽²⁰⁾。このようにルチル単結晶の場合でも、 $1/\alpha$ を吸収領域で平均化して W を求めることは困難であり、多結晶の TiO_2 となると各波長における α でさえ定かでない。このように、 TiO_2 の場合に空間電荷層の厚さ W を理論的に求めることは困難であることがわかる。

第三の点の半導体の内部抵抗に関しては、単結晶など厚い試料を使う場合には第二の条件〔(4)式〕とも関係して重要であるが、薄膜化する場合にはあまり問題とならない。すなわち、膜厚を空間電荷層の厚さ程度にしておけば良い。

上述したように、空間電荷層の厚さあるいは薄膜の場合の膜厚を理論的に求めることができないことが

ら、我々は TiO_2 薄膜電極を実験的に評価するために、電気化学セル中での光電流-電位特性および光電流のスペクトル応答を測定した。

試料の光応答特性の測定方法は、以下のとおりである。電解液は 0.1 N-NaOH 、対向電極は Pt、参照電極には SCE を用いた。光源には 500 W Xe ランプの白色光を用いた。光電流-電位特性測定時には、石英窓を通して白色光を直接 TiO_2 電極に照射した。スペクトル応答は、モノクロメータを通した光を TiO_2 電極に照射し、 TiO_2 電極、Pt 電極間を短絡したときに流れる電流を測定することにより得た。

多結晶 TiO_2 の特性評価の基準として、 0.1 N-NaOH 中における単結晶 TiO_2 電極の電流-電位特性および光電流のスペクトル応答の一例を第4図に示す。光電流は約 -0.9 V (vs. SCE) より正の電位で立上り、約 -0.2 V 以上では飽和する傾向がある。電極の特性を評価するのに、我々は電流-電位特性の2点、すなわち光電流の観測され始める立上り電位および 0 V (vs. SCE) における電流値を選んだ。光電流の立上り電位、すなわちフラットバンド電位の目安は、より

第4図 単結晶 TiO_2 の光応答特性

Fig. 4. A typical photoresponse of single crystal TiO_2 anode.

負の電位であるほど望ましいことは第3図(a)から明らかである。第4図(b)から単結晶のスペクトル応答は約 $3,600 \text{ \AA}$ 付近にピークを持つことがわかる。

4. スパッタ法による TiO_2 薄膜電極

〈4.1〉 試料の製作 基板上にスパッタ法により Ti の薄膜を作り、これを低真空中で熱酸化することにより n 形の TiO_2 薄膜電極を製作した。金属 Ti 板を陽極酸化や熱酸化すると、絶縁性の TiO_2 膜ができるため、単結晶 TiO_2 の場合と同様に還元処理して n 形の半導体にする必要がある。一方、金属 Ti 板を適当な低真空中で熱処理すると、適度に酸化が進行することを我々は既に見いだしている⁽²¹⁾ (これを真空熱酸化と呼ぶ)。この方法によると、一工程で微量に酸素の抜けた TiO_2 ができ、条件により光応答特性の優れた膜が生成できる。Ti のスパッタ膜についても、条件は少し異なるが同じ方法で n 形 TiO_2 が形成されることがわかった。

この Ti のスパッタ膜の真空熱酸化による方法は、金属 Ti 板の真空熱酸化に比べて、他の物質の上に TiO_2 薄膜を付けられるという利点がある。また、あらかじめスパッタで付ける Ti の膜厚を制限することにより、 TiO_2 の膜厚を調節することができる。

基板には単結晶 Si を用いた。これは、後で述べる Si 太陽電池とのハイブリッド電極の製作時に、Si の上に TiO_2 膜を作ることが前提となるからである。ここで用いた Si ウエハは厚さ 0.3 mm 、抵抗率 $3.5 \sim 4.5 \Omega \cdot \text{cm}$ の n-Si で (100) 面をラップ仕上げたものである。これを面積がおおよそ 0.5 cm^2 になるように切り出し、超音波洗浄器により化学洗浄し、 $\text{HF}:\text{HNO}_3=1:5$ のエッチング液でエッチングした。

Ti のスパッタリングは日電バリアン製 FP-21 形高周波スパッタ装置を用い、ターゲットは純度 99.99% の金属 Ti 板を用いた。スパッタリングの条件は Ar ガス圧 $1.1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ 、高周波電力 100 W であった。このときの Ti の膜生成速度は $173 \text{ \AA}/\text{分}$ である。前記の前処理をした Si 基板に、約 15 分のプリスパッタ後所定の厚さに Ti をたい積させた。

Ti のスパッタリング後試料を取出し、以下の手続きにより熱処理を行なった。一端を封じた石英管に試料を入れ真空引きする。真空度はバリアブルリークバルブにより空気を微量にリークさせることにより所定の値に調節する。一方、電気炉を所定の温度に昇温しておき、石英

管を電気炉中に導入し所定の時間熱処理(熱酸化)を行なう。温度はアルメル-クロメル熱電対で測定した。熱処理後おおよそ 5 分かけて石英管を電気炉から徐々に抜き取り、自然冷却する。

真空熱酸化後、試料の裏面の Si 面に形成された酸化膜を細かい紙やすりで落とす。この Si 面に Ag を真空蒸着し、銀ペーストでリード線を取付ける。最後に、表の TiO_2 面以外をエポキシ系接着剤でモールドして電極を形成した。

〈4.2〉 光応答特性 前記の方法で製作した試料の光応答特性の一例を第5図に示す。(a)図の電流-電位特性によると、光をしゃ断したとき陽極電流は約 $+0.6 \text{ V}$ (vs. SCE) までほとんど流れない。光を照射すると -0.8 V (vs. SCE) 付近から光電流が流れ始め、 0 V (vs. SCE) においても電流は増加し続けている。単結晶の場合に見られるような電流の飽和は $+0.5 \text{ V}$ までには見られない。図中には対向電極である Pt の電流-電位特性も示してあるが、Pt の電流は陰極電流を正にとってプロットしてある。(b)図のスペクトル応答によると、応答は $4,100 \text{ \AA}$ 付近より短波長側で観測されており、この吸収端は TiO_2 のバンドギャップに相当している。(b)図の場合、ピーク波長は約 $3,300 \text{ \AA}$ であるが、この値は試料の製作条件によって変化する。 $4,100 \text{ \AA}$ より長波長側にはほとんど光応答は見られず、基板に用いた Si の光応答によると考えられる影響はほとんど見られない。

〈4.3〉 真空熱酸化の真空度と処理時間 Ti の膜厚を $3,100 \text{ \AA}$ 、真空熱酸化の真空度: $1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ 、温度: 700°C で、処理時間を変えたときの特性の変化を第6図に示す。時間と共に酸化が進行して特性が最

第5図 光応答特性の一例

Fig. 5. A typical photoresponse of polycrystalline TiO_2 anode.

良となる時間が存在する。上の条件では5分付近が最適であった。

次に、真空度を変えて処理時間による特性の変化を各真空度について調べた。その結果を第7図に示す。縦軸は $V=0\text{V}$ (vs. SCE) における電流値であり、横軸は処理時間である。このように表わすと、 $1 \times 10^{-1}\text{Torr}$ のときは処理時間に対して特性がかなり敏感であることがわかる。これより真空度の良い $5 \times 10^{-2}\text{Torr}$ では特性の変化がゆるやかで、最良となる時間が25分付近の比較的大い範囲で存在する。更に $2 \times 10^{-2}\text{Torr}$ では、良い特性を得るのに更に時間がかかる。以上の結果は、真空中の酸素ガス分圧と酸化時間との間に相関関係があると考えて理解できる⁽²¹⁾。

〈4.4〉 TiO_2 の膜厚の影響 TiO_2 膜の厚さを制御して、膜厚と光応答特性の間の関係を調べるために

第6図 真空熱酸化の処理時間による特性の変化

Fig. 6. Variation of electrode characteristics with thermal-oxidation time.

第7図 真空熱酸化の真空度と処理時間の効果
Fig. 7. Relation between photocurrent and thermal-oxidation time.

あらかじめスパッタで付着する Ti の膜厚を変化させて、特性の変化を調べた。Ti の膜厚が 600, 1,200, 3,100, 6,200 Å の試料について調べた。真空熱酸化の条件を $5 \times 10^{-2}\text{Torr}$, 700°C で一定として、処理時間を変化させたときの特性の変化を測定した。その結果を第8図に示す。図の縦軸は第7図の場合と同じで特性の良さの目安である。

図より、まず第一に気づくことは、Ti 膜厚が 600 Å のときの特性と、1,200 Å 以上の膜厚の場合の特性が大きく異なる点である。我々は既に Ti 板の真空熱酸化の実験において、最適条件における熱処理時間と真空度の間に、一義的な関係があることを見いだしている⁽¹⁹⁾。Ti のスパッタ膜についても、前節で示したように同様の関係が成り立つと考えられるから、第8図において Ti 膜が 1,200 Å 以上のときには、上記の最適条件が満足されていると考えられる。一方、Ti 膜が 600 Å の場合には、膜全体が酸化された状態でも膜厚が最適条件に達しておらず、その結果、膜の光応答特性が他の膜厚の試料より劣っていると思われる。

試料にどの程度金属 Ti が残っているかを推定するために、膜の面方向の抵抗測定を行なったところ、第8図の各曲線のピークに対応する試料で、ほぼ膜全体が酸化されていることがわかった。一方、金属 Ti を酸化させて TiO_2 とすると、厚さがおよそ 1.7 倍になることが知られている。我々は Ti のスパッタ膜についてもこのことが成立つことを実際に確かめた。このことより、第8図における Ti の膜厚 600, 1,200, 3,100 および 6,200 Å はそれぞれ TiO_2 の膜厚 1,000, 2,000, 5,300 および 10,400 Å に相当する。従って、上の最適条件が満たされるに必要な最低の TiO_2 膜厚は約 2,000 Å であることがわかる。

第8図 光電流の処理時間特性と Ti の膜厚の影響

Fig. 8. Relation between photocurrent and thermal oxidation time in TiO_2 films with various thickness.

5. スパッタ法による TiO_2/Si 太陽電池ハイブリッド電極

(5.1) ハイブリッド電極の製作 ハイブリッド電極に使用した Si 太陽電池は、日本電気製 SS 301 E (開放電圧 $V_{oc}=0.55\text{V}$, 短絡電流 $I_{sc}=100\text{mA}$) で、n 形基板に p^+ 拡散層を持ったものである。あらかじめ裏面の金属電極を王水で落とし、表面の反射防止膜を HF で落とす。これを基板として、前記の方法で p^+ 層の上に Ti をスパッタで付け、これを真空熱酸化化する。Si 基板のときと同様に電極付けし、エポキシ系接着剤で TiO_2 面以外をモールドする。ただし、この場合は p^+ 層の電位も測定できるように、 p^+ 層からもリード線を取り出した。

(5.2) ハイブリッド電極の特性 太陽電池の上に $2,500\text{\AA}$ の Ti をスパッタで付けて、 $5 \times 10^{-2}\text{Torr}$, 700°C , 20 分の真空熱酸化の条件で製作した H. E. の特性を第 9 図に示す。図中で H. E. と p^+ の電位の差が太陽電池で稼いでいる電圧であり、その分だけ H. E. の電位が負にシフトし、太陽電池の起電力が TiO_2 薄膜電極を陽極バイアスするように有効に利用されていることがわかる。H. E. と Pt 電極を外部回路で短絡したとき、Pt の電位は水素レドックス電位に達して、約 $1.9\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ水素を発生する。このとき、太陽電池による陽極バイアスは 0.58V である。また、図の陽極電流の範囲で電流値が大きくなっても、この起電力はほとんど減少していない。

第 9 図 H. E. の電流-電位特性
Fig. 9. Current-potential characteristics of H. E.

ハイブリッド電極を製作する際に、上の条件より TiO_2 の膜厚を厚くすることおよび真空熱酸化の温度を高くすることも試みた。しかし、そうすると TiO_2 膜の特性自体は良くなるが、太陽電池の起電力が有効に稼げなくなり、全体としては良い特性が得られなかった。

(5.3) ハイブリッド電極による水の光電気分解

ハイブリッド電極と Pt 電極を外部回路で短絡し、ハイブリッド電極に 500 W Xe ランプの光を照射して、水の光電気分解を行なった。このとき、Pt 電極にビュレット状のガラス管をかぶせ、水素の捕集量を測定した。電解液は、これまでと同様に 0.1N-NaOH である。結果の一例を第 10 図に示す。動作時間に対する電流値と Pt 電極の電位の変化および実際に捕集した水素の量 $\text{H}_2(\text{obs.})$ をプロットした。また、陰極において (1) 式の反応のみにより電流が流れているものと考え、電流値からファラデーの法則に従って理論的に計算により求めた水素の量 $\text{H}_2(\text{cal.})$ を点線で示した。実際に捕集された水素量は理論線から大きくずれている。これは電解の初期に捕集効率 $\eta = \text{H}_2(\text{obs.})/\text{H}_2(\text{cal.})$ が低いためであり、ある時間 (図では約 120 分) 経過した後は両線がほぼ平行となり、流れた電流は 100% 水素となって捕集されていることがわかる。500 W Xe ランプの白色光を照射したときの H. E. 電極によるエネルギー変換効率は大体 $0.2 \sim 0.3\%$ であることが確かめられた。

6. 水素捕集効率

前章で述べたように、H. E. 電極を用いた水の分解

第 10 図 H. E. を用いた水の光電気分解による水素捕集結果

Fig. 10. Operation of H. E.: Current, potentials and the amount of gas collected at the cathode are plotted as functions of time.

第 11 図 電極電位と水素放出量の時間依存
(定電流電解: $I=1.0$ mA)

Fig. 11. Electrode potentials and the amount of collected gas vs. time (galvanostatic electrolysis: $I=1.0$ mA).

の初期において、水素捕集効率が低くなることが明らかになった。そこで陽極にも Pt を用い、2 枚の Pt 電極で電気分解を行なって水素捕集効率を調べた。電解液はこれまでと同じく 0.1N-NaOH を用い、陰極に用いた Pt の面積は約 1.8 cm^2 である。

1mA の定電流の電気分解を行ない、水素を捕集した結果を第 11 図に示す。第 10 図の場合と同様に、電解の初期に捕集効率がかなり低く、ある時間経過ののち捕集効率が 100% となる。陽極と陰極の電位の時間変化も示してあるが、時間と共に分極が大きくなることがわかる。

他の電流値でも同様の測定を行なったが、電解の初期に同様の損失が見られた。水素捕集効率がほぼ 100% になるまでの時間を電流値を変えて測定したところ、時間と電流の積がほぼ一定になることがわかった。すなわち、これと同程度の電荷量が水素発生以外に使われていることになる。気体としての水素発生以外に使われた電荷量は数クーロン程度に達しており、Pt 電極表面の変化 (吸着あるいは水素化合物の形成) などでは説明できない。この原因として考えられることは、

- (1) 溶液中への水素の溶解
- (2) 溶液中の酸素の還元

のうちのいずれか、あるいはその両方が起こっていることである。水素および酸素の水 (室温) への溶解度は、水 100cc あたり約 2cc および 3~5cc である⁽²³⁾ ので、必要な電荷量からみて上の二つの可能性はいずれも水素捕集効率の異常を説明できる。

第 12 図 電極電位と水素放出量の時間依存
(定電位電解: $V_e=-1.30$ V vs. SCE)

Fig. 12. Electrode potentials and the amount of collected gas vs. time (potentiostatic electrolysis: $V_e=-1.30$ V vs. SCE).

溶液中に N_2 ガスをバブリングして同様の電解を行なったところ、水素捕集効率が 100% になるまでの時間が大幅に短縮されることが確かめられた。しかし、この結果からは (1)、(2) のいずれが重要であるかを定めることはできない。すなわち、 N_2 によって溶液中の酸素がパージされると同時に、水素の溶解度も減少すると考えられるからである。

一方、第 11 図中の陰極の電位と、水素発生量 ($\text{H}_2(\text{obs.})$) を比較すると、陰極の電位が約 -1.2 V に到達するまでの水素捕集効率は低い。このような陰極電位の変化は (2) の原因によってうまく説明できる。すなわち、酸素のレドックスレベルは水素のレベルより正側にあるので、酸素の還元が進行している間、陰極のフェルミレベルは低く保たれ、陰極の付近に酸素が十分少なくなるにつれて、陰極電位が上昇する。(1) の水素の溶解も当然起こっていると考えられるため、実際には両方の原因によると思われる。

以上のように、溶液中に溶け込んでいる O_2 の還元が電解初期における水素捕集効率低下の一つの原因であることが見いだされたが、陰極の Pt の電位が水素レドックス電位に到達している状態で、どれだけの電流が O_2 の還元に使われているかを調べるためにポテンショスタットを用いて陰極の Pt の電位を一定に保ち、 O_2 ガスあるいは N_2 ガスをバブリングしながら定電位電解の実験を行なった。

第 12 図に、陰極の電位が -1.30 V (vs. SCE) の定電位電解のときの電流値と、捕集された水素量

($H_2(\text{obs.})$)を示す。興味ある点は、 O_2 ガスを溶け込ませた場合の方が、 N_2 で O_2 をパージしたときより常に電流値が大きい、 $H_2(\text{obs.})$ に関しては実験開始後約 60 分を過ぎると両者はほぼ同じ割合で増加していることである。この結果によれば、 O_2 ガスバブリングの場合と N_2 ガスの場合の電流の差が、 O_2 の還元に使われる電流と見なすことができる。図の場合 $[-1.30 \text{ V (vs. SCE) の場合}]$ 、全電流の約 8% が O_2 の還元に使われていることがわかる。同様の実験を $-1.20, -1.15 \text{ V}$ で行なったところ、それぞれ 8%, 15% の電流が O_2 の還元に使われていることがわかった。 -1.15 V より低い電流の場合には水素捕集が困難で、 O_2 還元の割合を決定することができなかった。

以上の結果から、陰極の電位が十分高い(負の)電位のときには、電流の 8% 程度が酸素還元に使われ、電位が低くなるにつれてその割合が大きくなることがわかった。

以上の実験結果から、 O_2 の還元をおさえて水素捕集効率を高めるには、陰極の電位をできるだけ負に持って行けば良いことがわかる。陰極の過電圧はそこで電流密度に依存すると考えられる。すなわち、陰極の Pt の面積があまり広すぎると、陰極における電流密度が小さくなり、水素の捕集効率が低くなってしまふ。 O_2 は陰極で還元され、陽極で再び酸化される可逆反応を起こすから、効率はいつまでも低く押さえられることになる。逆に面積が狭すぎると、陰極で電流値が押さえられてしまふ。そこで、陽極である半導体電極の性能に応じて、水素の捕集という観点から適当な陰極の面積が存在すると考えられる。今後、このような点の定量的な考察を行なっていかなければならない。

7. 結 言

TiO_2/Si 太陽電池構造のハイブリッド電極を製作しこれを陽極に用い、白金を陰極とした単一溶液セルで外部電源を用いずに水を分解して水素を発生させることに成功した。500 W Xe ランプの白色光照射時のエネルギー変換効率は約 0.2~0.3% であった。

ハイブリッド電極用の TiO_2 薄膜は、スパッタ法により形成した金属 Ti 薄膜を減圧下 ($10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ Torr}$)

で熱酸化することにより製作した。水の光電気分解用電極に適した半導体 TiO_2 が形成されるためには、一定処理温度のもとで、熱処理時の真空度と処理時間の間に最適条件が存在することが見いだされた。また、上の最適条件を達成するために必要な Ti の膜厚は、約 $1,200 \text{ \AA}$ (酸化後の TiO_2 膜厚 $2,000 \text{ \AA}$) 以上であることがわかった。また熱処理温度については、 900°C までの範囲で高温ほど膜の特性が向上することが明らかにになった。

光電気化学セルによる水素の発生効率を系統的に調べ、水の分解開始直後の水素ガスの捕集効率は、陰極である白金の諸条件、すなわち、電流密度、過電圧などに強く影響されることを見いだした。

終りに、本研究は昭和 51, 52 年度文部省科学研究費補助金の援助を受けて行なわれた。なお、実験に協力を惜しまなかった本学生 桜井庸司君、他の諸君に感謝する。

(昭和 53 年 6 月 12 日受付、同 53 年 10 月 2 日再受付)

文 献

- (1) A. Fujishima, et al.: *Nature*, **238**, 37 (1972)
- (2) H.H. Kung, et al.: *J. Appl. Phys.* **48**, 2463 (1977)
- (3) K.L. Hardee, et al.: *J. Electrochem. Soc.* **124**, 215 (1977)
- (4) T.S. Jayadevaih: *Appl. Phys. Letters* **25**, 399 (1974)
- (5) H. Gerischer, et al.: *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* **80**, 327, (1976)
- (6) M.S. Wrighton, et al.: *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2774 (1976)
- (7) J.G. Mavroides, et al.: *Appl. Phys. Letters* **28**, 241 (1976)
- (8) T. Watanabe, et al.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **49**, 355 (1976)
- (9) A.B. Ellis, et al.: *J. Phys. Chem.* **80**, 1325 (1976)
- (10) G. Hodes, et al.: *Nature* **260**, 312 (1976)
- (11) K.L. Hardee, et al.: *J. Electrochem. Soc.* **123**, 1026 (1976)
- (12) K.L. Hardee, et al.: *ibid.* **122**, 739 (1975)
- (13) A. Fujishima, et al.: *ibid.* **122**, 1487 (1975)
- (14) H. Morisaki, et al.: *Appl. Phys. Letters* **29**, 338 (1976)
- (15) 森崎, 他: 応用物理 **46**, 626 (昭 52)
- (16) T. Ohnishi, et al.: *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* **79**, 523 (1975)
- (17) J.G. Mavroides, et al.: *Mat. Res. Bull.* **10**, 1023 (1975)
- (18) H. Morisaki, et al.: *Appl. Phys. Letters* **30**, 7 (1977)
- (19) H. Gerischer: *J. Electroanal. Chem.* **58**, 263 (1975)
- (20) M. Cardona, et al.: *Phys. Rev.* **137**, 1467 (1965)
- (21) 森崎, 他: 電子装置・電気化学・電熱合同研資 EDD-77-54 (昭 52)
- (22) Handbook of Chem. and Phys. edited by R.C. Weast, The Chem. Rubber Co.