Ti-M (M: Nb, Mo, Ta, W) 二元合金上に形成させた (Ti, M)O₂ 酸化物の光電気化学特性*

村田 純教**, 福田 晋士***, 石川 聡子†

** 名古屋大学 大学院 工学研究科 材料機能工学専攻

*** 名古屋大学 大学院生, 現在: 住友金属工業株式会社

† 名古屋大学 学生, 現在: 東芝ライテック株式会社

Photoelectrochemical Property of Rutile (Ti, M)O₂ Oxides (M: Nb, Mo, Ta, W) Formd on Ti-M Binary Alloys*

Yoshinori Murata**, Shinji Fukuta*** and Satoko Ishikawa†

** Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University

*** Graduate Student of Nagoya University (Present address: Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

† Student of Nagoya University (Present address: Toshiba Lighting & Technology Corp.)

The effects of 4d and 5d transition metals (Nb, Mo, Ta, W) on photosensitization property of the rutile titanium oxide were investigated by a series of experiments and a molecular orbital method using a cluster model of the rutile.

The cluster model used in this study is MTi₁₀O₂₂, in which the central Ti atom in the cluster is replaced by each transition element, M. The electronic structure of the rutile is simulated by the DV-X α method using the cluster. Photoelectrode characteristics of the rutile titanium oxide doped with each transition element are evaluated by a series of experiments. The doped specimens are prepared by oxidation of Ti-5 mol%M alloys. The results obtained from the experiments and the calculation are as follows; It is confirmed by a conventional X-ray diffraction method that we can make the pure rutile titanium-oxide as well as the oxides doped with the transition elements can be made by means of the oxidation of single phase of Ti-M alloys. It is suggested by the calculation that the donor levels of the additional transition elements appear in the energy gap of the rutile and that the donor levels of the additional transition elements lower in order of Nb, Mo, Ta, W, and their levels are 0.17 eV, 0.58 eV, 0.79 eV, 0.89 eV, respectively, below the conduction band of the rutile. The photocurrents density in the anodic polarization measurements starts to increase at about 0 V, and it saturates at about 1200 mV vs. SCE. The saturation photocurrent-density of the (Ti, M)O₂ specimens depends on the additional element, M, and it lowers in order of M: Nb, Ta, Mo, W. It is found that the increase of photocurrent density at 620, 730 nm in the (Ti, Ta)O₂ and (Ti, W)O₂ rutile specimens is caused by the existence of the donor levels of the additional transition elements.

Key words: TiO₂, photoelectrode, DV-X α method.

1. 緒 言

1970年代初頭に本多・藤嶋らにより, TiO₂ 電極上での水の光増感分解が見い出された¹⁾. この現象は, 光エネルギーから化学エネルギーへの変換の見地から注目を集めた. それ以来, 光半導体電極に関する研究が広く行われてきた^{2)~4)}.

ところで, 地表での太陽光は, 約 500 nm の波長にピークを持つスペクトル分布を示し, そのエネルギーの内訳は 400 nm 以下の紫外光部が約 5 %, 400~750 nm の可視光部が約 43 %, そして 750 nm 以上の赤外光部が約 52 % となっている. n 型半導体の励起現象を応用して太陽光エネルギーを有効に利用するためには, 半導体のエネルギーギャップが小さい方が有利である. 一方, n 型半導体を光電極として用いるには, 光アノード反応が, 半導体自身の溶解をともなわず, 水の酸化反応であ

ることが重要な条件である. 光励起によって生じた電子や正孔の作用により光アノード反応で半導体自身の溶解が起こることも知られている⁵⁾. これまで, 光アノード反応に対して安定で, かつエネルギーギャップの小さい n 型半導体は見つかっていない.

そこで, エネルギーギャップはやや大きい, 安定性の点で優れている TiO₂ や SrTiO₃ 等を用いて, 光吸収域を可視光域にまで広げる研究が盛んに行われてきた. 例えば, 有機色素による色素増感法⁶⁾ やゾルゲル法等により添加した遷移金属による光増感作用^{7,8)} をねらった化学的手法が, 特に 3d 遷移金属を中心に精力的に行われてきた. しかし, いずれも偏析等の問題により有効な効果は得られていない. 最近ではイオン注入法により TiO₂ 半導体に Cr イオンを注入することにより, TiO₂ の吸収スペクトルが可視光側へシフトしたという研究報告もなされている⁹⁾. この方法では表面構造を破壊することなく, 固体内部にイオンを高分散かつ均一に注入できることが大きな特徴である. しかし装置が大がかりとなる欠点もある.

そこで本研究では冶金学的とも言うべき手法で添加元素, 特に 4d, 5d の遷移金属を固溶させた TiO₂ の作成

* 日本金属学会 (愛媛, 1998 年) で一部発表

****† 〒 464-8603 名古屋市千種区不老町 (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603 Japan)

Fig. 1 $\text{MTi}_{10}\text{O}_{22}$ cluster model employed in this study; M represents Ti^{4+} , Nb^{4+} , Mo^{4+} , Ta^{4+} and W^{4+} for the rutile.

を試みた。その添加元素として 4d, 5d 遷移金属でも特に Ti に近い原子半径及びイオン半径をもつ Nb, Mo, Ta, W を選択した。これら元素と Ti の二元合金は 1155 K 以上で β 相単相域を形成する。また、この温度域では Ti 酸化物はルチル型構造をもつ。したがってこの単相域で酸化を行うことにより、添加元素が Ti と置換し、かつ添加元素が均一に分布したルチル型酸化物を形成できると考えられる。このような方法で効率の良い光電極材料を得る可能性を検討することを目的として、これまで検討されていない 4d, 5d 遷移金属を含む TiO_2 の光電極特性を実験により調べるとともに、それら遷移金属元素を含むルチル型 TiO_2 の電子状態の計算を行い、実験と比較検討した。

2. 4d, 5d 遷移金属を含む TiO_2 の電子状態

2.1 計算方法

電子構造の計算には、DV- $X\alpha$ クラスタ法^{10),11)}を用いた。本法は、微視的な構造の変化がある材料の電子構造の計算に適した方法である。また、スレーターの $X\alpha$ 近似を使って電子間の交換ポテンシャルを表すため、ハートリー・フォック法に比べて計算が大幅に短縮でき、かなり大きな系の計算も行うことができる。

本研究で用いたクラスターを Fig. 1 に示す。図中、実線で示した直方体はルチル型結晶の単位格子である。 TiO_2 の電子構造に及ぼす添加元素の影響を見るために、単位格子の中心の Ti 原子を添加元素で置換したクラスターを用いる。図ではこの中心原子を M^{4+} で示してある。このクラスターは M^{4+} を中心に第 7 近接までの原子からなる $\text{MTi}_{10}\text{O}_{22}$ である。この仮想クラスターの Ti(M) と酸素の比は 1:2 であり、 TiO_2 の化学量論値と等しい。

計算に用いた条件は井戸型ポテンシャルの半径が 3.000 a.u., 深さが -2.000 ハートリーであり、マーデルングポテンシャルの半径が 1.378 nm である。この計算では TiO_2 の電荷とのバランス上、置換元素の電荷をいずれも +4 価とした。

Fig. 2 Calculated energy levels for the rutile doped with 4d and 5d transition elements.

2.2 計算結果

計算により得られた $\text{MTi}_{10}\text{O}_{22}$ クラスターのバンドギャップ近傍のレベル構造を Fig. 2 に示す。実線は電子が占有しているレベルを、点線は電子が占有していないレベルを表す。それぞれ価電子帯上端 (HOMO) を基準 ($E=0$) とした。 TiO_2 のバンドギャップエネルギー (E_g) は 3.05 eV で、これまで報告されている実験結果とよく一致している¹²⁾。 TiO_2 の伝導帯下部および価電子帯上部のレベルにはそれぞれ支配的な軌道成分とその割合を示してある。この TiO_2 のレベル構造に対して、クラスターの中心の Ti 原子を 4d, 5d 遷移金属元素 M^{4+} で置換したクラスターでは、置換元素に対応した新たなレベルが不純物レベルとしてバンドギャップ中に現れる。なお、不純物レベル中の黒い丸印はそのレベルを占有する電子の数を表している。2.1 節でも述べたようにクラスターの電荷バランスを考慮して添加元素をすべて 4 価で置換したため、4d 族の Nb, Ta では電子が 1 個、5d 族の Mo, W では電子が 2 個バンドギャップ中に現れている。

まず、Nb を添加した場合には、伝導帯直下に不純物レベルが現れる。このレベルの Nb-4d 成分の割合は 22.6% である。このような不純物レベルは Mo, Ta, W と原子番号が大きくなるにしたがって下がってゆき、特に Ta 添加ではそのエネルギーレベルは伝導帯の下、0.79 eV および 0.90 eV に現れ、W 添加では伝導帯の下、0.37 eV, 1.26 eV および 1.41 eV に現れる。また、これらのレベルと価電子帯上端とのエネルギー差はそれぞれ、Ta で 2.52 eV および 2.20 eV, W では 2.77 eV, 1.88 eV および 1.73 eV である。これら不純物レベルが伝導帯から下がるにつれてその軌道成分は、それぞれ添加元素の d 成分が支配的になることが分かる。以上の計算結果をまとめて Table 1 に示した。

元素を添加した場合のエネルギーレベル構造の変化、すなわち、置換元素が周期律表の右側にある場合、その不純物レベルが低くなる傾向は、3d 遷移金属について行われたジャンらの計算結果¹³⁾と類似している。

Table 1 Summary of the calculated results. HOMO is set as the standard level ($E=0$ eV).

Alloying element, M	Impurity level of M / eV	Band gap energy, E_g / eV
Ti	—	3.05
Nb	3.46, 3.48	3.65
Mo	2.97, 3.01	3.60
Ta	2.52, 2.63	3.43
W	1.75, 1.87, 2.78	3.15

3. 光電極特性

3.1 実験方法

3.1.1 試料

99.99 mass%Ti, 99.95 mass%Nb, 99.9 mass%Mo, 99.95 mass%Ta および 99.9 mass%W の素材を用いて, Ti-5 mol%M (M: Nb, Mo, Ta, W) 合金のボタンインゴットをトリアーク炉にて溶製した. この方法による溶製では, 合金組成はその配合組成とほとんど同一であることがこれまでの種々の合金で確認されている^{14),15)}. これら二元系合金はいずれも後述する酸化皮膜を形成する温度で bcc 格子の全率固溶体となる組成である. そのボタンインゴットから $8 \times 8 \times 2$ mm の板状の試片を切り出した後, 1273 K の β 相単相域にて 86.4 ks の間保持して均質化を行った. その試片の表面を, エメリー紙およびバフで研磨して鏡面とした. その後, 1173 K の炉中に大気圧下で 1.8 ks の間保持して, 試片表面に酸化物を形成させた後, 酸化膜の剝離を防ぐために炉から徐々に取り出して徐冷し, 測定用試料とした. Ti については後述するように 1073 K においても酸化を行った.

光アノード分極測定およびアノード電流密度の波長依存性の測定用試料とするために, 酸化処理後の試料の鏡面ではない方の面の酸化膜をエメリー紙で除去し, この面にリード線を銀ペーストにより接合し乾燥させた. その後, エポキシ樹脂系接着剤で接合部を被覆し, 接着剤が乾燥するまで放置し測定用試料とした.

3.1.2 X線回折および表面観察

試料表面の酸化物を同定するために, Cu $K\alpha$ 線を用いた X 線回折を行った. 印加電圧, 40 kV, フィラメント電流を 20 mA とし, θ - 2θ のスキャン速度を 1 度あたり 1 分として回折強度を測定した. また, エネルギー分散型分析器を備えた走査型電子顕微鏡 (SEM) により酸化試料表面の二次電子像および反射電子像を観察するとともに, 酸化試料表面の特性 X 線像も観察した. 観察に用いた加速電圧は 20 kV である.

3.1.3 光アノード分極測定

200 W 水銀-キセノンランプを光源として酸化試料を用いて光電流測定を行った. 光源の紫外線照射強度は約 1500 mW/cm^2 であり, 照射光の直径は約 10 mm である. Fig. 3 に光アノード分極測定に用いた装置の概略図を示す. 光源から光ファイバーにより導かれた光を試料に照射しながらアノード分極させ測定を行った. なお, 対極には白金電極, 参照電極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた. 測定に使用した容器はパイレックス

Fig. 3 Schematic illustration of an experimental apparatus used in this study for measuring the anodic polarization.

Fig. 4 Power spectra of the light source used in this study.

ガラス製であり, 光の入射部分のみを平滑な石英ガラスとしたものである. Fig. 4 に本研究で用いた光源のスペクトルを示す. 今回用いた光源は 250~500 nm の波長領域に広がったバックグラウンドと 313 nm, 330 nm, 365 nm, 405 nm, 436 nm, 540 nm, 610 nm および 720 nm に鋭いピークを持っている.

高純度アルゴンガスを 3.6 ks の間吹き込んで, 溶存酸素を取り除いた 1 N の H_2SO_4 を電解液とし, 暗室および光照射下で (電極) 電位を -1000 mV から 1800 mV まで 50 mV/sec の速度で変化させ, 酸化試料の分極測定を行った.

3.1.4 光アノード電流密度の波長依存性の測定

作用電極の電位を 1000 mV に保ち, 光源と測定セルとの間に組み込んだ分光器により照射光の波長を $200 \sim 800 \text{ nm}$ まで 5 nm ずつ変化させて, 各試料の光アノード電流密度の波長依存性を調べた.

3.2 実験結果

3.2.1 X線回折および表面組織観察

1173 K で酸化した Ti の表面酸化皮膜は白っぽい色を呈していた. 一方, 1073 K で酸化した Ti の表面, および 4d, 5d 元素を添加した試料の酸化皮膜は金属光沢を

Fig. 5 X-ray diffraction patterns obtained from specimens oxidized at 1173 K for 1.8 ks, (a) Ti, (b) Ti-5 mol% Nb, and (c) Ti-5 mol% Ta.

示すが灰色がかった青色を呈していた。

Fig. 5 に各酸化試料表面のX線回折測定の結果を示す。それぞれ (a)はTi, (b)はTi-5 mol%Nb, (c)はTi-5 mol%Ta を1173 Kで酸化した試料の測定結果である。なお、1073 Kで酸化したTiの表面に形成された

酸化物についても、これらと同様な回折線が得られた。元素を微量添加したいずれの試料においてもルチル型酸化物に相当する回折ピークが認められる。Nb添加試料においてのみわずかに下地金属のTiに相当する回折ピークが見られたが、その他の試料では下地金属のTiに相当する回折ピークやNb₂O₅等の添加元素固有の酸化物による回折ピークは認められなかった。このような特徴は他のMoおよびW添加試料でも同様であった。このことから測定試料の表面酸化物はルチル型構造を形成し、いずれの元素を添加した測定試料においても、各元素はほとんど(Ti, M)O₂として固溶しているといえよう。また、酸化皮膜に非晶質相がわずかに存在する可能性は否定できないが、Fig. 5の結果は、TiAl金属間化合物で確認されているように¹⁰⁾、高温酸化によってルチル型酸化物が得られることを示している。

Fig. 6 にNbを添加した試料の特性X線像を示す。(a)は酸化前の試料表面、(b)は酸化後の試料表面におけるTiとNbの特性X線像、(c)は(b)と同じ場所の酸化後の試料表面のSEM像である。酸化前後ではわずかにNbのX線強度が弱くなるものの、Nbが特に凝集しているところは見られず、Nbは試料表面に均一に分散していることが分かる。このような特徴は他のMo, TaおよびW添加試料でも同様であった。以上のことから、いずれの試料においても添加元素は試料表面も含めて均一に分散していることが確認された。

3.2.2 光アノード分極測定

Fig. 7 に各試料のアノード分極測定結果の代表例を示す。それぞれ破線が暗室状態での分極曲線、実線が光照射下での分極曲線である。(a)の1173 Kで酸化したTi

Fig. 6 Characteristic X-ray images and the corresponding SEM image taken from Ti-5 mol%Nb before and after oxidation.

(a) before oxidation, (b) after oxidation, and (c) SEM image corresponding to (b).

Fig. 7 Photocurrent density-potential curves, (a) TiO_2 obtained by the oxidation at 1173 K, (b) TiO_2 obtained by the oxidation at 1073 K, (c) $(\text{Ti,Nb})\text{O}_2$, (d) $(\text{Ti,Mo})\text{O}_2$, (e) $(\text{Ti,Ta})\text{O}_2$ and (f) $(\text{Ti,W})\text{O}_2$.

のアノード分極曲線では、電位の増加とともに一度電流密度は増加するが、約 700 mV で約 $75 \times 10^4 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ の最大電流密度を示した後、電位の上昇とともに電流の低下を示す。これに対し、(b) の 1073 K で酸化した Ti のアノード分極曲線では、0 mV 付近から電位の増加とともに電流密度も増加しはじめ、約 1200 mV で約 $30 \times 10^4 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ の値で電流密度が飽和する。(c) に示す Nb を添加した試料のアノード分極曲線においても、0 mV 付近から光アノード電流が増加をはじめ、約 1200 mV で約 $60 \times 10^4 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ の値に達して電流密度が飽和している。同様な傾向は Mo, Ta, W を添加した試料のアノード分極曲線でも観察され、(d), (e), (f) に示すように 0 mV 付近から電位の増加とともに光アノード電流が増加をはじめ、約 1200 mV でそれぞれ約 55, 50, $38 \times 10^4 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ の値で電流密度が飽和した。Fig. 8 に、各元素を添加した試料について分極測定により得られた飽和電流密度の結果をまとめて示す。各試料の測定点の数は測定回数に対応している。Nb 添加試料において飽和

Fig. 8 Dependence of 4d and 5d alloying elements on saturation photocurrent density.

電流密度は約 $60 \times 10^4 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ と最も大きな値を示す一方、Ta, Mo, W 添加試料の順にその電流密度の値は低くなり、W 添加試料では Nb 添加試料の約 60 % と低い値となった。

3.2.3 波長依存性

Fig. 9 に光アノード分極測定で用いた試料と同じ条件で作製した各試料における光アノード電流密度の光波長依存性の測定結果を示す。まず、純 Ti を酸化した試料による測定結果(a)では、300~400 nm の間に 3 つのピークが認められ、それ以上長い波長領域では 800 nm まで電流密度の増加は見られない。光源が連続スペクトルであれば Fig. 10 の実線で示したような連続的な光アノード電流密度の増加が 400 nm 以下の波長で観察されと考えられる。しかしながら、今回実験に使用した光源は Fig. 4 に示したようなスペクトルをもっているため、吸収可能な波長域と光源スペクトルとの掛け合わせの結果として、Fig. 9 の実線で示したようなアノード電流密度の増加が観察された。

Nb, Mo, Ta, W の各元素を添加した試料(b)~(e)でも 300~400 nm の波長領域で 3 つのピークが認められるが、(a) の Ti を用いた試料に比べて 310 nm 付近の光アノード電流密度の増加が特徴的である。加えて、(d) の Ta 添加試料で特徴的なのは、長波長側の 610 nm 近傍でも一つピークが見られることである。また、(e) の W を添加した試料でも Ta 添加試料と同様に 610 nm と 720 nm 近傍で光アノード電流密度の増加が観察された。

以上のように、Ta および W 添加試料では、可視光域で光吸収による電流密度の増加が観察された。しかしながら、バンドギャップに相当する 400 nm 以下の波長領域での光アノード電流密度の大きさに比べて可視光域のそれは小さく、特に W 添加試料では 400 nm 以下の波長領域での光アノード電流密度の減少を補うほど大きくなかった。

3.3 考 察

Fig.7(a) に示したように 1173 K で酸化した純 Ti 試

Fig. 9 Spectra of photocurrent density obtained from the $(\text{Ti},\text{M})\text{O}_2$ grown on the surface of (a) Ti, (b) Ti-5 mol%Nb, (c) Ti-5 mol%Mo, (d) Ti-5 at%Ta, and (e) Ti-5 at%W, oxidized at 1173 K.

料のアノード分極曲線は、電位が700 mV 以上になると電位の上昇とともにアノード電流密度の低下を示した。これは1173 Kの酸化によりTi表面に生成した酸化皮膜が厚く、一部剝離したために下地金属の溶解を起こしたためと考えられる。すなわち、光照射によって表面に生成された正孔と電極溶解によって生じた電子との結合により電流密度の低下を生じたものと推察される。このことはFig.7(b)に示した1073 Kで酸化したTiのアノード分極曲線では、電位が上昇しても電流密度が減少せずに飽和していることから推測される。一方、各元素を添加した試料を用いて測定したアノード分極曲線でも電位の増加によって光アノード電流密度の減少は見られず、元素を添加した試料では電極の溶解は起こっていないことを示している。これ確認するために、1173 Kにて酸化を行った各試料を用いたアノード分極測定後の電解液を用いて、Tiおよび各添加元素の溶出濃度のICP発光分光分析を行った。分析に際しては、純水、および

Fig. 10 Comparison between the photocurrent spectrum (solid line) measured by using a white light source and one (dotted line) measured by using the light source used in this study.

Fig. 11 Results of ICP emission spectrochemical analysis on the amount of Ti and each alloying element in the electrolyte.

それぞれの分析元素を10 ppm, 50 ppm 含む標準水溶液を測定して検量線を作り、それを基に試料溶液中の元素量を決定した。その結果をFig. 11に示す。Tiを用いて分極測定を行った電解液中には0.793 ppmのTiが溶出していたが、各元素添加試料の電解溶液中の金属元素の溶出濃度は低かった。これは、これら元素の添加により耐酸化性が向上した結果、1173 Kにおいても密着性の良いルチル型酸化膜が得られたことによると考えられる。実際、TiやTiAlにおいてVa, VIa元素の添加が耐酸化性を向上させることが知られている¹⁷⁾。

さらに、チタン上の酸化皮膜が非常に薄い場合、その膜厚が50 nm から160 nm の範囲では、膜厚の増加に伴い金色、青、黄色、紫、緑、ピンクの順に干渉色が見られることが報告されている¹⁸⁾。3.2.1節で述べたように、1073 Kで酸化したTiの酸化表面および1173 Kで酸化した各元素を添加した試料の酸化表面は青色を呈していた。また、X線回折の結果では下地のTiの回折線

がほとんどみとめられなかった。したがって、X線の吸収および干渉色から判断して、酸化皮膜の厚さは、1173 Kで純Ti上に形成された皮膜を除いて、100~150 nm程度と考えられる。そのことから添加元素により耐酸化性が向上し、1173 Kでの酸化においても比較的薄く密着性の良い酸化皮膜が得られたものと考えられる。

次に、Fig. 9に示した光アノード電流密度の波長依存性を、Fig. 2およびTable 1に示したエネルギーレベル構造と対応させて考える。TiO₂のバンドギャップエネルギー3.05 eVに対応する波長は401 nmで、これがTiO₂の吸収限界である。Fig. 9(a)で300~400 nmの波長領域に3つの吸収スペクトルが観察されるが、これは上述のように光源スペクトルの特徴によるもので、この領域のスペクトルはすべてTiO₂の価電子帯から伝導帯への電子遷移に起因した光アノード電流密度の増加であると考えられる。

Fig. 9(b)のNbを添加した試料では、(a)のTiを用いた試料に比べ、4.00 eVに相当する310 nm付近の光アノード電流密度が増加し、一方3.35 eVに相当する370 nm付近の光アノード電流密度が減少している。このことは電子励起にとって、より効率のいい波長領域が短波長側へシフトしたために、310 nm付近の光アノード電流密度が増加したことを示唆している。すなわち、一般にバンドギャップエネルギーより過剰に大きなエネルギーで励起されたキャリアである電子と正孔は、再結合する確率が増加し、光電流として効果的に取り出せないため、Fig. 10の実線に見られるように短波長側で電流密度が低下するとされている。Nb添加試料では純Ti試料に比べバンドギャップエネルギーがやや広くなったため、効率よく光電流として取り出せる波長領域がやや短波長域になり、Fig. 9(b)に見られるように、310 nm付近の光アノード電流密度が増加したものの推察される。

Nb添加試料でバンドギャップエネルギーが純Ti試料のそれに比べやや広くなった理由は次のように考えることができる。ルチル型TiO₂の格子定数が $a=0.4593$ nm, $c=0.2959$ nmであるのに対し、同じルチル結晶で考えた場合、NbO₂の格子定数は $a=0.4845$ nm, $c=0.2992$ nmである¹⁹⁾。したがって、(TiNb)O₂としてNbがルチル型TiO₂に存在する場合、局所的に本来のNb-Oの距離よりやや縮められるとともに、結果としてその周囲のTi-Oの距離もやや縮められている可能性がある。一般に原子間隔が小さくなれば、それら原子軌道の重なりとして構成される分子軌道のギャップが大きくなる結果、バンドギャップもやや広くなると考えられる。

以上の考えは計算結果の傾向とも矛盾しない。すなわち、Fig. 2に示した結果は、TiO₂の格子定数を用いて仮想クラスターを構成し、それを用いて元素の置換を行って計算したものである。そのため、置換元素Mの本来のM-O距離に比べ、特にNb, Taでは計算で用いたM-O距離がやや短い。したがって、Fig. 2の添加元素の結果はバンドギャップが広がる傾向を示したのと考えられる。Fig. 2に示した結果は仮想クラスターを用いた計算の結果であり、バンドギャップの変化について、定量的なことは言えないが、その変化の傾向は現れてい

るといえる。

以上のように、400 nmより短い波長領域で観察される光アノード電流密度の増加は、価電子帯から伝導帯への電子遷移に起因したものであることがわかった。また、Fig. 9に示したように、純Ti試料に比べてNb添加試料では効率よく光電流として取り出せる波長領域がやや短波長域になった。この傾向は、Fig. 2とFig. 9から分かるように、Mo, Ta, W添加の試料でも認められる。このような300~400 nmの波長領域の光アノード電流密度の増加とは別に、Ta添加試料では610 nm近傍に、Wを添加した試料では、610 nm近傍と720 nm近傍にわずかな光アノード電流密度の増加が認められる(Fig. 9)。これらの波長に相当するエネルギーの大きさは、それぞれ610 nmで2.03 eV, 720 nmで1.72 eVである。

Fig. 2の計算結果では、Ta添加試料の不純物レベルは伝導帯下、約0.8 eVおよび0.9 eVに現れ、価電子帯と不純物レベルのエネルギー差はおよそ2.5 eVおよび2.2 eVである。したがって、610 nmでの光アノード電流密度の増加はTaの不純物レベルから伝導帯への電子遷移に起因した光アノード電流密度の増加であると考えられる。その結果Fig. 8に示すように、Taを添加した試料ではMoを添加した試料に比べ、飽和電流密度が増加したのと考えられる。一方、Wを添加した試料では、不純物レベルは伝導帯下端から0.4 eV, 1.3 eV, 1.4 eVほど下に現れ、価電子帯と不純物レベルのエネルギー差はそれぞれ2.8, 1.9, 1.7 eVである。したがって、2.03 eVに相当する610 nmと、1.72 eVに相当する720 nmでのピークは、不純物レベルから伝導帯への電子遷移に起因するものか、価電子帯から不純物レベルへの電子遷移に起因するものかは断定できない。また、Fig. 8に示したように、Wを添加した試料では飽和電流密度が他の元素を添加した場合に比べて小さくなっている理由も現時点では不明である。

4. 結 言

純Tiおよび4d, 5d遷移金属を5 mol%添加したTi-M二元系合金を直接酸化して得られたルチル型酸化物について、光電極特性を実験によって調べるとともに、DV-X α 分子軌道計算を行って以下の結論を得た。

(1) Ti-M二元合金の単相域での酸化により、添加元素を固溶したルチル型酸化物が作成できることをX線回折によって確認した。

(2) 4d, 5d遷移金属元素(M: Nb, Mo, Ta, W)を添加した試料のアノード分極曲線では、0 mV付近で電位の増加とともに電流密度も増加し始め、約1200 mVで電流が飽和することが認められた。

(3) 各元素の添加試料の飽和電流密度の値はNb, Ta, Mo, W添加試料の順に小さくなったが、いずれも純Tiの酸化試料のそれより大きかった。

(4) 4d, 5d遷移金属元素(M: Nb, Mo, Ta, W)を添加したルチル型TiO₂のエネルギーレベル構造には、バンドギャップ中に添加元素Mのドナーレベルが現れた。

(5) Ta, Wを添加した試料で認められた610, 720 nmでの光電流密度の増加は、計算との対応からTaや

W のドナーレベルに起因するものであることが分かった。

謝 辞

電解溶液の ICP 発光分光分析に関し、名古屋大学工学研究科物質制御工学専攻、平出正孝教授ならびに田中智一博士にお世話になりました。ここに深謝いたします。

参 考 文 献

- 1) A. Fujishima and K. Honda : *Nature*, **37**, 238 (1972).
- 2) 藤嶋 昭, 本多健一, 竹原善一郎 : 化学総説, **12**, 学会出版センター (1976).
- 3) 坪村 宏 : 光電気化学とエネルギー変換, 東京化学同人 (1980).
- 4) 大倉一郎ほか編著 : 季刊化学総説, **23**, 学会出版センター (1994).
- 5) T. Watanabe : "Solar-Hydrogen Energy Systems", Pergamon Press, (1979).
- 6) B. O'Regan, and M. Gratzel : *Nature*, **353**, 737 (1991).
- 7) E. Borgarello, J. Kiwi, M. Gratzel, E. Pelizzetti and M. Visca : *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2996 (1982).
- 8) J. M. Jermann, J. Disdier and P. Pichat : *Chem. Phys. Lett.*, **108**, 618 (1984).
- 9) 山下弘巳 : 触媒, **39**, 102 (1997).
- 10) 足立裕彦 : 「量子材料化学入門—DV-X α 法からのアプローチ—」, 三共出版 (1991).
- 11) 足立裕彦, 森永正彦, 那須三郎 : 「金属材料の量子化学と量子材料設計」, 三共出版 (1997).
- 12) K. Vos and H. Krusemeyer : *Solid State Commun*, **15**, 949 (1974).
- 13) M. Shang : *J. Phys. Chem. Solids*, **55**, 1309 (1994).
- 14) 湯川夏夫, 森永正彦, 村田純教, 日本金属学会会報, **23**, 950 (1984).
- 15) Y. Murata, K. Koyama, Y. Matsumoto, M. Morinaga and N. Yukawa, *ISIJ International*, **30**, 927 (1990).
- 16) 村田純教, 島邑 豊, 石田隆之, 森永正彦 : 日本金属学会誌, **61**, 710 (1997).
- 17) 志田善明, 穴田博之 : 日本金属学会誌, **58**, 754 (1994).
- 18) 安住和久 : 表面技術, **49**, 42 (1998).
- 19) P. Villars : "Pearson's Handbook Desk Edition", ASM International, Materials Park, Ohio, pp.2462 and 2585 (1997).

(Manuscript received August 2, 1999 ;
in final form March 7, 2000)