NiO-Ni 複合電極の光電気化学的挙動

目黒真作*, 伊勢武一*, 高木修*, 外島忍**

Photoelectrochemical Behavior of NiO-Ni Composite Electrode

Shinsaku MEGURO*, Buichi ISE*, Osamu TAKAGI*, Shinobu TOSHIMA**

NiO surface prepared by the thermal oxidation (720°C, in the air, 15min.) has the characteristic of a p-type semiconductor electrode of being photosensitive. This property appears more certainly when the substrate was plated with Ni before the thermal treatment, because of increasing of the effective surface area. It is estimated that the band gap of this NiO is over 3.54eV from the action spectrum of the cathodic photocurrent at the potential of 0.5V vs. Ag/AgCl, Cl⁻. The value of the photocurrent increased with the concentration of the oxidants added to the solution, but decreased in the case of the colored oxidants, probably because of the absorption of light in the shorter range of wave length. The value of the photocurrent i_p is related to the intensity of light I_1 by the Tributch's relation; $i_p \propto I_1^{1/2}$. The Mott-Schottky plots obtained from the value of differential capacitance showed a straight line in the region of -0.7~0.9V and the value of flatband potential was 0.85~0.95V vs. Ag/AgCl, Cl⁻. Furthermore the pH dependency of the flatband potential showed a well correlated straight line with a slope of -60mV/pH. The durability of this electrode against cathodic over polarization was superior to anodic, contrary to our expectations.

1. 緒 言

NiO や NiOOH は p 型半導体の性質を持つことが知られている^{1)~4)}。感光性半導体電極として用いる場合、通常のめっき面を、空気中での加熱処理により極く簡単に目的の電極が得られる。本研究では Ni 板上に Ni めっきしたものを酸化して、電極表面に NiO 層を作ったものを NiO 感光性半導体電極として、その光電気化学的挙動を調べた。しかし、酸性溶液中では金属酸化物の溶解が避けられず、時間の経過とともに劣化を来すことは、著者らがこれまで行ってきた分散めっき電極と同様であった。そこで、ここでは炭酸プロピレン溶液（以下 PC と略記）中でも各種の測定を行なった⁵⁾。

2. 試料および測定法

2-1 試料電極

ワット浴中で Ni 板上に 70°C, 6A/dm², 15分間 Ni めっきし、それを空気中で 720°C で15分間加熱処理をした。さらに必要とする電極面積(0.25~0.25cm²)を残してエ

ポキシ樹脂でシールドし、NiO 試料電極とした。このようにして作られた電極は、Ni 板をそのまま酸化して作ったものより約6倍の光起電力を示した。図1に加熱処理温度と、電極の光起電力 E_{photo} (光照射時と遮光時の自然電位の差) の変化を示した。図から 720°C 処理がもっとも大きな E_{photo} (約90mV) を示すので、この実験では、この温度で処理したものについて測定を行なった。また、電極表面の NiO を直接同定することは不可能であったので、Ni 粉末を同様の処理をしたものについて X 線回折パターンを調べた結果、加熱処理温度 300°C では Ni そのものと全く変わらず、500°C になると若干 NiO のピークが表われ始め、720°C ではほとんど NiO に変化していることを示した。また走査電子顕微鏡で電極表面を観察することにより、表面積が著しく増加している様子が観察された(図2)。

2-2 溶液

試薬は市販特級品をそのまま用いた。測定溶液は、すべて 0.02M の酢酸、酢酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムの混合溶液で pH=3~10 の範囲をカバーした。PC 溶液は市販の PC を前報⁵⁾と同様の処理をして用い、測定の前後に、Karl-Fischer 自動水分測定装置で水の含量を調べた。

2-3 測定

測定セルは室温の暗箱中に置いた。500W キセノンランプを光源として光照射を行なった。照合電極は遮光し

*東北工業大学 (〒982 仙台市八木山香澄町35-1)
Tohoku Institute of Technology (Yagiyama-Kasumi-cho 35-1, Sendai-shi, Miyagi 982)

**東北大学工学部 (〒980 仙台市荒巻字青葉)
Faculty of Engineering, Tohoku University
(Aramaki-Aoba, Sendai-shi, Miyagi 980)

Fig. 1 E_{photo} of NiO-Ni composite electrodes vs. heating temperature in 0.1M NaOH.

(A): NiO-Ni electroplated electrode

(B): NiO-Ni polished electrode

たAg/AgCl, Cl^- (H_2O またはPC), 対極は 15cm^2 の白金板である。スペクトル測定には干渉縞モノクロメータによる単色光を用いた。 E_{photo} と i_{photo} の測定はポテンシオスタットと加電圧装置で行ない、電極の容量測定は加電圧装置と結合したブリッジを用いたが、その測定辺は可変容量と可変抵抗を並列接続し、その値を直列接続の値に変換した後にプロットした^{2), 8)}。測定溶液中に O_2 , CO_2 等の酸化剤ガスを通気したが、それ以外は N_2 を通気した。

3. 結果および考察

3-1 光起電力

pH=4.82 の水溶液中で N_2 を通気した場合、自然電位は約 -200mV であり、光起電力は光照射開始後徐々に増加し、約5分後に定常値に達する。その値は約 210mV 前後であった。酸化剤として 0.01M の I_2 を添加した場合、暗時の自然電位 E_{mix} は約 150mV 貴側にシフトし、同時に E_{photo} は 200mV 以上大きくなった。また酸化剤として CO_2 を通気したが、 E_{mix} は卑側にシフトし、 E_{photo} はむしろ抑えられる結果となった。一方、PC溶液中では N_2 通気の場合、 E_{mix} そのものが約 20mV と貴方向にずれるために、その中に埋もれて E_{photo} としては表われてこない。これは電極表面近くに H^+ が多く存在する水溶液中では半導体内部の電位勾配が大きくなり、 H^+ が非常に少ないPC溶液中との違いが表われているものと思われる。

3-2 光起電力と光電流のpH依存性

溶液のpH変化に対する E_{photo} と i_{photo} の変化の様子を図3に示す。この電極上での光カソード反応は酸化剤を添加しない場合、半導体面から溶液に流れ込む電子による $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2$ および $\text{NiO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$ が主であると考えられるが、これによってpHが高くな

Fig. 2 SEM of NiO-Ni electrode surfaces.

(A): electroplated electrode

(B): polished electrode

Fig. 3 E_{photo} and i_{photo} (-0.5V) vs. pH (1.58pH: 0.01M HNO_3 , 2.96-6.11pH: $0.02\text{M CH}_3\text{-COOH} + 0.02\text{M CH}_3\text{COONa}$, 8.22-10.21pH: $0.02\text{M CH}_3\text{COOH} + 0.02\text{M NaOH}$, 12.1pH: 0.01M NaOH).

るにつれて i_{photo} が減少傾向にあるものと思われる。 E_{photo} は pH=4.82 で極大を示した。フラットバンド電位と自然電位の差で決まる E_{photo} は両者の pH 依存性の違いが混合された結果が複雑に表われたものとみられる。フラットバンド電位については、後述の容量測定からも -0.06V/pH がわかるが、自然電位の方は酸性側では特に $\text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{H}_2$ の反応による影響が複雑に表われているものと思われる。

PC溶液中では水の含量が問題となるが、本実験では

Fig. 4 Action spectra of E_{photo} and i_{photo} for NiO-Ni composite electrode.

Fig. 5 i_{photo} vs. diameter of iris diaphragm.

5mM 以下に押えることは不可能であった。支持塩（過塩素酸テトラエチルアンモニウム）のみの場合の i_{photo} は全般的に小さいが、水含量が 27mM を境にそれ以上 100mM まではほぼ安定して $0.07\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示した。27mM 以下では水含量の減少とともに i_{photo} も減少し、水含量が 0mM への補外値は $0.05\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 前後であった。本研究の PC 溶液中における一連の測定は、水の含量が 27~100mM の範囲内で行なったものである。

3-3 光起電力と光電流の作用スペクトル

図 4 は pH=4.82 の水溶液中での E_{photo} と設定電位 -0.5V における i_{photo} の作用スペクトルである。 E_{photo} は 350nm 以下、 i_{photo} は 375nm 以下の波長の光にตอบสนองし、この値から NiO のバンドギャップは 3.54eV 以上であると推定される。この特性は PC 溶液中でも全く同様の傾向を示した。さらに、クリスタルバイオレット、ロ

ーダミン B 等を添加してみたが、電極表面の着色による増感は見測されず、正孔注入機構やエネルギー移動機構は起こりにくいものと思われる⁹⁾。

3-4 各種酸化剤の添加による光電流の変化とサイクリックボルタモグラム

定電位下でのカソード光電流は照射光の強さの 1/2 乗に比例する¹¹⁾。照射筒を通過する光を平行光線と仮定し、光源と電極との距離が一定であれば照射光の強さはエネルギー的にみると絞の面積に比例する。その際、最大絞口径を 10mm としてそこを通過して照射される光の強さを 100% とし、それより小さい絞口径による光の強さを % で示すと、その平方根は絞の直径で表わすことができる。図 5 に水溶液 (pH=4.82) 中での設定電位 0V における絞の直径とカソード光電流の関係を示す。それはほぼ直線性を示しており、カソード光電流は半導体と溶液界面近傍で生成した光励起電子により律速され、表面から出た電子によって溶液中の化学種が還元されているものと推定される。水の場合、 H^+ の還元に加えて各酸化剤添加の場合の還元反応に対応していると思われるが、これらも光励起電子律速であることを示している¹¹⁾。

また、図 6、図 7 に断続的光照射下におけるサイクリックボルタモグラムを水溶液と PC 溶液の場合についてそれぞれ示す。 N_2 通気の他に添加酸化剤として 0.1M の I_2 、 Fe^{3+} 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 O_2 、 CO_2 、PC 溶液には H_2O およびトリクロ酢酸 (TCA) を用いた。なお Fe^{3+} と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ に関しては光応答が遅く、断続的な電流は出ないので遮光時のサイクリックボルタモグラムと照射時のそれを別々に示してある。水溶液中では I_2 、 O_2 、 CO_2 を加えた場合にはその還元電流が流れており、光照射による電流の増加もみられた。特に CO_2 を添加した場合、反応生成物をガスクロマトグラフで調べた結果、 HCOOH の存在が確かめられた。これは光照射によって生成した励起電子によって CO_2 が $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$ のように還元された結果と考えられる。 I_2 、 Fe^{3+} 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 等の着色物質を添加した場合は、ちょうど紫外部に吸光が起こるためとくに効率を下げているようである。一方 PC 溶液では H_2O を添加した場合は N_2 のみを通気したときと殆んど変わらず、他の I_2 、 CO_2 の場合も目立った変化はなかった。TCA、 O_2 を添加または通気した場合は暗電流が大きくなり、とくに O_2 通気では支持塩のときに比べて 25 倍も増加した。TCA 添加時の暗電流が大きいことから、ここには示さないが水と同様またはそれ以上に H^+ の寄与が大きいことが予期されるモノクロ酢酸 (MCA) およびジクロ酢酸 (DCA) をそれぞれ 10mM 添加して同様の測定を行なったところ MCA では光電流はさほど顕著な変化はなかったが、DCA では 20 倍程度増加しており、さらに TCA での増加は約 70 倍に達した。MCA、DCA、TCA の解離定数は各

Fig. 6 Voltammetric curves of NiO-Ni composite electrodes under illumination by chopped light for addition of various oxidants at pH=4.82. scan rate: 30mV/sec.

々 1.6×10^{-8} , 5.14×10^{-2} , 3×10^{-1} であり, 解離した H^+ による影響を強く受けているものと思われる。

3-5 Mott-Schottky プロット

半導体の空間電荷層容量 (C_{sc}) と電極電位 (E) の間には Mott-Schottky の関係が成り立ち, E に対して C_{sc}^{-2} の値をプロットした Mott-Schottky プロットは直線となることが知られている^{2),9)}。図 8 に NiO-Ni 複合電極の $E-C_{sc}^{-2}$ の関係のプロットを示す。 $-0.7V \sim +0.9V$ の範囲ではば満足できる直線関係が得られ, 半導体内の空間電荷層容量にくらべて半導体溶液界面の二重層容量が十分に大きいという条件を満たしていることがわかる。この条件下で求められたフラットバンド電位 (E_{fb}) は約 $0.9V$ である^{2),9),9)}。この値は J.L. Weininger⁶⁾ らの測定とはほぼ同じであった。図は pH=4.82 の溶液中のを代表させてあるが, pH を変化させた場合もこれとはほぼ同様の直線関係を示した。なお, これから推定される E_{fb} は勾配のとり方によって若干の違いが生じるが, その値と pH の関係を示したのが図 9 である。 $E-C_{sc}^{-2}$ プロットから得られ得る E_{fb} の幅を棒線で示し, この電極の理論的な E_{fb} -pH 直線の勾配である $-0.06V/pH$ の線は点線で示してある。多少幅の大きいものもあるがほぼ理論と等しい勾配が得られた。

3-6 過分極下でのサイクリックボルタモグラム

NiO 電極は酸化物であるため, 貴分極ではむしろ安定で, 卑分極では NiO の還元による破壊が予想された。図 10 は同上の支持塩を含む P C 溶液中で +3V に 30 分間アノード分極したあとのサイクリックボルタモグラムである。支持塩のみの場合 (A) と TCA を添加した場合 (B) をそれぞれ示している。支持塩のみの場合, +3V に保持すると暗電流が数十倍増加し, さらに光照射下で +3V,

Fig. 7 Voltammetric curves of NiO-Ni composite electrodes under illumination by chopped light for addition of various oxidants in 0.1M TEAP (pc) solution. scan rate: 30mV/sec.

Fig. 8 $1/Cs^2$ - E curve for NiO-Ni composite electrode at 4.82pH ($CH_3COOH+CH_3COONa$). $f=1KHz$.

30分間の保持 (*印) では光電流に比べて暗電流の増大が著しく, 理想とする電極本来の性質が一時的に失なわれる。水溶液中では +1V 前後のアノード分極により簡単に破壊されやすいのに対して P C 溶液中では, より大きな貴分極でも比較的安定であった。これらの結果は NiO がさらに Ni_2O_3 などのより高次の酸化物に変わることを暗示している。TCA を添加した場合もほぼ同様の傾向を示しており, とくに TCA の腐食性が NiO-Ni 複合電極に影響を及ぼすようにはみえない。一方, カソード分極下では水溶液中で少なくとも $-2V$ まで, P C 溶液中では $-3V$ vs. $Ag/AgCl, Cl^-$ の卑分極に対して全く変化はみられず安定であり, 我々の当初の予想に反する結果であった。

4. 結 言

この NiO-Ni 複合電極は、実面積を増加させるため Ni 金属上にめっきした Ni の加熱処理による NiO の生成効率が高く、電極表面の NiO による被覆率が高いため、分散めっきによる複合電極より半導体的特性を持つ電極であると言える。作用スペクトルは水溶液中でも PC 溶液中でも同じ紫外外部に反応を示すが光電流は水溶液の方が H^+ の存在によって約20倍程多く流れ、また、各種酸化剤を添加するとその還元反応も加わって PC 溶液中でも増加の傾向がみられるが、着色物質を添加した場合は光の吸収による光電流の減少が起こる。ブリッジ法による微分容量測定から得られた

Fig. 9 E_{fb} -pH curve for NiO-Ni composite electrode at $f=1\text{KHz}$.

Fig. 10 Effect of over polarization at the NiO-Ni composite electrodes in 0.1M TEAP (A) and 0.1M TEAP+16mM TCA (B) pc solution. (polarization potential/V vs. Ag/AgCl, Cl^- , keeping time/min. and illumination/*were indicated.)

Mott-Schottky プロットおよび E_{fb} の pH 依存性はほぼ理論通りの挙動を示した。過分極における耐久性は、カソード分極では水溶液、PC 溶液中ともかなり卑な電位まで安定であるのに対し、アノード分極をした場合、水溶液中では +1V 程度で破壊されるが、PC 溶液中では +3V まで分極しても元の状態に復元した。少なくとも PC 溶液中の方が水溶液中よりも作動は安定である。

(1982年、電気化学協会第49回大会および1982年、日本化学会第46秋季年会にて発表)

(1983-4-30 受理)

本論文中的非 SI 単位の SI 単位に対する換算表

量	単位記号	SI 単位による値
長さ	1nm	$1 \times 10^{-9}\text{m}$
	10mm	$10 \times 10^{-8}\text{m}$
面積	0.5cm ²	$0.5 \times 10^{-4}\text{m}^2$
濃度	0.01M	$0.01 \times 10^{-3}\text{mol/m}^3$
	5mM	5mol/m^3
電圧	200mV	0.2V
電流密度	$0.07\mu\text{A/cm}^2$	$0.07 \times 10^{-2}\text{A/m}^2$
	6A/dm ²	$6 \times 10^2\text{A/m}^2$

文 献

- 1) 目黒真作, 高木 修, 外島 忍; 金表誌, **31**, 191 (1980)
- 2) 目黒真作, 高木 修, 伊勢武一, 外島 忍; *ibid* **33**,

278 (1982)

3) 伊勢武一, 目黒真作, 菅野宏典, 工藤 要, 高木修, 外島 忍; NiO-Ni 複合電極の挙動, 電気化学協会第49回大会講演要旨集, p. 82 (1982)

4) 伊勢武一, 目黒真作, 作間誠司, 渡辺秀康, 高木修, 外島 忍; NiO-Ni 複合電極の非水溶液中における挙動, 日本化学会第46秋季年会講演予稿集, p. 100 (1982)

5) K. Hauße, L. Pethe, R. Schmidt and S. Roy Morrison; *J. Electrochem. Soc.* **115**, 456 (1968)

6) T.O. Rouse and J.L. Weininger; *ibid.* **113**, 184

(1966)

7) P. Bro and D. Cogley; *ibid.* **113**, 552 (1966)

8) 玉虫伶太, 伊豆津公佑, 本多健一, 藤嶋 昭, 藤平正道, 篠塚則子, 長 哲郎; 電極反応の基礎 (1973, 共立出版)

9) 坪村 宏; 光電気化学とエネルギー変換 (1980, 東京化学同人)

10) M. A. Aia; *J. Electrochem. Soc.* **114**, 418 (1967)

11) H. Tributsch; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **81**, 361 (1977)

次 号 予 告

<巻 頭 言>

藤 村 宏 (東 亜 ペ イ ン ト)

<総 説>

光ファイバにおける表面技術

高 橋 志 郎 (茨 城 電 通 研)

<歴史シリーズ>

わが国における耐鋼性鋼の誕生

堀 川 一 男 (日 本 鋼 管 株)

<研 究>

Zn-Co-Mo電気めっき鋼板の耐食性について

神 田 勝 美 (東 洋 鋼 板 株)
ほか1名

塩膜方式によるステンレス鋼脱スケール法 II

山 崎 恒 博 (三 菱 重 工 業 株)
ほか1名ショウ酸中で生成したポーラス型アルミニウムアノード
酸化皮膜の構造と密度海老原 健 (北 海 道 大 学)
ほか2名

塩化物浴からの光沢亜鉛めっきに及ぼす有機添加剤の影響

野 口 裕 臣 (愛 知 工 技 セ ン タ ー)
ほか2名