

## 半導体—液体接合型太陽電池の基礎的研究

### 1. 多結晶酸化チタン半導体電極を用いた場合の特性

梅 沢 利 二\*  
矢 部 幸 保\*\*  
千 葉 富 久 男\*\*\*

(昭和55年9月30日受理)

### Fundamental Studies on Semiconductor-Liquid Junction Solar Cells

#### Part 1. Electrical Properties of the Cells using Polycrystalline Titanium Oxide as a Semiconductor Electrode

by Toshiji UMEZAWA, Yukiyasu YABE  
and Fukucho CHIBA

Studies on semiconductor-liquid junction solar cells were performed with a polycrystalline  $n\text{-TiO}_2/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Pt}$  system. The polycrystalline  $n\text{-TiO}_2$  (rutile) was formed by heat oxidation in air of  $10^{-3}$  Torr at  $900^\circ\text{C}$  for several different heating times. The most efficient polycrystalline  $n\text{-TiO}_2$  was obtained by heat oxidation of 90 minutes, and the cell made of this  $n\text{-TiO}_2$  produced the highest maximum power of the 1 N NaOH/1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution.

For further development of this type, a semiconductor having a smaller band-gap should be used instead of  $n\text{-TiO}_2$ . This must be stable in electrolyte solutions. A-silicon will be investigated in further studies, we planning in the near future.

### 1. ま え が き

半導体—液体接合型太陽電池の概念は、1950年代にベル電話研究所の人によって提案されたと言われているが、その後、研究の進展はみられなかった。しかし、数年前にベルリンのマックスプランク研究所で、この概念にもとづくセルの考えを発表してから前進が見られたが実用化をみるに至っていない。1974年に東大生産研の本多と藤島によって、酸化チタン(ルチル形)単結晶と白金を電極とし、電解質水溶液中で、光照射を行って水の分解に成功したことが

脚注：本文の一部は昭和55年度電気四学会北海道支部連合大会に於て発表

\* 北見工業大学電子工学科

\*\* 現在は電々公社本社に勤務

\*\*\* 現在は郵政省に勤務

報告され、世界的に注目された。水素エネルギー時代が予測される今日、本多・藤島効果を用いた水の分解による水素製造のための研究が多く行われるに至っている。

しかし、本報告では、水素の生成に伴う反応から電気エネルギーを取り出す、一種の光電

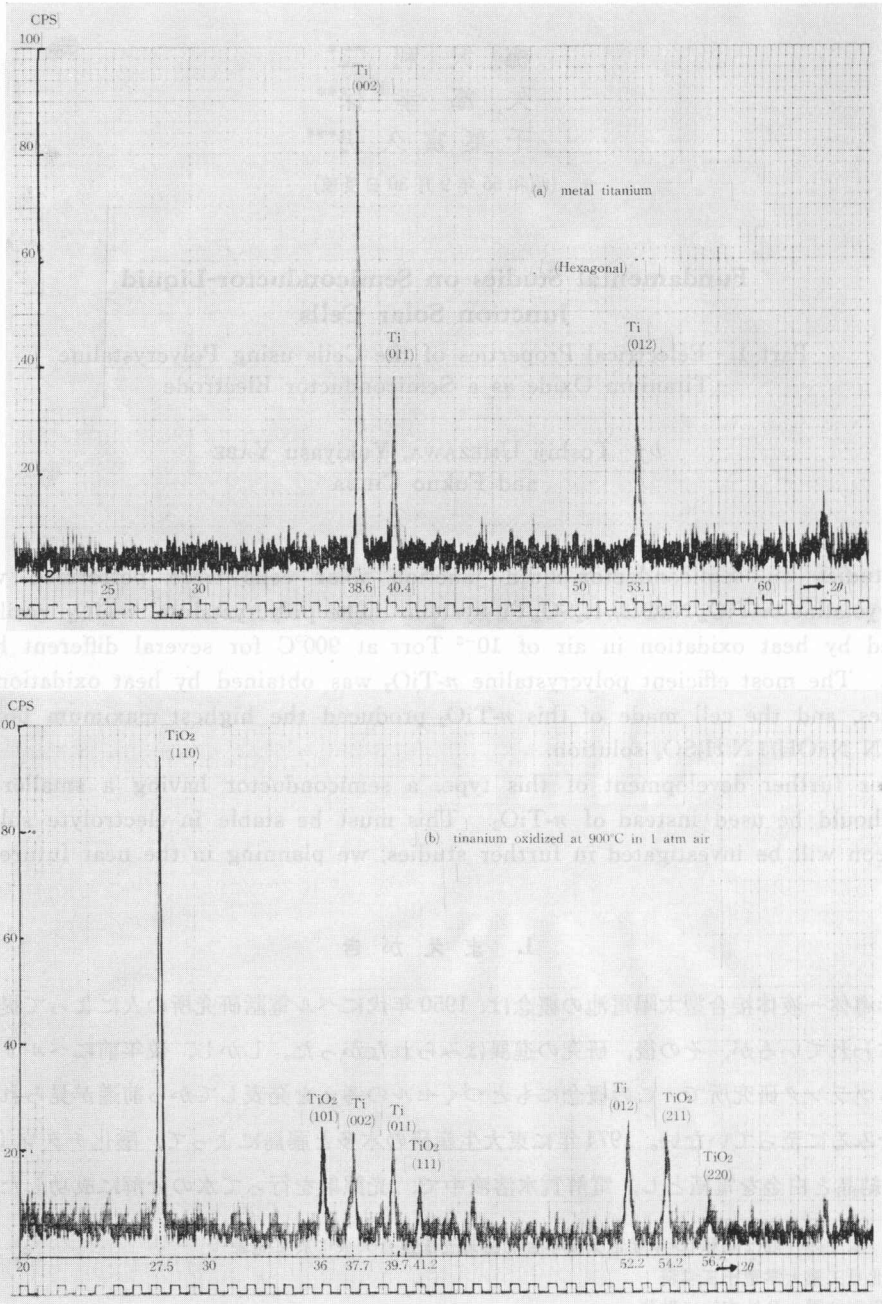
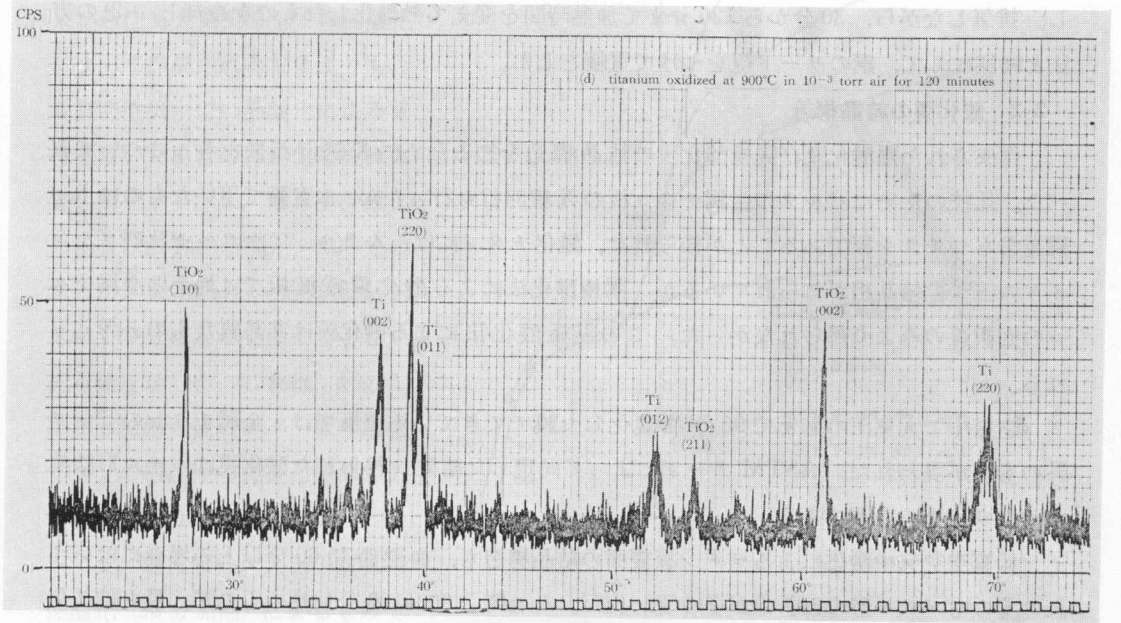
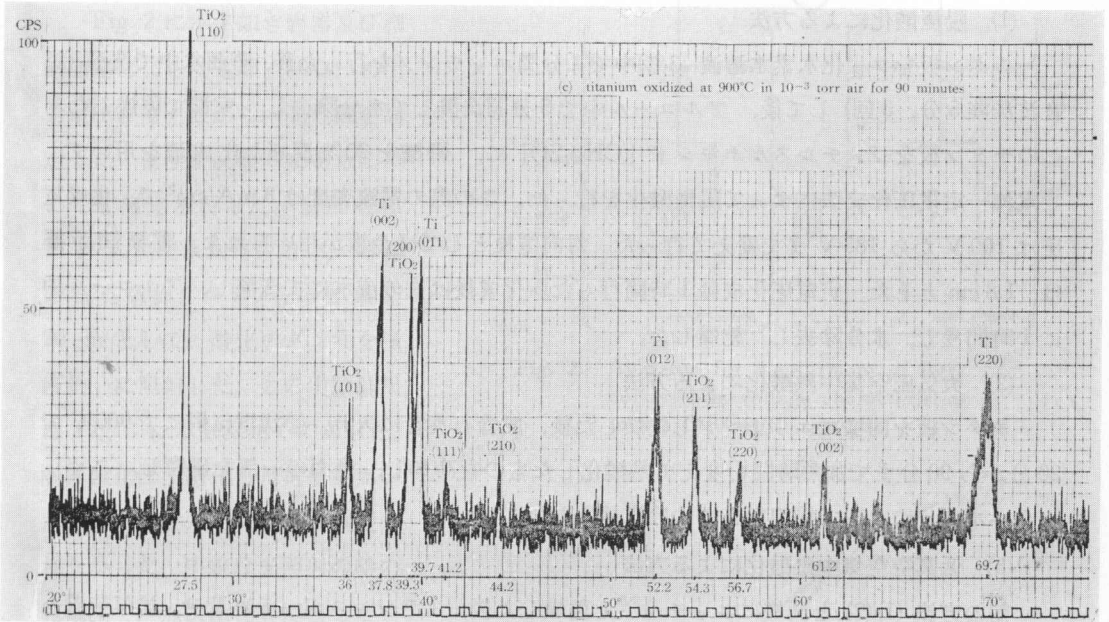


Fig. 1. X-ray diffraction studies

池としての考え方に立って、半導体多結晶板（ルチル  $\text{TiO}_2$ ）と白金とを用いて半導体-液体接合型太陽電池（湿式太陽電池とも言う）の基礎的研究を試み、若干の結果を得たのでこれらについて述べる。



on titanium and oxidized titanium

## 2. 酸化チタン電極の作成

### 2-1 作成方法

酸化チタンをチタン板(純度 99.9%)を用いて、三つの方法で作成した。

#### (1) 陽極酸化による方法

チタン板をフッ化水素水溶液(3%)中で1分間エッチングを行った後、蒸留水中で洗滌(超音波洗滌5分, 3回)して後、アルコール中で5分間洗滌して水分除去し、室温で乾燥した。このチタン板をジメチルスルホキシド  $[(CH_3)_2SO]$  に、燐酸を20%混ぜた化成液を用いて、定電流一定電圧化成法によって陽極酸化を行った。この際の電流密度は  $3 \text{ mA/cm}^2$  で、化成電圧は100 V から 185 V まで変えて行った。対向電極としては金板が用いられた。電極間距離は、1.8 cm とした。定電圧化成は1時間行った。化成後は充分流水にて洗滌し、アルコール中に1時間浸し、水分除去し、乾燥した。

#### (2) 大気圧空气中熱酸化による方法

チタン板を同様にエッチングし乾燥した後、開管石英管に入れ、管状電気炉にて  $900^\circ\text{C}$  で20分から90分まで加熱時間を変えて熱酸化したものを冷却し、後面の一部を研磨し、スポットウエルダーによって銅線をとりつけ電極とした。

#### (3) 低真空空气中熱酸化による方法

前の方法(1)(2)と同様にエッチングし乾燥した後、ステンレスポートに載せ、排気装置とつないである石英管の中に入れ、 $10^{-3} \text{ Torr}$  に排気し、この石英管を管状電気炉にて  $900^\circ\text{C}$  にし、排気しながら、30分から120分まで加熱時間を変えて熱酸化したものを冷却し、(2)の方法と同様にして、銅のリード線をつけて電極とした。

### 2-2 酸化膜の結晶構造

作成された熱酸化及び陽極酸化膜の結晶構造を知るために X 線回折像を各々について調べた。比較のためにバルクの金属チタン板の X 線回折も行ったが、本実験で用いたものは hcp 構造をもつチタン板であることが知られた。酸化チタンには、ルチル、アナターゼ及びブルカイトの三つの結晶相が知られているが、陽極酸化法による酸化膜電極板では地金の金属チタンの回折線のみより得られなかった。この陽極酸化法による酸化膜は非晶質なものと考えられる。

空气中で大気圧のもとで90分熱酸化した膜でできている電極では、金属チタンのピーク外のが現われた。ASTM カードによって同定した結果、得られた酸化膜はルチル形結晶でテトラゴナル晶形である。

低真空空气中酸化によるチタン板表面の結晶構造も、加熱時間60分以上の場合にはいずれのものもルチル形の回折像が多く現われた。しかし、90~100分加熱のものが、最も結晶化が進んでいると考えられる。これらの X 線回折像は Fig. 1 (a), (b), (c) 及び (d) に示した。

3. 諸特性の測定結果

3-1 光電流—バナアス電圧

特性

Fig. 2 に示す如き容器及び測定回路によって電源 (D.C.) の出力電圧を変えながら、光電流を測定した。極性を反転した場合についても測定を行った。光照射は 75 W の高圧水銀灯を用い、容器の石英窓面とランプとの距離を 20 cm として、酸化チタン面をほぼ均一に照射した。この実験結果は Fig. 3 に示した如くであった。陽極酸化法で酸化した電極を用いた時は、ほとんど光電流は測定されなかった。実線は光照射の時の光電流で、点線は光を照射しない時のもので暗電流である。この結果から空気大気圧の下での熱酸化によって作成された電極よりも、低真空空気中での熱酸化による電極を用いた場合の方が光電流は大きい値を示し、又、低真空熱酸化の場合は、加熱時間が、100 分のものが、最も大きい光電流を示し、120 分のものではより小さい光電流を示した。これは、Fig. 1 に示した酸化後のチタン板の酸化チタンの結晶性の良否と関係があると考えられる。

又、電流値は、大気圧空気中熱酸化 (90 分加熱) によるものでは飽和する傾向を示すが、低真空

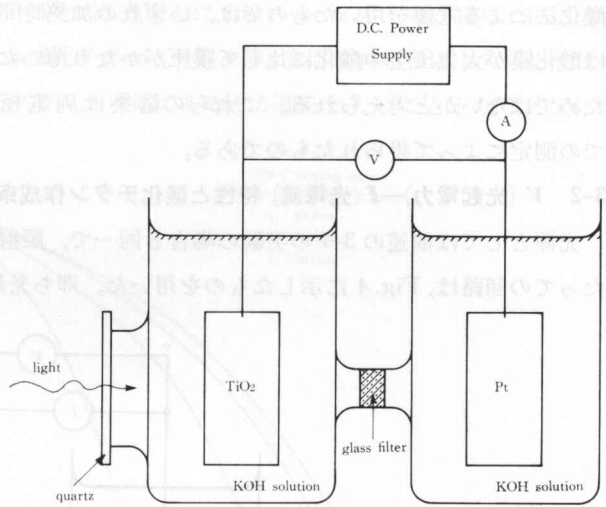


Fig. 2. Apparatus for measurement of light current-bias voltage characteristics in *n*-TiO/KOH/Pt system.

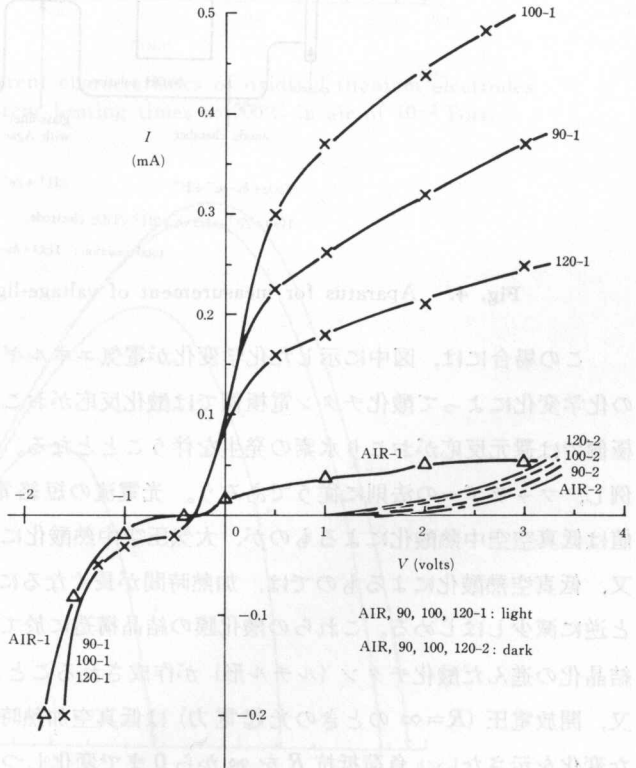


Fig. 3. Light current-bias voltage characteristics for various oxidized titanium electrodes prepared in air at 1 atm, and  $10^{-3}$  Torr.



熱酸化法による電極を用いたものでは、いずれの加熱時間のものでも増加の傾向を示した。これは酸化膜が大気圧空中酸化に比して膜厚がかなり薄いため、酸化膜中をトンネル電流が流れるためではないかと考えられる。これらの結果は両電極ともに 0.5 N の KOH 溶液 (pH 4.7) 中での測定によって得られたものである。

### 3-2 V (光起電力) — I (光電流) 特性と酸化チタン作成条件

光源としては前述の 3-1 の実験の場合と同一で、照射方法もまた同一とした。この測定にあたっての回路は、Fig. 4 に示したものをを用いた。即ち光起電力と光電流との関係を測定した。

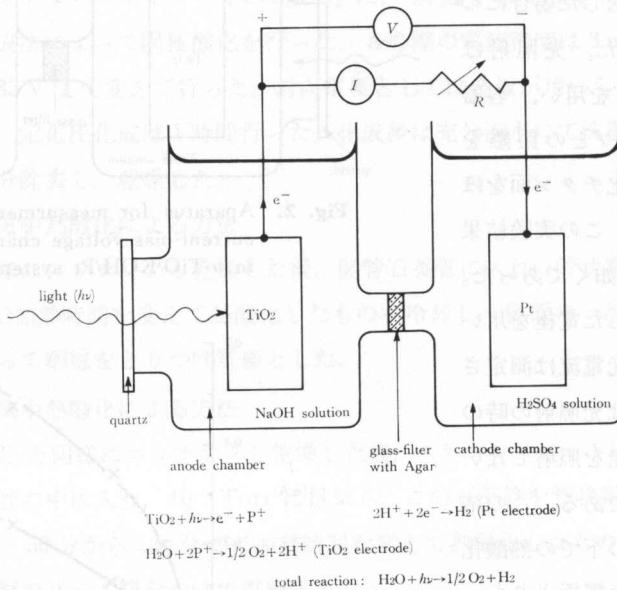


Fig. 4. Apparatus for measurement of voltage-light current characteristics.

この場合には、図中に示した化学変化が電気エネルギーを生み出していることとなる。この化学変化によって酸化チタン電極側では酸化反応が起こり、酸素ガスの発生を、又、白金電極側では還元反応が起こり水素の発生を伴うこととなる。これらのガスの発生量は光電流に比例し、ファラデーの法則に従うであろう。光電流の短絡電流 ( $R=0$  としたときの光電流) の値は低真空空中熱酸化によるものが、大気圧空中熱酸化によるものよりも遥かに大きく、かつ又、低真空熱酸化によるものでは、加熱時間が長くなるにつれて増大するが、100分を越えると逆に減少しはじめる。これらの酸化膜の結晶構造に於て加熱時間が90~100分のもものが最も結晶化の進んだ酸化チタン (ルチル形) が作成されることと関連性があるように考えられる。又、開放電圧 ( $R=\infty$  のときの光起電力) は低真空加熱時間により、光電流に現われる程大きな変化を示さない。負荷抵抗  $R$  を  $\infty$  から 0 まで変化しつつ光電流値と起電力を測定し、その関係を Fig. 5(a) に示した。又、この図より光電流と出力電力との関係をもとめ Fig. 5(b) に示した。

低真空空中熱酸化法によるものでは最大出力電力は  $150 \mu \text{ watts}$  のものが得られることが知られた。出力電力としては、単結晶酸化チタン (ルチル形) を半導体電極として用いたものでは  $600 \mu \text{ watts}$  が得られるので、その約  $1/4$  の値のものしか得られないこととなる。又、単

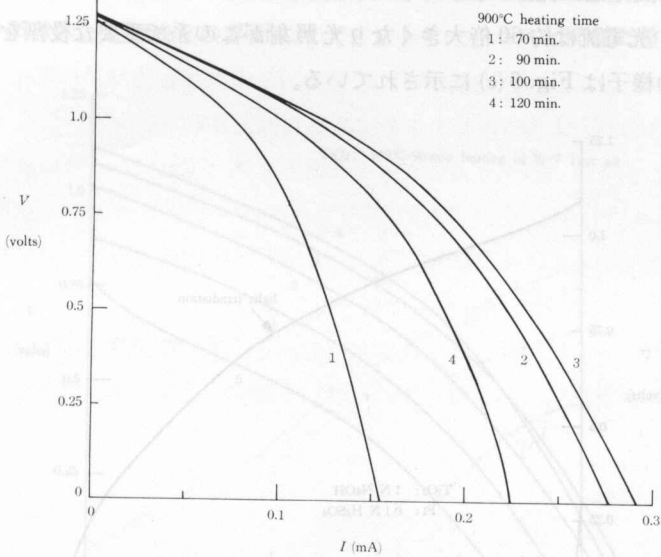


Fig. 5 (a). Voltage-light current characteristics of oxidized titanium electrodes prepared at different heating times at  $900^\circ\text{C}$  in air of  $10^{-3}$  Torr.

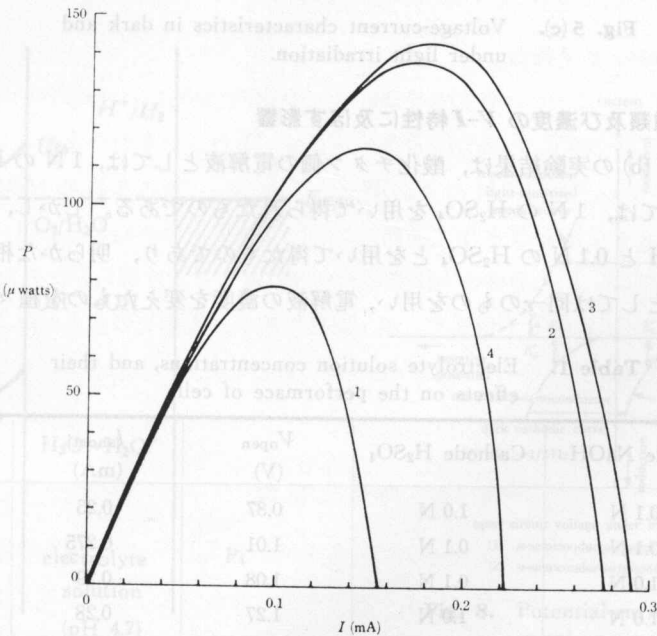


Fig. 5 (b). Light current-out put power characteristics obtained from Fig. 5 (a).

結晶板を用いたものでは、開放電圧は約 1/2 であるが、光電流が約 8 倍である。低真空空中酸化法をもっと詳細に条件を変えて行ってエピタキシャル化が可能となるならば、最大出力電力及び光電流も単結晶板によるものに近づけうると思われる。しかし、 $600 \mu \text{ watts}$  という値は乾式のシリコン太陽電池に比して甚だ小さい。又光の照射が水銀灯によって行われると開放電圧は 4 倍になり、光電流は約 60 倍大きくなり光照射がこの系で重要な役割を示していることが知られる。この様子は Fig. 5(c) に示されている。

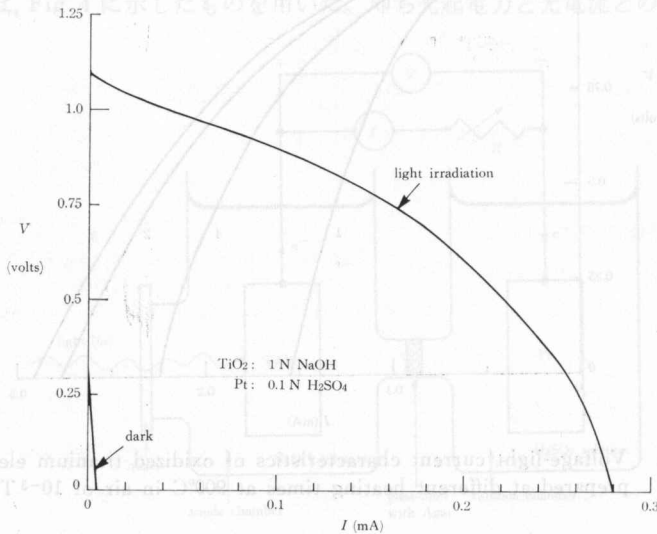


Fig. 5(c). Voltage-current characteristics in dark and under light irradiation.

### 3-3 電解液の種類及び濃度の $V-I$ 特性に及ぼす影響

Fig. 5(a) 及び (b) の実験結果は、酸化チタン側の電解液としては、1 N の NaOH、白金側の電解質溶液としては、1 N の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を用いて得られたものである。しかし、Fig. 5(c) の結果は 1 N の NaOH と 0.1 N の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  とを用いて得たものであり、明らかな相異が認められた。それ故、電極としては同一のものを用い、電解液の濃度を変えたものを種々組合せてみた。

Table 1. Electrolyte solution concentrations, and their effects on the performance of cells

	Anode NaOH	Cathode $\text{H}_2\text{SO}_4$	$V_{\text{open}}$ (V)	$I_{\text{short}}$ (mA)	$P_{\text{max}}$ ( $\mu\text{w}$ )
1	0.1 N	1.0 N	0.87	0.25	85
2	0.1 N	0.1 N	1.01	0.275	103
3	1.0 N	0.1 N	1.08	0.29	118
4	1.0 N	1.0 N	1.27	0.28	136
5	NaOH 1.0 N	NaOH 1.0 N	0.77	0.22	56



その組合せ方は Table 1 に示した。この表には、それぞれの場合の開放電圧、短絡電流及び最大出力電力をも示してあるが、これらの値は Fig. 6 より得られたものである。これらの結果から、酸化チタン側ではアルカリ性電解液で pH の値が大きい程開放電圧が増加し、又、白金側は、酸性電解液で pH の値が小さい程短絡電流は大きいものとなると言える。

酸化チタン半導体と電解液との界面にはショットキーバリアと同様に整流性を示すバリア

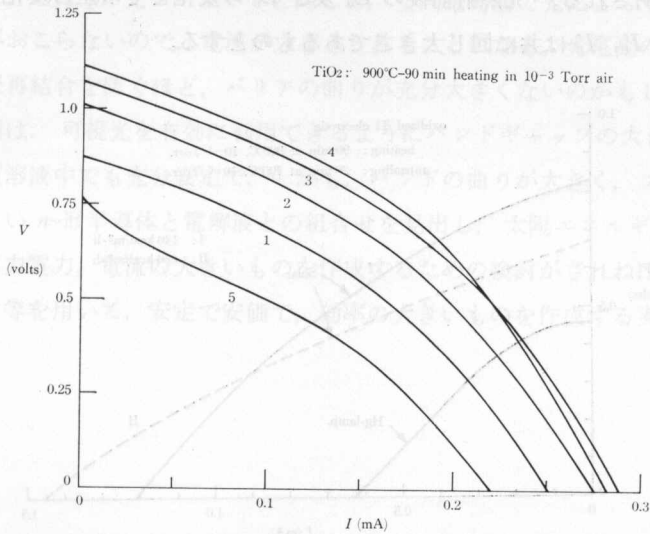


Fig. 6. Effects of liquid compositions on  $V-I$  characteristics.

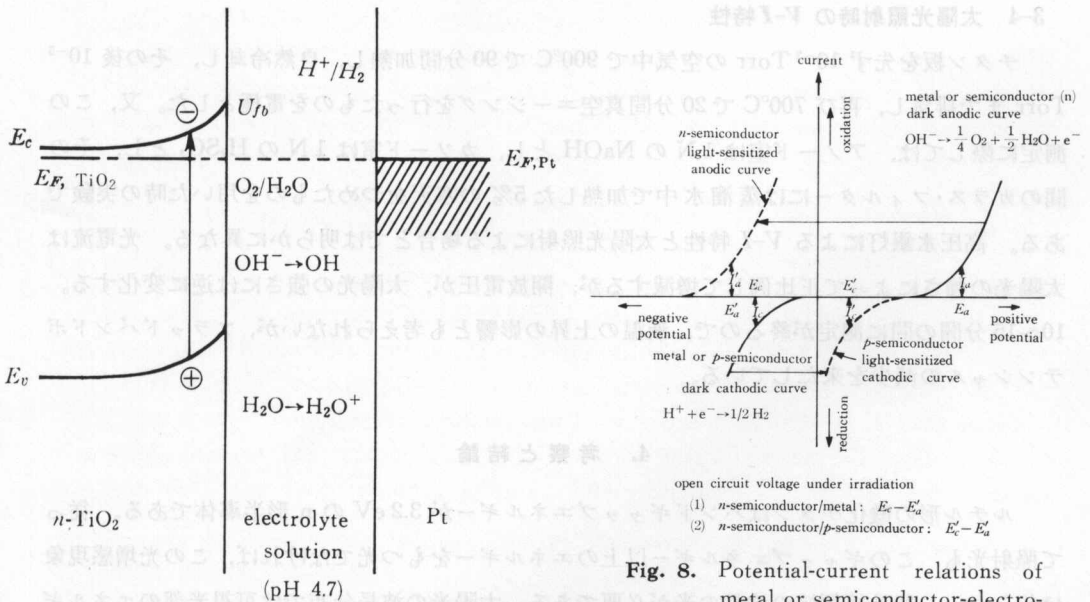


Fig. 7. Energy diagram of titanium oxide/electrolyte solution/Pt cell.

Fig. 8. Potential-current relations of metal or semiconductor-electrolyte solution systems in dark and under light irradiation.

が存在することは、Fig. 3 の結果から推測される。本実験での半導体—電解液—白金系のエネルギーレベルダイアグラムは Fig. 7 の如くなるであろうと推定される。半導体のエネルギーバンドの界面での曲りの最高の点のエネルギーを  $U_{fb}$  とおき、半導体のフェルミレベルとの差をフラットバンドポテンシャルとすると、この値が酸化チタン電極側の電解液のアルカリ強度と関係があるので、開放電圧が変化すると考えられる。又、光増感現象から見ると Fig. 8 によって開放電圧が説明される。光照射前後の  $E_a$  及び  $E_c$  の変化とその差の変化から起電力を算出しうる。 $I_a$ ,  $I_c$ ,  $I'_a$ ,  $I'_c$  は共に同じ大きさであるものとする。

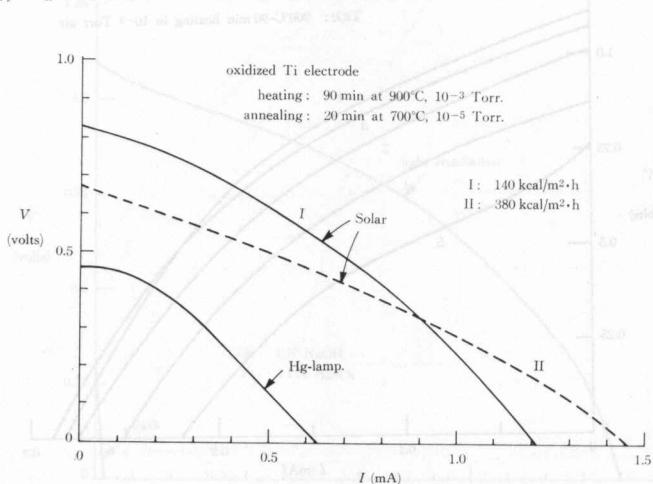


Fig. 9.  $V-I$  curves under light irradiation with Hg-lamp or solar.

### 3-4 太陽光照射時の $V-I$ 特性

チタン板を先ず  $10^{-3}$  Torr の空气中で  $900^{\circ}\text{C}$  で 90 分間加熱し、自然冷却し、その後  $10^{-5}$  Torr まで排気し、再び  $700^{\circ}\text{C}$  で 20 分間真空エージングを行ったものを電極とした。又、この測定に際しては、アノード室は 1 N の NaOH とし、カソード室は 1 N の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  とし、その間のガラス・フィルターには蒸留水中で加熱した 5% の寒天をつめたものを用いた時の実験である。高圧水銀灯による  $V-I$  特性と太陽光照射による場合とは明らかに異なる。光電流は太陽光の強さによって正比例して増減するが、開放電圧が、太陽光の強さには逆に変化する。10~15 分間の間に測定が終るので、液温の上昇の影響とも考えられないが、フラットバンドポテンシャルの減少を来たしている。

## 4. 考察と結論

ルチル形の酸化チタンはバンドギャップエネルギーが  $3.2\text{ eV}$  の n 形半導体である。従って照射光も、このギャップエネルギー以上のエネルギーをもつ光でなければ、この光増感現象は起らない。紫外線領域の波長の光が必要である。太陽光の波長分布では可視光部のエネルギーが太陽エネルギーの中の大きな部分を占めるので、ルチル形の酸化チタンは、太陽光利用の

点からは好ましい半導体電極ではない。しかし、電解液中で極めて安定であることが知られているので、今回の基礎的研究に於て用いられた。又、単結晶  $\text{TiO}_2$  は高価なので、安価な電極作成法の開発もまた一つの目的でもある。上述の如く太陽光の紫外部より利用できないから、太陽光の利用効率も悪いのは当然であるが、水銀灯の紫外線に対してもその変換効率は0.1%前後と考えられる。この種の太陽電池は、半導体—金属接触の如き Fig. 7 のバリアの曲りが大きいのが望ましいのは pn 光ダイオードと同じで、空間電荷層で光によって作られる電子と正孔との再結合がおこらないので、電流が大きくとれることになる。光電流の小さいのは、酸化チタンではまだ再結合を防ぐほど、バリアの曲りが充分大きくないのかもしれない。

今後の問題は、可視光を有効に利用できるようにバンドギャップの大きさが 1 eV 前後のもので、電解質溶液中でも充分安定で、しかも、バンドの曲りが大きく、フラットバンドポテンシャルの大きい n-形半導体と電解液との組合せを見出し、太陽エネルギー利用効率が大きく、その上、出力電力、電流の大きいものを作成するための検討がされねばならない。アモルファスシリコン等を用いて、安定で安価で、効率の大きいものを作成する実験をつづけて行く予定である。

### Introduction

Several authors<sup>1</sup> have reported on the spectrophotometric determinations of anionic detergents. All of their investigations involve the addition of coloured cationic dyes to samples. The anion forms a solvent-soluble compound with the dye. The compound is solvent extracted, and the amount of cationic dye in the extract is determined by the spectrophotometric method.

During the course of solvent extraction studies on anionic metal chelates, it was found that tetraalkylammonium (quat,  $\text{R}_4\text{N}^+$ ) chelates of some transition metal ions form very stable ion pairs with tetrahexylammonium ion ( $\text{Q}^+$ ) and can be quantitatively extracted into chloroform. The values of the extraction constants ( $K_{\text{ex}}$ ) were  $10^3 \sim 10^4$  for nickel (II), zinc (II), cadmium (II), mercury (II) and palladium (II)<sup>2</sup>.



the suffix (0) indicates the species in chloroform. Among these, nickel chelates ( $\text{NiL}_2^-$ ) is especially stable<sup>3,4</sup> and inert<sup>5</sup>. It has a well defined absorption at 318 nm with molar absorptivity ( $\epsilon$ ) of  $2.76 \times 10^4$ . These data suggest that it should be worthwhile to study an application of the complex to the extraction-spectrophotometric determination of trace amounts of anionic cations, especially, that of the tetrahexylammonium ion, which forms relatively unstable ion pairs with the usual counter anions. Determination of the  $\text{Q}^+$  ion is espe-

<sup>1</sup> Part of this research was presented at the Meeting to Discuss Analytical Chemistry in Japan, Kitami, Jun. 1978.

<sup>2</sup> Department of Environmental Engineering, Kitami Institute of Technology.

<sup>3,4</sup> The value of the formation constant  $\beta_2$  was  $\beta_2 = [\text{NiL}_2^-]/[\text{Ni}^{2+}][\text{L}^-]^2 = 10^{11.4}$  at 25°C and  $I = 0.1$ , and the acid dissociation constants of  $\text{H}_2\text{L}$  were  $\text{p}K_{a1} < 2$ ,  $\text{p}K_{a2} = 3.92$ .