

室内照明に高感度なセレン光電池を一体化した 高効率な光触媒型水素生成マイクロリアクタ

Photocatalytic micro-reactor for highly efficient water splitting
by integration of Se-based photovoltaic devices

研究代表者 立命館大学 理工学部 教授 小林大造

Taizo Kobayashi

This paper reports a photocatalytic water splitting device using a TiO₂ based photoanode which combined with Se/TiO₂ heterojunction photovoltaic devices. Open circuit voltage was increased to approximately 3.2 V by serial connection of five Se/TiO₂ photovoltaic devices. Hydrogen and oxygen bubbles were successfully generated by only light illumination without any wired external voltage source. A photocathode using sol-gel derived porous TiO₂ films with Pt co-catalyst micro-dot patterns was employed and a Pt anode were formed on a glass substrate. Photocatalytic reaction conditions such as atmosphere pressure, chemical additive and area ratio of Pt cocatalyst patterns and TiO₂ photocathode were optimized to obtain larger volume of the generated gas using the developed acrylic reactor chamber.

要旨

脱炭素時代のクリーンなエネルギーとして水分解反応により水素を生成する技術が注目されている。光エネルギーを用いた水分解技術としては大きく分けて、太陽電池と電解セルのグリッド接続により水分解を行う方法と光触媒反応を用いて水分解を行う方法が開発されている。本研究では多孔質酸化チタン光触媒による光化学電極とセレン光発電デバイスを一体化した光駆動型水分解リアクタの開発に取り組んだ。複数の光電池を直列接続することで光触媒電極へバイアス電圧印加を行い、有線電源を用いずとも光のみで水素を生成可能とした。Pt 助触媒のTiO₂ 光触媒への添加量および減圧条件と水分解反応の関係についても調べた。

1. まえがき

昨今、クリーンエネルギー源として水素が注目されている。水素生成法として用いられている多くはスチーム・メタン・リフォーミング法(SMR)であり、他にはペトロリウムのリファイニング法、石炭を用いる方法、さらに水電気分解などが開発されてきており、低コスト化(1.25 \$ /kg)が進んでいる^{(1)~(3)}。化石燃料を用いない水素生成の方法として太陽光を利用した水分解技術の開発が進められている。その中でも大きく分けて、太陽電池と電解セルのグリッド接続による水分解を行う方法と光触媒反応を用いて水分解を行う方法が開発されている^{(4)~(6)}。光触

媒反応を用いた水分解技術として、粉末光触媒と薄膜光触媒を用いた手法が報告されている^{(7)~(9)}。粉末型光触媒としては、水素生成用と酸素生成用の粉末光触媒を混ぜ合わせたデュアル粉末光触媒も有用な方式の1つである⁽¹⁰⁾。粉末光触媒を用いた水分解反応では水素生成コストが1.6 \$ /kgと見積もられており低コスト化への有効性が期待されている⁽¹⁾。化石燃料による水素生成と競合できるような低コストで高効率な水素生成(1.6-10.4 \$ /kg)への技術開発が課題であるが薄膜型は半導体製造技術の活用やオンチップ化がしやすい利点がある^{(1),(11)}。光触媒を用いた水分解リアクタの低コスト化の課題の1つとしてバイアス電圧源の削減も重要と考えられる。本研究室では汎用の抵抗加熱蒸着で簡単に成膜できて安価なセレンを光吸収層として用いた薄膜光電池の研究に取り組んできた。セレン光電池はn型窓層としてTiO₂を用いており、光触媒の反応電極と材料を共通にできることも利点である。本研究では可視光感度に優れ、開放電圧の高いセレン光電池を複数個、直列接続することで、室内波長光でも高電圧を印加可能とした。反応に関連するパラメータを変化しながら水素生成量の定量測定が可能な評価系を試作し、最適化に向けた検討を進めた。

2. セレン光電池を接続した酸化チタン光触媒による水素生成リアクタのコンセプト

本研究では結晶セレン光電池と酸化チタン光触媒

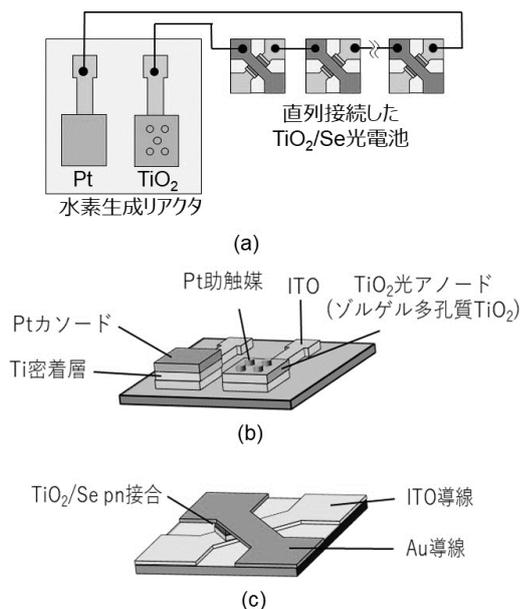


図 1. (a) 提案するセレン薄膜光電池によるバイアス電圧印加機構を備えた光触媒リアクタの概略図, (b) 光触媒リアクタのデバイス構造, (c) 光電池のデバイス構造

を組み合わせた構造の水分解リアクタを提案する。セレン薄膜光電池によるバイアス電圧印加機構を備えた光触媒リアクタの概略図を図 1 (a), 光触媒リアクタのデバイス構造を図 1(b)に, 光電池のデバイス構造を図 1(c)に示す。室内照明波長光に高感度な結晶セレン薄膜光電池 5 セルを直列接続する。直列接続により開放電圧 3.2V を光触媒薄膜へ印加することができる。その結果, 外部電源を用いずに光照射のみで水分解反応を起こすことが可能となる。

図 1(b)に示した光触媒リアクタでは, ゼルゲル法で成膜した多孔質 TiO_2 光触媒 (膜厚 500 nm) を酸素生成電極として用いた。また, Pt 電極 (膜厚 200 nm) を水素生成電極として用いた。多孔質 TiO_2 光触媒の表面積はゼルゲル前駆体に添加するポリエチレングリコール (PEG) の分子量を変化することで調整できる^{(12), (13)}。 TiO_2 光触媒の表面には光カソードの反応を促進するための助触媒として $\phi 0.2\text{mm}$ の白金ドットパターンを形成し, 水分解リアクタの性能向上を図った。Pt 助触媒の担持を行うことで, 光励起の際に生じた電子が貴金属側へと移動しやすくなり, 電子と正孔の再結合が抑制されることで光触媒反応を活性化する効果が期待できる^{(14), (15)}。

本デバイスは, 光触媒による水素生成機構のオンチップ化のため, ガラス基板上に TiO_2 光アノードと Pt カソードを成膜する構造とした。光触媒活性の向上のため, TiO_2 光アノードにはゼルゲル法による表

面積の大きい多孔質 TiO_2 薄膜を採用した。スパッタリング法によって成膜された表面が平滑な TiO_2 光触媒と比較すると, ゼルゲル TiO_2 は多孔質となり表面積が大きくなり, 溶液内での高い反応性が期待できる。本デバイスは, 溶液中で電気分解が生じるのを防ぐために, 配線が露出する部分を絶縁膜によって覆う必要があるため, ガラス基板側からの光照射によって反応を起こす機構とした。したがって, 配線には可視光の透過率が高く, 代表的な透明導電膜である酸化インジウムスズ (ITO) を用いた。

セレン薄膜光発電デバイスは, ガラス基板側から光入射を行うスーパーストレート構造である。光吸収層としては可視光吸収に優れた p 型半導体である結晶セレン薄膜を用いた。ITO/ TiO_2 による透明窓層の上に結晶セレンを形成したヘテロ接合構造を採用した。正孔輸送層として MoO_3 , p 型側コンタクトとして金電極を採用した。結晶セレン薄膜のバンドギャップは約 1.9 eV であり, 蛍光灯や LED を用いた室内照明光での理論光電変換効率は単接合光発電デバイスでは最も高い⁽¹⁶⁾。複数セルを直列化することにより水分解反応を促進するための十分な光起電力を得られる。

光起電力の印加を利用することで, ワイヤレスで外部電源の接続なく, 連続的に水分解反応を起こすことができる。デバイスが全体的に小さくなることで, オンサイトの水素生成デバイスとしての有用性も期待できる。我々は以前に結晶セレン光発電デバイスを一体化した光触媒水分解リアクタを報告した⁽¹⁷⁾。光電池により光触媒電極へセルフバイアス電圧印加を行い, 有線電源を用いずとも光のみで水素を生成できた。圧力や pH などの水分解条件と水素生成量の定量評価については後述する。

3. デバイス作製

光触媒リアクタの作製プロセスを図 2(a)に示す。まず, ITO 被膜ガラス (AGC 社製) を基板として用いて, リソグラフィにより ITO 配線パターンのエッチングを行う。ITO 層の上にレジスト (OFPR-800LB, 50CP) をスピコートし, 露光前に 3 分間 115°C でのプリベイク, 露光後には 2 分間 180°C でのポストベイクを施す。現像液に浸漬することでレジストパターンを形成する。

レジストが被覆していない部分の ITO については塩酸によってエッチングし, その後にレジストをアセトンによって除去する。次に, 光アノードとしてゼルゲル TiO_2 薄膜の成膜を行う。カプトンテープを基板に貼り付けてマスキングし, TiO_2 の成膜範囲を調整した。水素生成のための酸化チタン光触媒は次に述

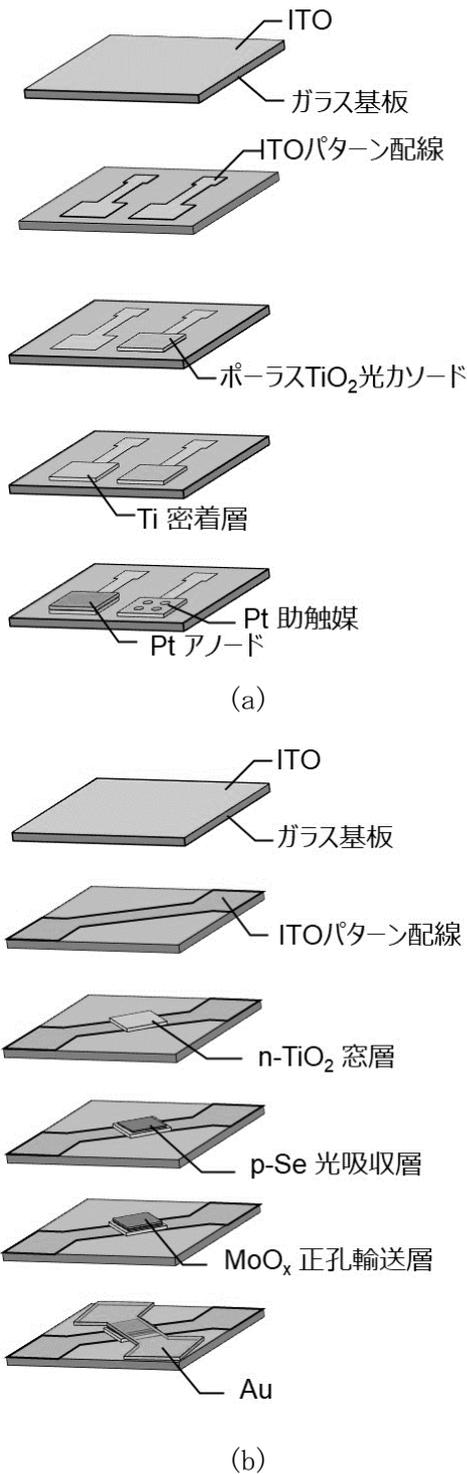


図2. (a)光触媒リアクタ, および(b)光発電デバイスの作製プロセス

べるゾルゲル法で作製した。TiO₂ ゾルは,TTIP (95%) を 1.25 mL, エタノール (99.5%) を 10 mL, 塩酸 (35%) を 0.3 mL 混ぜ合わせ, 1 時間攪拌したものに少量の水と TTIP の 1mol% 程度の PEG を添加し, さらに十分な攪拌を行うことで作製した。作製した TiO₂ ゾルを基板にディップコートし, 100 °C で 1 時間乾燥させ

た。乾燥後, 温度を 550 °C まで上昇させた後 1 時間のアニール処理を行った。基板冷却後, スパッタリング法により Ti 密着層および Pt カソード, Pt 助触媒の成膜を行った。各材料のパターニングについては, スパッタリングを用いる場合はステンシルマスクを介した成膜を行うことでパターン形成した。ステンシルマスクは厚さ 60 μm の Ni 箔に対しリソグラフィを行い, 塩化第二鉄を用いたウェットエッチングによってパターン部を貫通させて作製した。Pt の成膜後, 光触媒リアクタと光電池を接続するための導線を ITO 上に接着し, ITO および導線部が露出しないよう絶縁層で被覆した。作製した光触媒リアクタを図 3(a) およびポラス酸化チタン電極の SEM 写真および AFM 写真を図 3(b) および(c) にそれぞれ示す。

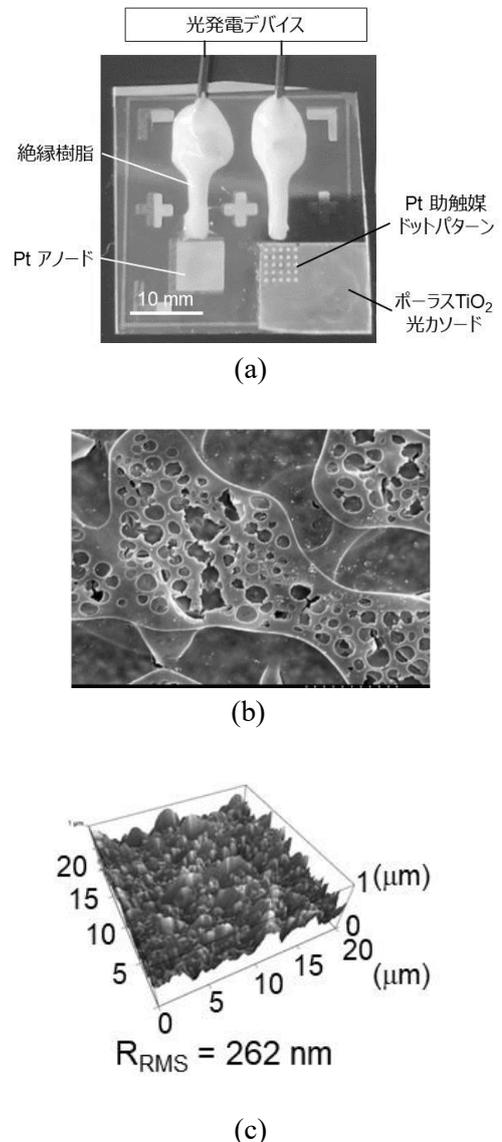
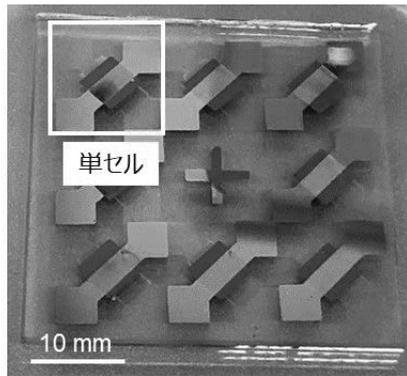
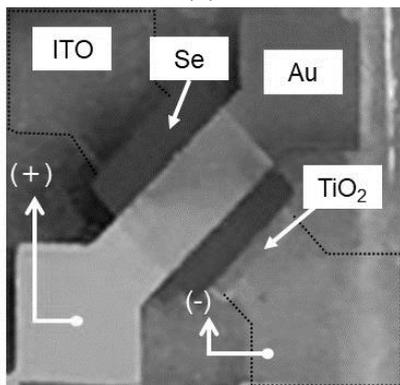


図3. (a)光触媒リアクタ製作結果, (b)多孔質酸化チタンの電子顕微鏡写真および(c)AFM 写真



(a)



(b)

図4. 光発電デバイス製作結果、(a) 基板全体写真および (b) 1セルの拡大写真

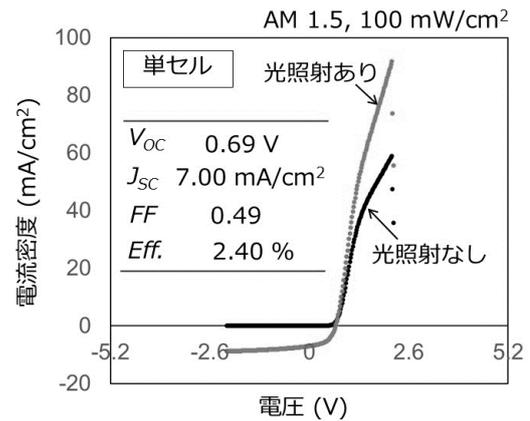
写真から確かにポーラス状になっていることがわかる。算術表面粗さ R_{RMS} は 262 nm を示した。

光触媒リアクタへバイアス電圧を供給するための TiO_2/Se 光電池は図 2(b) に示したように作製した。ITO 配線パターンはリアクタと同様の方法を行った。その後、 TiO_2 を反応性スパッタリング法によって成膜した^{(18), (19)}。Se 第 1 層, Te 密着層, Se 第 2 層, MoO_3 正孔注入層, Au 電極は全て、抵抗加熱式真空蒸着法にて成膜を行った⁽²⁰⁾。作製した TiO_2/Se 光電池を図 4 に示す。図 5 に光電池の (a) 単セルおよび (b) 5 セルを直列接続した場合の電流電圧特性を示す。

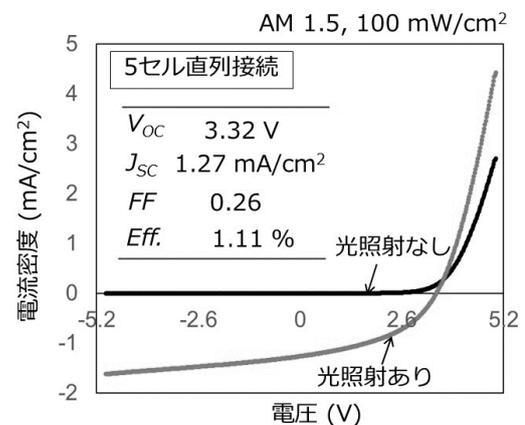
図5 (a) (b) の比較から単セルから5セルを直列接続とすることで開放電圧は0.69 Vから3.32 Vへ増加することができた。直列接続したセルでは短絡電流と曲線因子が単セルの場合と比べて低下している。この原因としてはセル間の接続部での抵抗増大および個々のセルの短絡電流の大きさのマッチング不十分であることが考えられる。

4. 水素生成実験

前節で述べたように5セルを直列接続とすることで照射時に 3.32 V を光触媒へ印加できるように



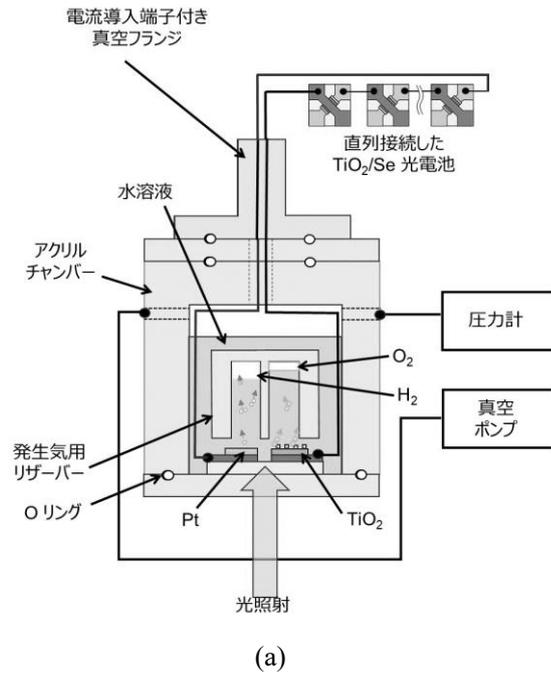
(a)



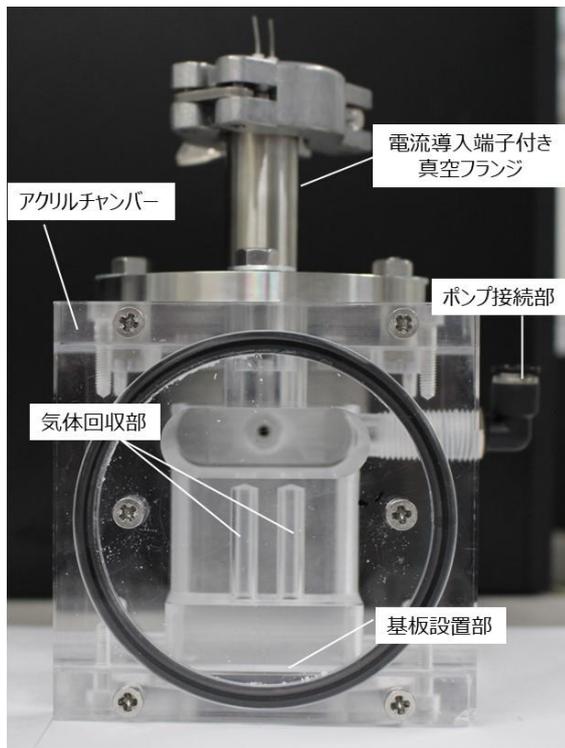
(b)

図 5. セレン光電池の (a) 単セルおよび (b) 5 個直列接続セルの疑似太陽照射有無における電流電圧特性

なった。作製したリアクタを用いて光触媒反応による水素生成量を評価した。先行研究ではリアクタの圧力、電解液への添加物、光触媒電極へのバイアス電圧が水分解反応に強い影響を及ぼすことが報告されている⁽¹⁴⁾。本研究でもこれらのパラメータを変化しながらガス収集部に集めた水素、酸素の発生体積を計測した。目視で計測できるように図 6(a) に示した水分解反応チャンバーを設計した。反応チャンバーは 100 mm × 100 mm × 100 mm のアクリル立方体内部をくり抜いて作製しており、内部を密閉状態にすることが可能である。本研究ではポンプを接続することで反応系全体を減圧して圧力調整することが可能である。陰圧状態を保ちつつ、内部に封入した光触媒リアクタと外部電源を接続するため、評価系上部に電流導入端子付きフランジを接合している。また、側面に減圧用のコネクタ部と内部圧力の測定のため



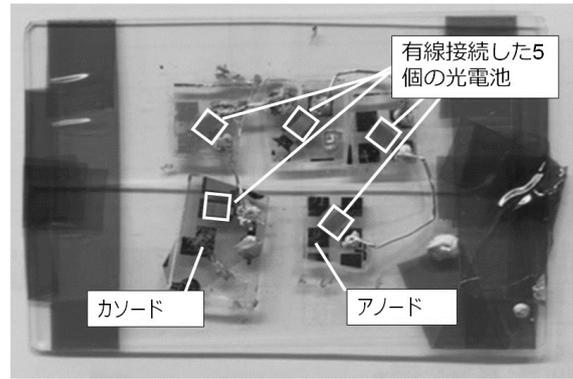
(a)



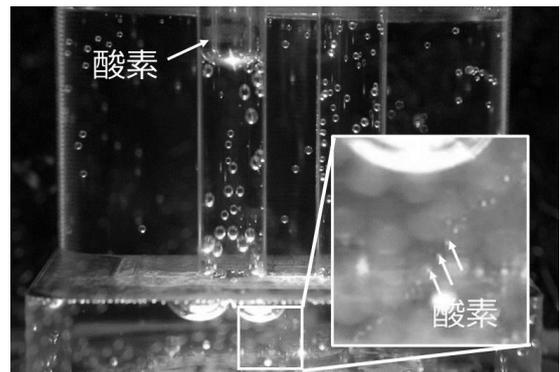
(b)

図 6. 水素生成量評価実験で用いた水分解反応チャンバーの(a) 構成図および(b)製作結果

の圧力計を設けている。水素生成を行う際は、リアクタを評価系に搭載した後、減圧用コネクタ部に浸水しない水位まで内部に電解液を注入する。注水後、評価系下部から光照射と外部電源からの電圧印加を行うことにより、光触媒反応による水素生成が可能である。全ての実験において、リアクタ基板の裏面から



(a)



(b)

図 7. (a) セルを直列に有線接続した光電池および (b) 水分解実験の様子

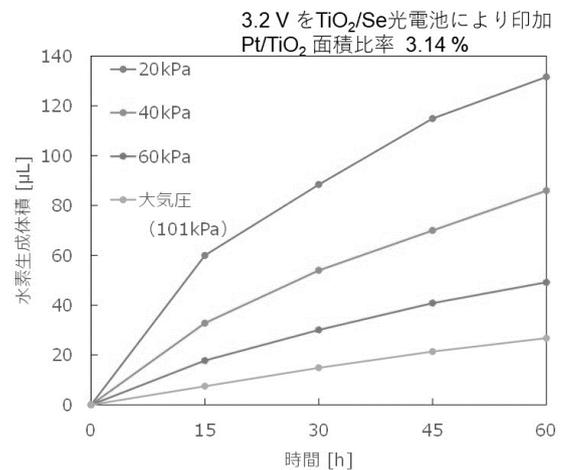


図 8. アクリルチャンバー内部の減圧条件と水素生成量の関係

UV-LED (波長 365 nm, FOLS-09, 澤木工房製) を用いて 10 mW/cm^2 の照度で光照射を行った。図 6(b)に水分解反応チャンバー製作結果の写真を示す。正面から観察可能な気体回収部に電解液を予め充填した状態で実験を開始し、左右の気体回収部に酸素と水素を貯留し、その体積を目視で読み取ることで気体

発生量を測定することができる。

光電池 5 セルを直列に有線接続した光電池を用いて、水分解動作の確認を行った。直列接続した光電池の写真を図 7(a)に示す。図 7(b)に水分解反応実験の様子を示す。写真から酸素回収用のリザーバーに各々の気体が蓄積している様子が観察できる。Pt 電極側は生成した水素が吸着し電極表面から離れにくいことと、生成速度が遅いことの 2 点によりアクリルチャンバー内部に貯留される体積を計測することが難しかった。リザーバーに貯留した酸素の体積を 2 倍した値を水素の生成量として、アクリルチャンバー減圧条件と水素生成量の関係を図 8 に示す。圧力減少に伴って水素生成量の増加がみられた。特に、評価系内の圧力を 20 kPa まで減少させた場合、大気圧下の反応と比べて約 5 倍の水素生成量を獲得した。これにより、減圧環境下において水分解反応が活性化することが確認できた。

次に酸化チタン光電極への白金助触媒の添加効果を調べた。粉末酸化チタン光触媒の先行研究で水分解反応を促進する助触媒として Pt 担持をする方法が報告されている^{(14), (15)}。評価系内の圧力は 20kPa とした上で測定した。TiO₂ 薄膜アノードへ Pt 助触媒をドット状に形成し、水素生成の促進効果について確認した。25mm²の TiO₂ 光アノード上には Pt スパッタ膜を直径 200 μm のドット状パターンを 0, 5, 10, 15, 20, 25 個と密度を変化して形成して水分解反応の性能を比較した。それぞれの光アノード面積に対する Pt 助触媒の面積の割合は 0.63, 1.26, 1.89, 2.51, 3.14 %に相当する。水素生成容積の時間変化を図 9 に示す。Pt 助触媒の担持量の増加に伴い、水素生成量が増加していることが確認できた。Pt 助触媒を添加していないリアクタと比較して、アノード表面に

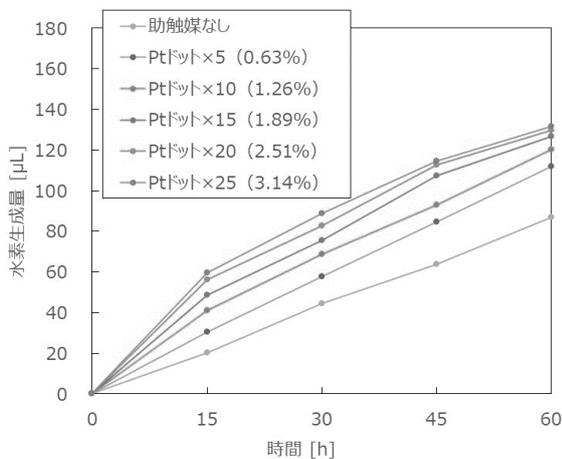


図 9. Pt 助触媒/TiO₂ 光カソードの面積比を変化した場合の水素生成容積の時間変化

Pt 助触媒を約 3%担持した場合の水素生成量は約 1.5 倍上昇している。一方、Pt 助触媒の担持量が増加するとともに、水素生成量の増加幅は飽和傾向を示し、小さくなった。これは、Pt 助触媒の成膜面積の増加に伴い、Pt を媒介として発生したガスから水を生成する逆反応が生じる割合が大きくなることとのトレードオフと考えられる。

5. セレン光電池を一体化した高効率な光触媒型水素生成マイクロリアクタ

セレン光電池を光触媒リアクタと 1 枚のチップに一体化したデバイスを製作した。デバイスの製作結果を図 10 に示す。写真から分かるように 40 mm 角のガラス基板の中に 5 つの光電池を直列接続したバイアス電圧の供給機構および酸素発生のための TiO₂ 光触媒アノードおよび水素発生のための Pt カソードを設けている。光電池部の開放電圧は約 3.2 V を確認した。ここではセレン光電池には擬似太陽光 (AM1.5, 100 mW/cm²) を照射し、ゾルゲル酸化チタンには波長 370 nm の紫外光 (照度 10 mW/cm²) を照射

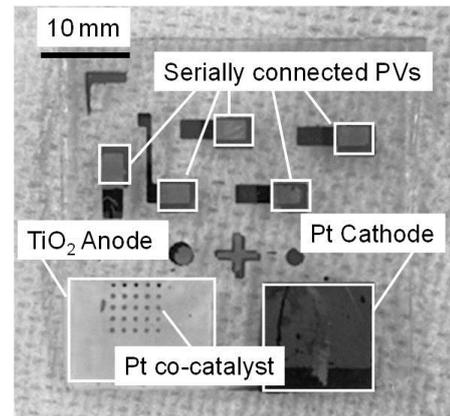


図 10. セレン光電池を一体化した光触媒型水素生成マイクロリアクタの製作結果

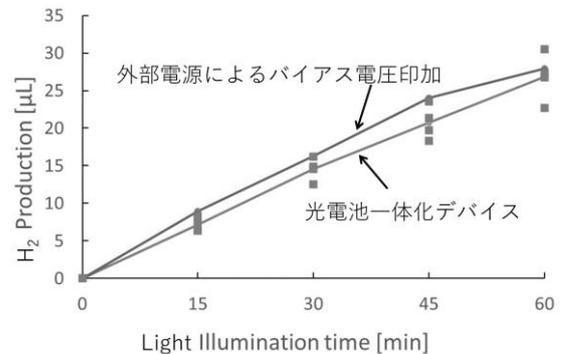


図 11. 部電源および光電池によりそれぞれ 3.2V を光触媒リアクタへ印加した際の酸素生成体積から見積もった水素生成レート

している。生成量測定の結果を図 11 に示す。外部電源および光電池によりそれぞれ 3.2 V を光触媒リアクタへ印加した際の生成気体の体積を評価した。貯留した酸素生成体積から計算して、26.6 $\mu\text{L/h}$ の水素生成レートが見積もられた。一体化したデバイスでは水素生成量が少なくなった。想定原因として、5 セル直列による抵抗の増大が考えられ、その解決は今後の課題である。

5. あとがき

IoT 分野では多種多様な場所・用途に対応したセンシング技術、センサの小型化とメンテフリー化が一層重要になっている。このようなニーズに対して交換が不要で廃棄物が出ない固体高分子型燃料電池 (PEFC) が非常に有望であり実用化されている。水素と酸素の反応により水のみを排出して発電を行う燃料電池はクリーンな電力源として注目されており、最近では携帯機器用電源として燃料電池の小型化も活発に研究開発がされている。今後は PEFC に適した小型な水素供給源のニーズが高まると考えられる。マイクロリアクタによる水素生成では従来の大型リアクタと比べて危険物質や有害物質の使用量も少なくなるため安全性が高まり、持ち運びにも適するため日常の多くの場面でオンサイトでの水素生成と利用が可能になる。そこで本研究では小型で屋内用途にも適した光反応型のモバイル水素生成リアクタの開発を進めた。光触媒電極にセルフバイアス電圧印加のための光電池を一体化し、有線電源を用いず光のみで水素を生成するプロトタイプを作製し動作確認ができた。今後は紫外線波長以外の従来の光触媒では無駄になっている室内波長光を利用可能な水素生成リアクタへと発展させていきたい。

発表論文

- [1] 田中 悠太, 嶋倉 啓太, 伊藤 生龍, 小林 大造, 溶液法およびスパッタ法により形成した $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$ 積層膜の圧電光触媒効果, 電気学会論文誌E, 2024, 掲載決定済
- [2] 田中 悠太, 嶋倉 啓太, 伊藤 生龍, 小林 大造, 溶液法およびスパッタ法により形成した $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$ 積層膜の圧電光触媒効果, 第40回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム予稿集, 2023年11月8日
- [3] 田中 悠太, 嶋倉 啓太, 小林 大造, $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$ 積層膜を用いた圧電分極による光触媒反応の促進, 日本機械学会年次大会予稿集, 2023年9月6日
- [4] 高槻 健一, 高橋 陸, 小林 大造, 光電池を用いた酸化チタン光触媒反応による水素生成の高効率化, 日本機械学会年次大会予稿集, 2023年9月6日

参考論文

- (1) D. Tilley, J. Moon et al., Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting”, Chem. Soc. Rev., Vol. 48, (2019) pp. 4979-5015.
- (2) A. Korner, C. Tam, S. Bennett and J. Gagne, International Energy Agency (IEA), Paris, France, (2015. 9)
- (3) B. A. Pinaud, J. D. Benck, L. C. Seitz, A. J. Forman, Z. Chen, T. G. Deutsch, B. D. James, K. N. Baum, G. N. Baum, S. Ardo, H. Wang, E. Miller and T. F. Jaramillo, Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production *via* photocatalysis and photoelectrochemistry, Energy Environ. Sci., Vol. 6, (2013) pp. 1983-2002.
- (4) T. J. Jacobsson, V. Fjallstrom, M. Edoff and T. Edvinsson, Sustainable solar hydrogen production: from photoelectrochemical cells to PV-electrolyzers and back again, Energy Environ. Sci., Vol. 7, (2014) pp. 2056-2070.
- (5) J. Brillet, M. Cornuz, F. L. Formai, J.-H. Yum, M. Grätzel, K. Sivula, Examining architectures of photoanode-photovoltaic tandem cells for solar water splitting. J. Mater. Res., Vol. 25, (2010) pp. 17-24.
- (6) J. Jia, L. C. Seitz, J. D. Benck, Y. Huo, Y. Chen, J.W.D. Ng, T. Bilir, J.S. Harris, T.F. Jaramillo, Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%. Nat Commun, Vol. 7, (2016) 13237
- (7) S. Chen, T. Takata and K. Domen, “Particulate photocatalysts for overall water splitting.”, Nat. Rev. Mater., Vol. 2, (2017) 17050
- (8) T. Hisatomi, J. Kubota and K. Domen, “Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting”, Chem. Soc. Rev., Vol. 43, (2014) pp. 7520-7535.
- (9) Y. He, T. Hamann and D. Wang, Thin film photoelectrodes for solar water splitting, Chem. Soc. Rev., Vol. 48, (2019) pp. 2182-2215
- (10) Z. Wang, C. Li and K. Domen, Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting, Chem. Soc. Rev., Vol. 48, (2019) pp. 2109-2125
- (11) X. Pan, X. Hong, L. Xu, Y. Li, M. Yan, L. Mai, On-chip micro/nano devices for energy conversion and storage. Nano Today, Vol. 28, (2019) 100764
- (12) S. J. Bu, Z. G. Jin, X. X. Liu, L. R. Yang, Z. J. Cheng, Synthesis of TiO_2 porous thin films by polyethylene glycol templating and chemistry of the process. Journal of the European Ceramic Society, Vol. 25, (2005) pp. 673-

- (13) J. M. Calderon-Moreno, S. Preda, L. Predoana, M. Zaharescu, M. Anastasescu, M. Nicolescu, M. Stoica, H. Stroescu, M. Gartner, O. Buiu, M. Mihaila, B. Serban, "Effect of polyethylene glycol on porous transparent TiO₂ films prepared by sol-gel method", *Ceramics International*, Vol. 40, (2014) pp. 2209-2220
- (14) R. Abe, K. Sayama, H. Arakawa, Significant effect of iodide addition on water splitting into H₂ and O₂ over Pt-loaded TiO₂ photocatalyst: suppression of backward reaction, *Chemical Physics Letters*, Vol. 371, (2003) pp. 360-364
- (15) N. Rozman, P. Nadrah, R. Cornut, B. Joussetme, M. Bele, G. Dražić, M. Gaberšček, Š. Kunej, A.S. Škapin, "TiO₂ photocatalyst with single and dual noble metal co-catalysts for efficient water splitting and organic compound removal", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 46, (2021) pp. 32871-32881
- (16) B. Yan, X. Liu, W. Lu, M. Feng, H.-J. Yan, Z. Li, S. Liu, C. Wang, J.-S. Hu, D.-J. Xue, Indoor photovoltaics awaken the world's first solar cells, *SCIENCE ADVANCES*, Vol. 8, Issue 49, (2022) eadc992 (8Pages)
- (17) T. Kobayashi and S. Konishi, Optically-driven gas generator by photovoltaic assisted photoelectrolysis using Se/TiO₂ heterojunction structure, *Proc. of The 19th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*, (2017) pp. 359-362.
- (18) T. Kobayashi, S. Konishi, TiO₂ patterns with wide photo-induced wettability change by a combination of reactive sputtering process and surface modification in a microfluidic channel, *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 25, (2015) 115014.
- (19) T. Kobayashi, S. Konishi, Acceleration of wettability switching on TiO₂ thin films under ultraviolet irradiation and direct current bias voltage, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 363, (2019) pp. 80-86
- (20) T. Kawagishi, Y. Adachi, T. Kobayashi, Photovoltaic performances of TiO₂/Se heterojunction devices with different crystallographic structures of sputter-deposited TiO₂ thin films, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 297, (2023) 127371

