

半導体と光電気化学

Semiconductor and Photoelectrochemistry

感覚工学研究室 9930120 宮崎香代子 Kayoko MIYAZAKI

1. はじめに

半導体に光を照射すると電子と正孔を生ずる。これらの光生成粒子は、半導体表面で酸化還元反応を起こし得る。本研究では、光生成正孔の酸化力と糖の還元性を用いた糖の電気化学分析を検討した。

糖は π 電子を持たないため分光分析が困難であり、電気化学分析が適している。電気化学分析では、一般に、測定対象の種類は酸化還元電位（半波電位）にて同定し、その量は電流値にて測定する。しかし、糖やアルコールなどはその酸化還元電位が互いに似ており、定性分析するほどの精度は得られない。したがって、あらかじめ高速液体クロマトグラフィ（HPLC）で分離定性した試料を電流値により定量分析する。

電気化学分析は、電極/溶液界面が一定の状態にあることを前提としているが、金属電極では表面酸化膜の状態が変化するため検出安定性に欠けるという問題点がある。そこで本研究では、溶液中で光腐蝕を生じない半導体である酸化チタンを電極として用いて、安定かつ再現性のよい検出法を検討した。

2. 実験方法

測定セル ($V=lwh=32 \times 7 \times 3 \text{ mm}^3$) は、作用電極 W ($S_w=l_w w=7 \times 7 \text{ mm}^2$) に n-TiO₂, 参照電極 R に Ag/AgCl, 対極 C ($S_c=l_c w=9 \times 7 \text{ mm}^2$) に Pt を設置し、その上を電解質溶液が流れる構造とした (Fig. 1)。作用電極上には石英ガラスの光照射用窓を設けた。

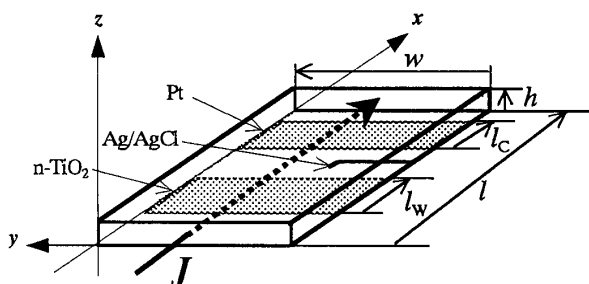


Fig. 1 Structure of flow electrolytic cell.

作用電極の n-TiO₂ は Ti 板表面をガスバーナーで焼いて、その表面に酸化膜を形成することにより得た。

電解質溶液は 0.1M NaOH 水溶液を用い、流動電解セル (断面積 $S=lwh=7 \times 3 \text{ mm}^2$) 中に一定流束 $J=2.4 \text{ ml/min}$ で流した。

ポテンシオスタット (DC-pulse polarograph HECS 321B, 扶桑製作所) を用いて、作用電極-参照電極間の電圧を一定に保った上で光照射を行った。その時の光電流をレコーダー (X-Y recorder Model F-35C, 理研電子) により記録した。測定回路を Fig. 2 に示す。

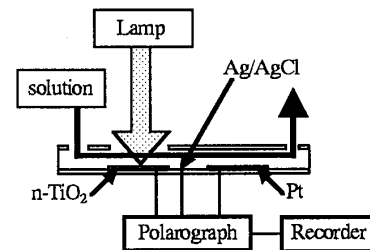


Fig. 2 Apparatus for photocurrent measurement.

光源は超高压水銀ランプ (SH-UI 250HQ USH-250SC, ウシオ電機) を用いた。水銀ランプは線スペクトルを有し、 $\lambda=365 \text{ nm}$ ($\epsilon=3.4 \text{ eV}$) に最大ピークを持つ。光照射窓面での光強度 $L=23.3 \text{ mW/cm}^2$ (ただし $\lambda=360 \text{ nm}$ における)、光子流束密度 $j_p=4.2 \times 10^{16} / (\text{sec} \cdot \text{cm}^2)$ の条件下で測定を行った。この光強度は、量子効率 $\eta=1$ の場合、光電流 $I=3.3 \text{ mA}$ (電極面積 $S_w=0.49 \text{ cm}^2$) に相当する。

3. 半導体光電極と糖酸化

アルデヒドであるアルドースは二電子酸化されると、その対応カルボン酸であるアルドン酸になる。グルコースの場合はグルコン酸になる (Fig. 3 (a))。

半導体表面にバンドギャップ E_g より大きなエネルギーを持つ光を照射すると、伝導帯には自由電子 e^- が、価電子帯には正孔 h^+ が生成する (電子正孔対)。光生成正孔 h^+ は表面空間電荷層の電界により溶液側へ移動し、電子 e^- は半導体バルク側へ移動する。この時、溶液中に糖があると、正孔は界面を越えて溶液中の糖を酸化する。正孔によって一つの電子を失った糖はラジカルとなり、同じ共有結合対を作っていたもう一つの電子は不安定になって、その電子を半導体の伝導帯に放出する。結果的に、光子一つにつき二つの電子が伝導帯に注入されることになる。すなわち、溶液中に糖があることで光電流は2倍になる (Fig. 3 (b))。

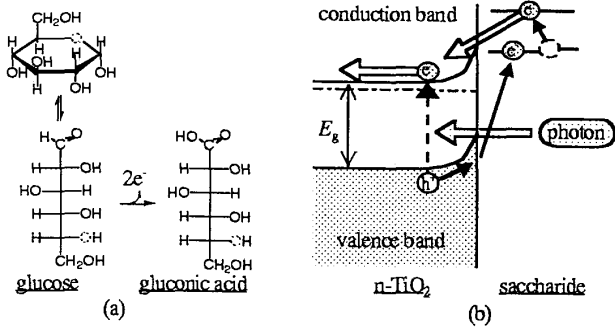


Fig. 3 (a) Oxidation of glucose. (b) Oxidation of saccharide at n-TiO₂/solution interface under UV illumination.

4. 結果

(1) 二電極式電解セルによる予備実験

二極セルの作用電極 W ($S_w = l_w w = 7 \times 7 \text{ mm}^2$) には n-TiO₂ を、対極 C ($S_c = l_c w = 7 \times 7 \text{ mm}^2$) には Pt を用いた。溶液流速は $J = 2.1 \text{ ml/min}$ とした。

対極 C に対し作用電極 W に電圧 E を $-2.0 \sim 2.0 \text{ V}$ の範囲において 0.5 V 間隔で加え、各電位における定常光電流 I_s と暗電流 I_d を測定した。結果を Fig. 4 に示す。

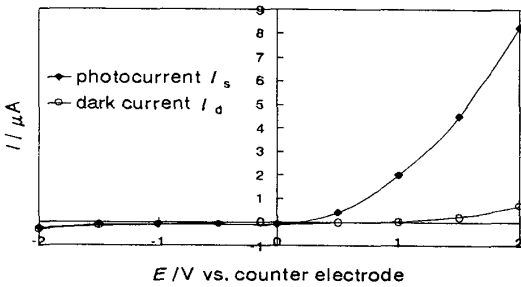


Fig. 4 Current-voltage characteristics at n-TiO₂/0.1 M NaOH. Solution flux is $J = 2.1 \text{ ml/min}$.

(2) 三電極式電解セル

参照電極 R (Ag/AgCl) に対し作用電極 W に電圧 E を $-2.0 \sim 3.0 \text{ V}$ の範囲において 0.2 V 間隔で加え、各電位における定常光電流 I_s と暗電流 I_d を測定した。結果を Fig. 5 に示す。

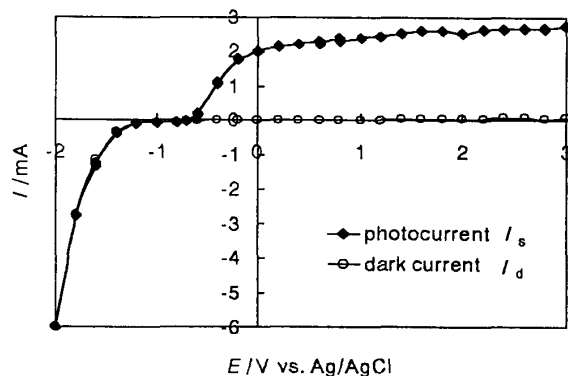


Fig. 5 Current-voltage characteristics at n-TiO₂/0.1 M NaOH. Solution flux is $J = 2.4 \text{ ml/min}$.

$-0.7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ より正の電位では、Fig. 6 に示すように光照射・消灯を繰り返すと、パルス状の電流応答が見られた。

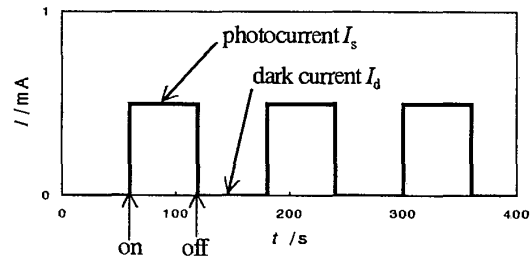


Fig. 6 Current response to UV illumination.

5. 考察

二極セルのグラフ (Fig. 4) は、三極セルのグラフ (Fig. 5) が間延びした形になっている。これは、対極 Pt の抵抗が大きくなり、Pt 電極/溶液界面にかかる電圧も相対的に大きくなったため、n-TiO₂ 電極/溶液界面には印加電圧より小さい電圧しかかかっていないことによる。すなわち、対極 Pt が参照電極の役割を兼ねていなかったことが分かる。

光電流は、界面に加わる電圧が逆方向のときに流れるので、n 型半導体の場合では、フラットバンド電位よりも正の電位で生じる。n-TiO₂ のフラットバンド電位は、Fig. 5 より、 $E_b = -0.7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ と見積もられる。 $E > E_b$ では光電流 I_s はやがて飽和電流に達し、理論値光電流 $I = 3.3 \text{ mA}$ に近い値を示した。

逆方向 ($E > E_b$) では暗電流 I_d はほとんど流れないが、順方向 ($E \leq E_b$) では暗時・光照射時に拘わらず大きな負の電流が流れた。

光電極反応での水の電気分解により、n 型半導体表面から酸素、対極表面から水素が発生する。電流が流れると気体発生が観察された。気体発生量が多いと電流値が安定しなかった。

6. おわりに

糖の検出は、医学、生化学、食品化学等において極めて重要である。今回の結果を基に、今後、糖の検出へ発展していきたい。

【謝辞】

本研究に当たり御指導頂きました山下順三教授、新光電気工業基盤技術研究所小沼良雄博士、東京衛生学園會澤重勝博士および本学大学院児玉歩学士に感謝致します。