

半導体電極と糖の検出 Semiconductor Electrode and Detection of Saccharides

佐野亜希 SANO Aki

1. はじめに

糖の同定と検出は医学、生化学、食品化学等において極めて重要である。しかしその検出は糖が発色団を持たないため分光的手段が使えず、未だ優れた方法が得られていない。現在精力的に試みられている方法は電気化学的検出であるが、これは糖が還元体であることを利用してその酸化電流の大きさにより糖の濃度を求めようとするものである。しかしながら電極表面の腐蝕や汚染のため再現性に問題があることが多く未だ充分な解決は得られていない。

本研究では、n型半導体電極を用いて光生成正孔を発生させ、糖の酸化電流を得ることによりその定量分析をすることを目的とした。この方法は正孔の酸化力が充分大きいため、電極表面汚染の心配が少なくよい再現性が期待される。

2. 実験

(1) 測定セルの製作

測定セル ($V = l \times w \times h = 32 \times 7 \times 0.1 \text{ mm}^3$) は、作用電極 W ($S = l_w \times w = 7 \times 7 \text{ mm}^2$) にn型半導体としてn-TiO₂を、対極 C ($S_c = l_c \times w = 7 \times 7 \text{ mm}^2$) としてPtを設置し、その上を測定流体である糖水溶液が流れる構造とした (Fig. 1)。さらにその上からn-TiO₂電極に光を照射した。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。

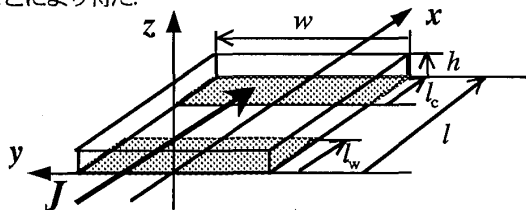


Fig. 1 Structure of flow electrolytic cell

ポテンシオスタット (DC-pulse polarograph HECS 321B, (株) 扶桑製作所) を用いて作用電極-対極間の電位を一定に保つことによりn-TiO₂のバンドの形状を固定し、光照射を行なった。その時の光電流をレコーダー (X-Y recorder Model F-35C, 理研電子 (株)) により記録した。測定回路を Fig. 2 に示す。

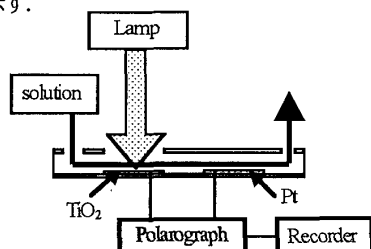


Fig. 2 Apparatus for photocurrent measurement

(2) 光源

光源は Table 1 に示した3種類①水銀キセノンランプ、②超高圧水銀ランプ、③キセノンランプを用いた。それぞれの光強度 L に対応する光電流 I は、量子効率を $\eta = 1$ 、半導体電極面積 $S = 49 \text{ mm}^2$ として計算した。

Table 1 Characteristics of lamps ①Hg-Xe Lamp ②Hg Lamp ③Xe Lamp

光源	①	②	③
波長 λ/nm	365	365	365
光強度 $L(\text{mW}/\text{cm}^2)$	1840	4000	3.8
光子流束密度 $J_p/10^{18}(\text{sec}\cdot\text{cm}^2)$	3.38	7.34	6.98×10^3
光電流 I/mA	265	576	0.55

(3) 糖溶液流束

糖溶液を流動電解セル $w \times h = 7 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ 中に流したときの流束 J を示す。これより平均流速 v を求め、その値と電極の流束方向の長さ $l_w = 7 \text{ mm}$ とから、流れている糖分子が光生成正孔と反応しうる時間 t を計算した (Table 2)。

Table 2 Flux of solution

光源	流束 $J/(\text{ml}/\text{min})$	平均流速 $v/(\text{cm}/\text{s})$	反応時間 t/s
①	1.5	3.57	0.196
②③	0.26	0.619	1.13

(4) 糖酸化のメカニズム

バンドギャップ $E_g = 3.0 \text{ eV}$ ($\lambda = 413 \text{ nm}$ に相当) のn-TiO₂ 表面に波長 $\lambda = 365 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3.4 \text{ eV}$) の光を照射すると、価電子帯には正孔が、伝導帯には電子が生成する。光生成正孔は表面空間電荷層の電界により溶液側に移動し、界面を越えて溶液中の葡萄糖を酸化する (Fig. 3 (a))。正孔によって1つの電子を失った葡萄糖はラジカルとなり、同じ結合軌道にいたもう1つの電子は不安定になり、その電子を半導体の伝導帯に放出する。結果的に光子1つにつき2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))。

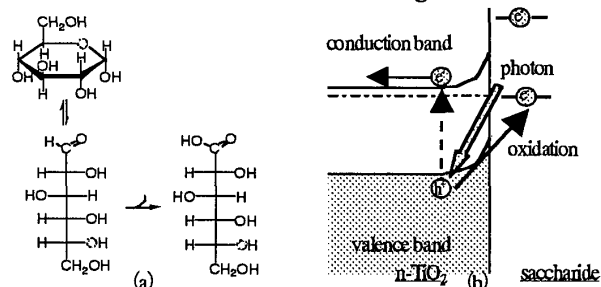


Fig. 3 (a) Oxidative reaction of glucose (b) Oxidation of saccharides at interface between n-TiO₂ and solution under UV illumination

3. 結果

3種類の光源を用いて得られた結果をそれぞれ実験順番に従って示す。

① 水銀キセノンランプ

光電流の測定は糖またはエタノールの濃度を段階的に上げて行なったが、濃度に応じた電流変化が見られず、再現性もなかった。これらの原因として、セルからの溶液の漏れにより2極間の電流が正確に測定されていなかったこと、n-TiO₂極の酸化膜形成が不十分だったこと、そして2極間に一定電圧を印加しなかったため光照射する度に界面状態が変化し、光生成正孔によって流れた電流のみを測定していたとはいえなかったことが考えられた。

② 超高压水銀ランプ

i) アノード処理

より緻密な n-TiO₂ の酸化膜を形成するため、2極間に一定電圧 $E = 1 \sim 5 \text{ V}$ を印加し、n-TiO₂ 極のアノード処理を行なった。電圧 E は 1 V づつ上げ、それぞれの電圧において2極間を流れる電流 I を時間 t に対して両対数プロットした。電流 I はもし均一膜が生成しかつ O^{2-} イオンが拡散移動すれば、

$$I = nFDc(\pi Dt)^{1/2}$$

の Cottrell の式が成り立つはずだが、 $I - t$ の両対数プロットから求めた傾きは必ずしも $-1/2$ とはならなかった。これは酸化膜形成が必ずしも均一でないことを示唆している。

ii) 電流変化と n-TiO₂ の界面

光を照射しない状態では暗電流 i_d が流れた。そこへ光照射を行なうと直ちに大きな光電流 i_p が流れ、その後安定電流 i_s に達した。

電位 E を $0 \sim 3 \text{ V}$ の範囲で段階的に上げていき、その都度光照射し、その時の電流を測定した (Fig. 4 (a))。また i_p が i_s に達するまでの緩和時間 τ を調べた (Fig. 4 (b))。暗電流 i_d は光電流 i_p および i_s に比べて約2桁小さかった。光電流 i_s は電極電位 E とともに増加したが、 $E_c = 0.9 \text{ V}$ において変曲点を示し、これより急激に増加した。同じ電位 $E_c = 0.9 \text{ V}$ において、緩和時間 τ も変曲点を取り $E \geq E_c$ において急激に減少した。これは $E_c = 0.9 \text{ V}$ 付近に n-TiO₂ の表面準位があることを示唆している。

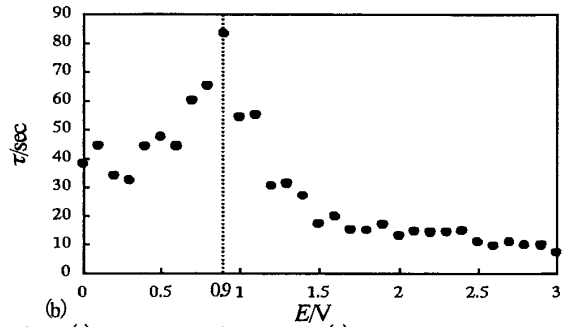
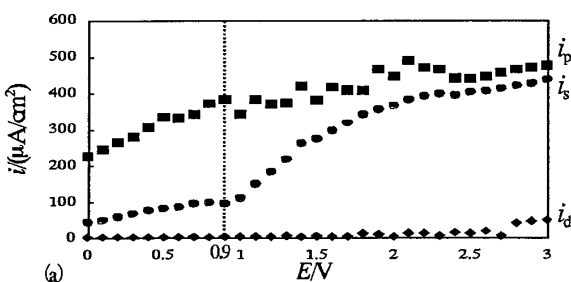


Fig. 4 (a) Photocurrent at given potential (b) Relaxation time of photocurrent at given potential solution: 0.5 M NaCl pH = 7.5. $J = 0.26 \text{ ml/min}$

iii) エタノール濃度と光電流

エタノール濃度 $c = 0, 0.01, 0.02, 0.1 \text{ M}$ の各濃度において電位を $E = -1 \sim 3 \text{ V}$ の範囲で変化させたときの電流密度 i を示す (Fig. 5)。エタノールを入れることで光電流は増加したが、濃度変化に比例した増加は見られなかった。

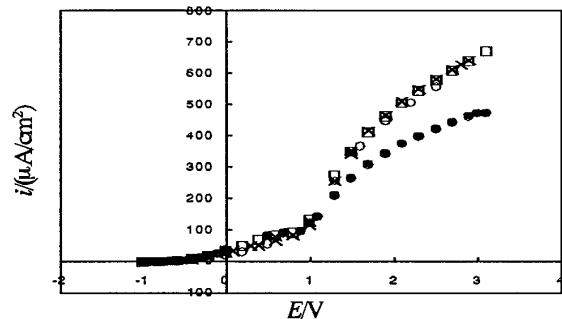


Fig. 5 Current density with ethanol concentration at given potential solution: 0.5 M NaCl pH = 7.5. $J = 0.26 \text{ ml/min}$. $T = 298 \text{ K}$

●: $c = 0 \text{ M}$, □: $c = 0.01 \text{ M}$, ×: $c = 0.02 \text{ M}$, ○: $c = 0.1 \text{ M}$

また印加電圧を $E = 1 \text{ V}$ に固定し、エタノール濃度を段階的に上げて光電流 I を測定したが、エタノール濃度に応じた電流変化はほとんど見られなかった。

③ キセノンランプ

0.5 M NaCl を用いて光電流 I の検出を試みたが、電流は暗電流ほどしか流れなかった。これはキセノンランプから光電流を得るだけの十分な強度の光が得られなかったためと考えられる。

4. 結論

電位印加により界面の状態を一定に保ち、かつ十分な強度の光を照射すれば再現性のよい検出が可能であった。今回の実験では n-TiO₂ 電極の性質を知るにとどまったが、今後半導体電極を用いる糖の高感度検出器の開発をするに当たり、紫外光を効率よく取り出せる光源を選択することが必要である。

【謝辞】

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