

# 電気化学的方法による分光増感の研究

UDC 541.135.85  
541.138.2  
535.217

Electrochemical Investigation of Spectral Sensitization

——酸化チタン単結晶電極の場合——

—In the case of Titanium Dioxide Single Crystal Electrode—

藤嶋 昭\*・林谷 英司\*・本多 健一\*

Akira FUJISHIMA, Eiji HAYASHITANI and Kenichi HONDA

## 1. 緒 言

分光増感に関する研究は AgBr, AgCl などの銀塩に対して精力的におこなわれているが、電子写真用材料として重要な ZnO, TiO<sub>2</sub> などについてもそれらの感光領域がそれぞれ 385 mμ より短波長, 415 mμ より短波長であるため、より長波長まで感光領域をのばそうとして色素による分光増感が研究されている<sup>1-4)</sup>。

本報は前報<sup>5)</sup>における ZnO 単結晶電極を用いる研究と同様に、TiO<sub>2</sub> 単結晶を電極として用い、電気化学的方法によって色素による分光増感を調べたもので、TiO<sub>2</sub> 表面と励起色素との間のキャリアのやり取りを電解電流として観測して議論した。このような電気化学的方法による半導体の分光増感の研究の意義などについては前報に述べてあるので、ここでは省略する。

## 2. 実 験

測定装置の概略図を図1に示す。TiO<sub>2</sub> 電極は市販単結晶を電導性をもたせるために常法<sup>6)</sup>に従って還元処理したものを十分平滑に研磨し、インジウムを TiO<sub>2</sub> 表面の一部に蒸着して作ったもので、電解液に接する表面は(001)面であった。図1でわかるように、TiO<sub>2</sub> 電極を電解セルの側面の一部にとりつけ、色素への光照射はこの TiO<sub>2</sub> 電極を通しておこなった。TiO<sub>2</sub> 電極は正分極させ

Basic dye	Xanthene dye		
X→-NH <sub>2</sub> Y→-NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Z→-NH <sub>2</sub> phenosafranin	X→I	Y→Cl	Z→O
X→-N= Y→-O= Z→-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> capri blue	X→I	Y→H	Z→O
X→-N= Y→-S= Z→-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> methylene blue	X→Br	Y→H	Z→O
X→-N= Y→-S= Z→-NH <sub>2</sub> thionine	X→H	Y→H	Z→N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )
	X→H	Y→H	Z→O
	Fluorescein		

表 1

て、半導体表面が空乏層となるようにし、電解液側から電子が注入されれば、酸化電流が流れるようにした。対極は白金電極とし、電流は HR-101 型ガルバノグラフ(三栄測器製)で測定した。測定は室内の光でも影響を受けるので、暗室中でおこなった。溶液は常に磁気攪拌をおこない、測定前および測定中精製窒素ガスを通じて溶液中の除酸素をおこなった。色素は表1に示すように、キサンテン系色素と塩基性色素の合計9種類を用いた。水は一回蒸留水を用い、液温はほぼ 22°C であった。電解液は 0.2 mol/l 硫酸ナトリウム水溶液とした。光源は、500W キセノン灯(ウシオ製)を用い、回折格子(島津製)または色ガラスフィルター(東芝製)で波長選択をした。

TiO<sub>2</sub> 粉体に対する色素の吸着についての実験もおこない、色素の吸着量と増感電流との相関も検討した。

## 3. 結果と考察

TiO<sub>2</sub> は 3.0 eV すなわち 415 mμ に相当するバンド幅を有する。TiO<sub>2</sub> 電極をアノード分極させ、415 mμ より短波長の光を TiO<sub>2</sub> 電極表面に照射すればバンド間励起がおこり、価電子帯表面に正孔が光強度に比例して生じ

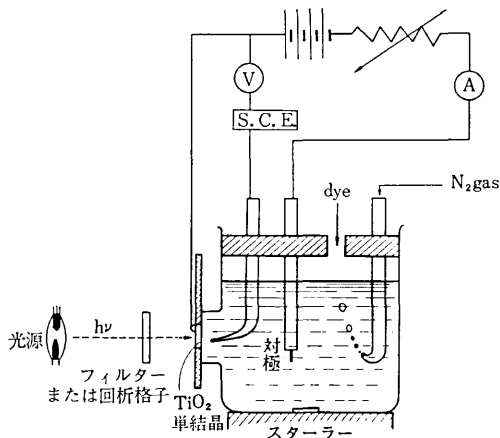


図 1 測定装置の概略図

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

これが電解質と反応して光増感電解酸化をおこす<sup>6)</sup>。しかしバンド幅よりも長波長の光を照射するときには、ほとんど酸化電流の増加はおこらない。もし TiO<sub>2</sub> 表面に存在する化学種のエネルギーレベルが空乏層となっている TiO<sub>2</sub> の伝導帯の端よりも上にあれば、化学種から TiO<sub>2</sub> へ容易に電子が注入されて酸化電流が観測されるはずであるが、一般にはそのように卑な酸化電位をもつ還元体は存在しない。TiO<sub>2</sub> 表面の化学種が光照射をうけて励起状態となれば、そのエネルギーレベルは相当高くなり、励起レベルからの TiO<sub>2</sub> 伝導帯への電子移動の可能性が生ずる。

東芝色ガラスフィルター VY 50 を用いて、500m $\mu$  以上の光を、図 1 に示すように TiO<sub>2</sub> 電極を通して TiO<sub>2</sub> 表面に存在する色素 (電解液中に一定量添加) に照射したところ、色素が存在しないとときと比べて、酸化電流の増加があるかどうかを調べた結果を表 2 に示す。色素の水溶液中における吸収極大波長も表中に示してあるが、フルオレッセンが 490m $\mu$  であるのを除き、それらは 500m $\mu$  以上にある。キサンテン系色素ではいずれも酸化電流が増加し、色素濃度を増せばさらに増加した。一方塩基性色素ではほとんど電流の増加が観測できなかった。キサンテン系色素の最低空準位のエネルギーレベルは塩基性色素のそれとくらべて高い<sup>7)</sup>。このことが主な電流増加の原因であるとすれば、分光増感は電子伝達機構によっているのではないかと示唆される。なお、キサンテン系色素の場合の増加電流値も TiO<sub>2</sub> の表面状態によって変わり、かならずしも一定ではないが定性的には表 2 に示す結果が常に支持された。

ローダミン B の場合、還元剤すなわち強色増感剤としてのハイドロキノン、ならびに電解液の pH を下げた

表 2 色素添加による電流の増加  
(TiO<sub>2</sub>: 2.0V, VY 50 フィルター使用)

色 素	$\lambda_{max}$	増 加 電 流		
		(1)	(2)	
キサンテン系色素	エオシン	530m $\mu$	$3.7 \times 10^{-9}$ A	$5 \times 10^{-9}$ A
	エリスロシン	530	13	14
	フルオレッセン	490	15	20
	ローズベンガル	555	17	20
	ローダミン B	560	17.5	32.5
塩基性色素	フェノサフラニン	520	2.5	3.5
	カプリブルー	660	0	1.2
	チオニン	610	0	0
	メチレンブルー	670	0	0

(1) 色素濃度:  $1.25 \times 10^{-5}$  mol/l  
(2) 色素濃度:  $2.50 \times 10^{-5}$  mol/l

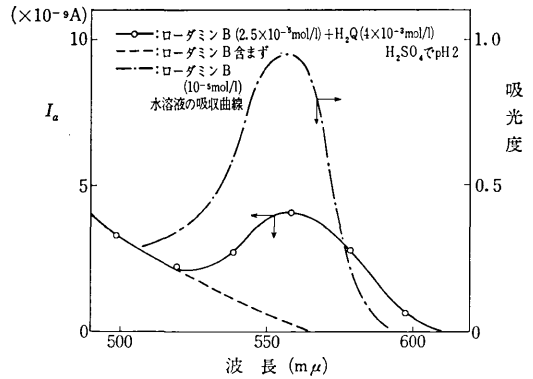


図 2 TiO<sub>2</sub> 電極におけるローダミン B による電流増加

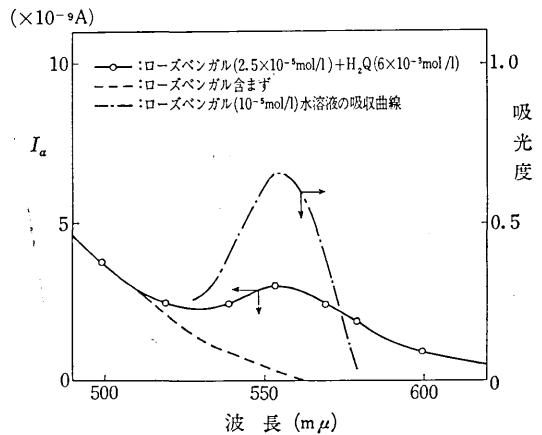


図 3 TiO<sub>2</sub> 電極におけるローズベンガルによる電流増加

めに加えた希薄な硫酸の共存下で、酸化電流の照射光波長依存性を測定した。結果を図 2 に示す。ローダミン B の吸収極大の 560m $\mu$  に酸化電流の極大が観測された。ローズベンガルについても図 3 に示すように、ローズベンガルの吸収ピーク 555m $\mu$  に酸化電流の増加がみられた。

これらのことからキサンテン系色素による表 2 に示す酸化電流の増加は、色素が光励起されることによっておこると考えられる。

前報<sup>6)</sup>では ZnO のバンドのエネルギーレベルと色素のエネルギーレベルとの関係図を用いて考察したが、TiO<sub>2</sub> 電極と色素との間にも類似の関係がなりたつであろう。すなわち TiO<sub>2</sub> の仕事関数は  $4.3eV^{8)}$  で ZnO のそれとはほぼ等しく、したがって TiO<sub>2</sub> の場合にも、最低空準位の高いキサンテン系色素では励起状態となった色素から電子が伝導帯中に注入される確率が大きく、一方最低空準位の低い塩基性色素では注入の確率は小さいであろう。このことは TiO<sub>2</sub>-励起色素間の伝達が、エネルギー伝達によるのか電子伝達によるのかの問題に対し、後者を支持する結果であろう。

研究速報

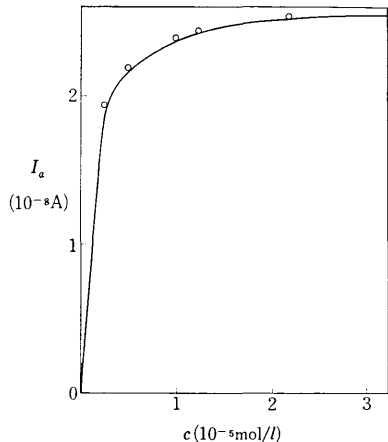


図4 ローゼンガルの濃度に対する酸化電流の増加

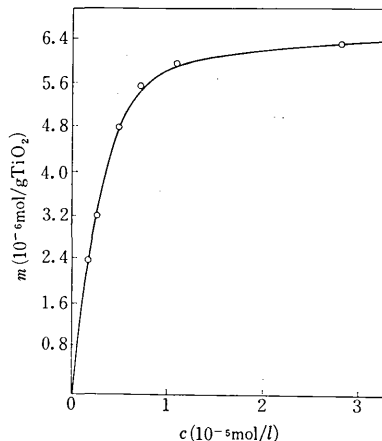


図5 ローゼンガルの TiO<sub>2</sub> 粉体への吸着等温曲線

図4にはローゼンガルの濃度と酸化電流との関係を示す。酸化電流が色素濃度に対して直線的に変化するのではなくて飽和性を示すことが明らかにされた。このことは光で励起されて TiO<sub>2</sub> 中にキャリアを増加させる色素は TiO<sub>2</sub> 表面に吸着しているものと考えられる。もしそうであるならばこの曲線はローゼンガルの TiO<sub>2</sub> への吸着等温線と相似形になるものと考えられる。そこで TiO<sub>2</sub> 粉体へのローゼンガルの吸着を常法にしたがって調べた。平衡濃度と吸着量との関係を図5に示すが、図4における色素濃度と酸化電流の関係と類似の挙動であることが明らかである。このことは励起状態となり、電子を TiO<sub>2</sub> 中に注入できるローゼンガルは表面に吸着しているものと考えられる。しかもこの吸着等温曲線の形から TiO<sub>2</sub> へのローゼンガルの吸着はラングミュア型ではないかと考えられる。

この吸着がラングミュア型であるならば、吸着量  $m$ 、色素の平衡濃度  $c$  および飽和吸着量  $M$  の間には次式が成り立つ<sup>9)</sup>、

$$c/m = c/M + b/M$$

図5に示した吸着測定の結果を用いて、 $c/m$  と  $c$  との関係のプロットしたのが図6である。良い直線となっており、酸化チタンへのローゼンガルの吸着がラングミュア型であることが示唆された。したがって光励起されて TiO<sub>2</sub> 中へキャリアの注入ができる色素は TiO<sub>2</sub> 表面に吸着しているもので、その吸着はラングミュア型であると考えられる。

4. ま と め

TiO<sub>2</sub> 単結晶電極を用いた電気化学的方法による分光増感の研究をおこなったが、前報での ZnO 電極の場合と類似の挙動を示すことがわかった。すなわちキサンテン系色素では光によって励起されてキャリアを TiO<sub>2</sub> 中

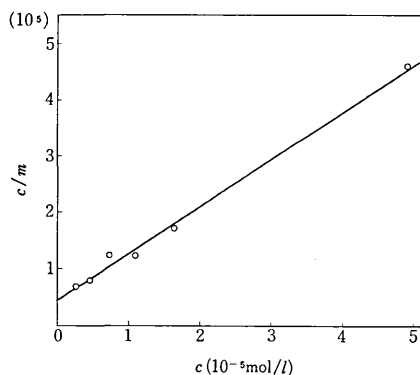


図6 ローゼンガルの TiO<sub>2</sub> への吸着に対する  $c/m$  と  $c$  との関係

に注入し、電解酸化電流の増加が観測されたが、塩基性色素では酸化電流は増加せず、このことはキサンテン系色素の最低空準位が高いことによるためだろうと考えられ、励起色素から TiO<sub>2</sub> への電子伝達が示唆された。しかも励起状態となって TiO<sub>2</sub> 中へ電子を注入できるのは TiO<sub>2</sub> 表面に吸着している色素量に依存するものと考えられる。  
(1971年6月1日受理)

文 献

- 1) E.K. Putzeiko, A.N. Terenin, *Zhur. Fiz. Khim.*, **23**, 676 (1949).
- 2) C.J. Young, H.G. Greig, *RCA Rev.*, **15**, 471 (1954)
- 3) R. Matejec, *Z. Electrochem.*, **65**, 783 (1961)
- 4) 飯田武揚, 野崎 弘, 生産研究, **19**, 29 (1967)
- 5) 藤嶋昭, 林谷英司, 本多健一, 生産研究, **23**, 31(1971)
- 6) 藤嶋昭, 本多健一, 菊池真一, 工化, **72**, 108 (1969)
- 7) T. Tani, S. Kikuchi, *Report of the Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*, **18**, (2) (1968)
- 8) 飯田武揚, 博士論文(東京大学) (1967)
- 9) 谷忠昭, 菊池真一, 細谷一雄, 工化, **70**, 2216 (1967)