

# 回転リング・ディスク電極法による TiO<sub>2</sub> 半導体の光電極反応の研究

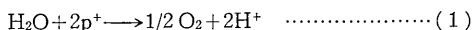
Study on Photo-electrochemical Reaction of TiO<sub>2</sub> Semiconductor Electrode by Rotating Ring-Disk Electrode Method

藤 嶋 昭\*・本 多 健 一\*

Akira FUJISHIMA and Kenichi HONDA

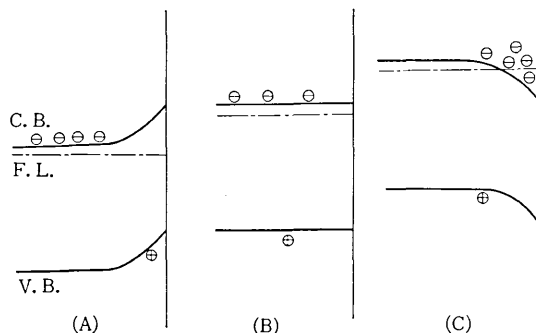
## 1. 緒 言

著者らは光電極反応研究の一端として、光照射下における半導体の電極挙動を追求してきた。これまで n 型半導体である TiO<sub>2</sub> (ルチル) 単結晶電極において、そのバンド幅 3.0 eV より高エネルギーの光すなわち 415 mμ より短波長の光を照射すると、図 1 の電流・電圧曲線に示すように、酸化電流が光強度に比例して流れることを観測し、この酸化電流は水から酸素の発生する反応(1)：



によることを電解液の分析、発生ガスのガスクロマトグラフ分析および電解液の pH 変化などから確認した<sup>1,2)</sup>。pH 4.7 の電解液中において水から酸素の発生する標準電位が 0.70 V (vs. SCE)\* (以下本報文の電位はすべて vs. SCE とする) であるにもかかわらず、TiO<sub>2</sub> 電極上では反応(1)が -0.5 V でもおこることからこの現象を光増感電解酸化と名づけた<sup>1)</sup>。

図 2 は、バンド幅の大きな n 型半導体電極が、アノード分極して半導体表面が空乏層となっているとき(A)、flat band 状態になっているとき(B)およびカソード分極して蓄積層となっているとき(C)の状態を示す<sup>3)</sup>。光照射の影響がある場合は、電極表面にキャリアが暗所中ではほとんどないアノード分極下のときであり、光照射によって価電子帯に正孔が生じ、これが電解質と反応する。このとき半導体の Fermi 準位は設定した電極電位の位置にあるから、酸化反応がその標準酸化電位より早でおこることになり、このことが光増感電解酸化であ

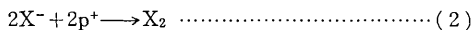


(A)：アノード分極，(B)：フラットバンド状態，(C)：カソード分極

図 2 n 型半導体の表面構造

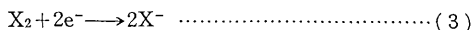
る。光増感される電位幅は flat band 電位がどの位置にあるかによるが、TiO<sub>2</sub> 電極の flatband 電位については著者らによって測定されており<sup>4)</sup>、pH 4.7 の電解液中では電流電圧曲線の光照射下のアノード電流の立ち上り電位とほぼ一致するところの -0.5 V である。

電解液中にハロゲンイオンが存在すると、光照射下の電流-電圧曲線は図 1 と同様であるが、その酸化反応は



であることを前報で示唆した<sup>1,2)</sup>。

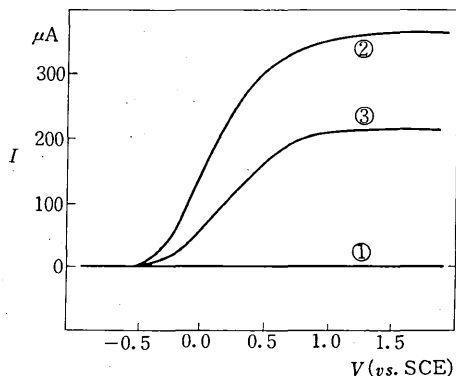
TiO<sub>2</sub> 電極上での酸化反応は光照射で生ずる正孔の補給が律速しているので、反応(1)と反応(2)とはハロゲンイオン濃度の関数として、競争的におこることが考えられる。そこで本報では Frumkin らによって開発された新しい電気化学的測定法である、回転リング・ディスク電極法<sup>5)</sup>を用いて、ハロゲンイオンが実際に光増感電解されることおよびハロゲンイオン濃度の関数として反応(1)と(2)が競争的におこることを調べようとするものである。すなわちディスク電極として TiO<sub>2</sub> 単結晶電極を、リスグ電極として Pt 電極を用い、TiO<sub>2</sub> 表面で反応(2)がおこるとき、リング電極でその逆反応(3)：



を検知し、ディスク電流に対するリング電流の比、すなわち捕捉率 *N* を用いて考察する。

## 2. 実 験

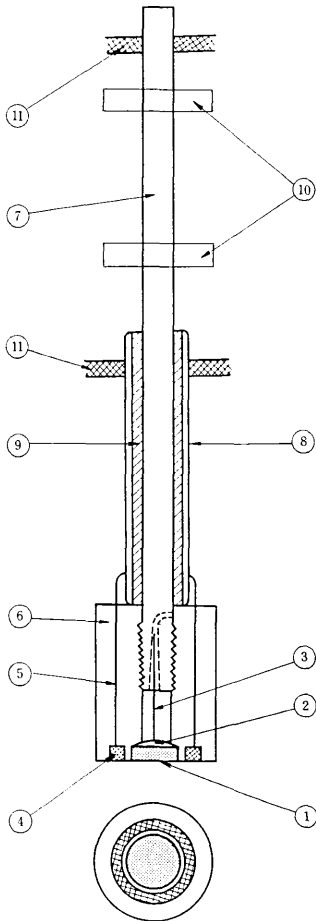
電極：本研究で使用したリング・ディスク電極の構造を図 3 に示す。TiO<sub>2</sub> 単結晶①は前報で示したと同じ処理をしたものである。すなわち c 軸に垂直に切断した厚さ約 1 mm、半径 5.0 mm のウエィファーで電導性を出



①：dark，②：光照射，③：②の60%の強度の光照射 pH 4.7

図 1 TiO<sub>2</sub> 電極のアノード方向の分極曲線

\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

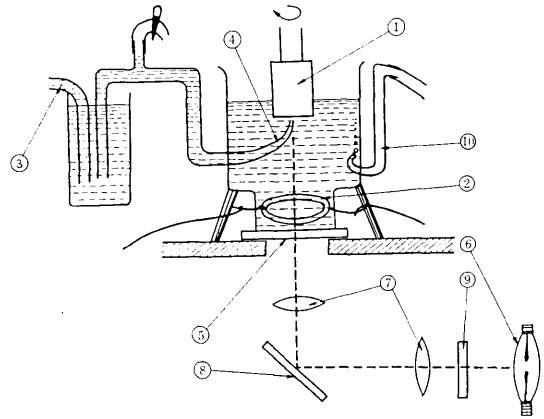


①: TiO<sub>2</sub> 単結晶電極, ②: 蒸着したインジウムと銀ペースト, ③: 銅線, ④: 白金リング電極, ⑤: 白金線, ⑥: テフロン, ⑦: 半鋼性シャフト, ⑧: 真ちゅう管, ⑨: アクリル管, ⑩: ベアリング, ⑪: シルバー・カーボンブラシ

図 3 回転リング・ディスク電極

すため還元処理をほどしてある。In ②を TiO<sub>2</sub> 上に蒸着してオーミックコンタクトをさせ、その上に電導性銀ペーストを塗り、銅のリード線③と接続している。Pt リング電極④は、旋盤加工により作製したもので、内半径 5.50 mm, 外半径 6.50 mm, 厚さ 1.0 mm で Pt のリード線⑤を有している。TiO<sub>2</sub> 電極と Pt リング電極を旋盤加工したテフロン⑥中に入れる。半鋼性シャフト⑦とテフロンはネジ込みによって接続しており、TiO<sub>2</sub> 電極からのリード線はシャフトに接触している。リング電極は真ちゅう管⑧と接触しており、この真ちゅう管とシャフトとはアクリル管⑨で絶縁してある。シャフトの 2 カ所にベアリング⑩をはめ、回転装置にセットして回転させる。この時偏心はほとんどない。

電解セルと光源: 図 4 に電解セルの構造と照射法を示す。リング・ディスク電極①のディスク電極には真下



①: 回転リング・ディスク電極, ②: リング状白金電極, ③: SCE 端, ④: キャピラリー, ⑤: 石英板, ⑥: 超高压 500 W 水銀灯, ⑦: アルミを蒸着した石英製ミラー, ⑧: IRQ-80 および UV-35 フィルター, ⑨: 精製窒素ガス

図 4 電解セルと光源

から光照射できるようにしてある。対極には Pt 線をリング状にして②, ディスク電極およびリング電極に対して各 1 個づつ用いる。参照電極は飽和カロメル電極③を用いるが、これからのキャピラリー④はリング・ディスク電極と約 1 mm へだてて位置する。光源は 500 W 超高压水銀灯⑥で、石英製レンズ⑦および石英板上にアルミニウムを蒸着して作ったミラー⑧を用いて、光を均一にしかも集光して、電解セルの底部にはりつけた石英板⑤をとおしてディスク半導体電極表面に照射できるようにした。

回転装置: 回転装置は試作のもので、0~10,000 rpm まで自由に変えることができる。回転数はウズ電流式回転計で常時測定する。

測定器: 北斗電工製ポテンシostat PS-1000 A を 2 台用い、ディスク電極およびリング電極を独立に飽和カロメル電極に対して電位設定をおこなった。電極電位を掃引するときには、掃引装置を付加して用いた。電流-電圧曲線は東亜電波製 X-Y レコーダ XYR-1 A または理研電子製 X-Y-Y' レコーダ D-72 で記録した。

溶液: 水は 1 回蒸留水、試薬はすべて試薬特級を用いた。電解液は 0.2 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を加え、pH 4.7 とした溶液を用いた。Br<sup>-</sup> イオンは適量添加して所要濃度となるようにした。溶存酸素は精製窒素ガスを通気して除去し、また装置全体を窒素雰囲気下にするために、バークライト板とアクリル板から作った簡易ドライボックス中に入れ、この中に常時液体窒素を入れておき、窒素雰囲気とした。

### 3. 結果と考察

図 5 には、Br<sup>-</sup> イオンを含まない電解液中における

研究速報  
 TiO<sub>2</sub> 電極 (ディスク電極)-Pt 電極 (リング電極) の暗所および照射下でのディスク電位  $V_d$ -ディスク電流  $I_d$  (A) およびディスク電位  $V_d$ -リング電流  $I_r$  (B) の関係を示す。TiO<sub>2</sub> 電極の電位は  $-1.0V$  から正電位方向に掃引し, Pt リング電極の電位は  $0.0V$  に定電位設定しておいた。暗所中においては TiO<sub>2</sub> 電極に酸化電流は流れず, したがってリング電極に何の変化もないのは当然である。照射下では TiO<sub>2</sub> 電極の  $-0.5V$  より正電位で酸化反応が起こり, 酸素の発生がおこる。TiO<sub>2</sub> 電極を一定のアノード電位に定電位設定し, 照射して酸化電流を流した状態でリング電極の電位を一定速度で掃引してリング電位-リング電流曲線を求めても, ディスク電極表面で酸素発生反応以外の反応がおこっていることは認めがたかった。

図6は KBr  $5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$  を含む電解液中の前と同じ条件下における  $V_d-I_d$  および  $V_d-I_r$  関係である。 $V_d-I_d$  は Br<sup>-</sup> を含む時 (図6A) も含まない時 (図5A) もほぼ同一の分極曲線を示すが,  $V_d-I_r$  関係は大きく異なり, Br<sup>-</sup> を含むときにはディスク電極で酸化電流が流れたすと同時にリング電流では還元電流が流れだす。ディスク電流が限界電流を示すと, リング電流も類似の形状となり, 照射をやめてディスク電流が流れなくなれば, リング電流も同時に減少する。ディスク電位を  $1.0V$  に定電位設定しておき, リング電極を電位掃引したときの  $V_r-I_r$  を図7に示す。暗所でディスク電流が流れ

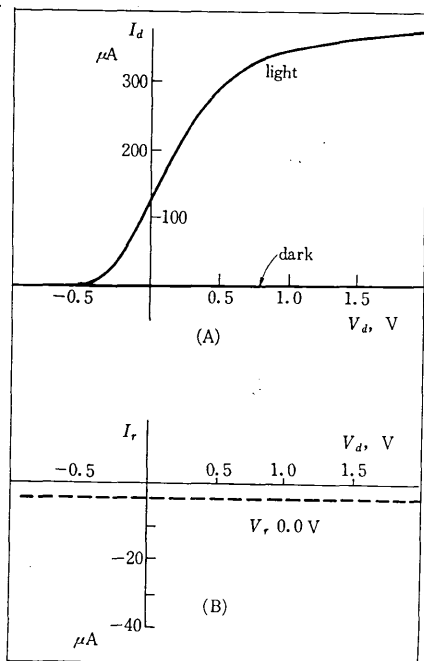
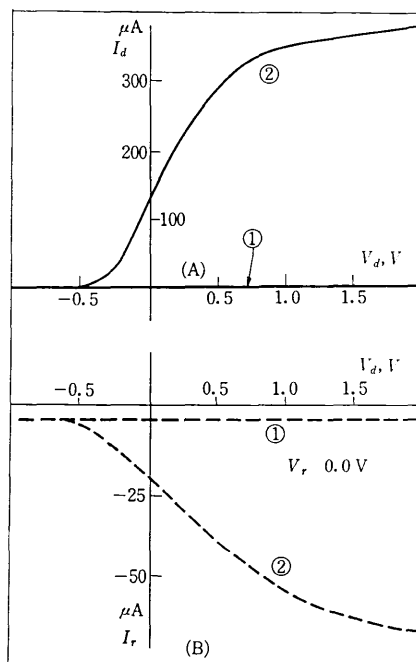


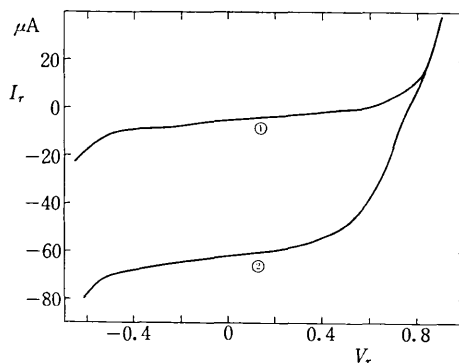
図5 Br<sup>-</sup> を含まない時の  $V_d-I_d$  (A) と  $V_d-I_r$  (B) 曲線 2000 rpm, pH 4.7



2000 rpm. ①: dark, ②: 照射, KBr:  $5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$   
 図6 Br<sup>-</sup> を含むときの  $V_d-I_d$  (A) と  $V_d-I_r$  (B) 曲線

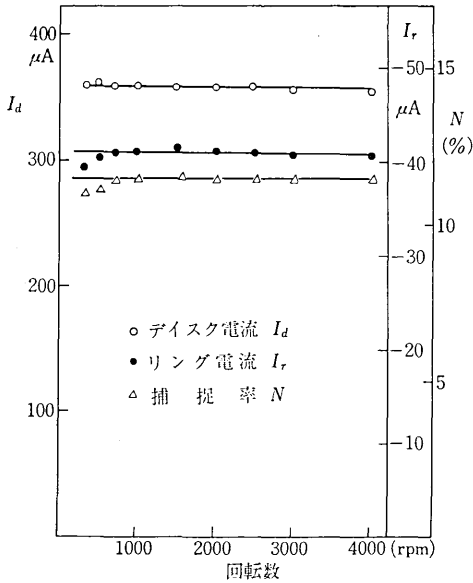
なければ, 約  $0.7V$  より貴で Br<sup>-</sup> の酸化電流が流れ, 約  $-0.5V$  より卑で水素の発生がおこる。照射してディスク電極に酸化電流が流れるとリング電極には約  $+0.8V$  より卑なところに還元限界電流が観測される。この還元電流は Br<sub>2</sub> の Br<sup>-</sup> への還元によるものと考えられる。

図8には  $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  KBr 電解液において, TiO<sub>2</sub> ディスク電極電位を  $1.0V$  に, リング電極電位を  $0.0V$  に定電位設定し, 照射下におけるディスク電流, リング電流およびその比である捕捉率  $N$  の回転数に対する関係を示した。ディスク電流の回転数に対する依存性がないことは, TiO<sub>2</sub> 電極上での酸化電流は光強度に比例し,



①: ディスク電極; dark で  $0 \mu A$ , ②: ディスク電極; 照射下で  $430 \mu A$ , 2,000 rpm, カソード方向に  $2V/\text{min}$  で掃引。

図7 Pt リング電極の分極曲線 (Br<sup>-</sup> を含む)



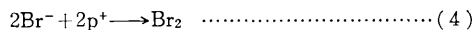
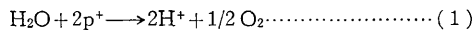
TiO<sub>2</sub> 電極: 1.0 V, Pt リング電極: 0.0 V, KBr: 5 × 10<sup>-2</sup> mol/l

図 8 回転数の影響

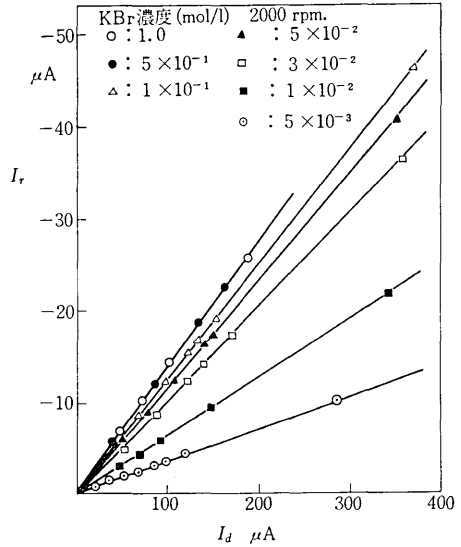
酸化律速過程が光励起の反応で生ずる正孔の補給過程であることから理解される。リング電流も回転数に対する依存性がないが、このことはディスク電極上で生成した酸化体が安定であることおよびディスク電極上での Br<sup>-</sup> イオンの Br<sub>2</sub> への酸化反応が Br<sup>-</sup> の対流拡散が律速でないことすなわち、TiO<sub>2</sub> 表面に吸着して存在する Br<sup>-</sup> 濃度が光励起で生じた正孔よりも十分大きく、Br<sup>-</sup> の TiO<sub>2</sub> 表面への補給が律速ではないことを示している。Br<sup>-</sup> イオンが低濃度 (約 10<sup>-5</sup> mol/l 以下) のときには回転数の影響があらわれ、回転数が増加するほど、ディスク電流は変わらないがリング電流が増加し、すなわち N 捕捉率は増加した。

図 9 には種々の Br<sup>-</sup> イオン濃度の電解液中における、照射光強度を変えてディスク電流を種々の大きさで流したときのリング電流の変化を示す。いずれの Br<sup>-</sup> イオン濃度でも良い直線性が得られた。このことは TiO<sub>2</sub> 表面に水と Br<sup>-</sup> とがある一定割合で吸着していて、その表面吸着量に案分して正孔が反応してゆき、正孔濃度の大小によってその案分割合が変わらないことを示している

図 8 の N、あるいは図 9 の傾きから Br<sup>-</sup> イオン濃度に対する Br<sub>2</sub> の捕捉率の関係が得られるが、これを図 10 に示す。この図は TiO<sub>2</sub> 電極表面でおこる酸化反応が



(1) と (4) の競争反応となっており、低 Br<sup>-</sup> 濃度では (1) 式が、高 Br<sup>-</sup> 濃度では Br<sup>-</sup> の酸化が主におこっていることを示している。そしてこの中間 Br<sup>-</sup> 濃度領域



TiO<sub>2</sub> 電極: 1.0 V, Pt リング電極: 0.0 V

図 9 種々の Br<sup>-</sup> 濃度において光強度を変えたときのディスク電流とリング電流の関係

では両者の反応が競争的におこっている。この曲線は TiO<sub>2</sub> 表面に存在する H<sub>2</sub>O と Br<sup>-</sup> の割合に支配されていると考えられるので Br<sup>-</sup> の TiO<sub>2</sub> への吸着等温式が必要である。現在このことについては検討中である。

結論として Br<sup>-</sup> が光照射下の TiO<sub>2</sub> 電極上で酸化されることが判明した。Br<sup>-</sup> の酸化電位が TiO<sub>2</sub> 上では、-0.5 V であることは、Br<sup>-</sup> もやはり光増感電解酸化されることを示す。

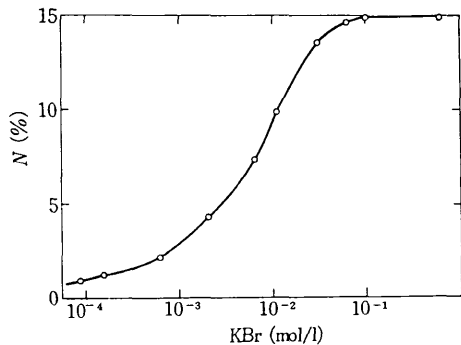


図 10 Br<sup>-</sup> 濃度に対する N (Br<sub>2</sub> の捕捉率) の関係

最後に実験に協力いただいた松倉政道氏ならびに池谷秀夫氏に謝意を表する。(1970年7月27日受理)

文 献

- 1) 藤嶋, 本多, 菊池, 工化, 72, 108 (1969).
- 2) 藤嶋, 本多, 工化誌投稿中.
- 3) 例えば, H. U. Harten, *Electrochim. Acta*, 13, 1255 (1968).
- 4) 藤嶋, 坂本, 本多, 生産研究, 21, 450 (1969)
- 5) A. N. Frumkin, L. N. Nekrasov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 126, 115 (1959)