TiO₂ 電極における光増感電解酸化の pH 測定による証明^{*1,*2}

(昭和 45 年 8 月 19 日 受理)

藤 嶋 昭・本 多 健 一^{*3}

著者らは TiO₂ 単結晶電極において“光増感電解酸化”がおこることを前報で報告した。本報はこの現象を電気量と電解液の pH 変化の関係からさらに確実に証明するためにおこなったものである。その結果、0.0 V に定電位設定した TiO₂ 電極において照射下で実際に起こっている電極反応は、水からの酸素発生反応であることを明らかにし、またヨウ素イオンが存在する電解液をも、光いるときには水からの酸素発生反応とヨウ素イオンの酸化反応とが競争的に起こり、その競争反応の割合はヨウ素イオン濃度に依存することを確めた。

1 緒 言

光照射下における電極反応は光電極反応として、近年多くの研究者によって注目されている^{1,2)}。電極が光励起される半導体電極の場合、非常に特異な現象を示すことが多く、溶液中の半導体にその固有吸収域の光を照射し、励起された半導体と溶液の界面における挙動を研究することは、写真科学、触媒工学、あるいは植物界の光合成などに関連して興味深い問題である。

著者らは前報³⁾で n 型半導体である TiO₂ 単結晶を電極として用いたとき、光照射下では価電子帯中に生ずる正孔が電気化学反応に関与するため酸化反応がその正規の酸化電位よりもかなり卑な電位でもおこることを見出し、これを“光増感電解酸化”と名付けて報告した。本報ではこの現象を電解に要した電気量と電解液の pH 変化との関係から証明し、さらに確実なものとするためにおこなったものである。

2 光増感電解酸化反応

前報³⁾では還元処理をほどこした TiO₂ 単結晶を電極として用いたときの、分極曲線について報告した。図 1 に TiO₂ 電極の光照射したときおよびしないときの分極曲線を示す。光照射しない時にはカソード分極下で水素発生がおこるが、アノード分極下ではほとんど電解電流が流れず、顕著な電解整流作用を示した。TiO₂ 電極表面に光照射すると、カソード電流は変化しないが、アノード電流は著しい増加を示した。この電流は TiO₂ のバンド幅 3.0 eV より高エネルギーに相応する 415 mμ 以下の波長の光によってのみ生じ、また電流の大きさは光強度に比例する。立上り電位は pH 4.7 では -0.5 V (vs. SCE)^{*4} である。この電解酸化反応は従来 Ge^{4,5)}, ZnO^{6,7,8)} などの n 型半導体について報

告されているような電極自身の溶解反応ではなくて、水の電解による酸素の発生であることを化学分析およびガスクロマトグラフなどによって確めた。このことはいわゆる平衡電位より約 1 V 以上も卑な電位で酸素発生がおこる“光増感電解酸化”であり、光のエネルギーの半導体による吸収にもとづくものである。また I⁻ の I₂ への酸化も平衡電位より卑の電位でおこることを電解液の化学分析によって確めた。

この光増感電解酸化の機構について、半導体のバンド構造から考察すると以下ようになる。図 2 は n 型半導体のアノード分極下における電極表面の状態と電解質の酸化還元電位との関係から

図 1 TiO₂ 電極の分極曲線

①: dark, ②: 光照射, ③: ②の場合の半分の光強度で照射

図 2 光増感電解酸化のバンド構造による機構

*1 この報文を「半導体の光電極反応 (第 2 報)」とする。

*2 前報, 藤嶋 昭, 本多 健一, 菊池 真一, 工化, 72, 108 (1969)。

*3 Akira FUJISHIMA, Kenichi HONDA 東京大学生産技術研究所: 東京都港区六本木。

*4 以下本報中の電位は特に指示しない限り vs. SCE で示すものとする。

1) A. J. Bard, "Electroanalytical Chemistry", Vol. 1, Marcel Dekker, Inc., New York (1966) p. 197.

2) 本多健一, 工化, 72, 63 (1969)。

3) 藤嶋 昭, 本多健一, 菊池真一, 工化, 72, 108 (1969)。

4) W. H. Brattain, C. G. B. Garrett, *Bell System Tech. J.*, 34, 129 (1955)。

5) D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc.*, 103, 252 (1956)。

6) H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1174 (1966)。

7) F. Lohmann, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, 70, 87, 428 (1966)。

8) K. Hauße, J. Range, *ibid.*, 71, 690 (1967)。

光増感電解酸化を説明するためのモデル図である。n 型半導体をアノード分極すると表面の空間電荷層は空乏層となり、多数キャリアである電子は表面に存在せず、また価電子帯表面にも正孔は少数キャリアであるため、ほとんど存在しない。そのため半導体と電解質とのキャリアの交換がおこらず、暗所中では酸化電流はほとんど流れない。しかし半導体のバンド幅以上のエネルギーの光が半導体表面に照射されると伝導帯に電子が、価電子帯には正孔が生ずる。この正孔は価電子帯表面に蓄積され、これが電解質と結合して酸化電流を生ずる。半導体のフェルミ準位は n 型のため伝導帯の下端の近くにあり、電極電位はこのフェルミレベルを基準にして設定される。一方、実際にキャリアの移行がおこるのは価電子帯の正孔と電解質との間である。そのためこのエネルギー差に相当する光増感電解酸化反応がおこることになる。

本報はこの光増感電解酸化反応を電気量と pH 変化との関係から明らかにするためにおこなったものである。

3 実 験

TiO₂ 電極は前報⁹⁾と同じ還元処理したものを用いた。図 3 に電解セルを示す。陽極室、陰極室をガラスフィルターで分け、セル全体は恒温水を循環させて 20°C に保った。陽極室には TiO₂ 電極以外に pH 測定のためのガラス電極および比較電極を入れた。対極には Pt 電極を用いた。電解液として 0.1 mol/l・Na₂SO₄ 溶液を用いた。磁気かきまぜをおこない、また測定前および測定中精製窒素ガスをふきこんだ。

まず Pt 電極を陽極として用い、定電流で電解酸化反応をおこない、電気量と電解液の pH との関係を測定した。次いで TiO₂ 電極で光照射下、0.0 V および 0.50 V の定電位での電気量と電解液の pH とを測定した。ヨウ素イオンを含む電解液を用いる時には TiO₂ 電極を 0.0 V に定電位設定して同様の実験をした。定電位設定装置は北斗電工製ポテンシオスタット PS-1000 A を

図 3 電解セルの構造

(A): 平面図, (B): 立面図

①: TiO₂ 電極, ②: 白金電極, ③: カロメル電極からのキャピラリー, ④: ガラス電極, ⑤: pH 測定用比較電極, ⑥: 隔膜, ⑦: 石英板, ⑧: 恒温槽

用い、pH 測定は東亜電波製 pH メータ HM 5 A を用いた。光源としてウシオ製 500 W キセノン灯を使用した。

4 結果と考察

4.1 酸素発生反応の確認

白金電極における 0.1 mol/l 硫酸ナトリウム電解液中の陽極酸化反応は水から酸素の発生する水分解反応であり、

で表わされる。電解が進行するにつれて陽極室の水素イオン濃度は増加する、すなわち pH は減少してゆく。

一方、光照射下での酸化チタン電極の酸化反応が反応 (2) および (3) で示す水から酸素の発生する水電解であるとすれば、白金電極と同じ pH と電気量との関係を示すはずである。

なお、ここで e^-_{con} , $\oplus_{\text{val}}$ はそれぞれ TiO₂ の伝導帯、価電子帯に生じた電子、正孔を表わす。

図 4 には白金電極を用いて定電流電解したときの電気量の対数と pH との関係、および 0.00 V, 0.50 V に定電位設定した酸化チタン電極に光照射して酸化電流を流したときの電気量の対数と pH との関係を示すが、三者とも同一の直線関係があることがわかった。このことは酸化チタン電極の光照射下における酸化反応が Pt 電極の酸化反応と同じ水の電解による酸素発生であることを示している。0.00 V, 0.50 V でも酸素発生反応がおこるという事実は光増感電解酸化がおこっていることを示している。

4.2 ヨウ素イオンの光増感電解酸化の確認

電解液中に (1) の反応よりもその標準酸化電位の卑な電解質が存在すれば、その酸化反応は反応 (3) に優先して光照射下の TiO₂ 電極でおこるはずである。前報において、ヨウ素イオンなどを含む電解液中ではそれらの酸化反応が光照射 TiO₂ 電極上でおこることを示した。それらの電極反応は (4) で表わされる。

図 4 TiO₂ 電極, Pt 電極における電気量の対数と pH との関係

○: TiO₂ 電極 0.0 V 設定, ●: TiO₂ 電極 0.50 V 設定, ×: Pt 電極

ここでは反応(4)が反応(3)に優先しておこっていることを pH 変化から調べた。すなわち反応(4)のみがおこっていれば、電解が進行しても電解液の pH は変化しないはずである。

図5には TiO₂ 電極を 0.0 V に定電位設定し、光照射下で電解したときの 0.1 mol/l・Na₂SO₄ 溶液中において、0.1 mol/l・KI を含むとき、および含まないときについて pH と電気量の関係を示す。I⁻ イオンを含まない電解液中での電極反応は 4・1 で示したように反応(3)のみがおこって、すべての電気量が H⁺ 生成に用いられる。しかし I⁻ イオンを含む溶液では、図5の直線関係から計算して H⁺ 生成に用いられる電気量は全電気量の約 15% であり、約 85% は反応(4)のために用いられていることを示している。このことはヨウ素イオンが光増感電解酸化されることを示唆している。

図5 ヨウ素イオンを添加したときおよびしないときの電気量と pH の関係

○：ヨウ素イオン含まず，●：10⁻² mol/l・KI

4・3の図7において示すが、ヨウ素イオン濃度が 1×10⁻² mol/l 以上のとき pH に関係する反応が常に約 15% 含まれる。この理由について、ヨウ素イオンの電極反応が反応(4)だけで簡単にあらわされるものでなく、また光化学的な反応もあるので、その理由に以下若干考察を加える。

iodine/iodide redox 電極の電極反応⁹⁾はヨウ素イオン濃度が小のときは

ヨウ素イオン濃度大のときは

である。I⁻ と I₂ との間には平衡が存在し

この平衡定数は $K = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ である。しかしこれらの電解反応がおこっても水素イオン濃度の増減には関係しないので、

これらの反応を一応反応(4)で示すとしてもさしつかえないと考えられる。しかし次のような iodate/iodine/iodide redox 系⁹⁾も存在し、酸性溶液中では

アルカリ性溶液中では

がおこる。

反応(10)の酸化電位が十分卑であることから考えて、pH 6~7 のところで反応(10)が一部おこる可能性もある。反応(10)がおこれば、水素イオン濃度は増加し、pH は減少してゆく。

ヨウ素は水中において次のように加水分解する¹⁰⁾。

なお $K = [\text{H}^+][\text{I}^-][\text{HIO}]/[\text{I}_2] = 4.6 \times 10^{-13}$ 。電解によって生じる I₂ も反応(11)で加水分解すれば水素イオン濃度は増加するはずであるが、その K の値から考えてその寄与は無視できるであろう。

一方、ヨウ素イオンは紫外線照射によって I₃⁻ となることがセン光照射法によって研究されている¹¹⁾。

生じた I₃⁻ は反応(7)、(11)によって H⁺ を生成する可能性もあるが、本実験で用いた光源の波長から考えて、その寄与は小さいであろう。事実 0.1 mol/l・KI、0.1 mol/l・Na₂SO₄ 溶液を電解しているときと同一条件で、ただ TiO₂ 電極に電位設定をおこなわず、かなり長時間光照射したが、pH は約 7 に保たれ減少することはなかった。そのことから反応(12)およびこれに後続する反応によって pH が減少するであろうと考えることはできない。

以上のことから反応(10)が一部おこっているためか、あるいは高ヨウ素イオン濃度になっても、TiO₂ 電極表面には I⁻ イオン以外に常に水が吸着しており、そのため反応(4)が一部おこっているために、高ヨウ素イオン濃度でも pH 変化に参与する電流が一部流れるものと考えられる。

4・3 酸素発生反応とヨウ素イオンの酸化反応との競争反応

TiO₂ 電極での酸化反応の律速は光照射で生ずる正孔の生成量である。一定光強度のもとにおけるこれら酸化反応は、電極表面に吸着している電解質の酸化電位、吸着量などに依存して競争的におこるものと考えられる。前節で示したように、水からの酸素発生反応とヨウ素イオンの酸化反応とは、ヨウ素イオン濃度に依存して競争的におこるであろうことが示唆された。そこで種々のヨウ素イオン濃度の電解液中において、TiO₂ 電極を 0.0 V に定電位設定し、光照射下で電解したときの電気量と pH との関係を測定した。結果を図6に示す。ヨウ素イオン濃度が大きくなるほど、電気量に対する水素イオン濃度の増加量は減少した。すなわちヨウ素イオン濃度が 10⁻⁴ mol/l 以下のときは反応(3)のみがおこり、ヨウ素イオン濃度増加とともに反応(4)の割合が増加してゆく。

図7には図6から計算して、ヨウ素イオン濃度に対する反応

10) 柴田雄次，“無機化学全書”，Ⅲ，丸善（1950）p.306.

11) L. I. Grossweiner, M. S. Matheson, *J. Phys. Chem.*, 61, 1089 (1957).

9) K. J. Vetter, “Electrochemical Kinetics”, Academic Press, New York (1967) p.398, 471.

図 6 種々のヨウ素イオン濃度における電気量の対数と pH との関係

□: 10^{-4} mol/l・KI, △: 5×10^{-4} mol/l・KI, ×: 10^{-3} mol/l・KI,
●: 10^{-2} mol/l・KI, ○: 10^{-1} mol/l・KI

(3) と反応 (4) の競争反応の割合を示した。図から明らかなように反応 (3) と反応 (4) は競争的におこり、この割合は図 7 がほぼ吸着等温式 (Langmicir 式) に従うことから、ヨウ素イオンの TiO_2 表面への吸着量によって支配されているのではないかと考えられる。

著者らはなお TiO_2 電極におけるハロゲンイオンの光増感電解酸化について、電極反応中間体の検出に有効であることから、最近注目を引いている回転リング・ディスク電極法を用いても研究している。すなわちディスク電極として TiO_2 単結晶を用い、リング電極には Pt, Au などを使用して、 TiO_2 電極表面で生ずる電解生成物の検出定量をおこなっている。この方法での結果は本

図 7 種々のヨウ素イオン濃度における全反応に対するヨウ素イオンの酸化反応の割合

研究の pH 変化の測定結果とはほぼ一致しているが、続報で詳しく報告する。

5 ま と め

以上の電解液の pH 測定で明らかにされたことをまとめると以下のようになる。

(1) 光照射下において TiO_2 電極を用いる水溶液の電極酸化反応は Pt 電極と同じ酸素発生反応であり、 TiO_2 電極では光増感電解酸化がおこっていることが pH 測定からも判明した。

(2) ヨウ素イオンも光増感電解酸化されることが明らかにされた。

(3) 酸素発生反応とヨウ素イオンの酸化反応とは競争的におこり、その競争の割合は TiO_2 電極表面に吸着した I^- 量に依存すると考えられる。

実験の一部を手伝っていただいた杉山栄一君 (東海大学) に感謝する。