



研究ノート

太陽光により水を水素と酸素に分解する電気化学光電池

田村 英雄*

水を水素と酸素に分解するには1モルあたり237.2 KJのエネルギーを要する。したがって電気分解でこれを行おうとすると、理論上1.23 Vを要することになる。実際には、電気分解に際して過電圧があるので、電解法で水素を量産しようとするとき2 V以上の電圧を極間に印加するのが普通である。一方、光照射により水を直接酸素と水素に分解する場合には、もし分解が1光子過程で起るとすれば上記の必要エネルギー値から、504nmよりも短波長の光を照射すれば良いことになる。しかし実際には、200nmよりも長波長では分解されないようである。

このような点を見ると、太陽光に若干含まれている400nmより短波長の光をn型酸化チタン半導体電極に照射することによって、白金黒付白金板を対極とする電気化学光電池で水が自発的に分解されるということが見出されたのは¹⁾、注目に値するでき事であったといえよう。もっとも最近では、トリス(2,2'-ピピリジン)ルテニウム(II)の界面活性誘導体など適当な増感剤を用いると可視光でも水を分解できることが見出されている。

本来、外部から電圧を加えないと起らない水の分解が、半導体電極を用いた電気化学光電池の電池反応として起るようになるのは、光照射によって半導体電極に光起電力が生じるからであり、原理的には、金属-半導体整流性接触の際に生ずるショットキー障壁と同じものが、半導体-電解液接触に際しても生じることに起因している。ただし、いわゆる太陽電池といわれる物理電池と、電気化学光電池とでは、後者は半導体表面に特に複雑な加工を施す必要がないという消極的なことのみでなく、電気化学反応

を光電池の拠り所としている点に根本的な差異がある。もっとも、可逆性の良いレドックス対を反応種に選ぶと見かけ上何ら変化を起していないように見える光電変換のみを司さざる電気化学光電池を組み立てることは可能であるが、一方、電池反応に際して、生起する化学反応をうまく生かせば光エネルギーを用いて直接有用な化学物質を作る手段として電気化学光電池が利用できることになる。こういう立場からの研究も今後出てくると思われるが、これまでの所は、水の分解が中心となっているのは事実であり、ここでは、電気化学光電池で水を分解して水素を作るという点での方法論的な展開の状況に焦点を絞って紹介しよう。

電気化学光電池で水が分解しうる可能性を示した最初の構成を図1に示す¹⁾。アノードは酸化チタン単結晶、カソードは白金黒付白金板である。電解液はカソード、アノード室とも同一溶液(PH4.7の緩衝溶液)を用いている。n型酸化チタン電極を、その禁止帯幅(約3 eV)よりも強いエネルギーを有する光415nmより短波長)で照射すると、開回路電圧はきわめて

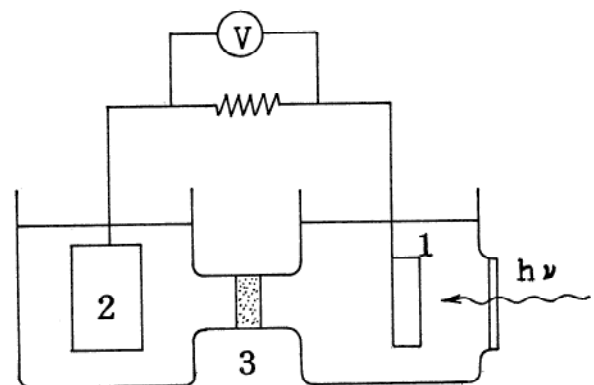
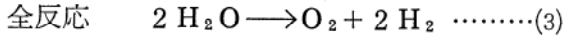
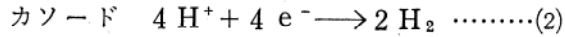
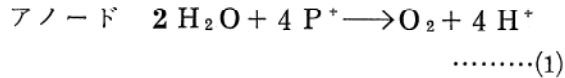


図1. 電気化学光電池の模式図

1. n型酸化チタンアノード
2. 白金, 黒付白金板カソード
3. 隔膜(ガラスフィルター)

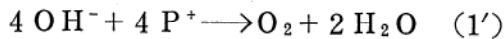
* 田村英雄 (Hideo TAMURA), 大阪大学, 工学部, 応用化学, 教授, 工博, 専攻, 電気化学, 無機工業化学

小さいが、電流はカソードからアノードに流れ、カソード側からの水素発生が示唆された。両極における反応は、次の通りである。



ここで P^+ は、酸化チタン中に光励起で生じた正孔を示す。酸化チタン電極での酸素発生が、光起電力を得てきわめて負の電位で起ることに、電池が働く。後に行なわれた詳細な検討によれば、この場合の光量子収率は、有効な単色光を用いても $\sim 10^{-4}$ のオーダーであった²⁾。

そこで、水の分解速度をあげる方策としてアノード室にアルカリ、カソード室に酸性水溶液を用いることが試みられた³⁾。上記(1)、(2)の反応の電極電位は、いずれも溶液の pH 値が 1 減少すると電極電位は 60mV 正になる。したがって、カソード室、アノード室の溶液の pH 差を大きくする程、大きい開回路電圧が得られ、それゆえ、電池性能も上る。この方法は、光照射により得られる光起電力の大きさ自体を変えるものではないが、水の中和熱を起電力上昇に取り込んでいる点で電池性能が上るものである。アノード室にアルカリ性水溶液を使うと、アノードでの反応は、



で示され、電池反応に際して酸、アルカリは消費され、両室の溶液の pH は次第に接近し、電池性能は下ってくる。酸、アルカリが消費されるという点から、わざわざ薬品を使って酸、アルカリ溶液を調製し、光電池反応により水素を得るという考え方は、経済上成り立たないが、廃酸、廃アルカリを利用して水素を得るプロセスとしては意味があろう。0.5 M H_2SO_4 と、1M NaOH を用い、500W キセノン光のうち、有効でない光を大部分遮断して照光した際に、開路電圧 0.64V、短路電流、2.8 mA/cm² (水素発生速度、1.1 ml/hr) が得られている。この場合、酸性、アルカリ性電解液の隔離は飽和寒天塩橋を図 1 のガラスフィルター部分につめ込んで行ったが、寒天塩橋は強酸、強アルカリには弱く、また電気抵抗が大きい難点がある。

本来、水素製造のみを考えると電池を短路状態で動かせ電池反応をすみやかに起させる方が望ましい。このような考え方に立てば、アノードとカソードとを短路している電極をあらかじめ構成しておく方が装置が単純化されて良い。そこで、片面が酸化チタン、他面が白金箔であるような電極構成の検討を行った(図 2)。酸、アルカリ電解液の分離は中性塩により行い、そこに電極下端を 1 部埋め埋め込むような構成を採用した。この場合、中性塩層中でのイオンの導電は先きの飽和寒天塩橋の場合と同様必ずしも良好とはいえず、そのため、中性塩に粉碎した繊維状アスベストを若干混ぜてある。電極の酸化チタンは単結晶ではなく、チタン板を都市ガス炎で加熱して作った酸化膜であるが、光アノード極として充分作動した。1 日、数時間の間欠的な作動試験で 2 週間程作動しても、なお当初の約 1/2 程の水素ガス発生速度が得られた。アスベスト繊維を通しての酸、アルカリの混合が若干起るために、徐々に水素発生速度が低下する欠点が見出されているが、アスベストと塩の配合比等の検討で未だ改良される余地はあ

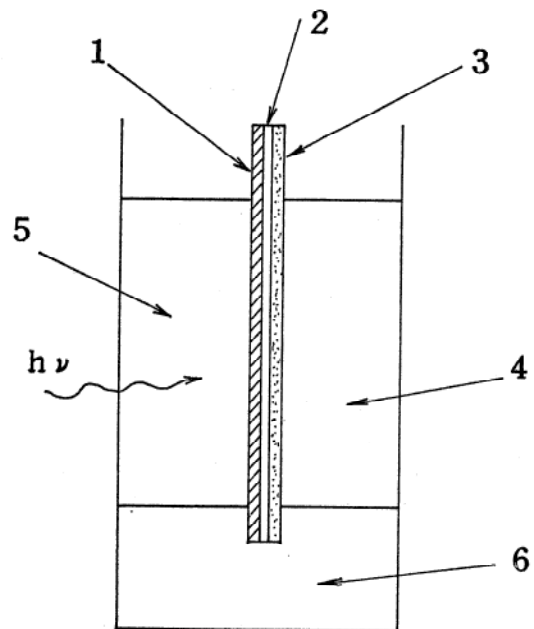


図 2. 複極式電気化学光電池の模式図

- 1. チタンの熱酸化膜アノード
- 2. チタン
- 3. 白金板カソード
- 4. カソード電解液 (酸性水溶液)
- 5. アノード電解液 (アルカリ性水溶液)
- 6. 中性塩, アスベスト混合物

る。キセノンランプの全光を照射した時の水素製造に対するエネルギー効率は、0.18%であり、キセノン光のうち4%程度のみが酸化チタンでは利用できるとすると有効な光の4.5%程度の変換効率を示していることになる。

電気化学光電池の基本原理が光起電力を利用しているという点を考えると、カソード極の白金の代りに半導体を用いると、光電池性能は向上し、水素の生成速度はますますである。確かに、白金の代りにP型GaPを用いると光電池性能は飛躍的に向上し、カソード、アノード室に同一電解液を用いても0.5V程度の開回路電圧が得られた⁴⁾。キセノンランプ全光を照射した際に得られたエネルギー変換効率は0.1%弱であった。したがって上記と同じ計算をすると、利用しうる光子のうち約2%位が有効に使われたことになる。

このようなP型とn型の半導体をカソード、アノードとする光電池でも、水素を作るとすれば、短路させれば良い。事実このような構成の電極が組み立てられ、試験された⁵⁾。

図2に示した短絡状態の電極(複極)では外部にリード線を設ける必要はなく、溶液中に電極を浸して光照射するだけで良い。したがって、原理的にはその電極が粉末状であっても有効に機能しうるはずであり、もしそうであれば、反応面が増大し、3次元に近づくようになる。

酸化チタンと白金電極を用いた光電池では水が分解できるが、この場合白金電極からの水素発生は光照射の影響を受けない。したがって、2つの酸化チタン電極を用いた片側のみを光照射すると、酸化チタン白金電極の場合と類似な光電池ができ、光照射されない酸化チタン表面からは、水素が発生する可能性がある(酸化チタンが還元されないならば)。この場合の両電極を短絡した状態は、酸化チタン結晶を溶液中に浸漬し、これの片面のみを照光する場合に

相当する。酸化チタン粉末を水溶液中に懸濁し、これに光照射すると粉末の一部には照光されない部分が生じるので、丁度これと同じ状況が実現される。このような状態で光照射を続けると確かに水素の発生が起ることが認められた⁶⁾。ただ水素発生速度は、酸化チタンアノード、白金カソードを用いる一液性光電池の結果から予測されるようにきわめて遅く、この点で、酸化チタン粉末をただ単に懸濁し照光するだけでは水素製造という点からは問題がある。しかし、おそらく、きわめて類似した原理で起ると考えられるシアン排水の処理などには有効となる可能性が最近示唆された。

以上、酸化チタンを用いる電気化学光電池の展開について、いくつかを紹介した。n型半導体として酸化チタン以外のものでは、という点になると、どれも帯に短かし、襷に長しというのが現状である。しかし、ここ1年、半導体の光電極反応に関する報文数は全く驚くばかりの勢いで増え、このようなことが実って、光エネルギー利用率の良い光電池へと展開されていくことを願って止まない。

文 献

- 1) A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- 2) T. Ohnishi, Y. Nakato and H. Tsubomura, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **79**, 523 (1975).
- 3) A. Fujishima, K. Kohayakawa and K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 1041 (1975).
- 4) H. Yoneyama, H. Sakamoto and H. Tamura, *Electrochim. Acta*, **20**, 341 (1975).
- 5) A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 567 (1977).
- 6) H. Tamura, H. Ikeda, S. Murakami, M. Murata, and H. Yoneyama, *US-Japan Science Seminar*. 1975年7月 東京