論文特集「光化学反応とその応用」

(日本化学会誌, 1984, (2), p.233~238)

© 1984 The Chemical Society of Japan

硫化カドミウム光アノード上におけるギ酸イオンの
電流 2 倍効果と光電池特性

(1983 年 8 月 13 日 受理)

加藤 民彦・前川 悦朗・藤嶋 昭^{*,**}・本多 健一^{**}

硫化カドミウム単結晶電極を光アノードとすると、ギ酸イオン添加によって光電流が 2 倍にまで増加する電流 2 倍効果が観測された。光電極反応生成物の詳しい分析を行ない、電流 2 倍効果が起こっているときには CdS の光溶解が完全におさえられていることがわかった。CO₂ と H⁺ の生成の電流効率は 100% であったことから、

なる反応が進行しているものと考えられた。ギ酸添加によって光電流の立ち上がり電位もカソード側にシフトした。CdS が安定化されたこと、光電流が 2 倍にまで増加したこと、光電流がカソード側から流れ始めたことという特長を CdS/HCOO⁻ 光アノードがもっていることが判明した。

白金対極とともに用いて光電池を組み、その特性を調べた。中性の一電解液系のとき、光起電力は約 0.8V、短絡光電流は光強度に比例して得られ、対極から水素が発生した。光電池特性を向上させるため、アノード室とカソード室をカチオン交換膜で分離し、アノード室は HCOO⁻ を含む中性とし、白金カソード室は硫酸を添加して酸性にした。光電池特性は向上し、光起電力の値も増加した。この光電池を連続的に運転するときのシステム図を提案した。

1 緒 言

太陽光の有効利用は今後ますます重要になってこよう。光励起された TiO₂ 電極上で水を光増感分解する研究¹⁾²⁾以来、光エネルギーを電気エネルギーや化学エネルギーに変換できる光電気化学的方法、つまり、半導体電極を用いる電気化学光電池や半導体粉末を用いる光触媒反応の研究がさかに行なわれるようになってきた。

電気化学光電池において、太陽エネルギーを効率よく変換するためには半導体電極に対し、つぎのようないくつかの条件を満足することが必要である。

- 1) 太陽エネルギーをなるべく多く吸収できること、つまり半導体のバンドギャップ (E_g) がなるべく小さく 1~2 eV であること。
- 2) 半導体電極が光電池として作動中も溶解したり、表面に絶縁性皮膜などを形成しないこと。
- 3) なるべく大きな光起電力を得ること、つまり n 型半導体光アノードの場合には光電流の立ち上がり電位がマイナスの電位(カソード方向)であること。

将来のエネルギー問題と関連して、二酸化炭素の有効利用も重要な課題である。二酸化炭素の光還元によるギ酸、アセトアルデヒド、メタノールあるいはメタンへの変換の研究もさかんになってきており^{3)~5)}、また電気化学的還元⁶⁾の研究も行なわれている。ギ酸、あるいはギ酸イオンはこれら生成物のうちでもっとも得やすい化合物であると考えられる。

代表的 n 型半導体であり、バンドギャップも 2.4 eV と 520 nm にまで感光波長域を有する CdS についてはいままでも数多くの研究がなされている^{7)~13)}。本報ではこの CdS 単結晶電極を光電極として用い、ギ酸あるいはギ酸イオンを含む電解中で作動さ

- 3) T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, *Nature*, **277**, 637(1979).
- 4) M. Halmann, *ibid.*, **275**, 115(1978).
- 5) A. H. A. Tinnemans, T. P. M. Koster, D. H. M. W. Thewissen, A. Mackor, Book of Abstracts, 2nd Europ. Conf. on Solid State Chemistry, Veldhoven (1980 June).
- 6) K. Ito, T. Murata, S. Ikeda, 名古屋工業大学報, **27**, 209(1975).
- 7) R. Williams, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1505(1960).
- 8) T. Inoue, T. Watanabe, A. Fujishima, K. Honda, K. Kohayakawa, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 719(1977).
- 9) H. Minoura, T. Oki, M. Tsuiki, *Chem. Lett.*, **1976**, 1279.
- 10) 箕浦秀樹, 丹羽 勝, 沖 猛雄, 立木正泰, 日化, **1977**, 487.

名古屋工業大学工業化学科, 466 名古屋市昭和区御器所町

** 東京大学工学部合成化学科, 113 東京都文京区本郷

1) 藤嶋 昭, 本多健一, 菊池真一, 工化, **72**, 108(1969).

2) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 37(1972).

せたときの挙動を報告する。つまり CdS 自身の溶解は抑制され、光電流の立ち上がり電位はマイナス電位にシフトし、しかも飽和光電流の値は電流 2 倍効果のため倍増するとの結果を得ることができた。この挙動を利用して、かなり特性のよい光電池を組むことができたのでその特性などもあわせ報告する。

2 実 験

c 軸に垂直に約 1 mm の厚さでカットした単結晶 CdS (帝国通信製) を用いて、常法⁷⁾にしたがって半導体電極をつくった。オーミックコンタクトはインジウム-ガリウム合金 (1:1) でとった。銀ペーストで導線を接続してエポキシ樹脂で (000 $\bar{1}$) 面以外は絶縁した。CdS 表面はアルミナ研磨液で研磨してから、濃塩酸で 10 秒間エッチングしたのち水洗して清浄した。光励起半導体電極反応装置を図 1 に示す。

光源に 500 W 超高圧水銀灯 (ウシオ電機 USH-5000 D) または 500 W キセノン灯 (ウシオ電機 UXL-500 D-O) を用いた。水銀灯には 360 $\pm$ 30 nm 波長光透過フィルター (東芝硝子 UVD-35) を併用した。バイレックスガラス窓から CdS 電極に励起光を照射した。CdS 電極室と対極室とはカチオン交換膜で分離した。また、両電極室を分離しない一電解液系における実験も行なった。対極には平滑白金電極、参照電極には飽和カロメル電極を用いた。ポテンシオスタット (日厚計測製) を使用して三電極方式で電極反応を行なった。また、必要に応じて二電極方式による光電池反応も調べた。

光励起 CdS 電極反応による反応生成物の定量分析は以下の方法によった。電解液中のカドミウムイオンの量はカジオン (Cation) との錯体による比色法で求めた。CdS 電極表面に析出した硫黄の量は、二硫化炭素に溶かすことで分離し、ついで二硫化炭

素を蒸発させたのち、ヘキサン中での比色法で決めた。電解によって生成または消費されたプロトン量は、電解液を 30 分間煮沸し、溶存している二酸化炭素を除去したのち、ブランクの電解液の pH が光電極反応後の電解液と同じ pH になるのに要した滴下塩酸量から求めた。電解液に溶けている二酸化炭素の定量は、電解液を硫酸で酸性にし、遊離した二酸化炭素を水素気流で水酸化バリウム溶液中に導入したのち、炭酸バリウムを生じて減少した水酸化バリウムの塩酸滴定で求めた。

3 結果と考察

3.1 CdS/HCOO⁻ 系における電流 2 倍効果の機構

支持塩水溶液中の CdS 単結晶電極の電流-電位曲線は、図 2 の曲線 a に示すように以前から報告⁷⁾⁻¹³⁾されている曲線と同様、アノード分極下において光照射されると光量に比例した光電流が流れた。この支持塩水溶液中での反応は CdS 自身の光アノード溶解反応で、CdS 表面に不溶性で絶縁性の硫黄が析出するため、光電流は照射時間とともに減少する傾向がみられた (図 2-a の曲線は電位スweepを相当速くして測定した結果である)。

一方、図 2 曲線 b で明らかなように、濃厚なギ酸イオンを電解液中に添加すると光電流はほぼ 2 倍にまで増加した。このときには、光電流の値は照射時間が長くなってもそれほど減少せず、CdS 自身の分解が起こっていないことを示唆していた。ギ酸イオン濃度がうすい場合には光電流の増加率も大きくはなく、そのため一部、CdS 表面への硫黄の析出を認めた。なお曲線 b でも明らかなようにギ酸イオンの添加で、光電流の立ち上がり電位が約 0.4 V 負にシフトする現象も観測された。Fe(CN)₆⁴⁻ イオン存在下での光電流の立ち上がり電位がやはりカソードシフトすることが知られている¹⁴⁾。この場合には Cd₃[Fe(CN)₆]₂ などの生成を考慮したが、ギ酸イオンにおいても同様には考えにくいのでさらに検討をする必要がある。

いろいろの電解液組成において、1.0 V (vs. SCE) に電位設定したときの光電流密度の光照射直後の値と照射終了前の値、流れた光電流に対して溶出したカドミウムイオンや析出した硫黄、ある

Fig. 1 Experimental setup

- 1: Optical window, 2: Single crystal CdS electrode, 3: Electrolyte, 4: Na⁺ exchange membrane, 5: Electrolyte, 6: Pt electrode, 7: SCE, 8: Potentiostat, 9: Potential sweeper, 10: Recorder, 11: Stirrer, 12: O₂ detector

- 11) A. B. Eillis, S. W. Kaiser, J. M. Bolts, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2839 (1977).
12) H. Minoura, M. Tsuiki, T. Oki, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **81**, 588 (1977).
13) H. Minoura, M. Tsuiki, *Electrochim. Acta*, **23**, 1377 (1978).

Fig. 2 The current-potential curves for the single crystal CdS photoanode (irradiated wavelength 360 $\pm$ 30 nm)

- a: 0.4 mol $\cdot$ dm⁻³ NaClO₄ aq.
b: 2 mol $\cdot$ dm⁻³ HCOONa + 0.4 mol $\cdot$ dm⁻³ NaClO₄ aq.
c: In the dark

- 14) 藤嶋 昭, 須田美彦, 本多健一, 電化, **51**, 69 (1983).

Table 1 Quantitative analyses of the products on the CdS photoanode

Reactants	Photocurrent density start—end (mA·cm ⁻²)	Reaction time (min)	Charge (C)	Current efficiencies (%)			
				Cd ²⁺	S	H ⁺	CO ₂
0 mol·dm ⁻³ HCOONa	1.67—1.08	2.5	0.250	0.78	0.51		
0 mol·dm ⁻³ HCOONa ^{a)}	1.57—0.83	2.5	0.221	0.80	0.75		
0 mol·dm ⁻³ HCOONa	1.71—0.69	5	0.411	0.76	0.58		
0 mol·dm ⁻³ HCOONa ^{a)}	1.53—0.53	5	0.330	0.78	0.71		
2 mol·dm ⁻³ HCOONa	3.04—2.13	120	20.7	0	0		1.02
2 mol·dm ⁻³ HCOONa	2.67—2.21	150	25.6	0	0		0.96
2 mol·dm ⁻³ HCOONa ^{b)}	2.76—2.00	240	31.5			0.98	

Supporting electrolyte : 0.4 mol·dm⁻³ NaClO₄, Applied potential : 1.0 V vs. SCE, Irradiated wavelength : 360±30 nm

a) Without stirring. b) No NaClO₄ added.

いは発生した二酸化炭素などの電流効率を表1にまとめて示す。

支持塩だけの水溶液中では CdS の正孔による分解反応が起るため、光電流は時間とともに減少し、カドミウムイオンと硫黄が検出、定量されている。カドミウムイオンと硫黄がともに電流効率 50~80% となっているのは、カドミウムイオンは析出硫黄中にとりこまれていること、硫黄は一部溶液中に取り去られていることなどが考えられる。たとえば硫黄の場合、溶液のかきまぜをしなれば、かきまぜをしたときより定量値が大きいことがみられている。

ギ酸イオンが添加されると光電流は約2倍にまで増加した。光電流の経時変化は2時間で約20~30%の減少もみられたが、このとき表1で明らかのようにカドミウムイオンと硫黄はまったく検出されず、かわりに、二酸化炭素とプロトンの生成がみられた。このときには Morrison らの提案^{15)~17)}している電流2倍効果を示す次式がなり立っているであろう。

なぜならこの式をもとにして計算された二酸化炭素とプロトンの生成量に対する電流効率は表1の右欄のように、両者ともほぼ100%であったからである。つまり光励起された CdS の価電子帯の正孔によりギ酸イオンが一電子酸化され、そこで生じた活性種が伝導帯へさらに一電子放出を行なっているものと考えられる。

なお、ここで用いたのと同じ中性溶液中での、ZnO 電極におけるギ酸イオンの電流2倍効果の機構を著者らは既報で検討した¹⁸⁾¹⁹⁾、そのときには単純な Morrison 機構では分析結果を説明できず、新たに中間体として表面活性種 O* (たぶん OH[•] であろう) が関係した反応であると推定した。

最近 Morrison²⁰⁾ は著者らのこの ZnO に関する実験結果を用

いて、光励起 n 型半導体上での酸化反応には「直接正孔移行反応型」と「間接正孔移行反応型」の2種類があることを提案している。ZnO の場合、I⁻, Br⁻ などの酸化反応が「直接型」であり HCOO⁻ の酸化の場合が後者にあたる。CdS の場合には、ZnO の場合の OH[•] のような中間体としての反応活性種が表面に存在しにくいため、すべて「直接型」になっているものと考えられる。

3.2 CdS/HCOO⁻ 系を用いる光電池

3.2.1 光電池構成の条件：前に述べたように光励起した CdS 電極上におけるギ酸イオンによる電流2倍反応は、電気化学光電池を構成するのに必要な条件の相当部分を満たしていた。つまり、1) バンドギャップ 2.4 eV の CdS は太陽光の 517 nm 以下の波長の光で励起することができること、2) ギ酸イオンの光アノード反応で CdS は分解せず安定化されていること、3) 光電流の立ち上がり電位は負にシフトしていること、4) 電流2倍効果に基づき量子効率2の飽和光電流が安定して流れること。

以上のことから CdS-ギ酸イオンの光アノードを適当なカソードと組み合わせるとかなり性能のよい光電池の組み立ても期待できる。とくに CdS 光アノードで H⁺ が生成するので、これを消費しつつ H₂ を発生させるカソードを用いるならば、水素を生成できる光電池となる。

3.2.2 酸性電解液の検討：CdS の光電流の立ち上がり電位が pH 依存性を示さないことは通常的支持塩中では認められている²¹⁾。一方、水素発生のカソードとしては溶液が酸性である方が望ましい。そこで一電解液系で光電池を構成することを考えるならば、電解液の pH は小さい方がよいことになる。1 mol·dm⁻³ ギ酸ナトリウム水溶液の pH を酸性側に变化させたときの CdS 電極上における二酸化炭素生成の電流-電位曲線と、Pt 電極上の水素発生の電流-電位曲線を測定し、その結果を図3に示した。

予想とは異なり光アノード反応の立ち上がり電位は液の pH が小さくなるのにもなって正側にシフトした。またこれとともに飽和光電流は減少する傾向がみられた。pH 1.0~2.4 では CdS 電極の分解も起こることが観測された。白金電極上の水素発生のためには pH が小さい方がよいが、CdS 電極の分解が起こるので酸性電解液を用いる一液系光電池は組み立てられないことがわかった。

3.2.3 中性ギ酸塩水溶液を用いる光電池：中性のギ酸ナトリ

- 15) S. R. Morrison, T. Freund, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1543(1967).
- 16) W. P. Gomes, T. Freund, S. R. Morrison, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 818(1968).
- 17) S. R. Morrison, T. Freund, *Electrochim. Acta*, **13**, 1343(1968).
- 18) 藤嶋 昭, 加藤民彦, 前川悦朗, 本多健一, 電化, **49**, 132 (1981).
- 19) A. Fujishima, T. Kato, E. Maekawa, K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1671(1981).
- 20) S. R. Morrison, 電気化学協会49回大会講演要旨集, E104 (1982).

- 21) T. Watanabe, A. Fujishima, K. Honda, *Chem. Lett.*, **1974**, 897.

Fig.3 Current-potential curves for the CdS photoanode (irradiated wavelength 500 nm) and the Pt cathode in $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCOONa aqueous solution at different pHs

pHs=

a: 7.4, b: 4.8, c: 3.7, d: 2.4, e: 1.0

ウム水溶液を用いる一電解系光電池の組み立てが可能かどうかを調べるため、まず、ギ酸ナトリウムの濃度を変えて CdS 電極の電流-電位曲線を調べた (図4)。ギ酸ナトリウムが濃厚になるほど立ち上がり電位は負にシフトし、また飽和光電流はギ酸イオン $1 \sim 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の範囲で極大を示した。図5はいろいろの濃度のギ酸イオンを含む中性溶液中での光電池の出力特性、つまり光起電力と光電流の関係を示した。短絡光電流は $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Fig.4 Current-potential curves for the photo-CdS/HCOONa aq./Pt system, irradiated by a 500 W Xe lamp light

Concentrations M of HCOONa ($M = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

a: 8, b: 4, c: 2, d: 1, e: 0.5, f: 0.4, g: 0.2, h: in dark

Fig.5 Current-potential curves for the photo-CdS/HCOONa aq./Pt system, irradiated by a 500 W Xe lamp light

Concentrations M of HCOONa ($M = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

a: 8, b: 4, c: 2, d: 1, e: 0.5, f: 0.4, g: 0.2

ギ酸ナトリウムのとき極大になり、開回路光起電力はギ酸イオン $0.2 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の範囲ではほぼ一定の値、 0.80 V であった。最大出力は $0.5 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ギ酸ナトリウムのときであった。

なお (1) 式でも示したように CdS アノード上では反応進行とともに溶液の pH はアルカリ側に移行し、一方、白金上では酸性にシフトする。前者での H^+ 生成量を後者で OH^- の生成量を比較すると、後者の方が 2 倍であるので、光電池反応の進行とともに電解液はアルカリ性に移行する。二酸化炭素がアルカリ溶液中で生成することになるので、二酸化炭素は水中で溶解して $\text{Na} \cdot \text{HCO}_3$ を生成することになる。

図6にはこの光電池を連続的に運転するための反応プロセスを図示した。

CdS 光電極表面での反応は

白金表面での還元反応は

結局のところ全反応としてみれば

Fig.6 Schematic representation of the photo-CdS/ $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCOONa aq./Pt cell

だから図6でも示したようにギ酸を外部から添加すると次式が起こり、

ギ酸の補給が光電池の連続運転に必要であるといえる。実際に図6に示すセルで長時間連続運転の実験を実施したわけではないが、この光電池はギ酸と太陽光をインプットにし、水素、電力をアウトプットとするエネルギー変換系となり得ることを示している。

なお、この電池反応を熱力学的に考察してみると

となり、 ΔG° は負の値をもつ。だからアノード、カソードの両者を金属電極として電気化学システムを組めば、電池（起電力として0.310V）として働くはずである。しかし現実としては、金属電極上でのギ酸イオン酸化の活性化エネルギーが大きいために、電池が組めていない。つまり、光アノードを用いることでの電池では、照射する光エネルギーと、電池反応の自由エネルギー変化による化学エネルギーを電気エネルギーに変換し、同時にギ酸イオンという扱いにくい「燃料」から、水素という扱いやすい「燃料」への改質を行なっていることになる。

3.2.4 カチオン交換膜で分離した光電池：カチオン交換膜を隔膜とし、白金電極室を硫酸水溶液として、水素発生電位を正にシフトさせ、起電力の増加を期待する実験を行なった。白金電極室を $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ に固定し、CdS 光アノード室のギ酸ナトリウムの濃度を $1 \sim 8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の範囲で変化させたときの光電池特性を図7に示す。予想されるようにギ酸イオンが高濃度の方が、開回路光起電力が大きく、また最大出力も得ることができた。

光電池特性は当然光強度にも依存する。500W キセノンの全光を照射したときには、CdS ($8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCOONa}$)/Pt ($4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$) において短絡光電流 $25.4 \text{ mA/cm}^2_{(\text{CdS})}$ 、開回路光起電圧 0.93 V 、最大出力 $4.7 \text{ mW/cm}^2_{(\text{CdS})}$ であり、フィルファクターは約 20% であった。光量をニュートラルデンシティフィルターで弱くして照射したときには、開回路光起電力は 0.85 V となったが、フィルファクターが 52% とかなり特性のよい光電池を組むことができた。

なお短絡光電流の経時変化であるが、全光照射のときには光電流は徐々に減少し、1時間の連続照射後、約半分にまでなることもあったが、弱い光量での照射下で、光電池が 2 mA/cm^2 ぐらいでは光電流の減少は少なくとも1時間ぐらいの範囲では認められなかった。

図6と同様、二電解液系における連続運転を目的とする光電池を考案した（図8）。

CdS 表面では(2)式の反応が起こり、白金表面では(6)式の水素発生反応が起こる。

Fig.7 Current-potential curves for the photo/CdS HCOONa aq.//Na⁺ exchange membrane//1 mol·dm⁻³ H₂SO₄ aq./Pt cell, irradiated by a 500 W Xe lamp light

Concentrations M of HCOONa (M=mol·dm⁻³)
a : 8, b : 4, c : 2, d : 1

Fig.8 Schematic representation of the photo-CdS/8 mol·dm⁻³ HCOONa aq.//Na⁺ exchange membrane//4 mol·dm⁻³ H₂SO₄ aq./Pt cell

だから、アノード室へはギ酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの補給と、増加する水の排出が必要となる。

カソード室へは硫酸の補給と生成沈殿する硫酸ナトリウムの排出が必要であろう。

4 ま と め

CdS 単結晶光アノードは中性電解液中でギ酸イオンにより電流2倍効果を示し、しかも光電流の立ち上がり電位はカソード側にシフトした。電解液の分析から CdS の光溶解は完全に抑制され、ギ酸イオンが二酸化炭素とプロトンとに酸化される反応が起こっていることが判明した。

CdS/HCOO⁻/Pt からなる光電池を組み、その光電池特性を調べた。外部負荷で電気エネルギーを得るとともに対極では水素が発生した。さらにカチオン交換膜で電解液を分離した光電池を組んだ。つまり CdS 光アノード室はギ酸イオンを含んで中性の溶液、白金カソード室は硫酸を添加して酸性にしたところ、光電池特性の向上がみられた。これら光電池を連続的に運転するときのシステムを提案した。

**Special Articles on
Photochemical Reactions and Applications**

**Current Doubling Effect Generated by Formate on the Cadmium Sulfide
Photo-Anode and Characteristics of the Electrochemical Photocell**

Tamihiko KATO, Etsuro MAEKAWA, Akira FUJISHIMA*^{***} and Kenichi HONDA^{**}

*Department of Industrial Chemistry, Nagoya Institute of Technology ;
Gokiso, Syowa-ku, Nagoya-shi 446 Japan*

*** Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, University
of Tokyo ; Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan*

The anodic photocurrent on the CdS single crystal electrode increased up to twice when formate was added to a neutral electrolyte solution. During the current doubling reaction, there was a constant flow of the photocurrent. From analysis of the electrolyte solution, neither Cd^{2+} nor S were found, but the current efficiencies for both CO_2 and H^+ formations were nearly 100%. Therefore, the photoanodic reaction is indicated to be: $\text{HCOO}^- + h\nu \longrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_2 + e^-$. By using these results and the fact that the onset potential of the photocurrent was shifted to cathodic, an electrochemical photocell was constructed in which the CdS photoanode was connected with a platinum cathode in a neutral electrolyte solution containing formate. The current-potential curves for the photocell were measured. Electric energy from the outer load and hydrogen gas from the Pt. cathode were obtained. The characteristics of the photocell were improved when the pH in the compartment of the cathode electrode was changed into acid.