

白金電極を用いる光起電力の研究

Study of Photovoltaic Effect with a Platinum Electrode

本 多 健 一・菊 池 真 一・由 良 隆 司

Kenichi HONDA・Shinichi KIKUCHI and Takashi YURA

1. ま え が き

電解質溶液と電極である導体との間に生ずる光起電力 (Photovoltaic effect) の研究は 1839 年, Becquerel¹⁾ の発見以来, 古くより多くの研究がなされている²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾.

1942 年, Garrett 等⁶⁾ は, Becquerel effect についての総説において, 光起電力を 5 つの型に分類しているが, 筆者らは, これを簡略化して, 次の 3 つの型に分類した.

Type I. 光化学的に, 溶液, 電極ともに不活性.

Type II. 電極に光物性的影響がある場合.

Type III. 溶液中に光化学変化がある場合.

筆者らは, これまで, Type III に属する“溶液中に光化学変化がある場合”について, 各種溶液の光起電力の研究⁷⁾⁸⁾を行なってきたが, 今回は, Type I に属する“光化学的に不活性と思われる電解質溶液と金属電極の場合”について研究した.

Type I についても, 数多くの研究がなされているが, その機構に関してはいまだ明らかでなく, 筆者らは固体表面層に対する光の影響を調べる目的をもって, 光起電力の研究を行なった.

2. 実験方法

実験に用いた電極は光照射電極として, 1 mφ, 長さ 10 mm の白金線, 対極として, 縦 15 mm, 横 10 mm, の白金板を光より遮蔽して使用し, 飽和甘コウ電極を参照に用いた.

照射電極は DC±2 V により, 1N-H₂SO₄ 溶液中で 10 分間それぞれ陽極酸化, 陰極還元をほどこし, 光起電力セル中にすみやかに投入し, 15 分後に光起電力を測定した.

光起電力セルは二重セルを使用し, 外部に循環水を通し, マグネチックスターラにより攪拌し, 液温を一定に保って測定を行なった. セルの光投入部は石英板を使用し, 光源は 500 W 超高压水銀灯である.

照射光の波長は必要に応じ, 東芝製各種フィルターを用い適当に選択した.

なお, 使用溶液は 1N-H₂SO₄, 1N-KCl, 1N-KOH である. 光起電力セル中の雰囲気として空気開放下 (溶存酸素), 窒素導入による除酸素, および酸素導入下について, その影響を検討した.

3. 実験結果

(1) 電解質溶液の光の影響

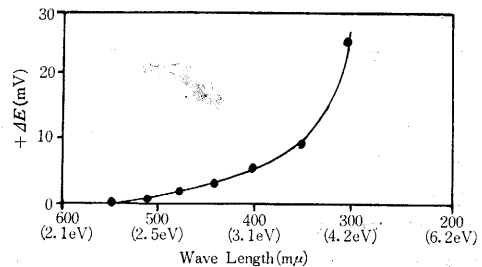
動作電極および対極のいずれも光より遮蔽し, 高压水銀灯より溶液に光を照射し電位を測定したが, 実験に使用したすべての溶液において電位変動は見られなかった.

よって, 測定される光起電力は作用電極に起因するものと考え. 以後, 電極電位を E , 光起電力を ΔE で示すこととする.

(2) 照射光波長— ΔE 特性

高压水銀ランプの波長分布範囲内における ΔE と波長との関係について測定した. 使用溶液は 1N-H₂SO₄ である.

波長— ΔE の関係を図・1 に示す.



図・1 Wave Length- ΔE Characteristic

図・1 より, 高压水銀灯の波長範囲においては, 3000 Å (4.1 eV) の場合が ΔE , 25 mV で最大で全光起電力の値のほぼ 65% を示し, 長波長側に移行するにしたがって ΔE は減少している.

(3) 1N-H₂SO₄ 溶液

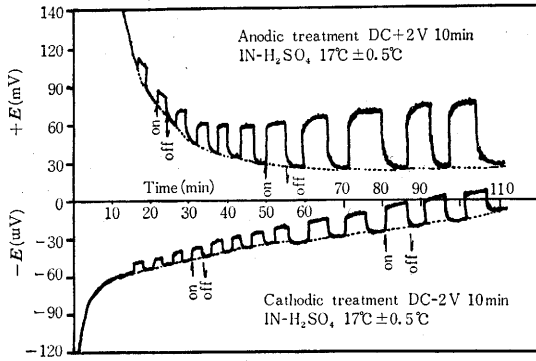
1N-H₂SO₄ 溶液について, 動作電極を前処理として, 陽極酸化あるいは陰極還元をほどこした場合について, ΔE 特性を図・2 に示す.

溶存酸素下における光起電力は図・2 に示すように, 時間の経過とともに ΔE は増加しているが, ほぼ 100 分で一定となる. また陽分極および陰分極処理の両者とも ΔE は正の値を示し, 前者は後者に比して倍以上大きい.

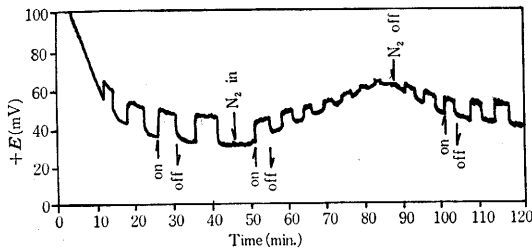
次に, 窒素導入による除酸素を行なった場合について, 陽分極処理の場合のみを図・3 に示す.

除酸素を行なうと, ΔE は減少し, 大気下に放置し空气中の酸素が溶解してくると, ΔE は次第に増加する.

研究速報



図・2 Photopotential (ΔE)-Time Characteristic in 1N-H₂SO₄



図・3 ΔE -Time Characteristic in 1N-H₂SO₄, Anodic treatment (N₂ introduced)

いずれも ΔE は正である。

なお、陰分極処理の場合においても除酸素すると、陽分極処理と同様、 ΔE は減少する。

また、酸素導入した場合は陽分極および陰分極処理の両者とも ΔE は増加を示し、光起電力の発生には溶存酸素が関与していることが明らかである。

(4) 1N-KCl 溶液

1N-KCl 溶液においては、陽分極処理の場合は、 ΔE は正で約 10 mV、陰分極処理の場合も同様、 ΔE は正で約 15 mV であるが、形状において少し異なる点がある。

除酸素状態においては、1N-H₂SO₄ 溶液の場合と同様、 ΔE は減少するが、あまり顕著でない。過剰酸素下においては、 ΔE は増加するがこの場合も顕著でない。図は略す。陰分極処理の場合の ΔE の形状は立ち上りの早い、ピークをもつ形状で、きわめて早い光効果と定常的な光効果の合併したものと考えられる。

(5) 1N-KOH 溶液

1N-KOH 溶液における ΔE は前処理として、陽分極処理をほどとした場合はこれまでの H₂SO₄、および KCl 溶液とまったく異なって、 ΔE は負の値を示し、時間が経過すると ΔE は正に反転する。これは電極表面が変化し、陰分極処理の表面状態になるのではないかと考えている。

陰分極処理の ΔE は正で、時間の経過にともない増加を示している。

除酸素を行なった場合、陽分極処理においては負であった ΔE が徐々に正の光起電力を示し、かつ、増加してくる。陰分極処理においては ΔE が急激に増加し 40~50 mV になる。

KOH 溶液の場合、相当複雑な形状を呈し、この機構については検討中である。

以上の結果を光起電力 ΔE の形状のみ (縦軸は任意) について、一括して、図・4 に示す。

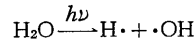
Condition Solution	Dissolved oxygen removed		Air open	
	Anodic treat.	Cathodic treat.	Anodic treat.	Cathodic treat.
1N-H ₂ SO ₄				
1N-KCl				
1N-KOH				

図・4 Types of ΔE

4. 考察

以上の結果から、光起電力発生機構について考察してみよう。

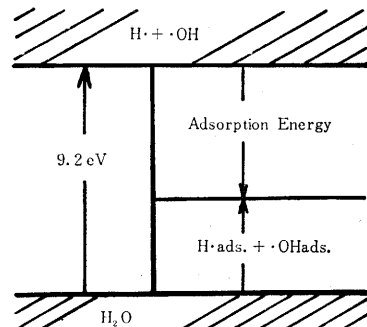
R. Audubert⁹⁾, M. Heyrovsky¹⁰⁾ は H₂O の光分解を仮定している。すなわち



一方、H₂O が H \cdot と $\cdot\text{OH}$ に分解するときの解離エネルギーは 117 kcal/mol といわれている。

また、気相状態における H₂O の光分解は 1350 Å (9.2 eV) より短波長を要することが知られており、実験に用いた高圧水銀灯の場合においては、約 2900 Å (4.2 eV) 程度の波長が限度である。

したがって、光分解により生成した、 $\cdot\text{OH}$ および $\cdot\text{H}$ の白金面上への吸着エネルギーが相当に大きくないかぎり、水の光分解の機構は困難と思われる。この考えにも



図・5 Band Model

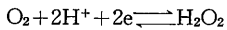
研 究 速 報

とづく model を図・5 に示す。

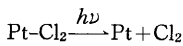
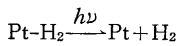
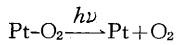
H₂SO₄ 溶液の測定結果からみて溶存酸素の存在が ΔE に大きく寄与しているから、溶存酸素の電極反応が関係していると思われる。

酸素電極反応においては中間体として H₂O₂ の生成が知られており¹¹⁾、H₂O₂ は容易に光により分解することもよく知られている。

したがって、酸素電極反応は



光照射下において、cathodic 方向 (右方向) に促進されるものと思われ、よって、ΔE は正の値をとると考える。もうひとつは、KCl 溶液の場合にのべた、きわめて速い光化学変化と考えられる場合、これは、Rideal, Hillson¹²⁾ によって報告されている白金表面吸着層の酸素あるいは水素の光脱着、また、KCl 溶液の場合には Cl⁻ の吸着も考えられるので、これらの光脱着等が起こるものと思われる。



このような白金表面吸着層はそれほど厚いものではないので、光による変化も短時間内に終了するものと考えられる。一方、H₂O₂ の光分解による ΔE は定常的な値を示す

はずであり、このような 2 つの因子が KCl 溶液中では同程度に寄与するが、H₂SO₄ 溶液中では ΔE が KCl のそれに比べて、数倍 (5~7 倍) の値をもち、光脱着の寄与が相対的に低く、したがって、ピーク形が観測されないのではないかと思われる。

アルカリ溶液においても一応、図・4 に挙動のみを示したが、その解釈については今後にゆずりたい。

以上、金属表面層の界面現象に対して、光起電力の測定はなんらかの知見を与えてくれる手法となるのではないかと考える。

(1966 年 4 月 13 日受理)

文 献

- 1) E. Becquerel, Compt. rend., **9**, 145 (1839).
- 2) D.M. Chapin., C.S. Fuller., and G.C. Pearson., Bell. Laboratory Record., **33**, 241 (1955).
- 3) W. Hallwachs, Ann. Physik, **33**, 301 (1888).
- 4) W. Adams., R.E. Day., Proc. Roy. Soc. (London), **25**, 113, (1876).
- 5) R. Williams., J. Chem. Phys., **32**, 1505 (1960).
- 6) A. W. Copeland., O.D. Black., and A.B. Garrett., Chem. Revs., **31**, 177 (1942).
- 7) S. Kikuchi, H. Hamano, H. Nozaki, Bull. Chem. Soc. Jap., **33**, 104 (1960).
- 8) 菊池, 浜野, 萩野谷, 佐々木, 電化, **29**, 480 (1961)
- 9) R. Audubert., J. Chim. Phys., **31**, 553 (1934).
- 10) M. Heyrovsky., Nature., **200**, 880 (1963).
- 11) M. Pourbaix, "Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C", p. 107, Gauthier-Villars & Cie, Paris, 1963.
- 12) P.J. Hillson., and E.K. Rideal., Proc. Royal. Soc., Ser A, **199**, 295 (1949).

次 号 予 告 (7 月 号)

研 究 解 説

吸着法による溶剤回収の進歩.....	福 田 義 民
多環系化合物の話.....	永 井 芳 男
モレキュラーシーブによる空気中の 炭酸ガスの除去.....	河 添 邦 太 朗 川 井 利 長 彦 武 口 幸 彦

研 究 速 報

アキシアルプランジャポンプ, 同モータのバルブプレート上の圧力分布.....	山 口 惇
定常状態における熱力学系の自由度について.....	妹 尾 学 鈴 木 喬 郎 山 辺 武
工学系のプロセス自由度について.....	梅 谷 陽 二
根岸湾の地盤構造.....	三 木 五 三 郎 成 瀬 洋
焼入れにおける冷却曲線.....	塩 冶 震 太 郎