



問題 7. 光電気化学電池の設計

再生可能資源（太陽光、風力、水力、地熱、バイオマス等）からのエネルギー獲得を最大化することは将来の科学技術の最も重要な課題の一つである。再生可能資源は莫大な物理的可能性を有したクリーンかつ非常に豊富なエネルギー資源である一方で、主に太陽エネルギーに当てはまることであるが断続的である。すなわち、太陽が沈んだり、風が止んだりすることで、再生可能資源が必要な時と場所で手に入れることができない、あるいは、少なくともいつでも手に入れられるわけではないということである。この問題に対して、エネルギーを長期間安定で常時利用可能な媒体に蓄えることが一つの解決策になりうる。化学結合はそのようなエネルギー媒体の代表である。一般に、この概念はソーラー燃料と呼ばれている。

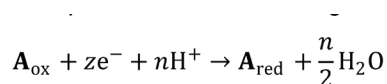
そのような系は自然ではすでに確立されている。すなわち光合成である。植物は光を用いて水と二酸化炭素から燃料（炭水化物）を作り出す。しかしながら、植物はそれを行うために肥沃な土壌と水、そして適切な気候を必要とする。一方、人工光合成ではそのような制約に縛られず水素のような高エネルギー密度の物質を合成することができる。光電気化学的な水の分解は有用であるが、複雑な過程である。次の課題を解くことによって光電気化学の基礎を身につけることができるだろう。

7.1 次の半反応式のうち、pHに依存する還元電位を持つものを全て答えよ。

- a) $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$
- b) $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
- e) $2\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow (\text{COO})_2^{2-}$
- f) $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- g) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$
- h) $\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

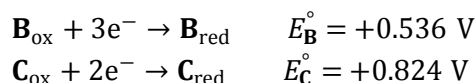
(訳注：a)について原文では e^- であるが、 2e^- に変更した。)

7.2 ネルンスト-ピーターソンの式を用いて下に示した反応の還元電位のpH依存性を求めなさい。ただし、 $[\text{A}_{\text{ox}}] = [\text{A}_{\text{red}}]$ を仮定すること。



どのようなpH依存性（対数関数的、指数関数的、二次関数的など）を示すか指摘せよ。

7.3 電解液中で起こる次の二つの反応を考える。



- a) $p = 1 \text{ atm}$, $T = 298.15 \text{ K}$ の条件で、 B_{ox} が C_{red} を酸化する反応と、 C_{ox} が B_{red} を酸化する反応のどちらが起こるか答えよ。また、その反応のつりあいのとれた化学反応式を答えよ。
- b) この反応の標準起電力を求めよ。



c) この反応の平衡定数を求めよ。

7.4 冷却された実験槽で起こる二つの半反応からなる電気化学系を考える。この半反応のうち一方にはpH依存性があり、もう一方にはない。



a) pHに依存する半反応について、還元電位をmV単位でpHの関数として求めよ。ただし、上の $E_{\mathbf{D}}$ 、 $E_{\mathbf{E}}$ の値は $\text{pH} = 0$, $T = 262 \text{ K}$ における値であり、実験上変えられるのは電解液のpHのみである。

b) \mathbf{D} と \mathbf{E} のそれぞれについて還元電位のpH依存性を表す直線のグラフをpHが0から13の範囲で描け。

c) \mathbf{E} による \mathbf{D} の酸化反応の平衡定数が 2.56×10^5 となるpHを求めよ。

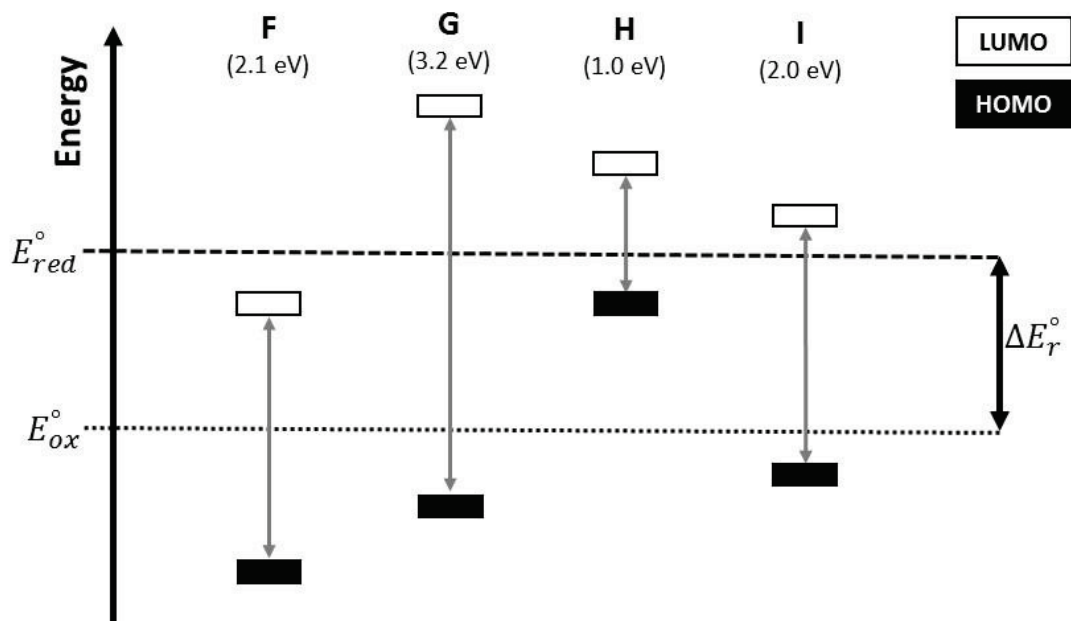
d) (b)で描いたグラフに、 \mathbf{D} が \mathbf{E} を酸化するpHの領域を示せ。

7.5 $5 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}$ の金属板を、金の前駆体溶液 ($c(\text{Au}^{3+}) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$) 10 cm^3 に完全に浸して、電気化学反応によって5 mgの金の保護膜で覆うのに要する時間を求めよ。ただし、金属板の表面には金 ($M_{\text{Au}} = 197 \text{ g mol}^{-1}$) のみが析出し、副反応は無視できるとする。また、電極との接触部は無視してよく、反応の間25 mAの定常電流が流れているとする。

試験電極の基板が金のような伝導性が高く比較的反応性の低い物質によって覆われると、光触媒作用を持つようになることがある。金属酸化物系半導体は水溶液中での化学的安定性により光電気化学への応用に適した物質である。近年、酸化チタン(IV)が素晴らしい光触媒として登場した。酸化チタン(IV)はn型半導体であり、光アノード用の材料として用いることができる。光を照射されたn型半導体で起こる複雑な光反応のメカニズムは次のように簡単に説明できる。十分なエネルギー（波長）を持ったフォトンが半導体表面にぶつくと最高被占軌道（HOMO）にある電子が最低空軌道（LUMO）へ励起される。この時正孔（ h^+ ）も生じる。外部電場が印加されている時、励起された電子は対極に向かって系中を移動し、還元反応に関与する。一方、正孔は酸化反応に関与する。観測される電子の流れは正味の光電流と呼ばれる。

HOMOとLUMOのエネルギー差を E_g とする。これは励起に必要な光の最低エネルギー（最長波長）を表す。ある酸化還元反応について大きく次の二つを満たす光触媒が適当なものであると仮定される。1)半導体の E_g が酸化還元反応のエネルギーより“正確に”大きい。2) HOMOのエネルギー準位は酸化半反応のエネルギー準位より低く、LUMOのエネルギー準位は還元半反応のエネルギー準位より高い。

7.6 次の図は注目する酸化還元反応のエネルギーに対する四つの物質のHOMOとLUMOのエネルギーを示したものである。



1

- a) この図に示されている物質のうち光触媒として用いることのできる物質を答えよ。
- b) 上で選んだ物質の励起に必要な光の最長波長をnm単位で求めよ。その結果に基づき、反応に可視光線と紫外線を用いることができるか答えよ。

¹ 縦軸はエネルギー。原文には明記されていないが、かつこの中の物理量はそれぞれの物質のHOMOとLUMOのエネルギー差を表す。