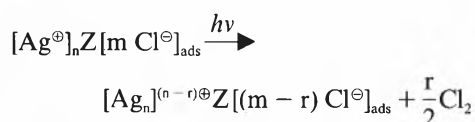


Photoelektrochemische Zelle mit 1.1 Volt Leerlaufspannung**

Gion Calzaferri* und Werner Spahni

Abstract: A photoelectrochemical cell with 1.1 V open circuit potential, short-time storage capacity, and high cell voltage is described. The cell is based on the photochemical decomposition of silver chloride into metallic silver and chlorine gas. Its open circuit potential is determined by the electromotive force [Ag;AgCl:HCl(1M):Cl[⊖]; ½Cl₂], $E^0 = 1.14V$. Two cells in series can be used for photodecomposition of water to yield oxygen and hydrogen. It is the only photogalvanic cell known which makes possible such an experiment. Spectral sensitization can be achieved.

In einer Dispersion von Silberzeolith in Wasser kann nach Zugabe von Natriumchlorid in schwach saurem Milieu durch Belichten im nahen UV Silberchlorid in Silber und Chlor zerlegt werden^[1].



Z: negativ geladenes Zeolithgerüst

Nach Beobachtung eines Effekts, den wir «Eigensensibilisierung» nennen, gelang uns die spektrale Sensibilisierung dieser Reaktion ohne Zuhilfenahme von spe-

ziellen Sensibilisatoren^[2]. Zwischen einer Graphitelektrode und einem Silberblech, die in die Silberzeolith-Dispersion eintauchen, konnten wir unter Belichtung Potentialdifferenzen von mehr als 1000 mV messen. Am Silberblech stellt sich das Ag/AgCl-Potential ein, während die Graphitelektrode als Chlorelektrode wirkt. Wir hatten auch beobachtet, dass ein Silberstab, der in eine NaCl-Lösung taucht, nach Zutritt von Chlor weiterhin das Ag/AgCl-Potential annimmt, während sich an einer Graphit- oder Platinelektrode sofort das Cl₂/Cl[⊖]-Potential einstellt. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit dem Befund, dass die Rückreaktion des photochemisch gebildeten Chlors mit dem Silber sehr langsam abläuft.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen sind wir dabei, eine photoelektrochemische Zelle mit Kurzzeitspeicher, 1.1 V Leerlaufspannung und hoher Klemmenspannung zu realisieren. Wir beschreiben im folgenden ein Laborexperiment, anhand dessen

das Funktionsprinzip einer derartigen Zelle demonstriert werden kann. Wegen der hohen Klemmenspannung genügen zwei solche, in Serie geschaltete Zellen, um photoelektrochemische Wasserspaltung zu erreichen. Es ist uns somit gelungen, die einzige nicht im Sinne eines Halbleiters funktionierende photoelektrochemische Anordnung zu finden, die ein solches Experiment ermöglicht; sie ist nach der heute akzeptierten Nomenklatur als *photogalvanische Zelle* zu bezeichnen^[3]. Photogalvanische Zellen sind photoelektrochemische Anordnungen, bei denen in einer homogenen oder heterogenen Photoreaktion Produkte entstehen, die in einer Folgereaktion an geeigneten Elektroden umgesetzt werden können^[3,4].

Photoelektrochemische Anordnungen spielen bei Versuchen zur photochemischen Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie eine wichtige Rolle. Werden eine Elektrode und eine Gegenelektrode in eine Lösung oder Dispersion getaucht und miteinander über einen Widerstand verbunden, und entsteht unter Belichtung eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden, so spricht man von einer photoelektrochemischen Anordnung. Derartige Anordnungen kann man in zwei grosse Gruppen einteilen: Bei der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie geht in die Gesamtbilanz im Idealfall keine chemische Veränderung ($\Delta G^0 = 0$) ein; wird Lichtenergie zur Erzeugung neuer Stoffe verwendet ($\Delta G^0 \neq 0$), so spricht man von Photoelektrosynthesezellen^[5]. Eine Zelle dieser Art, die zu vielen Untersuchungen geführt hat, wurde 1972 von *Fujishima* und *Honda* beschrieben^[6]. In einer einfachen Anordnung konnten sie durch Belichtung einer Titandioxidelektrode bei $\lambda \approx 380$ nm auf photochemi-

* Correspondence: Privatdozent Dr. G. Calzaferri
Institut für Anorganische, Analytische und
Physikalische Chemie
Universität Bern
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

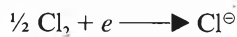
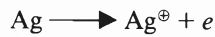
** Diese Arbeit wurde vom Nationalen Energie-Forschungs-Fonds (NEFF), Projekt 329, unterstützt.

schem Wege Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser in stöchiometrisch richtigem Verhältnis und mit guter Quantenausbeute ($\Phi = 0.3$) herstellen.

Unsere Anordnung, die leicht in jedem Laboratorium aufgebaut werden kann, lässt sich sowohl als Photoelektrosynthese-Zelle als auch als photoelektrochemische Zelle zur Erzeugung von elektrischem Strom aus Licht betreiben. Der Ladevorgang ist durch die Reaktion



zu beschreiben und die Entladung durch



Als Photoelektrode dient ein AgCl-Schwamm auf einem Silberblech und als Chlorelektrode ein Platinblech. Der Elektrolyt ist eine 0.2 M Kaliumchloridlösung, die mit Salzsäure auf pH 2 eingestellt wird. Eine spezielle Eigenschaft des Systems ist es, dass kein Diaphragma benötigt wird, weil die Silberelektrode das $\text{Cl}_2/\text{Cl}^{\ominus}$ -Potential nicht annimmt und das AgCl genügend unlöslich ist, so dass es nicht zur Platinelektrode wandern kann. Da aber der Elektrodenabstand möglichst klein sein soll, empfiehlt es sich dennoch, zwischen die beiden Elektroden ein Kunststoffnetzchen einzubauen. Wir verwenden dazu Fluoropore-Filter FS mit 3.0 μm Maschenweite. Dieses Filter hat den zusätzlichen Vorteil, dass dadurch der Kathodenraum vor Lichteinwirkung geschützt wird. Die Herstellung der Silber/Silberchloridelektrode erfolgt durch anodische Oxidation eines Silberblechs in 0.2 M Kaliumchloridlösung bei pH 2 und einer Stromdichte von etwa 25 mA/cm² während einer Minute. Es ist wichtig, dass bei genügend grosser Stromdichte gearbeitet wird, damit eine möglichst grosse AgCl-Oberfläche entsteht. Kompakte AgCl-Schichten sind nicht oder fast nicht photoempfindlich. In Fig. 1 ist die Zelle schematisch dargestellt. Die photoempfindliche AgCl-Schicht wird belichtet. Dabei entstehen Chlor und reduziert Silber. Das Chlor wandert zur Platinelektrode, an der sich das $\text{Cl}_2/\text{Cl}^{\ominus}$ -Potential einstellt. Unter Stromfluss wird das Cl_2 wieder reduziert und das Ag^{\oplus} oxidiert, so dass wieder Sil-

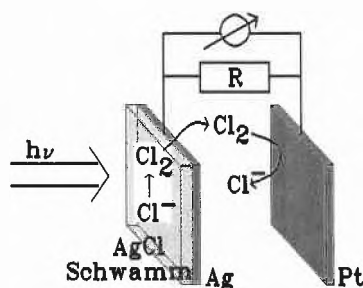


Fig. 1. Schematischer Aufbau der photoelektrochemischen Ag/AgCl-Zelle.

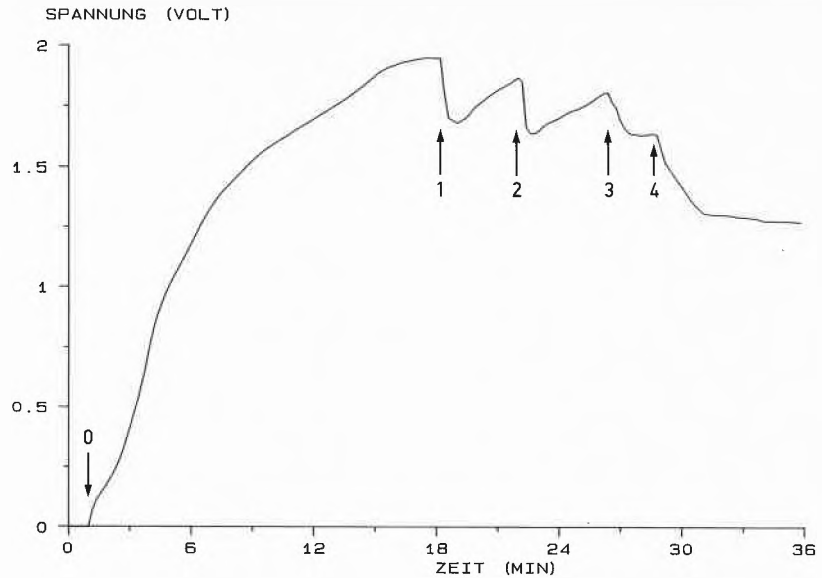


Fig. 2. Potential von zwei in Serie geschalteten Zellen. An der mit 0 markierten Stelle wurde die Belichtung eingeschaltet. Bei 1, 2, 3 und 4 wurde ein Widerstand von 1 M Ω , 500 k Ω , 200 k Ω bzw. 100 k Ω eingesetzt.

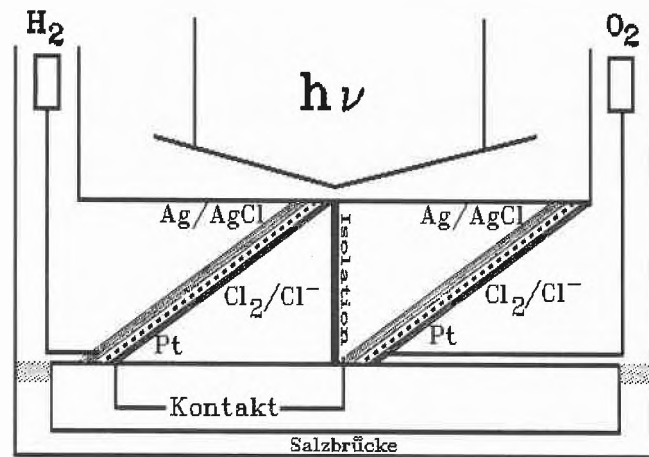


Fig. 3. Schematischer Aufbau zweier in Serie geschalteter Zellen zur Photoelektrolyse von Wasser.

berchlorid entsteht, das sich auf der Silberelektrode niederschlägt.

In Fig. 2 ist das Verhalten zweier solcher, in Serie geschalteter Zellen unter Belichtung dargestellt. Vor Beginn dieses Experiments wurden die Pt- und die Ag-Elektrode solange kurzgeschlossen, bis erstere das Ag/AgCl-Potential angenommen hatte, so dass eine Potentialdifferenz von null resultierte. An der im Diagramm mit einem Pfeil bezeichneten Stelle setzte die Belichtung ein. Nach kurzer Zeit stieg das Potential auf 1.9 V. Dass nicht lediglich eine Polarisations-Spannung beobachtet wird, kann durch Verkleinerung des Widerstands R (Fig. 1) auf einen endlichen Wert nachgewiesen werden. In dem in Fig. 2 gezeigten Experiment wurde das Potential bei den Widerständen $R_0 = \infty$, $R_1 = 1 \text{ M}\Omega$, $R_2 = 500 \text{ k}\Omega$, $R_3 = 200 \text{ k}\Omega$ und $R_4 = 100 \text{ k}\Omega$ beobachtet. Der Potentialabfall ist gering. Die Strom/Spannungscharakteristik einer solchen Zelle hängt wesentlich vom Detailaufbau ab, z. B. soll der

Innenwiderstand möglichst klein sein. Interessanter als Optimierungsfragen erschien uns aber zunächst die Frage, ob durch Serienschaltung zweier solcher photogalvanischer Zellen die Zerlegung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff gelingt.

Vor kurzem haben Bard und Mitarbeiter gezeigt, wie durch Serienschaltung von vier Halbleiter-Photoelektroden (CdSe/CoS) Wasserspaltung möglich ist^[7]. Wir haben dies jetzt mit nur zwei Elektroden versucht. Abgesehen davon, dass eine Salzbrücke erforderlich ist und dass Sauerstoff und Wasserstoff entstehen, ist die Versuchsanordnung (Fig. 3) gleich der, wie sie zur Messung der in Fig. 2 abgebildeten Kurve verwendet worden ist. Als Lichtquelle diente eine 450W-Xenonhochdrucklampe vom Typ PRA, die in der Regel nicht bei voller Leistung betrieben wurde. Der Infrarotanteil dieser Lampe wurde mit einem 10 cm dicken Wasserfilter weitgehend eliminiert.

H₂ wurde mit einem selbstentwickelten Wasserstoffsensoren nachgewiesen^[8], O₂ mit einem Clark-Sauerstoffsensoren^[9]. Die Sauerstoff- und Wasserstoffsignale waren reproduzierbar, das heisst, die Zell-Leistung reicht für die Photoelektrolyse von Wasser aus.

Schon früher wurde versucht, photoelektrochemische Silberchlorid-, Silberbromid- oder Silberiodid-Zellen aufzubauen, die beobachteten Effekte waren jedoch gering^[10,11]. Die jetzt von uns erreichte Zellspannung kommt den Bedingungen nahe, bei denen die Photoelektrolyse von Wasser bereits mit einer Zelle möglich sein sollte. Durch Serienschaltung von zwei Zellen gelangten wir zu diesem

Ziel. Gut präparierte Zellen sprechen auch auf grünes Licht an. Noch ist eine Reihe von Fragen – wie nach Stabilität, optimalem Zellaufbau, spektraler Sensibilisierung etc. – offen. Das Funktionsprinzip der Zelle ist jedoch eindeutig nachgewiesen.

Eingegangen am 4. Mai 1987 [FC 106]

- [1] G. Calzaferri, W. Spahni, *Chimia* 40 (1986) 435.
- [2] G. Calzaferri, W. Spahni, *J. Photochem.* 32 (1986) 151.
- [3] M. Archer, in J. Rabani (Ed.): *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Part B, Weizmann Science Press of Israel, Jerusalem (1982), p. 39–42.
- [4] G. Calzaferri, in J. Rabani (Ed.): *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Part A, Weizmann Science Press of Israel, Jerusalem (1982), p. 81–113.
- [5] B. Parkinson, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 431.
- [6] A. Fujishima, K. Honda, *Nature (London)* 238 (1972) 37; A. Fujishima, K. Kohayakawa, K. Honda, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 1487.
- [7] E. S. Smotkin, S. Cervera-March, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, T. Mallouk, S. E. Webber, J. M. White, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6.
- [8] H.-R. Grüniger, B. Sulzberger, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2375.
- [9] L. C. Clark, US-Pat. 2913386 (17. 11. 1959).
- [10] S. Zaromb, M. E. Lasser, F. Kahlhammer, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 42.
- [11] H. Meier, W. Albrecht, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 69 (1965) 160.