

## 人工光合成に向けた二液分離型光化学ダイオードの応用

大西 康幸、松本 雅至、垣内 祐紀子、泉 生一郎\*  
 奈良工業高等専門学校 物質化学工学科 (〒639-1080 奈良県大和郡山市矢田町 22)  
 \*izumi@chem.nara-k.ac.jp

### Application of a Product-separable Photochemical Diode for Artificial Photosynthesis

Yasuyuki OHNISHI, Masashi MATSUMOTO, Yukiko KAITO, Ikuichiro IZUMI\*  
 Nara National College of Technology (22 Yata, Yamatokoriyama, Nara 639-1080, Japan)

(Received January 25, 2007; Accepted March 7, 2007)

We have developed a simple photoenergy conversion system, which is called a product-separable photochemical diode. Using this system, the photochemical reactions of oxidation and reduction could be induced individually in a dual electrolyte cell. In the present work, the n-TiO<sub>2</sub>/Ti type photochemical diode was applied to artificial photosynthesis, such as a production of methane from CO<sub>2</sub> reduction and an evolution of hydrogen from water decomposition. The CO<sub>2</sub> reduction and hydrogen evolution were prompted catalytically by Cu and Pt deposited on Ti surfaces, respectively.

**Key Words:** TiO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> reduction, Hydrogen evolution, Photochemical diode

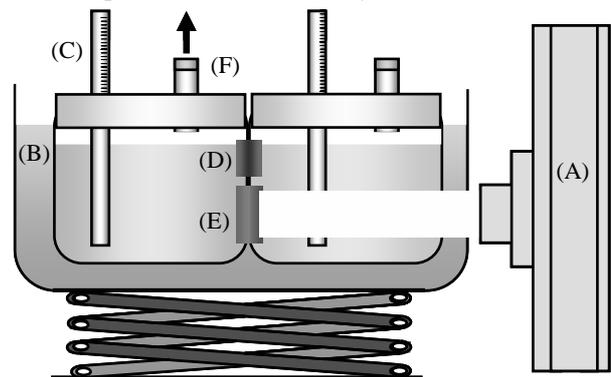
#### 1. 緒言

近年、太陽エネルギーの有効利用を目的とした研究の一環として半導体/溶液接合を用いて、光エネルギーを化学エネルギーおよび電気エネルギーに変換する研究が精力的に行われてきた[1]。本多・藤嶋効果[2]で代表される光増感電解では、2電極間に外部電源が繋がれ、他方、光照射のみで化学反応を誘起する光触媒では同一触媒表面上で酸化と還元の両反応が同時に進行するため、逆反応や副反応が避けられない。以前から我々の研究室では、両方の特性を活かした研究により、二液を分離し、酸化サイトと還元反サイトを分けた二液分離型光化学ダイオードを開発した[3-9]。このシステムは酸化反応と還元反応が全く別の場所で行われるため、反応条件を別個に設定することができ、特に反応メカニズムを考える点で非常に有効である。本研究では、n-TiO<sub>2</sub>/Ti からなる二液分離型光化学ダイオードについて、金属の光析出により光化学ダイオードの動作機能の確認を行い、水分解からの水素生成と、CO<sub>2</sub>還元からのCOや炭化水素生成について検討を行った。

#### 2. 実験

大阪科学製の電気炉に金属Tiを入れ、600°C、5時間で焼成して、TiO<sub>2</sub>半導体薄膜を形成させた。その後、この板の片

面をP800のサンドペーパーで研磨して、Ti金属面を露出させた。なお、使用したTi板は(株)ニラコの厚さ0.05mmのTi箔である。これを6M(=mol・dm<sup>-3</sup>)硝酸に浸して洗浄し、さらにエタノールで脱脂することにより、n-TiO<sub>2</sub>/Ti板を作製した。このn-TiO<sub>2</sub>/Ti板とカチオン交換膜(トクヤマ、NEOSEPTA-



(A) : 500W Xe lamp      (D) : Ion exchange membrane  
 (B) : Water bath      (E) : n-TiO<sub>2</sub>/Ti  
 (C) : Burette      (F) : Sampling tube

Fig.1 Apparatus of photochemical diode

CMX ポリスチレン系)を、2つ穴の開いたパイレックス製の容器の、それぞれの穴の部分で挟み、実験装置を構成した。その容器にそれぞれ試料溶液を入れて二液分離型光化学ダイオードを構成し、ガスビュレットとサンプリングチューブのついたゴム栓で密封した(Fig.1)。照射には USHIO 製の 500W Xe ランプ(USHIO OPTICAL MODULEX)を用い、照射による反応溶液の温度上昇を防ぐため、水をオーバーフローさせながら行った。

発生した気体生成物はガスビュレットに捕集し、ガスビュレットの液面の高さから体積を求め、ガスクロマトグラフィー(SHIMADZU、GC-14B)により同定し定量を行った。n-TiO<sub>2</sub>/Ti 板の Ti 面に析出した固体金属量は、反応前後の n-TiO<sub>2</sub>/Ti 板の重量測定から求めた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 二液分離型光化学ダイオードの動作機構

二液分離型光化学ダイオードの動作機構を Fig.2 に示す。この光化学ダイオードでは、n-TiO<sub>2</sub>/Ti 板の TiO<sub>2</sub> 側に光を照射することにより電荷分離を起こし、正孔の移動によって TiO<sub>2</sub> 表面では酸化反応、励起電子の移動によって Ti 表面では還元反応が起こるのである。

Fig.2 に示したバンドモデルを順序だてて説明すると、まず n-TiO<sub>2</sub>/Ti 板を溶液に入れた瞬間では、半導体である TiO<sub>2</sub> の Fermi 準位と水溶液の酸化還元電位には高低差が生じている。そこでこれらの電子エネルギー準位を合わせようとする動きが起こり、TiO<sub>2</sub> 内部の電子は水溶液側へと移動し、Fermi 準位は下がる。それに伴い TiO<sub>2</sub> 内部の価電子帯と伝導帯の位置も下がり、TiO<sub>2</sub> 内部に電位勾配ができる。この時、TiO<sub>2</sub> が持つおよそ 3.2eV のバンドギャップ以上の光を TiO<sub>2</sub> 側に照射すると、TiO<sub>2</sub> の価電子帯の電子は、価電子帯から伝導帯へと光励起する。この時、電子が抜けた価電子帯では正孔が生じる。伝導帯の励起電子は、TiO<sub>2</sub> 内部の電位勾配によって、Ti 金属側に移動する。そして、Ti 金属表面で還元反応を引き起こす。一方 TiO<sub>2</sub> 内部でできた正孔は、同じく電位勾配によって励起電子とは逆に TiO<sub>2</sub> 表面へと移動し、そこで酸化反応を引き起こす。

光化学ダイオードとして効果的な半導体の条件の一つと

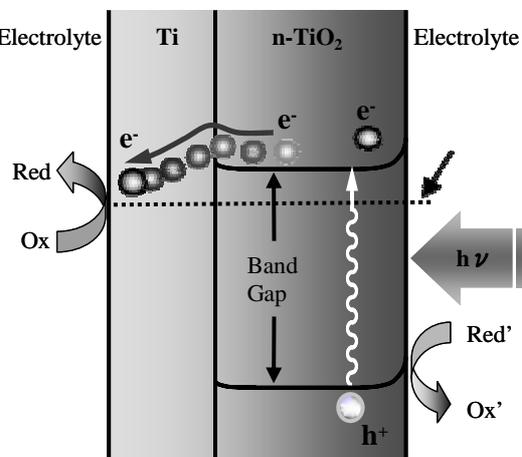


Fig.2 Energy model of photochemical diode

して、伝導帯がより高い位置にあり、価電子帯がより低い位置にあるということがある。より高い伝導帯はより大きな還元力を持つ電子を放出し、逆により低い価電子帯はより大きな酸化力を持つ正孔を与えることができる。しかし伝導帯と価電子帯の幅が大きくなると、その分大きなエネルギーを持つ光を照射する必要が出てくる。それらの条件を最もバランスよく満たしている半導体の一つが TiO<sub>2</sub> であるため、本研究では TiO<sub>2</sub> に着目した。

Fig.2 では簡略化のために Ti と TiO<sub>2</sub> を接合したように表しているが、実際は Ti 金属から次第に TiO<sub>2</sub> になるといった、傾斜材料となっている。これにより金属 Ti と TiO<sub>2</sub> との間の Schottky 障壁は、さほど大きくなく、励起電子がスムーズに移動できるものと考えられる。

#### 3.2 二液分離型光化学ダイオードを用いた金属析出

光化学ダイオードの動作確認のために、0.25M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / TiO<sub>2</sub> / Ti / 0.25M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1mM CuSO<sub>4</sub> からなる光化学ダイオードからの金属 Cu の光析出と、0.25M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / TiO<sub>2</sub> / Ti / 1M CH<sub>3</sub>COOH, 1.9mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> からなる光化学ダイオードからの

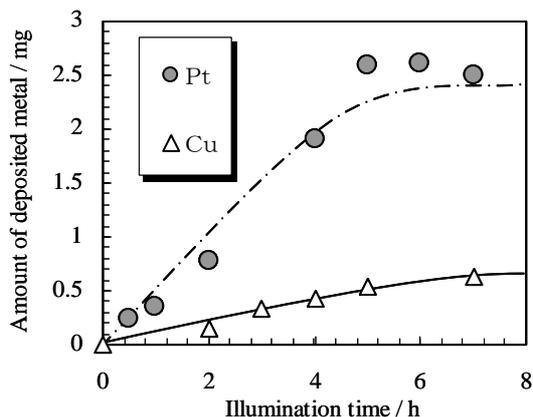


Fig.3 Photodeposition of Cu and Pt metals onto a rear site of photochemical diode

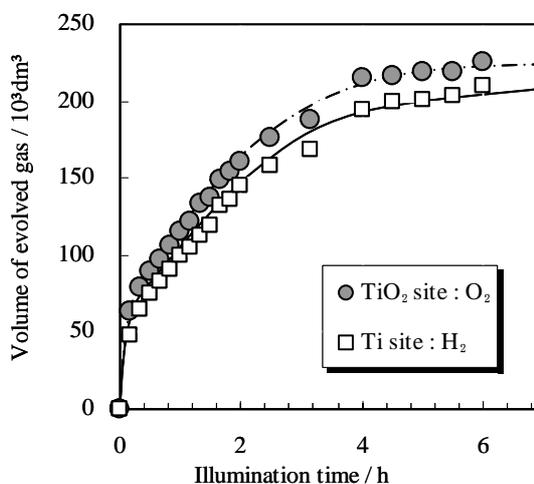


Fig.4 Water decomposition by photochemical diode

Pt 析出について、Xe 光照射による実験を行った。その結果、Fig.3 のように光照射による Pt と Cu の光析出量は光照射時間と共に増大し、ある時間以上では頭打ちとなることが確認された。

Pt は Cu よりも光析出量が重量で約 5 倍、化学量論的に考えても 3 倍以上である。また、析出量が頭打ちになることより、それぞれの金属には析出できる量が決まっていることがわかった。これらのことより、Ti 面には Cu よりも Pt の方が析出しやすく、Pt と Cu は単分子層析出するものと考えられた。

### 3.3 二液分離型光化学ダイオードを用いた水分解からの水素生成

Fig.4 より、TiO<sub>2</sub> 面から酸素が、Ti 面から水素がほぼ同体積で発生していることがわかる。これより、光照射により電子が TiO<sub>2</sub> 面から Ti 表面へ、正孔が TiO<sub>2</sub> 表面へと移動していることが確認された。しかし化学量論的には酸素発生量の 2 倍の発生量が期待できる水素生成が、酸素発生よりもやや少なくなった。これは、光照射により TiO<sub>2</sub> 内部で励起した電子の一部が、電位勾配に沿って移動することなく、TiO<sub>2</sub> 表面で水素発生や酸素還元などの還元反応に消費されたためであり、光化学ダイオードとしての電荷分離が不十分なためであると考えられる。このことは、TiO<sub>2</sub> 側のガス分析で水素発生が確認できることから支持される。

さらに、電子と正孔の電荷分離を促進するため、Ti 面に水分解の触媒である Pt を担持して水分解を行い、その結果を Fig.5 に示した。

Fig.5 からわかるように、Pt を同時析出させた場合、水素生成に効果的であることがわかった。Pt は水素発生に対しての触媒となることが知られており、これは、常にフレッシュな Pt が Ti 面に析出され、効果的に水素発生触媒となった

	TiO <sub>2</sub>	Ti
▲	0.25M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.25M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
□	0.25M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.9mM H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , 0.1M CH <sub>3</sub> COOH (simultaneously with Pt deposition)
●	0.25M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.25M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Ti-Pt)

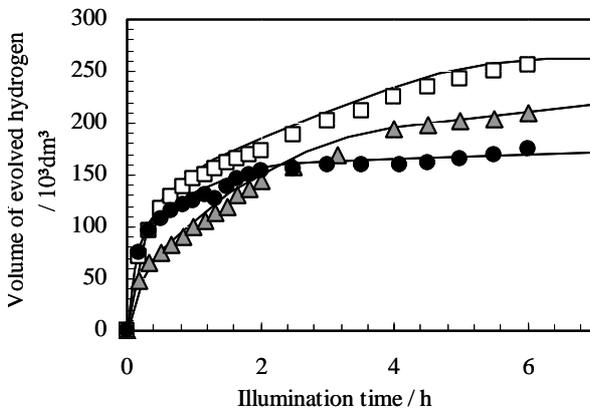


Fig.5 Hydrogen evolution on a rear site of photochemical diode

結果によるものと考えられる。光照射前にあらかじめ Ti 上に Pt を担持したものを使用した場合、およそ 2 時間の光照射では水素発生速度(傾き)が大きいけれども、その後は Pt を同時析出させた場合よりも触媒活性が低下する。Pt の同時析出の場合、励起電子が水素発生に消費される割合がいくらか低下するはずだが、それにもかかわらず水素発生量が最も大きいので、同時析出させた Pt の触媒活性が非常に高いものと推測される。また、Ti 側溶液が同時析出の際に弱酸性であったことも、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液に比べて水素が発生しやすい条件であったともいえる。そこで、酸化反応側と還元反応側の pH 差による化学バイアスが、水素生成にどのような影響を与えるかを調べ、それを Fig.6 に示した。図から明らかなように H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中で水素発生が著しく促進され、弱酸性溶液での Pt の同時析出よりも大きな水素発生量を示した。

以上の結果から、およそ 2 時間以内の光照射時間ならば、Ti 面に Pt を担持し、酸性水溶液として化学バイアスを利用するのが、水素生成に有利であることがわかった。

### 3.4 二液分離型光化学ダイオードを用いた二酸化炭素の還元

KHCO<sub>3</sub> 水溶液中での CO<sub>2</sub> 還元から CH<sub>4</sub> などの CO<sub>2</sub> 還元生成物を得るため、二液分離型光化学ダイオードを利用した。ここでは、TiO<sub>2</sub> 側に 0.25M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液、Ti 側には 0.25M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と 0.6MKHCO<sub>3</sub> の水溶液に CO<sub>2</sub> を飽和させ、TiO<sub>2</sub> 面に Xe 光照射することによって行った。さらに、Ti 面に CO<sub>2</sub> 還元の触媒として知られている金属 Cu を用いて実験を行った[10]。その結果、Fig.7 のように、光照射時間と共に、CO と CH<sub>4</sub> が生成されていることが確認された。まず、金属 Cu を担持させていない n-TiO<sub>2</sub>/Ti タイプの光化学ダイオードでは、CH<sub>4</sub> よりも CO の方が優先的に生成した。これは、CO<sub>2</sub> 還元からの CH<sub>4</sub> 生成が 8 電子反応であるのに対し、CO 生成は 4 電子

	TiO <sub>2</sub>	Ti
▲	0.25M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.25M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
□	0.25M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.9mM H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , 0.1M CH <sub>3</sub> COOH (simultaneously with Pt deposition)
●	0.25M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.25M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Ti-Pt)

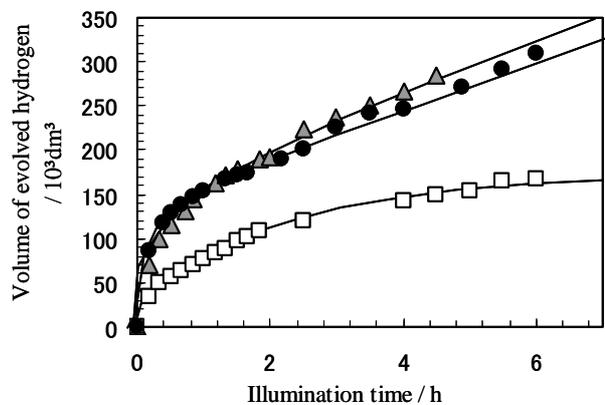


Fig.6 Hydrogen evolution on a rear site of photochemical diode

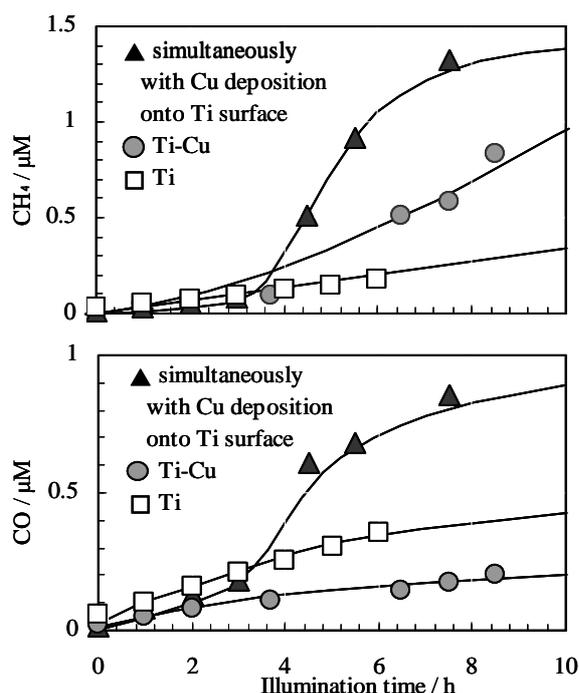


Fig.7 Production of methane and carbon monoxide from

carbon dioxide by the photochemical diode

反応であるため、COの生成が優先的に起こったのではないかと考えた。しかし金属Cuをあらかじめ担持させたものに関しては、未担持のものとは逆に、COよりもCH<sub>4</sub>の方が優先的に生成されることがわかった。同時析出を行った場合も同様の傾向が見られたが、Cu未担持のものに比べて、COとCH<sub>4</sub>の両方とも生成量が多くなることがわかった。これより、CuがCO<sub>2</sub>還元触媒として効果的であり、CH<sub>4</sub>を優先的に生成することも確認できた。また、両者ともにCu同時析出の時のCO<sub>2</sub>還元生成物が最も効率よく生成することが分かった。あらかじめCuを担持させたものよりも同時析出の方が効率的であったことは、Ptによる効果的な水素生成の時と同様で、フレッシュな金属Cuの高い触媒活性を示唆するものである。なお、同時析出の場合、CH<sub>4</sub>やCOが顕著に生成し始めるまでに約3時間の誘導期間が必要であることが確認された。

#### 4. 結論

n-TiO<sub>2</sub>/Ti板とカチオン交換膜を2つのパイレックス製ガラス容器ではさみ、それぞれに電解質溶液を入れて二液分離

型光化学ダイオードを構成し、Ti面での水分解からの水素生成とPt、Cuの光析出を行わせることによって動作確認を行った。この時、光化学ダイオードの暗部Ti面への光析出量はCuよりもPtの方が多く、単分子層で飽和する傾向を示した。また水溶液中、光化学ダイオードのTiO<sub>2</sub>面への照射により、TiO<sub>2</sub>側で酸素発生、Ti側で水素発生が起こり、水素発生はTi面へのPt担持とTi側反応液を酸性にして化学バイアスをつけることによって促進された。Ti側をKHCO<sub>3</sub>水溶液とした時、Ti面上でCO<sub>2</sub>還元が起こり、CO、CH<sub>4</sub>などのCO<sub>2</sub>還元生成物が得られた。この場合、Ti側に金属Cuを同時析出させた場合が最も高い生成効率を示した。

#### 参考文献

- 1) 野坂芳雄、野坂篤子“入門光触媒”東京図書(2004)
- 2) A.Fujishima, K.Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*, *Nature*, 238, pp.37(1972)
- 3) 泉生一郎、光化学ダイオードを用いた還元反応、*化学工業*, No.3, pp.212-218 (1988).
- 4) 大西康幸、渡邊庄一郎、小川洋、小山俊洋、泉生一郎、生成物分離型光化学ダイオードの開発と白金電析および水素生成への応用、*Chemistry Express*, 5(No.11), pp.817-820 (1990).
- 5) 大西康幸、西川康生、西尾拓、土肥徹、泉生一郎、生成物分離型光化学ダイオードの開発とその応用、*電気化学協会技術・教育研究論文*, 1(No.1), pp.25-28(1992).
- 6) Y.Ohnishi, I.Izumi, T.Dohi, S.Watanabe, *Production of Organic Compounds from Aqueous Bicarbonate Using Product-separable Photochemical Diode*, *Denki Kagaku*, 61(No.7), pp.880-882 (1993).
- 7) 深町純子、大西康幸、宮本知佐、泉生一郎、二液分離型p-n接合光化学ダイオードによる水分解、*電気化学協会技術・教育研究論文*, 5(No.2), pp.113 (1996).
- 8) Y.Ohnishi, I.Izumi, K. Morimoto, *Selective CO<sub>2</sub> Reduction Using the Photochemical Diode of the System n-TiO<sub>2</sub>/Ti/Cu-Ag*, *Denki Kagaku*, 66(No.6), pp.590-593(1998).
- 9) Y.Ohnishi, M.Matsumoto, T.Saka, I.Izumi, *Hydrogen Production by Product-separable Photochemical Diode*, *J.Ecotchnology Research*, 10 (No.4),206(2004).
- 10) 堀義夫、銅電極による炭酸ガスの電解還元電気化学及び工業物理解化学、*Denki Kagaku*, 58(No.11), 996-1002(1990)