

# 新規光化学ダイオードを用いた燃料合成

大西 康幸

奈良工業高等専門学校 技術支援室

## 1 緒論

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。光増感電解では 2 電極間に外部電源が繋がれ、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が同時に進行するため、逆反応や副反応が避けられない。これら両方の特性を活かした、酸化サイトと還元サイトを完全に分離した新規の光化学ダイオードとして『生成物分離型光化学ダイオード』を開発してきた。このシステムは酸化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る特徴がある。ここでは、n-TiO<sub>2</sub> / Ti からなる生成物分離型光化学ダイオードの紹介と燃料合成を目的とした水分解からの水素生成とカルボン酸からの脱炭酸とアルキル基の 2 量化反応が起るコルベ反応に適用した結果について報告する。

## 2 実験

### 2.1 サイクリックボルタンメトリー

作用極には焼成により作製した TiO<sub>2</sub> 電極 (1mmφ×5mm)、対極に平滑 Pt 板電極 (10mm×10mm)、参照電極に Ag / AgCl, sat.KCl 電極をそれぞれ用い暗所と光照射下でのサイクリックボルタンメトリー (以下、CV と略す) を行った。TiO<sub>2</sub> 電極への光照射には 500W Xe ランプを用いた。測定溶液には 0.25M (= mol / dm<sup>3</sup>) 硫酸カリウム水溶液、0.2~3.0M の酢酸 / 酢酸ナトリウム水溶液を Ar で脱気したものをを用いた。

### 2.2 生成物分離型光化学ダイオード

厚さ 0.06mm の金属 Ti 板を 600°C で 5 時間焼成して TiO<sub>2</sub> 半導体薄膜を形成させた。その後、片面を研磨して Ti 金属面を露出させた。これを 6M 硝酸に浸して洗浄し、エタノールにより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 板とイオン交換膜を 2 つの穴が開いたパイレックス製の容器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生成物分離型光化学ダイオードを構成した。TiO<sub>2</sub> 面への光照射には 500W Xe ランプを用い、光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、ガスクロマトグラフィーにより同定し定量を行った。

## 3 結果と考察

### 3.1 動作機構

この光化学ダイオードは、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。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。このとき、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伝導帯へと光励起する。このとき、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 金属側へ移動する。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> 内部にできた正孔は、励起電子とは逆に TiO<sub>2</sub> 表面へと移動し酸化反応を引き起こす (Fig.1)。

### 3.2 動作確認

#### 3.2.1 金属の光析出

光化学ダイオードの動作確認のため光化学ダイオード TiO<sub>2</sub> 側に 0.25M 硫酸カリウム、Ti 側に 1mM 硫酸銅 / 0.25M 硫酸カリウムを入れ光析出を行った結果、Ti 面に銅の析出が確認された。その析出量は、光照射時間に依存して増加を示した。これにより、TiO<sub>2</sub> 面への光照射により励起電子が TiO<sub>2</sub> 側から Ti 表面へと移動し暗所で還元反応を引き起こしていることが確認された。

### 3.3 燃料合成

#### 3.3.1 水分解からの水素生成

TiO<sub>2</sub> 側に 0.01M 水酸化ナトリウム、Ti 側に 1M 硫酸を入れて光照射を行ったところ、Ti 側から水素、TiO<sub>2</sub> 側から酸素の発生が検出され発生量は光照射時間に依存して増加を示した。これにより TiO<sub>2</sub> 面への光照射により励起電子が 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

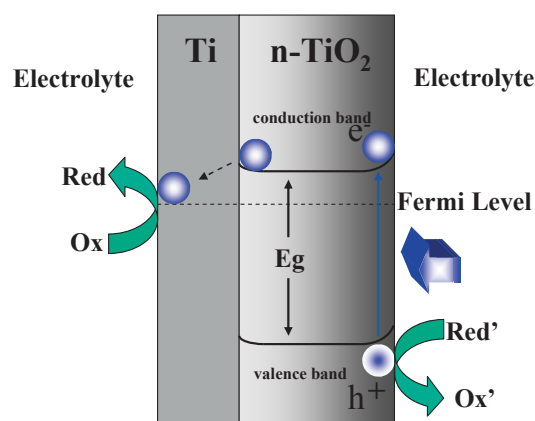


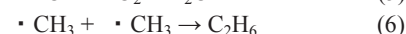
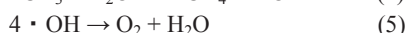
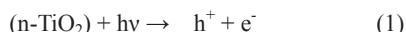
Fig.1 Energy model of photochemical diode.

た。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 を担持して行った結果、水素発生に効果的であることがわかった。また、酸化側と還元側の pH 差による化学バイアスが与える影響について調べたところ Ti 側溶液に酸性水溶液を用いた場合水素発生が促進された。

### 3.3.2 光コルベ反応

#### 3.3.2.1 TiO<sub>2</sub> 電極上の電流-電位特性

TiO<sub>2</sub> 電極上での酢酸 / 酢酸ナトリウムと硫酸カリウムについて照射時と暗所時での電流-電位曲線を Fig.2, 3 に示した。両液とも暗所でのアノード電流は、ほぼベースライン上にあるが、Xe 照射によって光電流が観察できた。このアノード光電流は、硫酸カリウムでは TiO<sub>2</sub> 半導体電極への照射で価電子帯から伝導帯に励起された電子の抜け殻に相当する正孔による水分解に起因するものであるが、酢酸 / 酢酸ナトリウムでは、濃度が高くなるにつれて光電流の増加がみられたことから式(1)~(6)に示した光コルベ反応による電流値の増加と考えた。



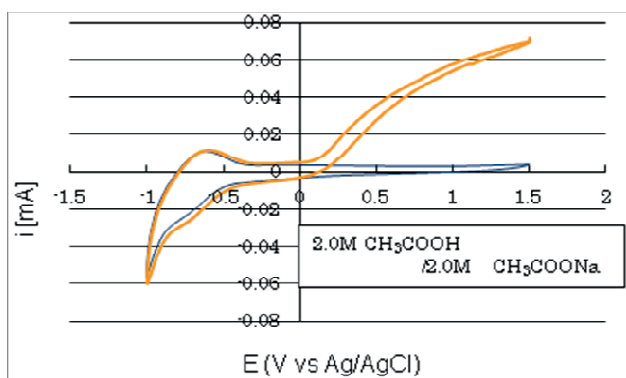
#### 3.3.2.2 生成物分離型光化学ダイオードによる光コルベ反応

CV の結果をもとに TiO<sub>2</sub> 側に 2M 酢酸 / 2M 酢酸ナトリウム、Ti 側に 0.25M 硫酸カリウムを入れて照射を行ったところ、TiO<sub>2</sub> 側から二酸化炭素、メタン、エタンが検出された。生成量はいずれも照射時間に依存し増加を示した。また、酢酸 / 酢酸ナトリウム水溶液が低濃度域では水分解による酸素発生、高濃度域では、光コルベ反応が優先的に進行していることが確認できた。さらに、Ti 面に Pt を担持させた n-TiO<sub>2</sub> / Ti-Pt からなる光化学ダイオードではそれら生成速度の増加がみられた。

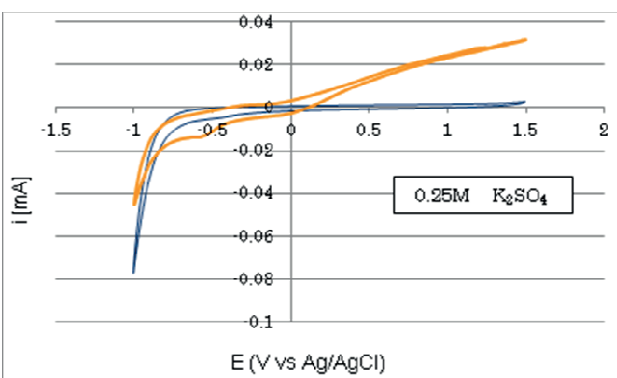
## 4 結言

- 1) n-TiO<sub>2</sub> / Ti 板とイオン交換膜を 2 つのパイレックス製ガラス容器ではさみ、それぞれの容器に試料溶液を入れて生成物分離型光化学ダイオードを構成し、その動作確認を行った結果、TiO<sub>2</sub> 面への照射により励起電子は Ti 表面で還元反応、正孔は、TiO<sub>2</sub> 表面で酸化反応を引き起こすことが確認できた。
- 2) TiO<sub>2</sub> 側に 0.01M 水酸化ナトリウム、Ti 側に 1M 硫酸を入れ TiO<sub>2</sub> 面への照射を行ったところ、TiO<sub>2</sub> 側で酸素発生、Ti 側で水素発生が検出された。また、Ti 面への Pt 担持や Ti 側溶液を酸性水溶液にすることで水素発生が促進された。
- 3) TiO<sub>2</sub> 側を酢酸 / 酢酸ナトリウム、Ti 側に 0.25M 硫酸カリウムを入れ TiO<sub>2</sub> 面への照射を行ったところ、TiO<sub>2</sub> 側で二酸化炭素、メタン、エタンの生成、Ti 側で水素の発生が検出された。また、酢酸 / 酢酸ナトリウムが高濃度で Ti 面に Pt を担持させることでそれらの生成速度が促進された。

現在、これらの結果を基に光化学ダイオードの TiO<sub>2</sub> 側で二酸化炭素、メタン、エタン生成、Ti 側で水分解による水素発生や二酸化炭素の還元を行わせる『生成物分離型光化学ダイオード』による燃料合成システムの構築を目指しているところである。



**Fig.2** Cyclic voltammograms on TiO<sub>2</sub> in an aqueous solution 2M CH<sub>3</sub>COOH / 2M CH<sub>3</sub>COONa.



**Fig.3** Cyclic voltammograms on TiO<sub>2</sub> in an aqueous solution 0.25M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.