

# 新規光化学ダイオードの開発とその還元反応への応用

大西康幸

奈良工業高等専門学校

## 1 緒言

光エネルギー変換からの生成物を完全に分離することにより電荷分離の促進と酸化還元両過程での逆反応の抑制を効果的に行える光エネルギー変換素子として、電気化学光電池の2枚の電極からなる1枚の電極で酸化側溶液と還元側溶液が分離された“生成物分離型光化学ダイオード (product-separable photochemical diode 以後 PS 型光化学ダイオードと略す)”を開発した<sup>1-3)</sup>。ここではこの PS 型光化学ダイオードをキノン分析、金属電析、水分解による水素生成、マレイン酸還元によるコハク酸生成などに適用した結果を報告する。

## 2 実験

### 2.1 PS 型光化学ダイオードの構成

厚さ 0.06 mm の金属チタン板(2×2 cm<sup>2</sup>)を約 600°C で焼成して多結晶 n-TiO<sub>2</sub> 半導体薄膜を形成させ、その裏面を研磨して Ti 金属面とした 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個のピアレックス製反応容器で挟み込み、n-TiO<sub>2</sub> 側、裏面暗部の Ti 側にそれぞれ目的に応じた試料溶液を入れ PS 型光化学ダイオードを構成した。n-TiO<sub>2</sub> 面への照射は Xe ランプにより水フィルターを通じて行った。電極電位は銀-塩化銀電極 (Ag/AgCl) 基準で表した(図 1)。

### 2.2 光化学ダイオードの動作機構

図 2 に光化学ダイオードの動作機構をバンドモデルで表した。すなわち n-TiO<sub>2</sub> 面に光照射すると価電子帯の電子は伝導帯へ移動し、価電子帯ではホールが生じる。n-TiO<sub>2</sub> と電解質溶液との接合により生じた半導体内部の空間電荷層により、電子は Ti 側へ、ホールは n-TiO<sub>2</sub> 面へ移動し Ti 面では還元反応、n-TiO<sub>2</sub> 面では酸化反応が起こる<sup>4-6)</sup>。n-TiO<sub>2</sub> 面は図 3 のアクションスペクトルより、励起波長 390nm 以下、バンドギャップ 3.2eV の anatase 型の TiO<sub>2</sub> であると考えられた。また、この n-TiO<sub>2</sub> 面の光触媒能は、図 4 のように吸着させたメチレンブルーの分解反応から確認した。

## 3 結果と考察

### 3.1 p-ベンゾキノンの光分析

光化学ダイオードの n-TiO<sub>2</sub> 側に 1 M(M = mol dm<sup>-3</sup>)水酸化ナトリウム水溶液、裏面 Ti 側に 1M 過塩素酸ナトリウム水溶液を基礎液とする

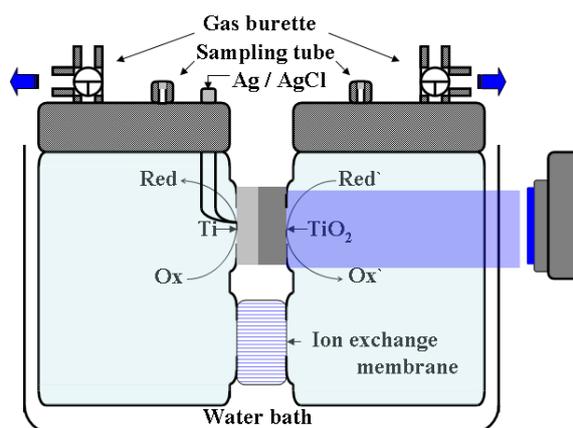


図 1 生成物分離型光化学ダイオード。

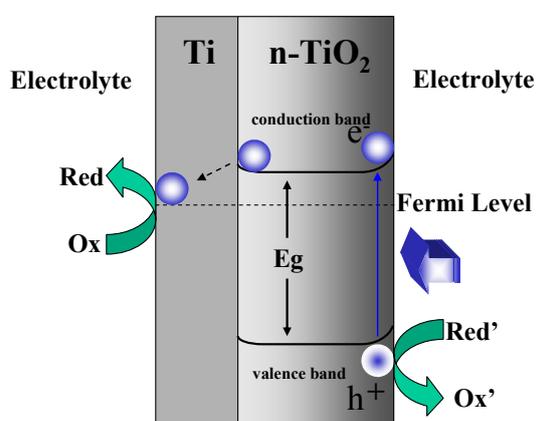


図 2 光化学ダイオードのバンドモデル。

0.83mM p-ベンゾキノン水溶液を入れ、n-TiO<sub>2</sub>面に500 W Xe 光照射を行った際の暗部 Ti 面の電極電位の経時変化を測定した。得られた電位-時間曲線において基礎液では光照射後、水素発生電位に移るが、p-ベンゾキノンを含む溶液ではその還元電位に相当する電位に停滞が現れ、この停滞時間はp-ベンゾキノンの溶液内濃度に比例して増加した。この結果から Ti 金属面の電位-時間曲線を測定すれば p-ベンゾキノンに限らず、溶媒の還元電位よりも貴な電位で還元する化学種について定量分析が可能で光化学ダイオードを用いた新しい分析方法につながるものと考えられる。

### 3.2 金属の光析出

n-TiO<sub>2</sub>側に0.01M水酸化ナトリウム水溶液、Ti側に各種金属塩を溶かした電解質溶液を入れ、1 kW Xe ランプで n-TiO<sub>2</sub> 面への光照射を行うと Ti 面上への金属析出が光照射時間に比例して進行した(図5)。このことからPS型光化学ダイオードでの電荷分離が光照射により機能することが確認された。また析出量を析出金属のグラム当量あたりに換算して比較してみると、還元反応に関与する全電子数が多くなるほど光析出速度が遅く Ag>Cu≧Pd>Au の序列となった。

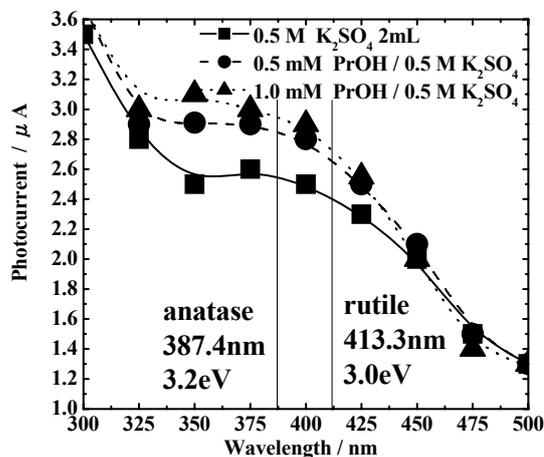


図3 TiO<sub>2</sub>面のアクションスペクトル。

### 3.3 水素生成

n-TiO<sub>2</sub>側に0.01M水酸化ナトリウム水溶液、Ti側に1M硫酸溶液を入れ1 kW Xe ランプで光照射を行った。発生する気体についてGC分析を行った結果、Ti側から水素、n-TiO<sub>2</sub>側から酸素が確認され、発生量は光照射時間に依存して増加した。また、Ti面上に水分解の触媒となる白金を電析させると気体生成速度が増大し(図6)、他方、Ti側のプロトン濃度を下げると生成速度が低下した。

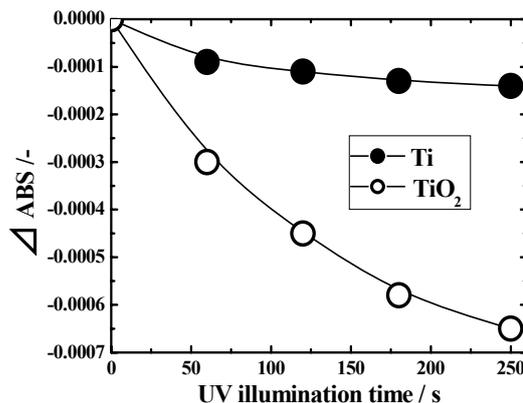


図4 TiO<sub>2</sub>面の光触媒能。

### 3.4 マレイン酸からコハク酸への還元

Cu電極とTi電極を作用極としてマレイン酸水溶液についてサイクリックボルタンメトリーを行った。Cu電極では基礎液中で-0.8 Vから水素発生が起こり、マレイン酸溶液では-0.55 V付近からマレイン酸還元に基づくと考えられる還元電流の増大が観察された。しかし、Ti電極のマレイン酸溶液ではこのような還元挙動は見出されなかった。これらの結果からTiに比べてCuがマレイン酸還元には効果的であると考えられたので、Ti面上にCuを電析させたn-TiO<sub>2</sub>/Ti-Cu板を作製し、n-TiO<sub>2</sub>側に0.01M水酸化カリウム水溶液、Ti-Cu側に1Mマレイン酸水溶液を入れて1 kW Xe ランプで光照射を行うと、還元側のマレイン酸溶液からコハク酸の生成を確認した。

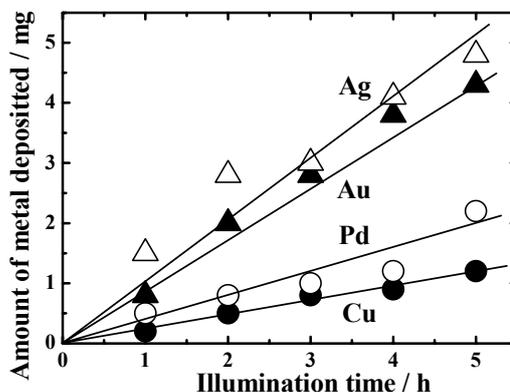


図5 金属の光析出。

## 4 結論

n-TiO<sub>2</sub> 半導体薄膜がそのバンドギャップ以上のエネルギーの光を吸収することにより荷電子帯の電子が伝導帯に押し上げられ、荷電子帯にホールが生じて PS 型光化学ダイオードの電荷分離が起り、光で励起されたホールは半導体表面で酸化反応を、他方、励起電子は裏面暗部の金属表面で還元反応を惹き起こし光化学ダイオードとして機能した。

また PS 型光化学ダイオードは、酸化反応と還元反応を完全に分離しているため、それぞれの電解質溶液を反応に有利な溶液に変えたり、化学バイアスをかけるなどの工夫が可能である。さらには Ti 金属面上に目的反応の触媒となる Pt や Cu を担持することで還元反応に対する効果を高めることも可能である。

現在このような PS 型光化学ダイオードの特性を生かし、二酸化炭素の還元固定化について種々のコントロール実験を行い検討を進めているところである。

## 謝辞

本稿にある研究の一部は科学研究費補助金(20915009, 21915010)のご援助により実施致しました。ここに深く感謝申し上げます。

## 文献

- 1) Y. Ohnishi, I. Izumi, T. Dohi, and S. Watanabe, *Denki Kagaku*, **61**, 880 (1993).
- 2) 大西康幸, 泉 生一郎, *水処理技術*, **35**, 173 (1994).
- 3) Y. Ohnishi, I. Izumi, and K. Morimoto, *Denki Kagaku*, **66**, 590 (1998).
- 4) 深町純子, 大西康幸, 泉 生一郎, *電気化学 技術・教育研究論文誌*, **5**, 113 (1996).
- 5) 大西康幸, 的場元志, 中川 望, 梶本 宗一郎, 吉田考平, 泉 生一郎, *エレクトロオーガニックケミストリー*, **32**, 122 (2008).
- 6) 大西康幸, *日本高専学会*, **15**, 195 (2009).

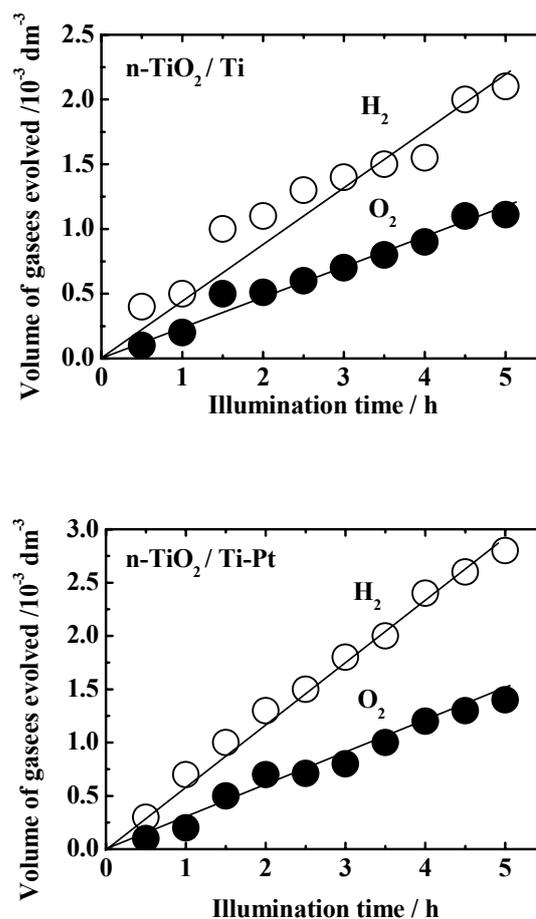


図 6 水分解による水素生成.