

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6774165号
(P6774165)

(45) 発行日 令和2年10月21日(2020.10.21)

(24) 登録日 令和2年10月6日(2020.10.6)

(51) Int. Cl.		F I	
C 2 5 B	9/00	(2006.01)	C 2 5 B 9/00 G
C 2 5 B	3/04	(2006.01)	C 2 5 B 3/04
C 2 5 B	11/04	(2006.01)	C 2 5 B 11/04 A
C 2 5 B	11/06	(2006.01)	C 2 5 B 11/06 B
C 2 5 B	11/08	(2006.01)	C 2 5 B 11/08 A

請求項の数 6 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2015-6150 (P2015-6150)	(73) 特許権者	000003609
(22) 出願日	平成27年1月15日 (2015.1.15)		株式会社豊田中央研究所
(65) 公開番号	特開2015-206109 (P2015-206109A)		愛知県長久手市横道41番地の1
(43) 公開日	平成27年11月19日 (2015.11.19)	(74) 代理人	110001210
審査請求日	平成29年9月11日 (2017.9.11)		特許業務法人Y K I 国際特許事務所
審判番号	不服2019-6599 (P2019-6599/J1)	(72) 発明者	荒井 健男
審判請求日	令和1年5月21日 (2019.5.21)		愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
(31) 優先権主張番号	特願2014-82133 (P2014-82133)		社豊田中央研究所内
(32) 優先日	平成26年4月11日 (2014.4.11)	(72) 発明者	佐藤 俊介
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
			社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	森川 健志
			愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
			社豊田中央研究所内

(出願人による申告)平成24年度 独立行政法人科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業先導の物質変換領域 委託事業 産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光化学反応デバイス、それに用いられる酸化反応用電極及び還元反応用電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

選択的に水を酸化して酸素を発生する酸化反応用電極と、
 カーボン層に担持された金属錯体触媒を含み、酸素の存在下で選択的に二酸化炭素(CO₂)を還元する還元反応用電極と、
 がプロトン交換膜が設けられていない一室型のセルに収納され、これらを電氣的に接続して構成された電解セルを含み、
 前記電解セルは光吸収体と接続され、前記光吸収体に照射される光エネルギーを利用して水を含む液中で二酸化炭素(CO₂)を還元することを特徴とする光化学反応デバイス。

【請求項2】

請求項1に記載の光化学反応デバイスであって、
 前記酸化反応用電極は、酸化イリジウムIrO_x(x=1~2)を含み、炭素化合物の存在下で選択的に水を酸化して酸素を発生することを特徴とする光化学反応デバイス。

【請求項3】

請求項2に記載の光化学反応デバイスであって、
 前記炭素化合物は、一酸化炭素、アルコール及びカルボン酸の少なくとも1つであることを特徴とする光化学反応デバイス。

【請求項4】

請求項1に記載の光化学反応デバイスであって、

前記還元反応用電極は、前記光吸収体 / 前記カーボン層 / 前記金属錯体触媒の配列を有する接合体であることを特徴とする光化学反応デバイス。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の光化学反応デバイスであって、

前記還元反応用電極は、多接合型アモルファスシリコン積層体 / 前記カーボン層 / ルテニウム金属錯体触媒の接合体であることを特徴とする光化学反応デバイス。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の光化学反応デバイスであって、

前記酸化反応用電極と前記還元反応用電極は、互いに一体化されることにより電氣的に接続して構成されており、前記酸化反応用電極は光の透過性を有しており、かつ、前記還元反応用電極よりも前記光の入射側に配置されていることを特徴とする光化学反応デバイス。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水を電子源として二酸化炭素を還元し炭素化合物を合成する光化学反応デバイス、それに用いられる酸化反応用電極及び還元反応用電極に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 ~ 4、非特許文献 1、2 には、二酸化炭素の還元反応を呈する還元反応用光触媒として、 TiO_2 、酸化ジルコニウム等の半導体触媒の粉末を水に懸濁させ、二酸化炭素を通しながらキセノンランプや高圧水銀灯のような人工光源からの光照射を行うと、ホルムアルデヒド、ギ酸、メタン、メタノールなどが生成する技術が開示されている。

20

【0003】

また、非特許文献 3 には、電解重合法により金属電極を金属錯体触媒ポリマーで修飾して、水中において二酸化炭素を選択的に還元する技術が開示されている。具体的には、カーボンや白金電極上に電気化学的に Ru 錯体をポリマライズさせた触媒を用いて、電気化学的なバイアスを $-0.8V$ (対 $Ag/AgCl$) 印加した条件下において、ファラデー効率 85% でギ酸を生成させる技術が開示されている。

【0004】

30

また、非特許文献 4 には、アモルファスシリコン (a-Si) 及びアモルファスシリコンゲルマニウム (a-SiGe) を 3 層に積層した三接合型アモルファスシリコン積層体を用いた水分解に関する技術が開示されている。また、特許文献 16 及び 17 には、三接合型アモルファスシリコン積層体を光吸収体、金属触媒を還元触媒として用いた二酸化炭素光還元反応に関する技術が開示されている。イオン交換膜を用いた二室セル構造を用いて二酸化炭素を還元することにより一酸化炭素が生成される。二酸化炭素の還元反応における太陽光変換効率は 1.5% である。

【0005】

また、特許文献 4 ~ 11 には、金属電極又は金属化合物電極を用いて、水中において二酸化炭素を光還元する技術が開示されている。

40

【0006】

また、特許文献 12 ~ 15 には、錯体触媒で修飾された半導体粒子又は錯体触媒で修飾された半導体電極を用いて炭化水素化合物を分解する技術が開示されている。

【0007】

また、非特許文献 5 には、錯体触媒 / 半導体電極の構造に関して、水を酸化する電極として $SrTiO_3$ 光電極を適用することで、一室型セル内で機能するワイヤレスデバイスが開示されている。二室型セルでの二酸化炭素還元反応における太陽光変換効率は 0.14% であり、一室型ワイヤレスデバイスの太陽光変換効率は 0.08% である。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 8 】

- 【特許文献1】特許第2526396号公報
- 【特許文献2】特開平6-158374号公報
- 【特許文献3】特許第3590837号公報
- 【特許文献4】特開2011-140719号公報
- 【特許文献5】特開2013-129883号公報
- 【特許文献6】特開2013-147676号公報
- 【特許文献7】国際公開第11/067873号パンフレット
- 【特許文献8】国際公開第11/132375号パンフレット
- 【特許文献9】国際公開第11/135782号パンフレット
- 【特許文献10】国際公開第11/135783号パンフレット
- 【特許文献11】特表2012-516392号公報
- 【特許文献12】特開2010-64066号公報
- 【特許文献13】特開2011-82144号公報
- 【特許文献14】特開2011-94194号公報
- 【特許文献15】国際公開第12/091045号パンフレット
- 【特許文献16】特開2014-101550号公報
- 【特許文献17】特開2014-101551号公報

10

【非特許文献】

【 0 0 0 9 】

- 【非特許文献1】Fujishimaら, Nature 277 (1979) 637
- 【非特許文献2】Fujishimaら, The Journal of Physical Chemistry 102 (1998) 9834
- 【非特許文献3】Deronzierら, The Journal of Electroanalytical Chemistry 444 (1998) 253
- 【非特許文献4】S.Y.Reeceら, Science 334 (2011) 645
- 【非特許文献5】T.Araiら, Energy & Environmental Science 6 (2013) 1274

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

しかしながら、従来の技術では、水を電子源として二酸化炭素を還元できなかつたり、還元できたとしても太陽光変換効率(0.04%等)が低かつたりするという問題がある。また、二酸化炭素の還元生成物の分解を抑制するために、酸化反応用電極と還元反応用電極との間にプロトン交換膜を設けた2室型のセルとする必要があり、装置構成が複雑化するという問題がある。

30

【 0 0 1 1 】

また、二酸化炭素を還元して生成された生成物が酸化反応用電極において分解されたり、水の分解によって発生する酸素が還元反応用電極上での反応を阻害したりする問題がある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明の1つの態様は、第1の炭素化合物の存在下で選択的に水を酸化して酸素を発生する酸化反応用電極と、酸素の存在下で選択的に前記第1の炭素化合物とは異なる第2の炭素化合物を還元する還元反応用電極と、を含み、これらを電気的に接続して構成され、前記還元反応用電極は、照射される光エネルギーを利用して水を含む液中で前記第2の炭素化合物を還元することを特徴とする光化学反応デバイスである。

40

【 0 0 1 3 】

ここで、前記酸化反応用電極は、イリジウム化合物、コバルト化合物、バナジン酸ピスマスを修飾した透明導電体を含むことが好適である。CO₂還元生成物の存在下においても選択的にH₂Oを酸化するため、CO₂還元生成物の分解を抑制することができる。このため、たとえば、酸化反応用電極と還元反応用電極との間にプロトン交換膜を設けて分

50

離した2室型反応セル構造を採用する必要がなく、酸化反応用電極と還元反応用電極との間にプロトン交換膜が設けられていない一室型反応セルや還元反応用電極と一体化したワイヤレスデバイスに適用が可能である。

【0014】

また、前記酸化反応用電極は、 IrO_x ($x = 1 \sim 2$) 又は $\text{WO}_3 / \text{BiVO}_4$ を含むことが好適である。

【0015】

また、前記還元反応用電極は、光吸収体/カーボン層/金属錯体の配列を有する接合体であることが好適である。例えば、前記還元反応用電極は、多接合型アモルファスシリコン積層体/カーボン層/ルテニウム金属錯体の接合体であることが好適である。多接合型アモルファスシリコン積層体は、出力電圧がシリコン単体よりも高く、カーボン層は、水素過電圧が高く、ルテニウム金属錯体は、水中においても CO_2 還元能を有することが好適である。

【0016】

また、前記酸化反応用電極と前記還元反応用電極との間にプロトン交換膜が設けられていない一室型であることが好適である。

【0017】

また、前記酸化反応用電極と前記還元反応用電極は、互いに一体化されることにより電氣的に接続して構成されており、前記酸化反応用電極は光の透過性を有しており、かつ、前記還元反応用電極よりも前記光の入射側に配置されていることが好適である。このような構成は、いわゆるワイヤレスデバイス構造として知られており、装置構成を単純化することができる。ワイヤレスデバイス構造とできる理由は次のとおりである。酸化反応用電極の材料として、光透過性の高い $\text{FTO} / \text{IrO}_x$ 又は $\text{WO}_3 / \text{BiVO}_4$ を含む材料を採用して、酸化反応用電極が光の透過性を有するものとしている。そのため、酸化反応用電極と還元反応用電極を一体化し、酸化反応用電極を還元反応用電極よりも光の入射側に配置していることにより、酸化反応用電極を透過した光が還元反応用電極に入射し、本発明に係る光化学反応が進行する。また、生成物存在下においても逆反応を進行させることなく選択的に水を酸化できる。

【0018】

また、前記第2の炭素化合物は二酸化炭素であることが好適である。また、前記第1の炭素化合物はアルコール及びカルボン酸の少なくとも1つであることが好適である。

【0019】

本発明の別の態様は、炭素化合物を還元するための光化学反応デバイスの酸化反応用電極であって、イリジウム化合物、コバルト化合物、バナジン酸ピスマスを修飾した透明導電体を含むことを特徴とする酸化反応用電極である。当該酸化反応用電極は、 CO_2 還元生成物の存在下においても選択的に H_2O を酸化するため、 CO_2 還元生成物の分解を抑制することができる。このため、たとえば、酸化反応用電極と還元反応用電極との間にプロトン交換膜を設けて分離した2室型反応セル構造を採用する必要がなく、酸化反応用電極と還元反応用電極との間にプロトン交換膜が設けられていない一室型反応セルや還元反応用電極と一体化したワイヤレスデバイスに適用が可能である。

【0020】

ここで、 IrO_x ($x = 1 \sim 2$) 又は $\text{WO}_3 / \text{BiVO}_4$ を含むことが好適である。

【0021】

本発明の別の態様は、炭素化合物を還元するための光化学反応デバイスの還元反応用電極であって、光吸収体/カーボン層/金属錯体の配列を有する接合体を含むことが好適である。例えば、三接合型アモルファスシリコン積層体/カーボン層/ルテニウム金属錯体の接合体を含むことを特徴とする還元反応用電極である。多接合型アモルファスシリコン積層体は、出力電圧がシリコン単体よりも高く、カーボン層は、水素過電圧が高く、ルテニウム金属錯体は、水中においても CO_2 還元能を有することが好適である。

【発明の効果】

【 0 0 2 2 】

本発明によれば、光エネルギーを利用して二酸化炭素を還元し、有用な炭素化合物を高い効率で合成することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 3 】

【 図 1 】本発明の実施の形態（実施例 1 , 2 ）における光化学反応デバイスの構成を示す図である。

【 図 2 】本発明の実施の形態における光化学反応デバイスの別の構成を示す図である。

【 図 3 】本発明の実施の形態における光化学反応デバイスの別の構成を示す図である。

【 図 4 】本発明の実施の形態（実施例 3 ）における光化学反応デバイスの構成を示す図である。

10

【 図 5 】本発明の実施の形態（実施例 4 , 5 ）における光化学反応デバイスの構成を示す図である。

【 図 6 】比較例 1 における光化学反応デバイスの構成を示す図である。

【 図 7 】比較例 2 における光化学反応デバイスの構成を示す図である。

【 図 8 】比較例 3 , 4 における光化学反応デバイスの構成を示す図である。

【 図 9 】本発明の実施の形態（実施例 6 ）における光化学反応デバイスの構成を示す図である。

【 図 1 0 】実施例 7 におけるリン酸カリウム水溶液中のギ酸の光分解の実験結果を示す図である。

20

【 図 1 1 】実施例 8 におけるリン酸カリウム水溶液中のメタノールの光分解の実験結果を示す図である。

【 図 1 2 】実施例 9 におけるリン酸カリウム水溶液中のエタノールの光分解の実験結果を示す図である。

【 図 1 3 】実施例 1 1 におけるリン酸カリウム水溶液中のギ酸の光分解の実験結果を示す図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 4 】

以下、本発明の実施形態について、図面に基づいて説明する。

【 0 0 2 5 】

図 1 には、実施形態に係る光化学反応デバイスの構成を示している。半導体電極である還元反応用電極 1 0 と、その対極であって半導体電極である酸化反応用電極 1 2 が電氣的に接続されている。

30

【 0 0 2 6 】

そして、還元反応用電極 1 0 には、触媒 1 6 が電子 e^- のやり取りができる状態で接触する。図示の例では、金属錯体（ルテニウム錯体ポリマー）が触媒 1 6 として利用されている。

【 0 0 2 7 】

このようなシステムにおいて、還元反応用電極 1 0 に光が照射されると、ここで光励起電子 e^- が発生し、この光励起電子 e^- が触媒 1 6 の還元触媒反応に利用される。この例では、二酸化炭素 (CO_2) がギ酸 ($HCOOH$) に還元される。

40

【 0 0 2 8 】

一方、酸化反応用電極 1 2 では、水 (H_2O) を酸素 ($(1/2)O_2$) あるいは過酸化水素などに酸化する反応が生じ、ここで生じた電子 e^- が還元反応用電極 1 0 に移動し、還元反応用電極 1 0 の内部において光励起電子の対として発生したホールと結合する。助触媒を担持した導電性ガラス (FTO / IrO_x 等: $x = 1 \sim 2$) を用いた場合は、光照射を行っても行わなくてもよく、酸化反応用電極 1 2 に半導体電極 (WO_3 / $BiVO_4$ 等) を用いた場合は、酸化反応用電極 1 2 にも光照射が必要となる。

【 0 0 2 9 】

このように、本実施形態では、光照射により還元反応用電極 1 0 内部で生じた光励起電

50

子 e^- が、炭素化合物の還元作用を呈する触媒16に移動することにより炭素化合物の還元反応が行われる。特に、光励起電子を利用するためにバイアス電圧を印加することなく炭素化合物(二酸化炭素等)を還元し、有用な有機化合物を高効率かつ高い反応生成物選択性で合成できる。また、酸化反应用電極12で水を酸化して電子を抽出することができる。そして、ここで生じた電子が還元反应用電極10において生じたホールと効率的に結合する。このため、外部からバイアス電源を印加しなくても、二酸化炭素の還元反応を水を電子供与剤として進めることができる。なお、図2に示すように、還元反应用電極10と、酸化反应用電極12との間にバイアス電源14を配置して、バイアス電圧を両電極間に印加することで、上記反応をより効率的に進めることもできる。

【0030】

「還元反应用電極」

ここで、還元反应用電極10に用いる半導体は、その伝導帯の最下端のエネルギー準位の値から、触媒16の電子によって占有されていない分子軌道のうち最もエネルギーの低い準位の値を引いた値が0.2電子ボルト以下である材料とする。

【0031】

本実施の形態では、還元反应用電極10は、図3に示すように、光吸収層となる三接合型アモルファスシリコン(3jn-a-Si)積層膜(多接合型アモルファスシリコン積層体)20と、触媒16となるルテニウム錯体ポリマー(RuCP)24で修飾されたカーボクロス(CC)22を組み合わせた接合体である光電極とする。

【0032】

三接合型アモルファスシリコン積層膜20は、金属基板30、金属反射層31、透明導電膜32、第1アモルファスシリコンゲルマニウム(a-SiGe)積層体33、第2アモルファスシリコンゲルマニウム(a-SiGe)積層体34、アモルファスシリコン(a-Si)積層体35、透明導電膜36を含んで構成される。

【0033】

金属基板30は、三接合型アモルファスシリコン積層膜20の基材となる部材であり、例えば、ステンレススチール等が適用される。金属反射層31は、透明導電膜36側から入射される光を反射させて、第1a-SiGe積層体33、第2a-SiGe積層体34、a-Si積層体35に再度入射させるための層である。金属反射層31は、例えば、銀薄膜等を適用することができる。透明導電膜32は、第1a-SiGe積層体33、第2a-SiGe積層体34、a-Si積層体35を積層するための種層である。透明導電膜32は、酸化亜鉛(ZnO)、インジウム含有酸化スズ(ITO)等を用いることができる。第1a-SiGe積層体33は、第1の光起電力体であり、n型のアモルファスシリコン層(n1:a-Si)33a、i型のアモルファスシリコンゲルマニウム層(i1:a-SiGe)33b、p型の微結晶シリコン層(p1:nc-Si)33cを積層してなる。i型のアモルファスシリコンゲルマニウム層(i1:a-SiGe)は、例えば、バンドギャップが1.4eV程度であってもよい。第2a-SiGe積層体34は、第2の光起電力体であり、n型のアモルファスシリコン層(n2:a-Si)34a、i型のアモルファスシリコンゲルマニウム層(i2:a-SiGe)34b、p型の微結晶シリコン層(p2:nc-Si)34cを積層してなる。i型のアモルファスシリコンゲルマニウム層(i2:a-SiGe)は、例えば、バンドギャップが1.6eV程度であってもよい。a-Si積層体35は、第3の光起電力体であり、n型のアモルファスシリコン層(n3:a-Si)35a、i型のアモルファスシリコン層(i3:a-Si)35b、p型の微結晶シリコン層(p3:nc-Si)35cを積層してなる。i型のアモルファスシリコン層(i3:a-Si)は、例えば、バンドギャップが1.8eV程度であってもよい。透明導電膜36は、還元反应用電極10の光入射側となる電極層である。透明導電膜36は、インジウム含有酸化スズ(ITO)、酸化亜鉛(ZnO)等を用いることができる。

【0034】

三接合型アモルファスシリコン積層膜20は、金属基板30上に上記の各層をスパッタ

10

20

30

40

50

リング法、化学気相成長法等により形成することができる。これらの三接合型アモルファスシリコン積層膜 20 の形成方法は既存の方法を適用することができる。また、市販の三接合型アモルファスシリコン積層膜 20 を用いてもよい。

【0035】

還元反応用電極 10 は、カーボンクロス 22 を介して、三接合型アモルファスシリコン積層膜 20 に触媒 16 となるルテニウム錯体ポリマー 24 を積層した構成とされる。

【0036】

触媒 16 は、還元反応用電極 10 の半導体の伝導帯の最下端のエネルギー準位の値から、触媒 16 の電子によって占有されていない分子軌道のうち最もエネルギーの低い準位の値を引いた値が 0.2 電子ボルト以下である材料とする。

10

【0037】

ルテニウム錯体ポリマー 24 による修飾は、電解重合法により行うことができる。作用極としてカーボンクロス 22 の電極、対極にフッ素含有酸化スズ (FTO) で被覆したガラス基板、参照極に Ag / Ag⁺ 電極を用い、ルテニウム錯体を含む電解液中において Ag / Ag⁺ 電極に対して負電圧となるようにカソード電流を流した後、Ag / Ag⁺ 電極に対して正電位となるようにアノード電流を流すことによりカーボンクロス 22 上にルテニウム錯体ポリマー 24 を修飾することができる。電解質の溶液には、アセトニトリル (MeCN)、電解質には、Tetrabutyl ammonium perchlorate (TBAP) を用いることができる。この電解質溶液に、ルテニウム錯体 [Ru{4, 4'-di(1-H-1-pyrrolypropyl carbonate)-2, 2'-bipyridine}(CO)(MeCN)Cl₂] を溶解させて用いる。

20

【0038】

なお、ルテニウム錯体は、これに限定されるものではなく、ポリマー化した Ru 錯体が配位子が一部交換した Ru 錯体、Ru{4, 4'-di(1-H-1-pyrrolypropyl carbonate)-2, 2'-bipyridine}(CO)₂Cl₂]、[Ru{4, 4'-di(1-H-1-pyrrolypropyl carbonate)-2, 2'-bipyridine}(CO)₂]_n、[Ru{4, 4'-di(1-H-1-pyrrolypropyl carbonate)-2, 2'-bipyridine}(CO)(CH₃CN)Cl₂]としてもよい。

30

【0039】

還元反応用電極 10 では、三接合型アモルファスシリコン積層膜 20 と触媒 16 (ルテニウム錯体ポリマー 24) とが電子のやり取りが可能ないように共存されていればよい。例えば、三接合型アモルファスシリコン積層膜 20 が設けられた電解液中に触媒 16 を浮遊させておいてもよいし、三接合型アモルファスシリコン積層膜 20 に触媒 16 を接合させてもよい。接合する場合、カーボンクロス 22 を介して三接合型アモルファスシリコン積層膜 20 と触媒 16 とを接合することが好適である。

【0040】

「酸化反応用電極」

酸化反応用電極 12 は、光の照射によって、光触媒機能を発揮し、水の酸化反応を生起するものを利用する。本実施の形態では、酸化反応用電極 12 は、イリジウム化合物、コバルト化合物、バナジン酸ビスマス を修飾した透明導電体を含む。例えば、酸化反応用電極 12 は、フッ素含有酸化スズ (FTO) 基板上に酸化イリジウム (IrO_x: x = 1 ~ 2) を修飾させた電極、又は、フッ素含有酸化スズ (FTO) 基板上に酸化タングステン (WO₃) 及びバナジン酸ビスマス (BiVO₄) を積層させた電極とすることが好適である。このような酸化反応用電極 12 は光の透過性を有する。

40

【0041】

フッ素含有酸化スズ (FTO) は、酸化スズを不活性ガス雰囲気下にてフッ素ガスと接触させることにより、酸化スズにフッ素をドーピングして導電性を付与することによって形成することができる。ただし、フッ素含有酸化スズ (FTO) の形成方法はこれに限定されるものではない。

50

【0042】

酸化イリジウム (IrO_x) は、フッ素含有酸化スズ (FTO) 上に酸化イリジウム (IrO_x) をスパッタリングして修飾することができる。スパッタリングには、反応性 RF スパッタリングを用いることができる。ただし、酸化イリジウム (IrO_x) によって修飾する方法はこれに限定されるものではない。

【0043】

酸化タングステン (WO_3) 及びバナジン酸ビスマス (BiVO_4) は、酸化タングステン (WO_3) 及びバナジン酸ビスマス (BiVO_4) の前駆体溶液をフッ素含有酸化スズ (FTO) 上に塗布した後、焼成することにより合成することができる。ただし、酸化タングステン (WO_3) 及びバナジン酸ビスマス (BiVO_4) によって修飾する方法は

10

【0044】

[光化学反応デバイス]

光化学反応デバイスは、還元反应用電極 10 及び酸化反应用電極 12 を炭素化合物が溶解された水中に浸漬し、還元反应用電極 10 又は両電極 10, 12 に光を照射することによって機能する。これによって、上述したように、触媒 16 における還元触媒反応によって、水中の炭素化合物が還元される。例えば、炭素化合物が二酸化炭素 (CO_2) である場合、還元反応によりギ酸 (HCOOH) が生成される。なお、触媒 16 を選択し、適正な環境で触媒反応を生起することで、ギ酸に限らず、アルコールなどの有用な有機物を二酸化炭素から合成することが可能となる。

20

【0045】

また、酸化反应用電極 12 において、水が酸素ガスに酸化される。

【0046】

このように、本実施形態によれば、光エネルギーを利用して、炭素化合物をより有用な炭素化合物に変換することができる。また、光エネルギーを新たに生成される炭素化合物に貯蔵することができる。

【0047】

特に、水を電子供与剤として二酸化炭素を還元できるため、系全体のコストを低減できる利点が生じる。また、二酸化炭素の還元作用を呈する錯体触媒を用いることで、高い反応生成物選択性で炭素化合物を合成できる。

30

【0048】

[測定システム]

光電気化学測定には電気化学アナライザー (ALS , 2323) を使用し、二電極方式で測定を行った。二電極方式では、容器には石英製円盤型ガラスセルを用い、セル内に電解液を満たして、電解液中に還元反应用電極 10 及び酸化反应用電極 12 を配置した。また、還元反应用電極 10 と酸化反应用電極 12 との間にプロトン交換膜 (Nafion 117) を設けて隔離した 2 室セルと、プロトン交換膜を設けない 1 室セルを使用した。

【0049】

光源にはソーラーシミュレータ (朝日分光、 HAL-320) を用いた。光電気化学測定に伴う生成物の評価には、イオンクロマトグラフ (DIONEX , ICS-2000 オートサンプラー AS 付) を使用した。このイオンクロマトグラフのカラムには、「 IonPac AS15 」を、溶離液には KOH 溶離液を用い、検出器は電気伝導度検出器を使用した。

40

【0050】

「実施例 1」

還元反应用電極 10 (作用極) には、市販の三接合型アモルファスシリコン積層膜 20 とルテニウム錯体ポリマー 24 で修飾したカーボクロス 22 を組み合わせた光電極 (3jn-a-Si/CC/RuCP) を用いた。還元反应用電極 10 は、三接合型アモルファスシリコン積層膜 20 の透明導電膜 36 (ITO 側に銅テープ及び銅線を接続し、透明導電膜 36 側をガラス基板に貼り付け、周囲をシリコンゴムで封止した。

50

【0051】

ルテニウム錯体ポリマー24による修飾は電解重合法で行った。このとき、作用極にカーボクロス22、対極にフッ素含有酸化スズ(FTO)を被覆したガラス基板、参照極にAg/Ag⁺電極を用いて、ルテニウム錯体を含む電解液中において-1.45V(対Ag/Ag⁺電極)でカソード電流を流した後、0.95V(対Ag/Ag⁺電極)でアノード電流を流した。これにより、カーボクロス22上にルテニウム錯体ポリマー24を修飾した。電解液の溶媒としてアセトニトリル(MeCN)、電解質としてTetra butyl ammonium perchlorate(TBAP)を用いた。この電解質溶液に、ルテニウム錯体[Ru{4,4'-di(1-H-1-pyrrolypropyl carbonate)-2,2'-bipyridine}(CO)(MeCN)Cl₂]を溶解させて用いた。

10

【0052】

酸化反応用電極12(対極)には、フッ素含有酸化スズ(FTO)基板上に酸化イリジウム(IrOx)を修飾させたFTO/IrOx電極を適用した。フッ素含有酸化スズ(FTO)基板上には、酸化イリジウム(IrOx)を反応性RFスパッタリングにより修飾させた。具体的には、真空チャンバー中においてAr/O₂混合ガスを流通させ、金属イリジウム(Ir)をターゲットとしてスパッタリングした。酸化イリジウム(IrOx)の膜厚は、約10nmとした。

【0053】

反応セルは、還元反応用電極10である光電極(3jn-a-Si/CC/RuCP)と酸化反応用電極12であるFTO/IrOx電極とをプロトン交換膜(Nafion117)で隔離した2室セルとした。電解液は、0.1モルのリン酸バッファ水溶液(K₂HPO₄+KH₂PO₄)を用い、水溶液中に二酸化炭素(CO₂)ガスを流通させた。

20

【0054】

光源には、ソーラーシミュレータ(朝日分光、HAL-320)を用いた。図1に示すように、ソーラーシミュレータから1SUN(AM1.5相当)の光を10mm角のスリットを通じて還元反応用電極10側から直接光を照射した。このとき、還元反応用電極10と酸化反応用電極12との間にバイアス電源は設けず、電極間のバイアス電圧は0Vとした。

【0055】

ここで、太陽光変換効率は以下の式により導出される。

30

【0056】

$$\text{太陽光変換効率} = \text{生成されたギ酸の燃焼熱} / \text{照射された擬似太陽光のエネルギー} \times 100 (\%)$$

【0057】

「実施例2」

実施例1の構成において、1SUN(AM1.5相当)の光を5mm角のスリットを通して、還元反応用電極10側から直接光を照射した。

【0058】

「実施例3」

実施例1の構成において、反応セルのプロトン交換膜を外し、1室セルとした。また、光源にはソーラーシミュレータを用い、1SUN(AM1.5相当)の光を5mm角のスリットを通して、酸化反応用電極12であるFTO/IrOx電極側から照射した。このとき、FTO/IrOx電極を通じて、還元反応用電極10である光電極(3jn-a-Si/CC/RuCP)にも光が入射するように配置した(図4)。

40

【0059】

「実施例4」

実施例3の構成において、酸化反応用電極12をフッ素含有酸化スズ(FTO)基板上に酸化タングステン(WO₃)及びバナジン酸ビスマス(BiVO₄)を修飾させたFTO/WO₃/BiVO₄電極に変更した。酸化タングステン(WO₃)及びバナジン酸ビ

50

スマス (BiVO_4) は、酸化タングステン (WO_3) 及びバナジン酸ビスマス (BiVO_4) の前駆体溶液をフッ素含有酸化スズ (FTO) 上に塗布した後、焼成することにより合成した。酸化タングステン (WO_3) 及びバナジン酸ビスマス (BiVO_4) の前駆体溶液の調製方法、塗布方法及び焼成温度は参考文献 1 (K.Sayama et al., International Journal of Hydrogen Energy, Volume 39, Issue 6, 14 Feb. 2014, pages 2454-2461) にしたがった。

【0060】

光源には、ソーラーシミュレータを用い、1 SUN (AM 1.5 相当) の光を 5 mm 角のスリットを通じて酸化反応用電極 12 である FTO/ WO_3 / BiVO_4 電極側から直接光を照射した。このとき、FTO/ WO_3 / BiVO_4 電極を通じて、還元反応用電極 10 である光電極 (3jn-a-Si/CC/RuCP) にも光が入射するように配置した (図 5)。このとき、還元反応用電極 10 と酸化反応用電極 12 との間にバイアス電源は設けず、電極間のバイアス電圧は 0 V とした。

10

【0061】

「実施例 5」

実施例 4 の構成において、電解液を 0.1 モルの炭酸水素ナトリウム水溶液に変更した。

【0062】

「比較例 1」

還元反応用電極 10 には、ルテニウム錯体ポリマー (RuCP) で修飾された亜鉛含有リン化インジウム (InP) 単結晶基板である InP/RuCP 電極を用いた。還元反応用電極 10 は、InP (100 面) 単結晶ウェハに銅線をインジウムハンダで接続し、ガラス基板上に固定した後、周囲をシリコンゴムで封止した。RuCP による修飾は化学重合法で行った。具体的には、ルテニウム錯体 [$\text{Ru}\{4, 4' - \text{di}(1 - \text{H} - 1 - \text{pyrrolpropyl carbonate}) - 2, 2' - \text{bipyridine}\}(\text{CO})(\text{MeCN})\text{Cl}_2$] 及び [$\text{Ru}\{4, 4' - \text{diphosphate ethyl} - 2, 2' - \text{bipyridine}\}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$] を 1:1 で混合し、 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{pyrrol}$ を添加した MeCN 溶液を InP 光電極上に塗布・乾燥してポリマー膜を形成した後、水で洗浄した。

20

【0063】

酸化反応用電極 12 は、市販の酸化チタン (TiO_2 , P25) をフッ素含有酸化スズ (FTO) 基板上にスキージ法で塗布し、焼成した光電極を用いた。P25 粒子 0.2 g にアセチルアセトン 30 μl 、水 400 μl 、Triton X-100 を 1 滴をよく混練してペーストを調製した。フッ素含有酸化スズ (FTO) 基板上にこのペーストを滴下して、ガラス棒にて塗り伸ばし、乾燥させた後に 550 °C で焼成した。その後、酸化チタン粒子間のネッキング処理として、100 m モルの TiCl_4 水溶液を滴下・乾燥させ、550 °C で焼成した。酸化チタンで被覆されていないフッ素含有酸化スズ (FTO) 部分に銅線をインジウムハンダで接続し、接続部分をシリコンゴムで封止することで酸化チタン光電極を得た。

30

【0064】

反応セルは、石英製のガラスセルを用い、還元反応用電極 10 と酸化反応用電極 12 との間をプロトン交換膜 (Nafion 117) で隔離した。電解液には、10 m モルの炭酸水素ナトリウム水溶液 (NaHCO_3) を用い、水溶液中に二酸化炭素 (CO_2) ガスを流通させた。

40

【0065】

光源には、ソーラーシミュレータを用い、ソーラーシミュレータから 1 SUN (AM 1.5 相当) の光を 10 mm 角のスリットを通じて酸化反応用電極 12 側から直接光を照射した。このとき、酸化反応用電極 12 を通じて、還元反応用電極 10 である InP/RuCP 電極にも光が入射するように配置した (図 6)。また、還元反応用電極 10 と酸化反応用電極 12 との間にバイアス電源は設けず、電極間のバイアス電圧は 0 V とした。

50

【 0 0 6 6 】

当該比較例 1 の構成は、参考文献 2 (S.Sato et al., Journal of the American Chemical Society, 2011, 133 (39), pp 15240-15243) にしたがった。

【 0 0 6 7 】

「比較例 2」

比較例 1 の構成において、酸化反応用電極 1 2 を市販のチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) 単結晶を水素還元処理した光電極に変更した。チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) 単結晶は、(100) 面の単結晶チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) (信光社製) を N_2 / H_2 混合ガス ($\text{N}_2 : 97\%$, $\text{H}_2 : 3\%$) 気流中にて 800 で 2 時間加熱した後、室温で 1 日放置して水素還元処理した。水素還元処理により、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) 単結晶は無色から暗青色に変化した。このように水素還元処理されたチタン酸ストロンチウム ($r\text{-SrTiO}_3$) 単結晶の上端に Ga-In 合金を塗布し、銀ペーストにより銅線を接続した。接合部分はシリコンゴムにより封止した。

10

【 0 0 6 8 】

反応セルは、石英製のガラスセルを用い、還元反応用電極 1 0 と酸化反応用電極 1 2 との間をプロトン交換膜 (Nafion 117) で隔離した。電解液には、0.1 モルの炭酸水素ナトリウム水溶液 (NaHCO_3) にリン酸を添加して pH 7.7 に調製し、水溶液中に二酸化炭素 (CO_2) ガスを流通させた。

【 0 0 6 9 】

光源には、ソーラーシミュレータを用い、分岐ファイバーによって光源を 2 分岐し、還元反応用電極 1 0 には 1 SUN (AM 1.5 相当) の光を 5 mm 角のスリットを通して、酸化反応用電極 1 2 には 1 SUM (AM 1.5 相当) の光を可視光フィルターを通して照射した (図 7)。これにより、酸化反応用電極 1 2 には、可視光 (波長 $> 400 \text{ nm}$) のみが照射された。このとき、還元反応用電極 1 0 と酸化反応用電極 1 2 との間にバイアス電源は設けず、電極間のバイアス電圧は 0 V とした。

20

【 0 0 7 0 】

当該比較例 2 の構成は、参考文献 3 (T.Arai et al., Energy & Environmental Science, 2013, 6, 1274-1282) にしたがった。

【 0 0 7 1 】

「比較例 3」

比較例 1 の構成において、還元反応用電極 1 0 と酸化反応用電極 1 2 とを直接接合し、ワイヤレスの光化学反応デバイスを構成した。反応セルは、石英製のガラスセルとし、プロトン交換膜を用いない 1 室セルとした (図 8)。

30

【 0 0 7 2 】

当該比較例 3 の構成は、参考文献 3 (T.Arai et al., Energy & Environmental Science, 2013, 6, 1274-1282) にしたがった。

【 0 0 7 3 】

「比較例 4」

比較例 2 の構成において、還元反応用電極 1 0 と酸化反応用電極 1 2 とを直接接合し、ワイヤレスの光化学反応デバイスを構成した。反応セルは、石英製のガラスセルとし、プロトン交換膜を用いない 1 室セルとした (図 8)。

40

【 0 0 7 4 】

当該比較例 4 の構成は、参考文献 3 (T.Arai et al., Energy & Environmental Science, 2013, 6, 1274-1282) にしたがった。

【 0 0 7 5 】

「結果」

表 1 には、実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 4 の構成及び実験の結果をまとめて示す。

【表 1】

	作用種 (還元側)	対種 (酸化側)	光照射面積 (cm ²)	時間 (hour)	電荷 (C/h/cm ²)	ギ酸生成量 (μmol/h/cm ²)	電流効率 (%)	太陽光 変換効率 (%)
実施例1	3-Si/CC/RuCP	FTO/IrO _x	1	1	3.90	15.71	77.8	0.89
実施例2	3-Si/CC/RuCP	FTO/IrO _x	0.25	1	5.91	23.95	78.2	1.69
実施例3	3-Si/CC/RuCP	FTO/IrO _x	0.25	1	4.18	16.40	75.8	1.16
実施例4	3-Si/CC/RuCP	WO ₃ /BiVO ₄	0.25	1	3.70	11.88	61.9	0.84
実施例5	3-Si/CC/RuCP	WO ₃ /BiVO ₄	0.25	1	3.35	12.54	72.2	0.89
比較例1	InP/RuCP	TiO ₂	1	3	0.17	0.58	65.2	0.04
比較例2	InP/RuCP	r-SrTiO ₃	0.25	3	0.52	1.94	71.6	0.14
比較例3	InP/RuCP	TiO ₂	0.25	3	-	0	-	0
比較例4	InP/RuCP	r-SrTiO ₃	0.25	3	-	1.17	-	0.08

10

20

【0076】

実施例1では、反応セル内で光照射面積1 cm²の光を1時間照射した結果、12.57 μmol/h/cm²のギ酸生成が確認された。実施例1と同様に2室セルで反応を行った比較例1及び2と比較すると、実施例1では太陽光変換効率は比較例1の約27倍、比較例2の約8倍に向上した。

【0077】

実施例2では、光照射面積を0.25 cm²に変更したところ、23.95 μmol/h/cm²のギ酸生成が確認された。これは、二酸化炭素(CO₂)の還元反応の触媒となるルテニウム錯体ポリマー24(RuCP)や水の酸化反応の触媒となる酸化イリジウム(IrO_x)が修飾されている領域の表面積が小さいため、光照射面積1 cm²のときに生ずる光電流を反応に有効利用できていないことが原因と考えられる。したがって、これら触媒により修飾されている領域の面積密度を高めることによって、実施例1の条件下では太陽光変換効率を1%以上にすることもできると考えられる。

30

【0078】

実施例3では、反応セル内で光照射面積0.25 cm²の光を1時間照射した結果、16.4 μmol/h/cm²のギ酸生成が確認された。これは、太陽光変換効率で1.16%に相当する。実施例3では、プロトン交換膜を設けない1室セル中でギ酸の生成が確認されたことから、還元反应用電極10において二酸化炭素(CO₂)の還元反応で生じたギ酸が酸化反应用電極12での酸化反応で酸化されていないと推考される。すなわち、酸化反应用電極12であるFTO/IrO_x電極では水(H₂O)が選択的に酸化され、炭素化合物の反応生成物は酸化されないことを示唆している。

40

【0079】

これに対して、比較例3では、同様にプロトン交換膜を設けない1室セルで実験を行ったが、酸化チタン(TiO₂)は有機物を分解する特性を有するのでギ酸は検出されなかった。

【0080】

一方、比較例4では、水素還元処理された単結晶チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)が水(H₂O)を選択的に酸化する特性を有するため、1.17 μmol/h/cm²のギ酸生成が確認された。これは、太陽光変換効率として0.08%に相当する。

【0081】

50

ここで、比較例 2 における 2 室セルと比較例 4 におけるワイヤレス光化学反応デバイスの 1 室セルとの結果から、光化学反応デバイスをワイヤレスとして反応セルを 2 室セルから 1 室セルに変更することによって太陽光変換効率は 6 割に低下すると想定される。この想定を適用すると、実施例 2 の構成をワイヤレス光化学反応デバイスの 1 室セルとした場合には太陽光変換効率は約 1 % となると予想される。これは、比較例 4 に対して約 1.2 倍の太陽光変換効率を実現できる可能性があることを示唆している。

【0082】

実施例 4 では、酸化反応用電極 12 が $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 電極であり、反応セル内において光照射面積 0.25 cm^2 の光を 1 時間照射した結果、 $11.88\text{ }\mu\text{mol}/\text{h}/\text{cm}^2$ のギ酸生成が確認された。これは、太陽光変換効率で 0.84 % に相当する。この結果は、比較例 4 と同様に、水 (H_2O) を選択的に酸化していることを示唆している。

10

【0083】

実施例 5 では、実施例 4 の電解液を NaHCO_3 水溶液に変更したものであり、光照射面積 0.25 cm^2 の光を 1 時間照射した結果、 $12.54\text{ }\mu\text{mol}/\text{h}/\text{cm}^2$ のギ酸生成が確認された。これは、太陽光変換効率で 0.89 % に相当する。この結果は、電解液が変更されても水 (H_2O) を選択的に酸化していることを示唆している。

【0084】

以上のように、本発明の実施の形態によれば、光化学反応デバイスにおいて太陽光変換効率を従来よりも高めることができる。また、従来の 2 室セルの構造でなく、より簡易な 1 室セルの構造において炭素化合物を還元することができる。

20

【0085】

また、酸化反応用電極 12 の光透過性が高いので、酸化反応用電極 12 に光を透過させた後に還元反応用電極 10 に入射させる構造とすることができる。したがって、酸化反応用電極 12 と還元反応用電極 10 を一体化したワイヤレスデバイスの構造が可能である。

【0086】

「実施例 6」

光吸収体として市販の三接合型アモルファスシリコン積層膜 20、水の酸化触媒に酸化イリジウム (IrOx)、炭素化合物の還元触媒にルテニウム錯体ポリマー 24 で修飾したカーボクロス 22 を組み合わせたワイヤレスデバイス ($\text{IrOx}/3\text{jn-a-Si}/\text{CC}/\text{RuCP}$) を用いた。酸化イリジウム (IrOx) には、 IrOx ナノコロイドを用いた。参考文献 4 (Y. Zhao ら, Journal of Physical Chemistry Letters, 2011, 2, 402-406) にしたがって、 IrOx ナノコロイド溶液を合成し、三接合型アモルファスシリコン積層膜 20 の ITO 層に塗布した。カーボクロス 22 上にルテニウム錯体と重合材を混合した溶液を塗布し化学重合法によってルテニウム錯体により修飾した。ルテニウム錯体ポリマー 24 で修飾したカーボクロス 22 は三接合型アモルファスシリコン積層膜 20 の金属基板 30 (ステンレススチール) 側に接合し、周囲をシリコンゴムにて封止した。

30

【0087】

反応セルは、一室型の石英製ガラスセルを用いた。電解液は、0.1 モルのリン酸バッファ水溶液 ($\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$) を用い、水溶液中に二酸化炭素 (CO_2) ガスを流通させた。光源には、ソーラーシミュレータ (朝日分光、HAL-320) を用いた。図 9 に示すように、ソーラーシミュレータから 1 SUN (AM 1.5 相当) の光を 5 mm 角のスリットを通じて直接光を照射した。

40

【0088】

「結果」

表 2 には、実施例 6 及び比較例 4 の実験結果を示す。

【表 2】

	ワイヤレスデバイス	光照射面積 (cm ²)	時間 (hour)	ギ酸生成量 ($\mu\text{mol/h/cm}^2$)	太陽光 変換効率 (%)
実施例6	IrO _x /3-Si/CC/RuCP	0.25	6	61.3	4.34
比較例4	r-SrTiO ₃ /InP/RuCP	0.25	3	1.17	0.08

【0089】

実施例6では、一室セルでワイヤレスデバイスに光照射面積0.25 cm²の光を6時間照射した結果、61.3 $\mu\text{mol/h/cm}^2$ のギ酸が生成され、太陽光変換効率は4.34%であった。これに対して、比較例4では、同様に一室セルでワイヤレスデバイスに光照射面積0.25 cm²の光を3時間照射した結果、1.17 $\mu\text{mol/h/cm}^2$ のギ酸が生成され、太陽光変換効率は0.08%であった。すなわち、実施例6では、太陽光変換効率が比較例4に対して50倍以上に向上した。

【0090】

「実施例7」

酸化反応用電極12(作用極)には、市販の三接合型アモルファスシリコン積層膜20を酸化触媒に酸化イリジウム(IrO_x)で修飾した(IrO_x/3jn-a-Si)を用いた。三接合型アモルファスシリコン積層膜20は、金属基板30(ステンレススチール)側に銅線を接続し、ガラス基板で覆った後、周囲をシリコンゴムで封止した。酸化イリジウム(IrO_x)による修飾は、上記参考文献4にしたがって、IrO_xナノコロイド溶液を合成し、三接合型アモルファスシリコン積層膜20のITO層に塗布した。還元反応用電極10(対極)にはPt線を用いた。参照極には、Ag/AgClを用いた。

【0091】

反応セルは、石英製のガラスセルを用いた。電解液は、約6 μmol のギ酸を含んだ0.1モルのリン酸バッファ水溶液(K₂HPO₄+KH₂PO₄)を用い、水溶液中に二酸化炭素(CO₂)ガスを流通させた。光源には、ソーラーシミュレータ(朝日分光、HAL-320)を用いて1 SUN(AM1.5相当)の光を照射した。このとき、酸化反応用電極12に0 V(vs. Ag/AgCl)のバイアス電圧を印加し、光を照射しながら電流-時間測定を行い、光照射前後の水溶液中のギ酸の量をイオンクロマトグラフで測定した。

【0092】

「実施例8」

実施例7の実験条件において、電解液を約21 μmol のメタノールを含んだ0.1モルのリン酸バッファ水溶液(K₂HPO₄+KH₂PO₄)に変更した。酸化反応用電極12に0 V(vs. Ag/AgCl)のバイアス電圧を印加し、光を照射しながら電流-時間測定を行い、光照射前後の水溶液中のメタノールの量をガスクロマトグラフで測定した。

【0093】

「実施例9」

実施例7の実験条件において、電解液を約11 μmol のエタノールを含んだ0.1モルのリン酸バッファ水溶液(K₂HPO₄+KH₂PO₄)に変更した。酸化反応用電極12に0 V(vs. Ag/AgCl)のバイアス電圧を印加し、光を照射しながら電流-時間測定を行い、光照射前後の水溶液中のエタノールの量をガスクロマトグラフで測定した。

【0094】

「結果」

図10~図12は、実施例7~9の実験結果を示す。実施例7では、電流-時間測定の

10

20

30

40

50

結果、約 1 C の光電流が観測された。ギ酸の酸化分解反応が起きた場合、観測された電荷量より電流 - 時間測定後に溶液中のギ酸の量は約 1 . 2 μ モルに低下すると予測されるが、電流 - 時間測定の前後においてギ酸の量には変化がなかった。このことから、酸化イリジウム (I r O x) 上での酸化反応においてギ酸は分解されないことが確認された。

【 0 0 9 5 】

なお、参考文献 5 (S. Fierro ら, Electrochimica Acta, 2009, 54, 2053-2061) では、過酸化水素水中では酸化イリジウム (I r O x) 上での酸化反応においてギ酸が分解されることが報告されている。また、参考文献 6 (L-E. Owe ら, Electrochimica Acta, 2011, 58, 231-237) では、リン酸イオンが酸化イリジウム (I r O x) 上に強く吸着することが報告されている。これらの報告から、リン酸イオンが酸化イリジウム (I r O x) 表面に吸着し、ギ酸の接触を防ぎ、その分解を抑制していると推察される。

10

【 0 0 9 6 】

実施例 8 では、電流 - 時間測定の結果、約 5 C の光電流が観測された。メタノールの酸化分解反応が起きた場合、観測された電荷量より電流 - 時間測定後に溶液中のメタノールの量は約 9 μ モルに低下すると予測されるが、電流 - 時間測定の前後においてメタノールの量には変化がなかった。このことから、酸化イリジウム (I r O x) 上での酸化反応においてメタノールは分解されないことが確認された。

【 0 0 9 7 】

実施例 9 では、電流 - 時間測定の結果、約 6 C の光電流が観測された。エタノールの酸化分解反応が起きた場合、観測された電荷量より電流 - 時間測定後に溶液中のエタノールの量は約 0 μ モルに低下すると予測されるが、電流 - 時間測定の前後においてエタノールの量には変化がなかった。このことから、酸化イリジウム (I r O x) 上での酸化反応においてエタノールは分解されないことが確認された。

20

【 0 0 9 8 】

以上のように、実施例 7 ~ 9 の結果から、酸化イリジウム (I r O x) 上での酸化反応において炭素化合物は分解されないことが確認された。

【 0 0 9 9 】

「実施例 1 0 」

還元反应用電極 1 0 (作用極) には、市販の三接合型アモルファスシリコン積層膜 2 0 とルテニウム錯体ポリマー 2 4 で修飾したカーボクロス 2 2 を組み合わせた光電極 (3 j n - a - S i / C C / R u C P) を用いた。ルテニウム錯体の修飾は、カーボクロス 2 2 上にルテニウム錯体と重合剤を混合した溶液を塗布して化学重合法により行った。酸化反应用電極 1 2 (対極) には P t 線を用いた。参照極には、H g / H g S O ₄ を用いた。

30

【 0 1 0 0 】

反応セルは、石英製のガラスセルを用いた。電解液は、0 . 1 モルのリン酸バッファ水溶液 (K ₂ H P O ₄ + K H ₂ P O ₄) を用い、水溶液中に二酸化炭素 (C O ₂) ガスを流通させた。光源には、キセノンランプを用いて 1 S U N の光を照射した。このとき、還元反应用電極 1 0 に + 0 . 3 8 V (v s . H g / H g S O ₄) のバイアス電圧を印加し、光を照射しながら電流 - 時間測定を行い、光照射前後の水溶液中のギ酸の量をイオンクロマトグラフで測定した。

40

【 0 1 0 1 】

「比較例 5 」

実施例 1 0 において、還元反应用電極 1 0 (作用極) として、市販の三接合型アモルファスシリコン積層膜 2 0 の金属基板 3 0 (ステンレススチール) 側をルテニウム錯体ポリマー 2 4 で化学重合法を用いて直接修飾した光電極 (3 j n - a - S i / R u C P) を用いた。

【 0 1 0 2 】

「結果」

表 3 には、実施例 1 0 及び比較例 5 の実験結果を示す。

50

【表 3】

担体	電荷 (C)	ギ酸生成量 (μmol)	電流効率 (%)
ステンレス	13.3	0.2	0.3
カーボン クロス	18.4	89.6	94

10

【0103】

実施例 10 では、電流 - 時間測定の結果、18.4 C の光電流が観測され、ギ酸の生成の電流効率は 9.4 % であった。これに対して、比較例 5 では、電流 - 時間測定の結果、13.3 C の光電流が観測され、ギ酸の生成の電流効率は 0.3 % であった。比較例 5 では、三接合型アモルファスシリコン積層膜 20 の金属基板 30 上にルテニウム錯体ポリマー 24 が直接修飾されているため、金属基板 30 上において水素の発生反応が進行し、その結果としてギ酸の生成の電流効率が低下したと考えられる。これに対して、実施例 10 では、三接合型アモルファスシリコン積層膜 20 に対してカーボンクロス 22 を介してルテニウム錯体ポリマー 24 が修飾されているため、金属基板 30 上での水素の発生反応が起こらない状態となっていると推察される。さらに、カーボンクロス 22 の水素発生反応における過電圧が高いため、カーボンクロス 22 が三接合型アモルファスシリコン積層膜 20 から受け取った電子は優先的にルテニウム錯体ポリマー 24 に移動し、その結果としてギ酸の生成の電流効率が向上したと考えられる。

20

【0104】

「実施例 11」

還元反応用電極 10 (作用極) には、市販の三接合型アモルファスシリコン積層膜 20 とルテニウム錯体ポリマー 24 で修飾したカーボンクロス 22 を組み合わせた光電極 (3 j n - a - S i / C C / R u C P) を用いた。酸化反応用電極 12 (対極) には Pt 線を用いた。参照極には、Hg / HgSO₄ を用いた。

30

【0105】

反応セルは、石英製のガラスセルを用いた。電解液は、0.1 モルのリン酸バッファ水溶液 (K₂HPO₄ + KH₂PO₄) を用い、水溶液中に二酸化炭素 (CO₂) ガスを流通させた。このとき、二酸化炭素 (CO₂) ガスに酸素 (O₂) ガスを混合し、その濃度を 0 ~ 7.2 % まで変化させた。光源には、キセノンランプを用いて 1 SUN の光を照射した。還元反応用電極 10 に -0.82 V (vs. Hg / HgSO₄) のバイアス電圧を印加し、光を照射しながら電流 - 時間測定を行い、光照射前後の水溶液中のギ酸の量をイオンクロマトグラフで測定した。

【0106】

「比較例 6」

実施例 11 において、還元反応用電極 10 (作用極) として、ルテニウム錯体ポリマー 24 で修飾した亜鉛 (Zn) ドープのリン化インジウム (InP) 単結晶基板 (InP / RuCP) を用いた。

40

【0107】

「結果」

図 13 は、実施例 11 及び比較例 6 において酸素濃度に対する電流効率を測定した結果を示す。丸印は、実施例 11 における測定結果を示し、三角印は、比較例 6 における測定結果を示す。

【0108】

50

実施例 11 では、二酸化炭素 (CO_2) ガスに酸素 (O_2) ガスを混合しなかった場合のギ酸の生成の電流効率は約 94% であった。酸素 (O_2) ガスの濃度が増加するにしたがってギ酸生成の電流効率は徐々に低下し、酸素 (O_2) ガスの濃度が 7.2% ではギ酸生成の電流効率は約 72% であった。比較例 6 では、二酸化炭素 (CO_2) ガスに酸素 (O_2) ガスを混合しなかった場合のギ酸の生成の電流効率は約 93% で、実施例 11 とほぼ同じであった。酸素 (O_2) ガスの濃度が増加するにしたがってギ酸生成の電流効率は大幅に低下し、酸素 (O_2) ガスの濃度が 7.2% ではギ酸生成の電流効率は約 6.2% であった。このことから、カーボンクロス 22 上に修飾したルテニウム錯体ポリマー 24 による二酸化炭素 (CO_2) の還元反応では酸素の影響は受けにくいことが判明した。

【0109】

「まとめ」

二酸化炭素 (CO_2) の光還元反応において太陽光変換効率が低くなる原因は、光吸収量が少ない、励起した電子・正孔対が反応前に再結合する、生成物が逆反応により分解される等が挙げられる。本発明によれば、三接合型アモルファスシリコン積層膜を使用することで光吸収量の増大及び励起電子・正孔対の分離を促進することができる。また、酸化反応用電極を酸化イリジウム (IrO_x) 助触媒で修飾することによって、生成物存在下においても逆反応を進行させることなく選択的に水を酸化できる。さらに、カーボン層を金属錯体触媒の担体として用いることで酸素存在下においても選択的に二酸化炭素 (CO_2) を還元できる。これによって、二酸化炭素 (CO_2) の光還元反応において太陽光変換効率を 4.35% まで向上させることができた。

【0110】

また、従来技術では、生成物に対する逆反応による分解や生成物による反応の阻害を防ぐためにプロトン交換膜で還元側と酸化側を隔離した二室型セルを用いていたが、本発明では、有機物存在下においても酸化反応用電極が水の酸化反応に対して選択性を有し、カーボン層により金属錯体触媒を担持することで酸素存在下においても二酸化炭素 (CO_2) の還元反応に対して選択性を有するのでワイヤレスデバイス構造を適用して一室型セルとして利用することができる。

【符号の説明】

【0111】

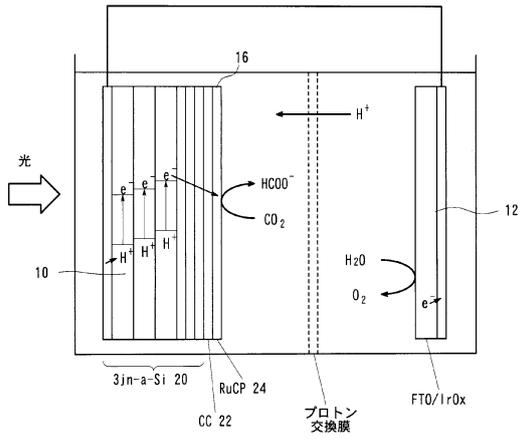
10 還元反応用電極、12 酸化反応用電極、14 バイアス電源、16 触媒、20 三接合型アモルファスシリコン積層膜、22 カーボンクロス、24 ルテニウム錯体ポリマー、30 金属基板、31 金属反射層、32 透明導電膜、33 第1アモルファスシリコンゲルマニウム積層体、34 第2アモルファスシリコンゲルマニウム積層体、35 アモルファスシリコン積層体、36 透明導電膜。

10

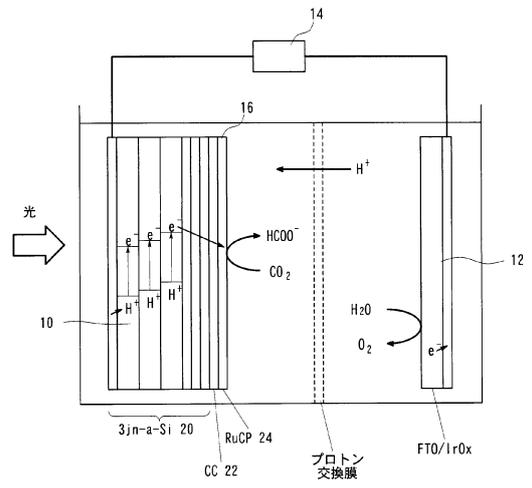
20

30

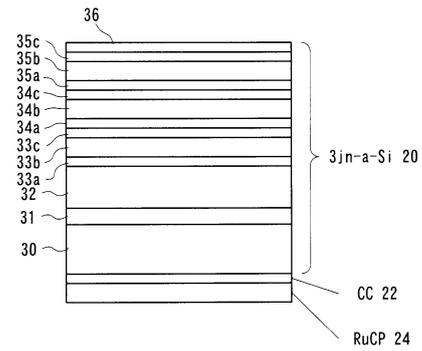
【図1】



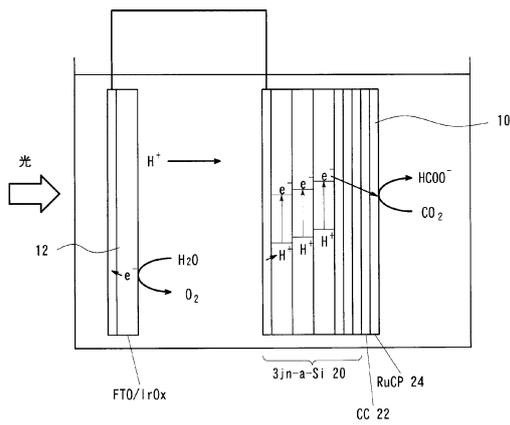
【図2】



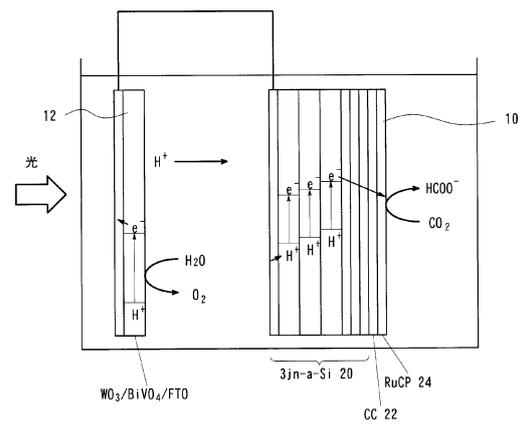
【図3】



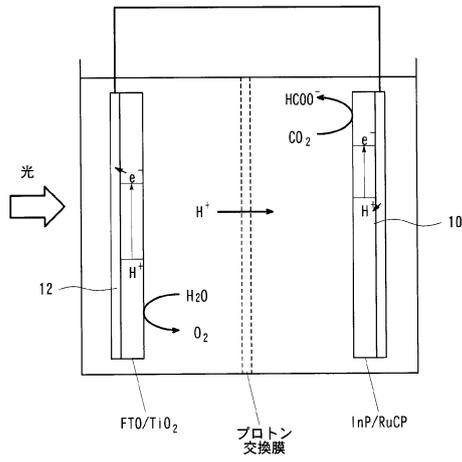
【図4】



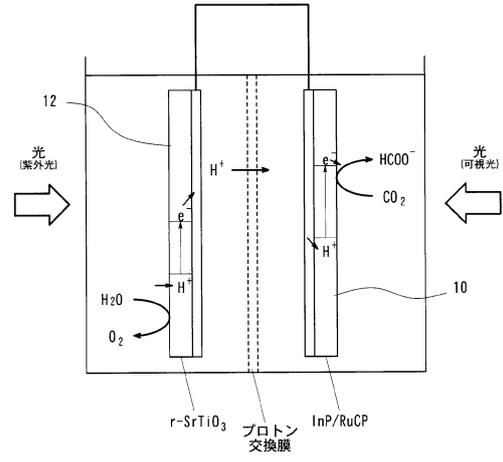
【図5】



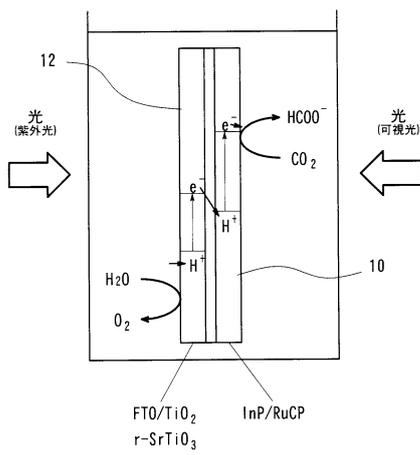
【図6】



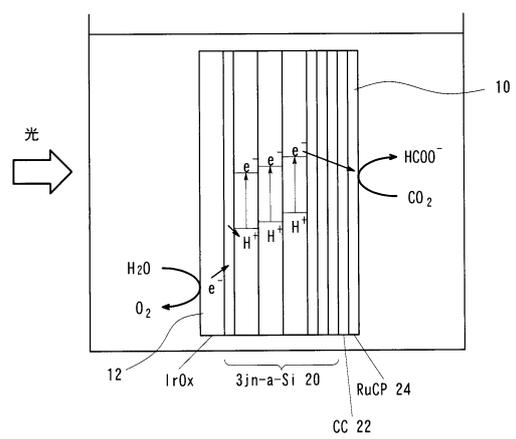
【図7】



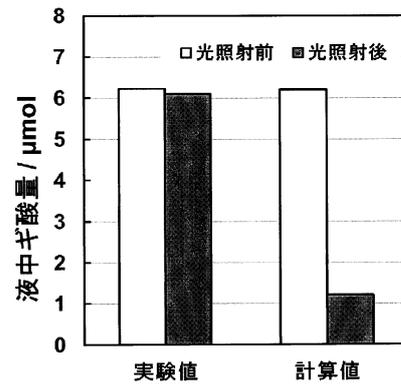
【図8】



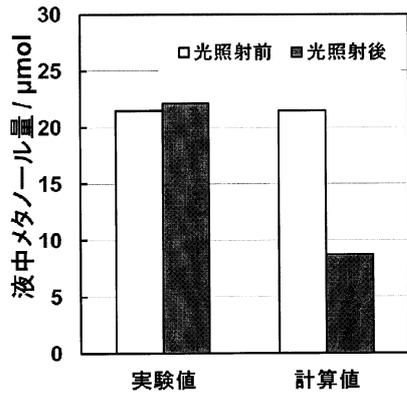
【図9】



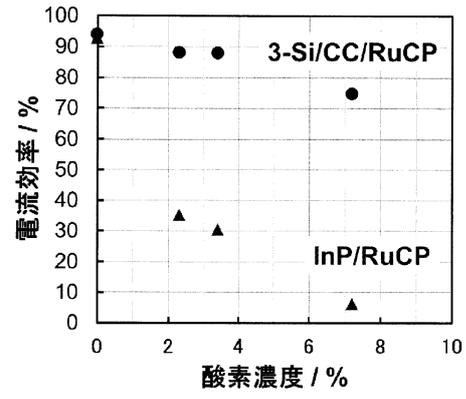
【図10】



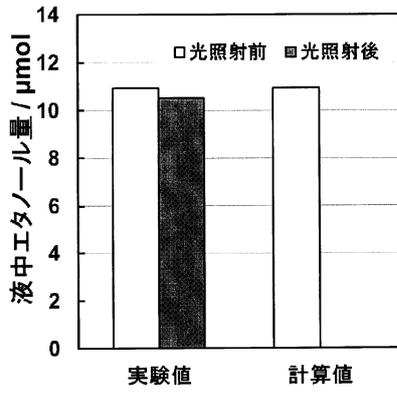
【図11】



【図13】



【図12】



フロントページの続き

合議体

審判長 平塚 政宏

審判官 亀ヶ谷 明久

審判官 中澤 登

- (56)参考文献 特開昭57-144033(JP,A)
国際公開第2012/091045(WO,A1)
特開2011-116581(JP,A)
特開平10-290017(JP,A)
特開2011-174139(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
IPC C25B 1/00-15/08