

# 人工光合成に関する研究 I

## ～電子輸送と水の光分解(明反応)を中心に～

電子デバイス技術課 寺澤孝志\*1、角田龍則 ものづくり研究開発センター 山崎茂一

### 1. 緒言

光合成では、太陽光をエネルギー源とし、水と二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)から酸素と糖を合成する。これを模したシステム開発の試みは、今世紀に入ってから機運が高まり、2015年の持続可能な開発目標(SDGs)を追い風に活発になっている。本研究では、光、水とCO<sub>2</sub>からエタノールを合成するシステム(触媒電極と電池モジュール)の開発を目標とした。図1に、光合成と人工光合成の対応、および研究項目①、②、③を示す。触媒電極では、C<sub>60</sub>触媒電極とCu-C<sub>60</sub>触媒電極を作製、評価を、電池モジュールでは、有機薄膜太陽電池のモジュール化を行った。

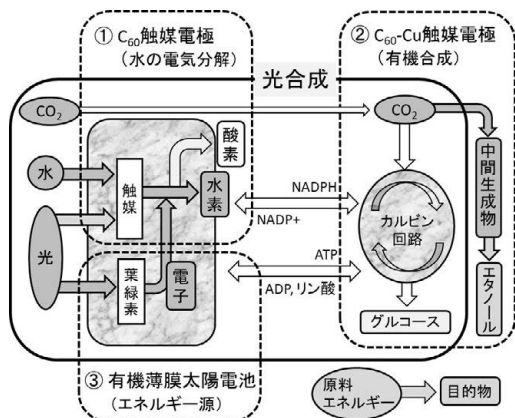


Fig. 1 Correspondence between photosynthesis and artificial-photosynthesis, and research items

### 2. 実験方法、実験結果および考察

#### 2.1 Cu 触媒電極、Cu-C<sub>60</sub> 触媒電極の構成と作製

バックミンスターフラーレン(C<sub>60</sub>)は、直径が約 1nm の球状分子であり、ナノ構造に由来する触媒機能がある。銅(Cu)は、CO<sub>2</sub>の還元に使われる触媒であり、CO<sub>2</sub>を一酸化炭素(CO)、ギ酸(HCOOH)、メタン(CH<sub>4</sub>)、エチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)などに、電気化学的に変換できる。白金(Pt)は、水素発生への還元電位が最も小さく、安定なことから電気化学で多用される。透明電極の酸化インジウムスズ(ITO)は、光触媒機能が期待できる。図2に、Cu 触媒電極(Cu 電極)とCu-C<sub>60</sub>触媒電極(Cu-C<sub>60</sub>電極)の機序と期待される反応、構造、および外観を示す。Cu 電極、Cu-C<sub>60</sub>電極の用途は、それぞれ水の電気分解と有機合成である。電極の動作時の電位や電流を安定に保つために下地に ITO または Pt を挿入した。

触媒電極は、ガラス基板(#7740、コーニング製)に、ITO、

Pt、Cu、C<sub>60</sub>を成膜して作製した。使用した装置は、スパッタリング装置(SH250、アルバック製)と真空蒸着装置(高真空蒸着装置、アネルバ製)である。膜厚計(ペルトメータ、マール製)で測定した結果、膜厚(実測値 nm/目標値 nm)は、ITO(464/450)、Pt(461/450)、Cu(412/400)、C<sub>60</sub>(411/400)であった。

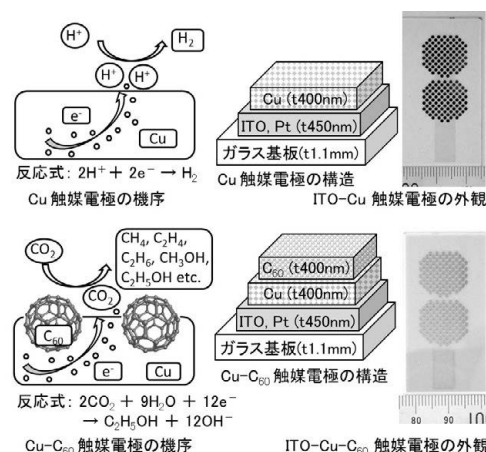


Fig. 2 Mechanism of Cu and Cu-C<sub>60</sub> catalyst electrode, expected reaction, structure, and appearance

電気化学では、反応のエネルギーを電極の電位 E[V]で制御し、電流密度 J[A/cm<sup>2</sup>]として反応を評価する。サイクリックボルタメトリーで、電極の電子の授受による酸化還元反応を調べ、目的とする電極反応を選び、定電位電解(PE)で目的物の合成を行った。電気化学測定は、3電極法(動作電極、基準電極、対電極)で行い、ポテンシostat/ガルバノスタット(1278A、ソーラトロン製)を用いた。動作電極は作製した触媒電極(ITO-Cu、Pt-Cu、ITO-Cu-C<sub>60</sub>、Pt-Cu-C<sub>60</sub>)を用いた。基準電極(Ag/AgCl 電極、HX-R6)、対電極(Pt 電極、HX-C14)は共に北斗電工 製を用いた。電解液は、0.2mol/L の炭酸水 100mL に、緩衝液(20×SSC ; Standard Saline Citrate buffer S8015、シグマ製)を 2mL 加えたものを使用した。緩衝液は 0.3 mol/L クエン酸ナトリウム、3 mol/L 塩化ナトリウムからなり、pH は 7.0 である。

#### 2.2 Cu 触媒電極、Cu-C<sub>60</sub> 触媒電極の電気化学特性

CO<sub>2</sub>を原料とし、CO<sub>2</sub>の還元による有機物(HCOOH、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>OH、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH など)合成を目的とするため、電位 E を、0 から -1.2 V(vs. Ag/AgCl) まで掃引した。結果のサイクリックボルタモグラムの、図3に示す。

Pt-Cu、Pt-Cu-C<sub>60</sub>では、-0.2V から還元電流が流れ、Pt-Cu

\*1 現 ものづくり研究開発センター

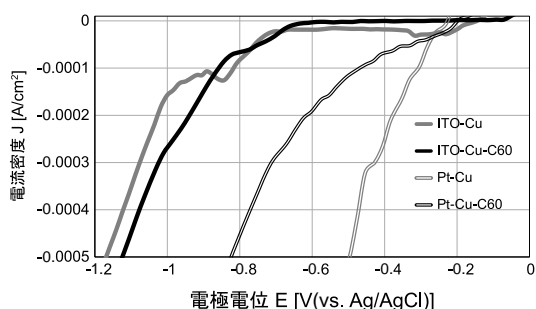


Fig. 3 Cyclic voltamogram swept on reducing side

では急激な水素発生(-0.5V、0.5mA/cm<sup>2</sup>)が見られ、Pt-Cu-C<sub>60</sub>では緩やかでありC<sub>60</sub>被覆の効果が認められた。ITO-Cu、ITO-Cu-C<sub>60</sub>では、-0.65Vから電流が流れ、それぞれ-0.85V、-0.8Vに水素の還元とは別の還元が見られた。水素発生の水素過電圧は-1.0Vと大きく、ITOに起因するものである。次に、-0.8V付近での還元反応を継続させるために、定電位電解(PE)を、電位-0.8Vで行った。結果を、図4に示す。

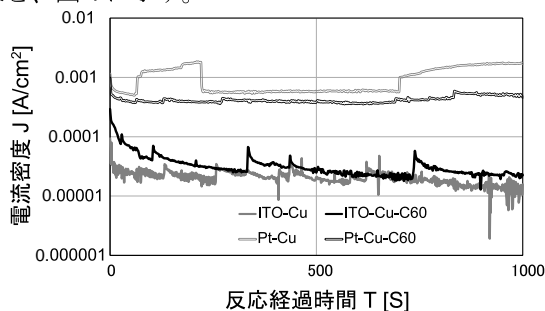


Fig. 4 Potentiostatic electrolysis at -0.8V

Pt-Cu、Pt-Cu-C<sub>60</sub>では、還元電流(1mA/cm<sup>2</sup>)が一定に流れ、ITO-Cu、ITO-Cu-C<sub>60</sub>では、Pt-Cu、Pt-Cu-C<sub>60</sub>の1/100程度の還元電流(0.01mA/cm<sup>2</sup>)が流れた。

### 2.3 CO<sub>2</sub>の還元による有機物の合成

ガスクロマトグラフ(GC-2010、島津製作所製)を用いて、有機物の合成を確認した。カラム(DB-624、アジレントテクノロジー製)を用い、PE後の電解液を、80°Cに加熱、気化した成分を分析した。結果を、図5に示す。3つのピーク(2.4、2.8、4.8min)が見られ、それぞれアセトアルデヒド(CH<sub>3</sub>CHO)、メタノール(CH<sub>3</sub>OH)、ジクロロエ

キーワード：人工光合成、CO<sub>2</sub>の還元、Cu-C<sub>60</sub>触媒電極、有機薄膜太陽電池

チレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)に帰属された。Clは緩衝液由来である。Pt-Cu-C<sub>60</sub>、ITO-Cu-C<sub>60</sub>のGCプロファイルに変化はなく、PtとITOによる差異はなかった。4.8minのピークから、C<sub>60</sub>の被覆がC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の生成を抑制しており、エタノール(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)の合成を、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の水和反応とするなら、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の塩素化の阻止は意味がある。

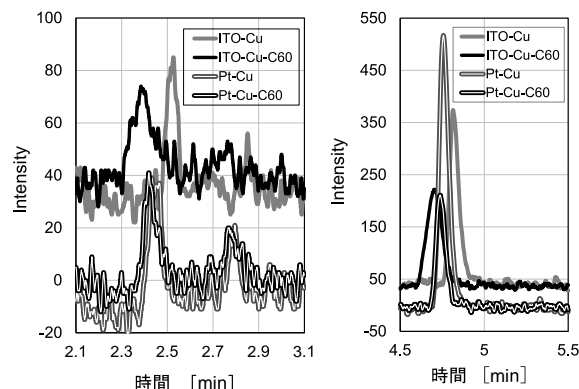


Fig. 5 Gas chromatography of electrolyte solution after potentiostatic electrolysis

### 2.4 有機薄膜太陽電池のモジュール化

有機薄膜太陽電池(OSC)のモジュール化<sup>2)</sup>を継続した結果、電流には大面積化または並列接続が、起電力には直列接続が有効であった。起電力は0.84V(直列の3段接続)を得ており、CO<sub>2</sub>の還元による有機物合成に必要な1.2Vには、直列の段数で対応できることが判った。

### 3. 結言

水とCO<sub>2</sub>からC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHを合成する触媒開発を行った結果、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHは得られなかったが、前駆体の候補(CH<sub>3</sub>CHO、CH<sub>3</sub>OH、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)を確認した。また、有機薄膜太陽電池のモジュール化では、起電力0.84Vを得た。

### 参考文献

- 1) Yang Song, et al., *Chemistry Select* 2016, 1, 6055-6061.
- 2) 富山県産業技術研究開発センター研究報告 34, 78-79 (2020)

## Research on Artificial Photosynthesis I ~ Focusing on Electrolysis of Carbonated Water ~

Electronics and Device Technology Section; Takashi TERASAWA, Tatsunori KAKUDA

Monozukuri Research and Development Center; Shigekazu YAMAZAKI

As a result of developing a catalyst that synthesizes ethanol(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) from water and CO<sub>2</sub> with the aim of artificial photosynthesis, ethanol was not obtained, but precursor candidates(CH<sub>3</sub>CHO, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) were confirmed. In addition, when organic thin-film solar cells were modularized as an energy source for photosynthesis, an electromotive force of 0.84V was obtained.