

酸化タングステンを光触媒とした人工光合成システムの作製

宮本 承海^{*1} 渋谷 猛久^{*2}

Artificial Photosynthesis System Using Tungsten Oxide as a Photocatalyst

by

Tsugumi MIYAMOTO^{*1} and Takehisa SHIBUYA^{*2}

(Received on Mar. 31, 2025 and accepted on Jul. 26, 2025)

Abstract

An artificial photosynthesis system was fabricated using a tungsten oxide photosynthesis electrode deposited by the paste method, with tungsten oxide powder as the starting material. Formic acid was detected using NMR from concentrated solution produced by carbon dioxide, water, and UV irradiation. The amount of formic acid produced was estimated to be 257 μmol after approximately 72 hours of UV irradiation at 6.25 mW/cm^2 , and the energy conversion efficiency from carbon dioxide to formic acid was 0.11%.

Keywords: WO_3 , GaN, Pt, Photocatalyst, Artificial photosynthesis system

1. はじめに

近年、二酸化炭素排出量の増加による地球温暖化問題が深刻化しており、これを解決できる技術の開発が早急に求められている。光触媒反応^{1,2)}をベースとした人工光合成技術は、太陽光を利用して二酸化炭素を有用な化学物質に変換する技術として注目されている。我々は窒化ガリウム(GaN)などの光触媒材料を用いて紫外光領域での活性を示してきたが³⁾、紫外光は太陽光全体のわずか数%しか占めておらず、実用化に向けては可視光領域での反応が求められる。本研究では酸化タングステン(WO_3)粉末から作製した光触媒電極の特性、ならびにこの電極を用いた人工光合成システムを評価することを目的とした。

2. 人工光合成の原理と光触媒材料のバンドギャップ

人工光合成は光触媒電極に光が当たると、光励起により電子と正孔が生じ、光触媒電極の表面では正孔によって水を酸素に変換する酸化反応が行われる。この時に生成した水素イオンと正孔の対である電子が暗反応側の金属触媒電極に移動し、ここで二酸化炭素(CO_2)と反応し有機物に変換される。

特に WO_3 の可視光応答性に着目し、 CO_2 還元反応への応用可能性を検討する。光触媒材料が応答できる光源の波長は、その材料のバンドギャップの値で決まるため、例えば 2.6 eV の WO_3 であると 517 nm 以下の光が有効である⁴⁾。一方、二酸化チタン(TiO_2)や GaN のバンドギャ

ップは広いため、可視域の光ではその効果が表れない。従来から光触媒の分野で活用されている TiO_2 はバンドギャップが 3.2 eV であり、387 nm より短い紫外領域の光で光触媒反応が誘起されることになる。しかしながらバンドギャップの上端が CO_2 還元電位に届いていない。また、GaN のバンドギャップは 3.4 eV で TiO_2 と近くにあるが、バンドギャップの上端は CO_2 の還元電位より高く、バンドギャップの下端は水の酸化電位よりも低いため、酸化・還元の両条件を満たす材料である。太陽光のスペクトルにおいて最も強い波長は約 500 nm であることから、可視光領域の 517 nm より短い領域の光に誘起され水の酸化電位に達している WO_3 と、酸化・還元電位の両方に達している GaN の特性を融合することで、より高効率な光触媒電極の作製が可能になると考えた。そこで本研究では、 WO_3 と GaN を混合し、可視光応答性と CO_2 還元性能の両立を図る光触媒の作製を試みた。

それとは別に、 WO_3 にプラチナ(Pt)を添加した試料も作製した。光触媒反応における電子の移動を促進し、二酸化炭素の還元反応を効率化するためである。 TiO_2 に Pt を添加することで CO_2 の還元反応が促進されることが報告されており⁵⁾、本研究では同様の効果を WO_3 系でも期待し、Pt を添加した。

3. 実験

3.1 光触媒電極の作製

光触媒電極を作製する方法として WO_3 ペーストをスクリーン法で金属電極に塗布した。乳鉢に酸化タングステン粉末(東京化成工業(株))0.73 g と分散媒として硝酸(富士フィルム和光製薬(株))を 0.27 ml、蒸留水を 0.6 ml 入れ、乳棒で 15 分間、細かく粉碎し、分散媒と混合させ酸化タ

^{*1} 工学研究科電気電子工学専攻 修士課程

^{*2} 理系教育センター 教授

ングステンペーストを作製した。基板となる電極材料は腐食耐性を考慮してニッケル(Ni)を使用した。Ni 基板上に 50 mm×50 mm の範囲に型枠を設置し、スクリーン印刷法にて塗布した。ペースト塗布後、100℃で 15 分の仮焼成の後 600℃で 30 分間の本焼成を行った。これをベースに GaN 粉末(高純度化学研究所(株))混合試料を GaN:WO₃=1:1, 1:3, 3:1 の比率で、Pt 添加試料を 1%と 5%でそれぞれ作製した。

3.2 紫外線光源の発光特性と光触媒効果

光照射には水銀ランプを光源とする紫外線照射装置(EXCECURE 3000, HOYA)を使用した。この紫外線照射装置の発光スペクトルを、小型分光器(CCS200, ThorLabs)を用いて測定した。測定結果を Fig. 1 に示す。作製した WO₃ 電極の光触媒としての効果をメチレンブルー水溶液中の退色性能から評価した。メチレンブルー溶液中にある光触媒に紫外光が照射されることによって酸化力が発生する。これによりメチレンブルーが分解され、照射時間の経過とともにメチレンブルー水溶液の吸光度が減少する。メチレンブルーの透過率は分光光度計(V-670, JASCO(株))で計測した。メチレンブルー水溶液の吸収波長である 664 nm の透過率から吸光度を算出した。

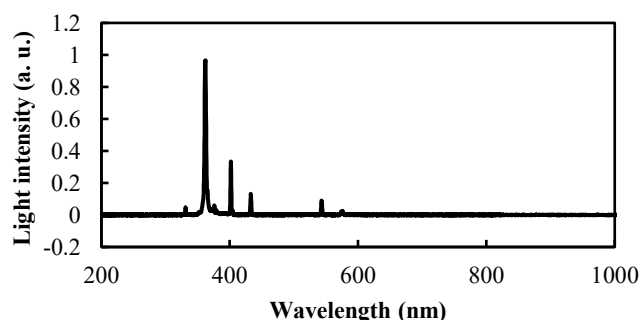


Fig. 1 Spectrum of hydrogen UV light source.

作製した光触媒電極を直径 50 mm のシャーレ底面に設置し、 3.0×10^{-4} mol/L の濃度のメチレンブルー水溶液を 20 ml 入れた。照射前、照射 1 時間、2 時間、3 時間経過した溶液の吸光度を測定した。測定結果を Fig. 2 に示す。照射時間の経過とともにメチレンブルーの吸光度の比率が減少していくことが確認された。一方、光触媒を添加しない系では吸光度の上昇が確認され、これは溶媒の蒸発による濃縮が要因と考えられる。しかし、光触媒を添加した系では蒸発による影響を上回る吸光度の低下が観測されたことから、光触媒によるメチレンブルーの分解が進行していると考えられる。WO₃ 試料の方が GaN 試料より吸光度が低くなったため、GaN よりも高い光触媒活性を示したと考えられる。このことから GaN, WO₃ 粉末, Pt 添加から作製した光電極の光触媒作用が明らかになった。特に、Pt(5wt%)添加試料と GaN:WO₃=1:1 試料は光触媒性能が向上しており、効率的に酸化力が発生することがわかった。WO₃ は可視光領域でもある程度活性

を示すことが報告されており、本実験でもその傾向が確認された。

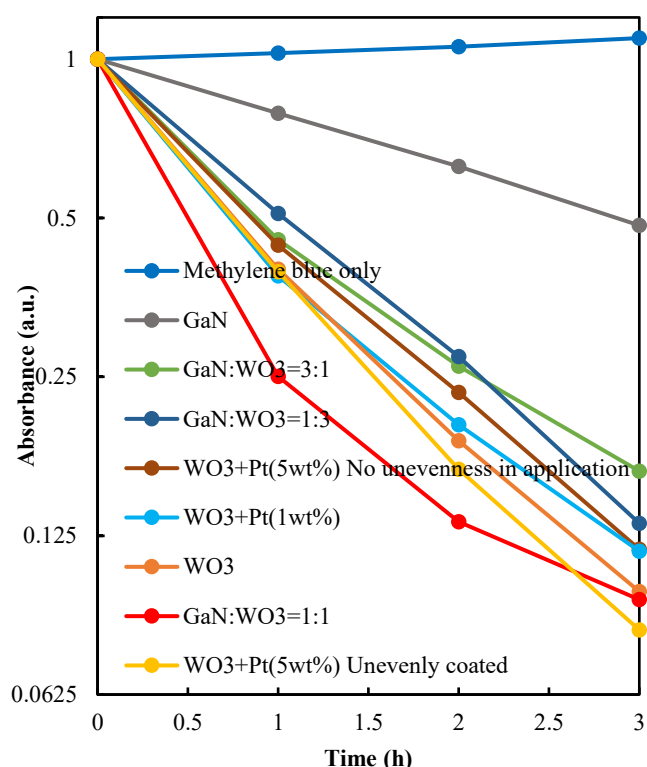


Fig. 2 Time variation of absorbance ratio. The absorbance of the sample without UV irradiation was normalized to 1.

3.3 人工光合成システム

人工光合成システムの概要を Fig. 3 に示す。人工光合成装置は、厚さ 5 mm のアクリル製で、光触媒側と金属触媒側の容器の間には陽イオン交換膜(Na イオン型, ASTOM(株))で仕切られた直径 20 mm の管で接続されている。光触媒側、金属触媒側の容器には 0.5 mol/L の炭酸水素カリウム水溶液(富士フィルム和光純薬(株))をそれぞれ 250 ml 入れた。光触媒電極としてニッケル基板上に酸化タングステン粉末(東京化成工業(株))、窒化ガリウム粉末(高純度化学研究所(株))を 1:1 でペースト法で作製した 50 mm×50 mm 試料を 1 枚、金属触媒側は 50 mm×50 mm, 厚さ 1.0 mm のインジウム板(株ニラコ)を使用した。Pt 添加試料は 72 時間照射後に膜剥がれが発生したため、今回の作製条件では運用に向かないと判断した。

光触媒電極側では紫外線照射によって水素イオンが生成される。生成された水素イオンは陽イオン交換膜を通り隣の金属触媒側に移動する。金属触媒上で電子、水素イオン、そして炭酸水素カリウムが反応してギ酸が生成される。WO₃ 試料はバンドギャップが 2.6 eV と比較的小さく、可視光領域(約 400 nm 以上)でも光吸収が可能である。そのため、光照射により WO₃ 表面で電子と正孔が生成され、光触媒反応を引き起こし、ギ酸を生成することが期待できる。さらに、GaN では電子の移動による金属

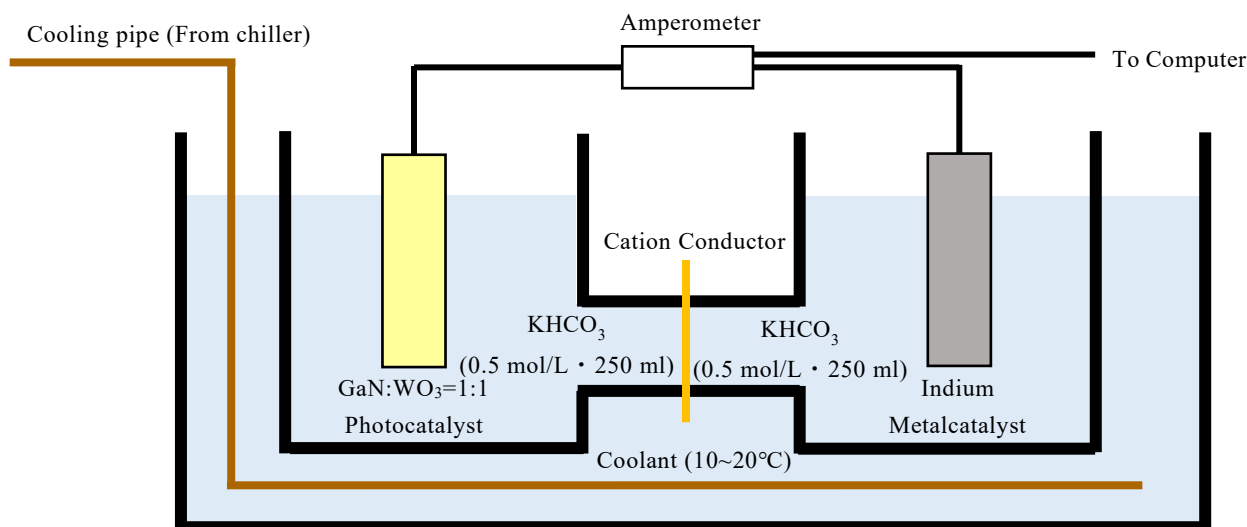
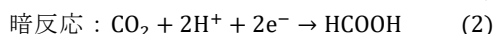
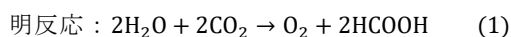


Fig. 3 Schematic diagram of artificial photosynthesis system.

触媒側での反応が期待できるので、電解槽両側でのギ酸の生成を期待した。この明反応と暗反応の過程をそれぞれ式(1), (2)に示す。



溶液中にある光触媒電極およびインジウム板との電気的接続には金線を用いた。光電流はデジタルマルチメータ(DT4253, 日置電機㈱)を用いて計測した。人工光合成システムは外気温の変化の影響を受けるため、人工光合成容器を水浴容器内に入れた。水浴容器内の水は15℃に設定したチラーで冷却された水を冷却用銅パイプ内に循環させることで極端な温度上昇を防いでいる。水浴容器内の温度、それぞれの水溶液の温度は18℃前後であった。

ランプ照射実験の際には光源の強度安定化のため、光源の点灯後2時間経過した後シャッターを開けた。光電極への紫外線光源の照射時間は約72時間である。光電流は光照射の前後の時間も測定した。

3.4 NMRによるギ酸検出

人工光合成の反応によって生成されたギ酸の生成量の測定にはガスクロマトグラフィー、イオンクロマトグラフィーなどが用いられている。本研究においては核磁気共鳴(以下 NMR)法を用いた。NMRでは対象の原子核を高磁場環境に置き、電磁波を照射することで原子核がその時の化学的環境に応じて電磁波を吸収する共鳴現象が発生する。この共鳴を観測することで物質の同定・定量を行う分析法である。本研究で対象としたギ酸(HCOOH)に含まれる水素原子の状態を¹H-NMRにより測定することで8.4 ppm付近にケミカルシフトが観測されるためギ酸の推定が可能である⁹⁾。

ギ酸濃度と8.4 ppm付近のケミカルシフトのスペクト

ル強度の関係から検量線を求めた。人工光合成実験で使用する0.5 mol/Lの炭酸水素カリウム水溶液を溶媒としてギ酸(富士フィルム和光製薬㈱)のモル濃度を200 mmol/Lから1 mmol/Lまでの範囲で濃度既知のサンプルとして調合した。これらをNMR(NMR500, BRUKER)で計測し、8.4 ppm付近のスペクトル強度の最大値を求めた。作成した検量線をFig. 4に示す。

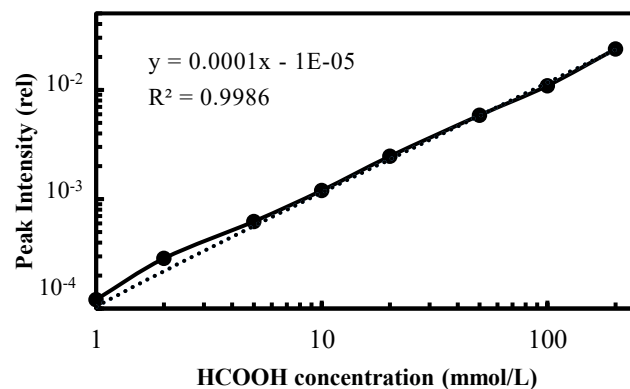


Fig. 4 Calibration curve of formic acid concentration.

ギ酸の濃度とケミカルシフト8.4 ppmでのNMRスペクトルのピーク強度はほぼ比例していることがわかる。

3.5 ギ酸濃縮システム

本システムにおいては、電極のサイズ、変換効率、照射光のエネルギー等を考慮すると、光照射によって生成されるギ酸の濃度はかなり薄いと予想される。NMRでの検出限界よりも薄いギ酸を検出する方法として、溶媒に対してのギ酸の濃度を高くする方法を用いた³⁾。恒温容器内に電子天秤を設置した。恒温容器に2つあるダクトの片方に排気用電動ファンを取り付けた。光照射した溶液をビーカーに入れ、電子天秤で計量する。恒温槽内に

置かれたビーカー内の水分は排気用ファンの動作によって蒸発は促進され、自然蒸発した場合と比較してより短時間で濃縮が進行する。恒温容器内の温度はギ酸の蒸発を避けるため 35℃とした。

濃縮倍率は既知濃度 2.0 mmol/L を濃縮して得られたピーク強度から算出した濃縮係数を液体重量にかけることで算出した。

$$S = (794.93 \times x^{-1.249}) \times \left(\frac{a}{b}\right) \quad (3)$$

ここで S は濃縮倍率, x は採取前の液体重量, a は採取後の液体重量, b は蒸発後の液体重量である。

4. 結果および考察

人工光合成システムを用いてギ酸生成を行った。外光を遮光した環境下にこのシステムを設置した。光触媒電極側に光強度 6.25 mW/cm² の紫外線を照射した。光電流はシャッターを開けた照射開始後約 72 時間後にシャッターを閉じた。

紫外線照射を行う前の試料および照射後に濃縮した試料の NMR の測定結果を Fig. 5 に示す。

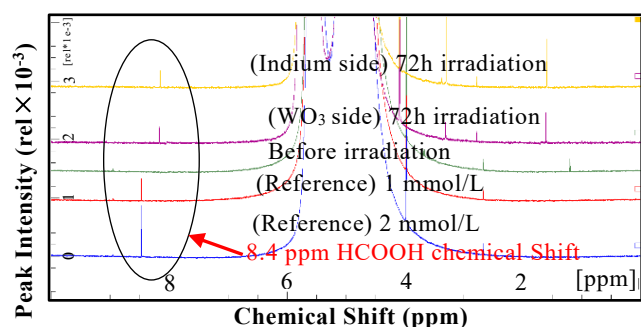


Fig. 5 Chemical shift spectra by NMR method. Samples before and after Irradiation. Reference sample of 1 and 2 mmol/L.

光触媒側溶液の濃縮後の質量が 17.3 g であったことから濃縮倍率は 17 倍である。金属触媒側溶液の濃縮後の質量が 13.7 g であったことから濃縮倍率は 16 倍である。参考としてギ酸のモル濃度 1 mmol/L, 2 mmol/L の NMR スペクトルも示している。重溶媒はメタノールを用いて校正を行った。

紫外線照射前の溶液を濃縮した場合の NMR スペクトルにはギ酸のケミカルシフトは観測されなかったが、紫外線照射後に濃縮処理を行った試料には 8.4 ppm 付近にピークが確認され、ギ酸の生成が確認できた。NMR スペクトル強度は光触媒側では 0.80×10^{-3} rel, 金属触媒側では 0.88×10^{-3} rel と計測され、検量線から濃縮されたギ酸の濃度は光触媒側が 8.13 mmol/L, インジウム側が 8.92 mmol/L と推測された。濃縮倍率を考慮すると光触媒側のギ酸の濃度は 478 μ mol/L, 生成量は 118 μ mol. イン

ジウム側のギ酸の濃度は 558 μ mol/L, 生成量は 139 μ mol, 合計 257 μ mol と求められた。

本システムにおけるエネルギー変換効率(η)を式(4)で定義した。

$$\eta = \frac{E_F}{E_L} \times 100(\%) \quad (4)$$

ここで E_F :ギ酸の生成エネルギー, E_L :紫外線の照射エネルギーである。紫外線の照射エネルギーは 6.25 mW/cm², 照射時間は約 72 時間, ギ酸の生成エネルギーを 1 mol あたり 170.1 kJ とすると, 式(4)を用いて二酸化炭素からギ酸へのエネルギー変換効率は光触媒側で 0.049%, インジウム側で 0.059%と算出された。両側の生成量を足した時のエネルギー変換効率は 0.11%となった。植物の光合成のエネルギー変換効率は 0.2%と言われている。GaN 単結晶膜を用いた場合のエネルギー変換効率は 0.15%と報告されている。単結晶膜のシステムと本システムでのエネルギー変換効率を比較すると光触媒側で 0.33 倍, インジウム側で 0.39 倍, 両側だと 0.73 倍となった。

一方, 光触媒電極の面積化という点では, 単結晶膜基板の価格が問題となる。直径 2 インチの GaN 単結晶膜の基板の場合と本システムで使用した 50 mm×50 mm の光触媒電極の場合で比較すると, 単結晶膜の場合は約 15 万円/枚, 本システムの場合は 1205 円/枚程度である。単位面積当たりで原材料費を比較すると本システムの場合は単結晶膜の約 154 分の 1 と見積もられる。面積化を視野に入れた場合, 本方式の光触媒電極の方が単結晶膜基板を用いるよりも, 単位面積当たりの価格に対するエネルギー変換効率において, 113.6 倍有利であると考えられる。また, 我々の先行研究³⁾である GaN 粉末試料と比べてエネルギー変換効率が 0.0062%から 0.1038%向上し, 約 17 倍となった。植物光合成の 0.2%の半分の効率を実現した。

現在のエネルギー変換効率は 0.11%であり, 植物光合成の 0.2%に近づけるためには, 光触媒電極およびシステム全体の改良が不可欠である。特に, スクリーン印刷法においては, 実験者による操作が膜面に影響を与え, それが膜品質のばらつきとして現れる。このばらつきを減少させるためには, スピンコート法やディップコート法など, より精密な装置を用いて再現性を向上させる必要がある。また, Pt の添加については最適な条件が見つからず, 耐久性の問題が生じ, 運用段階にまで至らなかったため, WO₃, GaN, Pt の組み合わせによるさらなる検討と試行を行い, 改良を加えていく予定である。加えて, コストが低いため, 面積化も視野に入れ, より効率的で経済的なシステムの実現を目指す。

5. 結論

酸化タングステン粉末, 窒化ガリウム粉末, プラチナを出発原料としてメチレンブルーの退色実験でのトップデータである Pt(5wt%)添加試料と GaN:WO₃=1:1 試料か

ら GaN 混合光触媒電極とインジウム金属触媒電極を用いた人工光合成システムを作製した。WO₃ は可視光領域でもある程度活性を示すことが報告されており、その傾向が確認された。二酸化炭素、水と紫外線照射によりギ酸の合成を試みた。生成された溶液を濃縮し、核磁気共鳴法で分析した結果、ギ酸の存在を確認した。GaN 混合試料は、メチレンブルー分解性能、ギ酸の生成、膜の耐久性といった観点で優れた特性を示した。ギ酸の生成量は照射強度 6.25 mW/cm²、照射時間約 72 時間で 257 μmol と推定され、二酸化炭素からギ酸へのエネルギー変換効率は 0.11% であった。

謝辞

本研究を行うにあたり紫外線照射装置を使用させていただきました、藤川知栄美教授に感謝いたします。また、NMR を用いたギ酸の測定に多大にご協力頂きました東海大学技術共同管理室、小田慶喜氏に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 藤嶋昭, 本多健一, 菊池真一, TiO₂ 半導体電極における光増感電解酸化, 工業化学雑誌, Vol. 72, No. 1, pp. 108-113 (1969).
- 2) A. Fujishima and K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, Vol. 238, pp. 37-38 (1972).
- 3) 加茂直記, 渋谷猛久, 窒化ガリウム光触媒を用いた人工光合成システムの試作, 東海大学紀要工学部, Vol. 64, No. 1, pp.1-6 (2024).
- 4) C. Ke, C. Tian, Y. Gan, Tailoring the band gap in codoped GaN nanosheet from first principle calculations, *Frontiers in Materials*, Vol. 7, pp. 124-1–124-7 (2020).
- 5) M. Tasbihi, M. Schwarze, M. Edelmannová, C. Spör, P. Strasser, and R. Schomäcker, Photocatalytic reduction of CO₂ to hydrocarbons by using photodeposited Pt nanoparticles on carbon-doped titania, *Catalysis Today*, Vol. 328, pp. 8-14 (2019).
- 6) N. R. Babji, E. O. McCusker, G. T. Whiteker, B. Canturk, N. Choy, L. C. Creemer, C. V. De Amicis, N. M. Hewlett, P. L. Johnson, J. A. Knobelsdorf, F. Li, B. A. Lorschach, B. M. Nugent, S. J. Ryan, M. R. Smith, and Q. Yang, NMR Chemical shifts of trace impurities: Industrially preferred solvents used in process and green chemistry, *Organic Process Research & Development*, Vol. 20, pp. 661-667 (2016).