

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5641490号
(P5641490)

(45) 発行日 平成26年12月17日(2014.12.17)

(24) 登録日 平成26年11月7日(2014.11.7)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 5 B 3/04 (2006.01)	C 2 5 B 3/04
C 2 5 B 9/00 (2006.01)	C 2 5 B 9/00 G
C 2 5 B 11/06 (2006.01)	C 2 5 B 11/06 B
C 0 7 C 31/08 (2006.01)	C 0 7 C 31/08
C 0 7 C 29/15 (2006.01)	C 0 7 C 29/15

請求項の数 7 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-523588 (P2014-523588)	(73) 特許権者 314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
(86) (22) 出願日 平成25年6月28日(2013.6.28)	(74) 代理人 100107641 弁理士 鎌田 耕一
(86) 国際出願番号 PCT/JP2013/004051	(72) 発明者 出口 正洋 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(87) 国際公開番号 W02014/006864	(72) 発明者 羽柴 寛 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(87) 国際公開日 平成26年1月9日(2014.1.9)	(72) 発明者 四橋 聡史 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
審査請求日 平成26年7月29日(2014.7.29)	
(31) 優先権主張番号 特願2012-151092 (P2012-151092)	
(32) 優先日 平成24年7月5日(2012.7.5)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	
早期審査対象出願	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルコールを生成する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光エネルギーで二酸化炭素を還元するための装置を用いてアルコールを生成する方法であって、以下の工程を具備する：

以下を具備する二酸化炭素還元装置を用意する工程(a)、

陰極室、陽極室、およびプロトン伝導膜、ここで

前記陰極室にはカソード電極を具備し、

前記カソード電極は銅または銅化合物を具備し、

前記陽極室にはアノード電極を具備し、

前記アノード電極は $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x < 1$) および GaN 層が積層された窒化物半導体層からなる領域を具備し、

前記陰極室の内部には、塩化カリウム水溶液(KCl水溶液)のみからなる第1電解液が保持され、

前記陽極室の内部には、水酸化ナトリウム水溶液(NaOH水溶液)からなる第2電解液が保持され、

前記カソード電極は前記第1電解液に接しており、

前記アノード電極は前記第2電解液に接しており、

前記プロトン伝導膜は前記陰極室と前記陽極室との間に挟まれ、

前記第1電解液は二酸化炭素を含有しており、

前記カソード電極は前記アノード電極に電氣的に接続され、および

前記カソード電極と前記アノード電極間には、電源が電氣的に挟まれていない：

以下の工程によって、二酸化炭素を還元する工程（b）、

前記アノード電極に360nm以下の波長を有する光を照射して、前記第1電解液に含有されている前記二酸化炭素を前記カソード電極で還元し、アルコールを生成する。

【請求項2】

請求項1に記載の方法であって、

前記アノード電極を構成する $Al_xGa_{1-x}N$ 層（ $0 < x < 1$ ）のアルミニウム組成（x値）が $0 < x < 0.25$ の範囲である。

【請求項3】

請求項1に記載の方法であって、

前記アノード電極を構成するGaN層がn形あるいはn⁺形である。

10

【請求項4】

請求項1に記載の方法であって、

前記アノード電極を構成する $Al_xGa_{1-x}N$ 層（ $0 < x < 1$ ）の表面あるいは表面の一部を、少なくとも酸化ニッケルで被覆する。

【請求項5】

請求項4に記載する方法であって、

前記酸化ニッケルが微粒子形状である。

【請求項6】

請求項1に記載の方法であって、

前記工程（b）において、前記二酸化炭素還元装置は、室温かつ大気圧下におかれる。

20

【請求項7】

請求項1に記載の方法であって、

前記工程（b）において、アルデヒド、蟻酸、一酸化炭素、炭化水素、水素のいずれかが得られる。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、光エネルギーを用いた二酸化炭素の還元反応により、アルコールを生成する方法に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

特許文献1～3には、光エネルギーを利用した二酸化炭素の還元方法が開示されている。

【0003】

特許文献1、2には、水から酸素を生成するアノード電極（光化学電極）に酸化チタン（チタニア、 TiO_2 ）からなる半導体光電極を用い、前記アノード電極に光を照射すると共に太陽電池やポテンショスタットなど外部電源を併用することで、二酸化炭素を還元する方法が開示されている。

【0004】

特許文献3には、アノード電極（光化学電極）に窒化ガリウム（GaN）からなる半導体光電極を用いて、光照射のみで二酸化炭素を還元する方法が開示されている。

40

【0005】

特許文献4には、 $AlInGaN$ から形成される窒化物半導体およびその積層体を用いて水を光化学的に分解し、水素を得る方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平05-311476号公報

【特許文献2】特開平07-188961号公報

50

【特許文献3】国際公開第2012/046374号

【特許文献4】特許第3730142号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1および特許文献2に開示された方法は、二酸化炭素を還元するためのカソード電極およびアノード電極以外に、太陽電池やポテンショスタットなど外部電源を必要とする。

【0008】

特許文献3に開示された方法は、アノード電極への光照射によって二酸化炭素を還元し、蟻酸(HCOOH)や一酸化炭素(CO)などを生成している。

10

【0009】

本発明は、前記外部電源を用いずに光エネルギーのみでの二酸化炭素の還元反応により、アルコールを生成する新規な方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、光エネルギーで二酸化炭素を還元するための装置を用いてアルコールを生成する方法であって、以下の工程を具備する：

以下を具備する二酸化炭素還元装置を用意する工程(a)、

陰極室、陽極室、およびプロトン伝導膜、

20

ここで前記陰極室にはカソード電極を具備し、前記カソード電極は銅または銅化合物を具備し、

前記陽極室にはアノード電極を具備し、前記アノード電極は $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層($0 < x < 1$)および GaN 層が積層された窒化物半導体層からなる領域を具備し、

前記陰極室の内部には、塩化カリウム水溶液(KCl 水溶液)または塩化ナトリウム水溶液(NaCl 水溶液)からなる第1電解液が保持され、

前記陽極室の内部には、水酸化ナトリウム水溶液(NaOH 水溶液)からなる第2電解液が保持され、

前記カソード電極は前記第1電解液に接しており、

前記アノード電極は前記第2電解液に接しており、

30

前記プロトン伝導膜は前記陰極室と前記陽極室との間に挟まれ、

前記第1電解液は二酸化炭素を含有しており、

前記カソード電極は前記アノード電極に電氣的に接続され、および

前記カソード電極と前記アノード電極間には、電源が電氣的に挟まれていない：

以下の工程によって、二酸化炭素を還元する工程(b)、

前記アノード電極に360nm以下の波長を有する光を照射して、前記第1電解液に含有されている前記二酸化炭素を前記カソード電極で還元し、アルコールを生成する。

【発明の効果】

【0011】

本発明に係るアルコールを生成する新規な方法は、カソード電極およびアノード電極の間に外部電源を接続せずに、光エネルギーのみを用いた二酸化炭素の還元反応によって、アルコールを生成する。

40

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1A～図1Dは、本発明に係る実施形態におけるアノード電極(光化学電極)の構成例を示す概略図

【図2】図2A～図2Dは、本発明に係る実施形態における他のアノード電極(光化学電極)の構成例を示す概略図

【図3】図3は、本発明に係る実施形態における光エネルギーを用いた二酸化炭素の還元反応により、アルコールを生成するための装置の概略図

50

【発明を実施するための形態】

【0013】

<本発明の基礎となった知見>

まず、本発明の基礎となった知見について説明する。

【0014】

特許文献1及び特許文献2には、半導体材料の光電気化学作用を用いた二酸化炭素の還元反応が報告されているが、アノード電極（光化学電極）への光照射のみではなく、太陽電池やポテンショスタットなどの外部電源を併用しなければならないといった課題があった。

【0015】

特許文献3には、アノード電極（光化学電極）を改善することで、光エネルギーのみでの二酸化炭素還元が報告されているが、得られる反応生成物は、主に蟻酸（ HCOOH ）や一酸化炭素（ CO ）であるという課題があった。

【0016】

そこで本発明者らは、二酸化炭素を還元する装置に用いられるアノード電極（光化学電極）として、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層（ $0 < x < 1$ ）および GaN 層が積層された窒化物半導体層からなる領域を具備する電極を用い、カソード電極に銅または銅化合物からなる電極を適用し、さらに二酸化炭素の還元反応場である電解液に適正濃度の塩化カリウム水溶液（ KCl 水溶液）または塩化ナトリウム水溶液（ NaCl 水溶液）を採用することで、光エネルギーを用いた二酸化炭素の還元反応効率を高めると共に、二酸化炭素還元により得られる反応生成物の制御を行った。

【0017】

これにより本発明者らは、外部電源の併用が不要な二酸化炭素還元装置を構築し、アノード電極（光化学電極）への光照射のみでアルコール生成が実現できることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいてなされたものである。

【0018】

<本開示の実施態様の説明>

次に、本開示の実施態様について説明する。

【0019】

本開示の第1態様は、以下の方法を提供する。

光エネルギーで二酸化炭素を還元するための装置を用いてアルコールを生成する方法であって、以下の工程を具備する：

以下を具備する二酸化炭素還元装置を用意する工程（a）、

陰極室、陽極室、およびプロトン伝導膜、

ここで前記陰極室にはカソード電極を具備し、前記カソード電極は銅または銅化合物を具備し、

前記陽極室にはアノード電極を具備し、前記アノード電極は $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層（ $0 < x < 1$ ）および GaN 層が積層された窒化物半導体層からなる領域を具備し、

前記陰極室の内部には、塩化カリウム水溶液（ KCl 水溶液）または塩化ナトリウム水溶液（ NaCl 水溶液）からなる第1電解液が保持され、

前記陽極室の内部には、水酸化ナトリウム水溶液（ NaOH 水溶液）からなる第2電解液が保持され、

前記カソード電極は前記第1電解液に接しており、

前記アノード電極は前記第2電解液に接しており、

前記プロトン伝導膜は前記陰極室と前記陽極室との間に挟まれ、

前記第1電解液は二酸化炭素を含有しており、

前記カソード電極は前記アノード電極に電氣的に接続され、および

前記カソード電極と前記アノード電極間には電源が電氣的に挟まれていない：

以下の工程によって、二酸化炭素を還元する工程（b）、

前記アノード電極に360nm以下の波長を有する光を照射して、前記第1電解液に含

10

20

30

40

50

有されている前記二酸化炭素を前記カソード電極で還元し、アルコールを生成する。

【0020】

上記態様によれば、より簡便で効率的な二酸化炭素の還元反応により、アノード電極（光化学電極）への光照射のみで、アルコールを生成する新規な方法を提供することができる。

【0021】

本開示の第2態様は、第1態様において、前記アノード電極を構成する $Al_x Ga_{1-x} N$ 層（ $0 < x < 1$ ）のアルミニウム組成（ x 値）が $0 < x < 0.25$ の範囲であってもよい方法を提供する。

【0022】

上記態様によれば、アノード電極へ照射される光を有効利用することができる。

【0023】

本開示の第3態様は、第1態様又は第2態様において、前記アノード電極を構成する GaN 層が n 形あるいは n^+ 形であってもよい方法を提供する。

【0024】

上記態様によれば、 GaN 層の電気抵抗成分が小さくなり、損失を低減することができる。

【0025】

本開示の第4態様は、第1態様～第3態様のいずれか1つの態様において、前記アノード電極を構成する $Al_x Ga_{1-x} N$ 層の表面あるいは表面の一部を、少なくとも酸化ニッケルで被覆してもよい方法を提供する。

【0026】

上記態様によれば、酸化ニッケルが有する、いわゆる助触媒的な作用により、アノード電極における酸素生成効率を高めることができる。

【0027】

本開示の第5態様は、第4態様において、前記酸化ニッケルが微粒子形状であってもよい方法を提供する。

【0028】

上記態様によれば、容易に、かつ制御性良く、前記アノード電極を構成する $Al_x Ga_{1-x} N$ 層の表面あるいは表面の一部を酸化ニッケルで被覆できる。

【0029】

本開示の第6態様は、第1態様～第5態様のいずれか1つの態様において、前記工程（b）で用いられる二酸化炭素還元装置は、室温かつ大気圧下におかれてもよい方法を提供する。

【0030】

上記態様によれば、簡便に二酸化炭素の還元により、アルコールが生成できる。

【0031】

本開示の第7態様は、第1態様～第6態様のいずれか1つの態様において、前記工程（b）において、アルデヒド、蟻酸、一酸化炭素、炭化水素、水素のいずれかが得られてもよい方法を提供する。

【0032】

上記態様によれば、光エネルギーによる二酸化炭素の還元反応により、アルコールの生成がなされると共に、他の反応生成物も同時に得ることができる。

【0033】

以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。なお、以下の説明は本発明の一例に関するものであり、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0034】

（アノード電極（光化学電極））

図1A～図1Dは、本発明に係るアノード電極（光化学電極）の構成例を示す概略図である。図1Aは本発明で用いられるアノード電極（光化学電極）の基本構成を表す図であ

10

20

30

40

50

り、光が照射される $Al_xGa_{1-x}N$ 層 11 ($0 < x < 1$)、 GaN 層 12、前記窒化物半導体層を形成するために用いられる導電性基材 13、およびアノード電極 10a を電氣的に接続するための電極部 14 から構成されている。

【0035】

このようなアノード電極 10a の作製方法としては、一般的に導電性基材 13 上に窒化物半導体層 ($Al_xGa_{1-x}N$ 層 11 および GaN 層 12) を薄膜として形成することが有効であり、基材上への窒化物半導体薄膜の形成が可能な方法であれば、特に限定されない。例えば、有機金属気相エピタキシー法などが挙げられる。具体的な導電性基材 13 としては、例えば、電気抵抗が低い単結晶窒化ガリウム (GaN) 基板や単結晶シリコン (Si) 基板などを挙げるができる。また、導電性基材 13 に配置される電極部 14 の形成方法も特に限定はされないが、通常の金属薄膜形成法として利用されている真空蒸着法 (抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着など) が望ましい。なお、用いる基材が絶縁性の場合、例えば、用いる基材がサファイア基板や高抵抗なシリコン基板である場合、窒化物半導体層の形成方法自体は、同様の手法を用いればよいが、電極配置としては、後記する図 2 のような電極構成が望ましい。

10

【0036】

アノード電極 10a は $Al_xGa_{1-x}N$ 層 11 からなる領域で光を吸収し、その光励起によって生成したキャリア (電子および正孔) の作用により、酸化還元反応に寄与する。具体的には、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 11 内で光励起により生成した正孔はアノード電極の表面 ($Al_xGa_{1-x}N$ 層の表面側) に移動し、アノード電極 10a と接している水を酸化して酸素を生成する。すなわち、アノード電極 10a 自体は酸素生成電極として機能する。一方、光励起によって生成した電子はアノード電極 10a 内で消費されるのではなく、アノード電極 10a に配された電極部 14 に集められ、電氣的に接続された配線を通じて、カソード電極側に供給される。

20

【0037】

このアノード電極 10a を構成する $Al_xGa_{1-x}N$ 層 11 のバンドギャップ (禁制体幅) は $3.4 eV$ 以上であるため、光を利用した光化学電極として用いるには、少なくとも $360 nm$ 以下の波長を有する光を照射することが必要である。そのため、光の有効利用の観点から、アノード電極 10a を構成する $Al_xGa_{1-x}N$ 層 11 ($0 < x < 1$) のアルミニウム組成 (x 値) は $0 < x < 0.25$ の範囲にあることが望ましい。とりわけ、 $0.05 < x < 0.15$ の範囲にあることが望ましい。しかしながら、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 11 のバンドギャップ以上の波長を有する光を照射することが可能な場合は、この限りではない。

30

【0038】

また、上記のような波長範囲の光を $Al_xGa_{1-x}N$ 層 11 に照射した場合、その吸収領域はバンドギャップ値にも依存するが、概ね光照射面から $100 nm$ 程度であることから、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 11 の厚さは $70 nm$ 以上、 $1 \mu m$ 以下、さらに望ましくは $80 nm$ 以上、 $200 nm$ 以下で充分である。

【0039】

アノード電極 10a への光照射によって生成したキャリアを効率的に電極部 14 に収集するため、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 11 は GaN 層 12 上に積層される。 GaN 層 12 は n 形あるいは n^+ 形であることが望ましい。 GaN 層 12 が n 形あるいは n^+ 形であると、 GaN 層 12 の電気抵抗が小さくなるため、損失を低減できるという効果を奏する。この構成において、不純物元素 (例えば、シリコン) が添加された電気抵抗が低い GaN 層を適用することが望ましく、以下に示す実施例では、主にこの構成を採用した。

40

【0040】

以上が本実施形態に係るアノード電極 (光化学電極) の主要構成であるが、アノード電極の機能である酸素生成効率を高めると共に、アノード電極の耐久性を高める構成として、図 1B のように、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 11 のアノード電極の表面側の面に酸化ニッケルを含んだ表面被覆層 15 を光照射が妨げられない範囲で配置することも可能である。こ

50

の構成を作製するには、例えば、表面被覆層 15 の厚みを光照射が妨げられない程度に薄く（例えば、10 nm 以下）したり、表面被覆層 15 が有するバンドギャップ値を十分大きくし、光吸収を抑制することで実現される。

【0041】

また図 1 C のように、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 11 表面の一部が露出する様に表面被覆層 15 を分割して配置することも望ましい。この場合、表面被覆層 15 の形状は必ずしも均一である必要はなく、様々な形状やサイズのものが $Al_xGa_{1-x}N$ 層の表面にランダムに分散配置されていても良い。さらには、図 1 D のように酸化ニッケル微粒子 16 を $Al_xGa_{1-x}N$ 層 11 の表面に多数分散配置した構成も望ましい。

【0042】

これらの構成では、酸化ニッケルが有する、いわゆる助触媒的な作用により、アノード電極における酸素生成効率を高める効果があることを本発明者らは確認している。

【0043】

また、図 2 は上記構成において基材に絶縁性材料（絶縁性基材 23）を適用してアノード電極（光化学電極）を作製した場合の概略構成図である。図 2 A ~ 図 2 D に記載のアノード電極 20 a、20 b、20 c、20 d において、絶縁性基材 23 上に GaN 層 22 が、GaN 層 22 上に $Al_xGa_{1-x}N$ 層 21 ($0 < x < 1$) がそれぞれ形成されている。また、アノード電極 20 a ~ 20 d においては、絶縁性基材 23 上に形成した GaN 層 22 に電極部 24 を備えている。具体的な絶縁性基材 23 としては、例えば、単結晶のサファイア基板などが挙げられる。また、GaN 層 22 は前記 GaN 層 12 と同様の構成を有し、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 21 ($0 < x < 1$) も、前記 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 11 ($0 < x < 1$) と同様の構成を有する。また、図 2 B ~ 図 2 D に記載のアノード電極 20 b ~ 20 d においては、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 21 上に表面被覆層 25（あるいは酸化ニッケル微粒子 26）が配置されているが、この表面被覆層 25 も前記表面被覆層 15 と同様の構成を有している。図 1 に示した構成例に加えて、図 2 のような構成を用いることでも、所望のアノード電極（光化学電極）を形成することが可能である。

【0044】

（光エネルギーで二酸化炭素を還元するための装置）

図 3 は、光エネルギーで二酸化炭素を還元し、アルコールを生成するための装置例の概略図である。装置 300 は陰極室 302、陽極室 305、およびプロトン伝導膜 306 を具備する。

【0045】

陰極室 302 の内部には、第 1 電解液 307 が保持されていると共に、陰極室 302 にはカソード電極 301 を具備している。カソード電極 301 は第 1 電解液 307 に接している。具体的には、カソード電極 301 は第 1 電解液 307 に浸漬されている。

【0046】

第 1 電解液 307 は塩化カリウム水溶液（KCl 水溶液）あるいは塩化ナトリウム水溶液（NaCl 水溶液）である。第 1 電解液の濃度としては、1 mol/L 以上の濃度が望ましく、とりわけ、3 mol/L 以上の濃度であることが望ましい。さらに第 1 電解液 307 には、二酸化炭素が含有（溶解）されている。電解液に含まれている二酸化炭素の濃度は、特に限定されない。第 1 電解液 307 は二酸化炭素が第 1 電解液 307 に溶解した状態において、酸性であることが望ましい。

【0047】

また、二酸化炭素の還元反応によってアルコール生成を行うカソード電極 301 を構成する材料例は、銅（Cu）を主成分とする金属材料または銅化合物材料などである。カソード電極 301 は銅あるいは銅化合物材料のみで構成されていても良いが、銅系材料を保持するための基材との積層構造でも良い。例えば、ガラスやグラッシーカーボン（登録商標）などの基材上に銅系材料を薄膜状に形成したものや、微粒子状の銅系材料を導電性基板上に多数担持したのもでも良い。十分に二酸化炭素を還元し、アルコールを生成する能力を有するカソード電極 301 の形態であれば、その構成は限定されない。当該材料が第

10

20

30

40

50

1 電解液 307 に接する限り、カソード電極 301 の一部のみに第 1 電解液 307 に浸漬され得る。

【0048】

陽極室 305 の内部には、第 2 電解液 308 が保持されていると共に、陽極室 305 にはアノード電極 304 を具備している。アノード電極 304 は光照射によって機能する光化学電極である。さらに、アノード電極 304 は $Al_x Ga_{1-x} N$ 層 ($0 < x < 1$) と GaN 層が積層された窒化物半導体からなる領域を具備する。アノード電極 304 としては、例えば、上記で説明したアノード電極 10a などが用いられる。アノード電極 304 は第 2 電解液 308 に接している。具体的には、アノード電極 304 は第 2 電解液 308 に浸漬されている。

10

【0049】

第 2 電解液 308 は水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH 水溶液) である。第 2 電解液の濃度としては、 1 mol/L 以上の濃度が望ましく、とりわけ、 5 mol/L 程度の濃度であることが望ましい。第 2 電解液 308 は塩基性であることが望ましい。

【0050】

後記するように、第 2 電解液 308 に浸漬されている領域のアノード電極 304 (光化学電極) には、少なくとも 360 nm 以下の波長を有する光が光源 303 より照射される。

【0051】

第 1 電解液 307 と第 2 電解液 308 とを分離するために、プロトン伝導膜 306 が陰極室 302 および陽極室 305 との間に挟まれている。すなわち、本装置では第 1 電解液 307 および第 2 電解液 308 は混ざらない。

20

【0052】

プロトン伝導膜 306 はプロトンが透過し、かつ他の物質が通過できないものであればよく、特に限定されない。プロトン伝導膜 306 の例は、ナフィオン (登録商標) である。

【0053】

カソード電極 301 並びにアノード電極 304 には、それぞれ電極端子 310 又は電極端子 311 を具備する。これら電極端子 310、311 は電池や太陽電池、ポテンショスタットなどの外部電源を介さず、導線 312 により、電氣的に接続されている。すなわち、カソード電極 301 は導線を介してアノード電極 304 と電氣的に接続されている。

30

【0054】

(光エネルギーによる二酸化炭素の還元方法)

次に、上述された装置を用いて二酸化炭素を還元し、アルコールを生成する方法を説明する。

【0055】

二酸化炭素還元装置 300 は、室温かつ大気圧下に置かれ得る。

【0056】

図 3 に示されるように、光源 303 からアノード電極 (光化学電極) 304 に光が照射される。光源 303 の例はキセノンランプである。光源 303 からの光は 360 nm 以下の波長を有している。とりわけ、光は 250 nm 以上 325 nm 以下の波長を有することが望ましい。

40

【0057】

図 3 に示されるように、本装置はガス導入管 309 を具備することが望ましい。還元処理においては、ガス導入管 309 を通じて第 1 電解液 307 に二酸化炭素を供給しながら、第 1 電解液 307 に含有される二酸化炭素を還元することが望ましい。ガス導入管 309 の一端は、第 1 電解液 307 に浸漬されている。二酸化炭素の還元を開始する前に、ガス導入管 309 を通じて二酸化炭素を供給することによって、十分な量の二酸化炭素を第 1 電解液 307 に溶解しておくことも望ましい。

【0058】

50

カソード電極 301 が銅系材料を具備する場合、アノード電極 304 への光照射によって、第 1 電解液 307 に含有される二酸化炭素は還元され、アルコールが生成されると共に、アルデヒド、蟻酸、一酸化炭素、炭化水素、および水素なども得られる。

【0059】

(実施例)

以下の実施例を参照して、本発明をより詳細に説明する。

【0060】

(実施例 1)

導電性基材として、低抵抗な単結晶窒化ガリウム (GaN) 基板 (厚さ: 約 0.4 mm、サイズ: 直径 2 インチ) を用い、その上にシリコンをドープした n 形低抵抗 GaN 薄膜 (膜厚: 2.0 μm 、Si ドープ量: $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)、およびノンドープの $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜 (膜厚: 100 nm、 $x = 0.11$ 、アルミニウム組成: 11%) を有機金属気相法によりエピタキシャル成長させた。さらに、溶液反応を用いて、該アノード電極の AlGaIn 層上に酸化ニッケル微粒子 (微粒子サイズ: 数 10 nm ~ 数 μm) を多数分散配置した。そして、GaN 基板の裏面側にチタン (Ti) / アルミニウム (Al) / 金 (Au) からなる電極層 (厚さ: 約 500 nm) を形成した。このようにして図 1D に示したような、導電性基材上に n 形 GaN 層、n 形 GaN 層上に AlGaIn 層が積層され、さらにその表面の一部が酸化ニッケル微粒子で被覆されたアノード電極 (光化学電極) 304 を得た。

【0061】

またカソード電極 301 には、厚さが 0.5 mm の銅板を用いた。カソード電極に用いる銅板は、予め表面酸化膜の除去処理やエッチング処理を施し、清浄な銅表面を形成して使用した。第 1 電解液に浸漬されている銅板の面積は約 4 cm^2 である。

【0062】

以上のようなアノード電極 (光化学電極) およびカソード電極を用いて、図 3 に示す光エネルギーで二酸化炭素を還元するための装置を作製した。アノード電極およびカソード電極間の距離は約 8 cm とした。その他の装置構成は、以下の通りである。

【0063】

第 1 電解液 307: 3.0 mol/L の濃度を有する塩化カリウム水溶液 (KCl 水溶液、容量: 180 mL)

第 2 電解液 308: 5.0 mol/L の濃度を有する水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH 水溶液、容量: 180 mL)

プロトン伝導膜 306: ナフィオン膜 (デュボン社製、ナフィオン 117)

光源 303: キセノンランプ (ランプ出力: 300 W、光照射面積: 約 4 cm^2 、照射光パワー: 約 20 mW/cm^2)

【0064】

上記装置への二酸化炭素の供給はガス導入管 309 を通じて、二酸化炭素ガスを 30 分間、第 1 電解液 307 にバブリング処理 (二酸化炭素流量: 200 mL/min) することにより行った。陽極室 305 は光照射窓 (図示せず) を具備しており、当該光照射窓を介して、光源 303 から紫外光 (360 nm 以下の波長を有する光) を含んだ光を $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層と GaN を積層したアノード電極表面に一定時間、照射した。

【0065】

(比較例 1)

実施例 1 と同様のアノード電極 (光化学電極) とカソード電極を用い、二酸化炭素を還元するための装置を作製した。本比較例では、陰極室の内部に保持される電解液として、3.0 mol/L の濃度を有する炭酸水素カリウム水溶液 (KHCO_3 水溶液) を用い、陽極室の内部に保持される電解液には、実施例 1 と同様の 5.0 mol/L の濃度を有する水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH 水溶液) を用いて、二酸化炭素の還元を行った。すなわち、第 1 電解液以外は全く同様の構成で、二酸化炭素を還元処理した。

【0066】

10

20

30

40

50

前記構成に対し、光源より光をアノード電極（光化学電極）に照射すると、実施例 1 および比較例 1 のいずれの場合でも、導線に反応電流（反応電流量：6 ~ 12 mA）が流れた。また、光照射を止めると、反応電流は観測されなくなった。これは光照射によりアノード電極（光化学電極）およびカソード電極において、何らかの反応が生じていることを意味する。

【0067】

そこで本発明者らは、さらに以下のような方法で当該反応を詳細に調査した。具体的には、陰極室を密閉した状態（一定量の二酸化炭素を封入した状態）でアノード電極に一定時間（1 ~ 3 時間）、光を照射し、カソード電極の作用によって陰極室に生成した二酸化炭素還元による反応生成物の種類、量を測定した。陰極室において生じた気体成分は、ガス chromatography により分析した。また、陰極室において生じた液体成分は、液体 chromatography およびヘッドスペース gas chromatography により分析した。さらに光照射によって得られた反応電流量の積算値から、二酸化炭素還元反応に参与した電荷量（クーロン量）を算出した。

10

【0068】

以上の結果、実施例 1 では水の還元反応による水素（ H_2 ）の生成も若干認められるものの、陰極室内に二酸化炭素の還元生成物として、一酸化炭素（CO）、エチレン（ C_2H_4 ）、蟻酸（ $HCOOH$ ）、アセトアルデヒド（ CH_3CHO ）などに加えて、エチルアルコール（ CH_3CH_2OH ）、n-プロパノール（ $CH_3CH_2CH_2OH$ ）などのアルコール成分が生成していることが確認された。そして、各反応生成物の生成量は反応に参与した電荷量（クーロン量）に比例していた。さらに、アノード電極（光化学電極）を配した陽極室側では、陰極室での反応生成物量に対応する量の酸素（ O_2 ）が、水の酸化反応により発生していた。

20

【0069】

以上より、当該アノード電極への光照射によって、カソード電極（銅電極）側で二酸化炭素が還元する触媒反応が生じており、その一部がアルコール生成に寄与していることが確認された。

【0070】

一方、比較例 1 では、実施例 1 と同様に反応電流が流れ、アノード電極およびカソード電極で酸化還元反応が起こっているものの、二酸化炭素の還元生成物は一酸化炭素（CO）、蟻酸（ $HCOOH$ ）などであり、アルコール類は検出されなかった。

30

【0071】

表 1 に、実施例 1 および比較例 1 で得られた各反応生成物の生成効率（ファラデー効率）を示す。実施例 1 と同様の実験条件で複数回実験を行った結果、実施例 1 のアルコール（エタノール）生成効率は 0.6 ~ 1.7 % であった。ここで生成効率（ファラデー効率）とは、光照射によって得られた全反応電荷量に対する各反応物生成に用いられた反応電荷量の割合を意味する。すなわち、（生成効率）=（各反応物生成に用いられた反応電荷量）/（光照射によって得られた全反応電荷量）× 100 [%] となる。

【0072】

【表 1】

生成効率 (%)	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	HCOOH	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH
実施例 1	41.71	0.03	2.38	0.02	17.64	1.53	1.15	1.07
比較例 1	1.41	0.01	0.00	0.00	29.66	0.00	0.00	0.00

40

【0073】

（実施例 2）

アノード電極（光化学電極）を構成している AlGaIn 層の表面に酸化ニッケル微粒子を配置せずに作製した図 1 A の構成のアノード電極を用いて、実施例 1 と同様の実験を行った。

【0074】

50

その結果、実施例 1 と同様に二酸化炭素の還元生成物として、アルコール類が得られることを確認した。

【 0 0 7 5 】

(実施例 3)

アノード電極 (光化学電極) を構成している $Al_x Ga_{1-x} N$ 層に含まれる Al 量 (x 値) を $x = 0.11$ から $x = 0.22$ に代えて薄膜成長した以外は、実施例 1 と同様の実験を行った。

【 0 0 7 6 】

その結果、 $AlGa N$ 層に含まれる Al 量を変えた場合も、実施例 1 と同様に二酸化炭素の還元生成物として、アルコール類が得られることを確認した。

10

【 0 0 7 7 】

(実施例 4)

窒化物半導体層を形成する基材として、単結晶サファイア基板を用い、図 2 D の構成と同様のアノード電極をエピタキシャル成長によって作製した以外は、実施例 1 と同様の実験を行った。

【 0 0 7 8 】

その結果、絶縁性基材上に形成した他のアノード電極 (光化学電極) 構成においても、実施例 1 と同様に二酸化炭素の還元生成物として、アルコール類が得られることを確認した。

【 0 0 7 9 】

20

(実施例 5)

銅板に代わるカソード電極として、グラッシーカーボン (登録商標) 基材上に銅微粒子を基材表面全面に担持した電極を用いた以外は、実施例 1 と同様の実験を行った。

【 0 0 8 0 】

その結果、得られる反応生成物は実施例 1 とほぼ同じであることが確認された。また、銅微粒子の代わりに微量のニッケル成分を含んだ銅ニッケル合金を電極として用いた場合もほぼ同様の結果が得られた。

【 0 0 8 1 】

(実施例 6)

陰極室に保持する第 1 電解液を塩化カリウム水溶液 (KCl 水溶液) から塩化ナトリウム水溶液 ($NaCl$ 水溶液) に変えた以外は、実施例 1 と同様の実験を行った。

30

【 0 0 8 2 】

その結果、電解液を塩化ナトリウム水溶液に変えた場合も、二酸化炭素還元生成物として、アルコール類が検出されることを確認した。

【 0 0 8 3 】

(比較例 2)

陰極室に保持する第 1 電解液を塩化カリウム水溶液 (KCl 水溶液) と炭酸水素カリウム水溶液 ($KHCO_3$ 水溶液) の混合溶液に変えた以外は、実施例 1 と同様の実験を行った。混合溶液に含まれる塩化カリウム水溶液の割合 (容量比) は 33 ~ 67 % とした。

【 0 0 8 4 】

40

その結果、混合電解液中に塩化カリウム成分が含まれているにもかかわらず、二酸化炭素の還元生成物は電解液に炭酸水素カリウム水溶液を用いた場合 (比較例 1) とほぼ同じであった。このことから、光エネルギーで二酸化炭素還元よりアルコールを生成するために用いる電解液としては、少なくとも容量比で 70 % 以上の塩化カリウム水溶液成分を含む必要があることが示唆された。

【 0 0 8 5 】

(比較例 3)

アノード電極 (光化学電極) として、 $AlGa N$ 層と GaN 層を積層したアノード電極の代わりに単結晶 n 形チタニアを光化学電極に用いて、実施例 1 と同様の実験を行った。

【 0 0 8 6 】

50

その結果、チタニア基板に光照射することで反応電流は得られるものの、反応電流量は本発明のアノード電極の1/10程度であり、また反応生成物も水素(H₂)のみで、二酸化炭素還元反応に伴う反応生成物は得られなかった。

【0087】

以上のように、アノード電極(光化学電極)と二酸化炭素還元が可能なカソード電極を組み合わせ、光エネルギーを利用して二酸化炭素を還元する装置において、酸素生成電極として用いるアノード電極(光化学電極)の構成として、Al_xGa_{1-x}N層(0 < x < 1)とGaN層が積層された窒化物半導体からなる領域を具備し、電解液として、適正濃度を有する塩化カリウム水溶液などを用いることで、光照射のみで二酸化炭素からアルコールが生成できることが確認された。

10

【産業上の利用可能性】

【0088】

本発明は、光エネルギーを用いた二酸化炭素の還元反応により、アルコールを生成する新規な方法を提供する。

【0089】

上記の開示から導出される技術的思想が、以下、記述される。

二酸化炭素を還元するための装置を用いてアルコールを生成する方法であって、以下の工程を具備する：

以下を具備する二酸化炭素還元装置を用意する工程(a)、

カソード室(302)、

20

アノード室(305)、および

プロトン伝導膜(306)、ここで

前記カソード室(302)はカソード電極(301)を具備し、

前記カソード電極(301)は、金属または金属化合物を具備し、

前記アノード室(305)はアノード電極(304)を具備し、

前記アノード電極(304)は、窒化物半導体から形成される領域を具備し、

前記カソード室(302)の内部には、第1電解液(307)が保持され、

前記アノード室(305)の内部には、第2電解液(308)が保持され、

前記カソード電極(301)は、前記第1電解液(307)に接しており、

前記アノード電極(104)は、前記第2電解液(308)に接しており、

30

前記プロトン伝導膜(306)は、前記カソード室(302)および前記アノード室(305)との間に挟まれ、

前記第1電解液(307)は前記二酸化炭素を含有しており、

前記カソード電極(301)は前記アノード電極(304)に電氣的に接続され、

前記カソード電極(301)および前記アノード電極(304)の間には電源が電氣的に挟まれておらず、

前記第1電解液(307)は、塩化カリウム水溶液または塩化ナトリウム水溶液であり、そして

前記第2電解液は(308)は、水酸化ナトリウム水溶液であり、

前記領域に360ナノメートル以下(望ましくは200ナノメートル以上400ナノメートル以下)の波長を有する光を照射して、前記第1電解液に含有されている二酸化炭素を還元して、かつアルコールを第1電解液内に生成する工程(b)、

40

ここで、前記光はカソード電極(301)には照射する必要はない。

【 図 1 】

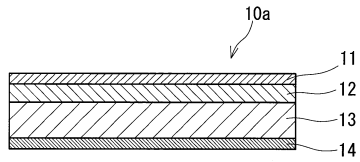


FIG.1A

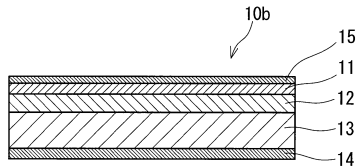


FIG.1B

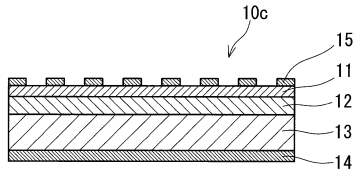


FIG.1C

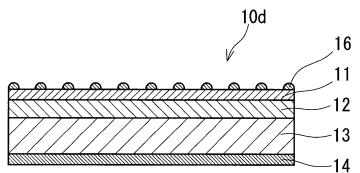


FIG.1D

【 図 2 】

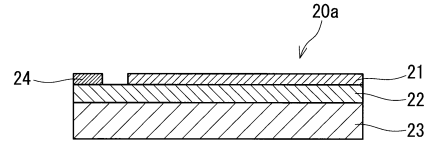


FIG.2A

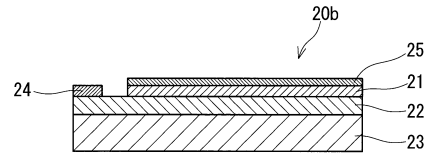


FIG.2B

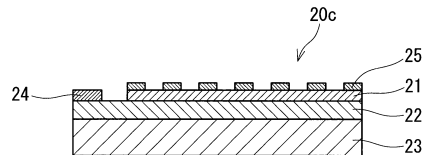


FIG.2C

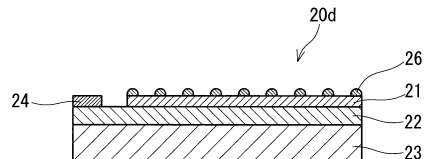


FIG.2D

【 図 3 】

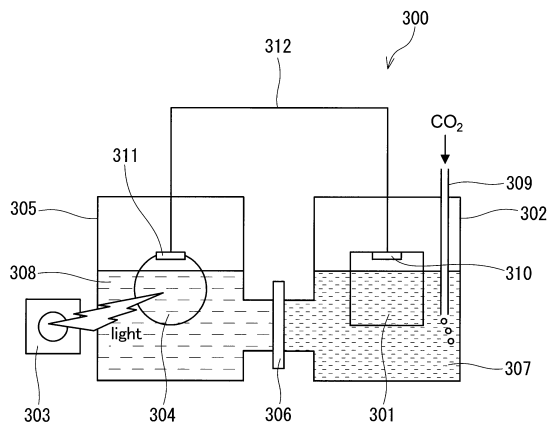


FIG.3

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 0 1 J 23/72	(2006.01)	B 0 1 J 23/72		Z
B 0 1 J 35/02	(2006.01)	B 0 1 J 35/02		J

(72)発明者 山田 由佳
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 伊藤 寿美

(56)参考文献 国際公開第2012/046374(WO, A1)
国際公開第2006/082801(WO, A1)
Satoshi YOTSUHASHI et al., Enhanced CO2 reduction capability in AlGaIn/GaN photoelectrode, APPLIED PHYSICS LETTERS, 2012年 6月14日, Vol.100, No.24, pp.243904-1~243904-3
伊藤 要, 炭酸ガスの電気化学還元, 電気化学工業および工業物理化学, 1990年, Vol.58, No.11, pp.984-989
Hidetomo NODA et al., Potential Dependencies of the Products on Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at a Copper Electrode, CHEMISTRY LETTERS, 1989年, No.2, pp.289-292

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 2 5 B 1 / 0 0 - 1 5 / 0 8
B 0 1 J 2 3 / 7 2
B 0 1 J 3 5 / 0 2
C 0 7 C 2 9 / 1 5
C 0 7 C 3 1 / 0 2
J S T P l u s (J D r e a m I I I)