

令和元年6月14日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H07397

研究課題名(和文)人工光合成反応による太陽光を用いた高酸化状態オキシ水酸化物の合成

研究課題名(英文) Fabrication of nickel oxy-hydroxide using a solar-driven artificial photosynthesis

研究代表者

井口 翔之 (iguchi, shoji)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：20803878

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,250,000円

研究成果の概要(和文)：光電気化学的な人工光合成反応による次亜塩素酸および次亜臭素酸の生成効率の向上に成功した。カソードとしてガス拡散層を有するPt/C電極を使用し、これまでの2室型から1室型に変更したところ、ノーバイアス(外部印加電圧なし)条件において、光アノードに太陽光を照射するだけで海水から次亜塩素酸や次亜臭素酸が生成することを見出した。また、電解液中にNi²⁺を添加すると、光アノードで生成した次亜塩素酸によりNi²⁺がNi³⁺に酸化され、カソードにNiO(OH)と予想される黒緑色の化合物が析出した。酸化電解析出により作製した電極が、水や尿素の電解酸化に活性を示す電極触媒として機能することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は太陽光に多く含まれる可視光で駆動する人工光合成反応を用いて、太陽光から獲得した化学エネルギー(HClO)を直ちにオキシ水酸化物へ変換して蓄積するものであり、太陽光の有効利用方法として非常に有望である。再生可能エネルギーの有効利用を可能とするシーズの一つとするべく、「シンプルな仕組みで有用化合物を創り出す」点を重視して研究を行った。

研究成果の概要(英文)：In the present study, the improvement in the photoelectrochemical production of hypochlorous acid and hypobromous acid was successfully achieved. Both hypochlorous acid and hypobromous acid were produced from sea water by irradiating the photoanode with applying non-external bias, by using Pt/C cathode with gas diffusion layer and one-room electrolysis cell. When Ni²⁺ was added to the electrolyte solution, the produced hypochlorous acid on the photoanode oxidized it to Ni³⁺, and then NiO(OH)-like compound was formed on cathode by the electrodeposition. NiO(OH)-like electrode, which were fabricated by oxidative electrodeposition method, was active electrocatalyst for electrocatalytic H₂O oxidation and urea oxidation.

研究分野：触媒化学

キーワード：人工光合成 光電極 有用化学品 海水 次亜塩素酸 次亜臭素酸 オキシ水酸化ニッケル

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究は、太陽光エネルギーの変換(人工光合成反応)と水酸化物・オキシ水酸化物の化学を複合させたものあり、

- ・太陽光エネルギーを人工光合成反応により化学エネルギーへ変換する。
- ・有用な酸化剤であるオキシ水酸化物として化学エネルギーを蓄積する。
- ・太陽光エネルギー由来のオキシ水酸化物による酸化反応を進行させる。

という3つの柱から構成されている。

国内外の研究動向及び位置づけ

水酸化物を骨格とする材料は不活性な材料と理解されており、触媒担体や機能材料のホストとしての研究が主に進められてきた。しかし、水酸化物自体が有する特異な表面性質や化学的性質・物理的構造の柔軟性に着目した研究により、水酸化物材料の光学特性や電気化学特性等の新しい可能性が報告され始めている。例えば、水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ は化学的な酸化処理によりオキシ水酸化ニッケル $\text{NiO}(\text{OH})$ に変化するが、自己放電特性を有する $\text{NiO}(\text{OH})$ は一次・二次電池の電極材料として実用化されている。これまでの触媒材料・エネルギー変換材料研究は、酸化物、窒化物、硫化物等が主流であったが、水酸化物に着目した研究が今後さらに広がっていくことが予想される。現在、 $\text{NiO}(\text{OH})$ のような遷移金属元素のオキシ水酸化物は電力を投入して製造されているが、本研究では太陽光エネルギーによる人工光合成反応を組み合わせたオキシ水酸化物の合成方法を研究テーマとした。

着想に至った経緯と発展させる内容

$\text{NiO}(\text{OH})$ を例にとると、現在は電気化学的に Ni^{2+} を酸化するか、もしくは電気化学的に製造した次亜塩素酸 (HClO) を用いて Ni^{2+} を酸化することにより製造されており、重要な化学材料でありながら電力に頼って製造されている(言い換えれば、電力の供給状況および値段に大きく左右されている)。一方、研究代表者はこれまでに、 BiVO_4 等の半導体光電極を用いた太陽光エネルギーから化学エネルギーへの変換反応(人工光合成反応)により、海水程度の NaCl 水溶液から HClO が効率的に生成することを見出している。本研究では、人工光合成反応により合成した HClO をそのまま $\text{NiO}(\text{OH})$ を始めとするオキシ水酸化物の合成に用いることで、太陽光エネルギー由来の化学エネルギーをオキシ水酸化物として蓄積する系を開発することを目的とした。 HClO により $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が $\text{NiO}(\text{OH})$ へ酸化されることは既知であり、 $\text{NiO}(\text{OH})$ 製造のエネルギー源を系統電力から太陽光へ置換できる点が本提案の特徴である(図1)。

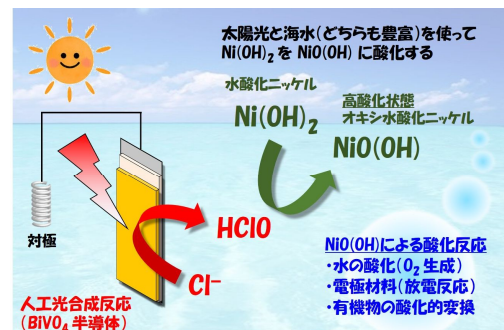


図1 人工光合成反応によってオキシ水酸化物を製造する系のイメージ図

学術的な特色・独創的な点及び予想される結果と意義

これまで、光エネルギーを用いた $\text{NiO}(\text{OH})$ 生成は数例の報告があるが(例えば, Langmuir, 21, 12357 (2005); Sci. Rep., 2, 981 (2012) 等), いずれも TiO_2 光触媒を用いて紫外光を光源としているため太陽光の有効利用には程遠いものである。その点、本研究は太陽光に多く含まれる可視光で駆動する人工光合成反応を用いてオキシ水酸化物を生成する。太陽光から獲得した化学エネルギー (HClO) を直ちにオキシ水酸化物へ変換して蓄積するものであり、太陽光の有効利用方法として非常に有効と考えられる。また、これまででは電気化学的に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を直接酸化していた為、エネルギーの伝達効率が低いという課題があった。本研究では水溶液中に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を懸濁させた液-固反応を採用し、オキシ水酸化物生成効率及びエネルギー伝達効率の向上を図る。本研究で使用する光電極の作製は非常に簡便であり、太陽電池のような複雑な仕組みを必要としない点も大きな魅力である。人工光合成研究のほとんどは、水分解 (H_2 製造) と CO_2 固定を出口技術として見据えているが、太陽光エネルギーの変換・貯蔵は近年の科学分野で最重要視されるトピックの一つであり、本研究のような大きく異なる観点からのアプローチによる基礎技術開発は学術的に大切である。

2. 研究の目的

人工光合成反応の高性能化

本研究のベース技術である人工光合成反応では、ノーバイアス (0 V vs. 対極) において太陽光照射のみで NaCl 水溶液から HClO が生成する。人工光合成反応の効率向上が系全体の性能向上に直結するため、ノーバイアスにおける光電流値を増大させることが求められる。電解液や反応雰囲気の影響、光電極の調製条件、光電極表面への助触媒修飾などが性能に与える影響を明確化し、太陽光エネルギーの変換効率を向上させることを目標とした。

量論的なオキシ水酸化物生成

オキシ水酸化物を分光学的なキャラクタリゼーションにより定性的に評価することを目指した。工業的なオキシ水酸化物製造に比べると水溶液中の HClO 濃度が低い上に、穏和な条件でも HClO は徐々に分解してしまう。そのため、生成した HClO の連続注入等の仕組みを構築して HClO によるオキシ水酸化物生成反応の高効率化を図り、獲得した化学エネルギーの蓄積量向上を目指すことを目標とした。

生成したオキシ水酸化物を用いた酸化反応の実証

オキシ水酸化物は様々な酸化反応に活性を示す触媒材料として知られている。本研究では、1. H₂O の酸化 (O₂ 生成)、2. 有機物の酸化変換、3. 放電反応 (自身は還元される) について性能を評価し、系全体として太陽光エネルギーをエネルギー源とするオキシ水酸化物によって酸化反応が進行することを確認することを目指した。

3. 研究の方法

人工光合成反応の高性能化

研究開始当初の時点で、図 2 に示すように、わずかではあるがノーバイアス (疑似太陽光の照射のみ) で光電流を得ることに成功していた。本研究では、ノーバイアスでの光電流値を増加させるために、反応セルの改善に取り組んだ。具体的には、1 室型電解セルの採用、及び、ガス拡散層を有する GDE カソードの採用、により、光電気化学反応中の抵抗成分を抑制し電流値の向上を図った。図 3 に示すような、1 室型電解セルを用いて、ノーバイアスにおける定電位実験を行った。また、海水をそのまま電解質として利用するために、海水に含まれる塩化物イオンだけでなく臭化物イオンを効率よく酸化することを目指して検討した。

量論的なオキシ水酸化物生成

オキシ水酸化物と考えられる粉末を X 線光電子分光法および X 線吸収分光法により分析した。また、電解質として Ni(NO₃)₂ を使用し、Ni²⁺ イオンを定電位電析によりカソードに Ni(OH)₂ を析出させる方法が知られている。この電解質中にさらに塩化物イオンを共存させ、カソードに NiO(OH) として析出させることが可能かどうか、検討した。

生成したオキシ水酸化物を用いた酸化反応の実証

電析法により作製した Ni(OH)₂ および NiO(OH) について、H₂O の酸化反応および尿素水溶液の酸化反応に対する活性を比較した。

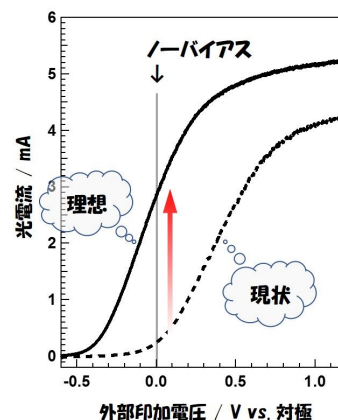


図 2 太陽光照射下における HClO 生成反応の電流-電圧曲線。対極：O₂ 還元 (Pt 電極)。

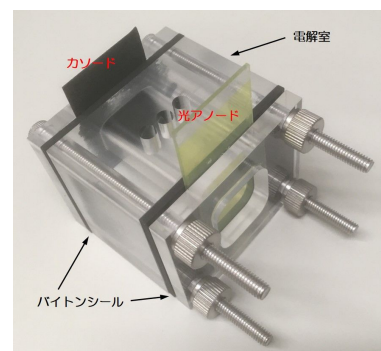


図 3 設計・作製した 1 室型電解セル。

4. 研究成果

人工光合成反応の高性能化

図 3 に示した 1 室型電解セルは、光アノード (BiVO₄ を FTO ガラス上に塗布したもの) の裏面から光照射される形とし、カソードと向き合せて設置した間の空間に電解液を注入した。図 4 に示すように、2 室型セル (図 4a) に比べて反応の開始電位が大幅に向上することを見出した (図 4b)。また、カソードを Pt 線から Pt/C 触媒を塗布したガス拡散層付き電極に変更すると、反応開始電位がさらに改善された (図 4c)。つまり、既存の光アノードを用いた場合でも、電解セルとカソードの改良により、ノーバイアスにおいて約 10 倍の光電流を得ることに成功した。この電解セル及びカソードを用いて、人工海水を電解したところ、2 時間の太陽光照射により 178 μM の酸化剤 (次亜塩素酸と次亜臭素酸の混合物) が電解液中に生成することを見出した。本反応は太陽、海水、空気中の酸素の三点のみを基質として用いるため、非常にクリーンなエネルギー変換技術として有望である。

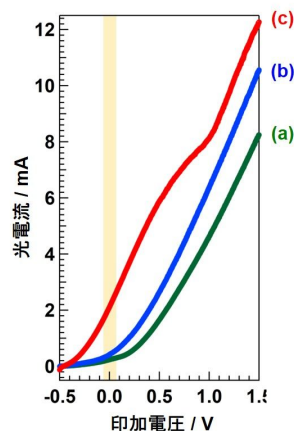


図 4 セルやカソードによる反応開始電位の違い。

量論的なオキシ水酸化物生成

電解液中に Ni(NO₃)₂ を添加して同様の反応を行ったところ、カソード (図 5a) に、暗緑色の粉末が析出した (図 5b)。電解液に塩化物イオンが含まれない場合、カソードには明緑色の粉末が析出した (図 5c)。つまり、塩化物イオンが酸化されて生じた次亜塩素酸により、電解液中の Ni²⁺ が Ni³⁺ に酸化され、カソードに NiO(OH) として析出したと考えられる。一方で、塩化物イオンが含まれない場合には、Ni²⁺ がそのまま Ni(OH)₂ として析出したと考えられる。この 5b と 5c を XPS により分析したところ、図 6 に示すように、わずかではあるが 5b が高い酸化数を持つことが示唆された。そこで、XAFS スペクトルの XANES 領域により定量的な酸化状態の評価を試みたが、バルク分析である XAFS ではほとんど差がなく、酸化された Ni 種を定量的に評価することはできなかった。また、電気化学的に充放電容量を分析し酸化された Ni 種を定量的に評価しようと試みたが、有意な差を見出すことができなかった。つまり、定性的に NiO(OH)-like な種が生成することを確認できたものの、当初の目標であった定量的な評価は達成されなかった。

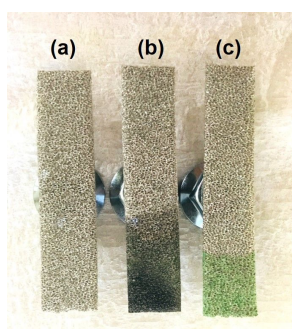


図 5 カソードに析出した粉末の色の比較 (a) 使用前のカソード, (b) 塩化物イオンを含む場合, (c) 塩化物イオンを含まない場合。

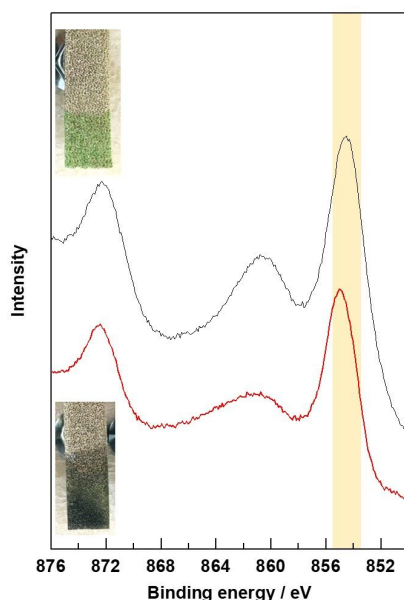


図 6 X 線光電子分光法による酸化状態の比較。

生成したオキシ水酸化物を用いた酸化反応の実証
 上記の方法で作製した電極を用いて、電気化学的な H_2O の酸化反応および尿素水溶液（どちらもアルカリ条件下）の酸化反応を検討した。図7は、標準的な Pt 線と本研究で作製した Ni 電極を用いた尿素水溶液の電気化学的な酸化反応の電流-電圧曲線である。Ni 電極は、Pt 線よりも優れた反応開始電位を示した。つまり、太陽光エネルギーから、次亜塩素酸を経由して作製された $\text{NiO}(\text{OH})$ 電極が、水溶液中での酸化反応に高い活性を示すことを見出した。この他にも、 H_2O の酸化 (O_2 生成) にも活性を示すことが分かっている。しかし、有機物の酸化的物質変換や放電反応 ($\text{NiO}(\text{OH})$ 自身の還元反応) に関する検討を十分に行うことができず、オキシ水酸化物の酸化触媒としての機能に関する知見を十分に得ることが出来なかった。

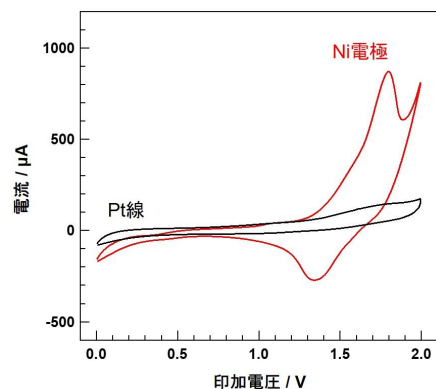


図7 尿素水溶液(アルカリ条件下)の電気化学的な酸化反応の電流-電圧曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計0件)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

所属する研究室の Web サイト <http://www.apc.titech.ac.jp/~iyamanaka/index.html>

6. 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者 なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。