

令和 2 年 6 月 25 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14528

研究課題名（和文）水素と電力の同時獲得を可能とする光触媒反応系の構築

研究課題名（英文）Construction of photocatalysis system to be able to convert solar energy to hydrogen and electricity

研究代表者

三石 雄悟 (MISEKI, Yugo)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：70645879

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、天然の光合成に着目し、光触媒による太陽光水分解反応を進行させると同時に貯蔵電力も獲得可能な反応系の構築を目指した。目標達成のための一番の課題は、コバルトピピリジン錯体と呼ばれるレドックス剤を利用した酸素生成反応の効率が非常に低いことであったが、結晶性を向上させる触媒調製手法の開発および適切な処理剤の開発により、性能を1桁以上向上させることに成功した。さらに、5価のバナジウムイオンと2価のコバルトピピリジン錯体とを組み合わせることで電力が効率良く取り出せる条件を見出し、最終的に、太陽光エネルギーを利用し、水分解由来の水素と貯蔵電力を同時獲得可能な光触媒反応系の構築に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究計画は、天然の光合成と同種の反応を対象としており、この反応を高効率化するための知見を得ることは学術的に高い意義を持つ。さらに、本提案手法の特徴は、粉末光触媒を利用した水分解反応で同時に電力を獲得することであり、見方を変えれば、副産物として水素が得られる、光で充電できる2次電池と見なせる。原理的には従来の水分解反応と比べ多くの化学エネルギーを獲得できる。獲得できる電力はすでに貯蔵された状態となるため、扱いやすいという特徴も有する。以上のことから、従来技術とは異なる魅力的な特徴を有する本研究で実証した反応系は、今後の同分野発展のための重要な知見と言える。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focused on the reaction process of natural photosynthesis and aimed at constructing a solar water splitting accompanied with electric power storage using powdered photocatalysts. The most important issue was the extremely low efficiency of the oxygen production reaction using a Co(bpy)₃ complex ion. We succeeded in improving the performance more than one order by developing the preparation method to improve crystallinity, and an appropriate treatment agent. Furthermore, we clarified a condition that electricity can be efficiently extracted by combining vanadium(V) and Co(bpy)₃ complex ions. Finally, we have succeeded in constructing a photocatalytic reaction system which can obtain hydrogen and electricity simultaneously utilizing solar energy.

研究分野：触媒化学

キーワード：太陽光エネルギー変換 光充電 水素 貯蔵電力 水分解 光触媒 レドックスフロー電池

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

地球規模でのエネルギー問題・CO₂ 排出削減問題の解決には、再生可能エネルギーの利活用拡大が不可欠である。再生可能エネルギーの中で最も膨大な太陽光は、変動エネルギー源である。そのため、化石資源と同様の貯蔵エネルギー（化学エネルギー）へ変換するのが望ましい。光触媒を用いた水分解水素製造法は、化石資源並みの価格で水素を獲得できる可能性を秘めた数少ない候補技術である。光触媒を用いた水分解反応では、大きく分けて2種類の手法が研究されている。一つは、1種類の光触媒を用いたシンプルな水分解反応である。もう一つは、レドックス媒体を用いて2種類の光触媒反応を組み合わせ、トータルで水を分解する手法である。しかしながら、現状の性能はどちらも不十分であり、大幅な反応効率の向上、もしくは手法の更なる改良が求められている。

2. 研究の目的

従来から研究されているZスキーム型の水分解手法は、自然界が作り出した優れた光エネルギー変換システムである光合成を模倣することで開発された。我々は、このZスキーム型の水分解反応をさらに進化させるため、光合成のレドックスリレー部分に着目した。光合成のレドックスリレー過程では、単純にエネルギー失活しているのではなく、プロトンの濃度勾配という形でエネルギーを貯蔵しながらレドックスリレーが進行し、その貯蔵エネルギーをATP合成に活用している。一方、従来型のZスキーム型水分解手法では、このレドックスリレー部分で何も生み出されておらず、単純にエネルギーを損失してしまっている。従来法では、1種類のレドックス媒体を利用し、酸素発生(PSII)と水素発生(PSI)の2種類の光触媒反応を組み合わせることで水が分解するが、もし仮にPSII反応でできるだけネガティブな酸化還元電位のレドックス媒体を還元し、かつPSI反応では逆にできるだけポジティブな酸化還元電位を有するレドックス媒体を酸化させ、それらを空間的に分けて貯蔵することができれば、原理的には同じフォトン数で水分解由来の水素が獲得できるだけでなく水溶液中に2種類のレドックス媒体の酸化還元電位差に相当する化学エネルギーが貯蔵される。貯蔵された化学エネルギーは例えばレドックスフロー電池の原理で電力として取り出すことも可能である。本提案手法では、このような考えのもと、光触媒を用いた貯蔵電力と水素を同時獲得できる水分解反応系の実証を目指した。

3. 研究の方法

最終的に本事業で提案した手法の実証を目指し、大きく分けて下記4つの内容に取り組んだ。

- (1)Co(bpy)₃²⁺およびVO₂⁺を用いたレドックスフロー電池の開発
- (2)光触媒を用いたVO₂⁺の酸化を伴う水素発生反応
- (3)光触媒を用いたCo(bpy)₃³⁺の還元を伴う酸素発生反応
- (4)上記1-3を組み合わせた貯蔵電力と水素を同時獲得できる光触媒系の実証

4. 研究成果

(1)Co(bpy)₃²⁺およびVO₂⁺を用いたレドックスフロー電池の開発

本事業で提案した手法実現には、光触媒反応に利用可能なレドックス媒体の組み合わせで効率良く充放電が可能なレドックスフロー電池を構築することが求められる。そこで、本事業提案時に着目したCo(bpy)₃²⁺ (1)およびVO₂⁺ (2)の酸化還元を利用したレドックスフロー電池の開発を行った。酸化還元電位は、3電極法を用いて評価した。レドックス濃度は2mMに固定し、Pt-wireへ固定したカーボンフェルト(円柱状、直径10mm、厚さ5mm)を作用極として用い、対極にはPt wire、参照電極にはAg/AgCl電極をそれぞれ用いた。放電特性の評価はナフィオンで仕切ったH型セルを用い、両極にカーボンフェルトを用いた2電極法にて行った。水溶液のpH調整は硫酸もしくは水酸化ナトリウム水溶液を用いて行った。

VO₂⁺/VO₂⁺およびCo(bpy)₃^{3+/2+}の酸化還元電位を評価した結果、Co(bpy)₃^{3+/2+}の酸化還元電位は、pHを変化させた場合も約0.1V(vs Ag/AgCl)で一定であったのに対し、VO₂⁺/VO₂⁺のレドックス電位は、pHが1.6から3.2へ上昇するにつれて約0.7Vから0.5Vへとシフトした。pHが3.2まで上昇すると、よりネガティブな位置に還元波がもう1種類観測され始めた。バナジウムはpHに依存して異なる錯イオン構造を形成し、それに伴い酸化還元電位も変化することが知られている。このことから、錯イオン構造の変化がpH3.2付近で進行することがわかった。続いて、Co(bpy)₃²⁺およびVO₂⁺を組み合わせたレドックスフロー電池をpH3以下の酸性条件下で組み、放電反応を評価した。その結果、両極にカーボンフェルトを用いることで、放電反応が効率よく進行した(図1)。取り出せる電力はpH2.1程度で最大となった。以上の結果より、レドックス間に蓄積された化学エネルギーを比較的効率よく電力へ変換する

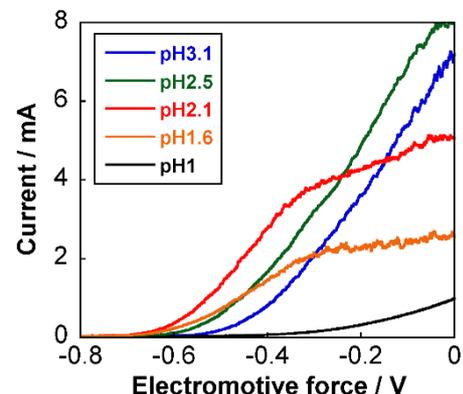


図1. Co(bpy)₃²⁺およびVO₂⁺を組み合わせたレドックスフロー電池の放電特性評価

ことに成功した。この電池の充電反応に相当する2種類のレドックス反応を光触媒反応で進行できれば、光で充電可能なレドックスフロー電池を構築できると考えられる。

(2) 光触媒を用いた VO^{2+} の酸化を伴う水素発生反応

光触媒による VO^{2+} を用いた水素生成反応はほとんど報告例がない。我々は別事業ではあるが、 $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ という種類の光触媒に Ru を助触媒として担持した光触媒を用いることで、この目的反応を効率良く進行できることを明らかにしてきた⁽²⁾。そこで本研究では、助触媒や触媒の調製条件を変えた場合の影響について詳細に調査した。光触媒性能は幕張理化学硝子製作所製の閉鎖循環型の反応装置を用いて評価した。光源にはキセノンランプ (300 W) を用い、照射光は L42 カットオフフィルターで可視光に制御した。生成した気体はガスクロマトグラフィーにて定量した。レドックス媒体は紫外可視分光光度計を用いて定量した。

図 2 (a) に $\text{Ru}/\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ を光触媒として用いた場合の評価結果を示す。2 mM の VO^{2+} を用い可視光を照射した結果、トータル 300 μmol に達するまで効率よく水素が生成した。この 300 μmol という値は、水溶液中に投入したレドックスがすべて 100% 酸化された場合の理論生成量とよく一致した。実際に、反応水溶液の吸収スペクトルを測定した結果、反応初期に見られたバナジウム 4 価由来の吸収バンド (吸収ピーク: 780 nm) が消失し、すべて 5 価に酸化されていることも確認できた (図 2 (b))。このように、 $\text{Ru}/\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ を光触媒として用いることで目的の VO^{2+} の酸化を伴う水素発生反応を速やかに進行することが確認された。興味深いことに、この光触媒は Ru 助触媒未担持でも目的反応が比較的効率良く進行することがわかった。従来用いられてきた Pt や Ru 助触媒は主に還元反応を促進する役割があると考えていた。これまでに報告されている Fe^{2+} や I^- などの別レドックス媒体を用いた場合、助触媒未担持ではほとんど水素は発生しなかった。以上のことから、助触媒が、酸化反応を促進している役割を担っている可能性が示唆された。

(3) $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ の還元を伴う酸素発生反応

光触媒を用いた $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ 存在下での酸素生成反応の報告もほとんど存在しないが、東京理科大学の工藤昭彦教授の成果で、 BiVO_4 という種類の光触媒を使用することで反応が進行すると報告されている⁽¹⁾。この材料を用いて目的反応を評価したが、残念ながらその反応速度は非常に遅かった。そこで BiVO_4 の調製法の改良から始めた。その結果、一般的によく用いられている液固相法という手法での調製の際に、水溶液の温度を 80 付近まで上昇させることで、光触媒粒子の結晶性が向上し、光触媒性能を大幅に向上させることに成功した。しかしながら、依然性能は上述した (2) の水素生成速度と比較すると遅かった。この要因として光生成した電子の還元力が低いためであると考えられた。そこで、この反応に適した助触媒を探索した。その結果、いくつかの貴金属を非常に少ない担持量で導入した際に、性能が劇的に向上することがわかった。

図 3 (a) に Pd 助触媒を担持した BiVO_4 および助触媒未担持の BiVO_4 の光触媒性能評価結果を示す。 Pd を光電着法で担持した場合には、未処理のモノと比べ反応速度が約 10 倍程度向上し、速やかにレドックスが全て還元された場合の理論生成量に到達するまで酸素が生成した (図 3 (a))。反応水溶液の吸

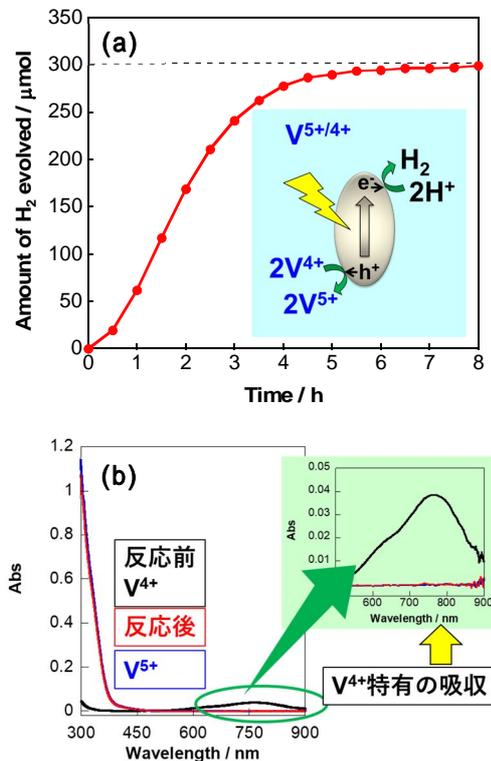


図 2. VO^{2+} を含む水溶液からの水素生成反応。(a): 水素生成の経時変化, (b): 反応水溶液の吸収スペクトル

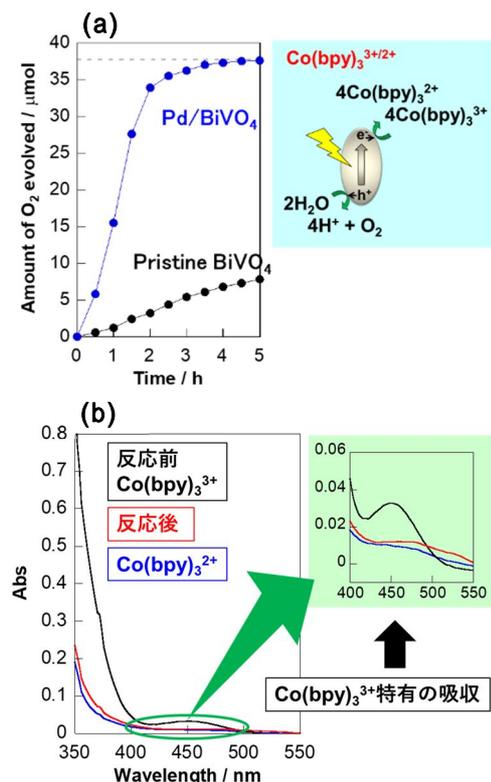


図 3. $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ を含む水溶液からの酸素生成反応。(a): 酸素生成の経時変化, (b): 反応水溶液の吸収スペクトル

収スペクトルを測定した結果、反応初期に見られた $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ 由来の吸収バンド（吸収ピーク：460 nm）が消失し、すべて2価に還元されていることも確認できた（図3（b））。このように、目的の $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ を用いた酸素生成反応を速やかに進行する光触媒の開発に成功した。

(4) 上記(1)-(3)を組み合わせた貯蔵電力と水素を同時獲得できる光触媒系の実証

上記(1)-(3)の成果を組み合わせた反応系の評価を実施した。ナフィオン膜で仕切られたH型2室セルの両室にカーボンフェルト電極をそれぞれ設置したものを反応セルとし、片方の部屋には VO_2^+ を含む水溶液および $\text{Ru}/\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ 粉末を投入し、もう片側に $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ を含む水溶液および Pd/BiVO_4 粉末を投入し、それぞれに AM1.5 に調整した疑似太陽光照射装置で光を当てながら、水素及び酸素を定量した。まず2つのカーボンフェルト電極を短絡させた状態で反応を開始した（図4（a））。その結果、光を照射すると水素と酸素の生成が確認され、同時に両極間に電流が流れた。系内のレドックス濃度から見積もられる水素と酸素の生成量の理論値を大きく超えても水素と酸素が生成し続けた。このことから、反応で生成した $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ および VO_2^+ を電極反応で効率良く元に戻す反応が進行していると考えられた。さらに両極間に 0.2V 程度の負荷をかけた場合でも同様に電流が獲得でき、かつ水素と酸素も生成し続けた（図4（b））。以上の結果より、水素と酸素を分離生成でき、かつ電力も獲得可能な新規なZスキーム反応の実証に成功した。

<参考文献>

- (1) Y. Sasaki, H. Kato, and A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5441 (2013).
- (2) Y. Miseki, S. Fujiyoshi, T. Gunji, and K. Sayama, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 9691 (2017).

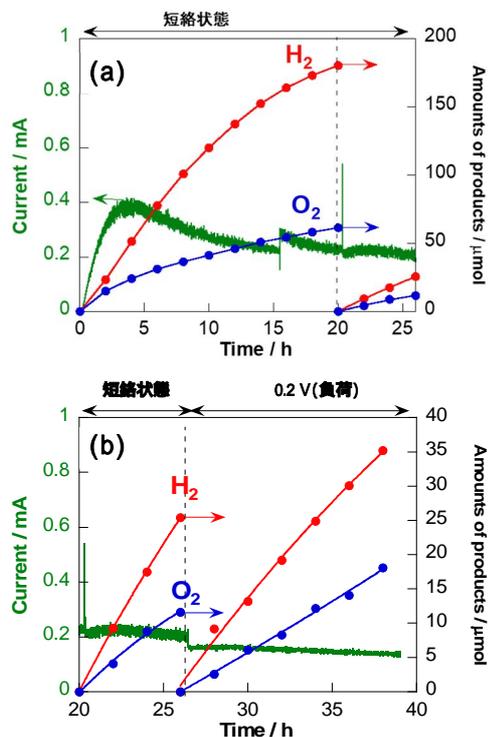


図4. $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ をおよび VO_2^+ を利用した貯蔵電力と水素を同時獲得できる水分解反応系の実証試験。(a)反応初期、(b)反応20時間経過後からの経時変化。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yugo Miseki, Kazuhiro Sayama	4. 巻 9
2. 論文標題 Photocatalytic water splitting employing a [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} redox mediator under visible light	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 2019 ~ 2024
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CY00100J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yugo Miseki, Kazuhiro Sayama	4. 巻 9
2. 論文標題 Photocatalytic Water Splitting for Solar Hydrogen Production Using the Carbonate Effect and the Z-Scheme Reaction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advanced Energy Materials	6. 最初と最後の頁 1801294 ~ 1801294
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aenm.201801294	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yugo Miseki, Kazuhiro Sayama	4. 巻 54
2. 論文標題 Highly efficient Fe(III) reduction and solar-energy accumulation over a BiVO ₄ photocatalyst	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2670 ~ 2673
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CC00257F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yugo Miseki, Kana Fujita, Shoji Iguchi, Osamu Kitao, Takahiro Gunji, Kazuhiro Sayama	4. 巻 4
2. 論文標題 In-Fe mixed oxide as an oxygen-evolution photocatalyst for visible-light-driven Z-scheme water splitting	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 2686-2690
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0se00385a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 三石雄悟、佐山和弘	4. 巻 61
2. 論文標題 経済合理性のある人工光合成実現に向けた取り組み	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 会報 光触媒	6. 最初と最後の頁 4-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 三石雄悟、佐山和弘	4. 巻 62
2. 論文標題 レドックス媒体を用いた様々なタイプの水分解反応	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 触媒 (Catalysts & Catalysis)	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Yugo Miseki and Kazuhiro Sayama
2. 発表標題 Photocatalytic water splitting accompanied with electric power generation
3. 学会等名 World hydrogen technologies convention (WHTC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yugo Miseki and Kazuhiro Sayama
2. 発表標題 Development of highly active BiVO ₄ powder for a photocatalysis-electrolysis hybrid system
3. 学会等名 International Conference on Artificial Photosynthesis-2019 (ICARP2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三石雄悟、佐山和弘
2. 発表標題 電力貯蔵を伴うZ スキーム型水分解反応系の構築
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三石 雄悟、佐山 和弘
2. 発表標題 鉄錯体をレドックスとして用いた粉末光触媒によるZスキーム水分解反応
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 三石 雄悟、佐山 和弘
2. 発表標題 貯蔵電力を同時獲得可能な光触媒水分解反応の構築
3. 学会等名 公益社団法人電気化学会第85回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 保科 和宏、井口 翔之、三石 雄悟、藤田 佳那、郡司 天博、佐山 和弘
2. 発表標題 LaFeO ₃ を水素生成用光触媒とするZ-scheme型水分解反応
3. 学会等名 公益社団法人電気化学会第85回大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 電池システム	発明者 三石 雄悟、佐山 和 弘	権利者 産業技術総合研 究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-145339	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----