

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810105

研究課題名(和文) 太陽エネルギーの効率的利用を目指した金属ナノ粒子複合型光電極による水分解水素製造

研究課題名(英文) Hydrogen Production by Water Splitting Using Metallic Nanoparticle Composite Photoelectrode for Effective Utilization of Solar Energy

研究代表者

福 康二郎 (FUKU, KOJIRO)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター・研究員

研究者番号：10711765

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：光電極による水分解水素製造において、酸化反応を有効に利用するために、水を原料とした過酸化水素製造に挑戦した。バナジウム酸ビスマスを用いた複合光アノードと、炭酸水素塩の電解液を組み合わせることにより、擬似太陽光照射下で、高い光電流特性と選択性を示す酸化的な過酸化水素製造・蓄積が実現できた。カソード反応に、酸素の還元反応を利用した過酸化水素製造を導入することで、過酸化水素製造に特化した光電極システム的设计にも成功した。

研究成果の概要(英文)：The production of hydrogen peroxide was investigated using water as the raw material to effectively utilize oxidative reactions in the photoelectrochemical production of hydrogen by water splitting. The oxidative production and accumulation of hydrogen peroxide were achieved with high photocurrent property and selectivity under irradiation of simulated solar light by combining a composite photoanode using bismuth vanadium oxide and electrolyte of hydrogen carbonate. Design of photoelectrode system specialized to production of hydrogen peroxide was also achieved by introducing reductive production of hydrogen peroxide from oxygen as a cathode reaction.

研究分野：工学

キーワード：光電極 水素 過酸化水素 水 太陽光 半導体 酸素 ナノ粒子

## 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化や石油燃料の枯渇など、様々な地球環境問題が発生しており、化石資源に頼らない再生可能エネルギーの効率的な利用が急務とされている。太陽光を利用したエネルギー貯蔵は、無尽蔵な光エネルギーを化学エネルギーへ変換できることから、魅力的な技術として注目が集められている。特に水素(H<sub>2</sub>)は、使用後の生成物が水(H<sub>2</sub>O)のみであることから、クリーンな次世代燃料として期待されている。光エネルギーを利用して、水から水素を効率的に製造することが出来れば、持続可能な水素社会実現のための、理想的な『エネルギー循環型化学変換プロセス』が構築できる。

半導体を利用した光電極システムは、水を直接分解して水素と酸素を製造するシンプルな系であり、水素社会実現に向けての魅力的な技術の一つとして位置付けられている。これまでも、太陽光エネルギーを有効利用するための試みとして、可視光線を効果的に吸収する酸化半導体の検討がなされており、そのバリエーションは多岐に渡る。しかしながら、太陽光エネルギーを水素に変換する効率(太陽光エネルギー変換効率)はいまだ低く、実用化に向けて更なる高効率化が求められているのが現状である。更に、水分解システムのほとんどは水素の製造と回収のみに着目しているため、同時に生成する酸素のような酸化生成物の回収に対する意識は未だ低く、酸化反応の有効利用技術の開発も重要な課題の一つである。

## 2. 研究の目的

バナジウム酸ビスマス(BiVO<sub>4</sub>)は比較的幅広い領域の可視光線の吸収(~520 nm)が可能な酸化半導体であり、最近では電子伝達剤として酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)を導入したWO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub>が、水分解水素製造のための効果的なアノード電極として注目されている。しかしながら本光電極システムにおいても、還元生成物である水素の製造・蓄積にのみ着目されており、光電極上での酸化反応の有効利用はなされていない。

一方、過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)は、燃料電池のエネルギー源や有機変換反応、有害有機物の分解、抗菌・漂白のためのクリーンな酸化還元剤として幅広い応用が期待されている。最近では、過酸化水素の合成手法として、電気化学反応の利用が注目されているが、これらはカソード上での酸素の還元反応を利用したものがほとんどであり、アノード光電極上での水を原料とした酸化的な合成に関する報告例は極めて少ない。酸化的な過酸化水素製造が高効率で実現出来れば、水素エネルギーと過酸化水素のような、高付加価値な酸化還元両生成物の製造・回収が同時に達成できる画期的なシステムと成り得る(図1)。

本申請課題では、WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub>光電極を用い

た水分解反応において、水素と同時に過酸化水素を効率的に製造・蓄積しながら、高い太陽光エネルギー変換効率を示す光電極システムの設計指針を得ることを目的とする。

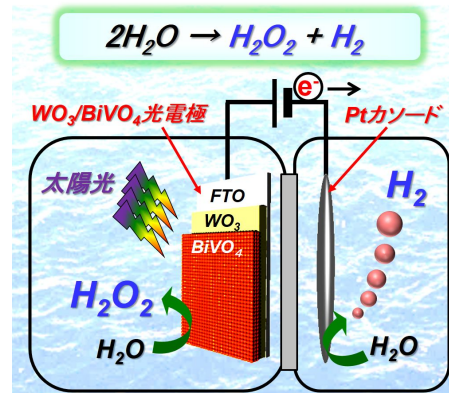


図 1

## 3. 研究の方法

### (1) WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> 複合光電極の調製

WO<sub>3</sub>層: タングステン源に六塩化タングステンの DMF 溶液を使用し、スピンコート後、500°C 焼成することで、WO<sub>3</sub>層を得た。

WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub>光電極: 市販 (Symetrix Co., USA) のBiおよびV塗布液の酢酸ブチル溶液 (Bi:V = 1:1) に、増粘剤としてエチルセルロースを加え、スピンコート後、550°C 焼成することで WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub>光電極を調製した。

### (2) 光電気化学特性試験

WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub>光電極の性能試験は、各種電解液中、対極に白金、参照極に Ag/AgCl を用いた疑似太陽光照射下における電流-電圧測定により行った。

### (3) 水素と過酸化水素の同時製造試験

カチオン交換膜を装着した2室セルを用いて、0.5 M の各種電解液 35 mL 中、疑似太陽光照射下において、固定電流を印加した。対極には Pt メッシュを使用した。系内を無酸素雰囲気にするため、アノード・カソード室ともに CO<sub>2</sub> ガスもしくは Ar ガスで置換後に反応を行った。生成した過酸化水素は、FeCl<sub>2</sub> を用いた比色法により定量した。カソード室に生成した水素はガスクロマトグラフを用いて定量した。

## 4. 研究成果

電解液として、硫酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩、炭酸水素塩 (KHCO<sub>3</sub>) の水溶液を用いて、電流-電圧特性を確認したところ、KHCO<sub>3</sub> は他の電解液に比べ、低電圧から高電圧の全ての印加電圧域において、特異的に高い光電流特性を示した。また、酸化還元生成物の確認を行ったところ、KHCO<sub>3</sub> を用いた系でのみ、アノード室において特異的な過酸化水素の生成が確認された。また、長時間の光照射下においても安定的な過酸化水素の蓄積も観測された。過酸化水素以外の酸化生成物とし

ては酸素の生成が確認され、これらの選択率を示すファラデー効率は合計で約 100%であったことから、本系における酸化生成物は過酸化水素と酸素のみであることが明らかとなった。カソード室では高い量論性 (ca. 100%) での水素生成も観測された。

酸化反応を利用した  $\text{KHCO}_3$  電解液中での特異的な過酸化水素生成機構についても調査するために、 $\text{KHCO}_3$  の濃度依存性についても検討した。生成した過酸化水素の熱的な分解を抑制するために、氷浴中での反応を行った。 $\text{KHCO}_3$  濃度が増加するに従い、過酸化水素の生成量も飛躍的に向上し、特に 2.0 M  $\text{KHCO}_3$  水溶液を用いた場合は、過酸化水素生成のファラデー効率が最大 54% と非常に高い値が得られた。長時間に亘って光電流を印加した場合でさえも、安定的な過酸化水素生成が確認できており、“mM” オーダーでの蓄積も可能であることが明らかとなった。

$\text{HCO}_3^-$  は、高い電圧印加時において、電気化学的に  $\text{HCO}_4^-$  や  $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$  のような過炭酸塩を生成し得ることが知られている。これらの過炭酸塩は、非常に不安定な過酸化物であることから、水と反応することで速やかに  $\text{HCO}_3^-$  と過酸化水素に加水分解する性質を有していることも知られている。

$\text{HCO}_3^-$  を含む電解液中に光電極を浸漬し、疑似太陽光を照射することにより、光電極上で  $\text{HCO}_3^-$  が酸化されて  $\text{HCO}_4^-$  や  $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$  のような過炭酸塩が生成し、これが加水分解することにより特異的な過酸化水素生成が達成されたと考えている。

研究開始当初の予定では、種類・サイズ・形状の違いによって特異な触媒特性を示すことが知られている金属ナノ粒子と、光電極を複合化することで、高い太陽光エネルギー変換効率を示す光電極の設計を目指していた。しかし、上記のように光電極の高効率化を検討している際に、水を原料とした酸化的な過酸化水素の製造・蓄積が可能になる魅力的な光電極システムを見出すことに成功した。本系の酸化的な過酸化水素生成は、従来の水から酸素を生成する酸化還元電位 ( $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = +1.23 \text{ V vs. RHE}$ ) よりも正に大きい酸化還元電位 ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = +1.77 \text{ V vs. RHE}$ ) を有する反応であるため、太陽光の有効利用 (光電極上に生成する正孔のエネルギーロス低減) にも繋がる。実際、本系での太陽光エネルギー変換効率の最大値は 2.2% に達し、非常に高い値も達成されている。

また、酸素を原料とした還元的な過酸化水素生成に有効な金 (Au) ナノ粒子を導電性基板 (FTO 基板) 上に担持した、Au 電極をカソードに導入することで、水素生成以外にも還元的な過酸化水素製造・蓄積も可能になり、アノード・カソード両室での過酸化水素製造に特化した光電極システムの設計も達成された。本系で使用した  $\text{BiVO}_4$  光電極は、酸素還元による過酸化水素生成にも十分な伝導帯準位を有していることから ( $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2 =$

+0.68 V vs. RHE)、疑似太陽光を照射することで、“0 V (ノンバイアス)” 条件下でさえも、高い選択率での過酸化水素製造が実現出来た。

本研究は、太陽光エネルギーを有効に利用しながら、水素と過酸化水素といった高付加価値な酸化還元両生成物を効果的に製造・蓄積できる、画期的な光電極システムの設計に有用な手法であることが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

1. K. Fuku, K. Sayama, “Efficient Oxidative Hydrogen Peroxide Production and Accumulation in Photoelectrochemical Water Splitting Using a Tungsten Trioxide/Bismuth Vanadate Photoanode”, *Chemical Communications*, 2016, 52, 5406-5409, DOI: 10.1039/C6CC01605G, 査読有。

2. K. Fuku, N. Wang, Y. Miseki, T. Funaki, K. Sayama, “Photoelectrochemical Reaction for the Efficient Production of Hydrogen and High-Value-Added Oxidation Reagents”, *ChemSusChem*, 2015, 8, 1593-1600, DOI: 10.1002/cssc.201403463, 査読有。

[学会発表](計 13 件)

1. 宮瀬 雄太, 福 康二郎, 三石 雄悟, 郡司 天博, 佐山 和弘, “酸化反応において高選択的に過酸化水素を生成する光電極システムの設計”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学 京田辺キャンパス (京都府・京田辺市) (2016.03.25).

2. K. Sayama, K. Fuku, Y. Miseki, T. Funaki, “Photoelectrode System for the Production and High-Value-Added Oxidation Reagents”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem), Hyatt Regency Waikiki (Honolulu, Hawaii, USA) (2015.12.20).

3. K. Fuku, K. Sayama, “Design of Photoelectrode System for Oxidative Production of Hydrogen Peroxide in Water Splitting”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem), Hyatt Regency Waikiki (Honolulu, Hawaii, USA) (2015.12.16).

4. 宮瀬 雄太, 福 康二郎, 三石 雄悟, 郡司 天博, 佐山 和弘, “酸化物光電極システムにおける酸化反応の有効利用の検討”, 第 22 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 東京理科大学 野田キャンパス カナル会館 (千葉県・野田市) (2015.12.04).

5. 福 康二郎, 佐山 和弘, “水を酸化して過酸

化水素を製造できる光電極システムの設計”, 第 116 回触媒討論会, 三重大学 (三重県・津市) (2015.09.17).

6. 宮瀬 雄太, 福 康二郎, 三石 雄悟, 郡司 天博, 佐山 和弘, “光電極を用いた水素製造をともなう過酸化水素合成”, 第 116 回触媒討論会, 三重大学 (三重県・津市) (2015.09.16).

7. Y. Miyase, K. Fuku, Y. Miseki, T. Gunji, K. Sayama, “Oxidative Production of Peroxides Using  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  Photoanode”, First International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis (Photocatalysis 1), 東京理科大学 野田キャンパス カナル会館 (千葉県・野田市) (2015.09.03).

8. K. Fuku, K. Sayama, “Efficient Production of Hydrogen Peroxide Using  $\text{BiVO}_4$  Photoelectrode for Effective Utilization of Oxidative Reaction in Water Splitting”, 7th International Conference on Green and Sustainable Chemistry, 4th JACI/GSC Symposium, 一橋大学 一橋講堂 (東京都・千代田区) (2015.07.07-08).

9. 福 康二郎, 佐山 和弘, “ $\text{BiVO}_4$ を用いた酸化的な過酸化水素製造”, 第 34 回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 東京工業大学 蔵前会館 くらまえホール (東京都・目黒区) (2015.06.19).

10. 福 康二郎, 三石 雄悟, 舩木 敬, 佐山 和弘, “水素および高付加価値酸化生成物の効率的製造を目指した光電極システムの設計”, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学 船橋キャンパス (千葉県・船橋市) (2015.03.28).

11. 宮瀬 雄太, 福 康二郎, 三石 雄悟, 郡司 天博, 佐山 和弘, “ $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  光電極を用いた酸化的な化合物合成”, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学 船橋キャンパス (千葉県・船橋市) (2015.03.26).

12. 福 康二郎, 宮瀬 雄太, Wang Nini, 三石 雄悟, 郡司 天博, 佐山 和弘, “ $\text{BiVO}_4$  光電極による酸化反応の有効利用を目指した水分解水素製造”, 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学 (神奈川県・横浜市) (2015.03.17).

13. 佐山 和弘, 福 康二郎, Wang Nini, 三石 雄悟, “ $\text{WO}_3$  光電極による酸化反応の有効利用を目指した水分解水素製造”, 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学 (神奈川県・横浜市) (2015.03.17).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 4 件)

名称: 過酸化水素の製造方法および製造装置  
発明者: 福 康二郎、草間 仁、佐山 和弘  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願 2016-062043  
出願年月日: 2016 年 03 月 25 日  
国内外の別: 国内

名称: 過酸化水素の製造方法および製造装置  
発明者: 福 康二郎、草間 仁、佐山 和弘  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願 2015-163005  
出願年月日: 2015 年 08 月 20 日  
国内外の別: 国内

名称: 光エネルギーの利用方法および光エネルギーの利用装置  
発明者: 佐山 和弘、福 康二郎、三石 雄悟  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願 2014-227981  
出願年月日: 2014 年 11 月 10 日  
国内外の別: 国内

名称: 光エネルギーの利用方法および光エネルギーの利用装置  
発明者: 佐山 和弘、福 康二郎、三石 雄悟  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願 2014-227980  
出願年月日: 2014 年 11 月 10 日  
国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

福 康二郎 (Fuku Kojiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・  
太陽光発電研究センター・研究員

研究者番号: 10711765

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし