

水素と同時に高付加価値な酸化生成物を 製造できる光電極システムの設計

太陽光発電研究センター
機能性材料チーム

福 康二郎・佐山 和弘

Introduction

水



太陽光

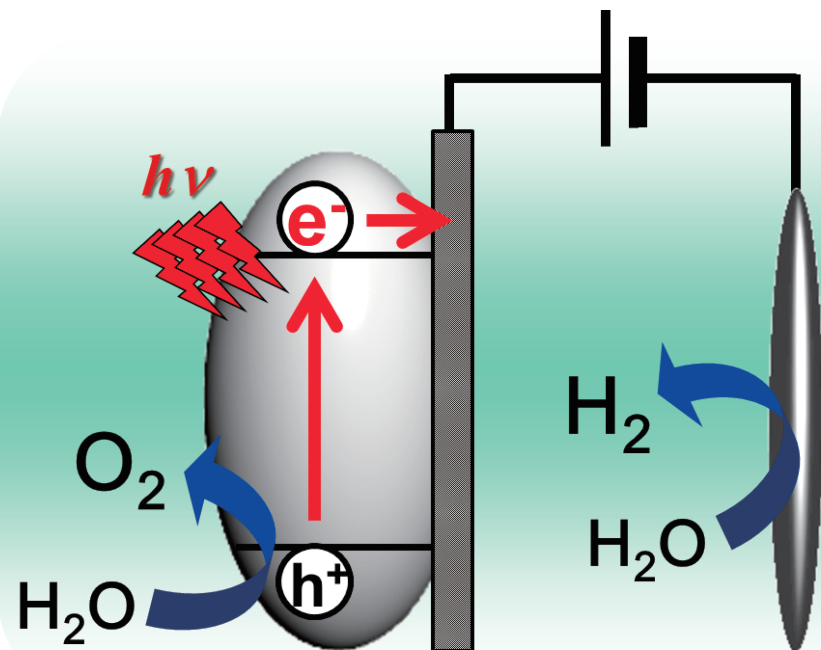


水素



<https://facta.co.jp/article/201404025-print.htm>

エネルギー循環型化学変換プロセス



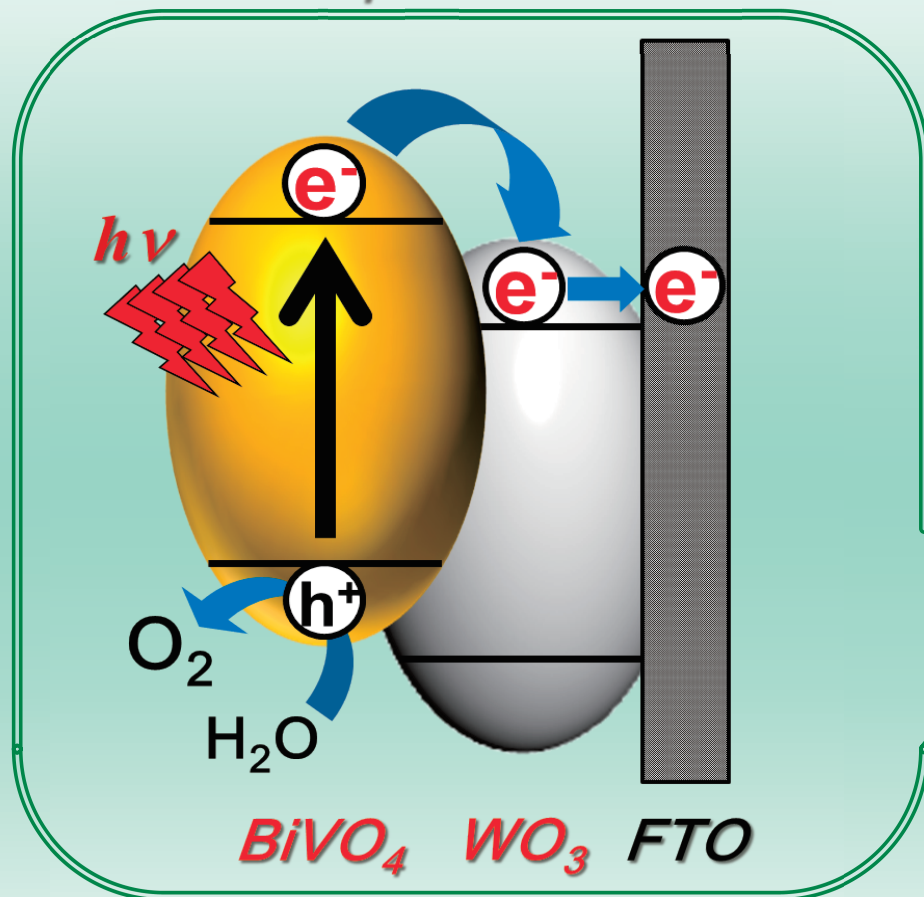
n型半導体光電極システム

(水の電解: **1.6 V**以上)

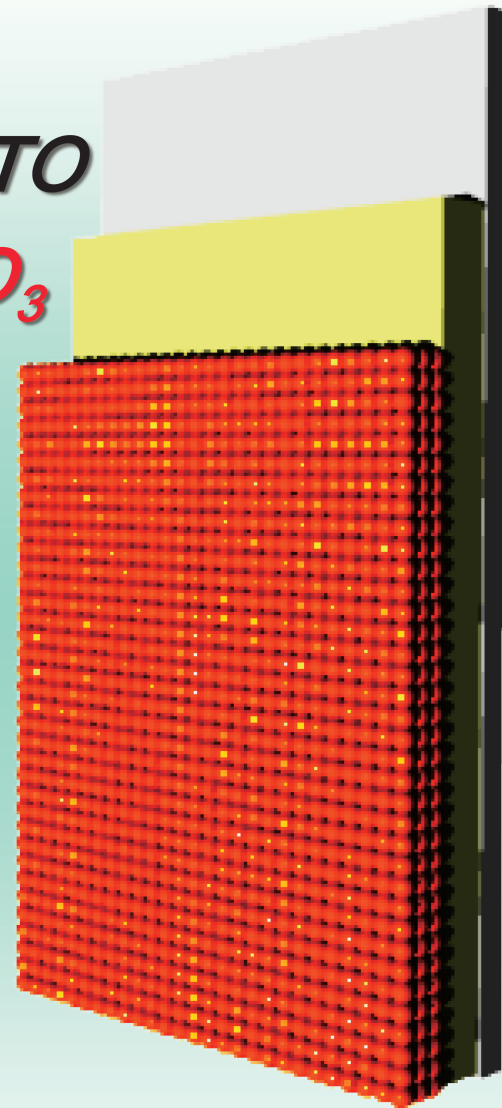
低い電圧での水素製造

$WO_3/BiVO_4$ 積層光電極

$BiVO_4$: $\sim 520\text{ nm}$



FTO
 WO_3
 $BiVO_4$



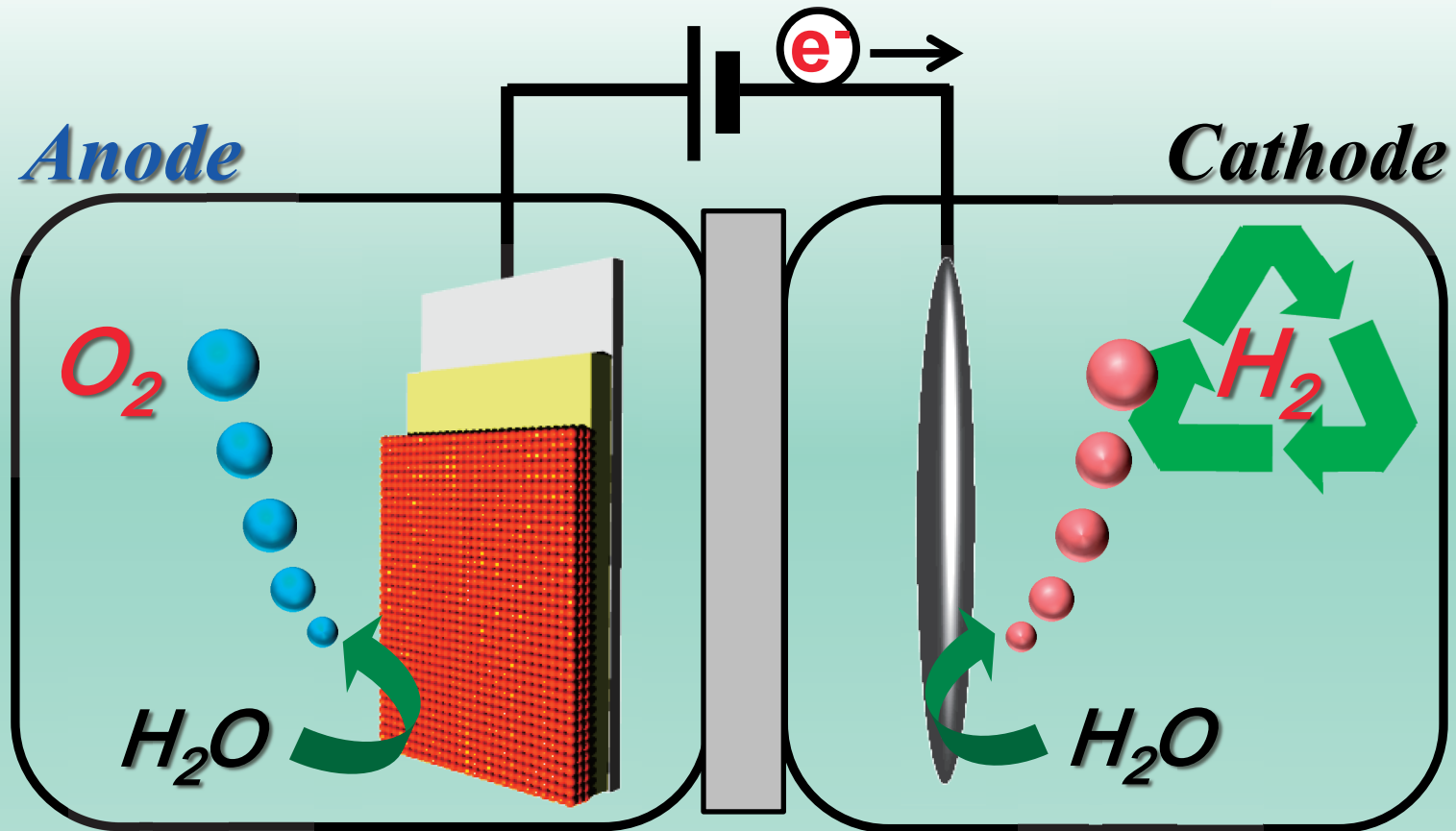
- ① K. Nosaka et al., *Electrochimica Acta*, 2009, **54**, 1147.
- ② K. Sayama et al., *Int. J. Hydrogen Ener.*, 2014, **39**, 2454.
- ③ J. H. Park et al., *Nature Commun.*, 2014, **5**, 4775.

n型半導体光電極による水分解

H_2 energy の回収のみに着目

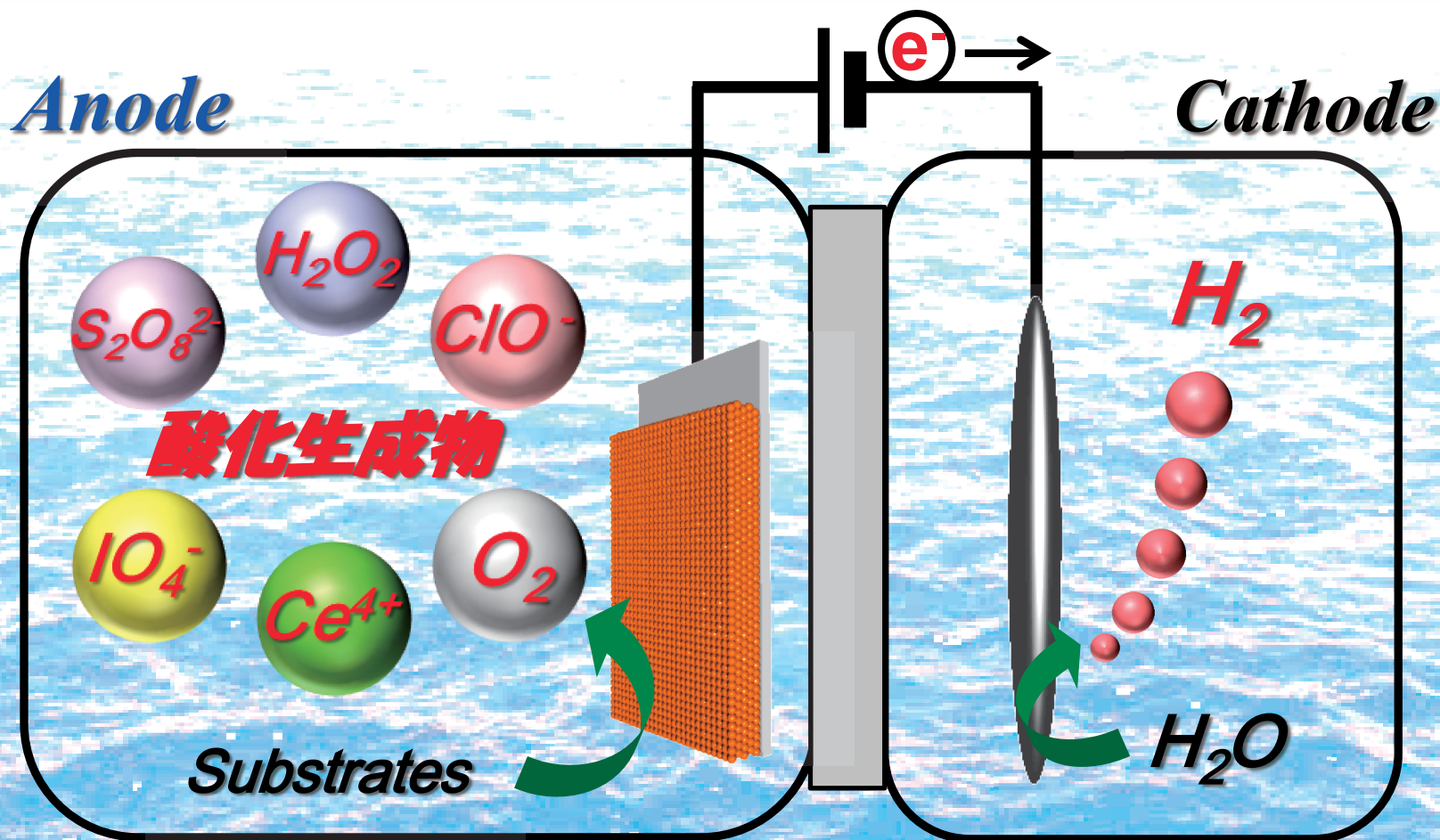
⇒ 酸化生成物(主に O_2)の回収意識は低い

魅力的な酸化生成物は数多い!!



高付加価値な酸化生成物を

製造・回収する光電極システム

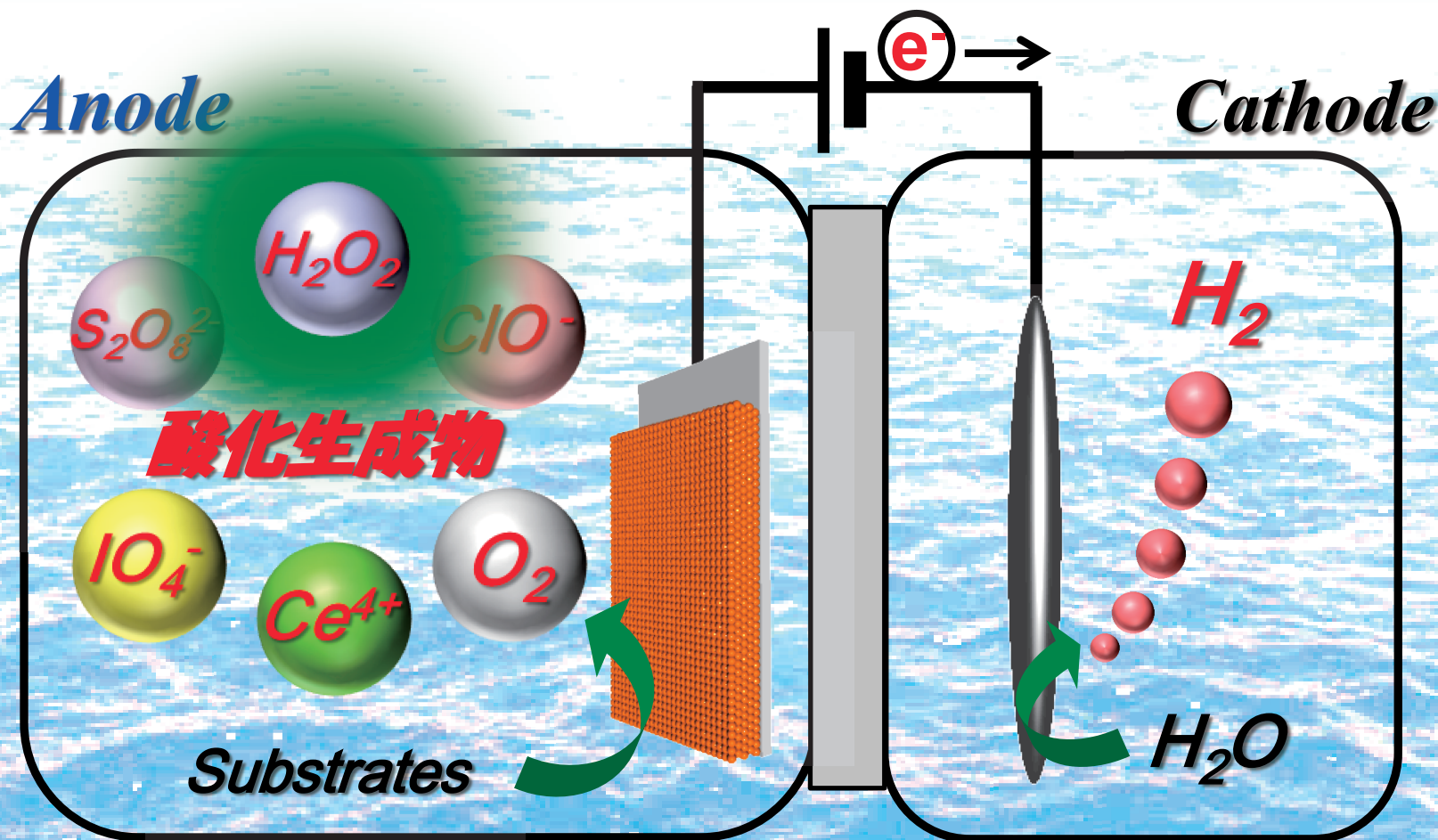


・ 2015.03.06 プレス発表

・ K. Fuku, K. Sayama et al., *ChemSusChem*, in press.

水を原料として使用できる

過酸化水素 (H_2O_2) の酸化的製造・蓄積



・ 2015.03.06 プレス発表

・ K. Fuku, K. Sayama et al., *ChemSusChem*, in press.

過酸化水素 (H_2O_2)



汎用性の高い酸化・還元剤

- ・ 常温・常圧で液体
- ・ 使用後の生成物が**水**または**酸素**のみ

汚染物質の浄化
殺菌・消毒

漂白・洗浄
(アルカリ水溶液)

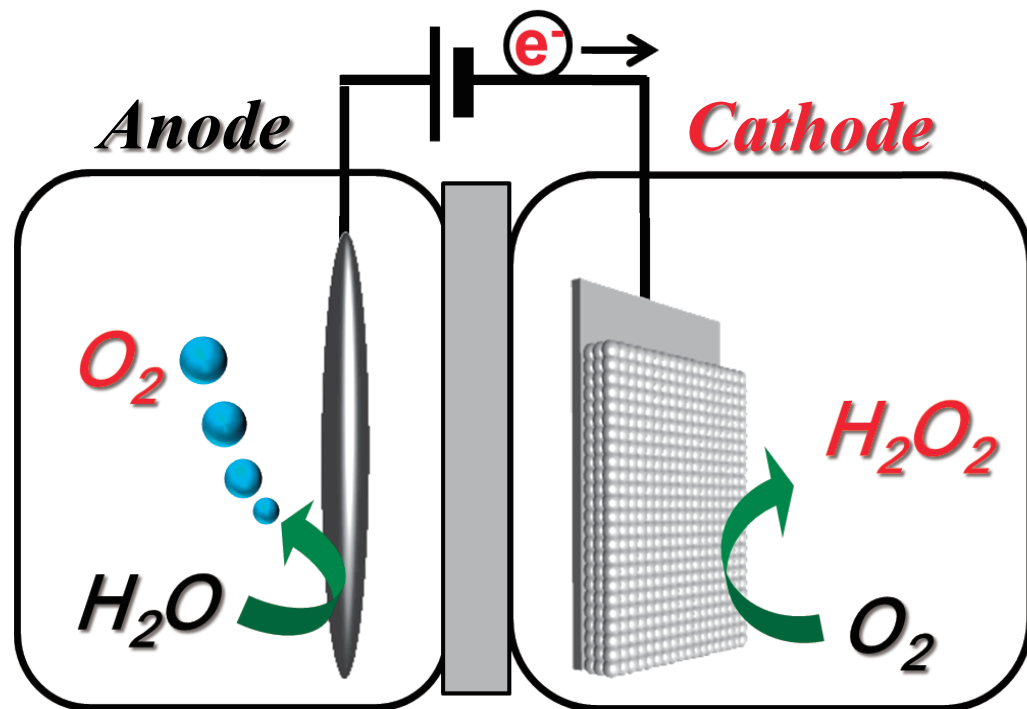


エネルギー利用
への可能性
(H_2O_2 燃料電池)

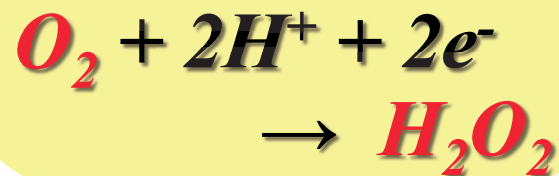
有機合成反応の
酸化剤

電極反応での H_2O_2 合成

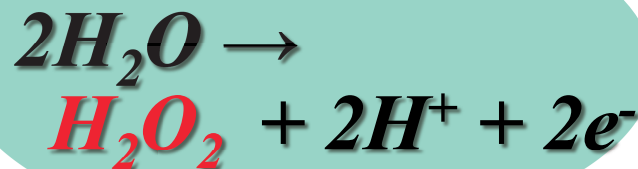
Cathode 反応を利用した O_2 還元による合成



還元的合成



酸化的合成



※ 報告例が稀有

K. S. Choi et al., *J. Phys. Chem. C*,
2012, **116**, 7612.

① R. Cai et al., *J. Catal.*, 2003, **219**, 214.

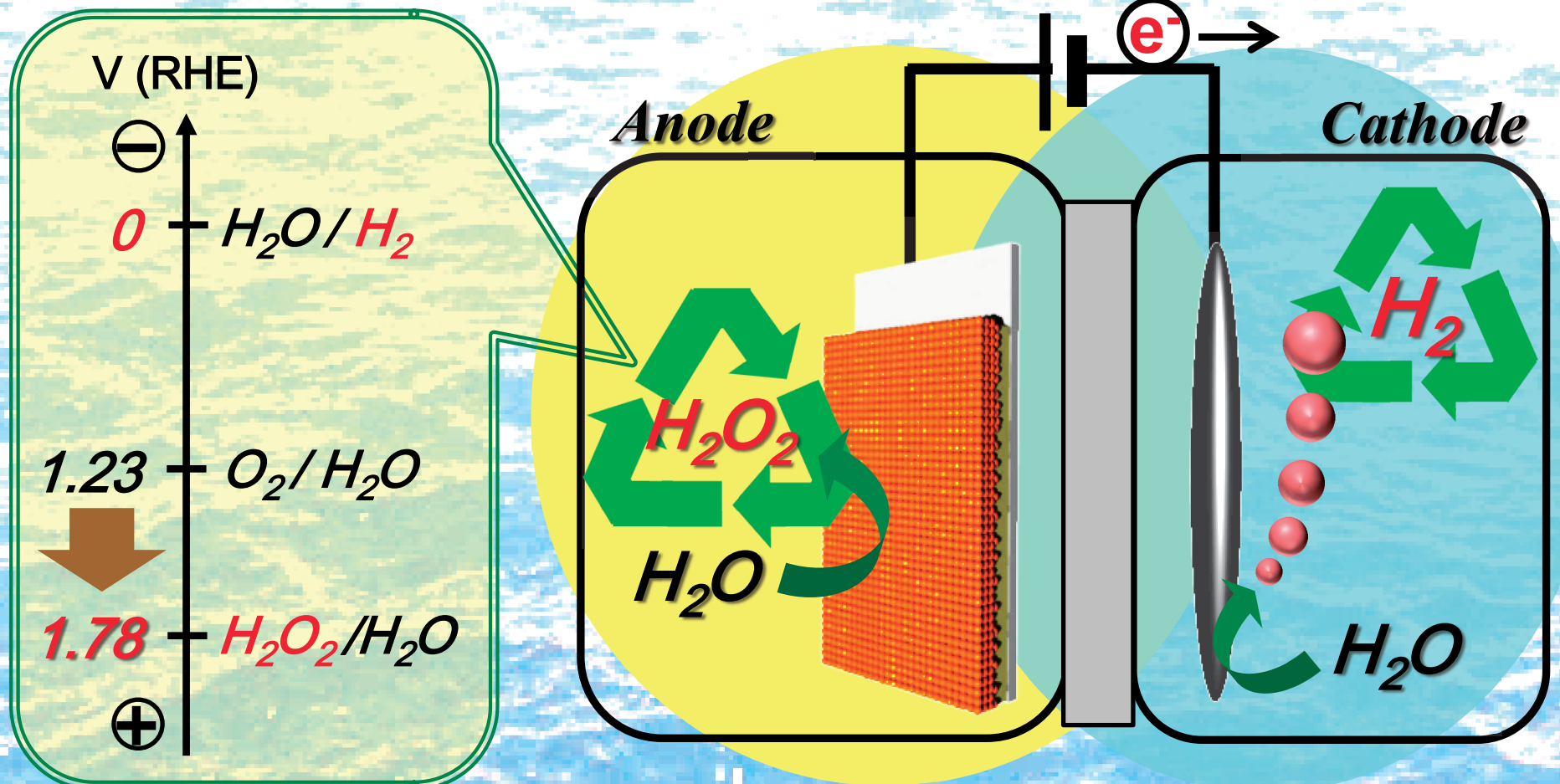
② I. E. L. Stephens et al., *Nano Lett.*, 2014, **14**, 1603.

酸化反応の有効利用: 酸化的な H_2O_2 合成

This study

H_2 と H_2O_2 を製造・回収できる光電極システム的设计

$BiVO_4$ 光電極による酸化的 H_2O_2 合成



Preparation of $WO_3/BiVO_4$ (Spin coat)

WO_3 layer

FTO 基板

WCl_6 / DMF
(504 mM)

500°C, 0.5 h

WCl_6 / DMF
(252 mM)

500°C, 0.5 h

FTO/WO_3

$WO_3/BiVO_4$

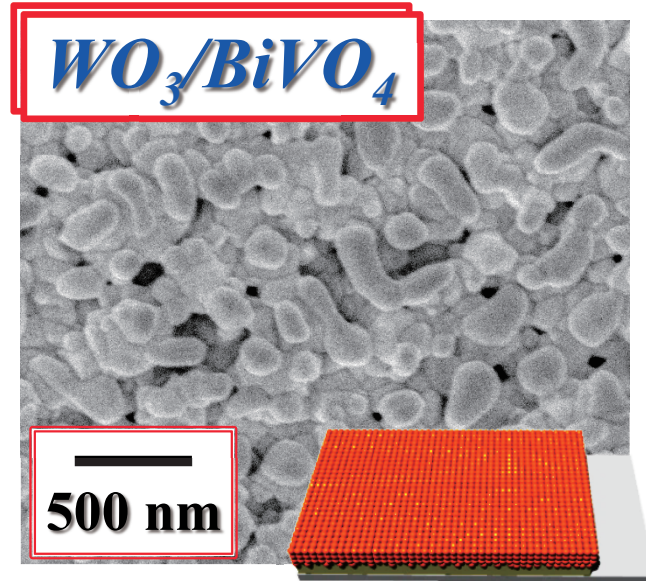
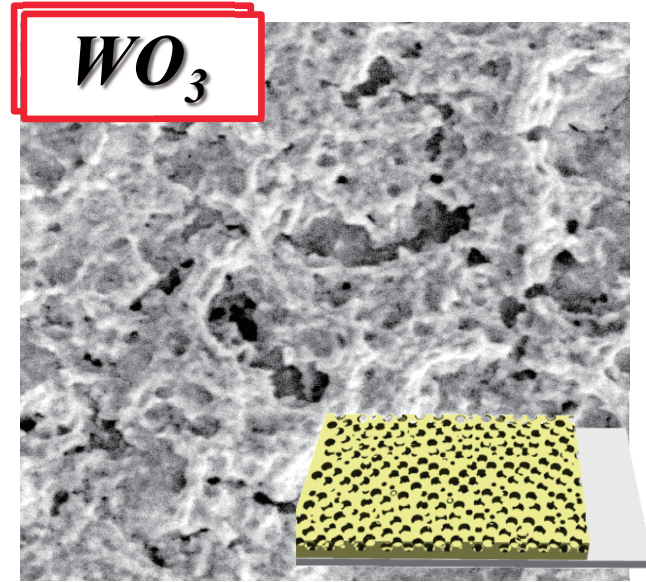
FTO/ WO_3

Bi, V 塗布溶液
($Bi : V = 1 : 1$)

Ethyl cellulose

550°C, 0.5 h

$WO_3/BiVO_4$

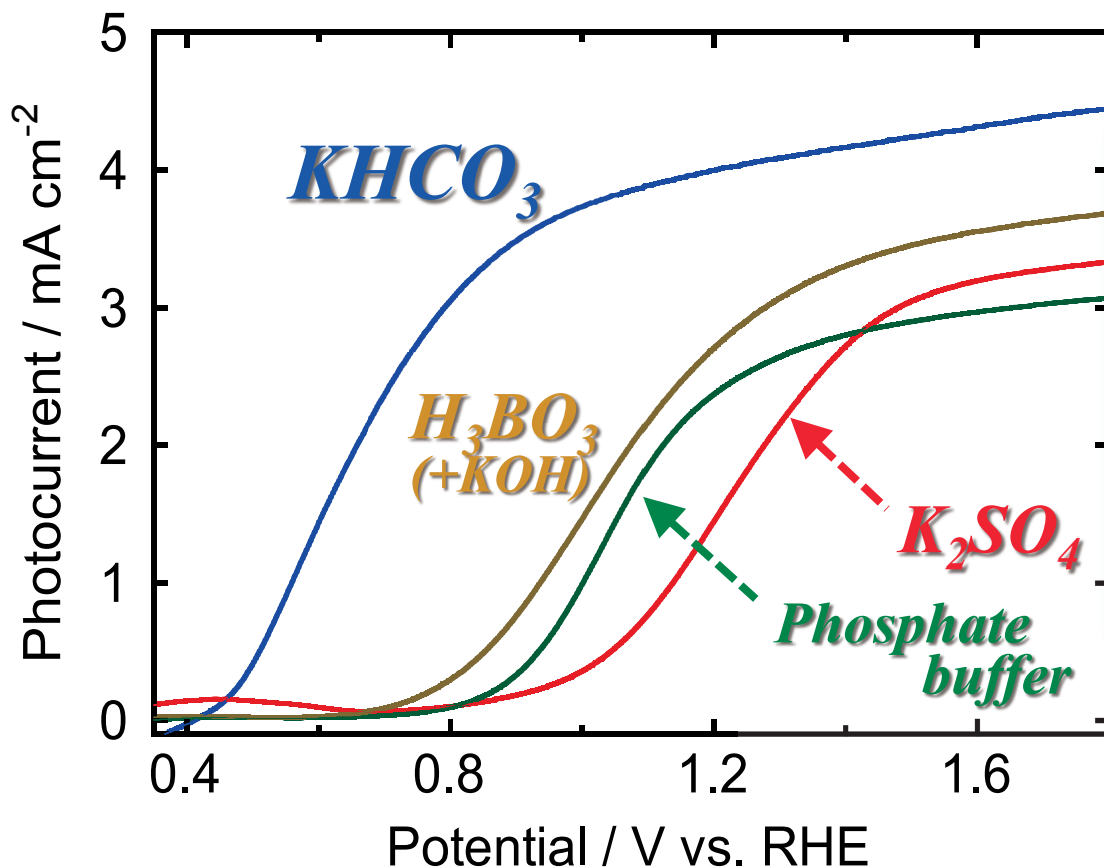


Performance test of $WO_3/BiVO_4$

電解液: 0.5 M Various electrolytes

光源: Solar simulator (AM 1.5G)

反応器: 1室セル (3極式: Ag/AgCl)



$KHCO_3$

⇒ 高い光電流特性



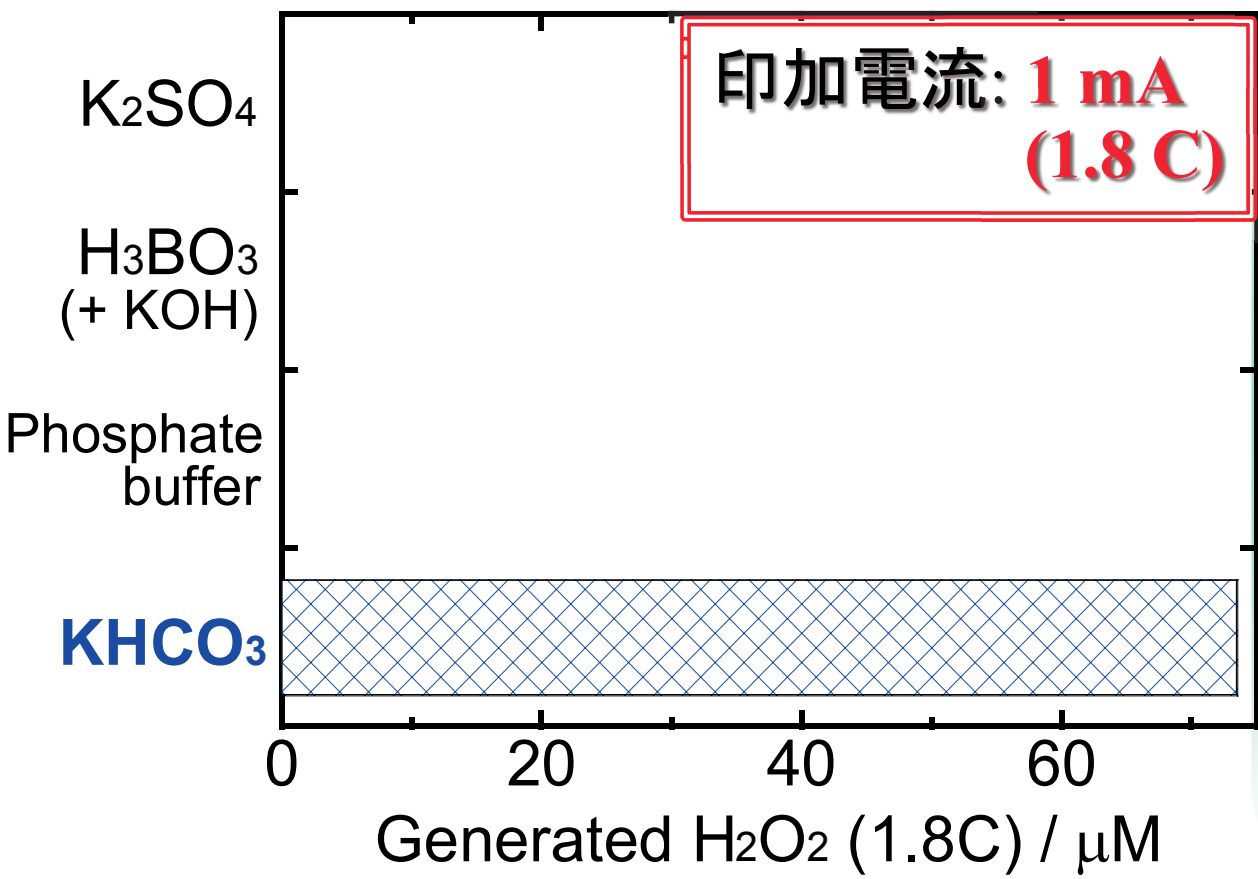
$ABPE_{max}$ (H_2 and O_2)
1.35% (0.76 V)

ABPE: Applied Bias Photon-to-current Efficiency

H_2O_2 production on $WO_3/BiVO_4$

電解液: 0.5 M Electrolytes (35 mL)
(CO_2 or Ar atmosphere)

H_2O_2 定量: $FeCl_2$ (比色法)
($Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + 2OH^-$)



$KHCO_3$ 中のみ
 H_2O_2 発生



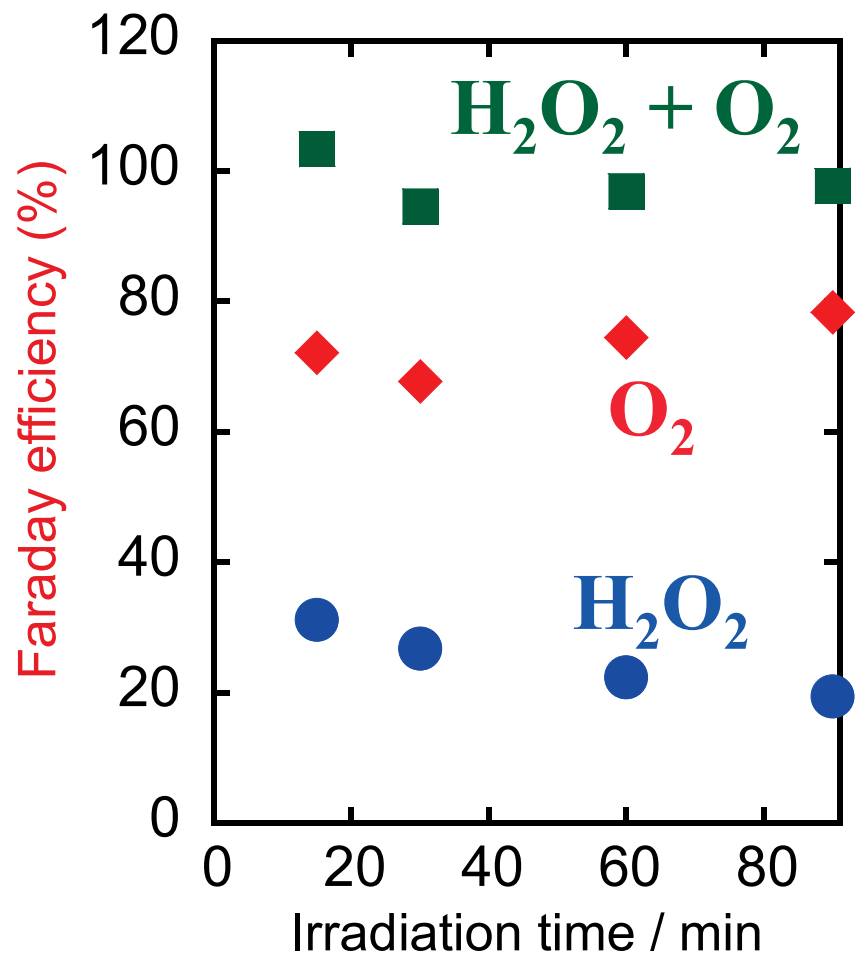
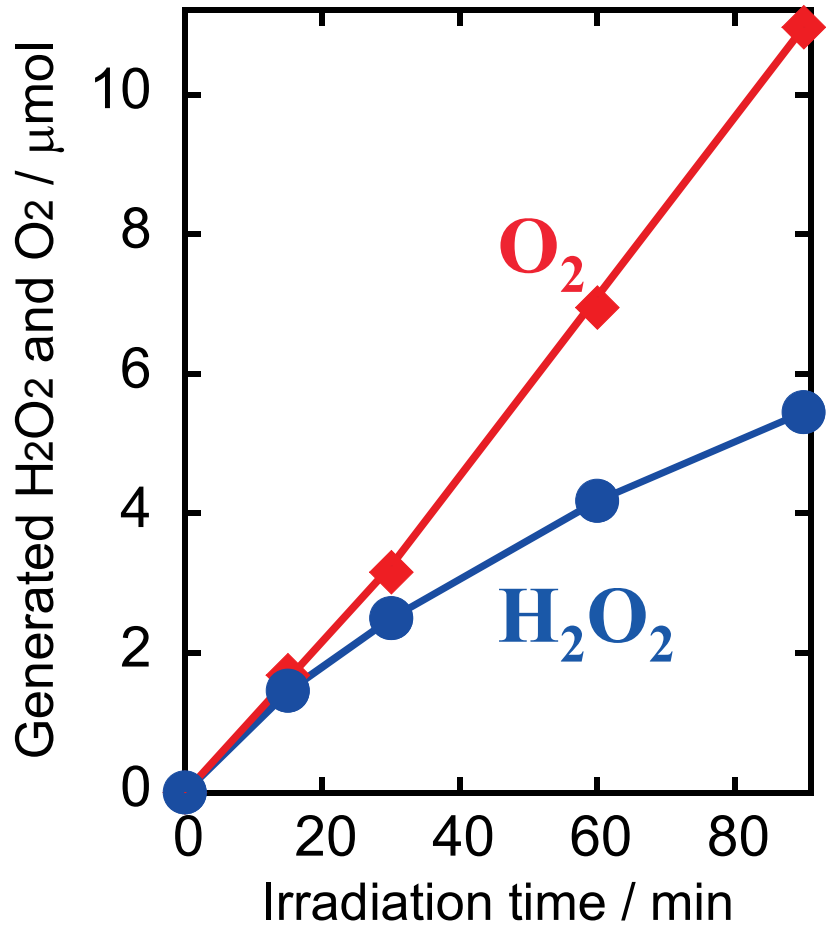
選択率
(Faraday 効率)

$\eta(H_2O_2) = 27%$

H_2O_2 production on $WO_3/BiVO_4$

電解液: 0.5 M Electrolytes (35 mL)
(CO_2 or Ar atmosphere)

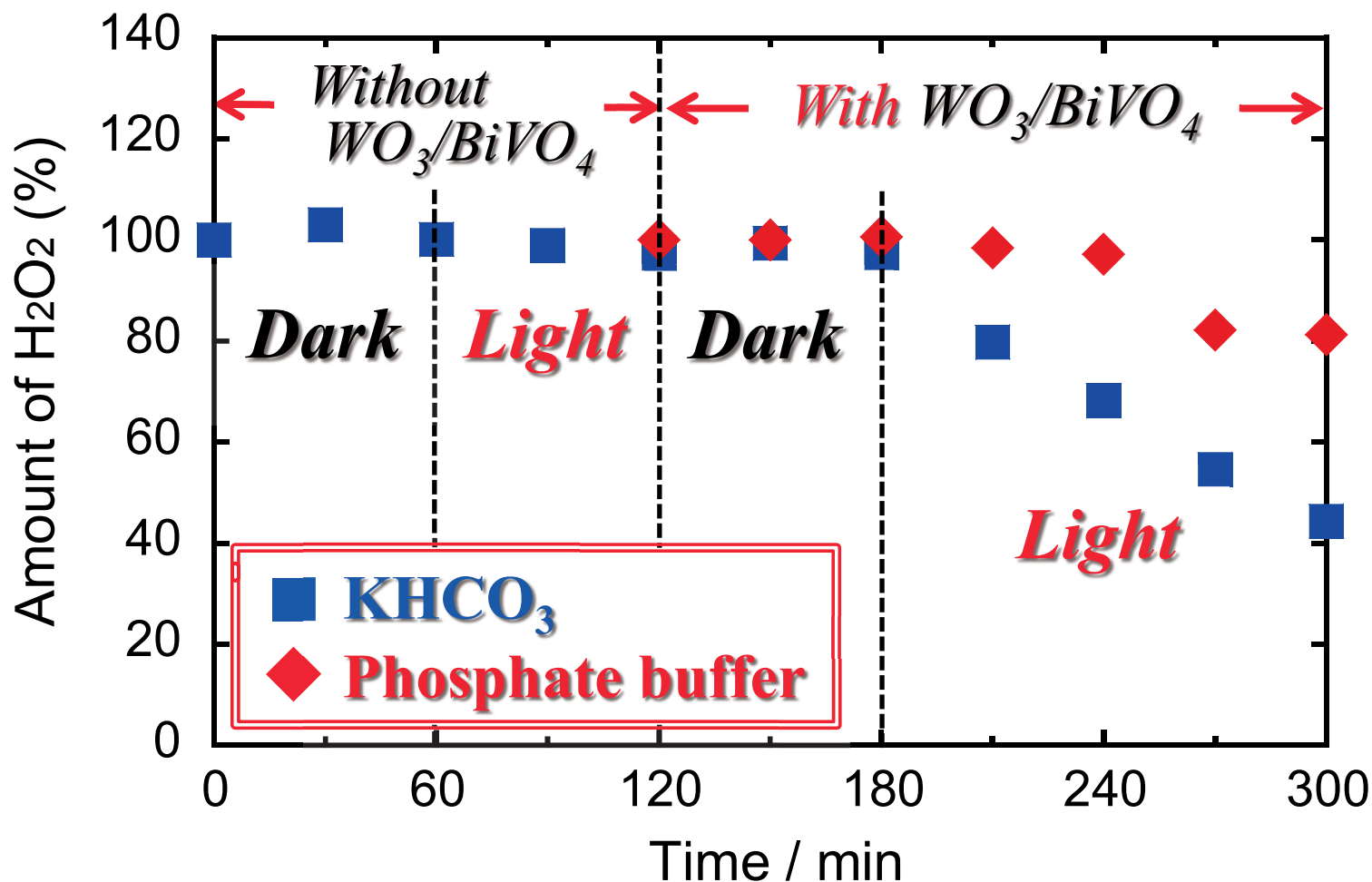
印加電流: 1 mA (~ 1.2 V)



H₂O₂ stability test (Vol. 1)

水溶液: 0.5 M *KHCO₃ aq.* or *Phosphate buffer aq.*
(*CO₂* or *Ar* atmosphere)

H₂O₂ 添加量: 550 μM

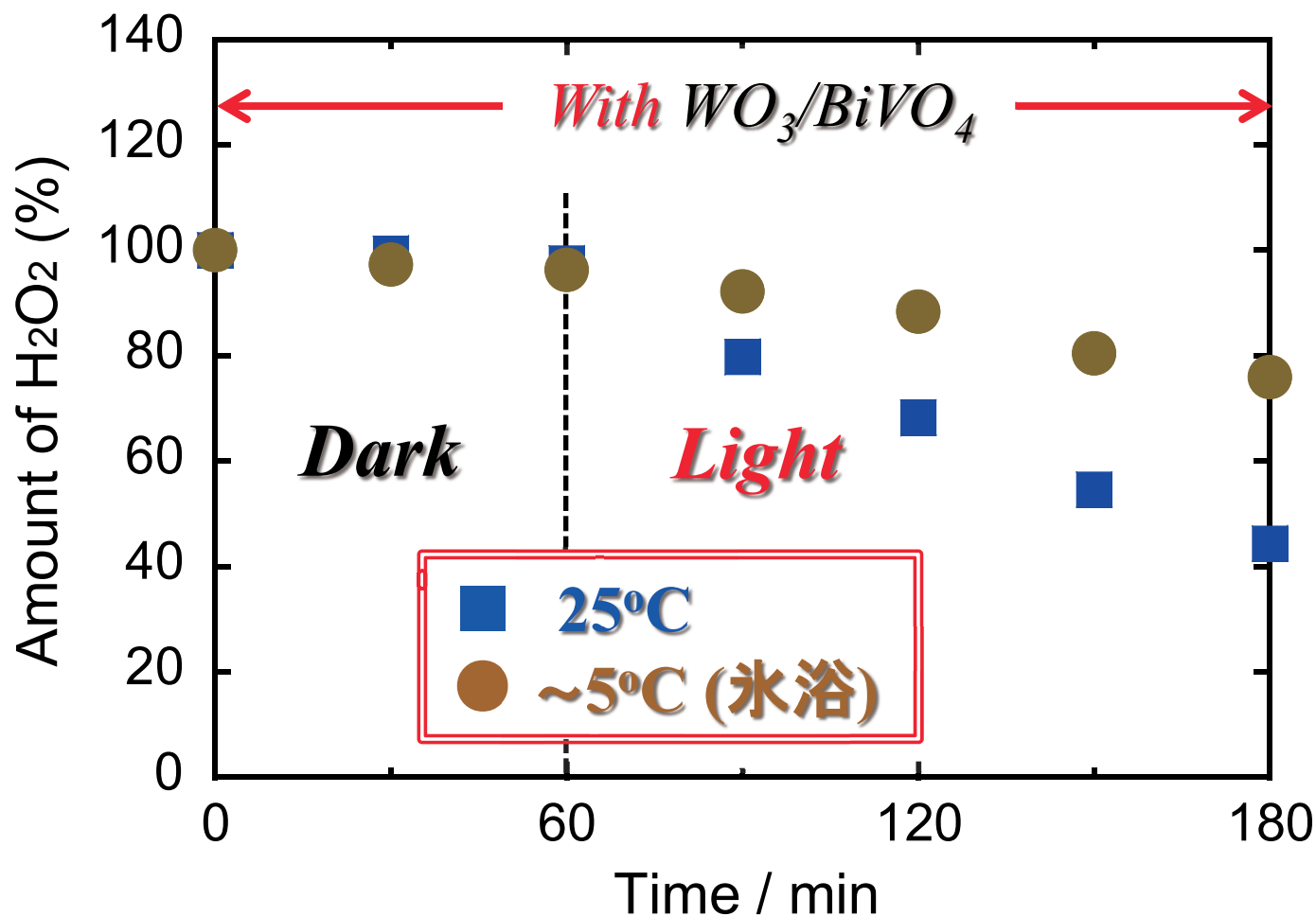


H₂O₂ stability test (Vol. 2)

電解液: 0.5 M KHCO₃ aq. (CO₂ atmosphere)

温度: 25°C or ~5°C (氷浴)

H₂O₂ 添加量: 550 μM

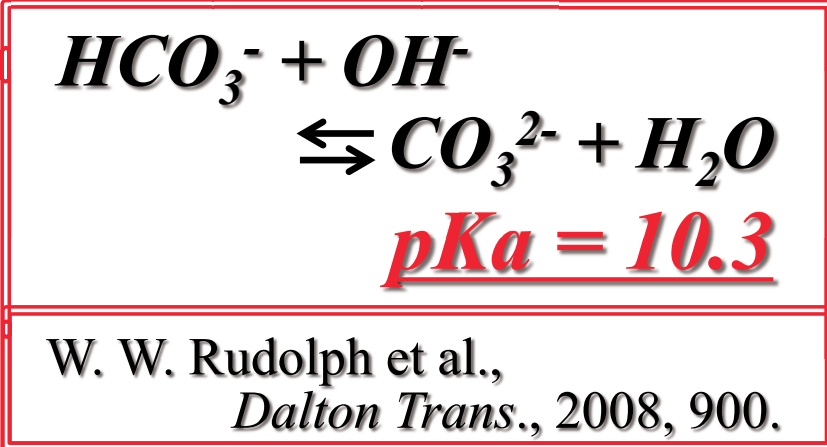
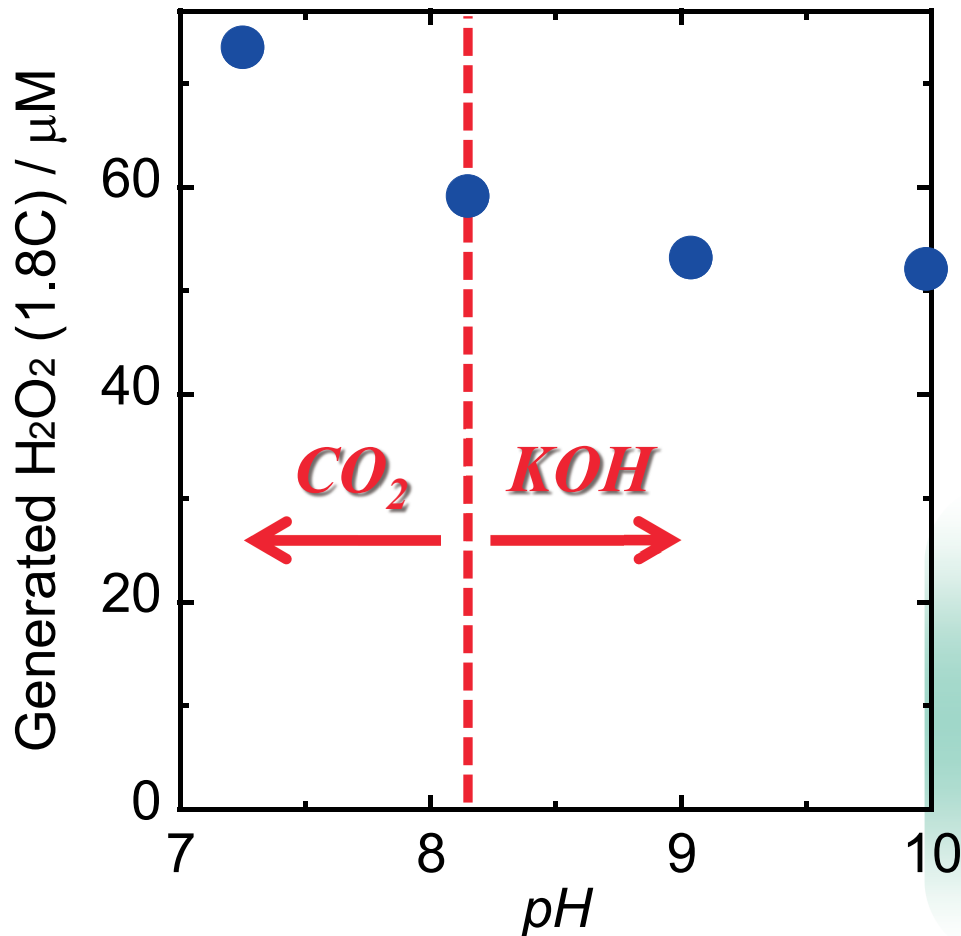


pH dependent on H₂O₂ generation

電解液: 0.5 M KHCO₃ aq. (35 mL)

pH調節: *CO₂* or *KOH*

印加電流: 1 mA (~1.2 V)



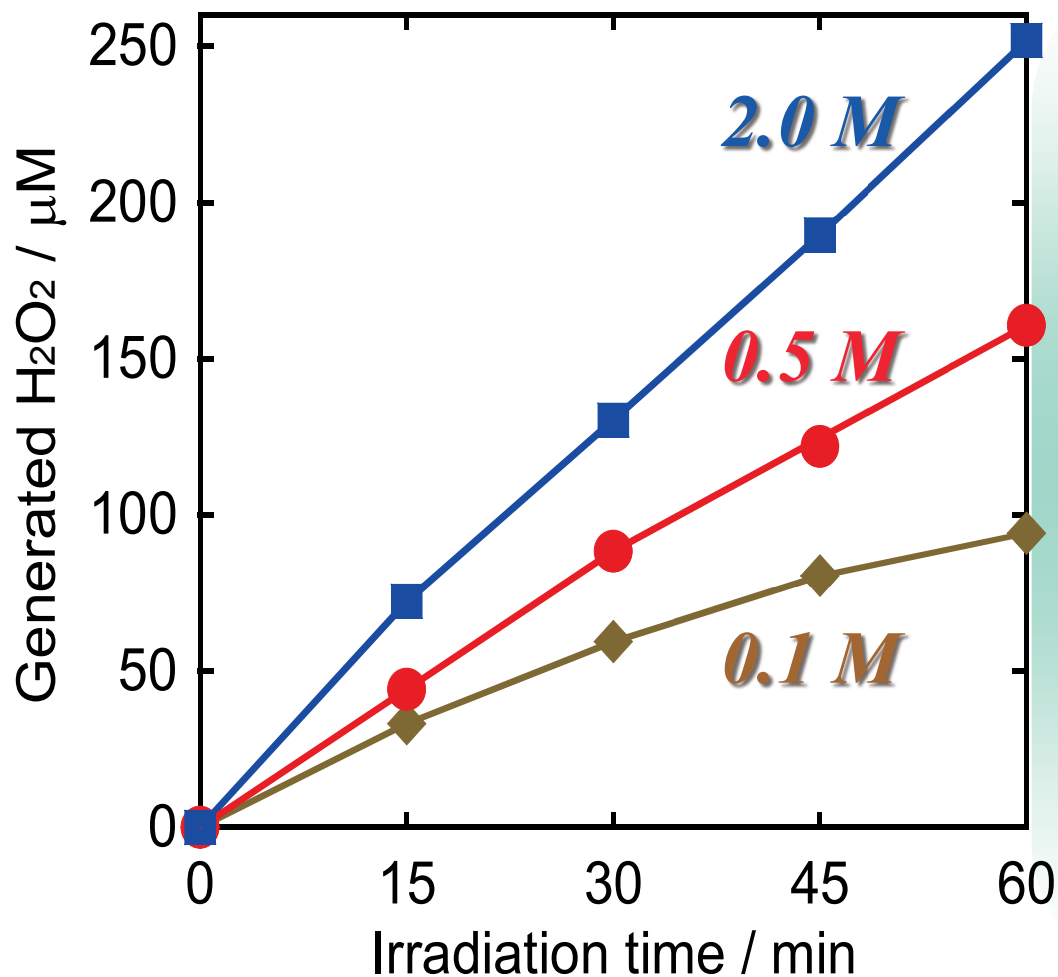
pH < 10
H₂O₂ 生成量増加
HCO₃⁻ が大きく寄与

Concentration dependent of $KHCO_3$

電解液: $KHCO_3$ aq. (CO_2 atmosphere)

温度: $\sim 5^\circ C$ (氷浴)

印加電流: 1 mA (~ 1.2 V)



HCO_3^- 濃度增加

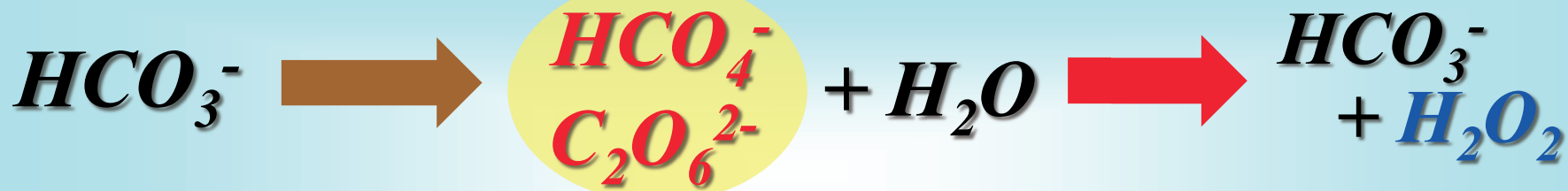
$\Rightarrow H_2O_2$ 生成量增加

$\Rightarrow H_2O_2$ 分解も抑制



2.0 M $KHCO_3$ aq.

$\eta_{Initial}(H_2O_2) = 54\%$

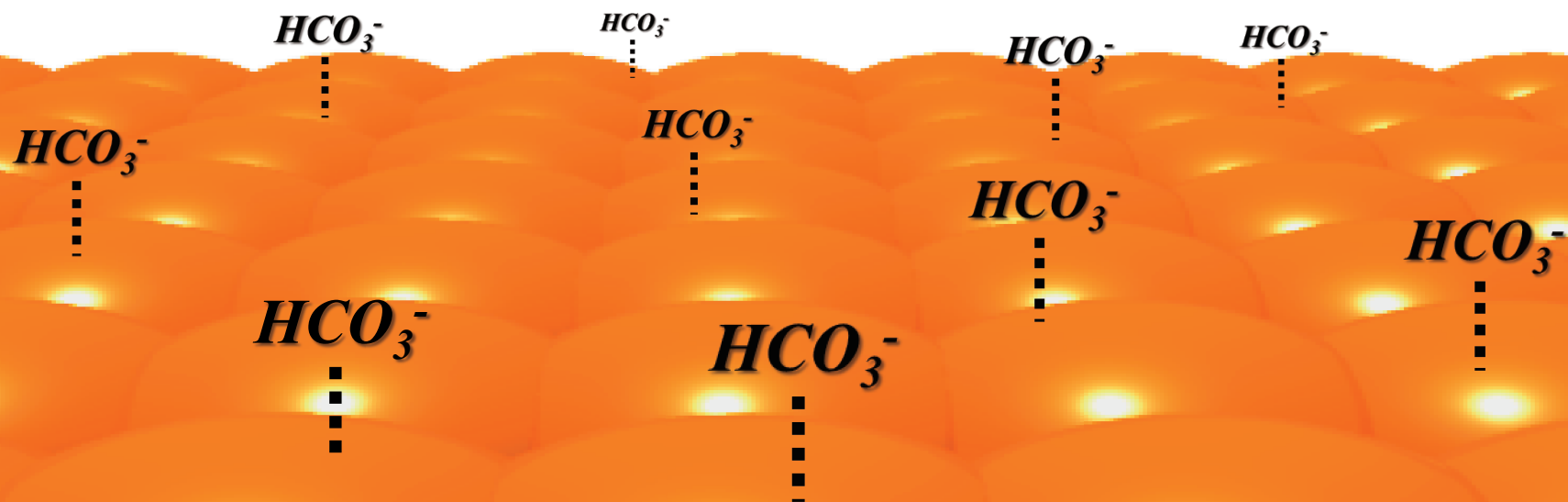


A. Adam et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **10**, 1387.

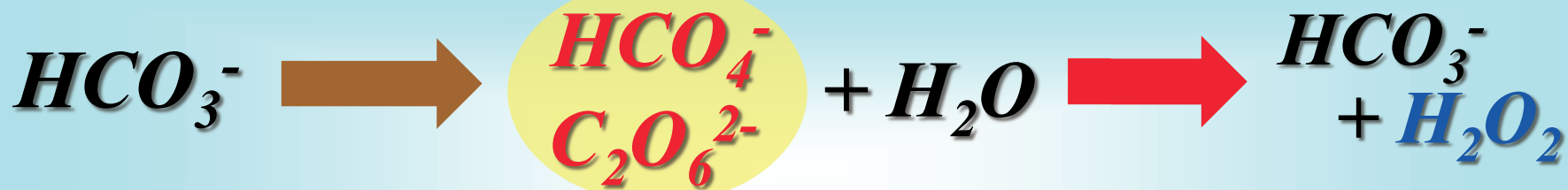
D. E. Richardson et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 1729.

M. Jansen et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 1922.

HCO_3^- 中での酸化的 H_2O_2 生成メカニズム



BiVO_4

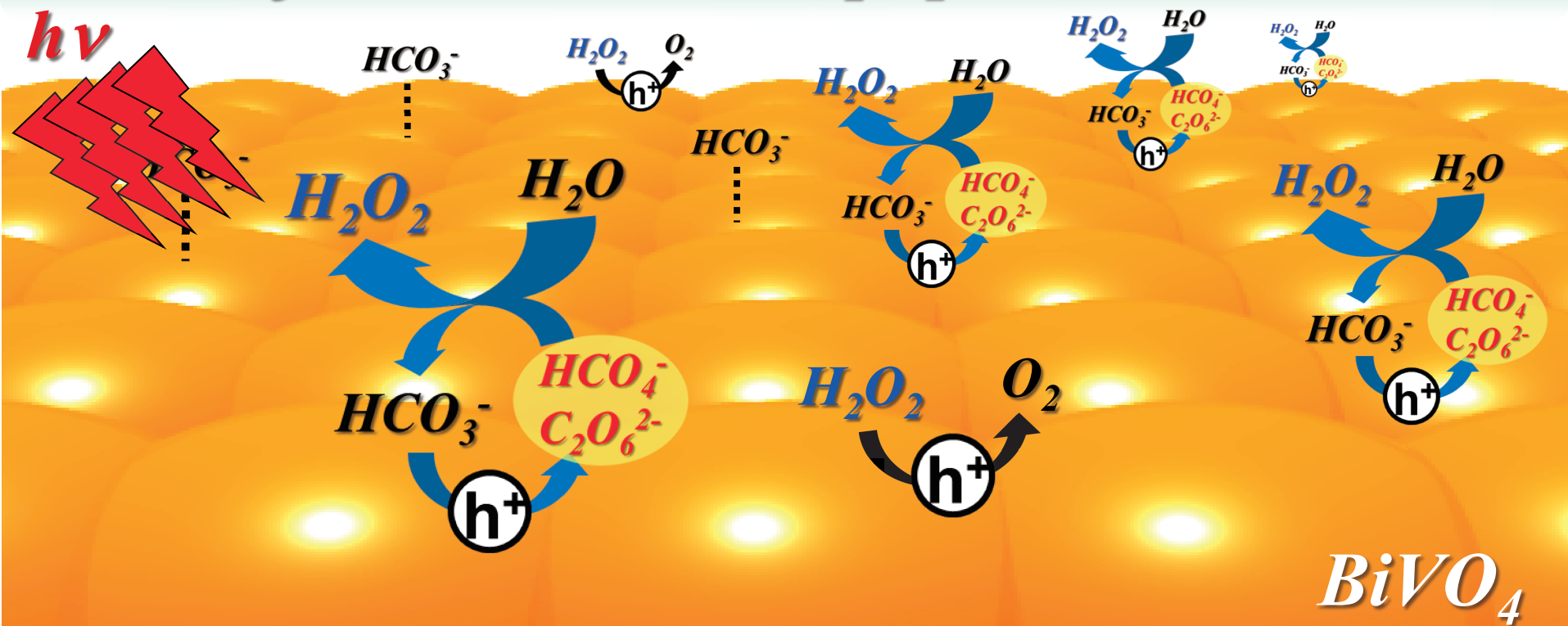


A. Adam et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **10**, 1387.

D. E. Richardson et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 1729.

M. Jansen et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 1922.

HCO₃⁻ 中での酸化的 H₂O₂ 生成メカニズム

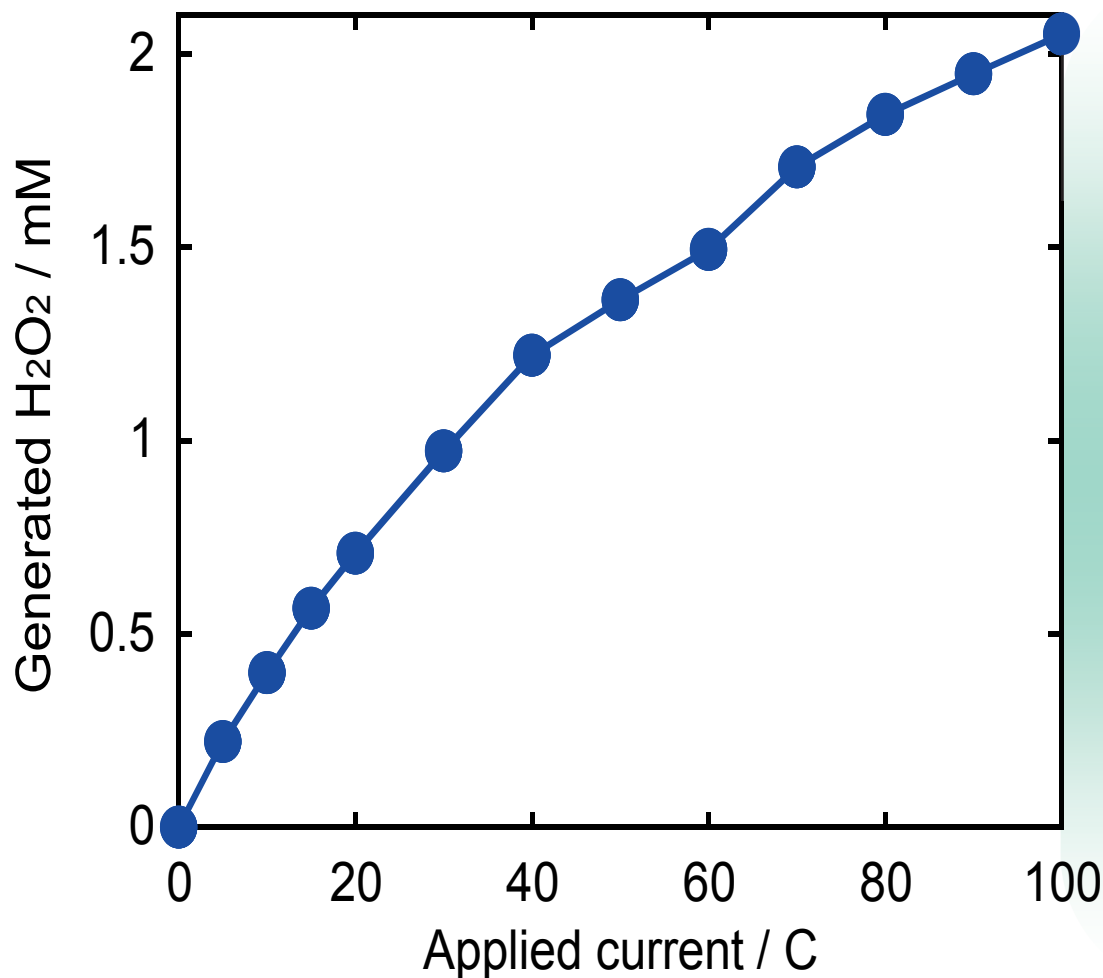


Storage test of H_2O_2

電解液: 2.0 M $KHCO_3$ aq. ($\sim 5^\circ C$)

光源: Xe lamp ($\lambda > 420$ nm)

印加電圧: 1.5 V



酸化的 H_2O_2 製造

$WO_3/BiVO_4$

HCO_3^- 電解液

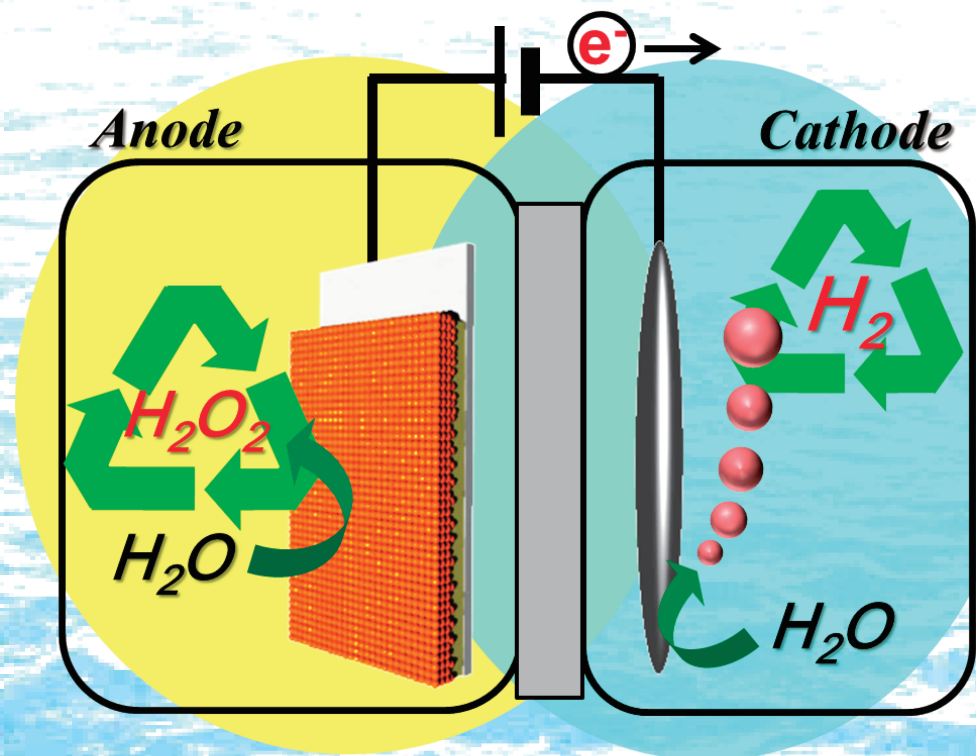


- ・ 高い光電流特性
- ・ 高い選択性
- ・ 安定的な蓄積

Conclusions

$WO_3/BiVO_4$ 積層光電極 + $KHCO_3$ 電解液

- ・ 高い光電流特性
- ・ $KHCO_3$ のみ H_2O_2 発生
- ・ 2.0 M $KHCO_3$ aq.
 $\eta_{Initial}(H_2O_2) = 54\%$
- ・ 安定的な H_2O_2 蓄積



水素および過酸化水素を

効率的に製造・回収する光電極の設計