

# 太陽エネルギーを用いた光電極による 海水中の水分解反応の選択性制御

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

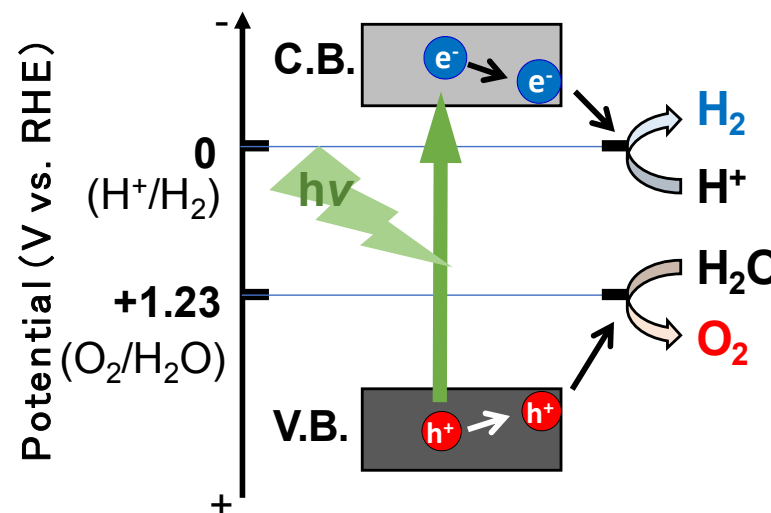
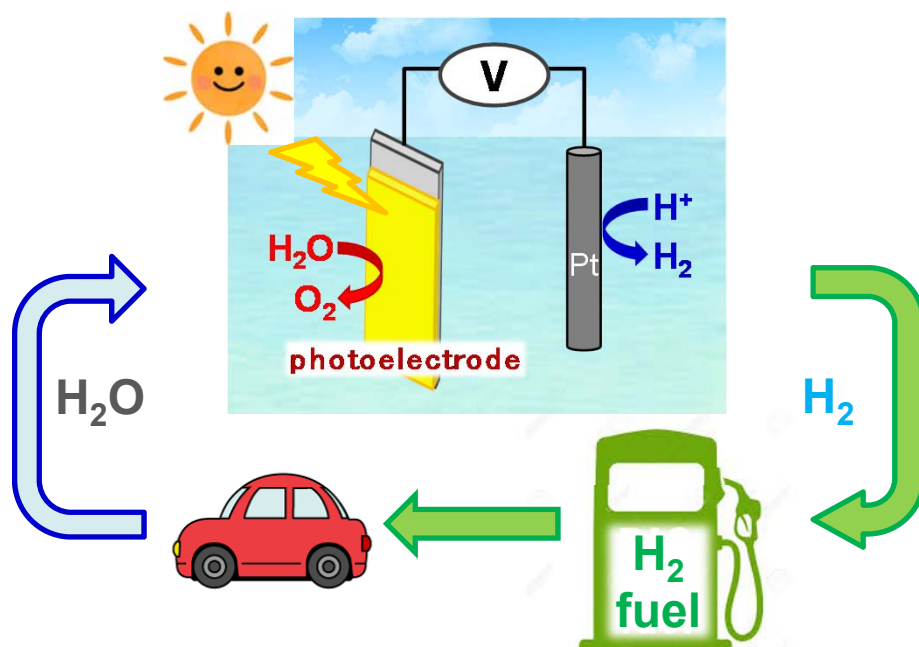
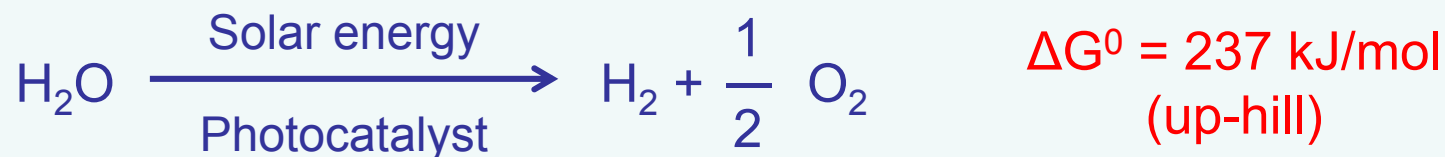
機能性材料チーム

○奥中さゆり、三石雄悟、佐山和弘

# 半導体光触媒を用いた水素製造

## 人工光合成反応によるエネルギー製造

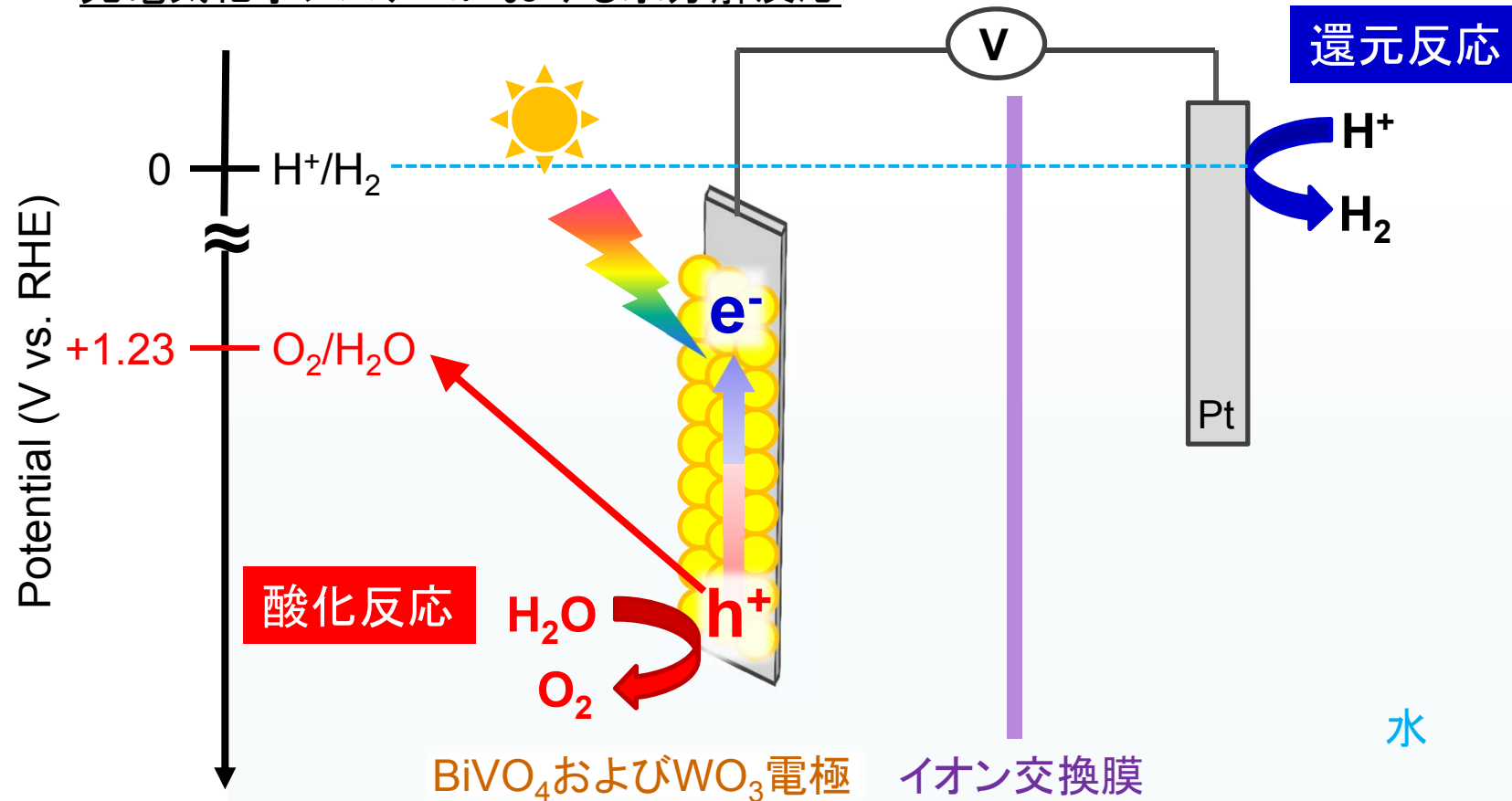
水分解による水素製造、CO<sub>2</sub>還元反応による再資源化



半導体光触媒を用いた水分解反応による水素製造は、再生可能エネルギー技術として研究加速中

# 既存技術

光電気化学システムにおける水分解反応

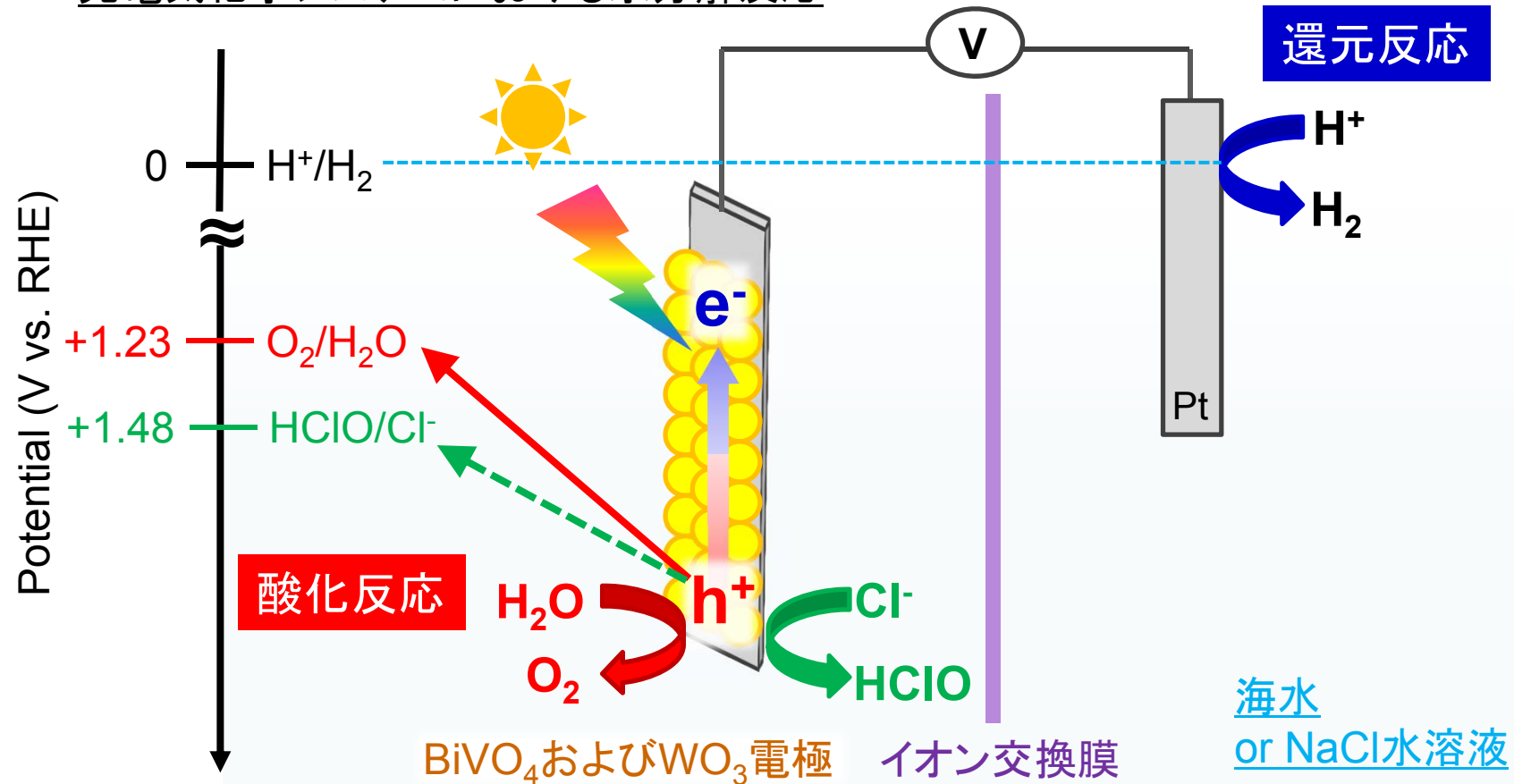


実用化に向けては、海水を用いて反応を進行させることが望ましい  
 ⇔ 海水などのClを含む水溶液で水分解反応を起こすと、  
 酸化反応側で水の酸化と同時にClの酸化反応が進行する

# 既存技術

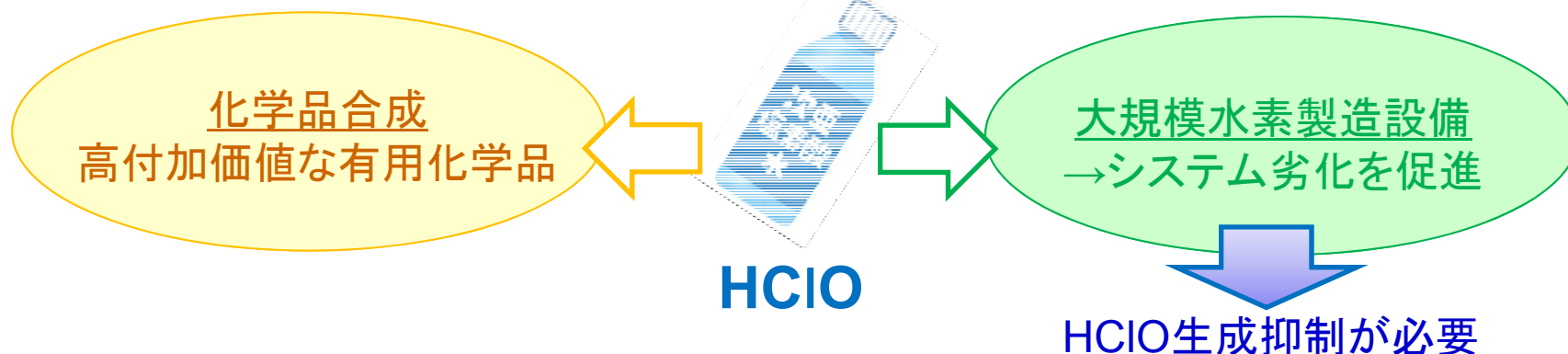
S. Iguchi et al.,  
Sustainable Energy Fuels, 2018, 2, 155.

## 光電気化学システムにおける水分解反応

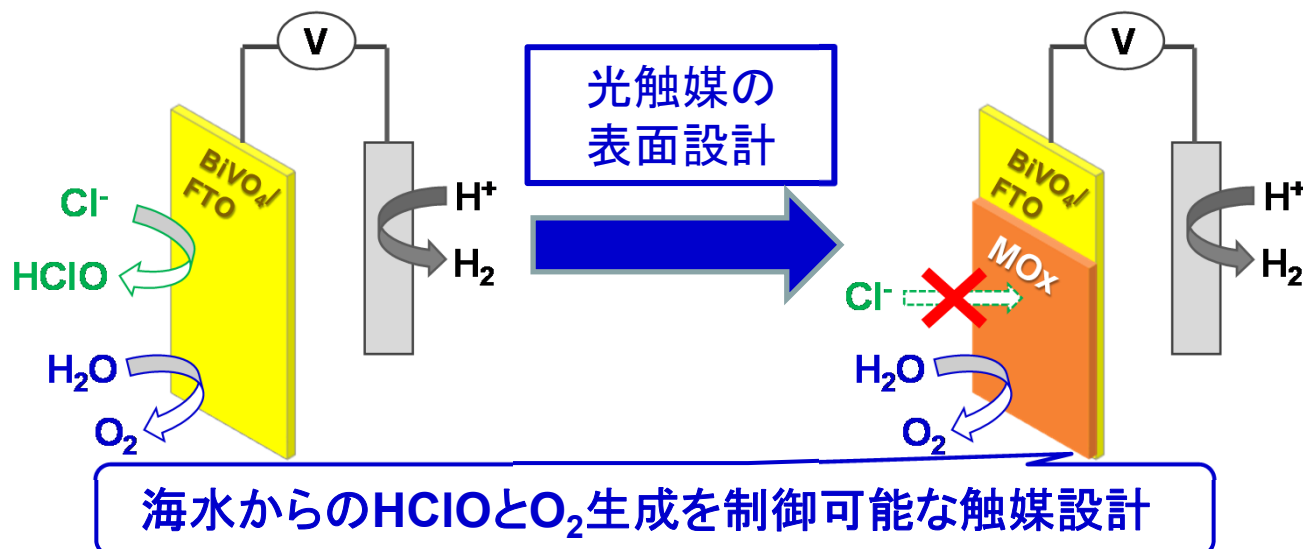


実用化に向けては、海水を用いて反応を進行させることが望ましい  
 ⇔ 海水などのClを含む水溶液で水分解反応を起こすと、  
 酸化反応側で水の酸化と同時にClの酸化反応が進行する

## 技術課題・本研究



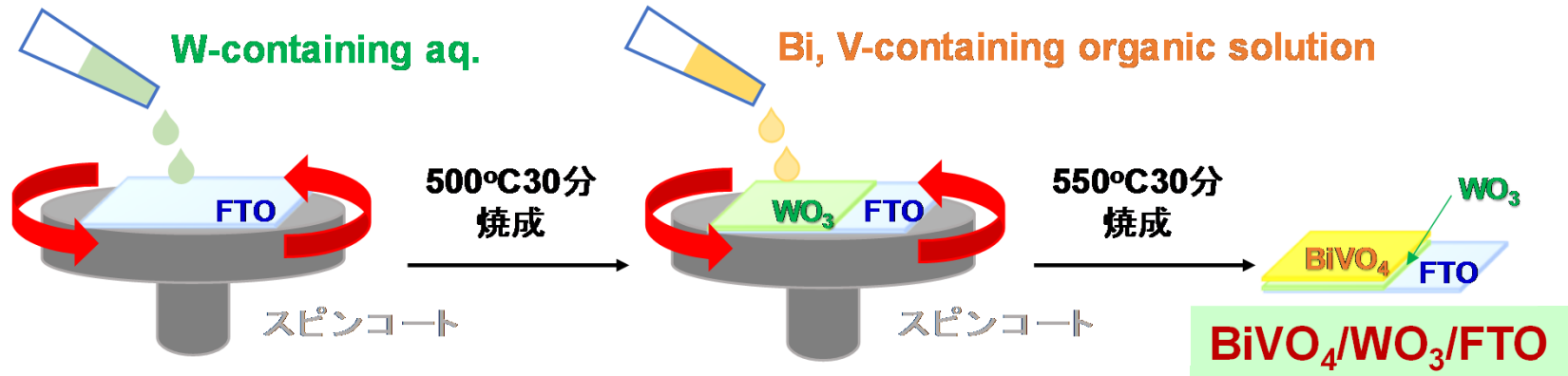
《課題》 反応選択性の制御が可能なプロセスの開発が望まれる



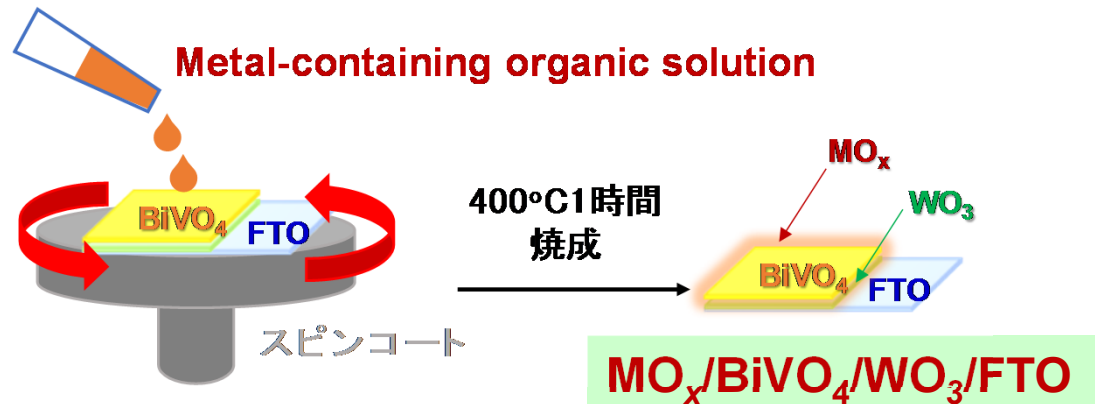
《本研究》 反応選択性制御を目的とし、光電極表面制御に着目し、酸化物層を形成することで、その影響を検証

# 光電極作製方法

## BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/FTO光電極の作製



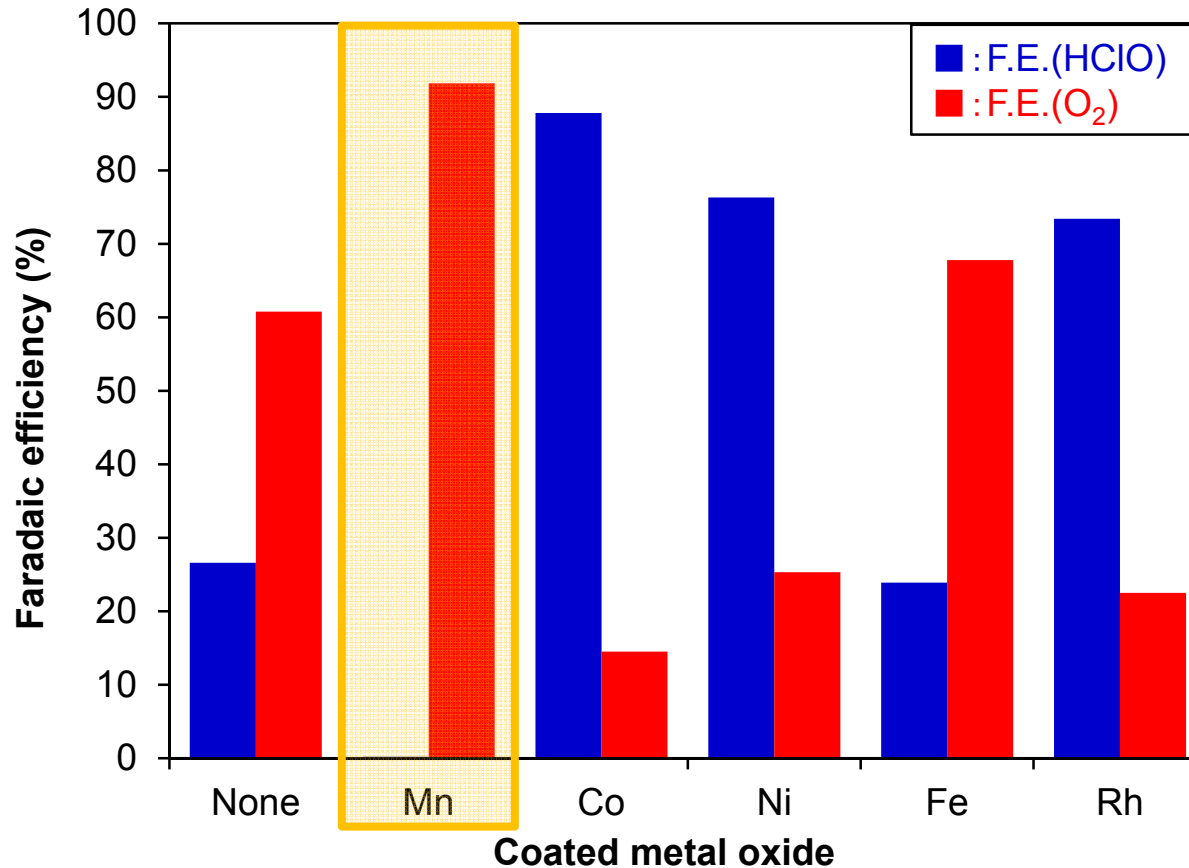
## 金属酸化物塗布光電極 (MO<sub>x</sub>/BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/FTO) の作製



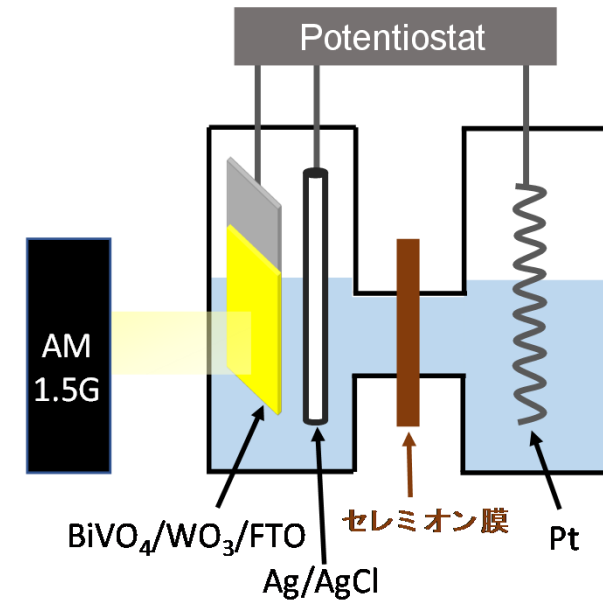
簡便なスピコート法で金属源含有溶液を塗布・焼成することで  
MO<sub>x</sub>層を形成した光電極を作製

# MO<sub>x</sub>/光電極からのHClO/O<sub>2</sub>生成

2C (2 mA, 1000 s)の一定電荷印加での電解反応



※コートされた金属量は全て0.02~0.04 μmol/cm<sup>2</sup>(XRF)



**【電極条件】**

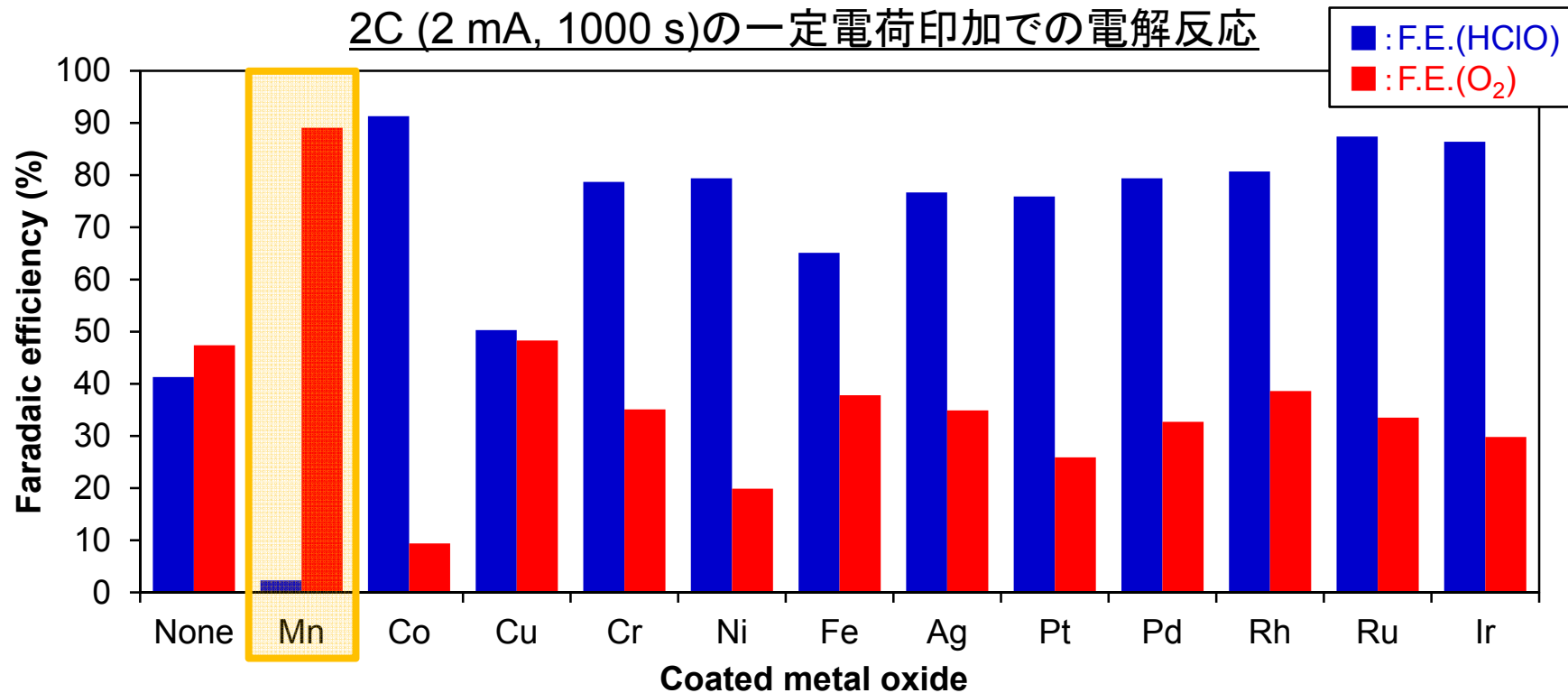
- ・原料: Symetrix製塗布液 (0.1 M)
- ・塗布方法: スピンコート
- ・基板: FTO (1.5 x 6 cm)
- ・焼成条件: 400°C, 0.5 h焼成

**【評価条件】**

- ・電解液: 0.5 M NaCl, 35 mLずつ

**MnO<sub>x</sub>を塗布した場合に、特異的にO<sub>2</sub>のみを生成することを見出した  
(表面に形成された金属酸化物層は、ほぼ同じ量担持されている)**

## 暗所下、 $MO_x$ /FTO電極からのHClO/ $O_2$ 生成



**【電極条件】**

- ・原料: Symetrix製塗布液 (0.03 M)
- ・塗布方法: スピンコート
- ・焼成条件: 550°C, 0.5 h焼成

**【評価条件】**

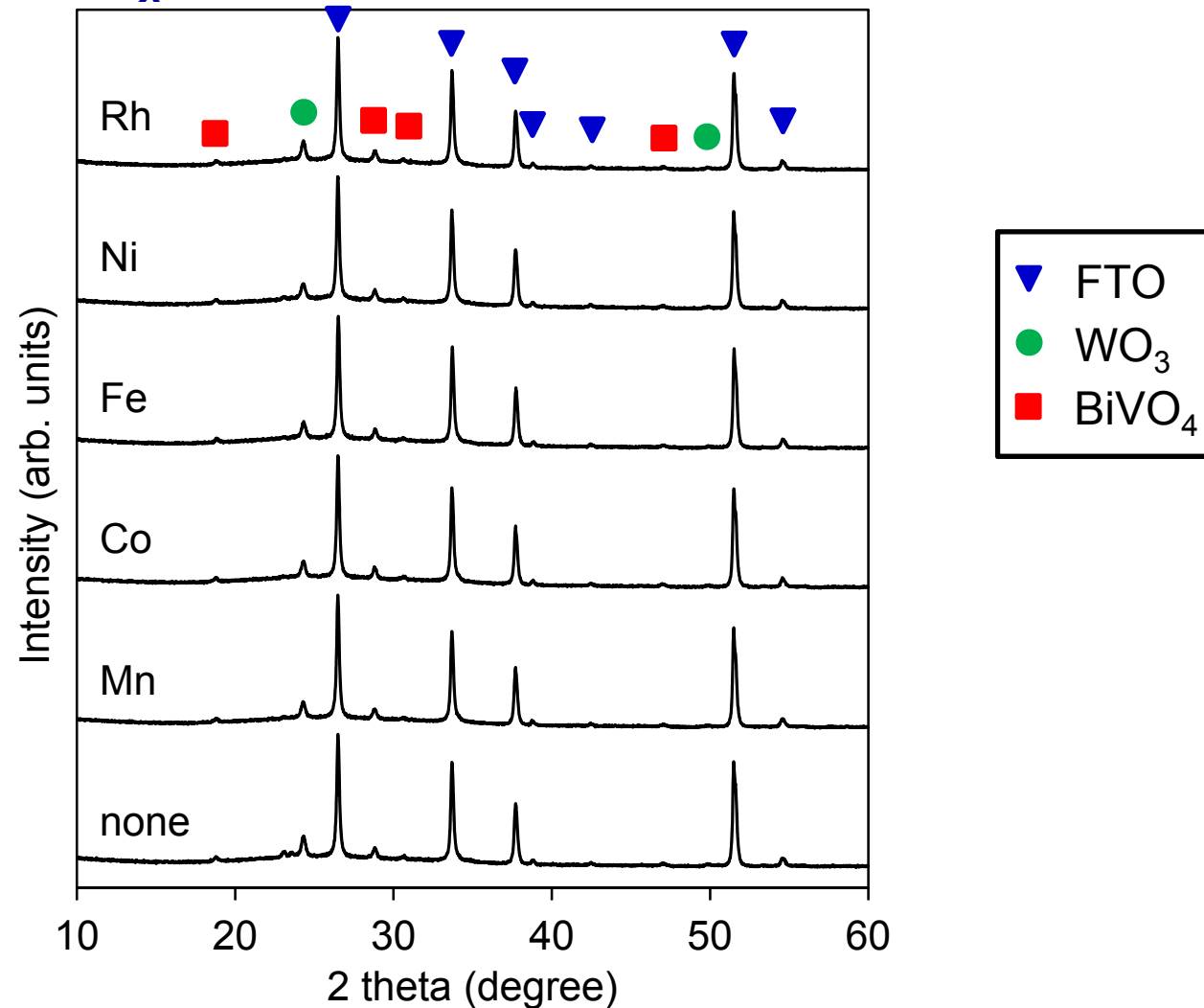
- ・電解液: 0.5 M NaCl, 35 mLずつ

※コートされた金属量は全て0.01~0.02  $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$  (XRF)

光電極ではなく、 $MO_x$ 塗布FTO電極を用いた暗所下での電解反応においても、 $MnO_x$ を塗布した場合のみ、特異的に $O_2$ を生成する



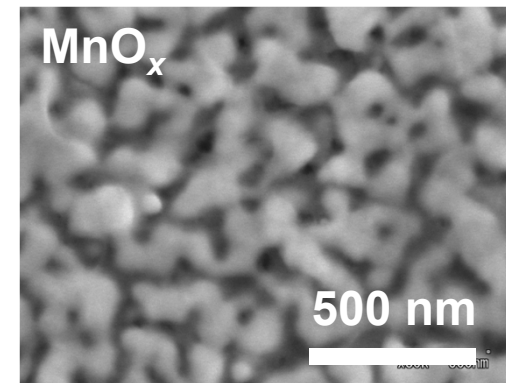
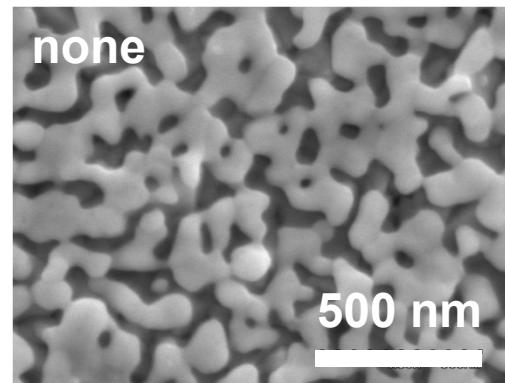
## MO<sub>x</sub>塗布光電極のXRDパターン



表面に塗布した金属酸化物種 (MO<sub>x</sub>) 由来のパターンは観測されない  
 ⇒ MO<sub>x</sub> はアモルファス or 検出できない薄膜層である

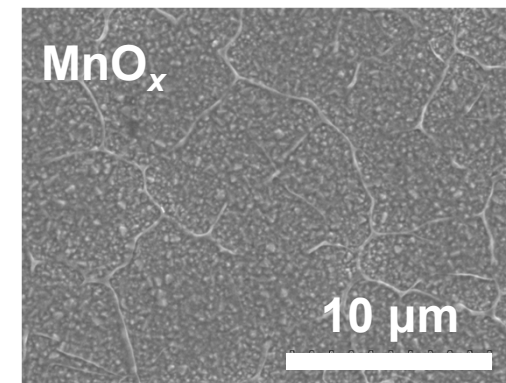
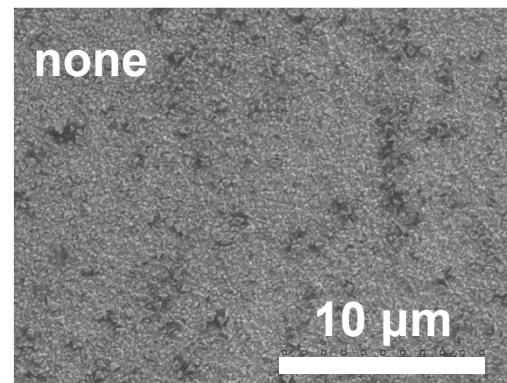
## MnO<sub>x</sub>塗布光電極のSEM像

BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/FTO



MnO<sub>x</sub>塗布電極の表面は粒子形状が不明瞭ではあるものの、塗布形態は不明確

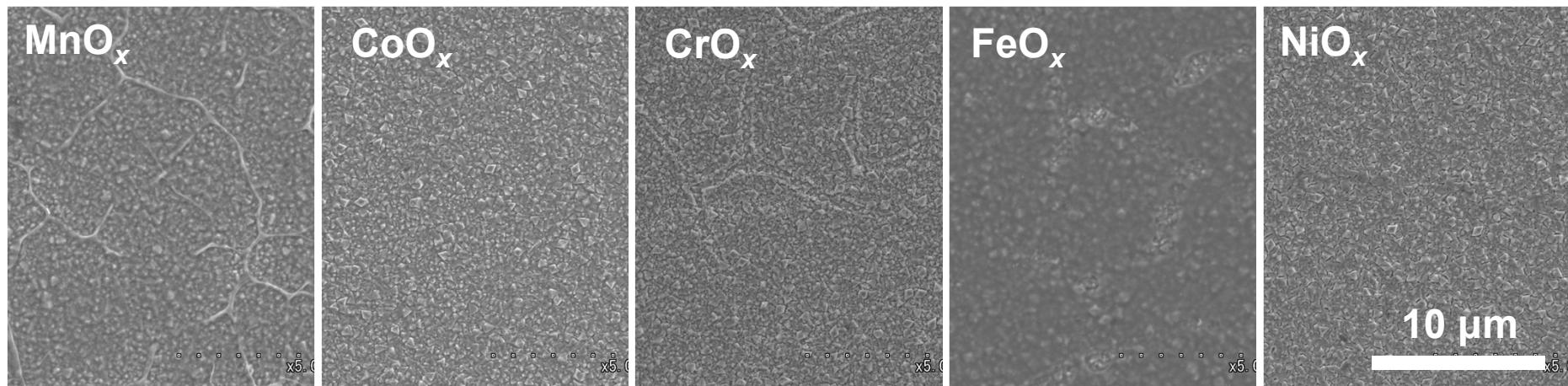
FTO



MnO<sub>x</sub>はFTO表面を全面被覆

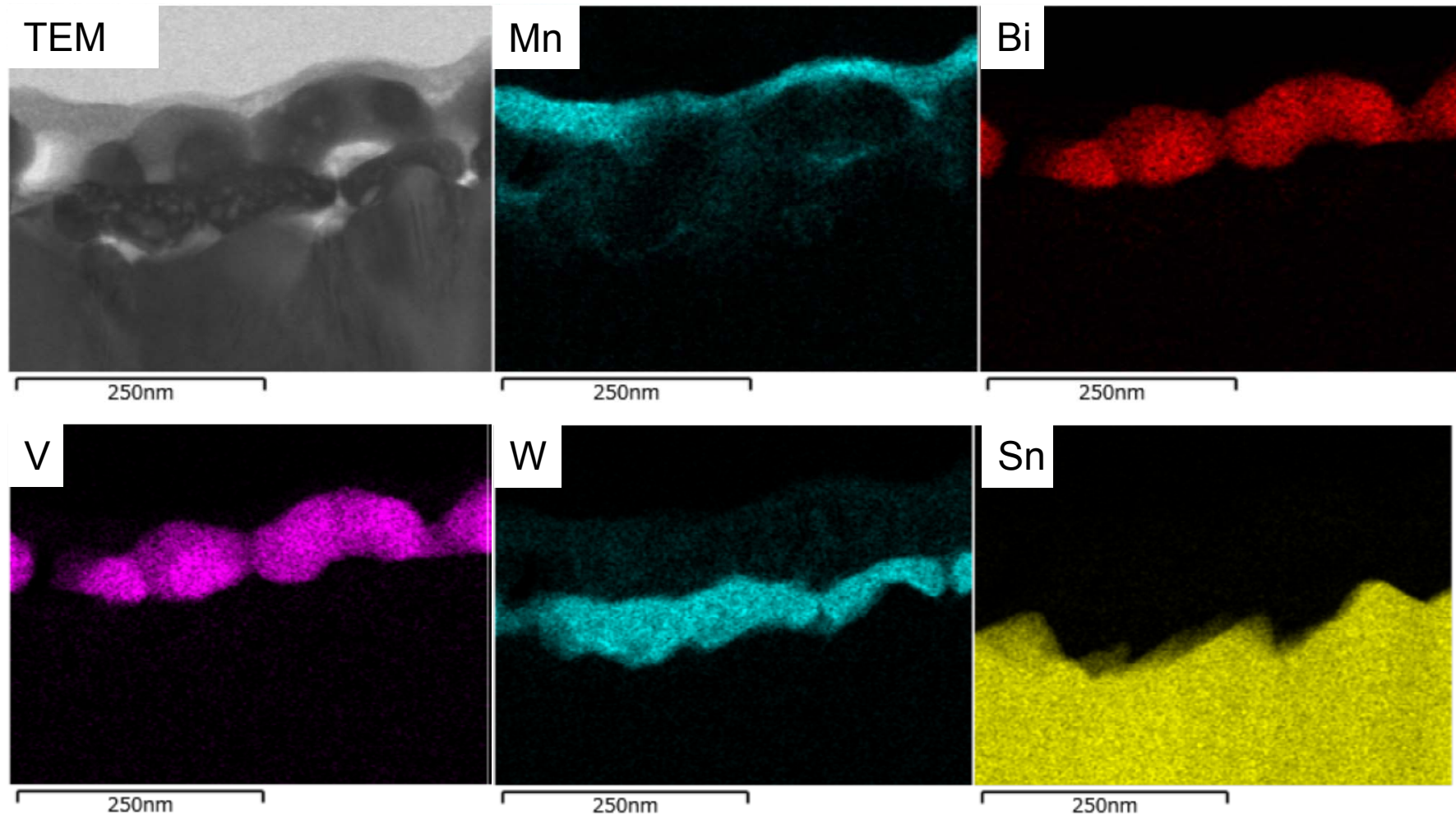
## MnO<sub>x</sub>塗布光電極のSEM像

MO<sub>x</sub>/FTO



光電極表層に形成した金属酸化物層の形態に大きな違いはない  
 →特異的にO<sub>2</sub>を生成する現象は、金属種特有の特性に起因することを示唆

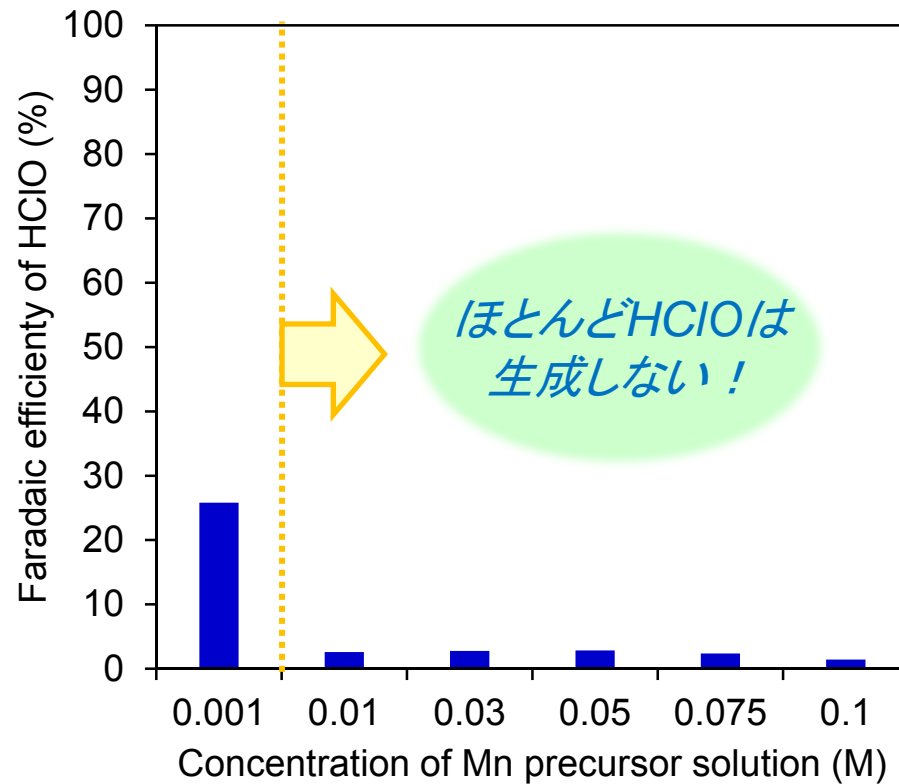
## MnO<sub>x</sub>塗布光電極のTEM像



光電極表面に形成されたMnO<sub>x</sub>層は10-30 nm程度

## MnO<sub>x</sub>層作製条件の最適化

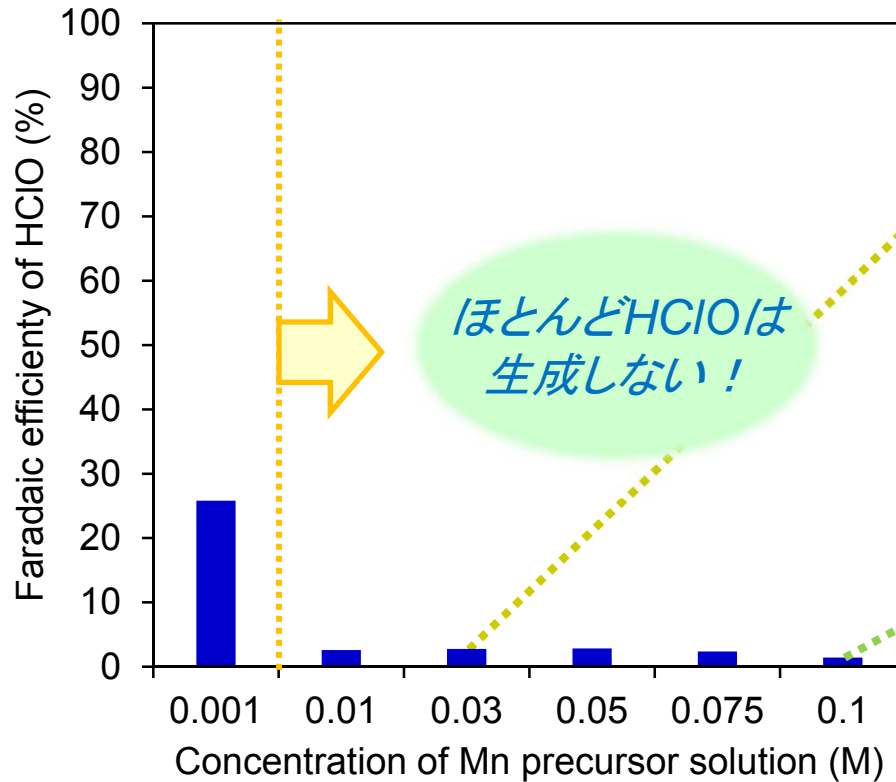
### MnO<sub>x</sub>原料濃度の影響



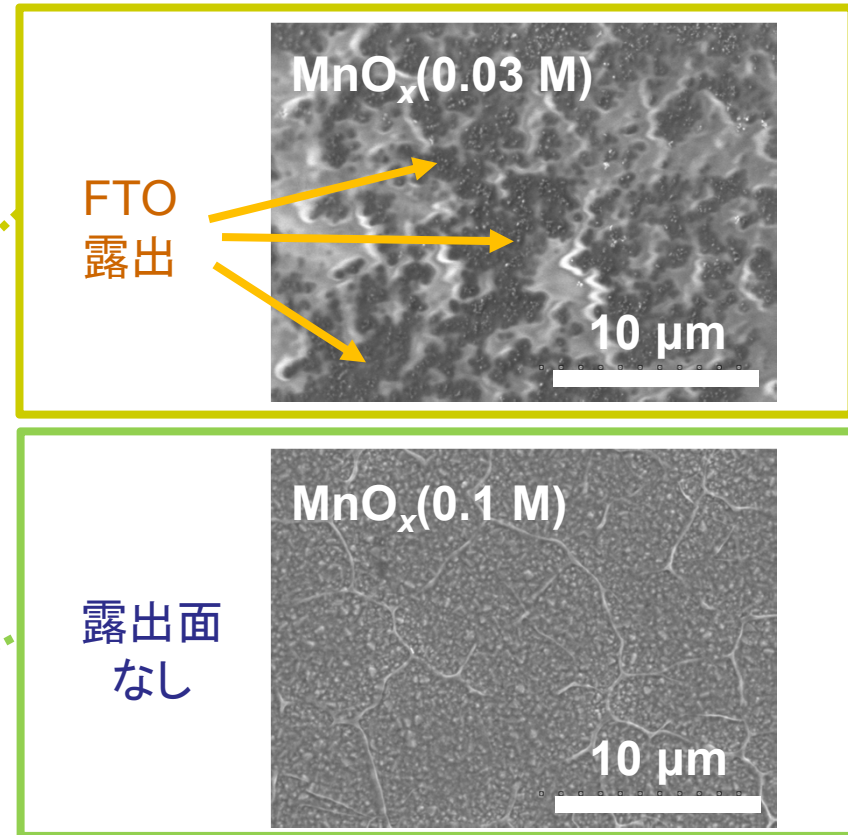
**MnO<sub>x</sub>塗布濃度0.01~0.1 Mの領域では、HClO生成を抑制する  
= O<sub>2</sub>を選択的に生成**

# MnO<sub>x</sub>層作製条件の最適化

## MnO<sub>x</sub>原料濃度の影響



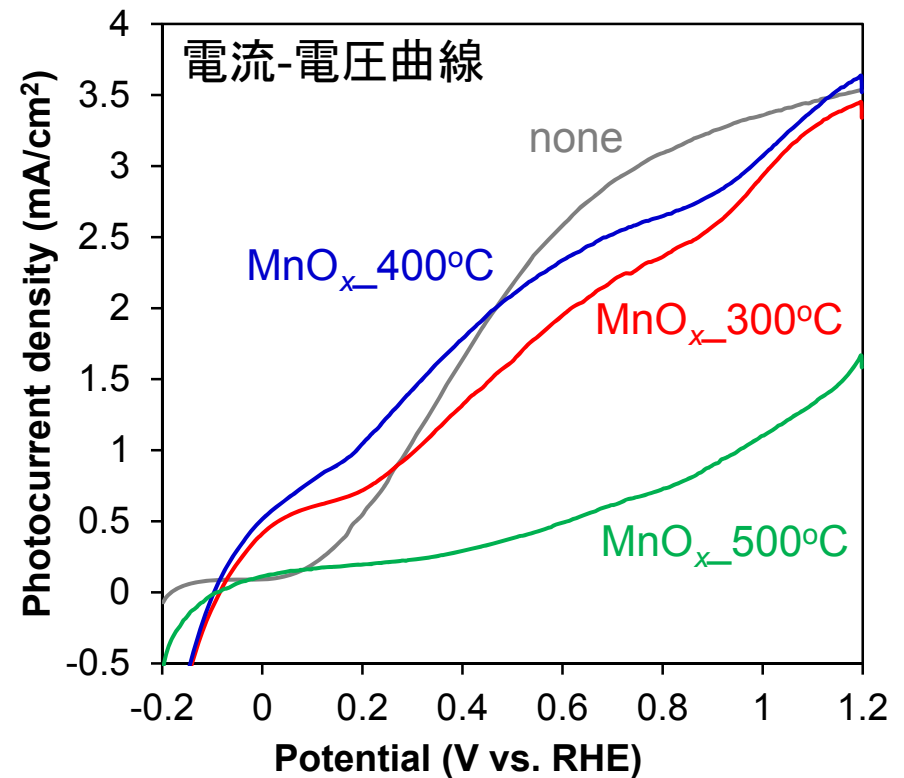
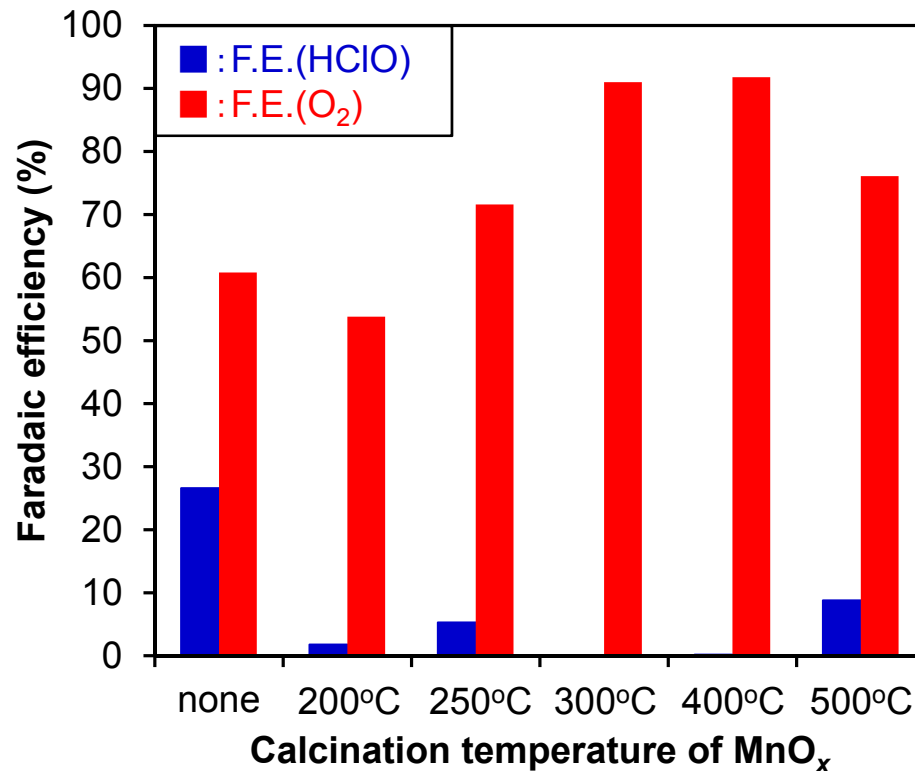
## SEM像



- ✓ MnO<sub>x</sub>塗布濃度が0.03 Mの場合、MnO<sub>x</sub>が基板全面を覆っていない
- ✓ MnO<sub>x</sub>が基板全面を覆っていない場合にも、HClO生成を抑制することが可能である

# MnO<sub>x</sub>層作製条件の最適化

## MnO<sub>x</sub>塗布後の焼成温度の影響

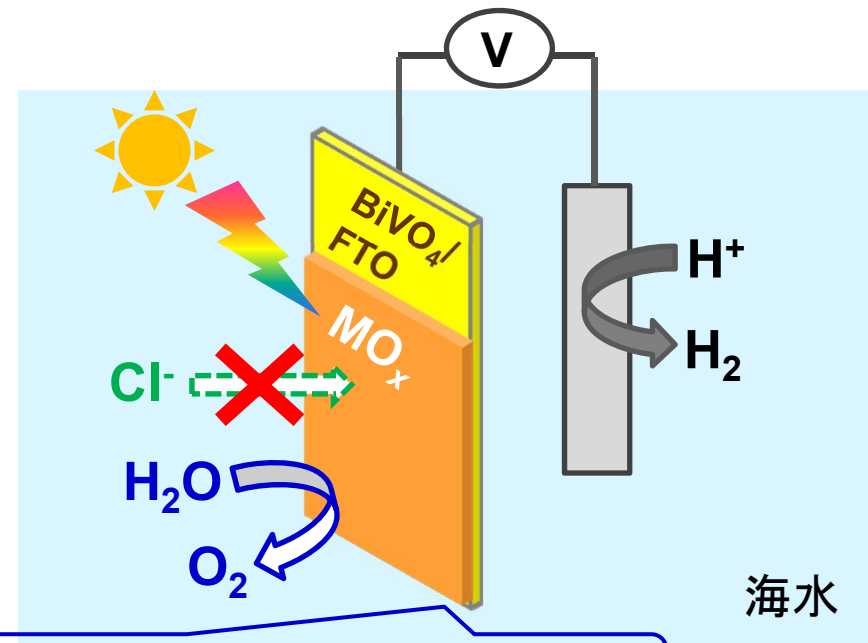


Mnを担持後、200~500°Cで焼成しても、O<sub>2</sub>を選択的に生成

※ < 250°C: 有機物残渣 ⇒ O<sub>2</sub>生成量↓  
 > 500°C: 光電極の抵抗増大 ⇒ 光電流↓

400°Cまでの焼成体では、MnO<sub>x</sub>を担持しても光電流維持  
 = 光電流を維持しながらO<sub>2</sub>を選択的に生成する光電極の作製を実現

## まとめ



海水からのHClOとO<sub>2</sub>生成を制御可能な触媒設計

- ✓ BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>4</sub>/FTO光電極表面にMO<sub>x</sub>層を形成するという簡単な方法で、NaCl水溶液からのHClO/O<sub>2</sub>生成の選択性を制御できることを見出した。
- ✓ MnO<sub>x</sub>層は連続層でも不連続層でも、HClO生成を抑制することを確認した。
- ✓ MnO<sub>x</sub>の塗布条件を最適化し、光電流を維持したまま選択的にO<sub>2</sub>を生成できる光電極の作製に成功した。