

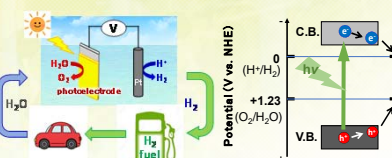
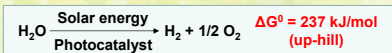
太陽エネルギーを用いた光電極による 海水中の水分解反応の選択性制御

奥中さゆり・三石雄悟・佐山和弘

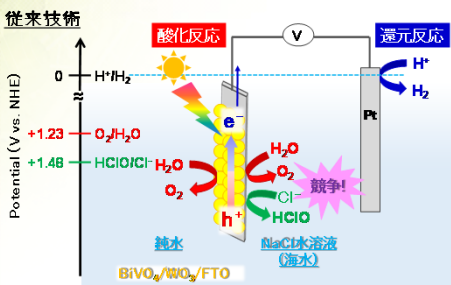
産業技術総合研究所 太陽光発電センター 機能性材料チーム

研究の目的

半導体光触媒を用いた水分解反応

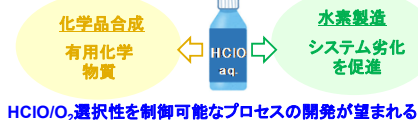


半導体光触媒を用いた水分解反応による水素製造は、再生可能エネルギー技術として研究加速中



BiVO₄/WO₃/FTO 光電極:
 ・純水⇒O₂生成 [R. Saito et al., Chem. Commun., 2012, 48, 3833]
 ・NaCl水溶液⇒O₂, HClO生成 [S. Iguchi et al., Sustainable Energy Fuels, 2018, 2, 155]

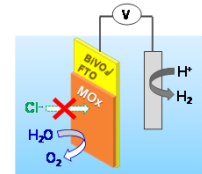
次要塩素酸



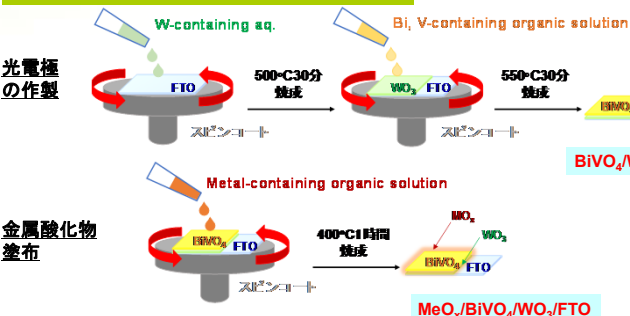
本研究

表面修飾による選択性制御!

- ✓ 金属酸化物塗布
- ✓ 特性評価
- ✓ 選択性評価 (NaCl水溶液中におけるHClO/O₂生成)

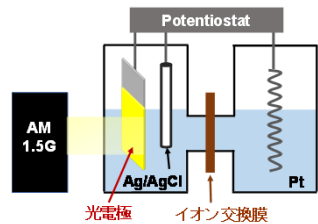


実験



電気化学測定

- セル: 二室セル (Pyrex製)
- 電解質溶液: 0.5 M NaCl aq. を, 35 mLずつ
- 光源: 疑似太陽光 (AM1.5) [SAN-EI Electric Co.]
- ポテンショスタット: ALS660B [BAS. Inc.]



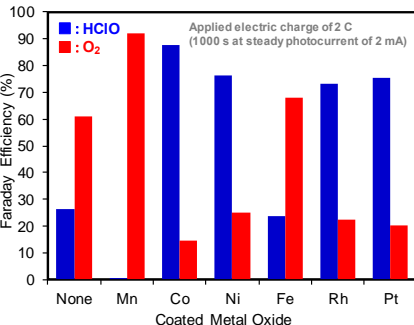
HClOおよびO₂生成の定量

- HClO: *N,N*-diethyl-*p*-phenylenediamine (DPD)法
- O₂: O₂ sensor (Optical Oxygen Meter, FireStingO₂, pyro science)



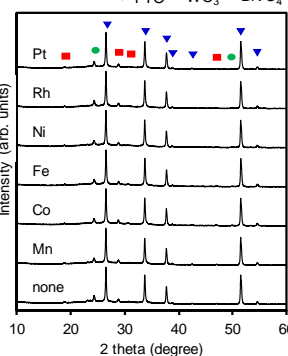
結果と考察

HClOおよびO₂生成のファラデー効率



- ✓ MnO_x: O₂のみを高いファラデー効率で生成(>90%)
- ✓ Co, Ni, Rh, Pt: HClO生成のファラデー効率向上

XRD



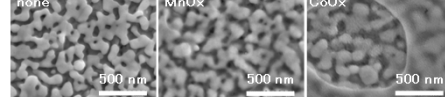
- ✓ 不純物生成なし
- ✓ MeO_x: アモルファスor低結晶性

XRF

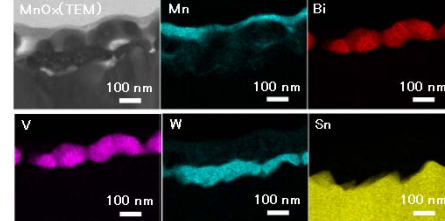
MeO _x	Loading amount (μmol/cm ²)
None	0
MnO _x	0.020
CoO _x	0.014
FeO _x	0.017
NiO _x	0.024
RhO _x	0.016
PtO _x	0.010

- ✓ 金属種による担持量の違いはない

SEM

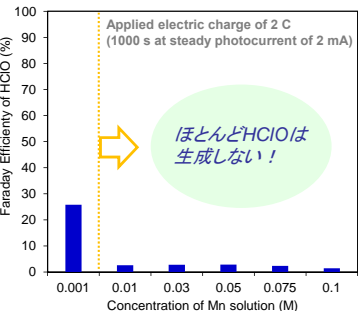


TEM



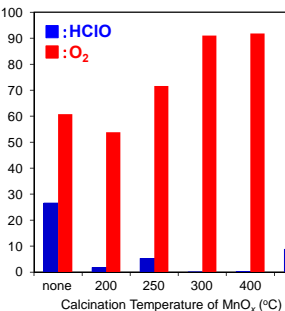
- ✓ MeO_xが光電極表面に塗布されていた
- ✓ MnO_x層の厚みは、約10-30 nm

HClO生成におけるMn前駆体の濃度の影響



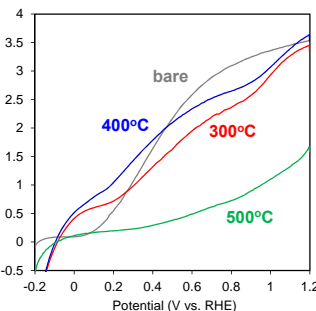
- ✓ 0.01~0.1 Mの濃度範囲のMn前駆体溶液を用いた場合、効果的にHClO生成を抑制

Mn溶液塗布後の焼成温度の影響

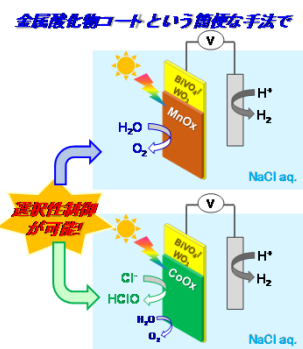


- ✓ 300, 400°C: MnO_x無担持と同等レベルの光電流を維持&HClO生成も抑制
- ✓ < 250°C: O₂生成量減少(有機物残渣の影響あり), > 500°C: 光電流低下

電流-電圧特性



まとめ



結論

- ✓ BiVO₄/WO₃/FTO光電極表面にMO_x層を形成するという簡単な方法で、NaCl水溶液からのHClO/O₂生成の選択性を制御できることを見出した。
- ✓ MnO_xの塗布条件を最適化し、光電流を維持したまま選択的にNaCl水溶液からO₂のみを生成できる光電極の作製に成功した。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省 新学術領域研究「光合成分子機構の学理解明と時空間制御による革新的光-物質変換系の創製」(平成29-33年度)による支援を受けたものである。