

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

福 康二郎・佐山 和弘

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

研究の目的

水 → 太陽光 → 水素

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

Anode: $6O_2, H_2O, ClO, IO_3, CO_2, O_2$ (酸化生成物)
Cathode: H_2, H_2O

Substrates

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

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

還元合成: $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$

酸化合成: $2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$

※ 報告例が稀有

① R. Cai et al., J. Catal., 2003, 219, 214.
② I. E. L. Stephens et al., Nano Lett., 2014, 14, 1603.
K. S. Choi et al., J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 7612.

This study

水を原料として水素と過酸化水素を同時に製造・蓄積できる光電極システムの設計

($WO_3/BiVO_4$ 光電極による酸化的 H_2O_2 合成)

V (RHE)

- 0 H_2O/H_2
- 1.23 O_2/H_2O
- 1.78 H_2O_2/H_2O

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.

$WO_3/BiVO_4$ 積層光電極

$BiVO_4$: ~ 520 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.

Preparation of $WO_3/BiVO_4$ (Spin coat)

WO_3 layer	$WO_3/BiVO_4$
FTO 基板	FTO/ WO_3
WCl_6 / DMF (504 mM)	Commercial Bi, V 塗布溶液 (Bi : V = 1 : 1)
500°C, 0.5 h	Ethyl cellulose
WCl_6 / DMF (252 mM)	
500°C, 0.5 h	$WO_3/BiVO_4$
FTO/ WO_3	

500 nm

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)

Photocurrent / mA cm⁻²

Potential / V vs. RHE

$KHCO_3$ ⇒ 高い光電流特性

ABPE (RHE): 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 Air atmosphere)

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

印加電流: 1 mA (1.8 C)

$KHCO_3$ 中のみ H_2O_2 発生

選択率 (Faraday 効率) $\eta(H_2O_2) = 27\%$

酸化的 H_2O_2 生成に及ぼす HCO_3^- 特異効果の追跡・高性能化

① pH 依存性 (0.5 M $KHCO_3$ aq.)

Generated H_2O_2 / μM

pH

$HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O$ $pK_a = 10.3$

W. W. Rudolph et al., Dalton Trans., 2008, 900.

pH < 10 H_2O_2 生成量増加 HCO_3^- : 大きく寄与

② $KHCO_3$ 濃度依存性 (温度 ~ 5°C: 水浴)

Generated H_2O_2 / μM

Irradiation time / min

印加電流 1 mA

HCO_3^- 濃度増加 ⇒ H_2O_2 生成量増加 ⇒ H_2O_2 分解も抑制

2.0 M $KHCO_3$ aq. $\eta_{initial}(H_2O_2) = 54\%$

Anode: O_2, H_2O_2

Cathode: H_2, H_2O_2

Faraday efficiency (%)

酸化生成物: H_2O_2 および O_2 のみ

酸化的 H_2O_2 製造の蓄積試験

Generated H_2O_2 / μM

Applied current / C

2.0 M $KHCO_3$ aq. $\lambda > 420$ nm (Xe lamp) 印加電圧: 1.5 V

TON: Turnover number $\frac{H_2O_2 (mol)}{BiVO_4 (mol)} = ca. 127 (100 C)$

酸化的 H_2O_2 製造

- 高い選択性
- 安定的な蓄積

結論: 水を原料に用いて、水素と同時に過酸化水素を高効率で製造・蓄積できる光電極システム

- $WO_3/BiVO_4$ 光電極・ $KHCO_3$ 電解液を組み合わせることで、高い光電流特性での酸化的 H_2O_2 製造が実現できた。
- 酸化的 H_2O_2 生成の選択率は最大54%に達し、安定的な蓄積も可能であることが明らかとなった。
- HCO_3^- は $BiVO_4$ 上での酸化によって、 H_2O から H_2O_2 を生成する有効な酸化触媒として機能することが示唆された。