

# BiVO<sub>4</sub> 光電極を用いた太陽光による次亜塩素酸製造

井口翔之・三石雄悟・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

### 研究背景

漂白剤、殺菌・消毒剤  
製造量 約 100 万 t  
CO<sub>2</sub> 排出係数 約 0.4 t-CO<sub>2</sub>/t

海水 (NaCl) → Chlor-Alkali 法 (電解法) → 次亜塩素酸 (HClO)

環境負荷の大きい製造方法

太陽光をエネルギー源とする  
環境負荷の小さい製造方法

光電気化学反応による有用化学品製造

Standard potential / V vs. RHE

- 0 H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>
- +1.23 O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O
- +1.48 HClO/Cl<sup>-</sup>
- +1.60 IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>
- +1.72 Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>
- +1.78 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O
- +2.12 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>

H<sup>+</sup>の還元 (H<sub>2</sub>生成) もしくは O<sub>2</sub>の還元

と合わせて、  
O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>Oの酸化) よりも  
「付加価値が高い」「有用な」  
化学品を酸化反応で製造する

### 実験方法

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

FTO (24 × 60 mm)

前駆体① (WCl<sub>6</sub> 1.0 g, DMF 5 mL) 200 μL

スピンドーティング (1000 rpm)

焼成 (773 K, 30 min)

前駆体② (WCl<sub>6</sub> 1.0 g, DMF 5 mL) 200 μL

スピンドーティング (1000 rpm)

焼成 (773 K, 30 min)

WO<sub>3</sub>/FTO

前駆体③ 400 μL  
BiVO<sub>4</sub> (Symmetrix 社コード液) 0.04 M  
VO<sub>2</sub> (Symmetrix 社コード液) 0.04 M  
エチレングリコール 酢酸ブチル

スピンドーティング (800 rpm)

焼成 (773 K, 30 min)

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

#### 光電気化学反応

電流固定 or 電圧固定

Pt カソード極

光アノード極  
Approx. 4.0 cm<sup>2</sup>

疑似太陽光  
AM 1.5

二極式電気化学セル  
電解液: NaCl 水溶液 35 mL, 反応温度: 室温,  
アノード室: Air, カソード室: O<sub>2</sub> バブリング  
イオン交換膜: SELEMION (AGC エンジニアリング)

### DPD 法による HClO 生成量の定量

FTO → BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>

hν

HClO が生成すると DPD 試薬が赤色を呈色する

実際には、適度に希釈した反応溶液に DPD 試薬を加えて攪拌し、552 nm の吸光度から HClO 生成量を定量した。

### 結果と考察

#### 反応条件での I-V 曲線

光電流の大きさは電解液の NaCl 濃度によって大きく変化した。0.0 V (ノンバイアス) でも光電流が生じた。

#### 各種ブランクテスト (電解質濃度 5.0 M, 1.0 mA 定電流, 500 秒)

1.0 mA のアノード電流を得るために必要な外部電圧 (右軸) は BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/FTO を用いた場合に 0.33 V であった。BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/FTO は高い電流効率と外部電圧の低減を両立する優れた光電極である。NaCl だけでなく、LiCl や KCl を電解質とした場合にも同程度の電流効率で HClO が生成した。

#### 経時変化 (NaCl 5.0 M, 0.5 V 定電圧)

反応初期の電流効率は非常に高く、約 97% に達した。電流効率は反応時間の経過に伴って徐々に低下した。30 分間の太陽光照射で約 20 ppm の HClO が生成した。

#### NaCl 濃度の影響 (0.5 V 定電圧, 1000 秒)

HClO 生成の電流効率は、電解液の NaCl 濃度に強く依存した。NaCl 濃度が高いほど HClO の分解が抑制された結果、見かけの電流効率が向上したと考えられる。

#### 照射波長の影響 (NaCl 5.0 M, 0.5 V 定電圧)

照射光の波長を変化させると、HClO 生成の電流効率は照射波長の領域にかかわらず一定であり、HClO の生成量は光電流値の変化に合わせて減少した。

#### 毛髪の脱色

生成した HClO で毛髪を脱色した

Original hair      Bleached hair

Anodic photocurrent / mA

### 結論

- ✓ BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/FTO 光電極を用いて、太陽光照射下で次亜塩素酸 (HClO) が生成することを見出した。
- ✓ 海水と同じ濃度の NaCl 水溶液を用いた場合に、HClO 生成の電流効率は 80% であった。
- ✓ 暗下 (電力だけ) での反応に比べて、太陽光照射により反応に必要な外部印加電圧が大幅に低減された。

### 謝辞

本研究の一部は、経済産業省 革新的エネルギー技術国際共同研究開発事業「太陽光による有用化学品製造」(平成 27 ~ 31 年度) による支援を受けたものである。