

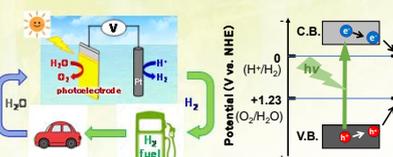
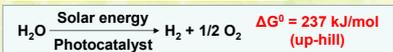
# 太陽エネルギーを用いた光電極による 海水中の水分解反応の選択性制御

奥中さゆり・三石雄悟・佐山和弘

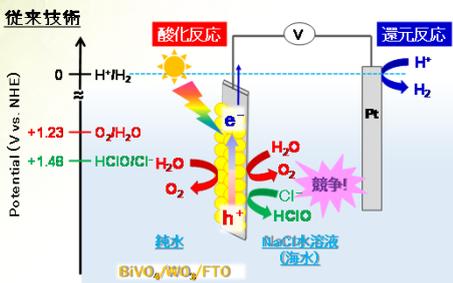
産業技術総合研究所 太陽光発電センター 機能性材料チーム

## 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



**BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/FTO 光電極:**  
 ・純水⇒O<sub>2</sub>生成 [R. Saito et al., Chem. Commun., 2012, 48, 3833]  
 ・NaCl水溶液⇒O<sub>2</sub>, HClO生成 [S. Iguchi et al., Sustainable Energy Fuels, 2018, 2, 155]

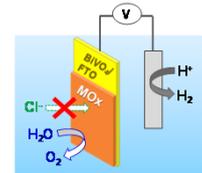
## 次亜塩素酸



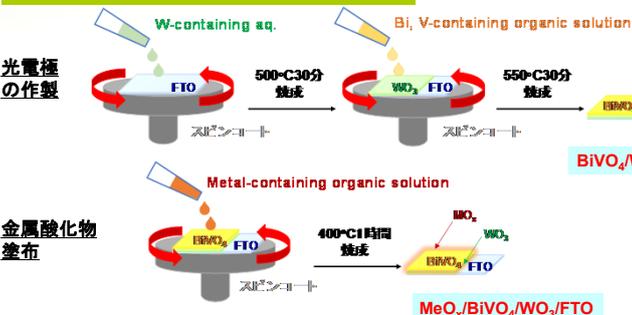
## 本研究

### 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/O<sub>2</sub>生成)

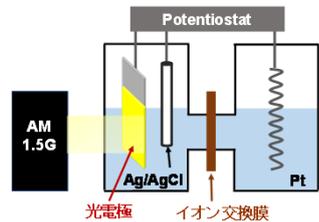


## 実験



## 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.]



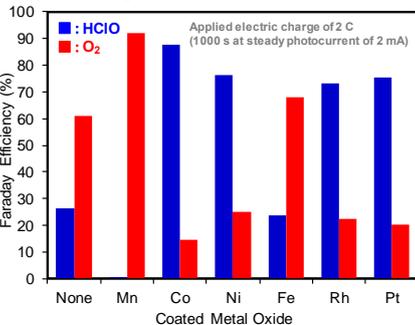
## HClOおよびO<sub>2</sub>生成の定量

- HClO: *N,N*-diethyl-*p*-phenylenediamine (DPD)法
- O<sub>2</sub>: O<sub>2</sub> sensor (Optical Oxygen Meter, FireStingO<sub>2</sub>, pyro science)



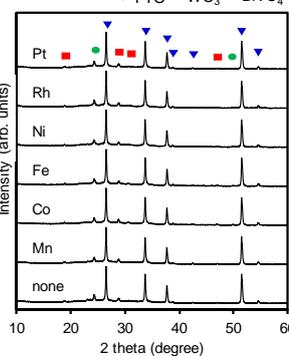
## 結果と考察

### HClOおよびO<sub>2</sub>生成のファラデー効率



- ✓ MnO<sub>x</sub>: O<sub>2</sub>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



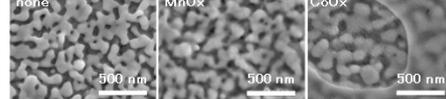
- ✓ 不純物生成なし
- ✓ MeO<sub>x</sub>: アモルファスor低結晶性

## XRF

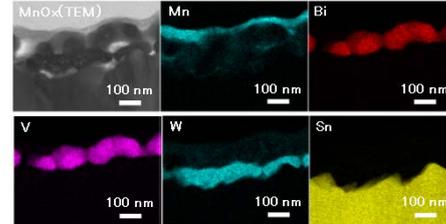
MeO <sub>x</sub>	Loading amount (μmol/cm <sup>2</sup> )
None	0
MnO <sub>x</sub>	0.020
CoO <sub>x</sub>	0.014
FeO <sub>x</sub>	0.017
NiO <sub>x</sub>	0.024
RhO <sub>x</sub>	0.016
PtO <sub>x</sub>	0.010

- ✓ 金属種による担持量の違いはない

## SEM

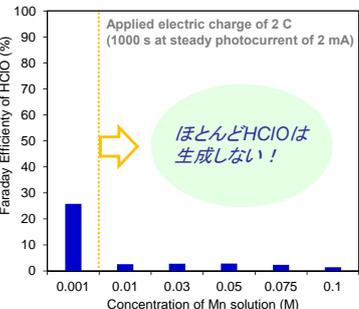


## TEM



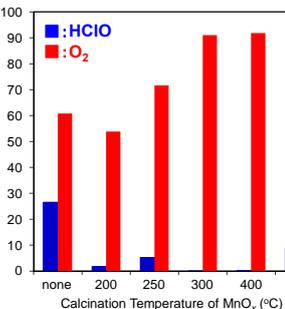
- ✓ MeO<sub>x</sub>が光電極表面に塗布されていた
- ✓ MnO<sub>x</sub>層の厚みは、約10-30 nm

### HClO生成におけるMn前駆体の濃度の影響



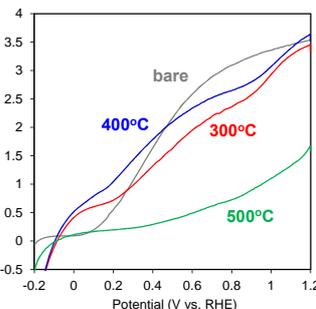
- ✓ 0.01~0.1 Mの濃度範囲のMn前駆体溶液を用いた場合、効果的にHClO生成を抑制

### Mn溶液塗布後の焼成温度の影響

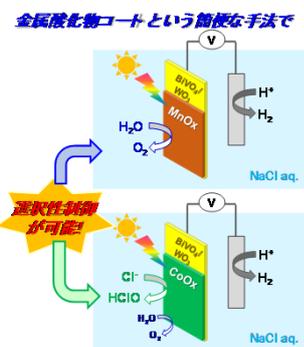


- ✓ 300, 400°C: MnO<sub>x</sub>無担持と同等レベルの光電流を維持&HClO生成も抑制
- ✓ < 250°C: O<sub>2</sub>生成量減少(有機物残渣の影響あり), > 500°C: 光電流低下

### 電流-電圧特性



## まとめ



## 結論

- ✓ BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</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>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O<sub>2</sub>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。