# 酸化的な過酸化水素生成の高効率化を目指した BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>光電極に対するAI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面修飾法の検討

宮瀬 雄太\*1,2 井口 翔之\*1 三石 雄悟\*1 郡司 天博\*2 佐山 和弘\*1,2

- \*1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
- \*2東京理科大学

### 研究の目的 ✔HCO3 を用いた酸化的な過酸化物生成 ✔湿式法(MOD法)を用いたAl<sub>2</sub>O₃による電極表面修飾 K. Fuku, K. Sayama, Chem. Commun., 52, 5406 (2016). K. Fuku et al., RSC Advances, 7 (75), 47619 (2017) 電解液: 2.0 M KHCO<sub>3</sub> aq. 電解液: 2.0 M KHCO<sub>3</sub> aq. (3極式) 『中性条件』 + 『高効率水素製造』を伴う production 100 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 酸化的な過酸化水素製造 cm-BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 90 Ē ・通常の水分解: for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Current density $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ efficiency 活用法が未確立 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>2</sub> ・酸化的な過酸化水素生成: 50 BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> H20 H<sub>2</sub>O $4H_2O \rightarrow 2H_2 + 2H_2O_2$ 10 12 BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> Reaction time / min 酸化分解を抑制し選択率向上 電気化学特性が大きく低下 ✓湿式法で修飾したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の構造 光電極表面を不導体のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が広く被覆 ✓電極調製法 ·BiVO<sub>4</sub> / WO<sub>3</sub> / FTO (top / side view) ✓H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成反応 •BiVO₄/WO₃電極 ·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>修飾(CVD法) Red Ox WO₃層 BiVO<sub>4</sub>層 光雷極 装置:SAL3000Plus (1.2 cm × 6.0 cm) FTO WO<sub>3</sub>層 サンプルヒーター: 150℃ ·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/FTO ( top / side view ) Bi, V 塗布剤 前駆体:トリメチルアルミニウム WCl<sub>6</sub>1.0 g +DMF 5 mL ( Bi:V=1:1 +エチルセル ロース スピンコート 500℃ 焼成

結果

# CVD法による光電極のAl。O。修飾を検討

→電気化学特性を維持したまま選択率の 向上を目指す

✓CVD法とMOD法の性能比較

550℃ 焼成

### ✓CVDサイクル数の最適化 電解液: 0.5 M KHCO<sub>3</sub> aq. production 70 0.05 0.04 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50 0.03 Faradaic efficiency for <u>A</u>203 30 0.02 20 10 Number of CVD cycle

# CVD5サイクルで最大のFE

## ·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成能 電解液: 2.0 M KHCO3 aq. 90 بة 30 م efficiency 60 production 50 40 30 20 MOD Bare

WCl<sub>6</sub>0.5 g

+DMF 5 mL スピンコート

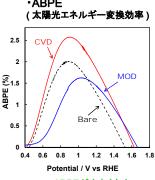
500℃ 焼成

MOD法と同等のH2O2生成能

# 電解液: 2.0 M KHCO3 aq. (3極式) / mAcm density Bare Potential / V vs RHE

·光電気化学特性

修飾後も光電気化学特性を維持



Nafion膜

KHCO<sub>3</sub> aq. ( 35 mL )

擬似太陽光 (AM1.5 G)

0.9 V - 1.0 V

Fe²+による呈色法

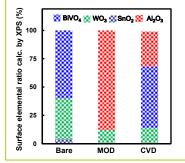
光源

外部電圧

定量法

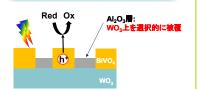
ABPEが大きく向上

# ✓乾式法で修飾したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の構造



### ・表面被覆率の変化 ·MOD法

BiVO<sub>4</sub>: **60%→0%**, WO<sub>3</sub>: 36%→12% ·CVD法 BiVO<sub>4</sub>: **60%→54%**, WO<sub>3</sub>: 36%→14%



## 結論

CVD法を用いてAl2O3修飾を行うことで電気化学特性を維持したまま H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成能を向上させることに成功した。

- ✓CVDサイクル5回で最も高いFEとなり、MOD法と同等の過酸化水 素生成能に達した。
- ✓CVD法による修飾による光電気化学特性の低下は非常に小さく、 ABPEは未修飾の電極と比較して大きく向上した。
- ✓Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はWO<sub>3</sub>上を選択的に被覆していることが想定された。