

酸化的な過酸化水素生成の高効率化を目指したBiVO₄/WO₃光電極に対するAl₂O₃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

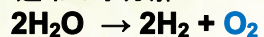
研究の目的

✓HCO₃⁻を用いた酸化的な過酸化水素生成

K. Fuku, K. Sayama, *Chem. Commun.*, 52, 5406 (2016).

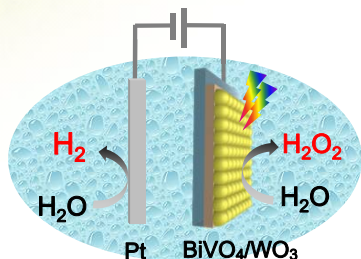
『中性条件』+『高効率水素製造』を伴う酸化的な過酸化水素製造

・通常の水分解:



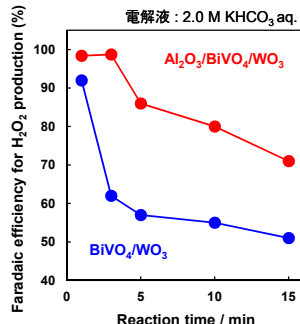
活用法が未確立

・酸化的な過酸化水素生成:
 $4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2$

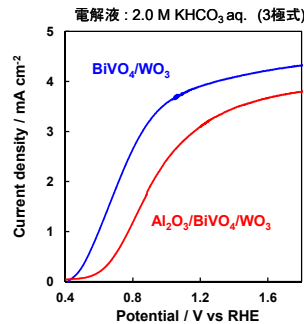


✓湿式法 (MOD法) を用いたAl₂O₃による電極表面修飾

K. Fuku *et al.*, *RSC Advances*, 7 (75), 47619 (2017).



酸化分解を抑制し選択率向上

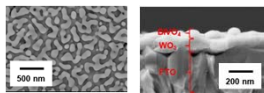


電気化学特性が大きく低下

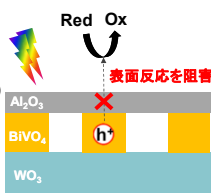
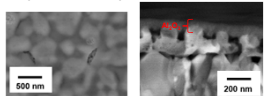
✓湿式法で修飾したAl₂O₃の構造

光電極表面を不導体のAl₂O₃が広く被覆

・BiVO₄/WO₃/FTO (top / side view)



・Al₂O₃/BiVO₄/WO₃/FTO (top / side view)



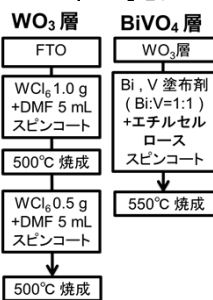
This Work

CVD法による光電極のAl₂O₃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

実験

✓電極調製法

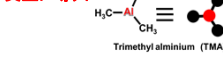
・BiVO₄/WO₃電極



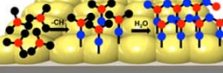
・Al₂O₃修飾 (CVD法)

装置: SAL3000Plus
サンプルヒーター: 150°C
前駆体: トリメチルアルミニウム (TMA)

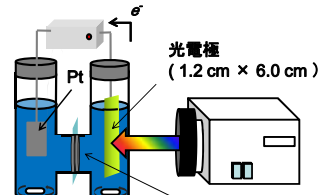
TMAと水の蒸気をサンプルに交互に導入



Trimethylaluminum (TMA)



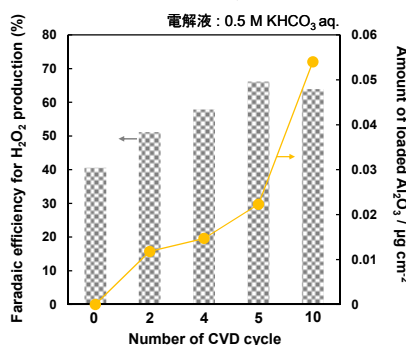
✓H₂O₂生成反応



電解液 (Anode)	KHCO ₃ aq. (35 mL)
光源	擬似太陽光 (AM1.5 G)
外部電圧	0.9 V - 1.0 V
定量法	Fe ²⁺ による呈色法

結果

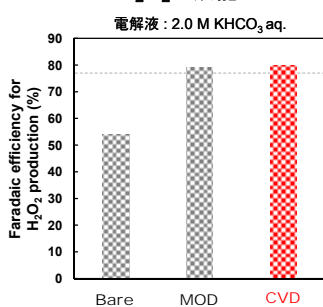
✓CVDサイクル数の最適化



CVD5サイクルで最大のFE

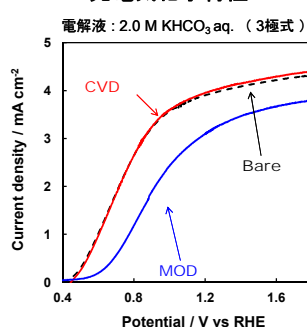
✓CVD法とMOD法の性能比較

・H₂O₂生成能



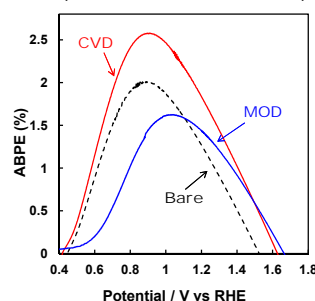
MOD法と同等のH₂O₂生成能

・光電気化学特性



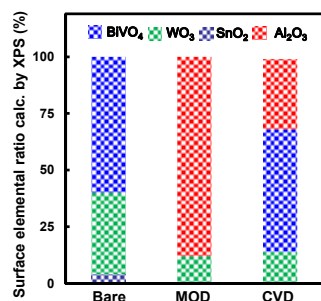
修飾後も光電気化学特性を維持

・ABPE (太陽光エネルギー変換効率)



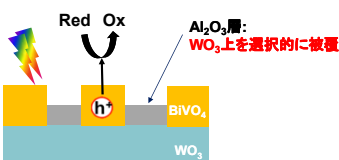
ABPEが大きく向上

✓乾式法で修飾したAl₂O₃の構造



・表面被覆率の変化

・MOD法
BiVO₄: 60%→0%, WO₃: 36%→12%
・CVD法
BiVO₄: 60%→54%, WO₃: 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H₂O₂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。

✓Al₂O₃はWO₃上を選択的に被覆していることが想定された。