

## ソーラー水素製造用光電気化学セルの安定化を目的とした 半導体光電極に対する表面修飾の検討

### Investigation of Surface Modification of Semiconductor Photoelectrodes for Stabilization of Photoelectrochemical Cells for Solar-Driven Hydrogen Production

東京大工 °兼古 寛之, 嶺岸 耕, 小林 宏之, Yongbo Kuang, 山田 太郎, 堂免 一成

Univ. Tokyo, °Hiroyuki Kaneko, Tsutomu Minegishi, Hiroyuki Kobayashi, Yongbo Kuang,

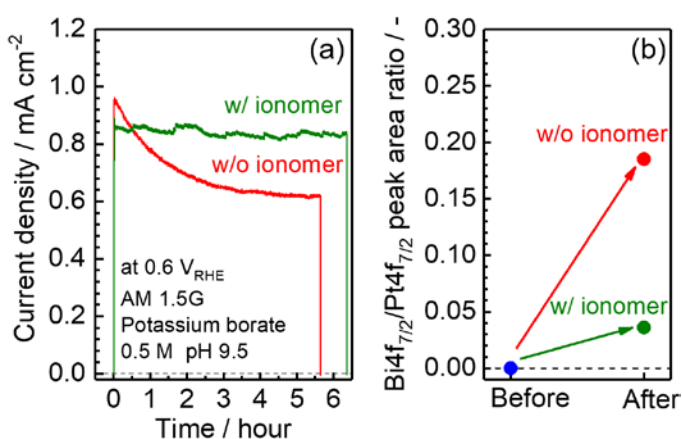
Taro Yamada, Kazunari Domen

E-mail: h\_kaneko@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

【緒言】半導体光電極を組み合わせて構築した光電気化学セルによる水の直接分解は、太陽光と水のみから水素を簡便に製造する方法の一つとして注目されている。しかしながら、既報における光電気化学セルの安定動作は、高々20 時間に留まっている[1]。セルの不安定性の原因として、半導体光電極の自己分解に加え、表面修飾として用いられる触媒の被毒が挙げられる。例えば、光アノード材料に  $\text{BiVO}_4$  を用いて水分解反応を行った場合、 $\text{BiVO}_4$  の分解に伴う Bi 種の溶出により、約  $0.1 \text{ ML h}^{-1}$  の速度で光カソード表面の Pt 触媒が Bi 種で被覆され、水素生成反応速度の低下が引き起こされることを以前報告した[2]。また、電解液にキレート樹脂を分散させることにより、Bi 種の析出速度を大幅に低減し、光カソードの性能低下を防ぐことを見出したが、 $\text{BiVO}_4$  分解の抑制には至っていない[3]。そこで今回、 $\text{BiVO}_4$  光アノードに対し、アニオン伝導イオノマーによる表面コーティングを検討し、安定化及び Bi 種の溶出抑制を狙った。

【実験】既報[4]に倣い、ITO コートガラス基板上にナノウォーム状  $\text{BiVO}_4$  薄膜 (電極面積  $1.4 \text{ cm}^2$ ) を調製し、酸素生成触媒として  $\text{NiFeO}_x\text{-B}_1$  を光電着した。この電極表面にアニオン伝導イオノマー分散液 (トクヤマ, AS-4) をスピコート、真空中で  $140^\circ\text{C}$  20 分間加熱することにより、イオノマーコートされた  $\text{BiVO}_4$  光アノードを得た。

【結果】対極に Pt 板 ( $2 \text{ cm}^2$ ) を用い、約6時間CA測定した結果を図1に示す。イオノマー被覆により、有意な光電流低下が見られなくなった。これは、イオノマー/ $\text{BiVO}_4$  界面で Bi 及び V 種が飽和することにより  $\text{BiVO}_4$  の分解が停止する効果[5]に起因すると考えられる。また、Pt 対極表面の XPS 分析から、Bi 種の析出が大きく抑制されることも確認された。



(図1)  $\text{BiVO}_4$  光アノードの電流-時間曲線(a)及び、

測定前後の Pt 対極表面の XPS ピーク面積比(b)。

- [1] J. W. Ager *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2811. [2] T. Higashi *et al.*, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 11674. [3] 兼古ら, 日本化学会第98春季年会, 2C1-02. [4] Y. Kuang *et al.*, *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6, 1501645. [5] D. K. Lee and K.-S. Choi, *Nat. Energy* **2018**, 3, 53.