

異方性結晶成長酸化タングステン光アノードを用いた可視光駆動型水の酸化反応

(新潟大院自然)○宇佐美 海・坪ノ内 優太・ザハラン ザキ・八木 政行

Anisotropy crystal growth WO_3 photoanode for visible-light-driven water splitting reaction (*Grad. School of Sci. and Tech., Niigata univ.*) ○Kai Usami, Yuta Tsubonouchi, Zaki N. Zahran, Masayuki Yagi

The solar water splitting using a photoelectrochemical cell (PEC) is one of the key technologies to sustainably produce hydrogen. WO_3 has attracted attention as a promising photoanode for water oxidation in the PEC, because of its ability of visible light absorption and a thermodynamically favorable position of valence band edge for water oxidation.¹⁾ In this study, we developed an anisotropy crystal growth WO_3 photoanode (Im- WO_3) prepared from a precursor solution containing WCl_6 and 1-methylimidazole (Im), exhibiting the high photocatalytic current of 0.88 mA cm^{-2} for water oxidation at 1.3 V vs. RHE in a 0.1 mM phosphate buffer (pH = 6.0). Moreover, The Im- WO_3 photoanode modified with a cobalt oxide cocatalyst (Im- WO_3/CoO_x) showed a 17% higher photocatalytic current, compared with the bare Im- WO_3 photoanode.

Keywords : Artificial photosynthesis, Water splitting, *n*-type semiconductor, Tungsten(VI) oxide

半導体電極を用いた光電気化学的な水分解系は、太陽光エネルギーと水からクリーンエネルギーである水素を製造可能である。可視光応答性のn型半導体である酸化タングステン (WO_3) は、価電子帯端のエネルギー準位が3 V vs. RHE程度であり、熱力学的に水を酸化できることから水分解系の光アノードとしての応用が期待されている。本研究では、前駆体溶液に1-methylimidazole (Im) を添加する新規合成法により高耐久性の異方性結晶成長 WO_3 電極 (Im- WO_3) を作製し、その優れた水の酸化触媒活性を明らかにした。さらに、Im- WO_3 電極表面に助触媒として酸化コバルト (CoO_x) を析出させることで水の酸化光アノード性能の向上に成功した。

Imを含む WO_3 前駆体溶液をFTO基板上に塗布して500°Cで焼成することにより、均一かつ強固な WO_3 膜を有するIm- WO_3 電極の作製に成功した。XRD測定から、Imを用いずに作製した WO_3 電極は、一般的な単斜晶形の回折パターンを示すのに対して¹⁾、Im- WO_3 電極は、(200)面のピーク強度が増大した異方性結晶成長型の WO_3 であることが明らかになった。Im- WO_3 電極の電位-電流曲線の1.3 V vs. RHEにおける光電流は 0.88 mA cm^{-2} に到達し (Fig. 1)、既報の WO_3 電極¹⁾よりも優れた水の酸化触媒活性が示された。電解溶液に $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ を添加して、Im- WO_3 電極表面に CoO_x 助触媒を析出させた結果、表面触媒反応が促進され、1.3 Vにおける光電流値は17%増大した。

- 1) Chandra, D.; Li, D.; Sato, T.; Tanahashi, Y.; Togashi, T.; Ishizaki, M.; Kurihara, M.; Mohamed, E. A.; Tsubonouchi, Y.; Zahran, Z. N.; Saito, K.; Yui, T.; Yagi, M. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, 7 (21), 17896–17906.

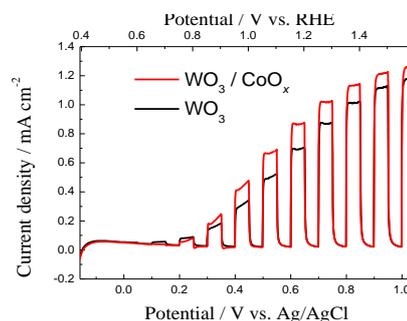


Fig. 1 LSVs of Im- WO_3 (black) and Im- WO_3/CoO_x (red) in a 0.1 mM phosphate buffer (pH = 6.0) under chopped light irradiation ($\lambda > 390 \text{ nm}$, 100 mW cm^{-2}).