

# 化学エネルギーを安価に 獲得するための光触媒材料開発

三石雄悟・北尾修・佐山和弘  
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

### 研究の目的

太陽光から貯蔵可能な化学エネルギーを獲得する技術

近い将来確立すべき重要課題

光触媒技術を利用した低コスト水素製造システム

国内外で特許。産総研の独自技術:  
09/028495 (US), 98301444 (EU), 3198298 (JP)

電解装置  
光触媒プール  
水素タンク

光触媒技術と電気分解を組み合わせることで...

- H<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>が分離発生 → 安全
- H<sub>2</sub>抽気カバー不要 → 大面積化が容易
- 電解電圧が大幅低減 → 低コスト化

反応の難易度低下  
→ 高効率化できる可能性  
• エネルギーを安価に蓄積  
• 特別なカバーは不必要

K. Sayama, et al., Jpn. Patent 3198298, 2001; U.S. Patent 09/028495, 1998.

大面積の光触媒システムのイメージ(写真は藻池)

電解槽での低電圧電解

- 電解電圧低下 (1.6V→0.8V)  
→ Fe<sup>3+/2+</sup>の場合で約半分
- 24時間何時でも電解できる。  
→ 夜間の余剰電力も利用可

Fe<sup>3+</sup>の還元反応

4Fe<sup>3+</sup> + 2H<sub>2</sub>O → 4Fe<sup>2+</sup> + O<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup>

エネルギー蓄積反応

実用化のための課題 → 高性能光触媒粉末の開発

- 高い量子収率を実現する要素技術開発
- 幅広い可視領域を利用できる新材料の開発

今回の報告内容

幅広い可視光領域を利用でき、かつ非常にユニークなエネルギー構造を有するPbCrO<sub>4</sub>が新材料として機能することを明らかにした。

### 実験方法

触媒調製

沈澱法(室温)

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> / Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> or Pb(Ac)<sub>2</sub>

水 / 水

Cr<sup>6+</sup>前駆体水溶液 / Pb<sup>2+</sup>前駆体水溶液

室温で熱成  
900 rpm for 1h

PbCrO<sub>4</sub>(斜方晶), Pb:Cr=1:1  
PbCrO<sub>4</sub>(斜方晶), Pb:Cr=10:1

Pt助触媒

含浸法, 光電着法,  
エタノール溶液中での液相還元法  
(必要に応じて200°C程度の熱処理)

キャラクタリゼーション

XRD, DRX, SEM, XPS

光触媒反応

Ag<sup>+</sup>もしくはIO<sub>3</sub>を含む水溶液からの  
酸素生成反応

触媒: 10 mg ~ 150 mg.  
反応溶液: 10 mM AgNO<sub>3</sub> aq. or  
2 mM NaIO<sub>3</sub> aq. 300 mL.  
光源: 300W Xe ランプ  
カットオフフィルター=L42 ~ O58  
Pyrex製斜方照射型反応管  
生成物の定性・定量  
O<sub>2</sub>: ガスクロマトグラフィ  
I<sup>-</sup>: 吸光度測定

J. H. Xiang, S. H. Yu, Z. Xu, Cryst. Growth Des., 4, 1311 (2004).

### 光触媒性能評価

図1 クロム酸鉛複合酸化物の粉末X線回折パターンおよび拡散反射スペクトル。

(a) PbCrO<sub>4</sub>(斜方晶), (b) PbCrO<sub>4</sub>(単斜晶), (c) Pb<sub>2</sub>CrO<sub>5</sub>(単斜晶)。

図2 PbCrO<sub>4</sub>上に種々の担持法で担持されたPtのXPSスペクトル

Pt 4f<sub>7/2</sub> (Pt<sup>0</sup>: 71.2 eV, PtO<sub>2</sub>: 74-75 eV)

液相還元法  
含浸法  
光電着法

図3 最適条件でのPt/PbCrO<sub>4</sub>によるNaIO<sub>3</sub>水溶液からの酸素生成反応

O<sub>2</sub>生成速度: 32 μmol h<sup>-1</sup>  
量子収率: 1.0% at 420 nm

### 表1 クロム酸鉛複合酸化物による硝酸銀およびヨウ素酸ナトリウム水溶液からの可視光照射下での酸素生成反応

光触媒	BG / eV	Pt担持法	O <sub>2</sub> 生成活性 / μmol h <sup>-1</sup>	
			(AgNO <sub>3</sub> )	(NaIO <sub>3</sub> )
PbCrO <sub>4</sub> (斜方晶)	2.4	—	2	0
PbCrO <sub>4</sub> (単斜晶)	2.3	—	26	0
Pb <sub>2</sub> CrO <sub>5</sub> (単斜晶)	2.1	—	0	0
Pt/PbCrO <sub>4</sub> (斜方晶) <sup>a</sup>	2.4	液相還元法	1	0.2
Pt/PbCrO <sub>4</sub> (単斜晶) <sup>a</sup>	2.3	液相還元法	58	13
		光電着法	7	0
		含浸法	12	1
Pt/Pb <sub>2</sub> CrO <sub>5</sub> (単斜晶) <sup>a</sup>	2.1	液相還元法	0	0

触媒: 50 mg. 反応水溶液: 20 mM AgNO<sub>3</sub> or 2 mM NaIO<sub>3</sub>.  
光源: 300W Xe ランプ(L42フィルター). <sup>a</sup>Pt助触媒: 3 wt%.

液相還元法でPtを担持した単斜晶系のPbCrO<sub>4</sub>のみ高い性能が得られた。  
不可逆的に消費されるAg<sup>+</sup>イオンだけでなく可逆レドックスであるIO<sub>3</sub><sup>-</sup>存在下でも活性あり。

図4 最適条件で調製したPbCrO<sub>4</sub>によるNaIO<sub>3</sub>水溶液からの酸素生成反応の波長依存性

Pt(3 wt%)/PbCrO<sub>4</sub> 150 mg.  
2 mM NaIO<sub>3</sub> 300 mL.  
光源: 300W Xe ランプ.

### 酸素生成反応が光触媒的に進行していることの証明

用いた触媒のモル数: PbCrO<sub>4</sub> (10 mg) = 31 μmol  
Pt助触媒 (3 wt%) = 1.5 μmol  
反応に利用されたフォトン数: O<sub>2</sub> (43 μmol) = 172 μmol

ターンオーバー数<sub>PbCrO<sub>4</sub></sub> = 172 / 31 = 5.5  
ターンオーバー数<sub>Pt</sub> = 172 / 1.5 = 115

2IO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 6H<sub>2</sub>O + 12e<sup>-</sup> → 2I<sup>-</sup> + 12OH<sup>-</sup> (1)  
6H<sub>2</sub>O + 12h<sup>+</sup> → 3O<sub>2</sub> + 12H<sup>+</sup> (2)  
Total (1)+(2) 2IO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 12H<sub>2</sub>O → 2I<sup>-</sup> + 3O<sub>2</sub> (3)

生成したI<sup>-</sup>イオンの量  
I<sup>-</sup> = (29 μmol)

電子/正孔  
= 43 × 4 / 29 × 6  
= 1.00

Pt cocatalyst

Visible light

PbCrO<sub>4</sub>

### エネルギー構造に対する考察

図5 X線光電子分光を用いた価電子帯の比較

WO<sub>3</sub>, PbCrO<sub>4</sub>(mono), PbCrO<sub>4</sub>(ortho), TiO<sub>2</sub>, Pb<sub>2</sub>CrO<sub>5</sub>

図6 モットショットキープロットによる伝導帯位置の情報

電極: スキージ法により作製(300°C/1h)  
電解質溶液: リン酸緩衝溶液(pH7)  
(1 M KH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40 mL) + 1 M K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (60 mL)  
周波数: 962 Hz

フラットバンドポテンシャル PbCrO<sub>4</sub>: +0.0 V vs. RHE

n型半導体の伝導帯位置 (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
フラットバンドポテンシャルより3σ信頼度未満

W. J. Chun, K. Domen, et al., J. Phys. Chem. B, 107, 1798 (2003).

PbCrO<sub>4</sub>の伝導帯下縁: -0.3 eV vs. RHE  
価電子帯上縁: 2.0 eV vs. RHE

酸化半導体としては、価電子帯が高く、かつ幅広い可視光を利用できる魅力的な材料

図7 価電子帯および伝導帯形成に寄与する各元素の部分状態密度

図8 想定されるエネルギー構造

PbCrO<sub>4</sub>

Pb 6s, O 2p, Cr 3d

Potential / eV vs. RHE

-0.3 eV, +2.0 eV, 2.3 eV

### 結論

- 室温での沈澱法により調製したPt/PbCrO<sub>4</sub>が可逆レドックスであるヨウ素酸イオンを利用した水の酸化反応に活性を示す新材料であることを明らかにした。
- Pt助触媒の担持法により性能が大幅に変化し、Ptをメタルとして導入した場合に高い性能が得られた。
- XPSによる価電子帯情報、密度汎関数法による状態密度分布計算、およびモットショットキープロットによるフラットバンド測定により、今回調製したPbCrO<sub>4</sub>は伝導帯位置が-0.3eV付近、価電子帯が2eV付近に形成される魅力的なエネルギー構造を有していることがわかった。

### 参考文献

Y. Miseki, O. Kitao, K. Sayama, RSC Adv., 2015, 5, 1452-1455.