

光触媒—電解ハイブリッドシステムのための 高性能光触媒開発

三石 雄悟・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

光触媒—電解ハイブリッドシステム

従来の半分の電解電圧 (1.6V=0.8V) で水素製造

可逆レドックス

単純な設備で 化学エネルギーを安定貯蔵

光触媒反応: $4Fe(III) + 2H_2O \rightarrow O_2 + 4Fe(II) + 4H^+$

電気分解反応: $4Fe(II) + 4H^+ \rightarrow 4Fe(III) + 2H_2$

光触媒性能: 太陽光エネルギー変換効率: 3% → 条件次第では, 30 W/Nm^2 以下の太陽光エネルギー変換効率: 3% (理論的には3%以上も可能)

1) K. Sayama, Y. Miseki, *Synthese*, 2014, 7, 79-91.

光触媒性能の現状

エネルギー変換効率 (%)
TiO₂: 0.25%
Cs-WO₃: 0.38% (世界最高値)
BiVO₄: 0.24%

長波長まで利用可能なBiVO₄
WO₃・TiO₂並みの量子収率
⇒変換効率の大幅な更新
(理論的には3%以上も可能)

図1 酸化光触媒の吸収スペクトルおよび光触媒反応に対するアクションスペクトル

昨年度: BiVO₄の高性能化を目指した取り組み

調製法を改良 (調製温度、添加物) → 量子収率: 32% at 450 nm
太陽光エネルギー変換効率: 0.65%

実験

触媒調製

尿素法¹⁾

- イオン交換水 (22mL)
- Bi(NO₃)₃·5H₂O (10mmol)
- 15.8 M HNO₃ (2.94 mL)
- 尿素 (31mmol)
- 600 rpm for 8h at 90°C
- 吸引濾過、洗浄
- BiVO₄光触媒

イオン交換水 (22mL)

- NH₄VO₃ (10mmol)
- 15.8 M HNO₃ (2.94 mL)

液固相法²⁾

- イオン交換水 (48mL)
- Bi₂O₃ (5~10mmol)
- V₂O₅ (5~10mmol)
- 15.8 M HNO₃ (2.4 mL)
- MnO₂ (5~50 μmol)
- 600 rpm for 4h~48h (室温~80°C)
- 吸引濾過、洗浄
- BiVO₄光触媒

マイクロ波アシスト尿素法²⁾

- イオン交換水 (23mL)
- Bi(NO₃)₃·5H₂O (1mmol)
- 15.8 M HNO₃ (2.08 mL)
- 尿素 (28mmol)
- マイクロ波照射 for 1h (300W, OEM; discover)
- 吸引濾過、洗浄
- BiVO₄光触媒

イオン交換水 (23mL)

- NH₄VO₃ (1mmol)
- 15.8 M HNO₃ (2.08 mL)

キャラクタリゼーション

XRD, DRS, XPS, XRF, SEM

光触媒反応 Fe³⁺を含む水溶液からの生成物の定性・定量
O₂: ガスクロマトグラフィ
Fe³⁺イオン: 比色法 (フェントロン)

1) S. Kojima et al. *Chem Lett*, 2002
2) A. Iseue, A. Kudo, et al. *J. Sol. Energy Eng.* 132(2)1106

光触媒性能評価

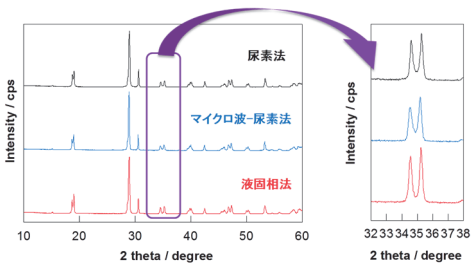


表1 様々な手法で調製したBiVO₄によるFeイオン存在下での酸素生成反応

調製法	調製条件	酸素生成活性 / μmol ⁻¹
尿素法	90°C for 8h	77
マイクロ波—尿素法	92°C (安定時) for 1h	67
液固相法	室温 for 48h	79
	80°C for 4h	138

既報: 77, 67, 79
本研究: 138

触媒量: 0.5g, 反応水溶液: 2mM Fe(ClO₄)₃, 150 mL (pH 2.6)
光源: ソーラーシミュレーター (AM1.5), 照射面積: 9cm²

- 既報で得られたサンプルはどれも同程度の性能
- 液固相法の際の調製温度を制御することで大幅な性能向上に成功

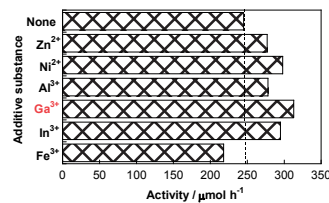
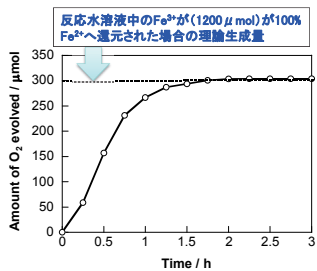


図3 様々な添加物を加えて調製したBiVO₄の光触媒性能

触媒量: 0.5g, 反応水溶液: 4mM Fe(ClO₄)₃, 300 mL (pH 2.3)
光源: 300W キセノンランプ, 波長制御: L42カットオフフィルター

- 様々な金属カチオン存在下で調製することで性能向上
- Gaを添加した場合に、1.3倍程度性能が向上

高性能化要因の考察



- 生成したFe²⁺イオン、酸素をそれぞれ定量
- ⇒Fe²⁺: O₂ = 4 : 1で生成していることが確認できた

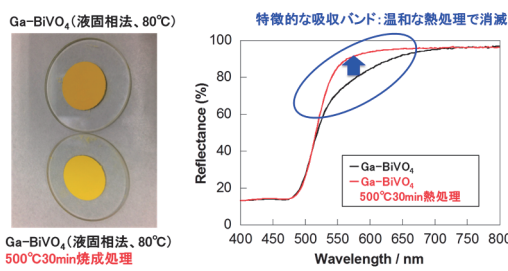


図5 最適化して調製したBiVO₄粉末の吸収特性のアニール処理前後の比較

- 温和な熱処理を行うと粉末の色彩が大きく変化
- ⇒熱処理によって特徴的な吸収バンドが消滅

表2 BiVO₄によるFeイオン存在下での酸素生成反応に与えるアニール処理の効果

調製条件	Ga添加	酸素生成活性 / μmol ⁻¹
80°C for 20h	0.5mol%	201
80°C for 20h, 500°C30min焼成	0.5mol%	108
室温 for 48h	None	79
室温 for 48h, 500°C30min焼成	None	86

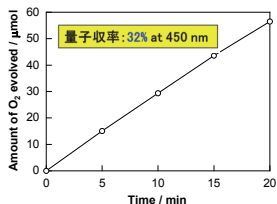
触媒量: 0.5g, 反応水溶液: 2mM Fe(ClO₄)₃, 150 mL (pH 2.6)
光源: ソーラーシミュレーター (AM1.5), 照射面積: 9cm²

- Ga-BiVO₄の性能はアニール処理により劇的に低下
- ⇒酸素欠損等の欠陥準位が性能向上に強く寄与している可能性

太陽光エネルギー変換効率の算出

太陽光エネルギー変換効率
= $\frac{[\Delta G] \times [\text{酸素発生速度}]}{[\text{照射された太陽光エネルギー}]} \times 100$
= 0.65%

図6 Feイオンを利用した光触媒反応の太陽光エネルギー変換効率



結論

- 液固相法の調製時の温度条件を最適化することで、既報と比べ大幅に高性能なBiVO₄の調製に成功した。
- 調製時に様々な金属イオンの添加を試みたところ、Gaを添加した場合にさらに高い性能が得られた。
- 性能向上の要因について調べた結果、酸素欠損等の欠陥準位が強く寄与していることを示唆する結果が得られた。