

# 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

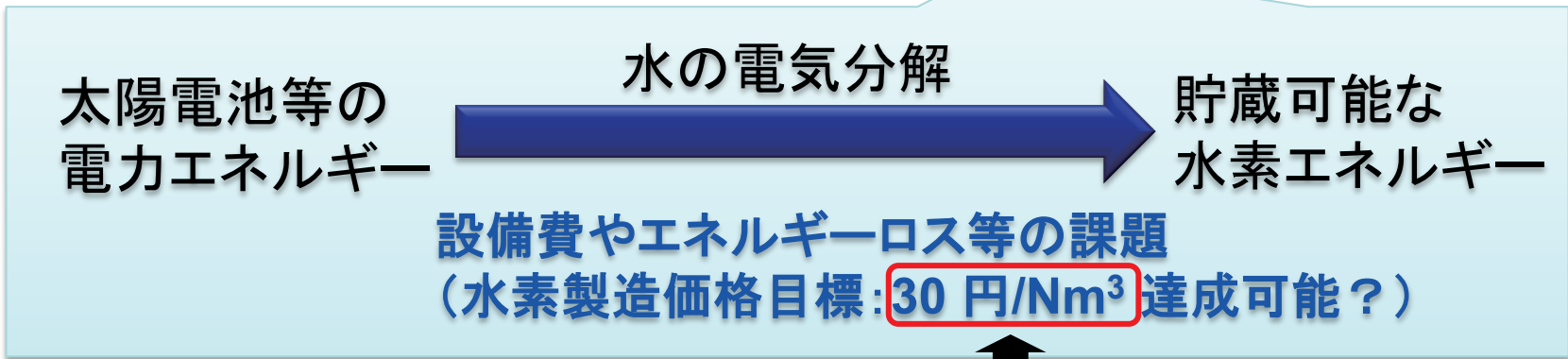
太陽光発電研究センター  
機能性材料チーム  
三石 雄悟・佐山和弘

# 背景

有限な化石資源の枯渇  
化石資源使用によるCO<sub>2</sub>排出



再生可能エネルギーの利活用拡大  
・安定供給を実現するシナリオの構築



水素・燃料電池戦略ロードマップ(2014)

## 我々の提案技術

光触媒を利用した人工光合成反応



電力エネルギーを利用した電気分解反応

これら技術をうまく融合  
⇒ 従来技術よりも安価な水素獲得

# 光触媒を利用した人工光合成技術

～非常にシンプルな手法で、様々な魅力的な化学反応を進行可能～

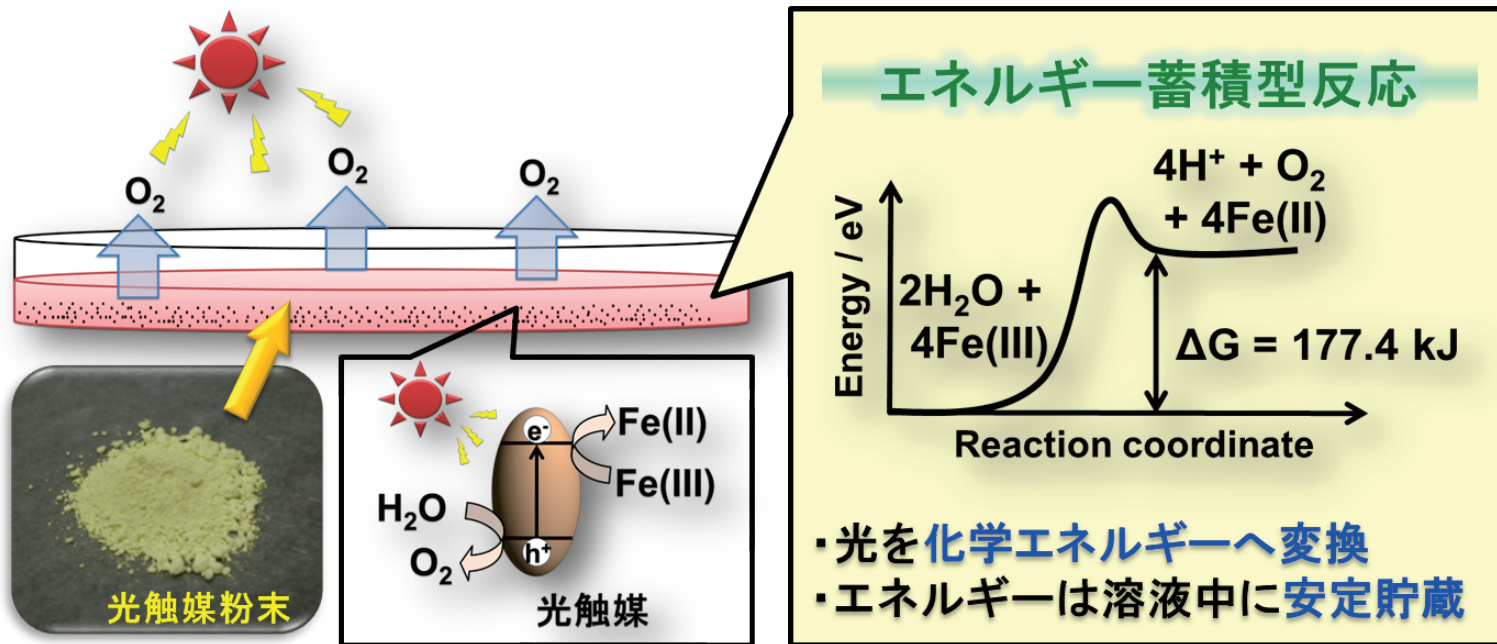
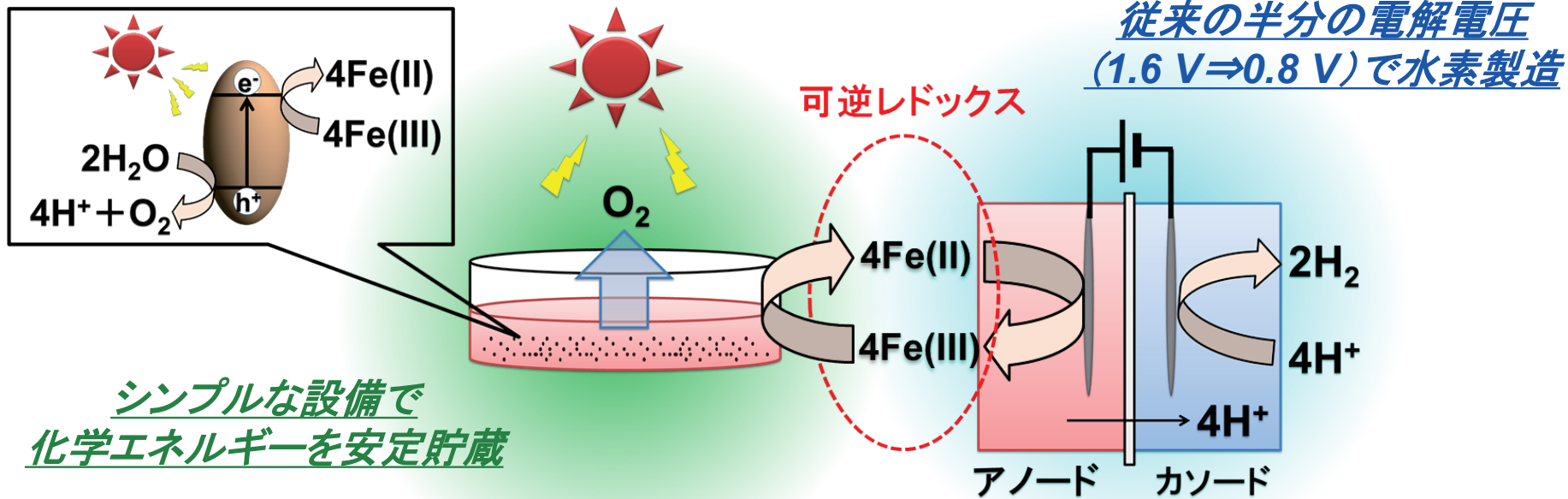


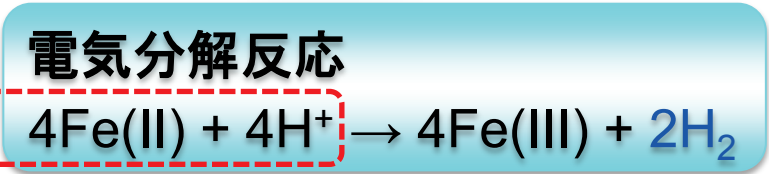
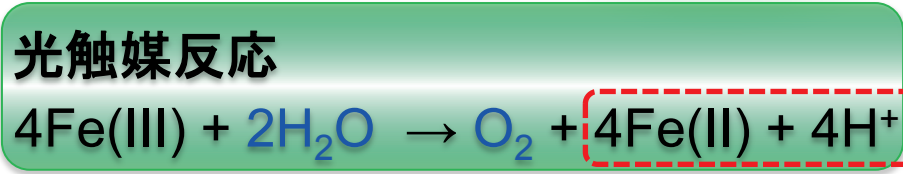
図 レドックス媒体 ( $Fe^{3+}$  イオン) を利用した光触媒反応

シンプルな手法でのエネルギー獲得・貯蔵が可能  
⇒電気分解と組み合わせることでの水素製造

# 光触媒-電解ハイブリッドシステム



シンプルな設備で  
化学エネルギーを安定貯蔵



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 円/Nm<sup>3</sup> 以下の水素価格達成可能<sup>1)</sup>

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

# 光触媒性能の現状

エネルギー変換効率 (%)  
 TiO<sub>2</sub>: 0.25%  
 Cs-WO<sub>3</sub>: 0.38% (世界最高値)  
 BiVO<sub>4</sub>: 0.24%

長波長まで利用可能なBiVO<sub>4</sub>  
 WO<sub>3</sub>・TiO<sub>2</sub>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)

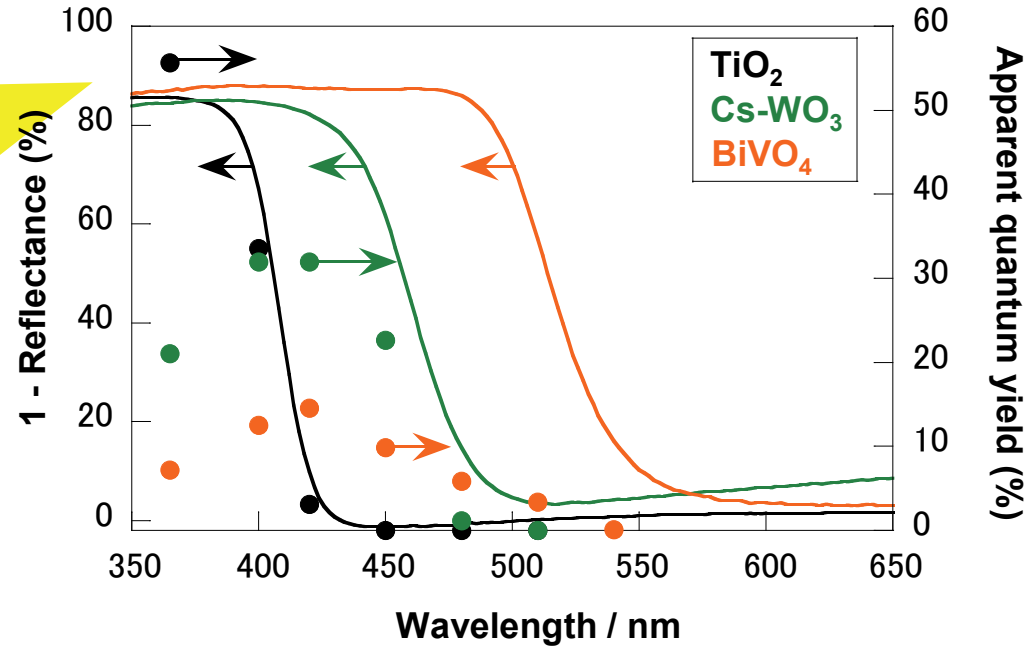


図 酸化物光触媒の吸収スペクトルおよび光触媒反応に対するアクションスペクトル

昨年度: BiVO<sub>4</sub>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%



# 実験方法

## 触媒調製

### 尿素法<sup>1)</sup>

イオン交換水 (22 mL)  
Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 5H<sub>2</sub>O (10 mmol)  
15.6 M HNO<sub>3</sub> (2.94 mL)

イオン交換水 (22 mL)  
NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (10 mmol)  
15.6 M HNO<sub>3</sub> (2.94 mL)

尿素 (31mmol)

← 600 rpm for 8 h at 90°C

← 吸引濾過、洗浄

BiVO<sub>4</sub>光触媒

S. Kohtani, *et al*, *Chem. Lett.*, 2002

### マイクロ波アシスト尿素法<sup>2)</sup>

イオン交換水 (23 mL)  
Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 5H<sub>2</sub>O (1 mmol)  
15.6 M HNO<sub>3</sub> (2.08 mL)

イオン交換水 (23 mL)  
NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (1 mmol)  
15.6 M HNO<sub>3</sub> (2.08 mL)

尿素 (28 mmol)

← マイクロ波照射 for 1 h (300 W, CEM; discover)

← 吸引濾過、洗浄

BiVO<sub>4</sub>光触媒

2) K. Soma, A. Kudo, *et al*, *Catal Lett.*, 2014

### 液固相法<sup>3)</sup>

イオン交換水 (48 mL)  
Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5~10 mmol)  
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (5~10 mmol)  
15.6 M HNO<sub>3</sub> (2.4 mL)

MNO<sub>3</sub> (5~50 μmol)

← 600 rpm for 4 h~48 h  
(室温~80°C)

← 吸引濾過、洗浄

BiVO<sub>4</sub>光触媒

3) A. Iwase, A. Kudo, *et al*, *J. Sol. Energy Eng.*, 132:021106

## キャラクタリゼーション

XRD, DRS, XPS, XRF, SEM, Raman

## 光触媒反応

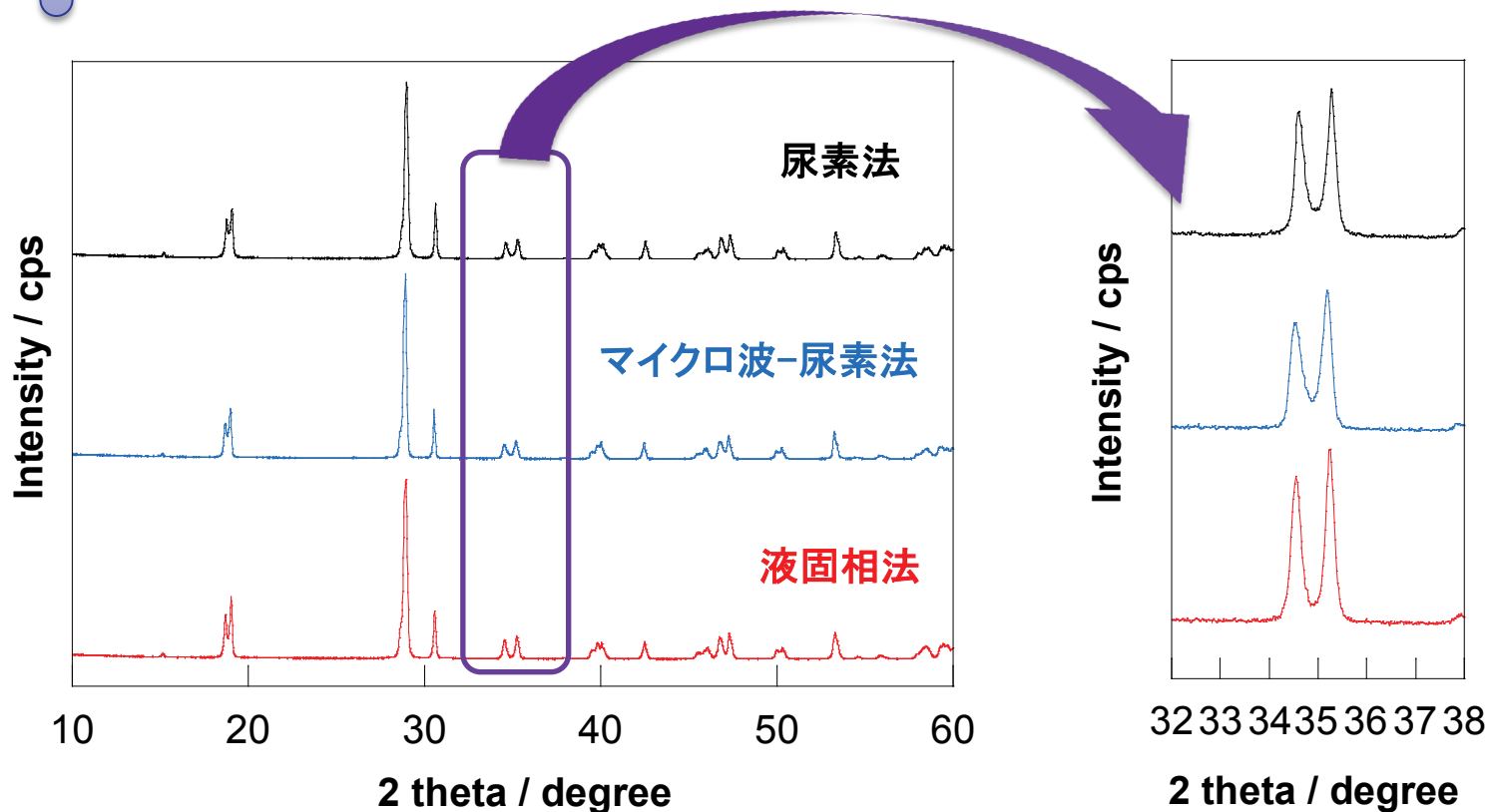
Fe<sup>3+</sup>を含む水溶液からの  
水の酸化反応

生成物の定性・定量

O<sub>2</sub>: ガスクロマトグラフィ

Fe<sup>2+</sup>イオン: 比色法(フェナントロリン)

# 様々な手法で調製したBiVO<sub>4</sub>の 粉末X線回折パターン



**3種類の調製法で得られたBiVO<sub>4</sub>粉末  
⇒全てシーライト構造のモノクリニック相であることを確認**

# 様々な手法で調製したBiVO<sub>4</sub>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 / $\mu\text{mol}^{-1}$
尿素法	90°C for 8 h	77
マイクロ波一尿素法	92°C(安定時) for 1 h	67
液固相法	室温 for 48 h	79

触媒量: 0.5 g, 反応水溶液: 2 mM Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 150 mL (pH 2.6)

光源: ソーラーシミュレーター (AM1.5), 照射面積: 9 cm<sup>2</sup>



## 様々な手法で調製したBiVO<sub>4</sub>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 / $\mu\text{mol}^{-1}$
尿素法	90°C for 8 h	77
マイクロ波一尿素法	92°C(安定時) for 1 h	67
液固相法	室温 for 48 h	79
	80°C for 4 h	<b>138</b>

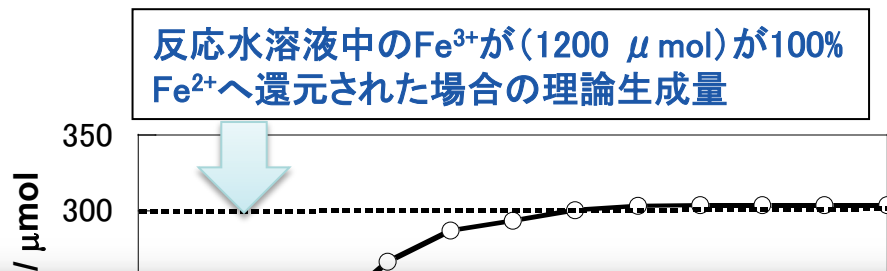
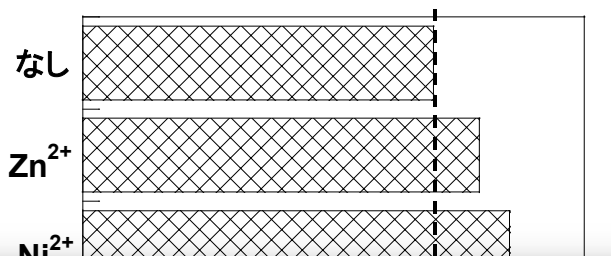
触媒量: 0.5 g, 反応水溶液: 2 mM Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 150 mL (pH 2.6)

光源: ソーラーシミュレーター (AM1.5), 照射面積: 9 cm<sup>2</sup>

既報の調製法で得られたBiVO<sub>4</sub>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

# 様々な異種元素(1mol%)を共存させて調製した $\text{BiVO}_4$ によるFeイオン存在下での酸素生成反応

触媒量: 0.5 g, 反応水溶液: 4 mM  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ , 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



調製の際の温度条件の重要性および金属カチオンの添加効果を明らかにすることによって $\text{BiVO}_4$ 光触媒の大幅な性能向上に成功

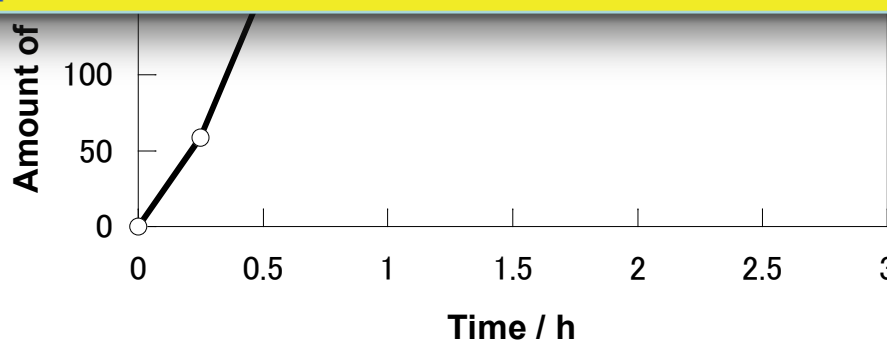
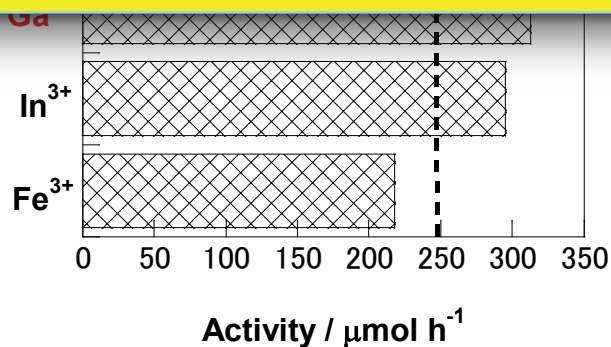
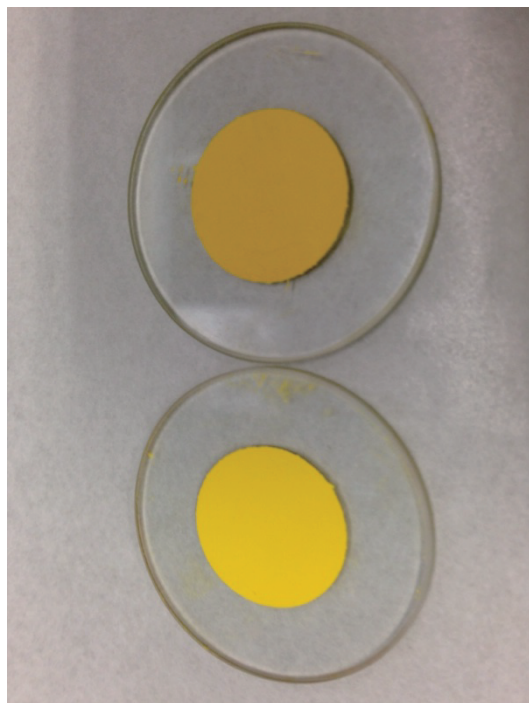


図 様々な添加物を加えて調製した  $\text{BiVO}_4$  の光触媒性能

図  $\text{Ga}^{3+}$  を1mol%共存させて調製した  $\text{BiVO}_4$  の水の酸化反応の経時変化

# 条件を最適化して調製したBiVO<sub>4</sub>粉末に対する アニール処理前後の比較

Ga-BiVO<sub>4</sub> (液固相法、80°C)



Ga-BiVO<sub>4</sub> (液固相法、80°C)  
500°C, 30 min 焼成処理

特徴的な吸収バンド: 温和な熱処理で消滅

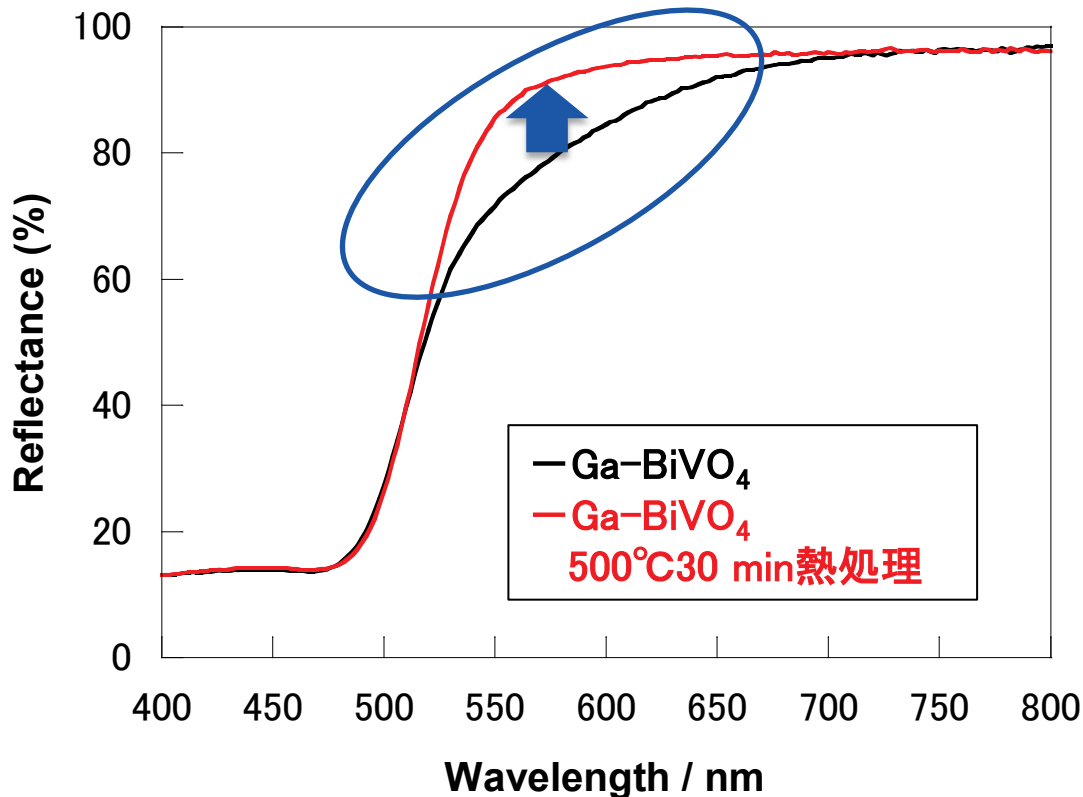


図 Gaを添加して調製したBiVO<sub>4</sub>の  
拡散反射スペクトルのアニール前後の比較

# BiVO<sub>4</sub>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 / $\mu\text{mol}^{-1}$
80°C for 20 h	0.5mol%	201
80°C for 20 h, <b>500°C, 30 min焼成</b>	0.5mol%	<b>108</b>
室温 for 48 h	None	79
室温 for 48 h, <b>500°C 30 min焼成</b>	None	86

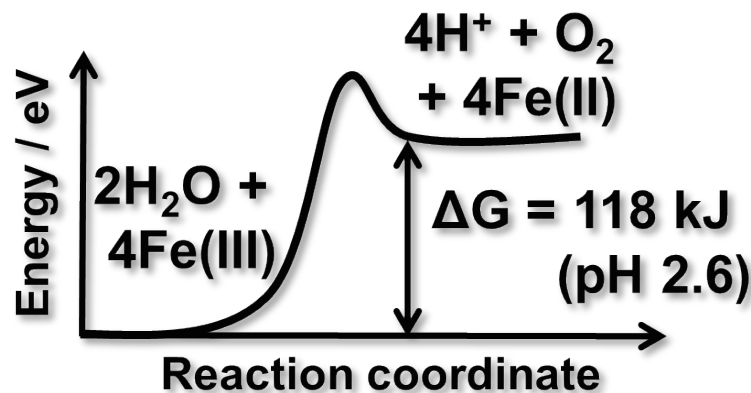
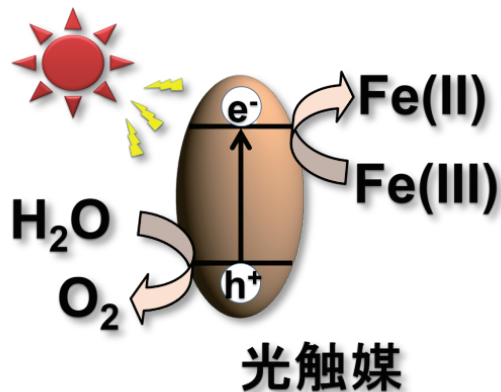
触媒量: 0.5 g, 反応水溶液: 2 mM Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 150 mL (pH 2.6)  
光源: ソーラーシミュレーター (AM1.5), 照射面積: 9 cm<sup>2</sup>

**Ga-BiVO<sub>4</sub>の性能はアニール処理により劇的に低下**

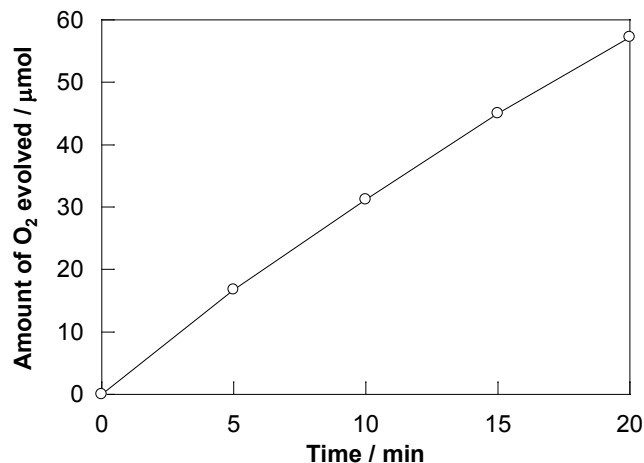


酸素欠損等の欠陥準位が性能向上に強く寄与している可能性

# 最適条件で調製したGa-BiVO<sub>4</sub>による 太陽光エネルギー変換効率および量子収率



ソーラーシミュレーター(AM1.5、照射面積: 9 cm<sup>2</sup>)を用いた水の酸化反応



(Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> = 1) の時点での反応速度は176 μmolh<sup>-1</sup>

太陽光エネルギー変換効率

$$= \frac{[\Delta G] \times [\text{酸素発生速度}]}{[\text{照射された太陽エネルギー}]} \times 100$$

$$= 0.65 \%$$

量子収率: 32% at 450 nm

## まとめ

**BiVO<sub>4</sub>光触媒の性能向上を目指し、調製法の改良を行った。**

- ・ 液固相法での調製の際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BiVO<sub>4</sub>を調製できることが明らかとなりました。
- ・ 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。

## 今後の方針

- ・ 今回観測された欠陥種の同定を試み、今後の高性能化の指針とする。
- ・ 調製法をさらに改良することで、1%、さらには3%の変換効率達成を目指す。