



水分解用光触媒に担持された助触媒のオペランド XAFS 解析

久富隆史¹、東智弘¹、吉田真明²、朝倉清高³、堂免一成¹

¹ 東京大学大学院工学系研究科

² 慶応義塾大学理工学部

³ 北海道大学触媒化学研究所

キーワード：水分解反応，粉末光触媒，助触媒，コバルト，液中観察

1. 背景と研究目的

粉末光触媒を用いた太陽光照射下での水分解反応は再生可能エネルギーとしての水素を安価にかつ大規模に製造する技術として盛んに研究されている。ロジウムクロム複合酸化物 (RhCrO_x) が担持されたアルミニウムドーパチタン酸ストロンチウム光触媒 ($\text{SrTiO}_3:\text{Al}$) は 365 nm の紫外光照射下で 50% を超える見かけの量子効率で水を分解することができるが、大気圧下、大強度の光照射下では失活しやすい。最近、申請者らは、上記の光触媒に酸化コバルト (CoO_y) を光電着法で共担持することで、光触媒の寿命が大幅に改善されることを見出した。この理由として、 CoO_y が正孔を捕捉して酸素生成活性点として機能するために、 RhCrO_x 中の Cr 成分の酸化・溶出を抑制していることが想定される。そこで、Co 種の化学状態や微細構造をオペランド XAFS 解析した。

2. 実験内容

試験管の側面に穴をあけてカプトン膜を張り付けてチューブ型のセルを作製した。これに、 RhCrO_x と CoO_y が共担持された $\text{SrTiO}_3:\text{Al}$ ($\text{CoO}_y/\text{RhCrO}_x/\text{SrTiO}_3:\text{Al}$) 粉末と蒸留水を入れ、スターラーで強く攪拌した。Xe ランプを用いて紫外光を照射しながら 7 素子シリコンドリフト検出器を用いて蛍光法で Co-K 殻 XAFS を測定した。試験管上端にはチューブを接続し、水分解反応で生成する水素と酸素の体積を水上置換法で計測した。参照試料として、Co、CoO、 Co_3O_4 、CoOOH、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を透過法で測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に暗中共及び 15 時間光照射後の $\text{CoO}_y/\text{RhCrO}_x/\text{SrTiO}_3:\text{Al}$ 粉末懸濁液の Co-K 殻 XANES スペクトルを示す。 $\text{CoO}_y/\text{RhCrO}_x/\text{SrTiO}_3:\text{Al}$ 懸濁液は暗中共では CoOOH に帰属可能な XANES スペクトルを示した。EXAFS 振動の解析からも、Co 種が CoOOH として担持されていることが支持された。CoOOH の光電着には前駆体として CoCl_2 を用いている。Co の価数が増加したことから、CoOOH が正孔の反応サイトに担持されて活性点として機能していると考えられる。15 時間の紫外光照射中に、水分解反応により水素と酸素が合計 24 mL 発生した。光照射しながら液中で Co-K 殻の XANES スペクトルを測定したところ、暗中共の場合と変わらず CoOOH に帰属されるスペクトルを示した。CoOOH は正孔によりさらに酸化されることはなく、正孔を利用して速やかに水を酸化していると考えられる。

4. 参考文献

1. Goto *et al.*, *Joule*, *in press*.

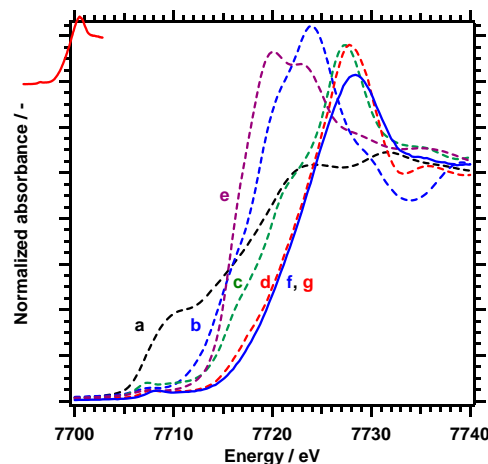


Fig. 1. (a) Co, (b) CoO, (c) Co_3O_4 , (d) CoOOH, (e) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (f) $\text{CoO}_y/\text{RhCrO}_x/\text{SrTiO}_3:\text{Al}$ 懸濁液 (暗中共), (g) $\text{CoO}_y/\text{RhCrO}_x/\text{SrTiO}_3:\text{Al}$ 懸濁液 (15 時間光照射) の Co-K 殻 XANES スペクトル