

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	光触媒的水分解反応の促進を指向した新規助触媒の開発
Title(English)	
著者(和文)	金澤 知器
Author(English)	Tomoki Kanazawa
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11399号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:前田 和彦,石谷 治,山中 一郎,八島 正知,沖本 洋一
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11399号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

# 光触媒的水分解反応の促進を指向した新規助触媒の開発

金澤 知器 (主指導教員 前田 和彦; 副指導教員 石谷 治)

## [序論]

再生可能エネルギーを用いて水素を得るプロセスの構築は、持続可能な水素社会を構成する上で欠かすことが出来ない。その一例として、太陽から降り注ぐ莫大な光エネルギーを有効的に利用する戦略が挙げられる。このような再生可能エネルギーである太陽光を用いて水素を生成する手法として、半導体光触媒を用いた水の完全分解反応が注目されている。本反応は、半導体の光吸収による励起子の生成と拡散、及び半導体の表面に到達した後の酸化還元反応から成る。全ての反応が直列的につながっているため、高活性化のためにはいずれの素過程も速やかに進行させる必要がある。特に電子や正孔が表面に到達してからの反応過程は、水素と酸素を生成する効率を直接的に左右するため重要である。半導体光触媒の反応場を構築するという観点で、本過程は一般的に言う触媒反応の活性点を形成することに相当する。光触媒反応においては、特にその表面に助触媒という別途活性点として働くナノ材料を導入するという手法が広く用いられてきた。近年では、複数の金属種を組み合わせた複合系材料を助触媒として用いた報告がいくつか行われている。本研究は、新規の複合系助触媒材料の開発、並びに開発した材料が助触媒として働く機構について明らかにすることを目的として行った。

## [結果と考察]

### 1. 水の分解反応の助触媒として働く PdCrO<sub>x</sub> 及び FeCrO<sub>x</sub> の開発

図 1 に示したような光化学的手法により SrTiO<sub>3</sub> 表面へ担持した PdCrO<sub>x</sub> ナノ粒子は、光触媒的な水の完全分解反応の活性を促進することが明らかとなった。特に Pd 種の電子状態が酸化物と金属の混合状態であるときに、水素生成が効果的に促進された。事実、Pd の状態が完全な金属である Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd/SrTiO<sub>3</sub> と比較しても活性は上回った。また Pd 種の酸化状態は、調製時の Cr 前駆体量及び光照射時間に大きく依存して変化した。Cr は Pd 酸化物種の安定化の他、助触媒表面で進行する逆反応も抑制することが明らかとなった。

一方で FeCrO<sub>x</sub> ナノ粒子は、図 2 に示したような硝酸銀水溶液からの酸素生成を促進する助触媒として働き、Fe と Cr のみからなる単純酸化物と比べて高活性を示した。活性向上に寄与した機構について、FeCrO<sub>x</sub> を触媒とした電気化学測定から考察した。その結果、FeCrO<sub>x</sub> 中に含まれる Cr 種が FeCrO<sub>x</sub> 内部から反応基質への電荷移動を促進したことが、活性向上の理由として示唆された。

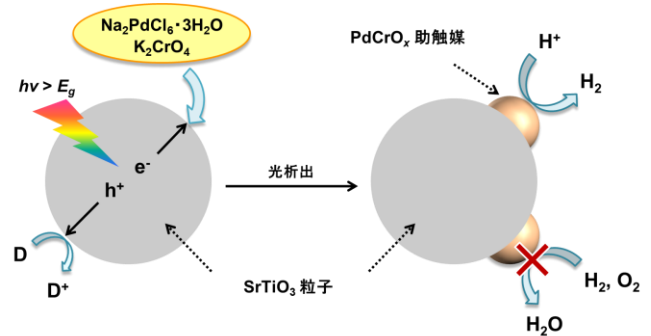


図 1. 光化学的手法による PdCrO<sub>x</sub>/SrTiO<sub>3</sub> の調製

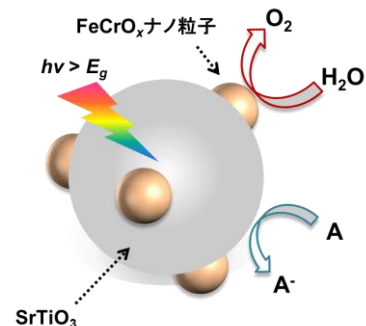


図 2. FeCrO<sub>x</sub>/SrTiO<sub>3</sub> を用いた光触媒的な酸素生成反応

## 2. $\text{MAI}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ (M: Cu, Co, Ni)の開発と水の酸化反応に対する触媒効果

続いて電気化学的視点に基づき、酸素生成に有効である新規の複合系助触媒材料の探索を行った。緒言においても述べた通り、助触媒は半導体光触媒表面における反応場として働く。そのため、電気化学的な水の酸化反応の触媒として働く材料は、水の酸化反応用の助触媒に転用できる可能性がある。近年では、図3に示したようなスピネル構造を持つ複合酸化物材料が、効果的な水の酸化反応の触媒として働くことが相次いで報告されている。前章においてCrが水の酸化反応の活性を向上させたことから、Crを含有するスピネル型の複合酸化物に着目した。化学共沈法により調製した種々の遷移金属とAl、Crからなるスピネル型の $\text{MAI}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ について、図4に示したような光化学的及び電気化学的な水の酸化反応より、触媒効果を評価した。 $\text{MAI}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ を触媒とした電気化学的な水の酸化反応の活性を比較したところ、特に $\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ が負側のオンセット電位及び高い電流密度を示した。よって $\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ は水の酸化反応の触媒として優れている可能性が考えられる。

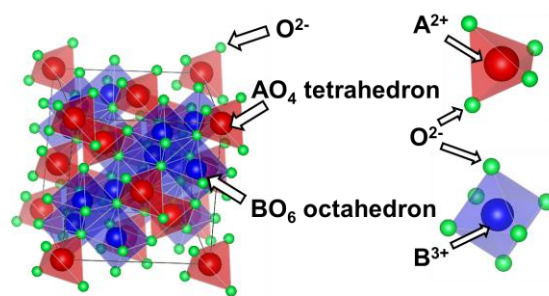


図3 正スピネル構造を持つ酸化物  $\text{AB}_2\text{O}_4$

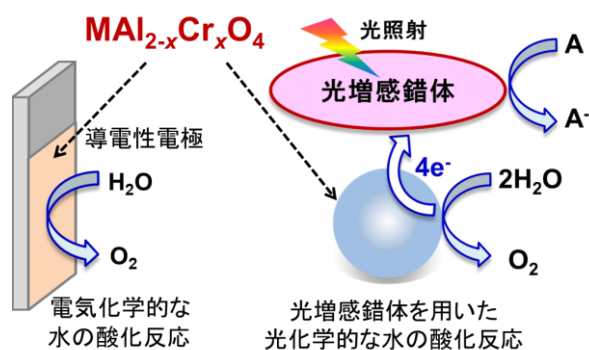


図4.  $\text{MAI}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ を用いた電気化学的、及び光化学的な水の酸化反応

$\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ については、 $x = 0.4$ の組成において最も高い電気化学的な水の酸化反応活性を示した。電気化学的なインピーダンス測定において、Crを加えることにより、 $\text{FeCrO}_x$ と同じく触媒内部から基質である水までの電荷移動が促進されることが示された。一方で、酸化物表面の性質を反映する光化学的な水の酸化反応では、Crを含有させると活性の低下が見られた。以上の結果から、Crは触媒内部の電荷移動を促進する一方で表面反応活性は下げることが示された。また焼成温度を種々変化させた $\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ に対して定常 XAFS 測定を行ったところ、低温焼成ではスピネル型のAサイトとBサイトの双方にCoカチオンが存在する一方で、高温焼成ではAサイトにのみ選択的に存在することが明らかとなった。また後者のようなAサイトにCoが配置された試料が、より高い水の酸化反応の電極触媒として働くことを見出した。

## 3. 新規助触媒 $\text{CoAlO}_x$ 混合酸化物ナノ粒子の開発

前項において、 $\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ は電気化学的な水の酸化反応の触媒として働くことが示された。そのため、半導体光触媒を用いた水の酸化反応においても、助触媒として働くことが期待される。本項では、図5に示した逆ミセル法により半導体光触媒である $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面へ $\text{CoAlCrO}_x$ ナノ粒子の担持を試みた。硝酸銀水溶液からの光触媒的な酸素生成反応を行ったところ、逆ミセル法により調製した $\text{CoAlCrO}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$ は、他のCo系助触媒担持試料よりも高い酸素生成活性、自己分解である窒素生成の抑制が見られた。よって $\text{CoAlCrO}_x$ ナノ粒は酸素生成反応の助触媒として働くことが示された。また、含浸法により調製した $\text{CoAlCrO}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$ の活性は低く、逆ミセル法という担持方法が重要であることが示された。

ナノ粒子の担持条件について詳細な検討を行った結果、Al と Cr の比率は前章とは異なり Cr を含まない  $\text{CoAlO}_x$  が高活性を与えることが示された。Co 及び Al を単独で担持させた試料とも比較したところ、 $\text{CoAlO}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  はどちらと比較してもより高活性であることが示された。また担持温度を種々変化させた場合では、低温条件では活性が低く、担体 ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) の分解温度未満の高温条件で、光触媒活性が向上することが分かった。 $\text{CoAlO}_x$  の構造が調製温度でどのように変化するかを調べたところ、低温担持では層状複水酸化物もしくは水酸化物として存在している一方で、高温担持ではスピネル型の酸化物となっていることが示された。よって、スピネル構造となった  $\text{CoAlO}_x$  が、水の酸化反応の助触媒として効果的に働くことが考えられる。さらに、他の半導体光触媒においても  $\text{CoAlO}_x$  を担持したところ、 $\text{TaON}$  や  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  等の酸窒化物で水の酸化反応の活性向上が見られ、助触媒としての汎用性が示された。

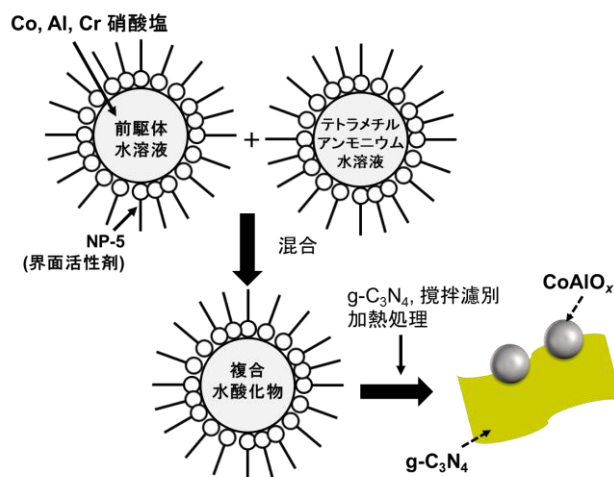


図5. 逆ミセル法による  $\text{CoAlCrO}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  の調製

#### [報文文献]

- [1] **Kanazawa, T.;** Eguchi, M.; Nozawa, S.; Maeda, K. “Improved Electrochemical Water Oxidation over Chromium-Substituted Cobalt Aluminate Spinel” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, in press. DOI: 10.1246/bcsj.20190272.
- [2] **Kanazawa, T.;** Nozawa, S.; Lu, D.; Maeda, K. “Structure and photocatalytic activity of  $\text{PdCrO}_x$  cocatalyst on  $\text{SrTiO}_3$  for overall water splitting” *Catalysts* **2019**, 9 (1), 59–68.
- [3] **Kanazawa, T.;** Maeda, K. “Chromium-substituted hematite powder as a catalytic material for photochemical and electrochemical water oxidation” *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7 (14), 2940–2946.
- [4] **Kanazawa, T.;** Lu, D.; Maeda, K. “Photochemical Synthesis of Fe(III)-Cr(III) Mixed Oxide Nanoparticles on Strontium Titanate Powder and Their Application as Water Oxidation Cocatalysts” *Chem. Lett.* **2016**, 45 (8), 967–969.
- [5] **Kanazawa, T.;** Maeda, K. “Light-Induced Synthesis of Heterojunctioned Nanoparticles on a Semiconductor as Durable Cocatalysts for Hydrogen Evolution” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8 (11), 7165–7172.

#### [講演目録]

- [1] **Kanazawa, T.;** Nozawa, S.; Maeda, K. “Investigation of Cr(III) substituted spinel type mixed oxide as catalytic materials for water oxidation” 2nd Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development, カナダ トロント, 2019年, 7月, 口頭発表
  - [2] **Kanazawa, T.;** Maeda, K. “Investigation of catalytic effect of  $\text{Cr}^{3+}$  substitution for  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  toward photochemical and electrochemical water oxidation” The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 神奈川県, 2018年 8月, ポスター発表
- [他 20件(内 1件受賞)]