

TiO₂およびWO₃光触媒におけるFe³⁺吸着量と水の酸化反応速度の相関性

○保科和宏^{1,2}・奥中さゆり¹・三石雄悟¹・郡司天博^{1,2}・佐山和弘¹
¹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、²東京理科大学

背景

光触媒による水分解反応

特徴

- 太陽光エネルギーを利用可能
- 安価でシステムが簡便

課題

- 効率が低い
- 水素ガス捕集に課題あり

光触媒電解ハイブリッドシステム

これら課題を解決できる可能性を秘めた手法

光触媒電解ハイブリッドシステム

性能の向上が必要

光触媒反応

Fe(III)をFe(II)に還元しながら水を酸化して酸素を生成

電気分解反応

Fe(II)をFe(III)に再酸化しながら水を還元して純水素を生成・捕集

水素の捕集が容易
通常の水分解よりも低電圧で水素を得ることが可能

安価な水素生成コストを実現できる可能性

先行研究: BiVO₄におけるFe³⁺吸着量と活性の相関性

様々なpHおよび反応水溶液温度でBiVO₄の光触媒活性を評価

BiVO₄光触媒の反応速度は、反応水溶液温度およびpHよりもFe(III)吸着量に直接的に影響されていることがわかった。

量子収率 : 36% at 420 nm
太陽光変換効率 : 0.65%

本研究
 TiO₂およびWO₃についてFe(III)吸着量という因子で同様の挙動が得られるか調べる。

1) Y. Miseki and K. Sayama, *Chem Commun.* **54**, 2670 (2018)

実験方法

触媒

TiO₂: シグマアルドリッチ製、ルチル型
 WO₃: 高純度化学製、純度99.99%

触媒処理方法

WO₃ → 焼成 (973 K, 2 h) → デカンテーション 3回 → WO₃(凝集体)

活性の評価方法

光触媒: 0.2 g
2 mM Fe(ClO₄)₃: 150 mL

フェナントロリン法によりFe(II)を呈色することでFe(II)の生成速度を測定することにより測定

Fe(III)およびFe(II)吸着量の測定方法

Fe(II)

510 nmでの吸光度の差から算出

0~2 mM Fe(ClO₄)₂ : 0.2 mL
 酢酸バッファー : 0.25 mL
 1-10オルトフェナントロリン : 0.25 mL
 H₂O : 3.3 mL

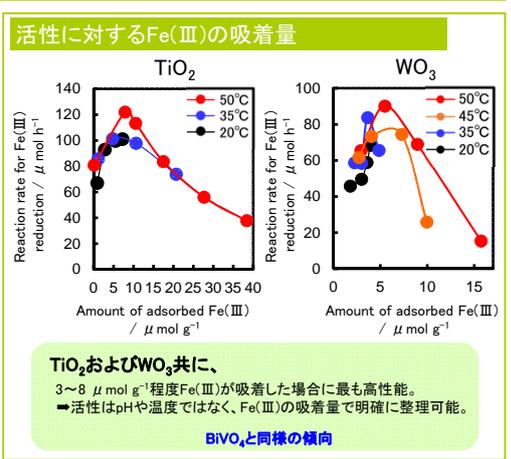
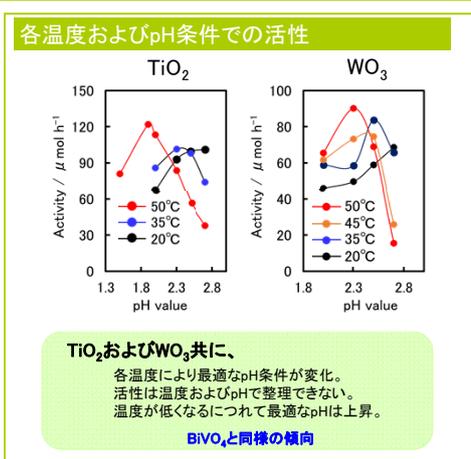
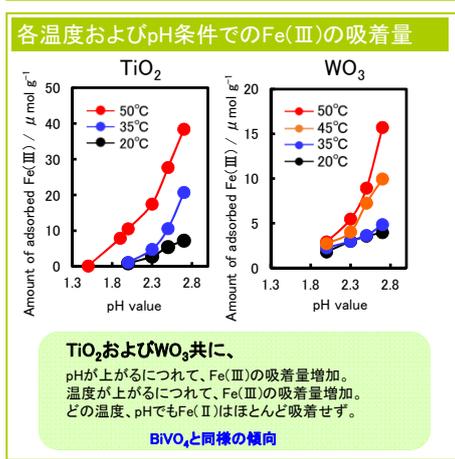
Fe(III)

365 nmでの吸光度の差から算出

0~2 mM Fe(ClO₄)₃ : 0.5 mL
 12 M HCl : 1.5 mL
 H₂O : 2.0 mL

フェナントロリン法によりFe(II)を呈色
 Fe(III): フェナントロリン法によりFe(II)を呈色
 Fe(III): 塩酸によりFe(III)を呈色

Hot stirrerで2分間撹拌した後、二つの吸光度の差からFe(III)の吸着量を算出。



高い活性を示した時の見かけの被覆率

	BiVO ₄	TiO ₂	WO ₃
表面積	1.0 m ² / g	2.5 m ² / g	1.9 m ² / g
見かけの被覆率	23~60%	9~24%	12~32%

触媒ごとに最適な被覆率が異なる。

被覆率の最適値が異なる理由

Fe(III)が吸着すると、還元反応速度は上がるが、吸着しすぎると、酸化反応サイトまでFe(III)が覆ってしまう、酸化反応速度が低下する可能性がある。

酸化還元サイトのバランスは触媒組成に依存？
 表面組成に応じて吸着のしやすさが変化？
 吸収光子数と被覆率に相関？

Fe(III)の見かけの被覆率の計算方法

水和時のFe(III) 1個の半径を 2 × 10⁻¹⁰ m とするとFe(III) 1個の断面積は 12.56 × 10⁻²⁰ m²

Fe(III)の占有面積 (m² g⁻¹) = Fe(III)の物数 (mol g⁻¹) × アボガドロ定数 (mol⁻¹) × Fe(III) 1個の断面積 (m²)

Fe(III)の見かけの被覆率 (%) = Fe(III)の占有面積 (m² g⁻¹) / 触媒の表面積 (m² g⁻¹) × 100 (%)

結言

TiO₂およびWO₃共にFe(III)の吸着量はpHや温度で制御できることがわかった。

TiO₂およびWO₃の活性はBiVO₄と同様に、温度やpHという因子よりもFe(III)の吸着量という因子で明確に整理できることがわかった。

高い活性を示した時の見かけの被覆率は触媒ごとに異なっていた。

触媒の種類によって最適な反応条件が異なることがわかった。