

アルミナに担持したバナジウム化学種の光励起状態 に関するポンプ-プローブ DXAFS 法での解析 Pump-Probe DXAFS Analysis for Excited State of Vanadium Species Supported on Alumina

林伸樹¹、丹羽尉博²、山下翔平¹、片山真祥¹、稲田康宏¹

1 立命館大院生命、2 KEK-放射光

現代社会が抱える課題の一つとしてエネルギー問題が挙げられ、その解決策として、無限に存在する太陽光エネルギーの効率的な利用が注目されている。そこで、光触媒の光励起状態での構造や電子状態を明らかにすることは、より効率的な光触媒反応系の確立のために非常に重要となる。その目的に対してポンプ-プローブ XAFS 法は極めて有効であるが、短パルス X 線の照射による試料損傷と、XAFS 測定のための試料状態における効率的な励起状態の生成の点で解決すべき課題が残っている。そこで本研究では、DXAFS 法を適用することで試料照射の影響を原理的に無効化し、さらに、固体系光触媒の解析を可能にする励起光透過性を持たせた自立ガラス膜状の V_2O_5/Al_2O_3 光触媒を合成することにより、ポンプ-プローブ DXAFS 法を用いたバナジウム化学種の光励起状態の解析を行うことを目指した。

ゾル-ゲル法を用いて、薄膜状の Al_2O_3 ガラスに V_2O_5 を内包した試料を合成した。PF-AR の NW2A において、YAG レーザー ($\lambda = 355$ nm) とプローブ X 線の間の遅延時間を変化させながら、V の K 吸収端における DXAFS 測定を、大気下、室温において行った。

図に示すように、分散した V 化学種に特徴的なプレピークを示す XANES スペクトルを得ることに成功した。しかしながら、変化させた遅延時間の範囲内 (-100 ns から 500 ns) において、レーザー照射の有無による有意な変化は観測されなかった。この原因としては、レーザーの強度不足もしくは光励起状態の緩和がより速い過程であった可能性が考えられる。

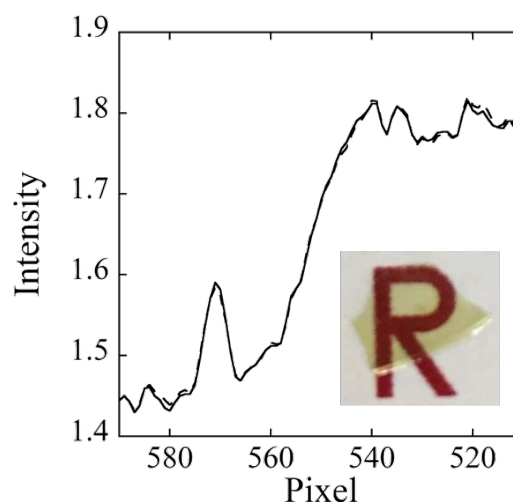


Fig. 合成した励起光透過性の自立ガラス膜状試料と試料遅延時間が 30 ns における XANES スペクトル。

担持ニッケル粒子の酸化還元反応 に及ぼす触媒反応ガスの効果 Effect of Reaction Gas on Redox Reaction of Supported Nickel Particles

川畑永喬、山下翔平、片山真祥、稲田康宏
立命館大院生命

[緒言] 酸化性あるいは還元性のガス雰囲気下に存在する担持金属粒子は、その化学状態変化によって触媒としての性能に影響を及ぼす。本研究では、基本的な酸化剤と還元剤である O_2 と H_2 と、触媒反応の一種であるNO-CO反応の反応ガスであるNOとCOについて、反応ガス種が担持ニッケル化学種の化学状態に及ぼす影響を詳細に理解することを目的とした。

[実験] シリカ担持ニッケル触媒(5 wt%)は含浸法を用いて合成した。XAFS測定はPFのBL-9Cにおいて透過法で行った。希釈 H_2 もしくは希釈CO雰囲気下において $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、XAFSスペクトルを連続的に測定した。室温まで放冷した後、反応ガスを希釈 O_2 もしくは希釈NOに切り替え、再び昇温中のXAFSスペクトルを測定した。希釈ガスにはHeを用いた。

[結果と考察] 昇温還元過程では、いずれもNiOから Ni^0 への変化を示した。 H_2 による還元温度はCOに比べて約 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 低温域であったことから、双方のガス種の還元力の違いが反応温度に違いを及ぼした。引き続き昇温酸化過程では、 Ni^0 からNiOへの酸化反応が進行し、その場合にもガス種の酸化力の違いが約 $80\text{ }^\circ\text{C}$ の温度差として現れた(下図参照)。加えて、先の昇温還元反応に使用したガス種の違いによって、酸化反応の温度に約 $210\text{ }^\circ\text{C}$ の差が見られた。また、 H_2 で還元した試料は室温での O_2 もしくはNO暴露によって部分的な酸化反応が進行した一方で、COで還元した試料では室温での暴露時に酸化反応は進行しなかった。これらの結果から、生成した Ni^0 粒子表面のCO吸着が、その後の酸化反応の進行に影響を及ぼしていることが示された。

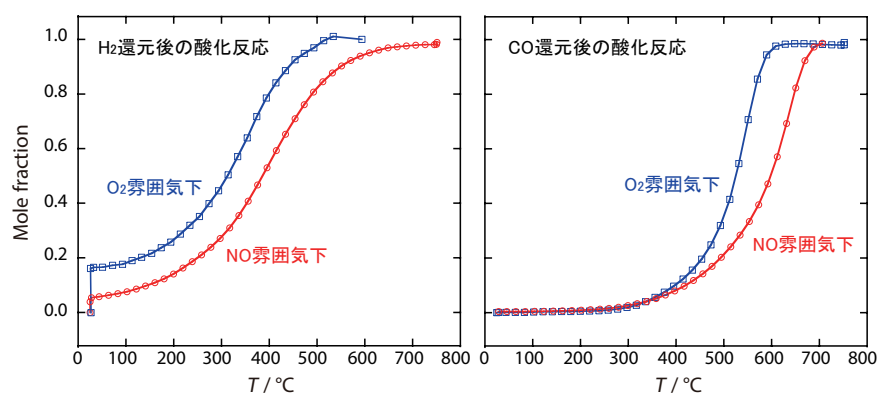


Fig. 昇温酸化過程におけるNiO種の生成率の温度変化。

様々なオペランド分光技術の開発と酸素生成触媒への応用

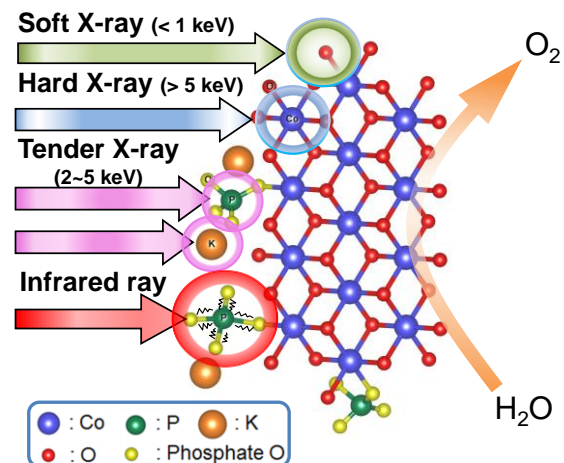
Development of various operando spectroscopic techniques and its application toward oxygen evolution catalysts

吉田真明¹、黒須洋克²、樋上智貴²、近藤寛²、酒多喜久¹

1 山口大学、2 慶應義塾大学

【はじめに】 再生可能エネルギーによる水からの水素製造に向けて、高効率な酸素生成触媒の開発が求められている。中でも、リン酸コバルト(Co-P_i)およびホウ酸コバルト(Co-B_i)が安価な材料で効率的に水を酸化できる触媒として注目を集めている。そこで本研究では、電気化学制御下での、紫外可視吸収分光(UV/vis)、全反射型の赤外吸収分光(ATR-IR)、硬 X 線・低エネルギー X 線・軟 X 線を用いた X 線吸収微細構造(XAFS)測定装置を開発し、触媒内の各元素の役割を詳細に明らかにすることを目的に実験を行った。

【実験】 硬 X 線(>5 keV)及び低エネルギー X 線(2 keV ≤ E ≤ 5 keV)を用いた XAFS 測定は PF BL9A、軟 X 線(<1 keV)を用いた XAFS 測定は PF BL7A 及び BL16A で行った。低エネルギー X 線及び軟 X 線の実験は、ヘリウム雰囲気下のチャンバーや真空下のチャンバーに接続し、チャンバー内に電気化学セルを配置し、シリコンドリフト検出器を使って蛍光法で行った。



【結果と考察】 まず、Co-K 端(7.7 keV)及び O-K 端(0.53 keV)XAFS と UV/vis 測定を行い、Co-P_i および Co-B_i 触媒内の Co の局所構造は CoOOH であり、低電位から高電位にすると一部が CoO₂ に酸化されることを確認した。続いて、Co-P_i 内のリン酸基の P-K 端 XAFS 測定を行うと、高電位にした際にプレエッジピークが観測され、縁部分に存在する CoOOH/CoO₂ にリン酸基が吸着していることが示唆された。さらに、ATR-IR 測定により、Co-B_i 触媒をリン酸溶液に浸すと触媒内のホウ酸基がリン酸基に置き換わっていく様子が観測され、吸着種によって触媒活性が変化することから、触媒内に存在する吸着アニオンが触媒活性の効率を左右していることが明らかになった。

【謝辞】 本研究は BL7A(2015G629、2017G529)と BL9A(2016G647)において行った。また、PF の雨宮教授と酒巻助教にサポートしていただいた。