

水分解用チタン酸ストロンチウム光触媒に担持された
ロジウムクロム複合酸化物助触媒のオペランド XAFS 解析
Operando XAFS analysis of a rhodium-chromium oxide cocatalyst loaded on a
strontium titanate photocatalyst for water splitting

久富隆史¹, 吉田真明², 朝倉清高³, Hao Lyu¹, 東智弘¹, 片山正士¹, 堂免一成^{1,*}

¹ 東京大学, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

² 慶應義塾大学, 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1

³ 北海道大学, 〒001-0021 札幌市北区北 21 条西 10 丁目

Takashi Hisatomi,¹ Masaaki Yoshida,² Kiyotaka Asakura,³ Hao Lyu,¹ Tomohiro Higashi,¹ Masao Katayama,¹ Kazunari Domen^{1,*}

¹The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 305-0801, Japan

²Keio University, 3-14-1 Hoyoshi, Kohoku-ku, Yokohama-shi, Kanagawa, 223-8522, Japan

³Hokkaido University, N21W10, Kita-Ward Sapporo 001-0021 Japan

1 はじめに

Al をドーピングした SrTiO₃ (SrTiO₃:Al) に対してロジウムクロム複合酸化物 (RhCrO_x) を助触媒として担持した粉末光触媒 (RhCrO_x/SrTiO₃:Al) は、365 nm の紫外光照射下で 56% の見かけの量子効率で水を水素と酸素に分解できる [1]。また、RhCrO_x/SrTiO₃:Al をシリカ微粒子と混合してガラス基板上に固定化した光触媒シートは粉末懸濁液と同程度の活性を示す [1]。光触媒パネルは容易に交換可能、懸濁が不要、水の供給は 1 mm 程度の厚さの薄層状で十分といった特徴を有するため、従来の粉末懸濁系と比べて大面積展開に適している。しかし、RhCrO_x/SrTiO₃:Al 光触媒シートは減圧下では数日間にわたって安定な水分解活性を示すのに対し、常圧下・大強度の光照射下では数時間の時間スケールで顕著に活性が劣化する。そのため、実用反応条件下に特有の活性劣化機構が存在することが示唆されている。

高い量子収率で水を分解するためには、光触媒に RhCrO_x 助触媒を担持することが必要である。Rh 成分は水素生成反応に対して高い活性を示すが、金属 Rh は酸素還元反応や水素と酸素から水を生成する逆反応に対しても活性を示す。ここで、Cr 成分が共存すると、水溶液中で分子篩として機能して酸素分子の接近を阻止するために逆反応が抑制される。そのため、RhCrO_x 助触媒は水素生成反応に対して高選択性でありかつ高活性を示す。このことを考慮すると、上記の光触媒活性劣化機構には RhCrO_x 助触媒成分の性質の変化、例えば Rh 成分の金属への還元に伴う逆反応の促進等の関与が考えられる。

最近になり、RhCrO_x/SrTiO₃:Al に酸化コバルト種 (CoO_y) を光電着法で共担持することで、光触媒の耐久性 [1] が改善されることが見出されている。CoO_y の共担持により光触媒活性が安定化する理由として、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。上記の背景を鑑み、本研究では SrTiO₃:Al 光触媒に担持された RhCrO_x 助触媒成分の価数や微細構造の変化と活性劣化挙動との相関をオペランド XAFS により解析した。

2 実験

既報に基づき RhCrO_x/SrTiO₃:Al、及び RhCrO_x/SrTiO₃:Al に対して CoO_y が共担持された SrTiO₃:Al (CoO_y/RhCrO_x/SrTiO₃:Al) の粉末を調製した [1]。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/SrTiO₃:Al または CoO_y/RhCrO_x/SrTiO₃:Al の粉末と蒸留水を入れ、スターラーで強く攪拌した。オペランド XAFS 測定は、NW10A にて実施した。Xe ランプを用いて紫外光を照射しながら、19 素子半導体検出器を用いて、蛍光法で Rh-K 殻 XAFS を測定した。参照試料として、Rh、Rh₂O₃、RhCrO_x、RhO₂ を透過法で測定した。

3 結果および考察

図 1 に暗中、0.5 時間、及び 15 時間光照射後の RhCrO_x/SrTiO₃:Al 粉末懸濁液の Rh-K 殻 XANES スペクトルとフーリエ変換後の EXAFS 振動を示す。RhCrO_x/SrTiO₃:Al 懸濁液は暗中では酸化物に帰属可能な EXAFS 振動を示した。XANES スペクトルの Rh-K 殻吸収端波長から、Rh 種は RhCrO_x、すなわち 3 価の酸化物種として存在していることがわかった。15 時間の光照射中、水分解活性が低下していく様子が観察されたが、Rh 種の状態には変化が見られなかった。CoO_y/RhCrO_x/SrTiO₃:Al を用いた場合には、水分解活性の低下は顕著に抑制されたが、RhCrO_x/SrTiO₃:Al の場合と同様に、Rh 種は暗中・光照射下を問わず 3 価の酸化物種として存在していた。

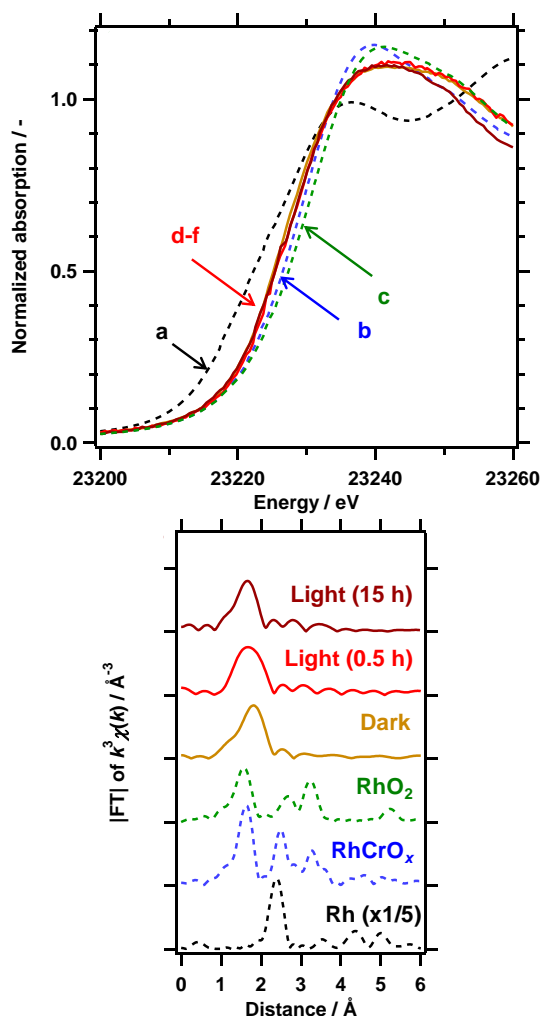


図 1 : (a) Rh、(b) RhCrO_x、(c) RhO₂、(d) RhCrO_x/SrTiO₃:Al 懸濁液（暗中）、(e) RhCrO_x/SrTiO₃:Al 懸濁液（30 分光照射）、(f) RhCrO_x/SrTiO₃:Al 懸濁液（15 時間光照射）の Rh-K 殻 XANES スペクトルとフーリエ変換後の EXAFS 振動。

4 まとめ

光触媒反応中に RhCrO_x 助触媒中の Rh 成分が金属 Rh に還元されることはなく、バルクの Rh 種の状態は光触媒の失活とは相関がないことがわかった。ただし、XAFS により得られる情報は RhCrO_x 助触媒バルクに関するものであるため、表面の状態変化については別の手法で検討していく必要がある。

謝辞

オペランド XAFS 測定用セルの構造に関して、東北大学加藤英樹博士にご助言いただいた。

参考文献

[1] Y. Goto *et al.*, *Joule* **2**, 509 (2018).

* domen@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp