

XAFS 測定による光触媒上の高活性助触媒の化学状態解明

XAFS analysis to clarify chemical state of highly active cocatalyst on photocatalyst

吉野 隼矢

東北大学多元物質科学研究所, 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

Shunya YOSHINO

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,
Sendai 980-8577, Japan

1 はじめに

再生可能なエネルギーである太陽光を利用し、クリーンな水素を得る技術として光触媒による水分解が注目されている。太陽光の多くを占める可視光に応答可能な光触媒が求められており、その候補の一つとして浅い価電子帯を形成するCu(I)含有酸化物が挙げられる。これまでに約600 nmまでの可視光を吸収する $\text{CuLi}_{1/3}\text{Ti}_2\text{O}_2$ (CLTO) 光触媒が開発してきた¹⁾。本光触媒は犠牲試薬存在下での水素生成およびRGO/TiO₂とのZスキーム型水分解に活性を示す^{1, 2)}。しかし、これまでイオン系の電子伝達剤を用いた可視光Zスキーム水分解は実現していなかった。これは、CLTOの水素生成活性が乏しいことや電子伝達剤の再還元といった逆反応が進行してしまうことが主な原因であると考えられる。そのため、適切な助触媒を導入し、活性な助触媒の化学状態を制御することが重要である。そこで本研究では、CLTOに対し水素生成助触媒を担持した後、Cr₂O₃金属酸化物で表面修飾を行うことによって、Zスキーム型水分解を実現し、助触媒の状態をXAFSにより解明することを目的とした。

2 実験

CLTOは、錯体重合法により調製した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を、Cu₂OおよびCuClと混合し真空下で加熱した後、アンモニア水溶液で洗浄することで合成した。Rh, Pt, Pd, Ru助触媒の担持は、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, H_2PtCl_6 , PdCl_2 , RuCl_3 水溶液を助触媒源として使用し、10 vol%のメタノール(MeOH)水溶液を用いて光電着法により行った。またRu助触媒については、 RuCl_3 -MeOH溶液および RuCl_6^{3-} 水溶液を助触媒源として使用し、10もしくは100 vol% MeOH中での光電着も行った。Cr₂O₃による修飾は、 K_2CrO_4 を前駆体として10 vol% MeOH水溶液中での光電着法により行った。光触媒活性は、犠牲試薬を用いた水素生成、またはBiVO₄酸素生成光触媒と $\text{Co}(\text{bpy})_3\text{SO}_4$ 電子伝達剤を用いたZスキーム水分解により評価した。光触媒反応は閉鎖循環系で行い、L42ロングパスフィルターを装着した300 W Xeランプにより可視光を照射した。助触媒の担持状態はNW10Aのビームラインを用いた蛍光法のXAFS測定により解析した。

3 結果および考察

10 vol% MeOH aq.中でRuを光電着したCLTOに対してCr₂O₃を修飾し、 $\text{Co}(\text{bpy})_3\text{SO}_4$ を犠牲剤にした水素生成を調べた。Ru/CLTOは僅かな水素しか生成しなかった。これは、酸化により生成した $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ のRu/CLTO上での再還元逆反応が進行しているためと考えられる。これに対し、Cr₂O₃で表面修飾することで水素生成活性が向上した。Cr₂O₃修飾により水の還元と競合する他の還元反応を抑制することが報告されていることから³⁾、本系においてもRu/CLTO上での $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ の再還元が抑制されたと考えられる。また、Zスキーム水分解を行ったところ、水素生成半反応と同様にCr₂O₃修飾をすることで高い活性を示した。

10 vol% MeOH aq.中での光電着により調製したCr₂O₃/Rh, Pt, Pd, Ru担持CLTOを水素生成光触媒として用いてZスキーム型水分解を行った。その結果、Cr₂O₃/RuとCr₂O₃/Ptを担持したときに初期では高い水分解活性が得られた。しかし、いずれの場合でも失活がみられ、特にPt助触媒を担持した時に顕著だった。これは、Pt上での電子伝達剤の還元や水生成などの逆反応の影響と考えられる。そこで、Ru助触媒を選択し担持法を検討した。

RuCl_3 aq., RuCl_6^{3-} aq.を助触媒源とし10 vol% MeOH aq.で光電着(RuCl_3 aq./MeOH10, RuCl_6^{3-} aq./ MeOH10と表記)もしくは RuCl_3 -MeOH溶液を助触媒源とし100 vol% MeOHで光電着($\text{RuCl}_3/\text{MeOH}100$ と表記)することでRuを担持した。これらの助触媒源溶液のEXAFS解析を実施した(図1)。その結果、塩化ルテニウム水溶液では、ルテニウム種が塩化物と酸化物の混合状態であることがわかった。一方で、ヘキサクロルルテニウム錯体水溶液や、塩化ルテニウム/メタノール溶液では、Ruは塩化物ライクを維持することがわかった。これらを用いてZスキーム水分解を調べたところ(図2)、 $\text{RuCl}_3/\text{MeOH}100$ でRuを担持した試料は、先の RuCl_3 aq./MeOH10で担持した試料よりも高い水分解活性を与えた。一方、 RuCl_6^{3-} aq./MeOH10でRuを担持すると低活性だった。

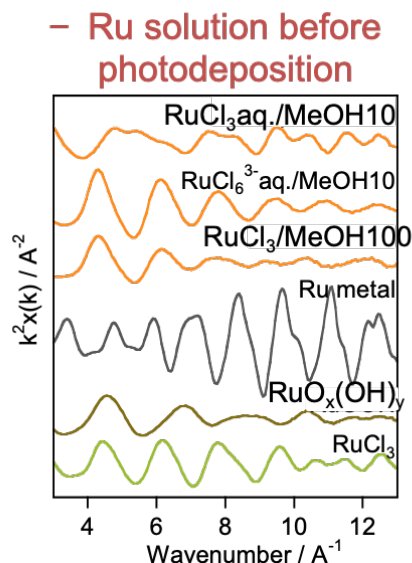


図 1. Ru 助触媒源溶液の EXAFS 解析

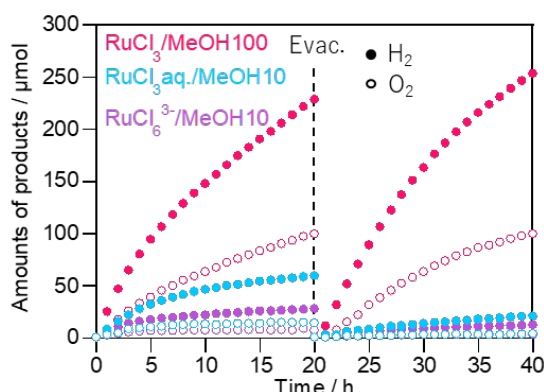


図 2 Cr₂O₃/Ru(0.5 wt%)/CLTO と BiVO₄ を組み合わせた Z スキーム水分解. 反応溶液: 0.1 mM Co(bpy)₃SO₄ 水溶液 (pH 7-8), 光源: 300 W Xe ランプ (λ > 420 nm)

ここで, XANES より CLTO 上に担持された Ru の化学種を分析した. その結果, いずれの試料においても RuO_x(OH)_y として担持されていた (図 3). このことから, 助触媒源に使用していた塩化ルテニウム中のルテニウム種は, 光電着によって Ru のオキシ水酸化物種へと変化していることがわかった. また, Ru 担持状態を確認するため SEM 像を観察したところ (図 4), RuCl₃ aq./MeOH10 および RuCl₆³⁻aq./MeOH10 では, 滑らかな触媒表面に Ru の凝集体が見られた. 一方で, RuCl₃/MeOH100 では, 触媒表面に凹凸と微粒子が面選択的に存在した. さらに, この島状のようなものを TEM-EDS により分析したところ, Ru であることが確認されている. このような触媒表面や助触媒の担持状態の違いが水分解活性に影響を与えたと考えられる.

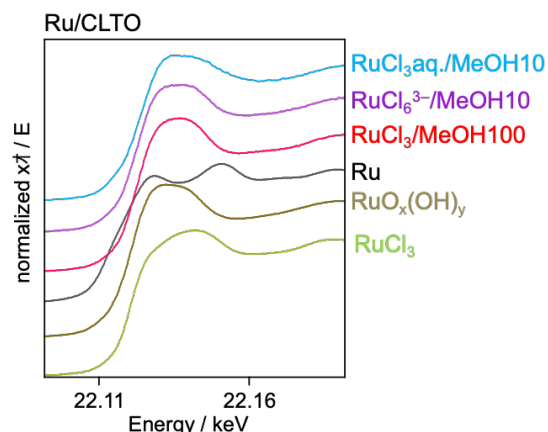


図 3. Ru を担持した CLTO の XANES 解析

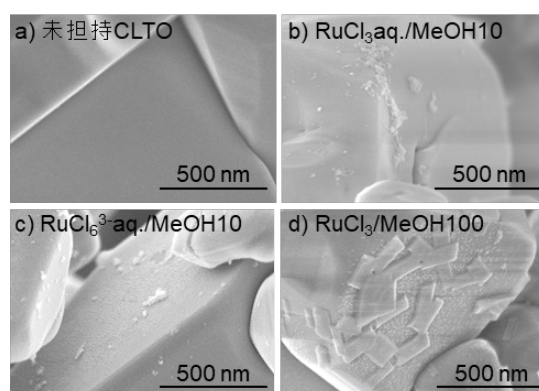


図 4 a) 未担持, b) RuCl₃ aq./MeOH10, c) RuCl₆³⁻aq./MeOH10, および d) RuCl₃/MeOH100 で光電着した Ru/CLTO の SEM 像

4 まとめ

CLTO の Z スキーム系への適用のため, 助触媒上への Cr₂O₃ 修飾をしたところ電子伝達剤の逆反応が抑制され高活性化した. また, Rh, Pt, Pd, Ru 助触媒を検討したところ, Ru 助触媒が最適であった. 特に, RuCl₃/MeOH 溶液を助触媒源とし 100 vol% MeOH で Ru を光電着することで, Ru が特異的な形状で担持されて, 高い水分解活性を与えた. また, XAFS の解析から, 助触媒源溶液中での Ru の状態の変質や, 光電着により担持される Ru 種の化学状態の違いが明らかになった. 以上の, 助触媒の検討を実施することで, CLTO を可視光 Z スキーム水分解反応へ応用することに成功した⁴⁾.

以上の結果以外にも, BL-12C を利用した実験では, 金属酸窒化物の高活性化に有望な Ir メタル種の解析, 酸化鉄光触媒を Z スキーム系に適用するための酸化イリジウム種の解析も実施し, その結果をまとめているところである. それらの成果についても論文で報告する予定である.

参考文献

- 1) H. Kato, T. Fujisawa, M. Kobayashi, M. Kakihana, *Chem. Lett.*, **2015**, 44, 973.

- 2) K. Iwashina, A. Iwase, S. Nozawa, S. Adachi, A. Kudo, *Chem. Mater.*, **2016**, 28, 4677.
- 3) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 7806.
- 4) S. Yoshino, T. Kurutach, Q. Liu, T. Yamanaka, S. Nozawa H. Kato., *Sustainable Energy Fuels*, **2024**, 8, 1260.

*shunya.yoshino.c4@tohoku.ac.jp