BL-12C, NW10A/2023G116

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 $CuLi_{1/3}Ti_{2/3}O_2$（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/TiO_2 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，Cr_2O_3 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 $Li_4Ti_5O_{12}$ を，Cu_2O 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，$Rh(NO_3)_3$, 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 中での光電着も行なった。Cr_2O_3 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 $BiVO_4$ 酸素生成光触媒と $Co(bpy)_3SO_4$ 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 Cr_2O_3 を修飾し，$Co(bpy)_3SO_4$ 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 $Co(bpy)_3^{3+}$ 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，Cr_2O_3 で表面修飾することで水素生成活性が向上した。Cr_2O_3 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 $Co(bpy)_3^{3+}$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 Cr_2O_3 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 Cr_2O_3/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，Cr_2O_3/Ru と Cr_2O_3/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($RuCl_3$/MeOH100 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，ヘキサクロロ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），$RuCl_3$/MeOH100 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。

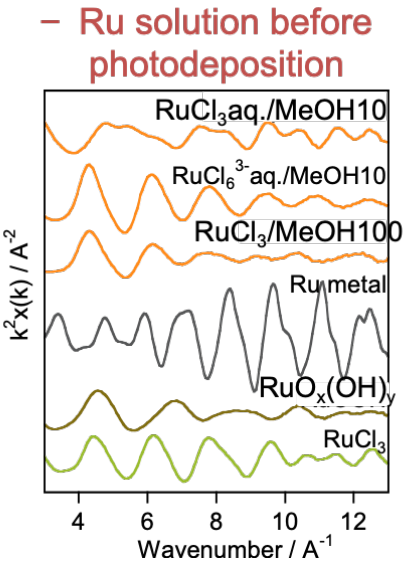

図 1．Ru 助触媒源溶液の EXAFS 解析

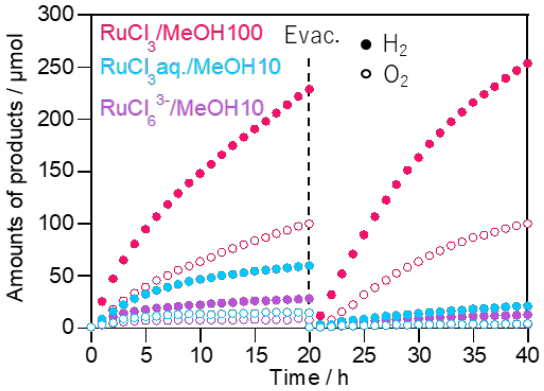

図 2 Cr_2O_3/Ru(0.5 wt%)/CLTO と $BiVO_4$ を組み合わせた Z スキーム水分解．反応溶液：0.1 mM $Co(bpy)_3SO_4$ 水溶液(pH 7-8)，光源：300 W Xe ランプ（λ > 420 nm）

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 RuOx(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），$RuCl_3$ aq./MeOH10 および $RuCl_6^{3-}$ 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，$RuCl_3$/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。

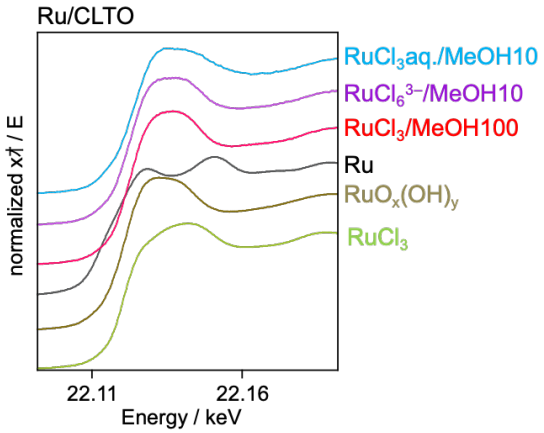

図 3．Ru を担持した CLTO の XANES 解析

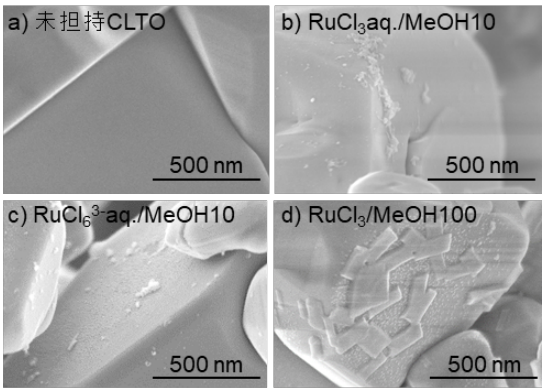

図 4 a)未担持, b) $RuCl_3$ aq./MeOH10, c) $RuCl_6^{3-}$ aq./MeOH10,および d) $RuCl_3$/MeOH100 で光電着した Ru/CLTO の SEM 像

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 Cr_2O_3 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，$RuCl_3$/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