

酸化ガリウム光触媒上の Rh 助触媒の構造解析

吉田 寿雄・志村 勝也
名古屋大学大学院工学研究科

次世代エネルギーである水素の製造法の一つとして光触媒的メタン水蒸気改質反応(PSRM; $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$)は有望であり, 金属助触媒添加半導体光触媒が室温で活性を示す[1]. PSRMにおける生成速度(V_{H_2})は, 低温域では反応温度上昇に伴ない向上し, 高温域では一定であった[2]. また, 低温域では熱的活性化エネルギー(E_a)はすべての触媒で30 kJ/mol以下の小さい値となった. 本研究では, Rh添加 Ga_2O_3 光触媒の水素還元温度(T_{red})の影響を触媒活性評価とXAFSにより検討した.

Rh助触媒は含浸法で $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (高純度, 99.99%)に添加し, 水素還元($T_{\text{red}} = 373\text{-}673\text{ K}$, 0.5 h)を行った. 光触媒反応は流通反応装置で評価した. XAFSはPF NW-10Aにて透過法で測定し, REX2000(Rigaku)により解析した.

Fig. 1に, Rh(0.05 wt%)/ Ga_2O_3 における低温域(318K)での V_{H_2} と E_a に対する T_{red} の影響を示した. V_{H_2} は $T_{\text{red}} = 573\text{ K}$ で最高となった. E_a は還元未処理試料では6.0 kJ/molであったが, T_{red} とともに上昇し, $T_{\text{red}} = 673\text{ K}$ で16.1 kJ/molとなった. T_{red} の異なるRh(1 wt%)/ Ga_2O_3 触媒のRh K-edge EXAFSでは, $T_{\text{red}} = 673\text{ K}$ でFTスペクトルが大きく変化した(Fig. 2). カーブフィッティングより, $T_{\text{red}} = 573\text{ K}$ 以下ではRhは金属状態であったが, $T_{\text{red}} = 673\text{ K}$ の試料ではRh-Rh対以外にもRh-Ga対の寄与が確認されRhは合金状態であることが示された. これは同時に Ga_2O_3 表面が還元されていることも示す. 以上より, 還元処理によるRhと Ga_2O_3 の接合状態の変化, 合金形成, 及び Ga_2O_3 の表面欠陥の増加が進行し, 光励起により生成したキャリアの移動を妨げるため, E_a が上昇したと考察した.

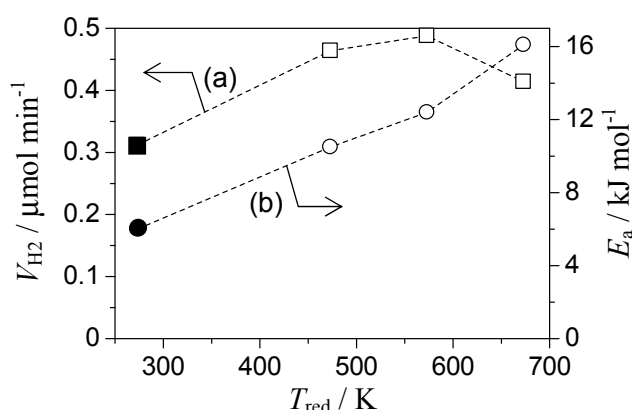


Fig. 1 (a) H_2 production rate (V_{H_2}) at 318 K and (b) the thermal activation energy (E_a) over Rh(0.05 wt%)/ Ga_2O_3 reduced at various temperatures (T_{red}). The closed plots show the values on the sample before the reduction.

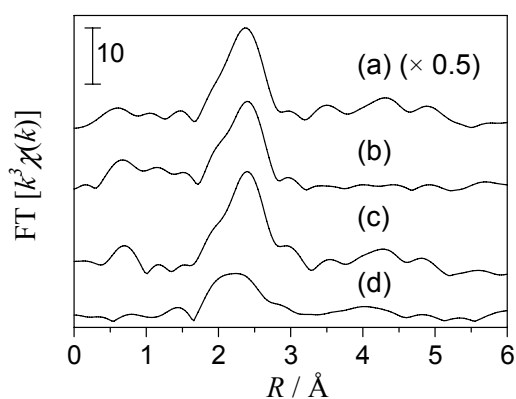


Fig. 2 Fourier transforms of Rh K-edge EXAFS spectra for (a) Rh foil and (b)-(d) the Rh(1 wt%)/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ samples. Reduction temperature was (b) 373 K, (c) 573 K and (d) 673 K.