

チタン酸カリウム光触媒上の Rh 助触媒の構造解析 XAFS analysis of Rh cocatalyst on potassium titanate photocatalyst

吉田寿雄¹, 志村勝也¹, 吉田朋子²

1 名古屋大学大学院工学研究科, 2 名古屋大学エコトピア科学研究所

光触媒的メタン水蒸気改質($\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$)は再生可能な資源である水とバイオメタンから光エネルギーを用いて水素を製造できる魅力的な反応である. 本研究グループではこれまでに Pt 助触媒を添加したいくつかの半導体光触媒が本反応に活性を示すことを報告したが¹⁾, チタン酸カリウム($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)光触媒では Rh 添加触媒が Pt 添加触媒よりも高活性を示した. 本研究では異なる方法で Rh 添加 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を調製し, Rh 助触媒の構造と光触媒活性の相関を評価した.

$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ は固相法(1273 K で 10 h 焼成)で調製した. Rh 助触媒の添加は RhCl_3 を前駆体とし, 含浸法(以後 samples a-c と呼ぶ)あるいは空気雰囲気下メタノール水溶液中での光電着法(sample d)で調製した. 前処理として sample a は水素還元(473 K, 0.5 h), sample b は空気中での焼成(773 K, 2 h)後に水素還元, sample c は空気中での焼成を行った. 光触媒反応は流通反応装置で行った. Rh K-edge XAFS は PF AR NW-10A にて蛍光法で測定し, データは REX2000(Rigaku)により解析した.

4 種類の方法で調製した Rh(0.03 wt%)/ $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の本反応における水素生成速度は光電着法で調製した sample d (1.5 $\mu\text{mol}/\text{min}$)で最高となり, 含浸法で調製した試料の中では sample a (1.0 $\mu\text{mol}/\text{min}$), sample b (0.42 $\mu\text{mol}/\text{min}$), sample c (0.16 $\mu\text{mol}/\text{min}$)の順で低下した.

TEM 画像では, 含浸法で調製した 3 つの試料の Rh 助触媒は 10 nm 以下の微粒子として観測され, 試料間に粒子径の違いはほとんどなかった. しかし, EXAFS では高活性な触媒ほど Rh 金属の Rh-Rh 由来のピーク(2.4 Å)の強度が大きく, Rh 酸化物の Rh-O に相当するピーク(1.5 Å)は小さかった(図 1). sample a が高活性を示したのは金属 Rh 粒子が多く, 半導体から助触媒への励起電子の移動が効率的に進行したためと考えられる. 一方, 最高活性を示した sample d の TEM 画像からは 10 nm 以下の微粒子だけでなく, 50 nm に近い大きな粒子も確認された. EXAFS のフーリエ変換スペクトルからも Rh 酸化物の Rh-O, Rh 金属の Rh-Rh および Rh 酸化物の Rh-Rh(2.8 Å) に相当する 3 つのピークが観測された(図 1). 以上より, sample d では小さな Rh 金属粒子と大きな Rh 酸化物粒子が共存していると考えられる. 水分解反応において Rh_2O_3 が酸素生成サイトとして働く²⁾ことから, sample d では Rh 金属粒子が還元反応を, Rh 酸化物粒子が酸化反応をそれぞれ促進するために, 高活性を示したと推定された.

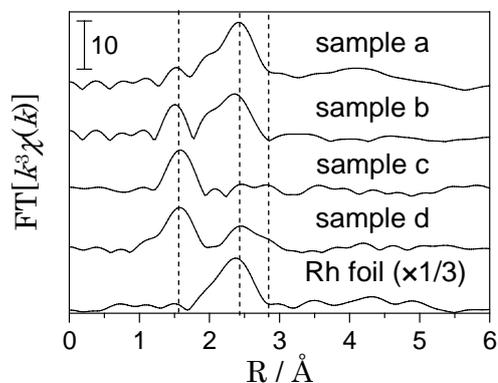


図 1 Rh(0.1 wt%)/ $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ と Rh foil の Rh K 殻 EXAFS のフーリエ変換スペクトル.

1) H. Yoshida et al., *Chem. Lett.*, **36**, 430 (2007).

2) A. Harriman et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **84**, 2795 (1988).