

微小Rhクラスター助触媒担持光触媒の創製と その水分解光触媒活性の評価

¹東理大院理, ²首都大院理工

○森優太郎¹, 藏重亘¹, 岩瀬顕秀¹, 山添誠司², 工藤昭彦¹, 根岸雄一¹

Development of Small Rh-Cluster Cocatalyst Loaded Photocatalyst and Evaluation of Its Water-Splitting Photocatalytic Activity

○Yutaro Mori¹, Wataru Kurashige¹, Akihide Iwase¹, Seiji Yamazoe², Akihiko Kudo¹,
Yuichi Negishi¹

¹ Graduate School of Science, Tokyo University of Science, Japan

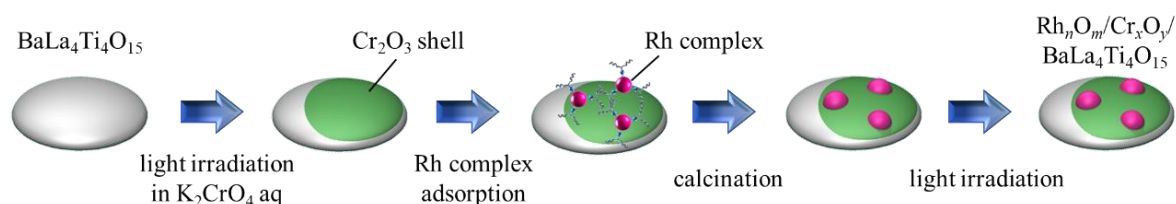
² Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Metropolitan University, Japan

【Abstract】

Since hydrogen is a clean and renewable energy source, water-splitting photocatalyst which can produce this from water and sunlight has attracted much attention. To promote water-splitting photocatalytic reaction, it is necessary to load metal nanoparticles as cocatalyst which acts as active site. Rh is one of the effective cocatalyst to promote H₂ evolution. In this work, we utilized glutathionate-protected Rh complex as precursor of cocatalyst. Accordingly, we have succeeded in loading of small Rh-oxide cocatalyst monodispersively onto BaLa₄Ti₄O₁₅ covered with chromium oxide. Water-splitting photocatalytic activity of thus obtained photocatalyst (Rh_nO_m/Cr_xO_y/BaLa₄Ti₄O₁₅) showed much higher than that of photocatalysts prepared by reported method. Furthermore, it was revealed that O₂-photoreduction reaction which is one of the side reaction was suppressed on Rh_nO_m/Cr_xO_y/BaLa₄Ti₄O₁₅, high activity having Rh_nO_m/Cr_xO_y/BaLa₄Ti₄O₁₅ was caused by suppression of this reaction.

【序】

水分解光触媒は水と太陽光からクリーンなエネルギー源である水素を製造できるため、長年注目を集めている。こうした光触媒の高活性化には、助触媒と呼ばれる金属ナノ粒子を、反応サイトとして担持させることが有用である。私たちはこれまで、微小 Au クラスター助触媒を光触媒上に精密に担持させ、助触媒の微細化が水分解活性に与える影響について調査してきた[1-4]。その結果、Au クラスター助触媒の微細化の性質を利用した、高活性な水分解光触媒を創製することに成功した[3]。一方で、水素生成助触媒としては Rh も広く用いられており、我々の手法、知見を用いれば、さらに高活性な水分解光触媒を創製できると期待される。本研究では、微小な Rh 酸化物助触媒を用いることで、水分解光触媒の更なる高活性化を目指した。



Scheme 1. Preparation procedure of photocatalyst.

【実験方法】

本実験では、光触媒母体に最先端水分解光触媒の一つである、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [1-3]を使用した。また、助触媒の前駆体には、液相還元法により合成したグルタチオネート保護 Rh 錯体を用いた。まず始めに、光電着法により $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 表面上に酸化 Cr 膜を電着し、その後、Rh 錯体と水中にて攪拌することで、光触媒上に Rh 錯体を吸着させた。次に、焼成処理により配位子を除去し、光照射を行うことで、目的の光触媒を調製した (Scheme 1) ($\text{Rh}_n\text{O}_m/\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (our procedure))。こうして得られた光触媒の水分解活性を、流通系内部照射型反応管を用いて、アルゴンガス流通条件下、およびアルゴンガスと酸素ガスの混合ガス流通条件下にて測定した。また比較として、既報に倣い、光電着法 ($\text{Rh}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (photodeposition method)) [5]と含浸法 ($\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (impregnation method)) [6]により光触媒を作製し、それらの水分解活性についても測定した。

【結果・考察】

Fig. 1 に、 $\text{Rh}_n\text{O}_m/\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (our procedure)の TEM 像を示す。光触媒上には、粒径が約 1 nm 程度の粒子が狭い分布にて観測された。このことは、Rh 錯体を前駆体を用いることで、微小な Rh 粒子を光触媒に、単分散に担持出来ることを示している。なお光触媒上の Rh 粒子については、X 線吸収分光により Rh 酸化物 (Rh_nO_m) であることが明らかとなった。Fig. 2 には、各光触媒の水分解活性の比較を示す。 $\text{Rh}_n\text{O}_m/\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ は、酸化 Cr 膜を電着していない光触媒 ($\text{Rh}_n\text{O}_m/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) に比べて、約 500 倍 ($9623 \mu\text{mol/h}$ vs. $19.3 \mu\text{mol/h}$) の水分解活性を示した。さらに $\text{Rh}_n\text{O}_m/\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (our procedure)は、 $\text{Rh}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (photodeposition method) や $\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (impregnation method) に比べても、それぞれ約 2.5 倍 ($9623 \mu\text{mol/h}$ vs. $3869 \mu\text{mol/h}$)、約 1.2 倍 ($9623 \mu\text{mol/h}$ vs. $7720 \mu\text{mol/h}$) の活性を示すことが分かった (Fig. 2)。このことは本実験手法 (Scheme 1) が、高活性な水分解光触媒を創製する上で有効な手段であることを示している。さらに $\text{Rh}_n\text{O}_m/\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (our procedure) については、酸素ガスを含んだ状態においても、水分解活性はほとんど減少しなかった (Fig. 3)。このことは $\text{Rh}_n\text{O}_m/\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (our procedure) については、光酸素還元反応がほとんど生じていないことを示しており、こうした阻害反応の抑制により、高い水分解活性が創出されたと解釈される。

【参考文献】

[1] Y. Negishi, A. Kudo, *et al.*, *Nanoscale*, **5**, 7188 (2013). [2] Y. Negishi, A. Kudo, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 11224 (2015). [3] Y. Negishi, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 13669 (2018). [4] W. Kurashige, **Y. Mori**, Y. Negishi, *et al.*, *J. Mater. Appl.*, **7**, 1 (2018). [5] K. Maeda, K. Domen, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7806 (2006). [6] K. Maeda, K. Domen, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 13753 (2006).

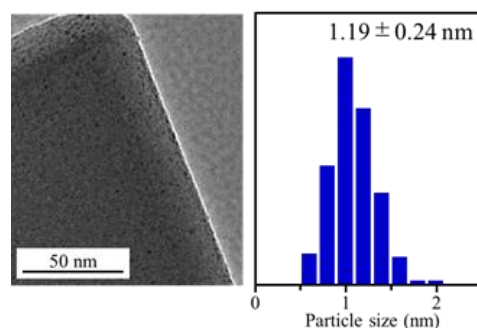


Fig. 1. TEM image of $\text{Rh}_n\text{O}_m/\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (our procedure).

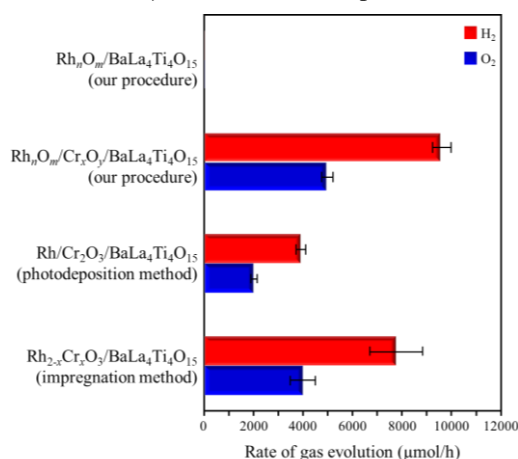


Fig. 2. Comparison of water-splitting photocatalytic activity.

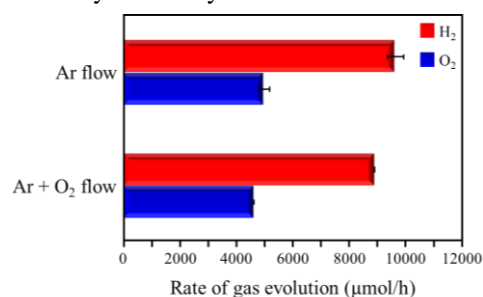


Fig. 3. Comparison of water-splitting photocatalytic activity between under Ar gas and mixture gas of Ar and O_2 .