



水分解光触媒シートのおペランド XAFS 測定

後藤陽介¹、久富隆史¹、朝倉清高²、堂免一成¹

¹ 東京大学、² 北海道大学

1. 背景と研究目的

粉末光触媒による太陽照射下での水の分解反応は再生可能エネルギーとしての水素を安価にかつ大規模製造する技術として盛んに研究されている。最近、申請者らはロジウムクロム複合酸化物を助触媒として担持したチタン酸ストロンチウム光触媒が 365 nm の紫外光照射下で 50 % を超える見かけの量子効率で水を分解することを見出した。しかし、大気圧下、大強度の光照射下では活性劣化することが確認されており、その原因を究明してより安定な光触媒・助触媒系を開発することが急務となっている。活性劣化の原因の一つとして、水分解反応条件下において助触媒の価数や分散度が変化していると考えられる。本実験は、Cr 種の化学状態や微細構造をオペランド XAFS 解析することを目的とした。

2. 実験内容

1 シフト目は参照試料 (Cr_2O_3 、 K_2CrO_4 、 RhCrO_x) を透過法で測定し、またガラス基板上に固定したチタン酸ストロンチウム光触媒を 7 素子シリコンドリフト検出器を用いて蛍光法で測定することで光学調整を行った。2 シフト目は光触媒を蒸留水を入れたガラスセル中に挿入し、大気中・常温で紫外光を照射しながら蛍光法で測定を行った。同時に、ライトガイドにより分岐させた紫外光を照射することで水分解反応を進行させ、劣化挙動を観測した。翌朝まで紫外光照射を継続し、3 シフト目は同様の測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に参照試料および光触媒試料の XANES スペクトルを示す。いずれの試料も、 Cr_2O_3 または RhCrO_x に類似したスペクトルが観測され、Cr 種の化学状態が 3 価的であることを示す。これは過去の報告を支持する¹⁾。大気中測定と、紫外光照射下での水分解反応進行中測定において、いずれの場合にも類似のスペクトルが得られ、実際に反応を進行させながらオペランド XAFS 測定が可能であることが分かった。ここで、水による X 線の吸収が無視できないほど大きいため、できる限り水の厚さを薄くし、かつ X 線の入射角を小さくして光路長を長くする必要があった。また、5990 eV 近傍に Cr^{6+} イオン由来のプレエッジピークが観測されたが、この吸収は紫外光照射によりわずかに減衰しており、 Cr^{6+} イオンが光照射により Cr^{3+} へと還元されたことが示唆された。今後、オペランド測定用にセル構造や試料濃度を改善することで、助触媒の微細構造と光触媒の劣化過程を詳細に議論できると期待される。

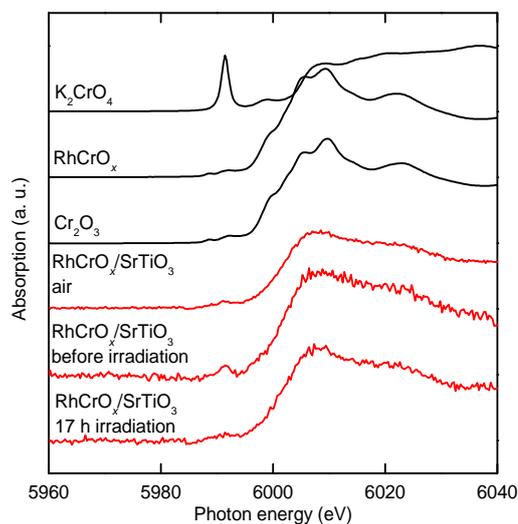


Fig. 1 Cr-K edge XANES spectra for SrTiO_3 loaded with a RhCrO_x cocatalyst.

4. 参考文献

1. Maeda, K.; Teramura, K.; Lu, D.; Takata, T.; Saito, N.; Inoue, Y.; Domen, K. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13753–13758.