

誘導加熱処理による高結晶性水分解光触媒微粒子の開発

東京理科大学 理学部第一部応用化学科 山口友一

Development of Fine Photocatalyst Particles with High Crystallinity by Induction Heating

Yuichi Yamaguchi

Faculty of Science Division I, Department of Applied Chemistry,
Tokyo University of Science

SrTiO₃:Rh 水素生成光触媒および BiVO₄ 酸素生成光触媒に対する誘導加熱処理効果を調べた。その結果, SrTiO₃:Rh に対して誘導加熱処理を施すと可視光照射下における犠牲試薬を含む水溶液からの水素生成および Z スキーム型水分解の活性が未処理のものに比べて低下した。Rh ドーパントの還元および助触媒の凝集(焼結)が低活性化の要因であると考えられた。それに対して, BiVO₄ に誘導加熱処理を施すと可視光照射下での酸素生成および Z スキーム型水分解の活性が向上した。本結果から, 還元熱処理が有効な光触媒ホストに対して誘導加熱処理は効果的であることがわかった。

We investigated the effect of induction heating treatment on SrTiO₃:Rh as a hydrogen evolving photocatalyst and BiVO₄ as an oxygen evolving photocatalyst. As a result, induction heating treatment to SrTiO₃:Rh led to a decrease in the activity of hydrogen evolution from aqueous solutions containing sacrificial reagents and that of Z-schematic water splitting under visible light irradiation compared to untreated samples. Reduction of the Rh dopant and aggregation (sintering) of cocatalysts were considered as factors contributing to the reduced activity. In contrast, induction heating treatment of BiVO₄ resulted in an enhancement of the activity for oxygen evolution and Z-schematic water splitting under visible light irradiation. From these results, it was found that induction heating treatment is effective for host materials that are effective under reduction heating treatment.

1. はじめに

光触媒を用いた水分解によるグリーン水素製造はカーボンニュートラル社会実現のために重要な科学技術である¹⁾。光触媒の水分解活性の向上が本技術の実用化に向けた大きな課題である。水分解光触媒は光触媒ホストおよび助触媒微粒子から主に構成される²⁾。助触媒微粒子は水分解に有効な活性点としてしばしば働く。助触媒を担持した光触媒に対する熱処理は, 水分解活性に有利な高結晶化および助触媒と光触媒の高密着化に寄与する。これらは光照射によって生成する光励起キャリアの再結合確率を低下させる効果を発揮する。そこで本研究では, 昇温から降温までの処理を迅速に行うことができる誘導加熱処理を光触媒に施し, 光触媒活性に与える影響を調べた。モデル光触媒として可視光照射下で水素および酸素生成活性を発現する Rh ドープ SrTiO₃³⁾ および BiVO₄⁴⁾ 光触媒をそれぞれ用いた。

2. 実験方法

2.1 光触媒の合成および助触媒の担持法

2.1.1 RhドープSrTiO₃光触媒

RhドープSrTiO₃:Rh(SrTiO₃:Rh)光触媒を固相法によって調製した³⁾。出発原料としてSrCO₃, TiO₂, およびRh₂O₃をSr:Ti:Rh=1.07:0.99:0.01となるようにアルミナ乳鉢で混合し, 1173K-1時間, 1373K-10時間の焼成を電気炉にて行うことでSrTiO₃:Rhを得た。本光触媒上にRu助触媒微粒子を光電着法(PD)により担持した。具体的には, SrTiO₃:Rh光触媒(0.3g)を10vol%のCH₃OH_(aq.)(120mL)に懸濁させ, RuCl₄水溶液を滴下し, HOYA製Y44カットオフフィルターを備えた300Wキセノンランプ光源を用いて可視光($\lambda > 440\text{nm}$)を4時間照射した。この手法で得られた光触媒をRu(x wt%)/SrTiO₃:Rhと表記する。x wt%は担持した助触媒量を意味する。また, 必要に応じてRuを同様の条件で光電着によってRu/SrTiO₃:Rh粒子上に逐次担持した。この手法で得られた光触媒をRu(x wt%)-Ru(x wt%)/SrTiO₃:Rhと表記する。また, Pt助触媒を含浸法(Imp.)によって担持した。Pt源としてH₂PtCl₆水溶液を用い, 光触媒を加えた後, 蒸発乾固させ, 電気炉で673K-2時間焼成した。

2.1.2 BiVO₄光触媒

BiVO₄光触媒を液固相法によって調製した⁴⁾。0.5mol L⁻¹の硝酸50mLにBi(NO₃)₃·5H₂O, V₂O₅をそれぞれ量論で加えた。その後, 室温下で3日間攪拌し, 水で洗浄した後, 吸引ろ過によってBiVO₄粉末を得た。本光触媒にCoO_x助触媒を含浸法により担持した。CoO_x源としてCo(NO₃)₂水溶液を用い, 光触媒を加えた後, 蒸発乾固させ, 電気炉で673K-2時間焼成した。この手法で得られた光触媒をCoO_x(x wt%)/BiVO₄と表記する。

2.2 光触媒への誘導加熱処理

合成した光触媒粉末を導電性カーボンるつぽに加え, 3回排気を行った。その後, Ar雰囲気下で誘導加熱処理を施した。放射温度計を用いてカーボンるつぽの温度を測定した。誘導加熱処理を施した試料をIH(Induction Heating)と表記する。

2.3 光触媒反応

2.3.1 可視光照射下における犠牲試薬を含む水溶液からの水素および酸素生成反応

犠牲試薬として10vol%のメタノール水溶液(120mL)および0.02mol L⁻¹のAgNO₃水溶液(120mL)を用いてそれぞれ水素および酸素生成反応を行った。それらの水溶液をPyrex製上方照射型反応管に入れ, 0.10-0.15gの光触媒粉末を懸濁させた。その後, その反応管を閉鎖循環型装置に接続し, 系内の排気を行った。光源にはHOYA製のY44カットオフフィルターを備えた300Wキセノンランプを用い, 反応管に可視光($\lambda > 440\text{nm}$)を照射した。生成した気体をオンラインガスクロマトグラフィー(カラム: MS-5A, 検出器: 熱伝導度, キャリアガス: Ar)によって定量した。

2.3.2 SrTiO₃:Rh水素生成光触媒, BiVO₄酸素生成光触媒, およびCoイオンメディアーターからなるZスキーム型可視光水分解

2.1で合成したSrTiO₃:RhおよびBiVO₄をそれぞれ水素および酸素生成光触媒として

用いた。また, $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$ をイオンメディエーターとして用いた。 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$ 水溶液が 0.05 mmol L^{-1} になるように純水を加えた後, 硫酸水溶液で pH を 3.8 に調整した。その後, Co 錯体水溶液が入っている Pyrex 製上方照射型反応管に $\text{SrTiO}_3\text{:Rh}$ および BiVO_4 粉末を 0.05 g ずつ懸濁させた。光源および生成したガスの定量は 2.3.1 と同じ条件で行った。

3. 結果と考察

3.1 $\text{SrTiO}_3\text{:Rh}$ 水素生成光触媒への誘導加熱処理効果

まず, 773 K での誘導加熱処理前後の $\text{Pt}/\text{SrTiO}_3\text{:Rh}$ 光触媒の拡散反射スペクトルを測定した。その結果を Fig.1 に示す。いずれの試料においても 600 nm 付近に比較的大きな吸収がみられた。これは $\text{O}2\text{p}$ からなる価電子帯から Rh^{4+} からなる不純物準位への光励起によるものである⁴⁾。また, $400\text{-}540\text{ nm}$ 付近の吸収は Rh^{3+} からなる不純物準位から $\text{Ti}3\text{d}$ からなる伝導帯への光励起に起因する⁴⁾。 $\text{Pt}/\text{SrTiO}_3\text{:Rh}$ に対して 773 K で誘導加熱処理を施すと, Rh^{4+} が関与する吸収が減少し, Rh^{3+} が関与する光吸収が増大した。このことから誘導加熱処理を施すことで $\text{SrTiO}_3\text{:Rh}$ の Rh ドーパントが還元されたことがわかった。次に, これらの試料を用いた可視光照射下での犠牲試薬を含む水溶液からの水素生成を行った。Table 1 にその結果を示す。誘導加熱処理を施すと水素生成活性が低下した (Table 1, Entries 1, 2)。これまで, Rh^{3+} イオンを多く含む $\text{SrTiO}_3\text{:Rh}$ の水素生成活性は, Rh^{4+} イオンを多く含むものに比べて活性が低くなることが報告されている⁵⁾。したがって, 誘導加熱処理による水素生成活性低下の原因として Rh^{3+} イオンの生成が挙

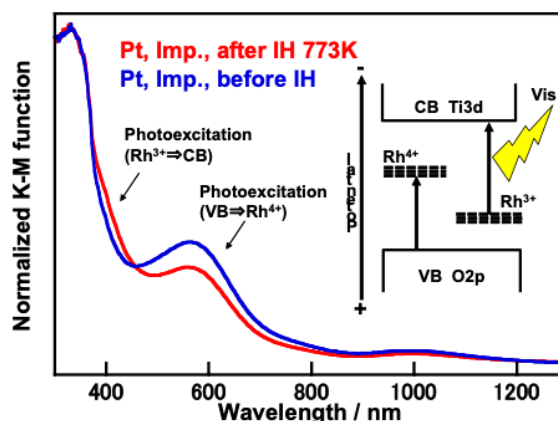


Fig.1 Effect of induction heating at 773 K on diffuse reflectance spectra of $\text{SrTiO}_3\text{:Rh}$ loaded with a Pt cocatalyst by an impregnation method.

Table 1 Effect of induction heating on sacrificial hydrogen evolution over Pt- or Ru-Ru-loaded $\text{SrTiO}_3\text{:Rh}$ photocatalysts and Z-schematic water splitting in a $(\text{Ru-Ru}/\text{SrTiO}_3\text{:Rh})\text{-}([\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+/2+})\text{-}(\text{BiVO}_4)$ system under visible light irradiation

Entry	Cocatalyst	Induction heating	H_2 evolution / $\mu\text{mol h}^{-1\text{ a)}$	Water splitting activity/ $\mu\text{mol h}^{-1\text{ b)}$	
				H_2	O_2
1	Pt(Imp.)	No	61	—	—
2	Pt(Imp.)	Yes(773 K)	31	—	—
3	Ru-Ru(PD)	No	27	1.2	0.32
4	Ru-Ru(PD)	Yes(873 K)	3.6	0.72	0.42

Photocat.: (a) 0.10-0.15 g, (b) 0.05 g each, reactant solution: (a) 10 vol% aqueous methanol solution (120 mL), (b) 0.5 mmol L^{-1} aqueous $[\text{Co}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$ solution, light source: 300 W Xe-arc lamp ($\lambda > 440\text{ nm}$), system: gas-tight circulation system.

げられる。Fig.2 に誘導加熱処理前後の Pt(3wt%) (PD)/SrTiO₃ 粒子の SEM 像を示す。粗大な粒子上に担持されている微粒子が Pt 助触媒である。誘導加熱処理後の試料において Pt 助触媒粒子の凝集体が確認された (Fig.2 黄色点線)。したがって、誘導加熱処理後の Pt/SrTiO₃:Rh の水素生成活性が低下した原因として、Pt 助触媒の凝集 (焼結) による活性点の減少も可能性として挙げられる。Ru (0.3wt%) -Ru (0.3wt%) /SrTiO₃:Rh に対しても誘導加熱処理効果を調べた。可視光照射下での犠牲試薬を含む水溶液からの水素生成の結果を Table 1 に示す。この試料においても誘導加熱処理を施すと水素生成活性が低下した (Table 1, Entries 3, 4)。また、BiVO₄ 酸素生成光触媒および [(Co (bpy)₃)]^{3+/2+} イオンメディエーターを用いて Z スキーム型可視光水分解を行ったところ、誘導加熱処理を施しても水分解活性は向上しなかった。このように、SrTiO₃:Rh 水素生成光触媒に対する誘導加熱処理は適していないことが明らかになった。

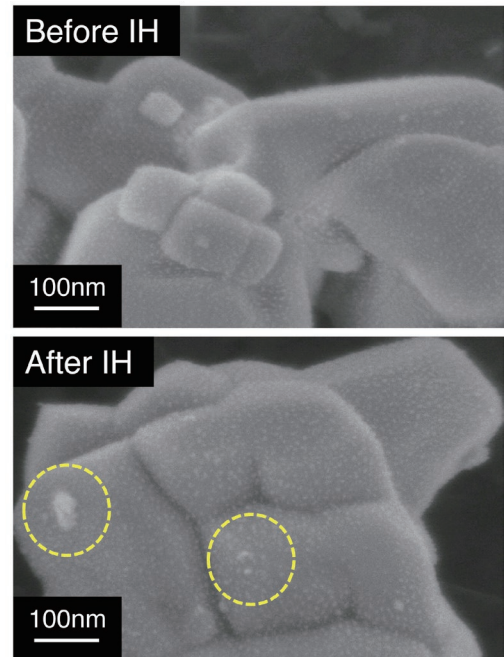


Fig.2 SEM images of Pt (3wt%) (PD)/SrTiO₃ particles before and after induction heating.

3.2 BiVO₄酸素生成光触媒への誘導加熱処理効果

BiVO₄ 酸素生成光触媒に対して 573, 873 K で誘導加熱処理を施した試料の X 線回折パターンを Fig.3 に示す。573 K で処理を施した試料において僅かながらではあるが結晶性の向上が確認された。一方で未処理および 873 K で処理したものを比較すると結晶性にほとんど違いは現れなかった。拡散反射スペクトルの結果を Fig.4 に示す。573, 673 K のスペクトル形状は未処理のものとおおよそ一致していた。それに対して 873 K の試料ではおおよそ 500 nm 以上の光波長領域におけるベースラインの上昇が確認された。これは V が V⁴⁺ に還元されたことに由来すると考えられる。次に、可視光照射下における犠牲試薬を含む水溶液からの酸素生成活性を調べた。その結果を Table 2 に示す。573 および 673 K で処理

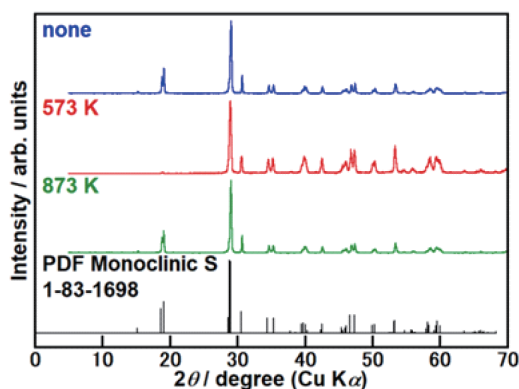


Fig.3 XRD patterns of BiVO₄ before and after induction heating at 573 and 873 K.

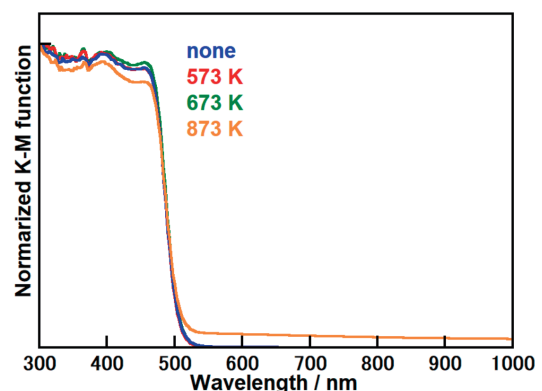


Fig.4 Diffuse reflectance spectra of BiVO₄ before and after induction heating at 573, 673, and 873 K.

Table 2 Effect of induction heating on sacrificial oxygen evolution over bare and CoO_x-loaded BiVO₄ photocatalysts and Z-schematic water splitting in a (Ru/SrTiO₃:Rh)-[(Co(bpy)₃]^{3+/2+})-(BiVO₄) system under visible light irradiation

Entry	Cocatalyst	Induction heating	O ₂ evolution / μmol h ^{-1 a)}	Water splitting activity/ μmol h ^{-1 b)}	
				H ₂	O ₂
1	None	No	131	24	8.6
2	None	Yes(573 K)	94	—	—
3	None	Yes(673 K)	99	—	—
4	None	Yes(873 K)	162	—	—
5	CoO _x	No	109	22	7.3
6	CoO _x	Yes(473 K)	115	25	9.8

Photocat.: (a) 0.10 g, (b) 0.05 g each, reactant solution: (a) 0.02 mol L⁻¹ aqueous AgNO₃ solution (120 mL), (b) 0.5 mmol L⁻¹ aqueous [Co(bpy)₃] SO₄ solution, light source: 300 W Xe-arc lamp (λ > 440 nm), system: gas-tight circulation system.

を施した試料の活性は未処理のものよりも低くなった (Table 2, Entries 1-3)。それに対して 873 K で処理をした試料の活性は僅かながら向上した (Table 2, Entries 1, 4)。先述の SrTiO₃:Rh の場合、誘導加熱処理によって Rh ドーパントが Rh³⁺ に還元され、それが活性低下の原因であると考えられた。しかし、BiVO₄ においては逆に誘導加熱による還元処理がポジティブに働いたと考えられる。本結果から、還元熱処理が有効な光触媒宿主材料に対しては誘導加熱処理が効果的である可能性を見いだした。次に、CoO_x 助触媒を担持させた BiVO₄ 光触媒を用いた可視光照射下での犠牲試薬を含む水溶液からの酸素生成活性における誘導加熱処理効果を調べた。誘導加熱処理を施すことで僅かながら酸素生成活性が向上した (Table 2, Entries 5, 6)。また、Ru/SrTiO₃:Rh 水素生成光触媒および [(Co(bpy)₃]^{3+/2+} イオンメディエーターを用いて Z スキーム型可視光水分解を行ったところ、この場合においても誘導加熱処理後のサンプルを用いると水分解活性が向上した。このことから BiVO₄ に対しては誘導加熱処理が有効に働くことが明らかになった。

4. 結論

誘導加熱処理は SrTiO₃:Rh 光触媒を用いた可視光照射下での犠牲試薬を含む水溶液からの水素生成および Z スキーム型水分解には不適であることがわかった。それに対して、BiVO₄ には効果があることがわかった。この研究結果から、還元熱処理が有効な光触媒宿主材料に対しては誘導加熱処理が効果的であることを明らかにした。

5. 謝辞

本研究は、令和 3 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。この機をお借りして本助成会に心より感謝申し上げます。

6. 参考文献

- 1) T. Setoyama, T. Takewaki, K. Domen, T. Tatsumi, *Faraday Discuss.* **2017**, *198*, 509-527.

- 2) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 253-278.
- 3) R. Konta, T. Ishii, H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 8992.
- 4) A. Kudo, K. Omori, H. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11459-11467.
- 5) R. Asai, H. Nemoto, Q. Jia, K. Saito, A. Iwase, A. Kudo, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2543-2546.