

N123

Ti-Ta 複合系酸化物光触媒による水分解反応

(東北大多元研)○(学)山谷倫央・加藤英樹・Petrykin Valery・(正)垣花真人*

【緒言】水と光エネルギーから水素エネルギーを取り出すことができる水分解光触媒はクリーンな水素製造法として注目されている。高活性な水分解光触媒を開発するためには、光触媒活性に影響を与える因子に関する知見を蓄積することが重要である。そのため、新たな水分解光触媒材料の開発は重要な課題である。これまで、Ti 系酸化物および Ta 系酸化物は水分解光触媒材料として盛んに研究されてきた。しかし、Ti と Ta の複合系酸化物は水分解光触媒としての特性が良くわかっていない。そこで、本研究では新たな水分解光触媒材料群を開拓するために Ti - Ta 複合系酸化物の合成を試み、その特性を評価した。なお、試料の合成には複数の金属原料を均一に混合することができるアモルファス金属錯体法を用いた。

【実験方法】乳酸 Ti 錯体水溶液に Sr または Ba の酢酸塩、およびペルオキソ乳酸 Ta 錯体水溶液を加え、攪拌しながら加熱することで水溶液をゲル化させた。得られたゲル体を 450°C で熱処理することで有機物を分解除去した後、800 - 1100°C で 2 h 焼成することで粉末試料を得た。試料の評価は、XRD, UV-vis 拡散反射スペクトル (DRS), および BET 比表面積測定により行った。光触媒活性の評価は、閉鎖循環系を用いた紫外光照射下での水分解反応によって行った。石英製内部照射型反応管を用い、450 W 高圧水銀灯を光源として使用した。

【結果と考察】本研究では、 $\text{Sr}_6\text{Ti}_2\text{Ta}_8\text{O}_{30}$, $\text{Sr}_3\text{Ti}_4\text{Ta}_4\text{O}_{21}$, $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Ta}_8\text{O}_{30}$, $\text{Ba}_3\text{Ti}_4\text{Ta}_4\text{O}_{21}$ の合成を試みた。 $\text{Sr}_6\text{Ti}_2\text{Ta}_8\text{O}_{30}$, $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Ta}_8\text{O}_{30}$ および $\text{Ba}_3\text{Ti}_4\text{Ta}_4\text{O}_{21}$ は単相で得られた。 $\text{Sr}_3\text{Ti}_4\text{Ta}_4\text{O}_{21}$ では若干の $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ の不純物相を含んでいた。Table に各試

料の光触媒特性を示す。合成した試料のバンドギャップは、DRS より 3.5 - 3.7 eV と見積もられた。このように、Ti - Ta 複合系酸化物のバンドギャップが既存の Ta 系酸化物光触媒のバンドギャップ (一般的に 4 eV より大) に比べて小さくなっていることが確認された。これは、Ti - Ta 複合系酸化物では Ta5d 軌道よりもポテンシャルの低い Ti3d 軌道が伝導帯形成に寄与することで、タンタル系酸化物と比べて伝導帯のポテンシャルが低くなるためにバンドギャップが狭くなったと考えられる。合成した試料に還元サイトとして $\text{Cr}_x\text{Rh}_{2-x}\text{O}_3$ 助触媒を担持したところ、いずれの試料も水を分解し、水素と酸素を生成した。このことから $\text{Sr}_6\text{Ti}_2\text{Ta}_8\text{O}_{30}$, $\text{Sr}_3\text{Ti}_4\text{Ta}_4\text{O}_{21}$, $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Ta}_8\text{O}_{30}$ および $\text{Ba}_3\text{Ti}_4\text{Ta}_4\text{O}_{21}$ はいずれも新規の水分解光触媒であることが分かった。以上の結果より、Ti - Ta 複合系酸化物は水分解光触媒材料群として有望であることが示された。

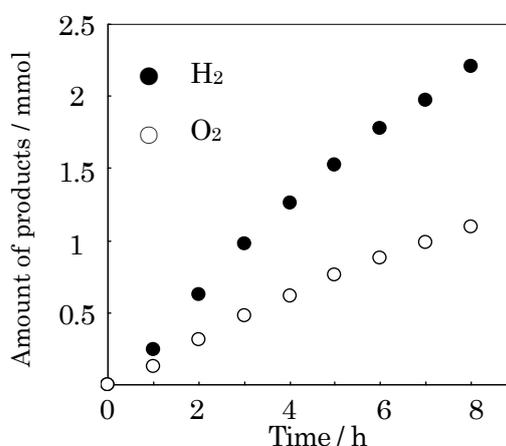


Fig. $\text{Cr}_x\text{Rh}_{2-x}\text{O}_3$ (Cr: 0.75 wt.%, Rh: 0.5 wt.%) / $\text{Sr}_6\text{Ti}_2\text{Ta}_8\text{O}_{30}$ における水分解光触媒反応

Table. Ti - Ta 複合系酸化物光触媒の水分解反応における活性

光触媒	バンドギャップ / eV	BET 比表面積 / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	活性 / $\mu \text{mol h}^{-1}$	
			H ₂	O ₂
$\text{Sr}_6\text{Ti}_2\text{Ta}_8\text{O}_{30}$	3.6	6.3	367*	177*
$\text{Sr}_3\text{Ti}_4\text{Ta}_4\text{O}_{21}$	3.7	7.0	121	58
$\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Ta}_8\text{O}_{30}$	3.5	6.5	2.7	1.4
$\text{Ba}_3\text{Ti}_4\text{Ta}_4\text{O}_{21}$	3.6	7.2	17	7

助触媒: $\text{Cr}_x\text{Rh}_{2-x}\text{O}_3$ (Cr: 1.5 wt.%, Rh: 1 wt.%), *(Cr: 0.75 wt.%, Rh: 0.5 wt.%),

触媒: 0.3 g, 反応溶液: 450 mL, 光源: 450 W 高圧 Hg ランプ, 反応容器: 石英製内部照射型

* kakihana@tagen.tohoku.ac.jp