

可視光応答性光触媒 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ の水素生成活性に対する助触媒担持効果

(東京工業大学¹・近畿大学²) ○相原 賢太¹・若山 晴輝¹・岡 研吾²・前田 和彦¹
Effects of cocatalysts loading on the hydrogen evolution activity of visible light responsive photocatalyst $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$.
(¹Tokyo Institute of Technology, ²Kindai University) ○Kenta Aihara,¹ Haruki Wakayama,¹ Kengo Oka,² Kazuhiko Maeda¹

The oxyfluoride $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ has a narrow band gap (2.4 eV), which can utilize visible light. Unlike conventional visible-light-responsive mixed anion photocatalysts such as oxynitrides and oxysulfides, the valence band maximum of $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ consists of O 2p orbital. Therefore it is expected to work as a highly stable photocatalyst with minimal extent of self-oxidation.¹⁾ In our previous report, the H_2 evolution activity of $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ was shown to be improved by heat treatment with alkaline chloride, but its photocatalytic activity was not satisfactory.

In this study, various metals were investigated as cocatalysts to improve the H_2 production activity of $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$. It was found that the highest activity was obtained when Rh was loaded using $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ by a photodeposition method. Furthermore, Rh and other metals were co-loaded to investigate the change in activity, and the combination of Rh and Pd greatly enhanced the activity. Its hydrogen evolution rate under visible light irradiation was about 2.3 and 21 times higher than that of the catalyst loaded with Rh and Pd individually, respectively, and about 3.6 times higher than that of conventional Pt cocatalyst.

Keywords : photocatalyst; hydrogen evolution; cocatalyst

酸フッ化物 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ は、可視光を利用できる小さなバンドギャップ(2.4 eV)を有する。そのバンド構造は従来の酸窒化物や酸硫化物などの可視光応答性複合アニオン光触媒と異なり、価電子帯の上端が酸素の 2p 軌道から成る。その結果、自己酸化を引き起こしにくい高安定な光触媒として働くことが期待される¹⁾。すでに我々は、 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ 光触媒にアルカリ金属塩を用いた熱処理を施すことで水素生成活性が向上することを報告しているが²⁾、その光触媒活性は十分なものではない。

本研究では、水素生成活性の更なる向上を目指し、アルカリ金属塩の熱処理を行った $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ 光触媒に種々の金属を助触媒として検討した。その結果、Rh を担持した際に最も活性が高くなることがわかった。また、助触媒の前駆体や担持方法を比較したところ $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を前駆体として光析出法で担持したものが最高活性を示した。さらに Rh と他の金属を共担持して活性の変化を調べた結果、Rh と Pd の組み合わせると活性が大きく向上した。可視光を照射した際の水素生成速度は、Rh、Pd を個々に担持した場合の水素生成速度に対して、それぞれ約 2.3 倍、約 21 倍となった。従来の Pt 助触媒と比較しても約 3.6 倍の高活性となった。

- 1) R. Kuriki, T. Ichibha, K. Hongo, D. Lu, R. Maezono, H. Kageyama, O. Ishitani, K. Oka, and K. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6648–6655.
- 2) H. Wakayama, K. Kato, K. Kashiara, T. Uchiyama, A. Miyoshi, H. Nakata, D. Lu, K. Oka, A. Yamakata, Y. Uchimoto and K. Maeda, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*, 9099.