



## TiO<sub>2</sub> 光触媒上に析出した Pt 粒子の電子状態解析

吉田 朋子

名古屋大学エコトピア科学研究所

### 1. 測定実施日

2014年 4月 18日 10時 - 14時 (1シフト) , BL5S1  
2014年 4月 25日 10時 - 18時 30分 (2シフト) , BL5S1  
2014年 5月 22日 10時 - 14時 (1シフト) , BL5S1  
2014年 11月 11日 10時 - 18時 30分 (2シフト) , BL5S1  
2014年 12月 12日 18時 30分 - 22時 30分(1シフト) , BL5S1  
2014年 12月 17日 18時 30分 - 22時 30分(1シフト) , BL5S1  
2015年 2月 4日 10時 - 22時 30分(3シフト) , BL5S1

### 2. 概要

光析出法で調製した Pt 担持 TiO<sub>2</sub> (Pt/TiO<sub>2</sub>) の Pt L<sub>3</sub>-edge XANES 測定を行ったところ, Pt は照射前には Pt<sup>4+</sup>で存在しているが, 照射後には Pt<sup>0</sup>へ還元されていることが分かった. アナターゼ型 TiO<sub>2</sub>を用いた時には, Pt 粒子の光析出プロセスは, 1) TiO<sub>2</sub>表面に非常に微小な Pt 粒子の析出核が形成し出す. 2) 周囲に分散していた Pt( )が 1) で生成した析出核に集まり, 析出核が電子ドナーの役割を果たすことで Pt ナノ粒子として急速に成長する. 3) 周囲に分散していた Pt( )がほとんど還元され, Pt ナノ粒子の成長が飽和する. という3段階プロセスで進行することがわかった.

### 3. 背景と研究目的

TiO<sub>2</sub> は空気の浄化などに利用される代表的な光触媒であり, この触媒の活性向上を目指して, しばしば光析出法による Pt の担持が行われている Pt 担持 TiO<sub>2</sub> (Pt/TiO<sub>2</sub>) の触媒活性は, Pt 粒子のサイズや分散度に影響を受け, これら因子は触媒調製条件(照射量, Pt 担持量, TiO<sub>2</sub>担体の種類)によって複雑に変化する. 本研究では, 触媒調製条件の最適化によって Pt/TiO<sub>2</sub>の触媒活性を制御することを視野に入れ, Pt 粒子の光析出プロセスを理解すると共に, 触媒調製条件によ

る Pt 粒子の価数変化を Pt L<sub>3</sub>-edge XANES 測定により詳細に調べることが目的とした。

#### 4. 実験内容

メタノール水溶液（蒸留水 50 ml, メタノール 10ml）に, Pt 前駆体としての塩化白金酸（H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O）とアナターゼ型 TiO<sub>2</sub>（比表面積 5.3 m<sup>2</sup>/g）粉末 1 g を加えた懸濁液を攪拌しながら Xe ランプ光を照射し, Pt 担持 TiO<sub>2</sub> 触媒（Pt/TiO<sub>2</sub>）を調製した。照射時間は 0~180 分である。

0.5 wt% Pt/TiO<sub>2</sub> について光照射前後の Pt L<sub>3</sub>-edge XAFS 測定を行った。また参照試料として, Pt foil（厚さ 5 μm）, PtO<sub>2</sub> 粉末のスペクトルも測定した。スペクトルは, あいちシンクロトロン放射光施設 BL-5S1 において, 0.1 wt% Pt/TiO<sub>2</sub> 及び塩化白金酸水溶液については 19 素子半導体検出器を用いた部分蛍光収量法で, Pt foil（厚さ 5 μm）, PtO<sub>2</sub> 粉末については透過法で, それぞれ室温で測定した。

#### 5. 結果および考察

Pt 前駆体を添加した TiO<sub>2</sub> について光照射前後の Pt L<sub>3</sub>-edge XANES スペクトルを測定した（Fig.1）。各光照射時間における Pt/TiO<sub>2</sub> 試料の Pt L<sub>3</sub>-edge XANES スペクトルは, Pt metal ならびに PtO<sub>2</sub> の XANES スペクトルの足し合わせで精度良く再現することが出来たので, それを基に各光照射時間における Pt(0)と Pt( ) の割合を求めた。その割合と Pt L<sub>3</sub>-edge XANES スペクトルを Fig.2 に示す。

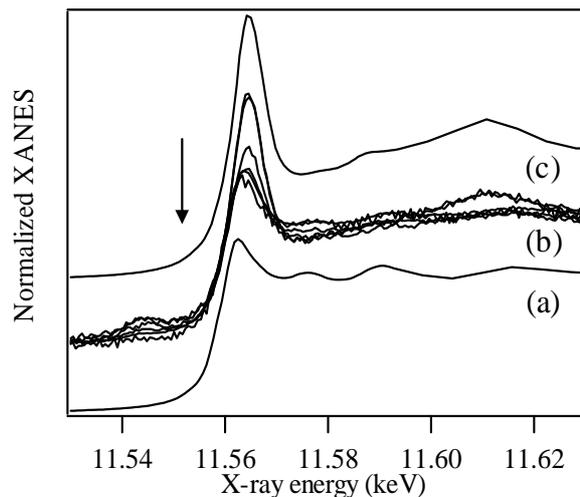


Fig.1 Pt L<sub>3</sub>-edge XANES spectra of (a) a Pt foil, (b) Pt/TiO<sub>2</sub> samples under photoirradiation for 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60 and 180 nm, and (c) a PtO<sub>2</sub> powder.

光照射時間 0 min~15 min ではほとんどの Pt は 4 価のイオンであったが 20 min になると急激に還元され、30 min では 8 割以上が 0 価の金属となっていた。この結果から、Pt の光析出過程として析出核が形成された後、分散していた Pt イオンが析出核に集まり析出物に組み入れられることで急速に Pt ナノ粒子が成長するというモデルが提案できた。

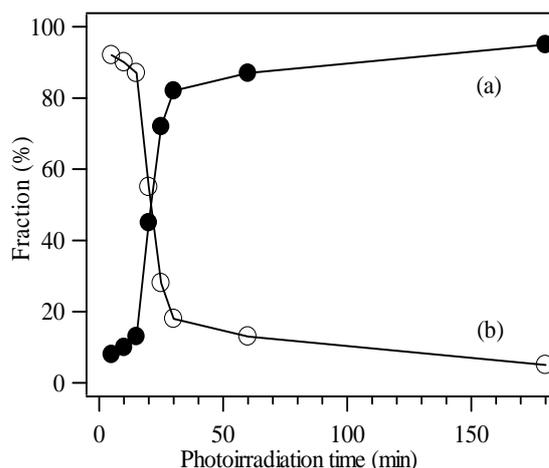


Fig. 2. Dependence of the fractions of (a) Pt metal and (b) Pt<sup>4+</sup> ions on the photoirradiation time.

## 6. 今後の課題

今後は Pt L<sub>3</sub>-edge EXAFS も測定することによって Pt の析出メカニズムについて更に詳しく解明したい。

## 7. 参考文献

- 1) J. Ohyama, K. Teramura, S. Okuoka, S. Yamazoe, K. Kato, T. Shishido and T. Tanaka, *Langmuir*, 26 (2010) 13907.
- 2) J. Ohyama, A. Yamamoto, K. Teramura, T. Shishido and T. Tanaka, *ASC Catal.*, 1 (2011) 187.
- 3) T. Tanaka, J. Ohyama, K. Teramura and Y. Hitomi, *Catal. Today*, 183 (2012) 108.