実験番号:201504073 06012(4シフト)



TiO2 光触媒上に析出した Pt 粒子の電子状態解析

吉田 朋子 大阪市立大学 複合先端研究機構

1. 背景と研究目的

TiO2 は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.先行研究では Pt 粒子の光析出過程について検討され,アナターゼ型 TiO2 (TiO2(A))を用いた場合には,析出核形成・Pt イオンの急激な還元・粒子成長という 3 段階の過程を経て進行するのに対し,ルチル型 TiO2 (TiO2(R))を用いた場合には,光照射によって直ちに Pt イオンが還元され粒子成長が完了するという,異なったプロセスを提案している[1].本研究では,Pt イオンと結合する TiO2 表面水酸基の量や Pt の酸化状態に着目しながらアナターゼ型及びルチル型 TiO2 における Pt/TiO2 界面形成過程を比較し,両者の Pt 粒子析出過程が異なる原因について明らかにすることを目的とする.

2. 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($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) とアナターゼ型 TiO_2 (比表面積 5.3 m²/g) またはルチル型 TiO_2 (比表面積 6.0 m²/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 3 時間照射し , 0.1wt% Pt 担持 TiO_2 触媒 (Pt/TiO_2) を調製した . 各試料のキャラクタリゼーションを FT-IR 及び Pt L_3 -edge XAFS 測定により行った .XAFS 測定はあいちシンクロトロン光センターBL5S1 において行った .

3. 結果および考察

試料調製の各段階において FT-IR スペクトルを測定した結果,アナターゼ型 TiO_2 に比べてルチル型 TiO_2 の表面には水分子が吸着するサイトが多く,この吸着した水分子と Pt 前駆体が光照射前に既に反応していることが示唆された.そこで,Pt 前駆体を添加した TiO_2 について光照射前後の Pt L_3 -edge XANES スペクトルを測定した (Fig.1). 11563 eV 付近に現れる吸収ピーク (white line) のエネルギー位置と強度から, TiO_2 の種類に関わらず,Pt は光照射前には Pt^4 で存在しているが,3 時間の光照射後には Pt^0 へ還元されていることが明らかになった.

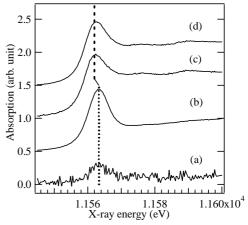


Fig. 1 Pt 前駆体を添加した TiO₂ の光照射前後の Pt L₃-edge XANES スペクトル (a) TiO₂ (A)光照射前、(b) TiO₂ (R)光照射前、(c) TiO₂ (A)光照射後、(d) TiO₂ (R)光照射後

また,担持された Pt 濃度に対応する 11600~eV~o edge jump 強度に着目すると,アナターゼ型 TiO_2 を用いた時には光照射前は約 0.1,光照射後には約 0.7 であり,Pt 前駆体を添加しても光照射しなければ殆ど Pt は担持されないことが分かる.一方,ルチル型 TiO_2 を用いた時には,光照射前の edge jump 強度は約 0.5,光照射後には約 0.7 であり,Pt 前駆体を添加した時点で大部分の Pt^{4+} が TiO_2 と結合していると言える.このように,FT-IR と XAFS の測定結果は良く対応しており, TiO_2 担体表面の化学状態によってPt 前駆体の吸着状態が異なっていることが,その後の光析出過程に大きく影響すると考えられる.

4.参考文献

1. T. Yoshida, Y. Minoura, Y. Nakano, M. Yamamoto, S. Yagi and H. Yoshida, J. Phys., (2016) in press.