

(1) 天野史章、京都大学大学院工学研究科、博士後期課程3年生

(2) 課題番号：2005A0492-NXa-np

利用ビームライン：BL28B2

実験課題名：In situ 時分割 XAFS による TiO₂ 担持白金触媒の光還元挙動の解析 (BL28B2)

(3) 研究概要

目的及び背景

チタニアは、有機物の光酸化分解など種々の光触媒反応に有効であるが、チタニア表面に白金微粒子を担持させることによりその光触媒活性は増大する。また、金属酸化物表面上の白金微粒子は水素分子の活性化にも有効であることが知られている。特に、チタニア担持白金触媒では、高温で水素還元すると白金粒子径は保たれているにもかかわらず水素吸着能が著しく激減するという SMSI (Strong-Metal-Support-Interaction) 効果と呼ばれる現象が起こることがよく知られている。チタニア表面と白金微粒子との相互作用が、光触媒反応および水素分子の活性化に重要な役割を果たしていると考えられる。しかしながら、チタニア表面上での白金微粒子の成長過程を観察した研究はこれまでほとんど行われてこなかった。

Energy-dispersive XAFS (DXAFS) は、モノクロメーターを使ってエネルギーを掃引する代わりに、ポリクロメーター(湾曲結晶)により X 線を集光し、サンプルを透過した分散エネルギーからスペクトル全域を同時に記録する手法である。この方法では、非常に短い時間分解能を得ることができ、一本のスペクトルを数ミリ秒から数秒で測定することが可能となる。本研究では、チタニア表面上に分散担持された白金酸化物の動的な還元挙動を、DXAFS による時分割 XAFS 測定を行うことにより観察した。

実験

チタニア担持白金酸化物(PtO₂/TiO₂)触媒は、TiO₂(JRC-TIO-4)を H₂PtCl₆ 水溶液に含浸させ、353 K で乾燥後、773 K にて空气中焼成して得た。担持量は 5 wt %とした。アルミナ担持白金酸化物(PtO₂/Al₂O₃)触媒は、γ-Al₂O₃ (JRC-ALO-8)を用いて同様に調製した。

DXAFS 測定は SPring-8 の BL28B2 で行った。湾曲させた Si(111)ポリクロメーターと検出器として位置敏感 CCD カメラを用いた。PtO₂/TiO₂ のスペクトルは、511 ミリ秒の露光時間で測定した。PtO₂/Al₂O₃ のスペクトルは、95 ミリ秒の露光時間で測定し、30 回積算して得た。拡散律速の可能性を低減させるために死容積を極力減らした in situ 反応セルを測定に用いた。流速 100 mL min⁻¹ のヘリウム気流中に 5 mL の水素パルス を 20 秒置きに打ち込んだ。

結果と考察

図1に参照試料として白金箔とPtO₂のPt-L₃殻XANESスペクトルを示した。白金酸化物では、吸収端付近にホワイトラインと呼ばれる大きなピークが見られる。これは2p軌道から5d軌道への遷移によるものであり、5d軌道の電子密度が低い場合に大きなピークとして現れる。

図2にDXAFS法による5 wt % PtO₂/TiO₂のXANESスペクトルを示した。5 wt % PtO₂/TiO₂のXANESスペクトルは、PtO₂と同様に大きなホワイトラインを示していることから、その電子状態がPt⁴⁺(5d⁶)であることがわかる。また、通常のXAFS測定によるEXAFS解析から、チタニア表面上のPt⁴⁺が、PtO₂のようなクラスターを形成しているわけではなく、高分散状態にあることがわかっている。この試料を473 Kにてヘリウム気流下に放置しておいても、XANESスペクトルに変化は見られなかった。そこで474 Kにて水素パルスを打ち込んだところ、水素パルスの一回目にホワイトラインの急激な減少が確認され、白金箔とよく似た形状へと変化する様子が確認された。水素パルス後の試料をSpring-8のBL01B1にて通常のXAFS測定を行ったところ、白金微粒子が形成されていることがわかった。したがって、ホワイトラインの強度の減少は、Pt⁴⁺(5d⁶)からPt⁰(5d¹⁰)への還元を表しているものといえる。

図3に473 Kでの水素パルスによる5 wt %PtO₂/TiO₂のPt-L₃殻XANESスペクトルのホワイトライン強度の経時変化を示した。水素パルスの一回目でホワイトライン強度が激減しており、1秒以内に変化が生じていると考えられる。この変化の後に、水素パルスを重ねてもホワイトライン強度へ変化しなかった。チタニア表面上に高分散担持されたPt⁴⁺が、473 Kで水素により還元される速度が非常に早いことがわかった。

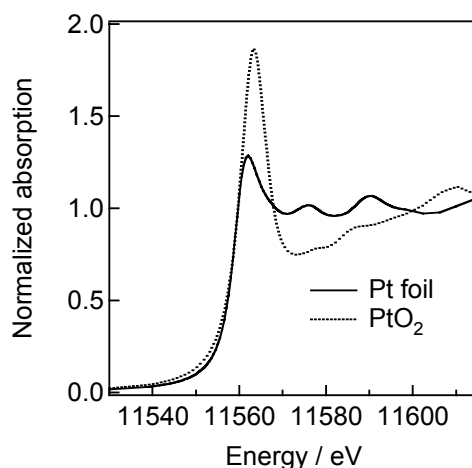


図1 白金箔とPtO₂のPt-L₃殻XANESスペクトル

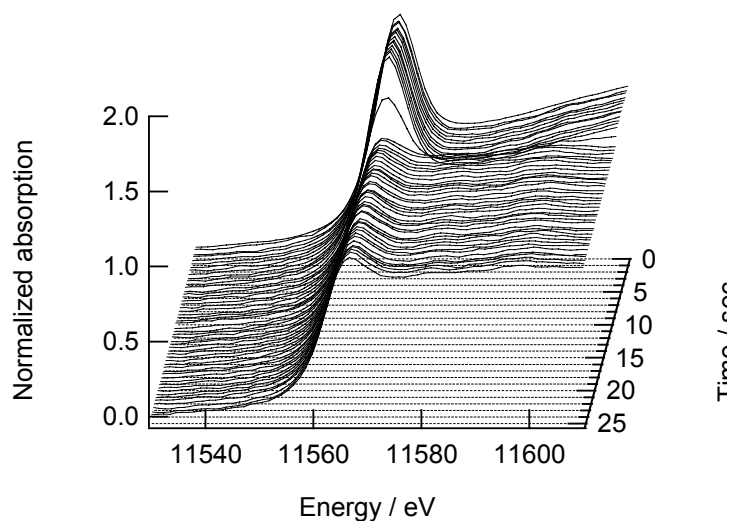


図2 473 Kでの水素パルスによる5 wt %PtO₂/TiO₂のPt-L₃殻 XANES スペクトルの変化。

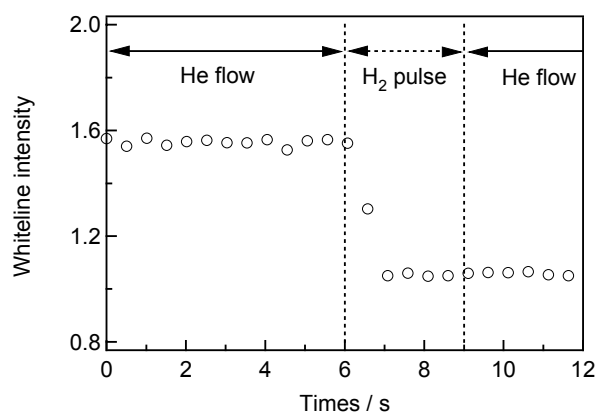


図3 473 Kでの水素パルスによる5 wt %PtO₂/TiO₂のPt-L₃殻 XANES スペクトルのホワイトライン強度の経時変化。

図4に室温での水素パルスによる5 wt %PtO₂/TiO₂のPt-L₃殻 XANES スペクトルの経時変化を示した。チタニア表面上に高分散担持された白金酸化物の水素による還元が、473 Kでは非常に早いことから室温での挙動を追跡した。水素パルスの導入に伴ってホワイトラインが減少していく様子が確認された。このときのホワイトライン強度の経時変化を図5に示した。水素パルス1回目では大きな変化がなかったが、水素パルス2回目と3回目では、水素の導入に伴ってホワイトラインが減少していく様子が見られた。また、水素パルス4回目以降にはホワイトライン強度の減少は見られなかった。473 Kでは1回目のパルスで変化が完結することから、室温で見られる誘導期は拡散律速

によるものではないことがわかる。この誘導期の理由としては、(1)チタニア表面上の白金酸化物にある程度の量の水素分子が吸着してから初めて還元反応が進行するため、あるいは、(2)チタニア表面上で原子状の白金が白金微粒子へと凝集する際に、水素分子の働きが必要であるためであると考えられる。

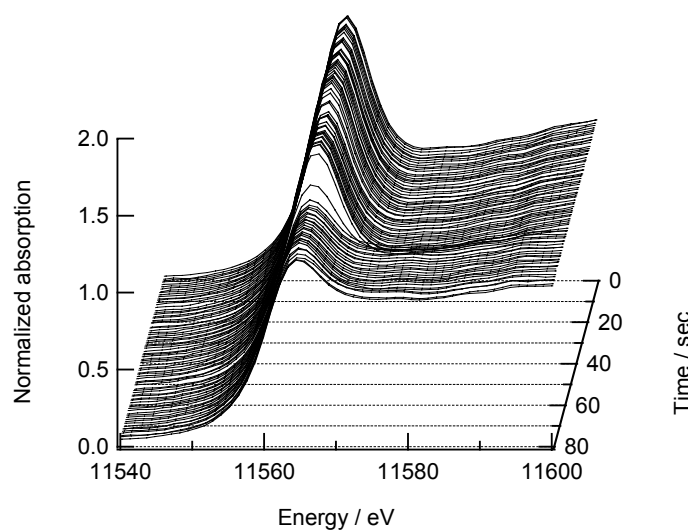


図4 室温での水素パルスによる5 wt %PtO₂/TiO₂のPt-L₃殻XANESスペクトルの変化。

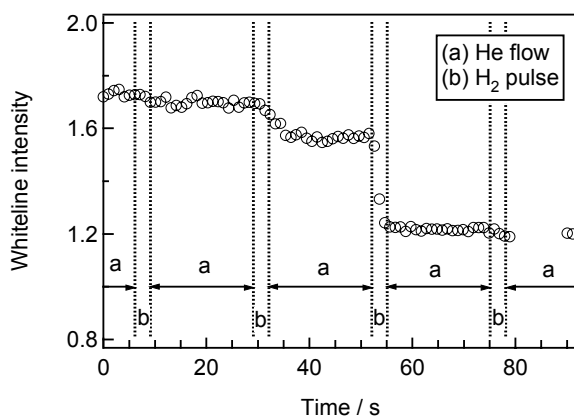


図5 室温での水素パルスによる5 wt %PtO₂/TiO₂のPt-L₃殻XANESスペクトルのホワイトライン強度の経時変化。

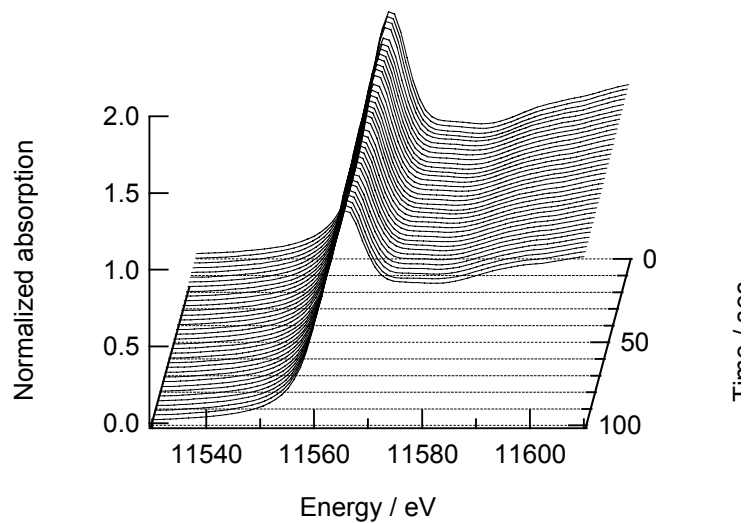


図 6 473 K での水素パルスによる 5 wt %PtO₂/Al₂O₃ の Pt-L₃ 殻 XANES スペクトルの変化。

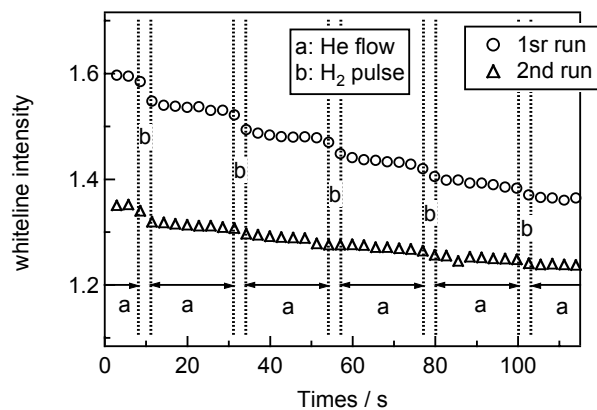


図 7 473 K での水素パルスによる 5 wt %PtO₂/Al₂O₃ の Pt-L₃ 殻 XANES スペクトルのホワイトライン強度の経時変化。

チタニア上の白金酸化物が還元されやすいことが明らかとなったが、比較としてアルミナ上の白金酸化物について検討した。図 6 に DXAFS 法による 5 wt % PtO₂/Al₂O₃ の XANES スペクトルを示した。5 wt % PtO₂/Al₂O₃ の XANES スペクトルが大きなホワイトラインを示すことから、その電子状態が Pt⁴⁺(5d⁶)であることがわかる。また、通常の XAFS 測定による EXAFS 解析から、アルミナ表面上の Pt⁴⁺が高分散状態にあることがわかっている。この試料に室温にて水素パルスを打ち込んでもスペクトルに全く変化が見られなかった。そこで、473 K にて水素パルスを打ち込んだところ、ゆるやかにホワイトライン強度が減少していく様子が観察された。このホワイトライン強度の経時変化を

図 7 に示した。473 K での水素パルスでは段階的にホワイトライン強度が減少していくものの5回の水素パルスを繰り返してもまだ大きかった。そこで、もう一度5回の水素パルスを繰り返した。合わせて10回の水素パルスを繰り返しても、アルミナ上の白金酸化物は完全には還元しきっていなかった。チタニア表面上とアルミナ表面上で、白金酸化物の還元速度がまったく異なることが明らかとなった。