

(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：2005B0588

利用ビームライン：BL28B2

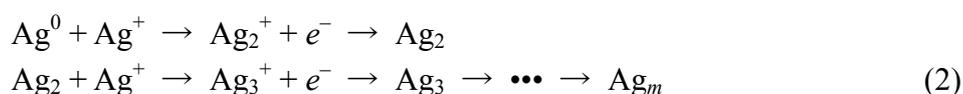
実験課題名：チタニア表面上での光触媒的還元による Ag ナノ粒子の生成挙動の時分割 XAFS による解析

(3) 研究概要

目的及び背景

半導体光触媒である TiO₂ 粒子を銀塩水溶液中に懸濁させ紫外光照射すると、銀微粒子が生成することが知られている [1]。この銀微粒子の光析出は、TiO₂ のバンドギャップ励起により生成した電子による銀イオンの還元反応である。このとき電荷分離された正孔は、水を酸化して分子状酸素を生成する。この酸素生成は Ag⁺ が強い電子受容能を有するために進行する反応であり、銀イオン(Ag⁺)の吸着量が低下する低 pH 条件では反応が進行しなくなる [2]。一方、正孔を捕捉するための犠牲剤としてアルコールを加えた銀塩水溶液では、低 pH の条件においても銀微粒子の光析出反応が進行する。

銀微粒子の光析出機構としては、銀原子の凝集反応(1)、あるいは、電気めっきにおける陰極反応のような逐次反応(2)が考えられる。



TiO₂ 表面上で光析出した銀微粒子の直径は 30-80 Å 程度であるが、光照射時間を長くすると 4000 Å 程度まで粒子径が増大してしまう [1]。これは反応初期に形成された銀微粒子上で、溶液中に残存する銀イオンの逐次的な還元反応が生じるためと考えられる。また、反応初期の過渡吸収スペクトルから、銀微粒子の光析出反応における律速段階が、Ti³⁺ (表面にトラップされた電子)と Ag⁺ の反応であることが示されている [3]。しかしながら、TiO₂ 表面上での銀微粒子の成長過程について詳しいことはまだ明らかになっていない。

XAFS スペクトルは、結合長や配位数に関する情報を得ることができるので、金属粒子の成長挙動の観察に適している。アルコール共存下、チタニアコロイド上での金粒

子の光析出反応を in situ XAFS 測定することにより、金粒子の核形成過程と成長過程が観察されている [4]。本研究では、あらかじめ TiO₂ 表面上に銀イオンを吸着させた Ag⁺/TiO₂における銀微粒子の成長挙動を Energy-dispersive XAFS (DXAFS)を用いて観察することにした。

実験

AgNO₃/TiO₂は、TiO₂(JRC-TIO-4)を硝酸銀水溶液に 353 K にて含浸させた後、蒸発乾固して得た。Ag₂O/TiO₂は、AgNO₃/TiO₂を 773 K にて空气中焼成して得た。銀の担持量は TiO₂ に対して 5 および 10 wt % とした。

銀ナノクラスターの生成にともなう表面プラズモン吸収の挙動は、拡散反射 UV-Vis スペクトルを用いて観察した。光源として 250W 超高压水銀灯を用い、L-39 カットオフフィルター(Asahi Techno Glass, 数字は透過限界波長の上二桁)を用いて照射波長を制御した。

DXAFS 法による Ag-K 殻 XAFS 測定は、湾曲させた Si(422)ポリクロメーターをラウエ配置し、検出器として位置敏感 CCD カメラを用いて、SPring-8 の BL28B2 ビームラインにて行った。試料はディスクに形成して大気中、室温にて測定した。紫外線が TiO₂ ディスクの内部まで透過しなかったため、X 線照射下における銀粒子の析出挙動を観察した。1 スペクトルの測定時間は 1.6 秒であり、32 ミリ秒の露光時間で 50 回積算することによりスペクトルを得た。X 線照射には、偏向磁場光源より放射される白色 X 線を用いている。通常の XAFS 測定は、SPring-8 の BL01B1 ビームラインにて、Si(311)モノクロメーターを用いて透過法にて行った。XAFS の解析には、REX2000 (Rigaku) プログラムを用いた。標準試料として銀箔から抽出したパラメーターを使用して、Ag-Ag 結合のカーブフィッティングを行った。

結果と考察

AgNO₃/TiO₂ 粉末は白色であり、その拡散反射 UV-Vis スペクトルは TiO₂ 粉末と同様であった。室温大気下にて、AgNO₃/TiO₂ に紫外光 ($\lambda < 390$ nm) を照射したところ、485 nm 付近に銀ナノクラスターの生成にともなう表面プラズモン吸収の増大が見られた。可視光 ($\lambda > 390$ nm) ではほとんど銀ナノクラスターが生成しないことから、チタニアの光励起により銀イオンの還元反応が進行していることがわかる。図1に AgNO₃/TiO₂ 粉末に 390 nm 以上の光を照射したときの拡散反射スペクトルの経時変化を示した。光照射直後より 485 nm 付近に極大値をもつ表面プラズモン吸収の増大が見られた。その反応初期における表面プラズモン強度の経時変化は指数関数でフィッティングすることができた。これは、銀イオンの還元反応が一次反応であることを示している。

図2に担持量 5 および 10 wt % の $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 粉末の拡散反射スペクトルを示した。 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 粉末は灰色であり、担持量が増加するにつれて 400-1200 nm 付近のベースラインが増加した。この $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ に波長 390 nm 以下の紫外光を照射したところ、それぞれ表面プラズモン吸収の増大が見られた。

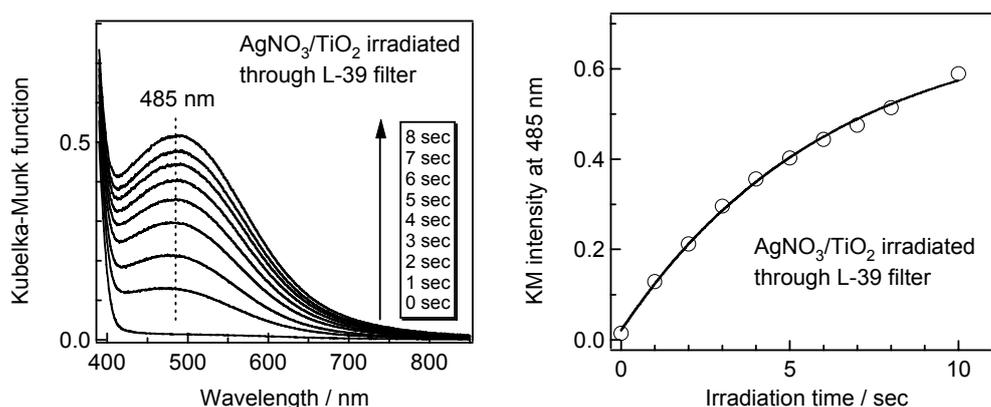


図1 $\text{AgNO}_3/\text{TiO}_2$ 粉末に波長 390 nm 以下の紫外光を照射したときの拡散反射スペクトルの経時変化。

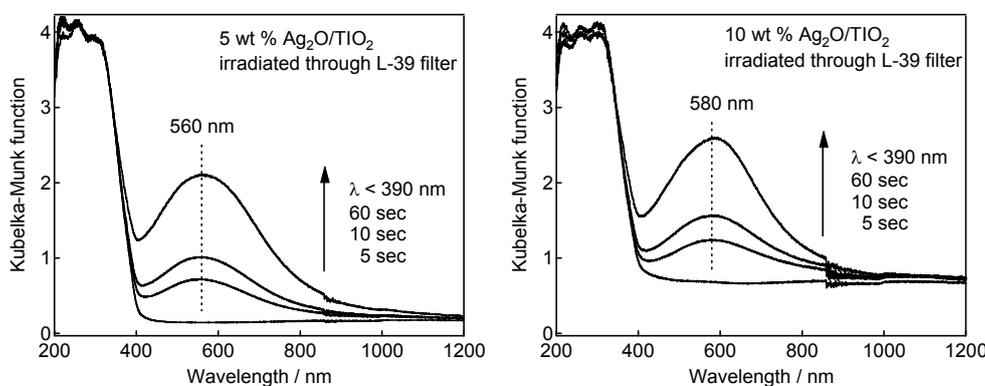


図2 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 粉末(担持量 5 wt %と 10 wt %)に波長 390 nm 以下の紫外光を照射したときの拡散反射スペクトル。

図3および4に通常の XAFS 測定における Ag-K 殻 XANES スペクトルと EXAFS のフーリエ変換スペクトルを示した。 $\text{AgNO}_3/\text{TiO}_2$ 粉末は、バルクの AgNO_3 とよく似た形状のスペクトルを与えた。この $\text{AgNO}_3/\text{TiO}_2$ を紫外光照射したところ、拡散反射スペクトルの結果とは異なり、XAFS スペクトルには光照射前と比べて大きな変化は見られなかった。一方、 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 粉末では、チタニア表面上の銀種がバルクの Ag_2O とは異なる形状を示していることがわかった。フーリエ変換スペクトルより、2.8 Å 付近に小さなピークが確認され、Ag-Ag 結合を有する銀粒子が混在していることが示唆された。この $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 粉末を紫外光照射したところ、わずかに Ag-Ag 結合由来のピークが増大し

た以外は、光照射前と比べて大きな変化は見られなかった。比較のために、エタノール-水溶液中で硝酸銀イオンを光析出させて調製した試料、および $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ を 473 K で水素により還元した試料の XAFS スペクトルを図3と4に示した。銀箔とよく似た XANES スペクトルと EXAFS フーリエ変換スペクトルが得られた。

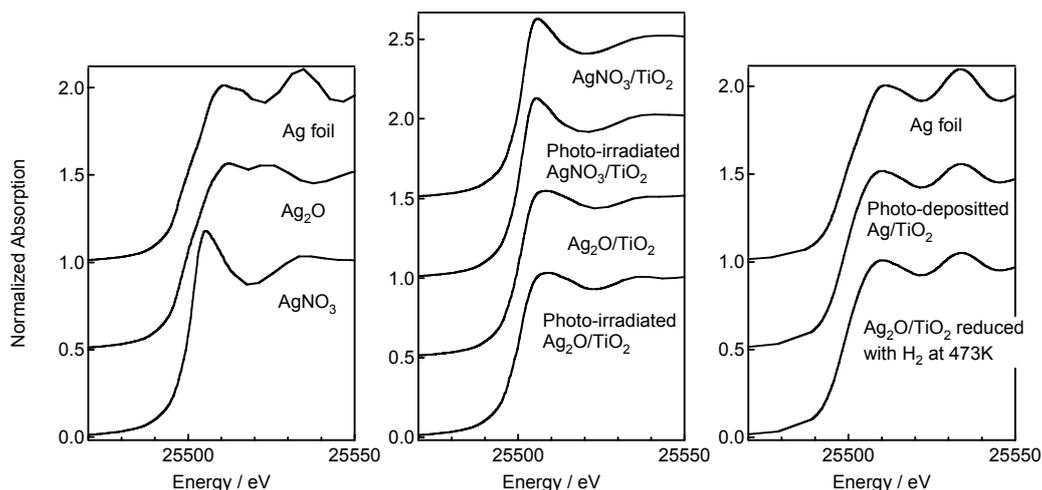


図3 通常の XAFS 測定における Ag-K 殻 XANES スペクトル。 $\text{AgNO}_3/\text{TiO}_2$ および $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ への紫外光照射は粉末状態において行い、粉末全体が着色したのちディスクに成形して測定を行った。

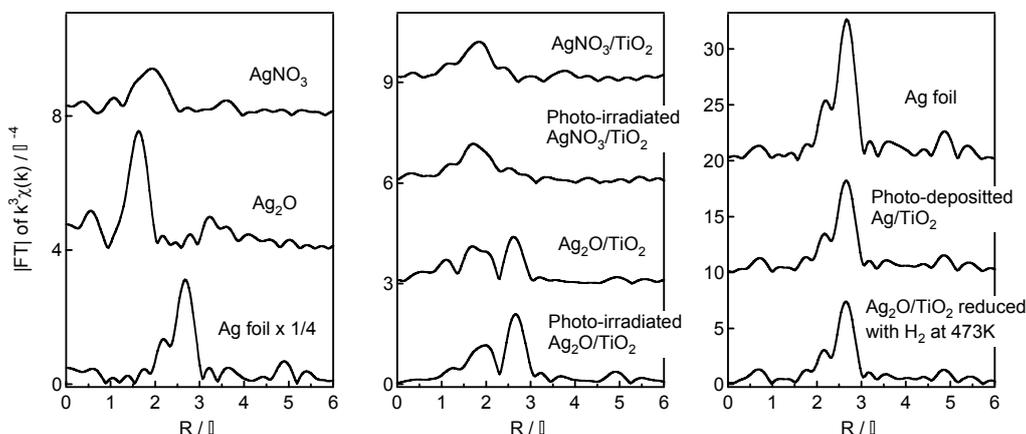


図4 通常の XAFS 測定における Ag-K 殻 EXAFS のフーリエ変換スペクトル。

拡散反射スペクトルでは表面プラズモン吸収の生成が確認されるにもかかわらず、XAFS スペクトルでは銀粒子の生成を明確に観察することができなかった。また、サンプルをディスク状に形成した後で紫外光照射した場合においては、サンプルの内部まで紫外光が行き届かない問題も生じた。したがって、以下の DXAFS 実験においては、X線照射下における銀粒子の析出挙動を観察した。

図5と6にDXAFS法により測定した $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 粉末(担持量 5 wt % および 10 wt %)

のEXAFSフーリエ変換スペクトルを示した。X線照射時間に伴い、Ag-Ag結合由来のピークが増大していく様子が確認された。比較のために、 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ および $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ において同様の実験を行ったが、明確な Ag-Ag 結合由来ピーク増大は観察されなかった。したがって、このX線照射下における銀粒子の成長は TiO_2 半導体の励起によって進行していると考えられる。

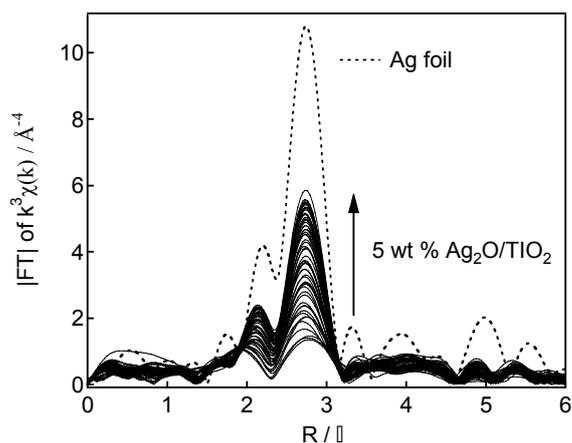


図5 DXAFS法により測定した担持量 5 wt % $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ の EXAFS フーリエ変換スペクトル。X線照射時下での経時変化を30秒間隔にて30分間測定した。

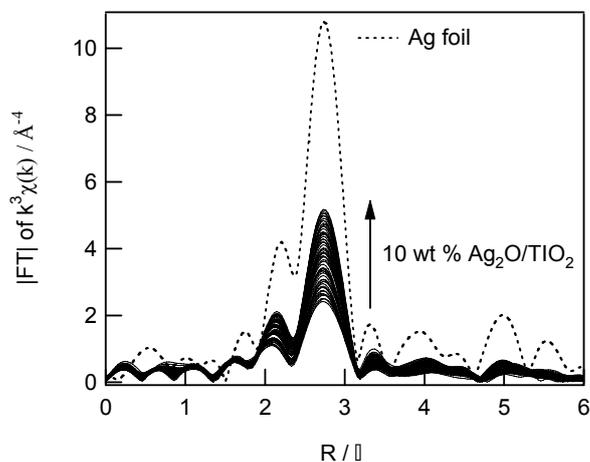


図6 DXAFS法により測定した担持量 10 wt % $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ の EXAFS フーリエ変換スペクトル。X線照射下での経時変化を30秒間隔にて30分間測定した。

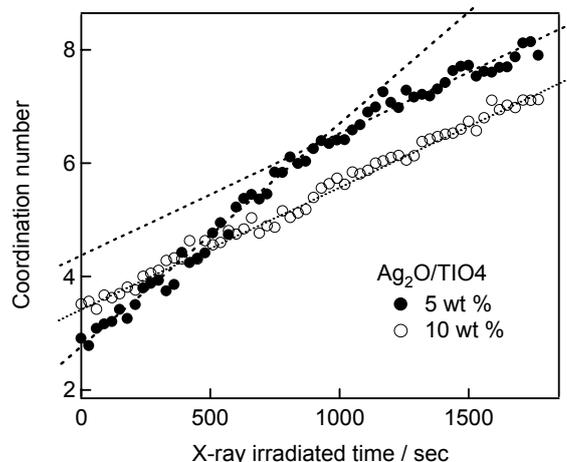


図 7 X 線照射時における $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ の Ag-Ag 結合数の経時変化。

X 線照射下での $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 粉末の Ag-Ag 結合数の経時変化をカーブフィッティングにより求め、図 7 に示した。担持量の違いにより、Ag-Ag 結合数の増加挙動が大きく異なっていることがわかった。担持量 10 wt % の試料では、X 線照射時間に対して Ag-Ag 結合数が単調に増加した。一方、担持量 5 wt % の試料では、X 線照射時の Ag-Ag 結合数の増加が 900 秒程度までは早いことがわかった。この違いは、光照射前に TiO_2 表面上に担持された銀種の状態が異なるためであると考えられる。拡散反射スペクトルおよび XAFS スペクトルより、担持量 10 wt % の $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ では、銀イオンに混在している銀粒子の割合が多いと考えられる。また、 $\text{AgNO}_3/\text{TiO}_2$ (担持量 5 wt %) では、X 線照射による Ag-Ag 結合由来ピークの増大はわずかにしか観察されなかった。このことも、 TiO_2 表面上に担持された銀種の状態が、その還元挙動に大きな影響を与えていることを示している。

参考文献

- [1] Herrmann, J.-M. et al., *J. Catal.* **1988**, 113, 72.
- [2] Ohtani, B. et al., *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 5773.
- [3] Sahyun, M. R. V. and Serpone, N., *Langmuir* **1997**, 13, 5082.
- [4] Fernández, A. et al., *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 3303.