

(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：2005A0491-NXa-np

利用ビームライン：BL01B1

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 (BL01B1)

(3) 研究概要

目的及び背景

通常の X 線吸収スペクトルの測定では、入射 X 線エネルギーをモノクロメーターで段階的に制御して各エネルギーでの信号を一点一点記録して行っている。一方、Quick XAFS (QXAFS)法は、モノクロメーターを静止させることなく、連続的にエネルギーを掃引させることによりデータを記録していく手法である。QXAFS 法では X 線吸収スペクトルの測定時間を従来法よりも短縮化することができ、一本のスペクトルを数十秒から数分で測定することが可能となる。したがって、In situ 条件下でのある化学物質の経時的な変化を観察することも可能である。時分割 XAFS の手法としては、QXAFS 法の他にも、Energy-dispersive XAFS(DXAFS)法がある。DXAFS 法では、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。化学変化のタイムスケールによって、QXAFS 法と DXAFS 法を使い分ける必要であるが、試料の濃度によっては DXAFS 法を用いることができない場合がある。すなわち、対象元素が低濃度の希薄試料では、透過 X 線の吸収量を正確に記録することができない。このような希薄試料では蛍光 X 線を分光するとよく、QXAFS 法では対応可能である。

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 法と QXAFS 法(透過 X 線分光および蛍光 X 線分光)による時分割 XAFS 測定を行うことにより観察した。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。

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、1.5 wt % お

よび 5 wt %とした。

QXAFS 測定は SPring-8 の BL01B1 で行った。担持量 5 wt %の高濃度試料の測定には透過 X 線分光法を用いた。スペクトルの測定には、Si(111)モノクロメーターを 10.3° から 8.9° まで 1 分間かけて掃引させた。担持量 1.5 wt %の低濃度試料の測定にはライトル検出器による蛍光 X 線分光法を用いた。スペクトルの測定には、Si(111)モノクロメーターを 10.3° から 8.9° まで 10 分間かけて掃引させた。ガスの雰囲気をヘリウムからヘリウム希釈 5%水素に切り替えて実験を行った。

DXAFS 測定は SPring-8 の BL28B2 で行った(2005A0492-NXa-np)。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。露光時間は 511 ミリ秒として、2 スペクトルを積算してスペクトルを得た。流速 100 mL min^{-1} のヘリウム気流中に 5 mL の水素パルスで 30 秒置きに打ち込んだ。

結果と考察

図 1A 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、吸収端付近に通称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 1B に透過-QXAFS 法による担持量 5 wt %の PtO₂/TiO₂ の XANES スペクトルを示した。ヘリウム気流下での担持量 5 wt % PtO₂/TiO₂ は PtO₂ とよく似た XANES スペクトルを示すことから、その電子状態が Pt⁴⁺(5d⁶)であることがわかった。ヘリウムから 5%水素ガスに切り替えたところ、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した。

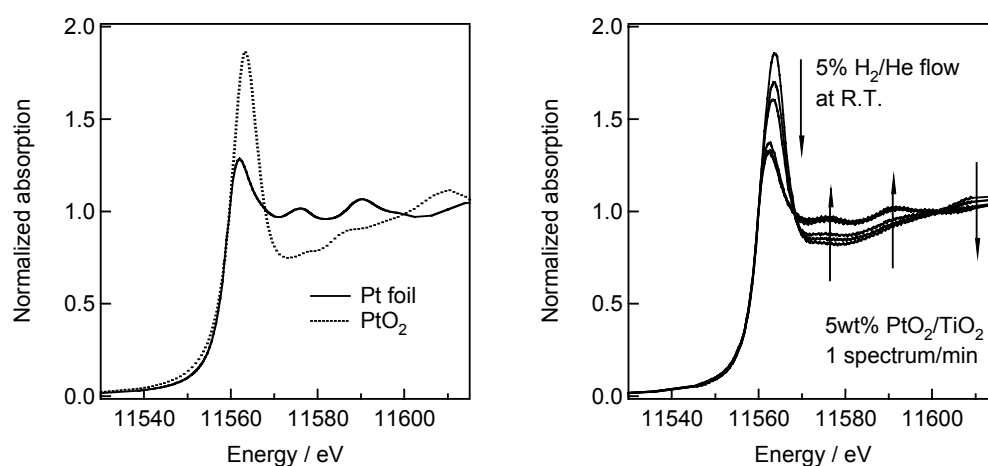


図1 (A)白金箔と PtO₂ の Pt-L₃ 殻 XANES スペクトル。(B) 透過-QXAFS 法による 5% 水素気流下での 5 wt %PtO₂/TiO₂ の Pt-L₃ 殻 XANES スペクトル。

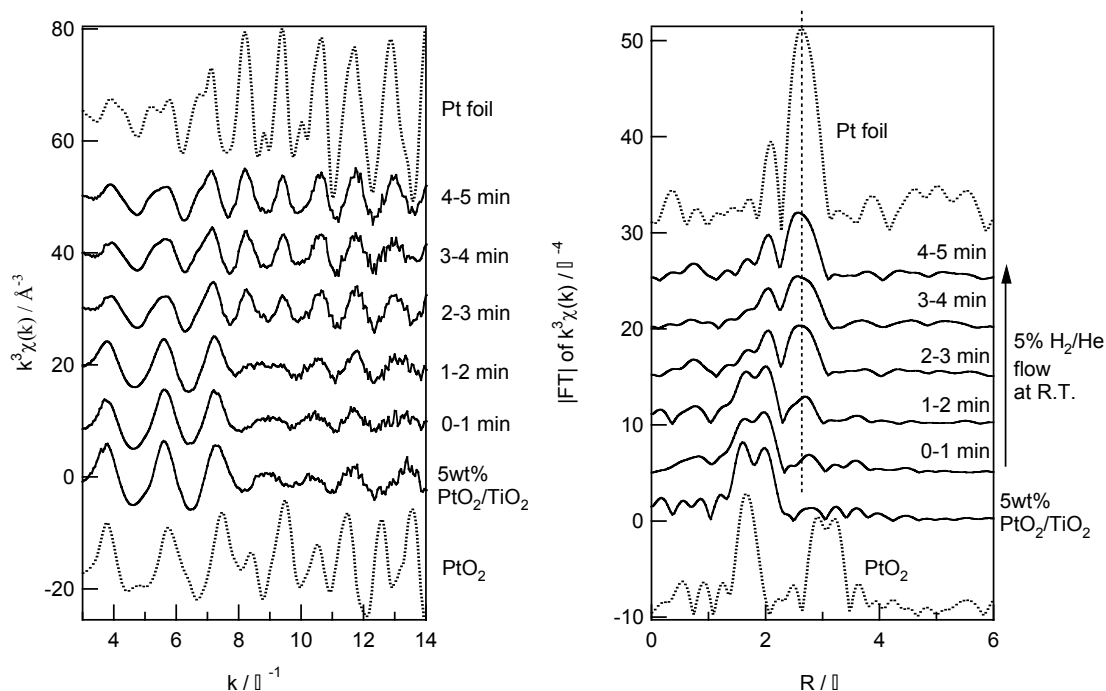


図2 透過-QXAFS 法による5%水素気流下での5 wt %PtO₂/TiO₂ の Pt-L₃ 殻 EXAFS スペクトル(A)とそのフーリエ変換スペクトル(B)。

図2に透過-QXAFS 法による担持量5 wt %の PtO₂/TiO₂ の EXAFS スペクトルを示した。XANES は PtO₂ のスペクトルとよく似た形状を示したが、EXAFS スペクトルでは大きく異なることがわかった。EXAFS のフーリエ変換による動径構造関数より、チタニア表面上の Pt⁴⁺は、PtO₂よりも高分散状態にあることがわかった。ヘリウムから5%水素ガスに切り替えたところ、動径構造関数の1-2 Å 付近のピークが減少していき、2-3 Å 付近のピークが増大していく様子が観察された。2-3 Å 付近のピークは、Pt-Pt 結合に由来するものであり、Pt 粒子が形成されたことがわかる。また、白金箔に比べて、EXAFS の振幅強度および動径構造関数のピーク強度が小さいことから、微粒子が形成されていることがわかる。また、この白金微粒子の形成は水素ガスに切り替えた2分後にはほぼ完了しており、その後の粒子形状はゆるやかに増大しているようではあるが、大きくは変化しないことが観察された。微粒子が形成されるまでの誘導期は、水素ガスの拡散律速によるものと考えられる。

図3に蛍光-QXAFS 法による担持量1.5 wt %の PtO₂/TiO₂ の XANES スペクトルを示した。ヘリウム気流下での1.5 wt % PtO₂/TiO₂ では、大きなホワイトラインが観察された。低濃度試料においてもヘリウム気流下では、チタニア表面上に Pt⁴⁺(5d⁶)として存在していることがわかる。ヘリウムから5%水素ガスに切り替えたところ、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した。

図4に蛍光-QXAFS 法による担持量1.5 wt %の PtO₂/TiO₂ の EXAFS スペクトルを示した。低濃度試料においてもヘリウム気流下では、チタニア表面上の Pt⁴⁺は、PtO₂よりも高分散状態にあることがわかる。ヘリウムから5%水素ガスに切り替えたところ、動径構造関数の1-2 Å 付近のピークの減少と、2-3 Å 付近のピークが増大が観察された。

2-3 Å 付近のピークは水素ガスに切り替えた 10 分後にはほぼ完了しており、その後白金微粒子の粒子径はゆるやかに増大しているようではあるが、大きくは変化しないことが観察された。また、時間分解能の関係で 1 スペクトルの測定に 10 分を要しているが、白金微粒子への変化はもっと短時間であると考えられる。

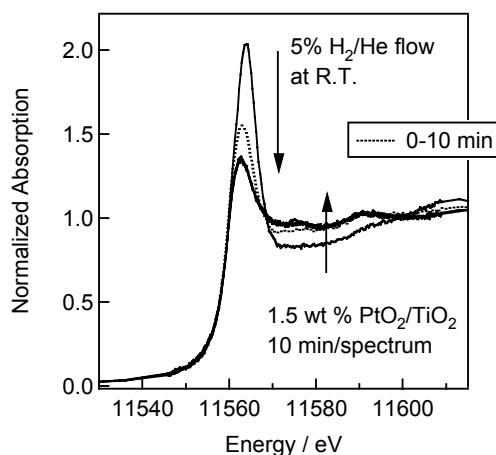


図 3 蛍光-QXAFS 法による 5%水素気流下での 1.5 wt %PtO₂/TiO₂ の Pt-L₃ 殻 XANES スペクトル。

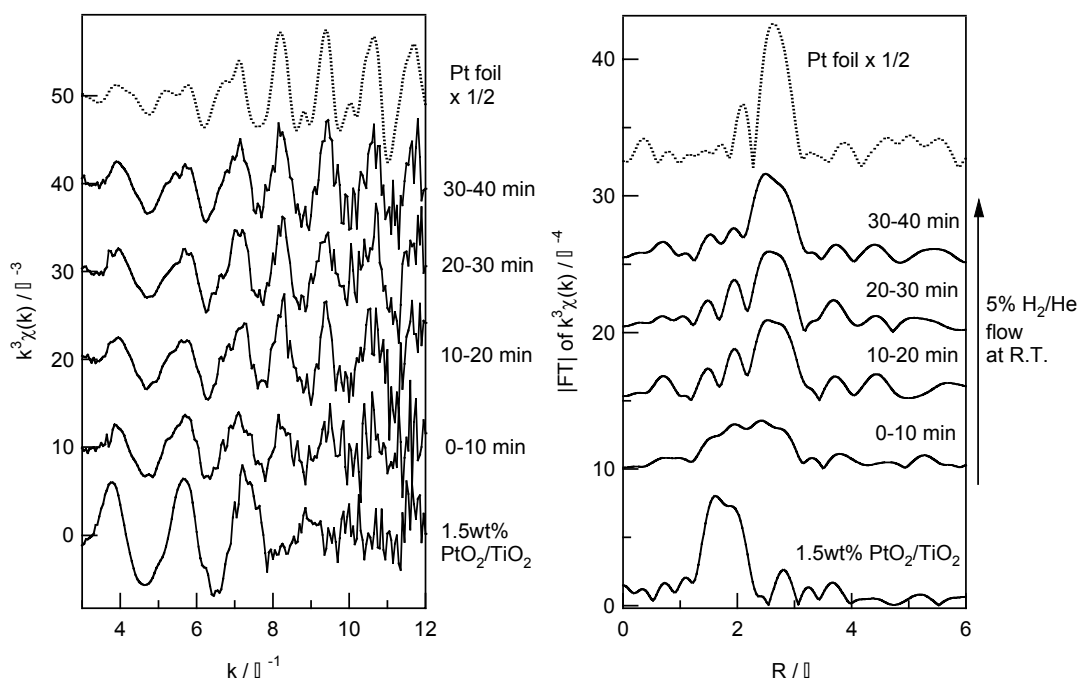


図 4 蛍光-QXAFS 法による 5%水素気流下での 1.5 wt %PtO₂/TiO₂ の Pt-L₃ 殻 EXAFS スペクトル(A)とそのフーリエ変換スペクトル(B)。

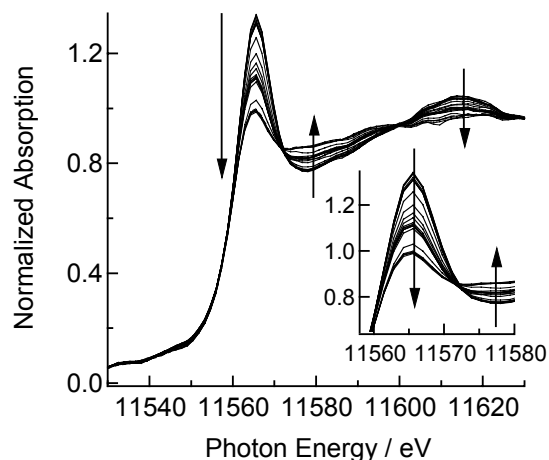


図5 DXAFS法による水素パルス下での5 wt %PtO₂/TiO₂のPt-L₃ 殻 XANES スペクトル。

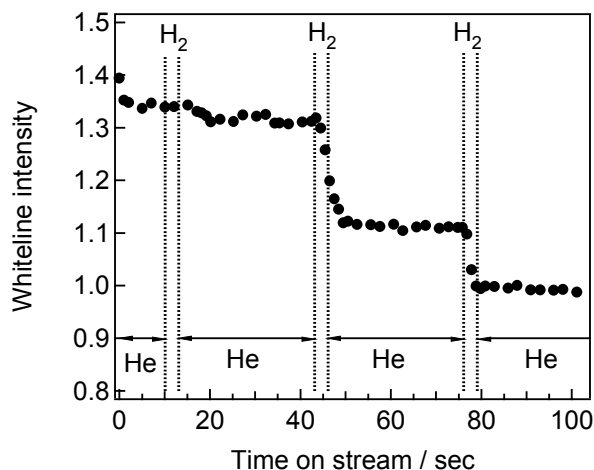


図6 水素パルス下での5 wt %PtO₂/TiO₂のホワイトライン強度経時変化。

図5にDXAFS法による担持量5 wt %のPtO₂/TiO₂のXANESスペクトルを示した。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非常に早いことから、高い時間分解能を得るためにDXAFS法により測定を行った。また、拡散律速を低減させるために死容積を極力減らしたin situ反応セルを用い、水素パルスを打ち込むことで還元挙動を追跡した。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。水素パルス3回目以降は、それ以上ホワイトラインが減少することがなかった。このときのホワイトライン強度の経時変化を図6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。