

## 2007B 萌芽的研究支援課題 研究報告書

氏名：久保 敬  
所属：大阪府立大学 大学院工学研究科  
学年：博士後期課程 3 年

課題番号：2007B1666  
利用ビームライン：BL01B1

### “貴金属ナノクラスター含有チタニアナノチューブの構造評価と光触媒反応機構解明”

#### 1. 研究背景および目的

カーボンナノチューブの発見以来、ナノチューブ材料合成に関する研究が数多く試みられてきた。これらナノチューブ構造を有する材料の中でも、チタニア系ナノチューブ<sup>1</sup>は光触媒や色素増感太陽電池などへの応用が期待される注目すべき材料である。筆者は、このように魅力あるチタニア系ナノチューブをドクター論文の主題とし、特に、ナノチューブの持つ特性をはじめ、構造および生成メカニズムに関する研究を進めてきた。筆者の研究グループは、アナターゼ、ルチルなどのチタニアや金属チタンを水酸化ナトリウム水溶液で水熱処理し、その後、塩酸などの酸で処理するという化学合成プロセスによりチタニア系ナノチューブ（外径 10-15nm、内径 5-8nm）を合成し、その構造をビームライン BL01B1（課題番号：2004B0166）にて Ti 種の局所構造解析から解明を試み、これらチタニア系ナノチューブはチタネート様シートを主構造とし、局所的にアナターゼ構造を有することを報告してきた。<sup>2,4</sup> また、このようなチタネート系ナノチューブへの白金などの貴金属を複合化させることにより、高い光触媒能を付与することに成功した。さらに、合成条件を制御することにより、白金ナノ粒子を内含させることに世界に先駆けて成功した。<sup>5,6</sup> これら金属ナノ粒子含有ナノチューブは、量子効果なども期待できる高いポテンシャルを持つ材料と位置づけられる。

本研究の目的は、Pt 含有チタネート系ナノチューブ光触媒反応における活性種について明らかにするところにある。BL01B1 における XAFS 測定から、Pt ナノ粒子含有ナノチューブの Pt および Ti 周辺の局所構造を評価することにより、光触媒反応における本ナノチューブ材料の活性種、つまり反応機構について考察した。

#### 2. 実験および測定

市販のアナターゼ型チタニア粉末（TiO<sub>2</sub>、高純度化学研究所製）を用い、10 M に調整した水酸化ナトリウム水溶液で所定時間、110 °C で水熱処理した。得られた反応生成物を水および塩酸溶液により処理し、乾燥後、生成物を得た。得られた生成物に、塩化白金酸六水和物（H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O、和光純薬工業株式会社製）を用いて、含浸法にて Pt を含有させ、大気および水素雰囲気下で焼成した。得られた試料は、X 線回折（XRD）、透過型電子顕微鏡（TEM）、X 線吸収微細構造（XAFS）により評価した。試料の光触媒能は紫外線照射下における 2-プロパノール溶液分解実験により評価した。光源には 100W 水銀ランプを用い、最大 4 時間照射した。触媒として各試料 50 mg を 3.3 × 10<sup>-3</sup> M の 2-プロパノールに分散させ、紫外線照射前に 30 分間酸素バブリングした。所定時間後の 2-プロパノール濃度をガスクロマトグラフィにて測定した。

PtL3 殻（11.5 KeV）および TiK 殻（4.96 KeV）XAFS は BL01B1 にて測定した。測定における

分光結晶は Si(111)面 ( $d=3.13551 \text{ \AA}$ ) を用いた。PtL3-XAFS はイオンチェンバーおよびライトル検出器を使用し、蛍光法により室温にて測定した。TiK-XAFS はイオンチェンバーを使用し、透過法により室温にて測定した。得られた X 線吸収スペクトルの解析には REX2000 (Rigaku 社製) を用いた。XANES スペクトルは、Victreen 関数形により吸収端の高エネルギー側に外挿させ、バックグラウンドをさし引き、吸収端の立ち上がりの変曲点を  $E_0$  とし、吸収端のピークトップで規格化し得た。また吸収端後の EXAFS 領域において、cubic spline 法により、バックグラウンドを差し引き、エネルギー (横軸) を波数  $k$  に変換し、EXAFS 振動  $x(k)$  を抽出した。こうして求められた  $x(k)$  に  $k^3$  の重みをかけ、所定範囲でフーリエ変換することにより、動径構造関数を得た。

### 3. 結果および考察

図 1 に、市販のアナターゼ粉末を 10 M に調整した水酸化ナトリウム水溶液により 110°C で 96 時間水熱処理することにより得られた生成物の TEM 写真および XRD パターンをそれぞれ示す。図 1A に示すように、TEM 観察の結果、得られた生成物はオープン-エンド型のナノチューブ構造 (チューブ径: 5-10 nm、長さ: 数 100 nm) を有することが確認された。さらに、得られたナノチューブ生成物は、2~4 層程度の層 (wall) の multi-wall が観察され、スクロール構造を有していることが分かった。また、本生成物の XRD プロファイルからは、出発原料アナターゼ型チタニアに起因する回折ピークは認められず、既報の回折パターンと概ね一致していた (図 1B)。 $2\theta=10^\circ$  付近の回折ピークは層状チタン酸化合物 (チタネート) 由来のピークであると一部報告されており、本研究で得られたナノチューブ状生成物に関しても、主構造はチタネートで構成されていると考えられる。

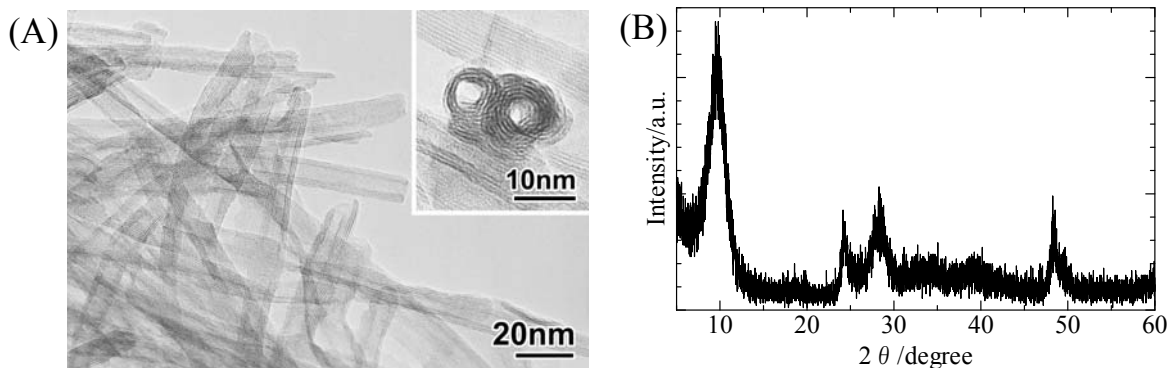


図 1. 市販のアナターゼ型チタニアを 10 M 水酸化ナトリウム水溶液で 110°C において 96 時間水熱処理して得られた生成物の (A) TEM 写真および (B) XRD パターン。

図 2 に、出発原料アナターゼ型チタニアおよび水熱プロセスにより得られたチタネート系ナノチューブの Ti K 殻 EXAFS 振動をフーリエ変換することにより得られた Ti 周辺の動径構造分布を示す。図 2 の動径構造分布に示すように、チタネート系ナノチューブ試料に関して、最近接 Ti-O に起因するピーク以遠の第 2、第 3 近接由来のピークが出発原料であるアナターゼ型チタニアと比較すると明瞭には認められず、周期性が低下していることが示唆された。さらに、最近接 Ti-O ピーク形が出発原料アナターゼ型チタニアとは異なるとともに、短距離側にシフトしていた (図 2)。この結果は、水熱プロセスによりナノチューブ化することで、Ti-O 結合状態、もしくは

は  $\text{TiO}_x$  多面体ユニットが変化したことを示唆するものである。また、Ti K 殻 XANES スペクトルのプレエッジ部分の構造情報から、水熱合成チタネート系ナノチューブの主構造はチタネートであるが、局所的にアナターゼ様構造を有することが明らかとなっている。<sup>4</sup>

図 3 に、水熱合成チタニア系ナノチューブに含浸法にて Pt を含有し、 $300^\circ\text{C}$  水素焼成して得られた試料の XRD パターンおよび TEM 観察結果をそれぞれ示す。Pt 添加し、水素焼成して得られた試料においても、その回折パターンは、チタネート系ナノチューブと類似の回折パターンを示した (図 3A)。図 3B(a) に示すように、Pt 添加し水素焼成した後も、チューブ構造 (チューブ径: 5-10 nm、長さ: 数 100 nm) を保持していることが確認された。また、ナノチューブ中に粒径 5-10 nm のナノ粒子が存在していることも同時に観察され、EDX 分析より、これらナノ粒子は Pt 種で構成されていることを確認した。HRTEM および電子線回折より、ナノチューブ内のこれら Pt ナノ粒子は、アモルファスではなく、結晶化していることが示唆された (図 3B(b), 3B(c))。一方で、ナノチューブ表面にも Pt ナノ粒子が存在しており、TEM 観察の結果、これらナノ粒子においても結晶化しており、Pt(111)面 でナノチューブに接合していることが明らかになった。

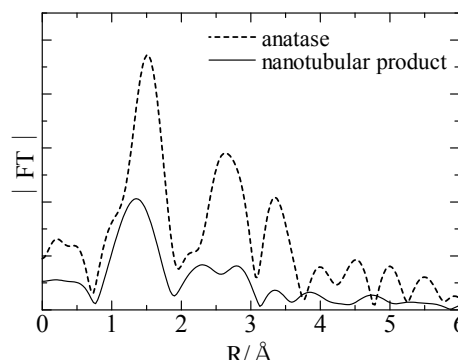


図 2. アナターゼおよびチタネートナノチューブの Ti 周辺の動径分布。

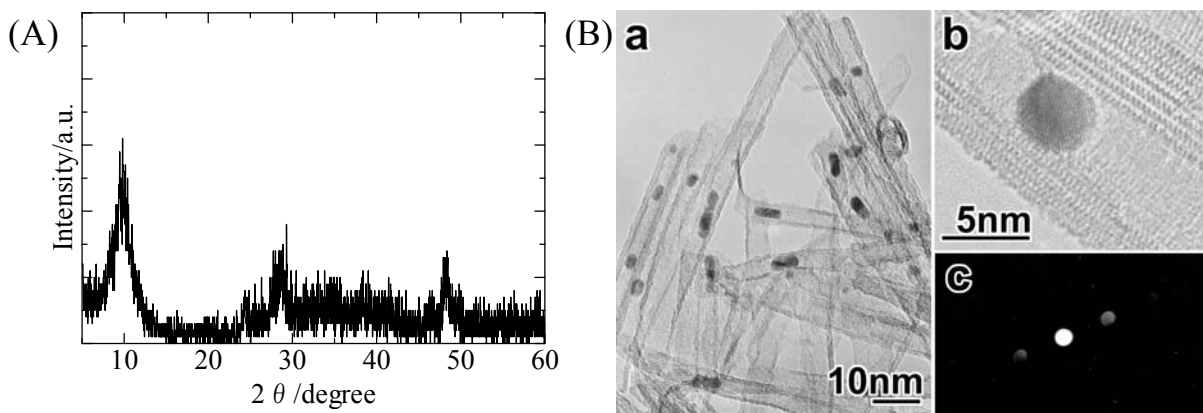


図 3. チタネート系ナノチューブに Pt 種を添加し、 $300^\circ\text{C}$  で水素焼成して得られた試料の (A) XRD パターンおよび (B) TEM 観察結果: (a) 低倍観察 TEM 像 (b) 高分解能 TEM 像 (c) Pt ナノ粒子の電子線回折。

図 4 に、チタネート系ナノチューブおよび Pt ナノ結晶含有チタネート系ナノチューブの紫外線照射下での 2-プロパノール酸化反応結果を示す。Pt ナノ結晶含有チタネート系ナノチューブの比較試料として、チタネート系ナノチューブに Pt 種添加し、 $300^\circ\text{C}$  大気焼成して得られた試料を用いた。図 4 に示すように、チタネート系ナノチューブに関して、高比表面積 ( $150 \text{ m}^2/\text{g}$ ) にも関わらず、酸化反応活性は非常に乏しいことが分かる。これは、先述したように、アナターゼ粒子を水熱プロセスによりナノチューブ化することで高比表面積化するものの、アナターゼ構造が

崩れてしまうことに起因すると考えられる。一方で、Pt 種添加することにより、2-プロパノールの分解率は上昇し、酸化反応が進むことが明らかになった。また、焼成雰囲気の違いにより、分解率に差異が認められ、水素焼成して得られた試料の活性が大気焼成して得られた試料に比べ、高い結果となった。得られた結果から、この酸化反応に関して、Pt 種が重要な役割を果たし、Pt 種の状態が光触媒反応に大きく影響を与えることが示唆された。

図 5 に、チタネート系ナノチューブに含浸法にて Pt を含有し、300°C 大気および水素焼成して得られた試料の Pt-L3 XANES スペクトルを示す。標準試料として、Pt 箔、PtO<sub>2</sub> を用いた。図 5 に示すように、水素焼成して得られた試料の Pt-L3 吸収端は、Pt 箔と同じエネルギー位置にあり、その概形も類似していた。このことから、水素焼成して得られた試料中の Pt 種が金属の状態が存在していることが示唆された。一方、大気焼成して得られた試料の Pt-L3 吸収端は、Pt 箔の吸収端よりも高エネルギー側に位置し、PtO<sub>2</sub> の吸収端位置に近いエネルギーに位置しており、Pt 種は、一部酸化した状態で存在していることが示唆された。また、Ti-K XAFS (XANES および EXAFS) 解析から、この Pt 内含チタニア系ナノチューブの Ti 周辺の局所構造は、Pt を含有していないチタニア系ナノチューブと類似していたことから Pt 種とチタニア系ナノチューブの間には新規な結合はなく、界面で接合していることが示唆された。このように、水素焼成試料の光触媒活性は大気焼成試料よりも高く、このような試料中の Pt 種の状態が重要であり、Pt 種が金属と類似状態で存在している方が反応に大きく寄与することを示唆する。また、300°C 水素焼成した Pt 含有チタニア系ナノチューブは、ナノチューブ内部および表面に Pt ナノ結晶が存在することが先の TEM 観察から明らかとなっている。本 Pt 含有試料においては、このように、ナノチューブ特有のナノ空間を利用することで Pt 種の凝集や粒成長を抑制すると同時に反応サイトの拡大による活性向上に繋がったと考えられる。Pt-L3 EXAFS に関する解析は現在進めており、さらなる詳細な Pt 種の状態については、近日発表予定である。<sup>7</sup> さらに、光触媒反応後試料についても XAFS 解析を進め、詳細なメカニズム解明に努めたい。

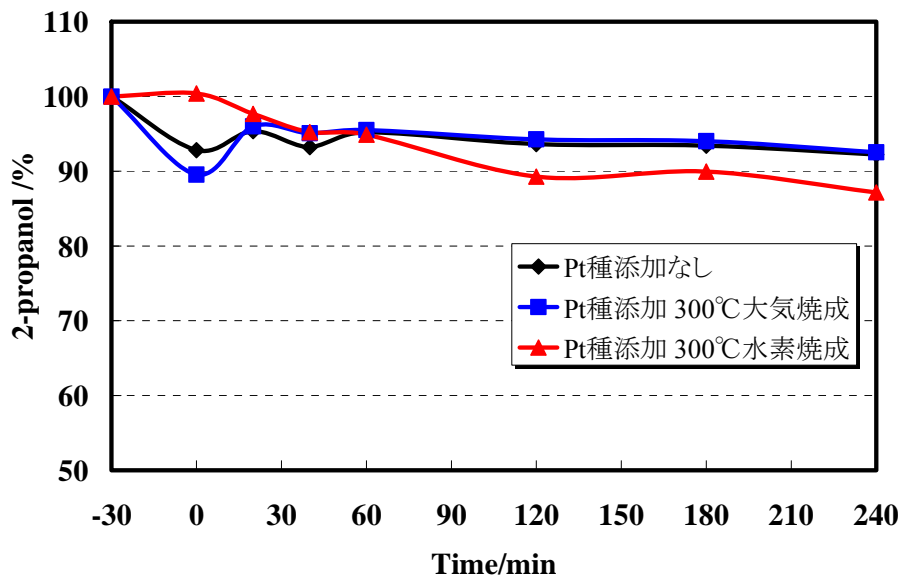


図 4. チタネート系ナノチューブ、チタネート系ナノチューブに Pt 種を添加し、300°C で大気および水素焼成して得られた試料の 2-プロパノールの分解実験の結果。

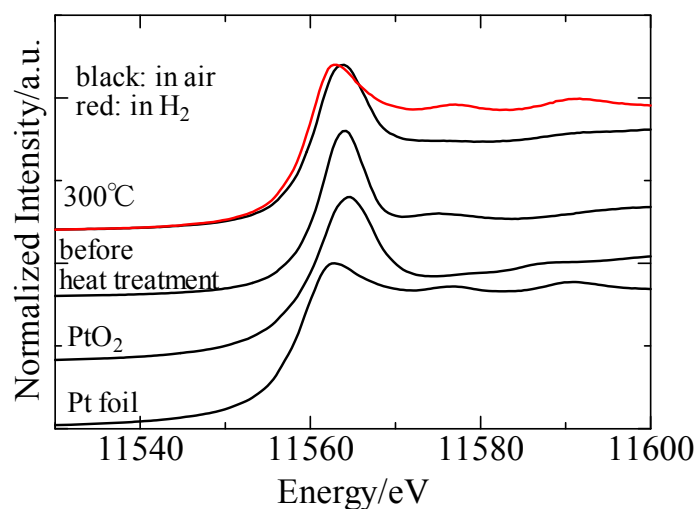


図 5. チタネート系ナノチューブに Pt 種を添加し、300°Cで大気および水素焼成して得られた試料の Pt L3 殻 XANES スペクトル. 黒実線：大気焼成、赤実線：水素焼成

#### 4. まとめ

本研究では、水熱プロセスによりチタネート系ナノチューブを合成し、機能性付与を目的として Pt 種添加した。チタネート系ナノチューブに Pt 種を添加し、300°C水素焼成することにより、高い光触媒能を付与することに成功した。TEM 観察および PtL3 殻 XANES により、これら Pt 種は、オープン-エンド型ナノチューブの内部および表面に存在し、同時に、結晶化し金属 Pt と類似の状態が存在し、表面および内部の Pt ナノ結晶がともに光酸化反応に寄与し、光触媒能向上に繋がったと考えられる。また、本 Pt ナノ結晶含有チタネート系ナノチューブ試料において、ナノチューブ特有のナノ空間を利用していることにより、Pt ナノ結晶の凝集や粒成長を抑制していることも、反応性向上に大きく寄与していると考えられた。

#### 参考文献

1. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, *Langmuir*, **14**, 3160 (1998).
2. T. Kubo, W. Kato, Y. Yamasaki, and A. Nakahira, *Key Eng. Mater.*, **317&318**, 247 (2006).
3. T. Kubo, Y. Yamasaki, and A. Nakahira, *J. Ion Exchange*, **18**, 310 (2007).
4. T. Kubo and A. Nakahira, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 1658 (2008).
5. A. Nakahira, T. Kubo, Y. Yamasaki, T. Suzuki, and Y. Ikuhara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 690-692 (2005).
6. T. Kubo, H. Nagata, M. Takeuchi, M. Matsuoka, M. Anpo, and A. Nakahira, *Res. Chem. Intermed.*, **34**, 339 (2008).
7. T. Kubo et al., To be submitted for publication.