

課題番号：2010A1604

利用ビームライン：BL28B2

課題名：in situ DXAFS 測定による各種光触媒を用いた Rh ナノ粒子の光電析機構の解明

京都大学大学院工学研究科 博士後期課程 3 回生 大山順也

1. 背景と目的

金属をナノ粒子化するとバルクとは違った性質が発現することがよく知られている。これはナノ粒子を構成する原子に対する表面原子の割合がバルク体に比べて多くなり、その結果表面エネルギーが増大するためであると説明されている。そのため、金属をナノ粒子化し、そのサイズを制御することが行われている。特に触媒の分野では、金属ナノ粒子のサイズを如何に制御して金属酸化物上に担持するかが模索されている。金属ナノ粒子の担体として光触媒を用いると、光触媒上での光還元反応により金属イオンを還元し、光触媒上に金属を修飾することができる（光電析法）。光電析法を用いると、一般的な金属担持法である含浸法を用いた時よりも、小さい金属ナノ粒子を高分散に担持できると言われている。しかし、このような知見は *speculative* で経験的なものである。触媒設計の指針を立てるためには、粒子の生成過程をその場で観察し、粒子生成機構を知る必要があると考えられる。これに対し、我々はこれまでに SPring-8 にて、DXAFS による TiO_2 光触媒上でのロジウム粒子の光電析過程のその場観察を行っており、(*J. Phys. Chem. C (Letter)*, **2008**, *112*, 8495. *Langmuir*, **2010**, *26*, 13907.) TiO_2 上で Rh ナノ粒子が生成する過程を明らかにしてきた。これまでの研究で用いた TiO_2 は、アナターゼ相を有する。これに対し、本実験では、結晶相の異なる TiO_2 上でロジウムイオンが還元されロジウム金属粒子が生成する過程を、エネルギー分散型 XAFS (DXAFS) 分光法でその場観察した。 TiO_2 は、アナターゼ、ルチル、ブルカイトの 3 種類の結晶相を持っている。 TiO_2 の結晶相が異なれば、表面状態も異なり、ロジウムと TiO_2 との相互作用も変化すると予想できる。 TiO_2 表面とロジウムの相互作用は、ロジウムイオンの吸着や還元、生成するロジウム粒子の構造に影響を与えると考えられる。本実験では、光触媒として良く用いられる、アナターゼ相とルチル相の TiO_2 を光触媒として用いて、ロジウムの光電析を行い、その過程を DXAFS 分光法によりその場観察した。ロジウムイオンが還元される過程は、XANES スペクトルの変化から検討し、ロジウム金属粒子が生成する過程は、EXAFS スペクトルを解析することで検討した。

2. 実験

ロジウム の TiO_2 上への光電析は、次のように行った。パイレックス製の閉鎖型反応管に TiO_2 を 0.5 g, RhCl_3 水溶液(0.095 mol/l)を 0.8 ml, メタノール 3.2 ml を導入後、窒素バブリングを 10 分間行い、200 W Hg-Xe ランプを用いて光を照射した。 TiO_2 として、アナターゼの JRC-TIO-1, 8, 10, ルチルの JRC-TIO-3, 6 を用いた。DXAFS 測定は、位置敏感検出器の露光時間を 245 ms とし、245 ms を 50 回積算 (12.25 秒) して、1 つのスペクトルとした。光照射と DXAFS 測定は同期させ、暗中で 10 スペクトル得たのち、光照射下で 132 スペクトルを測定した。この 142 スペクトルの測定を 1 セットとした。1 セットで 27 min の光照射となる。XANES, EXAFS スペクトルに変化が無くなるまで、このセットを繰り返した。参照スペクトルとして、 RhCl_3 溶液とロジウムフォイルのスペクトルを測定した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に、アナターゼの JRC-TIO-8 を用いた時の Rh K 殻 XANES スペクトルの変化を示す。還元前の RhCl_3 を含む懸濁液のスペクトルは、 RhCl_3 と同様のスペクトルであった。懸濁液に光を照射すると、 RhCl_3 のスペクトルから、Rh フォイルのスペクトルへ等吸収点を通して変化した。等吸収点を示したことから、 Rh^{3+} イオンは、 TiO_2 に光照射することにより生じた励起電子により、Rh 金属に一気に還元されることが分かった。XANES スペクトルの変化は、光照射約 110 min で終了した。それぞれの一連の XANES スペクトルを、光照射前の Rh^{3+} イオンのスペクトルと変化終了後の Rh 金属を示すスペクトルの線形結合でフィッティングし、 Rh^{3+} イオンと Rh 金属の組成を求めた。光照射時間に対するそれぞれの組成の変化を Fig. 2 に示す。 Rh^{3+} イオンの組成は、光照射時間に対して直線的に減少し、Rh 金属の組成は、直線的に増加することが示された。

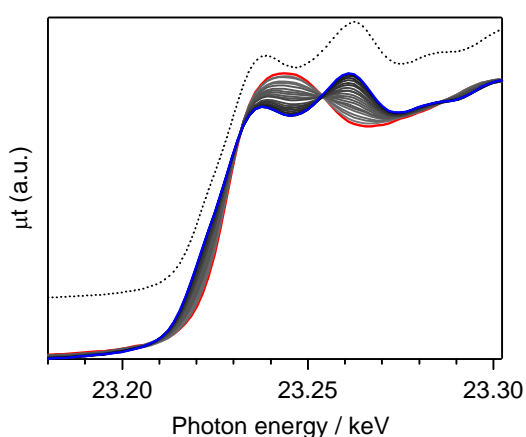


Fig. 1 Series of XANES spectra under photoirradiation to the suspension containing a alcohol-aqueous solution of RhCl_3 and JRC-TIO-8.

ルチルの JRC-TIO-3 を用いて Rh の光電析を行った場合も、XANES スペクトルは、 Rh^{3+} イオンから Rh 金属を示すスペクトルへ等吸収点を持って変化した。アナターゼの JRC-TIO-8 を用いた時と同様に、 Rh^{3+} イオンと Rh 金属の組成を求めた。Fig. 3 に示すように、光照射時間に対して、 Rh^{3+} イオンの組成は減少し、Rh 金属の組成は増加したが、その傾きは、光照射時間に対して緩やかになっていった。

JRC-TIO-1, 6, 10 を用いた時の、光照射時間に対する Rh^{3+} イオンおよび Rh 金属の組成の変化を検討した結果、アナターゼ相の JRC-TIO-1, 10 を用いた場合では、同結晶相の JRC-TIO-8 と同様に、金属 Rh の組成は直線的に増加し、ルチルの JRC-TIO-6 を用いた場合では、同結晶相の JRC-TIO-3 の場合と同様に、組成の変化は光照射時間が長くなるにつれて緩やかになっていった。この結果は、 TiO_2 の結晶相が Rh の光電析挙動に影響を与えることを示している。

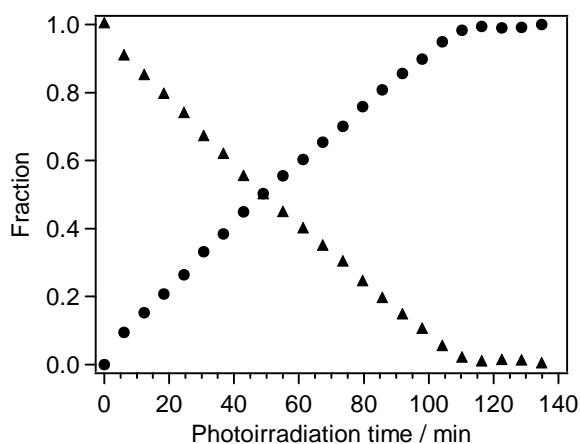


Fig. 2 The variation of the fraction of Rh^{3+} ion and Rh metal with photoirradiation time. JRC-TIO-8 was used as a photocatalyst.

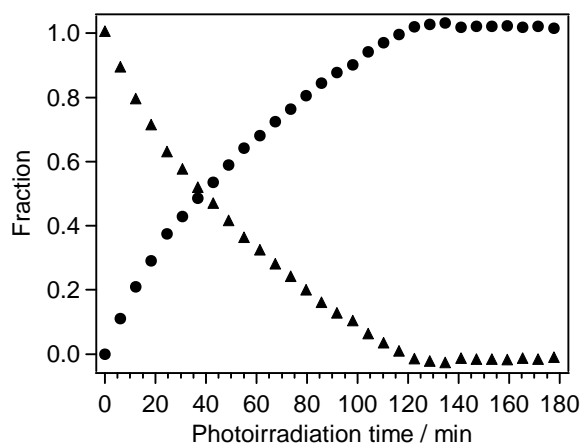


Fig. 3 The variation of the fraction of Rh^{3+} ion and Rh metal with photoirradiation time. JRC-TIO-3 was used as a photocatalyst.

Rh K 殻 EXAFS スペクトルからロジウム金属粒子の生成過程を検討した。JRC-TIO-8 を用いた場合の光電析中の一連の EXAFS スペクトルを Fig. 4 に示す。EXAFS スペクトルは等吸収点を持って変化していった。光照射時間が長くなるにつれて、高波数側の振幅が大きくなり、Rh foil のスペクトルへと近づいている。このように高波数側の振幅が大きくなることは、Rh の近傍の元素が、軽元素から重元素へと変化していることを示している。これは、Rh-Cl 結合を有する（もしくは、 TiO_2 上に吸着し Rh-O 結合を有する） Rh^{3+} イオンが、 TiO_2 上で還元され、Rh 金属粒子となることに対応する。これらの一連の EXAFS スペクトルをフーリエ変換し、Fig. 5 を得た。光照射前のスペクトルには、Rh-Cl（もしくは Rh-O）間の散乱に由来するピークが 1.7 \AA 付近に見られる。このピークの高さは、光照射に伴って減

少した. 一方, 2.5 \AA 付近の Rh-Rh 間の散乱に帰属されるバンドのピークの高さは, 光照射に伴って増加していった. 光電析で生成するロジウム金属粒子のデバイワラー因子がロジウムフォイルと同じと仮定して, ロジウムフォイルの Rh-Rh 間の散乱のピークの高さと配位数 (12) の関係から, 光電析過程のスペクトルのピークの高さを配位数に換算した. Fig. 6 (●) に, 光電析時間に対する Rh-Rh 結合の配位数を示す. Rh-Rh 結合の配位数は, 光電析時間に伴って直線的に増加し, 光照射約 110 min 後に変化が無くなった. 同様に, JRC-TIO-1, 3, 6, 10 を用いた時に得られた EXAFS スペクトルを解析し, 光照射時間に対する Rh-Rh 結合の配位数の変化を得た. その結果を, Fig. 6 にまとめた. アナターゼの TiO_2 を用いた場合には, Rh-Rh 結合の配位数が直線的に増加しているのに対して, ルチルの TiO_2 の場合, 配位数の増加は光照射時間に対して緩やかになることが明らかになった. この変化は, Fig. 2, 3 に示す Rh 金属の組成の変化と一致する.

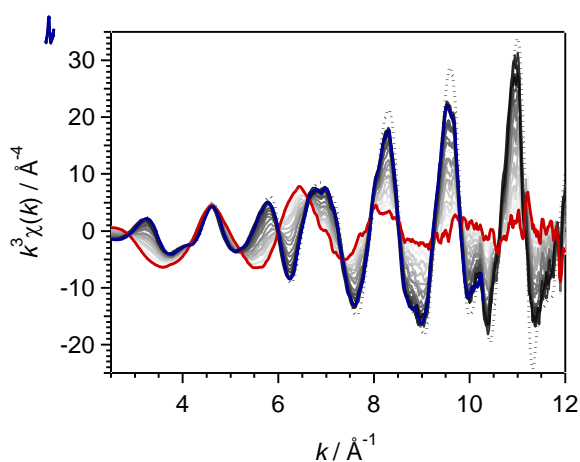


Fig. 4 Series of EXAFS spectra during photodeposition of Rh on JRC-TIO-8, together with Rh foil (dotted line) as a reference. The spectra before photoirradiation (red) and after photoirradiation for 135 min (blue).

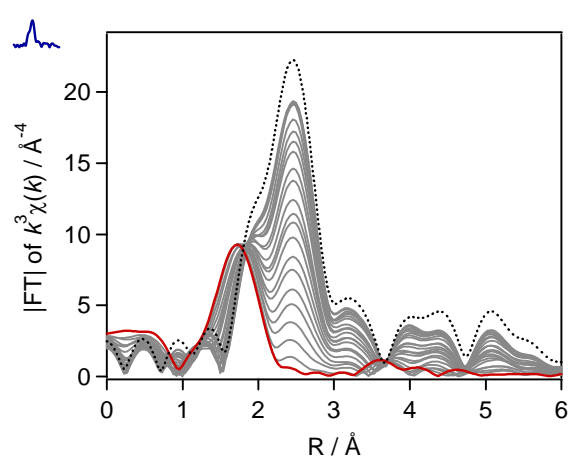


Fig. 5 Series of FT of EXAFS spectra during photodeposition of Rh on JRC-TIO-8, together with Rh foil (dotted line) as a reference. The spectra before photoirradiation (red) and after photoirradiation for 135 min (blue).

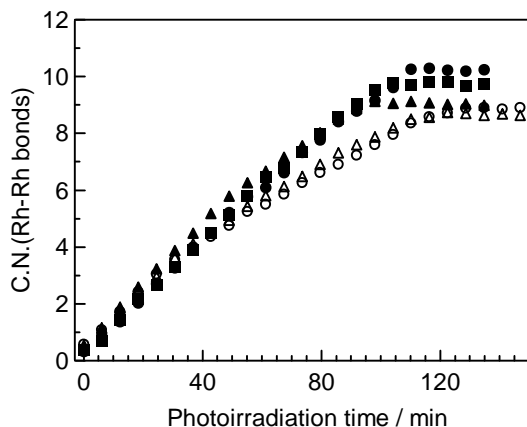


Fig. 6 The variation of the coordination number of Rh-Rh pair with photoirradiation time. Anatase phase: JRC-TIO-8 (●), 1 (▲), 10 (■). Rutile phase: JRC-TIO-3 (○), 6 (△).

全ての TiO_2 について、 Rh-Rh 結合の配位数を Rh 金属の組成で割ることで、光電析で生成する Rh 金属の Rh-Rh 結合の配位数を求めた。その結果、 Rh 金属の Rh-Rh 結合の配位数は照射時間に対して一定であることがわかった。これは、全ての TiO_2 の場合で、一定の配位数を持つ Rh 金属粒子が生成することを示唆している。ここで、 Rh 金属の組成の変化を考え合わせると、アナターゼの場合、 Rh 金属の組成の変化が照射時間に対して直線的であったことから、一定の配位数を持つ Rh 金属粒子が一定の速度で出現していることになる。一方、ルチルの場合では、 Rh 金属の組成の増加が照射時間に対して緩やかになったことから、一定の配位数を持つ Rh 金属粒子の出現速度が、照射時間に伴って遅くなることが考えられる。このように、 TiO_2 の結晶相の違いで、 Rh 金属粒子の出現の仕方が異なることが示唆された。ルチルの TiO_2 を用いた時に、照射時間に対して Rh 金属粒子の出現が遅くなることは、 Rh 金属粒子に伴って光電析反応の効率が下がると解釈できる。光電析反応の効率に影響する要因として、ショットキーバリアによる Rh 金属と TiO_2 の間の整流作用が考えられる。 TiO_2 のバンドギャップエネルギーから（アナターゼ：約 3.2 eV、ルチル：約 3.0 eV）、アナターゼの TiO_2 に形成されるショットキーバリアの方がルチルよりも高いことが予想できる。アナターゼの TiO_2 上で生成した励起電子は、高いショットキーバリアのために Rh 金属粒子へ流れず、 TiO_2 へ流れる。これに対し、ルチルでは、ショットキーバリアが低いために、励起電子は Rh 金属粒子に流れる。 Rh 金属粒子上に流れた電子は、正電荷を引き寄せ再結合し、光電析反応の効率を下げ、 Rh 金属粒子の出現速度を遅くする。このように、 TiO_2 と Rh 金属粒子界面に生じるショットキーバリアの高さの違いが Rh の光電析挙動に影響を与えているのではないかと考えた。