

実施課題番号:2007A1921

実施課題名:光触媒上への貴金属の光電着機構の解明

実験責任者所属機関及び氏名:京都大学次世代開拓研究ユニット・寺村謙太郎

使用ビームライン:BL28B2

[利用目的及び利用結果の概要]

本研究は一般に光電着法と知られている光触媒材料へのナノ粒子助触媒の担持方法について詳しく調べるためにX線吸収スペクトルによる検討を行った。現在、様々な貴金属ナノ粒子を光電着法で光触媒材料に担持できることはよく知られているが、貴金属ナノ粒子の生成機構に関しては未知の部分が多く、その場観察による詳しい機構解明が求められている。今回は Rh 金属ナノ粒子が二酸化チタン(TiO_2)上に光電着させる様子を X 線吸収スペクトルによってその場観察した。

[利用方法及び利用の結果、得られた主なデータ]

XAFS 測定は SPring-8 BL28B2 で行った。分光結晶には四点ベントした Si(422)を用いて、検出器には CCD カメラを用いた。直径 20 mm の円筒状のパイレックス反応管にナノ粒子の前駆体として RhCl_3 を 0.02 g, 光触媒として石原産業製二酸化チタン ST-01 を 0.2 g, 犠牲剤としてメタノールを 1.6 ml, 溶媒として水を 0.4 ml 導入して, N_2 を流通させながらマグネティックスターラーで 10 分間混合した。X 線の集光点が反応管の中心になるように反応管を設置し, CCD カメラの露光時間 451 msec で DXAFS 測定を行った。光照射は三永電機製 UVF-204 200W Hg-Xe ランプを用いて行った。光照射装置は測定制御部と連動させて所定の時間になると自動的に光照射できるようにした。得られたスペクトルは 50 スペクトルごとに積算を行った。

[結論、考察、引用(参照)文献等]

光触媒がない条件, 犠牲剤がない条件, 光照射しない(暗中)条件において, 反応

開始から 1 時間後に測定した Rh-K 殻 XAFS スペクトルは反応前の RhCl_3 の XAFS スペクトルと一致した。このことより、光触媒・犠牲剤・光照射の三条件がそろわないと光電着が進行しないと結論した。さらに TiO_2 のバンドギャップエネルギーより低い

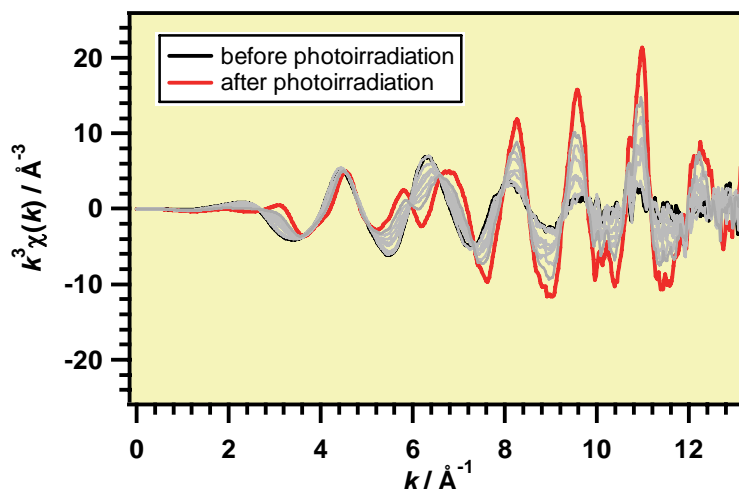


図1 測定後2分後に光照射を行った時のEXAFSスペクトルの変化の様子

エネルギーの波長を照射するためにカットフィルターL-42 を用いて光照射を行った場合においても反応前後のスペクトルが一致した。加えて、X 線照射によって光還元が進行しないことも確認した。図1は測定後2分後に光照射を行った時のEXAFS スペクトルの変化の様子である。光照射前のEXAFS スペクトル(黒線)は RhCl_3 のEXAFS スペクトルと一致した。光照射時間が進むと波形が連続的に変化し、最終的には Rh foil のスペクトルと周期が一致する様子(赤線)が観察された。図1のEXAFS スペクトルをフーリエ変換したものが図2である。Rh-Cl に帰属されるピークは光照射を行うと連続的に減少し、代わって Rh-Rh に帰属されるピークが増加した。また、光照射の on-off を行うと光照射を行っている時のみ粒子成長が見られることを確認した。つまり、光照射によって TiO_2 のバンドギャップ間の遷移が起こり、それによって生成した電子が Rh イオンを Rh 金属へと還元していると考えられる。本測定において連続的な

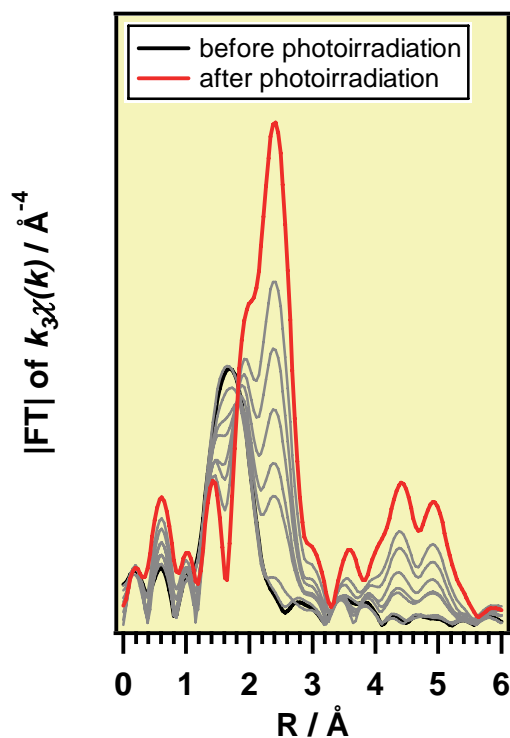


図2 フーリエ変換後のEXAFSスペクトル

粒子成長の様子が観察でき, *in-situ* 条件下での懸濁系における時分割 XAFS 測定に成功した.