

XAFS による高活性光触媒材料の構造解析 XAFS Analysis of Highly Active Photocatalyst Materials

正木康浩，西原克浩，土井教史

住友金属工業株式会社 総合技術研究所

【目的】

我々は酸化チタンに Bi を添加すると高活性な可視光型光触媒になる事を見出し、Bi の存在状態が触媒活性の向上に寄与していると考えた。しかしながら、これまでの検討から、酸化チタンがアナターゼ構造であることは確認されたが、Bi の存在状態は明確にできていない。そこで、Bi 添加による触媒活性の向上メカニズムに対する知見を得るために、Ti K 端、Bi LIII 端 XAFS 測定を実施し、Ti および Bi 原子近傍の局所構造と触媒活性との対応を検討した。

【実験】

種々の条件で合成した粉末試料を BN と混合し、ペレット状に成型したサンプルを作製した。XAFS 測定は、BL19B2 で行った。Si(111)二結晶分光器にて単色化した X 線は、ビームサイズをスリットで 1mm×5mm に絞り、いずれの吸収端も透過法で測定した。X 線の検出にはイオンチャンバーを用い、Ti K 端測定は、I₀: He 70% + N₂ 30%、I: N₂ 100%、Bi LIII 端測定は、I₀: N₂ 85% + Ar 15%、I: Ar 100%で行った。

【結果】

図 1 に、測定した試料のうち触媒活性の異なる代表的な 3 種(Bi-TiO₂(A)、TiO₂(A)、Bi-TiO₂(B) (A,B は調製法))の試料の Ti K 端 XANES スペクトルを示す。光触媒活性は、Bi-TiO₂(A)で最も高く、次に合成法 A の TiO₂(A)、もっとも活性の低かったのは Bi-TiO₂(B)であった。図 1 に示す XANES スペクトルは、いずれもアナターゼに近い特徴を示したが¹⁾、もっとも活性の低い Bi-TiO₂(B)では、図 1 中 部にアナターゼ型 TiO₂とは異なる構造が確認された。

図 2 に Ti K 端 EXAFS スペクトルを Fourier 変換して得られた動径分布関数を示す。最も高活性な Bi-TiO₂(A)では Bi 非添加の TiO₂(A) 試料に対して、最近接原子間距離に差異

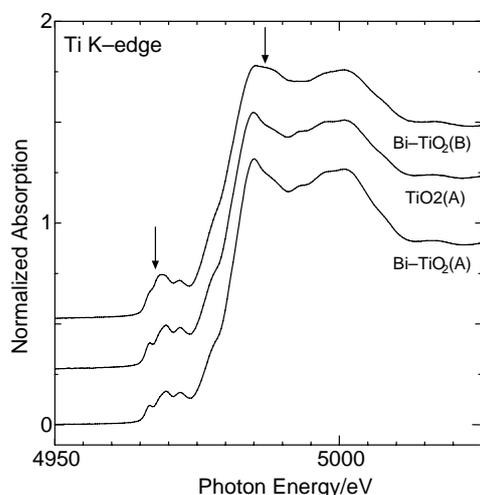


図 1 Ti K 端 XANES スペクトル。

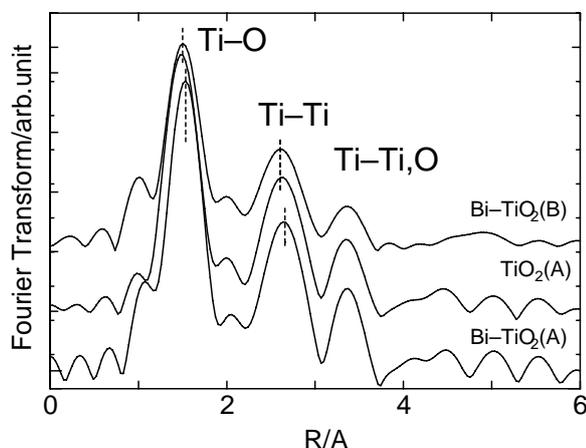


図 2 Ti K 端 EXAFS スペクトルのフーリエ変換結果。

がみられた。さらに、第2近接原子付近の構造にも明確な違いが見られた。一方、調製法BではBiを添加しても十分な活性が得られなかったが、その試料の動径分布関数は、Bi非添加のTiO₂(A)に近かった。このBi非添加のTiO₂(A)から得られた動径分布関数は、典型的なアナターゼ型構造を有するTiO₂²⁾の動径分布関数とよく一致した。

図3にBi LIII端XANESスペクトルを示す。活性の程度によらず参照物質のBi₂O₃(和光純薬製)に酷似したスペクトルを示し、いずれもBiは酸化状態で存在することが確認された。活性のもっとも高いBi-TiO₂(A)は若干吸収の立ち上がりが低エネルギー側へシフトしている傾向を示した。

図4にBi LIII端EXAFSスペクトルから得られた動径分布関数を示す。BiとOと考えられる最近接原子との距離は調整法による差異はほとんどなかったが、参照試料に用いたBi₂O₃(和光純薬製)のBi-O間距離と比較すると、短い傾向を示した。一方、Bi₂O₃において明確に確認された第2近接原子付近の構造が、触媒試料では不明瞭であった。本実験の結果より、高い触媒を示すBi添加TiO₂には非晶質Bi酸化物が母体のTiO₂と共存していると考えられるが、Bi原子近傍の構造を明確にするにはさらなる解析が必要である。

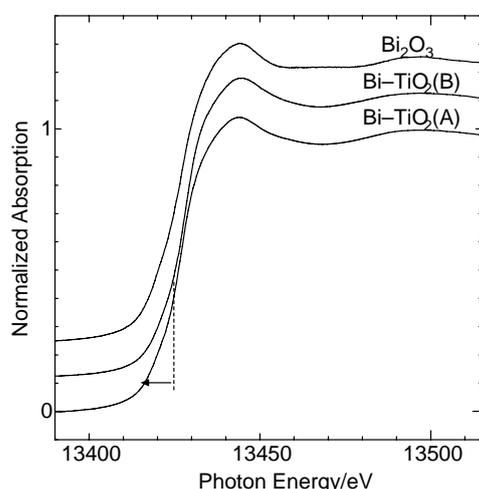


図3 Bi LIII 端 XANES スペクトル。

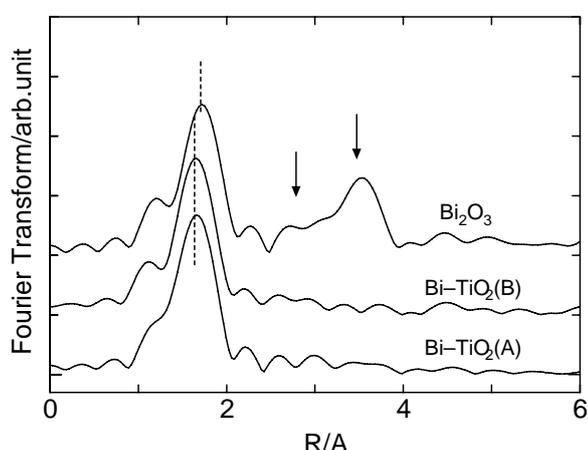


図4 Bi LIII 端 EXAFS スペクトルのフーリエ変換結果。

【まとめ】

Biの添加により高活性を示すTiO₂系光触媒材料について、Bi原子及びTi原子近傍の局所構造と電子状態をXAFS法で調査した結果、以下の知見を得た。

- 1) Biを添加することにより母体のTiO₂の局所構造が変化する。
- 2) Biは酸化状態で存在する。
- 3) 添加したBi原子近傍の構造は、最近接のBi-O間距離は参照物質として用いたBi₂O₃より短く、第2近接原子以遠の構造が不明瞭であったが、触媒活性の優劣で大きな差異は認められなかった。

本実験の結果から、Bi添加による母相TiO₂の局所構造変化が、触媒活性を大きく向上させた原因の一つと考えられる。

【参考文献】

- 1) M.F.Ruiz-Lopez and A.Munoz-Paez, *J.Phys.:Condens.Matter*,**3**(1991)8981-8990.
- 2) M.Horn, C.F. Schwerdtfeger, E.P. Meagher, *Zeitschrift fur Kristallographie*, **136**(1972)273-281.