



原子スケール触媒の設計と XAFS による活性点の構造解析

織田晃

名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：原子層触媒, エピタキシャル成長, 金属酸化物-担体間相互作用

1. 背景と研究目的

高価な貴金属を担体表面に 100% 露出させる触媒設計学の開拓が求められている。反応に関与する表面に完全に貴金属を露出させることで、貴金属の無駄をなくせる。更に、3次元の粒子とは異なる電子状態に由来した特異な触媒機能の創出が期待される。しかし、この理想表面のエネルギーは高いため、設計は容易ではない。

エピタキシャル成長は基板結晶の上に基盤結晶とある一定の結晶方位関係をもって結晶が成長する現象である。基板の表面自由エネルギーと界面自由エネルギー、成長させる表面の自由エネルギーの大小関係で成長機構が決定される。エピタキシャル成長の化学は真空系で発展した。一方で、不均一な表面構造をとりやすい粉体の系に適用された例はほとんどない。我々は、担持金属酸化物をモデル系として、エピタキシャル成長機構の制御に基づいた原子層触媒開発に挑戦している。具体的には、担体と担持酸化物それぞれの表面自由エネルギーを焼成温度で簡易制御し、界面自由エネルギーを担持金属酸化物と担体の格子整合性で制御している。本研究では、担持 SnO_2 ナノ粒子を結晶基板として用いて設計された IrO_x エピタキシャル成長層の構造を Ir L_{III} 端 XAFS により解析した。

2. 実験内容

10 wt% 相当の Sn を SiO_2 (ルチル結晶構造) に担持し、大気下で 400, 500, 600, 700, または 900°C で焼成した。続いて、20 wt% 相当の Ir を担持し、大気下で 300°C で焼成した。測定では、 Ir L_{III} -edge を測定対象とし、 $\text{Si}(111)$ モノクロメーターを用いた。ex situ 条件下で測定を行った。収集した XAFS スペクトルの EXAFS 関数を抽出し、 $k^3\chi(k)$ 関数を $3 < k < 14.5$ (\AA^{-1}) の範囲でフーリエ変換 (FT) した。また、Morlet wavelet ($\kappa = 15, \sigma = 1$) を用い、ウェーブレット変換 (WT) も行った。スペースの都合上、以下では 400°C で大気焼成した触媒の結果についてのみ議論する。

3. 結果および考察

Fig. 1a に XANES を示す。触媒は参照試料の IrO_2 と類似の吸収端を示した。これは調製した触媒中に含まれる Ir 種が酸化物の状態で存在していることを意味する。Fig. 1b に FT-EXAFS を示す。標準試料の IrO_2 では 3–4 \AA 域に Ir–O–Ir 後方散乱が明瞭に観測されているのに対し、担持触媒ではそれら寄与が小さく、波形も異なった。バルクの IrO_2 結晶構造とは異なる状態で担持されていることを意味する。担体との相互作用を更に、WT-EXAFS により解析した (Fig. 1c)。Ir–O–Sn 後方散乱特有のローブが $R = 3$ \AA , $k = 8$ \AA^{-1} に観測された。このローブは IrO_2 では観測されなかったことから、帰属の妥当性は高い。この他に、Ir–O–Ir も $R = 3.5$ \AA , $k = 13$ \AA^{-1} に観測された。これらの結果から、Ir–O–Sn 界面の割合が高く、且つアスペクト比の高い IrO_x 層の形成が XAFS から示唆された。これら後方散乱の情報から、今後、原子層触媒の設計に最適な焼成温度を決定していく。

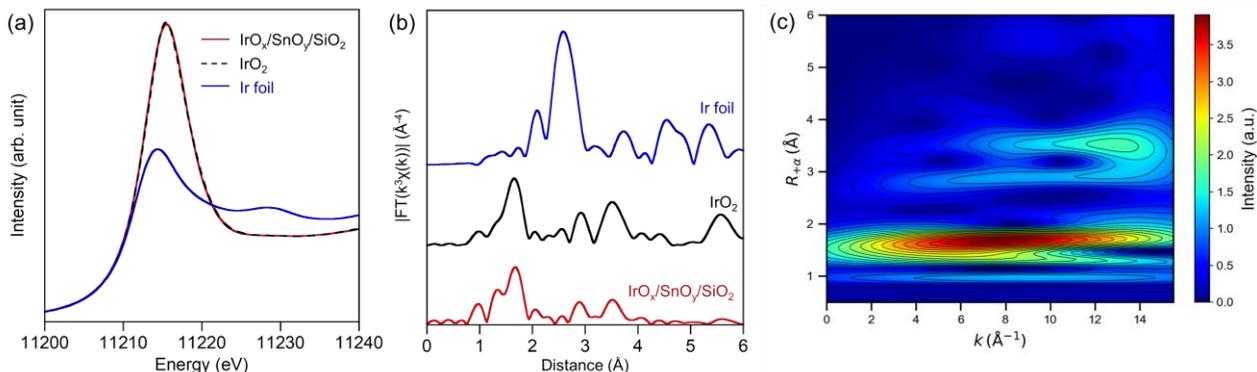


Fig. 1 Ir L_{III} -edge (a) XANES, (b) FT-EXAFS, and (c) WT-EXAFS of $\text{IrO}_x/\text{SnO}_y/\text{SiO}_2$.