



貴金属元素からなる低次元材料の局所配位構造

才田隆広^{1,2}, 増山美優², 芹生遥奈¹

1 名城大学理工学部, 2 名城大学大学院理工学研究科

キーワード：酸化チタン, 酸化イリジウム, 低次元材料

1. 背景と研究目的

貴金属粒子と酸化チタンの間には、金属-担体間の強い相互作用 (SMSI) が存在すると広く知られている。しかし、この SMSI が、二次元的な広がりを有する単分子の TiO_2 層と 1 nm 程度の貴金属原子層において発現するかは不明である。そこで、本研究では単分子からなる TiO_2 層に 1 nm 程度の IrO_2 層を形成し、還元処理前後における Ir 原子の酸化状態および局所配位構造について検討を行った。

2. 実験内容

本実験の測定サンプルとして、Si 基板上に TiO_2 層を形成したのち IrO_2 層を析出させた $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ を用意した。AFM の結果より、 TiO_2 層および IrO_2 層の膜厚が 1~1.5 nm であることを確認している。また、Si 基板に対する TiO_2 層の被覆率が 90% 以上であること、 TiO_2 層に対する IrO_2 層の被覆率が 50% 以下であることも確認している。この $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ を水素流通下において熱処理することで、 Ir/TiO_2 を作製した。

XAFS 実験は、BL5S1 にて実施した。入射光は、全反射条件から僅かに角度をつけ、蛍光収量が最大となるように照射した。また、検出器は 7 素子 SDD を使用し、サンプルに対して鉛直方向に配置することでサンプル由来の蛍光 X 線を捕捉した。参照物質として IrO_2 粒子および Ir 箔を採用し、これらの XAFS スペクトルは透過法により得た。

3. 結果および考察

Figure 1 に $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ および Ir/TiO_2 の XANES スペクトル, Fig. 2 にフーリエ変換後の EXAFS 振動をそれぞれ示す。 $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ は、 IrO_2 に近い XANES スペクトルを示した。また、 IrO_2 と同様に 1.6 Å 付近に Ir-O に由来するピークが観察された。対して、熱処理後の Ir/TiO_2 では、ホワイトラインが Ir 箔と IrO_2 の中間に位置し、 R 空間においても Ir-O 結合に由来するピークと Ir-Ir 結合に由来するピークが観察された。このため、 Ir/TiO_2 では、酸化している箇所と還元している箇所が共存していると考えられる。電気化学測定の結果から、 Ir/TiO_2 表面には殆ど IrO_2 が存在しないことを確認している。このため、 Ir/TiO_2 は、最表面では金属状態、 TiO_2 との界面では酸化状態にある可能性が示唆される。現状では、 TiO_2 の存在が特異な Ir の酸化状態を生み出していると思われる。

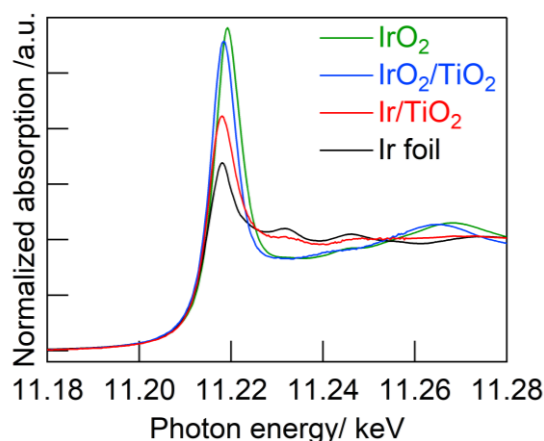


Fig.1 TiO_2 上に析出させた IrO_2 および Ir の XANES スペクトル。

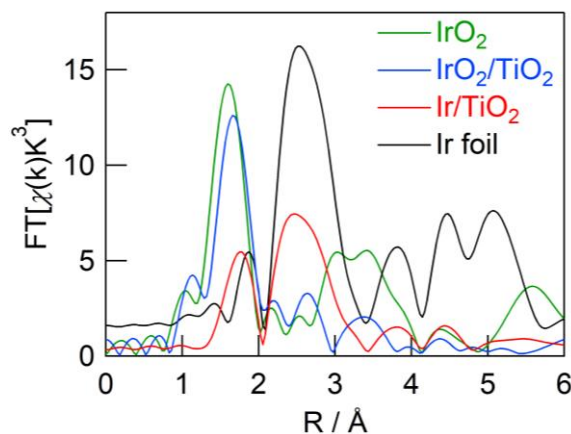


Fig.2 TiO_2 上に析出させた IrO_2 および Ir のフーリエ変換後の EXAFS 振動。