



## 複合酸化物表面の活性原子の局所構造解析

織田晃, 壺橋里紗, 渡邊航大  
名古屋大学大学院工学研究科

キーワード : 単原子層, エピタキシャル成長, RuO<sub>2</sub>, Ni,

### 1. 背景と研究目的

ルチル型 TiO<sub>2</sub> 上で自発的に生成する RuO<sub>2</sub> エピタキシャル成長層は CO 酸化や N<sub>2</sub>O 浄化に対して優れた触媒性能を示す. 活性層の層数や形態, サイズの制御により更なる活性向上が期待されるが, そのような触媒設計例は皆無である. 当研究グループは RuO<sub>2</sub> エピタキシャル成長層の直接観察により, 形態と担持条件との相関を研究してきた. 最近, 3d 遷移金属をドーブすると, RuO<sub>2</sub> エピタキシャル成長層がナノ粒子, コアシェル, あるいは単原子~二原子層程度の極薄層に変化する現象を見出している. 本研究では, 単原子~二原子層程度の極薄層をもたらす Ni ドープ効果を Ni 局所構造の観点から調査した.

### 2. 実験内容

5.0 wt% の Ru および 0.5 wt% の Ni を担持した r-TiO<sub>2</sub> を 300 °C で大気焼成することで触媒を得た (以後, 5Ru+0.5Ni/r-TiO<sub>2</sub> と称する). 比較試料として, Ni のみを r-TiO<sub>2</sub> に担持し, 300°C で大気焼成することで 0.5Ni/r-TiO<sub>2</sub> も得た. これら触媒を 10 φ のディスクに成形し, BL11S2 のビームラインで Ni K-edge XAFS 測定を行った. XAFS スペクトルは透過法で収集し, モノクロメーターには Si(111) を用いた. XAFS スペクトルの解析には Athena ソフトウェアを用いた.

### 3. 結果および考察

5Ru+0.5Ni/r-TiO<sub>2</sub> と 0.5Ni/r-TiO<sub>2</sub> の Ni K-edge XANES, フーリエ変換 EXAFS (FT-EXAFS), 及びウェーブレット変換 EXAFS (WT-EXAFS) を Fig. 1 に示す. 比較のために, あいち SR 保有の参照試料の結果も併せて示す. 5Ru+0.5Ni/r-TiO<sub>2</sub> は比較試料としての 0.5Ni/r-TiO<sub>2</sub> や NiO, Ni foil とは異なる XANES 波形を与えた. これは RuO<sub>2</sub> エピタキシャル成長層と複合化した結果, 特異な Ni の電子状態が創出されていることを意味する. 5Ru+0.5Ni/r-TiO<sub>2</sub> の FT-EXAFS は第一配位圏に Ni-O 後方散乱を, 第二配位圏には Ni-(O)-Ru 後方散乱を主に与えた. これら帰属の妥当性は WT-EXAFS により確かめられた. 5Ru+0.5Ni/r-TiO<sub>2</sub> の Ni 種はバルク標準試料とは異なる局所構造を有することは明らかである. 5Ru+0.5Ni/r-TiO<sub>2</sub> は Ni-(O)-Ti 及び Ni-(O)-Ni の後方散乱を与えなかったことから, Ni は原子状態で RuO<sub>2</sub> エピタキシャル成長層と複合化していると言える. 今後, 得られた局所構造情報を基に, r-TiO<sub>2</sub> 上で自発的に生成する RuNiO<sub>x</sub> 複合酸化物原子層の特異な形態の要因を説明していく予定である.

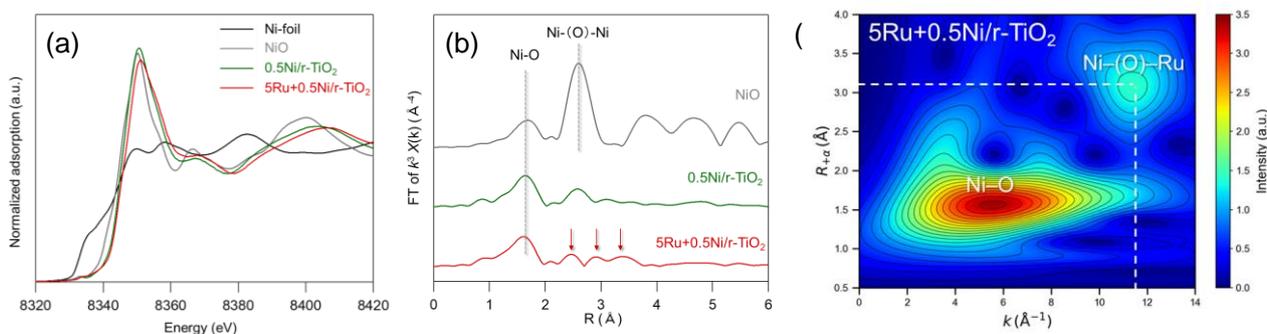


Fig. 1. 5Ru+0.5Ni/r-TiO<sub>2</sub> の Ni K-edge (a) XANES および (b) FT-EXAFS, (c) WT-EXAFS.