



局所構造-形態が制御された貴金属単原子触媒の XAFS 解析

織田 晃

名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：エピタキシャル成長, 複合酸化物層

1. 背景と研究目的

金属酸化物表面に存在する配位不飽和な金属原子と酸素原子の配列は様々な触媒特性をもつ反応場として機能する。金属酸化物を高表面積担体上に分散させることで金属酸化物表面の利用効率を高められる。そのため、担持金属酸化物触媒は化学工業の様々な分野で用いられている。それら触媒の機能は担持状態に依存する。表面に露出する結晶面を決める形態や結晶サイズ、及び表面露出元素を決める組成は特に重要な要素である。狙った金属-酸素配列を有する担持状態を設計するために、これまでにクリーンな基盤を用いた蒸着法や、金属錯体を前駆体として用いた担持調製法、保護基を用いた合成法を駆使した基礎研究が行われてきた。しかし、これら手法は簡便な設計アプローチとは到底言えず、化学工業への応用性は極めて乏しい。

エピタキシャル成長は基盤の原子配列に沿って結晶成長する現象である。この現象によって生じるエピタキシャル成長層は特定の結晶面が表面露出することによって由来する特異な触媒特性を示す。担持触媒の設計に応用が可能である。格子不整合性の低い担持金属酸化物-担体の組み合わせであれば、単純な担持、焼成の工程のみでエピタキシャル成長を自発的に誘起させられる。その最たる例は $\text{RuO}_2/\text{r-TiO}_2$ である。いくつかの論文で RuO_2 エピタキシャル成長層の直接観測が報告されている。そのサイズは ~ 5 nm サイズであった。我々の研究グループは卑金属ドーピングによって $\text{RuO}_2/\text{r-TiO}_2$ の格子不整合性を低減できることに着目し、格子欠陥の導入に有効な 3d 金属元素をドーピングしつつ、エピタキシャル成長を促進させ、高アスペクト比を有する RuMO_x 複合酸化物エピタキシャル成長層の設計と触媒応用に成功した。本研究ではドーピング金属元素の局所構造を XAFS によって解析した。

2. 実験内容

r-TiO_2 に Ru 塩と卑金属塩を共担持し、焼成して複合酸化物層を r-TiO_2 上にエピタキシャル成長させた。これらについて共担持した元素の K-edge XAFS 測定を extu 条件下で行った。測定には Si(111)モノクロメーターを用いた。スペクトルの前処理には Athena をウェーブレット変換には ESRF で開発されたソフトウェアを用いた。 $k^3\chi(k)$ 関数を解析対象とし、畳みかけには Morlet 関数 ($\kappa=7, \sigma=1$) を用いた。

3. 結果および考察

$\text{RuNiO}_x/\text{r-TiO}_2$ の Ni K-edge WT-EXAFS を Fig. 1 に示す。比較のために、Ni のみを担持させた試料の結果も示した。FT-EXAFS ではどの試料も第一配位圏 ($R \approx 1.6$ Å) に Ni-O 後方散乱由来のローブを与えた。しかし、第二配位圏 ($R > 2.5$ Å) は全く異なった。 $\text{RuNiO}_x/\text{r-TiO}_2$ は $R = 2.7$ Å, $k = 5.5$ Å⁻¹ を特徴とし、 $\text{NiO}_x/\text{r-TiO}_2$ は $R = 3.1$ Å, $k = 11.5$ Å⁻¹ を特徴とした。 $\text{RuNiO}_x/\text{r-TiO}_2$ の第二配位圏で観測されたローブは重元素 (Ru) 由来の後方散乱として帰属でき、 $\text{NiO}_x/\text{r-TiO}_2$ については軽元素 (Ti) 由来として帰属できる。これらの結果は単純な共担持-焼成工程によって Ni 元素が RuO_x エピタキシャル層に取り込まれたことを意味する。同様の現象は他の 3d 遷移金属共担持触媒でも確認され、汎用性が示された。

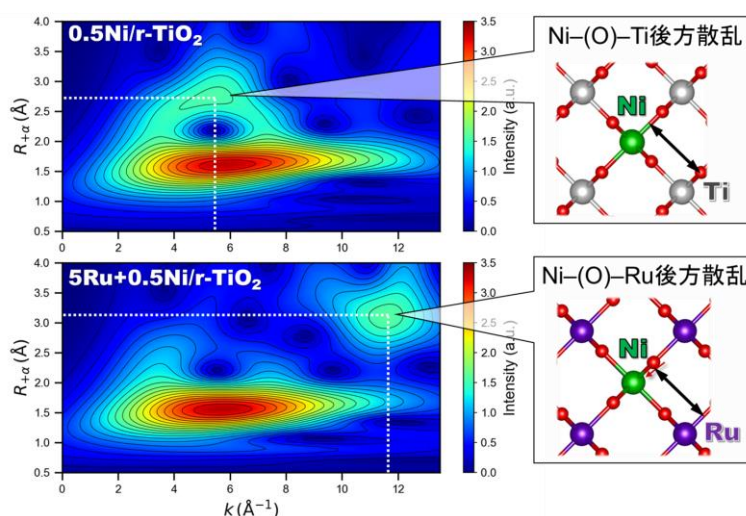


Fig. 1 WT-EXAFS.