



貴金属修飾酸化チタンにおける電子状態および局所配位構造

新美 愛里紗, 加納 茅佳, 才田 隆広
名城大学

キーワード：酸化チタン, 酸化ルテニウム, SMSI

1. 背景と研究目的

貴金属元素と酸化チタンの間には、安定性や触媒活性に影響を与えるほどの強い相互作用である Strong Metal-Support Interaction (SMSI) が存在する。SMSI が生じている酸化チタン単体と貴金属粒子の界面における最も知られている現象は、還元処理により酸化チタン被膜が貴金属粒子上を覆い、酸化雰囲気での焼成により、この酸化チタン被膜が担体に吸収され再度貴金属粒子が露出することである。当然、酸化チタン被膜が形成するには、被膜種である酸化チタンが貴金属ナノ粒子の周辺に潤沢に存在する必要がある。このため、これまでの SMSI に関する報告の多くは、酸化物担体の上に貴金属ナノ粒子を担持した系である。そこで、我々は、酸化チタンとルテニウム層の形態を制御した際に生じる SMSI に着目した。具体的には、酸化チタンナノシートによる約 1 nm の単層膜上にルテニウム層を形成し、酸化チタン量がルテニウム層を完全に被覆するに足りない環境を構築した。本実験では、酸化ルテニウム/酸化チタンナノシート ($\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{ns}$) 薄膜および ($\text{Ru}/\text{TiO}_2\text{ns}$) の電子状態および局所配位構造を XAFS 測定により調査した。

2. 実験内容

Si 基板の上に酸化チタンナノシートと、酸化ルテニウムナノシートを交互積層することで、 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{ns}$ 薄膜を得た。この基板を H_2 下 600°C で 3 時間加熱処理を行い、 RuO_2 層の還元処理を行ったサンプルを $\text{Ru}/\text{TiO}_2\text{ns}$ とする。XAFS 測定は、BL11S2 において Ti および Ru の K 吸収端付近のエネルギーにて実施した。また、解析に耐えうる蛍光収量を得るために、入射 X 線を基板に対して約 0.4° の角度で入射し、蛍光 X 線を 7 素子 SDD にて補足した。

3. 結果および考察

Ti K 吸収端プレピークおよび XANES スペクトルは、 600°C の還元処理前後でほぼ変化が見られなかった。次に Ru K 吸収端付近の XANES スペクトルを図 1 に示す。図中の点線は、リファレンスとして用いた金属 Ru と RuO_2 ペレットのスペクトルである。 $\text{Ru}/\text{TiO}_2\text{ns}$ の XANES スペクトルは金属 Ru に類似していたが、 Ru/TiO_2 における吸収端近傍のエネルギーは、金属 Ru に比べて高エネルギー側にシフトしていた。このため、 Ru/TiO_2 中の Ru 原子は、0 価よりも少し酸化されている状態にあると予想される。

本実験では、EXAFS 解析に耐えうる質スペクトルを得ることが出来なかった。今後は、EXAFS 解析を実施できるスペクトルの取得を目指す。

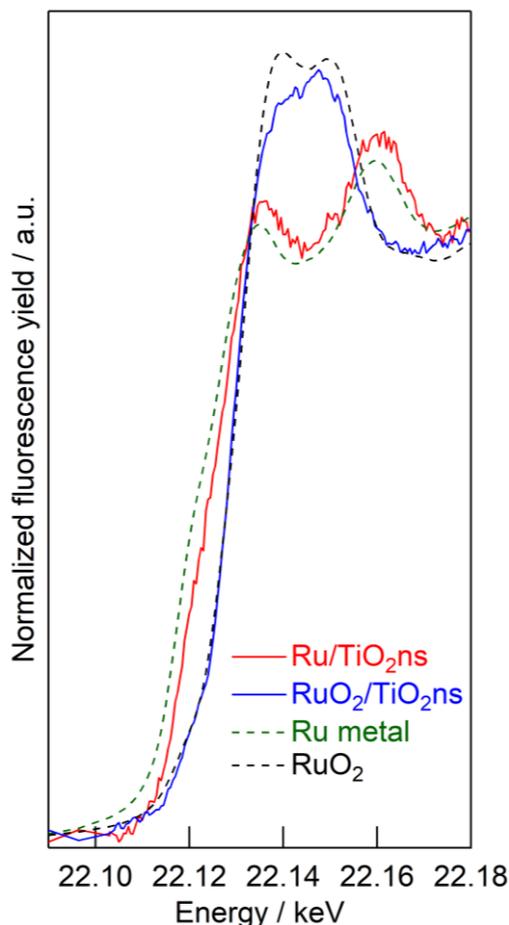


図1 各サンプルの XANES スペクトル。