



貴金属単原子、原子層触媒の局所構造解析

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、容易ではない。我々はエピタキシャル成長に着目した。エピタキシャル成長は基板の原子配列に沿って原子が配列する現象である。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。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、その過程で IrO_x 原子層触媒の設計に成功した。本研究では、この新奇 IrO_x 原子層触媒の構造を Ir L_{III} 端 XAFS により解析した。

2. 実験内容

5 wt%相当の Ir を TiO_2 (ルチル結晶構造) に含浸し、大気下で焼成した。 $\text{Ir}(\text{NO}_3)_3$ を Ir 原料として用いた。 HAADF-STEM で IrO_x 原子層の生成を確認した。 比較試料として、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ を担体とした担持触媒も調製した。 IrO_x と Al_2O_3 の格子整合性の不一致が大きいため、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体上では IrO_x のエピタキシャル成長は生じない。 調製した触媒をそれぞれ $\text{IrO}_x/\text{r-TiO}_2$ 、 $\text{IrO}_x/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ と称する。 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。 extu 条件下で測定を行った。 収集した XAFS スペクトルの解析には Athena ソフトウェアを用いた。 $k^3\chi(k)$ 関数を $3 < k < 14.5$ (\AA) の範囲でフーリエ変換し、 FT-EXAFS を得た。 Ir 近傍の軽元素 (Ti , O) の存在を確認するため、 $k^2\chi(k)$ 関数の $3 < k < 12$ (\AA) の範囲をウェーブレット変換し、 WT-EXAFS を得た。

3. 結果および考察

Fig. 1 に XANES を示す。 担持触媒はいずれも参照試料のバルク IrO_2 と類似の吸収端を示した。 これは Ir が酸化物の状態で担持されていることを意味する。 Fig. 2 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い。 バルクの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 WT-EXAFS により解析した (Fig. 3)。 軽元素成分を抽出するため、 $k^2\chi(k)$ 関数を解析対象とした。 $\text{IrO}_x/\text{r-TiO}_2$ では Ir-O-Ti 後方散乱特有のローブが $R=3$ \AA , $k=4-6$ \AA^{-1} に観測された。 このローブは IrO_2 や $\text{IrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ では観測されなかったことから帰属の妥当性が支持された。 Ir-O-Ir も観測された。 これらの結果から、 Ir-O-Ti 界面の割合が高い、即ちアスペクト比の高い IrO_x 層の存在が XAFS から支持された。

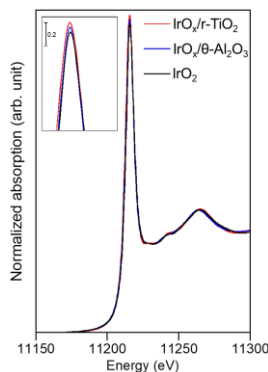


Fig. 1 Ir L_{III} -edge XANES.

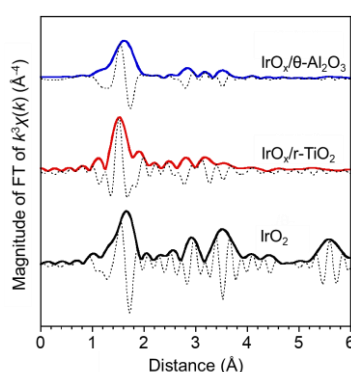


Fig. 2 Ir L_{III} -edge FT-EXAFS.

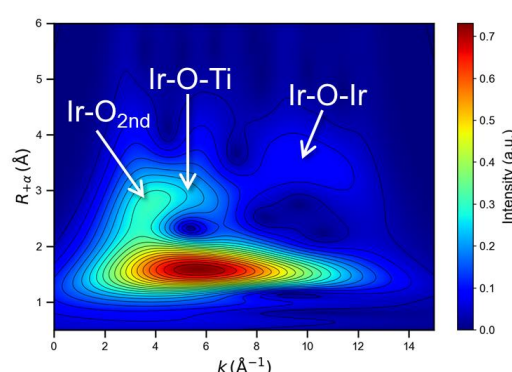


Fig. 3 Ir L_{III} -edge WT-EXAFS.