



XAFS による単原子/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、バルク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、設計は容易ではない。我々はゼオライトのサブナノ空間場を利用した準安定なサブナノ粒子の創製や高原子価酸化物表面を利用した貴金属酸化物原子層の創製に挑戦している。本研究では、ゼオライト細孔内を利用した sub-1 nm サイズの PtCu 合金サブナノ粒子と SnO₂ 表面上の IrO_x 原子層の XAFS 構造解析を主に行った。スペースの都合上、前者の成果に焦点を絞って報告する。

2. 実験内容

Pt と Cu の錯体をゼオライト原料と混合し、水熱合成し、Pt と Cu が内包されたゼオライトを合成した。これを水素焼成し、ゼオライト細孔内で合金を調製した。以降、PtCu@S-1 と称する。大気非暴露条件下でディスク成形し、extu XAFS 測定を行った。Pt L_{III}-edge と Cu K-edge を測定対象とし、Si(111) モノクロメーターを用いた。収集したスペクトルの解析には Athena ソフトウェアを用いた。k³χ(k)関数を 3 < k < 13 or 14.5 (Å⁻¹) の範囲でフーリエ変換し、FT-EXAFS を得た。更に Morlet 関数を用いたウェーブレット変換解析も行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に PtCu@S-1 の EXAFS 解析の結果を示す。参照試料の Cu foil と Pt foil, Pt 単原子 Cu 合金触媒 (PtCu SAA) の解析結果も併せて示す。PtCu@S-1 の FT-EXAFS では、foil とは異なる位置に後方散乱が確認された。WT-EXAFS のローブ形状に注目すると楕円は歪んでおり、複数の後方散乱が含まれていることがわかる。参照試料の foil や単原子合金 (Pt-Cu 後方散乱のみが現れる触媒) の結果と比較すると、PtCu@S-1 で観測された後方散乱には Cu-Pt, Cu-Cu, Pt-Cu, Pt-Pt 後方散乱が含まれていることが明らかである。合金の形成は XANES によっても支持された。HAADF-STEM 観察により粒子径をカウントした結果、ゼオライトの細孔サイズ (1 nm 程度) にサイズ制御されていることも明らかになった。これらの結果から、PtCu 合金サブナノ粒子内包ゼオライトの設計に成功したと言える。

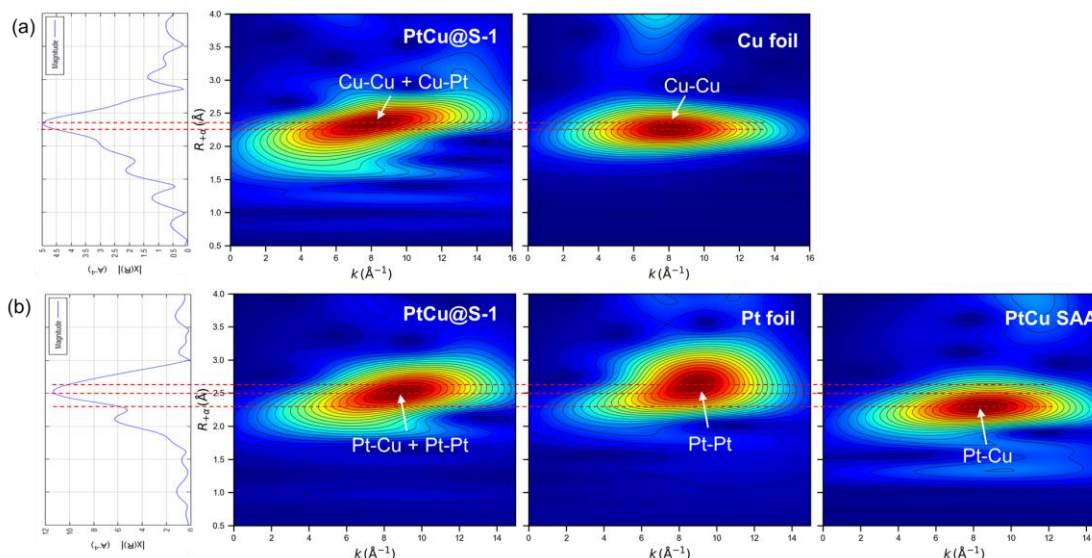


Fig. 1 (a) Pt L_{III}-edge EXAFS, (b) Cu K-edge EXAFS of PtCu@S-1.