



2D-XAFS による水素スピルオーバーの拡散・還元挙動の観察

森 浩亮, 俊 和希

大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル生産科学専攻

キーワード：2D-XAFS、水素スピルオーバー、拡散距離、還元挙動

1. 背景と研究目的

水素スピルオーバーとは、固体材料上における原子状水素の拡散を指す。本現象で生み出された活性水素は、固体材料に貯蔵可能なだけでなく、金属イオンの還元や触媒反応の促進にも寄与する^[1]。このような側面から本現象は次世代水素社会における新技術として、注目を集めている。水素スピルオーバーの効果を最大限引き出す固体材料の 1 つは TiO_2 である。本実験では、 TiO_2 における水素スピルオーバーの拡散・還元挙動を 2D-XAFS を用い、ミリメートルオーダーで長距離観察した。

2. 実験内容

実験はあいちシンクロtron光センターの BL11S2 で行った。5% H_2 流通下において、図 1 に示すような複合化ペレットを加熱し、Zn K 端の 2D-XAFS mapping を取得した。その後、2D-XAFS-Viewer を用いてペレット上の各領域における XANES スペクトルを抽出した。Ref. として $\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ のみから成るペレットにも同様の実験を行った。抽出した各領域のスペクトルに対し、Athena を用いて XANES の線形結合を行った。この際、還元前のスペクトルと Zn foil のスペクトルを結合することで、各領域における Zn^{2+} イオンの還元度を得た。

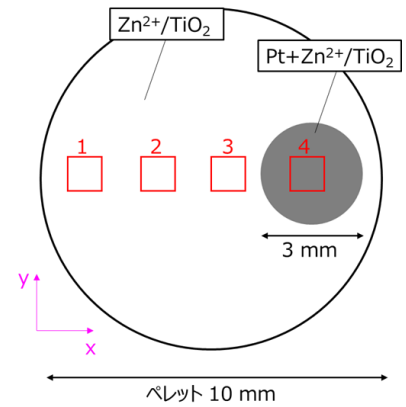


図 1: 複合化ペレットの概略図

3. 結果および考察

150 °C で水素還元した後の各領域における Zn^{2+} イオンの還元度を図 2 に示す。 $(\text{Pt} + \text{Zn}^{2+})/\text{TiO}_2$ と $\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ の複合化ペレットでは、 $(\text{Pt} + \text{Zn}^{2+})/\text{TiO}_2$ から成る Region 1 の還元度は 0.56 と算出された。一方、本還元温度において、Ref. である $\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ の Zn^{2+} 還元度は、0.33 程度にとどまった。これらの結果は、Pt の存在により TiO_2 上で水素スピルオーバーが発現し、 Zn^{2+} イオンの還元が促進されたことを示している。さらに、複合化ペレットでは $\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ のいずれの領域においても、 Zn^{2+} 還元度が 0.50 以上と算出された。これは、水素スピルオーバーが引き起こす還元誘導効果が Pt からミリメートルオーダー離れた TiO_2 上でも発現したことを示している。これまで、 TiO_2 上において観測された水素スピルオーバーの最大拡散距離は 1 μm である^[2]。本実験結果は、水素スピルオーバーの拡散と還元が極めて長距離で発現することを、初めて示すものである。

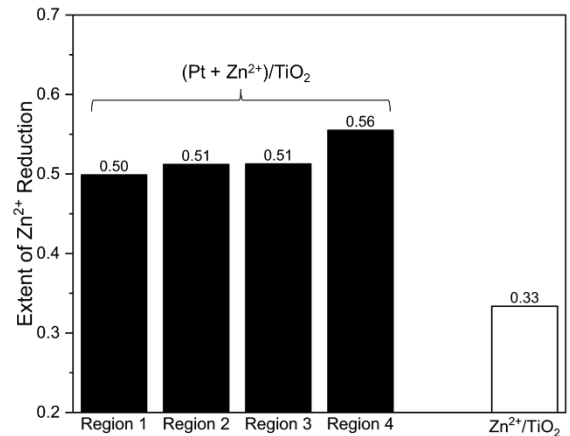


図 2: 150 °C 水素還元後における Zn^{2+} の還元度

4. 参考文献

1. K. Shun, K. Mori, T. Kidawara, S. Ichikawa and H. Yamashita, *Nat. Commun.*, 2024, **15**, 6403.
2. W. Karim, C. Spreafico, A. Kleibert, J. Gobrecht, J. VandeVondele, Y. Ekinici and J. A. van Bokhoven, *Nature*, 2017, **541**, 68-71.