

2021 年度  
創発的研究支援事業 年次報告書

研究担当者	北條 元
研究機関名	九州大学
所属部署名	大学院総合理工学研究院
役職名	准教授
研究課題名	革新的酸化物触媒実現のための格子酸素の反応性制御指針の確立
研究実施期間	2021 年 4 月 1 日～2022 年 3 月 31 日

### 研究成果の概要

酸化セリウム、酸化チタン、各種ペロブスカイト型酸化物などの酸化物はそれ自身、またはそれに（貴）金属等を担持したものが種々の化学反応を促進する触媒として作用することが知られている。これらの酸化物の触媒活性は、しばしばその格子酸素の反応性に大きく左右されることから、格子酸素の反応性を制御するための指針を得ることは、学術的な観点だけでなく、応用的な観点からも重要な課題である。

本年度は、Pt/TiO<sub>2</sub> 担持金属触媒を模した、焼結体を用いたモデル触媒を開発し、その原子構造・電子状態を明らかにすることで、活性向上のための因子の抽出を試みた。Pt ナノ粒子はコロイド状態で TiO<sub>2</sub> へ担持し、活性発現のために必要な酸化還元処理前後での Pt ナノ粒子の追跡と、Pt と TiO<sub>2</sub> 界面における TiO<sub>2</sub> の電子状態解析を、原子分解能の透過電子顕微鏡と電子エネルギー損失分光 (EELS) を用いて行った。まずは特定の結晶面の露出していない TiO<sub>2</sub> 担体を用いた。熱処理前は球状の形態で TiO<sub>2</sub> 担体上に接して乗っているだけの状態であった Pt ナノ粒子は、酸化還元処理により Pt と TiO<sub>2</sub> の界面が増加するように変形し、明瞭な界面が形成された。Ti の L 端の EELS 測定の結果から、Pt 近傍の TiO<sub>2</sub> は Ti の価数が化学量論の 4 価から 3 価に減少すること、すなわち酸素空孔が形成されていることも明らかとなった。また、第一原理計算により、Pt ナノ粒子が存在することで TiO<sub>2</sub> 表面の酸素空孔形成エネルギーが減少することも確認できた<sup>1)</sup>。さらに、適切な熱処理を行うことで種々の結晶面が露出した TiO<sub>2</sub> モデル触媒を作製し、同様の実験を行ったところ、酸素空孔量は結晶面により異なることも明らかとなった。担持金属触媒におけるナノ粒子近傍の酸素空孔は触媒活性に大きな影響を与えることが知られており、その分布と担体の結晶面依存を明らかにすることに成功した。

1) H. Hojo, M. Gondo, S. Yoshizaki, and H. Einaga, "Atomic and Electronic Structure of Pt/TiO<sub>2</sub> Catalysts and Their Relationship to Catalytic Activity", Nano Letters, 22, 145-150, 2022.