

2022 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	2022 年 4 月 1 日～2023 年 3 月 31 日

研究成果の概要

CeO₂、TiO₂、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。

本年度は水熱合成法により合成した、主に(100)面が露出した立方体と主に(111)面が露出した八面体の形態をした CeO₂ を用いて、CeO₂ の還元過程の検討を行った。まずは H₂ ガスを還元剤とした昇温還元法(H₂-TPR)により格子酸素の反応性を見積もった。CeO₂ は低温と高温に 2 つのピークをもつことが知られており、低温のピークが表面の酸素の反応、高温のピークがバルクの酸素の反応に対応すると古くから言われている。八面体 CeO₂ に比べて立方体 CeO₂ の低温ピークは低温側に存在することを確認したのちに、それぞれの低温ピークよりわずかに高い温度で還元処理を行い、その還元処理前後で表面における酸素空孔量を走査透過電子顕微鏡(STEM)-電子エネルギー損失分光(EELS)測定により調べた。その結果、(100)面でのみ酸素空孔量が劇的に増加することがわかった。このことは、CeO₂ の H₂-TPR における低温ピークには表面の酸素だけでなく、少なからず格子酸素が大きく寄与していることを示唆しており、CeO₂ の H₂-TPR プロファイルの解釈、すなわち還元過程について新しい知見が得られたと考えている¹⁾。一方で、立方体 CeO₂ に Pt ナノ粒子を担持し、Pt ナノ粒子周辺の酸素空孔分布を STEM-EELS を用いて明らかにすることにも成功した。立方体 CeO₂ のサイズが小さくなるに従い、酸素空孔量は増加する傾向が見られた。

1) H. Hojo, K. Hirota, S. Ito, and H. Einaga, "Reduction Mechanism for CeO₂ Revealed by Direct Observation of the Oxygen Vacancy Distribution in Shape-Controlled CeO₂", Adv. Mater. Interfaces, 10, 2201954 (2023).