

2023 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	2023 年 4 月 1 日～2024 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。

本年度は担体として CeO₂ 焼結体を用いた Pt/CeO₂ モデル触媒の開発を進めた。機械研磨、および Ar イオンリングにより薄片化した CeO₂ 焼結体を 1040 °C で 30 分間熱処理することにより、試料のエッジ部分をファセット化させ、種々の結晶面を露出させることに成功した。続いて保護コロイド法により安定化させた Pt ナノ粒子を担持し、400 °C で酸化処理をしたのちに H₂ 雰囲気中で還元処理を行った。これらの試料について STEM-EELS 測定を行い、Pt ナノ粒子周りの Ce³⁺ の分布を調べた。興味深いことに Pt ナノ粒子周りの 3 価の Ce の量は CeO₂ の結晶面ごとに異なり、(001) > (011) > (111) の順であることが明らかとなった。第一原理計算により酸素空孔形成エネルギーを見積もったところ、pristine の CeO₂ 結晶面の場合、酸素空孔形成エネルギーは (111) > (011) > (001) の順に低下し、また Pt ナノ粒子が存在することにより全ての結晶面において酸素空孔形成エネルギーは最大で 0.5-0.6 eV 程度減少することが確認された。以上の結果より、Pt が存在することにより CeO₂ 表面の還元の初期過程が促進されたと考えられる。(001) 面に多くの Ce³⁺ が生じた原因として、酸素空孔の形成だけでなく、Pt から Ce へ直接電荷移動が寄与している可能性も Bader charge 解析により示唆された。

1) H. Hojo, M. Nakashima, S. Yoshizaki, and H. Einaga, "Lattice-Plane-Dependent Distribution of Ce³⁺ at Pt and CeO₂ Interfaces for Pt/CeO₂ catalysts", ACS Nano, 18, 4775-4782 (2024).