

In situ-EXAFS 法による酸化銅サブナノ粒子の反応解析
Reaction analysis of copper oxide subnanoparticles
using *in-situ* EXAFS measurements

園部量崇¹, 田邊真¹, 田旺帝², 今岡享稔*¹, 山元公寿*¹

¹東京工業大学 科学技術創成研究院, 〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259

²国際基督教大学教養学部, 〒181-8585 三鷹市大沢 3-10-2

Kazutaka Sonobe¹, Makoto Tanabe¹, Wang-Jae Chun¹, Takane Imaoka² and Kimihisa Yamamoto²

Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology,
Yokohama, Kanagawa 226-8503, Japan

Graduate School of Arts and Science, International Christian University
Mitaka, Tokyo 181-8585, Japan

1 はじめに

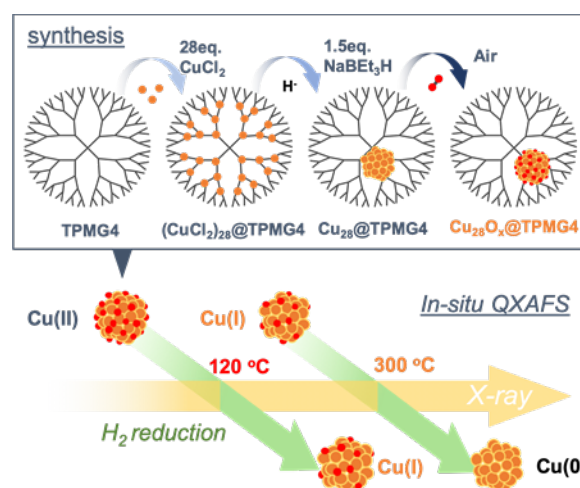
粒径 1.0 nm 程度のサブナノ粒子は結晶面をもつナノ粒子とは異なり、その構成原子の多くが表面に露出するため、アモルファス表面構造を形成している。一般に、バルクやナノ粒子の金属酸化物は安定な化学物質であるため、触媒としての利用価値は低い。これに対して、欠陥構造をもつ酸化銅サブナノ粒子の構造解析及び電子状態はほとんど解明されてなく、新しい触媒物質として機能することが十分に期待される^[1]。金属錯体の原子数を精密に規定して集積できるデンドリマーを鋳型として用い、原子数 28 で構成された酸化銅サブナノ粒子を合成し、その反応解析をおこなった。

2 実験

既報^[2]に従い、酸化銅サブナノ粒子はフェニルアゾメチンデンドリマー (TPMG4) を鋳型として 28 当量の CuCl_2 を集積させた塩化銅-デンドリマー錯体溶液に NaBHET_3 を加えて還元した。還元後、即座にサブナノ粒子をメソポーラスシリカ粉末 (細孔 7 nm) に担持させ、大気中の酸素酸化により酸化銅サブナノ粒子を調製した (粒径: 0.95 nm)。酸化銅ナノ粒子はデンドリマーを使用せずに、同様な手法で合成した (粒径: 3 nm)。ペレット成形したサンプルを *in-situ* 反応セルに入れて、水素気流下の昇温還元により透過法 QXAFS 測定を実施した。測定は BL-9C でおこなった。

3 結果および考察

バルク物質、ナノ粒子、サブナノ粒子の水素還元反応を比較したところ、バルク物質では 300 °C 付近で $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^0$ への還元反応が進行した。還元過程において Cu^{I} の存在は全く観察されなかった。ナノ粒子の昇温還元反応は約 200 °C で XANES スペクトルが Cu^{I} へと徐々に変化し、300 °C 付近で



Cu^0 への還元反応が完結した。これは様々な粒子サイズを含むナノ粒子の試料は、定まった温度での変化が観測されなかったと考察される。粒径 1 nm で規定され、かつ、粒子サイズ分布が狭い酸化銅サブナノ粒子は 120 °C 付近で $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ 、300 °C 付近で $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^0$ への段階的な還元反応が観測された。これらの結果、粒子サイズが整った酸化銅粒子は還元温度が一樣であり、かつ、粒子サイズが小さくなるにつれて反応温度が顕著に低下する興味深い結果を得ることができた。

4 まとめ

構成原子数が制御された酸化銅サブナノ粒子の *in situ* QXAFS 実験をおこない、粒子サイズに応じて $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ への水素還元温度が顕著に変化した。

参考文献

- [1] Y. Inomata, K. Albrecht, K. Yamamoto, *ACS Catal.* 8, 451 (2018).
[2] M. Tanabe, K. Yamamoto *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58, 1002 (2019).

* yamamoto@res.titech.ac.jp