

六方晶 $\text{BaTiO}_{(3-x)}\text{H}_x$ 酸水素化物および担持金属の電子・幾何構造の観測 Investigation of Electronic and Geometric Structure of Hexagonal $\text{BaTiO}_{(3-x)}\text{H}_x$ Oxyhydride as a Catalyst Support

宮崎雅義¹, 小笠原気八¹, 中尾琢哉¹, 笹瀬雅人¹, 北野政明^{1,*}, 細野秀雄^{1,2}

¹東京工業大学 元素戦略研究センター

〒226-8503 神奈川県緑区長津田 4259

²物質材料研究機構, 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

Masayoshi MIYAZAKI¹, Kiya OGASAWARA¹, Takuya NAKAO¹, Masato SASASE¹, Masaaki KITANO^{1,*}, and Hideo HOSONO^{1,2}

¹Tokyo Institute of Technology,

Materials Research Center for Element Strategy,

4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan

²National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

1 はじめに

触媒担体から担持金属への電子移動は触媒特性に大きな影響を与える。しかし、触媒担体として広く用いられている酸化物は絶縁体であり、ほとんど電子的な相互作用が見られない。担体として低い仕事関数を有するアニオン化合物を用いれば、担持金属への電子供与が促進されると期待される。しかし多くのアニオン化合物は大気・水不安定であり、液相触媒反応における触媒担体として適していない。本研究では安定なアニオン化合物として六方晶 $\text{BaTiO}_{(3-x)}\text{H}_x$ 酸水素化物を合成した。この化合物上に対して Pd ナノ粒子を担持した触媒について、電子状態および幾何構造を明らかにするため XAFS 測定を行った。

2 実験

グローブボックス内で $\text{BaTiO}_{(3-x)}\text{H}_x$ 粉末および Pd 担持 $\text{BaTiO}_{(3-x)}\text{H}_x$ を BN と混合し、直径 10 mm のペレットに成形した。ペレットおよび脱酸素剤を不活性雰囲気下で密封し、XAFS 測定を行った。Ti K 吸収端は BL12C にて透過法で測定し、Pd K 吸収端は NW10A にてライト検出器を用いた蛍光法によって測定した。得られたスペクトルは xTunes によって解析した。

3 結果および考察

図 1 に $\text{BaTiO}_{(3-x)}\text{H}_x$ と Ti 系標準試料の XANES スペクトルを示す。 $\text{BaTiO}_{(3-x)}\text{H}_x$ の White line は Ti^{4+} よりも高くなっており、Ti 種は還元状態として存在していることを示唆している。 $\text{TiO}_2(\text{Ti}^{4+})$ と $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{Ti}^{3+})$ をリファレンスとして XANES フィッティングを行うと、 $\text{Ti}^{4+}:\text{Ti}^{3+} = 13.9:86.1$ となり、 $\text{BaTiO}_{(3-x)}\text{H}_x$ 中の Ti 種の大部分は Ti^{3+} であると示唆された。この結果は TPD から求めたヒドロイオン(H^-)および酸素イ

オンの量から見積もられた組成 $\text{BaTiO}_{2.01}\text{H}_{0.96}$ と一致している。

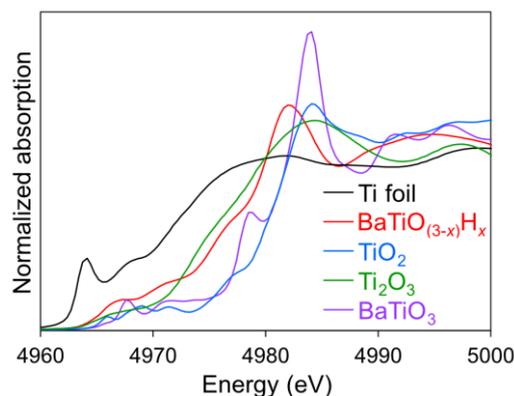


図 1 : $\text{BaTiO}_{(3-x)}\text{H}_x$ と Ti 系試料の XANES スペクトル

また、 $\text{BaTiO}_{(3-x)}\text{H}_x$ 上に担持した Pd ナノ粒子の電子状態と幾何構造を Pd K 吸収端の XAFS 測定によって求めた(図 2)。Pd/ $\text{BaTiO}_{(3-x)}\text{H}_x$ の EXAFS 領域のフーリエ変換スペクトルから、Pd ナノ粒子の粒子径は非常に小さく、 $\text{BaTiO}_{(3-x)}\text{H}_x$ 上に高分散担持されていることが明らかになった。一般的な酸化物担持触媒の場合、ナノ粒子が小さくなればなるほど担体との接触界面が増加し、XANES スペクトルが酸化物のものに近づくことが知られている。一方、本研究で調製した Pd 担持 $\text{BaTiO}_{(3-x)}\text{H}_x$ は Pd foil と White line がおよそ一致していた。これは $\text{BaTiO}_{(3-x)}\text{H}_x$ から Pd ナノ粒子への電子供与により、小さいナノ粒子でも Pd ナノ粒子の電子状態が金属状態になっていることを示唆している。このような Pd ナノ粒子への電子供与は XPS の結果と一致しており、低い仕事関数を有する $\text{BaTiO}_{(3-x)}\text{H}_x$ を担体と

して用いることによって、電子リッチな Pd ナノ粒子が表面上に形成できることが示唆された。

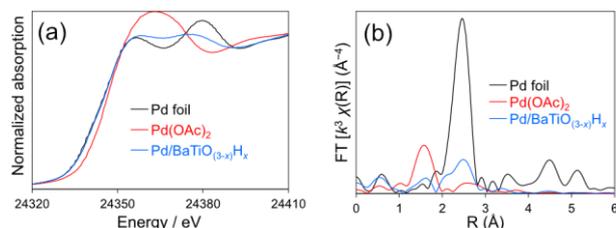


図 2 : Pd/BaTiO_(3-x)H_x の Pd K 吸収端における (a)XANES スペクトル、(b)EXAFS 領域のフーリエ変換スペクトル

4 まとめ

六方晶 BaTiO_(3-x)H_x 酸水素化物における Ti の電子状態が Ti³⁺に近いことを XANES スペクトルから求めた。また、BaTiO_(3-x)H_x 上に担持した Pd ナノ粒子は高分散に担持されている一方で、担体からの電子供与によって電子リッチになっていることが示唆された。

参考文献

[1] H. Hosono, Catal Lett. **152**, 307–314 (2022).

成果

1. M. Miyazaki et al., J. Am. Chem. Soc. Accepted, doi.org/10.1021/jacs.2c00976

*kitano.m.aa@m.titech.ac.jp