

48. 酸化物薄膜を用いたアプローチによる新しい触媒科学の発掘

九州大学大学院総合理工学研究院 准教授 北條 元

概要

本研究では金属酸化物触媒の表面構造と活性との相関を明らかにすることを目的として、微少な表面積をもつ薄膜試料の触媒特性評価手法の確立を試みた。優れたCO酸化活性を示すことが知られているペロブスカイト型酸化物LaCoO₃をエピタキシャル薄膜形態で安定化させ、薄膜からのCO₂発生を確認することに成功した。CO₂発生量は時間とともに増加し、活性試験後には薄膜表面に析出物が出現することが明らかとなった。断面STEM観察により析出物は低結晶性のCo₃O₄であり、その他の領域はLaリッチ相で覆われていることがわかった。また、ホタル石型酸化物CeO_{2.5}超薄膜(2.2 nm, 3.5 nm, 4.2 nm)をSrTiO₃基板上に作製し、格子歪みとCO酸化活性の相関についても検討した。厚さ2.2 nmの薄膜ではCeO_{2.5}は正方晶に歪んでいること、そしてCeの価数は3価であることが確認できた。膜の厚さが増加するに従って格子歪みは緩和され、同時にCeの価数は4価に近づいた。活性試験により、厚さ2.2 nmの薄膜が最も高いCO酸化活性を示すことが明らかとなった。

本研究助成は、薄膜の活性試験を行うための小型フローセルとガスクロマトグラフィー装置の導入に活用させていただいた。研究の進行を大幅に加速できたことに深謝いたします。

背景および目的

各種金属酸化物はそれ自身、またはそれに貴金属を担持したものが様々な触媒材料として用いられている。金属酸化物それ自身が、希少かつ高価な貴金属を担持した担持金属触媒自体を代替できる可能性があり、その触媒特性の高性能化は非常に重要な課題である。金属酸化物の触媒特性は、触媒表面の結晶表面や原子配列などの表面構造に大きな影響を受けるため、その高性能化のためには表面構造と触媒特性の相関を明らかにする必要がある。そのためのアプローチの一つとして、特定の結晶面が露出したエピタキシャル薄膜を用いた方法が考えられるが、活性試験における反応ガスの転化率は一般に触媒の表面積に比例するため、粉末試料と比べて非常に小さな表面積をもつ薄膜触媒からの生成ガスの検出は非常に困難であることが予想される。実際に、これまで表面科学の分野において単結晶を用いたモデル表面の構造と触媒特性の相関についての研究は行われてきたが、その対象は主に触媒活性の高い金属単結晶や、酸化物単結晶上の金属ナノ粒子触媒についてバッチリアクターを用いた研究に限られてきた。

このような背景のもと、本研究では金属酸化物触媒の表面構造と活性との相関を明らかにすることにより、新しい触媒科学の発掘を行うことを目的として、微少な表面積($\sim 1 \times 10^4 \text{ m}^2$)をもつ薄膜試料の小型フローセルを用いた触媒特性評価手法の確立を試みた。エピタキシャル薄膜試料を用いることで、触媒活性に大きな影響を与えることが期待されながらその制御が困難であった酸化物触媒表面の結晶面や終端面、さらには格子歪みも比較的容易に制御することが可能である。本研究を遂行することにより得られる知見は、従来の経験に頼った材料開発から脱却し、これまでの性能を凌駕する革新的な酸化物触媒材料を設計・実現するための鍵となることが期待できる。

方法

パルスレーザー堆積法を用いて、 $\text{LaAlO}_3(001)_{\text{pc}}$ 基板上に LaCoO_3 薄膜（厚さ 300 nm）を、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上に CeO_2 超薄膜（厚さ 2.2 nm, 3.5 nm, 4.2 nm）を作製した。X線回折(XRD)(Rigaku SmartLab SE)、原子間力顕微鏡 (AFM)(Agilent Technologies 5500 SPM)、走査透過電子顕微鏡(STEM)(TFS Titan G2 cubed)により構造評価を行った。ICF34 のブランクフランジを加工して小型フローセルを作製し、ガス流量は 0.50 sccm (CO -2.5%, O_2 -10%, He-balance) とし、温度 250 °C から 350 °C の範囲で発生した CO_2 を Agilent Technologies 社の 990 MicroGC を用いて検出した。活性試験後の試料についても同様の構造評価を行った。

結果および考察

作製した薄膜の XRD パターンから(001)配向の単相の LaCoO_3 薄膜が得られたことを確認した。また、面外格子定数は 3.822 Å であり、 LaCoO_3 バルク(3.816 Å)と比較してわずかに増加した。これは基板による面内圧縮歪みが生じたことにより、薄膜の格子が面外方向に伸長したことが要因であると考えられる。AFM 観察により、凹凸 10 nm 程度の平坦な薄膜が得られていることが確認できた。

LaCoO_3 薄膜、および比較として SiO_2 基板を用いた場合の 300 °C 保持条件における CO_2 発生量の時間変化を調べた。 LaCoO_3 薄膜を用いた場合、 SiO_2 基板と比較して有意な CO_2 の発生が確認できた。 CO_2 発生量は時間経過とともに徐々に増加したことから、活性試験中に触媒表面構造が変化し、高活性な状態に変化していることが示唆された。

活性試験後に薄膜の XRD 回折ピークはわずかに低角度へシフトすることが確認できた。これは酸素空孔形成により Co の価数が一部 3 価から 2 価に変化したことを示唆している。また、AFM 像から 50 nm 程度で高さ 10 nm 程度の析出物の生成が確認できた。

325、300、275、250 °C の 4 点で CO_2 発生を確認し、各温度における反応速度定数を算出し、アレニウスプロットを行い、活性化エネルギーを求めたところ 84.0 KJ/mol であった。この値は文献で LaCoO_3 粉末触媒について報告されている活性化エネルギーと同程度であったり。

活性試験後の薄膜表面近傍の STEM-EDS 元素マッピング測定により、析出物は直径 20~50 nm、高さ 10 nm 程度の Co 酸化物であることが確認できた。薄膜表面は La リッチ相で覆われており、その上に Co 酸化物が析出していることがわかった。

最後に活性試験前後の LaCoO_3 薄膜の表面近傍と析出物における O K 端と Co L 端の STEM-EELS 測定を行った。 LaCoO_3 の O K 端のスペクトルは典型的な LaCoO_3 のスペクトルに類似しており、また、析出物の O K 端のスペクトル形状は Co_3O_4 についての報告²⁾と類似していることがわかった。 LaCoO_3 薄膜表面近傍における Co L 端の L_2 に対する L_3 のピークは活性試験後に増加していることが確認できた。 L_3/L_2 比は Co 価数に敏感であることが知られており³⁾、Co の価数が低下していると考えられる。以上の結果から薄膜表面が La リッチ相で覆われていることを考慮すると、CO 酸化活性に寄与しているのは表面に析出した Co_3O_4 であることが示唆された。

続いて、 CeO_2 超薄膜についての結果について説明する。厚さが 2.2, 3.5, 4.2 nm の薄膜をそれぞれ sample①、②、③とする。いずれの試料においても基板の表面構造を反映した明確なステップ・テラス構造を有することを AFM 観察により確認した。各試料における CO 酸化活性試験前の断面 STEM 観察を行い、Ce M 端の M_5/M_4 強度比から Ce の価数分布を調べた。STEM 像の解析により、sample①では CeO_2 格子が正方晶に歪んでおり、膜厚の増加に伴い歪みが緩和される挙動が確認できた。Ce の価数は sample①が 3 価の状態であり、多くの酸素空孔を有していることが確認された。膜厚の増加に伴い 4 価となることがわかった。これは、引張りの二軸歪みによって対称性が低下し、酸素空孔の形成を介してより安定な 6 配位の Ce^{3+} を形成していると考えられる⁴⁾。以上の結果より、 CeO_2 の酸素空孔量と格子歪みには相関があることが明らかとなった。

それぞれの試料について、CO 酸化活性試験における CO₂ 発生量から CO 転化率を求めた。CO 転化率は、sample①が 350 °C において最も大きい 3.76 %を示した。これは、格子歪みによって Ce-O の結合エネルギーが小さくなり、CeO₂ 中における格子酸素の反応性が向上することに起因すると考えられる⁵⁾。

第一原理計算により、CeO₂(001)表面における酸素空孔形成エネルギーは 2.20 eV であり、+2, +4%の引張り歪みを導入した場合は、それぞれ 1.45、1.14 eV に減少することが確認された。これは EELS 測定結果を支持している。CeO₂ 表面での CO 酸化反応は格子酸素が CO 酸化に用いられる M-vK 機構により進行することが知られている[6]。M-vK 機構による CO 酸化では、初期状態(IS)にまず CO 分子が吸着し(IM1)、CeO₂ の格子酸素と反応して CO₂ が形成される(IM2)。続いて、酸素空孔位置に O₂ が吸着(IM4)したのちに二つ目の CO 分子が吸着する(IM5)。吸着した O₂ と CO が反応して CO₂ を形成した状態が IM6 に対応する。IM1 と IM2 の間、および IM5 と IM6 の間は遷移状態であり、それぞれの過程を TS1 および TS2 とした。 E_{bar} の値を、IM1 と TS1、および IM5 と TS2 とのエネルギー差として計算したところ、+2%の引張り歪みを受けたモデルでは、両過程 E_{bar} が低下することがわかった。以上のことより、格子歪みによって CO 酸化反応は促進されることが明らかとなった。

(完)

文献

- 1) H. Li et al.: Catalysis Today 281 (2017) 534–541.
- 2) J.H. Seo et al.: Nanomaterials 13 (2023), 2767.
- 3) Z.L. Wang et al.: Micron 31 (2000), 571.
- 4) C. B. Gopal et al.: Nat. Commun. 8 (2017)15360.
- 5) D. Ma et al.: Phys. Lett. A 378 (2014) 2570–2575.
- 6) B. Liu et al.: Phys. Chem. Chem. Phys. 20 (2018) 16045.