

ジルコニア系ナノクラスター触媒の局所構造解析 Local Structure Analysis of the Nanocluster Catalyst Based on Zirconium Oxide System

亀島 欣一, 西本 俊介, 三宅 通博
Yoshikazu Kameshima, Shunsuke Nishimoto, Michihiro Miyake

岡山大学 大学院環境生命科学研究科
Okayama University

ジルコニア系複合材料で、触媒として機能する Zr-O クラスターの局所構造について XAFS 測定を利用して調査した。ジルコニア系触媒の Zr の動径構造関数は、単純に非晶質ジルコニアとは一致しなかった。従って、単なる非晶質ではなくジルコニアの四核錯体状のクラスターを形成している可能性が示唆された。また、オキシ硝酸ジルコニウムよりもオキシ塩化ジルコニウムの方が Zr-O 触媒の作製に適していることが明らかになった。

キーワード： ジルコニア系触媒, クラスター, 局所構造, XAFS/EXAFS

背景と研究目的：

資源の有効利用は現代の課題の 1 つであり、特に触媒として利用される金属類は、使用量の低減や代替材料の開発が進められている。10 族元素である、Pt, Pd, Ni は触媒の中心的な元素であり、特に代替材料の研究が盛んである。申請者らのグループでは、これまでに(ZrO)二原子クラスター類似構造[1]を目指して、超音波により析出させたナノサイズの Zr-O 化合物触媒について検討してきた[2]。このジルコニア系のクラスター触媒は、出発原料であるオキシ塩化ジルコニウムの加水分解で生じる四核錯体に由来するナノサイズクラスターが起源の Zr-O 系物質と考えられる。このため、XRD, SEM ではその存在を特定することはできなかった。ジルコニアの存在量が 0.1%~10%であることが EDS 分析により明らかになった。しかし、EDS の二次元マッピングには明瞭な濃集は観察されず、反射電子像においても Zr 濃度が高い領域は観察されなかった。また、ジルコニアとしては非晶質であるため、TEM による制限視野回折でもその存在を特定できなかった。

本研究では、ジルコニア系触媒(ZrO/C, および ZrO/Al₂O₃)を XAFS 測定し、Zr の配位状態を含む局所構造データ明らかにすることで、ジルコニア系触媒中の Zr-O 系ナノクラスターの存在を明らかにすることを目的とした。

実験：

オキシ塩化ジルコニウム八水和物とオキシ硝酸ジルコニウム二水和物を Zr 源とし、活性炭と活性アルミナを担体とした。各 Zr 源の 0.01~2.0 M の水溶液を調製し、担体粉末を固液比=10 g/L となるように混合した分散液を調製した。この分散液に超音波(200 kHz・200 W)を 60 分間照射し、固相を吸引濾過で回収、水洗と乾燥の後、目的とするジルコニア化合物複合体が得られた。以下では、オキシ塩化ジルコニウムを Zr 源とした試料を ZrO(Cl)/AC, オキシ硝酸ジルコニウムを Zr 源とした試料を ZrO(N)/AC と表記する。

得られた試料の Zr(K 殻：17.999 keV)の局所構造解析には、ビームライン BL14B2 を使用した。

Si(311)の結晶面を用いた透過法で、XAFS 測定を行った。参照試料には、市販の *m*-ZrO₂, *t*-ZrO₂, ナノ粉末の ZrO₂, およびオキシ塩から作製したアモルファスの ZrO₂ を用いた。

結果および考察：

得られた XAFS スペクトルの EXAFS 振動をフーリエ変換して導出した動径構造関数について、ZrO(Cl)/AC の結果を図 1 に、ZrO(N)/AC の結果を図 2 に、および参照試料の結果を図 3 にそれぞれ示す。ZrO(Cl)/AC の動径構造関数では、第一近接の Zr-O に対応する原子間距離が 1.584 Å, 第二近接の Zr-Zr に対応する原子間距離が 3.074 Å となった。この第一近接距離(1.584 Å)は Amorphous

ZrO₂, *t*-ZrO₂の第一近接距離と一致した. また, 第二近接距離(3.074 Å)は, アモルファス ZrO₂, *m*-ZrO₂, および Nano ZrO₂の第二近接距離(3.025 Å), および *t*-ZrO₂の第二近接距離(3.307 Å)とは一致しなかった. 第一近接ピークと第二近接ピークの強度比は, Amorphous ZrO₂と同程度であったが, 第二近接距離が一致しなかった. 従って, 単純な非晶質構造ではなく, オキシ塩化ジルコニウム水溶液中で生じる 1 nm 程度の四核錯体[3]に由来する構造体が ZrO(Cl)/AC 中に存在していると考えられる. 一方, ZrO(N)/AC の動径構造関数は, 第一近接距離, 第二近接距離の値も含めて Amorphous ZrO₂ と一致した. これらの結果から, ナノサイズの Zr-O 触媒の作製には, オキシ硝酸ジルコニウムよりもオキシ塩化ジルコニウムの方が適していることが明らかになった.

今後の課題 :

ZrO(Cl)/AC について非晶質構造とは異なる Zr-O 系物質の存在が見出された. 今後は, ジルコニアの四核錯体構造からのシミュレーションによる動径構造関数との比較による詳細な検討が必要である.

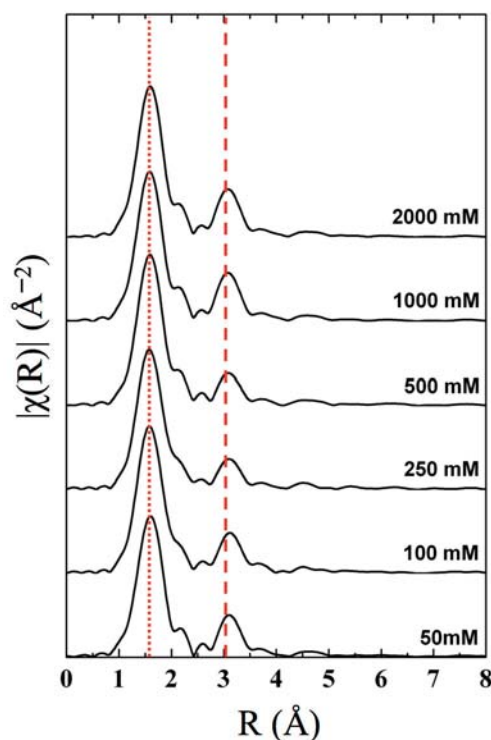


図 1. 種々の ZrO(Cl)/AC の動径構造関数

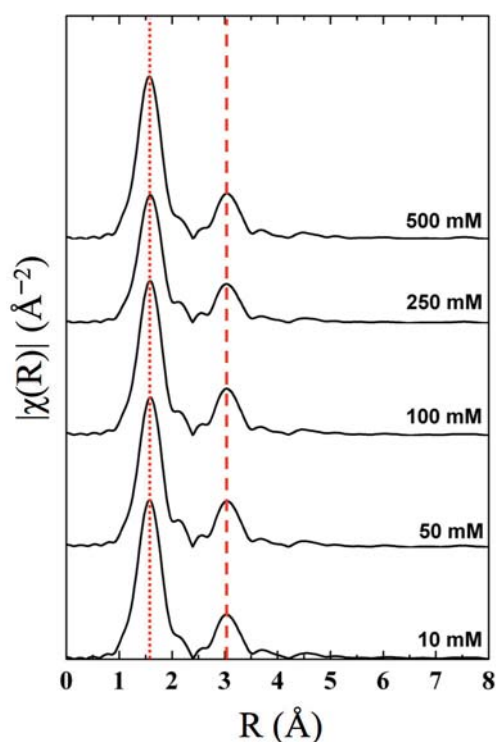


図 2. 種々の ZrO(N)/AC の動径構造関数

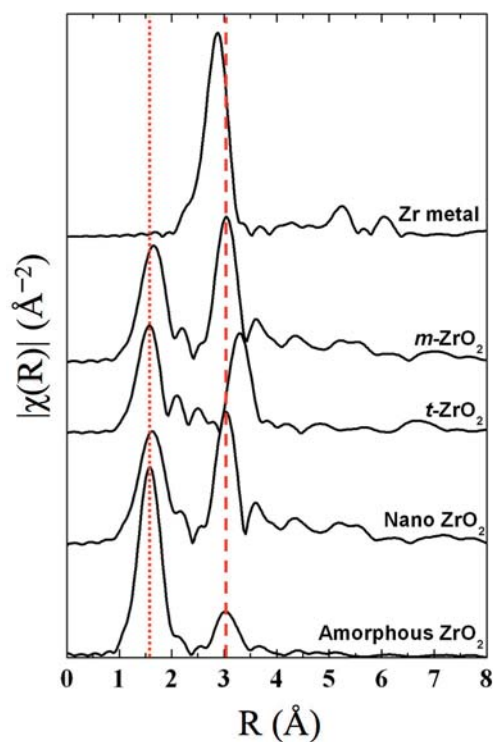


図 3. 種々の比較試料の動径構造関数

参考文献 :

- [1] S. J. Peppernick et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **107**, 975-980 (2010).
- [2] Y. Kameshima et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **122**, 44-48 (2014).
- [3] A. Singhal et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 470-481 (1997).