

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02824

研究課題名(和文) 結晶面・格子歪みの精密制御による高反性格子酸素の設計

研究課題名(英文) Designing the reactivity of lattice oxygen by precisely controlling the lattice planes and strain

研究代表者

北條 元 (Hojo, Hajime)

九州大学・総合理工学研究院・准教授

研究者番号：90611369

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、CeO₂を基盤材料として、高い反応性の格子酸素を実現するための材料設計指針を確立することを目的に研究を行った。形態を制御したCeO₂について表面の酸素空孔量、および還元処理に対する酸素空孔量の変化を調べることにより、{111}面に比べて{100}面の格子酸素の反応性が高いことが明らかとなった。更に興味深いことに、CeO₂の還元の初期過程において、従来言われていた表面の酸素だけでなく、バルク領域の酸素少なからず寄与していることが明らかとなった。圧縮歪みを与えたCeO₂極薄膜については、歪みの大きさと酸素空孔量に相関があることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CeO₂は酸素の出入りがしやすい特徴を生かし、種々の触媒材料として用いられている。そのためCeO₂の触媒特性を理解するためには、その還元過程を明らかにすることが重要である。本研究で得られた成果は、CeO₂の還元過程について新しい知見を与えるものであり、CeO₂の触媒特性を理解するための更なる基礎的な研究を促進するだけでなく、CeO₂をベースとした高機能な触媒を実現するための重要な足がかりとなることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this project, we have fabricated shape-controlled CeO₂ nanoparticles and systematically studied the distribution of surface oxygen vacancies on {100} and {111} surfaces using scanning transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy, and the responses to H₂ reduction treatments. It is successfully demonstrated that both catalytic activities and the ability to form oxygen vacancies are strongly dependent on the type of lattice planes. Moreover, the present results provide important insights into the reduction mechanism for CeO₂, in which bulk oxygen instead of the widely believed surface capping oxygen makes no small contribution to the initial reduction step.

研究分野：材料科学

キーワード：酸化セリウム 還元過程 透過電子顕微鏡 電子エネルギー損失分光

1. 研究開始当初の背景

酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化セリウム(CeO_2)、各種ペロブスカイト型酸化物などの酸化物はそれ自身、またはそれらに(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。これらの触媒の特性は、しばしば酸化物の格子酸素の反応性に大きく左右される。そのため、格子酸素の反応性を制御するための指針を得ることは、学術的な観点からだけでなく、応用の観点からも重要な課題である。

2. 研究の目的

本研究では、 CeO_2 を基盤材料として、高い反応性の格子酸素を実現するための材料設計指針を確立することを目的とした。形態制御型ナノ粒子とエピタキシャル薄膜を用いて結晶面と格子歪みの精密な制御を行い、原子分解能の走査透過電子顕微鏡(STEM)とエネルギー損失分光(EELS)を駆使し、表面近傍の原子構造・電子状態を調べ、諸特性との相関について検討した。

3. 研究の方法

結晶面制御のため、主に $\{100\}$ 面が露出した立方体、および主に $\{111\}$ 面が露出した八面体に形態を制御した CeO_2 ナノ粒子を水熱合成法により合成した。得られた試料の結晶構造は X 線回折(XRD)により調べ、比表面積は BET 法により求めた。格子酸素の反応性は、水素ガスを還元剤とした昇温還元法(H_2 -TPR)により評価した。CO 酸化特性は、固定床流通型の反応器を用いて行った(触媒量: 100 mg, 反応ガス: CO 0.5% O_2 0.25% CO_2 , N_2 balance, 流量: 500 mL/min)。格子歪み制御のためのエピタキシャル薄膜は、パルスレーザー堆積法により、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)の(001)面基板上に作製した。YSZ は CeO_2 と同じホタル石型構造を有しており、その格子定数は CeO_2 に比べて小さいため、最大で 5% 程度の圧縮歪みを与えることが可能である。薄膜作製時の酸素分圧は 3.0×10^{-3} Pa、基板温度は 500 °C として、膜厚が 2 nm から 4 nm の CeO_2 極薄膜を得た。STEM-EELS 観察は Thermo Fisher Scientific 社の Titan G2 cubed を用いて行った。加速電圧は 300 kV、プローブ電流は STEM 観察と EELS 測定ともに 50 pA とした。高角度環状暗視野(HAADF)像は 38~184 mrad の角度範囲に散乱された電子を検出することで得た。EELS 測定には Gatan 社の QUANTUM 分光器を用いた。EELS 測定では、一定のピクセルサイズごとに HAADF 像取得と EELS 測定を行う spectrum imaging(SI)法を用いた。ピクセルサイズは 0.5 nm 四方とし、ピクセル当たりの EELS 測定時間は 0.5 s とした。

4. 研究成果

図 1 (a, b) に本研究で合成した CeO_2 ナノ粒子の HAADF 像を示す。XRD 測定によりどちらも単相のホタル石型構造を有していることを確認した。以降、それぞれを c- CeO_2 と o- CeO_2 と呼ぶ。c- CeO_2 と o- CeO_2 のサイズには分布があり、それぞれ 20~80 nm 程度と 80~250 nm 程度であることを確認した。BET 比表面積はそれぞれ 7.6、 $4.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。これは o- CeO_2 に比べて c- CeO_2 の粒子サイズが小さいことを反映していると考えられる。

続いて格子酸素の反応性を調べるために、 H_2 -TPR 測定を行った。図 1 (c) に示すように CeO_2 の H_2 -TPR プロファイルは 2 つのピークを持つことが知られている。表面積の異なる CeO_2 についての H_2 -TPR 結果に基づいて、低温ピークは“表面の酸素”、高温ピークは“バルクの酸素”の還元起因すると言われている。興味深いことに c- CeO_2 の低温ピークは o- CeO_2 と比べて低温に存在していることがわかった。このことは $\{111\}$ 面に比べて、 $\{100\}$ 面の格子酸素の反応性が高いことを示唆している。図 1 (d) に c- CeO_2 と o- CeO_2 の CO 酸化反応における CO 添加率の温度依存性を示す。 CeO_2 の CO 酸化反応は格子酸素が使用される、所謂 Mars-van Krevelen 機構により進行することが知られており、この結果も $\{100\}$ 面の格子酸素が高い反応性を示すことを示唆している。

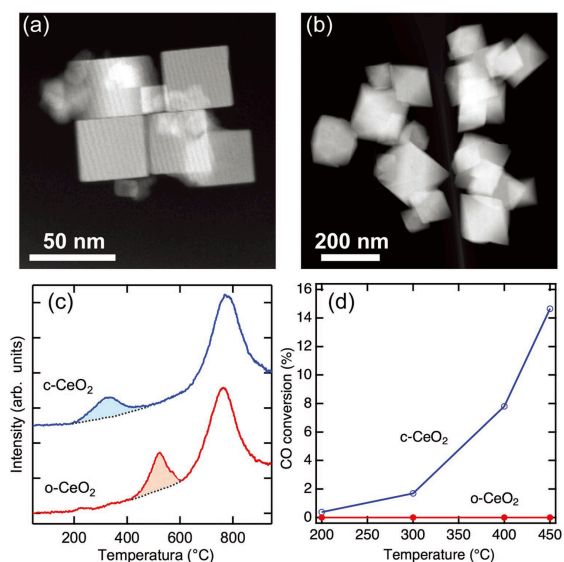


図 1 (a)立方体(c- CeO_2)と(b)八面体(o- CeO_2)の形態を有した CeO_2 ナノ粒子の HAADF 像。c- CeO_2 と o- CeO_2 に対する(c) H_2 -TPR プロファイルと CO 転化率の温度依存

c-CeO₂ と o-CeO₂ 表面の酸素空孔分布を明らかにするために、STEM-EELS 測定を行った。図 2 (a)に 70 nm の大きさを持つ典型的な立方体 CeO₂ の<001>方向から観察した HAADF 像を示す。図 2 (b)に示した拡大像より、{100}面が露出していることがわかる。図 2 (c)に立方体 CeO₂ の表面および内部の領域から得た Ce の M_{4,5} 端の EELS スペクトルを示す。M₅/M₄ 比は Ce の価数を反映して変化することが知られており、0.9 のときに 4 価、1.25 のときに 3 価であることが実験的に確認されている。得られたスペクトルを解析したところ、立方体 CeO₂ 内部の Ce の価数は 4 価であり、表面の Ce の価数は 3 価であることがわかった。黄色の点線で囲った領域で SI 測定し、M₅/M₄ 比の値に応じて色をつけた結果を図 2 (d)に示す。立方体の表面から 3.5 nm 程度の厚さの領域まで酸素空孔が存在することが明らかとなった。同様の測定を 100 nm の大きさをもつ八面体 CeO₂ について行った結果を図 2 (e, f, g)に示す。八面体 CeO₂ の場合、酸素空孔が存在する層の厚さは 2.5 nm 程度であった。

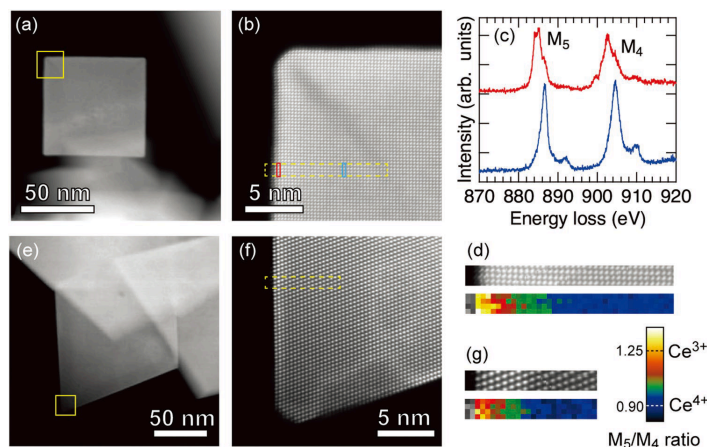


図 2 (a)c-CeO₂ の HAADF 像。(b) (a)で黄色の点線で示した領域を拡大した HAADF 像。(c) (b)の赤と青で示した領域における Ce の M_{4,5} 端 EELS スペクトル。(d) (b)で黄色の点線で示した領域から取得した HAADF 像と同時に取得した EELS の M₅/M₄ 比のマップ。(e)o-CeO₂ の HAADF 像。(f) (e)で黄色の点線で示した領域を拡大した HAADF 像。(g) (f)で黄色の点線で示した領域から取得した HAADF 像と同時に取得した EELS の M₅/M₄ 比のマップ。

酸素空孔分布の全体像を明らかにするために、同様の測定を複数のナノ粒子について行った(図 3)。c-CeO₂ と o-CeO₂ では粒子サイズの分布に違いはあるものの、o-CeO₂ に比べて c-CeO₂ の方が表面に多くの酸素空孔を有することが明らかとなった。さらに、格子酸素の反応性の結晶面依存性を直接観察するために、400 °C で水素ガスにより還元し、急冷した試料についても EELS 測定を行った。400 °C は o-CeO₂ の低温ピークよりも低温であるため、予想通り o-CeO₂ の酸素空孔は増加しなかったが、興味深いことに c-CeO₂ では酸素空孔が存在する層の厚さが大きく増加する傾向が見られた。この結果は、H₂-TPR の低温ピークにおいて、“表面の酸素”だけでなく、“バルクの酸素”も少なからず寄与していることを示しており、CeO₂ の還元過程について新しい知見を与えるものである。CeO₂ の相図をみると、CeO₂ と CeO_{1.818} の間に、637 °C を最大温度とした miscibility gap が存在することが知られている。まだ不明な点が多いが、H₂-TPR における低温ピークは試料表面近傍に CeO_{1.818} 相が形成される過程の可能性があると考えている。

CeO₂ のエピタキシャル薄膜については、2 nm では CeO₂ 薄膜の面内格子は YSZ 基板に拘束された状態であり、厚さが増えるに従い、その拘束が緩和していく様子が確認できた。これらの薄膜について EELS 測定を行ったところ、2 nm の膜厚では Ce の価数は全て 3 価であり、膜厚が増えるに従い 4 価の割合が増えることが確認できている。Ce の価数が 3 価から 4 価に切り替わる膜厚では Ce の 3 価と 4 価の生成エネルギーが拮抗している可能性があり、酸化還元が容易に起こることが期待できる。今後はこのような薄膜の活性評価を行うことで、格子酸素の反応性に対する格子歪みの効果を明らかにしていくことを予定している。

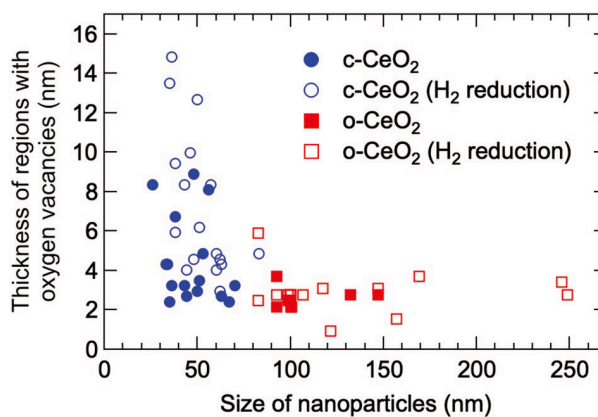


図 3 c-CeO₂ と o-CeO₂ についての酸素空孔が存在する層の厚さのナノ粒子サイズ依存。塗りつぶされた丸と四角がオリジナルの c-CeO₂ と o-CeO₂ に対応し、中抜きの印は 400 °C で還元された各試料に対応する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Chen Zhu, Hajime Hojo, Hisahiro Einaga	4. 巻 10
2. 論文標題 Insights into the Hydrogenolysis Mechanism of Diphenyl Ether over Cl-Modified Pt/ -Al ₂ O ₃ Catalysts by Experimental and Theoretical Studies	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 8897-8907
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.2c02038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Saki Shigenobu, Hajime Hojo, Hisahiro Einaga	4. 巻 61
2. 論文標題 Catalytic Oxidation of CO to CO ₂ over CeO ₂ -Supported Pd-Cu Catalysts under Dilute O ₂ Conditions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 15856-15865
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.2c02199	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hajime Hojo, Kazuki Hirota, So Ito, Hisahiro Einaga	4. 巻 10
2. 論文標題 Reduction Mechanism for CeO ₂ Revealed by Direct Observation of the Oxygen Vacancy Distribution in Shape-Controlled CeO ₂	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 2201954
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.202201954	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hajime Hojo, Yuka Inohara, Ryo Ichitsubo, Hisahiro Einaga	4. 巻 410
2. 論文標題 Catalytic properties of LaNiO ₃ and Mn-modified LaNiO ₃ catalysts for oxidation of CO and benzene	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 127-134
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2022.07.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hajime Hojo, Miki Gondo, Satoru Yoshizaki, Hisahiro Einaga	4. 巻 22
2. 論文標題 Atomic and Electronic Structure of Pt/TiO ₂ Catalysts and Their Relationship to Catalytic Activity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 145-150
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.1c03485	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akane Doi, Kenji Obata, Shigenori Matsushima, Hajime Hojo, Hisahiro Einaga	4. 巻 47
2. 論文標題 Fabrication and characterization of La-added MgFe ₂ O ₄ as catalyst support for CO oxidation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 32786-32793
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2021.08.175	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chen Zhu, Siyu Ding, Hajime Hojo, Hisahiro Einaga	4. 巻 11
2. 論文標題 Controlling Diphenyl Ether Hydrogenolysis Selectivity by Tuning the Pt Support and H-Donors under Mild Conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 12661-12672
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c03999	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Xin Liu, Siyu Ding, Saki Shigenobu, Hajime Hojo, Hisahiro Einaga	4. 巻 -
2. 論文標題 Catalyst design of Pt/TiO ₂ microsphere for benzene oxidation under microwave irradiation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2020.05.021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Xin Liu, Ya Zhang, Shigenori Matsushima, Hajime Hojo, Hisahiro Einaga	4. 巻 402
2. 論文標題 Photocatalytic oxidation process for treatment of gas phase benzene using Ti ₃ +self-doped TiO ₂ microsphere with sea urchin-like structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 126220/1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2020.126220	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 藤井和史、北條元、永長久寛
2. 発表標題 Pt/CeO ₂ モデル触媒における金属担体相互作用のナノ粒子サイズと結晶面依存性
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川本裕太、北條元、永長久寛
2. 発表標題 Ptを担持した形態制御CeO ₂ ナノ粒子における酸素空孔分布の直接観察
3. 学会等名 第61回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 日高州平、北條元、永長久寛
2. 発表標題 酸化セリウム薄膜へのエピタキシャル歪みの導入とその原子構造・電子状態解析
3. 学会等名 第61回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 安達 翔一、北條 元、永長 久寛
2. 発表標題 LaCoO ₃ エピタキシャル薄膜の作製とそのCO酸化特性
3. 学会等名 強制的秩序とその操作に関わる 第16回 講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Saki Shigenobu, Hajime Hojo, Hisahiro Einaga
2. 発表標題 The effect of SO ₂ on the catalytic properties of Pd/CeO ₂
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT-9) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 重信咲季、北條元、杉山武晴、永長久寛
2. 発表標題 Pd/BaCO ₃ /Al ₂ O ₃ の触媒特性と硫黄被毒挙動に関する検討
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 園田 瑞歩、猪原 由香、北條 元、永長 久寛
2. 発表標題 ペロブスカイト型Ni 酸化物の微構造と触媒特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 蒼、廣田 利輝、北 條 元、永長 久寛
2. 発表標題 形態制御した酸化セリウムナノ粒子表面における酸素空孔量の定量化と異種元素の置換効果
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 重信咲季, 北條元, 永長久寛
2. 発表標題 Pd/CeO ₂ への SO ₂ 吸着挙動に関する検討
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Saki Shigenobu, Hajime Hojo, Hisahiro Einaga
2. 発表標題 The Effect of SO ₂ on the Local Structure of Pd/CeO ₂
3. 学会等名 The 23rd Cross Straits Symposium on Energy and Environmental Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Saki Shigenobu, Hajime Hojo, Hisahiro Einaga
2. 発表標題 Effect of SO ₂ on the Catalytic Properties of Pd/Al ₂ O ₃
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (MRM2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相戸康志、北條元、永長久寛
2. 発表標題 酸化セリウム薄膜への格子歪み導入とその原子構造・電子状態解析
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 重信咲季、北條元、永長久寛
2. 発表標題 Pd担持CeO ₂ の触媒特性・耐硫黄被毒特性の向上
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 桑原孝輔、北條元、永長久寛
2. 発表標題 表面サイトへの異種金属添加によるLaMnO ₃ 触媒特性の制御
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 猪原由香、北條元、永長久寛
2. 発表標題 La-Ni系ペロブスカイト型酸化物の触媒特性向上に関する研究
3. 学会等名 第59回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

九州大学 大学院総合理工学府 永長・北條研究室
<https://einaga-lab.weebly.com>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	永長 久寛 (Einaga Hisahiro) (90356593)	九州大学・総合理工学研究院・教授 (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------