

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月26日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K04600

研究課題名(和文)電子構造の研究によるセリアナノ構造体の活性特性のメカニズムの解明

研究課題名(英文)Elucidation of the mechanism of the active properties of ceria nanostructures by the study of electronic structure

研究代表者

生天目 博文(NAMATAME, HIROFUMI)

広島大学・放射光科学研究センター・教授

研究者番号：10218050

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：排ガス触媒の高性能化を目指し、貴金属ナノ粒子、酸化物担持基板、排ガス分子の3者の関わる触媒反応を、軟X線域の放射光を用いた光電子分光実験を進めた。ナノ粒子への大気暴露実験、NOやNOと酸素の混合気体の暴露実験を行い、ナノ粒子の表面および内部の状態や吸着窒素の状態について詳細に観測を行った。

その結果、Rhナノ粒子は表面から酸化が進む一方で、長時間の暴露では酸化物基板からの酸化も存在すること、窒素酸化物の表面吸着では、分子の乖離を確認するとともに、混合気体ではNO<sub>2</sub>となつてわずかに吸着する様子を確かめた。結果を理解するために単純化したモデルに基づく第一原子計算で反応エネルギーを評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球環境改善の観点から自動車排ガス浄化が必須の課題であり、特にディーゼルエンジンでの窒素酸化物の浄化は急務である。本研究は、窒素酸化物の浄化向上の研究に、触媒化学反応の素過程に着目した電子構造解析を実験的に行うとともに、第一原理計算を用いた電子構造解析と比較し、実際の触媒反応を数値的に把握することで、触媒反応についての一層の理解を得ることに繋げた。

この結果、従来の触媒開発での触媒の施策、性能評価、解析、改善などの実際の物による評価から、放射光実験と計算機シミュレーションによる探索的研究を効率的に行い、実用材料の開発期間を大幅に短縮できる可能性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)： In order to improve the performance of exhaust gas catalysts, we have carried out photoelectron spectroscopy experiments using soft X-ray radiation for catalytic reactions involving noble metal nanoparticles, oxide-supported substrates, and exhaust gas molecules. We conducted exposure experiments of air to nanoparticles and exposure experiments of NO and NO+O<sub>2</sub>, and observed in detail the surface and internal states of nanoparticles and the state of adsorbed nitrogen.

As a result, while oxidation of the Rh nanoparticles proceeds from the surface, there is also oxidation from the oxide substrate during long-term exposure, and in the surface adsorption of nitrogen oxides, molecular dissociation is confirmed and mixed gas It could be confirmed that NO<sub>2</sub> was adsorbed slightly. Reaction energy was evaluated in first atom calculations based on a simplified model to understand the results.

研究分野：放射光科学

キーワード：光電子分光 ナノ粒子 触媒



創製された Rh ナノ粒子の触媒特性を評価するために、酸素ガス雰囲気、窒素雰囲気、大気暴露について実験ができるように、試料創製後の試料準備室にガス導入装置を装着し、圧力監視のもとで暴露実験を行った。

#### 4. 研究成果

##### Rh ナノ粒子の創製と構造評価

実用触媒の動作環境下における貴金属ナノ触媒の役割を理解するために、実用触媒における担持貴金属ナノ粒子を理想モデル触媒として創製する必要がある。放射光を用いたナノ触媒粒子の表面および内部の電子構造を実験で明らかにするため、新型のナノ粒子創製装置(ガス中蒸着法)で清浄な表面をもつナノ触媒粒子を創製した。

従来のガス中蒸着源装用に He ガス圧を調整 (70Torr) することで 1~5 nm 径のナノクラスターが創製可能であることを確認し、実験では 1.8nm ± 0.5nm の非常に粒径の揃ったナノ粒子の蒸着を安定的に行うことができた。

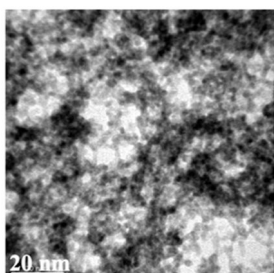


図5 Rh ナノ粒子の透過電子顕微鏡写真

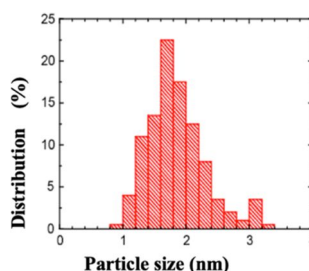


図6 ナノ粒子の粒径度数分布

ナノ粒子を Si 単結晶基板 (表面酸化層あり) の上に蒸着すると、蒸着時間により粒子の分散を制御することができ、粒径評価においては粒子の分散を大きくとり、電子構造解析のモデル触媒においては、粒子が膜状に積み重なった構造をとっていることが電子顕微鏡でも観測できた。

##### 清浄ナノ粒子の表面およびバルク電子構造の解析

粒径のそろった清浄なロジウム (Rh) ナノ粒子の創製状態を透過電子顕微鏡で確認し、同製法で作成されたナノ粒子について *in situ* 放射光光電子分光実験を行った。酸素、炭素などによる表面汚染の認められない、清浄な金属状態にあるナノ粒子を確認することができた。

Rh3d 内殻スペクトルを励起光 2keV、3.5keV で測定し、3d スペクトルを 2 本のダブルレットでフィッティングすることができ、清浄なナノ粒子が創製されていることを示しており、表面およびバルクにおいて金属状態にあることを確認した。励起光により線幅が変化して観測されたのは、励起光のエネルギー幅によるものである。なお、実験ではスペクトルのエネルギーの校正は Au4f スペクトルを測定し、Au4f<sub>7/2</sub> を 83.95eV としている。

Rh が酸化した Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や RhO<sub>2</sub> となると、Rh3d<sub>5/2</sub> 内殻準位は化学シフトにより、それぞれ 308.2eV、309.5eV と清浄な場合の 307.2eV から変化する (図 7)。

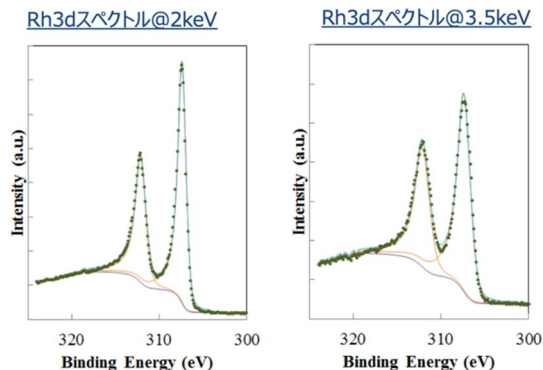


図7 Rh 3d 光電子内殻スペクトル。励起光 2 keV (表面敏感) および 3.5 keV (バルク敏感) に対応したスペクトル。

##### 大気暴露実験

実用触媒に類似した環境での Rh ナノ粒子の化学状態を調べるために 1 気圧の大気に 10 分間、1 ヶ月間暴露した粒子について計測を行った。

暴露初期 (10 分間の暴露) で Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が観測されていることが確認できた。表面敏感な 2keV のスペクトルにもバルク敏感な 3.5keV のスペクトルにも Rh 金属のスペクトルを観測することができ、Rh ナノ粒子の表面の酸化に止まっていることがわかった (図 8)。

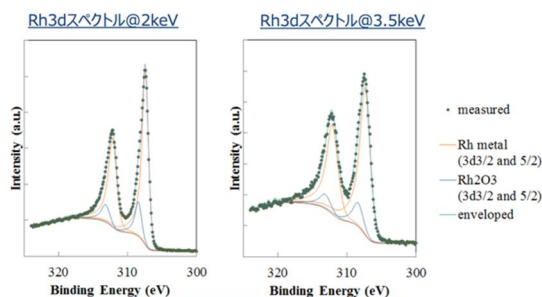


図8 大気暴露時間が 10 分の場合における Rh ナノ粒子の Rh3d 光電子スペクトル

暴露初期 (10 分間の暴露) で Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が観測されていることが確認できた。表面敏感な 2keV のスペクトルにもバルク敏感な 3.5keV のスペクトルにも Rh 金属のスペクトルを観測することができ、Rh ナノ粒子の表面の酸化に止まっていることがわかった (図 8)。

次に、1ヶ月間暴露した場合の測定をしてみると、より酸化の進んだ  $RhO_2$  成分が現れてくるのがわかる。さらに 2keV と 3.5keV の励起光依存性も顕著に確認でき、2keV での Rh3d スペクトルでは、金属 Rh、 $Rh_2O_3$ 、 $Rh_2O_3$  で成分分離できているのに対し、3.5keV のスペクトルでは、 $RhO_2$  よりも高エネルギー側の成分が現れており、これを  $RhO_x$  とした。さらに、金属 Rh よりも低エネルギー側に成分が現れている。この成分については酸素との結合と反対側に現れていることになり、ここでは未知の Rh 化合物状態としている。

励起光エネルギー 3.5keV のスペクトルはバルク敏感なスペクトルであり、表面だけでなく、より試料深部の情報を反映したものとなっている。

これらの、実験結果を整理して、暴露時間別に 2keV、3.5keV の成分量の比較を行ったのが下記の結果である(図9)。

大気吸着前は Rh 金属状態であり、大気暴露 10分間で  $Rh_2O_3$  へ少量変化している。2keV(表面敏感) 3.5keV(バルク敏感)の比較をすると、金属と  $Rh_2O_3$  の成分の割合が表面で高くなっていることがわかる。初期の酸化においては、表面からの酸化が進んでいることを表している。大気暴露 1ヶ月のスペクトル成分比較においては、2keV(表面敏感)の成分分布では、金属

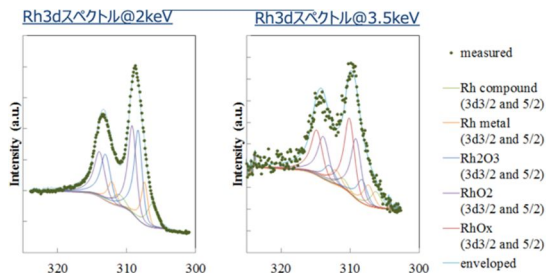


図9 大気暴露時間が1ヶ月間の場合における Rh ナノ粒子の Rh3d 光電子スペクトル

状態に対し、 $Rh_2O_3$ 、 $RhO_2$  の割合が 1:3:4 となっている。3.5keV(バルク敏感)では新たに、より酸化の進んだ  $RhO_x$  が現れ、金属： $Rh_2O_3$ ： $RhO_2$ ： $RhO_x$  が 1:1:3:3 と変化している。 $RhO_2$  以上の酸化状態という見方をすれば、1:1:6 と表すことができ、1ヶ月間の暴露により表面の  $Rh_2O_3$  の 60%以上が  $RhO_2$  かそれ以上の酸化状態に変化したと見ることが出来る。2keV と 3.5keV の比較において、表面からバルクへの酸化という変化では説明できない現象としてバルク敏感な 3.5keV にだけ  $RhO_x$  を見ることができ、バルクに高い酸化状態が出現していることを示している。

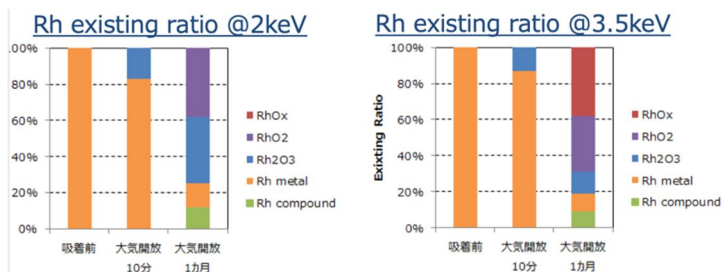


図10 Rh 酸化物の成分比較

この理由として、酸化物基板(ここでは  $SiO_2$  基板)からの酸化が進行していると推察することができる(図10)。

十分な暴露後、ナノ粒子内部に  $RhO_x$  など高い酸化状態の形成が認められ、表面からの酸化ではなく、酸化物担持基板との相互作用により発生したものと解釈でき、酸化物担持基板が酸素の供給源として働いていることを実験的に明らかにした(図11)。



図11 大気暴露における酸化状態のモデル

#### NO、NO+O<sub>2</sub> ガスによる暴露実験

自動車排ガスを環境下における化学状態を調べるために、一酸化窒素 NO および NO + O<sub>2</sub> 混合ガスの暴露(10分間)実験を実施した。

NO 吸着(暴露 10分間)および NO + O<sub>2</sub> 混合ガス(暴露 10分間)で、大気暴露の初期同様に  $Rh_2O_3$  が出現している。NO 暴露の場合に比べ NO + O<sub>2</sub> 混合ガスの暴露ではより  $Rh_2O_3$  成分が増していることがわかる(図12)。

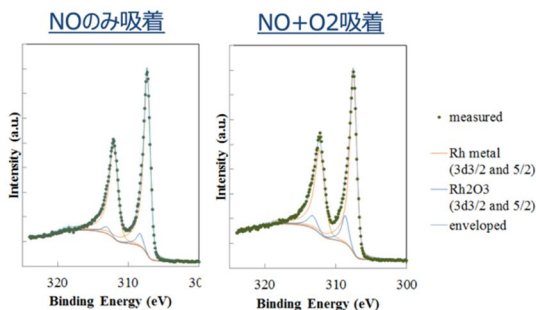


図12 Rh ナノ粒子の NO 暴露(10分間)、NO + O<sub>2</sub> 混合ガスの暴露(10分間)の励起光 2keV のスペクトル

一方、N1s 内殻準位のスペクトルでは、ナノ粒子表面での窒素分子、窒素原子からの光電子を表している。

NO だけの暴露においては、金属 Rh ナノ粒子表面への NO、NO<sub>2</sub>、原子状 N の化学吸着においてが観測されている。NO + O<sub>2</sub> 混合ガスの暴露では、NO、原子状 N の吸着成分が消え、NO<sub>2</sub> の吸着のみとなっている (図 1 3)。

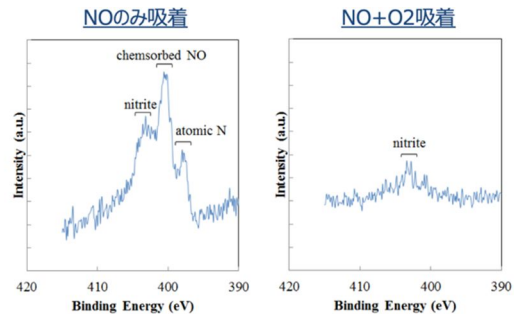


図 1 3 励起光 2keV の N1s スペクトル

これは、NO が Rh 金属に吸着した場合、NO の化学吸着と、NO が乖離して原子状 N および乖離 O 原子が Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への酸化および NO<sub>2</sub> へと導いていると見ることもできる。NO + O<sub>2</sub> 混合ガスの暴露では、金属ナノ粒子の酸化が進むと同時に、吸着 NO が消失しさらに原子状酸素 N も消え NO<sub>2</sub> のみとなっていることから、酸化の進んだ Rh ナノ粒子表面には NO 分子が金属に比べ吸着しにくいと解釈できる (図 1 4)。

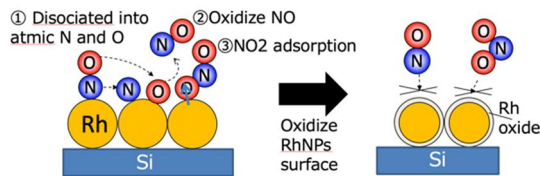


図 1 4 NO 吸着モデル

吸着した NO<sub>2</sub> の電子吸引力により、Rh とガス吸着点近傍は + 状態になると考えられる。このことから NO 浄化において、Rh ナノ粒子の金属状態の維持が重要であることが示唆される。

担持基板による影響を調べるために基板材質をシリコン酸化膜 SiO<sub>2</sub> からセリア膜 CeO<sub>2</sub> へ変えて担持基板と Rh ナノ粒子との相互作用を調べた。

SiO<sub>2</sub> 基板上的 Rh ナノ粒子で観測された原子状窒素が CeO<sub>2</sub> 基板では消失していることを発見した。

Rh3dスペクトル

CeO<sub>2</sub> と SiO<sub>2</sub> 上の Rh ナノ粒子に NO を吸着させた後のスペクトル比較を示す。SiO<sub>2</sub> より CeO<sub>2</sub> 上の Rh ナノ粒子が高酸化状態へ変化していることがわかる (図 1 5)。

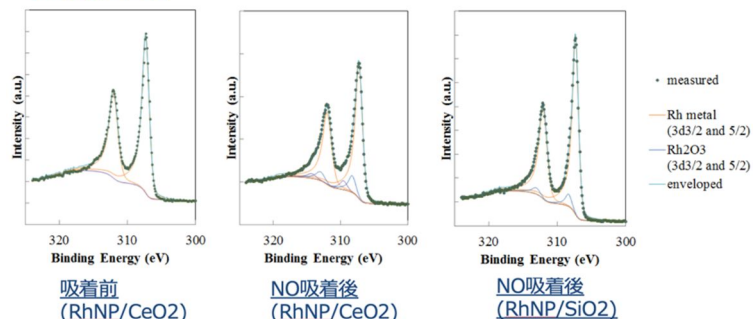


図 1 5 Rh 3d スペクトル

#### モデル計算

これらの実験による知見を総合的に解釈するために、酸化物基板表面に Rh 原子 4 個のクラスターを配置し、これに NO 分子が吸着する単純化したモデルを想定し、第一原理計算による電子構造解析を行った。

吸着、解離等の反応エネルギーの評価から安定な吸着状態を求め、実験結果を再現することに成功した。酸化物担持基板からの酸素の解離、Rh ナノ粒子上でのガス分子の酸化反応等の触媒反応について、担持基板、貴金属ナノ粒子、排ガス成分の三者の触媒反応における役割を電子構造解析と光電子分光実験から明らかし、第一原理計算によるモデルから一連の現象を理解できることを示した。

担持基盤や貴金属の種類等の組み合わせを変えたモデルで第一原理計算による性能評価を行う手法は、触媒材料性能の高度化にむけた探索的開発研究に応用することができ、今後、モデル計算の高度化、*in situ* 放射光実験によるモデル検証などを通して高性能な触媒をつくりだすための開発の道筋を拓くことに繋がる。

#### 5 . 主な発表論文等

[ 雑誌論文 ] (計 5 件) (以下全て査読あり)

1. Characterization by Synchrotron Radiation X-Ray Photoelectron Spectroscopy of NO Adsorption on Rh,

Yuki Koda, Hirosuke Sumida, Satoshi Ogawa, Chie Tsukada and Hirofumi Namatame, e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 16 (2018) 36-40.

2. Fabrication and in/ex situ XPS Characterization of Rh Nanoparticles,

Yuki Koda, Hirosuke Sumida, Satoshi Ogawa, Chie Tsukada and Hirofumi Namatame, e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 15 (2017) 50-54.

3. Electron Number-Based Phase Diagram of  $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  and Possible Absence of Disparity between Electron- and Hole-Doped Cuprate Phase Diagrams, Song Dongjoon, Han Garam, Kyung Wonshik, Seo Jeongjin, Cho Soohyun, Kim Beom Seo, Arita Masashi, Shimada Kenya, Namatame Hirofumi, Taniguchi Masaki, Yoshida Y., Eisaki H., Park Seung Ryong, Kim C, Phys. Rev. Lett. 118, 137001(2017).

4. Electronic structure of the heavy fermion caged compound  $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{X}_6$  (X = Si, Ge) studied by density functional theory and photoelectron spectroscopy, H. Yamaoka, E. F. Schwier, M. Arita, K. Shimada, N. Tsujii, I. Jarrige, J. Jiang, H. Hayashi, H. Iwasawa, H. Namatame, M. Taniguchi, and H. Kitazawa, Phys. Rev. B91, 115139(2015).

5. Fermi surfaces and orbital polarization in superconducting  $\text{CeO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$  revealed by anglesolved photoemission spectroscopy, T. Sugimoto, D. Ootsuki, C. Morice, E. Artacho, S. S. Saxena, E. F. Schwier, M. Zheng, Y. Kojima, H. Iwasawa, K. Shimada, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Takahashi, N. L. Saini, T. Asano, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, Y. Aoki, and T. Mizokawa, Phys. Rev. B 92, 41113(2015).

〔学会発表〕(計 4 件)

1. 放射光 XPS と理論計算による Rh ナノ粒子上での NO 吸着挙動  
國府田 由紀、松本 祐樹、住田 弘祐、小川 智史、生天目 博文  
第 54 回 X 線分析討論会 (東京理科大学) P2-70

2. Characterization by Synchrotron radiation X-ray photoelectron spectroscopy of NO adsorption on Rh nanoparticles.

Yuki Koda, Hirosuke Sumida, Satoshi Ogawa and Hirofumi Namatame

The 22nd Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (Hiroshima University) P04.

3. 放射光 XPS による NO 吸着前後の Rh ナノ粒子電子構造変化の解析

國府田 由紀、住田 弘祐、小川 智史、生天目 博文

第 53 回 X 線分析討論会 (徳島大学) P18

4. Oxidation behavior of Ce thin layer deposited on HOPG, Y. Koda, G. Kutluk, H. Sumida, S Yagi, H. Namatame, and Y. Yamada, ISETS15 (国際学会) (2015).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.hsrb.hiroshima-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：アーリップ・クトゥルク

ローマ字氏名：GALIF KUTLUK

所属研究機関名：広島大学

部局名：放射光科学研究センター

職名：特任准教授 (異動 2015 年 10 月 22 日)

研究者番号 (8 桁): 00444711

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。