

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17863

研究課題名(和文) In situ結像顕微CT-XAFS法によるFeOx触媒粒子の化学状態可視化

研究課題名(英文) Chemical State Visualization of FeOx Catalyst Particles by In Situ Full-Field Imaging XAFS

研究代表者

石黒 志 (Ishiguro, Nozomu)

国立研究開発法人理化学研究所・放射光科学総合研究センター・特別研究員

研究者番号：20752455

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：固体触媒粒子内形状・構造の不均一性が触媒作用に及ぼす要因を明らかにするために、固体触媒粒子の空間分解イメージングXAFS法による化学状態分布の可視化を次の(1)、(2)の2項目について行った。

(1)結像顕微XAFS法により樹状型FeOx及びFeCrOx粒子内のFe化学状態の可視化を行い、得られた空間分解XANESスペクトルから γ -Fe2O3/ α -Fe2O3/Fe3O4の相比率の空間分布を算出し、各粒子の反応相変化傾向を検討した。
(2)タイコグラフィーXAFS法によりセリアージルコニア酸化物固溶体粒子内の化学状態の空間分布を検討し、そこから粒子内に潜む異なる酸素拡散モードを可視化した。

研究成果の概要(英文)：Visualization of chemical states of heterogeneous solid catalysts was investigated by imaging XAFS techniques to reveal relationships between their non-uniform structure and activity. Two topics as in blow were reported here.

(1) Fe chemical state of dendrite FeOx and FeCrOx were visualized by full-field imaging XAFS with 50 nm spatial-resolution, and phase-transition tendency in FeOx and FeCrOx particles during redox reaction were discussed.

(2) Ce chemical state of Ce2Zr2Ox (x=7-8) particles were successfully visualized by ptychographic-XAFS with less than 50 nm spatial resolution. Several types of local correlations found between the Ce density and Ce valence images indicated the existence of several oxidation behaviors in the oxygen storage process in the Ce2Zr2Ox particles.

研究分野：化学

キーワード：固体触媒 結像顕微XAFS タイコグラフィーXAFS 化学状態可視化

1. 研究開始当初の背景

化成品合成や環境浄化、エネルギー変換など、多くの化学プロセスに使われている固体触媒は、一般に形状・サイズや構造に不均一性を持つ粉末集合体であり、更に一粒の触媒粒子内部にも表面構造の不均一性が存在する。触媒反応が進行しているその場 (in situ) で、固体触媒のミクロ・ナノ構造情報を直接捉え、触媒作用との関連性を評価することが求められるが、 μm - nm オーダーの空間分解能での3次元的な局所構造・化学状態の解析は依然として難しい。

一般的な XAFS 測定では、 mm オーダーの X 線ビームを用いるため、得られる情報は触媒粉末集合の平均局所構造となってしまう。固体触媒材料の局所構造の空間分布を得るため、これまでに走査型顕微 XAFS 法を立ち上げ、固体触媒粒子のミクロ構造解析を成功させた。この手法では大型放射光施設 SPring-8 の KB ミラーを利用した μm - 100 nm サイズの X 線集光ビームを固体触媒粒子一粒に2次元走査しながら照射して XAFS 計測を行うことで、実触媒粒子の元素種の局所構造・化学状態の可視化を実現した。しかし一方で、走査型顕微 XAFS 法は数時間を要する一回の計測で一粒しか見ることはできず、空間分解能も現状、X 線ビームサイズによる 100 nm が限界である。また、得られるデータが投影情報となる2次元計測では触媒粒子の特に深さ方向の構造的特徴の分離が困難である。これらの問題の解決には、in situ 条件下で、多数の粒子を一度に可視可能な全視野計測でかつ 100 nm オーダー以下のより高精細な空間分解能を有する化学状態イメージングが求められる。これが実現できれば、これまでブラックボックスであった固体触媒のミクロ・ナノ構造と触媒作用の相関関係の理解に繋がると期待できる。

2. 研究の目的

前述の背景を踏まえ、本研究では、最高 50 nm の空間分解能を有する全視野 X 線結像顕微イメージングと XAFS 法を組み合わせた、in situ 結像顕微 XAFS 法を用いた化学状態イメージングを立ち上げ、触媒反応条件下での実触媒粒子の化学状態を空間可視化することを目指した。また、コヒーレント X 線の利用により、 50 nm 以下の空間分解が得られる X 線タイコグラフィーイメージングと XAFS 法を組み合わせたタイコグラフィー XAFS 法の計測・解析を通して得られた化学状態可視化情報からミクロ・ナノ構造と触媒作用との関連性を解明し、将来の触媒開発へと繋がる設計指針を提示できる構造解析スキームの確立することを目指した。

測定対象には、低温で酸化還元反応により酸素原子を取り込むことが可能な酸化鉄触媒粒子と、自動車排ガス浄化の触媒である三元触媒系において助触媒の役割を果たすセリアジルコニア酸化物固溶体材料を選んだ。

3. 研究の方法

(1) In situ 全視野 X 線結像顕微イメージング XAFS 計測の立ち上げ

フレネルゾーンプレートを用いた 50 nm の空間分解能を有したイメージング XAFS 法を検討したを新たに立ち上げることを行った。Si(111)二結晶モノクロメータで単色した X 線をモノキャピラリにより試料位置で $\varphi = 300\ \mu\text{m}$ のサイズで集光させ、試料に照射後、フレネルゾーンプレート (FZP) によりその結像イメージを X 線カメラで XAFS 計測に必要なエネルギー範囲の X 線で連続撮影した。FZP から発生する色収差を補正するために、モノクロメータの角度と連動して、FZP の位置を予め算出した検量線にあわせて移動させながら撮影を行い、また得られる結像イメージの上下左右のズレ及び計測画像の拡大率は画像レジストレーションプログラムを開発し、ソフトウェア的に補正を行った。結像型イメージング XAFS を用いて、樹状型酸化鉄結晶粒子における結晶相の空間分布の計測評価を行った。

(2) タイコグラフィー XAFS の計測

SPring-8 のコヒーレント X 線を利用した X 線タイコグラフィーイメージングを XAFS 計測に必要なエネルギー範囲の X 線で試料を照射しながら連続撮影し、得られたコヒーレント回折像のデータセットを位相回復計算による画像再構成を行い、各 X 線エネルギーの位相シフト像と強度像を得た。このうち、X 線エネルギー毎の強度像を連結することで、 50 nm 以下の分解能での空間分解 XAFS スペクトルが得られ、そのカーブフィッティング解析から、セリアジルコニア酸化物固溶体粒子の化学状態可視化解析を行った。

4. 研究成果

(1) 結像型イメージング XAFS 法による樹状型酸化鉄結晶の相転移イメージング

酸化鉄は、 NO_x の還元等、様々な反応に活性を示す材料であり、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 などの複数の量論組成を有する結晶系を持っている。また、Cr 等の第二金属によりその相変化開始温度の低下を見出すことが可能になっている。我々は樹状型 FeO_x 及び FeCrO_x 結晶に注目し、酸化還元サイクルにおいて相転移どこから起こり、伝搬するかを可視化することを目指して結像型イメージング XAFS 法の開発を行った。

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の水熱合成から得られた 2-5

μm サイズの粒径で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶相を持つ樹状型酸化鉄結晶を合成し、これを 673 K の H_2 で還元処理を行ったものを(a)とした。続いて(a)を 423, 473, 523, 573, 603, 623, 653, 673 K の各温度の O_2 で酸化処理を行ったものを(b)-(i)とし、(a)-(b)の条件の樹状型酸化鉄結晶を SiN 薄膜基板上に高分散担持した試料基板を用意した。同様に 10wt%の Cr を添加した樹状型 FeCrO_x 結晶についても同条件の

SPring-8 の BL32B2、BL37XU ビームラインにて、結像イメージング計測系の開発を行った。Si(111)モノクロメータにより Fe K 端付近(7.0–7.2 keV)で単色化して試料を X 線カメラで撮影した。計測画像データを開発した画像レジストレーションプログラムにより画像補正を行うと、各入射 X 線エネルギーでの撮影画像を一致させることができ、これらを連結することによって、画像の各ピクセルがスペクトルに相当する最高 50 nm 空間分解能を有する Fe K 端空間分解顕微 XAFS スペクトルを取得した。

樹状型酸化鉄結晶を高分散担持した試料基板からは顕微鏡画像と同じ座標に同じ形状で十分なコントラストを有する X 線吸収結像イメージを得ることに成功した。Fe K 端付近のエネルギーを変化させた入射 X 線での連続撮影画像データを、画像補正を行って連結させると、 $\phi 85 \mu\text{m}$ の視野、100 nm の空間分解能にて、樹状型 FeO_x 及び FeCrO_x 結晶粒子の空間分解 XANES スペクトルを得ることに成功した。FeO_x では(a)では粒子全域で Fe_3O_4 に相当する XANES スペクトルが得られ、酸化処理を行うと Fe の酸化が確認され、473–573 K で処理温度(c)-(k)では $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に相当する XANES スペクトル、さらに温度を高くすると結晶相転移が起き、673 K (i)においては $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に相当する XANES スペクトルを得ることに成功した。FeCrO_x でも同様な Fe 酸化が観測されたが、673 K(i)での反応温度でも $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の相転移が観測されず、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の相転移による性能低下に対する耐久性を直接観測した。また、各結晶相が FeO_x 、 FeCrO_x の両粒子内でドメインを形成しの相比率が酸化温度に従って変化して行く様子が観測することに成功した。

(2) タイコグラフィ-XAFS 法によるセリアジルコニア酸化物固溶体 1 粒子中の酸素拡散の可視化

三元触媒における排ガス浄化では、系中の酸素量の制御が必須であり、Ce の酸化還元を利用した酸素量の制御が実現されている。その中でも、セリア - ジルコニア固溶体酸化物 ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$) は、量論に近い酸素吸蔵・放出を示す優れた材料であることが知られているが材料内の酸素拡散についてはまだ理解できていないことも多い。我々は 50 nm 以下の空間分解を有するタイコグラフィ-XAFS 法により Pt/Ce₂Zr₂O_x の粒子内での格子酸素拡

散の可視化を行った。

完全酸化処理を行った Pt/Ce₂Zr₂O₈ (A)、完全還元処理を行った Pt/Ce₂Zr₂O₇ (B)、部分酸化処理を行った Pt/Ce₂Zr₂O_{7.6} (C) の 3 種類の粒子分散試料を用意し、SPring-8 BL29LXU にてタイコグラフィ-XAFS 計測を行った。ピクセル分解能は 13 nm、空間分解能 50 nm 以下の Ce L_{III} 端 2 次元空間分解 XAFS スペクトルを得て、その解析から Ce 密度と Ce 価数についての化学状態マッピングイメージが得られた。(A)(B)ではそれぞれ Ce⁴⁺、Ce³⁺ が均一に分布した Ce 価数イメージが得られたが、(C)では Ce 価数が粒子内で広い分布を持っていることがわかった。(C)化学状態イメージングデータ (Ce 密度と Ce 価数) をそれぞれ 65 nm 大のドメインに分割し、ドメイン内の局所的な Ce 価数と Ce 密度の相関性を調べると、その傾きによってドメイン毎に 4 つのタイプに分けられることがわかった。これらはそれぞれ異なる酸素拡散様式を反映する相関せいであり、粒子内で複数の格子酸素拡散パスが存在することを可視化することに成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

1. Nozomu Ishiguro, Mizuki Tada, “Structural Kinetics of Cathode Events on Polymer Electrolyte Fuel Cell Catalysts Studied by *Operando* Time-Resolved XAFS” *Catal. Lett.* **148**, 1597-1609 (2018) (査読有). DOI: 10.1007/s10562-018-2383-7.
2. Thomas Götsch, Lukas Schlicker, Maged F. Bekheet, Andrew Doran, Matthias Grünbacher, Corsin Praty, Mizuki Tada, Hirosuke Matsui, Nozomu Ishiguro, Aleksander Gurlo, Bernhard Klötzer, Simon Penner, “Structural investigations of La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3- δ} under reducing conditions: kinetic and thermodynamic limitations for phase transformations and iron exsolution phenomena” *RSC Adv.* **8**, 3120–3131 (2018). DOI: 10.1039/c7ra12309d.
3. Makoto Hirose, Nozomu Ishiguro, Kei Shimomura, Nicolas Burdet, Hirosuke Matsui, Mizuki Tada, Yukio Takahashi, “Visualization of Heterogeneous Oxygen Storage Behavior in Platinum-Supported Cerium-Zirconium Oxide Three-Way Catalyst Particles by Hard X-ray Spectro-Ptychography” *Ange. Chem. Int. Ed.* **57**, 1474–1479 (2018). DOI: 10.1002/anie.201710798.
4. 石黒志, 松井公佑, 唯美津木, “走査型顕微 XAFS 法を用いた固体触媒のイメージング”, *触媒*, **59**, 69-75 (2017) (査読有).
5. Hirosuke Matsui, Nozomu Ishiguro,

- Tomoya Uruga, Oki Sekizawa, Kotaro Higashi, Naoyuki Maejima, Mizuki Tada, "Operando 3D Visualization of Migration and Degradation of a Platinum Cathode Catalyst in a Polymer Electrolyte Fuel Cell" *Ange. Chem. Int. Ed.* **56**, 9371–9375 (2017) (査読有). DOI: 10.1002/anie.201703940.
6. Satoshi Muratsugu, Shota Miyamoto, Kana Sakamoto, Kentaro Ichihashi, Chang Kyu Kim, Nozomu Ishiguro, Mizuki Tada, "Size Regulation and Stability Enhancement of Pt Nanoparticle Catalyst via Polypyrrole Functionalization of Carbon-Nanotube-Supported Pt Tetranuclear Complex" *Langmuir*. **33**, 10271–10282 (2017) (査読有). DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b02114.
 7. Hirosuke Matsui, Nozomu Ishiguro, Kaori Enomoto, Oki Sekizawa, Tomoya Uruga, and Mizuki Tada, "Imaging of Oxygen Diffusion in Individual Platinum/Ce₂Zr₂O_x Catalyst Particles During Oxygen Storage and Release" *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 12022–12025 (2016) (査読有). DOI: 10.1002/anie.201606046.
 8. Nozomu Ishiguro, Sutasinee Kityakarn, Oki Sekizawa, Tomoya Uruga, Hirosuke Matsui, Masahiro Taguchi, Kensaku Nagasawa, Toshihiko Yokoyama, Mizuki Tada, "Kinetics and Mechanism of Redox Processes of Pt/C and Pt₃Co/C Cathode Electrocatalysts in a Polymer Electrolyte Fuel Cell during an Accelerated Durability Test" *J. Phys. Chem. C* **120**, 19642–19651 (2016) (査読有). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04437.
- [学会発表] (計 14 件)
1. Nozomu Ishiguro, Hirosuke Matsui, Mizuki Tada, "XAFS Imaging of Ce₂Zr₂O_x Exhausting Catalyst Systems", International Symposium on Advancement and Prospect of Catalysis Science & Technology, 25–27 Jul., 2018, Sydney, Australia.
 2. Nozomu Ishiguro, Makoto Hirose, Kei Shimomura, Nicolas Burdet, Hirosuke Matsui, Yukio Takahashi, Mizuki Tada, "Visualization of Ce Chemical States and Oxygen Diffusion in Ceria-Zirconia Particles by X-ray Spectro- Ptychography", 18th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysts (ISHHC18), 22–25 Jul., 2018, Sydney, Australia.
 3. 石黒 志, 広瀬 真, 下村 啓, Nicolas BURDET, 松井公佑, 高橋幸生, 唯美津木, "タイコグラフィ XAFS による Ce₂Zr₂O_x 粒子内の酸素拡散分布の可視化" 日本化学会第 98 回春季年会, 2018 年 3 月 20–23 日, 船橋.
 4. 石黒 志, 松井 公佑, 鈴木 陽也, 関澤 央輝, 新田 清文, 寺田 靖子, 宇留賀 朋哉, 唯美津木, "結像顕微 XAFS による樹状型 FeO_x 粒子の酸化還元サイクルにおける Fe 化学状態の可視化" 第 31 回日本放射光学学会年会, 2017 年 1 月 8–10 日, つくば.
 5. Nozomu Ishiguro, Sutasinee Kityakarn, Oki Sekizawa, Tomoya Uruga, Hirosuke Matsui, Kensaku Nagasawa, Toshihiko Yokoyama, Mizuki Tada, "ADT Processes of Pt/C and Pt₃Co/C PEFC Cathode Electrocatalysts Studied by Operando Time-resolved Quick-XAFS" 国際シンポジウム "Future Earth" エネルギー課題に資する新奇なナノ物質・触媒・表面—その場&オペランド XAFS 及び X 線手法による物質研究、キャラクタリゼーション及びイメージング, 2017 年 10 月 28–30 日, 調布.
 6. Nozomu Ishiguro, Sutasinee Kityakarn, Oki Sekizawa, Tomoya Uruga, Hirosuke Matsui, Kensaku Nagasawa, Toshihiko Yokoyama, Mizuki Tada, "In situ Time-resolved XAFS Study for ADT Processes of Pt/C and Pt₃Co/C PEFC Cathode Electrocatalysts", 第 16 回日韓触媒シンポジウム及び第 3 回北海道大学触媒科学研究所国際シンポジウム, 2017 年 5 月 15–17 日, 札幌.
 7. Nozomu Ishiguro, Sutasinee Kityakarn, Oki Sekizawa, Tomoya Uruga, Hirosuke Matsui, Kensaku Nagasawa, Toshihiko Yokoyama, Mizuki Tada, "Structural Kinetics Study of Redox Processes of Pt/C and Pt₃Co/C Cathode Electrocatalysts in a Polymer Electrolyte Fuel Cell during an Accelerated Durability Test by In Situ Time-Resolved XAFS" 253rd ACS National Meeting, 2–6 Apl., 2017, San Francisco, USA.
 8. Hirosuke Matsui, Nozomu Ishiguro, Kaori Enomoto, Tomoya Uruga, Oki Sekizawa, Mizuki Tada, "Nano-XAFS Imaging of Oxygen Diffusion in Pt-Ce₂Zr₂O_x Particles during Oxygen Storage/Release" 253rd ACS National Meeting, 253rd ACS National Meeting, 2–6 Apl., 2017, San Francisco, USA.
 9. 石黒 志, 松井 公佑, 鈴木 陽也, 関澤 央輝, 新田 清文, 寺田 靖子, 宇留賀 朋哉, 唯美津木, "結像顕微 XAFS 法による樹状型 FeO_x 結晶粒子の化学状態イメージング" 日本化学会第 97 回春季年会, 2017 年 3 月 16–19 日, 横浜.
 10. 鈴木陽也, 松井公佑, 石黒志, 新田清文, 関澤央輝, 宇留賀朋哉, 寺田靖子, 唯美津木, "走査型顕微 XAFS 分光法による酸化鉄結晶内酸素吸蔵・放出に伴う結晶相分布変化の可視化", 第 97 回日本化学会春季年会, 2017 年 3 月 16 日–19 日, 横浜.
 11. 松井公佑, 石黒志, 関澤央輝, 宇留賀朋哉, 唯美津木, "走査型顕微 XAFS 法による Ce₂Zr₂O_x 触媒粒子内の酸素拡散様式イメージング", 日本化学会第 97 回春季

- 年会, 2017年3月16-19日, 横浜.
12. 石黒 志, 松井 公佑, 鈴木 陽也, 関澤 央輝, 新田 清文, 寺田 靖子, 宇留賀 朋哉, 唯 美津木, “結像顕微 XAFS 法による 樹状型 FeO_x 粒子の化学状態イメージングの検討”, 第 30 回日本放射光学会放射光科学合同シンポジウム, 2017 年 1 月 9-11 日, 神戸
 13. 松井公佑, 石黒志, 榎本香里, 関澤央輝, 宇留賀朋哉, 唯美津木, “走査型顕微 XAFS 法による Ce₂Zr₂O_x 粒子内の酸素拡散様式の可視化”, 第 30 回日本放射光学会放射光科学合同シンポジウム, 2017 年 1 月 9-11 日, 神戸.
 14. 鈴木陽也, 松井公佑, 石黒志, 新田清文, 関澤央輝, 宇留賀朋哉, 寺田靖子, 唯美津木, “走査型顕微 XAFS 法による酸化鉄粒子のレドックス能劣化過程における結晶相分布の可視化”, 第 30 回日本放射光学会放射光科学合同シンポジウム, 2017 年 1 月 9-11 日, 神戸
 15. 松井公佑, 石黒志, 榎本香里, 関澤央輝, 宇留賀朋哉, 唯美津木, “Pt/Ce₂Zr₂O_x 触媒粒子の酸素吸蔵・放出サイクルにおける酸素拡散様式イメージング解析”, 第 19 回 XAFS 討論会, 2016 年 9 月 3-5 日, 名古屋.

〔図書〕(計 1 件)

“Spatially Resolved XAFS”
XAFS Techniques for Catalysts,
Nanomaterials, and Surfaces, Springer,
Switzerland, pp.133-147 (2017)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等
タイコグラフィ-X 線吸収微細構造法の開発
-酸素吸蔵・放出材料の酸素拡散分布を可視化
-
http://www.riken.jp/pr/press/2018/20180112_2/

6. 研究組織

(1)研究代表者

石黒 志 (ISHIGURO, Nozomu)
国立研究開発法人理化学研究所・放射光科学
研究センター・研究員
研究者番号: 20752455

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

唯 美津木(TADA, Mizuki)
名古屋大学物質科学国際研究センター・教授、
国立研究開発法人理化学研究放射光科学
センター・チームリーダー

松井 公佑(MATSUI, Hirosuke)
名古屋大学物質科学国際研究センター・助教

宇留賀 朋哉 (URUGA, Tomoya)
高輝度光科学研究センター・副部門長、電
気通信大学・特任教授

高橋 幸生(TAKAHASHI, Yukio)
大阪大学大学院工学研究科・准教授、理
化学研究放射光科学総合センター・チーム
リーダー

関沢 央輝 (SEKIZAWA, Oki)
高輝度光科学研究センター・研究員

新田 清文 (NITTA, Kiyofumi)
高輝度光科学研究センター・研究員

鈴木 陽也 (SUZUKI, Yoya)
名古屋大学・大学院理学研究科・大学院生

広瀬 真(HIROSE, Makoto)
大阪大学大学院工学系研究科・大学院生