

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 19 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24360332

研究課題名(和文) 超高活性触媒設計のための触媒活性種特異的サイト選択的構造・電子状態解析の実現

研究課題名(英文) Site selective structural and electronic state analysis for the design of highly active solid catalysts

研究代表者

吉田 朋子 (Yoshida, Tomoko)

大阪市立大学・複合先端研究機構・教授

研究者番号：90283415

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、X線誘起発光を利用したサイト選択的X線吸収スペクトル(XAFS)測定法を構築し、これを用いて固体中の欠陥や発光サイト局所構造を対象としたXAFS測定を行った。一方、XAFSと電子分光法(EELS, EFTEM)を組み合わせ、更に統計学的数値処理を援用することによって、固体触媒中の異なる化学状態を区別した定量的分析や可視化(マッピング)が可能となった。この手法を窒素添加チタニア触媒に応用し、その可視光応答発現メカニズムについて考察した。

研究成果の概要(英文)：In the present study, site selective XAFS measurement method using X-ray excited optical luminescence has been developed and applied to measure XAFS spectra of defect and/or emission site structures in solid materials. In addition, a sophisticated combination of XAFS and EELS, particularly introducing modern mathematical treatments to the EELS and EFTEM spectrum imaging (EFTEM-SI) allowed us quantitative analysis and visualization of the different chemical states in a solid catalyst. We applied this method to the study on the generation mechanism of the visible light response in nitrogen doped TiO₂ catalysts.

研究分野：放射光分光、触媒化学

キーワード：XAFS EELS 触媒活性種定量分析

1. 研究開始当初の背景

固体触媒における触媒作用の発現及びその制御は、触媒調製や前処理、反応の各段階において触媒活性成分の構造や電子状態を如何に制御するかで決まると言っても過言ではない。従来この制御は、経験とノウハウに基づくものが多かった。合理的な触媒設計の指針こそが触媒化学におけるブレークスルーであり、このためには、触媒活性種を評価する新しい分析手法を自ら開発しなければならない。固体触媒表面では同じ元素で構成された様々なヘテロ構造が混在しているが、その中から活性種の原子構造や電子状態だけを定量的に抽出し、活性種の触媒中での空間分布を明示する手法が必要なのである。

我々はこれまで、X線吸収スペクトル(XAFS)を構成する一つの領域XANESを利用した半現象論的解析法を考案し、固体触媒表面種の定量的な電子状態・局所構造解析が可能であることを示してきた。これらの研究成果を基に、不均一な局所構造が複数混在する固体触媒表面に対しても、XANESを利用すれば触媒活性種に関する情報だけを抽出することができると考えている。

しかし、この大きな目標を達成するためには克服すべき課題がある。これまで開発を進めてきた解析法は非常に有用な手法であるが、構造既知の適当な参照試料のXANESが得られない場合や、対称性の似た局所構造種が混在する試料には適用しにくい点である。触媒活性種だけを測定するサイト選択的なXAFS測定方法を開発すること、参照試料のXANESが得られない場合でも、理論計算によって各モデル構造に対応するXANESを得ることが、今後取り組むべき重要な課題である。

また一般性の高い解析手法を提示するためには、XAFS測定そのものが困難となる軽元素を対象とした電子状態・局所構造解析の開発が必要である。XANESを利用した解析

手法を、同等の情報を与え軽元素分析に有利な電子線エネルギー損失スペクトル(EELS)に応用しようと考えた。また電子顕微鏡によってEELSを測定するという利点を活かし、高い空間分解能を備えた分析手法にまで発展させようと思った。

一方、我々はこれまでにイオン注入法を用いた固体材料表面の改質や機能付与に関する研究を精力的に行ってきた。イオン注入法には、各種元素を目的とする深さ領域に必要な量だけ精度良く導入できるという利点がある。従って、分析結果に基づいて活性成分の濃度と深さを緻密に制御すれば、例えば活性種構造だけを理想的に分散させた触媒表面・界面を得ることも可能となり、超高活性な触媒を合理的に設計できると考えた。

2. 研究の目的

(1) 状態選別型XAFS測定法の開発

X線励起発光法とX線吸収法を組み合わせた新しい分光手法を開発し、固体触媒における触媒活性種のみXAFSを測定することを目的とする。局所構造の平均的情報しか与えなかった従来のXAFS法の弱点を克服し、化学状態選別型XAFSに発展させる。

(2) 触媒活性種抽出のためのXANES/EELS解析法の構築

XAFS解析方法を構築することで、従来法で測定されたXAFSから触媒活性種のスペクトルだけを抽出することを目的とする。具体的には、構造既知試料のXANESを利用した半現象論的解析法や、XANESに多変量解析を応用する統計的解析法を開発提示したい。これによって、同じ元素で構成された不均一な局所構造が複数混在する固体触媒に対しても、各成分に対応するXANESを定量的に分離し、触媒活性種のスペクトルだけを抽出する。適当な参照試料のXANESが得られない場合には、各構造モデルに対するXANES

シミュレーションを行い、上記定量的構造解析を可能にする。これらの解析方法を、軽元素局所構造解析に有利な EELS にも応用する。

(3) 触媒活性種を対象とした高空間分解分析技術の構築

触媒断面試料の EELS 測定を行い、触媒表面から内部にかけて 1nm オーダーの空間分解能で分析を行う。XANES・EELS スペクトルに上記解析方法を応用し、各局所構造や化学状態毎の三次元空間分布図を得る。即ち、同じ元素で構成された触媒活性種と不活性種が混在していても、これらを区別し、触媒活性種だけの空間分布を可視化する。

3. 研究の方法

(1) X 線励起発光測定

X 線励起発光測定を行うための分光測定システムを分子科学研究所極端紫外光実験施設 (UVSOR) BL2A において構築した。分光測定システムは、ロータリーポンプと軸流分子ポンプを備えた真空チャンバー部と、放射光照射時に試料からの発光を集光するための導入レンズ部、分光部・検出部から構成される。この分光測定システムを用いて、典型的な固体内欠陥や発光材料を対象とした X 線励起発光測定を行った。この際、入射 X 線のエネルギーを連続的に変化させながら各試料からの発光の強度変化を測定した。

(2) 触媒活性種を対象とした XANES/EELS 測定

窒素添加 TiO_2 をはじめとする光触媒中の活性種を対象とした X 線吸収スペクトル (XAFS) 及び電子エネルギー損失スペクトル (EELS) の測定を行った。活性種についての XAFS スペクトルを軽元素については全電子収量法によって、その他は透過法・蛍光法によって測定した。また断面 TEM 試料を製作し、EELS を取得した。

4 研究成果

(1) X 線励起発光を利用した XAFS 測定

固体表面に形成された不飽和サイトや点欠陥は、X 線励起によって各構造や電子状態に固有の発光 (X-ray excited optical luminescence : XEOL) を真空紫外～近赤外領域に与えることが知られている。X 線照射によって試料から放出される XEOL を測定する事によって XAFS と同等なスペクトルが得られることが期待される。通常 XEOL の発光強度は X 線吸収量に比例すると考えられるため、発光強度の入射 X 線エネルギー依存性は XAFS スペクトルに対応する。更に、観測される発光の波長を分光器やフィルターで選択すれば、各発光サイト固有の局所構造や電子状態を反映する site-selective XAFS が測定可能となる。

Al_2O_3 単結晶中の酸素空孔 (F^+ center) に由来する発光について Al K 殻吸収端前後の X 線エネルギーに対する発光強度の変化をプロットすると X 線吸収スペクトルと同等な微細構造スペクトルが得られた (Fig.1)。

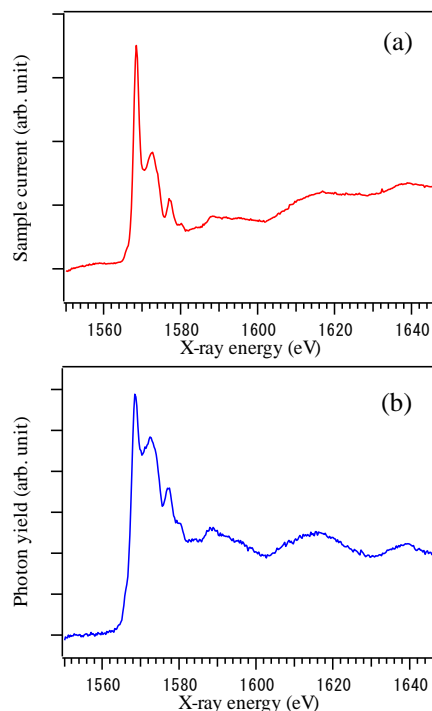


Fig.1 (a) 試料電流法で測定した Al_2O_3 単結晶の Al K-edge XANES (b) Al_2O_3 単結晶の F^+ center を対象に X 線励起発光法で測定した Al K-edge XANES

白色発光材料である酸化処理後の炭素化ポーラスシリコンについては、この方法で得られたスペクトルは従来法で測定した XAFS (平均的な局所構造を反映する XAFS) と異なる微細構造を示し、状態選別型 XAFS 測定の可能性を示唆した(Fig.2). 即ち Si K-edge XANES を従来の測定法である全電子収量法 (TEY) で測定した結果、 Si^0 と Si^{4+} に帰属される吸収が観測されたが、白色発光を対象として測定(PLY)した XANES には Si^{4+} に対応する吸収しか現れていない. このことから、 Si^{4+} 種が白色発光サイトと考えられる.

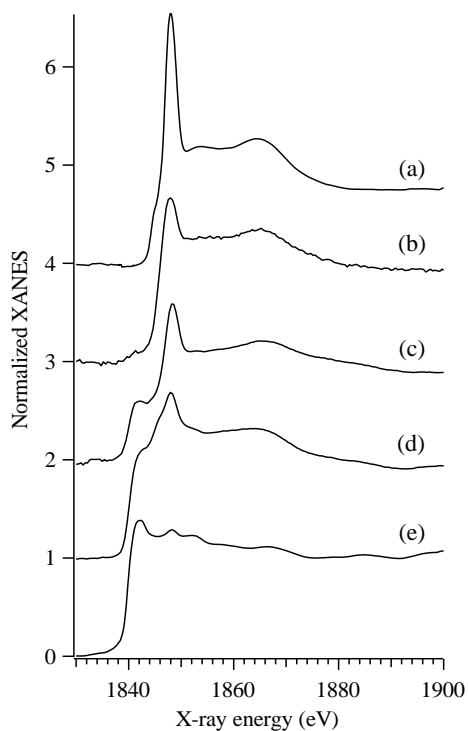


Fig.2 Si K-edge XANES. (a) SiO_2 (TEY), (b) 酸化処理後の炭素化ポーラスシリコン (PLY), (c) 酸化処理後の炭素化ポーラスシリコン (TEY), (d) 炭素化ポーラスシリコン (TEY), (e) Si (TEY).

(2) XANES/ELNES を利用した触媒活性種の抽出とマッピング

TiO_2 に窒素を添加すると可視光応答化することが知られている. イオン注入法を利用して TiO_2 に窒素を添加し可視光応答化した高活性試料について N K-edge XANES 及び

ELNES スペクトルを測定した結果、試料表面近傍には、活性窒素種 (置換型 N) が、試料深さ方向に進むに従って不活性窒素種 (置換型 NO_2) が増加することが分かった.

そこで、高活性試料について N K 殻吸収端によるエネルギーフィルター像を測定した. エネルギー分散軸において 2eV 幅のエネルギースリットを損失エネルギー 380eV から 420eV まで 2eV ずつずらして測定した 20 枚のフィルター像をデータセットとして多変量解析を適用し、スペクトルの成分分解を試みた. 分解された 2 つの成分スペクトルを利用してプロットした各化学状態の空間分布マッピングを Fig.3(a,b)に示す. 用いたエネルギースリット幅によってスペクトルの分解能は 2eV とやや大きかったが、それでも活性窒素種と不活性窒素種に特徴的な吸収端近傍のスペクトル形状が現れていた. またマッピング像から、活性窒素種 (Fig.3a) は窒素添加領域全体にわたって、また不活性窒素種 (Fig.3b) は表面から約 40nm 以上の試料内部に分布していることが分かった. 即ち、活性窒素種が触媒表面に選択的に生成しているため可視光応答化したことが明らかとなった. このように、可視光応答化には活性種の化学状態だけでなく空間分布も重要な因子であることが示唆された.

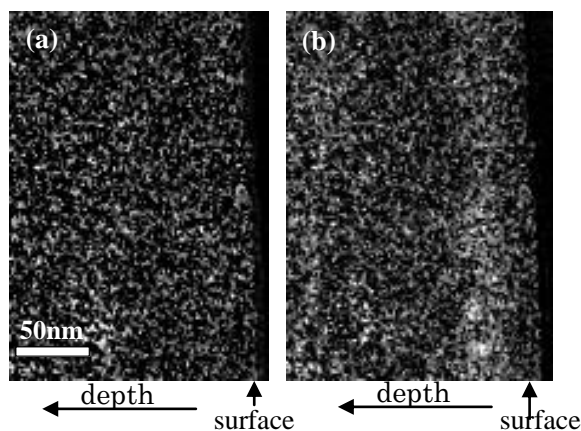


Fig.3 N K-edge ELNES を用いた窒素添加 TiO_2 光触媒の窒素マッピング. (a) 活性窒素種 (b) 不活性窒素種

5 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 14 件：全て査読有り）

1. Effective nitrogen doping into TiO₂ for visible light response photocatalysis

T. Yoshida, S. Niimi, M. Yamamoto, T. Nomoto and S. Yagi, *J. Colloid Interf. Science* vol. 447 (2015) 278-281.

2. Photocatalytic reduction of CO₂ with water promoted by Ag clusters in Ag/Ga₂O₃ photocatalyst

M. Yamamoto, T. Yoshida, N. Yamamoto, T. Nomoto, Y. Yamamoto, S. Yagi and H. Yoshida, *J. Mater. Chem. A*, vol. 3 (2015) 16810-16816.

3. Effects of nitrogen-related defects on visible light photocatalytic response in N⁺ implanted TiO₂: A first-principles study

J. Senga, K. Tatsumi, S. Muto and T. Yoshida, *J. Appl. Phys.* vol. 118 (2015) 115702. (6 pages)

4. Surface modification of titanium using He plasma

S. Kajita, D. Kitaoka, N. Ohno, R. Yoshihara, N. Yoshida, T. Yoshida, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 303 (2014) 438-445.

5. The influence of the preparing method of a Ag/Ga₂O₃ catalyst on its activity for photocatalytic reduction of CO₂ with water

N. Yamamoto, T. Yoshida, S. Yagi, Z. Like, T. Mizutani, S. Ogawa, H. Nameki, H. Yoshida, *J. Surf. Sci. Nanotech.* vol. 12 (2014) 263-268.

6. Depth distribution of dopant effective for visible light response in nitrogen doped TiO₂ photocatalyst

T. Yoshida, E. Kuda and S. Muto, *Surf. Interf. Anal.* vol. 46 (2014) 1236-1239.

7. In-situ FT-IR study on the mechanism of CO₂ reduction with water over metal (Ag or Au) loaded Ga₂O₃ photocatalysts

M. Yamamoto, T. Yoshida, N. Yamamoto, H. Yoshida and S. Yagi, *J. Surf. Sci. Nanotech.* vol. 12 (2014) 299-303.

8. Application of nanostructured tungsten fabricated by helium plasma irradiation for photoinduced decolorization of methylene blue
K. Komori, T. Yoshida, S. Yagi, H. Yoshida, M. Yajima, S. Kajita and N. Ohno, *J. Surf. Sci. Nanotech.* vol. 12 (2014) 343-348.

9. Fabrication of gold nanoparticles supported on anatase-phase titania by solution plasma method,
T. Mizutani, T. Murai, T. Nomoto, H. Nameki, T. Yoshida and S. Yagi, *Surf. Interf. Anal.* vol. 46 (2014) 1125-1128.

10. Helium Plasma Implantation on Metals: Nanostructure Formation and Visible-light Photocatalytic Response

S. Kajita, T. Yoshida, D. Kitaoka, R. Etoh, M. Yashima, N. Ohno, H. Yoshida, N. Yoshida and Y. Terao, *J. Appl. Phys.*, vol. 113 (2013) 134301-134307.

11. Heterogeneous palladium catalyst hybridised with titanium dioxide photocatalyst for direct C—C bond formation between aromatic ring and acetonitrile

H. Yoshida, Y. Fujimura, H. Yuzawa, J. Kumagai and T. Yoshida, *Chem. Commun.*, vol. 49 (2013) 3793-3795.

12. Gold nanoparticles on titanium oxide effective for photocatalytic hydrogen formation under visible light

H. Yuzawa, T. Yoshida and H. Yoshida, *Appl. Catal. B.*, vol. 115-116 (2012) 294-302.

13. Bifunctional Rhodium Cocatalysts for Photocatalytic Steam Reforming of Methane over Alkaline Titanate

K. Shimura, H. Kawai, T. Yoshida and H. Yoshida, *ACS Catal.*, vol. 2 (2012) 2126-2134.

14. Cluster size analysis in Ge-doped silica showing 3.1 eV luminescence by RMC-XAFS and HAADF-STEM

T. Yoshida, S. Muto and H. Yoshida, *AMTC Letters*, vol.3 (2012) 208-209.

〔学会発表〕 (計 12 件)

1. Study on the mechanism of CO₂ reduction with water over Ag loaded Ga₂O₃ photocatalysts (Invited)

T. Yoshida, M. Yamamoto, N. Yamamoto and S. Yagi, The 2014 OCARINA Annual International Meeting 5 March (2015) Osaka City University (Osaka City, Osaka), Japan

2. TiO₂ 可視光応答化にかかわる窒素の化学状態及び添加量 (招待講演)

吉田朋子, 光がかかわる触媒シンポジウム, 東京工業大学 (東京目黒区), 2015 年 6 月 19 日,

3. イオン・プラズマ照射材料の光触媒への応用 (招待講演)

吉田朋子, 第 57 回放射線科学研究会, 大阪住友クラブ (大阪府大阪市), 2015 年 7 月 17 日

4. ヘリウム照射により発現するタンゲステンナノ構造の光触媒特性 (招待講演)

吉田朋子, 日本物理学会 第 69 回年次大会 2014 年 3 月 29 日, 東海大学湘南キャンパス (神奈川県平塚市)

5..Photodeposition process of Pt nanoparticles on TiO₂ photocatalyst

T. Yoshida, Y. Minoura, Y. Nakano, S. Yagi and H. Yoshida
TOCAT7 conference, 1-6 (2014) (Kyoto City, Kyoto), Japan

6. Quantitative chemical state analyses of nitrogen doped titanium dioxide photocatalysts

T. Yoshida, E. Kuda, S. Niimi, S. Muto
4th International Colloids Conference Surface Design & Engineering, 15-18 June (2014) Madrid, Spain

7. Preparation of thickness-controlled TiO₂ thin film to estimate the effective thickness for the photocatalysis

T. Yoshida, E. Kuda, S. Niimi, S. Muto
11th International Symposium PREPA11, 6-10 July (2014) Louvain-la-Neuve, Belgium

8. Characterization of nitrogen ion implanted

TiO₂ photocatalysts by XAFS and XPS

T. Yoshida, S. Niimi, M. Yamamoto and S. Yagi
19th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, 14-19 Sept. (2014) Louvain, Belgium

9. Effective depth distribution of nitrogen in visible light responsive nitrogen doped TiO₂ photocatalyst

T. Yoshida, E. Kuda, S. Niimi, S. Muto and S. Yagi, 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '13, December 5, (2013) Hawaii, USA

10. Application of nanostructured tungsten fabricated by He plasma irradiation as a photocatalyst,

K. Komori, T. Yoshida, S. Yagi, H. Yoshida, M. Yajima, S. Kajita and N. Ohno, 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '13, December 5, (2013) Hawaii, USA

11. Cluster size analysis in Ge-doped silica showing 3.1 eV luminescence by RMC-XAFS and HAADF-STEM

T. Yoshida, S.Muto and H. Yoshida, 3rd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC3), May 9-11 (2012) Nagarakawa Convention Center (Gifu City, Gifu), Japan

12. Helium plasma irradiated tungsten oxide as a new visible-light response photocatalyst

15th International Congress on Catalysis, July 3, (2012) Munich, Germany

T. Yoshida, R. Etoh, H. Yoshida, M. Yajima, S. Kajita and N. Ohno

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉田朋子 (Yoshida Tomoko)

大阪市立大学・複合先端研究機構・教授

研究者番号 : 90283415