

博士論文

転換電子収量法による

その場 X 線吸収微細構造測定法の開発と

形状制御した酸化銅(I)粒子の還元特性の解明

(Development of *in-situ* observation cell for X-ray absorption fine structure
by conversion electron yield detection and its application
to reduction process of shape-controlled copper(I) oxide particles)

2017年3月

立命館大学大学院生命科学研究科

生命科学専攻博士課程後期課程

渡邊 稔樹

立命館大学審査博士論文

転換電子収量法による

その場 X 線吸収微細構造測定法の開発と

形状制御した酸化銅(I)粒子の還元特性の解明

(Development of *in-situ* observation cell for X-ray absorption fine structure
by conversion electron yield detection and its application
to reduction process of shape-controlled copper(I) oxide particles)

2017 年 3 月

March 2017

立命館大学大学院生命科学研究科

生命科学専攻博士課程後期課程

Doctoral Program in Advanced Life Sciences

Graduate School of Life Sciences

Ritsumeikan University

渡邊 稔樹

WATANABE Toshiki

研究指導教員：稲田 康宏教授

Supervisor : Professor INADA Yasuhiro

目次

第 1 章	序論	1
1.1	X 線吸収微細構造 (XAFS) 法.....	1
1.1.1	XAFS 法によるその場 (<i>in situ</i>) 観察.....	1
1.1.2	転換電子収量 (CEY) 法.....	1
1.1.3	X 線吸収端近傍構造 (XANES)	2
1.1.4	広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS)	3
1.2	Cu 触媒.....	4
1.3	触媒における粒子形状の効果.....	5
1.4	本研究の目的.....	6
第 2 章	透過法と CEY 法による <i>in-situ</i> XAFS 同時測定法の開発	8
2.1	緒言	8
2.2	透過型 <i>in-situ</i> CEY 測定セルの開発	8
2.3	透過型 <i>in-situ</i> CEY 測定セルの性能評価	11
第 3 章	形状制御された $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の還元特性	14
3.1	緒言	14
3.2	実験	14
3.2.1	試薬.....	14
3.2.2	形状制御して $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に担持した Cu_2O の調製.....	15
3.2.3	キャラクタリゼーション.....	15
3.2.4	透過法と CEY 法による <i>in-situ</i> XAFS 同時測定.....	16
3.3	結果と考察.....	17
3.3.1	$\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の化学状態解析.....	17
3.3.2	$\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の形状と粒形の評価.....	19
3.3.3	$\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の還元過程の状態変化.....	23
3.3.4	CEY 法における検出深さの算出.....	48
第 4 章	Cu_3N 粒子の還元特性	50
4.1	緒言	50
4.2	実験	51
4.2.1	試料調製.....	51
4.2.2	XAFS 測定.....	51

4.3	結果と考察.....	52
第5章	<i>In-situ</i> XAFS 法による担持 Cr 触媒の合成過程の状態解析.....	58
5.1	緒言	58
5.2	実験	59
5.2.1	試薬.....	59
5.2.2	担持 Cr 触媒の調製.....	59
5.2.3	焼成過程の <i>in-situ</i> XAFS 測定.....	59
5.3	結果と考察.....	60
第6章	結論.....	65
6.1	形状制御した Cu ₂ O の還元特性の解明.....	65
6.2	Cu ₃ N の還元特性の解明.....	66
6.3	焼成過程における担持 Cr 種の状態変化に対する担体の影響.....	67
	参考文献.....	68
	副論文.....	73
	謝辞.....	74

図目次

Figure 2.1 透過型 <i>in-situ</i> CEY セルの模式図	10
Figure 2.2 透過型 <i>in-situ</i> CEY セルの電極ホルダー模式図	10
Figure 2.3 透過型 <i>in-situ</i> CEY セルを用いて透過法と CEY 法で測定した $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のスペクトル	12
Figure 3.1 立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の X 線回折パターン	17
Figure 3.2 立方体 $\text{Cu}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と八面体 $\text{Cu}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の X 線回折パターン	18
Figure 3.3 立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の SEM 画像	21
Figure 3.4 立方体 $\text{Cu}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と八面体 $\text{Cu}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の SEM 画像	21
Figure 3.5 粒子の一辺の長さのヒストグラム	22
Figure 3.6 立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の昇温還元過程における透過法と CEY 法で検出した XANES スペクトル変化	23
Figure 3.7 八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の昇温還元過程における透過法と CEY 法で検出した XANES スペクトル変化	24
Figure 3.8 立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の温度に対する組成変化	25
Figure 3.9 八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の温度に対する組成変化	26
Figure 3.10 立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の昇温還元過程における透過法と CEY 法で検出した XANES スペクトル変化	29
Figure 3.11 八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の昇温還元過程における透過法と CEY 法で検出した XANES スペクトル変化	29
Figure 3.12 立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の温度に対する組成変化	30
Figure 3.13 八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の温度に対する組成変化	30
Figure 3.14 He 希釈 H_2 気流下、 300°C の立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の XANES スペクトル	31
Figure 3.15 He 気流下の立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の EXAFS 振動関数	32
Figure 3.16 He 気流下の八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の EXAFS 振動関数	32
Figure 3.17 He 気流下の立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の動径構造関数	33
Figure 3.18 He 気流下の八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の動径構造関数	33
Figure 3.19 He 希釈 H_2 気流下の立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の EXAFS 振動関数	34
Figure 3.20 He 希釈 H_2 気流下の八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の EXAFS 振動関数	34
Figure 3.21 He 希釈 H_2 気流下の立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の動径構造関数	35
Figure 3.22 He 希釈 H_2 気流下の八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の動径構造関数	35
Figure 3.23 He 気流下における平均配位数の温度変化	36
Figure 3.24 He 希釈 H_2 気流下における平均配位数の温度変化	36
Figure 4.1 He 気流下の Cu_3N 粒子の XANES スペクトルと化学種組成の温度変化	53
Figure 4.2 He 気流下の Cu_3N 粒子の EXAFS 振動関数と動径構造関数	54

Figure 4.3 He 気流下における平均配位数の温度変化	54
Figure 4.4 還元過程における銅化学種組成と配位数の温度変化.....	57
Figure 5.1 γ -Al ₂ O ₃ 上の担持 Cr 種の XANES スペクトルの温度変化.....	61
Figure 5.2 SiO ₂ 上の担持 Cr 種の XANES スペクトルの温度変化.....	61
Figure 5.3 各担体上の 160 °C における XANES スペクトル.....	62
Figure 5.4 γ -Al ₂ O ₃ 上の担持 Cr 種の温度に対する組成変化.....	63
Figure 5.5 SiO ₂ 上の担持 Cr 種の温度に対する組成変化.....	63
Figure 5.6 γ -Al ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、及び Cr ₂ O ₃ の結晶構造.....	64

表目次

Table 2.1 XAFS 測定条件.....	11
Table 2.2 EXAFS 解析によって求めた構造パラメーター	13
Table 3.1 立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の調製に使用した試薬.....	14
Table 3.2 XRD の測定条件	15
Table 3.3 <i>In-situ</i> XAFS 測定条件	16
Table 3.4 XRD パターンから得られた回折角と相対強度.....	18
Table 3.5 He 気流下における立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の透過法による EXAFS 解析結果....	38
Table 3.6 He 気流下における立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の CEY 法による EXAFS 解析結果..	40
Table 3.7 He 気流下における八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の透過法による EXAFS 解析結果....	41
Table 3.8 He 気流下における八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の CEY 法による EXAFS 解析結果..	43
Table 3.9 He 希釈 H_2 気流下における立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の透過法による EXAFS 解析 結果	44
Table 3.10 He 希釈 H_2 気流下における立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の CEY 法による EXAFS 解 析結果	45
Table 3.11 He 希釈 H_2 気流下における八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の透過法による EXAFS 解析 結果	46
Table 3.12 He 希釈 H_2 気流下における八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の CEY 法による EXAFS 解 析結果	47
Table 4.1 <i>In-situ</i> XAFS 測定条件	52
Table 4.2 He 気流下における Cu_3N の EXAFS 解析結果.....	55
Table 5.1 試料調製に使用した試薬.....	59
Table 5.2 <i>In-situ</i> XAFS 測定条件	60

第1章 序論

1.1 X線吸収微細構造 (XAFS) 法

1.1.1 XAFS 法によるその場 (*in situ*) 観察

不均一系担持金属触媒は物質変換のための多様な用途に用いられており、主に高表面積の酸化物担体上に微量に担持された活性金属化学種の表面において、反応物質の化学変換が促進される。触媒系を高機能化するためには、その反応メカニズムを理解することが必須であり、まずは担持された金属化学種の反応条件下における化学状態を知り、触媒活性を有する化学種を帰属することが重要となる。活性金属種はナノ粒子やアモルファス状態をとる場合が多く、その様な状況下で金属化学種の電子状態や局所構造を知ることが可能な手法は XAFS 法のみであり、担持金属触媒の状態を原子レベルで解析するのに XAFS 法は極めて有効である[1]。加えて、XAFS 法は高温かつ反応ガス雰囲気下のその場 (*in situ*) で測定することが可能であり、それは金属活性種が反応ガス雰囲気下においてどのような化学状態で存在しているかの決定的な知見となる。不均一系触媒における *in-situ* XAFS 法の利用については、Bordiga らによる総説にまとめられている[2]。*in-situ* XAFS 法は極めて有効な状態解析手法であるが、一般に *in-situ* XAFS 測定は透過法で行われ[3]、得られる情報は X 線光路内に存在する全ての X 線吸収原子についての平均となる。そのため、実際には触媒粒子表面で進行する触媒反応の理解との間に隔たりがあることも事実である。つまり、反応している触媒活性種粒子の表面近傍領域の状態を、*in situ* 環境下で測定できる実験手法の確立が必要である。

1.1.2 転換電子収量 (CEY) 法

転換電子収量 (Conversion Electron Yield : CEY) 法は、Shevchik らによって報告された XAFS 測定法の一つである[4]。X 線を吸収した原子は、光電子放出現象によってその内殻電子を放出する。この過程において内殻準位に空孔が生じるが、それは非常に不

安定な状態であり、その緩和過程において蛍光 X 線やオージェ電子を放出する。したがって、蛍光 X 線やオージェ電子の発生量は X 線の吸収量に比例する。CEY 法はこのオージェ電子の収量を検出する XAFS 測定法の一つである。

固体物質の内部で発生したオージェ電子は、周囲に存在する原子で吸収または散乱を受けるため、固体物質の表面近傍からしか放出されない。そのため、オージェ電子を検出する CEY 法では、固体物質の表面近傍に敏感な X 線吸収スペクトルを得ることができる。CEY 法では、セル内を大気圧の He ガスで満たして XAFS 測定を行う。試料は電氣的接触を保って試料電極上に設置する。X 線吸収量に比例した数のオージェ電子が試料表面から放出され、それが気相の He を電離させる。試料電極に相對するようにバイアス電極を配置し、それらの電極間に電場をかけ、He の電離によって発生する He⁺イオンと電子を捕集することで、試料電極とバイアス電極の間の電流を測定する。CEY 法での検出深さは、試料の構成元素やオージェ電子のエネルギーに影響され、およそ数 10 nm であると言われている[5]。それは粒子表面で反応が進行する不均一系触媒において重要な知見となる。

1.1.3 X 線吸収端近傍構造 (XANES)

XAFS スペクトルにおける吸収端近傍の数 10 eV の領域を X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES) と呼び、この構造は X 線の吸収によって、内殻の電子が価電子準位付近の空軌道へ遷移することによって現れる。そのため、中心原子の電子状態や対称性が強く反映され、X 線吸収原子の価数などの電子状態に関する情報が得られる。

XANES スペクトルを用いた解析法の一つとして、線形結合フィッティング (Linear Combination Fitting: LCF) 解析がある。これは、未知試料に含まれると予想される参照試料の XANES スペクトルを測定し、それらを用いて未知試料の XANES スペクトルに

式(1.1)をフィッティングすることにより、未知試料中の成分組成を計算する解析法である。

$$\mu_s(E) = \sum_i a_i \mu_i(E) \quad (1.1)$$

ここで、 μ_s は測定した未知試料のスペクトル、 E はX線エネルギー、 a_i は構成成分化学種の組成、 μ_i は構成成分と考えられる参照試料のスペクトルである。構成成分化学種を何らかの解析で明らかにできている場合には、未知試料中の化学状態の組成を決定できる有効な解析法である。

1.1.4 広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS)

XAFS スペクトルの吸収端よりも高エネルギー側の数 100 eV の領域で、微細な振動構造を伴って緩やかに吸光度が低下する部分を広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS) と呼ぶ。放出される光電子と周囲の原子によって散乱を受けた光電子が干渉することにより、この振動構造 (EXAFS 振動) が現れる。EXAFS 振動をフーリエ変換することにより、対象とする原子周りの動径構造関数が得られる。EXAFS は X 線を吸収する原子周りの局所的な現象に起因しているため、X 線回折とは異なり、長距離秩序を必要としないのがその特徴である。

EXAFS 振動関数 $\chi(k)$ の理論式 $\chi_{\text{cal}}(k)$ は式(1.2)で表される。

$$\chi_{\text{cal}}(k) = S_0^2 \sum_j N_j \frac{F_j(k)}{kR_j^2} \sin(2kR_j + \delta_j(k)) \exp\left(-2\sigma_j^2 k^2 - \frac{2R_j}{\lambda_j(k)}\right) \quad (1.2)$$

ここで、 k は吸収原子から放出される光電子の波数、 S_0^2 は全減衰因子、 N_j は散乱原子の数、 R_j は吸収原子と散乱原子間の距離、 $F_j(k)$ は散乱原子による光電子波の散乱振幅、 $\delta_j(k)$ は位相シフト、 σ_j^2 は Debye-Waller 因子、 $\lambda_j(k)$ は光電子の平均自由行程である。これらに加え、入射 X 線エネルギーを k へ変換するときの式(1.3)に含まれる吸収端エネルギーの補正值 ΔE_0 もパラメーターに加えられる。

$$k = \frac{2\pi\sqrt{2m(E - E_0 - \Delta E_0)}}{h} \quad (1.3)$$

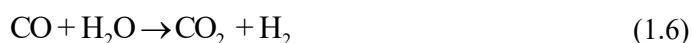
ここで、 h はプランク定数、 m は電子の質量、 E_0 は吸収端エネルギーである。実測の XAFS スペクトルから EXAFS 振動関数を抽出し、非線形最小二乗法によって式(1.2)をカーブフィッティングすることにより、構造パラメーター (N_j , R_j , σ_j^2) を決定する。実際の解析では、まず、構造が既知の標準試料における目的の相互作用に対して FEFF8 プログラムを用いた理論計算を行い[6]、 $F_j(k)$ 、 $\delta(k)$ 、及び $\lambda_j(k)$ を計算し、 N_j を既知の値に固定してカーブフィッティングすることによって S_0^2 、 ΔE_0 、 R_j 、及び σ_j^2 を求める。そのようにして決定した S_0^2 と ΔE_0 を用いて、構造が未知の試料についての N_j 、 R_j 、及び σ_j^2 を求めることができる。

1.2 Cu 触媒

大気汚染や地球温暖化などの環境問題に対する関心が高まり、その解決は現代社会に課せられた喫緊の課題である。環境に対する負荷を軽減するために、触媒による排ガスの浄化は必要不可欠な技術となっている。その中でも、工場や自動車の排ガスに含まれる窒素酸化物 (NO_x) は、光化学スモッグや酸性雨の原因となるため、触媒を用いて排ガスから取り除く必要がある。 NO_x は N_2 に還元することで無害化でき、 NO_x の還元に対して貴金属である Rh が高い活性を示すことが知られている[7,8]。実際に、自動車の排ガスに含まれる炭化水素、CO、及び NO_x の浄化を目的とした三元触媒の一部として Rh が使用されている。しかし、Rh は希少で高価であり、代替となる触媒材料の開発が急務である。

Cu は埋蔵量が多く、安価なため、活性種として Cu を担持した多くの触媒が開発され、その担体や担持量、Cu 化学種の状態を変えて触媒活性を解析した様々な研究が報告されている[9-18]。 NO_x の一種である NO 還元触媒としては、還元剤に NH_3 や炭化水素を使用した触媒についての報告がある[10-12]。また、CO を還元剤とする CO-NO 反

応活性についての研究もある[13-15]。還元剤を必要とせずに NO_x を除去できる NO の接触分解について、ゼオライト (ZSM-5) に担持した Cu 触媒がその有力な候補であると期待され[16]、FT-IR を用いたゼオライト上の Cu 種への NO 吸着の研究が報告されている[17-19]。Cu₂O も NO 還元活性を有することが指摘されており、Cu₂O の(111)面上で NO の解離吸着を促進できることが報告されている[20]。また、Cu₂O は、CO の酸化 (式(1.4))、アルコール合成 (式(1.5))、及び水性ガスシフト反応 (式(1.6)) などの CO を含む反応にも活性を示すことが知られている[21-24]。



以上のように、様々な有用反応に活性を示すことが知られている Cu 触媒は、貴金属を用いた触媒の代替材料として期待されている。しかしながら、触媒が作用している条件下における活性 Cu 粒子表層の状態を解析する手法の欠除のため、真に活性な Cu 化学種が何であるかの結論は得られていない。

1.3 触媒における粒子形状の効果

担持金属触媒の活性や選択性の向上は、資源の節約や低コスト化の観点で重要な課題であり、急務である。触媒の活性と選択性向上のための手段の一つとして、触媒活性金属種の粒子形状を制御する方法がある。Cu₂O 粒子は、ワイヤー状、立方体、多面体、空洞の球体など、様々な形状に制御して合成できることが知られている[25-32]。最近の研究では、金属 Cu を形状制御している報告もある[33-35]。他にも、Pt、Rh、Ru、Fe、Ag の金属粒子、CeO₂、Co₃O₄ などの酸化物粒子や CuNi 合金粒子を形状制御した上で、触媒性能を評価した研究が報告されている[36-42]。粒子の形状を制御することによって、粒子表面に露出する面の原子配列を変えることが可能になり、活性や選択性に影響を与

えると理解されている。

Cu_2O 粒子は、形状制御剤としてポリビニルピロリドン (PVP) を使用することで、立方体と八面体に制御して合成することができる[43]。立方体粒子はその表面に(100)面を持ち、八面体粒子は(111)面を露出する。(111)面には配位不飽和な銅(I)イオンが存在するのに対し、(100)面にはそれが存在しない特徴がある。このように、異なる表面を露出した立方体と八面体の粒子では、立方体よりも八面体の方が Cu_2O から Cu への還元反応が低温で進行すると報告されている[44]。表面の原子配列による還元特性の違いは、密度汎関数理論 (DFT) による計算によって次のように説明されている。 H_2 による還元においては、立方体では表面に存在する配位不飽和な酸化物イオンに H_2 が物理吸着し、それによって酸化物イオンが引き抜かれて還元反応が進行する。一方、八面体の場合は、配位不飽和な銅(I)イオンに化学吸着した H_2 によって還元反応が進行する。(111)面での H_2 の吸着エネルギーが、(100)面でのそれよりも大きいことが DFT 計算により示されており、(111)面の方が(100)面よりも H_2 との親和性が高く、八面体 Cu_2O の方が立方体 Cu_2O よりも H_2 による還元の反応性が高いと理解されている[44]。

ある特定の格子面のみを持つ粒子に関する研究から得られる知見は、形状制御されていない多様な格子面を表面に持つ触媒活性種粒子において、触媒活性点や触媒の反応メカニズムを考える上で、非常に有用な情報となる。

1.4 本研究の目的

これまで述べたように、*in situ* 環境下における触媒活性種粒子の表面に関する情報は、触媒活性種を明らかにし、触媒反応メカニズムを解明する上で極めて重要である。この目的に対して、金属活性種の化学状態やその状態変化を明らかにすることができる *in-situ* XAFS 法は非常に有効である。特に CEY 法は、金属活性種の表層の情報を選択的に得ることが可能であるために、CEY 法での測定が *in situ* で実施可能になれば、透過

法による *in-situ* XAFS 法と合わせて有用な情報を与えると期待される。

また、形状制御することによって単一の格子面を表面に持つ活性種粒子と反応ガスとの相互作用に関する研究は、それぞれの格子面の反応特性を明らかにすることになる。そのためにも、活性種粒子の表層域での化学状態解析が可能な CEY 法は有用であり、それを反応条件下で測定できる方法論の開発が重要である。これは、形状制御されていない多様な格子面を表面に持つ活性種粒子の反応メカニズムを考える上でも、非常に重要な知見となることが期待される。

本研究では、通常は He 気流下で測定を行う CEY 法を、反応ガス気流下での昇温実験に適用できる *in-situ* CEY 測定セルの開発を目的とした (第 2 章)。また、開発した *in-situ* CEY 測定セルを用いて、表面に(100)面を持つ立方体と表面に(111)面を持つ八面体に形状制御して γ -Al₂O₃ 上に担持した Cu₂O 触媒試料の昇温還元反応下における *in-situ* XAFS 測定を行い、Cu₂O から Cu への還元反応における Cu₂O 粒子の内部と表層での反応挙動の違いを解明することを目的とした (第 3 章)。さらに、Cu₂O 触媒の昇温還元特性を明らかにすることを目的とし、同じ Cu(I)化学種である Cu₃N 粒子の昇温条件下における状態解析を行った (第 4 章)。また、担持 Cu₂O 触媒と同様に NO_x 還元特性を有する担持 Cr 触媒について、その合成過程における Cr 化学種の状態変化を解析した (第 5 章)。

第2章 透過法と CEY 法による *in-situ* XAFS 同時測定法の開発

2.1 緒言

in situ 環境下にある金属活性種粒子の表層域の情報を得るために、*in-situ* CEY 測定セルの開発を行った。さらに、CEY 法に加えて透過法でも同時に測定可能な設計にすることで、粒子全体と粒子表層の変化を同時に観察することが可能なセルにした。CEY 法と透過法での測定を同時に達成することは、以下の理由から極めて重要である。CEY 法は表面敏感な検出法であるが、その検出深さが明らかではないため、CEY 法が観測した情報の粒子全体に対する寄与が分からない。したがって、透過法での情報と比較することで、その寄与を定量化する必要がある。さらに、同じ試料に対して CEY 法と透過法での *in-situ* XAFS 測定を独立して行う場合、試料の温度は周囲の測定環境によって影響される可能性があるため、完全に同一の温度で測定している保証がない。そのため、その温度における粒子表層と粒子全体の化学状態を正確に比較するためには、CEY 法と透過法を同一試料について同時に測定する必要がある。担持金属粒子を全体と表層の領域に分割して化学状態を解析した例はこれまでになく、本研究で開発した *in-situ* CEY セルは、不均一な固相粒子の物質変換メカニズムの理解に向けて極めて重要な知見を与えることが期待される。

2.2 透過型 *in-situ* CEY 測定セルの開発

反応ガス気流下において試料を加熱しながら、表面敏感な CEY 法での XAFS スペクトルと粒子全体からの透過法での情報を同時に得るために、透過型 *in-situ* CEY 測定セルの開発を行った。開発した透過型 *in-situ* CEY 測定セルの模式図を Figure 2.1 に示す。加熱に耐えることと、電子収量測定に対する悪影響を避けるために、セル本体には石英製ガラス管を使用した。石英製ガラス管の両端には、反応ガス及び He ガスの漏洩を防ぐためにバイトンの O-リングを入れた。X 線の入射窓には 25 μm 厚のカプトン箔を使

用し、O-リングとカプトン窓は熱に弱いため、石英ガラス管の両端には冷却水を循環する機構を備えた。

試料電流を測定するための二枚のAl製電極はセラミックス製のホルダー(Figure 2.2)に取り付け、石英ガラス管の中に入れた。傾斜して設置される方が試料電流捕集用であり、もう一方はバイアス電圧用である。両電極の間には6-12 mmの距離を設けた。試料上の広い領域にX線が照射されるように、試料電極には30°の傾斜をつけた。電極によるX線の吸収を極力抑えるため、20 μm厚のアルミニウム箔を電極として採用した。このときのX線透過率は、Cu-K端(8.9 keV)において約70%であった。

電極を透過したX線を通すために、ホルダーには直径5 mmの貫通穴を設けた。バイアス電圧のグラウンドとして、接地したニッケル網を電極の周りに配置した。さらに、ヒーターとセル本体の間にも接地したニッケル網を設置した。これは、ヒーターから発生するノイズが試料電流の計測に影響を及ぼすため、それを低減する目的のシールドである。バイアス電圧はSHVコネクタに高圧電源を接続して掛け、試料電流はBNCコネクタから電流アンプを通して計測した。電極として用いたAlの融点が660°Cであるため、このセルでは最高500°C程度までの温度において測定が可能であるが、電極材を選択することによってより広範な温度域での測定にも適用可能である。

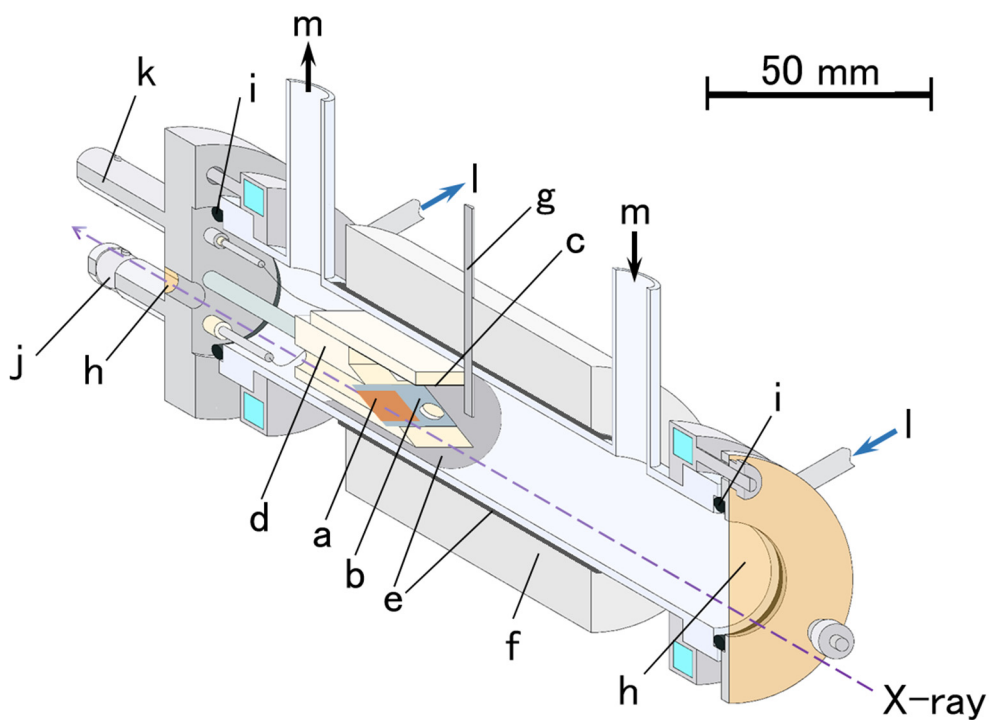


Figure 2.1 透過型 *in-situ* CEY 測定セルの模式図

- (a) 粉末試料、(b) 試料電極、(c) バイアス電極、(d) 電極ホルダー、(e) ニッケル網、
 (f) ヒーター、(g) 熱電対、(h) カプトン窓、(i) O-リング、(j) BNC コネクタ、(k)
 SHV コネクタ、(l) 冷却水、(m) 反応ガス

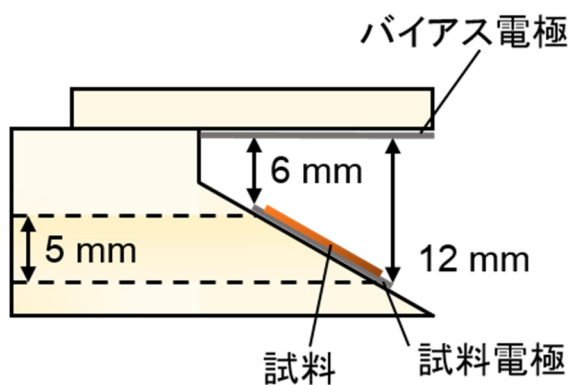


Figure 2.2 透過型 *in-situ* CEY 測定セルの電極ホルダー模式図

2.3 透過型 *in-situ* CEY 測定セルの性能評価

開発した透過型 *in-situ* CEY 測定セルの性能を評価するために、調製した立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ について *in situ* 環境下で透過法と CEY 法の同時測定を行った。試料調製については第 3 章に後述する。He 希釈 H_2 気流下において、室温と 360 °C に加熱して XAFS 測定を行った。詳細な測定条件は Table 2.1 に示す。

Table 2.1 XAFS 測定条件

ビームライン	PF BL-9C
二結晶分光器	Si(111)
デチューン ^{a)}	80 %
I_0 前スリット幅	縦 : 1.0 mm、横 : 1.0 mm
電離箱検出器の電極長	I_0 : 140 mm、 I : 280 mm
電離箱内ガス	I_0 : N_2 100 %、 I : N_2 (75 %) + Ar (25 %)
測定エネルギー範囲	8475.3 eV - 10080.3 eV
測定時間	180 s

^{a)} 高次光によるスペクトルへの影響を避けるために、吸収端位置でのエネルギー (8980.3 eV) において、最大強度の 80 %になるように二結晶分光器の平行度を調整して測定を行った。

両測定法での XANES スペクトル、EXAFS 振動関数、及び動径構造関数を Figure 3.1 に示す。この図中には、室温において透過法で測定した標準試料の Cu_2O と Cu^0 箔の結果も合わせて描いた。両方の検出法において、XANES スペクトルは室温と 360 °C でよく一致した形状であった。また、標準試料の XANES スペクトルと比較して分かるように、室温では Cu_2O として存在しているが、360 °C では Cu^0 へ還元されている。EXAFS 振動関数と動径構造関数についても、両方の検出法での結果はよく一致している。また、各々のスペクトルで EXAFS 解析を行い、配位数 N 、結合距離 R 、Debye-Waller 因子 σ^2 を決定した結果を Table 2.2 に示す。室温または 360 °C おける透過法と CEY 法の値はよく一致している。粒子表層を検出している CEY 法では、粒子の最表面に存在する配位

不飽和な Cu 原子の影響によって、配位数 N が透過法よりも低い値を示すと考えられたが、透過法とほぼ同様の値であった。これは、CEY 法で検出しているバルクに存在する Cu 原子の情報も含まれて平均された結果、最表面の配位不飽和な Cu 原子の影響が緩和されたためと考えられる。開発した透過型 *in-situ* CEY 測定セルを用いて正しく XAFS 測定が可能であることを確認した。

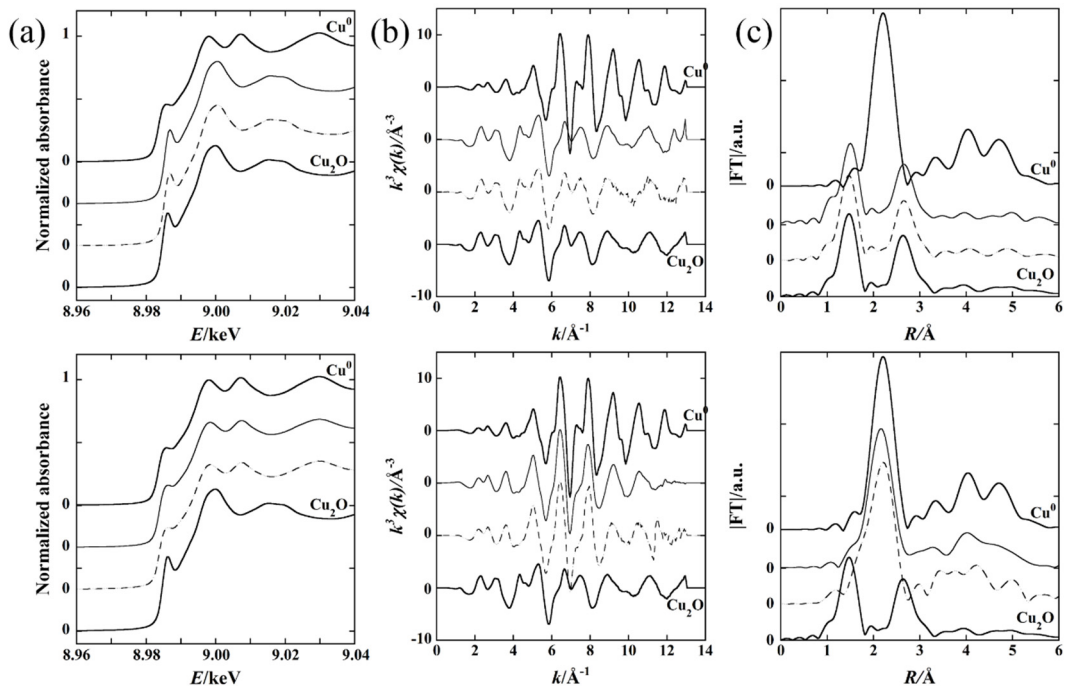


Figure 2.3 透過型 *in-situ* CEY 測定セルを用いて透過法と CEY 法で測定した $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のスペクトル

上段は室温、下段は 360 °C で測定した。(a) XANES スペクトル、(b) EXAFS 振動関数、(c) 動径構造関数。実線が透過法、破線が CEY 法である。

Table 2.2 EXAFS 解析によって求めた構造パラメーター

標準試料	温度/°C	相互作用	$N^a)$	$R/\text{Å}$	$\Delta E_0/\text{eV}$	$\sigma^2/10^{-3} \text{Å}^2$	
Cu_2O	r.t.	Cu–O	2	1.85 ± 0.01	3.5 ± 2.2	3.0 ± 1.2	
		Cu–Cu	12	3.03 ± 0.02	1.7 ± 2.8	21.4 ± 1.7	
$\text{Cu}^0(\text{Cu foil})$	r.t.	Cu–Cu	12	2.54 ± 0.01	-2.0 ± 0.1	8.9 ± 0.4	
	検出法	温度/°C	相互作用	N	$R/\text{Å}$	$\Delta E_0/\text{eV}^b)$	$\sigma^2/10^{-3} \text{Å}^2$
$\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	透過法	30	Cu–O	1.9 ± 0.3	1.85 ± 0.01	3.5	3.0 ± 1.3
	CEY 法	30	Cu–O	2.0 ± 0.2	1.85 ± 0.01	3.5	2.8 ± 0.9
	透過法	360	Cu–Cu	11.0 ± 1.0	2.54 ± 0.01	-2.0	15.9 ± 0.7
	CEY 法	360	Cu–Cu	12.1 ± 2.2	2.54 ± 0.01	-2.0	16.1 ± 1.7

a) 固定した配位数。 b) それぞれの標準試料の ΔE_0 で固定した。

第3章 形状制御された Cu₂O/γ-Al₂O₃ の還元特性

3.1 緒言

金属酸化物の H₂ ガスによる還元処理は、触媒活性種の生成や失活した触媒の活性化のために用いられるが、その還元メカニズムはよく理解されているとは言えない[45]。また、Cu 触媒は酢酸メチルの水素化によってエタノールを合成する反応[46]、シュウ酸ジエチルからエチレングリコールへの水素化反応[47,48]などに活性を示すが、このとき Cu⁰/Cu⁺の存在比が触媒活性に影響を及ぼすことが報告されている。本研究で開発した透過型 *in-situ* CEY 測定セルを形状制御した Cu₂O 粒子の昇温還元過程に適用し、Cu 化学種の化学状態変化を解析することで、還元過程における Cu₂O と Cu⁰ の存在分布を粒子全体とその表層域に分割して得ることができる。また、制御した形状による Cu 化学種の分布への影響についての知見も得られると期待される。これらの知見は、担持 Cu 触媒を望みの化学状態に制御して合成するための有用な指針になると考えられる。

3.2 実験

3.2.1 試薬

立方体と八面体に形状制御したγ-Al₂O₃ 担持 Cu₂O の調製に使用した試薬を Table 3.1 に示す。

Table 3.1 立方体 Cu₂O/γ-Al₂O₃ と八面体 Cu₂O/γ-Al₂O₃ の調製に使用した試薬

試薬	詳細
塩化銅(II)二水和物	和光純薬工業株式会社・99 %
水酸化ナトリウム	和光純薬工業株式会社・97.0 %
L-アスコルビン酸	和光純薬工業株式会社・99.6 %
ポリビニルピロリドン (PVP)	和光純薬工業株式会社・分子量 : 35000
γ-アルミナ (γ-Al ₂ O ₃)	STREM CHEMICALS・97 %

3.2.2 形状制御して γ - Al_2O_3 に担持した Cu_2O の調製

形状制御した Cu_2O 粒子は液相還元法によって合成した[43]。0.01 Mの CuCl_2 水溶液250 mLに15.0 gのポリビニルピロリドン (PVP) を溶かした後、2.0 Mの NaOH 水溶液25 mLを30分かけてゆっくり滴下した。そこに γ - Al_2O_3 を加え、60 °Cで2時間攪拌した。攪拌を続けながら、0.6 MのL-アスコルビン酸水溶液をゆっくり滴下して加えた後、60 °Cで3時間攪拌した。その後、一晩静置し、遠心分離器で沈殿物を取り出し、イオン交換水、エタノールで洗浄し、室温で乾燥させることで γ - Al_2O_3 に担持した八面体の Cu_2O を得た。また、PVPを加えずに同様の手順で調製を行い、立方体に形状制御して γ - Al_2O_3 に担持した Cu_2O を得た。得られた両試料について、Heで希釈した10 vol% H_2 気流下、昇温速度10 °C/minで400 °Cまで昇温して還元処理を行った。

3.2.3 キャラクターゼーション

立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma$ - Al_2O_3 、八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma$ - Al_2O_3 、及びそれぞれを還元処理した試料について、試料水平型 X 線回折装置 (Rigaku Ultima-IV) を使用して、Table 3.2 に示す条件でXRD測定を行った。また、参照試料として、市販の Cu_2O 、 Cu^0 、及び担体として使用した γ - Al_2O_3 のXRD測定を行った。

Table 3.2 XRD の測定条件

角度	20 °→70 °
ターゲット	Cu ($K\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$)
管電流	20 mA
管電圧	40 kV
検出器	半導体検出器 (D/Tex)
サンプリング幅	0.02 °
スキャンスピード	2 points s^{-1}

γ -Al₂O₃ 上に担持した Cu₂O 粒子の形状を観測するために、走査型電子顕微鏡 (KEYENCE VE-8800) を用いて、立方体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃、八面体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃、及びそれぞれを還元処理した試料の SEM 画像を撮影した。

3.2.4 透過法と CEY 法による *in-situ* XAFS 同時測定

開発した透過型 *in-situ* CEY 測定セルを使用して、高エネルギー加速器研究機構 PF の BL-9C において、立方体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃ と八面体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃ の昇温還元反応過程についての *in-situ* XAFS 測定を、Cu-K 端において CEY 法と透過法の同時測定で行った。試料粉末に少量のアセトンを加えてペースト状にし、試料電流測定用の電極上に均一に薄く塗付した後、アセトンを蒸発させて測定試料を準備した。試料をセル内に設置した後、He ガスまたは 10 vol% He 希釈 H₂ ガスを流速 200 mL/min で流し、10 分間静置してセル内のガスを置換した。その後、バイアス電極に +250 V の電圧を掛けて、10 °C/min で昇温しながら測定を行った。XAFS 測定を行う温度に達した後、その温度を保持して安定するのを待ってから測定を行った。He ガス気流下における測定では、測定セルの最高使用温度である 500 °C に達しても反応が完結しなかったため、500 °C で温度を保持し、反応が完結するまで測定を行った。XAFS 測定の条件を Table 3.3 に示す。

Table 3.3 *In-situ* XAFS 測定条件

二結晶分光器	Si(111)
デチューン ^{a)}	80 %
I ₀ 前スリット幅	縦 : 1.0 mm、横 : 1.0 mm
電離箱検出器の電極長	I ₀ : 140 mm、I: 280 mm
電離箱内ガス	I ₀ : N ₂ 100 %、I: N ₂ (75 %) + Ar (25 %)
測定エネルギー範囲	8475.3 eV - 10080.3 eV
測定時間	180 s

^{a)} 高次光によるスペクトルへの影響を避けるために、吸収端位置でのエネルギーにおいて、最大強度の 80 % になるように二結晶分光器の平行度を調整して測定を行った。

3.3 結果と考察

3.3.1 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の化学状態解析

本研究で調製した立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、及びそれぞれを還元処理した試料についての粉末 XRD 測定の結果を Figure 3.1 と Figure 3.2 に示した。得られた回折線の帰属データは Table 3.4 に示す。調製した立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の両方において、 Cu_2O に由来する(110)、(111)、(200)及び(220)の回折線が検出された[49]。また、標準試料として測定した市販の Cu_2O や $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折パターンともよく一致しており、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に担持した Cu_2O が調製されたと考えられる。還元後の試料についても、文献値[50]に一致する回折線が検出され、 Cu^0 と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折パターンともよく一致した。

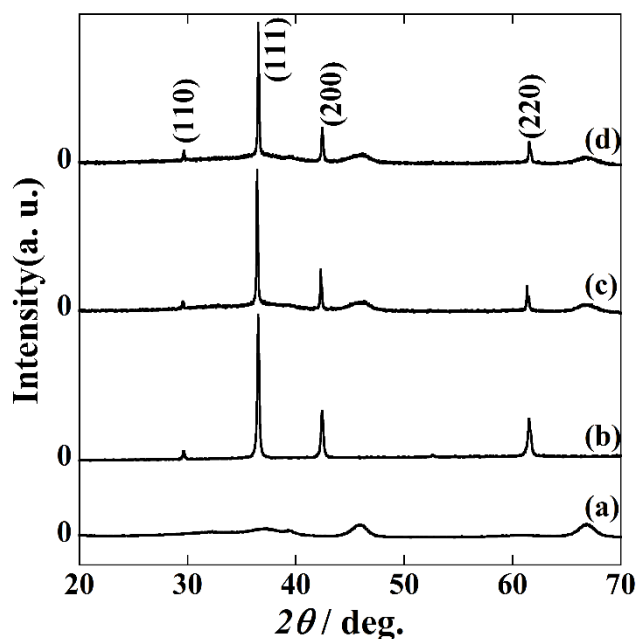


Figure 3.1 立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の X 線回折パターン

(a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、(b) Cu_2O 、(c) 立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、(d) 八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

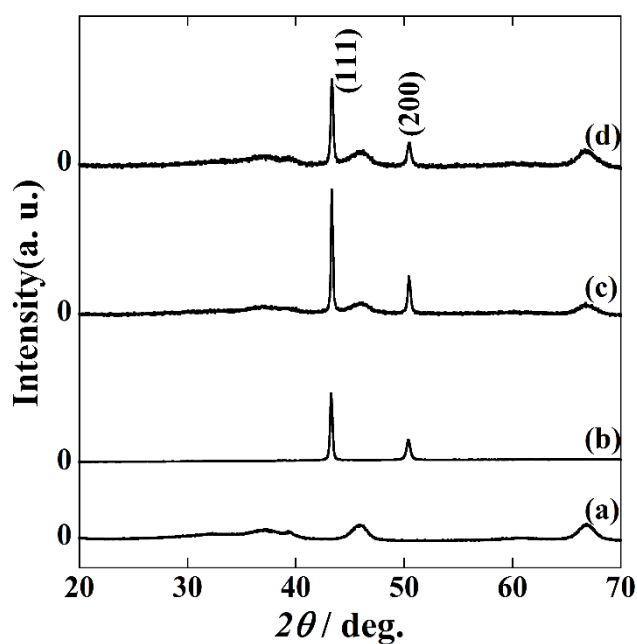


Figure 3.2 還元処理した立方体 $\text{Cu}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と八面体 $\text{Cu}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の X 線回折パターン

(a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、(b) Cu^0 、(c) 立方体 $\text{Cu}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、(d) 八面体 $\text{Cu}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Table 3.4 XRD パターンから得られた回折角と相対強度

立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

実測値		文献値[49]			
2θ / deg.	強度比	2θ / deg.	強度比	d (Å)	(hkl)
29.56	0.12	29.632	0.05	3.02	(110)
36.42	1.00	36.502	1.00	2.465	(111)
42.30	0.33	42.402	0.35	2.135	(200)
61.36	0.22	61.519	0.02	1.51	(220)

八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

実測値		文献値[49]			
2θ / deg.	強度比	2θ / deg.	強度比	d (Å)	(hkl)
29.66	0.14	29.632	0.05	3.02	(110)
36.52	1.00	36.502	1.00	2.465	(111)
42.44	0.30	42.402	0.35	2.135	(200)
61.56	0.20	61.519	0.02	1.51	(220)

立方体 $\text{Cu}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

実測値		文献値[50]			
$2\theta/\text{deg.}$	強度比	$2\theta/\text{deg.}$	強度比	$d(\text{\AA})$	(hkl)
43.30	1.00	43.29	1.00	2.088	(111)
50.44	0.30	50.42	0.43	1.809	(200)

八面体 $\text{Cu}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

実測値		文献値[50]			
$2\theta/\text{deg.}$	強度比	$2\theta/\text{deg.}$	強度比	$d(\text{\AA})$	(hkl)
43.32	1.00	43.29	1.00	2.088	(111)
50.46	0.26	50.42	0.43	1.809	(200)

3.3.2 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の形状と粒形の評価

調製した立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、並びに還元処理した立方体 $\text{Cu}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と八面体 $\text{Cu}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の SEM 像を Figure 3.3 と Figure 3.4 に示す。また、撮影した SEM 像から、各形状の Cu_2O 粒子の一辺の長さを計測し、その分布を Figure 3.5 のヒストグラムに示した。

2000 倍の SEM 画像から、灰色の大きな $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子の上に白い小さな Cu_2O の粒子が担持されていることが確認できる。8000 倍で撮影した SEM 画像では、立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ においては、担持された Cu_2O 粒子の表面形状が正方形であることがわかる。粒子形状が立方体である場合、露出面の形状は正方形となる。同様に、八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の 8000 倍の SEM 画像からは、三角形の面を持つ八面体型の Cu_2O 粒子が明確に観察できる。これらのことから、調製した両試料ともに目的の粒子形状に制御して合成でき、さらに $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上への担持に成功したことが分かる。また、一辺の長さの平均値が立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ では $0.85\ \mu\text{m}$ 、八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ では $1.03\ \mu\text{m}$ であり、どちらの試料においてもほぼ同じ粒子サイズの Cu_2O 粒子を $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上に担持することに成功した。

Figure 3.4 に示した還元処理後の試料についての SEM 像から、それぞれ立方体と八面体形状の Cu^0 粒子が観察された。 Cu_2O から Cu^0 への還元処理を行っても、それぞれの粒子形状を維持していることが明らかになった。 Cu^0 は面心立方格子構造であり、 Cu_2O 中の銅イオンの配置も面心立方格子の銅原子と同じ配置である。そのため、 Cu_2O から Cu^0 へと還元される際に、銅イオンの配置を保ったまま、酸化物イオンが格子外へ放出され還元が進行すると考えられる。また、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上に担持した立方体 Cu^0 粒子と八面体 Cu^0 粒子 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の一辺の長さの平均値はそれぞれ $0.76\ \mu\text{m}$ と $0.90\ \mu\text{m}$ であった。 Cu_2O の格子定数は $4.2610\ \text{\AA}$ [49]、 Cu^0 の格子定数は $3.617\ \text{\AA}$ であり [50]、 Cu_2O から Cu^0 へと還元される際の一辺の長さは 85 % 収縮すると考えられる。実際に求めた一辺の長さの平均値からそれぞれの試料の一辺の長さの収縮を計算すると、立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ から立方体 $\text{Cu}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ では 89 %、八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ から八面体 $\text{Cu}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ では 87 % 収縮しており、格子定数の変化とほぼ一致した。

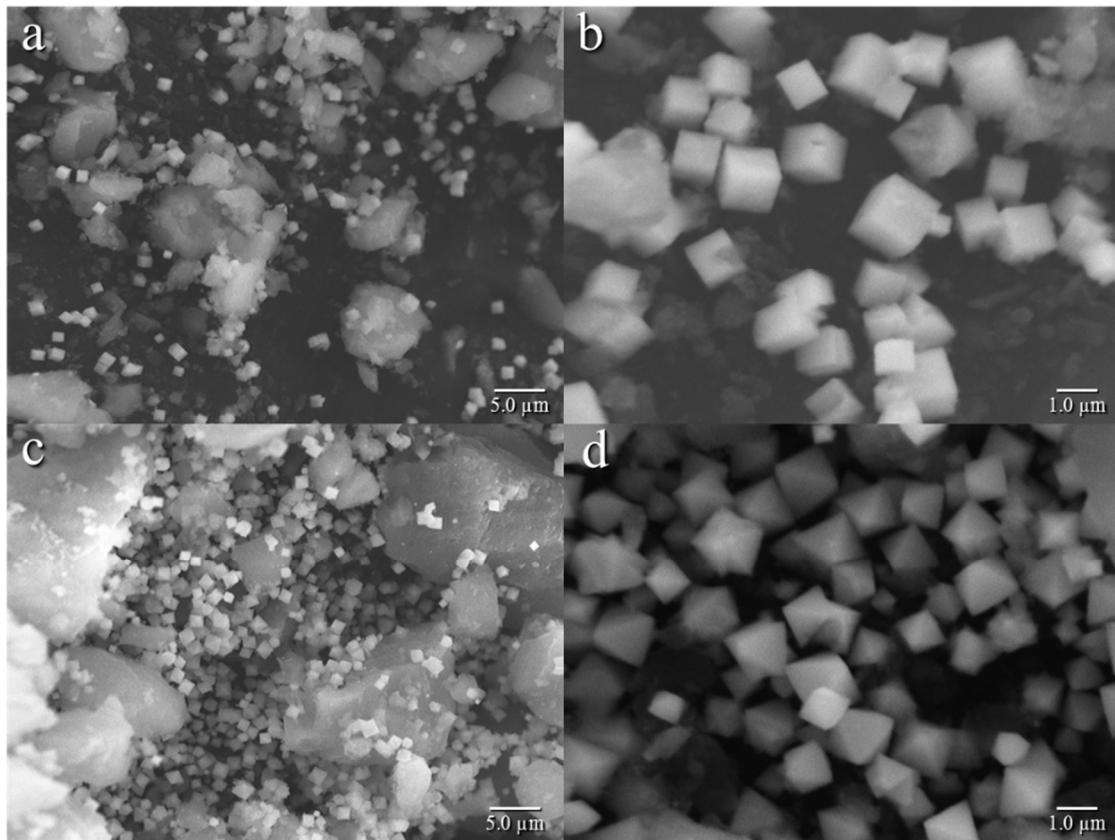


Figure 3.3 立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a, b) と八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c, d) の SEM 画像

a と c は 2000 倍、b と d は 8000 倍で撮影した。

a と c に写った大きな粒子は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ である。

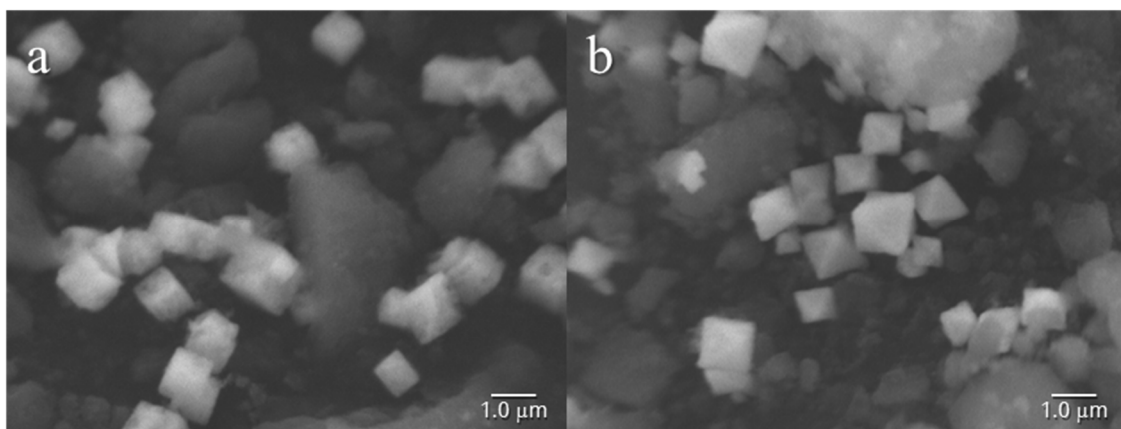


Figure 3.4 立方体 $\text{Cu}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) と八面体 $\text{Cu}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b) の SEM 画像

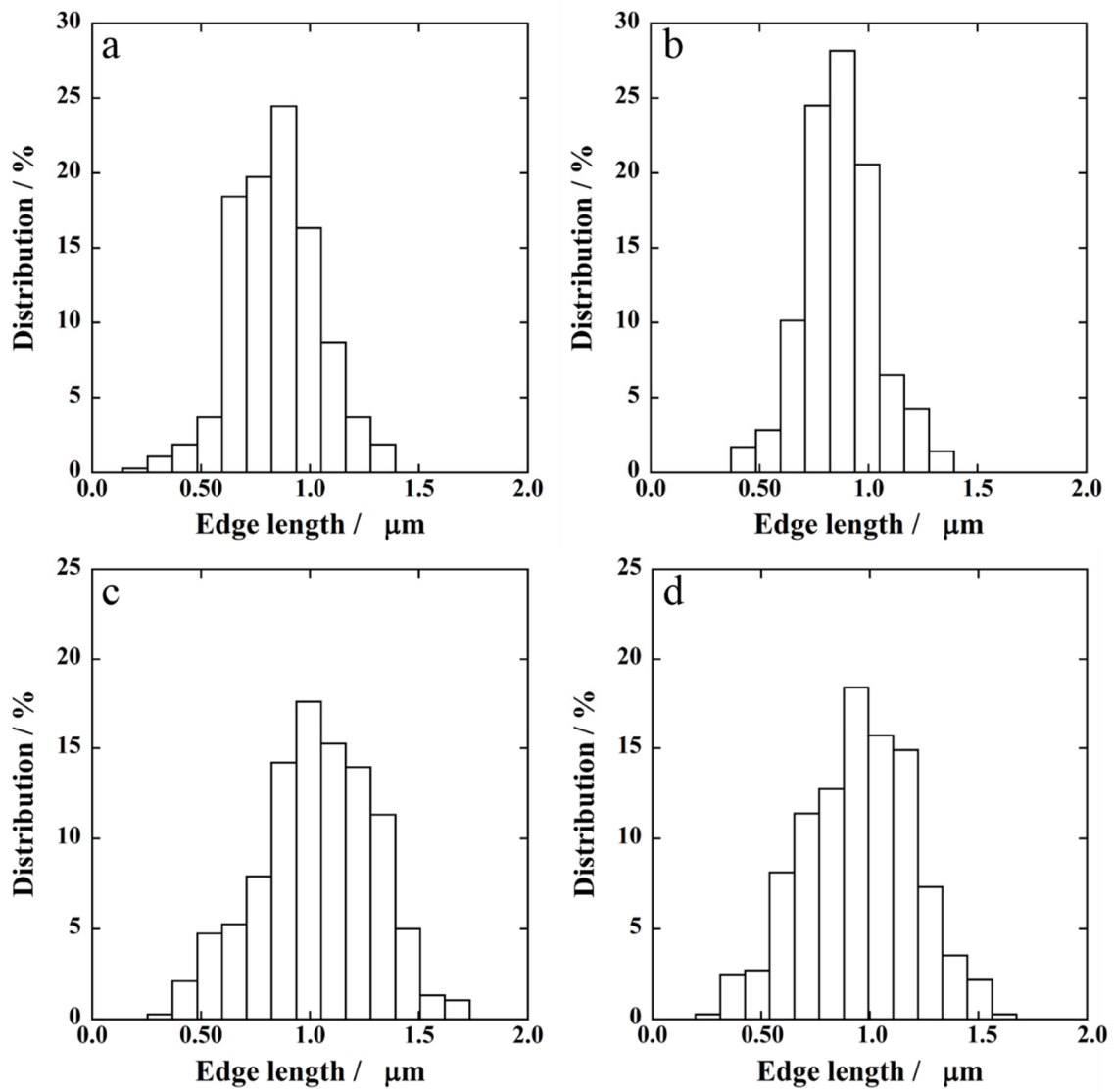


Figure 3.5 粒子の一边の長さのヒストグラム

(a)立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、(b) 立方体 $\text{Cu}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、

(c) 八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、(d) 八面体 $\text{Cu}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

3.3.3 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の還元過程の状態変化

ここでは、立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の He 気流下における昇温還元過程について、透過法と CEY 法で同時に *in-situ* XAFS 測定を行った結果について述べる。測定した XANES スペクトルは、吸収端での吸光度変化が 1 になるように規格化を行った。He 気流下における立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の XANES スペクトル変化を、標準試料である Cu^0 箔及び Cu_2O の XANES スペクトルと合わせて Figure 3.6 と Figure 3.7 に示す。温度の上昇と共に 9.001 keV 付近のホワイトラインの吸光度が低下し、吸収端エネルギーも低エネルギー側へシフトした。また、この XANES スペクトルの変化において、9.005 keV、9.011 keV、及び 9.023 keV に等吸収点が観測された。始状態と終状態の XANES スペクトルの形状がそれぞれ標準試料の Cu_2O と Cu^0 のスペクトルと一致することから、 Cu_2O から Cu^0 への還元反応が二成分で進行したことが分かる。

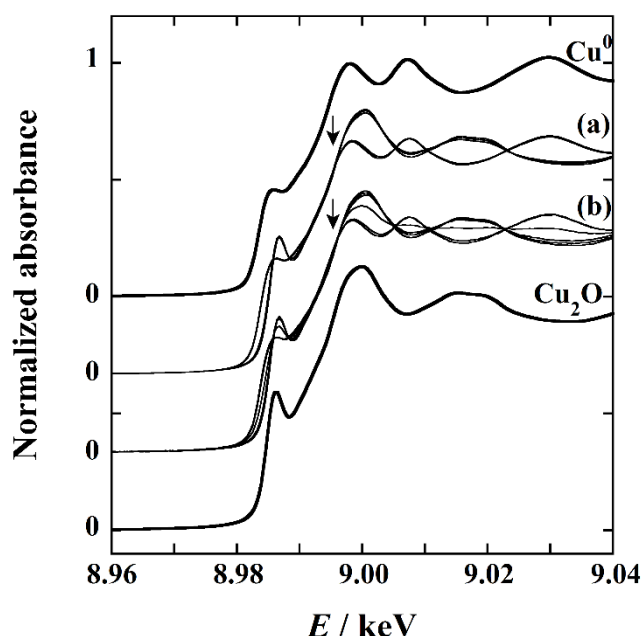


Figure 3.6 立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の昇温還元過程における透過法 (a) と CEY 法 (b) で検出した XANES スペクトル変化

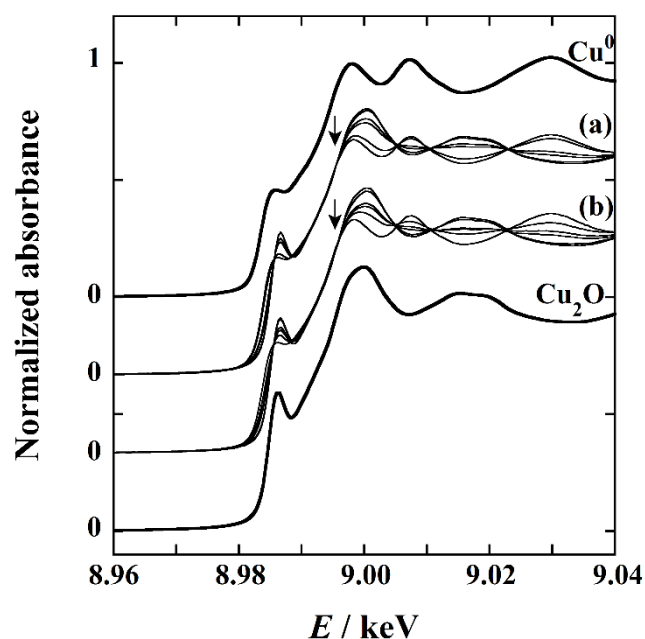


Figure 3.7 八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の昇温還元過程における透過法 (a) と CEY 法 (b) で検出した XANES スペクトル変化

He 気流下における昇温還元過程での化学状態変化をより詳細に解析するために、各々の XANES スペクトルを Cu_2O と Cu^0 のスペクトルを用いて LCF 解析し、温度に対する銅化学種の組成変化を求めた。立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ についての結果を Figure 3.8 に、八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ について Figure 3.9 に示す。He 気流下における昇温還元過程では、両試料とも 260 °C 付近から 500 °C にかけて緩やかに還元反応が進行することが示された。He ガスは不活性であり、 Cu_2O からの酸化物イオンの引き抜きに直接的に関わることは考えにくい。したがって、ここで観測された反応は、 Cu_2O が加熱されたことによる自発的な Cu^0 への還元反応であり、 Cu_2O 格子中の酸化物イオンが熱拡散によって粒子外へ酸素分子として放出されることによって進行したと考えられる。つまり、この条件下で還元反応が進行し始める 260 °C 付近から Cu_2O 粒子内で酸化物イオンの拡散が生じると考えられる。

還元反応が進行している各温度において、粒子全体を平均して観測している透過法のスペクトルと比較して、粒子表層を観測している CEY 法のスペクトルの方が Cu_2O を多く含んでいることが示された。これは、粒子表層に Cu_2O 種が偏在していることを示し、粒子内部の還元がより優先的に進行していることを示す結果である。また、その粒子表層に優先的な Cu_2O 種の偏在は、立方体と八面体の Cu_2O 粒子においてほぼ同程度であることが Figure 3.8 と 3.9 の比較から明らかになった。粒子形状に関係なく、 Cu_2O 種は粒子表層において熱力学的に安定であると考えられる。

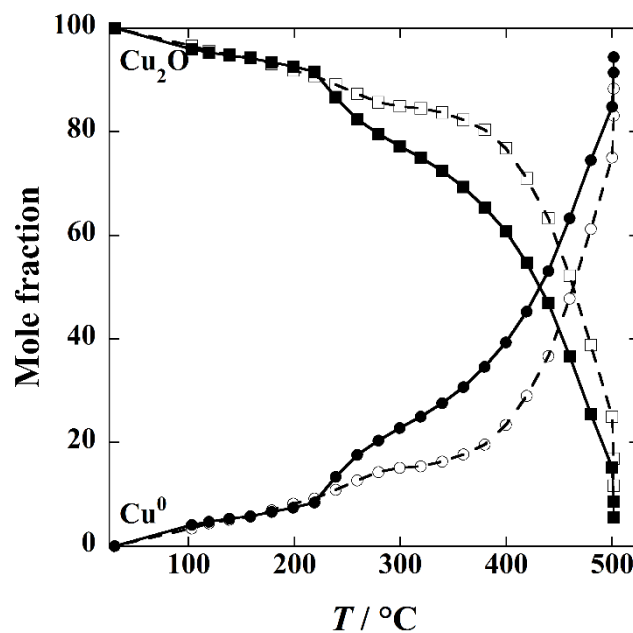


Figure 3.8 立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の温度に対する組成変化

実線が透過法、破線が CEY 法である。

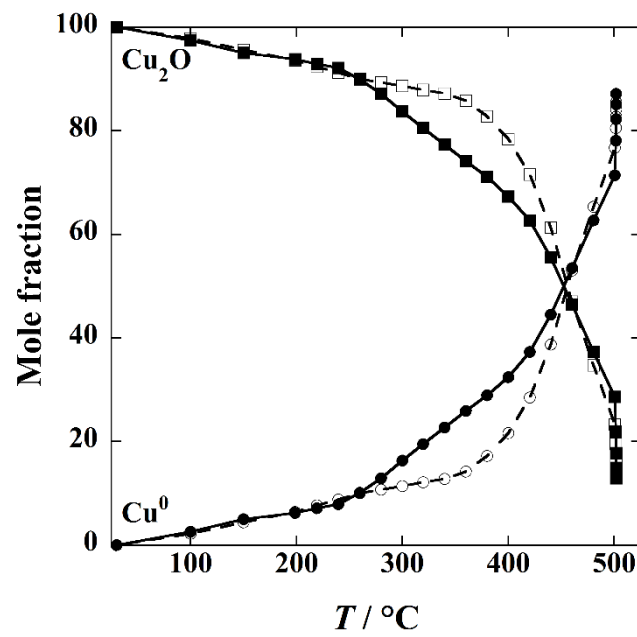


Figure 3.9 八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の温度に対する組成変化

実線が透過法、破線が CEY 法である。

次に、立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の He 希釈 H_2 気流下における昇温還元過程について、XANES スペクトルの温度変化を Figure 3.10 と Figure 3.11 に示す。He 気流下における変化と同様、 Cu_2O から Cu^0 への還元反応が二成分で進行したことが示された。

LCF 解析によって求めた立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ についての銅化学種組成の温度変化をそれぞれ Figure 3.12 と Figure 3.13 に示す。立方体 Cu_2O 粒子では、 280°C から 320°C にかけて急激に還元反応が進行し、He 気流下と比べてより低温のより狭い温度範囲で Cu_2O は Cu^0 へ還元された。これは、 H_2 分子との反応によって酸化物イオンが粒子外へ放出されたためである。He 気流下の昇温還元過程の解析で示したように、 Cu_2O 粒子内での酸化物イオンの拡散が有効になる 260°C に達すると、 Cu^0 への還元反応が速やかに進行することが明らかになった。

透過法で観測した場合に還元反応が 95 %程度まで進行した 300°C における XANES スペクトルを Figure 3.14 に示す。透過法でのスペクトル形状はほぼ Cu^0 に対応しているのに対し、CEY 法で得られたスペクトルは Cu_2O の特徴を強く表していることが分かる。LCF 解析した結果から、透過法の XANES スペクトルは 95 %の Cu^0 と 5 %の Cu_2O で、表層の情報を選択的に得る CEY 法のスペクトルは 53 %の Cu^0 と 47 %の Cu_2O によってよく再現された。粒子全体の平均情報である透過法が検出している 5 %の Cu_2O には、CEY 法が検出している領域内の Cu_2O が含まれていることになり、この条件下においても Cu_2O 種が粒子表層に偏在していることが示された。この結果は、透過型 *in-situ* CEY 測定セルを用いた透過法と CEY 法の同時測定によって初めて明らかになった特性である。

Figure 3.13 に示すように、八面体 Cu_2O 粒子では、立方体 Cu_2O 粒子と比較してより低温の $180\text{ }^\circ\text{C}$ から $260\text{ }^\circ\text{C}$ にかけて一部の Cu_2O が還元し始める挙動が見られた。これは、格子内での酸化物イオンの拡散が起こる温度よりも低い温度域である。また、 $220\text{ }^\circ\text{C}$ から $260\text{ }^\circ\text{C}$ の温度域での透過法と CEY 法での解析結果を比較すると、粒子表層の方が粒子全体よりも約 10% 余分に還元が進行していることが分かる。八面体 Cu_2O 粒子では、配位不飽和な銅(I)イオンを持つ(111)面をその表面に露出させており、この銅(I)イオンが H_2 分子との親和性が高いため[44]、立方体粒子と比較してより低温から粒子表層において部分的に還元反応が進行したものと考えられる。その後、立方体 Cu_2O 粒子と同様に酸化物イオンの拡散が有効になる $260\text{ }^\circ\text{C}$ を上回ると、粒子内部からも還元反応が進行するようになり、 $280\text{ }^\circ\text{C}$ においては透過法でのスペクトルが CEY 法のものよりも還元されたスペクトルとして観測されるようになった。粒子内部での酸化物イオン拡散が進行する温度域において、粒子表層に優先的に Cu_2O 種が存在することを意味するこの特性は、立方体 Cu_2O 粒子のときと同様である。

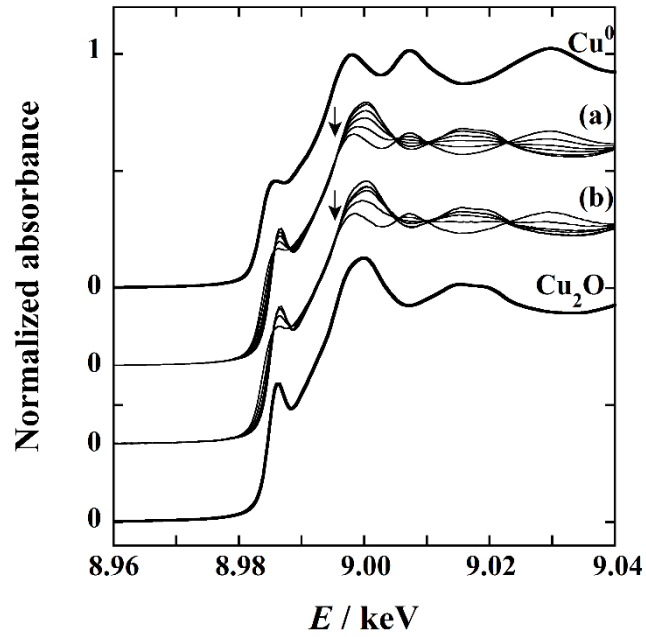


Figure 3.10 立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の昇温還元過程における透過法 (a) と CEY 法 (b) で検出した XANES スペクトル変化

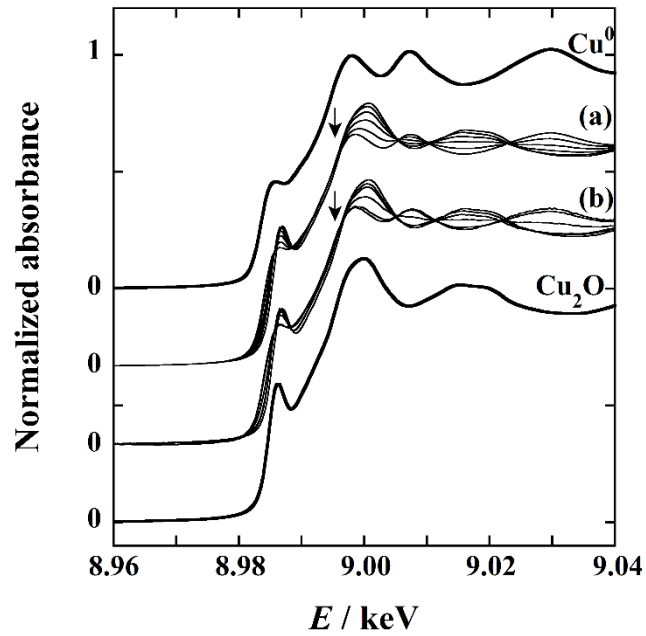


Figure 3.11 八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の昇温還元過程における透過法 (a) と CEY 法 (b) で検出した XANES スペクトル変化

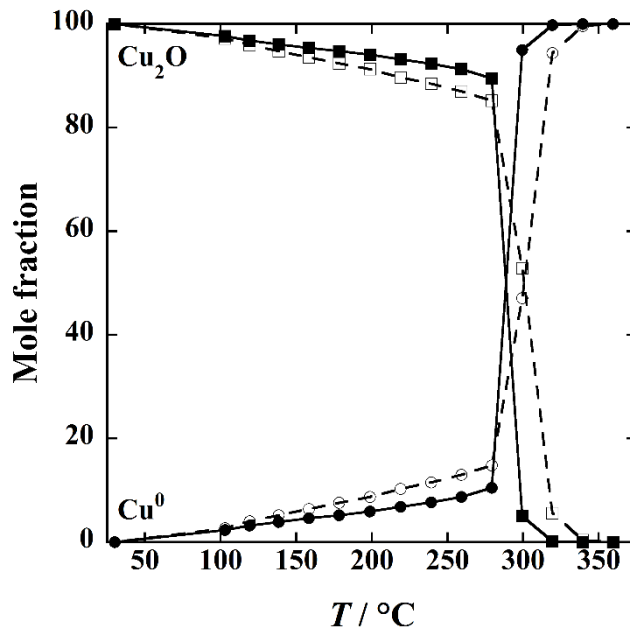


Figure 3.12 立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の温度に対する組成変化

実線が透過法、破線が CEY 法である。

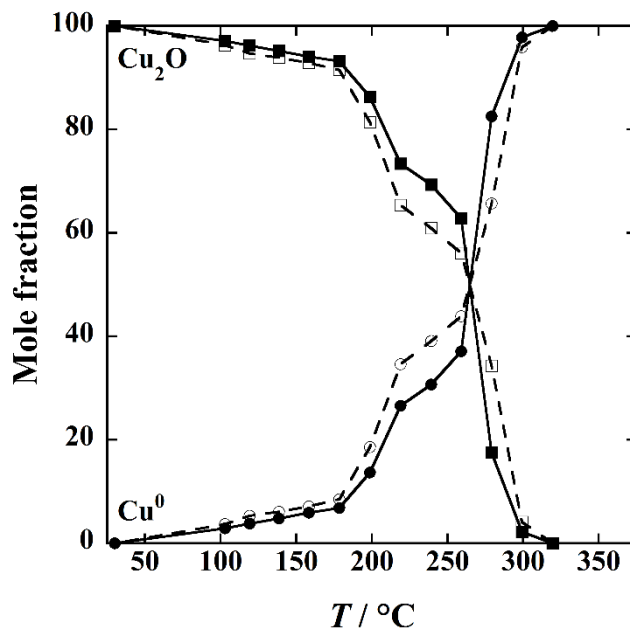


Figure 3.13 八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の温度に対する組成変化

実線が透過法、破線が CEY 法である。

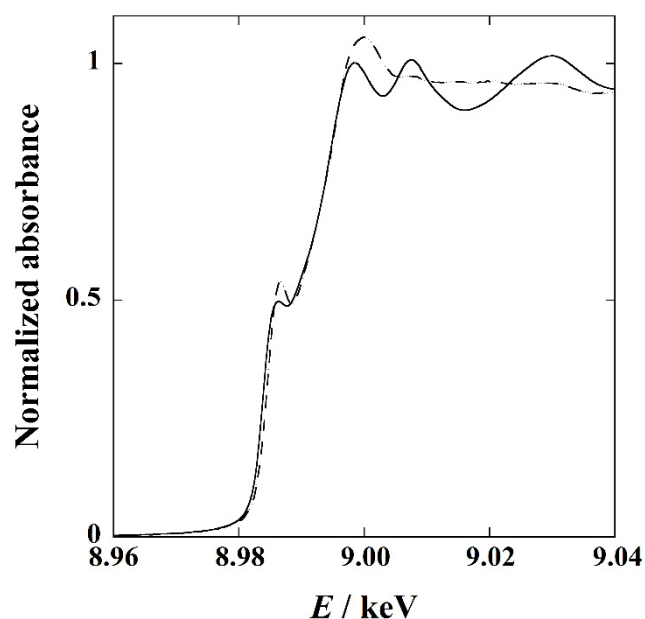


Figure 3.14 He 希釈 H₂ 気流下、300 °C の立方体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃ の XANES スペクトル
 実線が透過法、破線が CEY 法である。

He 気流下での昇温還元過程のいくつかの温度において、立方体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃ の EXAFS 振動関数を Figure 3.15 に、八面体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃ の EXAFS 振動関数を Figure 3.16 に、立方体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃ の動径構造関数を Figure 3.17 に、立方体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃ の動径構造関数を Figure 3.18 に示す。また、He 希釈 H₂ 気流下における立方体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃ の EXAFS 振動関数を Figure 3.19 に、八面体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃ の EXAFS 振動関数を Figure 3.20 に、立方体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃ の動径構造関数を Figure 3.21 に、立方体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃ の動径構造関数を Figure 3.22 に示す。さらに、昇温還元過程における銅原子周りの平均配位数の温度変化を、He 気流下について Figure 3.23 に、He 希釈 H₂ 気流下について Figure 3.24 に示す。EXAFS 解析によって決定した全ての構造パラメーターは Table 3.5 から Table 3.12 にまとめた。

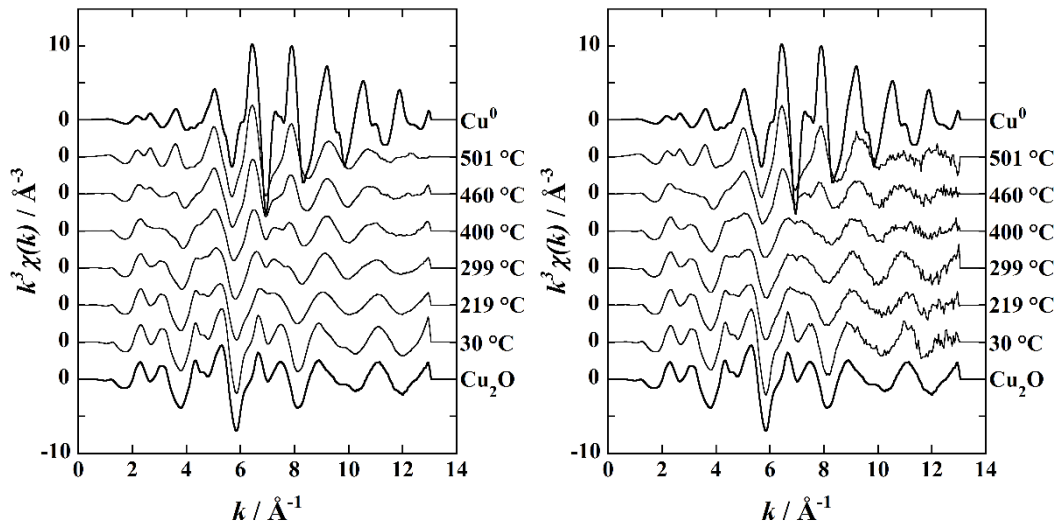


Figure 3.15 He 気流下の立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の EXAFS 振動関数

左図が透過法、右図が CEY 法である。

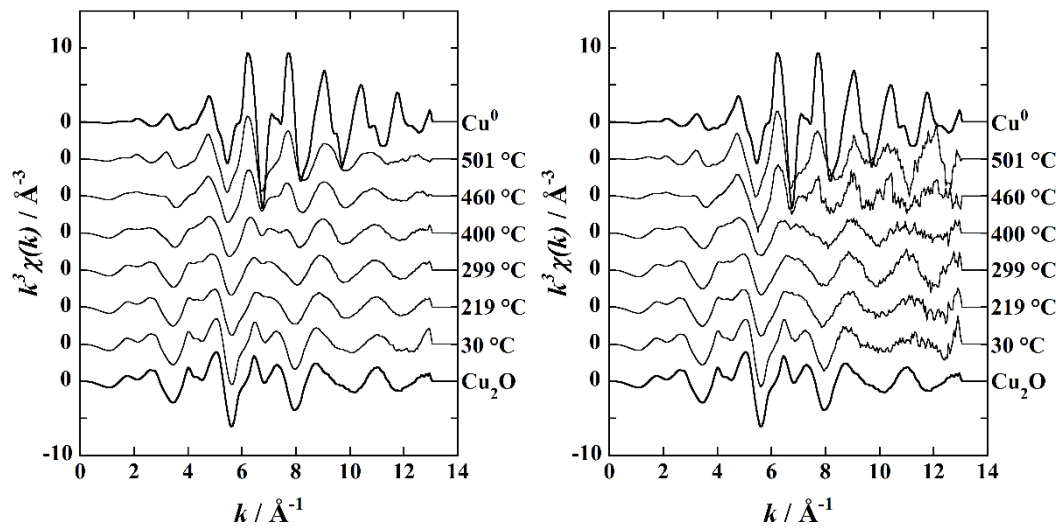


Figure 3.16 He 気流下の八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の EXAFS 振動関数

左図が透過法、右図が CEY 法である。

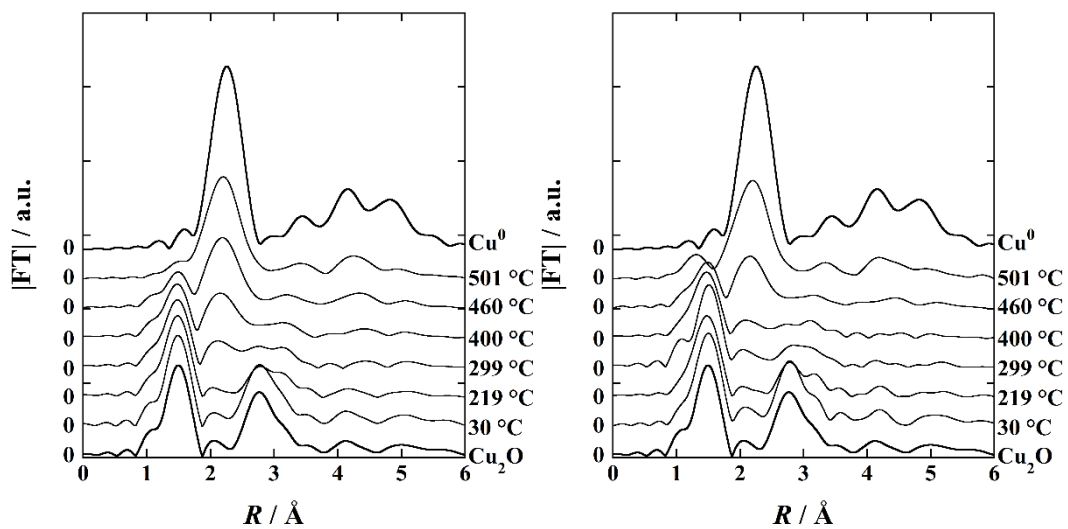


Figure 3.17 He 気流下の立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の動径構造関数

左図が透過法、右図が CEY 法である。

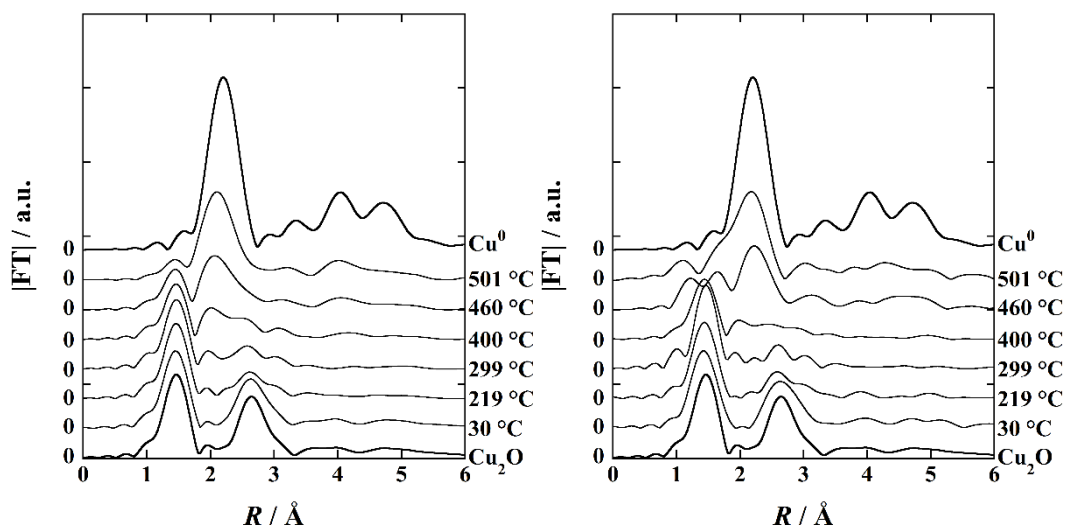


Figure 3.18 He 気流下の八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の動径構造関数

左図が透過法、右図が CEY 法である。

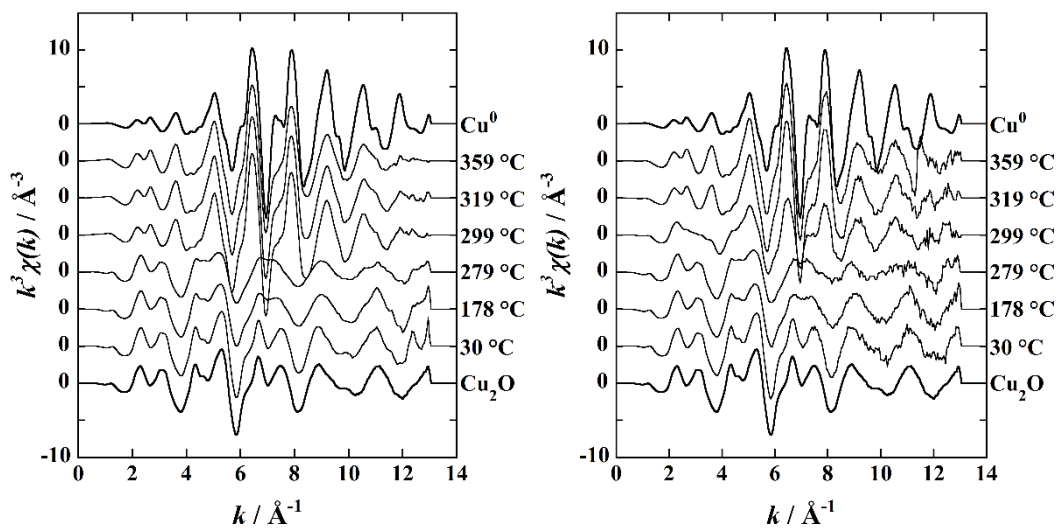


Figure 3.19 He 希積 H₂ 気流下の立方体 Cu₂O/γ-Al₂O₃ の EXAFS 振動関数

左図が透過法、右図が CEY 法である。

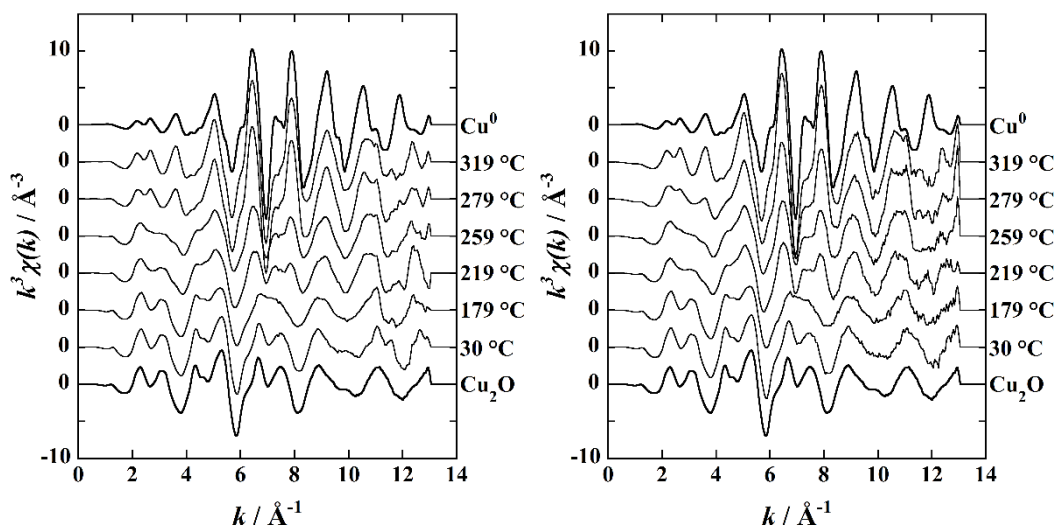


Figure 3.20 He 希積 H₂ 気流下の八面体 Cu₂O/γ-Al₂O₃ の EXAFS 振動関数

左図が透過法、右図が CEY 法である。

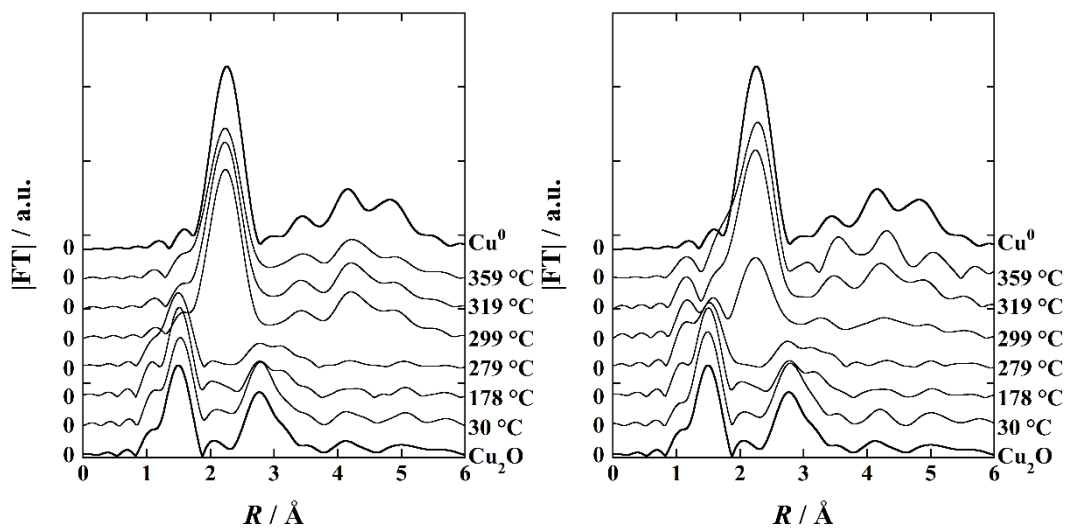


Figure 3.21 He 希釈 H₂ 気流下の立方体 Cu₂O/γ-Al₂O₃ の動径構造関数

左図が透過法、右図が CEY 法である。

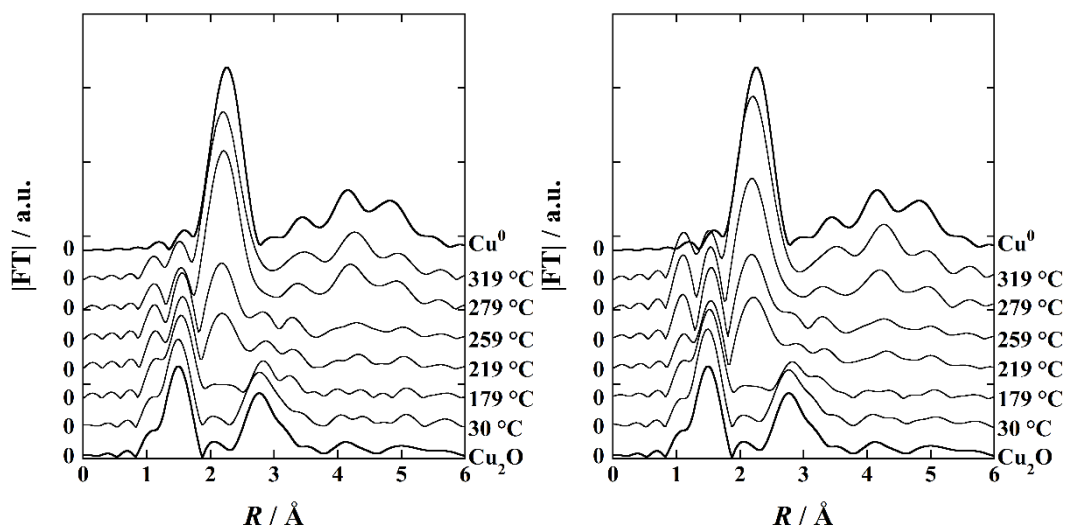


Figure 3.22 He 希釈 H₂ 気流下の八面体 Cu₂O/γ-Al₂O₃ の動径構造関数

左図が透過法、右図が CEY 法である。

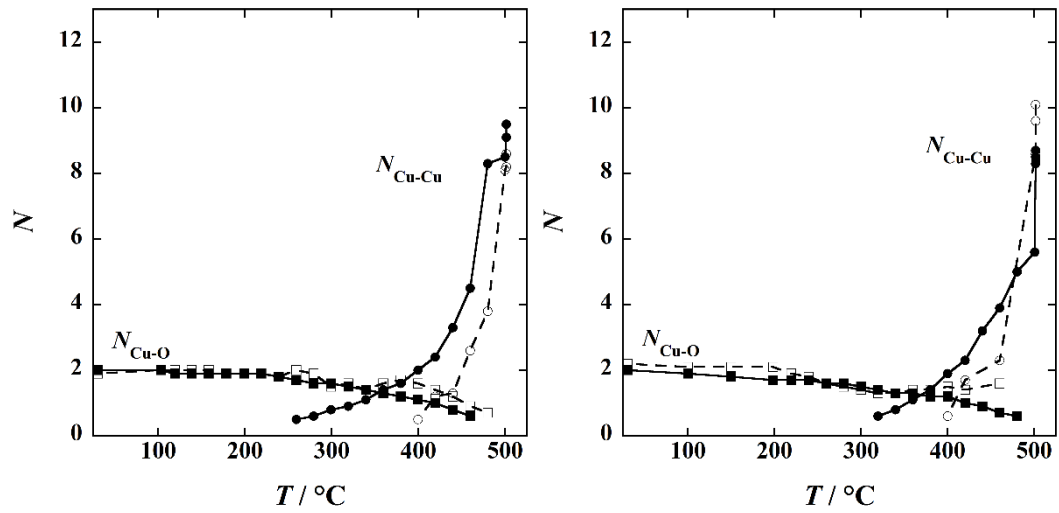


Figure 3.23 He 気流下における平均配位数の温度変化

左図が立方体 Cu₂O/γ-Al₂O₃、右図が八面体 Cu₂O/γ-Al₂O₃ であり、

図中の実線が透過法、破線が CEY 法を表す。

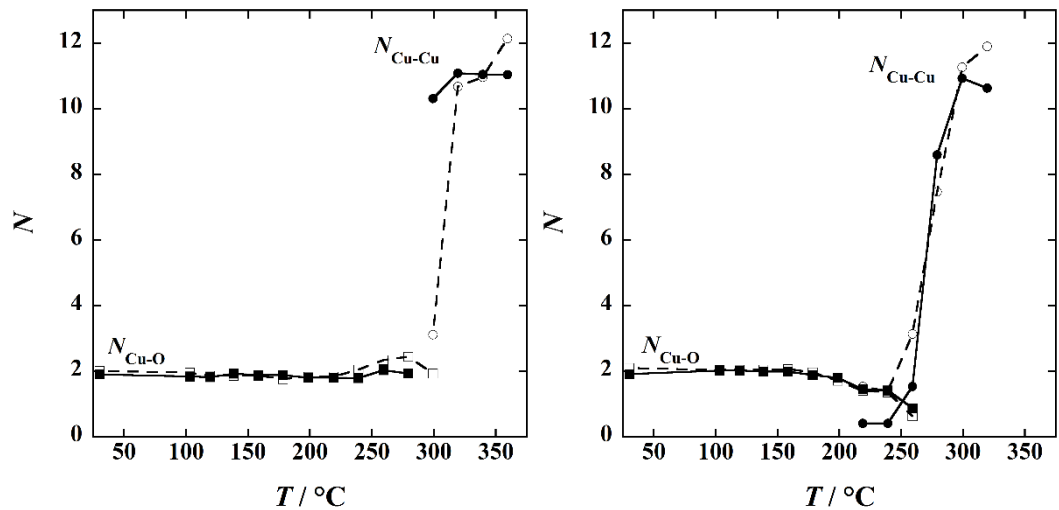


Figure 3.24 He 希釈 H₂ 気流下における平均配位数の温度変化

左図が立方体 Cu₂O/γ-Al₂O₃、右図が八面体 Cu₂O/γ-Al₂O₃ であり、

図中の実線が透過法、破線が CEY 法を表す。

He 気流下での立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ において、 Cu_2O の最近接 Cu-O 相互作用に関する平均配位数 ($N_{\text{Cu-O}}$) は、透過法と CEY 法の両方で 260 °C から 500 °C にかけて緩やかに減少する。これは Cu_2O 種の還元に対応し、温度域も LCF 解析の結果と一致している。八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ でも同様の温度域で $N_{\text{Cu-O}}$ の減少が観測され、LCF 解析の結果と一致した。一方で、 Cu^0 の最近接 Cu-Cu 相互作用に関する平均配位数 ($N_{\text{Cu-Cu}}$) は、立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ についての透過法では 260 °C、CEY 法では 400 °C、八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ についての透過法では 320 °C、CEY 法では 400 °C 以上の温度で観測されており、いずれにおいても、 Cu^0 種の組成が約 15 %を超えた温度から最近接 Cu-Cu 相互作用が観測された。He 気流下においては、両方の粒子形状でどちらの検出法においても、最終的な $N_{\text{Cu-Cu}}$ の値は約 10 にとどまっている。LCF 解析の結果からも分かるように、He 気流下の 500 °C までの昇温では Cu^0 までの還元が完全には進行しておらず、 Cu_2O が一部残存しているためと考えられる。次に述べるように、He 希釈 H_2 気流下においては、どちらの粒子形状においても高温域での $N_{\text{Cu-Cu}}$ は約 11 に到達する。 Cu^0 の組成が 9 割で 1 割の Cu_2O が残存している場合、 $N_{\text{Cu-Cu}}$ の値は約 10 になる。

He 希釈 H_2 気流下における立方体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の $N_{\text{Cu-O}}$ 値は、透過法と CEY 法の何れにおいても 280 °C までは約 2 で一定である。その後、300 °C において、透過法では Cu^0 種由来の Cu-Cu 相互作用が生成し、CEY 法では Cu_2O の Cu-O と Cu^0 の Cu-Cu が共存しており、粒子の内部から優先的に還元が進行していることが分かる。八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ では、室温から 260 °C にかけて $N_{\text{Cu-O}}$ が減少し、220 °C から $N_{\text{Cu-Cu}}$ が増大しはじめた。この時、220 °C から 260 °C までの温度域において、CEY の $N_{\text{Cu-Cu}}$ が透過法よりも大きな値を示し、配位不飽和な銅(I)イオンを有する粒子表面が優先的に還元されていることが分かる。このことは、XANES スペクトルの LCF 解析結果を基にした先の議論と一致している。

Table 3.5 He 気流下における立方体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃ の透過法による EXAFS 解析結果

標準試料	相互作用	$N^a)$	$R/\text{\AA}$	$\Delta E_0/\text{eV}$	$\sigma^2/10^{-3} \text{\AA}^2$
Cu ₂ O	Cu–O	2	1.85±0.01	3.5±2.2	3.0±1.2
	Cu–Cu	12	3.03±0.02	1.7±2.8	21.4±1.7
Cu foil	Cu–Cu	12	2.54±0.01	-2.0±0.1	8.9±0.4
温度/°C	相互作用	N	$R/\text{\AA}$	$\Delta E_0/\text{eV}^b)$	$\sigma^2/10^{-3} \text{\AA}^2$
30	Cu–O	2.0±0.2	1.85±0.01	3.5	3.2±1.0
103	Cu–O	2.0±0.2	1.85±0.01	3.5	3.4±0.9
119	Cu–O	1.9±0.2	1.85±0.01	3.5	3.4±0.9
138	Cu–O	1.9±0.2	1.85±0.01	3.5	3.6±0.9
158	Cu–O	1.9±0.2	1.85±0.01	3.5	3.4±1.9
179	Cu–O	1.9±0.2	1.85±0.01	3.5	3.5±0.9
199	Cu–O	1.9±0.2	1.85±0.01	3.5	3.6±0.9
219	Cu–O	1.9±0.2	1.85±0.01	3.5	3.6±0.8
239	Cu–O	1.8±0.2	1.85±0.01	3.5	4.0±1.0
259	Cu–O	1.7±0.2	1.85±0.01	3.5	3.9±1.1
	Cu–Cu	0.5±0.5	2.53±0.02	-0.2	8.9±6.8
279	Cu–O	1.6±0.2	1.85±0.01	3.5	3.8±1.0
	Cu–Cu	0.6±0.5	2.53±0.02	-0.2	9.4±5.0
299	Cu–O	1.6±0.2	1.85±0.01	3.5	3.8±1.0
	Cu–Cu	0.8±0.5	2.53±0.02	-0.2	10.8±4.7
319	Cu–O	1.5±0.2	1.85±0.01	3.5	3.8±1.1
	Cu–Cu	0.9±0.5	2.53±0.01	-0.2	10.9±4.0
340	Cu–O	1.4±0.2	1.85±0.01	3.5	3.8±1.0
	Cu–Cu	1.1±0.5	2.53±0.01	-0.2	11.0±3.4
359	Cu–O	1.3±0.2	1.85±0.01	3.5	3.5±1.0
	Cu–Cu	1.4±0.5	2.53±0.01	-0.2	12.1±3.0
380	Cu–O	1.2±0.2	1.85±0.01	3.5	3.3±1.1
	Cu–Cu	1.6±0.5	2.53±0.01	-0.2	12.1±2.5
400	Cu–O	1.1±0.2	1.85±0.01	3.5	3.3±1.3
	Cu–Cu	2.0±0.6	2.53±0.01	-0.2	12.8±2.4
419	Cu–O	1.0±0.2	1.86±0.01	3.5	3.2±1.4
	Cu–Cu	2.4±0.6	2.52±0.01	-0.2	12.5±1.9
440	Cu–O	0.8±0.2	1.85±0.01	3.5	2.9±1.8
	Cu–Cu	3.3±0.7	2.53±0.01	-0.2	13.8±1.8

標準試料	相互作用	N^a	$R/\text{\AA}$	$\Delta E_0/\text{eV}$	$\sigma^2/10^{-3} \text{\AA}^2$
460	Cu-O	0.6±0.2	1.85±0.01	3.5	1.6±2.4
	Cu-Cu	4.5±1.0	2.53±0.01	-0.2	15.1±1.9
480	Cu-Cu	8.3±2.4	2.53±0.01	-0.2	19.1±2.9
500	Cu-Cu	8.5±1.9	2.53±0.01	-0.2	18.3±2.2
502	Cu-Cu	9.1±1.8	2.53±0.01	-0.2	18.2±1.9
502	Cu-Cu	9.5±1.9	2.53±0.01	-0.2	18.3±1.9

a) 固定した配位数。 b) それぞれの標準試料の ΔE_0 で固定した。

Table 3.6 He 気流下における立方体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃ の CEY 法による EXAFS 解析結果

標準試料	相互作用	$N^a)$	$R/\text{\AA}$	$\Delta E_0/\text{eV}$	$\sigma^2/10^{-3} \text{\AA}^2$
Cu ₂ O	Cu-O	2	1.85±0.01	3.5±2.2	3.0±1.2
	Cu-Cu	12	3.03±0.02	1.7±2.8	21.4±1.7
Cu foil	Cu-Cu	12	2.54±0.01	-2.0±0.1	8.9±0.4
温度/°C	相互作用	N	$R/\text{\AA}$	$\Delta E_0/\text{eV}^b)$	$\sigma^2/10^{-3} \text{\AA}^2$
30	Cu-O	1.9±0.3	1.85±0.01	3.5	2.5±1.1
103	Cu-O	2.0±0.3	1.85±0.01	3.5	3.5±1.2
119	Cu-O	2.0±0.3	1.85±0.01	3.5	3.9±1.3
138	Cu-O	2.0±0.3	1.85±0.01	3.5	4.3±1.4
158	Cu-O	2.0±0.3	1.85±0.01	3.5	3.8±1.4
179	Cu-O	1.9±0.3	1.85±0.01	3.5	3.5±1.3
199	Cu-O	1.9±0.3	1.85±0.01	3.5	3.6±1.4
219	Cu-O	1.9±0.2	1.85±0.01	3.5	3.5±1.1
239	Cu-O	1.8±0.2	1.85±0.01	3.5	3.2±1.0
259	Cu-O	2.0±0.3	1.86±0.01	3.5	5.6±1.4
279	Cu-O	1.9±0.2	1.85±0.01	3.5	4.3±0.8
299	Cu-O	1.5±0.2	1.86±0.01	3.5	1.9±0.9
319	Cu-O	1.6±0.2	1.85±0.01	3.5	1.9±0.8
340	Cu-O	1.4±0.3	1.86±0.01	3.5	1.5±1.5
359	Cu-O	1.6±0.2	1.86±0.01	3.5	3.2±1.0
380	Cu-O	1.7±0.2	1.86±0.01	3.5	4.3±0.9
400	Cu-O	1.6±0.2	1.86±0.01	3.5	4.6±1.0
	Cu-Cu	0.5±0.5	2.53±0.02	-0.2	10.5±6.4
419	Cu-O	1.4±0.2	1.85±0.01	3.5	4.1±1.2
	Cu-Cu	1.2±0.8	2.54±0.02	-0.2	14.4±5.4
440	Cu-O	1.2±0.2	1.86±0.01	3.5	3.6±1.3
	Cu-Cu	1.3±0.5	2.52±0.01	-0.2	11.2±3.0
460	Cu-O	0.9±0.2	1.86±0.01	3.5	2.8±1.6
	Cu-Cu	2.6±0.8	2.52±0.01	-0.2	13.7±2.5
480	Cu-O	0.7±0.2	1.86±0.01	3.5	3.0±2.5
	Cu-Cu	3.8±0.9	2.52±0.01	-0.2	14.0±2.0
500	Cu-Cu	8.1±2.9	2.53±0.01	-0.2	18.9±3.6
502	Cu-Cu	8.2±2.3	2.53±0.01	-0.2	17.8±2.6
502	Cu-Cu	8.6±2.1	2.53±0.01	-0.2	17.3±2.4

a) 固定した配位数。 b) それぞれの標準試料の ΔE_0 で固定した。

Table 3.7 He 気流下における八面体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃ の透過法による EXAFS 解析結果

標準試料	相互作用	$N^a)$	$R/\text{\AA}$	$\Delta E_0/\text{eV}$	$\sigma^2/10^{-3} \text{\AA}^2$
Cu ₂ O	Cu–O	2	1.85±0.01	2.9±2.2	3.4±1.1
	Cu–Cu	12	3.03±0.02	1.9±2.7	21.7±1.7
Cu foil	Cu–Cu	12	2.54±0.01	-2.4±1.0	8.9±0.4
温度/°C	相互作用	N	$R/\text{\AA}$	$\Delta E_0/\text{eV}^b)$	$\sigma^2/10^{-3} \text{\AA}^2$
30	Cu–O	2.0±0.2	1.85±0.01	2.9	4.3±1.0
100	Cu–O	1.9±0.2	1.85±0.01	2.9	3.7±0.8
150	Cu–O	1.8±0.2	1.85±0.01	2.9	3.2±0.8
198	Cu–O	1.7±0.2	1.85±0.01	2.9	3.1±0.8
219	Cu–O	1.7±0.1	1.85±0.01	2.9	3.1±0.7
240	Cu–O	1.7±0.1	1.85±0.01	2.9	2.8±0.7
260	Cu–O	1.6±0.1	1.85±0.01	2.9	2.7±0.6
280	Cu–O	1.6±0.2	1.85±0.01	2.9	2.8±0.8
300	Cu–O	1.5±0.2	1.86±0.01	2.9	2.8±1.0
320	Cu–O	1.4±0.1	1.85±0.01	2.9	2.6±0.8
	Cu–Cu	0.6±0.4	2.53±0.02	-2.4	10.1±5.1
340	Cu–O	1.3±0.1	1.85±0.01	2.9	2.6±0.8
	Cu–Cu	0.8±0.5	2.53±0.01	-2.4	10.9±4.3
360	Cu–O	1.3±0.1	1.85±0.01	2.9	2.6±0.9
	Cu–Cu	1.1±0.6	2.53±0.01	-2.4	12.4±4.0
380	Cu–O	1.2±0.1	1.85±0.01	2.9	2.5±0.9
	Cu–Cu	1.4±0.6	2.54±0.01	-2.4	13.2±3.4
400	Cu–O	1.2±0.1	1.85±0.01	2.9	2.5±1.0
	Cu–Cu	1.9±0.8	2.53±0.01	-2.4	14.3±3.4
420	Cu–O	1.0±0.1	1.85±0.01	2.9	1.9±1.0
	Cu–Cu	2.3±0.8	2.53±0.01	-2.4	14.7±2.8
440	Cu–O	0.9±0.1	1.85±0.01	2.9	1.4±1.2
	Cu–Cu	3.2±1.0	2.53±0.01	-2.4	15.7±2.6
460	Cu–O	0.7±0.2	1.85±0.01	2.9	1.1±1.6
	Cu–Cu	3.9±1.0	2.53±0.01	-2.4	15.5±2.3
480	Cu–O	0.6±0.1	1.84±0.01	2.9	1.1±1.6
	Cu–Cu	5.0±1.3	2.53±0.01	-2.4	16.3±2.3
500	Cu–Cu	5.6±1.3	2.53±0.01	-2.4	16.1±2.2
501	Cu–Cu	8.3±2.4	2.54±0.01	-2.4	18.5±2.8
502	Cu–Cu	8.4±2.0	2.54±0.01	-2.4	18.2±2.3

標準試料	相互作用	N^a	$R/\text{\AA}$	$\Delta E_0/\text{eV}$	$\sigma^2/10^{-3} \text{\AA}^2$
502	Cu-Cu	8.5 ± 2.1	2.54 ± 0.01	-2.4	17.9 ± 2.3
502	Cu-Cu	8.7 ± 2.0	2.54 ± 0.01	-2.4	17.8 ± 2.2

a) 固定した配位数。 b) それぞれの標準試料の ΔE_0 で固定した。

Table 3.8 He 気流下における八面体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃ の CEY 法による EXAFS 解析結果

標準試料	相互作用	$N^a)$	$R/\text{\AA}$	$\Delta E_0/\text{eV}$	$\sigma^2/10^{-3} \text{\AA}^2$
Cu ₂ O	Cu-O	2	1.85±0.01	2.9±2.2	3.4±1.1
	Cu-Cu	12	3.03±0.02	1.9±2.7	21.7±1.7
Cu foil	Cu-Cu	12	2.54±0.01	-2.4±1.0	8.9±0.4
温度/°C	相互作用	N	$R/\text{\AA}$	$\Delta E_0/\text{eV}^b)$	$\sigma^2/10^{-3} \text{\AA}^2$
30	Cu-O	2.2±0.3	1.86±0.01	2.9	5.4±1.5
100	Cu-O	2.1±0.3	1.86±0.01	2.9	5.7±1.5
150	Cu-O	2.1±0.3	1.86±0.01	2.9	5.7±1.6
198	Cu-O	2.1±0.3	1.86±0.01	2.9	5.6±1.5
219	Cu-O	1.9±0.2	1.85±0.01	2.9	4.2±1.1
240	Cu-O	1.8±0.2	1.85±0.01	2.9	3.4±0.8
260	Cu-O	1.6±0.2	1.85±0.01	2.9	2.4±0.8
280	Cu-O	1.5±0.1	1.85±0.01	2.9	1.8±0.7
300	Cu-O	1.4±0.1	1.85±0.01	2.9	0.8±0.7
320	Cu-O	1.3±0.1	1.85±0.01	2.9	0.02±0.7
340	Cu-O	1.3±0.1	1.85±0.01	2.9	0.1±0.7
360	Cu-O	1.4±0.1	1.85±0.01	2.9	1.1±0.6
380	Cu-O	1.4±0.2	1.85±0.01	2.9	2.5±0.9
400	Cu-O	1.5±0.1	1.85±0.01	2.9	4.2±0.8
	Cu-Cu	0.6±0.3	2.52±0.01	-2.4	9.8±3.8
420	Cu-O	1.4±0.2	1.85±0.01	2.9	4.9±1.6
	Cu-Cu	1.7±1.0	1.85±0.01	-2.4	14.2±4.7
440	—	—	—	—	—
460	Cu-O	1.6±1.0	1.89±0.04	2.9	10.2±9.5
	Cu-Cu	2.3±2.2	2.54±0.02	-2.4	10.7±6.8
480	—	—	—	—	—
500	—	—	—	—	—
501	Cu-Cu	8.6±1.8	2.54±0.01	-2.4	17.6±2.4
502	Cu-Cu	9.6±2.3	2.53±0.01	-2.4	18.5±3.0
502	Cu-Cu	9.6±2.9	2.54±0.01	-2.4	18.5±3.4
502	Cu-Cu	10.1±3.6	2.54±0.01	-2.4	18.9±4.2

a) 固定した配位数。 b) それぞれの標準試料の ΔE_0 で固定した。

Table 3.9 He 希釈 H₂ 気流下における立方体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃ の透過法による EXAFS 解析結果

標準試料	相互作用	$N^a)$	$R/\text{\AA}$	$\Delta E_0/\text{eV}$	$\sigma^2/10^{-3} \text{\AA}^2$
Cu ₂ O	Cu–O	2	1.85±0.01	3.5±2.2	3.0±1.2
	Cu–Cu	12	3.03±0.02	1.7±2.8	21.4±1.7
Cu foil	Cu–Cu	12	2.54±0.01	-2.0±0.1	8.9±0.4
温度/°C	相互作用	N	$R/\text{\AA}$	$\Delta E_0/\text{eV}^b)$	$\sigma^2/10^{-3} \text{\AA}^2$
30	Cu–O	1.9±0.3	1.85±0.01	3.5	3.0±1.3
103	Cu–O	1.8±0.3	1.86±0.01	3.5	2.5±1.1
119	Cu–O	1.8±0.3	1.85±0.01	3.5	2.6±1.2
138	Cu–O	1.9±0.2	1.85±0.01	3.5	3.6±1.0
158	Cu–O	1.9±0.2	1.85±0.01	3.5	3.3±0.9
178	Cu–O	1.9±0.2	1.85±0.01	3.5	3.2±0.9
199	Cu–O	1.8±0.2	1.85±0.01	3.5	3.1±0.9
219	Cu–O	1.8±0.2	1.85±0.01	3.5	3.1±0.9
239	Cu–O	1.8±0.2	1.85±0.01	3.5	3.2±0.9
259	Cu–O	2.0±0.2	1.86±0.01	3.5	5.5±1.1
279	Cu–O	1.9±0.2	1.86±0.04	3.5	4.9±0.9
299	Cu–Cu	10.3±0.8	2.54±0.02	-2.0	14.2±0.7
319	Cu–Cu	11.1±1.1	2.54±0.003	-2.0	15.0±0.9
340	Cu–Cu	11.0±0.9	2.54±0.002	-2.0	15.4±0.7
360	Cu–Cu	11.0±1.0	2.54±0.002	-2.0	15.9±0.7

a) 固定した配位数。 b) それぞれの標準試料の ΔE_0 で固定した。

Table 3.10 He 希釈 H₂ 気流下における立方体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃ の CEY 法による EXAFS 解析結果

標準試料	相互作用	$N^a)$	$R/\text{\AA}$	$\Delta E_0/\text{eV}$	$\sigma^2/10^{-3} \text{\AA}^2$
Cu ₂ O	Cu-O	2	1.85±0.01	3.5±2.2	3.0±1.2
	Cu-Cu	12	3.03±0.02	1.7±2.8	21.4±1.7
Cu foil	Cu-Cu	12	2.54±0.01	-2.0±0.1	8.9±0.4
温度/°C	相互作用	N	$R/\text{\AA}$	$\Delta E_0/\text{eV}^b)$	$\sigma^2/10^{-3} \text{\AA}^2$
30	Cu-O	2.0±0.2	1.85±0.01	3.5	2.8±0.9
103	Cu-O	2.0±0.2	1.85±0.01	3.5	3.1±0.9
119	Cu-O	1.9±0.3	1.85±0.01	3.5	2.6±1.1
138	Cu-O	1.9±0.2	1.85±0.01	3.5	2.9±0.9
158	Cu-O	1.9±0.2	1.84±0.01	3.5	3.0±0.9
178	Cu-O	1.8±0.2	1.85±0.01	3.5	2.4±1.0
199	Cu-O	1.8±0.3	1.85±0.01	3.5	3.5±1.2
219	Cu-O	1.8±0.2	1.85±0.01	3.5	3.7±1.1
239	Cu-O	2.0±0.3	1.85±0.01	3.5	6.0±1.3
259	Cu-O	2.3±0.4	1.86±0.01	3.5	8.5±2.0
279	Cu-O	2.4±0.4	1.86±0.01	3.5	9.7±2.2
299	Cu-O	1.9±0.9	1.87±0.03	3.5	15.3±7.7
	Cu-Cu	3.1±1.3	3.1±0.01	-2.0	11.0±3.1
319	Cu-Cu	10.7±2.1	2.54±0.01	-2.0	14.9±1.8
340	Cu-Cu	11.0±3.1	2.54±0.01	-2.0	14.7±2.7
360	Cu-Cu	12.1±2.2	2.54±0.001	-2.0	16.1±1.7

a) 固定した配位数。 b) それぞれの標準試料の ΔE_0 で固定した。

Table 3.11 He 希釈 H₂ 気流下における八面体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃ の透過法による EXAFS 解析結果

標準試料	相互作用	$N^a)$	$R/\text{\AA}$	$\Delta E_0/\text{eV}$	$\sigma^2/10^{-3} \text{\AA}^2$
Cu ₂ O	Cu–O	2	1.85±0.01	3.5±2.2	3.0±1.2
	Cu–Cu	12	3.03±0.02	1.7±2.8	21.4±1.7
Cu foil	Cu–Cu	12	2.54±0.01	-2.0±0.1	8.9±0.4
温度/°C	相互作用	N	$R/\text{\AA}$	$\Delta E_0/\text{eV}^b)$	$\sigma^2/10^{-3} \text{\AA}^2$
30	Cu–O	1.9±0.2	1.85±0.01	3.5	3.3±1.1
102	Cu–O	2.0±0.2	1.85±0.01	3.5	4.1±0.9
119	Cu–O	2.0±0.3	1.86±0.01	3.5	4.5±1.2
138	Cu–O	2.0±0.3	1.86±0.01	3.5	4.2±1.3
158	Cu–O	2.0±0.4	1.87±0.01	3.5	4.4±1.7
179	Cu–O	1.9±0.4	1.86±0.01	3.5	3.7±1.7
199	Cu–O	1.8±0.4	1.87±0.01	3.5	4.6±2.4
219	Cu–O	1.4±0.4	1.87±0.02	3.5	3.5±2.7
	Cu–Cu	0.4±0.3	2.51±0.01	-2.0	1.0±4.2
239	Cu–O	1.4±0.5	1.87±0.02	3.5	4.1±3.1
	Cu–Cu	0.4±0.3	2.51±0.01	-2.0	0.4±3.4
259	Cu–O	0.9±0.4	1.88±0.02	3.5	0.1±3.0
	Cu–Cu	1.5±0.9	2.52±0.01	-2.0	6.9±3.9
273	Cu–Cu	8.5±1.7	2.53±0.01	-2.0	13.2±1.6
299	Cu–Cu	10.6±1.9	2.53±0.01	-2.0	14.3±1.5
319	Cu–Cu	10.6±1.9	2.53±0.01	-2.0	14.5±1.6

a) 固定した配位数。 b) それぞれの標準試料の ΔE_0 で固定した。

Table 3.12 He 希釈 H₂ 気流下における八面体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃ の CEY 法による EXAFS 解析結果

標準試料	相互作用	$N^a)$	$R/\text{\AA}$	$\Delta E_0/\text{eV}$	$\sigma^2/10^{-3} \text{\AA}^2$
Cu ₂ O	Cu–O	2	1.85±0.01	3.5±2.2	3.0±1.2
	Cu–Cu	12	3.03±0.02	1.7±2.8	21.4±1.7
Cu foil	Cu–Cu	12	2.54±0.01	-2.0±0.1	8.9±0.4
温度/°C	相互作用	N	$R/\text{\AA}$	$\Delta E_0/\text{eV}^b)$	$\sigma^2/10^{-3} \text{\AA}^2$
30	Cu–O	2.1±0.2	1.85±0.01	3.5	3.0±1.0
102	Cu–O	2.0±0.2	1.85±0.01	3.5	3.3±0.9
119	Cu–O	2.1±0.3	1.86±0.01	3.5	3.8±1.0
138	Cu–O	2.0±0.2	1.86±0.01	3.5	3.6±1.0
158	Cu–O	2.1±0.3	1.86±0.01	3.5	4.1±1.1
179	Cu–O	2.0±0.3	1.86±0.01	3.5	3.5±1.2
199	Cu–O	1.7±0.4	1.86±0.01	3.5	3.7±1.9
219	Cu–O	1.4±0.4	1.87±0.01	3.5	3.7±2.3
	Cu–Cu	1.5±0.6	2.53±0.01	-2.0	6.9±2.6
239	Cu–O	1.4±0.5	1.87±0.02	3.5	4.3±3.5
	Cu–Cu	1.4±0.7	2.52±0.01	-2.0	5.6±3.1
259	Cu–O	0.6±0.3	1.88±0.01	3.5	2.6±3.0
	Cu–Cu	3.1±2.0	2.53±0.02	-2.0	11.0±4.7
273	Cu–Cu	7.5±2.6	2.53±0.01	-2.0	13.9±3.1
299	Cu–Cu	11.3±2.2	2.53±0.01	-2.0	14.2±1.6
319	Cu–Cu	11.9±2.3	2.53±0.01	-2.0	14.6±1.6

a) 固定した配位数。 b) それぞれの標準試料の ΔE_0 で固定した。

3.3.4 CEY 法における検出深さの算出

X 線の吸収量に比例するオージェ電子を間接的に測定する CEY 法は、表面領域に敏感な XAFS 測定の手法であるが、その検出深さはオージェ電子の脱出深度と関係し、吸収する X 線エネルギーや試料の構成元素に依存する。一般に、吸収 X 線エネルギーが高いほどオージェ電子の持つエネルギーも高くなるため、脱出深度は深くなると考えられる。

He 希釈 H₂ 気流下、300 °C における立方体 Cu₂O/γ-Al₂O₃ の LCF 解析結果 (Figure 3.12) と Cu₂O 粒子の一辺の長さの分布 (Figure 3.5a) を用いて、本研究で適用した CEY 法での検出深さを算出する。このときの立方体粒子において、Cu₂O は粒子表層に偏在していると考えられる。そのため、CEY 法で検出している領域に粒子内の Cu₂O が全て存在していると仮定すると、透過法で検出している Cu₂O の体積と CEY 法で検出している Cu₂O の体積が等しくなり、次の式が成り立つ。

$$\langle V_T \rangle F_{\text{Cu}_2\text{O},T} = \langle V_C \rangle F_{\text{Cu}_2\text{O},C} \quad (3.1)$$

このとき、 $\langle V_T \rangle$ と $\langle V_C \rangle$ はそれぞれ透過法と CEY 法で検出している体積、 $F_{\text{Cu}_2\text{O},T}$ と $F_{\text{Cu}_2\text{O},C}$ はそれぞれの XANES スペクトルの LCF 解析で求めた Cu₂O 化学種の組成である。Figure 3.12 に示した結果から、He 希釈 H₂ 気流下における 300 °C での立方体 Cu₂O/γ-Al₂O₃ においては、 $F_{\text{Cu}_2\text{O},T} = 0.05$ 及び $F_{\text{Cu}_2\text{O},C} = 0.53$ である。 $\langle V_T \rangle$ と $\langle V_C \rangle$ は立方体 Cu₂O 粒子の一辺の長さの分布と次の関係にある。

$$\langle V_T \rangle = \sum_i a_i^3 f_i \quad (3.2)$$

$$\langle V_C \rangle = \sum_i (a_i^3 - (a_i - 2D)^3) f_i \quad (3.3)$$

ここで、 a_i は粒子の一辺の長さ、 f_i は一辺の長さ a_i を持つ粒子の割合、 D は CEY 法での検出深さを表す。Figure 3.5a に示した a_i とその f_i の値の組を式(3.2)と(3.3)に代入することにより、CEY 法での検出深さ D は 15 nm と算出された。以上の計算では、透過法で

検出している Cu_2O の体積と CEY 法で検出している Cu_2O の体積が等しいと仮定した。しかし、CEY 法で検出している部分よりも内部に Cu_2O が存在している場合、即ち透過法で検出している Cu_2O の体積が CEY 法で検出している Cu_2O の体積よりも大きいとき、CEY 法による検出深さ D は 15 nm よりも小さくなる。

Figure 3.5 に示したように、本研究で合成した Cu_2O 粒子の一辺の長さの平均値は 0.85 μm (立方体) 及び 1.03 μm (八面体) であり、Cu の K 吸収端における CEY 法はその粒子表面から 15 nm 以内の表層域について選択的に検出できる手法であることを明らかにした。

第4章 Cu₃N 粒子の還元特性

4.1 緒言

近年、Cu や Cu₂O などの銅化学種ナノ粒子を原料に用いるプリンテッドエレクトロニクス技術の有用性が知られ、その技術開発のための研究が進められている[51]。この技術は、ナノ粒子を懸濁したインク液を用いてプリントした上で、その焼成や還元処理によってエレクトロニクス部品を製作するものであるが、水蒸気や水に対する不安定性の問題が解決されておらず、実用化には至っていない[52]。この技術をプリント基板などに利用するには、Cu ナノ粒子間が接触した配線を得るために、真空下または H₂ ガス気流下において 360 °C 以上に加熱する必要がある[53,54]。Cu₃N ナノ粒子は、約 360 °C 以下の温度から金属 Cu と N₂ ガスに分解することが報告されており[55]、Cu₃N ナノ粒子をインクに用いたプリンテッドエレクトロニクス技術を確立できれば、それは微細配線などのための基盤技術として有力な候補であると考えられる。

Cu₃N ナノ粒子は、高圧下または高温で合成できることが報告されてきた。例えば、塩化銅(II)と窒化ナトリウムをトルエンまたはテトラヒドロフランに溶かし 200 °C でソルボサーマル処理する方法[56]、オクタデシルアミンと硝酸銅(II)を 250 °C に加熱する方法などである[57]。しかし、中村らは、酢酸銅(II)・一水和物を溶かした長鎖アルコール溶媒に、アンモニアをバブリングしながら加熱することによって、200 °C 以下の温度で Cu₃N 粒子を合成する方法を報告した[58]。さらに、この方法では修飾剤を用いることなく単分散な約 200 nm の Cu₃N ナノ粒子を得ることができる。

Cu₃N は *anti*-ReO₃ 型の結晶構造をとり[59]、Cu₂O と同じ Cu(I)化学種の化合物である。さらに、銅(I)イオンには 2 つの窒化物イオンが銅(I)イオンを挟み込むように直線的に配位しており、銅(I)イオン周りの局所的構造は Cu₂O と類似している。本研究では、Cu₃N 粒子の不活性ガス気流下における昇温過程を *in-situ* XAFS 法によって解析し、その還元特性を Cu₂O 粒子と比較することを目的とした。このような同じ Cu(I)化学種の Cu₂O と

Cu₃N における不活性ガス気流下の還元特性を比較することによって、粒子内アニオン種の拡散に影響する因子を特定するための知見が得られると期待される。

4.2 実験

4.2.1 試料調製

0.5 mmol の酢酸銅(II)を 50 mL の 1-ノナノールに懸濁し、流速 100 mL/min のアンモニアで懸濁液をバブリングしながら、オイルバスを用いて 190 °C まで 30 分加熱し、その温度を 30 分間保持した。得られた懸濁液を遠心分離し、*n*-ヘキサンで 3 回洗浄し、Cu₃N 粒子を得た。

4.2.2 XAFS 測定

高エネルギー加速器研究機構 PF の BL-9C において、Cu₃N 粒子の昇温還元反応過程についての *in-situ* XAFS 測定を Cu-K 端において透過法で行った。測定条件をまとめた表を Table 4.1 に示す。測定試料は必要量を構成元素の吸収係数を用いて算出した。測定試料の必要量を 20 mg の BN で希釈し、直径 7 mm の SUS 製リングに詰め、加熱用セルにセットした。He ガスまたは 5 vol% He 希釈 H₂ ガスを流速 200 mL/min で流して、昇温速度 10 °C/min で 600 °C まで昇温した。測定は昇温中に 2 分間隔で繰り返し行なった。

Table 4.1 *In-situ* XAFS 測定条件

二結晶分光器	Si(111)
デチューン ^{a)}	80 %
I_0 前スリット幅	縦 : 1.0 mm、横 : 1.0 mm
電離箱検出器の電極長	I_0 : 140 mm、 I : 280 mm
電離箱内ガス	I_0 : N ₂ 100 %、 I : N ₂ (75 %) + Ar (25 %)
測定エネルギー範囲	8475.3 eV - 10080.3 eV
測定時間	60 s

^{a)} 高次光によるスペクトルへの影響を避けるために、吸収端位置でのエネルギーにおいて、最大強度の 80 %になるように二結晶分光器の平行度を調整して測定を行った。

4.3 結果と考察

He 気流下における Cu₃N 粒子の XANES スペクトル変化と、Cu₃N 粒子の還元過程についての銅化学種組成の温度変化を Figure 4.1 に示す。銅化学種組成は、Cu⁰ 箔及び Cu₃N を標準試料として用いて実施した LCF 解析によって求めた。温度の上昇と共に 9.00 keV 付近のホワイトラインの吸光度が低下し、吸収端エネルギーは低エネルギー側へシフトした。また、この変化において 8.994 keV、8.998 keV、及び 9.022 keV に等吸収点が観測され、始状態と終状態の XANES スペクトルがそれぞれ標準試料の Cu₃N と Cu⁰ のスペクトル形状と一致することから、Cu₃N から Cu⁰ への二成分での還元反応が中間生成物を經由せずに進行したことが分かる。

LCF 解析によって求めた銅化学種組成の温度変化から、Cu₃N 粒子の還元反応は約 330 °C から 550 °C にかけて進行することが明らかになった。Cu₂O の He 気流下における解析結果 (Figure 3.8、3.9) と同様に、He が窒化物イオンの引き抜きに直接関わるとは考えにくいいため、窒化物イオンが熱拡散し、Cu₃N 粒子外へ窒素分子として放出されることによって起こる自発的な Cu⁰ への還元反応であると考えられる。つまり、Cu₃N 粒子内での窒化物イオンの拡散は 330 °C 付近から生じると考えられる。

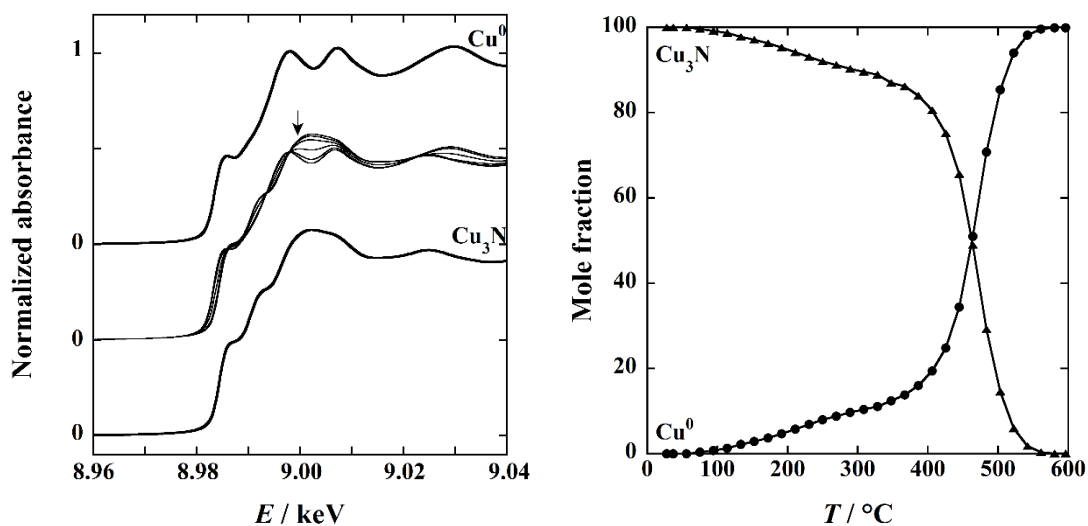


Figure 4.1 He 気流下の Cu₃N 粒子の XANES スペクトル (左) と化学種組成の温度変化 (右)

He 気流下での昇温還元過程におけるいくつかの温度において、Cu₃N 粒子の EXAFS 振動関数とその温度における動径構造関数を Figure 4.2 示す。また、EXAFS 解析によって求めた銅原子周りの平均配位数の温度変化を Figure 4.3 に示す。また、決定した全ての構造パラメーターは Table 4.2 にまとめた。Cu₃N の最近接の Cu-N 相互作用に関する平均配位数 ($N_{\text{Cu-N}}$) は、300 °C から 500 °C にかけて緩やかに減少する。これは Cu₃N 種の還元に対応し、LCF 解析の結果とも一致している。また、Cu⁰ の最近接の Cu-Cu 相互作用に関する平均配位数 ($N_{\text{Cu-Cu}}$) は 330 °C から 550 °C にかけて増加しており、こちらも LCF 結果とよく一致している。

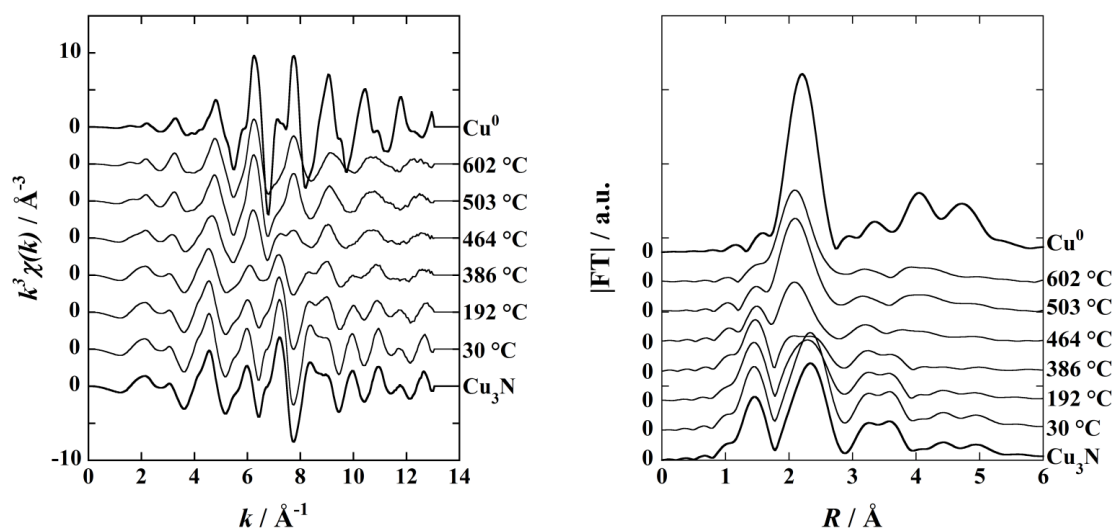


Figure 4.2 He 気流下の Cu_3N 粒子の EXAFS 振動関数 (左) と動径構造関数 (右)

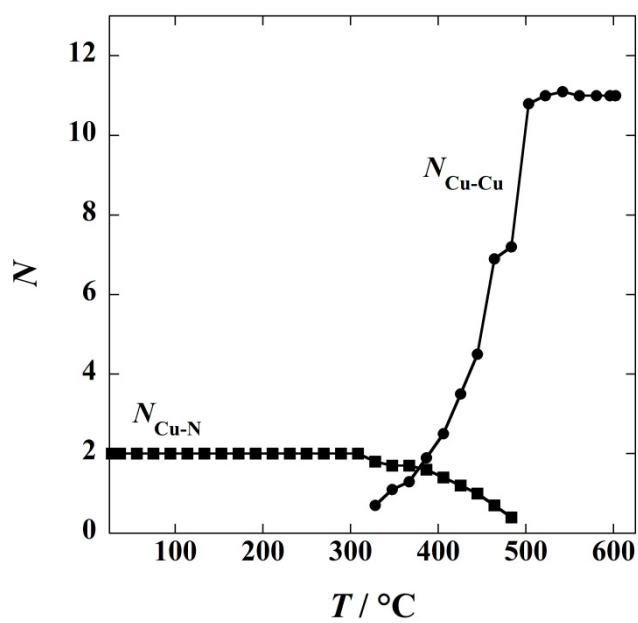


Figure 4.3 He 気流下における平均配位数の温度変化

Table 4.2 He 気流下における Cu₃N の EXAFS 解析結果

標準試料	相互作用	$N^a)$	$R/\text{Å}$	$\Delta E_0/\text{eV}$	$\sigma^2/10^{-3} \text{Å}^2$
Cu ₃ N	Cu–N	2	1.91±0.01	5.1±1.4	3.9±1.2
	Cu–Cu	8	2.69±0.01	1.4±1.3	15.4±1.0
Cu foil	Cu–Cu	12	2.54±0.01	-1.6±1.1	8.9±0.4
温度/°C	相互作用	N	$R/\text{Å}$	$\Delta E_0/\text{eV}^b)$	$\sigma^2/10^{-3} \text{Å}^2$
30	Cu–N	2.0±0.1	1.91±0.01	5.1	3.9±0.8
37	Cu–N	2.0±0.1	1.91±0.01	5.1	3.9±0.8
56	Cu–N	2.0±0.2	1.90±0.01	5.1	4.1±0.9
75	Cu–N	2.0±0.2	1.91±0.01	5.1	4.3±0.9
94	Cu–N	2.0±0.2	1.91±0.01	5.1	4.4±0.9
114	Cu–N	2.0±0.2	1.91±0.01	5.1	4.4±0.9
133	Cu–N	2.0±0.2	1.90±0.01	5.1	4.4±0.9
152	Cu–N	2.0±0.2	1.90±0.01	5.1	4.5±0.9
172	Cu–N	2.0±0.2	1.90±0.01	5.1	4.6±0.9
192	Cu–N	2.0±0.2	1.91±0.01	5.1	4.8±1.0
211	Cu–N	2.0±0.2	1.91±0.01	5.1	4.9±1.0
230	Cu–N	2.0±0.2	1.91±0.01	5.1	5.0±1.0
250	Cu–N	2.0±0.2	1.91±0.01	5.1	5.2±1.0
270	Cu–N	2.0±0.2	1.90±0.01	5.1	5.1±1.0
289	Cu–N	2.0±0.2	1.91±0.01	5.1	5.3±1.0
308	Cu–N	2.0±0.2	1.91±0.01	5.1	5.4±1.0
328	Cu–N	1.8±0.2	1.90±0.01	5.1	4.7±1.0
	Cu–Cu	0.7±0.8	2.54 ^{c)}	-1.6	12.4±5.0
347	Cu–N	1.7±0.1	1.90±0.01	5.1	4.5±0.8
	Cu–Cu	1.1±0.7	2.54 ^{c)}	-1.6	14.0±3.2
367	Cu–N	1.7±0.1	1.91±0.01	5.1	4.3±0.8
	Cu–Cu	1.3±0.6	2.54 ^{c)}	-1.6	14.4±2.6
386	Cu–N	1.6±0.1	1.90±0.01	5.1	3.9±0.7
	Cu–Cu	1.9±0.6	2.54 ^{c)}	-1.6	15.8±2.2
406	Cu–N	1.4±0.1	1.90±0.01	5.1	3.3±0.8
	Cu–Cu	2.5±0.7	2.54 ^{c)}	-1.6	16.6±2.2
426	Cu–N	1.2±0.1	1.90±0.01	5.1	2.2±0.8
	Cu–Cu	3.5±0.6	2.54 ^{c)}	-1.6	16.4±1.7
445	Cu–N	1.0±0.1	1.91±0.01	5.1	2.1±0.9
	Cu–Cu	4.5±0.6	2.54 ^{c)}	-1.6	16.4±1.2

標準試料	相互作用	$N^a)$	$R/\text{\AA}$	$\Delta E_0/\text{eV}$	$\sigma^2/10^{-3} \text{\AA}^2$
464	Cu-N	0.7±0.2	1.91±0.01	5.1	2.1±1.7
	Cu-Cu	6.9±2.1	2.54±0.02	-1.6	17.6±2.7
483	Cu-N	0.4±0.2	1.91±0.02	5.1	1.3±3.1
	Cu-Cu	7.2±2.1	2.52±0.02	-1.6	14.9±2.9
503	Cu-Cu	10.8±2.8	2.54±0.01	-1.6	19.3±2.6
522	Cu-Cu	11.0±2.6	2.53±0.01	-1.6	19.1±2.3
542	Cu-Cu	11.1±2.5	2.53±0.01	-1.6	19.1±2.2
561	Cu-Cu	11.0±2.4	2.53±0.01	-1.6	19.3±2.2
580	Cu-Cu	11.0±2.4	2.53±0.01	-1.6	19.6±2.2
596	Cu-Cu	11.0±2.4	2.53±0.01	-1.6	20.0±2.2
602	Cu-Cu	11.0±2.4	2.53±0.01	-1.6	20.0±2.2

a) 固定した配位数。b) それぞれの標準試料の ΔE_0 で固定した。c) 固定した結合距離。

銅化学種の組成と配位数の温度による変化を、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上に担持した立方体 Cu_2O 粒子と Cu_3N 粒子で比較して Figure 4.4 に示す。 Cu_2O 粒子内の酸化物イオンの拡散がはじまる温度は約 260°C であり、それと比較して、 Cu_3N 粒子内の窒化物イオンの拡散は約 70°C 高温の 330°C 付近で生じることが分かる。窒化物は酸化物に比べ、不活性雰囲気下での熱安定性に優れていると言える。また、 Cu_2O と Cu_3N の結晶構造では、酸化物イオンと窒化物イオンのいずれも銅(I)イオンに 2 配位している。一方、酸化物イオンに最近接している銅(I)イオンは 4 個であるのに対し[49]、窒化物イオンには 6 個の銅(I)イオンが最近接している[59]。拡散するイオン周辺の空間的制約により、窒化物粒子内での拡散により大きなエネルギーが必要になると考えられる。そのため、 Cu_3N における窒化物イオンの拡散温度は、 Cu_2O における酸化物イオンよりも高温になると解釈される。

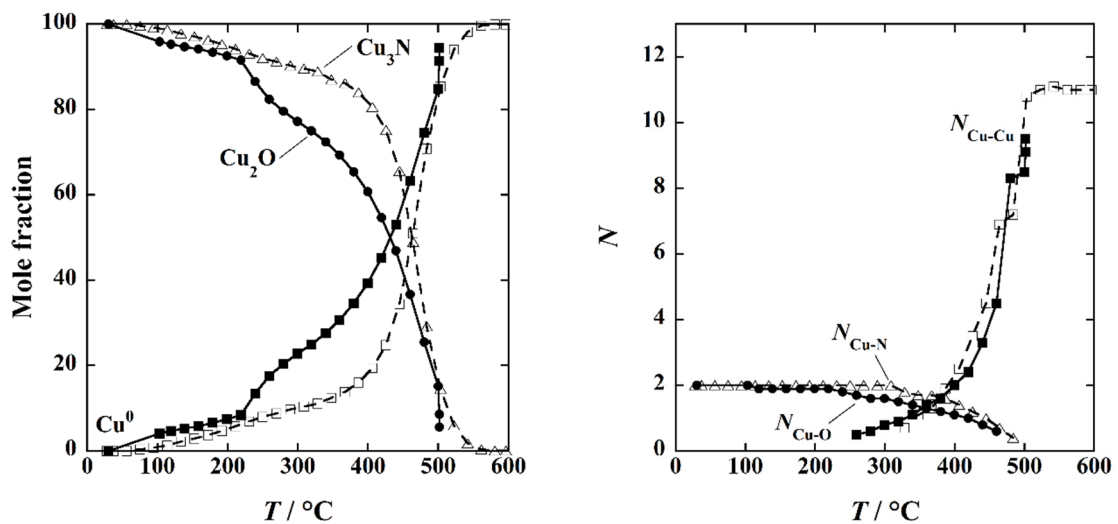


Figure 4.4 還元過程における銅化学種組成（左）と配位数（右）の温度変化
 実線は Cu_2O 粒子、破線は Cu_3N 粒子を表す。

第5章 *In-situ* XAFS 法による担持 Cr 触媒の合成過程の状態解析

5.1 緒言

SiO₂ 担持 Cr 触媒は、例えば、エチレン重合反応や低級アルカンの脱水素化または水素化脱硫反応など、種々な有用反応に実際に使用されており、現代工業に欠かせない不均一系触媒の一つである。また、Wallin らが様々な金属の担持触媒を NO_x の選択的還元反応に適用した結果、担持 Cr 触媒が活性を示すことを明らかにした [60]。Grosso らは SiO₂ 担持 Cr 触媒についての総説をまとめており [61]、また、エチレンの重合反応に使用した後の Cr 触媒を XAFS 法によって解析した研究結果を報告している [62]。Gaspar らは、含浸法による Cr 触媒の調製過程において、酢酸クロム、クロム酸ビス(トリフェニルシリル)、塩化クロム(II)、及び酸化クロム(VI)を Cr 前駆体として使用して合成した上で、エチレン重合反応の活性を比較した [63]。その結果、使用する Cr 前駆体によって触媒中の Cr(VI)種と Cr(III)種の組成が異なり、Cr(VI)種の存在が活性を高めることを示した。焼成後の Cr 化学種を XPS によって解析した研究では、300 °C では主に Cr(III)種が生成するが、さらに高温の 500 °C で焼成すると Cr(VI)種の割合が増加することも別のグループによって報告されている [64]。このように、活性を有する Cr 化学種の帰属は、担持 Cr 触媒の性能の理解と活性の改善に必要不可欠である。本研究では、担持 Cu₂O 触媒と同様に NO の選択的還元反応に活性を有する担持 Cr 触媒の合成過程について、*in-situ* XAFS 測定を適用することにより、γ-Al₂O₃ と SiO₂ の 2 種類の担体上における担持 Cr 化学種の状態解析を行い、その変化に及ぼす担体からの影響を明らかにすることを目的とした。

5.2 実験

5.2.1 試薬

本研究で使用した試薬と担体材料を Table 5.1 に示す。

Table 5.1 試料調製に使用した試薬

試薬	詳細
Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	SIGMA-ALDRICH・99 %
硝酸	和光純薬工業株式会社・69 %
γ-アルミナ (γ-Al ₂ O ₃)	日揮ユニバーサル (株)・180 m ² /g
シリカ (SiO ₂)	富士シリシア (株)・192 m ² /g

5.2.2 担持 Cr 触媒の調製

試料調製は含浸法を用いて行った。0.1 M の硝酸水溶液 100 cm³ に Cr(NO₃)₃·9H₂O を溶かした後、担体材料 (γ-Al₂O₃ または SiO₂) を加えて懸濁させ、1 時間攪拌した。その懸濁液を 50 °C で 72 時間乾燥した後、得られた固体をメノウ乳鉢で粉砕した。焼成前に Cr の化学状態が変化するのを防ぐため、低温での乾燥操作を行った。また、Cr の担持量は 5 wt% になるように調製した。

5.2.3 焼成過程の *in-situ* XAFS 測定

高エネルギー加速器研究機構 PF BL-12C において、50 °C での乾燥によって含浸担持した試料の焼成過程について、Cr-K 端における *in-situ* XAFS 測定を透過法で行った。高次光は、ビームラインに備えられている Ni コートのミラーを用いて除去した。測定条件をまとめた表を Table 5.2 に示す。

測定試料の必要量は構成元素の吸収係数を用いて算出し、直径 7 mm の SUS 製リングに詰め、加熱用セルにセットした。10 vol% He 希釈 O₂ ガスを 200 mL/min で流し、昇温速度 10 °C/min で 600 °C まで昇温した。XAFS 測定は、昇温中に 2 分間隔で繰り返し

行なった。

Table 5.2 *In-situ* XAFS 測定条件

二結晶分光器	Si(111)
高次光除去ミラー	Ni コート・7 mrad
I_0 前スリット幅	縦：1.0 mm、横：1.0 mm
電離箱検出器の電極長	I_0 : 140 mm、 I : 280 mm
電離箱内ガス	I_0 : N ₂ (30 %) + He (70 %)
	I : N ₂ (85 %) + Ar (15 %)
測定エネルギー範囲	5483.8 eV - 7088.8 eV
測定時間	60 s

5.3 結果と考察

焼成過程における XANES スペクトルの温度変化を、 γ -Al₂O₃ 担持試料については Figure 5.1 に、SiO₂ 担持試料については Figure 5.2 に示す。また、標準試料の Cr(NO₃)₃ 水溶液、Cr₂O₃、及び CrO₃ の XANES スペクトルもそれぞれの図中に記した。どちらの担体においても、乾燥状態での XANES スペクトルは Cr(NO₃)₃ 水溶液のものと一致している。水溶液中での Cr(III)種は[Cr(OH₂)₆]³⁺の形で存在することが知られており[65]、乾燥状態では Cr(III)水和物が担体粒子に吸着していると考えられる。昇温とともに Cr(VI)種に特徴的なプレエッジ領域の吸収ピークが増大し、最終的な XANES スペクトルは CrO₃ と一致した。この一連の XANES スペクトル変化において、明確な等吸収点が観測されなかったため、Cr(III)水和物と CrO₃ の他に中間生成物を含んで変化していると考えられる。

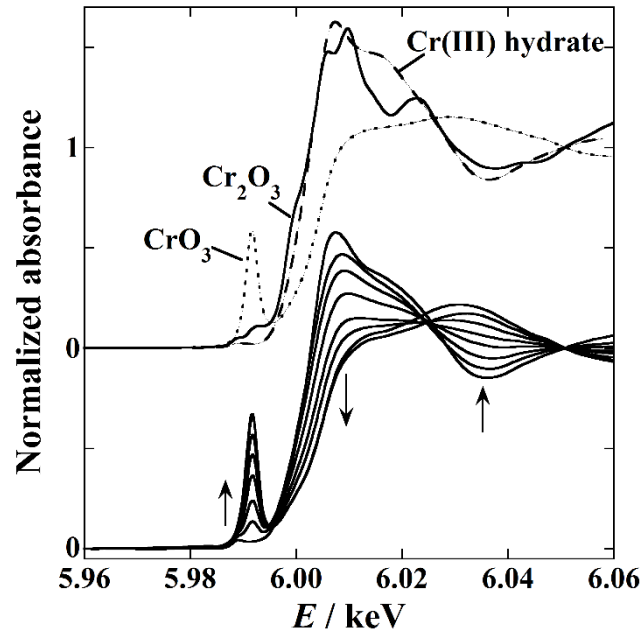


Figure 5.1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上の担持 Cr 種の XANES スペクトルの温度変化

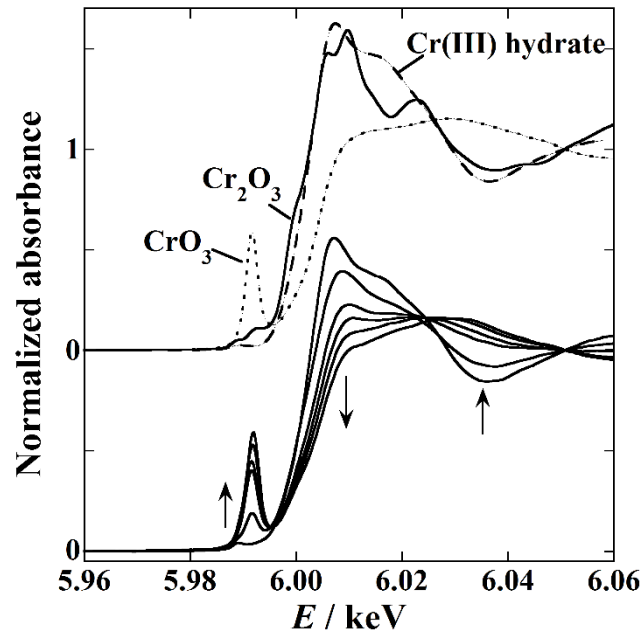


Figure 5.2 SiO_2 上の担持 Cr 種の XANES スペクトルの温度変化

中間生成物を帰属するために、両試料の 160 °C の XANES スペクトルに対して LCF 解析を行った。参照試料には、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液、 Cr_2O_3 、及び CrO_3 を使用した。LCF 解析の結果として計算されたスペクトルと実測のスペクトルを Figure 5.3 に示す。両スペクトルはどちらの担体についてもよく一致しており、中間生成物は Cr_2O_3 であると結論した。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体上の Cr 化学種の温度に対する組成変化を Figure 5.4 に、 SiO_2 担体上の結果を Figure 5.5 に示す。担体の違いによらず、Cr(III)水和物は約 100 °C から Cr_2O_3 へ変化し、その組成は 150 °C までに約 40 % に達する。更に温度を上げると、両担体上ともに Cr_2O_3 から CrO_3 への酸化反応が進行する。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体上では、150 °C から CrO_3 への酸化が始まり、250 °C までには完結する。一方で、 SiO_2 担体上では、 CrO_3 への酸化が完結する温度は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体上よりも高く、約 500 °C まで昇温してはじめて CrO_3 への酸化が完結した。 SiO_2 上においては、200 °C から 400 °C の温度域にかけて Cr_2O_3 が約 25 % の組成を保っており、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体と比較して、 Cr_2O_3 がより安定に存在できることを示している。

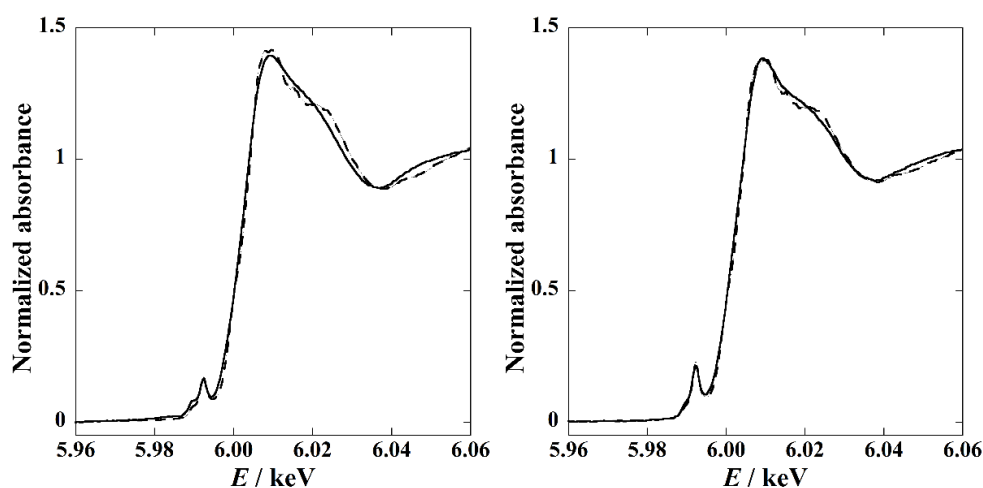


Figure 5.3 各担体上の 160 °C における XANES スペクトル

実線が実測のスペクトル、破線が計算されたスペクトルを表す。

左図が $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持、右図が SiO_2 担持である。

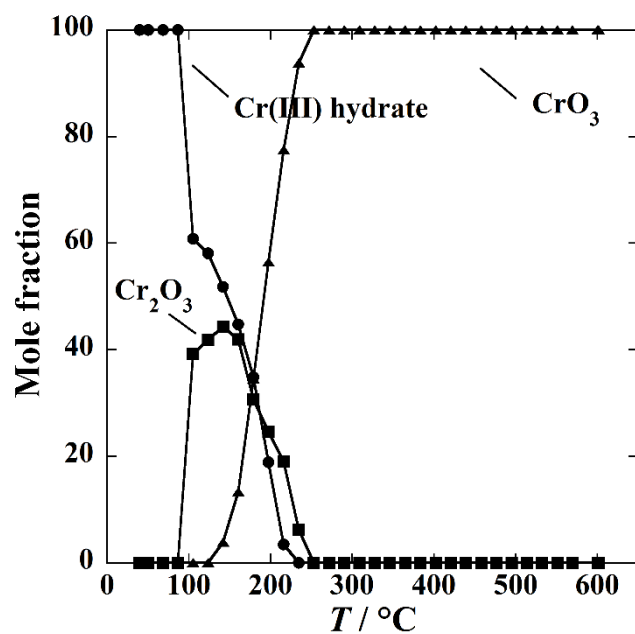


Figure 5.4 γ -Al₂O₃ 上の担持 Cr 種の温度に対する組成変化

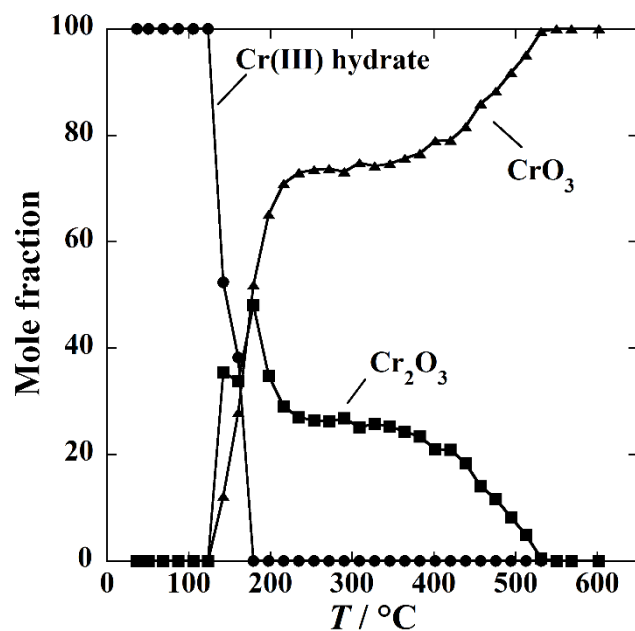


Figure 5.5 SiO₂ 上の担持 Cr 種の温度に対する組成変化

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 、及び中間生成物である Cr_2O_3 の結晶構造を Figure 5.6 に示す。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は欠陥スピネル構造を有しており[66]、表面に露出している酸素原子間の距離は 2.79 \AA である。一方で、 SiO_2 は六方晶系であり、表面の酸素原子間には 2.62 \AA の距離がある[67]。そして、コランダム構造を有する Cr_2O_3 は、 2.62 \AA と 2.99 \AA の二種類の酸素原子間距離を持つ[68]。担持 Cr 種と担体が互いの酸素原子を共有する形で相互作用をしているとすれば、粒子の表面に似た酸素原子間距離を持つ SiO_2 上に Cr_2O_3 が安定に存在し、高温まで残存したと解釈される。

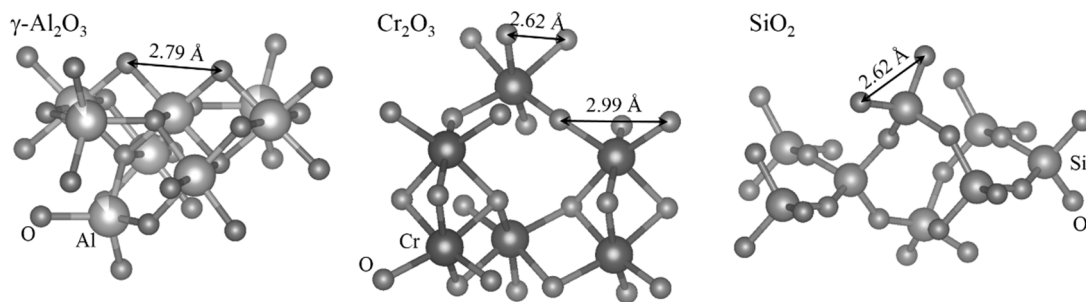


Figure 5.6 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 、及び Cr_2O_3 の結晶構造

第6章 結論

本研究では、温度とガス雰囲気について触媒反応と同じ条件下におかれた触媒活性種粒子の表層の状態を、*in situ* 環境下で測定できる実験手法の開発を目的として、CEY法と透過法での XAFS 測定を同時に行うことが可能な透過型 *in-situ* CEY 測定セルの開発を行った。さらに、開発した *in-situ* CEY 測定セルを用いて、立方体と八面体に形状制御して γ -Al₂O₃ 上に担持した約 1 μ m の Cu₂O 粒子について、その昇温還元反応を透過法と CEY 法で同時に観測し、還元反応における Cu₂O 粒子の表層部と内部の反応挙動の違いを明らかにした。また、Cu₂O と同じ Cu(I)化学種である Cu₃N 粒子の昇温還元過程と、担持 Cu₂O 触媒と同様に NO_x還元特性を有する担持 Cr 触媒の焼成過程について、*in-situ* XAFS 法によって担持化学種の状態変化を反応条件下で明らかにした。

6.1 形状制御した Cu₂O の還元特性の解明

開発した透過型 *in-situ* CEY 測定セルを使用して行った He 気流下における昇温還元反応の測定によって、立方体と八面体の Cu₂O 粒子において約 260 °C から 500 °C にかけて還元反応が進行し、粒子の内部が粒子の表層よりも優先的に還元されることを明らかにした。不活性ガス下での Cu₂O の還元は粒子内の酸化物イオンの熱拡散によって進行すると考えられ、この拡散が起こる温度が約 260 °C であることを明らかにした。また、粒子形状に関係なく Cu₂O が粒子表層で熱力学的に安定であり、Cu₂O 化学種が粒子表層に偏在することを明らかにした。

He 希釈 H₂ 気流下における昇温還元反応では、立方体 Cu₂O 粒子において 280 °C から 320 °C の狭い温度範囲で還元が進行した。それは、H₂ ガスによって酸化物イオンの粒子外への放出が促進されたためと考えられるが、この狭い温度範囲においても、粒子内部が優先的に還元されることを明らかにした。一方、八面体 Cu₂O 粒子では、より低温の 180 °C から 260 °C にかけて一部が還元し始め、その低温域においては粒子表層の

方が粒子全体よりも還元が優先的に進行することを明らかにした。八面体粒子では、配位不飽和な銅(I)イオンを持つ(111)面が表面に露出しており、その銅(I)イオンは H₂ 分子との親和性が高いため、立方体粒子と比較して低温から粒子表層において優先的に還元反応が進行したと考えられる。

本研究の結果、約 260 °C 以上の酸化物イオンが拡散する温度域では、気相との境界である粒子表層よりも粒子内部の方がより還元していることが明らかになった。これは、一般的に考えられるような気体分子と接触する粒子表層から反応が進行するモデルとは異なっており、透過法と CEY 法による同時 *in-situ* XAFS 測定を行うことによって初めて明らかになった結果である。

He 希釈 H₂ 気流下において透過法と CEY 法で測定した立方体 Cu₂O/ γ -Al₂O₃ の状態解析によって求められた化学種組成と、立方体 Cu₂O 粒子サイズの分布を表すヒストグラムから、Cu の K 吸収端における CEY 法での検出深さは約 15 nm であると見積もった。

6.2 Cu₃N の還元特性の解明

Cu₂O と同じ Cu(I)化学種である Cu₃N ナノ粒子の He 気流下における昇温還元過程についての *in-situ* XAFS 測定から、330 °C から 550 °C にかけて緩やかに還元反応が進行することを明らかにした。Cu₂O 粒子内の酸化物イオンと比較して、Cu₃N 粒子内の窒化物イオンの拡散は、約 70 °C 高温で進み始めることを明らかにした。同じ Cu(I)化学種の化合物であるが、酸化物イオンの周囲と窒化物イオンの周囲に存在する銅(I)イオンの数の違いにより、窒化物では粒子内でのアニオン種の拡散に必要な温度が高温になったと考えられる。Cu₃N は Cu₂O に比べて不活性雰囲気下での熱安定性に優れており、Cu₃N ナノ粒子を用いるプリンテッドエレクトロニクス技術に関しては、その前処理条件についての具体的知見が得られた。

6.3 焼成過程における担持 Cr 種の状態変化に対する担体の影響

γ - Al_2O_3 と SiO_2 上での担持 Cr 触媒の焼成過程における化学状態変化を *in-situ* XAFS 法によって観測した結果、両担体に共通して、中間生成物の Cr_2O_3 を経由して Cr(III)水和物から CrO_3 へと化学状態が変化することを明らかにした。その過程において、 Cr_2O_3 の安定性が表面に露出している酸素原子間の配列に影響されることを示した。 Cr_2O_3 粒子の O-O 原子間距離と似た距離を持つ SiO_2 上において、200 °C から 400 °C の温度域で Cr_2O_3 種が安定に存在できると考えられる。このように、焼成温度と担体の選択によって、担持される Cr 化学種の酸化状態が変化するため、目的とする触媒反応に必要なとされる酸化状態を積極的に制御した担持 Cr 触媒の調製を可能にする重要な知見が得られた。

参考文献

- [1] Y. Iwasawa, ed., “X-ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces”, World Scientific, Singapore (1996).
- [2] S. Bordiga, E. Groppo, G. Agostini, J. A. van Bokhoven, and C. Lamberti, *Chem. Rev.*, **113**, 1736 (2013).
- [3] J.-D. Grunwaldt, M. Caravati, S. Hannemann, and A. Baiker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 3037 (2004).
- [4] N. J. Shevchikl and D. A. Fischer, *Rev. Sci. Instrum.*, **50**, 577 (1979).
- [5] 太田俊明編、「X線吸収分光法 -XAFS とその応用-」、アイシーピー (2002).
- [6] J. J. Rehr and R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 621 (2000).
- [7] G. Comelli, V. R. Dhanak, M. Kiskinova, K. C. Prince, and R. Rosei, *Surf. Sci. Rep.*, **32**, 165 (1998).
- [8] F. Garin, *Appl. Catal. A*, **222**, 183 (2001).
- [9] C. C. Pantazis, D. E. Petrakis, and P. J. Pomonis, *Appl. Catal. B*, **77**, 66 (2007).
- [10] A. V. Salker and W. Weisweiler, *Appl. Catal. A: Gen.*, **203**, 221 (2000).
- [11] J. A. Anderson, C. Márquez-Alverz, M. J. López-Muñoz, I. Rodríguez-Ramos, and A. Guerreño-Ruiz, *Appl. Catal. B*, **14**, 189 (1997).
- [12] P. Carniti, A. Gervasini, V. H. Modica, and N. Ravasio, *Appl. Catal. B*, **28**, 175 (2000).
- [13] C.-C. Chien, J.-Z. Shi, and T.-J. Huang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1544 (1997).
- [14] T. Yamamoto, T. Tanaka, R. Kuma, S. Suzuki, F. Amano, Y. Shimooka, Y. Kohno, T. Funabiki, and S. Yoshida, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 2449 (2002).
- [15] F. J. Williams, A. Palermo, M. S. Tikhov, and R. M. Lambert, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9960 (1999).
- [16] Y. Kurode and M. Iwamoto, *Top. Catal.*, **28**, 111 (2004).

- [17] G. Spoto, A. Zecchina, S. Bordiga, G. Ricchiardi, and G. Martra, *Appl. Catal. B*, **3**, 151 (1994).
- [18] M. Tortorelli, K. Chakarova, L. Lisi, and K. Hadjiivanov, *J. Catal.*, **309**, 376 (2014).
- [19] V. Zdravkova, N. Drenchev, E. Ivanova, M. Mihaylov, and K. Hadjiivanov, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 15292 (2015).
- [20] H. Kishi, A. A. B. Padama, R. L. Arevalo, J. L. V. Moreno, H. Kasai, M. Taniguchi, M. Uenishi, H. Tanaka, and Y. Nishihata, *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**, 262001 (2012).
- [21] B. White, M. Yin, A. Hall, D. Le, S. Stolbov, T. Rahman, N. Turro, and S. O'Brien, *Nano Lett.*, **6**, 2095 (2006).
- [22] A. P.-Molina, F. M. Cano, and T. V. W. Janssens, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 15410 (2010).
- [23] R. K. Pati, I. C. Lee, S. Hou, O. Akhuermonkhan, K. J. Gaskell, Q. Wang, A. I. Frenkel, D. Chu, L. G. Salamanca-Riba, and S. H. Ehrman, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 2624 (2009).
- [24] F. Yang, Y. M. Choi, P. Liu, J. Hrbek, and J. A. Rodriguez, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 17042 (2010).
- [25] X. Hong, G. Wang, W. Zhu, X. Shen, and Y. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 14172 (2009).
- [26] W. Wang, G. Wang, X. Wang, Y. Zhan, Y. Liu, and C. Zheng, *Adv. Mater.*, **14**, 67 (2002).
- [27] L. Gou and C. J. Murphy, *Nano Lett.*, **3**, 231 (2003).
- [28] C.-H. Kuo, C.-H. Chen, and M. H. Huang, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 3773 (2007).
- [29] Q. Li, P. Xu, B. Zhang, H. Tsai, S. Zheng, G. Wu, and H.-L. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 13872 (2013).
- [30] W. Zhou, B. Yan, C. Cheng, C. Cong, H. Hu, H. Fan, and T. Yu, *Cryst. Eng. Comm.*, **11**, 2291 (2009).
- [31] M. Leng, M. Liu, Y. Zhang, Z. Wang, C. Yu, X. Yang, H. Zhang, and C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17084 (2010).

- [32] M. Yang and J.-J. Zhu, *J. Cryst. Growth*, **256**, 134 (2003).
- [33] C.-J. Yang and F. H. Lu, *Langmuir*, **29**, 16025 (2013).
- [34] H.-J. Yang, S.-Y. He, H.-L. Chen, and H.-Y. Tuan, *Chem. Mater.*, **26**, 1785 (2014).
- [35] H. Guo, Y. Chen, M. B. Cortie, X. Liu, Q. Xie, X. Wang, and D.-L. Peng, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 9801 (2014).
- [36] R. Narayanan and M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7194 (2004).
- [37] Y. Zhang, M. E. Grass, J. N. Kuhn, F. Tao, S. E. Habas, W. Huang, P. Yang, and G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5868 (2008).
- [38] Y. X. Chen, S. P. Chen, Z. Y. Zhou, N. Tian, Y. X. Jiang, S. G. Sun, Y. Ding, and Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10860 (2009).
- [39] A. M. Karim, V. Prasad, G. Mpourmpakis, W. W. Lonergan, A. I. Frenkel, J. G. Chen, and D. G. Vlachos, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 12230 (2009).
- [40] R. Xu, D. Wang, J. Zhang, and Y. Li, *J. Chem. Asian*, **1**, 888 (2006).
- [41] K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng, and Y. Li, *J. Catal.*, **229**, 206 (2005).
- [42] M. Wang, L. Wang, H. Li, W. Du, M. U. Khan, S. Zhao, C. Ma, Z. Li, and J. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 14027 (2015).
- [43] D.-F. Zhang, H. Zhang, L. Guo, K. Zheng, X.-D. Han, and Z. Zhang, *J. Mater. Chem.*, **19**, 5220 (2009).
- [44] H. Bao, W. Zhang, D. Shang, Q. Hua, Y. Ma, Z. Jiang, J. Yang, and W. Huang, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 6676 (2010).
- [45] J. Y. Kim, J. A. Rodriguez, J. C. Hason, A. I. Frenkel, and P. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10684 (2003).
- [46] S. R. Wang, W. W. Guo, H. X. Wang, L. J. Zhu, S. Yin, and K. Z. Qiu, *New J. Chem.*, **38**, 2792 (2014).

- [47] Z. He, H. Q. Lin, P. He, and Y. Z. Yuan, *J. Catal.*, **277**, 54 (2011).
- [48] J. Zheng, J. Zhou, H. Lin, X. Duan, C. T. Williams, and Y. Yuan, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 13758 (2015).
- [49] M. C. Z. Neuburger, *Phys.*, **67**, 845 (1930).
- [50] A. Westgren and G. Phragmen, *Ann. Phys.*, **76**, 476 (1925).
- [51] S. Magdassi, M. Grouchko, and A. Kamyshny, *Materials (Basel)*, **3**, 4626 (2010).
- [52] O. V. Dement'eva and V. M. Rudoy, *Colloid J.*, **74**, 668 (2012).
- [53] Y. Kim, B. Lee, S. Yang, I. Byun, I. Jeong, and S. M. Cho, *Curr. Appl. Phys.*, **12**, 473 (2012).
- [54] S. Jeong, K. Woo, D. Kim, S. Lim, J. S. Kim, H. Shin, Y. Xia, and J. Moon, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 679 (2008).
- [55] T. Nosaka, M. Yoshitake, A. Okamoto, S. Ogawa, and Y. Nakayama, *Appl. Surf. Sci.*, **169-170**, 358 (2001).
- [56] J. Choi and E. G. Gillan, *Inorg. Chem.*, **44**, 7385 (2005).
- [57] D. Wang and Y. Li, *Chem. Commun.*, **47**, 3604 (2011).
- [58] T. Nakamura, H. Hayashi, T. Hanaoka, and T. Ebina, *Inorg. Chem.*, **53**, 710 (2014).
- [59] G. Paniconi, Z. Stoeva, H. Doberstein, R. I. Smith, B. L. Gallagher, and D. H. Gregory, *Solid State Sci.*, **9**, 907 (2007).
- [60] M. Wallin, S. Forser, P. Thormählen, and M. Skoglundh, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 7723 (2004).
- [61] E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, and A. Zecchina, *Chem. Rev.*, **105**, 115 (2005).
- [62] E. Groppo, C. Prestipino, F. Cesano, F. Bonino, S. Bordiga, C. Lamberti, P. C. Thüne, J. W. Niemantsverdriet, and A. Zecchina, *J. Catal.*, **230**, 98 (2005).
- [63] A. B. Gaspar and L. C. Dieguez, *Appl. Catal. A: Gen.*, **227**, 241 (2002).
- [64] S. M. Al-Zahrani, N. O. Elbashir, A. E. Abasaeed, and M. Abdulwahed, *Ind. Eng. Chem.*

Res., **40**, 781 (2001).

[65] H. Ohtaki and T. Radnai, *Chem. Rev.*, **93**, 1157 (1993).

[66] A. Ionescu, A. Allouche, J. P. Aycard, M. Rajzmann, and E. Hutschka, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9359 (2002).

[67] M. G. Tucker, D. A. Keen, and M. T. Dove, *Mineral. Mag.*, **65**, 489 (2001).

[68] L. W. Finger and R. M. Hazen, *J. Appl. Phys.*, **51**, 5362 (1980).

副論文

- [1] “Stability of copper nitride nanoparticles under high humidity and in solutions with different acidity”

Takashi Nakamura, Misaki Katayama, Toshiki Watanabe, Yasuhiro Inada, Takeo Ebina, and Aritomo Yamaguchi

Chemistry Letters, **44**, 755 (2015)

- [2] “*In-situ* XAFS study for calcination process of Cr catalyst supported on γ -Al₂O₃ and SiO₂”

Toshiki Watanabe, Kiyohiko Ikeda, Misaki Katayama, and Yasuhiro Inada

Journal of Physics: Conference Series, **712**, 012073 (2016)

謝辞

本論文は筆者が立命館大学大学院生命科学研究科生命科学専攻博士課程前期課程に在籍した以降の研究成果をまとめたものである。本研究を進めるにあたり、終始変わらぬ御指導御鞭撻を賜りました立命館大学生命科学部応用化学科の稲田康宏教授に厚く御礼申し上げます。また、*in-situ* CEY 測定セルの開発において多大な御支援と御助力を賜りました立命館大学生命科学部応用化学科の片山真祥講師と山下翔平助教に深く御礼申し上げます。

本論文の執筆にあたり、貴重な時間を割いて副査として御指導して頂きました立命館大学生命科学部応用化学科の小島一男教授と小堤和彦教授に深く感謝致します。

本研究での XAFS 測定において、数多くの御協力を頂いた高エネルギー加速器研究機構の丹羽尉博技師並びに職員の方々、高輝度光科学研究センターSPring-8 の職員の方々及び立命館大学 SR センターの職員の方々に感謝申し上げます。本研究における高エネルギー加速器研究機構での XAFS 測定は、共同利用実験課題(2013G596、2015G608)によって、高輝度光科学研究センターSPring-8 における XAFS 測定は、一般課題(2013B1294)によって実施されました。

Cu_3N の合成や XAFS 測定に対して有益な御助言を賜りました産業技術総合研究所の中村考志博士と山口有朋博士に感謝致します。また、形状制御した Cu_2O 粒子の還元特性に関して、学会を通して多くの御指摘を頂いた高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の木村正雄教授と阿部仁准教授、名古屋大学シンクロトロン光研究センターの田渕雅夫教授、及び千葉大学大学院工学研究科の一國伸之准教授に感謝致します。

最後に、本研究の遂行に御助言・御協力頂いた立命館大学大学院生命科学研究科・無機触媒化学研究室の皆様から心から感謝致します。