

博士論文要旨

論文題名：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(II)粒子の還元特性の解明

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

ワタナベ トシキ
渡邊 稔樹

本論文では、温度とガス雰囲気について触媒反応条件におかれた触媒活性種粒子の表層域の状態を、その場 (*in situ*) 環境下で測定できる実験手法の開発を目的として、転換電子収量 (CEY) 法と透過法での X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を同時に行うことが可能な *in-situ* CEY 測定セルの開発を行った。さらに、開発した測定セルを用いて、立方体と八面体に形状制御した Cu_2O 粒子について、He 気流下及び希釈 H_2 気流下における昇温還元反応を CEY 法と透過法で同時に観測し、 Cu_2O 粒子の表層部と内部の反応挙動の違いを明らかにした。

He 気流下での測定によって、 Cu_2O 粒子の形状によらず、 $260\text{ }^\circ\text{C}\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ にかけて粒子内部までの還元が進行することを示した。粒子内部の還元は酸化物イオンの拡散によって進行するため、その拡散が約 $260\text{ }^\circ\text{C}$ から進行することを明らかにした。また、粒子形状に関係なく、還元過程での粒子表層域に Cu_2O 化学種が偏在することを明らかにした。希釈 H_2 気流下の測定では、立方体粒子において $280\text{ }^\circ\text{C}\sim 320\text{ }^\circ\text{C}$ の温度で還元が進行し、その場合でも粒子内部が優先的に還元された。一方、八面体粒子では、より低温で粒子表層が優先的に還元することを明らかにした。八面体粒子では、 H_2 との親和性が高い(111)面をその表面に露出しているためと考えられる。立方体粒子における還元過程での化学種組成と粒子サイズの分布を基に、本研究の実験条件における CEY 法での検出深さは約 15 nm であるということを見積もった。

Cu_2O と同じ Cu(I)化学種である Cu_3N 粒子の He 気流下の還元過程について *in-situ* XAFS 測定を行った結果、窒化物イオンの拡散は約 $330\text{ }^\circ\text{C}$ で生じ、 Cu_2O 内の酸化物イオンの拡散よりも約 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 高温であることを明らかにした。アニオン種の周囲の原子配置によって、拡散が生じる温度に差異が生じることを明らかにした。

担持 Cu_2O 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、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と SiO_2 上の Cr 化学種の化学状態変化を *in-situ* XAFS 測定によって解析した結果、Cr(III)水和物から CrO_3 への化学状態が Cr_2O_3 を経由して進行し、その過程において Cr_2O_3 の安定性が担体酸化物粒子の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明らかにした。

Abstract of Doctoral Thesis

Title: 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

Doctoral Program in Advanced Life Sciences
Graduate School of Life Sciences
Ritsumeikan University

ワタナベ トシキ
WATANABE Toshiki

The *in-situ* observation cell has been developed for X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements by a simultaneous detection of the conversion electron yield (CEY) and the transmittance to observe the chemical state of catalytic active metal particles by dividing the surface and the bulk region under the reaction gas environment at elevated temperatures. The developed observation cell was applied to monitor the chemical state conversion of the shape-controlled cubic- and octahedral-Cu₂O particles supported on γ -Al₂O₃ during the temperature-programmed reduction processes.

Both shaped Cu₂O particles were reduced to metallic Cu⁰ at the temperature range from 260 °C to 500 °C under an inert gas atmosphere of pure He. It has been clarified that the migration of oxide ions located at the inner part of the Cu₂O particle occurs at the temperature above 260 °C. The simultaneous observation of the CEY and transmittance detection has further revealed that the stability of the Cu₂O species is higher at the surface region than at the inner region of the Cu₂O particle. The corresponding reduction of the cubic-Cu₂O particle under the dilute H₂ atmosphere also proceeded at around 300 °C, whereas the reduction of a part of the octahedral-Cu₂O particle was observed at the lower temperature range from 180 °C to 260 °C and the partial reduction was remarkable in the surface region. The reducible property of the octahedral-Cu₂O particle surface is ascribed by the higher affinity of the H₂ molecule with the (111) facet containing the Cu(I) ion with the unsaturated coordination environment.

The reduction process of the Cu₃N particles was observed under the He gas atmosphere, and it was clarified that the migration of the nitride ion occurred at 330 °C, which is higher by 70 °C than the corresponding temperature of the oxide ion in Cu₂O. The *in-situ* XAFS measurements for the calcination process of Cr catalysts revealed that the Cr₂O₃ intermediate state existed during the conversion process from initial Cr(III) hydrate to final CrO₃. It has been clarified that the stability of the Cr₂O₃ species is affected by the oxygen atom arrangement on the supporting oxide particle.