

触媒動作中の活性点三次元構造決定のためのオペランド 偏光全反射蛍光 XAFS 法の開発

高草木達、魯邦、城戸大貴、佐藤優太、朝倉清高
北海道大学

担持金属触媒において、「触媒反応中にどのような電子状態及び立体構造（三次元原子配列）を有する金属ナノ構造が形成され、活性サイトとして機能しているのか？」を解明することは、活性-構造相関を理解し、更なる高活性化への指針を得るために重要である。我々はこれまで、超高真空下で動作する偏光全反射蛍光 XAFS 法を開発し（図 1(a)）、酸化物単結晶 (TiO_2 , Al_2O_3) 上の単原子金属やナノ粒子 (Ni, Cu, Pt, Au) の電子状態 (XANES) 及び立体構造 (EXAFS) を明らかにし、活性との相関を議論してきた[1]。しかし、超高真空下と実際に触媒反応が進行している条件下では、金属種の構造が同じとは限らない。我々は、反応条件下における真の活性構造情報を得るために、偏光全反射蛍光 XAFS 法を高度化し、超高真空から大気圧までの圧力領域で触媒反応中の酸化物上活性金属ナノ構造の電子状態及び立体構造情報を取得できる手法（オペランド偏光全反射蛍光 XAFS 法）の開発を行っている。

図 1(b)は、オペランド偏光全反射蛍光 XAFS 法の概略図である。装置（小型真空槽）は、偏光全反射蛍光 XAFS 測定用セルとして機能するとともに、触媒反応検出のためのバッチ式反応器としても機能する。槽内の有効内容積を可能な限り小さく設計し（ $\sim 200 \text{ cm}^3$ ）、四重極質量分析計による内部ガス分析機構を装備することで、単結晶基板試料の極めて低い比表面積（実触媒の 10 万分の 1）においても、触媒反応検出が可能となっている。すなわち、触媒反応の進行状況を確認しながらの偏光全反射蛍光 XAFS 測定が可能である。

講演では、偏光全反射蛍光 XAFS 法の原理と超高真空及びオペランド偏光全反射蛍光 XAFS 装置の概要について述べるとともに、これらの適用例について紹介する。

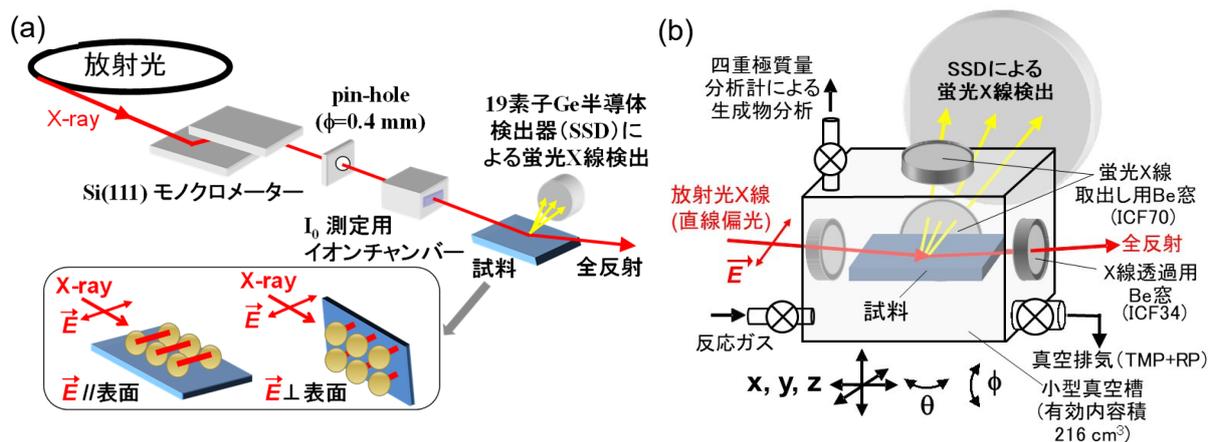


図 1 (a) 偏光全反射蛍光 XAFS 法の概略と試料回転による単結晶基板上金属種の偏光依存 XAFS 測定。X 線電場ベクトルに平行な結合情報を偏光 XAFS (EXAFS) 測定により選択的に抽出し、FEFF シミュレーションによって金属種の立体構造を決定。(b) オペランド偏光全反射蛍光 XAFS 法の概略図。反応ガス導入ライン及び生成ガス検出用ライン（四重極質量分析計に接続）を備えた小型真空槽をゴニオメーター (x, y, z, θ, ϕ) 上に設置し、オペランド偏光 XAFS 測定を行う。

[1] S. Takakusagi *et al.*, *Chem. Rec.* **18**, 1244 (2019), *表面と真空* Vol. **61** No. **5**, 309 (2018), *J. Phys. Chem. C* **120**, 15785 (2016), *Top. Catal.* **56**, 1477 (2013), *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 14080 (2013).