

令和 3 年 5 月 28 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01864

研究課題名(和文) オペランド偏光全反射蛍光XAFS法の開発による触媒動作中の活性点三次元構造解析

研究課題名(英文) Development of operando PTRF-XAFS technique and its application to 3D structure analysis of catalyst active sites under working conditions

研究代表者

高草木 達 (Takakusagi, Satoru)

北海道大学・触媒科学研究所・准教授

研究者番号：30359484

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：酸化物担持金属触媒は実用的に広く用いられている。反応中における活性金属種の電子状態及び三次元構造を解明することは、触媒構造と活性との相関を原子レベルで解明し、更なる高性能触媒開発のために不可欠である。我々は、酸化物単結晶上に高分散した金属種の電子状態(XANES)及び三次元構造(EXAFS)に関する情報が得られる超高真空偏光全反射蛍光XAFS法を高度化し、気相ガス存在下高温での触媒反応中においてもこうした情報が得られるオペランド偏光全反射蛍光XAFS法の開発に成功した。また本手法をPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)触媒表面上でのCO酸化反応に適用し、Pt活性点の電子状態及び三次元構造解析を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

触媒(固体触媒)はファインケミカルズや医薬品の合成、自動車排ガスの無害化など、産業や環境に有用な多くの化学反応に用いられている。持続可能な社会の実現には、触媒の更なる高性能化(高活性・高選択性)が求められる。しかし、“触媒反応中にどういった電子状態及び三次元構造を有する表面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？”に関する情報は、評価技術が十分に確立されておらず多くの場合不明であり、高性能触媒実現のための設計指針を得ることが難しかった。本研究で開発したオペランド偏光全反射蛍光XAFS法はこうした情報の取得を可能とし、今後の高性能触媒設計に関して明確な指針を提示できると期待される。

研究成果の概要(英文)：Oxide-supported metal catalysts are widely used as practical catalysts. It is indispensable to reveal electronic states and 3D structures of the active metal species during catalytic reactions for atomic-level understanding of the relationships between catalyst structure and activity, and also for further development of high-performance catalysts. We have succeeded in constructing operando polarization-dependent total reflection fluorescence XAFS (PTRF-XAFS) technique which can obtain information on electronic state (XANES) and 3D structure (EXAFS) of highly dispersed metal species on an oxide single-crystal support surface by upgrading our previously developed ultra-high vacuum (UHV) PTRF-XAFS technique. We applied this novel operando PTRF-XAFS technique to CO oxidation on a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) model catalyst surface and performed analysis of electronic state and 3D structure of the active Pt sites.

研究分野：触媒化学、表面科学

キーワード：オペランド偏光全反射蛍光XAFS法 担持金属触媒 三次元構造解析

### 1. 研究開始当初の背景

触媒は化学反応系に少量存在することで反応速度を増大し、かつ、特定の反応だけを起こすことが可能な機能性物質である。ファインケミカルズや医薬品の合成、自動車排ガスの無害化など、産業や環境に有用な多くの化学反応に用いられている。実用的に用いられるのは、80%以上が固体触媒である。固体触媒において、「触媒反応中にどういった電子状態及び立体構造（三次元原子配列）を有する表面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、触媒構造と活性との相関を真に理解し、更なる高活性化への指針を得るために不可欠である。

超高真空技術をベースにした表面ナノ構造解析手法の発展と単結晶モデル表面調製法の進歩により、構造不均一性の大きな実触媒（粉末）では得るのが困難な、詳細な活性構造情報が得られるようになってきた。申請者の所属するグループは、超高真空環境で動作する偏光全反射蛍光 XAFS 法を独自に開発し（図 1）、実用的に最もよく用いられる酸化物担持金属触媒に焦点を当て、酸化物単結晶上（ $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）の単原子金属や金属ナノ粒子（Ni, Cu, Pt, Au）の電子状態や立体構造を解明し、触媒機能との相関を議論してきた[1,2]。一方、近年、通常は超高真空中で動作する表面ナノ構造解析手法において、差動排気により試料周りを高いガス圧力とし、高温下触媒反応中でのオペランド測定が可能となってきた。例えば、放射光利用 ambient pressure (AP) XPS を用いた Pd 単結晶表面上の CO 酸化反応では、超高真空領域（ $10^{-6}\sim 10^{-5}$  Pa）では表面が金属状態を維持して反応が進行するが、100 Pa 程度では表面に酸化物層が形成され、それが活性相と推測されている [3]。すなわち、活性サイトの構造や反応機構は圧力領域によって本質的に異なることが報告されつつある（圧力ギャップ）。触媒反応の正確な理解には、超高真空から実用圧力（～大気圧）までの、圧力ギャップによる反応様式の差異をモニターし、酸化物上活性金属種の電子状態及び立体構造を厳密に決定できる手法の開発が不可欠である。

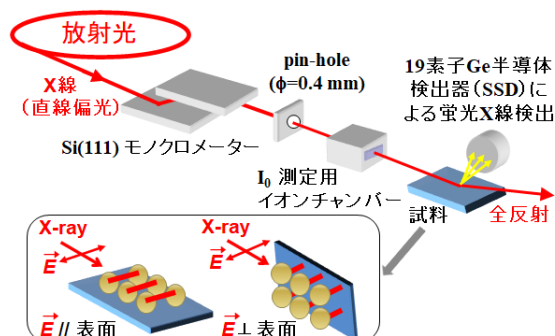


図 1. 偏光全反射蛍光 XAFS 法の概略と試料回転による偏光依存 XAFS 測定。偏光 EXAFS では、X 線電場ベクトル ( $\vec{E}$ ) に平行な結合情報（結合原子や距離、配位数など）を選択的に抽出し、スペクトルの理論シミュレーションによって、単結晶表面上に高分散した金属種の立体構造（三次元原子配列）を決定できる。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、応募者がこれまで独自に開発を行ってきた偏光全反射蛍光 XAFS 法を高度化し、超高真空から大気圧までの圧力領域で、触媒反応の進行状況をモニターしながら、酸化物単結晶上金属ナノ構造の電子状態及び立体構造を取得できる手法（オペランド偏光全反射蛍光 XAFS 法）を開発することである。さらに本手法を自動車排ガス浄化の基幹反応である CO 酸化反応に適用し、Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)触媒表面における CO 酸化反応中の Pt 活性点の電子状態 (XANES) と立体構造 (EXAFS) を決定する。

### 3. 研究の方法

触媒反応進行状況下で偏光全反射蛍光 XAFS 測定を行うための小型真空槽（オペランド偏光全反射蛍光 XAFS 装置）を新たに設計し、製作を行った。この小型真空槽を用い、Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)表面上での CO 酸化反応を行い、生成物である  $\text{CO}_2$  の生成をバッチ式反応検出により確認した。また、本小型真空槽を放射光施設（高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光実験施設 (KEK IMSS PF)）に持ち込み、CO 酸化反応の進行状況を確認しながら、Pt  $L_3$  吸収端 偏光全反射蛍光 XAFS 測定 (XANES 及び EXAFS) を行い、十分な S/N 比のスペクトル取得と解析が可能かどうかを検討した。

### 4. 研究成果

図 2 は、開発したオペランド偏光全反射蛍光 XAFS 測定装置の概略図と装置写真である。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同時に、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よう設計・製作を行った。槽内の有効内容積は可能な限り小さくし（ $216\text{ cm}^3$ ）、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（ $15\times 15\times 0.5\text{ mm}^3$ ）の極めて低い比表面積においても、触媒反応検出を可能とした。試料は、大気圧付近までのガス存在下、試料背面に取付けたシリコンヒーターによって 800 K 程度ま

で昇温可能である。また、試料（試料を固定した試料ホルダー）は、大気に晒すことなく、別の試料調製・分析用超高真空チャンバー（ベース圧力  $5 \times 10^{-8}$  Pa）との間を移送でき、試料の前処理（Ar<sup>+</sup>スパッタリング、高温アニーリング、金属蒸着など）や X 線光電子分光（XPS）、低電子回折（LEED）による評価を可能とした。

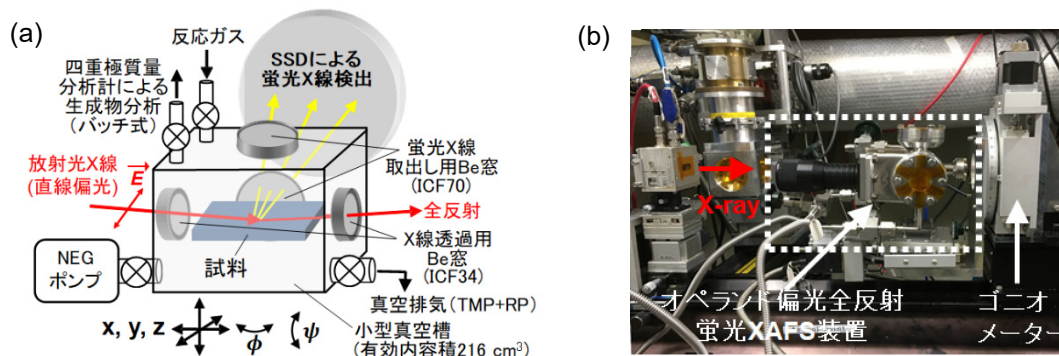


図 2. (a) 開発したオペランド偏光全反射蛍光 XAFS 測定装置の概略図。反応ガス導入用ライン及び生成ガス検出用ライン（四重極質量分析計に接続）を備えた小型真空槽を 5 軸ゴニオメーター上に設置し、試料移動 ( $x, y, z$ ) と回転 ( $\phi$ ) により全反射条件の最適化と蛍光 XAFS 測定を行う。偏光依存測定は試料を 90 度回転 ( $\psi$ ) して行う。(b) 小型真空槽をゴニオメーター上に固定したときの写真 (BL9A, KEK IMSS PF)。

図 3 は、試料調製・分析用超高真空チャンバー内で  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  単結晶表面に Pt を真空蒸着して試料を調製後 ( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ )、大気に晒さずにオペランド偏光全反射蛍光 XAFS 測定装置に移送し、反応ガス導入後に、室温から 353K、393K、433 K、473K と段階的に試料を昇温したときの触媒活性試験の結果である。>433 K において生成物である  $\text{CO}_2$  を検出し、本装置によって触媒反応のモニタリングが可能であることを確認した。また、図 3 の各温度において、Pt  $L_3$  吸収端 XANES 測定を行ったのが図 4 である。 $s$  偏光及び  $p$  偏光ともに、吸収端における立ち上がりのピーク (white line と呼ばれる) の強度は、温度上昇とともに減少した。white line は Pt 原子における  $2p_{3/2}$  から  $5d$  空軌道への電子遷移に対応し、Pt 原子の酸化状態を反映する。すなわち、ピーク強度が大きいほど  $5d$  空軌道の状態密度が高く、Pt はより酸化した状態である。図 4 の結果から、Pt は昇温に伴い徐々に還元され、>433 K で示した程度に還元されると  $\text{CO}$  酸化活性が発現すると考えられる。このように気相ガス存在下高温での、触媒反応中の酸化物単結晶上金属活性点の電子状態 (価数) をモニターできることを確認した。

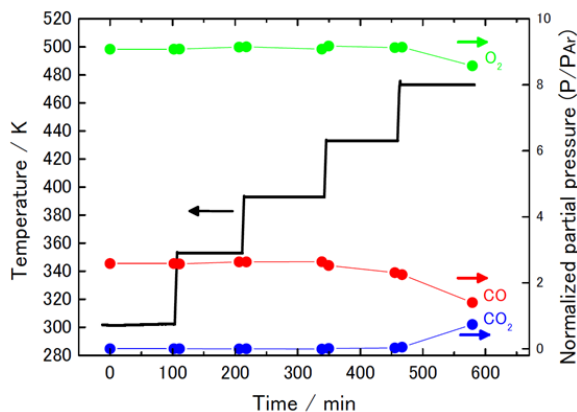


図 3. オペランド偏光全反射蛍光 XAFS 装置を用いた  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  表面の  $\text{CO}$  酸化活性評価。反応ガス ( $\text{CO}:\text{O}_2:\text{Ar} = 20\%:72\%:8\%$ 、全圧 250 Pa) を Time = 0 で導入後、段階的に昇温 (室温、353 K、393 K、433 K、473 K)。各温度での反応進行状況は、装置内ガスをバリアブルリークバルブで少量サンプリングし、四重極質量分析計で確認した。Pt 被覆率:  $5.1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 。

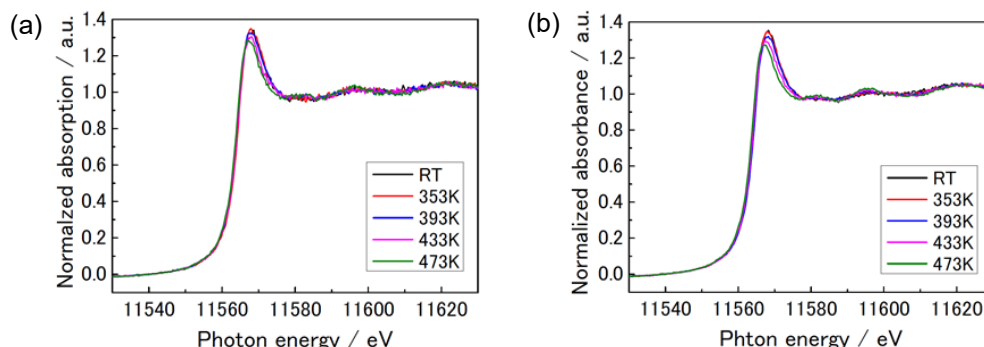


図 4.  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  表面の反応ガス ( $\text{CO}:\text{O}_2:\text{Ar} = 20\%:72\%:8\%$ 、全圧 250 Pa) 存在下、室温から 473 K に昇温時の Pt  $L_3$  吸収端 偏光全反射蛍光 XANES スペクトル。(a)  $s$  偏光、(b)  $p$  偏光。

次に CO 酸化反応中の Pt 活性点の立体構造情報を得るため、EXAFS 測定を行った。図 5(a) (黒線) は反応ガス雰囲気下、試料温度 493 K で EXAFS 測定した結果である。解析に十分な S/N 比のスペクトルが得られた。顕著な偏光依存性は観察されず、また、カーブフィッティング解析の結果、両偏光ともに Pt-Pt 結合距離は  $0.273 \pm 0.02$  nm、有効配位数は  $8 \pm 1$  であったことから、粒径 1.5 nm 程度の球状 Pt クラスタが形成されたと考えられる。より詳細な立体構造情報を得るため、第一原理多重散乱理論に基づいた EXAFS スペクトルのシミュレーションが可能な FEFF コード (FEFF8.04) を用い、実験スペクトルを再現する立体構造モデルを検討した。球状クラスタとして安定な構造 (閉殻) である icosahedron と cuboctahedron の Pt<sub>55</sub>、Pt<sub>147</sub>、Pt<sub>309</sub> を仮定したところ、cuboctahedron Pt<sub>147</sub> クラスタが最も良い一致を示した (図 5(b))。EXAFS 測定中に同時取得した触媒活性測定の結果から、触媒回転数は  $0.06 \text{ s}^{-1}$  と見積もられ、Pt 活性点立体構造と触媒活性を明確に対応づけることができた。

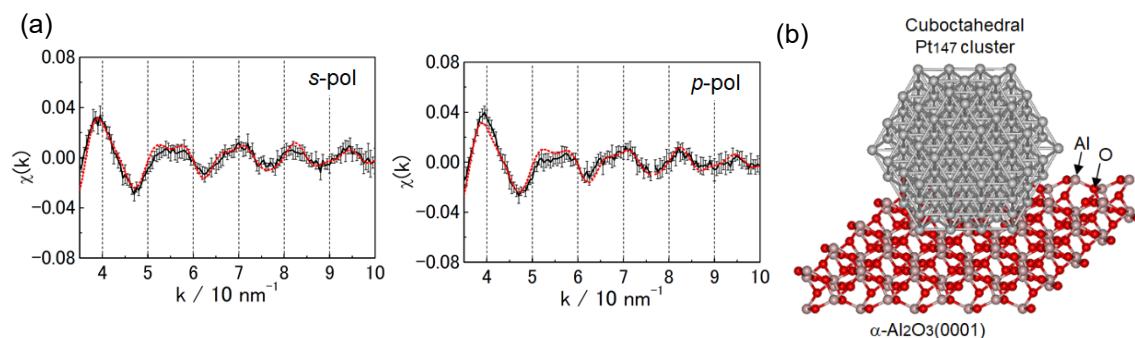


図 5. (a) CO 酸化反応中の Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 表面の Pt L<sub>3</sub> 吸収端 偏光全反射蛍光 EXAFS スペクトル (黒線)。反応温度は 493 K、反応ガスは CO:O<sub>2</sub>:Ar = 20 %:72 %:8 % の混合ガス (全圧 100 Pa)。赤い破線は、FEFF コードを用いて (b) の構造モデルからシミュレーションしたスペクトル (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面は含めず)。

以上、本研究で開発したオペランド偏光全反射蛍光 XAFS 法により、触媒反応をモニターしながら酸化物単結晶表面上に高分散した金属活性点の XAFS 測定 (XANES 及び EXAFS) に成功し、他の手法では得られない、触媒反応中の金属活性点の電子状態 (XANES) と立体構造情報 (EXAFS) の取得が可能であることを実証した。今後、厳密な構造-活性相関に関する情報の取得に基づいた、更なる高性能触媒の開発へと繋がると期待される。

#### <引用文献>

- [1] S. Takakusagi, Y. Iwasawa, K. Asakura, "Premodified Surface Method to Obtain Ultra-highly Dispersed Metals and their 3D Structure Control on an Oxide Single-crystal Surface", *Chem. Rec.* **19** (2019) 1244-1255.
- [2] S. Takakusagi, W.-J. Chun, H. Uehara, K. Asakura, Y. Iwasawa, "Polarization-Dependent Total-Reflection Fluorescence X-ray Absorption Fine Structure for 3D Structural Determination and Surface Fine Tuning", *Top. Catal.* **56** (2013) 1477-1487.
- [3] H. Kondoh, R. Toyoshima, Y. Monya, M. Yoshida, K. Mase, K. Amemiya, B. S. Mun, *Catal. Today* **260** (2016) 14-20.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計18件（うち査読付論文 18件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takakusagi Satoru, Iwasawa Yasuhiro, Asakura Kiyotaka	4. 巻 18
2. 論文標題 Premodified Surface Method to Obtain Ultra-highly Dispersed Metals and their 3D Structure Control on an Oxide Single-crystal Surface	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Chemical Record	6. 最初と最後の頁 1-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tcr.201800088	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 TAKAKUSAGI Satoru, ASAKURA Kiyotaka	4. 巻 61
2. 論文標題 Ultra-high Dispersion of Metals on an Oxide Single-crystal Surface Premodified with a Functional Organic Molecule and Their 3D Structure Analysis by PTRF-XAFS Technique	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 309 ~ 314
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.61.309	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Lu Bang, Kido Daiki, Sato Yuta, Xu Haoran, Chun Wang-Jae, Asakura Kiyotaka, Takakusagi Satoru	4. 巻 -
2. 論文標題 Development of Operando Polarization-Dependent Total Reflection Fluorescence X-ray Absorption Fine Structure Technique for Three-Dimensional Structure Determination of Active Metal Species on a Model Catalyst Surface under Working Conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c02913	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 11件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 TAKAKUSAGI Satoru
2. 発表標題 Development of operando PTRF-XAFS technique for determining 3D structure of active sites in heterogeneous catalysis
3. 学会等名 The 81st Okazaki Conference "Forefront of Measurement Technologies for Surface Chemistry and Physics in Real-Space, k-Space, and Real-Time" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高草木達、魯邦、城戸大貴、佐藤優太、朝倉清高
2. 発表標題 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
3. 学会等名 PF研究会「XAFS・X線顕微鏡分光分析分野でのIMSS, PF戦略的利用に関する研究会」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 TAKAKUSAGI Satoru, BANG Lu, KIDO Daiki, SATO Yuta, ASAKURA Kiyotaka
2. 発表標題 Development of operando PTRF-XAFS technique for elucidating 3D structure-activity relationship in heterogeneous catalysis
3. 学会等名 The 2nd Workshop of Reaction Infography / The 3rd IRCCS International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 TAKAKUSAGI Satoru, ASAKURA Kiyotaka
2. 発表標題 Atomic-level structure and reactivity on well-defined model catalysts surfaces studied by STM and XAFS
3. 学会等名 International Symposium on Advancement and Prospect of Catalysis Science & Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高草木達
2. 発表標題 担持金属モデル触媒表面の原子レベル構造解析と反応計測
3. 学会等名 第122回触媒討論会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高草木達
2. 発表標題 PTRF-XAFS法による酸化物上金属ナノ構造の三次元可視化と触媒インフォマティクスへの挑戦
3. 学会等名 PF研究会「量子ビームと新規合成手法の融合による酸化物の新機能探索」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高草木達
2. 発表標題 偏光全反射蛍光XAFS法を用いた固気及び固液界面における表面金属ナノ構造の三次元構造解析
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高草木達
2. 発表標題 触媒動作中の活性点立体構造決定のためのオペランド偏光全反射蛍光XAFS法の開発と触媒インフォマティクス
3. 学会等名 第17回SPRING-8ユーザー協同顕微ナノ材料科学研究会・第14回日本表面科学会放射光表面科学研究部会・第3回プローブ顕微鏡研究部会合同シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 TAKAKUSAGI Satoru
2. 発表標題 Atomic-level visualization of surface catalytic reactions by in-situ/operando XAFS and STM
3. 学会等名 International Joint Symposium On-Line: Cutting Edge of Surface Science For Atomic Scale Approach to Catalysis(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高草木達
2. 発表標題 単結晶モデル表面を用いた触媒反応プロセスの原子レベル可視化
3. 学会等名 2020年度 触媒学会北海道支部 札幌講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高草木達
2. 発表標題 オペランド偏光全反射蛍光XAFS法の開発による動作中触媒表面の三次元構造解析
3. 学会等名 令和2年度日本表面真空学会東北・北海道支部学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

北海道大学触媒科学研究所 規整表面ナノ構造研究クラスター <展開型> <a href="http://www.cat.hokudai.ac.jp/kouzouseigyoo.html">http://www.cat.hokudai.ac.jp/kouzouseigyoo.html</a> 北海道大学触媒科学研究所触媒表面研究部門 <a href="http://www.cat.hokudai.ac.jp/asakura/">http://www.cat.hokudai.ac.jp/asakura/</a>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件



8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------