

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：82118

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24710102

研究課題名(和文)表面敏感なリアルタイム反応追跡法の開発による触媒表面の観察と反応機構の解明

研究課題名(英文)Observation of catalyst surfaces and clarifying of reaction mechanisms by development of surface sensitive real-time reaction observation method

研究代表者

阿部 仁(Abe, Hitoshi)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授

研究者番号：00509937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：Kramers-Kronigの関係式を用いた表面敏感な全反射型DXAFS法を開発した。これにより、表面反応における触媒金属の表面原子の反応中の電子状態、局所状態を高速リアルタイム追跡が可能となった。実際に全反射型DXAFS測定法で表面反応を追跡するため、ガス導入反応セルを開発、製作した。このガス導入反応セルを用いて、表面化学反応中の触媒金属の表面の挙動の高速リアルタイム追跡を行った。その結果、良好なスペクトルが得られ、in situ全反射DXAFS測定法の開発に成功した。これにより、広く表面化学反応機構の解明に寄与し、新たな触媒設計、開発に貢献できようになった。

研究成果の概要(英文)：The method of total reflection DXAFS measurements has been developed by applying Kramers-Kronig relations. The method is applicable to observe electronic states and local structures of surface catalyst metals for surface chemical reactions in fast real time manner. A gas atmosphere controllable in situ reaction cell has been designed and made in order to observe surface reactions by the total reflection DXAFS measurement method. The in situ cell has been used to carry out the fast real time measurements to observe metal surfaces at surface chemical reactions. Spectra were finely obtained, and the development of the in situ total reflection DXAFS measurement method succeeded. The method can be widely useful to clarify mechanisms of surface chemical reactions and to contribute to developments of new catalysts.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：量子ビーム科学・量子ビーム科学

キーワード：放射光

1. 研究開始当初の背景

環境問題、希少金属の枯渇問題等の観点から、自動車排ガス触媒の一層の性能向上、新規開発が望まれてきた。新規触媒の開発には、複雑な触媒反応機構の理解が欠かせない。反応中の担持触媒金属の価数や構造の変化が、Dispersive XAFS (DXAFS)を用いてミリ秒程度の時間分解能でリアルタイム追跡されてきた。

一方で、表面敏感性に乏しいなどの課題もあり、これらの解決には、反応環境下にある表面に露出した触媒を選択的に検出できる表面敏感な手法の開発が必要であった。そのために、反応中の担持触媒表面の挙動をリアルタイム追跡できる実験手法を新たに開発し、反応環境下にある触媒を確実に観察し、反応機構の解明に繋がりたいと考えるに至った。

この手法は、モデル系である Pt や Ni 等の単結晶表面の研究にも適用できるものでありと想定された。表面反応の基礎的な理解には、面方位が規定された単結晶表面での反応追跡が必須である。単結晶金属表面の吸着分子の挙動の研究は行われているものの、単結晶表面の触媒金属そのものの反応中の挙動の研究は限られる。単結晶の表面原子の挙動を追跡する実験手法が乏しく、高速リアルタイム追跡が極めて困難なためであった。本研究で行った、全反射型 DXAFS 測定法の開発により、この状況を打破できると考えられた。

開発する実験手法は、元素選択的に電子状態や局所構造情報が得られる DXAFS 法を高度化した、表面敏感に ms⁻¹ オーダーのリアルタイム追跡を可能にする手法とした。

2. 研究の目的

反応場である触媒表面の選択的な高速リアルタイム追跡を実現するため、XAFS スペクトル全域を同時に測定でき、極めて表面敏感な全反射型 DXAFS 測定法を開発する。これにあたり、Kramers-Kronig の関係式を用いた新しい吸収スペクトル測定法を開発する。

開発した Kramers-Kronig の関係式を用いた全反射型 DXAFS 測定法を表面反応の in situ 高速リアルタイム追跡に適用し、その有効性を確かめる。また、広く表面化学反応機構の解明に寄与し、新たな触媒設計、開発に貢献できるようにする。

3. 研究の方法

反応場である触媒表面の選択的な高速リアルタイム追跡を実現できる実験手法として、Kramers-Kronig の関係式を用いた極めて表面敏感な全反射型 DXAFS 法を開発を行う。

開発した測定装置の概略図をそれぞれ図 1, 2 に示す。

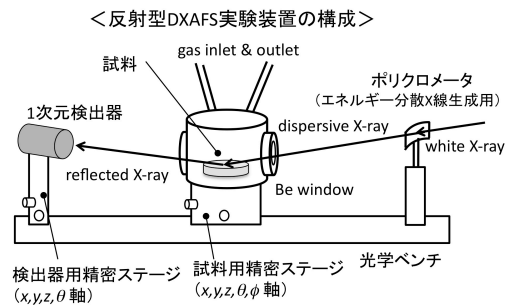


図1. 反射型 DXAFS 実験装置の構成の概略。

表面敏感な DXAFS 法を実現させるには全反射条件で測定すれば良い。しかし、得られるのは全反射スペクトルとなり、吸収スペクトルを扱う手法である XAFS の解析ができないという問題が生じる。そこで、反射と吸収を結びつける Kramers-Kronig の関係式を利用し、全反射スペクトルを吸収スペクトルへ変換することでこの問題を解決することを考えた。

まず全反射スペクトルとして表面敏感な情報を得る。これを Kramers-Kronig の関係式で吸収スペクトル(XAFS)へと導く。このように、全反射条件で想定した全反射スペクトルを吸収スペクトルへと変換することで、触媒金属表面の DXAFS 測定による高速リアルタイム追跡可能な新手法を開発することとした。

4. 研究成果

Kramers-Kronig の関係式を用いた表面敏感な全反射型 DXAFS 法を開発した。具体的には、全反射型 DXAFS 測定装置の設計・製作、全反射型 DXAFS 測定・解析プログラムの開発、DXAFS 測定ビームラインでの全反射型 DXAFS 法の開発と確立、を行った。

DXAFS 測定は、所属機関にある放射光科学研究施設 PF-AR BL-NW2A で行った。エネルギー分散 X 線を試料に照射し、全反射光を 1 次元検出器で一度に検出するため、精密なセットアップが要求された。ポリクロメータ結晶、入射角、試料と検出器の位置等の微調整を行いながら全反射型 DXAFS 測定手法の開発と確立を行った。ポリクロメータ結晶、入射角、試料と検出器の位置等の微調整を行いながら全反射型 DXAFS 測定手法の開発と確立を行った。ビームラインでの開発の様子を図 2 に示す。

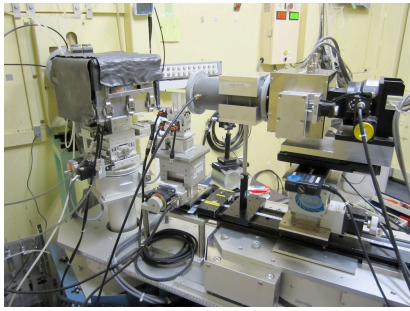


図 2. ビームラインでの開発の様子。

Kramers-Kronig の関係式を用いて、全反射スペクトルから吸収スペクトルを得た。通常の XAFS 測定ビームラインを用いた全反射スペクトル測定も行い、これによる吸収スペクトルも得た。これらの相互比較を行った。また、通常の透過 XAFS 測定で得られたスペクトル、透過 DXAFS 測定で得られたスペクトルとも比較した。

通常の XAFS スペクトルと全反射スペクトルから Kramers-Kronig の関係式を用いて得られたスペクトルを解析したものを図 3 に示す。これは EXAFS 関数をフーリエ変換して得られるもので、動径構造関数に相当する。赤が通常の XAFS 測定から導かれたもの、青が Kramers-Kronig の関係式を用いて得られたものである。0 付近でのずれはバックグラウンドのうねりによるもので、本質的なものではない。通常の XAFS 解析の実際上は問題にならない。これらから、今回開発した Kramers-Kronig の関係式を用いた表面敏感な全反射型 DXAFS 測定法により、正しい吸収スペクトルが得られていることが確認できた。

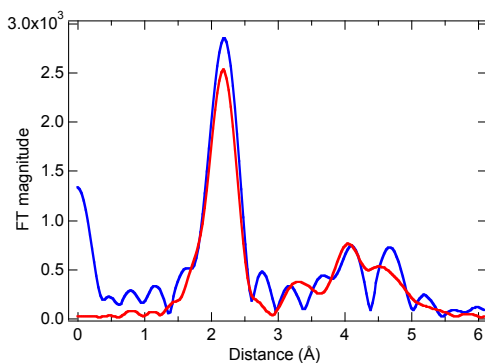


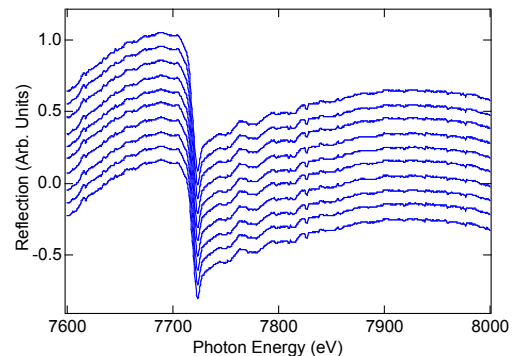
図 3. 解析して得られた動径構造関数に相当する EXAFS 関数のフーリエ変換。赤が通常の XAFS 測定のもの、青が Kramers-Kronig の関係式を用いて得られたもの。0 付近でのずれはバックグラウンドのうねりによるもので、通常の XAFS 解析の実際上は問題にならない。

これにより、表面反応における触媒金属の表面原子の反応中の電子状態、局所状態を高速リアルタイムに追跡可能とする手法の基礎が確立された。

実際に全反射型 DXAFS 測定法で表面反応を追跡するため、ガス導入反応セルを開発、製作した。このガス導入反応セルには複数の反応ガス導入口、生成ガス取出口、加熱昇温機構を組み込み、研究展開の多様性を確保した。また、入射 X 線、反射 X 線用のポートには、Be 製のウィンドウに加えて、カプトン膜製のウィンドウを製作し、2 種類用意した。Be 製ウィンドウは、超高真空環境と大気圧を仕切ることができるため、高真空、超高真空実験の際に必要となる。一方で、そのような真空を必要としない実験では、カプトン膜製ウィンドウを使用する。カプトン膜製ウィンドウは扱いが容易であり、実験進行がスムーズになるというメリットがある。

このガス導入反応セルを用いて、表面化学反応中の触媒金属の表面の挙動の高速リアルタイム追跡を行った。その結果、良好なスペクトルが得られ、in situ 全反射 DXAFS 測定法の開発に成功した。これにより、広く表面化学反応機構の解明に寄与し、新たな触媒設計、開発に貢献できようになった。

最後に、1 スペクトル当たりの積算時間を 4 ms とし、10 ms ごとに測定した Co 薄膜の



一連のスペクトルを図 4 に示す。4 ms という短い積算時間でも良好なスペクトルが再現性良く得られた。

図 4. Co 薄膜の全反射スペクトル。DXAFS 測定装置で、1 スペクトル当たりの積算時間 4 ms、10 ms ごとに測定した。良好なスペクトルが再現性良く得られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- (1) Hitoshi Abe, Yasuhiro Niwa, Hiroaki Nitani and Masaharu Nomura, "Development of surface sensitive DXAFS

measurement method by applying Kramers-Kronig relations to total reflection spectra”,
J. Phys.: Conf. Ser. 502, 012035 (2014). 査読有
DOI: 10.1088/1742-6596/502/012035

〔学会発表〕(計 6 件)

(1) 阿部 仁、丹羽尉博、仁谷浩明、野村昌治
“Kramers-Kronig の関係式を用いた表面敏感な反射型 DXAFS 測定法の開発状況”
第 27 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
11, Jan. 2014.
広島国際会議場

(2) 阿部 仁、丹羽尉博、仁谷浩明、野村昌治
“Kramers-Kronig の関係式による表面敏感な DXAFS 測定法の開発”
第 16 回 XAFS 討論会
6, Sep. 2013.
東京大学 化学本館 講堂

(3) H. Abe, Y. Niwa, H. Nitani and M. Nomura
“Development of surface sensitive DXAFS measurement method by applying Kramers-Kronig relations to total reflection spectra”
Light and Particle Beams in Materials Science 2013 (LPBMS2013)
29-30, Aug. 2013.
Tsukuba International Congress Center

(4) 阿部 仁、丹羽尉博、仁谷浩明、野村昌治
“Kramers-Kronig の関係式を利用した表面敏感な DXAFS 測定法の開発状況”
物構研サイエンスフェスタ(第 30 回 PF シンポジウム)
14, Mar. 2013.
つくば国際会議場

(5) 阿部 仁、中山丈嗣、丹羽尉博、仁谷浩明、近藤 寛、野村昌治
“Kramers-Kronig 変換を用いて反射スペクトルから XAFS スペクトルを得る試み”
第 15 回 XAFS 討論会
11, Sep. 2012.
白兔会館、鳥取

(6) Hitoshi Abe, Takeshi Nakayama, Yasuhiro Niwa, Hiroaki Nitani, Hiroshi Kondoh and Masaharu Nomura
“Attempt to obtain surface sensitive XAFS spectra by applying Kramers-Kronig relation to total reflection spectra”
The 15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS15)

23-24, July 2012.
Beijing, China

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
○出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者
阿部 仁 (Abe, Hitoshi)
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授
(併) 総合研究大学院大学・高エネルギー加速器科学研究科・准教授
研究者番号：00509937

(2) 研究分担者
()

研究者番号：

(3) 連携研究者
()

研究者番号：