

X 線吸収分光による単原子触媒の反応機構解析

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻
朝倉博行

X 線吸収分光 (XAS) は X 線回折や電子顕微鏡によるキャラクタリゼーションが容易でない高分散な担持金属触媒などへ古くから応用されている。また、試料環境の制限が少ない特徴を生かすことで、現在ではいわゆる *in situ/operando* 条件における測定もルーチンワークと言っても過言でない。

講演者も X 線吸収分光による自動車排ガス浄化触媒^[1]や近年注目されている単原子触媒の構造解析、反応機構解析を行っている。Fig. 1 は *Operando* XAS 測定結果から推定した Rh 単原子触媒による CO 酸化反応機構を示す^[2]。この系では、ポリタングステン酸上に単原子で担持された Rh に対する CO 分子の吸着と酸素空孔の生成を伴う複雑なメカニズムで CO の酸化が進行することを明らかにした。一方、Rh の代わりに Pt が担持された触媒も CO 酸化等が高い活性を示すが、従来の方法で、Pt と W が共存する系において Pt の EXAFS を測定することは困難である。X 線発光分光を応用すると Pt と Au などが共存する試料においても EXAFS が測定可能になる (Fig. 2)^[3]。Pt-W 系触媒についても構造解析を行っている。本手法は原理的には、多元素が共存する複雑な組成、構成の高機能材料の任意の元素の X 線吸収スペクトルが測定可能であり、X 線吸収スペクトルによる構造解析の適用範囲を飛躍的に拡大すると期待される。

また、X 線発光分光を用いることで、XANES スペクトル **Error! Reference source not found.** が高エネルギー分解能化することは 1990 年代から知られていた。近年の X 線光源および光学系の発展により、これらの手法が実材料への測定に展開可能になってきており、従来法による測定からは議論が難しい詳細な電子状態を明らかにすることができるようになってきている。本講演では、これらの研究例について概説する。

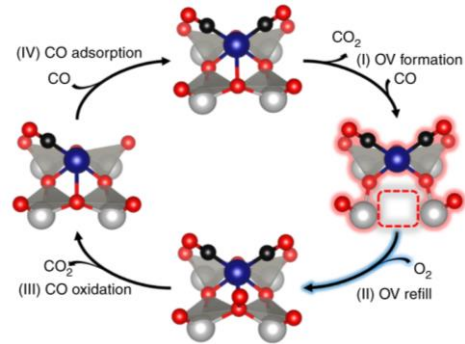


Fig. 1 Reaction mechanism of CO oxidation over single atom Rh catalyst.

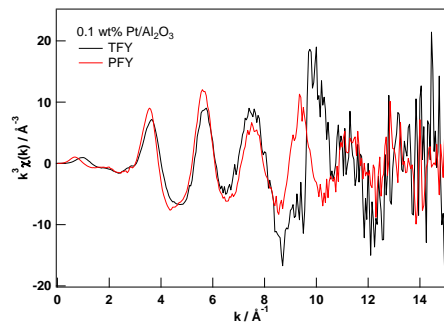


Fig. 2 EXAFS spectra of 0.1 wt% Pt-Au/Al₂O₃ measured in conventional fluorescence (black) and high energy resolution fluorescence detection (red).

[1] H. Asakura *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 176–184.; [2] M. J. Hülsey *et al.*, *Nat. Commun.*, **2019**, *10*, 1330.; [3] H. Asakura *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2018**, *33*, 84–89.; [4] H. Asakura *et al.*, *Chem. Rec.*, **2019**, *19*, 1420–1431.