

その場観察 X 線吸収微細構造 (XAFS) 分光法の開発と触媒動的構造解明

(北大触媒研) ○朝倉清高

Development of *in situ* X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) and Applications to Catalyst Surface Analysis under Working Conditions

(Institute for Catalysis, Hokkaido university) Kiyotaka Asakura

X-ray Synchrotron radiation (SR) started about 40 years ago, which had made a revolution in XAFS (X-ray absorption fine structure) spectroscopy. Together with the development of SR and computer technologies, XAFS made a great progress. *In situ* dynamic XAFS has revealed the structures of catalysts under reaction conditions and has shed new light on catalysis which was regarded as black box. I would like to discuss its future from the hystorical point of view.

Keywords : *X-ray absorption fine structure; Catalysis; Surface science; Synchrotron radiation; Time resolved.*

今から 40 年前, 日本には X 線領域の放射光源はまだなかった. 実験室規模で利用できる制動輻射を利用した連続 X 線を光源として XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) は測定されていた. XAFS は X 線吸収端よりも高エネルギー側に現れる微細構造であり, 数%の金属活性点しかない担持触媒を測定するのに, 1 日から 1 週間を要した. 白色で, 強力な光源である放射光施設 (PF) がつくばの高エネルギー物理学研究所 (現在高エネルギー加速器研究機構) にできると, 高精度でしかも短時間 (30 分) で同じ試料の測定が終わるようになった¹⁾. これは革命である. 以来, XAFS は急速に普及した. XAFS 自身, より軽元素から重元素まで幅広い物質を対象とし, より薄い試料もより短い時間で, より小さい領域を切り分けて測定できるように進化している²⁾. 本講演では, 触媒という物質を通して, XAFS の歴史・進化をみてその今後について議論したい.

触媒は, 担体と呼ばれる酸化物上に触媒活性種が高分散した構造をしている. このため, 長距離秩序を持たない. XAFS は X 線吸収原子周辺の局所構造情報をあたえ, 長距離秩序を必要としない. このため, 触媒の構造を知ることができる. しかしながら, 情報量はナイキストの定理により制限されるうえ, 1 次元構造情報しかえられない³⁾. そこで, 単結晶酸化物に触媒活性種を展開したモデル触媒においては, 放射光の偏光特性を利用して, 3 次元構造情報が得られる偏光全反射蛍光 XAFS 法が開発され, $\text{TiO}_2(110)$ や $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 単結晶上の Cu, Mo, Ni, Pt の立体構造を決定することができるようになった⁴⁾.

高エネルギー X 線を用いることで, ガスや溶液存在下の実触媒の実反応条件下の *in situ* XAFS 測定が可能である⁵⁾. 触媒は反応中構造を変化させないものと考えられるが, 実際には, その構造がダイナミックに変化している⁶⁾. その 1 例を Rh ダイマー触媒に見ることができる⁷⁾. エチレンのヒドロホルミレーション反応において, Rh-Rh 結合ができることが引き金になって CO が挿入することを XAFS の測定により明らかにした.

より早い反応を追跡するためには, 分光器を高速に回転させる QXAFS と呼ばれる方法がある⁸⁾. 一方, 機械的な動きをさせずに, 波長分散を起こさせ, 全 XAFS 測定領域を一気に測定してしまう DXAFS がある⁹⁾. 大体, ms から μs までカバーできる. さらに, 早い反応となると, ポンププローブ法を用いる必要がある. 放射光のもつパルス特性とパルスレーザを同期させ, レーザ励起後の構造変化を追跡する手法である. これを利用すると, 数 100ps の時間分解

能で、構造や電子状態変化を追跡できるようになる¹⁰⁾。さらにX線自由電子レーザーをもちいると、100fsの時間分解も達成されるようになった¹¹⁾。

今東北大学に新しい放射光源が作られている。その性能は世界最高水準の SPring-8 をしのぎ、トップレベルの性能を持つ。PF が完成して 40 年、SPring-8 ができてそろそろ 25 年になろうとしている。待望の新放射光源ができる。それは、従来の放射光の延長線上ではなく、ちょうど実験室レベルの X 線から放射光へと移行した時のように異次元の世界へと導いてくれることになるだろう。位相制御やコヒーレンスを利用した時空間分解分光法や 2 光子や非線形現象を利用した新しい X 線分光法が若い人たちにより切り開かれるであろう。その新技術はコンピュータを中心とするデジタル技術の進歩と密接に関係している。40 年前、XAFS を測定するとそのデータを人間が 1 点 1 点穿孔機でカードの打ち込んで、大型計算センターにもっていき、解析するということをやっていたが、今や、測定すると即座に手持ちのコンピュータであるいは、ネットで結ばれた大型計算機に送られ、ほぼ瞬時に解析される。ただ、どんなに技術が進歩しても、忘れていけないことは、独立な情報量という概念である¹²⁾。それさえ忘れなければ、XAFS は多くの有用な情報を与え続けるであろう。

¹ K. Asakura, I. Ikemoto, H. Kuroda, T. Kobayashi, H. Shirakawa, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 1985, 58, 2113-2120; K. Asakura, M. Nomura, H. Kuroda, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 1985, 58, 1543-1550.

² Y. Iwasawa, K. Asakura, M. Tada ed., *XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces*. Editor, Springer Nature, 2016.

³ D. Kido, K. Asakura, *Acc. Mater.Surf. Res.* 2020, 5, 148-170.

⁴ K. Asakura, *Catalysis* ed. by J. J. Spivey, M. Gupta, RSC publishing, Cambridge, 2012, Vol. 24, pp. 281-322.

⁵ W. J. Chun, S. Takakusagi, Y. Uemura, K.-K. Bando, K. Asakura, in *X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization* ed. by C. Kumar, Springer, 2016, pp. 609-664.

⁶ U. Kashaboina, Y. Nishikawa, Y. Wakisaka, N. Sirisit, S. Nagamatsu, D. Bao, H. Ariga-Miwa, S. Takakusagi, Y. Inami, F. Kuriyama, A. L. Dipu, H. Ogihara, S. Iguchi, I. Yamanaka, T. Wada, K. Asakura, *Chem. Lett.* 2019, 48-50.

⁷ K. Asakura, K. Kitamura-Bando, K. Isobe, H. Arakawa, Y. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 3242-3244; K. Asakura, K. Kitamura-Bando, Y. Iwasawa, H. Arakawa, K. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 9096-9104.

⁸ T. Wada, K. K. Bando, S. T. Oyama, T. Miyamoto, S. Takakusagi, K. Asakura, *Chem. Lett.* 2012, 41, 1238-1240.

⁹ M. Nomura, K. Asakura, U. Kaminaga, T. Matsushita, K. Kohra, H. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1982, 55, 3911-3914; A. Yamaguchi, T. Shido, Y. Inada, T. Kogure, K. Asakura, M. Nomura, Y. Iwasawa, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 2001, 74, 801-808.

¹⁰ Y. Uemura, H. Uehara, Y. Niwa, S. Nozawa, T. Sato, S. Adachi, B. Ohtani, S. Takakusagi, K. Asakura, *Chem. Lett.* 2014, 43 977-979.

¹¹ Y. Uemura, D. Kido, Y. Wakisaka, H. Uehara, T. Ohba, Y. Niwa, S. Nozawa, T. Sato, K. Ichiyanagi, R. Fukaya, S. Adachi, T. Katayama, T. Togashi, S. Owada, K. Ogawa, M. Yabashi, K. Hatada, S. Takakusa, Y. Yokoyama, B. Ohtani, K. Asakura, *Angew. Chem.Int.Ed* 2016, 55, 1364-1367.

¹² 朝倉清高, *XAFS の基礎と応用*, 日本 XAFS 研究会編, 2017, pp. 75-96.