

in-situ XAFS による金属酸化物クラスター触媒の解析

(都立大院理¹・さきがけ²) 山添 誠司^{1,2}

Analysis of metal oxide cluster catalysts by *in-situ* XAFS ((¹Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, ²Precursory Research for Embryonic Science and Technology, Japan Science and Technology Agency) Seiji Yamazoe,^{1,2}

It is significant to elucidate the electronic and geometric structures of active sites on the metal oxide surface to understand their catalysis. X-ray absorption fine structure (XAFS) is a powerful tool that can elucidate the electronic state and geometric structure of catalysts during reactions. Recently, time-resolved XAFS measurements by QXAFS and high-energy resolution measurements by HERFD-XANES have been developed and changes in the electronic state and geometric structure of catalysts during reactions can be investigated. We have found that group V (Nb, Ta) metal oxide clusters (polyoxometalate, POM with uniform size and geometric structure worked as strong base catalysts with high activities for Knoevenagel condensation reactions and carbon dioxide fixation reactions. In this presentation, we report recent results on the elucidation of active catalysts and active species for catalytic reactions using POM by *in-situ* XAFS, QXAFS, and HERFD-XANES.

Keywords : X-ray absorption fine structure, *in-situ* XAFS, HERFD-XANES, metal oxide cluster, polyoxometalate

金属酸化物表面での触媒作用を理解する上で、触媒表面での分子活性化状態や反応中の活性サイト周辺の構造変化を明らかにすることが極めて重要である。放射光を用いた X 線吸収微細構造(XAFS)は、元素選択的に反応中における金属や金属酸化物触媒の電子状態や幾何構造を解明できる強力な測定手法である。最近では QXAFS による短時間計測（時間分解能 1 s 以下）や HERFD-XANES による高エネルギー分解計測が可能になり、反応中における触媒の電子状態や幾何構造の変化を追跡することが可能になってきている。我々は V 族 (Nb, Ta) の金属酸化物クラスター（ポリオキシメタレート、POM）が Knoevenagel 縮合反応や二酸化炭素固定化反応に高い活性を示す強塩基触媒であることを見出している^{1,2}。本講演では、上記の XAFS 測定法を駆使することで明らかにした、[Nb₆O₁₉]⁸⁻が示す耐水性超強塩基の起源、スチレンオキシドへの二酸化炭素固定化反応における二酸化炭素活性化機構、ニトロ基の水素化反応に高い活性を示す担持金属-POM 複合触媒の二元機能触媒作用³⁾について報告する。

1) S. Hayashi, N. Sasaki, S. Yamazoe, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 29398.

2) S. Kikkawa, M. Tsukada, K. Shibata, Y. Fujiki, K. Shibusawa, J. Hirayama, N. Nakatani, T. Yamamoto, S. Yamazoe, *Symmetry*, **2021**, *13*, 1267.

3) S. Kikkawa, S. Fukuda, J. Hirayama, N. Shirai, R. Takahata, K. Suzuki, K. Yamaguchi, T. Teranishi, S. Yamazoe, *Chem. Commun.*, **2022**, *58*, 9018.