

# ■第13回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

## In-situ 時間分解 XAFS 法を駆使した触媒化学の革新

唯美津木 (分子科学研究所・総合研究大学院大学)

### 1. 緒言

現代社会で汎用される多種多様な有用化合物の殆どは、固体触媒を使って人工的に大量合成されており、目的化合物のみを選択的に作り出す高機能触媒の合理的設計は、次世代の化学技術を支える重要課題の1つである。分子レベルで触媒表面の活性構造を構築するためには、触媒作用を担う高活性触媒構造の詳細を解明し、更に触媒反応が効率良く進行しているその場 (in-situ) で、かつ物質変換がなされる時間スケールで、触媒活性構造の働きを理解することが必要である。これまで数々の分光法や計測法が発展し、触媒表面の反応物や吸着物の挙動は解明されつつあるが、一方で物質変換を担う触媒自身のダイナミックな挙動を直接捉える研究は世界的にも例がない。触媒自身の働きを理解し、同時に次の触媒開発が可能な触媒設計手法を持つことによって、初めて構造解析を基にした新しい触媒設計概念が導かれる。硬 X 線の高い透過力を利用した in-situ 時間分解 XAFS 法を駆使し、触媒反応が進行しているその場その時刻において、高活性を担う触媒自身のダイナミックな動きや働きを直接捉えることに成功した。

### 2. 放射光を利用した時間分解 XAFS 法

担持触媒を始めとする多くの有用機能性物質は、結晶のような周期的構造を持たないため、X 線回折を利用した三次元構造解析によりその構造を決定することはできない。X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS) 法は、測定対象元素の X 線吸収端近傍に見られる X 線吸収量の微細な変動構造を解析することにより、周期構造を持たない物質についてもその局所配位構造を明らかにすることができ、今では多くの機能性物質の構造解析に必須の手段になった。XAFS は、XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) と EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) に分けられ、前者は対象原子の価数、対称性などの情報が得られる吸収端近傍の軌道の電子遷移を反映する。一方、後者は対象原子から放出された光電子が近傍に存在する原子により散乱され干渉することにより現れる吸収スペクトルの微細構造であり、対象原子の近傍に存在する原子の数や種類、距離に関する情報を与える。

時間分解測定を意図していない通常の XAFS 測定は、白色 X 線を Si 結晶モノクロメーターで単色化し、X 線エネルギーを 1 点ごとに变えて試料による X 線吸収量を計測する。高速測定を目的とした XAFS 測定法として、現

在 2 つの手法 (QXAFS, DXAFS) が開発されている。QXAFS (quick XAFS) は、測定範囲の Bragg 角を連続掃引することで EXAFS 測定を高速に行うものであり、DXAFS (Energy-dispersive XAFS)<sup>1)</sup> は、白色 X 線を単色化することなく、楕円型に湾曲させた Si 結晶 (ポリクロメーター) を用いてエネルギーを角度分散型に変換し、測定対象のエネルギー域の光を一度に検出する手法である。湾曲結晶への X 線の入射角がポリクロメーター面の位置によって異なり、各々異なった Bragg 条件を満たすため、光はエネルギー分散 (角度分散) される。Bragg 反射された光は楕円焦点位置で一度焦点を結ぶため、ここに測定試料を置いて測定領域の光を一挙に吸収させ、試料通過後のエネルギー分散された光は、位置敏感型検出器で検出する。DXAFS は分光器の駆動を伴わないため高速の測定が可能であり、QXAFS はより希薄な試料への適用が可能な測定法である。

### 3. ベンゼンと酸素からのフェノール直接合成に世界最高の触媒性能を示す担持 Re 触媒の触媒活性構造のダイナミック構造変化の解明

フェノールは、19世紀半ば過ぎから殺菌消毒薬として広く利用され、現在では住宅建材、自動車エンジンの鋳型や断熱材などに加工されるフェノール樹脂の原料として汎用され、その加工製品は日常生活に深く浸透した物質の一つである。フェノールの工業的な製法は、石油ナフサの精製から得られるベンゼンを原料とした 3 段階クメン法に現在も基づいている。3 段階プロセスの蒸留による低エネルギー効率、濃硫酸の使用、当量の副生成物アセトン生成等の問題があるが、夢の反応と言われている空気中に含まれる酸素分子を酸化剤としたベンゼンからのフェノール直接合成は、クメン法が実現されてからの過去 50 年の間数多くの研究がなされてきたにもかかわらず、5%以上のベンゼン転化率かつ 50%以上のフェノール選択性を両立する触媒は全くなかった。

我々は、HZSM-5 ゼオライトに担持した Re 触媒が、NH<sub>3</sub> の存在下、O<sub>2</sub> のみを酸化剤として転化率 10%、世界最高の 94% フェノール選択性で、ベンゼンと酸素から一段でフェノールを作り出せる非常に優れた触媒であることを見出した<sup>2)</sup>。副生成物は、二酸化炭素と窒素だけであり、他の有害な副生成物がない環境にも優しい反応である。CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub> をゼオライト細孔内に固定化して NH<sub>3</sub> で変換すると、窒素原子を内包した Re<sub>10</sub> クラスター (触媒活性種)

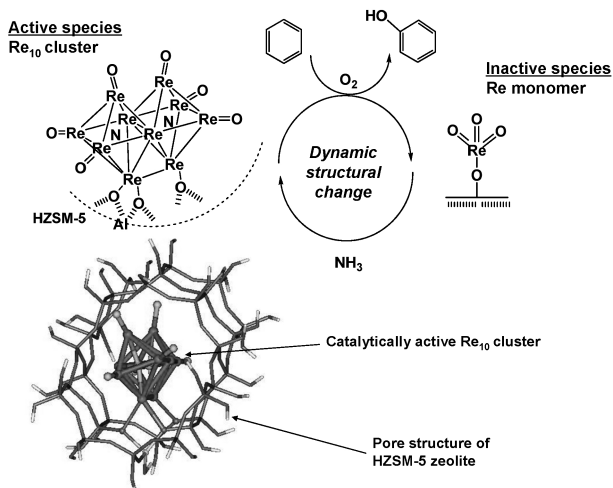


Fig. 1 The structures of supported Re catalysts on HZSM-5 and a DFT-modeled structure of  $\text{Re}_{10}$  cluster.

が作り出されることを in-situ XAFS 構造解析により明らかにした (Fig. 1)。この  $\text{Re}_{10}$  クラスターをベンゼン及び酸素と反応させると、94%の選択性で速やかにフェノールを生成すると同時に、 $\text{Re}_{10}$  クラスターは酸素分子と反応して、不活性な  $\text{Re}^{7+}$  のモノマーへと変化した。この不活性な  $\text{Re}^{7+}$  モノマーは、触媒反応温度では  $\text{NH}_3$  によって再び活性な  $\text{Re}_{10}$  クラスターへと可逆的に変換される。従って、定期的に触媒サイクルを回すには、触媒活性種  $\text{Re}_{10}$  クラスターを作り出す  $\text{NH}_3$  を定期的に供給する必要がある、 $\text{Re}$  モノマー $\rightleftharpoons$  $\text{Re}_{10}$  クラスターのダイナミックな構造変化を伴って、フェノール合成触媒反応が進行していることが明らかになった (Fig. 1)<sup>3)</sup>。

このような触媒反応過程におけるダイナミックな触媒活性構造の変化をリアルタイムで観察するために、ベンゼンと酸素からのフェノール合成過程における  $\text{Re}$   $L_{III}$  端 DXANES を 50 ms 毎に連続測定した (Fig. 2)。一連の DXANES には少なくとも 3 箇所の等吸収点が確認され、 $\text{Re}_{10}$  クラスターの構造変化は、 $\text{Re}_{10}$  クラスター濃度に一次で進行することがわかった。一般に、このような触媒活性構造のダイナミックな構造変化を伴う系では、中途に準安定な中間体構造が存在することが多く、この中間体構造上での選択性が低いと触媒反応全体の選択性が低下してしまう。しかしながら、我々が開発したこのゼオライト担持  $\text{Re}$  クラスター触媒では、活性種である  $\text{Re}_{10}$  クラスターはフェノール生成と同時に、速やかに触媒活性を持たない  $\text{Re}$  モノマーまで変換され、中途に選択性を下げる準安定な中間体構造が存在しない。この in-situ 時間分解 DXAFS による触媒自身の構造速度論研究によって初めて、開発した担持  $\text{Re}$  触媒がなぜこれほどまでに高いフェノール選択性を示すのか、その一因を分子レベルで解明することができた<sup>3)</sup>。

ベンゼンからのフェノール直接合成という50年の壁を破ったこの担持  $\text{Re}_{10}$  クラスター触媒は、これまで類似の

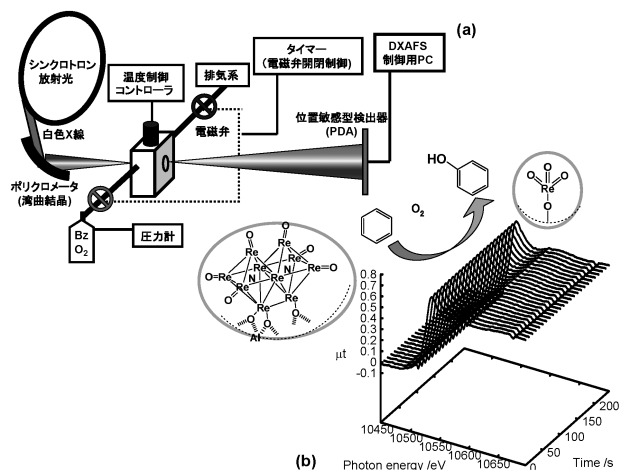


Fig. 2 (a) The setup of energy-dispersive XAFS and (b) the series of in-situ time-resolved  $\text{Re}$   $L_{III}$ -edge DXAFS of the supported  $\text{Re}_{10}$  cluster for the direct phenol synthesis from benzene and  $\text{O}_2$  at 553 K.

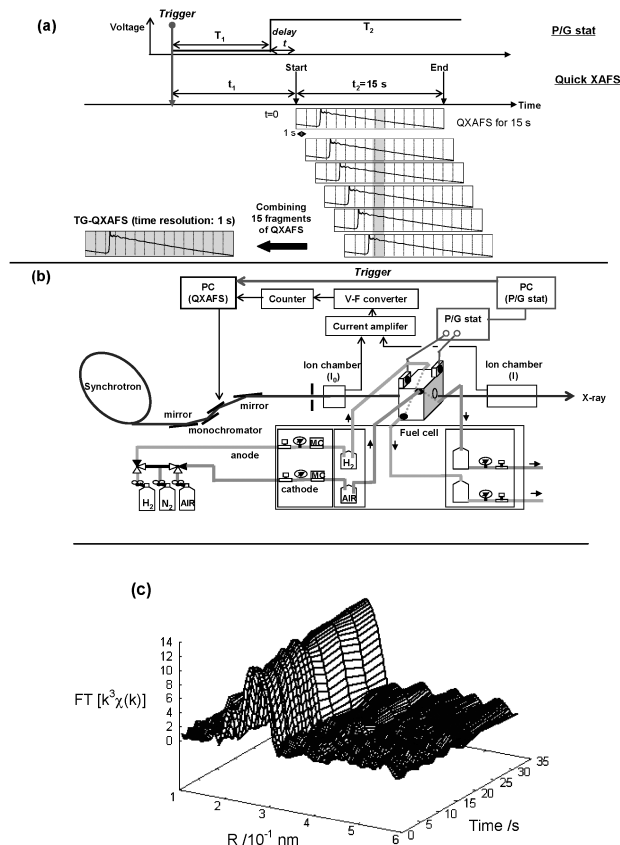


Fig. 3 (a) The principle of TG-QXAFS synchronized with a potentiostat. (b) Experimental set up of in-situ TG-QXAFS measurement at SPring-8 BL01B1. (c) The series of  $\text{Pt}$   $L_{III}$ -edge TG-QEXAFS Fourier transforms of a  $\text{Pt}/\text{C}$  cathode catalyst ( $\text{Pt}$  particle size: 2 nm) for the voltage-operating process from 0.4 V to 1.0 V under  $\text{N}_2$  atmosphere.

クラスター錯体がなく、全く新規のクラスター構造を有するものである。定常反応後の XAFS 構造解析から、 $\text{NH}_3$ 、ベンゼン、酸素共存下での定常反応条件では、活性

Re<sub>10</sub> クラスターの実効濃度が低く、不活性な Re モノマーが主に存在していることがわかった。これは、NH<sub>3</sub> による活性 Re<sub>10</sub> クラスターの形成が2時間かかるのに対し、酸化反応は非常に速く、活性 Re<sub>10</sub> クラスターの実質的な濃度が低いためである。この放射光を利用した in-situ XAFS 構造解析の結果は、触媒開発により Re<sub>10</sub> クラスターの安定性を増加できれば、この触媒系で飛躍的にベンゼン転化率（触媒活性）の増加が見込めることを強く示唆するものであり、この研究成果を基に、国内企業と共同でベンゼン転化率30%を目指した実用化研究が始動した。

#### 4. 実用燃料電池 Pt ナノ粒子触媒の発電過程の in-situ 時間分解 XAFS 構造解析

エネルギー問題、環境問題への早急な取り組みが必要不可欠な今日、水素と酸素を原料としてクリーンな水のみを排出し、かつ高エネルギー効率の燃料電池システムは、自動車を始めとする様々な分野への実用化が切望されている。しかしながら、ブレイクスルーが求められる課題も依然として多く、触媒活性の大幅向上、触媒金属種の電解質層への溶出による触媒劣化（耐久性）等の諸問題を解決することが必要不可欠である。特に、自動車への搭載では、車体減速の際に電池のオン/オフ操作を繰り返すことによ

り、触媒である Pt ナノ粒子がカソード表面から電解質層へイオンとして溶け出し、電池の劣化を引き起こすことがわかっているが、その原因と電極触媒表面の反応機構については殆ど解明されていない。そこで、燃料電池のような wet な反応系においても in-situ 測定が可能な XAFS 法を駆使し、燃料電池作動時の電圧変化によって引き起こされるカソード Pt 触媒表面の反応メカニズムを初めて明らかにした<sup>4)</sup>。

燃料電池 Pt 触媒の in-situ 時間分解 XAFS 測定には、SPring-8 と共同で開発した Time-Gating Quick XAFS (TG-QXAFS) 法（時間分解能 1 s）、及び DXAFS 法（4 ms 毎に単発過程を追跡）を用いた。Fig. 3 に TG-QXAFS 法の測定原理 (a) と燃料電池の in-situ XAFS 測定 (b) のセットアップを示す。電池電圧制御のポテンショスタットと QXAFS の測定を同期し、電位操作時刻に対し、1 スペクトル 15 秒で測定する QXAFS の測定開始時刻を 1 秒毎にずらして一連の QXAFS 測定を行った。得られた一連の QXAFS スペクトルを k 空間でそれぞれ 15 分割（1 分割は 1 秒に相当）し、電位操作時刻に対して同時刻に相当する分割スペクトルをつなぎ合わせることで、15 秒の測定から 1 秒の時間分解能を持つ TG-QXAFS を得た。Fig. 3 (c) は、電位操作 0.4 V → 1.0 V の際の Pt L<sub>III</sub> 端の TG-

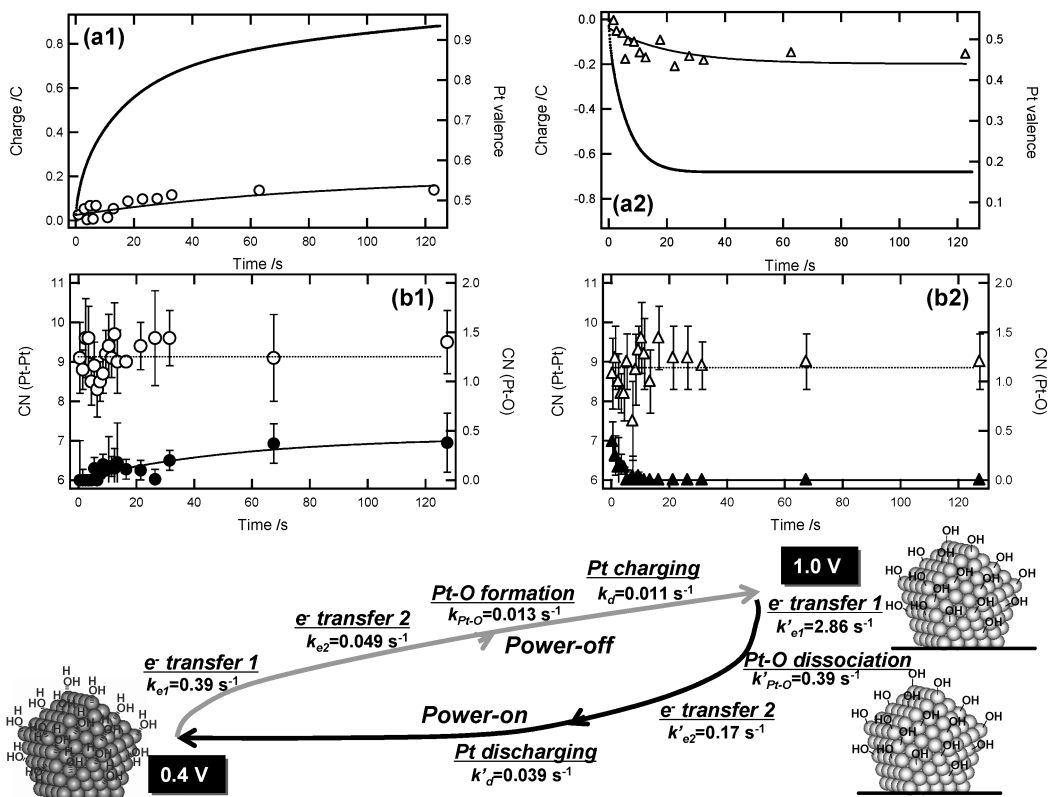


Fig. 4 (a) Changes in electric charges in a fuel cell (bold) and in Pt valence estimated by Pt L<sub>III</sub>-edge XANES (thin). (b) The coordination numbers of Pt-Pt (● or ▲) and Pt-O (○ or △) bonds estimated by TG-QEXAFS. (1) 0.4 → 1.0 V; (2) 1.0 → 0.4 V; anode: H<sub>2</sub>; cathode: N<sub>2</sub>; 333 K. Reaction mechanism for the voltage-operating processes between 0.4 and 1.0 V on the Pt/C cathode catalyst is illustrated.

QXAFS Fourier 変換である。

この in-situ 測定から、電位操作時に燃料電池セル内部で起こる電気化学反応と Pt 触媒の構造変化の両方について、8つの反応過程全ての反応速度定数を算出することに成功した。ポテンショスタットで計測した電流量の変化からは電子移動反応の速度定数が求まり、Pt L<sub>III</sub> 端の QXANES のピークトップ面積からは Pt 微粒子の価数 (d 電子密度) が得られ、TG-QEXAFS のカーブフィッティング解析は Pt-Pt 及び Pt-O 結合の配位数及び結合距離の時間変化を与える。Fig. 4 に、0.4→1.0 V (電池オフ過程)、及び1.0→0.4 V (電池オン過程)の両方の過程における各パラメータの時間変化、及び各要素の解析から得られた速度定数を基にしたカソード表面反応機構を示す。8つの反応過程の間には明確な時間差が存在し、構造変化のヒステリシスがあることがわかった。例えば、電池の OFF 過程においては、まず電気化学的な反応が  $k_{e1}=0.39\text{ s}^{-1}$ ,  $k_{e2}=0.049\text{ s}^{-1}$  で進行してセル内部を電流が流れてから、ゆっくりと Pt-O 結合の形成 ( $0.013\text{ s}^{-1}$ ) と Pt 微粒子の帯電 ( $k_d=0.011\text{ s}^{-1}$ ) が進行することがわかった。

セルの電圧を開回路電圧より高くした1.4 V まで増加させると、1.0 V 以下では一定であった Pt-Pt 結合の配位数が減少し、Pt-O の配位数は0.7まで増加した。2 nm の Pt 微粒子の表面を占める Pt の割合は約5割であることから、この Pt-O の配位数の値は、酸素原子が Pt 微粒子の表面で反応するだけでなく、第2層目まで潜り込んでいることを意味する。更に、カソードの雰囲気を実電池使用の空気に変えて電位操作を複数回繰り返すと、Pt-Pt 配位数の顕著な低下が観測され、Pt 微粒子の電解質への溶出が進行していることがわかった。実際の電池セル内部では、局所的に電圧が増加している部分があるとも言われており、発電時の使用雰囲気である空気中でのセル電圧増加が Pt の溶出を進行させ、触媒劣化を引き起こすことが示唆された<sup>4)</sup>。

## 5. 今後の展開

様々な分光法の開発により、触媒表面吸着物や反応分子の in-situ の動的計測は実現されてきたが、リアルな触媒系に対し、触媒反応を担う表面の触媒活性構造そのものの構造ダイナミクスを明らかにできる手法はなかった。このため、高活性触媒自身の構造や動きが触媒反応をどのように支配するのかは依然として不明であり、得られた構造解析情報を次の触媒設計に反映するための具体的情報を得ることが困難であった。分子レベルでの触媒表面の設計手法が確立・一般化され、in-situ XAFS 構造解析から導かれる触媒自身の構造速度論解明が発展することで、既存のノウハウを越えた次世代の化学工業プロセスを担う新高機能触媒の自在設計の領域が今後切り開かれることを期待したい。

## 謝辞

研究全般に渡ってご指導頂いた東京大学大学院理学系研究科化学専攻の岩澤康裕教授に深く感謝申し上げます。本研究は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設の BL12C, NW2A, 高輝度光科学研究センター SPring-8 BL01B1 のビームラインを利用して行われました。高エネルギー加速器研究機構の野村昌治教授、稲田康宏准教授、JASRI/SPring-8 の高田昌樹教授、宇留賀朋哉博士、谷田肇博士、加藤和男博士にこの場を借りて深く御礼申し上げます。三井化学(株)触媒化学研究所、トヨタ自動車株式会社燃料電池開発センターにも、感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) a) T. Matsushita and R. P. Phizackerley: *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 2223-2228 (1981); b) U. Kaminaga, T. Matsushita and K. Kohra: *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, L355-L358 (1981).
- 2) R. Bal, M. Tada, T. Sasaki and Y. Iwasawa: *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 448 (2006).
- 3) M. Tada, R. Bal, T. Sasaki, Y. Uemura, Y. Inada, S. Tanaka, M. Nomura and Y. Iwasawa: *J. Phys. Chem. C* **111**, 10095 (2007).
- 4) M. Tada, S. Murata, T. Asaoka, K. Hiroshima, K. Okumura, H. Tanida, T. Uruga, H. Nakanishi, S. Matsumoto, Y. Inada, M. Nomura and Y. Iwasawa: *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4310 (2007).

## ● 著者紹介 ●



### 唯美津木

分子科学研究所准教授  
総合研究大学院大学物理科学研究科准教授 (兼任)

JASRI/SPring-8 利用研究促進部門客員  
研究員 (兼務)

E-mail: mtada@ims.ac.jp

専門: 触媒化学, 錯体化学, XAFS

### 【略歴】

2003年3月東京大学大学院理学系研究科修士課程修了, 2004年8月同博士課程中退, 2005年11月博士(理学)取得(東京大学博士号(論博)早出し特例第一号)。2004-2005年日本学術振興会特別研究員DC1, 2005年9月東京大学大学院理学系研究科化学専攻助手, 2007年4月同助教, 2008年1月同准教授, 同年10月より現職。2008年4月より, JASRI/SPring-8 利用研究促進部門客員研究員(兼務), 2008年5月仏ルイパスツール大学客員教授(兼務)。2007年井上研究奨励賞, 英国王立化学会 PCCP Prize, 日本化学会優秀講演賞, 2008年日本化学会進歩賞, 東海化学工業会賞技術賞, 2009年日本放射光学会奨励賞, 井上リサーチアワード受賞。