

■第21回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

超高速時間分解 XAFS による不均一触媒のメカニズムの研究

上村洋平 (自然科学研究機構・分子科学研究所)

1. はじめに

X線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS) は、物質中の元素によって特定エネルギーの X線吸光度が増加することに基づく分光法である。XAFS の特徴として①元素選択的であり、②物質の局所情報 (電子状態・構造) を反映し、③試料の形態 (気体・液体・固体) を選ばず測定が可能である等が挙げられる。不均一触媒では、シリカやアルミナといった担体上に、活性サイトとなる nm サイズの触媒粒子が高分散されている。XAFS は、特定元素の電子状態やその周りの構造の情報を取得することができ、X線回折などの手法では観測が困難な周期構造を持たない不均一触媒のキャラクタリゼーションに広く用いられてきた。また、触媒反応メカニズムを探索するために、触媒自体が反応条件下 (in situ) における構造・電子状態を決定する手法としても有用である。特に、XAFS スペクトルに時間情報を付与することで、触媒反応メカニズムを速度論的に解析を行うことが可能である。^{1,2)}

触媒粒子の酸化や還元といった一過性の反応については、Dispersive XAFS (DXAFS) や Quick XAFS (QXAFS) といった手法を適用することができる。これらの手法は、「XAFS スペクトルを出来る限り短い時間で測定する」ことで、刻一刻と変化する触媒の変化を追跡するものである。DXAFS や QXAFS では、X線分光器や検出器などの計測システムの応答速度が時間分解能を決定している。これらの手法では、ミリ秒以上の時間スケールで進行する反応についての観測が可能である。一方で、シンクロトロン放射光の X線は、そのパルス幅が約 100 ps 程度であり、ナノ秒未満の時間領域で進行する試料の変化についても観測することが可能である。更に SACLA などの X線自由電子レーザーでは 10 fs 程度のパルス幅の X線が得られることから、光励起などの化学反応の素過程を追跡することが可能である。このように、X線のパルス性を活かして時間分解実験を行う手法として、パルスレーザー等をポンプ光として用い、試料の繰り返し可能な変化を XAFS で観測するポンプ-プローブ XAFS 法がある。本稿では、これらの時間分解 XAFS 実験法によって観測された固体触媒の反応メカニズム・ダイナミクスについて紹介する。

2. 不均一系触媒の時分割 XAFS

不均一系触媒の反応メカニズムを観測するための、DXAFS の概要を Fig. 1 に示す。XAFS スペクトルを測定

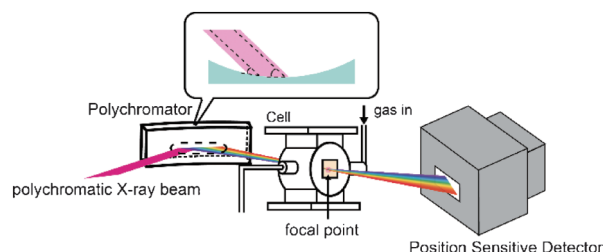


Fig. 1 (Color online) A schematic image of an in-situ DXAFS setup.

するには、あるエネルギー範囲 (例えば 100 eV 以上) の X線吸光度 ($\mu(E)$) を取得する必要がある。DXAFS では目的範囲の X線を得るために、白色の X線 (polychromatic X-ray beam) を湾曲させた分光結晶 (Polychromator) に照射している。湾曲結晶上では、X線の照射位置によって結晶面への入射角が異なるため、結晶面上の位置によって回折される X線エネルギーが異なり、波長分散された X線を得ることができる。分散された X線は、湾曲結晶の曲率によって決まる集光点に集まり、再び発散する。このような DXAFS のセットアップで XAFS スペクトルを得るには、集光点付近に試料を置き、試料を透過した X線の強度を位置敏感型検出器 (フォトダイオードアレイや CCD 等) を使って X線強度を測定する。DXAFS の時間分解能は露光時間になる。

DXAFS システムを用いて、燃料電池の電極触媒として用いられる PtSn 合金の酸化および合金形成過程の測定を行った。燃料電池の電極触媒は、活性の向上とともに電極触媒の耐久性向上が実用化への鍵となっている。燃料電池の作動条件下では、電圧上昇・降下が繰り返し生じ、その過程で合金ナノ粒子が酸化される等の要因で、活性な合金相が崩れてしまい発電効率が低下する。このような問題を解決するためには、燃料電池セルの設計・開発とともに、電極触媒自体の反応性を理解することが重要である。そこで、ケッチェンブラック上に担持した Pt₃Sn 及び PtSn 合金ナノ粒子について、DXAFS システムを利用した in situ 時間分解 XAFS 測定を行い、Pt 及び Sn それぞれの XAFS スペクトルを測定した。³⁾ 実験は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の Photon Factory Advanced Ring (PF-AR) NW2A ビームラインで行った。このとき時間分解能は 100 ms であった。得られた時分割 XAFS スペクトルから、Pt 及び Sn それぞれの酸化速度定数を算出し、反

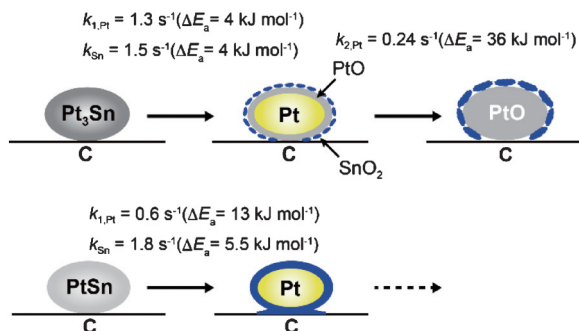


Fig. 2 (Color online) A mechanism of the oxidation of Pt_3Sn and PtSn nanoparticles.

応速度論の観点からそれぞれの元素の反応性について検討を行った。

時間分解 DXAFS 解析結果から得られた、 Pt_3Sn 及び PtSn 合金ナノ粒子の酸化過程のメカニズムを Fig. 2 に示す。 Pt_3Sn 合金ナノ粒子では、Sn の酸化過程は 1 段階反応であったが、Pt については 2 段階反応であることが示唆された。Pt の 1 段階目と Sn の酸化過程は同様な速度で進行しており、この段階で Pt_3Sn 相が相分離を起こしていると考えられる。Pt の 2 段階目の速度定数は 1 段階目のものよりずっと小さいこともわかった。これは、酸化された Sn がナノ粒子の外側を多い、Pt の酸化を抑制するためと考えられる。 PtSn ナノ粒子では、Sn の酸化速度が Pt よりも大きく、Sn が先に酸化されてゆく様子が捉えられた。酸化された Sn が Pt の周囲を覆ってしまうため、 PtSn ナノ粒子では Pt の酸化される過程は非常に遅く、相分離を起こしたあとは殆ど酸化が進行しないように観測された。時間分解 XAFS 実験から、 Pt_3Sn および PtSn 合金ナノ粒子の Pt と Sn のそれぞれの反応速度を決定し、構成する元素が同じでも形成される相により反応性に違いがあることを見出した。

3. ポンプ-プローブ XAFS 法を用いた光触媒の励起状態観測

シンクロトロン放射光で得られる X 線は 100 ps 程度のパルス光であり、パルスレーザー等と組み合わせることで、試料の過渡的な変化を測定することが可能である。試料の過渡的な状態の XAFS を測定するポンプ-プローブ XAFS 法では、試料の励起状態について、ある特定の元素周りの局所構造・電子状態を捉えることができる。パルスレーザーと X 線を組み合わせたポンプ-プローブ XAFS 実験^{4,5)}の概略図を Fig. 3 に示す。パルスレーザーにより試料を励起し、試料が励起された時刻から、一定時間後 (Δt) にやってくる X 線の信号のみを取得することで、励起後 Δt 秒後の XAFS スペクトルを取得する。スペクトルの時間分解能は、X 線とレーザーのパルス幅及び同期精度で決まっている。シンクロトロン放射光では 100 ps 程

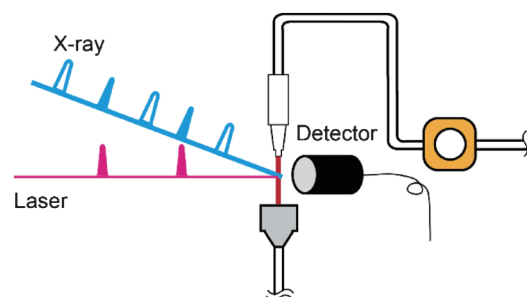


Fig. 3 (Color online) A setup of pump-probe XAFS experiments.

度、X 線自由電子レーザーでは 300 fs 未満の時間分解能で測定が可能である。

ポンプ-プローブ XAFS 法を用いて、光触媒である WO_3 の光励起状態の観測を行った。化石燃料への依存から脱却するために、クリーンかつ安定に供給できる新エネルギー源の開発は、持続可能な社会形成のための重要な課題である。光触媒は、太陽光を吸収し、水 (H_2O) からエネルギー源となる水素 (H_2) と酸素 (O_2) を作り出すことができる。光触媒による水素生成は、循環型エネルギープロセス形成の核である。これまでに様々な光触媒が開発されており、現在でも盛んに研究・開発が行われている。 WO_3 は TaON や TiO_2 などと組み合わせることで、水の完全分解を進行させることができ、注目を集めている。⁶⁾ 光触媒の反応性を決める要因の一つが、光吸収により生じ触媒反応を促進する電子とホールがどのようである。フェムト秒のレーザー分光を利用して、その寿命などが調べられてきたが、依然として触媒反応メカニズムについては、明らかになっていない。特に、反応中に電子とホールが触媒のどこにいてどのように反応するか等の知見が乏しい。XAFS によって光触媒の励起状態について、元素選択的に局所情報を得ることができれば、電子やホールがどのような場所に滞在するのかなど、反応メカニズムに関わる有益な情報が得られると期待される。

従来、ポンプ-プローブ XAFS 法は、金属錯体などの均一な溶液試料について、励起状態の局所構造を決定するのに有効であることが示されていた。⁷⁾ 一方で、光触媒などの不均一系試料については、これまで殆どポンプ-プローブ XAFS 法を用いた励起状態の観測は行われていなかった。光励起状態についてポンプ-プローブ XAFS 法を適用する際には、ポンプ光であるレーザーとプローブ光である X 線の侵入長が異なるため、試料の濃度調整が重要である。均一な試料では試料濃度を薄くし、レーザー光が試料全体に照射されるようにしている。光触媒などの固体試料は溶液よりも密度が高いため、レーザー光と X 線の侵入長の差がより顕著になり、励起状態の XAFS スペクトルが埋もれてしまいやすい。 WO_3 の光励起状態の観測では、 WO_3 のナノ粒子 (粒径 100~200 nm) のものを純水中に分散させた懸濁液を用いた。出来る限り試料がレーザー光

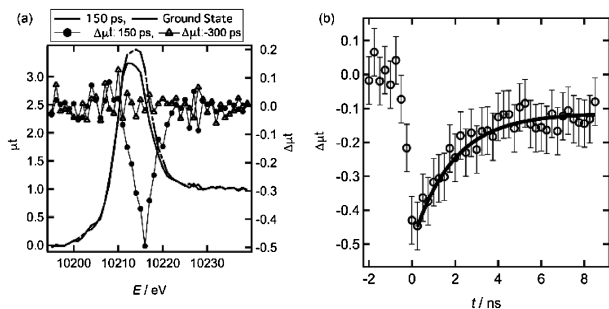


Fig. 4 A setup of pump-probe XAFS experiments.

に照射され、X線との侵入長の違いを抑制するようにした。

WO₃の光励起状態について、KEK・PF-ARビームラインNW14Aにて、ポンプ-プローブXAFS実験を行った。⁸⁾ 励起レーザーには、パルス幅約1 ps、波長400 nmのレーザーを用いた。時間分解能は約100 psであった。Fig. 4の(a)には、レーザー照射後150 psとレーザー照射なしのW L_{III}吸収端のXAFSスペクトル(μt)を示す。W L_{III}吸収端には、Wの価数に比例してピーク強度が増大するwhite lineのピークが観測される(Fig. 4(a)では10215 eV辺り)。レーザー照射後150 psのスペクトルでは、10216 eV辺りでXAFSスペクトルの強度が減っていることが分かった。この変化は、W⁶⁺→W⁵⁺の形成に伴うものであると推察される。それは、WO₃では価電子帯がO 2pから形成され、伝導帯がW 5dから形成されている。光吸収に伴って価電子帯から伝導帯へと電子が励起され、W⁵⁺が生じたと考えられる。観測されたWO₃の励起寿命を見積もるために、レーザーとX線とのタイミングを変えながら、10216 eVのX線吸収度を測定した(Fig. 4(b))。その結果、10216 eVのX線吸収度は、1段階($y = A \cdot e^{-kt} + B$)で減衰し、その速度定数は0.5 ns⁻¹と見積もられた。

WO₃ではW 5d軌道がt_{2g}とe_gに分裂しており、white lineにはt_{2g}への遷移とe_gへの遷移があることが知られており、W L_{III}吸収端XAFSの2次微分から、それぞれの軌道への遷移に対応するエネルギーと、t_{2g}-e_gの軌道エネルギー差を求めることができる。この実験で捉えられた励起状態のXAFSでは、e_gへの遷移に由来するエネルギー付近での変化が顕著であり、励起状態ではe_g軌道の方に励起された電子が存在しているように思えた。しかしながら、WO₃の価電子帯とWのe_g軌道が構成するバンドのエネルギー差は6~7 eVほどあるため、今回使用した励起レーザーのエネルギー(3.1 eV)よりもずっと大きい。そのため、観測された状態は、準安定状態である可能性があり、もっと早い時間スケールでは別の状態が観測されることが期待される。そこで、より短い時間スケールでの励起状態の観測を行うため、理化学研究所・放射光科学総合研究センターのX線自由電子レーザー(SACLA)におい

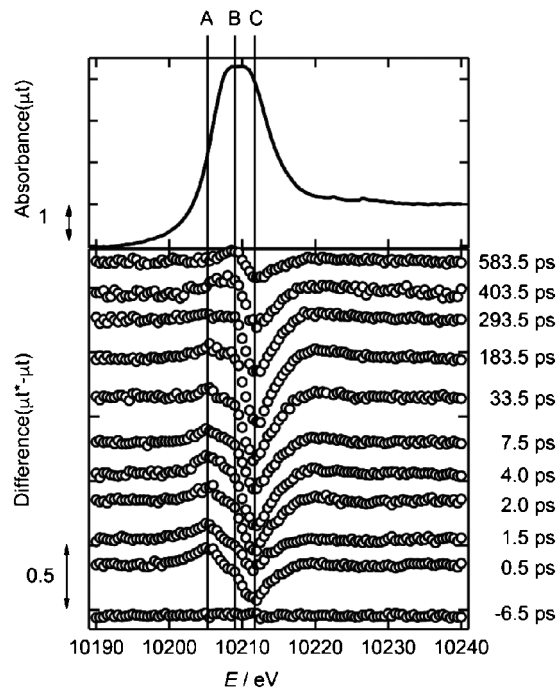


Fig. 5 XAFS of WO₃ and differential of XAFS between the excited state and the ground state at several delay times.

て、ポンプ-プローブXAFS実験を行った。

Fig. 5にSACLAで測定されたWO₃のXAFSスペクトル及び各遅延時間における励起状態と基底状態の差スペクトルを示す。⁹⁾ 励起光として用いたレーザーは、PF-ARと同様に400 nmでパルス幅は約50 fsであった。SACLAのX線パルス幅は10 fs程度であるが、この実験の際にはタイミングモニタ¹⁰⁾を使用していなかったため、時間分解能は500 fsであった。SACLAで得られたスペクトルでは、Fig. 5のA, B, Cの位置に励起状態と基底状態との間に違いが見られた。Aの位置では、励起直後から吸収度が増加した。Aの位置は、吸収端に相当するので、この変化はW⁵⁺の生成に伴いXAFSスペクトルが低エネルギー側にシフトしたことに由来すると考えられる。Bでは、レーザー導入後から数psまでは変化は見られなかったが、その後200 psにかけてX線吸収度が増加する様子が捉えられた。この変化は、Aの位置の変化とは別のプロセスであり、価数変化によらない変化が考えられる。Cの位置では、レーザー導入直後に大きく強度が減少することが分かった。これはAと同様にW⁵⁺の生成によるものである。更にCの位置ではBと同様に、200 psかけて強度の変化が観測された。これらのことから、WO₃の励起状態は、多段階のプロセスを経て基底状態へと戻ることが分かった。特にBとCの位置で観測された200 psにかけての変化は構造変化によるものであることが示唆された。

4. まとめ

種々の時間分解XAFS法を用いた、不均一系触媒の反

応メカニズム・ダイナミクスを紹介した。DXAFSを使ったPt-Sn合金ナノ粒子の研究では、元素選択的であるXAFSの特徴を活かし、Pt及びSnそれぞれの反応速度定数を決定することができ、反応性の違いを明らかにした。WO₃の光励起状態については、ポンププローブXAFS法により、多段階の過程を経て基底状態へと戻る様子を捉えることができた。光触媒反応メカニズム全体を明らかにするには、fs~psの領域で進行する光励起と、ns~μs~ms領域で進行する触媒反応がどのように関わっているかを明らかにする必要がある。今後は、それぞれの時間領域において、光触媒上でどのようなことが起きているかを、in situ時間分解XAFS法とポンププローブXAFS法を組み合わせながら、明らかにしていきたい。

謝辞

これまでの研究は、大変多くの方々にお世話になり、成果に結びつけることができました。DXAFSによる不均一系触媒の反応メカニズムの研究では、岩澤康裕教授（電気通信大学）、野村昌治理事（高エネルギー加速器研究機構）、稲田康宏教授（立命館大学）、唯美津木（名古屋大学）にご指導・ご支援を頂き、深く感謝申し上げます。

ポンププローブXAFS法による光触媒の励起状態の研究では、横山利彦教授（分子科学研究所）、朝倉清高教授、大谷文章教授、高草木達准教授、脇坂雄輝特任助教、城戸大貴氏（北海道大学）、足立伸一教授、野澤俊介准教授、一柳光平准教授、深谷亮特任助教、丹羽尉博技師（高エネルギー加速器研究機構）、佐藤篤志博士（European FEL）、矢橋牧名博士、大和田成起博士（理化学研究所）、片山哲男博士、富樫格博士（高輝度光科学研究センター）、小川奏博士（日本原子力研究開発機構）にご指導・ご支援をいただきました。深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 朝倉清高, 上村洋平: 表面科学 **35**, 128 (2014).
- 2) M. Tada: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 021013 (2013).
- 3) Y. Uemura, Y. Inada, K. K. Bando, T. Sasaki, N. Kamiuchi, K. Eguchi, A. Yagishita, M. Nomura, M. Tada and Y. Iwasa: Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 15833 (2011).

- 4) S. Nozawa, S. Adachi, J. Takahashi, R. Tazaki, L. Guerin, M. Daimon, A. Tomita, T. Sato, M. Chollet, E. Collet, H. Cailleau, S. Yamamoto, K. Tsuchiya, T. Shioya, H. Sasaki, T. Mori, K. Ichianagi, H. Sawa, H. Kawata and S. Koshihara: J. Synchrotron Radiat. **14**, 313 (2007).
- 5) T. Sato, S. Nozawa, K. Ichianagi, A. Tomita, M. Chollet, H. Ichikawa, H. Fujii, S. Adachi and S. Koshihara: J. Synchrotron Radiat. **16**, 110 (2009).
- 6) R. Abe, H. Tamaki, N. Murakami and B. Ohtani: J. Am. Chem. Soc. **130**, 7780 (2008).
- 7) S. Nozawa, T. Sato, M. Chollet, K. Ichianagi, A. Tomita, H. Fujii, S. Adachi and S. Koshihara: J. Am. Chem. Soc. **132**, 61 (2010).
- 8) Y. Uemura, H. Uehara, Y. Niwa, S. Nozawa, T. Sato, S. Adachi, B. Ohtani, S. Takakusagi and K. Asakura: Chem. Lett. **43**, 977 (2014).
- 9) Y. Uemura, D. Kido, Y. Wakisaka, H. Uehara, T. Ohba, Y. Niwa, S. Nozawa, T. Sato, K. Ichianagi, R. Fukaya, S. Adachi, T. Katayama, T. Togashi, S. Owada, K. Ogawa, M. Yabashi, K. Hatada, S. Takakusagi, T. Yokoyama, B. Ohtani and K. Asakura: Angew. Chem. Int. Ed. **55**, 1364 (2016).
- 10) T. Katayama, S. Owada, T. Togashi, K. Ogawa, P. Karvinen, I. Vartiainen, A. Eronen, C. David, T. Sato, K. Nakajima, Y. Joti, H. Yumoto, H. Ohashi and M. Yabashi: Struct. Dyn. **3**, 034301 (2016).

● 著者紹介 ●



上村洋平

自然科学研究機構 分子科学研究所 物質分子科学研究領域 助教

E-mail: y-uemura@ims.ac.jp

専門: X線吸収分光, 触媒化学, 時分割測定

【略歴】

2010年3月 東京大学大学院理学系研究科化学専攻 博士課程修了

2010年4月 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 研究員

2012年4月 北海道大学 触媒化学研究センター 博士研究員

2013年4月 北海道大学 触媒化学研究センター 日本学術振興会・特別研究員 (PD)

2013年6月より現職