慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

| | |
|---|---|
| Title | 軟X線および赤外線オペランド分光の融合による触媒反応機構解明への展開 |
| Sub Title | Mechanistic Study on catalytic reaction by combination of soft-x-ray and infrared operando spectroscopy |
| Author | 近藤, 寛(Kondo, Hiroshi)<br>吉田, 真明(Yoshida, Masaaki)<br>雨宮, 健太(Amemiya, Kenta)<br>吉信, 淳(Yoshinobu, Jun) |
| Publisher | |
| Publication year | 2017 |
| Jtitle | 科学研究費補助金研究成果報告書 (2016. ) |
| JaLC DOI | |
| Abstract | 本課題では, 軟X線および赤外線を用いた分光的オペランド観測システムを立ち上げ,<br>これらを用いることによって, 触媒が活性になったときの活性相とそれに吸着した反応種を反応条件下で捉えることを目的とした。両オペランド観測システムは順調に立ち上がり,<br>質量分析計による活性観測に併せ, X線光電子分光, 偏光X線吸収分光,<br>偏光変調赤外反射吸収分光を通して,<br>活性な触媒表面を観測できるようになった。このようなアプローチによって,<br>これまでは分かりにくかった触媒の活性相や反応機構を明らかにすることができるようになり,<br>触媒研究におけるこのアプローチの有用性を実証することができた。<br>In this study it was aimed to develop spectroscopic operando observation systems using soft-X-rays and infrared rays and to apply these techniques to detection of catalytically active phases and reactants adsorbing on the active phases under reaction conditions. The development of both operando observation systems has been successfully achieved, which enables us to observe catalytically active surfaces under reaction conditions via X-ray photoelectron spectroscopy, polarized X-ray absorption spectroscopy and polarization-modulation infrared reflection absorption spectroscopy, combined with monitoring of catalytic activity by mass spectrometry. On the basis of this approach we have been able to reveal catalytically active phases and reaction mechanisms, which had been hardly uncovered, and thus we could demonstrate that this approach is useful in catalytic studies. |
| Notes | 研究種目：基盤研究(A)(一般)<br>研究期間：2014～2016<br>課題番号：26248008<br>研究分野：表面化学 |
| Genre | Research Paper |
| URL | https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_26248008seika |

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

# 科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２９ 年　 ５ 月 ３０ 日現在

機関番号：３２６１２
研究種目：基盤研究(A)（一般）
研究期間：2014～2016
課題番号：２６２４８００８

研究課題名（和文）軟Ｘ線および赤外線オペランド分光の融合による触媒反応機構解明への展開

研究課題名（英文）Mechanistic Study on catalytic reaction by combination of soft-x-ray and infrared operando spectroscopy

研究代表者
近藤　寛（Kondoh, Hiroshi）

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・教授

研究者番号：８０３０２８００

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　33,800,000円

研究成果の概要（和文）：本課題では、軟X線および赤外線を用いた分光的オペランド観測システムを立ち上げ、これらを用いることによって、触媒が活性になったときの活性相とそれに吸着した反応種を反応条件下で捉えることを目的とした。両オペランド観測システムは順調に立ち上がり、質量分析計による活性観測に併せ、X線光電子分光、偏光X線吸収分光、偏光変調赤外反射吸収分光を通して、活性な触媒表面を観測できるようになった。このようなアプローチによって、これまでは分かりにくかった触媒の活性相や反応機構を明らかにすることができるようになり、触媒研究におけるこのアプローチの有用性を実証することができた。

研究成果の概要（英文）：In this study it was aimed to develop spectroscopic operando observation systems using soft-X-rays and infrared rays and to apply these techniques to detection of catalytically active phases and reactants adsorbing on the active phases under reaction conditions. The development of both operando observation systems has been successfully achieved, which enables us to observe catalytically active surfaces under reaction conditions via X-ray photoelectron spectroscopy, polarized X-ray absorption spectroscopy and polarization-modulation infrared reflection absorption spectroscopy, combined with monitoring of catalytic activity by mass spectrometry. On the basis of this approach we have been able to reveal catalytically active phases and reaction mechanisms, which had been hardly uncovered, and thus we could demonstrate that this approach is useful in catalytic studies.

研究分野：表面化学

キーワード：触媒反応機構　オペランド観測　軟X線分光　赤外分光

１．研究開始当初の背景

(1) X 線光電子分光(XPS)による触媒のオペランド観測：　触媒反応のメカニズムを調べることは、基礎科学としても、より良い触媒を作る上でも重要である。そのための有力なアプローチとして、近年、触媒が動作するその場を観測するオペランド観測が発展してきている。我々は、固体触媒の反応場である触媒表面の化学状態を調べることができる XPS を高度化して、触媒動作環境に近い条件でその場観測が可能な準大気圧 X 線光電子分光（NAP-XPS）装置を立ち上げた。この装置で動作している触媒表面を観測してみると、触媒が活性なときの表面の化学状態の情報が得られるようになり、触媒反応の理解を大きく前進させることができるようになった。

(2) XPS によるオペランド観測の課題：XPS によるオペランド観測を進めるなかで、幾つかの問題が明確になってきた。一つは、XPS スペクトルに現れる観測対象の情報は束縛エネルギーのみであり、準大気圧下でしか生じない吸着種や反応中にしか生成しない新しい化学種の場合、束縛エネルギーだけからではそれがどのような状態でその化学種が何であるかを特定することができない場合がしばしばあることである。もう一つは、XPS は触媒表面の化学状態を調べることはできても、分子間相互作用などによる表面種の吸着状態の違いを見分けることは困難であり、反応に関わる化学種の情報が足らないことである。いずれも、表面での反応機構を理解するうえで重要な問題であり、これらを克服するための新たな手法の導入が求められていた。

(3) 課題への対処：　この問題を克服するためには、個々の化学結合に敏感な分光をオペランド測定に導入するのが有効である。化学結合に極めて敏感で化学種の同定能力が高い手法として赤外分光がある。偏光変調法を用いれば大気圧近いガスが存在しても表面吸着種のみの情報を得ることができる。また、吸収端近傍 X 線吸収微細構造（NEXAFS）は分子の空準位への励起を通して個々の結合の情報を得ることができる手法であるが、NAP-XPS 装置を高度化することで準大気圧での測定が可能になる。偏光依存性を測定できれば、さらに表面種の同定能の向上が期待できる。

２．研究の目的

　そこで本研究では、以下の 3 点を目的とすることにした。

(1) これまで立ち上げてきた NAP-XPS 装置を高度化して、同一のオペランド条件で XPS および偏光 NEXAFS の測定が可能な軟Ｘ線オペランド分光システムを立ち上げる。

(2) 偏光変調赤外反射吸収分光（PM-IRAS）によって大気圧近い条件で触媒反応追跡ができる赤外線オペランド分光システムを製作する。

(3) これらのオペランド分光システムを融合的に適用するアプローチによって、不均一触媒反応の反応機構を解明することに応用する。

３．研究の方法

(1) 軟 X 線オペランド分光システムの高度化：　NAP-XPS 装置を接続したビームラインの制御系と同期して光エネルギーを変えながら蛍光収量と Auger 電子収量によって NEXAFS スペクトルを測定できるようにするとともに、アンジュレーターの可変偏光性を利用して、偏光 NAP-NEXAFS が測定できるシステムに高度化した軟 X 線オペランド分光システムを立ち上げた。すなわち、図１に示すように、準大気圧下で XPS を測定するのと同じ条件下で、光のエネルギーと偏光を制御しながら、蛍光収量および Auger 電子収量の偏光 NEXAFS スペクトルを測定できるシステムを立ち上げた。これによって質量分析計による活性の観測に併せて、反応条件下にある表面の化学種を XPS だけでなく NEXAFS でも調べることができるようになり、重要な表面化学種の同定能が向上した。

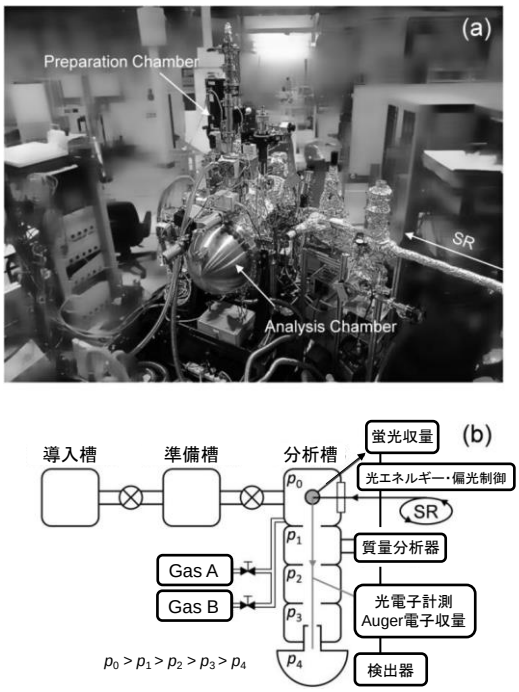
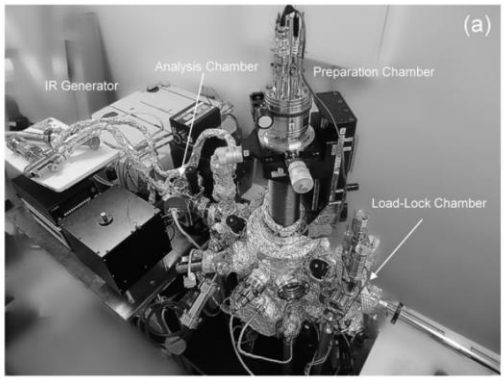



図１：高度化された軟 X 線オペランド分光システムの写真(a)と模式図(b).

(2) 赤外線オペランド分光システムの製作と立ち上げ：　PM-IRAS 法によって触媒反応の

オペランド観測ができる装置を独自の設計により製作した。図２に製作したシステムの写真と模式図を示す。本システムは大きく分けて赤外分光系と真空槽から成り、真空槽は導入槽・準備槽・分析槽の３槽から成る。試料は試料ホルダーに固定して導入槽に入れ、一定圧以下まで排気した後、トランスファーロッドによって準備槽に移送される。準備槽では Ar スパッタリング、酸素処理、アニールなどによって試料清浄化を行うことができる。清浄化された試料は分析槽の奥に位置する反応セルに移送される。反応セルは SUS ブロックを内部加工することで反応容積をできるだけ小さくし、赤外線の光路も短くするようにした。セルの中の試料ホルダー受けにはセラミックスヒーターを設置し、試料に直接つけた熱電対によって試料温度を測定しながら試料温度を制御できる。セルにはガス導入系によって大気圧近い圧力でガスを導入でき、ガス分圧を質量分析計で計測できる。これによって、触媒の活性度をオンラインでモニターすることができる。試料には光弾性変調器（PEM）で偏光を数千 Hz で変調した赤外光を試料面から 10°の斜入射で集光する。反射光は MCT 検出器に集光して検出し、Lock-in-amp で増幅された後、干渉計に入力される。赤外光の光路はすべて窒素パージされ、大気の影響を低減している。この装置によって、図３に測定例を示すように、準大気圧ガス雰囲気下でもガス成分が無い表面種のみのスペクトルを得ることができるようになった。$10^{-7}$ Torr 程度の圧力下に比べて、0.1 Torr 以上の準大気圧下では吸着状態が大きく異なることを捉えている。



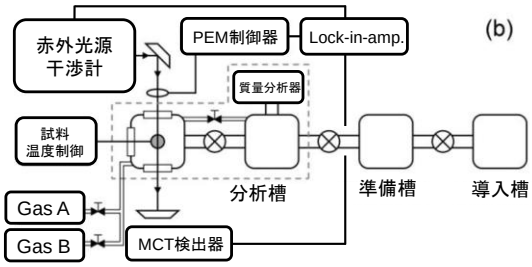




図２：赤外線オペランド分光システムの写真(a)と装置の模式図(b).

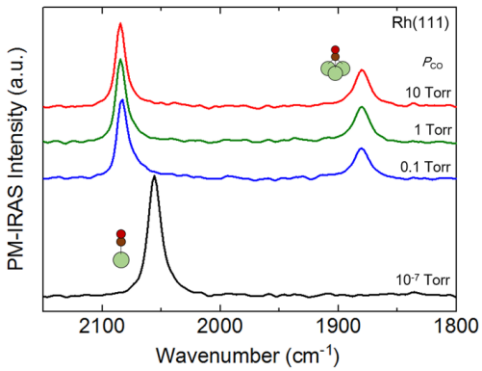



図３：赤外線オペランド分光システムで測定した CO ガス存在下の室温の Rh(111)上の吸着 CO の振動スペクトル.

(3) 軟 X 線および赤外線オペランド分光システムを用いて、自動車触媒、合成触媒などに対するモデル触媒のオペランド観測に応用して吸着・反応機構を調べた。

４．研究成果

(1) 研究の主な成果

軟 X 線および赤外線オペランド分光システムを用いて、準大気圧下での触媒表面への吸着および反応の解析を行い、新たな吸着状態や反応機構に関する知見を得ることができた。その主なものを以下に示す。

①イリジウム上の NO 還元の高選択性の起源：

イリジウムは自動車触媒として用いられる白金族金属の一つであるが、特に NO 還元において $N_2$ 以外の副生成物を生じない優れた $N_2$ 選択性を示す。準大気圧でのオペランド観測によってその起源を調べたところ、図４に示すように、NO 還元には二つの反応パスがあるが、どちらの反応パスも $N_2$ 生成をもたらすことが明らかになった。このうち、N + NO 反応が $N_2O$ ではなく $N_2$ を生成するところが $N_2$ 選択性に重要な点あるが、この反応に関わる NO が Top サイトに吸着していることが高い $N_2$ 選択性に寄与していると考えられる。

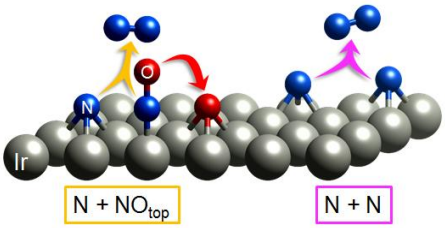



図４：イリジウム表面上で見出された NO から $N_2$ への還元反応パスとその模式図

②金−パラジウム（Au-Pd）合金上での CO の吸着と酸化の特異性の起源：
Au-Pd 合金は CO 酸化によく用いられる Pd に Au を加えた合金であるが、Pd よりもより低温で触媒活性が現れることが知られている。このような低温活性がどのように実現されているかを調べた。その結果、$10^{-7}$ Torr 程度の CO 圧では表面 Pd の Bridge サイトに CO は吸着するが、準大気圧になると気相 CO の化学ポテンシャルが高くなるために、それと平衡になる吸着 CO はエンタルピー的に不利な Top サイトにも吸着することがわかった（図５）。さらに、CO と酸素を導入して温度を上げると、この Top サイトの CO が選択的に酸化される。これは、この CO と Pd の相互作用が弱く、酸化されやすいためであることがわかった。

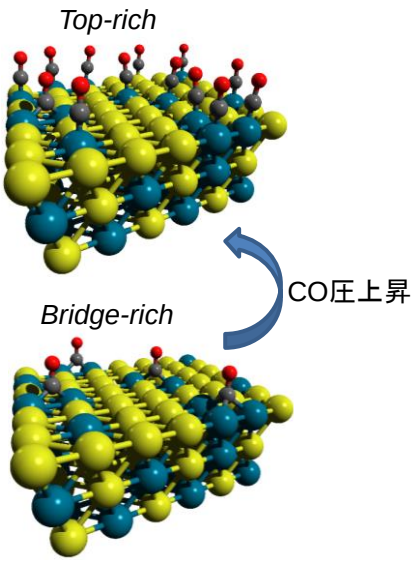



図５：Au-Pd 合金表面上で見出された CO 圧上昇によるサイト移動の模式図.

③銀上でのエチレンのエポキシ化の活性酸素の観測：
銀触媒の上での酸素によるエチレンのエポキシ化は工業的に用いられているプロセスであるが、その際の銀触媒上でのエポキシ化に活性な酸素についてはどのような化学種であるか長年にわたる謎になっていた。オペランド観測を通して、エチレンのエポキシ化が起こる際に銀表面に生成すると言われている”求電子的酸素”を XPS で再現性よく捉えることができた。この酸素は反応条件下でしか生成しないことを確認した。この求電子酸素に対して、偏光 NEXAFS スペクトルを初めて測定することができた。これを詳細に解析することによって、活性酸素の真の理解に至ることが期待できる。

④ロジウム-パラジウム（Rh-Pd）合金上での NO 還元機構：
Rh-Pd 合金は優れた自動車触媒として排ガス浄化に用いられているので、合金化することによる NO 還元性能向上の機構について調べた。$Rh_{10}Pd_{90}$ 合金表面を PM-IRAS によって調べたところ、表面は完全に Pd によって覆われていることがわかった。NO と CO を入れて昇温していくと、NO 還元活性が現れるのと同期して、内部にいた Rh が表面に湧き上がり活性サイトを形成することが XPS によってわかった（図６）。このとき、Pd 単体に比べて大きく活性が高くなる。さらに Rh 単体で生成する副生成物が生成してこないこともわかった。これは、Pd と混在することによって Rh 単体のときとは異なる吸着状態の NO が反応に関わるためであることが PM-IRAS より示唆された。このように Pd と Rh のそれぞれの優れた点を併せもった活性構造が反応環境下で初めて形成されることがオペランド観測を通してわかった。

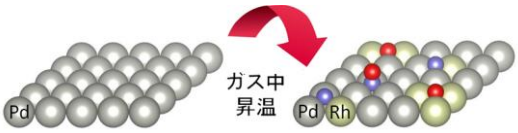



図６：Rh-Pd 合金表面第 1 層に見出される NO 還元反応時の表面活性化の模式図.

(2) 得られた成果の国内外における位置づけ
触媒が作動している状態を直接観測するオペランド観測は国内外で発展してきているものの、複数のオペランド観測を融合した観測を実現しているグループは非常に限られている。このようなアプローチを通して、これまでにない触媒反応の描像を得ることができるようになった。本課題を通して、このようなアプローチの有用性を実証することができたと考えている。

(3) 今後の展望
本課題で立ち上げたオペランド観測の手法は、今後、時間分解能や空間分解能を向上させられる余地がある。それによって高速の変化や不均一触媒の理解を一段と深めることができる。さらに、このアプローチを様々な触媒系に適用して反応機構の解明を効果的に進めるためには、適用できる反応条件を拡大し、効率よくデータを取得できるような改良が必要である。そのようにして様々な圧力・温度条件でのオペランド観測のデータを効率よく蓄積できるようになれば、観測データを利用した触媒制御や触媒開発につなげることが可能になるかもしれない。その際に、得られる膨大なスペクトルデータから必要な情報を引き出すための情報学的な処理法の開発も重要な課題になると考えられる。本課題で取り組んだオペランド観測のための手法開発と、観測データから有用な触媒の情報を引き出すポストオペランドの手法開発

を両輪とすることによって、オペランド観測の有用性は今後さらに大きく発展すると考えられる。

５．主な発表論文等
（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 7 件）

① K. Ueda, M. Yoshida, K. Isegawa, N. Shirahata, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun, H. Kondoh, Operando Observation of NO Reduction by CO on Ir(111) Surface Using NAP-XPS and Mass Spectrometry: Dominant Reaction Pathway to $N_2$ Formation under Near Realistic Conditions, *J. Phys. Chem. C*、査読有、121 巻、2017、1763–1769、DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11583

② K. Ueda, K. Suzuki, R. Toyoshima, Y. Monya, M. Yoshida, K. Isegawa, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun, M. A. Arman, E. Grånäs, J. Knudsen, J. Schnadt, H. Kondoh, Adsorption and Reaction of CO and NO on Ir(111) under Near Ambient Pressure Conditions, *Topics in Catalysis*、査読有、59 巻、2016、487–496、DOI: 10.1007/s11244-015-0523-5

③ R. Toyoshima, N. Hiramatsu, M. Yoshida, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun, H. Kondoh, CO Adsorption on Pd-Au Alloy Surface: Reversible Adsorption Site Switching Induced by High-Pressure CO, *J. Phys. Chem. C*、査読有、120 巻、2016、1763–1769、416-421、DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10661

④ R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, K. Suzuki, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun, H. Kondoh, High-Pressure NO Induced Mixed Phase on Rh(111): Chemically-Driven Replacement, *J. Phys. Chem. C* 査読有、119 巻、2015、 3033–3039、DOI: 10.1021/jp507542h

⑤ R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, K. Suzuki, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun, H. Kondoh, High-pressure-induced dense CO overlayer on Pt(111) surface: A chemical analysis with in-situ near ambient pressure XPS, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 査読有、16 巻、2014、 23564-23567、DOI: 10.1039/c4cp04318a

他 2 件

〔学会発表〕（計 37 件）

① 近藤　寛、オペランド観測と触媒開発－見ると造るが 1 つになる時代へ－、触媒学会界面分子変換研究会・日本表面科学会触媒表面科学研究部会合同ワークショップ、平成 29 年 3 月 3 日、東京大学（東京都・文京区）

② 白幡尚生、豊島　遼、吉田真明、間瀬一彦、近藤　寛、RhPd 合金上に形成した表面酸化物における基板からのリガンド効果の研究、第 36 回表面科学学術講演会、平成 28 年 12 月 1 日、名古屋国際会議場（愛知県・名古屋市）

③ 上田昂平、吉田真明、伊勢川和久、白幡尚生、雨宮健太、間瀬一彦、近藤　寛、Ir 表面上の CO による NO 還元反応の準大気圧下その場観測による反応機構の研究、第 36 回表面科学学術講演会、平成 28 年 12 月 1 日、名古屋国際会議場（愛知県・名古屋市）

④ 増田志歩、豊島　遼、吉田真明、間瀬一彦、近藤　寛、準大気圧 X 線光電子分光法による Rh(111)表面酸化物上の NO 吸着の観測、第 36 回表面科学学術講演会、平成 28 年 12 月 1 日、名古屋国際会議場（愛知県・名古屋市）

⑤ 近藤　寛、放射光軟 X 線で見る白金族金属表面の CO 酸化・NO 還元、触媒学会第四回元素戦略に基づいた触媒設計シンポジウム、平成 28 年 11 月 25 日、秋葉原ダイビル（東京都・千代田区）

⑥ Hiroshi Kondoh, Spectroscopic Observations of Catalytic Reactions on Platinum Group Metal Surfaces under Near Ambient Pressure Conditions, ASOMEA-VIII: 8th International Symposium on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications , 平成 28 年 11 月 24 日、岡崎コンファレンスセンター（愛知県・岡崎市）

⑦ 近藤　寛、オペランド観測で見る活性触媒、新化学技術推進協会（JACI）講演会、平成 28 年 10 月 15 日、三番町 KS ビル（東京都・千代田区）

⑧ 近藤　寛、放射光オペランド観測で見る活きた触媒の姿、触媒学会東日本支部キャタリシスセミナー2016、平成 28 年 9 月 15 日、福島再生可能エネルギー研究所（福島県・郡山市）

⑨ Hiroshi Kondoh, In-Situ and In-Operando Observations of Catalytic Surfaces with Near Ambient Pressure XPS, TAILOR 2016 : TAILored surfaces in Operando conditions: structure and Reactivity, 平成 28 年 3 月 29 日、Fontainebleau (France)

⑩ 近藤　寛、吉田真明、作動している触媒を観る－放射光をプローブにして－2015 年度触媒表面ワークショップ「実用触媒と表面化学の融合」、平成 28 年 3 月 3 日、福岡大学（福岡県・福岡市）

⑪ 近藤　寛、機能する触媒を観る－軟 X 線オペランド分光によるアプローチ－、第 4 回グリーンサスティナブルケミストリー研究会「触媒研究の近未来－作用中の触媒に迫る－」、平成 27 年 12 月 8 日、AP 品川（東京都・品川区）

⑫ Ryo Toyoshima, Hiroshi Kondoh, CO Adsorption and Oxidation on $Pd_{70}Au_{30}$(111) Alloy Surface Using Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy, 2nd International Workshop on Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy, 平成 27 年 12 月 7 日、Berkeley (USA)

⑬ 上田昂平、鈴木和馬、豊島　遼、紋谷祐爾、吉田真明、伊勢川和久、雨宮健太、間瀬一彦、B. S. Mun, M. A. Arman, E. Grånäs, J. Knudsen, J. Schnadt、近藤　寛、準大気圧下における Ir(111)表面上の CO と NO の吸着と反応に関する研究、第 35 回表面科学学術講演会、平成 27 年 12 月 3 日、つくば国際会議場（茨城県・つくば市）

⑭ Hiroshi Kondoh, Near Ambient Pressure XPS: A Tool for In-Situ and In Operando Observation of Catalytic Surfaces, NSRRC 21st Users' Meeting & Workshops “In-situ Soft X-ray Spectroscopy Characterization in Energy Materials Research, 平成 27 年 9 月 10 日、Hsinchu (Taiwan)

⑮ 豊島　遼、平松奈々、吉田真明、雨宮健太、間瀬一彦、近藤　寛、CO 導入圧変化による Pd-Au 合金上に吸着した CO のサイト移動の研究、第 3 回物構研サイエンスフェスタ、平成 27 年 3 月 17～18 日、つくば国際会議場（茨城県・つくば市）

⑯ 近藤　寛、In-situ XAFS で捉えられるものと今後の課題、日本放射光学会企画講演会、平成 27 年 1 月 11 日、立命館大学（滋賀県・草津市）

⑰ Hiroshi Kondoh, Near Ambient Pressure XPS at the Photon Factory: Its Application to Catalytic Surface Chemistry, International Workshop on Surface Chemistry and Near-Ambient Pressure Photoemission: new tools and new paradigms, 平成 26 年 12 月 11 日、Paris (France)

⑱ Hiroshi Kondoh, In-situ Analysis of Catalytically Active Surfaces with Near Ambient Pressure XPS, 3rd Ertl Symposium, 平成 26 年 11 月 10 日、Berlin (Germany)

⑲ Ryo Toyoshima, Masaaki Yoshida, Yuji Monya, Hiroshi Kondoh, Formation of the Dense CO Overlayer on Pt(111): An Ambient-Pressure XPS study, The 7th International Symposium on Surface Science and Nano-Technology, 平成 26 年 11 月 2 日～4 日、 くにびきメッセ島根県立会議場（島根県・松江市）

⑳ 近藤　寛、雰囲気 X 線光電子分光法の発展と課題 －動的表面過程の観測手法として－、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、平成 26 年 9 月 19 日、北海道大学（北海道・札幌市）

他 17 件

６．研究組織

(1)研究代表者

近藤　寛（KONDOH, Hiroshi）
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号：８０３０２８００

(2)研究分担者

吉田　真明（YOSHIDA, Masaaki）
慶應義塾大学・理工学部・助教
研究者番号：００５８２２０６

雨宮　健太（AMEMIYA, Kenta）
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授
研究者番号：８０３１３１９６

(3)連携研究者

吉信　淳（YOSHINOBU, Jun）
東京大学・物性研究所・教授
研究者番号：５０２０２４０３