

S23028

XANES スペクトルに基づく 多元素合金ナノ粒子触媒における元素-電子構造-触媒物性相関の検討

Study on Element–Electronic Structure–Catalytic Property Relationship in Multi-Element Alloy Nanoparticles Catalysts Based on XANES Spectra

中村 雅史^a, Dongshuang Wu^a, 向吉 恵^a, 草田 康平^{a,b}, 鳥山 誉亮^c, 山本 知一^c, 村上 恭和^{c,d},
河口 彰吾^e, 伊奈 稔哲^e, 久保田 佳基^f, 家路 豊成^g, 小島 一男^g, 北川 宏^a
Masashi Nakamura^a, Dongshuang Wu^a, Megumi Mukoyoshi^a, Kohei Kusada^{a,b},
Takaaki Toriyama^c, Tomokazu Yamamoto^c, Yasukazu Murakami^{c,d}, Shogo Kawaguchi^e, Toshiaki Ina^e,
Yoshiki Kubota^f, Toyonari Yaji^g, Kazuo Kojima^g, Hiroshi Kitagawa^a

^a 京都大学大学院理学研究科, ^b 京都大学白眉センター,
^c 九州大学超顕微解析研究センター, ^d 九州大学大学院工学研究科,
^e 高輝度光科学研究センター, ^f 大阪公立大学大学院理学研究科, ^g 立命館大学 SR センター
^aGraduate School of Science, Kyoto University, ^bHakubi Center, Kyoto University,
^cThe Ultramicroscopy Research Center, Kyushu University,
^dGraduate School of Engineering, Kyushu University,
^eJASRI/SPring-8, ^fGraduate School of Science, Osaka Metropolitan University,
^gThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: nakamura.masashi.72w@st.kyoto-u.ac.jp

電氣的に陽性な卑金属元素と電氣的に陰性な白金族元素から構成される一連の多元素合金ナノ粒子を合成し、それらの CO₂ 水素化反応における触媒活性を評価した。触媒の電子構造の観点からその活性の差異を考察するため、白金族元素の吸収端における XANES を測定した。結果、ホワイトライン強度といった XANES スペクトルの特徴量と CO 選択率の間に明瞭な相関が見いだされ、白金族元素の価電子軌道の占有度が触媒物性の決定因子の一つであることが示唆された。

We have synthesized a series of multi-element alloy nanoparticles composed of electropositive base metals and electronegative platinum-group metals (PGMs), and examined their catalytic activities in CO₂ hydrogenation. Furthermore, XANES spectra of absorption edges of PGMs were measured to probe the electronic structure of the catalysts. Consequently, we found the evident correlation between XANES spectral features like whiteness intensity and CO selectivities, which indicates that the valence states of PGMs play a key role in determining the catalytic properties.

Keywords: Multi-element alloy nanoparticles, XANES, Whiteness, Catalyst, CO₂ hydrogenation

研究目的と背景

近年、多元素合金ナノ粒子(MEA NPs)が既存の枠組みでは理解が困難な優れた触媒性能を示す例が続々と報告され、触媒開発のターゲット物質として注目を集めている¹。同物質群ではその広大な組成空間を活かして触媒物性を多彩に制御することが可能だと期待されているが、現状ではこうした複雑な系で如何に元素を組み合わせることで触媒物性を制御できるかといった知見は未だ乏しい²。その材料開発の指針を確立するには物性の発現機構に関する理解が肝要であり、構成元素が如何に合金の結晶構造・電子構造を介して触媒物性に影響を与えるのかという元素-構造-物性相関を検討することがその糸口になると考えられる。

我々は触媒物性の発現における電子的効果に特に注目し、電子的に大きく異なる性質を持った白金族元素(Platinum-Group Metal, PGM)と卑金属元素(Base Metal, BM)から構成される MEA NPs をターゲット系とした。具体的には PGM 5 元素(Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) NPs とこれに種々の BM 1 元素(Fe, Co, Ni,

Ga, In, Sn)を加えた BM-PGM 6 元系 NPs を合成し、その CO₂ 水素化における触媒活性を評価した。結果、PGM 5 元系 NPs と BM-PGM 6 元系 NPs は異なる主生成物を与え、前者は CH₄ 選択的で後者は CO 選択的であった。この起源を触媒の電子構造の観点から考察するため、SPring-8 BL14B2 にて Ir, Pt L₃ 端の XANES 測定を行った。PGM 5 元系 NPs に比べて BM-PGM 6 元系 NPs で WL 強度が小さいことが示され、電気的陽性な BM から電気的陰性な PGM への電荷移動が示唆された。加えて、各吸収端のホワイトライン(WL)のピークトップ強度と CO 選択性との間に明瞭な相関が認められた。従って、活性サイトである白金族元素の *d* 軌道の占有度が触媒物性の決定因子の一つであると考察される。

一方、上記で測定されていない Ru, Rh, Pd についても触媒作用の活性サイトである可能性があり、その電子構造の検討を要する。従って、本申請においては Ru, Rh, Pd の L 端が位置する 2~3 keV 程度のテンダー-X 線領域の XAS 測定を行った。

実験

PGM 5 元系 NPs と BM-PGM 6 元系 NPs を湿式化学的手法で同一条件にて合成し、これを 5 wt% で γ -Al₂O₃ に担持した触媒を調製した。CO₂ 水素化反応における触媒能の評価は固定床流通式のガス反応装置を用いて行った。金属 4 mg 相当の触媒に Ar, CO₂, H₂ の 2:1:3 混合ガスを計 60 sccm で供給し、0.75 MPa の圧力下で 100-450 °C の温度サイクルを 3 回繰り返した。触媒評価後の試料について、立命館大学 SR センター BL10 にて XAS 測定を行った。分光結晶は Ge(111) を使い、測定モードは部分蛍光収量法(PFY法)にて Ru, Rh, Pd の L₃ 端の XANES 領域を測定した。

結果と考察

多元素系においては、各構成元素に由来する吸収や蛍光の混在がしばしば解析上の困難をもたらす。特に本研究では Ru, Rh, Pd とまさに周期表上で連続した元素がサンプル中に共存し、Cl 等の軽元素の *K* 端も近接した吸収エネルギーを持つため、吸収端が数十 eV 間隔で重畳し、pre-edge や post-edge 領域のバックグラウンドの推定に用いることのできる情報量が制限された。ここでは各サンプルのスペクトルを比較して議論する際の信頼性を高めるため、フィッティングに用いる多項式の次数を下げる等の工夫をした上で、全てのスペクトルを同一の条件で規格化した。

Fig. 1 に例として Rh L₃ 端における規格化後のスペクトルを示す。Ru, Rh, Pd L₃ 端のいずれにおいても PGM 5 元系で最も WL 強度が高く、BM-PGM 6 元系ではより低いという結果が得られた。これは Ir, Pt L₃ 端と同様に電気的に陽性な BM から電気的に陰性な PGM に対する電荷移動を示唆する結果である。

加えて、SPring-8 BL14B2 にて測定した硬 X 線領域の *K* 端における *E*₀ と、SR センター BL10 にて測定したテンダー-X 線領域の L₃ 端における WL 強度を比較したプロットを Ru, Rh, Pd の各元素につ

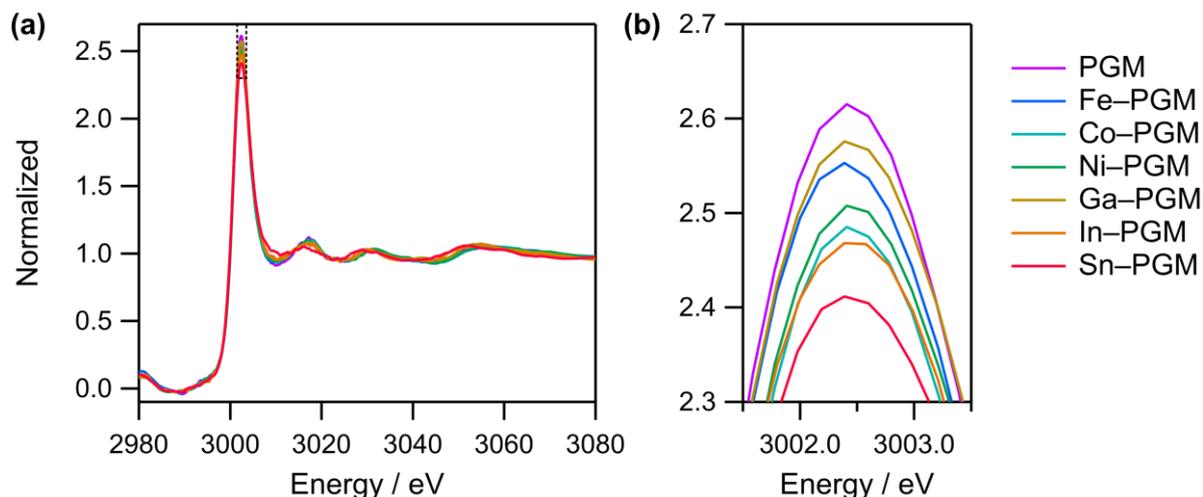


Fig. 1. (a) Rh L₃ XANES spectra of the MEA NPs catalysts, (b) enlarged XANES spectra around their WL peaktop (the same area as the dotted box in (a))

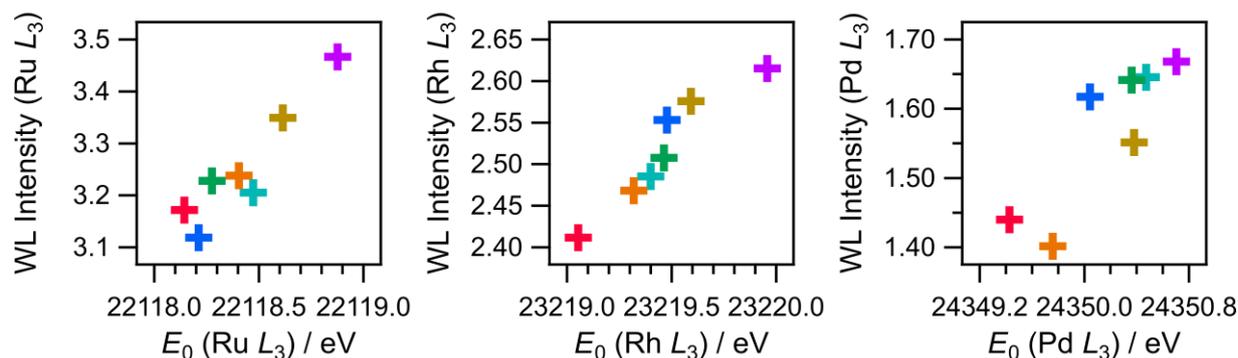


Fig. 2. Correlation among E_0 in Ru, Rh, Pd K edge and WL intensity in Ru, Rh, Pd L_3 edge

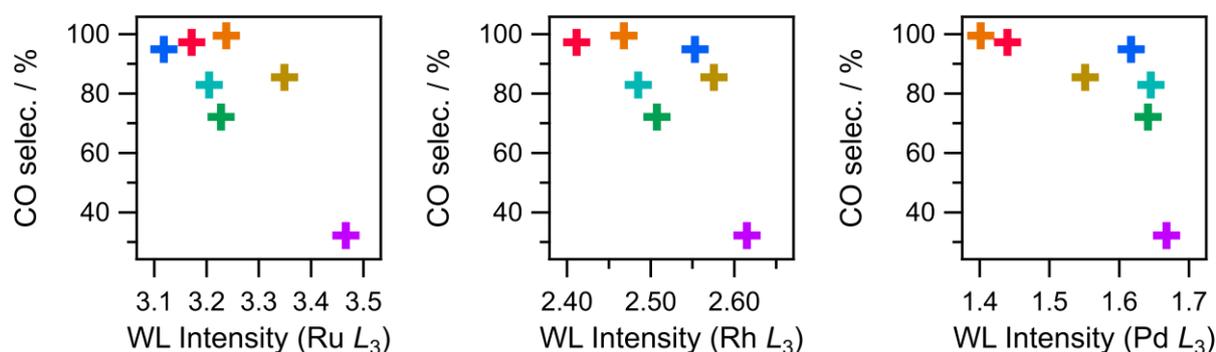


Fig. 3. Correlation among WL intensity in Ru, Rh, Pd L_3 edge and CO selectivity at 450 °C in the 3rd cycle

いて Fig. 2 に示す。両者には明瞭な正の相関が見られた。これは酸化数が大きいほど、 K 端の E_0 は高エネルギー側にシフトし、 L_3 端の WL 強度は増加するという一般的な傾向に従う結果である。 K 端の E_0 はシフト量が非常に小さく有意差であるか判断が難しく、 L_3 端の WL 強度は上記のような多元系特有の解析上の問題の為に信頼性の評価が難しかったが、両者が相関することを以ってこれらのスペクトル特徴量が触媒の電子構造を特徴づける有意な指標であることが支持されたと考える。

最後に Fig. 3 に示すように Ru, Rh, Pd L_3 端の WL 強度と CO 選択性の相関を検討した。全てのケースで負の相関が確認され、Ir, Pt L_3 端と同様の傾向であった。これらの結果は触媒の活性サイトである白金族元素の価電子軌道の占有度が触媒物性を支配しているという仮説を裏付けるものである。

今後、反応中間体となる化学種の吸着エネルギー等を議論することで、触媒物性の発現機構に関して更なる洞察を得ることができると期待される。

参考文献

- 1) Y. Sun and S. Dai, *Sci. Adv.*, **2021**, 7, eabg1600.
- 2) Y. Yao *et al.*, *Science*, **2022**, 376, 151.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果はナノ学会第 22 回大会のポスター発表にて公開予定である。