



## 5. 計測

## 5. Characterization

高草木 達

TAKAKUSAGI Satoru

北海道大学触媒科学研究所

(原稿受付：2023年2月1日)

本章では触媒のキャラクタリゼーションについて解説する。キャラクタリゼーションとは触媒の状態（構造・電子状態等）を様々な計測手法を用いて調べることであり、それによって触媒性能の制御因子を明らかにし、更なる高性能化への指針獲得を目的としている。また、反応中の触媒の状態は反応前後のそれと同じである保証はなく、特にプラズマ触媒では、プラズマが存在する反応中での触媒キャラクタリゼーションが重要になってくる。

Keywords:

TEM, XRD, IR, XAFS, *in situ/operando* characterization.

## 5.1 はじめに

触媒は化学反応系に少量存在することで反応速度を増大し、かつ、特定の反応だけを起こすことが可能な機能性物質である。ファインケミカルズや医薬品の合成、自動車排ガスの無害化など、産業や環境に有用な多くの化学反応に用いられている。実用的に最もよく用いられるのは、高比表面積を有する酸化物( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ など)の粉末表面に単一金属あるいは合金のナノ粒子を担持した、担持金属触媒である(図1)。反応ガスが生成物に変換される割合(転化率)や副生成物が存在する場合に望みの生成物が得られる割合(選択性)などの触媒性能は、担持された金属ナノ粒子のサイズや形状、価数、酸化物との界面状態等に依存する。これらは異なる酸化物担体を用いた場合に大きく変化し、触媒性能に顕著な影響を

与えることもある(担体効果)。また、吸着した反応ガスや生成物に変換される過程で生じる中間体吸着種の状態(吸着サイト、吸着の強さ、吸着量等)も触媒性能に影響を与える。以上のように、触媒反応は多くの制御因子に依存するため、様々な実験手法や理論計算を複合的に駆使してこれらを評価(キャラクタリゼーション)する必要がある[1-3]。それによって、どういった因子が触媒性能に大きく寄与しているかを解明するとともに、全体の反応機構を理解して更なる高性能化への指針を得ることが不可欠である。

また、反応前後の触媒の状態を調べただけでは、必ずしも反応中の触媒状態を理解したとは言えない。なぜなら、反応条件下でのみ安定な触媒構造や吸着種状態が存在するからである。その場合は、反応中でのオペランド(*operando*)測定が重要である。*operando*と近い意味を持つ言葉に*in situ*があるが、こちらはその場計測の意味で、空気に晒さずに測定したという意味も含まれ、必ずしも反応中に限定されない。プラズマ触媒反応では、気相中の反応ガスをプラズマによって活性化することで高難度分子変換を実現しており、その機構解明にはプラズマと触媒表面との相互作用を正しく理解することが不可欠である。従って、プラズマ存在下での*in situ/operando*計測が極めて重要であるが、現状、計測手法が十分に確立しているとは言い難い。

本章では、触媒のキャラクタリゼーションとして用いられるすべての計測手法を紹介することは紙面の都合上できないため、代表的な計測手法である透過電子顕微鏡(transmission electron microscopy, TEM)、X線回折法(X-ray diffraction, XRD)、赤外分光法(infrared spectroscopy, IR)、X線吸収微細構造(X-ray absorption

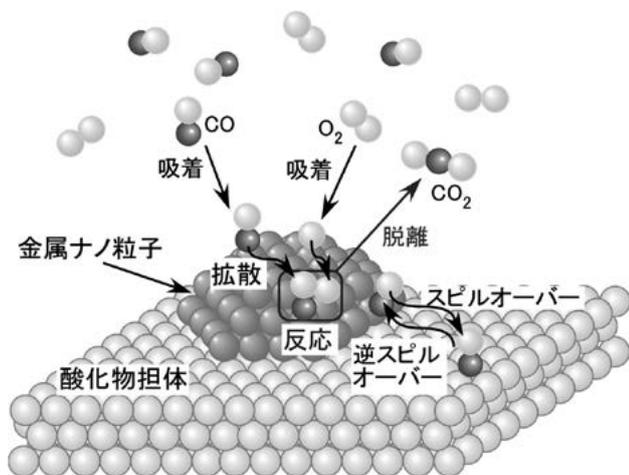


図1 担持金属触媒上での触媒反応の概念図(CO酸化反応を例に示した)。

Institute for Catalysis, Hokkaido University, HOKKAIDO 001-0021, Japan

author's e-mail: takakusa@cat.hokudai.ac.jp

fine structure, XAFS) について、担持金属触媒を例に挙げながら概説する。続いて、プラズマ触媒の *in situ/operando* 計測例を紹介する。最後に、プラズマ触媒の計測に関して今後の展望を述べる。

## 5.2 触媒の代表的な計測手法

### 5.2.1 透過電子顕微鏡 (TEM)

触媒を調製後、まずは触媒を“見る”ことが最も確実な評価法であろう。一般に、高エネルギー（高速）の電子を試料に照射すると、透過電子をはじめ、二次電子や特性X線などが発生する（図2）。TEM測定では、透過電子を電子レンズにより拡大して顕微鏡像や電子回折像を取得することにより、微小領域の構造や結晶性を観察できる。顕微鏡像の分解能は電子の加速電圧が増大するほど向上する。最もよく用いられている加速電圧200 kVでの分解能は0.2 nm以下で原子配列を直接観察できる。

図3はSiO<sub>2</sub>粉末表面にRhIn合金ナノ粒子を担持したRhIn/SiO<sub>2</sub>触媒のTEM像である[4]。この触媒は4-ニトロステレンから4-アミノステレンへの選択水素化に高い

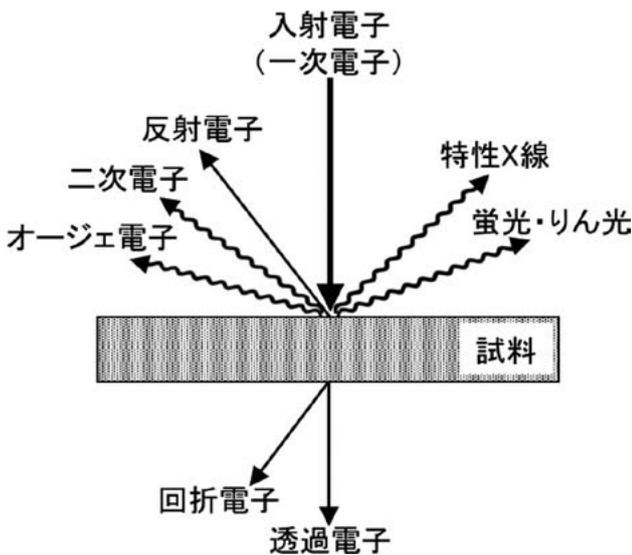


図2 入射電子（高速電子線）と試料との相互作用。

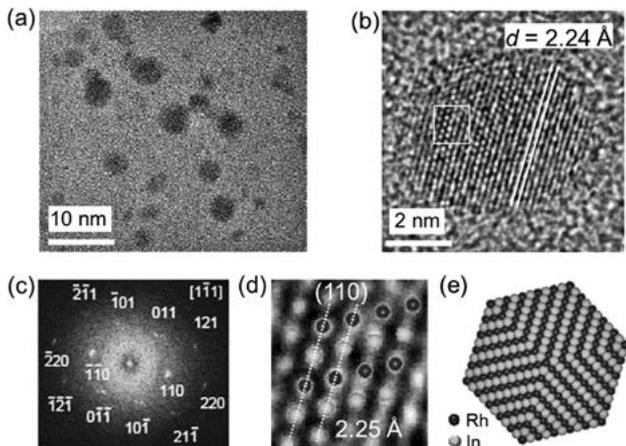


図3 (a) RhIn/SiO<sub>2</sub>のTEM像。(b) 単一RhInナノ粒子の高分解能TEM像。(c) (b)に示したTEM像の高速フーリエ変換。(d) (b)の四角で囲んだ部分の拡大図。(e) RhInナノ粒子の構造モデル。(図は北海道大学 古川森也氏より提供)

活性と選択性を示す。図3(a)より、2~5 nmのナノ粒子が分散していることがわかる。図3(b)は単一ナノ粒子の高分解能像である。RhIn結晶の(110)面に相当する格子像(面間隔 $d = 2.24 \text{ \AA}$ )が粒子全体に見られ、結晶性が高く、表面も(110)面終端であることが示唆される。図3(b)を高速フーリエ変換したのが図3(c)であり、これは粒子からの電子回折像に対応する。回折スポットの位置は $[1\bar{1}1]$ 方向からのそれとよく一致し、顕微鏡像における原子配列(図3(d))とも矛盾はなかった。図3(e)は推定されるRhInナノ粒子の構造モデルである。

TEMでは、図2に示した試料からの特性X線をエネルギー分散型X線分析器で検出することで、顕微鏡画像内の元素分析も可能である(energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDXあるいはEDSと呼ぶ)。特性X線ではなく、入射した電子線が試料内の電子を励起する際に失ったエネルギーを測定する電子エネルギー損失分光法(electron energy loss spectroscopy, EELS)で元素・化学状態の分析を行う機種も存在する。合金ナノ粒子触媒においては、意図せず単一金属のナノ粒子として偏析する場合もあるので、個々のナノ粒子の元素分析は有用である。また、近年、TEMからの派生手法として、細く絞った収束電子線を試料上で走査し、各々の点での透過電子を検出して像を得る走査透過電子顕微鏡(scanning TEM, STEM)の普及が進んでいる。STEMでは、TEMと同様に結晶性や構造を把握できる明視野(bright field, BF)像に加えて、重い元素や高密度な部分など組成の差がコントラストとして観察される環状暗視野(annular dark field, ADF)像が取得できる。また、STEM-EDX/EELSでは原子分解能での元素分析も可能である。

### 5.2.2 X線回折法(XRD)

従来からある計測法であり、結晶構造や粒子サイズに関する情報が得られる。一定波長の単色X線( $\lambda[\text{\AA}]$ )を試料に照射すると、Braggの回折条件

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n \text{ は整数}) \quad (1)$$

が成立する時、面間隔 $d[\text{\AA}]$ の格子面からの反射波が同位相となって強め合うので、その方向に回折が現れる( $\theta$ は結晶面とX線の入射角及び反射角。散乱角は $2\theta$ )。使用されるX線は、単色化したCuK $\alpha$ 線(1.5418 Å)やFeK $\alpha$ 線(1.9373 Å)である。

図4はSiO<sub>2</sub>粉末表面に担持したPdナノ粒子のXRDパターンである[5]。TEM測定から、図4(a)~(c)のPdナノ粒子の平均粒径は $3.8 \pm 1.3 \text{ nm}$ 、 $4.0 \pm 1.4 \text{ nm}$ 、 $5.3 \pm 2.0 \text{ nm}$ であった。(a)~(c)すべてにおいて、およそ $40^\circ$ 、 $46^\circ$ 、 $68^\circ$ 付近に回折ピークが観察されている。これは面心立方(face centered cubic, fcc)格子の(111)面、(200)面、(220)面からのピークに対応しており、Pdナノ粒子がPdバルクと同様にfcc結晶構造を有していることを示している。また、(b)及び(c)の回折ピーク位置はバルクと同じ位置に観察されており、このことは格子定数やPd-Pd結合距離がバルクと同じであることを示している。(1)式を用いて実際に計算すると、格子定数及

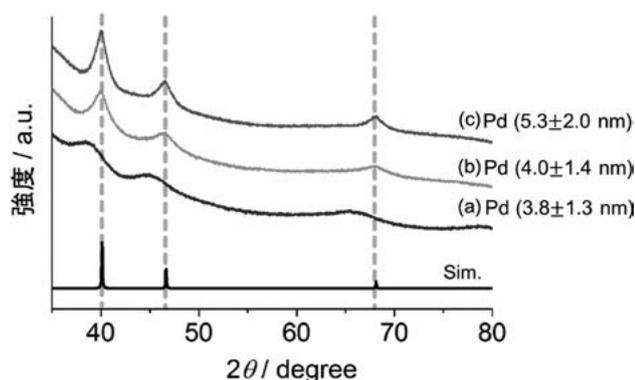


図4 SiO<sub>2</sub>粉末表面に担持された異なる粒径を有するPdナノ粒子のXRDパターン。Sim.はバルクのPdを仮定してシミュレーションしたXRDパターン。

びPd-Pd結合距離は3.90 Å, 2.76 Åであった。一方、粒径が最も小さい(a)では、回折ピークの位置が低角側にシフトしており、例えば(111)面に由来するピーク位置は(b)及び(c)では40.0°であるが、(a)では38.9°となっていた。格子定数及びPd-Pd結合距離は増加し、各々4.01 Å及び2.83 Åであった。Cu, Ni, Au, Ptなど多くの金属ナノ粒子において、サイズが小さくなると金属原子当たりの配位不飽和度の増加により、金属原子間の結合距離が短くなる現象が観察されている[6-9]。しかし、Pdナノ粒子では逆の傾向を示し、サイズの減少により、Pd-Pd結合距離が長くなった。我々はこの要因として、粒子調製過程におけるPd格子内への炭素の固溶を提案した[5]。また、図4(a)~(c)において、粒径が小さくなり結晶サイズが小さくなると、回折ピークの線幅が増大していることがわかる。シェラー(Scherrer)の式によると結晶子径 $D$ [nm]は次のように求められる。

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (2)$$

$\lambda$ [nm]はX線の波長、 $K$ はシェラー定数、 $\beta$ は回折ピークの線幅(単位はラジアン)である。なお、結晶子とは単結晶とみなせる最小単位のことをいい、nmオーダーの粒子では1つの粒子が1つの結晶子からなることが多いため、結晶子径と粒径を同じ値とみなせる場合が多い。 $\beta$ として半値幅(full-width at half maximum, FWHM)を使う時には $K=0.9$ 、積分幅を使う場合は $K=1.0$ を使う。図4(a)~(c)において40°付近の回折ピークの半値幅は3.1°, 1.7°, 1.3°であり、 $K=0.9$ として $D$ [nm]を求めると、3.3 nm, 5.5 nm, 6.5 nmであった(X線はCuK $\alpha$ 線を使用)。なお、シェラーの式から算出される平均結晶子径 $D$ [nm]は、2~100 nmの範囲内で大きさのそろった結晶子からなる試料に対しては比較的信頼性が高いとされている。XRDは測定が簡便であり、担持金属触媒の結晶構造や平均粒子サイズに関する情報を容易に得られるが、粒子のサイズ分布や形状についての情報を得ることは難しい。したがって、TEM測定も併用してこれらを評価することが望ましい。

### 5.2.3 赤外分光法(IR)

触媒研究で最も広く用いられている分光法である。分

子の振動スペクトルの計測法であり、吸着している分子の状態を知るときに有力な手段となる。光が試料層を透過する際に起こる光の吸収について考える。図5(a)のように厚さ $l$ の試料層に赤外光(波数 $\nu$ での強度を $I_0$ とする)が垂直に入射するとき、試料中の分子の振動や回転運動により波数 $\nu$ の光が吸収される。光の強度は光が試料中を透過するに従って減少する。薄い試料層 $dl$ での吸収を $dI$ とすると、次に示すランベルト(Lambert)の法則が成り立つ。

$$-dI = \alpha I dl \quad (3)$$

ここで、 $\alpha$ は吸光係数、 $I$ は試料層 $dl$ に入射する直前の光強度である。この式を積分すると以下の関係が得られる。

$$\ln(I_0/I) = \alpha l \quad (4)$$

$$I = I_0 \exp(-\alpha l) \quad (5)$$

赤外吸収スペクトルの縦軸には、透過率 $I_0/I$ (%表示)または吸光度 $\ln(I_0/I)$ が用いられる。試料に関して、触媒表面は大気下では水蒸気や二酸化炭素に加えて種々の有機物を吸着しており、反応ガス雰囲気下と大気下での吸着種の種類や量は当然異なっている。このため、反応中に生成する吸着種の観察には通常、加熱・排気処理が可能な特別な石英セルが用いられる。代表的な透過法IR測定用セルの模式図を図5(b)に示す。試料は圧縮成型してディスク状にしたものを用いる(直径10 mm程度)。セルはヒーターで加熱することで試料温度を制御できる。また、真空ポンプやガス流通装置に接続すれば、真空排気処理、気体分子の吸着実験、流通反応下での吸着種の観察(*in situ*測定)などが可能である。

図6は、粒径が異なるPdナノ粒子をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面に担持したPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒上に吸着したCOのIRスペクトルである[10]。粒径が小さい試料では2071 cm<sup>-1</sup>にPd<sup>0</sup>サイトにlinear型で吸着したCO種、1969 cm<sup>-1</sup>と1930 cm<sup>-1</sup>にPd<sup>0</sup>サイトにbridge型で吸着したCO種に帰属されるピークが観察された[11]。酸化状態(Pd<sup>2+</sup>)に吸着するCOは見られなかったため、Pd表面のPdサイトは、すべて還元状態(Pd<sup>0</sup>)であったと推察される。これらのピークは粒径が大きくなるとともに強度が低下したが、これはPd表面積が低下し、トータルのCO吸着量が減少したためである((a)~(f)の試料においてPd担持量はすべて1 wt%)。また、粒径によらずに3種類のピークが観察さ

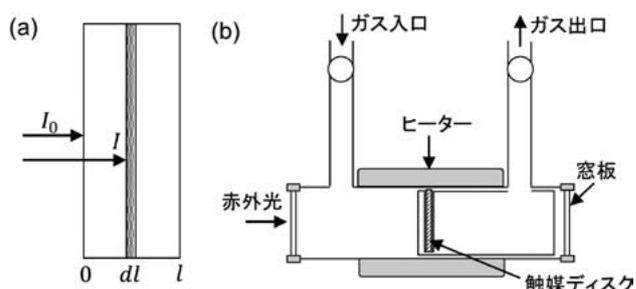


図5 (a)試料(厚さ $l$ )による光の吸収。(b)石英製透過法IR測定用セル。

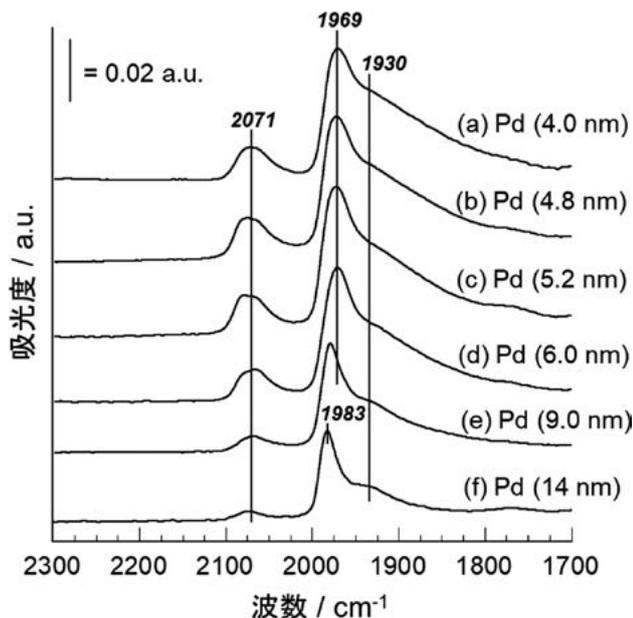


図6 Pd ナノ粒子の粒径が異なるPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒上に吸着したCOのIRスペクトル。(図は名古屋工業大学 羽田政明氏より提供)

れていることから、Pd 粒子の表面状態はほぼ同じであると考えられる。なお1969 cm<sup>-1</sup>のピークは粒径が大きくなると徐々に高波数側にシフトしており、これはPdからCOへの $\pi$ 逆供与の寄与が小さくなったためと推察される。CO酸化反応の測定から、Pd表面原子あたりのCO酸化活性 (Turnover frequency, TOF) は粒径に依存せず、構造鈍感反応であることが示されており、IR測定の結果はPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上でのCO酸化反応の活性点(反応サイト)が、Pdナノ粒子表面に存在するPd<sup>0</sup>サイトであることを示唆している。

ここでは一般的に最もよく用いられる透過法について述べたが、光の散乱や反射を利用する拡散反射法 (diffuse reflectance infra-red Fourier transform spectroscopy, DRIFT) や全反射測定法 (attenuated total reflection, ATR) もよく用いられる。前者はディスク成形が困難な試料、透過率が低い試料や繊維などの荒い面を持つ試料などに有効である。後者は、透過法や拡散反射法では難しい様々な試料 (塊状, 粉体, 繊維や液体など) にも対応できる。

#### 5.2.4 X線吸収微細構造 (XAFS)

XAFS (ザフス) は元素の内殻励起に由来するX線吸収スペクトル (X-ray absorption spectroscopy, XAS) に現れる微細な構造であり、これを解析することで対象原子の価数・対称性や局所構造に関する情報が得られる[12]。気相ガス存在下で触媒反応中の活性金属の価数や粒子サイズなどの情報を得られるため、最も強力な計測手法の1つとなっている。しかしながら、通常、高輝度X線が利用可能な放射光施設で測定する必要があること、スペクトルの解析・解釈に十分な知識と経験が必要なことから、未経験者には敷居が高い計測法となっている。ここでは理論的な背景や測定原理については簡単に述べるにとどめ、XAFSによって得られる情報を、具体例を挙げ

ながら概説する。

X線を物質に照射すると、その一部が吸収される。X線のエネルギーを変えながら吸収量 (式(4)の吸光度  $\ln(I_0/I)$ ) を計測したものをXASと呼ぶ。物質を構成する元素は元素毎に異なる特有のX線エネルギーでX線吸収量が急激に増加する。このエネルギーをX線吸収端と呼ぶ。X線吸収端近傍のエネルギーでは振動構造が観察され、これをXAFSと呼ぶ。図7に金属Cu (フォイル) のXAFSスペクトルを示す。入射X線のエネルギーがCu原子のK殻に束縛された1s電子の結合エネルギー (~8980 eV) に達すると、X線吸収が起こり、K吸収端が観察される。吸収端の極近傍 (-50~+50 eV) をXANES (ゼーンズ, X-ray absorption near edge structure), 吸収端から離れた領域(+50~+1000 eV程度) をEXAFS (イグザフス, extended X-ray absorption fine structure) と呼び、分けて解析を行う。最もよく用いられる透過法でのXAFS測定 (*in situ* XAFS) では、図5(a)と同様なセルを用いることができ、触媒試料もIRと同様に圧縮成型してディスク状にしたものを用いる。

##### 5.2.4.1 XANES

XANESはX線吸収による内殻準位 (例えばK吸収端の場合は1s軌道にある電子) から空準位への電子遷移に対応する。X線のエネルギーが大きくなると、多重散乱 (multiple scattering) による定常状態への遷移も起こるが、厳密に、空準位への電子遷移か、この状態への遷移かを区別することはできない。吸収端エネルギーの位置や空準位の密度から、原子の価数に関する情報を得ることができる。

図8(a)は金属Cu, Cu<sub>2</sub>O(Cu<sup>+</sup>), CuO(Cu<sup>2+</sup>)のCu K吸収端XANESスペクトルである。これらのスペクトルはバックグラウンドの除去を行い、エッジジャンプの高さ (図9(a)の $\mu_0$ ) で割ることでCu 1原子あたりの吸収スベ

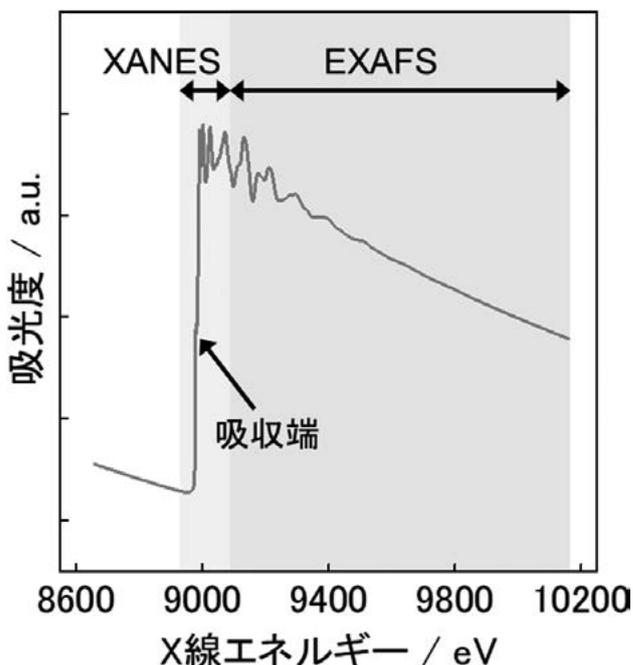


図7 Cu フォイルのCu K吸収端XAFSスペクトル。

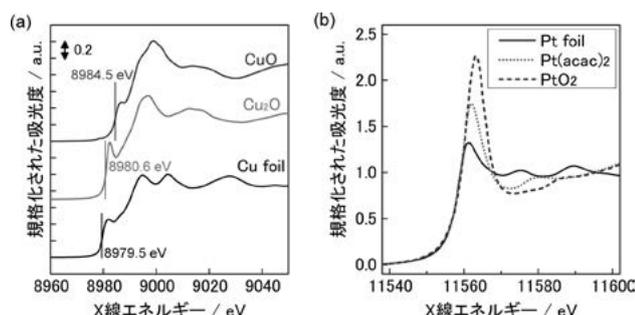


図8 (a)様々なCu標準試料のCu K吸収端XANESスペクトル。図中に吸収端のエネルギー値を示した。(b)様々なPt標準試料のPt L<sub>3</sub>吸収端XANESスペクトル。

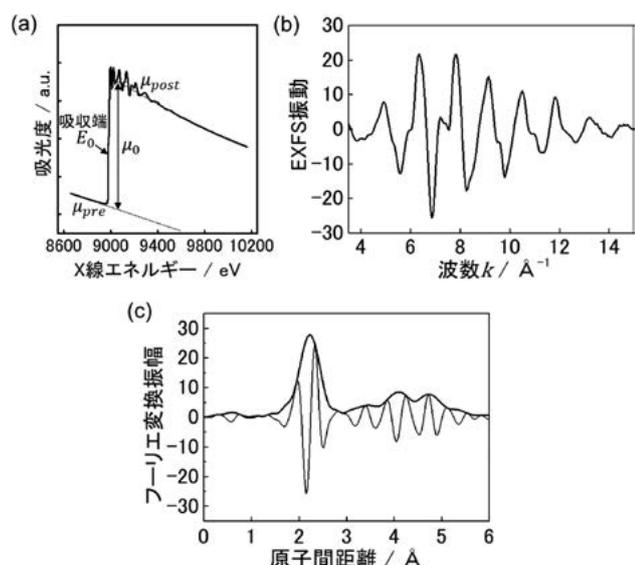


図9 CuフォイルのCu K吸収端EXAFSスペクトル解析過程の例。(a)生データ。(b)バックランド除去及び規格化を行った後のEXAFS振動。 $k^3$ の重みをかけて $k^3\chi(k)$ として表示。(c)(b)をフーリエ変換したもの。

クトルに規格化している。吸収端のエネルギー位置をスペクトルの変曲点と定義すると、価数の増加とともに吸収端エネルギーが高くなっていることがわかる。これはX線光電子分光(XPS)においてCu 1s電子の結合エネルギーが高エネルギー側にシフト(化学シフト)することに対応している。あらかじめ、標準試料となる様々なCu化合物の吸収端エネルギー位置と価数の関係を測定しておけば、未知のCu触媒試料に対して価数を決定できる。また、対象とするCu触媒試料に複数の価数が含まれていると予想される場合は、単一価数を有する標準試料のスペクトルの線形結合によって対象試料のスペクトルを表現し、その係数から各々の価数の含有比を見積もることも可能である。

図8(b)は金属Pt(Pt<sup>0</sup>)、Pt(acac)<sub>2</sub>錯体(Pt<sup>2+</sup>)、PtO<sub>2</sub>(Pt<sup>4+</sup>)のPt L<sub>3</sub>吸収端XANESスペクトルである。吸収端のエネルギー位置はほとんど変化しないが、価数が大きくなると11565 eV付近のピーク(white lineと呼ぶ)が大きくなり、価数の大きさとほぼ比例関係にある。White lineはPtの2p<sub>3/2</sub>から5d軌道への電子遷移に帰属される。Ptの価数が増加して5d<sup>10</sup>(Pt)、5d<sup>8</sup>(Pt<sup>2+</sup>)、5d<sup>6</sup>(Pt<sup>4+</sup>)となると、5d軌道の空準位が増え、遷移確率が增大する

ことに対応している。White lineの強度から触媒金属の価数を推定する試みは、多くの遷移金属元素で行われている。

また、XANESから金属の対称性に関する情報も得ることができる。例えばTi酸化物において、同じ価数(Ti<sup>4+</sup>)でも4配位、5配位、6配位によって、Ti K吸収端XANESスペクトルに現れる特定のピーク(4970 eV付近)の位置と大きさが変化する[13]。このピークは、1sから3d-4p混成軌道への電子遷移に帰属される。配位環境により3d-4p混成状態が異なり、空準位密度が変化するためピークの大きさが変化する。ピークの位置と大きさから、未知試料中に含まれるTi<sup>4+</sup>の対称性・配位環境を推定できる。

#### 5.2.4.2 EXAFS

EXAFSはXANESより高エネルギー領域に現れる振動構造である。X線吸収によって内殻準位から核の束縛を離れて飛び出した光電子の波(光電子波)と、それが隣接原子によって散乱された電子の波(散乱波)が干渉することにより生じる。したがって、EXAFS振動は光電子の波数 $k$ 、隣接散乱原子の種類や配位数、結合距離、結合距離のゆらぎ(Debye-Waller因子)をパラメータとした理論式によって表される。DW因子には熱振動による動的DW因子と、ある特定の結合について複数の結合距離が存在する場合に生じる構造的無秩序さ(静的DW因子)の両方が含まれる。

理論式を用いた解析によって各種パラメータを決定するためには、まずEXAFS振動 $\chi(k)$ をXASから抽出する必要がある。その手順を図9に示す。吸収端のエネルギー位置( $E_0$ )を決定後、横軸をX線のエネルギー $E/\text{eV}$ から光電子の波数 $k/\text{\AA}^{-1}$ へと変換する。

$$k/\text{\AA}^{-1} = \sqrt{(2m(E - E_0)/\hbar^2)} = \sqrt{(0.2625(E - E_0))} \quad (6)$$

ここで $m$ は電子質量、 $\hbar$ は換算プランク定数である。次に式(7)に示したように、バックグラウンドによる吸収( $\mu_s = \mu_{\text{pre}} + \mu_{\text{post}}$ )を差し引き、その後は1原子当たりのEXAFS振動とするためにエッジジャンプ $\mu_0$ で割り、規格化する。

$$\chi(k) = (\mu - \mu_s)/\mu_0 \quad (7)$$

こうして得られたEXAFS振動 $\chi(k)$ は、通常高波数側にいくに従い減衰するので、 $k^n$ ( $n = 1 \sim 3$ )の重みをつける(図9(b))。このEXAFSスペクトルをフーリエ変換することで、原子位置に対応するところにピークを得ることができる。図9(c)の場合、2.2 Å付近にX線を吸収したCu原子の最近接Cu原子(12個)の散乱によるピークが観測される。

図10は、図4に示した異なる平均粒径(3.8 ± 1.3 nm, 4.0 ± 1.4 nm, 5.3 ± 2.0 nm)を有するPd/SiO<sub>2</sub>試料のPd K吸収端EXAFSスペクトル及びそのフーリエ変換である[5]。標準試料としてPdフォイル(最近接のPd-Pd距離: 2.76 Å, 配位数12)のスペクトルも示した。フーリエ変換後のスペクトルを見ると、2.4 Å付近に最近接Pd-Pdに由来するピークが観察され、粒径が最も小さい試料では

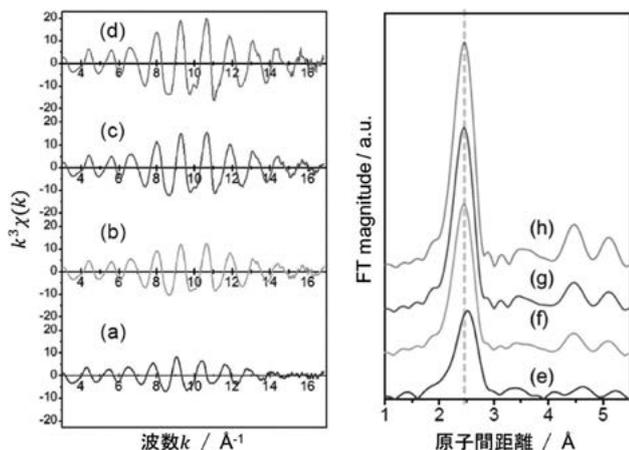


図10 SiO<sub>2</sub>粉末表面に担持された異なる粒径を有するPdナノ粒子のEXAFSスペクトル。EXAFS振動( $k^3\chi(k)$ )とそのフーリエ変換を示した。(a)及び(e)Pd ( $3.8\pm 1.3$  nm), (b)及び(f)Pd ( $4.0\pm 1.4$  nm), (c)及び(g)Pd ( $5.3\pm 2.0$  nm), (d)及び(h)標準試料のPdフォイル。

ピークが長距離側へシフトし、Pd-Pd距離が伸びていることがわかる。これは図4のXRDの結果と一致する。また、粒径の減少とともにピーク強度が減少しており、これは粒子を構成するPd原子の平均配位数が減少したことに由来する。理論式を用いたカーブフィッティング解析により、最近接Pd-Pd距離( $R$ )や配位数( $N$ )を求めた結果、Pd ( $3.8\pm 1.3$  nm)では( $R, N$ ) = ( $2.82\pm 0.02$  Å,  $9.1\pm 1.7$ ), Pd ( $4.0\pm 1.4$  nm)では( $R, N$ ) = ( $2.76\pm 0.03$  Å,  $9.6\pm 1.6$ ), Pd ( $5.3\pm 2.0$  nm)では( $R, N$ ) = ( $2.76\pm 0.03$  Å,  $10.8\pm 1.8$ )であった。また、カーブフィッティング解析からはDW因子も求まるが、粒径の最も小さいPd粒子のそれは、他の粒径のものに比べて大きかった。これは5.2.2でも述べたように、Pd格子内への炭素固溶によってPd-Pd距離が伸びるとともに、構造的無秩序さ(静的DW因子)が増したためと考えられる。

### 5.3 プラズマ触媒反応中の計測

プラズマ触媒反応中の*in situ*計測の例を、最近の我々の成果から紹介する[14]。SiO<sub>2</sub>粉末上にPd<sub>2</sub>Ga合金ナノ粒子を担持したPd<sub>2</sub>Ga/SiO<sub>2</sub>触媒は、温暖化ガスであるCO<sub>2</sub>の再資源化として注目を集めているCO<sub>2</sub>水素化反応(生成物はCOとH<sub>2</sub>O)に活性を示す。さらに誘電体バリア放電(dielectric barrier discharge, DBD)による非平衡プラズマによって、CO<sub>2</sub>転化率が2倍以上増加し、熱力学的平衡によって規定される転化率を打ち破ることを見出した。その要因を探るため、触媒のキャラクタリゼーションを行った。STEM及びXRD測定から約5 nm程度のPd<sub>2</sub>Ga合金ナノ粒子が生成していることを確認した。続いてプラズマによる反応促進の起源が、反応ガスや吸着種の活性化によるものか、あるいは触媒構造の変化によるものか、を明らかにするため、*in situ* IRと*in situ* XAFSの測定を試みた。IR測定では、図5(b)をベースにした石英製ガラスセルにDBD用の高電圧印加用電極を取付けることで、*in situ*計測を可能にした(図11)。反応ガス(CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>に加えて放電用Arを加えた混合ガス)をセ

ルに導入後、電極に高電圧(2 kV, 10 kHz)を印加して放電を起こし、プラズマを発生させた。触媒ディスク(直径10 mm, 厚さ約1 mmに成形)は電極から5 mm離れた下流側に、電極と平行に配置されている。なお、*in situ* XAFSも基本的に同じセルを用い、窓材をZnSeからカプトン®(ポリイミドフィルム)に変更することで計測を行った。

図12にCO<sub>2</sub>水素化反応中におけるPd<sub>2</sub>Ga/SiO<sub>2</sub>触媒の*in situ* IRの結果を示す。プラズマ無し(図中の熱反応)では、 $2077\text{ cm}^{-1}$ と $1947\text{ cm}^{-1}$ にPdサイトにlinearおよびbridge型で吸着したCO種に帰属されるピークが僅かに観測されるが、プラズマ有り(図中のDBD)ではこれらのピークが顕著に増大した。このことはプラズマによってCO<sub>2</sub>からCOへの変換が著しく促進されたことを示している。同様に、*in situ* XAFS測定をPd K吸収端及びGa K吸収端について行ったが、プラズマ無し及び有りの状態でXANES及びEXAFSともに有意な差は見られなかった。すなわち触媒構造に変化は観察されなかった。反応機構に関してDFT(density functional theory)計算も含めて検討した結果、プラズマによってCO<sub>2</sub>が振動励

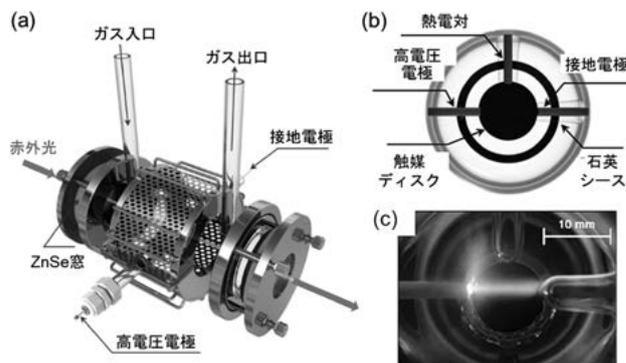


図11 (a)プラズマ触媒反応用石英製*in situ* IRセル。(b)及び(c)は、セル中央付近断面の模式図と写真。(c)の写真は、CO<sub>2</sub>(10 mL/min), H<sub>2</sub>(30 mL/min), Ar(150 mL/min)の混合ガスをセル内に流通し、DBD条件下で撮影。図(c)において、左側の高電圧電極は先端金属部位が露出しており、右側の接地電極は石英シースで被覆されている。

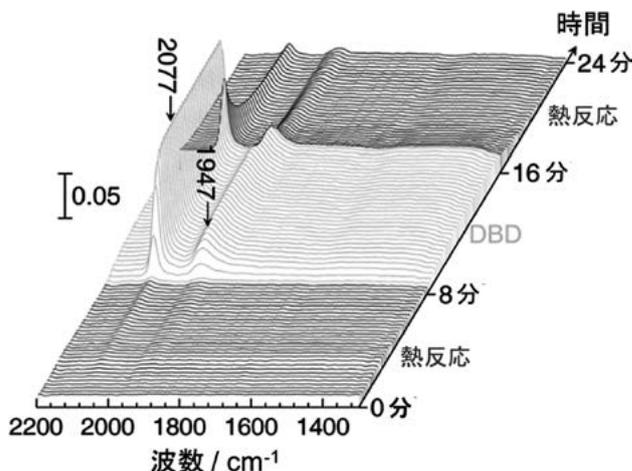


図12 CO<sub>2</sub>水素化反応中のPd<sub>2</sub>Ga/SiO<sub>2</sub>触媒の*in situ* IR測定。CO<sub>2</sub>(10 mL/min), H<sub>2</sub>(30 mL/min), Ar(150 mL/min)の混合ガスをセル内に流通し、熱反応及びDBD条件下で測定。反応温度は250°C。

起され、Pd<sub>2</sub>Ga表面に吸着したHと素早く反応してフォルメート中間体 (HCOO) を生成するとともに、続くCO及びH<sub>2</sub>Oへの変換もプラズマによる吸着水素量の増加によって加速されることが、反応促進の要因と結論した。

#### 5.4 おわりに

本章では触媒のキャラクタリゼーションに関して、代表的な計測法について解説し、プラズマ触媒反応中の計測についても我々の最近の成果を例に紹介した。図12に示したように、プラズマ条件下でのみ現れる触媒表面状態を観察するには*in situ/operando*計測が不可欠である。TEM/STEMや紙面の都合上紹介できなかったX線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) では、電子をプローブとして触媒の構造や電子状態を計測するため、原則真空環境が必要であるが、近年、差動排気によって試料周りのガス圧力を高く保った状態での*in situ/operando*計測も可能になっている。また、プラズマ触媒では気相にどのような活性種 (振動励起, 電子励起, イオン, 解離種など) が存在しているのかを計測し、それらが触媒表面への吸着やその後の生成物への変換プロセスにどう影響を与えるかを調べることも重要である。プ

ラズマ触媒反応の計測は端緒についたばかりであり、今後、プラズマ、触媒を専門とする研究者が協力して計測手法の開発を行うことで、反応機構の完全解明とプラズマ触媒の更なる進化が期待される。

#### 参考文献

- [1] 山下弘己 他: 固体表面キャラクタリゼーション (講談社, 2022).
- [2] 山下弘己 他: 触媒総合辞典 (朝倉書店, 2023).
- [3] 菊地英一 他: 新版 新しい触媒化学 (三共出版, 2013).
- [4] S. Furukawa *et al.*, Chem. Sci. **7**, 4476 (2016).
- [5] T. Ohba *et al.*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **90**, 720 (2017).
- [6] G. Apai *et al.*, Phys. Rev. Lett. **43**, 165 (1979).
- [7] A. Balerna *et al.*, Phys. Rev. B **31**, 5058 (1985).
- [8] Y. Lei *et al.*, Top. Catal. **54**, 334 (2011).
- [9] W.-J. Chun *et al.*, J. Phys. Chem. C **117**, 252 (2013).
- [10] M. Haneda *et al.*, Catal. Today **281**, 447 (2017).
- [11] G. Busca *et al.*, Appl. Catal. B: Environ. **113-114**, 172 (2012).
- [12] 日本XAFS研究会: XAFSの基礎と応用 (講談社, 2017).
- [13] F. Farges *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 1809 (1997).
- [14] D.-Y. Kim *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **144**, 14140 (2022).



たか くさ き さとる  
高 草 木 達

北海道大学触媒科学研究所 教授。2003年東京大学大学院理学系研究科化学専攻・博士 (理学)。専門は、表面科学計測や放射光を用いた触媒反応の原子レベル可視化。触媒反応中の固体表面を直接計測および評価し、反応機構の解明と更なる高性能化への指針を得たいというのが研究のモチベーションです。異分野融合による新しい研究分野の開拓に積極的に取り組んでおり、プラズマ+触媒にも高いポテンシャルを感じています。