

(様式第5号)

## In-situ XAFS による原子精度合金サブナノ粒子の触媒機構解明 In-situ XAFS Studies on the Catalytic Mechanism of Atomically Precise Alloy Subnanoparticles

今岡 享稔<sup>1</sup>・ATQA Augie<sup>1</sup>・田 旺帝<sup>2</sup>・山元 公寿<sup>1</sup>

Takane Imaoka,<sup>1</sup> Augie Atqa,<sup>1</sup> Wang-Jae Chun,<sup>2</sup> Kimihisa Yamamoto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東京工業大学・<sup>2</sup>国際基督教大学

<sup>1</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>2</sup>International Christian University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

TiO<sub>2</sub>に担持したMo-Pt合金サブナノ粒子の蛍光XAFS測定を行い、自己吸収・厚み効果を検討した。担持量0.5 wt.%のMo-Pt/TiO<sub>2</sub>サブナノ粒子では、蛍光法測定における課題となる自己吸収・厚み効果が見られないことが明らかとなり、in-situ XAFSの蛍光法測定が可能であることを確かめた。この事実をもとに、触媒とCO<sub>2</sub>との反応に伴うスペクトルの変化を確認した。

#### (English)

XAFS of Mo-Pt subnanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> were carried out in fluorescence-mode to reveal the self-absorption and thickness effects on the sample that should be addressed in the fluorescence-mode measurement. The result revealed that these unfavorable effects were not observed on the 0.5 wt.% Mo-Pt subnanoparticles. Based on this fact, we confirmed the spectral changes associated with the reaction of the catalyst with CO<sub>2</sub>.

### 2. 背景と目的

金属サブナノ粒子は金属バルクやナノ粒子には見られない高触媒活性などの特異的な性質が期待されている。樹状高分子のフェニルアゾメチン dendrimer を鋳型としてMo-Pt合金サブナノ粒子の精密合成に成功し、低温CO<sub>2</sub>水素化において高活性を示すことが明らかにしている。その活性の要因を解明するためにはまず、触媒動作中のMo-Pt合金サブナノ粒子の構造や電子状態を決定する必要がある。サブナノ粒子の担持量が非常に少ないため(0.5 wt.%)透過XAFSは困難であり、蛍光XAFSで構造決定をしなければならなかった。蛍光XAFS測定にあたって、正しいスペクトルを得るには自己吸収・厚み効果の検討が重要であり、本課題はこの解明とin-situ XAFS取得にむけた足掛かりを得ることを目的としている。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

Mo-Pt合金サブナノ粒子のサンプルはN<sub>2</sub>下で窒化ホウ素(BN)ペレットの上に異なる厚さでペレット化し(φ10 mm; thickness 数百μm (thin), 1 mm (medium), 3 mm (thick), 7 mm (without BN)), ガスバリアフィルムを用いて二重で包んだ。これらのサンプルをセンターに持ち込み、密閉状態のままMo-K吸収端のXAFS計測に用いた。蛍光法の測定は図1に示すようにサンプル表面に光を入射し、光軸に

対して90度の位置に配置したSDDで蛍光強度を計測することで行った. 比較用としてイオンチャンバーを用いた透過法の測定も行った. どちらの場合もエネルギー補正はMo foilの吸収端を使い, 各サンプルのXANESスペクトルを取得して比較した.

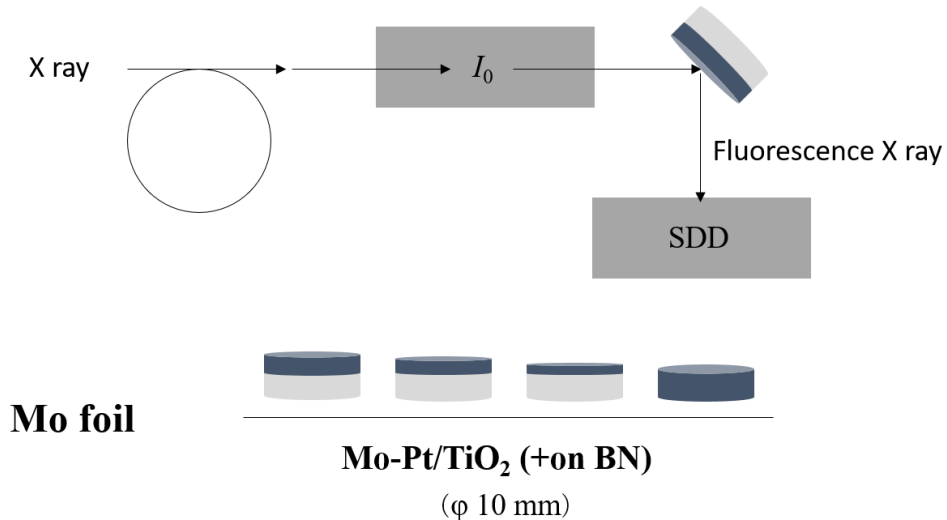


図1 蛍光XAFS実験のレイアウト

#### 4. 実験結果と考察

異なる膜厚で作成したサンプルにおいて、蛍光法で得られた XAFS と透過法で得られた XAFS をそれぞれ測定した結果, XANES と FD-XANES を見ると厚さが異なってもスペクトルが一致することが明らかとなり, つまり, 自己吸収・厚み効果が見られないことが明らかになった.

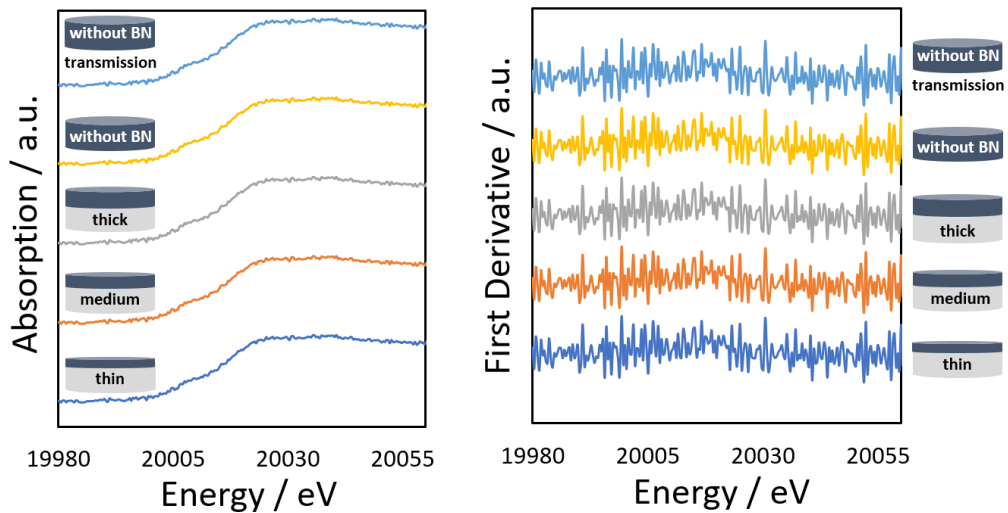


図2 様々な厚さのMo-Pt/TiO<sub>2</sub>サブナノ粒子のMo K-edgeのXANESと微分XANESスペクトル

この結果をもとに, センター保有の蛍光法 in-situ XAFS セルを用いて反応ガス気流下における XAFS スペクトル変化を計測した. その結果, H<sub>2</sub> ガス雰囲気では Mo が還元し, CO<sub>2</sub> ガス雰囲気下では酸化反応が進行することが確かめられた.

#### 5. 今後の課題

今回の実験により自己吸収・厚み効果が見られなく, どの厚さでも測定できることがわかった. 今後は, 反応ガスを流しながら in situ 蛍光 XAFS を測定し, 構造・活性の関係を解明していく.

#### 6. 参考文献

#### 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

論文投稿中 (2022年9月現在)

**8. キーワード**（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

Subnanoparticles, XAFS, fluorescence, self-absorption effect, thickness effect

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- |                |                  |
|----------------|------------------|
| ① 論文（査読付）発表の報告 | （報告時期： 2023年 3月） |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | （提出時期： 2023年 9月） |