

ディビジョン番号	12
ディビジョン名	触媒化学

大項目	1. 触媒キャラクタリゼーション
中項目	1-1. 種々の触媒解析法
小項目	1-1-5. XANES

概要（200字以内）

未だ統一的な解析方法が整っていない XANES に対して、この領域を利用した具体的な局所構造及び電子状態解析の方法を考案することで、定量的且つ汎用性の高い触媒活性種分析手法として発展させる。XANES の足し合わせや差し引き、或いは XANES に現れる微細構造のピーク分離という半現象論的手法の開発と、理論化学計算を利用した XANES シミュレーションによって、触媒中の異なる局所構造種を定量的に同定する。

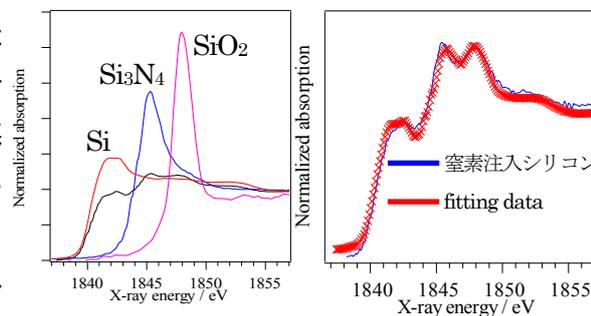


図 1 XANES の足し合わせによる定量的構造解析

現状と最前線

X 線吸収スペクトル(XAFS)を構成する二つの領域のうち、EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)に関しては、1975 年において理論式の定式化が行われ、一次元の動径分布に対するフーリエ変換やカーブフィッティング等の具体的な解析方法が整えられた。このため、EXAFS は現在、近接原子の種類と原子間距離、配位数について情報を与える有力な構造解析手法として触媒活性種構造解析に広く応用されている。

これに対して、XANES は吸収端のエネルギーの変化や pre-edge ピークの大小を論じたり、post-edge ピークに現れる微細構造を指紋的に利用するに留まっていた。しかし担持金属酸化物や担持超微粒金属触媒等、活性成分が単原子的に高分散された触媒については、EXAFS に比べてシグナル強度変化が格段に大きく低濃度成分でも測定可能な XANES を用いた触媒活性種構造解析の需要が増加している。XANES は、中心金属周りの配位原子配置の対称性や中心金属の酸化数を敏感に反映するため、EXAFS の相補的手段にとどまらず新しい局所構造・電子状態解析として今後益々発展するものと期待される。

Sin 関数の足し合わせで表される EXAFS と異なり、XANES は重畳波形であることから、XANES スペクトルの足し合わせや差し引きによって定量的な解析が可能となる。例えば、 $Mg(OH)_2$ を加熱脱水すると MgO が生成するが、両者の XANES は明らかに区別できるので、この変化の様子を Mg K-edge XANES により解析することができる。つまり両者の XANES に比率をかけて足し合わせることで、脱水途中の $Mg(OH)_2$ と MgO の割合を見積もることができ

るのである。これらの XANES は電子収量法で測定されたため比較的表面に近い部分の Mg の局所構造を反映しており、X 線回折から得られる比率と比較することで表面近傍とバルクとの違いについても知見が得られ、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の脱水過程を論じることができた。

これに対して、XANES のピーク分離（デコンボリューション）を利用した定量的解析法も最近整備されつつある。XANES を定量的に解析するためには、まず吸収強度を揃えること（規格化）が重要で、その後、XANES を微細構造と、これに関係ない連続項に分離する。連続状態への遷移に対応する連続項は、理論的には arctangent 関数で表せ、微細構造の各ピークについてはガウス関数またはローレンツ関数、或いはそれらの積で表すことができる。

その一例として、図 2 に $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の Al K 殻吸収端 XANES スペクトルの測定を示す。XANES スペクトルには 1566, 1568, 1572 eV 付近に特徴的な 3 つの吸収が現れること、更に 1566eV と 1568eV の吸収は、それぞれ 4 配位 AlO_4 種と 6 配位 AlO_6 種の指標となることが明らかとなった。

3 つの Gaussian-Lorentzian と 2 つの arctangent 関数を組み合わせて Al K-edge XANES のピーク分離を行うと Gaussian-Lorentzian の面積から、多くの既知物質に関して 4 配位 AlO_4 種と 6 配位 AlO_6 種を定量的に解析できることが明らかとなった。これにより例えば様々なアルミナ相に含まれる AlO_4 種と AlO_6 種の割合を求めることもできるようになり、より定量的で詳細な議論が可能となった。

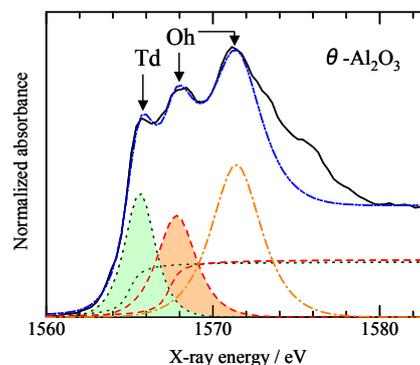


図 2. XANES のピーク分離による定量的構造解析

将来予測と方向性

固体触媒をはじめとする不均一系触媒では、同じ元素であっても触媒活性種を構成する局所構造を選択しなければならぬ。今後、本研究と共にサイト選択的な XAFS 測定方法も並行して開発を進めれば、触媒活性種キャラクタリゼーションにおける大きなブレークスルーを成し遂げるであろう。

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

XANES スペクトルを利用した半現象論的な定量解析手法の確立が望まれる。これにより、全ての触媒を対象とした汎用性の高い構造・電子状態解析手法が可能となろう。

- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

理論化学計算を利用した XANES シミュレーションも発展させ、参照化合物となる XANES が得られない場合でも、触媒活性種の構造・電子状態に関する定量的解析を可能とする。

キーワード

XANES, 活性種構造・電子状態解析, 半現象論的解析手法, 理論化学計算

(執筆者： 吉田 朋子・吉田 寿雄)