



光照射下での XAS 分析

京都大学 山本旭

触媒反応のメカニズムを理解する上で動作環境下における触媒材料の構造や電子状態を明らかにすることが重要である。様々な分光法の中で、X線吸収分光 (XAS) を用いた触媒分析は、硬X線を用いる場合には、セル設計の自由度が高いという利点があり in situ/operando 分析と相性がよい。今日においても XAS を応用した新しい分析技術の開発や材料分析が精力的になされているが、本稿では筆者の行った光照射下での XAS 分析について紹介する。

筆者は、京都大学の学部 5 回生で分子工学専攻の田中庸裕教授の研究室に配属され、田中先生はじめ宍戸哲也先生 (現 東京都立大学 教授)、寺村謙太郎先生 (現 京都大学 教授)、細川三郎先生 (現 京都工芸繊維大学 准教授) に研究のご指導をいただいた。また、配属当時に博士後期課程 2 年の大山順也氏 (現 熊本大学 准教授) に教を乞う形で、光析出法により酸化チタン光触媒上で生成する Rh ナノ粒子の生成挙動を XAS により追跡する研究を行った。光析出法では、光触媒の励起電子により Rh^{3+} イオンを還元し光触媒上に Rh 金属ナノ粒子が析出する。実験は、ガス雰囲気制御し、犠牲試薬の入った水溶液と酸化チタンとの懸濁液に対して Hg-Xe ランプで光照射を行いながら XAS 測定を行うといったものである。実験自体はそこまで煩雑なものではないが、この分析によりどのくらいのサイズの Rh ナノ粒子がどの程度の速度で光触媒上に生成するかがわかり、当時は理解が十分でないながらも、そういった金属ナノ粒子の生成する様子が“見える”ことに純粋な驚きを感じた。

触媒・光触媒分野においては反応条件下で触媒材料分析を行うことの重要性は言うまでもないが、今思うと学部生のときの最初の研究が光照射下での in situ 実験であったことは、その後、in situ や operando

条件での分光分析により触媒表面上での反応のメカニズムを明らかにしたいという思いを抱くようになった原点かもしれない。

京都大学の人間・環境学研究科に助教として採用され、吉田寿雄教授の研究室にて研究を行うようになってからも触媒反応条件を含む様々な雰囲気下での XAS 分析を実施してきた。ここ 2 年ほどは XAS 分析を利用して光反応中の金属ナノ粒子の温度を測定することに挑戦している。反応条件下での測定において解析に耐えうる質の高いスペクトルを取得するには、実験条件の設定が重要になるが、この点は学部生のときから継続している in situ/operando XAS 分析の経験が大いに役立った。この実験では、解析から得られる熱因子を利用しているが、波長分散型 XAS を用いることで 10 ms 程度の時間分解能で光照射下のナノ粒子の温度を見積もることに成功し、光照射開始からの高速な温度上昇 (>60 K/s) も追跡できた。

XAS 実験は SPring-8 や Photon Factory などの大型放射光施設で実施することが多いが、そういった施設で実験していると、ふとスタッフや他のユーザーの方に声をかけていただくことがある。そういった縁で研究の幅が広がることも多く、実際に、声をかけていただいたことがきっかけで、光反応中の XAS/XRD 高速同時計測の共同研究を最近スタートさせた。この原稿は、上記の実験中にモノクロメータがすごい速度で回っている隣で執筆している。こうやって知り合った方と共同研究し、大掛かりな準備や現地での試行錯誤をした末に、よいデータが得られたときには喜びもひとしおである。こういったところが、放射光施設での実験の面白みの 1 つと感じている。

最後に、本稿でお名前を挙げた方々以外にも、非常に多くの方々にご指導、ご助力いただけて研究を行っていると感じている。この場を借りて皆様に御礼申し上げたい。また、(光)触媒反応中などの作動条件下における XAS 分析に興味がある方はご一報いただければ幸いである。