HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Elucidation of Structure-Activity Relationship in Heterogeneous Catalysis by in situ/operando Surface Science Techniques [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	LU, Bang
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15620号
Issue Date	2023-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/90819
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	LU_Bang_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称　博士 (工学)　　氏名　LU Bang

審査担当者　主　査　教　授　朝倉 清高
副　査　教　授　佐々木 浩一
副　査　教　授　小崎 完
副　査　教　授　高草木 達　（本学大学院環境科学院）

学位論文題名

Elucidation of Structure-Activity Relationship in Heterogeneous Catalysis by *in situ*/*operando* Surface Science Techniques
(*in situ*/*operando* 表面科学手法による不均一触媒構造活性相関の解明)

触媒は化学反応の速度を高めることができるため、化学産業において重要な役割を果たしている。工業用触媒の多くは、粉末状の酸化物担体上に高分散した活性金属種から構成されており、触媒性能は活性金属種の形態や電子状態に大きく依存する。したがって、活性金属種の原子レベルでのキャラクタリゼーションを行い、「構造と活性の関係」を解明することは、さらなる活性触媒の開発にとって重要である。しかし、粉末状の触媒は多結晶やマイクロポーラス構造などキャラクタリゼーションしづらいため、正確な構造を得ることは難しい。単結晶表面を用いれば、「よく定義された」表面を得ることができ、この問題を解決できる。さらに電子プローブによる表面科学技術を応用することで、不均一系触媒の表面プロセスを原子レベルで理解することができる。しかし、こうした電子プローブは、反応物が存在せず、触媒反応が起こらない超高真空を必要とするため、反応条件下でのモデル触媒の表面科学的アプローチは困難であり、表面特性評価を行う新しい *in situ* / *operando* 表面科学技術の開発が強く求められている。

本研究では、まず単結晶表面を用いてプラズマアシスト触媒の表面過程を調べている。次に、α-Al_2O_3(0001) 単結晶上の Cu 化学種の 3 次元構造を、偏光依存全反射蛍光 (PTRF)-XAFS により解析した。最後に著者は、不均一系触媒の構造活性相関を得るために、*in situ* / *operando* 表面科学技術を開発し、「*in situ* / *operando* PTRF-XAFS 法」と命名した。

本論文の第 1 章は序論である。触媒研究における困難な点および単結晶モデル表面の優位性と問題点を述べ、PTRF-XAFS 法の優位性について議論している。

第 2 章では実験方法について述べている。*in situ* / *operando* PTRF-XAFS 法の開発と、モデル触媒表面の調製と複数の特性評価のための統合型超高真空システムの構築について述べている。

第 3 章では、表面科学技術によるプラズマアシスト触媒の表面プロセスの調査について述べている。Co(0001) 表面の XPS 研究では、室温で電子サイクロトロン共鳴 (ECR) N_2 プラズマに曝すと窒素種の吸着が起こるが、プラズマなしでは窒素の吸着は起こらないことがわかった。さらに、H_2 プラズマに曝露することにより、室温で吸着窒素を水素化して、アンモニアにすることができることを示し、Co(0001) 表面での反応速度論と反応機構を議論した。

第 4 章では、α-Al_2O_3(0001) 単結晶表面の低被覆率 (9.7×10^{13} /cm^2) Cu 化学種の 3 次元構造を、新たに開発した *in situ* / *operando* PTRF-XAFS 装置を用いて超高真空条件下で調べている。そ

の結果、一価の Cu 化学種の形成を確認した。さらに、実空間モデル構造に基づいて PTRF-XAFS スペクトルを FEFF シミュレーションしたところ、Cu 化学種は原子状に分散し、α-Al_2O_3(0001) 表面の酸素によって安定化されていることがわかった。

第 5 章では、Pt/α-Al_2O_3(0001) モデル触媒の CO 酸化反応におけるバッチ型 *in situ / operando* PTRF-XAFS システムを用いた研究について述べている。反応前は icosahedral 型 Pt ナノクラスターが,493K の CO 酸化反応条件下で 147 個の Pt 原子からなる cubocatahedral 型の Pt クラスタに変化し、これが主要な触媒種であることを示した。すなわち、反応前と反応中とでは構造が異なるのである。PTRF-XAFS による構造決定と四重極型質量分析計 (QMS) による活性測定を同時に行うことに成功し、CO_2 生成の 1 秒あたり、1 活性点あたりの転換速度は 0.06 s^{-1} であることを示した。

第 6 章では、フロー型 *in situ / operando* PTRF-XAFS システムを用いて Pt/α-Al_2O_3(0001) 上での CO 酸化活性化エネルギーに 2 つの温度領域があることを見いだした。2 つの異なる活性化エネルギーの起源を明らかにするために、*in situ / operando* PTRF-XAFS 測定を適用し、その表面構造の違いを明らかにした。

第 7 章は本研究の結論である。著者は、新しい *in situ / operando* PTRF-XAFS 法の開発に成功した。これを用いることで触媒が実際に反応を行っているときの表面構造を明らかにすることができ、表面プロセスの解明に成功した。この成果により不均一系触媒分野における表面科学の新たな地平を切り開いた。 したがって、Lu Bang 氏は博士 (工学) を授与される資格が十分にあると判断される。