

# 化学触媒の電子構造を探る

—マックスプランク研究所(ドイツ)での事例—

ドイツのマックスプランク化学エネルギー変換研究所(Max Planck Institute for Chemical Energy Conversion)、セレーナ・デビア教授の研究グループは、X線発光分光法の新規開発の方法をリードしています。触媒研究プログラムを推し進めるため、同グループでは現在、所内のExcillum MetalJet X線源をベースにしたX線発光分光装置を使って数多くの実験を行っています。



マックスプランク化学エネルギー変換研究所、ドイツ



私たち自身の装置は、これまでのシンクロトロンでの測定より低い2.3 keVからの分散型X線放射を所内で測定することが可能です。これにより、エネルギーの利用可能範囲が格段に広がります。また、従来は年に数週間しか測定できませんでしたが、この装置はもちろん365日利用可能です。このため、探索的な研究をどれだけできるか、アイデアを試す容易さなどが大きく変わってきます。」

**教授 博士セレーナ・デビア**

**研究責任者:** 教授 博士セレーナ・デビア  
**研究所:** マックスプランク化学エネルギー変換研究所、ドイツ  
**方法:** X線発光分光法

**応用分野:** 化学触媒研究  
**X線源:** Excillum MetalJet D2+  
**機器設計責任者:** 博士ヴォルフガング・マルツァー 教授 博士ビルギット・カンギーサー



教授 博士セレーナ・デビア氏 (中央) と同僚のクリス・ファイク氏、イボンヌ・ブランデンブルガー氏、実験室の新しい分光機の前で。

この新しい実験室用分光器は、ベルリン工科大学のビルギット・カンギーサー氏の研究グループの一部である技術開発チーム (BLIX) が、化学研究におけるX線発光分光法 (XES) の可能性をさらに引き出すために設計したものです。この装置は、一つには、MetalJet光源の特徴である高輝度と微小焦点により、従来より広範な元素のハイスループット実験が可能となりました。

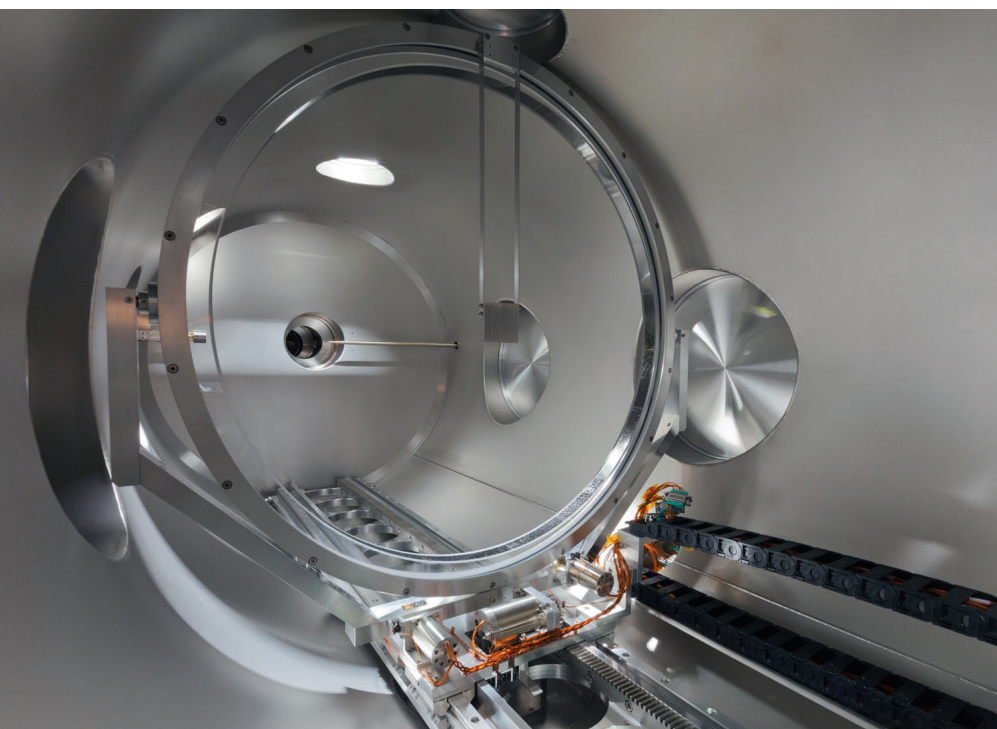
## アクセスと柔軟性の向上

実験室規模の光源が利用できるようになるまでは、チームはアクセスが制限されていたシンクロトロンで相当数のX線発光実験を行っていました。「しかしその場合でも、主に比較的高いエネルギー領域でXES測定を常に走査モードで行っていました。」

とセレーナ先生は説明しました。「私たち自身の装置により、2.3 keV からの分散型X線発光測定を所内で行うことができます。これは、いままでのシンクロトロンでの測定よりも低いエネルギーとなりました。これにより、エネルギーの利用可能範囲が格段に広がります。また、従来は年に数週間しか利用できませんでしたが、この装置はもちろん

365日利用可能です。このため、探索的な研究やアイデアを試すことができる容易さなどが大きく変わってきます。」

この装置は、研究のワークフローの改善や、現在の研究分野にさらに適した装置の調整を可能にする柔軟性を研究室にもたらしました。



MPI CECでの装置内部 - 分散素子として高度にアニールした高配向性熱分解黒鉛(HAPG)を使用したvon Hamosのフルシリンダー光学系を示す。画像の右奥には、MetalJet D2+に接続されたポリキャピラリー光学部品が見えます<sup>2</sup>。

セレーナ先生は、「シンクロトロンほどの強度でないとはいえ、サンプルの事前スクリーニングのためだけに使うこともあります。」「しかし、私たちのカルシウム発光の論文1と同じく、実験をすべて所内の光源だけで行ったこともあります。同程度以上の実験が可能なシンクロトロンでの測定装置は、現時点でまだ存在しません。」と語りました。

彼女が引用したInorganic Chemistry誌に最近発表された研究では、コアレベルXESを用いてカルシウム化合物の電子構造を調べていました。この方法では、他の手法で得られる幾何学的情報を補完する新たな知見が得られました。

「この論文の査読者の一人が、カルシウムの測定にシンクロトロンを使った同様の確認測定を求めてきたのですが、私たちは『今のところ、これができるシンクロトロン・ビームラインは存在しません』と言わざるを得ませんでした。」

...ある場合では、私たちのカルシウム発光論文のように、すべての実験は、所内の光源だけを使って実験を行われました。同様な実験が可能な優れたシンクロトロン実験装置は、現時点でまだ存在しません。」

教授 博士セレーナ・デビア

## 新しいX線装置の開発

6年ほど前、セレーナ先生は新しいマイクロフォーカスX線源を探していた際にExcillum MetalJetの存在を知りました。ある装置メーカーはMetalJetを含む装置を提供できましたが、この光学系の組み合わせは彼女の用途には理想的なものではありませんでした。BLIX技術開発チームはExcillum社が行った実験と改良を踏まえて他の集光オプションを評価し、MetalJetとの組み合わせに最適な光学系を見出すことができました。「Excillum社が新たな科学用途に興味を持ってくれたことは、私たちにはとても嬉し

いことでした。」とセレーナ先生は語りました。「彼らは光学系の観点から様々な方策を積極的に模索してくれたため、装置の設計段階ではとても助かりました。」

彼女は自分の分野の新しい研究におけるMetalJetの可能性を尋ねられた際、以下のように答えています。「これは実に画期的だ

と思います。以前使っていた試作機は分解能を決定する重要な要素である微小な焦点サイズが優れていました。しかし、実際に触媒系を測定するには比較的高いX線強度が要求されます。つまり輝度の高いX線源

<sup>1</sup><https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.inorgchem.9b02866>

<sup>2</sup>Malzer, Wら "A laboratory spectrometer for high throughput X-ray emission spectroscopy in catalysis research", Rev. Sci. Instrum.89, 113111 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5035171>

Excillum MetalJetは「実に画期的だと思います。以前使っていた試作機は分解能を決定する重要な要素である微小な焦点サイズが優れていました。しかし、実際に触媒系を測定するには比較的高いX線強度も必要であり、つまり輝度の高いX線源が必要となります。この組み合わせは、全スペクトルを1回で測定できる時間分解実験を行う上で非常に重要です。」

## 教授 博士セレーナ・デビア

が必要です。この組み合わせは、全スペクトルを1回で測定する時間分解実験を行う上で重要です。そのためには、30ミクロン程度の比較的タイトな焦点で、可能な限り高いX線強度が必要です。」

セレーナ先生は、このX線源の利点をさらに多くの機会を活用するためには、より感度の高い新しい検出方法の開発が必要

であると述べています。「興味深いのは、たとえ希薄試料に対しても、MetalJetそれ自身は実験に必要なものを多くの点ですべて兼ね備えていることです。現在、装置面で大きな改善が必要なのは実のところ検出側です。大半のX線分光法実験で問題になるのは、私たちが1%をはるかに下回る立体角の検出しかできないことです。これが改善できれば、MetalJetの応用範囲はほぼ無限に広がると思います。」

## 所内での研究の可能性を広げる

もうひとつの面白い可能性は、小角X線散乱(SAXS)、トモグラフィーや、回折と分光法などの複数のX線分析法を所内のひとつの

セットアップのなかで組み合わせることで。」と彼女は加えました。セレーナ先生は、「MetalJetはまさにこの目的に適います」と述べました。「これらを組み合わせる手法はある程度シンクロトロンでは行われていますが、所内ではあまり見たことがありません。なぜなら、シンクロトロンのビームラインがますます専門化するにつれ、より良いアクセスと自分のニーズに合うセットアップのいずれのためにも、独自のセットアップを持つメリットは数多くあります。だからこそ、例えば、私は、装置と一体化したグローブボックスを持っています。これはシンクロトロンでは出来なかったことです。私は繊細なサンプルを多く扱っているため、研究に合わせてカスタマイズできる点がとても気に入っています。」

このチームの研究所における取り組みの究極の目的は、エネルギー変換プロセスの基礎研究を行い、地球上に豊富に存在する触媒を使って化学結合を最も効率的に切断あるいは結合する方法を理解することです。最先端のX線分光法は、今後もこの研究目的の中核になり続けるでしょう。

「私たちのエネルギーの未来を考えるなら

ば、エネルギーの効率的放出方法を知っていれば、エネルギーを輸送し貯蔵する最良の方法の一つは化学結合の形であると考えています。」とセレーナ先生は、語りました。だからこそ、私は触媒の研究に興味があるので。私たちのグループは、これらの機能を原子レベルで理解するために、分光学的な手法に注力しています。この知識は、より優れた触媒の設計に貢献することができるという考えです。」