

in situ XAFS による触媒の動的変化に関する研究

触媒科学研究所 朝倉清高

X-ray absorption fine structure (XAFS)は触媒の局所構造を解析しうる手法として、50年近く前から急速に進歩しはじめた。触媒は従来、ブラックボックスとして扱われてきたが、XAFSの登場で、原子分子レベルの構造をもとに議論が始まり、電子顕微鏡、X線回折、光電子分光、DFT計算などとともに、触媒それ自身を観測する手段となった。特にX線は高い物質透過能を持つため、反応ガス共存下でのその場観測(in situ観測)が可能である。

in situ測定を行うためには、サンプルの加熱と反応物の導入が必要である。反応物をサンプル付近にとどめ、反応を起こさせながら、XAFSを測定するにはX線を透過する窓が必要である。Beの窓が考えられるが、毒性があるため、高分子材料が望ましい。高分子材料は高温に耐えられないので、窓と反応部分を離し、窓を冷却する。高圧(数十気圧)のガス圧力にも耐えることができる。しかしながら、液相反応では液体の吸収係数が大きいため、窓と反応装置を近づける必要がある。ダイヤモンドやダイヤモンドの次に硬いとされるCubic BNが窓材として考えられる。これらを用いることで、30気圧500度の実油下の脱硫触媒反応の追跡をすることができた。[1]

一方で、反応を追うときに、刻々と変化する構造の時間発展を追うことが必要になる。XAFSの場合には分散型XAFS, Quick XAFSそしてPump-ProbeXAFSなどの時間分解XAFS法がある。分散型XAFSは全領域を同時に測定することができる手法であり、ミリ秒オーダーの追跡が可能であるが、サンプルの均一性が要求され、透過法XAFSに限られるという短所をもつ。Quick XAFSは高速で、モノクロメータを掃引することから、秒オーダーの分解が必要となる。一方通常のセットアップを用いることができ、蛍光XAFSにも対応する特徴をもつ。Pump-ProbeXAFSは、レーザ等の励起光とパルス放射光を用いて、nsオーダーの時間分解能を達成できる。測定対象が繰り返しができる現象に限られてしまいます。また、fsのパルス幅をもつ自由電子レーザにより、100fs以下の時間分解能が達成可能である。一方、反応メカニズム解明のためには他の手法と同時に分析することが重要である。図1に脱硫触媒であるNi₂Pの脱硫反応中を赤外分光法とXAFS、それにガス分析を同時にした例を示すが、XAFSによる構造変化、赤外分光による吸着種の変化を追跡し、反応性を調べることによって、Ni₂PがNiPSに構造変化し、その後水素化が進むと同時に反応が開始するという反応メカニズムを明らかにした。[2]

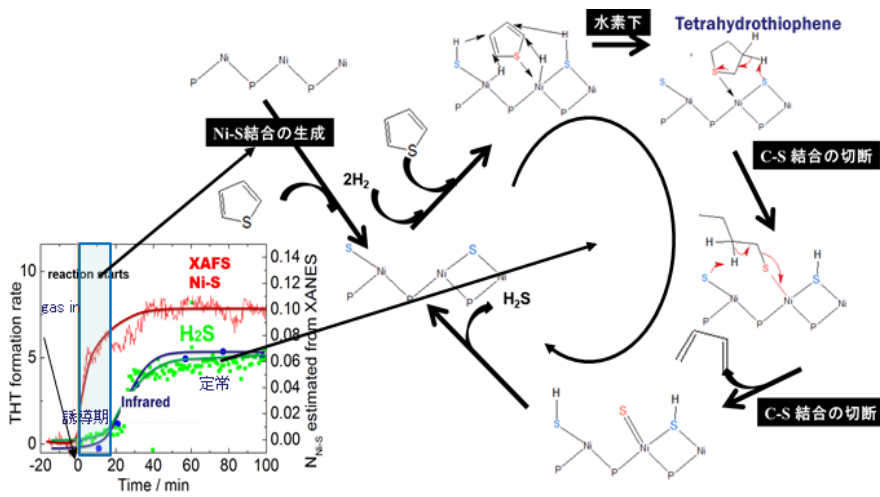


図1 Ni₂Pの構造変化と提案したメカニズム

- [1] 1. T. Kawai, et al. J.Cat. 241, 20-24 (2006).[2] K. K. Bando,et al. J Catal 286 (0), 165-171 (2012).