

時分割 DXAFS による触媒反応メカニズムへのアプローチ Time-Resolved DXAFS Study for Catalysis Mechanisms

稲田康宏, 丹羽尉博, 野村昌治
Yasuhiro Inada*, Yasuhiro Niwa, and Masaharu Nomura

Photon Factory, Institute of Material Structural Science, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan.

*e-mail: yasuhito.inada@kek.jp

松下ら[1]によって考案された dispersive XAFS (DXAFS) 法は目的とする X 線エネルギー領域全体を一度に測定するため、特に不均一系触媒の様にサンプリングの繰り返しに困難な反応系の動的 XAFS 測定に広く利用されている。

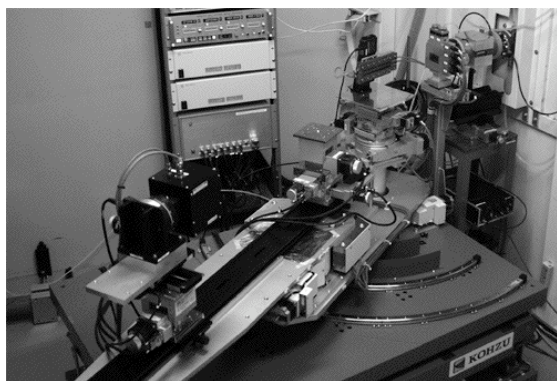


Fig. 1. DXAFS instrument at NW2A of PF-AR.

例えば、自動車排ガス中の有害物質である一酸化炭素や窒素酸化物などを無害化するための触媒としての機能が指摘[2]されているゼオライトに担持した銅の酸化還元挙動に関する研究では、Cu(II)状態が一酸化炭素によって Cu(0)へ還元される過程と、Cu(0)が一酸化窒素によって Cu(II)へ酸化される過程を動的に観測することに成功した。特に還元反応過程に関して詳細な反応速度論的解析を行い、その過渡過程で生成する短寿命な Cu(I)状態として少なくとも 2 種類以上の化学種が存在し、還元初期には Cu 中心周りの配位数が著しく減少したフラグメント化された Cu(I)化学種が生成することを明らかにした (図 2)。

また、排ガス浄化、メタノール合成、メタン燃焼などの様々な反応系での触媒として実用化されている γ -アルミナに担持したパラジウムについての酸化還元反応に関する最近の研究では、水素による還元 (図 3) で生成する Pd(0)状態からの酸素酸化の初期

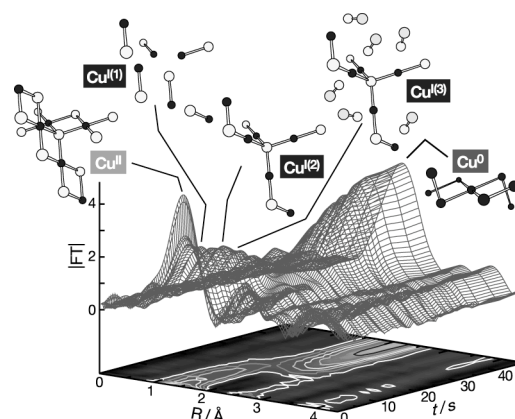


Fig. 2. Reaction mechanism of the reduction process of Cu(II) species supported in zeolite clarified by means of the time-resolved DXAFS technique.

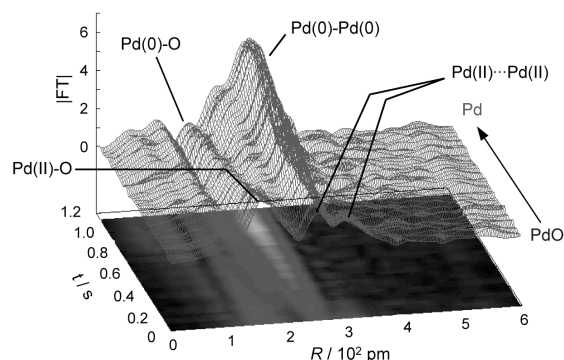


Fig. 3. Reduction process of Pd supported on γ -Al₂O₃ by H₂ measured at 673 K.

段階で、Pd(0)に吸蔵された水素の放出又は酸化と解釈される過程の観測に成功したほか、Pd(0)からの酸化過程に関する速度論的研究によって、酸素分子が活性サイトに吸着する前平衡が存在し、その後に電子移動が進行するメカニズムを明らかにした。

これらに加え、金属酸化物担体上の Rh クラスターの分散化過程[3]や Pt の水素吸蔵/放出過程[4]などの基礎的研究をはじめとし、自動車の排ガス浄化助触媒として実用化されている CeO₂-ZrO₂ の酸化還元挙動[5]、燃料電池用 Pt 電極触媒における酸化還元挙動

と劣化メカニズムの解明など[6]、多くの研究に広く活用され、高い成果をあげている。

これらの研究は、大多数の化学反応が進行する時間スケールでの現象を実時間で観測し、その動的過程を追跡することによって反応メカニズムの解明を目指すものであり、材料化学の分野では極めて重要な意味を持つ。一方で、時間分解 DXAFS 法の特徴と PF-AR のシングルパルス特性を組み合わせることにより、実験手法の観測時間スケールはミリ秒からサブナノ秒へ大幅に短縮される。例えば、多くの光触媒は光励起によって極めて短時間に生成する準安定中間体が周辺の物質と化学反応を引き起こすことによって進行する反応系である。そのような準安定中間体の寿命は千差万別であるが、化学結合の再配列を伴う場合にはナノ秒からマイクロ秒のオーダーであることが多い。その準安定中間状態の構造を直接解析することができれば、引き続き触媒反応系のメカニズムを明らかにする上で決定的な知見となる。PF-AR の NW2A においては、最短で 500 ns のゲートをかけることが可能な XSTRIP 検出器[7] (図 4) を岩澤康裕教授 (東京大学) と共同で導入し、1 パルスの X 線のみで XAFS 測定が可能な DXAFS 装置の開発を行った。



Fig. 4. XSTRIP detector for single pulse measurement.

図 5 には XSTRIP 検出器へのゲートを X 線パルスと同期させて測定した銅箔の EXAFS スペクトルを示す。1 パルスの X 線のみで銅の吸収端と XANES 領域の特徴的な構造が明確に観測され、さらに 10 回程度の繰り返し

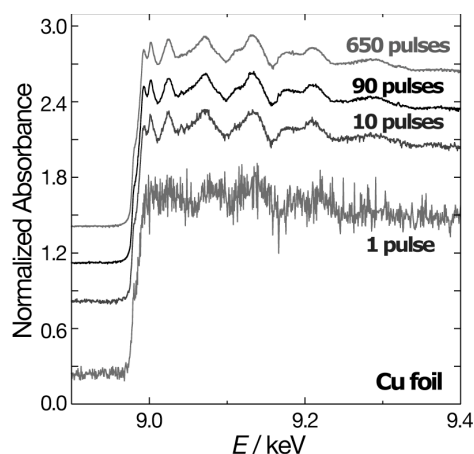


Fig. 5. EXAFS spectra measured using the XSTRIP detector and DXAFS instrument. The analyzable spectrum can be obtained by the accumulation of only ca. 10 scans.

測定を行うことで EXAFS 領域も解析が可能なクオリティーのデータを得ることに成功した。この手法をパルスレーザーと組み合わせたポンプ&プローブ法での測定システムも構築し、幾つかの金属錯体について光励起状態の局所構造解析に適用している。従来のポンプ&プローブ XAFS 測定では、1つの X 線エネルギーと遅延時間において複数回の繰り返し測定を行い、それを X 線エネルギー×遅延時間の数だけ繰り返す必要があり、必要とされる試料の量が膨大でサンプリングの繰り返しの高い再現性が要求された。この手法は必要な繰り返し回数を大幅に低減すると同時に、繰り返しが著しく困難な反応系への適用も可能である点に特徴がある。

References

- [1] T. Matsushita, R. P. Phizackerley: *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 2223 (1981).
- [2] H. Yahiro, M. Iwamoto: *Appl. Catal. A* **223**, 163 (2001).
- [3] A. Suzuki, et al.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4795 (2003), *Catal. Today* **111**, 343 (2006).
- [4] A. Suzuki, et al.: *AIP Conf. Proc.* **882**, 675 (2007).
- [5] T. Yamamoto, et al.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 9253 (2007).
- [6] M. Tada, et al.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4310 (2007).
- [7] G. Salvini, et al.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **551**, 27 (2005).