

触媒科学における超高速反応機構の解明

朝倉清高

北海道大学触媒化学研究センター

Ultra fast Reaction mechanism of catalysts

Kiyotaka Asakura

Catalysis Research Center, Hokkaido University

<Synopsis>

I review the present status of catalyst structure investigation using time resolved XAFS and discuss the merits and the requirements for ultrafast investigation on the catalyst surface by the X-ray.

物質の変換を司る触媒は、固体触媒を用いる不均一触媒と錯体や酵素などからなる均一触媒に分類される。それぞれにおいて、反応物と触媒との結合生成、吸着種間の反応そして、脱離という素過程から構成される。触媒中には活性点と呼ばれる特異な構造があり、この活性点で触媒反応が進むと考えられている。触媒は一般に構造が変化しないものにとらえられがちであるが、XAFS 分光が利用されるようになってからは、この活性点構造がダイナミックに変化していることが明らかになった。たとえば、Rh ダイマー上でエチレンに CO が挿入する反応では、Rh-Rh 結合が形成されると、吸着していた CO が吸着エチレンと Rh の間に挿入することにより高い選択性で反応が進行することが明らかになった。[1] このことは、反応中の構造は、反応前の構造からは推測することができないことおよび触媒それ自体のダイナミックな活性点構造が反応と密接に関係していることを意味しており、in-situ の反応追跡が必要となる。

Photon Factory における in-situ 時間分解 XAFS

Photon Factory では、ガス供給設備および排ガス設備の設置など in-situ 測定ができる環境が整ってくるとともに、AR を中心とした DXAFS, QXAFS ビームラインの整備により時間分解 XAFS 測定が可能な状況にある。表 1 に PF でのいくつかの時間分解測定の例をまとめてみた。たとえば、Al₂O₃ 上の CO 吸着に伴う Rh クラスターの崩壊の場合には、CO の吸着中は Rh-Rh の結合には何も変化がなく、ある程度たまって、崩壊が開始するという興味深い結果が得られた。また、本質的に表面反応は不均一に進行すると予想されるにもかかわらず、CO の吸着が全体に行き渡ってから、クラスターの崩壊が起こることも新しく発見された。[2]

ERL への期待と超高速時間分解解析

さらに時間分解能が高まれば、何がわかるだろうか？こうした Rh ナノクラスターの崩壊という大きな変化の途中の過程において、大きなクラスターが二つのクラスターに分裂していくのか、それとも一つ一つの Rh が離れていくのかというより本質的な現象を追跡できるようになる。これは活性点構造のダイナミクスを明らかにする上で重要である。さらに、触媒反応は触媒活性点構造がもとにもどる反応サイクルで進行するから、その触媒サイクルの一つ一つに存在する中間構造を決めることが理想と考えられる。現状では、一つ一つの過程を止めて、中間構造を一つ一つ決定するか、繰り返しのきく対象ではポンププローブ法で研究が進められている。しかし、本質的に不可逆で、不均一な触媒では、こうした手法が適用可能な系は限られていて、理想的には single shot 現象を連続的に捉えることが望まれる。ERL で、触媒サイクルを一度にスタートさせ、強力パルスを用いて、ストロボ撮影的な研究ができることが期待される。しかし、光源だけが整えばよいという問題でもない。上記実験では、表面積を大きくするため多孔性粉末が使われてきた。このため、高速の反応を実行するには、ガス拡散の影響を無視できなくなり、マイクロ秒からナノ秒の早い測定には、平坦表面を利用することが重要になる。さらに、本質的に不均一な表面現象を追跡するには、できるだけ小さい領域からの情報をえることで、均一性を高めることが必要である。理想的には一粒子を対象とするナノ顕微鏡法を併用することが求められる。したがって、均一な平坦表面を持つモデル系に触媒活性点を均一に作り、ナノ秒分解能を有する分散型 XAFS、蛍光 X 線、光電子分光、X 線回折を併用しながら、single shot で追跡することが望まれる。こうした技術を開発し、ERL とそれを利用したサイエンスを展開することで、新たな触媒のメカニズムの解析につながると期待される。

表 I PF を用いたいくつかの DXAFS の例

反応	構造変化	時間 s^{-1}	Ref
Benzene oxidation	$Re_{10} \rightarrow Re_1$	0.01	Tada PCCP2010
Oxidation	$Pt_3Sn \rightarrow Pt / SnO_2$	4 -1	Uemura, Y., Y. JPC2011
Oxidation	$Pt_3Sn \rightarrow PtO_2 + SnO_2$	0.008	Uemura, Y., Y. JPC2011
CO desorption	Ru-Ru in Ru_6C	0.001	Suzuki A JPCB 2004
CO adsorption	Rh cluster deassembly	0.5	[2]
Rh reduction	$Rh_2O_3 \rightarrow Rh$	1-0.1	Dohmae SIA 2007
Photoreduction of Ag	$Ag^+ \rightarrow Ag^0$	0.0001	Harada JCIS 2009
	$Ag^0 \rightarrow Ag_n$	0.025	Harada JCIS 2009

[1] Asakura, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **112**: 9096-9104. [2] Suzuki, A., *Angewante*, **42**(39): 4795-4799.