

In-situ XAFS による触媒反応機構へのアプローチ

近藤 寛
慶應義塾大学

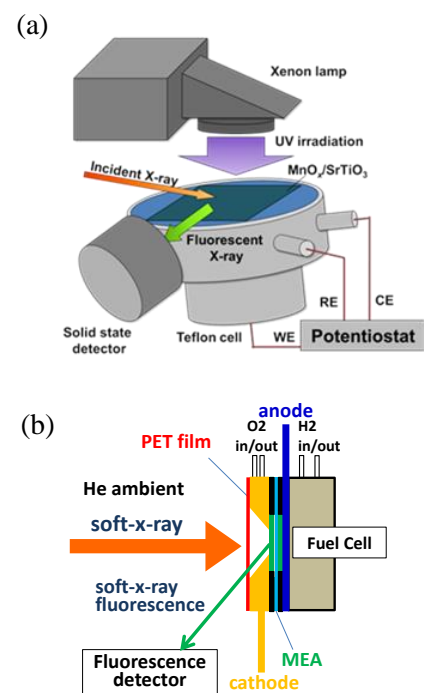
In-situ XAFS による触媒反応の研究は硬 X 線 XAFS を中心に精力的に行われてきており、多くの成果が得られている。今後も、触媒反応機構の研究に果たす in-situ XAFS の役割は大きいと思われるが、現在、幾つかのアプローチで高度化が試みられている。例えば、反応進行中の触媒を、時間分解的、空間分解的に、より高分解能で観測する技術開発が盛んに行われるとともに、実作動環境でのオペランド観測への取り組みも活発に行われている。ここでは、我々が取り組んでいる in-situ XAFS の高速化と Ambient-Pressure NEXAFS や電気化学 XAFS によるオペランド観測を中心に最近の進展を紹介する。

反応進行中の触媒表面を繰り返し連続的に観測する波長分散 NEXAFS はベンディングマグネットの軟 X 線ビームラインで 1 スペクトル当たり数秒程度で測定できるようになったが、アンジュレータービームラインで更なる高速化を図り、高輝度光源の利用とデータ取得部の高速化によって、1 スペクトル当たり 33 ミリ秒で単分子層以下の反応条件下の吸着種の変化を定量的に追跡できるようになった。最も速い測定では、1 スペクトル当たり数百マイクロ秒での連続測定も行えている。パルスバルブと組み合わせることによって、高温での速い触媒反応のキネティクスを追跡できるツールになっている。

波長分散 NEXAFS は通常の電子エネルギー分析器を用いるため、UHV ベースの真空装置で観測できる反応に応用が限られる。一方で、差動排気型の電子エネルギー分析器や適当なバイアスを印加した電子収量器を用いれば、大気圧に近い環境での NEXAFS を測定することができる。このような Ambient-Pressure NEXAFS は固気界面における反応を実作動条件により近い条件でオペランド観測するのに用いられている。課題は、スペクトル測定の高速度化と、スペクトルへの気相種の寄与の除去である。前者については波長分散測定への導入、後者は偏光変調法の導入などが対策として考えられる。

固液界面において電気化学制御下で触媒反応を観測できる手法として電気化学 XAFS がある。これを用いて、光電極や燃料電池の作動環境下でのオペランド観測が行われている。我々は、図に示すようなオペランド測定用のセルを作成して実験を行っている。硬 X 線 XAFS では、光電極に紫外光を照射し、発生したキャリアが水を分解する過程における助触媒の化学的変化を追跡している。また、軟 X 線 XAFS では、燃料電池 MEA のカソード極に軟 X 線を導き、ガスを流して電圧を印加しながら、プロトン伝導パスとなる高分子官能基の状態変化を様々な条件下で追跡している。

オペランド観測においては試料の空間分解情報も極めて重要であり、次世代光源においては時空間分解オペランド観測が大きな流れになると考えられる。



図：硬 X 線(a)および軟 X 線(b)電気化学 XAFS のセルの模式図。