

PF における in situ Quick XAFS

こいけ ゆういちろう^{*1}、いなだ やすひろ^{*1}、あさくら きよたか^{*2}、のむら まさはる^{*1}
 ○小池 祐一郎^{*1}、稲田 康宏^{*1}、朝倉 清高^{*2}、野村 昌治^{*1}
 IMSS-KEK-PF^{*1}・北大 CRC^{*2}

[はじめに]

現在 PF の 3 つのビームライン (BL-12C, 9C, NW10A) で公開されている Quick XAFS (QXAFS) について説明する。併せて in situ QXAFS を用いた触媒の研究例を紹介する。

[PF の QXAFS]

QXAFS は “on the fly” と表現され、分光器を止めずに掃引しながらチャートレコーダーに描画するように連続的に信号のサンプリングを行う方法である。図 1 に QXAFS のシステム図を示した。イオンチャンバーの出力はデジタルマルチメーター (DMM) でデジタル化され、エンコーダの値はカウンターボード (IK220) により読まれる。分光器を駆動するパルスを分周した信号をトリガとして入力し、DMM と IK220 のサンプリングを同期させている。それぞれの値は DMM、IK220 の内部メモリーに保存され、1 スペクトル測定後に読み出される。QXAFS の最短測定時間は分光器の掃引速度によって決まる。図 1 に NW10A と BL12C でのエネルギーに対する最短測定時間をまとめた。最短測定時間は数秒から数十秒である。PF での QXAFS は時間分解能という観点ではミリ秒以下の分解能を有する分散型 XAFS (DXAFS) に及ばない。利点は通常の測定と同様のセットアップで使用することが可能であるという点である。現在 QXAFS での測定は制御 PC 上でプログラムを切り替えるだけで行うことができる。つまり XAFS ユーザーは “今までどおり” のビームライン、操作での “秒～分オーダー” の時分割測定が “容易に” 可能である。

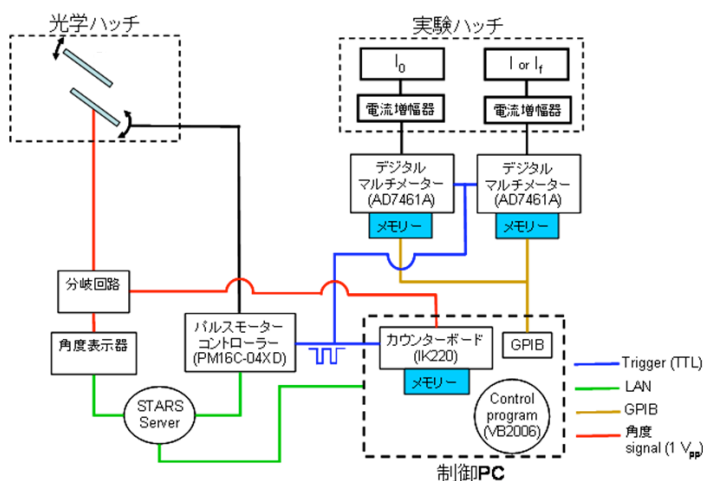


図 1. QXAFS のシステム図

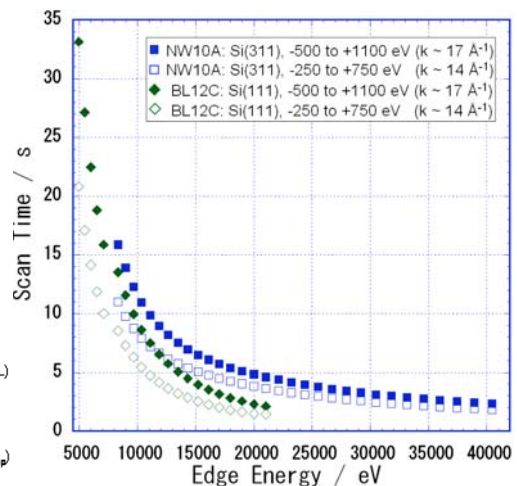


図 2. BL12C、NW10A での最短測定時間 (分光器の最小掃引時間)

[触媒活性化過程の in situ QXAFS による追跡]

担持 Ni_2P 触媒は新規脱硫触媒として期待されている物質である。 Ni_2P は空气中で容易に酸化され酸化物になるが、水素気流中で $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で $500\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温還元する活性化過程により Ni_2P に戻る。この昇温過程を QXAFS (8 s/spectrum) により追跡した。同時にガス分析 IR により水の脱離・生成をモニターした。XANES の吸光度の変化を時間に対してプロットすると、XANES の変化は水のピークに対応して2段階で変化していることが分かる (図 3)。図 4 に EXAFS のフーリエ変換ピークを時間に対してプロットした。活性化前 (Time = 0) における $R=0.18\text{ nm}$ 付近のピークは Ni-O に帰属される。このピークは第一段階では変化せず、第二段階で R が長い方向へシフトしはじめ、次第に肩構造が見えてきている。この結果は第一段階では Ni は酸化物のまま、第二段階で還元が進行し Ni_2P になっていることを示している。第一段階での変化を考察すると活性化前に観測される $R=0.28\text{ nm}$ 付近の第二配位の Ni-Ni に帰属されるピークが無くなっている。また、カーブフィッティングから第一段階で Ni-O の配位数と結合距離も変化していることが分かった。この結果から酸化物粒子となった Ni_2P の活性化は、水の生成とともに酸化物モノマーへと分散し、その後還元が進行し Ni_2P になる二段階で進

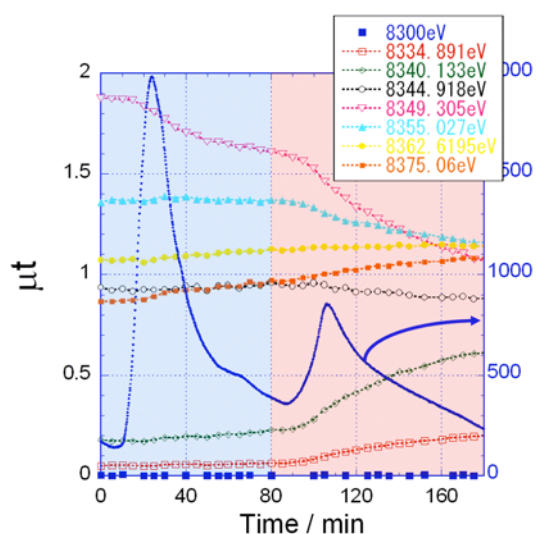


図 3. 活性化中の XANES の吸光度と水の生成量

行していることが分かった (図 5)。

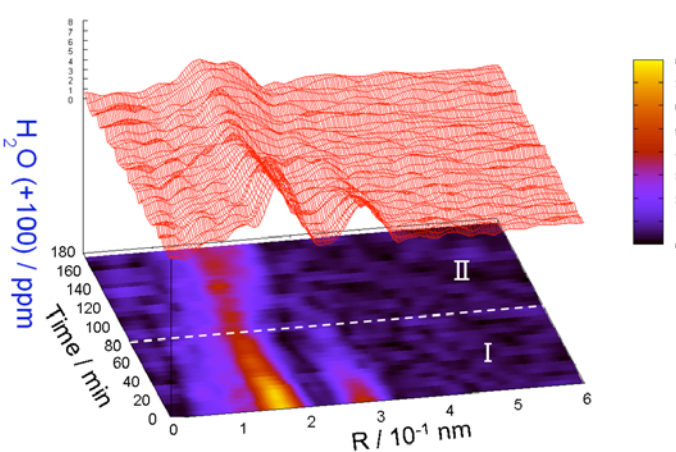


図 4. 活性化中の EXAFS のフーリエ変換ピーク

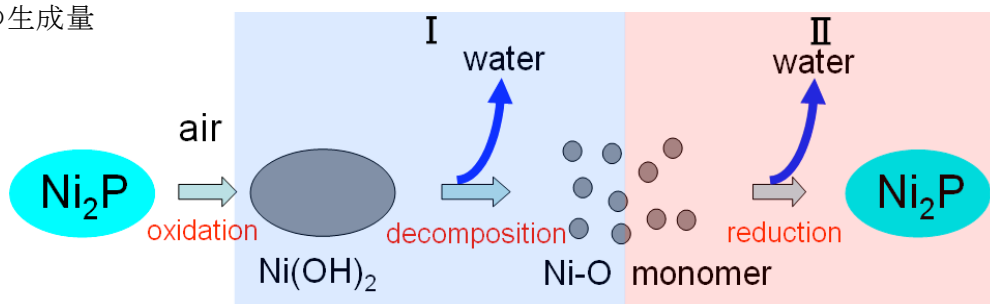


図 5. 二段階で進行する Ni_2P 触媒の活性化過程