

Operando QEXAFS による Ni₂P 脱硫触媒の構造追跡 Structural Change Analysis of Ni₂P Desulfurization Catalyst Using Operando QEXAFS

和田敬広¹、阪東恭子²、高草木達¹、S.T. Oyama³、朝倉清高¹

¹ 北大触セ、² AIST、³ 東大院工

化石燃料に含まれる硫黄分が燃焼時に SO_x となり酸性雨や大気汚染の原因となっており、より高性能で安価な脱硫触媒の研究・開発が必要である。近年、Ni₂P 触媒が軽油等の水素化脱硫 (HDS) 反応に高い活性を示すことがみいだされた。われわれは、反応中に生じる複数の Ni-S 結合からなる NiPS 構造が活性構造であると主張してきたが、直接的な証拠を得るには至っていなかった。そこで、Ni₂P 触媒表面に生じる少量の Ni-S 結合形成を Quick EXAFS (QEXAFS) による高精度測定を行った。しかし、QEXAFS では、測定中の構造変化により EXAFS 信号がゆがむ可能性がある。われわれは、差分法により QEXAFS のゆがみを補正し、Ni-S 結合の形成をとらえる試みを行った。

調製した Ni₂P/MCM-41 を水素化還元再活性化 (H₂ 流通下 803 K) で行い、反応温度にした後、Thiophene HDS 反応を行った。測定は、PF BL-9C にて透過法で 20 sec/scan の QEXAFS 測定を行った。

従来、Ni-S 結合形成とその時間変化は図 1 に示す XANES の強度減少を頼りに行ってきた。しかしながら、この XANES の強度減少と Ni-S の結合形成の対応に実験的な証拠は得られていなかった。本研究では、QEXAFS を測定し、構造変化に伴う EXAFS 振動のゆがみを、差分法[1]により、補正した。その結果、Ni-S 結合形成のみ確認でき、QEXAFS から求めた Ni-S 結合数と XANES の強度減少量の時間変化はよく一致し(図 2)、反応温度やサンプルの条件を変化させても同様の結果を得ることが分かった。Ni-S 結合形成が XANES の強度減少要因であることを証明することができるとともに、NiPS 構造が活性構造であるというはっきりした証拠を得ることができた。

[1] T. Wada, K. K. Bando, T. Miyamoto, S. Takakusagi, S. T. Oyama, K. Asakura, J. Synchrotron Radiation, 19 (2012)

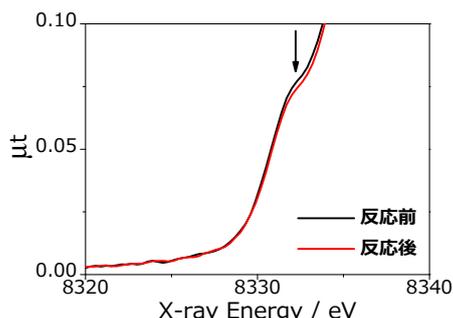


図 1 反応前後の XANES の強度減少

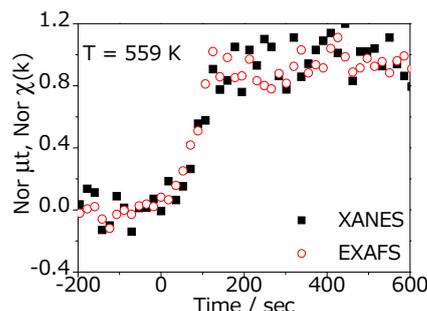


図 2 QEXAFS より求めた Ni-S 結合数と XANES の強度減少量の時間変化