

# 触媒反応条件下 in-situ XAFS 測定

阪東 恭子

産業技術総合研究所 環境調和技術研究部門

## In-situ XAFS Analysis under Catalytic Reaction Conditions

Kyoko K. BANDO

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

### 1. はじめに

固体触媒上で進行する気相または液相反応では、反応物が触媒上に吸着した後、分解・結合形成等を経て生成物と変化して行く。触媒反応の理解のための第一歩は、反応物そのものが触媒上でどのように変化して行くか捕らえることであるが、触媒反応が反応物と触媒表面原子の化学反応である以上、触媒反応について総合的に理解するためには、反応条件下での触媒表面原子も含めた反応機構を理解することが不可欠となってくる。固体触媒上の活性サイトは、XRD 等では正確に構造を捕らえることが難しい数nm以下の非常に微細な粒子等からなる場合が多く、このような高分散微粒子の構造解析には、X線吸収原子周り数 の均一性があれば解析可能な XAFS が最適な手法となる。更に、固体触媒の活性サイトは遷移金属等の比較的重い原子からなることが多く、その場合、測定しようとする原子のX線吸収端エネルギーは比較的高くなる。例えば、Rh のK吸収端は 23 keV であるが、このエネルギー領域では、主に炭化水素等軽元素から成る反応物はほとんどX線を吸収しない。高圧条件下のように反応物が高濃度で共存するような条件下でも、金属サイトの吸収端スペクトル測定が可能になってくる。言い換えると、原理的には、XAFS 測定は触媒反応条件下での金属サイトの構造解析に最適な手法なのである。ところが、反応中の分～秒オーダー程度の構造変化を捕らえるためには、それだけの時間分解能が必要で、そのためには高強度の連続X線が得られる放射光の利用が不可欠である。触媒研究でしばしば利用される 8-30 keV 近辺のエネルギー領域が利用可能な放射光共同利用施設は日本国内では PF と SPring-8 である。実際に我々が利用している PF についていえば、その実験ホール内は、有毒ガスや可燃性ガスを高圧条件下で使用するような測

定が行われることはあまり想定されていない設計であり、そのような中で、触媒反応条件下の in-situ XAFS 測定を行うためには、施設側の理解と協力そしてユーザー側のそれなりの工夫が必要となってくる。実験ホール内での有毒ガス、可燃性ガス等を含めた化学物質のハンドリングには、in-situ XAFS cell の設計と同等もしくはそれ以上の工夫が必要となる。しかしながら、得られるデータは ex-situ では得られない多くの情報を含んでおり、その実験にかけた努力が報われる感がある。国外の放射光施設ではすでに多くの触媒反応条件下の in-situ XAFS 測定が行われてきており、その手法も進化を続けている[1]。本稿では、1999 年年末から我々のグループで行ってきた固体触媒の反応条件下 in-situ XAFS 測定の現状と結果について報告する。

### 2. 実験を開始するための準備

#### 2-1. in-situ 測定とビームの安定性

触媒反応条件下の in-situ XAFS 測定を始めると、我々の実験の場合、前処理過程を含め 1 サンプルに約 1 日を要し、この間時々刻々と表面構造が変化する触媒のX線吸収スペクトルを連続的に測定する。一旦実験を開始し、反応が開始すれば、途中で止めることはできない。測定中にビームダンプが入ってしまうと、その実験ははじめからすべてやり直しになってしまう。したがって、安定したビームが供給されることが不可欠である。その点 PF は非常に信頼性が高く、我々はすでに約 700 時間の測定を行ってきたが、ビームダンプのために測定が中断されたことはない。

#### 2-2 in-situ XAFS セル

in-situ XAFS 測定を高温高圧流通系反応条件下で測定している報告はまだ例が少ない。その一因には、

セル設計の中でX線を透過させる部分の素材の選択、構造のデザインが難しいことが挙げられる。X線の透過性をよくするためには薄く軽い素材が良く、反応ガス等の高い内圧に耐えるためには硬い素材でなくてはならず、この相矛盾する条件を満たさなくてはならない。一般にX線透過用の窓材としては Kapton™ が用いられることが多いが、Kapton™ は高压条件下の使用には耐えない。ベリリウムはX線透過性が良く、高压での使用も可能なことからしばしば用いられるが、その毒性が問題である。触媒反応では頻繁に水素処理が行われるが、その過程で導入した水素により、ベリリウムが膨潤し、強度が低下する恐れもある。万が一、高压条件下でベリリウムが破損すれば、そのビームラインは暫くの間使用不能になってしまう。我々のグループでも一旦はベリリウムの利用を考えたが、他の素材の利用を探索し、アクリルを窓材として用いてみた。セルの構造を Fig.1 に示す[2]。セル内部の直径は 11 mm で、窓の開口部の直径は 6 mm。厚さ 2~3 mm のアクリル板を窓材として用いている。このセルで、BL10B にて 11.5 keV の Pt L<sub>III</sub>-edge, 23 keV Rh K-edge, 24 keV Pd K-edge を測定してきたが、窓材による吸収が問題となることはなかった。強度は、3 mm の窓板を用いた場合、内圧 6 MPa まで十分に耐えることが確認された。触媒全体が均一に反応するために、セル内のガスの流路を一通にして一様に流すのが理想であるが、例えばその目的で一方の窓付近からもう一方の窓付近に向けてガスを流すと、いくら水冷してもガス排出側の窓材が熱いガス

で加熱されてしまうのは避けられない。アクリルはプラスチックであるから熱に弱いので、加熱は避けなくてはならない。このセルでは、ガスの導入口を 2 系統に分け窓脇の水冷ジャケットの隣から導入し中央サンプル下部から排出させている。こうすることで、窓材の上には常に冷やされたフレッシュなガスが流れるので、実際に内部を 723 K まで加熱しても窓付近は 298 K 程度に保つことができる。

### 2-3 フローラインの設計

セルのデザインと同様に重要なのが、XAFS 測定兼触媒反应用フローラインの構築である。Fig.2 に我々が現在 in-situ XAFS 測定で用いているフローラインの概略図を示す。PF の実験ホールは閉じた空間であるので、その中に有毒または可燃性ガスを漏洩することは絶対に避けなくてはならない。フローラインに漏れがないように作ることは当然であるが、万が一漏れたときの対策も施さなくてはならない。まず、有毒ガス、可燃性ガスのポンペはポンペボックスに収納する。ポンペボックスは排気ダクトに接続され内部は常に排気されている。反応セルには簡単なビニール製のフードをかぶせ、排気ダクトに接続し、常に外部から空気が引き込まれる状態にした。排出ガスの吸着用洗气瓶等はビニールパイプで接続してあるので一番ガスが漏れやすい所である。この部分はアクリルボックス内に収納し、排気ダクトに接続し排気しておく。以上は予防的な安全対策であるが、一番問題なのは、排出されるガスそのものである。流通系反応ラインから大量に出る

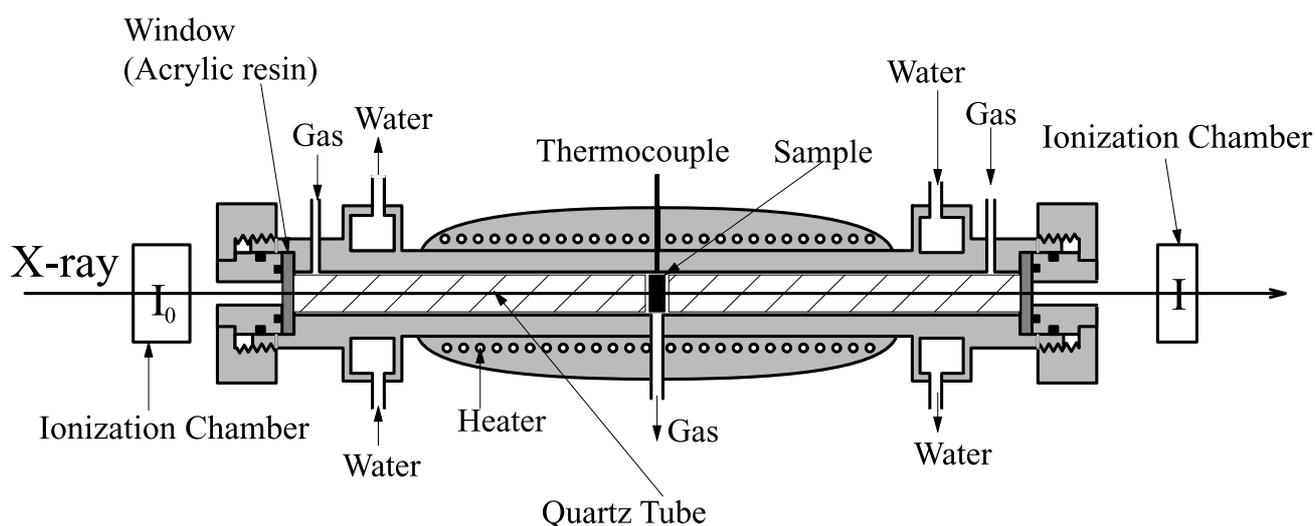


Figure 1. Schematic diagram of an in-situ XAFS cell designed for measurements under high-pressure and high-temperature conditions. Adapted from ref. [2].

排出ガスは無害化処理を施さないと排気ダクトに流すことは許されない。Fig.2 の系では、20% $H_2/He$ 、100ppm  $H_2S+20\%H_2/He$ 、20% $CO/Ar$  を使っている。 $H_2S$  は 20%  $NaOH_{aq}$  トラップ 2 本を通すことで ppb 以下まで落とすことができる。CO、水素に関しては、扱う量が非常に多いので吸着や希釈の処理は現実的ではない。この系では、ガスクロの FID(水素炎イオン化検出器)の機構を応用し、水素炎中に排出ガスを導き完全燃焼させ、水と  $CO_2$  に転換させた後排気ダクトより排出した。燃焼処理は大量のガスでも処理できるので便利であるがきちんと燃焼が起きているかどうか常に監視する必要がある。

### 3 . 応用例

以上のような準備をした後、ようやく実験にはいることができる。以下に、我々が行ってきた 2 種類の実験について紹介する。測定はすべて BL-10B の標準設定で行った。エネルギーのスキューンはステップスキューニングモード、X 線吸収は透過モードで測定している。触媒の構造変化をなるべく細かく追跡するためには 1 スペクトルの測定所要時間を短くしなくてはならないが、そうするとスペクトルの質

が落ちて解析不能になってしまう。両者の兼ね合いから 1 スペクトルの測定時間が 10 分程度になるようにデータ蓄積時間を 1 ステップ 0.5-1 秒として繰り返し測定を行っている。

#### 3-1. Rh イオン交換ゼオライト触媒による高温高压 $CO_2$ 接触水素化反応

Rh イオン交換 Y 型ゼオライト触媒(RhY)は  $CO_2$  の接触水素化反応に高い活性を示す[3]。シリカを担体とした触媒と比較すると  $CO_2$  転化率で 40 倍近く高い活性を示す。しかも反応条件を振ってもほぼ 100%メタンを生成する。なぜ、このように高い活性を示すのか、またメタンのみ生成するのか、その原因を明らかにするため、様々な検討を行ってきた。

まずは、活性金属サイトがどのように形成されて行くのか還元過程について検討した。Rh イオン交換後 783 K 6 時間焼成した触媒 0.3 g を 10 mm のディスクに成形し in-situ cell にセットした。Rh の担持量は 5wt%である。ここに、20% $H_2/Ar$  ガス流通下 ( 100 ml/min )、7 K/min の昇温速度で加熱をしながら、Rh K-edge XAFS 測定を行った。得られた

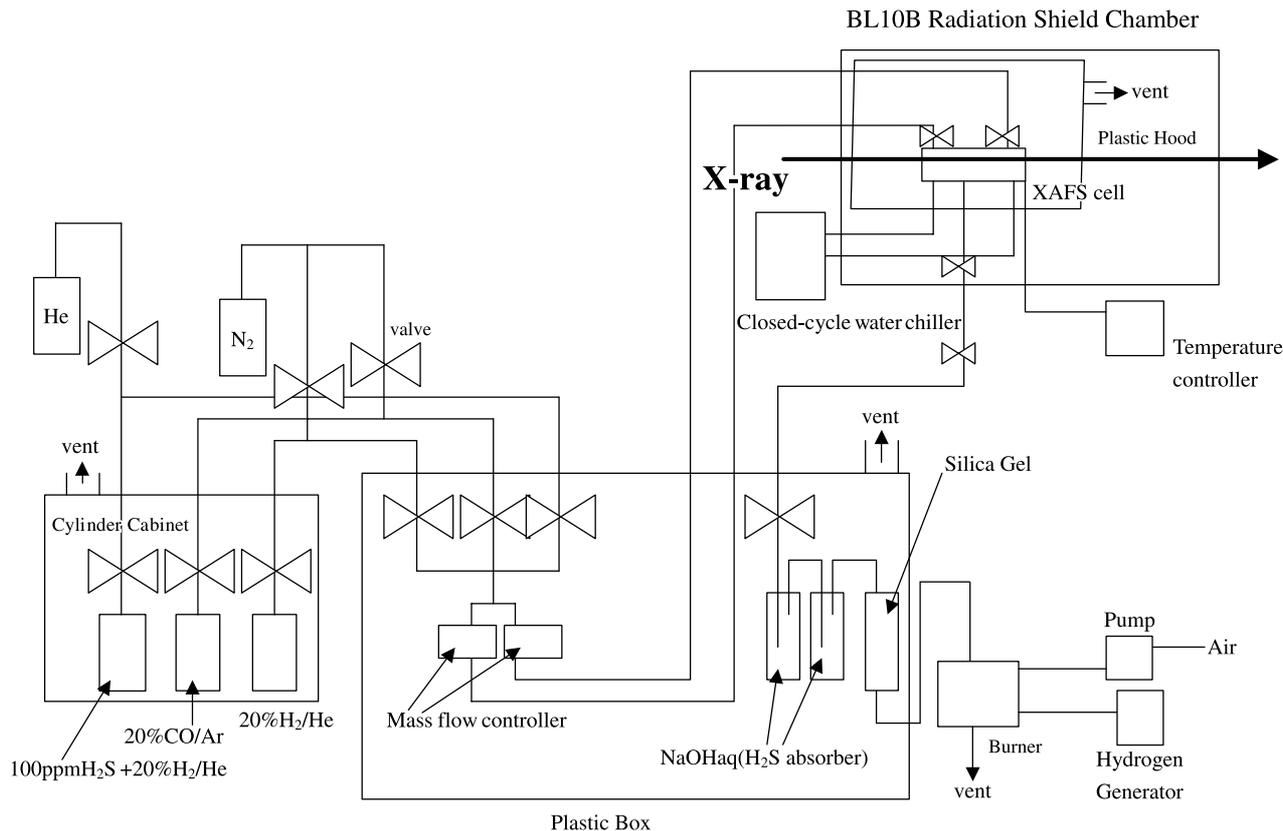


Figure 2. Schematic diagram of an in-situ XAFS measurement system.

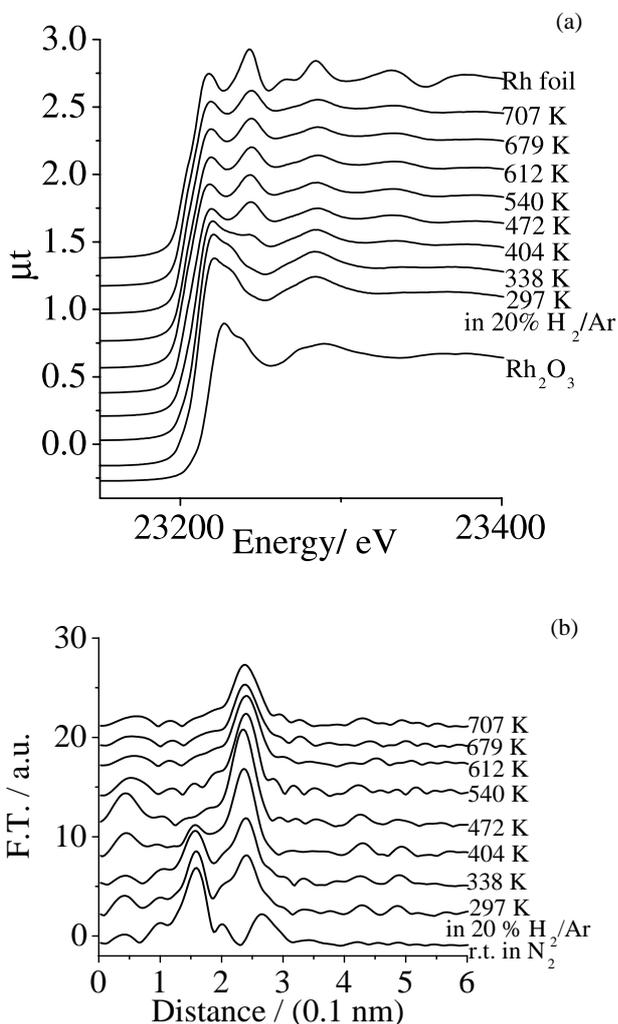


Figure 3. Rh K-edge in-situ XAFS spectra observed for 5wt% RhY during a reduction process. (a) XANES spectra, and (b) Fourier transform of EXAFS ( $k^3\chi(k)$ ) spectra. The gas was composed of 20%  $H_2/Ar$ . The flow rate was 100 ml/min. Temperature was raised continuously at a rate of 7 K/min. Adapted from ref.[2].

XANES スペクトルおよび EXAFS スペクトルのフーリエ変換を Fig.3 に示す[2]。Fig.3 (a)の XANES スペクトルには比較のため Rh フォイルと  $Rh_2O_3$  のスペクトルも合わせて示している。Fig.3 (a)を見るとわかるように、焼成直後は酸化物状態であったものが 20% $H_2/Ar$  中で加熱して行くと、404 K で大きく変化して金属状態に変化して行くことがわかった。さらに EXAFS スペクトルのフーリエ変換をみると(Fig.3 (b))、焼成後は Rh 酸化物の Rh-O に帰属されるピークが 1.5 に、第 2 近接の Rh-Rh に帰属されるピークが 2.7 に現れるが、室温で 20% $H_2/Ar$  を導入すると、Rh 酸化物の Rh-Rh に帰属されるピークは消え、代わりに 2.4 に金属粒子の Rh-Rh

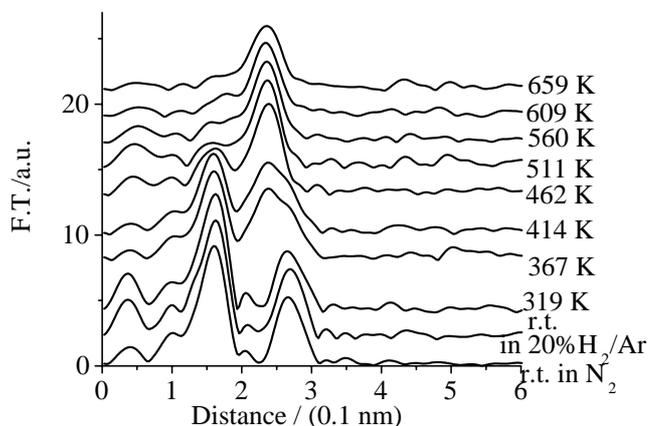


Figure 4. Fourier transform of Rh K-edge in-situ EXAFS spectra ( $k^3\chi(k)$ ) observed for Li/RhY (Rh= 5wt% , Li/Rh = 10 in atomic ratio) during a reduction process. The gas was composed of 20%  $H_2/Ar$ . The flow rate was 100 ml/min. Temperature was raised continuously at a rate of 7 K/min. Adapted from ref.[4].

に相当するピークが現れる。このとき、Rh 酸化物の Rh-O のピークもまだ 1.5 に見えていることから、この状態の Rh 酸化物はアモルファス状態にあるものと推定される。比較のため還元過程でアモルファス状態をほとんどとらない例を Fig.4 に示す[4]。これは、RhY に含浸法により Li を添加し焼成した触媒(Li/RhY)について同様の測定を行ったもので、414 K まで Rh 酸化物中の第 2 近接 Rh-Rh が 2.7 に見える。462 K で Rh-O ピークがほとんど消え、と同時に 2.7 のピークも消えることから、RhY の場合とは異なり、Li/RhY の場合はアモルファス状の酸化物はほとんど形成されないことが推測される。この Li/RhY 触媒は  $CO_2$  接触水素化反応の生成物選択性が RhY と全く異なり、CO が主生成物となる。Fig.3、4 に示した還元過程における形態の変化は担体と活性金属サイトの相互作用の違いに由来する物であり、触媒の反応性に関するインフォメーションを与える物である。しかも、酸化物から還元物への変換過程で過渡的に生成する表面種は、反応条件下で継続的に表面構造を観察しなくては捕らえることはできない。しかも、サンプルの同一のポイントを継続的に観察する in-situ 測定では、ex-situ では問題となる事が多い、サンプルの厚みや、サンプル(触媒)の調製ロットの違いによるスペクトルの揺らぎを抑えることができるので、表面構造の微小な変化も抽出し、評価することが可能となる。

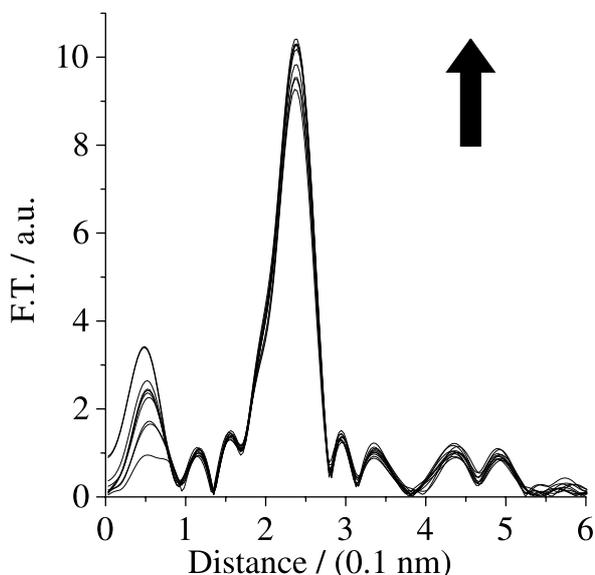


Figure 5. Fourier transform of Rh K-edge in-situ EXAFS spectra ( $k^3\chi(k)$ ) observed for 5wt%RhY during high-pressure and high-temperature  $\text{CO}_2$  hydrogenation reaction conditions. The gas was composed of 25%  $\text{CO}_2$  and 75%  $\text{H}_2$ . The flow rate was 100 ml/min. Temperature was 250 . The spectra were obtained every 7 min. Adapted from ref.[2].

RhY 触媒は最終的には 723 K で 30 分還元処理を施した後、 $\text{CO}_2$  接触水素化反応に用いられる。反応条件は反応ガス 25%  $\text{CO}_2$  + 75%  $\text{H}_2$ , 全圧 3 MPa, 流速 100 ml/min, 反応温度 523 K である。このとき用いたフローラインは Fig.2 のものにセル下流に加圧のための保圧弁をつけ、また、ガス処理系の前にガス成分分析のためのガスクロを接続したものである。Fig.5 に測定した Rh K-edge EXAFS のフーリエ変換を示す[5]。反応時間と共に、2.4 のピークが微妙に増加しながら変化しているのがわかる。この時のピークの高さの変化と、ガスクロで分析した主生成物のメタンの生成量をプロットしたのが Fig.6 である[2]。反応開始後 24 分のところで活性は極大になるが、このときピーク長も 20 分付近で立ち上がりが見られ、何らかの形態変化が起こっている物と推定される。この 2.4 のピークを同じく 523 K で測定した Rh foil の EXAFS から抽出したパラメータで解析すると配位数が 7.3 になる。他のデータも合わせて検討すると、この時の Rh 粒子はゼオライト細孔内でちょうど細孔径(13 )程度の粒子を形成している物と考えられ、反応は反応ガスが細孔内に取り込まれ細孔内を反応場として進行していることが結論された。

この系に関しては、反応中の Rh の構造を決定す

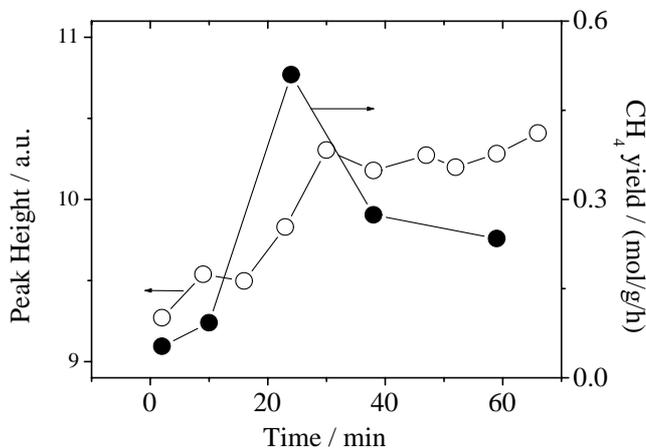


Figure 6. Change in the peak height of Rh-Rh scattering in Fourier transformed Rh K-edge EXAFS oscillation ( $k^3\chi(k)$ ) (open circles), together with  $\text{CH}_4$  yield (closed circles) during  $\text{CO}_2$  hydrogenation reaction over 5wt% RhY. The conditions were as follows: the gas was composed of 25%  $\text{CO}_2$  and 75%  $\text{H}_2$ . The flow rate was 100 ml/min. Temperature was 250 . The spectra were obtained every 7 min. Adapted from ref.[2].

るため in-situ を始める前、様々な試みを行ってきた。まずは、反応後の触媒をリアクターより取り出し、再還元して水素吸着を行った。すると、反応後の触媒上の Rh 粒子は直径約 30 となり、その当時の結論は反応中の Rh 粒子はアグリゲーションを起こして 30 の粒子として触媒外表面上で反応しているというものであったが、ではなぜこのような高い反応性を示すのか説明することが困難であった[3]。そこで、触媒反応条件にあるものをクエンチし、グローブボックス中で触媒を XAFS 測定用セルに空気に暴露することなく封じ込め XAFS を測定した。すると、反応をクエンチした触媒上の Rh は 10 程度の粒子と原子状に高分散化されたものの混合物から成ることがわかった。そこで、反応は細孔内で進行し、しかも主生成物がメタンである理由は反応中に Rh 粒子が表面カルボニル種となって、活性な金属サイト表面上の吸着  $\text{CO}$  濃度をコントロールしてメタンが生成しやすい状態を作り出しているためと結論した[6]。さらにその結果を検証するため、in-situ 測定を行ったところ全く異なる結果、即ち、反応中は 13 程度の大きさの粒子状になって反応をしているという結果を得てしまったのは、上記のとおりである。その原因を明らかにするため in-situ 実験中、様々な条件での測定を試みた。その結果、RhY 中の Rh 粒子は非常に air sensitive

であることがわかり、ex-site 測定では反応クエンチ後グローブボックス中で測定セルに移し変える過程で、グローブボックス中の極微量の酸素等と反応してしまっていた物と推定している[4]。結局 RhY 触媒の高活性の原因の一つは細孔内を反応場として反応物の濃縮の効果があるものと考えているが、なぜメタン生成に傾くのかその理由はいまだ明かにはなっていない。おそらく、RhY 中の Rh 粒子の非常にモビリティの高い特性が原因となって、反応条件下では反応物の吸着脱離にともなって表面原子は原子状分散までは行かなくても何らかの構造変化を起こして吸着 CO 周りの吸着水素濃度をコントロールしているものと考えている。この点を明らかにできる可能性のある方法のひとつは、秒オーダー以下のより高い時間分解能で構造変化を追うことであろう。前述の通り現在は 1 スペクトルの測定に 10 分弱を要している。この状態では、粒子全体の緩やかな形態変化は捉えることができるが、表面原子の反応物の吸着脱離に伴う秒オーダー以下の構造変化を捕らえることはできない。BL-10B でこのような測定は現段階では不可能であるが、BL-9C で東大岩澤研グループがはじめている Dispersive XAFS では秒オーダーの時間分解能が実現されてきており、期待されるものである。

### 3-2. 軽油水素化処理用 USY 担持 Pd-Pt 触媒

原油をはじめとする化石資源は燃料としてまた化学原料として重要な資源であるが、実際利用される前には目的に合わせた転換処理がなされるのが通常である。その際、問題となるのが原料油中に必ずといっていいほど含まれている硫黄分による転換反応用触媒の被毒である。その対策技術の要は、原料油中からの脱硫技術の開発と、耐硫黄性の高い触媒の開発にある。我々のグループではすでに軽油の水素化脱芳香族処理用触媒として高活性を示す USY 担持 Pd-Pt 触媒の開発に成功している[7]。Pd も Pt も水素可能の高い触媒であるが硫黄被毒を受けやすく、硫黄含有成分の共存下では著しく活性が低下する。ところが、Pd と Pt を原子比で 4:1 で共担持した触媒は、耐硫黄性が向上することが見出されている。ところが、このように硫黄に弱い金属同士を共存させることでなぜ耐硫黄性が向上するのかその機構についてはいまだ明らかにされていない。Pd-Pt 合金粒子の構造については、コロイド状合金粒子や  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  担体担持 Pd-Pt 粒子系では、Pt がコアをなしその周りを Pd が覆うというコアモ

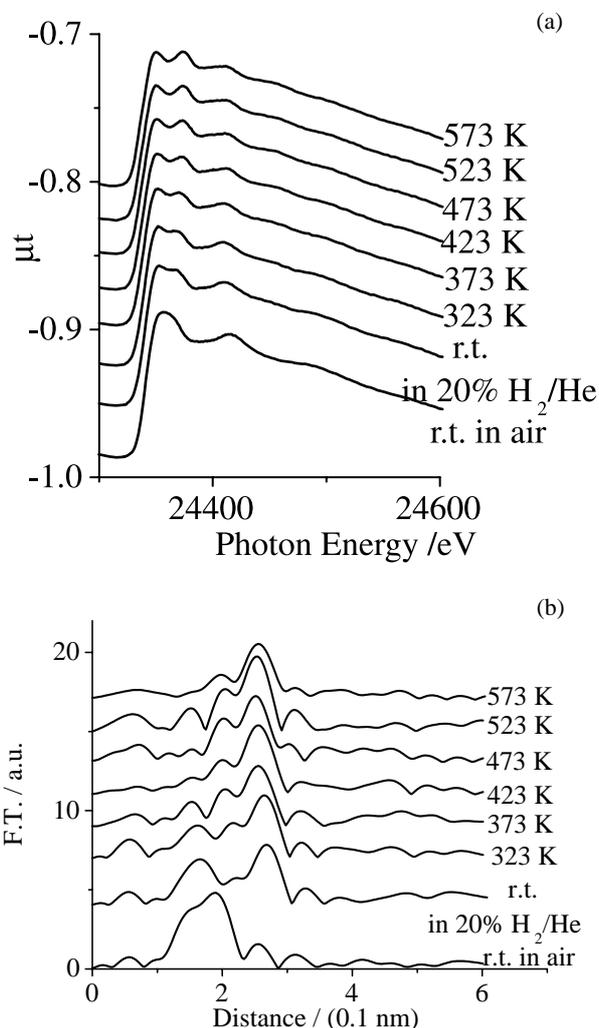


Figure 7. Change in Pd K-edge (a) XANES spectra and (b) Fourier transform of EXAFS spectra ( $k^3\chi(k)$ ) during reduction of 1.2 wt% Pd-Pt/USY under a flow of 20%  $\text{H}_2/\text{He}$  at a flow rate of 120 ml/min. Temperature was raised stepwise and each spectrum was observed keeping the sample at the temperature shown in the figure.

デルが提案されているが[8]、他の担体を用いた触媒よりも著しく高い性能を示す Pd-Pt/USY 触媒の担持金属の構造が同じである保証はない。本研究では、USY 担持 Pd-Pt 触媒の硫化水素共存下での in-situ XAFS を観察を比較検討することで、Pt 添加による効果を明らかにし、さらに、活性サイトの構造に関する情報を得ることを目的に実験を行ってきている。

触媒は USY ゼオライトに含浸法により Pd および Pt を担持した物で、Pd-Pt/USY と表すことにする。Pd-Pt/USY の担持金属量の比は前述のように最も

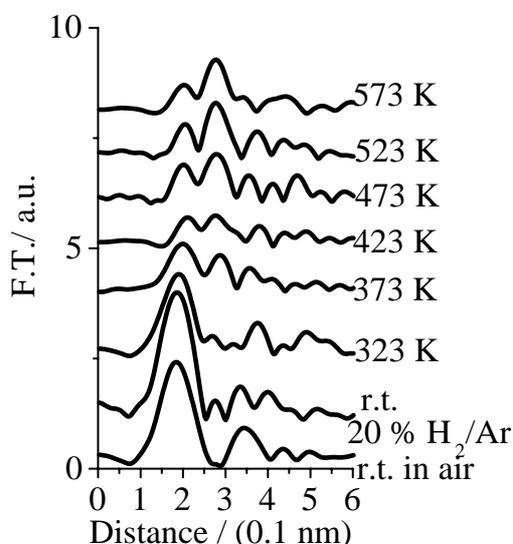


Figure 8. Change in Pt L<sub>III</sub>-edge Fourier transform of EXAFS spectra ( $k^3\chi(k)$ ) during reduction of 1.2 wt% Pd-Pt/USY under a flow of 20% H<sub>2</sub>/He at a flow rate of 120 ml/min. Temperature was raised stepwise and each spectrum was observed keeping the sample at the temperature shown in the figure.

活性の高い Pd/Pt=4 (原子比) とした。また全金属担持量は 1.2 wt% である。この実験の第 1 の目的は活性化された金属粒子の構造に関するインフォメーションを得ることである。まず、還元過程の Pd K-edge および Pt L<sub>III</sub>-edge の in-situ XAFS を測定した結果を Fig.7,8 に示す。まず Pd K-edge EXAFS のフーリエ変換の変化から Pd の構造変化を見てみる (Fig.7 (b))。焼成直後の触媒は 1~2 付近に Pd-O, Pd-Cl に帰属されるピークが観測される。焼成したサンプルであるから Pd-O が見えるのは当然であるが、Pd-Cl の寄与が出るのは、触媒調製時に金属前駆体として Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O を使っているため、もともとリガンドとして存在していた Cl が焼成後も表面上に残っている物と考えられる。さて、ここに、室温で 20% H<sub>2</sub>/Ar を導入すると一部の Pd は還元され金属粒子の Pd-Pd に帰属されるピークが 2.4 に現れる。すなわち、Pd は比較的還元を受けやすく室温でも還元が進行する。更に温度を上げてゆくと、373 K では金属状態の Pd-Pd が支配的になり酸化状態の Pd に起因する Pd-O や Pd-Cl は著しく弱くなる。XANES も 373 K では最終還元物の XANES に類似した物に変化していることから、373 K ではメイン種として金属クラスターが形成されている物と推定される。更に温度を上昇させ 573 K で 1~2 時間

還元することで還元が完了する。これに対して、Pt 側を見てみると (Fig.8)、焼成直後 Pt-O, Pt-Cl の寄与によるピークが 1~2 に現れるのは Pd と同様であるが、323 K まで金属クラスターの Pt-Pt は見えてこない。373 K で、金属クラスター中の Pt-Pt のピークが 2.5 付近に見えてくる。スペクトルは示していないが、XANES も 373 K で酸化された Pt から還元された Pt のパターンへの移行が開始する。以上まとめると、還元過程では、まず Pd 金属粒子の形成が開始し、続いて Pt の還元が進行する。この事から金属粒子形成の過程で最も可能性の高い機構は、まず Pd メタルクラスターが生成し、その後その Pd クラスターの周辺に Pt が金属粒子を形成して行くというものである。実際、573 K で測定した Pd K-edge EXAFS をカーブフィット解析すると、Pd-Pd の寄与のみでよいフィットが得られるので、Pd は Pd を主成分とする粒子を形成していることがわかった。Pt が Pd と結合を作って合金化しているかどうかは、今回の測定ではスペクトルの質が十分でないため解析はできていない。

さらに、573 K で還元処理後、553 K で 100ppm H<sub>2</sub>S+20%H<sub>2</sub>/Ar を流量 120 ml/min で導入した。そのときの経時変化を Fig.9 に示す。Pt L<sub>III</sub>-edge には H<sub>2</sub>S 導入直後から Pt-S の寄与によるピークが 1.9 に成長してくる。そして、100 分経過した時点で降硫化は進行しなくなり、100 分の時点で硫化が完了している物と推定される。これに対して、Pd K-edge は H<sub>2</sub>S 導入後徐々に硫化が進行して Pd-S による寄与が 1.9 付近に現れてくるが、100 分で一気に硫化が進行し 140 分のところでほぼ硫化は完了する。まとめると、まず、Pt 側が硫化を受けてその後 Pd が硫化されるということである。これらの結果から、活性化後の金属サイトの構造として最も可能性が高いものは、Pd を Pt が覆っているという物である。100ppm H<sub>2</sub>S+20%H<sub>2</sub>/Ar のガス中の硫化水素/水素比は実際の軽油モデル反応に用いている物と同一であるので、硫化条件下での最終的な構造は、実際の反応中に作用している触媒の構造に近い物と推定されるが、Pt 上の硫黄は比較的弱い結合で吸着しており、CO を導入することで一部が脱離することがわかった。このように、反応性の高い Pt サイトを外表面上に形成しそこで反応を進行させているのではないかと推定されるが、更に詳細な検討は続行中である。

まだ完全に結論に達しているわけではないが、USY 中の Pd-Pt 粒子の構造は、当初コロイドや

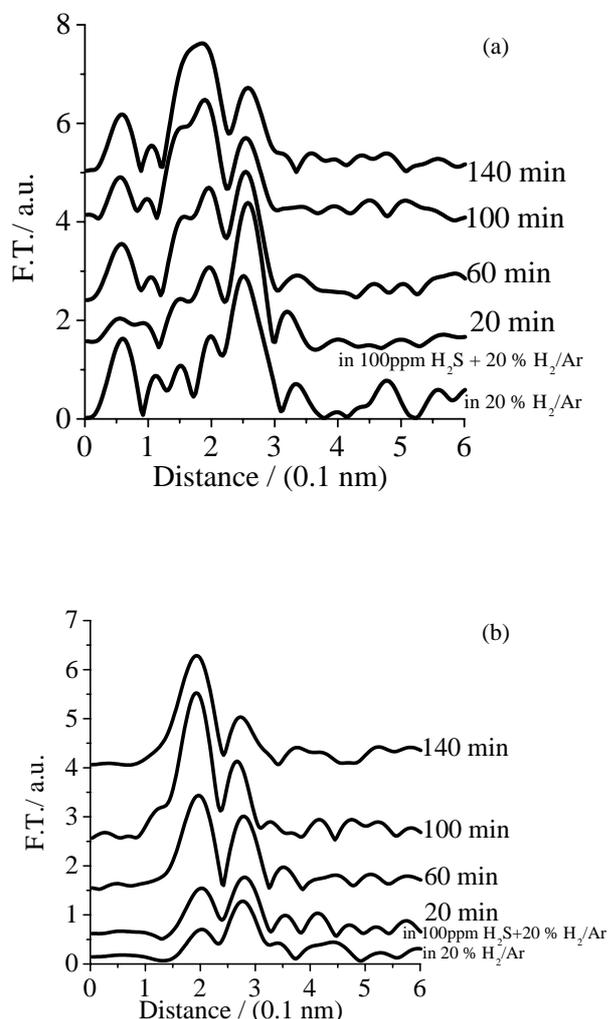


Figure 9. Change in Fourier transform of (a) Pd K-edge and (b) Pt  $L_{III}$ -edge EXAFS spectra ( $k^3\chi(k)$ ) during sulfidation of 1.2 wt% Pd-Pt/USY under a flow of 100ppm  $H_2S$  + 20%  $H_2/Ar$  at a flow rate of 120 ml/min. Temperature was fixed at 553 K.

$SiO_2-Al_2O_3$  上のPd-Pt粒子と同じPtをコアとするシェル構造であろうと推測していたが、様々な検討の結果、異なる構造である可能性が高くなってきた。今後はその構造の違いが活性とどのような関連があるのか明らかにすることが課題である。

さて、Pd-Pt/USY 触媒のPd-Pt粒子の構造解析における in-situ 測定の意義は、次の2点が考えられる。まず1つ目は、in-situ 測定で変化するサイトを知ることで構造を予測できるということである。もし、温度や気相中成分の組成を変えても金属粒子の構造が変わらないのならば、還元後の触媒や、硫化後の触媒を取り出して ex-situ 測定したスペクトルに関してモデルを立て詳細に検討することである

程度構造に関する予想を立てることは不可能ではない。しかし、そのような場合、可能性のある構造として複数のモデルが考えられることが多い。反応が進行し構造が変化して行く過程を in-situ で捕らえることで、生じる構造の可能性を絞ることが出来る。例えば、今回の系では、もし還元後の触媒のスペクトルのみから考えると、Pd は主に単成分で粒子を形成し、Pt は微粒子もしくはPdと合金を形成している可能性が高いということまではわかるが、Pd と Pt の位置関係は容易には推定できない。しかしながら、まずPdの粒子が形成しその後にPtの還元が進行している過程が in-situ 測定により捕らえていれば、その時点である程度構造に関する予測を立てることが出来る。in-situ 測定の2つ目の意義は、やはり、反応条件下での構造を捉えることが出来たということである。高温の反応条件下にあるものをクエンチして取り出せば何らかの構造変化が起こりうる可能性が否定できない。データは示していないが、今回の系では、反応温度で100ppm $H_2$ +20%  $H_2/He$  ガスを He ガスにスイッチしたところ明らかに構造に変化が現れた。限りなく in-situ に近い ex-situ 測定を行うためには、所定の条件下にある触媒を反応ガスと共に、一瞬のうちに液体窒素温度にしてクエンチするという方法をとることが必要であろう。それでもなお、真の反応状態を反映しているのか注意が必要である。

#### 4. まとめ

反応条件下の触媒、特にその最も反応に関与している表面の原子は、取り囲む雰囲気の変化で大きくその構造を変え、また、触媒反応の正味では変化がないように見えても、反応中も次々とその形態を変化させている。したがって、反応機構を総合的に理解するためには、反応中に何が起きているのか直接観察することが不可欠である。触媒反応条件下の触媒を in-situ 観察するという研究法は、触媒研究の中では反応機構解明のための常套手段である。著者も大学院に進学して初めての仕事は in-situ FT-IR による触媒の観察であった。XAFS は固体触媒の活性サイトの in-situ 測定に最適な方法であるにもかかわらず、日本国内で今まで実際の反応条件下での触媒の in-situ XAFS 観察が行われていなかったのは、日本国内の放射光施設内で化学実験を行うためには、一般の触媒実験研究室とはひとつレベルの違う安全対策が必要なのが明らかで、XAFS をツールとして使う触媒研究者がそこまではなかなか手を出

せなかったからであろう。幸い、職場が放射光施設に非常に近く、準備のため何度も行き来することがそれほど負担でない当グループでは、立ち上げのときこそ、それなりの苦労もあったが PF スタッフの方々のご理解ご協力を得て、実験を執り行うことが出来た。

また、本研究は XAFS 測定用ビームラインとしては最高齢の BL-10B を利用して行った物であるが、ビームラインが XAFS 測定用に最適化されているため、測定そのものには何ら問題はなく、もっぱら、セル周りの反応ラインのコントロールおよび管理に集中できた。BL-10B の使い慣らされた古さが、新しい実験を始める上で大きなメリットとなった。BL-10B は、PF スタッフの方々のご協力を得て、in-situ XAFS working sub group と共同で in-situ 測定用に改造計画が進んでいる。来期のビームタイムからは、in-situ 用にアップグレードされた姿が見られるものと期待される。すでに 700 時間を超える経験を経て、in-situ の方法も確立されてきた。今後は次の 3 つの展開を考えている。一つ目は、より高強度のビームラインを利用して、できれば、Quick XAFS や Dispersive XAFS といった手法も取り入れ、より高い時間分解能の出る測定ができるようになること。2 つ目は、より厳しい実際の工業的な利用に近い条件での測定。そのためには、やはり、より高強度のビーム、金属の壁で出来たセルでも透過できる光を利用して、より高圧高温な条件下での触媒の状態を透過法で測定したい。3 つ目は、XAFS と他のキャラクタリゼーションの手法を組み合わせ、同時測定をすることである。XRD と XAFS のコンビネーションは良く知られているが[9]、この 2 つの測定法は substrate 側の情報しか得られない。吸着種と触媒活性サイトの構造の同時測定が出来れば、触媒反応の理解は飛躍的に進むことは間違いない。以上 3 つの夢のいずれか一つでも実現させてみたいと考えている。

最後に、in-situ XAFS working sub group ホームページ (<http://staff.aist.go.jp/kk.bando/index-j.html>) に少しずつ情報を掲載しております。ご興味のある方は是非ご覧ください。

## 5 . 謝辞

CO<sub>2</sub> 接触水素化の in-situ XAFS の測定は、旧 物質工学工業技術研究所機能表面化学部表面解析グループ(現 産業技術総合研究所)の島田広道博士、松林信行博士、今村元泰氏、斎藤 健博士(現 原

研)、佐藤剛一博士、田中智章博士、Franck Dumeignil 博士(現 農工大)のご指導ご協力のもとに行われたことを感謝いたします。また、このような実験は野村昌治教授、宇佐美徳子助手をはじめとする PF スタッフの方々のご理解ご協力がなくては行えなかったものです。また、硫化水素を使用する実験では、2000 年 7 月より在籍している産業技術総合研究所環境調和技術研究部門クリーン燃料グループ(旧 物質工学工業技術研究所機能表面化学部触媒材料設計グループ)の葭村雄二グループ長、Lionel Le Bihan 博士、安田弘之博士のご指導ご協力を得たことをここに感謝いたします。また、PF を始めとする国内の放射光施設での各種 in-situ XAFS 測定を推進するため立ち上げた、in-situ XAFS working sub group の世話人メンバーの北海道大学朝倉清高教授、千葉大学 一國伸之助手、島根大学久保田岳志助手、東北大学 白井誠之助手、Virginia Poly Tech 大学 田 旺帝博士の方々は、実際の実験にもご協力いただき、また、常に多くのご助言ご協力をいただき in-situ XAFS 測定推進の原動力を与えていただいていることをここに感謝いたします。

また、本稿で紹介した研究は PF 課題番号 99G279、2000G283 により行われました。

## 引用文献

- [1] 阪東恭子, 表面科学, in press.
- [2] K. K. Bando, T. Saito, K. Sato, T. Tanaka, F. Dumeignil, M. Imamura, N. Matsubayashi, and H. Shimada, *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 581(2001).
- [3] K. K. Bando, K. Soga, K. Kunimori, N. Ichikuni, K. Okabe, H. Kusama, K. Sayama, and H. Arakawa, *Appl. Catal. A: General*, **173**, 47 (1998).
- [4] K. K. Bando, T. Saito, K. Sato, T. Tanaka, F. Dumeignil, M. Imamura, N. Matsubayashi, and H. Shimada, *Topics in Catalysis*, In press.
- [5] K. K. Bando, T. Saito, K. Sato, T. Tanaka, F. Dumeignil, M. Imamura, N. Matsubayashi, and H. Shimada, *Photon Factory Activity Report*, **18**, 58 (2000).
- [6] K. K. Bando, N. Ichikuni, K. Soga, K. Kunimori, H. Arakawa, and K. Asakura, *J. Catal.*, **194**, 91 (2000).
- [7] H. Yasuda, and Y. Yoshimura, *Catal. Lett.*, **46**, 43 (1997).

- [ 8 ] N. Toshima, M. Harada, Y. Yamazaki, and K. Asakura, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9927 (1992), T. Fujikawa, K. Tsuji, H. Mizuguchi, H. Godo, K. Idei, and K. Usui, *Catal. Lett.*, **63**, 27 (1999).
- [ 9 ] J. W. Couves, J. M. Thomas, D. Waller, R. H. Jones, A. J. Dent, G. E. Derbyshire, and G. N. Greaves, *Nature*, **354**, 465 (1991).

### 著者紹介



阪東恭子 Kyoko K. BANDO

産業技術総合研究所環境調和技術研究部門 研究員

〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1

TEL : 0298-61-4532

FAX : 0298-61-4532

e-mail : [kk.bando@aist.go.jp](mailto:kk.bando@aist.go.jp)

略歴：1994年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了、同年財団法人産業創造研究所化学研究部研究員、1996年科学技術振興事業団科学技術特別研究員、1999年物質工学工業技術研究所特別研究員、2000年物質工学工業技術研究所任期付研究員、2001年産業技術総合研究所研究員、現在に至る。理学博士。

最近の研究：燃料油水素化処理用固体触媒の in-situ XAFS による表面構造解析の研究。

趣味：音楽鑑賞。