

## 分散型硬 X 線吸収分光法による触媒反応追跡

鈴木あかね 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1  
 丹羽 尉博 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1  
 稲田 康宏 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1  
 野村 昌治 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

**要旨** エネルギー分散型時間分解 XAFS (DXAFS) 法の最大の特徴は、X 線をプローブとして触媒活性種の構造変化を in-situ かつ実時間追跡し、反応機構を速度論的に解析できることである。一方で DXAFS 法のスペクトルの質は試料の厚さや組成むらに非常に敏感である。触媒調製過程およびペレット調製法について工夫を重ねた結果、高担持量かつ高分散の触媒を調製し、通常法で  $k=210 \text{ nm}^{-1}$  まで良質なスペクトルを得ることが出来た。Ru<sub>6</sub>/MgO 触媒への CO 吸着、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒への CO 吸着、Pt/MCM-41 触媒への水素吸着/解離を実時間追跡した例を示す。

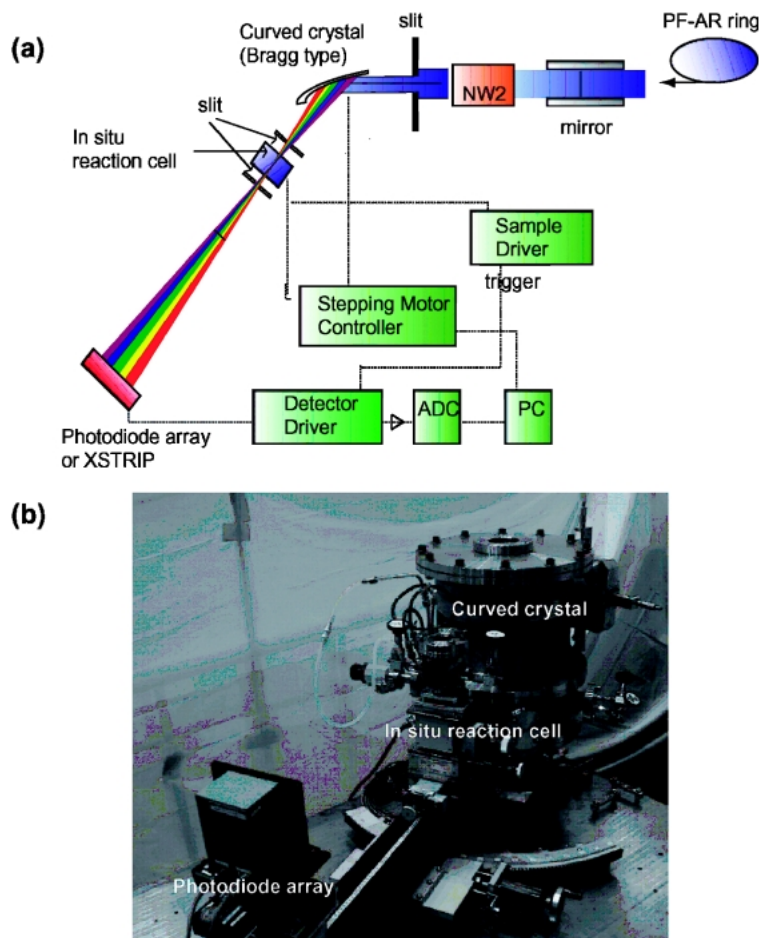
### 1. はじめに

固体触媒の触媒特性を担うのは、反応過程においてダイナミックな挙動を示す表面金属活性種である。この活性種の挙動を直接観測する事が出来れば、どんなに面白いだろうか？ では、どのような測定が有効だろうか？ この問いの答えの1つとして、エネルギー分散型時間分解 XAFS (DXAFS) 法がある。この手法の最大の特徴は、X 線をプローブとして活性種の構造変化を in-situ かつ実時間追跡し、反応機構を速度論的に解析できることである。固体触媒の機能は反応活性金属種の配位子交換、結合の伸縮/切断、電子移動等により発現するものであり、高活性触媒の開発にはこれらの現象を理解することが重要である。NMR、時間分解 IR 等は汎用的に使われるが間接的な情報しか得られず、活性種自身の構造変化を直接的には解析出来ない。また XRD は試料として結晶を要求される程度以上の濃度を必要とするので担持触媒には不向きな場合が多い。これらに対し、X 線吸収微細構造 (XAFS) 法は特定原子近傍の構造を解析する手段であり、周期構造を持たない試料に対して適用可能なことに加え、測定条件に対する制約が少ない優れた手法である。XAFS 信号を Fourier 変換して得られる動径構造関数からは対象原子からの距離を指標とした部位選択的な情報が得られる。触媒化学ではこの特徴を生かした多くの報告例があり、有用性は広く認識されている。更に XAFS 法に時間分解能を付与した DXAFS 法の開発により、反応途中に出現する反応中間体および不安定な短寿命化学種の in-situ かつ実時間観察およびその時間変化から反応速度を決定することが可能となり、触媒反応の分子・原子レベルでの反応機構に光が当てられつつある。我々は1998年から DXAFS 実験

を開始し<sup>1-9)</sup>、短寿命の触媒活性中間種を捕捉することに成功している。本稿では実験法、試料調製法のノウハウを紹介するとともに、DXAFS 法を用いた研究例をいくつか紹介する。

### 2. DXAFS 法とは

X 線を吸収する原子の周囲の局所構造情報を直接的に与える XAFS 法は、触媒の構造解析に今や不可欠の手法となりつつある。しかし通常の XAFS 法は一スペクトルの測定に十数分を要するため、反応前後の安定構造は測定できるが、動的な構造変化の追跡は困難である。これに対し、触媒研究に適用可能な2つの時間分解 XAFS 実験法がある。これらは Quick XAFS (QXAFS) 法<sup>10)</sup>と Dispersive XAFS (DXAFS) 法<sup>11)</sup>である。通常の XAFS 実験では各データごとに分光結晶の角度を変えてデータを蓄積し、また角度を変えることを繰り返すが、QXAFS では分光器を連続掃引しながら測定する (on the fly)。一方 DXAFS 法では湾曲した分光結晶を用いて目的とするエネルギー領域全域を同時に測定する。QXAFS は既存 XAFS 用ビームラインのわずかな改造で対応可能であること、透過法以外の検出法にも適用可能であること、XRD など他の解析法との複合化も可能であること等の利点があるが、入射 X 線のエネルギーを掃引するため、一つのスペクトルの始点と終点とで異なる時刻での状態を観測していることに注意が必要である。一方 DXAFS 法は、透過法に限定される等の制約はあるが、測定中に機械的な動きが全くなく安定であること、現状で十分な X 線強度があり、単発現象を追跡できる時間分解能を持ちうる点で優れている。



**Fig. 1** Schematic diagram (a) and photograph (b) of DXAFS set up at NW2A. The curved crystal is installed in the chamber filled with helium. The glancing angle of X-ray beam varies continuously across the crystal surface and results in different X-ray energies being reflected from different points on the crystal surface.

**Fig. 1**にDXAFS法の構成図を示す。湾曲結晶に白色X線が当たった時に、X線が当たる位置により入射角が異なるため、水平面内にエネルギーが分散する。水平面内に分散しているX線強度をフォトダイオードアレイ(PDA)やX線用CCD検出器、マイクロストリップ検出器等の一次元検出器を用いて位置敏感測定する。試料の厚さや組成むらによるスペクトルの歪みを防ぐために、試料は集光部に配置し、その均質な場所にX線を通す必要がある。触媒反応の研究では、試料の加熱処理やガス導入、レーザーの照射などにより反応を開始させることが多い。そのような加熱やガス導入に要する時間は反応と比して十分短くなければならない。また測定したい時間スケールに対して計測系が十分な時間分解能を有している必要がある。

DXAFS法は1981年に松下ら<sup>11)</sup>が放射光をX線光源として、秒オーダーの時間で金属箔のXAFS測定に成功した後、1982年にはフランスのA. Fontaineらも同様の手法で金属箔や無機酸化物の測定を報告した。その後、DXAFS法は世界各地の放射光施設において使われてきたがそれほど注目されなかった。なぜなら、実験用X線光

学系や位置敏感検出器の利用等の特殊性、エネルギー分解能の制約や、通常の透過法測定によるin situ観察がやっと開始された段階であったなど、DXAFS測定の必要性が叫ばれる環境になかったからである。また、1988年にR. Frahmらが秒程度での測定が可能で汎用性の高いQXAFS法を開発したこと、同じ時間分解能で比較するとQXAFSのエネルギー分解能がDXAFSより優れていたことも理由であろう。ところが近年になって、気相や吸着分子の速度論だけではなく、触媒自身の速度論的解析の要請が高まるにつれ、高い時間分解能で活性構造の変化を追跡できる手法としてDXAFS法に注目が集まってきた。

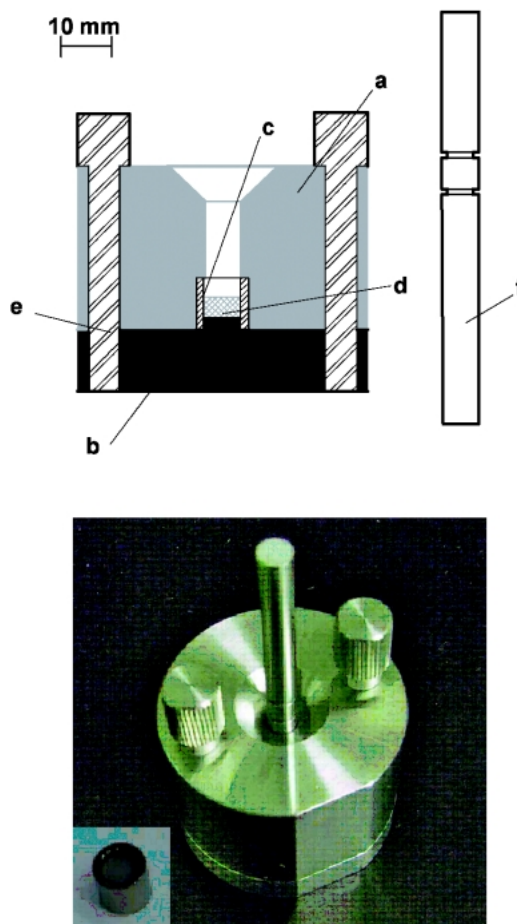
### 3. 試料調製

XAFSスペクトルの質を決定する重要因子は、(1)X線の強度と純度、(2)試料の均質性である。(1)に関して実験者が工夫出来ることは限られているが、(2)については工夫の余地が大きい。溶液や金属薄膜の場合は、均一で適切な厚さの試料を調製することが比較的容易である。しかし、固

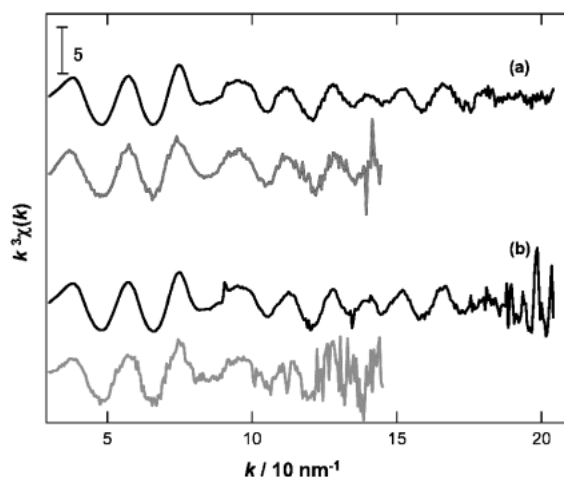
定化触媒等の粉末試料の場合、触媒調製過程、ペレット調製法に大きく依存する。DXAFS法の場合、異なるエネルギーのX線は異なる光路をとるため、通常法と比較して、試料の厚さや組成むらがスペクトルの歪みに与える影響が大きくなる。このため解析可能な波数 $k$ の範囲は従来 $k=100\text{ nm}^{-1}$ 程度であった。しかしPt-Ptのクラスター骨格領域をカバーするためには、 $k=140\text{ nm}^{-1}$ までのデータが必要であり、本研究では(1)試料調製、(2)ペレット作成方法について改善した。以下に、詳細に述べる。

(1)固定化触媒は、部分的に金属化しないよう、分散度を上げる必要がある。例えば、触媒調製過程には、焼成プロセスがあり、通常、内径6 mmから20 mmのガラス管の中に触媒粉末およびその上下にガラスワールを詰め、ガスフローしながら昇温を行う。しかし、試料の場所により、温度とガスの流量に不均一性が生じ、これが化学組成の不均一性の一因となる。そこで、粉を定位置ではなく、常に舞った状態にすることで調製条件の均一化を図った。また、通常は調製開始段階における担体および調製後に、試料粉末を乳鉢で細かくすり潰してペレットを調製するが、これでは不十分である。顕微鏡下での目視観測で組成の異なる部分は取り除いた後に乳鉢で細かくすり潰すという作業を試料調製の各段階で入念に行うことが均一な試料を調製するポイントである。3.5 wt% Pt/MCM-41触媒では、イオン交換法によりPt金属微粒子を担持し調製した。水素吸着量測定により分散度を測定し、Pt一原子あたり化学吸着した水素は0.9であり、0.5 wt%の低担持量の場合と同等の吸着量が得られ、高分散した触媒を合成できたことが確認出来た。(2)続いて粉末試料をペレット成型する。この際、一般的には油圧プレス機を使用するが、試料を均一に調製することは意外に難しい。また、試料の厚みが適正値から外れるとペレット成形自体が困難である。そこで、**Fig. 2**に示すようなペレット作成器具を作成した。外形10 mm、内径7 mmのSUS310製の筒(c)をベースプレート(b)の爪に引っ掛け、上蓋(a)を閉め、ピン(e)で固定する。最後にサンプルを上蓋にあるテーパを利用して筒(c)に詰め、上部から7 mmの棒(f)を用いて手で押すとリングの中にサンプルが詰まったペレットが完成する。この時、試料厚さが均一になるように針で粉末の厚さ調整を行う。試料(d)は筒(c)から外すことなくXAFS測定に用いる。本器具の特徴は、①均一なペレットを容易に作製可能、②厚さに関係なく油圧プレスを用いずに低圧で作製可能、③筒からペレットを外さないため、壊れ易い薄い試料でも容易に扱えることであり、これにより、昇温過程での温度ムラが生じにくく、in-situ測定においても、数十msecという時間スケールでもガスのペレット内部拡散に影響が無い試料の作製が可能になった。

**Fig. 3**にこの方法を用いて調製した試料のXAFS信号を示す。試料調製を注意深く行うことによりスペクトル(a)を得た。通常法では $k=210\text{ nm}^{-1}$ まで、またDXAFS法



**Fig. 2** Schematic diagram of the hand press for powder samples. (a): outer jacket, (b): base plate with a knurl, (c): sample holder tube, (d): sample, (e): fixing pins, (f): plunger whose end surface is anvil finished.



**Fig. 3**  $k^3$ -weighted EXAFS signal measured by the conventional XAFS (-) [21 min] and DXAFS (-) [60 ms] for Pt/MCM-41 cluster. a): Well prepared uniform sample, b): Non-uniform sample.

でも  $k=140 \text{ nm}^{-1}$  まで解析可能である。また、これらのスペクトルの測定時間は、通常法では 21 min であり、DXAFS 法の場合は 60 ms と 21000 倍も高速の測定が可能である。一方、注意深く調製した (a) と同じロットから採取した試料でも、ペレット調製の仕方によってはスペクトル (b) になってしまう。通常法では  $k=170 \text{ nm}^{-1}$  まで解析可能であるが、DXAFS 法では  $k=100 \text{ nm}^{-1}$  までしか解析出来ない。このように、ペレット調製は XAFS スペクトルの質に大きな影響を与え、特に DXAFS スペクトルはペレット調製の影響を受けやすい。試料調製に不備があると、データ積算時間を増やしてもスペクトルの質を改善出来ないため、細心の注意が求められる。

#### 4. DXAFS 法から得られた触媒化学現象

触媒は触媒作用中ダイナミックな構造変化を起こし、それが触媒特性を決めていることが多いが活性種については驚くほど不明な事が多い。配位不飽和な金属クラスターの反応性を利用するにはその金属骨格構造を保つことが重要であるが担持クラスターは触媒反応条件下で分解あるいは凝集し、元のクラスター構造を失うことが多い。そこで触媒表面上で活性点構造の変化が規定されて起こるもの例として  $\text{Ru}_6/\text{MgO}$ 、分解する例として  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  をターゲットとし、酸化物表面に存在する触媒活性種の吸着、脱離、骨格の伸縮など化学結合の挙動、順序などクラスター骨格構造変化を DXAFS 法を用いて明らかにした。

##### 4.1 $\text{Ru}_6/\text{MgO}$ 触媒の CO 吸着過程

$\text{Ru}_6\text{C}$  クラスターを担持した  $\text{MgO}$  は、 $\text{CO}/\text{H}_2$  ガスを導入すると  $\text{CO}$  を非解離型でアルデヒドへ選択的に還元する ( $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$ ) 優れた触媒<sup>12-13)</sup> である。しかしながら、反応中における  $\text{CO}$  分子の  $\text{Ru}_6\text{C}$  骨格への結合状態、および  $\text{Ru}_6\text{C}$  骨格の構造変化の詳細については解析されていなかった。本研究では、 $\text{CO}$  存在/非存在下における  $\text{Ru}_6\text{C}$  クラスターの活性構造変化を時間分解測定した。

Fig. 4 に示されるように、423 K におけるカルボニル化過程では  $\text{CO}$  が飽和吸着量の半分配位した後 (0-4.2 s) に  $\text{Ru}-\text{Ru}$  骨格が伸張し ( $R = 0.265 \text{ nm} \rightarrow 0.269 \text{ nm}$ ) (10.5 s)、その後配位  $\text{CO}$  の増加と共に  $\text{Ru}-\text{Ru}$  が終状態へと移行した ( $R = 0.269 \text{ nm} \rightarrow 0.271 \text{ nm}$ ) (31.5 s)。即ち担体と結合していない  $\text{Ru}$  一原子に対して 2 分子の  $\text{CO}$  が結合した後、遅れて  $\text{Ru}_6$  骨格の変化が生じている。

一方、Fig. 5 に示されるように 573 K における脱カルボニル化過程では、まず  $\text{CO}$  が飽和状態の半分脱離する間に  $\text{Ru}-\text{Ru}$  距離が  $0.271 \text{ nm}$  から  $0.269 \text{ nm}$  に僅かに縮み (0-4 min)、その後  $\text{CO}$  が完全に脱離 (11 min) してから  $\text{Ru}-\text{Ru}$  距離が  $0.269 \text{ nm}$  から  $0.265 \text{ nm}$  に減少する (15 min) ことが分かった。さらにこれらの構造変化を異なる温度で測定し、 $\text{Ru}-\text{CO}$  の配位数及び  $\text{Ru}-\text{Ru}$  の距離の変化より

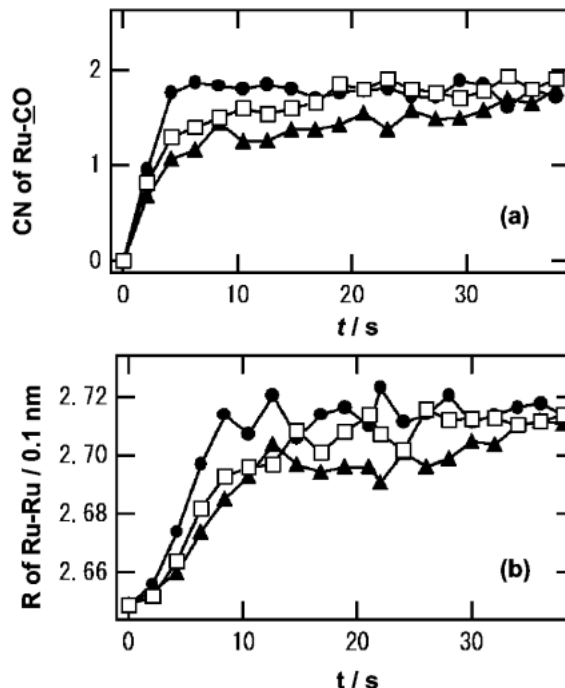


Fig. 4 Variation of coordination numbers (CNs) of Ru-CO (a) and interatomic distances (R) of Ru-Ru (b) during  $\text{CO}/\text{H}_2$  reaction at 523 (●), 473 (□), and 423 (▲) K.

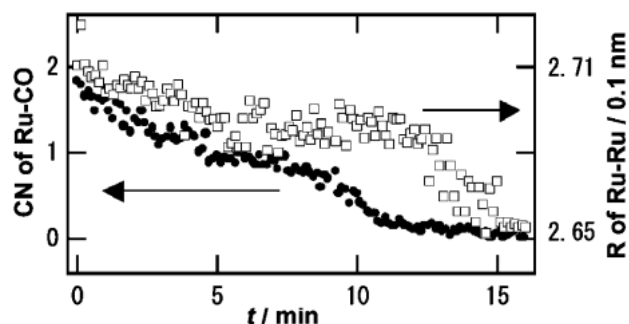


Fig. 5 Variation of CNs of Ru-CO (●) and R of Ru-Ru (□) during decarbonylation under vacuum at 573 K after  $\text{CO}/\text{H}_2$  reaction.

活性化エネルギーを求めることに成功した。結果を Fig. 6 に示す。

このように EXAFS の時間変化から、 $\text{MgO}$  担持  $\text{Ru}_6\text{C}$  クラスターのカルボニル化及び脱カルボニル過程は各々 3 段階の複合過程であり、カルボニル化過程と脱カルボニル過程では、 $\text{Ru}-\text{Ru}$  の結合長変化に関してヒステリシスが存在することが分かった。これは、対象元素からの距離を指標とした動態分析によって初めて明らかになった知見である。本結果から、本触媒を用いたホルムアルデヒド合成過程について以下の触媒反応機構を推定した： $\text{CO}$  が  $\text{Ru}_6\text{C}$  骨格に吸着することで、骨格が膨張し、骨格間サイトに  $\text{H}_2$  が侵入して  $\text{Ru}$  上の  $\text{CO}$  と反応しアルデヒドを生成する。アルデヒドの生成によって  $\text{Ru}$  上の  $\text{CO}$  が脱離される



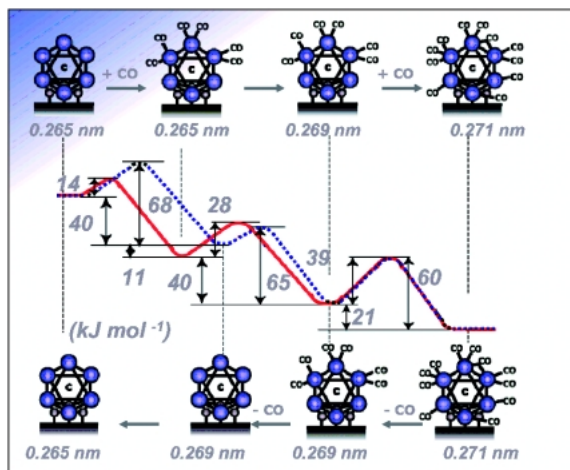


Fig. 6 The energy profiles for the structural changes in the steps determined by DXAFS.

ことにより骨格が再収縮する。継続的に供給されるCOによって、このように膨張・収縮が繰り返される。Fig. 6中の活性化エネルギーに示されるように膨張速度は収縮速度に比べて一桁速く、かつより低温でも反応が起こることから、膨張した構造が活性であることが明らかとなった。

#### 4.2 Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒のCO吸着過程

Rhは自動車の排ガスに含まれる有害物質を取り除く触媒として使用されるため数多くの研究がなされている。特にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面に担持されたRhクラスターは、CO吸着によりRh-Rh結合が切れてRhモノマー種に転換される特殊な性質を持つため多くの注目を集めてきた。この反応前後の構造はXAFSにより明らかにされているが<sup>14)</sup>、RhクラスターがCO吸着に伴いどのような過程を経て高分散状態に変化するか、その時間スケールおよびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面の役割などについての詳細は明らかではなかった。そこでRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒におけるCOの吸着とRhの表面分散過程の関係を明らかにするために、CO吸着過程を数百ミリ秒の時間分解能で追跡し、その反応機構を原子レベルで解明した<sup>6)</sup>。

2 wt%のRh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒は773 Kで前処理した $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にRhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>Oの水溶液を加え含浸法により調製した。得られた試料を3節に記した方法でディスク状に成型し、試料セル中で水素流通下(120 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>) 613 Kまで昇温(4 K min<sup>-1</sup>)し、更に同温度で1.5時間水素処理した後、573 Kで1時間排気した。

CO導入前( $t=0$  s)はRh-Rh( $N=5.0$ ,  $R=0.265$  nm)とRh-O( $N=1.6$ ,  $R=0.213$  nm)の存在が確認され、通常のXAFS実験結果と一致した。Rh fcc(111)面の層状構造を仮定すると、Rh周りのOとRhの配位数から、1層目に7原子と2層目に3原子のRhで構成されるクラスターがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面上に形成していることが分かる。Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のCO吸着過程におけるXAFS信号のフーリエ

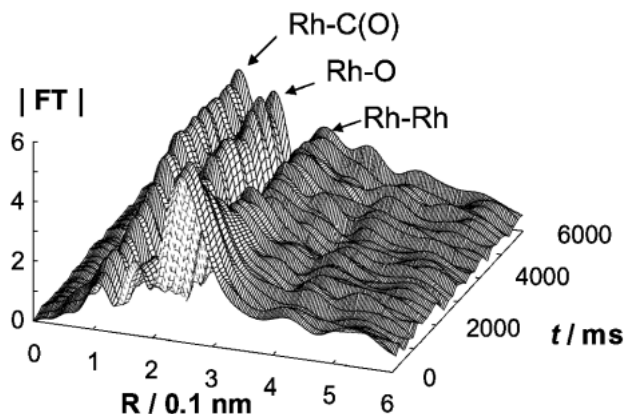


Fig. 7 The  $k^3$ -weighted EXAFS Fourier transformed functions for Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at the Rh K-edge during the carbonylation process at 298 K measured by DXAFS.

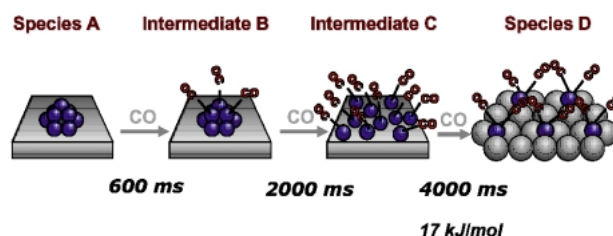


Fig. 8 An illustrative mechanism and time scales of three elementary steps at 298 K for the disintegration of Rh clusters on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during carbonylation.

変換の絶対値(動径構造関数)の時間変化をFig. 7に示す。この図から明らかのようにガス導入直後にRh-COのピーク強度が増大しているのに対し、Rh-Rhは遅れてピークが減少し、僅か数秒で消失していることがわかる。構造パラメーターを解析したところ、Fig. 8に示すようにこの反応は三段階で進行することが明らかになった。まずRhクラスター(始状態A)にCOが部分的に配位し(中間体B, [Rh<sub>10</sub>(CO)<sub>3</sub>],  $N(\text{Rh-CO})=0.7$ ) (0.6 s), 続いてCO/Rh=1までCOが吸着すると共にRh-Rh結合が切断される(中間体C, [Rh-CO]<sub>10</sub>,  $N(\text{Rh-Rh})=0$ ,  $N(\text{Rh-CO})=1.2$ ,  $N(\text{Rh-O})=2.5$ ,  $R(\text{Rh-O})=0.213$  nm) (3 s)。その後COが飽和吸着し、RhはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面の酸素原子とより強く結合しながらモノマー種として分散される(終状態D, [Rh(CO)<sub>2</sub>],  $N(\text{Rh-CO})=1.9$ ,  $N(\text{Rh-O})=3.2$ ,  $R(\text{Rh-O})=0.200$  nm) (6 s)。また三段階目の反応速度のみが活性化エネルギー17 kJ mol<sup>-1</sup>で温度に依存することとRh-Oの距離や吸収端近傍のスペクトル変化から、この過程でRhは0価から1価に酸化されると結論づけた。

このCO吸着挙動はFT-IRや吸着量測定により支持された。CO存在下ではRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から[Rh(CO)<sub>2</sub>] ( $\nu_{\text{CO}}$ : 2023, 2095 cm<sup>-1</sup>)になる前に、Rhに1分子のCOが配位した状態( $\nu_{\text{CO}}$ : 2060 cm<sup>-1</sup>)を経る(1.5 s)ことがIR測定より示唆された。また、圧力測定より求めたCO吸着量の挙動はDXAFSで決定した配位数の変化と一致し、

DXAFS 解析の高い精度が確かめられた。このように触媒活性種について DXAFS を用いて短寿命な中間種の存在とその構造に関する情報を得ることができる。

#### 4.3 Pt/MCM-41 触媒の水素吸着/脱離過程

SiO<sub>2</sub> などの担体に担持された Pt ナノクラスターは水素化反応等に対して高い活性を持つ優れた触媒である。このような反応では水素解離吸着機構の理解が重要であるが、吸着した水素の定量的解析手法は昇温脱離法に限られ、気相共存条件下で測定する事は困難である上、活性種の構造に関する情報は得られない。一方、Pt ナノクラスターの XAFS は触媒分野での重要性から多くの研究がなされてきた。その結果、水素を導入すると水素吸着により White line のピーク強度が低下するとともに高エネルギー側にピークが広がり<sup>15-16)</sup>、また Pt ナノクラスターの水素吸着に伴い Pt-Pt 結合が 0.003-0.02 nm 伸張することが報告されている<sup>17-18)</sup>。この反応は水素の吸着、解離、Pt ナノクラスター構造の変化等、複数の素過程を含み、多段階で進行すると考えられるが、反応途中の Pt ナノクラスターの構造・電子状態に関する報告はない。こうした一連の過程を逐次的に追跡することが吸着ダイナミクスの解明に必要であると考えられる。そこで我々は 3 節に記した方法で、3.5 wt% と高担持量でありながら高分散状態を保っている Pt/MCM-41 触媒を調製し、通常の XAFS および DXAFS スペクトルを測定した (Fig. 3)。また DXAFS を用いて 3.5 wt% Pt/MCM-41 触媒の水素吸着/脱離に伴う構造変化プロセスを 60 ms の時間分解で逐次追跡した。Fig. 9 には還元過程における XANES の変化を示す。A で示される White line の強度は白金の d 電子密度を反映し、B で示される White line 直後の谷の部分の変化は Pt に H が吸着していることを反映している。水素導入過程ではガス導入直後、1 s までに A, B 共に 6 割反応が進行し、その後 200 s かけてゆっくり反応が進行する。この過程においては A, B が逆方向に同様な挙動を示すことが分かった。一方酸素導入過程では、酸素導入直後、B が急激に減少し、1.8 s までに 6 割変化するが A は 1.5 割ほどしか変化しない、その後、4 s までに A は 5 割変化し 120 s かけてゆっくりと終状態へと変化する。即ち酸素導入過程では水素の脱離がドライビングフォースであり Pt は酸素と結合する事が分かった。また水素-酸素の表面反応に伴う水素吸着、骨格変動 (0.273 nm  $\leftrightarrow$  0.254 nm) に関するダイナミクスを明らかにした。

### 5. ナノ秒時分割 XAFS へ向けて：XSTRIP を用いた DXAFS 法の高速度化

光触媒反応において、UV-VIS 光の照射により生成する光励起金属化学種が重要な触媒作用を持つ。光励起により生成する配位不飽和低原子価金属化学種は、その金属中

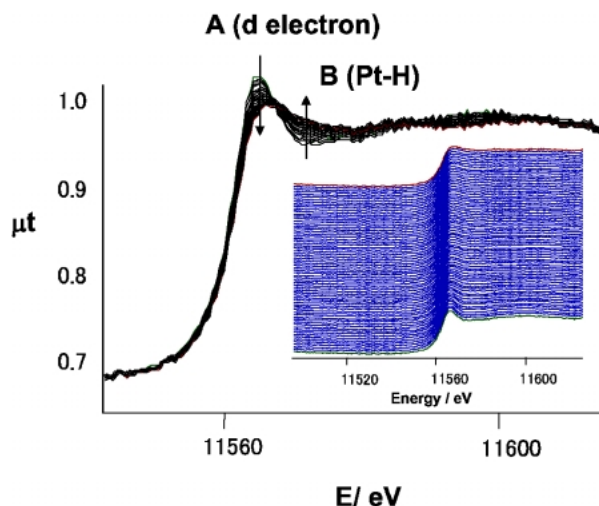


Fig. 9 A series of XANES spectra at Pt L<sub>III</sub>-edge in the reduction process of Pt/MCM-41.

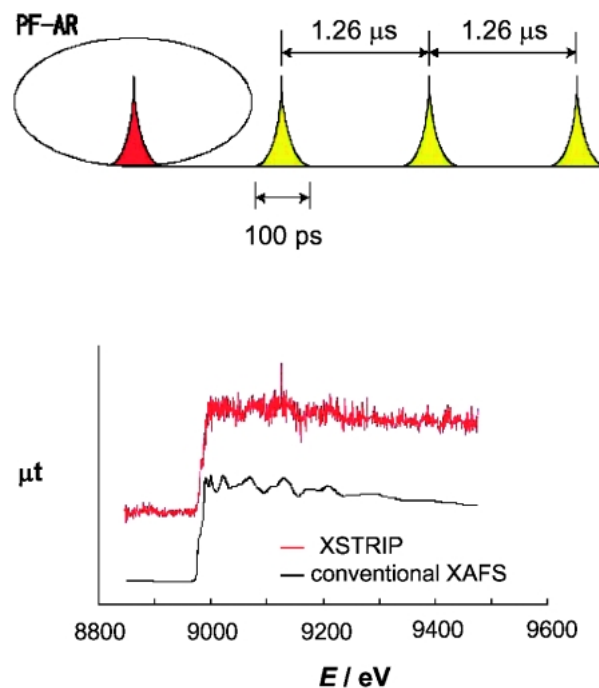


Fig. 10 Illustrative image of single bunch at PF-AR and XAFS spectra of Cu foil measured in 130 ps (red) with XSTRIP detector combined with DXAFS system and usual XAFS (black).

心近傍に反応相手となる物質を選択的に取り込み、高効率で還元する反応場である。従って、高効率な実触媒の開発にとって、基本的な金属化合物の光励起状態、中間種等を原子レベルで解明することは重要である。従来の電子、振動スペクトルをプローブとする測定法では活性化学種の構造の直接決定は困難である。一方、DXAFS からは金属中心からの距離を指標とする部位選択的構造情報が得られる。しかし活性種の寿命は多くの場合  $\mu$ s オーダー以下であり、測定は容易でない。

PF-ARは常時シングルバンチモードで運転を行っており、約100 ps幅のパルスX線が1.26  $\mu$ s間隔で得られる。中エミッタンスリングであるPF-ARに設置された真空封入型テーパードアンジュレーターは1 keV程度のエネルギー広がりに対して滑らかな強度分布を持ったEXAFS実験に適したX線を発生する。NW2Aでは1パルスでXANES測定が可能な大強度X線が期待される。通常のpump-probe実験では反応の再現性が不可欠であるが、電子がリングを一周する間に信号処理を出来る検出系があれば、1.26  $\mu$ s毎に100 psの時間分解能で単発現象を追跡することが可能となる。現在Daresbury lab.で開発されたピクセルアレイ検出器(XSTRIP)<sup>19)</sup>を利用した装置の立ち上げおよび評価実験を行っている。XSTRIPはデータ処理速度の制約から測定時間間隔22  $\mu$ s以上に制限され、S/N比は通常のXAFSスペクトルと比べるまでもないが、100 ps幅の単パルスでXANESスペクトルを得ることが出来た(Fig. 10)。今後、検出素子の改良による検出感度の改善、信号処理回路の高速化による信号読み出し間隔の短縮も期待される。

## 6. おわりに

XAFSはX線吸収原子の周囲の電子状態、配位数や原子間距離等の構造情報を直接的に与えることが出来る強力な手法である。しかしながら反応速度解析において、XAFSが万能とは限らず、紫外可視、赤外分光等の方が優れている場合もある。従って、研究対象がXAFSのメリットを十分に享受出来る系であるかどうか検討が重要である。XAFSの特徴は原子選択性にあるが、一方で部分的な化学状態の変化に関しては鈍感な面がある。触媒反応の場合これは長所とも短所ともなりうる。X線吸収スペクトルの吸収の大部分は原子吸収に起因しており、構造を反映するXAFS部分は、10%以下であり、比較的鈍感であることは注意を要する。また、DXAFSに限らずXAFS全般に共通するが、測定対象の濃度が重要である。更に反応中間体を測定するのなら、十分な濃度で中間体が生成する反応系に条件を設定する事が重要である。

最後に、DXAFS法の利用状況について述べたい。DXAFSを利用するグループは世界的にみても限られている。各種の検出法が使える、汎用性という面ではQXAFSや通常のXAFS法の方が適当である。だが、たとえ多くの困難があろうとも短時間で起こる単発現象の挙動を理解しようとする場合、DXAFS法は非常に魅力的な手段であることには変わりない。

普及していない理由の1つは、セットアップの難度が高い事である。これは装置の改良や調整法の確立により、しきいは低くなりつつある。次に、DXAFSの測定機構や性能が十分に理解されていない事がある。XAFSを使用していないグループにもDXAFSの長所を生かせる案件

を多く見受ける。我々としては、装置性能の向上、より簡便なセットアップの確率によりDXAFS測定の汎用性を高める事、更に、測定例を公開・報告し、DXAFSの認知度を異なる分野までも高める事であると考えている。更に今後、このDXAFSを究極の手法として発展させるに当たり、装置開発グループと反応のグループが協力し合って開発を進めることが重要である。

DXAFS装置の開発および利用研究は岩澤康裕教授、朝倉清高教授、紫藤貴文助教授、山口有朋博士と共同で行ってきたものである。Ptの測定においては小池祐一郎博士と共同で行ってきたものである。XSTRIPは、Daresbury lab.で開発され、David Bogg, Jon Headspith, Giuseppe Salvini, Richard Farrowらの協力を得て立ち上げを行った。

## 参考文献

- 1) A. Yamaguchi, T. Shido, Y. Inada, T. Kogure, K. Asakura, M. Nomura and Y. Iwasawa: *Catal. Lett.* **68**, 139 (2000).
- 2) A. Yamaguchi, A. Suzuki, T. Shido, Y. Inada, K. Asakura, M. Nomura and Y. Iwasawa: *Catal. Lett.* **71**, 203 (2001).
- 3) A. Yamaguchi, T. Shido, Y. Inada, T. Kogure, K. Asakura, M. Nomura and Y. Iwasawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 801 (2001).
- 4) A. Yamaguchi, A. Suzuki, T. Shido, Y. Inada, K. Asakura, M. Nomura and Y. Iwasawa: *J. Phys. Chem. B* **106**, 2415 (2002).
- 5) Y. Iwasawa: *J. Catal.* **216**, 165 (2003).
- 6) A. Suzuki, Y. Inada, A. Yamaguchi, T. Chihara, M. Yuasa, M. Nomura and Y. Iwasawa: *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4795 (2003).
- 7) A. Suzuki, A. Yamaguchi, T. Chihara, Y. Inada, M. Yuasa, M. Abe, M. Nomura and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B* **108**, 5609 (2004).
- 8) Y. Iwasawa, A. Suzuki and M. Nomura: *Phys. Scripta* **T115**, 59 (2005).
- 9) A. Suzuki, Y. Inada and M. Nomura: *Catal. Today* **111**, 343 (2006).
- 10) R. Frahm: *Nucl. Instrum. Methods* **A270**, 578 (1988).
- 11) T. Matsushita and R. P. Phizackerley: *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 2223 (1981).
- 12) Y. Izumi, T. Chihara, H. Yamazaki and Y. Iwasawa: *J. Phys. Chem.* **98**, 594 (1994).
- 13) T. Chihara, K. Aoki and H. Yamazaki: *J. Organomet. Chem.* **383**, 367 (1990).
- 14) H. D. J. van't Blik, J. B. A. D. van Zon, T. Huizrunge, J. C. Koningsberger and R. Prins: *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3140 (1985).
- 15) K. Asakura, T. Kubota, N. Ichikuni and Y. Iwasawa: *Proc. 11th Int. Congress on Catalysis, Baltimore, Stud. Surf. Sci. Catal.* **101**, 911 (1996).
- 16) T. Kubota, K. Asakura, N. Ichikuni and Y. Iwasawa: *Chem. Phys. Lett.* **256**, 445 (1996).
- 17) D. C. Koningsberger, J. de Graaf, B. L. Moret, D. E. Ramaker and J. T. Miller: *Applied Catalysis A* **191**, 205 (2000).
- 18) S. J. Cho, W. S. Ahn, S. B. Hong and R. Ryoo: *J. Phys. Chem.* **100**, 4996 (1996).
- 19) J. Headspith, G. Salvini, S. L. Thomas, G. Derbyshire, A. Dent, T. Rayment, J. Evans, R. Farrow, C. Anderson, J. Cliche and B. R. Dobson: *Nucl. Instrum. Methods* **A512**, 239 (2003).

## ● 著者紹介 ●

**鈴木あかね**

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所。日本学術振興会特別研究員

E-mail: akane@post.kek.jp

専門：触媒化学

## 【略歴】

東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了，博士（理学），2004年4月から現職。触媒を用いた時間分解 XAFS 法に従事している。

**稲田康宏**

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所助教授

E-mail: yasuhiko.inada@kek.jp

専門：無機反応化学

## 【略歴】

1992年名古屋大学大学院理学研究科博士課程（前期課程）修了，博士（理学），1992年名古屋大学理学部化学科助手，1998年名古屋大学物質科学国際研究センター助手，2004年より現職。

**丹羽耐博**

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所産学連携研究員

E-mail: yasuhiko.niwa@kek.jp

専門：溶液化学，錯体化学

## 【略歴】

2005年立命館大学大学院理工学研究科博士後期課程満期退学。理学修士。2005年10月より現職。

**野村昌治**

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所教授

E-mail: masaharu.nomura@kek.jp

専門：XAFS 実験法開発

## 【略歴】

1982年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了，理学博士，高エネルギー物理学研究所放射光実験施設助手，助教授，高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所助教授を経て，1999年より現職。

## Real time studies of catalytic reactions by DXAFS

**Akane SUZUKI**

Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

**Yasuhiro NIWA**

Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

**Yasuhiro INADA**

Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

**Masaharu NOMURA**

Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

**Abstract** DXAFS is a powerful technique for elucidating dynamic structure changes at active metal sites on catalyst surfaces. It opens a new area of structure kinetics, revealing kinetic parameters during catalytic reactions, catalyst preparations, and catalyst deactivation and regeneration. However, DXAFS is sensitive to sample homogeneity. Thus the sample and pellet preparation methods were improved. In so doing, highly dispersed catalysts were prepared at high loading and XAFS signal was obtained up to  $k = 210 \text{ nm}^{-1}$ . Here, example of such catalytic reactions observed with DXAFS are introduced; CO adsorption on  $\text{Ru}_6/\text{MgO}$ , CO adsorption on  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and hydration and dehydration of  $\text{Pt}/\text{MCM-41}$ .