

新規金属燐化物脱硫触媒の機能と構造解明

Function and structure analysis for new class of metal phosphides

朝倉清高 (Kiyotaka Asakura)

北海道大学・触媒化学研究センター・教授



研究の概要

高活性脱硫触媒 Ni_2P の活性点構造およびメカニズムをオペランド高速 XAFS 法で決定した。これと同時に単結晶 Ni_2P の表面科学的研究をすすめて、 Ni_2P の活性構造を明らかにするとともに、その表面構造が条件により大きく変化することを見出した。新しい表面化学顕微鏡法である XANAM, EXPEEM の開発を行った。このような機能と構造を解明することで、 Ni_2P の活性を十倍以上高めることができた。

研究分野：環境触媒・触媒化学・触媒キャラクタリゼーション

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：オペランド分光、その場観測、高速 XAFS、脱硫触媒、燐化物触媒、STM, XANAM, EXPEEM、表面科学

1. 研究開始当初の背景

自動車等の燃料中に含まれる硫黄分の規制強化に伴い新規脱硫触媒の開発が急務の課題である。海外共同研究者である S Ted Oyama 教授は、担持した Ni_2P が脱硫反応に高い活性を示すことを見出した。そこで、この燐化物触媒を高活性化し、深度脱硫触媒開発を進めることが求められた。

2. 研究の目的

本研究は 1. 燐化物触媒の高温、高圧実反応条件下における動的構造決定手法開発 2. 燐化物触媒活性点の構造と反応メカニズムの解明 3. 表面科学的手法による燐化物触媒の活性発現機構の解明と新しい表面科学的手法の開発を目的に研究を行った。

3. 研究の方法(主な購入品)

3.1. 高温高圧セルの開発

25 MPa、500 K のオイル存在条件下で測定可能にするため、cBN を X 線窓に用いた新しい in-situ XAFS 測定セルを作製した。

3.2. 高速 XAFS 測定装置の開発

反応中に触媒構造がどのように変化するかを追跡するために、通常の 3 桁高速で XAFS を測定することのできる高速 XAFS システムを開発した。また、in-situ 赤外分光法、on-line 質量分析器を装備して、反応中の吸着種や生成物を同時計測するオペランド XAFS 法の開発に成功した。こうした研究に必要なビームラインを物質構造研究所の放射光施設に建設し、触媒研究の拠点を作った。

3.3 Ni_2P の単結晶を用いた研究展開

さらに詳細な反応機構解明のため、構造を原子レベルで規定することのできる Ni_2P 単結晶表面を用いて、STM, TDS, XPS, EXPEEM などの表面科学的手法により研究した。全反射蛍光 XAFS 法という最新の手法を用いて、酸化物担体との相互作用を解明し、新しい表面化学顕微鏡法である EXPEEM と XANAM の開発を行った。

4. 研究の主な成果

4.1. 高温高圧セルの開発

新素材である cBN を X 線窓材とした高温高圧セルにより Ni_2P の実反応条件下における研究を展開し、NiPS という活性点構造を見出した。

4.2. 高速 XAFS 測定システムとオペランド XAFS 法の開発

高速オペランド XAFS で測定した結果、NiPS の形成速度とその活性化エネルギーを求めることができた。さらに、吸着種の観察や生成物の時間変化から NiPS 構造が活性構造であることを直接証明するとともに、図 1 に示す反応メカニズムを提案した。

4.3 表面科学的手法による燐化物触媒の活性発現機構の解明と新しい表面科学的手法の開発

Ni_2P は、P が昇温により脱離しやすく、容易に表面再構成をおこし、 $2/3 \times 2/3, 2 \times 2, \sqrt{3} \times \sqrt{3}R30$ 構造 ($\text{Ni}_2\text{P}(0001)$ 表面)、 $c(2 \times 4)$ ($\text{Ni}_2\text{P}(10\bar{1}0)$) などの複雑な超構造をあたえることを見出した。このため、表面の清浄化、平坦化が大変に困難であるが、調製条件を注意深く制御することで、平坦な表面を作製して、 $\text{Ni}_2\text{P}(0001)$ の (1×1) 表面に存在する $\text{Ni}_3\text{P}, \text{Ni}_3\text{P}_2$ という 2 つの異なる表面構造の原

子分解能 STM 像を取得することに成功した。これは遷移金属燐化物の STM による初めての原子像観察である。この Ni₃P 構造上で水素が解離し、活性表面であることを示した。この結果は Ni₂P 触媒開発にフィードバックされ、触媒調製の合理的指針をあたえた。また、偏光蛍光 XAFS 法により、Ni が担体の表面アニオンと強く相互作用することや P が Ni 表面に吸着すると強い共有結合を作ること明らかにした。Ni₂P の表面のマイクロ構造や化学状態を検討するための新しい顕微分光法である EXPEEM(エネルギー選別型 X 線光放出電子顕微鏡 Energy filtered X-ray photoemission electron microscopy)および XANAM(X-ray aided non-contact atomic force microscopy : X 線非接触原子力顕微鏡)を開発し、原理実証実験を展開するとともに、Ni₂P 表面へ応用した。

5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

高温高压セルの開発は、XAFS 国際会議で真の触媒条件下の XAFS 測定と評価され、セルの問い合わせを内外から受けている。QXAFS ビームラインの完成により放射光に触媒研究拠点を形成し、国内外の研究者が 100%に近い稼働率で利用されている。

また、表面構造研究は、高活性 Ni₂P 触媒の開発に feedback され、10 倍の活性向上を達成した。

XANAM と EXPEEM 法と言った新表面化学顕微法の開発を開発に成功した。

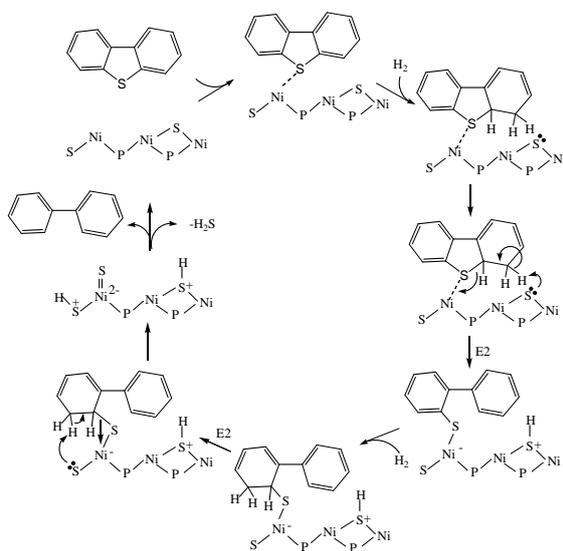


図 1 Ni₂P 触媒の脱硫反応機構

6. 主な発表論文

(研究代表者は太字、研究分担者は二重下線、連携研究者は一重下線)

1. M.G. Moula, S. Suzuki, W.J. Chun, S. Otani, S.T. Oyama and **K Asakura**, *The first atomic scale observation of a Ni₂P(0001) single crystal surface*. Chem.Lett. **35**,90(2006).
2. S.Suzuki, Y.Koike, K.Fujikawa, W.J. Chun, M.Nomura and **K Asakura**, *An approach to nano-chemical analysis through NC-AFM technique*. Topic in Catal. **117**,80(2006).
3. T.Kawai, K.K.Bando, Y.K.Lee, S.T.Oyama, W.J.Chun, **K.Asakura**, *EXAFS measurements of a working catalyst in the liquid phase: An in situ study of a Ni₂P hydrodesulfurization catalyst* J.Cat. **241**,20 (2006).
4. MNomura, Y. Koike, M. Sato, A. Koyama, Y. Inada and **K.Asakura**, *A New XAFS Beamline NW10A at the Photon Factory*. AIP Conference Proceedings. **882**,896-899(2007).
5. H.Niimi, W.J.Chun, S.Suzuki, **K.Asakura** and M. Kato, *Aberration-corrected multipole wien filter for EXPEEM*. Rev.Sci.Instrum. **78**,063710 (2007).
6. T.Kawai, W.J.Chun, **K.Asakura**, Y.Koike, MNomura, K.K.Bando, S.T.Oyama, H.Sumiya, *Design of a high-temperature and high pressure liquid flow cell for XAFS measurements under catalytic reaction conditions*. Rev.Sci.Instrum. **79**,014101. (2008).
7. K. Kinoshita, G.H. Simon, T. Konig, M. Heyde, H.J. Freund, Y. Nakagawa, S. Suzuki, W.-J. Chun, S.T. Oyama, S. Otani and **K. Asakura**, *A scanning tunneling microscopy observation of $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30 reconstruction Ni₂P (0001)*. Jpn.J.Appl.Phys. **47**,6088(2008).
8. Y.Koike, K. Fujikawa, S.Suzuki, W.J.Chun, K.Ijima, MNomura, Y.Iwasawa **K.Asakura**, *Origin of self-regulated cluster growth on the TiO₂(110) surface studied using PTRF-XAFS*. J.Phys.Chem.C. **112**,4667 (2008).
9. S. Suzuki, G.M. Moula, T. Miyamoto, Y. Nakagawa, K. Kinoshita, **K Asakura**, S.T. Oyama and S. Otani, *Scanning tunneling microscopy and photoemission electron microscopy studies on single crystal Ni₂P surfaces*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. **9**,195-201(2009).

ホームページ等

<http://www.hucc.hokudai.ac.jp/~q16691/index.html>