

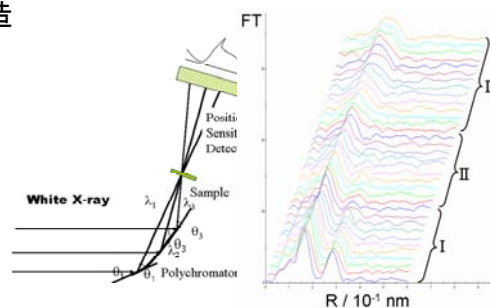
ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-6. 放射光科学
小項目	1-6-2. その場観察

概要（200字以内）

EXAFS は X 線吸収分光法であり、その場での触媒構造の変化を追跡できる手法である。エネルギー分散型および角度高速掃引型 EXAFS が開発され、秒以下の測定ができるようになった。

実用触媒反応の実験も可能となり、脱硫触媒、自動車触媒、燃料電池等の開発に EXAFS が広く使われている。さらに今後高速、高空間分解能が達成され、一活性点の反応中の構造変化を追跡できると期待される。



分散型 XAFS 装置と Ni₂P の構造の時間変化測定

現状と最前線

EXAFS は、X 線の内殻電子吸収現象を利用した手法であり、吸収原子周辺の構造を与える。X 線は、気相や液相を透過し、気相や液相共存下の固体の構造を知ることができる。多くの触媒反応において、反応中と反応前後の構造は異なることがあり、構造をその場観測することは触媒の反応メカニズムの解明や新規触媒開発に不可欠である。また、時々刻々変化する様子を追跡することで反応中間体や反応素過程を明らかにできる可能性がある。したがって、反応ガス存在下で、時分割の測定を行うことで、反応活性構造を同定し、反応メカニズムを解明することが可能と考えられる。反応条件下での測定については、高圧ガス存在下で、X 線透過窓を冷やすことで、100-200 気圧という高圧下での測定が可能となっている。一方、液相共存下においても、cBN などの新しい高温高圧に耐える窓材の開発により、100 気圧、600 度程度の実用触媒反応領域まで可能になっている。

一方、時間分解能は、放射光などの高輝度 X 線源とモノクロメータを高速回転させることで、秒以下の測定ができるようになっている。また分散型 XAFS の利用により、m 秒からμ秒の時分割を可能になっている。

この結果、NO_x 自動車の時分割 in-situ 構造解析、脱硫触媒の in-situ 構造解析、燃料電池触媒の in-situ 構造解析など、次世代の環境エネルギー触媒の構造解析に大きな力を発揮し、新しい触媒開発の指針を与える触媒分野では欠かすことのできない手法になっている。また、産業界からも多くの注目を集め、実用触媒への適用もなされている

X線回折法もまた、EXAFSと同様にX線を用いることで、特定結晶構造の形成や変化の様子を時々刻々追跡することができる。特に湾曲したPSPC(位置敏感分析器)を用いることで、同時にX線回折パターンを測定することができる。

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

1. μs オーダの高速時間分解測定の実現と反応中間体の同定と構造決定

分散型 XAFS 装置を用いて、ストロボライク測定を行い、反応中間体を同定し、構造を決定する。

2. マイクロビーム化と不均一実サンプル測定の実反応条件測定の実現

触媒は元々不均一であり、反応中も不均一状態になると考えられ、EXAFS はその平均構造を与えるため、詳細な構造研究に限界がある。そこで、マイクロビームを実現し、サンプルの局所構造のみを測定することで、詳細の構造を得る。

X線自由電子レーザーによるポンププローブ法の開発

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

1. ns オーダの超高速時間分解測定の実現と反応中間体構造変化の追跡

ns の構造変化を直接観察する。このためには、ERL といった超高輝度の白色 X 線源の実用化が欠かせない。

2. ナノビームの実現

ナノビームを実現し、活性点 1 個の EXAFS の測定を実現させ、構造の詳細を得る。

3. 高速構造解析による実時間

膨大な時空間スペクトルデータから構造を高速に推定し、その構造変化を時々刻々計算するソフトウェアの開発

キーワード

EXAFS、QXAFS、分散型 EXAFS、In-situ EXAFS、X線回折

(執筆者： 朝倉 清高)