

ディビジョン番号	12
ディビジョン名	触媒化学

大項目	1. 触媒キャラクタリゼーション
中項目	1-2. Operando 観測
小項目	1-2-1. operando 解析

概要（200字以内）

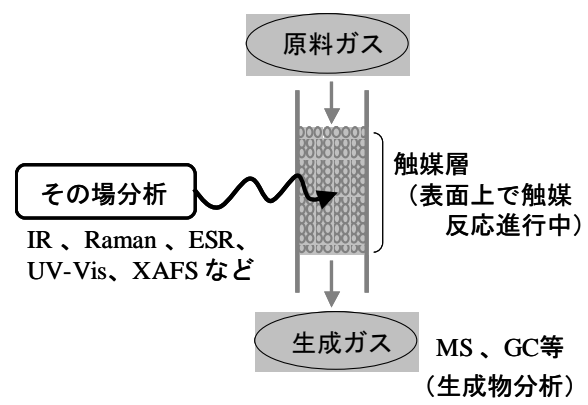
触媒作用中に実際何が起きているかを見る方法として、期待する反応が進行していることを確認しながら触媒を解析する「operando 解析」が、かなり現実的な手法として開発されてきた。既に IR、Raman、ESR、UV-Vis、XAFS 等で、更にそれらが組み合わせられた同時測定による触媒解析報告例が増加している。今後は触媒作用の本質解明に向けた方法論の確立、より広範な分析手法への適用、更なる性能向上等によるボトムアップが期待される。

現状と最前線

固体触媒の表面で正に触媒反応が進行している時に実際何が起きているのかを知ることには、学術的な興味は言うまでもなく触媒開発を効率良く行う上でも非常に有用である。固体触媒を評価する多くの分析手法においてこれまで in-situ での解析が数多く報告されているものの、その実体は前処理を行っているだけであったり、温度をかけるだけであったり、反応条件から見ればあまりに低圧での状況を見ていたりなど、必ずしも実用的な触媒反応が進行している状況下で追跡しているとは言えない場合が多かった。

これに対し、最近の機器性能の進歩やその場観察のノウハウの蓄積が後押ししたこともあり、触媒が実際に作用している状況下で分析を行う「operando 解析」がいくつかの分析手法に対して可能となってきた。本解析手法の骨子は反応温度で原料ガスを流すだけでなく生成物をリアルタイムに分析することで、触媒が作用していることを確認しながら分析を行うことにある。対応する分析手法としては、IR、Raman、ESR、UV-Vis、XAFS 等があり、主に酸化物系触媒を中心とした種々の触媒系に対し

operando 解析の概念図



て適用されている^{1), 2)}。また、生成物をきちんと観測するには触媒層内部を原料ガスが流れ十分に触媒と接触するようにセルが設計されていることが望ましく、このような目的に適うセルがそれぞれの分析手法ごとに開発されている。さらには UV-Vis、Raman、XAFS の同時 *operando* 測定による担持 Mo 触媒の解析など、いくつかの分析手法を同時に実現する測定系も提案されてきている。

operando 解析が可能となれば触媒上で起こっている現象を把握するという方向には必ずや近づいていくであろうが、触媒作用の本質へは必ずしも到達するとは言えない。丹念に条件を変えてその挙動を見るだけでなく、他の *ex-situ* での分析手法による測定結果ももちろん重要であるし、場合によっては反応速度論的考察や理論計算によるシミュレーションの助けを借りるのが効果的な場合もあるだろう。最終的にはこれらを総合的に解釈、判断する必要があるが、*operando* 解析を上手く活用して触媒開発を行う方法論が今後求められる。

分析手法という切り口で見れば、それぞれの分析手法に万能なもの無く、どの分析手法から得られる知見がその触媒系の理解に有効になるかは触媒材料および触媒反応の種類に依存してくるという状況は *ex-situ* 解析と変わるものではない。更に広範な分析手法において *operando* 解析可能なように適用範囲を広げていくことが求められている。XPS は既に原料ガス導入下での測定が行われており *operando* 的に使われているが、その圧力は高いもので数 mbar のオーダーであり一般的な触媒反応のレベルからするとまだ低く、更なる高圧化が期待される。さらに、同タイプの分析手法でも高時間分解能、高感度等の分析技術の進歩が *operando* 解析に適用されれば、さらに強力なツールになると考えられる。

まだ *operando* 解析を用いた例は相対的に少ないが、今後このような *operando* 解析手法の自動化、システム化が進み多大な労力なく多くのユーザーが本解析手法を駆使することで、また種々の触媒系に適用されることにより、全体のボトムアップが図られることが期待される。

【参考文献】

- 1) B. M. Weckhuysen, *IN-SITU SPECTROSCOPY OF CATALYSTS*, (2004) American Scientific Publishers.
- 2) B. M. Weckhuysen *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, (2003) 4351-4515.

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
種々の測定手法の *operando* 化 (*operando* TEM 等)
operando 解析手法の自動化、システム化
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
XPS、STM 等 超高真空下測定手法の高圧化
触媒作用の本質解明に向けた *operando* 解析方法論の確立

キーワード

operando 解析、*in-situ* 解析、固体触媒、リアルタイム分析

(執筆者： 後藤 文郷、佐々木 俊夫)