

平成 21 年 4 月 10 日現在

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2004～2008

課題番号：16106010

研究課題名（和文）

新規金属燐化物脱硫触媒の機能と構造解明

研究課題名（英文）

Function and structure analysis for new class of metal phosphides.

研究代表者

朝倉 清高 (KIYOTAKA ASAKURA)

北海道大学・触媒化学研究センター・教授

研究者番号：60175164

研究成果の概要:高活性脱硫触媒 Ni₂P の活性点構造およびメカニズムをオペラント高速 XAFS 法で決定した。これと同時に単結晶 Ni₂P の表面科学的研究をすすめ、Ni₂P 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、Ni₂P の活性を十倍以上高めることができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 16 年度	10,600,000	3,180,000	13,780,000
平成 17 年度	45,600,000	13,680,000	59,280,000
平成 18 年度	9,800,000	2,940,000	12,740,000
平成 19 年度	9,800,000	2,940,000	12,740,000
平成 20 年度	10,000,000	3,000,000	13,000,000
総計	85,800,000	25,740,000	111,540,000

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：オペラント分光、その場観測、高速 XAFS、脱硫触媒、燐化物触媒、STM, XANAM, EXPEEM

1. 研究開始当初の背景

自動車やディーゼル車の燃料中に含まれる硫黄分は、大気汚染対策等により年々規制値が下がっており、新規脱硫触媒の開発が盛んに行われている。海外共同研究者である S Ted Oyama 教授は、金属燐化物触媒が脱硫反応に高い活性を示すことを見出した。(S. T. Oyama et al., *J.Catal.*, **209**,1(2002).)この触媒は、従来から使われる Mo 硫化物触媒よりも遙かに高い活性を示し、また、深度脱硫触媒として研究が進む貴金属系触媒よりも安価な触媒として期待されている。この触媒開発において、その燐化物の活性構造がわからないことが問題であった。申請者グループは、2001 年より NEDO 国際協力事業において、共同

してこの新規金属燐化物触媒の開発とその局所構造解明の研究を進めた。この結果、超安定化ゼオライト(USY)に分散させた Ni とリン化合物が極めて高い活性を示すことを見だし、その構造が 1.1 nm という超微粒子 Ni₂P クラスタであることを XAFS 法により初めて突き止めた。(Chem.Lett. **32**,956(2003)) 従来の CoMoS 触媒は層状構造を持ち、端面が活性点であるのに対して、この Ni₂P は 3 次元構造をもつため、ナノ微粒子化することが極めて有効であることがわかった。この成果をもとに、さらに日米が緊密に協力し、深度脱硫触媒開発を進めることを目的に共同研究を開始した。米国側の役割は、新規材料およびその触媒性能の評価で

あり、日本側の役割はその構造および機構解明である。この両者が相まって、精密に構造を規定した新規脱硫触媒の開発が可能となる。

2. 研究の目的

本研究では、以下の3点を目標に研究を行った。

- (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とその手法開発。
- (2) 燐化物触媒活性点の構造、金属の集合状態。
- (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

3. 研究の方法

(1) 高温高圧セルの開発

脱硫触媒反応の多くは、数十気圧、数百度の油が存在する条件下で行われる。そこで、高温高圧油存在条件下で、反応中の触媒構造を追跡するためにX線透過窓には以下の特徴が必要となる。

1. X線を透過すること
2. 高温および高圧に耐えうること
3. 毒性が低く、妨害線や吸収線がないこと。

これを満たす方法として、われわれはc-BN製のX線窓材を用いたX線セルの開発を行った。様々な工夫を行い、X線透過窓として実用化するとともに、それを用いたセルを作製した。(図1を参照、特許申請 特願2004-356564)。

(2) 高速XAFS測定装置の開発

反応中時々刻々変化する触媒構造変化を追跡するための時間分解XAFS装置の開発を行った。分光器を高速回転させて、XAFSを測定する高速スキャンXAFS(QXAFS法)用の新しいビームラインを本予算の大部と物質構造科学研究所からのサポートでPF-ARのNW10Aに建設した(図2)。従来あったビーム

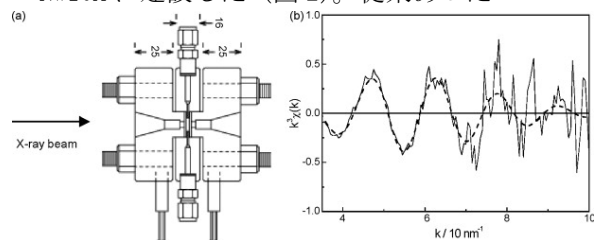


図1 高圧セルとそのスペクトル

ラインの100倍以上の強度増加を達成し、3桁の高速化に成功した。これと同時に高い時間分解能をもつDXAFS法の開発した。放射光を用いたXAFSによりin-situ触媒構造

解析を進めるための拠点としてNW10Aを整備し、環境や資源、エネルギー問題解決に必要な触媒のXAFS研究展開をできるように公開した。

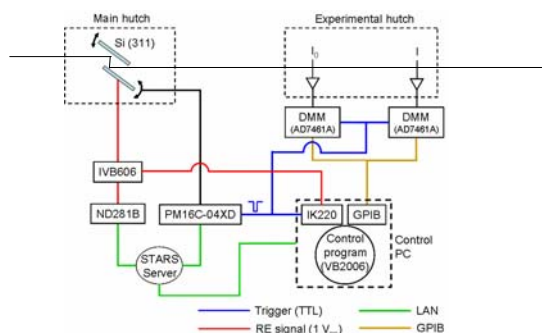


図2 高速XAFSシステム

(3) オペラントXAFSシステムの構築

これまでのin-situ XAFS研究は、触媒反応条件で行っているとはいえ、XAFS測定と同時に反応生成物を分析したり、反応中の中間体を直接とらえたりすることができていない。そこで、計画よりさらにすすんで、図3にしめすようなオペラントXAFS解析システムの整備を行った。この方法はXAFS測定を行うと同時に、時間分解赤外吸収分光により吸着種を分析し、生成物を質量分析器等で測定し、反応定常条件における触媒構造と吸着種の種類や反応生成物を直接結びつけることができる手法である。

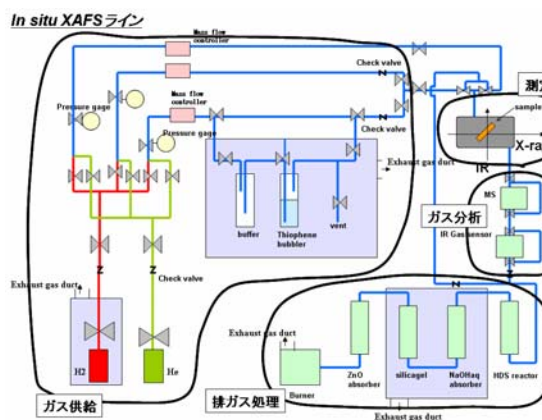


図3 オペラントXAFSシステム

(4) 表面科学的手法によるNi₂P単結晶の研究

① 新表面顕微鏡の開発

①a EXPEEM

開発したEXPEEM法を図4に示す。

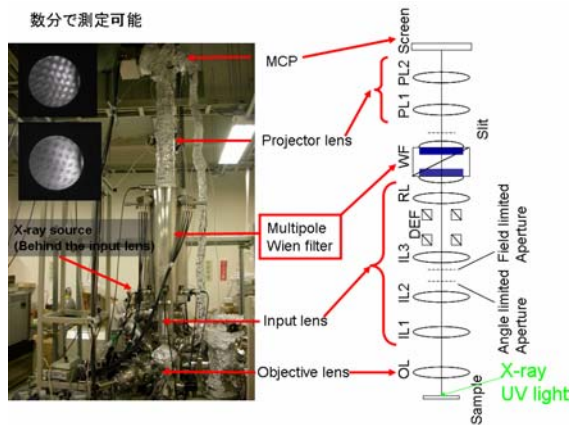


図4 EXPEEM 装置

本装置の特徴は、X線を利用して、内殻光電子を励起することにより放出された光電子を電子レンズを用いて、拡大結像する。この際にエネルギー分析器により特定の運動エネルギーを持つ光電子を選別することで、表面の元素マッピングを行う。このエネルギー分析器として新たに、多極子型 Wien filter を開発した。Wien filter は、電場と磁場を直交させて電子に作用させることにより、電子選別を光軸上で行うことができるものである。しかし、感度が低い点に問題がある。そこで、多極子型 Wien filter を開発し、感度向上を試みた。

①b XANAM

X線吸収端付近で表面とチップ先端の力が急激に変化する現象が知られている。これを利用して、表面の化学マッピングをする手法である。その装置を図5に示した。



図5 XANAM 装置

② Ni₂P(0001)と Ni₂P(10 $\bar{1}$ 0)の単結晶調製と STM, EXPEEM, TDS, DFT

Ni₂P 単結晶は物質研究機構の大谷茂樹氏が調製したものを研磨して使用した。STM はオミクロン製の STM-AFM 装置であり、EXPEEM は、上記の自作したものを用いた。

4. 研究成果

(1) 高速時間分解 XAFS の開発と触媒解析拠点新ビームラインの建設

PF-AR の NW10A に従来の 10 倍以上の強度

をもつ QXAFS システムを開発し、触媒研究用に整備した。これと同時に高い時間分解能をもつ DXAFS 法の開発を行い、ms の時間分解能を達成した。NW10A を触媒の XAFS による研究拠点となるように全国共同利用として公開した。その結果、2006 年から 3 年間で 257 課題、10054 時間研究に利用され、利用可能ビームタイムがほぼ 100% 埋まっている。

(2) 高温高压セルの開発

我々は、ダイヤモンドに次ぐ硬度をもつ立方晶窒化硼素 (c-BN) に注目した。様々な工夫を行い、X線透過窓として実用化するとともに、それを用いたセルを作製した。これにより高温高压液相反応条件の XAFS の測定に成功し、NiPS 活性点の構造を決定した。そ

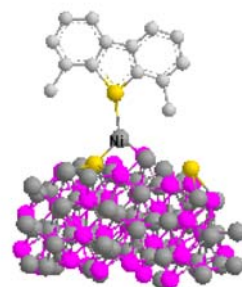


図6 活性点構造

の活性点構造を図6に示す。この結果を調製にフィードバックさせて、新しい触媒開発を進めた。

(3) オペランド高速 XAFS 法による Ni₂P 脱硫触媒の機能解明

研究開始当初、2つ以上の金属を混ぜ合わせることで、触媒機能の改良を試みたが、Oyama グループの様々な検討の結果、NiMoP 等の 2 元金属ではその活性がかなり低いことがわかった。XAFS 法や単結晶を用いた表面科学的手法による検討の結果、Ni₂P の 2 種類ある Ni のうち、1 種類のみが活性を示すことを見出し、担持した NiMoP では、活性な Ni が Mo で置き換わるため活性がなくなるためとわかった。この結果をうけ、Oyama グループは方針を転換した。細孔のため拡散律速になる USY ゼオライトに変わる新しい SiO₂ 系担持 Ni₂P の開発研究に乗り出した。MCM-41 を用いることで、活性な Ni を多く持つ Ni₂P ナノ粒子の調製することができ、研究開始当初の 10 倍を超える高い触媒活性を達成した。北大・産総研グループはさらにオペランド XAFS 法を駆使して、その反応メカニズムの解明を進めた。NiPS の生成速度や活性化エネルギーを決定するとともに、最初に急速に NiPS 構造が生成し、生成後に、反応が開始することをみいだすことで、NiPS が活性点構造であることを直接

証明した。また、赤外吸収分光法により反応中間体である水素化チオフェンの生成を観測した。これらを総合して、図7に示すメカニズムを提案した。

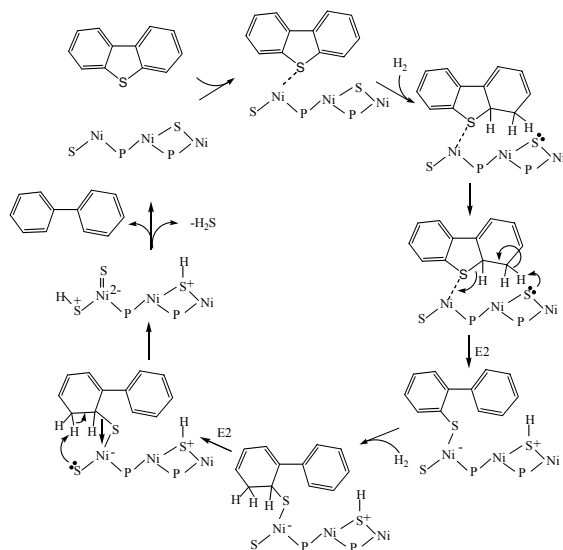


図7 Ni₂P触媒の脱硫反応機構

(4) 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

Ni₂P(0001)の原子分解能 STM 測定に世界ではじめて成功した。P が STM で観測されることを明らかにした。Ni₂P(0001)は Ni₃P と Ni₃P₂ という構造を持つ層が交互に重なっており、その両方の構造が表面に露出していることを見出した。また開発した EXPEEM でそれぞれの構造が数百ミクロンの大きさをもつドメインを形成していることを明らかにした。STM 観測、XPS, EXPEEM および TDS の結果から、チオフェンが超高真空中で吸着しにくいことや Ni₃P 構造にのみ水素を解離吸着して、高い反応性を示すことを明らかにして、触媒開発を加速させた。また、表面構造が加熱により容易に(2x2), $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ などの超構造に変化することをみいだした。これは、表面から P などが脱離し、表面の組成が変化するためである。さらに別の結晶面である Ni₂P(10 $\bar{1}$ 0)表面の原子分解能観察にも成功した。偏光全反射蛍光 XAFS 法により、担体酸化物と活性点構造との相互作用を研究し、酸化物アニオンがニッケルと強く相互作用をして、構造規整型クラスターを安定化することを見いだすと同時に、Ni(111)表面に P を吸着すると、P が Ni と強い共有結合をつくり、Ni の再配列を起こすことを明らかにした。以上の基礎研究は Ni₂P の活性構造の原子レベルの特定につながり、触媒開発の

重要な指針を供することができ、表 1 に示すように 10 倍を超える活性の向上に成功した。

表 1

触媒	TOF/ s	reference
Ni ₂ P/SiO ₂ -90	5.8	J.Cat., 236, 112 (2005)
Ni ₂ P/MCM41	68	J.Cat., 258,393(2008)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

1. 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). (査読)
2. T.Kawai, W.J. Chun, K. Asakura, Y. Koike, M. Nomura, 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). (査読)
3. 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). (査読)
4. Y.Koike, K.Fujikawa, S.Suzuki, W.J.Chun, K.Ijima, M.Nomura, 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). (査読)
5. M.Nomura, 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). (査読)
6. 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). (査読)
7. 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).(査読)

8. 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). (査読)

9. 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). (査読)

〔学会発表〕(計 33 件)

1. K.Asakura, *In situ XAFS characterization of Ni₂P hydrodesulfurization catalysts*, International Symposium for Environmental Innovation Driven by Chemistry and Catalytic Science, Sapporo, Mar 18, 2009 (招待)

2. K.Asakura, *超高真空と環境触媒*, 応用物理学会, 埼玉大学, Mar 30-Apr.2, 2009 (招待)

3. 阪東恭子, *Operando QXAFS による水素化脱硫反応条件下 Ni リン化合物触媒の構造解析*, 日本表面科学会東北・北海道支部講演会, 東北大学, Feb.12, 2009 (招待)

4. 阪東 恭子, *In situ XAFS を用いた反応条件下での触媒構造解析—脱硫反応・選択酸化 反応等実施例の紹介—*, 九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワークセミナー, 佐賀県, Dec 19 2008 (招待)

5. 朝倉清高, *精密表面設計と放射光*, 第 101 回触媒討論会, Tokyo, Mar.29, 2008 (招待)

6. 朝倉清高, *光電子顕微鏡による表面解析*, 表面科学会, 東京 早稲田大学, 2008.Nov.14, 2008(招待)

7. K.Asakura, *What is the interaction between oxide support and metal clusters? A PTRF-XAFS study about metals on a TiO₂(110) single crystal*, Presymposium of 14th International Congress on Catalysis, Kyoto, July 8-12, 2008 (招待)

8. 朝倉清高, *酸化物上の金属ナノ微粒子とガス吸着*, 金属学会, 千葉工業大学, Mar 31, 2007 (基調講演)

9. 朝倉清高, *FEFF の実際—触媒を例として*, SPring8 講習会-産業利用に役立つ XAFS による先端材料の局所状態解析, 東京, 2007.1.31, 2007 (招待)

10. 朝倉清高, *Ni₂P 表面の構造と触媒作用*, 表面科学会東北北海道支部会, 岩手大

学, Mar 13, 2007 (招待)

11. 朝倉清高, 新美大伸, 堤. 哲也, *XPEEM によるタンタル基板上の金とその吸着挙度*, 表面科学会 放射光部会, 東京大学理学部, Jan.16, 2007(招待)

12. 朝倉清高, 新美大伸, 嘉藤誠, 工藤政都. "ウィーンフィルターを用いた XPEEM 収差補正の試み". in 第 5 2 回応用物理学会. 埼玉大学, Mar 31.2005.(招待)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称: X 線透過窓, X 線吸収微細構造測定用セルおよび反応システム

発明者: 河合秀俊、田旺帝、阪東恭子、野村昌治、角谷均、

権利者: 北海道大学、産総研、住友電工

種類: 特許

番号: 特願 2004-356564

出願年月日: 2004 年 12 月 9 日

国内外の別: 国内

名称: ウィーンフィルタ型エネルギーアナライザ及びエネルギー選別型電子顕微鏡

発明者: 新美大伸、朝倉清高、田旺帝、嘉藤誠、工藤政都

権利者: 日本電子

種類: 特許

番号: 特願 2005-93241

出願年月日: 2005 年 3 月 28 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 2 件)

名称: その場全反射蛍光 XAFS 測定装置

発明者: 朝倉 清高、田 旺帝、岩澤 康裕、小野 享寿、宮本 和夫、野村 昌治

権利者: JST, 武蔵野エンジニアリング

種類: 特許

番号: 特許第 3613784 号

取得年月日: 2005. 1. 16

国内外の別: 国内

名称: 複合放出電子顕微鏡における放出電子加速方法

発明者: 岩澤 康裕、朝倉 清高、境 悠治、嘉藤 誠

権利者: JST, 日本電子

種類: 特許

番号: 特許 3730041 号

取得年月日: 2005. 12. 21

国内外の別: 国内

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.hucc.hokudai.ac.jp/~q16691/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

朝倉 清高 (北海道大学触媒化学研究センター; 教授)

研究者番号 : 60175164

(2) 研究分担者

田 旺帝 (国際基督教大学 ; 上級准教授)

研究者番号 : 40344501

鈴木 秀士 (触媒化学研究センター助教)

研究者番号 : 30322853

野村 昌治 (大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所教授)

研究者番号 : 70156230

阪東 恭子 (独立行政法人産業技術総合研究所・環境科学技術研究部門, 主任研究員)

研究者番号 : 50357828