

触媒表面の超高速ナノ空間測定への期待

エネルギー制御触媒化学から時間制御機械触媒へ

持続可能な社会を実現する放射光
ERL シンポジウム2011
2011/7/11 つくば

朝倉清高
北海道大学触媒化学研究センター



What are catalysts?

触媒は反応速度変化させ、自らは反応式に現れないもの

- Polymers and plastics are generate using Catalysts (Ziegler Natter or Kaminsky catalysts)
- Automobile catalysts (Pt-Pd-Rh/Al₂O₃, Pt/CeO₂)
- Photocatalysts(TiO₂) Cleaning catalyst
- Enzyme

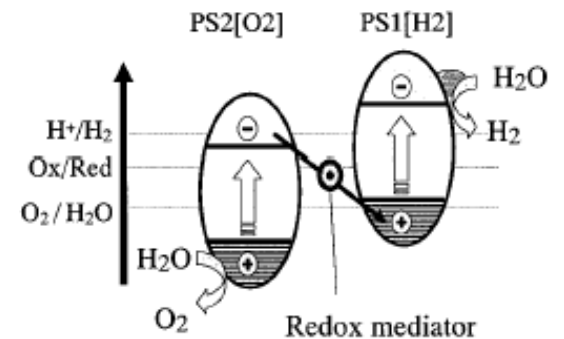
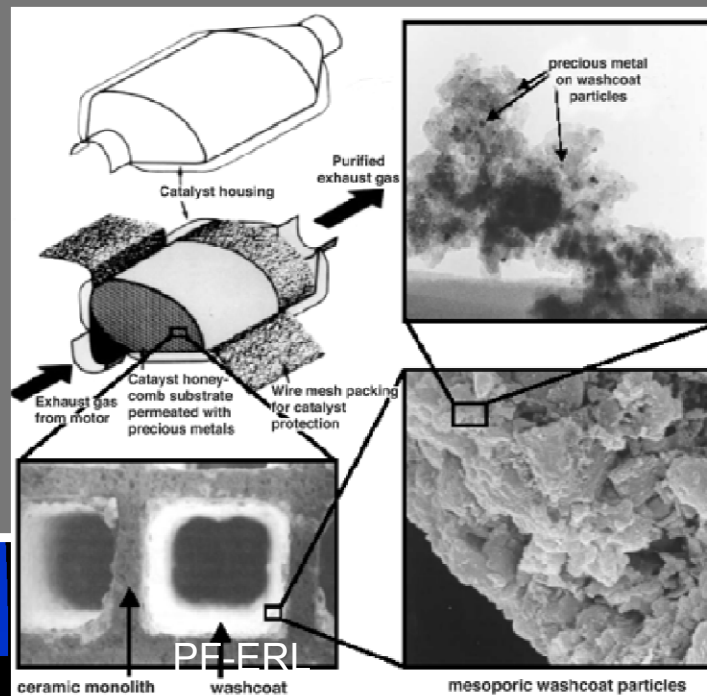


Fig. 2 Z-scheme system using two semiconductor photocatalysts (two step system).



Automobile catalyst
To remove NO_x
From exhausted gas



■ 環境負荷軽減

◆ 省資源、省エネルギー



— MoVNbTeO_x 触媒

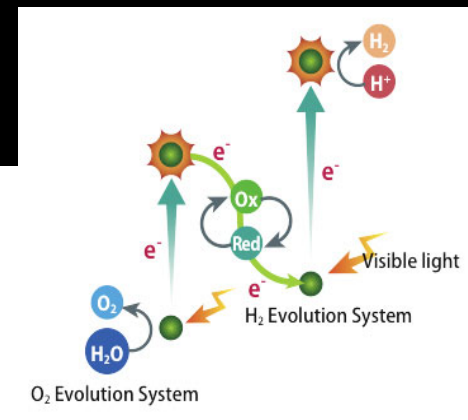
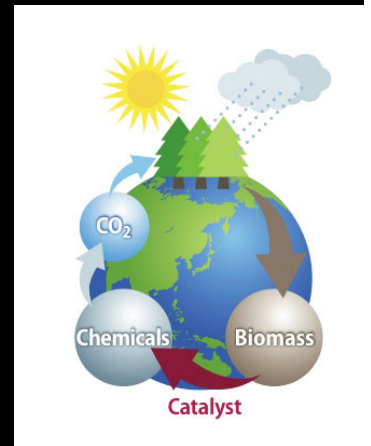
➡ 100% 転化率、100% 選択性
完全触媒

■ 創エネルギー

◆ 光触媒

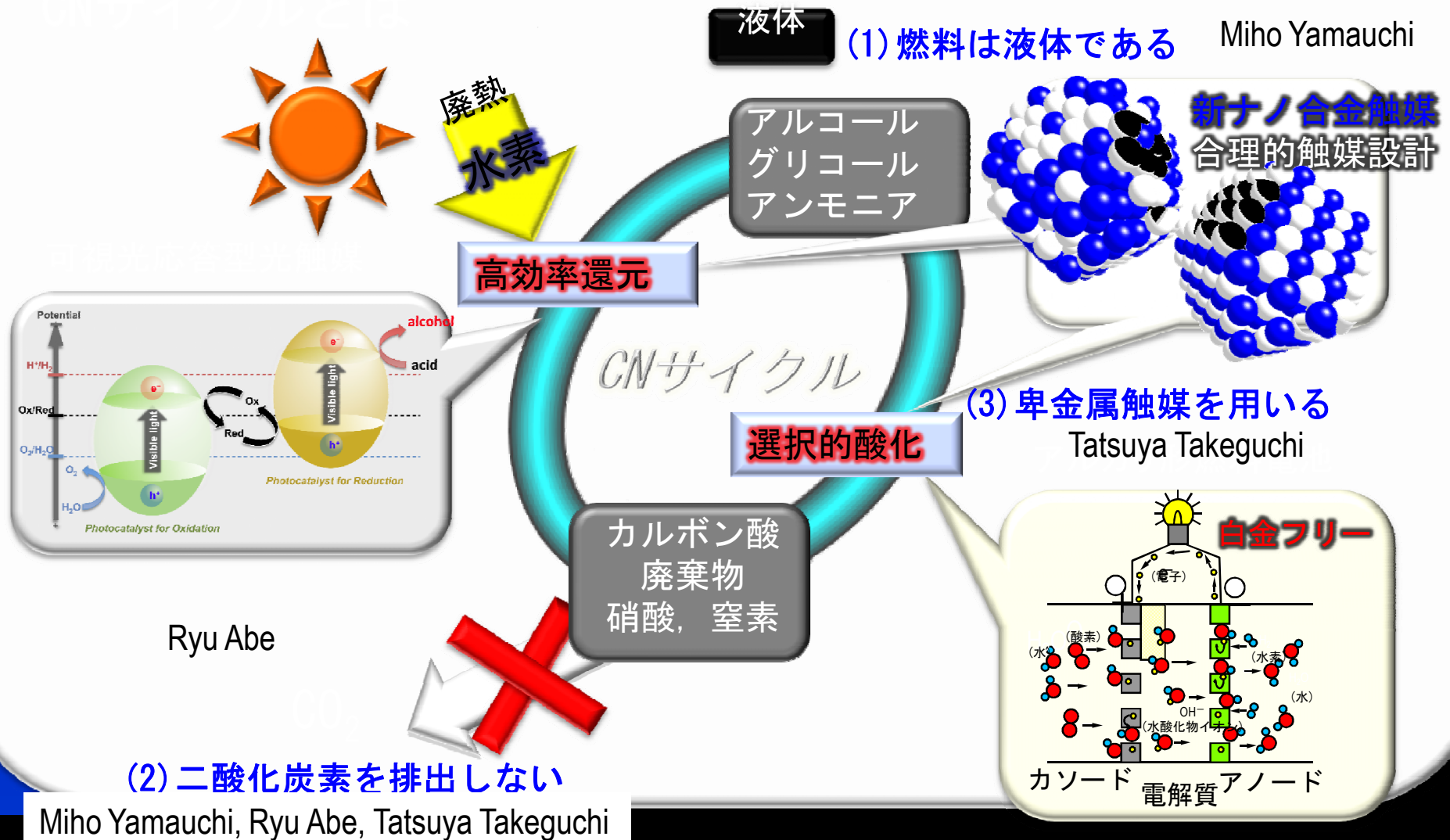
◆ バイオマス

■ 炭素循環、水素循環



高選択的触媒反応によるカーボンニュートラルなエネルギー変換サイクルの開発

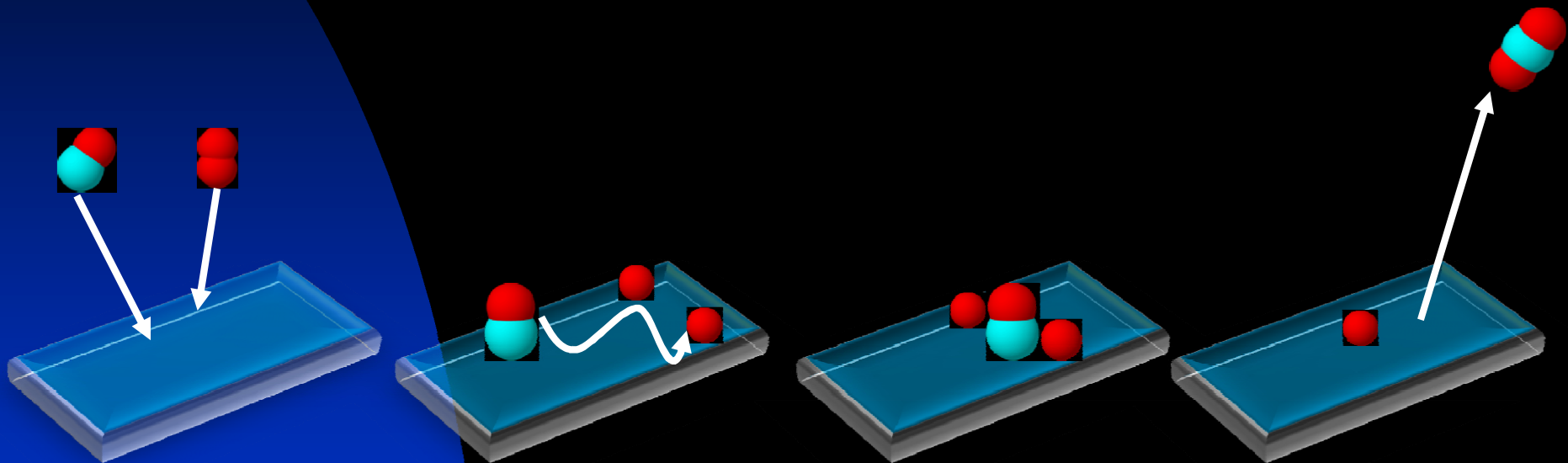
エチレングリコール、エタノール、アンモニアを媒体として環境中のCO₂濃度上昇のない
“カーボンニュートラル(CN)サイクル”を構築し、それを実現するための**新触媒の開発**



どうやって触媒がはたらくのか？ どうすればよい触媒が作れるか？

■ 触媒作用の原子レベル解明

◆ 吸着、 (拡散)、 反応、 脱離



Blackbox

結晶性が低い

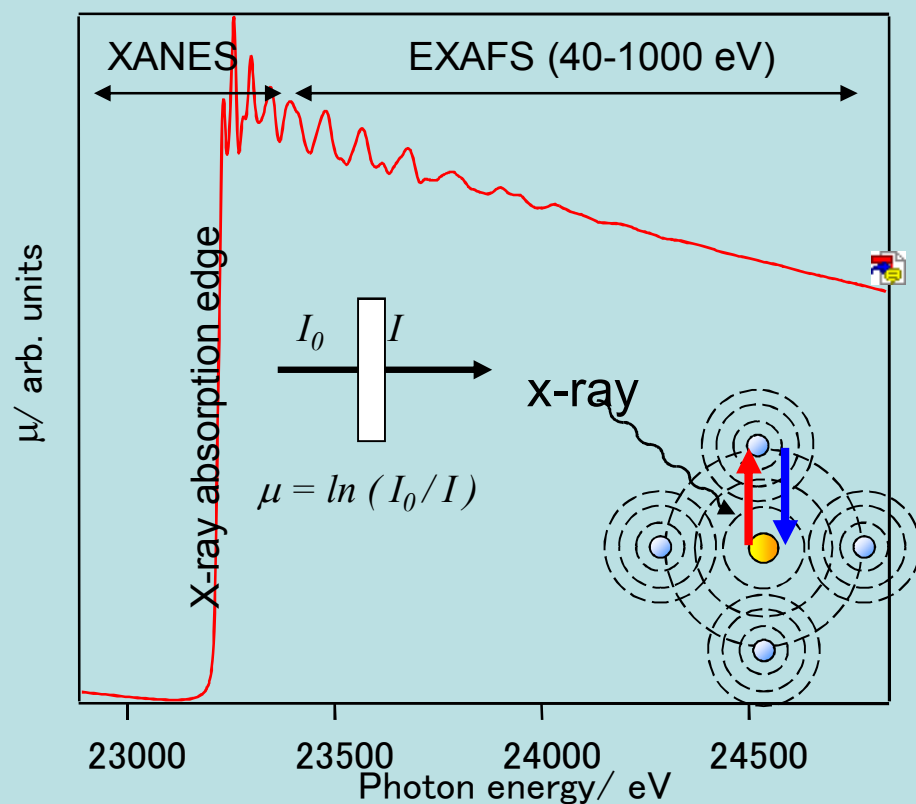


Design

新しいキャラクターゼーション

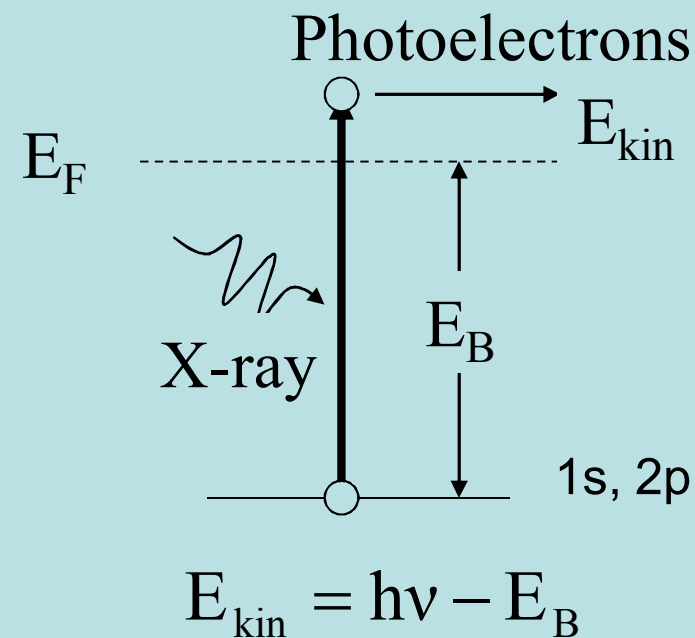
XAFS

- ✓ X-ray Absorption Fine Structure(XAFS)
 - ✓ XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)
 - ✓ EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)



X-ray absorption spectrum

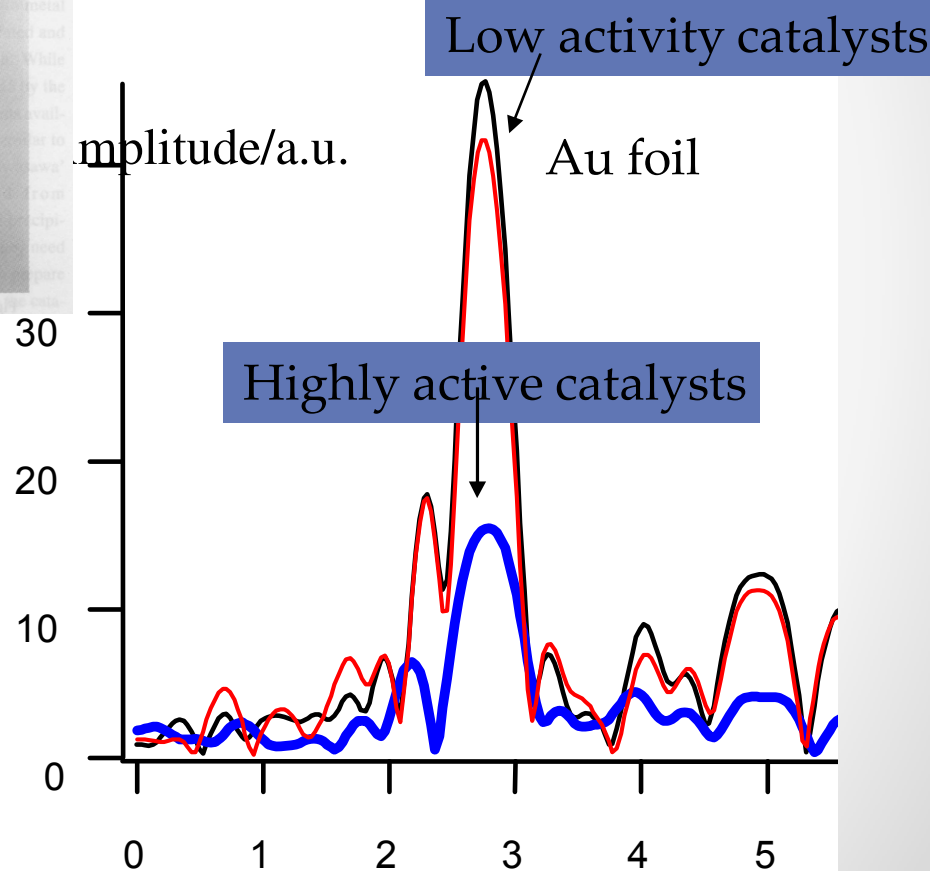
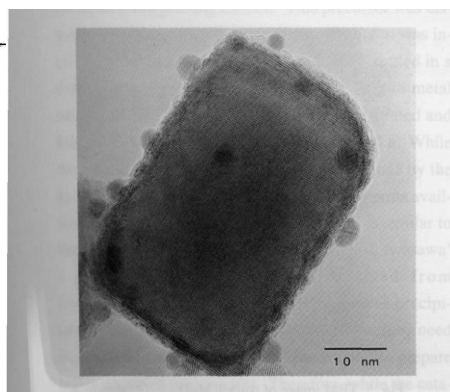
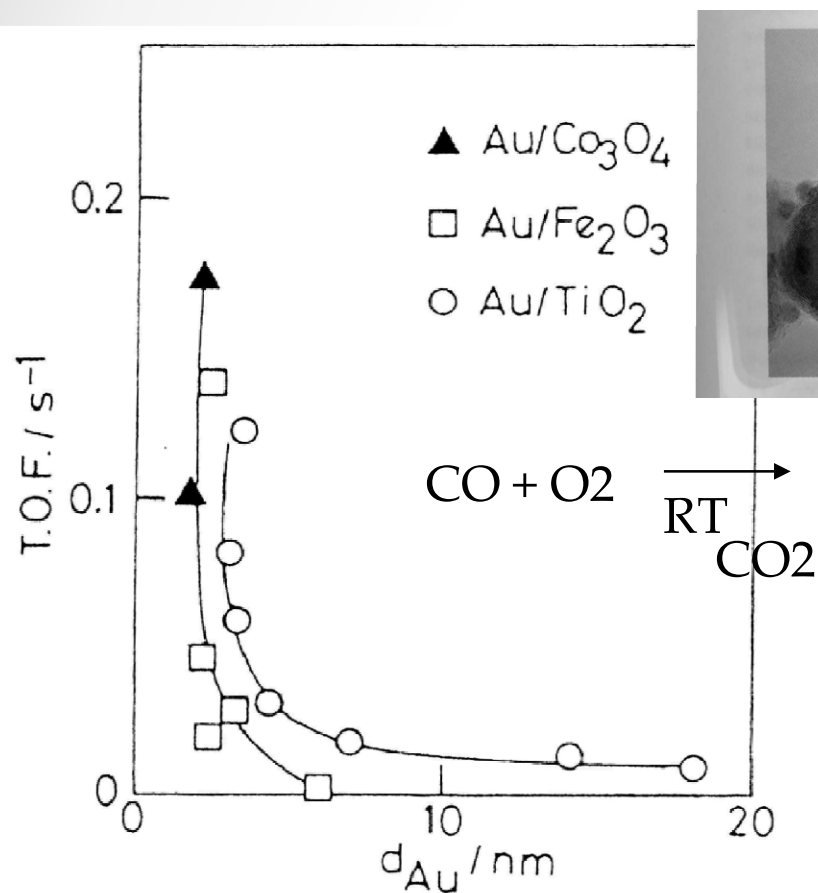
PF-ERL



1s electron K shell
2p electron L shell₆

Supported nano Gold catalyts

- High activity for CO oxidation at room temperature when it is in nanosize Haruta, M. *Gold Bulletin* 2004, 37, 27.



- X線は高い透過力を持つので、反応条件下での測定を行うことができる。
- 反応中の触媒構造は、反応前のものと異なる。反応中は絶えず動的に変化している。
- 実反応は、高温高圧で行われている (>10atm >500 K)



In situ EXAFS

X-ray windows are set far away from sample.

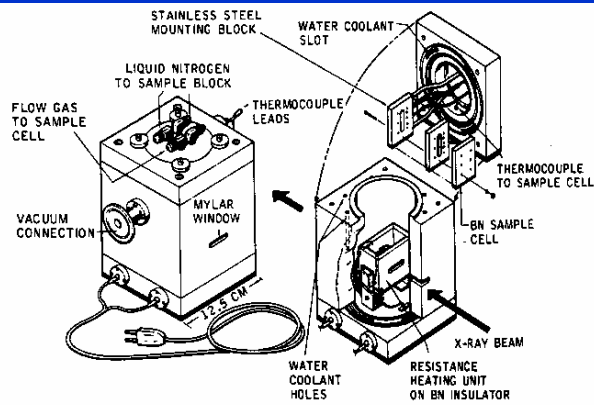
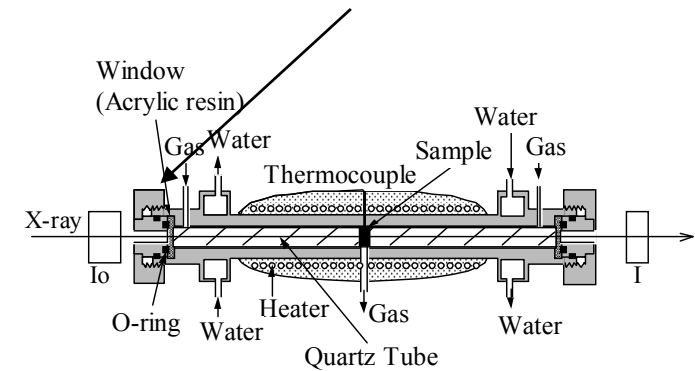
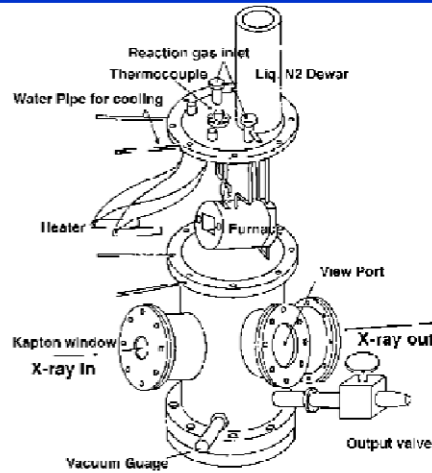


Figure 8.1. *In situ* cell of Lytle et al. (6).



J.Chem.Phys. 70 (1979) 4849.

Z.Phys.Chem., 144, 10
5(1985).

J.Synchro.Rad.8, 581(2001).

X-ray absorption,
Principles, applications,
techniques of EXAFS,
SEXAFS, and XANES,
New York, John Wiley &
Sons, 1988.

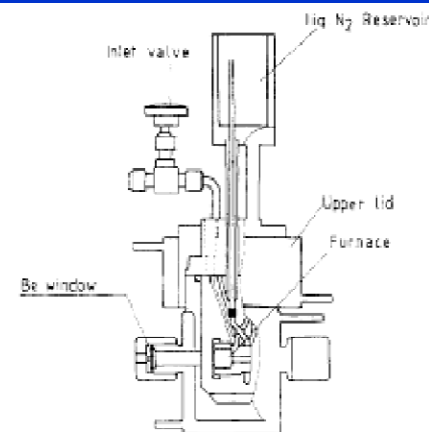
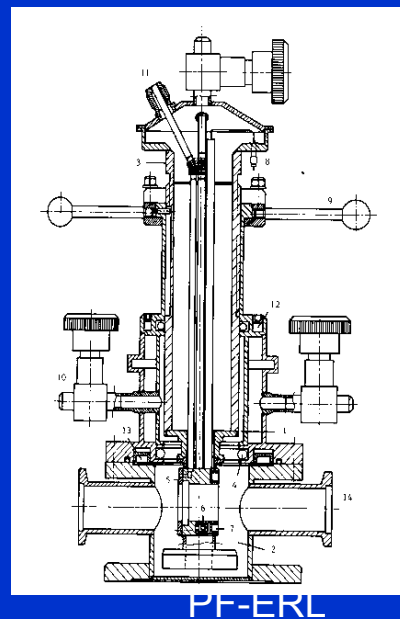


Figure 2. Chamber for the EXAFS measurements under vacuum and at high pressures.

High pressure cell
J.Phys.
Chem.93,4213(1989)

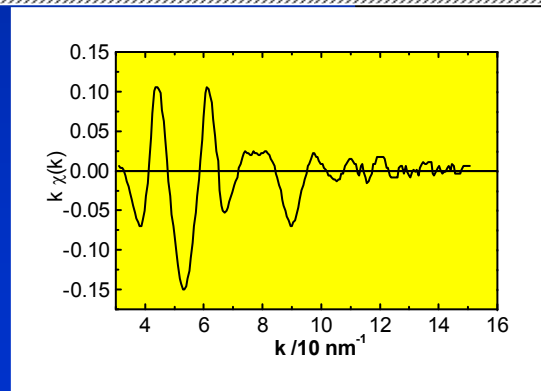
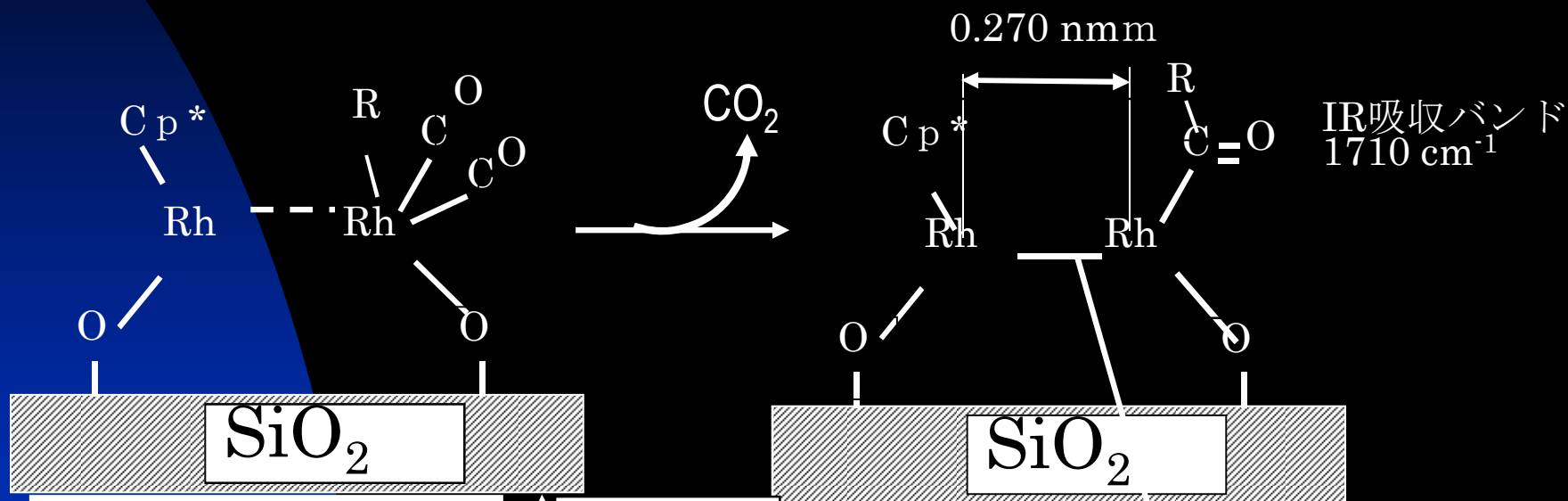
- X線は高い透過力を持つので、反応条件下での測定を行うことができる。
- 反応中の触媒構造は、反応前のものと異なる。反応中は絶えず動的に変化している。
- 実反応は、高温高圧で行われている (>10atm >500 K)

Rh dimer catalysts (Active for ethylene hydroformylation reaction)

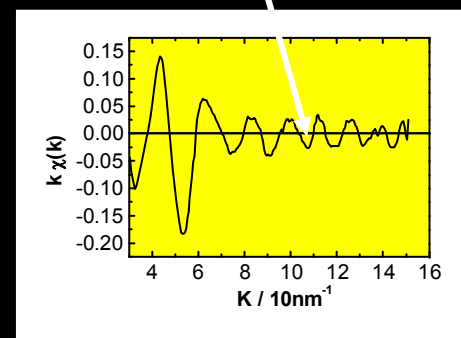
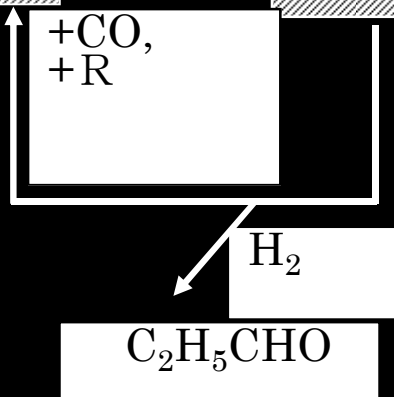
K. Asakura, K.K. Bando, Y. Iwasawa, H. Arakawa, K. Isobe, J.Am.Chem.Soc 112 (1990) 9096.



IR absorption band 2032, 1969 cm⁻¹



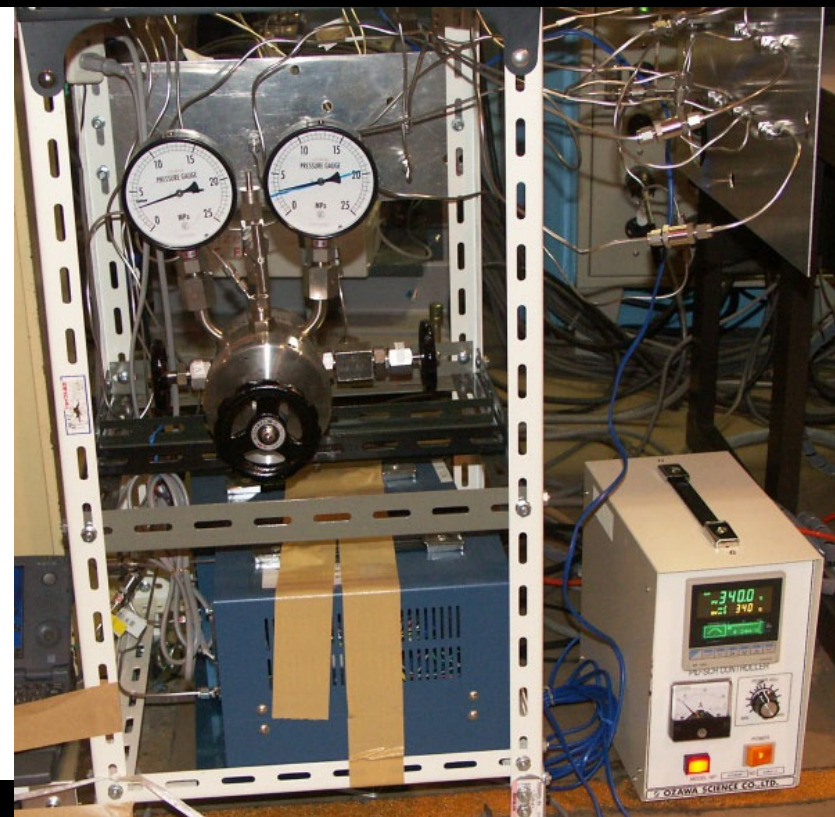
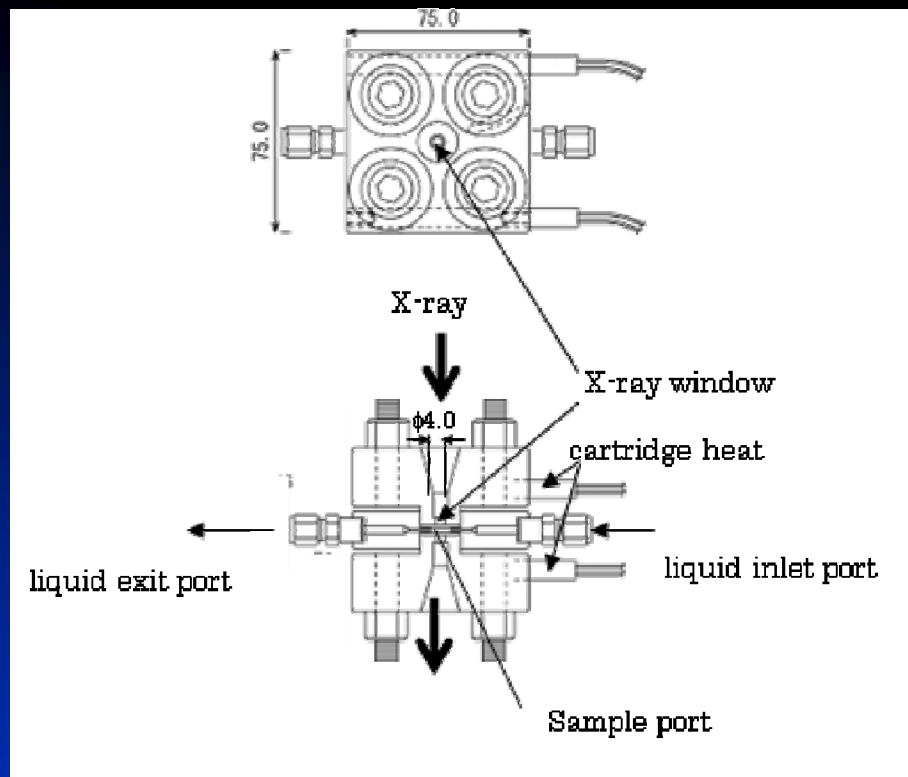
EXAFS before the reaction



EXAFS after the adsorption

- X線は高い透過力を持つので、反応条件下での測定を行うことができる。
- 反応中の触媒構造は、反応前のものと異なる。反応中は絶えず動的に変化している。
- 実反応は、高温高圧で行われている (>10atm >500 K)

脱硫触媒



燃料油中の硫黄を除く。水素を10気圧にして、油を触媒に通す。
in-situ 解析は難しかった。

Kawai, T.; Chun, W. J.; Bando, K. K.; Oyama, S. T.; Sumiya, H.; Asakura, K. *Rev.Sci.Instrum* **2005**.

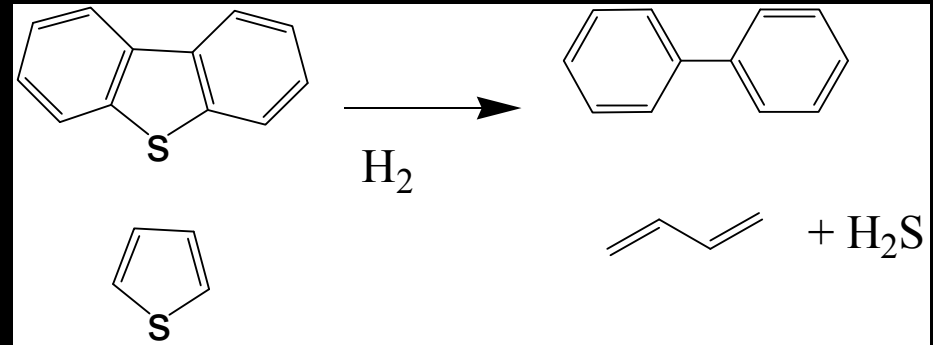
Kawai, T.; Bando, K. K.; Lee, Y. K.; Oyama, S. T.; Chun, W. J.; Asakura, K. *J.Cat.* **2006**, **241**, 20.

- X線は高い透過力を持つので、反応条件下での測定を行うことができる。
- 反応中の触媒構造は、反応前のものと異なる。反応中は絶えず動的に変化している。
- 実反応は、高温高圧で行われている (>10atm >500 K)
 - ◆ 脱硫触媒

Introduction

Sulfur compounds in fossil fuel.

1. Sulfur is oxidized to sulfurous or sulfuric acids and is an origin for acid rain.
2. It poisons the deNO_x catalysts equipped in cars.
3. Demand for use of low quality oil with high sulfur contents.



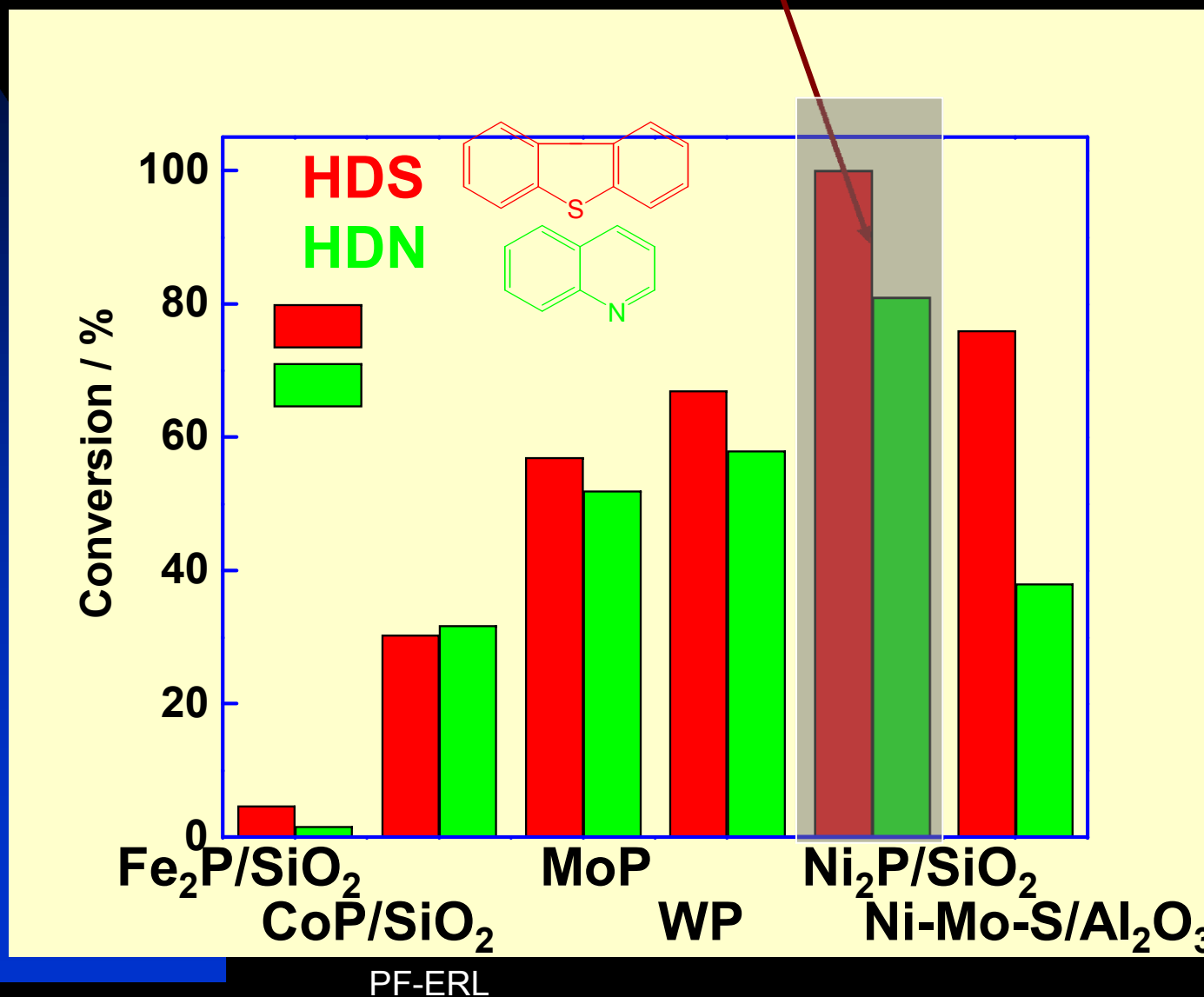
Sulfur in fuel is legally restricted more and more strictly.

<http://www.epa.gov/apti/course422/ap7b1.html>

	1990-1994	1995-2000	Post 2000
USA	500 ppm	500 ppm	15 ppm by 2006
Europe	500 ppm	500 ppm	50 ppm by 2005 10 ppm by 2008
Japan	0.2 wt%	500 ppm	50 ppm by 2005 10 ppm by 2007

Metal phosphides

More active than commercially available NiMoS



EXAFS of Ni₂P under reaction conditions.

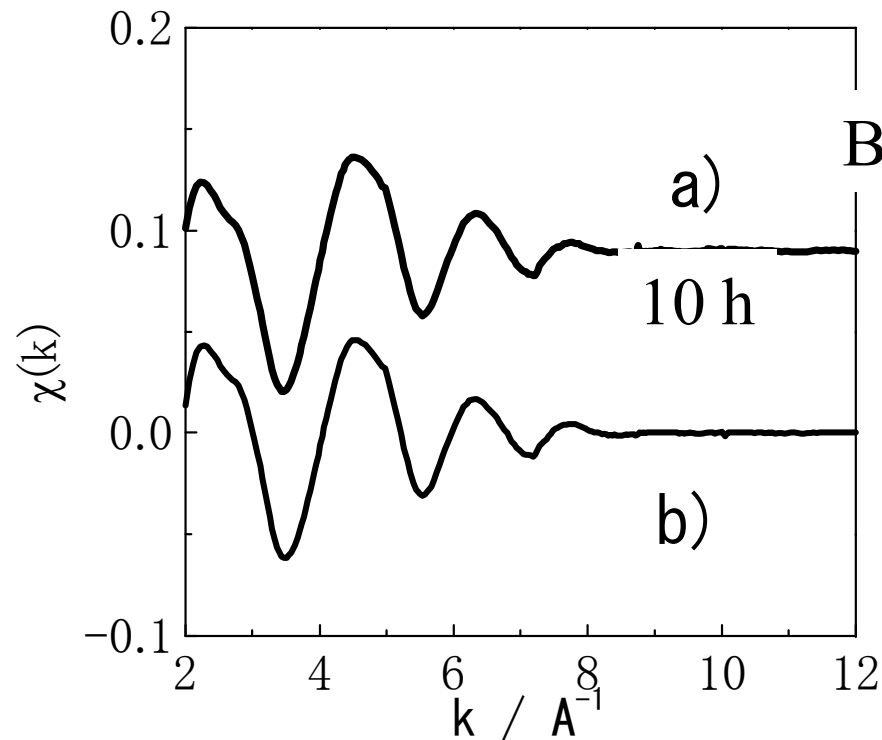
Kawai, T.; Sato, S.; Chun, W. J.; Asakura, K.; Bando, K. K.; Matsui, T.; Yoshimura, Y.; Kubota, T.; Okamoto, Y.; Lee, Y. K.; Oyama, S. T. *Physica Scripta* **2005**, *T115*, 822.

Bando, K. K.; Kawai, T.; Asakura, K.; Matsui, T.; Le Bihan, L.; Yasuda, H.; Yoshimura, Y.; Oyama, S. T. *Catal. Today* **2006**, *111*, 199.

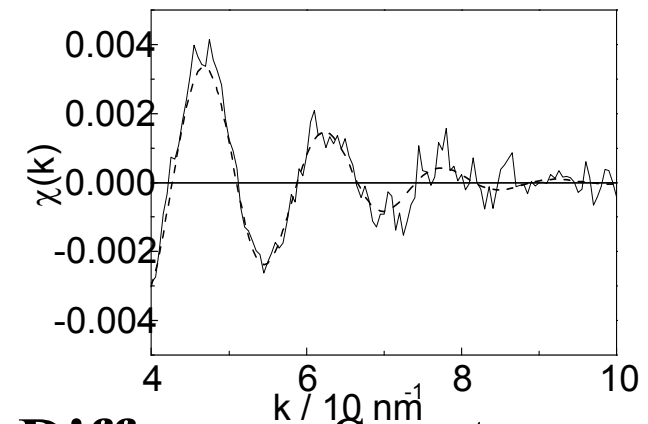
Kawai, T.; Bando, K. K.; Lee, Y. K.; Oyama, S. T.; Chun, W. J.; Asakura, K. *J.Cat.* **2006**, *241*, 20.

Kawai, T.; Chun, W. J.; Asakura, K.; Koike, Y.; Nomura, M.; Bando, K. K.; Oyama, S. T.; Sumiya, H. *Rev.Sci.Instrum* **2008**, *79*, 014101.1.

Bando, K. K.; Koike, Y.; Kawai, T.; Tateno, G.; Oyama, S. T.; Inada, Y.; Nomura, M.; Asakura, K. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 7466.



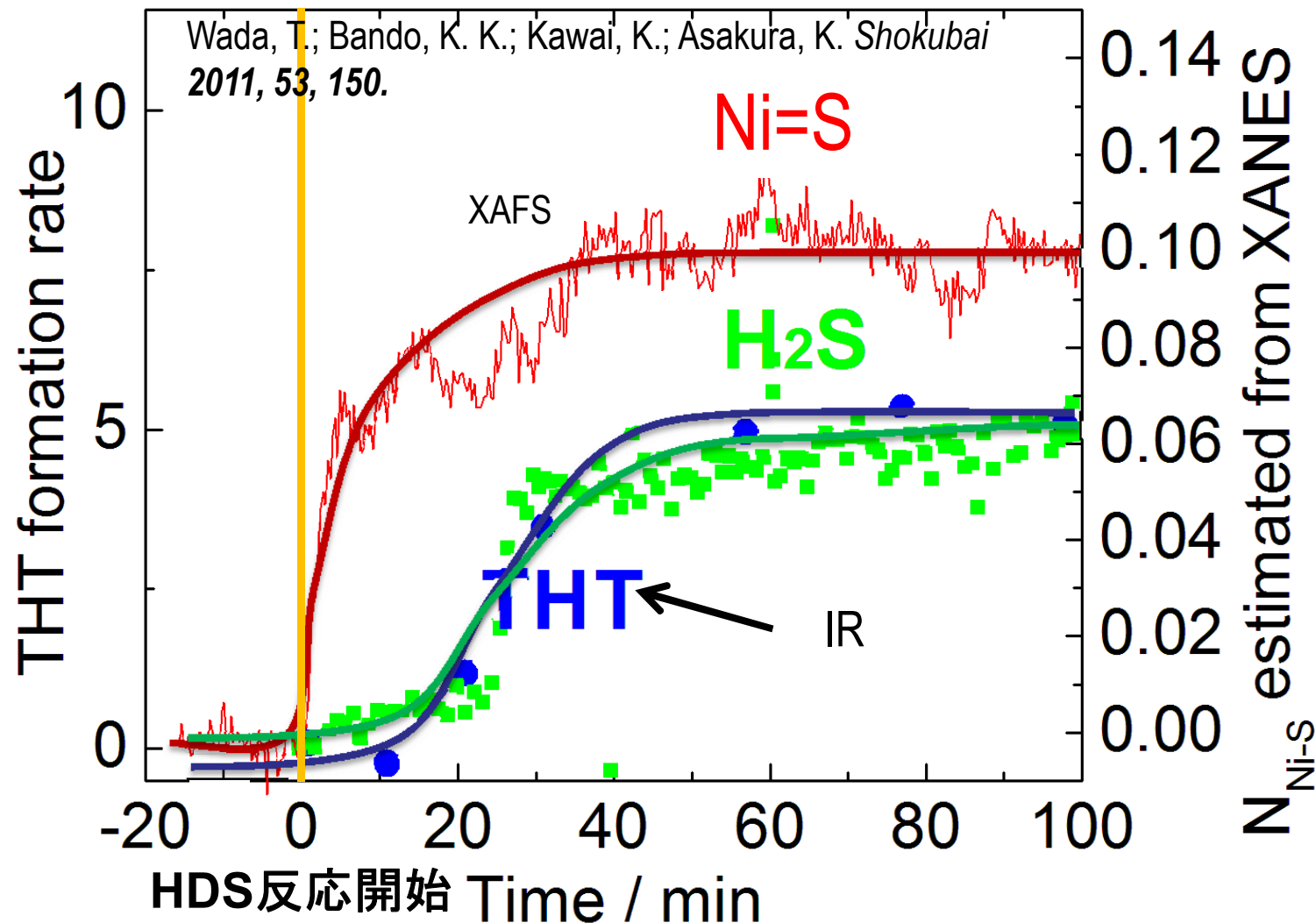
Before reaction



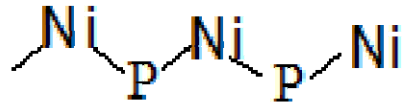
- Ni₂P Ni K-edge XAFS

- Ni-S at 0.227 nm
- with N=0.1.

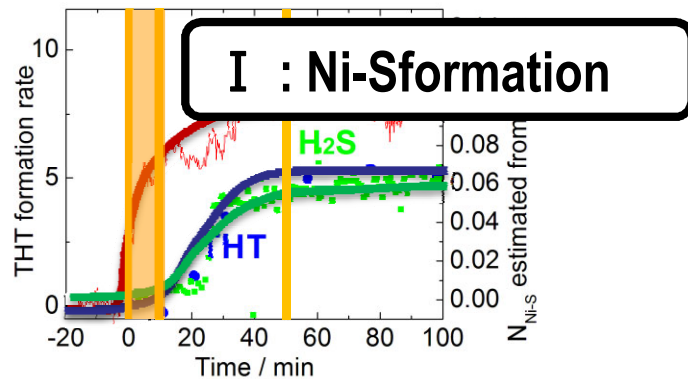
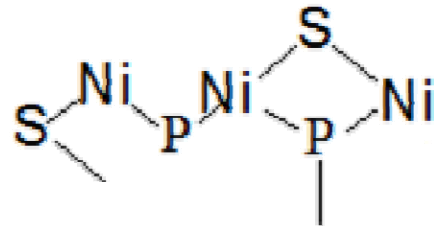
XANES, IR and MS changes during 513 K



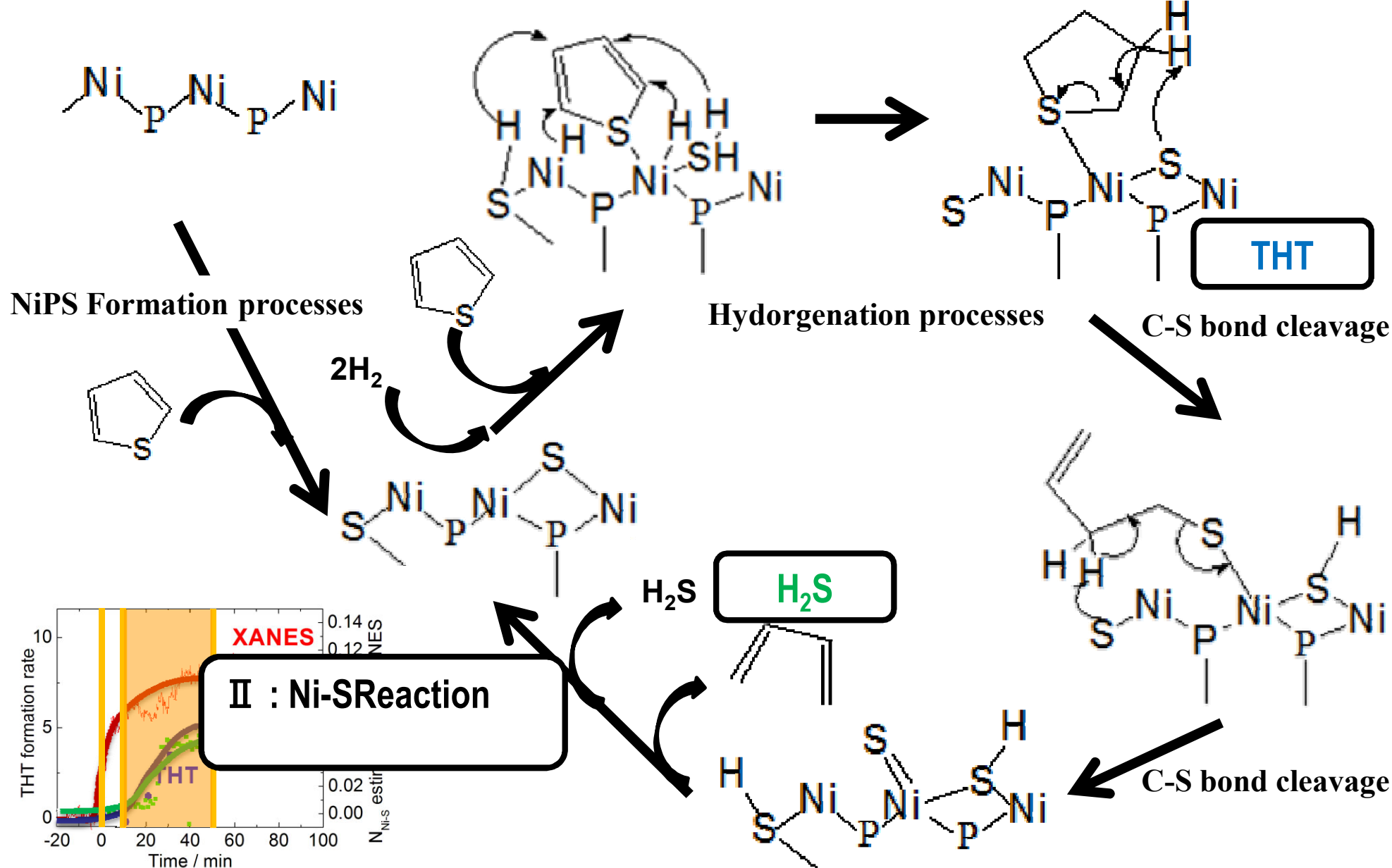
Reaction mechanisms



NiPS Formation processes



Reaction mechanisms



Reaction mechanisms

Oyama, S. T.; Gott, T.; Asakura, K.; Takakusagi, S.; Miyazaki, K.; Koike, Y.; Bando, K. K. *J Catal* **2009**, *268*, 209.

Bando, K. K.; Koike, Y.; Kawai, T.; Tateno, G.; Oyama, S. T.; Inada, Y.; Nomura, M.; Asakura, K. *Journal of Physical Chemist C* **2011**, *115*, 7466.

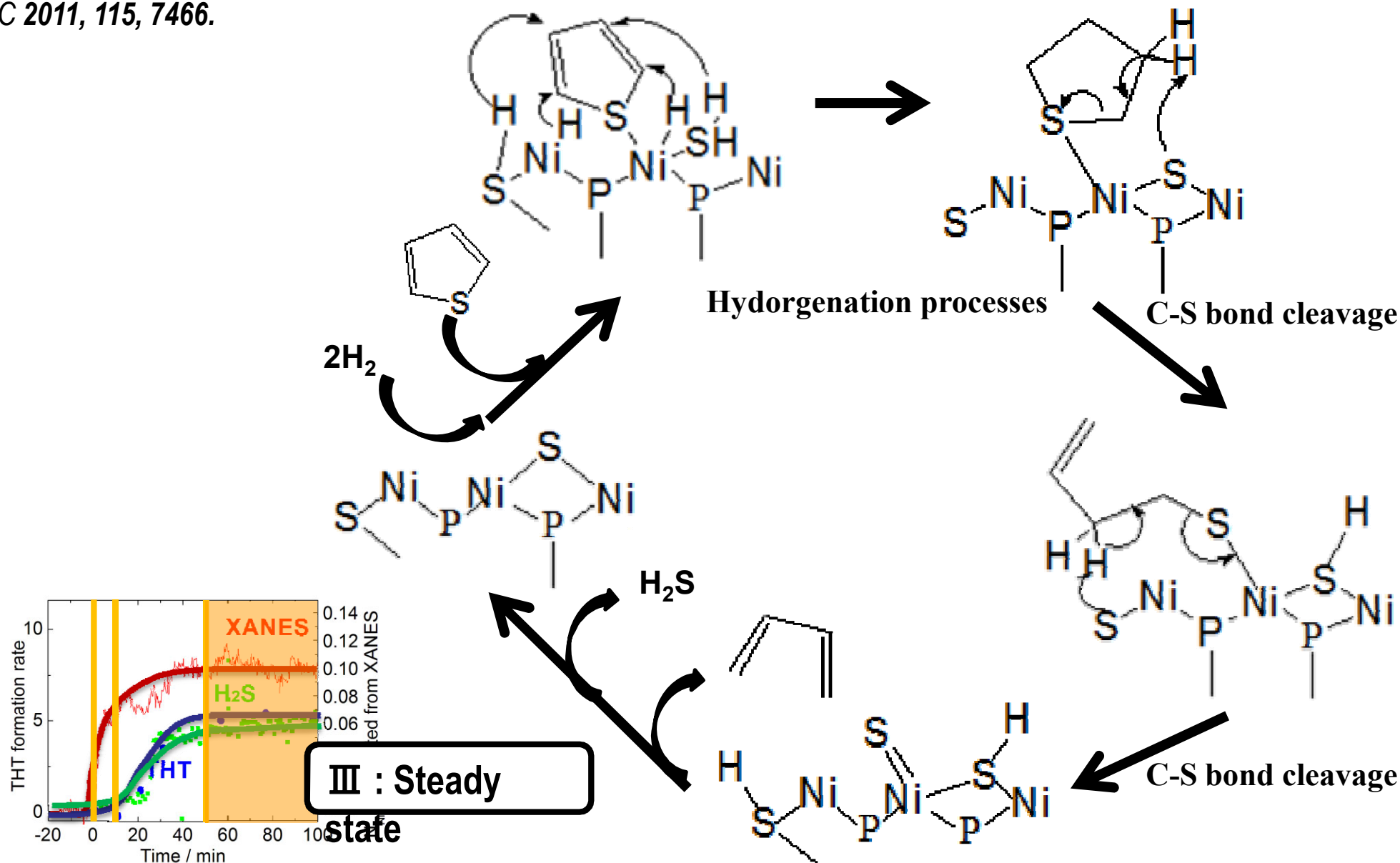


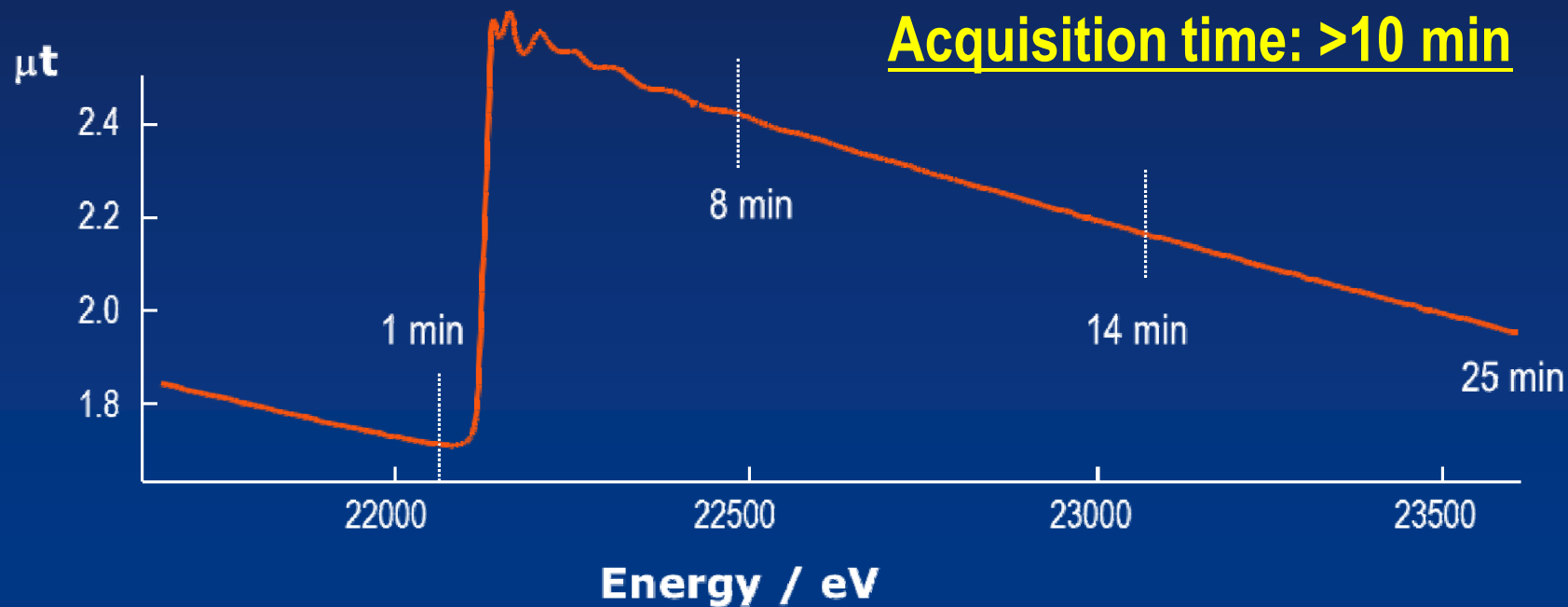
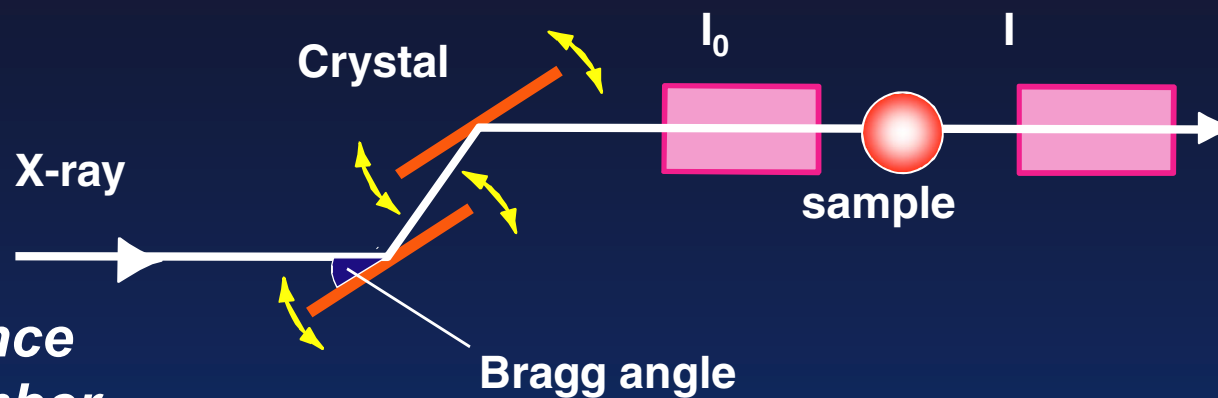
Diagram of XAFS technique

XANES

- (1) Oxidation state
- (2) Symmetry, etc.

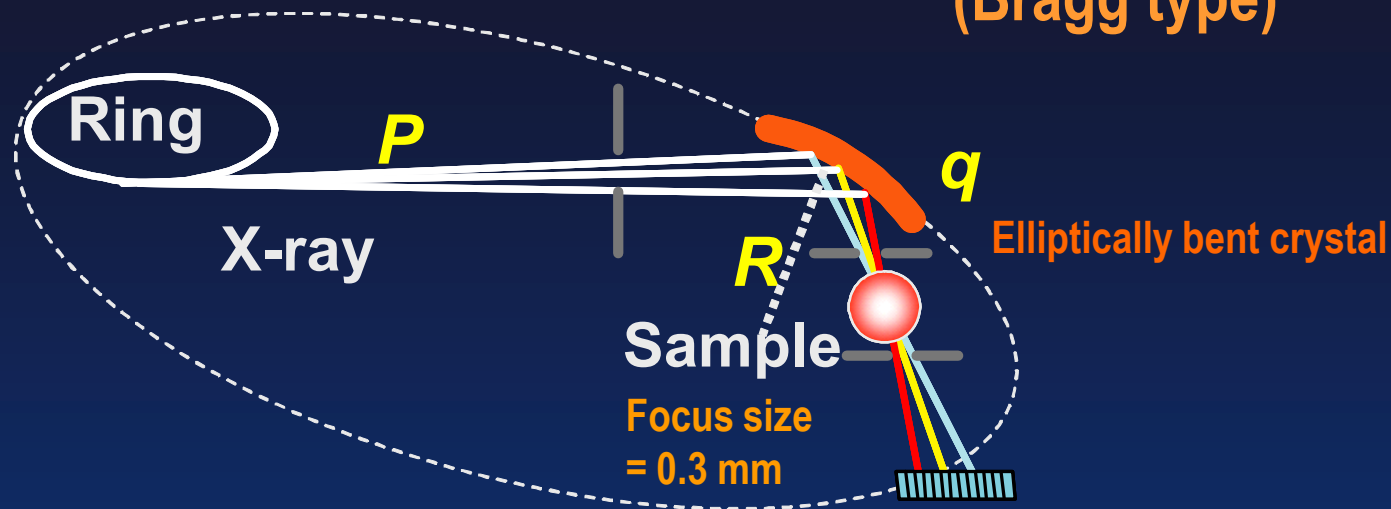
EXAFS

- (1) Interatomic distance
- (2) Coordination number



Acquisition time: >10 min

Diagram of energy dispersive XAFS(DXAFS) technique (Bragg type)



$\theta = 9.4$ degree (Rh K-edge)

$p = 30$ m

$q = 0.35$ m

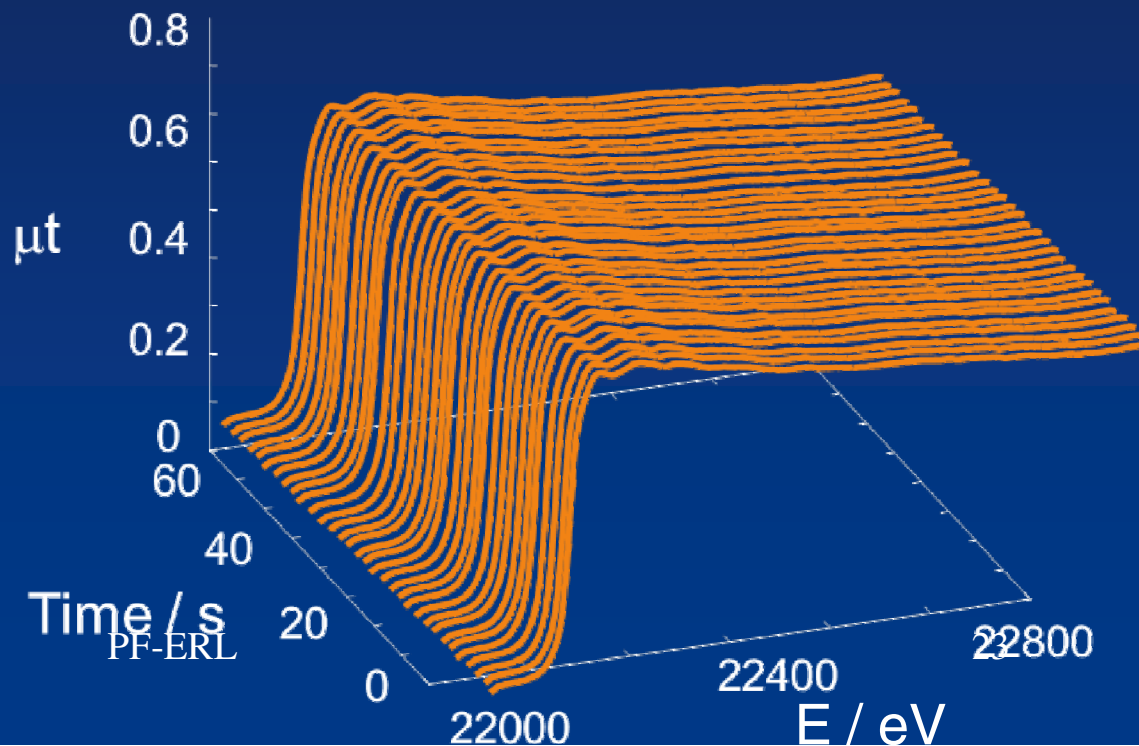
$R = 4.2$ m

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{2}{R \sin\theta} \quad \square$$

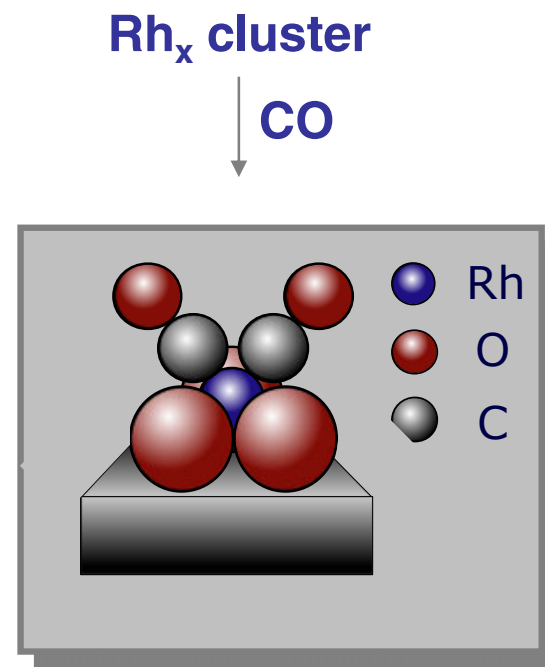
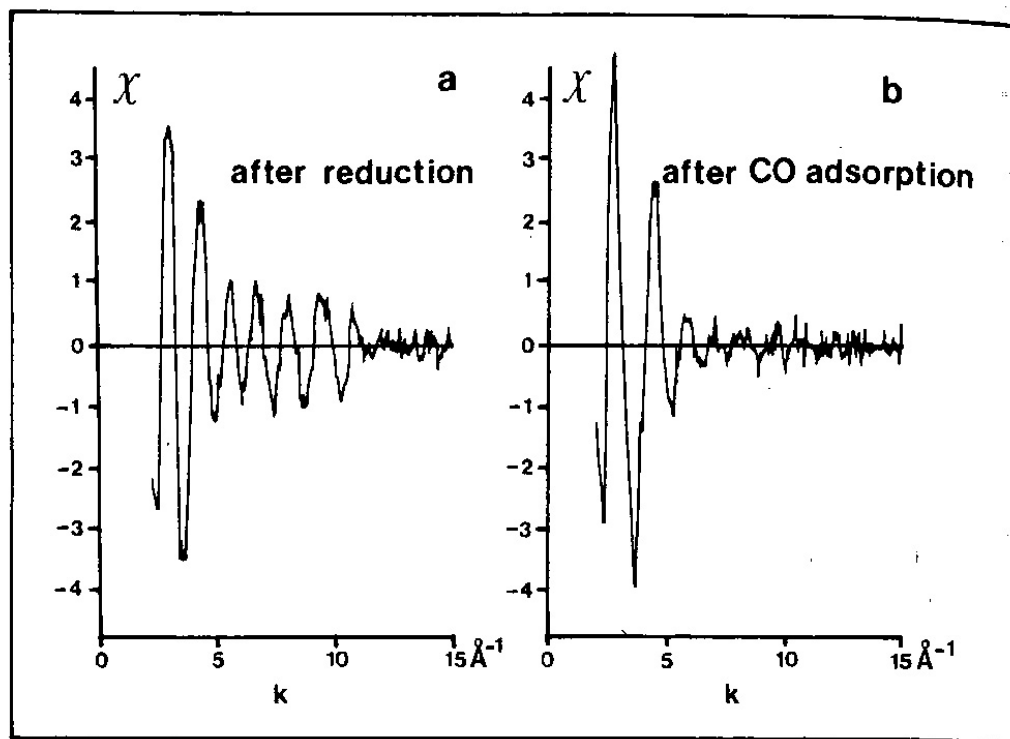
$$\frac{\Delta E}{E} = L \sin\theta \cot\theta / p$$

Yamaguchi, A.; Shido, T.; Inada, Y.; Kogure, T.; Asakura, K.; Nomura, M.; Iwasawa, Y.
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2001**, *74*, 801.

Yamaguchi, A.; Suzuki, A.; Shido, T.; Inada, Y.; Asakura, K.; Nomura, M.; Iwasawa, Y.
Catal. Lett. **2001**, *71*, 203.



Disruption of Rh clusters on Al₂O₃ surface by CO at RT



EXAFS Parameter Values for the 0.57 wt % Rh/ γ -Al₂O₃ Catalyst after Reduction and CO Admission^a

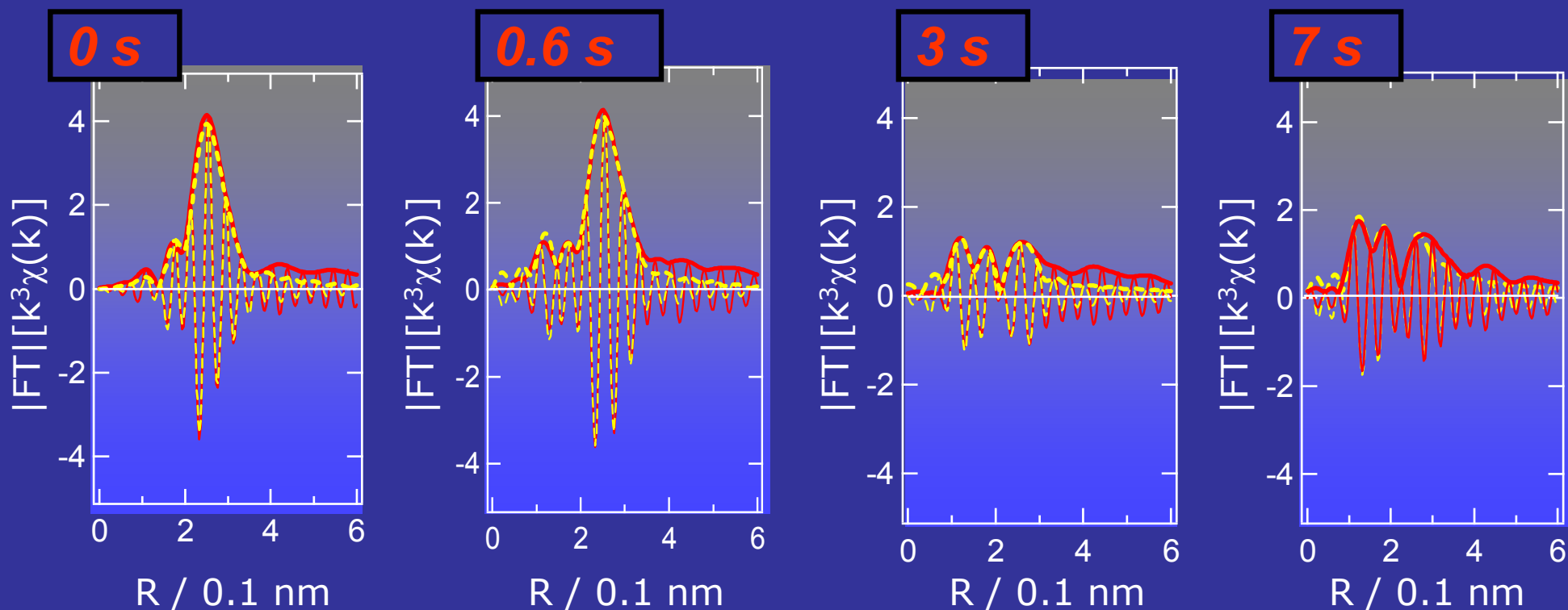
treatment	coordination								
	Rh-Rh			Rh-O			Rh-CO		
	<i>N</i>	<i>R</i> (Å)	$\Delta\sigma^2 \times 10^2$ (Å ²)	<i>N</i>	<i>R</i> (Å)	$\Delta\sigma^2 \times 10^2$ (Å ²)	<i>N</i>	<i>R</i> (Å)	$\Delta\sigma^2 \times 10^2$ (Å ²)
reduction at 593 K	3.7	2.68	0.5	1.9	2.74	0.0			
reduction at 593 K, evacuation at 593 K, CO admission at 298 K				3.1	2.12	0.3	1.8		0.7

^a Accuracies: *N*, $\pm 15\%$; *R*, $\pm 1\%$; $\Delta\sigma^2$, $\pm 15\%$.

H.F.J.van't Bilk, J.B.A.D.van Zon, T.Huizinga, J.C.Vis, D.C.Koningsberger, and R.Prins, *J.Am.Chem.Soc.*, 107 (1985) 3139.

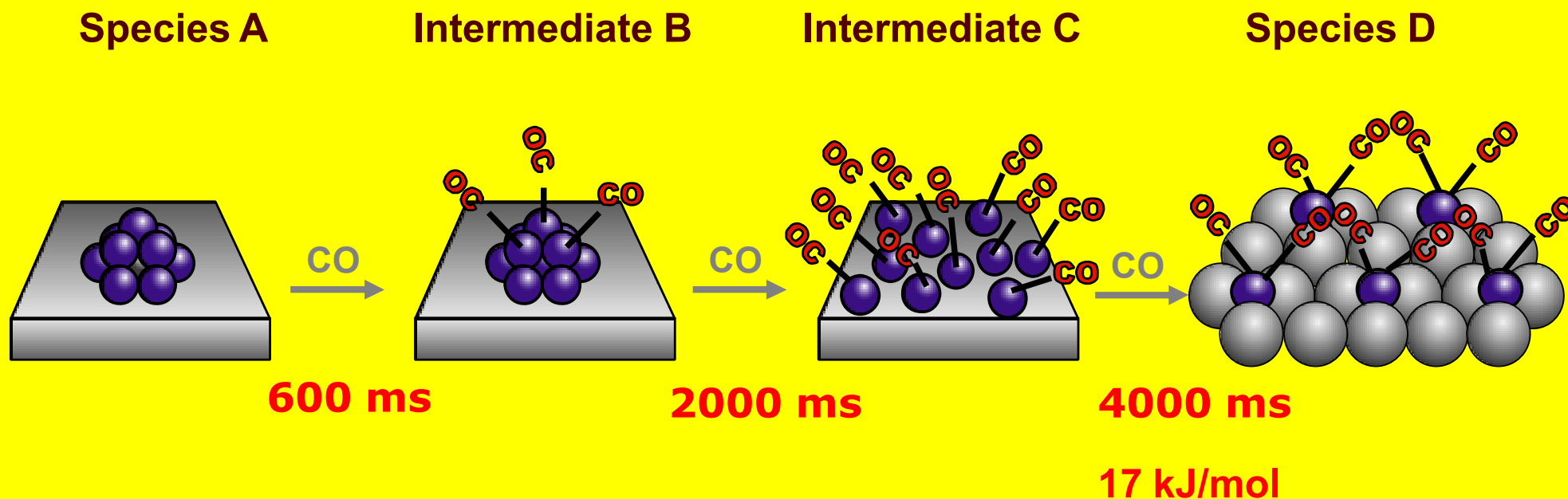
The k^3 -weighted EXAFS Fourier transformed functions for Rh/ Al_2O_3 under CO (26.7 kPa) at 298 K measured by DXAFS together with the curve fittings of the observed FT data and their imaginary parts

(1) Suzuki, A.; Inada, Y.; M.; Nomura, M.; Iwasawa, Y. et al., *Angewandte Chemie Inter.Ed.* 2003, 42, 4795.

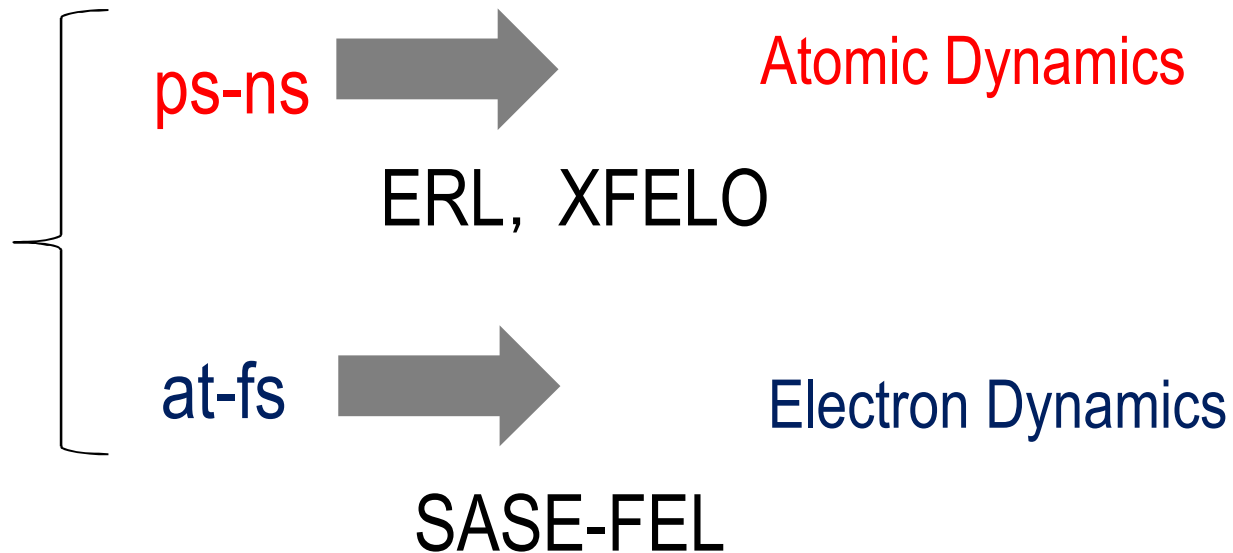
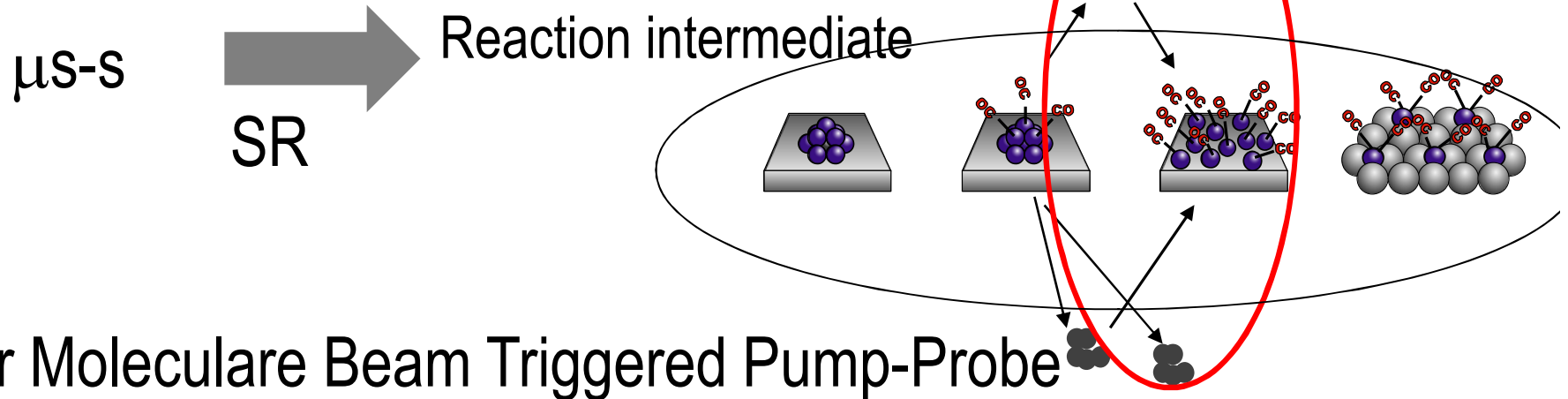


Illustrative mechanism and time scale at 298 K for the disintegration of Rh clusters on Al_2O_3 during CO adsorption by time-resolved DXAFS

(1) Suzuki, A.; Inada, Y.; M.; Nomura, M.; Iwasawa, Y. et al. *Angewandte Chemie Inter.Ed.* 2003, 42, 4795.



IF we have faster XAFS, what will do we obtain?



活性構造の時間変化だけでよいのか？

■ 原子／分子レベルの触媒

- Rh dimer

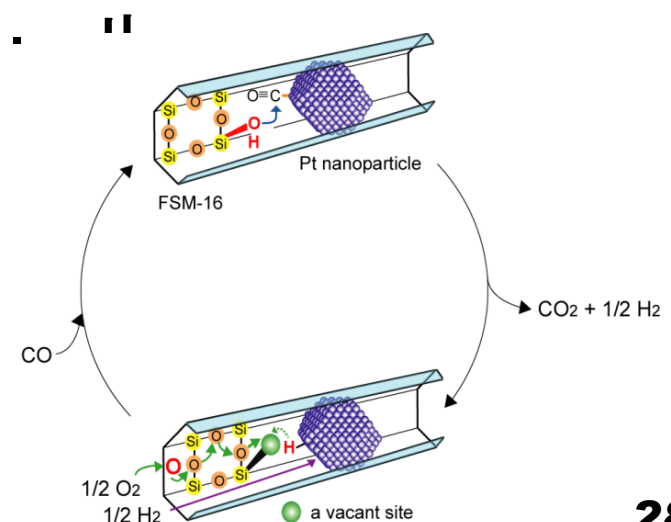
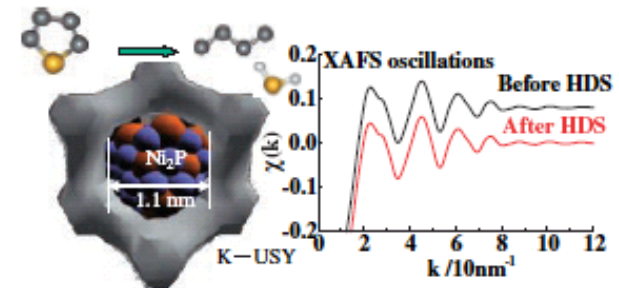
■ 高次構造のコントロール

- 結晶性細孔構造
- 微粒子の構造制御
- 多成分, 多相構造のコントロール

■ 触媒は不均一である。

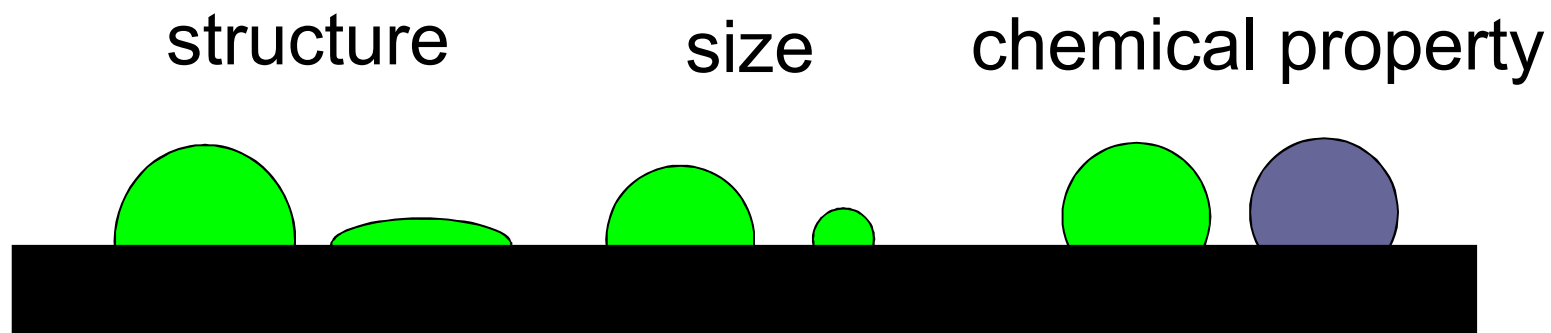
■ 各サイト間の相互作用

■ 階層的な理解



担持触媒

金属－酸化物相互作用が重要なパラメータ



金微粒子の触媒作用

- 金は一般に触媒作用が無いと言われている

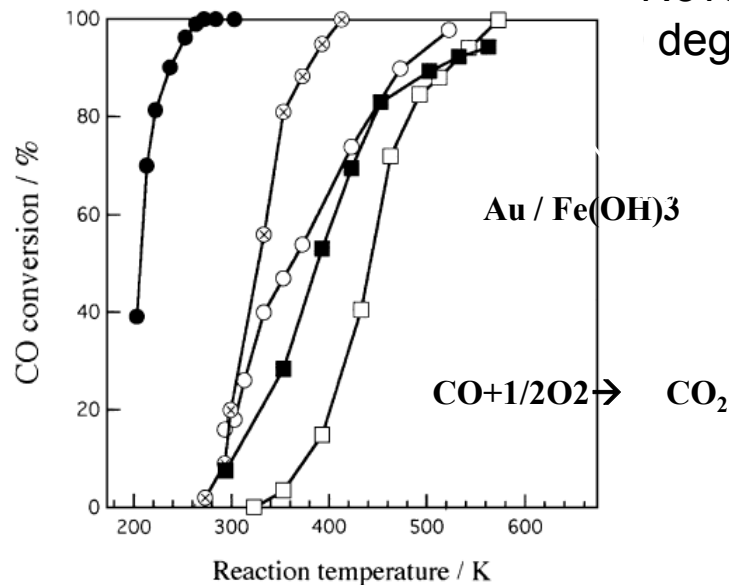
○

- 安定な金属である。

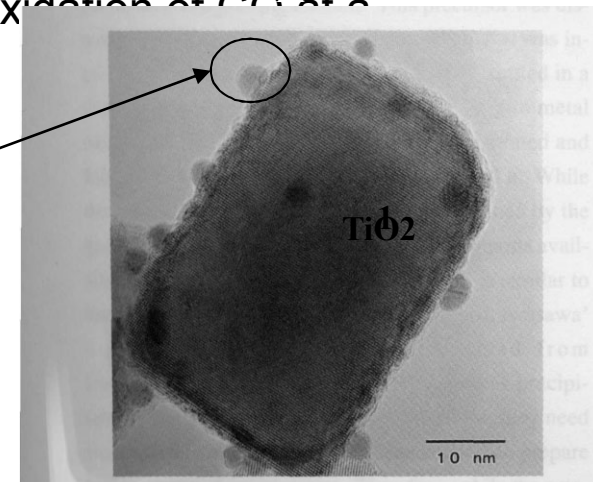
- Hammer and J.K. Norskov, "Why gold is the noblest of all the metals". *Nature*. 376(Q),238(1995).

- 微粒子化すると活性になる。 1. M. Haruta, T. Kobayashi, H.

Novel Gold ACatalysts for the oxidation of CO at a low temperature (ca. 100 deg). *Chem.Lett.*,405(1987).

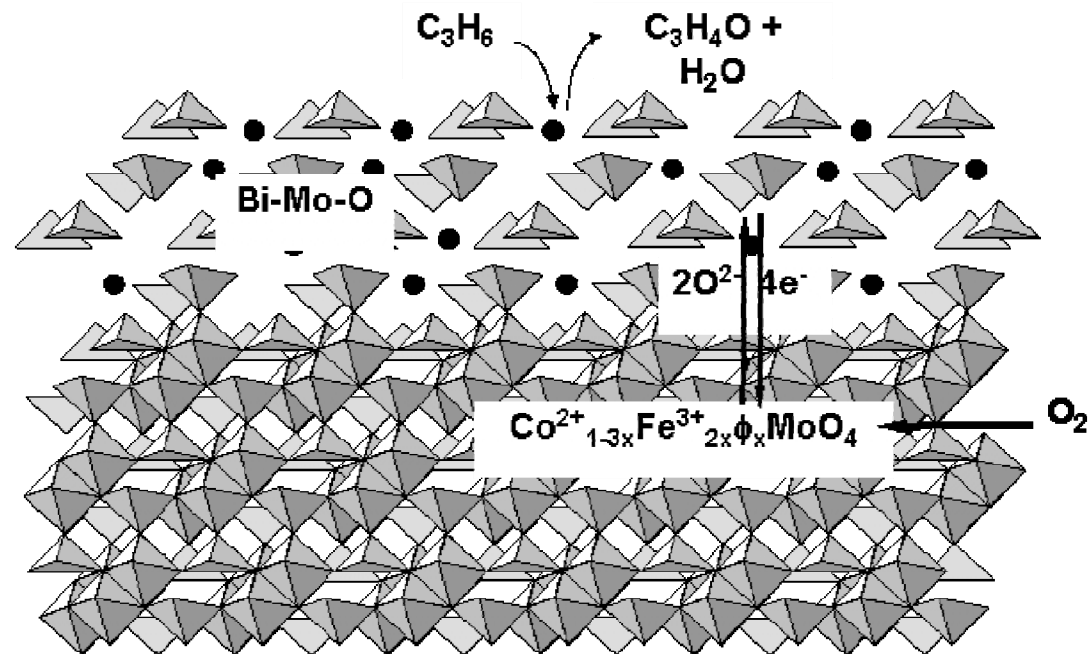


数nm
反応中の価数
非破壊
境界の構造

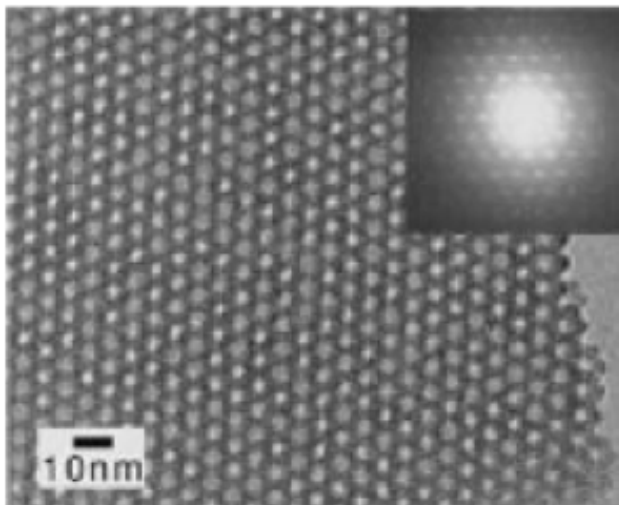


Real catalysts are complicated

- Multifunctional
- Porous



Moro-oka, Y. and W. Ueda (1994) Advances in Catalysis **40**: 233.



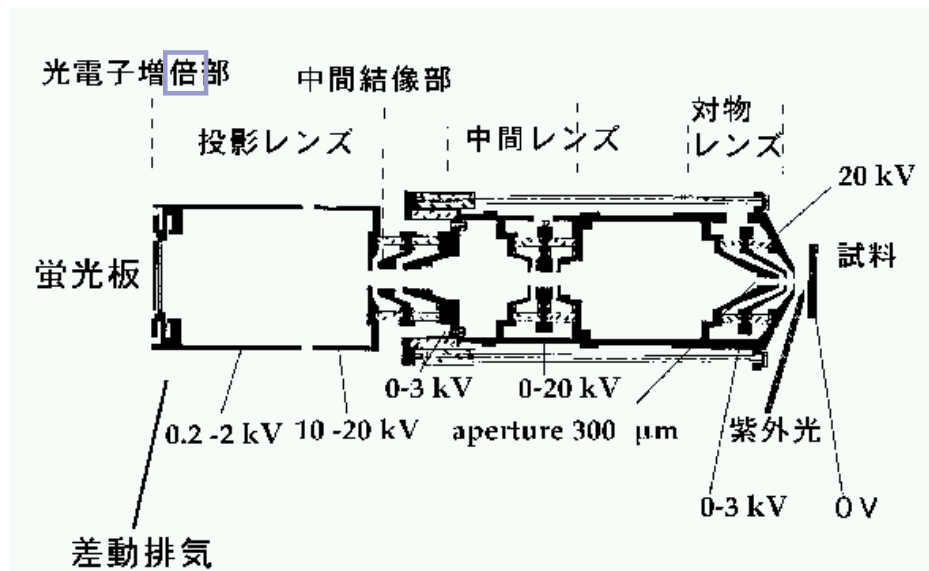
Kapoor, M. P.; Inagaki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 1463.FSM-16

PEEM

H. H. Rotermund, *Surf.Sci.Report* **29**, 265 (1997)
Ertl, G. *Angew. Chem.Int.Ed* **2008**, **41**, 3524.

■ PEEM(Photoemission electron microscopy)

- 表面の仕事関数分布から、表面の元素や状態分布をreal timeで観測



CO + O₂におけるPEEM像

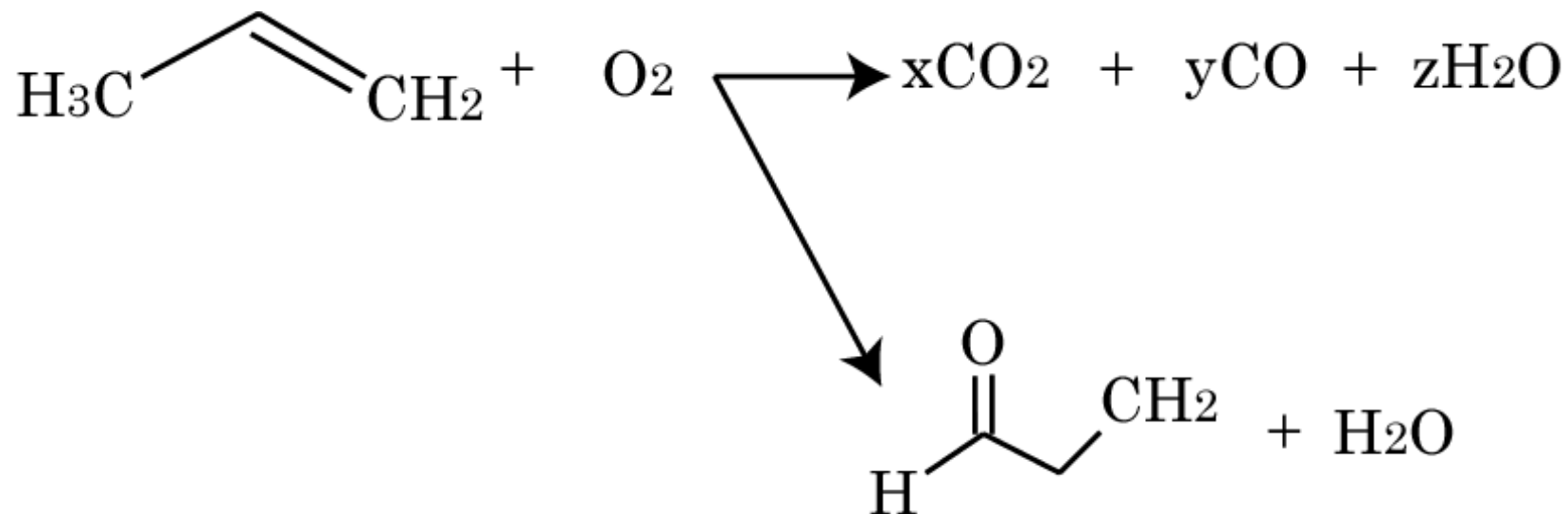


PF-ERL

α -Sb₂O₄/VSbO₄触媒とは？

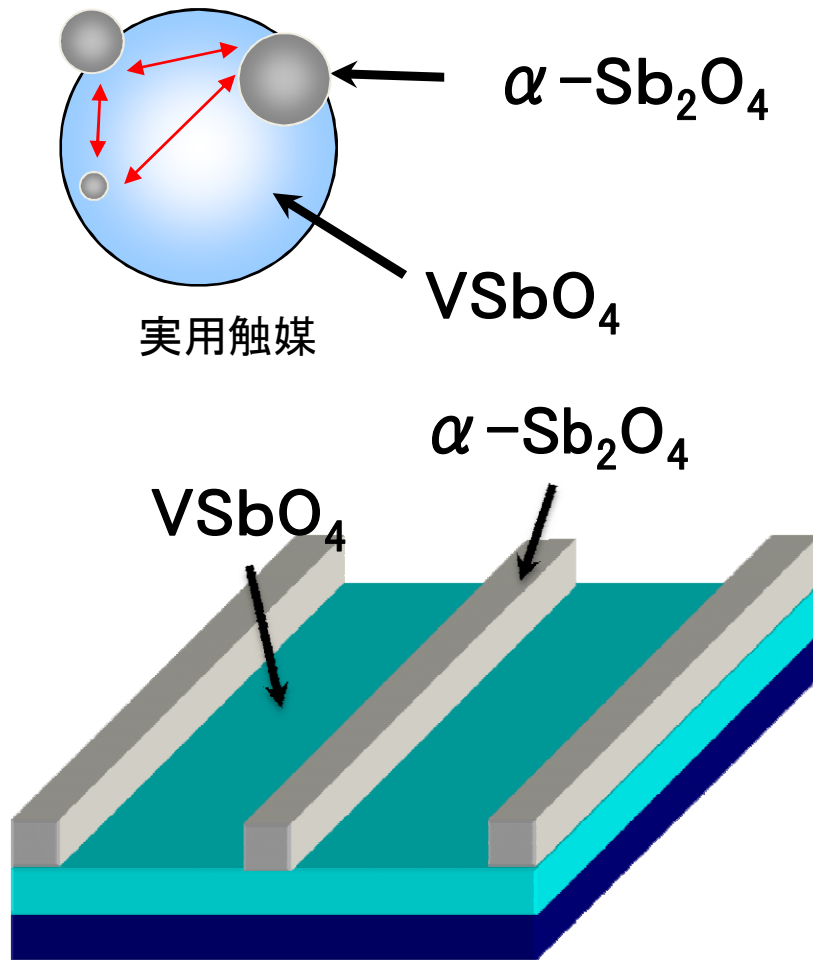
和田、大南、朝倉

炭化水素の選択酸化反応に用いられる触媒



→ 選択酸化選択率の向上は、
CO₂、COなどをなるべく作らずに
アクロレイン、アクリル酸などの
有益な生成物を作りだすことに繋がる。

Remote Control



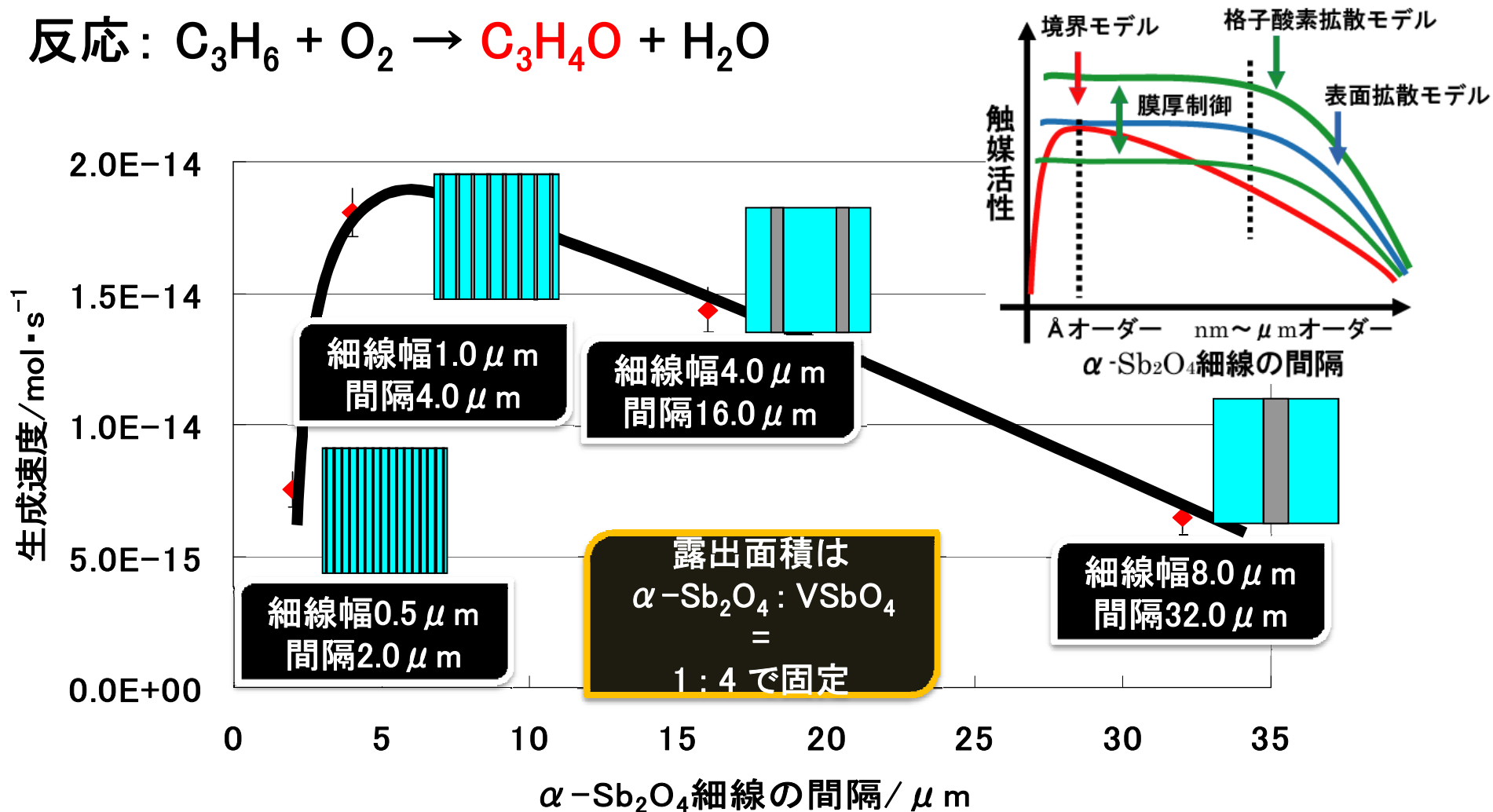
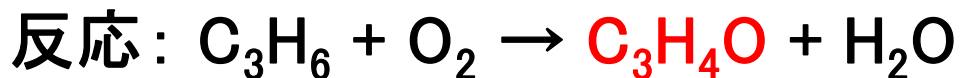
実用触媒
粉末状であり、
形状、位置関係が制御が**困難**

↓ モデル化

モデル触媒
電子線リソグラフィにより、
形状、位置関係の制御が**可能**

VSbO₄/Si上に $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 細線を持つモデル触媒

細線間隔によるアクロレイン生成量の違い



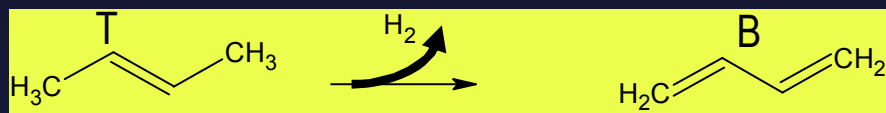
境界モデルの予想のように活性が減少した。

しかし、その距離は2.0 μmと予想のオーダーと異なった。

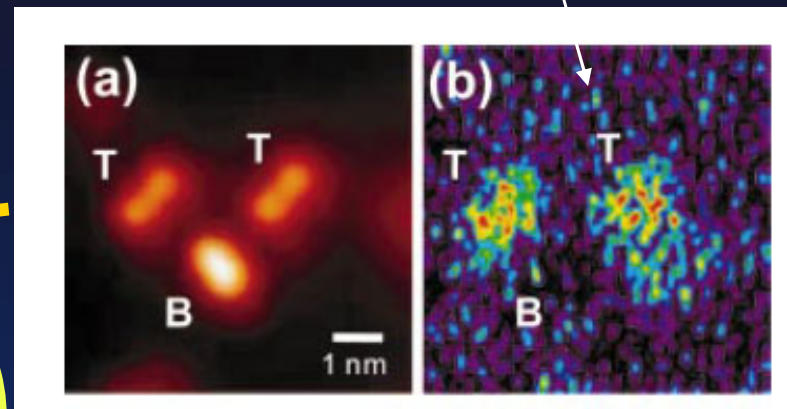
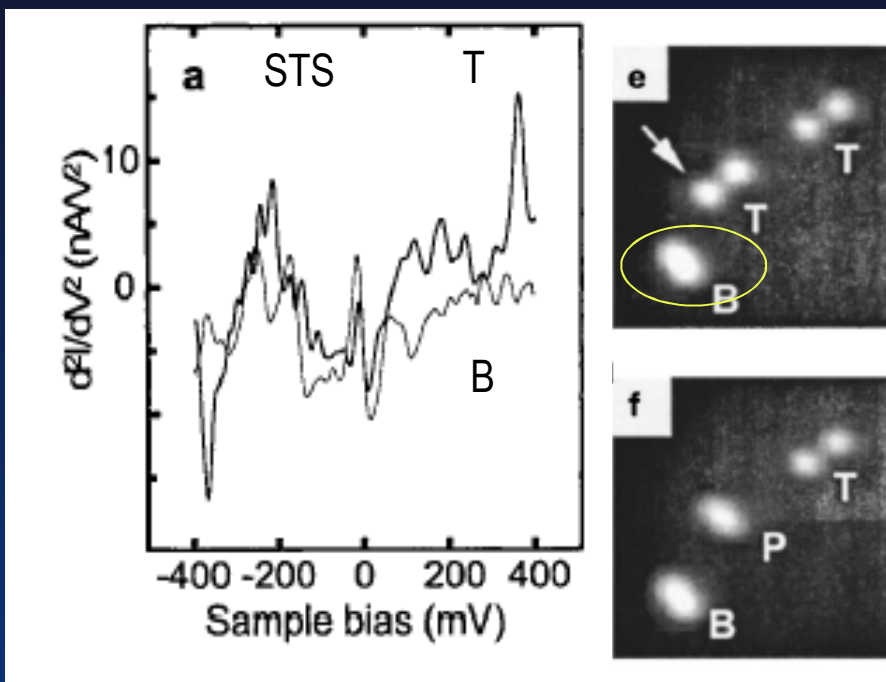
この範囲の相互作用は格子拡散モデルまたは表面拡散モデル。

従来の反応機構では説明が難しい...

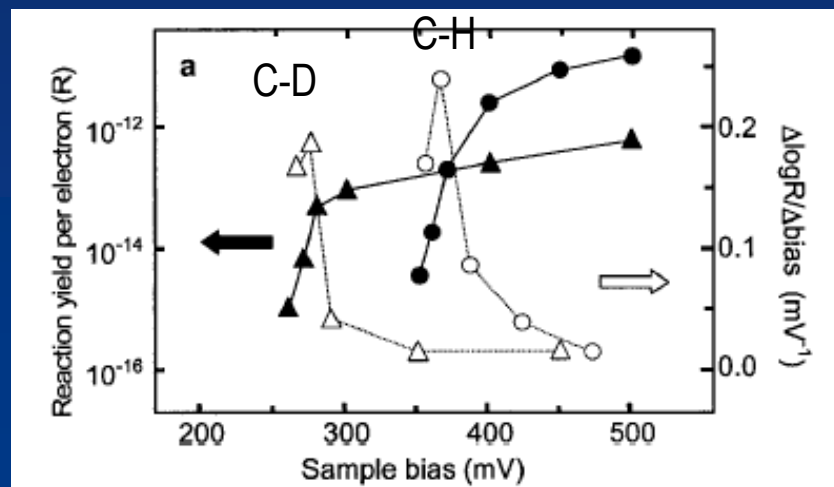
Reaction induced by STM on Pd(110)



-360 mV dI₂/dV₂ image



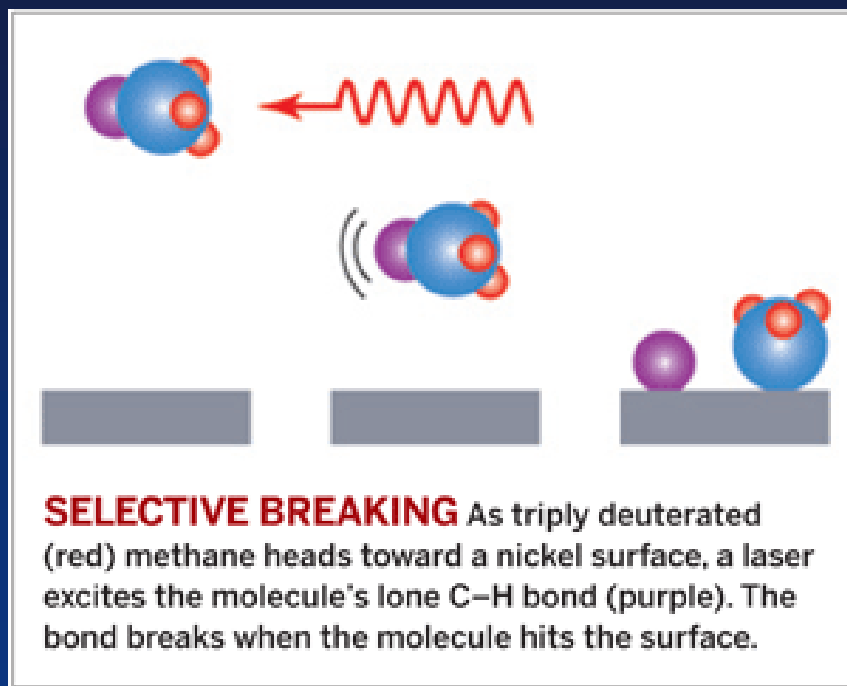
Y. Sainoo, Y. Kim, M. Kawai, J. Chem. Phys. 120 (2004) 7249.



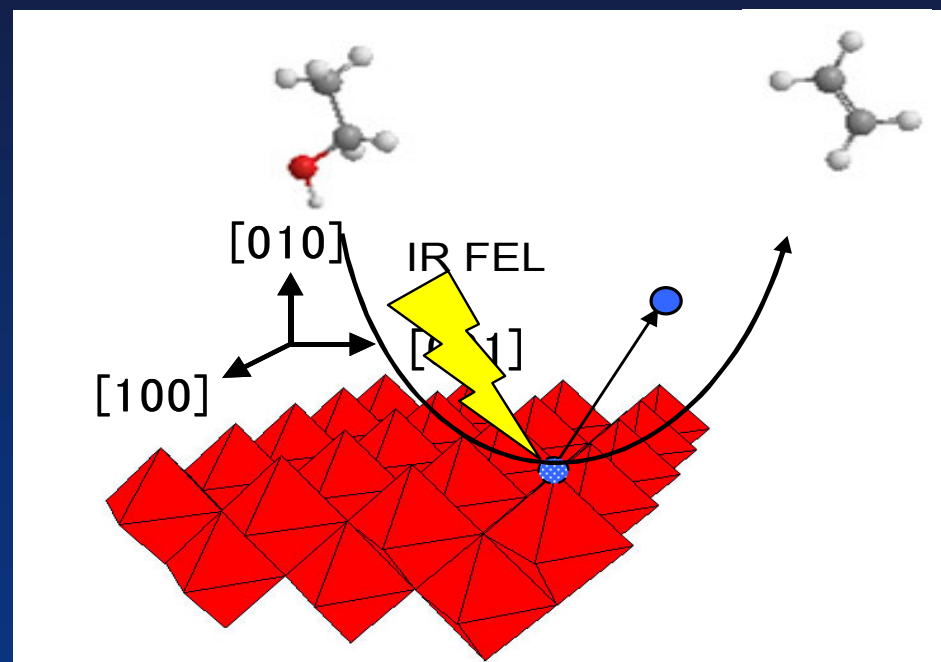
Dosing tunneling current on 7 nA, 450 mV, 1sec —C-H excitation.

Y. Kim, M. Kawai, et. al. PhysRev.Lett. 89 (2002) 126104.

Selective IR femtosecond laser



Killelea, D. R.; Campbell, V. L.; Shuman, N. S.; Utz, A. L. *Science* **2008**, *319*, 790.



Sato, S.; Niimi, H.; Suzuki, S.; Chun, W.-J.; Irokawa, K.; Kuroda, H.; Asakura, K. *Chem.Lett* **2004**, *33*, 558.
Moula, M. G.; Sato, S.; Irokawa, K.; Niimi, H.; Suzuki, S.; Asakura, K.; Kuroda, H. *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **2008**, *81*, 836.

Monitor and control surface reaction by Laser

Monitoring by EMSI (Ellipsometry microscopy for surface imaging)

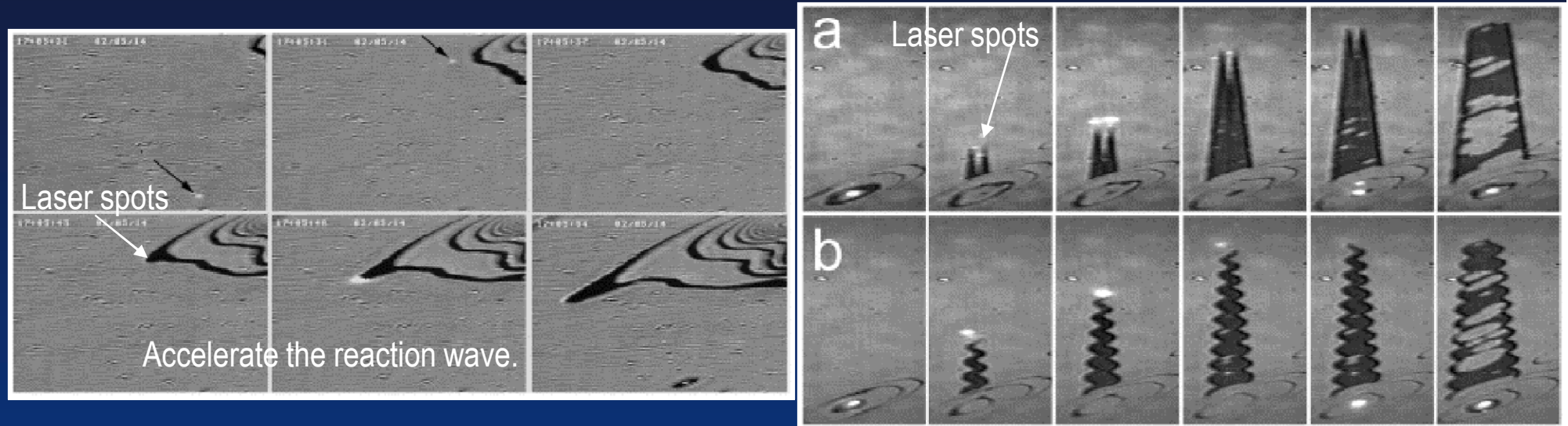
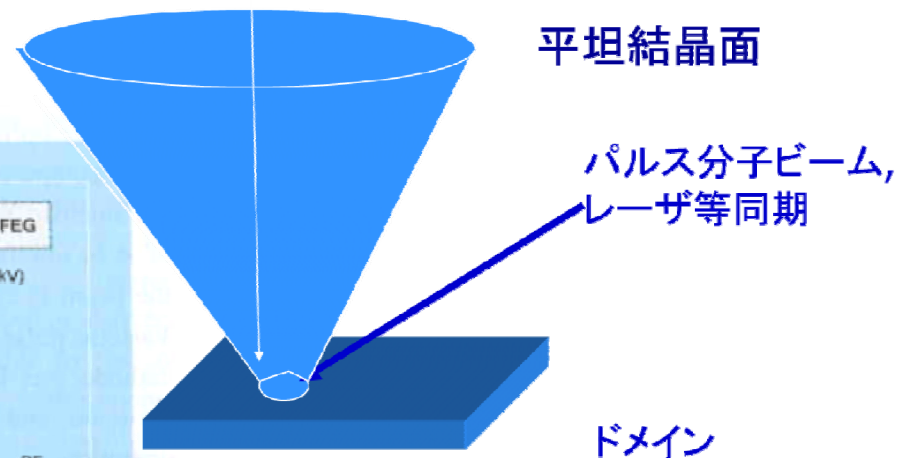
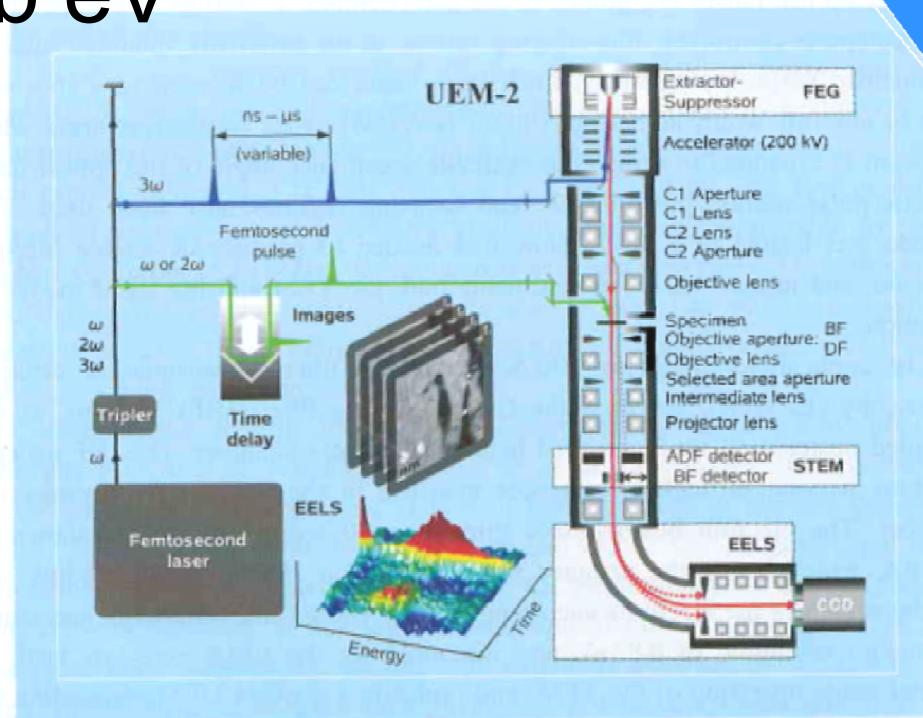


Fig. 10. Snapshots ($1.6 \times 1.1 \text{ mm}^2$) showing the dragging of a preexisting pulse by a “low-strength” temperature heterogeneity, incapable of igniting the medium by itself. The dragging direction was about 10° off (corresponding to fast CO-diffusion). Experimental conditions: $T=456 \text{ K}$, $p_{\text{CO}}=3.9 \times 10^{-5} \text{ mbar}$, $p_{\text{O}_2}=3.0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$.

The spatiotemporal pattern control during CO oxidation reaction.

4D (Time + spatial resolution) + spectroscopy = 5D

- Å – mm の広いダイナミックレンジ
- ps- ms
- sub eV





Conclusions

- Ultra fast will help us understand the atom dynamics of surfaces
- Not only the temporal but also spatial resolution is necessary.
- Ultrafast monitoring may be helpful to control the surface reaction
- 5D is necessary to apply the ultrafast technique to catalysts.---5D is strongly desired for ERL spectroscopy.



PFシンポジウム

- ERL計画 7月12日17:30
- UG meeting 18:30
- ERL計画“PFからERLへ 私の研究はどうなる” 7月13日11:00-13:00