

2015S2-008 先端軟X線分光の融合による活性触媒の電子状態と反応活性に関する研究

Study on electronic states and reaction activity of catalysts by combination of advanced soft x-ray spectroscopies

課題有効期間: 2015.10~2018.9 代表者: 近藤 寛・慶應大理工

実験組織: (東大物性研) 吉信 淳, リップマー・ミック, 吉本真也, 向井孝三, 小坂谷貴典,

(東工大院物質) 小澤健一, (筑波大院) 中村潤児, (上智大理) 坂間 弘, (群馬大理工) Md. Zakir Hossain

(阪大基礎工) 満留敬人, (東大工) 坂井延寿, (慶應大理工) 吉田真明, (KEK-PF) 間瀬一彦

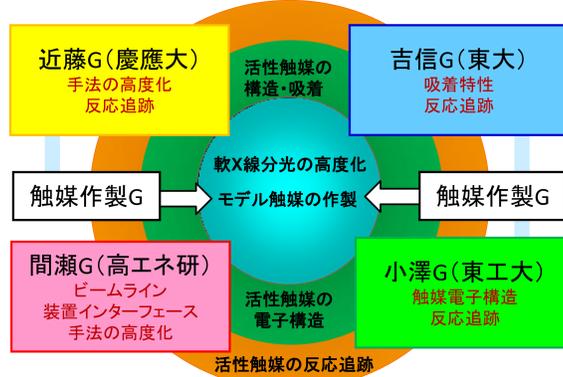
実施ビームラインと実施ビームタイム: BL-13B, 14 days

本研究の目的(概略)

本研究ではBL-13Bの三つのエンドステーション(ARPES, 高分解能XPS, 準大気圧XPS)を一つの触媒系に対して多面的・相補的に用いることによって、実在系により近い触媒の電子状態と反応活性の相関を明らかにすることができる新しい方法論を開拓することを目的としている。具体的な研究対象として、以下の三つの重要な触媒を取り上げて取り組む。

- ① CO₂の活性化と水素化
- ② 二酸化チタン光触媒作用
- ③ 排気ガス浄化

研究体制



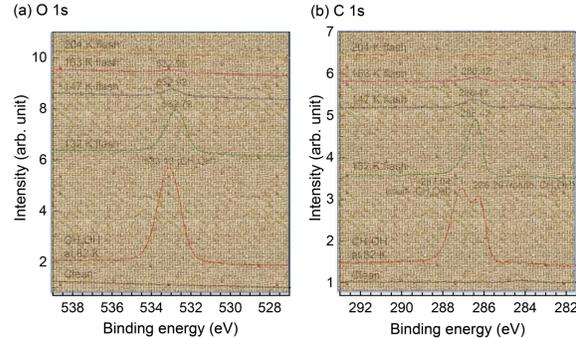
主な研究成果

- ① CO₂の活性化と水素化: 実触媒をモデル化したPd修飾Cu(111)表面における水素の解離吸着とZn修飾Cu(111)表面におけるメタノールの吸着と反応について高分解能XPSで調べた。前者では水素原子は80KにおいてPd原子周辺に局所的に吸着している可能性が高いことがわかった。後者ではZn/Cu(111)表面を事前に酸化すると反応性が向上して、メトキシを含む複数の化学種が観測された。
- ② 二酸化チタン光触媒作用: 二酸化チタンの結晶構造およびその表面構造と光触媒活性との相関を調べるために、結晶表面の化学活性に着目し、ルチル型とアナターゼ型単結晶二酸化チタンの5つの表面での酢酸分子の吸着状態の違いを光電子分光により比較検証した。
- ③ 排気ガス浄化: Pd-Au合金表面へのCO吸着について調べ、CO圧が上がると気相COの化学ポテンシャルの増加によって、エンタルピー的に不利なサイトに高密度で吸着することを明らかにした。また、Ir表面におけるNO還元反応の仕組みをオペランド観測から明らかにした。

Zn/Cu(111)と酸化Zn/Cu(111)表面におけるメタノールの吸着と表面反応

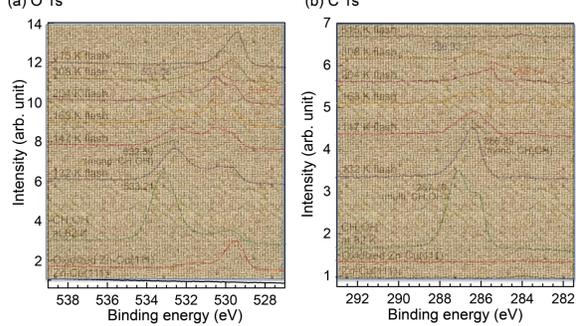
目的: 今までの研究で、Cuステップ表面でCO₂が活性化すること、メタノール合成の中間体と考えられているホルムート種はZn修飾Cu表面で安定化することがわかっている。Cu系モデル触媒でのCO₂活性化と水素化、メタノール合成過程の解明を目指して、今回は、以下の研究を行った。

◆ メタノール/Zn/Cu(111)のXPS



吸着したメタノールは、Zn/Cu(111)表面では反応せずに、204Kに加熱後脱離した。

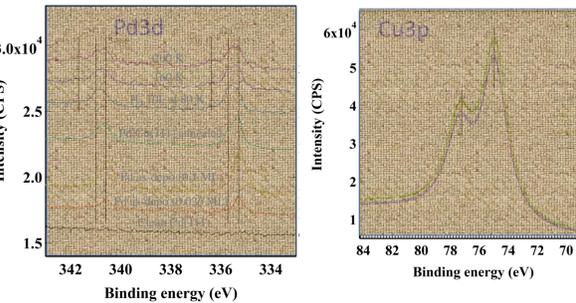
◆ メタノール/oxidized-Zn/Cu(111)のXPS



一方、酸化処理したZn/Cu(111)表面では、2種の反応生成物が観測された。

Pd/Cu(111)表面における水素の吸着

◆ H/Pd(0.1 ML)/Cu(111)のXPS



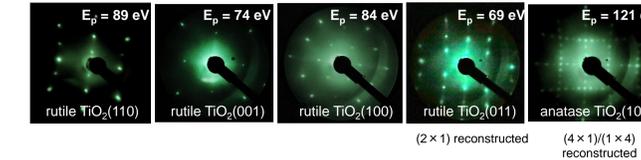
Pd/Cu(111)に水素を10 L曝露後、Pd3dは高結合エネルギー側にシフトする一方、Cu3pは、ほとんど変化しない。本実験条件では、水素原子はCu(111)表面をスピルオーバーせず、Pd原子周辺に局所的に吸着している可能性が高い。

単結晶ルチル型、アナターゼ型TiO₂表面への酢酸吸着

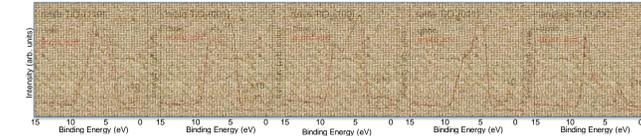
目的: TiO₂の光触媒活性の表面依存性を明らかにし、光触媒作用の発生機構を理解する。

今回の研究: 光触媒活性を決める素過程として、(1) TiO₂の光吸収、(2) 光励起キャリアと吸着分子の相互作用、(3) 分子の表面吸着が主なものとして挙げられる。今回は酢酸をプローブ分子として、酢酸の吸着活性や吸着状態の表面依存性を光電子分光で明らかにした。

◆ LEED測定



◆ valence band PES測定 (hν = 100 eV)



◆ C 1s core-level PES測定 (hν = 753 eV)



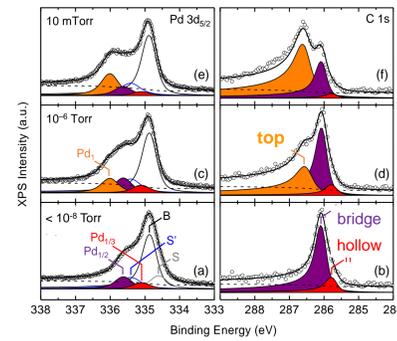
◆ C 1s core-level PES測定結果の解釈

- COO⁻とCH₃のピーク強度比
r-TiO₂(110)のみ COO⁻: CH₃ = 0.54 : 0.46.
その他は COO⁻: CH₃ = 0.45 ± 0.02 : 0.55 ± 0.02.
 - COO⁻とCH₃のピーク分幅ΔE
r-TiO₂(110)は ΔE = 3.4 eV.
その他は ΔE = 3.7 ± 0.1 eV.
- ⇒ r-TiO₂(110)表面のみ酢酸の吸着状態が特異的。

Pd₇₀Au₃₀(111)への準大気圧CO吸着

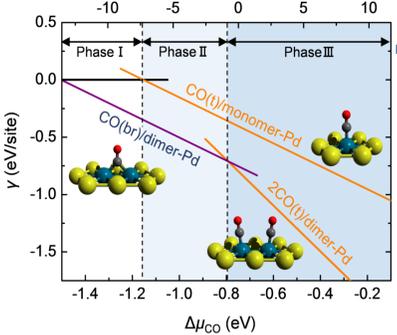
目的: Pd-Au合金はCO酸化反応に低温でも活性がある。その起源を準大気圧のCO吸着挙動から調べる。

◆ NAP-XPS測定



UHVではbridgeサイトやhollowサイトに優先的に吸着
準大気圧ではtopサイトに優先的に吸着するようになり、bridgeやhollowからtopにサイトスイッチする。

◆ 表面エネルギー log p_{CO} (Torr) at 300 K



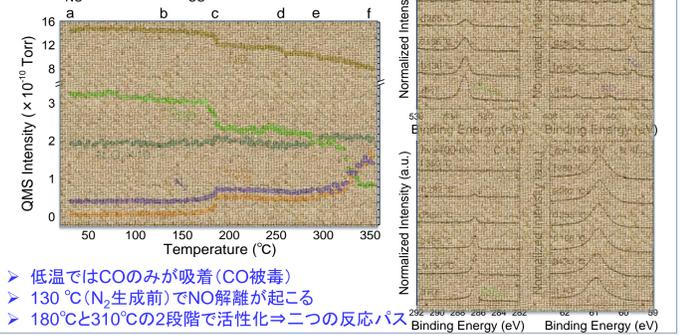
UHVではbridgeサイトが安定
・圧力が上がるとtopサイトにより多く吸着する構造が安定
・気相ガスの化学ポテンシャルの増加による
* 低温CO酸化に活性なCOはtopサイトに吸着(H. Ham et al. J. Phys. Chem. Lett. 3, 566-570 (2012))

Ir(111)におけるCO+NO反応

目的: IrはNO還元反応の活性が高い。COを還元剤としたときNO解離が律速になる報告やNCSが中間体になる報告があるので、反応進行中の表面をXPSで調べてメカニズムを明らかにする。

◆ MSモニター

P_{NO} = 50 mTorr, P_{CO} = 10 mTorr



低温ではCOのみが吸着(CO被毒)
130°C(N₂生成前)でNO解離が起こる
180°Cと310°Cの2段階で活性化⇒二つの反応パス

今年度の達成度

① CO₂の活性化と水素化

Zn-Cu合金系モデル触媒におけるメタノールとの相互作用およびPd-Cu合金系モデル触媒における水素との相互作用について新たな知見が得られた点で合金系効果を明らかにすることを旨とする本研究のスタートとして順調な第一歩を踏み出すことができた。

② 二酸化チタン光触媒作用

今回は吸着活性と光触媒活性の関係を調べることを目指して、酢酸分子をプローブにして吸着特性の面方位依存性を詳細に調べることが目標とした。酢酸の吸着特性の面方位依存性を明確にすることができ、十分に目標を達成することができた。

③ 排気ガス浄化

排気ガス触媒における合金効果を調べる第一歩としてPd-Au合金表面へのCO吸着を調べ、合金化による吸着状態の変化の仕組みを理解することができた。NO還元における合金化、微粒子化の効果を調べるための標準系となる単一成分単結晶でのNO還元についてのデータもとることができたので、予定どおり実験が進んでいる。

④ NAP-NEXAFSの立ち上げ

計画していた蛍光収量NAP-NEXAFSを立ち上げることができた。

次年度以降の計画

① CO₂の活性化と水素化

メタノール由来の吸着種や解離吸着した水素原子の挙動を調べるとともに、メトキシ種と水分子との共吸着について研究を広げる。微粒子モデル触媒の実験も行う。

② 二酸化チタン光触媒作用

- (1) 酢酸吸着状態のTiO₂表面依存性を、実験データの解析から明らかにする。
- (2) 紫外光照射による吸着酢酸の状態変化を検証(光触媒活性の評価)。
⇒ よく規定された表面での光触媒活性評価法の開発につなげる。
- (3) 準大気圧下でのCO、O₂、およびCO + O₂混合気体のTiO₂表面への吸着状態を比較する(吸着活性の評価)。
- (4) 紫外光照射によるCO酸化光触媒反応の検証。

③ 排気ガス浄化

合金表面でのCO酸化反応やRh-Ir触媒に対する酸化がNO還元の触媒活性に与える影響や微粒子にして担体に乗せた効果を調べる。

④ NAP-NEXAFSの立ち上げ

Auger電子収量NAP-NEXAFSを立ち上げる。

外部発表

◆ 論文発表

「CO Adsorption on Pd-Au Alloy Surface: Reversible Adsorption Site Switching Induced by High-Pressure CO」
R. Toyoshima, N. Hiramatsu, M. Yoshida, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun, H. Kondoh, J. Phys. Chem. C 120, 416-421 (2016).

◆ 学会発表

- 「準大気圧条件下におけるIr(111)表面上のCOとNOの吸着と反応に関する研究」
上田昂平、鈴木和馬、豊島遼、紋谷祐爾、吉田真明、伊勢川和久、雨宮健太、間瀬一彦、B. S. Mun, M. A. Arman, E. Grånäs, J. Knudsen, J. Schnadt, 近藤 寛 第35回表面科学学術講演会, 2015年12月3日(つくば)。
- 「CO Adsorption and Oxidation on Pd₇₀Au₃₀(111) Alloy Surface Using Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy」
R. Toyoshima and H. Kondoh, 2nd International Workshop on AP-XPS, Dec. 7, 2015 (Berkeley, USA).
- 「機能する触媒を観る-軟X線オペランド分光によるアプローチ-」
近藤 寛, 第4回グリーンサステイナブルケミストリー研究会, 2015年12月8日(東京)
- 「作動している触媒を観る-放射光をプローブにして-」
近藤 寛, 吉田真明, 日本表面科学会・触媒表面科学研究会2015年度触媒表面ワークショップ, 2016年3月3日(福岡)。

◆ その他

第33回PFシンポジウム ポスター3件、平成27年度 博士論文:1件、修士論文:2件