

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, 小板谷貴典,
(東工大理) 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

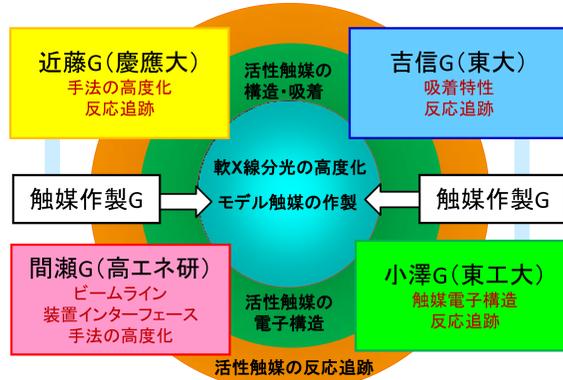
実施ビームラインと実施ビームタイム: BL-13B, 26 days

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



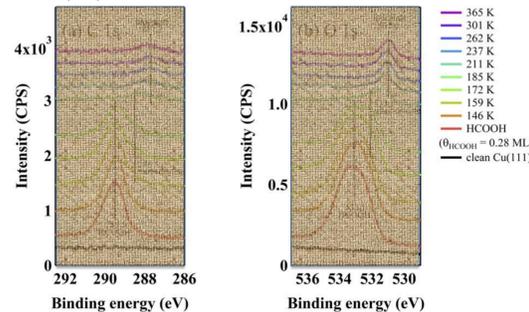
主な研究成果

- ① CO₂の活性化と水素化: CO₂を水素化してメタノールを合成する触媒反応においてフォルメート種が中間体として重要である。Cu(111), Cu(997)、およびZn修飾表面におけるギ酸の吸着と熱反応を高分解能XPSで調べた。ステップ表面をZnで修飾したZn-Cu(997)では、他より広い温度領域にわたりフォルメート種が存在することがわかった。これは、メタノール合成の中間体であるフォルメートの水素化にとって有利であると考えられる。
- ② 二酸化チタン光触媒作用: ルチルTiO₂表面への酢酸吸着では、観測結果による吸着活性の序列を表面構造により説明できることがわかった。一方CO吸着では、13 Paの準大気圧にすると反応が進行し、カルボキシレート(RCOO)を形成する。CO酸化反応に対する活性序列は、酢酸吸着活性のそれとほぼ同じになった。これらのことから、吸着カルボキシレートの安定性が活性を決めていることを示唆することがわかった。
- ③ 排気ガス浄化: Ir触媒におけるCOによるNO還元反応機構をオペランド観測によって調べ、反応機構の詳細を明らかにすることができた。Rh触媒でも同じ反応を調べ、Irとの反応メカニズムの違いを明らかにした。さらにRhPd合金についてもNO還元反応のオペランド観測を行い、活性化機構を見出した。

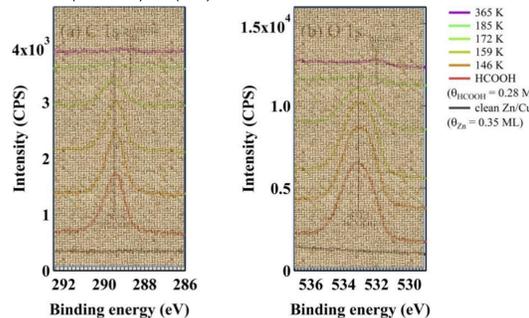
Zn-Cu系モデル触媒におけるギ酸の反応

目的: CO₂を水素化してメタノールを合成する触媒反応においてフォルメート種が中間体として重要である。Cu(111), Cu(997)およびZn修飾表面におけるギ酸の吸着と熱反応によるフォルメートの生成を高分解能XPSで調べ、ステップおよびZn修飾効果を明らかにする。

◆ ギ酸/Cu(111)のXPS

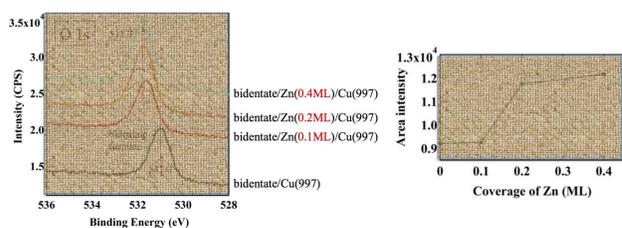


◆ ギ酸/Zn(0.35 ML)-Cu(111)のXPS



➢ Zn修飾することによってCu(111)表面におけるギ酸からフォルメートの生成は抑制される。

◆ ギ酸/Zn-Cu(997)を377 Kまで加熱した後のO 1s XPS(左)と生成したフォルメートの量のZn被覆率依存性(右)



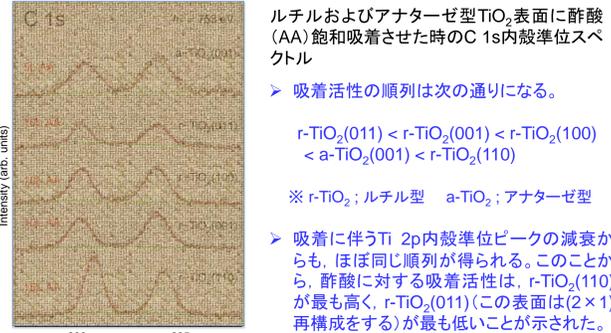
➢ Cu(997)表面では83Kでも初期吸着量のギ酸の13%が解離し、モノデント・フォルメートになることを見出した。このことから、Cu表面のステップサイトはギ酸の解離活性が高いことがわかった。さらに、加熱変化をXPSで観測すると、Zn修飾によりバイデント・フォルメートの生成量および安定性は高くなることわかった。この効果は上図のように、Zn量が増えるほど顕著になる。

➢ ステップ表面をZnで修飾したZn-Cu(997)では、より広い温度領域にわたりフォルメート種が存在することがわかった。これは、メタノール合成の中間体であるフォルメートの水素化にとって有利であると考えられる

TiO₂単結晶表面への酢酸吸着評価

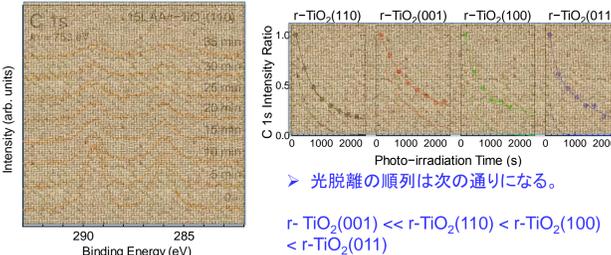
目的: TiO₂の光触媒活性の表面依存性を明らかにし、光触媒作用の発生機構を理解する。今回は酢酸をプローブ分子として、酢酸の吸着活性や吸着状態の光脱離特性の表面依存性を光電子分光で明らかにする。

◆ 酢酸吸着に対する吸着活性評価



ルチルおよびアナターゼ型TiO₂表面に酢酸(AA)飽和吸着させた時のC 1s内殻準位スペクトル
➢ 吸着活性の順位は次の通りになる。
r-TiO₂(011) < r-TiO₂(001) < r-TiO₂(100) < a-TiO₂(001) < r-TiO₂(110)
※ r-TiO₂: ルチル型 a-TiO₂: アナターゼ型
➢ 吸着に伴うTi 2p内殻準位ピークの減衰からも、ほぼ同じ順位が得られる。このことから、酢酸に対する吸着活性は、r-TiO₂(110)が最も高く、r-TiO₂(011)(この表面は(2×1)再構成をする)が最も低いことが示された。

◆ 光照射による酢酸脱離の評価

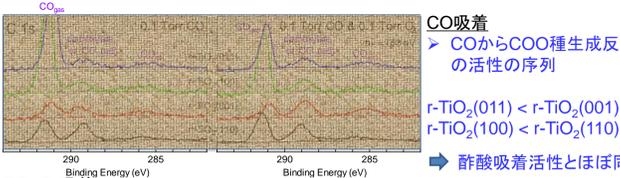


➢ 光脱離の順位は次の通りになる。
r-TiO₂(001) << r-TiO₂(110) < r-TiO₂(100) < r-TiO₂(011)
➢ 吸着・脱離反応性
r-TiO₂の4つの表面における酢酸の吸着・脱離特性を比較すると、(001)表面のみ特異的であり、他の3表面は素直な解釈が良い。すなわち、(110)、(100)、(011)表面では吸着量が多い表面ほど脱離速度が抑えられているが、(001)表面では吸着量が少なくかつ脱離速度が低くなっている。

準大気圧光電子分光によるTiO₂単結晶表面へのCO, O₂吸着特性

目的: 準大気圧でのCOとO₂の吸着特性の面方位依存性を調べる。

◆ NAP-XPSによる測定結果: CO(左)とCO+O₂(右)

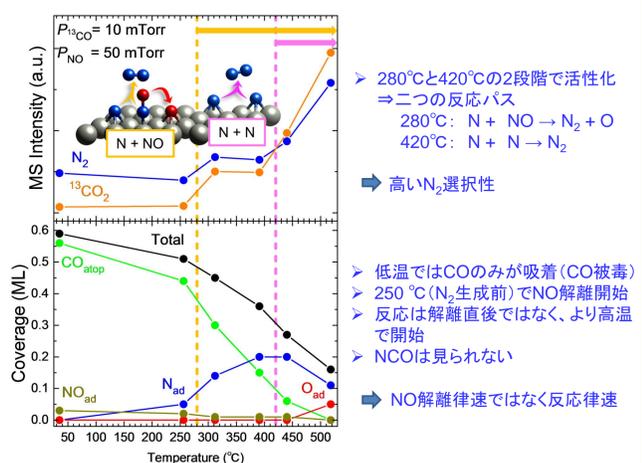


CO+O₂吸着
COとO₂の混合ガス雰囲気になると、COのみの雰囲気と比べてr-TiO₂(001)と(100)表面ではCO種が1.7倍、1.2倍に、また吸着CO量も(001)表面では1.5倍へと増加する。これらの表面では共吸着O₂がCO吸着およびCOからCOO種への変換反応を促進していることがわかる

Ir(111)におけるNO還元反応のメカニズム

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NCO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。

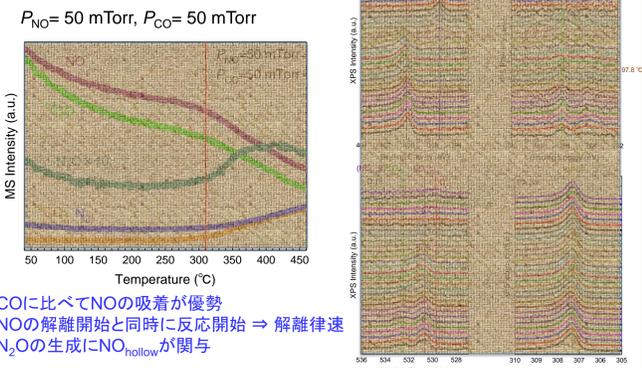
◆ MS測定による活性モニタリング(上)とXPS測定による表面被覆率の変化(下)



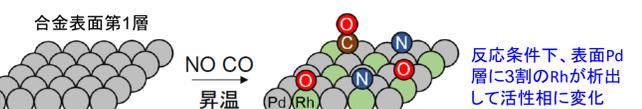
Rh(111)におけるNO還元反応のメカニズム

目的: RhはNO還元反応の活性が高いが、副生成物のN₂Oの生成量がIrに比べて多い。反応進行中の表面をXPSで調べて、Irとのメカニズムの違いを明らかにする。

◆ MSモニター ◆ NAP-XPS



Rh₁₀Pd₉₀(111)におけるNO還元活性化のメカニズム



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ギ酸の吸着と反応、およびPd系モデル触媒における水素との相互作用について研究した。前者ではステップサイトおよびZnの役割が解明された。Pd表面では水素吸着における表面構造変化と吸蔵の関わりについて新たな知見が得られた。合金触媒の効果を明らかにすることを旨とする本研究を確実に前進させることができた。

② 二酸化チタン光触媒作用

ルチル型TiO₂表面の酢酸分子に対する吸着活性、および放射光照射による分子脱離活性の表面方位依存性を評価し、吸着活性と光脱離活性の間に負の相関があることを見出した。準大気圧条件下でのCO酸化反応は酢酸吸着系と似た表面活性依存性を示すことが分り、生成物であるCOO化学種の吸着安定性が反応活性を支配していることが明らかになった。

③ 排気ガス浄化

前年度に続き、Ir触媒におけるCOによるNO還元反応機構をオペランド観測によって調べ、反応機構の詳細を明らかにすることができた(JPCCLに発表)。Rh触媒でも同じ反応を調べ、Irとの明確な違いを明らかにするとともに、RhPd合金についても活性化機構と副生成物の抑制機構を見出した(投稿予定)。担持微粒子の測定も開始しており、ほぼ今年度の目標を達成できた。Auger電子収量NAP-NEXAFSも立ち上げた。

次年度以降の計画

① CO₂の活性化と水素化

合金表面におけるCO₂の水素化によるメタノール合成反応のメカニズム解明と高効率化を目指した研究を進める。また、酸化物やグラフェンに担持された金属単原子・微粒子触媒の物性について研究する。

② 二酸化チタン光触媒作用

(1) 紫外光照射による酢酸の解離・分解作用を表面ごとに比較する。さらに、酢酸だけでなく、O原子を含まない炭化水素系の分子などの光触媒作用を検証する。
(2) DFT計算の支援により、各TiO₂表面へのCOとO₂の吸着構造・吸着エネルギーを比較して、表面構造に依存した吸着活性の起源を明らかにする。また、紫外光照射によるCO酸化反応の光触媒活性を検証する。

③ 排気ガス浄化

合金表面に加え、ステップ面や担持微粒子を用いた実在系により近いモデル触媒を用いてオペランド観測を行い、単体単結晶では分からない反応機構を調べる。

④ 偏光NAP-NEXAFSの応用

Auger電子収量偏光NAP-NEXAFSをオペランド観測に応用する。

外部発表

◆ 論文発表

“Operando Observation of NO Reduction by CO on Ir(111) Surface Using NAP-XPS and Mass Spectrometry: Dominant Reaction Pathway to N₂ Formation under Near Realistic Conditions”
K. Ueda, M. Yoshida, K. Isegawa, N. Shirahata, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun and H. Kondoh, *J. Phys. Chem. C* **121**, 1763–1769 (2017).

◆ 学会発表

- “In-Situ and In-Operando Observations of Catalytic Surfaces with Near Ambient Pressure XPS” TAILOR 2016, H. Kondoh, 平成28年3月29日 (Fontainebleau, France).
- 「放射光オペランド観測で見る活性触媒の姿」近藤 寛、キャタリシスセミナー、平成28年9月15日(郡山)。
- 「オペランド観測で見る活性触媒」近藤 寛、新化学技術推進協会(JACI)講演会、平成28年10月15日(東京)。
- “Spectroscopic Observations of Catalytic Reactions on Platinum Group Metal Surfaces under Near Ambient Pressure Conditions” H. Kondoh, ASOMEA-VIII: 平成28年11月24日(岡崎)、他2件
- 「放射光オペランド観測による白金族金属表面のCO酸化・NO還元」近藤 寛、触媒学会(元素戦略研究会) 第四回元素戦略に基づいた触媒設計シンポジウム、平成28年11月25日(東京)。
- 「準大気圧光電子分光による二酸化チタン表面へのCOおよびO₂吸着の研究: 表面構造に依存した吸着活性の評価」飛嶋健佑 他、第36回表面科学学術講演会、平成28年11月30日(名古屋)、他3件。
- 「放射光オペランド観測による触媒学理研究と開発応用への期待」近藤 寛、東北大学 光・量子ビーム科学連携推進室 第6回ワークショップ、平成29年1月5日(仙台)。
- 「オペランド観測と触媒開発-見ると違えるが1つになる時代へ」近藤 寛、触媒学会界面分子変換研究会・日本表面科学会触媒表面科学研究会合同ワークショップ、平成29年3月3日(東京)。

◆ その他

第34回PFシンポジウム ポスター4件、平成28年度 博士論文:1件、修士論文:2件