

PFリングのトップアップ・シングルバンチ運転利用研究と今後の発展について

# 時分割DXAFSによる 触媒反応メカニズムへのアプローチ

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

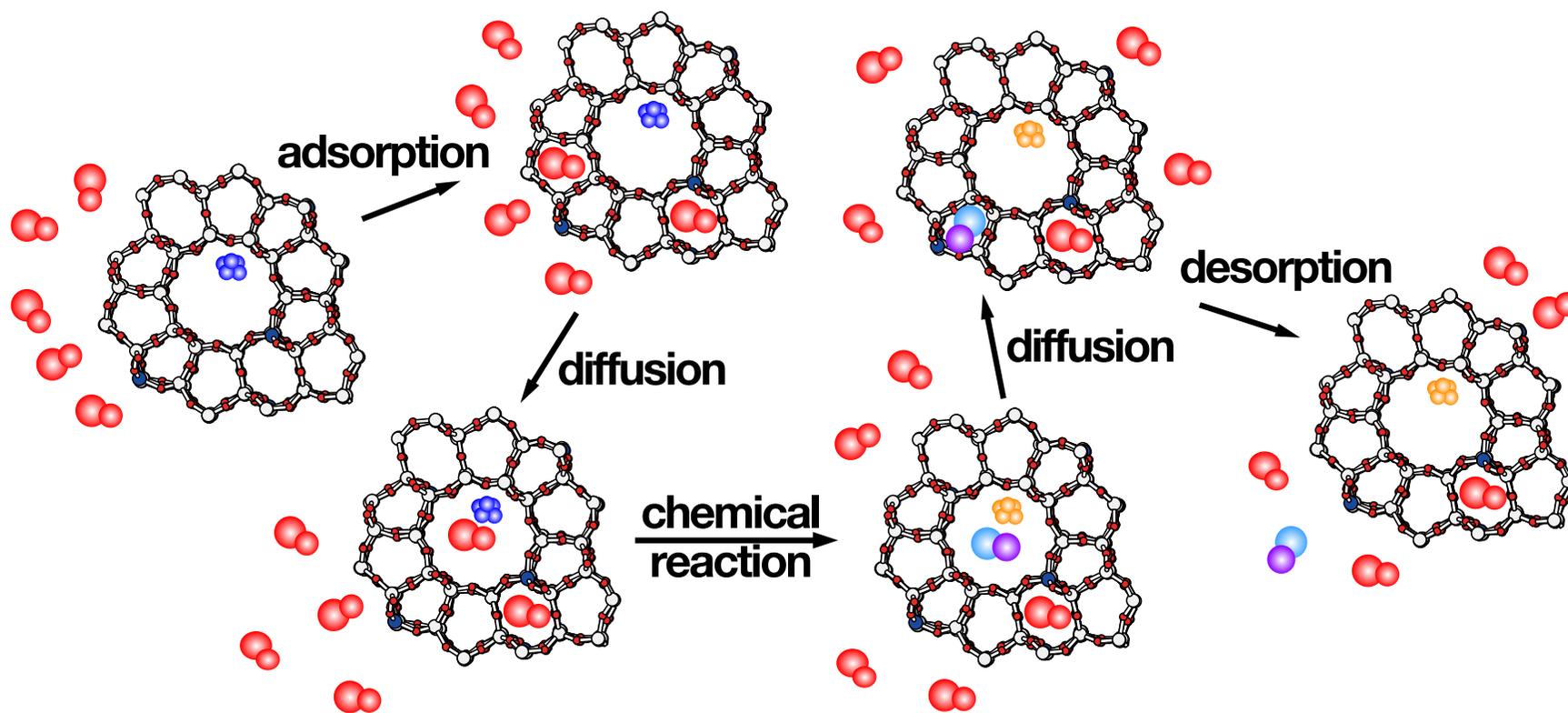
稲田康宏、丹羽尉博、野村昌治

- 時分割XAFS解析が目指すもの
- 時分割DXAFS装置
- シングルパルス測定による光触媒系への展開
- 担持金属触媒の反応メカニズムの解明

# 時分割XAFS解析が目指すもの

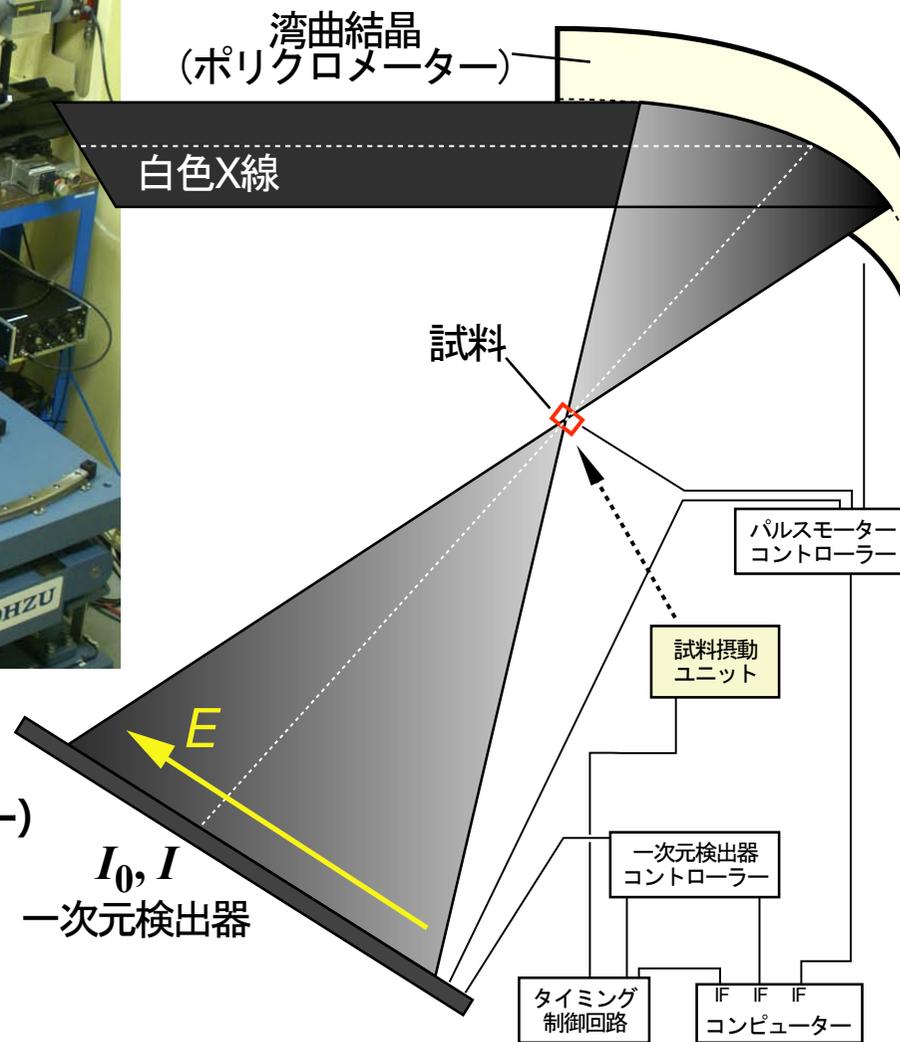
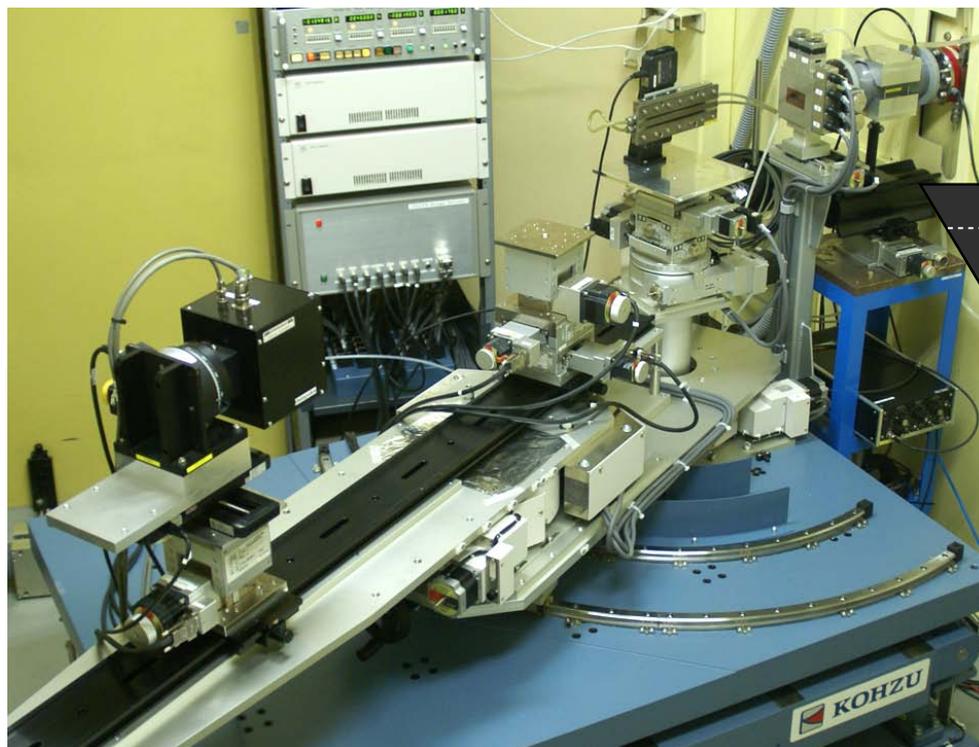
## 金属原子上で進行する化学反応

### 固体表面上で進行する気体分子との反応



# 時分割DXAFS装置

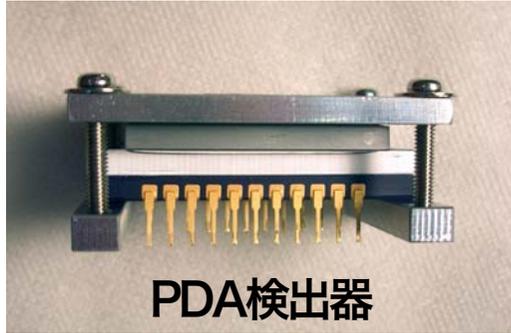
@ PF-AR NW2A



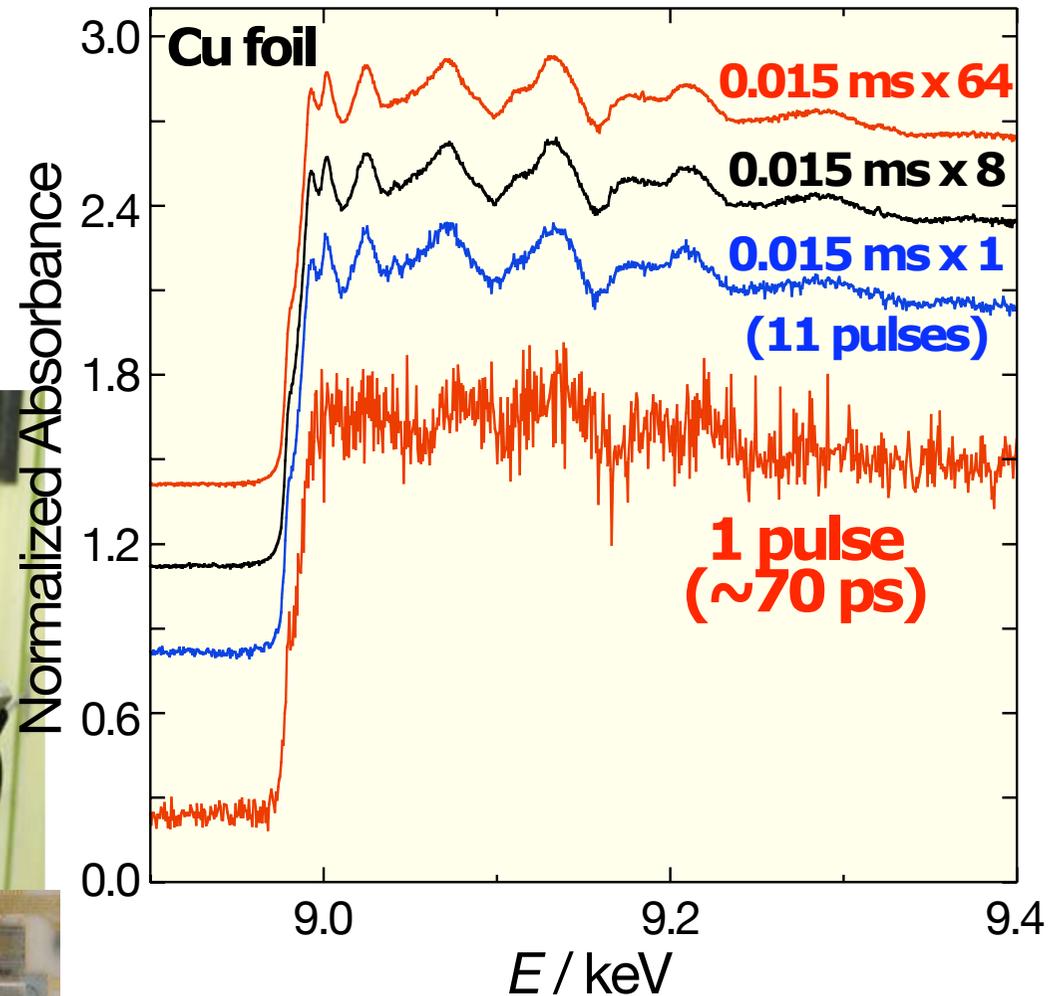
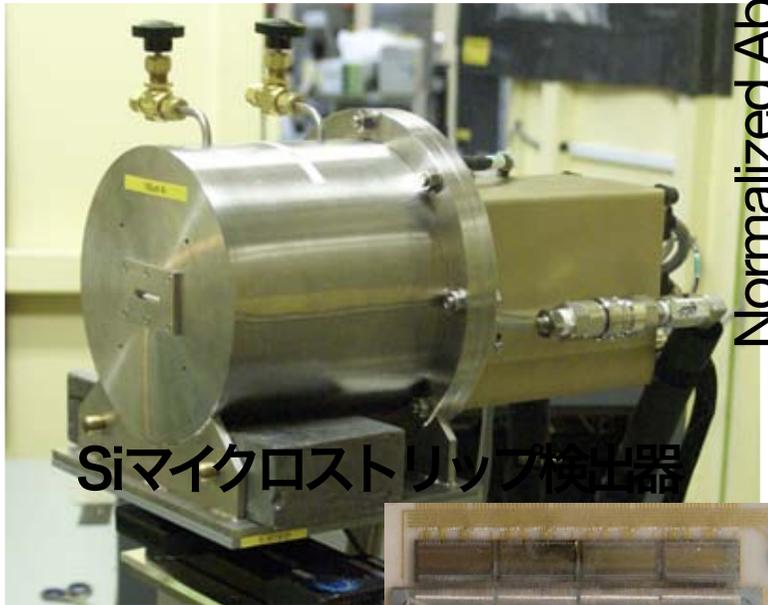
- 野村昌治 教授 (KEK-PF)
- 岩澤康裕 教授 (東京大学大学院理学系研究科)
- 朝倉清高 教授 (北海道大学触媒化学研究センター)
- 舟橋重信 教授 (名古屋大学大学院理学研究科)
- 紫藤貴文 講師 (東京大学大学院理学系研究科)
- 山口有朋 博士 (東京大学大学院理学系研究科)
- 鈴木あかね 博士 (KEK-PF)
- 丹羽尉博 研究員 (KEK-PF)

since 1997

# シングルパルス測定による光触媒系への展開

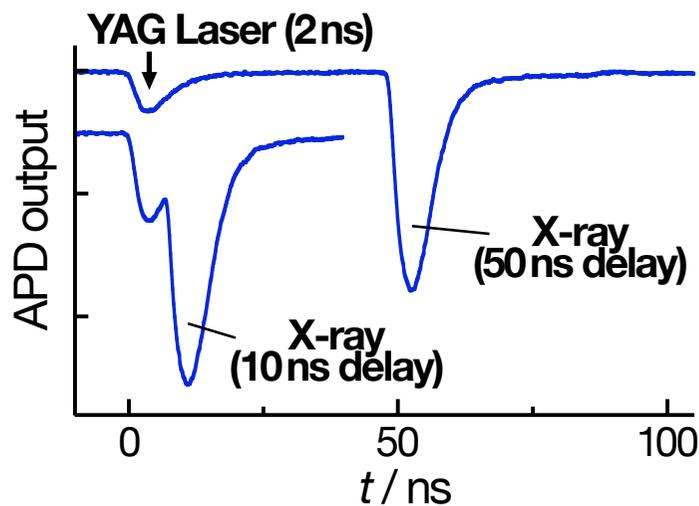
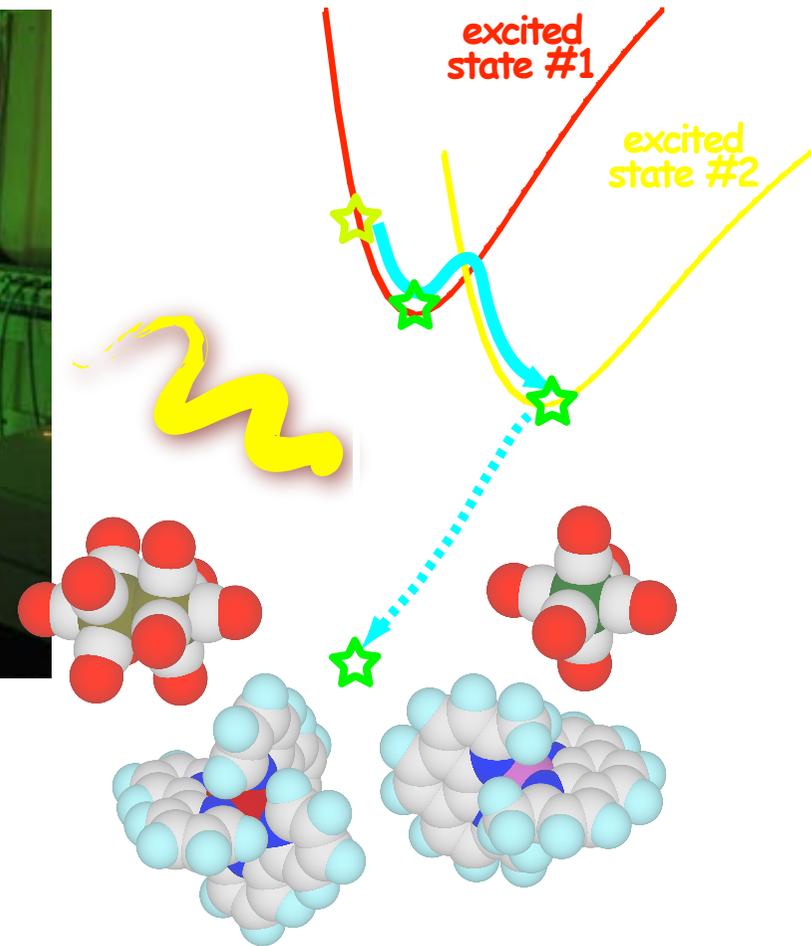
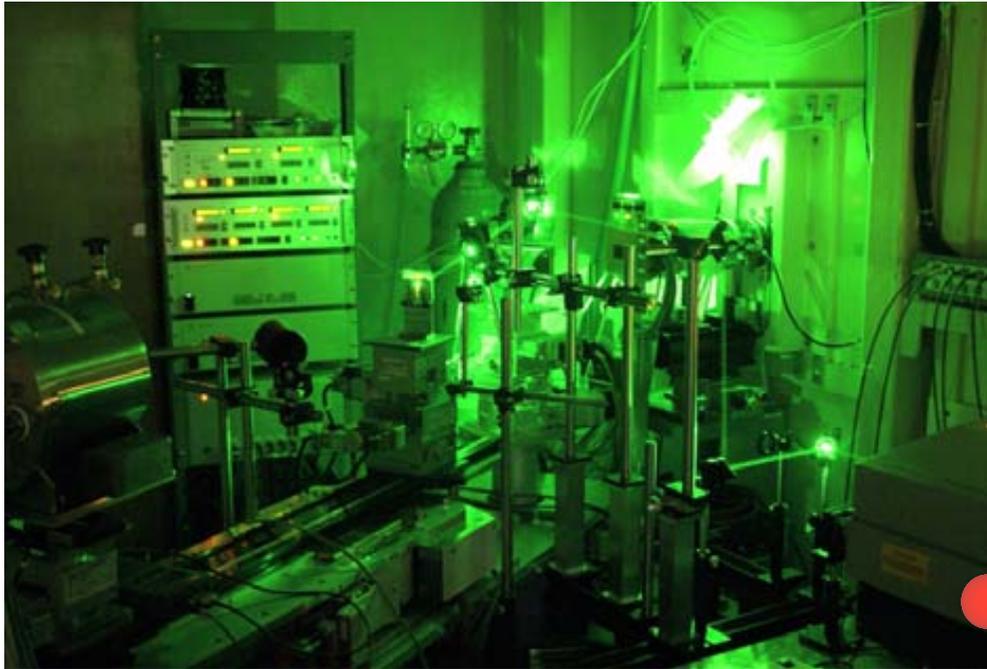


PDA素子の読み出しが時間分解能を制限



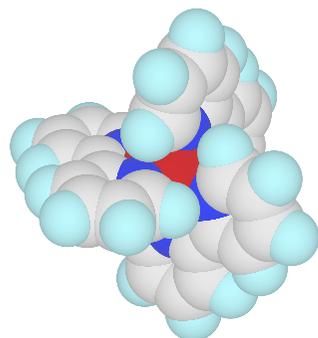
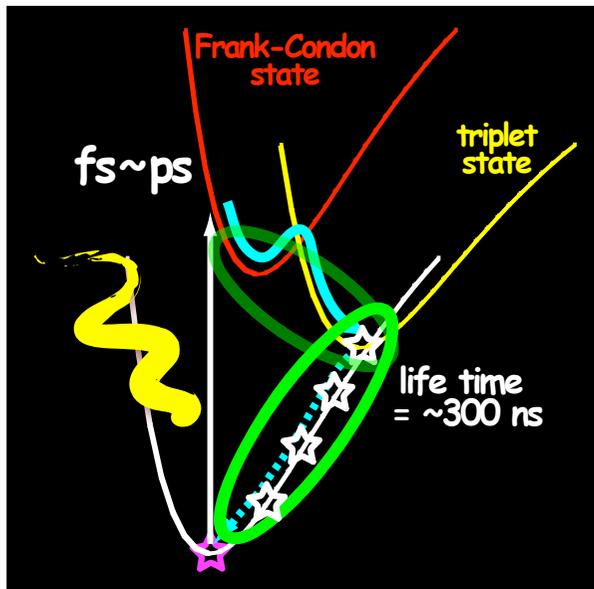
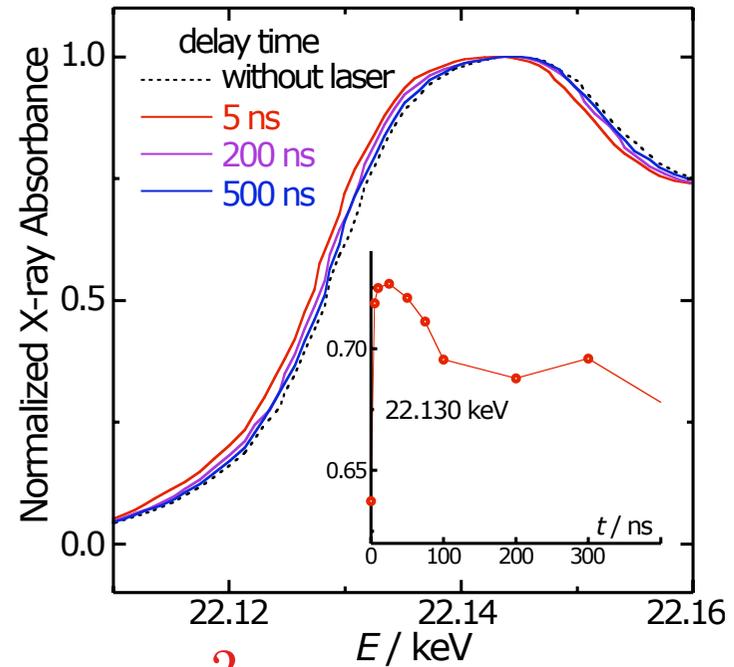
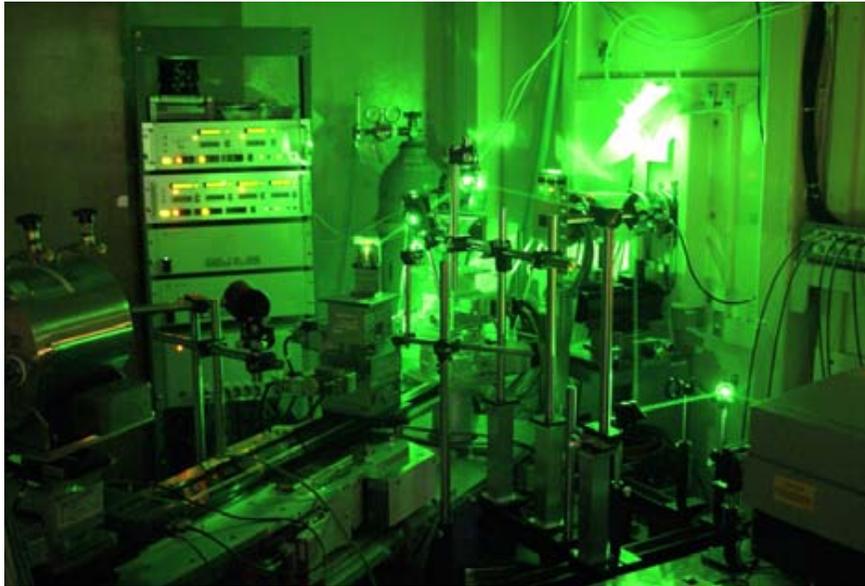
Daresbury Lab.で開発  
岩澤康裕教授 (東大院理) と共同で導入

# シングルパルス測定による光触媒系への展開

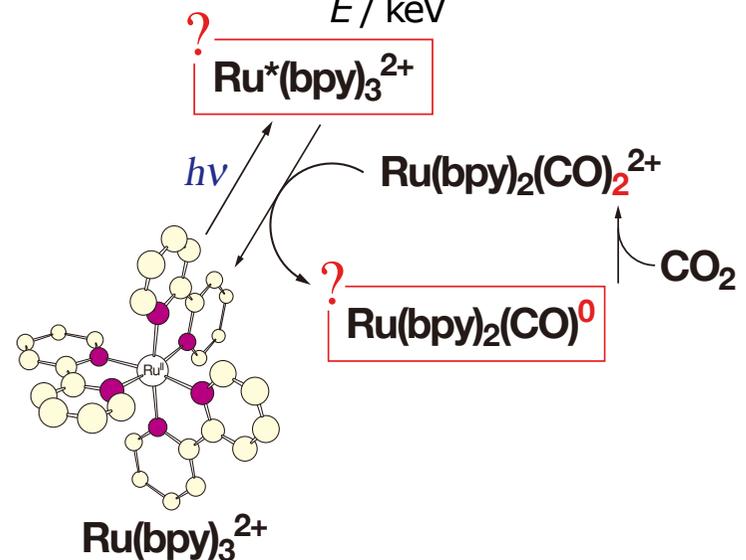


レーザーパルスから一定時間後の情報のみをパルスX線が取り出す  
ポンプ&プローブ法

# シングルパルス測定による光触媒系への展開

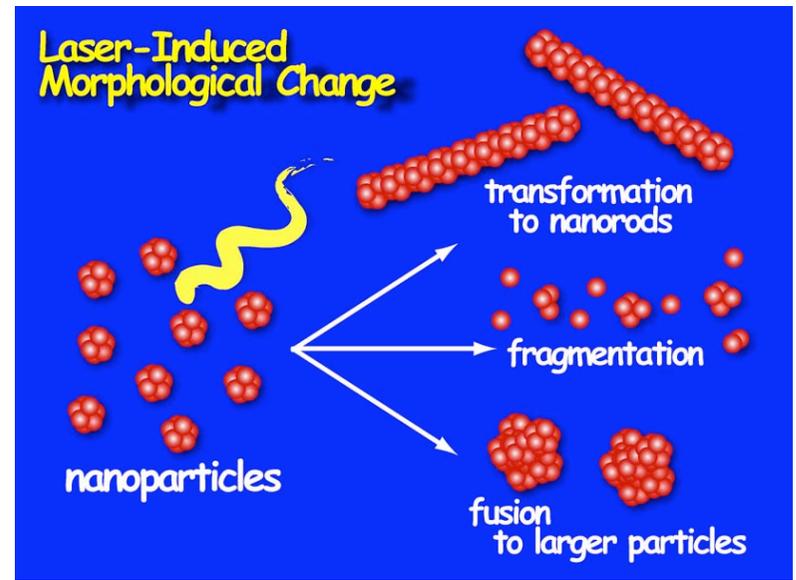
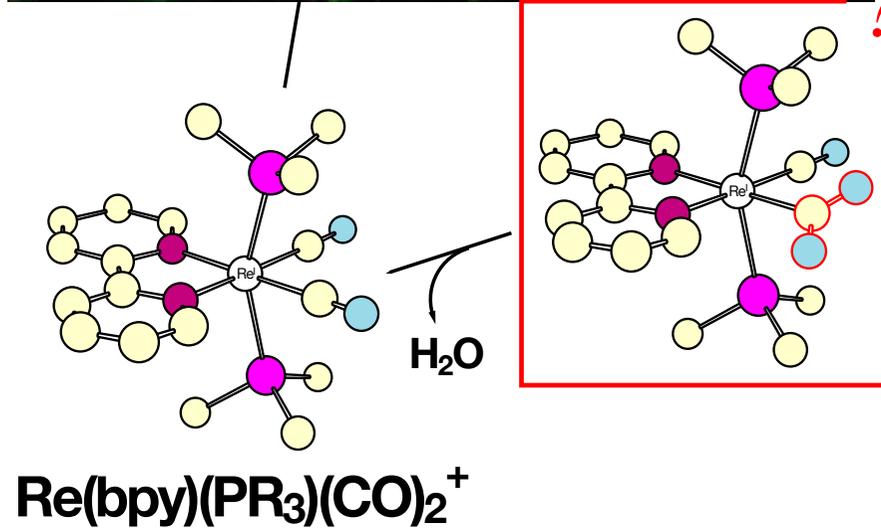
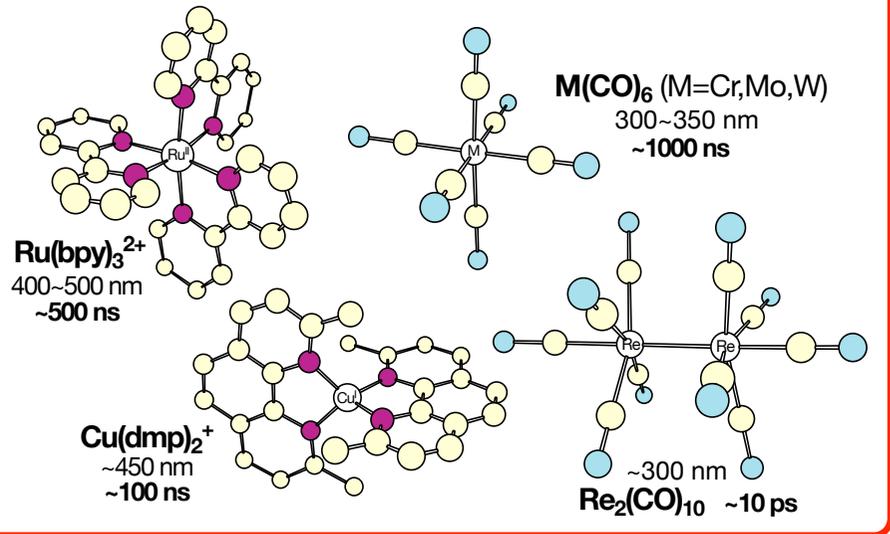
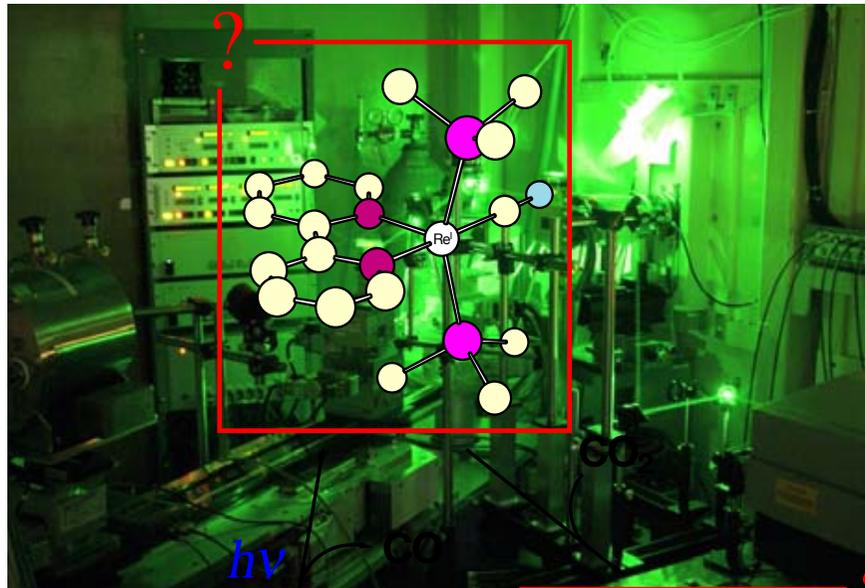


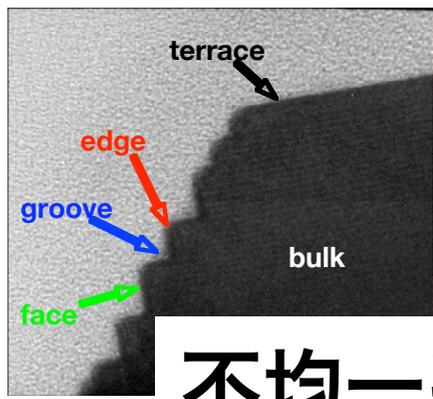
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$   
excited by 532 nm YAG laser



# シングルパルス測定による光触媒系への展開

基礎的な光励起金属化学種

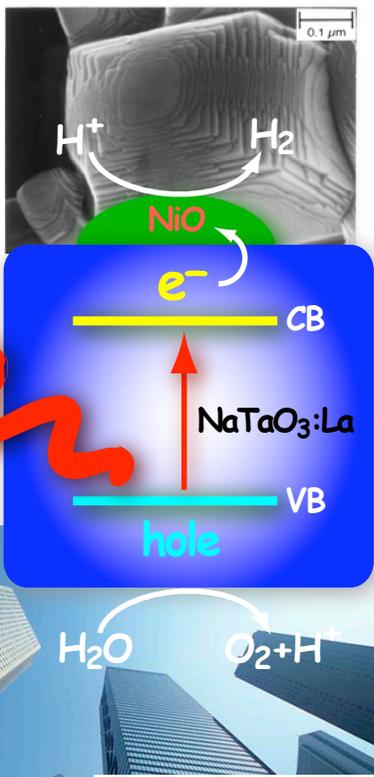




不均一系触媒



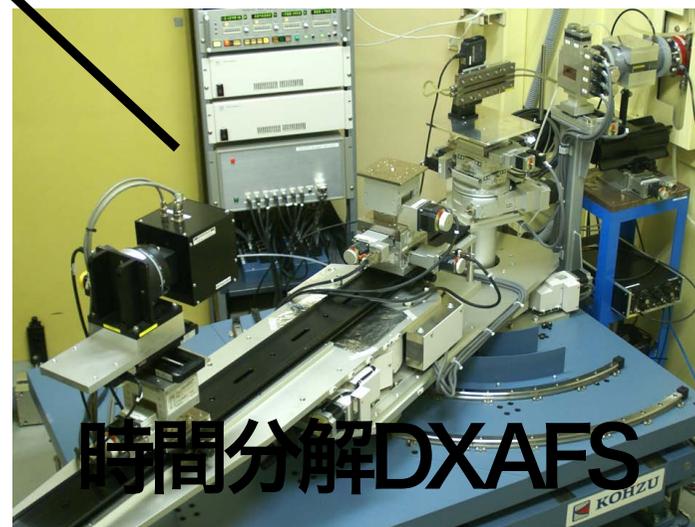
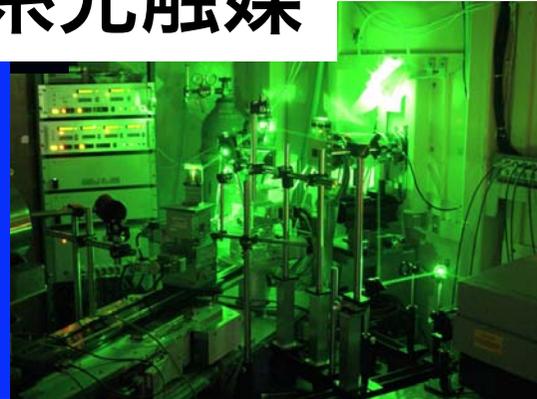
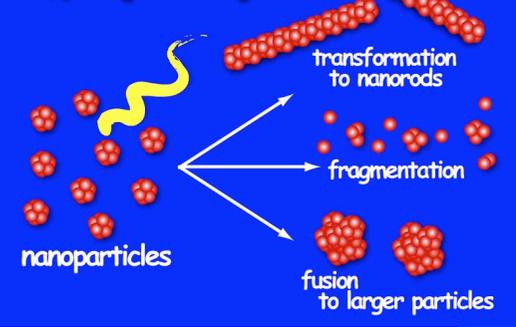
金属化学種



均一系光触媒



Laser-Induced Morphological Change

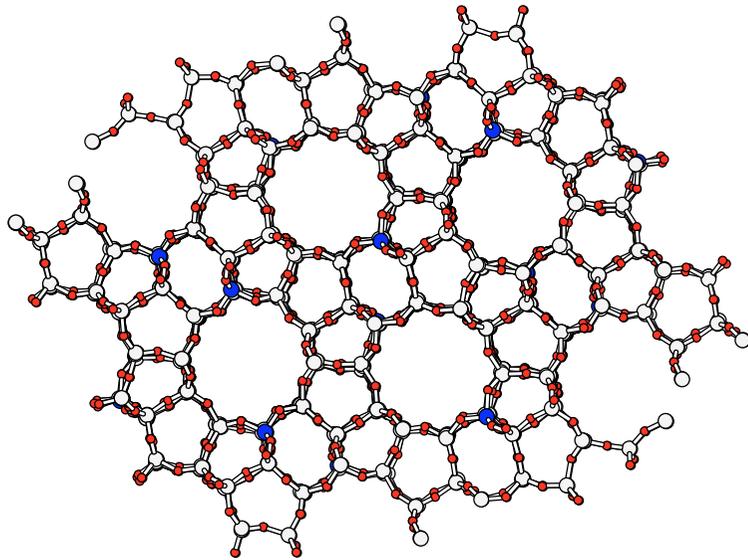


時間分解DXAFS

# 担持金属触媒の反応メカニズムの解明

- ZSM-5担持Cuの合成過程  
A. Yamaguchi *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 74, 801 (2001)
- NaY担持Moの脱カルボニル過程  
A. Yamaguchi *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 106, 2415 (2002)
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持Rhのクラスター分散過程  
A. Suzuki *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 4795 (2003)
- MgO担持Ruクラスターのカルボニル化過程  
A. Suzuki *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 108, 5609 (2004)
- MCM-41担持Ptの水素吸蔵/放出過程  
A. Suzuki *et al.*, *AIP Conf. Proc.*, 882, 675 (2007)
- HZSM-5担持Re触媒によるベンゼンの直接酸化過程  
M. Tada *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 111, 10095 (2007)
- CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>助触媒の酸素吸蔵/放出過程  
T. Yamamoto *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 9253 (2007)
- 燃料電池用Pt電極触媒の酸化還元過程  
M. Tada *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 4310 (2007)

# ゼオライト担持Cuの酸化還元メカニズム



ZSM-5 (Si/Al=23) 結晶構造

## 不均一触媒系の反応

電子状態や局所構造  
の変化をin situ観測

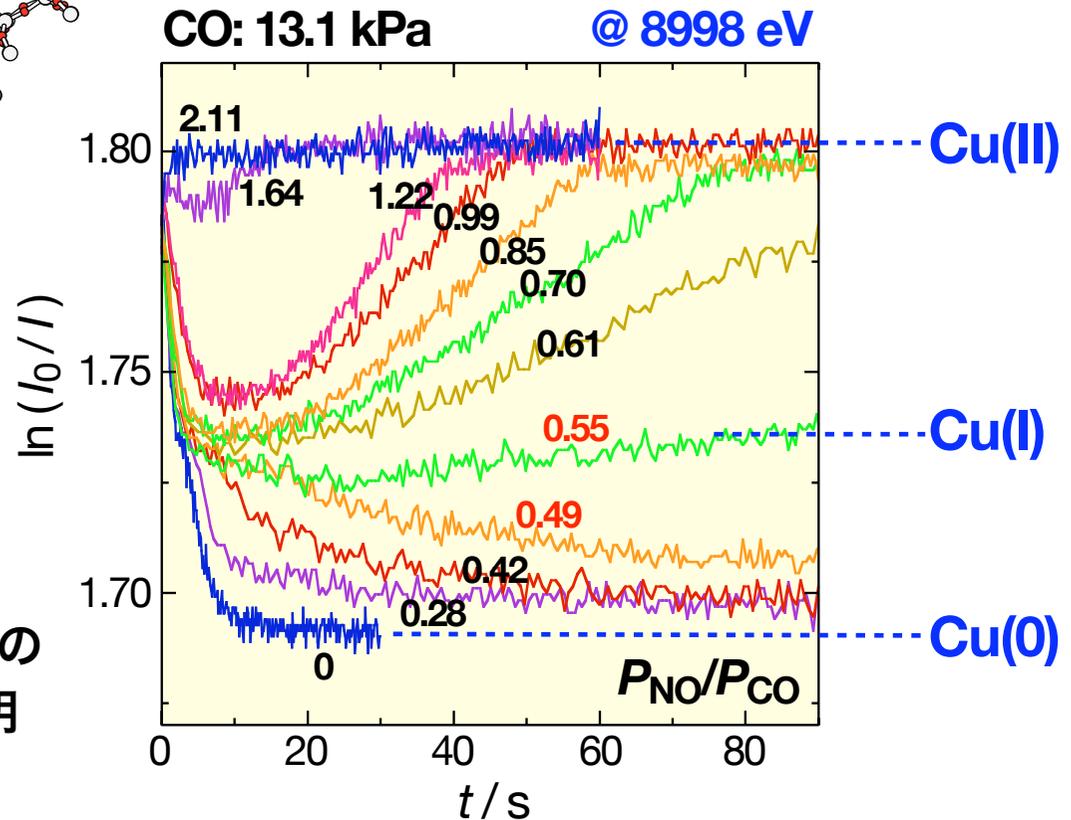
反応速度論的解析と中間状態の  
構造解析から反応機構を解明

## CO-NO混合ガスとの反応

Cu(II)状態からスタート

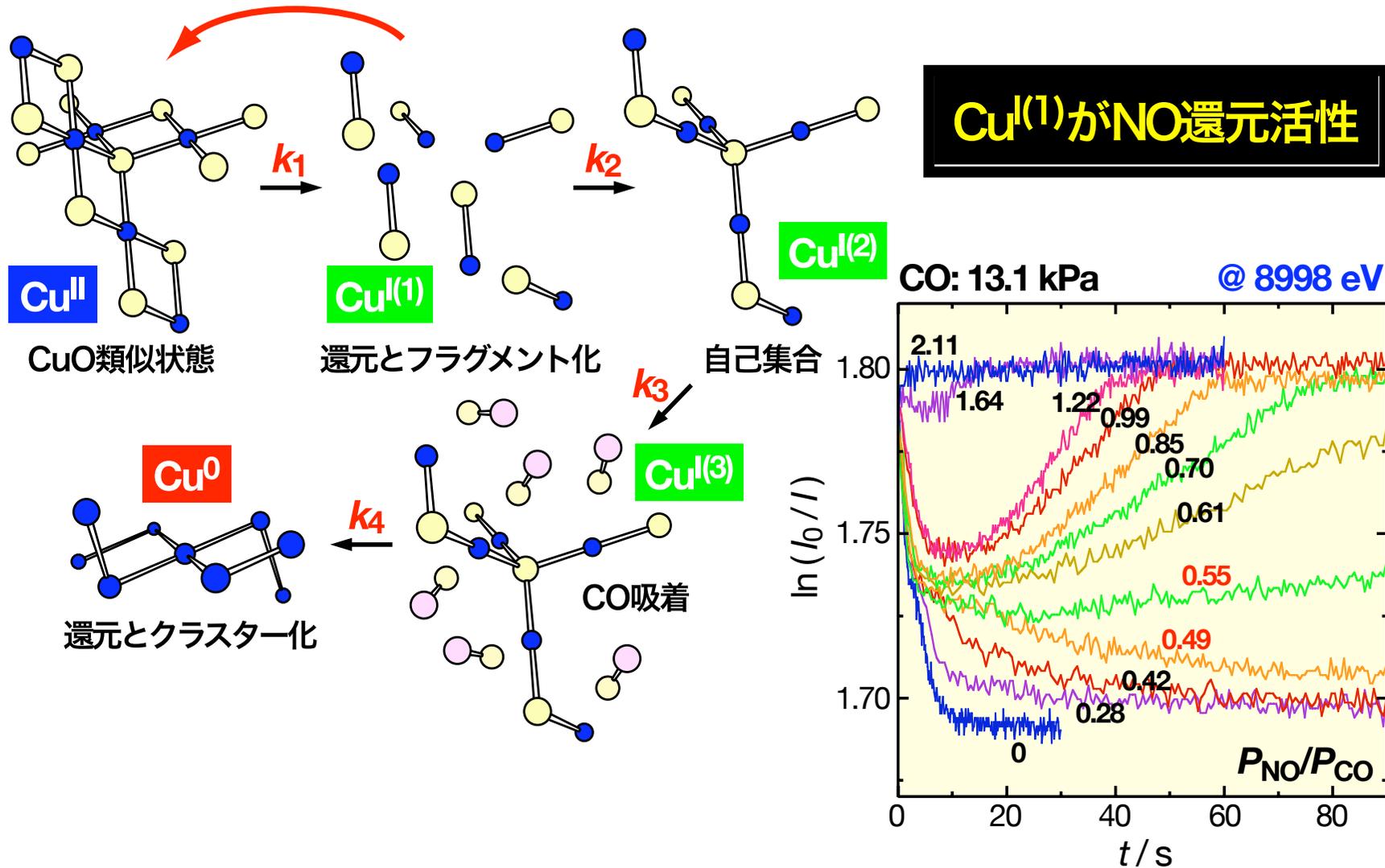
多くの条件下でCu(I)状態を生成

条件によってCu(II)状態が再生

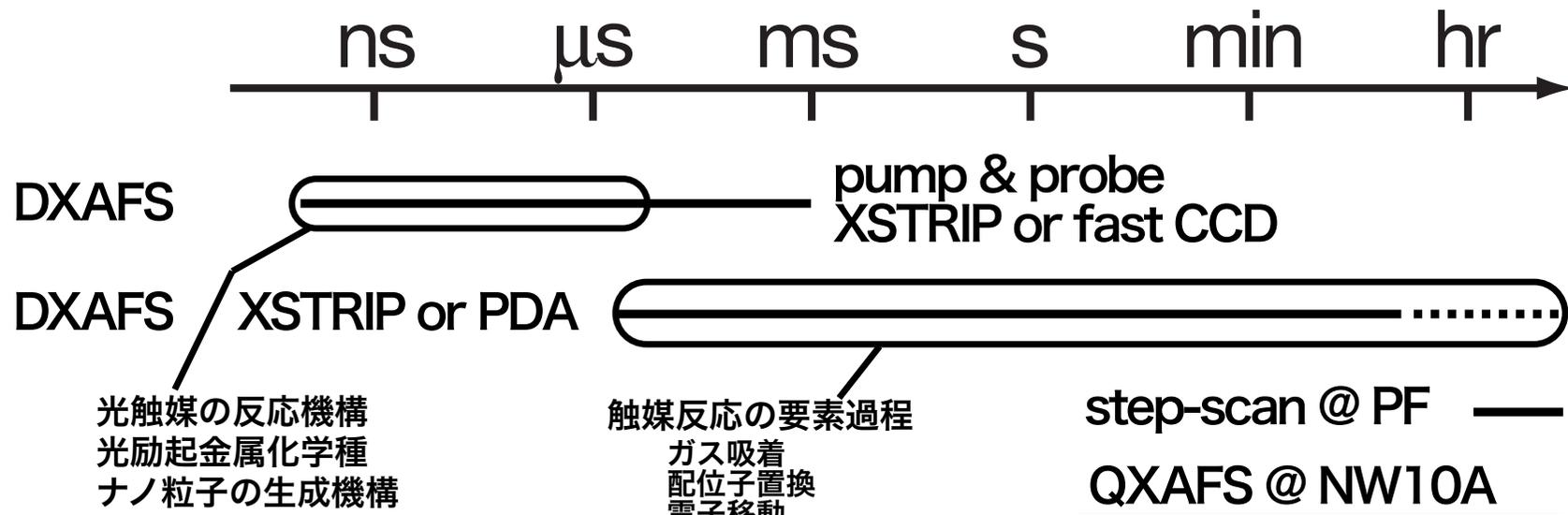


# ゼオライト担持Cuの酸化還元メカニズム

## COとの反応（反応速度論による解析）



# 時分割DXAFSによる触媒反応メカニズムへのアプローチ



光触媒の反応機構  
光励起金属化学種  
ナノ粒子の生成機構

触媒反応の要素過程  
ガス吸着  
配位子置換  
電子移動  
クラスター化  
分散化

step-scan @ PF  
QXAFS @ NW10A

