

時間分解XAFSによる 物質化学研究の展開

稲田康宏

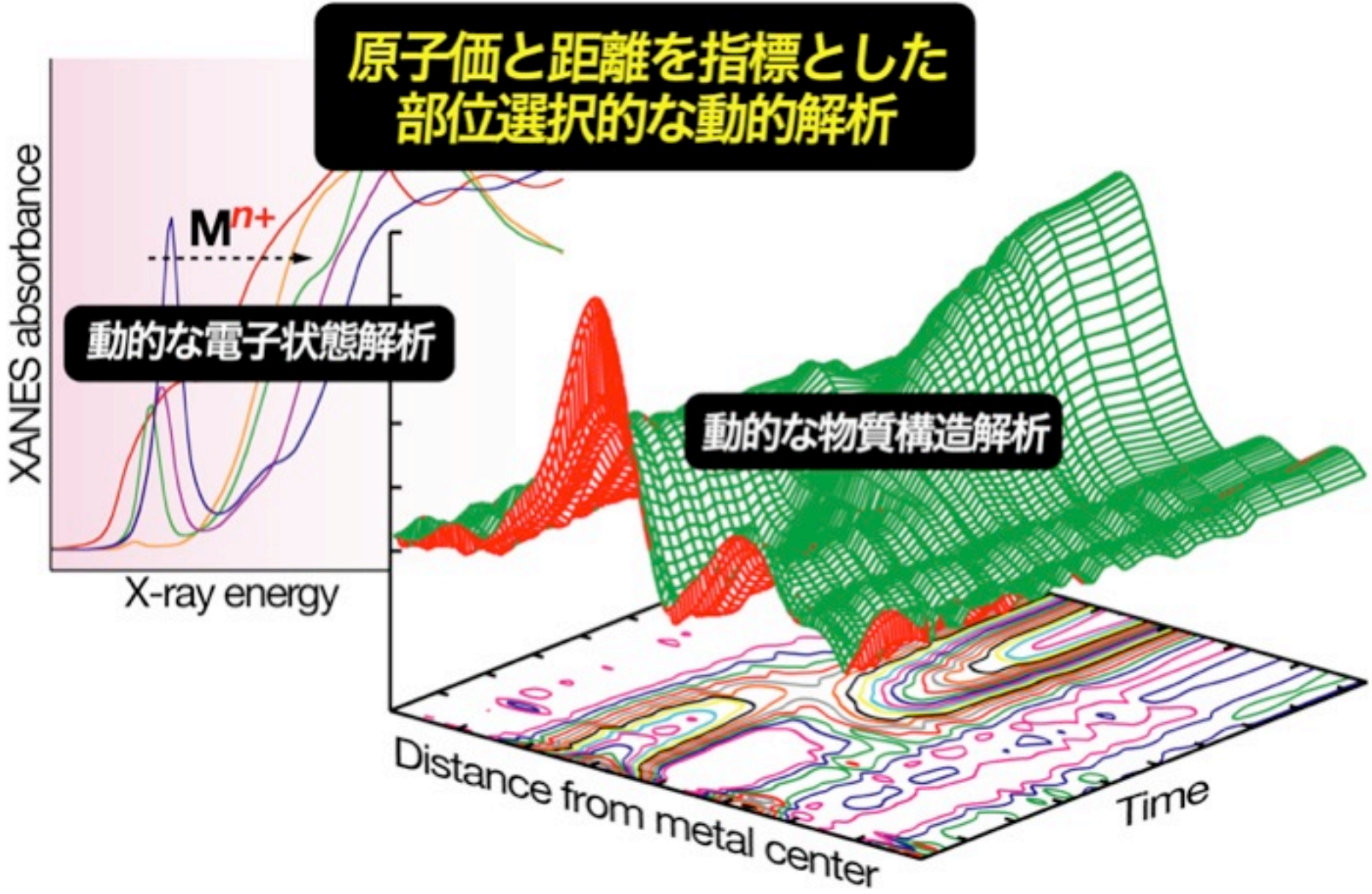
立命館大学 総合理工学院 生命科学部

- 時間分解XAFSでの解析が目指すもの
- 時間分解XAFSの方法論
- ERL光源で期待される物質化学研究
- 現状の光源でもできる物質化学研究

時間分解XAFS解析が目指すもの

金属原子上で進行する化学反応

XAFS



時間分解XAFS解析が目指すもの



環境浄化

自動車
排ガス処理

光触媒

太陽電池

クリーンエネルギー
供給

社会に貢献する

触媒

リフォーミング

有用物質合成

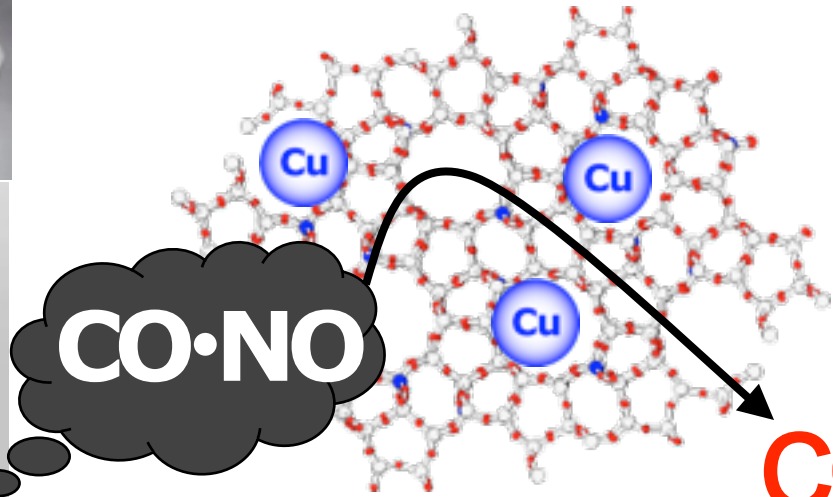
石油化学品製造

燃料電池

石油精製



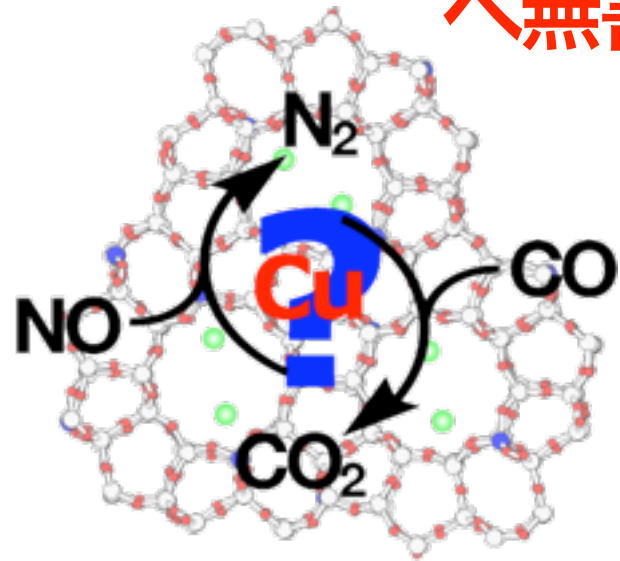
時間分解XAFS解析が目指すもの 自動車の排ガス浄化触媒の例



**CO₂・N₂
へ無害化**

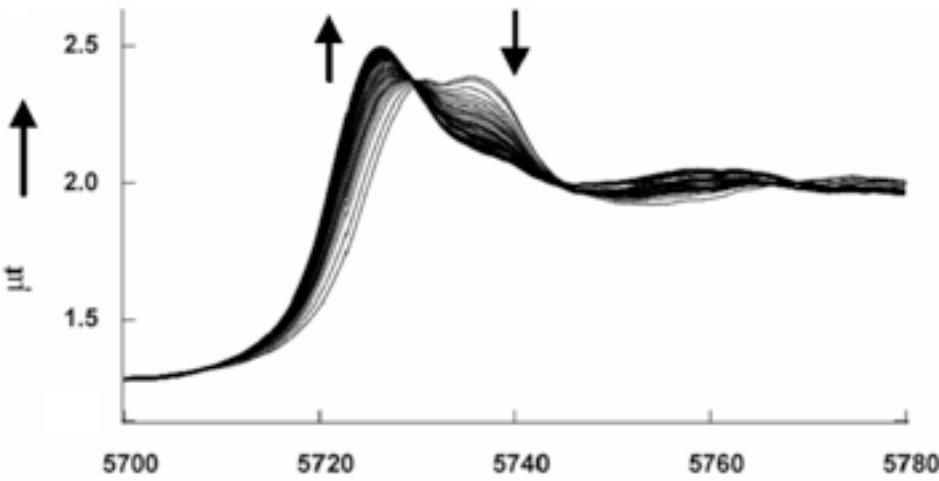


時間分解DXAFS装置



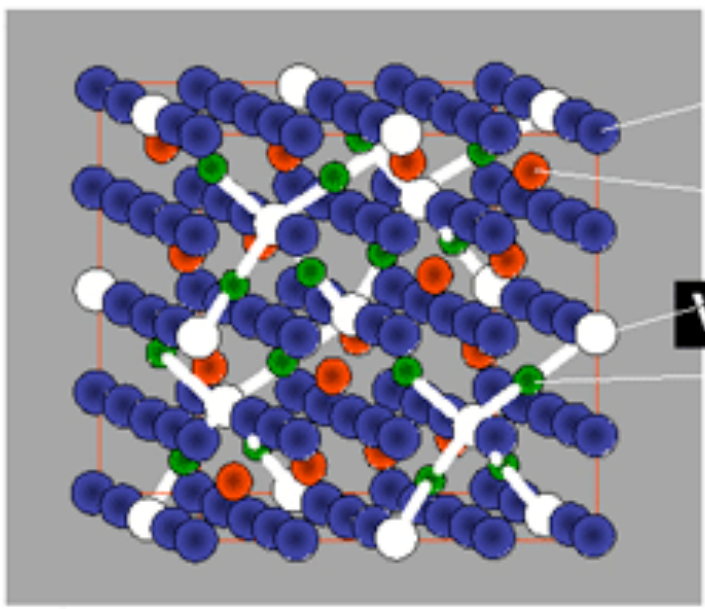
反応中の銅に関する
動的キャラクタリゼー
ション

時間分解XAFS解析が目指すもの 自動車の排ガス浄化触媒の例

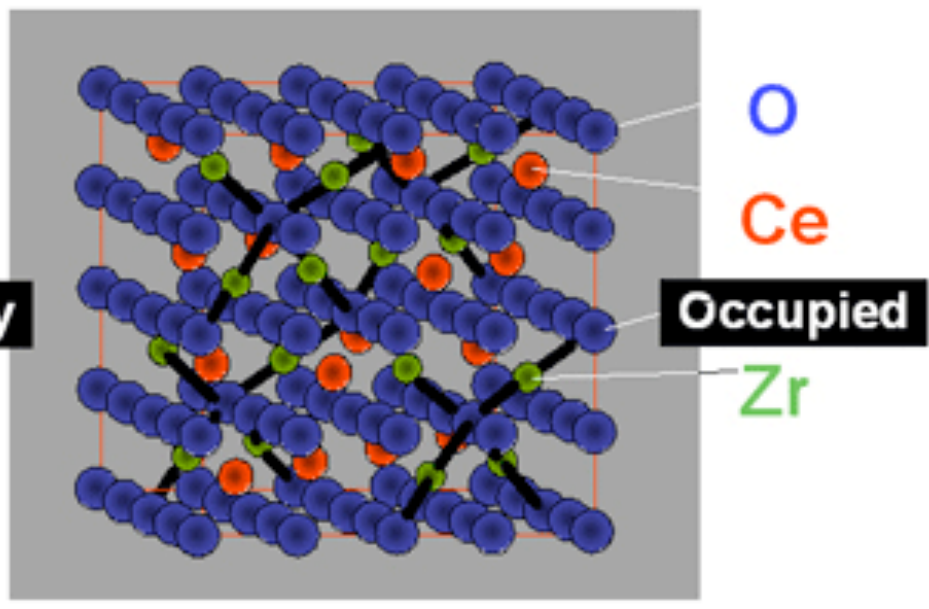


Pt,Pd,Rh/CZ/Al₂O₃

**CZが酸素を
吸蔵・放出**



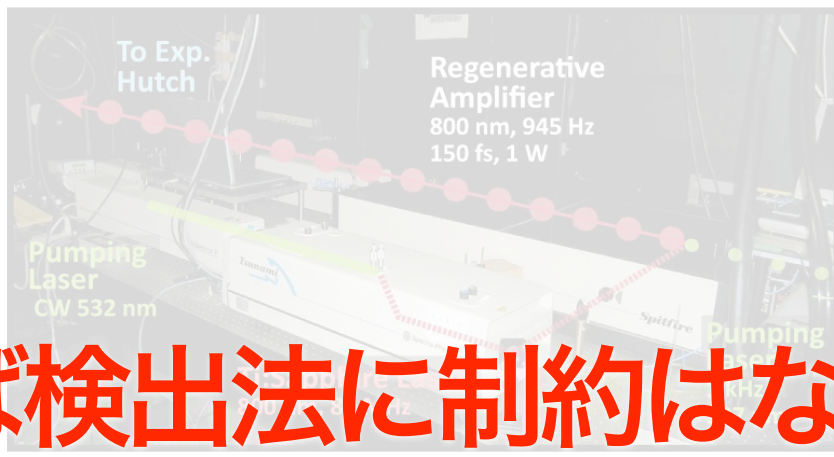
Ce₂Zr₂O₇



Ce₂Zr₂O₈

時間分解XAFSの方法論

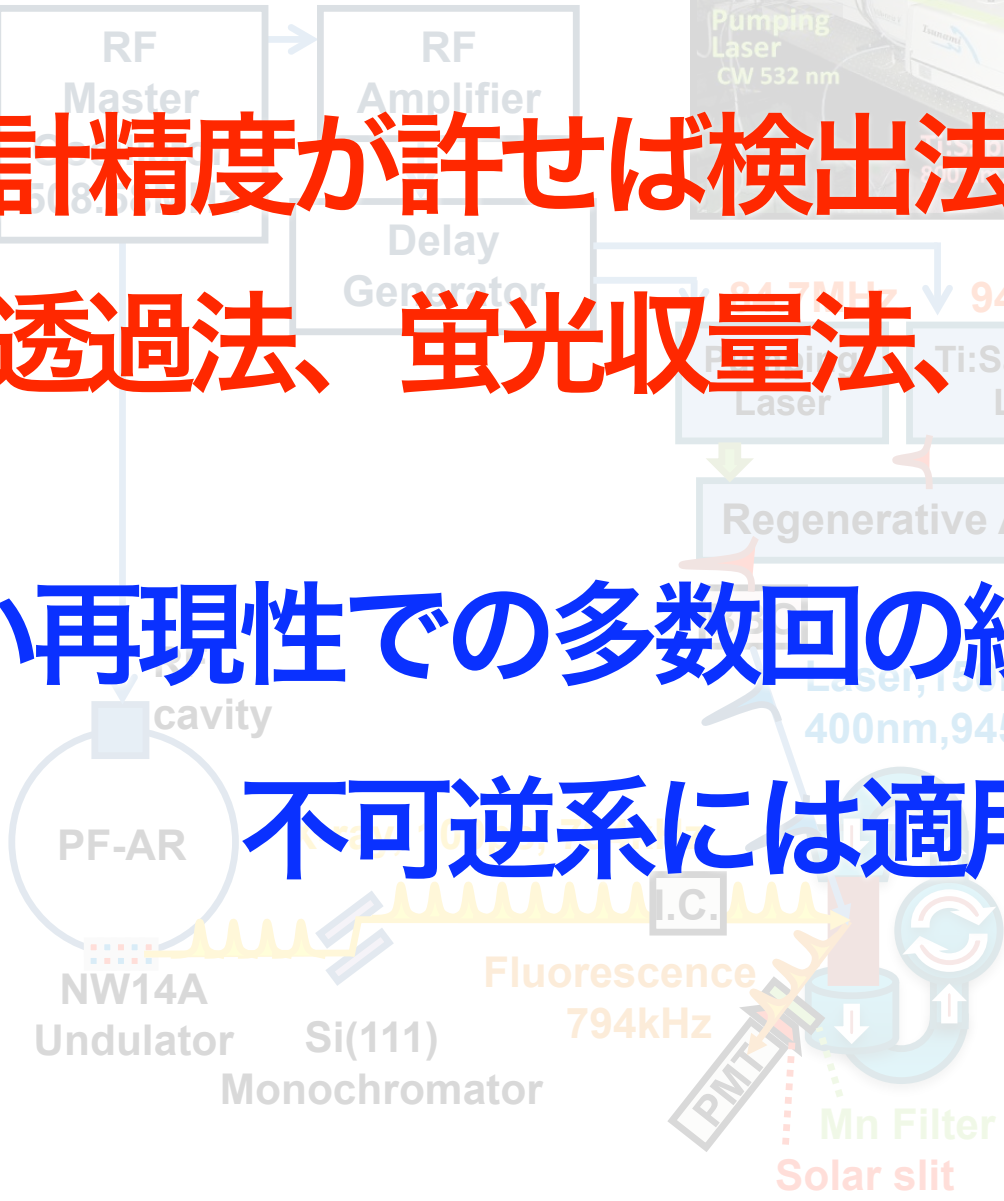
PF-AR NW14A



統計精度が許せば検出法に制約はない
透過法、蛍光収量法、電子収量法

高い再現性での多数回の繰り返しが必要

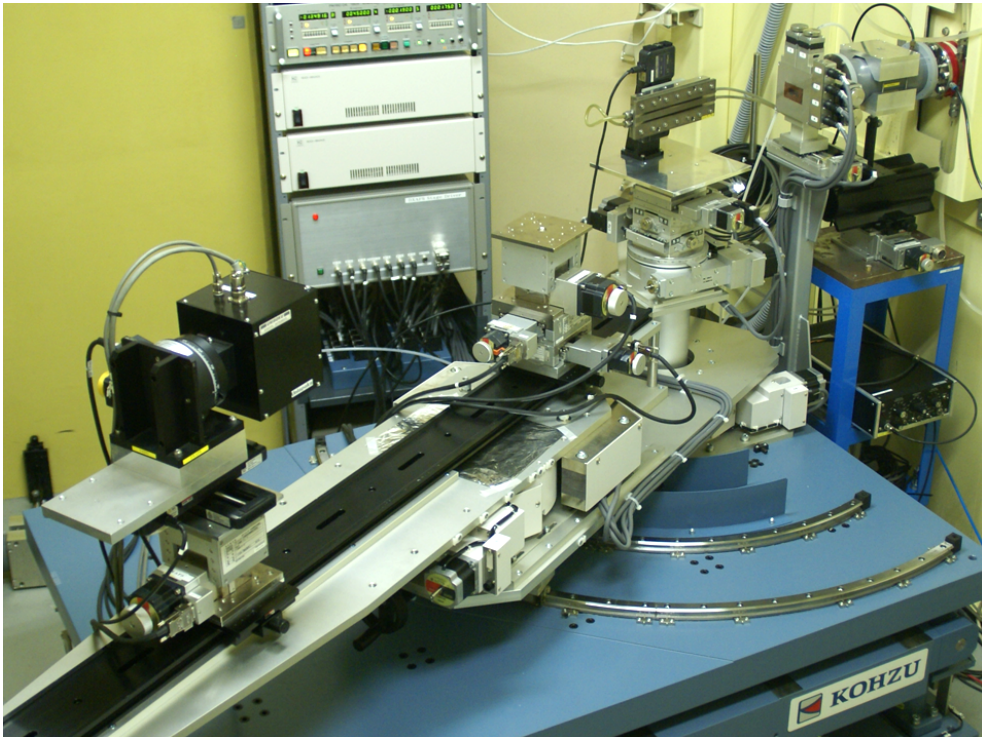
不可逆系には適用不可



- S. Adachi
- S. Nozawa
- K. Ichiyanagi
- T. Sato
- A. Tomita

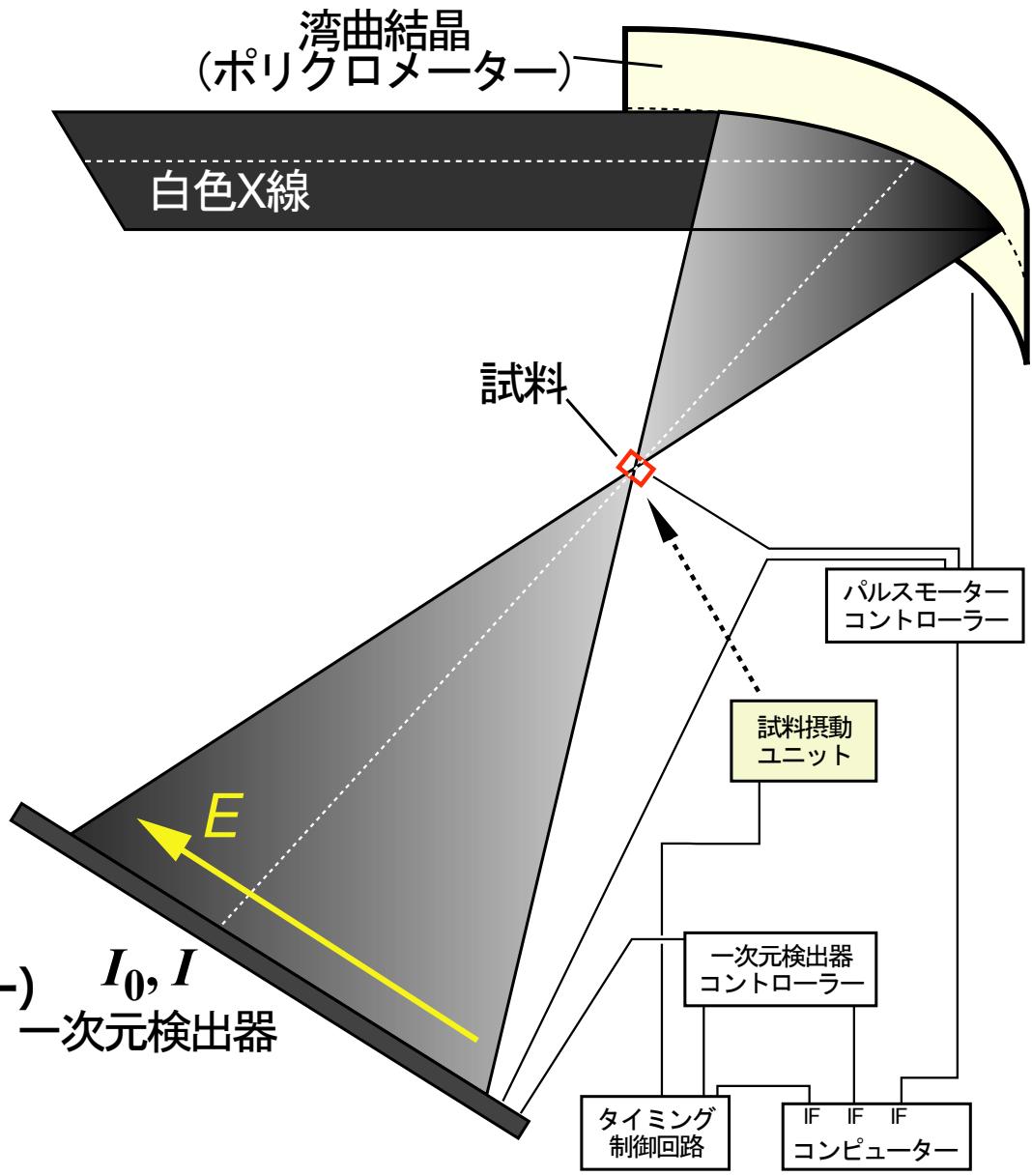
時間分解XAFSの方法論

PF-AR NW2A



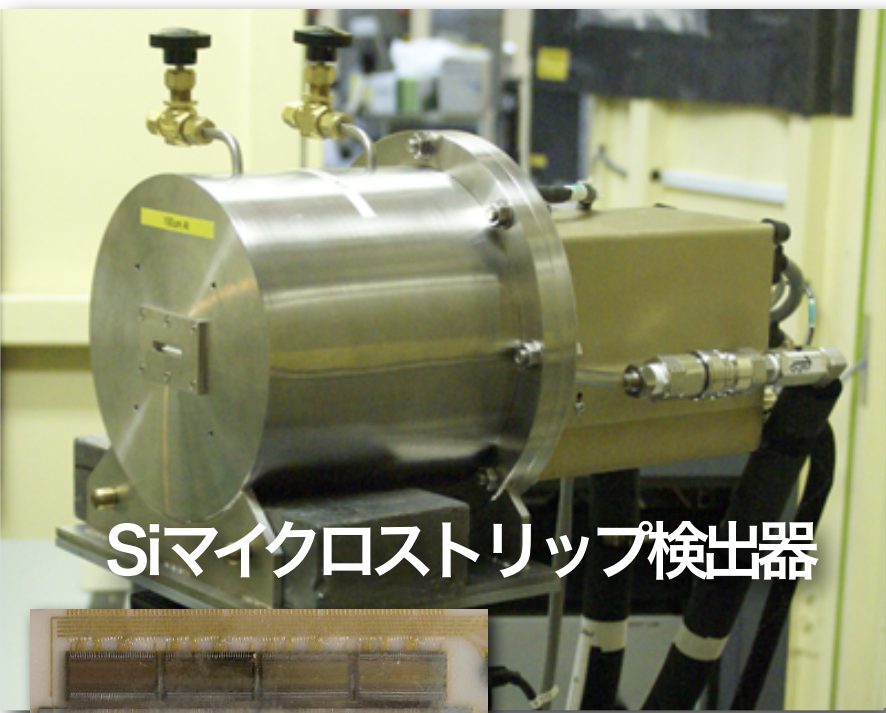
- 野村昌治 教授 (KEK-PF)
- 岩澤康裕 教授 (東京大学大学院理学系研究科)
- 朝倉清高 教授 (北海道大学触媒化学研究センター)
- 舟橋重信 教授 (名古屋大学大学院理学研究科)
- 紫藤貴文 講師 (東京大学大学院理学系研究科)
- 山口有朋 博士 (東京大学大学院理学系研究科)
- 鈴木あかね 博士 (日揮、KEK-PF)
- 丹羽尉博 研究員 (KEK-PF)

DXAFS

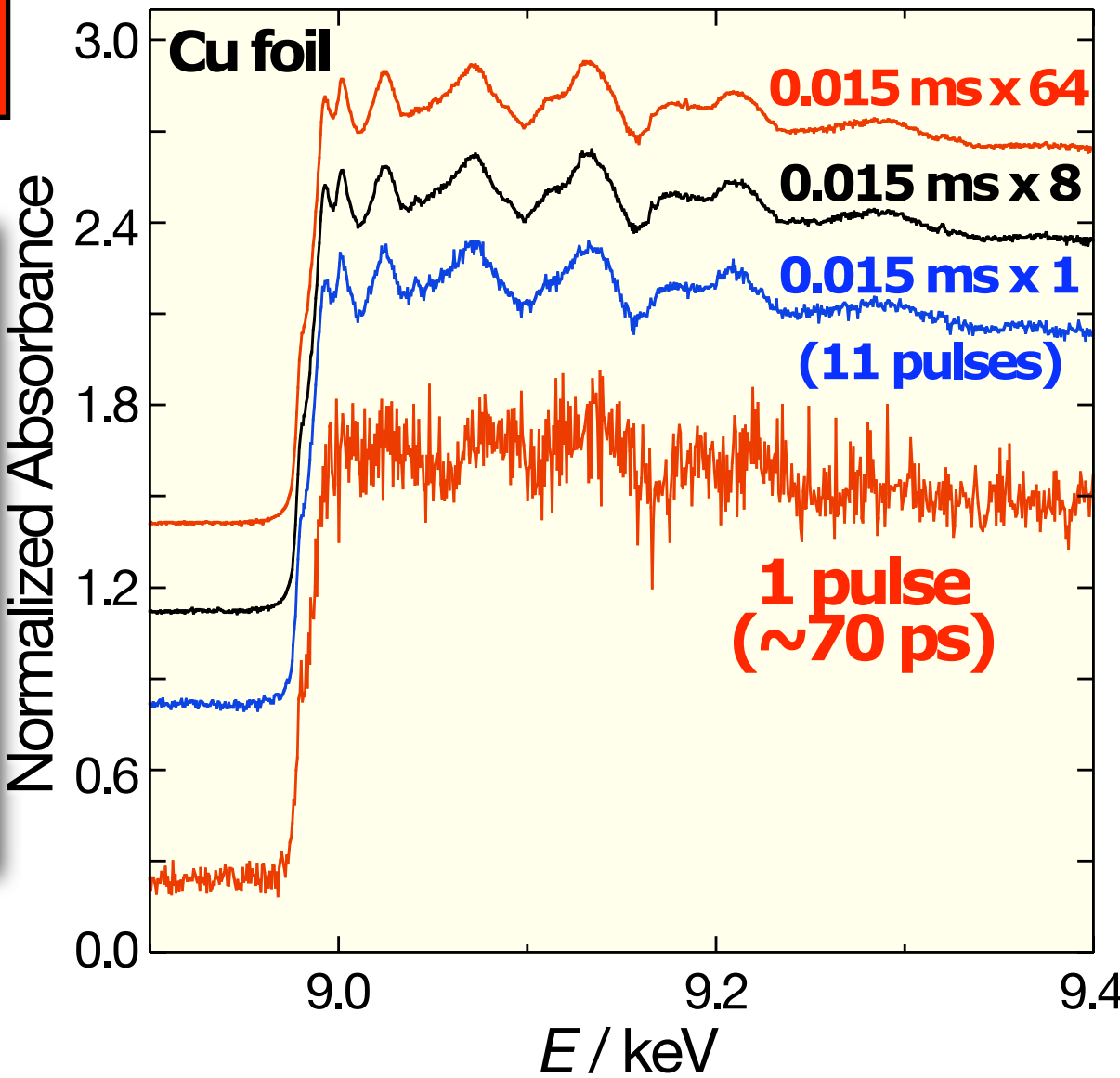
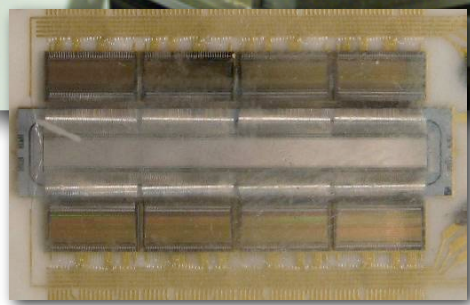


時間分解XAFSの方法論

PF-AR NW2A



Siマイクロストリップ検出器

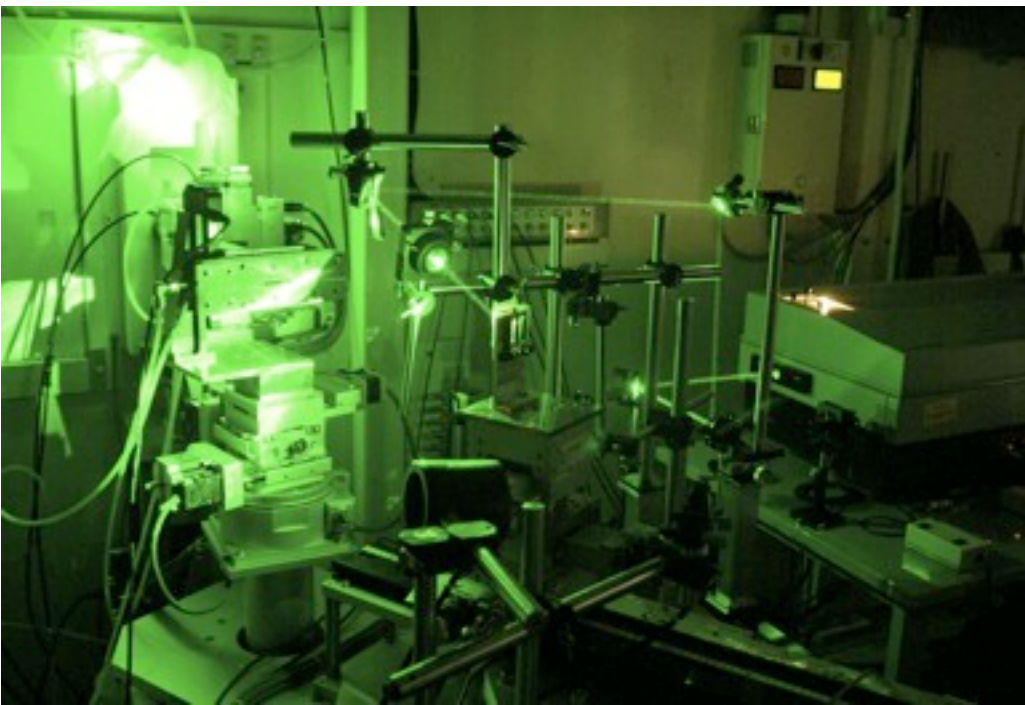
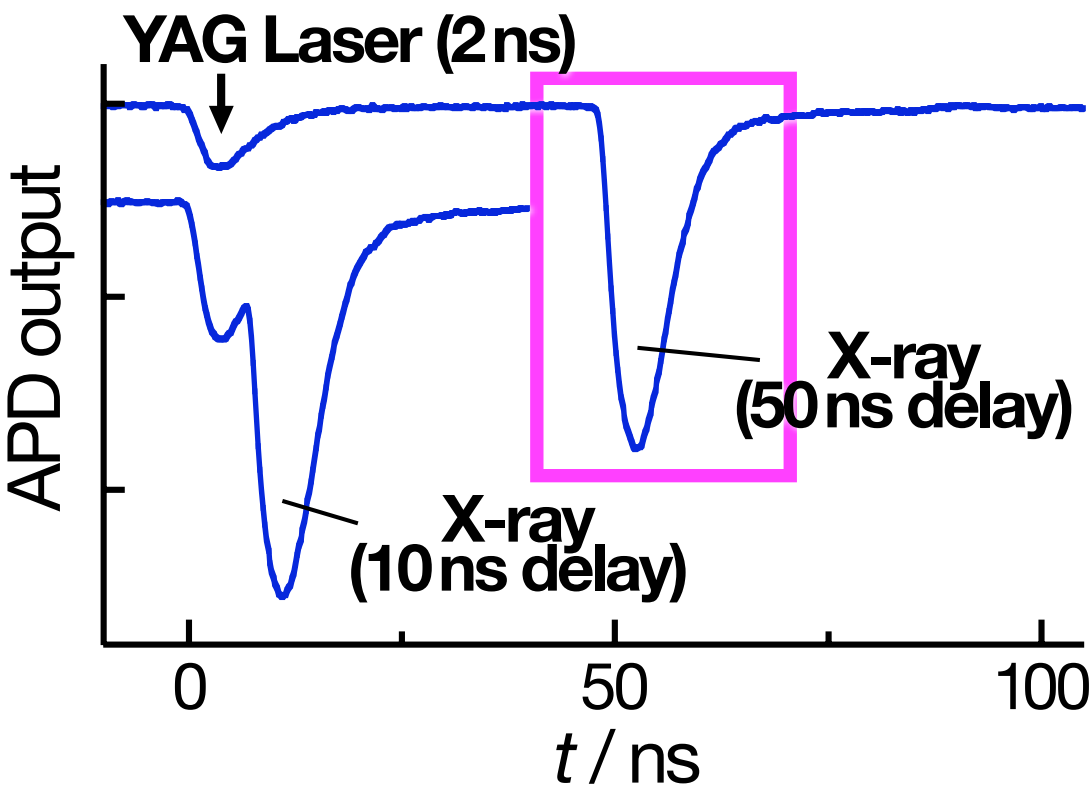


岩澤康裕教授 (東大院理) と共同で導入
Daresbury Lab.で開発

J. Headspith et al., Nucl. Instrum. Method Phys Res. A, 512, 239 (2003)

時間分解XAFSの方法論

PF-AR NW2A



DXAFSは透過法限定

**原理的には単発現象
にも適用可能**

一次元検出器へのゲート信号

- X線パルス列の間隔よりも短い幅
- 励起パルスと同期+可変遅延

ERL光源で期待される物質化学研究

二酸化炭素の固定化光触媒

石谷 治 (東工大院理工)

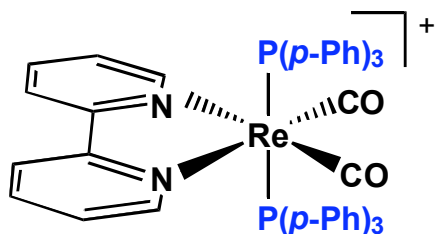


Re complex / $h\nu$

TEOA



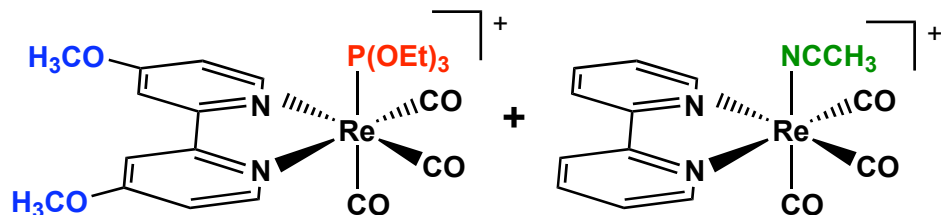
配位子間の弱い相互作用の導入



吸収の長波長化
($< 500\text{nm}$)
耐久性の向上
($\text{TN} = 20$)

$\Phi_{\text{CO}} = 0.20$

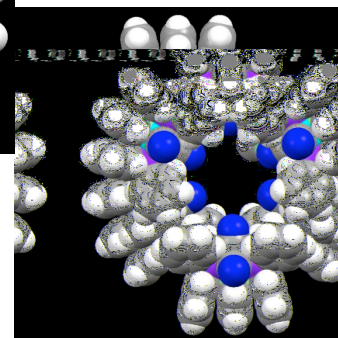
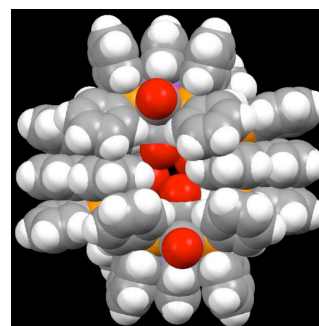
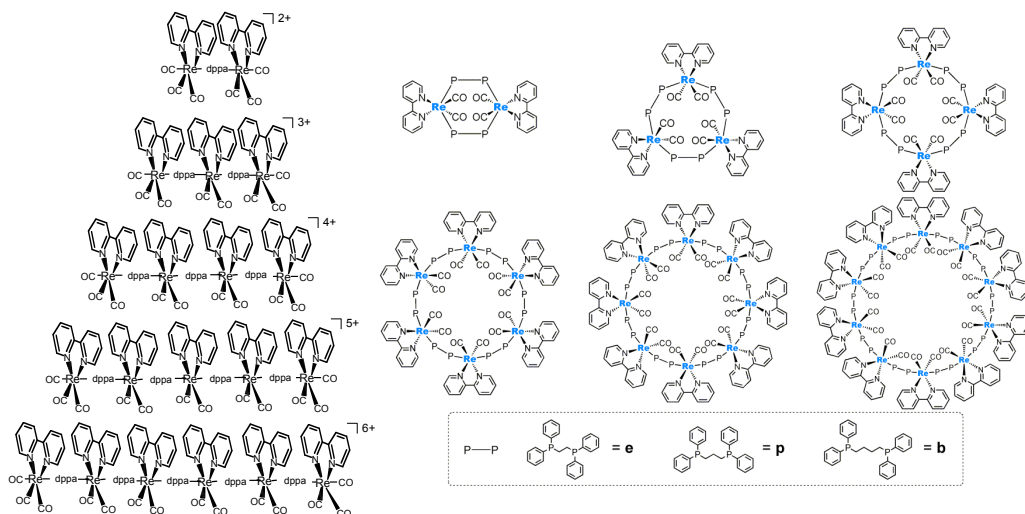
Dalton Trans., 2005, 385-395.
J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 15544-15555.
Res. Chem. Intermediat., 2007, 33, 37-48.



最も効率の高い CO_2 還元光触媒

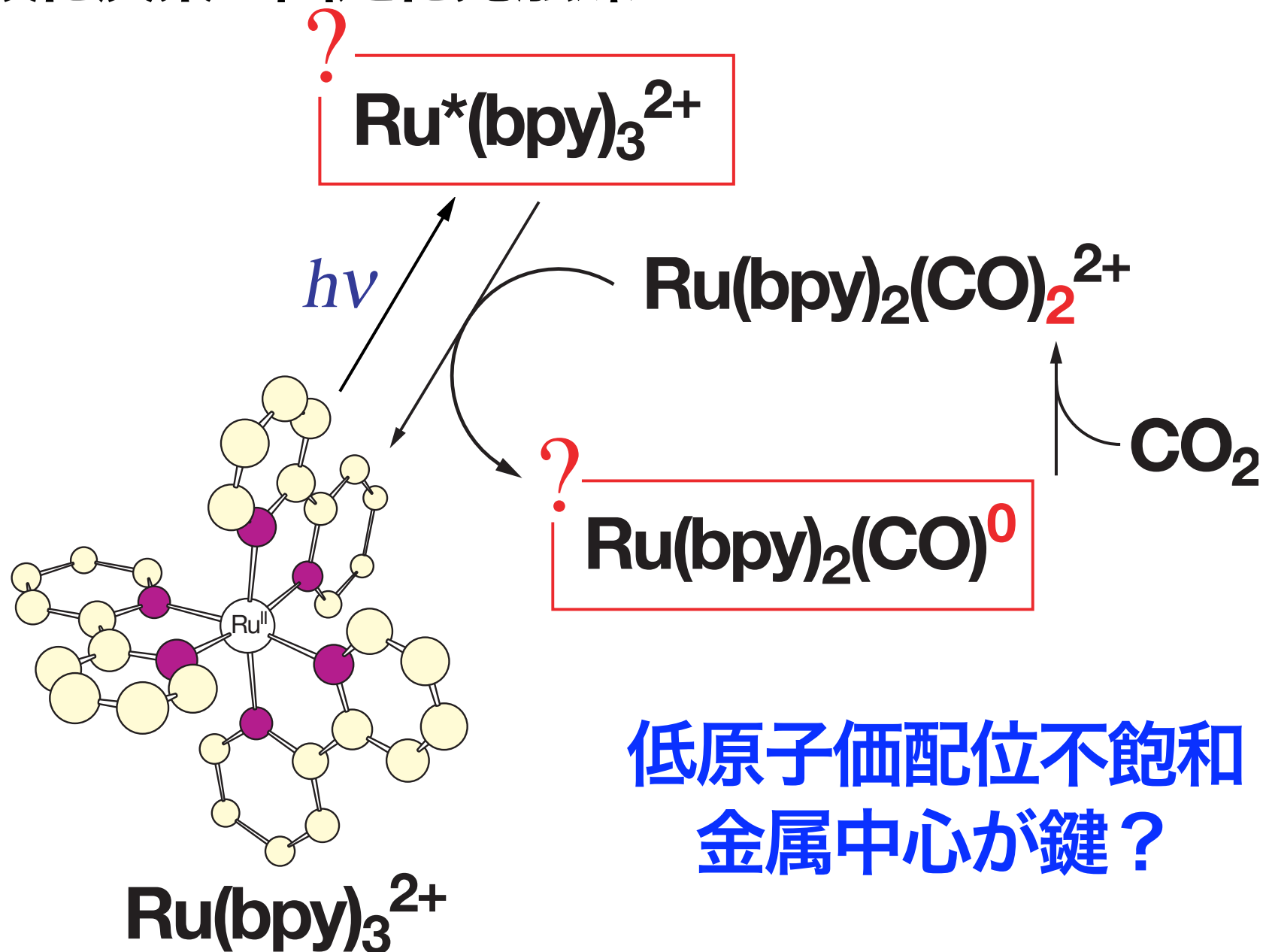
$\Phi_{\text{CO}} = 0.59$

J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 2023-2031.



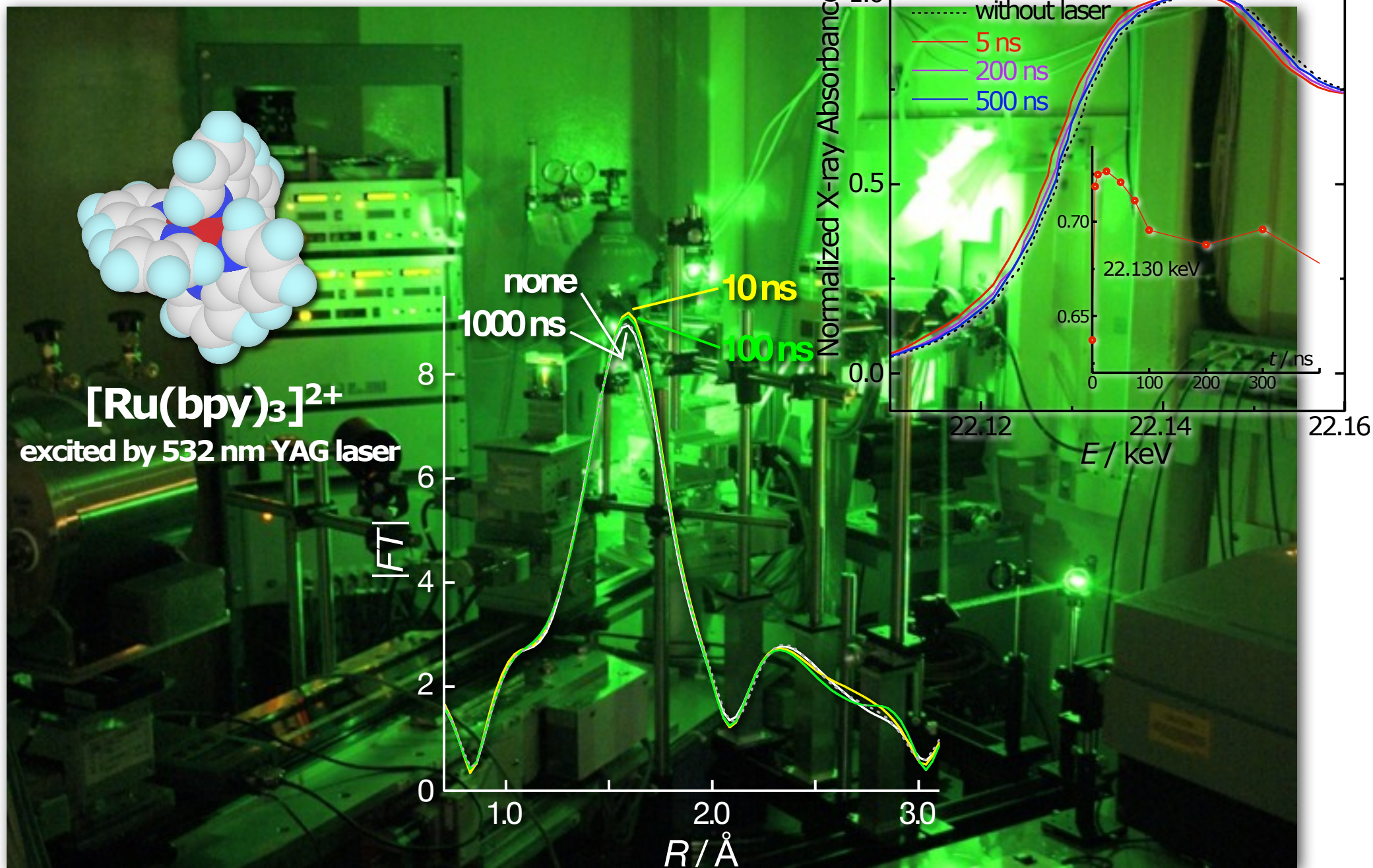
ERL光源で期待される物質化学研究

二酸化炭素の固定化光触媒



ERL光源で期待される物質化学研究

二酸化炭素の固定化光触媒

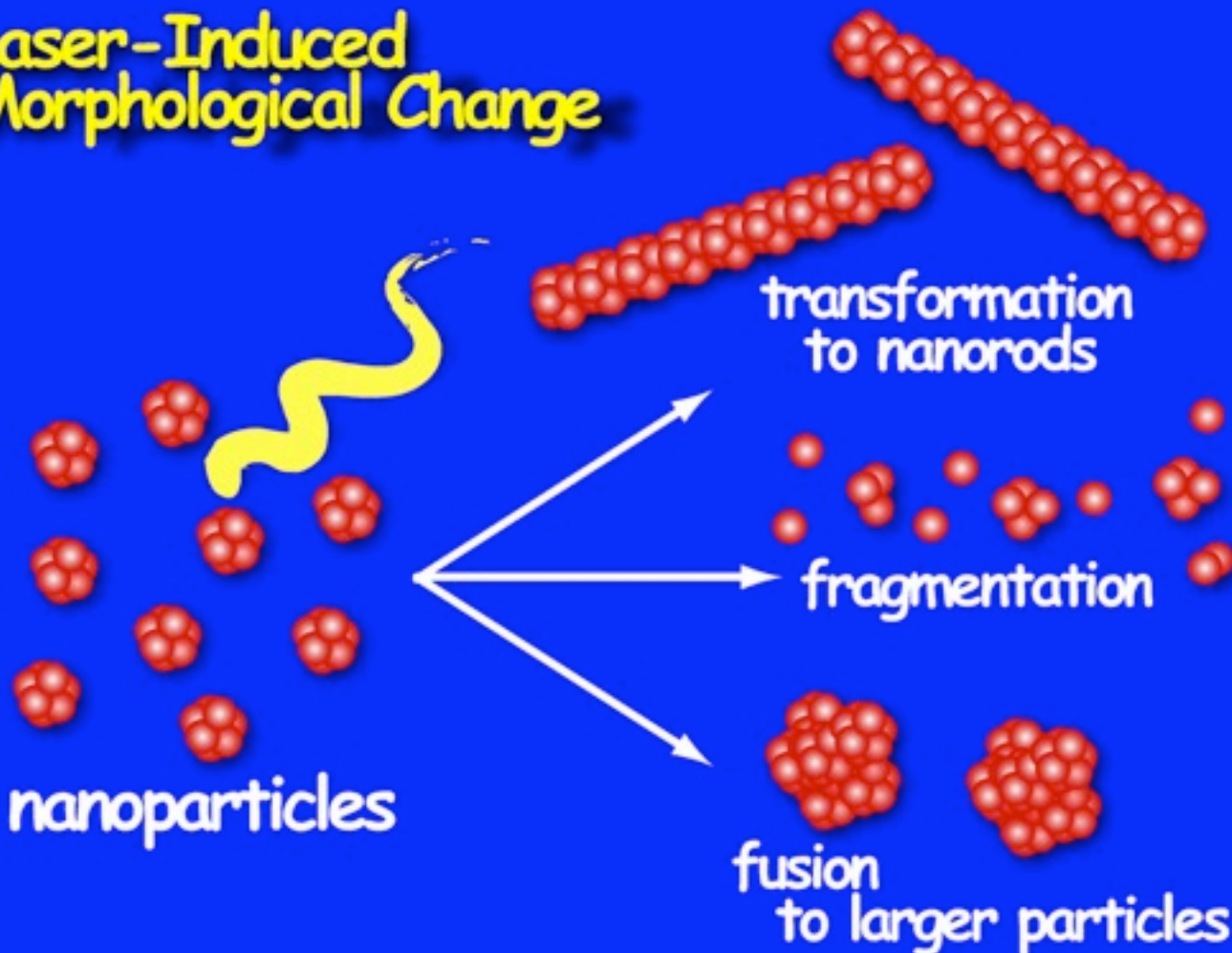


ERL光源で期待される物質化学研究

金属ナノ材料の生成と形状制御

新留康郎 (九大院工)
佃 達哉 (北大触媒セ)

Laser-Induced Morphological Change



Au with UV

Ag(I)共存下での化学的還元
高度に均一なロッド(40-50 nm)

Y. Niidome, *et al.* (2003)

Au with Nd:YAG

直径20-50 nmから10 nmへ

S. Koda, *et al.* (1999)

Au with Nd:YAG

溶液条件によってサイズ変化

Y. Niidome, *et al.* (2001)

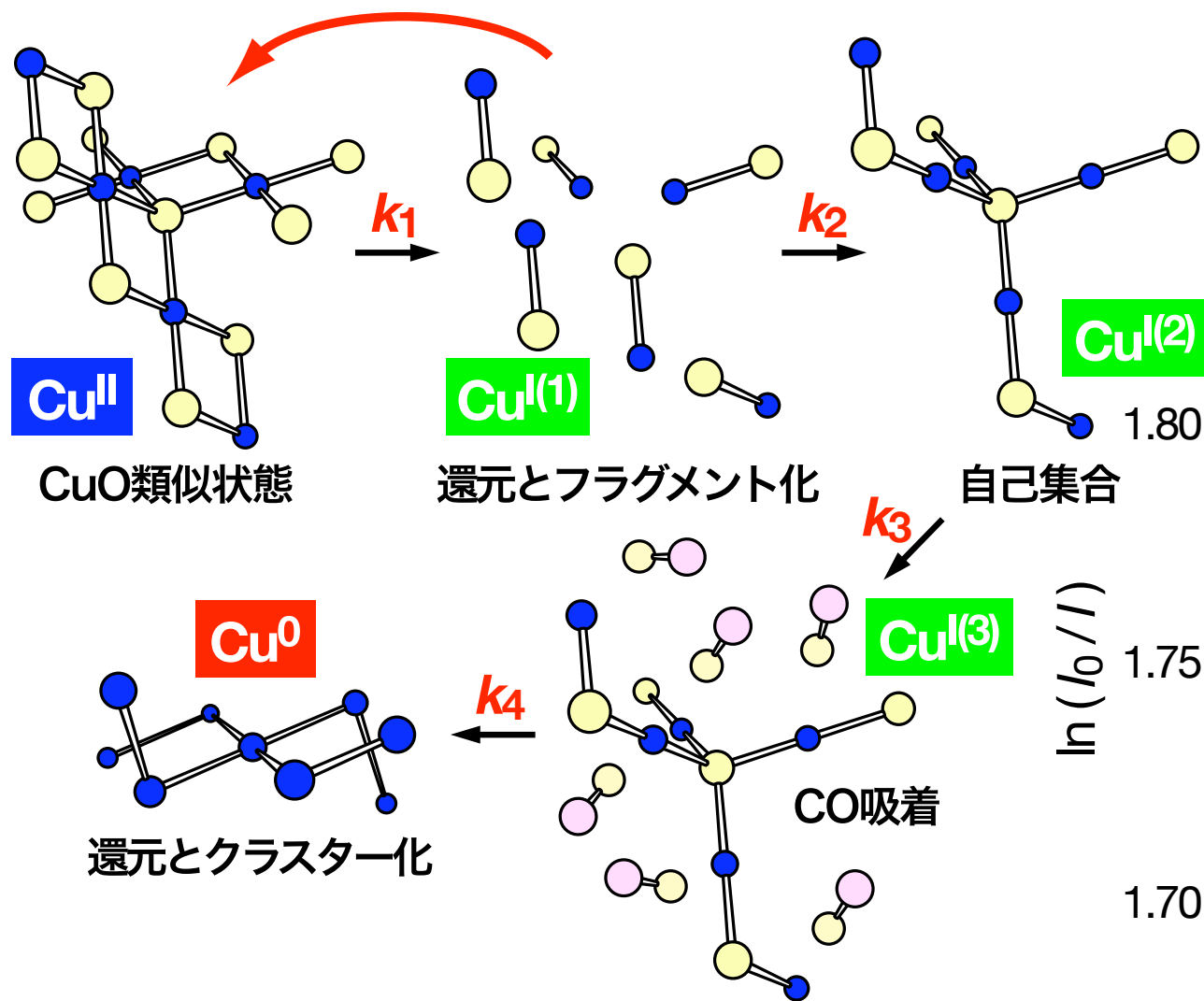
現在の光源でもできる物質化学研究

担持金属触媒の動的キャラクタリゼーション

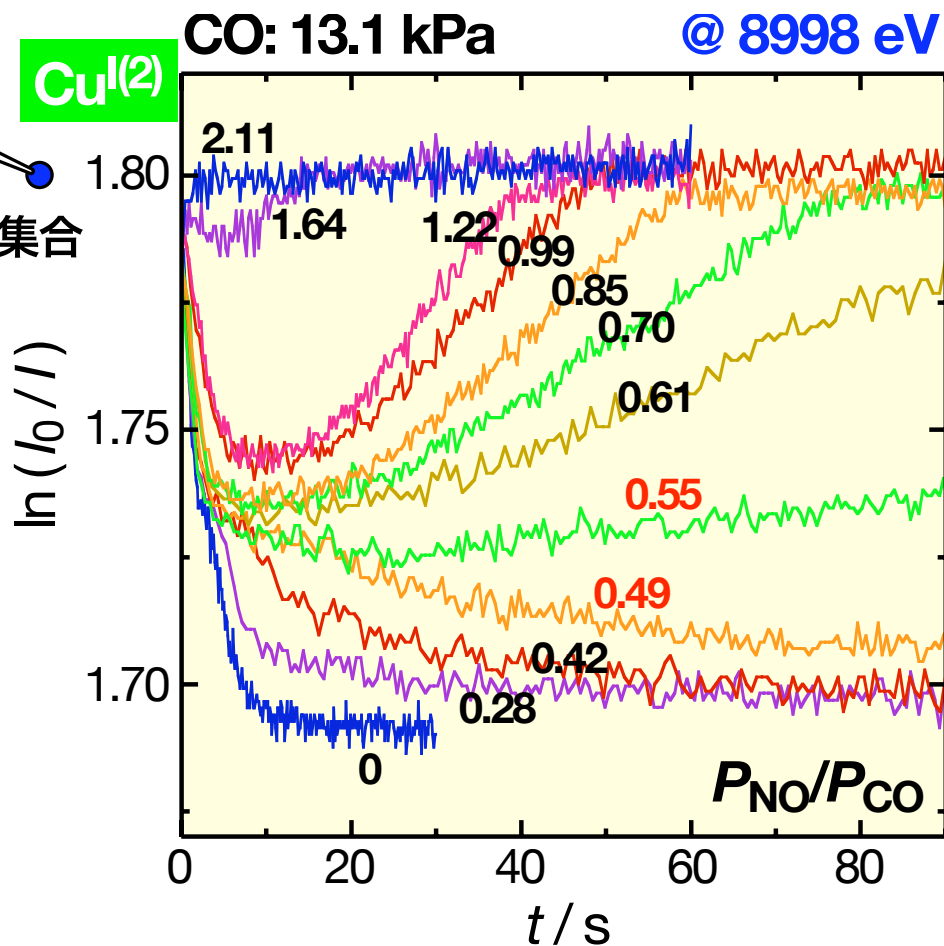
- ZSM-5担持Cu触媒の調製過程
A. Yamaguchi *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 74, 801 (2001)
- NaY担持Mo触媒の脱カルボニル過程
A. Yamaguchi *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 106, 2415 (2002)
- Al₂O₃担持Rh触媒のクラスター分散過程
A. Suzuki *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 4795 (2003)
- MgO担持Ruクラスター触媒のカルボニル化過程
A. Suzuki *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 108, 5609 (2004)
- MCM-41担持Pt触媒の水素吸蔵/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)
- CeO₂-ZrO₂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
- 担持Pd触媒の酸化還元メカニズム

現在の光源でもできる物質化学研究

ゼオライト担持Cuの酸化還元メカニズム

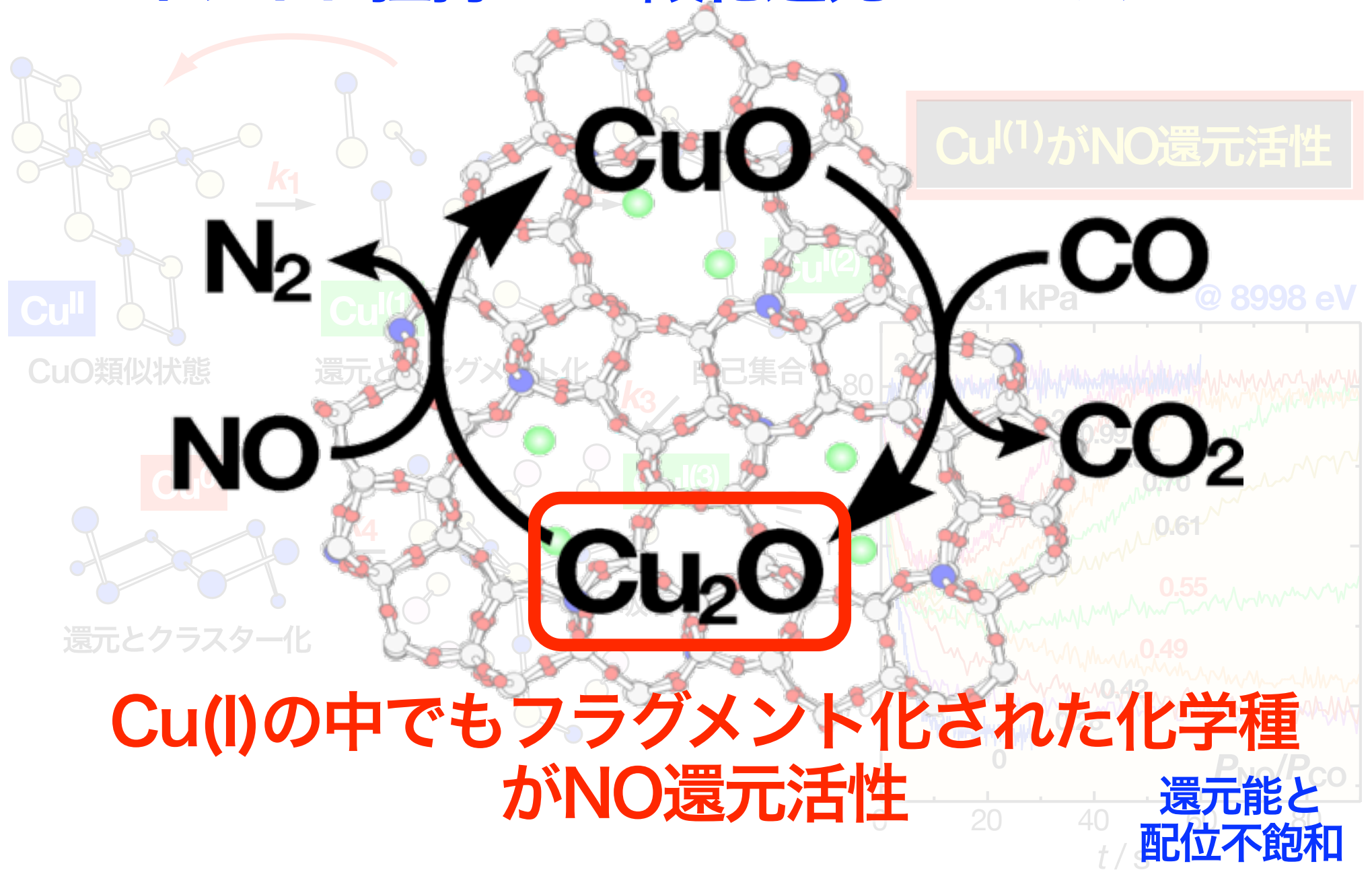


Cu⁽¹⁾がNO還元活性



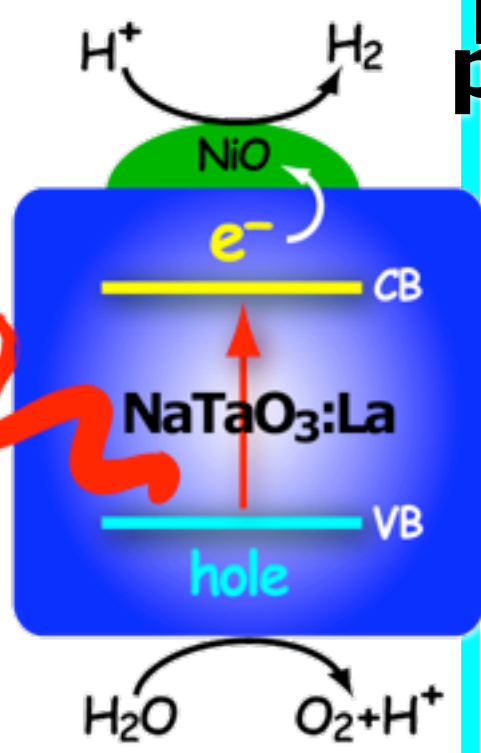
現在の光源でもできる物質化学研究

ゼオライト担持Cuの酸化還元メカニズム



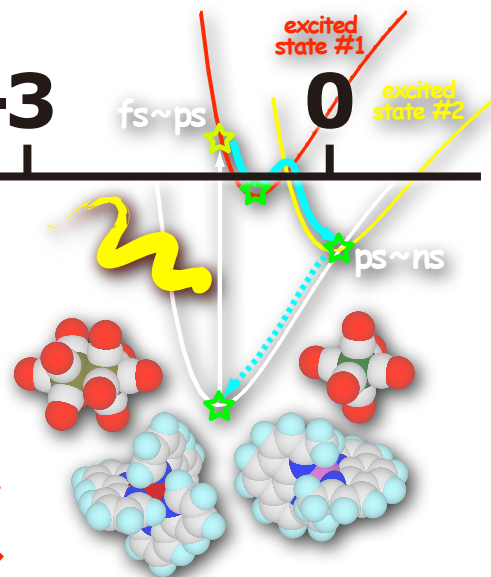
物質化学研究を時間軸で見ると

time scale / s

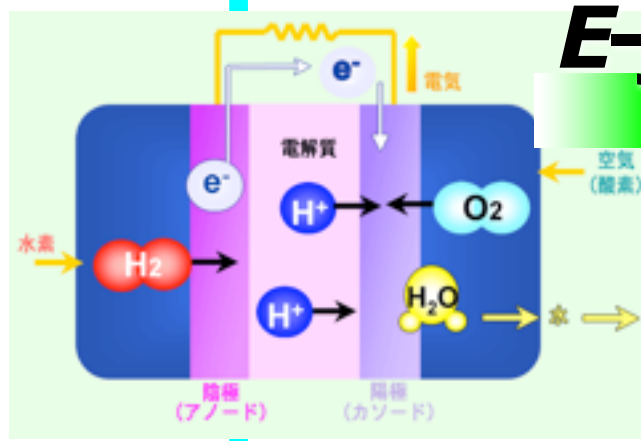


光励起状態

光化学反応
のキネティクス



E-jump

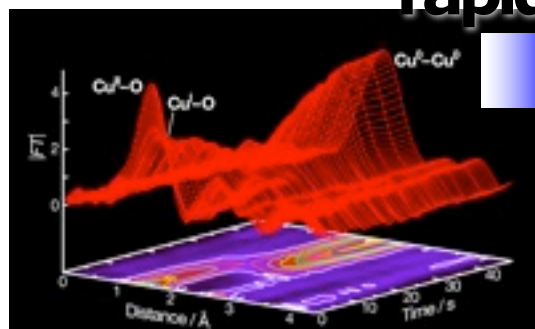


電極反応
のキネティクス

rapid gas injection
rapid mixing

100 fs

100 ps



触媒反応
のキネティクス