

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：84502

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15083

研究課題名(和文) Ambient-Pressure synchrotron X-ray study to reveal atomic-scale mechanism of CO oxidation and three-way catalytic reaction of Ru based solid-solution nanoparticles

研究課題名(英文) Ambient-Pressure synchrotron X-ray study to reveal atomic-scale mechanism of CO oxidation and three-way catalytic reaction of Ru based solid-solution nanoparticles

研究代表者

徐 玉均 (Seo, Okkyun)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・産業利用・産学連携推進室・テニユアトラック研究員

研究者番号：30814206

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：自動車から排出されるガスの浄化は、三元触媒と呼ばれるRh、Pd、Ptを組み合わせることで実現された。高価なRhを安価な金属でPdRuIr NPを合成することにより、熱安定性を研究した結果です。Ruは高い酸化還元性を示すが、高温になると酸化しながら蒸発する特性を持っている。RuはPdやIrと強く結合して蒸発を抑制していることが証明された。PdおよびPdPtを測定した結果、Pdが水素吸着に重要な役割を果たしていることが判明した。Pdと同様の電子構造を得るために、Pdの左右にAgとRhを混合したAgRh固溶体を合成した。水素を吸着しないことが知られている金属に水素が吸着した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Metal NPs are promising materials for hydrogen adsorption and three-way catalysts. Despite its excellent properties, research on the mechanisms occurring within it is still lacking. This is meaningful in understanding the behavior of metal NPs in an operating by utilizing in-situ X-ray techniques.

研究成果の概要(英文)：The purification of NO, CO, and C₃H₆ gases from automobile is accomplished by combining precious metals, Rh, Pd, and Pt, called three-way catalysts. This study results from studying thermal stability by synthesizing PdRuIr NPs by reducing expensive metals of Rh with cheaper ones. Ru exhibits a high redox but has the characteristic of evaporating while being oxidized at a high temperature. By measuring XAFS, it was explained that Ru is strongly combined with Pd and Ir to reduce evaporation.

To understand the hydrogen adsorption and hydride process, XAFS and AP-XPS were performed. As a result of measuring Pd and PdPt NPs, it was found that the Pd plays an essential role in hydrogen adsorption. To obtain an electronic structure similar to that of Pd, AgRh solid-solution NPs made by mixing Ag and Rh located on the left and right sides of Pd were synthesized. A phenomenon in which hydrogen is adsorbed to two metals that are known not to adsorb hydrogen was discovered.

研究分野：Synchrotron X-ray analysis techniques

キーワード：AP-XPS in-situ XAFS metal nanoparticles CO oxidation H₂ absorption three-way catalysts

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

As the number of automobiles in the world increases rapidly, it is increasing attention as an effective catalyst for the purification of harmful exhausted gases, including nitrogen oxides, carbon monoxide, and hydrocarbon, to prevent serious air pollution. Catalytic metals and support oxide are used for simultaneous and effective treatment of major pollutants to purify the automotive exhausted gas.

Metal NPs with a high ratio of surface area to the volume have significantly different physical and chemical properties compared with their corresponding bulk materials. Size effect, which is below 100 nm provides special phase behavior from the bulk state. Therefore, the immiscible bimetallic system such as Ag-Rh and Pd-Ru is able to synthesize the solid-solution alloys using the non-equilibrium synthetic technique of the chemical reduction method. It can create new novel solid-solution alloys that do not exist in bulk systems. A density of state (DOS) engineering concept for tuning the DOS near Fermi energy, which is affecting the catalytic effect, has been revealed through the change of the electronic structure and the discovery of new catalytic performance of the solid-solution alloy NPs. Although the catalytic performance of solid-solution NPs through DOS engineering has improved, there was a lack of fundamental research on the catalytic reactions on the surface of metal NPs. Besides, it is necessary to investigate the increase in efficiency due to the charge transfer and oxidation pathways between the metal NPs and support oxide in the redox reaction.

2. 研究の目的

Ru-based alloys are one of the promising candidates for TWCR and CO oxidation due to economic and effective catalysts. Oxygen gas absorption on Ru and Ru bimetallic NPs, the oxygen molecules dissociate on the surface, and the major reaction barrier is removed. When CO gas is adsorbed on the metal NPs surface with oxide molecules, it can react with atomic oxygen to form CO₂ gas. Most catalytic reactions occur at the surface of metal NPs. There are many studies to understand catalytic reactions by predicting the active sites of metal NPs using a combination of TEM, XRD, XPS, EXAFS, catalytic performance results, and density functional theory calculation. However, it is a prediction of catalytic reaction through indirect experimental results. The aim of the project is to elucidate a catalytic mechanism and reaction behaviors of solid-solution NPs under an ambient pressure environment for changes in activity as the size and composition change. Furthermore, we would like to design the catalytic solid-solution NPs combining the catalytic performance and reaction mechanism.

For the past several decades, surface science studies have been performed on the surfaces of single crystals under ultra-high vacuum conditions, while the real catalysts are used at high-pressure conditions and more complicated systems that consist of metal NPs and oxide support. Advances in synchrotron X-ray technology have reduced the pressure gap between the ideal and realistic system. The surface reaction of metal NPs on support oxide can be observed using the X-ray tool under ambient pressure conditions. It means that the potential candidate of Ru bimetallic NPs for MTWCR and CO oxidation was confirmed at the laboratory level.

To analyze the reaction pathways and gas selectivity of CO oxidation and MTWCR, understanding the surface electronic and crystalline structure of the surface part as well as the overall structure is essential. The surface disordering of metal NPs is an active part of the catalytic gas reaction. Soft X-ray NAP-XPS is an excellent probe of surface reaction on the Ru bimetallic NPs using the electronic structure change of core level spectra. Surface reactions and gas selectivity between metal NPs and gases can be understood. XAFS spectroscopy with energy dispersive optics is able to observe the local structure of metal NPs under the ambient pressure gas condition (bulk sensitive method). As it takes milliseconds time-scale to investigate one XAFS spectra, it is a good probe to measure the gas response under switching gas conditions, such as oxidation to reduction conditions. In addition, in-situ X-ray techniques are possible to confirm the reacted gas after the gas reaction using the gas analyzer, which is an experiment suitable for the TWC study. The combination

of NAP-XPS, in-situ EXAFS, and DXAFS experiments will allow us to understand real-time reactions that occur at the nanoparticle surface and at the interface with oxide.

3. 研究の方法

XAFS part: Investigation of oxidation state and coordination number change of metal NPs is a key parameter for catalytic performance and reaction direction. The redox reaction is sensitive to the oxidation state of metal. By measuring the oxide ratio of metal by catalytic reaction, the reaction pathways, in which the reaction occurs can be identified.

AP-XPS part: NAP-XPS is a spectroscopic tool that allows us to see the correlation between gas and matter in the initial state of the reaction at the metal surface. We investigated the reaction selectivity of metal and the reaction mechanism of adsorption/desorption of CO gas and O₂ gas through the initial reaction state of Ru bimetallic NPs under 2 mbar conditions. In addition, we investigated the hydrogen absorption of the cube shaped Pd nanoparticles under H₂ conditions.

4. 研究成果

The purification of NO, CO, and C₃H₆ gases from automobile exhaust is accomplished by combining precious metals, Rh, Pd, and Pt, called three-way catalysts. This study results from studying thermal stability by synthesizing PdRuIr NPs by reducing expensive metals of Rh and Pt with cheaper metals. Ru exhibits a high redox reaction but has the characteristic of evaporating while being oxidized at a high temperature. By measuring in-situ XAFS, it was explained that Ru is strongly combined with Pd and Ir to reduce evaporation.

To understand the hydrogen adsorption, hydrogen diffusion, and hydride formation process between metal and hydrogen, in-situ XAFS and AP-XPS were performed. As a result of measuring Pd and PdPt NPs, it was found that the Pd element plays an essential role in hydrogen adsorption. To obtain an electronic structure similar to that of Pd, AgRh solid-solution NPs made by mixing Ag and Rh located on the left and right sides of Pd were synthesized. A phenomenon in which hydrogen is adsorbed to two metals that are known not to adsorb hydrogen was discovered.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計19件（うち査読付論文 19件 / うち国際共著 19件 / うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 Tayal Akhil, Seo Okkyun, Kim Jaemyung, Kusada Kohei, Kobayashi Hirokazu, Kitagawa Hiroshi, Sakata Osami	4. 巻 869
2. 論文標題 Investigation of microstructure and hydrogen absorption properties of bulk immiscible AgRh alloy nanoparticles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 159268 ~ 159268
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2021.159268	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Tayal Akhil, Seo Okkyun, Kim Jaemyung, Kobayashi Hirokazu, Yamamoto Tomokazu, Matsumura Syo, Kitagawa Hiroshi, Sakata Osami	4. 巻 13
2. 論文標題 Mechanism of Hydrogen Storage and Structural Transformation in Bimetallic PdPt Nanoparticles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 23502 ~ 23512
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscami.0c22432	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Tayal Akhil, Seo Okkyun, Kim Jaemyung, Kusada Kohei, Kitagawa Hiroshi, Sakata Osami	4. 巻 125
2. 論文標題 Investigation of Local Structure and Enhanced Thermal Stability of Ir-Doped PdRu Nanoparticles for Three-Way Catalytic Applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 20583 ~ 20591
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c05929	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Seo Okkyun, Kumara L. S. R., Kim Jaemyung, Hiroi Satoshi, Kusada Kohei, Kitagawa Hiroshi, Sakata Osami	4. 巻 92
2. 論文標題 Total x-ray scattering setup for crystalline particles at SPring-8 BL15XU NIMS beamline	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 113905 ~ 113905
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0067938	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Wu Dongshuang, Kusada Kohei, Yoshioka Satoru, Yamamoto Tomokazu, Toriyama Takaaki, Matsumura Syo, Chen Yanna, Seo Okkyun, Kim Jaemyung, Song Chulho, Hiroi Satoshi, Sakata Osami, Ina Toshiaki, Kawaguchi Shogo, Kubota Yoshiki, Kobayashi Hirokazu, Kitagawa Hiroshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Efficient overall water splitting in acid with anisotropic metal nanosheets	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1145 ~ 1145
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-20956-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Jeon Namgi, Seo Okkyun, Oh Jungmok, Park Jisu, Chung Iljun, Kim Jaemyung, Sakata Osami, Tayal Akhil, Yun Yongju	4. 巻 614
2. 論文標題 Non-oxidative propane dehydrogenation over alumina-supported Co-V oxide catalysts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 118036 ~ 118036
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcata.2021.118036	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kusada K., Wu D., Nanba Y., Koyama M., Yamamoto T., Tran X. Q., Toriyama T., Matsumura S., Ito A., Sato K., Nagaoka K., Seo O., Song C., Chen Y., Palina N., Kumara L. S. R., Hiroi S., Sakata O., Kawaguchi S., Kubota Y., Kitagawa H.	4. 巻 33
2. 論文標題 Highly Stable and Active Solid Solution Alloy Three Way Catalyst by Utilizing Configurational Entropy Effect	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2005206 ~ 2005206
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.202005206	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Gueye Ibrahima, Shirai Yasuhiro, Khadka Dhruva B., Seo Okkyun, Hiroi Satoshi, Yanagida Masatoshi, Miyano Kenjiro, Sakata Osami	4. 巻 13
2. 論文標題 Chemical and Electronic Investigation of Buried NiO1-, PCBM, and PTAA/MAPbI3Clx Interfaces Using Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 50481 ~ 50490
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmi.1c11215	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Jeon Namgi, Oh Jungmok, Tayal Akhil, Jeong Beomgyun, Seo Okkyun, Kim Sujin, Chung Iljun, Yun Yongju	4. 巻 404
2. 論文標題 Effects of heat-treatment atmosphere and temperature on cobalt species in Co/Al ₂ O ₃ catalyst for propane dehydrogenation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Catalysis	6. 最初と最後の頁 1007 ~ 1016
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcat.2021.10.035	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Song Chulho, Seo Okkyun, Matsumura Daiju, Hiroi Satoshi, Cui Yi-Tao, Kim Jaemyung, Chen Yanna, Tayal Akhil, Kusada Kohei, Kobayashi Hirokazu, Kitagawa Hiroshi, Sakata Osami	4. 巻 10
2. 論文標題 Hydrogen absorption and desorption on Rh nanoparticles revealed by in situ dispersive X-ray absorption fine structure spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 19751 ~ 19758
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra03322g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Seo Okkyun, Tayal Akhil, Kim Jaemyung, Song Chulho, Katsuya Yoshio, Sakata Osami, Tang Jiayi, Lee Nodo, Kim Yong Tae, Ikeya Yuki, Takano Shiori, Matsuda Akifumi, Yoshimoto Mamoru	4. 巻 533
2. 論文標題 Modifying the crystal structures of Fe ₂ O ₃ -doped NiO epitaxial thin films grown at room temperature by controlling the oxygen partial pressure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 147432 ~ 147432
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2020.147432	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tayal Akhil, Seo Okkyun, Kim Jaemyung, Kusada Kohei, Kobayashi Hirokazu, Kitagawa Hiroshi, Sakata Osami	4. 巻 869
2. 論文標題 Investigation of microstructure and hydrogen absorption properties of bulk immiscible AgRh alloy nanoparticles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 159268 ~ 159268
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2021.159268	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tayal Akhil, Seo Okkyun, Kim Jaemyung, Kobayashi Hirokazu, Yamamoto Tomokazu, Matsumura Syo, Kitagawa Hiroshi, Sakata Osami	4. 巻 13
2. 論文標題 Mechanism of Hydrogen Storage and Structural Transformation in Bimetallic Pd/Pt Nanoparticles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 23502 ~ 23512
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c22432	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Wu Dongshuang, Kusada Kohei, Yamamoto Tomokazu, Toriyama Takaaki, Matsumura Syo, Gueye Ibrahima, Seo Okkyun, Kim Jaemyung, Hiroi Satoshi, Sakata Osami, Kawaguchi Shogo, Kubota Yoshiki, Kitagawa Hiroshi	4. 巻 11
2. 論文標題 On the electronic structure and hydrogen evolution reaction activity of platinum group metal-based high-entropy-alloy nanoparticles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 12731 ~ 12736
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0sc02351e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Kobayashi Keigo, Kusada Kohei, Wu Dongshuang, Ogiwara Naoki, Kobayashi Hirokazu, Haruta Mitsutaka, Kurata Hiroki, Hiroi Satoshi, Seo Okkyun, Song Chulho, Chen Yanna, Kim Jaemyung, Tayal Akhil, Sakata Osami, Ohara Koji, Honma Tetsuo, Kitagawa Hiroshi	4. 巻 56
2. 論文標題 Crystalline to amorphous transformation in solid-solution alloy nanoparticles induced by boron doping	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 12941 ~ 12944
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc05418f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kim Jaemyung, Seo Okkyun, Kumara L. S. R., Nabatame Toshihide, Koide Yasuo, Sakata Osami	4. 巻 23
2. 論文標題 Highly-crystalline 6 inch free-standing GaN observed using X-ray diffraction topography	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 1628 ~ 1633
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ce01572e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Wu Dongshuang, Kusada Kohei, Yoshioka Satoru, Yamamoto Tomokazu, Toriyama Takaaki, Matsumura Syo, Chen Yanna, Seo Okkyun, Kim Jaemyung, Song Chulho, Hiroi Satoshi, Sakata Osami, Ina Toshiaki, Kawaguchi Shogo, Kubota Yoshiki, Kobayashi Hirokazu, Kitagawa Hiroshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Efficient overall water splitting in acid with anisotropic metal nanosheets	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1145
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-20956-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Jeon Namgi, Seo Okkyun, Oh Jungmok, Park Jisu, Chung Iljun, Kim Jaemyung, Sakata Osami, Tayal Akhil, Yun Yongju	4. 巻 614
2. 論文標題 Non-oxidative propane dehydrogenation over alumina-supported Co-V oxide catalysts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 118036 ~ 118036
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcata.2021.118036	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kusada K., Wu D., Nanba Y., Koyama M., Yamamoto T., Tran X. Q., Toriyama T., Matsumura S., Ito A., Sato K., Nagaoka K., Seo O., Song C., Chen Y., Palina N., Kumara L. S. R., Hiroi S., Sakata O., Kawaguchi S., Kubota Y., Kitagawa H.	4. 巻 33
2. 論文標題 Highly Stable and Active Solid Solution Alloy Three Way Catalyst by Utilizing Configurational Entropy Effect	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2005206 ~ 2005206
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.202005206	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Okkyun Seo, Satoshi Yasuno
2. 発表標題 Hard X-ray photoelectron spectroscopy at BL46XU beamline of SPring-8: present and the future
3. 学会等名 The 12th International Conference on Advanced Materials and Devices (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Okkyun Seo, Akhil Tayal, Jaemyung Kim, Kohei Kusada, Jiayi Tang, Hirokazu Kobayashi, Hiroshi Kitagawa, and Osami Sakata
2. 発表標題 Oxidation/reduction behaviors of PdRu solid-solution nanoparticles under three-way catalytic reaction conditions
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>google scholar https://scholar.google.co.kr/citations?user=nlxZevAAAAJ&hl=ko</p>
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------