



TOKYO METROPOLITAN UNIVERSITY

首都大学東京

触媒調製時ならびに反応中における 活性種の挙動の解明を目指したXAFS 測定

穴戸 哲也^{1,2}

¹首都大学東京 大学院 都市環境科学

²京都大学触媒・電池元素戦略

SPring-8 グリーンサステイナブルケミストリー研究会 (第4回)
AP品川 2015年12月8日

金属ナノ粒子の形成過程

溶液からの金属ナノ粒子形成過程

- Auナノ粒子

J. Ohyama, T. Tanaka et al., *ChemPhysChem*, 12 (2011) 127.

J. Ohyama, T. Tanaka et al., *Chem. Phys. Lett.*, 507 (2011) 105.

J. Ohyama, T. Tanaka, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 11128.

- Rhナノ粒子

H. Asakura, T. Tanaka, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 2983.

H. Asakura, T. Tanaka, et al., *J. Phys. Chem. C.*, 116 (2012) 15076.

無機担体上での金属ナノ粒子形成過程(光電析、熱処理)

- Ptナノ粒子

T. Shishido, T. Tanaka, et al., *Catal. Lett.*, 131 (2009) 413.

T. Shishido, T. Tanaka, et al., *J. Phys. Conf.* 430 (2013).

- Rhナノ粒子

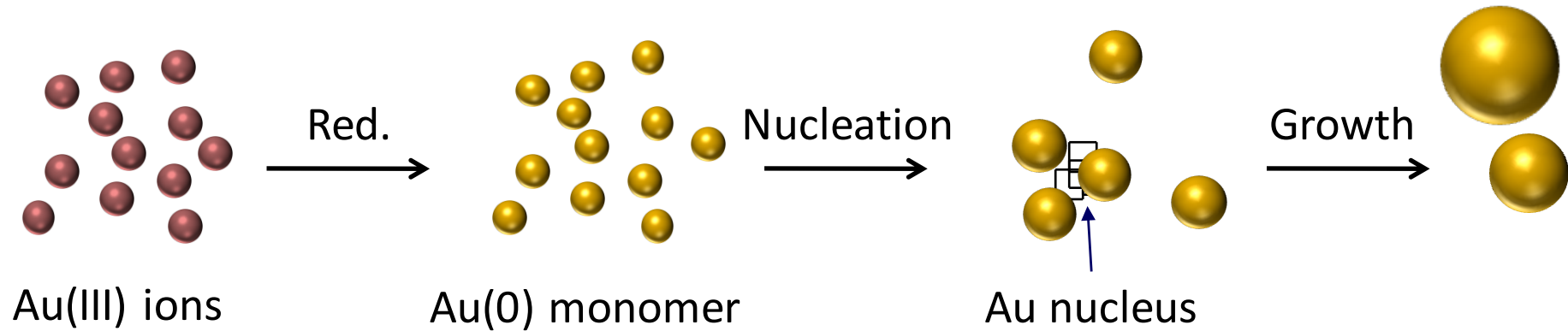
K. Teramura, T. Tanaka, et al., *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 8495.

J. Ohyama, T. Tanaka, *Langmuir*, 26 (2010) 13907.

J. Ohyama, T. Tanaka, *ACS Catal.*, 1 (2011) 187.

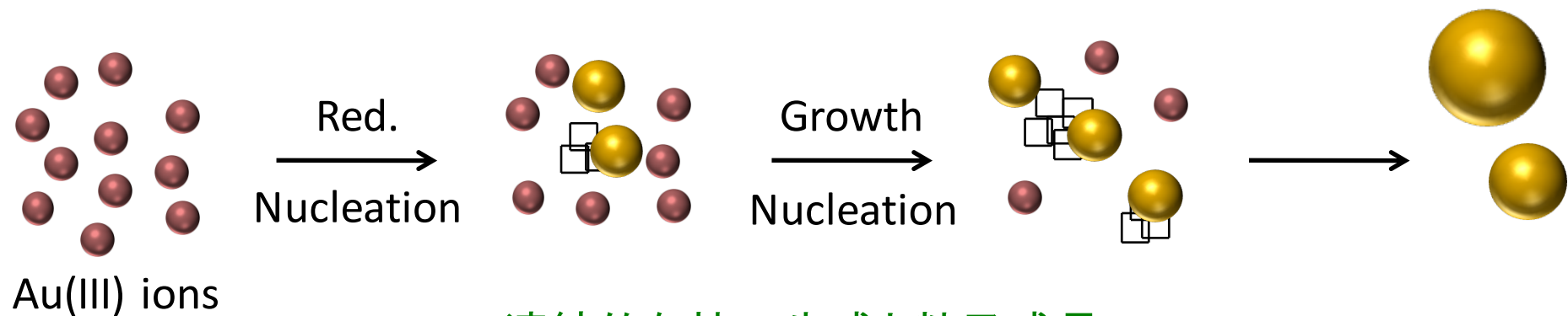
溶液中における金ナノ粒子の形成過程

LaMer機構



過飽和状態の解消による急激な核の生成

Finke機構

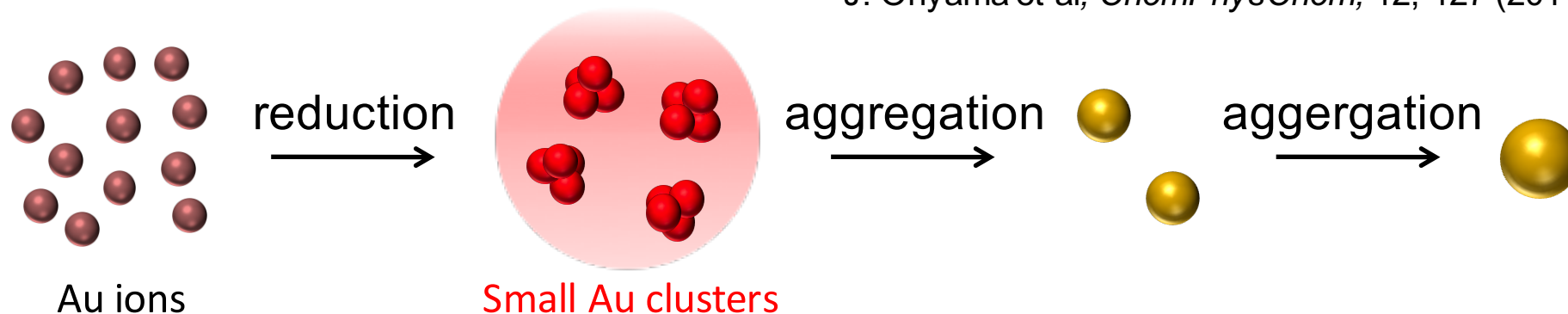


連続的な核の生成と粒子成長

溶液中における金属ナノ粒子の形成過程

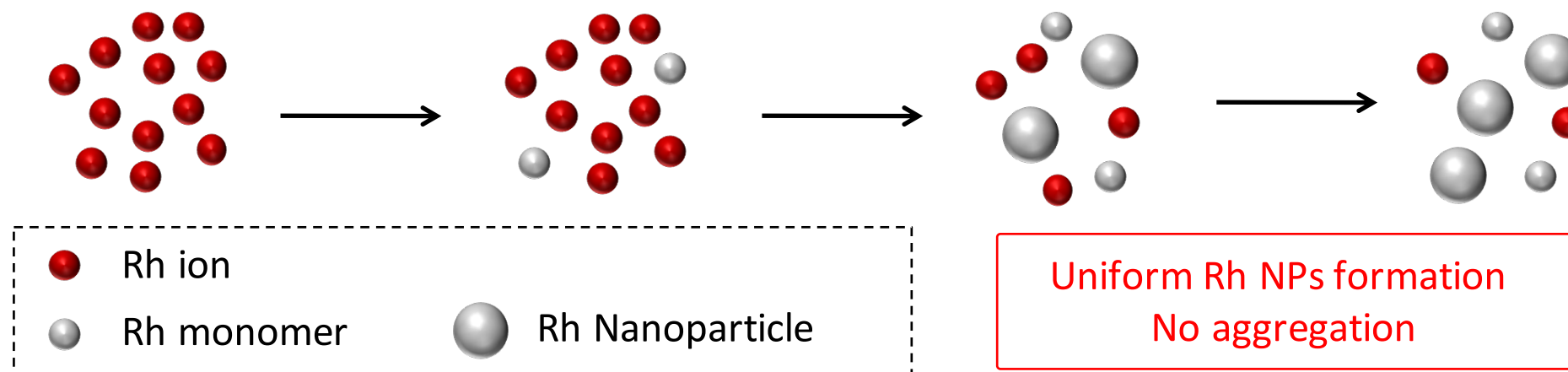
●ドデカンチオール保護, トルエン中におけるAuナノ粒子の生成過程

J. Ohyama et al, *ChemPhysChem*, 12, 127 (2011)



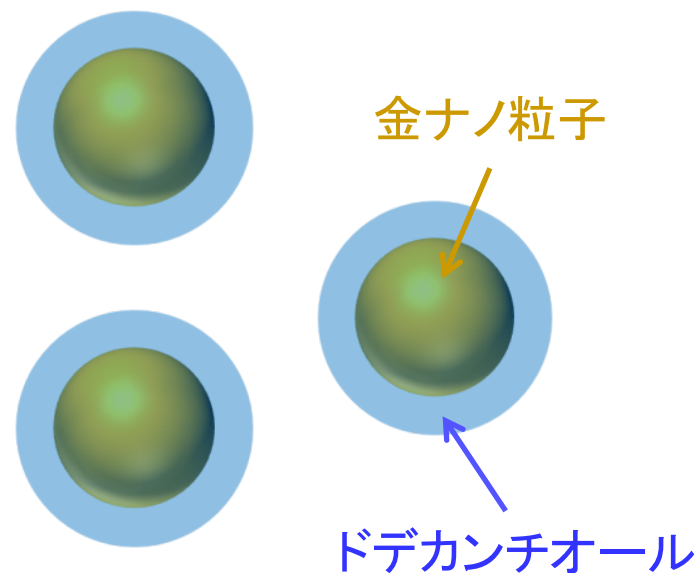
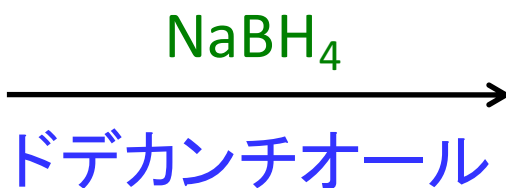
●PVP存在下, エチレングリコール中におけるRhナノ粒子の生成過程

H. Asakura et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 2983 (2012)



ドデカンチオール保護金ナノ粒子の生成過程の観察

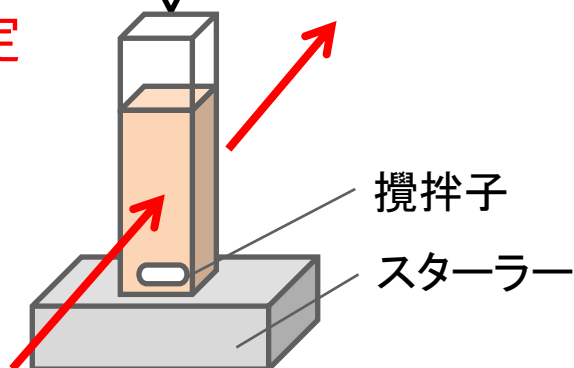
HAuCl_4
in solution



Au L_3 edge XAFS測定
(透過法)
@ SPring-8 BL40XU

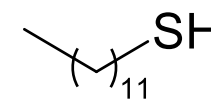
100 ms / spectrum
180 s間追跡

NaBH_4
0.08 mmol
in DMF 0.4 mL

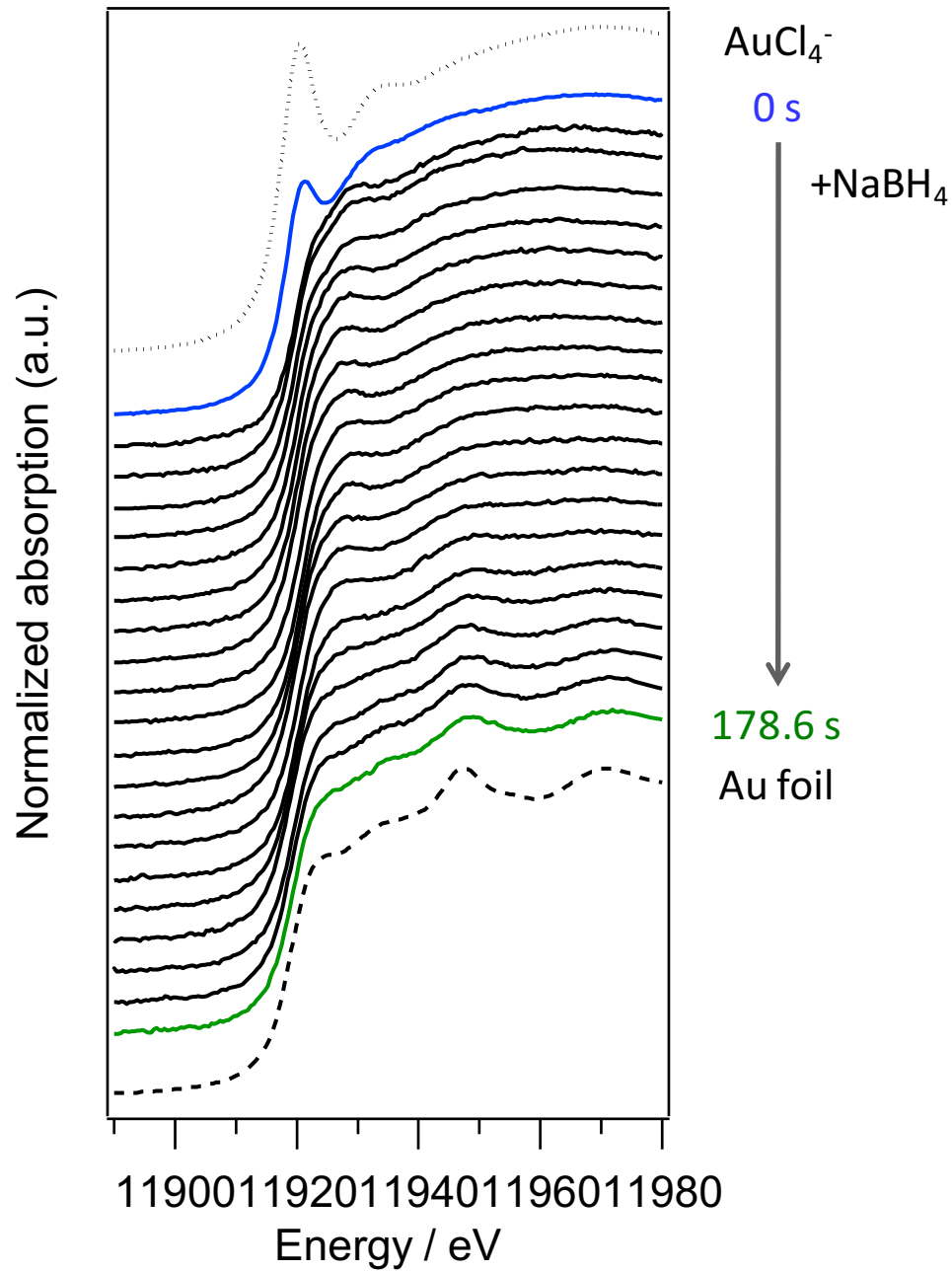


Condition

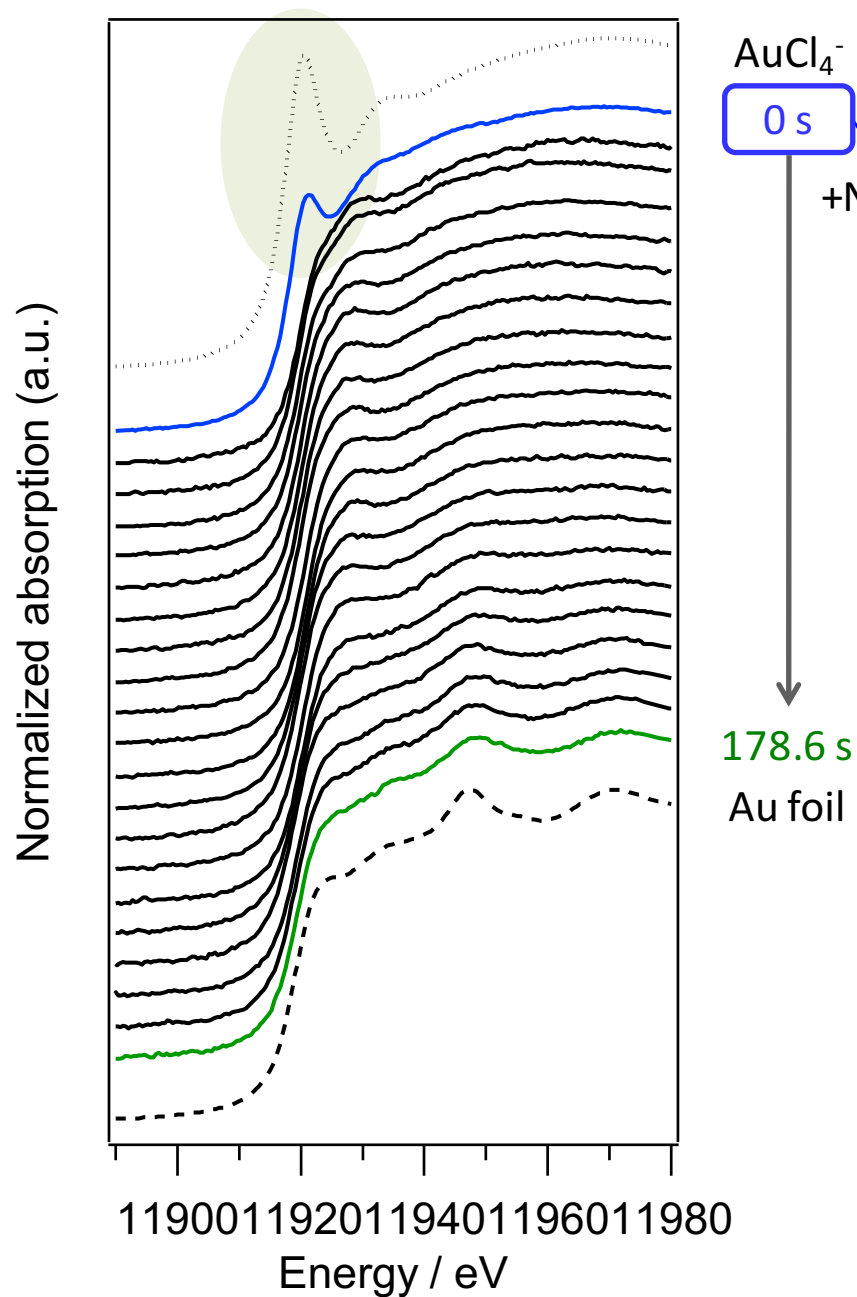
HAuCl_4 0.02 mmol
TOAB 0.04 mmol
Dodecanethiol
0.02 mmol
(Dodecanethiol/Au = 1)
in Toluene 1.6 mL
-10°C



一連のAu-L₃ edge XANESスペクトル



NaBH₄導入前のXANESスペクトル



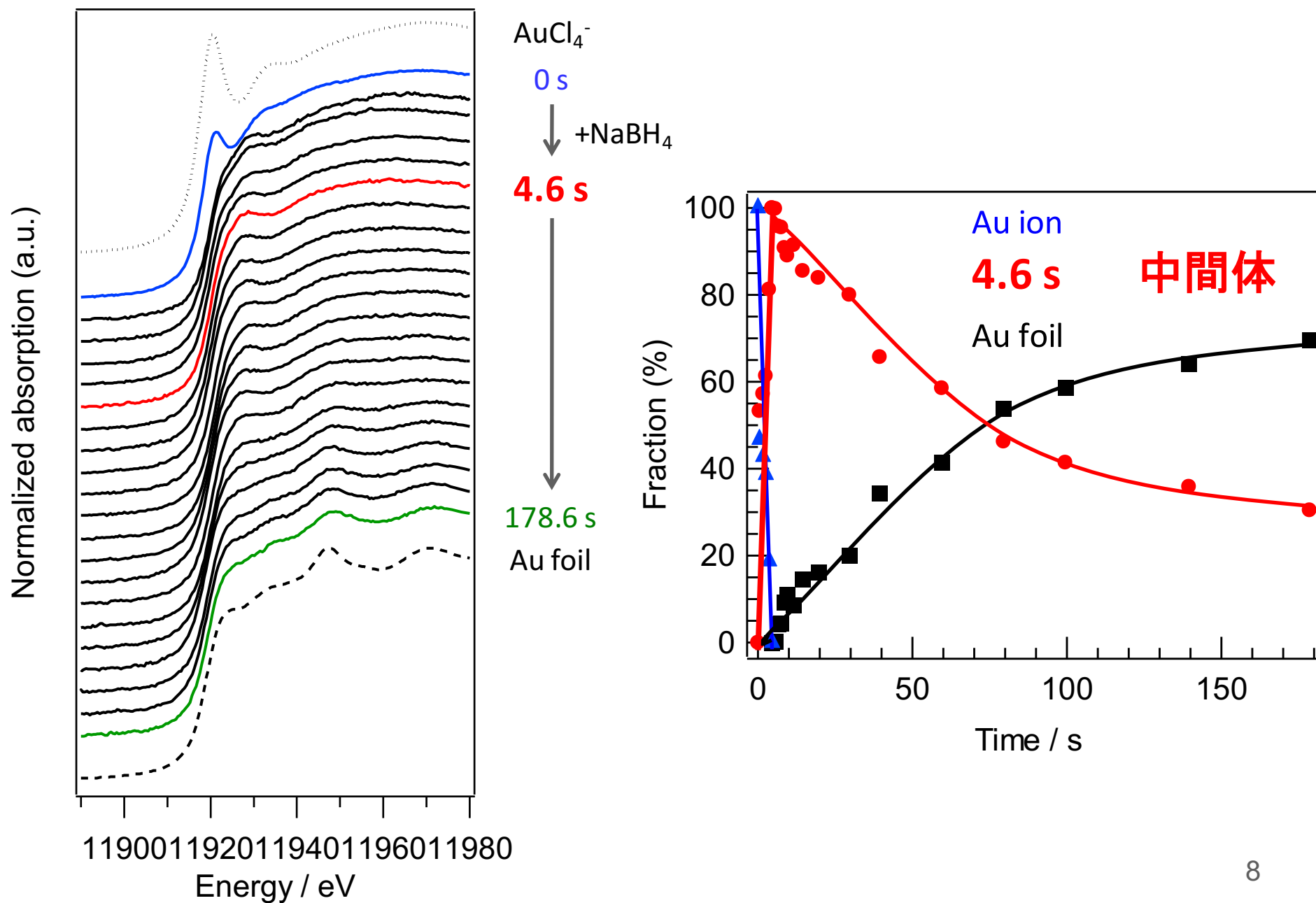
ドデカンチオールによるAu³⁺の還元



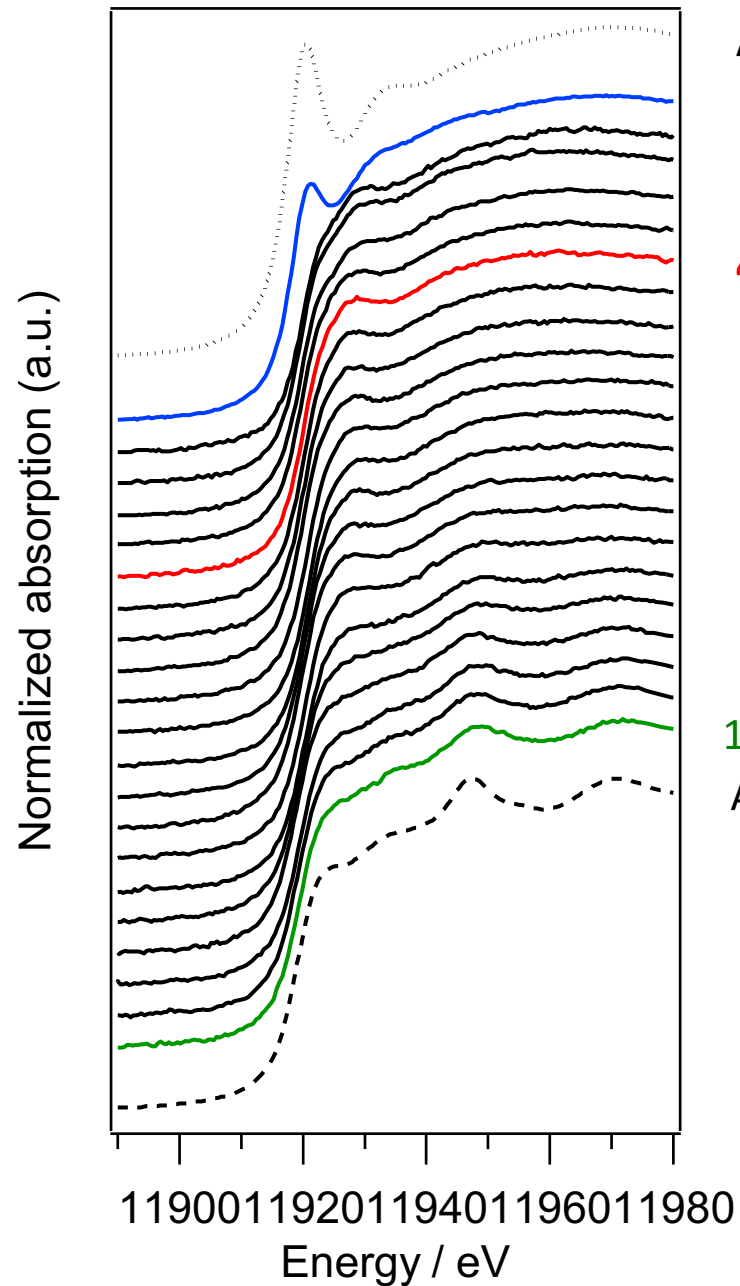
S/Au = 1

Au ³⁺ (%)	50.3
Au ⁺ (%)	49.7

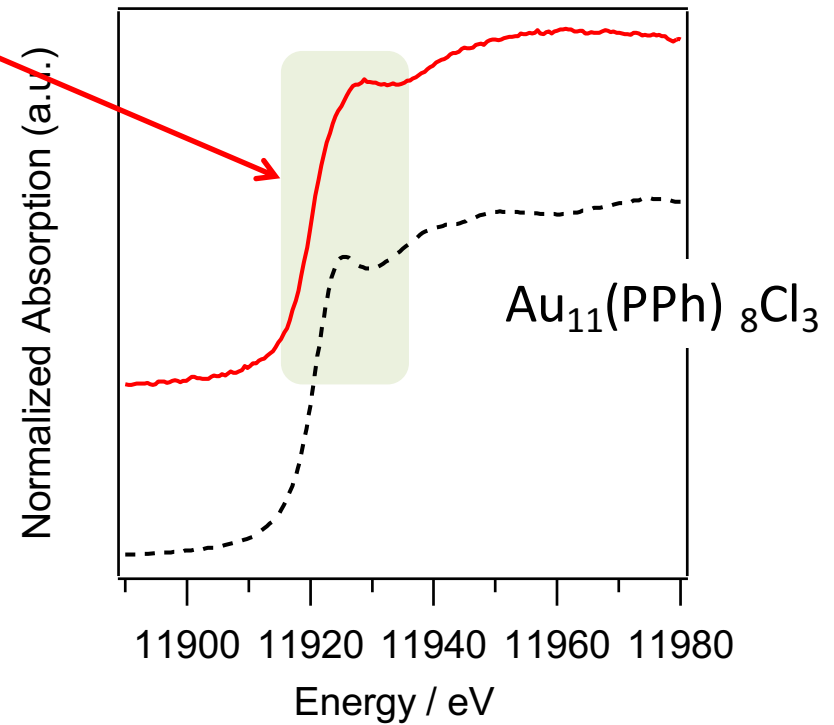
NaBH₄導入によるXANESスペクトルの変化



中間体の検討

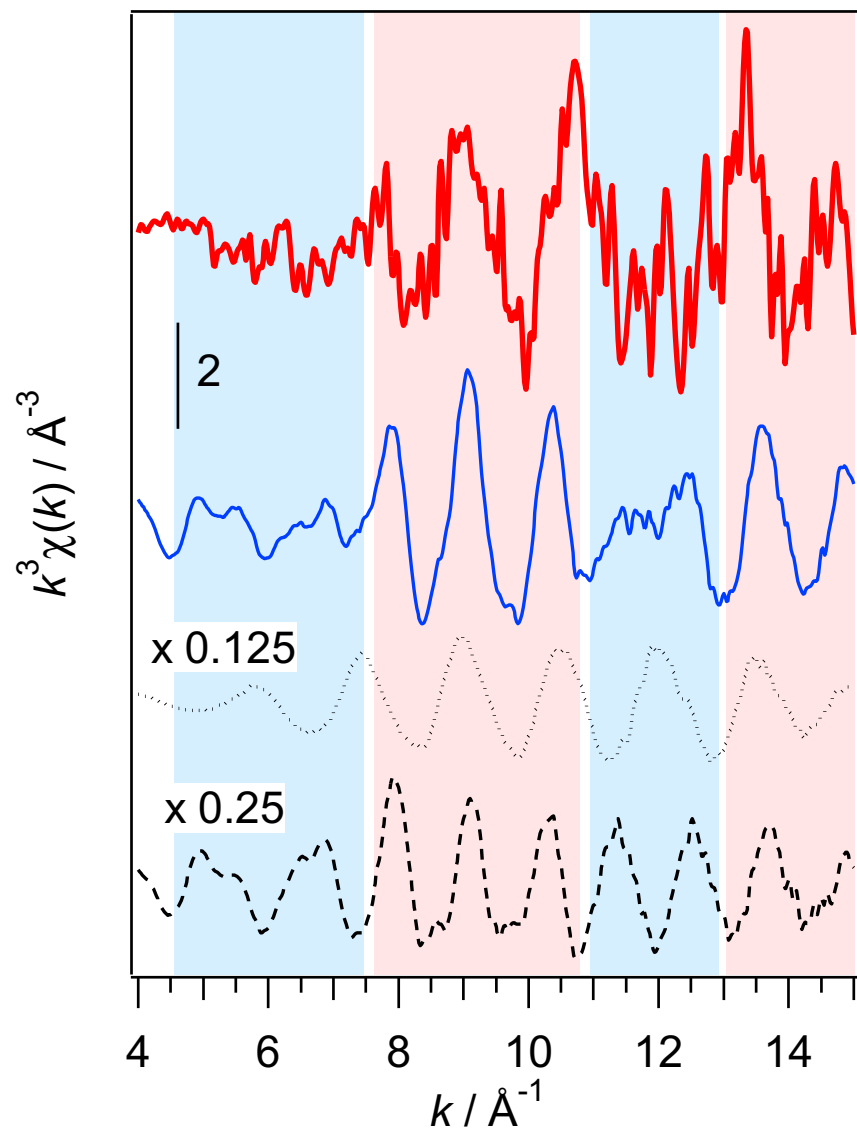


AuCl_4^-
0 s
↓ +NaBH₄
4.6 s
↓
178.6 s
Au foil



小さな金クラスターの生成

小さな金クラスターのEXAFSスペクトル



4.6 s

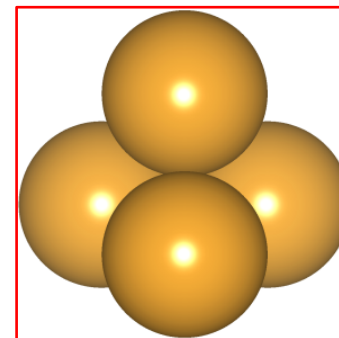
Au foil $\times 0.25$

+

O_s $\times 0.125$

O_s $\times 0.125$

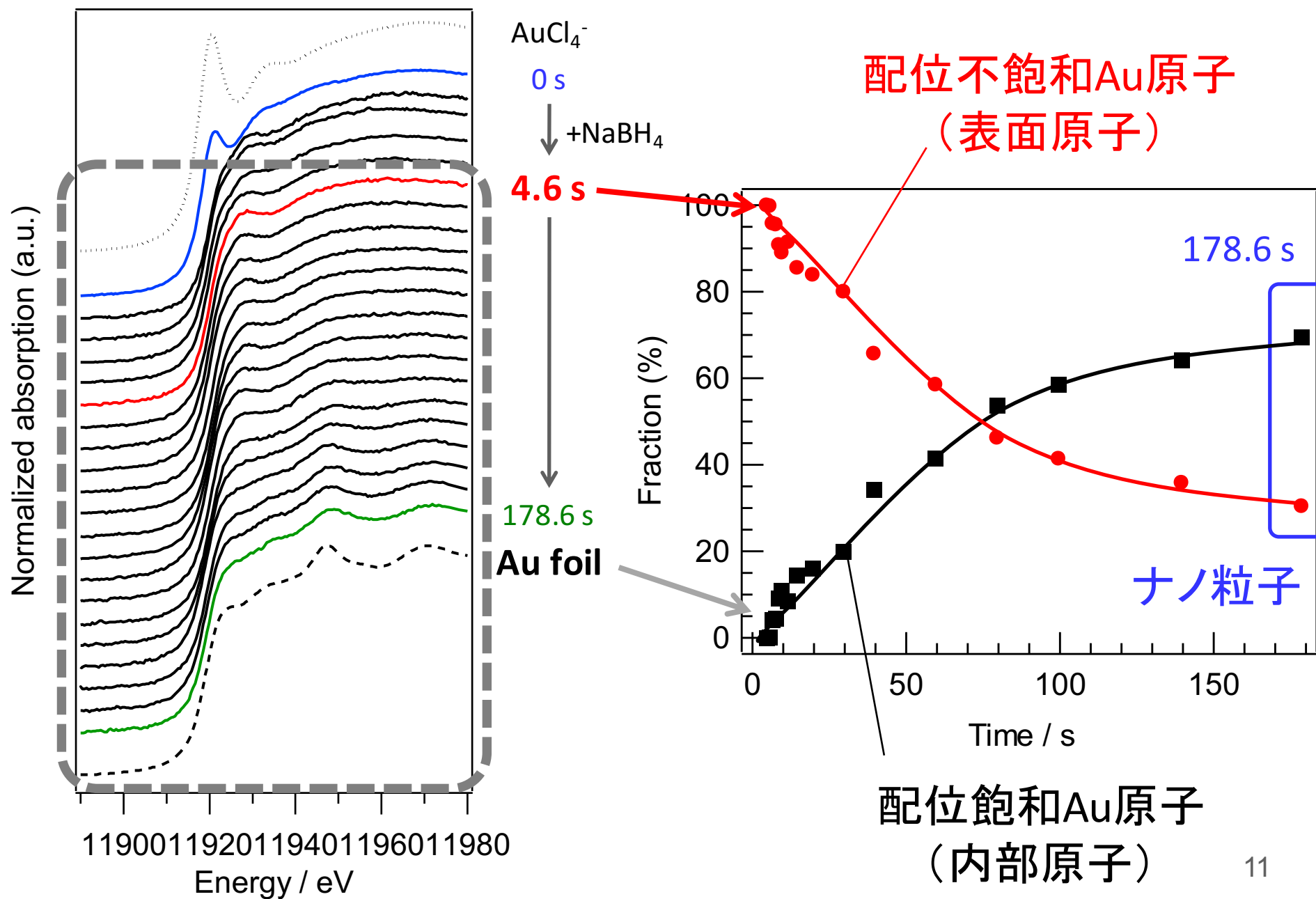
Au foil $\times 0.25$



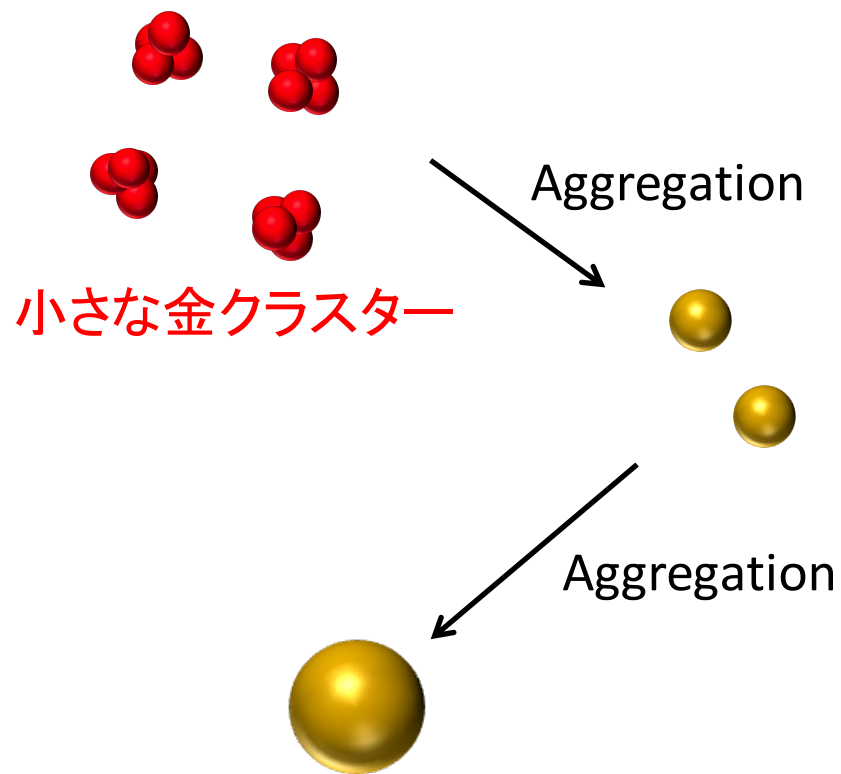
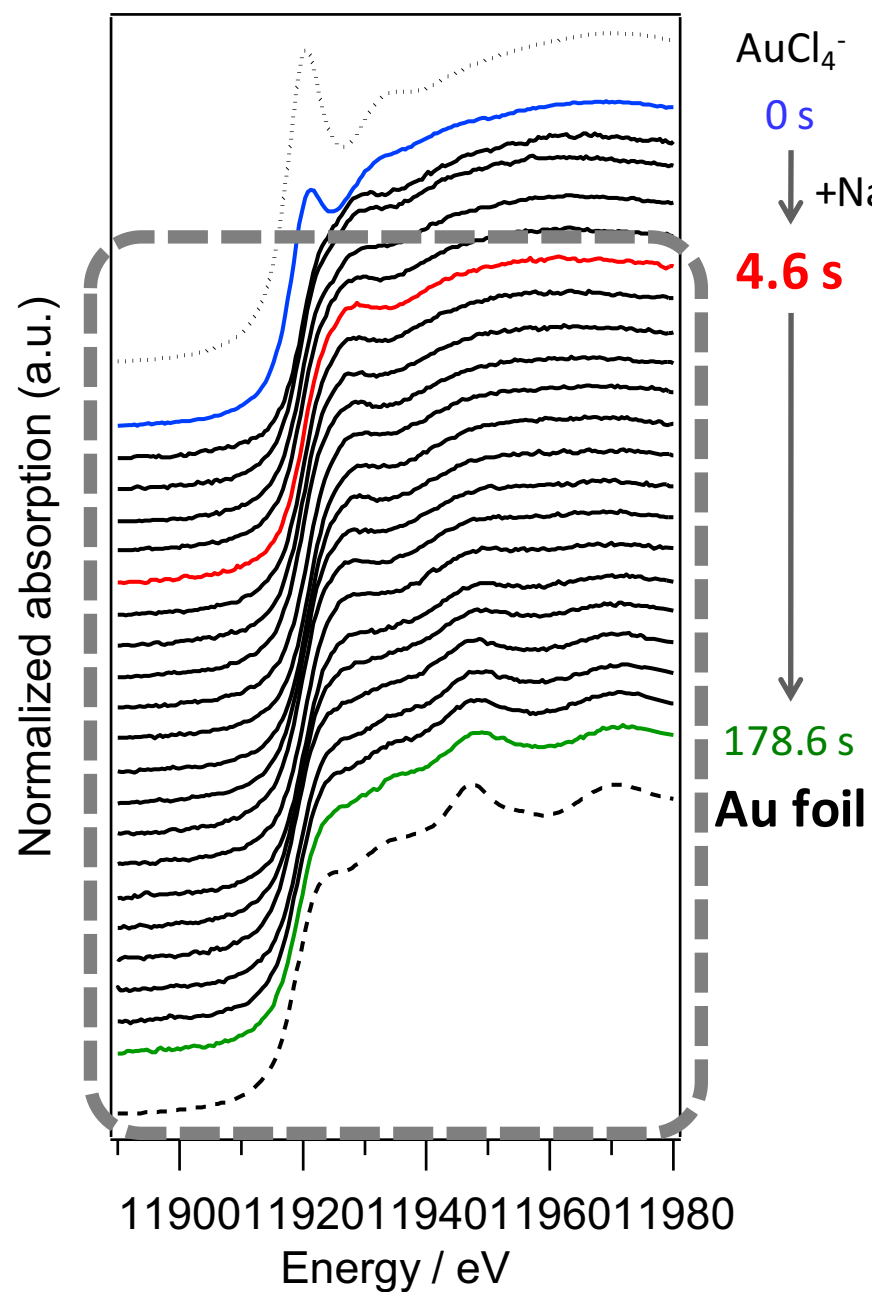
Au₄ クラスタ

- ※1 Au foilの配位数12
- ※2 Auクラスターの配位数
12 \times 0.25 = 3

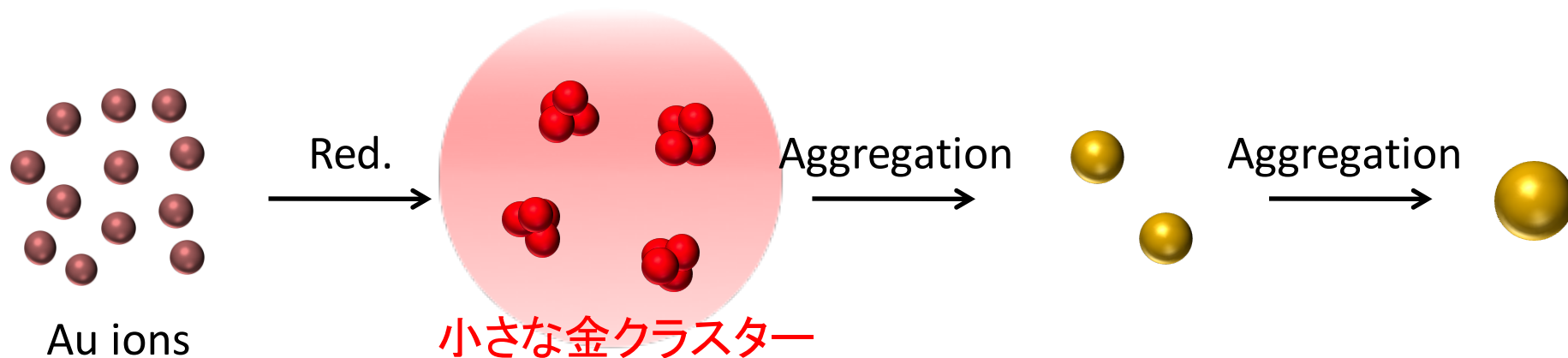
小さな金クラスター形成後の変化



粒子成長



金ナノ粒子の生成機構

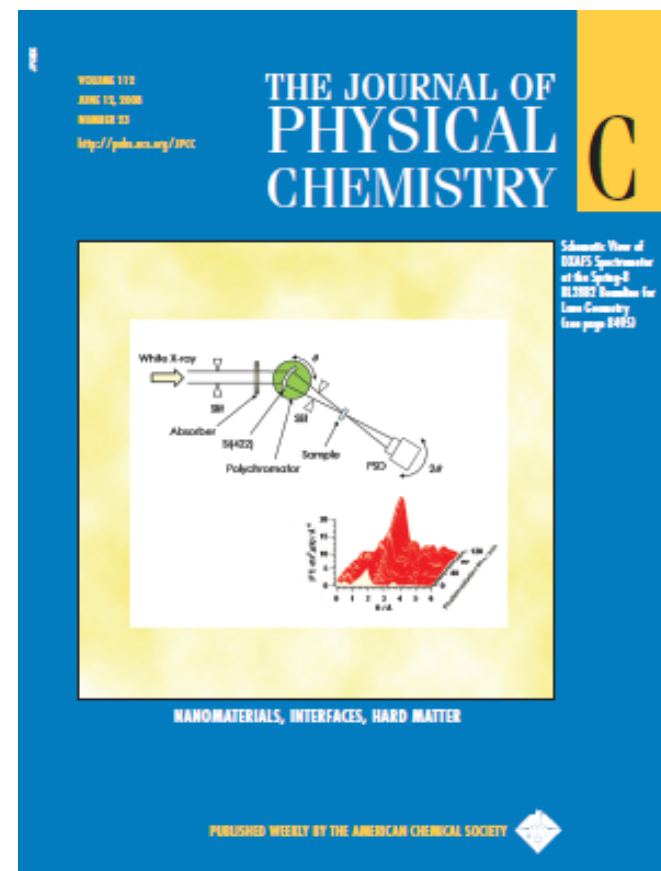


すべての金原子が、一旦小さな金クラスターを形成した後に、凝集することで粒子が成長する。

光電析出による金属ナノ粒子の形成過程

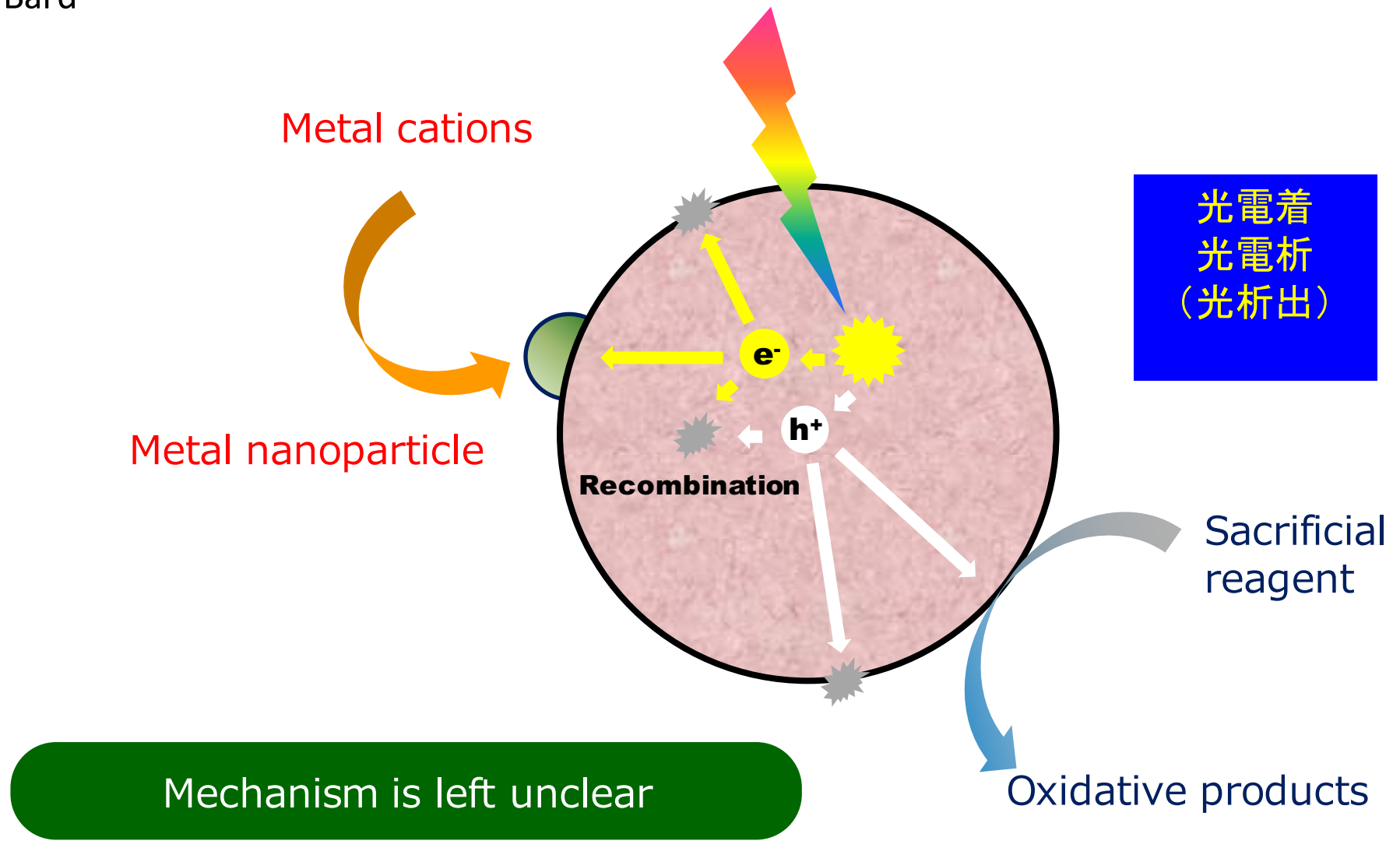
In situ Time-Resolved Energy-Dispersive XAFS Study on Photodeposition of Rh Particles on a TiO₂ Photocatalyst

K. Teramura, S. Okuoka, S. Yamazoe, K. Kato, T. Shishido and T. Tanaka,
J. Phys. Chem. C (letter), 2008, 112, 8495

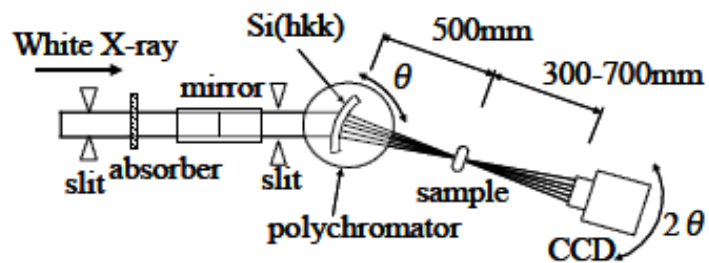
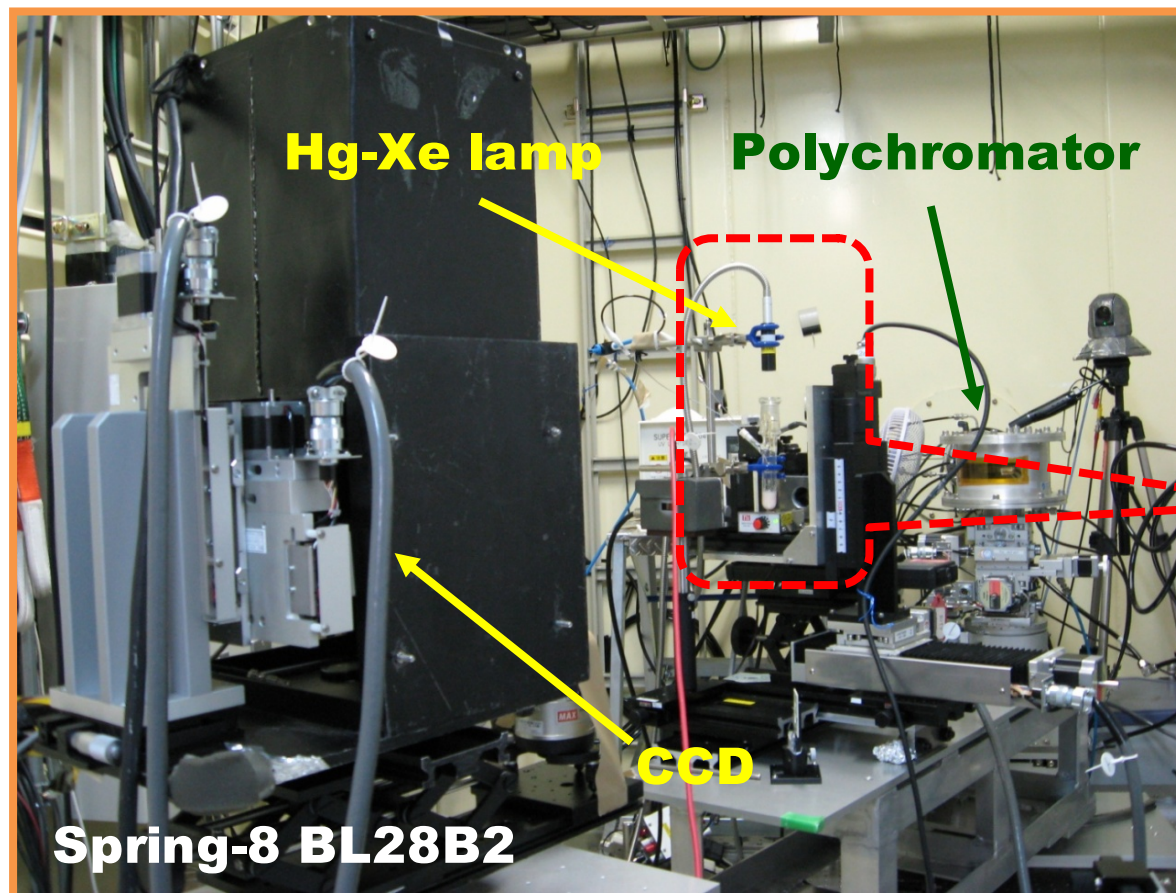


Enhancement of Photocatalytic Activity by Modification with Metal Promoters

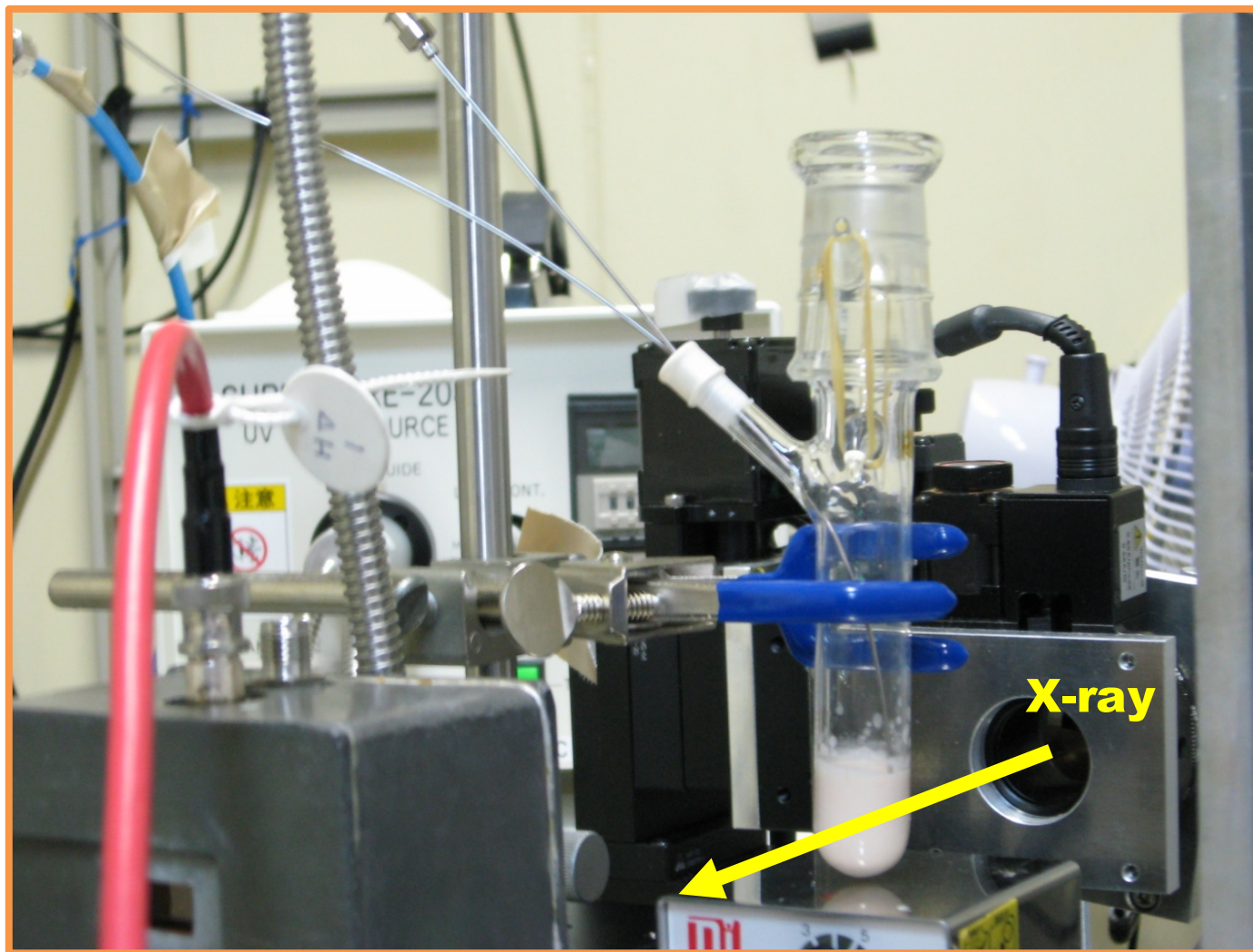
Photodeposition on semiconductor photocatalyst by A. J. Bard



DXAFS equipment at BL28B2 in SPring-8

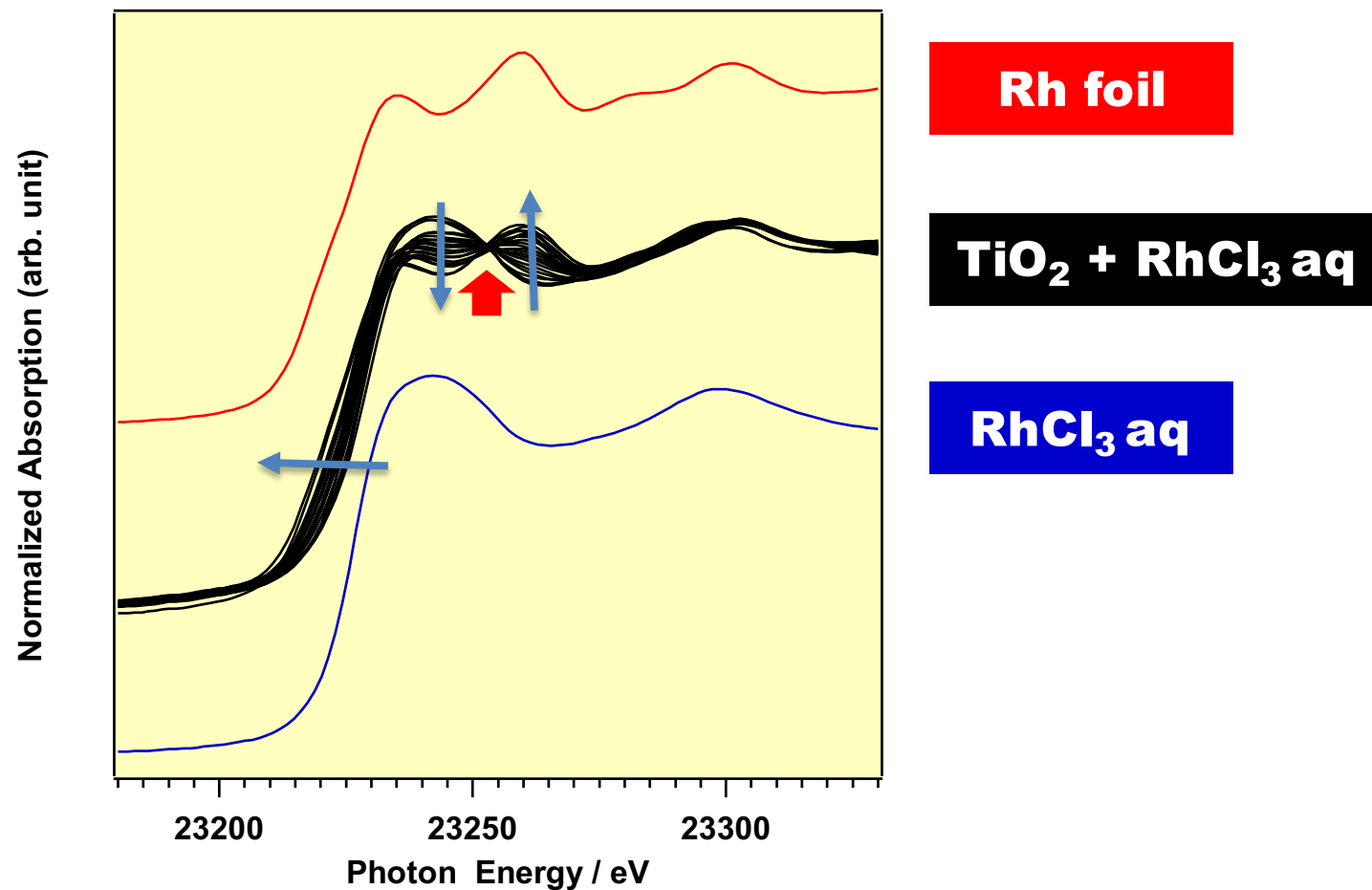


DXAFS equipment at BL28B2 in SPring-8



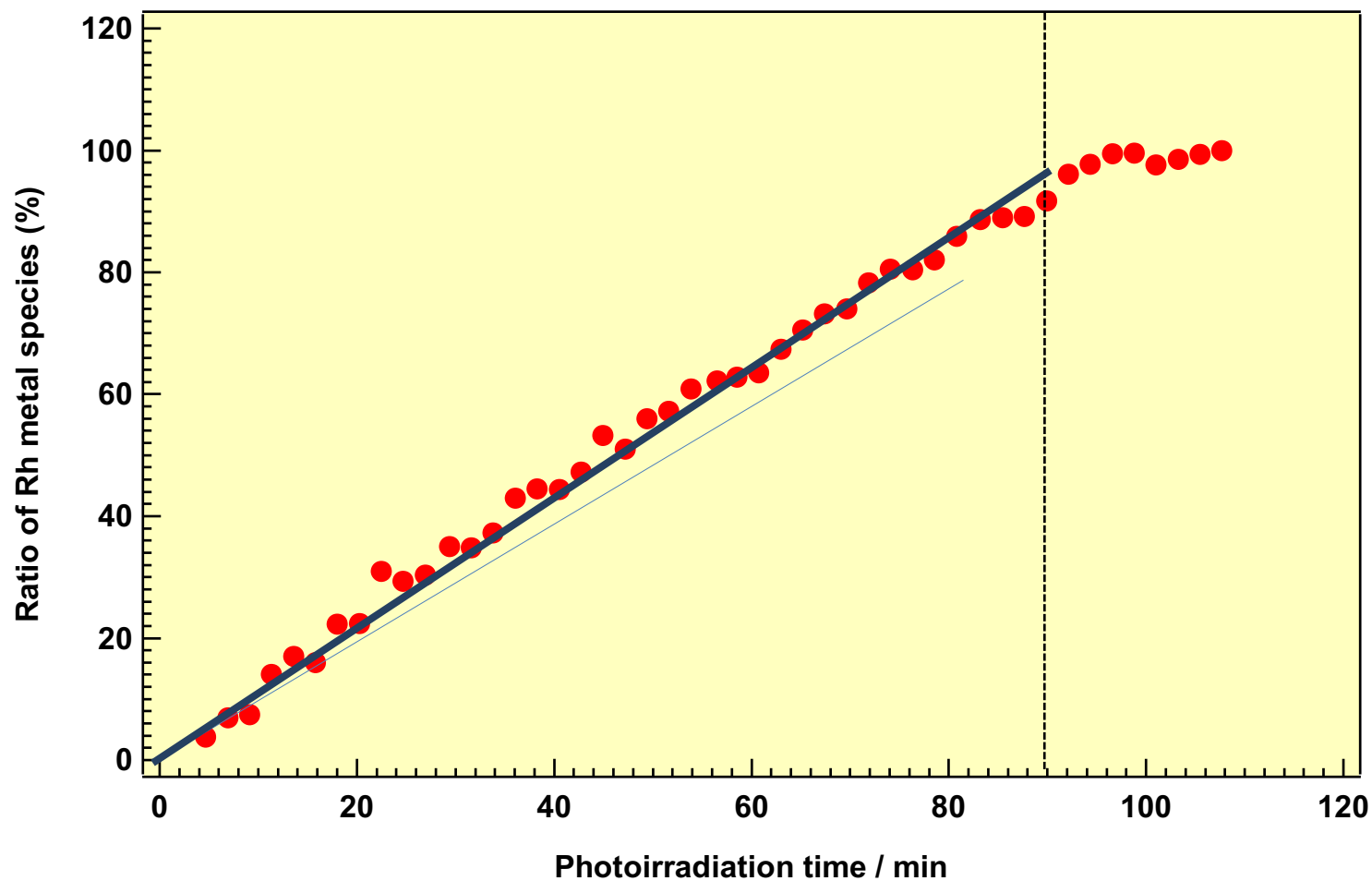
267 ms / shot 50 shots for a spectrum; 13.4 s / a spectrum

XANES spectra of Rh species in solution



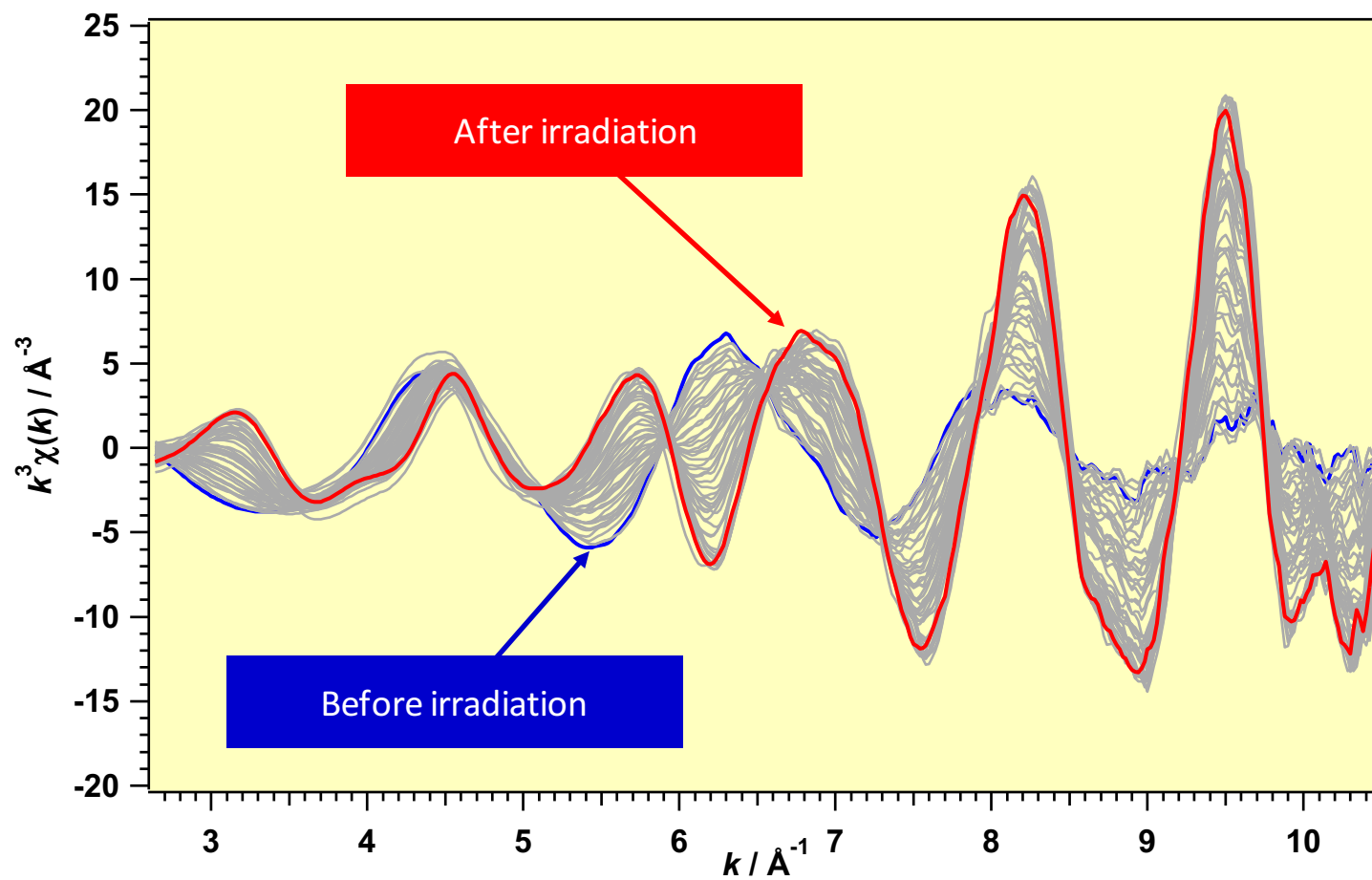
Rh³⁺ ions are reduced to Rh⁰ without an intermediate formation or via undetectable intermediate.

Fraction of Rh⁰ species

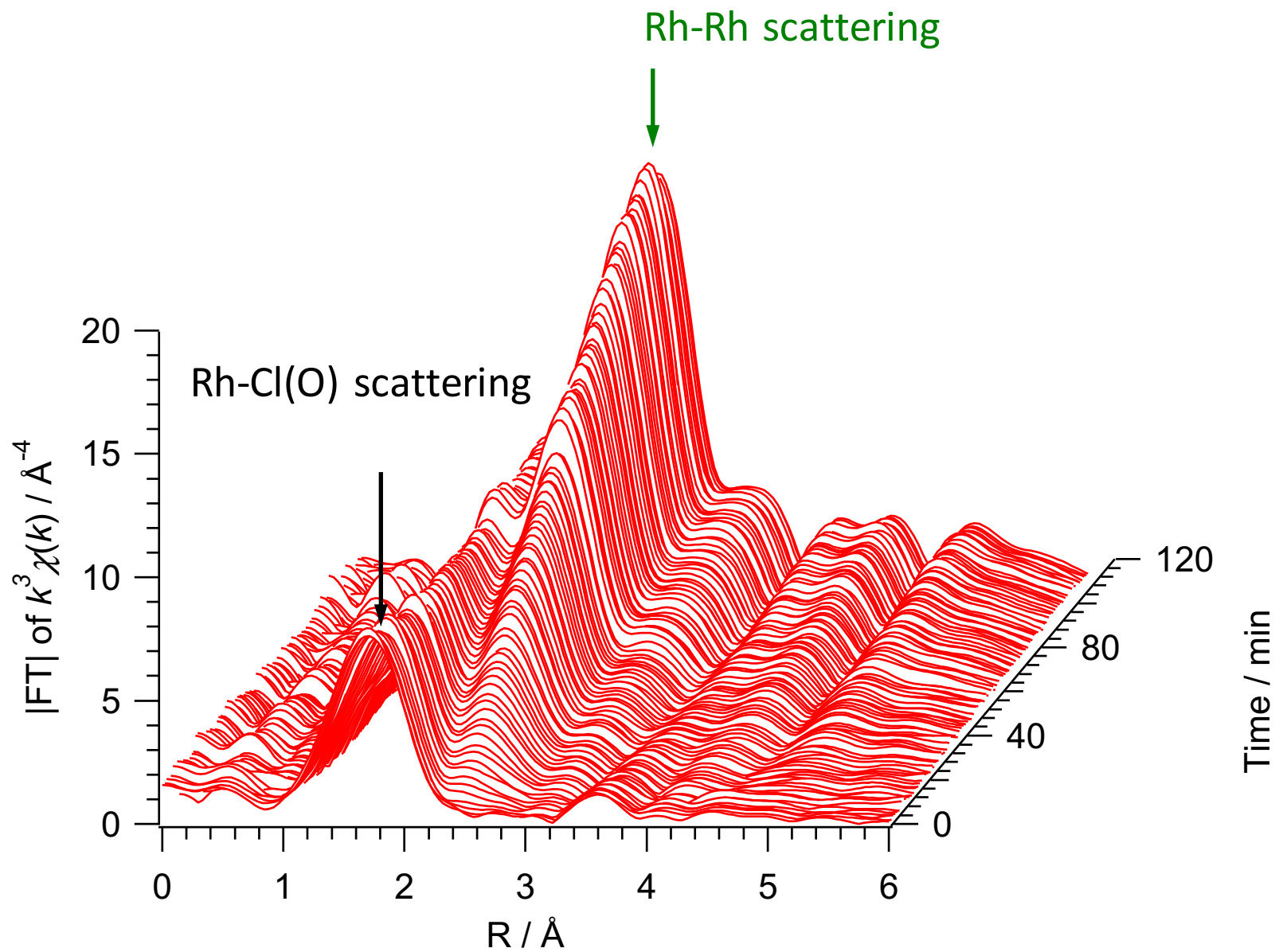


Reduction of Rh³⁺ ions proceeds at a constant rate.
Rate-determining step is light absorption.

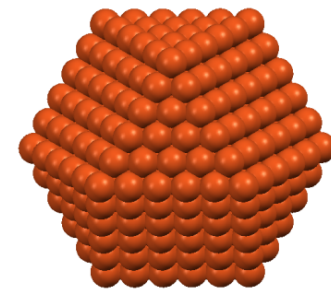
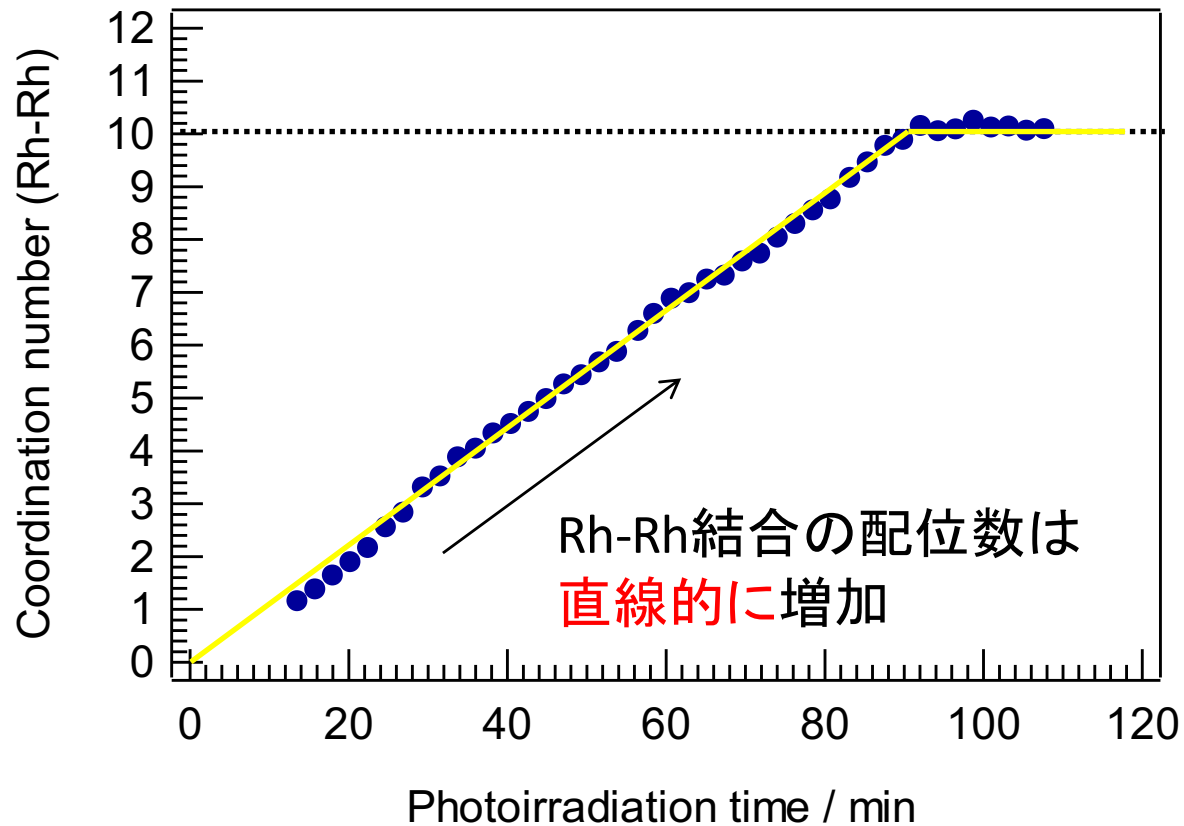
Time dependence of Rh K-edge EXAFS



Time dependence of Fourier transforms of Rh K-edge EXAFS



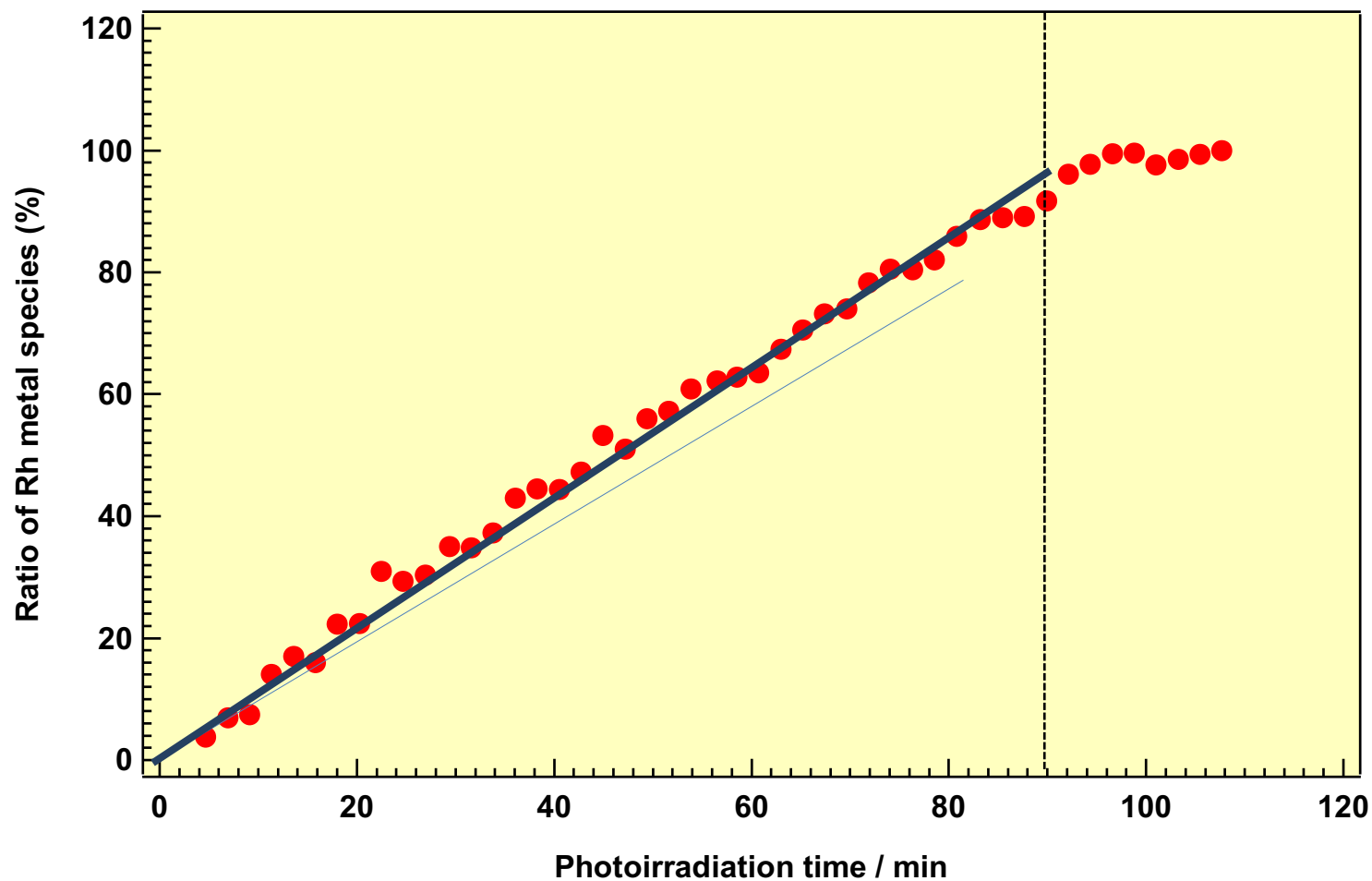
Time dependence of CN of Rh-Rh



C.N. = 10.1
R = 2.82 nm

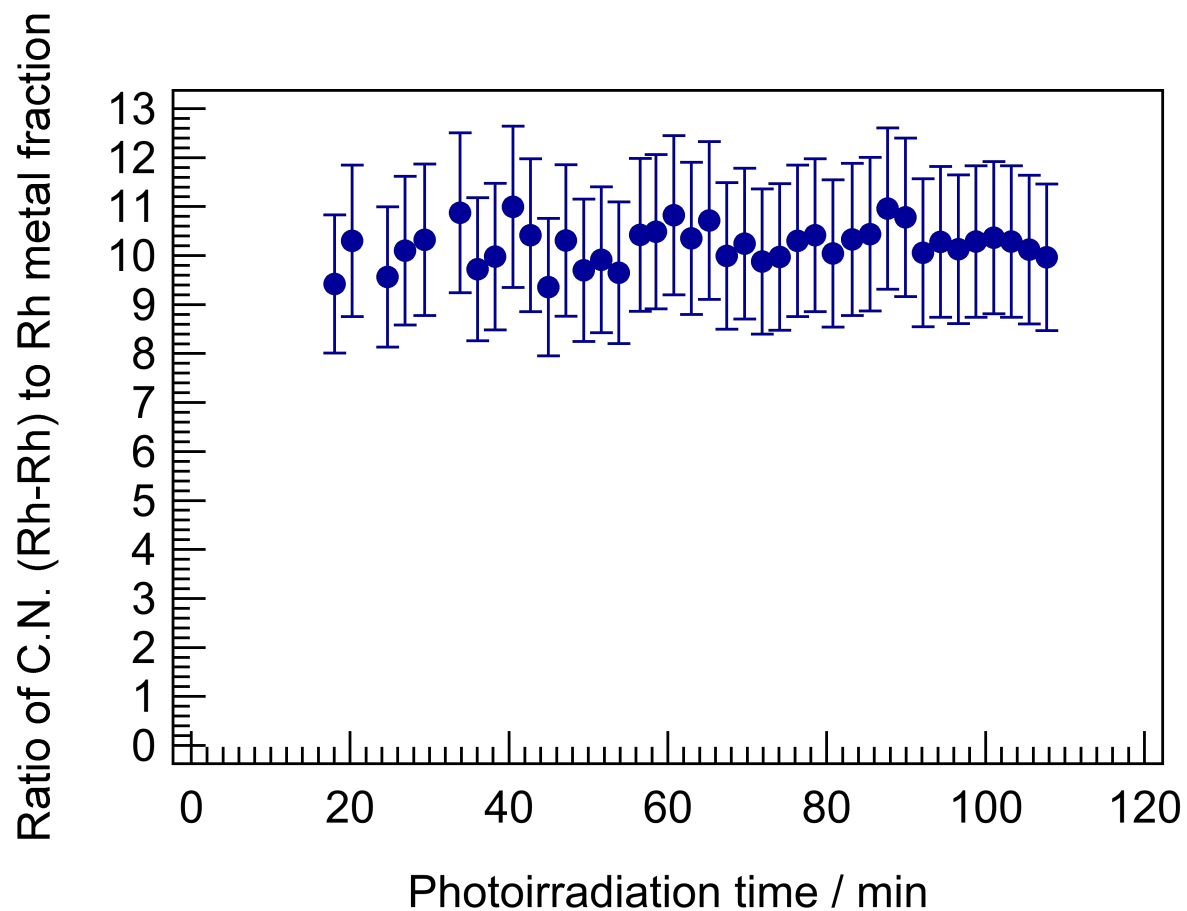
C.N. is proportional to the irradiation time as Rh metal fraction is.

Fraction of Rh⁰ species

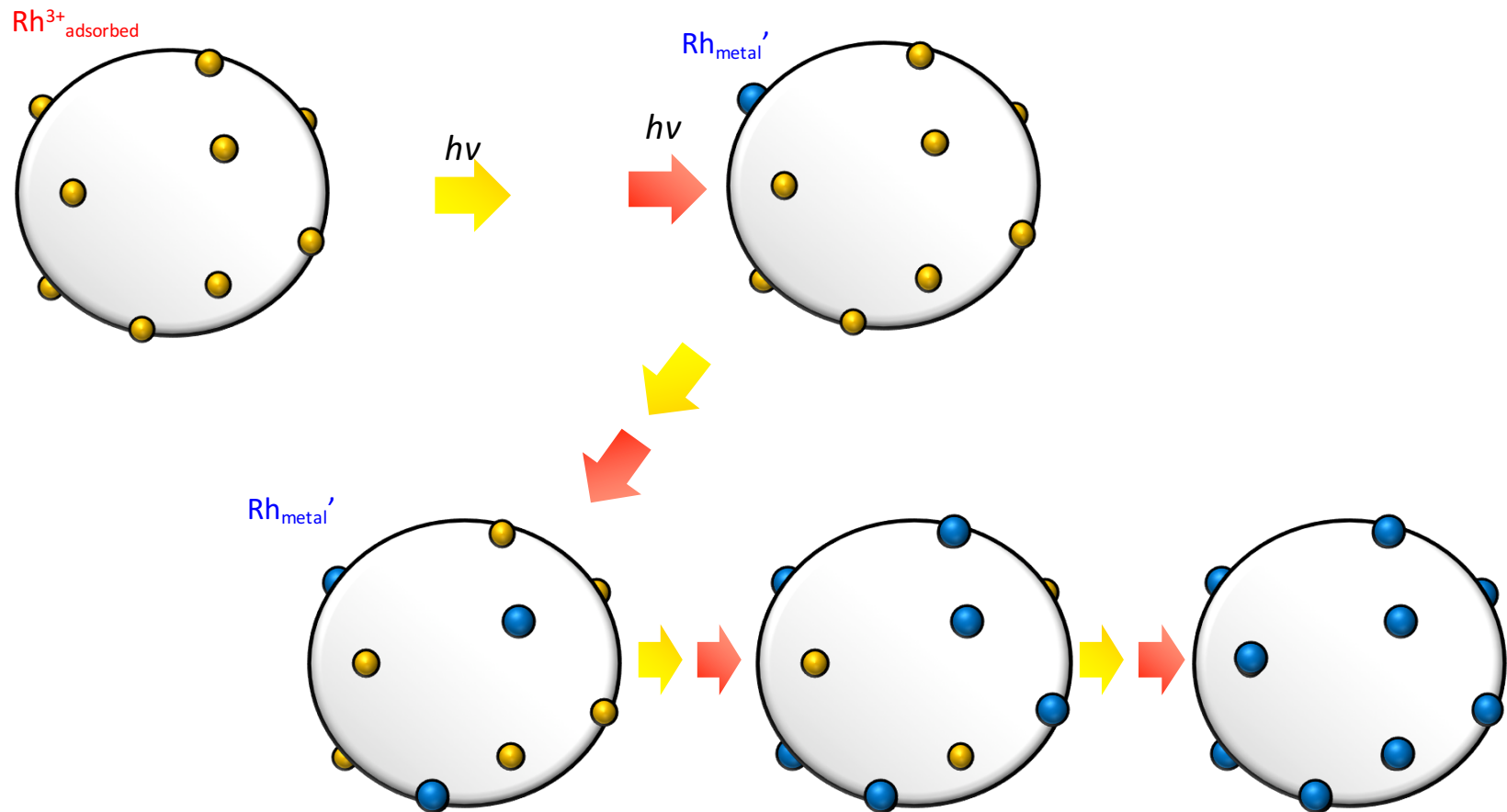


Reduction of Rh³⁺ ions proceeds at a constant rate.
Rate-determining step is light absorption.

The C.N. of appearing Rh metal particle during the reaction.

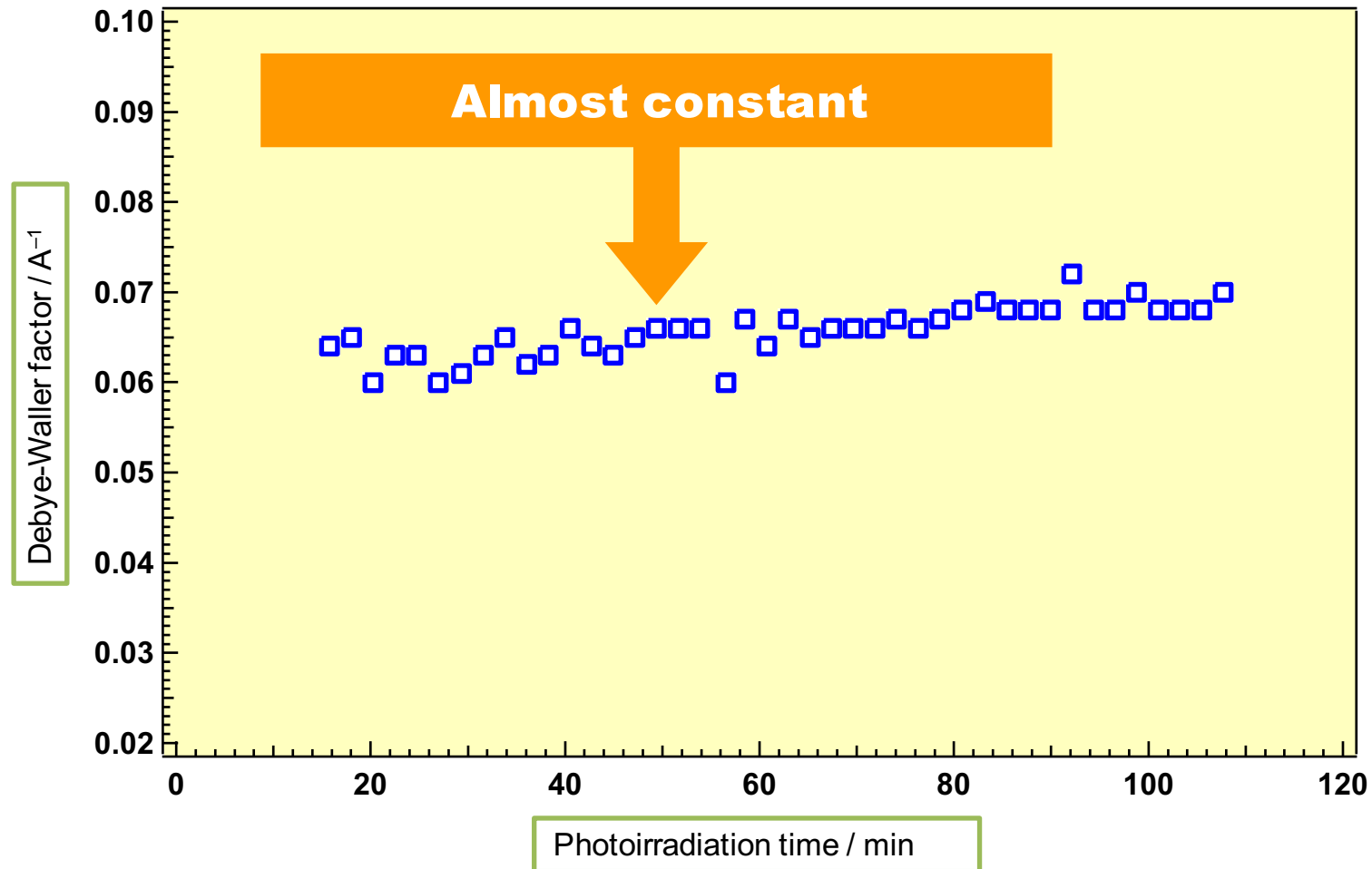


Formation process



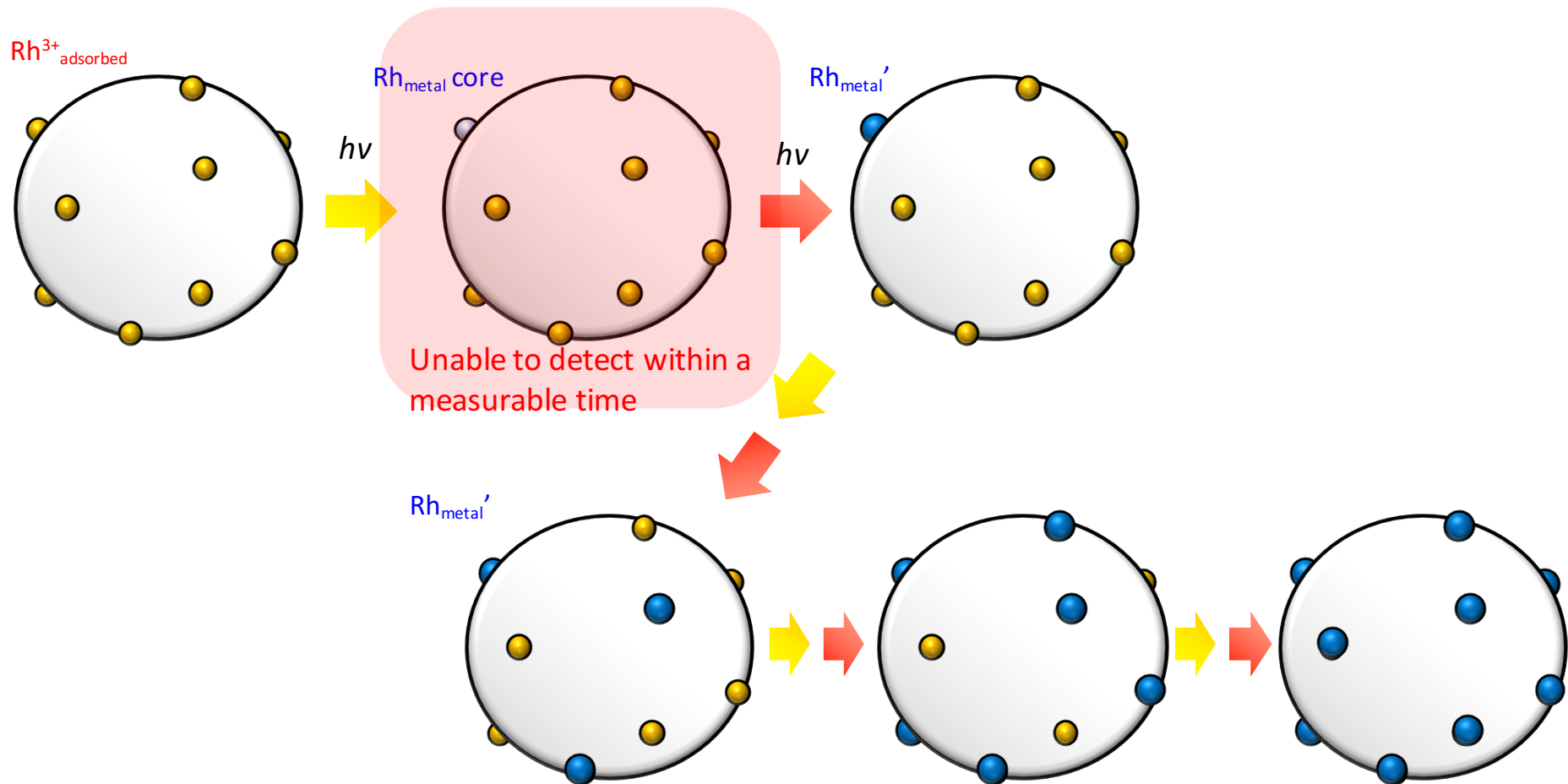
Reduction of Rh^{3+} cations takes place at a constant rate.
Uniform nanoparticles appear one after another at a constant rate.
A nanoparticle does not grow.

DW factor



If the particle was growing larger, the Debye-Waller factor should be getting smaller.

Formation process

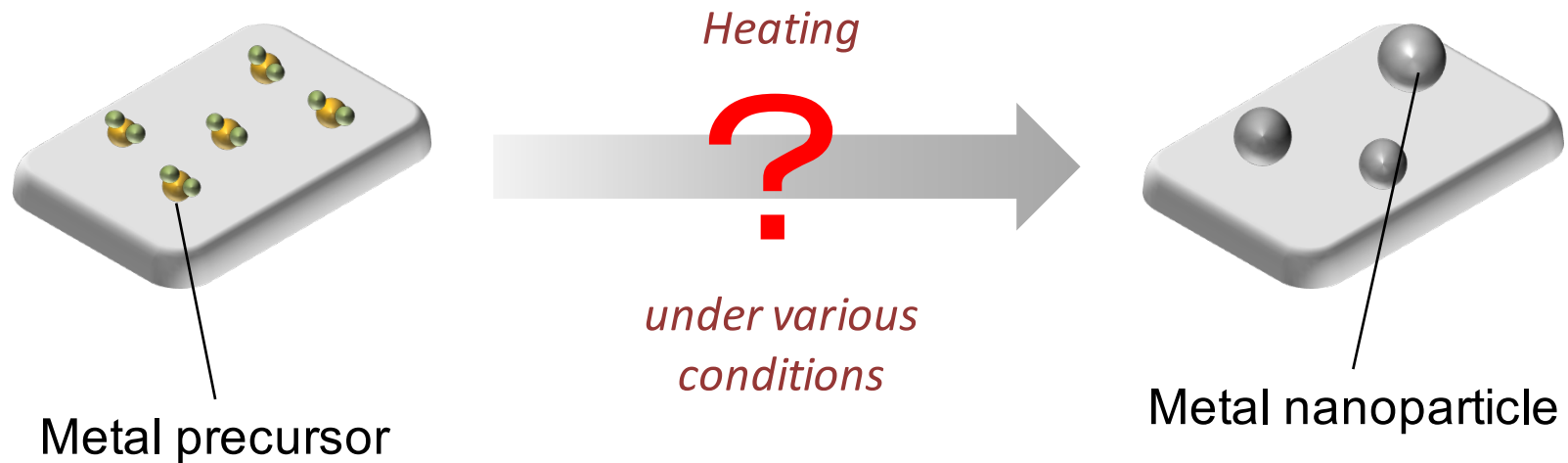


Reduction of Rh^{3+} cations takes place at a constant rate.

Uniform nanoparticles appear one after another at a constant rate.

A nanoparticle does not grow.

熱処理による担持金属触媒の調製



熱処理中の金属種の状態変化について

✓ その場観察(*in-situ*) により検討された例は少ない

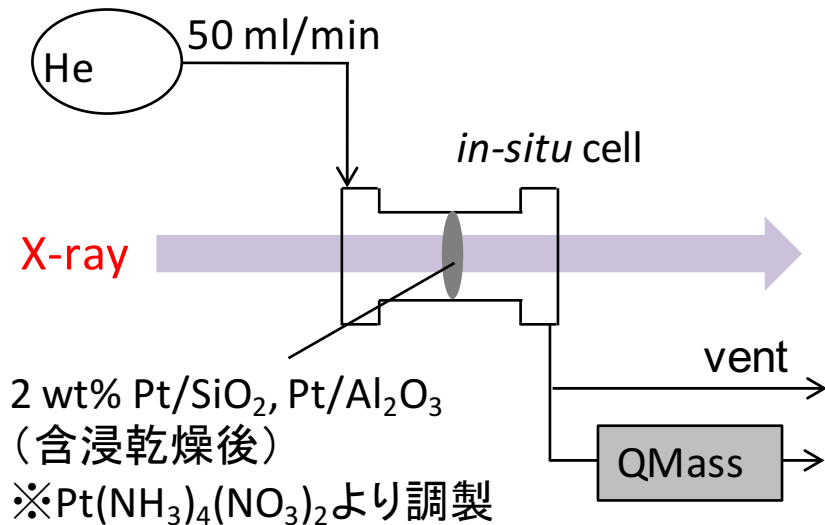
✓ 担体がシリカの場合の検討例が中心

→ 触媒担体が金属ナノ粒子の形成過程に及ぼす影響？

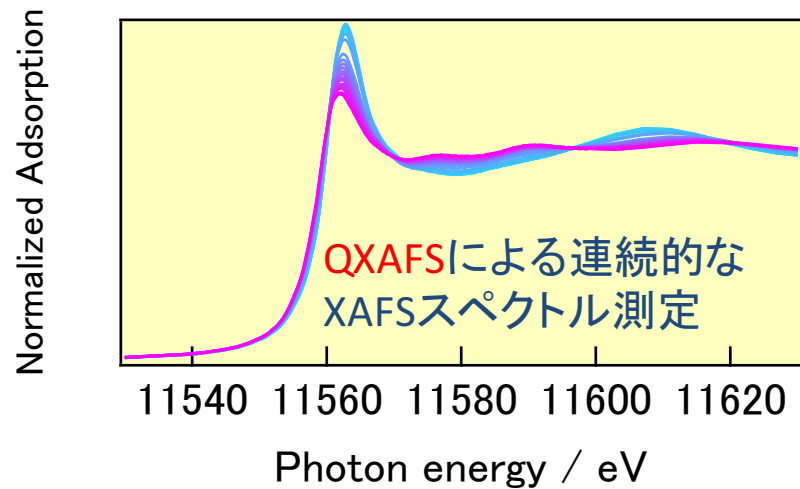
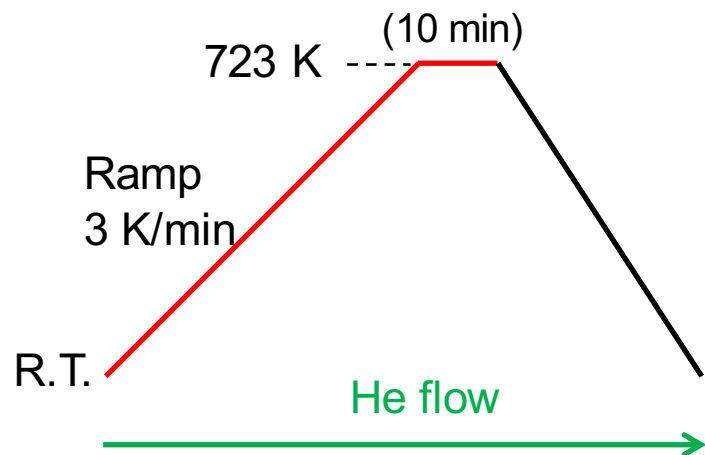
➡ 更なる検討が必要

測定

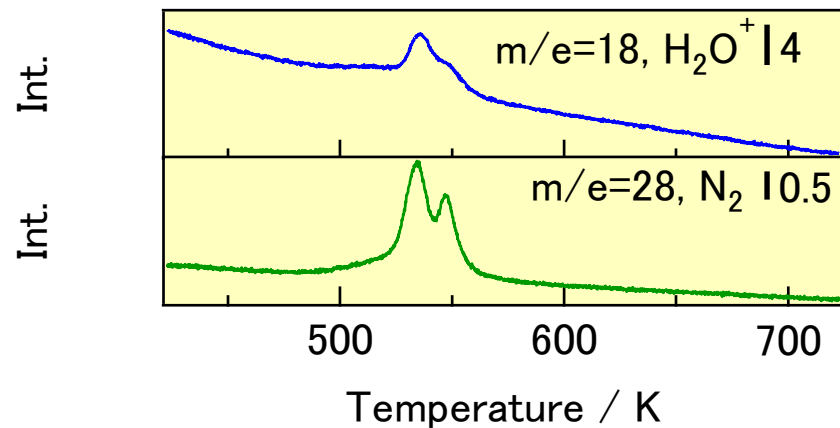
実験装置の概要 @SPring-8 BL01B1



測定プロファイル



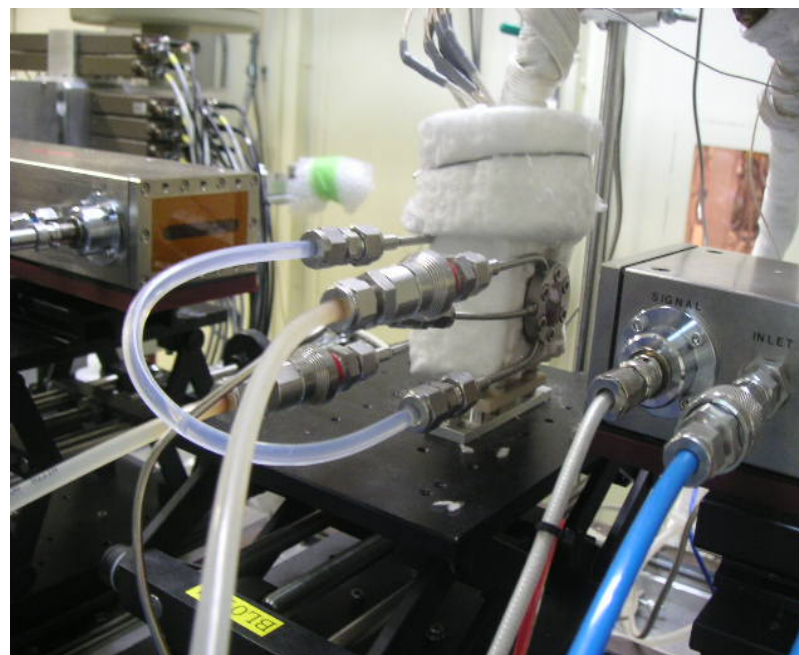
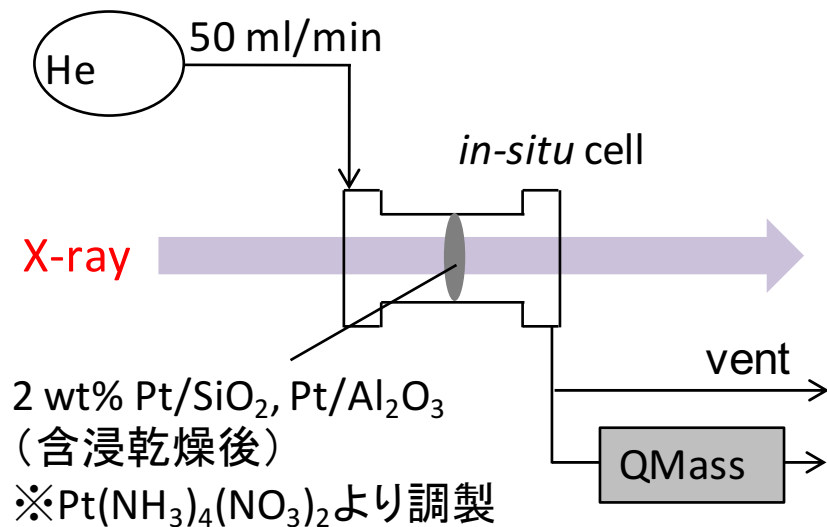
XANES : 白金の電子状態
EXAFS : 白金の隣接原子の種類や配位数



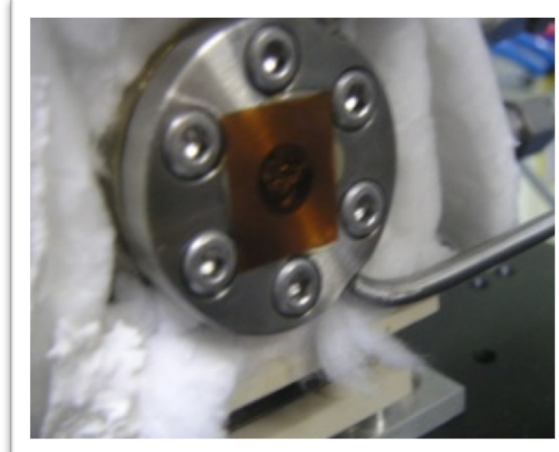
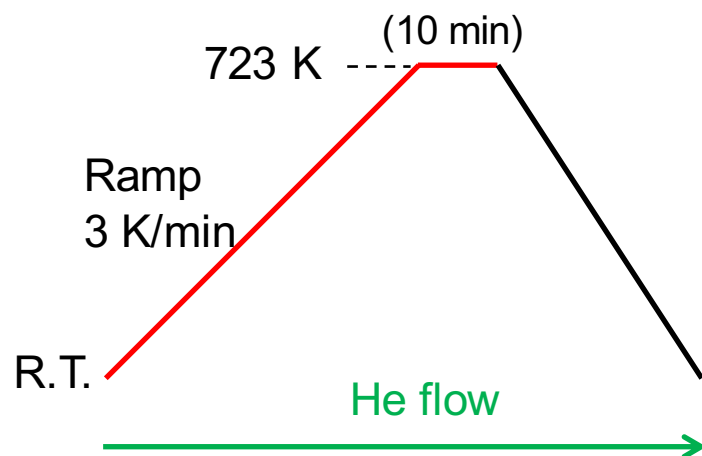
Mass : 前駆体の分解温度, 分解生成物

測定

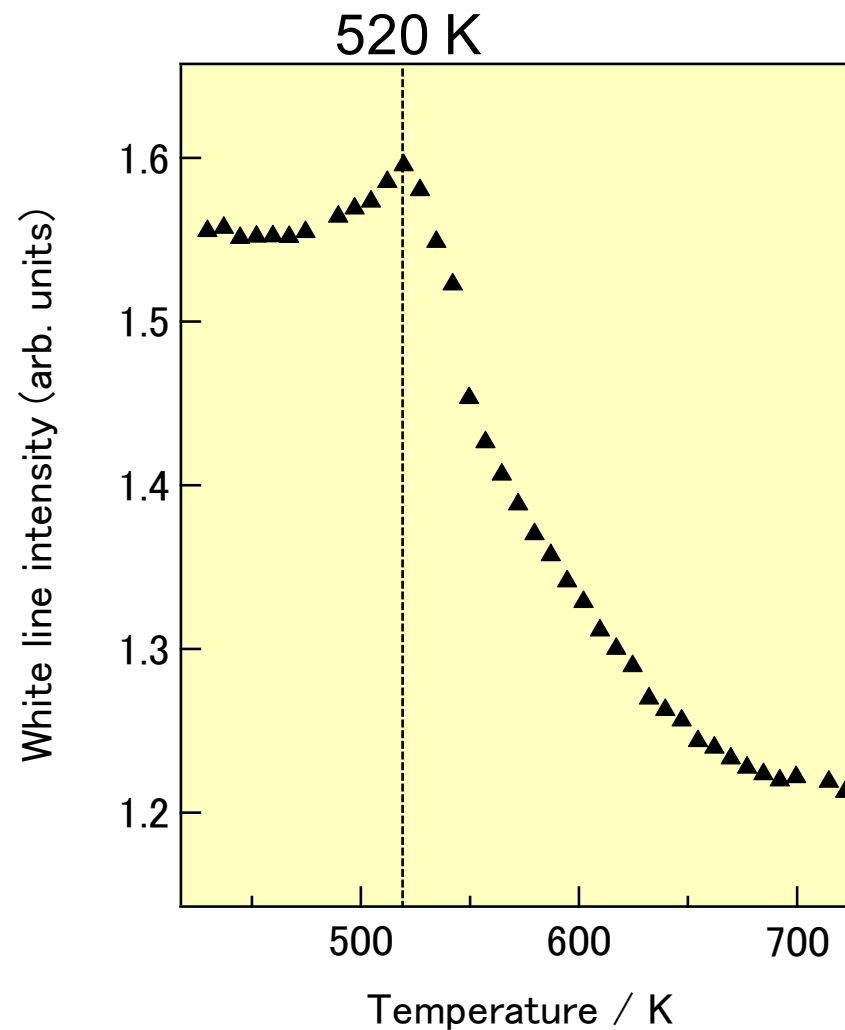
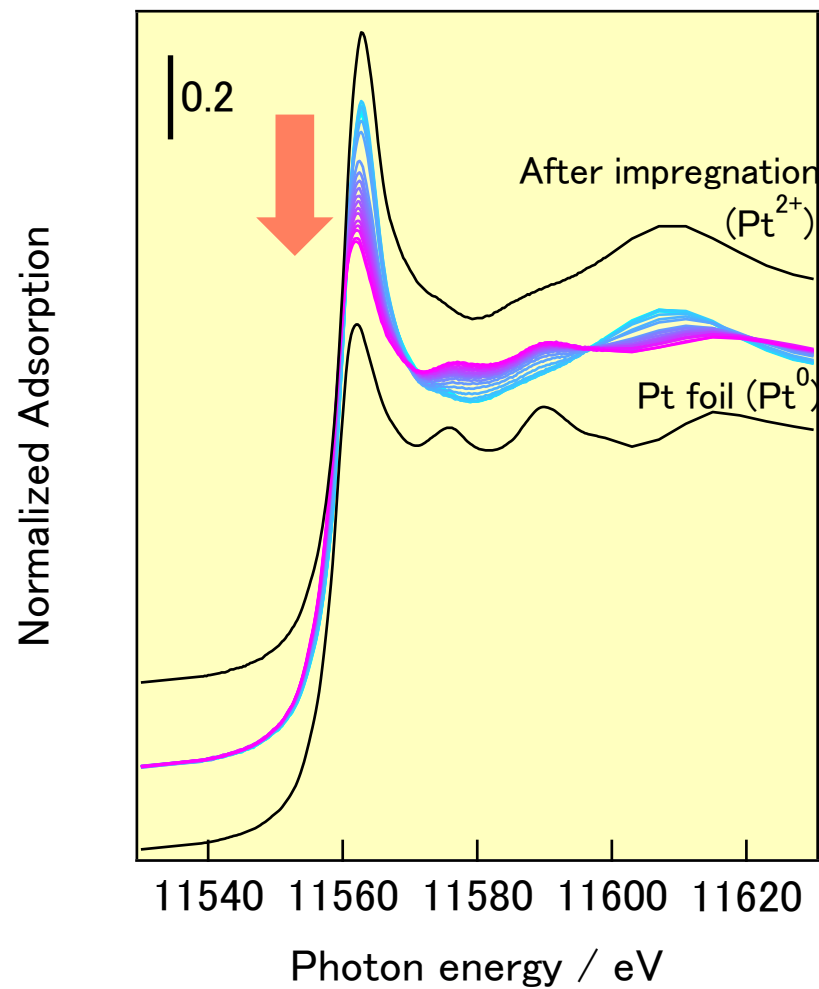
実験装置の概要 @SPring-8 BL01B1



測定プロファイル

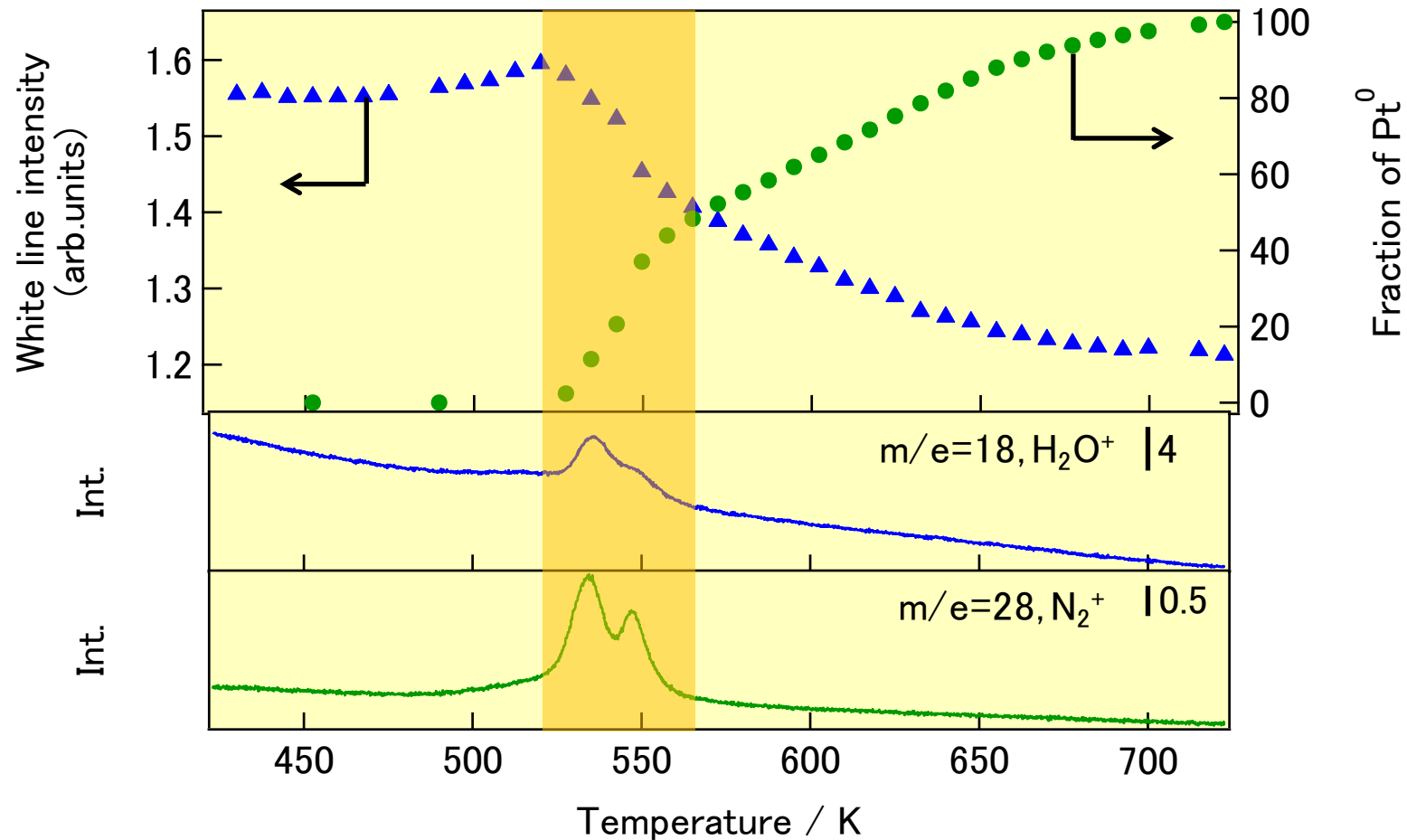


Pt/SiO₂ He処理 Pt L₃殻 XANESスペクトル



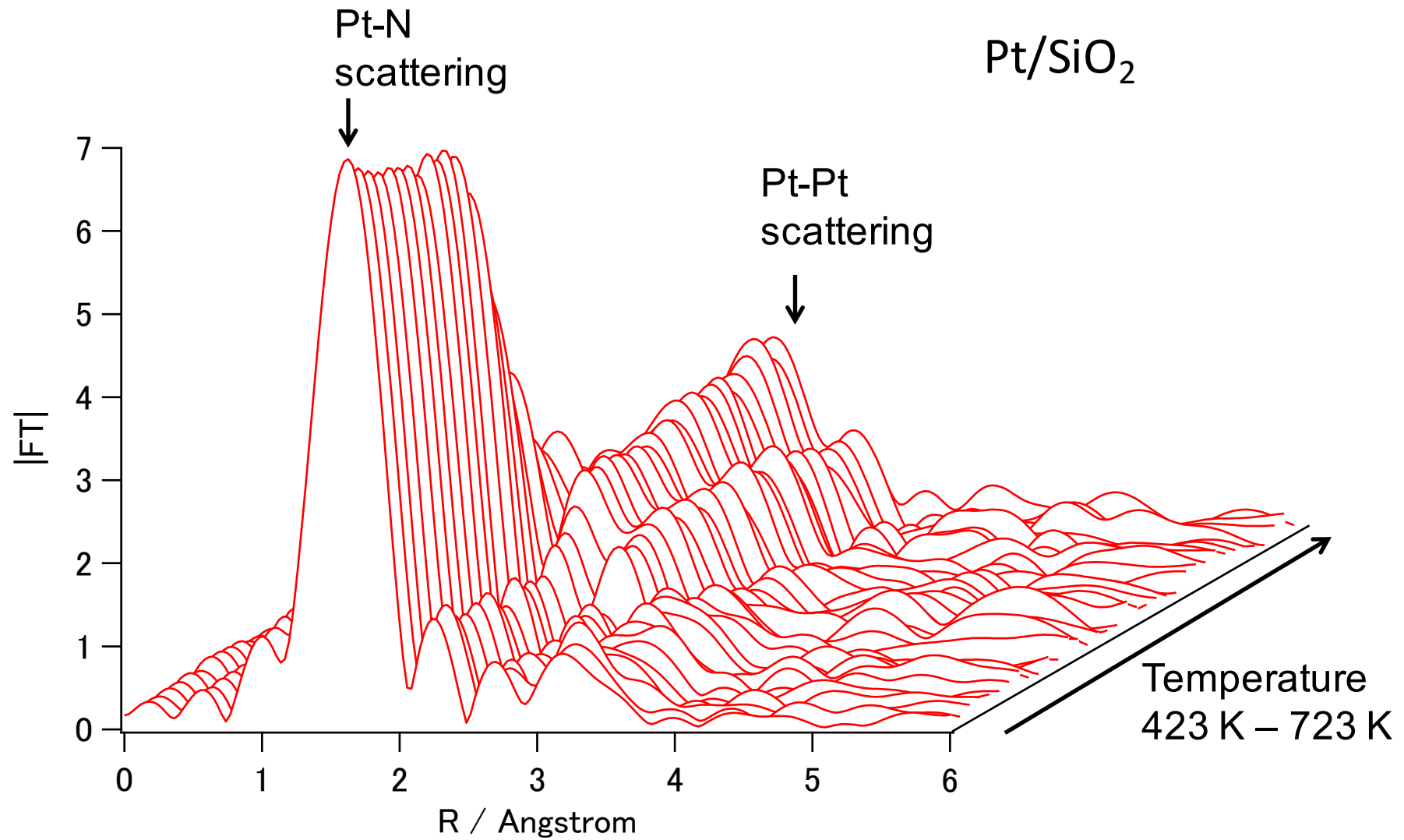
昇温により、不活性雰囲気下でも還元が進行

マスペクトルとの対応

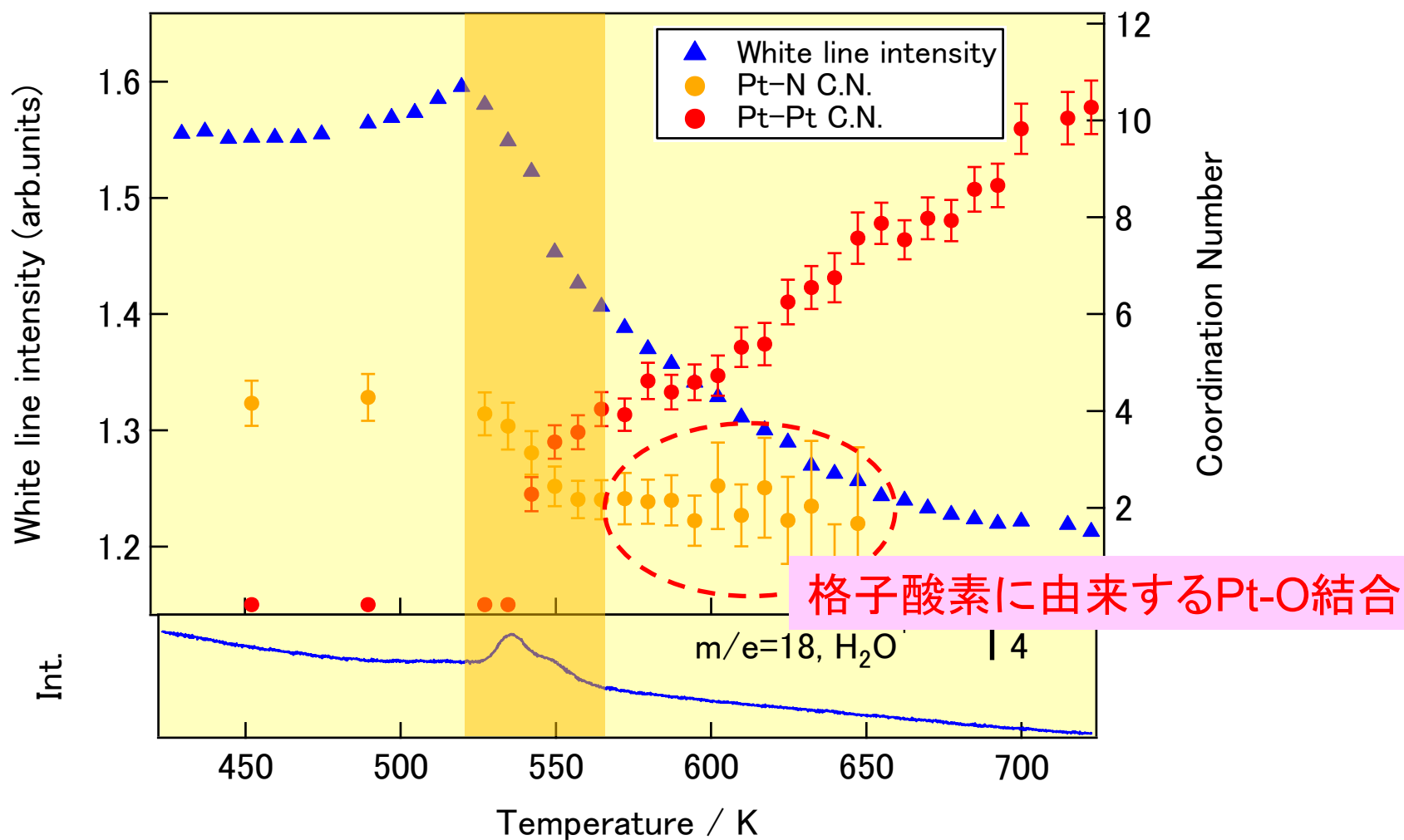


前駆体の分解後も白金の還元が進行
→前駆体以外の白金のカチオン種(Pt²⁺種)が存在

フーリエ変換後のEXAFSスペクトル



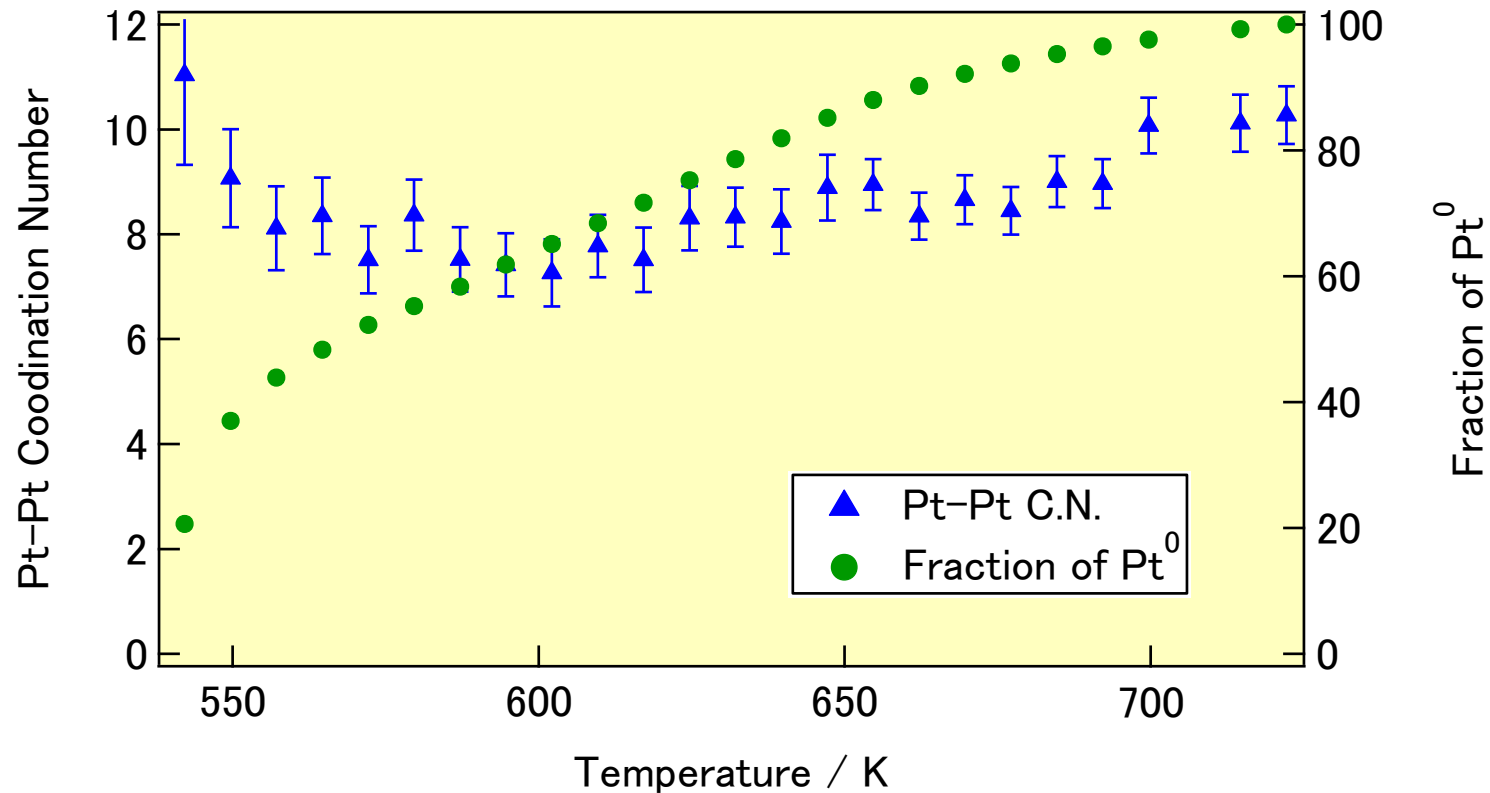
Pt-N, Pt-Pt結合の配位数の変化



Pt-Pt結合の配位数はほぼ直線的に増加

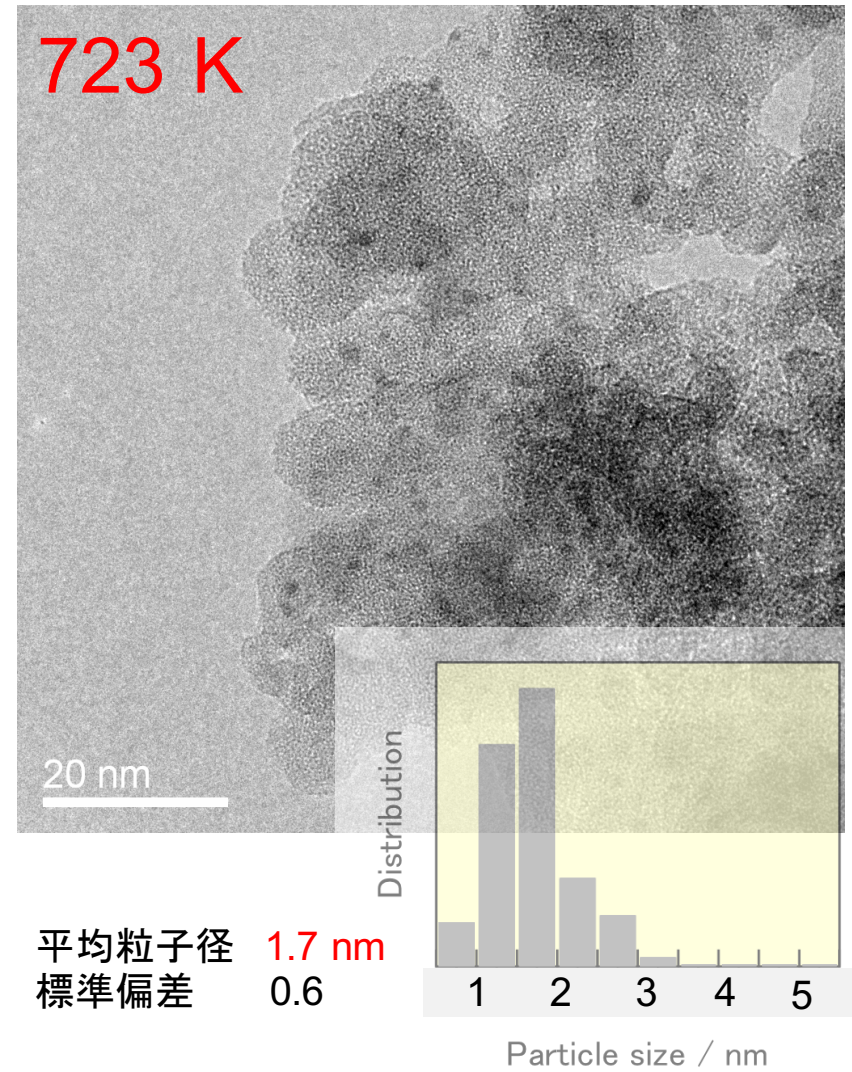
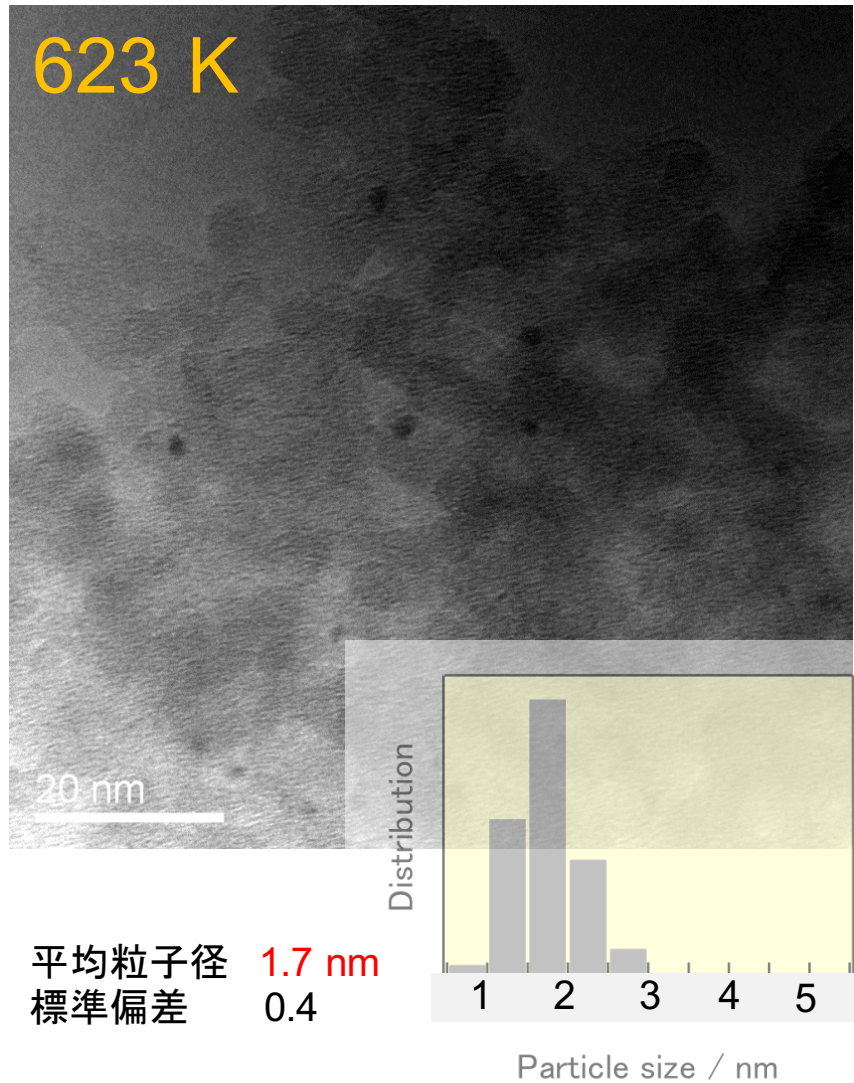
Pt⁰1個あたりのPt-Pt結合の配位数の変化

= (Fittingによって求めたPt-Pt結合の配位数) ÷ (金属白金の割合)

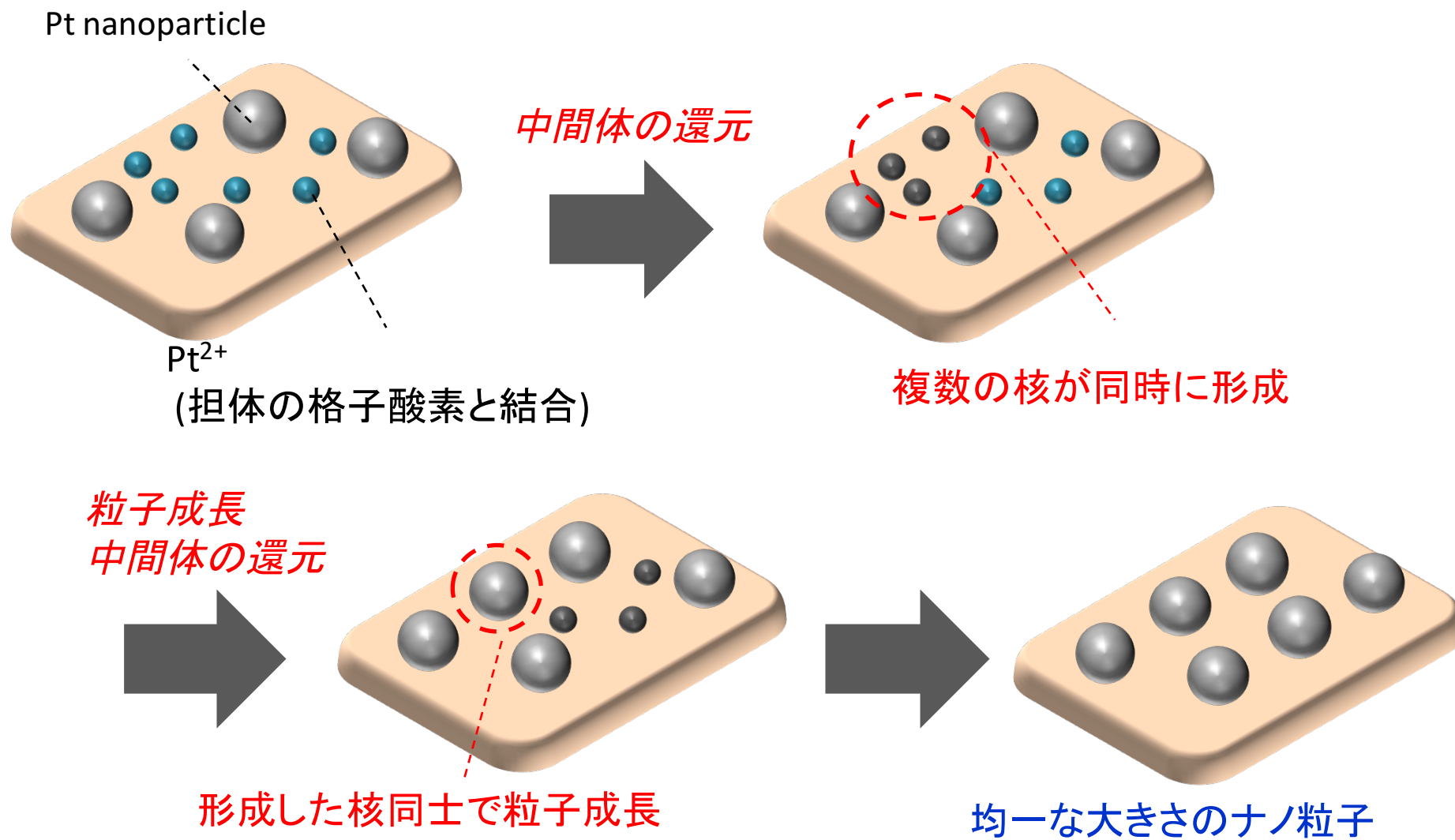


各温度で配位数がほぼ一定→ほぼ一定の大きさのナノ粒子が生成

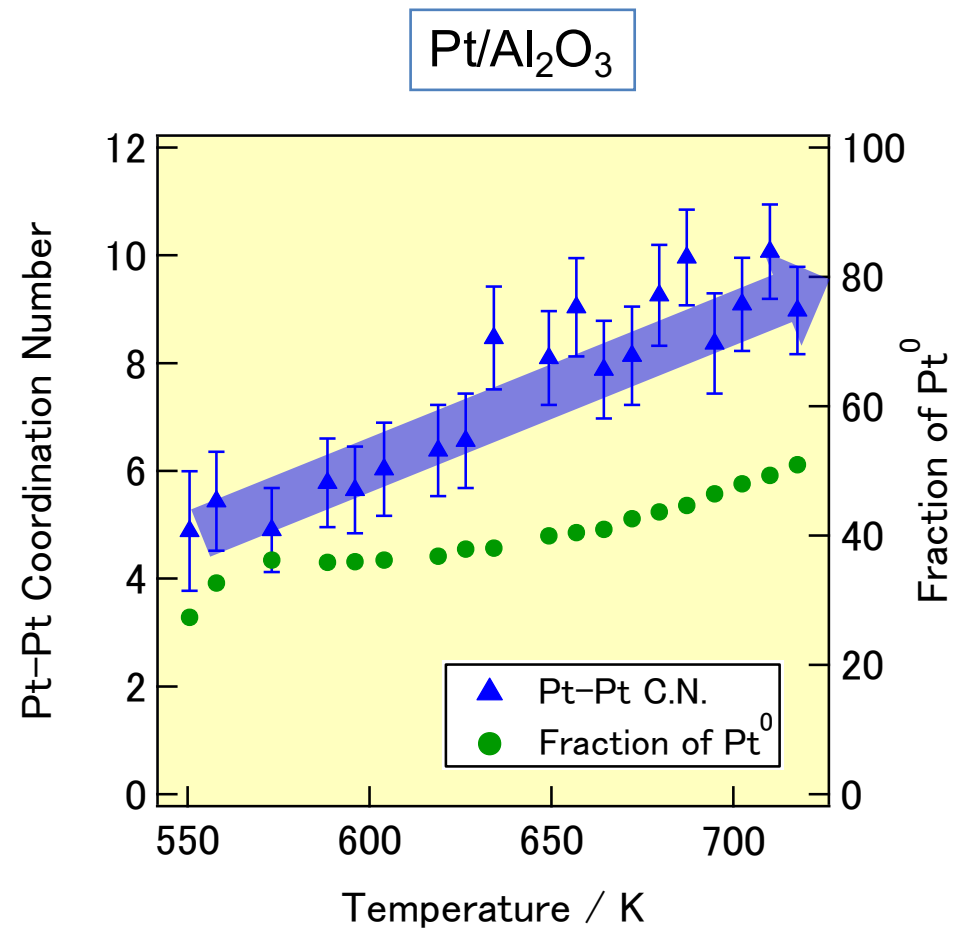
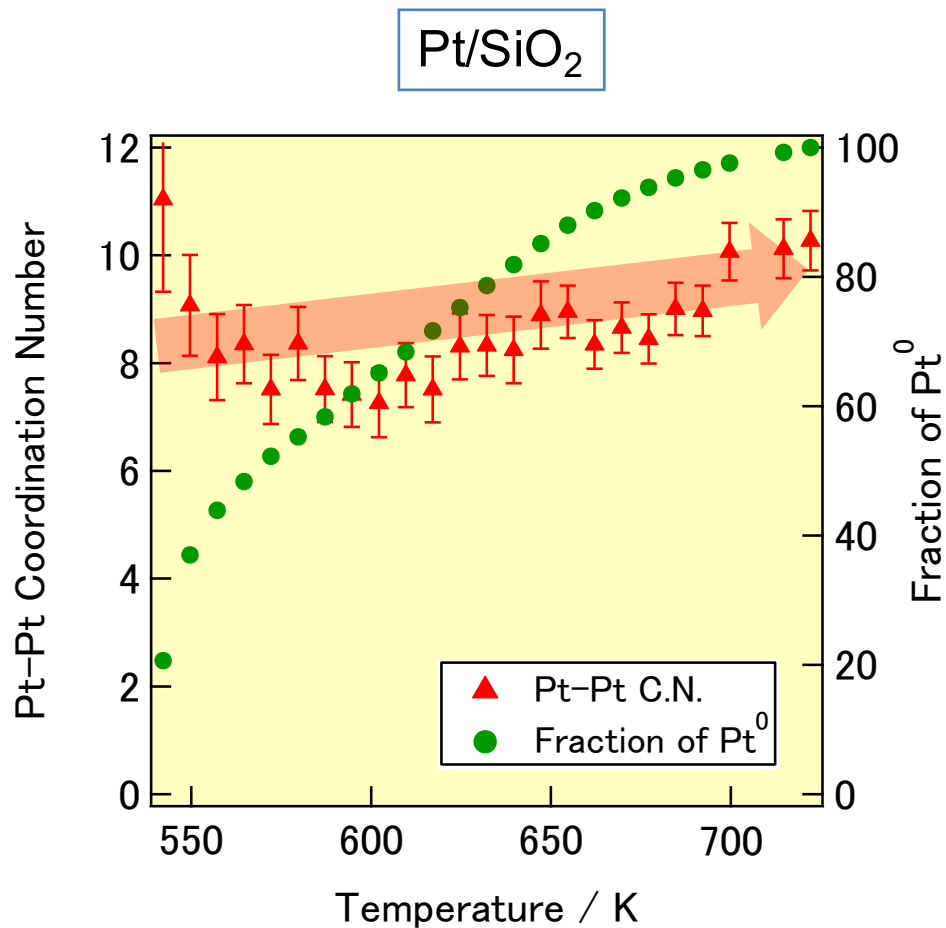
Pt/SiO₂ He treatment :TEM images



SiO₂上での白金ナノ粒子形成過程のモデル



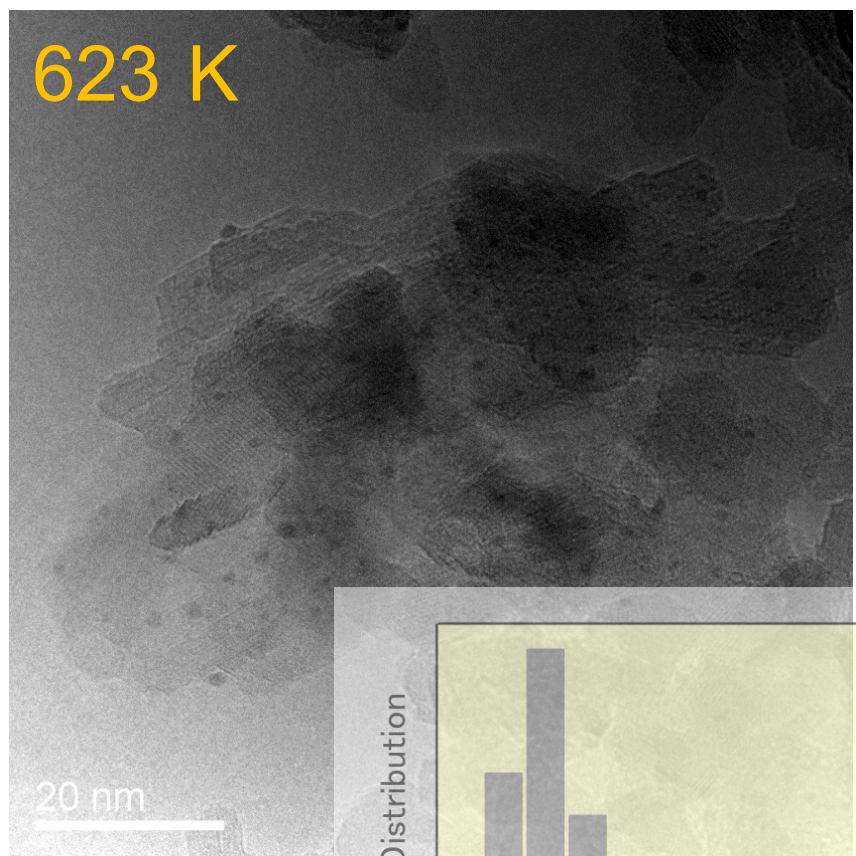
Pt⁰1個あたりのPt-Pt結合の配位数の変化 SiO₂ and Al₂O₃



担体がAl₂O₃の場合,

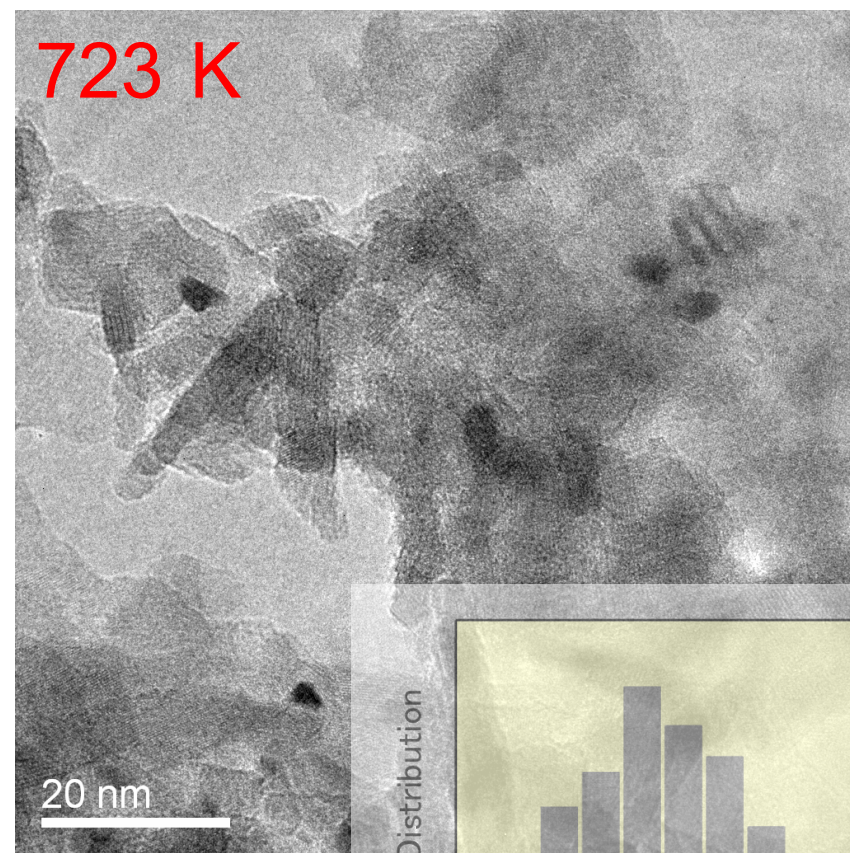
- ✓ 白金の還元が完全には進行しない
- ✓ 温度上昇に伴い、大きなナノ粒子が形成

Pt/Al₂O₃ He treatment :TEM images



平均粒子径 **1.4 nm**
標準偏差 0.4

1 2 3 4 5
Particle size / nm

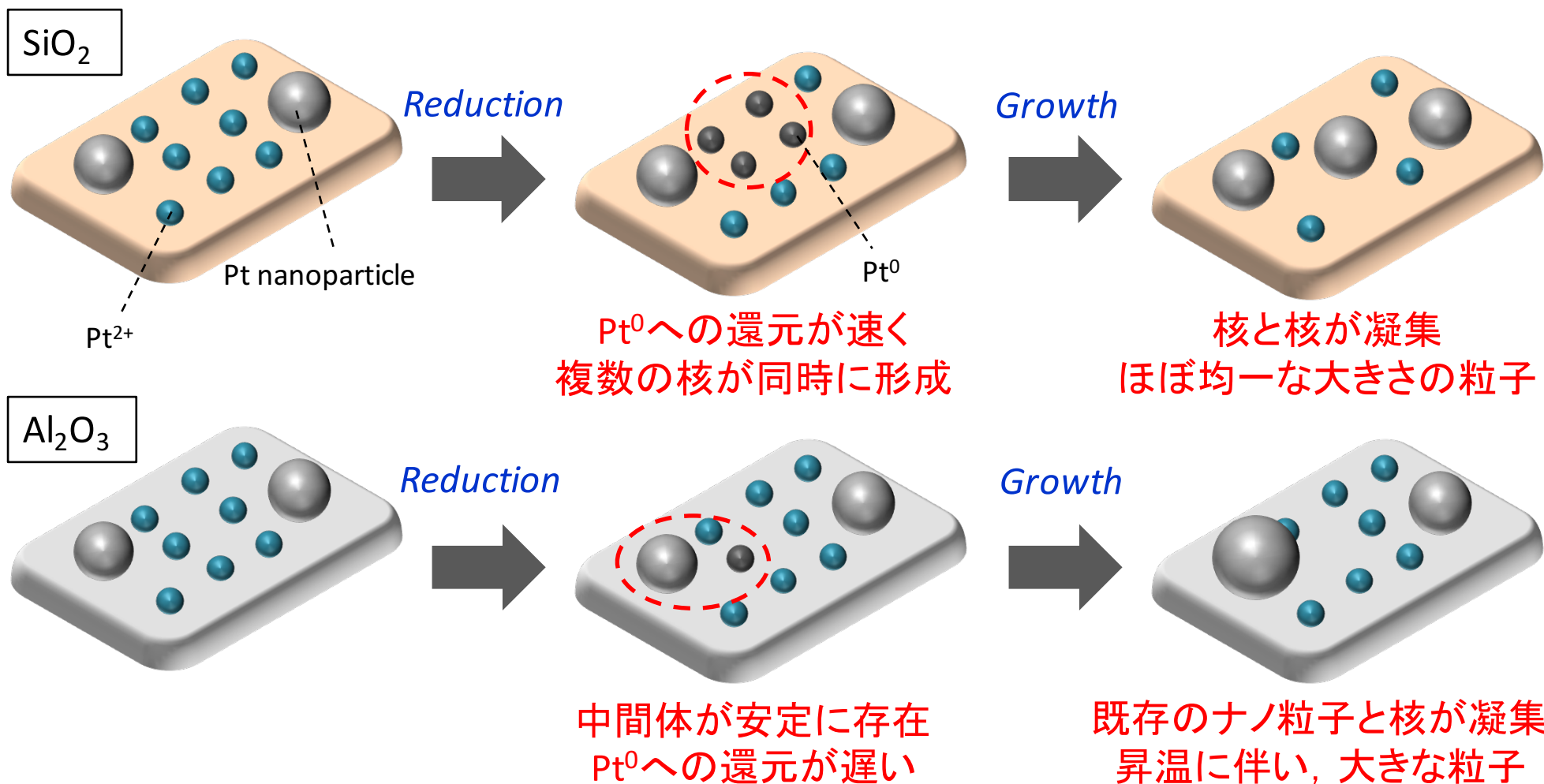


平均粒子径 **3.1 nm**
標準偏差 1.0

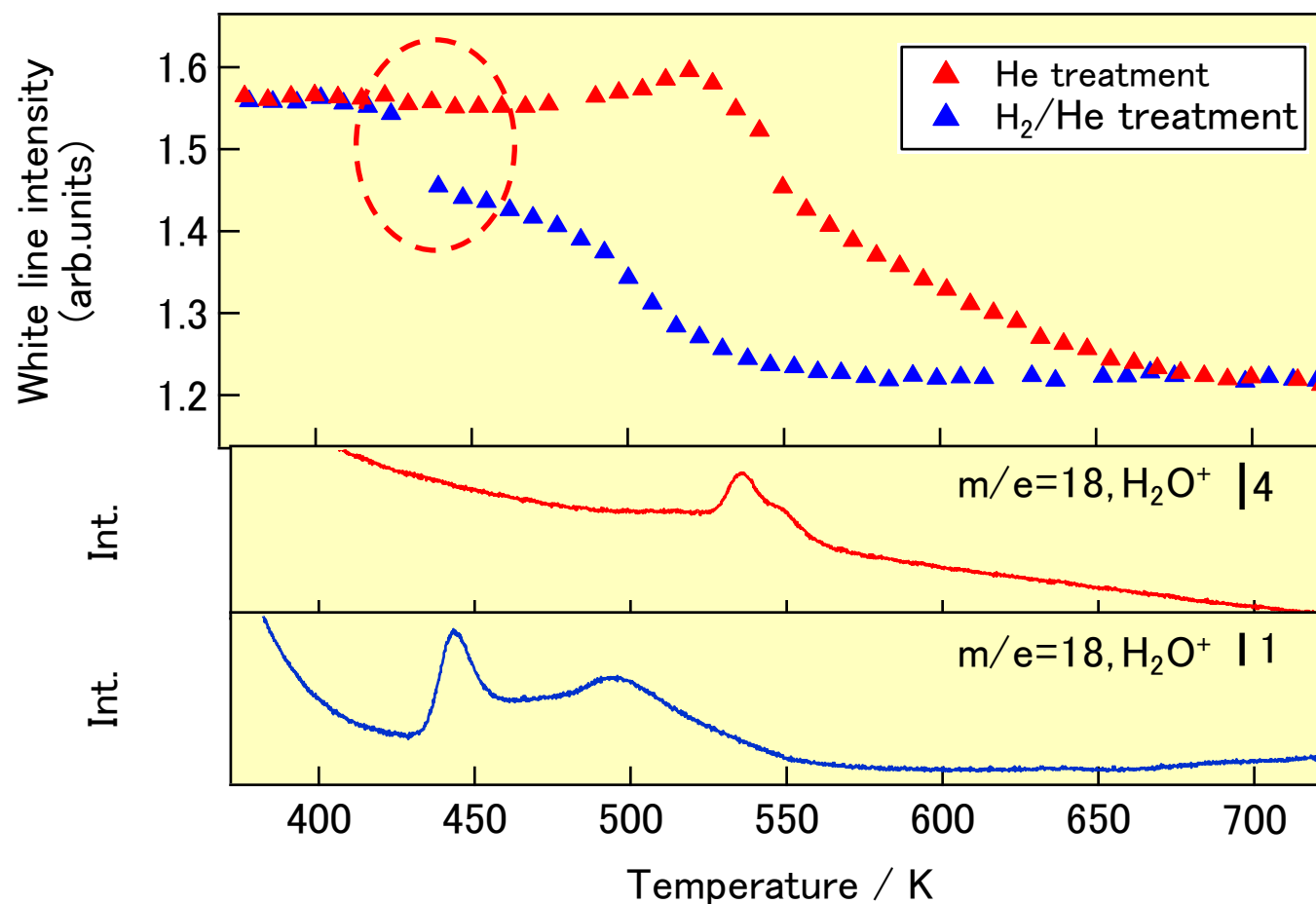
1 2 3 4 5
Particle size / nm

Summary 1

担体がPt-O結合を有する中間体を安定化する能力の差が
担体上での金属ナノ粒子の形成過程に大きな影響を及ぼす



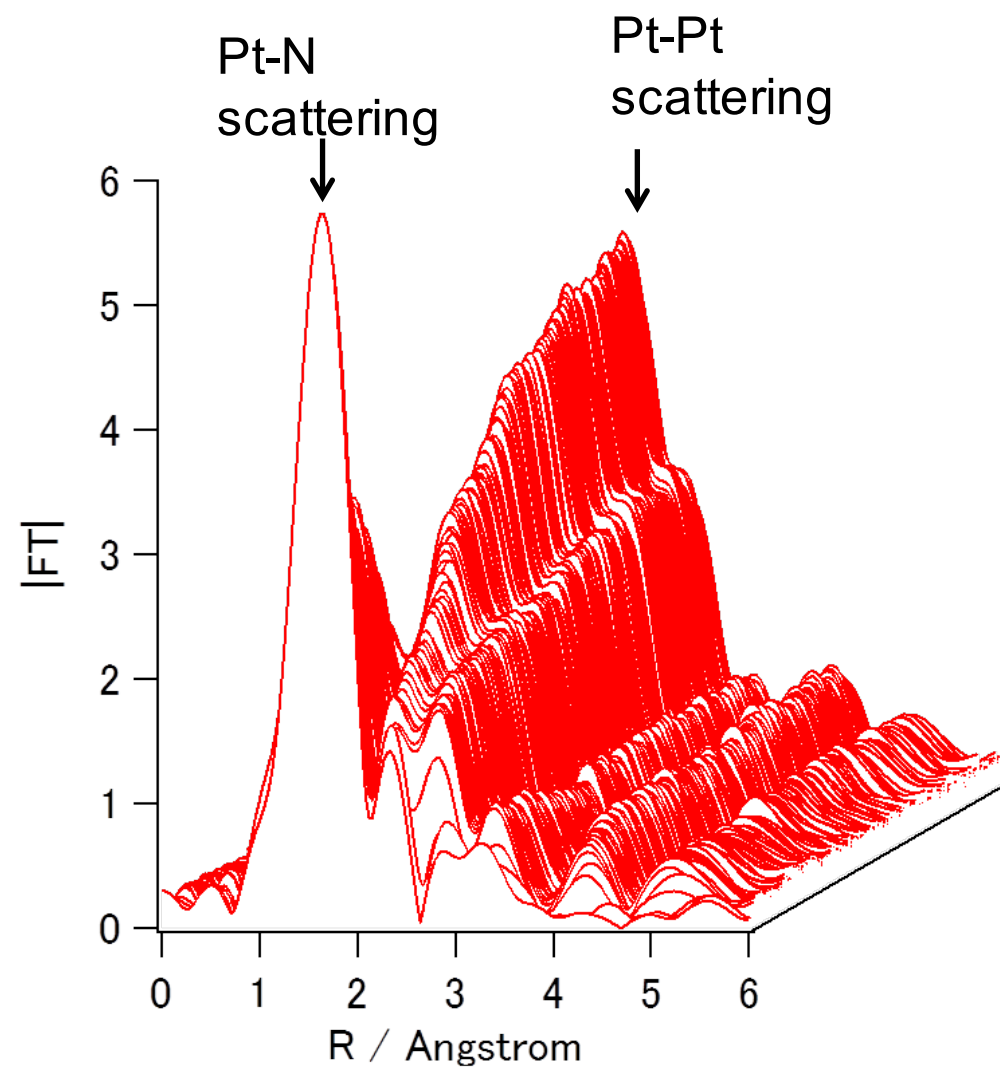
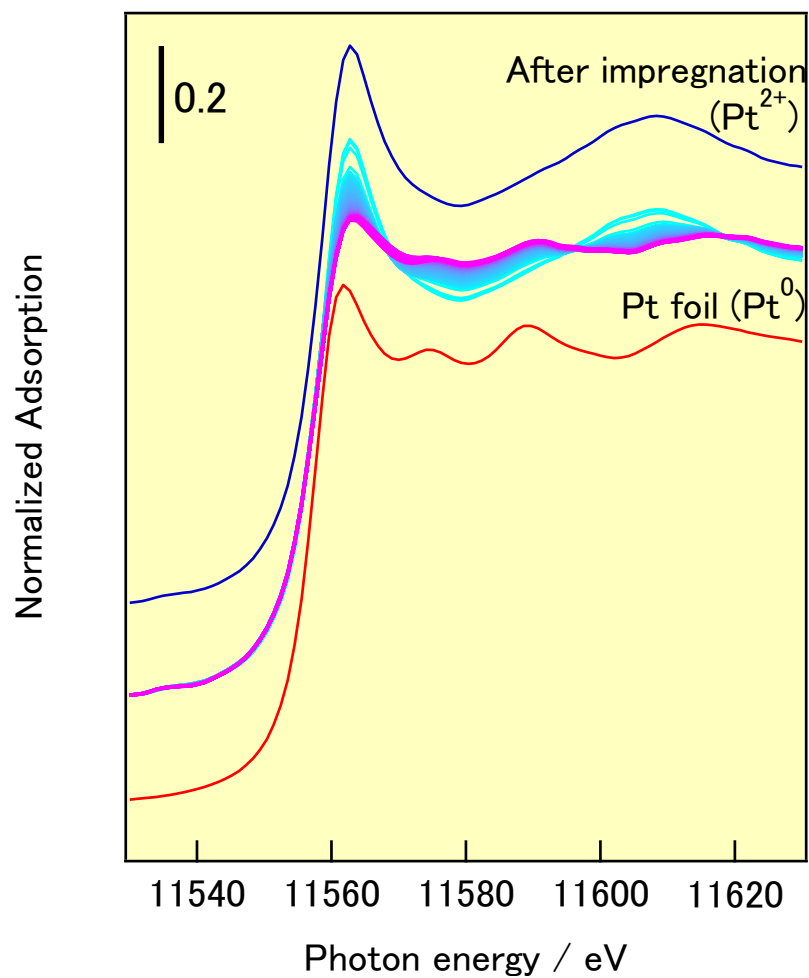
Pt/SiO₂ He処理とH₂/He処理の比較



H₂/He下ではごく初期における変化が特に大きい

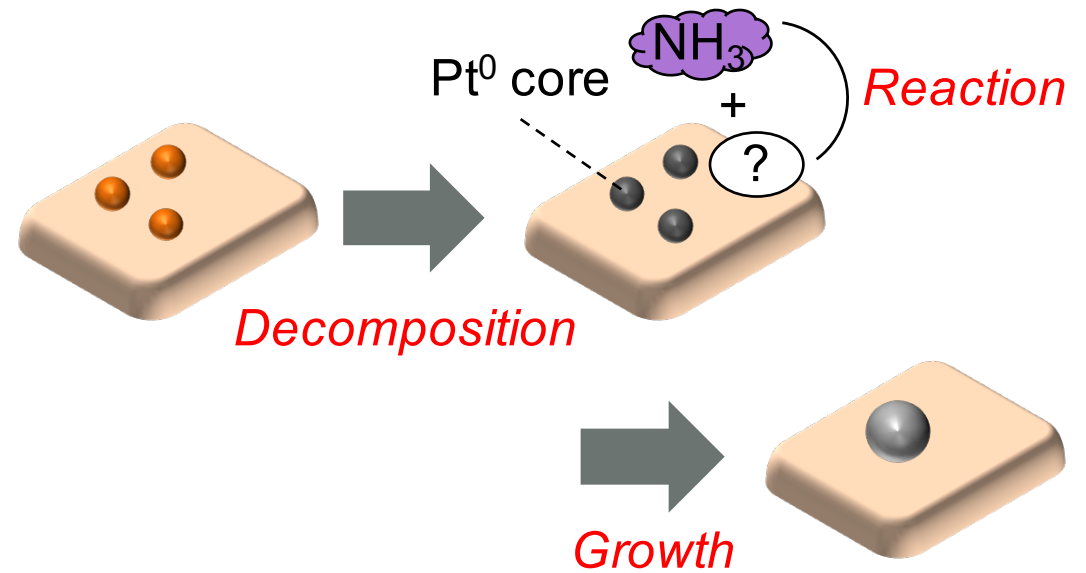
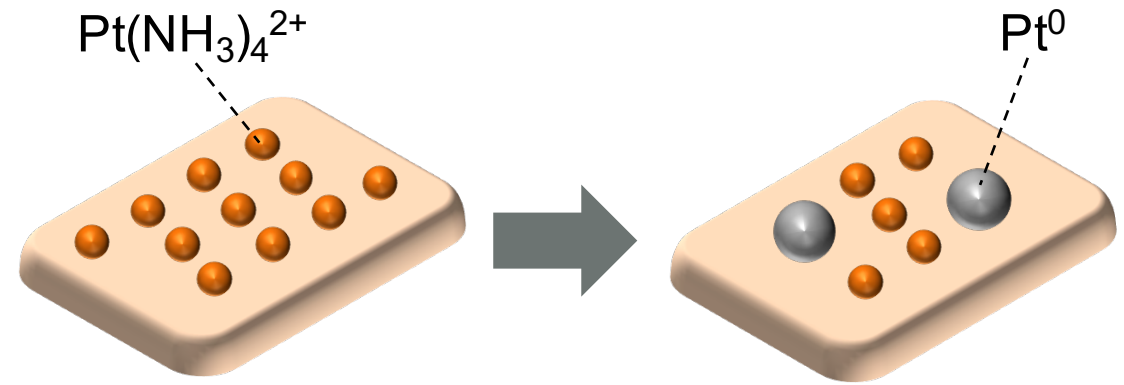
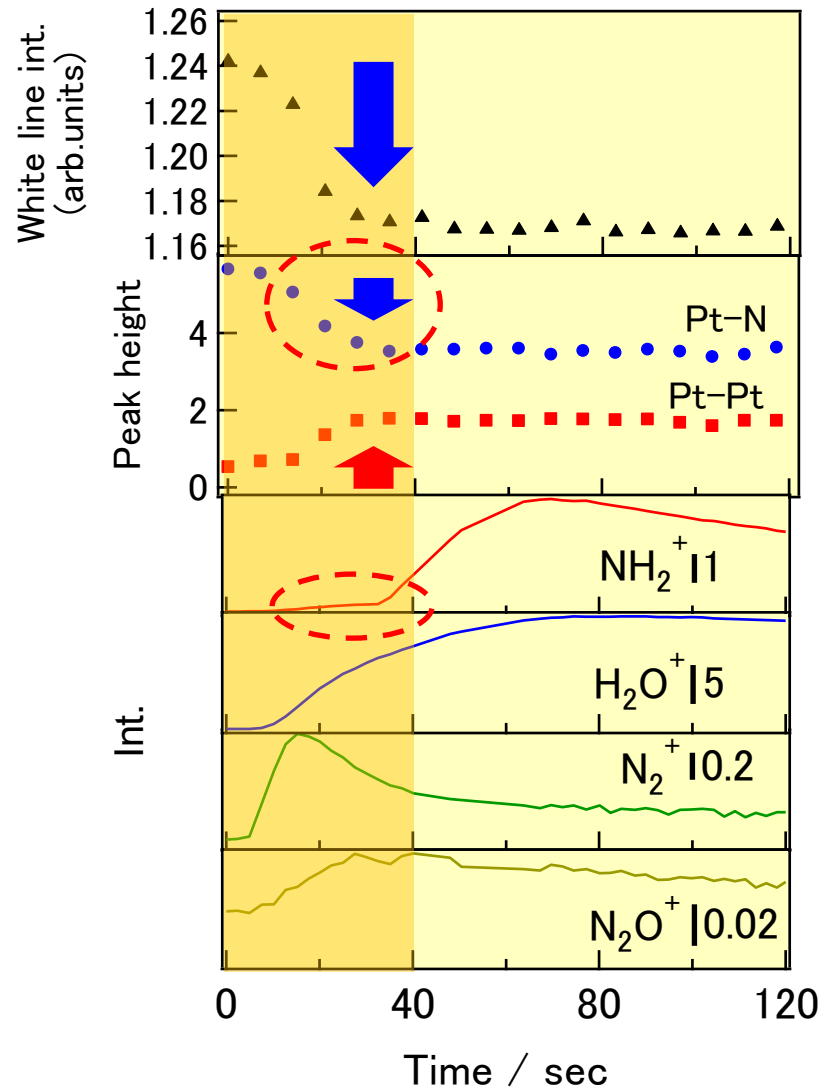
→より高い時間分解能を持つDispersive XAFS(DXAFS)法を用いて検討

Pt/SiO₂ 473K H₂/He処理

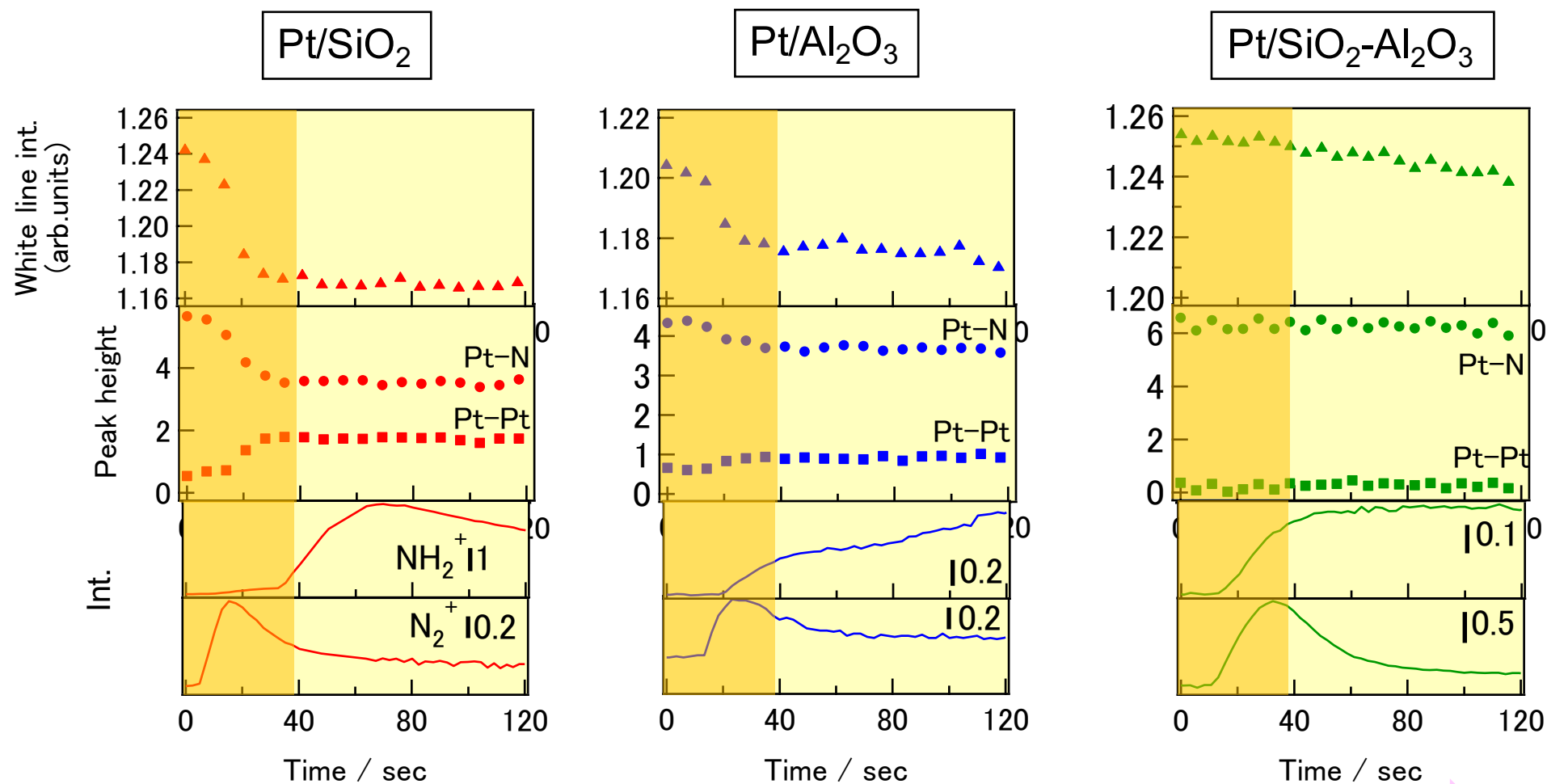


白金粒子が形成する様子が明確に認められる

ごく初期の過程における変化



触媒担体が与える影響



酸の強さ

H₀

4.8

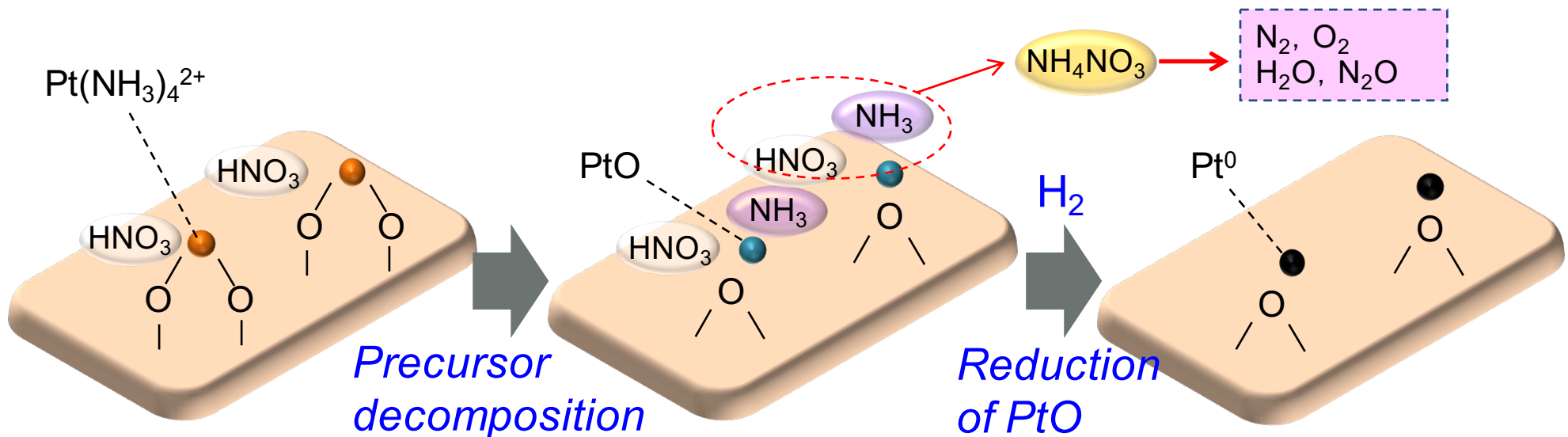
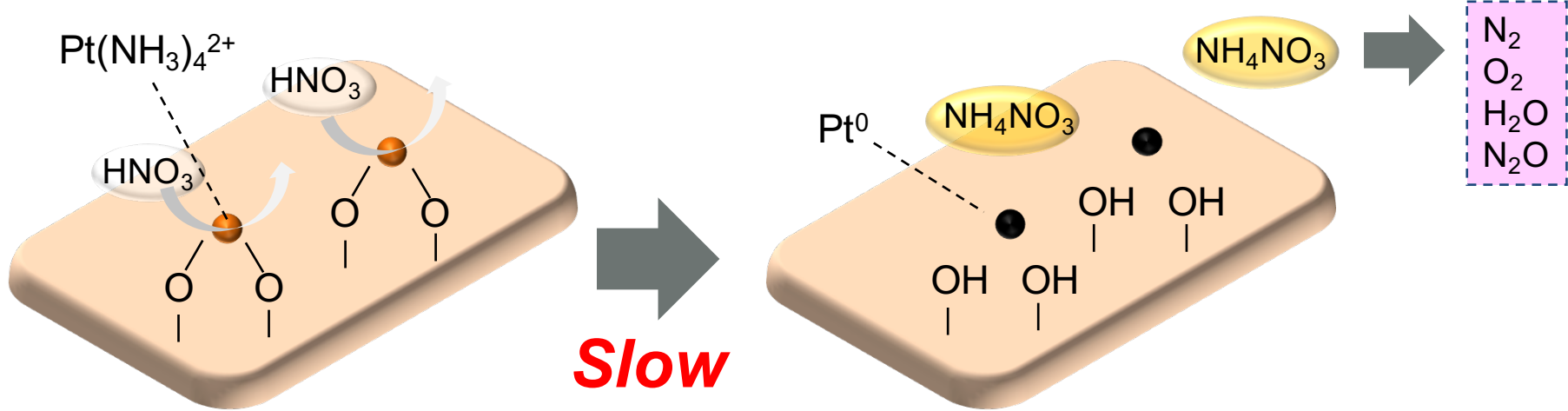
-5.5

-12.0

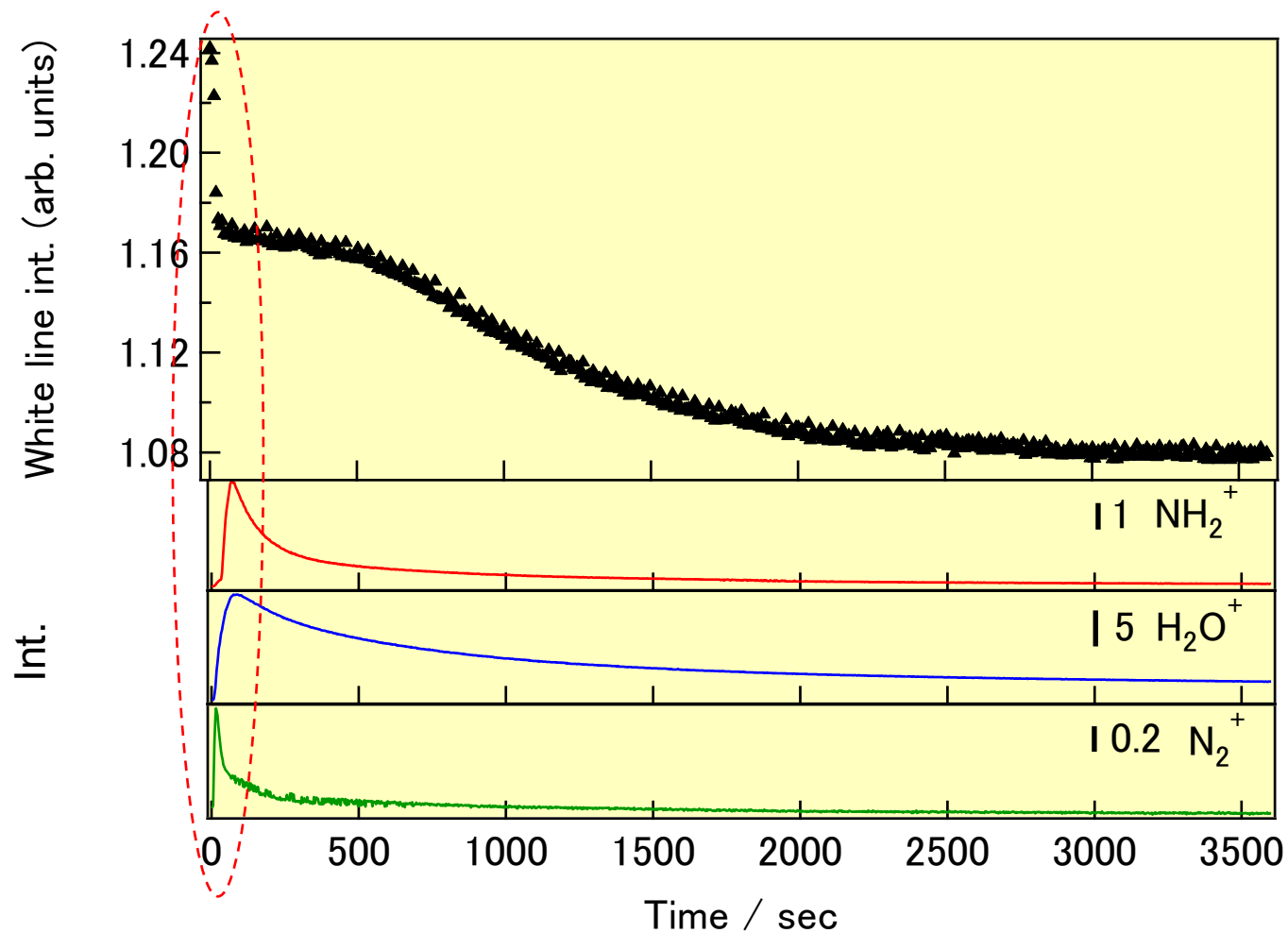
T. Yamamoto et al, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 5830

Y. Yazawa et al, *App. Catal. A*, 233 (2002) 103

推定される担体の酸強度の影響

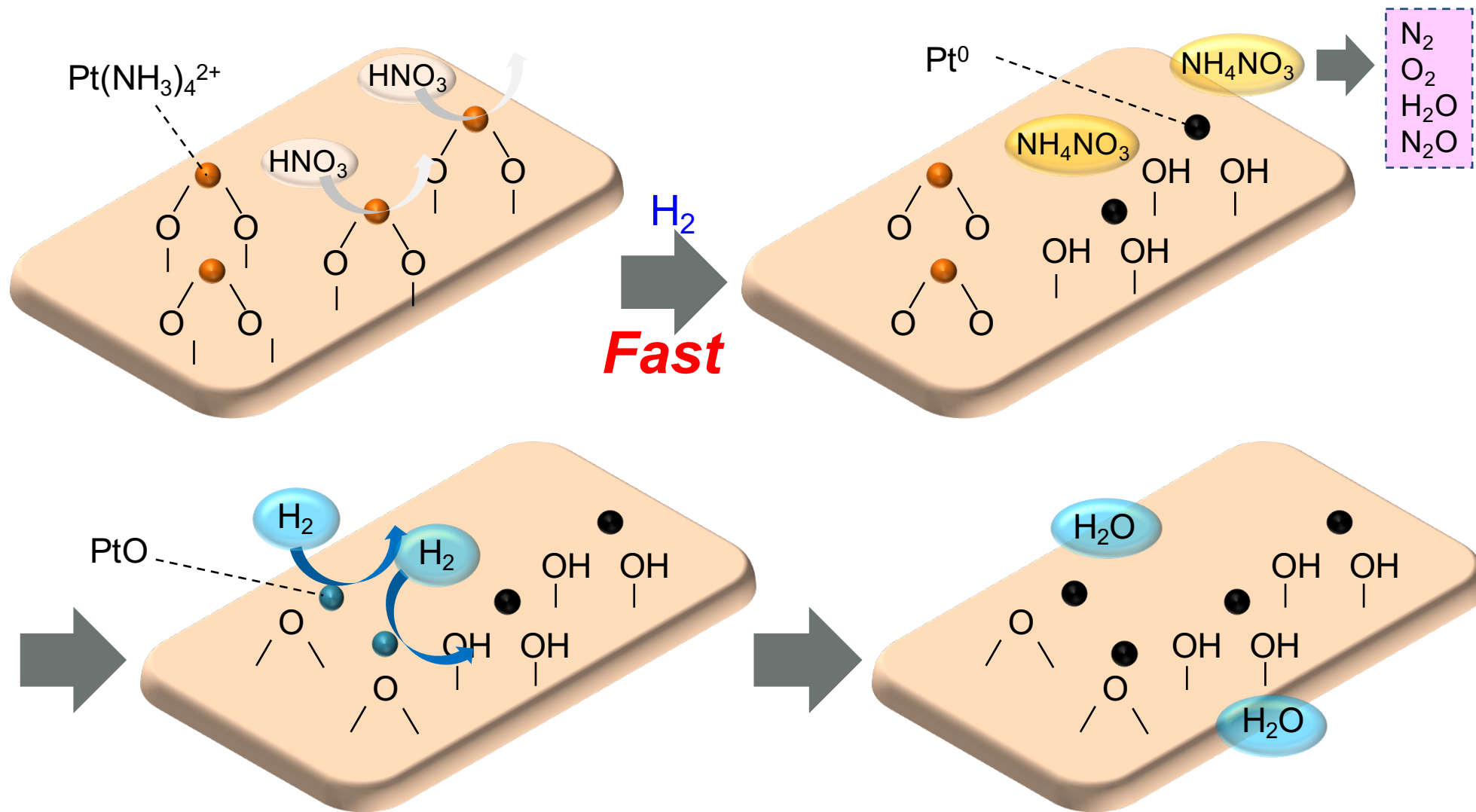


White lineの強度とマスマスペクトルの変化

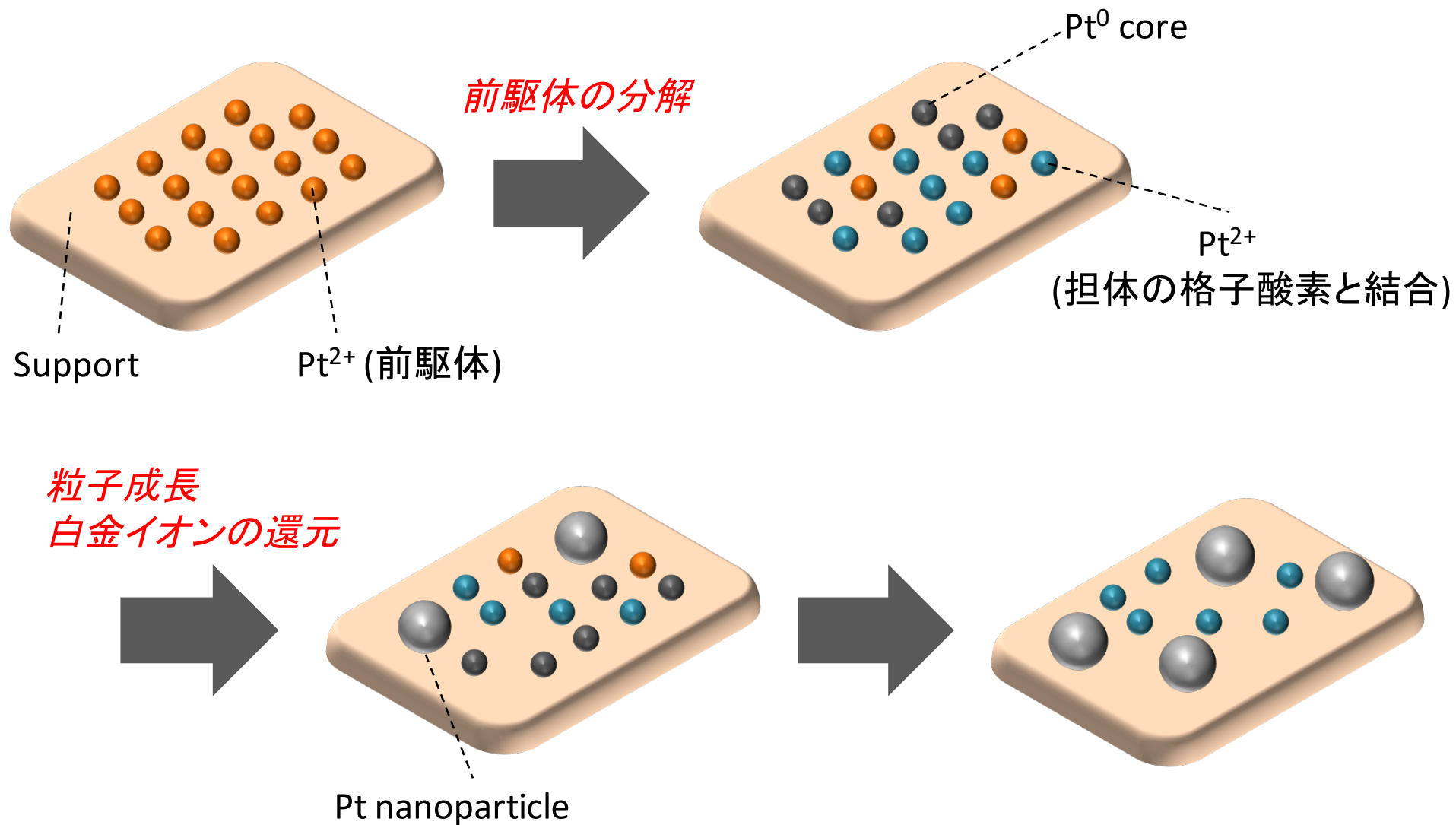


水素導入直後に前駆体の分解／白金の還元が急速に進行...ごく初期に着目

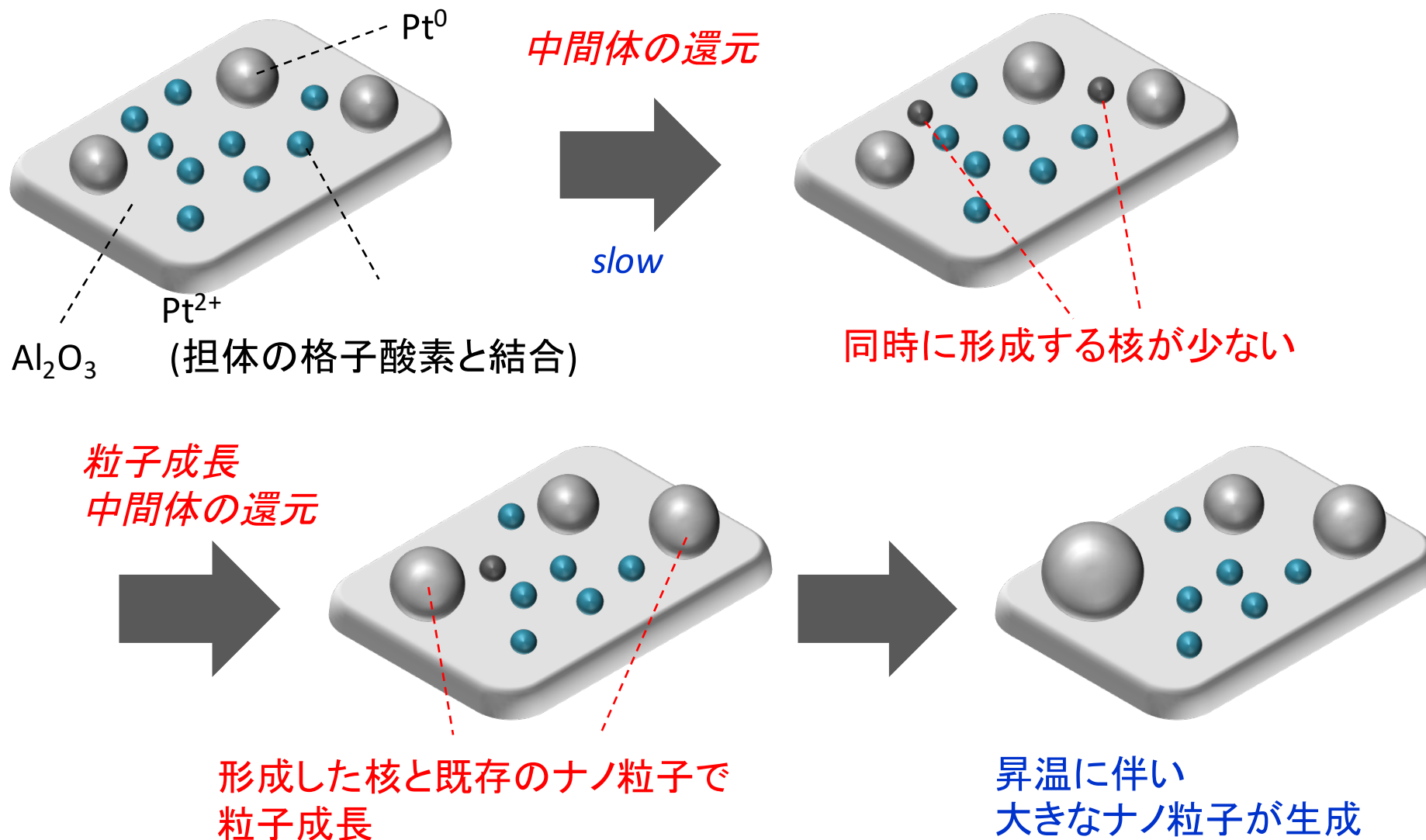
推定される白金ナノ粒子の形成過程



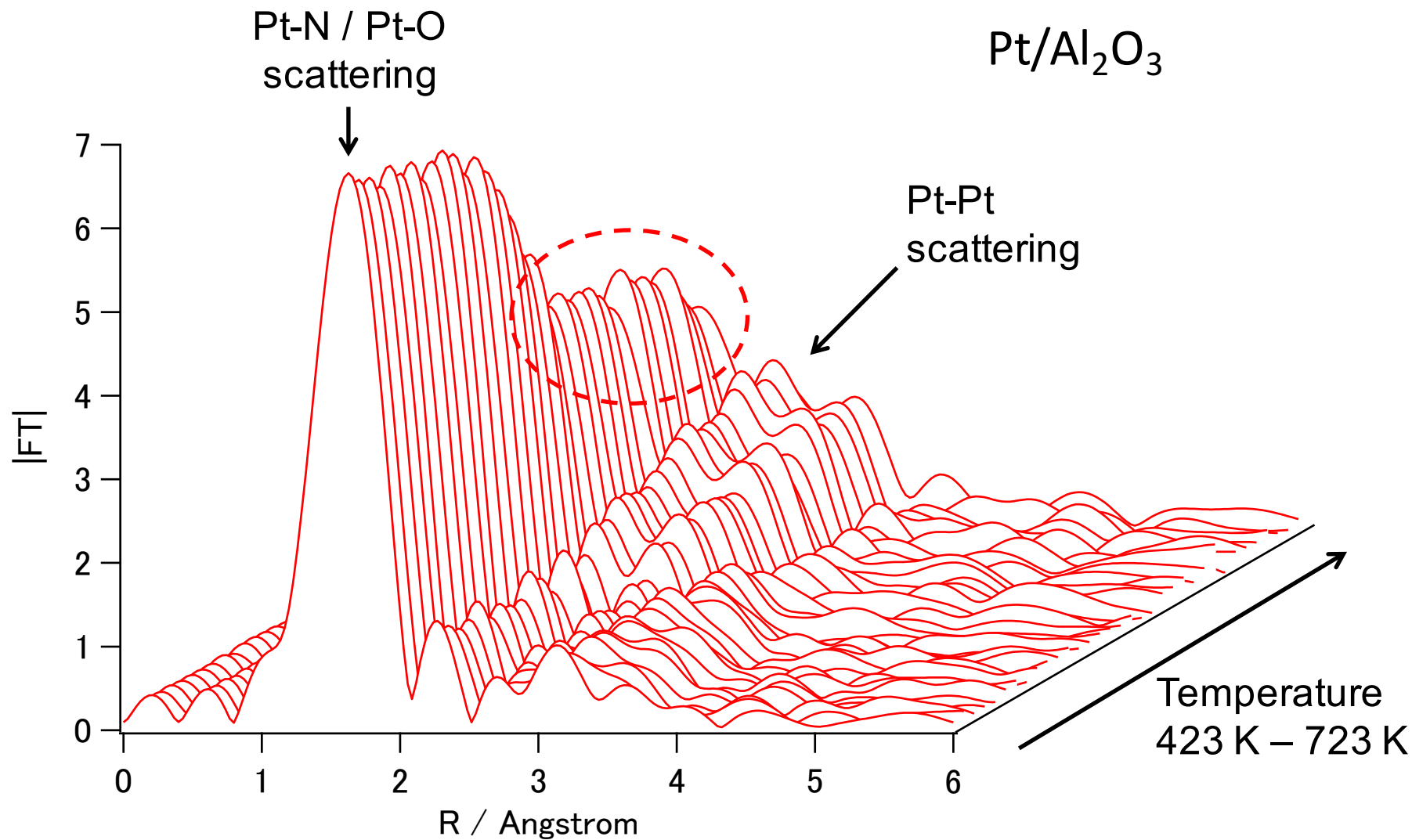
SiO₂上での白金ナノ粒子形成過程のモデル



Al₂O₃上での白金ナノ粒子の形成過程のモデル



フーリエ変換後の EXAFS スペクトル



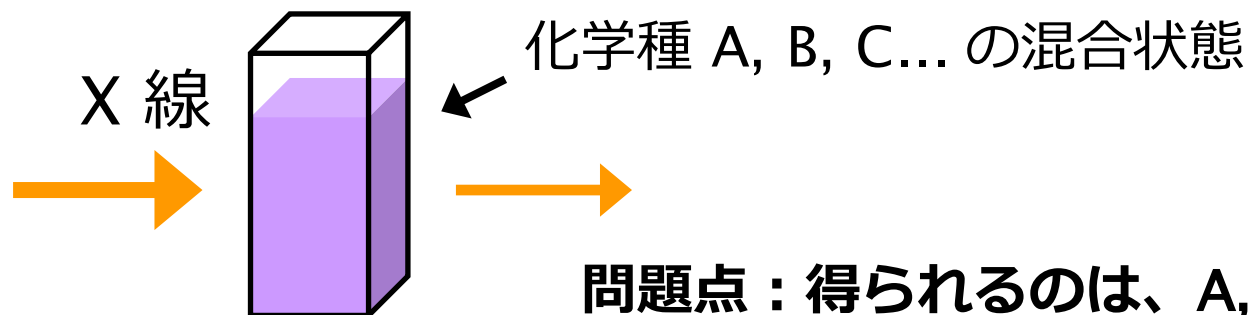
In situ 時分割 XAFS を用いたニッケル触媒による
ブロモベンゼンカップリングの反応機構の検討

錯体触媒反応における反応中間体の構造決定

反応中間体の**分子構造**を**実験的に直接**捉えたい

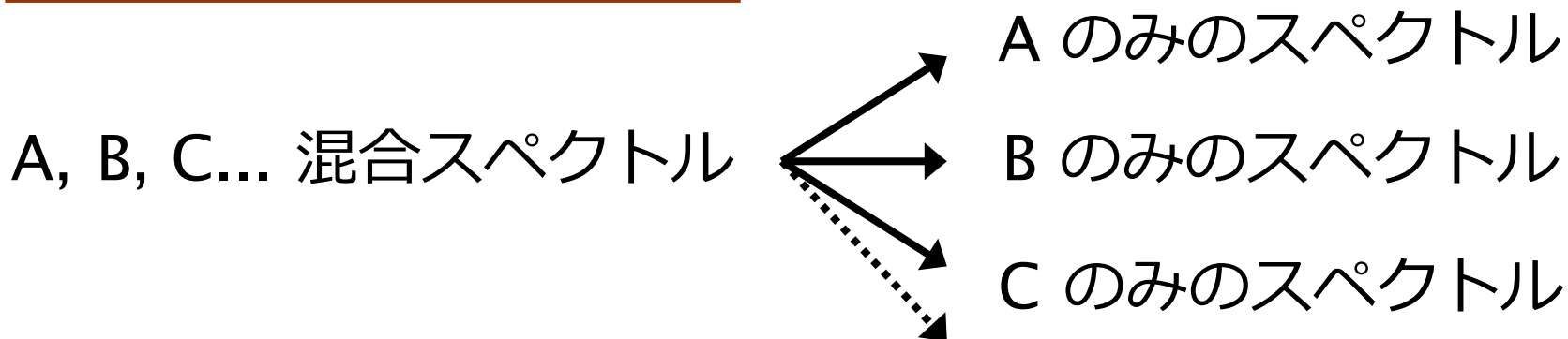
In situ 時分割 XAFS

反応条件下でリアルタイムの構造変化追跡



解決案：混合スペクトルから各化学種のスペクトルへの分離

因子分析および速度論的解析

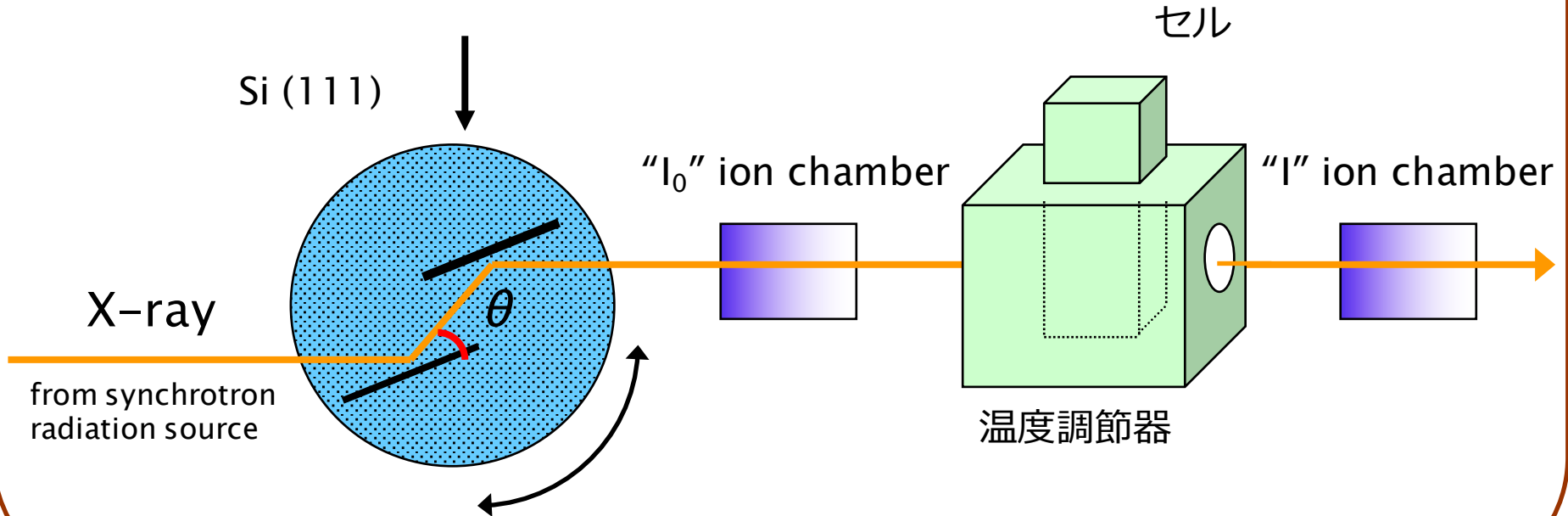


Quick XAFS 分光法

通常のXAFS測定：数十分 → Quick XAFS：数秒-数分

QXAFS (Quick X-ray Absorption Fine Structure)

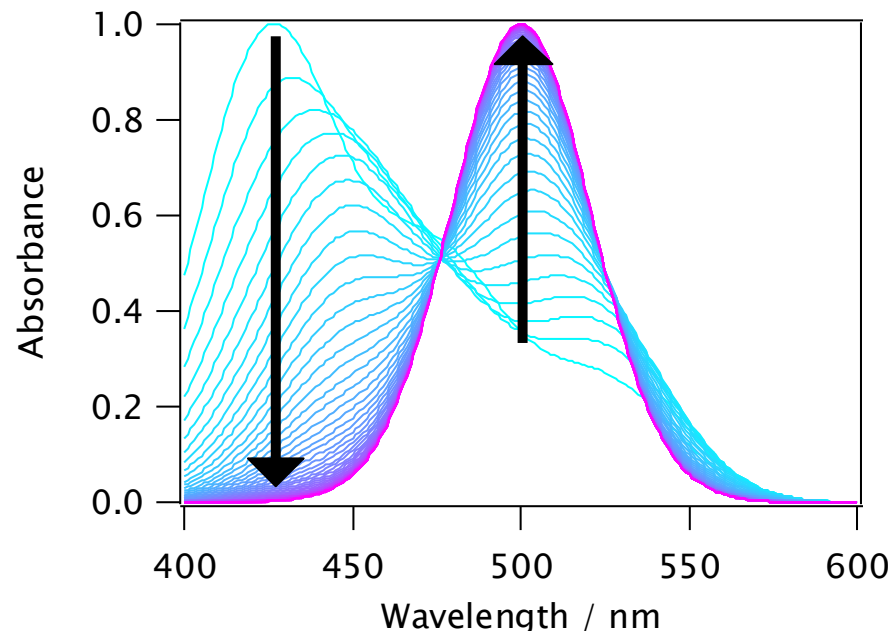
Monochromator を高速に掃引



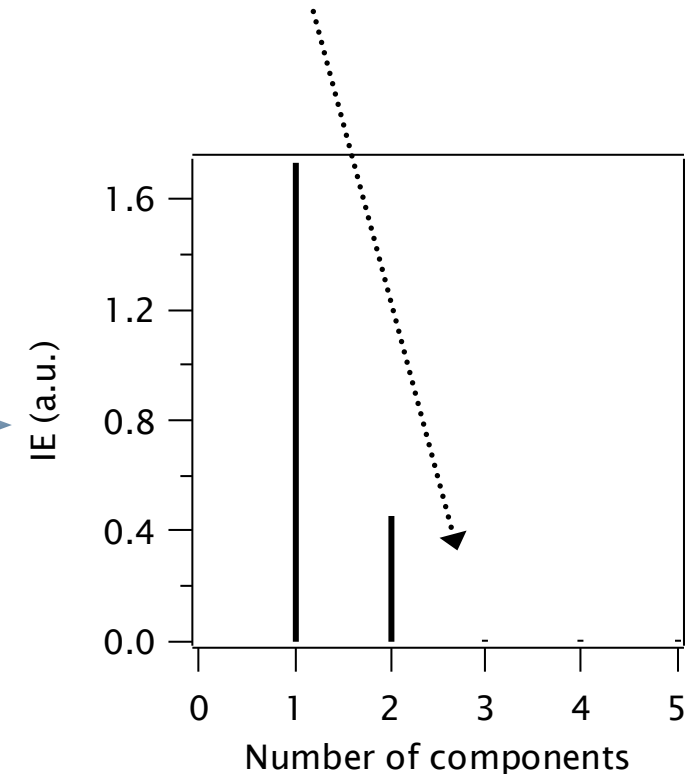
反応の様子をリアルタイムで追跡

時分割スペクトル解析 (因子分析)

3 要素で表現すると誤差が十分小さい



因子分析



例 : UV-Vis スペクトルの時間変化

n 個のスペクトルで表現した時の誤差

$$IE(n) = \sqrt{\frac{n \sum_{j=n+1}^c \lambda_{jj}^l}{rc(c-n)}}$$

n : n 個の要素

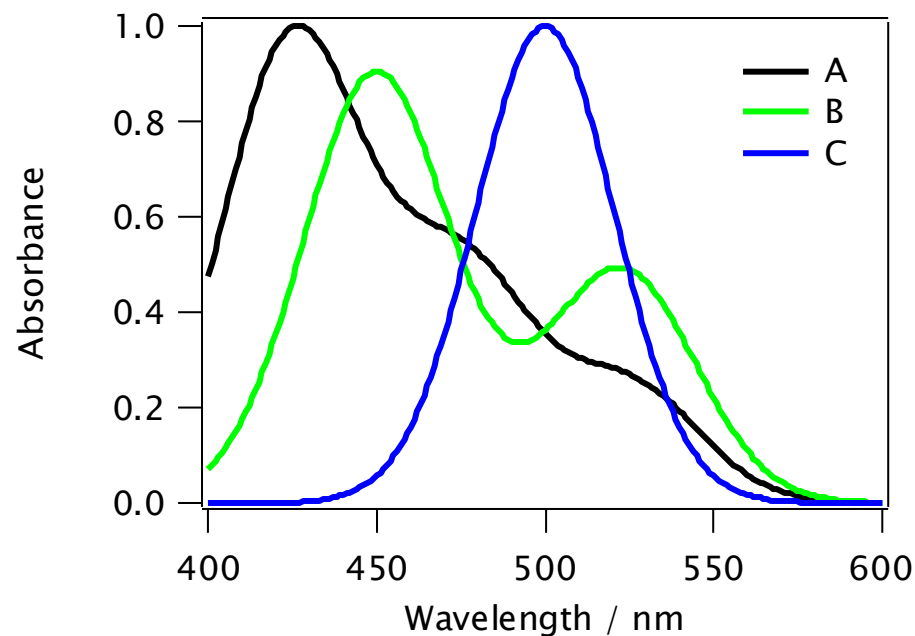
c : スペクトルのデータ数

r : データポイント数

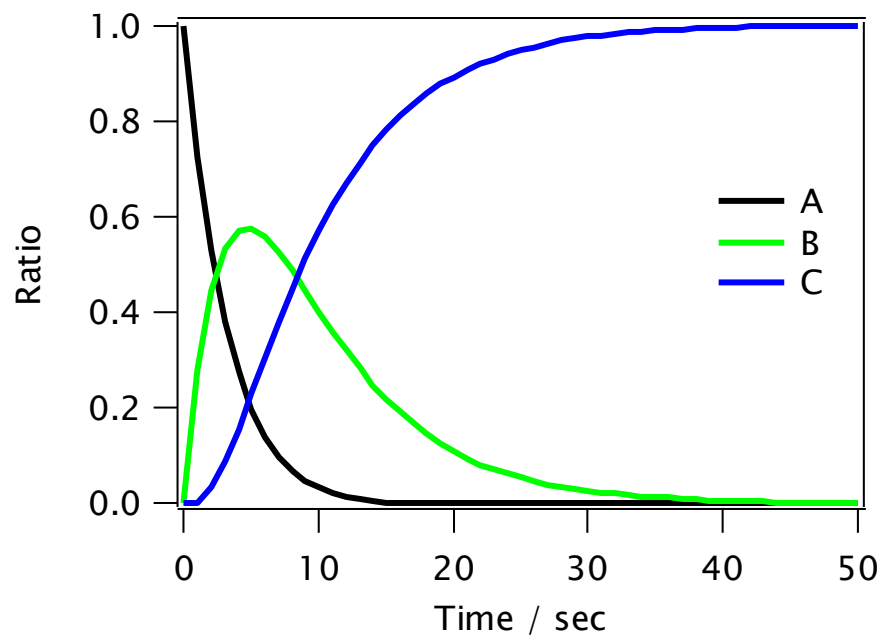
λ_{jj} : 固有値

因子分析により 3 つの独立なスペクトルが存在すると判断できる

時分割スペクトル解析 (速度論的解析)



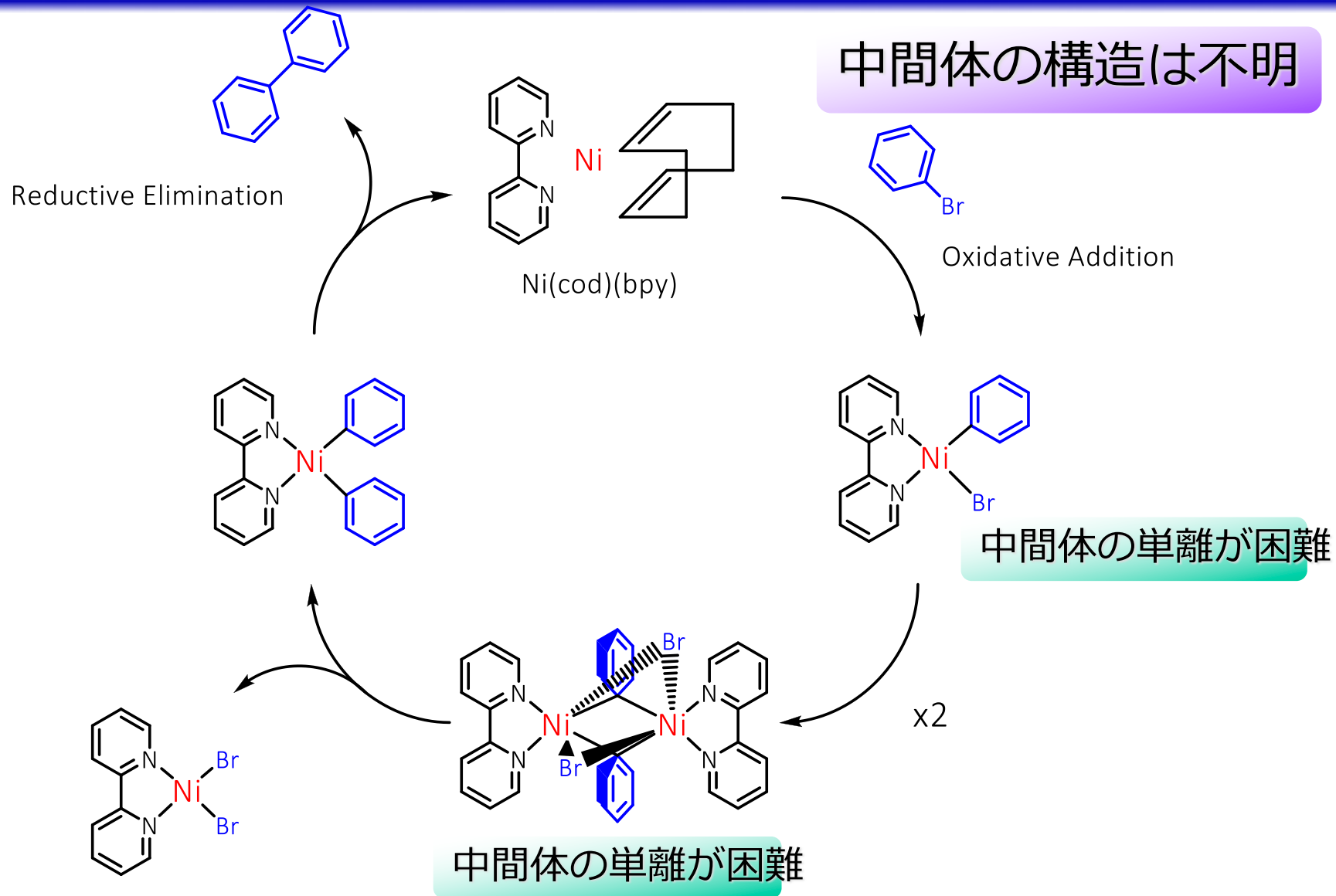
抽出された独立なスペクトル



濃度の時間変化

独立な化学種に対応するスペクトルと濃度変化の推定

Ni 錯体によるアリールハライドのホモカップリング



本研究では、in situ 時分割 XAFS をニッケル錯体触媒反応に適用し、系中に存在するニッケル錯体の構造とその濃度の時間変化を求めた

In situ 時分割 XAFS 測定

反応および測定条件

Ni(cod)₂ 20mg + 100 mM bpy/DMF

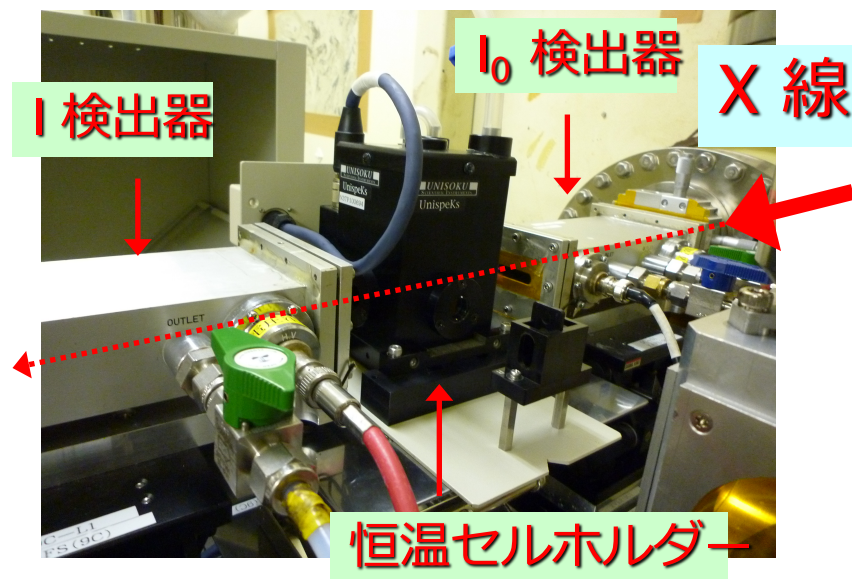
↓ 323 K で 30 分加熱

100 mM Ni(cod)(bpy)/DMF

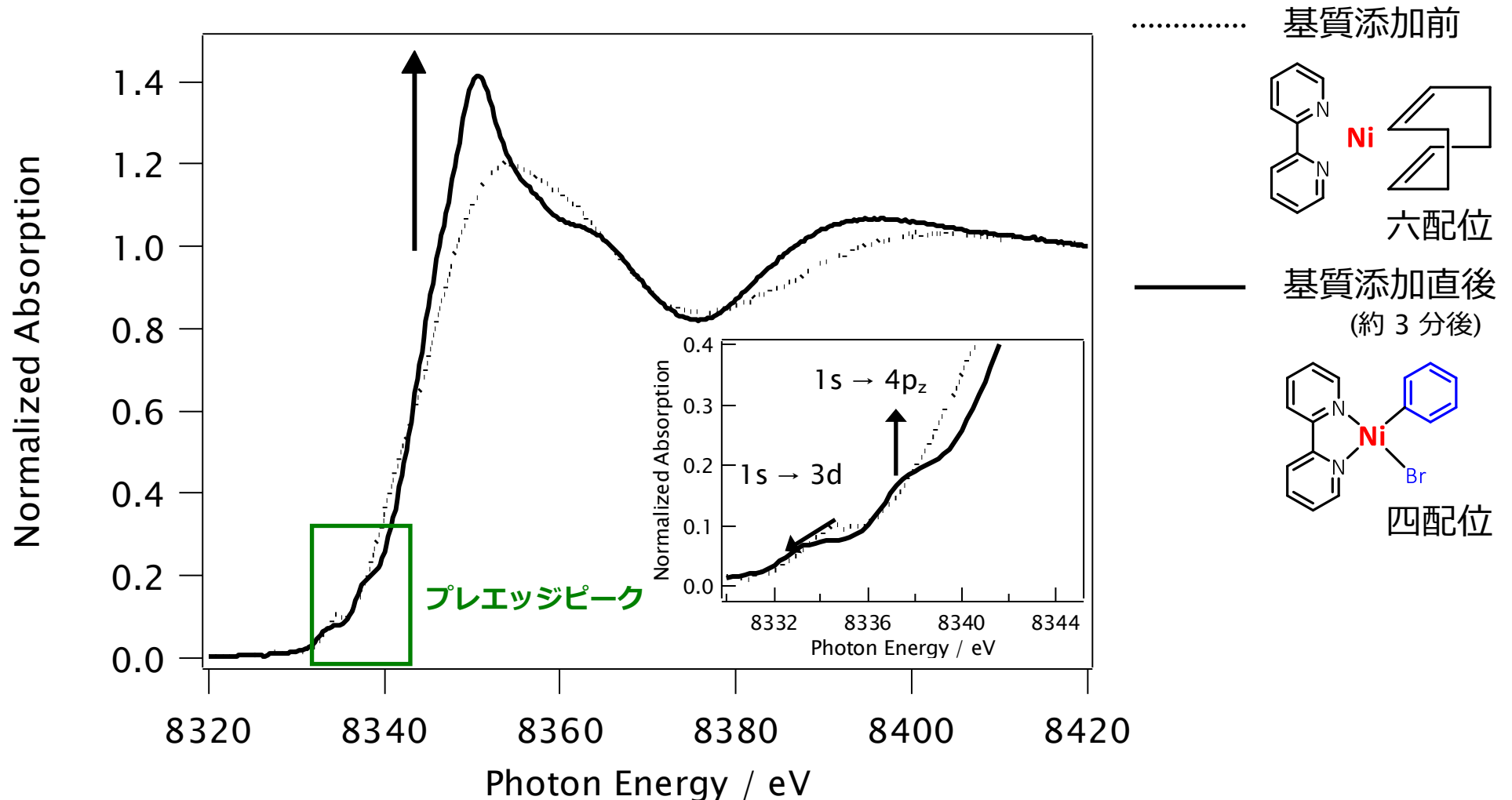
↓ 基質 PhBr を Ni 触媒に対して 2 等量 添加

反応溶液の Ni K-edge XAFS スペクトルを
QXAFS 法にて 1 時間半測定した(1スペクトル/3分、303 K で反応)

↓
得られた XAFS スペクトルを XANES および EXAFS スペクトルに分けて
それぞれ解析を行った

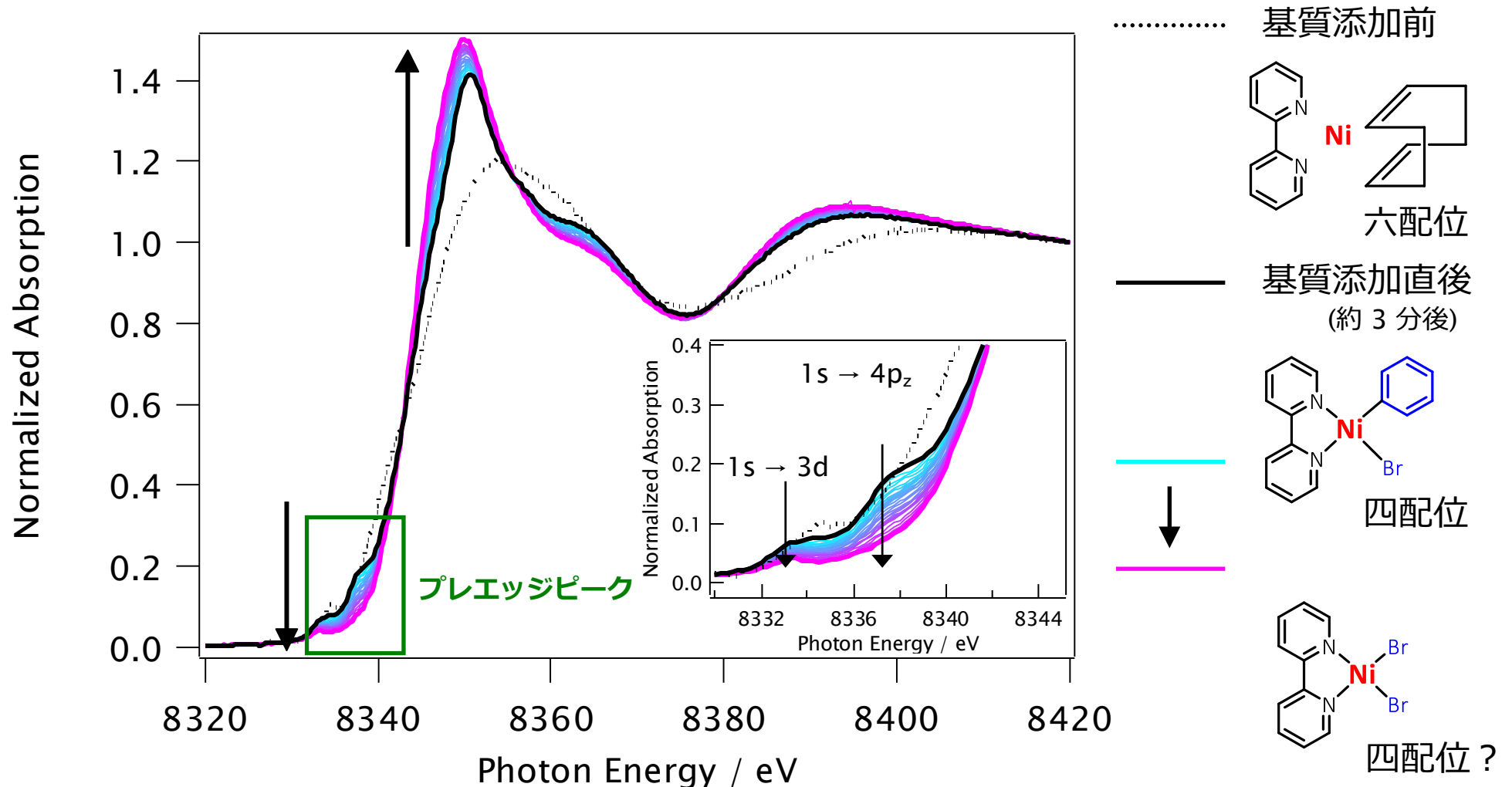


Ni K-edge XANES スペクトルの時間変化



8337 eV のピークの上昇は平面四配位のニッケル種の生成を示唆

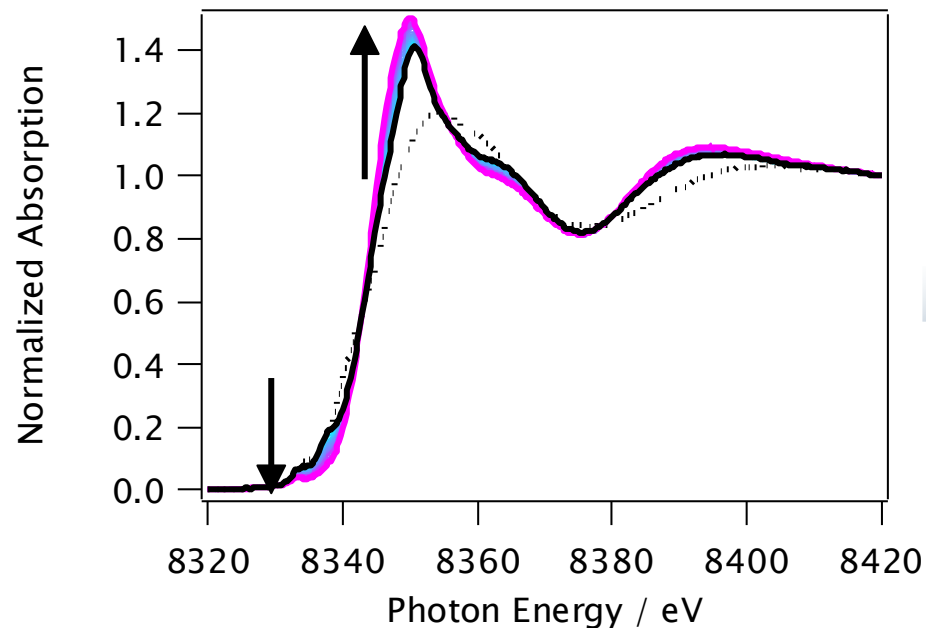
Ni K-edge XANES スペクトルの時間変化



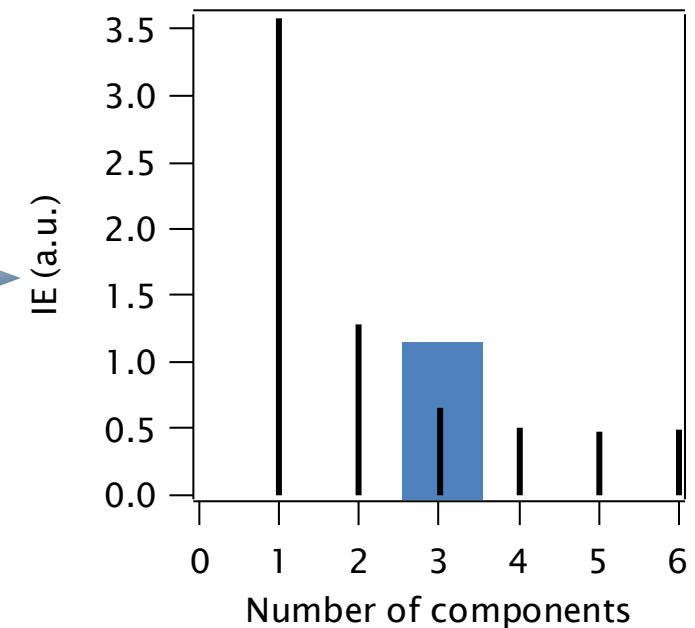
1時間半かけて、ニッケル種が徐々に変化していく様子が捉えられた

因子分析による独立な化学種数の推定

n 個のスペクトルで
表現した時の誤差



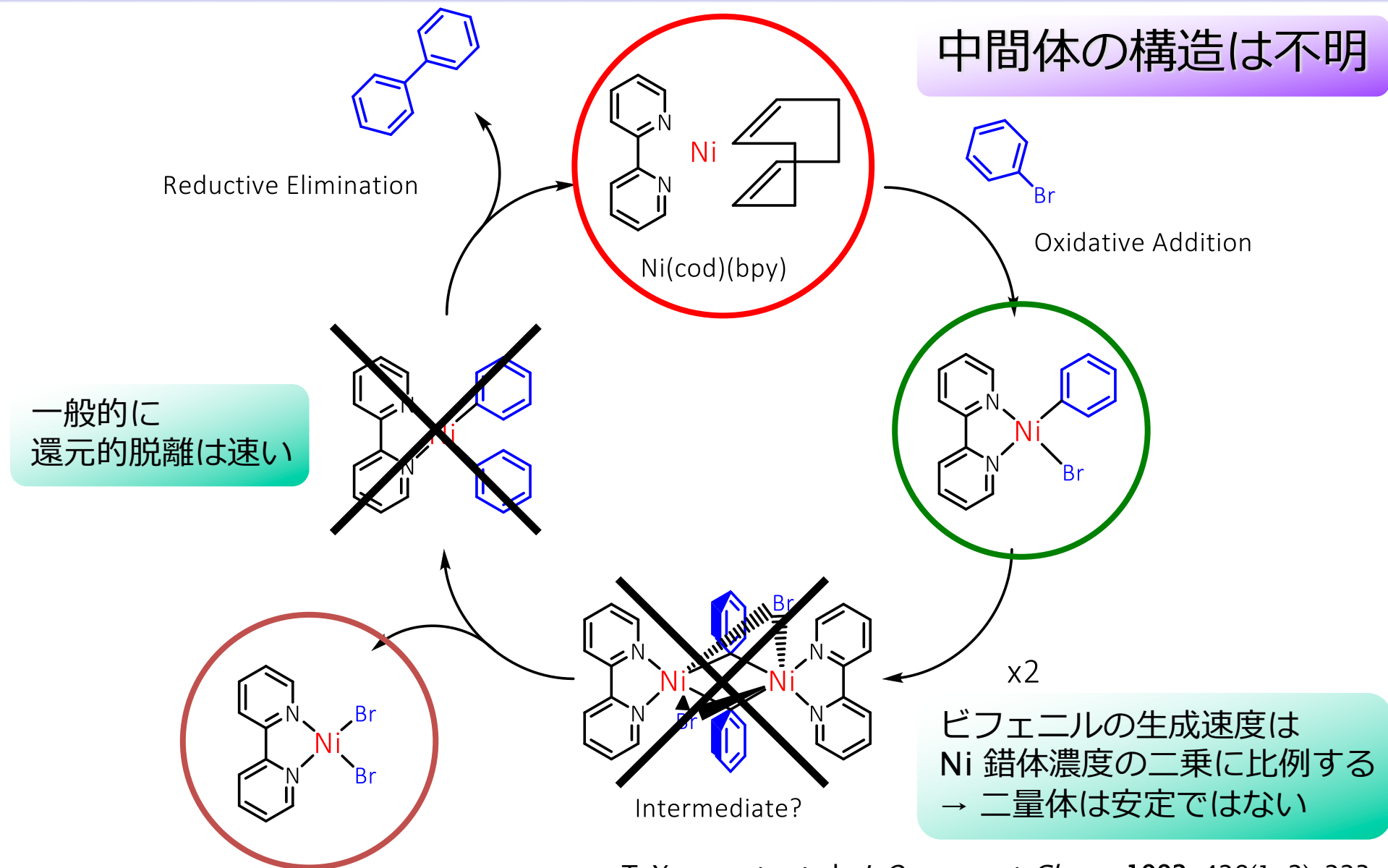
因子分析



Ni K-edge XANES スペクトルの時間変化

因子分析によると 3 つの独立なニッケル種が存在する

Ni 錯体によるアリールハライドのホモカップリング

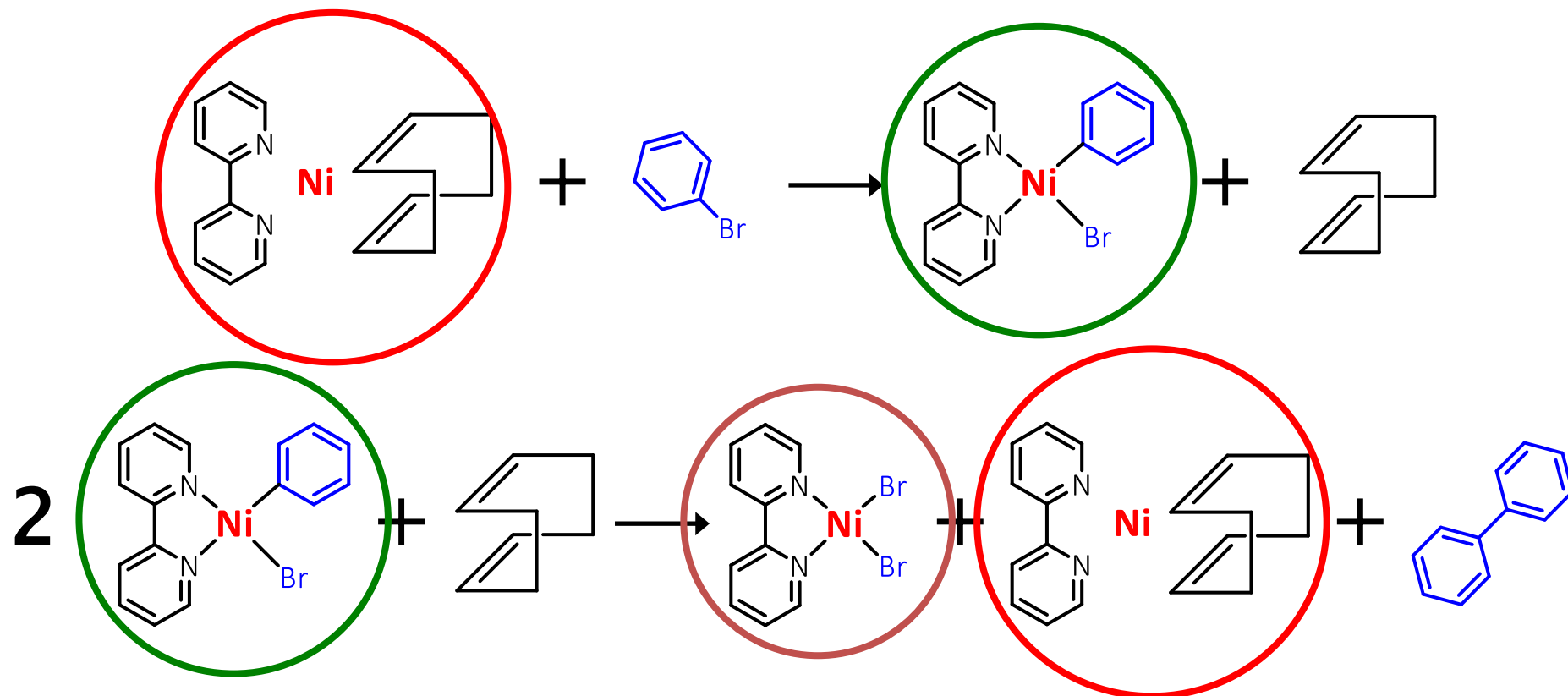


T. Yamamoto et al., *J. Organomet. Chem.*, 1992, 428(1-2), 223.

Ni(cod)(bpy)、Ni(bpy)PhBr、Ni(bpy)Br₂ の 3 種の存在が示唆された

反応速度式に基づく独立な XANES スペクトルの抽出

反応機構からすると独立なニッケル種はそれぞれ
 $\text{Ni}(\text{cod})(\text{bpy})$ 、 $\text{Ni}(\text{bpy})\text{PhBr}$ 、 $\text{Ni}(\text{bpy})\text{Br}_2$ と考えられる。

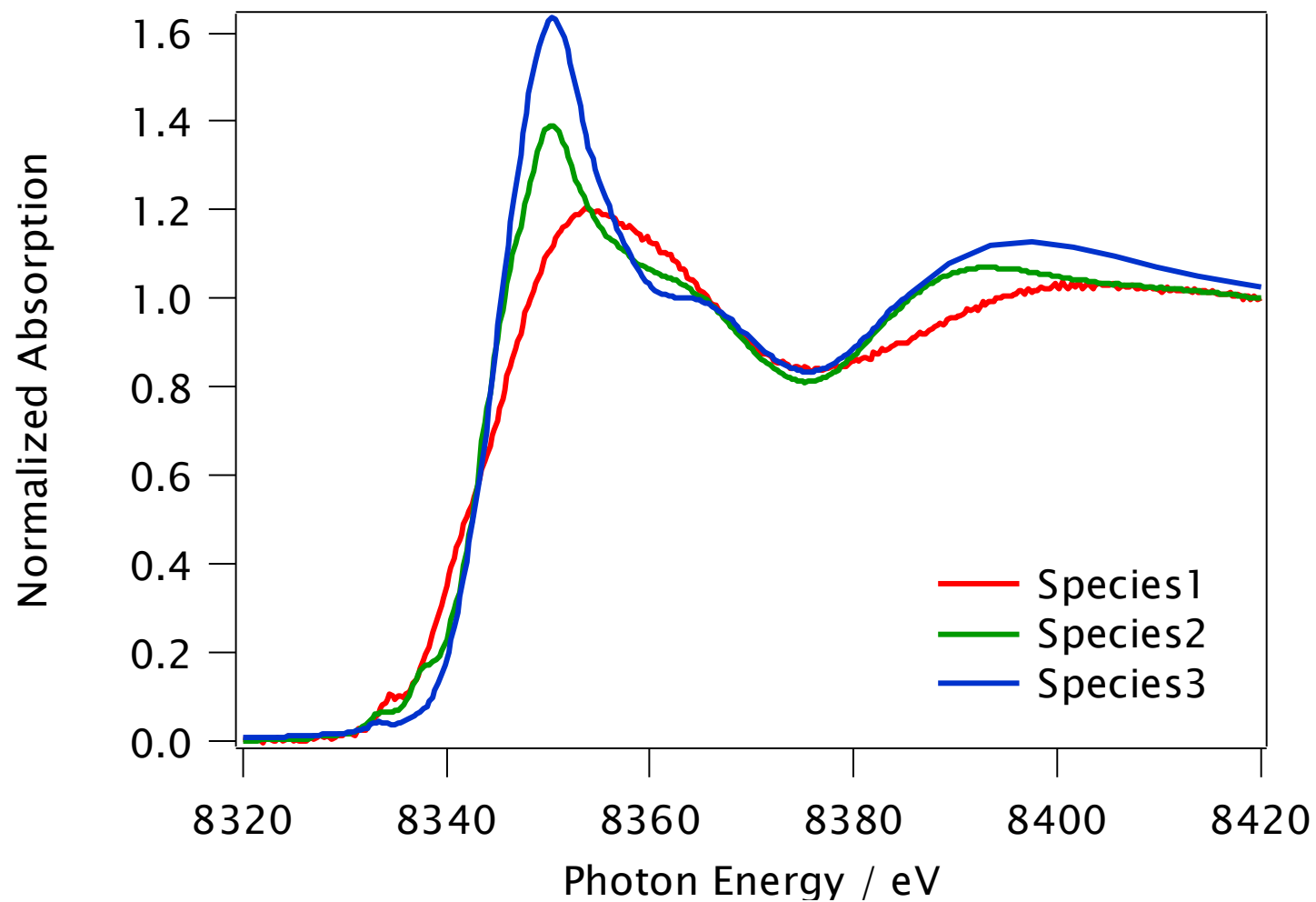


上記の反応式を仮定し、速度論的解析を行った。

$\text{Ni}(\text{bpy})\text{Br}_2$ にあたる XANES スペクトルは、単離、別途測定した XANES スペクトルを用いた

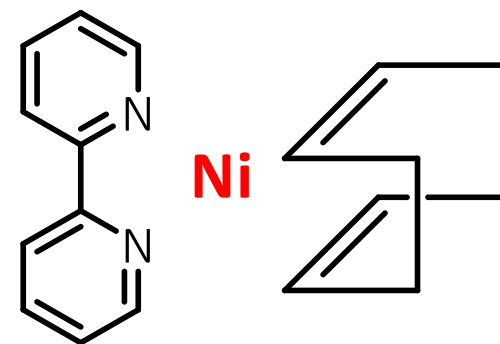
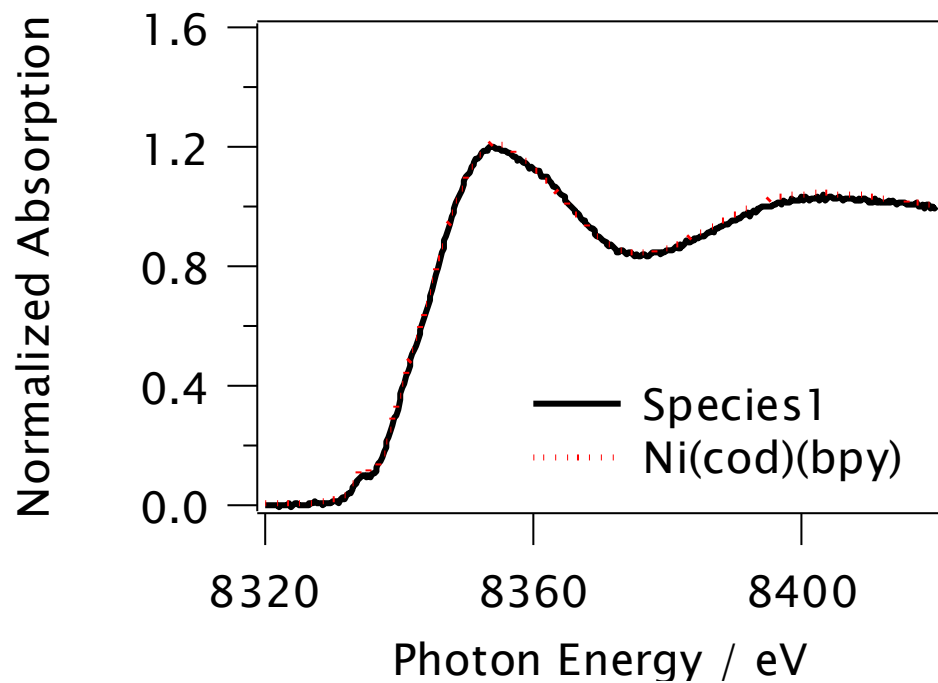
**反応式に基づいて一連のスペクトルから
独立な XANES スペクトルを抽出した**

反応速度式に基づく独立な XANES スペクトルの抽出



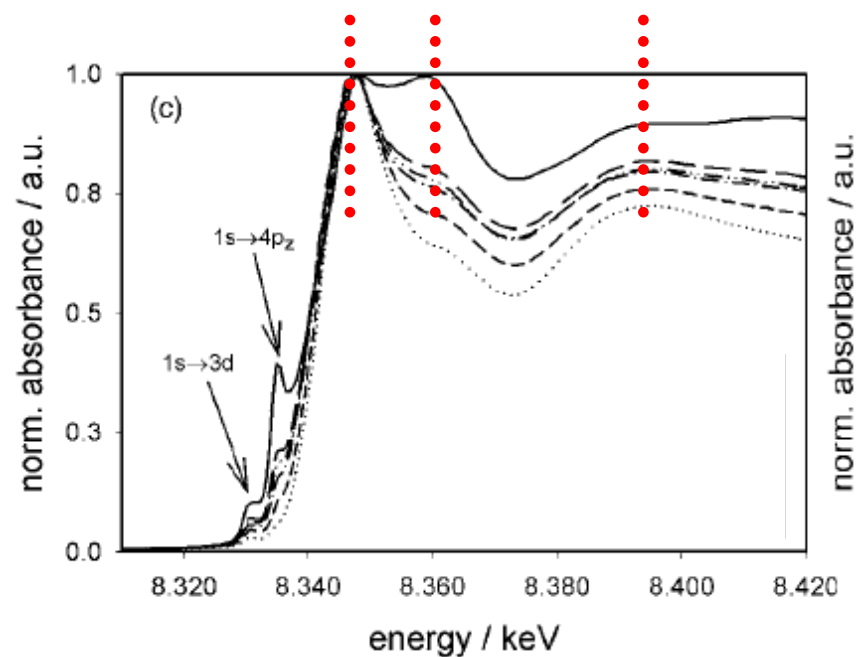
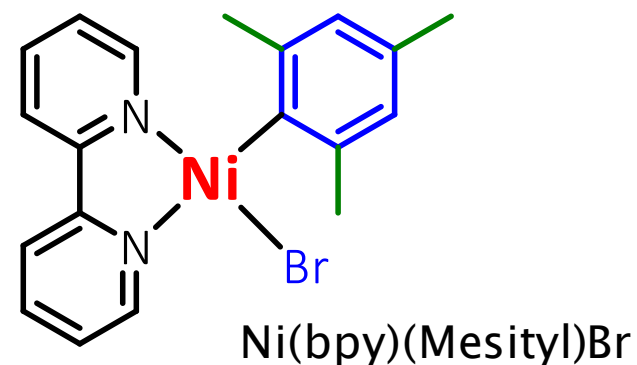
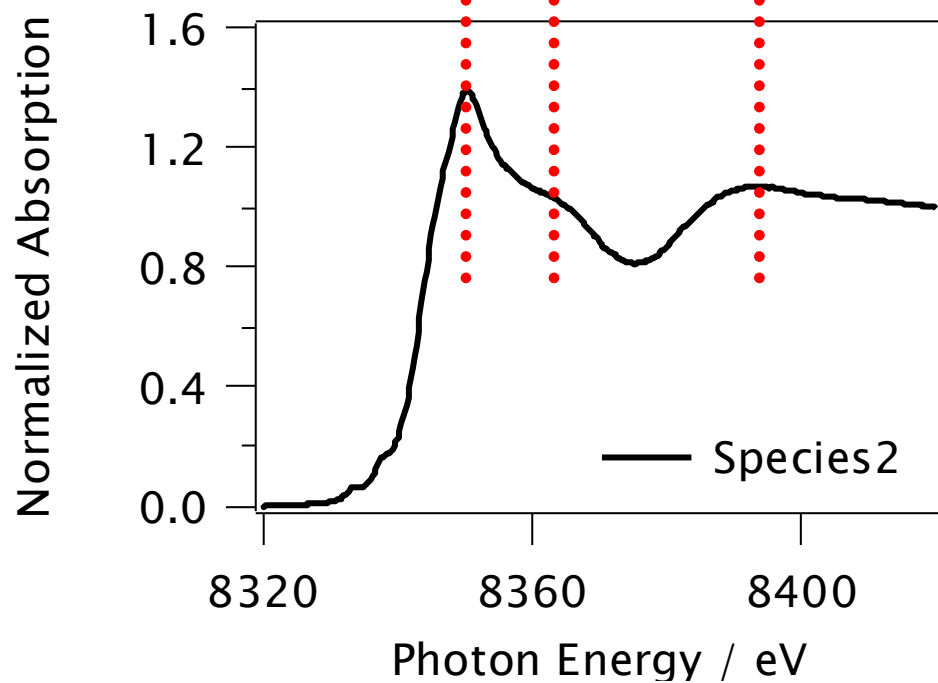
それぞれ独立な XANES スペクトルが抽出された

抽出された XANES スペクトルの帰属



Species1 の XANES スペクトルが Ni(cod)(bpy) に帰属できた

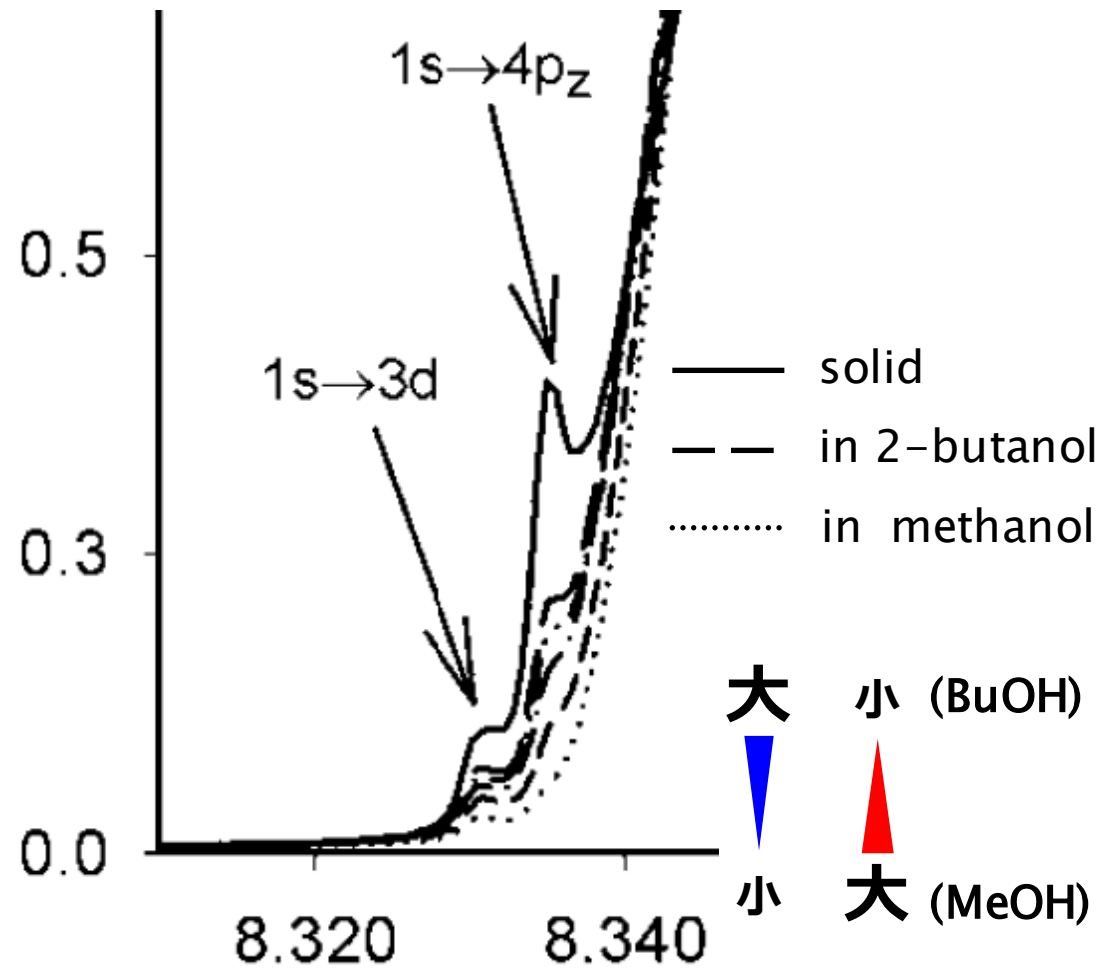
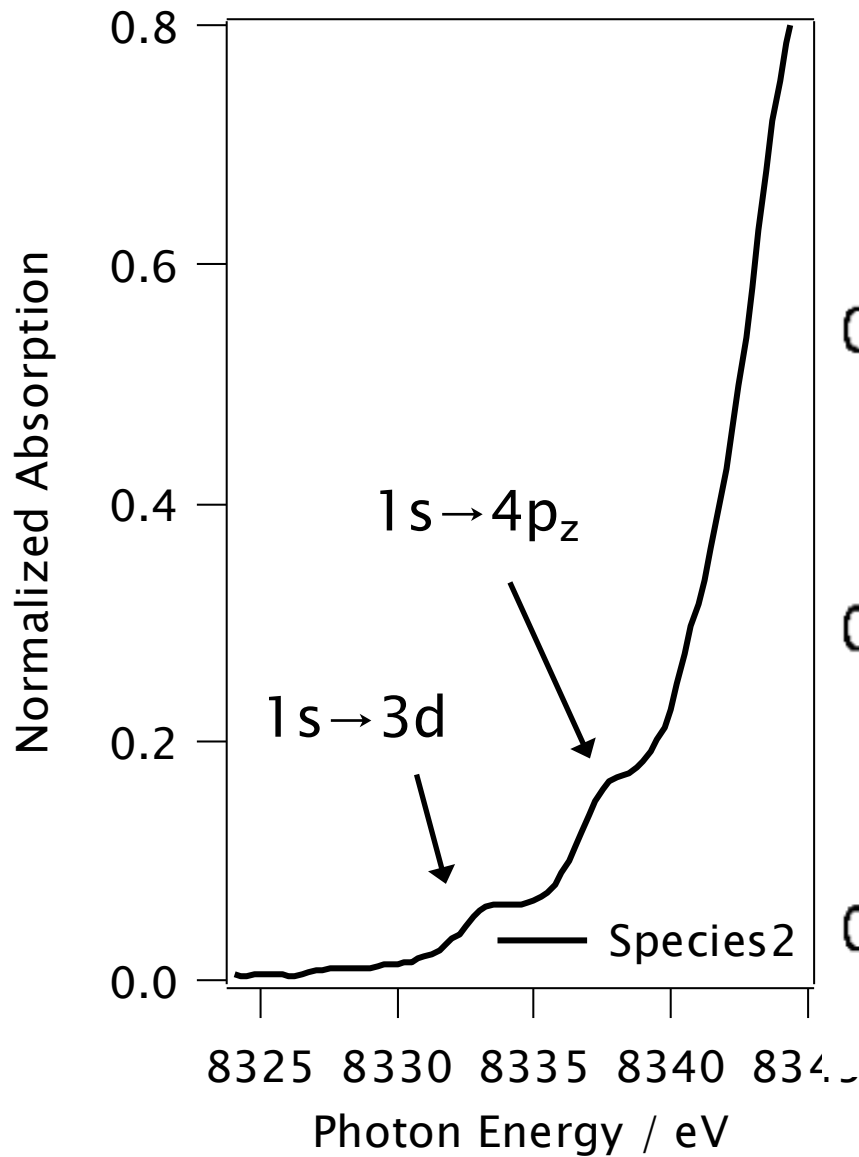
抽出された XANES スペクトルの帰属



M. P. Feth et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 839.

Species 2 の XANES スペクトルが Ni(bpy)PhBr に帰属できた

抽出された XANES スペクトルの帰属

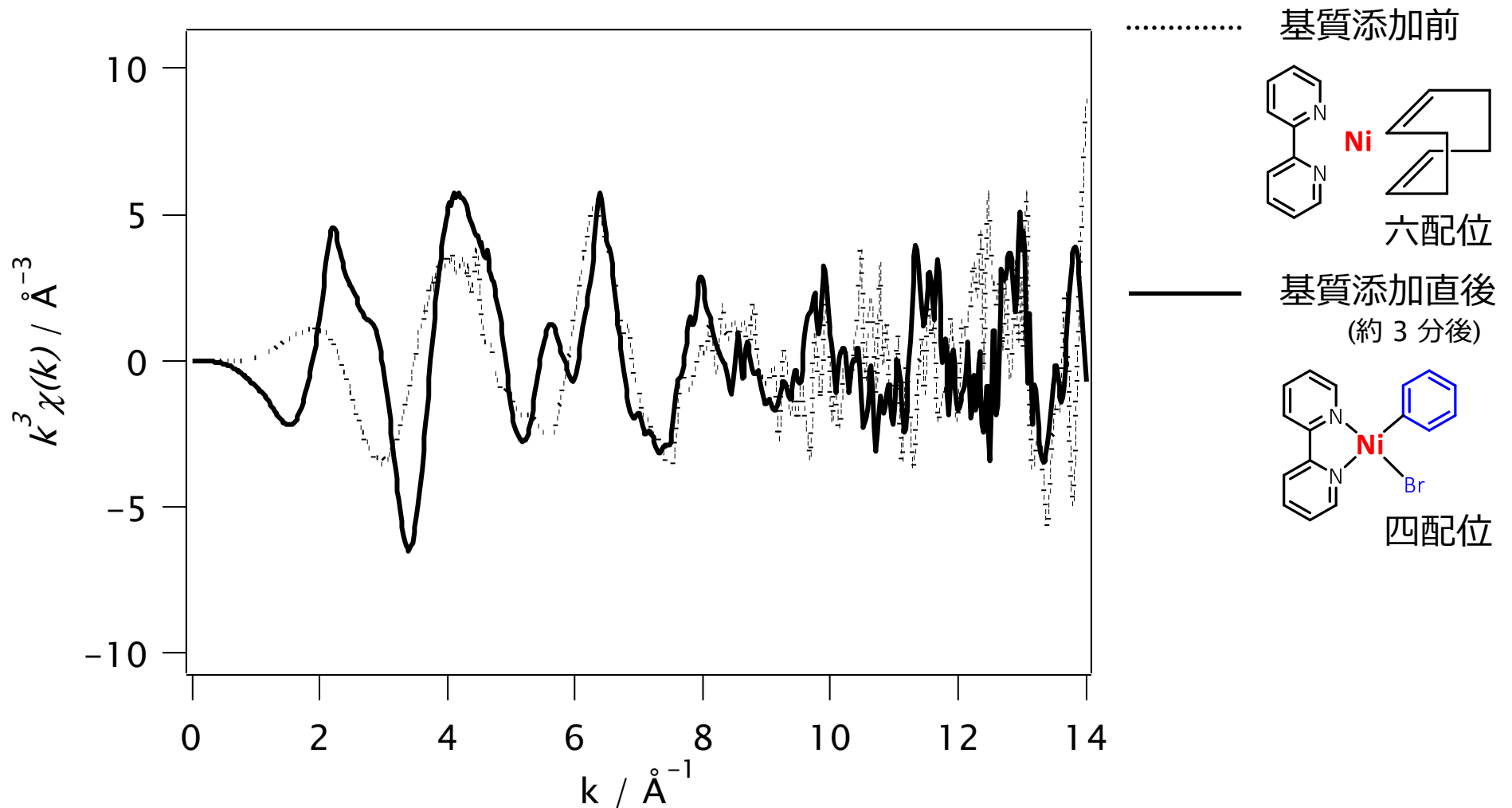


プレッジピーク 配位性

M. P. Feth et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 839.

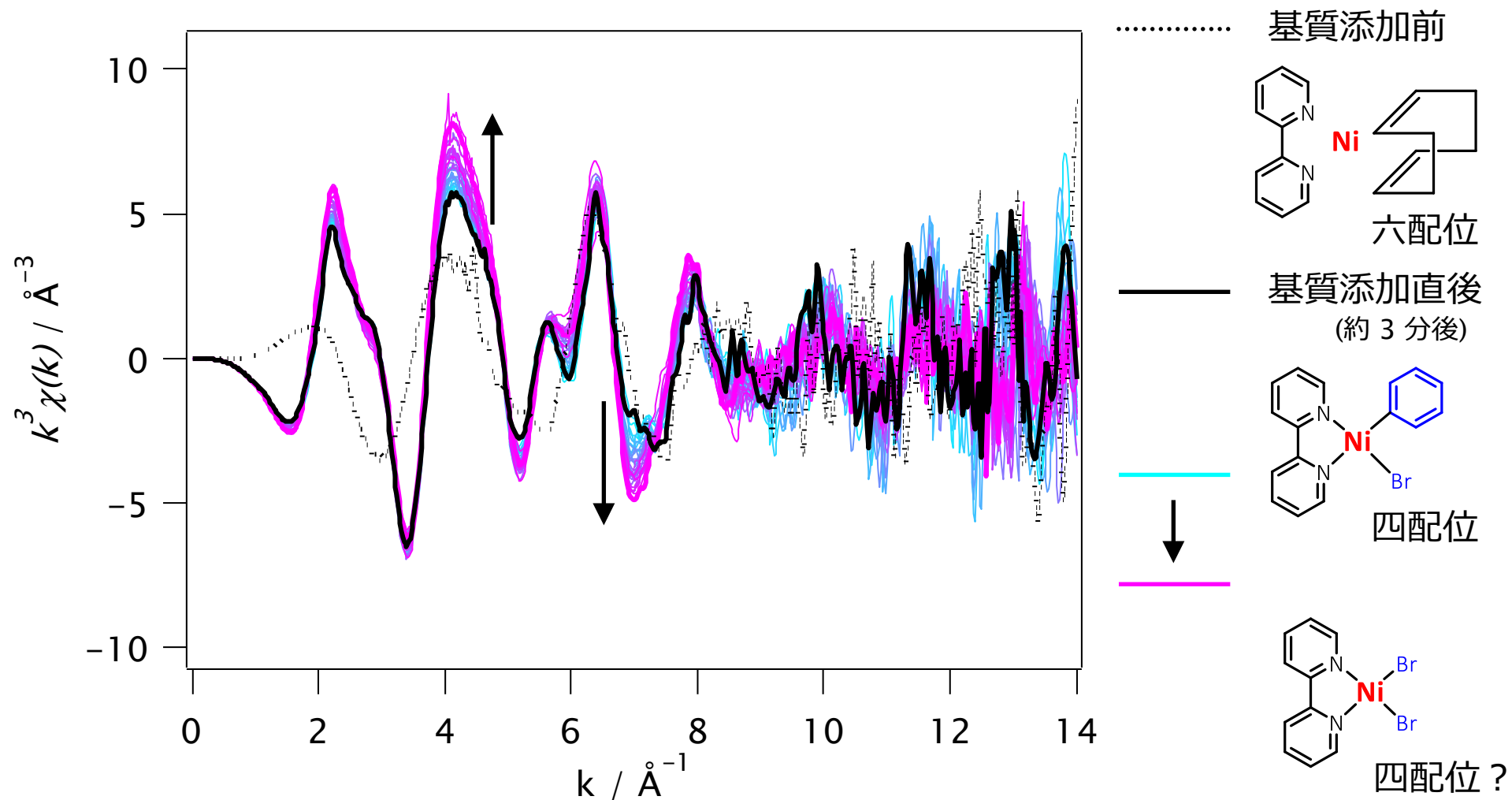
Species 2 のプレッジピークの大きさから溶媒の影響が示唆された

Ni K-edge EXAFS スペクトルの時間変化



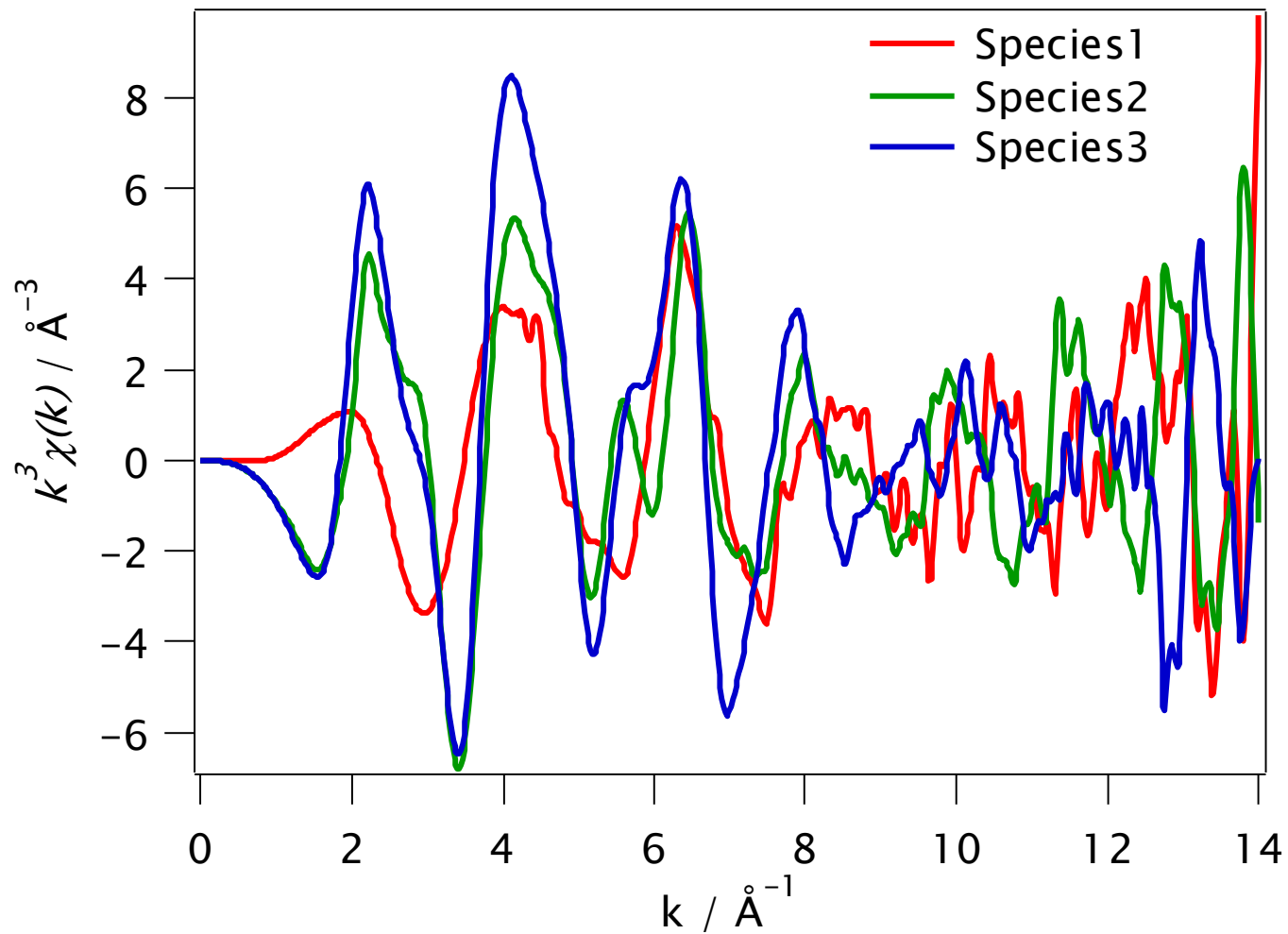
EXAFS の変化はニッケル錯体の構造の大きな変化を示唆

Ni K-edge EXAFS スペクトルの時間変化



1時間半かけて、ニッケル種が徐々に変化していく様子が捉えられた

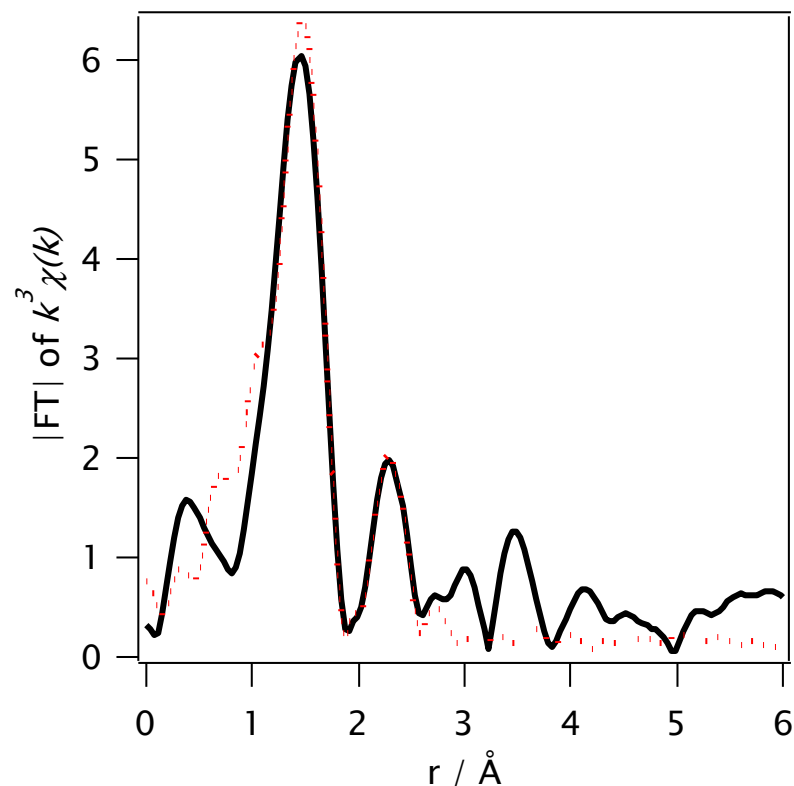
反応速度式に基づく独立な EXAFS スペクトルの抽出



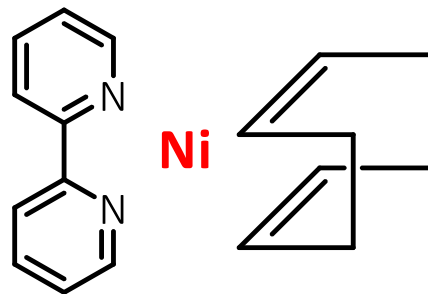
それぞれ独立な EXAFS スペクトルが抽出された

EXAFS に対するカーブフィッティング (Species 1)

$\Delta k = 2.3 - 12 \text{ \AA}^{-1}$ $\Delta R = 1.1 - 2.8 \text{ \AA}$
R factor = 20 %

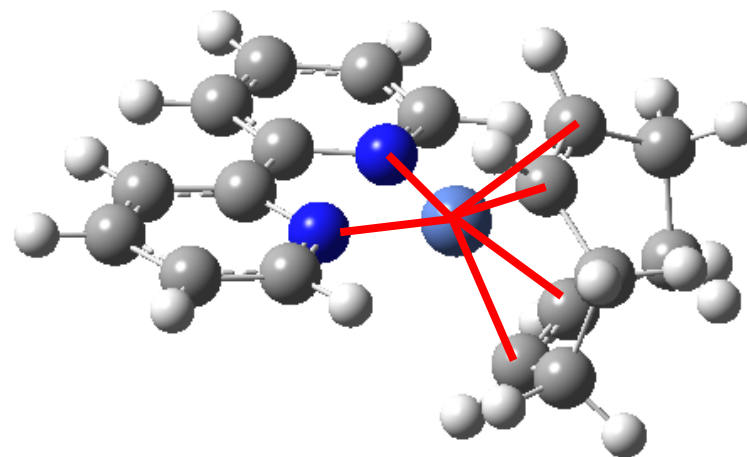


— Species1 extracted by MLS
..... Curve Fitting



	N	R	dE	DW
Ni-C	4.1	2.16	9.2	0.136
Ni-N	2.0	1.93	-14.6	0.065
Ni-C	8.0	2.82	-20.1	0.131

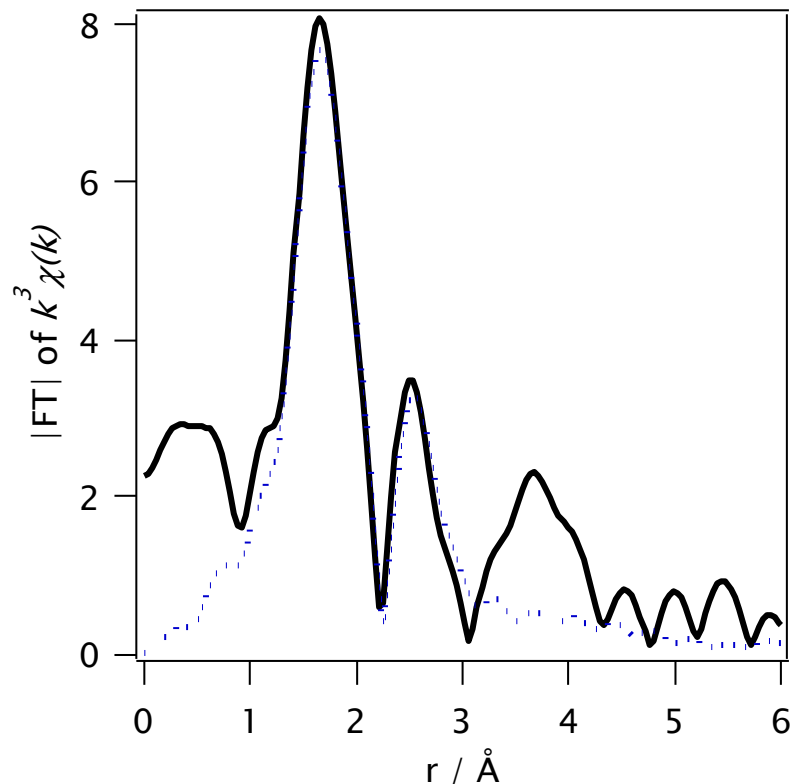
N: 配位数、R:結合距離(Å)、dE:エッジシフト(eV)
DW:デバイワラー因子 (Å⁻¹)



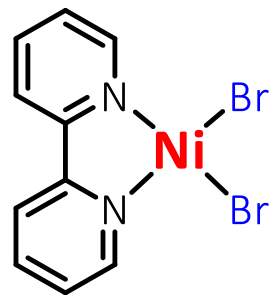
Species1 の EXAFS スペクトルが Ni(cod)(bpy) に帰属できた

EXAFS に対するカーブフィッティング (Species 3)

$\Delta k = 3.0 - 12 \text{ \AA}^{-1}$ $\Delta R = 1.3 - 2.9 \text{ \AA}$
 R factor = 13 %

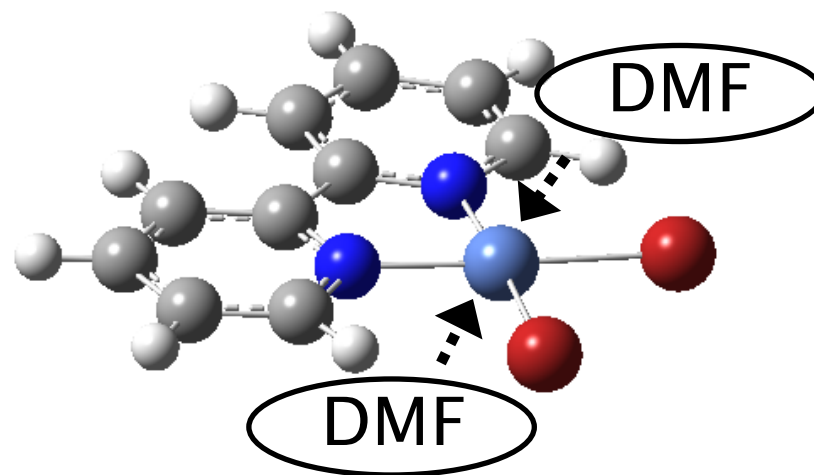


— Species3 extracted by MLS
 Curve Fitting



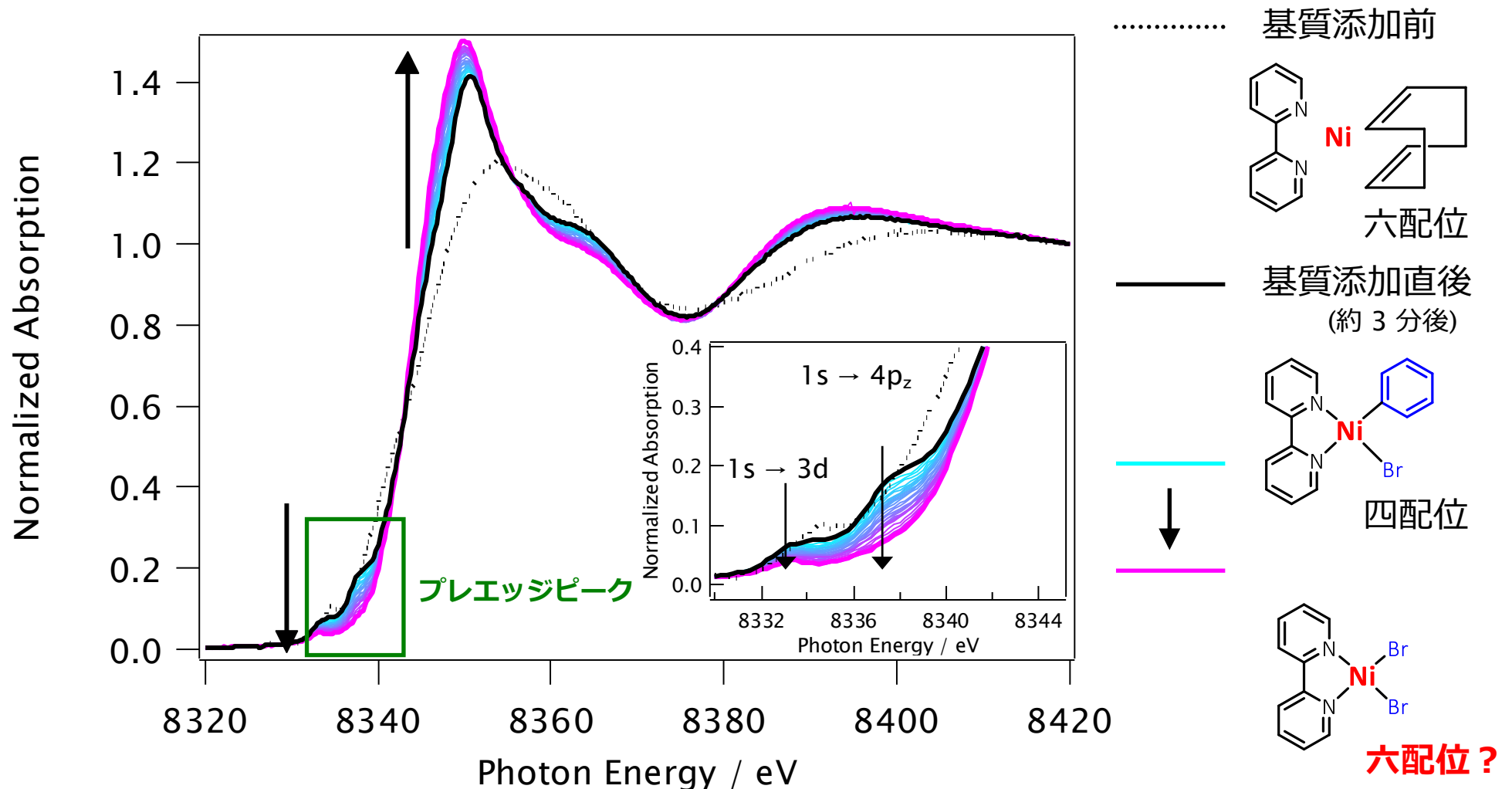
	N	R	dE	DW
Ni-N(O)	3.9	2.04	-1.4	0.081
Ni-Br	2.3	2.43	-6.6	0.115
Ni-C	6.5	2.99	5.7	0.125

N: 配位数、R:結合距離(Å)、dE:エッジシフト(eV)
 DW:デバイワラー因子 (Å⁻¹)



Species3 の EXAFS スペクトルが Ni(bpy)Br₂(DMF)₂ に帰属できた

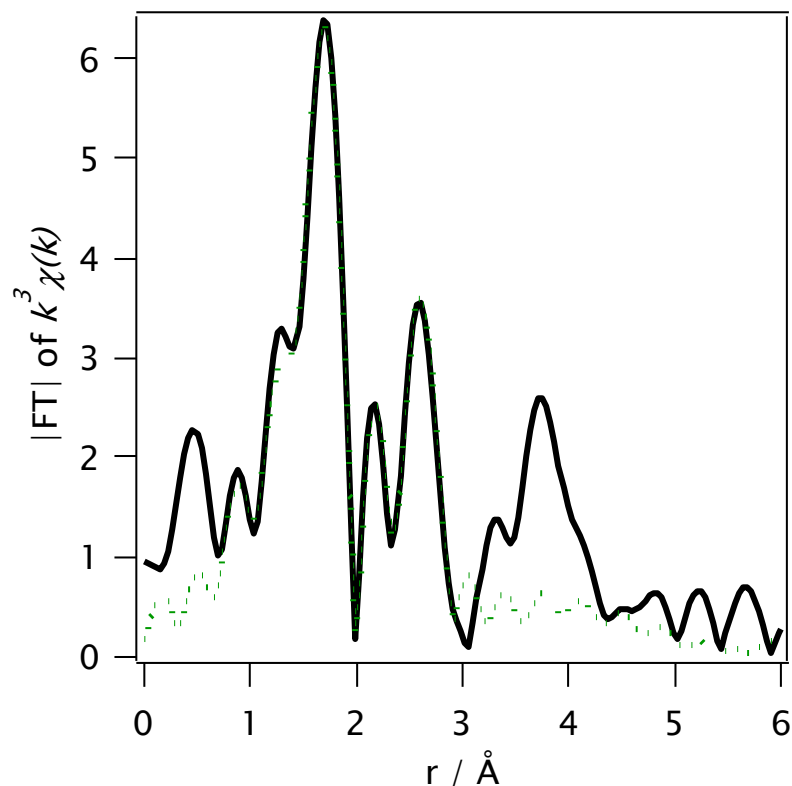
Ni K-edge XANES スペクトルの時間変化



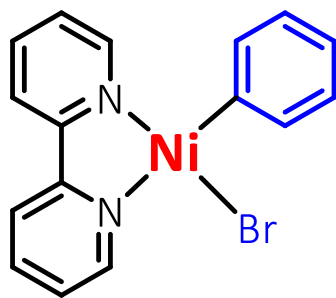
1時間半かけて、ニッケル種が徐々に変化していく様子が捉えられた

EXAFS に対するカーブフィッティング (Species 2)

$\Delta k = 2.9 - 12 \text{ \AA}^{-1}$ $\Delta R = 1.4 - 3.1 \text{ \AA}$
R factor = 21 %

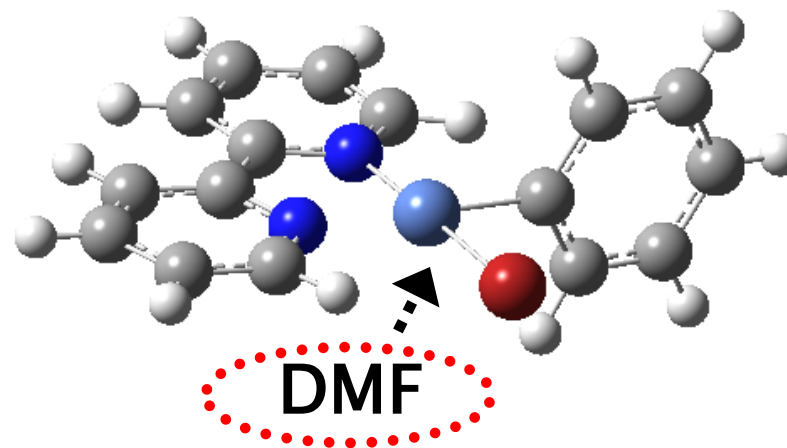


— Species2 extracted by MLS
..... Curve fitting



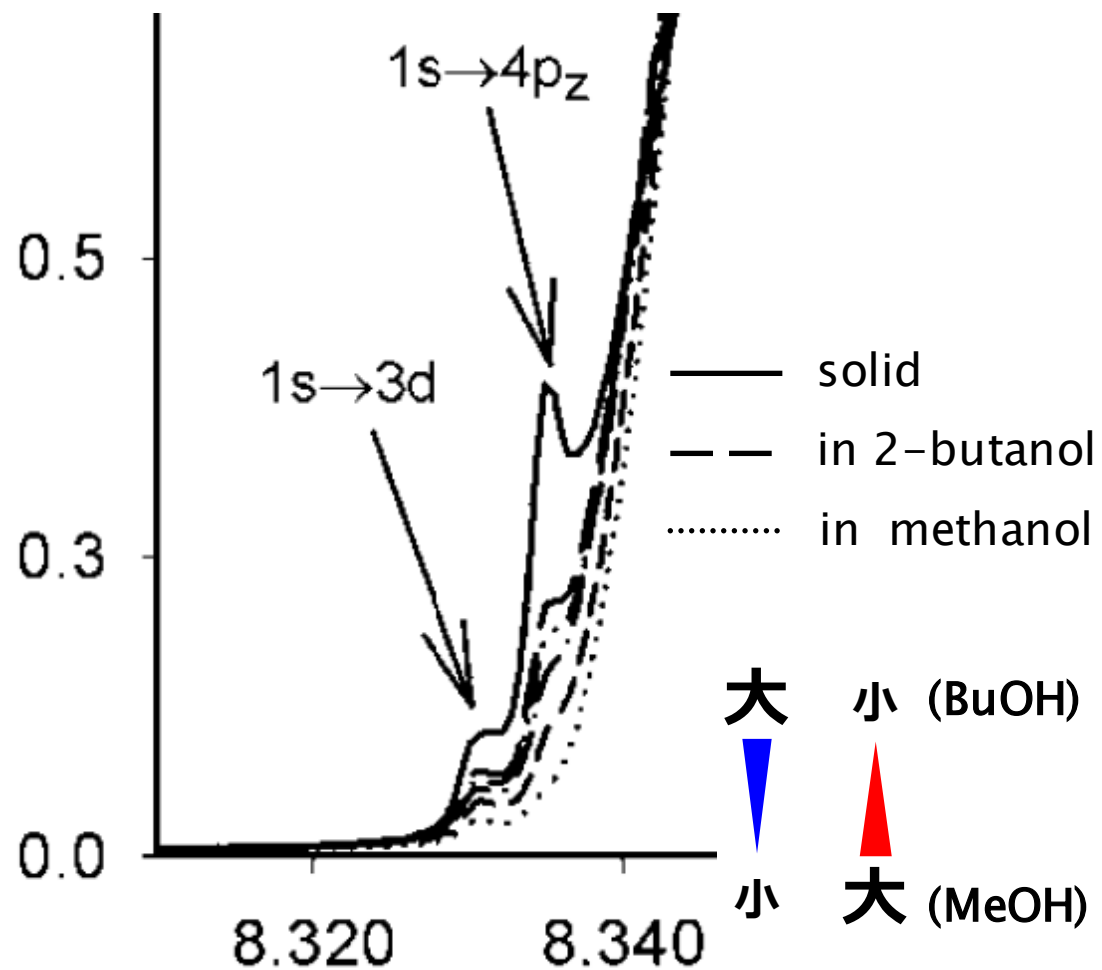
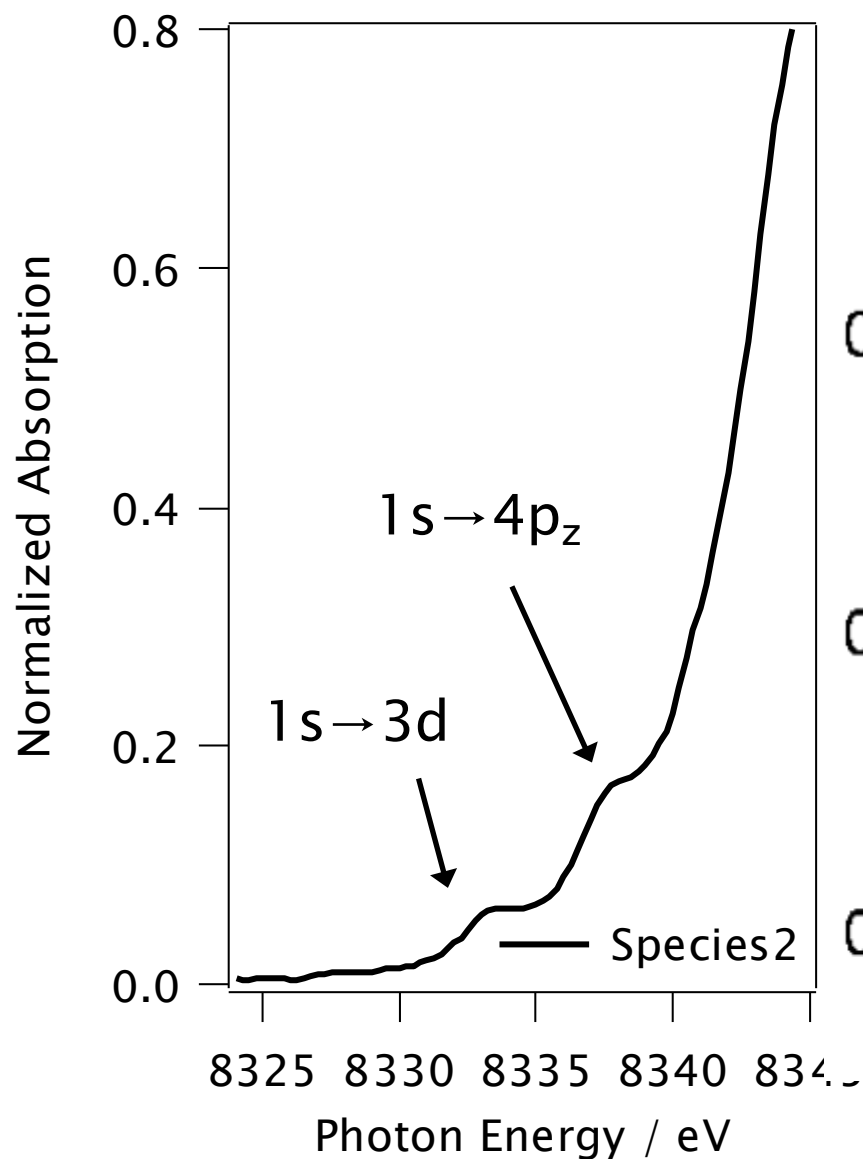
	N	R	dE	DW
Ni-C(O)	2.3	2.11	-1.1	0.040
Ni-N	1.8	2.01	9.8	0.066
Ni-Br	0.9	2.57	-3.2	0.110
Ni-C	5.5	2.94	0.9	0.086

N: 配位数、R:結合距離(Å)、dE:エッジシフト(eV)
DW:デバイワラー因子 (Å⁻¹)



Species2 の EXAFS スペクトルが Ni(bpy)PhBr(DMF) に帰属できた

抽出された XANES スペクトルの帰属



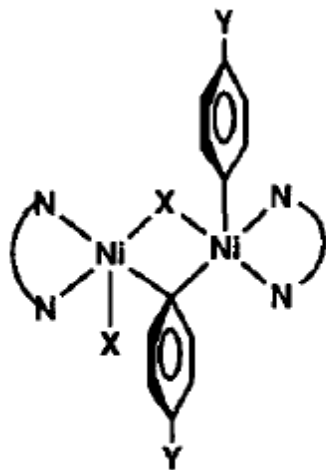
プレッジピーク 配位性

M. P. Feth et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 839.

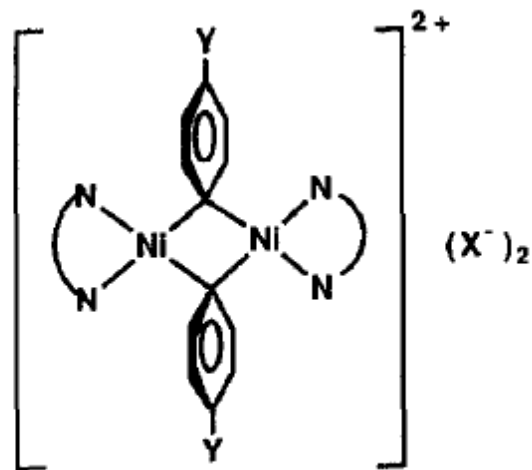
Species 2 のプレッジピークの大きさから溶媒の影響が示唆された

二量化中間体の考察

山本先生らにより提案されている2つの二量化中間体の構造

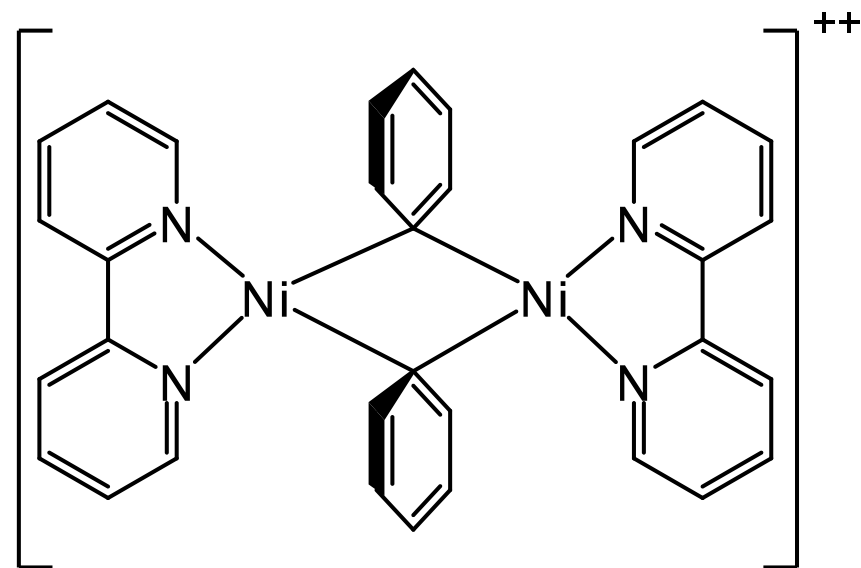
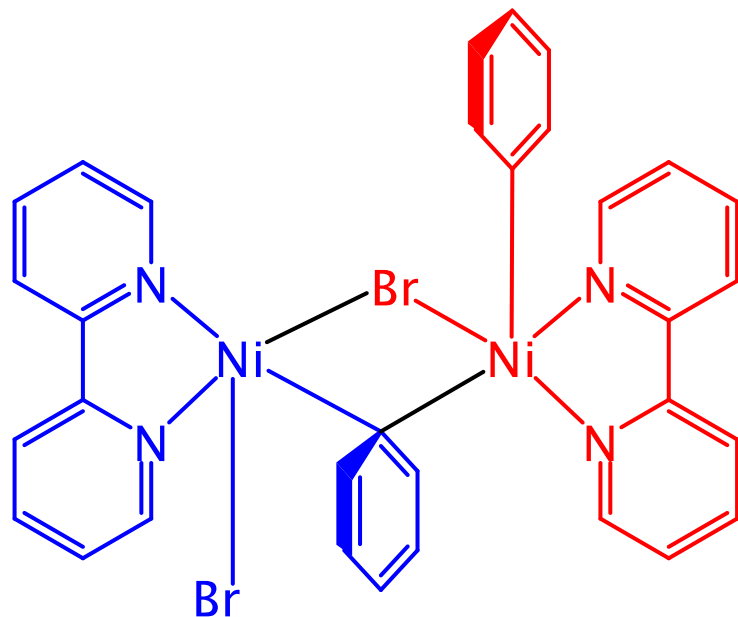


(A)



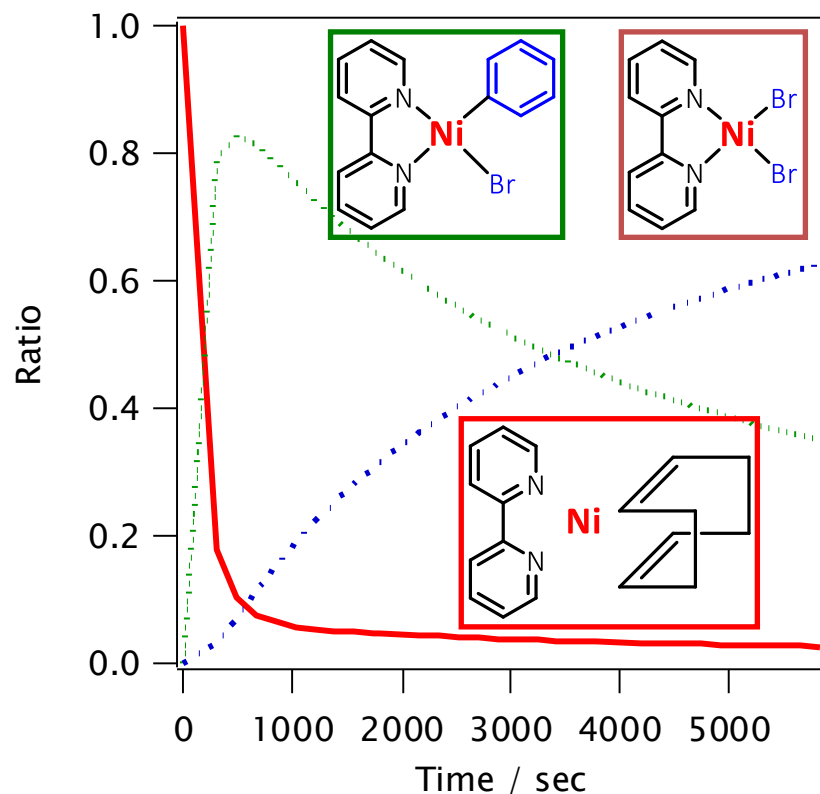
(B)

T. Yamamoto et al., *J. Organomet. Chem.*, 1992, 428, 223.

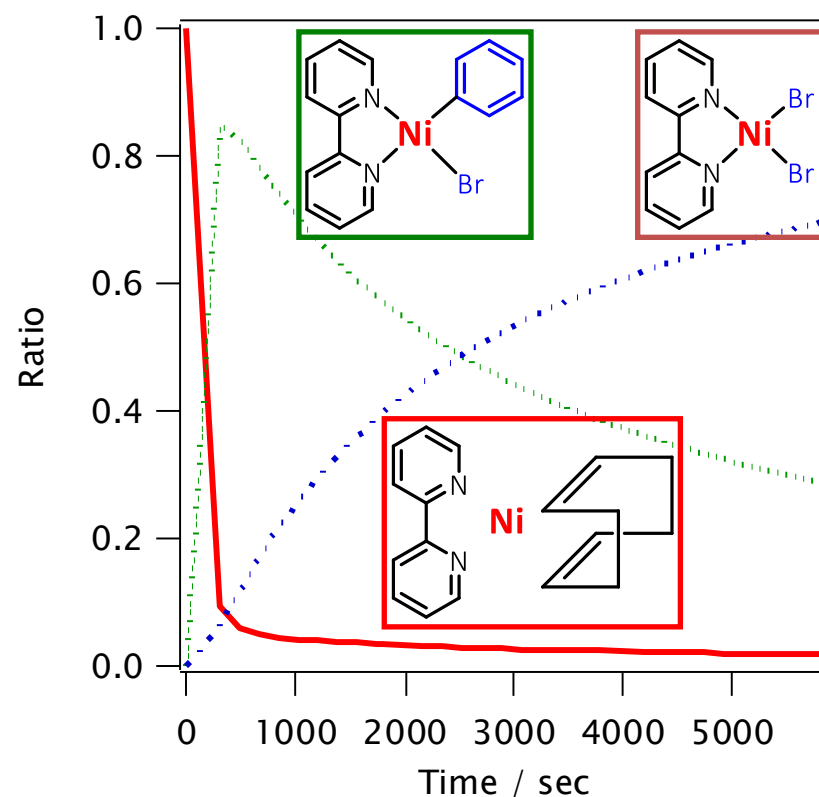


濃度の時間変化

XANES スペクトル解析結果



EXAFS スペクトル解析結果

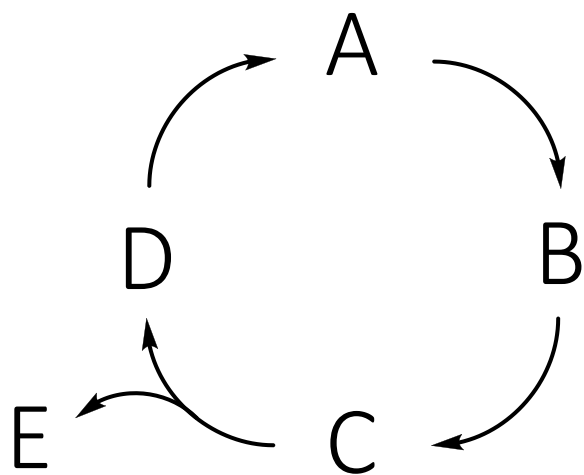


XANES および EXAFS スペクトルに対する速度論的解析から得られた各化学種の濃度の時間変化はほぼ一致した

別々に解析した XANES および EXAFS スペクトル結果の対応が確かめられた

まとめ

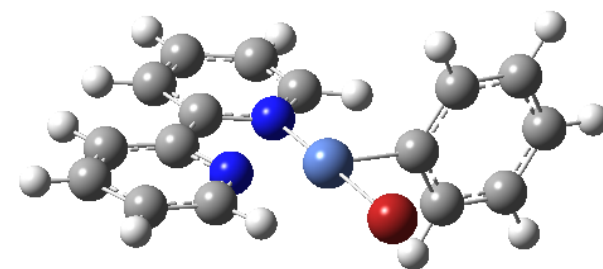
- In situ 時分割 XAFS 測定をニッケル錯体による均一系触媒反応に対して適用した
- 得られたXAFSスペクトルを反応速度式に基づいて解析することで、反応系中に存在する各錯体種の構造および濃度の時間変化を明らかにした



In situ 時分割 XAFS



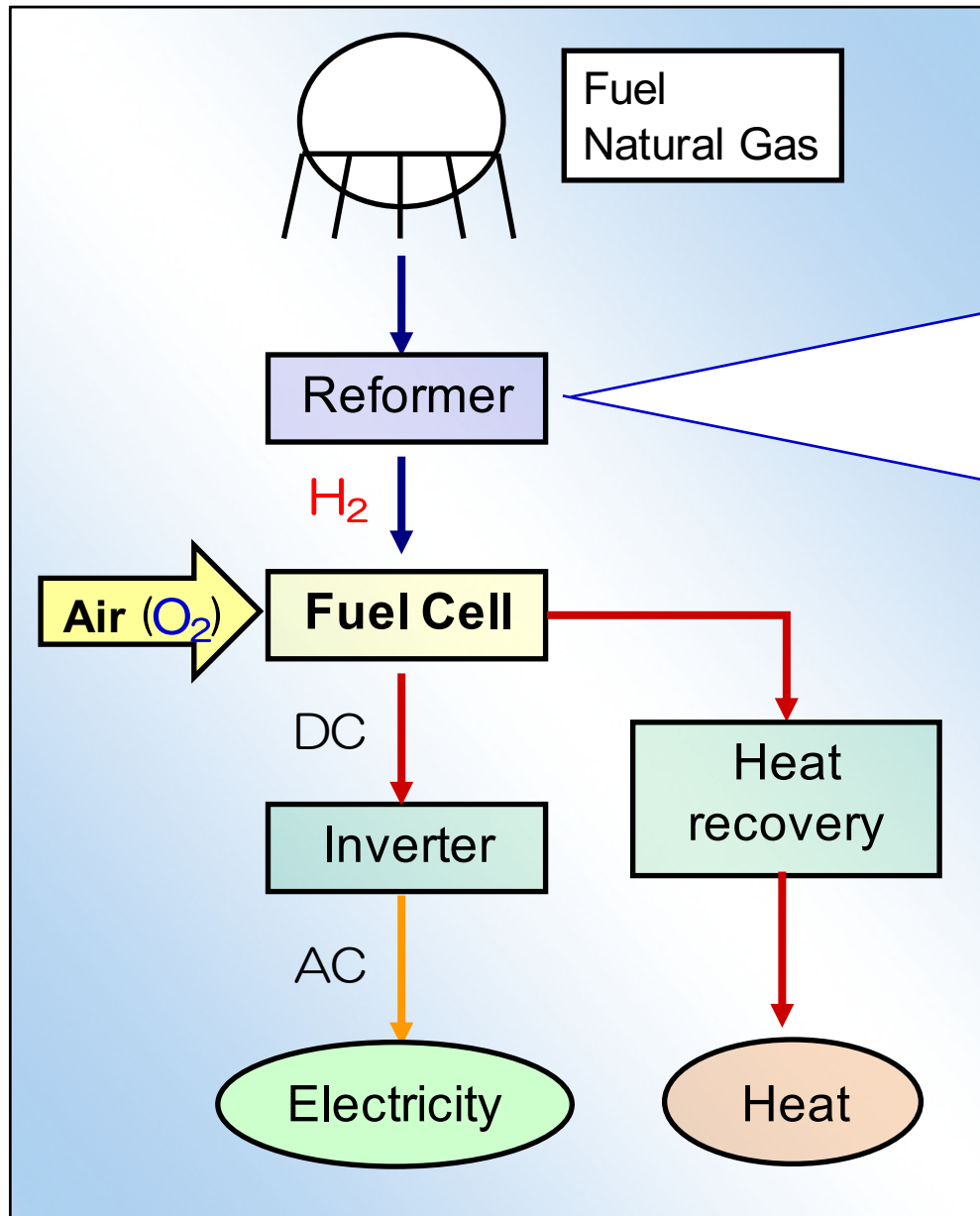
因子分析
速度論的解析



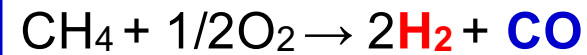
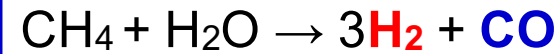
単離困難な反応中間体の構造

Fuel-cell cogeneration system

H₂ sources

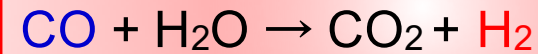


Steam reforming(700°C)



CO = 10 %

CO shift reaction(400°C/200°C)



CO = 1 %

CO selective oxidation(120-200°C)



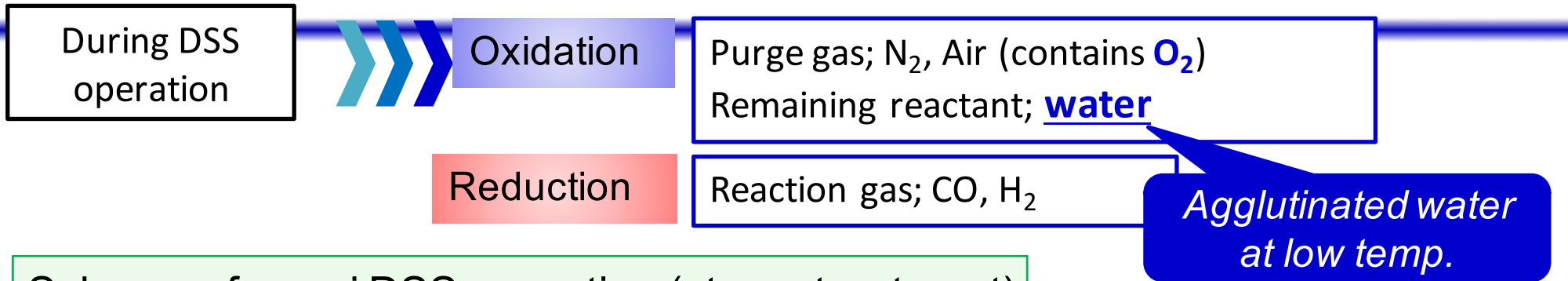
CO < 20 ppm

H₂

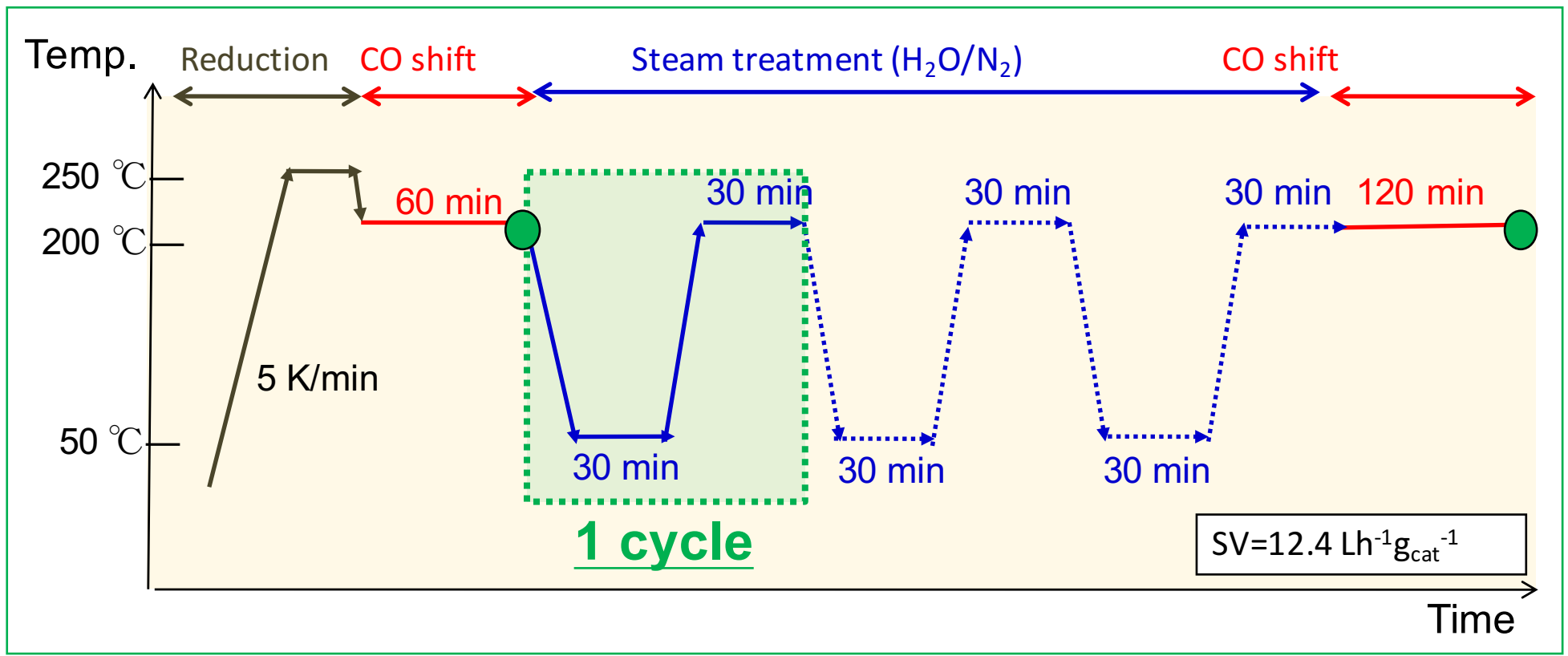
Operation

Frequent DSS operations

*DSS; Daily Startup and Shutdown

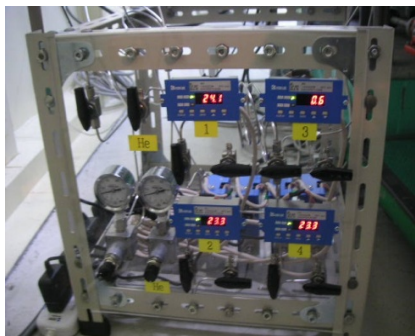


Scheme of quasi DSS operation (steam treatment)

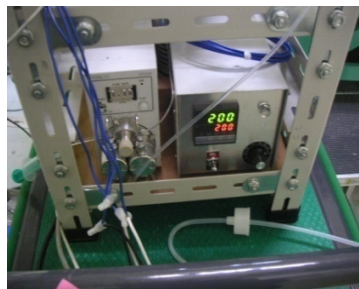


Reduction; H₂/N₂=5/95, Steam; H₂O/N₂=25/75
 WGS reaction; CO/CO₂/H₂O/H₂=7.3/7.3/27.2/58.3

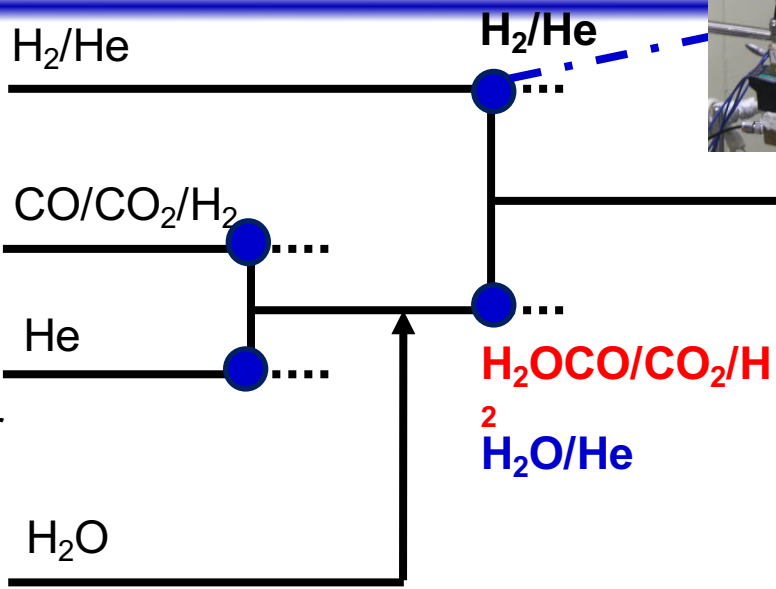
In-situ XAFS observation system



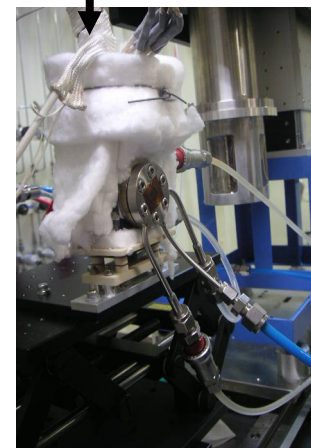
Mass flow controller



H₂O flow controller



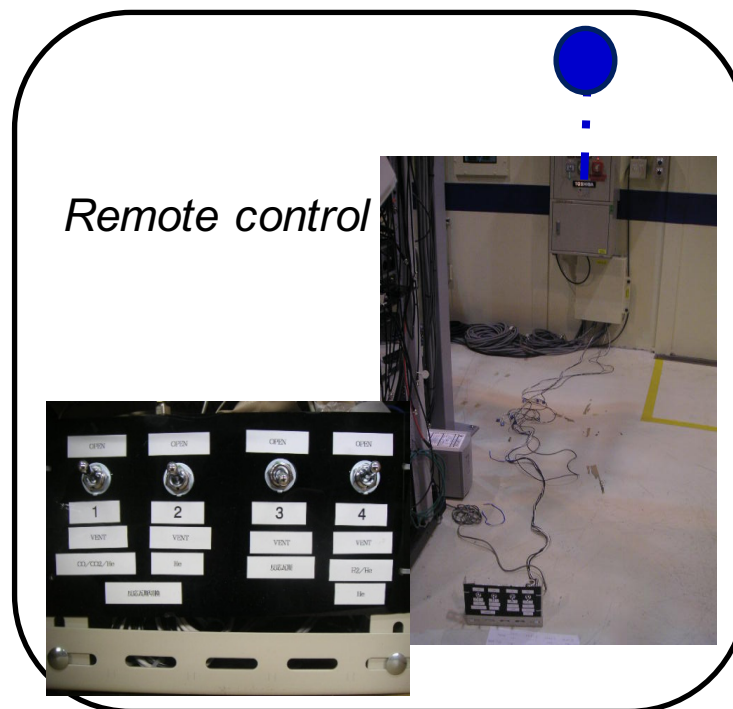
Electromagnetic valve



In-situ cell



H₂O trap



Remote control



QMASS

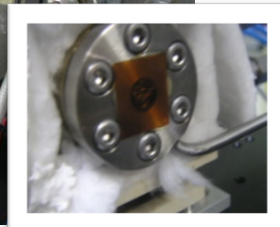
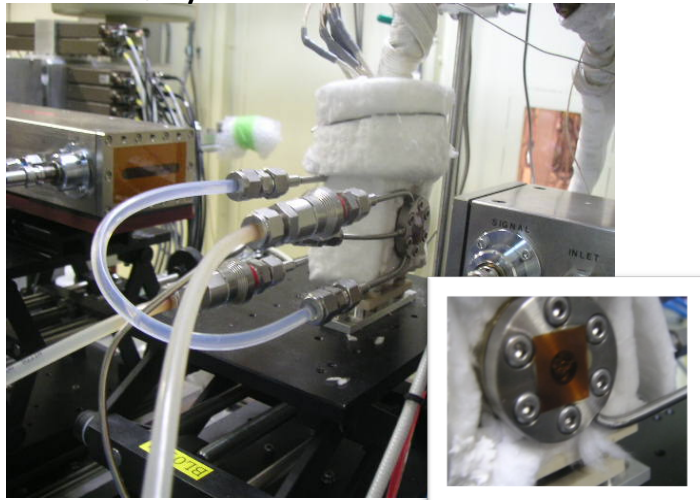
Gas treatment equipment

In-situ XAFS observation system

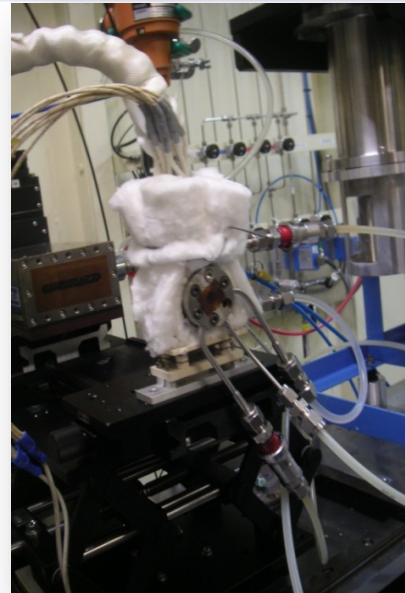
In-situ cell (Gas flow cell)

Designed ; Akane Suzuki (KEK-PF)

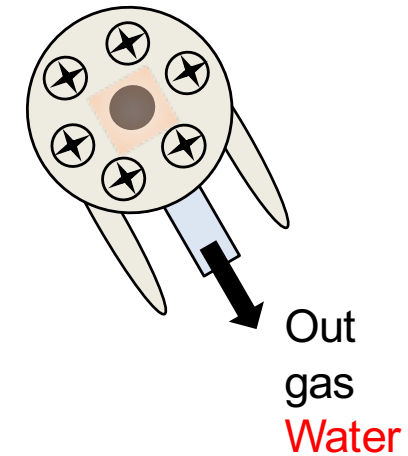
Produced ; Kyowashinku Co.



Kapton



▪ Skew capping



▪ Cooling water flow

<Operating tem. limit>

Kapton; 200 °C

Araldite bond; 100 °C



Using RT water
(without cooling)

▪ Gas changing method

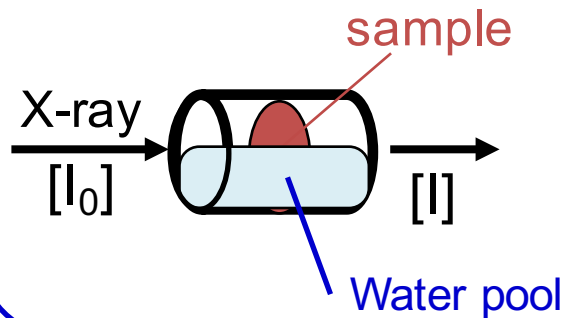
GAS1 → GAS2

① GAS1 OFF

② GAS2 ON

Problems

During steam treatment

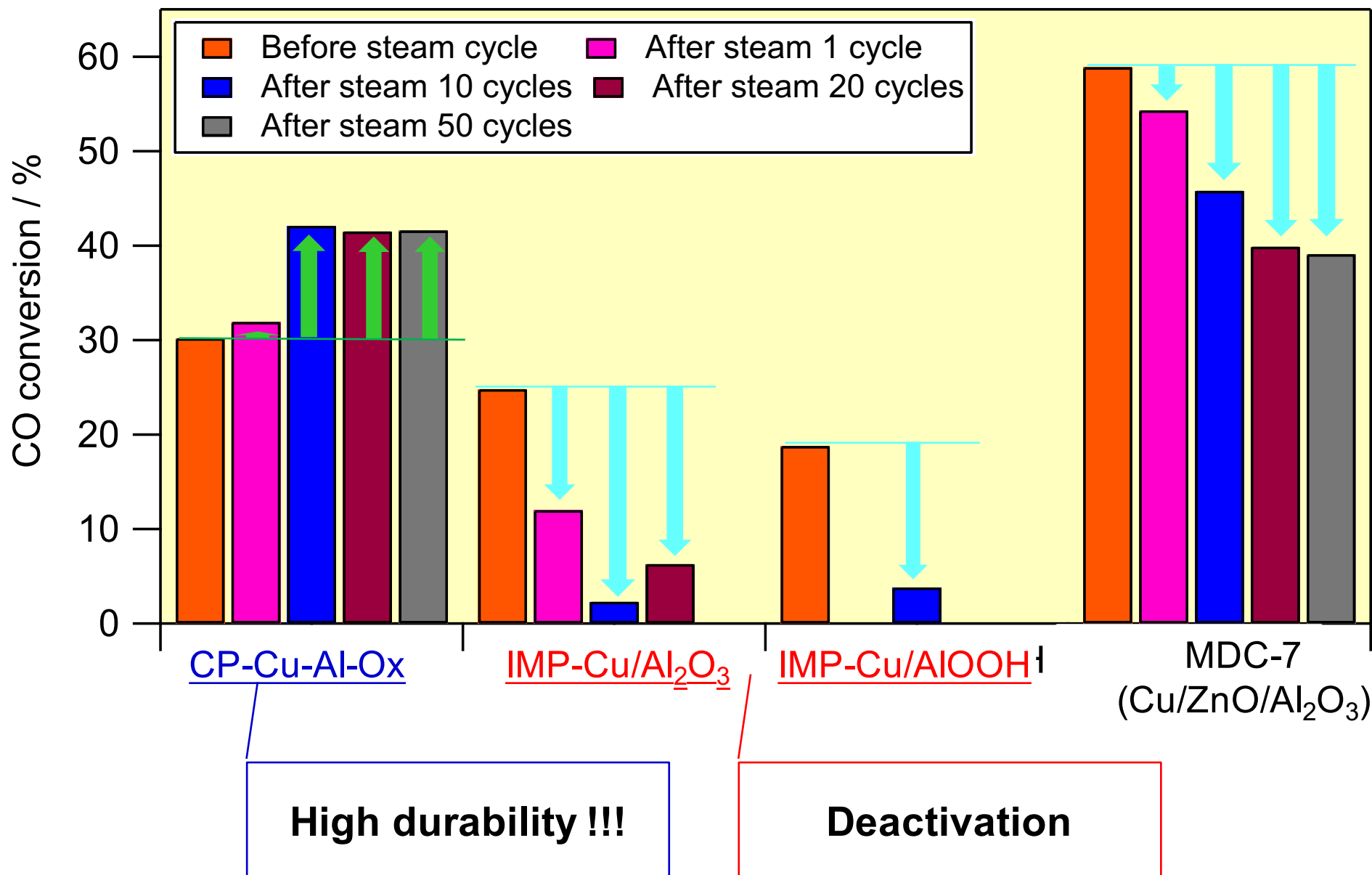


Sample was broken
Water cause bad spectra

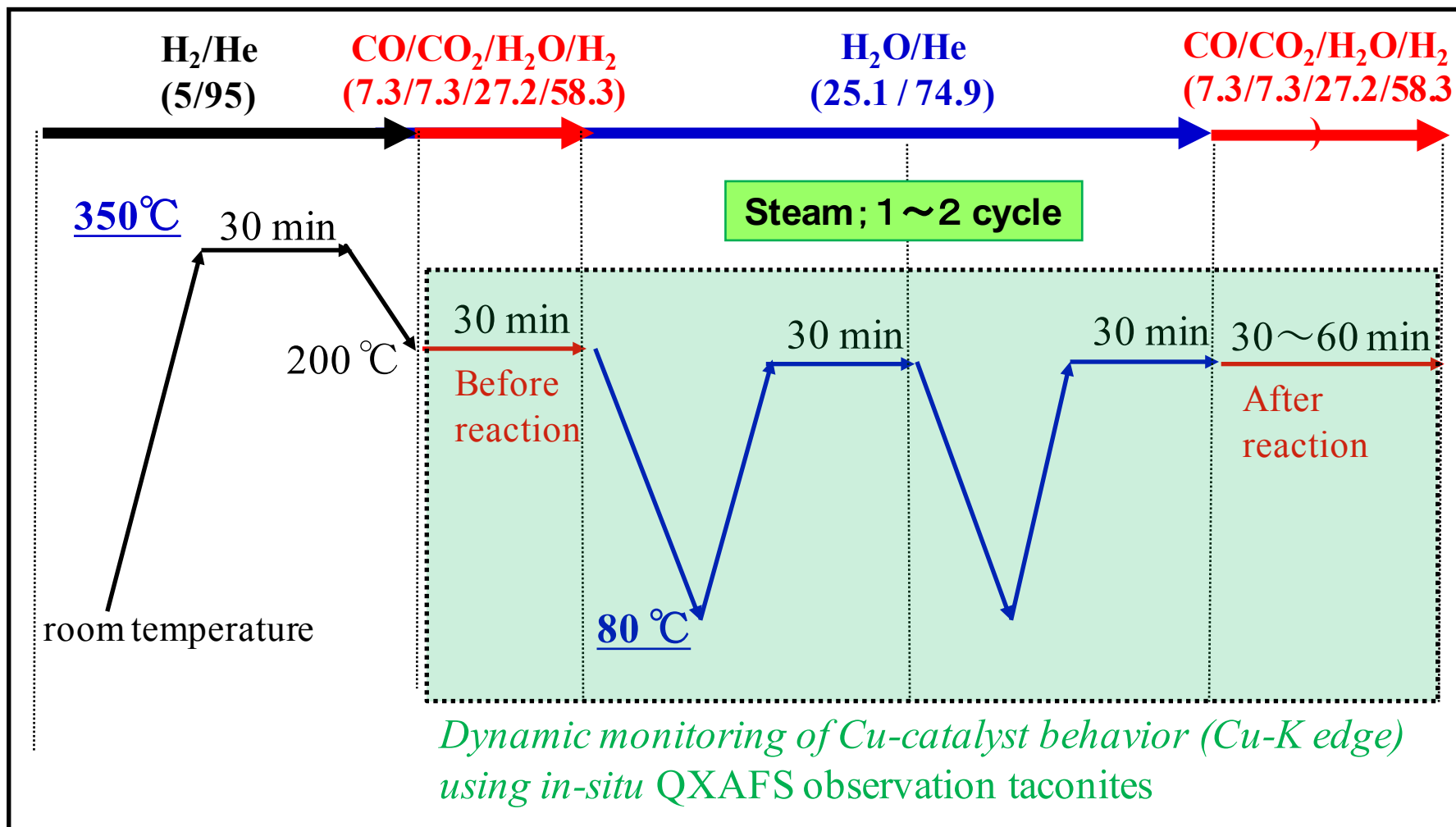


Sample was rolled

Behavior of Activity During DSS Operations under steam



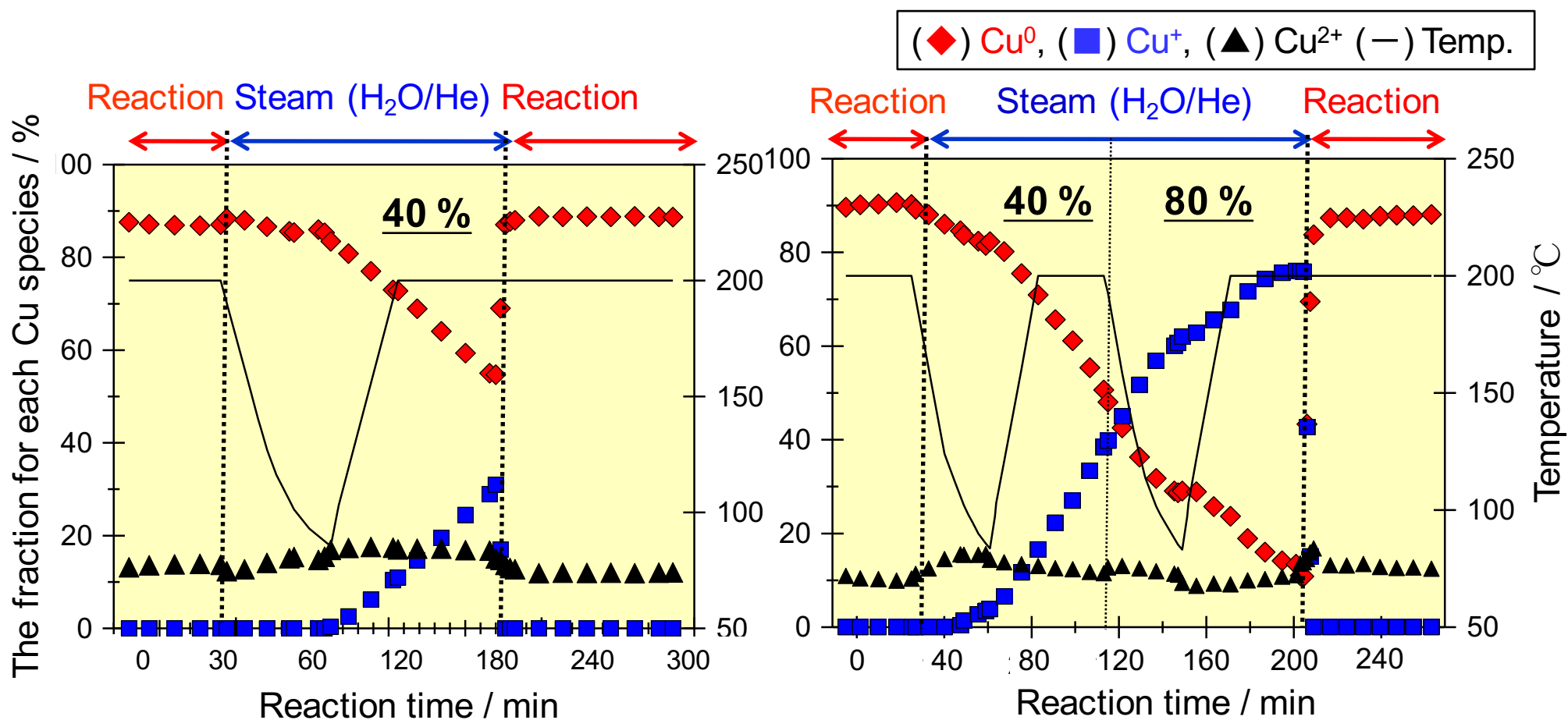
Scheme for in-situ XAFS observation



$$\text{SV} = 12.4 \times 10 \text{ Lh}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$$

Elucidation of the behavior of catalyst under steam DSS operations
Propose the deactivation mechanism

Fraction for each Cu species of CP-Cu-Al-Ox (1)



Under our scheme of DSS operations with steam

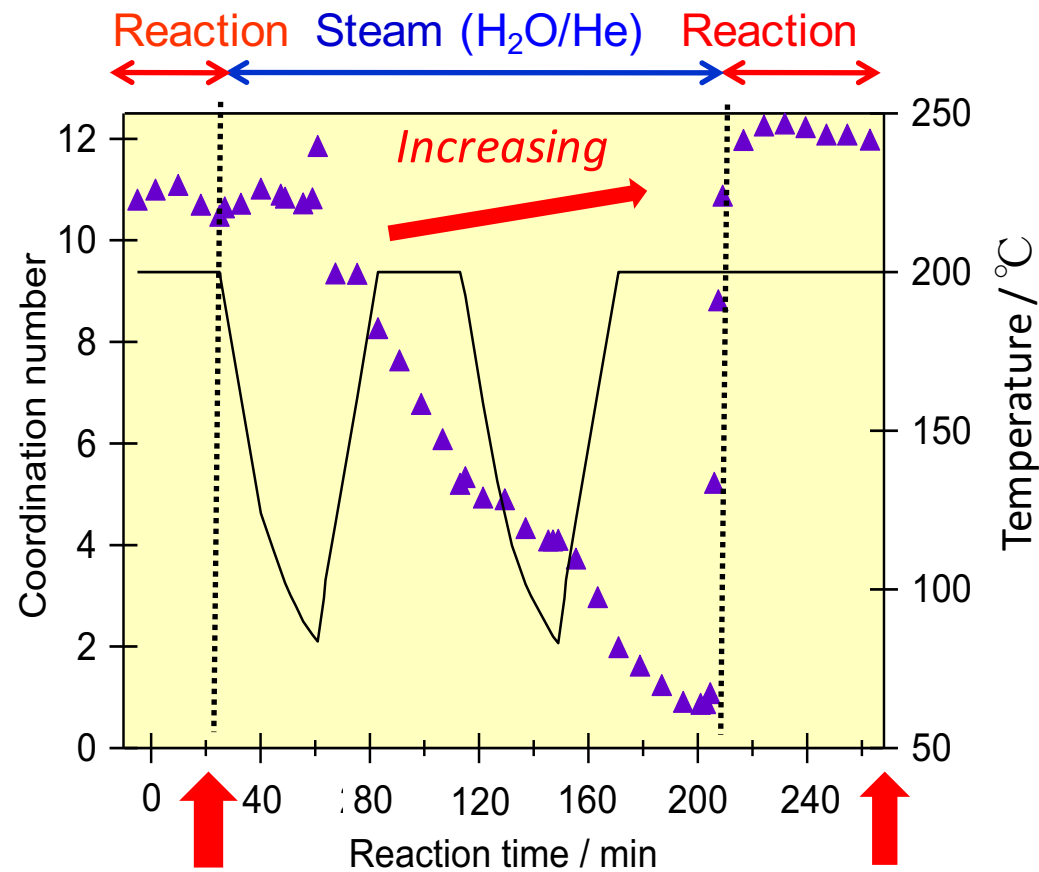
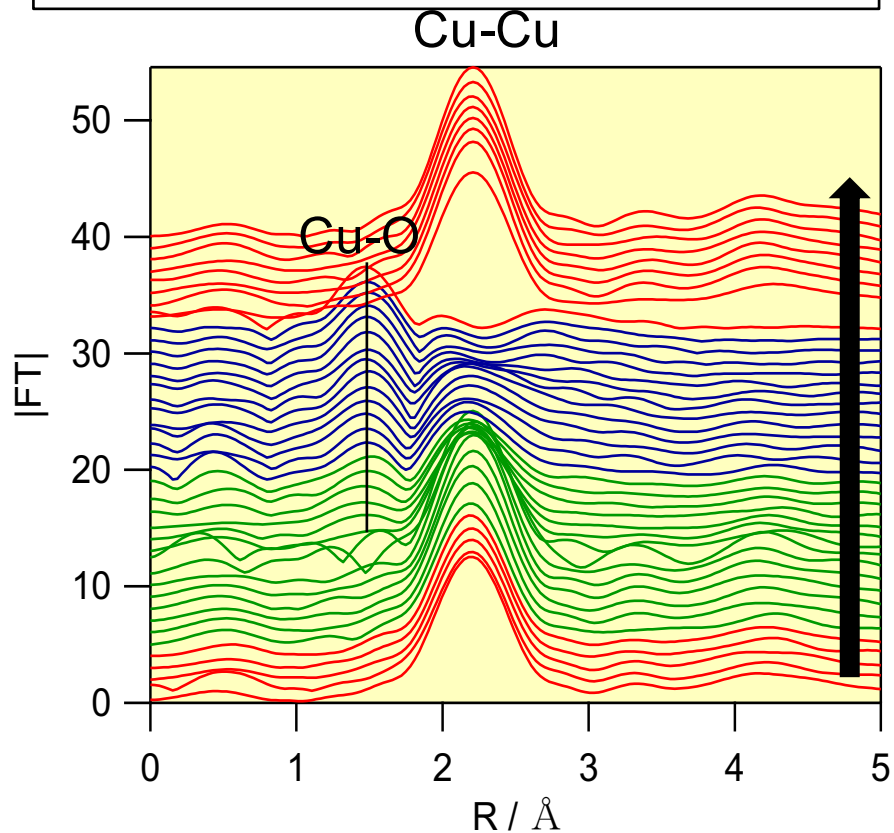
Cu metal was related to the active site.

Steam oxidized Cu metal to Cu⁺

Increasing steam treatments caused increasing the oxidized Cu amount.

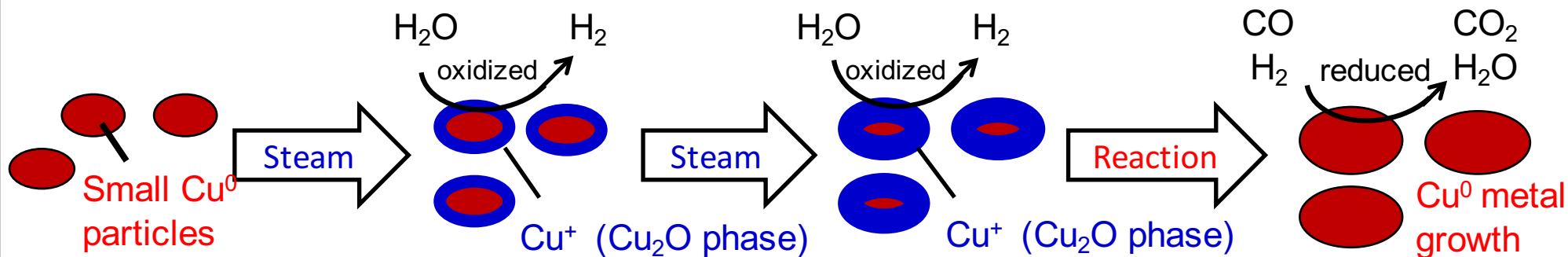
The fraction of Cu-Cu coordination number of CP-Cu-Al-Ox

Under reaction, Steam 1st, Steam 2nd

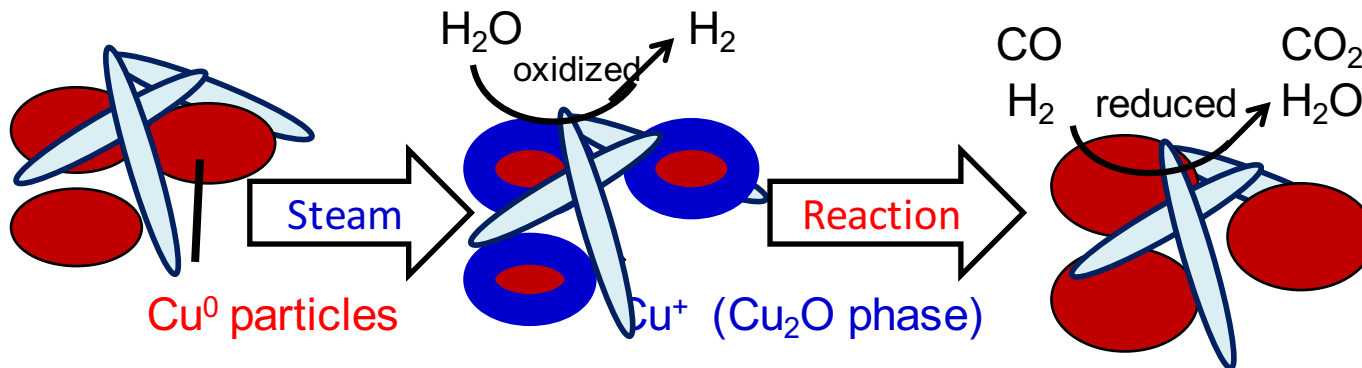
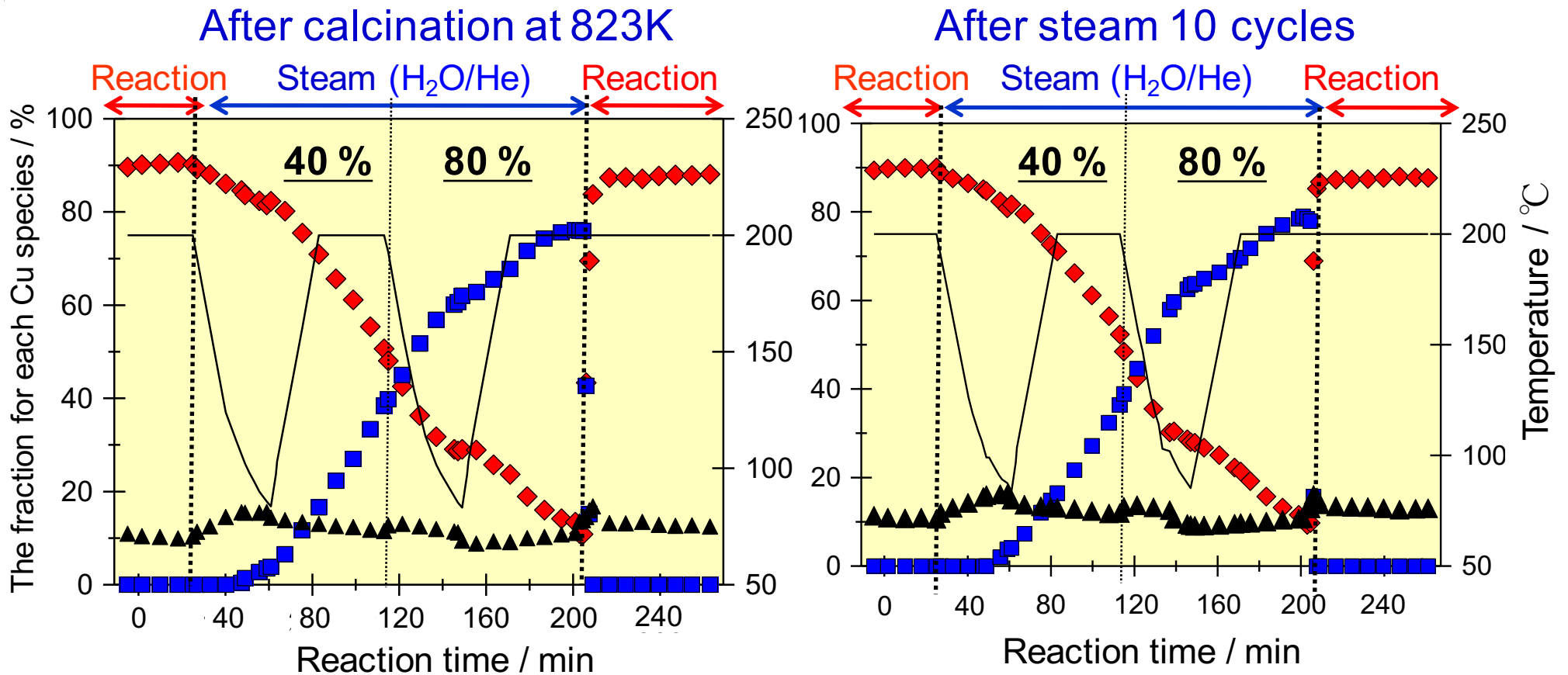


10.4 (2.52 Å)

11.9 (2.54 Å)



The fraction for each Cu species of CP-Cu-Al-Ox (2)



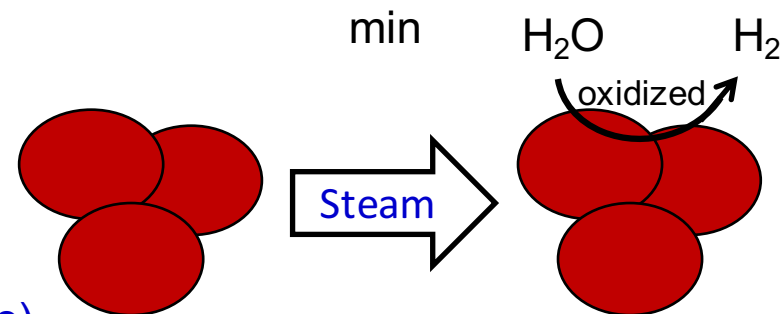
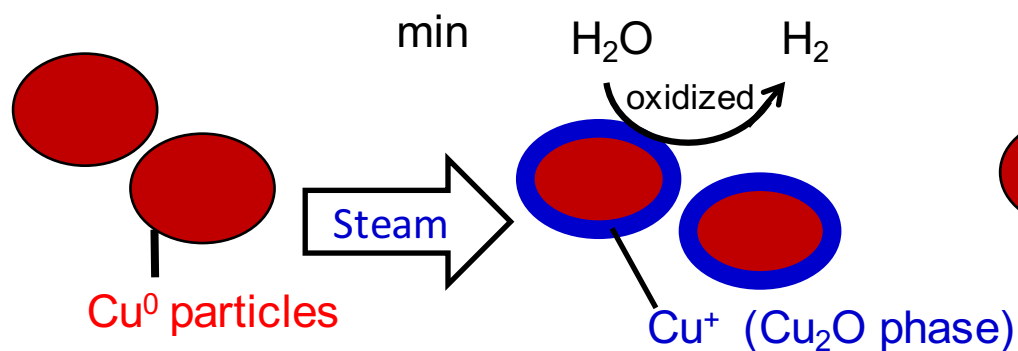
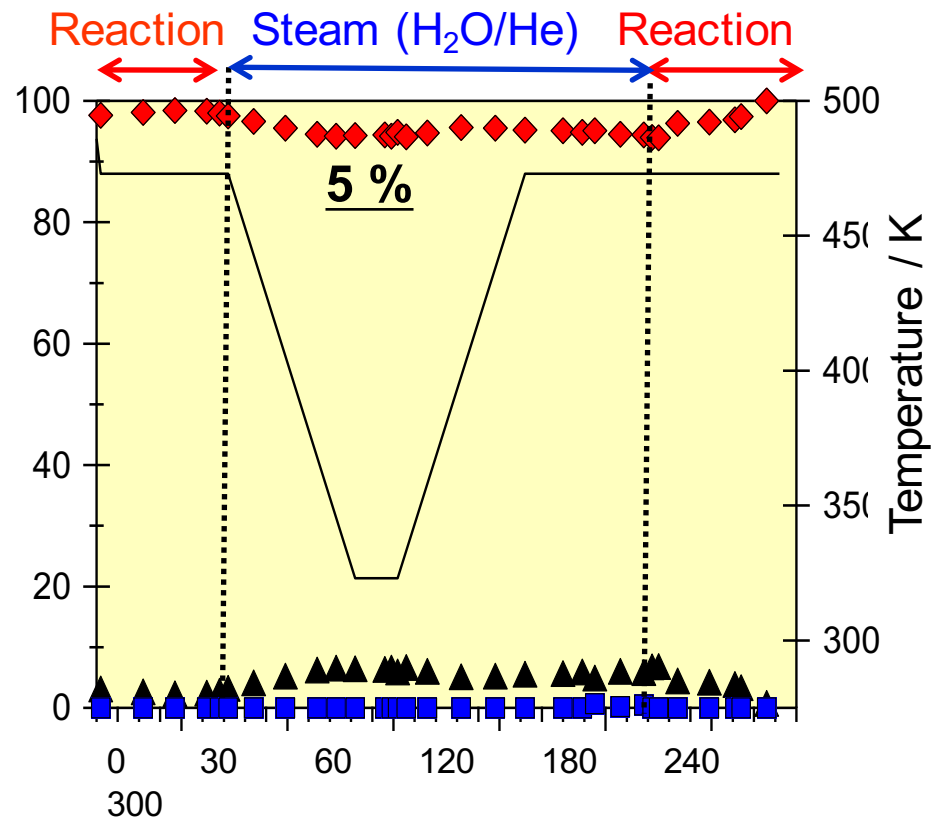
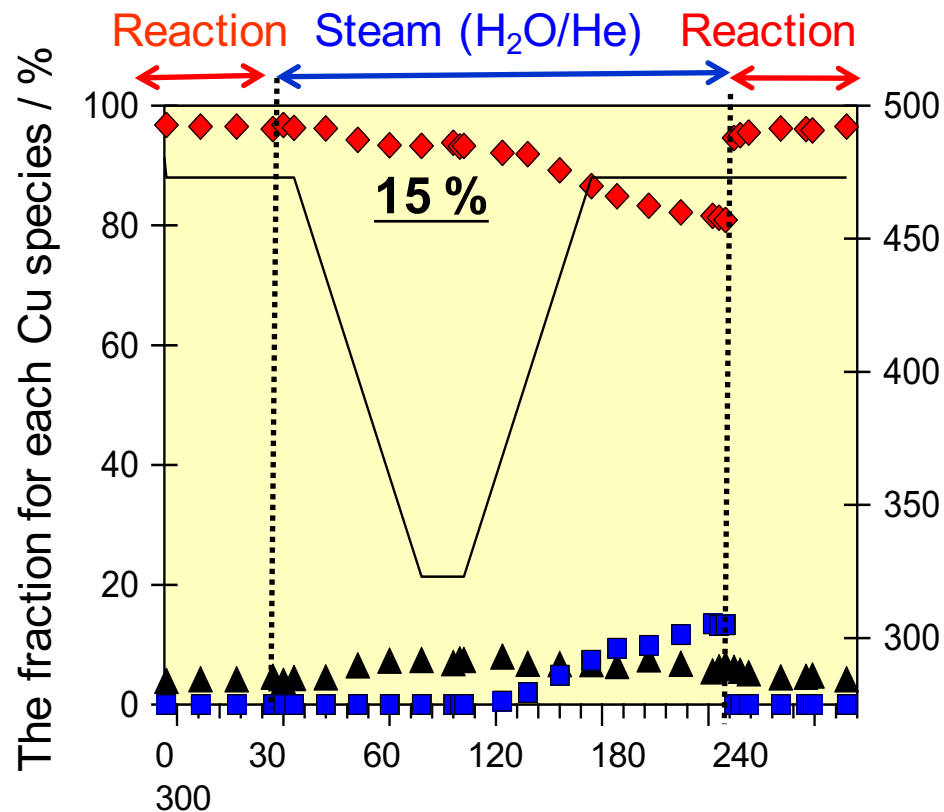
Cu particles were **stable** for repeating steam treatment

Cu⁰ growth has few affect to deactivation

The fraction for each Cu species of IMP-Cu-Al-Ox (2)

After calcination at 823K

After steam 20 cycles



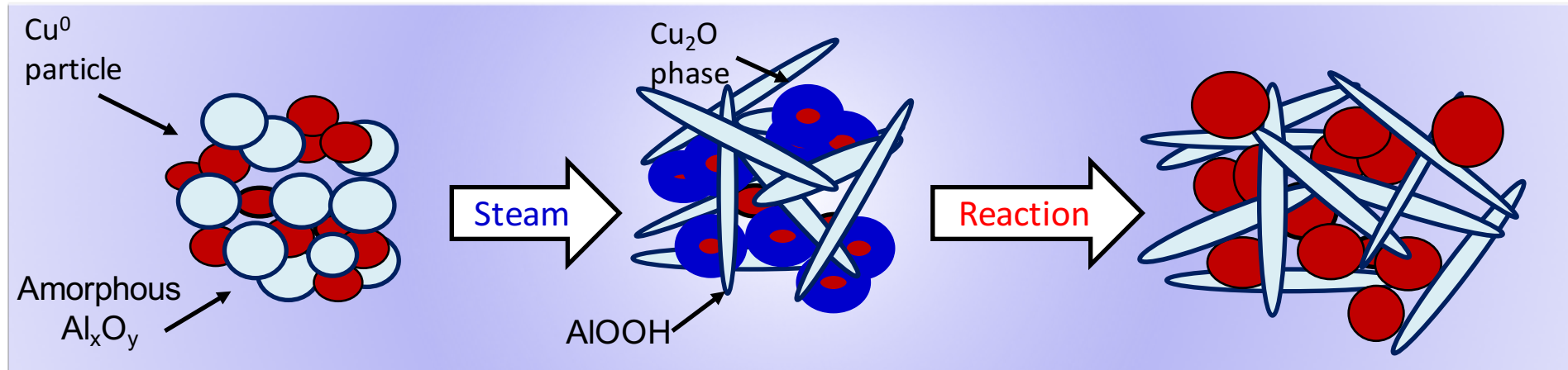
Summary

High sustainability

Homogeneous

In-situ Boehmite formed

Small Cu nanoparticles

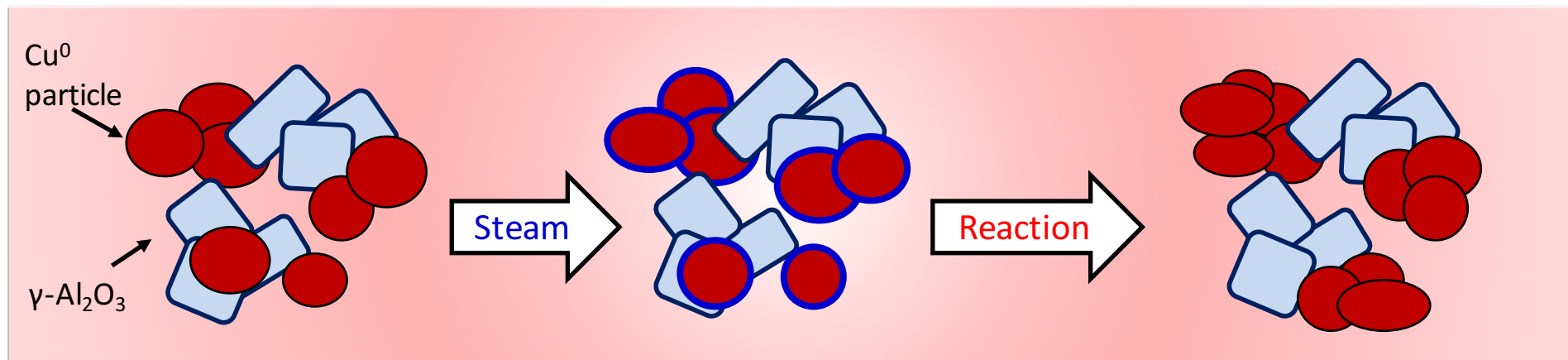


Deactivation

Inhomogeneous

Large Cu nanoparticles

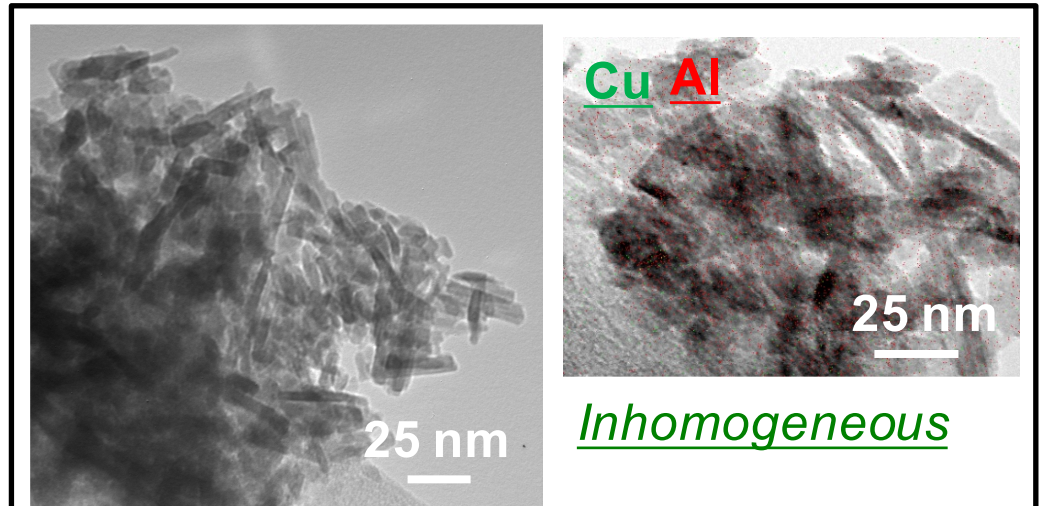
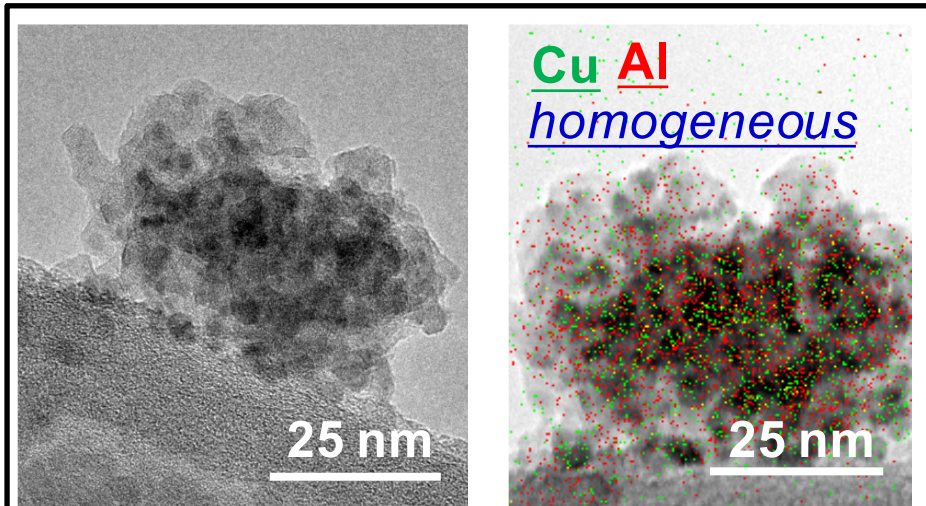
Aggregation



Morphology of Cu-Al-Ox catalyst

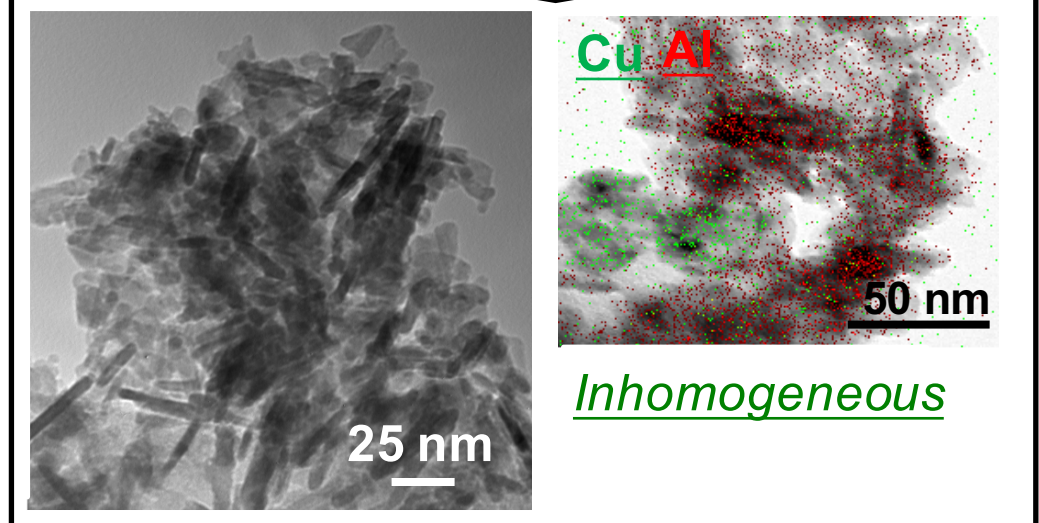
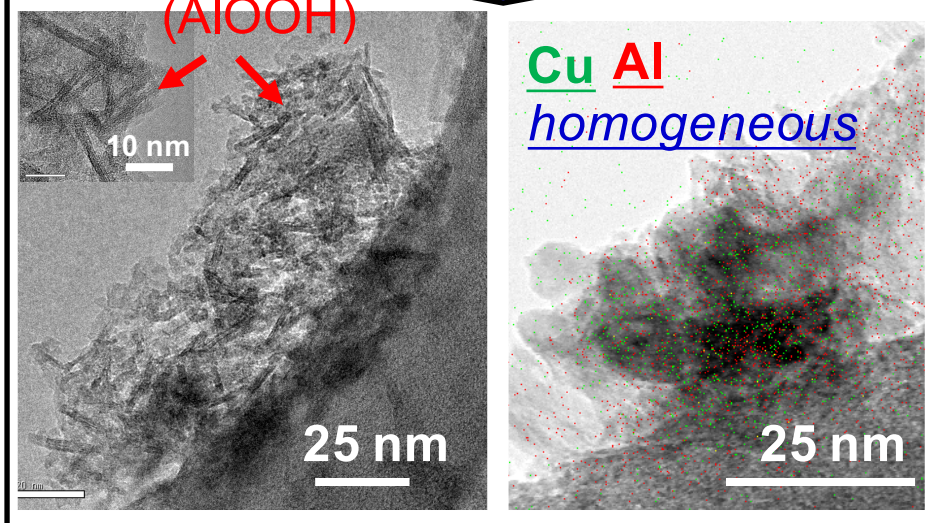
CP-Cu-Al-Ox (high durability)

IMP-Cu-Al-Ox (low durability)



Boehmite (AlOOH) Steam

Steam



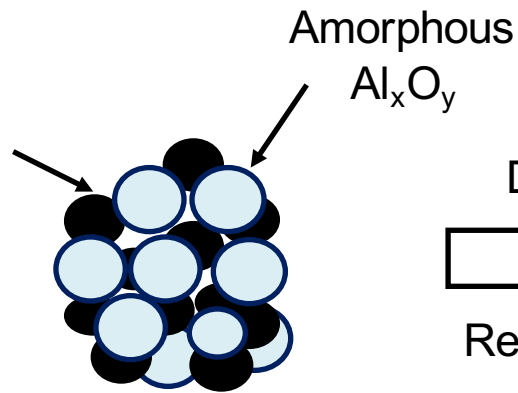
Needle-like Boehmite was formed
Homogeneous Al and Cu mixture

Structure was unchanged
Inhomogeneous Al and Cu mixture

Proposed mechanism

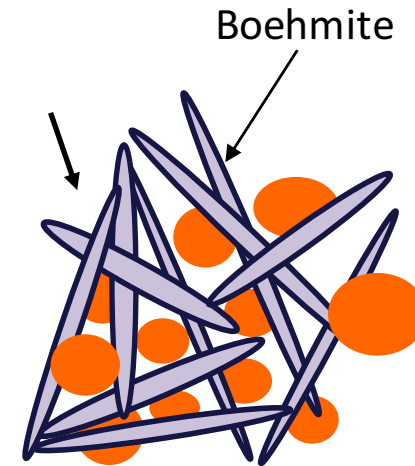
CP-Cu-Al-Ox (High durability)

Many small CuO



DSS
Reaction

Many small Cu metal



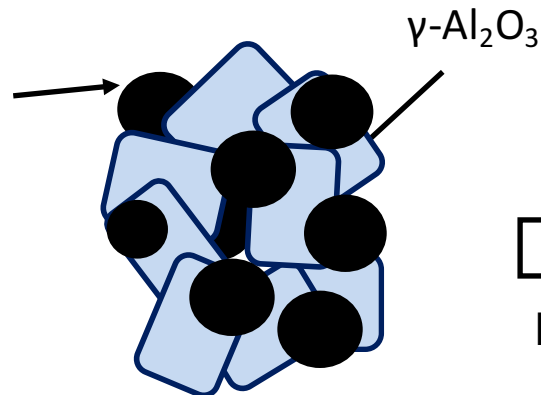
Homogeneous
Boehmite was formed

IMP-Cu-Al-Ox (Low durability)

Homogeneous

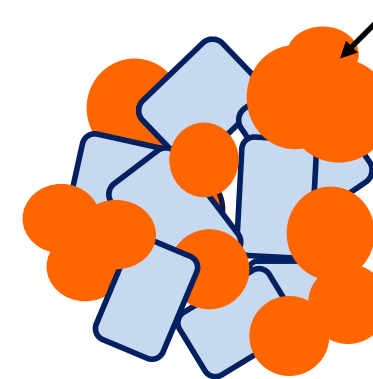
After 823 K cal.

Many large CuO



DSS
Reaction

Aggregated
Cu metal



Deactivation with Cu
aggregation

Inhomogeneous

After 823 K
cal.

Acknowledgements

The background of the slide is a photograph of a university building. On the right side, there is a tall, light-colored brick tower with several vertical windows. In the foreground, a wide staircase leads up towards the building. A person is visible walking on the stairs. The sky is blue with some light clouds.

Financial support

- **Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University**
- **The Grant-in-Aid for Scientific Research (B) from Japan Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology.**
- **The Grant-in-Aid for Scientific Research (KAKENHI) in Priority Area “Molecular Nano Dynamics” and “Chemistry of Concerto Catalysis “ from Japan Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology.**