

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：12612

研究種目：学術変革領域研究(B)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H05102

研究課題名（和文）表面水素工学：オペランド $\mu$ SR法の開発による水素スピルオーバーの原子レベル解明

研究課題名（英文）Surface hydrogen engineering: Atomic level elucidation of hydrogen spillover by development of operando muon spin rotation method

研究代表者

三輪 寛子 (Hiroko, Miwa)

電気通信大学・情報理工学域・准教授

研究者番号：90570911

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、化学の分野にほとんど用いられてこなかった素粒子であるミュオンの擬水素としての性質を用いることで、他の手法では測定が極めて困難なスピルオーバー水素の電荷状態や安定化サイトを明らかとすることに成功した。具体的には、ベンゼンの直接アルキル化反応に有効なPd/H-ZSM-5触媒上での逆スピルオーバー水素の電荷状態や、電池材料である双極性電解質BZlのプロトン-ヒドリド変換のin-situ観測により、そのダイナミクスを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

$\mu$ +SR法は比較的新しい測定手法であり、主に物理の分野で用いられてきた手法で化学への応用は極めて少ない。本研究では、より複雑な条件での測定となる触媒の領域へ $\mu$ +SR法を応用し、これまでの実験手法では、ほとんどわからなかった触媒反応に直接かかわる電荷や構造についての情報を得ることに成功した。このように、 $\mu$ +SR法を触媒分野に用いることで、明らかとすることのできる情報を示し、今後の水素スピルオーバー現象を含めた触媒開発に寄与できるものと考えている。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have successfully elucidated the charge state and stabilization sites of spillover hydrogen, which are difficult to measure by other methods, by utilizing the properties of muons as pseudo-hydrogen, a subatomic particle that has been scarcely used in the field of chemistry. Specifically, we have clarified the dynamics through in-situ observation of the charge state of reverse spillover hydrogen on the Pd/H-ZSM-5 catalyst effective for the direct alkylation reaction of benzene, and the proton-hydride conversion of the bipolar electrolyte BZl, a battery material.

研究分野：表面化学

キーワード：水素 ミュオン 水素スピルオーバー 触媒 酸素欠陥 吸着サイト

### 1. 研究開始当初の背景

固体触媒上での強い金属 担体相互作用 (Strong metal-support interaction: SMSI) として“スピルオーバー現象”が知られている。これは、触媒上の吸着種が担体へと拡散していく現象であり、拡散した吸着種は、他のサイトで反応したり、担体の状態を変化させたりするなど、触媒反応特性を直接的、間接的に変化させる。水素のスピルオーバー現象がかかわると考えられる触媒反応は多く報告されているが、水素を直接測定することが困難であるため、触媒反応中の実際の水素の挙動はわかっていないため、触媒反応制御の指針をたてることが困難となっている。

### 2. 研究の目的

本研究では、“水素のスピルオーバー現象”の原子レベルでの挙動の理解を目的に、水素様素粒子であるミュオンをプローブとして使ったミュオンスピン回転/緩和/共鳴法 ( $\mu$ SR 法) を用いて、水素の拡散や電価状態、安定化サイトを原子レベルで理解することを目的としている。

### 3. 研究の方法

$\mu$ SR 実験は、J-PARC MLF(物質・生命科学実験施設)にて行った。触媒反応オペランド  $\mu$ SR 法測定のための反応セルは、セルと窓材は非磁性の Ti を用い、ガスケットは Au を用いた。セルは、クライオスタットにマウントし、数 K から 450 K までの温度領域で測定した。ミュオンの入射方向にスピン偏極したミュオンビームを用いた。ミュオンのベータ崩壊の前後非対称性の時間発展である  $A(t)$  を、試料の周りに配置されたシンチレーションカウンタにより測定した。 $\mu^+$ SR スペクトルのフィッティングには、 $A(t) = A_p \exp(-\rho t) \cos(\omega t + \phi) + A_d \exp(-\lambda t)$  をもちいた。 $A_p$  と  $A_d$  はそれぞれ  $\mu^-$  と、 $\mu^+$  の非対称性を表し、 $\rho$ 、 $\phi$  はそれぞれスピントリプレット  $\mu^-$  の脱偏極率、ミュオンスピン歳差運動の周波数、初期位相を表す。

### 4. 研究成果

本研究では、素粒子であるミュオンをプローブとして用いたミュオンスピン回転 ( $\mu^+$ SR) 法によりスピルオーバー水素の電荷状態や吸着サイトを明らかとした。具体的には、以下の3点を明らかとした。

- 1、本領域の本倉らの開発したベンゼンの直接アルキル化反応に有効な Pd/H-ZSM-5 触媒上で触媒条件で安定な水素の電荷状態を水素の同位体であるミュオンを用いて検討した。本反応は原子状水素 (H) が酸点から金属粒子へと拡散すると考えられるが、実験的な根拠が得られていなかった。そこで、ゼオライト中に生成した原子状水素をミュオン (擬水素) により模擬し、その化学的な寿命を  $\mu^+$ SR 法により推定した。図 1 には各温度におけるゼオライト (H-ZSM-5, H-mordenite) 中に生成した原子状擬水素の寿命の下限値を示している。触媒反応が進む温度領域でもゼオライト中での原子状擬水素の寿命はサブマイクロ秒 ( $10^{-7}$  秒) のオーダー以上の寿命をもつことが明らかになった。一方で、固体酸触媒反応の中間体として知られる 2 級カルボカチオンの寿命はフェムト秒 ~ ピコ秒 ( $10^{-15} \sim 10^{-12}$  秒) のオーダーであると言われており、これらの結果は、ゼオライト中に生成する原子状水素種の寿命が、一般的な化学反応の中間体と比較して十分に長く、今回の触媒反応にも関与している可能性が高いことを示している。

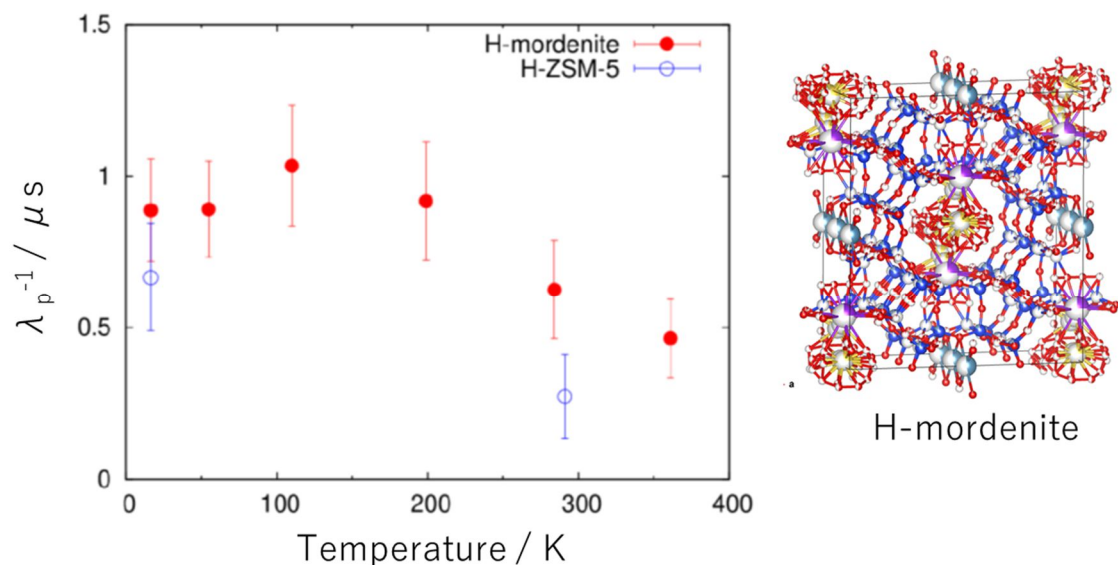


図1 H-mordenite と H-ZSM-5 上でのミュオニウムの寿命の温度依存性

2、 本領域の青木らの開発した電池材料であるプロトン/ヒドリド伝導体  $BaZr_{0.5}In_{0.5}O_{2.5}(OH)_{0.5}$  (BZI) と  $BaZr_{0.5}In_{0.5}O_{2.25}H_{0.5}$  (H-BZI) の  $\mu^+$ SR 測定を行った。BZI はプロトン伝導体であり、BZI を還元して作られた H-BZI はヒドリド伝導体であることが示されている。この物質は、電解セルの電解質として用いることができ、特に、BZI を部分的に還元し (図2) BZI をアノード電極側とし、H-BZI をカソード電極側に用いることで双極性電解質として用いることができる新規物質である。しかし、双極性電解質として用いたとき、BZI と H-BZI の境界で起きていると推測されるプロトンからヒドリドへの還元過程が明らかとなっていなかった。そこで、本研究では、 $\mu$ XAFS 測定により BZI と H-BZI の境界が  $100 \mu m$  オーダーで混合層を形成していないことを見出し、更に BZI と H-BZI の  $\mu^+$ SR スペクトルの温度依存性を測定し、ミュオンを擬水素として扱い、それぞれの物質内でのミュオンの電荷状態を観測した。H-BZI の  $\mu^+$ SR スペクトルの温度依存性から低温で H-BZI 内に準安定的に存在するミュオンが、より高い温度で H-BZI の酸素欠陥にトラップされミュオンが電子を2つ捕捉した  $Mu^-$ へと変換することを見出し、その電荷移動のエネルギー障壁の大きさを明らかとした。この電荷移動プロセスは BZI では観測されなかった。以上より、H-BZI 内部の酸素欠陥でのプロトン-ヒドリド変換過程をプローブであるミュオンにより in-situ 観測することに成功した。

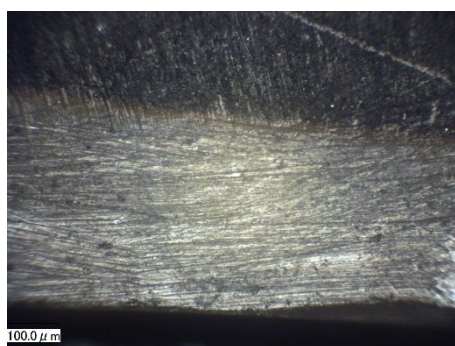


図2 BZI と H-BZI の境界部。

3、 本領域の森らの開発した新規水素吸蔵触媒である Pt/Al-MgO の  $\mu^+$ SR 測定を行った。Pt/Al-MgO は Al を MgO にドーピングすることにより、MgO ではみられない水素吸蔵能を示すことが見出された系であるが、吸蔵された水素の安定化サイトや電化状態がわかっていなかった。そこで、我々は Pt/Al-MgO と比較試料の Pt/MgO の  $\mu^+$ SR スペクトルを測定し、これらに若干の差異があることを見出し、これが Al-MgO 特有の水素種を示すことを示した。DFT 計算を用いて詳細を検討している。

$\mu^+$ SR 法は比較的新しい測定手法であり、主に物理の分野で用いられてきた手法で化学への応用は極めて少ない。今回、本領域で、より複雑な条件での測定となる触媒の領域へ  $\mu^+$ SR 法を応用し、これまでの実験手法では、ほとんどわからなかった触媒反応に直接かかわる電荷や構造についての情報を得られたことは意義深いと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Misaki Satoshi, Ariga-Miwa Hiroko, Ito Takashi U., Yoshida Takefumi, Hasegawa Shingo, Nakamura Yukina, Tokutake Shunta, Takabatake Moe, Shimomura Koichiro, Chun Wang-Jae, Manaka Yuichi, Motokura Ken	4. 巻 13
2. 論文標題 Pd Nanoparticles on the Outer Surface of Microporous Aluminosilicates for the Direct Alkylation of Benzenes using Alkanes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 12281 ~ 12287
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.3c02309	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 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	伊藤 孝  (Ito Takashi)  (10455280)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究副主幹   (82110)	

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