

令和 2 年 5 月 18 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14432

研究課題名(和文)モデル合金触媒における動的表面構造変化と反応性に関する研究

研究課題名(英文) Studies on dynamic surface structure change and reactivity on model alloy catalysts

研究代表者

小坂谷 貴典 (Koitaya, Takanori)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号：60791754

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：金属触媒は、合金化によりその反応性を変えることができるが、触媒動作中では静的に合金表面構造が保たれているわけではなく、表面偏析などが動的に起こっていると考えられる。本研究では、単結晶金属表面に他種金属を蒸着しモデル表面合金系を作製して、表面で起こる反応を実験的にその場観測することにより、反応メカニズムの解明を目指した。銅-亜鉛表面合金系での二酸化炭素の水素化反応をモデル反応系として、反応条件下での表面状態をオペランド雰囲気光電子分光装置を用いて調べた。その結果、表面酸化状態および組成は気相雰囲気に依存して変わり、それに伴い表面反応性も変わることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、反応条件下でのモデル合金触媒表面の電子状態をその場観測することによって、反応メカニズムを解明し表面反応活性を左右する要素を明らかにすることを目的とした。反応条件下での分光研究により、気相の組成や圧力に依存して反応活性や表面状態が変化することが明らかとなった。この結果は、触媒反応活性サイトの本質を明らかにするには、触媒表面そのものだけでなく表面に接する気相の効果を考慮することが重要であることを示している。

研究成果の概要(英文)：Reactivity of metal catalysts can be modified by alloying. Surface structure and composition of alloy catalysts is not stable, but changed dynamically depending on reaction condition. In this study, model alloy catalysts were formed by vacuum deposition of metal atoms on single-crystal metal surfaces, and reaction mechanism on the model catalysts was investigated by in-situ spectroscopic measurements. CO<sub>2</sub> hydrogenation on copper-zinc alloy surface was studied as a model system by operando ambient-pressure XPS. Surface oxidation state and reactivity depend significantly on the gas-phase condition, such as pressure and composition.

研究分野：表面科学

キーワード：二酸化炭素 水素 銅-亜鉛合金触媒 雰囲気光電子分光

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

不均一触媒反応においては表面の電子状態および構造が反応性を大きく左右する。金属触媒においてこれらの要素を制御する一つの方法として合金化が挙げられ、数多くの合金触媒が既に実際に使用されている。反応メカニズムの解明は表面科学の基礎研究として重要なだけでなく、実際の合金触媒の改良および新たな触媒の開発につながる可能性もある。

一般的に、原子、分子レベルで反応メカニズムを解明するためには、良く規定された実験条件で研究を行うことが必要である。そのため、清浄表面を準備、維持できる超高真空中における実験が数多くなされてきている。ところが、超高真空下で観測される表面状態が実際の反応中の状態と同じである保証は無く、得られた結果がそのまま触媒反応へと拡張できるかは自明ではない。近年開発が進んでいるその場観測手法によって、実際に反応が起こっている温度・圧力条件下で実験を行う重要性が明らかとなってきた。

合金表面の場合も、反応前の清浄表面と反応条件下の表面では状態が異なることが様々な系で明らかとなっている。特に、吸着種(反応物、中間体および生成物)との結合エネルギーが合金を形成する金属元素間で異なる場合、吸着種誘起の表面偏析が起こることが予想される。すなわち、元々の合金の組成、電子状態および表面構造などの触媒本来の特性に加えて、導入する反応物自体も触媒反応性を左右しうる重要な要素であると言える。よって、合金表面においても、分子吸着や反応が起こっている条件下で表面を調べることが不可欠である。本研究では特に反応中の表面吸着種誘起の構造変化(表面偏析および表面再構成)と表面の反応性の関係性に着目して、両者の相関を明らかにすることを目的とする。

### 2. 研究の目的

気相雰囲気下におけるモデル合金触媒の表面構造および電子状態をオペランド雰囲気光電子分光法で観測して、気相分子の吸着や反応による表面状態の変化を明らかにする。とりわけ、気相雰囲気下での動的な表面状態変化と反応活性の相関を明らかにして、触媒表面で起こる反応機構を明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

モデル触媒として、銅単結晶表面上に亜鉛原子を真空蒸着することにより、銅-亜鉛合金表面を形成する。それをモデル触媒として、表面上で起こる二酸化炭素の水素化反応に関してオペランド光電子分光法を用いて調べた。二酸化炭素および水素は銅表面上では反応確率が極めて小さいため、気相雰囲気下で光電子分光を実施することが不可欠である。そのため、気相雰囲気下で測定できる雰囲気光電子分光装置を用いて研究を行った。

### 4. 研究成果

本研究では銅-亜鉛表面合金系での二酸化炭素の水素化反応を調べるため、単結晶 Cu(997) 表面に亜鉛を蒸着することにより、銅-亜鉛表面合金を作製し二酸化炭素の活性化および水素化反応をオペランド雰囲気光電子分光装置を用いて調べた。二酸化炭素と水素の混合気相雰囲気下においては、表面温度 340 K 以上でカーボネート ( $\text{CO}_3$ )、吸着水酸基 (Hydroxyl, OH) および原子状酸素が形成される (Fig. 1 (a), (b))。それに伴って、亜鉛が選択的に酸化され表面に酸化亜鉛として析出する (Fig. 1 (c)) [1]。雰囲気中で試料を加熱してゆくと、試料温度 473 K において生成物の分解脱離が起こり、それに伴い表面も還元され合金の状態に戻る。この反応条件下では水素化生成物は観測されなかった。

しかしながら、二酸化炭素と水素の混合ガスに 0.05 mbar の水を添加すると水素化反応性と表面状態は全く異なったものになる。Fig. 2(a), (b) に水を添加した時の表面吸着種 AP-XPS スペクトルを示す [1]。低温領域では水を入れない場合と同じく、 $\text{CO}_3$ , OH, O が生成するが、表面温度 400 K 付近からカーボネートの水素化が起こり表面にホルメート ( $\text{HCOO}$ ) が形成されることが明らかとなった。生成したホルメート種は 473 K まで表面に存在している。清浄銅表面では 473 K ではホルメートは安定に存在できないことを踏まえると、亜鉛の添加により水素化生成物が安定化されていることも分かる。一方、基板の酸化状態も気相雰囲気によって大きく変わる。例えば試料温度 473 K において水素と二酸化炭素だけでは銅-亜鉛合金に戻るのに対して、少量の水が気相に存在すると酸化亜鉛が高温でも銅表面上に維持される。この結果は、表面酸化状態と反応活性は気相雰囲気によって著しく影響を受けることを示している。

本研究から、銅-亜鉛モデル触媒上での二酸化炭素の水素化には水が反応物として重要な役割を果たしていることが明らかとなった。また、触媒反応活性サイトを調べるためには、気相が存在する条件下で触媒表面をその場観測することが必須であることが分かる。従来の表面科学では超高真空中で触媒表面の解析を行っていたが、今後は固-気界面あるいは固-液界面において分光測定を行うオペランド分光観測が主流になると考えられる。本研究は、良く規定された実験条件のもと実施した固-気界面での化学反応に関する基礎研究の典型例として位置づけることができる。

#### [Reference]

- [1] T. Koitaya et al., ACS Catal., **9**, 4539, (2019).

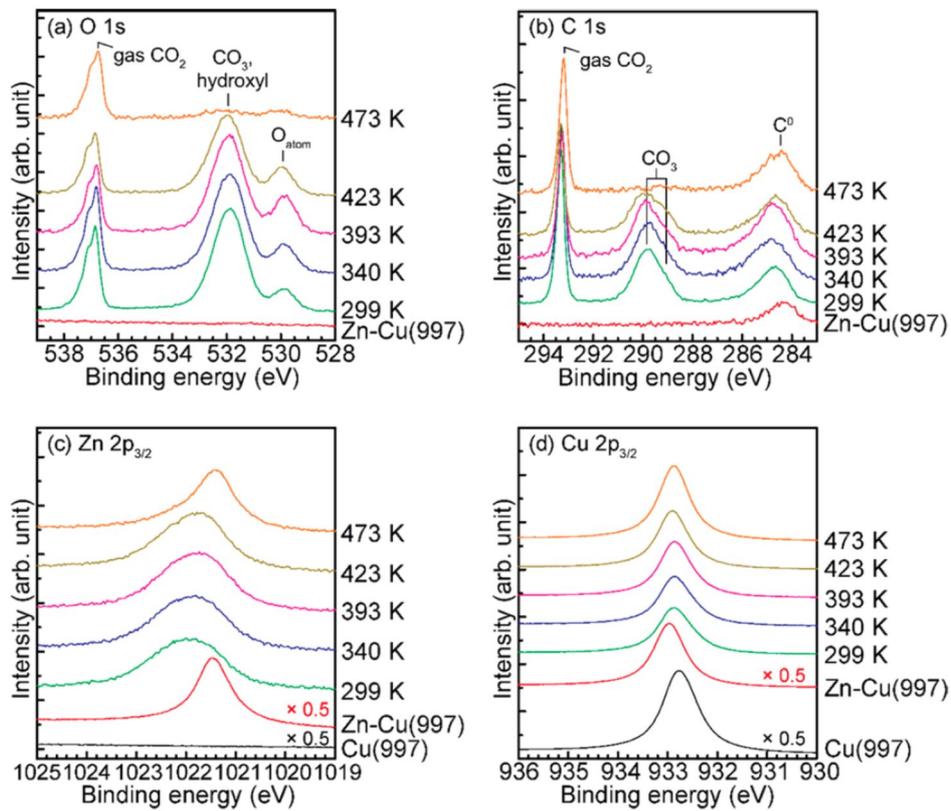


Fig. 1. 0.8 mbar CO<sub>2</sub>, 0.4 mbar H<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気下における亜鉛蒸着 Cu(997) 表面の (a) O 1s, (b) C 1s, (c) Zn 2p, (d) Cu 2p AP-XPS スペクトル。亜鉛被覆率は 0.33 ML。AP-XPS 実験は 299 K から開始し、473 K まで昇温した [1]。

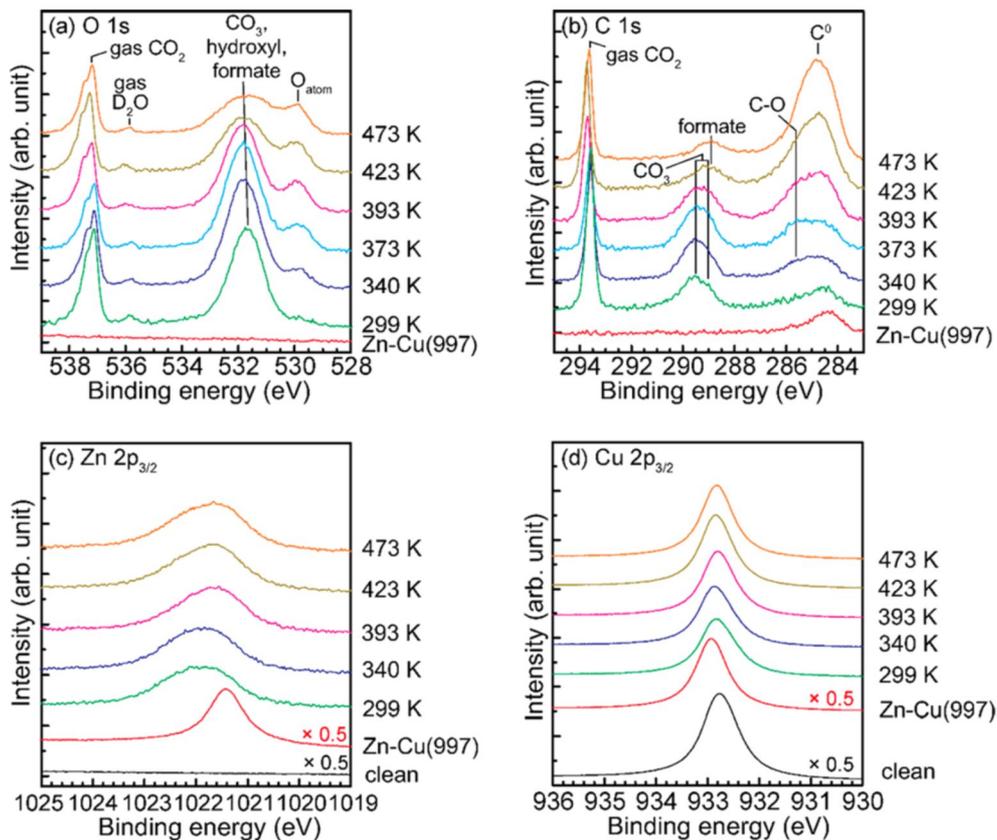


Fig. 2. 0.8 mbar CO<sub>2</sub>, 0.4 mbar H<sub>2</sub> および 0.05 mbar 水の混合ガス雰囲気下における亜鉛蒸着 Cu(997) 表面の (a) O 1s, (b) C 1s, (c) Zn 2p, (d) Cu 2p AP-XPS スペクトル。亜鉛被覆率は 0.25 ML。AP-XPS 実験は 299 K から開始し、473 K まで昇温した [1]。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Koitaya Takanori, Yamamoto Susumu, Shiozawa Yuichiro, Yoshikura Yuki, Hasegawa Masahiro, Tang Jiayi, Takeuchi Kaori, Mukai Kozo, Yoshimoto Shinya, Matsuda Iwao, Yoshinobu Jun	4. 巻 9
2. 論文標題 CO2 Activation and Reaction on Zn-Deposited Cu Surfaces Studied by Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 4539 ~ 4550
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b00041	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 -

1. 著者名 Ikemoto Satoru, Huang Xiubing, Muratsugu Satoshi, Nagase Shoko, Koitaya Takanori, Matsui Hirotsuke, Yokota Gen-ichi, Sudoh Takatoshi, Hashimoto Ayako, Tan Yuanyuan, Yamamoto Susumu, Tang Jiayi, Matsuda Iwao, Yoshinobu Jun, Yokoyama Toshihiko, Kusaka Shinpei, Matsuda Ryotaro, Tada Mizuki	4. 巻 21
2. 論文標題 Reversible low-temperature redox activity and selective oxidation catalysis derived from the concerted activation of multiple metal species on Cr and Rh-incorporated ceria catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 20868 ~ 20877
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cp04625a	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 -

1. 著者名 Koitaya Takanori, Yamamoto Susumu, Matsuda Iwao, Yoshinobu Jun	4. 巻 17
2. 論文標題 Surface Chemistry of Carbon Dioxide on Copper Model Catalysts Studied by Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 169 ~ 178
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/ejssnt.2019.169	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 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 3件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小板谷 貴典
2. 発表標題 オペランド分光法による反応中の触媒表面の直接観測
3. 学会等名 第122回触媒討論会討論会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小板谷 貴典
2. 発表標題 Pd(110)表面におけるメタンの吸着
3. 学会等名 日本物理学会 第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小板谷 貴典
2. 発表標題 軟X線雰囲気光電子分光を用いたメタン転換反応のオペランド観測
3. 学会等名 日本表面真空学会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takanori Koitaya
2. 発表標題 Catalytic activation of C1 molecules studied by ambient-pressure XPS
3. 学会等名 The 81st Okazaki Conference (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔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
---------	---------------------------	-----------------------	----