

令和 6 年 5 月 29 日現在

機関番号：32657

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04884

研究課題名（和文）パラジウム金合金における触媒活性を示す表面の創製

研究課題名（英文）Creation of palladium gold alloy surfaces with catalytic activity

研究代表者

小倉 正平（Ogura, Shohei）

東京電機大学・工学部・教授

研究者番号：10396905

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）：本研究ではパラジウム金合金表面において一酸化炭素の吸着による表面再構成と電子線照射による非熱的な吸着分子の脱離を利用して、原子レベルで制御した非平衡活性サイトの構築を行い、その触媒活性を明らかにすることを目的とした。非平衡サイトの存在を確認するまでには至らなかったが、電子線照射により一酸化炭素の脱離は観測され、表面構造と電子線照射の条件を探れば非平衡サイトの構築が期待できる結果が得られた。また吸着分子の表面拡散を考慮した昇温脱離スペクトルのシミュレーションプログラムを開発し、表面拡散が反応に関わる系での反応メカニズムの解析につながる成果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年活発に研究が進められている単原子合金触媒は熱平衡の安定な表面構造のみに限られており、非平衡構造の触媒活性は未解明となっていた。本研究により非平衡構造を持つ新奇触媒の研究につながる結果が得られた。また表面拡散は触媒活性に大きな影響を与えていることが示唆されており、本研究の表面拡散を考慮した昇温脱離スペクトルのシミュレーションプログラムの開発により、表面拡散が反応に関わる系での反応メカニズムの解析が進むと期待される。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to create atomically controlled non-equilibrium active sites on the surface of palladium-gold alloys using surface reconstruction by carbon monoxide adsorption and nonthermal desorption of adsorbed molecules by electron-beam irradiation, and to clarify their catalytic activity. Although the existence of non-equilibrium sites was not confirmed, desorption of carbon monoxide was observed upon electron-beam irradiation, indicating that non-equilibrium sites can be created by exploring the surface structure and electron-beam irradiation conditions. In addition, we developed a simulation program for thermal desorption spectra that takes into account the surface diffusion of adsorbed molecules, and obtained results that lead to the analysis of reaction mechanisms in systems where surface diffusion is involved in the reaction.

研究分野：表面界面物性

キーワード：単原子合金触媒 水素

### 1. 研究開始当初の背景

触媒活性の低い金(Au)や銅(Cu)の表面に触媒活性の高いパラジウム(Pd)や白金(Pt)の原子を分散させた単原子合金触媒と呼ばれる触媒が近年活発に研究されている。単原子合金触媒の活性は表面の局所的な原子配置に大きく左右されることが報告されており、表面の原子配置を自在に制御する方法が求められている。従来研究されてきた単原子合金触媒は熱平衡の安定構造のみであった。非平衡構造は反応分子の吸着状態を不安定化させ、相対的に反応の活性化障壁を下げて反応を促進すると考えられるが、作製法が確立していないことから非平衡構造を持つ単原子合金触媒の活性は未解明となっていた。これまでに研究代表者は単結晶 PdAu 合金表面において、一酸化炭素(CO)の吸着による表面再構成により非平衡構造が現れることを見だしていた。この現象は分子吸着を利用した非平衡活性サイトの構築の可能性を示している。しかし加熱により CO を取り除くと非平衡構造は不安定となって消失するため、このような非平衡活性サイトを吸着分子なしで保った例はなかった。単原子合金触媒の非平衡構造を作製できるか、作製できた場合その触媒活性が平衡構造に比べて優れているかどうかという点は未解明であった。

### 2. 研究の目的

本研究では CO などの分子吸着による表面再構成と電子線照射による非熱的脱離を利用して PdAu 合金表面に原子レベルで構造を制御した非平衡活性サイトを構築し、その触媒活性を明らかにすることを目的とした。そして水素のエネルギー利用や化学製品の製造に必要とされているメタン(CH<sub>4</sub>)やエタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)などの低級アルカンの分解による水素生成やオレフィン等への改質反応、トルエン(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)の水素化反応などに対して高い触媒活性を示す表面の創製を目指した。

### 3. 研究の方法

非平衡活性サイトを作製するために電子線源を新たに導入し、電子線照射中に反射型赤外吸収分光と昇温脱離の同時測定が可能な超高真空の実験装置を構築した。その中に準備した Pd<sub>70</sub>Au<sub>30</sub>(110)単結晶表面をアルゴンイオンスパッタリングと 800 K での加熱により清浄化し、表面 Pd 濃度が 20%程度の PdAu 合金表面を作製した。その後試料温度 100 K でガス導入バルブを通して CO を真空槽に導入して表面に吸着させ、昇温脱離スペクトル(TDS)と反射型赤外吸収分光スペクトル(RAIRS)を測定し吸着状態を解析した。PdAu 表面では表面 Pd 濃度が低い場合、Pd 原子は周りを Au で囲まれたモノマーとして分散して存在する方が安定であるが、CO を吸着させて加熱すると、CO は Pd の配位数の多いサイトに吸着する方が安定であるために、Pd 原子が CO のまわりに集まる表面再構成が起こる。CO 吸着後に 400 K で加熱して表面再構成を起こした後に表面の原子が動かないように試料を再度 100 K 程度に冷却した状態で電子線を照射した。電子線照射による CO の脱離を四重極質量分析器(QMS)で測定すると同時に RAIRS 測定により表面に残っている CO の吸着状態を測定した。また非平衡活性サイトの触媒活性を評価するため、試料温度 100 K でトルエンを吸着させ、TDS 測定により反応生成物を測定した。加えて試料中に吸収された水素の反応性を調べるために試料温度 180 K で水素分子(H<sub>2</sub>)または重水素分子(D<sub>2</sub>)を暴露することにより水素原子(H)または重水素原子(D)を試料中に吸収させ、その後 100 K でトルエンを表面に吸着させた後に TDS 測定を行った。さらに表面拡散を伴う系での触媒活性の解析を目指して、吸着分子の表面拡散を考慮した TDS スペクトルのシミュレーションプログラムを開発した。

### 4. 研究成果

図 1 に CO を 10 Langmuir (1 Langmuir = 1.3 × 10<sup>-4</sup> Pa s) 曝露して表面に吸着させた後に 2000 eV の電子線を 10 μA 照射しながら QMS で測定した CO の脱離強度の時間依存性を示す。図 1 の 38 s の A で示した時点で PdAu 表面に電子線を照射したところ、CO の信号強度がゆっくりと増加し始めた。一方、図 1 の 316 s の B で示した時点で PdAu 試料の裏にある無酸素銅の試料ホルダーに電子線の照射位置を変えたところ、CO の脱離強度が大きく増加した。図 1 の 350 s の A で示した時点で再度 PdAu 表面に電子線の照射位置を戻したところ CO の脱離強度が減少した。PdAu 表面で CO の脱離は観測されたが想定より少量の脱離しか観測されず、非平衡活性サイトの存在を確認するまでには至らなかった。一方で銅の表面では PdAu 表面に比べて電子線照射により CO が脱離しやすいことがわかった。電子線照射中の試料温度の上昇は 5 K 程度であり、電子線を照射してもほとんど試料温度は上昇せず、電子線により CO は非熱的に脱離し

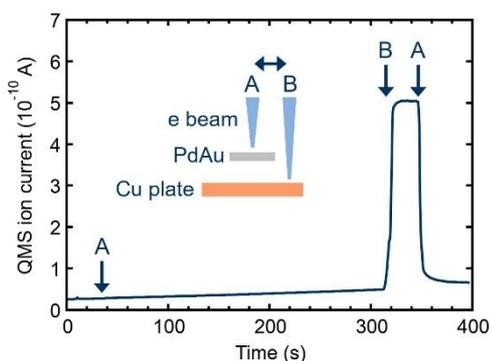


図 1. Pd<sub>70</sub>Au<sub>30</sub>(110)表面に吸着した CO の電子線照射による脱離測定。

ていることがわかった。また 100 Langmuir の  $H_2$  を試料温度 180 K で曝露することにより H を試料中に吸収させた後に表面に CO を飽和吸着させ、試料温度を 300 K に保ちながら電子線照射中の脱離分子の測定を行った。CO が吸着していない場合は試料中に吸収された H は 240 K で  $H_2$  として脱離し、CO が吸着していれば  $H_2$  の脱離サイトを CO がブロックすることにより  $H_2$  は 360 K で脱離する。300 K に保った状態で電子線照射により CO が脱離すれば、そのサイトから  $H_2$  が脱離するはずであるが、 $H_2$  の脱離もほとんど観測されなかった。これは  $H_2$  の脱離をブロックしている CO 以外の CO が電子線により脱離していることを示している。 $H_2$  の脱離をブロックしている CO を電子線により脱離させるため電子線のエネルギーや照射量、試料温度などの条件を探したが、本研究期間に最適な条件を見つけることはできなかった。

また PdAu 合金表面の触媒活性を探るため、試料中に吸収した H または D と表面に吸着したトルエンとの反応を調べた。図 2 は試料温度 180 K で 100 Langmuir の  $H_2$  または  $D_2$  を曝露することにより  $Pd_{70}Au_{30}$  (110) 試料中に H または D を吸収させた後に、6 Langmuir のトルエンを曝露して表面に吸着させて測定した TDS スペクトルである。トルエンのみ吸着させた場合は質量数 91 と 92 のスペクトルの 150 K と 300 K 付近にピークが現れた。300 K 付近のピークはトルエンの曝露量を増やすと飽和し、150 K 付近のピークはトルエンの曝露量を増やしても飽和せずに増加することから、300 K のピークが表面に吸着した単層のトルエン、150 K のピークが多層に吸着したトルエンからの脱離と帰着される。H を吸収させた場合はトルエン由来の質量数 91 と 92 のみのピークしか観測されず、水素化反応で期待される質量数 93 以上のピークが現れないため、水素化反応は起こらないことがわかった。一方、D を吸収させた後にトルエンを吸着させて加熱すると質量数 93 ~ 95 の質量数が 1~3 増加した分子の脱離が観測された。これは吸収された D とトルエン分子中の H が交換する H-D 交換反応が部分的に起こっていることを示している。これまでの我々の研究ではブテン ( $C_4H_8$ ) では完全に H-D 交換されることがわかっているが、トルエンとブテンで H-D 交換反応の起こり方が異なることがわかった。

さらに表面拡散を取り入れた反応を伴う昇温脱離スペクトルのシミュレーションプログラムを開発した。脱離は表面の限られたサイトで起こると仮定し、表面原子間隔の  $n$  倍の距離だけ表面拡散した後にそのサイトに到達して、設定した脱離の活性化障壁と頻度因子で脱離するとした。図 3 に  $n$  を変えて測定した TDS スペクトルのシミュレーション結果を示す。表面拡散の活性化障壁を 0.86 eV、頻度因子を  $10^{12} s^{-1}$ 、脱離の活性化障壁を 1.0 eV、頻度因子を  $10^{12} s^{-1}$  とし、ピーク強度を脱離サイトの面密度で規格化した結果である。脱離サイトに到達するのに必要な拡散距離に対応する  $n$  が大きくなるにつれて、脱離ピークが高温にシフトする結果が得られた。この結果は表面拡散によりピーク温度が大きく変化し、従来のピーク温度から脱離の活性化障壁と頻度因子を解析する方法では正しい解析ができないことを示しており、表面拡散を伴う反応系では表面拡散を考慮した解析が必要であることを明らかにした。

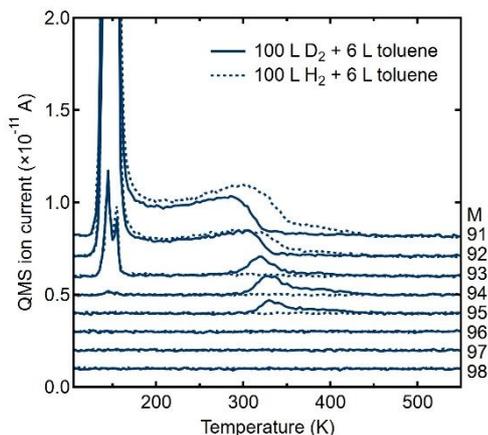


図 2.  $Pd_{70}Au_{30}$  (110) に H または D を吸収させた後にトルエンを表面に吸着させて測定した昇温脱離スペクトル。

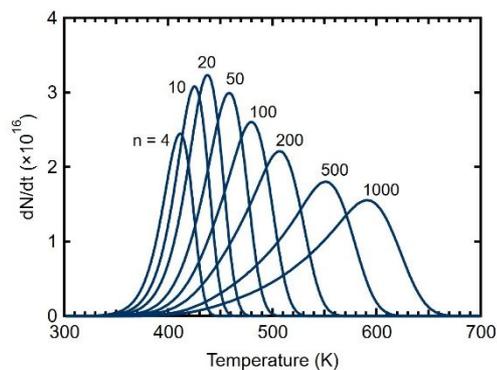


図 3. 表面拡散を考慮した昇温脱離スペクトルのシミュレーション。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Nagaya Y., Nakatsu H., Ogura S., Shimazaki K., Ueta H., Takeyasu K., Fukutani K.	4. 巻 155
2. 論文標題 Focusing and spin polarization of atomic hydrogen beam	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 194201 ~ 194201
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0068251	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 Suehara Michinori, Yamamoto Yuichi, Ogura Shohei, Fukutani Katsuyuki	4. 巻 574
2. 論文標題 Quantitative hydrogen state analysis in the leached layer of soda-lime-silica glass by combination of nuclear reaction analysis and C60-X-ray photoelectron spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Non-Crystalline Solids	6. 最初と最後の頁 121160 ~ 121160
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121160	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 Gotoh Kazuhiro, Wilde Markus, Ogura Shohei, Kurokawa Yasuyoshi, Fukutani Katsuyuki, Usami Noritaka	4. 巻 567
2. 論文標題 Impact of chemically grown silicon oxide interlayers on the hydrogen distribution at hydrogenated amorphous silicon/crystalline silicon heterointerfaces	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 150799 ~ 150799
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2021.150799	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 Liu Can, Lu Bang, Ariga-Miwa Hiroko, Ogura Shohei, Ozawa Takahiro, Fukutani Katsuyuki, Gao Min, Hasegawa Jun-ya, Shimizu Ken-ichi, Asakura Kiyotaka, Takakusagi Satoru	4. 巻 145
2. 論文標題 Dynamic behavior of intermediate adsorbates to control activity and product selectivity in heterogeneous catalysis: methanol decomposition on Pt/TiO2(110)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 19953 ~ 19960
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.3c06405	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8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 C. Liu, H. Ariga-Miwa, S. Ogura, K. Fukutani, M. Gao, J. Hasegawa, K. Shimizu, K. Asakura, S. Takakusagi
2. 発表標題 Dynamic Behaviors of Intermediate Adsorbates Controlling Activity and Product Selectivity in Heterogeneous Catalysis: Methanol Decomposition on Pt/TiO <sub>2</sub> (110)
3. 学会等名 22nd International Vacuum Congress (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 劉燦, 三輪寛子, 小倉正平, 福谷克之, 高敏, 長谷川淳也, 清水研一, 朝倉清高, 高草木達
2. 発表標題 Study on the Effect of Methoxy Intermediate Diffusion on Methanol Decomposition on Pt/TiO <sub>2</sub> (110)
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川村隆明, 小倉正平, 深谷有喜, 福谷克之
2. 発表標題 RHEED による 2×2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -Ni(111)の構造決定精度
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Nakatsu, K. Shimazaki, Y. Nagaya, H. Ueta, S. Ogura, K. Fukutani
2. 発表標題 Measurement of spin polarization of spin-polarized atomic hydrogen beam
3. 学会等名 9th International Symposium on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中津裕貴, 島崎紘太, 長屋勇輝, 植田寛和, 小倉正平, 福谷克之
2. 発表標題 スピン偏極水素原子ビームにおける偏極度の速度依存性
3. 学会等名 2021年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中津裕貴, 島崎紘太, 長屋勇輝, 植田寛和, 小倉正平, 福谷克之
2. 発表標題 シュテルン - ゲルラッハ磁石を用いたスピン偏極水素原子ビームの偏極度測定
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Kawamura, S. Ogura, Y. Fukaya, T. Ozawa, K. Fukutani
2. 発表標題 A feasibility study of RHEED as a method of subsurface hydrogen structure analysis
3. 学会等名 Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川村隆明, 小倉正平, 小澤孝拓, 深谷有喜, 福谷克之
2. 発表標題 反射高速電子回折法を用いた表面直下の水素位置解析精度
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 日本表面真空学会	4. 発行年 2021年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 576
3. 書名 図説 表面分析ハンドブック	

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京電機大学 表面物性研究室 (小倉研究室) <a href="https://oguradendai.wixsite.com/my-site">https://oguradendai.wixsite.com/my-site</a>
---

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
研究協力者	福谷 克之  (Fukutani Katsuyuki)	東京大学・生産技術研究所・教授	

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
---------	---------