

# 研究終了報告書

## 「オペランド観測に基づくメタン転換触媒および反応場の設計」

研究期間：2017年10月～2021年3月

研究者：小坂谷 貴典

### 1. 研究のねらい

原子、分子レベルで表面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須である。そのため、清浄表面を長時間維持できる超高真空下で実験を行う表面反応研究が今まで数多くなされてきている。ところが、超高真空中で観測される表面状態が、実際の動作下の触媒表面と同一である保証はなく、表面科学的な知見を実触媒へ展開できるかどうかは自明ではない。実際に、近年開発が進んでいる種々のオペランド観測手法(動作中の触媒を直接観測することによって物性評価を行う手法)によって、触媒動作環境で実験を行う重要性が次第に明らかとなってきている。従って、気相雰囲気のもと実際に触媒反応が起こる実験条件で分光測定を行うことが、触媒反応の基礎科学的知見を得るために不可欠である。更に、表面の構造が良く分かっているモデル触媒を用い、不純物が少ない環境でオペランド分光実験を行うことによって、初めて得られた実験データを詳細に解析することができる。

触媒表面で起こる化学反応には複数のプロセス(分子吸着、拡散、表面構造変化および物質移動、反応、生成物の脱離など)が関わっており、一連の触媒反応を単一の実験で解明することは不可能である。従って、異なる特徴・長所を持つ手法を複数組み合わせることで対象を包括的かつ系統的に研究してゆく必要がある。本研究ではオペランド赤外分光装置を新たに立ち上げ、動作中の触媒表面および吸着中間体の振動モードを検出することにより、反応中の触媒表面化学状態や中間体の同定を行う。並行して、高輝度放射光施設に設置した軟 X 線雰囲気光電子分光装置を用いて、触媒の酸化状態や吸着中間体の定量評価を実施する。これらの実験手法を駆使して、動作中の触媒表面状態および触媒反応機構の解明を目指す。オペランド分光を駆使してモデル触媒を用いた基礎研究を実施し、触媒開発のための学理を構築する事を目標とするとともに、領域内共同研究として、その場観測をもとに実触媒の物性評価を行い、高機能触媒開発にも貢献する。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

まず、本研究で用いるオペランド分光装置の立ち上げと改良を実施した。動作中の触媒の振動分光測定を行い、触媒表面の化学状態と反応中間体に関する知見を得る目的で、オペランド赤外分光装置を立ち上げた。また、Spring-8 BL07LSU に設置されている軟 X 線雰囲気光電子分光装置の改良を実施し、従来よりも高い気相圧力で光電子分光を可能にした。

本研究では、パラジウム触媒を用いたメタン酸化転換反応の反応機構の解明を目指して研究を行った。まず、メタンとパラジウム表面間の相互作用を明らかにするため、超高真空下でパラジウム表面に吸着したメタン分子の分光測定を実施した。清浄 Pd 表面上に吸着したメタンの吸着エネルギーは低いものの、表面との電子的な相互作用により C-H 結合長が伸び、分子

が活性化されているという特殊な状況になっていることが明らかとなった。また、Pd 表面に酸素が吸着しているとメタン-表面間の相互作用が著しく抑制され、メタン分子は活性化されず物理吸着状態にあることも明らかとなった。これらの結果から、触媒の酸化状態によってメタン反応効率が大きく影響を受けることが示唆された。

一方で、実際の酸化反応条件下でパラジウム触媒のオペランド分光測定も実施した。酸素とメタンの混合ガス雰囲気中でパラジウム試料の加熱を行い、反応中のモデル触媒の表面酸化状態およびメタン酸化反応の活性を調べた。ガス分圧やサンプル温度を制御し系統的に実験を行うことによって、反応活性は表面酸化状態に大きく依存することが分かった。この結果は、反応活性サイトが触媒表面と気相分子との相互作用で形成されることを示しており、触媒反応の本質の理解のためには固気界面あるいは固液界面において動作中の触媒をオペランド観測することが不可欠であることが明らかとなった。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A「オペランド分光装置の開発と改良」

まず、オペランド赤外分光装置の立ち上げを行った。図1に装置写真を示す。

試料表面のオペランド赤外分光測定は Gas-cell 内で実施する。オペランド赤外分光時の反応条件は、圧力は  $10^{-8}$  Pa から大気圧付近まで、触媒温度は室温から 800 K まで可変である。Gas-cell には超高真空赤外透過窓を介して FT-IR 装置と検出器が接続されている。光路は反射測定と透過測定の切り替えができ、また偏光ユニットも配備されているため偏光測定も可能な仕様になっている。

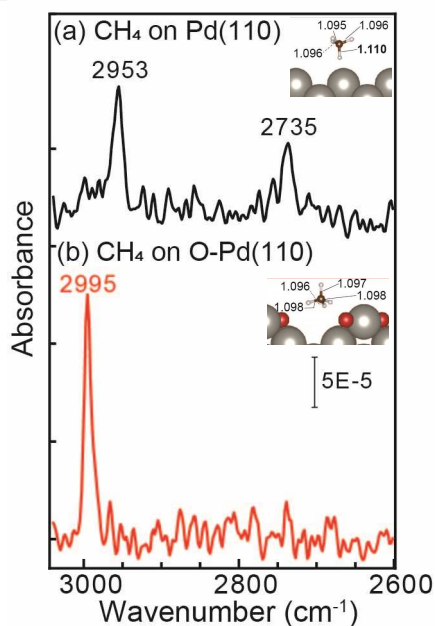


図 1. オペランド赤外分光装置写真

また、軟 X 線雰囲気光電子分光装置の高圧化のため、電子分光器先端に取り付けるアパチャー付きノズルの開発を行った。まず円錐形ノズルを電鍍により作製し、ノズル先端部に収束イオンビーム(FIB)装置を用いて直径  $50 \mu\text{m}$  のアパチャーを形成した。この改良により、従来よりも 1 桁圧力が高い 10000 Pa オーダーの気相雰囲気下で XPS 測定が可能となった。

### 研究テーマ B「パラジウム表面に吸着したメタン分子の分光測定」

パラジウム表面上のメタンの吸着状態に関して、各種分光法を用いて研究を実施した。図 2(a)に Pd(110)表面に吸着したメタン分子の赤外分光スペクトルを示す。C-H 伸縮振動領域に 2 本のピークが観測されたが、注目すべきは低波数側にシフトしたメタン C-H 伸縮振動モード ( $2735 \text{ cm}^{-1}$ ) が観測された点であり、このことは吸着分子と基板間に電子的相互作用が存在し、C-H 結合が弱まっていることを明瞭に示している。また、 $2953 \text{ cm}^{-1}$  にもピークが観測されたが、こちらは表面と直接相互作用していない  $\text{CH}_3$  の伸縮振動モードに帰属される。この結果は、吸着メタンの四本の C-H 結合のうち一本が特異的に弱まっており、メタン触媒反応の第一段階であるメタン分子の表面上での解離反応( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$ )の前駆体が形成されていることを示している。



一方、酸素が吸着したPd(110)表面においては、吸着したメタンの振動モードとして  $2997\text{ cm}^{-1}$  に一本ピークが観測された(図 2(b))。低波数側にシフトしたモードが観測されないことから、メタン分子と酸素吸着 Pd 表面間の電子的相互作用はほとんどないと考えられ、メタン分子 C-H 結合の活性化は Pd 表面に酸素が吸着すると著しく阻害されると結論できる。

図 2. (a) 清浄 Pd(110)および(b)酸素吸着 Pd(110)表面上に吸着したメタンの赤外振動スペクトル。

#### 研究テーマ C「パラジウムモデル触媒を用いたメタン酸化反応のオペランド分光測定」

実際のメタン酸化反応条件下でパラジウム触媒のオペランド分光測定を実施した。図 3(a)には酸素 2.0 mbar, メタン 5.6 mbar の気相雰囲気下において Pd(110)モデル触媒を加熱した時の酸化反応生成物の四重極質量分析(QMS)シグナルを示す。615 K から 780 K まで加熱する過程で生成物( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ )の生成速度が大幅に上昇していることが分かる。その後、780 K から 615 K への冷却過程においても活性が高い状態が続き、例えば 615 K に冷却後の  $\text{CO}_2$  生成速度は 780 K に加熱する前と比べると、19 倍に増大している。図 3(b)には、炭化水素生成物(エタン:  $m/z = 26, 30$  およびギ酸:  $m/z = 46$ )の QMS スペクトルを示す。これらも  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  と同様に雰囲気中で 780 K まで加熱する活性化過程を経た後に生成量が増大する。ギ酸は高温領域でピークを迎える一方、エタンは高温では反応生成量が少なく、615 K 付近でピークとなることが分かる。従来のメチルラジカル同士の気相でのカップリング反応は 1000 K 以上の高温で起こり、かつ気相へのメチルラジカルの放出頻度は触媒基板温度の上昇につれ上がるため、高温にするほど  $\text{C}_2$  生成量は増大する。今回観測されたエタンの生成はそれらの特徴とは明らかに異なっており、表面吸着メチル基( $\text{CH}_3$ )同士の表面カップリング反応によって起こっていると考えられる。

図 3 に示した QMS の結果から、Pd モデル触媒の活性化には気相雰囲気中で 780 K まで加熱する過程が重要であることが分かる。そこで、この活性化過程でどのように表面状態が変化しているかをオペランド分光法で調べた。

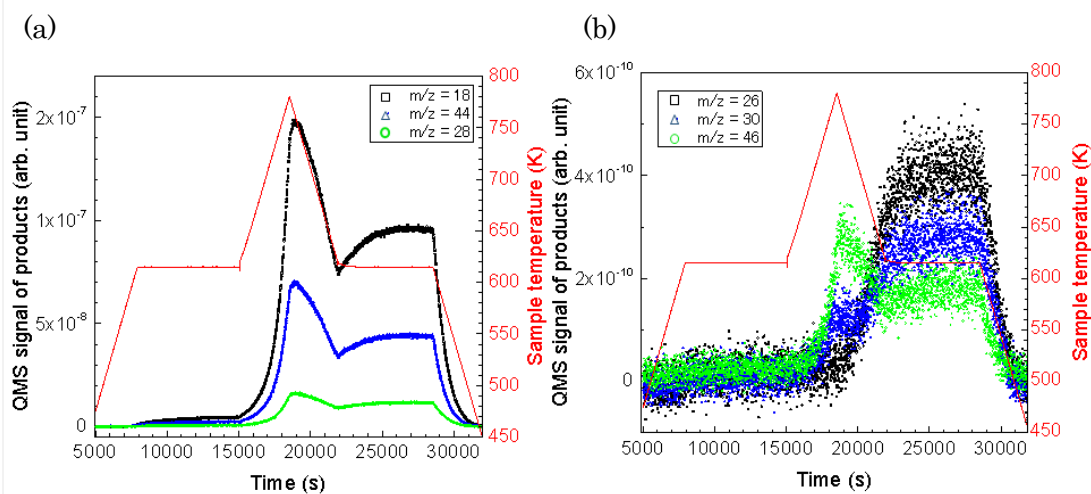


図 3. Pd(110)単結晶モデル触媒上でのメタン酸化反応生成物の四重極質量分析スペクトル。酸素 2.0 mbar, メタン 5.6 mbar 混合ガス雰囲気下で測定を実施した。(a)過剰酸化反応生成物(CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O)および(b)炭化水素生成物 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, HCOOH)の QMS シグナル。

図 4 にはオペランド赤外分光および雰囲気光電子分光で明らかになった、各温度領域での表面状態の変化を示す。酸素およびメタン雰囲気中で室温から 615 K まで加熱すると表面には 1 nm オーダーの PdO 薄膜が形成されるが、その反応活性は低い。そこから 780 K まで加熱すると、まずメタンによって PdO 薄膜の還元が起こり、続いて基板の PdO への酸化が進行するようになる。この状況になると反応活性は増大するが、700 K 台の高温領域では過剰酸化が起こり CO<sub>2</sub> や CO が主に形成する。780 K から冷却してゆく過程でさらに基板内部まで酸化が進行する一方、表面では局所的に還元が起こり、金属 Pd が析出する。このような状況は 615 K まで再び冷却するまで維持され、メタン酸化カップリング反応によるエタン生成がピークを迎える。この結果は供給ガス自身がパラジウム触媒表面の化学状態を変化させ活性サイトを形成することを明確に示しており、メタンによる基板の還元、および酸素による基板の酸化の反応速度が反応活性サイトの形成や維持に重要なパラメータであると考えられる。

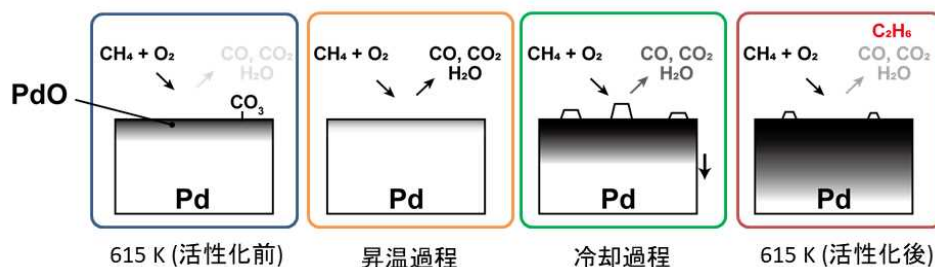


図 4. メタン酸化反応中の Pd サンプル表面状態の概略図。

### 3. 今後の展開

本研究ではパラジウム触媒上でのメタン酸化反応をモデル触媒系として、オペランド分光測

定を実施した。一連の研究結果から、触媒表面の化学状態は気相雰囲気によって大きく変わり、それに伴い反応活性も著しく影響を受けることが分かった。このことは触媒反応機構を実験的に解明するためには、反応条件下での触媒表面の状態を明らかにする必要があることを明確に示している。そのことも踏まえて、今後はメタン部分酸化反応の更なる効率化を目指して、合金化による触媒表面状態の制御、あるいは気相雰囲気(圧力、組成など)の制御による反応条件の最適化をオペランド分光測定による知見に基づいて進めてゆく。

また、より多様な反応場のオペランド観測を可能にするため、光電子分光手法の更なる改良を引き続き実施してゆく。具体的には、(1)大気圧以上の高圧条件下での固-気界面での触媒反応、(2)液体試料を反応場とした気-液界面あるいは固-液界面での触媒反応など、従来の装置ではいまだに測定が困難な反応環境でのオペランド光電子分光測定の実現を目指す。

#### 4. 自己評価

##### (1)研究目的の達成状況

オペランド赤外分光装置の立ち上げ、および光電子分光装置の改良は予定通り完了し、それらを用いてモデル触媒の基礎研究や、共同研究による実触媒の物性評価を実施した。パラジウムモデル触媒を用いた基礎研究では、低温(600 K)でメタン酸化カップリング反応が起こることが初めて明らかになり、反応中の触媒のオペランド分光測定により反応サイトの化学状態の詳細を実験的に解明した。また複数の共同研究として領域研究者が開発した触媒のその場観測も行った。ただし、実際の触媒反応条件と、分光装置で実現できる反応環境には依然隔たりがあるため、実環境下で分光測定を実施できるように装置の改良を行うことが今後の課題の一つに挙げられる。

##### (2)研究の進め方

研究実施体制としては、基本的に研究代表者が全ての研究活動を実施してきた。光電子分光装置の改良に関しては、分子科学研究所装置開発室および大阪大学との共同で実施した。研究期間途中で、東京大学から分子科学研究所へと異動したが、特に問題なく研究を継続できた。研究費は主に装置の立ち上げと改良に使用したが、研究課題に関する実験は滞りなく実施できる環境が整ったことから、適切に活用できたと思われる。

##### (3)研究成果の科学技術および社会・経済への波及効果

本研究課題の一環で軟X線光電子分光装置の改良を行い、10000 Pa オーダーの気相雰囲気下で触媒反応のオペランド光電子分光測定が可能となった。これは世界でもトップクラスの装置性能であり、今後の技術改良(大気圧以上での触媒反応 XPS 測定)に関する礎となる知見が得られた。

一方、本研究では分光測定を主とした基礎研究を実施したため、研究期間中に社会・経済への波及効果を得るには至らなかった。工業的あるいは社会・経済的なインパクトをもたらすためには、完全実環境下でのオペランド分光測定を可能にする装置開発が不可欠であり、今後さらなる装置改良が必要である。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 2件

1. T. Koitaya, S. Yamamoto, Y. Shiozawa, Y. Yoshikura, M. Hasegawa, J. Tang, K. Takeuchi, K. Mukai, S. Yoshimoto, I. Matsuda, J. Yoshinobu, "CO<sub>2</sub> Activation and Reaction on Zn-Deposited Cu Surfaces Studied by Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy" ACS Catalysis, 9 (2019) 4539-4550.

銅-酸化亜鉛触媒における二酸化炭素を原料としたメタノール合成の表面反応機構を解明するため、銅-亜鉛表面合金をモデル触媒として、二酸化炭素の活性化および水素化の雰囲気光電子分光によるその場観測を実施した。一連の実験結果から、CO<sub>2</sub> の水素化には水分子が反応物として重要な役割を果たしていることが分かった。また、亜鉛は水素化中間体である表面フォルメート種の安定化にも寄与しており、フォルメート種は銅表面に亜鉛が存在すると触媒動作温度でも表面に存在することも明らかとなった。

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件(特許公開前のもも含む)

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

#### 主要な学会発表

1. 小坂谷 貴典、“オペランド分光法による反応中の触媒表面の直接観測”、第 122 回触媒討論会、函館(2018) (招待講演)
2. 小坂谷 貴典、“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”、日本表面真空学会学術講演会、つくば(2019) (招待講演)
3. Takanori Koitaya, “Catalytic activation of C1 molecules studied by ambient-pressure XPS”, The 81st Okazaki Conference “Forefront of Measurement Technologies for Surface Chemistry and Physics in Real-Space, k-Space, and Real-Time”, Okazaki, Japan (2019) (invited).

#### 著作物

T. Koitaya, S. Yamamoto, I. Matsuda, J. Yoshinobu, “Surface Chemistry of Carbon Dioxide on Copper Model Catalysts Studied by Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy”, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, **17**, 169-178 (2019).