

## 触媒表面に吸着した分子の動きと分子変換過程を可視化

～分子の動きが触媒性能に与える影響を解明～

### ポイント

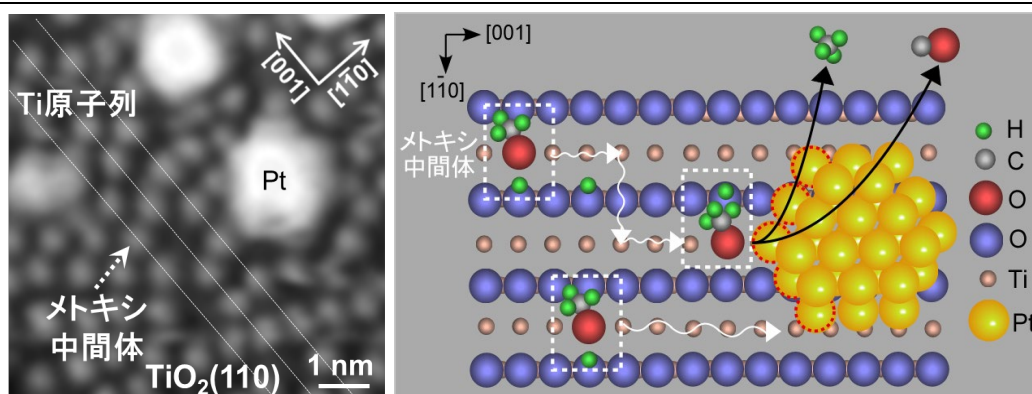
- ・触媒表面に吸着した分子の動き（拡散経路）を可視化。
- ・分子は拡散によって活性サイト（反応が起こる場所）に到達後、異なる分子へと変換。
- ・分子拡散を利用した触媒性能の新しい制御法を示唆。

### 概要

北海道大学触媒科学研究所の高草木達教授、リュウサン博士研究員、朝倉清高教授、同大学大学院工学院量子理工学専攻博士後期課程のロハウ氏らの研究グループは、触媒科学研究所の長谷川淳也教授、清水研一教授、同大学創成研究機構化学反応創成研究拠点（WPI-ICReDD）の高 敏准教授、電気通信大学の三輪寛子特任准教授、東京電機大学の小倉正平准教授、東京大学の福谷克之教授、小澤孝拓助教らとの共同研究により、触媒表面に吸着した反応分子（中間体吸着種）がどのように表面上を拡散し、活性サイトに到達して生成物に変換されるのかを、原子レベルで可視化することに成功しました。

触媒はカーボンニュートラルを実現する上での重要な物質であり、SDGs への高い貢献が期待されています。しかし触媒反応は複雑で、特に、“吸着した反応分子（中間体吸着種）がどのように表面を拡散して活性サイトに到達し、分子変換が行われるのか？”については、多くの場合不明でした。本研究ではこれらを解明するために、 $\text{TiO}_2(110)$ 表面に Pt ナノ粒子を担持した  $\text{Pt}/\text{TiO}_2(110)$ 触媒上でのメタノール分解反応に注目し、すべての素過程（メタノールの吸着、拡散、分解）の追跡を試みました。その結果、メタノールは Pt 上で解離吸着後、メトキシ中間体として  $\text{TiO}_2$ 表面へと移動し、 $\text{TiO}_2$ 表面上を特定の方向に沿って拡散することを見出しました。また、温度を上げると、Pt と  $\text{TiO}_2$ の界面に到達したメトキシ中間体は  $\text{CH}_4$ に分解され、その他の Pt サイトでは  $\text{CO}$ に分解されるとともに、これらの生成比は Pt ナノ粒子密度に依存することを発見しました。すなわち、メトキシ中間体の拡散がメタノール分解特性に影響を与え、触媒性能の制御因子となることを明確に示しました。

なお、本研究成果は、2023年8月16日（水）公開の米国化学誌「Journal of the American Chemical Society」誌に掲載されました。



Pt/ $\text{TiO}_2(110)$ 表面上のメトキシ中間体（左）、及び拡散・分解による  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$  の生成（右）。

## 【背景】

触媒は化学反応系に少量存在することで反応速度を増大し、かつ、特定の反応だけを起こすことが可能な機能性物質です。ファインケミカルズや医薬品の合成、自動車排ガスの無害化など、産業や環境に有用な多くの化学反応に用いられており、高性能な触媒開発はカーボンニュートラルの実現やSDGs に対して高い貢献が期待されます。実用的に最もよく用いられるのは、金属ナノ粒子を酸化物表面に担持した担持金属触媒です。触媒反応は金属ナノ粒子表面や金属と酸化物との界面、酸化物表面に存在する局所構造（活性サイト）で進行することが知られており、これらが触媒性能（活性・選択性）を決定する大きな要因となっています。一方、吸着した反応分子（中間体吸着種）の動的な挙動、すなわち、中間吸着種がどのように表面を拡散して活性サイトに到達し、分子変換が行われるのか？については、触媒性能に影響を与える重要な要因であろうとの認識にも関わらず、実際に計測・評価する実験手法が乏しいため、十分な理解がなされていない状況でした。

## 【研究手法】

TiO<sub>2</sub>(110)単結晶表面に Pt ナノ粒子を担持した Pt/TiO<sub>2</sub>(110)モデル触媒表面<sup>\*1</sup>でのメタノール分解反応に注目しました。以前の研究で、メタノールは Pt 上で解離吸着後、メトキシ中間体として TiO<sub>2</sub> 表面へと移動し（スピルオーバー現象）、TiO<sub>2</sub> 表面を拡散することがわかっていました。しかし、拡散過程の詳細や、温度を上げたときにどのような活性サイトにたどり着き、どんな分子に変換されるのか、は不明でした。そこでまず拡散過程の詳細を明らかにするために、走査型トンネル顕微鏡 (STM)<sup>\*2</sup>を用いて個々のメトキシ中間体を可視化し、それらの動きを追跡しました。また、拡散に必要なエネルギーやメトキシ中間体がどのように隣の場所へ移動していくのかを、第一原理計算<sup>\*3</sup>によって解明することを試みました。さらに、温度を上げたときのメトキシ中間体の分解挙動を昇温脱離法 (TPD)<sup>\*4</sup>により調べ、拡散がメタノール分解反応に与える影響についても検討しました。

## 【研究成果】

図 1 に示した室温での STM 連続観察の結果、メトキシ中間体は TiO<sub>2</sub> 表面上を特定の 2 方向 ([001] 方向と [1 $\bar{1}$ 0] 方向) に沿って拡散し、表面全体を動けることがわかりました。第一原理計算の結果、[001] 方向の拡散において、TiO<sub>2</sub> 表面の Ti 原子に吸着したメトキシ中間体 (CH<sub>3</sub>O-Ti) は、隣の酸素原子に吸着した H を取り込み、分子状吸着の状態を経由して隣の Ti 原子に移動していることが明らかになりました (図 2)。[1 $\bar{1}$ 0] 方向に関しても同様に分子状吸着を経て拡散することがわかり、一旦、この状態を経ることが表面拡散を容易にする大きな要因と推察されます。なお、このように解離型吸着と分子状吸着の状態を繰り返しながら、メタノール分子が表面を動くメカニズムは本研究で初めて見出されたものです。続いて温度を上げたときのメトキシ中間体の分解挙動を、TPD により調べたのが図 3 です。ここでは拡散による分解挙動の変化の有無を調べるために、Pt ナノ粒子の密度が異なる 2 つの試料 (Pt ナノ粒子高密度及び低密度) に対して測定を行いました。その結果、Pt ナノ粒子密度により、分解生成物の比が大きく異なりました。この結果は、分解反応が起こる主な活性サイトは TiO<sub>2</sub> 表面ではなく Pt であり (逆スピルオーバー現象)、かつ拡散が分解挙動に影響を与えることを示しています。CH<sub>4</sub> の CO に対する生成比が、Pt ナノ粒子高密度に比べて低密度の方が大きくなっているため、Pt と TiO<sub>2</sub> の界面が CH<sub>4</sub> の生成サイトであり、他の Pt サイトが CO 生成サイトとして機能していることが判明しました。

本研究によって、中間体吸着種の“動き” (拡散や逆スピルオーバー) が触媒性能の制御因子となることを明確に示しました。

## 【今後への期待】

従来の触媒研究では、触媒性能発現の起源として、活性サイトの構造と中間体吸着種の吸着状態のみに着目する場合が多かったのですが、本研究によって中間体吸着種の動きも触媒性能に大きく寄与することが示されました。今後、従来性能を凌駕する高性能な触媒開発には、活性サイトの構造や位置制御に加え、中間体吸着種の活性サイトへ到る拡散経路や拡散速度の制御を念頭に置いた触媒表面設計が重要になるといえます。こうした戦略に基づいた高性能触媒の開発は、カーボンニュートラルの実現やSDGsへの高い貢献が期待されます。

## 論文情報

論文名 Dynamic Behavior of Intermediate Adsorbates to Control Activity and Product Selectivity in Heterogeneous Catalysis: Methanol Decomposition on Pt/TiO<sub>2</sub>(110)

著者名 Can Liu<sup>1</sup>、Bang Lu<sup>2</sup>、三輪寛子<sup>3</sup>、小倉正平<sup>4</sup>、小澤孝拓<sup>5</sup>、福谷克之<sup>5</sup>、高 敏<sup>6</sup>、長谷川淳也<sup>1</sup>、清水研一<sup>1</sup>、朝倉清高<sup>1</sup>、高草木達<sup>1</sup> (<sup>1</sup>北海道大学触媒科学研究所、<sup>2</sup>北海道大学大学院工学院量子理工学専攻、<sup>3</sup>電気通信大学、<sup>4</sup>東京電機大学、<sup>5</sup>東京大学、<sup>6</sup>北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD))

雑誌名 Journal of the American Chemical Society (化学分野の総合学術雑誌)

D O I 10.1021/jacs.3c06405

公表日 2023年8月16日(水)(オンライン公開)

## お問い合わせ先

北海道大学触媒科学研究所 教授 高草木達 (たかくさぎさとる)

T E L 011-706-9123 F A X 011-706-9123 メール takakusa@cat.hokudai.ac.jp

U R L <https://www.cat.hokudai.ac.jp/takakusagi/>

## 配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

## 【参考図】

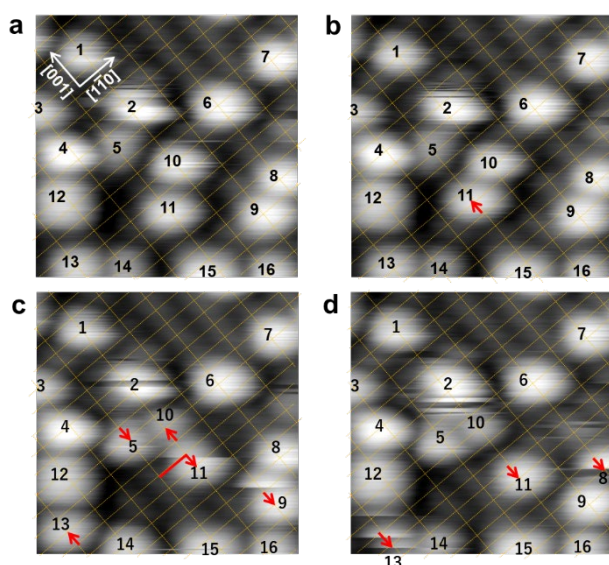


図 1. Pt/TiO<sub>2</sub>(110)表面に吸着したメトキシ中間体のSTM連続観察 (a→b→c→dの順)。

1~16のメトキシ中間体のうち、動いたものを矢印で示した。5 nm×5 nm領域を観察し、画像の取得には1枚当たり12秒を要した。

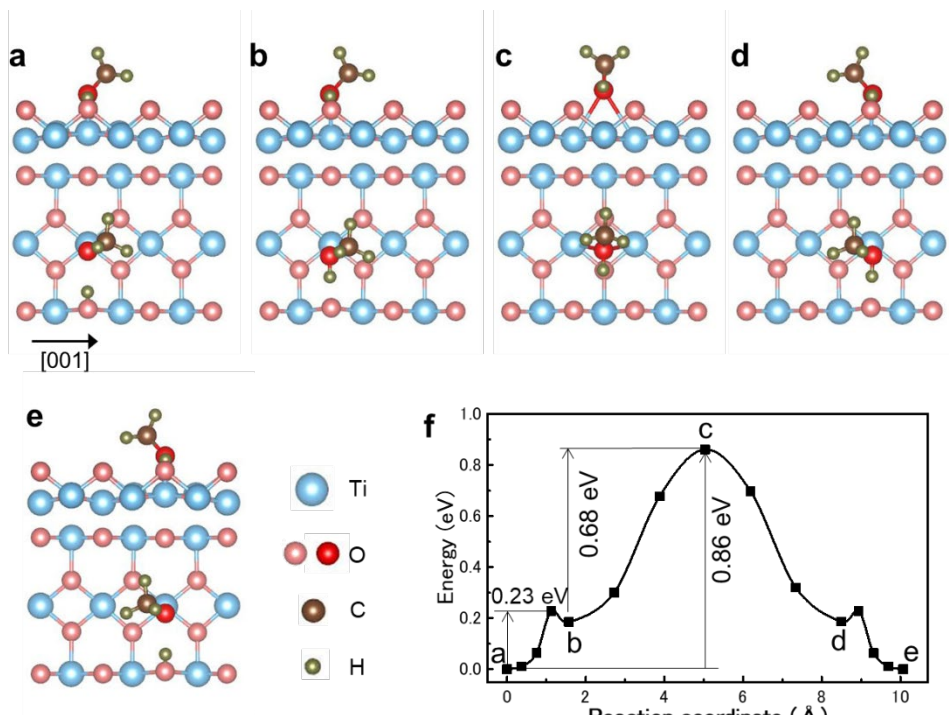


図2. 第一原理計算により求めたメトキシ中間体の[001]方向への拡散過程 (a→e)。fは、aの状態を基準とした各状態でのポテンシャルエネルギーを表している。fより、拡散に必要なエネルギー（拡散障壁）は0.86 eVと見積もられた。

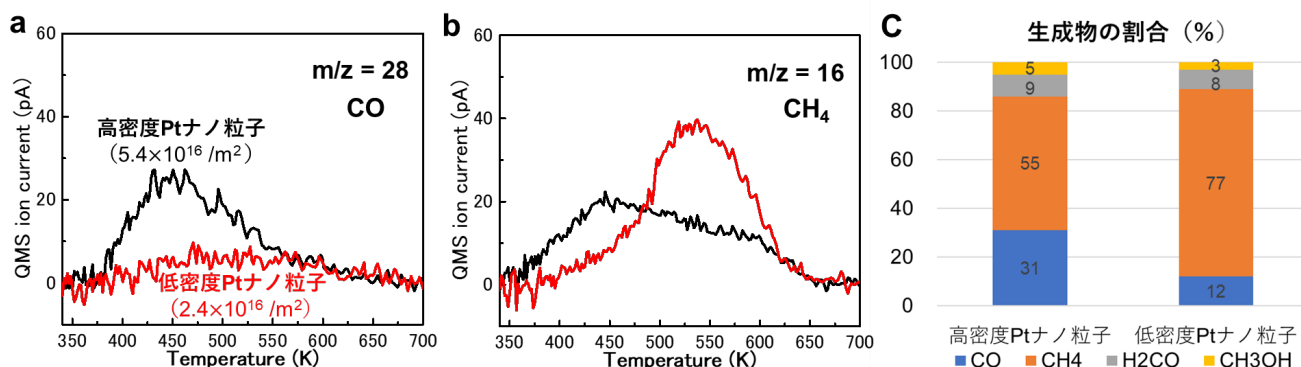


図3. メトキシ中間体の昇温脱離スペクトル (a 及び b)。主生成物である CO と CH<sub>4</sub> の結果のみ示した。c は高密度及び低密度 Pt ナノ粒子を担持した場合の生成物の割合。

### 【用語解説】

- \*1 モデル触媒表面 … 通常の触媒試料は粉末であるが、単結晶基板を用いたモデル触媒表面とすることで表面構造を規定し、活性サイトの構造や吸着種の挙動を詳細に調べることが可能になる。
- \*2 走査型トンネル顕微鏡 (STM) … 鋭利な金属探針で表面を走査し、その時に流れる電流（トンネル電流）をモニターすることで、表面原子や分子の像が原子分解能で得られる手法。
- \*3 第一原理計算 … 原子配列のみの入力から、量子力学の原理に基づいて精度の高い全エネルギーを出力する方法。安定構造の判別や、分子の吸着エネルギー、拡散障壁を求めることができる。
- \*4 昇温脱離法 (TPD) … 試料を昇温加熱することにより、表面から脱離するガス成分を質量分析計で測定する手法。吸着分子がそのまま脱離する場合や反応して別の分子となって脱離する場合がある。