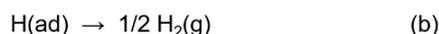
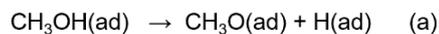


# 日本物理学会 領域9 学生優秀発表賞を受賞して

ナノスケール物性研究部門 吉信研究室 博士課程1年 阪口 佳子

去る2024年3月、オンラインで行われた日本物理学会2024年春季大会にて学生優秀発表賞(領域9)を受賞する栄誉に恵まれました。この賞は、学会において優れた講演発表を行った学生に対して授与されるもので、研究内容と発表の両面が審査されます。受賞対象は「Cu(977)およびPd/Cu(977)表面におけるメタノールの脱水素化反応」です。以下、研究内容についてご紹介いたします。

メタノールは様々な物質の原料となる有用な化学物質であり、また、その年間生産量の30%以上はホルムアルデヒドへ変換されます[1]。メタノールの合成や改質反応には触媒としてCuが用いられることから、Cu表面におけるメタノールの表面化学過程はよく研究されています[2]。Cuの低指数面ではメタノールの脱水素化はほとんど進行しないため[3]、本研究では、活性サイトとしてステップを持つCu(977)表面およびPdを少量蒸着して単原子合金化したPd/Cu(977)表面を調製して、メタノールの吸着・脱離・反応過程について、昇温脱離質量分析(TPD)、赤外反射吸収分光(IRAS)、および放射光による高分解能X線光電子分光(HR-XPS)により分析しました。メタノールを吸着させたCu(977)とPd/Cu(977)表面のTPD測定により、それぞれ特定温度でのホルムアルデヒドの脱離を観測しました。これにより、Cu表面のステップサイトも、Cu基板表面のPd単原子サイトも、ともにホルムアルデヒド生成を促進する効果があることがわかりました。また、水素分子の脱離ピークは二つの温度で観測され、それらの面積強度が1:1でした。また、IRAS測定により、反応中間体がメトキシ種であるとわかりました。以上のことから、これらの表面でのメタノールの脱水素化は式(a)-(c)のように進むと考えました。(b)と(c)で生じた水素の量が1:1であったことから、生成されたメトキシ種のほぼ100%がホルムアルデヒドになることを明らかにしました。また、Pd/Cu(977)とCu(977)表面におけるIRAS測定の結果から、メトキシ生成過程(式(a))はPdにより促進されていることがわかりました。さらに、メトキシの吸着したPd/Cu(977)表面でXPS測定を行った結果、Pd3d<sub>5/2</sub>のピークのシフトが確認されたことから、Pdサイト周辺にメトキシ種が吸着している可能性が示唆されました。



TPD測定の結果から、CuのステップサイトとPdサイトはメタノールの分解によるホルムアルデヒド生成反応の活性化障壁を低下させることがわかりました(図1)。これは、逆反応であるCO<sub>2</sub>の水素化によるメタノール合成反応の最終過程についてもこれらのサイトが活性化障壁を低下させるということを意味します。つまり、本研究で得られた結果はCO<sub>2</sub>の水素化によるメタノール合成反応のメカニズム解明に対しても意味を持つものです。

本発表にあたり、指導教員の吉信淳教授をはじめ、多くの方々にお世話になりました。この場をお借りして感謝申し上げます。

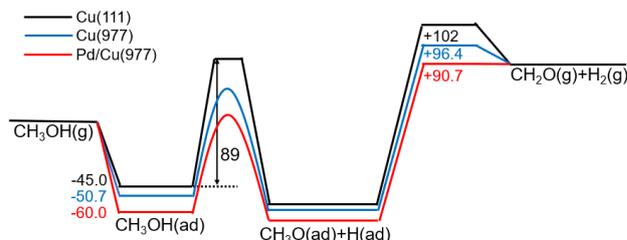


図1 3つのモデル触媒表面におけるメタノール⇄ホルムアルデヒドのエネルギーダイアグラム(単位: kJ/mol)

## 参考文献

- [1] M. I. Malik, et al., *Catalysts*, **11** (2021)893.
- [2] J. Niu et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 15 (2022) 9183-9200.
- [3] J. N. Russel Jr. et al., *Surface Science*, **163** (1985) 516-540.