

# Accounts of Materials & Surface Research

## Argument on Cu-Zn Active Site for Methanol Synthesis

Kotaro Takeyasu, Tadahiro Fujitani, and Junji Nakamura\*

Department of Material Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba  
Tennoudai 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki, Japan  
Tsukuba Research Center for Energy Materials Science (TREMS), University of Tsukuba  
Tennoudai 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki, Japan  
Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, AIST  
Umezono 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki, Japan  
[nakamura@ims.tsukuba.ac.jp](mailto:nakamura@ims.tsukuba.ac.jp)

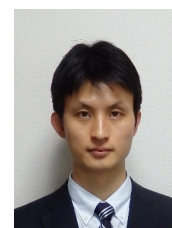
**A methanol synthesis is one of the most realistic process of the conversion of CO<sub>2</sub>. This reaction has again attracted much attention due to the time limit for the depletion of fossil fuels and to the drastic increase of the CO<sub>2</sub> concentration in the atmosphere. This review re-visits the studies by J. Nakamura and T. Fujitani *et al.* which has clarified the active site consisting of Zn-Cu metallic alloy. Then, a recent argumentation on whether the active site exists as a metallic state or an oxidized state is explained. The clarified intermediates, candidate for the reaction pathways, and electronic structures of the Zn-Cu site are also digested.**

**Keyword:** CuZn alloy, CO<sub>2</sub>, heterogeneous catalysts, surface science

Junji Nakamura received his doctoral degree from Hokkaido University under the guidance by Prof. K. Tanaka. After postdoctoral work with Prof. C. T. Campbell at Indiana University and the University of Washington, he moved to the University of Tsukuba as a lecturer in 1990. He is currently a professor of the Faculty of Pure and Applied Sciences at the University of Tsukuba. He has performed surface science studies combined with heterogeneous catalysis for over 30 years including methanol synthesis, electro catalysts for fuel cells, methane-related reaction, carbon nanotube synthesis, reaction dynamics of CO<sub>2</sub>, and the reactivity/electronic structure of carbon materials.



Kotaro Takeyasu received his Ph.D. degree under the supervision of Prof. Katsuyuki Fukutani at the University of Tokyo, studying molecular dynamics on oxide surfaces. He then started investigating chemical reactions on metal alloy surfaces with Prof. Michio Okada's group at Osaka University. Thereafter, he joined Prof. Yoshiyasu Matsumoto's group at Kyoto University for research on photocatalytic reactions on powder catalysts. In 2018, he started working as an Assistant Professor, along with Prof. Junji Nakamura, Prof. Tadahiro Fujitani and co-workers at University of Tsukuba. His current research interest also focuses on the mechanisms in electrochemical processes and the effective conversion of CO<sub>2</sub>.



Tadahiro Fujitani received his doctoral degree from Chiba Institute of Technology under the guidance by Prof. E. Echigoya. After having taken a degree, he has begun to study of heterogeneous catalysis as a senior researcher in AIST. He has studied about the active sites and reaction mechanism in the methanol synthesis by the hydrogenation of CO<sub>2</sub> in cooperation with Professor Junji Nakamura since 1993. In addition, he carried out the development of the industrial catalyst and the catalytic process in the methanol synthesis from CO<sub>2</sub>. Furthermore, he carried out the development of a new process for the utilization of biomass using heterogeneous catalysts. His current research interest also focuses on the activated expression mechanisms of gold nanoparticle catalyst.



# メタノール合成における Cu-Zn 活性点の argument

武安幸太郎、藤谷忠博、中村潤児

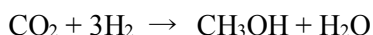
筑波大学 数理物質系 物質工学域

筑波大学 エネルギー物質科学研究センター

産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター

## 1. 序論

温室効果ガスである CO<sub>2</sub> の化学的変換プロセスとして、最も現実的なものの一つにメタノール合成がある。



化学的に安定な CO<sub>2</sub> をメタノールまで転換することができれば、そこから、ガソリンや BTX、ジメチルエーテル等の様々な燃料やホルムアルデヒドなどの化成品原料を合成できるからである。この 20 年間で CO<sub>2</sub> の大気濃度は約 100 ppm 近く増加しており、この反応はますます注目を浴びている。実際、1978 年から 1998 年の間の CO<sub>2</sub>、メタノールを題材とした論文の出版数は 10 万件程度だが、1998 年から 2018 年の間では 52 万件程度となっている。

本反応では Cu-ZnO 系触媒が高い活性を持つことが知られている。中村、藤谷らは、Cu-Zn 合金サイトが活性点であることを、表面科学と粉体触媒の融合的研究によって示してきたが<sup>1-10)</sup>、最近不十分な知見から Cu-ZnO サイトが活性点であると主張する論文が Science 誌に投稿されるなど<sup>11)</sup>、議論が再燃している<sup>12,13)</sup>。本稿では、中村、藤谷らが Cu-Zn が活性点を形成すると報告するに至った実験的証拠を整理し、最近の Science 誌を舞台とした論争のあらましを紹介する。また、CO<sub>2</sub> からのメタノール合成で、明らかにしていくべき反応経路や中間体の候補を、最近の DFT 計算を中心とした報告を元に整理する。さらに、Cu-Zn の合金サイトが活性点となる理由の候補について、電子状態の観点から議論する。

## 2. Cu/ZnO 触媒における活性点の形成機構

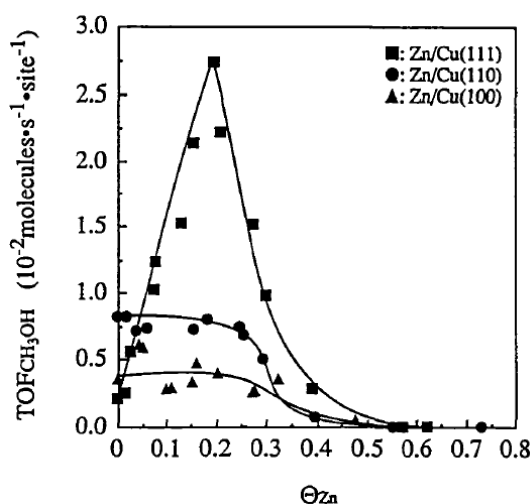
Cu/ZnO 触媒はメタノール合成に高い触媒活性を示すが、その理由が CuZn 合金(いわゆる真鍮)の形成であるという示唆を粉体触媒実験から得られた。すなわち、Cu/ZnO 触媒を比較的高い 723 K で還元すると、523 K 還元触媒と比べて比活性が倍になる。これは、還元処理によって活性点が増加したことを意味している。この活性点に関する情報を得るために触媒表面の TEM-EDX 分析を行ったところ、523 K の還元では Cu 原子配列中に Zn 原子は有意に観測されなかったのに対して、723 K の還元では Cu 原子配列中に Zn 原子が 18 atomic %程度存在することが分かった<sup>1,2)</sup>。これは、還元によって Zn 原子が Cu 粒子内にマイグレートしたことを意味している。次に、Cu 粒子内における Zn の状態を確かめるために、XRD 測定を行った。Cu と Zn の相が分離していれば、Cu の格子定数は変わらず、Zn の格子定数は Zn 単体か ZnO の状態で固定されているはずである。523 K の還元温度では Cu の格子定数である 3.62 Å に相当する回折ピークが見られた。還元温度を上昇させていくと、この回折ピークに対応する格子定数が上昇し、還元温度 723 K では 3.66 Å を示すことが分かった。これは、Cu の組成が変化したことを意味しており、Cu-Zn 合金の生成を示すと考えられる。Cu 粒子内への Zn のマイグレーション量と触媒活性に相関があることから、Cu-Zn 合金が活性点を形成することが示唆される。以上の結果については、3)等の総説により詳しく記載があるので、適宜参照されたい。

## 3. モデル触媒を用いた活性点の解明

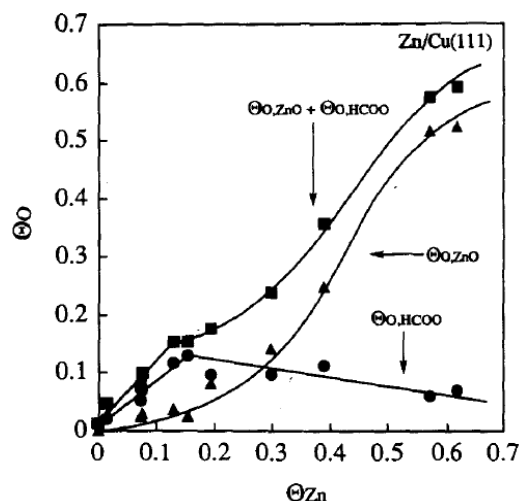
Cu/ZnO 触媒では、Cu-Zn 合金以外にも、例え

ば Cu/ZnO 界面が存在するので、Cu-Zn 合金サイトが活性点として機能することを立証するのが難しい。そこで極めて有効なアプローチとして、単結晶表面をベースとしたモデル触媒表面の導入がある。モデル触媒表面を選択する上で大切なのは、その表面が実際の触媒の活性 (Turnover frequency: TOF) および選択性を再現するかどうかである。モデル触媒表面が実触媒の活性サイトを再現していれば、圧力、温度を変えても TOF が一致するはずである<sup>4,5)</sup>。

Cu-Zn 合金サイトが活性点であることを想定し、Zn/Cu(100)、Zn/Cu(110)、Zn/Cu(111)をモデル表面候補として選定した。Zn の被覆率  $\theta_{Zn}$  を変化した表面を作成し、CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:3 の混合気体 18 atm の雰囲気下、523 K の条件で測定した TOF を Figure 1 に示す<sup>6,7,8)</sup>。Zn/Cu(110)、Zn/Cu(100)と比較して、Zn/Cu(111)では Zn 蒸着による活性の顕著な促進効果が見られることが分かった。特に  $\theta_{Zn}$  が 0.19 までは TOF が  $\theta_{Zn}$  に比例して増加し、それ以上の被覆率では急激に減少することがわかる。TOF が最大値をとる  $\theta_{Zn}=0.19$  での値は、Cu(111)清浄表面と比較して約 13 倍になり、同条件で測定した Cu/ZnO 触



**Figure 1.** Turnover frequency for methanol formation at 523 K as a function of the Zn coverage ( $\theta_{Zn}$ ) on Zn/Cu(111), Zn/Cu(110), and Zn/Cu(100) model catalysts.<sup>6)</sup>



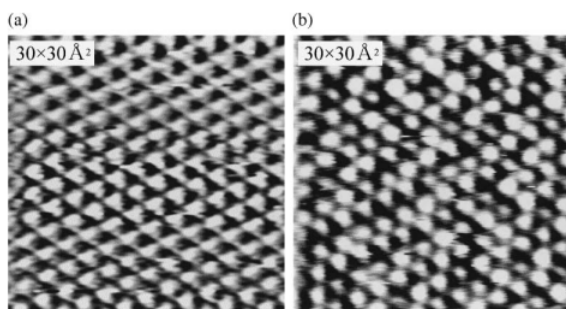
**Figure 2.** The coverage of O atoms in ZnO and formate as a function of Zn coverage on the post-reaction Zn / Cu(111) surface.<sup>9)</sup>

媒の TOF と同程度となっていることが分かった。また TOF の温度依存性から測定した反応の活性化エネルギー  $83.7 \pm 3.9$  kJ/mol も Cu/ZnO 触媒と同程度の値を示し、Zn / Cu(111) ( $\theta_{Zn}=0.19$ ) は Cu/ZnO のモデル触媒として成立することが分かった。

反応による Zn/Cu(111)モデル触媒表面の組成変化および反応中間体に関する情報を得るために、*ex-situ* XPS 測定を行った。反応前にはまず Zn / Cu(111)表面が清浄であることを確認し、反応後にはガス存在下で表面温度を 523 K から 373 K まで冷やした後排気を行い、XPS スペクトルを取得した。後述するが、*ex-situ* 測定では排気時の温度に注意を要する。ここでは反応中に生成する中間体吸着種(フォーマイト: HCOO<sub>a</sub>)を分解させないように 373K で排気した。まず反応前後の Zn 2p<sub>3/2</sub> スペクトルを見ると、 $\theta_{Zn}=0.07$  の場合には反応前に 1021.1 eV に位置したピークが反応後には 0.2 eV ほど高束縛エネルギー側にシフトした<sup>9)</sup>。 $\theta_{Zn}=0.30$  の場合には、反応後の高束縛エネルギー側へのピークシフトはさらに大きくなり、0.7 eV 程度だった。これは、表面 Zn の一部が反応中に酸化されて ZnO となったことを意味している。さらに C 1s スペクトルを見ると、Zn を蒸着した表面では反応後に 298.2 eV に新たなピークが観測された。これは結合エネ

ルギーの大きさからフォーメイトの C に帰属される。O 1s スペクトルにおいても、ZnO およびフォーメイトに帰属されるピークがそれぞれ 530.4 eV および 532.5 eV に成長することが確かめられた。これらのピーク強度から見積もったフォーメイト由来の O 原子および ZnO 由来の O 原子の被覆率を  $\theta_{\text{Zn}}$  に対してプロットしたものを Figure 2 に示す。フォーメイト由来の O 原子は  $\theta_{\text{Zn}}=0.19$  までは  $\theta_{\text{Zn}}$  に比例して増加し、それ以上の  $\theta_{\text{Zn}}$  では減少している。つまり、Figure 1(a)と比較すると、反応活性と相関があることが分かる。一方、ZnO 由来の O 原子は  $\theta_{\text{Zn}}=0.1$  を越えたところから急激に増加することが分かった。つまり、低 Zn 被覆率 ( $\theta_{\text{Zn}} < 0.19$ ) では反応中に Zn は金属的な状態で存在しており、中間体であるフォーメイトの吸着によって酸化状態が変化している。ZnO の生成が開始するのは  $\theta_{\text{Zn}}=0.19$  を越えたところからである。Zn 促進効果が観測される低 Zn 被覆率 ( $\theta_{\text{Zn}} < 0.19$ ) では金属的な Cu-Zn サイトが活性点として働いていることが明確に分かる。

Zn / Cu(111)の幾何学的な構造が STM によって観測されている。Figure 3(a)に Cu(111)清浄表面の、(b)に Zn / Cu(111) ( $\theta_{\text{Zn}}=0.25$ ) 表面の STM 像を示す<sup>10)</sup>。Figure 2(a)では、均質な明点が観測されているのに対し、Figure 2(b)ではところどころ明るい原子が見られ、これらの部分に Zn が存在すると考えられる。明点の上が一原子分高くなっているわけではないので、Cu(111)に Zn を蒸着させると、Zn 原子が Cu 原子と置換して合



**Figure 3.** STM images of (a) a clean Cu(111) surface, (b) a Zn / Cu(111) surface with a Zn coverage of 0.25.  $I_t = 2.0$  nA,  $V_s = -10$  mV for (a) and  $I_t = 2.0$  nA,  $V_s = -5$  mV for (b).<sup>10)</sup>

金を形成していると考えられる。また Zn 原子どうしは隣接する傾向は観測されず、Zn 原子は Cu 原子に隣接すると考えている。

以上から、Zn/Cu(111)表面がモデル触媒として機能し、その活性点が Cu-Zn サイトであることが示され、Cu-Zn は合金を形成している可能性が高いことが明らかになった。

#### 4. 活性サイトに関する論争

Cu-Zn 合金サイトが活性点であることが示されてきた一方で、Cu の上に蒸着された ZnO が活性点を形成するという説が Science 誌で提唱された<sup>11)</sup>。Kattel らは、Zn を Cu(111) 上に蒸着し、Zn / Cu(111)を作製した。その後活性を測定したところ、時間経過とともに活性が増大し、最終的に初期値の 3 倍程度まで増加した。また時間経過に伴って、Zn 2p<sub>3/2</sub> ピークのシフトから、反応中に Zn が ZnO を形成したと結論した。活性の増加と ZnO 被覆率の増大に相関があると解釈した。また、彼らは 20 atm の H<sub>2</sub> 雰囲気下で、反応温度に相当する 525 K-575 K にモデル触媒を加熱したが、XPS スペクトルに ZnO の還元を示す痕跡が見られなかった。さらに、DFT によるモデル計算で ZnO 形成によって反応の活性化障壁が下がることを示した。これらを統合して、Cu / ZnO 触媒における活性点は ZnO / Cu(111) サイトであるという主張を行った。

しかしながら、中村、藤谷らが明らかにしてきたように、Zn / Cu(111)において、Zn の蒸着量が 0.2 ML 以下のときには反応中に Zn は金属的な状態で存在する。注意しなければならないのは、反応中間体としてフォーメイトが Zn に吸着しているため、Zn の状態が酸化側にシフトしている点である (Figure 2)。523 K という高温で反応室を排気する際にフォーメイトが分解して O が Zn サイトに残留した可能性が高く、中村、藤谷らは Kattel らによる Zn / Cu(111)は反応条件下で酸化して ZnO を形成するという主張はミスリーディングであると考えた。また、20 atm の H<sub>2</sub> 雰囲気における加熱によって ZnO が還元されなかつ

たという主張に関しては、根拠となる XPS スペクトルが提示されていない。中村、藤谷らは、これらの点について、同論文に対するコメントを同誌に掲載した<sup>12)</sup>。

さらに Kattel らからのレスポンスがあり、ZnO / Cu(111)の反応後の O 1s スペクトルおよび Zn LMM Auger スペクトルには還元された Zn やフォーマイト吸着の兆候は見られないということである<sup>13)</sup>。また、中村、藤谷らのコメントに対する適切な回答は結局掲載されなかった。

Kattel らが DFT 計算のモデルで想定しているように、ZnO / Cu(111)では反応中に H が O 原子に吸着することが想定される。H の酸化物中酸素への吸着エネルギーは 2 - 4 eV 程度となるので、600 K 以下の加熱では OH 種が残留する。彼らは O 1s のピーク分離を行っておらず、OH や COOH 等を含めて詳細な解析は行っていない状況である。また、H<sub>2</sub> 雰囲気下の加熱によって ZnO が本当に還元されないのかを明確に示すスペクトルも遂に示されなかった。さらに、活性点とされる ZnO と Cu(111)の界面長は、ZnO 被覆率が 0.2 ML 以上でも増加する。この点で、ZnO 被覆率が 0.2 ML のときに活性が最大値をとることについては解釈が難しい。

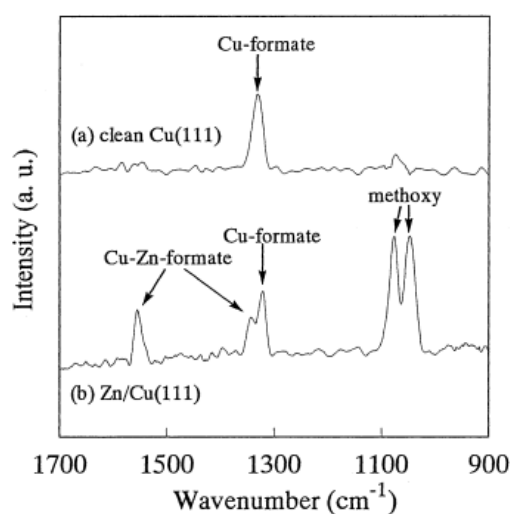
Zn-Cu 合金サイトが酸化して活性点を形成する確固たる証拠は示されていないが、今後は Zn-Cu サイトが金属的な状態のままで活性点を形成する物理化学的な根拠を実験、理論の両側面から補強していくことが重要な仕事となるであろう。

## 5. CO<sub>2</sub> 還元によるメタノール生成反応における反応経路

本節では、Zn-Cu サイト上でのメタノール合成反応の素過程について、明らかになっている部分をまず紹介する。以下で述べるように、既に Zn の役割が実験的に示唆されているが、反応全体を通して Zn-Cu サイトの担う役割を解き明かすことが、活性点を結論付ける上でも重要になると考えられる。実験的に明らかになっていな

い反応素過程についても理論計算によるアプローチが進んでおり、その概要を続けて紹介する。

まず実験的には、モデル触媒表面を用いた中間体の観測が成果を上げてきた。Figure 4 は CO<sub>2</sub> 水素化後の Cu(111)および Zn/Cu(111) ( $\theta_{\text{Zn}}=0.19$ ) 表面の *in-situ* IR スペクトルである<sup>14)</sup>。測定時は、CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:3 の気体を圧力 760 Torr で導入し、基板温度を 343 K に設定した。Cu(111)では 1320 cm<sup>-1</sup> にフォーマイトの OCO の対称変角振動に由来するピークが観測された。非対称伸縮振動  $\nu_a(\text{OCO})$  に由来するピークは



**Figure 4.** In situ IR absorption spectra for formate species and methoxy species on clean Cu(111) and Zn / Cu(111) during CO<sub>2</sub> hydrogenation at 343 K and 760 torr.<sup>14)</sup>

Cu(111)では観測されなかったが、これは双極子モーメント変化が表面と平行であるためである。一方、Zn / Cu(111)では  $\nu_a(\text{OCO})$  ピークが 1540 cm<sup>-1</sup> 付近に観測された。これはフォーマイトが傾いて吸着していることを意味し、Zn-Cu サイトにバイデンテートとして吸着していると結論付けた。 $\nu_a(\text{OCO})$ 由来のピークは Cu / ZnO 触媒上でも観測され、やはり Cu-Zn 合金サイトに跨ってフォーマイトが吸着していることを示す<sup>12)</sup>。また、Zn/Cu(111)ではメキシの C-O 伸縮振動に由来するピークが 1080 cm<sup>-1</sup> 付近に成長しており、中間体としてメキシが存在することも実験的に明らかになった。これらから、Zn の役割はフォーメ

トの水素化を促進するものと考えた。

一方で、フォーマイトとメキシを結ぶ間の反応中間体(ジオキシメチレン、ホルムアルデヒドなど)については、実験的に得られている知見が極めて少ない。今後、モデル表面やその場分光等を駆使して実験的な情報を蓄積していく必要があるが、第一原理計算による反応経路の探索は活発に行われている。本節では現在までに第一原理計算を用いて提案されている反応経路を整理し、一部実験的な結果も紹介する。

Figure 5 に提案されている反応経路(I)-(III)を、Table 1 に各反応経路を提案している文献を整理した。まず経路(I)では、フォーマイト(A)が水素化されてジオキシメチレン(B)が生成する。次の水素化によって OH が解離しながら(C)、ホルムアルデヒド(D)を生成する。次のステップでメキシ(E)となり、メタノール(F)へと至る。一方の反応経路(II)では、フォーマイト(A)の水素化によってギ酸様の中間体(G)が生成する。水素化(H)と解離を経て、ホルムアルデヒド(D)となった後は、経路(I)と共通の経路で反応が進行する。また、副反応経路として逆水性ガスシフト(RWGS)による CO 生成から、遷移状態(K)を経てホルムアルデヒド(D)へと至る経路を提案している報告もある。

(I)と(II)の経路の分岐に関して焦点となっているのは、(B)のジオキシメチレンを生成する際の活性化障壁である。例えば、(II)の経路を主張する L. Grabow らは、Cu(111)上で(A)から(B)に至る活性化障壁が 1.6 eV 程度であり、(A)から(G)への活性化障壁は 0.8 eV 程度であると報告している<sup>19)</sup>。一方、活性化障壁は当然ながらモデル表面の構造や、遷移状態の構造に強く依存する。M. Behrens らは、(A)から(G)への活性化障壁は Cu(111)上では約 0.9 eV、CuZn(211)では約 1.4 eV になると報告している<sup>22)</sup>。また S. Kattel らは(A)から(G)への活性化障壁が CuZn(211)上では約 1.2 eV であるのに対し、ZnO/Cu(111)では 0.8 eV 程度まで低下するとしている<sup>20)</sup>。計算によるアプローチは効果的であるが、活性サイトに関する実験結果に基づいた適切なモデル表面作製および振動波数の計算値と測定値との比較を行っていく必要がある。

るであろう。

フォーマイト(A)とメキシ(E)を結ぶ反応中間体に関して実験的に得られている知見もある。Y. Kim らは Cu(775)表面上で CO<sub>2</sub> の水素化反応中の IR スペクトルを観測しており、1389 cm<sup>-1</sup>に成長するピークがジオキシメチレン(B)に由来すると考察している<sup>15)</sup>。また、I. Fisher らは Cu/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒上で 2968 cm<sup>-1</sup>に成長するピークを Zr サイトに吸着したジオキシメチレンの C-H 伸縮振動モードに帰属している<sup>18)</sup>。しかしながら、これらの帰属を確定するためには、同位体実験や、モデル表面と触媒表面における比較実験等から知見を蓄積していく必要がある。

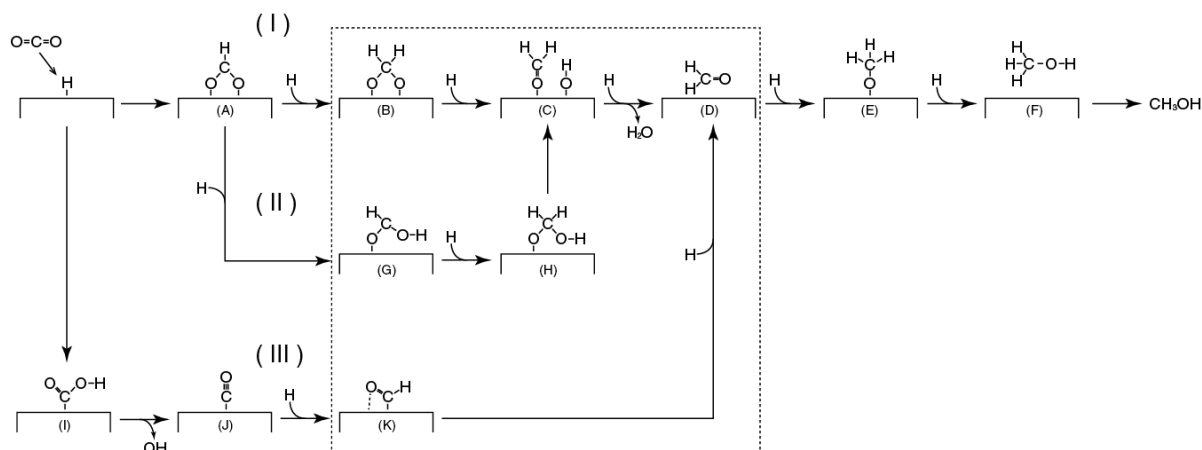
Table 1. References which suggested each reaction pathways

Paths	Reference no. , Authors	Substrates
(I)	Y. Kim et al. <sup>15)</sup>	Cu(111), Cu(775)
(I)	Y. Yang et al. <sup>16)</sup>	Cu <sub>29</sub> particle
(I),(III)	Y. Yang et al. <sup>17)</sup>	Ni/Cu(111)
(I)	I. Fisher et al. <sup>18)</sup>	Cu/ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>
(II)	L. Grabow et al. <sup>19)</sup>	Cu(111)
(II)(III)	S. Kattel et al. <sup>20)</sup>	Zn/Cu(111), ZnO/Cu(111)
(II)	X. Gu et al. <sup>21)</sup>	Cu(111), Pd(111)
(II)	M. Behrens et al. <sup>22)</sup>	Cu(111), Cu(211), CuZn(211)
(III)	X. Tao et al. <sup>23)</sup>	Cu(111)

## 6. Zn-Cu の合金効果

前節まで述べてきたように、我々は CO<sub>2</sub> 水素化において Zn/Cu 合金が触媒活性を高めていると考えているが、その合金はどのような構造でどのような電子状態をとっているのだろうか。

まず Zn/Cu(111)の形成過程は STM で観測されている。室温に保った Cu(111)表面に Zn を蒸着すると、Zn 原子は Cu 表面のステップエッジに集まった後、テラスの Cu 原子と置換しながら徐々に拡散し、CuZn 表面合金を



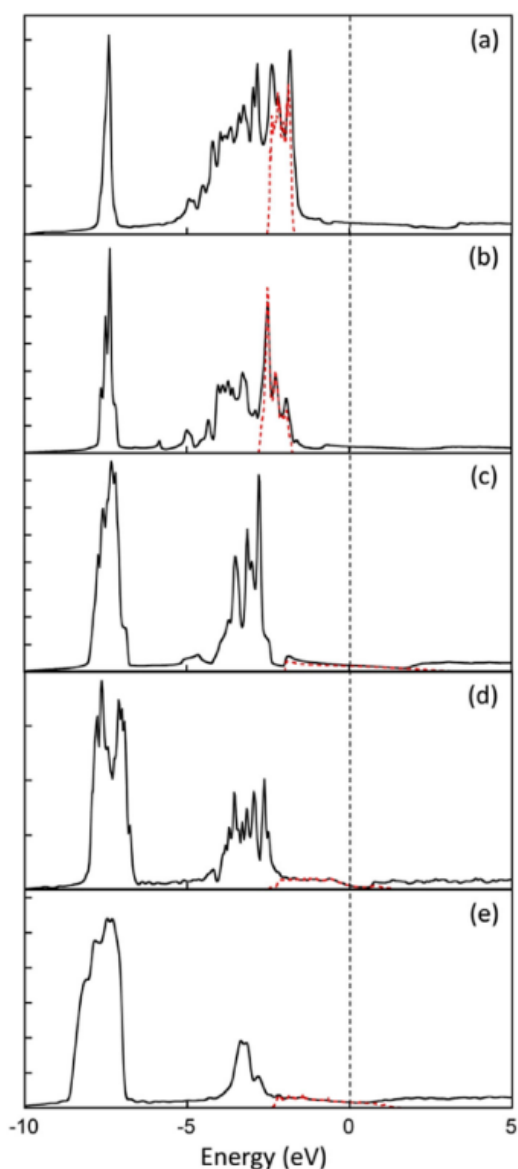
**Figure 5.** Suggested reaction pathways for methanol synthesis from CO<sub>2</sub>.

形成する。これは、ステップエッジがないと合金化は起こりにくいことを意味する。生成した CuZn 表面合金は 560K に加熱しても安定であり、Zn 原子がバルク内部へ拡散しない。すなわち、CuZn 表面合金は Cu の表面にのみ存在する合金だといえる。この Zn の表面偏在は、熱力学的にバルク合金よりも表面合金が安定であることに起因すると考えられる。さらに CuZn 表面合金の安定性は、Zn の組成および表面構造によって変化することが予想される。実際に、Cu(110)よりも Cu(111)での CuZn 表面合金の方が熱的に安定であるという予備の実験結果も得られている。触媒材料として粒子状の Cu がよく使われるが、粒子表面における CuZn 合金の熱力学的安定性を考えることが必要であろう。

CuZn 合金<sup>24)</sup>および Zn/Cu(111)<sup>25)</sup>の電子状態に関する研究も行われている。Zn 単体では、フェルミ面以下 7-9 eV 程度に 3d バンド由来の状態密度を主として形成する。一方 Cu はフェルミ面下 1.5-5 eV にかけて 3d 軌道由来の状態密度が高くなる。Zn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> で x=0.125 程度の場合には、Zn 由来の状態密度が 7 eV 付近に幅 2 eV 程度で鋭く立ち、Cu 由来の状態密度は Cu 単体のときにほぼ等しい<sup>24)</sup>。つまり、Zn は単原子的あるいは単一イオンの存在していると考えられる。この状態が Zn/Cu(111)モデル触媒における低 Zn 被覆率

( $\theta_{\text{Zn}} < 0.19$ ) の状況に対応していると予想される。一方、x が増加していくと、Zn 由来の状態密度の幅は低束縛エネルギー側に広がりながら増加し、Cu 由来の状態密度は高束縛エネルギー側にシフトしながら減少する<sup>24)</sup>。Zn/Cu(111)においても、Zn の表面被覆率を増やしていくと、CuZn バルク合金と類似のバンドシフトが見られることが光電子分光測定と第一原理計算から分かっている<sup>25)</sup>。また、Zn の被覆率が 0.2 程度以下の場合には CuZn が合金を形成するのに対し、Zn の被覆率が成長するとアイランド成長することが示唆されている<sup>25)</sup>。Zn の被覆率が高い場合には反応によって ZnO が形成されたが、これはアイランド成長した Zn の酸化に由来している可能性が考えられる。

CuZn 表面合金における Zn と Cu の電子状態に興味を持たれるが、Cu の d 軌道と Zn の d 軌道は中心が 4 eV 程度離れたエネルギー位置にバンドを形成するので、互いの混成が少ない。一方で Cu 原子と Zn 原子のトータル電子数を考えると、Zn 原子のほうが 1 つ多く、4s 軌道に 2 つの電子が存在する。s 軌道の広がりが大きく、互いにバンドを形成しやすいことを考えると、正味では Zn から Cu に向けて電子が流れ出ていることが考えられる。また、Cu の電気陰性度が Zn よりも高いことから考えても、Cu が Zn の 4s 等の電子をひき



**Figure 6.** Calculated total electronic DOS for (a)  $\alpha$ -Cu<sub>0.875</sub>Zn<sub>0.125</sub>, (b)  $\alpha$ -Cu<sub>0.75</sub>Zn<sub>0.25</sub>, (c)  $\beta$ -CuZn, (d)  $\gamma$ -Cu<sub>8</sub>Zn<sub>5</sub>, (e)  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Zn<sub>16</sub>.<sup>24)</sup>

つけていることが考えられる。さらに Cu の表面にのみ CuZn 合金が生成すると仮定すると、Zn から流れ出した電子は多数の Cu 原子で

薄められるため、単一 Zn 原子の正電荷は単一 Cu 原子の負電荷よりも大きくなることが期待される。このような正に帯電した金属サイトは、静電的な相互作用等を介して反応中間体を安定化することがある<sup>26)</sup>。合金における金属原子のイオン性は、触媒反応の観点からも面白い研究課題である。

## 7. 結言

触媒活性点の解明にはモデル触媒研究が必須であるが、本稿で述べたように、同じ Zn/Cu(111)モデル触媒を用いても異なる結論が導かれた。このような事態は実験手順の違いであると述べたが、圧力や温度などの反応条件や Zn 被覆率による触媒表面状態の変化を注意深く見ていかないと活性点の本質は見えてこない。例えば、Fig.2 で Zn 被覆率が 0.2 以下の活性促進領域で Zn が金属的であるのに対して、活性低下に転じる 0.2 以上になると ZnO が生成する。Zn による活性促進効果を調べるのであれば、Zn 低被覆率表面に着目すべきである。

今後、活性点を結論付けていくためには、フォーメイトの水素化過程における CuZn 合金サイトの促進効果を明らかにする必要がある。特にフォーメイト(HCOO<sub>a</sub>)からメトキシ(CH<sub>3</sub>O<sub>a</sub>)までの水素化の素過程を Zn 種が促進するはずである。その反応中間体には不安定なホルムアルデヒド吸着種などが含まれると予想されるが、それらの検出と反応性の評価を通して、メタノール合成触媒の全容が明らかになるであろう。さらに加えて合金触媒のユニークな機能が原子・電子・素過程レベルで見えてくるものと期待される。

- 1) Kanai, Y.; Watanabe, T.; Fujitani, T.; Saito, M.; Nakamura, J.; Uchijima, T., *Catal. Lett.*, **1994**, 27, 67.s
- 2) 藤谷忠博, 齊藤昌弘, 金井勇樹, 渡辺大器, 中村潤児, 内島俊雄, *触媒*, **1994**, 36, 492.
- 3) 中村潤児, 藤谷忠博, 内島俊雄, *表面*, **1996**, 27, 527-541.

- 4) 中村潤児, Campbell, C. T., *触媒*, **1990**, 32, 522-530.
- 5) 中村潤児, *触媒*, **1998**, 40, 250-256.
- 6) Nakamura, I.; Fujitani, T.; Uchijima, T.; Nakamura, J., *J. Vac. Sci. Technol A*, **1996**, 14, 1464.
- 7) Nakamura, J.; Choi, Y.; Fujitani, T., *Topics in Catalysis*, **2003**, 22, 277-285.



- 
- 8) Nakamura, J.; Nakamura, I.; Uchijima, T.; Kanai, Y.; Watanabe, T.; Saito, M.; Fujitani, T., *Catal. Lett.*, **1995**, *31*, 325.
- 9) Fujitani, T.; Nakamura, I.; Uchijima, T.; Nakamura, J., *Surf. Sci.*, **1997**, *383*, 285-298.
- 10) Sano, M.; Adaniya, T.; Fujitani, T.; Nakamura, J., *Surf. Sci.* **2002**, *514*, 261-266.
- 11) Kattel, S.; Ramirez, P. J.; Chen, J. G.; Rodriguez, J. A.; Liu, P., *Science*, **2017**, *355*, 1296-1299.
- 12) Nakamura, J.; Fujitani, T.; Kuld, S.; Helveg, S.; Chorkendorff, I.; Sehested, J., *Science*, **2017**, *357*, eaan8074.
- 13) Kattel, S.; Ramirez, P. J.; Chen, J. G.; Rodriguez, J. A.; Liu, P., *Science*, **2017**, *357*, eaan8210.
- 14) Nakamura, I.; Nakano, H.; Fujitani, T.; Uchijima, T.; Nakamura, J., *Surf. Sci.* **1998**, *92*, 402-404.
- 15) Kim, Y.; Trung, T. S. B.; Yang, S.; Kim, S.; Lee, H., *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1037-1044.
- 16) Yang, Y.; Evans, J.; Rodriguez, J. A.; White, M. G.; Liu, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9909-9917.
- 17) Yang, Y.; White, M. G.; Liu, P. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 248-256.
- 18) Fisher, I. A.; Bell, A. T. *J. Catal.* **1997**, *172*, 222-237.
- 19) Grabow, L. C.; Mavrikakis, M., *ACS Catal.* **2011**, *1*, 365-384.
- 20) Kattel, S.; Ramirez, P. J.; Chen, G.; Rodriguez, J. A.; Liu, P., *Science*, **2017**, *355*, 1296-1299.
- 21) Gu, X. K.; Li, W. X., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 21539-21547.
- 22) Behrens, M.; Studt, F.; Kasatkin, I.; Kühl, S.; Hävecker, M.; Abild-pedersen, F.; Zander, S.; Girgsdies, F.; Kurr, P.; Knief, B.; et al., *Science*, **2012**, *336*, 893-898.
- 23) Tao, X.; Wang, J.; Li, Z.; Ye, Q., *Comput. Theor. Chem.* **2013**, *1023*, 59-64.
- 24) Keast, V. J. et al., *J. Alloys and Compounds* **2015**, *647*, 129-135.
- 25) Koitaya, T. et al., *Surf. Sci.* **2017**, *663*, 1-10.
- 26) Hadjiivanov, K. I.; Kantcheva, M. M.; Klissurski, D. G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *92*, 4595-4600.