

Accounts of Materials & Surface Research

Activation and spillover of hydrogen on the model catalysts functionalized by Pd deposition

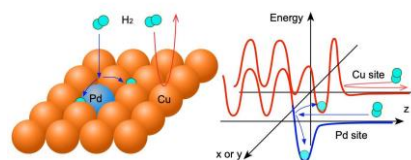
Wataru Osada, Fumihiko Ozaki, Shunsuke Tanaka, Jun Yoshinobu*

The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

5-1-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

junyoshi@issp.u-tokyo.ac.jp

Palladium is a unique metal that can dissociate molecular hydrogen, adsorb and absorb atomic hydrogen, and it also plays an important role as homogeneous and heterogeneous catalysts. By depositing Pd atoms on inert but more selective or electronically interesting solid surfaces, the functionalized surfaces can be tailored. In this account, we report our recent studies about the interaction between hydrogen and Pd-deposited Cu(111) and MoS₂ basal surfaces.

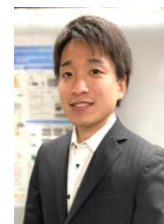


Keywords: Palladium, Hydrogen, Adsorption, Spillover

Wataru Osada received his Ph.D in Chemistry from the University of Tokyo under the direction of Prof. Jun Yoshinobu in 2022. He then works as a project researcher in the same group. His current research interest focuses on surface chemistry regarding CO₂-recycling on metal surfaces.



Fumihiko Ozaki received M.Sc degree in 2022 from the University of Tokyo under the direction of Prof. Jun Yoshinobu. He is now a Ph.D student at Department of Advanced Material Science under the supervisor of Prof. Jun Yoshinobu. His research interest is surface properties and reactions of functionalized 2D materials.



Shunsuke Tanaka received his Ph.D. degree under the supervision of Prof. Kazuya Watanabe at Kyoto University in 2017. He then worked as a postdoctoral researcher in Prof. Kato's group at RIKEN. In 2019, he joined Prof. Yoshinobu's group as a research associate. His current research interest focuses on catalytic reactions on two-dimensional materials and surface nonlinear spectroscopy.



Jun Yoshinobu received his doctoral degree from Kyoto University under the supervision of Prof. M. Onchi and Prof. M. Nishijima in 1989. After a postdoctoral fellow for Prof. J. T. Yates, Jr., at Univ. of Pittsburgh, he joined RIKEN as a special postdoctoral researcher at Surface and Interface Engineering Laboratory supervised by Dr. M. Aono in 1991 and later moved as a researcher to Surface Chemistry Laboratory supervised by Dr. M. Kawai. In 1997, he got an associate professor position at The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo and promoted as a professor in 2007. His research interest covers a wide range of surface science including Si surface chemistry, kinetics and dynamics of atoms/molecules on well-defined surfaces and model catalysts.



パラジウム蒸着により機能化したモデル触媒表面における水素の活性化とスピルオーバー

長田 渉, 尾崎 文彦, 田中 駿介, 吉信 淳
東京大学 物性研究所

1. 緒言

1-1 パラジウムの特性と触媒機能

原子番号46のパラジウム(Pd)は、第5周期10族の4d遷移金属であり、白金族に属する。常圧、常温で安定な結晶構造は面心立方構造(fcc)である。耐食性と、ある程度の柔らかさをもつので、合金としても利用されている。身の回りでは、Pd合金は歯科治療の詰め物や宝飾用貴金属として利用されている。工業的にはPdは現代社会にとって不可欠な金属である。例えば、ガソリン自動車の排気ガス浄化を目的とした三元触媒(three way catalyst)、アセチレンの水素化触媒、エチレンと酸素からアセトアルデヒドを生成する触媒として、Pdを含む触媒が利用されている[1-3]。有機合成化学においても古くからPdが触媒として利用されてきた[4,5]。特に炭素-炭素結合を生成するクロスカップリング反応でPdが均一系触媒として重要な役割をはたしている[6-8]。2010年には、「有機合成におけるパラジウム触媒クロスカップリング反応」に大きな貢献をしたリチャード・ヘック、根岸英一、鈴木章に対してノーベル化学賞が授与された[9]。このようにPdは、様々な均一系および不均一系触媒として重要な金属である。

1-2 パラジウムと水素との相互作用

最近、エネルギーキャリアーとして注目を集めている水素を利用するためには、水素の貯蔵や水素の精製が不可欠である。Pdは常温で体積の約900倍の水素分子を吸収することが知られている。また、PdおよびPd合金膜は、水素を透過させることができるので、水素ガスの純化のために利用されている。遷移金属の中でバルク内部への水素吸収が発熱反応である純金属は

Pdだけである[10-12]。水素がPdバルク内へ吸収されるためには、Pd表面での水素分子の解離吸着、水素原子の表面吸着サイト(S)からサブサーフェス・サイト(SS)およびバルク(B)への拡散が必要となる。図1(a)に、Pdと水素の相互作用についての1次元ポテンシャルエネルギーを描いた。Pdの場合、解離の活性化障壁が無く、表面に原子として解離吸着する。吸着エンタルピー変化 ΔH_{ad} は表面構造および吸着サイトに依存する。 ΔH_{ab} は吸蔵エンタルピー変化、 ΔE_{dif} はバルク内部の拡散の活性化エネルギーを示す。一方、水素分子の解離反応の活性化障壁が高い(つまり解離活性が低い)金属のポテンシャルエネルギー図を図1(b)に示す。銅(Cu)がこの場合に相当し、銅表面で水素分子が室温で解離吸着する確率は極めて小さい。しかし、原子状水素に銅表面を曝露すると、水素原子は銅表面に発熱的に吸着することができる。銅の場合はバルク内への吸収は吸熱的であるので、水素原子が拡散してバルク内部に吸収されることはない。

2章で紹介するように、銅表面にPd原子を少量蒸着し単原子合金を作製した場合のポテンシャルエネルギー図を図1(c)に示す。表面に衝突した水素分子のうちPdサイトでは解離吸着するが、Cuサイトでは跳ね返される。しかし、Pdサイトで解離吸着した水素は表面を拡散し、Cuサイトにスピルオーバーすることができる。

本解説では、真空中でPdを蒸着した2つのモデル触媒表面(Cu表面とMoS₂表面)と水素との相互作用について、最近の我々の研究を紹介したい[14,15]。

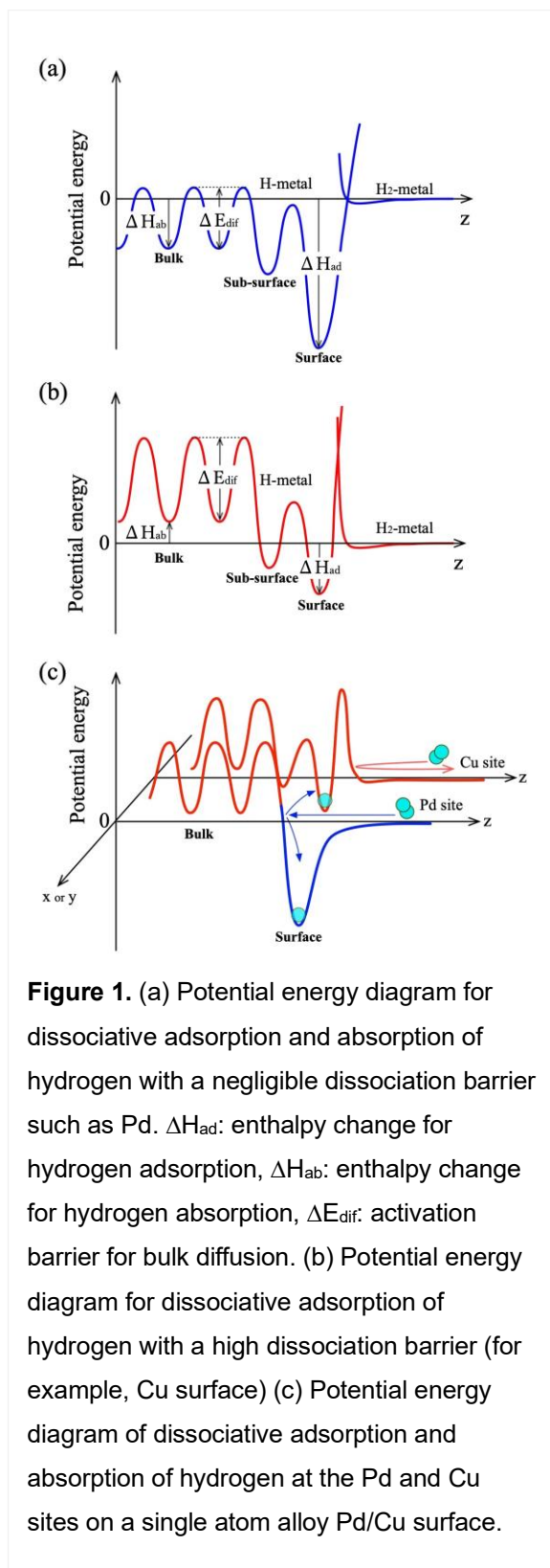


Figure 1. (a) Potential energy diagram for dissociative adsorption and absorption of hydrogen with a negligible dissociation barrier such as Pd. ΔH_{ad} : enthalpy change for hydrogen adsorption, ΔH_{ab} : enthalpy change for hydrogen absorption, ΔE_{dif} : activation barrier for bulk diffusion. (b) Potential energy diagram for dissociative adsorption of hydrogen with a high dissociation barrier (for example, Cu surface) (c) Potential energy diagram of dissociative adsorption and absorption of hydrogen at the Pd and Cu sites on a single atom alloy Pd/Cu surface.

2. Pd/Cu 単原子合金触媒

2-1 単原子合金触媒(SAAC)

近年、単原子合金触媒 (Single Atom Alloy

Catalyst, SAAC) が高活性かつ高選択率な触媒として注目を集めている。SAAC 研究のパイオニアである Sykes らのグループによると、SAAC とは「金属表面に少量の異種金属が原子状に分散することで単原子サイトを形成している二元合金不均一触媒」と定義される[16]。

基板金属としては銅や金などの不活性な金属元素、単原子サイトとなる添加金属としては Pd や Pt など触媒活性の高い金属が選ばれることが多い。Pd や Pt は Cu 表面において SAAC を形成しやすいことが密度汎関数理論 (DFT) に基づく表面偏析エネルギーおよび凝集エネルギー計算によって示された[17]。

Cu(111)表面における Pd の合金化プロセスが、走査型トンネル顕微鏡 (STM) などの手法によって研究された[18-20]。Aaen らは、室温で Pd を Cu 表面に蒸着すると、ステップ近傍で Pd 原子が Cu 原子を置換する形で単原子として分散することを報告した [18]。また、523 K に加熱することで一部の Pd 原子がサブサーフェスに移動することを観測した[18]。Sykes らの研究グループは STM 観測と DFT 計算との組み合わせによる合金化プロセスのモデル提案 (図 2) [19]、走査トンネル分光による単原子 Pd の電子状態観測[20]、Cu 表面へスピルオーバーした原子状水素の STM 観測[21]などの研究を報告した。

SAAC を活用した触媒反応は 2012 年に報告された。Pd/Cu(111)表面 ($\theta_{Pd}=0.01$ ML) において、不飽和炭化水素の部分水素化反応が高選択率で進行することが昇温脱離質量分析 (TPD) により示された[22]。表面に島状 Pd が存在するときには炭化水素の分解が進行し、部分水素化生成物への選択率が大きく低下することも同時に報告され、SAAC が従来の表面合金とは異なる特異な触媒特性を持つことが示された。

2-2 Pd/Cu(111)と水素との相互作用

SAAC における高選択的水素化反応は、触媒表面の二つの機能によって説明されることが

多い。すなわち、単原子 Pd サイトは水素分子の解離サイトとして働き、Cu サイトは吸着分子の水素化サイトとして働く。Cu 表面は分子との相互作用が弱く水素化された分子がただちに脱離するため、部分水素化反応が高選択率で進行すると考えられている。このような反応機構モデルにおいては、Pd サイトから Cu サイトへの水素のスピルオーバーは重要な素過程のひとつである。それにも拘らず、Pd/Cu SAAC 表面における水素の吸着についての実験的報告例は STM および TPD だけであった[21-24]。我々は、赤外反射吸収分光 (IRAS)、TPD、放射光を利用した高分解能 X 線光電子分光 (HR-XPS)、第一原理計算を複合化して解析し、Pd/Cu(111) 表面における水素の解離とスピル

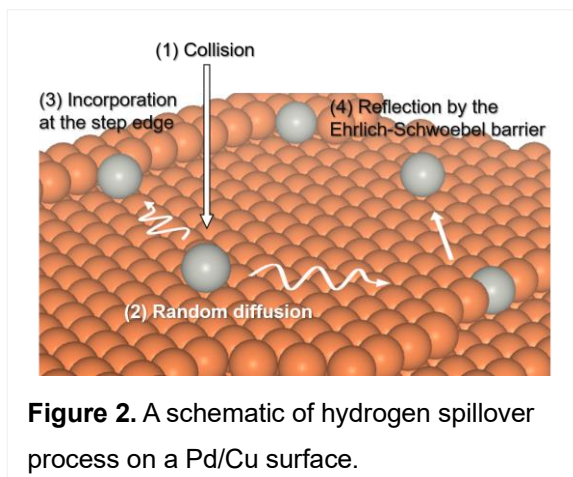


Figure 2. A schematic of hydrogen spillover process on a Pd/Cu surface.

オーバー過程について研究し、原子レベルでの描像を明らかにした[15]。

図 3 は、Pd/Cu(111) 表面を約 80 K で 4.0×10^{-4} Pa の H_2 ガスを導入しながら測定した時間分解 IRAS の結果である。1143-1135 cm^{-1} に時間とともに成長するピークが検出され、H-Cu 結合に由来する振動ピークと帰属した[25,26]。ピーク面積の時間的振る舞いを線形近似すると、時間軸に約 260 秒の切片を持つ直線が得られた。このことは H_2 曝露の開始から約 260 秒遅れて H-Cu の振動ピークが観測可能になったことを示している。この遅延時間は、80 K という低温では Pd サイトから Cu サイトへのスピルオーバーが遅い過程であることを示唆している(近似直

線の傾きから 1.4×10^{-4} ML s^{-1} と見積もった)。すなわち、解離吸着によって生じた原子状水素は 80 K ではしばらくの間 Pd サイトに留まり、少しずつ Cu サイトへと移っていく。この結果は Pd サイトから Cu サイトへの水素のスピルオーバーを実時間観測した世界で初めての例である。

TPD では水素の再結合脱離に由来する脱離ピークが 220 K に観測された。対称的なスペクトル形状から、水素の脱離が二次の再結合脱離機構によることを示唆している。一方で、脱離ピーク温度は水素の吸着量が増えても一定であった。Wigner-Polanyi の式によれば、脱離の活性化エネルギーが一定であれば、二次脱離のピーク温度は初期吸着量の増加に伴い低温側へシフトする。このことから、Pd/Cu(111) 表面においては、水素の吸着量の増加に伴い脱離の活性化エネルギーが増大していると考えられる。その結果として、水素吸着量が増えても、TPD のピーク温度がほぼ一定になると考えられる。これは気相の水素分子から見た場合、水素の解離吸着が進むと、活性化障壁が増大していることに相当する。

HR-XPS により、Pd 3d_{5/2} 光電子スペクトルを観測し、内殻準位シフトに基づいて Pd と水素との相互作用を調べた。図 4 に水素曝露に伴う Pd 3d_{5/2} スペクトルの変化を示した。Cu(111) 表面に Pd を蒸着した後、約 80 K に冷却してから H_2 ガス曝露を行った。10 L、50 L、800 L と順次 H_2 ガス曝露量を増やし、XPS 測定を行った (1 L = 133×10^{-4} Pa s)。最後に、曝露後の表面を 150 K に加熱した状態で測定した。一連のスペクトルで 335.3, 335.7, および 336.4 eV にピークが観測された。335.3 eV のピークは清浄な SAAC 表面の Pd 原子と帰属される。Pd 3d_{5/2} 光電子ピークは Pd(111) 清浄表面で 334.6-334.7 eV、Pd-Cu 合金表面で 335.82 eV と報告されている[27-29]。Pd/Cu(111) ではそれらの中間的な値であり、SAAC では純金属ともバルク合金とも異なる特徴的な電子状態となっていることが分かる。335.7 eV と 336.4 eV はどち

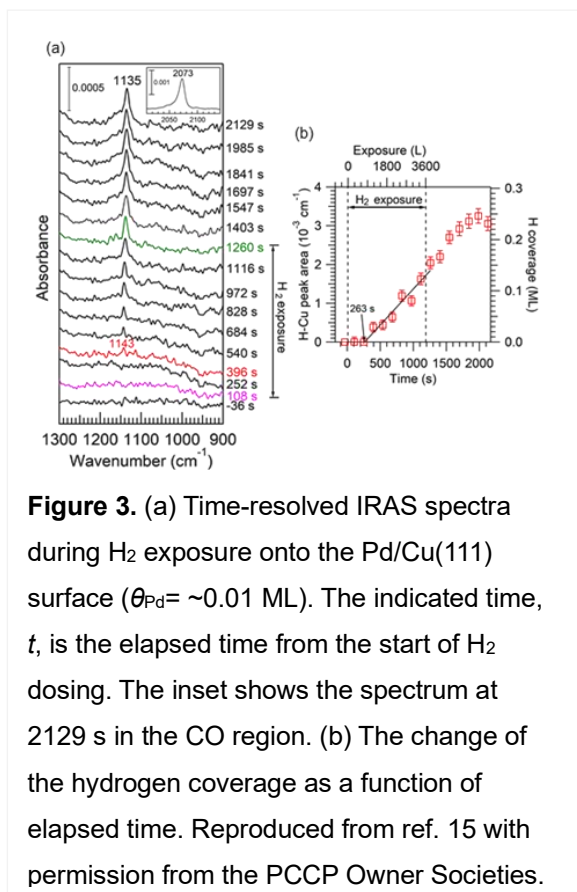


Figure 3. (a) Time-resolved IRAS spectra during H₂ exposure onto the Pd/Cu(111) surface ($\theta_{\text{Pd}} \sim 0.01$ ML). The indicated time, t , is the elapsed time from the start of H₂ dosing. The inset shows the spectrum at 2129 s in the CO region. (b) The change of the hydrogen coverage as a function of elapsed time. Reproduced from ref. 15 with permission from the PCCP Owner Societies.

らも水素曝露によって生じる成分であるが、ピーク強度の振る舞いを見ると 335.7 eV は 50 L 曝露で極大を示す一方で、336.4 eV は 800 L まで単調に増加している。この振る舞いから、水素の吸着量が少ないときには 335.7 eV にピークを示し、水素の吸着量が増えていくと 336.4 eV にピークが観測されると解釈した。

第一原理計算に基づいて、Pd/Cu(111)表面への水素原子吸着と水素吸着に伴う電子状態変化について述べる。OpenMX コードを使用し、様々な吸着構造モデルに対し吸着エネルギーと Pd 3d_{5/2} 束縛エネルギーの DFT 計算を行った。図 5 に DFT 計算に用いた吸着構造モデルを水素原子一つあたりの吸着エネルギーとともに示した。吸着エネルギーから、水素原子が三つ以下のときは Pd 原子を含む hcp ホローサイトのみを水素が占有する構造が安定であることが分かる。また、水素原子が四つのときは、水素をすべて Pd サイトに配置するよりも、一つを Cu サイトに配置した方が安定である。さらに、構造

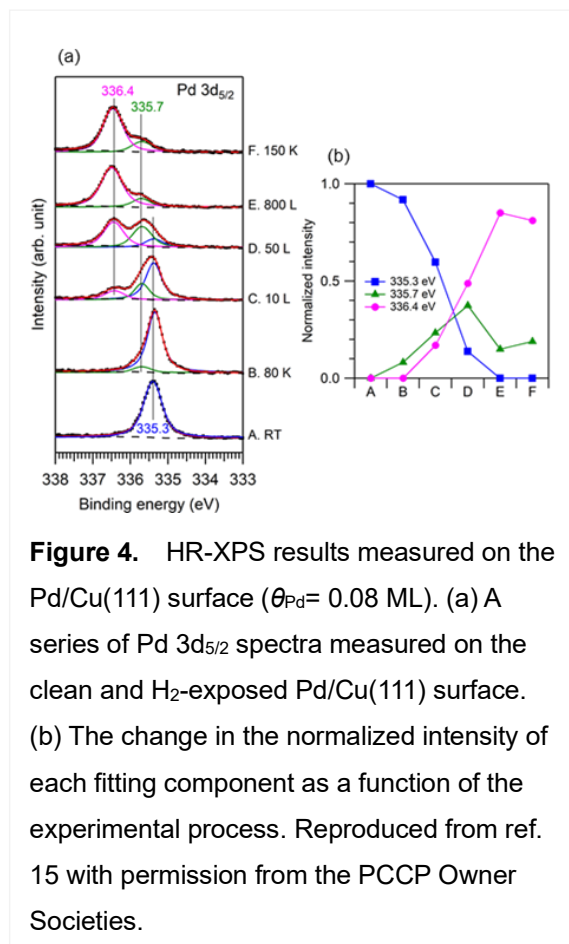


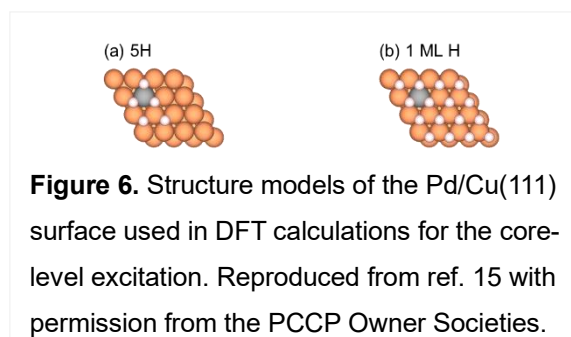
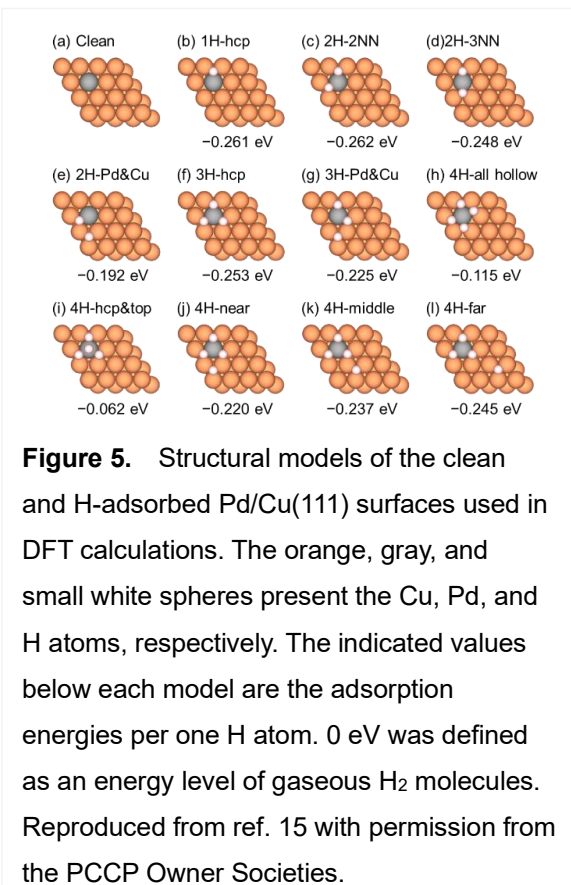
Figure 4. HR-XPS results measured on the Pd/Cu(111) surface ($\theta_{\text{Pd}} = 0.08$ ML). (a) A series of Pd 3d_{5/2} spectra measured on the clean and H₂-exposed Pd/Cu(111) surface. (b) The change in the normalized intensity of each fitting component as a function of the experimental process. Reproduced from ref. 15 with permission from the PCCP Owner Societies.

(j)-(l)を比べてみると、水素が Pd サイトから離れるほどエネルギーが低くなり安定化していくことが分かる。これは、エンタルピー的な駆動力によって水素のスピルオーバーが促進されることを示唆する結果である。もちろん、エントロピーによってもスピルオーバーが促進されることが先行研究によって示されている [30]。

表 1 に Pd 3d_{5/2} 束縛エネルギーの計算結果を示した。図 5 に示した構造モデルに加え、水素の数を増やした構造(図 6)に対する計算結果も含めた。水素の数が増えるにつれて、束縛エネルギーが系統的に大きくなっていくことが分かる。Pd サイトに二つの水素原子が吸着したときの束縛エネルギーは、清浄表面よりも 0.4 eV 大きく、実験における一段階目の化学シフトとよく一致する。さらに、Pd/Cu(111)表面の全ての hcp ホローサイトに水素を吸着させた構造では清浄表面との束縛エネルギーの差は 0.9 eV であり、実験の二段階目のシフト量と近い。このよ

うに、実験で観測された Pd $3d_{5/2}$ の二段階の化学シフトは水素の吸着量を反映したものであることが理論的にも裏付けられた。

ここで興味深いことに、Pd の最近接サイトに三つの水素原子が吸着した後、Cu 表面にさらに水素が吸着することに伴い、Pd の電子状態が変化する点である。例えば、3H-hcp、4H-far、5H および 1 ML H の構造をそれぞれ比べてみ



ると、Pd 原子に直接吸着している水素の数はいずれも三つであり、水素と Pd の相互作用という観点からはこれらの構造はよく似た束縛エネルギー

Table 1. The calculated binding energies (CBEs) of Pd $3d_{5/2}$. The configurations in the first column correspond to those in Figures 5 and 6. Δ CBE in the last column is the difference of the CBE from the clean surface. The asterisk marks represent the stable structures. Reproduced from ref. 15 with permission from the PCCP Owner Societies.

Configuration	Binding energy / eV	Δ CBE / eV
clean	335.7	0
1H-hcp*	335.9	0.2
2H-2NN*	336.1	0.4
2H-3NN	336.1	0.4
2H-Pd&Cu	335.9	0.2
3H-hcp*	336.2	0.5
3H-Pd&Cu	336.1	0.4
4H-all hollow	336.5	0.8
4H-hcp&top	336.8	1.1
4H-near	336.2	0.5
4H-middle	336.3	0.6
4H-far*	336.3	0.6
5H	336.4	0.7
1 ML H	336.6	0.9

ギー値を示すと予想できる。しかし、DFT 計算によると Pd $3d_{5/2}$ 束縛エネルギーは水素の総数が多いほど大きくなる。Pd 原子への水素原子吸着が3個で飽和したのちに、Cu 表面に水素原子が吸着することに伴う Pd の電子状態の起源については、マリケン電荷密度から理解することができる。

表 2 に、上から中性原子、清浄 Pd/Cu(111)表面および水素吸着 Pd/Cu(111)表面の順に、水素、Pd、Cu 原子それぞれのマリケン電荷密度を示した。水素は全吸着水素原子の平均値、Cu は Pd 周辺の 6 原子の平均値を示した。まず、水素の電荷密度を見ると、吸着水素原子は中性原子状態よりも電荷が大きく、3H-hcp 構

造、1 ML H 構造のどちらにおいても吸着水素原子は Pd/Cu 表面から電子を奪っていることが

Table 2. Mulliken charge populations in H, Pd, and Cu atoms. Copyright: Reproduced from ref. 15 with permission from the PCCP Owner Societies.

Configuration	Mulliken charge		
	H	Pd	Cu
Neutral atom	1	16	19
clean	-	15.86	19.12
3H-hcp	1.17	15.80	19.11
1 ML H	1.12	15.74	19.10

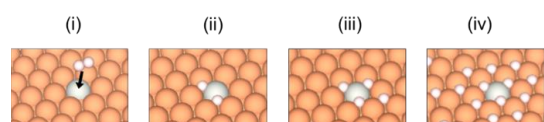


Figure 7. The atomic-level view of the hydrogen dissociation and spillover processes on the Pd/Cu SAAC surface. (i) A H₂ molecule is approaching a Pd site; (ii) Two dissociated H atoms are adsorbed on two hcp-hollow site involving the Pd atom; (iii) Three H atoms are adsorbed on three hcp-hollow site involving the Pd atom, and the fourth H atom is adsorbed on a Cu site; (iv) The hydrogen spillover occurs after the Pd sites are saturated by H atoms. Reproduced from ref. 15 with permission from the PCCP Owner Societies.

分かる。次に、Pd の電荷密度について見てみると、Pd/Cu 合金表面の Pd 原子は中性原子状態より電荷が減少している。このことは、Pd/Cu 合金表面において Pd 原子から Cu 原子への電荷移動が起きていることを示唆している。これは先行研究の STM による微分コンダクタンス測定 [20] や、図 4 の XPS 測定の結果と定性的に一致する。さらに、水素原子が Pd/Cu 表面に吸着すると Pd 原子はさらに電子を失う。ここで、3H-

hcp と 1 ML H の Pd 原子の電荷密度を比べてみると、Pd サイト上の水素原子の数は同じであるにも拘らず、1 ML H のとき、Pd 原子はより電子を失っている。これは HR-XPS で観測された水素原子吸着による Pd 原子の束縛エネルギー変化と対応している。つまり、Cu 表面に水素吸着することで Pd 原子の電荷密度が減少しており、これが Pd 3d_{5/2} の 1.2 eV もの高エネルギーシフトの起源であると考えられる。最後に、Cu 表面における電荷密度変化に注目してみる。清浄表面(clean)と水素吸着表面(3H-hcp, 1ML H)を比べると、水素原子は吸着により電荷密度が上昇していたのに対し、Cu 原子の電荷密度はわずかしか変化していない。このことは水素原子の電荷密度上昇は、他の原子によるものであることを意味する。Pd 原子の束縛エネルギーシフトの起源として議論したように、Cu サイト上の水素原子が吸着すると、Pd の電荷密度が減少する。

以上のマリケン電荷の議論から、Pd から水素への直接の電荷移動に加えて、Cu 原子を介した間接的な電荷移動が起こっていると解釈できる。このような直接・間接的な電荷移動の結果、Pd 3d_{5/2} 束縛エネルギーの二段階の化学シフトが観測されたと考えられる。

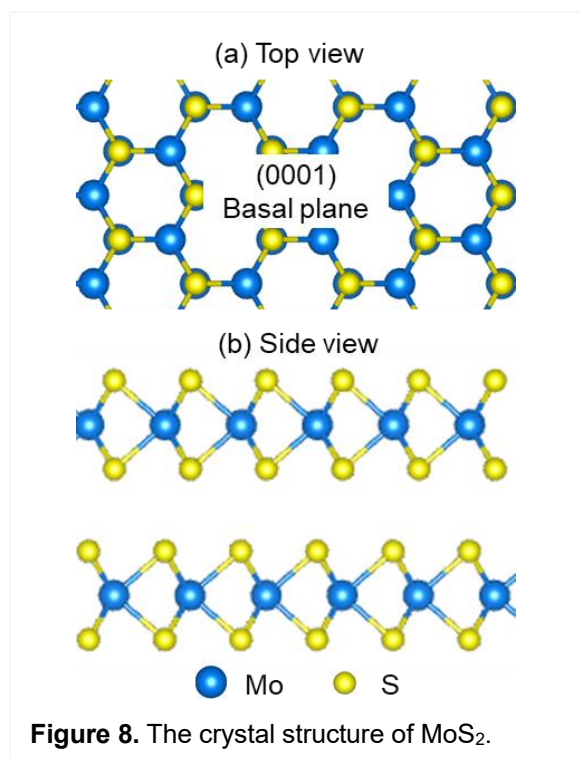
以上の結果をまとめると、Pd/Cu(111)における水素の解離吸着とスピルオーバー過程は、図 7 にまとめたような描像で進行すると考えられる。すなわち、(i)表面に近づいてきた水素分子がまず Pd サイトで解離する。(ii)生じた二つの水素原子は、Pd 原子を含む hcp ホローサイトをひとつずつ占有する。(iii)3つの hcp サイトが占有されると、(iv)その後はエンタルピー(とエントロピー)を駆動力として Cu サイトにスピルオーバーしていく。

3. Pd による MoS₂ 基底面の機能化

3-1 MoS₂ の触媒作用

二硫化モリブデン MoS_2 は、グラフェンと同様、2次元材料として利用できることから幅広い応用のために注目を集めている[31]。現在では、電界効果トランジスター[32]や光電子デバイス[33]、ケミカルセンサー[34]などの多くの分野における研究対象になっているが、古くから触媒として利用されてきた[35]。代表的なものが水素化脱硫触媒であり[36]、原油に含まれる有機硫黄化合物中の C-S 結合を切断し、硫黄を取り除くことで、クリーンな燃料を作り出すことができる。現在も工業的に利用されており、ガソリンや軽油のサルファーフリー化に大きく貢献している。以上を背景として、 MoS_2 の基礎的な表面科学研究が半世紀以上にわたり行われてきた[37]。

MoS_2 表面は、ファンデルワールス結合によって積層している基底面と、その垂直方向のエッジ面に大別できる(図 8)。理想的な基底面は、S 原子で終端されているためにダングリングボンドのようなものはなく、不活性であることが良く知られている。一方で、配位不飽和な状態として



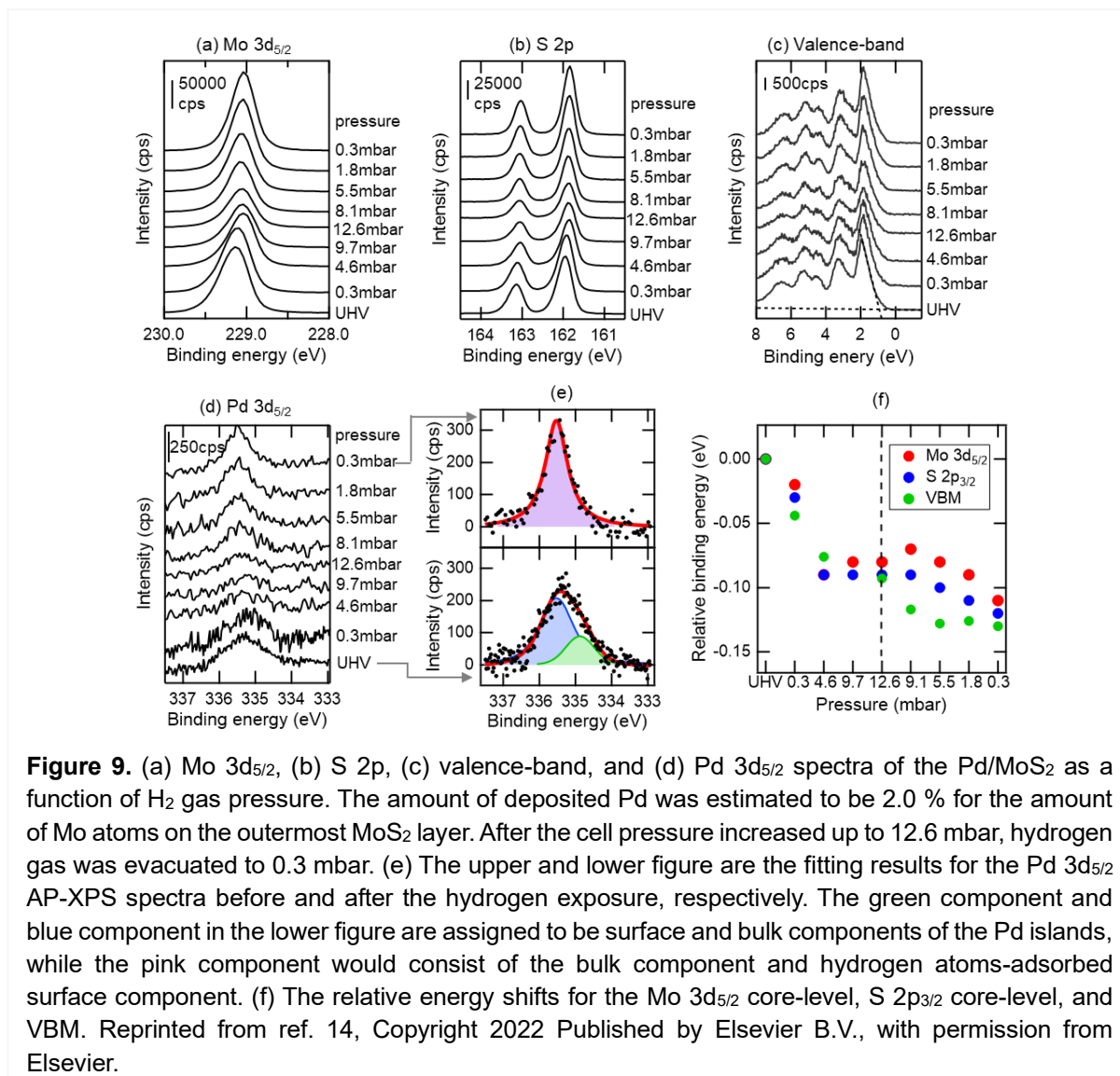
存在しているエッジ面が活性サイトとして働く[35]。しかし、 MoS_2 における表面積の大部分は基底面が占めていることから、この基底面を反応場として活用することができれば、触媒能のさらなる向上につながると考えられている。

最近では、水素化脱硫触媒だけでなく、水分解による水素発生触媒[38]や CO_2 の水素化触媒[39]としても期待されていることから、水素分子に対して活性な表面を作製することは重要であるといえる。前述の通り、水素解離能を有する Pd は MoS_2 基底面の活性サイト形成のために適しており、我々は MoS_2 基底面に Pd を蒸着することで機能化を狙った。

3-2 Pd- MoS_2 基底面と水素

MoS_2 基底面の機能化を目的に、Pd を蒸着した MoS_2 表面と水素との相互作用について雰囲気 X 線光電子分光(AP-XPS)を用いて調べた。通常的光電子分光は高真空中から超高真空中で測定を行うが、AP-XPS はアナライザーを差動排気によって高真空中に維持することで、サンプル周りは気体雰囲気中での測定が可能になる[40]。光電子分光は、固体表面及び気体原子・分子の電子状態を観測することができるため、固体表面と気体分子との相互作用を調べるために有用な分析手法である。実際に、使用した装置は SPring-8 BL07LSU に設置された、反応セルを持つ雰囲気光電子分光装置である[41]。超高真空(UHV)に保たれた準備チャンバーで MoS_2 単結晶の基底面に Pd を蒸着し、サンプルを測定チャンバーのセルに移送した。セル内に UHV から最大 12.6 mbar まで水素を導入し、この一連の過程を AP-XPS で観測した。

まず、Pd 蒸着していない MoS_2 では、室温で



水素導入しても XPS スペクトルにほとんど変化は観測されなかった。これは、MoS₂ 基底面が室温では不活性であることを示している。次に、Pd 蒸着した MoS₂ 表面に対して AP-XPS 測定を行った。図 9(a)-(d)は、Mo 3d および S 2p、価電子帯、Pd 3d のスペクトルの水素圧力変化を示している。さらに、ブロードな Pd 3d スペクトルの詳細を議論するために、水素導入前後の Pd 3d スペクトルに対してフィッティング解析を行った(図 9(e))。水素導入前では、2 成分に分解され、低結合エネルギー側が Pd の表面成分、高結合エネルギー側が Pd のバルク成分と归属することができる。一方で、水素導入後には、Pd

3d スペクトルは 1 成分でフィッティングできた。これは、Pd-H 結合によって低結合エネルギー側の表面 Pd 成分が高結合エネルギー側に化学シフトしたためである。つまり、MoS₂ 表面の Pd サイトで、水素分子が解離吸着していることが示唆される。図 9(f)は、Mo 3d、S 2p、価電子帯最大値のピーク位置をプロットしたもので、エラーバーはプロット点のサイズ以下である。水素を導入していくと一様な低結合エネルギーシフトが見られ、0.1 eV 程度のシフトが観測された。この変化は表面に Pd 蒸着していない MoS₂ とは明らかに異なる振る舞いであり、内殻から価

電子帯におけるすべての XPS ピークで系統的な低結合エネルギーシフトを示していることから、 MoS_2 表面でバンドベンディングが生じていると解釈した。そのシフト方向から上向きのベンディングであることがわかる。これは MoS_2 表面から吸着した水素原子誘起準位への電子移動によって伝導帯の電子数の減少が起きたことに起因すると考えられる[42]。実際に、超高真空下での原子状水素吸着実験では、水素吸着によって MoS_2 表面が上向きのバンドベンディングを示すことが観測されていることから[14]、このバンドベンディングは水素吸着によるものであることが支持される。つまり、水素分子は MoS_2 表面の Pd サイトを経由して水素原子として拡散されることで、 MoS_2 表面に水素が吸着される。このとき、理論的な吸着安定性を考慮すると[43]、水素原子は最表面の S 原子に吸着し、S-H 結合を形成することが考えられる。これらの結果から、 MoS_2 基底面に Pd を蒸着することにより、Pd サイトで水素分子が解離吸着し、 MoS_2 表面への水素原子のスピルオーバーが生じることが示

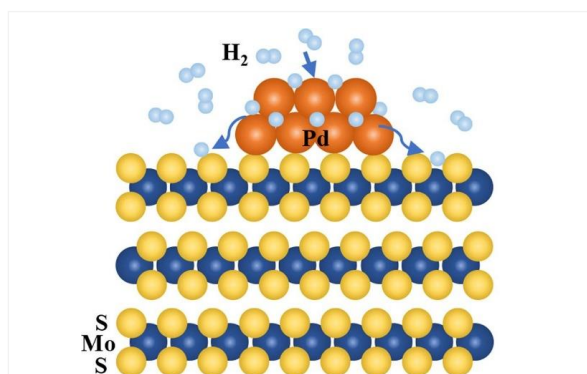


Figure 10. Schematic model of hydrogen spillover on Pd- MoS_2 . Reprinted from ref. 14, Copyright 2022 Published by Elsevier B.V., with permission from Elsevier.

唆される(図 10)。このような手法による MoS_2 基底面の機能化により、触媒能の向上やガスセン

サー応用への展開が期待される。

4. 結言

本稿では、モデル触媒表面としてよく規定された $\text{Cu}(111)$ 清浄表面および MoS_2 基底面を超高真空中で準備し、少量の Pd を蒸着することにより水素解離活性という新たな機能を付加した表面における水素の解離吸着とスピルオーバーについて、我々の基礎的研究を中心に紹介した。合金表面の触媒作用については古くから研究されて来たが [44,45]、最近単原子合金触媒[16,46]をはじめ、金属間化合物[47, 48]などの研究が活発である。これは、放射光分光や走査透過電子顕微鏡のように元素や原子を特定して活性サイトやその電子状態を直接観測する実験手法が進歩したこと、および、第一原理計算による触媒反応の計算シミュレーションが飛躍的に進んだことが背景にある。これからは、データ科学を応用した触媒の探索[49,50]と実験的研究が両輪となり、触媒機能が原子レベルで解明され、新触媒の発見と開発が進むことを期待したい。

5. 謝辞

本稿で紹介した内容は、主に文献 14 および 15 によるものであり、共同研究者の皆様に深く感謝する。DFT 計算では、尾崎泰助教授、河村光晶博士に多くのご助力を頂いた。AP-XPS 実験は、堀尾眞史博士、小板谷貴典博士、山本達博士、松田巖教授のご協力のもと行われた。これらの研究は、新学術領域「ハイドロジェノミクス」(JP18H05517)、科学研究費基盤 A (20H00343)、JST-CREST (JPMJCR20R4) などの研究助成により支援された。放射光実験は、KEK-PF の課題(2020G619, 2018S2-005) および SPring-8 の課題 (2020A7481, 2021A7426)として採択され、遂行された。

参考文献

- 1) L. Lloyd, "Handbook of Industrial Catalysts", Springer, **2011**.
- 2) P. Prins, A. Wang and X. Li, "Introduction to Heterogeneous Catalysis" World Scientific, **2016**, Singapore.
- 3) J. Wang, H. Chen, Z. Hu, M. Yao and Y. Li, *Catal. Rev.*, **2015**, *57*, 79-144.
- 4) J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis.*, Wiley, Chichester, UK, **1997**.
- 5) 辻二郎, 「有機合成のための遷移金属触媒反応」東京化学同人, **2008**.
- 6) N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2457-2483.
- 7) C. Amatore and A. Jutand, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *576*, 254-278.
- 8) A. Biffis, P. Centomo, A. Del Zotto, and M. Zecca, *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, 2249-2295.
- 9) <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/summary/> および, 宮浦憲夫, *学術の動向*, **2011**, *5*, 13-17.
- 10) 深井有, 田中一秀, 内田裕久, 「金属と水素」, 内田老鶴圃, **1998**.
- 11) 有賀哲也, *表面科学*, **2006**, *27*, 341-347.
- 12) K. Christmann, *Surf. Sci. Rep.*, **1988**, *9*, 1-163.
- 13) K. Fukutani, J. Yoshinobu, M. Yamauchi, T. Shima and S. Orimo, *Catal. Lett.*, **2022**, *152*, 1583-1597.
- 14) F. Ozaki, S. Tanaka, W. Osada, K. Mukai, M. Horio, T. Koitaya, S. Yamamoto, I. Matsuda and J. Yoshinobu, *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, *593*, 153313.
- 15) W. Osada, S. Tanaka, K. Mukai, M. Kawamura, Y.H. Choi, F. Ozaki, T. Ozaki, J. Yoshinobu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, *24*, 21705.
- 16) R. T. Hannagan, G. Giannakakis, M. Flytzani-Stephanopoulos, E. C. H. Sykes, *Chem. Rev.*, **2020**, *120*, 12044.
- 17) M. T. Darby, E. C. H. Sykes, A. Michaelides and M. Stamatakis, *Top. Catal.*, **2018**, *61*, 428.
- 18) A. Bach Aaen, E. Lægsgaard, A. V. Ruban and I. Stensgaard, *Surf. Sci.*, **1998**, *408*, 43.
- 19) D. O. Bellisario, J. W. Han, H. L. Tierney, A. E. Baber, D. S. Sholl and E. C. H. Sykes, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 12863.
- 20) H. L. Tierney, A. E. Baber and E. C. H. Sykes, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 7246.
- 21) H. L. Tierney, A. E. Baber, J. R. Kitchin and E. C. H. Sykes, *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, *103*, 246102.
- 22) G. Kyriakou, M. B. Boucher, A. D. Jewell, E. A. Lewis, T. J. Lawton, A. E. Baber, H. L. Tierney, M. Flytzani-stephanopoulos and E. C. H. Sykes, *Science*, **2012**, *335*, 1209.
- 23) A. E. Baber, H. L. Tierney, T. J. Lawton and E. C. H. Sykes, *ChemCatChem*, **2011**, *3*, 607.
- 24) M. B. Boucher, B. Zugic, G. Cladaras, J. Kammert, M. D. Marcinkowski, T. J. Lawton, E. C. H. Sykes and M. Flytzani-Stephanopoulos, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 12187.
- 25) K. Mudiyansele, Y. Yang, F. M. Hoffmann, O. J. Furlong, J. Hrbek, M. G. White, P. Liu and D. J. Stacchiola, *J. Chem. Phys.*, **2013**, *139*, 044712.
- 26) E. M. Mccash, S. F. Parker, J. Pritchard and M. A. Chesters, *Surf. Sci.*, **1989**, *215*, 363.
- 27) S. Surnev, M. Sock, M. G. Ramsey, P. P. Netzer, M. Wiklund, M. Borg and J. N. Andersen, *Surf. Sci.*, **2000**, *470*, 171.
- 28) M. J. Gladys, A. A. El Zein, A. Mikkelsen, J. N. Andersen and G. Held, *Surf. Sci.*, **2008**, *602*, 3540.
- 29) J. Tang, S. Yamamoto, T. Koitaya, A. Yoshigoe, T. Tokunaga, K. Mukai, I. Matsuda and J. Yoshinobu, *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *480*, 419.
- 30) M. T. Darby, R. Réocreux, E. C. H. Sykes, A.

- Michaelides and M. Stamatakis, *ACS Catal.*, **2018**, *8*, 5038.
- 31) U. Krishnan, M. Kaur, K. Singh, M. Kumar and A. Kumar, *Superlattices Microstruct.*, **2019**, *128*, 274-297.
- 32) R. Ganatra and Q. Zhang, *ACS Nano*, **2014**, *8*, 4074-4099.
- 33) Q.H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J.N. Coleman and M.S. Strano, *Nat. Nanotech.*, **2012**, *7*, 699-712.
- 34) J. Theerthagiri, R.A. Senthil, B. Senthilkumar, A. Reddy Polu, J. Madhavan and Muthupandian Ashokkumar, *J. Solid State Chem.*, **2017**, *252*, 43-71.
- 35) K.-I. Tanaka and T. Okuhara, *J. Catal.*, **1982**, *78*, 155-164.
- 36) P. Li, Y. Chen, C. Zhang, B. Huang, X. Liu, T. Liu, Z. Jiang and C. Li, *Appl. Catal. A-Gen.*, **2017**, *533*, 99-108.
- 37) F. Besenbacher and J.V. Lauritsen, *J. Catal.*, **2021**, *403*, 4-15.
- 38) Y. Cao, *ACS Nano.*, **2021**, *15*, 11014-11039.
- 39) H. Li, L. Wang, Y. Dai, Z. Pu, Z. Lao, Y. Chen, M. Wang, X. Zheng, J. Zhu, W. Zhang, R. Si, C. Ma and J. Zeng, *Nat. Nanotech.*, **2018**, *13*, 411-417.
- 40) J. Schnadt, J. Knudsen and N. Johansson, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2020**, *32*, 413003.
- 41) T. Koitaya, S. Yamamoto, Y. Shiozawa, K. Takeuchi, R.-Y. Liu, K. Mukai, S. Yoshimoto, K. Akikubo, I. Matsuda, J. Yoshinobu, *Top. Catal.*, **2016**, *59*, 526-531.
- 42) Z. Zhang and J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 5520-5551.
- 43) D.C. Sorescu, D.S. Sholl and A. V. Cugini, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 239-249.
- 44) T. N. Rhodin and G. Ertl (ed.), *The Nature of the Surface Chemical Bond* (Elsevier, 1979).
- 45) J. Rodriguez, *Surf. Sci. Rep.*, **1996**, *24*, 223-287.
- 46) S. Sovizi and R. Szoszkiewicz, *Surf. Sci. Rep.*, **2022**, *77*, 100567.
- 47) S. Furukawa and T. Komatsu, *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 735-765.
- 48) Y. Nakaya and S. Furukawa, *Chem. Rev.*, **2023**, *123*, 5859-5947.
- 49) K. Takahashi, L. Takahashi, I. Miyazato, J. Fujima, Y. Tanaka, T. Uno, H. Satoh, K. Ohno, M. Nishida, K. Hirai, J. Ohyama, T. Nhat Nguyen, S. Nishimura, T. Taniike, *ChemCatChem*, **2019**, *11*, 1146-1152.
- 50) Z. Yang and W. Gao, *Adv. Sci.* **2022**, *9*, 2106043.