物質化学としての固体表面とその触媒作用[†]

田 中 虔 一

東京大学名誉教授 ☎ 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

(2013 年 2 月 15 日受付; 2013 年 5 月 2 日掲載予定)

Catalysis by Solid Surfaces as a Chemical Material

Ken-ichi TANAKA

Emeritus Professor of The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

(Received February 15, 2013; Accepted May 2, 2013)

Surface is a matter having own chemistry, which provides unique material named “quasi-compounds”. Formation of active materials is essential on some catalysts. Formation of active hybrid layer composed of (-Rh-O-)/Pt on Pt-Rh(100) alloy, Pt/Rh(100), Rh/Pt(100), Rh/Pt(110), Pt/Rh(110) is a typical example, which is responsible material for superior active catalyst for NO reduction. Oxidation of CO is slow at 60°C on a 1 wt. % Pt/TiO₂, but is very rapid on a Pt/TiO₂ covered with large amount of FeOx in the presence of H₂ and/or H₂O. *In-situ* IR spectroscopy proved a new catalytic oxidation (hydro-oxidation) of CO via HCOO and OH. Selective hydrogenation of DOM (CH₃OOCH₂-COOCH₃) on Au/SiO₂ influenced by small amount of Ag is a case of adsorption strength of intermediates influenced by additives.

KEYWORDS : nano-structure, nano-materials, PROX reaction, Pt-Rh alloy and bimetals, Pt/TiO₂ and FeOx/Pt/TiO₂

1. は じ め に

触媒作用は固体表面での化学現象の一つであるが、きわめて複雑かつ多様である。複雑であることを隠れ蓑に、触媒のキャラクタリゼーションで求まる平均的な物理量（粒径、配位数、結合距離等）を使った作り話のみみられるので注意する必要がある。表面を調べる手段はこの 30 年間に著しく進歩したが、触媒作用の理解に直接つながった例が少ないのは、物質化学として表面を理解できていないことによると考えている。本稿では「物質としての表面の特異性」と「反応機構」の両面から触媒作用を理解することの重要性を具体的な例で述べる。

その特異性は、表面に特有な弱い相互作用を考えないと理解できないことを原子・分子レベルで具体的にわかるようになったのは 1990 年以降のことである。その結果、これまですべて「吸着」を前提に説明されてきた現

象も原子・分子レベルで見ると実に複雑で多様な化学変化を伴う現象であることがわかってきた。表面で複雑な変化が起きる原因は、表面が多様な構造をとれるエネルギー的に縮重している物質系であるために、化学変化も複雑になることこそが触媒作用の本質でもあるが、いまだに 1921 年に Langmuir が提出した「吸着と反応」の概念¹⁾に縛られた「吸着と反応」という説明がほとんどで表面の物質としての特異性を踏まえた理解は少ない。Roald Hopffman (1981 年化学反応過程の理論でノーベル化学賞) は著書「Solids and Surfaces」の中で「物質としての表面」を次のように述べている。

「A surface be it of metal, an ionic or covalent solid, s semiconductor—is a form of matter with its own chemistry. In its structure and reactivity, it will bear resemblance to other forms of matter : bulk, discrete molecules in the gas phase and various aggregated states in solution. And it will have differences. Just as it is important to find the similarities, it is also important to note the differences. The similarities connect the chemistry of surfaces to the rest of chemistry, but the differences make life interesting and make surfaces economi-

[†] 第 32 回表面科学学術講演会 (2012 年 11 月 20 日～22 日) にて発表

E-mail : ezz01606@nifty.com

cally useful].

一方、表面にはこれまでの物質系とは異なる物質、すなわち、弱い相互作用によって「一定の化学量論と構造」を持った疑似化合物が存在することを示した「疑似化合物」の概念が1993年に発表された²⁾。この概念によって、触媒作用は「吸着種間の反応」とする従来の概念から、触媒作用をする物質が何かを具体的に議論できるようになった。触媒作用の複雑さは「物質としての表面の多様性」と表面での「反応機構の複雑さ」である。ここでは紙面に限りがあるので、2.1 節 弱い力で安定化する物質とその構造、2.2 節 自己組織化で表面に生成する物質の機能と触媒作用、2.3 節 担体の機能と反応機構について、どのようにすれば触媒作用の本質がわかるかを具体的な反応例で述べる。Faraday は「ローソクの化学」で燃焼する炎の中に複雑な化学反応の基本を見ているように、複雑な触媒作用もその本質がわかれば、それほど複雑でなくなる。

弱い力によって固体表面で安定化する物質は、我々が知っている物質とは相当に異なり、表面は物質がエネルギー的に縮重した状態で存在する場であるともいえる。このような物質が直ちに触媒作用にかかわるわけではないが、物質としての表面の特異性を理解する上ではきわめて重要であるので2.1 節でまず述べる。続いて、2.2 節ではPt-Rh 合金とPt/Rh バイメタルの触媒作用は表面に生成する特有な物質によることを述べ、2.3 節では実用触媒では必要不可欠である担体が触媒作用にどのように関与するかをH₂中のCOの選択酸化反応(PROX 反応)について述べる。

2. 表面にのみ存在する物質とは

2.1 弱い力で安定化する物質とその構造

弱い力で形成されている物質は多数あるが、弱い相互作用で表面にのみ存在する物質とはどのような物質かを理解するために、弱い力によって表面で安定化する炭化水素分子の配列構造についてまず述べる。Au(111)は6配位の最密配列が深さ方向にabc/abcと繰り返すfcc構造である。Au(111)を超高真空(UHV)中で加熱すると、表面第一層のAu-Au格子間距離<1-10>方向に約4.2%縮むことで格子間距離は0.50 nmから0.48 nmと短くなるため表面第一層はabc/abc配列の部分とab/ab配列の部分とが周期的に繰り返す杉彩構造(herring bone)と呼ばれる $(23 \times \sqrt{3})$ -Au(111)に変化する。0.48 nmはn-alkaneが分子結晶を作る際の分子間距離に非常に近いので、 $(23 \times \sqrt{3})$ -Au(111)表面ではalkane分子間に働く弱い力が最適化され、Fig. 1 (a)に示すような2次元結晶を形成する³⁾。このSTM像は炭化鎖の長さが約2倍

Fig. 1. (color online). (a) Two dimensional eutectic nano-crystal phase of n-C₁₇H₃₆ and n-C₃₆H₇₄ (70 : 30) formed from a saturated solution of n-C₃₆H₇₄ in n-C₁₇H₃₆ on a reconstructed Au(111) surface. Molecular axis is parallel to the [01-1] direction.³⁾ (b) Self-assembled (n × 1) structure of (-Ag-O-) strings on a Ag(110) surface. The (-Ag-O-) strings undergo fluctuation between the two energetically equivalent sites existing in the phase boundary of the (3 × 1) domains.^{12, 13)} (c) Compression from p(3 × 1) to p(2 × 1) of (-Ni-O-) strings on Ni(110)-O surface by the adsorption of H₂ at room temperature, where (-Ni-H-) strings grow in the [1-1 1] direction by forming (-Ni-H-) strings.⁶⁾

のn-C₃₆H₇₄をn-C₁₇H₃₆に飽和した溶液(溶液の比率7 : 3)から $(23 \times \sqrt{3})$ -Au(111)表面に形成する二次元共晶で溶液組成に近い比率であり、炭化水素鎖のAu(111)面への吸着ではなく分子間の弱い相互作用で決まる配列であることがわかる。実際、同じ溶液組成の溶液からグラフアイト表面に炭化水素を吸着した場合は吸着力の強いn-C₃₆H₇₄に表面はほとんど覆われることがわかる。

Ag(110), Cu(110), Ni(110)の表面にO₂が吸着すると、表面でのみ安定に存在する一次元疑似化合物(-O-M-O-)が生成し<001>方向に成長し、(-O-M-O-)の数が増えると、<1-10>方向に(n × 1)の周期で配列をする²⁾。配列周期のnは金属により異なり、Ag(110)では被覆率でn = 7, 6, ..., 2と変化するが、Ni(110)ではn = 3からn = 2に変化し、Cu(110)ではn = 2の構造のみである。M(110)表面で(-M-O-)鎖の配列が(n × 1)に分散する力は、(-M-O-)の成長で生じる表面の局所的歪と考えられ、その典型的な例がFig. 1 (b)に示すp(n × 1)Ag(110)-Oである。Fig. 1 (c)は(-Ni-O-)が(3 × 1)配列したp(3 × 1)Ni(110)-OにH₂を吸着させると、新たな疑似化合物(-Ni-H-)が生成し、(-Ni-O-)は

Fig. 2. (color online). (a) A Ag(110) surface covered with the (2×1) $(-\text{Ag-O}-)$ strings. (b) Growth of $(-\text{Cu-O}-)$ strings by the reaction of $\text{Cu} + (-\text{Ag-O}-) \rightarrow \text{Ag} + (-\text{Cu-O}-)$. The (1×2) $(-\text{Cu-O}-)$ strings take a (2×2) 2mg zig-zag structure on Ag(110) surface as shown by a model.^{7,8,9)} (c) (1×3) $(-\text{Cu-O}-)$ strings decompose to $(\text{Cu}_2)_3$ clusters at 570 K. Decomposition is preferentially along a phase boundary of (1×3) $(-\text{Cu-O}-)$ with 7 atoms spacing. (d) Regrowth of $(-\text{Cu-O}-)$ strings by the reaction of $(\text{Cu}_2)_3$ clusters with O_2 , and its illustration (e).

(3×1) から (2×1) に圧縮されることを示しており^{5,6)}, 表面に成長する疑似化合物の配列であることを示す良い例であり, O(a)やH(a)の吸着ではまったく説明できない(詳しくは文献⁴⁾). 重要なことは, 疑似化合物の表面での配列が, Au(111)表面で炭化水素が弱い力で配列する現象と類似していることである。

さらに興味深い現象は, $p(2 \times 1)$ Ag(110)-O 上で $(-\text{Ag-O}-)$ を Cu との反応で $(-\text{Cu-O}-)$ 鎖にすると, $(-\text{Cu-O}-)$ は (1×2) 配列となるが, zig-zag 構造の $(-\text{Cu-O}-)$ に働く弱い相互作用により, **Fig. 2** (b) に見るように位相がそろった (2×2) 2mg 構造となる^{7,8,9)}。注目すべきことは, Cu(110)上に生成する疑似化合物 $(-\text{Cu-O}-)$ と Ag(110)上に合成した疑似化合物 $(-\text{Cu-O}-)$ とは化学的な性質がまったく異なることである¹¹⁾。すなわち, Ag(110)上に生成した $(-\text{Cu-O}-)$ は 580 K の低温で分解し raft-構造のクラスター $(\text{Cu}_2)_3$ を生成する。また, 生成した $(\text{Cu}_2)_3$ は室温で O_2 と反応し可逆的に疑似化合物 $(-\text{Cu-O}-)$ を再生する。このような例からも, 疑似化合物はほかに見ることのできない表面にのみ存在する物質であることがわかる。このような物質が直接触媒作用をする例が 2.2 節で述べる Pt-Rh 触媒である。

担体や促進剤の触媒作用に対する役割は, 直接示す実験的な証拠がないにもかかわらず, 現象的な相関で部分電荷の反応への効果といった推論が行われるが, このこ

Fig. 3. (color online). (a) A hybrid surface of $[(2 \times 1) (-\text{Ag-O}-) \text{ and } (\text{Ag-CO}_3)\text{-dots}]$ prepared by the reaction of $(3 \times 1)(-\text{Ag-O}-)$ with CO_2 on Ag(110) surface. (b) Selective reaction of Cu atoms with $(-\text{Ag-O}-)$ strings; $(2 \times 1)(-\text{Ag-O}-) + (\text{Ag-CO}_3)\text{-dots} + \text{Cu} \rightarrow (1 \times 2)(-\text{Cu-O}-) + (\text{Ag-CO}_3)\text{-dots}$ ¹⁰⁾. (c) The Cu from the Cu/W-tip undergoes selective reaction with $(\text{Ag-CO}_3)\text{-dots}$.¹⁴⁾

とを直接示す現象として, STM の針と表面間の電位によって反応の選択性が変わることが原子レベルで実験的に示された^{10,14)}。**Fig. 3** (a), (b), (c) に示すように Ag(110) 表面に (2×1) 配列した疑似化合物 $(-\text{Ag-O}-)$ は CO_2 と反応し (a) に見るように AgCO_3 ドットを生成す

Fig. 4. (color online). (a) A $p(1 \times 1)\text{Pt}_{0.25}\text{Rh}_{0.75}(100)$ changes to the $p(3 \times 1)$ surface with increasing Rh/Pt ratio at ca. 400 K in O_2 (b) Activity of (i) $p(1 \times 1)\text{Pt/Rh}(100)$, (ii) $p(3 \times 1)\text{Pt/Rh}(100)$ and (iii) repeated run of (ii), and broken line (iv) $p(3 \times 1)\text{Pt}_{0.25}\text{Rh}_{0.75}(100)$.^{19, 20, 23, 24)}

る (AgCO_3 は $(-\text{Ag}-\text{O}-)$ の長さ と ドット 数 から 推測)。 AgCO_3 と $(-\text{Ag}-\text{O}-)$ が 共存する 表面に Cu 原子を 蒸着すると Cu 原子は $(-\text{Ag}-\text{O}-)$ と 選択的に 反応し、(b) に見るように $(-\text{Cu}-\text{O}-)$ は $(-\text{Ag}-\text{O}-)$ と 直行する 方向に 成長し (1×2) 配列となる。 AgCO_3 ドットは 反応せず 生成した $(-\text{Cu}-\text{O}-)$ の間に 再分布していることが わかる¹¹⁾。

一方、蒸着ではなく W-tip 上の Cu (Cu 表面を 掃引し 被せる) との 反応を見ると、Cu は AgCO_3 と 選択的に 反応し $(-\text{Cu}-\text{O}-)$ を 生成するが、 $(-\text{Ag}-\text{O}-)$ とは 反応しない。すなわち、電場によって 反応の 選択性が 完全に 変化する。このように 表面の 化学変化を 原子レベルで 見ると 特異な 物質系であることが 良く わかるが、触媒作用の 複雑さの 原因でもある。

2.2 自己組織化で表面に生成する物質の機能と触媒作用

触媒作用の 複雑さは、1) 活性や 選択性が 結晶面、粒子径、構造に 左右される 反応、2) 純度の 高い 金属が 合金や 複合化合物になると 著しく 活性になる、3) 担体、促進剤、触媒の 調整によって 活性や 選択性が 大幅に変化する 等々あるが、現象として 複雑であるため 現象的 相関では 本質は 理解できないが 本質が わかれば 複雑ではなくなり、新しい 触媒開発の 指針や 概念となる。本稿では 金属の 触媒作用に 絞って 具体的な 反応例で 複雑さの 本質を 考えることに する。

担持 貴金属 触媒で よく 知られた 現象に SMSI (strong metal support interaction) 効果と呼ばれる 現象がある¹⁵⁾。 TiO_2 に 担持した 貴金属 触媒は 200°C で 還元した 場合は CO や H_2 を 吸着するが 500°C で 還元すると 吸着量が 著しく 減る。この 現象は 貴金属 粒子の 表面を TiO_{2-x} が 覆うためと 説明されているが、実際、 $\text{Pd}(111)$ 上に 蒸着した VO_2 を 250°C で H_2 還元すると Pd 表面は V_2O_3 で 覆わ

れ、 O_2 で 酸化すると 元の 表面状態に 戻る現象が STM で 見られている¹⁶⁾。しかし、酸化物が 金属表面を 覆うと 触媒活性が 必ずしも 失われるとは 限らない。**Fig. 4** は Pt (111) 表面に CeO_2 を 被せる 場合である。1.5 ML ほど 被せると Pt 表面への CO 吸着は なくなり 酸化活性も 失われる。しかるに、2 ML 以上になると 突如として 酸化反応 活性になるが 吸着 CO は 見られない 奇妙な 現象が Lambert et al¹⁷⁾ により 報告されている。すなわち、2 ML 以上の CeO_2 で 覆われた $\text{CeO}_2/\text{Pt}(111)$ は きわめて 高い 活性を示し、反応は CO の 吸着 律速になっていることを 示している。また、10 層になっても 酸化活性は 変化しないことから、活性な $\text{O}(a)$ が 繰り返し 表面 第一層に 形成されると 推測できる。この 現象は 一定の O_2 圧で Pco/Po_2 を 変えて 反応中の 吸着 $\text{CO}(a)$ と $\text{O}(a)$ を 測定した White¹⁸⁾ の Pt-foil での 結果 ($453 \sim 485\text{ K}$) と 対比して 見ると よく 理解できる。 Pco/Po_2 が 一定値より 大きいと Pt 表面の 吸着 $\text{CO}(a)$ は 平衡に 近く、 Pco/Po_2 比が 小さくなると 表面は ほとんど $\text{O}(a)$ になり $\text{CO}(a)$ は 存在しない。この 現象は $\text{CO}(a)$ と $\text{O}(a)$ 量は 吸着 速度と 酸化 反応 速度との バランスに 支配される 通常の Langmuir-Hinshelwood 機構で 説明できる。

一方、三元 触媒として 知られる Pt-Rh 触媒の 活性は、2.1 節で 述べた 疑似化合物の 触媒作用の 例である。 $\text{Pt}_{0.25}\text{Rh}_{0.75}(100)$ 合金、および $\text{Pt/Rh}(100)$ 、 $\text{Rh/Pt}(100)$ 、 $\text{Rh/Pt}(110)$ 、 $\text{Pt/Rh}(110)$ バイメタル 表面を用いた 詳細な 研究で 表面 第一層に 形成される $(-\text{Rh}-\text{O}-)$ と Pt の hybrid 構造が 触媒作用をする 活性物質であることが 示された^{19~27)}。すなわち、Pt-Rh 合金あるいは Pt/Rh バイメタル 表面は O_2 との 反応で 著しく 活性な hybrid 化合物が 400 K で 形成され、 $\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow 1/2 \text{ N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 反応に 高い 活性を示す 触媒となる。しかも 活性な hybrid 表面が一

Fig. 5. (color online). STM image of a $p(3 \times 1)\text{Pt}_{0.25}\text{Rh}_{0.75}(100)$ surface. The W-tip was changed during scanning at the dashed line, which made distinguish the Pt and the $(-\text{Rh}-\text{O}-)$.²²⁾ Models are the $p(3 \times 1)$ and the $p(1 \times 1)$ of active Pt-Rh(100) surfaces.

Fig. 6. (color online). Temperature programmed reaction (TPR) in a flow of 5.8×10^{-9} Torr NO + 1.6×10^{-8} Torr H_2 . (a) Rh deposited Pt(110). (b) Pt deposited Rh(110).^{19, 21, 25, 27)}

且形成されると還元状態でも Pt と Rh の配列構造は約 800 K まで安定でありきわめて優れた触媒となる。融点の約 1/2 の Tammann 温度 (約 1000 K) になると表面原子が動き、表面第一層に Pt が多く第二層に Rh が多い平衡組成になるが、1300 K では表面の平衡組成はバルク組成と一致する^{28, 29)}。このように Tammann 温度よりはるかに低い 400 K で Fig. 4 (a) に示すような表面第一層と第二層からなる触媒活性な表面が化学反応によって形成される。Pt/Rh(100) および Rh/Pt(100) のバイメタル表面でも 400 K で Pt-Rh(100) 合金表面と同じ $p(3 \times 1)$ 構造は生成し、Fig. 4 (b) に見るように、いずれも同じ高い活性を示すことから、同じ物質が表面に生成したことがわかる^{19, 20, 23, 24)}。

Fig. 5 は合金表面の変化を初めて見ることに成功した STM 像で、触媒活性の高い触媒表面の構造が原子レベルでわかった例である²²⁾。偶然 STM の走査中に点線のところで W-tip 先端が変化し STM 像が突然変わったことで $p(3 \times 1)\text{Pt}_{0.25}\text{Rh}_{0.75}(100)$ 表面に形成された活性構造

が $(-\text{Rh}-\text{O}-)$ と Pt の hybrid 構造であることが明確になった。この $p(3 \times 1)$ 表面は室温で H_2 で $p(1 \times 1)$ になり O_2 を導入すると再び $p(3 \times 1)$ に戻る酸化還元にきわめて活性な物質であることがわかる。 H_2 で $p(1 \times 1)$ になった還元表面を UHV 中で 780 K に加熱後、室温で O_2 を導入すると直ちに $p(3 \times 1)$ 表面が再生することから $p(1 \times 1)$ 表面の原子配列は活性構造の基本原子配列であり、しかも高温安定であることが優れた触媒作用をもたらすことがわかる。重要なことは、Pt および Rh 自身は $\text{NO} + \text{H}_2$ 反応に対し活性が低いだけでなく、結晶面によって活性は著しく異なる、バイメタル表面は Fig. 6 に示すように Rh/Pt(110) も Pt/Rh(110) も 400 K になると同じ活性を示すことである。その表面構造の LEED による回折構造は $p(1 \times 2)\text{Rh}/\text{Pt}(110)-\text{O}$ および $c(2 \times 2)\text{Pt}/\text{Rh}(110)-\text{O}$ であり $p(3 \times 1)\text{Pt-Rh}(100)$ とは異なるが、配列構造が結晶面によって異なるだけで、いずれの結晶面にも同一の hybrid 物質が形成され触媒反応をすることができると考えることができる。

Fig. 7. (color online). (a) Oxidation of CO on 1 wt.% Pt/TiO₂. (b) Oxidation of CO on a FeO_x/Pt/TiO₂. (FeO_x 100 wt.%).^{32~34)}

2.3 担体の機能と反応機構

Pt-foil 上での CO の酸化反応, $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, は吸着種の反応で説明できることは既に述べたが, これまでは担体や促進剤による, ほとんどの担持 Pt 触媒の活性や選択性の変化も同じ反応機構で説明できるとし, CO の酸化反応に複数の機構が存在することは誰も考えなかった。しかし, 次に述べるように H₂ あるいは H₂O によって促進される CO の酸化反応は L-H 機構では説明できない。Tanaka らは Pt/TiO₂ 触媒を多量の FeO_x で覆うと低温で PROX (preferential oxidation) $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ が起きることを見つけ^{30, 31)}, この新しい触媒では CO の Hydro-oxidation が H₂O によって促進されることを示した^{32~34)}。H₂O によって促進される Hydro-oxidation は通常の酸化反応-(1)とは本質的に異なる反応-(2)である。

ここで [X_i] は吸着 CO(a)や O(a)であるが, [Y_i] はまったく異なる中間体であることが赤外スペクトルでわかる。Fig. 7 (a) に見るように Pt/TiO₂ 触媒での反応は反応-(1)であるが, FeO_x/Pt/TiO₂ では Fig. 7 (b) に示すように H₂O を加えると反応-(1)に反応-(2)が新たに加わる。すなわち, H₂ が存在すると H₂O により反応-(2)が促進され, CO の酸化は PROX 反応となる。

面白いことに, CO の酸化反応に対して H₂/D₂ および H₂O/D₂O は同じ同位体効果 ($r_{\text{H}}/r_{\text{D}} = 1.4 \sim 1.5$) を示す。すなわち, H₂O により酸化反応は促進され, 水素を含む中間体を経る hydro-oxidation という新しい酸化反応であることが示された^{34~36)}。

まず, Dynamic Spectroscopy 法による触媒反応の「中間体と反応機構」を知る手法について簡単に述べる。反応が定常的に進行している場合の中間体の化学ポテンシ

Fig. 8. (color online). A series connected water tank model. Water level indicates the chemical potential of CO (g), intermediates (CO(a), X_i, Y_i) and CO₂ when step-(iii) is the rate determine in a steady reaction of $\text{CO} \rightarrow \text{CO(a)} \rightarrow (\text{X}_i, \text{Y}_i) \rightarrow \text{CO}_2$.

ャルは, Fig. 8 の連通管が表すように律速(iii)の前後で大きく変化する。したがって, 律速より前の吸着種は濃度が高く検出できる可能性が高い。単位反応中のスペクトルを測定しても触媒表面には種々の吸着種があるので反応に関与する吸着種を選別することは難しい。しかし, 気相の CO を除去すると反応に関与している吸着種のみが時間変化するので, 変化するスペクトルを取り出せばよい。

Fig. 9 (a), (b) は FeO_x/Pt/TiO₂ 触媒で (CO + O₂) と (CO + O₂ + H₂) から CO を除いたときの拡散反射赤外スペクトルの時間変化である。いずれの場合も, 定常反応中は吸着 CO(a)のスペクトルが得られることから, 吸着速度は十分に速いことがわかる。また, CO(a)の脱離は遅いことがわかっているの, 気相の CO(g)を除去したときのスペクトル時間変化は反応による変化である。H₂ がない場合は反応によって CO(a)はゆっくり減少する (bridged CO の反応性が高い)。しかし, H₂ が共存すると, CO(a)のスペクトルは 5 分後に完全に消失しており, 非常に速い反応が起きていることがわかる。これまでの触媒作用では反応-(1)しか考えないので,

Fig. 9. (color online). Time resolve-DRIFT spectra of CO(a) on a FeOx/Pt/TiO₂ catalyst when CO is removed from (a) (CO + O₂ + N₂), and, (b) (CO + H₂ + O₂ + N₂) at 333 K. The spectra(2)~(7) were obtained at the interval times of 5, 10, 15, 20, 30, and 45 min.^{32, 35)}

種々の理由を考えて現象を説明するのが通例である。しかし、次に述べるように、CO(a)は早い速度で中間体(Yi)に変化する新しい反応-(2)が起きていることがわかる。

反応中の表面には種々の吸着種が共存しているので反応中の赤外スペクトルの測定から中間体(Yi)を特定するのは難しい。定常反応のスペクトルをbackgroundとして除去することで変化する吸着種のスペクトルを抽出する Dynamic Spectroscopy 法によって中間体の時間変化を測定できる^{35, 36)}。Fig. 10 に示すように反応で減少する吸着種の時間変化は負のスペクトルピークとして測定される。このようにして得られた特徴的な速い変化をするスペクトルは HCOO(a) と同定できるピーク (1522, 1354, 1296 cm⁻¹) と OH(a) と同定した 3400 cm⁻¹ に中心のあるブロードなピークであり、約 1 min で反応により触媒表面から除去される反応-(2)の中間体 [Yi] である。

気相から CO(g) を除くと阻害されていた H₂ + 1/2 O₂ → H₂O が促進されると考えられるが H₂O の scissors mode は増加しないことから、表面の H₂O は飽和吸着状態にあると考えられ、早い変化は OH⁻ と考えられ、次のような反応機構が提出された³⁸⁾。ここで多くの触媒研究者が陥る誤りを二つ記述しておく。一つは担体や促進剤の触媒作用に対する影響を吸着に対する影響とする概念である (多くの論文の序論に見る)。もう一つは中間体が類似であると同じ触媒反応と考える誤りである。典型的な例は Horiuti-Polanyi 機構である。オレフィンの水素化と異性化はまったく異なる触媒反応であるが、中間体が alkyl であるという理由で共通の触媒作用であるとした誤りであるが今でも同じ誤りをしている論文を見

Fig. 10. (color online). The change of *in-situ* DRIFT when CO was removed from a flow of (CO + H₂ + O₂ + N₂) at 333 K. The spectra (1)~(7) were obtained at the time intervals of 30 sec, 1 min, 5 min, 10 min, 20 min, 30 min, and 40 min after the removal of CO.³⁵⁾

る。ここでは HCOO が中間体であるとしたが、HCOO は種々の反応で見られ、その一つに shift 反応がある。HCOO が中間体であるというだけで shift 反応と誤った類推をする例をしばしば見る。Hydro-oxidation は不可逆反応であり、shift 反応 (水性ガス反応) は可逆反応であることからわかるように、異なる素反応を含む異なる素反応である。

反応-(2)の CO の Hydro-oxidation がこの反応機構で起きるとすると、選択性は H₂O 分子が反応系外に去るまでに生成する CO₂ 分子数 (n) で決まるので n/(n+1) となり、低温では 100% に近い選択性も可能になる。この反応機構に見られる重要な機能は、表面の異なる機能が反応に関与していることである。Carbon nano-tube (CNT) を担体とする Pt 触媒で、このことを証明する実験が行われた^{37, 38)}。用いた CNT は Ni-MgO を触媒として作った多層構造の CNT であり、Fig. 11 の TEM 像に見るように CNT の末端には Ni-MgO が残っている。Ni-MgO を化学的に除去したのが CNT-p である。Fig. 11 (a) に示すように、Pt/CNT は CO の PROX 反応に対してきわめて高い活性と選択性を示すが、Pt/CNT-p の活性は非常に低い。Fig. 11 (b) に示した Graphite を使った実験で、Pt/CNT-p の活性が低い原因は Ni-MgO が存在しないためであることがわかる。すなわち、Pt/CNT は反応-(2)hydro-oxidation が促進されるが Pt/CNT-p では反応-(1)であることを示している。実際、Pt/CNT による CO の酸化反応は H₂O により促進され、また、H₂O/D₂O の同位体効果も FeOx/Pt/TiO₂ 触媒と同じで

Fig. 11. (color online). TEM images of CNT, Pt/CNT, and Pt/CNT-p, and the activity and selectivity for the PROX reaction of CO in H₂. (a) Conversion of CO (solid) and O₂ (open) in a flow of 100 mL/min of (CO/O₂/H₂ = 1.5/1.5/42.0) (mL/min) with a balance of N₂ on 15 wt.% Pt/CNT and 15 wt.% Pt/CNT-p (0.8 gr.). (b) Conversion of CO (solid mark) and O₂ (open mark) in a flow of (CO/O₂/H₂/N₂) = 3.0/1.5/20/75.5 (mL/min) on a 15 wt.% Pt/Graphite (0.8 g) (●, ○) and a 5 wt.% Pt/Graphite doped with 5 wt.% of Ni-MgO (■, □).^{37, 38)}

$r_{\text{H}}/r_{\text{D}} = 1.4$ である。この結果から、Pt 上と促進剤は接触していなくても機能を果たしていることになる。2900°C で末端の FeOx を除去した Carbon nano-Fiber でも同じ結果がえられることから、H₂O は表面から脱離することなく効率よく反応を促進していることが示唆される³⁸⁾。CNT や Graphite 表面は疎水的であることを考えると、このように脱離することなく中間体が表面を移動する機構として、荷電をもった中間体、H₃O⁺、HCOO⁻ が表面を移動していると推論される。類似した触媒作用に、Pt/Al₂O₃ の粉末を WO₃ に混合し H₂ 還元する際の H₂O の効果がある。H₂O がないと温度を上げても還元は起きないが、少量の水蒸気 (H₂O) あるいはアルコールが共存すると、WO₃ + H₃O⁺ + e⁻ → H_xWO₃ + H₂O が起きたら青色に変化する。すなわち、Pt 上で生成した H(a) は H(a) + H₂O → H₃O⁺ + e⁻ となって H₃O⁺ は表面を

移動し e⁻ はバルクを経て WO₃ を H_xWO₃ に還元する³⁹⁾。この反応は燃料電池と同じ反応が局所的に起きているとしている。CO の酸化反応に hydro-oxidation (反応-(2)) を考えると、SiO₂ nano-tube に担持した Pt の担持場所が nano-tube の内側か外側かで CO の PROX 反応の選択性がまったく異なるという福岡らが示した Fig. 12 も nano-tube 内側 Pt に奇妙な電子状態を想定し反応-(1) で説明しなくても、nano-tube 内で生成する H₂O の逸散は遅いので内部の H₂O の圧力は高く、外側は低いことで合理的に理解できる。通常の担持 Pt 触媒 (Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃) では反応-(2) の寄与は小さいが nano-tube 内では hydro-oxidation (反応-(2)) で生成する CO₂ の数が nano-tube から逸散する H₂O より多くなり選択性が大きくなると考えられる。ここでは、詳しく述べないが、高温でも nano SiO₂-tube 内では H₂O の蒸気圧を

Fig. 12. (color online). PROX reaction of CO in excess H_2 ($CO/O_2/H_2/N_2 = 1/1/93/5\%$) by Pt-rods (5 wt% Pt) supported in SiO_2 -nanotubes (●) and supported on external surface of SiO_2 -nanotubes (○). Broken line indicates reference of Pt/ SiO_2 (▲) and Pt/ Al_2O_3 (+).⁴⁰⁾

保てる。このことを利用し Nafion を組み込んだ nano SiO_2 -tube プロトン交換膜を用い 150℃ で機能するメタノール燃料電池を開発し、235 mW/cm² の出力密度を安定に得るメタノール燃料電池の開発に成功している⁴³⁾。

Au や Ag の触媒作用も単純にサイズの効果とみるのではなく、物質として考えるとまったく異なる側面が見えてくる。たとえば粒子径の大きな活性のない Au/ TiO_2 を多量の FeO_x で覆った $FeO_x/Au/TiO_2$ は CO の hydro-oxidation を促進する触媒となる⁴¹⁾。また、Yuan ら⁴²⁾ は SiO_2 nano-tube (SBA-15) に担持した Au や Ag は 418 K では dimethyl oxalate (DMO) の水素化にほとんど活性を示さないが、8.6~16% の Ag を混ぜた Au 合金では、DMO→MG 反応が選択的に起き Conversion も 100% 近くなる。この反応は工業的に重要な反応で、(DMO) は合成ガス ($CO + H_2$) から合成される CH_3OH と NO の反応で CH_3ONO にし、 $2 CO + 2 CH_3ONO \rightarrow (DMO) + 2 NO$ (Pd/ Al_2O_3) 反応で合成でき、NO は繰り返し反応に使われる環境に負荷のかからない反応である。

CO の Hydro-oxidation では OH^- として表面を移動し H_2O が繰り返し使われたことになるが、この反応では異なる触媒反応間で NO が繰り返し使われていることがわかる。

(DMO) の Au や Ag で水素化すると反応は (MG) で停止する。しかし Au に Ag を加えた Ag-Au 触媒による

Table 1. Hydrogenation of DMO on Au, Ag-Au and Ag supported on SBA-15⁴¹⁾

Weight Percent. of Metals(%)	Temp. (K)	Conv. (%)	Selectivity(%) MG	EG
8-Au	418	3.4	99.9	0.1
	508	65.9	99.9	0.1
8-Au/0.75-Ag	418	97.2	98.9	1.1
	508	99.9	66.3	33.7
8-Au/1.5-Ag	418	99.5	94.2	5.8
	508	99.8	10.4	89.6
8-Au/4.5-Ag	418	63.6	99.5	0.5
	508	99.8	1.7	98.3

水素化では (DMO)→(MG)→(EG) と最後まで進み 508 K で Ethylene Glycol (EG) が選択的に生成する。詳しく述べることはできないのでこの Ag の効果を Table 1 にまとめて示す。

この現象は Pd-触媒でアセチレンの水素化がエチレンで停止する機構 ($CH \equiv CH + H_2 \rightarrow CH_2 = CH_2$) と同じと考えられ、Au に少量の Ag が入ると水素化活性が高くなるだけでなく、DMO と MG の吸着力に大きな差がなくなり、508 K で MG は DMO により表面から追い出されず MG→EG が進むと考えられるが、Au に Ag が少し入ると何故水素活性になる理由は未解明であり触媒作用の複雑さを示している。

謝 辞

長年に亘って研究をご支援いただいたアステック株式会社社長・海野光志氏および後半の研究で協力いただいた中国科学院生態環境研究所賀泓教授、厦門大学の袁友珠教授に感謝する。

文 献

- 1) I. Langmuir : Trans. Faraday Soc. **17**, 607 (1921).
- 2) K-I. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 1389 (1993).
- 3) Z-X. Xie, X. Xu, B.W. Mao and K-I. Tanaka : Langmuir **18**, 3113 (2002).
- 4) P.T. Sprunger, Y. Okawa, F. Besenbacher, I. Stensgaard and K-I. Tanaka : Surf. Sci. **344**, 98 (1995).
- 5) F. Jensen, F. Besenbacher, E. Laegsgaard and I. Stensgaard : Phys. Rev. B, **42**, 9206 (1990).
- 6) L.P. Nielsen, F. Besenbacher, E. Laegsgaard and I. Stensgaard : Phys. Rev. B **44**, 13156 (1991).
- 7) Y. Matsumoto, Y. Okawa and K-I. Tanaka : Surf. Sci. **325**, L435 (1995).
- 8) Y. Matsumoto and K-I. Tanaka : Surf. Sci. **350**, L227 (1996).
- 9) Y. Matsumoto, Y. Okawa and K-I. Tanaka : Surf. Sic. **336**, L762 (1995).
- 10) Y. Okawa and K-I. Tanaka : Surf. Sci. **344**, 1207 (1995).

- 11) K-I. Tanaka, Y. Okawa, Y. Matsumoto and T. Fujita : Surf. Sci. **377/379**, 744 (1997).
- 12) M. Taniguchi, K-I. Tanaka, T. Hashizume and T. Sakurai : Surf. Sci. Lett. **262**, L. 123 (1992).
- 13) M. Taniguchi, K-I. Tanaka, T. Hashizume and T. Sakurai : Chem. Phys. Lett. **192**, 117 (1992).
- 14) Y. Okawa and K-I. Tanaka : Appl. Phys. Lett. **70**, 3371 (1997).
- 15) S.J. Tauster, S.C. Fung and R.L. Garten : J. Am. Chem. Soc. **100**, 170 (1978).
- 16) S. Surnev, J. Schoiswohl, G. Kresse, M.G. Ramsey and F.P. Netzer : Phys. Rev. Lett. **89**, 246101 (2002).
- 17) C. Hardacre, R.M. Ormerod and R.M. Lambert : J. Phys. Chem. **98**, 10901 (1994).
- 18) A. Golchert and J.M. White : J. Catal. **53**, 266 (1978).
- 19) H. Tamura, A. Sasahara and K. Tanaka : J. Electroanal. Chem. **381**, 95 (1995).
- 20) H. Tamura and K-I. Tanaka : Langmuir **10**, 4530 (1994).
- 21) A. Sasahara, H. Tamura and K-I. Tanaka : J. Phys. Chem. **100**, 15229 (1996).
- 22) Y. Matsumoto, Y. Okawa, T. Fujita and K-I. Tanaka : Surf. Sci. **355**, 109 (1996).
- 23) H. Hirano, T. Yamada, K-I. Tanaka, J. Siera and B.E. Nieuwenhuys : Surf. Sci. **222**, L804 (1989).
- 24) H. Hirano, T. Yamada, K-I. Tanaka, J. Siera and B.E. Nieuwenhuys : Surf. Sci. **226**, 1 (1989).
- 25) A. Sasahara, H. Tamura and K-I. Tanaka : Catal. Lett. **28**, 161 (1994).
- 26) M. Taniguchi, E.K. Kuzembaev and K-I. Tanaka : Surf. Sci. **290**, L711 (1993).
- 27) A. Sasahara, H. Tamura and K-I. Tanaka : J. Phys. Chem. B **101**, 1186 (1997).
- 28) F.C.M.J. M. van Delft, B.E. Nieuwenhuys, J. Siera and R.M. Wolf : Surf. Sci. **264**, 435 (1992).
- 29) D.M. Ren and T.T. Tsong : Surf. Sci. **184**, L439 (1985).
- 30) K-I. Tanaka, M. Shou, K. Yoshioka, Y. Moro-oka and S. Nagano : Catal. Today **90**, 255 (2004).
- 31) K-I. Tanaka et al. : Catal. Lett. **92**, 115 (2004).
- 32) K-I. Tanaka, M. Shou, H. He, D-Y. Ju and X. Shi : Catal. Lett. **110**, 185 (2006).
- 33) X. Shi, C. Zhang, M. Shou, H. He, S. Sugihara and K-I. Tanaka : Catal. Lett. **107**, 1 (2006).
- 34) M. Shou and K-I. Tanaka : Catal. Lett. **111**, 115 (2006).
- 35) K-I. Tanaka, M. Shou, H. He, X. Shi and X. Zhang : J. Phys. Chem. C **113**, 12427 (2009).
- 36) K-I. Tanaka, H. He, M. Shou and S. Shi : Catal. Today **175**, 467 (2011).
- 37) K-I. Tanaka, M. Shou, H-b. Zhang, Y. Yuan, T. Hagiwara, A. Fukuoka, J. Nakamura and D-l. Lu : Catal. Lett. **126**, 89 (2008).
- 38) K-I. Tanaka, M. Shou and Y. Yuan : J. Phys. Chem. C **114**, 16917 (2010).
- 39) R.B. Levy and M. Boudart : J. Catalysis **32**, 364 (1974).
- 40) A. Fukuoka and M. Ichikawa : Topics in Catal. **40**, 103 (2006).
- 41) M. Show, H. Takekawa, D-Y. Ju, T. Hagiwara, D-l. Lu and K-I. Tanaka : Catal. Lett. **108**, 119 (2006).
- 42) J. Zheng, H. Lin, Y. Wang, X. Zheng, X. Duan and Y. Yuan : J. Catal. **297**, 110 (2013).
- 43) J. Lu, H. Tang, S. Lu, H. Wu and S. Ping Jiang : J. Mater. Chem. **21**, 6668 (2011).