論文特集「超微粒子の化学とその応用」

(日本化学会誌, 1984, (6), p.1011~1016)

© 1984 The Chemical Society of Japan

真空蒸着により作成した担持パラジウム超微粒子の
H₂-D₂ 交換反応特性

(1983 年 11 月 4 日 受理)

高須 芳雄*・笠原 健史・松田 好晴・豊嶋 勇**

担持パラジウム触媒の Pd 粒子の大きさと触媒特性との関係を解明するための一研究として、超高真空中にて平面担体に Pd を真空蒸着して作成した Pd/C ならびに Pd/SiO₂ モデル触媒を対象に H₂-D₂ 交換反応特性をしらべ考察した。実験した試料における Pd 粒子の平均粒子径 $\bar{d}$ は、透過電子顕微鏡(検出限界 (0.6 nm)) で、0.8~2.3 nm であった。Pd 粒子の表面積あたりの H₂-D₂ 交換反応の速度は、 $\bar{d}$ の増大につれて増加し、 $\bar{d} \approx 1.3$ nm で極大値を示したのち低下した。この反応の見かけの活性化エネルギー E_a は、 $\bar{d}$ の増大につれて減少した。 E_a と Arrhenius 式の頻度因子 A との間には補償効果がみられた。したがって、本実験条件下では反応機構は変わらないと考えられる。これらの反応特性を、Pd 粒子の価電子帯構造と微粒子特有の表面原子配列に基づいて説明を試みた。すなわち、両触媒系共に、Pd 粒子が小さいほど Pd 粒子の価電子帯の準位が Fermi 準位から離れるため、水素の解離吸着にはより多くの活性化エネルギーを必要とする。ところが粒子が小さくなると低配位数表面原子の数が急増するので、これら両因子のかね合いから、触媒活性パターンに極大が現われるものと推定される。

1 緒 言

担持金属触媒の特性には、その金属微粒子の大きさが少なからず影響する。比活性や反応選択性が触媒金属微粒子の大きさに依存する事実が明らかにされるなど¹⁾²⁾、粒子径をパラメーターにした研究は数多いが、未だその本質のみならず実態についても明確に把握するにはいたっていない。その理由は、通常の触媒研究で用いられる活性炭、シリカ、アルミナなどの多孔性担体では、粒子径測定に誤差を含み、しかも表面の清浄性が保証されないなど、金属微粒子の物性や反応性を本質的に解明する上で大きな難点があるからである。この問題点を解決する一方法として、モデル触媒法が生みだされた。これは、平面状担体の上に金属を真空蒸着し、初期に生ずる島状金属粒子を触媒とみなすものであり、ほぼ原子状分散に近い超微粒子から、粒子径が数 nm の微粒子を、比較的容易に作成できるだけでなく、平面状であるため、透過型電子顕微鏡の観察(TEM)が容易であり、超高真空装置を用いると触媒表面の清浄性を確保することができる。しかも粒子数密度が大であるので、電子分光法の適用にきわめて有利である。

真空蒸着金属微粒子の諸物性については、薄膜物理学の分野では古くから検討されているが³⁾、その電子構造や化学反応特性に

についての研究は最近になってからである⁴⁾。

モデル触媒としての研究に用いられた担体は、カーボン蒸着膜、SiO₂ 蒸着膜、雲母、アルミニウムのアノード酸化皮膜、などで、担体作成法の改良や表面修飾の工夫もなされている⁵⁾。触媒金属は、Pt, Pd, Ni, Ag, Rh, Ir, Au, Fe, Co, Cu, Pt-Rh, Pt-Pd 合金などが検討されている。物性測定は、TEM による核成長や粒子径観察⁶⁾、XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) や UPS (ultra-violet photoelectron spectroscopy) による微粒子の内殻ならびに価電子帯構造の観察例^{7)~12)}が多い。とくに、粒子が小さくなるほど、各電子帯中の電子の結合エネルギーが高エネルギー側にシフトするようすを定量的に明らかにできたのは、このモデル触媒法の大きな成果と言えよう。ほかに電子回折、EXAFS(ex-

- 4) R. J. Anderson, "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press Inc., New York, N. Y. (1975) p. 244.
- 5) H. Glassl, K. Hayek, R. Krammer, *J. Catal.*, **68**, 397 (1981).
- 6) J. F. Hamilton, P. C. Logel, *Thin Solid Films*, **16**, 49 (1973).
- 7) K. S. Kim, N. Winograd, *Chem. Phys. Lett.*, **30**, 91 (1975).
- 8) M. G. Mason, L. J. Gerenser, S. T. Lee, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 288(1977).
- 9) Y. Takasu, R. Unwin, B. Tesche, A. M. Bradshaw, M. Grunze, *Surf. Sci.*, **77**, 219(1978).
- 10) R. Unwin, A. M. Bradshaw, *Chem. Phys. Lett.*, **58**, 58(1978).
- 11) R. C. Baetzold, M. G. Mason, J. F. Hamilton, *J. Chem. Phys.*, **72**, 366(1980).
- 12) M. G. Mason, *Phys. Rev. B*, **27**, 748(1983).

山口大学工学部工業化学科, 755 宇部市常盤台

** 北海道大学触媒研究所, 060 札幌市北区北11条西

- 1) J. M. Dartigues, A. Chambellan, F. G. Gault, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 856(1976).
- 2) 富永博夫, 藤元 薫著, 日本化学会編, "触媒設計", 化学総説 34, 学会出版センター (1982) p. 50.
- 3) S. Ino, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**, 346(1966).

tended X-ray absorption fine structure)¹³⁾, IETS (inelastic electron tunneling spectroscopy)¹⁴⁾, AES (Auger electron spectroscopy)¹⁵⁾, CO の TPD (temperature programmed desorption)¹⁶⁾ などがなされている。このように物性測定はかなり進んでいるのに対し、モデル触媒の反応特性を検討した例はきわめて少ない。興味深い例としては、Glassl ら⁹⁾は、Pt/Al₂O₃ 触媒上でのメチルシクロペンタンの水素化分解活性を測定し、粒子径が小さいほど、ヘキサンの生成する割合が大きくなることを見だしている。一方、著者はさきに、触媒表面の清浄性を確保する立場から Pd/C モデル触媒の H₂-D₂ 交換反応活性を測定し、Pd の平均粒子径が小さくなるにつれ見かけの活性化エネルギーが増加するという初期の知見を得た¹⁷⁾。

本研究では、Pd/C モデル触媒についてより詳しく検討するとともに、Pd/SiO₂ モデル触媒について H₂-D₂ 交換反応をテスト反応として同様の検討を行ない、Pd 粒子径と触媒反応特性との関係を明らかにすることを目的としている。なお、この触媒系のキャラクターゼーションの一部については、すでに著者⁹⁾ならびに Unwin ら¹⁰⁾により、価電子帯構造の測定がなされている。

2 実験方法

2.1 試料

触媒担体には、カーボン蒸着膜と SiO₂ 膜の2種を使用した。カーボン膜は、劈開した白雲母板 (1cm×1cm) 上に真空蒸発用カーボン (東海電極製造) を約 10nm 蒸着させて作成した。SiO₂ 膜は、熔融石英板 (1cm×1cm) 上に SiO (和光純薬, 99.9%) を真空蒸着し、つづいてマッフル炉、大気中 900°C で1時間焼成して得た。TEM 試料は、前者の場合は、触媒活性測定後、試料を水中に投げ、浮上した Pd/C 膜を銅網 (400 メッシュ) ですくいあげた。後者の場合は金網 (400 メッシュ) にまずカーボン薄膜 (~10nm) を乗せ、そのうえに SiO を約 10nm 真空蒸着、これをマッフル炉、大気中 900°C で1時間焼成して得た。これら各試料の模式図を図1に示す。ただし図には Pd を真空蒸着させたのちの図を示した。パラジウムは 1mm^φ の線 (石津製薬, 99.9%) を、また H₂ および D₂ は、高千穂化学製高純度、ガラスアンプル入りをそのまま用いた。

2.2 装置および操作

モデル触媒の作成と触媒活性試験は、スパッターイオンポンプと油拡散ポンプを装備したパイレックスガラス製の超高真空装置にて行なった。装置の概略図を図2に示す。触媒担体 (A) と TEM 用試料メッシュ (B) を設置後、全系を 200°C にて焼出し、 2×10^{-9} Torr (1Torr=133.3 Nm⁻²) 以下に真空排気した。Pd 線はタンダステン・スパイラルコイル (C, 0.45 mm^φ) 内に設置してあり、通電加熱により Pd を蒸発させた。シャッター (D)

Fig.1 Model catalysts and their TEM specimens

a : Pd/C model catalyst, b : Pd/SiO₂ model catalyst, c : TEM specimen of Pd/C, d : TEM specimen of Pd/SiO₂

Fig.2 UHV apparatus for the preparation and the reaction measurements of the model catalysts

A : Catalyst support, B : TEM specimen, C : Evaporation source, D : Shutter, E : Ni pipe, F : Quartz thickness monitor, G : Reaction cell, H : Greaseless stopcock, P : Pirani gauge

は、試料 A, B への Pd の蒸着にさき立ち、Pd およびタンダステンフィラメントを清浄化するための前蒸着のさいに使用した。蒸着量は水晶膜厚計 (F, ANELVA, EVM-32 B) で測定した。所定量を蒸着後、ニッケルパイプ (E) を外部から磁石で作動させ、モデル触媒 (A) のみを反応管 (G, 166 cm³) に移動させた。つづいてグリースレス・ストップ・コック (H) で蒸着部と反応管部とを仕切った。反応ガス操作系はメタル・バルブから構成されており、所定の H₂-D₂ 混合ガスを G に導き ($P_{H_2}=P_{D_2}=2.8 \times 10^{-2}$ Torr), つづいて小型マスフィルター (Spectrum Scientific, SM-800) で反応過程を追跡した。

2.3 粒子観察

触媒粒子の観察は、TEM (日本電子工業, JEM-200 CX) を用いて、明視野で行なった。膜面倍率は 10 万倍とし、写真を引伸して粒子数およびその直径を測定した。粒子の観察限界は 0.6nm であった。

13) G. Apai, J. F. Hamilton, J. Stohr, A. Thompson, *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 165(1979).

14) R. M. Kroeker, W. C. Kaska, P. K. Hansma, *J. Catal.*, **63**, 487(1980).

15) R. C. Baetzold, *J. Appl. Phys.*, **47**, 3799(1976).

16) D. L. Doering, H. Poppa, J. T. Dickinson, *J. Catal.*, **73**, 104(1982).

17) Y. Takasu, T. Akimaru, K. Kasahara, Y. Matsuda, H. Miura, I. Toyoshima, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5249(1982).

3 実験結果および考察

3.1 パラジウムモデル触媒の粒子観察

Pd/C と Pd/SiO₂ の 2 種のモデル触媒系について, それらの TEM の写真の例を図 3 にあげた。図にみられるように Pd 微粒子がほぼ均一に分散しており, 担持金属触媒のモデルとみなし得ることがわかる。これらを H₂ 中あるいは真空中にて熱すると粒子成長が起こるが, 本研究ではすべて常温で真空蒸着後そのような処理は行わず, 蒸着量のみを変えて種々の平均粒子径をもつ試料を作成した。したがって図 3, C に典型的にみられるように, 蒸着量が多くなると粒子形状が複雑なものとなった。

図 4 に, 水晶膜厚計から求めた担体表面上への入射 Pd 原子数 N_1 に対して, 単位面積あたりに観察された Pd 粒子数 N_n を, 図 5 には N_1 に対する Pd の平均粒子径 $\bar{d}$ を示した。図 4 から本実験条件の範囲では, 核生成を主とする段階から粒子成長を主とする段階に移る領域であると考えられる。しかし粒子数密度は Pd/C の方が Pd/SiO₂ よりかなり大である。このことは, カーボン膜上より SiO₂ 膜上の方が Pd 原子や微粒子の拡散がスムーズに起こることを示しており, 図 5 の結果とも合致している。

3.2 パラジウムモデル触媒の H₂-D₂ 交換反応特性

H₂-D₂ 交換反応は Pd/C, Pd/SiO₂ 両系において, すべて一次反応速度式にしたがい進行した。触媒の表面積を見積る場合, すべての Pd 粒子が半球状であり, 球面部のみが触媒反応に寄与し得ると仮定して計算した。図 6 は, H₂-D₂ 交換反応の速度 k_m を Pd の平均粒子径 $\bar{d}$ に対して描いたものである。いずれの触媒系も, $\bar{d}$ が 1.3~1.4 nm のところに極大値をもち, この極大

Fig. 3 Typical electron micrographs of Pd/C and Pd/SiO₂ model catalysts

a~c: Pd/C, d~f: Pd/SiO₂

Metal coverage ($\times 10^{15}$ atom·cm⁻²):

a; 1.6, b; 2.2, c; 4.0, d; 1.0, e; 2.0, f; 3.7

Fig. 4 Number of Pd particles observed by TEM, as a function of the amount of incident Pd atoms

○: Pd/C, ●: Pd/SiO₂

Fig. 5 Mean Pd particle size determined by TEM, as a function of the amount of incident Pd atoms

○: Pd/C, ●: Pd/SiO₂

Fig. 6 Reaction rate for the H₂-D₂ exchange reaction, catalyzed by the Pd/C and Pd/SiO₂ catalysts, as a function of mean Pd particle size

Temperature: 25°C,

Pressure: $P_{H_2} = P_{D_2} = 2.8 \times 10^{-2}$ Torr

○: Pd/C, ●: Pd/SiO₂

値から粒子が大きい領域では、 $\bar{d}$ の増大とともに k_m は小さくなり、極大値より $\bar{d}$ が小さい領域では、とくに Pd/SiO₂ の場合測定点が少ないが、 $\bar{d}$ の減少とともに k_m が小さくなる傾向にあるとみてよいであろう。本実験では 0.6 nm 以下の Pd 粒子を TEM により観察することができなかったため、そのような超微粒子が反応に寄与していることも考慮しなければならない。しかし $\bar{d}$ が約 1.4 nm 以下の領域では、 $\bar{d}$ が小さいほど検出限界近くの粒子数が多く、さらに小さな粒子の分布も同様の傾向にあると推定される。したがって、もし検出限界外の粒子が十分な反応活性を有するとすれば、比活性 k_m が $\bar{d}$ の減少とともに急減する事実と矛盾することになる。なお、Pd を蒸着しない場合、すなわち触媒担体だけでは、両系ともに実質上 H₂-D₂ 交換反応は起こらなかった。また、同一の平均粒子径では Pd/SiO₂ 触媒の k_m の方が Pd/C 触媒のそれより全領域において大である。この原因として、図 3～図 5 にみられるように、粒子数密度 N_n や粒子径分布の大幅な違いに起因するのか、担体効果に起因するのかは、このかぎりでは不明である。いずれにせよ、金属微粒子の粒子径がこのような小さいところで触媒活性の極大値が現われる現象については、モデル触媒系ではないが、報告例がある。たとえば Yates ら¹⁸⁾ は、含浸法により調製した Rh/SiO₂ 触媒を用いてエタンの水素化分解を行ない、平均粒子径が 1.2 nm 付近に活性極大があることを見だし、Graydon ら¹⁹⁾ は、ロジウムカルボニル錯体から調製した Rh/SiO₂ 触媒を用いてベンゼンの水素化反応を検討し、平均粒子径が 0.8～1.2 nm では活性がほとんどないのに対し、1.4～2.0 nm で活性が非常に高くなることを見だしている。さらに、これと類似した結果を、Ni/SiO₂ 触媒を用いてベンゼンの水素化反応をしらべた Coeren ら²⁰⁾ も確認している。すなわち、彼らは活性極大を 1.2 nm に見だしている。

つぎに、各粒子径触媒について H₂-D₂ 交換反応の見かけの活性化エネルギー E_a を 0～50℃ の範囲で測定し、その結果を図 7 に示した。図にみられるように、両触媒系ともに、 $\bar{d}$ の増加とともに E_a の値は減少する傾向にある。比活性算出の場合と異なり、 E_a の値には実表面積の見積りの誤差は影響しない。同一の平均粒子径ではつねに Pd/SiO₂ 触媒における E_a の値が Pd/C 触媒のものより大であるが、これについては次節で検討する。図 8 に E_a と、Arrhenius 式の頻度因子項の対数値 $\ln A$ との関係を示した。図にみられるように、良好な直線関係が認められ、本実験条件下では担体の種類や Pd 粒子径が異なっても、H₂-D₂ 交換反応の機構は変わらないと考えられる。

3.3 バラジウム超微粒子の大きさと触媒特性との関係についての考察

金属超微粒子の触媒活性や触媒反応の見かけの活性化エネルギーの値が、粒子の大きさに依存する原因として考えられるものを挙るとつぎのとおりである。

すなわち、小さい粒子ほど、(1) 電子状態が金属よりも金属原子に近いものとなる、(2) 表面には配位原子数が少ない原子

Fig. 7 Apparent activation energy for the H₂-D₂ exchange reaction, catalyzed by the Pd/C and Pd/SiO₂ catalysts, as a function of mean Pd particle size

Temperature range : 0～50℃
○ : Pd/C, ● : Pd/SiO₂

Fig. 8 Compensation effect for the H₂-D₂ exchange reaction, catalyzed by the Pd/C and Pd/SiO₂ catalysts

○ : Pd/C, ● : Pd/SiO₂

が露出する割合が増加する、(3) 担体との相互作用が大となる、(4) 粒子表面積が小さくなり、吸着水素の表面拡散が制限される、の4点が挙げられる。

まず(1)について検討してみよう。金属微粒子の電子状態はしばしば XPS によりその内殻電子準位が測定され、Pd 3d_{5/2} の結合エネルギーは、バルク金属では 335 eV に観察されるのに対し、微粒子になるほど高い結合エネルギーの側にシフトし、337.5 eV ほどにまで増加することが報告されている⁹⁾。しかも価電子帯もそれに対応してエネルギーシフトが起こっていることが、初期には XPS により⁹⁾、最近では UPS により実証されている⁹⁾¹⁰⁾。図 9 は著者がさがきに報告した Pd/SiO₂ モデル触媒の UPS スペクトル⁹⁾に基づき、新たに、担体である SiO₂ の寄与を差し引いて描きなおしたものである。また、図 10 には価電子帯のピークが現われるエネルギー値を、Unwin ら¹⁰⁾が測定した Pd/C の値

18) D. J. C. Yates, J. H. Sinfelt, *J. Catal.*, **8**, 348(1967).

19) W. F. Graydon, M. D. Longan, *ibid.*, **69**, 180 (1981).

20) J. W. E. Coenen, R. Z. C. Van Meerteh, H. Th. Rijn-
ten, *Proc. 5th Internl. Congr. Catalysis*, Florida
(1972) p. 671.

Fig. 9 HeII difference spectra from Pd/SiO₂ Model catalysts as a function of the amount of incident Pd atoms

Metal coverage($\times 10^{15}$ atom $\cdot$ cm $^{-2}$):

a; 0.3, b; 0.7, c; 1.4, d; 2.0, e; 3.4, f; 6.8, g; 14, Quoted from Ref. 8

Fig. 10 The peak energy of the valence band, as a function of the amount of incident Pd atoms

○: Pd/C, ●: Pd/SiO₂

Quoted from Refs. 8 and 9

とともに示した。なお、両スペクトルは同一の装置で測定されたものである。これらの図から明らかなように、蒸着量が減少（すなわち、平均粒子径も最小と考えられる）の場合には、価電子帯の状態密度の極大値は、Fermi 準位 E_F 以下 4.4 eV に現われているが、図 9 の中の e、すなわち平均粒子径が約 2 nm になると、3 eV 以下付近に現われている。

H₂-D₂ 交換反応が進行する場合、水素分子は触媒表面に解離吸着すると考えられるが、その水素原子と Pd とは共有結合を形成する。それには、水素の 1s 電子と Pd 4d 電子が寄与している。もし 4d 準位が E_F より数 eV も低いところにある場合に

は、 E_F 近くにある場合より多くの活性化エネルギーを必要とするであろう。図 7 の E_a と $\bar{d}$ の関係はこの状況を反映しているものと考えられる。しかも図 10 にみられるように、同じ蒸着量に対しては、Pd/C 系の Pd の 4d 価電子帯のピークのエネルギー準位は Pd/SiO₂ 系のそれより E_F から一層離れた準位にあるが、これは図 5 の入射原子数 N_i と平均粒子径 $\bar{d}$ との関係を考慮しても成立している関係である。したがって Pd/SiO₂ 系の方が Pd/C 系より H₂-D₂ 交換反応の見かけの活性化エネルギーが高いという図 7 の事実とも合致している。

(2) の構造的因子については、Hardeveld ら²¹⁾は、cubo-octahedron model を用いて立方晶金属微粒子の表面原子の配位数を計算し、粒径が約 5 nm より小さくなると、低配位数原子が急増してくることを定量的に示した。もしエッチなどの低配位数表面原子が触媒活性であるとする説に立脚すると、図 6 にみられた $\bar{d} > 1.3$ nm の領域での活性傾向と合致するが、 $\bar{d} < 1.3$ nm の領域での傾向とは一見矛盾する。しかし、Hardeveld らはニッケルへの N₂ 吸着が 1.5~7 nm の場合にだけ起こるという実験データに基づき、五配位の表面原子 (B₅ サイト) のみが N₂ を吸着すると推論しており、このように特定サイトのみが活性であるとするなら、本実験の結果、とくに図 6 の活性パターンを定性的に説明することも不可能ではない。また、触媒活性に複数の因子が作用すると考えれば、前に述べたように $\bar{d} > 1.3$ nm では結晶構造的因子が、 $\bar{d} < 1.3$ nm では電子構造的因子が主に影響するようになることにより活性極大が現われると説明され得よう。なお、低配位数表面原子の触媒作用には、その原子の特異な電子状態が関係していると考えられ、反応ガス分子の構造と触媒表面の結晶原子配列との対応性を活性要因と考えた Balandin の説²²⁾は別として、両因子を明確に分離して考えることは困難である。

(3) の担体効果の問題は、(1) の電子状態とも関連する。カーボンの価電子帯 (2p) のエネルギー準位は E_F 以下 6.2 eV に、SiO₂ のそれは 7.5 eV にあるのに対し、Pd 金属の 4d 価電子帯は E_F のすぐ下にあるため、金属-担体相互作用はあまり強いものにはなり難い。しかし Pd 微粒子が十分小さければ、Pd の価電子帯のピークの準位は、Pd/C で E_F 以下 3.3 eV、Pd/SiO₂ で 4.4 eV にもなっており、担体-金属相互作用を無視することは許されないであろう。炭素や SiO₂ はほかの担体にくらべ担体効果が現われ難い物質であるが、図 6, 7 に明らかなように、この担体間にも若干の相違がみられる。

(4) の吸着水素の表面拡散の問題は、(1), (2), (3) の各因子とも関連しており、現在の実験データだけではこの可能性の是非を決めることはできない。ただし、図 6 にみられるような、 $\bar{d} > 1.3$ で反応速度が粒子径の増大につれ減少する活性挙動とはあいれない。

金属触媒の活性因子については未だ広く議論がなされている状況にあり、本研究の少ない実験事実をもって断定的結論をくだすには無理がある。しかし金属微粒子の粒子の大きさをパラメーターとして、H₂-D₂ 交換反応活性、その見かけの活性化エネルギー、ならびに UPS による価電子帯構造などを比較検討すると、触媒特性因子として、Pd の 4d 価電子帯のエネルギー準位と低

21) R. Van Hardeveld, F. Hartog, *Surf. Sci.*, **15**, 189 (1969).

22) A. A. Balandin, *Z. Phys. Chem.*, **B 32**, 289(1929).

配位数表面原子の密度、の両者を考慮せざるを得ない。両者は相互に関連したものではあるが、前者は粒子径が大きいほど反応活性を高め、後者はその逆である。本研究で観察された活性と活性化エネルギーの粒子径依存性は、この立場から説明され得るが、明確な結論を得るためには、吸着状態、吸着挙動ならびに表面原子配列の分析も含めてさらなる検討が必要である。

4 結 論

本研究は、超高真空装置を用いたモデル触媒法により、Pd/C、Pd/SiO₂の2種の触媒系についてH₂-D₂交換反応特性をしらべ、Pd粒子径と触媒特性との関係を求めるとともに、その活性挙動を支配する因子について考察したものである。おもな結果と結論を以下に挙げる。

(1) H₂-D₂交換反応活性は、両触媒系ともに、Pdの平均粒子径 $\bar{d}$ の増大とともに増加し、 $\bar{d} \approx 1.3$ nmで極大値を示したのち、ふたたび減少した。

(2) 両触媒ともに、H₂-D₂交換反応の見かけの活性化エネルギー E_a は、 $\bar{d}$ の増大とともに減少する傾向を示した。その場合、同一粒子径で比較すると、Pd/SiO₂についての E_a はPd/Cのそれよりつねに大であった。

(3) 両触媒系ともに、H₂-D₂交換反応の E_a と、それに関するArrhenius式の頻度因子との間には補償効果が見られた。

(4) 上述の触媒特性はつぎのように説明された。すなわち、

Pd粒子のPdの価電子帯のエネルギー準位と、Fermi準位 E_F とのエネルギー差が大なる粒子ほど水素の解離吸着の活性化エネルギーが大きくなるため、 $\bar{d}$ の減少とともに反応速度が低下する。一方、 $\bar{d}$ の減少とともに急増する低配位数表面原子は活性サイトになり得るので、触媒活性は $\bar{d}$ の減少につれて増大することになる。これら両因子の寄与の結果として、触媒活性に極大値が現われるものと考えられる。しかし、明確な結論を得るには、反応ガス分子の吸着挙動や、表面原子の結晶学的検討、さらには量子化学計算に基づく検討を行なう必要がある。

なお、モデル触媒法を総合的に検討した論文がつぎつぎとだされてきており^{4)12)23)~27)}、今後この手法による触媒研究は急速に発展するものと期待される。

最後に、本研究課題については、渡辺記念学術奨励会、RCA研究所、工藤学術財団より研究助成を受けた。ここに記して謝意を表します。

- 23) Y. Takasu, A. M. Bradshaw, *Chem. Phys. Solid Their Surfaces*, 7, 59(1978).
- 24) J. H. Hamilton, R. C. Baetzold, *Science*, 205, 1213 (1979).
- 25) M. Arai, T. Ishikawa, Y. Nishiyama, *J. Phys. Chem.*, 86, 577(1982).
- 26) 高須芳雄, 松田好晴, 表面科学, 2, 146(1981).
- 27) R. C. Baetzold, J. F. Hamilton, *Prog. Solid St. Chem.*, 15, 1(1983).

Special Articles on Chemistry of Fine Particles and Applications

Catalytic Properties of Vapor-Deposited Ultrafine Palladium Particles in a H₂-D₂ Exchange Reaction

Yoshio TAKASU*, Kenji KASAHARA, Yoshiharu MATSUDA
and Isamu Toyoshima**

*Faculty of Engineering, Yamaguchi University; Tokiwadai,
Ube-shi 755 Japan*

*** Research Institute for Catalysis, Hokkaido University;
Sapporo-shi 060 Japan*

Hydrogen-deuterium reaction over Pd/C and Pd/SiO₂ model catalysts prepared under ultrahigh vacuum (UHV) has been examined to reveal the relation between the particle size of supported Pd and their catalytic properties. The mean particle size, $\bar{d}$, was adjusted between 0.8~2.3 nm by controlling the amount of palladium evaporated. It was found that (1) the specific activities of these catalysts towards the H₂-D₂ exchange reaction ($P_{H_2}=P_{D_2}=2.8 \times 10^{-2}$ Torr, 25°C) showed maxima at the particle size of ca. 1.3 nm and (2) the apparent activation energies of the reaction decreased with increasing the mean particle size. These results were interpreted from the relation between the mean particle size and the shift of valence band of Pd atom and surface density of low co-ordinated Pd atom.

The outline of the model catalyst method for investigating the catalytic properties of supported metal catalysts was also described.