解説

固体表面の構造と反応性

内 藤 周 式*

Surface Structure and Catalytic Activity

Shuichi NAITO*

Key Words : Surface, Structure, Catalyst, Reaction

担持触媒のモデルとして、単結晶試料を用い、表面構造のよく規定された触媒での反応機構を検討した研究例をまとめて紹介した。

1. はじめに

近年、高性能な半導体デバイスや高温超伝導膜、有機薄膜、複合酸化物膜などの開発を目指して、様々な表面新物質相の合成に関する研究が活発になされている。合成法の発達も目覚ましく、従来の無機材料に加え有機金属錯体を用いた化学気相法 (CVD法) や分子線エピタキシー法 (MBE法)、クラスタービーム蒸着法 (ICB法) などの新しい合成法によって、より一層精巧な表面の化学設計や修飾が可能になりつつある。

一方、新しい電気特性や光特性、触媒特性、センサー機能などを持つ表面を精密設計・合成するためには、固体表面の構造と反応性についての基礎的な知見の蓄積が不可欠である。最近の電子分光をはじめとする様々な表面分光法の著しい進歩は、固体表面で起こる現象を原子・分子レベルで理解することを可能にした。ここでは、表面構造の規定された単結晶表面への気体分子の吸着や表面反応など不均一触媒反応の素過程を種々の表面分光法を駆使して解明した研究例を通して、固体表面の構造と反応性の相関についてまとめてみたい。

2. 表面構造と吸着様式

金属や金属酸化物の種々の結晶面への H_2 , O_2 , N_2 , CO , NO , NH_3 , C_2H_4 , C_6H_6 などの簡単な分子の吸着に関しては非常に多くの研究があり、表面構造の違いに基づく一般性が議論できる場合も多い。例えば、吸着分子が表面原子 1~2 個と結合を作る場合には、その様式は金属錯体への配位様式と類似しているが、three-fold や four-fold hollow site への吸着では表面特有

の結合様式が観測される。

図 1 には、Pt の種々の結晶面への CO 吸着の様子をまとめてある。Pt (111) 面では、被覆率 (θ) の小さいところでは島状の吸着が見られ、 $\theta = 0.33$ で $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ という安定な表面構造が完成する。さらに吸着量を増やすと $\theta = 0.5$ で $C(4 \times 2)$ 構造に変化する¹⁾。Pt (100) 面は (111) 面に比べ面密度の小さい疎な面であるが、この面での CO 吸着はもう少し複雑になる。それは Pt (100) 面の理想的な (1×1) 構造は熱的に不安定であり、400K 以上の加熱により (1×5) 構造を経ながら安定な六方最密構造である (5×20) へと再配列することに

Pt (111)

Pt (100)

図 1 Pt (111) 及び Pt (100) 面での吸着 CO の表面構造と、Pt (100) 面での (1×1) -Pt と (5×20) -Pt 構造の模式図

* 神奈川大学 工学部 (〒221 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

Fac. of Eng., Kanagawa Univ. (27-1, Rokkakubashi 3-chome, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221)

よる。準安定な(1×1)-Pt面にCOを吸着させると図1にあるように吸着量の増加に伴いC(2×2)からC(4×2)構造へと変化する²⁾。一方、(5×20)構造にCOを吸着させると相転移を起こしながら(1×1)-Ptと同じC(2×2)構造をとることが知られている³⁾。

吸着に伴い表面構造の変化する例としてNi(100)面に炭素が吸着した場合がある。同じ族でも酸素やイオウが吸着した場合には、O(a)やS(a)に基づくC(2×2)構造が観測されるだけで下地のNi原子の構造に変化はないが、より結合の強い炭素の場合にはC(a)によるC(2×2)構造以外に表面Ni原子の再配列が起こり、Niカーバイドの表面構造に近くなることが明らかにされている⁴⁾。

3. 単結晶表面での触媒反応

実用触媒では、触媒成分を高表面積を持つ無機酸化物に分散担持したいわゆる担持触媒が用いられる。担持触媒の場合、触媒成分の粒子径を変えたり担体の種類を変えると反応の活性や選択性が著しく変化することはよく知られている。1969年、M. Boudart らは不均一系触媒反応は触媒表面の形状により活性や選択性の敏感に変化するstructure sensitive(構造敏感反応)な反応と、変化しないstructure insensitive(構造鈍感反応)な反応に分類できることを提唱した⁵⁾。この現象の本質的な意味を分子・原子レベルで理解するために様々な角度から検討がなされてきたが中でも、G. A. Somorjai らが最初に行った金属単結晶をモデル触媒とした研究が注目値する⁶⁾。

図2には、このような実験に用いられる反応装置の概念図を示す。装置は通常、種々の表面分光器を備えた分析室と試料調製室、それに常圧での触媒反応が可能な反応セルから成り立っている。(a)の装置はSomorjai らがその最も初期の研究で発表したものであるが、単結晶試料は超高真空中で試料支持台に固定されている⁷⁾。クリーニングや蒸着などの表面調製を行い種々の表面分析で構造を規定した後に、試料部分にキャップを被せることにより分析室内と反応セルを分離できるように設計されている。反応後、セル内を排気してキャップを外せば再び反応による表面の変化を測定できる。この装置では、常圧反応後に超高真空中に戻すまでにかなりの時間が必要である。(b)はこの欠点を改善するためにC. T. Campbell らが考案した装置であるが、スライド式の試料運搬ロッドを用いることにより数十秒で常圧から超高真空中への試料の移動が可能であり、反応状況下に近い表面を分析できる利点をもつ⁸⁾。

検討されたモデル触媒としては、種々の結晶面を切り出した金属単結晶や既知量のステップやキンク濃度をもつ表面、酸化物単結晶に既知量の金属クラスターを蒸

図2 単結晶表面での触媒反応装置^{7), 8)}

着させた表面など様々である。反応もアンモニア合成、F-T合成、CO、NOや炭化水素の酸化や還元など多岐にわたるが、このような基礎的な検討を通して、ある反応が進行するために必要な表面構造とその化学的性質が明らかにされ「表面構造と反応性」に関する議論が可能になりつつある。

4. アンモニア合成反応における表面活性点構造

窒素と水素からのアンモニア合成反応ではH₂及びN₂分子の解離吸着の後、表面窒素原子の逐次水素化でNH₃が生成するがその律速段階は窒素分子の解離過程にあるとされている。実用的なアンモニア合成用二重促進鉄触媒においては主成分である鉄にアルミナや酸化カリウムが添加されている。アルミナはFe金属粒子を安定化させシンタリングを防ぐ役割をするものと考えられてきたが、最近Somorjai らはこの点について図2(a)の装置を用いFe単結晶の種々の結晶面をAl₂O₃薄膜で修飾したモデル触媒を調製して検討している⁹⁾。結果を図3にまとめて示すが、まず未修飾浄表面では表面原子密度が粗なFe(111)面での活性が最も高く(100)面、(110)面と表面原子密度が密になるに従い活性が著しく低下するという構造感感性を示すことが明らかにされている。また(111)面と同程度の粗さを持つ(210)面では(100)面と類似の活性しか示さないことから、窒素分子の解離サイトとしては図5から分かるように最表面原子より下に位置するFe原子が7配位であるようなC₇サイトが重要であると結論されている。このようなFe結

図3 Fe 清浄表面及び $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ 修飾表面でのアンモニア合成反応に対する水蒸気処理の効果⁹⁾

晶面に2原子層のアルミナ薄膜を調製してモデル触媒とした後、高温で水蒸気処理を行うと図3から分かるように、活性の低かった(110)面や(100)面が(111)面とほぼ同様な活性を持つようになる。この時の表面のLEED観察及び吸着アンモニアのTDS測定から20Torrの水蒸気処理により(110)面や(100)面の構造再配列が起こり(111)面のような C_7 サイトが形成されるものと考えられている。アルミナ薄膜はこのFe表面の再配列構造を安定に保持する役割を果たすものと考えられている。

二重促進鉄触媒でのもう一つの添加物である酸化カリウムの役割としてはFeへの電子供与による窒素分子の解離の促進が考えられているが、G. ErtlらはFe(111)面と(100)面にK原子を吸着させた時に、 N_2 解離過程がどのように促進されるかを検討している¹⁰⁾。清浄なFe(111)面では N_2 は120Kで初期吸着確率(表面への衝突1回当たりの吸着確率) 10^{-2} 、吸着エネルギー7.5 Kcal/molで分子状吸着する。その大部分は160Kで脱離するが一部は室温以上になると活性化エネルギー-0.8Kcal/molで解離吸着することが観測されている。このような(111)面にK原子を添加していくと清浄表面より高温(210K)側に脱離極大をもつ新たな分子状吸着窒素が出現し、その量は添加Kの量に比例して増加する。吸着エネルギーも10.5Kcal/molと清浄表面での吸着より強くなっている。また、室温以上の解離吸着窒素の初期吸着確率も図4(a)に示すようにKの添加量に比例して増加する¹⁰⁾。解離の活性化エネルギーも-2.9Kcal/molと清浄表面に比べより大きな負の値を示し、Kの添加により N_2 は解離しやすくなっていることが分かる。この事情をポテンシャルエネルギー図で模

図4 (a) Fe(111)面での N_2 の解離吸着の初期吸着確率 σ_0 のカリウム濃度依存性
(b) Fe(111)面での N_2 の分子状及び解離吸着に対するポテンシャルエネルギー図¹⁰⁾

図5 種々のNi触媒上でのCO-H₂反応の温度依存性¹⁰⁾

式的に示したのが図4(b)であるが、Kの添加(破線)により分子状吸着酸素の吸着熱が大きくなり、その分だけ解離の活性化エネルギーの押し下げられる様子がよく理解できる。

5. F・T合成反応の表面活性点構造

COの水素化反応(Fischer-Tropsch合成)は石油の代替エネルギー源の開発の観点から多くの研究がなされてきたが、メタンや長鎖の炭化水素の生成する反応はCOの解離と解離炭素の逐次水素化および表面CH₂基の重合を経て進行するものと考えられている。GoodmanらはNiやRuの単結晶を用い120TorrでCO-H₂反応を行い結晶面によるメタンの生成速度の違いを検討している¹¹⁾。その結果を図5に示すが、Ni(111)、Ni(100)や種々の担持率のNi/Al₂O₃触媒でTOFや活性化エネルギーに差の見られないことから、メタン生成反応はstructure insensitiveな反応であることが分かる¹¹⁾。Ru(001)面とRu(110)面の比較でも類似の結果が得られている。

この反応の最初の素過程と考えられているCOの解離はステップ面で選択的に進行するという結果がNiやRu単結晶上での研究で報告されている。図6には5個のテラス原子に対し1個のステップを持つNi-[5(111)×(110)]面での吸着COの電子エネルギー損失スペクトル(HREELS)の結果を示す。低温で1530cm⁻¹に現れる吸収は、ステップ上でC-O結合が非常に弱まった吸着COによるものであり解離の前駆体であると考えられている¹²⁾。COの解離に続く素過程は解離炭素の水素化と重合であるが、CO-H₂反応の律速はこの過程でありテラス面上で起こるとする報告がある。これがこの反

図6 Ni [5(111)×(110)]面上での吸着COの電子エネルギー損失スペクトル¹²⁾

応が構造鈍感な反応となる理由であると考えられている。

6. COの酸化反応の表面活性点構造

COの酸化反応は工場や自動車からの排気ガスなど環境問題解決の観点から注目を集めているが、一方、固体表面で起こる比較的単純な反応でありながら、分子状吸着・解離・表面反応・生成物脱離と一般的な過程をすべて含んでいることから非常に多くの研究がなされてきた。GoodmanらはRh, Ru, Pd, PtやIr金属上でのCO-O₂反応の速度を単結晶と多結晶担持触媒で比較している¹³⁾。図7にRh(111), Rh(100), Rh/Al₂O₃, Rh/SiO₂上でのアレニウスプロットを示してあるが、いずれも同一の直線に乗りこの反応が構造鈍感な反応であることが分かる。他の金属でも同様の結果が得られている。反応後の表面のオージェ電子分光法による検討から、Ru以外の金属では常圧定常反応中表面は吸着COで覆われており表面酸素量は非常に少なく、反応の律速はCOの脱離過程にあることが確認されている¹³⁾。一方、Ru金属上は反応中単分子層の吸着酸素に覆われ吸着COによる反応阻害がないため他の金属に比べ活性の高いことが理解できる。

一方、COのNOによる酸化反応では事情は異なる。図8に示すようにRh(111)面、Rh(100)面、Rh/Al₂O₃上でのTOF及び活性化エネルギーは著しく異なり構造

敏感な反応であることが分かる。速度論の詳細な検討から Rh(111)面では定常反応中、表面は主に解離N原子で覆われておりその再結合による N_2 生成が律速なのに対し、Rh(100)面では吸着 NO と解離N原子からの N_2 生成が律速となり、また、Rh/ Al_2O_3 では吸着 NO の解離が律速となるためこのような構造敏感性が得るものと推定されている¹⁴⁾。

7. 炭化水素の関与する反応の表面活性点構造

固体表面上での炭化水素の関与する反応としては、水素化、異性化、脱水素、分解、環化や酸化反応など多岐にわたっている。Boudart らの分類によると Pt 上での炭化水素の異性化や脱水素環化は構造敏感反応であ

るが、水素添加反応は構造鈍感であるとされている。Somorjai らは、このような現象は Pt 粒子上に露出した結晶面の違いによるのではないかと考え、担持白金触媒のモデルとして図9のようにテラス面のみを持つ

図8 種々の Rh 触媒上での CO-NO 反応の温度依存性¹⁴⁾

図7 種々の Rh 及び Ru 触媒上での CO-O₂ 反応の温度依存性¹³⁾

図9 Pt 単結晶の種々の結晶面の模式図¹⁵⁾
(a) Pt (111)面 (欠陥は 10^{12} 個/ cm^2 以下)
(b) Pt (557)面 (step 濃度, 2.5×10^{14} 原子/ cm^2)
(c) Pt (679)面 (step 濃度, 2.3×10^{14} 原子/ cm^2 ; kink 濃度, 7×10^{14} 原子/ cm^2)

図10 シクロヘキサンの脱水素によるベンゼンの生成と水素化分解によるn-ヘキサンの生成反応¹⁶⁾

Pt (111)面とそこに既知の濃度のステップやキンクを持つ表面での反応を比較している¹⁵⁾。結果を図10に示すが、C-C結合の切断を伴う水素化分解反応の速度はステップやキンク濃度に依存するが、C-H結合の関与する水素化反応は依存しないことが明らかにされている¹⁶⁾。

エタンの水素化分解反応は石油のクラッキング反応の関連で非常によく研究されている触媒反応であるが、金属触媒の種類とその粒子径に著しく依存する反応として有名である。GoodmanはNi (100)面とNi (111)面でのエタンの水素化分解でメタンの生成する速度を比較検討した¹⁷⁾。その結果を図11に示すがNi (100)面は(111)面に比べ非常に活性が高く、活性化エネルギーも低いことが分かる。さらに興味深いことは、高温処理を行ったNi/SiO₂触媒がNi (111)面とほぼ同様の活性化エネルギーを示すことでありシリカ上のNi粒子では安定な(111)面の発達していることが示唆された。Ni (100)面が(111)面に比べエタンの水素化分解に対し著しく活性が高い理由の一つとして、両面における電子構造の違いがエタンの吸着状態に及ぼす効果の違いをあげることができる。今もしエタンの炭素-炭素結合を切断するのに金属からエタンの反結合性軌道への電子供与が重要であるとすると、(100)面の方がその効果を及ぼしやすいことが知られている。第二の可能性としては図11に示すように両表面での空間的な違いを挙げることができる。

図11 種々のNi触媒上でのエタンの水素化分解によるメタンの生成速度

(a) Ni (100)面 (b) Ni (111)面 (c) Ni/SiO₂
(H₂/C₂H₆=100, 全圧100Torr)¹⁷⁾

即ち(100)面での four fold hollow サイト間の距離は約2.5Åでありエタンの炭素-炭素結合距離1.3-1.5Åよりかなり長く吸着エタンのC-C結合は非常に切れやすくなるはずである。これに対し(111)面での three fold hollow サイト間の距離は約1.4Åでエタン分子はそのままの形で安定に吸着する可能性が高い。

(1994-9-14 受理)

文 献

- 1) G. Ertl, M. Neuman and K. M. Steit ; *Surf. Sci.*, **64**, 393 (1977)
- 2) G. Broden, G. Pirug and H. P. Bonzel ; *Surf. Sci.*, **72**, 45 (1978)
- 3) P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton and G. Ertl ; *Surf. Sci.*, **121**, L553 (1982)
- 4) J. H. Onuferko, D. P. Woodruff, and B. W. Holland ; *Surf. Sci.*, **87**, 357 (1979)
- 5) M. Boudart ; *Adv. Catal.*, **20**, 153 (1969)
- 6) G. A. Somorjai ; *Adv. Catal.*, **26**, 1 (1977)
- 7) A. L. Cabrera, H. Heinemann, and G. Somorjai ; *J. Catal.*, **75**, 7 (1982)
- 8) C. T. Campbell and M. T. Paffett ; *Surf. Sci.*, **139**, 396 (1984)
- 9) D. R. Strongin, S. R. Bare and G. A. Somorjai ; *J. Catal.*, **103**, 289 (1987)
- 10) G. Ertl, M. Weiss, S. B. Lee ; *Surf. Sci.*, **114**, 527 (1982)
- 11) R. D. Kelley, and D. W. Goodman ; *Surf. Sci.*, **123**, L734 (1982)
- 12) W. Erley, H. Ibach, S. Lehwald, and H. Wagner ; *Surf. Sci.*, **83**, 585 (1979)
- 13) D. W. Goodman, and C. H. F. Peden ; *J. Phys. Chem.*, **90**, 4839 (1986)
- 14) C. H. F. Peden, D. W. Goodman, D. S. Blair, P. J. Berlowiyz, G. B. Fisher, and S. H. Oh ; *J. Phys. Chem.*, **92**, 1563 (1988)
- 15) D. R. Kahn, E. E. Petersen, G. A. Somorjai ; *J. Catal.*, **34**, 294 (1974)
- 16) D. W. Blekeley, G. A. Somorjai ; *Nature*, **258**, 580 (1975)
- 17) D. W. Goodman ; *Surf. Sci.*, **123**, L679 (1982)