トピックス

触媒表面のプロブ顕微鏡による観察

小宮山 政 晴*

*岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所 (〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町西郷中 38)

Scanning Probe Microscopy Observation of Catalyst Surfaces

Masaharu KOMIYAMA*

*Institute for Molecular Science, Okazaki National Research Institutes (38, Nishigonaka, Myodaijicho, Okazaki-shi, Aichi 444-8585)

Key Words : Scanning Probe Microscopy, Catalysis, Catalyst

1. はじめに

固体触媒の表面で生起する、いわゆる不均一系固体触媒反応では、触媒表面の数原子からなるクラスタ(これをアンサンプルという)が反応の活性点として機能することが多く、したがって固体触媒表面ではその機能の発現に原子配列の長周期性が必ずしも必要ではない。そのため高価な貴金属を触媒として使用するような場合には、その表面積を増やして使用量を減らすなどの目的で、粒子径がナノメートルオーダーの超微粒子が使用されてきた。このような超微粒子を調製し、適当な支持体(これを担体という)に担持して、数百度の温度で年単位の期間使用できるようなものに仕上げる技術は、ある意味ではこれもナノテクノロジーの精華の一つであるといえる。

このようなナノメートルオーダーの超微粒子を調製し、固体触媒として使用する技術は工業的に確立されているものの、これら超微粒子表面やそこにおける反応場を観察、特性化することは必ずしも容易ではなく、さまざまな手法を組み合わせることでその実態を理解する試みが数多く行われてきた¹⁾。走査プローブ顕微鏡(SPM)も、それが開発された当初から、不均一系固体触媒表面の観察は重要な応用分野の一つと目されてきている。SPMは、低速電子線回折やX線回折のように長周期の原子配列を必要とせず、少数の原子からなる触媒表面のアンサンプルなど非常に局所的な原子配列やその電子状態を観察することが可能であるからである。もちろん反応相(気体または液体)中でのその場観察が可能であることも重要な理由の一つであることはいうまでもない。

しかしながらSPMでは、実用触媒の表面を直接観察することが難しく²⁾、そのためこれまでモデル系を用いた研究が主に行われてきた。単結晶表面を中心とした原子・分子レベルでの吸着の観察などが活発に行われており、また担持金属触媒や酸化物触媒などについても、SPM研究に適したモデル系が構築され、その表面構造や吸着などの研究が数多く行われている。これらについての詳しい解説は他の総説^{2)~6)}にゆづることにして、ここではSPMによる固体触媒表面の研

究に関する最近のトピックスをいくつか紹介する。

2. 脱硫触媒ナノ粒子の原子配列構造

化石燃料に含まれるイオウ分は、燃焼によって酸化イオウとして大気中に放出されて酸性雨の原因となることから、その燃料油中含量の規制は年を追うごとに厳しくなっている。石油系燃料油からイオウ分を除去するプロセスを脱硫といい、通常CoとMoを活性成分とした触媒系が用いられる。

Besenbacherら^{7),8)}は、Au(111)表面に存在するヘリンボン構造をテンプレートとして、MoまたはMoとCoとをH₂S雰囲気下で電子線蒸着することにより、脱硫触媒モデル構造である3 nm程度の大きさのMoS₂またはCo-Mo-Sのナノ粒子を調製した。これらの粒子は、Au(111)表面ヘリンボン構造の屈曲部に生成し、きれいな二次元配列構造を形成する。

図1 Au(111)表面にMoをH₂S雰囲気下で電子線蒸着して得たMoS₂ナノ粒子を、600 Kで原子状水素で処理した後のSTM像

円で囲んだ部分にS欠陥が観察される

このようにして調製された MoS_2 粒子は単層厚さで、バルク構造から推定される六角形ではなく、基板の配向を反映した三角形をしていた(図1)。 MoS_2 は層状構造をした化合物であり、バルクで生成する六角形の粒子では Mo 原子が並んだ(10 $\bar{1}$ 0)Mo 端と S 原子が並んだ($\bar{1}$ 010)S 端とが交互に存在するが、ここでつくられた粒子では、エネルギー的に安定なその一方の端のみが存在するのであろう。DFT 計算との比較から、ここでは Mo 端が存在し、かつその外側は S 原子で終端されていて、その S 原子位置は内部の S 位置に比べて単位胞長さの半分ずれているものとした。

この粒子に加熱 W フィラメント上で解離生成させた H 原子を反応させると、この終端 S 原子のいくつかが反応してはずれた欠陥構造が生成する(図1)。彼らはこれを脱硫触媒活性点構造のモデルの一つであるとしている。

この MoS_2 ナノ粒子を核として、そこにさらに Co と Mo を同時蒸着した系では、 MoS_2 の三角形の各頂点を切り落としたような変形六角形が数多く生成した。この粒子の内部の STM 像は MoS_2 の場合と酷似しており、両者の内部構造は同一のものと考えられる。この粒子は変形六角構造をしていることから、Mo 端と S 端の両方が存在するものと推定され、長い方の端の構造が MoS_2 の端構造と一致したことからこれが Mo 端、したがって短辺の方が S 端と推定した。DFT 計算との比較および STM 像の詳細な検討から、この短辺 S 端の Mo 原子は Co で置換されており、これが本系で S 端を安定化しているものと解釈している。

3. 光触媒励起状態の観察

固体光触媒は、紫外または可視光により励起された固体触媒内部の電子または空孔により、触媒表面で化学反応を生起させるものであり、 TiO_2 電極表面での水の分解による水素発生⁹⁾以来、とくに日本で活発な研究が展開されている。近年では、大気汚染物質の分解などその環境分野への実用化研究も盛んである。

光触媒の励起過程は、通常固体内部の電子状態のバンドモデルで理解されるが、バンドモデルは元来長周期の原子配列を前提としたものであるのに対して、触媒反応は非常に局所的なものであり、この両者の対応関係は興味のあるところである。我々^{10)~12)}は STM を用いて、代表的な光触媒の一つである TiO_2 単結晶表面における光励起状態の空間分布の観察を試みた。たとえばイオン衝撃によりある程度粗にした表面に、低圧水銀灯からの紫外線を照射すると、特定の構造部分、たとえばステップ上側のテラスと下側テラスの上の島との間の橋梁部が、紫外光照射にตอบสนองすることが観察される(図2)。またこのようなメソスコピックな構造でなく原子レベルでも、特定の表面原子配列構造部分で紫外光および可視光照射に対する応答が観察された。STM は試料表面の電子状態を観察しているものであるため、これら構造の光照射に対する応答は、光照射によるその特定部分における電子状態の変化を観察しているものと解釈される。このような STM 像に変化を与える電子状態変化の原因の特定にはさらなる検討が必要であるが、このいわば励起状態の空間的局在化を示すとも考えられる結果は、空間的には対極にあると考

図2 紫外線照射による $\text{TiO}_2(110)$ 表面の STM 像変化
紫外光 off(a), on(b), off(c)
紫外光があたると矢印で示したテラスと島との橋梁部の高さが変化していることがわかる

えられるバンドモデルによる固体内部の電子構造と表面局所構造が重要な役割を果たす不均一系触媒活性点との対応を考えるうえで興味深い知見といえよう。

4. Ulmann 反応素過程の観察

金属銅表面でヨードベンゼン 2 分子が反応してビフェニルを与える反応(1)は、その発見者の名前を冠して Ulmann 反応と呼ばれ、有機合成の分野では非常によく利用される反応である。

Rieder ら¹³⁾は、極低温(20 K)STM により、この反応の素過

図3 Ulmann 反応の素過程を観察した STM 像
Cu(111)のステップ端で、ヨードベンゼンの解離、移動、
ビフェニルへの反応の各素過程が画像化されている

程を観察した(図3)。まず Cu(111)表面のステップ端にヨードベンゼン分子を吸着させ、これに STM 探針を介して電流

を流すことによりヨウ素原子とフェニル基とに解離させた。印加電圧 1.5 V のときの解離速度は、0.01~0.6 nA の範囲で印加電流に比例したという。このようにして作製したフェニル基 2 分子をステップ端に沿って探針により移動させ、両者を接近させた後 0.5 V の電圧を 10 秒間印加して、ビフェニルが得られたとしている。図3は、この各素過程を STM 像として記録したものであり、化学者の昔からの夢である化学反応の素過程を目で見たいという欲求を満たすような実験であるといえる。

5. おわりに

SPM は、固体表面の原子像を実空間で観察できるという点をきわだった特徴としている。このような特徴は、これまで電子顕微鏡を除いて一般的な分析手法には存在せず、さらに測定雰囲気を選ばないという特徴とあいまって、これまで踏み込むことのできなかった表面科学の領域で新しい知見を次々と生み出してきた。不均一系触媒研究の分野においても、SPM の特徴を生かしたさらなる展開が期待される。

(2002-10-1 受理)

文 献

- 1) 触媒学会編；触媒講座別巻触媒実験ハンドブック（講談社，1986）
- 2) 小宮山政晴；界面ハンドブック，p. 689（エヌ・ティー・エス，2001）
- 3) F. Zaera ; *Surf. Sci.*, **500**, 947 (2002)
- 4) F. Atamny, A. Baiker ; *Appl. Catal. A*, **173**, 201 (1998)
- 5) H.-J. Freund ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 452 (1997)
- 6) 大西 洋；表面科学，**17**, 188 (1996)
- 7) S. Helveg, J. V. Lauritsen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, J. K. Norskov, B. S. Clausen, H. Topsøe and F. Besenbacher ; *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 951 (2000)
- 8) J. V. Lauritsen, S. Helveg, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe and F. Besenbacher ; *J. Catal.*, **197**, 1 (2001)
- 9) A. Fujishima and K. Honda ; *Nature*, **238**, 37 (1972)
- 10) M. Komiyama and Y. J. Li, D. Yin ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 4936 (2002)
- 11) 李 艶君, 松本太輝, 顧 寧, 小宮山政晴；第 90 回触媒討論会(A) 予稿集, 3 H 09 (2002)
- 12) M. Komiyama, Y. J. Li, in preparation.
- 13) S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer and K.-H. Rieder ; *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2777 (2000)