連載企画（真空技術と表面科学 ⑥）

表面科学に期待される次代の 触媒解析技術

福 井 賢 一*

大阪大学 大学院基礎工学研究科
〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3

(2018 年 3 月 19 日受理)

Task of Surface Science Community for Novel Methodologies of Catalyst Analyses

Ken-ichi FUKUI*

Graduate School of Engineering Science, Osaka University,
1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531

(Received March 19, 2018)

1. 背 景

今日、我々が日常手にする高分子や化学繊維、プラスチックなどを始めとする化学製品の製造には、原則的に触媒が用いられているが、その利用範囲は医薬品や最近では有機 EL などの電子材料へも着実に広がっている。環境・エネルギー分野に目を向けると、2014 年の同分野で用いられる触媒の世界市場は 2 兆 5 千億円にも及び、さらに 2030 年にはこの額は 1.5 倍の伸びに達するという予測がある。環境分野利用で最も身近なのは、ガソリンやディーゼルエンジンを有する乗用車用の排気ガス処理触媒であったが、そこに水の浄化処理用の触媒や、温室効果ガスである CO₂ を還元して変換・利用するのに、植物の光合成の機構を部分的に模倣した人工光合成触媒が加わる。エネルギー分野利用は、石油の精製や改質が永く主たる位置を占めていたが、燃料電池用の触媒や、太陽光を利用した水素生成を可能とする光触媒の重要性がさらに増して行くことは間違いない。

さて、これらに望まれる触媒の作用は、触媒に吸着した分子が化学反応を起こすための活性化エネルギーを下げることで反応速度を速めたり、その際に特定の反応パスだけ進みやすくすることで、選択的に欲しい物質のみを生み出すのを助けることである。触媒には、溶液内に溶けた一つの分子のように振る舞う均一系触媒 (homogeneous catalyst) と、固体担体の上に触媒活性点

が分散するように担持された工業的に広く用いられる不均一系触媒 (heterogeneous catalyst) があるが、特に後者は表面科学的手法により解析が進められてきた。その一つの結実が、2007 年の G. Ertl 博士に対する「固体表面における触媒作用などの化学過程の解明への貢献」についてのノーベル化学賞の授与である¹⁾。

2. 表面科学手法による触媒作用の解析

2.1 単結晶表面を用いた触媒作用の解析

1970 年代の真空技術の発展とともに、様々な表面科学的解析手法が生まれた。それらの手法を利用しつつ、金属単結晶の特定の面方位の構造が露出した平坦面など、触媒の構造の一部をモデル化した表面を用いて触媒作用の研究を先導したのが、G. Ertl 博士のグループおよび G.A. Somorjai 教授のグループである。

その代表例は、Ertl 博士のノーベル化学賞受賞業績として紹介されている、いわゆる Haber-Bosch 法によるアンモニア合成の各反応素過程の Energetics を含めた解明である¹⁾。鉄金属触媒上で窒素ガスと水素ガスからアンモニアが生成するプロセスであり、速度論的解析から、N₂ 分子の触媒上への解離吸着が反応の律速段階（最も遅い反応素過程）であることは分かっていた。その N₂ 解離吸着の効率が Fe 低指数面の面方位に依って大きく異なること、さらにその効率順位が、アンモニア生成能の順位と一致することが実験的に示された。N₂ 解離吸着の活性化エネルギーはさほど大きくないものの、表面 Fe 原子に対して特定配向の分子しか解離に向かわず前指数因子が小さくなるために、この素過程が最も遅く、律速段階となることが分かった。さらに、触媒上で解離吸着した N 原子に対して H 原子がひとつずつ順番に結合していく各素過程や、実触媒で有効な添加剤成分として加えられる K が Fe に電子供与することによって N₂ 解離を促進していることも分かった。

2.2 Material ギャップと Pressure ギャップ

こうした、構造が整い清浄なモデル試料には、その状態を保つため、また、電子やイオンなどをプローブとした解析を可能とするため、超高真空 (UHV) 環境が必要であった。しかし、それは例えばアンモニア合成の実条件（典型的には例えば 700 K, 200 気圧）とは大きく異なることから、Pressure ギャップと呼ばれる状況が生じる。つまり、上述のアンモニア合成の場合と異なり、UHV チャンバー中で見積もられた反応活性の順番と、実触媒の活性の大小が合致しないケースがあるのである。それは、例えば、酸素が気相に高压で共存するとき

* E-mail : kfukui@chem.es.osaka-u.ac.jp

のみ表面で生じる酸化物が、反応活性を担うようなケースがあることが分かってきている。

一方、上述の金属単結晶の低指数面などは、触媒の構造の一部を模しているだけで、高表面積をもち凸凹した表面や細孔構造をもつ担体上に活性点が分散された実触媒とは違うことが起こる、というのが Material ギャップである。例えば、細孔構造の中で生成物の拡散・放出が抑制されるために、生成物がさらに反応を起こして別のものに変換されてしまうようなケースである。

2.3 解決への試み～新規解析手法と高度モデル化～

Pressure ギャップの解決のためには、1980 年代からすでに、UHV 装置に高圧反応セルを組み合わせ、反応は高圧で行って生成物分析し、反応中にクエンチした表面を UHV 内で解析する方法がとられた。この手法は、気体ばかりでなく、液体との界面にも適用され、電気化学界面の解析も行われてきた。

ただし、触媒は反応が進行する間にその姿を変えながら機能が発現するため、反応をクエンチした状態の解析では必ずしも十分でないことは、周知の事実である。そのため、触媒反応が進行する in situ (現在なら Operando というべきか) 条件での表面解析は、1950 年代の IR を用いた研究を皮切りに絶えず努力が続けられてきた。試料に近接させた Pinhole を通して放出電子を取り込み、作動排気により電子のみを分光器へと導入する大気圧光電子分光装置の開発も、触媒研究への応用が強い動機付けとなっている²⁾。Ertl 博士のノーベル賞受賞業績にある光電子顕微鏡 (PEEM) も、その場解析についてのコンセプトは共通している¹⁾。Operando という点では、光を用いた解析法や走査プローブ顕微鏡 (SPM) は高圧や液中でも原理的に適用可能で、解析技術としても進歩が続けている。

一方、Material ギャップを埋めるための適切な触媒モデル表面の作製についても努力は続けられている。本質的に重要な部分のみを切り出すのがモデルの胆であるため、実触媒の構造に近づけることが目標ではない。この 20 年あまり、いくつか有効な方法の提案はあり、作製可能なモデル表面は高度になってきてはいるが、残念ながらこの点に関する進展が鈍いのは明らかである。

3. 表面科学に求められる次代の触媒解析技術

3.1 関連解析技術の空間分解能の向上

観測のための環境の制限が少なく、かつ原子スケールの空間分解能をもつ手法は SPM である。走査トンネル顕微鏡 (STM) では、トンネル電子がもつエネルギーを利用した励起によって探針直下にある単一分子の振動分光 (STM-IETS) が可能で、さらに振動励起に伴う分子

の反応誘起や運動誘起の解析をする分光法 (STM action spectrum) も確立したことで、分子の画像化だけでなく分子の化学的同定が可能となってきた³⁾。しかし、これらの測定は、実質上は金属表面の上に吸着した分子に限られてしまう。

一方、微弱な分子間力を計測する非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM) により、吸着分子の内部構造の高分解能画像化も実現されている⁴⁾。STM による分子像が、電子のトンネル過程に直接関わる分子の HOMO や LUMO 軌道の空間分布を強く反映するのに対し、NC-AFM 像では探針と基板の間の引力相互作用の中で、より短距離で働く斥力相互作用の寄与を画像化することで、「分子内の化学結合が見える」ような像が得られる。これは、化学結合の形成によって分子間に局在する電子とのパウリ反発を起源とする斥力相互作用を画像化に用いるためで、例えば、炭素原子間の単結合、二重結合、三重結合など結合次数の違いによる結合長の違いが明瞭に判別できる。化学の構造式で描いた分子に対応する画像が得られることから、直接視覚に訴える分子同定とも言えるが、基板と強く相互作用した分子の画像化は達成されていないこと、平坦な分子以外への適用は困難であること、など現時点では触媒上の分子同定法として十分とは言えない。

また、NC-AFM の高分解能を維持しつつ、液体中に拡張した手法 (同様の手法であるが液中 FM-AFM と呼ばれることが多い) では、液体との界面にある固体の原子分解能像ばかりでなく、液体側の情報を原子スケールで測定位置を変えて選別しながら得ることができる⁴⁾。触媒の解析についての応用例はまだほとんどないが、固液界面で進行する触媒反応の解析に適用できる可能性がひらけている。

光を用いた解析法で高い空間分解能を得るためには、ごく小さい範囲に集光する、またはごく狭い範囲だけ光が増強する状態を実現する必要がある。狭い領域からの信号を得るためには、単色で高強度の (場合によっては偏光した) 光源が必要で、それにはシンクロトロンなどからの放射光が最適である。現在、SPring-8 では数百 nm の極細 X 線ビームを作ることが可能で、それを用いて X 線吸収分光 (XAFS) を測定することで、サブ μm サイズの触媒粒子 1 つの構造・電子状態解析をすることが可能となっている。

ごく最近報告されたのは、X 線タイコグラフィ-XAFS 法によるさらに高い空間分解能測定である⁵⁾。極細 X 線ビームを試料上で走査し、得られる X 線回折強度パターンに位相回復計算を実行することで、各入射 X 線エネルギーで「位相像」と「振幅像」を再構成する。最後

Fig. 1. (color online). Schematic of an ideal analysis of catalysis by combination of local surface analyses and the local product analysis.

に、振幅像のエネルギー依存性から空間分解された「XAFS スペクトル」を導出し、通常と同様な解析をする方法で、実効的空間分解能は 50 nm 以下であるとされている。酸素吸蔵触媒の各粒子の酸素吸蔵・放出能の違いが画像化されている。こうした方法は、均一でない実触媒から平均情報しか得られないという問題を克服し、各粒子の反応性の違いを明らかにして Materialギャップを埋められる可能性をもつ。

3.2 局所的生成物定量分析の併用を可能とする新規手法の開発

上述のような取り組みは、触媒表面の局所分析ができる手法として優れており、(完全に触媒サイクルがまわる条件から少し外れた条件での) 反応の進行とともに変化する触媒を見分けることにより、個々の触媒粒子や粒子内での反応性の違いが評価できている。一方で、例えば反応に伴う原子スケールでの触媒形状の変化は、これまでも SPM のその場測定や環境制御型の透過電子顕微鏡 (TEM) 測定⁶⁾により議論がなされてきた。反応条件を変えることで、それらの粒子や局所構造が反応に関わっていることを示すことはできるが、触媒内でそれらが

均一にあるか、少なくとも圧倒的に多数を占める場合でなければ、マクロに測定した触媒活性とは 1 対 1 に対応させることはできない。

あくまでも私見ではあるが、触媒活性との対応をとる分析手法としてひとつの目標となるものは、Fig. 1 に模式的に示すように、(元素組成も含めた) 局所構造 (や電子状態) の解析と同時に、そこでの反応により生じる生成物の定量分析を同時に可能とするものではないかと考えている。上述のように、前半の解析技術は着実に開発・向上がなされているので、課題は生成物分析である。触媒反応条件においてという制約の中で、単一分子分析に近い解析をどのように実現するかがポイントであろう。

本稿は、本会の触媒表面科学研究部会の部会長という立場であったことから引き受けたものである。歴史的な部分は正確な記述を心掛けているが、最後の提言についてはずっと頭の片隅にあった極めて個人的なものである。特に若く野心的な研究者には、新しいアイデアを出して取り組んでみて欲しい。

本研究部会では、触媒作用だけでなく、表面・界面で起こる化学反応過程全般について、議論の枠を拡げるように活動を展開したいと考えている。是非、学術講演会などで議論に加わっていただければ幸いである。

文 献

- 1) G. Ertl : Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2007, https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/advanced-chemistryprize2007.pdf
- 2) D.E. Starr, Z. Liu, M. Hävecker, A. Knop-Gericke and H. Bluhm : *Chem. Soc. Rev.* **42**, 5833 (2013).
- 3) Y. Kim, K. Motobayashi, T. Frederiksen, H. Ueba and M. Kawai : *Prog. Surf. Sci.* **90**, 85 (2015).
- 4) S. Morita, F.J. Giessibl, E. Meyer and R. Wiesendanger (Eds.) : “Noncontact Atomic Force Microscopy” (Springer International Publishing, Cham., 2015) 3rd ed.
- 5) M. Hirose, N. Ishiguro, K. Shimomura, N. Burdet, H. Matsui, M. Tada and Y. Takahashi : *Angew. Chem., Int. Ed.* **57**, 1474 (2018).
- 6) J. Wu, H. Shan, W. Chen, X. Gu, P. Tao, C. Song, W. Shang and T. Deng : *Adv. Mater.* **28**, 9586 (2016).