

北大触媒研における表面・ 界面研究の現状

豊嶋 勇

北海道大学触媒研究所
〒060 札幌市北区北11条西10丁目

(1982年10月1日 受理)

Present Surface Science Research Activities in the Research Institute for Catalysis, Hokkaido University

Isamu TOYOSHIMA

Research Institute for Catalysis, Hokkaido
University, Sapporo 060

(Received October 1, 1982)

The Institute was founded in 1943 to promote studies of the surface structure of catalysts and adsorbed states, kinetics and mechanisms of heterogeneous or homogeneous reactions, and electrochemistry. The Institute has six divisions covering these fields: theoretical chemistry, structure of solid catalysts, physical chemistry, chemical kinetics, organic catalysis, and acid-base catalysis. Its publication, Journal of Research Institute for Catalysis, Hokkaido University, appears in three issues annually and has been published since 1946.

研究所は昭和18年(1943)1月に、触媒基礎理論の発展および触媒の新分野の開拓を目的として北大に付置設立された。当時は理論化学、物理化学、電気化学(現化学動力学)、触媒構造学の四部門で発足し、昭和36年('61)に生体触媒(現有機触媒)が、また39年('64)酸塩基触媒部門が増設され、現在6部門、教官定員25名である。研究部門の外に技術系(ガラス、液体窒素工場)と事務部があり、それらの定員は22名である。

最近、固体表面を直接調べる物理的手段の発達、新しい手法の開発により、表面科学の進歩は顕著なものがある。これに対応できるよう、かつ部門相互間の協力、討論を活発にし研究のより効果的推進を計るために、現部門制にとらわれずに4つのグループ;理論(中村教授、大野、館脇助手)、エレクトロカタリシス(松田教授、延与助教授、小寺講師、荒又、能登谷、大森、園松、山

崎、町田助手)、カタリシス(酸塩基、有機触媒)(宮原、豊嶋教授、佐藤、数坂助教授、大西、松島、田中助手)、表面科学(物理化学、触媒構造)(東、松井教授、石塚助教授、升田、渡辺、浅田助手)を編成している。教育上は大学院理学研究科化学専攻(修士、博士課程)に属し、学生は6部門のいずれかを選択する。現在院生7名、その他若干名の研究生がいるが、決して多いとはいえない。

研究成果は内外の学会誌等に発表しているほか、研究所の英文紀要(年3回発行)にも掲載されている。戦後、和文による“触媒”が刊行されていたが、昭和34年('59)以降、触媒学会(当時触媒懇談会)の学会誌に引継がれている。現在英文紀要のみで、各国にも送付している。

研究内容

創設以来39年になり、この間、表面とのかかわりをもつ触媒化学の分野の研究は基礎、応用の両面にわたって、石油化学工業の勃興と共に大きく変遷して来ている。特に1960年を境として、超高真空技術、各種分光法の開発は、新たな表面科学の発展を促し、現在表面のキャラクタリゼーション、よく規定された表面での反応の研究が可能となった。この間研究所では多少の人事の移動があったにしろ、また好むと好まざるに拘らず、その方向への転換なしには研究の進展は望めなかった。では現時点でどのような表面に関連する研究が行われているかをグループ別で紹介する。

研究内容理論グループ

固体表面の電子状態、格子振動および表面近傍を含めての表面と原子、分子との相互作用を純理論的に究明しようとしているのがこのグループである。固体表面は化学反応が進行する場であり、その電子状態を知ることには触媒作用の本質を知る上で重要である。特に触媒活性のある遷移金属のd電子の性格を知ることには重点をおいて、Cu、Niなどのクラスターモデルあるいはスラブ理論計算と実験結果との整合性を調べている。この計算は通常 *ab initio* 法と呼ばれ、重要なのは出発点となる対象とする原子の基底原子軌道関数をいかに正しく選定するかであり、これらについての情報も集積されている。また界面での原子、分子の表面を含めての相互作用は、量子力学的摂動論による方法で考察されている。一方表面格子振動とガス分子との相互作用は、主として分子線の表面での散乱の理論的取扱が対象となっており、さらに理論の表面の化学反応論への拡張も試みられている。

エレクトロカタリシスグループ

電極反応は触媒反応の一分野であり、電極電解質溶液界面での電荷の移行を伴うため、反応速度が直接電流として測定される。また、反応の親和力は過電圧として測られる。このような事情で、研究は主として動力学的立場で行われ、それを通して表面状態が推測される。電極表面上の単一物質の吸着状態、吸着量などは電流電圧曲線の変化から求められ、気相での脱離スペクトルと類似している。表面での吸着種の同定、反応の追跡には赤外分光法が有力であることが知られているが、漸く電極界面への適用も可能となり、現在 Pt 上でのメタノールの電気化学的酸化反応中の表面吸着種の挙動についての研究が行なわれている。またアモルファス合金、金属あるいは修飾金属などの表面状態の XPS による研究とそれらの電気化学的挙動についての成果も出されている。

カタリシスグループ

固体表面の分子、原子の幾何学的配置、電子状態、構造、物性などにかかわる表面科学の発展は、吸着物質の動的挙動や触媒作用を伴う化学変化を直接とらえ、触媒反応のからくりを分子、原子レベルで解明し理解することを可能にしている。このような観点から、各種分光法および化学的手法による表面のキャラクタリゼーションと同位体利用による表面反応機構の解明をパラレルに進めている。対象とする表面は多様で粉体から単結晶表面にわたっている。粉体では β -TiO₂ に担持した MoO_x 触媒表面では X の値により反応の特異性がみられ、 $X=2.9-2.3$ ではオレフィンのメタセシス反応のみが、 $X=2.3-2.0$ ではオレフィンの水素交換と異性化反応が水素の存在下でのみ、また $X=2.0-0$ ではこれら諸反応は水素なしでそれぞれ進行することが示され、かつ、XPS, AES により表面状態が調べられ、反応活性と表面状態の関係を明らかにしている。また炭素資源の活用の一環として炭素の CO₂, O₂, H₂O によるガス化で各種酸化金属の添加効果を調べ、CO₂, O₂ では添加物の redox サイクルで反応が進行することが XPS により確かめられている。最近では新しい二核銅クラスター触媒の開発と ESR による表面のキャラクタリゼーション、

Fe(CO)₅/K- α -Al₂O₃ 触媒の反応特性と表面状態の研究結果が出ている。また Pt/TiO₂ 系での光触媒反応の研究、Ag-NaCl 系触媒の表面状態など、いずれも実用触媒との関連で行なわれている。一方、超高真空下での単結晶多結晶表面でのガスの吸着状態、反応の研究も推進されている。たとえば、貴金属上での CO の酸化反応機構と反応中の表面状態の研究が LEED, AES あるいは UPS, 昇温脱離、同位体の利用と多様な方法で行われ、反応中の吸着状態のみならず、反応の素過程の速度の決定などがある。また XPS, UPS などによる鉄単結晶面での有機化合物の昇温分解過程での吸着分子の挙動、触媒表面の組成と反応性についても鋭意進められている。

表面科学グループ

すでに述べたように固体触媒作用を理解する上で基礎的に重要な研究の一つは表面での分子、原子レベルでの構造、表面と原子分子の衝突、散乱、吸着層の構造、吸着種の電子状態などである。このグループでは、X線、高速電子線による触媒のバルク、表面の結晶学的研究一主として NH₃ 合成触媒、メタノール合成触媒 ZnO-ZnCr₂O₄ などについて行なわれている。一方 LEED により Fe-単結晶面上の窒素、水素、アンモニア等のガス吸着層構造の研究が進行中である。また吸着状態の最近話題となっている二次元での相転移の問題は広幅型 NMR により調べられている。対象としているのは Pt, Cu, W, Cu-Ni-H₂ 系、合成ゼオライト中の Pt クラスターの構造と水素吸着、グラファイト-Xe, CH₄ 系などである。またエリプソメトリー等の分光学的手法による Cu, Ag, Pd 上での CO, O₂, H₂ の吸着の研究も行われている。表面と分子との相互作用に関しては分子線散乱法により単原子分子(希ガス)、多原子分子(H₂, CO₂, CH₄)-Ag(111) 系で行なわれ各種の知見が得られている。これらの方法とは別に FEM あるいは FIM による Mo 上での H₂S, SO₂ の挙動と CO の吸着状態などについて、吸着、脱離に伴う仕事関数変化あるいはパターンの変化からの追跡する仕事も行なわれている。

猶研究の詳細について知りたい方は連絡下さい。