

# 用語解説(25)

## 『金属表面と触媒』

**TPD** (Temperature-Programmed Desorption), **TDS** (昇温脱離スペクトル, Thermal Desorption Spectroscopy)

固体表面を真空中で加熱して脱離してくる原子、分子を検出して吸着種の同定、吸着量の決定、脱離速度の測定などを行う技法である。吸着種と表面との結合エネルギーが  $500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  以下の場合  $1500 \text{ K}$  以下の試料温度で結合が切れて気相に脱離してくる。この脱離はある温度でピーク状に起り、この温度は結合エネルギーに対応している。従って昇温脱離は試料表面自身をクロマトグラフ的に用いて、結合エネルギー別に吸着種を脱離させるプロセスと言える。通常は試料温度  $T$  を時間  $t$  に対し  $T = T_0 + \beta t$  ( $\beta$ : 昇温速度,  $\beta = 10^{0-2} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ) となるように上げるので TPD と言われる。脱離種は四重極質量分析計で時間の関数として検出される。連続排気真空系の場合この検出信号強度は表面からの脱離速度に比例する。この信号を試料温度に対してプロットした曲線が昇温脱離スペクトルである。脱離速度を時間で積分すると吸着していた量が求まる。吸着量と脱離速度あるいは脱離ピーク温度、昇温速度から脱離の活性化エネルギー等のパラメータを算出する方法が各種提案されている。

(東大物性研・山田太郎)

- 1) 表面物性工学ハンドブック (丸善, 1987) p. 252.

**LEED** (低速電子線回折, Low-Energy Electron Diffraction)

低エネルギーの電子線 ( $10 \sim 500 \text{ eV}$ , ドブロイ波としての波長  $0.4 \sim 0.05 \text{ nm}$ , ビーム径  $\sim 1 \text{ mm}$ ) を固体表面に入射させ、反射してくる回折電子線を検出して、表面の原子配列を調べる手法である。このエネルギー領域で、電子の固体内の飛程は数 nm 以下であり、また固体表面の格子定数は  $0.1 \sim 1 \text{ nm}$  である。従って LEED はビーム径内の半径数 nm 以上の格子パッチ (“ドメイン” という) の平均的構造を数原子層までの深さにわたって与えるものである。装置は単結晶試料表面に電子線を垂直に入射させ、反射電子のうち弾性散乱電子のみを球面グリッドで選別し、球面蛍光スクリーンに回折像 (“LEED パターン”) を得るものが普通である。回折条件は 2 次元逆格子によって簡明に記述され、逆格子点の位置に回折スポットが現れる。この回折スポットの位置、対称性から表面上の 2 次元格子構造が直ちに求まる。清浄単結晶表面の原子再配列、吸着種による新しい格子の生成などが研究されている。また回折スポットの強度の入射エネルギー依存性 (“I-V カーブ”) をシミュレーションし

て、表面単位格子内の絶対的な構造を解析する試みもなされている。

(東大物性研・山田太郎)

- 1) 表面物性工学ハンドブック (丸善, 1987) p. 72.
- 2) G. Ertl and J. Küppers: “Low Energy Electrons and Surface Chemistry” (VCH, 1985) p. 201.

**金属クラスター触媒** (Metal Cluster Catalysts)

分子内に 3 個以上の金属原子を含む有機金属錯体は金属クラスターと呼ばれ、多くの場合 CO やハロゲンを配位子として持つ。これまで  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $(\text{NET}_4)_2(\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30})$ ,  $\text{Ni}_3(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)_3(\text{CO})_2$  など 8 族遷移金属を中心に様々な金属クラスターが合成され、近年では 2 つ以上の異種金属元素を含む混合金属クラスターの研究が活発に進められている。

金属クラスターは金属触媒表面で CO や  $\text{N}_2$  などが活性化されるときに反応中間体を与えるモデル化合物として研究されるとともに、金属クラスターを触媒前駆体として用い固体表面に活性中心を分子レベルで植え付ける試みが注目を集めている。例えば  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などに金属クラスターを担持すると、表面 OH や O との反応により規定された組成と構造をもつ粒径  $10 \text{ \AA}$  程度の高分散金属超微粒子を創製することができる。これら金属クラスター触媒は従来の金属塩担持触媒に比べ高活性・高選択性をもつ優れた触媒となることが見出されている。さらに異種金属元素を含むバイメタルクラスター触媒の調製が行なわれているが、特異な構造と触媒特性をもつ複合金属活性点を分子設計する新しい試みと言えよう。

(北大触媒研・市川 勝)

- 1) 市川 勝: “金属クラスターの化学” (学会出版センター, 1986) p. 172.
- 2) B. C. Gates et al.: “Metal Clusters in Catalysis” (Elsevier, 1986).

**構造敏感反応と鈍感反応** (Structure Sensitive and Insensitive Reactions)

Boudart が提出した反応の分類法で、担持金属触媒上での反応のターンオーバー頻度 (表面原子 1 個当りの反応速度, TOF と略す) と粒径の関係において、TOF が金属粒径に依存しない反応を構造鈍感反応、粒径に依存する反応を構造敏感反応という。金属粒子表面の原子には、配位数の異なる数種の原子がありうるが、どの原子も同じ反応性を示す場合には構造鈍感になり、特定の原子が活性なら構造敏感になるはずであるという基本的な考えがある。しかし、実際は、上のような構造要因でなく、速度論的要因が重要な場合もあり注意を要する。構造鈍感反応の代表的な例は、シクロヘキサンからベンゼンへの脱水素である。生成ベンゼンの脱離律速が原因との主張がある。構造敏感反応は、①TOF は粒径が小さいほど大きい (水素化分解反応), ②TOF は粒径が大きいほど大きい (CO の水素化), ③TOF はある粒径で最大となる ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  でのベンゼンの水素化など) 場合がある。たとえば、①の水素化分解では、金属粒子のエッジやコーナーのサイトが活性点であるため、粒径が小さくなるほどそれらの原子の割合が大きくなるためと考えられている。

(東大工・奥原敏夫)

- 1) M. Boudart: Adv. Catal. 20, 153 (1969).

アンサンプル効果・リガンド効果

合金触媒における金属原子間の相互作用を一般的に説明するために導入された概念で、前者は金属表面の幾何学的因子に、後者は電子的因子に関係したものである。

i) アンサンプル効果 触媒表面の反応が、数個の表面原子からなる“アンサンプル”を活性点として進行する場合、合金化によって相対的に不活性な原子が活性原子を置換するにつれて、活性アンサンプル数は減少する。活性原子Aの表面濃度を  $X_A$  とすると、任意の  $n$  個の原子がすべてA原子となる確率は  $X_A^n$  であることから、活性(ターンオーバー頻度)と合金組成との間には  $Y = X_A^n$  の関係が成立する。アンサンプル効果は活性を低下させる方向に作用するが、アンサンプルの大きさ  $n$  は反応によって異なるので、選択性にも大きな影響を及ぼす。

ii) リガンド効果 隣接する原子間で、保有する電子数に差がある場合(VIII族-IB族など)、原子間に電子の移動が起こり、触媒能力に影響すると考えられる。最近では、単純なバンド理論から予測された電子移動の影響はあまり大きくなく、合金中でも各金属原子の特性は保ち続けると考えられている。しかしこれはVIII族-IB族やVIII族どうしの合金の場合であり、Pt-Sn, Ni-Tiのように周期律表の上で離れた原子の間の合金の場合には電子的効果が無視できないとの報告もある。(埼玉大工・三浦 弘)

SMSI (Strong Metal-Support Interaction)

TiO<sub>2</sub> を担体とする金属触媒を高温排気すると、金属の粒径は大きくないのに H<sub>2</sub>, CO がほとんど吸着しなくなる。これは、SMSI が原因と考えられた。酸化処理して低温で還元すると、これらの分子は吸着するようになる。この現象に関する電子分光法による精力的な検討から、担体のクラスター (TiO<sub>2</sub>) が金属粒子表面を部分的に覆うモデル (decoration または migration モデル) が有力となっている。このモデルはこれまでの担持金属にはなかったもので、担持金属への添加物の作用を考える上でも重要である。SMSI 現象が見られるのは TiO<sub>2</sub> の他、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO がある。

SMSI は触媒作用に大きな影響を与える。非 SMSI 系である Ni/SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では、CO+H<sub>2</sub> 反応の生成物は

メタンであるのに対して、Ni/TiO<sub>2</sub> を用いると長鎖の炭化水素を主に生成するという大きな違いがある。また、還元温度を上昇させて SMSI 状態にしていくと、水素化分解反応は顕著に抑制されるのに、脱水素は変化しない。この効果は、バイメタリック触媒のアンサンプル効果と類似している。(東大工・奥原敏夫)

- 1) S. J. Tauster: Acc., Chem. Res. 20, 389 (1987).
- 2) 内島俊雄, 園森公夫: 表面科学 5, 36 (1984).

触媒燃焼用触媒 (Catalytic Combustion Catalyst)

触媒燃焼は、触媒を用いて火炎を伴わず燃料を効率的に燃焼する方法で、生成物はすべて無害な CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O となる完全酸化反応であり、同時に熱エネルギーの発生も伴う。使用温度で分類すると、高温燃焼 (800-1500°C, 例: ガスタービン, ボイラー), 中温燃焼 (300-800°C, 例: 自動車排ガス浄化, 暖房器, 乾燥器), 低温燃焼 (室温-300°C, 例: 室内浄化, 防毒マスク, カイロ) となり、これらに触媒が用いられている。

触媒燃焼触媒は活性成分および担体から構成されており、高活性、圧損が小さく、耐久性 (耐熱性, 耐熱衝撃性, 耐被毒性) を備えている必要がある。活性成分は Pt, Pd などの貴金属が用いられることが多く、卑金属としては Co 系ペロブスカイト, Mn および Fe 系酸化物が使われている。担体としてはコージェライト, ムライト, アルミニウムチタネートのように高融点, 低膨張率の材料が用いられる。最近, La-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が耐熱性担体として注目されている。

(東大工・水野哲季)

- 1) 御園生 誠: 触媒 28, 565 (1986).
- 2) 小野哲嗣“触媒講座”第9巻 (講談社, 1985) p. 139.
- 3) 服部 英, 多田 旭, 菊池英一, 瀬川幸一, 射水雄三共著: “新しい触媒化学” (三共出版, 1988) p. 113.

今回の用語解説は「金属表面と触媒」に関するもので、次号が特集“金属表面”となっておりますので、ぜひ本解説を参考にして下さい。

また、次号では基礎理論シリーズの中締めとして東京大学工学部の西永頌先生に「結晶成長理論」を執筆していただく予定です。

読者の皆様からのリクエストをお待ちしております。事務局までご連絡いただければ幸いです。