



# 超高真空加熱処理した貴金属表面の活性

西山, 覚

---

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

1988-09-30

(Date of Publication)

2008-10-31

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙1208

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2001208>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



神戸大学博士論文

超高真空加熱処理した貴金属表面の活性

西 山 覚

## 要 旨

本論文では、Pd, PtおよびRh貴金属多結晶触媒表面を超高真空下( $\leq 10^{-7}$  Pa)加熱処理することにより触媒活性が上昇する特異な現象を初めて見出し、それが超高真空処理により惹起される表面の乱れによることを明らかにした。

超高真空処理がPd, PtおよびRh触媒の水素化活性に与える影響をH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応およびエチレンの水素化反応で検討した。

Pd, PtおよびRh触媒を超高真空下でそれぞれ673, 1,073, および1,273 Kで加熱処理することにより、上記水素化反応の活性が上昇し活性化エネルギーの減少がみられた。この上昇した活性は酸素等による汚染によって消失せず、超高真空加熱処理が単なる表面の清浄化ではなく、表面の本質的な性質を変化させることがわかった。さらに、超高真空加熱処理の効果、すなわち活性の上昇や活性化エネルギーの減少を示す処理温度がPd < Pt < Rhの順で高くなることから、超高真空加熱処理により触媒表面および内部に残存する不純物が脱離あるいは放出されその際に表面が乱れ凹凸に富んだ活性な表面が生成したと考察した。

以上の考察から、不純物を多量に含んだ貴金属を出発材料に使用すればさらに顕著な処理効果がみられるはずなので、Pt金属触媒の出発塩である塩化白金酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O)を直接超高真空下で加熱処理しH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応を行った。得られたPt触媒は極めて高活性でありこれまで報告されている中で最も低い活性化エネルギー(1.2 kJ/mol, Table 2-4)を示すことがわかった。超高真空加熱処

理によってHCl等が大量に放出され、その際に表面が乱れ凹凸に富んだ活性な表面が生成することが確かめられた。

超高真空加熱処理により活性の上昇した触媒について、水素吸着法による金属表面積の測定、X線光電子分光法(XPS)による表面状態および粉末X線回折法(XRD)による構造を詳しく検討した。

超高真空加熱処理により金属表面積は変化しなかった。このことは、超高真空加熱処理による水素化活性の上昇が表面積の増大によるのではないことを示している。H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応で極めて高い活性を示したH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>Oを直接超高真空下で加熱処理して得たPt触媒の表面は、処理後に還元操作を行っていないにもかかわらず、金属Ptにまで還元されていた。活性の異なる4種のPt触媒表面の電子状態をXPSで調べたところ、塩素が多量に残存していたPt触媒を除いて表面Ptの電子状態には顕著な差異はみられなかった。これらの結果は、超高真空加熱処理による活性の上昇が表面の電子状態の変化によるのではないことを示唆する。XRDによって超高真空加熱処理による構造の変化を調べた。Pd, PtおよびRhを超高真空加熱処理すると高回折角度に出現する高Miller指数面の回折強度が増大した。この結果は、step面に代表される単結晶高Miller指数面に多く存在する凹凸に富んだ表面の生成を示唆する。特にH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応で高活性を示したH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>Oを直接超高真空下で加熱処理して得たPt触媒のXRDパターンでは、高Miller指数面の回折強度が他のPt触媒に比べ著しく強く、表面が極めて凹凸に富んだ構造であることが考えられる。走査電子顕微鏡観察から、この高活性Pt触媒の表面が極めて得意な形状を呈していることが

確かめられた。超高真空加熱処理により表面が乱れstep表面のような凹凸に富む活性な表面が生成することが明かとなった。

超高真空加熱処理したPt/SiO<sub>2</sub>にCOを吸着し、その吸着COの赤外線吸収スペクトルから超高真空加熱処理による表面構造の変化、換言すれば、新たに生成した高活性点について検討した。

Pt/SiO<sub>2</sub>の超高真空加熱処理により573 Kでの排気処理後も吸着COのピークがみられた。この結果は、超高真空加熱処理によりCOをより強く吸着するサイトが生成したことを示す。さらに、同吸収強度での吸着COピーク吸収波数から、吸着COの2,050~2,100 cm<sup>-1</sup>に現れるC-Oの伸縮振動ピークが低波数側にシフトした。この結果も超高真空加熱処理によりCOをより強く吸着するサイトの生成を支持する。COを予め吸着した表面上にエチレンおよび水素の混合気体を接触させ、半水素化エチレンの吸収ピークを観測することでCOの吸着サイトとエチレンの水素化活性サイトとの関係を調べた。COの吸着した表面では半水素化エチレンの吸収ピークは観測されなかった。高温排気により吸着COを脱離させるにしたがい、半水素化エチレンの吸収ピークがみられ、COをより強く吸着する超高真空加熱処理Pt/SiO<sub>2</sub>上で著しい吸着COによる阻害効果が認められた。超高真空加熱処理によりCOをより強く吸着するサイトが生成すること、さらにこのサイトはエチレンの水素化活性サイトでもあり、エチレンの水素化に活性な新たなサイトの生成をも意味している。超高真空加熱処理による新たな活性サイトの生成が反応からだけでなく、吸着COの赤外線吸収スペクトルからも確かめられた。

塩素をドーブしたPt箔をPt触媒と全く同一条件で超高真空加熱処理し塩素の脱離による表面の変化を走査電子顕微鏡観察により検討した。

塩素をドーブしたPt箔を1,073 Kで超高真空加熱処理することにより、1  $\mu\text{m}$ 高さの段差が多数観測された。Pt箔表面の形状の変化は、塩素をドーブしたPt箔を1,073 Kで超高真空加熱処理したときのみ認められ他の条件で処理したPt箔表面は平滑なままであった。すなわち、塩素によるドーブ、1,073 Kでの処理および超高真空のいずれの条件が欠けても表面の形状変化は起こらない。これは、上述のように、Pt触媒において超高真空加熱処理によって活性が上昇するためには1,073 Kでの処理が必要であったこととよく一致する。超高真空加熱処理により塩素の脱離に伴い表面が乱れ凹凸に富んだ表面を生成することを直接観察により確かめられた。さらに、この凹凸に富んだ表面の生成する処理条件は、Pt粉末触媒で超高真空加熱処理により活性の上昇がみられた条件と同一であった。この結果は、超高真空加熱処理により凹凸に富んだ面が確かに生成し、その表面が $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交換反応やエチレンの水素化反応に活性であることを示している。

本研究により次の2点が初めて明かとなった

1. 超高真空加熱処理により触媒中に含まれる不純物が脱離放出され表面が乱れることがわかった。

著者の1985年Applied Catalysis誌に超高真空加熱処理効果についての一連の論文の最初の報告の後、Si単結晶表面上での超高真空加熱処理による構造変化やNi step表面の構造変化が報告された。本研究での結果は、超高真空加熱処理による多結晶触媒表面の変化を見出した初めての例であろう。

2. 貴金属多結晶触媒を超高真空加熱処理することにより、表面の性質が変化し触媒活性が上昇した。

多結晶触媒において、単結晶モデル表面で提唱されているstep面やkink面などの凹凸に富んだ表面の生成が高活性の原因であることを直接示した初めての例であろう。

## 目 次

	頁
第1章 序 論	1
第2章 超高真空加熱処理と水素化反応	15
第3章 超高真空加熱処理による構造と表面状態の変化	44
第4章 超高真空加熱処理触媒上の吸着一酸化炭素の 振動スペクトルと高活性サイト	70
第5章 超高真空加熱処理貴金属表面の走査電子顕微鏡による観察	97
第6章 総 括	112



# 第一章 序 論

1925年にTaylor[1]が活性中心説を提唱して以来、金属触媒表面の幾何学的構造と活性との関係が研究されてきた。Taylorの活性中心説では、Fig. 1-1に示したNi触媒表面のように同じNi金属原子であっても配位数の異なるNi原子が存在し、触媒反応に有効であるものは一部の原子だけと考えられている。具体的に述べると、図中aで示したように図中で3つのNi原子に囲まれたNi原子とbのように1つのNi原子としか結合していないNi原子を考えてみよう。配位的に不飽和なNi原子が必要な反応であれば、bのNi原子の方がaよりも活性中心と見なせよう。近年、この金属表面の幾何学的構造と配位数との関係は、担持金属触媒で、金属粒子と表面原子の配位数との関係が以下のように計算された。担体上の分散金属粒子のモデルとして表面積/体積比の小さい、すなわち安定性の高い正多面体構造が選ばれた。Fig. 1-2に(100)および(111)面からなる

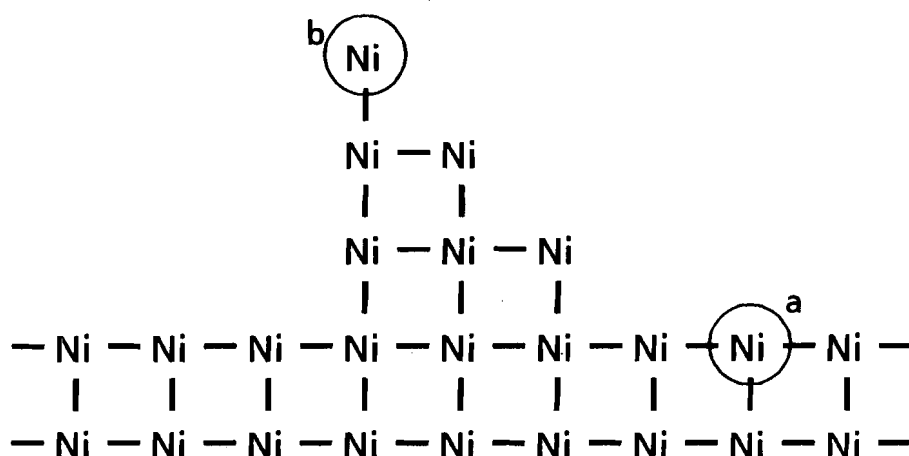


Fig. 1-1 "Active center" proposed by Taylor [1]

cuboctahedron[2]を示す。このcuboctahedronの面境界すなわち、角、稜あるいは1個の吸着原子に対し5個の接触点を露出した空間である $B_5$ サイトなどの特別な場所が見られる。この角、稜あるいは $B_5$ サイトは統計的に求めることが可能で、粒子径と活性の関係は研究対象となっており、一応現在では活性点モデルの1つである[2~4]。

金属触媒の表面原子の配列と触媒活性との関係がさかんに研究されるようになったのは、近年になってからである。高性能真空排気ポンプの開発や真空容器材料の改良によって、 $10^{-7}$  Pa程度の超高真空(Ultra-High Vacuum, UHV)が比較的容易に得られるようになった[5]。この真空技術の発展に伴い、金属の清浄表面が容易に得られるようになり、表面汚染のない金属表面の、換言すれば真の触媒活性を調べることが可能となってきた。さらに原理上超高真空を必要とするAuger電子分光法(Auger Electron Spectroscopy, AES), X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)を始めとする電子分光法によ

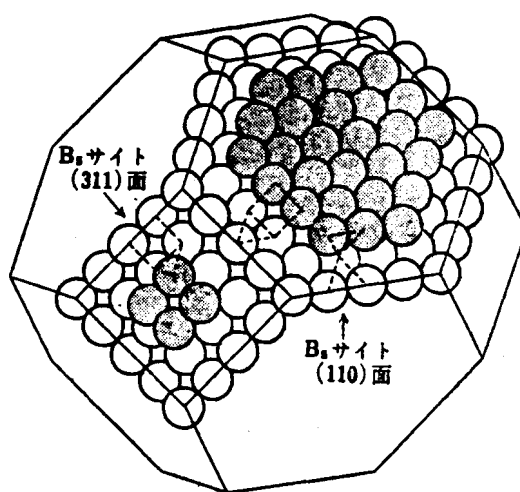


Fig. 1-2  $B_5$  site on surface of a cuboctahedral particle

り表面の清浄度, 組成および電子状態を調べ、また低速電子線回折(Low Energy Electron Diffraction, LEED)や電子エネルギー損失分光法(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)等により、清浄表面の構造や反応物の吸着状態に関する情報を得ることが可能となってきた。

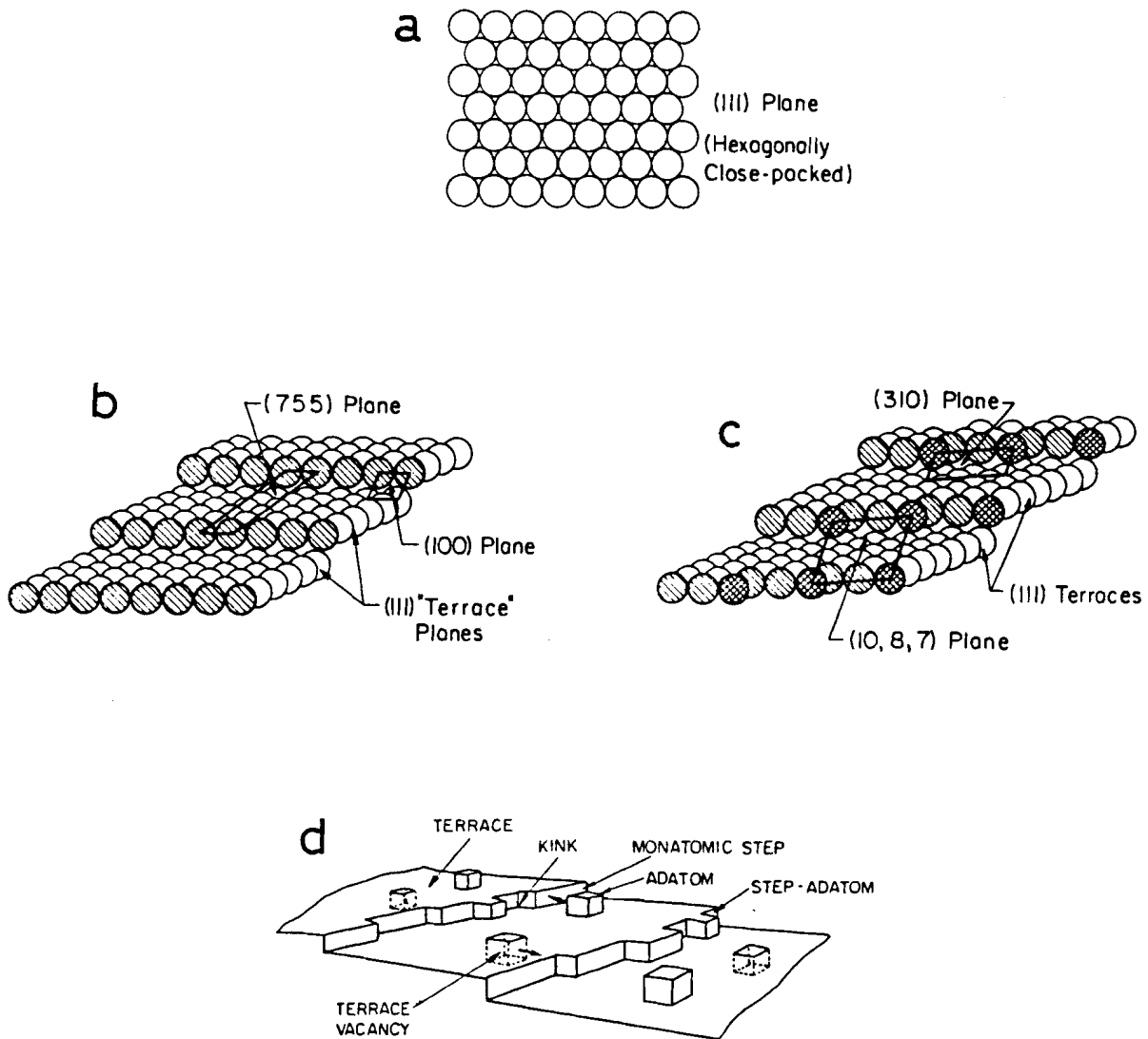


Fig. 1-3 Terrace, step, and kink structures on single crystals of a fcc metal [8, 33]

a: (111) flat surface, b: (755) step surface ( $= [6(111) \times (100)]$ ), c: (10, 8, 7) kink surface ( $[7(111) \times (310)]$ ), d: model of a solid surface

Somorjaiら[6~13]のグループは、金属単結晶より切り出した特定の面配向を持つ表面上で触媒反応を行い表面構造と触媒活性との関連を検討している。単結晶を切断する角度を変えることにより部分的ではあるが表面の原子の配列をさまざまに変化させることができる。そのいくつかの例をFig. 1-3に示した。図中のaがMiller指数で示すところの(111)平滑面、bが(755)step面、cが(10,8,7)kink面である。bの(755)step面は、Pt-S-[6(111)×(100)]とも表され、これは6原子幅の(111)平滑面と1原子高さの(100)方向の段差により形成されるstep面であることを示す。dにこれら単結晶表面を模式的に表した図を示した。dにおいて広い平滑な部分をterrace、段差の部分をstep、その段差にさらに別方向の段差が組合わさった部分をkinkと呼ぶ[8]。terrace面に存在する原子は配位数が最も高く、stepサイト(step面に存在する階段構造に位置するサイト)、kinkサイト(kink面に存在する2つの階段が組あわさった構造に位置するサイト)の順で配位数が減少する。これは、Fig. 1-1で示したTaylor[1]の提唱した“活性中心”と基本的には同じ概念であるが、この(755)面や(10,8,7)面はLEEDおよびAESでその構造および表面の化学組成が確かめられた、いわゆる“well defined”な実在の表面である。

Joynerら[14]は、1972年にPtの単結晶の(100), (111)の平滑面および(997)step面上でn-ヘプタンの脱水素環化反応を報告した。トルエンの初期生成速度は、(100)<(111)≪(997)の順で上昇し(997)step面上で最も高活性であった。BlakelyとSomorjai[15]は、シクロヘキサンおよびシクロヘキセンの脱水素反応をPt(111)平滑表面といく種類かのstep表面上で行い、step面が高い脱水素活性を有することを見出した。彼らはC-H結合の切断についてstep面が活性であると報告した[15]。(111)平滑面上の1原子高さのstepサイトが水素の吸着お

よび解離を促進することが報告されている[16~23]。Bernasekら[16]は、(997)step面上で分子線法によるH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応を報告し、Pt(111)平滑面に比べ高活性であることを見出した。また、Salmerónら[23]は、Pt(332)面上で水素の解離吸着のエネルギー障壁がほぼ無視できることを報告した。解離吸着水素の再結合過程のエネルギー障壁は、Pt(332)step面上では13.0±0.4 kcal/mole、Pt(111)面上では15.6±0.5 kcal/moleでありstep面が水素の再結合に対して高活性であることを見出した[23]。また、Galeら[21]およびSalmerónら[22]は、Pt-S-[5(111)×(111)]step面に対する入射角を様々に変化させた分子線法により、Pt-S-[5(111)×(111)]step面上のterraceサイトとstepサイトのH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換活性を比較した。H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>の入射分子線がterraceサイトだけでなくstepサイトに照射される入射角のときに最も多くのHDの生成がみられた[21, 22]。Singh-Boparaiら[24]は、LEED, AESおよびUPS (Ultra violet Photoelectron Spectroscopy, 紫外線光電子分光法)を用いて、W上の(100)step原子が窒素分子の解離に活性であることを示した。BinningとRohrerが開発し1983年に初めて報告された走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope, STM)は、固体表面の0.1 Å高さの凹凸の直接測定を可能にした[25~27]。Höstlerら[28]は、STMを用いて、エチレンの水素化反応を行った後のPtのstep面を調べた。エチレンの吸着がstepサイトで起こることが示された[28]。Iwasawaら[29]は、Pt単結晶上でのCOの化学吸着をUPSで詳細に調べた。彼ら[29]は、Pt上のstepやkink構造上でCOの解離吸着が起こることを報告した。CollinsとSpicer[30]は、Pt(111)平滑面およびPt-S-[6(111)×(100)]step面上での吸着COの昇温脱離実験を行い、step面にCOを強く吸着する吸着点が存在することを示した。BaróとIbach[31]は、Pt-S-[6(111)×(111)]面上への水素の吸着状態をEELSを用いて調

べた。Fig. 1-3に示したstepサイトにおける段差の内側の原子が水素の解離に有効であると報告した[31]。WinklerとRendulic[32]は、Ni(111)平滑面およびNi-S-[8(111)×(110)]step面上で水素の吸着速度を論じた。水素分子の清浄表面への初期付着確率は、それぞれ0.05および0.24でstep面では付着確率が高いことを報告した[32]。また、Somorjai[33]は、Ptの(12,9,8) kink面および(557)step面上の吸着水素の昇温脱離実験においてPt(111)平滑面に比べ高温に脱離ピークを示すことを報告した。Brundle[34], Delouise およびWinograd[35]は、Rh(331)step面上の吸着NOのXPSスペクトルを検討し、step面上でNOの解離が容易に進行することを示した。また、HendrikxとNieuwehuys[36]も電界放射顕微鏡観察からRh step面上でのNOの解離を報告した。

これらの報告は、金属触媒上の1原子高さのstepやkink構造が水素分子や窒素分子などの解離に高活性であること、換言すれば、金属触媒の活性点であることを示唆している。しかしここで以上の研究の全てが単結晶表面で行われていること、ほとんどの研究が分子線法や超高真空雰囲気下での反応であることに注意すべきである。実用的に使われている金属触媒は全てが多結晶である。また反応を分子線法や超高真空雰囲気下で行うことは、反応系内気相中に反応物がほとんど存在せず、かつ表面の被覆率が低い条件で反応が進行することになる。これは、通常数十torrから数十気圧までの高圧雰囲気下の場合と大きく異なった表面上で反応を行うことを意味し、このことは、Somorjai[7]によっても早くから指摘されている。特に、分子線法では分子の解離吸着過程が分子線の衝突速度に大きく影響されるはずであり、極端な場合衝突分子の運動エネルギーが解離のエネルギー障壁より高ければ、見かけ上、分子の解離の活性化エ

Table 1-1 Hydrogen equilibration reactions over single crystalline and polycrystalline Pt catalysts

React. type <sup>1)</sup>	Form	Temp. Range (K)	Pressure (torr)	E (kJ/mol)	A	Ref.
1	foil	405~505	?	36.2	-	45
1	wire	150 <sup>2)</sup>	1.2	11	$2.1 \times 10^{21}$ 3)	46
	wire	273~603	65	31	-	47
2	sponge					
	black	77~203	65	2	-	47
		203~303	65	13	-	47
2	on SiO <sub>2</sub>	77~203	65	2	-	47
2	(111) <sup>4)</sup>	298~526	M.B. <sup>5)</sup>	65±2.1	$8 \pm 3 \times 10^4$ sec	23
2	(332) <sup>4)</sup>	298~526	M.B. <sup>5)</sup>	54.5±1.7	$2.7 \pm 1 \times 10^5$ sec	23

1) para-H<sub>2</sub>→ortho-H<sub>2</sub> (1), H<sub>2</sub>+D<sub>2</sub>→2HD (2); 2) mean value;  
 3) A is in molecules/cm<sup>2</sup>/sec; 4) single crystal surface;  
 5) molecular beam method under UHV condition, beam intensity=10<sup>13</sup>~10<sup>14</sup> molecules/cm<sup>2</sup>/sec

エネルギーは0になる。このような差異は実際、単結晶モデル触媒と多結晶触媒との交換反応の活性化エネルギーの差として現れる。多結晶Pt触媒について Bond[37]がまとめたH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応あるいはpara-H<sub>2</sub>→ortho-H<sub>2</sub>転化反応の活性化エネルギーと、分子線法によって求められた単結晶表面上のH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応の活性化エネルギーをTable 1-1にまとめた。Table 1-1に示したように高活性である(332)step面においても活性化エネルギーは54.5±1.7 kJ/molであり、多結晶触媒より大きな値を示した。また、Paál[38]は、VIII族貴金属上でのH<sub>2</sub>の昇温脱離法によって求めた水素の吸着エネルギー(吸着水素の脱離の活性化エネ

Table 1-2 Adsorption energies of hydrogen over various Pt catalysts

Form	T <sub>ads</sub> (K)	P <sub>ads</sub>	E <sub>ads</sub> (θ), (kJ/mol)	Ref.
(111)	150		42~38(0~0.5)+29(0.8)	19
(997)	150	Vacuum	50+38(0~0.25)+34(0.5)	20
Film	295~278	2~7×10 <sup>-3</sup> torr	88(β <sub>2</sub> ); 50(β <sub>1</sub> ); 34(γ) +8(θ>1)	48
Black	420	1 atm	130(0.15)+100(0.5)+ 65(0.9); 12(0.9+1.35)	49
Film	120~600	10 <sup>-6</sup> ~ 6×10 <sup>-4</sup> torr	67(0~0.4)+25(0.7)	50
Tip <sup>1)</sup>	78; 300	Vacuum	108; 92(β <sub>2</sub> ); 75~79(β <sub>1</sub> ); 25(γ)	51
Dispersed	300; 900	300 torr	117(β <sub>2</sub> ); 100(β <sub>1</sub> )	52

1) Metal tip exposing various crystal faces.

ルギー)を総説中にまとめた。Pt触媒についてTable 1-2にまとめて示した。単結晶表面である(111)と(997)を比較すると、H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応の活性が高い(997)面上の水素の吸着エネルギーは、(111)面よりも高く水素が強く吸着していることが示唆される[38]。また単結晶と多結晶を比較すると吸着温度、圧力の条件は異なるもののfilm(薄膜), black(黒粉末), tip(針のような鋭い先端)およびdispersed(担持分散触媒)いずれの場合も単結晶より高い吸着エネルギーを示した。このように単結晶表面は、実用金属触媒の比較的良いモデル表面になりうるものの、大きな差があることも事実である。一方、Boudart[39]は、単結晶表面が工業触媒の標準モデル表面になりうるかについて短い論評を表した。いくつかの単結晶面での反応は、多結晶触媒上での活性点当たりの活性(Turn over frequency, TOF\*)がよく一致することを示した[39]。Ni単結晶表面(111),



(100)および(110)表面でのベンゼンの水素化反応のTOFは、担持Ni触媒とほぼ同じである[40]。またNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上のメタン化反応速度(TOF)は、Ni (100)および(111)上のTOFと同じであった[41]。

以上のように単結晶表面の様々な構造と触媒活性との関連が検討され活性点の構造についての知見が蓄積され単結晶表面と多結晶表面との関連が検討されつつある今、多結晶触媒の触媒活性や反応物の吸着挙動等を再検討することによって実用触媒上の活性点の構造を解明することが可能となってきた。単結晶表面上での反応は、LEED, AES等の表面分析法の要請により通常超高真空容器中で酸化・還元・排気(アニール, 焼鈍)の清浄化過程を経て行われることがほとんどである。従って、単結晶表面上で得られた結果を多結晶触媒に適應して考察するためには、多結晶触媒においても超高真空容器中で処理, 清浄化して反応に供することが望ましい。特に高活性サイトほど酸素や炭素による被覆により容易に失活する。本研究では、多結晶貴金属触媒の水素化反応における活性点を単結晶表面上での知見と比較しつつ検討するために、Pd, PtおよびRhの多結晶(未担持粉末触媒およびSiO<sub>2</sub>担持触媒)を超高真空下で加熱排気処理し表面を清浄化してH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応およびエチレン水素化反応を行った。

1985年3月に我々は[42]、PdおよびPt多結晶触媒を超高真空下で加熱処理することによりH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応の活性が上昇することをApplied Catalysis誌に報告した。超高真空加熱処理によりPdおよびPt触媒中にわずかに残存する不純物が脱離し、その際に表面が乱れ、step面のような凹凸に富む表面が生成したために活性が上昇したと考察した[42]。これは、超高真空加熱処理により金

---

\*TOF: 活性点1個当たり、単位時間当たりの反応回数あるいは、活性点1個当たりの反応速度で定義される。単位は、それぞれ時間の逆数(s<sup>-1</sup>)と分子/時間(molecules/s)である。

属表面が乱れ、水素の活性化に有効な表面が生成することを見出した初めての報告である。我々のこの報告に引き続いて、Ishikawaら[43]は、1985年にSi(111)単結晶面を超高真空中で加熱清浄化する際の表面の形態の変化を走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)により観察した。彼らは[43]、Si(111)面を超高真空中1250 Kで加熱処理すと表面が乱れかつ5  $\mu\text{m}$ の(111)面に対し1.4  $\mu\text{m}$ 幅のstep構造帯が生成すると報告した。このstep構造の生成は、Si単結晶に含まれる不純物炭素が超高真空下での加熱処理によって脱離する際に表面が乱れることによると考察した。この結果は、超高真空下での加熱排気処理が表面を清浄化するだけでなく、表面構造の変化を引き起こすことを示唆している。BowdenとHanwell[44]もダイヤモンドを超高真空中で処理することにより表面の摩擦係数が増加することを報告している。

本研究は、この特異な現象である超高真空中での加熱排気処理による水素活性化能の変化に注目し、超高真空加熱処理による活性点の生成について明らかにする。さらに、単結晶モデル触媒上での結果を参考にしつつ金属多結晶触媒上の水素化活性サイトを明らかにすることを目的とした。

第2章で超高真空下で加熱処理したPd, PtおよびRh多結晶触媒の水素化活性、 $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交換反応およびエチレンの水素化反応を報告し、第3章でこれら超高真空加熱処理した触媒の表面状態、構造の変化について検討した。これらの結果から超高真空加熱処理した金属表面の水素化活性点について議論する。第4章では金属上の吸着一酸化炭素の赤外吸収スペクトルを利用して吸着分子と金属表面との結合の強さを検討し、超高真空加熱処理による表面の変化を調べる。第5章では、超高真空加熱処理したPt箔表面を走査電子顕微鏡により観察し表面形状の変化を直接調べ、表面形状の変化に対する“超高真空雰囲気”の役割を明らかにす

る。以上の結果を総合し考察することにより、超高真空加熱処理によって生成する活性点を明らかにし、実用多結晶金属触媒上の高活性サイトの構造に関する知見を得ることを目的とした。

## 引用文献

- [1] H.S. Taylor, *Proc. Soc.*, A-108 105 (1925).
- [2] R. Van Haldeveld and F. Hartog, *Surf. Sci.*, 15, 189 (1969)
- [3] O.L. Pérez, D. Romeu, and M.J. Yacamán, *Appl. Surf. Sci.*, 13, 402 (1982).
- [4] R. Van Hardeveld and F. Hartog, “*Advances in Catalysis*”, 22, Academic Press, London, 1972, page 75.
- [5] P.A. Redhead, J.P. Hobson and E.V. Kornelsen, “超高真空の物理”, 富永五郎, 辻 泰 訳, 岩波, 東京, (1977).
- [6] G.A. Somorjai, *Science* (Washington D.C.), 201, 489 (1978).
- [7] G.A. Somorjai, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 18, 173 (1978).
- [8] G.A. Somorjai, *Acc. Chem. Res.*, 9, 248 (1976).
- [9] J.C. Buchholz and G.A. Somorjai, *ibid*, 9, 333 (1976).
- [10] L.L. Kesmodel and G.A. Somorjai, *ibid*, 9, 392 (1976).
- [11] I. Toyoshima and G.A. Somorjai, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 19, 105 (1978).
- [12] G.A. Somorjai, *Pure Appl. Chem.*, 50, 963 (1978).
- [13] G.A. Somorjai, *Angew. Chem.*, 16, 94 (1977).
- [14] R.W. Joyner, B. Lang, and G.A. Somorjai, *J. Catal.*, 27, 405 (1972).
- [15] D.W. Blakely and G.A. Somorjai, *J. Catal.*, 42, 181 (1976).

- [16] S.L. Bernasek, W.J. Siekhaus, and G.A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.*, 30, 1202 (1973).
- [17] S.L. Bernasek and G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, 62, 3149 (1975).
- [18] K.E. Lu and R.R. Rye, *Surf. Sci.*, 45, 677 (1974).
- [19] K. Christmann, G. Ertl, and T. Pignet, *Surf. Sci.*, 54, 365 (1976).
- [20] K. Christmann and G. Ertl, *Surf. Sci.*, 60, 365 (1976).
- [21] R.J. Gale, M. Salmerón and G.A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.*, 38, 1027 (1977).
- [22] M. Salmerón, R.J. Gale, and G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, 67, 5324 (1977).
- [23] M. Salmerón, R.J. Gale, and G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, 70, 2807 (1979).
- [24] S.P. Singh-Boparai, M. Bowker, and D.A. King, *Surf. Sci.*, 53, 55 (1975).
- [25] G. Binning and H. Rohrer, *Surf. Sci.*, 126, 236 (1983).
- [26] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Surf. Sci.*, 131, L379 (1983).
- [27] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, 49, 57 (1982).
- [28] W. Hötler, R.J. Behm, and E. Ritter, *IBM J. Res. Develop.*, 30, 403 (1986).
- [29] Y. Iwasawa, R. Mason, M. Textor, and G.A. Somorjai, *Chem Phys. Lett.*, 44, 468 (1976).
- [30] D.M. Collins and W.E. Spicer, *Surf. Sci.*, 69, 85 (1977).
- [31] A.M. Baró and H. Ibach, *Surf. Sci.*, 92, 237 (1980).

- [32] A. Winkler and K.D. Rendulic, *Surf. Sci.*, 118, 19 (1982).
- [33] B.E. Koel and G.A. Somorjai, "Surface Structural Chemistry", Chapter 3, in "Catalysis Science and Technology", Eds. J.R. Anderson and M. Boudart, vol 7, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [34] C.R. Brundle, *J. Vac. Sci. Technol.*, 13, 301 (1976).
- [35] L.A. Delouise and N. Winograd, *Surf. Sci.*, 159, 199 (1985).
- [36] H.A.C.M. Hendrikx and B.E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.*, 175, 185 (1986).
- [37] G.C. Bond, "Catalysis by Metals", Academic Press, London, 1962.
- [38] Z. Paál and P.G. Menon, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 25, 229 (1983).
- [39] M. Boudart, *CHEMTECH*, 16, 688 (1986).
- [40] G. Dalmai-Imelik, J. Massardier, "Proc. 6th Intern. Cong. Catal.", London 1976, G.C. Bond, P.B. Wells, F.C. Tompkins, Eds, The Chemical Society, London, 1977, page 90.
- [41] M.A. Vannice, "Catalysis Sci. Tech.", J.R. Anderson, M. Boudart, Ed., Springer-Verlag, Heidelberg, 1982, vol. 3, chapet 3.
- [42] S. Nishiyama, S. Matsuura, H. Morita, S. Tsuruya, and M. Masai, *Appl. Catal.*, 15, 185 (1985).
- [43] Y. Ishikawa, N. Ikeda, M. Kenmochi, and T. Ichinokawa, *Surf. Sci.*, 159, 256 (1985).
- [44] F.P. Bowden and A.E. Hanwell, *Nature*, 201, 1279 (1964).
- [45] G. Rienäcker and B. Sarry, *Z. anorg. Chem.* 257, 41 (1948).
- [46] A. Couper, D.D. Eley, M.J. Hulatt, and D.R. Rossington, *Bull. Soc. chim. belges.*, 67, 343 (1958).

- [47] M.A. Avdeenko, G.K.Boreskov, and M.G. Slin'ko, "Problems of Kinetics and Catalysis", edited by S.Z. Roginskii (U.S.S.R. Acad. Sci. Press, Moscow, 1957), 9, 61.
- [48] J.J. Stephan, V. Ponec, and W.M.H. Sachtler, *J. Catal.*, 37, 81 (1975).
- [49] N.M. Popova, L.V. Babebkova, Yu.G. Kulyevskaya, and D.V.Sokolskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 229, 1392 (1972).
- [50] M. Procop and J. Völter, *Surf. Sci.*, 33, 69 (1972).
- [51] B.E.Nieuwenhuys, *Surf, Sci.*, 59, 430 (1976).
- [52] J.-P. Candy, P. Fouilloux, and A.J. Renouprez, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 76, 616 (1980).

## 第二章 超高真空加熱処理と水素化反応

### 2-1 緒 言

1970年代初めに、Somorjaiのグループ[1~10]が用いた“well-defined”なる言葉に象徴されるように、表面構造や電子状態を解析する装置の長足の進歩に支えられ、金属の特定表面上の触媒反応が基本的に明らかになりつつある。1972年にJoynerら[1]は、Pt単結晶の(100), (111)および(997)面を用いてn-ヘプタンの脱水素環化反応を報告した。(111)面上でのトルエンの初期生成速度は、(100)面上でのその2倍であり、さらに(997)step面上では(111)面の10倍のトルエン生成速度を示した[1]。この結果は、n-ヘプタンの脱水素環化反応に対しstep構造が高活性であることを示している。またこのstep構造と触媒活性の関係をさらに単純化して検討するために、Bernasekら[2]は上述の(997)step面および(111)面上で分子線法を用いたH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応を報告した。(111)面上ではHDは生成しないが、(997)面上ではHDの生成がみられた[2]。これはstep構造が水素分子の解離に有効であることを示している。

このように単結晶モデル触媒上での活性点についての知見が蓄えられつつある現在、実用触媒として使われる多結晶金属触媒に立ち返って、多結晶金属触媒上の活性点について詳細に検討できるようになってきた。

単結晶モデル触媒におけるデータを多結晶触媒の活性点の理解に役立てるために、多結晶触媒を単結晶モデル触媒と同様な条件下で処理し活性を測定す

る必要がある。BowdenとHanwell[11]は、ダイヤモンドを超高真空下で排気処理すると摩擦係数が増加することを報告した。著者は、Pd, PtおよびRh多結晶職場しを超高真空加熱処理することにより表面が乱れH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換活性が増大上昇することを報告した[12~15]。またIshikawaら[16]は、Si (111)面を超高真空中で加熱処理すると表面構造が変化することを報告した。これらは、超高真空中での加熱処理が単に表面を清浄化するだけでなく、表面の本質的性質を変化させることを示唆する。

本章では、多結晶Pd, PtおよびRh触媒を超高真空下( $\leq 10^{-7}$  Pa, UHV)での加熱処理により清浄化した表面上のH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応およびエチレンの水素化反応について記述する。この超高真空加熱処理は単に表面を清浄化するだけではないことが本章で述べられるが、本章後半からはこの超高真空加熱処理の水素化活性への影響を中心にして議論を進める。

## 2-2 実 験

### 2-2-1 触媒調製

Pd, PtおよびRhの未担持およびSiO<sub>2</sub>担持触媒を調製した。

未担持Pd触媒(Pd粉末)は、Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(半井化学)水溶液を蒸発乾固し、383 Kで一昼夜乾燥した後空気流中773 K, 6時間焼成、水素流中773 K, 6時間還元して得た。SiO<sub>2</sub>担持Pd触媒(Pd/SiO<sub>2</sub>)は、日本化学工業製水ガラス3号(29 wt% SiO<sub>2</sub>)より調製したSiO<sub>2</sub>ゲル(350 m<sup>2</sup>/g)にPd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液を所定担持率となるように含浸蒸発乾固した。以後の活性化はPd粉末の場合と同様である。



Table 2-1 Pt powder catalysts studied in this thesis

Treatment or Decomposition	Atomosphere	Temperature (K)	Abbreviation
Decomposition <sup>1)</sup> and reduction	LV	673	LD673
Treatment <sup>2)</sup>	UHV	673	UT673
Treatment	UHV	1,073	UT1073
Decomposition	UHV	673	UD673
Decomposition	UHV	1,073	UD1073

1) Decomposition: Decomposition of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

2) Treatment: Treatment of Pt powder

未担持Pt触媒(Pt粉末)は $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬または半井化学)水溶液を蒸発乾固し、383 Kで一昼夜乾燥した後真空下( $\approx 10^{-2}$  Pa) 773 K, 5時間焼成, 引き続き13.3 kPaの静置水素中で773 K, 5時間還元して得た。SiO<sub>2</sub>担持Pt触媒(Pt/SiO<sub>2</sub>)は、Davison社製SiO<sub>2</sub>ゲル grade 62 (295 m<sup>2</sup>/g)に $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を所定担持率となるように含浸乾固した。以後の活性化はPd/SiO<sub>2</sub>の場合と同様である。

未担持Rh触媒(Rh粉末)は、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ (関東化学)水溶液からPt粉末と同様にして得た。

これらの触媒とは別に、出発原料塩を前処理, 活性化をせずに超高真空下で直接分解した粉末触媒を調製した。 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の結晶を乳鉢で細かく粉碎した後、石英ガラス製反応管に充填しHe雰囲気中で673 Kあるいは1,073 Kまで昇温した。Heを脱気し超高真空排気系に接続し超高真空下で分解(以下UHV分

## UHV Pumping System

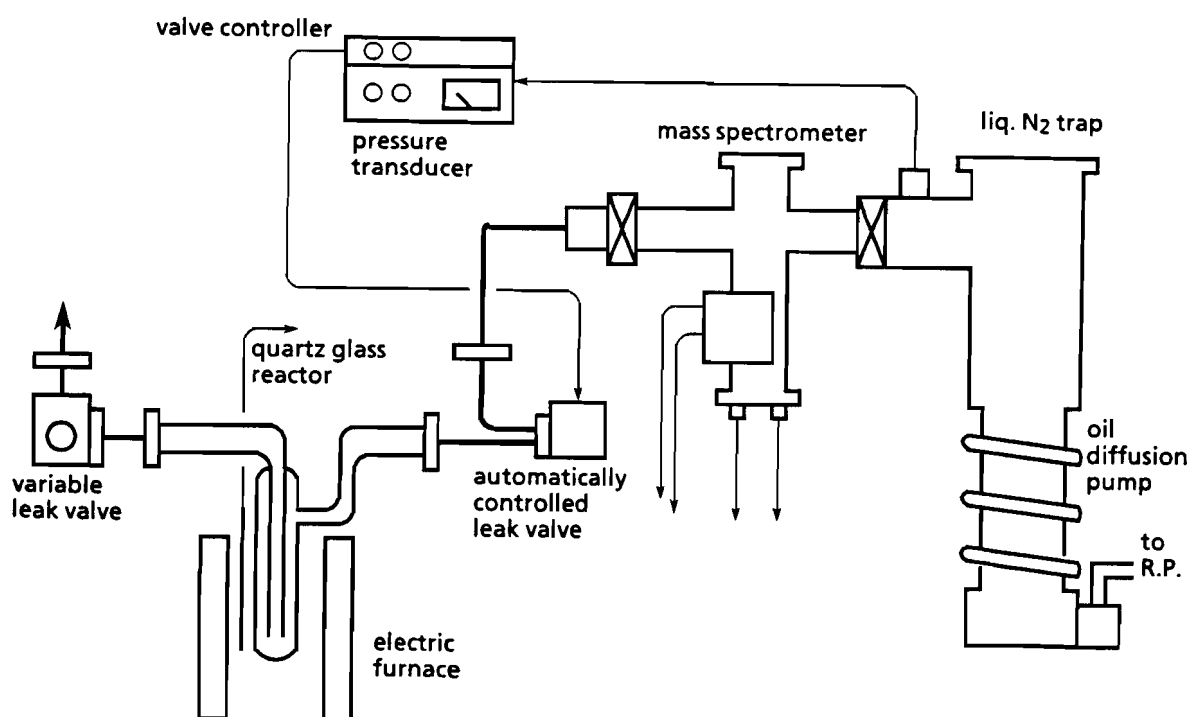


Fig. 2-1 UHV evacuation system for UHV treatment and H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> exchange reaction

解)を行った。Pt粉末については、UHV処理、UHV分解の両者を検討したので各処理触媒に混乱の生じないようにそれぞれの処理、分解の条件をTable 2-1にまとめた。

### 2-2-2 超高真空加熱処理および分解

超高真空下での触媒の加熱排気処理(以下UHV処理)および分解は、石英ガラス製反応管に直結した超高真空排気系を用いて行った。装置の概略をFig. 2-1に示した。超高真空排気用油拡散ポンプには、Edwards High-Vacuum社(England)製Model EO4を用い、動作油はMonsanto社(StLouis)製Satovac 5を使用した。この油拡散ポンプの排気速度は800 l/sである。この油拡散ポンプ、背

圧排気用回転ポンプおよびVacuum Generator社(England)製全ステンレス製大型液体窒素トラップを併用することにより超高真空を得た。48時間以上の装置全体の焼き出しを行うことにより、 $10^{-8}$  Paの超高真空を達成できる。

以下では、UHV処理は、すでに活性化した触媒を超高真空下で加熱処理すること、また、UHV分解は、貴金属の出発原料塩を予備活性化なしに超高真空下で直接加熱分解することをそれぞれ示す。

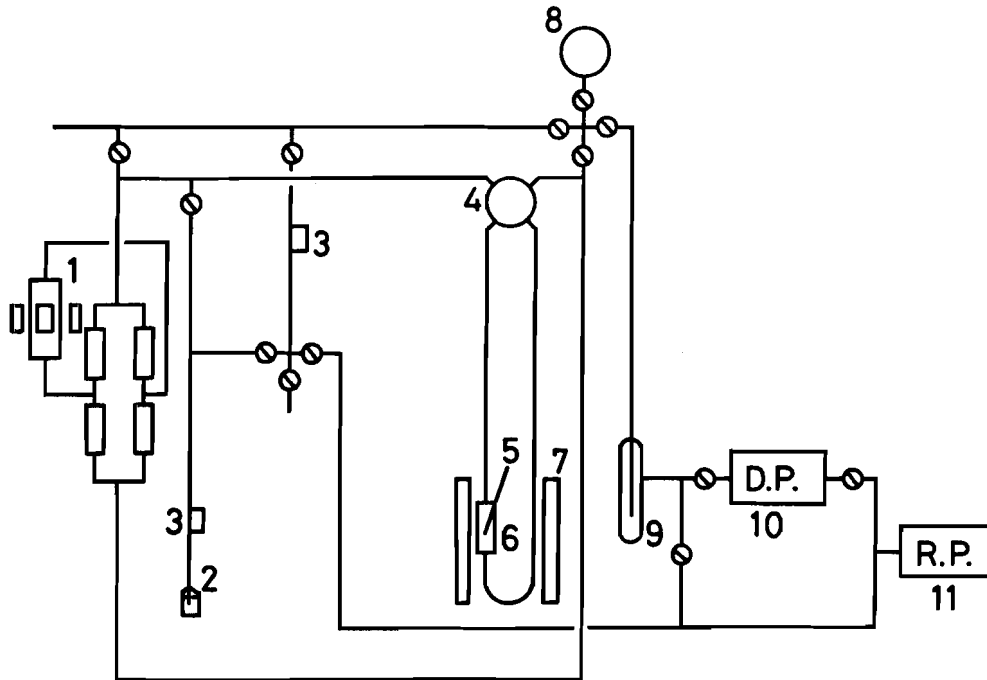
触媒のUHV処理は、触媒を石英ガラス製反応管に充填し、13.3 kPaの静置水素中で673 K, 1時間還元前処理した後、水素を排気し所定温度でUHV処理を開始した。UHV処理は、系内の圧力が $10^{-7}$  Paで安定するまで行った。

$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ のUHV分解は上述のとおりの手順で行った。

これらUHV処理およびUHV分解中の脱離ガスは、超高真空排気系に組み込んだ質量分析計(村田製作所, Fig. 2-1)で分析した。

### 2-2-3 $H_2$ - $D_2$ 交換反応およびエチレンの水素化反応

$H_2$ - $D_2$ 交換反応は、UHV処理および分解を行った後石英菅の中でそのまま空気中に取り出さずに行った。反応の前に触媒層の温度を均一にするために所定の反応温度において13.3 kPaのHe中に静置した。Heを排気した後、2.6 kPaの $H_2/D_2$ 等モル混合気体を反応管内に導入し反応を開始した。Granville-Phillips社(Colorado)製Automatic Pressure Flow Controller Series 216とGauge Controller Series 271 (Fig.2-1)を用いてリークバルブより超高真空排気系に約 $7 \times 10^{-5}$  Paの圧力で反応気体をサンプリングし上述の質量分析計により分析した。



**Fig. 2-2 Conventional closed circulation system for hydrogenation of ethylene**

1: circulation pump, 2: Hg manometer, 3: Au trap for Hg vapor, 4: four-port glass valve, 5: thermo couple, 6: reactor, 7: electric furnace, 8: ionization gauge tube, 9: liquid N<sub>2</sub> trap, 10: oil diffusion pump, 11: rotary pump

エチレンの水素化反応は、UHV処理後触媒をいったん空気中に取り出し、パイレックス製閉鎖循環系に移して行った。装置の概略をFig.2-2に示した。13.3 kPaの静置水素中で673 K, 1時間還元前処理後、H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応の場合と同様に所定反応温度でHe中に1時間静置し触媒層の温度を均一化した。エチレン/水素=1の等モル混合気体23 kPaを循環系内に導入し反応を開始した。反応気体の組成は、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>→C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の反応のみが起こると仮定して圧力変化より計算して求めた。

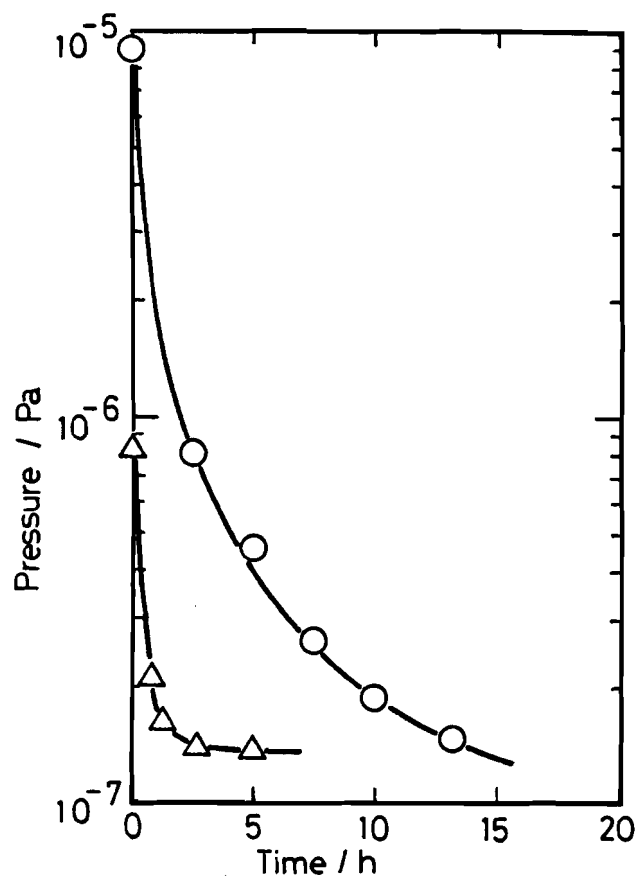


Fig. 2-3 Variation of pressure in the reactor during UHV treatment of Pt powder  
 -○-: initial treatment, -△-: second treatment, both at 1,073 K

## 2-3 結果と考察

### 2-3-1 超高真空加熱処理中の脱離物

Pt粉末のUHV処理中および $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のUHV分解中の真空度の変化をそれぞれFig. 2-3および2-4に示した。Pt粉末触媒を反応管に充填して最初のUHV処理では、Fig. 2-3の-○-に示したように、圧力は処理開始とともに徐々に減少し、14時間後に $10^{-7}$  Paでほぼ一定となった。一方、UHV処理後、1度

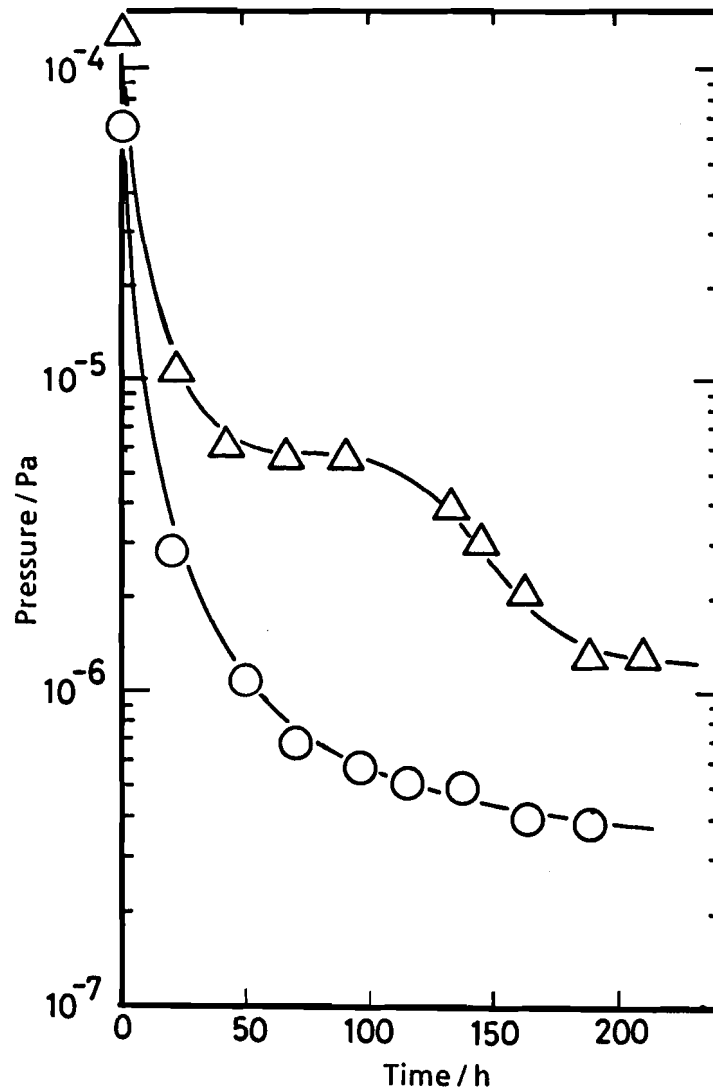
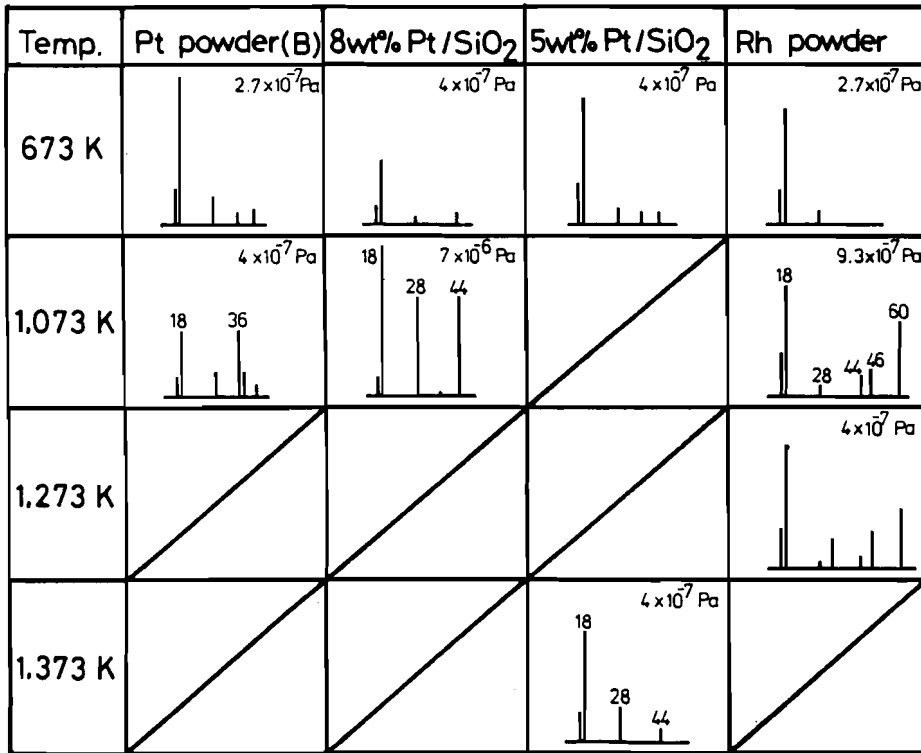


Fig. 2-4 Variation of pressure in the reactor during UHV decomposition of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
 -○-: 1,073 K, -△-: 673 K

$\text{H}_2\text{-D}_2$ 交換反応を行った後、すなわち2回目のUHV処理では-△-に示したように、圧力は処理開始後1~2時間で $10^{-7}$  Paに到達した。このことは、1度UHV処理を行うと不純物が表面から脱離し、清浄で安定な表面が得られることを示唆する。

Fig. 2-4に示したように $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のUHV分解においても分解開始後徐々に圧力が減少するが、真空度が $4 \times 10^{-7}$  Paで一定となるまでにはUHV処理

a



b

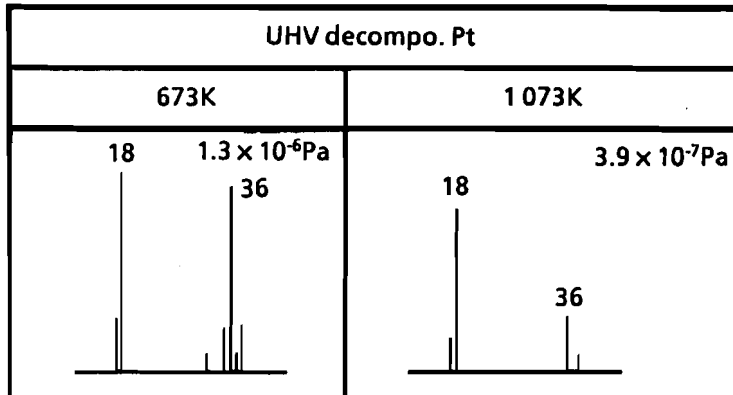


Fig. 2-5 Mass spectra of evolved gases during UHV treatment and UHV decomposition  
 a: UHV treatment of Pt and Rh powders, b: UHV decomposition of H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O

に比べ10倍以上の190時間を要した(-○-)。これは後に記するようにH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>OのUHV分解では表面近傍に限らず、より内部からの脱ガスによるのであろう。分解温度が673 Kと低いときには、圧力の減少は1,073 KのUHV分解時

に比べ緩慢であり、最終的な到達真空度も $10^{-6}$  Paであった。Fig. 2-5にPtおよびRh触媒のUHV処理中および $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のUHV分解中の脱離気体の質量スペクトルを示した。いずれの処理においても $m/e(\text{質量}/\text{電荷})=18$ の $\text{H}_2\text{O}$ の顕著なピークが認められた。また、Pt触媒では $m/e=36$ の $\text{HCl}$ 、Rh粉末では $m/e=28, 44, 46, 60$ に窒素酸化物(それぞれ $\text{N}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{NO}_2$ , および $\text{N}_2\text{O}_2$ に対応)と思われるピークが認められた。これらの脱離物は、Pt触媒は $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ より、またRh粉末は $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ より調製したことに起因しているのだろう。すなわち、予備活性化した触媒に残留する塩化物や硝酸根がUHV処理中に脱離したのであろう。

## 2-3-2 超高真空加熱処理触媒上での $\text{H}_2$ - $\text{D}_2$ 交換反応

### 2-3-2-1 Pd触媒

Fig. 2-6に12 wt%Pd/ $\text{SiO}_2$ 上での $\text{H}_2$ - $\text{D}_2$ 交換反応の転化率の経時変化を示した。 $\text{H}_2$ - $\text{D}_2$ 交換反応の転化率と反応時間で表した速度式は、反応が全圧に1次で進行するならば、以下のようである。

$$(\text{Xe}/W) \ln (\text{Xe}/\text{Xe}-X) = kt \quad (1)$$

ここで、Xeはその反応温度における $\text{H}_2$ - $\text{D}_2$ 交換反応の平衡転化率、Xは時間tのときの転化率、Wは触媒重量、kは見かけの1次速度定数である。なお、原料の $\text{H}_2/\text{D}_2$ 混合気体の組成を実験条件と同じ $\text{H}_2/\text{D}_2/\text{HD}=1/1/0$ として簡単化した。

Fig. 2-6の縦軸は、(1)式の左辺であり、Fig. 2-6の直線性から本反応は全圧に1次であることがわかる。

$\text{H}_2$ - $\text{D}_2$ 交換反応の機構については多く論じられているが、次の3種に大別されるだろう。1) 解離吸着した水素種が再結合脱離するBonhoeffer-Farkas機



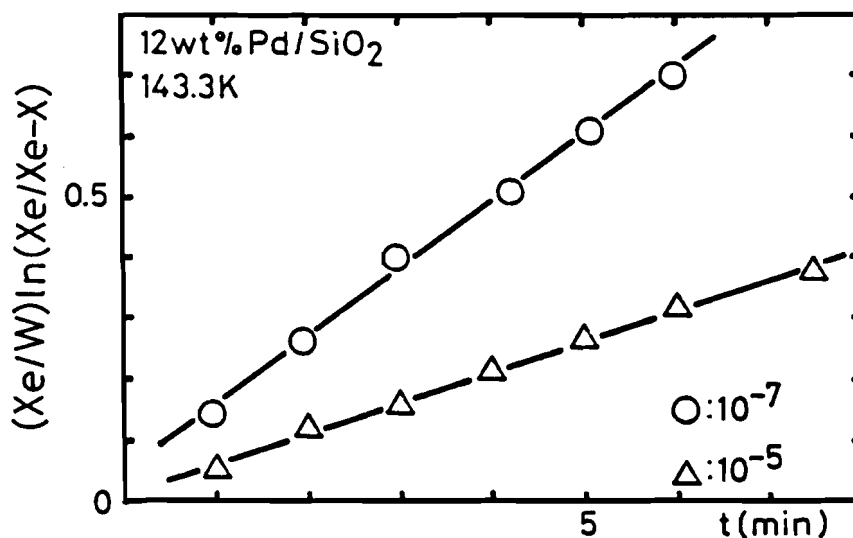


Fig. 2-6 The linear plots of conversion for H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> exchange reaction over 12 wt% Pd/SiO<sub>2</sub>  
 -△-: HV ( $\approx 10^{-5}$  Pa) treatment at 673 K, -○-: UHV treatment at 673 K  
 reaction temperature: 143 K

構、2) 解離吸着した水素種と物理吸着あるいは気相水素が3原子中間体を形成し、最初とは別の解離吸着水素種を残すRedeal-Eley機構および3) 物理吸着した水素種同士が会合した4原子中間体を經由して反応するSchwab-Killmann機構である[17]。これらの内で、水素の活性化能が比較的高く低温で活性を示すPtなどの貴金属上では、1)のBonhoeffer-Farkas機構で反応が進行すると考えられている。(1)式で得られる見かけの1次速度定数 $k$ は、触媒の水素分子の解離能の日安となるであろう。

Fig. 2-6よりわかるように12 wt%Pd/SiO<sub>2</sub>では、 $10^{-7}$  Paで処理した方が $10^{-5}$  Paで処理したものより高活性である、すなわちUHV処理効果を示している。673 KでのUHV処理により直線(-○-)の傾きが大きくなり活性が上昇したことがわかる。Fig. 2-6の直線の傾きから求めた速度定数 $k$ についてのArrheniusプロットをFig. 2-7に示した。処理真空度が $10^{-2}$  Pa(Low Vacuum, 以

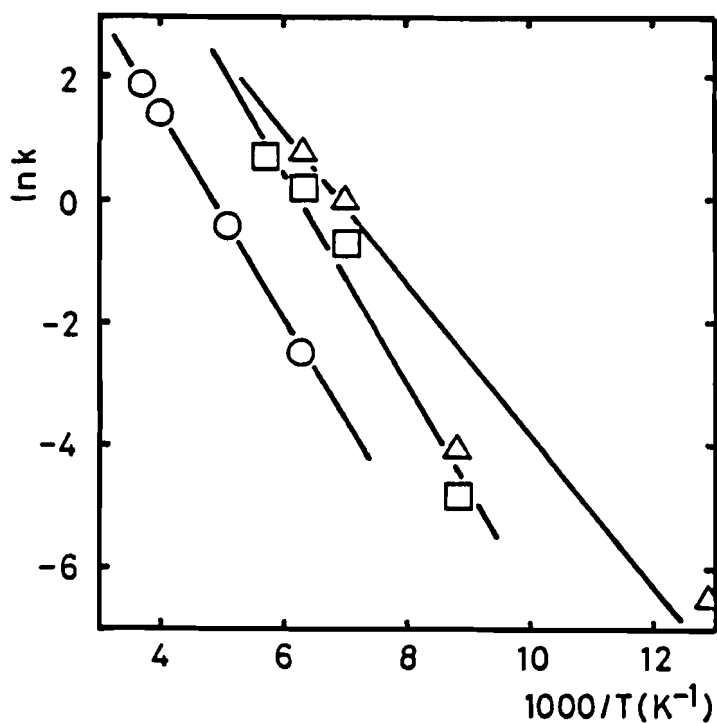


Fig. 2-7 Arrhenius plots for H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> exchange reaction over 12 wt% Pd/SiO<sub>2</sub>  
 -○-: LV treatment ( $\approx 10^{-2}$  Pa), -□-: HV (High Vacuum) treatment ( $\approx 10^{-5}$  Pa), -△-: UHV treatment ( $\approx 10^{-7}$  Pa), at 673 K

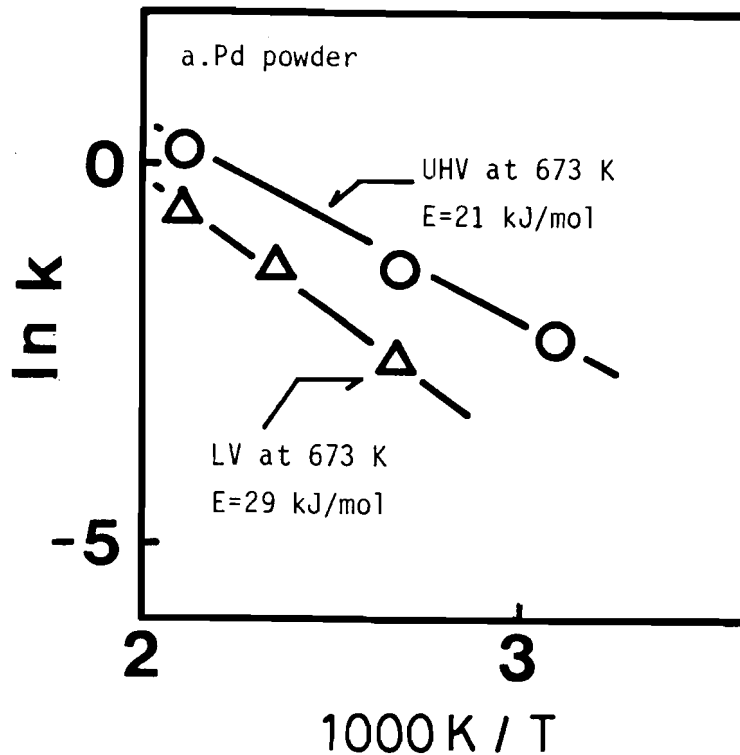


Fig. 2-8 Arrhenius plots for  $H_2$ - $D_2$  exchange reaction over Pd powder

-△-: LV treatment at 673 K, -○-: UHV treatment at 673 K

下LV),  $10^{-5}$  Pa,  $10^{-7}$  Paと高くなるに従い、活性が上昇した。Fig. 2-8にPd粉末でのArrheniusプロットを示した。12 wt%Pd/SiO<sub>2</sub>と同様にUHV処理によって活性が増大した。また、Arrheniusプロットの傾きから得られる活性化エネルギーは、UHV処理によって29 kJ/molから21 kJ/molと減少した。ここで本実験条件下での $H_2$ - $D_2$ 交換反応の活性化エネルギー(E)は、先に述べたように水素分子解離の活性化エネルギーであると考えられる。すなわち、Eが小さい程水素活性化能が高い。

上述のUHV処理による活性の上昇が単なる表面の清浄化だけによるものであろうか。UHV処理し活性の増大した12 wt%Pd/SiO<sub>2</sub>を1昼夜外気に曝し表面を酸素、二酸化炭素および水分により表面を汚染した。その後473 Kで水素還

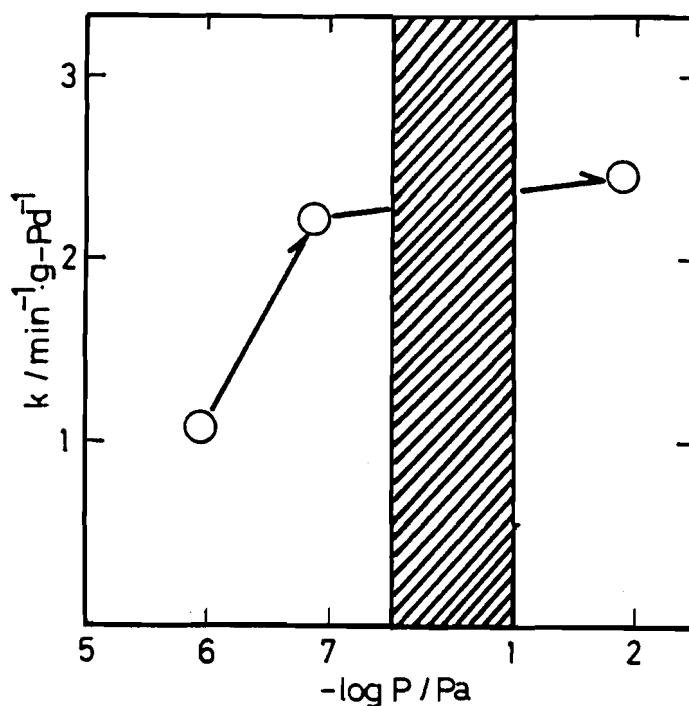


Fig. 2-9 Effect of exposure to air on the activity of 12 wt% Pd/SiO<sub>2</sub>  
 Shaded part indicates air exposure and H<sub>2</sub> reduction at 473 K followed by LV treatment at 673 K.

元し同温LV( $\approx 10^{-2}$  Pa)で脱気し再びH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応を行った。結果をFig. 2-9に示した。外気による汚染にもかかわらず、UHV処理により上昇した活性は維持された。これは、UHV処理による活性の上昇が表面酸素や炭素がUHV処理により除去されたためではないことを示している。すなわち、UHV処理による水素活性化能の上昇は表面の清浄化によるのではなく、表面の本質的な変化によることを示唆する。

Bernasekら[2]は、(111)面平滑および(997)step面上でH<sub>2</sub>とD<sub>2</sub>の分子ビームを用いて交換反応を行った。(111)面上では、H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応の生成物であるHDが生成せず、一方(997)面上では、HDが生成した。Bernasekら[2]は、(997)step面上に存在する1原子高さの段差構造に位置するサイト(以下stepサイ

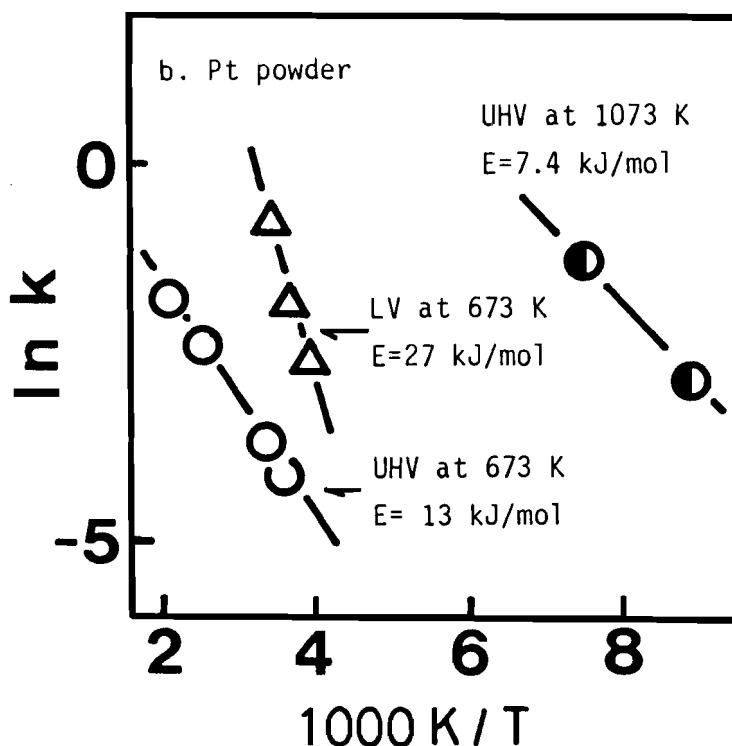


Fig. 2-10 Arrhenius plots for  $H_2$ - $D_2$  exchange reaction over Pt powder

- $\Delta$ -: LV treatment at 673 K, - $\circ$ -: UHV treatment at 673 K, - $\bullet$ -: UHV treatment at 1,073 K

ト)が水素分子の解離に有効であると考察した。これは表面に露出したPtのすべてが活性ではなく一部だけが活性サイトであることを示唆している。

### 2-3-2-2 Pt触媒

Fig. 2-10および2-11にPt粉末触媒および8 wt% Pt/SiO<sub>2</sub>触媒上でのH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応のArrheniusプロットを示した。Pt粉末は、673 KでのUHV処理により一度活性が低下したが1,073 KでのUHV処理により活性は著しく上昇した。活性化パラメータを、まとめてTable 2-2に示した。活性化エネルギーは、673 KでのLV処理(10<sup>-2</sup> Paでの加熱排気処理)により27 kJ/mol, 673 KでのUHV処理により13 kJ/mol, 1,073 KでのUHV処理により7.4 kJ/molと減少した。8 wt% Pt/SiO<sub>2</sub>においても、1,073 KでのUHV処理によって活性の増大(- $\Delta$ -)(Fig. 2-

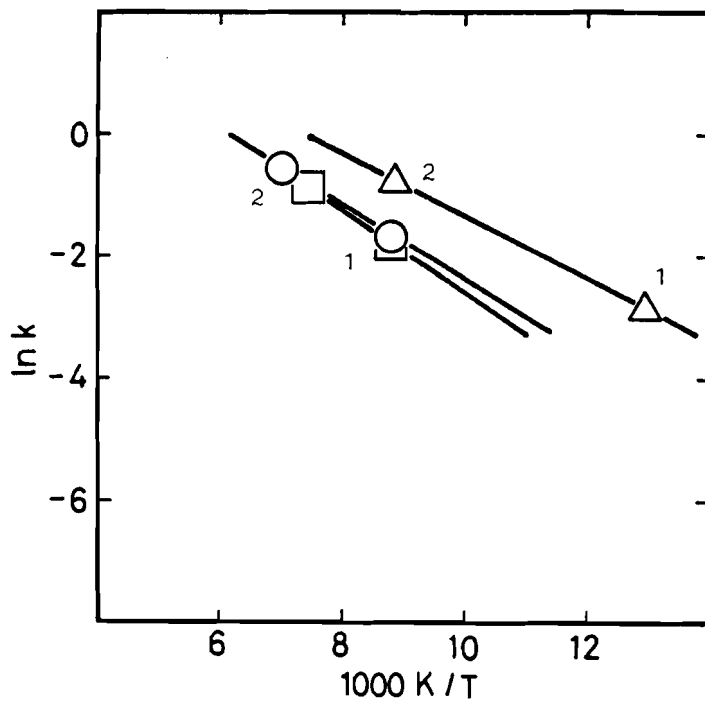


Fig. 2-11 Arrhenius plots for H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> exchange reaction over 8 wt% Pt/SiO<sub>2</sub>

-○-: LV treatment at 673 K, -□-: UHV treatment at 673 K, -△-: UHV treatment at 1,073 K

Table 2-2 Activation parameters for H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> exchange reaction over UHV-treated catalysts

Catalyst	Treatment and Temp. (K)	Temp. Range (K)	E <sup>1)</sup> (kJ/mol)	A <sup>2)</sup>
12 wt% Pd/SiO <sub>2</sub>	LV, 673	159~273	15.2	5.7×10 <sup>3</sup>
12 wt% Pd/SiO <sub>2</sub>	UHV, 673	77~159	8.9	1.1×10 <sup>3</sup>
Pd powder	LV, 673	373~473	29.2	9.3×10 <sup>2</sup>
Pd powder	UHV, 673	323~473	21.4	2.7×10 <sup>2</sup>
8 wt% Pt/SiO <sub>2</sub>	LV, 673	113~172	5.7	9.3×10 <sup>2</sup>
8 wt% Pt/SiO <sub>2</sub>	UHV, 673	113~159	5.0	4.6×10 <sup>2</sup>
8 wt% Pt/SiO <sub>2</sub>	UHV, 1073	77~142	3.8	3.4×10 <sup>2</sup>
Pt powder	LV, 673	248~286	27	3.0×10 <sup>4</sup>
Pt powder	UHV, 673	273~473	13	4.7
Pt powder	UHV, 1073	113~158	7.4	1.7×10 <sup>2</sup>
Rh powder	LV, 673	224~296	34	9.8×10 <sup>5</sup>
Rh powder	UHV, 673	225~271	34	5.4×10 <sup>6</sup>
Rh powder	UHV, 1073	218~273	34	3.3×10 <sup>6</sup>
Rh powder	UHV, 1273	206~246	19	1.9×10 <sup>3</sup>
Rh powder	LV, 1273	227~264	50	2.9×10 <sup>9</sup>
Rh powder <sup>3)</sup>	UHV, 1273	193~227	28	7.0×10 <sup>5</sup>

1) E: Activation energy, 2) A: Preexponential factor; min<sup>-1</sup>·g-metal<sup>-1</sup>, 3) UHV treatment of the Rh powder LV-treated at 1,273 K

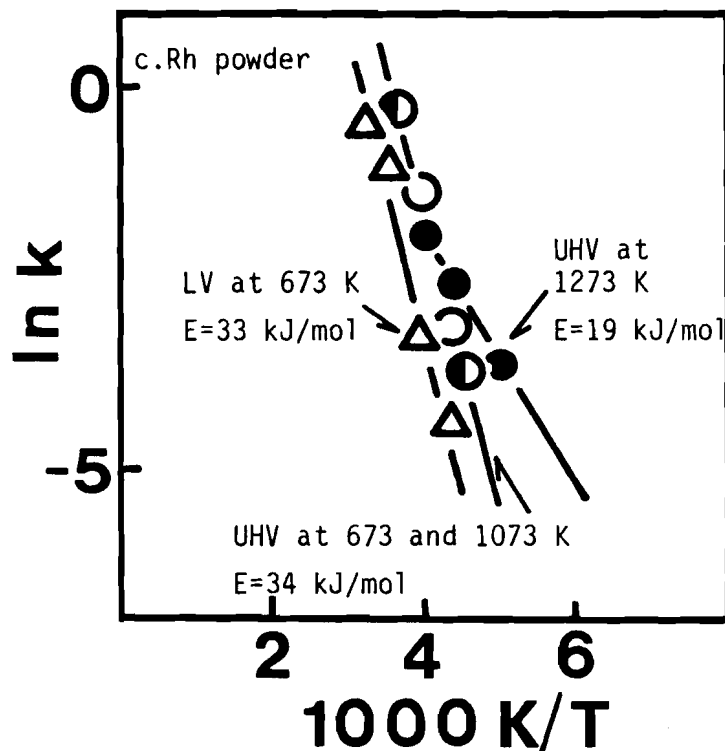


Fig. 2-12 Arrhenius plots for H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> exchange reaction over Rh powder

-△-: LV treatment at 673 K, -○-: UHV treatment at 673 K, -●-: UHV treatment at 1,073 K, -●-: UHV treatment at 1,273 K

11) および活性化エネルギーの減少(Table 2-2)が認められた。Pd触媒では673 KでのUHV処理により活性に上昇が見られたが、Pt触媒ではUHV処理による活性の上昇には高温である1,073 Kでの処理を要した。

### 2-3-2-3 Rh触媒

Fig. 2-12にRh粉末触媒上でのH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応のArrheniusプロットを示した。先に述べたPt粉末では1,073 KでのUHV処理で活性の上昇と活性化エネルギーの減少が見られたが、Rh粉末触媒ではさらに高温の1,273 Kが必要であった(Fig. 2-12およびTable 2-2)。ここで活性化エネルギーの減少が超高真空雰囲気での処理によるのか、または1,273 Kの高温処理によるのか不明である。



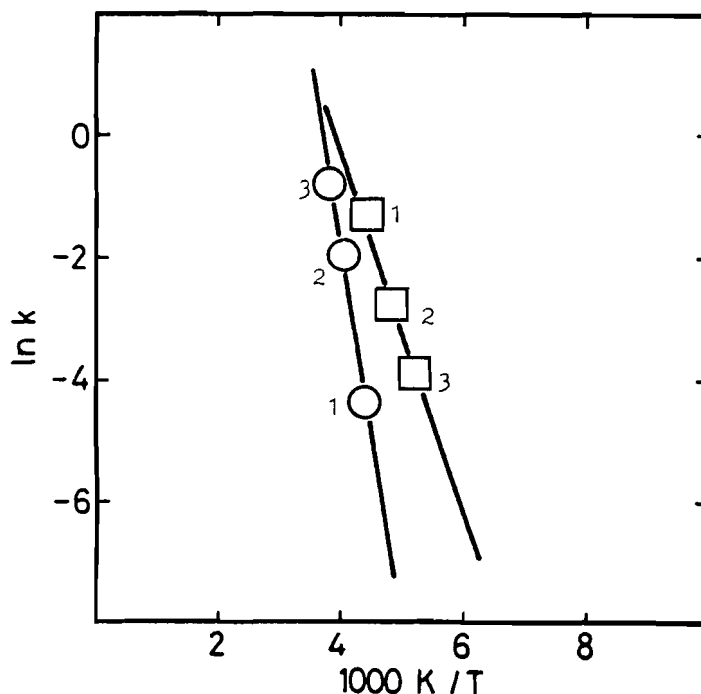


Fig. 2-13 Effect of atmosphere during thermal treatment on the activity of Rh powder

-○-: LV treatment at 1,273 K, -□-: UHV treatment at 1,273 K

1,273 KでのLV処理を行い1,273 KでのUHV処理と比較した。結果をFig. 2-13に示した。Rh粉末を1,273 KでLV処理しても活性化エネルギーの減少は見られず1,273 KでのUHV処理によって初めて活性化エネルギーが減少した。この結果は、Rh粉末の活性の上昇および活性化エネルギーの減少には、超高真空雰囲気と1,273 Kの高温の両者が必要であることがわかった。

#### 2-3-2-4 UHV処理と貴金属の物理的性質

Fig. 2-9に示したように、UHV処理は表面を清浄化するだけでなく表面の本質的な変化をもたらす。以下にその変化の内容について考察した。

UHV処理による水素活性化能の増大、すなわち $H_2$ - $D_2$ 交換活性の上昇や活性化エネルギーの減少が現れる処理温度は、Pd, PtおよびRhで異なる(Fig. 2-

Table 2-3 Effect of UHV treatment and some physical properties of Pd, Pt, and Rh metals

Metal	Effect of UHV treatment <sup>1)</sup>			Melting point (K)	Heat of sublimation (kJ/mol)
	673 K	1,073 K	1,273 K		
Pd	yes	-	-	1,827	380
Pt	no	yes	-	2,046	564
Rh	no	no	yes	2,239	577

1) Was the effect of UHV treatment observed ?

8~12およびTable 2-2)。Table 2-3にUHV処理効果の認められた処理温度と各貴金属の融点および昇華熱を示した。処理効果が認められる温度は、Pd<Pt<Rhの順で高温を要した。これはこれら貴金属の融点あるいは昇華熱の序列と同一である。換言すれば、金属-金属結合のエネルギーが小さい金属程より低温でUHV処理効果が見られた。Ishikawaら[16]は、炭素不純物を有するSi (111)単結晶を超高真空下で加熱処理すると表面が乱れかつ段差構造が生成することを報告した。彼らは、表面の乱れは、不純物の除去の際に起こると考察した。本研究においても、§2-3-1で既に述べたようにUHV処理中に不純物として残留しているHClや窒素酸化物およびH<sub>2</sub>Oの脱離を観測した。以上を考えた場合次のように考察した。触媒を金属結晶格子が緩む程度の高温、超高真空下で加熱処理することにより触媒表面あるいは内部に残存する不純物が脱離し、その際に表面が乱れるのでH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応に活性な活性点が生成するのである。この新たな活性点は、Somorjaiら[1~10]が提唱している高活性stepサイトのような微視的な凹凸構造部に存在するのであろう。

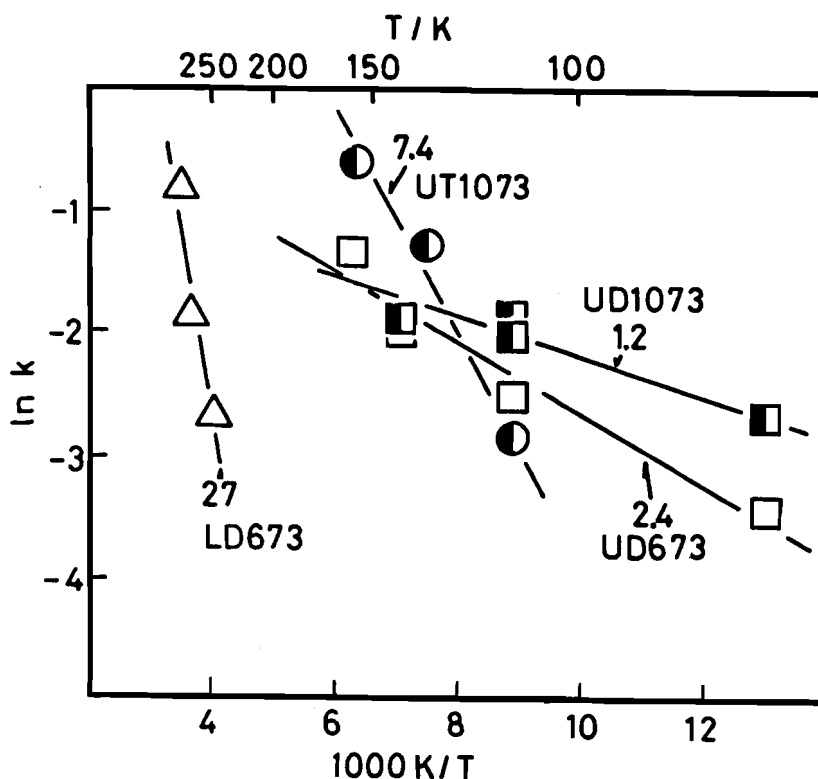


Fig. 2-14 Arrhenius plots for  $H_2$ - $D_2$  exchange reaction over Pt powder obtained by UHV decomposition of  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$

- $\Delta$ -: LD673, - $\bullet$ -: UT1073, - $\square$ -: UD673, - $\blacksquare$ -: UD1073  
 See Table 2-1 for the symbols in the figure. The numbers in the figure indicate the activation energy in kJ/mol.

### 2-3-3 超高真空加熱分解触媒上での $H_2$ - $D_2$ 交換反応

UHV処理によって不純物が脱離し表面が乱れるならば、不純物の含有の多いと、極端には金属の出発原料塩を超高真空下で直接加熱分解することにより高度に表面の乱れた高活性触媒が得られるはずである。そこで本節では、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ を直接超高真空中で分解し(UHV分解) $H_2$ - $D_2$ 交換反応を行った。Fig. 2-14に $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ をUHV分解して得たPt粉末触媒上での $H_2$ - $D_2$ 交換反応のArrheniusプロットを示した。Fig. 2-14には比較のためにUHV処理した

Table 2-4 Activation parameters for hydrogen equilibration reactions over Pt catalysts

React. type <sup>1)</sup>	Form	Temp. Range (K)	Pressure (torr)	E (kJ/mol)	A	Ref.
1	foil	405~505	?	36.2	-	22
1	wire	150 <sup>2)</sup>	1.2	11	$2.1 \times 10^{21}$ 3)	23
	wire	273~603	65	31	-	24
2	sponge	77~203	65	2	-	24
	black	203~303	65	13	-	24
2	on SiO <sub>2</sub>	77~203	65	2	-	24
-----						
2	LD673 powder	248~286	20	27	$3 \times 10^4$ 4)	This work
2	UD673 powder	273~473	20	13	4.7 4)	This work
2	UD673 powder	113~158	20	7.4	$1.7 \times 10^2$ 4)	This work
2	UD673 powder	77~159	20	2.4	1.2 <sup>4)</sup>	This work
2	UD1073 powder	77~142	20	1.2	$4.8 \times 10^{-1}$ 4)	This work
-----						
2	(111) <sup>5)</sup>	298~526	M.B. <sup>6)</sup>	$65 \pm 2.1$	$8 \pm 3 \times 10^4$ sec	19
2	(332) <sup>5)</sup>	298~526	M.B. <sup>6)</sup>	$54.5 \pm 1.7$	$2.7 \pm 1 \times 10^5$ sec	19

1) para-H<sub>2</sub>→ortho-H<sub>2</sub> (1), H<sub>2</sub>+D<sub>2</sub>→2HD (2); 2) mean value; 3) A is in molecules/cm<sup>2</sup>/sec; 4) min<sup>-1</sup>·g-metal<sup>-1</sup>; 5) single crystal surface; 6) molecular beam method under UHV condition, beam intensity=10<sup>13</sup>~10<sup>14</sup> molecules/cm<sup>2</sup>/sec

Pt粉末上での結果も合わせて示した。図より得られる活性化パラメータはTable 2-4に示した。Bond[18]が $H_2$ - $D_2$ 交換反応およびpara- $H_2$ →ortho- $H_2$ 転化反応についてまとめたデータもTable 2-4に示した。さらにSalmerónら[19]がPt(111)上およびPt(332)step面上で得た分子線法による $H_2$ - $D_2$ 交反応の解離水素の再結合のエネルギー障壁も合わせて示した。673 Kおよび1,073 KでのUHV分解により得たPt粉末(それぞれ、UD673およびUD1073と略記)は、1,073 KでUHV処理し高活性化したPt粉末(UT1073と略記)よりも低い活性化エネルギーを与えた(Fig. 2-14およびTable 2-4)。特にUD1073上では活性化エネルギーが1.2 kJ/molでこれまでに報告されている中で[18]最も低い値のひとつである。これは、UD1073上では水素分子がほとんどエネルギー障壁なしに解離することを意味する。反応温度77 Kにおいてさえも容易に交換が起こることが示された(Fig. 2-14)。Salmerónら[19]は、Pt(332)step面上で $H_2$ - $D_2$ の分子線を用いた交換反応において、Pt(332)表面では水素の解離吸着に活性化エネルギーが必要ないこと、また(111)面に比べ解離吸着水素の再結合の活性化エネルギーが低い(Table 2-4)ことを報告した。本実験で得られたUD1073 Pt粉末上にも水素分子の解離に高活性なstep構造が存在するのであろう。多結晶触媒に比べ単結晶での活性化エネルギーが高いのはSalmerónらが通常の定常反応とは異なる分子線法を用いたためであらう。

#### 2-3-4 超高真空加熱処理触媒上でのエチレンの水素化反応

§2-3-2および§2-3-3で示したUHV処理によって高活性化した表面が $H_2$ - $D_2$ 交換反応以外にも有効であるかを調べるためにエチレンの水素化反応を行った。Fig. 2-15に12 wt% Pd/SiO<sub>2</sub>上でのエチレンの水素化反応における転化率の

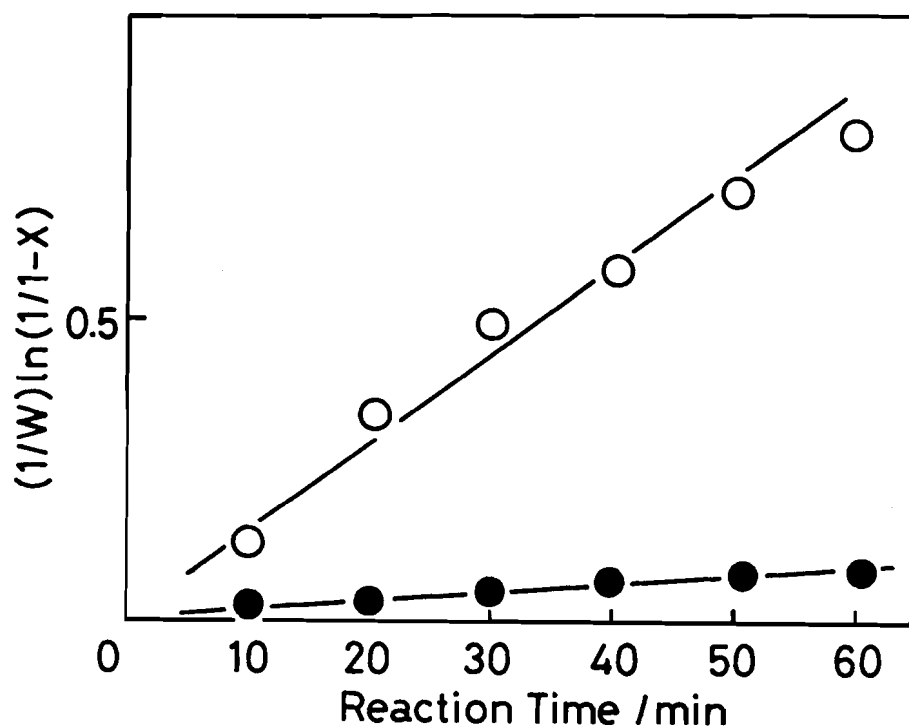


Fig. 2-15 Linear plots of conversion for hydrogenation of ethylene over 12 wt% Pd/SiO<sub>2</sub>

—●—: LV treatment at 673 K, —○—: UHV treatment at 673 K

経時変化を、Fig. 2-6のH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応と同様にリニアプロットの形で示した。本実験条件下では、反応速度は水素圧に1次であることがわかった。HoriuchiとPolanyi[20, 21]の機構によれば、反応が水素の解離が律速段階であるとすると、エチレンの水素化反応速度式は水素に1次で表される。

Fig. 2-15に示したようにエチレンの水素化反応においても、UHV処理によって水素化活性が増大した。Fig. 2-16にPdおよびPt/SiO<sub>2</sub>触媒上でのエチレンの水素化反応のArrheniusプロットを示した。図より得られた活性化パラメータをTable 2-5に示した。UHV処理によってPd/SiO<sub>2</sub>で活性の増大がPt/SiO<sub>2</sub>において活性化エネルギーが減少が認められた(Table 2-5およびFig. 2-16)。

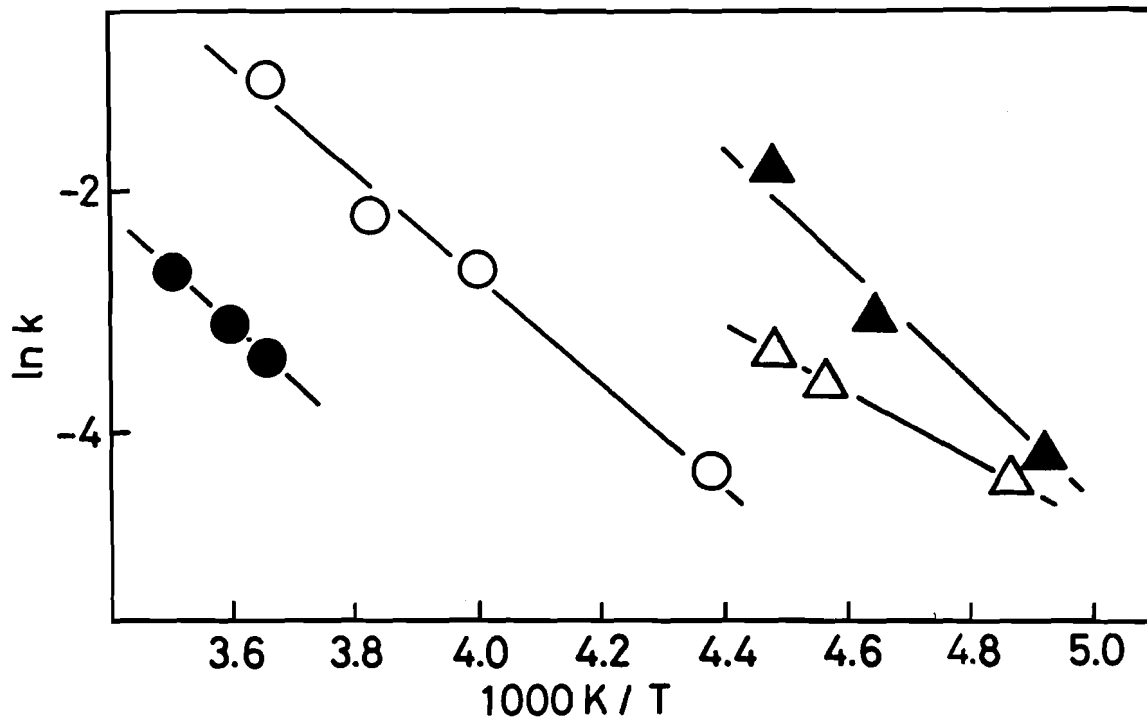


Fig. 2-16 Arrhenius plots for hydrogenation of ethylene over 12 wt% Pd/SiO<sub>2</sub> and 5 wt% Pt/SiO<sub>2</sub>  
 -●-: LV-treated 12 wt% Pd/SiO<sub>2</sub> at 673 K, -○-: UHV-treated 12 wt% Pd/SiO<sub>2</sub> at 673 K, -▲-: LV-treated 5 wt% Pt/SiO<sub>2</sub> at 673 K, -△-: UHV-treated 5 wt% Pt/SiO<sub>2</sub> at 1,073 K

Table 2-5 Activation parameters for hydrogenation of ethylene over Pd/SiO<sub>2</sub> and Pt/SiO<sub>2</sub>

Catalyst	Treatment and Temp. (K)	Temp. Range (K)	E <sup>1)</sup> (kJ/mol)	A <sup>2)</sup>
12 wt% Pd/SiO <sub>2</sub>	LV, 673	273~285	38	7.5×10 <sup>6</sup>
12 wt% Pd/SiO <sub>2</sub>	UHV, 673	228~273	35	1.7×10 <sup>7</sup>
5 wt% Pt/SiO <sub>2</sub>	LV, 673	203~223	43	4.0×10 <sup>10</sup>
5 wt% Pt/SiO <sub>2</sub>	UHV, 1073	205~223	22	1.4×10 <sup>9</sup>

1) E: Activation energy, 2) A: Preexponential factor; min<sup>-1</sup>·g-metal<sup>-1</sup>

このようにUHV処理による活性増大の効果は、H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応のみならずエチレンの水素化反応においても認められた。これは、UHV処理によって水素化反応における重要な素過程すなわち、水素の解離が促進されることがわかった。

## 2-4 結 論

本章では、超高真空加熱処理の活性に与える影響をH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応を中心に検討した。得られた重要な結果と結論を以下にまとめた。

1. Pd, PtおよびRh触媒を10<sup>-7</sup> Pa以下の超高真空下で加熱処理するとH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応の活性が増大し活性化エネルギーが減少した。活性化エネルギーの減少は、触媒の水素分子解離能の増大を示している。



2. 活性の増大や活性化エネルギーの減少を示すUHV処理温度は、Pd<Pt<Rhの順で高温を要した。これはこれら貴金属の金属間結合の尺度となる昇華熱あるいは融点の序列と同じである。高温処理により金属間結合がゆるみ触媒内部に残存する不純物が放出され、その際に表面が乱れることにより高活性サイトが生成するのであろう。
3. 一旦増大した活性は空気への被爆によっても消失しなかった。

以上の結果は、UHV処理による活性の増大や活性化エネルギーの減少が単に金属表面が清浄化するだけでなく、UHV処理によって触媒表面の構造が本質的に変化することを示す。UHV処理中に不純物が脱離しその際に表面が乱れ新たな高活性点が生成したのであろう。
4.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を直接超高真空下で加熱分解して得たPt粉末触媒は、これまでに報告された多結晶触媒の中で最も低い活性化エネルギーを示した触媒の1つである。

## 2-5 引用文献

- [1] R.W. Joyner, B. Lang, and G.A. Somorjai, *J. Catal.*, 27, 405 (1972).
- [2] S.L. Bernasek, W.J. Siekhaus, and G.A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.*, 30, 1202 (1973).
- [3] G.A. Somorjai, *Science (Washington D.C.)*, 201, 489 (1978).
- [4] G.A. Somorjai, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 18, 173 (1978).
- [5] G.A. Somorjai, *Acc. Chem. Res.*, 9, 248 (1976).
- [6] J.C. Buchholz and G.A. Somorjai, *ibid*, 9, 333 (1976).

- [7] L.L. Kesmodel and G.A. Somorjai, *ibid*, 9, 392 (1976).
- [8] I. Toyoshima and G.A. Somorjai, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 19, 105 (1978).
- [9] G.A. Somorjai, *Pure Appl. Chem.*, 50, 963 (1978).
- [10] G.A. Somorjai, *Angew. Chem.*, 16, 94 (1977).
- [11] F.B. Bowden and A.E. Hanwell, *Nature*, 201, 1279 (1964).
- [12] S. Nishiyama, S. Matsuura, H. Morita, S. Tsuruya, and M. Masai, *Appl. Catal.*, 15, 185 (1985).
- [13] S. Nishiyama, K. Yoshioka, S. Tsuruya, and M. Masai, *Le Vide Les Couches Minces*, 42, 47 (1987).
- [14] S. Nishiyama, K. Yoshioka, S. Matsuura, S. Tsuruya, and M. Masai, *Reac. Kinetic. Catal. Lett.*, 33, 405 (1987).
- [15] S. Nishiyama, K. Yoshioka, T. Yoshida, S. Tsuruya, and M. Masai, *Appl. Surf. Sci.*, in printing.
- [16] Y. Ishikawa, N. Ikeda, M. Kenmochi, and T. Ichinokawa, *Surf. Sci.*, 159, 256 (1985).
- [17] J.J.F. Scholten and J.A. Konvalinka, *J. Catal.*, 5, 1 (1966); A. Ozaki, "Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysts", Kodansha, Tokyo, Academic Press Inc., New York, N.Y. (1977).
- [18] G.C. Bond, "Catalysis by Metals", Academic Press, London, 1962.
- [19] M. Salmerón, R.J. Gale, and G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, 70, 2807 (1979).
- [20] J. Horiuchi, *J. Res. Inst. Catal.*, Hokkaidou Univ., 6, 250 (1958).
- [21] J. Horiuchi and M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, 30, 1164 (1934).

- [22] G. Rienäcker and B. Sarry, *Z. anorg. Chem.* 257, 41 (1948).
- [23] A. Couper, D.D. Eley, M.J. Hulatt, and D.R. Rossington, *Bull. Soc. chim. belges.*, 67, 343 (1958).
- [24] M.A. Avdeenko, G.K.Boreskov, and M.G. Slin'ko, "Problems of Kinetics and Catalysis", edited by S.Z. Roginskii (U.S.S.R. Acad. Sci. Press, Moscow, 1957), 9, 61.

## 第三章 超高真空処理による構造と表面状態の変化

### 3-1 緒言

本章では、UHV処理し水素活性化能の増大した触媒の構造、表面状態および表面の形態を検討する。

単結晶金属表面の構造決定は、低速電子線回折法(Low Energy Electron Diffraction, LEED)を用いて行われており、現在では吸着した反応物を含めた吸着層の構造解析も可能である[1, 2]、しかし多結晶触媒では、単結晶のように表面の長距離規則性がないため、LEEDによる測定が不可能である。

本研究では、粉末X線回折法(X-Ray Diffraction powder pattern, XRD)を用いて、UHV処理による触媒構造の変化を調べた。XRDはLEEDと異なり透過率の低い電子線ではなくX線を用いるので、表面感度の高い分析法とは考えられず、得られるデータは表面だけではなく内部の情報を含んでいる。XRD回折パターンの回折角から各結晶面(Miller指数面)の面間隔の歪について、またその回折強度からその結晶面の積重なりの度合および広がりに関する情報が得られる。UHV処理によって歪の発生または除去、さらに特定の結晶面の増減を検討する。すでに述べたように単結晶金属触媒では、特定の結晶面が極めて活性であることがしばしば報告されている[3~10]。CartierとRye[11]は、W(111)面および(110)面上でエチレンの水素化反応を行い(111)面が(110)面より高活性であることを報告した。これは、(111)面上のW原子の原子間隔が(110)面

に比べ広く反応中間体である半水素化エチレンの水素化エタン生成に適していることによるとした。

さらに本章では、X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)を用いてUHV処理による表面の電子状態の変化および表面残留不純物量を調べた。また反応物である水素の吸着を利用した金属表面積の測定、走査電子顕微鏡による表面形態の観察を行った。これらの物性データを総合的に考察し、UHV処理による活性変化が表面の構造の変化によるためかあるいは、表面電子状態の変化によるためかを明らかにすることを目的とした。

## 3-2 実 験

### 3-2-1 水素吸着法による金属分散度の測定

室温における水素の吸着量からSiO<sub>2</sub>担持PdおよびPt触媒の金属分散度を求め、UHV処理による金属表面積の変化を検討した。

水素の吸着実験は、減圧静置型吸着装置で行った。装置の概略をFig. 3-1に示した。触媒を試料管に充填し13.3 kPaのH<sub>2</sub>中で773 K, 1時間還元後同温度で脱気を行い前処理とした。室温まで放冷後1.3 kPaのH<sub>2</sub>を導入し吸着を行った。1時間後の吸着量をもって触媒の水素吸着量とした。

### 3-2-2 X線光電子分光法による表面状態

未処理Pt粉末(以下LD673と略記, Table 2-1), UHV処理Pt粉末(以下UT1073と略記, Table 2-1)およびUHV分解Pt粉末(以下UD673およびUD1073と

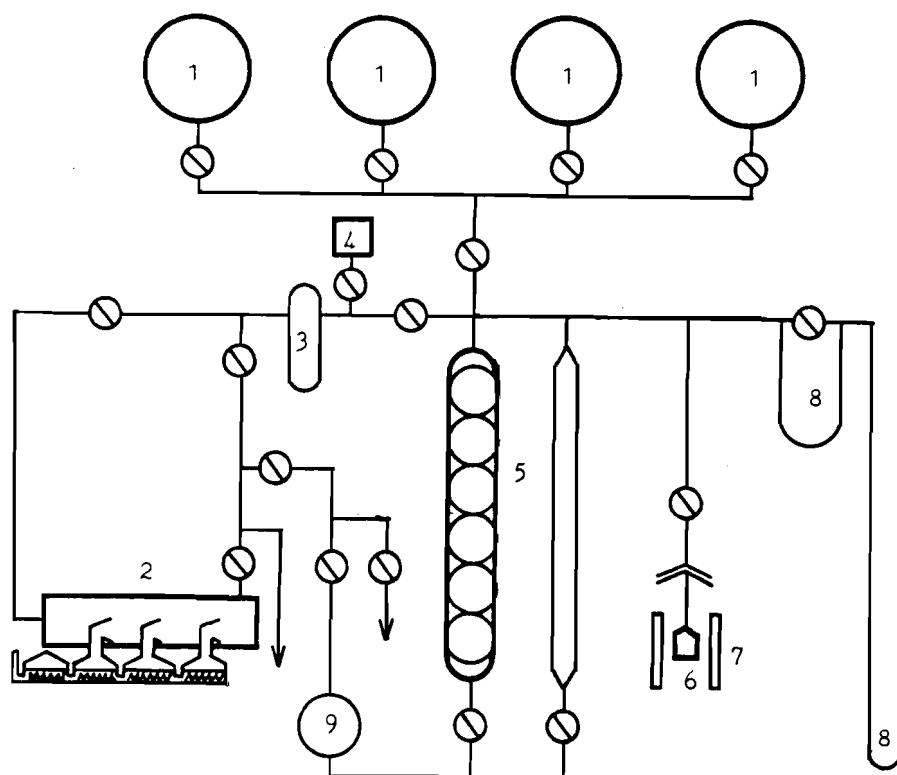


Fig. 3-1 Conventional vacuum system for adsorption experiments

- 1) gas holder, 2) oil diffusion pump, 3) cold trap, 4) ionization gauge, 5) gas burette, 6) sample tube, 7) electric furnace, 8) manometer, 9) mercury reservoir, ⊙ stop valve

略記, Table 2-1)の表面Ptの電子状態および組成をX線光電子分光法(XPS)を用いて検討した。

XPSスペクトルは、KRATOS社(Manchester, England)model XSAM800分光器を用いて測定した。分光器の構成をFig. 3-2に示した。測定条件を以下に示した。

励起源: Mg-K $\alpha$  (1,253.6 eV), 150 W

測定モード: FAT (高分解能モード: エネルギー状態分析時)

FRR (高感度モード: 表面組成測定時)

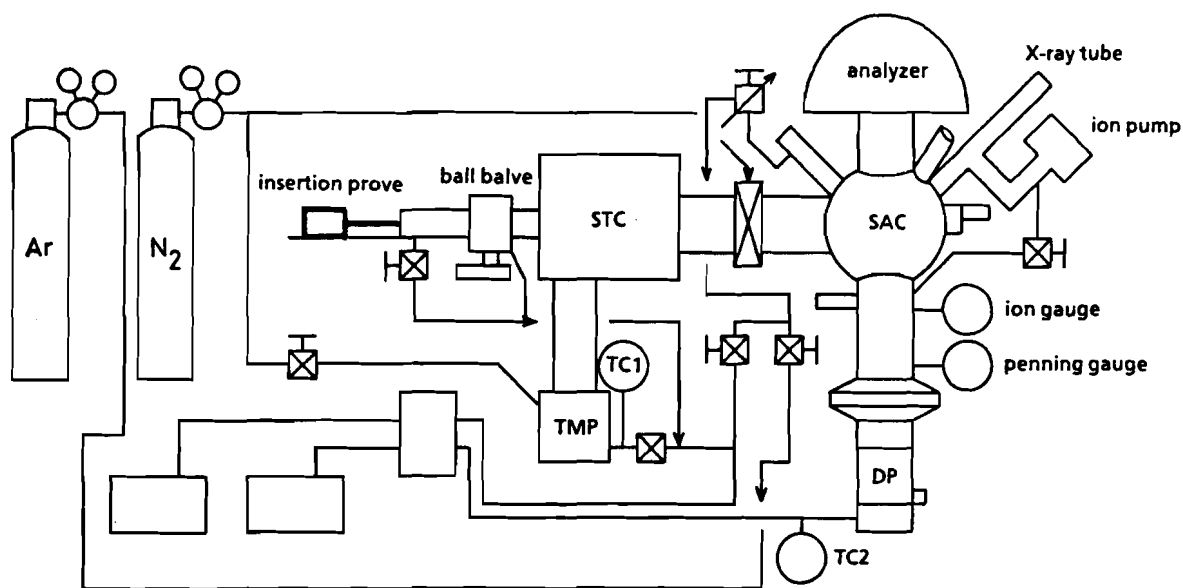


Fig. 3-2 Standard XPS spectrometer of XSAM800

Pt粉末をIn薄板(住友金属鉱山)にすり込みこれを試料ホルダーに固定し測定に供した。XPS測定前に装置内での還元は特に行わなかった。Pt 4fおよびPt 5dピークの結合エネルギーは、試料上に不純物として存在する炭素のC 1sピークを285.0 eVであるとして補正した。粉末Pt触媒の表面組成はKRATOS社より供給されたデータシステムDS800を用いて計算した。

### 3-2-3 粉末X線回折

各処理触媒の粉末X線回折(XRD)を行い、UHV処理による触媒の構造変化を検討した。ゴニオメータにはRigaku PMG-S2を用い以下の条件でX線回折パターンを得た。

X線: Cu-K $\alpha$

測定範囲:  $30 < 2\theta < 130$  deg.

フィルター: Ni

(Pdについては30~90 deg.)

電圧: 35 kV                      走査速度: 2 deg./min

電流: 15 mA                      時定数: 1 sec

この他に、粉末Pt触媒について回折ピークの半値幅より、結晶子径を得るために走査速度0.25 deg./minにおいても測定を行った。

#### 3-2-4 走査電子顕微鏡観察

第二章で述べた特に活性の高かったUD1073の粉末Pt触媒について走査電子顕微鏡観察を行った。

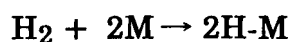
電子顕微鏡には日本電子製JEM-200CX型分析電子顕微鏡を用い、電子線の加速電圧を40 kV(固定)として測定した。粉末Pt触媒を導電性ドータイト(藤倉化成)を用いて、銅製の試料ホルダーに固定し、2時間室温で真空排気してドータイト中の溶剤(トルエン)を除去した後測定に供した。

### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 水素吸着法による金属表面積の測定

未担持粉末触媒は、表面積が低く測定が困難であるため、SiO<sub>2</sub>担持PdおよびPt触媒についてUHV処理による金属表面積の変化を調べた。

水素の吸着法による金属表面積の測定は、水素分子が次の化学量論で吸着するとしてその吸着量から求めた。



ここでMは、金属原子である。



水素吸着量から直接求まるのは、金属分散度(Dispersion, D)であり、金属粒子中の原子の表面露出率を示す。得られた分散度より、次式によって平均金属粒子径および表面積を算出した。これらは、粒子が立方体であることを前提

$$\text{平均粒子径} \quad d = \frac{5n_s \cdot M}{D_p \cdot \rho \cdot N_a}$$

$$\text{表面積} \quad S = \frac{D_p \cdot N_a}{M \cdot n_s}$$

としている。ここで、 $n_s$ は単位表面積当たりの金属原子数、 $M$ は原子量、 $\rho$ は密度、 $N_a$ はアボガドロ数である。

Table 3-1に、水素吸着量より算出したPdおよびPtの平均粒子径と表面積を示した。5 wt% Pd/SiO<sub>2</sub>, また1 wt% Pt/SiO<sub>2</sub>を673 KでUHV処理しても金属表面積はほとんど変化しなかった。また8 wt% Pt/SiO<sub>2</sub>を1,073 KでUHV処理しても金属表面積に変化はみられなかった。5 wt% Pt/SiO<sub>2</sub>を1,373 KでUHV処理するとPt表面積が著しく減少した。1,373 KでのUHV処理による著しい表面積の減少は、高温処理によるPtの半融・凝集によるだけでなく、担体のSiO<sub>2</sub>ゲルは、1,073 K程度まで安定であると言われているので、その凝集も考慮するべきであろう

担持金属触媒において金属粒子径は触媒活性に大きく影響をおよぼす。高須らは、Pd/SiO<sub>2</sub> [12]およびPd/C [13]を用いてPdの粒子径とH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換活性の関係を報告した。Pdの平均粒子径1.3~1.4 nmで活性に極大値を示した。また、活性化エネルギーは、粒子径の減少に従い増大した。高須ら[14]は、この活性化エネルギーの粒子径依存性は、粒子径によるPd電子状態の差異によると結論した。平均粒子径1.5 nm以上ではバルク金属と同様の性質を示す[14]。

Table 3-1 Metal surface area and particle size

Catalyst		LV treatment	UHV treatment at		
			673 K	1,073 K	1,373 K
8 wt% Pt/SiO <sub>2</sub>	s <sup>a)</sup>	2.2	-	2.3	-
	d <sup>b)</sup>	106	-	102	-
5 wt% Pt/SiO <sub>2</sub>	s <sup>a)</sup>	22	-	-	3.1
	d <sup>b)</sup>	11	-	-	75
1 wt% Pt/SiO <sub>2</sub>	s <sup>a)</sup>	44	44	-	-
	d <sup>b)</sup>	5.3	5.3	-	-
5 wt% Pd/SiO <sub>2</sub>	s <sup>a)</sup>	67	98	-	-
	d <sup>b)</sup>	6.2	4.2	-	-

a) S: Surface area of metal in m<sup>2</sup>/g-metal

b) d: Particle size in nm

本研究では、Pd, Ptともに粒子径が4 nm以上であること、またUHV処理によって金属粒子径がほとんど変化しないことから、UHV処理による活性の変化および活性化エネルギーの減少は、金属表面積の変化によるのではないことは明らかである。

### 3-3-2 X線光電子分光法による表面状態

UHV処理したPt粉末およびH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>OをUHV分解して得たPt粉末について、XPSスペクトルを測定した。Pt 4fピークをFig. 3-3に示した。Fig. 3-3でのPt 4f<sub>7/2</sub>および4f<sub>5/2</sub>の結合エネルギーをTable 3-2に示した。UHV処理

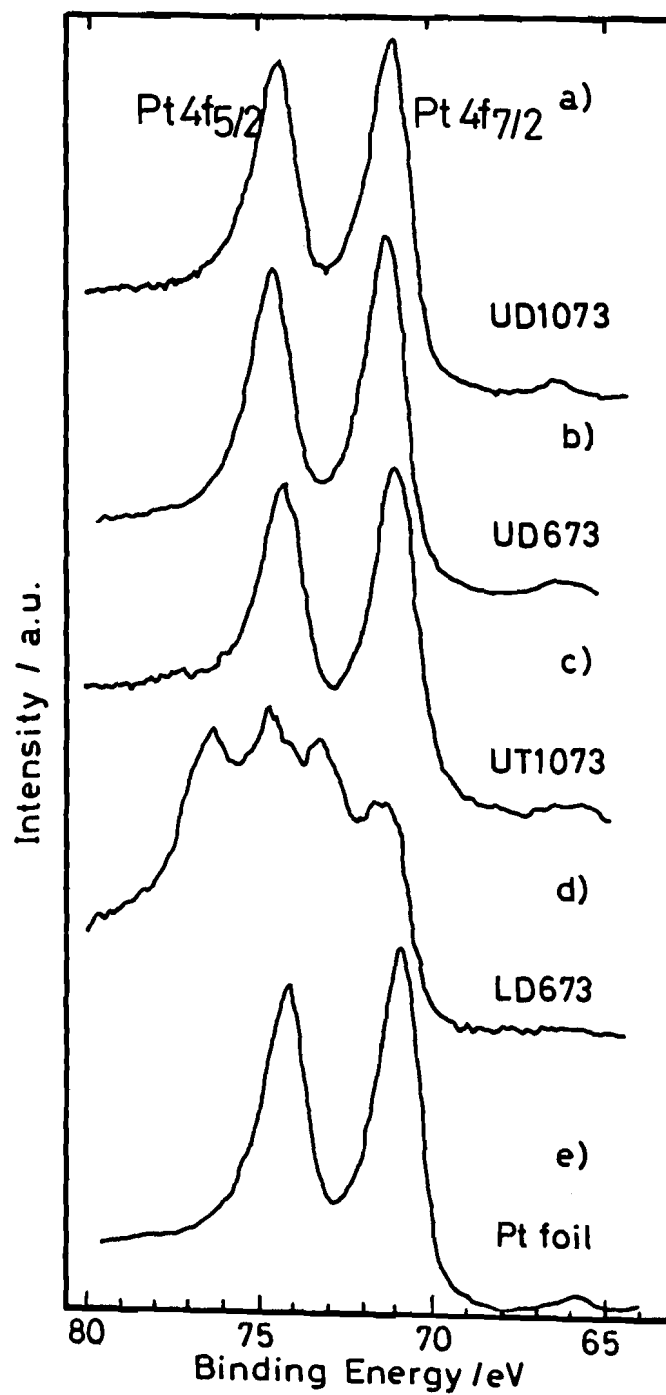


Fig. 3-3 Pt 4f XPS spectra of Pt powders  
a) LD673, b) UT1073, c) UD673, d) UD1073,  
e) Pt foil

Table 3-2 Binding energy of Pt 4f peak and Cl 2p peak, and chlorine content

Catalysts	Pt 4f <sub>7/2</sub>	Pt 4f <sub>5/2</sub>	Cl 2p	Cl/Pt <sup>a)</sup>
UD1073	71.2	74.5	-b)	
UD673	71.3	74.6	199.0	0.23
UT1073	71.0	74.3	-b)	
LD673	71.5	74.7	199.4	2.8
	73.2	76.3		
Pt foil	71.1	74.5	-b)	
-----				
Pt(metal)	70.7~72.0	-	Ref. [29~31]	
PtCl <sub>2</sub>	74.3	-	Ref. [29]	
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	74.4	-	Ref. [29]	
PtO	73.3	-	Ref. [29]	

a) atomic ratio, b) not detected

していないPt粉末LD673はPt 4f領域に4つのピークを示した。低結合エネルギー側の2つは4f<sub>7/2</sub>を、高結合エネルギー側は4f<sub>5/2</sub>軌道のピークである。4f<sub>7/2</sub>ピークのうち71.5 eVのピークはPt<sup>0</sup>のPt金属に帰属され、73.2 eVのピークはPtOやPtCl<sub>2</sub>中のPt<sup>2+</sup>に帰属される。UHV処理していないLD673の表面には金属にまで還元されているPtと完全に還元されていないPt(おそらくPt<sup>2+</sup>)の2種が存在する。一方、1,073 KでUHV処理したPt粉末UT1073のPt 4f<sub>7/2</sub>ピーク位置は、金属Ptのそれとほぼ同じであり、ピーク形状も参照のためにFig. 3-3に示した金属Pt箔と同じである。H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応で特に高い活性を示した

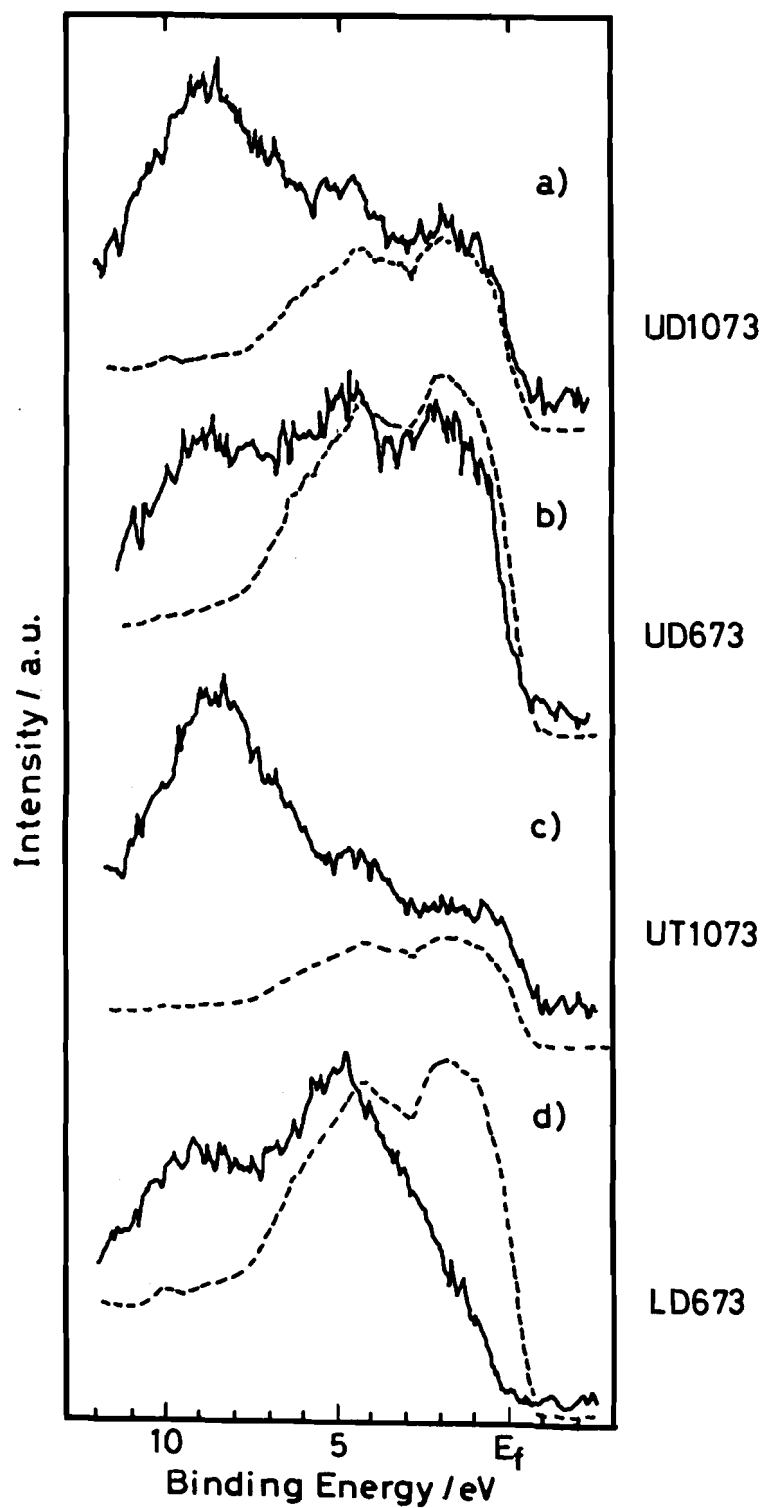


Fig. 3-4 Pt valence band XPS spectra of Pt powders  
 a) LD673, b) UT1073, c) UD673, d) UD1073  
 The dashed curves indicate the spectrum of Pt foil.

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ をUHV分解して得たPt粉末UD673およびUD1073のPt 4fピークもPt箔のものと同じであり表面がPt金属にまで還元されていることを示している。ここで特に指摘したいことは、UD673およびUD1073は予め水素等による予備還元を行っていないにもかかわらず、表面が金属Ptにまで還元されていることである。Table 3-2に塩素の残留量も合わせて示した。LD673上には $\text{Cl/Pt}=2.8$  (原子比)と比較的大量の塩素が残留しており、UD673上にはわずかな量の塩素が残留していた( $\text{Cl/Pt}=0.23$ )。塩素の残留量と $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交換反応の活性の間には相関性は認められなかった。すなわち、塩素の残留量は $0 \approx \text{UD1073} = \text{UT1073} < \text{UD673} \ll \text{LD673}$ であるが、一方活性化エネルギーは、 $\text{UD1073} < \text{UD673} < \text{UT1073} < \text{LD673}$ であった。Fig. 3-4にPt粉末およびPt箔の5d領域(価電子帯)のXPSスペクトルを示した。UT1073, UD673およびUD1073の5dスペクトルは、破線で示したPt箔のスペクトルとほぼ同じである。LD673の5dスペクトルは、Pt箔のスペクトルに比べフェルミ準位付近の電子の状態密度(図の縦軸)が低い。これは、Pt 4fスペクトルで酸化状態のPtが認められたことに対応する。Delrueら[15]は、Pt薄膜上の残留炭素がPt 5dピークのフェルミ準位付近の電子の状態密度を減ずることを見出した。LD673のPt 5dピークのフェルミ準位付近の低い状態密度は、大量の残留塩素によるのであろう。LD673上での $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交換反応の活性化エネルギーが他のPt粉末に比べ極端に高い原因は、残留塩素による影響も考慮にいれる必要がある。しかしUT1073, UD673およびUD1073の活性化エネルギーの差は、塩素の残留量やPtの電子状態の差で説明できない。XPSの結果は、UHV処理による水素活性化能の増大は表面の電子的性質の変化によるのではなく、むしろ構造的変化によることを示唆する。

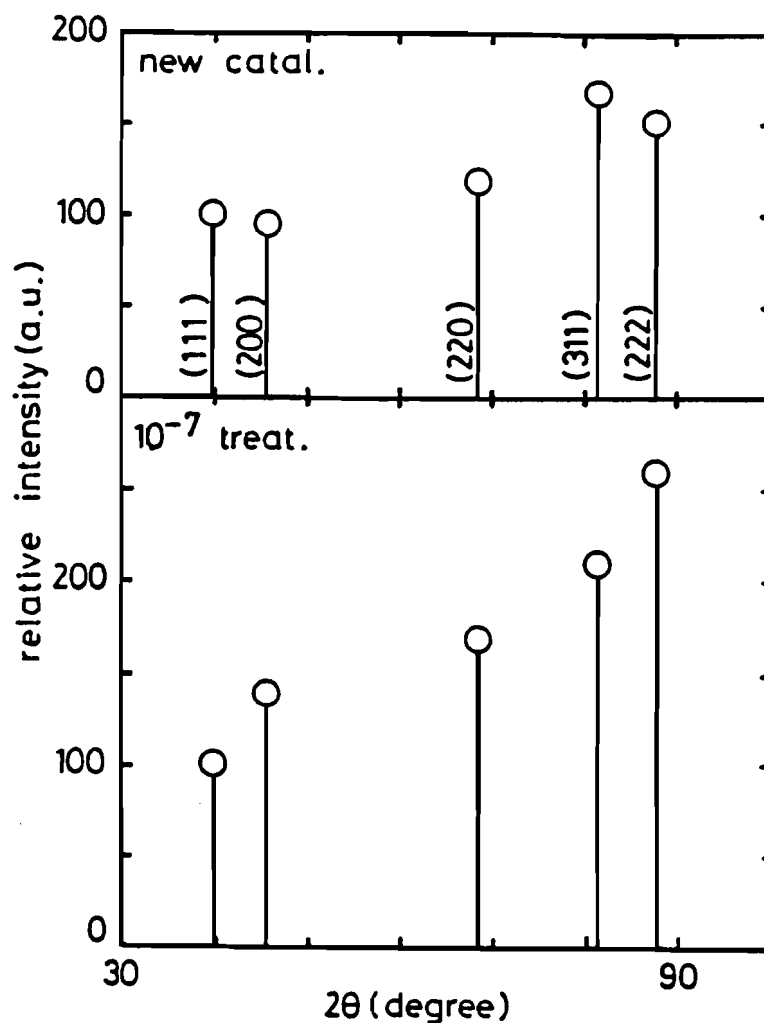


Fig. 3-5 XRD powder patterns of UHV-treated Pd powder

### 3-3-3 粉末X線回折

UHV処理による触媒構造の変化を調べるために粉末X線回折法(XRD)を用いてUHV処理が回折パターン(回折強度および回折角)に及ぼす影響を検討した。

#### 3-3-3-1 UHV処理触媒

Fig. 3-5にPd粉末のXRDパターンを示した。各Miller指数面の回折強度は面積強度で表し、ASTMカードに記載されている各指数面の強度を100あるいは

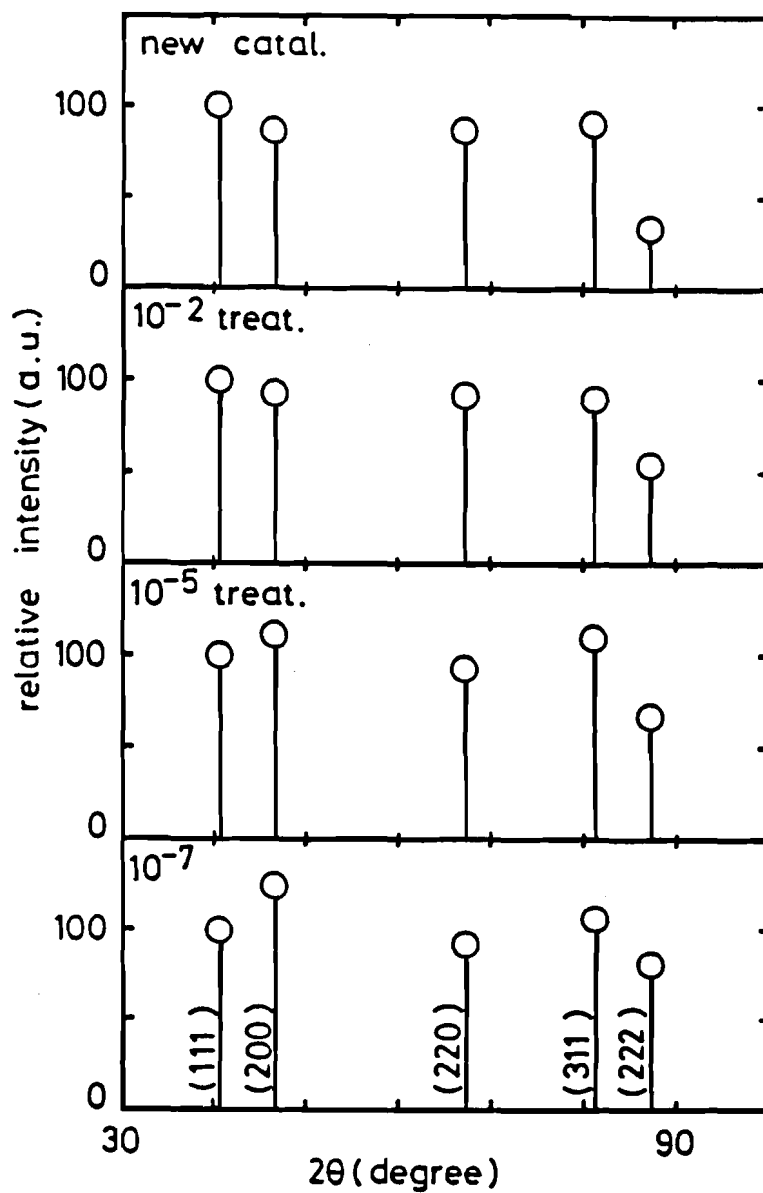


Fig. 3-6 XRD powder patterns of UHV-treated 12 wt% Pd/SiO<sub>2</sub>



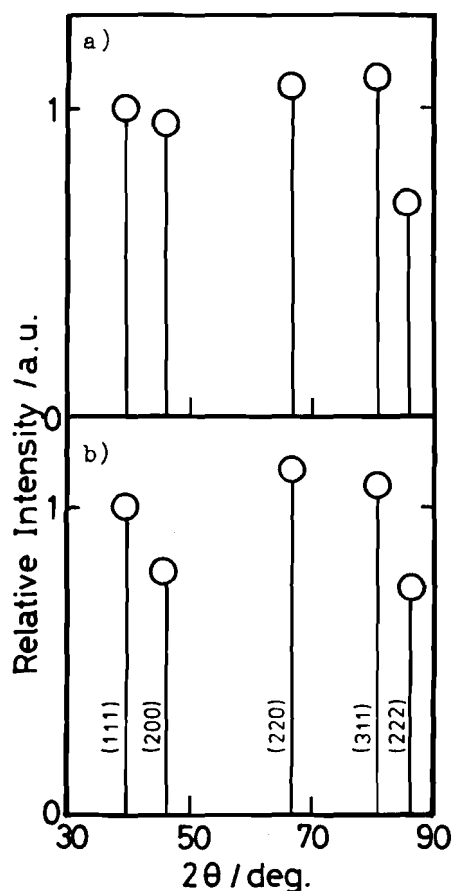


Fig. 3-7 XRD powder patterns of UHV-treated Pt powder  
 a) LV treatment at 673 K  
 b) UHV treatment at 1,073 K

は1として規格化してある。すなわち強度がすべて100あるいは1ならばASTMカード記載の強度比と同じであることを示す。 $10^{-7}$  PaでUHV処理することにより(200), (220), (311)および(222)の高指数面の回折強度が著しく増大した。Fig. 3-6に12 wt% Pd/SiO<sub>2</sub>のXRDパターンを示した。処理真空度が $10^{-2}$  ~  $10^{-7}$  Paへと高くなるに従い、(220), (311)および(222)面の高指数面の回折強度が増大した。12 wt% Pd/SiO<sub>2</sub>に比較してPd粉末で強度の増大が著しい。

Fig. 3-7にPt粉末の回折パターンをFig. 3-8に8 wt% Pt/SiO<sub>2</sub>のXRD回折パターンを示した。UHV処理によりPdの場合程ではないが、(311)面等の高指数面の回折強度の増大がわずかにみられた。

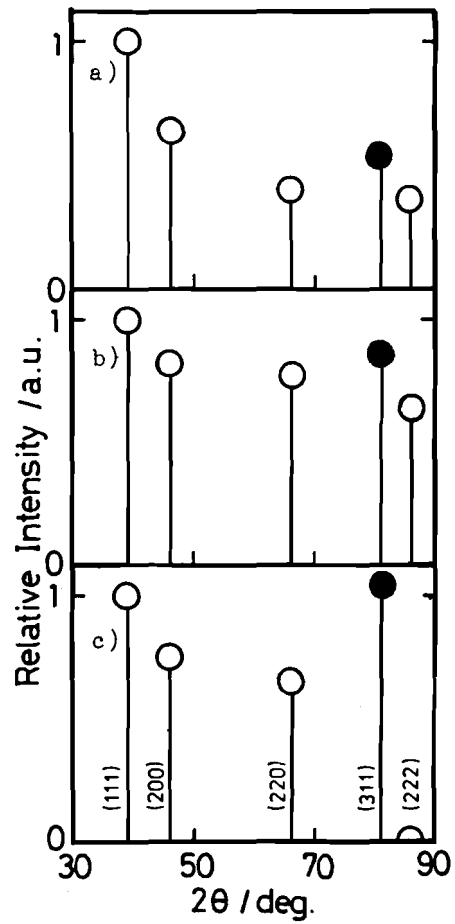


Fig. 3-8 XRD powder patterns of UHV-treated 8 wt% Pt/SiO<sub>2</sub>

- a) LV treatment at 673 K
- b) LV treatment at 1,073 K
- c) UHV treatment at 1,073 K

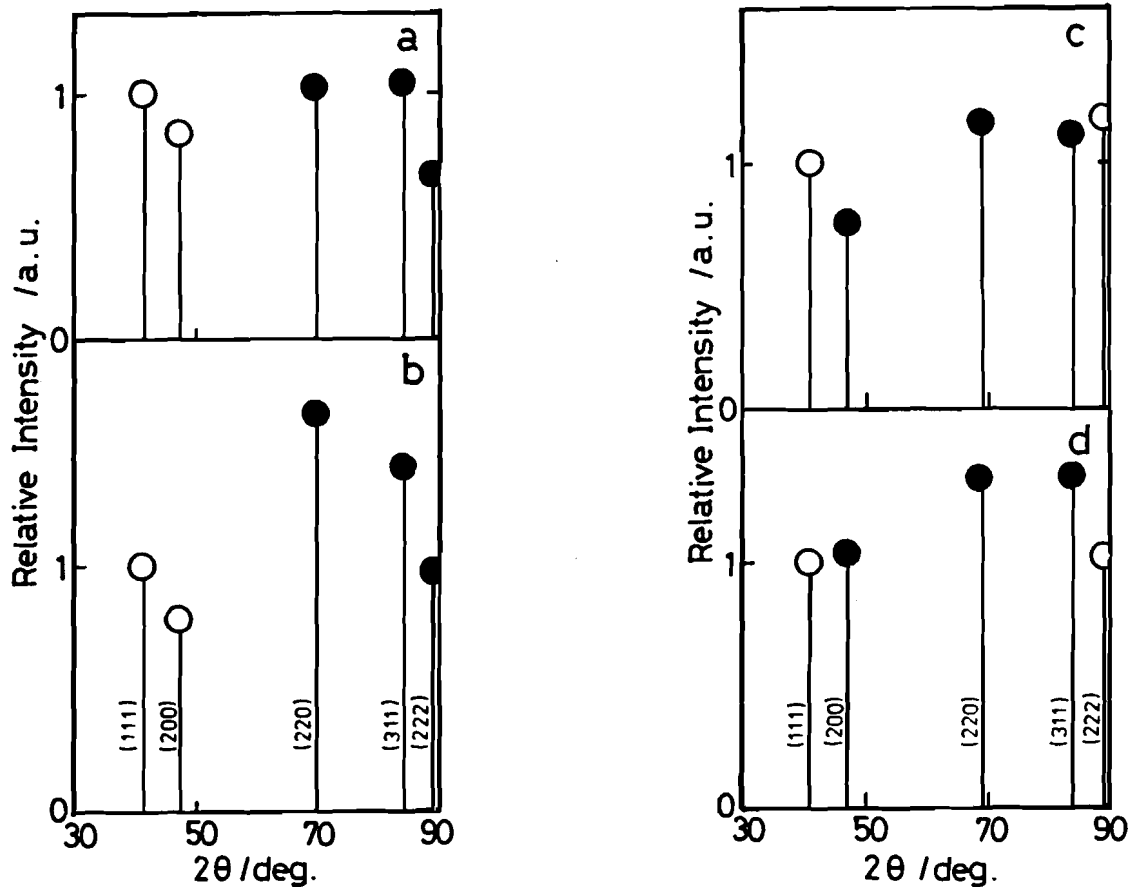


Fig. 3-9 XRD powder patterns of UHV-treated Rh powder  
 a) LV treatment at 673 K  
 b) UHV treatment at 1,273 K  
 c) LV treatment at 1,073 K  
 d) UHV treatment at 1,273 K after c)

Fig. 3-9にRh粉末のXRD回折パターンを示した。UHV処理によって(220), (311)および(222)面の回折強度の増大がみられた(a, b)。1,273 KでLV処理したXRDパターンと1,273 KでUHV処理したXRDパターンを比較すると、やはり(200), (220)および(311)の高指数面の回折強度が増大している(c, d)。第2章で述べた $H_2$ - $D_2$ 交換反応の活性におけるUHV処理効果と同様に、XRDパターンにおける回折強度の増大には超高真空雰囲気が必要な役割を果たしていることがわかる。

XRDパターンでの各Miller指数面の回折強度はそれぞれの指数面の広がりおよび深さ方向への重なりによって決まると考えられる。深さ方向への重なりによる強度への寄与は主としてX線の固体内部への侵入深さと結晶子の3次元的な大きさに依存する。§3-3-1ですでに述べたようにUHV処理によって粒子径は、変化しないことを考慮に入れると深さ方向への重なり具合による回折強度の変化はそれほど大きくないと思われる。従って、高指数面の回折強度の増大は、高指数面の広がりによる、すなわちUHV処理によって高指数面が広がることを示唆する。高Miller指数表面は、原子間隔の大きい、1~2原子高さの凹凸を有する表面である。XRDは、内部の情報をも含んだ分析法であるので、回折強度の増大が対応する高Miller指数表面の増加に直接は結びつかないが、多くの数原子高さの凹凸を有した乱れた表面の生成を示すものと考えられる。つまりUHV処理によるXRDパターンの高指数面の回折強度の増大はstep面のような凹凸に富んだ表面が生成することが示唆するものと思われる。

Somorjaiらのグループ[16~25]は、Ptの(997)面や(332)面のように1原子高さの階段状構造を持つ表面が $H_2$ - $D_2$ 交換反応やn-ヘプタンの環化脱水素反応に高活性であることを報告した。またBaróとIbach[26]は、Pt-S-[6(111)×(111)]step表面での水素の吸着過程を電子エネルギー損失分光法(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)を用いて研究した。step表面において段差構造の内側の隅の原子が水素の解離に有効であると報告した[26]。Ishikawaら[27]は、Si(111)単結晶表面を超高真空下で加熱処理すると表面にstep構造帯が生成することを見出した。彼らは、このstep構造の生成は、不純物として含まれる炭素が超高真空加熱処理により脱離除去される際に起こると考察した。

本章で示されたUHV処理によって高Miller指数面の回折強度が増大した結果と、前章で述べたUHV処理による水素活性化能の増大および上記の報告とを考え合わせると、UHV処理による触媒の活性化の過程があらわになってくる。すなわち、UHV処理を行うことにより通常の熱処理では除去できない不純物が脱離除去され、その際に表面が乱れstep構造のような凹凸に富んだ高活性な表面が形成される。このため、 $H_2$ - $D_2$ 交換反応やエチレンの水素化反応で活性の増大や活性化エネルギーの減少すなわち水素活性化能の増大がみられたと考えられる。

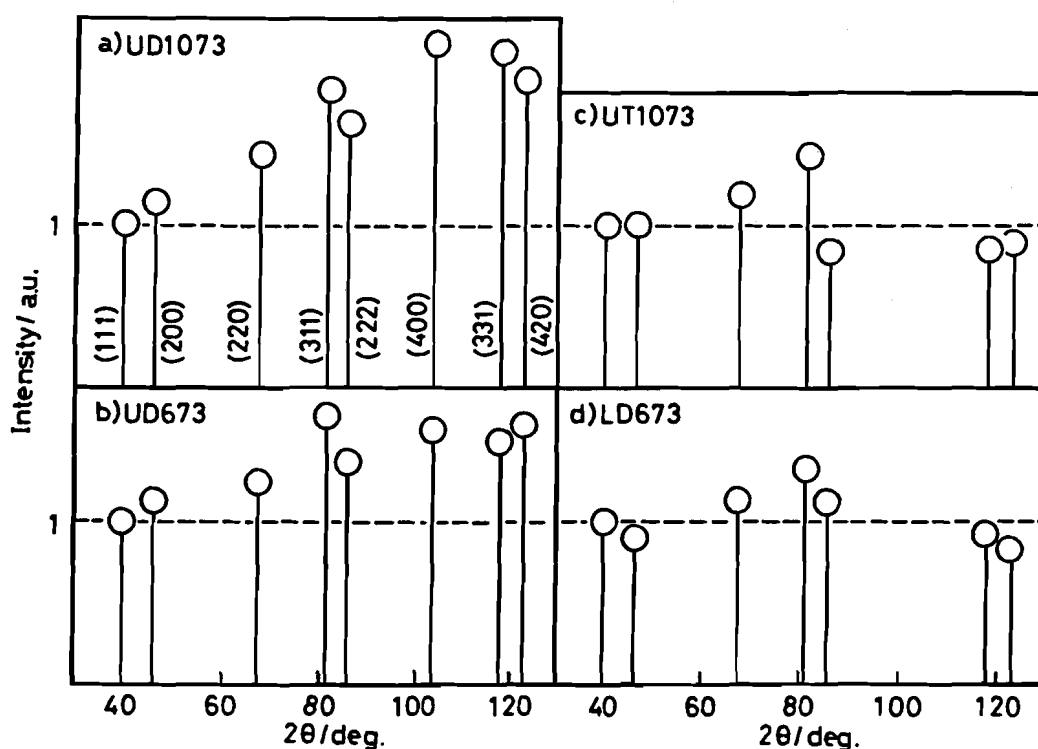


Fig. 3-10 XRD powder patterns of Pt powder obtained by decomposition of  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$

a) UD1073, b) UD 673, c) UT1073, d) LD673

### 3-3-3-2 UHV分解Pt粉末

Fig. 3-10に $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ をUHV分解して得たPt粉末のXRDパターンを示した。比較のためにUHV処理したPt粉末のパターンも合わせて示した。高Miller指数面の回折強度はUHV処理によるよりもさらに増大した。これはUHV分解Pt粉末の表面が極めて凹凸に富んでいることを示唆する。UHV分解Ptが $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交換反応に高活性を示したことと良く対応する。また回折角は、金属Ptの値と同じであり、還元処理を行っていないにもかかわらず金属Ptにまで還元されていることを示している。

LD673およびUD1073の(111), (200), (311), (222)および(400)面について回折線幅から結晶子径を求めた。装置による線幅の広がりを補正するためにSiを標準物質として用いた。なお、線幅は、それぞれのピーク面積をピーク高さで除した積分幅を用いた。

粒子径変化による線幅の広がりは次式で表すことができる。

$$B^2 = B_M^2 - B_S^2$$

ここでBが広がり幅、 $B_M$ が測定試料のピークの積分幅、 $B_S$ が標準試料の解析したい回折線付近に出現する回折線の線幅を示す。この線幅の広がりをScherrerの式[28]に代入し結晶子径dを求めた。

$$\text{結晶子径} \quad d = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta}$$

ここで $\lambda$ は、X線の波長(Cu-K $\alpha$ :  $1.54 \times 10^{-1}$  nm)、 $\theta$ は回折角(ラジアン)である。得られた結果をTable 3-3に示した。LD673もUD1073も各回折ピークより得られた結晶子径は、20~50 nmでありUHV処理による粒子径の変化は認められない。この結果は§3-3-1において述べたようにUHV処理によって水素吸着量よ

Table 3-3 Particle size of Pt crystallite obtained from XRD powder pattern

Miller index (hkl) 2 $\theta$ /deg. <sup>a)</sup>	LD673 <sup>b)</sup>		UD1073 <sup>b)</sup>	
	2 $\theta$ /deg.	d/nm <sup>c)</sup>	2 $\theta$ /deg.	d/nm <sup>c)</sup>
(111) 39.8	39.81	35	39.82	23
(200) 46.3	46.28	22	46.29	18
(311) 81.4	81.29	20	81.32	27
(222) 85.8	85.73	52	85.80	30
(400) 103.6	103.55	36	103.56	44

a) ASTM 4-0802, b) see Table 2-1 for the symbol, c) particle diameter

り求めた粒子径が変化しなかった結果と一致する。またUHV分解Pt粉末では(111)方向の結晶子径がLD673に比べ小さく逆に(311)方向、(400)方向の結晶子径は大きく高Miller指数面の拡大が認められた。これは、回折強度において得られた結論と良く一致する。この結果からもUD1073の表面が乱れた構造であることが示唆される。回折角は両者とも $\pm 0.1$  deg.で金属Ptのそれと一致しており、UD1073が還元処理を行っていないにもかかわらず金属Ptにまで還元されていることおよび残留応力などの歪が、存在していないことも明らかとなった。

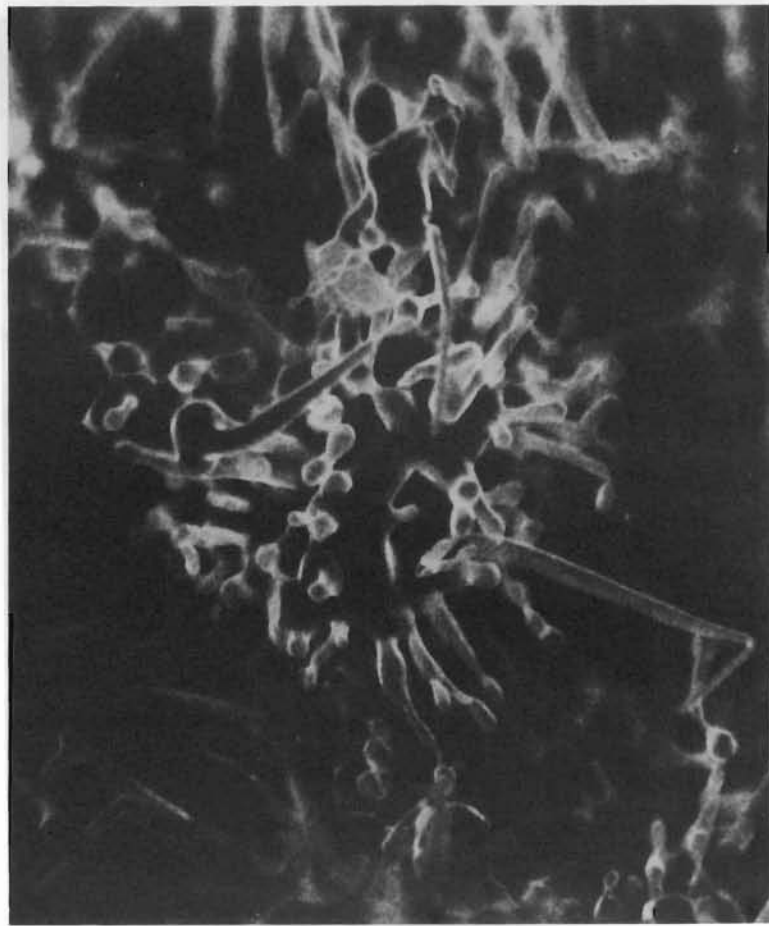
#### 3-3-4 走査電子顕微鏡観察



5  $\mu\text{m}$

Fig. 3-11 SEM image of LD673  
The bar indicates 5  $\mu\text{m}$ -length.





5  $\mu\text{m}$

Fig. 3-12 SEM image of UD1073  
The bar indicates 5  $\mu\text{m}$ -length.

UD1073およびLD673について走査電子顕微鏡を用いて形態観察を行った。

Fig. 3-11にLD673をFig. 3-12にUD1073の走査電子顕微鏡写真を示した。LD673は、直径約1  $\mu\text{m}$ の粒状を呈しており、通常の金属粉末の形態である。ところがUD1073は、Fig. 3-12に示すように特異な形態でありウィスカー状にPtの結晶が成長している。これは、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を直接超高真空下で分解したために激しいHClの脱離によってFig. 3-12のような特異な乱れた構造を示したのであろう。これは、XRDパターンから得られえた結果、つまり高指数面の回折強度の増大に対応するものである。

### 3-4 結 論

本章では、超高真空処理によって水素活性化能の増大した触媒の物性を測定し、超高真空処理の内容について詳しく検討した。得られた結果および重要な結論について以下にまとめた。

1. UHV処理によって金属表面積は変化しなかった。
2. UHV処理PtおよびUHV分解Pt粉末いずれも表面の電子状態に差は認められなかった。

これらの結果はUHV処理による水素活性化能の増大が金属表面積の変化や表面の電子的性質の変化によるものでないことを示している。

3. UHV処理によって高Miller指数面の回折強度が増大した。この結果は、UHV処理によって表面が凹凸に富んだ乱れた構造に変化することを示唆す

る。これはUHV処理によって不純物が脱離する際、step構造のような凹凸が形成されるためだと考えた。

4. 高い水素活性化能を示したUHV分解によって得られたPt粉末は特異な形態を有していた。

### 3-5 引用文献

- [1] R.J. Koestuer, M.A. Van Hove, and G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem.*, **87**, 203 (1983).
- [2] B.E. Koel and G.A. Somorjai, "Surface Structure Chemistry", Chapter 3 in "Catalysis Science and Technology" Eds J.R. Anderson and M. Boudart, vol 7, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [3] G.A. Somorjai, *Science* (Washington D.C.), **201**, 489 (1978).
- [4] G.A. Somorjai, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **18**, 173 (1978).
- [5] G.A. Somorjai, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 248 (1976).
- [6] J.C. Buchholz and G.A. Somorjai, *ibid*, **9**, 333 (1976).
- [7] L.L. Kesmodel and G.A. Somorjai, *ibid*, **9**, 392 (1976).
- [8] I. Toyoshima and G.A. Somorjai, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **19**, 105 (1978).
- [9] G.A. Somorjai, *Pure Appl. Chem.*, **50**, 963 (1978).
- [10] G.A. Somorjai, *Angew. Chem.*, **16**, 94 (1977).
- [11] P.C. Cartier and R.R. Rye, *J. Catal.*, **32**, 88 (1974).
- [12] 高須芳雄, 笠原健史, 松田好晴, 豊嶋 勇, 日本化学会誌, 1011 (1984).

- [13] Y. Takasu, T. Akimaru, K. Kasahara, Y. Matsuda, H. Miura, and I. Toyoshima, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5249 (1982).
- [14] Y. Takasu, R. Unwin, B. Tesche, and A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.*, 77, 219 (1978).
- [15] J.P. Delrue, J.J. Pireaux, and R. Caudano, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19, 257 (1981).
- [16] G.A. Somorjai, *Science* (Washington D.C.), 201, 489 (1978).
- [17] G.A. Somorjai, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 18, 173 (1978).
- [18] G.A. Somorjai, *Acc. Chem. Res.*, 9, 248 (1976).
- [19] J.C. Buchholz and G.A. Somorjai, *ibid*, 9, 333 (1976).
- [20] L.L. Kesmodel and G.A. Somorjai, *ibid*, 9, 392 (1976).
- [21] I. Toyoshima and G.A. Somorjai, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 19, 105 (1978).
- [22] G.A. Somorjai, *Pure Appl. Chem.*, 50, 963 (1978).
- [23] G.A. Somorjai, *Angew. Chem.*, 16, 94 (1977).
- [24] R.W. Joyner, B. Lang, and G.A. Somorjai, *J. Catal.*, 27, 405 (1972).
- [25] D.W. Blakely and G.A. Somorjai, *J. Catal.*, 42, 181 (1976).
- [26] A.M. Baró and H. Ibach, *Surf. Sci.*, 92, 237 (1980).
- [27] Y. Iwasawa, R. Mason, M. Textor, and G.A. Somorjai, *Chem Phys. Lett.*, 44, 468 (1976).
- [28] B.D. Cullity, “X線回折要論”, アグネ, 1980, page 256.
- [29] T.A. Carlson, “*Photoelectron and Auger Spectroscopy*”, Plenum Press, New York, 1975, page 372.
- [30] S. Hüfner and G.K. Wertheim, *Phys. Rev.*, B-11, 678 (1975).

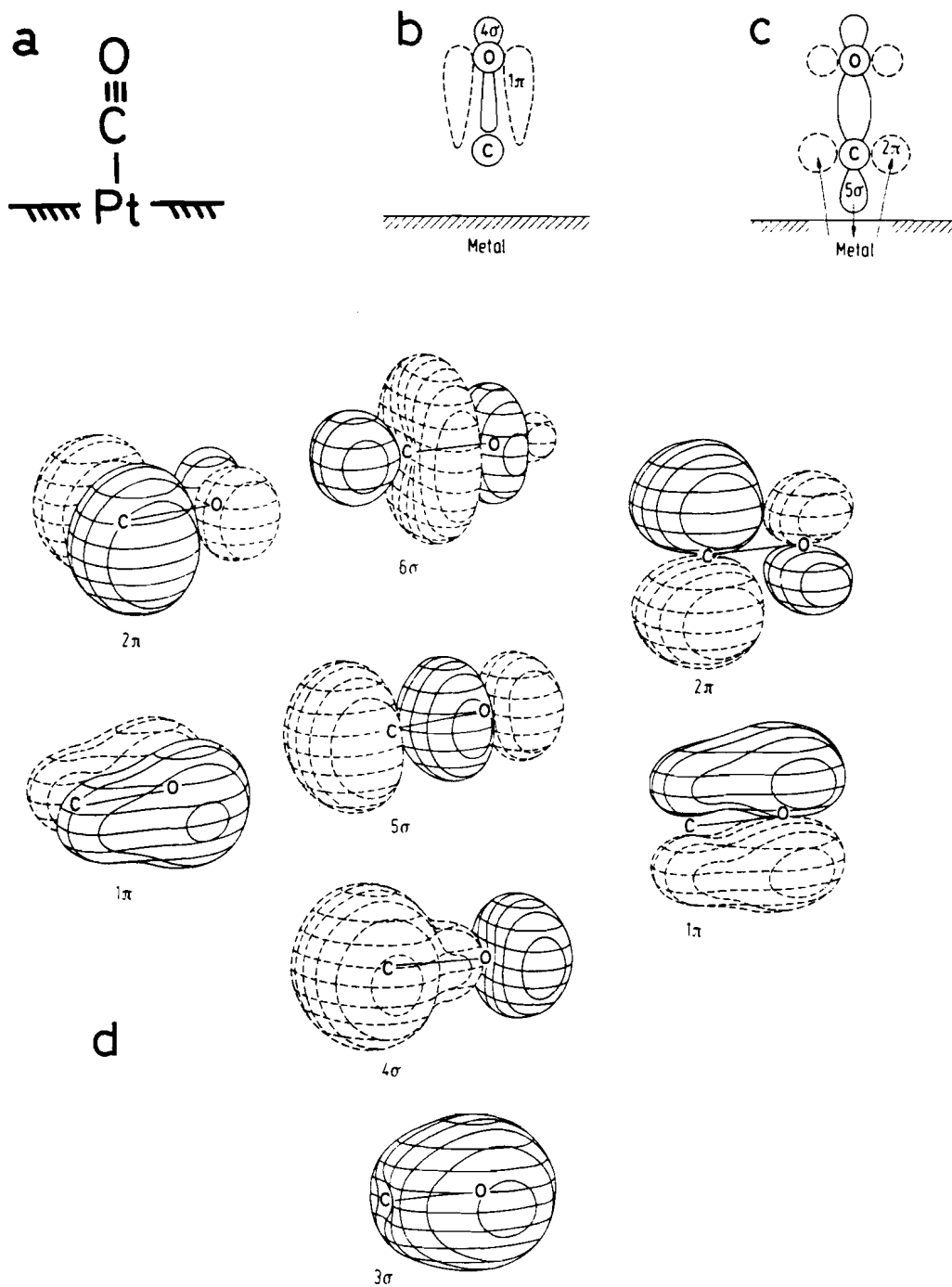
[31] J.P. Delrue, J.J. Pireaux and R. Caudano, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19, 257  
(1981).

## 第四章 超高真空加熱処理触媒上の吸着一酸化炭素の振動スペクトルと高活性サイト

### 4-1 緒言

第二および第三章においてUHV処理による金属の構造とそれによる水素活性化能の増大について論じUHV処理によって金属表面にstep構造類似の凹凸が生成すると考察した。本章では、UHV処理Pt/SiO<sub>2</sub>触媒表面上の吸着一酸化炭素(CO)の赤外線吸収スペクトル(IRスペクトル)を測定し、吸着COの吸収ピークの吸収波数および吸収強度に基づいて吸着COと表面との相互作用の強さを考察した。

金属表面上の吸着COのIRスペクトルは金属触媒の吸着サイトの性質を調べる際にしばしば用いられる[1, 2]。吸着COのIRスペクトルから得られる情報は、吸収IR光の波数(1 cm当たりの波の数, 波長の逆数に相当)およびスペクトルの吸収強度である。吸収波数からCOの炭素-酸素結合の強さを見積もることができる。Pt上のCOの吸着状態を模式的にFig. 4-1に示した。a)にPt上でのCOの吸着様式を、b)およびc)に気体状態および吸着COの分子軌道を示した。a)に示したように、COはPtに対し炭素とPtの間に吸着結合を生じ直線状に吸着することが知られている[1]。d)に、気体状態のCOのLUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, 最低空準位)およびHOMO(Highest Occupied Molecular Orbital, 最高被占準位)を他の分子軌道とあわせて示したが、LUMOが反結合性



**Fig. 4-1 Adsorption of CO on Pt and electronic state of CO [3]**

- a:** adsorption of CO on Pt
- b:** electronic state of CO before adsorption
- c:** electronic state of adsorbed CO
- d:** molecular orbitals of CO

( $2\pi^*$ )の空軌道であり、HOMOが非結合性(わずかに結合性を示す)( $5\sigma$ )の充満軌道(非共有電子対)である。この2つの軌道が金属にCOが吸着する際に関与する分子軌道である。c)に示したようにPtの空の5d軌道にCOの $5\sigma$ 非共有電子対が配位し結合を形成し、かつCOの $2\pi^*$ 反結合性空軌道にPtの5d電子が配位し(逆供与)吸着結合が生じる[3, 4]。COの $5\sigma$ 軌道は上述のようにほぼ非結合性軌道であるため、電子供与によってC-O結合の強さは変化しない。また、 $2\pi^*$ は反結合性軌道なのでPtからの電子の逆供与の程度が高ければC-O結合は弱まる[3, 4]。これは、IRスペクトル上において吸収ピーク位置の低エネルギー側、すなわち低波数側へのシフトとして観測される。従って、Pt上でのCOの吸着が強ければ、PtからのCOの $2\pi^*$ 軌道への電子の逆供与の程度が高くなり、IRスペクトル上では吸収ピークの低波数側へのシフトとして観測される。

Calabreseら[5]は、THF中の多核Ptカルボニル錯体 $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]_n^{2-}$  ( $n=2\sim 5$ )のIRスペクトルを測定した。 $n=2$ の錯体 $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]_2^{2-}$ は、 $1,990\text{ cm}^{-1}$ にPtに直線的に配位した(リニア型)COの吸収が、 $1,775\text{ cm}^{-1}$ に2原子に橋架け状に配位した(ブリッジ型)COの吸収が観測された[5]。 $n=5$ の $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]_5^{2-}$ では、リニア型が $2,055\text{ cm}^{-1}$ 、ブリッジ型が $1,870\text{ cm}^{-1}$ にそれぞれ観測され、Ptの多核化が進行し陰電荷が分散するに従って高波数側へのシフトが認められた。これは、Pt上の陰電荷が減少し $2\pi^*$ 軌道への逆供与が減少することを示唆する。これを逆に利用して、IRスペクトルを測定し吸着COの吸収波数測定することにより、PtとCOとの吸着結合の強さを見積もることが可能である。本章では、この手法でUHV処理下Pt/SiO<sub>2</sub>のPt表面上の吸着サイトのCO吸着能を調べ、UHV処理によって吸着能に変化が現れるかを検討した。さらに、COを吸着した表面および吸着COを一部(弱吸着CO)熱脱離除去



した表面上でエチレンの水素化反応を行い、CO吸着サイトとエチレン水素化の活性サイトの関係も考察した。

## 2-2 実験

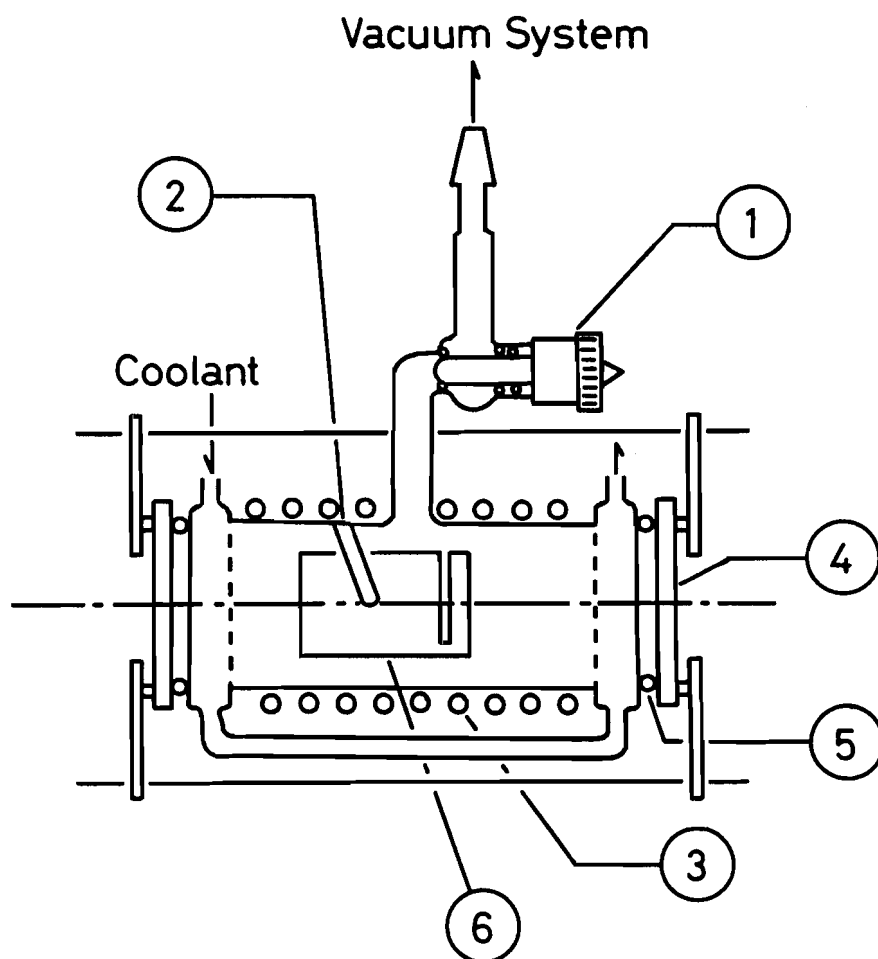


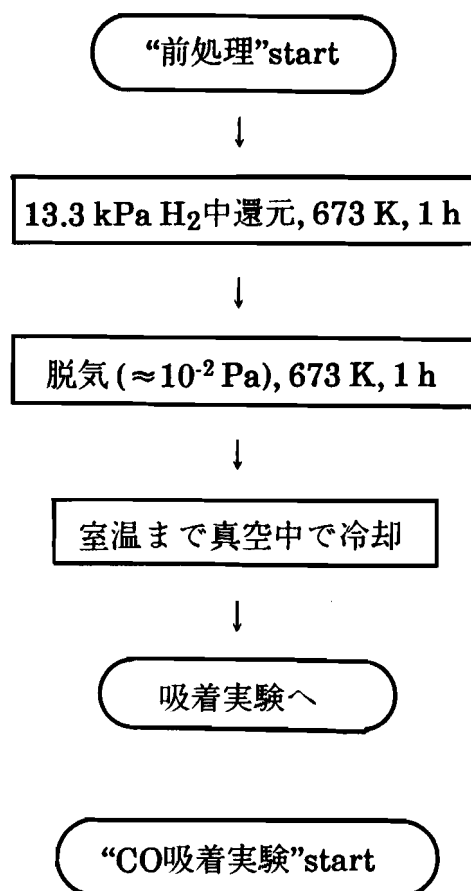
Fig. 4-2 In-situ IR cell for measurement of vibrational spectra of adsorbed species

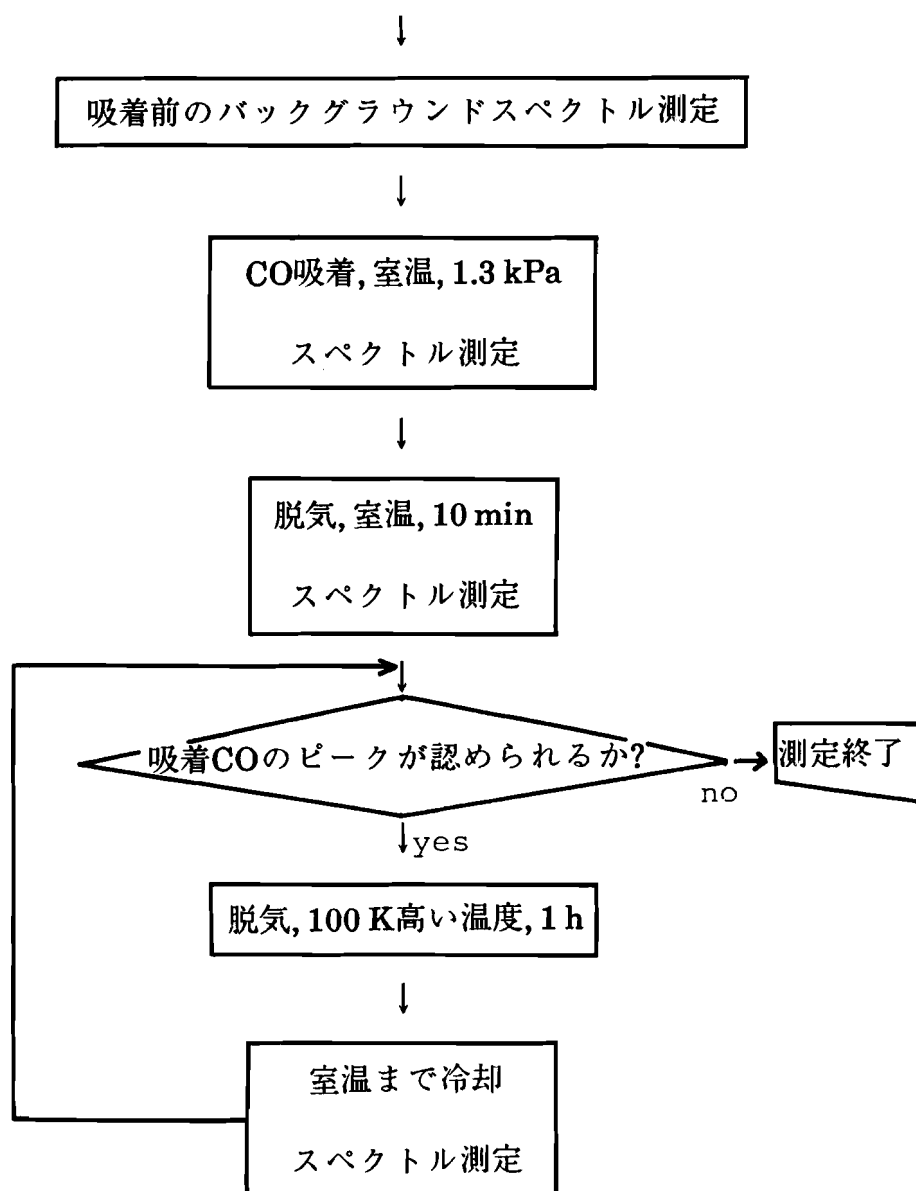
1: grease-free valve, 2: thermo couple jacket, 3: heater, 4: NaCl window, 5: Viton o-ring, 6: sample holder

COの吸着には5 wt% Pt/SiO<sub>2</sub>を試料として用いた。触媒調製および試薬は §2-2-1に述べたとおりである。UHV処理は、§2-2-2に述べた装置および方法で行った。処理温度は1,073 Kである。

#### 4-2-1 吸着COの赤外線吸収スペクトル

吸着COの赤外線吸収スペクトル(IRスペクトル)は、Fig. 4-2に示したグリーンフリー赤外セル中透過法で測定した。5 wt% Pt/SiO<sub>2</sub>触媒30~40 mgを円板状に圧縮成型した後⑥の試料ホルダーに静置しこの赤外セル内で前処理および吸着を行いIRスペクトル測定に供した。IRスペクトルは、Analect社製フーリエ変換型赤外線吸収分光光度計model fx-6200を用い、測定波数範囲 400~4,400 cm<sup>-1</sup>, スペクトル積算回数100回の条件で測定した。触媒の前処理および測定手順は以下の流れ図のとおりである。





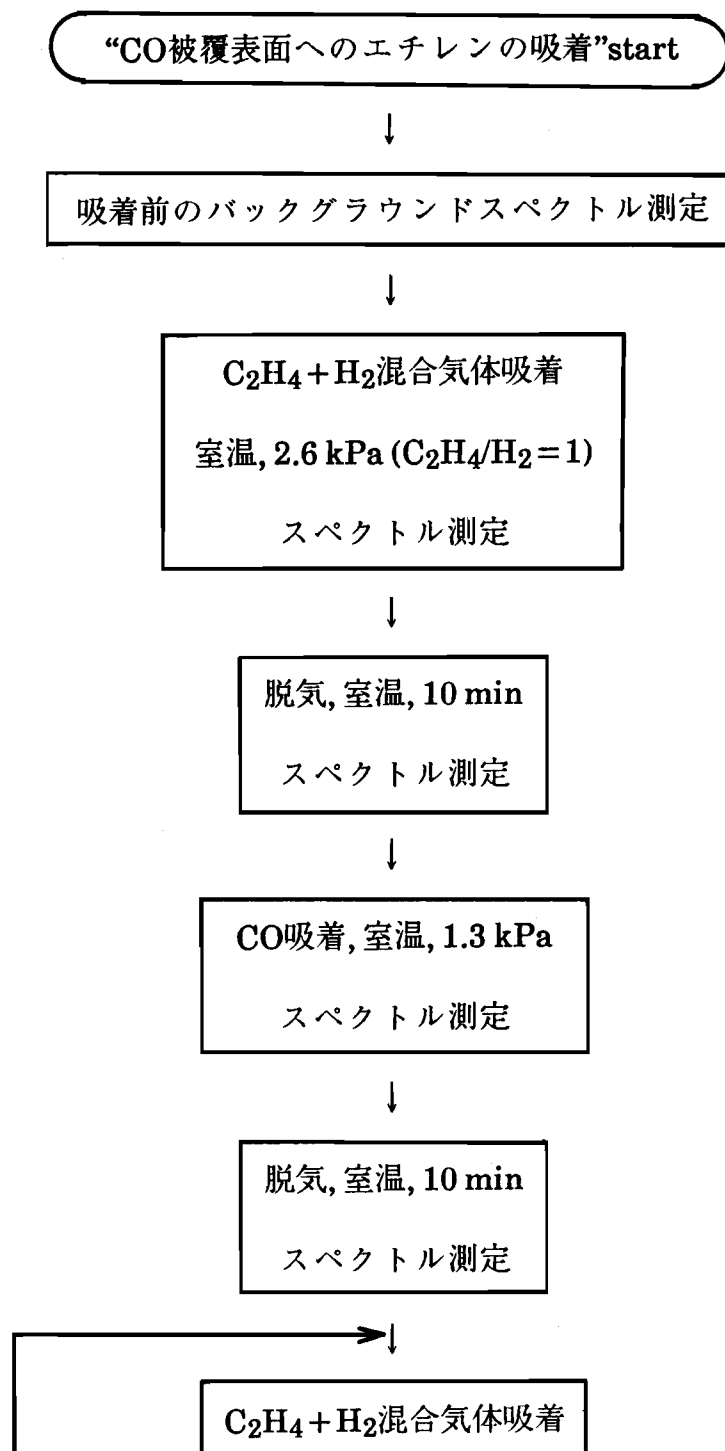
この測定を $10^{-2}$  Paの低真空処理(LV処理)のみを施したLV処理Pt/SiO<sub>2</sub>およびUHV処理Pt/SiO<sub>2</sub>について行った。

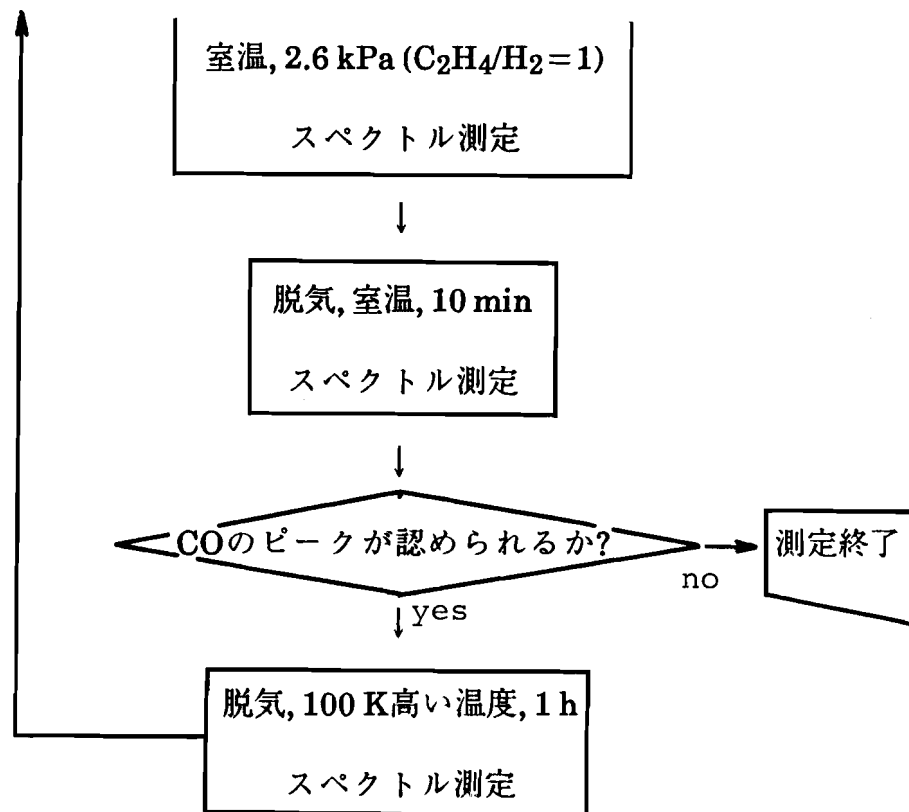
#### 4-2-2 CO被覆表面上でのエチレンの水素化反応における吸着種の赤外線吸収スペクトル

5 wt% Pt/SiO<sub>2</sub>上にCOをあらかじめ吸着することで強い吸着サイトをCOで被覆した表面上にエチレンと水素の混合ガスを導入しエチレンのIRスペ

クトルを測定した。これらの結果から、COの吸着サイトとエチレンの水素化活性点との関係を調べ、UHV処理による水素化活性点の変化を検討した。

操作手順および条件を以下に示す。ただし吸着に先立つ前処理は、CO吸着実験と同条件で行った。





この操作をLV処理Pt/SiO<sub>2</sub>およびUHV処理したPt/SiO<sub>2</sub>について行った。

### 4-3 結果と考察

#### 4-3-1 吸着COの赤外線吸収スペクトル

Fig. 4-3にLV処理Pt/SiO<sub>2</sub>(A)およびUHV処理したPt/SiO<sub>2</sub>(B)上の吸着COのIRスペクトルを示した。吸収波数2,081~2,057 cm<sup>-1</sup>の領域にPt上に直線的に吸着した(Fig. 4-1のa)COの伸縮振動に帰属される[1]鋭い吸収ピークが得られた。なお、aのバックグラウンドにも認められる2,000~1,800 cm<sup>-1</sup>の領域にみられる幅広な吸収は担体であるSiO<sub>2</sub>に起因するものである。LV処理Pt/SiO<sub>2</sub>上ではCOの吸着は弱く、A-cに示したように室温での脱気により大部分のCOが脱離することがわかる。さらに373 Kで脱気を行うと完全に吸着COのピークが消

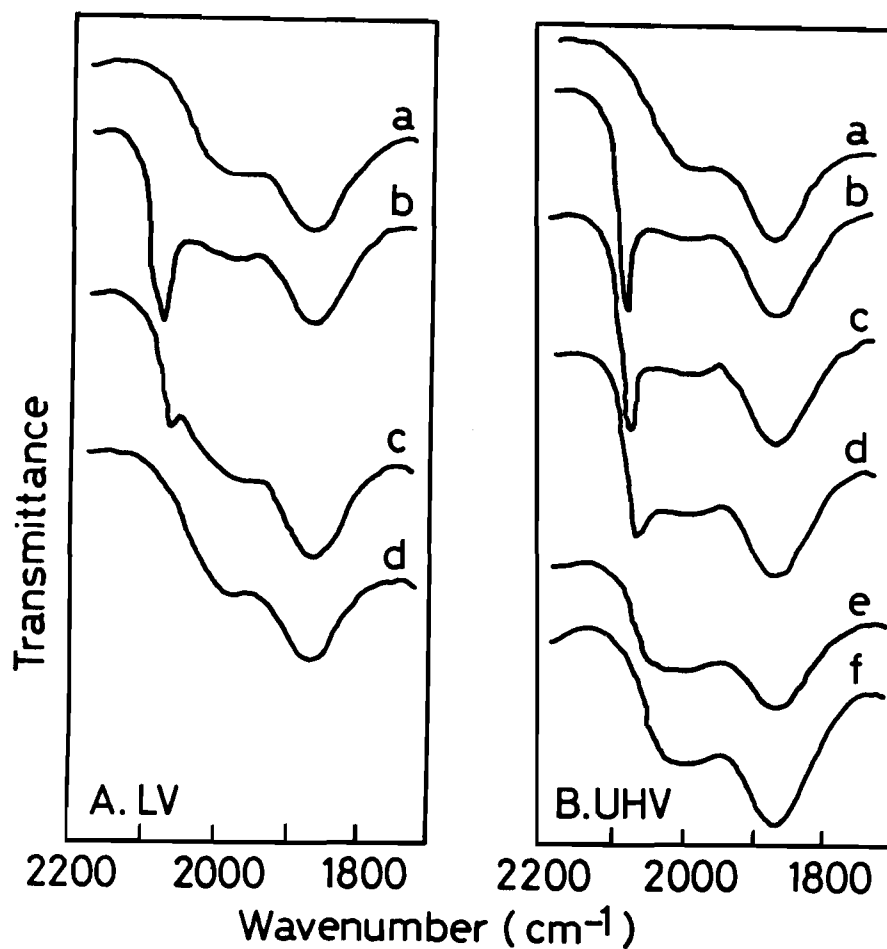


Fig. 4-3 IR spectra of CO adsorbed on 5 wt% Pt/SiO<sub>2</sub>

A: LV treatment at 673 K

B: UHV treatment at 1,073 K

a: background (before adsorption)

b: CO adsorption (with gaseous CO)

c: evacuation at room temperature after b

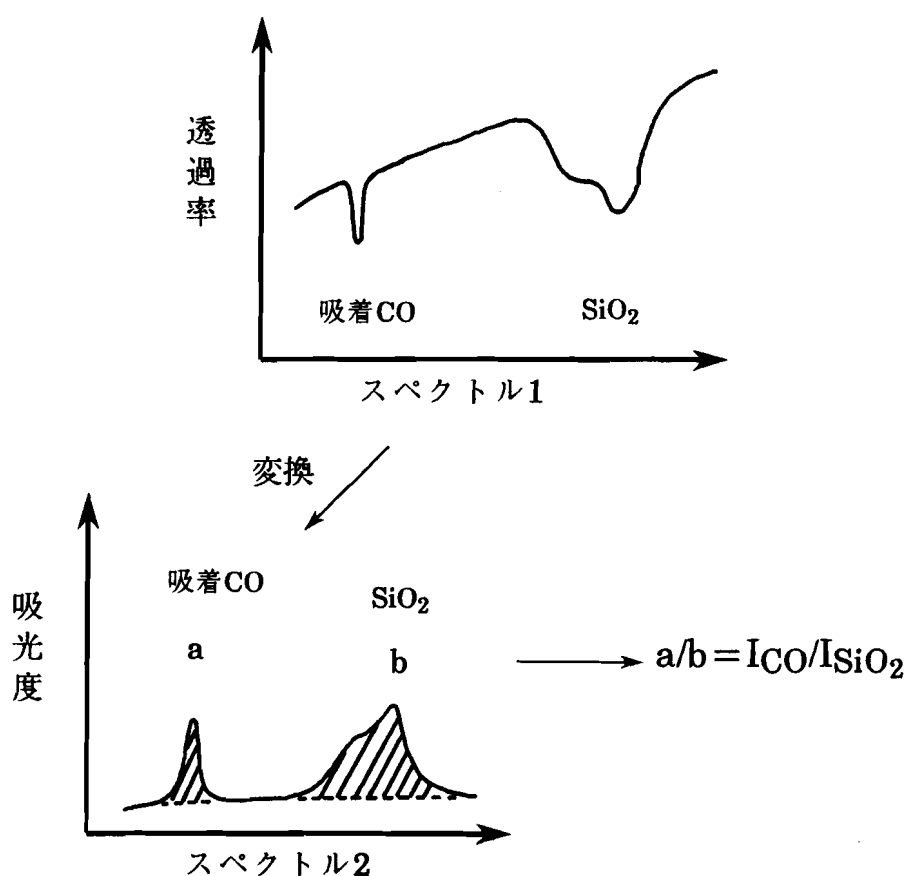
d: evacuation at 373 K after c

e: evacuation at 473 K after d

f: evacuation at 573 K after e

失した。一方、UHV処理したPt/SiO<sub>2</sub>上ではCOの吸着は強く、B-dで示した373 Kでの脱気の後においてもピークが認められた。この結果は、UHV処理を行うことによりCOを強く吸着するサイトが生成したことを示している。この脱気温度とCO吸着量との関係をより定量的に検討するため、Fig. 4-3の吸着COのピークの積分面積を求め脱気温度との関係を示したものがFig. 4-4である。Fig. 4-4の縦軸に示した相対面積強度 $I_{CO}/I_{SiO_2}$ とは透過率で測定されたスペクトル1(下図参照)を吸光度に変換し(スペクトル2)、その後吸着COのピーク面積(a)を1,870 cm<sup>-1</sup>付近のSiO<sub>2</sub>に起因するピークの面積(b)で除することにより得た。

これにより異なった測定間での試料重量の差および成型円板の赤外線吸収率の差による影響を除去でき直接強度を比較することができる。Fig. 4-4に示



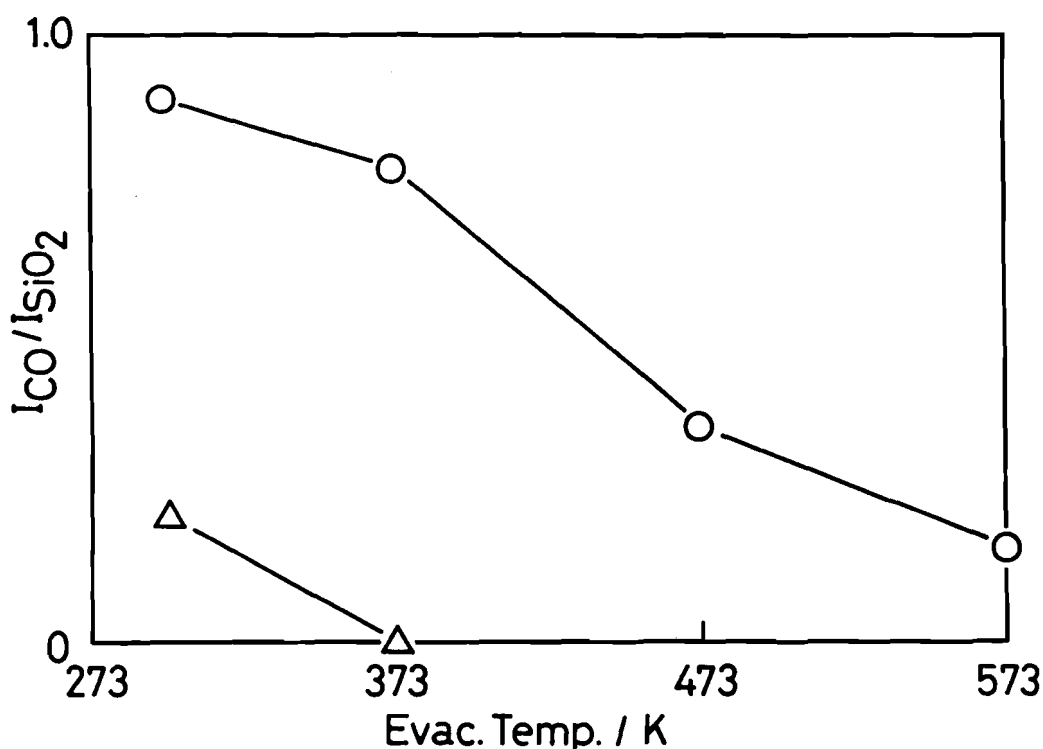


Fig. 4-4 Thermal desorption behavior of CO species adsorbed on 5 wt% Pt/SiO<sub>2</sub>

$I_{CO}/I_{SiO_2}$  shows a relative intensity of adsorbed CO.

—○—: UHV treatment at 1,073 K

—△—: LV treatment at 673 K

したように、UHV処理したPt/SiO<sub>2</sub>上(—○—)での吸着COピークの強度は、LV処理Pt/SiO<sub>2</sub>(—△—)よりも強くさらに573 Kでの脱気によっても脱離しない強い吸着COが存在することがわかる。このことは、Pt/SiO<sub>2</sub>をUHV処理することにより573 Kの脱気によっても脱離しない強吸着サイトが生成し、また全体の吸着サイト数もLV処理Pt/SiO<sub>2</sub>に比べて著しく多いことを示している。Fig. 4-5に脱気温度と吸収波数との関係を示した。LV処理Pt/SiO<sub>2</sub>上では373 Kでの脱気によってCOが完全に脱離してしまうので明確ではないが、UHV処理Pt/SiO<sub>2</sub>上の吸着COピークの吸収波数は脱気温度の上昇に伴い低波数側にシフトした。この低波数側へのシフトは1)吸着CO間の双極子相互作用, 2)Pt表面



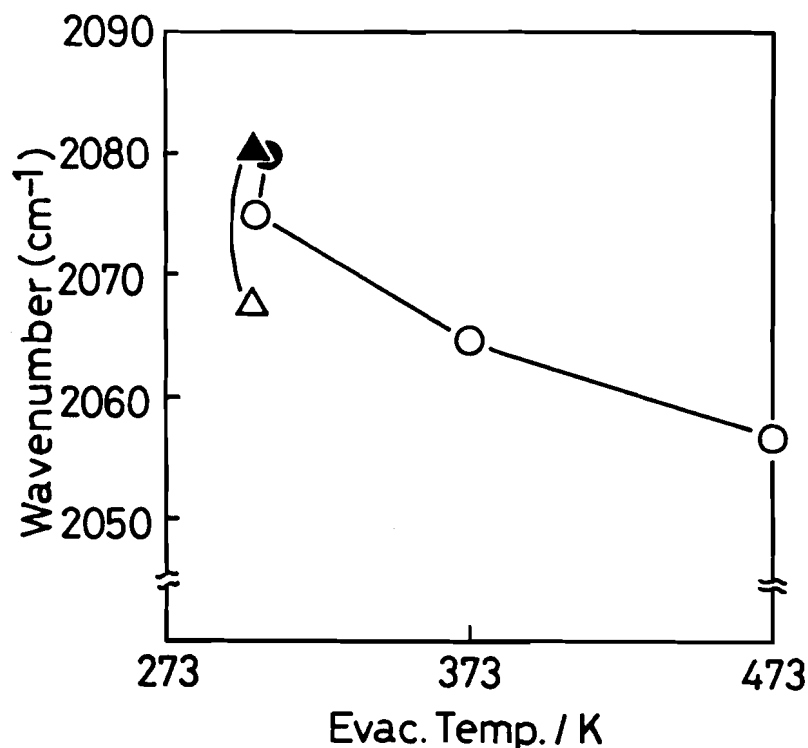


Fig. 4-5 Wavenumber of the peaks of CO species adsorbed on 5 wt% Pt/SiO<sub>2</sub> after evacuation at various temperature

Closed are measured with 1.3 kPa of gaseous CO.

Open are measured after evacuation.

-○-: UHV treatment at 1,073 K

-△-: LV treatment at 673 K

の不均一性[6~10]の2つの原因が考えられる。1)の双極子相互作用は、CO被覆率が増大し吸着COの近傍に隣接COが増加することにより起こるもので、被覆率すなわち吸着量の増大とともに吸収ピークの波数は高波数側にシフトする。

2)のPt表面の不均一性とは、COが強吸着サイトから優先的に吸着するために低被覆率では、§4-1で述べたようにPtからCO2π\*軌道への逆供与の寄与の大きい吸着が起こり低波数側にピークが現れる。吸着量が増大するに従い、弱いサイトにも吸着するため吸収波数は高波数側にシフトする。1)の双極子相互作用は、触媒表面の構造の影響を示しているのではないので、この影響を除くため

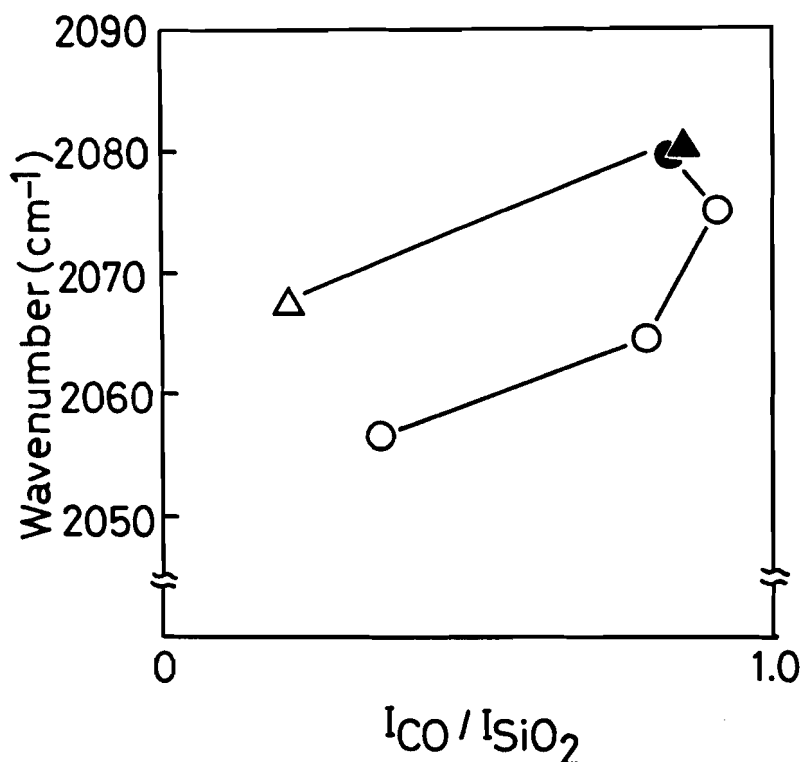


Fig. 4-6 Wavenumber of the peaks of CO species adsorbed on 5 wt% Pt/SiO<sub>2</sub> after evacuation at various peak intensity

Closed are measured with 1.3 kPa of CO.

-○-: UHV treatment at 1,073 K

-△-: LV treatment at 673 K

には、同吸着量すなわち吸着COピークの強度が同じところでUHV処理の影響を検討しなければならない。このため、吸着COの相対強度と吸収波数との関係をFig. 4-6に示した。UHV処理したPt/SiO<sub>2</sub>上での吸着COの吸収波数のカーブ(-○-)は、LV処理したPt/SiO<sub>2</sub>上のそれ(-△-)より低波数側に位置し、UHV処理Pt/SiO<sub>2</sub>上の吸着COはLV処理Pt/SiO<sub>2</sub>上の吸着COよりも低波数側にピークを生ずることがわかった。吸着COのピークが低波数側に現れることは、§4-1で詳述したように、Pt 5d軌道からCO 2π\*軌道への電子の逆供与の程度が強いことを示しており、COが強くPt上に吸着していることを示す。すなわ

Table 4-1 C-O stretch frequencies for the three surfaces [12]

Surface		CO vibrational frequencies/cm <sup>-1</sup>		
		terrace	step	step/kink
Pt(111)	-	2093~2110	(~2068 cm <sup>-1</sup> ) <sup>1)</sup>	
Pt(533)	Pt[4(111)×(100)]	2085~2097	2067~2078	-
Pt(432)	Pt[4(111)×(311)]	2080~2094	-	2072~2077

1) CO molecules probably associated with a low concentration of defect sites.

ち、Pt/SiO<sub>2</sub>をUHV処理することにより、COを強く吸着するサイトが生成することを示している。

Bradshaw, Greenler, Hayden, Kretzschmarら[11, 12]は、Pt(111)平滑面, step面およびkink面に吸着したCOのIRスペクトルをIRAS (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy, 赤外反射吸収分光法)を用いて測定した。Table 4-1に彼らの報告した吸収波数を示した。terrace面上に吸着したCOは2,080 cm<sup>-1</sup>以上に吸収ピークを示した。stepサイトあるいはkinkサイトでは、2,067~2,077 cm<sup>-1</sup>に吸収ピークが現れた。これは、stepサイトkinkサイトにCOが強く吸着することを示唆している。Collinsら[13]は、(111)平滑面, Pt-S-[6(111)×(100)] step面上での吸着COの昇温脱離実験を行った。(111)面上では400 Kのみに脱離ピークを認めたが、Pt-S-[6(111)×(100)] step面上では580 Kにも新たなピークが生じ、2つのピークの吸着熱の差は6 kcal/moleと見積もられた。これはCOを強く吸着するサイトがstep面に存在することを示す[13]。これらstep面上

でのCOの吸着挙動は、UHV処理によって生成するCOの強吸着サイトがstepやkinkサイトであることを示唆する。これは、第二章および第三章でUHV処理した金属表面の水素化反応の高活性サイトはstepサイトであろうとした考えを支持する。

#### 4-3-2 CO被覆表面上でのエチレンの水素化反応における吸着種の赤外線吸収スペクトル

Fig. 4-7にCOを前吸着したLV処理Pt/SiO<sub>2</sub>上のエチレン+水素混合気体吸着時のC-H伸縮振動領域およびCOの伸縮振動領域のIRスペクトルを示した。Table 4-2にC-H伸縮領域に出現した吸収ピークとその帰属をまとめて示した。Fig. 4-7のスペクトルaは、気相エチレンのIRスペクトルである。スペクトルbは、前処理後エチレンのみを吸着させたときのIRスペクトルである。スペクトルaの気相エチレンのスペクトルとほぼ同じであり、吸着エチレンに帰属できるピークは認められなかった。引き続き気相エチレンを排気するとスペクトルcに示したようにバックグラウンドと同じスペクトルを示した。スペクトルdは、エチレンと水素の混合気体を接触させたときのIRスペクトルであり、aに示した気相エチレンとは異なる位置にピークが得られた。Table 4-2に示したように、これらの吸収ピークはメチル基(CH<sub>3</sub>-)中のC-H伸縮振動およびメチレン基(-CH<sub>2</sub>-)中のC-H伸縮振動に帰属され、これはPt表面上の半水素化エチレン CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-Pt に起因すると考えられる。EischensおよびPleskin[9]もNi触媒上ではエチレンだけでは吸着エチレンのスペクトルは得られず、気相水素あるいは吸着水素の存在下ではじめて半水素化エチレンのピークを得た。この半水素化エチレンの吸収ピークはPt表面上でエチレンの水素化が進行して

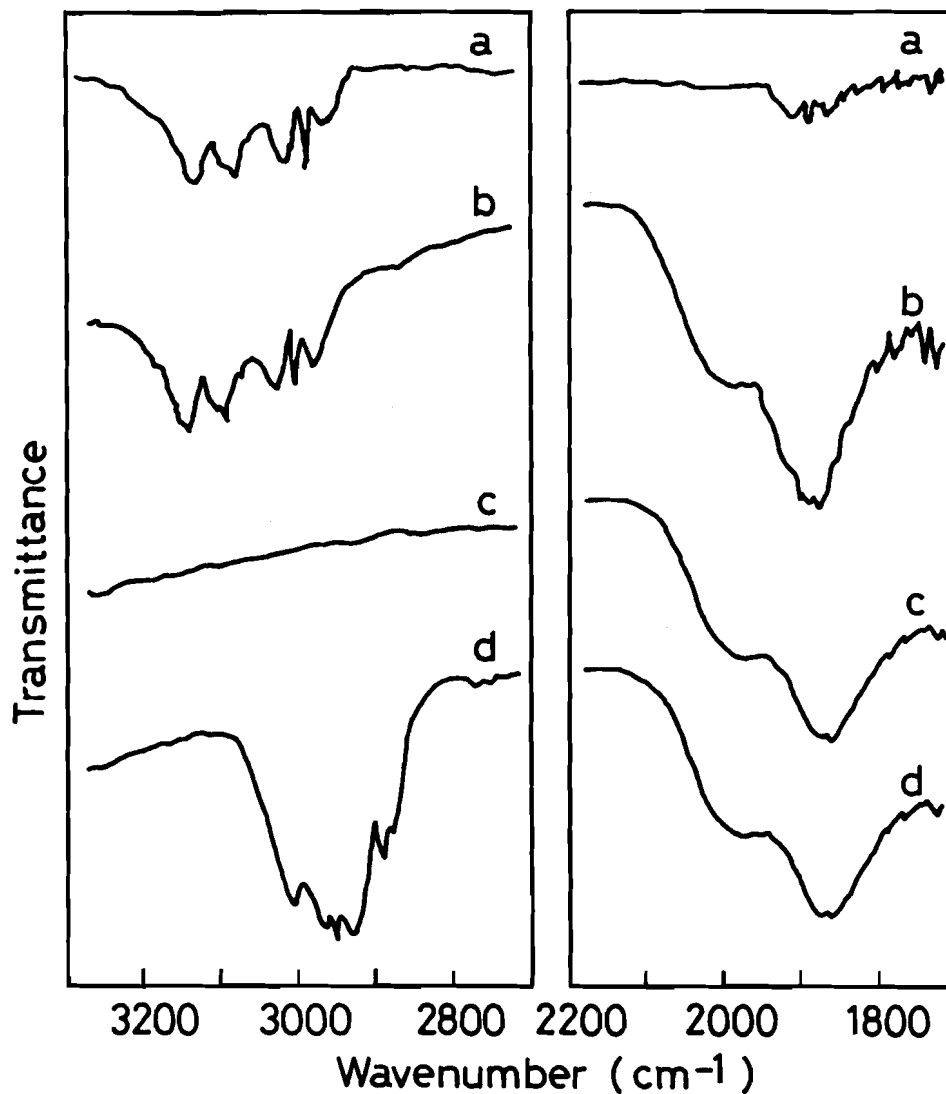


Fig. 4-7 IR spectra of  $C_2H_4$  adsorbed on LV-treated 5 wt% Pt/SiO<sub>2</sub> on which CO was pre-adsorbed

a: gaseous  $C_2H_4$   
 b:  $C_2H_4$  adsorption (with gaseous  $C_2H_4$ )  
 c: evacuation at room temperature after b  
 d:  $C_2H_4+H_2$  adsorption (with gaseous  $C_2H_4+H_2$ )

いることの見安となる。つまりこの半水素化エチレンの吸収ピークによって水素化活性サイトがCOによって被覆されているかがわかる。Fig. 4-7にCO被覆表面での半水素化エチレンの吸収ピークを示した。スペクトルeは、COを室温で吸着し室温で排気したときのIRスペクトルである。スペクトル

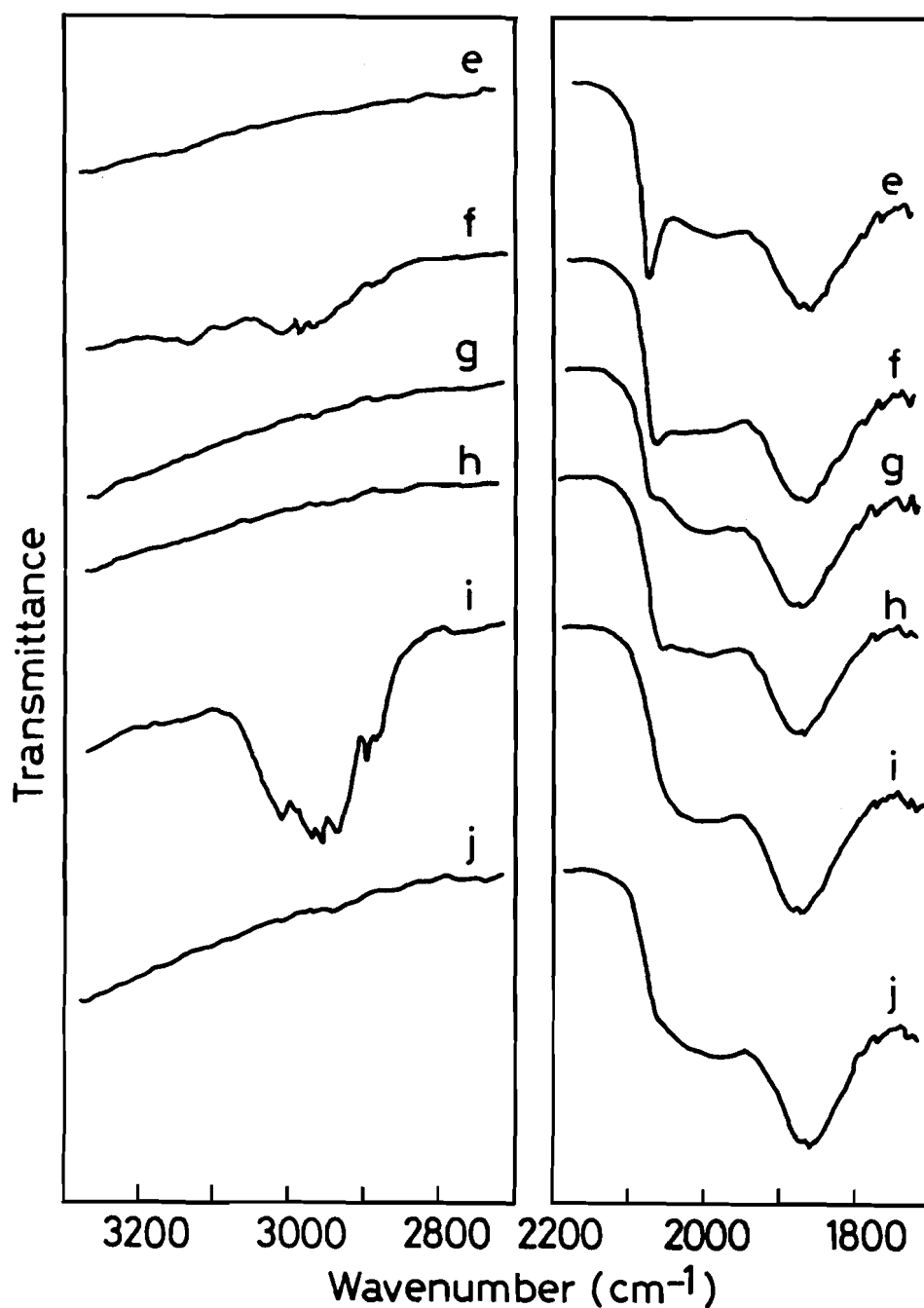


Fig. 4-7 continued

e: CO adsorption followed by evacuation at room temperature

f: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> adsorption after e (with gaseous C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>)

g: evacuation at room temperature after f

h: evacuation at 373 K after g

i: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> adsorption after h (with gaseous C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>)

j: evacuation at room temperature after i

Table 4-2 Wavenumber of adsorbed species of ethylene on LV-treated Pt/SiO<sub>2</sub>

Treatment	Wavenumber of adsorbed species (cm <sup>-1</sup> )	Assignment[17]
Gaseous ethylene	3132	C-H stretching in CH <sub>2</sub> =
	3077	
	3013	C-H stretching in CH <sub>2</sub> =
	2989	C-H stretching in CH <sub>2</sub> =
	2968	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> adsorbed on H <sub>2</sub> -preadsorbed surface (with gaseous ethylene)	3124(m)	C-H stretching in CH <sub>2</sub> =
	3077(m)	
	3010(m)	
	2987(m)	C-H stretching in CH <sub>2</sub> =
	2965(m)	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> and H <sub>2</sub> adsorbed on clean surface (with gaseous C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> and H <sub>2</sub> )	3018(s)	C-H stretching in CH <sub>3</sub> - or in -CH <sub>2</sub> -
	2968(s)	
	2955(s)	
	2933(s)	
	2894(m)	
	2880(w)	C-H stretching in CH <sub>3</sub> -
	2777(vw)	

Table 4-2 continued

Treatment	Wavenumber of adsorbed species (cm <sup>-1</sup> )	Assignment[17]
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> adsorbed on CO-preadsorbed surface which was evacuated at room temperature	3124(w)	C-H stretching in CH <sub>2</sub> =
	3077(w)	
	3007(w)	C-H stretching in CH <sub>2</sub> =
	2989(w)	
	2968(w)	
	2957(w)	C-H stretching in CH <sub>3</sub> -
	2936(w)	
2896(w)		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> adsorbed on CO-preadsorbed surface which was evacuated at 373K (with gaseous C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> )	3008(s)	C-H stretching in CH <sub>3</sub> - or -CH <sub>2</sub> -
	2968(s)	
	2955(s)	
	2933(s)	
	2893(w)	
	2880(vw)	C-H stretching in CH <sub>3</sub> -
2774(vw)		

s: strong, m: medium, w: weak, vw: very weak



fは、eの後エチレン+水素の混合気体と接触させたときのもので、Table 4-2に示したように気相エチレンに起因するCH<sub>2</sub>=中のC-H伸縮振動に帰属される弱い吸収のみが観測され吸着COによりエチレンの水素化が阻害されていることがわかる。このことは、COの吸着サイトとエチレンの水素化サイトが同じであることを示唆する。スペクトルhで示したように373 Kで脱気し一部吸着COを除去した表面とエチレン+水素の混合気体を接触したものがスペクトルiである。スペクトルiに示したように吸着COは373 Kでの脱気により大部分が脱離しそれに伴い、半水素化エチレンに帰属される吸収ピークが現れた。先に§4-3-1で述べたようにLV処理Pt/SiO<sub>2</sub>触媒上の吸着COは、373 Kでの脱気によってほとんど脱離した結果と対応しており、脱離後確かにエチレンの水素化に有効なサイトが再生していることが明らかである。

同様な実験をUHV処理したPt/SiO<sub>2</sub>においても行い、結果をFig. 4-8-a~cに示した。C-H伸縮領域の吸収ピークの吸収波数をその帰属とともにTable 4-3に示した。スペクトルbがCO吸着前の表面にエチレン+水素の混合気体を接触させた場合で、半水素化エチレンの吸収ピークがみられた。スペクトルeで示した室温でCOを吸着し室温で脱気した表面にエチレン+水素の混合気体を接触させたときのIRスペクトルがfである。半水素化エチレンに帰属される吸収はみられず、弱い気相エチレンによるピークのみがみられるのみである。スペクトルhで示した373 Kで脱気し一部COを除去した表面にエチレン+水素混合気体を接触させたスペクトルをiに示した。吸着COは依然としてみられるものの半水素化エチレンの吸収ピークもみられ、373 Kでの脱気によってエチレンの水素化に有効なサイトが再生したことがわかる。さらに473 Kで吸着COを脱気しエチレン+水素混合気体の吸着を行ったものがスペクトルlであ

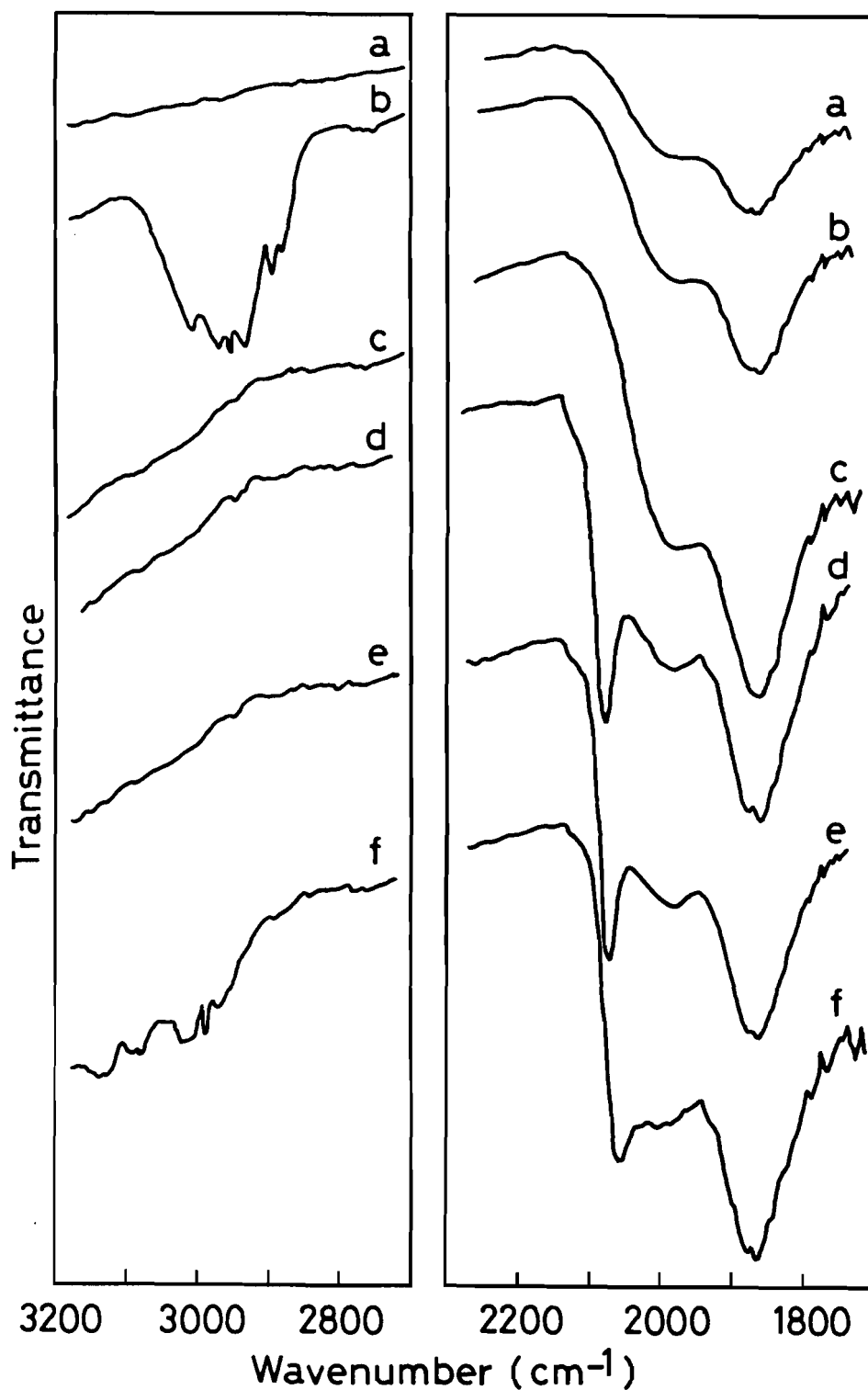


Fig. 4-8 IR spectra of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> adsorbed on UHV-treated 5 wt% Pt/SiO<sub>2</sub> on which CO was pre-adsorbed

a: background

b: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> adsorption (with gaseous C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>)

c: evacuation at room temperature after b

d: CO adsorption after c (with gaseous CO)

e: evacuation at room temperature after d

f: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> adsorption after e (with gaseous C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>)

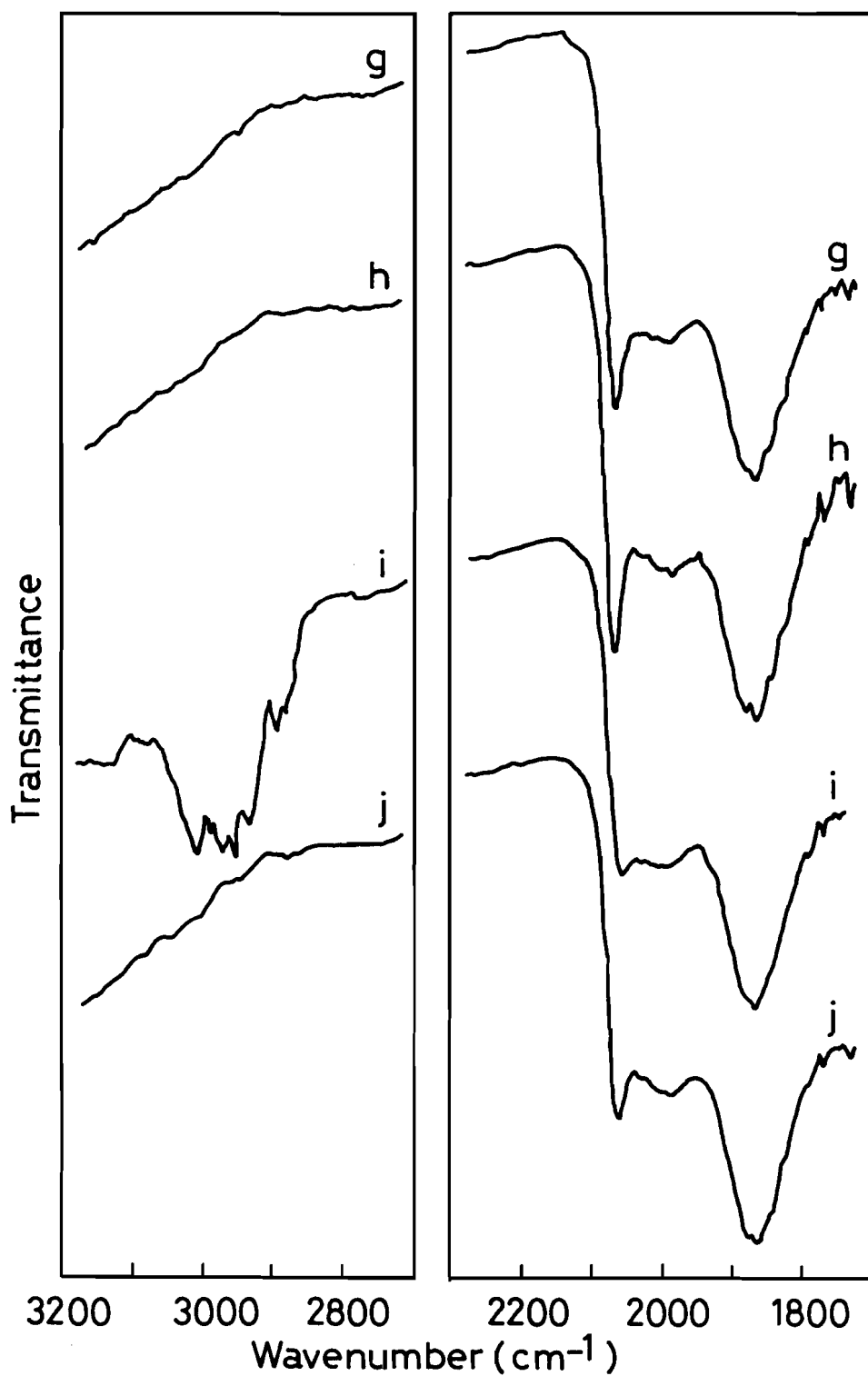


Fig. 4-8 continued

g: evacuation at room temperature after f

h: evacuation at 373 K after g

i:  $C_2H_4+H_2$  adsorption after h (with gaseous  $C_2H_4+H_2$ )

j: evacuation at room temperature after i

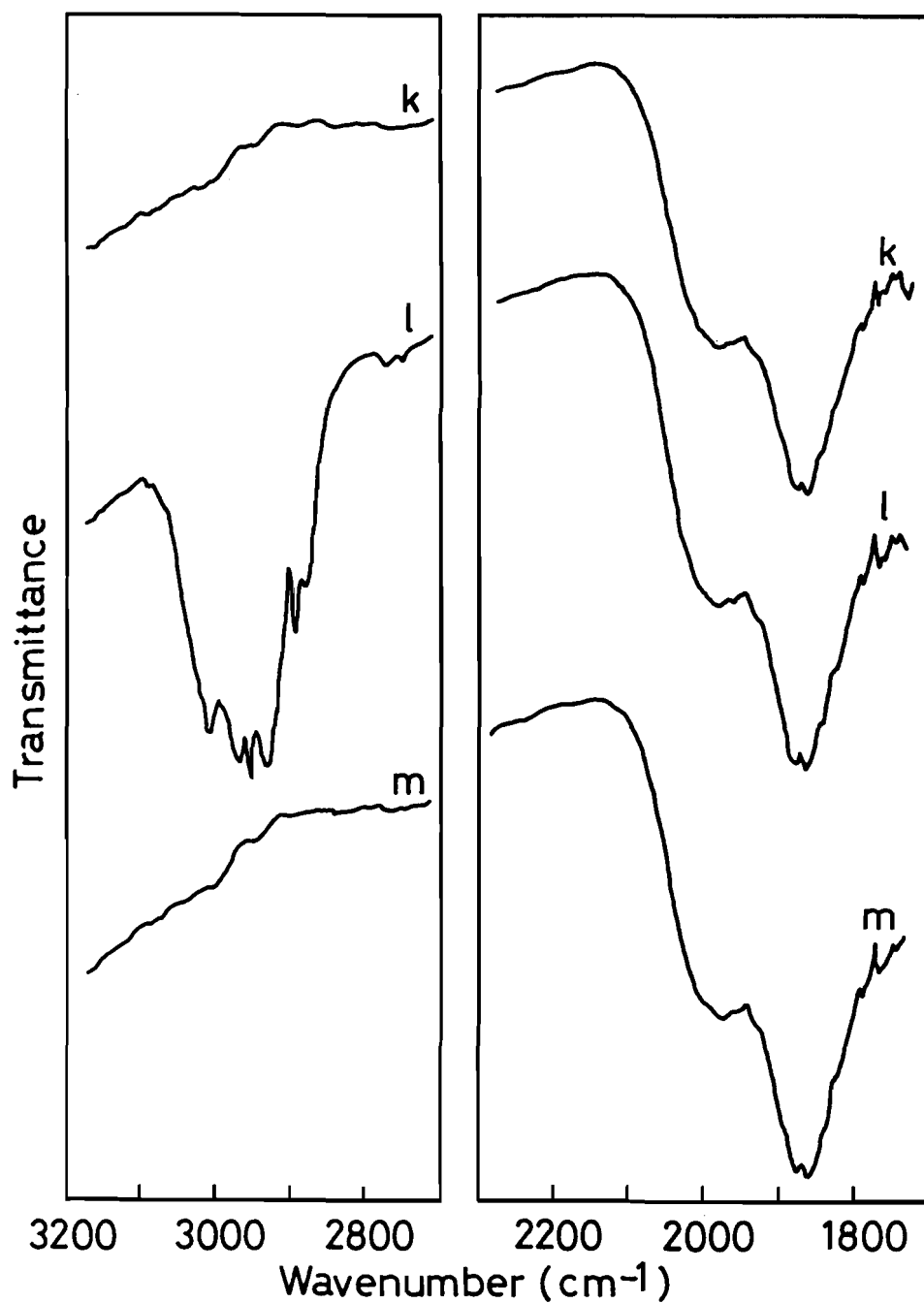


Fig. 4-8 continued

k: evacuation at 473 K after j

l: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> adsorption after k (with gaseous C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>)

m: evacuation at room temperature after l

Table 4-3 Wavenumber of adsorbed species of ethylene on UHV-treated Pt/SiO<sub>2</sub>

Treatment	Wavenumber of adsorbed species (cm <sup>-1</sup> )	Assignment[17]
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> adsorbed on clean surface with gaseous C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>	3005(s)	C-H stretching in CH <sub>3</sub> - or -CH <sub>2</sub> -
	2968(s)	
	2955(s)	
	2931(s)	
	2893(m)	
	2880(m)	
	2777(w)	
	2753(w)	
-----		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> adsorbed on CO-preadsorbed surface which was evacuated at room temperature (with gaseous C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> )	3140(w)	C-H stretching in CH <sub>2</sub> =
	3076(w)	
	3018(w)	C-H stretching in CH <sub>2</sub> =
	2989(w)	C-H stretching in CH <sub>2</sub> =
	2971(w)	C-H stretching in CH <sub>3</sub> -

る。COのほとんどが脱離し、また半水素化エチレンの吸収ピークもさらに増加した。先に§4-3-1で述べたUHV処理Pt/SiO<sub>2</sub>触媒上の吸着COは、LV処理Pt/SiO<sub>2</sub>に比べより高温排気処理まで脱離せず強く吸着していた結果とよく対応している。脱離する度合いがCO単独の場合とは若干異なるのは、吸着エチレンとの相互作用があるためかもしれない[15, 16]。

以上のエチレン+水素混合気体吸着実験の結果は、§4-3-1で述べたUHV処理によって生成したCOを強く吸着するサイトがエチレンの水素化サイトでもあることを示している。すなわち、UHV処理によってCOを強く吸着する新たなサイト、換言すればエチレンの水素化に有効な活性点が生成したことが明らかとなった。

#### 4-4 結 論

本章では、超高真空処理したPt/SiO<sub>2</sub>上にCOを吸着させその赤外線吸収スペクトルを測定し、超高真空処理によるCO吸着能の変化について検討した。得られた結果および重要な結論を以下にまとめた。

1. Pt/SiO<sub>2</sub>を超高真空加熱処理することにより、吸着COのIRスペクトル強度が増大し吸収波数が低波数側にシフトした。これは、超高真空処理によってCOを強く吸着する吸着サイトが生成することを示している。
2. COの前吸着によってエチレンの水素化反応が抑制され、一部熱脱離により吸着COを除去することによりエチレンの水素化反応の表面中間体種の半水素化エチレンのIRスペクトルが認められた。これは、COの吸着サイトとエチレン水素化の活性点が同一であることを示す。

以上の結果は、超高真空加熱処理によりCOを強く吸着するエチレンの水素化に活性なサイトが生成することを示す。

#### 4-5 引用文献

- [1] 御園生誠, 奥原敏夫, 表面, 18, 301 (1980).
- [2] 御園生誠, 奥原敏夫, 表面, 18, 357 (1980).
- [3] M.A. Vannice, "Catalytic Activation of Carbon Monoxide on Metal Surfaces", chapter 3 in vol 3 of "Catalysis Science and Technology", Eds. J.R. Anderson and M. Boudart, Springer-Verlag, Berlin, (1982) page 140.
- [4] A. Clark, "Chemisorptive Bond", Academic Press, New York, (1974) page 7.
- [5] J.C. Calabrese, L.F. Dahl, P. Chini, G. Longoni, and S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 2614 (1974).
- [6] L.H. Little, A.V. Kiselev, and V.I. Lygin, "Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species", Academic Press, 1966, page 47.
- [7] R.P. Eischens, S.A. Francis, and W. Priskin, *J. Phys. Chem.*, 60, 194 (1956).
- [8] A.C. Yang and C.W. Garland, *J. Phys. Chem.*, 61, 1504 (1957).
- [9] J.T. Yates and C.W. Garland, *J. Phys. Chem.*, 65, 617 (1961).
- [10] O. Beeck, *Rev. Modern Phys.*, 17, 61 (1945).
- [11] B.E. Hayden, K. Kretschmar, A.M. Bradshaw, and R.G. Greenler, *Surf. Sci.*, 149, 394 (1985).

- [12] R.G. Greenler, B.E. Hayden, K. Kretzschmar, R. Kalauser, and A.M. Bradshaw, in "Proc. 8th Intern. Congr. on Catalysis", Berlin (Verlag; Chemie, Weinheim, 1984) p. IV;197.
- [13] P.M. Collins and W.E. Spicer, *Surf. Sci.*, 69, 85 (1977).
- [14] R.P. Eischens and W.A. Plinskin, "Advances in Catalysis", vol. 10, Academic Press Inc., New York, 1958 page 1.
- [15] G. Blyholder and A.J. Goodsel, *J. Catal.*, 23, 374 (1971).
- [16] G. Blyholder, D. Shihabi, W.V. Wyatt, and R. Brtlett, *J. Catal.*, 43, 122 (1976).
- [17] 水島三一郎, 島内武彦, "赤外線吸収とラマン効果", 共立全書 129, 共立出版, 東京, 1978 page 212.



## 第五章 超高真空加熱処理貴金属表面の走査電子顕微鏡による観察

### 5-1 緒言

第2章～第4章では、Pd, PtおよびRh触媒をUHV処理することにより、水素活性化能が増大し、また、COを強く吸着する吸着サイトが生成すること、さらに、これは表面がUHV処理の際、内部からの不純物の放出によって乱れることによると考察した。しかし、表面の乱れはXRDおよび既往の単結晶表面上での反応の結果[1～8]との比較からわかったもので、UHV処理による表面の乱れについて直接的な証拠は得られていない。そこで本章では、UHV処理の際に不純物の脱離による表面構造あるいは、形状の変化について走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)を用いてUHV処理表面を直接観察した。

著者は、PtおよびPd触媒を超高真空処理することで表面が乱れ高活性サイトが生成することを報告した[9, 10]。さらにRh触媒においても超高真空処理によりH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応の活性が上昇することを見いだした[11]。著者の報告に幾分遅れるがほぼ同時期に\*、UHV処理による表面構造の変化およびstep構造の生成についてはIshikawaら[12]がSi (111)面上で報告している。表面に炭素を含

---

\*著者の論文[9]: 1985年3月1日発行, Ishikawaらの論文[12]: 1985年3月15日 accept, Nijsらの報告[14]: 1985年10月発行

むSi (111)を超高真空下1,250°Cで加熱処理することにより炭素が除去され表面にstep構造が生成したと報告した[12]。Zuoら[13]は、市販のSi (111)薄板を超高真空下で加熱処理し表面構造の変化を高分解能LEEDを用いて調べた。Si (111)表面を超高真空下1,200 °Cで加熱処理すると1~2原子高さのstepの密度が増加することを見出した[13]。M. Nijsら[14]およびConradら[15]は、He分子線回折法を用いて数種のNi単結晶表面, Ni (115), (113)および(001)表面, の構造変化について報告した。(11m)面( $m > 1$ )は、(001)をterrace面とするstep面でm原子幅のterraceを有する[14, 15]。これらの表面を超高真空下( $\approx 5 \times 10^{-9}$  torr)で加熱処理することにより、表面再構成が進行し、kink構造が生成することを見出した[14, 15]。

実際のPt粉末の表面は平滑さを欠き、さらに、表面構造は不均一かつ複雑なので形状変化の観察が困難である。そこで表面がみかけ上平滑なPt箔を塩酸に浸漬し、不純物として塩素イオンをドーブしSEM観察に供した。

## 5-2 実験

### 5-2-1 試料の調製と超高真空処理

SEMによる表面形状観察およびXPSによる表面組成測定用試料に日本電球工業(株)製Pt箔(99.99%)を用いた。このPt箔を四塩化炭素, アセトンおよび脱イオン水で数回洗浄し表面の汚れを除去した。洗浄の後そのまま、UHV処理を行ってSEM観察に供する試料の他に塩素イオン(以下Cl-)をドーブしたPt箔を調製した。Cl-のドーブは洗浄したPt箔を1 mol/lの塩酸(半井化学製標準溶液)に5~10日浸漬後、取り出し乾燥することにより行った。Pt箔およびCl-をドーブ

Table 5-1 Pt foils thermally treated in various conditions

Sample	Temperature	Atomosphere	Cl <sup>-</sup> dope	Abbreviation <sup>1)</sup>
	673 K	LV <sup>2)</sup>	yes	LC1-673
Pt foil	673 K	UHV <sup>3)</sup>	yes	UC1-673
model catalysts	1,073 K	LV	yes	LC1-1073
	1,073 K	UHV	yes	UC1-1073
	1,073 K	UHV	no	U-1073

1)Abbreviated forms for the samples, 2)LV:low vacuum  $\approx 10^{-2}$  Pa, 3)UHV:ultra high vacuum  $\leq 10^{-7}$  Pa

したPt箔をそれぞれ先述の超高真空系(§2-2-2)に直結した石英管内に静置し、 $10^{-2}$  PaのLVあるいは $10^{-7}$  PaのUHV雰囲気です定の温度において加熱排気を行った。なお、加熱排気処理に先立つ還元は行っていない。以上の手順により処理圧力、処理温度およびCl<sup>-</sup>のドーピングの有無の異なる5種の試料を調製した。調製したPt箔についてその処理条件等をTable 5-1にまとめた。なお、Table 5-1の右端に示した略称で各Pt箔を呼ぶこととする。

#### 5-2-2 SEMによる表面形態観察およびXPS測定

各Pt箔表面のSEM像は、日本電子製JEM-200CX型分析電子顕微鏡を用いて測定した。電子銃は加速電圧40kVで使用した。Pt箔を銅製のバルク試料台に導電性ドータイト(藤倉化成)を用いて固定し、ドータイト中の溶剤(トルエン)を

室温において真空排気( $\approx 10^{-2}$  Pa)することで除去した。SEM測定に先立つ前処理は行なわなかった。

XPSスペクトルは、先述の(3-2-2)と同じくKRATOS社製XSAM800を用いて測定した。励起源には、Mg-K $\alpha$  (1,253.6 eV)およびAl-K $\alpha$  (1,486.6 eV)を用いた。得られたスペクトルの結合エネルギーは、不純物として含まれる炭素のC1sピークを285.0 eVとして補正した。なお、測定に先立つ前処理は行なわなかった。表面組成は、得られたスペクトルをデータシステムDS800 (KRATOS)を用いて解析することにより求めた。

### 5-3 結果と考察

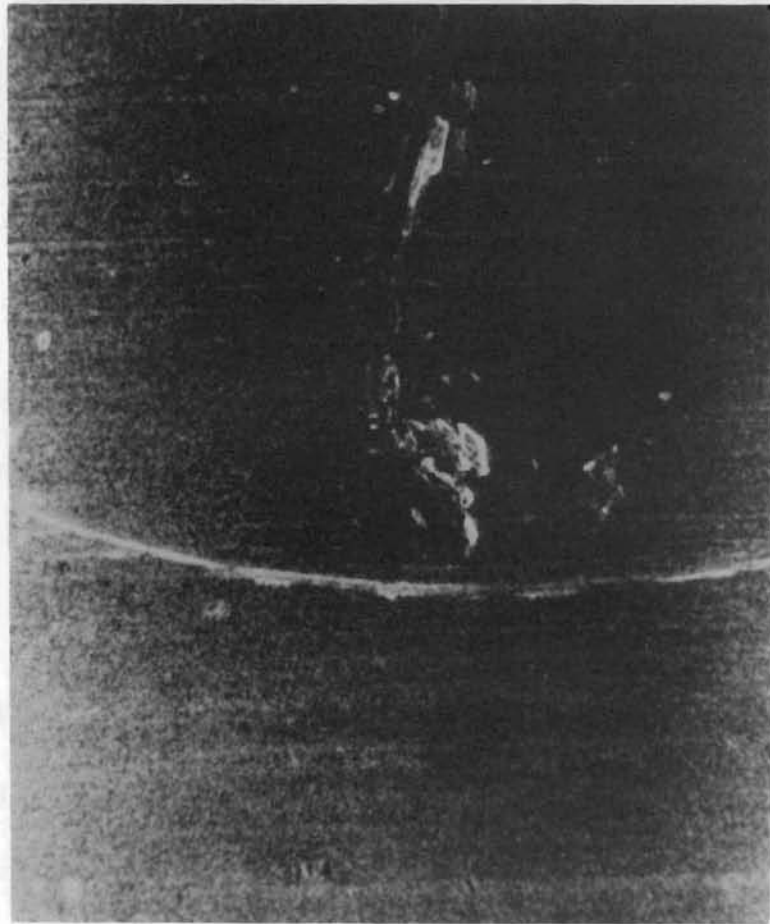
#### 5-3-1 SEM観察による超高真空処理による表面形態の変化

Table 5-1に示した各Pt箔の表面のSEM像をFig. 5-1~5に示した。Fig. 5-1~4がCl<sup>-</sup>をドーブしたPt箔、Fig. 5-5がCl<sup>-</sup>をドーブしていないものである。Fig. 5-1に示したLCI-673の表面のSEM像を示したが、Cl<sup>-</sup>のドーブにはよっては表面は変化せず、未処理のPt箔と同じく平滑な表面を呈していた。Fig. 5-2にUCI-673の表面のSEM像を示したが、LCI-673と同様に処理による表面の顕著な変化はみられなかった。なお、Fig. 5-1~3にみられる直線的な傷や付着物は、試料を試料台に固定する際に生じたものであり処理による変化ではない。Fig. 5-3にLCI-1073の表面のSEM像を示した。Cl<sup>-</sup>でドーブしたPt箔を $10^{-2}$  Paの真空下1,073 Kで処理してもやはり表面は平滑であり処理による形状の変化は認められなかった。Fig. 5-4にUCI-1073の表面のSEM像を示したが、これは今までとは異なり、表面構造が著しく変化していることがわかる。Fig. 5-



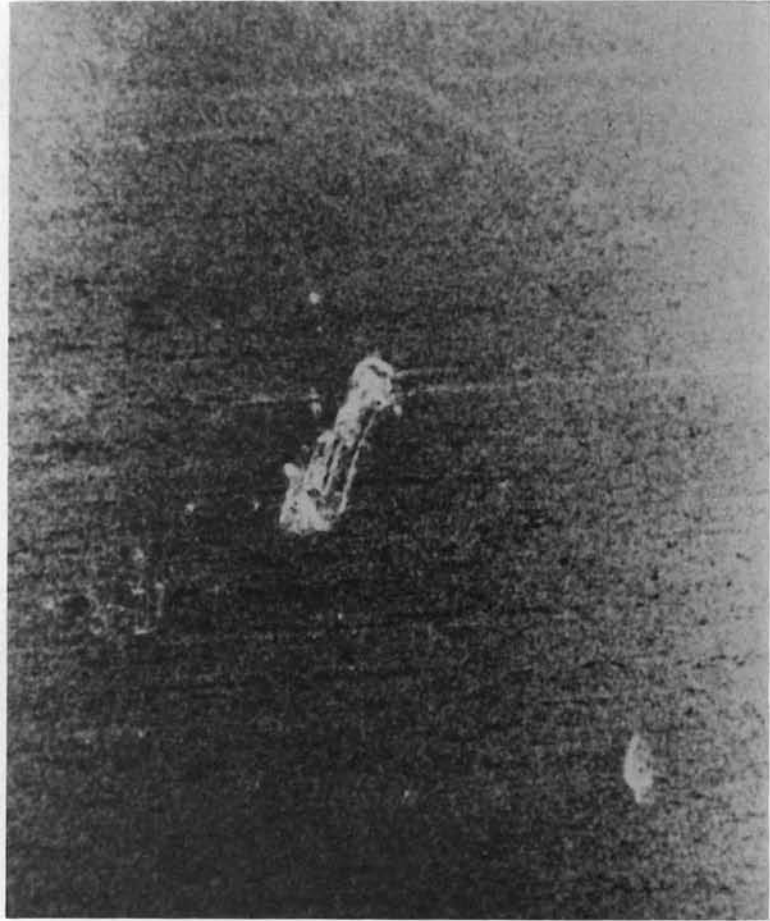
—  
5  $\mu\text{m}$

Fig. 5-1 SEM image of LCl-673  
The bar indicates 5  $\mu\text{m}$ -length.



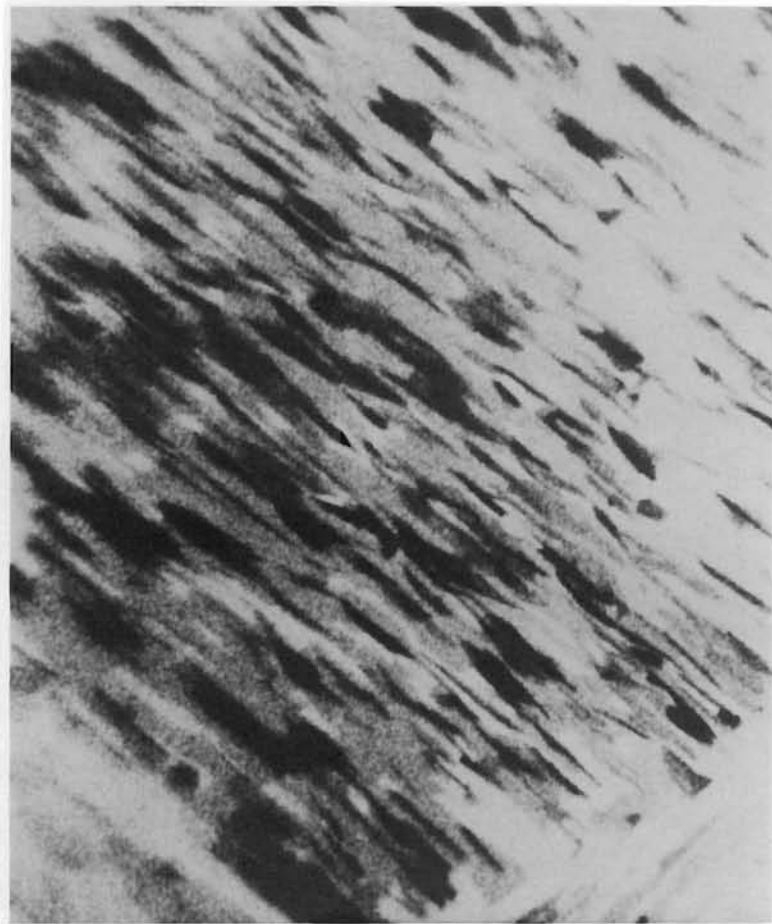
—  
10  $\mu\text{m}$

Fig. 5-2 SEM image of UCl-673  
The bar indicates 10  $\mu\text{m}$ -length.



—  
10  $\mu\text{m}$

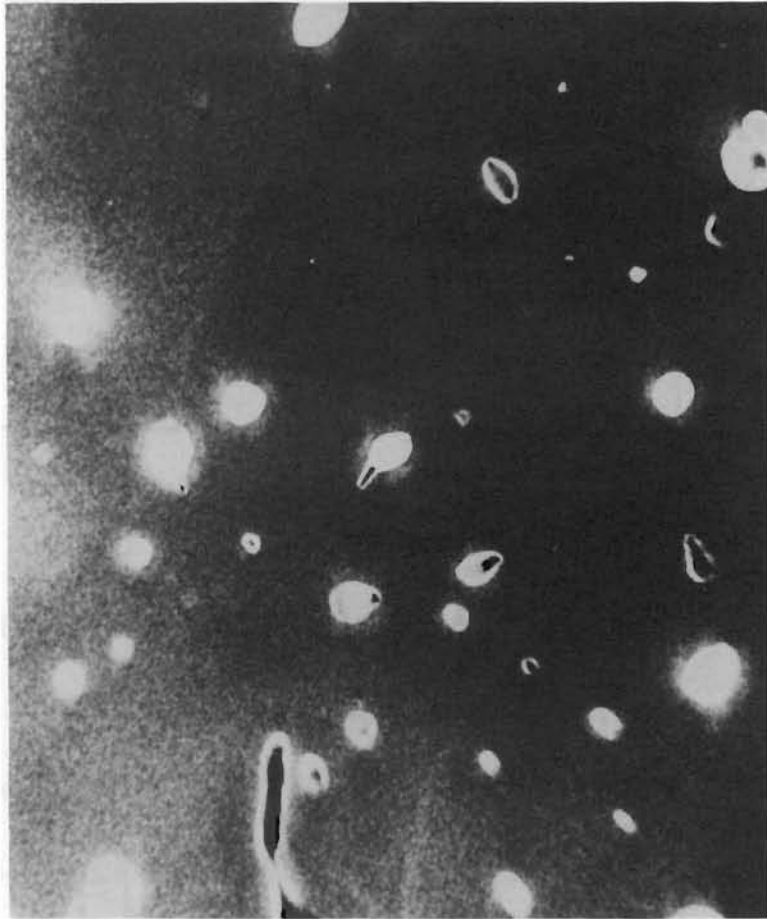
Fig. 5-3 SEM image of LCl-1073  
The bar indicates 10  $\mu\text{m}$ -length.



—  
10  $\mu\text{m}$

Fig. 5-4 SEM image of UCl-1073  
The bar indicates 10  $\mu\text{m}$ -length.





—  
10  $\mu\text{m}$

Fig. 5-5 SEM image of U-1073  
The bar indicates 10  $\mu\text{m}$ -length.

Table 5-2 Surface roughening behaviour of Cl<sup>-</sup>-doped Pt foil

Sample	Temperature	Atomosphere	Cl <sup>-</sup> dope	Surface roughening
LC1-673	673 K	LV	yes	no
UC1-673	673 K	UHV	yes	no
LC1-1073	1,073 K	LV	yes	no
UC1-1073	1,073 K	UHV	yes	yes
U-1073	1,073 K	UHV	no	no

4に示したように、約1 μm高さの段差が多く生成しており、1,073 KでのUHV処理によって表面が乱れ凹凸に富んだ表面が生成した。Fig. 5-5にClをドープしていないU-1073の表面のSEM像を示した。一部種子状の粒子生成がみられるものの、表面は概して平滑である。以上の結果をTable 5-2にまとめた。Table 5-2が示すように、Cl<sup>-</sup>のドープ、1,073 Kの処理温度およびUHV雰囲気との3つの条件を兼ね備えているときにのみ表面の乱れが観測された。この結果は、第2章で述べたように、Pt粉末触媒を1,073 KでUHV処理することによりHClが脱離しH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応の活性が上昇し、活性化エネルギーが減少したことおよび第3章で示したように高指数面の回折強度が増大したことによく対応している。すなわち、本章のPt箔を用いた結果からUHV処理によって表面からHCl等の不純物が脱離する際に表面が乱れ高い水素活性化能を有する凹凸に富んだ表面が生成するとしたモデルを直接確かめることができた。

#### 5-3-2 XPSによるPt箔の表面状態

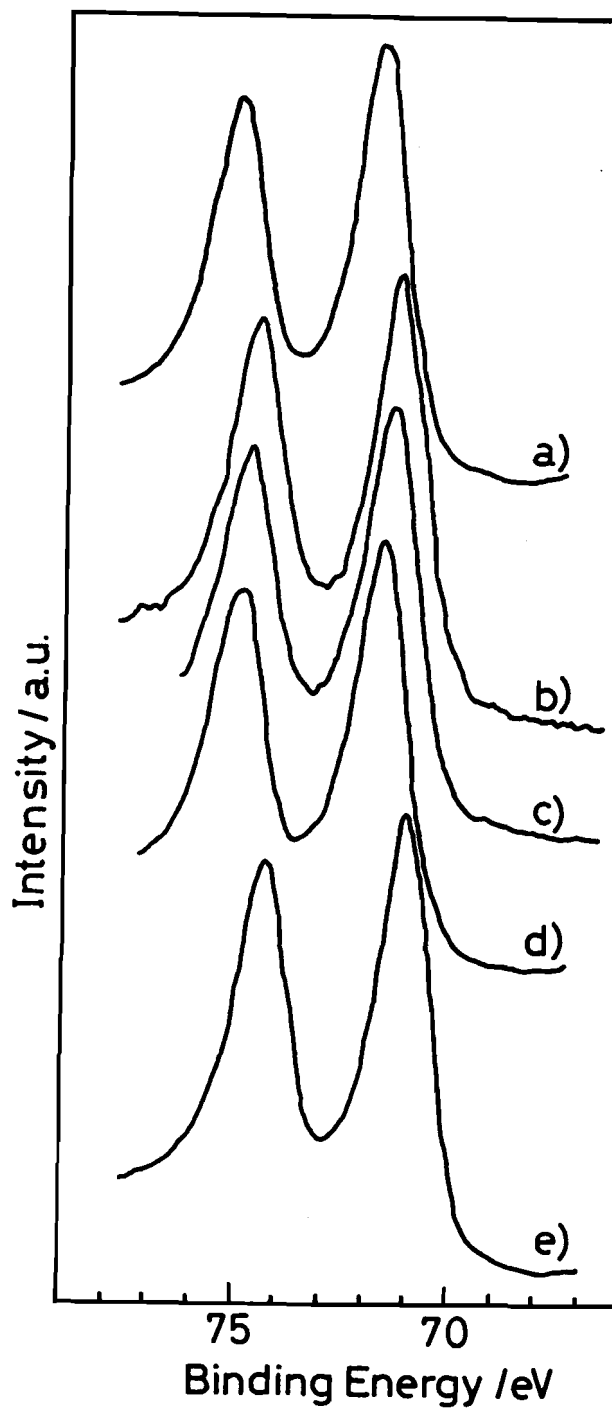


Fig. 5-6 Pt 4f XPS spectra of Pt foil model catalysts  
a: LCl-673, b: LCl-1073, c: UCl-673, d: UCl-1073,  
e: Pt foil as washed

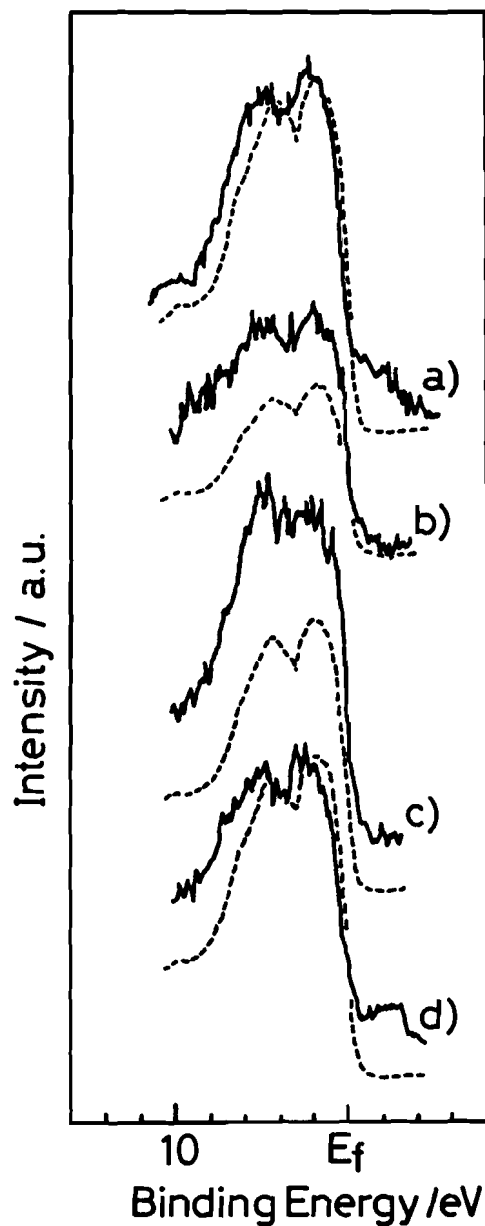


Fig. 5-7 Pt valence band XPS spectra of Pt foil model catalysts

a: LCl-673, b: LCl-1073, c: UCl-673, d: UCl-1073

The dashed lines in the figure indicate a corresponding valence band spectrum of Pt foil as washed

Table 5-3 Binding energy of Pt 4f peak and Cl 2p peak, and chlorine content

Catalyst	Pt 4f <sub>7/2</sub> <sup>1)</sup>	Pt 4f <sub>5/2</sub> <sup>1)</sup>	Cl 2p <sup>1)</sup>	Cl/Pt <sup>2)</sup>
LCl-673	71.6	74.9	197.6	0.16
LCl-1073 <sup>4)</sup>	71.1	74.4	-	n.d. <sup>3)</sup>
UCl-673 <sup>4)</sup>	71.3	74.7	-	n.d. <sup>3)</sup>
UCl-1073	71.6	74.9	-	n.d. <sup>3)</sup>
Pt foil	71.1	74.5	-	-
Pt(metal)	70.7~72.0	-	Ref. [16~18]	

1) Binding energy in eV, 2) atomic ratio, 3) not detected, 4) Al-K $\alpha$  ray was used as excitation.

Fig. 5-6に各Pt箔のPt 4fスペクトルをFig. 5-7に価電子帯(Pt 5d)スペクトルを示した。またPtの4f<sub>7/2</sub>および4f<sub>5/2</sub>のピーク位置および塩素の残留量をTable 5-3に示した。Fig. 5-6に示したように、Clのドーピングの有無と各処理の異なるPt箔のPt 4fスペクトルおよびPt価電子帯スペクトルのピーク位置および形状はほぼ同じであり、Clドーピングや処理によって表面の電子状態には顕著な変化は生じない。またTable 5-3に示したようにドーピングした塩素はLCl-673上においてのみ観測された。

このようにClをドーピングした表面を1,073 KでUHV処理すると表面が乱れ凹凸にとんだ表面が生成するが、表面のPtの電子状態には変化がみられない。以上の結果は、UHV処理は、表面の清浄化やその清浄化に伴う電子状態の変化をもたらすのではなく、表面の構造の変化を引き起こすことを明確に示している。

## 5-4 結 論

本章では、ClドーブPt箔をモデル表面として、超高真空処理による触媒表面の構造変化、形態変化を走査電子顕微鏡を用いて直接観察を行った。得られた結果および重要な結論を以下にまとめた。

1. ClドーブしたPt箔を1,073 Kで超高真空加熱処理することにより、約1 $\mu$ m高さの多数段差が生成した。このPt箔モデル表面の構造変化には、超高真空雰囲気、1,073 Kの高温およびClのドーブの3条件全てが必要であった。
2. Clのドーブの有無、処理温度および雰囲気のいずれにとっても、Pt箔表面の電子状態には顕著な変化が認められなかった。

以上の結果は、超高真空処理による触媒の変化が表面の電子状態の変化ではなく、形状の変化であることを示している。

## 5-5 引用文献

- [1] G.A. Somorjai, *Science* (Washington D.C.), 201, 489 (1978).
- [2] G.A. Somorjai, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 18, 173 (1978).
- [3] G.A. Somorjai, *Acc. Chem. Res.*, 9, 248 (1976).
- [4] J.C. Buchholz and G.A. Somorjai, *ibid*, 9, 333 (1976).
- [5] L.L. Kesmodel and G.A. Somorjai, *ibid*, 9, 392 (1976).
- [6] I. Toyoshima and G.A. Somorjai, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 19, 105 (1978).
- [7] G.A. Somorjai, *Pure Appl. Chem.*, 50, 963 (1978).

- [8] G.A. Somorjai, *Angew. Chem.*, 16, 94 (1977).
- [9] S. Nishiyama, S. Matsuura, H. Morita, S. Tsuruya, and M. Masai, *Appl. Catal.*, 15, 185 (1985).
- [10] S. Nishiyama, K. Yoshioka, S. Tsuruya, and M. Masai, *Le Vide Les Couches Minces*, 42, 47 (1987).
- [11] S. Nishiyama, K. Yoshioka, S. Matsuura, S. Tsuruya, and M. Masai, *Reac. Kinet. Catal. Lett.*, 33, 405 (1987).
- [12] Y. Ishikawa, N. Ikeda, M. Kenmochi, and T. Ichinokawa, *Surf. Sci.*, 159, 256 (1985).
- [13] J.-K. Zuo, R.A. Harper, and G.-C. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 250 (1987).
- [14] M. Nijs, E.K. Riedel, E.H. Conrad, and T. Engel, *Phys. Rev. Lett.*, 55, 1689 (1985).
- [15] E.H. Conrad, R.M. Aten, D.S. Kaufman, L.D. Allen, T. Engel, M. Nijs, and E.K. Riedel, *J. Chem. Phys.*, 84, 1015 (1986).
- [16] T.A. Carlson, "Photoelectron and Auger Spectroscopy", Plenum Press, New York, 1975, page 372.
- [17] S. Hüfner and G.K. Wertheim, *Phys. Rev.*, B-11, 678 (1975).
- [18] J.P. Delrue, J.J. Pireaux and R. Caudano, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19, 257 (1981).

## 第六章

## 総括

本研究で得られた全ての結果を今一度まとめると、下記のTable 6-1のとおりとなる。すなわち、Pd, PtあるいはRh多結晶を超高真空雰囲気下で加熱処理することにより、1)H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応およびエチレンの水素化反応の活性が上昇し、2)活性化エネルギーが減少した。3)粉末X線回折パターンでの高Miller指数面の回折強度が増大した。4)吸着COの低波数側へのシフトが観測された。5)Pt箔の表面の乱れが観測された。これらの結果と加熱処理効果が現れる処理温度がPd<Pt<Rhの順で高温を要したこと、これは、金属の融点の序列と同一であること、さらに表面の乱れを起こすためには、超高真空雰囲気とHClなどの不純物が必要であることから、超高真空加熱処理によるこれら貴金属触媒

Table 6-1 Important results revealed in this thesis

by UHV treatment	
Activity	increased
Activation energy	lowered
XRD powder pattern high-index faces	enriched intensity
IR adsorbed CO	peak shift to lower wavenumber side
SEM surface roughening	observed



の変化が処理により不純物が脱離しその際に表面が乱れ凹凸に富んだ表面が生成することに起因するとわかった。これは単結晶モデル触媒表面上の高活性サイトを有するstepやkink面に対応するものであろう。

本研究によって、次の2点が初めて明らかになった。

1. 超高真空加熱処理により触媒中に含まれる不純物が脱離放出され表面が乱れることがわかった。

著者の1985年Applied Catalysis誌に超高真空加熱処理効果についての一連の論文の最初の報告の後、Si単結晶表面上での超高真空加熱処理による構造変化やNi step表面の構造変化が報告された。本研究での結果は、超高真空加熱処理による多結晶触媒表面の変化を見出した初めての例であらう。

2. 貴金属多結晶触媒を超高真空加熱処理することにより、表面の性質が変化し触媒活性が上昇した。

多結晶触媒において、単結晶モデル表面で提唱されているstep面やkink面などの凹凸に富んだ表面の生成が高活性の原因であることを直接示した初めての例であらう。

## 謝 辞

数多くの方々の多大なる御援助が本論文を成したことをここで記し、御礼申し上げます。

本論文の草稿の査読はもちろんのこと、著者が神戸大学に助手として奉職して以来、公私にわたり御指導いただき、さらに、本論文の中心を成す投稿論文の一字一句に至るまでの明晰かつ厳密な議論、また、研究者とは如何にあるべきかを常に説かれた神戸大学教授 正井満夫 博士に心から感謝いたします。

実験室において常に身近におられ、未熟な著者を指導していただき、さらに、本研究に対し様々な角度から有益なる討論をしていただいた神戸大学助手 鶴谷 滋 博士に深く感謝いたします。

先輩の立場から、論文作成について数多くの御助言をいただいた神戸大学助手 馬場俊秀 博士に深く謝意を表したいと思います。

本研究で用いた実験装置の作製にあたり、その卓越したガラス細工技術で御尽力をいただいた神戸大学技官 野村憲司 氏に謝意を表したいと思います。

最後に、本研究の実験に、実際に協力していただいた神戸大学工学部 化学工学科 第2講座の学生諸君に感謝いたします。