

PDF issue: 2024-06-30

超高真空加熱処理した貴金属表面の活性

西山, 覚

<mark>(Degree)</mark> 博士(工学)

(Date of Degree) 1988-09-30

(Date of Publication) 2008-10-31

(Resource Type) doctoral thesis

(Report Number) こ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(≦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H2-D2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(H2PtCl6·6H2O)を直接超高真空下で加熱処理しH2-D2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HCI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。H2-D2交換反応で極めて高い活性を示したH2PtCl6·6H2O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H2-D2交換反応で高 活性を示したH2PtCl6.6H2O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 観察にから、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/SiO2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/SiO2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⁻¹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/SiO2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。

塩素をドープした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。

塩素をドープしたPt箔を1,073 Kで超高真空加熱処理することにより、1 µm高さの段差が多数観測された。Pt箔表面の形状の変化は、塩素をドープした Pt箔を1,073 Kで超高真空加熱処理したときのみに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H2-D2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				

- 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
- 総 括 第6章 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原子がの方が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



- 1 -

cuboctahedron[2]を示す。このcuboctahedronの面境界すなわち、角,陵あるいは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B5サイトなどの特別な場所が見られる。この角,陵あるいはB5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 B₅ 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)× (100)]), c:(10,8,7) kink surface ([7(111)×(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H2-D2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H2-D2交換活 性を比較した。H2-D2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。Baro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 ビ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+torrから数+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

- 6 -

React. type ¹⁾	Form	Temp. Range (K)	Pressure (torr)	E (kJ/mol)	A	Ref.
1	foil	405~505	?	36.2	-	45
1	wire	150 ²⁾	1.2	11	2.1×10 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 ₂	on SiO ₂	77~203	65	2	-	47
2	(111) ⁴⁾	298~526	M.B. ⁵⁾	65±2.1	8±3×10 ⁴ sec	23
2	(332) ⁴⁾	298~526	M.B. ⁵⁾	54.5±1.7	$2.7\pm1 imes$ 10 ⁵ sec	23

Table 1-1Hydrogen equilibration reactions over singlecrystalline and polycrystalline Pt catalysts

1) para-H₂+ortho-H₂ (1), H₂+D₂+2HD (2); 2) mean value; 3) A is in molecules/cm²/sec; 4) single crystal surface; 5) molecular beam method under UHV condition, beam intensity= 10^{13} ~ 10^{14} molecules/cm²/sec

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H2-D2交換反応あるいはpara-H2→ortho-H2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H2-D2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、VM族貴金属上でのH2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

Form	T _{ads} (K)	Pads	Eads (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	2~7×10-3 torr	88(β ₂);50(β ₁);34(γ) +8(θ>1)	48
Black	420	l atm	130(0.15)+100(0.5)+ 65(0.9);12(0.9+1.35)	49
Film	120~600	10 ⁻⁶ ~ 6×10 ⁻⁴ torr	67(0~0.4)+25(0.7)	50
Tip ¹⁾	78;300	Vacuum	108;92(β ₂);75~79(β ₁); 25(γ)	51
Dispersed	300;900	300 torr	117(β ₂);100(β ₁)	52

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

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、H2-D2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/Al₂O₃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応して考 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SiO2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H2-D2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H2-D2交換反応の活性がが上昇することをApplied Catalysis誌に 報告した。超高真空加熱処理によりに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-1)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い出した初めて 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 µmの(111)面に対 し1.4 µm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, H2-D2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いついて議論する。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., <u>15</u>,189 (1969)
- [3] O.L. Pérez, D.Romeu, and M.J. Yacamán, Appl. Surf. Sci., <u>13</u>, 402 (1982).
- [4] R. Van Hardeveld and F. Hartog, "Advances in Catlysis", <u>22</u>, 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., <u>18</u>, 173 (1978).
- [8] G.A. Somorjai, Acc. Chem. Res., <u>9</u>, 248 (1976).
- [9] J.C. Buchholz and G.A. Somorjai, *ibid*, <u>9</u>, 333 (1976).
- [10] L.L. Kesmodel and G.A. Somorjai, *ibid*, <u>9</u>, 392 (1976).
- [11] I. Toyoshima and G.A. Somorjai, Catal. Rev.-Sci. Eng., <u>19</u>, 105 (1978).
- [12] G.A. Somorjai, Pure Appl. Chem., <u>50</u>, 963 (1978).
- [13] G.A. Somorjai, Angew. Chem., <u>16</u>, 94 (1977).
- [14] R.W. Joyner, B. Lang, and G.A. Somorjai, J. Catal., <u>27</u>, 405 (1972).
- [15] D.W. Blakely and G.A. Somorjai, J. Catal., <u>42</u>, 181 (1976).

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

- 12 -

- [32] A. Winkler and K.D. Rendulic, Surf. Sci., <u>118</u>, 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., <u>13</u>, 301 (1976).
- [35] L.A. Delouise and N. Winograd, Surf. Sci., <u>159</u>, 199 (1985).
- [36] H.A.C.M. Hendrikx and B.E. Nieuwenhuys, Surf. Sci., <u>175</u>, 185 (1986).
- [37] G.C. Bond, "Catalysis by Metals", Academic Press, London, 1962.
- [38] Z. Paál and P.G. Menon, Catal. Rev.-Sci. Eng., <u>25</u>, 229 (1983).
- [39] M. Boudart, CHEMTECH, <u>16</u>, 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., <u>15</u>, 185 (1985).
- [43] Y. Ishikawa, N. Ikeda, M. Kenmochi, and T. Ichinokawa, Surf. Sci., <u>159</u>, 256 (1985).
- [44] F.P. Bowden and A.E. Hanwell, *Nature*, <u>201</u>, 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., <u>67</u>, 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), <u>9</u>, 61.
- [48] J.J. Stephan, V. Ponec, and W.M.H. Sachtler, J. Catal., <u>37</u>, 81 (1975).
- [49] N.M. Popova, L.V. Babebkova, Yu.G. Kulyevskaya, and D.V.Sokolskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR, <u>229</u>, 1392 (1972).
- [50] M. Procop and J. Völter, Surf. Sci., <u>33</u>, 69 (1972).
- [51] B.E.Nieuwenhuys, Surf, Sci., <u>59</u>, 430 (1976).
- [52] J.-P. Candy, P. Fouilloux, and A.J. Renouprez, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, <u>76</u>, 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-diffned"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)面上でのそれの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H2-D2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H2-D2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(≦10⁻⁷ Pa, UHV)での 加熱処理により清浄化した表面上のH2-D2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SiO2担持触媒を調製した。

未担持Pd触媒(Pd粉末)は、Pd(NO₃)₂(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。SiO₂担持Pd触媒(Pd/SiO₂)は、日本化学工業製水ガラス3号(29 wt% SiO₂)より調製したSiO₂ゲル(350 m²/g)にPd(NO₃)₂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。

Treatment or Decomposition	Atomosphere	Temperature (K)	Abbrebiation
Decomposition ¹⁾ and reduction	LV	673	LD673
Treatment ²⁾	UHV	673	UT673
Treatment	UHV	1,073	UT1073
Decomposition	UHV	673	UD673
Decomposition	UHV	1,073	UD1073

Table 2-1 Pt powder catalysts studied in this thesis

1) Decomposition: Decomposition of H2PtCl6.6H2O

2) Treatment: Treatment of Pt powder

未担持Pt触媒(Pt粉末)はH₂PtCl₆·6H₂O(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,引続き 13.3 kPaの静置水素中で773 K,5時間還元して得た。SiO₂担持Pt触媒(Pt/SiO₂) は、Davison社製SiO₂ゲル grade 62 (295 m²/g)にH₂PtCl₆·6H₂O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/SiO₂の場合と同様であ る。

未担持Rh触媒(Rh粉末)は、Rh(NO3)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。H2PtCl6·6H2Oの結晶を乳鉢で細かく粉砕し 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_2-D_2 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。

H2PtCl6·6H2O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 H₂-D₂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H2/D2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 Siries 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 7×10⁻⁵ 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 l: 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 N₂ 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、H₂-D₂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、C₂H₄+H₂→C₂H₆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

-O-: initial treatment, -A-: 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H2PtCl6·6H2O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-〇-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 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ -O-: 1,073 K, - \triangle -: 673 K

H2-D2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H₂PtCl₆·6H₂O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4×10⁻⁷ Paで一定となるまでにはUHV処理

Temp,	Pt powder(B)	8wt% Pt/SiO2	5wt% Pt/SiO2	Rh powder
673 K	2.7×10 ⁷ Pa	4×10 ⁷ Pa	4 × 10 ⁷ Pa	2.7×10 ⁷ Po
1.073 K	4 ×10 ⁷ Pa	18 7 ×10 ⁶ Pa 28 44		9.3×10 ⁷ Po
1.273 K				
1.373 K			4 × 10 ⁷ Pa 18 28 44	

b

UHV decompo. Pt				
673K	1 073K			
18 1.3 × 10 ⁻⁶ Pa	3.9 × 10 ⁻⁷ Pa 18 36			

に比べ10倍以上の190時間を要した(-〇-)。これは後に記するようにH2PtCl6· 6H2O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H2PtCl6·6H2OのUHV分解中の脱離気体の質量ス ペクトルを示した。いづれの処理においてもm/e(質量/電荷)=18のH2Oの顕著 なピークが認められた。また、Pt触媒ではm/e=36のHCl、Rh粉末では m/e=28,44,46,60に窒素酸化物(それぞれN2,N2O,NO2,およびN2O2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H2PtCl6·6H2Oよ り、またRh粉末はRh(NO3)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H2-D2交換反応

2-3-2-1 Pd触媒

Fig. 2-6に12 wt%Pd/SiO2上でのH2-D2交換反応の転化率の経時変化を示した。H2-D2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。

 $(Xe/W) \ln (Xe/Xe-X) = kt$ (1)

ここで、Xeはその反応温度におけるH2-D2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 H2/D2混合気体の組成を実験条件と同じH2/D2/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。

H2-D2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_2-D_2 exchange reaction over 12 wt% Pd/SiO₂ $-\triangle$ -: HV ($\approx 10^{-5}$ Pa) treatmentat 673 K, $-\bigcirc$ -: 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原子中間体を経由して反応する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目 安となるであろう。

Fig. 2-6よりわかるように12 wt%Pd/SiO₂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(-〇-)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_2-D_2 exchange reaction over 12 wt% Pd/SiO₂ -O-: LV treatment ($\approx 10^{-2}$ Pa), -O-: HV (High Vacuum) treatment ($\approx 10^{-5}$ Pa), - \triangle -: UHV treatment ($\approx 10^{-7}$ Pa), at 673 K



Fig. 2-8 Arrhenius plots for H_2-D_2 exchange reaction over Pd powder $-\triangle$ -: LV treatmentat 673 K, $-\bigcirc$ -: 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/SiO₂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H₂-D₂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12wt%Pd/SiO2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473Kで水素還



元し同温LV(≈10⁻² Pa)で脱気し再びH₂-D₂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H₂とD₂の分子ビー ムを用いて交換反応を行った。(111)面上では、H₂-D₂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 $-\triangle$ -: LV treatment at 673 K, $-\bigcirc$ -: UHV treatment at 673 K, $-\bigcirc$ -: 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/SiO2触媒上でのH2-D2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(10⁻² 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/SiO2においても、1,073 KでのUHV処理によって活性の増大(-△-)(Fig. 2-





Catalyst	Treatment and Temp.(K)	Temp. Range (K)	E ^{l)} (kJ/mol)	A ²)
12 wt% Pd/SiO ₂	LV, 673	159~273	15.2	5.7×10 ³
12 wt% Pd/SiO ₂	UHV, 673	77~159	8.9	1.1×10 ³
Pd powder	LV, 673	373~473	29.2	9.3×10 ²
Pd powder	UHV, 673	323~473	21.4	2.7×10 ²
8 wt% Pt/SiO ₂	LV, 673	113~172	5.7	9.3×10 ²
8 wt% Pt/SiO2	UHV, 673	113~159	5.0	4.6×10 ²
8 wt% Pt/SiO ₂	UHV, 1073	77~142	3.8	3.4×10 ²
Pt powder	LV, 673	248~286	27	3.0×10 ⁴
Pt powder	UHV, 673	273~473	13	4.7
Pt powder	UHV, 1073	113~158	7.4	1.7×10 ²
Rh powder	LV, 673	224~296	34	9.8×10 ⁵
Rh powder	UHV, 673	225~271	34	5.4×10 ⁶
Rh powder	UHV, 1073	218~273	34	3.3×10 ⁶
Rh powder	UHV, 1273	206~246	19	1.9×10 ³
Rh powder	LV, 1273	227~264	50	2.9×10 ⁹
Rh powder ³⁾	UHV, 1273	193~227	28	7.0×10 ⁵

Table 2-2 Activation parameters for H₂-D₂ exchange reaction over UHV-treated catalysts

1) E: Activation energy, 2) A: Preexponential factor; min⁻¹·g-metal⁻¹, 3) UHV treatment of the Rh powder LVtreated at 1,273 K



Fig. 2-12 Arrhenius plots for H₂-D₂ 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H2-D2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。



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H2-D2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-

	Effect o	of UHV tre	atment ¹⁾	Molting	Heat of
Metal (673 K	1,073 K	1,273 K	point (K)	<pre>sublimation (kJ/mol)</pre>
Pd	yes	_	_	1,827	380
Pt	no	yes	-	2,046	564
Rh	no	no	yes	2,239	577

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

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 費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。これはこれら費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H2Oの脱離を観測した。以上を考え 合わせ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H2-D2交換反応に活性な活性点が生成するのであろ う。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 のような徴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 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$

 $-\triangle$ -: LD673, $-\bigcirc$ -: UT1073, $-\Box$ -: 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H2-D2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、H2PtCl6·6H2Oを直接超高真空中で分解し(UHV分解)H2-D2交換反応を行った。 Fig. 2-14にH2PtCl6·6H2OをUHV分解して得たPt粉末触媒上でのH2-D2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

React. type ¹⁾	Form	Temp. Range (K)	Pressure (torr)	E (kJ/mol)	A	Ref.
1	foil	405~505	?	36.2	-	22
1	wire	150 ²⁾	1.2	11	2.1×10 ²¹ 3)	23
	wire	273~603	65	31	-	24
Z	black	77~203	65	2	-	24
		203~303	65	13	-	24
Z	on \$102	77~203	65	2	-	24
2	LD673 powder	248~286	20	27	3×10 ⁴ 4)	This work
2	UD673 powder	273~473	20	13	4.7 4)	This work
2	UD673 powder	113~158	20	7.4	1.7×102 4)	This work
2	UD673 powder	77~159	20	2.4	1.24)	This work
2	UD1073 powder	77~142	20	1.2	4.8×10 ⁻¹ 4)	This work
2	(111) ⁵⁾	298~526	M.B. ⁶⁾	65±2.1	8±3×10 ⁴ sec	19
2	(332) ⁵⁾	298~526	M.B. ⁶⁾	54.5±1.7	$2.7\pm1\times$ 10 ⁵ sec	19

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

1) para-H₂+ortho-H₂ (1), H₂+D₂+2HD (2); 2) mean value; 3) A is in molecules/cm²/sec; 4) min⁻¹·g-metal⁻¹; 5) single crystal surface; 6) molecular beam method under UHV condition, beam intensity= 10^{13} ~ 10^{14} molecules/cm²/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H2-D2交換反応およびpara-H2→ortho-H2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H2-D2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。673Kおよび1,073K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H2-D2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 ベ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ろう。

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H2-D2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/SiO2上でのエチレンの水素化反応における転化率の



経時変化を、Fig. 2-6のH2-D2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/SiO₂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/SiO₂で活性の増大が Pt/SiO₂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/SiO₂ and 5 wt% Pt/SiO₂ -●-: LV-treated 12 wt% Pd/SiO₂ at 673 K, -○-: UHVtreated 12 wt% Pd/SiO₂ at 673 K, -▲-: LV-treated 5 wt% Pt/SiO₂ at 673 K, -△-: UHV-treated 5 wt% Pt/SiO₂ at 1,073 K

Catalyst	Treatment and Temp.(K)	Temp. Range (K)	E ¹⁾ (kJ/mol)	A ²)
12 wt% Pd/SiO ₂	LV, 673	273~285	38	7.5×10 ⁶
l2 wt% Pd/SiO ₂	UHV, 673	228~273	35	1.7×10 ⁷
5 wt% Pt/SiO ₂	LV, 673	203~223	43	4.0×10 ¹⁰
5 wt% Pt/SiO ₂	UHV, 1073	205~223	22	1.4×10 ⁹

Table 2-5 Activation parameters for hydrogenation of ethylene over Pd/SiO₂ and Pt/SiO₂

1) E: Activation energy, 2) A: Preexponential factor; min⁻¹·g-metal⁻¹

このようにUHV処理による活性増大の効果は、H2-D2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H2-D2交換反応を中心に して検討した。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10⁻⁷ Pa以下の超高真空下で加熱処理するとH₂-D₂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。

H2PtCl6·6H2O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.*, <u>30</u>, 1202 (1973).
- [3] G.A. Somorjai, Science (Washington D.C.), <u>201</u>, 489 (1978).
- [4] G.A. Somorjai, Catal. Rev.-Sci. Eng., <u>18</u>, 173 (1978).
- [5] G.A. Somorjai, Acc. Chem. Res., 9, 248 (1976).
- [6] J.C. Buchholz and G.A. Somorjai, *ibid*, <u>9</u>, 333 (1976).

- [7] L.L. Kesmodel and G.A. Somorjai, *ibid*, <u>9</u>, 392 (1976).
- [8] I. Toyoshima and G.A. Somorjai, Catal. Rev.-Sci. Eng., <u>19</u>, 105 (1978).
- [9] G.A. Somorjai, Pure Appl. Chem., <u>50</u>, 963 (1978).
- [10] G.A. Somorjai, Angew. Chem., <u>16</u>, 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., <u>15</u>, 185 (1985).
- [13]S. Nishiyama, K. Yoshioka, S. Tsuruya, and M. Masai, Le Vide Les Couches Minces, <u>42</u>, 47 (1987).
- [14] S. Nishiyama, K. Yoshioka, S. Matsuura, S. Tsuruya, and M. Masai, Reac. Kinetic. Catal. Lett., <u>33</u>, 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., <u>159</u>, 256 (1985).
- [17] J.J.F. Scholten and J.A. Konvalinka, J. Catal., <u>5</u>, 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., <u>70</u>, 2807 (1979).
- [20] J. Horiuchi, J. Res. Inst. Catal., Hokkaidou Univ., <u>6</u>, 250 (1958).
- [21] J. Horiuchi and M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., <u>30</u>, 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., <u>67</u>, 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), <u>9</u>, 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SiO2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H2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H2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, \odot 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-Ka (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。Pt4f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C1s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-Ka 測定範囲: 30<20<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 走查電子顕微鏡観察

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40kV(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、SiO2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。

$H_2 + 2M \rightarrow 2H-M$

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

平均粒子径 d=
$${5n_s \cdot M}\over Dp \cdot \rho \cdot Na$$

表面積
$$S = \frac{Dp \cdot Na}{M \cdot n_s}$$

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,pは密度,Na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/SiO₂, また1 wt% Pt/SiO₂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/SiO₂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/SiO₂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SiO₂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/SiO₂[12]およびPd/C[13]を用いてPdの粒子径とH₂-D₂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]。

		r.v	UHV	treatment	at
Catalyst		treatment	673 K	1,073 K	1,373 K
8 wt%	S ^{a)}	2.2	-	2.3	-
Pt/SiO ₂	d ^{b)}	106	-	102	-
5 wt%	S ^{a)}	22	-	_	3.1
Pt/SiO ₂	₫₽)	11	-	-	75
 1 wt%	S ^{a)}	44	44	-	-
Pt/SiO ₂	d ^{b)}	5.3	5.3	-	
5 wts	S ^{a)}	67	98	-	-
Pd/SiO ₂	₫₽)	6.2	4.2	-	-

Table 3-1 Metal surface area and particle size

a) S: Surface area of metal in m^2/g -metal

b) d: Particle size in nm

本研究では、Pd, Ptともに粒子径が4nm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粉末およびびH2PtCl6·6H2O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。Pt4fピークをFig.3-3に示した。Fig. 3-3でのPt4f7/2および4f5/2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

Catalysts	Pt 4f7/2	Pt 4f5/2	Cl 2p	Cl/Pt ^{a)}	
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 ₂	74.3	-	Ref.	[29]	
K ₂ PtCl ₄	74.4	-	Ref.	[29]	
PtO	73.3	-	Ref.	[29]	

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

a) atomic ratio, b) not detected

していないPt粉末LD673はPt4f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4f7/2を、高結合エネルギー側は4f5/2軌道のピークである。 4f7/2ピークのうち71.5 eVのピークはPt⁰のPt金属に帰属され、73.2 eVのピー クはPtOやPtCl2中のPt²⁺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Pt²⁺)の 2種が存在する。一方、1,073 KでUHV処理したPt粉末UT1073のPt4f7/2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。H2-D2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.

H2PtCl6.6H2OをUHV分解して得たPt粉末UD673およびUD1073のPt4f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 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(Cl/Pt=0.23)。塩素の残留量とH₂-D₂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≈UD1073=UT1073<UD673≪LD673であるが、一方活性化エネルギーは、 UD1073<UD673<UT1073<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、Pt4f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H2-D2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)にあたえる影響を検討した。

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

- 55 -



Fig. 3-6 XRD powder patterns of UHV-treated 12 wt% Pd/SiO₂



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/SiO₂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/SiO₂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/SiO2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/SiO₂
 - 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H2-D2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重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の度合いによる回 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H₂-D₂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、H2-D2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H2PtCl6·6H2O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H2-D2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、BMが測定試料のピークの積分幅、BS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。

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

ここで λ は、X線の波長(Cu-Ka: 1.54×10⁻¹ nm)、 θ 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

- 62 -

Miller index (hkl) 20/deg. ^{a)}	LD673 ^{b)}		UD1073 ^{b)}	
	20/deg.	d/nm ^{c)}	20/deg.	d/nm ^{c)}
(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

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

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±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かとなっ た。

3-3-4 走查電子顕微鏡観察



5 µm

Fig. 3-11 SEM image of LD673 The bar indicates 5 μm -length.


5 µm

Fig. 3-12 SEM image of UD1073 The bar indicates 5 μm -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 µm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、H2PtCl6·6H2O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 なっかた。

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., <u>87</u>, 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., <u>18</u>, 173 (1978).
- [5] G.A. Somorjai, Acc. Chem. Res., 9, 248 (1976).
- [6] J.C. Buchholz and G.A. Somorjai, *ibid*, <u>9</u>, 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., <u>19</u>, 105 (1978).
- [9] G.A. Somorjai, Pure Appl. Chem., <u>50</u>, 963 (1978).
- [10] G.A. Somorjai, Angew. Chem., <u>16</u>, 94 (1977).
- [11] P.C. Cartier and R.R. Rye, J. Catal., <u>32</u>, 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., <u>77</u>, 219 (1978).
- [15] J.P. Delrue, J.J. Pireaux, and R. Caudano, J. Vac. Sci. Technol., <u>19</u>, 257 (1981).
- [16] G.A. Somorjai, Science (Washington D.C.), <u>201</u>, 489 (1978).
- [17] G.A. Somorjai, Catal. Rev.-Sci. Eng., <u>18</u>, 173 (1978).
- [18] G.A. Somorjai, Acc. Chem. Res., <u>9</u>, 248 (1976).
- [19] J.C. Buchholz and G.A. Somorjai, *ibid*, <u>9</u>, 333 (1976).
- [20] L.L. Kesmodel and G.A. Somorjai, *ibid*, <u>9</u>, 392 (1976).
- [21] I. Toyoshima and G.A. Somorjai, Catal. Rev.-Sci. Eng., <u>19</u>, 105 (1978).
- [22] G.A. Somorjai, Pure Appl. Chem., <u>50</u>, 963 (1978).
- [23] G.A. Somorjai, Angew. Chem., <u>16</u>, 94 (1977).
- [24] R.W. Joyner, B. Lang, and G.A. Somorjai, J. Catal., <u>27</u>, 405 (1972).
- [25] D.W. Blakely and G.A. Somorjai, J. Catal., <u>42</u>, 181 (1976).
- [26] A.M. Baró and H. Ibach, Surf. Sci., <u>92</u>, 237 (1980).
- [27] Y. Iwasawa, R. Mason, M. Textor, and G.A. Somorjai, Chem Phys. Lett., <u>44</u>, 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.*, <u>B-11</u>, 678 (1975).

[31] J.P. Delrue, J.J. Pireaux and R. Caudano, J. Vac. Sci. Technol., <u>19</u>, 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/SiO2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 Unocuppied Molecular Orbital,最低空準位)およびHOMO(Highest Ocuppied 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

(2π*)の空軌道であり、HOMOが非結合性(わずかに結合性を示す)(50)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5o非共有電子対が配 位し結合を形成し、かつCOの2π*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5o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、2π*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2π*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[Pt₃(CO)₃(μ -CO)₃] n^{2-} (n=2~5)のIRスペクトルを測定した。n=2の錯体[Pt₃(CO)₃(μ -CO)₃] 2^{2-} は、 1,990 cm⁻¹にPtに直線的に配位した(リニア型)COの吸収が、1,775 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 [Pt₃(CO)₃(μ -CO)₃] 5^{2-} では、リニア型が2,055 cm⁻¹、ブリッジ型が1,870 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上の陰電荷がが減少し2 π *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/SiO₂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
 l: 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/SiO2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 リースフリー赤外セル中透過法で測定した。5wt%Pt/SiO2触媒30~40mg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⁻¹, 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。



- 74 -



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/SiO₂およびUHV処理Pt/SiO₂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/SiO2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/SiO2およびUHV処理したPt/SiO2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/SiO₂(A)およびUHV処理したPt/SiO₂(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⁻¹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⁻¹の領域にみられ る幅広な吸収は担体であるSiO₂に起因するものである。LV処理Pt/SiO₂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/SiO₂
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/SiO2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ICO/ISiO2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⁻¹付近のSiO2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





したように、UHV処理したPt/SiO2上(-○-)での吸着COピークの強度は、 LV処理Pt/SiO2(-△-)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/SiO2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/SiO2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/SiO2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/SiO2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/SiO₂ 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/SiO₂ 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ビ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/SiO2上での吸着COの吸収波数のカー ブ(-〇-)は、LV処理したPt/SiO2上のそれ(- \triangle -)より低波数側に位置し、 UHV処理Pt/SiO2上の吸着COはLV処理Pt/SiO2上の吸着COよりも低波数側に ビ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、Pt5d軌道からCO2 π *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

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

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

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

ち、Pt/SiO2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。

Bradshow, 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⁻¹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⁻¹に吸収ピークが現れた。これは、stepサイトkinkサイトでは、2,067~2,077 cm⁻¹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/SiO2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(CH3-)中のC-H伸縮振動およびメチ レン基(-CH2-)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 CH₃-CH₂-Pt に起因すると考えられる。EischensおよびPleskin[9]も ン 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/SiO₂ 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 $C_2H_4+H_2$)

いることの目安となる。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どうかがわかる。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: $C_2H_4+H_2$ adsorption after e (with gaseous $C_2H_4+H_2$)
- 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

Treatment	Wavenumber of adsorbed species (cm ⁻¹)	Assignment[17]
	3132 }	C-H streching in
	3077 J	CH2=
Gaseous ethylene	3013	C-H streching in CH ₂ =
	2989	C-H streching in
	2968 J	CH ₂ =
	3124(m) }	C-H streching in
$C_{2}H_{4}$ adsorbed on	3077(m)	CH ₂ =
H ₂ -preadsorbed surface	3010(m)	
(with gaseous ethylene)	2987(m) }	C-H streching in
	2965(m) J	CH ₂ =
	3018(s)	
C.U. and U.	2968(s)	C-H streching in CH2- or in -CH2-
adsorbed on clesn	2955(s)	
surface (with gaseous C ₂ H ₄	2933(s)	
and H ₂)	2894(m)	
	2880(w)	C-H streching in CH3-
	2777(vw)	

Table 4-2 Wavenumber of adsorbed species of ethylene on LV-treated Pt/SiO₂

Treatment	Wavenumber of adsorbed species (cm ⁻¹)	Assignment[17]
	3124(w)	C-H streching in
	3077(w) 5	CH ₂ =
C ₂ H ₄ +H ₂ adsorbed on CO-preadsorbed	3007(w)	
surface which was evacuated at room	2989(w)	C-H streching in
tempetarure	2968(w)	CH ₂ =
	2957(w)	C-H streching in CH3-
	2936(w)	
	2896(w)	
	3008(s)	
$C_{2}H_{4}+H_{2}$ adsorbed on	2968(s)	C-H streching in
CO-preadsorbed surface which was	2955(s)	CH ₃ - or -CH ₂ -
evacuated at 373K (with gaseous	2933(s)	
C ₂ H ₄ +H ₂)	2893(w)	
	2880(vw)	C-H streching in CH3-
	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CH₂=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373K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373K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/SiO2触媒上の吸着COは、373K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/SiO2においても行い、結果をFig.4-8a~cに示した。C-H伸縮領域の吸収ビ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ビークがみられた。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がみられるのみである。ス ペクトルhで示した373K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、373K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473K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1であ



- Fig. 4-8 IR spectra of C_2H_4 adsorbed on UHV-treated 5 wt% Pt/SiO₂ on which CO was pre-adsorbed
 - a: background
 - b: $C_2H_4+H_2$ adsorption (with gaseous $C_2H_4+H_2$)
 - c: evacuation at room temperature after b
 - d: CO adsorption after c (with gaseous CO)
 - e: evacuation at room temperature after d
 - f: $C_2H_4+H_2$ adsorption after e (with gaseous $C_2H_4+H_2$)



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

- 1: $C_2H_4+H_2$ adsorption after k (with gaseous $C_2H_4+H_2$)
- m: evacuation at room temperature after 1

Treatment	Wavenumber of adsorbed species (cm ⁻¹)	Assignment[17]
	3005(s)	
	2968(s)	C-H streching in CH1- or -CH2-
$C_{2}H_{4}+H_{2}$ adsorbed on	2955(s)	
clean surface with gaseous C ₂ H ₄ +H ₂	2931(s)	
-	2893(m)	
	2880(m)	
	2777(w)	
	2753(w)	
C-U-+U addarhad on	3140(w) }	C-H streching in
CO-preadsorbed	3076(w)	CH ₂ =
surface which was evacuated at room	3018(w)	C-H streching in CH ₂ =
tempetarure (with gaseous C ₂ H ₄ +H ₂)	2989(w)	C-H streching in CH ₂ =
2.	2971(w)	C-H streching in CH3-

Table 4-3 Wavenumber of adsorbed species of ethylene on UHV-treated Pt/SiO₂

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/SiO2触媒上の吸着COは、LV処理 Pt/SiO2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/SiO2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/SiO2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。
- 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,<u>18</u>,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., <u>60</u>, 194 (1956).
- [8] A.C. Yang and C.W. Garland, J. Phys. Chem., <u>61</u>, 1504 (1957).
- [9] J.T. Yates and C.W. Garland, J. Phys. Chem., <u>65</u>, 617 (1961).
- [10] O. Beeck, Rev. Modern Phys., <u>17</u>, 61 (1945).
- [11] B.E. Hayden, K. Kretzschmar, A.M. Bradshaw, and R.G. Greenler, Surf. Sci., <u>149</u>, 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., <u>69</u>, 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H2-D2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℃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℃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(≈5×10⁻⁹ 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プし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)をドープしたPt箔を調 製した。Cl・のドープは洗浄したPt箔を1mol/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・をドープ

Sample	Temperature	Atomosphere	Cl ⁻ dope	Abbreviation ¹⁾
	673 K	LV ²)	yes	LC1-673
Pt foil	673 K	UHV ³)	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

Table 5-1 Pt foils thermally treated in various conditions

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雰囲気で所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CI・のドープの有無の異なる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(≈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-Ka(1,253.6 eV)およびAl-Ka(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をドープしたPt箔、Fig. 5-5がClをドープしていないものである。 Fig. 5-1に示した LCl-673の表面のSEM像を示したが、Cl・のドープにによって 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UCl-673の表面のSEM像を示したが、LCl-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LCl-1073の表面のSEM像を示した。Cl・でドープしたPt箔を10⁻² Paの真空下1,073K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 化は認められなっかた。Fig. 5-4にUCl-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 µm

Fig. 5-1 SEM image of LCl-673 The bar indicates 5 μ m-length.



10 µm

Fig. 5-2 SEM image of UC1-673 The bar indicates 10 μm -length.



10 µm

Fig. 5-3 SEM image of LCl-1073 The bar indicates 10 μm -length.



10 µm

Fig. 5-4 SEM image of UC1-1073 The bar indicates 10 μm -length.



10 µm

Fig. 5-5 SEM image of U-1073 The bar indicates 10 µm-length.

Sample	Temperature	Atomosphere	Cl ⁻ 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

Table 5-2 Surface roughening behavoir of Cl⁻-doped Pt foil

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・のドーブ,1,073 Kの処理温度およびUHV雰囲 気の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H2-D2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: LC1-673, b: LC1-1073, c: UC1-673, d: UC1-1073, e: Pt foil as washed



Catalyst	Pt 4f7/2 ¹⁾	Pt 4f _{5/2} 1)	Cl 2p ¹⁾	Cl/Pt ²⁾	
LC1-673	71.6	74.9	197.6	0.16	
LC1-1073 ⁴⁾	71.1	74.4	-	n.d. ³⁾	
UC1-673 ⁴⁾	71.3	74.7	-	n.d. ³⁾	
UC1-1073	71.6	74.9	-	n.d. ³⁾	
Pt foil	71.1	74.5	-	-	
Pt(metal)	70.7~72.0	-	Ref.	[16~18]	

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

1) Binding energy in eV, 2) atomic ratio, 3) not detected, 4) Al-K α ray was used as exitation.

Fig. 5-6に各Pt箔のPt4fスペクトルをFig. 5-7に価電子帯(Pt5d)スペクトル を示した。またPtの4f_{7/2}および4f_{5/2}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、CI・のドープの有無と各処理の異なる Pt箔のPt4f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、CI・ドープ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プした塩素はLCI-673上において のみ観測された。

このようにCI・をドープした表面を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·ドープ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。

- ClドープしたPt箔を1,073 Kで超高真空加熱処理することにより、約1µm 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のドープの3条件全てが必要であった。
- 2. Cl・のドープの有無,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.), <u>201</u>, 489 (1978).
- [2] G.A. Somorjai, Catal. Rev.-Sci. Eng., <u>18</u>, 173 (1978).
- [3] G.A. Somorjai, Acc. Chem. Res., <u>9</u>, 248 (1976).
- [4] J.C. Buchholz and G.A. Somorjai, *ibid*, <u>9</u>, 333 (1976).
- [5] L.L. Kesmodel and G.A. Somorjai, *ibid*, <u>9</u>, 392 (1976).
- [6] I. Toyoshima and G.A. Somorjai, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, <u>19</u>, 105 (1978).
- [7] G.A. Somorjai, Pure Appl. Chem., <u>50</u>, 963 (1978).

- [8] G.A. Somorjai, Angew. Chem., <u>16</u>, 94 (1977).
- [9] S. Nishiyama, S. Matsuura, H. Morita, S. Tsuruya, and M. Masai, Appl. Catal., <u>15</u>, 185 (1985).
- [10] S. Nishiyama, K. Yoshioka, S. Tsuruya, and M. Masai, Le Vide Les Couches Minces, <u>42</u>, 47 (1987).
- [11] S. Nishiyama, K. Yoshioka, S. Matsuura, S. Tsuruya, and M. Masai, Reac. Kinet. Catal. Lett., <u>33</u>, 405 (1987).
- [12] Y. Ishikawa, N. Ikeda, M. Kenmochi, and T. Ichinokawa, Surf. Sci., <u>159</u>, 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., <u>55</u>, 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., <u>84</u>, 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., <u>19</u>, 257 (1981).

第六章

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)H2-D2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

	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		

Table 6-1 Important results revealed in this thesis

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。

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。