

「単一分子・原子レベルの反応制御」
平成7年度採択研究代表者

岩澤 康裕

(東京大学大学院理学系研究科 教授)

「極微細構造の化学設計と表面反応制御」

1. 研究実施の概要

目的の物質のみを合成する高效率活性触媒や原子レベルで制御された新機能素材を開発するためには、表面反応プロセスを完全に制御する必要がある。表面反応プロセスの完全制御は、表面化学プロセスが起こっている状態で、原子・分子の動きを直接捕らえ、プロセス全体を支配する素過程を解明するとともに、原子・分子レベルで表面の極微細構造を制御してはじめて達成される。本研究グループは、原子・分子レベルで単一分子及びその集団の表面化学プロセスを完全に制御した触媒反応を実現すること、および表面の新しい化学現象の発見を目標として、それに必要な極微細反応解析法を開発し、完全反応制御の基礎的知見を得るとともに、触媒反応機構の解明と表面反応制御技術の確立をはかっている。本年度は、新機能材料である層状遷移金属カーバイドの一つである Mo_2C (0001) 結晶面の構造を初めて明らかにする一方で、Re系層状結晶である SbRe_2O_6 の新規触媒特性を見いだした。また、 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 固定化触媒を用いて触媒の新概念"Surface Catalytic Reactions Assisted by Gas Phase Molecules"を提出した。さらに、多素子半導体検出型偏光全反射蛍光XAFS装置を作製し、活性表面の3次元構造解析を可能にした。今後さらに表面の新規化学現象の発見と新触媒開発を推進する。

2. 研究実施内容

グループA

(i) Mo_2C (0001) 表面の炭素原子像観察

Pt系の貴金属触媒に匹敵する高い触媒活性や選択性を示す遷移金属炭化物の優れた性質の発現の要因を明らかにするため、 Mo_2C 単結晶の(0001)表面の構造をSTMを用いて検討した。その結果、表面近傍の炭素量に依存して(3×3) $\text{R}30^\circ$ -honeycomb構造、一次元的zigzag chain からなるc(2×4)構造、

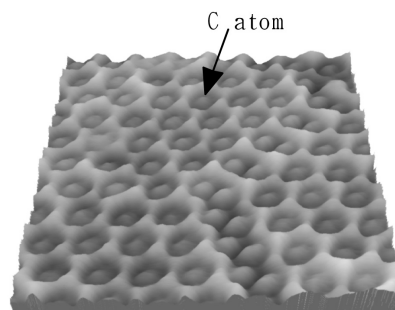


図1. Mo_2C (0001) (3×3) $\text{R}30^\circ$ -honeycomb 構造の高分解能STM像：
 $V_s=3\text{mV}$, $I_t=3.0\text{nA}$, $4.4 \times 4.3\text{nm}^2$.
2つのdomainがzigzag列およびペアになったC原子からなるdomain boundaryで隔てられている。

炭素クラスターなどの組織化された炭素表面構造が生成することを明らかにし、これらの構造中の個々の炭素原子を高分解能観察することに初めて成功した(図1)。

- (ii) 触媒概念"Surface Catalytic Reactions Assisted by Gas Phase Molecules"の提出
昨年度に引き続き、Co/Al₂O₃触媒上でのNO-CO反応において、我々が提出した触媒作用の新規概念"Surface Catalytic Reactions Assisted by Gas Phase Molecules"の機構について検討した。その結果、気相CO分子による吸着NO量、構造および反応性の著しい変化の要因が明らかになりつつある。
- (iii) 新規SbRe₂O₆複合酸化物触媒によるメタノールおよびイソブタン等の選択酸化

アンチモン-レニウム複合酸化物を用いて、メタノールの部分酸化反応、イソブタンおよびイソブチレンのアンモ酸化反応を行った。これまで、メタノールから一段でメチラールを合成する優れた触媒は報告されていないが、SbRe₂O₆触媒は93.5%もの高い選択率でメチラールを生成した。また、SbRe₂O₆触媒はイソブタンおよびイソブチレンのアンモ酸化によるメタクリロニトリル生成に活性を示し、低級炭化水素類のアンモ酸化反応に有望な触媒であることを発見した。

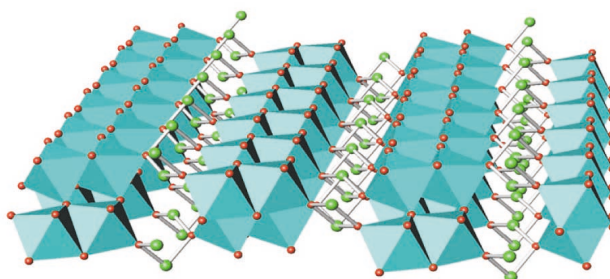


図2 SbRe₂O₆結晶

- (iv) Molecular Imprinting法による分子形状認識触媒の調製

アルミナ表面に、エステル加水分解反応中間体モデルのフォスフェートをテンプレートとして吸着させ、その周りにテトラメチルシランを加水分解してシリカ層を作り、テンプレート分子を洗い出すことにより、エステルの加水分解反応の中間体の形状を持つ細孔をアルミナ表面に作成した。この触媒はエステルの加水分解反応に反応分子形状選択性を示し、細孔に入るエステルは加水分解されたが、細孔より大きい分子は反応しないことを見いだした。

グループB

表面吸着種の反応および振動のダイナミクスを観測するため、波長可変ピコ秒赤外パルス(900-3700 cm⁻¹)のシステムを完成させた。チタンサファイア再生増

幅システムを用いた光パラメトリック発生/増幅、差周波発生を用い、時間幅 2 ps、エネルギー幅 13cm^{-1} 、繰り返し周波数 10 Hz を得た。アルミナの実験の準備段階として HM-20 モルデナイト型ゼオライト上に吸着したオレフィン類についての実験を行い、特定の振動モードを励起した際の反応過程に関する知見を得ることに成功した。同システムを用いて、アルミナ上の NO-CO 吸着分子のエネルギー移動に関する実験を現在進めている。

グループ C

気体分子の衝突が表面反応に与える影響を調べるには、気体分子の制御と表面反応評価が必要である。気体分子の制御には超音速分子線を、表面反応評価には吸着種の構造特定に適した赤外分光法を用いた。

表面反応として比較的単純であると考えられる脱離反応に対して衝突過程が及ぼす影響について調べた。実験は、あらかじめ窒素分子を吸着させておいた Ni (100) 基板表面に超音速分子線装置を用いて運動エネルギーを制御したキセノン原子を衝突させたときに窒素分子が脱離する現象を観測することによって行った。窒素分子が脱離する確率は、キセノン原子のエネルギーに依存しており約 0.8 eV 以上でエネルギーと共に増加することが分かった。また、キセノン原子が窒素分子をランダムに取り除くことがわかった。

グループ D

化学プロセス発現の中心的役割を果たす活性点の構造を調べるため、岩澤グループと共同で偏光全反射蛍光 XAFS 法を開発している。その特徴は、酸化物基板上に高分散した活性点構造を 3 次元的に解明できる偏光全反射蛍光 XAFS 法を、他の表面科学的手法である LEED、XPS と組み合わせ、多角的に活性点の構造を決定するものである。これを実現するため、超高真空チャンバーの製作と超高真空下で作動するゴニオメータを試作し、昨年度偏光全反射蛍光 XAFS の測定に成功した。本年度は、さらに、高感度でしかも回折線を除去することが出来る 19 素子固体検出器をこの装置に取り付け、偏光全反射 XAFS の測定を試みた。その結果、図 3 に示すように、試料からの回折線をその回折線を受けている検出器の計数を止めることで、容易に除くことが出来た。今後 19 素子固体検出装置を改造し、最終目標である高分散 Re 触媒および V 触媒の活性点構造解明を行う。

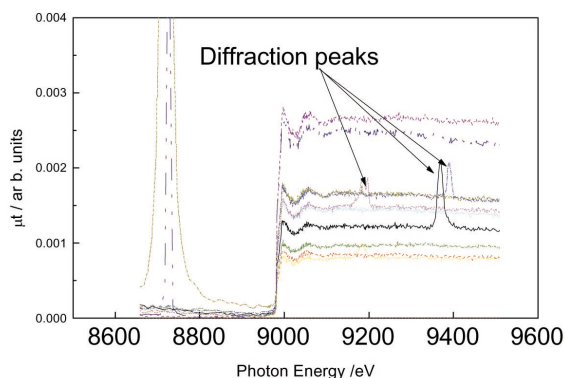


図 3

19 素子検出器の出力

3 つの detector が回折線を受けている。

3 . 主な研究成果の発表 (論文発表)

"Study of Gold Species in Iron-Oxide-Supported Gold Catalysts Derived from Gold-Phosphine Complex $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$ and As-Precipitated Wet $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ", A. P. Kozlova, A. I. Kozlov, S. Sugiyama, Y. Matsui, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *J. Catal.*, 181, 37-48 (1999).

"Reflection-Adsorption Infrared Spectroscopic Study on a CuOx/SiO_2 Model Catalyst Prepared by Spin-Coating on a $\text{SiO}_2/\text{W}/\text{Si}(100)$ Buried Metal Substrate", K. Fukui, I. Oshima, H. Oosterbeek, and Y. Iwasawa, *Chem. Phys. Lett.*, 299, 158-164 (1999).

"Zeolite-Encapsulated Vanadium Picolinate Peroxo Complexes Active for Catalytic Hydrocarbon Oxidations", A. Kozlov, A. Kozlova, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *J. Mol. Catal. A : Chemical*, 137, 223-237 (1999).

"Temperature-Programmed ESDIAD/TOF System as a New Technique for Characterization of Adsorbed Molecules and Reaction Intermediates", T. Sasaki, Y. Itai, and Y. Iwasawa, *Res. Chem. Intermed.*, 25, 157-175 (1999).

"Stepwise Synthesis and Structure Analysis of Mo Dimers in NaY Zeolite", K. Asakura, Y. Noguchi, and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B*, 103, 1051-1058 (1999).

"Imaging of Atomic-Scale Structure of Oxide Surfaces and Adsorbed Molecules by Noncontact Atomic Force Microscopy", K. Fukui, H. Onishi, and Y. Iwasawa, *Appl. Surf. Sci.*, 140, 259-264 (1999).

"X-ray Photoemission Electron Microscopy (XPEEM) as a New Promising Tool for the Real-Time Chemical Imaging of Active Surfaces", Y. Yamaguchi, S. Takakusagi, Y. Sakai, M. Kato, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *J. Mol. Catal., A: Chemical*, 141, 129-137 (1999).

"Pd L3-Edge XANES Spectra of Supported Pd Particles Induced by the Adsorption and the Absorption of Hydrogen", T. Kubota, Y. Kitajima, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72, 673-681 (1999).

"The condensation reaction of pyridine on $\text{TiO}_2(110)$:STM observation in the presence of the reactant atmosphere", S. Suzuki, H. Onishi, K. Fukui, and Y. Iwasawa, *Chem. Phys. Lett.*, 304, 225-230 (1999).

"Space-Correlation Analysis of Formate Ions Adsorbed on $\text{TiO}_2(110)$ ", H. Onishi, K. Fukui, and Y. Iwasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, 3830-3832 (1999).

"C-Terminated Reconstruction and C-Chain Structure on $\text{Mo}_2\text{C}(0001)$ Surface Studied by Low Energy Electron Diffraction and Scanning Tunneling Microscopy", R.-L. Lo, K. Fukui, S. Otani, S.T. Oyama, and Y. Iwasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, 3813-3815 (1999).

"Surface characterization of $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}(0001)$ ", T. P. St.Clair, S.T. Oyama, D.F. Cox, S.

Otani, Y. Ishizawa, R.-L. Lo, K. Fukui, and Y. Iwasawa, *Surf. Sci.*, 426, 187-198 (1999).

"Synthesis and characterization of rhodium oxide nanoparticles in mesoporous MCM-41", R. S. Mulukutla, K. Asakura, T. Kogure, S. Namba, and Y. Iwasawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 2027-2032 (1999).

"XAFS Study on the Structure of Mo species in NaY Zeolite Derived from Mo(CO)₆", K. Asakura, Y. Noguchi, and Y. Iwasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, 85-86 (1999).

"Anisotropic Arrangement of Mo Species Highly Dispersed on TiO₂(110) Surface Demonstrated by Polarization Dependent Total Reflection Fluorescence EXAFS", K. Asakura, W.-J. Chun, and Y. Iwasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, 40-43 (1999).

"Active Oxygen Species and Mechanism for Low-Temperature CO Oxidation Reaction on a TiO₂-Supported Au Catalyst Prepared from Au(PPh₃)(NO₃) and As-Precipitated Titanium Hydroxide", H. Liu, A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, T. Shido, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *J. Catal.*, 185, 252-264 (1999).

"CO-induced destruction of Cu(100)-(2x1)Li studied by HREELS", T. Sasaki, R. Tero, T. Sueyoshi, and Y. Iwasawa, *Surf. Sci.*, 427-428, 408-413 (1999).

"Active oxygen species and reaction mechanism for low-temperature CO oxidation on an Fe₂O₃-supported Au catalyst prepared from Au(PPh₃)(NO₃) and as-precipitated iron hydroxide", H. Liu, A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, T. Shido and Y. Iwasawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 2851-2860 (1999).

"Structure and Dynamic Behavior of Atoms and Molecules at Catalyst Model Surfaces", S. Suzuki, K. Fukui, H. Onishi and Y. Iwasawa, *Surf. Interface Anal.*, 28, 135-141 (1999).

"High resolution images of Mo₂C(0001)-(3x3)R30° structure by scanning tunneling microscopy", R. L. Lo, K. Fukui, S. Otani, and Y. Iwasawa, *Surf. Sci.*, 440, L857-862 (1999).

"Observation of a new ridge structure along steps on the MgO(100) surface by non-contact atomic force microscopy", K. Fukui, and Y. Iwasawa, *Surf. Sci.*, 441, 529-541 (1999).

"Structure and catalytic combustion activity of atomically dispersed Pt species at MgO surface", K. Asakura, H. Nagahiro, N. Ichikuni and Y. Iwasawa, *Appl. Catal. A*, 188, 313-324 (1999).

"A new aspect of catalysis at designed surfaces: the role of gas phase molecules in surface catalytic reactions", A. Yamaguchi, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 146, 65-76 (1999).

"Characterization of CO- and H₂- Adsorbed Au₆ Pt-Phosphine Clusters Supported on

SiO₂ by EXAFS, TPD, and FTIR", Y. Yuan, K. Asakura, H. Wan, K. Tsai, and Y. Iwasawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 72, 2643-2653 (1999).

"Real-time observation of the dehydrogenation processes of methanol on clean Ru (001) and Ru (001) - p (2x2) - O surfaces by a temperature-programmed electron-stimulated desorption ion angular distribution / time - of - flight system", T. Sasaki, Y. Itai, and Y. Iwasawa, Surf. Sci., 443, 44-56 (1999).

"A new approach to active supported Au catalysis", A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, H. Liu, and Y. Iwasawa, Appl. Catal. A: General, 182, 9-28 (1999).

"表面科学から触媒化学への複合的アプローチ" 福井賢一, 触媒, 41, 340-341 (1999).

"金属触媒の設計と触媒作用"紫藤貴文、岩澤康裕、季刊化学総説 “高次機能触媒の設計”, 41, 3-16 (1999).

"A Fourier Transform infrared study of collision induced desorption of N₂ on Ni(100) surface" T. Takaoka, M. Terahara, M. Sakai, and I. Kusunoki, J. Chem. phys., 111, 8251-8252 (1999).