

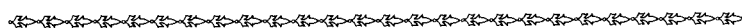
## 極微細構造の化学設計と表面反応制御

研究代表者 東大 理学系研究科 教授 岩澤 康裕  
共同研究者 東工大 資源研 助教授 和田 昭英  
同 東北大 多元物質研 教授 楠 勲  
同 北大 触媒化学センター 教授 朝倉 清高

### [ ポスター発表 ]

- 1) in situ 時間分析XAFSによる  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Y}$  の脱カルボニル過程の研究  
山口有朋、鈴木あかね<sup>○</sup>、紫藤貴文、稲田康宏、野村昌治、岩澤康裕
- 2) 新しい偏向全反射蛍光XAFS装置 朝倉清高<sup>○</sup>、田旺帝、谷沢靖洋、岩澤康裕
- 3) 偏向全反射蛍光XAFS法による  $\text{Cu}/\text{TiO}_2(110)$  の異方性構造解析  
谷沢靖洋<sup>○</sup>、田旺帝、紫藤貴文、朝倉清高、岩澤康裕
- 4) 偏向全反射蛍光EXAFS法を用いた  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  上の担持 Ni の立体構造解析  
居島薫<sup>○</sup>、朝倉清高、谷沢靖洋、紫藤貴文、岩澤康裕
- 5) マルチプローブを持つ新規X線電子放出顕微鏡システムの開発とそれを用いたメゾスコピックスケール表面ダイナミック過程の観察 高草木達<sup>○</sup>、福井賢一、朝倉清高、岩澤康裕
- 6) 非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM)を用いた  $\text{CeO}_2(111)$  表面の酸素原子欠陥構造の高分解能観察及び表面酸素原子の拡散の観察 生井勝康<sup>○</sup>、福井賢一、岩澤康裕
- 7) STM による  $\text{Mo}_2\text{C}(0001)$  表面上の炭素組織構造の高分解能観察と構造選択的新規エッチング反応の発見 福井賢一<sup>○</sup>、Rong-Li Lo、岩澤康裕
- 8) MOCVDを用いた  $\text{TiO}_2(110)$  表面上への均一サイズ Pt ナノ粒子生成のSTM観察とその粒子径制御機構の検討 福井賢一<sup>○</sup>、成行書史、岩澤康裕
- 9) 雰囲気制御型 AFT による  $\text{TiO}_2(110)$  表面上での Au フォスフィン錯体からの Au 微粒子生成過程の観察と Au 量子径の制御 福井賢一<sup>○</sup>、杉山聖、岩澤康裕
- 10)  $\text{TiO}_2(001)$  清浄表面の原子レベル構造と吸着分子により誘起されるナノスケール構造変化のSTM観察 手老龍吾<sup>○</sup>、福井賢一、岩澤康裕
- 11) HREELS による  $\text{Mo}(112)$  表面の酸素修飾・リン修飾表面の吸着状態と化学的特性の研究 佐々木岳彦<sup>○</sup>、後藤義雄、手老龍吾、福井賢一、岩澤康裕
- 12) 単結晶モリブデン酸化物の作成と超高真空原子間力顕微鏡による表面構造観察 鈴木秀士<sup>○</sup>、大南祐介、M.M.Shoaib、朝倉清高
- 13) アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  単結晶性薄膜の作製とその評価 小池祐一郎<sup>○</sup>、居島薫、鈴木秀士、朝倉清高
- 14) 電子線リソグラフィ法を用いた  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4/\text{VSbO}_4$  不均一規整薄膜触媒の作成とその評価 大南祐介<sup>○</sup>、鈴木秀士、居島薫、朝倉清高、中村基訓、武笠幸一、永瀬雅夫

- 15) Ni(100)上の吸着種の衝突誘起過程 高岡毅<sup>○</sup>、稲村美希、柳町悟司、楠 勲
- 16) Co<sup>II</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上のNOに対する気相COの効果 柳町悟司<sup>○</sup>、稲村美希、高岡毅、楠 勲
- 17) COの吸着したゼオライト水酸基の時間分解振動分光 和田昭英<sup>○</sup>、田辺衣加、恩田健
- 18) Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上でのNO+CO反応における新規反応機構  
Surface catalytic reactions assisted by gas phase molecules の発見  
山口有朋<sup>○</sup>、高橋一徹、紫藤貴文、岩澤康裕
- 19) TAPを用いたAu/Ti(OH)<sub>4</sub>\*上の高活性CO酸化反応の反応機構の研究  
マリア オレア<sup>○</sup>、国武真紀、紫藤貴文、岩澤康裕
- 20) 酸化鉄担持レニウム触媒によるメチラールの1段合成  
中川薫生<sup>○</sup>、高岡靖之、袁友珠、紫藤貴文、岩澤康裕
- 21) 表面Molecular Imprinting法による分子認識的酸触媒の開発  
鈴木あかね<sup>○</sup>、紫藤貴文、岩澤康裕



## Chemical Design of Advanced Structures and Reaction Control at Surfaces

Yasuhiro Iwasawa

Professor, University of Tokyo

The goal of this project is to design advanced surface structures active for catalysis and chemical processes, and to control the reaction paths at the surfaces. The project has been devoted to the topics; (1) to develop new surface analysis techniques at high spatio-temporal resolution in situ under reaction conditions, (2) to observe and understand surface chemical processes by them, (3) to find the principle of chemical design of advanced surface structures, and (4) to control the reaction paths at the surfaces. We have succeeded in developing a multi-probe emission electron microscopic system, a multi-element semiconductor detector type X-ray absorption fine structure spectroscopic system, and a time-resolved energy dispersive X-ray absorption fine structure spectroscopic system. We have also succeeded in discovering a nano-micro scale propagation of phase transition at a fabricated metal surface, a three-dimensional analysis for anisotropic structures of active metal sites on oxide surfaces, novel Re catalysts with highly efficient performances, and a new concept "Surface Catalytic Reactions Assisted by Gas Phase Molecules".

# 極微細構造の化学設計と表面反応制御

岩 澤 康 裕

東京大学大学院理学系研究科 教授

## 1. 研究実施の概要

目的の物質のみを合成する高効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況で、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。CREST プロジェクト研究により、複合放出電子顕微鏡、多素子半導体検出器型全反射蛍光 X 線吸収微細構造測定装置、および時間分解エネルギー分散型 X 線吸収微細構造測定装置の開発に成功し、表面ナノ～マイクロ領域の相転移伝播現象の発見、3次元異方性表面活性金属構造の解析に成功、高活性高選択性レニウム系触媒の開発に成功、新触媒概念 “Surface Catalytic Reactions Assisted by Gas Phase Molecules” の発見、などの成果をあげた。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 研究成果の概要

### 2.1 新現象、新概念

#### (1) 触媒概念 “Surface Catalytic Reactions Assisted by Gas Phase Molecules”

Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒上での NO-CO 反応において、触媒作用の新規概念 “Surface Catalytic Reactions Assisted by Gas Phase Molecules” を見いだした。すなわち、表面コバルトジニトロシル (Co(NO)<sub>2</sub>) を経て進む NO の還元反応が、表面に観察されない CO 分子 (Spectator) により著しく促進される現象である。Co(NO)<sub>2</sub> における 2 個の NO 配位子間の角度が CO 存在により大きく増大し、同時に NO 吸着量が増大する。反応中間体の構造と量が CO Spectator 分子により著しく影響を受け、結果として触媒反応が促進される (図 1)。

あるいは、Nb/SiO<sub>2</sub> 触媒上でのエタノール脱水素反応において、気相にエタノールが存在しないとエチレンへと脱水されるのに対し、気相にエタノールが存在するとアセトアルデヒドへと脱水素される。つまり、化学的性質が気相エタノールにより酸性から塩基性へと転換されてことに相当する。いずれの反応も、表面ニオブエトキシド (Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)) を経て進行するが、このものは 700 K 付近まで安定であり、エチレンへと分解 (脱水) されるのに対し、気相エタノールが存在すると 500 K 以下でも分解が進み選択的にアセトアルデヒド (脱水素) が生成するようになる。

この現象は分子レベルで設計された上記 2 つの固定化触媒に特有なのではなく、一般的な触媒現象である。例えば、MgO や ZnO のような塩基性酸化物、あるいは担持金属触媒 Rh/CeO<sub>2</sub> でも観察される。これらの触媒上での水性ガスシフト反応は、中間体として表面ギ酸イオン (HCOO) を通るが、そのギ酸イオンは元の H<sub>2</sub>O と CO との分解されて反応生成物である H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> とはほとんど得られない。しかし、気相に H<sub>2</sub>O を存在させるとギ酸イオンは H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> とに分解されるようになり、触媒反応が進行する。また、反応速度も 2 桁も増大する。

本研究で見いだされた触媒新概念は、表面に強く吸着して存在する反応中間体の反応性が、表面に存在しない気相分子(表面 Spectator)あるいは極めて弱い吸着分子によって著しく影響されること示す。本現象を利用して触媒反応速度を速めたり新たな反応経路を開いたり触媒作用を制御することが可能である。

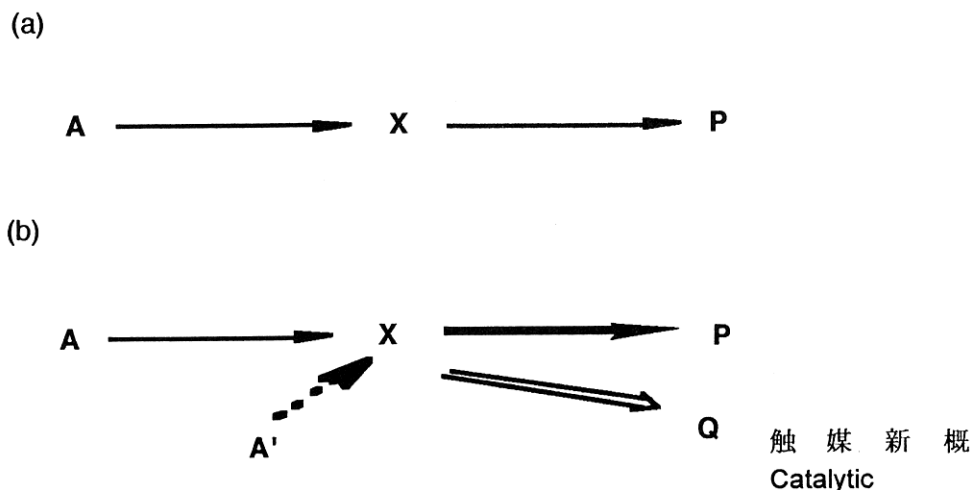


図 1  
念 "Surface  
Reactions Assisted by Gas Phase Molecules";

反応  $A \rightarrow P$  が表面上の中間体 X を経て進行する時、表面に観察されない A' 分子が存在することにより、P の生成速度が 2 桁も増大したり、あるいは生成物 Q を与える新しい反応経路が生まれたりする。

## (2) $\text{Mo}_2\text{C}(0001)$ 表面の炭素原子像観察と新規選択エッチング反応

遷移金属炭化物は、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優れた化学活性を持っているが、その表面構造は依然不明であり、貴金属類似の触媒作用の発現の機構については全く分かっていない。本研究は、典型的な遷移金属炭化物であるモリブデンカーバイド ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) の (0001) 表面を用いて、その表面構造の原子分解能 STM 像観察と反応過程の STM 観察を目指した。その結果、表面近傍の炭素量に依存して  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  -honeycomb 構造、一次元的 zigzag chain からなる  $c(2 \times 4)$  構造、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 2)。

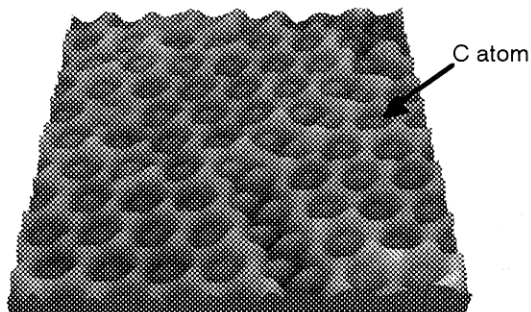


図 2  $\text{Mo}_2\text{C}(0001)$  表面の高分解能 STM 像 ;  $4.4 \times 4.3 \text{ nm}^2$

極めて高い触媒作用が生まれるのは  $\text{Mo}_2\text{C}$  表面を穏やかに酸化した後であることから、 $\text{Mo}_2\text{C}(0001)$  表面を室温で酸素に露出して STM 像を観察した。図 3 では、honeycomb 構造の

炭素原子は全く変化しないのに対し、zigzag chain 構造の炭素原子が消失していく過程が画像化されている。従来の通念と異なり、Mo<sub>2</sub>C 表面の 1 次元状の配列をした炭素原子は室温ですら酸素分子と反応する程高い反応性を持つという新規選択エッチング反応を見いだした。

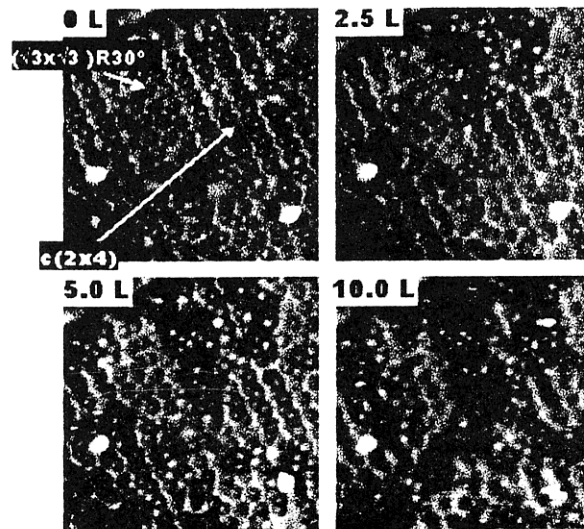


図3 Mo<sub>2</sub>C(0001)表面における室温下、酸素 (1.3x10<sup>-6</sup> Pa) により選択エッチング反応過程の STM 像 (7.5x7.5 nm<sup>2</sup>)

### (3) TiO<sub>2</sub>(110)表面の原子分子観察と触媒反応の反応場特定

TiO<sub>2</sub>(110)表面上でのギ酸分子の室温での挙動を STM により観察すると、ギ酸はギ酸イオンとして Ti 原子上に吸着し、OCO 面を Ti 原子列に平行にして[001]方向に 0.15 nm min<sup>-1</sup> の速度で一次的に拡散する。このような一定方向に配向した吸着分子間では強い反発力が働くため、ギ酸分子の分解反応は単分子的に進行し、脱水生成物である H<sub>2</sub>O と CO が選択的に得られる。つまり、この表面は酸性触媒作用を示すわけで、酸性質を持っているということになる。ところが気相にギ酸分子を共存させて触媒反応を観察すると、塩基性表面に特徴的な脱水素反応により H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> が選択的に生成するようになる。ギ酸という強い酸性分子により塩基性触媒作用が

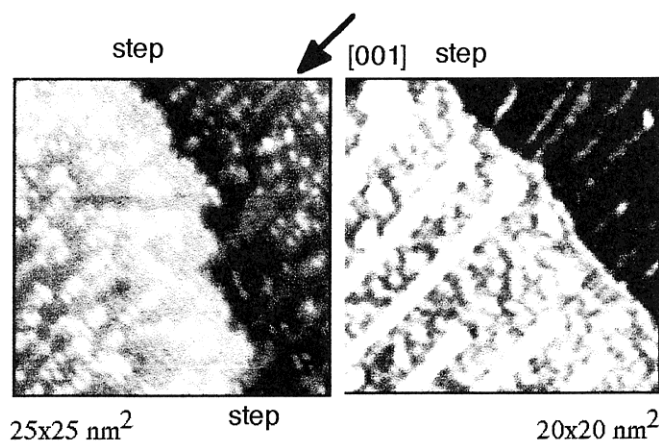


図4 TiO<sub>2</sub>(110)上でのギ酸脱水素触媒反応中の STM 像；  
 (左) 450 K で触媒反応後の室温での STM 像  
 (右) 420 K、ギ酸分子存在下(1x10<sup>-6</sup> Pa)、での STM その場観察.

誘起されたわけである。この現象を原子分子レベルで明らかにするために、ギ酸脱水素触媒反応中の表面を STM その場観察した。図4（左）は 450 K で触媒反応後、室温での STM 像である。生成物である  $\text{CO}_3^{2-}$  が輝点として観察される。 $\text{CO}_3^{2-}$  はステップ近傍 2.4 nm 領域には存在しない。図4（右）は 420 K でのギ酸存在下 ( $1 \times 10^{-6}$  Pa) での STM その場観察像である。 $\text{CO}_3^{2-}$  の他に反応中間体ギ酸イオンが小さな輝点として観察された。反応中間体もステップ近傍 2.4 nm 領域には観察されない。つまり、従来の通念と異なり、触媒反応が進行する場所はステップ近傍では無く 2.4 nm もテラス領域に入った平滑な表面領域であることを見いだした。触媒反応過程が、反応中間体および生成物も含めて反応場が直接画像化された最初の例である。

#### (4) 紫外光照射による金ナノ粒子制御

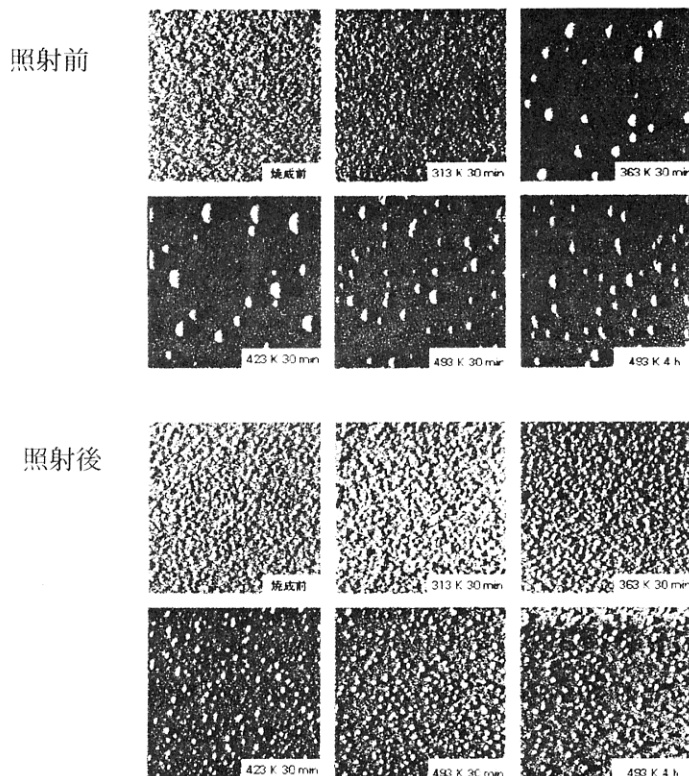


図5 Au(PPh<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)/TiO<sub>2</sub>(110)の Au ナノ粒子形成

図5は、Au ナノ粒子形成過程への紫外光照射効果を示す。TiO<sub>2</sub>(110)上に Au(PPh<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)のアセトン溶液に滴下し乾燥後、各温度に加熱することにより Au(PPh<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)が分解され金粒子が形成される。紫外光照射により、0.7 nm の高さの極めて小さな金粒子が生成することを見いだした。通常の調製法ではナノサイズの金粒子を得ることは難しく本法は新しいナノ粒子形成法となろう。

#### (5) TiO<sub>2</sub>(110)上における Pt ナノ粒子生成機構

図6に Pt 錯体 MOCVD により生成した TiO<sub>2</sub>(110)上の Pt ナノ粒子の STM 像を示す。室温で最初 Pt 錯体分子の STM 像が観察されるが、この表面を 500 K に昇温すると錯体が分解されるとともに凝集して Pt 粒子が形成される。得られた Pt 粒子の STM 像はほぼ 1.5 nm サイズを示し、さらに Pt 錯体に露出し昇温しても Pt 粒子数が増えるのみでサイズはそれ以上大きくなかった。この 1.5 nm で粒子の成長を抑制する機構として、TiO<sub>2</sub> パルクから拡散してくる、

あるいは表面で拡散する  $\text{TiO}_x$  が Pt 粒子と反応し (SMSI (Strong Metal-Support Interaction) 現象) トラップするモデルを提案した。この機構は、Pt 錯体の種類と分解温度を変えて Pt 粒子形成速度と  $\text{TiO}_x$  濃度および拡散速度を変化させることにより、Pt ナノ粒子サイズを自在に制御できる可能性を示したものである。



Vs : 2.21 V  
It : 0.11 nA  
10.5 x 10.5 nm<sup>2</sup>

図6 Pt 錯体を  $\text{TiO}_2(110)$  に吸着させ 500 K に昇温した表面の STM 像。

## 2.2 新触媒

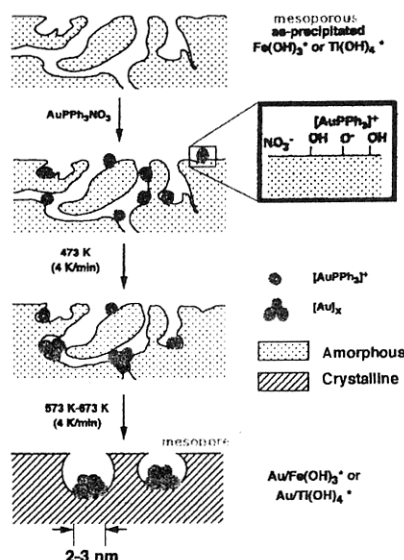
### (1) Molecular Imprinting 触媒の開発

遷移状態アナログをテンプレートとする Molecular imprinting 法により、分子形状認識固体触媒の調製を行った。アルミナ表面に、エステル加水分解反応遷移状態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遷移状態/中間体の形状を持つ細孔をアルミナ表面に作成した。エステルの加水分解反応に反応分子形状選択性を示す初めての触媒である。

### (2) 新規金触媒の開発

金属の有機あるいは無機錯体やクラスターを前駆体として用いる固定化法は、比較的均質な活性構造を設計できる方法であるが、金ナノ粒子を作成することは困難である。しかし、As-precipitated 金属水酸化物を酸化物担体の前駆体として用い、金前駆体として  $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$  錯体を用いることにより、極めて高い CO 低温酸化活性を持つ担持金ナノ粒子触媒を作ること成功した (図7)。

図7 担持金ナノ粒子触媒の調製過程 ;  $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$  と As-precipitated  $\text{M}(\text{OH})_x$  を前駆体として調製。



### (3) 新規 $\text{SbRe}_2\text{O}_6$ 複合酸化物の触媒作用

選択酸化反応は、重要な化学プロセスである。本研究でイソブタンおよびイソブチレンのアノモ酸化反応、さらにはメタノールの部分酸化反応に優れた触媒作用を示す新しいアンチモン-レニウム複合酸化物 ( $\text{SbRe}_2\text{O}_6$ ; 図8) を見いだした。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、 $\text{SbRe}_2\text{O}_6$  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、 $\text{SbRe}_2\text{O}_6$  触媒はイソブタンおよびイソブチレンのアノ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ノモ酸化反応に有望な触媒である。

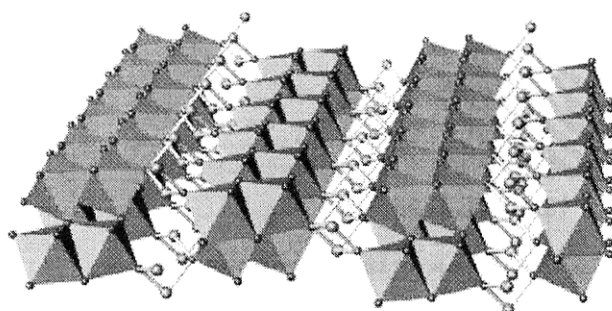


図8 新規  $\text{SbRe}_2\text{O}_6$  触媒の(010)面の構造； $(\text{Re}_2\text{O}_6)^{3-}$ 層と $(\text{SbO})^+$ 層とから構成される。

### (4) メタノールの部分酸化脱水反応用のレニウム系触媒の開発

表1 メタノールからのメチラール合成触媒作用

Catalyst	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	MeOH conversion		Selectivity / mol%				
		mol%	Rate / $\text{mmol h}^{-1} \text{g}_{\text{Re}}^{-1}$	$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$	HCHO	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	$\text{HCOOCH}_3$	$\text{CO}_x$
Re/TiO <sub>2</sub> -rutile	5	53.7	351.2	83.1	1.9	0.7	9.1	5.2
Re/TiO <sub>2</sub> -anatase	50	59.5	389.1	78.5	4.1	1.1	11.7	4.6
Re/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6	21.5	140.6	93.7	0.0	4.3	0.0	2.0
Re/ZrO <sub>2</sub>	9	35.8	234.1	89.4	2.0	trace	7.6	1.0
Re/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	15.5	101.4	90.5	2.0	1.0	6.0	0.5
Re/ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	48.4	319.2	91.0	2.4	1.0	4.6	1.0
Re/SiO <sub>2</sub>	36	15.1	98.8	60.7	1.3	trace	11.9	26.1
Re/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	16.3	106.6	88.3	2.8	trace	5.9	2.9
Re/Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Re/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Re/MoO <sub>3</sub>	5	9.1	59.5	80.0	0.0	19.0	0.0	1.0
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6	9.3	10.8 <sup>c</sup>	1.0	91.5	7.4	0.0	trace
ReO <sub>3</sub>	1	12.4	10.2	99.0	0.0	0.5	0.5	0.0
ReO <sub>2</sub>	7	65.3	50.0	64.6	6.4	2.0	10.2	16.8

513 K; GHSV=40,000  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ; He/O<sub>2</sub>/MeOH=86.3/9.7/4.0 (mol%).



3分子のメタノールを一段でメチラール分子に転換するレニウム系触媒を見いだした(表1)。現在、メチラールを合成する工業プロセスでは、まずFe-Mo-O 酸化物触媒でメタノールをホルムアルデヒドに転換し、続いて濃硫酸によりホルムアルデヒドとメタノールを縮合させてメチラールを得ている。しかし、当然ながらエネルギー効率や環境面で問題が残されている。発見したRe系触媒は高効率高選択的にメタノールからメチラールを生成する。

### 2.3 新手法、新解析装置

#### (1) 複合放出電子顕微鏡の開発

同一試料表面のメソスコピック領域のリアルタイム観察が可能な放出電子顕微鏡を開発した。図9に示すように、紫外光、X線、および電子を励起源として表面から放出される電子を検出することにより、PEEM、XPEEM、LEEM、AEEM、SEEM、およびMEM像を観察することが可能である。MEM(ミラー電子顕微鏡)を用いて観察したAu-Ag/Si(100)表面のナノ~マイクロ領域の相転移伝播現象を発見した(図10)。また、MEM、PEEM(放出電子顕微鏡)、LEEM(低速電子顕微鏡)を用いて、酸化過程のダイナミック過程の観察に成功した。銀の酸化は均等にランダムに起こるのではなく、特定の部位から特定の方向に進行することを見いだした。また、Ag/Si(100)からの銀の昇華過程のリアルタイム観察にも成功し、銀が表面拡散することなく垂直昇華することを見いだした。本装置は、活性表面の不均一現象、非線形現象など表面におけるナノ~マイクロ領域の集団化学過程のリアルタイム観察に威力を発揮するものと考えられる。

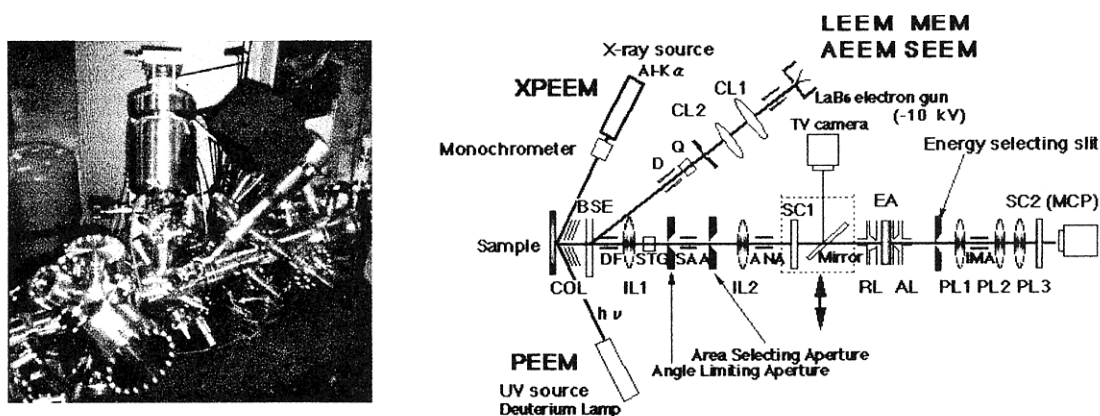


図9 複合放出電子顕微鏡システム

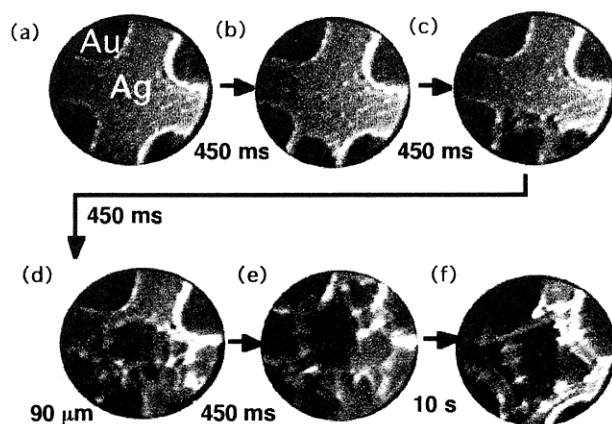


図10 800 KでのAu-Ag/Si(100)表面のリアルタイムMEM像

## (2) 時間分解分散型 XAFS (X線吸収微細構造)測定装置の開発と時間分解 XAFS 測定

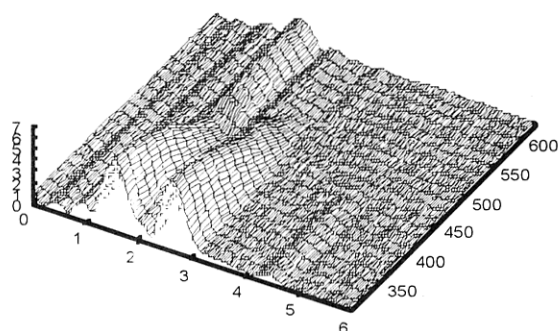


図 1 1 Mo(CO)<sub>6</sub>/HY の昇温分解過程の時間分解 DXAFS フーリエ変換図

HY ゼオライト細孔内の Mo(CO)<sub>6</sub> の昇温分解過程中 (293 K-623 K; 5 K min<sup>-1</sup>) のエネルギー分散型 EXAFS (DEXAFS) を図 1 1 に示す。1.5 秒毎の DEXAFS スペクトルのフーリエ変換曲線から分かるように、Mo(CO)<sub>6</sub> の分解過程が時間分解観察されている。NaY ゼオライトに変えると Mo(CO)<sub>6</sub> が異なる分解過程を通ることが分かった。本研究は秒スケールで触媒の時間分解 DXAFS を観測し、その解析に成功した最初の例である。時間分解 DXAFS 法の確立により、金属-金属結合、金属-配位子結合、金属-担体結合など複数ある結合の生成順序や速度、構造変化の様子など、触媒活性構造の形成機構に関するダイナミックな結合情報が得られるものと期待される。

## (3) Temporal Analysis of Products (TAP)装置の製作と触媒反応機構の解明

TAP 法は、真空下に置かれた触媒にパルス状のガスを導入したときの応答を質量分析計で調べる手法である。本法は、従来の過渡応答法に比べて 100-1000 倍の時間分解能があり、多段階の反応過程で進行する触媒反応の短寿命中間体の挙動や反応機構を明らかにすることができる。

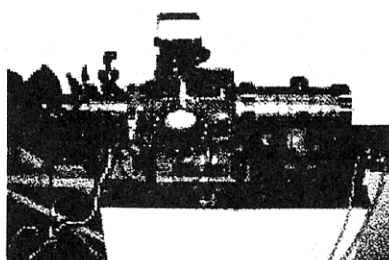


図 1 2 設計・製作した TAP 装置

TAP 装置を用いて、Pt や Pd 触媒より低温 CO 酸化反応に高活性を示す新規担持金触媒 Au/Ti(OH)<sub>4</sub>\* の活性酸素種および反応機構を明らかにした。図 1 3 は、O<sub>2</sub> パルスを打ち込んだ後、所定の時間差をおいて CO パルスを導入したときの生成 CO<sub>2</sub> の応答曲線である。CO 酸

化反応機構についてはこれまで多くの説があり、特に活性酸素種が分子状  $O_2$  であるのか原子状  $O$  であるのか、依然として不明であった。TAP データの解析から、CO 酸化反応は、分子状  $O_2$  と寿命の長い可逆的に吸着した CO との直接反応により進行することが結論された。活性酸素種の生成には約 50 ms-数 100 ms の時間がかかること、その寿命は数秒であることも明らかにされた。これらの現象は Pt や Pd など貴金属触媒上で知られているものと異なる。

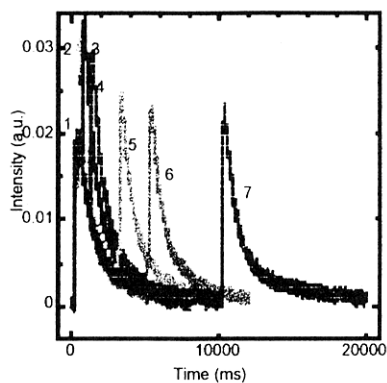


図 1 3 室温での  $O_2$  pump - CO probe パルス TAP 曲線

(4) 多素子半導体検出器型全反射蛍光 XAFS 測定装置の開発と表面の異方性構造解析

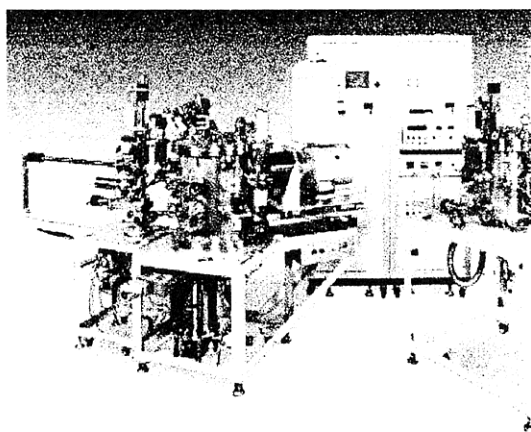


図 1 4 その場観察用多素子半導体検出器型全反射蛍光 XAFS 測定装置

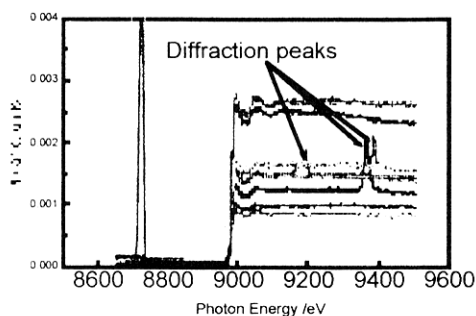


図 1 5  
19 素子検出器の出力；  
3 素子が回折線を受けている。

19 素子からなる半導体検出器を備えたその場観察用全反射蛍光 XAFS (X線吸収微細構造)

測定システムを開発した(図14)。シンクロトロン放射光からの偏光X線を用いることで表面の3次元結合情報を高感度で得ることを可能とした。高感度でしかも回折線を除去することが出来る19素子検出器を取り付けた偏光全反射XAFSの測定を試みた。その結果、図15に示すように、試料からの回折線と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。偏光全反射蛍光XAFS法により、TiO<sub>2</sub>(110)表面の異方性MoO<sub>3</sub>ダイマー構造、Cu<sub>3</sub>三角形構造、Cu<sub>6</sub>プリズム構造など興味深い表面非対称構造の存在を明らかにした。これらはSTMや回折法から報告されていた構造とは全く異なる。表面の活性金属サイトの3次元結合情報、すなわち表面平行2方向と垂直方向、を提供できる手法はほとんどないため、本法は今後多くの系に適用されるものと期待される。

#### (5) ピコ秒赤外レーザーシステムの開発とそれを用いた吸着分子の構造とダイナミクス

固体触媒上での分子の反応は工業的に重要であるばかりではなく、その多様な反応過程の解明は基礎的な面からも注目される。しかしながらそのメカニズムの解明は生成物や安定種の検出から推測するにとどまり、気相における反応のようにダイナミクスを議論した例はあまりない。その理由の一つとして不均一性が大きいため分光的手段により得られる情報が限られるということが考えられる。ピコ秒赤外パルスレーザーを用いた赤外ポンプ・赤外プローブ実験は、そのような系においても原理的に不均一幅を取り除きシャープなスペクトルを得ることができ、またそのスペクトル変化を実時間で観測することができるために、構造やダイナミクスを解明するための強力な手段となる。本研究では新たに時間幅6 ps、線幅12 cm<sup>-1</sup>のピコ秒赤外レーザーを開発し、アルミナ表面水酸基及び多層吸着水の振動緩和のメカニズム及び吸着種の構造を明らかにすることに成功した。

アルミナ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)表面水酸基は、周囲のイオンが異なる5種類の水酸基の吸収が重なり半値全幅(FWHM)150 cm<sup>-1</sup>ほどのブロードな赤外吸収スペクトルを与える。この系においてポンプ・プローブ実験を行い、FWHM = 20 cm<sup>-1</sup>の過渡吸収スペクトルの測定に成功した。またその緩和寿命、線幅、温度変化から緩和のメカニズムを推定した。さらに波数を変えながら同様の実験を行うことにより環境の異なる水酸基を区別できる可能性がある。

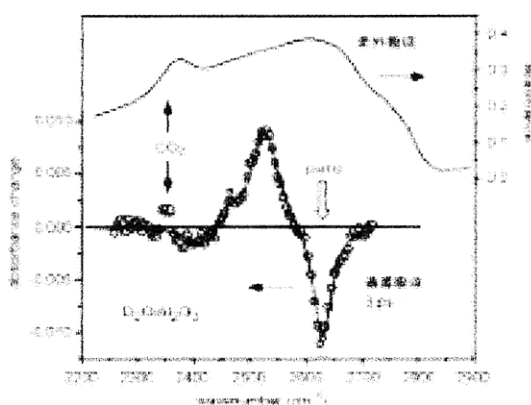


図16 水が多層吸着したアルミナ(室温)の赤外吸収スペクトル(上)と過渡吸収スペクトル(下)

またアルミナは水の良い吸着剤として知られている。多量の水を吸着したアルミナの赤外吸収スペクトル(室温)は図16の上側に示すように非常にブロードである。このスペクトルの一部にポンプ光をあて、過渡吸収スペクトルの測定を行った。図16の下側のスペクトルがその結果で

ある。ここには4種類の線幅のシャープなバンドが観測されている。またそれぞれのバンドの緩和寿命を測定したところ 1 ps と 10 ps のものがあることが判明した。これらの結果を解析することにより、この多層吸着水の中に孤立した水分子が存在していることを明らかにした。

#### (6) 超音速分子線と赤外分光装置を組み合わせた新しい計測法の開発

固体表面上の反応制御、および設計には、固体表面反応の理解が必要である。そのために反応物である原子・分子を固体表面に照射した後の反応の進行に伴う変化を追跡しなければならない。このような研究を進展させるために、超音速分子線と赤外分光装置を組み合わせた新しい計測法の開発を行い、さらにシリコン表面や遷移金属表面における反応の詳細を明らかにすることができた。以下に成果の概略を示す。

超音速分子線と赤外分光装置を組み合わせた新しい計測法の開発に成功した(図17)。原子・分子の並進・振動エネルギー制御と試料表面への到達時間制御を行うことができる超音速分子線と、表面吸着種、脱離生成物の検出を行うために赤外分光装置、質量分析装置とを組み合わせた計測法である。本装置を用いて、シリコン表面窒化反応の素過程であるアンモニア分子吸着過程を明らかにした。シリコン表面の炭化や窒化は半導体デバイス作成において非常に重要なプロセスである。アンモニア超音速分子線を Si(100)表面に照射

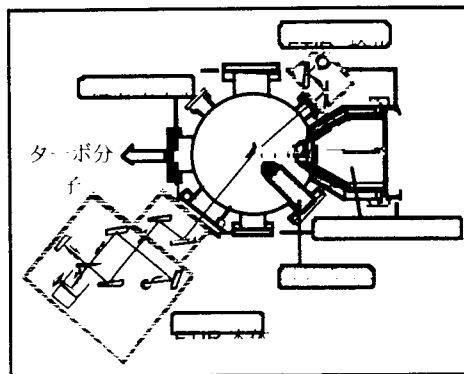


図17 超音速分子線/赤外分光複合装置

したときの散乱強度を質量分析計で測定して求めた吸着確率を解析した結果、アンモニア分子の吸着確率が試料温度に依存することが分かった。これは、アンモニア分子が一旦弱い吸着状態である物理吸着状態に捉えられた後に吸着する事を示している。また、物理吸着状態から化学吸着状態に移るための活性化エネルギーと、物理吸着状態からの脱離の活性化エネルギーの差が 4.0 kcal mol<sup>-1</sup> であると見積もられた。さらに、表面におけるアンモニア分子の拡散速度定数も求めることができた

表面反応は通常、固体表面上の吸着種のみを考慮して解釈されているが、近年気体分子の表面への衝突過程が表面反応に与える影響が注目されている。その影響を実験的に明らかにすることができた。気体分子の運動エネルギー制御には超音速分子線を、吸着種の吸着量には赤外分光法を用いた。窒素分子の吸着した Ni(100)表面に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ができた。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、しきい値である 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。運動エネルギーにしきい値が存在することは、キセノン原子のエネルギーが吸着した窒素分子に移動し、さらに窒素分子の得た運動エネルギーが脱離の活性化エネルギーを超える時に脱離するとしてモデルを考慮することによって理解できた(図18)。

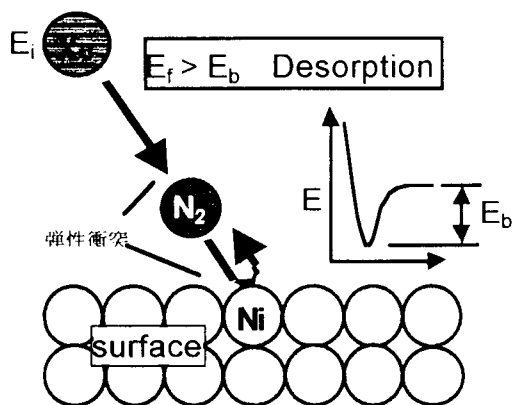


図18 Ni(100)表面における窒素分子の活性化脱離機構