

吸着分子の構造と触媒作用

荒井 弘 通

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 〒 812 福岡市東区箱崎 6-10-1

(1981年1月5日 受理)

The structure of adsorbed molecules and catalysis

Hiromichi Arai

Graduate School of Engineering Sciences, Department of Materials Science and Technology,
Kyushu University 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku Fukuoka, 812 Japan.

(Received January 5, 1981)

The atomistic understanding of chemistry is based on chemical structure, spectroscopic properties, and reaction kinetics. There is a large amount information on the kinetics of heterogeneous catalysis. Then, too, various different methods of spectroscopic analysis have been ingeniously applied to problems in surface chemistry. It is the purpose of this paper to show how spectroscopic methods, particularly infrared and electron energy loss spectroscopy, may help to identify the structure of surface species which are closely related to the heterogeneous catalysis of carbon monoxide hydrogenation, formic acid decomposition, and olefin isomerization.

1. はじめに

固体触媒表面上に吸着している分子の構造を調べる方法としては、紫外可視、ESR、赤外、ラマン、NMR などの方法、また最近進歩の著しい XPS, AES, UPS, EELS (電子エネルギー損失分光法) などの電子分光法がある。その他に、吸着分子の配置を明らかにする LEED 法などがある^{1,2)}。XPS, AES は触媒表面の元素分析には優れているが、吸着種の分子構造の情報はほとんど得られない。吸着種の電子構造や結合状態は、紫外可視、ESR, UPS 法で解明できる。赤外 (IR), ラマン, EELS 法は吸着分子の振動状態から吸着分子の構造を明らかにする方法で、現在では、触媒作用の理解に最も有効な方法であると考えられている³⁾。この IR, EELS と UPS の方法で得られた吸着種の分子構造、電子状態と触媒作用について、最近の話題を中心にして述べてみたい。

2. 一酸化炭素の吸着構造と触媒作用

2.1. 一酸化炭素吸着種の構造 (IR 法)

Eischens らは、赤外を透過する表面積の大きい担体

に各種の金属及び合金を高分散させた触媒に、CO を吸着させ、その IR スペクトルを測定した³⁾。非解離 CO 吸着種のスペクトルと金属カルボニル錯体のそれとの、 $\nu(\text{C-O})$ の波数の比較から、金属上には 1 個の金属原子に 1 分子の CO (Linear 型)、及び 2 個の金属原子に 1 分子の CO (Bridge 型) が吸着することを見出した。Pd は Bridge 型、Pt は Linear 型の構造を生じやすいことがわかった。種々の金属において IR による測定がなされ、Table 1 のように帰属されている。特に最近では、触媒の処理の違いにより Ru, Rh 金属に Twin 型が現われ、従来金属には 2 つ以上の分子を吸着した例がほとんどなかったので、Twin 型の議論が盛んに行なわれている^{4,5)}。CO に関しては Rh と Ru に見出されたただけだが、金属が酸化状態 (カチオンの) になるほど Twin 型が生じやすい。Pd-Ag, Ni-Cu など第 VIII 族と IB 族との合金触媒において、Ag, Cu などの IB 金属の添加量が増加するにしたがって Bridge 型の強度が減少し、Linear 型の強度が増加する³⁾。Rh の場合、担体により CO の吸着種は大きく変わる。Rh-Al₂O₃ では Linear 型、Bridge 型、Twin 型と 3 種の吸着種が生じるが、Rh-ゼオライトでは Twin 型しか生じない^{6,7)}。

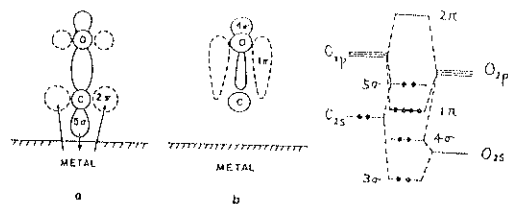


Fig. 1 (a) The 2π and 5σ orbitals of CO are indicated by dashed and full lines, respectively. The CO molecule is supposed to bond with the carbon atom closest to the surface. Only the orbitals participating in the surface bonding are indicated. (b) The approximate shape and size of the 4σ orbital (full line) and 1π orbital (dashed) of CO. These orbitals do not participate significantly in bonding to the metal surface.

活性は両者ともあまり差はないが、選択性については、ゼオライト担体の方がメタン生成は多く、アルミナ担体では連鎖成長化合物の比率はゼオライト担体より高い⁶⁾。Linear, Bridge, Twin 型の吸着種の出現条件は、例えば Ru-SiO₂ では酸化すると Twin 型が現われるように⁴⁾、触媒の表面状態によって異なる。したがって、

単純な比較には問題があるが、吸着力の強さは Bridge 型 > Linear 型 > Twin 型である^{6,8)}。O₂ との反応性は Linear, Bridge の方が Twin 型より圧倒的に高い⁶⁾。CO の吸着種と H₂ との反応は、F-T 反応の触媒設計において興味ある事柄だが、反応条件、金属種によって異なる。しかし、この問題は金属触媒の活性点 (step, kink) の構造や、その金属の電子状態などに関連して重要である。今後、多くの研究者により、この IR 法による CO の吸着種の構造とその動的挙動の解明と合わせて、触媒作用との関係は明らかにされることだろう⁹⁾。

2.2. 一酸化炭素の解離非解離吸着 (UPS, XPS 法)

ここで、触媒設計上重要な CO 結合切断と金属触媒との関係を議論したい¹⁰⁾。金属と CO の相互作用と分子軌道の関係を考えると、Fig. 1 に示すように CO の 5σ (電子供与性の非結合性軌道で、炭素原子側にある) は金属に電子を供与し、金属から反結合性 2π 軌道に電子が逆供与され、M-C 結合を生じる。CO 分子に比べて CO 結合は弱くなる。一方、Fig. 1 に示す 1π と 4σ 軌道は CO 結合にとり非常に重要な結合で、Fig. 1 からわかるように、 1π 軌道の方が 4σ 軌道よりいっ

Table 1 Assignments of adsorbed species of carbon monoxide

Metal	Type*	IR (cm ⁻¹)**	EELS (cm ⁻¹ ***		UPS (eV)	Heat of adsorption (kcal/mol)
		ν C-O	C-O	M-C	$\Delta(1\pi-4\sigma)$	
Cu	L	2,120	2,075~2,095		2.8	9
	B	1,830				
Ir						
Pt	L	2,070	2,105	470	2.6	48
	B		1,870	365		
Pd	L	2,050			2.9	43
	B	1,830, 1,920	1,825~1,950	405		
Rh	L	2,040	2,060	420		46
	B	1,860	1,870	420		
	T	2,100, 2,020				
Ni	L	2,030	2,065	485	3.1	42
	B	1,905	1,800~1,935	360, 660		
Ru	L	2,040	1,980		3.2	28
	B	1,800				
	T	2,140, 2,080				
Fe	L	1,960			3.5	46
Mo					3.5	74
W	L		1,995~2,080	365	3.2	129
CO	(gas)	2,143			2.75	

* Adsorption type L: Linear, B: Bridge, T: Twin

** Silica gel supports were used for infrared spectroscopy except Rh, and alumina gel support was used for Rh.

*** As the frequencies are dependent on face and coverage, the maximum and minimum values are shown.

IB	IVB	VB	VIB	VII	VIII	VIII	VIII	IB
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe D 3.5	Co	Ni M 3.08	Cu
Y	Zr	Nb	Mo D 3.5	Tc	Ru M 3.15	Rh	Pd M 2.90	Ag
La	Hf	Ta	W D, M 3.2	Re	Os	Ir M 2.75	Pt M 2.60	Au

Fig. 2 Sections of the Periodic Table showing the room temperature adsorption behavior of CO. M denotes molecular adsorption and D dissociative adsorption on at least one surface, single crystal or polycrystalline. The thick line in the Periodic Table gives the borderline between molecular and dissociative adsorption at room temperature. The numbers show the average value for the energy separation of the 4σ and 1π peaks, $\Delta(1\pi-4\sigma)$, according to Table 1.

そう CO 結合に関与している。CO 切断は 4σ と 1π 軌道による結合性の減少、即ちその軌道エネルギーの上昇(不安定化)の程度が問題になる。ここで、UPS の結合から求めた 1π と 4σ 軌道のエネルギー差 $\Delta(1\pi-4\sigma)$ を Table 1 に示した。CO 軌道のエネルギー準位は $2\pi^* > 5\sigma > 1\pi > 4\sigma$ で、 4σ は軌道エネルギーが低いことと吸着サイトから離れているので、金属からの影響をあまり受けない。CO 分子は 2.75 eV で、Fig. 2 の周期律表は室温で分子状吸着 (M)、解離吸着 (D) を示し、太い線は室温で分子状、解離吸着の境界線である。数字は Table 1 に示した値である。これらの結果から、CO の解離は吸着したときの CO の結合エネルギー軌道、とりわけ 1π のエネルギーの値に強く依存する。また 4σ の軌道は安定なうえに酸素側にかたよっているため、吸着による影響をあまり受けない。このように、金属触媒の種類による CO の活性化と解離の関係が、かなり理論的に理解でき始め、触媒設計に重要な情報を与えるものと期待できる。

Joyner らは UPS, XPS の結果から、CO には金属の種類、温度により大別して解離型と非解離型の吸着種があることを見出した¹¹⁾。Pt, Ni, Cu, Fe, Ru では、室温の UPS は分子状に近く、結合エネルギー O_{1s} 531.7 ~ 537 eV, C_{1s} 286 ~ 290 eV であった。W, Mo, Ti と高温での Fe, Ni では、UPS の結果から CO に帰属できるピークはなく、 O_{1s} は吸着酸素に近い 530 eV, C_{1s} は金属カーバイドの値にほぼ等しい 283 eV の結合エネルギーが得られた。すなわち CO は金属表面で解離していると考えられる。分子状吸着の場合、吸着熱が増えるにつれ、 O_{1s} の結合エネルギーは減少する。したがって M-CO 結合には C-O の π 結合が大きく関係していることを示唆している。CO 結合の解離エネルギーは

72 kcal/mol なので、295 K で CO を解離するにはそれ以上の吸着熱が必要である。したがって Mo (74 kcal/mol), W (129 kcal/mol), Ti (156 kcal/mol) は CO を解離できる。他に 295 K で CO を解離吸着する金属は Mn, Ta, Nb, Zr であり、非解離の分子状吸着は Co, Rh, Pd, Fe, Pt, Ni, Cu である。解離するものはカーバイドを作りやすく、F-T 触媒として有効なものは、150°C ~ 300°C で解離する Fe, Ni, Co, Ru であると結論している。Somorjai らは、Rh に CO を吸着させ、AES の結果から、室温では CO は解離せず分子状で吸着し、昇温すると解離し、かつ H_2 が存在すると解離しにくくなると報告している¹²⁾。

CO の吸着態は、Ti, Zr などの IVB 族では大きく、 $VB > VIB > VII > VIII > IB$ の順に減少する¹³⁾。CO の水素化の触媒活性も、吸着熱の小さい 10 kcal/mol 前後の Cu, Ag, Au にはほとんどなく、40 kcal/mol の第VIII族は極めて高い活性を示す。一方 Ti, Mo, Zr, W は表面で安定なカーバイドを作りやすく、水素化活性は弱く、触媒作用はほとんどない¹⁴⁾。このように、反応分子の吸着状態は触媒作用に大きな影響を与える。したがって、吸着状態の分子構造を種々の分光法で決めることは、反応機構、触媒作用を議論するには極めて重要であり、かつ触媒設計に際して、有効な情報を与える。

2.3. 表面化学結合の解析 (EELS, LEED 法)

前述したように、XPS, UPS 法を用いて、吸着分子

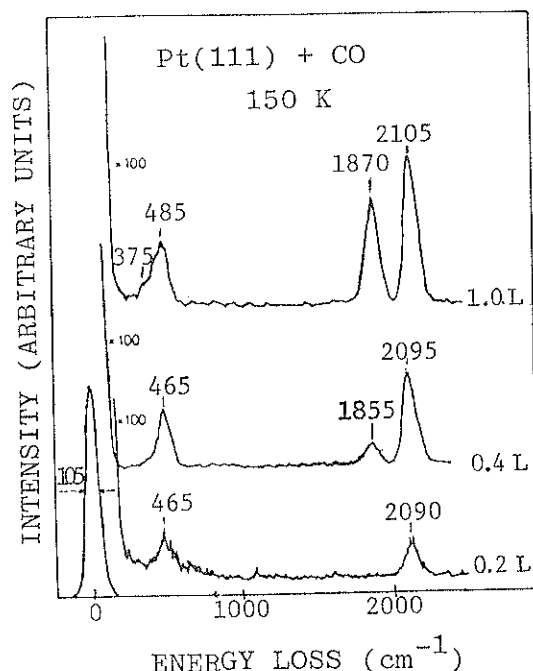


Fig. 3 EELS spectra for CO on Pt (111) at 150 K.

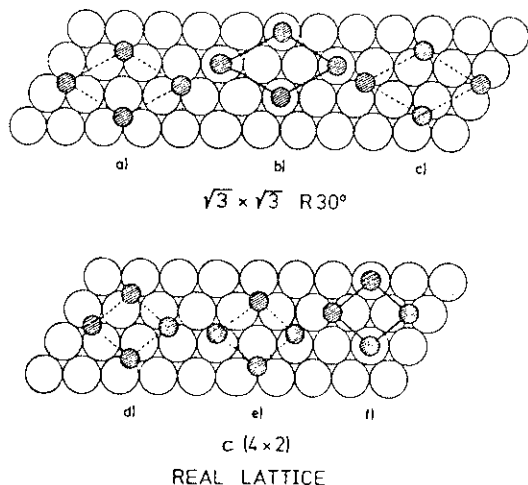


Fig. 4 Different positions of the observed surface unit meshes with respect to the substrate. The combination b-f is favored by the vibration spectra

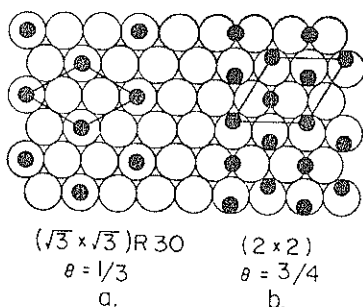


Fig. 5 Real space representations of CO chemisorbed on a Rh (111) surface: (a) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{ R } 30^\circ$ overlayer structure visible at low exposures; (b) (2×2) structure seen at relatively high background pressures.

の電子状態の観測から、解離、非解離の状態がわかる。LEED 法と EELS 法とを組み合わせれば、吸着分子の構造と固体表面の構造との関係（吸着配置）が明らかになる^{1,9,15)}。赤外吸収法がかなり高い圧まで可能なのに比べて、EELS 法は 10^{-6} Torr 以下の低圧でしか測定できないのは大きな欠点ではあるが、感度は非常に良いので、わずかな吸着量でも検出できる。

2.3.1. 一酸化炭素の吸着状態

Pt(111) 表面上に吸着した EELS のスペクトル (Fig. 3) の結果から、低い CO 圧では $2,105 \text{ cm}^{-1}$, 470 cm^{-1} に Linear 型の吸収が得られる。この場合の LEED の結果は $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{ R } 30^\circ$ で Fig. 4 の a, b, c の配置のいずれかであり、先の結果の Linear 型と合わせ

て b, 即ち金属原子の真上に炭素原子がある。圧を高くすると、Linear 型の他に $1,870 \text{ cm}^{-1}$, 350 cm^{-1} に Bridge 型に対応する吸収が得られる。このときは C (4x2) LEED パターンで、EELS の結果から Linear 型と Bridge 型の共存状態を示すので、Fig. 4 の f の配置に対応する^{16,17)}。

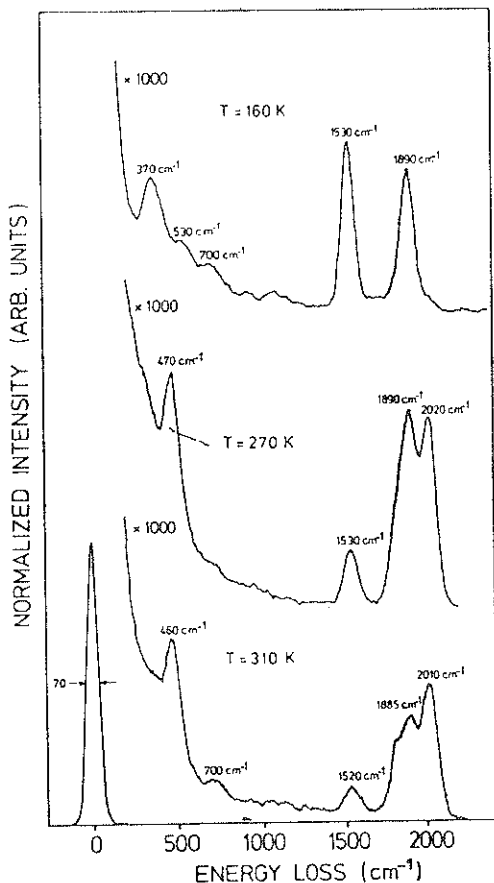
EELS, TDS, LEED の結果から、CO の Rh (111) への吸着状態を調べた。低被覆率での LEED パターンは $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{ R } 30^\circ$ (Fig. 5) で、Rh 原子の真上に CO が Linear 型 (EELS の結果は $\nu_{\text{Rh-C}} 480 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-O}}, 1,990 \text{ cm}^{-1}$) で吸着している on-top site のみである。 θ が増すにつれ表面との相互作用は弱くなり、昇温脱離ピークは低温側にシフトする。吸着量が増すと第 2 の吸着種 ($\nu_{\text{M-C}} 400 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-O}} 1,870 \text{ cm}^{-1}$) が現われ、 (2×2) の LEED パターン (Fig. 5) である。TDS の結果から、Bridge 型は Linear 型より 4 kcal/mol 表面との相互作用が弱い。 (2×2) LEED パターンは、Fig. 5 に示されるように Linear は 2, Bridge は 1 の比になり、実際 EELS の結果、ピーク強度は Linear: Bridge = 2:1 である。高い θ では、CO の伸縮振動は $\nu_{\text{Bridge}} 1,870 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Linear}} 2,070 \text{ cm}^{-1}$ になる。Rh に H_2 を先に吸着させても CO 吸着には影響を与えないが、解離吸着した C と O は CO の吸着 site をつぶし、CO と Rh の相互作用を弱くする。即ち $\nu_{\text{Rh-C}}$ は低い方に、 $\nu_{\text{C-O}}$ は高い方にシフトする¹⁸⁾。

金属触媒の表面はいろいろな構造面を露出している。ステップ構造の Ni $[5(111) \times (1\bar{1}0)]$ 表面に、160 K で 0.3 L (10^{-6} torrs) の CO を吸着させ、EELS による測定を行なうと、 $1,530 \text{ cm}^{-1}$ 及び $1,900 \text{ cm}^{-1}$ にピークが現われる (Fig. 6)。この $1,530 \text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは温度または θ を上げると消失し、Table 2 に示すように 3 個の Ni 元素に橋渡しする構造に帰属される。 θ が高くなると吸着 CO 同志の相互作用から、Face 型構造配置は無理になるのであろう。この低い伸縮振動の吸着種は、弱い C-O 結合を示唆しているので、この吸着種の CO は解離しやすく、C-O 解離を伴う水素化触媒反応、例えばメタネーション及び FT 反応の反応中間体となる¹⁹⁾。

第 VIII 族金属では、低い θ の LEED パターンは全て $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{ R } 30^\circ$ で同じだが、EELS の結果は全く異なる。即ち Pd, Ni では低い θ で Bridge 型、高い θ になると Bridge 型、Linear 型の両者が現われ、一方 Rh, Pt は逆で、低い θ で Linear 型、高い θ で Linear 型と Bridge 型が現われる。Ru では、低い θ の場合でも高い θ の場合でも Linear 型のみである¹⁸⁾。W (100) では、低い θ のときは解離吸着型の W-O (630 cm^{-1}),

Table 2 Relation between adsorption site geometry and observed vibration frequencies of the C-O and Ni-CO stretching modes for CO and Ni [5(111)×(1 $\bar{1}$ 0)]

Site	C-O stretching (cm ⁻¹)	Ni-CO stretching (cm ⁻¹)
On-top	2,020-2,060	460-480
2-fold bridge	1,900-1,960	400-420
3-fold bridge (step site)	1,510-1,540	~360
2-fold and 3-fold bridge on (111) terrace	1,820-1,900	~400

**Fig. 6** Energy loss spectra for CO on Ni [5(111) × (1 $\bar{1}$ 0)] after CO exposure of 0.2 L at 310 K. The spectra were taken at a sample temperature of 310, 270 and 160 K, respectively.

W-C (550cm⁻¹) に対応する吸収が現われる。高い θ のときは Linear 型が現われる²⁰⁾。一方、同じ振動スペクトルの IR の結果からは、Cu, Ag, Au, Fe, Ir, Pt はほとんど Linear 型のみ、Co, Ni, Pd は Linear と Bridge 型の両者、Rh, Ru は Linear と Bridge 型が現われ、表面が酸化状態になるとさらに Twin 型が検出されるので、同時に 3 種類の吸着種が現われる¹⁴⁾。

Table 1 に IR, EELS, UPS 吸着熱の結果を整理した。吸着量、触媒の前処理条件により、吸収の現われる状況は異なるが、Pd, Pt, Rh, Ru は担体、金属の粒子サイズでも吸着種の型及び強度は大きく変わる。

2.3.2. 水素の吸着状態

W(100)-H (予め水素を吸着させた W) に CO を吸着させると、まず on-top サイトに吸着した水素と置換し、つぎに bridge サイトの H と置換する²⁰⁾。水素化能のある金属触媒上では水素分子は解離し、水素原子は金属原子と表面結合を形成している²¹⁾。W 上に水素を吸着させると、H₂ は解離し、1,250 cm⁻¹ 付近のピークは on-top サイトに吸着した水素、1,050 cm⁻¹ は bridge サイトに吸着した水素に帰属される。 θ が小さいときは on-top サイトのみ、 θ が増すと bridge サイトに吸着が起こる。W(100)-CO に H₂ を導入すると、H₂ は CO 吸着種 (解離した C と O および非解離 CO) に阻害され吸着しない。非解離 CO が脱離し、さらに解離した吸着種の θ が半分以上にならない限り、H₂ は吸着しない。CO と H₂ の共吸着では C-H, O-H 結合を含む吸着種はなく、また炭化水素吸着種も検出できなかった²⁰⁾。

一方、CO の水素化に活性な Ni 触媒の場合を考えてみる。Ni(111) に CO を 140°C で導入すると、不均化反応を起こし、表面炭素 (surface carbide) と CO₂ を生じる。CO と H₂ の混合ガスを 140°C で導入すると、3 種類の吸着種が現われる。昇温脱離をしながら EELS を観測すると、Table 3 のようになる。第 1 のピークは H₂, D₂ を用いても同じ故 C-O 吸着種である。CO と H₂ の反応中間体で最も注目されている含酸素中間体は第 2 の 180°C ピークである。2,920 cm⁻¹ は $\nu_{\text{C-H}}$ 、他の 2 つの吸収は H と D を変えてもわずかしき異なるない故、同じ構造をもった表面吸着種の CO の、伸縮と変角振動であろう。この吸着種の構造は、Table 4 に示したモデルの値と比較すると、formate ion に最も近いと考えられるが、未だ明確に結論できない²²⁾。

2.3.3. 炭化水素の吸着状態

吸着物質の EELS の吸収から、吸着した炭化水素の各結合次数は、通常分子での結合エネルギーと結合次数

Table 3 Assignments of adsorbed species of carbon monoxide on a Ni (111)

	EELS (cm^{-1})	thermal desorption temperature ($^{\circ}\text{C}$)	products	adsorbed species
1	1,780 (1,780)*	80	CO	Carbon monoxide absorption
2	2,920 (2,180) 1,435 (1,385) 1,355 (1,265)	180	$\text{H}_2 + \text{CO}$	Oxyhydrocarbonated complex
3	3,030 (2,240) 765 (565)	280	H_2	Hydrocarbonated complex

* The values of parentheses shows the experimental results of D_2 as adsorbate.

Table 4 Most significant frequencies of the modes associated with the oxygenated intermediates

Model	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	ν_{OH} (cm^{-1})	$\delta_{\text{H-C-O}}$ or $\delta_{\text{O-C-O}}$ COO rocking
			3305 ~3550	
	2975	1910		1340
	2845 ~2945	1355 sym. 1590 asym.		1380 ~1400 775

の値を参考にして、どれだけ変化したかが明らかになる。例えば C_2H_2 を Pt に吸着したとき、C-C 結合は解離せず、また構成元素も全く変わらないのに、C-C の結合次数は三重結合よりはるかに小さくなる。C-H の伸縮振動の吸収位置は、 sP^3 混成型が $2,798 \sim 3,000 \text{ cm}^{-1}$ 、 SP^2 混成型が $2,984 \sim 3,274 \text{ cm}^{-1}$ 、 sP 混成型が $3,346 \text{ cm}^{-1}$ であり、また C-H の変角振動の値からも CH_3 、 CH_2 の状態は区別できる。観測される全モード数やある振動数範囲のモード数、EELS 活性か不活性かの選択律、UPS の結果などから、触媒表面に対して平行か垂直かの構造が明らかになる。さらに、吸着種のピークが C-C に基づくのか C-H に基づくのかを錯綜したとき、重水素の使用で識別できる。このように、触媒反応にとり最も重要な炭化水素の吸着状態の分子構造、即ち反応中間体の構造が明らかになると期待される²³⁾。

Ni(111) 面のエチレンの吸着は、アセチレンを吸着させたときと同じ UPS のスペクトル (Fig. 7) が観測されるので、Ni 表面で C_2H_4 の不均化反応が起こり、 C_2H_2 は吸着し、 C_2H_6 は脱離すると考えられる²⁴⁾。Pt(111) 面の、室温におけるアセチレン、エチレンの吸着は、LEED, UPS, EELS, 昇温脱離法により詳しく研究されてきたが、結論は相互に多くの矛盾がある²⁵⁾。エチレン及びアセチレンの吸着構造は、Fig. 8 に示すように、a) エチレンが脱水素したアセチレン型の吸着種、

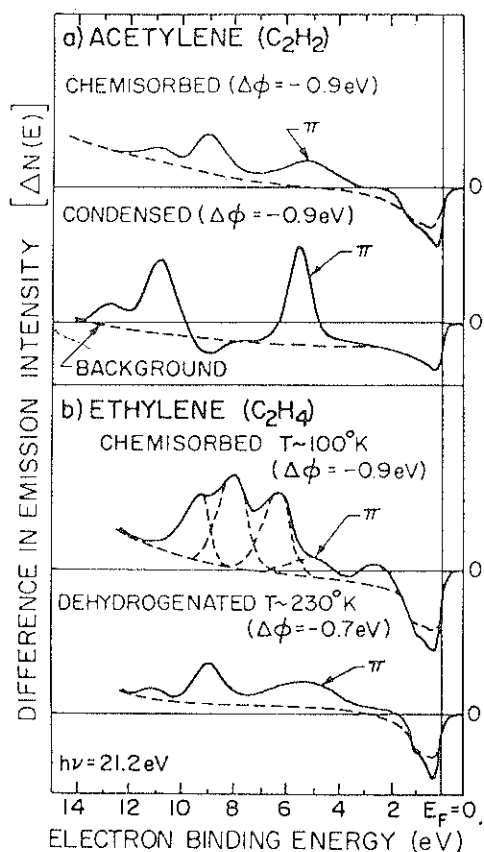


Fig. 7 (a) Difference in emission $\Delta N(E)$ for 1.2×10^{-6} Torr-seconds exposure to acetylene at $T \sim 100 \text{ K}$ and for condensed acetylene formed at $T \sim 100 \text{ K}$ with an acetylene pressure of 6×10^{-8} Torr. (b) $\Delta N(E)$ for chemisorbed ethylene (exposure of 1.2×10^{-6} Torr-seconds at $T \sim 100 \text{ K}$) and for dehydrogenated ethylene (obtained by warming to $T \sim 230 \text{ K}$ or with an initial exposure at $T \sim 300 \text{ K}$).

b) エチレンの分子状吸着, c) オレフィンの π 型吸着, d) エチリデン型 ($\text{H}_2\text{C}-\text{CH}$), e) ビニル型 (H_2C

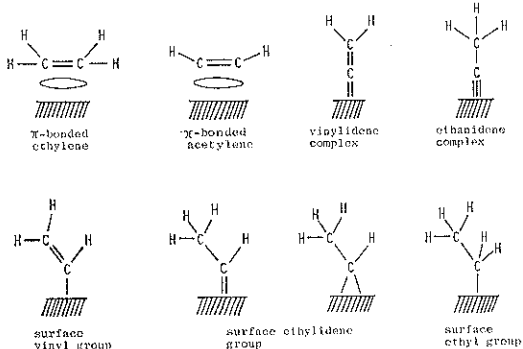


Fig. 8 Models of C_2 -hydrocarbon adsorbed species on metal

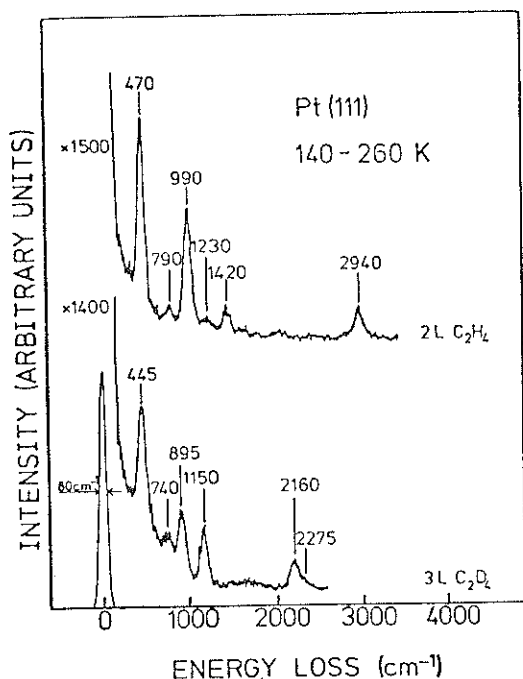


Fig. 9 Spectra of ethylene adsorbed on Pt (111) at high coverages. At low coverages the two losses at 790 and 1,230 cm^{-1} are not observed while the rest of the C_2H_4 spectrum is identical. The spectrum of C_2D_4 at saturation exposure is shown for comparison.

$=CH-$) と H 原子, f) $H_3C-C\equiv$ 吸着種などがある²³⁾。

Ibach らは EELS を用いて, 化学吸着した水素の存在する Pt (111) 面への, 室温以下の C_2H_2 の吸着状態を検討したところ, π 性結合も加味された di/σ —型 ($-CH=CH-$) 吸着であった²⁵⁾。またエチレンは Fig. 9 に示すようなスペクトルが得られ, $-CH_2-CH_2-$ に帰属した。室温付近ではエチレンはエチリデン (H_3C-

$CH=$) 型に変わり, アセチレンも吸着水素 ($H-$) と反応して同じエチリデン吸着種になる。またアセチレンからエチリデン吸着種への中間体として, さらに $-CH_2-C\equiv$ を検出したと報告している²²⁾。一方 Demuth は, UPS と昇温脱離法を組み合わせ、同じく Pt (111) 面上のエチレンの水素化を調べたところ, C_2H_4 は $H_2C=CH-$ と $H-$ とに解離して吸着し, これは EELS の結果とも矛盾しないと報告している。Ibach らの CH_2- と CH_3- 基の帰属を問題にしている²⁵⁾。このように, 最も簡単なグループの炭化水素の吸着種の構造解析が, 現在盛んに議論されている。したがって従来ほとんどわからなかった炭化水素の吸着構造が解明されると, 水素化, 脱水素, CO の水素化の反応機構を考えるときに, 極めて重要な情報となる由, 今後の研究が強く期待される。

2.42 一酸化炭素の水素化反応機構

一酸化炭素と水素から得られる炭化水素, 含酸素化合物の反応機構は, 1926 年の Fischer と Tropsch のカーバイド説以来²⁷⁾, 多くの研究者により提案されている¹²⁾。しかし, メタン合成のような簡単な反応でも, 反応条件, 触媒の違いから数多くの反応速度式が報告され, それに基づく反応機構が提案されている。赤外吸収法や電子分光法などで水素と一酸化炭素の共存下で, しかも反応中の吸着種が明確にされておらず, さらに吸着 CO (この吸着種は Linear, Bridge, Twin 型) の挙動が, 水素分子もしくは吸着水素存在下でどうなるかが明らかでないのが大きな原因と考えられる。それより炭素数の多いパラフィン, オレフィン, 芳香族などの生成機構は推測の域をでていない。しかもメタン以外は反応速度式も正確に求められておらず, 反応中間体の構造も, CO の吸着型との吸着状態を除いては分光法によりはっきり決まっていないので, 生成物分布, 触媒の性質, カルボニル錯体の化学反応から考案したものである。

1926 年以降に提案された数多くの反応機構を分類すると, Table 5 のようになる。FT 合成の生成物は直鎖状のものがほとんどで, 分枝状生成物は, かなり触媒を工夫しないと生成しない。このことから, Fischer らが考案した表面炭素種から生成する CH_x 中間体 (CH も

Table 5 Proposed reaction mechanisms

I. Carbon monoxide dissociation theory
II. Carbon monoxide non-dissociation theory
1. Dehydration scheme
2. Carbon monoxide insertion scheme
3. Dehydration-condensation scheme
III. Carbon monoxide dissociation-non-dissociation theory

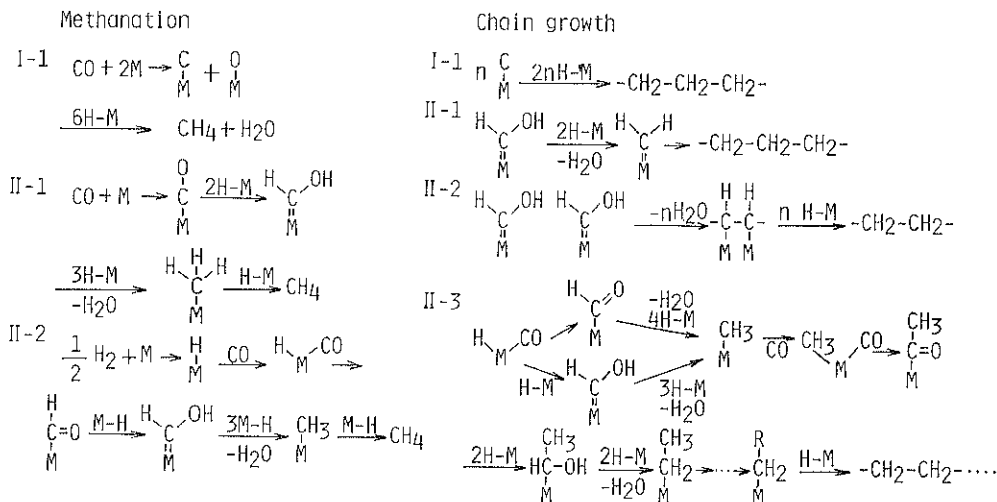


Fig. 10 Summary of Reaction Mechanisms

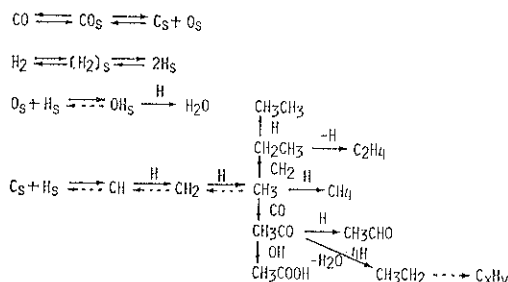


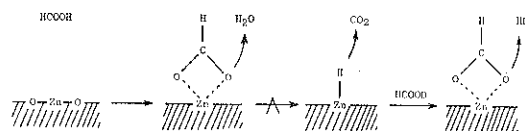
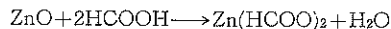
Fig. 11 Mechanism of carbon monoxide dissociation and carbon monoxide insertion.

しくは CH_2) が手をつなげて二次元的に連鎖成長が起こるより、アルキル基に CO 挿入が起こり、 CO 切断-水素化、もしくは水素化-脱水機構により連鎖成長は進むと考えられてきた。しかし Poncet らによると、メタン化反応は、吸着 CO に直接水素化が起こるのではなく、解離によって生じた表面炭素が中間体になっている²⁸⁾。また Bell らは²⁹⁾、 $\text{Ru-Al}_2\text{O}_3$ で、Rabo らは³⁰⁾、 Ni-SiO_2 上で、吸着 CO は室温では H_2 と反応しないが、 CO の解離によって生じた表面炭素は室温でも反応し、メタン、エタンなどを生成すると報告している。このように、 CO の水素化反応は、吸着分子-反応中間体-生成物の分子の組み替えが未だにはっきりしていない。今までに提案された反応機構を、Table 5 にしたがい整理してみると、Fig. 10 のようになる。各々の数字は Table 5 に対応する。また Bhasin ら³¹⁾ および Poncet³²⁾ は CO 解離 (開始過程) CO 挿入 (成長過程) 説を唱え、Fig. 11 のような反応機構を提案している。

3. 酸化亜鉛上の吸着分子の構造と触媒反応

3.1. ギ酸の分解

ZnO 触媒上にギ酸を吸着させると、表にギ酸亜鉛と同じ赤外吸収スペクトルを与える。ギ酸の分解反応は、アルミナなどの固体酸触媒では脱水反応、金属、 ZnO 触媒では脱水素反応が起こる。田丸らはギ酸の ZnO 触媒上の分解反応を検討したところ、反応初期には

Fig. 12 Mechanism of formic acid decomposition on ZnO 

が起こり、 140°C における分解反応は、気相のギ酸分圧には無関係に、 CO_2 と H_2 を等量ずつ生成しながら進み、ギ酸を気相から取り除くと、 CO_2 は引き続いて発生するが、 H_2 の生成は停止する。再度ギ酸を導入すると、その間に留っていた H_2 が一度に発生し、合計すると CO_2 の発生量と等しくなる。一方、最初に反応物として HCOOH を使うと、表面に $\text{Zn}(\text{HCOO})_2$ が生成する。途中から HCOOD に置き換えると、この $\text{Zn}(\text{HCOO})_2$ 上で HCOOD を分解する生成物の水素はほとんど HD のみになる。これは、Fig. 12 に示すように、ギ酸が分解して表面に生じた H-Zn と HCOOD の D とが反応して、 HD が生成したことを示唆している。赤外吸収法からは、この温度 (150°C) では表面ギ酸イオンのみが分

解に関与している結果が得られた。したがって、ZnO 触媒上のギ酸分解は、ギ酸イオンを中間体として反応が進むと結論した³³⁾。

3.2. オレフィンの異性化

Kokes らは、赤外吸収法で見つけた ZnO 触媒上のオレフィンの π -錯体型吸着種を、異性化反応の中間体として考えた³⁴⁾。6 種類のプロピレン ($\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$, $\text{CD}_3\text{—CD=CD}_2$, $\text{CH}_3\text{—CD=CH}_2$, $\text{CD}_3\text{—CH=CD}_2$) を ZnO 上に吸着して検討したところ、吸着種の赤外吸収スペクトル (Fig. 13) から、特に両端の炭素に結合している5つの水素と触媒上の表面水酸基の水素が、全て同じ軽水素もしくは重水素の場合は、時間の経過でスペクトルは変化しない (Table 6)。また異なる場合は、時間とともに表面水酸基の OH もしくは OD の強度は変化する。6 種類の炭素水素の対称、非対称の伸縮及び変角振動の強度比を解析し、さらに中央の炭素に結合した水素と両端の炭素に結合した水素は反応中に交換しないなどの結果から、 π -allyl 吸着種に帰属した³⁵⁾。この方法を 1-ブテンから 2-ブテンへの異性化反応に適用し、5つの π -錯体型の吸着種 (1-butene- π 型, cis-butene- π 型, trans-butene- π 型, syn 及び anti π -

Table 6 Spectrum of Chemisorbed Propylenes

Compound	Surface fragment	Spectrum
I $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$	O—H	Stable
II $\text{CD}_3\text{—CD=CD}_2$	O—D	Stable
III $\text{CH}_3\text{—CD=CH}_2$	O—H	Stable
IV $\text{CH}_3\text{—CH=CD}_2$	O—H	Changes
V $\text{CD}_3\text{—CH=CH}_2$	O—D	Changes
VI $\text{CD}_3\text{—CH=CD}_2$	O—D	Stable

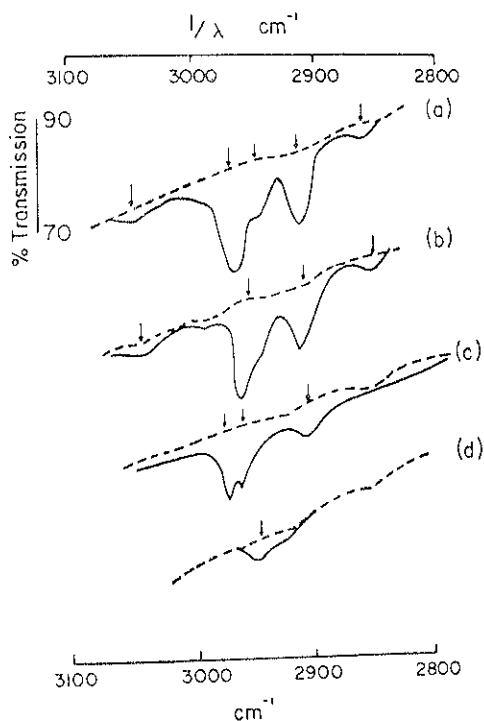
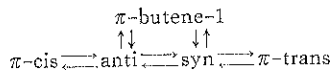
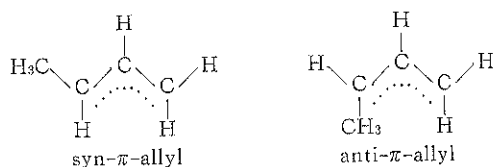


Fig. 13 Spectrum of chemisorbed propylenes on ZnO in the C—H stretching region: (a) $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$, (b) $\text{CH}_3\text{—CD=CH}_2$, (c) $\text{CD}_3\text{—CH=CH}_2$, (d) $\text{CD}_3\text{—CH=CD}_2$

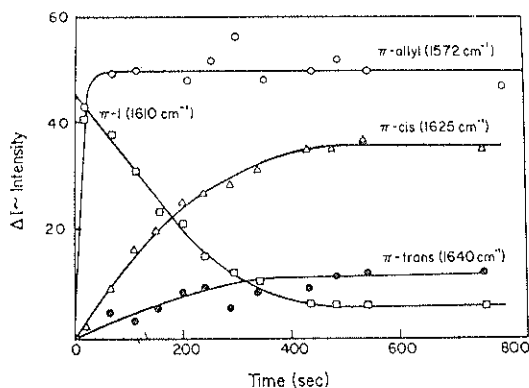


Fig. 14 Infrared intensities of surface species formed from 1-butene versus time.

ally 型錯体) を観測した³⁶⁾。この 5 つの錯体型の中間体はそれぞれ特徴ある吸収帯をもち、吸収スペクトルの解析から、次のような関係が成立することがわかった。 -80°C では allyl 型の吸着種は生じない。表面化合物の濃度比は, trans : cis : 1-butene = 30 : 100 : 10。一方, 気相の比は 100 : 26 : 4 で, 1-butene からは anti π -allyl のみしか検出できなかった。これは、熱力学的には anti π -allyl が syn π -allyl より約 5 倍有利である由である。また, syn π -allyl は trans-butene を反応物として用いたとき見い出された。気相反応物の速度解析より, 1-butene の減少速度は 0 次で, 反応初期の速度は 2×10^{11} 分子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$, 赤外吸収法での 1-butene の初期の消失速度は 2×10^{11} 分子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ で π -錯体に 0 次であった。他の π -錯体の濃度は, Fig. 14 に示すよう

に変化していくが、一方 π -allyl 中間体の表面濃度は反応中には変化しない。したがって、1-butene の異性化反応における ZnO 触媒表面上の反応中間体は、 π -allyl 型吸着種と結論した。

4. おわりに

この他の例として、W 上の $N_2^{37)}$ 、Pt 上の $O_2^{38)}$ 、Pt 上の NH_3 の吸着³⁹⁾、Fe 上の N_2 、 H_2 の吸着及び NH_3 合成機構⁴⁰⁾、Ni 上のベンゼンの吸着と H-D 交換反応⁴¹⁾、Pd 上の CO の吸着と酸化機構⁴²⁾などが、EELS 法と LEED 法との組み合わせにより、吸着分子の構造と触媒作用の関連について議論されている。このように、IR、EELS、UPS などの分光法を用いて、吸着分子の構造がどこまで明らかにされているか、またその触媒作用との関連について述べた。触媒の違いにより吸着状態は異なるが、果して我々が分光法などで捕えた吸着種が反応中間体であるかどうかは、動的挙動の実験結果と合わせて決定されることに注意して欲しい。吸着分子の構造と触媒作用へのつながりは、重要な問題点として、今後多くの研究者に取り上げられていくであろう。

文 献

- 1) T. N. Rhodin, J. W. Gadzuk: The Nature of the Surface Chemical Bond, (ed. T. N. Rhodin, G. Ertl), (1979), North-Holland Publishing Company, p. 113.
- 2) W. Nicholas Delgass, Gary L. Haller, Richard Kellerman, Jack H. Lunsford: Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis, Academic Press, Inc., (1979).
- 3) R. P. Eischens: Z. Elektrochem., **60** (1956) 782.
- 4) A. A. Davydov, A. T. Bell: J. Catal., **49** (1977) 332, 345.
- 5) H. Arai, H. Tominaga: J. Catal., **43** (1976) 131.
- 6) 荒井, 内田, 富永投稿中.
- 7) M. Primet: J. Chem. Soc., Faraday I, **74** (1978) 2570.
- 8) R. M. Kroeker, W. C. Kaska, P. K. Hansma: J. Catalysis, **57** (1979) 72.
- 9) 奥原敏夫, 御園生誠: 表面, **18** (1980) 357.
- 10) G. Broden, T. N. Rhodin, C. Brucker: Surface Sci., **59** (1976) 593.
- 11) R. W. Joyner, M. W. Roberts: J. Chem. Soc. Faraday I, **70** (1974) 1819.
- 12) B. A. Sexton, G. A. Somorjai: J. Catal., **46** (1977) 167.
- 13) I. Toyoshima, G. A. Somorjai: Catal. Rev. Sci. Eng., **19** (1979) 105.
- 14) 荒井弘通: 油化学, **27** (1978) 491, 572.
- 15) 大西孝治: 現代化学 **1980** (5) 24.
- 16) H. Froitzheim, H. Hopster, H. Ibach, S. Lehwald: Appl. Phys., **13** (1977) 147.
- 17) H. Hopster, H. Ibach: Surf. Sci., **77** (1978) 109.
- 18) L. H. Dubois, G. A. Somorjai: Surf. Sci., **91** (1980) 514.
- 19) W. Erley, H. Ibach, S. Lehwald, H. Wagner: Surf. Sci., **83** (1979) 585.
- 20) H. Froitzheim, H. Ibach, S. Lehwald: Surf. Sci., **63** (1977) 56.
H. Froitzheim, H. Ibach, S. Lehwald: Phys. Rev. Lett., **36** (26) (1976) 1549.
- 21) B. J. Wood, H. Wise: J. Catal., **5** (1966) 135.
- 22) J. C. Bertolini, B. Imelik: Surf. Sci., **80** (1979) 586.
- 23) H. Ibach, H. Hopster, B. Sexton: Appl. Surf. Sci., **1** (1977) 1.
- 24) J. E. Demuth, D. E. Eastman: Phys. Rev. Lett., **32** (1974) 1123.
- 25) J. E. Demuth: Surf. Sci., **80** (1979) 367.
- 26) H. Ibach, S. Lehwald: J. Vac. Sci. Technol., **15** (2) (1978) 407.
- 27) F. Fischer, H. Tropsch: Brennst. Chem., **7** (1926) 97.
- 28) M. Araki, V. Ponec: J. Catal., **44** (1976) 439.
- 29) G. Low, A. T. Bell: J. Catal., **57** (1979) 397.
- 30) J. A. Rabo, A. P. Risch, M. L. Poutsma: J. Catal., **53** (1978) 295.
- 31) P. C. Ellgen, W. J. Bartley, M. M. Bhasin, T. P. Wilson: Preprints of Symposium on Advances in Fischer-Tropsch Chemistry, Anaheim (1978) p. 616.
- 32) V. Ponec: Catalysis Rev., **18** (1978) 151.
- 33) Y. Noto, K. Fukuda, T. Onishi, K. Tamaru: Trans. Faraday Soc., **63** (1967) 3081.
- 34) A. L. Dent, R. J. Kokes: J. Am. Chem. Soc., **92** (23) (1970) 6709.
- 35) A. L. Dent, R. J. Kokes: J. Am. Chem. Soc., **92** (1970) 6718.
- 36) C. C. Chang, W. C. Conner, R. J. Kokes: J. Phys. Chem., **77** (16) (1973) 1957.
- 37) W. Ho, R. F. Willis, E. W. Plummer: Surf. Sci., **95** (1980) 171.
- 38) J. L. Gland, B. A. Sexton, G. B. Fisher: Surf. Sci., **95** (1980) 587.
- 39) B. A. Sexton, G. E. Mitchell: Surf. Sci., **99** (1980) 523.
- 40) G. Ertl: Catal. Rev. Sci. Eng., **21** (1980) 201.
- 41) J. C. Bertolini, G. Dalmay-Imelik, J. Rousseau: Surf. Sci., **67** (1977) 478.
- 42) T. Engel, G. Ertl: Adv. Catalysis, **28** (1979) 1.
T. Engel, G. Ertl: J. Chem. Phys., **69** (1978) 1267.