

触媒反応における素過程の速度測定と解析法

中 村 潤 児・国 森 公 夫・内 島 俊 雄

筑波大学物質工学系 305 つくば市天王台 1-1-1

(1991年3月15日 受理)

Measurement and Analysis of Elementary Steps in Catalytic Reactions

Junji NAKAMURA, Kimio KUNIMORI and Toshio UCHIJIMA

Institute of Materials Science, University of Tsukuba
1-1-1 Tennoudai, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received March 15, 1991)

単結晶金属表面をモデル触媒とした研究が大きな成果を挙げ、触媒作用に対する基礎的な理解が急速に進んでいる。触媒反応は吸着、脱離、表面反応などの素過程から構成されるが、それらが複雑にバランスすることによって触媒活性が発現する。最近の研究では、表面素過程における分子の動的挙動がきわめて詳細に解明され、また素過程と触媒全反応の関係が明らかになってきている。本稿では、速度論的見地から、素過程の測定、解析方法および全反応との対応関係について解説する。

1. 序

単結晶表面をモデル触媒とした表面科学的研究は、1970年代はじめより行われてきたが、特に最近 10 年間における進歩は著しい¹⁻⁴⁾。対象となる触媒は主として金属であるが、表面化学反応の速度論をはじめダイナミクス、表面構造、表面電子状態などについて、微視的かつ詳細な研究が行われている。

表面科学実験で使うモデル触媒とは、普通、清浄な単結晶表面である。一方、化学工業などで使われる担持触媒は、高表面積を有する担体に微粒子として担持されており、表面構造は単純ではないし、また、担体や粒径の効果など複雑な問題も生じる。このように、モデル触媒と担持触媒は一見まったく違う世界の話のようであるが、実際の触媒反応速度を比較すると、きわめてよく一致することが多くの例で知られている^{2,3)}。この意味においては、固体表面の触媒能に大きな違いはなく、単結晶表面がモデル触媒として適切であると認められている^{2,3)}。

単結晶触媒と担持触媒では、実験においても大きな隔りがあるようにみえる。たとえば「超高真空装置での実験が実際の触媒反応と対応するのだろうか」または、

「反応前後の表面を分析して反応中の挙動を理解できるのか」といった疑問が生じるであろう。このような問いに答えることが本稿の目的でもあるが、根本的な違いは、表面科学的手法を用いると素過程を追跡できるという点にある。素過程を分離し調べるためには、その速度に合わせた実験条件を選ばなければならない。触媒反応を構成する素過程の速度定数がそれぞれ桁違いに異なっているためである。たとえば、非常に速い吸着過程を調べるには、 10^{-9} Torr というように、圧力を低くしなければならない。一方、反応圧力を 1 気圧程度にまであげて吸着実験を行うと、非常に遅い速度で分子が解離する様子が見えてきて、それが触媒反応の律速過程であると明らかになった例もある。また温度をきわめて低温にすることにより、新たな吸着状態が発見され、その吸着種が触媒反応速度を左右するという重要な事実が明らかになることもある。本稿では、触媒反応を構成する素過程について、速度の測定法や解析法を具体的に解説し、さらに全反応とどのように対応させるかについて述べる。

2. 吸 着

2.1 分子状吸着と解離吸着

吸着は触媒反応の最初の素過程として重要であり、表

Table 1 Initial sticking coefficient

Molecule	M or D	Surface	Temp./K	s_0	comment	ref.
O ₂	M	Pt (111)	300~800	0.25	temp. independent	5
	D	Pt (111)	300	0.06		5
	D	Pt (111)	600	0.025		5
N ₂	M	Fe (111)	91	>0.7	γ -N ₂	6
	M	Fe (111)	125	0.01	α -N ₂	7
	D	Fe (111)	423	5×10^{-6}	β -N	7
CO	M	Pd (111)	300	0.96	temp. independent	8
	M	Pt (111)	300~450	0.84		9
	M	Ni (100)	300	~1		10
	D	Ni (100)	512	0.01		11
CO ₂	D	Rh (111)	444	10^{-8}	$P = 10^{-7} \sim 10^{-6}$ Torr	12
	D	Cu (110)	500	10^{-10}		13

M: Molecular adsorption, D: Dissociative adsorption

面科学では非常によく研究されている。吸着速度 r は付着係数 (sticking coefficient, 以下 s と記す) を用いて (1) 式のように表わされる。 s_0 は被覆率 0 における初期付着係数である。

$$r = s_0 F = s_0 \cdot 3.52 \times 10^{22} P_{\text{Torr}} / (MT)^{1/2} \quad (\text{molecules} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (1)$$

F は衝突頻度, M は分子量, T は気体温度で, P_{Torr} は Torr 単位の圧力である。Table 1 に s_0 の例⁵⁻¹³⁾を示す。分子状吸着では, $s_0 = 0.1 \sim 1.0$ となり, 吸着速度はきわめて大きい³⁾, 解離吸着では $s_0 = 10^{-10} \sim 10^{-2}$ であり, 分子と表面の組合せによってさまざまであることがわかる。これは, まさに分子と表面原子の化学反応性の違いを意味し, 触媒活性と密接に関係するものである。解離吸着がしばしば触媒反応の律速過程であるが, $s = 10^{-8} \sim 10^{-4}$ を換算すると, 典型的な担持触媒の反応速度の大きさに相当する^{2,3)}。

吸着速度の測定は脱離が無視できる温度で行われ, 一定量の気体を表面に露出させた後, 表面吸着種の量を XPS, AES, LEED などまたは仕事関数の変化から求め, (1) 式を用いて速度を求める。ほかに分子線による方法もある (後述)。表面分析で電子線を用いる場合には, 特にビームによる吸着種の解離に注意する必要がある^{14,15)}。吸着実験では, s が 1 に近いとき, 気体の露出量は $1 \sim 10$ Langmuir ($1 \text{ Langmuir} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$) 程度で十分であるが, 小さい s に対しては大きな露出量が必要となり, s が $10^{-6} \sim 10^{-10}$ の場合は, 露出量を $10^6 \sim 10^{11}$ Langmuir 程度にしなければ測定できない。実際には, 反応器を超高真空装置に取り付け, 高い圧力条件下で測定する^{2,3)}。たとえば, 10^{11} Langmuir 必要な場合, 露出時間を 100 秒とすると, 必要な圧力は 1000 Torr となる。

付着確率の被覆率 (θ) 依存性には, 大きく分けて二つ

のタイプがある。一つは, 付着確率が被覆率の増加に対して直線的に減少する, すなわち Langmuir 型の速度式に従うもの, もう一つは, ある被覆率までは付着確率が変化しないが飽和吸着に近づくとき減少し始めるものである。後者のタイプは, 初めに吸着した分子のうへにもゆるく吸着することにより, 空いている吸着サイトを探し回るというプリカーサーモデル¹⁶⁾によって説明されている。

解離吸着の機構は, 分子線を用いた方法で研究され^{19,20)}, 解離確率の分子の並進 (表面垂直成分) および振動エネルギー依存性, 表面温度依存性および被覆率依存性から決められる。解離吸着過程では, 分子状吸着状態を経由する場合とそうでない場合がある。分子状吸着状態は解離の “プリカーサー (intrinsic)” と呼ぶが, 前述のプリカーサーモデルの “プリカーサー (extrinsic)” とは, 別の意味合いをもつので注意すべきである^{17,18)}。分子状吸着を経ないで解離する機構は direct mechanism と呼ばれる。プリカーサー機構 (または indirect mechanism) の例として, N₂/Fe (111)²¹⁾, N₂/W (100)²²⁾, O₂/W (110)²³⁾, O₂/Pt (111)²⁴⁾, H₂/Ni (997)²⁵⁾, C₂H₆/Pt (111)¹⁸⁾ および C₃H₈ と C₄H₁₀/Ir (110) - (1×2)^{26,27)} がある。direct mechanism としては H₂/Cu²⁸⁾, H₂/Ni (111)²⁹⁾ および H₂/W (100)³⁰⁾ などの系が知られている。しかし, direct と indirect が並行して起こる場合や, 分子のエネルギー状態によって機構が変わる場合もある²³⁾。また, direct mechanism による CH₄ の解離について, 量子力学的トンネル機構³¹⁻³⁴⁾が盛んに議論されている。これは, W (110) などの表面に, CH₄ と CD₄ を, 低い並進エネルギーで衝突させると, おおのこの解離確率が, ゼロ点エネルギーの差から予想される同位体効果以上に異なる現象である。しかし, 入射並進エネルギーが増大すると, 両者の解離確率は収斂する。これは

メタン分子の水素が解離障壁をトンネルするものと説明されている。反論もあるが、トンネル機構を支持する研究者が優勢である。

2.2 Fe(111) での N_2 の解離吸着

Fe はアンモニアの合成触媒として知られ、律速過程は N_2 の解離と理解されている¹⁾。Fe(111) 面が最も触媒活性が大きく^{35,36)}、また、 N_2 の解離吸着速度も他の結晶面と比べると大きい。

Ertl⁷⁾ らは、Fe(111) での N_2 の解離吸着について詳しく調べ、(2)式のように、 N_2 が分子状吸着を経て解離する機構についての速度式を提出した。 N_2 の吸着熱は 7.5 kcal/mol と小さいため、200 K 以上では $N_{2,a}$ の脱離速度は $N_{2,a} \rightarrow 2N_a$ の速度に比べると、かなり大きくなる。したがって N_a の生成速度に対応する s_0 は、(3)式のように表わされることが理解できよう。

$$N_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{\sigma_0} N_{2,a} \xrightarrow{k_2} 2N_a \quad (2)$$

$$s_0 = \sigma_0 / 2 \times k_2 / k_{-1} \exp [-(E_1 - E_{-1} + E_2) / RT] \quad (3)$$

ここで、 σ_0 は分子状吸着に対する初期付着確率、 k は速度定数、 E は活性化エネルギーである。Fig. 1 は解離吸着確率測定の実験結果である。露出量 0 における傾きから求まる s_0 は 423 K で 5×10^{-6} であり、温度が低くなると s_0 は大きくなる。すなわち見かけの活性化エネルギーは負 (-0.8 kcal/mol) である。これは、 E_1 は 0 であるので (N_2 の吸着は活性化過程ではないとする)、 E_{-1} (脱離エネルギー) が E_2 (解離エネルギー) よりも

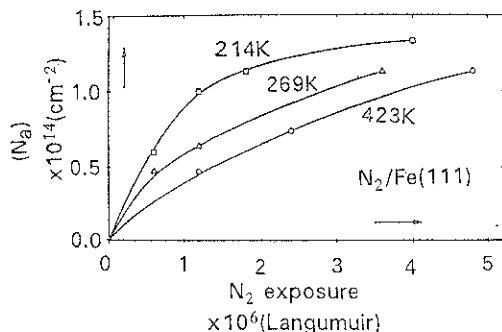


Fig. 1 N_2 dissociation ($N_2 \rightarrow 2N_a$) on Fe(111)⁷⁾.

大きいためである。この研究において、Ertl らは 125 K の吸着実験で $\sigma_0 = 0.01$ を得たが、これは通常の分子状吸着の付着係数 (0.1-1.0) と比べると、異常に小さかった。この疑問に関して、その後 Grunze ら^{6,37)} は、 N_2 の吸着状態には γ および α の 2 種が存在することを示し、Fig. 2 のように $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ (解離状 N) と逐次的に解離反応が進むとして、Ertl らによる $\sigma_0 = 0.01$ (125 K) に対する説明を与えた。すなわち、Grunze らは XPS³⁷⁾ (Fig. 3) および HREELS³⁸⁾ (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) (Fig. 4) を用いて side-on 型 (π 結合型) の α - N_2 と end-on 型の γ - N_2 を区別し、 α - N_2 が解離のプリカーサーであることを示した。ここで特筆すべきは、 γ - N_2 の存在が、85 K まで吸着温度を下げることで確認されたことであり、きわめて弱い吸着であるが、この状態を経由する機構は速度論的な議論では重要なのである。Fig. 5 はこの反応機構に対するエネルギーダイアグラムである。

Whitman ら^{39,39)} は、さらに EELS を用いて、K を添加した Fe(111) 上で $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ (解離状 N) と解離する機構について詳しく検討し、K 添加による解離促進は α - N_2 の population 増大によるものとしている。これに対して、K が N-N 結合を弱めるとする報告もある⁴⁰⁾。

$N_2/Fe(111)$ の系の特徴は、 $N_{2,a}$ の吸着エネルギーが小さいため、解離反応が進行しているときの N_2 の被覆率はかなり小さいことである。Whitman³⁹⁾ らが導いた式を用いて試算すると 500 K、1 気圧の場合、 α に対する θ_{N_2} は 0.01 程度である。

2.3 Ni(100) での CO の解離吸着

CO 水素化触媒反応の機構に関連して、広範な CO 解離の研究がなされている。CO/Ni(100) の系では、CO の吸着エネルギーが大きいので、比較的低い CO 圧でも、解離反応中に表面が分子状吸着種 CO_a で満たされる。CO の被覆率が大きくなると、圧力依存性や見かけの活性化エネルギーなどのキネティクスが切り替わる。その変化について以下に、具体的に説明する。

低い被覆率での速度解析は Rosei ら¹¹⁾ によってなされている。Ni(100) を 513 K に加熱し、 10^{-7} Torr 程度の CO を触れさせると、Fig. 6(a) に示すように、C_a

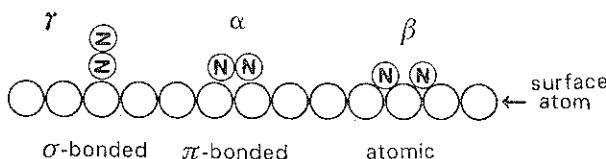


Fig. 2 Adsorption state of nitrogen on iron surface.

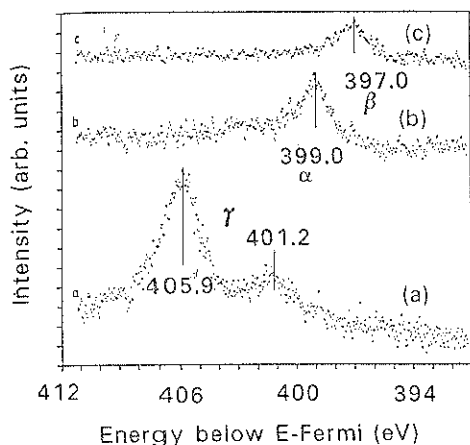


Fig. 3 N 1s XPS spectra for (a) γ -N₂, (b) α -N₂ and (c) β -N on Fe(111)³⁷⁾.

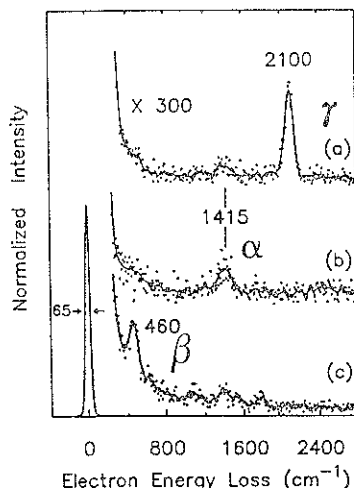


Fig. 4 HREELS data for (a) γ -N₂, (b) α -N₂ and (c) β -N on Fe(111)³⁸⁾.

と O_a が 1:1 で生成し, CO が単分子的に解離することがわかる。



この条件での初期解離吸着確率は 0.01 である。さらに CO 圧を上げると Fig. 6(b) のように表面酸素は CO と次式の反応により表面から徐々に取り除かれる。



CO 圧または温度が高くなると, (4), (5) の二つの反応による, 次式の炭素析出反応が進行する。



CO の低被覆率条件では, 炭素生成速度は CO 圧力に 1 次で増大するが, 反応温度によってほとんど変化しない。一方, CO を 10 Torr 程度と高い圧力条件で Ni

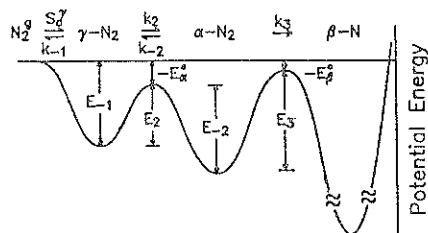


Fig. 5 Schematic energy diagram for adsorption and dissociation of N₂ on clean Fe(111) proposed by Grunze et al.^{6,39)}.

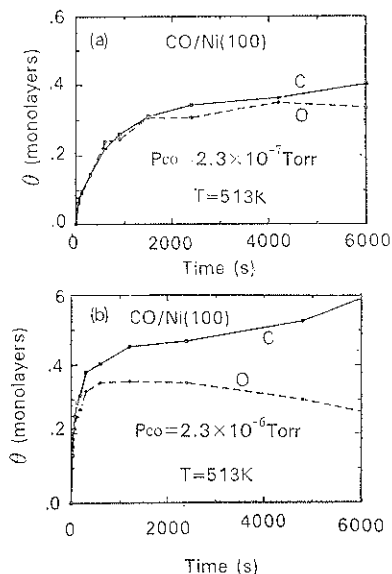


Fig. 6 CO dissociation ($\text{CO} \rightarrow \text{C}_a + \text{O}_a$) on Ni(100)¹¹⁾. (a) 2.3×10^{-7} Torr (b) 2.3×10^{-6} Torr

(100) 表面の炭素析出反応を調べて見ると, 500 K で反応確率は 10^{-10} となり^{41,42)}, 圧力が 10^8 倍増大するのに対して, 解離確率は $1/10^8$ 倍となり, 圧力依存性が負に変わる。これは吸着 CO 自身が反応速度を阻害していると解釈することができる⁴³⁾。すなわち, 解離するために隣り合う複数の表面 Ni 原子を必要とするならば (たとえば CO の side-on 型吸着), CO の吸着量が増すにつれ, その表面原子集団の数は著しく減少することになる。被覆率を試算すると比較的低圧でも (10^{-2} Torr, 500 K), 平衡吸着量は飽和に近くなる。

2.4 Cu(110) 上の CO₂ の解離

水性ガスシフト反応 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) およびメタノール合成反応に Cu 触媒は活性を示すが, 反応機構に関連して, CO₂ と Cu の相互作用に興味をもたれている。Nakamura ら¹³⁾ は, Cu(110) 上での CO₂ の解離反

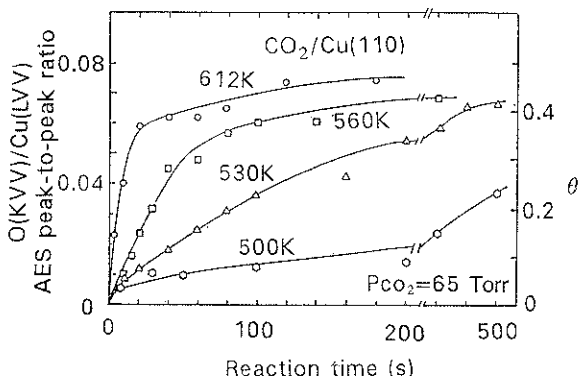


Fig. 7 CO_2 dissociation ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CO}$) on Cu(110) at 65 Torr¹³⁾.

応(7)のキネティクスを高圧反応器を用い、100~1000 Torr の圧力条件で調べ、



$10^{-10} \sim 10^{-8}$ という非常に小さな反応確率を測定した (Fig. 7)。さらに、(7)式の微視的平衡を仮定し、逆反応の反応確率や O_2 の吸着熱などの既知のデータを用いてキネティクスと熱力学的データを比較した結果、反応確率や活性化エネルギーに関して、実験値と理論値が一致した。さらに、同じ装置内で、次式に示す逆水性ガスシフト反応を行い、 CO_2 解離のキネティクスと比較した。



その結果、速度、 CO_2 圧力依存性 (1次) および活性化エネルギーが一致することがわかった⁴⁴⁾。すなわち、逆水性ガスシフト反応の機構は、 CO_2 の解離による表面酸素の生成と、ひきつづく表面酸素の H_2 による還元反応からなり、 CO_2 の解離が律速であることを意味する。ここで H_2 と O_2 の反応が十分速いこと、また H_2 、 CO 、および H_2O の吸着熱が小さく表面被覆率が無視できる大きさであるため⁴⁶⁾、 CO_2 解離のキネティクスに対して、他の分子の影響は小さい。以上のように、高い圧力で遅い素過程を調べることも触媒研究にとって重要である。

3. 脱 離

3.1 脱離の速度式および測定

脱離の速度式は、次式のように表わされる。

$$dN/dt = \nu \exp(-E/RT)N^n \quad (9)$$

N は吸着粒子数、 ν は前指数因子、 E は脱離の活性化エネルギー、 n は脱離の次数である。 ν や E は被覆率によって変化することがある。速度式の導出に便利な実験は Fig. 8 に示すような昇温脱離法 (Thermal Desorption Spectrum, TDS) である。実験では排気速度を

十分に大きくすることが必要であり、その場合にはチェンバー内の圧力が脱離速度に比例する⁴⁾。一般的な TDS の解析法としてつぎのようなものがある。

- i) Redhead analysis^{46,47)}
- ii) 昇温速度を変化させる方法^{47~50,60)}
- iii) Leading edge analysis^{51~54)}

i) は、ピーク位置と昇温速度からただちに吸着熱を概算的に見積もることができるため、表面-吸着分子結合の強さに関する直感を養うのに有用である。分子状吸着では、 ν を 10^{13}s^{-1} と仮定することが多い。ii) では、昇温速度を変化させると、脱離ピーク温度がシフトするが、その両者の関係から、脱離エネルギーと前指数因子

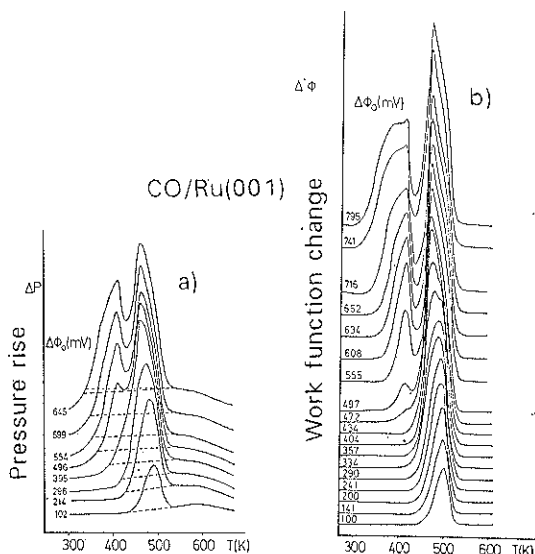


Fig. 8 Thermal desorption spectra for CO from Ru(001)⁶⁰⁾. a) measurement of pressure, b) measurement of work function. $\Delta\phi_0$ is work function before TDS measurement. $\Delta\phi_0$ is proportional to CO coverage.

を求める。iii) は、ピークの立ち上がりを解析する方法で、被覆率がほとんど変化しない領域で (6% 以内)、速度がアーレニウス型に従うとして、 ν および n を仮定することなしに、 E を求められる。このほかに、吸着分子を格子ガスとし、分子間の相互作用を含めて統計力学的に処理して脱離ピークを解析する方法もある⁵⁹⁾。相互作用が引力の場合は被覆率の増大に対してピークは高温側にシフトし、反発では低温側にシフトする⁵⁵⁾。

TDS のほかに、変調分子線を用いた Molecular Beam Relaxation Spectroscopy (MBRS) という方法^{5,9,56-58)} がある。この手法では ν と E を同時に測定することができる。分子線はチョッパーを用い、方形波に変調して表面に入射させる。散乱した分子線の遅れおよび強度から付着係数 s と脱離速度が測定され、アーレニウスプロットから ν と E が得られる。

3.2 脱離エネルギーと被覆率

触媒反応中の脱離速度を議論する際には、被覆率がどの程度かを意識することが必要である。つまり ν と E が被覆率に依存するからである。たとえば Fig. 9 に示すように、Pd(111) 上の CO の被覆率が飽和に近づくと、吸着熱は著しく減少する⁵⁹⁾。これは吸着 CO 間の反発相互作用によるものと考えられるが、TDS においてこれに対応する現象は、大きい被覆率での、低温側へのブロードニングおよび低温側での新たなピークの出現である (Fig. 8 参照)。これらの現象は、大きな被覆率で脱離速度が上がることを意味する。高圧条件の触媒反応では、しばしば吸着-脱離平衡吸着量が大きくなるため、その脱離速度の増大を考慮する必要がある。

被覆率が大きくなると、表面の吸着種の構造にも変化が現れる。その変化の様式には2通りある。一つは、異なる局所構造をもつ吸着種が混在する場合であり、もう一つは、同一の局所構造をもつが、昇温により分子が脱離するに従い吸着構造が変化する場合である。これらは

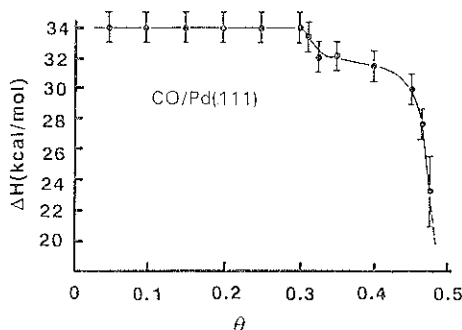


Fig. 9 Heat of adsorption for CO on Pd(111) as a function of coverage⁵⁹⁾.

EELS や IR で区別できよう。担持触媒における吸着熱の不均一性が表面構造の不均一性によるとする考え方があるが、たとえ均一な表面構造でも被覆率の変化によって吸着熱が変化することが重要である。この場合、Langmuir の吸着等温式には従わず、一定の吸着熱および一定数の吸着サイトという仮定は成り立たない。

3.3 脱離の前指数因子

速度定数における前指数因子は、反応速度の遷移状態理論における、反応物と活性錯合体の分配関数によって次のように表わすことができる。

$$\nu = kT/h \cdot F_A^*/F_A \quad (10)$$

F_A^* と F_A は、それぞれ活性錯合体と反応物に対する、並進、回転、および振動に関する全体の分配関数である。 kT/h の大きさは $10^{12} \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 程度であるが、分子状脱離の場合にしばしばかなり大きい値がみられる。たとえば Fig. 10 は Ru(001) 上 CO 吸着⁶⁰⁾ であるが、 $\nu = 10^{16} \sim 10^{18}$ という異常に大きな値が得られている。Menzel ら⁶⁰⁾ は、遷移状態理論において、脱離する間際の吸着分子は、LEED で超構造を示すように “immobile” であるとし、また活性錯合体は “free” な分子であるとして、 F_A^*/F_A が1よりもかなり大きくなることを定性的に説明した。Zhdanov⁶¹⁾ も同様に解釈し、“free” な分子では、分子の質量にもよるが、2次元の分配関数は並進および回転とも $10 \sim 10^3$ という大きさになるとしている。この場合、吸着種が並進および回転の自由度をもたないとすると、 F_A^*/F_A の大きさは $1 \sim 10^6$ 程度になり、 ν は $10^{13} \sim 10^{19}$ の大きさになりうる。

被覆率の変化によって ν が変化する。経験的に ν が増大するにつれ、 E が増大する現象が見られ、補償効果と呼ばれている。しかし、定性的理解にもいたっていないようである⁶²⁾。

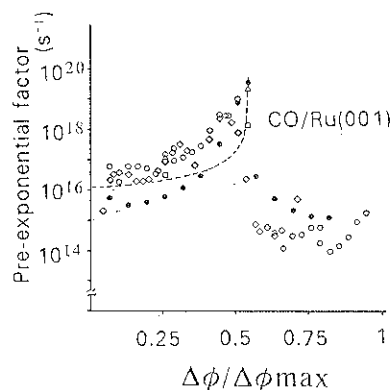


Fig. 10 Pre-exponential factor for desorption of CO from Ru(001) versus work function change which is proportional to coverage⁶⁰⁾.

分子状吸着の付着係数 s の大きさは脱離の速度定数 k_d にも反映する^{1,58)}。 s は、遷移状態理論における透過係数に相当するとみなし、遷移状態の前後で微視的可逆性 (詳細釣り合い条件: detailed balancing と呼ばれる) を仮定すると、次式の関係が導かれる。

$$k_a = s k_d^* \quad (11)$$

k_d^* は遷移状態理論の速度定数である。 s が小さいときは分子から表面へのエネルギー移動が不完全となり、表面にトラップされることなく非弾性的に散乱する。吸着との可逆性から、脱離にもそのような不完全なエネルギー移動が起こることも考えられ、表面と熱平衡にない状態で脱離することが予想される¹⁾。

4. 表面反応

4.1 表面反応速度

表面の吸着種どうしが反応して、新たな吸着種ができるとき、その機構は Langmuir-Hinshelwood 型 (L-H 機構) と呼ばれる。一方、吸着種と気相分子の反応の場合を Eley-Rideal 機構というが、それを明らかにした例はない。吸着種を A, B とする L-H 機構の一般的速度式は (12) 式で表わされるが、吸着状態によってこの式に従わないことがある。 k は A, B の拡散過程にも影響を受ける。

$$r = k \theta_A \theta_B \quad (12)$$

表面反応の速度測定法を列举すると、共吸着表面をつくった後昇温し、表面吸着種の挙動を XPS, EELS など追跡する方法^{71,72)}、昇温脱離を応用した方法⁶³⁾、低圧でガスを導入しながら LEED, AES で in-situ 測定する方法⁶⁴⁾、吸着種と気相の分子を反応させ吸着種の量の減少を表面分析により測定する方法⁶⁵⁾、同位体を用いる方法⁶⁶⁾、分子線を用いる方法⁶⁷⁾などがある。

L-H 機構として一般に認められている例は、Pt 族触媒上の CO 酸化反応である⁶⁸⁾。CO_a と O_a が反応して CO₂ を生成するが、その速度式は被覆率や共吸着状態によって著しく異なる。たとえば、Pd (111) では^{63,69)}、両吸着種の被覆率が小さい場合の速度式は (12) 式の形である。しかし θ_a が増え、ドメインを形成したときに、反応速度が θ_a に比例しない場合がみられる。これは CO_a の表面における平均自由行程がドメイン間の距離よりも十分に大きいためと説明される。さらに θ_o と θ_{co} が大きくなり飽和吸着量に近くなると、CO_a と O_a は反発力が強いので別々に密なドメインを形成し、表面反応 (CO_a + O_a) の活性化エネルギーが 25→14 kcal/mol と 11 kcal/mol も減少する。このように表面吸着状態は表面反応のキネティクスと密接に関係している。

同じ吸着種どうしの表面反応の例として、次式のよう

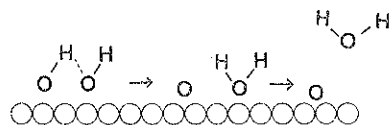
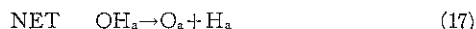


Fig. 11 Disproportionation of surface OH species. $2\text{OH}_a \rightarrow \text{O}_a + \text{H}_2\text{O}$.

な OH_a の再結合反応がある。



Cu, Ni, Pt, Rh などの遷移金属表面では、真空中で 200~300 K で容易に起こる⁷⁰⁾。この反応は OH_a が O_a, H_a に解離する機構ではなく、Fig. 11 のように、二つの吸着種どうしが表面で反応すると考えられる。一般に逆反応も容易に起こるが、O_a がなければ H₂O は解離しにくい。またこの不均化反応では、(14)~(17)式に示すように、反応物 (H₂O) が OH_a の解離の触媒のようにふるまう。すなわち、(16)式の 2 つの OH_a は、H₂O より生成するが、一方は H₂O に戻りもう一方は表面に O_a を生成するから、H₂O に戻ったほうは触媒として働いたといえる。



Nakamura ら⁴⁵⁾はこの“H₂O 触媒機構”を提出し、Cu (110) 表面での水性ガスシフト反応において、(13)式の反応により生じた O_a を中間体とする反応機構を報告した。

4.2 時間分解型 HREELS

Ho らは時間分解型 HREELS によって、L-H 機構の反応による新たな吸着種の生成過程を直接追跡することに成功した^{71,72)}。さらに反応機構や速度論を詳細に検討している。Fig. 12 は、Rh (100) 表面に 90 K で O_a および H_a の共吸着層を作り、0.13 K/s で昇温したときの HREELS のスペクトル変化である⁷³⁾。51 meV と 54 meV は、O_a および OH_a における、O の表面垂直伸縮振動であり、114 meV は OH_a の変角モードである。140 K 以上で、114 meV のピークが出現し、51 meV のピークは 54 meV ヘシフトすることから、O_a と H_a から OH_a が生成したことがわかる。240 K 以上では OH_a のピークは消え、H₂O が気相に脱離することが質量分析計 (MS) で確かめられた。H₂O の生成は反応 (16) によるとしている。彼らは TDS 解析と同様な方法、すなわち昇温速度を変化させることによって、OH_a 生成活性化エネルギー (4±1 kcal/mol) など速度的データを得ている。Ho らは、このほかにも Rh (100) 上で CO_a と

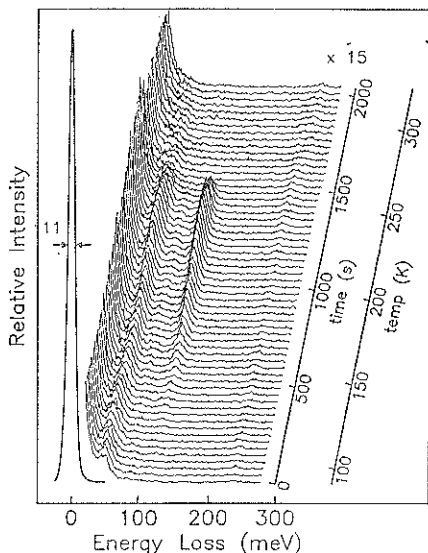


Fig. 12 Time resolved HREELS for reactions of $O_2 + H_2$ on Rh(100)⁷³⁾. $2O_2 + 2H_2 \rightarrow 2OH_2$
 $\rightarrow O_2 + H_2O$. Start with H (sat.) + 0.25ML O_2 .

OH_2 からフォーマート吸着種 ($HCOO_2$) が生成する挙動を直接観測しており⁷⁴⁾、今後一層の成果が期待される。

4.3 アンサンブル効果

表面反応の素過程が起きるためには、被覆されていない、隣り合う複数の、表面原子の集団が必要になる。これをアンサンブルと呼ぶ。表面吸着種は昇温すると、一

般に解離するかまたは脱離するが、その選択性は、吸着種のまわりにどれだけ空いているサイトがあるかに依存する。Campbell らは^{75,76)}、Bi が炭化水素の表面化学において不活性であることを利用し、Bi をサイトブロック剤として、表面に吸着した環状炭化水素の解離に必要なアンサンブルを見積もる方法、BPTDS (Bismuth Postdosing in Thermal Desorption mass Spectroscopy) を報告した。Fig. 13 は、Pt(111) に種々の炭化水素を吸着させた後 Bi を吸着させ、TDS 実験を行い、Bi 被覆率と解離確率の関係を示している。解離確率 1 は 100% 脱水素、解離確率 0 は 100% 分子状脱離を意味する。アルカンでは直ちに解離が被毒されるのに対して、モノオレフィンはある Bi 被覆率まで解離確率が変化せず、その臨界値を越えると直ちに被毒されることがわかる。彼らは注意深く曲線を解析することによって、吸着するのに必要なサイトのほかに、解離の素過程に必要なアンサンブルの大きさを (表面原子数)、シクロペンテンで 5-10、シクロヘキサンで 8-13、ベンゼンで 6-11 と求めた。解離にはたいへん大きなアンサンブルが必要であることが示されている。

5. 全反応の速度

5.1 定常状態の速度と測定法

定常状態近似法は全反応の解析に必要である。次式のように、全反応速度が、素過程の正逆反応速度の差に等しいと置くものである⁷⁷⁾。

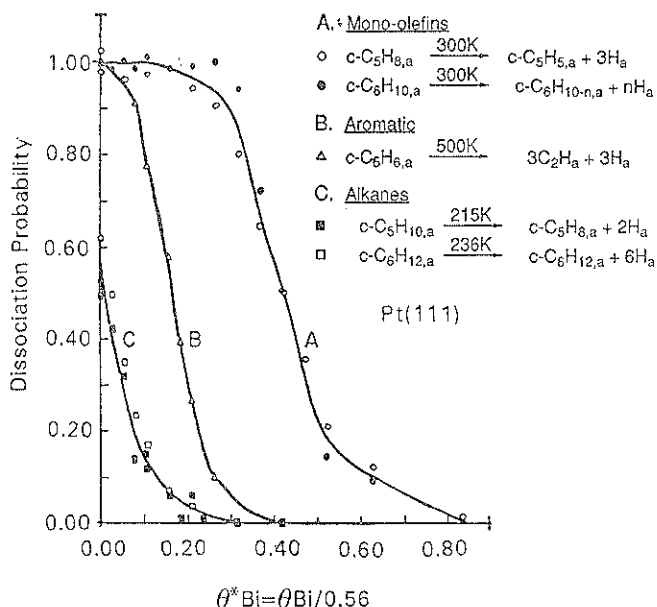


Fig. 13 Dissociation probability for various hydrocarbon on Bi/Pt(111) as a function of Bi coverage⁷⁶⁾.

$$r_{\text{NET}} = r_1 - r_{-1} = r_2 - r_{-2} = \dots = r_n - r_{-n} \quad (18)$$

正逆反応の速度が大きいとき、素過程は微視的平衡にあるとみなせ、一方、正逆反応速度が最も小さいとき、律速過程となる。(18)式を用いて各素過程の速度式と実測の全反応速度の関係を、圧力や温度依存性および速度の大きさに関して解析し、メカニズム、キネティクス、エナジエティクス、定常状態被覆率、表面構造依存性などが議論できる。

しかし、これまでに述べたように、種々の速度パラメータが被覆率によって変化するなどの理由により、すべての反応条件について満足しうる全反応速度を定式化することはきわめて困難である。このため、一般には、被覆率の大きさによって場合分けして議論される。

全反応速度は、非常に速い触媒反応を除くと、超高真空中での実験では速度が小さすぎて反応を追跡することは困難な場合が多い^{2,3)}。そこで、超高真空装置に反応器を取り付け、触媒反応を行い、反応物と生成物をガスクロマトグラフや MS で分析し反応を追跡する。得られる速度データは、i) 反応速度の大きさ (r_{NET})、ii) 温度依存性、iii) 圧力依存性である。Fig. 14 は、反応器内での Cu(110) および Cu(111) 上の水性ガスシフト反応の結果である⁴⁵⁾。速度は molecules/cm²・s および反応確率で表わされる。温度依存性から見かけの活性化エネルギーが求まる。圧力依存性は律速過程などを議論するのに重要である。また反応後の表面分析は、反応機構を決定するためには重要である。すなわち反応中間体の

検出は反応機構の直接的な証拠になる。

5.2 キネティクスの変化

全反応速度が、ある反応条件で圧力依存性に変化したとき、見かけの活性化エネルギーが正から負に変わることがある。その多くは被覆率の変化に起因する。したがって被覆率を見積もることは重要である。

一般に、反応物および生成物の平衡吸着量を、近似的にでも概算することは、反応中の表面状態を議論するうえで有用である。たとえば、Langmuir 式を仮定して、1次の速度式を用いると、(1)および(9)式から

$$\theta = s \cdot \bar{f} \cdot P_{\text{Torr}} / [\nu \exp(-E/RT) N_s + s \cdot \bar{f} \cdot P_{\text{Torr}}] \quad (19)$$

となる。ここで $\bar{f} = 3.52 \times 10^{22} / (\text{MT})^{1/2}$, N_s を表面原子数とする。たとえ速度式が適当でなくても、このような計算が重要なのは、少なくとも被覆率の大きさの桁を知ることができるからである。また全反応速度と正方向の速度が等しいと仮定して、律速過程の吸着種の濃度を概算することもできる。これらの見積もりをする際、他の吸着種の存在も考慮すべきである。

被覆率により、キネティクスが変化することを詳しく検討されている例として、Pt, Pd 触媒上の CO の酸化反応がある。Pd(111) (圧力: $10^{-7} \sim 10^{-6}$ Torr) での全反応の速度式は、つぎのように被覆率により異なる^{63,69)}。

$$\text{i a) } r = k\theta_{\text{CO}}\theta_{\text{O}} \quad (\text{low } \theta_{\text{CO}} \text{ and } \theta_{\text{O}}) \quad (20)$$

$$\text{i b) } r = k'P_{\text{O}_2} \quad (\text{low } \theta_{\text{CO}} \text{ and } \theta_{\text{O}}) \quad (21)$$

$$\text{ii) } r = k''P_{\text{CO}} \quad (\text{low } \theta_{\text{CO}} \text{ and } \theta_{\text{O}} > 0.1) \quad (22)$$

$$\text{iii) } r = k'''P_{\text{O}_2}/P_{\text{CO}} \quad (\text{high } \theta_{\text{CO}}) \quad (23)$$

i a) と i b) は、被覆率が小さいときの場合であり、高温 ($T > 500$ K) の条件に相当する。i a) では、 θ_{CO} は平衡吸着量であるが、一方 θ_{O} は、 O_2 の再結合が無視できるので解離吸着速度で決まる。i b) は $P_{\text{O}_2} < P_{\text{CO}}$ の場合で、 P_{O_2} 減少により O_2 の解離吸着が律速になる。ii) も $T > 500$ K であるが $P_{\text{O}_2} > P_{\text{CO}}$ の場合であり、4.1 で述べたように O_2 がドメインを形成するためである。iii) は、 $T < 500$ K, $P_{\text{CO}} < 10^{-6}$ Torr の条件であるが、CO の平衡吸着量が増大し、 O_2 の解離を阻害する。 O_2 の解離は表面原子 2 以上のアンサンブルを必要とすると考えられ、その阻害効果は大きい。定常反応中の吸着種は密な構造になるため、L-H 機構の活性化エネルギーが前述したように減少する。

Goodman ら⁷⁸⁾ は、単結晶表面で、0.1—1 気圧程度での条件で、CO 酸化反応のキネティクスを測定した。この条件でのキネティクスは主として iii) の場合に相当する。反応速度の圧力依存性 (Table 2) は (23) 式から予想されるように CO 圧に対し -1 次、 O_2 圧に対し 1 次であった。また、ある反応条件 (475 K, Pd(110), O_2 :

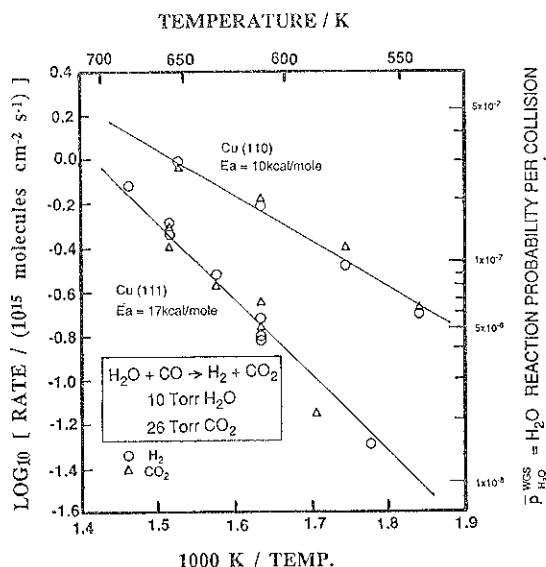


Fig. 14 Reaction rate of the water gas shift reaction on Cu(110) and Cu(111) as a function of reaction temperature⁴⁵⁾.

Table 2 Pressure dependence in oxidation of CO at $10^{-3}\sim 1000$ Torr⁷⁸⁾

Catalyst	Reaction Order	
	in CO	in O ₂
Ir(110)	-0.9 ± 0.2	0.9 ± 0.2
5% Ir/SiO ₂	-0.8 ± 0.1	1.0 ± 0.3
Pd(110)	-1.0 ± 0.1	1.0 ± 0.2
5% Pd/SiO ₂	-0.8 ± 0.2	0.8 ± 0.2
Pt(100)	0.0 to -0.6	1.0 ± 0.1
Pt(100)	-0.9 ± 0.2	1.0 ± 0.1
5% Pt/SiO ₂	-0.2 ± 0.2	0.9 ± 0.1
Pt/fiber glass	-0.28	0.9
Pt/monolith	-0.5	1.0
Pt wire	-1.0	1.0

CO=11.1) では P_{O_2} に対し負の依存性を示したが、これは表面に酸化物が生成し、それがサイトブロック剤となるためと考えられる。

6. 結 語

本稿では、触媒反応を構成する素過程の速度解析および機構について述べてきた。表面における分子や原子の挙動が、実験的証拠を基に、きわめて詳細にわかっていることが理解いただけたと思う。また、素過程の速度解析が、全反応とどのように対応するかについて述べ、触媒反応機構を議論するうえで、たいへん有用であることを示した。そのような研究の性質のため、目的に合った反応条件および表面状態で、反応性を丹念に調べることが肝要になり、ひいては、通常の触媒反応と掛け離れた超高真空や低温での実験になるわけである。

ここで述べた素過程のうち、吸着についてはかなりの研究蓄積があるが、表面反応過程については、ほとんどわかっていない状況である。さらに、表面構造や電子状態、および表面再配列などと反応素過程の関連など、まだまだ、やるべきことは多く残されている。また、in-situ 測定など、他の手法を併用する応用的な使い方もあろう。しかしながら、わが国における研究者が、欧米に比して少ないのが残念である。

最後に、速度論的研究では、単に速度を数学的に処理するのではなく、表面構造や電子状態など速度定数に隠されるさまざまな「化学的性質」を意識することが必要であることを、つけ加えておきたい。

文 献

- 1) a) G. Ertl: Catalysis 4, 209 (1983).
b) G. Ertl: J. Mol. Catal. 54, 343 (1989).
- 2) C. T. Campbell: Adv. Catal. 36, 1 (1989).
- 3) 中村潤児, C. T. Campbell: 触媒 32, 522 (1990).
- 4) A. Zangwill: "Physics at Surface" (Cambridge University Press, Cambridge, 1988) p. 183.
- 5) C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers and J. Segner: Surf. Sci. 107, 220 (1981).
- 6) M. Grunze, M. Golze, J. Fuhler, M. Neumann and E. Schwarz: Proc. of the Eighth International Congress on Catalysis (Verlag-Chemie, Weinheim 1984) p. IV-133.
- 7) G. Ertl, S. B. Lee and M. Weiss: Surf. Sci. 114, 515 (1982).
- 8) T. Engel: J. Chem. Phys. 69, 373 (1978).
- 9) C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers and J. Segner: Surf. Sci. 107, 207 (1981).
- 10) J. C. Tracy: J. Chem. Phys. 56, 2736 (1972).
- 11) C. Astaldi, A. Santoni, F. Della Valle and R. Rosei: Surf. Sci. 220, 322 (1989).
- 12) D. W. Goodman, D. E. Peebles and J. M. White: Surf. Sci. 140, L239 (1984).
- 13) J. Nakamura, J. A. Rodriguez and C. T. Campbell: J. Phys. Condens. Matter 1, SB149 (1989).
- 14) E. G. Keim, F. Labohm, O. L. J. Gijzen, G. A. Bootsma and J. W. Geus: Surf. Sci. 112, 52 (1981).
- 15) J. T. Yates, Jr., E. D. Williams and W. H. Weinberg: Surf. Sci. 115, L93 (1982).
- 16) P. J. Kisluk: J. Phys. Chem. Solids 3, 95 (1957) 5, 78 (1958).
- 17) M. Alnot and A. Cassuto: Surf. Sci. 112, 325 (1981).
- 18) C. R. Arumainayagam, M. C. McMaster and R. J. Madix: Surf. Sci. 237, L424 (1990).
- 19) S. T. Ceyer: Ann. Rev. Phys. Chem. 39, 479 (1988).
- 20) C. T. Rettner and D. J. Auerbach: "Comments At. Mol. Phys." (Vol. 20, No. 3, Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., Great Britain, 1987) p. 153.
- 21) C. T. Rettner and H. Stein: Phys. Rev. Lett. 59, 2768 (1987).
- 22) C. T. Rettner, H. Stein and E. K. Schweizer: J. Chem. Phys. 89, 3337 (1988).
- 23) C. T. Rettner, L. A. DeLouise and D. J. Auerbach: J. Chem. Phys. 85, 1131 (1986).
- 24) M. D. Williams, D. S. Bethune and A. C. Luntz: J. Chem. Phys. 88, 2843 (1988).
- 25) H. Karner, M. Luger, H.-P. Steinrück, A. Winkler and K. D. Rendulic: Surf. Sci. 163, L641 (1985).
- 26) A. V. Hamza, H.-P. Steinrück, R. J. Madix: J. Chem. Phys. 86, 6506 (1987).
- 27) A. V. Hamza, H.-P. Steinrück, R. J. Madix: J. Chem. Phys. 85, 7494 (1986).
- 28) M. Balooch, M. J. Cardillo, D. R. Miller and R. E. Stickney: Surf. Sci. 46, 358 (1974).
- 29) H. J. Robota, W. Vielhaber, M. C. Lin, J. Segner and G. Ertl: Surf. Sci. 155, 101 (1985).
- 30) P. Alnot, A. Cassuto and D. A. King: Surf. Sci. 215, 29 (1989).

- 31) a) H.F. Winters: J. Chem. Phys. **64**, 3495 (1976).
b) H.F. Winters: J. Chem. Phys. **62**, 2454 (1975).
- 32) C.T. Rettner, H.E. Pfnür and D.J. Auerbach: Phys. Rev. Lett. **54**, 2716 (1985).
- 33) a) B.D. Kay and M.E. Coltrin: Surf. Sci. **205**, L 805 (1988).
b) T.C. Lo and G. Ehrlich: Surf. Sci. **205**, L 813 (1988).
- 34) G.R. Scoofs, C.R. Arumainayagam, M.C. McMaster and R.J. Madix: Surf. Sci. **215**, 1 (1989).
- 35) D.R. Strongin, J. Carrazza, S.R. Bare and G.A. Somorjai: J. Catal. **103**, 213 (1987).
- 36) N.D. Spencer, R.C. Schoonmaker and G.A. Somorjai: J. Catal. **74**, 129 (1982).
- 37) M. Grunze, M. Golze, W. Hirschwald, H.-J. Freund, H. Pulm, U. Seip, M.-C. Tsai, G. Ertl and J. Küppers: Phys. Rev. Lett. **53**, 850 (1984).
- 38) L.J. Whitman, C.E. Bartosch, W. Ho, G. Strasser and M. Grunze: Phys. Rev. Lett. **56**, 1984 (1986).
- 39) L.J. Whitman, C.E. Bartosch and W. Ho: J. Chem. Phys. **85**, 3688 (1986).
- 40) M.-C. Tsai, U. Seip, I.C. Bassignana, J. Küppers and G. Ertl: Surf. Sci. **155**, 387 (1985).
- 41) D.W. Goodman: J. Vac. Sci. Technol. **20**, 522 (1982).
- 42) J. Nakamura, H. Hirano, M. Xie, I. Matsuo, T. Yamada and K. Tanaka: Surf. Sci. **222**, L 809 (1989).
- 43) E. Umbach and D. Menzel: Surf. Sci. **135**, 199 (1983).
- 44) C.T. Campbell, 私信.
- 45) J. Nakamura, J.M. Campbell and C.T. Campbell: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **86**, 2725 (1990).
- 46) P.A. Redhead: Trans. Faraday Soc. **57**, 641 (1961).
- 47) P.A. Redhead: Vacuum **12**, 203 (1962).
- 48) J.L. Falconer and R.J. Madix: Surf. Sci. **48**, 393 (1975).
- 49) D. Edwards Jr.: J. Appl. Phys. **46**, 1444 (1975).
- 50) F.M. Lord and J.S. Kittelberger: Surf. Sci. **43**, 173 (1974).
- 51) E. Habenshaden and J. Küppers: Surf. Sci. **138**, L147 (1984).
- 52) H.-P. Steinrück, W. Huber, T. Pache and D. Menzel: Surf. Sci. **218**, 293 (1989).
- 53) P. Jakob and D. Menzel: Surf. Sci. **220**, 70 (1989).
- 54) T. Pache, H.-P. Steinrück, W. Huber and D. Menzel: Surf. Sci. **224**, 195 (1989).
- 55) 浅田 洋, 中村 孝: 表面科学 **11**, 173 (1990).
- 56) C.T. Campbell, G. Ertl and J. Segner: Surf. Sci. **115**, 309 (1982).
- 57) M.P. D'Evelyn and R.J. Madix: Surf. Sci. Rept. **3**, 413 (1984).
- 58) L.K. Verheij, J. Lux, B. Anton, B. Poelsema and G. Comsa: Surf. Sci. **182**, 390 (1987).
- 59) G. Ertl and J. Koch: Z. Naturforsch., Teil A **25**, 1906 (1970).
- 60) H. Pfnür, P. Feulner, H.A. Engelhardt and D. Menzel: Chem. Phys. Lett. **59**, 481 (1978).
- 61) V.P. Zhdanov: Catal. Rev.-Sci. Eng. **30**, 501 (1988).
- 62) V.P. Zhdanov: Surf. Sci. **209**, 523 (1989).
- 63) H. Conrad, G. Ertl and J. Küppers: Surf. Sci. **76**, 323 (1978).
- 64) G. Ertl, P.R. Norton and J. Rüstig: Phys. Rev. Lett. **49**, 177 (1982).
- 65) O.P. van Pruissen, O.J. Gijzeman and J.W. Geus: Vacuum **38**, 247 (1988).
- 66) X. Guo, L. Hanly and J.T. Yates, Jr.: J. Am. Chem. Soc. **111**, 3155 (1989).
- 67) C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers and J. Segner: J. Chem. Phys. **73**, 5862 (1980).
- 68) a) T. Engel and G. Ertl: Adv. in Catal. **28**, 1 (1979).
b) 松島龍夫: 表面 **23**, 259 (1985).
- 69) T. Engel and G. Ertl: J. Chem. Phys. **69**, 1267 (1978).
- 70) P.A. Thiel and T.E. Madey: Surf. Sci. Rep. **7**, 211 (1987).
- 71) W. Ho: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **45**, 1 (1987).
- 72) W. Ho: J. Phys. Chem. **91**, 766 (1987).
- 73) B.A. Gurney and W. Ho: J. Phys. Chem. **987**, 5562 (1987).
- 74) B.A. Gurney and W. Ho: J. Vac. Sci. Technol. **A5**, 632 (1987).
- 75) C.T. Campbell, J.A. Rodriguez, F.C. Henn, J.M. Campbell, P.J. Dalton and S.G. Seimanides: J. Chem. Phys. **88**, 6568 (1988).
- 76) C.T. Campbell, J.M. Campbell, P.J. Dalton, F.C. Henn, J.A. Rodriguez and S.G. Seimanides: J. Chem. Phys. **93**, 806 815 826 836 (1989).
- 77) K. Tamaru: "Dynamic Heterogeneous Catalysis" (Academic Press, London, New York, San Francisco, 1978) p. 13.
- 78) P.J. Berlowitz, C.H.F. Peden and D.W. Goodman: J. Phys. Chem. **92**, 5213 (1988).