

学位論文題名

Surface Structure Determinations of Single Crystal Transition Metal Compound Model Catalysts

(遷移金属化合物単結晶モデル触媒の表面構造決定)

学位論文内容の要旨

触媒の研究において反応実験は古くからよく行われてきた手法である。触媒の改良を考える際、例えばある触媒にある種の添加物を加える前後でそれぞれ反応実験を行い、転化率や選択率を比較することで活性が良くなったか悪くなったか判断することが出来る。しかしこの方法では、無数の添加物が存在する場合、反応実験はトライアンドエラーの実験となり、効率的ではない。そこで触媒反応が起こるのは触媒の表面であることから、触媒表面と反応物の相互作用を原子分子レベルで見ること、触媒作用の起源をたどり、そこから改良へと繋げていくアプローチが発展してきた。

d 電子を持つ遷移金属が触媒材料として古くから用いられてきた。その遷移金属触媒も大きく分けると三つに分類出来る。金属単体、イオン性結晶、共有結合性結晶である。この中で金属単体はすでに多くの研究がなされている。イオン性結晶の代表的なものに酸化物がある。この中で私は TiO_2 に着目した。 TiO_2 は触媒、光触媒、担持触媒の担体などに利用され、応用範囲の広い触媒である。また、代表的な酸化物で半導体の特性を持ち、今までに多くの研究がなされているが、 TiO_2 と有機物の相互作用についてはまだよくわかっていない点が多い。

また、遷移金属の共有結合性結晶の分野は、近年触媒材料として注目され始めたばかりであるためまだまだあまり研究が進んでいない。最近脱硫触媒として Ni_2P が注目されている。これは燐化物であるが金属光沢を持ち電気伝導性を持つなど金属結合結晶としての特徴を同時に持つ。しかしこの物質は前述の通り、表面科学的な研究はまだほとんど行われていない。

そこで私は、 $TiO_2(110)$ 面と有機分子との相互作用と $Ni_2P(0001)$ 面の基本構造という、化学的に全く性質の異なる二種類の触媒について、LEED(低速電子線回折)とSTM(走査トンネル顕微鏡)を用いて表面のキャラクタリゼーションを行った。LEED は表面の長周期構造を観察することができ、表面再構成や吸着種の吸着等により表面の周期性が変化した際に回折像としてその表面構造を観察することができる。また、回折スポット強度の電子の加速電圧依存性(I-V 曲線)を見ることで、表面の原子配列を決定することができる。STM は表面が長周期構造を持たない場合でも観察することができ、また回折像とは異なり表面を直接原子分子オーダーで観察することができるという特徴を持つ。

まず $TiO_2(110)$ について述べる。 $TiO_2(110)$ 単結晶酸化物表面は安定であり、扱いやすい酸化物表面である。したがってこの表面は古くから様々な研究が行われ、表面そのものの構造はもちろん、担持触媒を模擬した金属種を低担持量担持させた構造や、無機分子および有機分子を吸着させた構造などの報告が多数ある。しかし有機分子との相互作用についてはまだよくわかっていない。その中で私は、 $TiO_2(110)$ とカルボキシル基を持つ有機物との相互作用に着目した。この表面

と有機物との相互作用については、 $TiO_2(110)$ 表面には水酸基を持つアルコール類、アミン類などのルイス塩基は吸着しにくく、カルボン酸は特異的に吸着し (2×1) 構造を与えることが知られている。一方カルボン酸を一部構成として持つ無水酢酸の吸着構造を LEED と STM で調べた。その結果、無水カルボン酸が解離吸着し CH_3COO^- による (2×1) 超構造を観測し、さらに従来の酢酸吸着には見られない新しい吸着種と吸着サイトを見出し、 CH_3CO^+ であることを結論した。また、多数の表面酸素欠陥も STM で観測された。つまり、無水酢酸は一分子状に吸着するのではなく CH_3COO^- と CH_3CO^+ とに解離して吸着し、さらに、 CH_3CO^+ の一部は $TiO_2(110)$ の表面酸素と反応し、表面酸素欠陥と CH_3COO^- を与え、酢酸吸着と同様の (2×1) 超構造を生み出しているということを見出した。このことにより、イオン結晶のようなダイポールが存在する表面において、カルボキシル基を持つ有機物は陽イオンの存在下でその陽イオンによってダイポールを打ち消すことによりカルボキシル基が表面に安定に吸着するという一般則を推測することが出来る。このような一般則は、触媒表面における吸着のみならず、表面の有機分子による修飾などにも応用できる。

次に Ni_2P について述べる。石油精製の際に硫黄分を 1ppm 程度まで取り除くことが環境保全の観点から重要な課題であり、近年 Ni_2P が安価でかつ活性が高いと報告され注目されている。 Ni_2P 表面構造研究については、ほとんど報告が無く、表面科学において取り残された分野である。そこで、もっとも安定な表面である $Ni_2P(0001)$ 面の構造について、その詳細を LEED と STM で研究した。その結果、He 温度における STM 観察により、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ 構造の鮮明な表面原子像を取得することに成功した。この超構造には 2 種類あることも STM 像からわかった。一つは黒い欠陥構造とそれを取り囲む明るいフレームからなるもの (Empty Hole)、もう一つはすべてが明るい輝点で構成されているもの (Filled Hole) である。私はこの明るい輝点はリン原子であり、その原子レベル配列を見出した。燐化物表面の場合、表面組成と内部組成と必ずしも一致せず、超構造が安定化したものと推測される。

さらに私は LEED の I-V 曲線を調べることで表面のリンおよびニッケルの原子レベル配列を詳細に決定することを試みた。これによりニッケルはバルクとほぼ同様の構造を保つが、リンは表面上で移動し $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ 超構造を形成することを見出した。さらにリンは表面垂直方向では relaxation が起こることもわかった。比較のために (1×1) 構造についても I-V 曲線から表面のリンおよびニッケルの原子レベル配列を検討したが、この場合にもニッケルはバルクの構造をほぼ保ち、リンは表面平行方向にはバルクの構造をほぼ保つが、表面垂直方向では relaxation が起こることがわかった。

これにより STM と LEED の結果を組み合わせることで $Ni_2P(0001)$ 面の超構造について表面のリンおよびニッケルの原子レベル配列を決定することができ、リンの位置が超構造を決め、さらにリンは表面で relaxation が起こることを見出した。したがって、この表面の構造が見出されたことは、今後の Ni_2P 触媒の活性の議論の際の重要な基本データを与えたことになる。

このように STM、LEED といった表面科学的手法により単結晶モデル触媒の表面構造および吸着構造を決定することができ、触媒の活性の起源や改良の際のポイントを議論する際の指標を与えることができた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 朝 倉 清 高

副 査 教 授 佐 藤 正 知

副 査 教 授 徳 本 洋 志 (電子科学研究所)

学 位 論 文 題 名

Surface Structure Determinations of Single Crystal Transition Metal Compound Model Catalysts

(遷移金属化合物単結晶モデル触媒の表面構造決定)

触媒の研究は、添加物や調製法をコントロールし、転化率や選択率を比較して、トライアンドエラーで活性向上を図られてきた。一方、触媒反応が起こるのは触媒表面と反応物の相互作用を原子分子レベルで見ること、触媒作用の起源をたどり、そこから改良へと繋げていくアプローチも発展してきた。d 電子を持つ遷移金属が触媒材料として古くから用いられてきた。その遷移金属触媒も大きく分けると三つに分類出来る。金属単体、イオン性結晶、共有結合性結晶である。この中で金属単体はすでに多くの研究がなされている。イオン性結晶の代表的なものに酸化物がある。この中で著者は TiO_2 に着目した。 TiO_2 は触媒、光触媒、担持触媒の担体などに利用され、応用範囲の広い触媒である。また、代表的な酸化物で半導体の特性を持ち、今までに多くの研究がなされているが、 TiO_2 と有機物の相互作用についてはまだよくわかっていない点が多い。また、遷移金属の共有結合性結晶の分野は、近年触媒材料として注目され始めたばかりであるためまだまだ研究が進んでいない。

そこで著者は、 TiO_2 (110) 面と有機分子との相互作用と脱硫触媒である Ni_2P (0001) 面の基本構造という、化学的に全く性質の異なる二種類の触媒について、LEED(低速電子線回折) と STM(走査トンネル顕微鏡) を用いて表面のキャラクタリゼーションを行った。第2章においては、それぞれの実験手法についてのべ、第3章では、 TiO_2 (110) について述べている。 TiO_2 (110) 単結晶酸化物表面は安定であり、古くから様々な研究が行われてきた。有機物との相互作用についても調べられており、超高真空下アルコール類、アミン類などのルイス塩基は吸着しにくく、カルボン酸は特異的に吸着し、 (2×1) 構造を与えることが知られている。そこで、著者はカルボン酸を一部構成として持つ無水酢酸の吸着構造を LEED と STM で調べた。その結果、無水カルボン酸が解離吸着し CH_3COO^- による (2×1) 超構造を観測した。さらに、解離吸着した CH_3CO^+ が CH_3COO^- に変化し、表面酸素欠陥を生じることを直接観測することに成功した。その結果イオン結晶の表面ダイポー

ルがプロトンや CH_3CO^+ などの陽イオンによって打ち消され、カルボキシル基が表面に安定に吸着するという一般則を推測した。第4章では、 Ni_2P の STM による研究結果について述べている。高温処理後、He 温度における STM 観察により、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30 \text{ deg}$ 構造の鮮明な表面原子像を取得することに成功した。この超構造には2種類あり、一つは黒い欠陥構造とそれを取り囲む明るいフレームからなるもの (Empty Hole)、もう一つはすべてが明るい輝点で構成されているもの (Filled Hole) である。STM に基づくモデル構造を提案した。

第5章では、LEED の I-V 曲線を調べることで表面のリンおよびニッケルの原子レベル配列を詳細に決定することを試みた。これによりニッケルはバルクとほぼ同様の構造を保つが、リンは表面上で移動し $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30 \text{ deg}$ 超構造を形成することを見出した。さらにリンは表面垂直方向では relaxation が起こることもわかった。比較のために (1×1) 構造についても I-V 曲線から表面のリンおよびニッケルの原子レベル配列を検討したが、この場合にもニッケルはバルクの構造をほぼ保ち、リンは表面平行方向にはバルクの構造をほぼ保つが、表面垂直方向では relaxation が起こることを示した。STM と LEED を組み合わせ、 Ni_2P (0001) 面の超構造を明らかにすることで、今後の Ni_2P 触媒の活性の議論の際の重要な基本データを与えたことになる。

これを要するに、著者は、遷移金属化合物の触媒活性の起源および調製法を確立するために不可欠である単結晶モデル触媒の表面構造を STM および LEED により決定したものであり、触媒化学、表面化学の分野に対して貢献するところ大なるものがある。よって、著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。