

平成22年 5月31日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19550008

研究課題名 (和文) 表面化学反応速度の測定と表面設計に関する研究

研究課題名 (英文) Measurements of surface reaction rates and design of active surfaces

研究代表者

佐々木 岳彦 (SASAKI TAKEHIKO)

東京大学 大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：90242099

研究成果の概要 (和文)：

表面化学反応の速度の測定法の確立と高活性を示す触媒を設計するための指針を確立することを目的として、本研究を遂行した。電子刺激脱離装置にパルス分子線と窒素レーザー励起を組み込んだ。TAP装置の改良を行い、シリカ担持ニッケル触媒のバイオガスから合成ガスへの変換過程を測定した。固定化可能なイオン液体を開発し、有効な触媒を開発した。また、コバルト酸化物、コバルト水酸化物のナノ結晶の形状制御と、それらの触媒反応への応用を行った。密度汎関数法を用いて、ルテニウム固定化触媒と、ゼオライト担持ルテニウム固定化触媒の活性構造と反応機構を解明した。

研究成果の概要 (英文)：

The purpose of this research was to establish a method for measuring surface reaction rates as well as to establish a strategy for designing novel catalysts with high performances. Pulse molecular beam dosers and nitrogen Laser were installed in the Electron Stimulated Desorption system. TAP system was used to study a Ni catalyst prepared on silica support for reactions from biogas to syngas. For novel designed catalyst surfaces, immobilization of ionic liquid molecules on silica support surfaces and salt formation with chlorometallate anions were achieved. Shape control of nanocrystals of cobalt oxides and hydroxides were achieved. Density Functional Theory calculations were performed to obtain active structures of catalytic reactions and to clarify reaction mechanism for a Ru mononuclear complex attached on silica surface and Re cluster catalysts prepared in HZSM-5 framework.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面・界面

1. 研究開始当初の背景

表面化学反応は、特に不均一触媒反応との関連で重要であり、単結晶表面を用いた実験方法により研究が行われてきている。電子分光法、振動分光法、SPM、質量分析法を用いた方法、分子線を用いた方法など様々な研究手段により研究がなされている。しかし、反応素過程の速度定数の決定に至らないのが現状である。これは、表面での化学種の濃度の決定が容易ではなく、特に、数密度の点で、バルク状態に比べて圧倒的に低いことに起因している。その上で、リアルタイムに反応物、生成物の濃度を時間の関数として記録する必要がある。しかしこれらを乗り越えて、反応素過程の速度定数の決定を定量的に行うことで反応への理解が深まるだけでなく、固体表面の化学修飾や、薄膜、表面合金状態、ナノ結晶表面状態の作成を行って、表面反応の進行をデザインする際に、どの過程の活性化障壁が下がったのか、更にはどの過程の効率を上げることにより、全反応速度が更に上昇するのか、といった、指針が明確に得られるようになる。これにより表面反応キネティクス設計が可能になり、さらには表面反応の究極の目標である固体触媒のデザインへの道が拓かれることになる。

2. 研究の目的

表面・界面を舞台とした、表面化学反応の速度定数の測定法の確立、並びに、高活性を示す触媒を設計するための指針を確立することが本研究の目的である。表面化学反応は、特に不均一触媒反応との関連で重要であり、単結晶表面を用いた実験方法により研究が行われてきているが、反応素過程の速度定数の決定には至らないのが現状である。これは、表面での化学種の濃度の決定が容易ではないことに起因している。これらを乗り越えて反応素過程の速度定数の決定を定量的に行なうために、分子線-電子刺激脱離複合装置の開発をすすめており、表面反応に伴う各化学種の表面濃度および気相濃度の精密測定を行なっている。また、生成物時間分析法 (TAP 法) による、固体触媒へのパルスの反応分子の dose と、それに対する過渡的時間応答を測定することにより、固体触媒の反応過程に関する解析法を用いた研究を行っているが、これの改良も行う。これと平行して、この過程を動的モンテカルロシミュレーションにより記述して、実験値との比較を行なうことにより、速度定数の決定を行なうことを目的として、プログラム開発を行なっている。また、表面設計の観点からは、表面構造

解析のためのプログラム開発を行なう。これに関しては、表面構造の定量的な解析手法である低速電子回折の動力学的解析法として代表的な手法である、TensorLEED (米国 VanHove 博士により開発) を組み込み、再構成した複雑な表面構造に関する構造解析が可能となるように、遺伝的アルゴリズムを組み込んで、広範囲な比較対象について、系を探索するためのプログラムを開発する。

また、表面を設計する、という観点からは、超高真空条件の研究だけでは時間的な制約から結果が得られにくい、という問題がある。同時に、最近の触媒化学の発展により、実在する触媒の構造は複雑化が進んでおり、超高真空中での単結晶表面の研究が、実在する触媒反応の良いモデルからずれが生じている、という問題点もある。この観点から、イオン液体の固定化による新規触媒の開発、並びに、コロイド化学的手法によるナノ粒子の合成を通じて、ナノ結晶の形状制御を行い、キャラクタリゼーションと実際の触媒反応を行うことによる新規表面設計を行った。

更に、実際に、高効率、高選択的に進行する触媒反応が実現している固定化触媒の活性構造を求め、反応機構を解明することも、計算化学的な方法での表面設計の実践という観点から重要な研究となる。以上のような複数のアプローチにより、表面化学反応速度の解明と表面設計の研究に取り組んだ。

3. 研究の方法

具体的な研究方法は、以下の通りである。

(1) 電子刺激脱離-パルス分子線複合装置の開発と整備

研究代表者が開発してきている電子刺激脱離装置にパルス分子線を組み込み、また、窒素レーザー励起を可能にして、様々な表面化学反応や、光励起反応のモニター手段とする。

(2) TAP装置の改良とこれを用いた固体触媒反応の速度過程の研究

研究代表者が所有しているTAP装置の試料室を改造して、適用温度範囲を広げるとともに、実験を容易にし、固体触媒反応の機構を解明する。

(3) 動的モンテカルロシミュレーションプログラムの開発

固体表面上の反応過程をシミュレーションするための動的モンテカルロシミュレーションプログラムを開発し、Ru (001)

表面上の水素やCOの昇温脱離過程や、メタノールの解離過程を説明する。

(4) 遺伝的アルゴリズムを組み込んだ低速電子回折による表面構造の解析

Van Hoveの開発したテンソルLEED法のプログラムパッケージを組み込み、かつ、遺伝的アルゴリズムにより、小さいローカルミニマムに落ち込むことなく、広い探索空間で複雑な再構成構造も調べることができるようなプログラムを開発する。

(5) 新規表面設計：イオン液体の固定化による新規触媒の開発とナノ結晶の形状制御と触媒反応への応用

固定化可能なイオン液体を開発し、酸化物担体に固定化することで、新規触媒を設計し、有効な触媒を開発する。また、コロイド化学的方法で、触媒の観点からも重要であるコバルト酸化物、コバルト水酸化物のナノ結晶の形状制御と、それらの触媒反応への応用を行う。

(6) 密度汎関数法による触媒反応の活性構造と反応機構の解明

密度汎関数法を用いて、興味深い光照射過程や、イソブチルアルデヒド (IBA) の存在下でのスチルベンのエポキシ化や、スチルベンが存在しない場合のIBAの酸化反応へのスイッチングなどの特徴的な挙動を示すルテニウム固定化触媒と、ベンゼンの酸素分子による直接酸化で、フェノールを高効率、高選択的に生成するゼオライト担持ルテニウム固定化触媒の活性構造と反応機構を解明する。

4. 研究成果

研究成果は、以下の通りである。

(1) 電子刺激脱離・パルス分子線複合装置の開発と整備

装置は完成し、パルス分子線による、COと水素のパルス吸着、およびパルス吸着させたメタノール分子の解離過程の測定を行なった。さらに購入した窒素レーザーを用いた光脱離測定系についても調整を行なった。このシステムに関しては、電子ビーム照射位置と分子線が表面を照射する位置、及び、窒素レーザーの照射位置のアラインメントの向上が必要とされ、これに関して、調整を続けている。

(2) TAP装置の改良とこれを用いた固体触媒反応の速度過程の研究

TAP装置の試料室を改造して、テフロン部品を使用せず、試料ホルダーを石英管とし、また、パルスドザーからの接続を直接結合

して差動排気を付加して、質量分析装置と結合する、という改造を行った。これにより、200°Cまでだった反応温度が、1000°Cまで可能となり、更に試料交換が容易となった。シリカ担持ニッケル触媒のバイオガスから合成ガスへの変換過程を改良したTAP装置により測定し、触媒への吸着、拡散、生成物の脱離過程の過渡的応答を測定することができた。(研究業績[9]として発表。)以上の取り組みにより、活性な触媒への設計指針を得るための研究、触媒活性を評価するための研究の効率化が図られ、更に様々な触媒への適用を進めている。

(3) 動的モンテカルロシミュレーションプログラムの開発

固体表面上の反応過程をシミュレーションするための動的モンテカルロシミュレーションプログラムをC言語を用いて開発した。Ru(001)表面上の水素やCOの昇温脱離過程をシミュレートすることができるようになった。また、吸着分子の示す超構造も説明できるようになった。このシミュレーションでは、水素やCOのRu(001)表面上の各サイトでの吸着エネルギー(密度汎関数法計算による結果)をパラメーターとして保持している。メタノールの解離過程や、化学結合が生成する過程をシミュレーションするためのプログラム上の工夫を現在検討している。

(4) 遺伝的アルゴリズムを組み込んだ低速電子回折による表面構造の解析

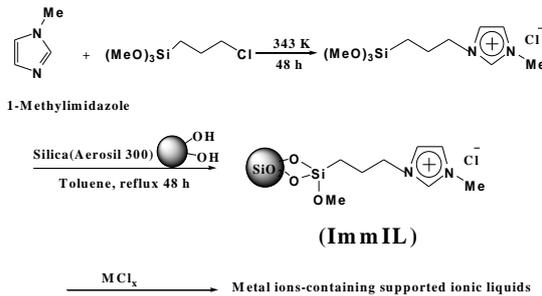
Van Hoveの開発したテンソルLEED法のプログラムパッケージは主に、Fortranで記述されている。これらをコンパイルして、実行ファイルとしたものを、Perlで記述するコントロールプログラムから必要に応じてコールするようにした。乱数を用いた初期構造の生成、各構造をTensorLEEDパッケージにより計算して、回折強度データとの適合度(R因子)を計算し、R因子を極小(グローバルミニマム)とするようにプログラムを記述した。各モデル表面構造はバイナリコードで表されるが、これを遺伝子コードとして、取り扱い、R因子の結果を指標として、遺伝子の交差、突然変異を行いながら、次世代の構造モデルを選び出す、という手続きにより全体の計算が実行される。Mo(112)表面上のリン吸着系に関して電子回折の測定と遺伝的アルゴリズムによる評価を行っている。おおむね期待通りの計算が進捗しているが、高精度の構造予測をするためには、各世代のメンバー数を比較的多く取ることが必要である事、計算の対象とする単位格子も大きく取る必要があるが、これらのことは、計算実行時間にも大きく影響する。現在、CPUをXenonとする新しいワークステーションを

用いて、並列化して実行できるようなコーディングを進めている。

- (5) 新規表面設計：イオン液体の固定化による新規触媒の開発 と ナノ結晶の形状制御と触媒反応への応用

表面設計法の新規方法としてイオン液体を酸化担体に固定化する研究を行った。

イオン液体である 1-メチル 3-トリメトキシシリルプロピルイミダゾリウムクロリドの合成と、シリカ担体への固定化、および金属塩化物との表面塩形成、(2) 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム(Bmim)イオンと金



スキーム 1 イオン液体のシリカ担体の固定化と金属塩の導入

属塩化物イオンとの組み合わせにより合成した塩の構造決定、過冷却および融解状態でのイオン伝導度の測定、(3) これらの触媒作用について研究を行ってきた。固定化のためのイオン液体分子の合成、及び固定化イオン液体層の合成は上記のスキーム 1 に示すとおりに行った。これらにより、Suzuki cross coupling 反応や Kharasch 反応に有効な触媒系を得ることができた。(研究業績[1,7]として発表。)

また、コバルト酸化物、水酸化物ナノ粒子の合成を進め、構造解析、触媒反応への適用を行なった。合成はテフロンオートクレーブを用いて行なった。コバルト (2 価) の出発原料としては、コバルト塩化物、および酢酸コバルトを用いた。溶媒は水とし、DMF、アセトニトリルの混合、界面活性剤として、CTAC、SDS、Triton X-100 などを検討した。また、過酸化水素水を系中に加えて、コバルトの酸化剤とした。キャラクタリゼーションは、SEM, TEM, TED, XRD, XPS、ラマン、TGA、SQUID 測定を行なった。また、触媒反応としては、CO 酸化反応を行なった。

図 1 (上段) に、CTAC 存在下で、過酸化水素水の濃度が 0.88 から 1.6 M となる条件で、合成された CoOOH の TEM 像を示す。この物質は、中空型となっている。XRD により、

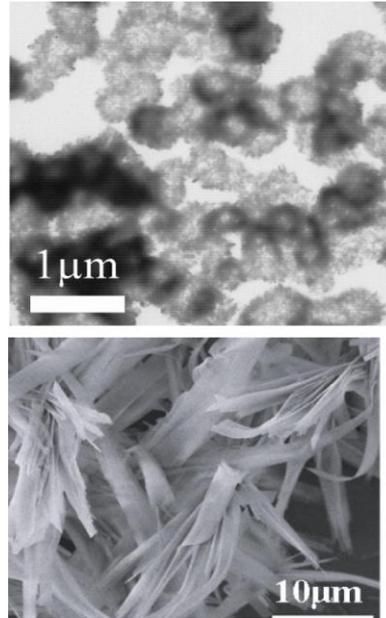
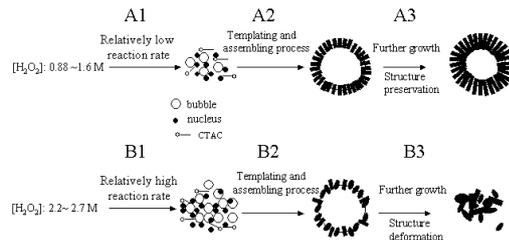


図 1 (上段) 中空型 CoOOH ナノ粒子の TEM 像 (下段) Co(OH)₃ ナノベルトの SEM 像

なお、過酸化水素水の濃度を更に高めて 2.2



スキーム 2 過酸化水素水の濃度領域に応じたナノ粒子構造の形状制御

中空型ナノ粒子は生成せず、不均一なナノ粒子が得られた。これらの構造が形成されたのは、スキーム 2 に示すように、過酸化水素水に由来する酸素気泡をテンプレートとし、また、CTAC の存在により、CoOOH ナノロッドが集合して、階層的な構造を持つ中空型ナノ粒子が生成されたと考えられる。更に高濃度の過酸化水素水を用いた場合には、酸素気泡の発生がより激しくなり、安定なテンプレートとならないために、中空型ナノ粒子が生成しないと考えられる。

別の条件で、DMF を加えた条件で合成を行なうと、図 1 (下段) に示すような Co(OH)₃ に帰属されるナノベルトが生成された。生成条件に応じて、長さは 50 μm から 1.5 μm、幅は 5 μm から 20 nm の範囲で制御できることがわかった。また、これらを熱処理することで、Co₃O₄ ナノベルトも生成した。

CoOOH であることは同定された。また、TEM により拡大像を測定すると、中空型のナノ粒子が、CoOOH の単結晶ナノロッドの集合体で構成されていることが、TED からも明らかになった。

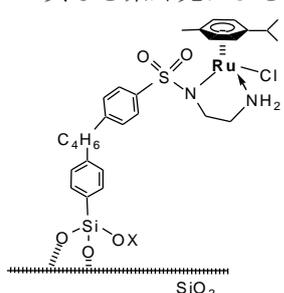
から 2.7 M とすると、

Co(OH)₃に帰属される構造データは報告されておらず、安定な物質として、Co(OH)₃を合成、報告した例として、興味深い結果である。このほかに、アニオン性、カチオン性、および中性の界面活性剤を使い分けることで、Co₃O₄ ナノ粒子の形状が制御できることを見出した。

(研究業績[6,11,12]として発表。)

(6) 密度汎関数法による触媒反応の活性構造と反応機構の解明

Ru 固定化触媒 (スキーム 3) に関して、波長の異なる紫外光による異なる UV 吸収帯を示す



す中間体同士の可逆的なスイッチング挙動と、シクロアルカンの光酸化反応活性を示すが、この触媒は、イソブチルアルデヒド (IBA) の選択的な酸化反応と IBA 存

スキーム 3 p-cymene 配位子の配位した Ru

固定化錯体の構造。p-cymene 配位子を脱離さ

せて Ru を配位不飽和な状態にして触媒反応を

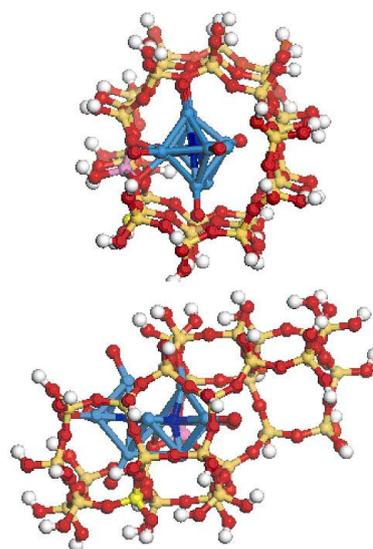
開始する。

在下でのスチルベンを選択的なエポキシ化反応がそれぞれ進行し、スチルベンの存在の有無でこれらの反応がスイッチングする特徴的な系である。

この、シリカ担体上でサイトが単離された Ru 固定化触媒は IBA の酸化としては、38,800,000 のターンオーバー数 (TON) を示し、トランス-スチルベンのエポキシ化反応は 2,100,000 の TON を示し、金属錯体触媒としては最高レベルの TON となっている。また、IBA の酸化反応は活性化エネルギーが 48 kJ mol⁻¹ で、スチルベンのエポキシ化反応の活性化エネルギーの 99 kJ mol⁻¹ よりはるかに低い反応障壁であるにもかかわらず、スチルベンが存在すると完全に反応がストップしてしまうという興味深い挙動が観測された。この系に関して、密度汎関数法の計算により、反応中間体、遷移状態を探索し、高選択的な反応性とスイッチング挙動の解明を行った。(研究業績[5,10]として発表。)

また、HZSM-5 中に CVD により固定化した Re クラスタが、窒素処理をすることで、ベンゼンからフェノールの生成が高選択的・高活性で進行することを見いだした。Re クラスタの構造、電子状態を検討した結

果、Re₁₀核で窒素原子がオクタヘドラルの中心に位置し、2 個のオクタヘドラルが辺共有している状態が安定であり、EXAFS の結果を再現できること、そして、ゼオライト骨格構造への固定化状態の計算も可能であり、また、ベンゼン、酸素分子の吸着、ベン



ゼンの酸化によりフェノールが生成する過程を遷移状態まで含めてエネルギープロファイルを求め、このクラスターが実際に、フェノール生成に有利であるこ

図2 HZSM-5 骨格クラスターモデル中の Re₁₀

核クラスター

とを明らかにした (図 2)。窒素原子は、Re との電子を共有することで、クラスターの電荷を調節し、安定化を図っていること、Re₁₀核のクラスターにより、酸素分子、ベンゼン分子が吸着でき、酸素分子の解離、ベンゼンへの酸素原子の攻撃、フェノール生成が可能なアンサンブルを提供していることが明らかとなった。(研究業績[4,8]として発表)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件,すべて査読有り)

[1] C. Zhong, T. Sasaki, A. Jimbo-Kobayashi, E. Fujiwara, A. Kobayashi, M. Tada, and Y. Iwasawa, "Syntheses, Structure, and Properties of a Series of Metal Ion-Containing Dialkylimidazolium Ionic Liquids", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 2365-2374 (2007).

[2] T. Taniike, M. Tada, R. Coquet, Y. Morikawa, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, "A new aspect of heterogeneous catalysis: Highly reactive cis-(NO)₂ dimer and Eley-Rideal mechanism for NO-CO reaction on a Co-dimer/ γ -alumina catalyst", *Chem. Phys. Lett.* **443**, 66-70 (2007).

[3] M. Tada, R. Bal, T. Sasaki, and Y. Iwasawa,

“NH₃-Promoted Direct Phenol Synthesis from Benzene with Molecular Oxygen on N-Interstitial Re10 - Cluster/ Zeolite Catalysts”, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **172**, 381-384 (2007).

[4] M. Tada, R. Bal, T. Sasaki, Y. Uemura, Y. Inada, S. Tanaka, M. Nomura and Y. Iwasawa, “A Novel Re-Cluster/HZSM-5 Catalyst for Highly Selective Phenol Synthesis from Benzene and O₂ : Performance and Reaction Mechanism”, *J. Phys. Chem. C.* **111**, 10095-10104 (2007).

[5] M. Tada, Y. Akatsuka, Y. Yang, T. Sasaki, M. Kinoshita, K. Motokura, and Y. Iwasawa, “Photoinduced Reversible Structural Transformation and Selective Oxidation Catalysis of Unsaturated Ruthenium Complexes Supported on SiO₂”, *Angew. Chem.Int. Ed.* **47**, 9252-9255 (2008).

[6] J. Yang, and T. Sasaki, “Synthesis of CoOOH Hierarchically Hollow Spheres by Nanorod Self Assembly through Bubble Templating”, *Chem. Mater.* **20**, 2049-2056 (2008).

[7] T. Sasaki, M.Tada, C.Zhong, T. Kume, and Y. Iwasawa, "Immobilized Metal Ion-containing Ionic Liquids: Preparation, Structure and Catalytic Performances in Kharasch Addition Reaction and Suzuki Cross Coupling Reactions", *J. Mol. Catal. A-Chemical*, **279**, 200-209 (2008).

[8] T. Sasaki, M.Tada, and Y. Iwasawa, “Density Functional Theory Study on the Re Cluster/HZSM-5 catalysis for Direct Phenol Synthesis from Benzene and Molecular Oxygen: Active Re Structure and Reaction Mechanism”, *Topics in Catalysis*, **52**, 880-887 (2009).

[9] M. Olea, S. Hodgson, T. Sasaki, N. Aoki, K. Mae, “TAP studies of the catalytic conversion of biogas to syngas over Ni/SiO₂ catalysts”, *Chemical Engineering Transactions*, **17**, 7-12 (2009).

[10] M. Tada, S. Muratsugu, M. Kinoshita, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, “Alternative Selective Oxidation Pathways for Aldehyde Oxidation and Alkene Epoxidation on a SiO₂-Supported Ru-Monomer Complex Catalyst”, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 713-724 (2010).

[11] J. Yang, H. Hyodo, K. Kimura and T. Sasaki, “Co(OH)₃ Nanobelts: Synthesis, Characterization and Shape-preserved

Transformation to Pseudo-single-crystalline Co₃O₄ Nanobelts”, *Nanotechnology*, **21**, 045605-11 (2010).

[12] J. Yang and T. Sasaki, “Morphological Control of Single Crystalline Co₃O₄ Polyhedrons: Selective and Non-selective Growth of Crystal Planes Directed by Differently Charged Surfactants and Solvents”, *Crystal Growth & Design*, **10**, 1233-1236 (2010).

[13] T. Taniike, M. Tada, R. Coquet, Y. Morikawa, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, “A novel mechanism for spectator CO-mediated reaction with unique *cis*-(NO)₂ dimer on a Co²⁺-dimer/ γ -Al₂O₃(110) model catalyst: Density functional theory calculations”, *Catal. Today*, in press, (2010).

[学会発表] (計 3 件)

- (1) 星野由美子、佐々木岳彦、表面化学反応速度測定のための分子線-電子刺激脱離複合装置と動的モンテカルロシミュレーションプログラムの開発、第1回分子科学討論会、2007年9月20日、東北大学
- (2) T. Sasaki, M. Tada and Y. Iwasawa、Density Functional Theory Study on the Re Cluster/HZSM-5 catalysis for Direct Phenol Synthesis from Benzene and Molecular Oxygen: Active Re Structure and Reaction Mechanism、ICC 14 Pre-Symposium、2008年7月8日、京都大学
- (3) 佐々木岳彦、密度汎関数法によるフェノール合成に活性な HZSM-5 中に固定化した Re クラスターの活性構造と反応機構の研究、シンポジウム化学反応経路探索のニューフロンティア、2009年9月24日、豊田理化学研究所

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 岳彦 (SASAKI TAKEHIKO)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・
准教授
研究者番号：90242099