

## CeO<sub>2</sub>(111)/Cu(111)に吸着した 2-cyanopyridine の吸着状態の研究 Study of adsorption state of 2-cyanopyridine adsorbed on CeO<sub>2</sub>(111)/Cu(111)

市川理世<sup>1,\*</sup>, 伊勢川和久<sup>1</sup>, 豊島遼<sup>1</sup>,

間瀬一彦<sup>2</sup>, 田村正純<sup>3</sup>, 中川善直<sup>4</sup>, 中山哲<sup>5</sup>, 富重圭一<sup>4</sup>, 近藤寛<sup>1</sup>

<sup>1</sup>慶應義塾大学, 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1

<sup>2</sup>高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

<sup>3</sup>大阪市立大学, 〒558-0022 大阪府大阪市住吉区杉本 3-3-138

<sup>4</sup>東北大学, 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6

<sup>5</sup>東京大学, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

Rise ICHIKAWA<sup>1,\*</sup>, Kazuhisa ISEGAWA<sup>1</sup>, Ryo TOYOSHIMA<sup>1</sup>, Kazuhiko MASE<sup>2</sup>,  
Masazumi TAMURA<sup>3</sup>, Yoshinao NAKAGAWA<sup>4</sup>, Akira NAKAYAMA<sup>5</sup>,  
Keiichi TOMISHIGE<sup>4</sup> and Hiroshi KONDOH<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Keio University, 3-14-1 Hiyoshi Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa, 223-8522, Japan

<sup>2</sup>Photon Factory, Institute of Materials Structure Science,

High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

<sup>3</sup>Osaka City University, 3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka, 558-0022, Japan

<sup>4</sup>Tohoku University, 6-6 Aoba, Aramaki-aza, Aoba-ku, Sendai, Miyagi, 980-8579, Japan

<sup>5</sup>The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8654, Japan

### 1 はじめに

近年, 既存の固体触媒表面に特定の有機分子を吸着させることで, 触媒活性が大きく向上することが相次いで報告されている. 例えば, アクロニトリルへのアルコール付加反応では, CeO<sub>2</sub>に2-シアノピリジン(以下2-cp)を吸着させることで活性が2000倍になる[1]. これまでの研究から, CeO<sub>2</sub>表面に吸着した2-cpが強塩基点として作用することでアルコールのプロトン引き抜きが促進され, 触媒活性が向上すると推定されているが[2], 詳細な強塩基点の生成メカニズムは明らかでない. 強塩基点の生成メカニズムを解明することで, 系統的な塩基性の制御が可能となり, 新しい反応系への応用に役立つと期待されている. 本研究では, 触媒表面及び吸着分子の電子状態を同時に分析可能な放射光 XPS を用いて, CeO<sub>2</sub>(111)モデル表面への2-cp吸着による強塩基点の生成メカニズムを調べた.

### 2 実験

モデル表面となる CeO<sub>2</sub>(111)エピタキシャル膜は次の方法で作製した. 始めに Ar<sup>+</sup>スパッタリングとアニーリングによる Cu(111)単結晶の表面清浄化を行った. 続いて, Cu(111)単結晶表面に, 酸素雰囲気中 (3×10<sup>-7</sup> Torr) で金属 Ce を蒸着した. 最後に同雰囲気下で 900 K までアニーリングした[3]. LEED を用いて作製したエピタキシャル膜の(111)配向を確認した. CeO<sub>2</sub>(111)モデル表面に最大 18 L (Langmuir)の2-cpを曝露し, Ce 3d, O 1s, N 1s の XPS 測定を行った.

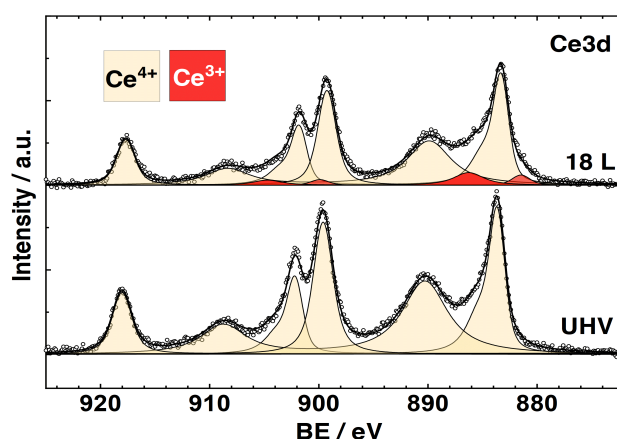


図 1 : Ce 3d XPS の変化

### 3 結果および考察

作製した CeO<sub>2</sub>(111)エピタキシャル膜について Ce 3d の XPS 測定を行った. Ce 3d XPS は, Ce<sup>4+</sup>成分のみで構成されていたため, モデル表面は欠陥の少ないストイキオメトリックな状態にあることを確認した.

ここに, 2-cp を 18 L 曝露すると新たに Ce<sup>3+</sup>成分が生じた (図 1). Ce<sup>3+</sup>は, 2-cp から Ce<sup>4+</sup>への電子移動により生じると考えられる.

N 1s XPS (図 2 (a)) は 3 つの成分で構成され, それぞれ N<sub>a</sub>, N<sub>b</sub>, N<sub>c</sub> とラベルした. N<sub>a</sub> は帰属ができなかったが, N<sub>b</sub> と N<sub>c</sub> をシアノ基窒素とピリジン窒素に帰属した[4].

O 1s XPS (図 2 (b)) は CeO<sub>2</sub> 格子由来のピーク (O<sub>a</sub>) と肩構造 (O<sub>b</sub>) の 2 成分で構成される. O<sub>b</sub> 成分は O<sub>a</sub> よりも高 BE 側にシフトしており, CeO<sub>2</sub> の格子酸素

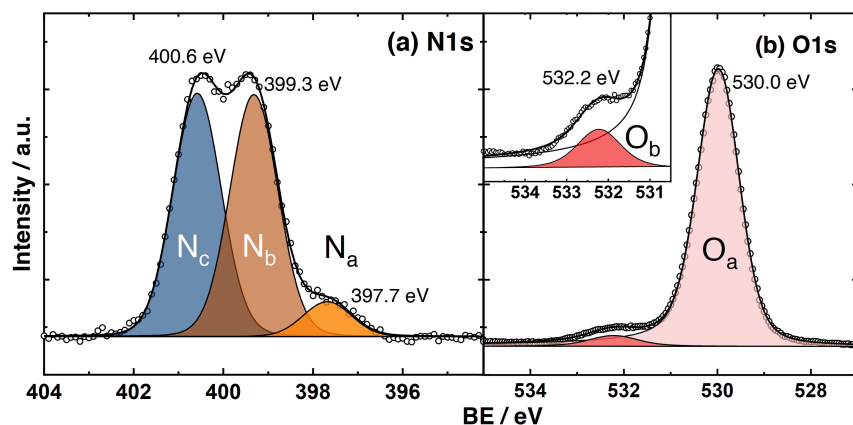


図 2 : N1s, O1s XPS

よりも電子不足であることを示している。O<sub>b</sub>は、2-cp の曝露後に初めて生じたことから、2-cp の吸着によって、CeO<sub>2</sub> 格子の酸素原子から 2-cp への電子供与が起こると考えられる。

N 1s, O 1s および Ce 3d XPS について定量分析を行った。2-cp の吸着量は O<sub>a</sub> の量に対して 5%程度であることが分かった。このとき O<sub>b</sub> と Ce<sup>3+</sup>の量は 2-cp の吸着量に近い値を示したため、吸着した 2-cp は、等量に近い O<sub>b</sub> と Ce<sup>3+</sup>を生成すると考えられる。この結果から、2-cp がピリジン基とシアノ基の 2 箇所まで CeO<sub>2</sub> と結合し、それぞれで逆向きの電子移動が生じていることが示唆される。

#### 4 まとめ

XPS 測定により、2-cp が吸着すると Ce<sup>3+</sup>と電子不足な酸素が生成することが確認された。このことは 2-cp から Ce への電子供与と CeO<sub>2</sub> 格子酸素から 2-cp への電子供与があることを示唆し、2-cp と CeO<sub>2</sub> の間で電子が交換されていることを示している。この電子移動が塩基点の生成に寄与していると考えられる。

#### 謝辞

本研究は科学研究費補助金 (18H05247) の支援によって行われました。

#### 参考文献

- [1] M. Tamura, R. Kishi, Y. Nakagawa and K. Tomishige, *Nat. Commun.* **6**, 8580 (2018).
- [2] M. Tamura, R. Kishi, A. Nakatama, Y. Nakagawa, J. Hasegawa, and K. Tomishige, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 11857 (2017).
- [3] V. Matolín, J. Libra, I. Matolínová, V. Nehasil, L. Sedláček, F. Šutara, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 153 (2007).
- [4] S. Suzuki, Y. Yamaguchi, H. Onishi, T. Sasaki, K. Fukui and Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 161 (1998).

\* ichirise100@chem.keio.ac.jp