

学 位 論 文 題 名

Studies on Oxygen Dissociation and CO Oxidation
on Stepped Platinum Surfaces

(階段状白金表面における酸素の解離とCO酸化に関する研究)

学位論文内容の要旨

固体表面上で起きる化学反応の速度は表面の構造に著しく依存する。多くの不均一系触媒反応に含まれる重要な反応段階がしばしば表面の構造欠陥のサイトを反応場としているためである。反応場の構造を原子レベルで解明するには、この重要な反応段階の構造依存性を調べるのが不可欠である。この意味で新しい表面反応論は反応場所毎に展開されるべきである。本研究ではこの方針のもとに階段状白金表面上で二つの反応すなわち吸着酸素分子の解離反応とCO酸化反応についてその反応場を調べた。前者は構造敏感な反応としてよく知られており表面の構造欠陥サイトで高い反応性を持つ。後者は一般に構造敏感でない反応として知られており、環境浄化の触媒反応として化学工業の分野においても重要な役割をはたしている反応である。ここでは試料表面として(111)構造のテラスと(001)構造のステップをもつ二種類の白金の階段状の構造の表面を用いた。

Pt(335)表面で酸素分子の吸着と解離を昇温脱離法で調べ、各反応場毎の解離確率の決定に成功した。100Kの低温で酸素を飽和吸着させた表面を昇温すると二つの脱離ピークが現われる。250K以下の低温で脱離する α -O₂は分子状吸着種の直接脱離によるものであり、600K以上の高温で脱離ピークをもつ脱離種 β -O₂は原子状に解離した吸着酸素の再結合によるものである。 α -O₂はさらに145K(α_1)および225K(α_3)に脱離ピークを持つ二つの脱離種からなる。同位体を用いてこれらの昇温脱離スペクトルに現われる同位体分布の偏りを詳しく検討し、各反応場の特定に成功した。

α_3 -O₂はステップに吸着した分子状酸素の脱離によるものである。これは階段状構造をもつ表面でみられる脱離種で、あらかじめ原子状吸着酸素でステップを覆うと消失する。 α_3 -O₂の吸着量は前吸着した分子状酸素の一部を焼鈍により原子状に解離させることによって制御できた。これは吸着酸素1個当たりのPt原子配位数が分子状酸素より原子状酸素の方が多いためである。この α_3 -O₂の特性から解離の温度が決められた。その結果、低温でステップに吸着した酸素のほとんどは昇温によって150-250Kの温度領域で解離することがわかった。テラスの吸着酸素量は全吸着量の80%に達するがそれらの(1/4)のみが200K以下の温度で昇温中に解離する。

Pt(112)およびPt(335)表面におけるCO酸化の反応場所を生成脱離するCO₂の角度分布・速度分布から検討し、二つの異なる反応場を特定できた。CO₂の角度・速度分布を角度分解昇温脱離法(AR-TDS)および飛行時間測定法を組み合わせた昇温脱離法(TOF-TDS)を用いて調べた。

Pt(112)表面においては酸素とCOの共吸着層の昇温によって4つの生成脱離ピークが観測された。そのうちP₁-CO₂(430K), P₂-CO₂(300K), P₃-CO₂(230K)の3つの生成種の角度分布を広い吸着量にわたって調べた。P₄-CO₂(170K)の角度分布は生成シグナ

ルが小さいため解析できなかった。脱離の速度分布の解析から生成 CO_2 は表面から強く反発され高い並進エネルギーをもつことがわかった。この反発性脱離により角度分布の解析から反応場を決めることが可能であることを示した。

$\text{P}_1\text{-CO}_2$ はステップとテラスの二つの反応場で生成する。これは脱離の角度分布が二つの成分をもち、それぞれの成分の指向角がステップとテラスに垂直の方向であることから確認した。ステップ成分は CO 吸着量の減少とともに増加し、また酸素量の増加とともに増加した。一方酸素の吸着量が小さいとき CO 吸着量が 0.18ML (下地白金原子の表面密度を 1ML とする) 以上に増えるとステップ成分は消失した。この挙動はステップとテラスにおける吸着酸素の分布によって説明することができた。 CO と酸素の表面拡散を比べると CO が酸素より動き易い。このため CO が拡散移動し酸素の吸着場所で CO 酸化が進行する。即ち酸素の吸着場が反応場である。酸素と CO はステップで大きい吸着エネルギーをもつ。しかし吸着 CO 分子は酸素をステップからテラスに追い出すことができる。このため CO 吸着量が増えるとステップの酸素量は減少し反応場はテラス上に移動するので角度分布に現われるステップ成分が消失する。酸素量が増えるとこの傾向は抑制される。ステップにおける CO_2 生成の割合は最大で全生成量の約 35% である。

$\text{P}_2\text{-CO}_2$ の角度分布は $\text{P}_1\text{-CO}_2$ と同様にステップとテラスの二つの成分からなる。しかし、ステップ成分は $\text{P}_1\text{-CO}_2$ に比べ著しく小さい。 $\text{P}_3\text{-CO}_2$ の角度分布は CO 吸着量によらずテラスに垂直の方向を指向する。すなわちステップ成分は $\text{P}_2\text{-CO}_2$ において著しく減少し $\text{P}_3\text{-CO}_2$ においてはほとんど消失している。これはステップにおける反応種の吸着エネルギーがテラスより大きく、反応性がテラスより低いためである。

生成 $\text{P}_1\text{-CO}_2$ のステップおよびテラス成分の速度分布をそれぞれ決めることに成功した。測定は昇温脱離飛行時間測定法によった。その並進エネルギーは各成分の指向角で最大値を示し、その値は並進温度に換算して約 1200K に達した。ステップ成分の方が 100K 程低かった。ステップサイトにおいて予想されていた生成分子の顕著な熱適応による並進エネルギーの低下は見られなかった。さらに興味深いことは反応種のステップとテラスにおける吸着エネルギーの差が生成分子の脱離の並進エネルギーの違いとして顕著に現われないことである。これに関しては表面との熱適応がテラスでより顕著になること、生成分子の振動・回転のエネルギーがテラスでより増強されること等いくつかの機構を検討した。

$\text{Pt}(335)$ 表面で生成 CO_2 の角度分布を測定した。この表面上のテラスは 1 原子幅だけ $\text{Pt}(112)$ より広い。ここでは生成脱離する CO_2 の角度分布にはテラス成分のみが現われる。ステップサイトの表面密度が (335) 面でより小さいためである。すなわちこの表面ではより少ない CO 量によってステップ酸素はテラスに追い出され、反応はほとんどテラスでのみ起きる。

脱離種の速度分布が表面温度の Maxwell 分布に従い、角度分布は余弦則に従う場合を確認した。即ち $\text{Pt}(112)$ 表面で反応種である酸素と CO のそれぞれの脱離の角度分布および速度分布はこの特徴を示した。反発性脱離を伴わないこのような反応種の脱離のダイナミクスには表面の構造に関する情報は見いだされない。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 松 島 龍 夫

副 査 教 授 川 崎 昌 博

副 査 教 授 奥 原 敏 夫

副 査 教 授 大 澤 雅 俊

学 位 論 文 題 名

Studies on Oxygen Dissociation and CO Oxidation on Stepped Platinum Surfaces

(階段状白金表面における酸素の解離とCO酸化に関する研究)

本研究では白金触媒表面上の代表的化学過程である、吸着酸素分子の解離・脱離過程及び吸着CO分子の酸化過程を取り上げ、表面上の反応が起こる場所の原子配置構造にこれらの速度及び脱離の分子 θ 付ミクスがどの程度依存するか検討している。超高真空中に設定した階段状構造の単結晶表面をモデル表面として、角度分解・角度積分昇温脱離法、飛行時間測定法、低速電子線回折、 θ - θ 電子分光を用いて反応を検討し、反応場所毎に速度論パラメータと脱離生成分子の並進エネルギーの測定にはじめて成功した仕事を報告している。この研究は、地球環境の悪化の一因とされるCO₂分子の除去の為に触媒技術の改良に重要な知見を与えるものであり、更に以下に述べるように表面反応論の新しい展開“反応場毎の θ 付ミクス”の試みを先進的に推進した研究として評価できる。

固体表面上の化学反応の速度は反応が進行する場所の構造に著しく依存する。しかし、反応場毎の θ 付ミクス・速度論は、反応場の同定が困難である場合が多く殆ど進んでいない。このために、この種の表面反応の θ 付ミクス解析では第一歩として反応場の同定から開始しなければならぬ。本研究ではまず第一に、Pt(335)=Pt(s)4(111)x(001)表面上の酸素分子の解離・脱離過程について、昇温脱離法に巧みに同位体追跡法を結合させ、表面のステップ位置に吸着した酸素分子の脱離と解離の確率を平らなテラス上に吸着した分子と比較決定する事に成功した。酸素分子の脱離が230K以下で完了することが同位体法の使用を可能としている。酸素分子、酸素原子がステップ位置に優先的に吸着する事を利用し、ステップの化学修飾から酸素分子と酸素原子のステップでの吸着容量を昇温脱離法できめ、それぞれの解離割合の算出にはじめて成功している。ステップ上の酸素分子の解離確率は97%、テラス上では27%にすぎない。これらの結果は従来定性的に論じられてきたステップの分子解離への効果を定量的に裏付けるものである。Pt(112)=Pt(s)3(111)x(001)上で展開されたYatesらの同位体追跡法を一步進めると共に、それぞれの反応場毎に解離確率を決めるまでに研究を進めた点は評価される。

申請者はCO酸化過程では全く異なる方法で反応場所を決めている。この場合反応温度が200-450Kと高く、上記の同位体追跡法は同位体が混合してしまい利用できないためである。ここでは脱離する生成分子CO₂の空間分布と速度分布とを調べている。反応性のCO₂の脱離は申請者が実験的に確認したように、階段状表面でも反発性脱離である。この反応では反応種である酸素原子とCO分子では後者が遙かに速く表面拡散する。このために反応は酸素の吸着サイトで進行する。反発性の脱離をするCO₂分子の空間分布にはこの吸着サイトの対称性、

傾きの情報があることが既に確認されている。この手法を本研究ではじめて階段状表面Pt(112)に応用した。まず広範囲の反応種の吸着率領域で、脱離するCO₂の空間分布を角度分解昇温脱離法で検討し、ステップ上の吸着酸素が反応に参加する条件、テラス上の反応場が優先する条件を探し出すことに成功した。その上でそれぞれの反応場から脱離するCO₂の並進速度を、昇温脱離-飛行時間測定法で決めることに成功した。結果は並進温度は表面温度より3倍近く高く強い反発性脱離であること、並進温度は2つの反応場で殆ど変化しないことを確認した。後者は従来信じられていたステップサイトでの速いエネルギー緩和の通説を否定するものである。反応場毎の生成分子の並進速度測定としてははじめての成功であり、今後の表面反応論の新しい展開の方向を示すもので、高く評価される内容である。

本研究では更に脱離する反応種CO、O₂の空間分布と速度分布についても測定を試み、階段状表面でははじめての結果を報告している。これら分子は吸着分子状態からの脱離の場合、余弦法則に従い、脱離の指向角には表面構造情報は見いだせない。並進速度は全く表面温度のMaxwell分布(熱平衡分布)で記述されるので、脱離は反発性ではないことを確認した。これらは新しい測定結果ではあるが、従来の空間分布から予測されたものである。

審査員一同はこれらの成果を高く評価し、また研究者として誠実に研究に励み、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せ、申請者が博士(地球環境科学)の学位を受けるのに充分なる資格を有すると判定した。