

学 位 論 文 題 名

Identification of product formation sites from desorption dynamics in steady-state CO oxidation over platinum and palladium single crystal surfaces

（白金およびパラジウム単結晶表面上の定常的 CO 酸化における生成物形成場所の脱離動力学による同定）

学位論文内容の要旨

The oxidation of carbon monoxide is one of the model reactions leading to new concepts of surface reactions as well as a practically important catalytic process. This thesis involves the first observation of clear changes in the spatial and velocity distributions of desorbing product CO<sub>2</sub> in CO oxidation on platinum metal catalysts around critical kinetic conditions separating the active region from the inhibited region by CO. It has proposed a model that these changes are due to site-switching for CO<sub>2</sub> formation. This work has opened a new field in which the surface reaction dynamics can be studied on individual sites at steady-state conditions.

The velocity and angular distributions of desorbing product CO<sub>2</sub> were studied in steady-state CO oxidation on Pt(110), Pd(110), Pd(100) and Pd(111) by cross-correlation time-of-flight techniques in a wide range of reactants pressures and surface temperatures. Clear composition changes were first found in the velocity distributions around the kinetic transition region commonly on all the surfaces. The velocity distribution curves commonly involved two desorption components, a fast one and a slow one. The translational temperature of the fast component was much higher than the surface temperature. The value depends on the surface structure. A model was proposed for the structure dependence of this translational temperature. On the other hand, the slow component showed a Maxwellian distribution at the surface temperature. It was proposed to be formed on surface structural defects. A model for site-switching for CO<sub>2</sub> formation was also proposed.

The thesis consists of five chapters as described below.

Chapter-1 mainly describes the historical background of the spatial distribution measurements and the motivation of these measurements. CO oxidation on Pt-group metals has served as a model catalytic reaction as well as an important process for pollution control.

Chapter-2 based on the experimental set-up and procedures for angle-resolved kinetics and time-of-flight (TOF) measurements under steady-state conditions. The

angle-resolved measurements were performed by inserting double slits before a mass spectrometer for the detection of molecules desorbing along a desired angle. The equipment was designed to control the steady-state reaction conditions precisely and to measure desorbing product CO<sub>2</sub> in an angle-resolved form.

Chapter-3: The site-switching for CO<sub>2</sub> formation on Pt(110) is presented. The angular distribution of desorbing product CO<sub>2</sub> in the plane along the [001] direction split into a two-directional way collimated at  $\pm 25^\circ$  from the surface normal direction, indicating the formation on inclined terraces with a (111) structure on (1 $\times$ 2) domains in the active region. On the other hand, in the inhibited region, the normally directed component was enhanced, suggesting the surface structure change into the (1 $\times$ 1) form and CO<sub>2</sub> formation on it. The translational temperature of the fast component was maximized to 1900 $\pm$ 100 K at around  $\pm 25^\circ$ , supporting the two directional desorption from the inclined terraces. On the other hand, in the inhibited region, the translational temperature of the fast component peaked in the normal direction. Models for the reaction site switching and different desorption components in both active and inhibited regions were discussed.

Chapter-4: The results concerning the composition change for the CO<sub>2</sub> formation on palladium surfaces are described. On the following low-index palladium surfaces, CO<sub>2</sub> desorbed mostly along the surface normal direction under all the experimental conditions studied.

Pd(110): The translational temperature of the fast component decreased from 3000 K to 2500 K with increasing CO pressure. In the active region, CO<sub>2</sub> mostly desorbed as the fast component. The fraction of the fast component suddenly decreased at the kinetic transition point from about 0.9 in the active region to about 0.3 in the inhibited region. No characteristic desorption of the surface with inclined terraces was found. The fast component flux of desorbing product CO<sub>2</sub> sharply peaked at the surface normal direction as  $\cos^{10} \theta$  in both active and inhibited region, where  $\theta$  is the desorption angle (polar angle).

Pd(100): Only the single component was observed in the velocity distribution curves at oxygen pressure of  $3 \times 10^{-5}$  Torr. The slow component was found at oxygen pressure above  $3 \times 10^{-3}$  Torr and below 520 K of the surface temperature. The fast component showed the translational temperature of 1500 K throughout the kinetic transition region. In the lower pressure region, the CO<sub>2</sub> flux peaked sharply along the surface normal direction in a  $\cos^7 \theta$  form in both active and inhibited regions.

Pd(111): The translational temperature of the fast component increased from 1800 K to 2550 K with increasing the surface temperature in the range of 473 to 873 K. The fraction of the fast component was around 0.5 in the active region and 0.1 in the inhibited region. The composition change in desorbing CO<sub>2</sub> was slow comparatively with the other two palladium surfaces. The fast component showed a  $\cos^5 \theta$  distribution.

The composition change around the kinetic transition region is explained by the localization of reactive surface oxygen atoms to O<sub>2</sub> dissociation sites with decreasing oxygen density, especially in the inhibited region. On the other hand, the distance of the activated CO<sub>2</sub> complex to a reactant oxygen atom is proposed to be a major factor

in determining the repulsive force operative towards nascent CO<sub>2</sub> from the site, yielding the structure dependence of the translational temperature.

Chapter-5: This chapter described the summary of my investigation with an outlook of the future of my work.

The concept proposed for site-switching is applicable to other surface reactions and will be useful in evaluating the catalytic activity on each reaction site.

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 松 島 龍 夫  
副 査 教 授 大 谷 文 章  
副 査 教 授 奥 原 敏 夫  
副 査 教 授 大 澤 雅 俊

## 学 位 論 文 題 名

### Identification of product formation sites from desorption dynamics in steady-state CO oxidation over platinum and palladium single crystal surfaces

(白金およびパラジウム単結晶表面上の定常的 CO 酸化における  
生成物形成場所の脱離動力学による同定)

本研究は白金族金属触媒表面上の一酸化炭素の酸化において、全反応の速度を律する素過程の切り換えと、生成分子である  $\text{CO}_2$  の放出場所の関係を初めて明らかにした仕事である。反応経路や律速過程が既に解明されているパラジウム、白金表面上の CO 酸化を対象として、律速過程の切り換えにより反応速度則が変化する領域で、生成脱離する  $\text{CO}_2$  分子の空間分布と速度分布が急変することを初めて見出した。 $\text{CO}_2$  の高速成分は構造が制御された表面で、低速の表面温度成分は酸素分子の解離場所で生成する  $\text{CO}_2$  であることを突き止めた。さらに、放出される  $\text{CO}_2$  の並進速度とその放出場所の構造との関係に新しい提案を行っている。

白金族金属上の CO 酸化は実用上重要な反応であり、さらに表面反応研究のモデルとして度々用いられ、新しい概念や新しい測定法の確認に使われてきた。本研究では、生成分子の空間分布・速度分布法が、表面反応の分子形成場所の同定に定常状態の条件下で有効であることを初めて示したものである。

この論文は5つの章からなる。

第1章は触媒を用いる CO 酸化が社会で用いられる例を紹介し今後もこの反応の制御が実用上でも重要となること、表面反応研究の歴史の中で CO 酸化の研究が果たしてきた役割に言及し、さらに高速で脱離する分子の空間分布と速度分布が反応場について構造情報を持つための原理を説明している。

第2章では実験装置の構造、その性能、および表面の清浄化、角度分布・速度分布法の適用限界、測定データの処理方法について説明している。

第3章で、白金(110)上の CO 酸化の定常状態で活性領域では、放出される  $\text{CO}_2$  の空間分布が2方向に分裂し、表面上の斜面のほぼ垂直方向に鋭く指向していることを報告

し、この斜面上で  $\text{CO}_2$  が生成していると結論している。酸素分子の解離が律速である被毒領域では、2 方向脱離は減少し  $\text{CO}_2$  の脱離は垂直指向に変化した。 $\text{CO}$  が蓄積し表面構造を変化させたことによると推論している。

第4章はこの論文の主要な結果である  $\text{Pd}(110)$ 、 $\text{Pd}(100)$ 、 $\text{Pd}(111)$  上での実験結果をまとめている。

$\text{Pd}(110)$  上では、活性領域で酸素の共存下では斜面を持つ  $(1 \times 2)$  構造をとることが分かっているにも関わらず、 $\text{CO}_2$  の脱離は表面垂直に鋭く、高速成分が殆どである。すなわち、2 方向に分裂した脱離は観測できない。斜面の酸素を  $\text{CO}_2$  には変換できないと結論した。 $\text{CO}$  による被毒領域では  $\text{CO}_2$  の並進温度は表面温度と等しくなった。すなわち、熱平衡後の脱離である。

$\text{Pd}(100)$  では活性領域と  $\text{CO}$  による被毒領域の双方で  $\text{CO}_2$  の角度分布と速度分布は殆ど変化しない。 $\text{CO}_2$  形成場所と酸素の解離場所は分離できず、共通の場所と結論している。

$\text{Pd}(111)$  では活性領域と  $\text{CO}$  被毒領域の切り替わりにも関わらず、角度分布と速度分布の変化は小さい。吸着種の島状分布のために表面上の酸素分布の変化が急激には起こらないと示唆している。

これらの3つのパラジウム表面上の  $\text{CO}_2$  の並進温度は  $\text{Pd}(110) > \text{Pd}(100) \approx \text{Pd}(111)$  であった。この現象について、酸素原子がパラジウム表面原子面に近いほど、発生時の  $\text{CO}_2$  は表面により接近し、より大きい反発力を受けるとするモデルを提案した。

第5章では、上記の4つの金属表面で共通に見出された現象、すなわち、 $\text{CO}$  酸化の律速過程が切り替わるときに観測される並進速度と角度分布の急変を、 $\text{CO}_2$  形成場所が移動する機構で論じている。律速過程の切り換えで、表面種が  $\text{O(a)} > \text{CO(a)}$  から  $\text{O(a)} < \text{CO(a)}$  に変化し、反応に参加する酸素原子の分布が分子の解離場所近傍に制限されるとするモデルである。

ここに報告された多くの現象は新しい発見であり、提案されている機構は現段階では辻褃のあったものである。今後、ここに確認された手法は他の表面反応への応用や、触媒の評価・改良にも使えるものと期待される。

よって審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、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十分な資格を有するものと判定した。