

学 位 論 文 題 名

New applications of angle-resolved desorption
to surface phase diagrams in CO oxidation and
reaction pathways of NO + CO reaction on noble metals

（貴金属上のCO酸化中の表面相図および

NO + CO反応の経路研究への角度分解脱離法の新しい応用）

学位論文内容の要旨

The Angle-Resolved Steady-State measurements were successfully applied to study surface phase diagrams in CO oxidation and also to study the reaction pathways in NO+CO reaction on noble metals.

Surface phase diagrams in CO oxidation on Pt(110) and Rh(110) were constructed by following the angular and velocity distributions which were sensitive to the surface structure and reactant density around the reaction site. These diagrams are the first examples of phase diagrams based on the desorption dynamics studies.

Angle-Resolved method to study the reaction pathways in NO + CO reaction on noble metals showed a great advantage over other techniques since the nitrogen removal pathway via N₂O intermediate produces N₂ sharply emitted into inclined way and in the pathway through N(a) recombination process N₂ is collimated to the surface normal direction.

The thesis consists of six chapters as described below;

Chapter-1: mainly describes the background of studied subjects, its research status and the importance of these studies for the society. It also describes a brief history and advantages of using Angle-Resolved measurements.

Chapter-2: describes the technical set-up of the Ultra-High Vacuum system and procedures for angle-resolved kinetics and time-of-flight (TOF) measurements under steady-state conditions. It involves also the description of the data treatment.

Chapter-3: This chapter describes the extensive desorption dynamic studies of product CO₂ in steady state CO oxidation on Pt(110). The spatial and velocity distributions were studied in a wide range of reactants pressures and surface temperatures as well different crystal azimuths. In the active region, where the surface was highly reconstructed into the missing-row form, CO₂ desorption split into two directional lobes collimated along 25° from the surface normal in the plane including the [001] direction, indicating the CO₂ formation on inclined (111) terraces. The translational temperature was maximized at the collimation angle, reaching about 1900 K.

The spatial and velocity distribution of desorbing CO₂ from inclined terraces were

fully analyzed, and desorption dynamics was successfully used to survey the surface phase boundary. The resultant diagram was examined by LEED observations under the same conditions. The differences in the diagram between the two methods suggest a high CO₂ production capacity of the (1×2) domains. The distribution change from an inclined desorption to a normally directed one was abrupt at the CO pressure where the half-order LEED spot already disappeared. This switching point was more sensitive than LEED towards the complete transformation from (1×2) to (1×1) and was then used to construct a surface phase diagram for working reaction sites in the pressure range from 1×10^{-7} Torr to 1×10^{-4} Torr of oxygen.

Chapter-4: In this chapter, the studies of angular and velocity distributions of desorbing product CO₂ in steady-state CO oxidation on Rh(110) are described. The results are correlated to the surface structures observed by LEED under the same conditions. In the limited CO pressure range in the active region, where the reaction was fairly first-order in CO, the angular distribution in the plane including the [001] direction abruptly changed from a normally directed form into bi-directional lobes collimated at $\pm 24^\circ$ from the surface normal. At the same time, the CO₂ productivity was enhanced, and the (1×2) LEED pattern due to the missing-row structure was observed. The translational temperature of desorbing CO₂ was maximized at these collimation angles reaching 1500 K. The meta-stable (1×2) missing-row structure was proposed to be responsible for this CO₂ formation. On the other hand, in the inhibited region, where CO retarded the reaction, desorbing CO₂ was thermalized to the surface temperature.

I also present in this chapter the LEED data under steady-state CO oxidation on Pd (110). The data were taken in order to understand why no bi-directional CO₂ desorption could be found on this surface in the course of the reaction. Finally, proposed the factors, which may obscure the observation of the inclined CO₂ desorption from the missing-row reconstructed surfaces.

Chapter-5: In this chapter I discussed different reaction pathways in steady-state NO+CO reaction on Pd(110) and Rh(110) surfaces. The reaction pathways were examined by measuring the angular and velocity distributions of the reaction products i.e. N₂, CO₂ and N₂O. The CO₂ desorption sharply collimated along the surface normal on both surfaces. On the other hand, N₂ desorption on Pd(110) sharply collimated along 40° off the surface normal in the plane along the [001] direction below 600 K, showing the translational temperature of about 3600 K. Above this temperature, the normally directed desorption with a broad distribution was relatively enhanced with increasing the surface temperature. On the other hand on Rh(110), desorbing N₂ sharply collimated along the surface normal, and possessed the translational temperature of about 2500 K. The inclined N₂ desorption on Pd(110) is considered to originate from the decomposition of the intermediate N₂O(a) \rightarrow N₂(g)+O(a), and the normally directed N₂ desorption on Rh(110) is proposed to be due to the associative desorption of adsorbed nitrogen atoms, 2N(a) \rightarrow N₂(g).

Chapter-6: summarizes the results of my investigation with an outlook of the future of my work. In this thesis, I showed that angle-resolved desorption measurement can be used to study the surface phase diagrams and reaction pathways of particular catalytic systems.

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 嶋 津 克 明

副 査 教 授 朝 倉 清 高

(北海道大学触媒化学研究センター)

学 位 論 文 題 名

New applications of angle-resolved desorption to surface phase diagrams in CO oxidation and reaction pathways of NO + CO reaction on noble metals

(貴金属上のCO酸化中の表面相図および

NO + CO反応の経路研究への角度分解脱離法の新しい応用)

この論文は角度分解定常反応解析法の新しい応用として、貴金属表面上の一酸化炭素の酸化中の表面相図の作成と、一酸化炭素による酸化窒素の分解経路の解析を報告している。測定法の改良と新しい発見を含む豊かな内容である。白金とロジウムの(110)面上のCO₂生成場所の相図を、生成分子の脱離の空間分布と速度分布から解析することに初めて成功した。さらに、ロジウムとパラジウムの(110)面上のNO+CO反応に含まれる表面窒素の除去過程を脱離する窒素の空間分布と速度分布から解析することに成功した。この排ガス処理反応の表面窒素の除去反応は反応の律速過程でないために定常触媒反応中には解析できなかったもので、脱離過程の固有の空間分布を利用して3つの経路を初めて定量解析した。

各章の内容と評価は次の通りである。

第一章 ここで研究対象とする反応と社会とのつながり、研究の現状、および角度分解定常反応脱離測定法の歴史とその利点を明確に説明している。

第二章 研究で使われる超高真空装置の構造と性能、その改良、角度分解測定原理とその性能、並進速度測定原理、時間相関データの解析原理などが分かり易く解説されている。

第三章 白金(110)表面上の CO 酸化中に放出される生成分子 CO_2 の空間分布、速度分布、表面構造変化についての低速電子線回折結果の定量解析が詳しく報告されている。異なる結晶方位での角度分布から CO_2 の 3 次元分布が初めて構築され、 CO_2 の脱離が 3 方向であることを示した。表面垂直から約 25 度[001]方向に指向する CO_2 の脱離が、白金表面の再配列構造である(1x2)構造の傾いたテラス部分からと結論、 CO_2 の速度分布の解析と低速電子線回折による表面構造の変化と比較し確認した。 CO_2 生成量は律速過程の切り替えで急変し、このとき表面構造も変化し、CO 圧が大きくなると(1x2)構造は減少する。このときテラス部分から放出される CO_2 は僅かに残る(1x2)構造の傾いた部分から生成し続けることを確認した。この CO_2 の斜め脱離はある CO 圧で急激に垂直脱離に移行する。この性質を利用して(1x2)構造の終了点を広い条件で検討し、(1x1)構造と(1x2)構造の共存する条件の終了する相境界を決めることに成功した。注意深い丹念な仕事である。

第四章 上記手法を Rh(110)、Pd(110)上に適用した結果を述べている。ロジウム表面上では、CO 酸化の律速過程の切り換え CO 圧より低い領域に、初めて CO_2 の 2 方向斜め脱離が見いだした。この領域で電子線回折法で(1x2)構造の増加と速度分布測定から斜め脱離を確認した。

同様の実験をパラジウム上で行い、2 方向脱離がないことを確認、表面構造転移点が CO 酸化温度より低いことが原因と判明させた。

第五章 排ガス処理触媒反応の代表である $\text{NO}+\text{CO}$ の定常反応中に脱離する CO_2 、 N_2 と N_2O の空間分布・速度分布を広い圧力領域で初めて解析した。真空装置の壁での NO 分解が大きく表面からのシグナルを捉えにくいため、この反応は変調分子線法、昇温脱離法などの緩和法で解析されてきたので、定常触媒反応中の生成物脱離分布が測定できなかった。ここでは角度分解定常反応測定条件のままで結晶前面のみに反応種を送るピンホールガス導入を行い、back-ground の N_2 生成を従来の約 30%まで減少させ角度積分の反応室シグナルの解析を可能とした。こうして、反応の化学量論の確認と N_2 の斜め脱離の定量解析を可能とした。表面窒素原子は再結合脱離、NO 分子と反応して生成する N_2O を経由する脱離、および熱平衡化した後に N_2 分子となる過程に分解できた。この反応を素過程レベルから制御を検討できることになった。

第六章では角度分解定常反応解析法の新しい成果を纏めるほかに、今後の発展を予測している。

ここに確認された手法・成果は他の触媒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。