

学 位 論 文 題 名

N_2 desorption dynamics in NO and N_2O decomposition on noble metal surfaces; Angle-resolved product measurements

（貴金属表面上の窒素酸化物分解における窒素の脱離ダイナミクス；
角度分解生成物測定）

学位論文内容の要旨

本研究は大気汚染の元凶である NO_x の触媒処理過程における反応中間体、亜酸化窒素(N_2O)の役割を明らかにし、今後の排気ガス処理の触媒開発に有効な反応機構を提案した。化石燃料の燃焼で生じる窒素酸化物の最終処理は貴金属(Pt・Rh・Pd)の微粒子を主体とする3元触媒による。この触媒表面上に蓄積する窒素の除去過程は NO_x 処理の選択性を決める重要な点であるが、高速でしかも3つ以上の経路が共存し、金属の種類、表面構造に依存するため、解析が困難であった。本研究では、反応の律速過程に関わらず、表面窒素の除去過程を解析できる角度分解脱離測定法を、表面構造を規定した単結晶表面上のNO還元と中間体と目される N_2O の分解における脱離窒素の空間分布と速度分布に適用し、Pd(110)、Rh(110)、Ir(110)上における N_2O 分解で放出される斜め N_2 脱離の脱離機構とPt上におけるNO還元反応中に生成する N_2 の放出過程を明らかにした。

NO分解中に生成する N_2 の放出過程には、次の二つが提案されていた。ひとつは窒素の再結合過程① $\text{N}(\text{a}) + \text{N}(\text{a}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g})$ でこの N_2 脱離は表面垂直方向に指向する。また、近年提案された反応中間体 N_2O を経由する過程② $\text{N}(\text{a}) + \text{NO}(\text{a}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{a}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g})$ では、脱離する N_2 は表面垂直方向から大きくずれて斜めに指向することがPd(110)上のNO分解反応で見出された。この脱離 N_2 は大きな並進エネルギーを示す。本研究では脱離する N_2 の角度分布と速度分布から、②の過程の評価法とそのNO分解中の役割を明らかにした。

この論文は6つの章からなる。

第一章では、環境科学における触媒反応の変遷の概要と窒素酸化物の分解反応における表面科学的視点からの研究の必要性を記述した。また、表面科学研究の歴史の中で、窒素酸化物の分解の研究が果たしてきた基礎概念の確立と本研究の背景も解説した。この研究で用いられた、表面から反発的に脱離する分子の空間分布と速度分布が表面の構造・反応機構情報を持つための原理と、窒素分子の脱離との関係を説明した。

第二章では、使用した装置の構造、その性能を解説し、本研究における装置の改良

点を記述した。また、角度分布・速度分布のデータ処理方法について説明した。

第三章では、Pd(110)・Rh(110)・Ir(110)上の $\text{N}_2\text{O}(\text{a})$ 分解で放出される N_2 の角度分布が表面垂直方向から大きくずれて、斜めに傾いて2方向に分裂し、それぞれの表面で違った指向角を示すことを見出した。その指向角は Pd(110)<Ir(110)<Rh(110)の順に大きくなった。これは一定方向に配向した $\text{N}_2\text{O}(\text{a})$ が表面で解離し、解離直後に N_2 が斜め方向に反発力を受けるために起こる現象であると提案した。斜め脱離 N_2 が持つ大きな並進エネルギーは、解離直後の酸素が放出する吸着熱の一部が N_2 へ受け渡されたものであることを示唆した。

第四章では、表面に吸着した N_2O の配向測定について記述した。Pd(110)と Rh(110)上に吸着した N_2O の配向を NEXAFS 測定法で検討した。Pd(110)上では、 $\text{N}_2\text{O}(\text{a})$ は表面に対して直立した吸着状態と、表面に対し横たわり一定方向に配向した吸着状態の2種類共存することがわかった。この結果は DFT 計算の結果とよく一致する。 N_2O の吸着状態を2種類の共存であるとした、初めての測定結果である。表面に平行で一定方向に配向した吸着状態の N_2O は上記の $\text{N}_2\text{O}(\text{a})$ 解離のモデルを支持している。

第五章では、Pt(100)上の $\text{NO}+\text{CO}$ 反応で放出される N_2 脱離に異方性を見出した。脱離する N_2 は過程①で生成される表面垂直方向に指向した成分と、過程②を経て放出されると考えられる斜め N_2 脱離が観測された。後者の N_2 脱離は結晶方位に対する異方性を示した。この斜めに脱離する N_2 は非常に大きな並進エネルギーを有しており、Pd(110)上で観測されたものと同様の傾向を示した。もうひとつの主生成物である CO_2 の脱離は表面垂直方向に鋭く指向し、結晶方位に依存した異方性を示さなかった。さらに、昇温脱離法と定常反応の両方で、角度分布と速度分布の比較を行なったが、結果は同じであった。これまで過程②は Pd(110)上で確認されたが、それ以外の貴金属表面では確認されていない。この測定によってはじめて、Pt 上の NO 還元反応で経路②が働いていることを実験的に明らかにした。

第六章では、本研究を総括した。一般に NO 分解の金属依存性や構造依存性は認識されているが、 N_2O 分解の金属・構造依存性はあまり考慮されてこなかった。この研究は、 NO 分解反応で N_2O は単に副生物として放出されるだけではなく、下地の金属と表面構造によって反応中間体（経路②）として主要な窒素の放出に寄与することを明らかにした。さらに、高速な N_2 脱離は表面構造や表面反応における中間体に関する情報を提供し、脱離ダイナミクスの手法が触媒反応における反応経路の分離に有効なことを示した。今後、この手法が他の反応へも適用できるものと期待される。これらの発見は表面反応中のエネルギー移動の研究に新規の題材を提供し、基礎化学に新しい分野を開くものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 松 島 龍 夫

副 査 教 授 大 澤 雅 俊

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

N_2 desorption dynamics in NO and N_2O decomposition on noble metal surfaces; Angle-resolved product measurements

(貴金属表面上の窒素酸化物分解における窒素の脱離ダイナミクス；
角度分解生成物測定)

本研究は大気汚染の元凶である NO_x の触媒処理過程において、従来副反応からの生成物とみられていた亜酸化窒素 (N_2O) が、主な経路の中に位置する反応中間体であることを確認できる特異な窒素分子の放出ダイナミクスを示すことを数種の触媒表面で突き止めたもので、今後の化石燃料の排気ガス処理の触媒開発に有用な情報を提供している。

化石燃料の燃焼で生じる窒素酸化物の最終処理を移動しながら行う自動車の場合は、小型化できるために高価であるが性能がよい貴金属の微粒子を主体とする 3 元触媒が使われている。しかも、自動車の増加でこの触媒の需要は高く、世界で生産されるロジウムの 98%、パラジウムの 65% 以上が自動車に使われる危機的状況で、また、ディーゼル車からの排気ガス処理はまだ確立していない。それにも関わらず、触媒となる金属表面上の窒素化合物の反応はほとんど解析されていない。ここには新しい代替え材料の開発が必要であり、そのためには表面上の窒素の反応過程の性質の理解・制御が必要である。この触媒表面上に蓄積する窒素の除去過程は NO_x 処理の選択性を決める重要な点であるが、3 つ以上の経路が共存し、それらの寄与が金属の種類、表面構造に依存するため、解析が困難であった。

本研究では、反応の律速段階に関わらず、表面窒素の除去過程を解析できる角度分解生成物脱離測定法を、表面構造を規定した貴金属単結晶表面の NO 還元

と中間体と目される N_2O 分解における脱離 N_2 の空間分布と速度分布測定に適用し、(1) N_2O の分解から放出される N_2 が、パラジウム、ロジウム、イリジウム上で斜めに指向した空間分布と高速の速度分布を示すこと、(2) この特有の分布が NO の分解中の表面窒素の脱離過程の解析に有用であること、(3) 白金表面上の NO 分解でも反応中間体 N_2O を経由する反応経路が共存することを示した。触媒表面反応の解析法における大きな功績である。

論文の 6 つの章を要約する。

第一章では、環境科学における触媒の役割、窒素酸化物還元の表面科学的研究の歴史、窒素酸化物の分解研究に必要な基礎概念、表面から反発的に脱離する分子の空間分布と速度分布が持つ構造・反応機構についての情報を詳細に解説した。

第二章では、使用した装置、性能を解説し、本研究における改良点を記述している。また、角度分布・速度分布のデータ処理方法について解説した。

第三章では、 $\text{Pd}(110) \cdot \text{Rh}(110) \cdot \text{Ir}(110)$ 上の $\text{N}_2\text{O}(\text{a})$ 分解で放出される N_2 の角度分布が表面垂直から大きくずれ 2 方向に分裂し、それぞれの表面で違った指向角を示すことを詳細に記述。一方向に配向した $\text{N}_2\text{O}(\text{a})$ が表面で解離し、 N_2 を斜めに放出すると提案している。

第四章では、表面に吸着した N_2O の配向を X-線吸収分光法で測定する原理とともに測定結果を記述。 $\text{Pd}(110)$ 上では $\text{N}_2\text{O}(\text{a})$ は表面に対して直立した状態と $[001]$ 方向に配向した 2 種類の共存を結論、DFT 計算の結果と比較した。

第五章では、 $\text{Pt}(100)$ 上の $\text{NO} + \text{CO}$ 反応で放出される N_2 を昇温脱離法と定常反応の両方で角度分解して検討、異方性を見出した。 N_2 分子の放出は窒素原子の会合脱離経路が優勢であるが、 N_2O 分解による斜め脱離過程を白金上で初めて確認した。この斜めに脱離する N_2 の大きな並進エネルギーも確認している。

第六章では、今後の研究展開を予測している。高速な N_2 の脱離は表面構造や表面反応における中間体に関わる情報を提供し、今後、窒素酸化物分解の効率化や他の反応の解析にも適用できると期待される。これらの発見は表面反応中のエネルギー移動の研究に新規手法を提供し、基礎化学に新しい分野を開くと思われる。

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。