

Adsorption and Catalytic Oxidation Reaction on
Platinum-Group Metal Surfaces under Near
Ambient Pressure Conditions

March 2016

Ryo Toyoshima

主 論 文 要 旨

報告番号	① 乙 第	号	氏 名	豊島 遼
主論文題目： Adsorption and Catalytic Oxidation Reaction on Platinum-Group Metal Surfaces under Near Ambient Pressure Conditions (準大気圧下における白金族金属表面への吸着と触媒的酸化反応)				
(内容の要旨) 白金族金属を用いた触媒反応は現代社会の様々な場面で利用されているが、原子レベルでの触媒反応メカニズムは未だ完全には解明されていない。本研究では触媒の実作動環境の再現を指向した表面科学的アプローチにより、超高真空から準大気圧ガス雰囲気下における白金族金属およびその合金表面への一酸化炭素 (CO) や一酸化窒素 (NO) のような小分子の吸着と触媒的酸化反応をその場観測し、準大気圧環境下で見られる高圧誘起吸着状態や触媒活性相を明らかにした。本論文は以下の 5 章より成る。				
第 1 章 General Introduction 本研究の背景と目的について述べる。不均一触媒反応に関わるこれまでの表面科学的研究の状況について概観し、特に触媒となる表面とそこに吸着する分子の持つ物理的、化学的性質について説明する。次に表面科学的手法の特徴と実作動環境下測定に対応した最近の手法を紹介した上で、最後に本研究における目的を示す。				
第 2 章 Research Method 本研究で用いる実験的・理論的手法 (X 線光電子分光, 赤外反射吸収分光, 低速電子線回折, 密度汎関数法) について、それぞれの原理と特徴について述べる。				
第 3 章 Adsorption of Simple Molecules on Platinum-Group Metal Surfaces 各白金族金属表面(Pt(111)、Rh(111)、Pd(111)・(100)・(110))上に形成される CO または NO の分子吸着状態の圧力依存性について述べる。分子を暴露し圧力を変化させた際の表面状態の変化をその場観測した結果、多くの吸着系において圧力に対して分子吸着構造は可逆的に変化し、圧力が高い領域では高密度の吸着相を形成することを明らかにした。また、Pd-Au 合金表面における CO 分子吸着についても同様の検討を行い、圧力の上昇に従って分子吸着サイトの切替わりが起こり、これがガス雰囲気下での表面自由エネルギーによって説明できることを明らかにした。				
第 4 章 CO Oxidation Reaction on Low-Index Pd Surfaces: Experimental Evidence of an Alternative View for Active Phases Pd 低指数表面における準大気圧下での CO 酸化反応について述べる。各 Pd 表面に対して、CO と O ₂ を暴露し、各温度 (圧力) に対する CO ₂ の生成量と表面状態をその場観測した。その結果、反応活性な条件では表面に高密度な原子状酸素相が形成されていることが分かった。さらにこのような高密度原子状酸素は化学吸着、酸化物いずれの化学状態でも触媒反応に寄与する事を明らかにした。これは実環境下での CO 酸化反応の活性相について、これまで考えられてきたものとは異なる見方が必要なことを示している。				
第 5 章 Concluding Remarks 本研究で得られた知見について総括し、本論文の結論を述べる。さらに、触媒反応メカニズムの解明を目指す研究の今後の展望について述べる。				

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School School of Fundamental Science and Technology	Student Identification Number	SURNAME, First name Toyoshima, Ryo
Title Adsorption and Catalytic Oxidation Reaction on Platinum-Group Metal Surfaces under Near Ambient Pressure Conditions		
Abstract <p>Catalytic reactions proceeding on Pt-group metal (PGM) surfaces have been used for various applications in the modern society. However, the reaction mechanisms of not a few PGM catalysts have not been fully understood yet at the atomistic level. One of the most critical issues to be overcome for achieving the understanding is that most of the surface science techniques used so far need ultrahigh vacuum (UHV) environments, though the real catalysts usually operate under atmospheric or higher pressure conditions (so-called pressure gap). In this thesis, by means of new surface science techniques applicable to near realistic conditions, adsorption and catalytic oxidation reactions of simple molecules, i.e. carbon monoxide (CO) and nitric oxide (NO), on PGM and its alloy surfaces were studied over a pressure range from UHV to sub-Torr. As a result, high-pressure-induced adsorption states and catalytically active phases under near ambient pressure conditions were elucidated. This thesis consists of following five chapters.</p> <p><u>Chapter 1: General Introduction</u></p> <p>The scientific background and the aim of this study are described. After an overview of previous studies on heterogeneous catalysis is given, molecule-substrate interactions are explained from several viewpoints such as physical and chemical properties of metal surfaces and molecules. Then advantages of surface science approaches and recently developed in-situ techniques are shortly reviewed. Finally the aim of this study is given.</p> <p><u>Chapter 2: Research Methods</u></p> <p>The experimental and theoretical techniques and apparatus employed in the present study (X-ray photoelectron spectroscopy, infrared reflection absorption spectroscopy, low-energy electron diffraction and density functional theory calculations) are explained.</p> <p><u>Chapter 3: Adsorption of Simple Molecules on Platinum-Group Metal Surfaces</u></p> <p>Pressure dependence of adsorption state of CO or NO on PGM surfaces (Pt(111), Rh(111), Pd(111) (100) (110)) was investigated at room temperature. It was revealed that in most of the adsorption systems the adsorption structure is reversibly controlled by background pressure and at elevated pressures high-density phases are formed. CO adsorption on Pd-Au alloy surfaces was also studied and it was found that pressure-induced site-switching takes place, which can be explained in terms of pressure-induced surface free energy.</p> <p><u>Chapter 4: CO Oxidation Reaction on Low-Index Pd Surfaces: Experimental Evidence of an Alternative View for Active Phases</u></p> <p>Catalytic oxidation of CO on low-index Pd surfaces under near ambient pressure conditions is described. In-situ observations of CO₂ formation rate and surface states of Pd under various temperatures and pressures reveal that under the most active conditions the Pd surfaces are covered by high-density oxygen phases which can be formed in both metallic and oxide surfaces. The high catalytic activity of the high-density oxygen is an alternative view of active species for CO oxidation under realistic conditions.</p> <p><u>Chapter 5: Concluding Remarks</u></p> <p>Conclusions of this thesis and future perspective of mechanistic studies on catalytic reactions are described.</p>		