

準大気圧下オペランド計測による白金族金属触媒上の 一酸化窒素還元における反応メカニズムの研究

2018 年度

上田 昂平

学位論文 博士（理学）

準大気圧下オペランド計測による白金族金属触媒上の
一酸化窒素還元における反応メカニズムの研究

2018 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

上田 昂平

目次

目次	i
第 1 章 序論.....	1
1.1 はじめに	1
1.2 触媒	1
1.3 表面	3
1.4 分子と表面金属の相互作用	5
1.5 表面分析手法	7
1.6 その場測定手法	8
1.7 CO による NO 還元反応.....	11
1.7.1 三元触媒.....	11
1.7.2 NO _x	12
1.7.3 Rh と Ir.....	13
1.7.4 反応メカニズム	13
1.7.5 速度論的解析.....	15
1.8 目的	17
1.9 参考文献	19
第 2 章 研究方法.....	27
2.1 X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron spectroscopy).....	27
2.1.1 原理	27
2.1.2 平均自由行程.....	28
2.1.3 ピーク形状	30
2.2 放射光 (SR: Synchrotron Radiation)	32
2.3 四重極型質量分析法 (QMS: Quadrupole Mass Spectrometry).....	33
2.4 低速電子線回折(LEED: Low-Energy Electron Diffraction)	34
2.5 実験環境	36
2.5.1 ビームライン	36
2.5.2 実験装置	36
2.6 参考文献	39

第 3 章	NAP 条件での Ir(111)表面上における NO+CO 反応	41
3.1	要旨	41
3.2	緒言	41
3.2.1	Ir 触媒	41
3.2.2	Ir 単結晶を用いた研究	41
3.2.3	目的	42
3.3	実験方法	42
3.4	結果と考察	43
3.4.1	MS による触媒活性の観察	43
3.4.2	$P_{\text{NO}}=50$ mTorr、 $P_{\text{CO}}=10$ mTorr での NAP-XPS と MS による同時観察	45
3.4.3	$P_{\text{NO}}=50$ mTorr、 $P_{\text{CO}}=250$ mTorr での NAP-XPS と MS による同時観察	51
3.5	結言	55
3.6	参考文献	57
第 4 章	NAP 条件での Rh(111)表面上における NO+CO 反応	61
4.1	要旨	61
4.2	緒言	61
4.2.1	Rh 触媒	61
4.2.2	Rh 単結晶を用いた研究	61
4.2.3	目的	62
4.3	実験方法	62
4.4	結果と考察	63
4.4.1	単分子の吸着実験	63
4.4.2	NO+CO 反応実験	65
4.4.3	被覆率の算出	70
4.4.4	速度論的解析	77
4.4.5	Ir との比較	83
4.5	結言	83
4.6	参考文献	85
第 5 章	結論および今後の展望	89
5.1	結論	89
5.2	展望	90

5.3 参考文献	91
本研究に関する発表	92
謝辞	95

第1章 序論

1.1 はじめに

序論では本論文に関わる基礎的な部分や近年の研究、本研究の目的について述べる。まず、本論文の研究対象である触媒について紹介する。その後、触媒反応が起きる”場”である表面について述べ、またその表面と反応する分子の相互作用について述べる。さらに表面に限定した情報を得る表面分析手法についてその特徴と問題点を述べ、その問題点を克服し得るその場測定手法について述べる。続いて本論文の研究対象である一酸化窒素(NO)還元反応の特徴と改善すべき点等の現状について述べ、最後に本論文の目的を述べる。

1.2 触媒

触媒とは、特定の化学反応に対して反応速度を速め、かつ反応の前後で自身に変化しない物質を指す。また触媒が活発に化学反応を起こしやすくなっていることを活性と言う。触媒は大きく二つに分けることができ、溶液中に溶かして使う触媒は均一触媒と呼ばれ、固相のまま用いる触媒は不均一触媒と呼ばれる。例えば、均一触媒は主に有機化学合成分野において用いられている酸・塩基触媒や金属錯体触媒等のことを指し、化学結合の生成や切断を行いやすくするために使われている。一方、不均一触媒は、古くは Haber–Bosch 法における鉄触媒や、近年では燃料電池中の白金触媒、身近なところでは三元触媒と呼ばれる自動車等の排ガスを浄化する触媒や、鉄粉の酸化反応による発熱を利用している使い捨てカイロ中の食塩が触媒として作用している。このように、有機合成や工業、環境やエネルギー等、幅広い分野において触媒は用いられている。

触媒には、触媒としての性能を示すいくつかの指標があり、それらを向上させることが常々望まれている。例えば、原料に対しどれだけ反応を起こし生成物を生成できたかという転化率(反応率)や、原料の消費量に対し目的の生成物がどれだけ得られたかという選択率(収率)がある。Haber–Bosch 法では、2 万回以上とも言われる触媒試験の結果として辿り着いた鉄触媒が現在でも用いられており、高い転化率を発現するためには適切な触媒を選ぶ必要があるということが分かる。また一酸化炭素(CO)の水素化反応において、ニッケル(Ni)等を用いればメタン(CH_4)が主に得られ[1-1]–[1-3]、銅-亜鉛(Cu-Zn)等を用いればメタノール(CH_3OH)が主に得られるように[1-4]–[1-6]、用いる触媒によって生成物の選択率が変化する。これは反応過程における触媒による C-O 結合切断の有無に起因しており[1-7][1-8]、望む生成物の選択率を上げるためにも、転化率を上げる際と同様に適切に触媒を選ぶ必要

がある。他にも、一般的に触媒反応は室温のような温和な温度条件で起こることが望まれるため、室温より高い温度で活性になる触媒は活性化温度の低温化[1-9]–[1-11]や、希少な貴金属等を使っている触媒に対してはその使用量の削減や豊富にある金属等への代替、さらには触媒の使用に伴う経年劣化を防ぐことによる触媒の長寿命化等が望まれている。

触媒作用は 1823 年、白金に水素分子を吹きかけると水が生成し、またこのとき白金は消耗していないことを見つけた Johann Wolfgang Döbereiner によって明らかになった[1-12]。触媒は、具体的には化学反応における活性化エネルギーを下げる役割がある。図 1.1 に模式図を示す。触媒が無い場合、反応物は活性化エネルギー E_a を超える必要がある。一方、触媒があれば反応物は E_a よりも小さい E_a' の活性化エネルギーを超えれば反応が起こる。そのため、反応は起こりやすくなる。先の反応を例にすれば、水素分子が水に酸化されるためには酸素分子(O_2)の結合を切る必要等があるため、ただ水素分子と O_2 の気体を混合しただけでは反応はほとんど起こらないが、白金が存在することで白金によって O_2 の結合が切断され、反応が進行しやすくなったと考えられる。

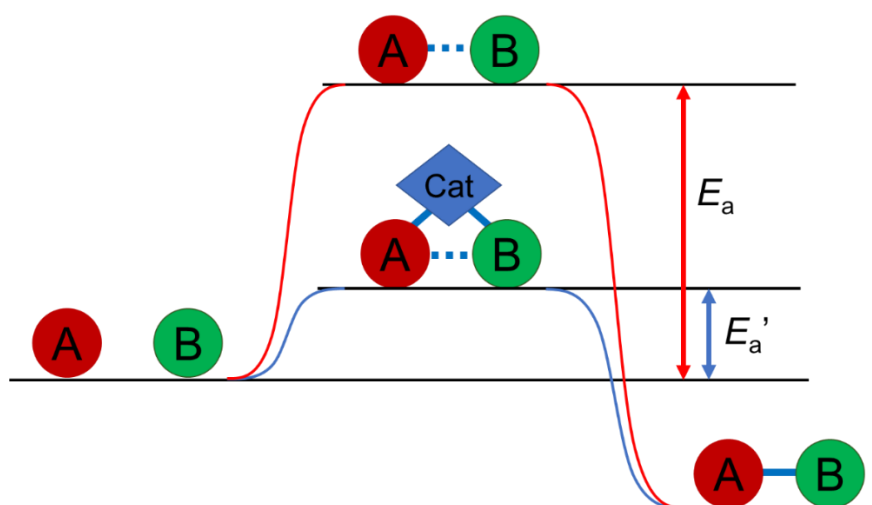


図 1.1 触媒の有無による活性化エネルギーの変化を表す概略図。触媒が無い場合の活性化エネルギー(E_a)より触媒が有る場合の活性化エネルギー(E_a')の方が小さいため、反応が進行しやすい。

Irving Langmuir は固体表面について研究を行い、1918 年には Langmuir の吸着等温式と呼ばれる、気体分子の圧力と固体表面を覆う吸着分子の関係式を発表した[1-13]。また 1921 年には Langmuir-Hinshelwood (LH)機構と呼ばれる、触媒表面に吸着した化学種同士が表面を拡散し、反応する触媒反応機構を提案している。その後 1938 年には他グループによって Eley-Rideal (ER)機構と呼ばれる、触媒表面に吸着した化学種に対して、気相からやってきた分子が直接反応する機構も提案されている[1-14]。それぞれの模式図を図 1.2 に示す。ER 機構で進むと考えられている反応もあるが、ほとんどの触媒反応は LH 機構で進むと考えられている[1-15]。このように、触媒反応において触媒表面というのは反応が起こる重要な場である。そのため、触媒反応の反応機構等を解明するアプローチとして、特に触媒の表面に着目した学問は、表面科学と呼ばれる物質の表面を扱う研究分野の柱の一つとなった。

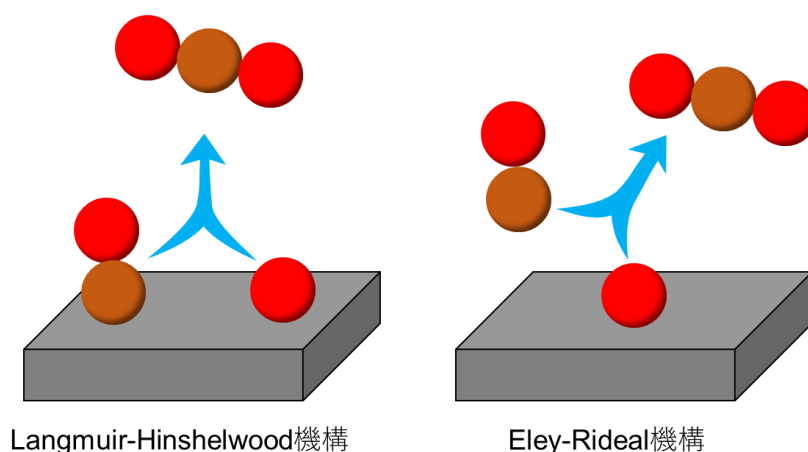


図 1.2 代表的な二つの触媒反応メカニズムである Langmuir-Hinshelwood 機構と Eley-Rideal 機構の概略図.

1.3 表面

触媒表面というのはこのように非常に反応性が高い場であるため、大気中では空気等によって容易に汚染され、再現性のある自然科学的な実験が困難であった。1960 年代、真空計や真空を作る技術の発達と試料の清浄化技術の確立により、真空装置内で清浄化した試料を用いることで、再現性のある実験が行われるようになった。また、三元触媒や燃料電池

触媒等、実用的に用いられている触媒は多くが微粒子の形状で用いられており、微粒子の表面には平坦な面だけでなく、段差や凹凸等、様々な構造が含まれている。しかし、こうした規則性がない局所的な表面構造の影響を調べるのは困難であるため、原子が一様に配列している表面を持つ単結晶が古くから実験に用いられてきた。これにより、再現性の保証と同時に原子レベルでの構造的な情報も得ることが可能になった。

単結晶の表面構造は、単結晶の結晶構造および結晶の切り方によって決まる。そもそも結晶は並進対称性を持つもの、つまり空間中のある軸の方向にある距離進んだ場所における空間中の原子配置と、元の場所での原子配置が一致するものとして定義される。結晶の対称性は、正方晶系や六方晶系、立方晶系等、大きく分けて7つの晶系に分類される。また、結晶の切り方は Miller 指数によって定義され、具体的には六方晶系を除くと、ある結晶の結晶軸を $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ としたとき、各軸の $1/k, 1/l, 1/m$ 点が交わる平面を(klm)面と呼ぶため、3つの数字によって決まる。例えば本研究で用いたイリジウム(Ir)やロジウム(Rh)といった金属は立方晶系である面心立方格子(fcc: face-centered cubic)を取る。fcc は図 1.3 の左のような結晶構造になっており、図中緑の面は(111)面を表している。fcc(111)面は図 1.3 の右のような表面構造を持つ。

気体分子等はこのような表面に吸着するのだが、吸着する場所をサイトと呼び、図 1.3 の右に示すように fcc(111)面には大きく分けて3つのサイトが存在する。1つは表面原子の真上の top (atop, on-top と呼ばれる)サイト、1つは表面原子二つに跨る bridge サイト、最後は表面原子3つに跨る hollow サイトである。また、hollow サイトはさらにサイトの真下、表面二層目の原子が存在しない fcc-hollow サイト、存在する hcp-hollow サイトと区別されることもあり、このサイトの違いで吸着種が異なる振る舞いをすることもある。幾何学的に同じサイトであっても金属や吸着種が変われば吸着サイトも変わることが多い。固体表面への気体分子等の吸着量を表す指標として被覆率が用いられる。被覆率とは、表面原子1つにつき吸着種がいくつ吸着しているかを表し、単位は ML (Monolayer)が用いられる。例えば、表面原子2つにつき吸着種が1つ吸着しているときは 0.50 ML となる。

基本的な三つの表面である(100), (110), (111)表面のなかで(111)面は他の面と比べ安定であるため、微粒子状の触媒においてはこの(111)が多く出ていると考えられている[1-16]。そのため、(111)表面はモデル的な触媒表面としてよく用いられる。また、表面と固体内部では物性が異なるため区別されることが多く、特に固体内部のことをバルクと呼ぶ。

前述したように、触媒反応のほとんどは LH 機構と呼ばれる触媒表面に吸着した化学種同士の反応であり、同じ化学種でも吸着サイトが異なることで反応性が異なることがあるので、化学種の吸着サイトを考慮することは反応を理解するうえで重要である。

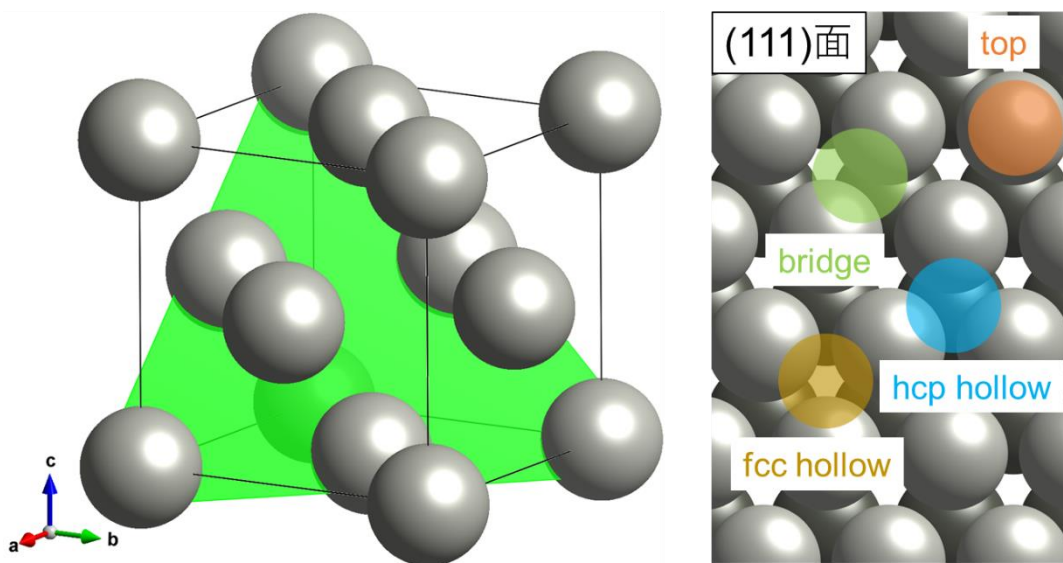


図 1.3 面心立方格子の結晶構造(左)とその(111)表面の吸着サイト(右).

1.4 分子と表面金属の相互作用

固体表面への分子の吸着様式は物理吸着と化学吸着の二通りある。様々な違いはあるが、大きな違いは吸着力の強さと力が働く距離である。図 1.4 に示すように、物理吸着は van der Waals 力が主であり、エネルギーにして約 0.3 eV 以下と弱い。化学吸着は固体表面と気体分子との電子のやり取りによる化学結合が主となっているため、約 0.5 eV 以上と強い。また、物理吸着の場合、原子間距離が 3 Å 以上でも力が働くが、化学吸着の場合はそれよりも近い位置で吸着力が最大となる。

例として白金(Pt)表面への CO の化学吸着を考える。CO には 5σ 軌道という最高被占分子軌道(HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital)と、 2π 軌道という最低空分子軌道(LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital)が存在し、Pt は金属であるため Fermi 準位近傍にバンドが存在する。このため、CO の 5σ 電子が Pt の空軌道へ供与、Pt の電子が CO の 2π 軌道へ逆供与が起きることによって CO と Pt との間に化学結合が出来る。この分子と金属間の供与、逆供与による化学吸着を Blyholder モデルと呼ぶ。図 1.5 にその概略を示す。またこのとき、供与は結合性軌道の電子を失い、逆供与は反結合性軌道に電子を

受け取るため、どちらも C-O 結合を弱める方向に働く。そのため、C-O 結合が金属表面への化学吸着によって解離することもあるが[1-17][1-18]、ほとんどの場合では分子状を保ったまま吸着する。一方、 O_2 ではほとんどの場合、金属表面への化学吸着によって O-O 結合が解離し、原子状酸素(O)として化学吸着し、吸着 $O(O_{ad})$ が出来る。また NO 分子では、圧力や温度条件、吸着サイトによって分子状で吸着したり、解離し原子状で吸着したりする。二酸化炭素(CO_2)の CH_3OH への還元反応や、NO の窒素(N_2)への還元反応においては、C-O あるいは N-O 結合の切断が触媒にとって重要な役割になる。

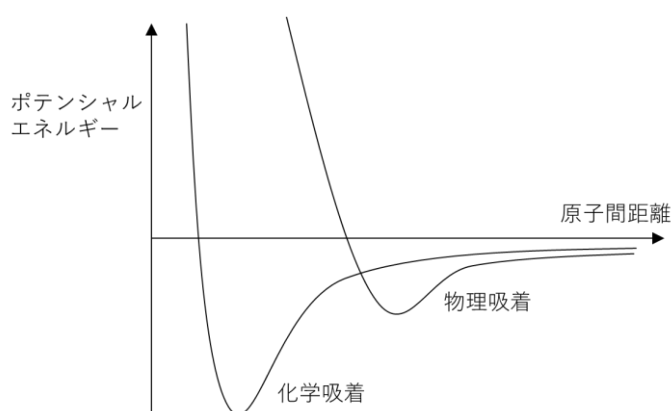


図 1.4 物理吸着と化学吸着の原子間距離に対するポテンシャルエネルギーの概略図

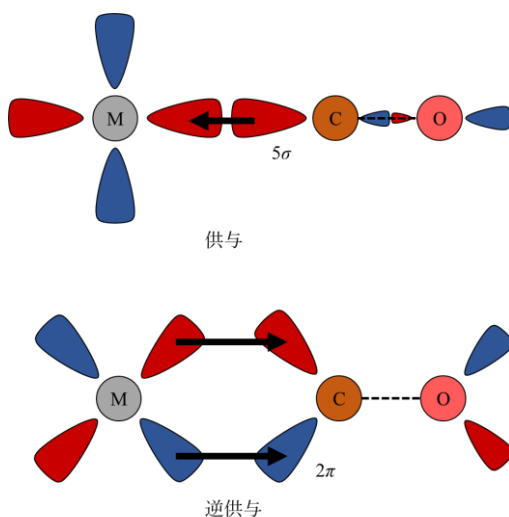


図 1.5 金属に対し分子が吸着する際の電子のやり取りを表す Blyholder モデル.

1.5 表面分析手法

周期表において、第 5 および第 6 周期における第 8, 9, 10 族に位置するルテニウム(Ru)、Rh、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)、Ir、Pt は類似する性質を示すため、まとめて白金族金属(PGM: Platinum Group Metal)と呼ばれる。Pt 等の PGM と CO との相互作用や CO の酸化反応は、三元触媒上で起きている触媒反応を理解するという実用的な観点に加え、比較的単純な系であるためモデル的な触媒反応として理解しやすいという表面科学的な興味を持たれている。そのため Pt 等の貴金属と CO 等の単純な分子の系は、特に前述したように 1960 年代から真空中における単結晶表面を用いた表面科学的な研究が多く行われてきた。表面の原子数に対しバルクの原子数は非常に多く、例えば Avogadro 数(6.0×10^{23})個の原子から成る立方体があったとき、表面積は 2 乗、体積は 3 乗に比例するので、その表面の原子数に対し、バルクの原子数はおよそ 10^8 倍程度にもなる。そのため、表面に関する情報を選択的に得られる手法を適切に使わなければならない。表面分析手法の開発の指針として、Franklin M. Propst は図 1.6 に示すような Propst ダイアグラムを提案している[1-19]。一般的に分析手法は、測定対象に対し何か刺激(入力)を与え、その応答(出力)を観測することで情報を得る。例えば、金属探知機はコイルから磁場を発生させ、磁場の変化を読み取ることで金属の有無を調べる。またレントゲン検査は人体に X 線を照射し、透過した X 線を見ることで人体の情報が得られる。表面分析手法では主に図 1.6 に示す 6 つが入力および出力として用いられる。例えば X 線光電子分光(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)は光(X 線)を入力し、出力された電子を観測する。昇温脱離(TPD: Temperature Programmed Desorption)は熱を入力し、出力された中性粒子を観測する。これら 6 つの入出力のうち、熱や光はバルクへ侵入しやすいため、例えば X 線を入射し、出てくる X 線を測定するような透過あるいは蛍光型の X 線吸収微細構造(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)はバルクの情報が主となる。しかし中性粒子やイオン、電子は物質との相互作用が強くバルクへ侵入しにくいいため、同じ XAFS でも Auger 過程によって出てくる Auger 電子を出力に選べば、Auger 電子は表面近傍から発生したもののみ結晶外部へ出てくるので、表面数原子層程度の表面近傍に限定した情報を選択的に得ることが出来る。このように、入出力をうまく組み合わせることで表面敏感な測定ができる。一方、相互作用しやすいということは大気中の空気とも強く相互作用するため、基本的に表面分析手法は真空中でしかできない制約がある。

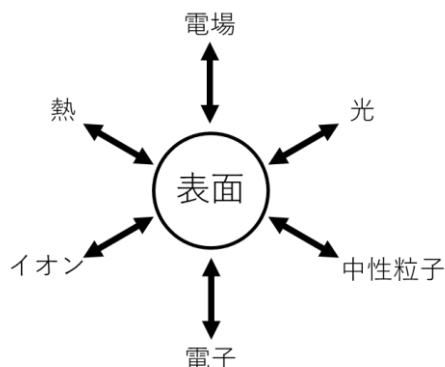


図 1.6 表面分析手法において入出力を表した Propst ダイアグラム.

1.6 その場測定手法

前述のように、表面科学実験は清浄性や再現性のため、また分析手法上の制約から真空中で行われることが多い。しかし、実際に触媒が動作している圧力は大気圧かそれ以上であるため、数値にして少なくとも約 760 Torr 以上である。一方、実験を行っている真空の圧力は数値にしてせいぜい約 10^{-7} Torr であるため、およそ 10^{10} 倍以上もの圧力差がある。そのためこの圧力差を起因として、実際の触媒上で起きている反応や現象と、真空中で見えている反応や現象が異なる可能性があり、後述するように実際にそのような報告もされている。また、仮に大気圧環境で処理や反応を起こした触媒を後から超高真空中で測定する方法でも、反応後や再び真空中に曝したことによって元の状態に戻ってしまったり、また別の状態へ変わってしまったりするなどして触媒がその状態を維持しているとは限らないため、やはり実際の触媒反応についての知見が得られるとは限らない[1-20][1-21]。これも後述するように、実際に超高真空から大気圧に近い圧力に上げて触媒を変化させても、再び超高真空下にすることで可逆的に変化する系も報告されている。そこで近年、実際の大気圧や、大気圧より 3~4 桁ほど小さい圧力である準大気圧(NAP: Near Ambient Pressure)と呼ばれる圧力中における、触媒を直接観測する手法を開発・利用し、実際の触媒上で起きている反応や現象を理解しようという研究が盛んに行われている。そのような測定をその場 (in-situ) 測定と言い、特に反応中の in-situ 測定をオペランド計測と呼ぶ。このオペランド計測によって、これまで真空条件では見えなかったものが見えるようになってきている。

例えば、PGM 上の CO 酸化反応において、実環境において Ru は、実際に三元触媒に用いられている Pt や Pd, Rh に匹敵するくらい高い活性を持っている[1-22]。しかし、真空中においては Ru の活性は低く、なぜ実環境において Ru は高い CO 酸化活性を有しているの

かわからなかった[1-23]-[1-25]。2000年代に入り、H. Overらによって真空中では見られない Ru 酸化物表面が CO 酸化に高い活性を持つことが示唆され[1-26]-[1-28]、さらに同グループは 2005 年、表面 X 線回折法(SXRD: Surface X-Ray Diffraction)によって NAP 条件で CO 酸化反応中の Ru をオペランド計測し、実際に反応中の表面が酸化されていることを報告した[1-29]。XRD とは測定試料に X 線を入射し、結晶中の原子によって回折され、ブラッグの式を満たし干渉した X 線を測定することで結晶構造を知る手法で、SXRD は入射する X 線の角度を浅くすることで X 線を全反射させ、試料表面に限定した構造情報を得る手法である。また、X 線はエネルギーが高ければ気体と相互作用しにくいため、大気圧に近い圧力環境でも測定が出来る。このように、実際の触媒反応について理解するためには実際の環境下で動作している触媒をその場測定することが重要である。

SXRD 以外にもガス雰囲気下でその場測定できる手法はいくつかある。赤外反射吸収分光法(IRAS: Infrared Reflection Absorption Spectroscopy)は古くから用いられている in-situ 測定手法である。IRAS は表面に吸着した分子の振動に対応する赤外線の吸収を見る手法で、赤外線の波数は分子の結合の強さに対応するため、吸着分子の種類や吸着の強さ、吸着サイト等の吸着状態を知ることが出来る。PGM 上の NO+CO 反応において、従来の真空条件では N_2 の生成経路として、NO が解離して原子状窒素(N)が出来、触媒に吸着した $N(N_{ad})$ 同士の反応によって生成する N_2 と、 N_{ad} と吸着 NO の反応で出来た亜酸化窒素(N_2O)から O が解離することによる N_2 生成の二通りが提案されていた[1-30]-[1-34]。一方、NAP 条件における PGM 上の NO+CO 反応において、近年の IRAS による反応中の in-situ 測定で、真空中では見られなかったイソシアネート(NCO: isocyanate)という吸着種が観測されたという報告が幾つかされている[1-35]-[1-41]。しかしながら触媒反応中の表面では、やってきた反応物が即座に反応し、生成物として脱離するため、目まぐるしく化学種の入れ替わりが起きているはずである。そのため、in-situ 測定によって反応中に定常的に見られた化学種が本当に反応に活性であるとは限らず、むしろ反応に関係なく触媒表面に居座っている化学種である可能性もある。実際にこの化学種を報告している複数のグループは、反応に活性な化学種であるとしているグループもあれば[1-36][1-41][1-42]、反応には関与しない化学種であると主張しているグループもあるが[1-35][1-37]-[1-40][1-43]、IRAS による測定だけでは限界があるため、最終的な決着はいまだについていない。

走査型トンネル顕微鏡(STM: Scanning Tunneling Microscope)は触媒表面の電子状態を反映した実空間像を得る手法で、触媒や吸着種に関して原子分解能を有する局所的な構造情報を得ることが出来る。また、手法の原理上は大気圧環境下でも測定可能なため、特に準大気圧以上の圧力環境で測定する STM は高圧 STM (HP-STM: High-Pressure STM)と呼ばれる。準大気圧や大気圧のような高圧環境下では、超高真空中では見られない、吸着種が

高密度な吸着構造を取ることがある[1-44]–[1-48]。また吸着種によって触媒表面が再構成と呼ばれる、より安定な表面構造へ変化する様子[1-49]–[1-51]や、表面が荒れたりクラスタリングしたりする様子[1-52]–[1-56]も報告されており、Cu 上の水性ガスシフト反応($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)では、高圧 CO によって Cu 表面がクラスタリングすることで触媒反応に活性になるという報告がされている[1-52]。しかしながらここで報告されているような高圧にすることで起きる変化は、ガスを排気し再び超高真空にするとほとんど元に戻ってしまう可逆的な変化も存在する[1-49][1-55][1-57]。

XPS は測定試料に X 線を入射し、光電効果によって出てくる光電子の運動エネルギーを分光器によって選別、測定する手法で、原理上触媒や吸着種問わず全ての元素を検出でき、またその元素の化学状態や定量的な情報を得ることが出来る。NAP-XPS は測定試料から分光器までに幾段階かの差動排気を設置することで、ガスによって光電子が散乱されるのを防ぎ、準大気圧中での試料をその場測定出来る手法である。触媒と吸着種を同時に測定できることから、触媒反応中の触媒の化学状態と表面吸着種についての報告が多い[1-58]–[1-62]が、その他にも反応物や生成物であるガスをも検出出来ることから、ガスから触媒活性を判断し、一つの手法で触媒活性と触媒表面の両方を紐づけて議論している報告もある[1-58][1-59][1-63]–[1-65]。また定量分析が出来ることから、ある元素の異なる化学状態について[1-60][1-66][1-67]や、合金系において異なる元素について[1-68]、あるいは元素ごとの化学状態ごとについて[1-61][1-69]–[1-71]存在割合を算出することで、反応ガスの分圧や活性前後で触媒表面がどう変化するかについて報告しているものもある。またさらに、 CO_2 の CH_4 への還元反応において中間体として現れる原子状吸着炭素などの、他の手法では難しい原子状の吸着種を測定した報告[1-62][1-72][1-73]や、不純物などの予期しない元素を報告している例もある[1-63][1-74]。このように NAP-XPS は準大気圧下でも汎用的な測定が出来、様々な用いられ方がなされている。

しかしながらこれらの代表的な準大気圧中でのその場測定手法はどれも万能ではなく、SXR D は吸着種についての情報が、IRAS は触媒や原子状吸着種についての情報が、HP-STM は元素や化学状態についての情報が、NAP-XPS は構造や形態についての情報が得られないため、測定したいものに対して測定手法を適切に選ぶことや、複数の手法を組み合わせることで実験を行うことが重要になる。

1.7 CO による NO 還元反応

1.7.1 三元触媒

自動車の排ガスにはガソリンの不完全燃焼による CO やハイドロカーボンが含まれている。この CO は一酸化炭素中毒を引き起こし、健康被害や最悪の場合、死に至ることもあるため、人体にとって有害である。そのため、Pt や Pd, Rh といった PGM を用いた三元触媒と呼ばれる触媒により、空気中の O₂ で酸化することで無害な CO₂ へと変換している。ガソリンを燃焼する際、ガソリンに対する空気の割合を空燃比と呼ぶ。図 1.7 に示すように、空燃比を増やせば、不完全燃焼によって発生する CO やハイドロカーボン等の有害な物質を減らすことができる。しかし、ガソリンには炭素や水素等の原子以外に、ガソリン精製時に取り除き切れなかった不純物である窒素等の原子が酸化することによって、人体に有害であり環境汚染の原因にもなる窒素酸化物等の不純物由来の酸化物が発生する。さらにエンジン出力の効率の問題から、実際には燃料と O₂ が過不足なく反応する理想的な空燃比である 14.7 程度の理論空燃比で運転される。

このような有害物質は完全に除去することが困難なため、法律によって規制値が決められている。自動車が登場した当初は自動車の台数も少なかったため、有害物質の排出はあまり問題にならなかったが、自動車の台数が増えるにつれてスモッグ等の大気汚染が発生するようになり、1963 年、アメリカで排ガスの削減を定めた大気浄化法が制定され、その後 1970 年に、排ガス中の CO やハイドロカーボン、窒素酸化物(NO_x)の排出削減を定めた大気浄化法改正法が制定された。日本でも 1967 年に公害対策基本法、1968 年に大気汚染防止法と、排ガスを規制する法律が制定された。その後も日本だけでなく、北米やヨーロッパ等世界的に排ガス規制は年々厳しくなっており、日本では 2018 年にさらに新しい規制値へと移行された。このように、環境に対する配慮は高まっており、ガソリン車において有害物質をなるべく排出しない触媒の開発が求められている。

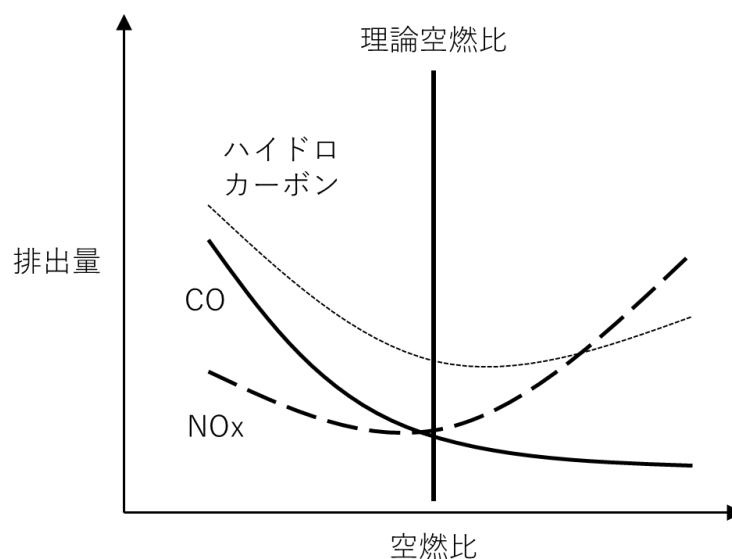


図 1.7 空燃比ごとの CO, NO_x, ハイドロカーボンの排出量の概略図.

1.7.2 NO_x

窒素は様々な酸化数を取るため、数種類の NO_x が存在する。排ガスに含まれる代表的な NO_x の一つに NO がある。NO は空気中の O₂ によって容易に二酸化窒素(NO₂)に酸化され、この NO₂ が紫外線によって光化学反応を起こし、オゾン(O₃)を含む光化学オキシダントと総称される物質に変化することで光化学スモッグを引き起こす。反対に、NO が O₃ と反応することで O₃ 層を破壊してしまうことも知られている。また NO は大気中の O₂ および水と反応して硝酸となり酸性雨の原因にもなるため、環境汚染物質として知られている。NO は三元触媒上での反応において、CO 等と異なり酸化反応ではなく還元反応によって無害化されており、CO やハイドロカーボンが還元剤として働き、無害化される。NO の還元反応によって無害な N₂ のみが生成するのが理想的だが、実際には一部が完全には還元されずに副生成物として人体にも環境にも有害な N₂O が生成してしまう。具体的にはこの N₂O には麻酔効果があり、日本では 2016 年に医療用の目的以外での所持や使用等が禁止されている。また、N₂O は紫外線によって NO に分解され、この NO が O₃ を分解するため O₃ 層を破壊することが指摘されている。さらに、温室効果ガスとして知られる CO₂ の赤外線吸収効果と比べ、N₂O は 300 倍以上もあることが知られている。大気中の N₂O の濃度は徐々に上がってきており、気象庁によると 1990 年でおおよそ 310 ppb だったのが、2017 年には 330 ppb になっている。そのため、NO 等の NO_x の還元反応に関して、多くの NO_x を還元で

きるような高い転化率を有し、なおかつ有害な副生成物を生成しない高い選択率を有した触媒が求められている。

1.7.3 Rh と Ir

Rh は Pt, Pd, Rh のなかで最も NO_x の還元反応に対し活性がある金属であることが知られている[1-75][1-76]。そのため、なぜ Rh が NO_x 還元に対し活性が良いか明らかにする研究が多くされている。Ir は Rh 等と同じく PGM であり、また Rh と同じ第 9 族に属する金属であるため、Rh と似た性質を示すことが期待される。そのため、実用化はされていないが、研究段階では Ir を NO_x 還元触媒として用い、Rh と比較して報告するグループも存在する[1-77]。触媒の作成方法等で活性は若干変わるが、傾向として Rh は NO_x の転化率が高く、Ir は N₂ 選択率が高い[1-78][1-79]ことが知られている。そのため、それぞれについて活性が良い起源を明らかにする研究が行われている。

1.7.4 反応メカニズム

高い転化率および選択率を有する NO 還元触媒を開発するアプローチとして、実際に三元触媒に用いられている Pt や Pd, Rh といった PGM に加え、同じく PGM である Ru や Ir 等の規定された触媒表面を用いて、特に触媒表面に吸着した吸着種やその反応メカニズムに着目し明らかにする表面科学的なアプローチがある。NO の還元反応と同様に三元触媒において重要な触媒反応の一つである、O₂ による CO の酸化反応の場合、反応物は O₂ と CO だけであるため二つの元素しか現れず、また生成物も CO₂ の一つしかないため非常にシンプルである。一方、NO の還元反応は還元剤として H₂ や、排ガス中にも含まれている CO やヒドロカーボンを用いてよく研究が行われている。そのため、扱う元素は 3 種類になり、また生成物に N₂ や N₂O、CO₂ が現れるため CO 酸化反応に比べてより複雑になる。CO による NO の還元反応では、N₂ および N₂O が生成する場合において反応式はそれぞれ式(1.1)、式(1.2)のようになる。



CO による NO の還元反応は、基本的には触媒表面に吸着した吸着種同士の反応である LH 機構で進むと考えられている。式からもわかる通り NO の還元による N₂ あるいは N₂O

生成反応は N-O 結合の切断を経る反応である。この N-O 結合の切断がこの反応における律速段階であるという主張[1-80][1-81]も、N-O 結合の切断以外の N₂ の生成反応等が律速段階であるという主張[1-82][1-83]もあり、一つの焦点として着目されている。

三つの生成物のうち、N₂ の生成反応については三つの説があり、反応では次に示す三つのうち一つあるいは複数の反応によって N₂ が生成すると報告されている。

● N+N 反応

NO の解離によって生成した N_{ad} 同士の会合反応による N₂ の生成は、最もシンプルな N₂ 生成反応として知られている。反応式は次式のように書ける。



この反応によって生成する N₂ は β -N₂ と呼ばれる。N+N 反応による N₂ 生成は、触媒の昇温によって脱離する生成物を調べる TPD と IRAS や XPS 等の触媒表面を観察する手法を組み合わせ報告している例が多い[1-30][1-31][1-33][1-34][1-42]。また、あらかじめ NO や N のみを吸着させた表面を用意し、その昇温脱離スペクトルからこの反応における活性化エネルギーを求めた報告もある[1-84]–[1-86]。それによると Rh では活性化エネルギーはおおよそ 120 kJ/mol と他の反応に比べて大きいため、活性化エネルギーを下げて活性を上げる研究も行われている[1-87]。

● N+NO 反応

N+NO 反応は、NO の解離によって生成した N と表面に吸着した NO との反応による N₂ 生成の反応で、一度中間体として N₂O が出来、それが N₂ と O に解離することで N₂ が生成し、O は触媒表面に残ると考えられている。反応式は次式のように書ける。



この反応によって生成する N₂ は δ -N₂ と呼ばれる。この反応は TPD[1-33][1-34][1-84]や分子線を使った実験[1-82][1-88]–[1-90]、XAFS を使った実験[1-91][1-92]等によって報告されている。活性化エネルギーは Rh の場合でおおよそ 85 kJ/mol と N+N 反応よりも低く[1-84]、実際に N+N 反応による N₂ 生成温度よりも低温から N₂ が生成することが実験的に報告されている[1-33][1-34][1-84]。

またこの反応は吸着 N₂O を経由すると考えられているため、そのまま N₂O として脱離させずに、いかに N₂ へ解離させるかが N₂ 選択率を上げる重要なポイントになる。この反応過程で出来る N₂O は滞在時間が非常に短いため実験的に捉えることは難しい[1-92]。そのため、密度汎関数理論(DFT: Density Functional Theory)計算により反応の過程を調べている例がある[1-83][1-93][1-94]が、反応する NO の吸着サイトや反応経路はそれぞれ異な

っており、統一した見解はまだない。また同位体 N_2O を用いた実験から、 $\text{Rh}(111)$ 上では一度脱離した N_2O が再び触媒表面に吸着し還元されることはないという報告がある[1-95]。

● NCO が関与する反応

NCO を中間体とする反応メカニズムは近年の準大気圧条件において初めて提案されたモデルである。1.6 節で述べたように、この化学種は反応に関与するかしないかについて意見が分かれており、また反応に関与する場合でも生成物が Ir 単結晶では N_2 [1-41]、Rh 担持触媒では N_2O [1-36]が生成すると異なる報告がされている。反応式はそれぞれ(1.5)(1.6)のようになる。



また、それぞれの報告において、 N_2 が生成すると主張するグループは表面の NCO の吸着量が減少すると N_2 の生成速度が増えるという負の相関を、逆に N_2O が生成すると主張するグループは表面の NCO の吸着量が増加すると N_2O の生成速度が増えるという正の相関を主張している。吸着種の存在量と生成物との相関は各素過程の速度定数に依るため、同じ反応でも触媒の金属が変わり、素過程の速度定数が変われば相関も異なる可能性はある。一方、 $\text{N}+\text{NO}$ 反応において中間体である N_2O 等のように、そもそも反応に関与している吸着種であっても、表面滞在時間が短く分光法では捉えられない例も存在する。逆に反応に関与しない吸着種が反応温度領域でただ存在しているだけの可能性もある。つまり、反応温度領域で分光法的に見えている吸着種が必ずしも活性に関与しているとは限らず、また計算等の他の手法による報告もまだないため、NCO が活性種であるというはっきりとした結論は出ていない。

1.7.5 速度論的解析

反応中に見えた吸着種が本当に反応に関与しているのかを調べる方法の一つに速度論的解析がある。速度論的解析は表面吸着種と生成物を定量的に解析する手法で、表面に吸着した化学種 X と Y が LH 機構的に反応する場合、反応速度式は次式のように書ける。

$$r = k\theta_X^a\theta_Y^b \quad (1.7)$$

ここで r は反応速度、 k は速度定数、 θ_X と θ_Y は被覆率、 a と b は反応次数である。

速度論的解析は基本的に実験値を基に解析を行うが、実験値に被覆率を用いるものと活性化エネルギーや前指数因子等の速度定数を用いるものの二通りに分けられる。被覆率を用いる場合は、定温条件において例えば O のみを吸着させた表面に CO を流したり[1-96]、

Nのみを吸着させた表面に NO を流したり[1-92]するように、あらかじめある化学種を吸着させた表面に対し反応物を流す、タイトレーションと呼ばれる実験が行われる。このときのそれぞれの被覆率の時間変化を測定し、それを解析に用いる。またこの場合、あらかじめ吸着させた化学種の単位時間あたりの減少量を反応速度 r として解析に用いる。この解析からは、反応次数や活性化エネルギー等を求めることができる。反応次数は反応の仕方を反映しており、理想的には 1 や 0.5 等の数字を取る。例えば O と CO の反応を考えた時、O と CO が触媒表面上で完全にランダムに反応する場合、反応次数はそれぞれ 1 次である。一方、O が島状の吸着構造を取っており、その縁の O と CO が反応する場合、 θ_O の反応次数は 0.5 になる。O と CO の反応の場合、式(1.7)の両辺対数を取ると次式のようにになる。

$$\ln\left(-\frac{d\theta_O}{dt}\right) = \ln k + a \ln \theta_O + b \ln \theta_{CO} \quad (1.8)$$

ここで、CO は過剰に存在し、反応速度に影響しないと仮定すると次式のように書き直せる。

$$\ln\left(-\frac{d\theta_O}{dt}\right) = \ln k + a \ln \theta_O \quad (1.9)$$

式(1.9)より、 $\ln \theta_O$ を横軸に、 $\ln\left(-\frac{d\theta_O}{dt}\right)$ を縦軸にプロットすることで、傾きから反応次数 a を、切片から速度定数 k を得ることが出来る。

さらに、速度定数 k は活性化エネルギー E_a と前指数因子 A を用いて次式のように書ける。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.10)$$

式(1.10)は Arrhenius の式と呼ばれる。ここで、 R は気体定数、 T は温度である。さらに式(1.10)の両辺対数を取ると次式のようにになる。

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (1.11)$$

式(1.11)より、 T の逆数を横軸に、 $\ln k$ を縦軸にプロットすることで傾きから活性化エネルギー E_a を、切片から前指数因子 A を求めることが出来る。しかしこの方法では、実際の触媒反応のように永続的に起こっている触媒反応と異なり一過性の反応であること、また吸着種の吸着サイトによって反応性が異なることが多いが、吸着サイトまでは考慮されていないことが問題点としてある。

二つ目の方法である、活性化エネルギーや前指数因子を使う方法では、吸着や解離、反応、脱離といった各素過程の速度定数の実験値と圧力を用いて、被覆率や生成物の生成速度、圧力依存性を求めることが出来る。

1.8 目的

前述のように、ガソリン自動車の排ガスには人体や環境にとって有害な CO や NO_x 等の物質が含まれており、大部分は三元触媒によって無害化されるが、その一部は有害な物質のまま排出されてしまう。自動車の排ガスに関する法規制は年々厳しくなり、より環境低負荷なものが望まれている。特に NO_x は N₂ へと還元することで無害化しているが、一部が N₂ へと完全に還元し切れずに排出されてしまうため、問題となっている。そのため、NO_x が触媒上でどのようにして無害なものや有害なものへ変換されているのか理解することが重要であり、それはより環境低負荷な触媒の設計の指針に成り得ると考えられる。

代表的な NO_x の一つに NO があり、これは N-O 結合の切断を伴って N₂ へ変換される。しかし、すべてを N₂ へ変換出来るわけではなく、一部有害な N₂O が排出されることが実触媒において知られており、三元触媒に用いられている金属である Rh や Pd、Pt を使った学術研究においても N₂O が排出されることが報告されている。一方、従来の表面科学的な真空中の実験では Rh を用いた NO 還元反応において N₂O が発生しないため、真空中の実験では実際の触媒反応を再現出来ていないという問題点がある。そのため、実触媒の触媒反応について知見を得るためには、実際の圧力に近い準大気圧条件において反応中の触媒をその場測定する必要がある。

そこで本研究では、白金族金属のなかで特に NO_x の還元活性が高い Rh と N₂ 選択率の高い Ir を対象とし、実際に触媒が動作している環境に近い準大気圧条件において CO による NO 還元反応中の触媒および触媒上に吸着している分子や原子等の吸着種をその場観測定し、反応メカニズムおよび選択率が決まる要因を明らかにすることを目的とした。特に NO の解離およびそれによって生成する原子状の N_{ad} を捉えることが N₂ や N₂O 生成反応を理解する上で重要であると考えられるため、測定手法には原子状吸着種を捉えられる XPS を用いた。また、より現実的な触媒反応について詳細な反応メカニズムを明らかにするため、オペランド計測で得られた実験値を用いて速度論的解析を行うことを試みた。速度論的解析を行うにあたって、試料の温度を直接計測することが必要であるため、試料の温度を直接計測できるようなサンプルホルダーの設計を行った。

1.9 参考文献

- [1-1] Vannice, M. A. The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from H_2/CO Mixtures over the Group VIII Metals IV. The kinetic behavior of CO Hydrogenation over Ni Catalysts. *J. Catal.* **1976**, *44*, 152–162.
- [1-2] Goodman, D. W.; Kelley, R. D.; Madey, T. E.; Yates, Jr. J. T. Kinetics of the Hydrogenation of CO over a Single Crystal Nickel Catalyst. *J. Catal.* **1980**, *63*, 226–234.
- [1-3] Bartholomew, C. H.; Pannell, R. B.; Butler, J. L. Support and Crystallite Size Effects in CO Hydrogenation on Nickel. *J. Catal.* **1980**, *65*, 335–347.
- [1-4] Kieffer, R.; Ramaroson, E.; Deluzarche, A.; Trambouze, Y. React. Kinet. A Comparison of Reactivity in the Synthesis of Methanol from $CO_2 + H_2$ and $CO + H_2$. *Catal. Lett.* **1981**, *2–3*, 207–212.
- [1-5] Robinson, W. R. A. M.; Mol, J. C. Structure and Activity in CO/H_2 of $Cu/ZnO/Al_2O_3$ Methanol Synthesis Catalysts. *Appl. Catal.* **1990**, *60*, 61–72.
- [1-6] Fujita, S.; Usui, M.; Ito, H.; Takezawa, N. Mechanism of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and from Carbon Monoxide at Atmospheric Pressure over Cu/ZnO . *J. Catal.* **1995**, *157*, 403–413.
- [1-7] Normand, F. L.; Barrault, J.; Breault, R.; Hilaire, L.; Kiennemann, A. Catalysis with Palladium Deposited on Rare Earth Oxides: Influence of the Support on Reforming and Syngas Activation and Selectivity. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 257–269.
- [1-8] Shen, W. -J.; Okumura, M.; Matsumura, Y.; Haruta, M. The influence of the support on the activity and selectivity of Pd in CO hydrogenation. *Appl. Catal. A* **2001**, *213*, 225–232.
- [1-9] Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. Gold Catalysts Prepared by Coprecipitation for Low-Temperature Oxidation of Hydrogenation and of Carbon Monoxide. *J. Catal.* **1989**, *115*, 301–309.
- [1-10] Xu, J.; White, T.; Li, P.; He, C.; Yu, J.; Yuan, W.; Han, Y. -F. Biphase Pd-Au Alloy Catalyst for Low-Temperature CO Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10398–10406.
- [1-11] Min, B. K.; Friend, C. M. Heterogeneous Gold-Based Catalysts for Green Chemistry: Low-Temperature CO Oxidation and Propene Oxidation. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2709–2724.
- [1-12] Döbereiner, J. W. *J. für Chem. (Schweigger)*, **1823**, *39*, 1.
- [1-13] Langmuir, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1403.
- [1-14] Eley, D. D.; Rideal, E. K. Parahydrogen Conversion on Tungsten. *Nature* **1940**, *146*, 401–402.

- [1-15] Baxter, R. J.; Hu, P. Insight into why the Langmuir–Hinshelwood mechanism is generally preferred. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4379–4381.
- [1-16] Sheng, H. W.; Kramer, M. J.; Cadien, A.; Fujita, T.; Chen, M. W. Highly optimized embedded-atom-method potentials for fourteen fcc metals. *Phys. Rev. B* **2001**, *83*, 134118.
- [1-17] McCrea, K.; Parker, J. S.; Chen, P.; Somorjai, G. Surface structure sensitivity of high-pressure CO dissociation on Pt(557), Pt(100) and Pt(111) using sum frequency generation surface vibrational spectroscopy. *Surf. Sci.* **2001**, *494*, 238–250.
- [1-18] Starr, D. E.; Bluhm, H. CO adsorption and dissociation on Ru(0001) at elevated pressures. *Surf. Sci.* **2013**, *608*, 241–248.
- [1-19] Park, R. L. Experimental Methods in Catalytic Research. *Academic Press* **1976**, *3*
- [1-20] Zhang, S.; Nguyen, L.; Zhu, Y.; Zhang, S.; Tsung, C. -K.; Tao, F. In-Situ Studies of Nanocatalysis. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 173–11739.
- [1-21] Tao, F.; Nguyen, L.; Zhang, S. Design of a new reactor-like high temperature near ambient pressure scanning tunneling microscope for catalysis studies. *Rev. Sci. Instrum.* **2013**, *84*, 034101.
- [1-22] Cant, N. W.; Hicks, P. C.; Lennon, B. S. Steady-state oxidation of carbon monoxide over supported noble metals with particular reference to platinum. *J. Catal.* **1978**, *54*, 372–383.
- [1-23] Engel, T.; Ertl, G. Elementary Steps in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals. *Adv. Catal.* **1979**, *28*, 1–78.
- [1-24] Lee, H. -I.; White, J. M. Carbon monoxide oxidation over Ru (001). *J. Catal.* **1980**, *63*, 261–264.
- [1-25] Savchenko, V. I.; Boreskov, G. K.; Kalinkin, A. V.; Salanov, A. N. *Kinet. Catal.* **1984**, *24*, 983.
- [1-26] Over, H.; Kim, Y. D.; Seitsonen, A. P.; Wendt, S.; Lundgren, E.; Schmid, M.; Varga, P.; Morgante, A.; Ertl, G. Atomic-scale Structure and Catalytic Reactivity of the RuO₂(110) Surface. *Science* **2000**, *287*, 1474–1476.
- [1-27] Over, H.; Seitsonen, A. P.; Lundgren, E.; Schmid, M.; Varga, P. Experimental and simulated STM images of stoichiometric and partially reduced RuO₂(110) surfaces including adsorbates. *Surf. Sci.* **2002**, *515*, 143–156.
- [1-28] Over, H.; Muhler, M. Catalytic CO oxidation over ruthenium—bridging the pressure gap. *Prog. Surf. Sci.* **2003**, *72*, 3–17.
- [1-29] He, Y. B.; Knapp, M.; Lundgren, E.; Over, H. Ru(0001) Model Catalyst under Oxidizing and Reducing Reaction Conditions: In-situ High-Pressure Surface X-ray Diffraction Study. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21825–21830.

- [1-30] Root, T. W.; Schmidt, L. D.; Fisher, G. B. Nitric oxide reduction by CO on Rh(111): Temperature programmed reaction. *Surf. Sci.* **1985**, *150*, 173–192.
- [1-31] Hopstaken, M. J. P.; Gennip, W. J. H. v.; Niemantsverdriet, J. W. Reactions between NO and CO on rhodium (111): an elementary step approach. *Surf. Sci.* **1999**, *433*, 69–73.
- [1-32] Zaera, F.; Gopinath, C. S. Role of adsorbed nitrogen in the catalytic reduction of NO on rhodium surfaces. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8088–8097.
- [1-33] Fujitani, T.; Nakamura, I.; Kobayashi, Y.; Takahashi, A.; Haneda, M.; Hamada, H. Adsorption and Reactions of NO on Clean and CO-Precovered Ir(111). *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17603–17607.
- [1-34] Nakamura, I.; Kobayashi, Y.; Hamada, H.; Fujitani, T. Adsorption behavior and reaction properties of NO and CO on Rh(1 1 1). *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 3235–3242.
- [1-35] Solymosi, F.; Rasko, J. An infrared study on the formation of isocyanate in the NO + CO reaction on supported Ir catalyst. *J. Catal.* **1980**, *63*, 217–225.
- [1-36] Kondarides, D. I.; Chafik, T.; Verykios, X. E. Catalytic Reduction of NO by CO over Rhodium Catalysts: 3. The Role of Surface Isocyanate Species. *J. Catal.* **2000**, *193*, 303–307.
- [1-37] Ozensoy, E.; Hess, C.; Goodman, D. W. Isocyanate Formation in the Catalytic Reaction of CO + NO on Pd(111): An in Situ Infrared Spectroscopic Study at Elevated Pressures. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8524–8525.
- [1-38] Hess, C.; Ozensoy, E.; Goodman, D. W. Combined in Situ Infrared and Kinetic Study of the Catalytic CO + NO Reaction on Pd(111) at Pressures up to 240 mbar. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2759–2764.
- [1-39] Ozensoy, E.; Hess, C.; Goodman, D. W. Understanding the Catalytic Conversion of Automobile Exhaust Emissions Using Model Catalysts: CO + NO Reaction on Pd(111). *Top. Catal.* **2004**, *28*, 13–23.
- [1-40] Ozensoy, E.; Goodman, D. W. Vibrational spectroscopic studies on CO adsorption, NO adsorption CO + NO reaction on Pd model catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3765–3778.
- [1-41] Fujitani, T.; Nakamura, I.; Takahashi, A.; Haneda, M.; Hamada, H. Kinetics and mechanism of NO reduction with CO on Ir surfaces. *J. Catal.* **2008**, *253*, 139–147.
- [1-42] Kiss, J.; Solymosi, F. The Effect of Adsorbed Oxygen on the Stability of NCO on Rh(111) Studied by Reflection Absorption Infrared Spectroscopy. *J. Catal.* **1998**, *179*, 277–282.
- [1-43] Miners, J. H.; Bradshaw, A. M.; Gradner, P. Direct observation of surface isocyanate (NCO) formation during the CO+NO reaction on Pt{100}. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4909–4912.
- [1-44] Jensen, J. A.; Rider, K. B.; Salmeron, M.; Somorjai, G. A. High Pressure Adsorbate

Structures Studied by Scanning Tunneling Microscopy: CO on Pt(111) in Equilibrium with the Gas Phase. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 1228–1231.

[1-45] Rider, K. B.; Hwang, K. S.; Salmeron, M.; Somorjai, G. A. Structure and Dynamics of Dense Monolayers of NO Adsorbed on Rh(111) in Equilibrium with the Gas Phase in the Torr Pressure Range. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 4330–4333.

[1-46] Vestergaard, E. K.; Thostrup, P.; An, T.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Hammer, B.; Besenbacher, F. Comment on “High Pressure Adsorbate Structures Studied by Scanning Tunneling Microscopy: CO on Pt(111) in Equilibrium with the Gas Phase”. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 259601.

[1-47] Longwitz, S. R.; Schnadt, J.; Vestergaard, E. K.; Vang, R. T.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Harald, B.; Besenbacher, F. High-Coverage Structures of Carbon Monoxide Adsorbed on Pt(111) Studied by High-Pressure Scanning Tunneling Microscopy. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14497–14502.

[1-48] Vang, R. T.; Wang, J. -G.; Knudsen, J.; Schnadt, J.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Besenbacher, F. The Adsorption Structure of NO on Pd(111) at High Pressures Studied by STM and DFT. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14262–14265.

[1-49] Österlund, L.; Rasmussen, P. B.; Thostrup, P.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Besenbacher, F. Bridging the Pressure Gap in Surface Science at the Atomic Level: H/Cu(110). *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 460–463.

[1-50] Thostrup, P.; Vestergaard, E. K.; An, T.; Lægsgaard, E.; Besenbacher, F. CO-induced restructuring of Pt(110)-(1×2): Bridging the pressure gap with high-pressure scanning tunneling microscopy. *J. Phys. Chem.* **2003**, *118*, 3724–3730.

[1-51] Tao, F.; Dag, S.; Wang, L. -W.; Liu, W.; Butcher, D. R.; Salmeron, M.; Somorjai, G. A. Restructuring of hex-Pt(100) under CO Gas Environments: Formation of 2-D Nanoclusters. *Nano. Lett.* **2009**, *9*, 2167–2171.

[1-52] Eren, B.; Zhrebetskyy, D.; Patera, L. L.; Wu, C. H.; Bluhm, H.; Africh, C.; Wang, L. -W.; Somorjai, G. A.; Salmeron, M. Activation of Cu(111) surface by decomposition into nanoclusters driven by CO adsorption. *Science* **2016**, *351*, 475–478.

[1-53] Eren, B.; Weatherup, R. S.; Liakakos, N.; Somorjai, G. A.; Salmeron, M. Dissociative Carbon Dioxide Adsorption and Morphological Changes on Cu(100) and Cu(111) at Ambient Pressures. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8207–8211.

[1-54] Eren, B.; Zhrebetskyy, D.; Hao, Y.; Patera, L. L.; Wang, L. -W.; Somorjai, G. A.; Salmeron, M. One-dimensional nanoclustering of the Cu(100) surface under CO gas in the mbar pressure range. *Surf. Sci.* **2016**, *651*, 210–214.

[1-55] Kim, J.; Noh, M. C.; Doh, W. H.; Park, J. Y. Thermal Evolution and Instability of CO-

- Induced Platinum Clusters on the Pt(557) Surface at Ambient Pressure. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1110–1113.
- [1-56] Eren, B.; Liu, Z.; Stacchiola, D.; Somorjai, G. A.; Salmeron, M. Structural Changes of Cu(110) and Cu(110)-(2 × 1)-O Surfaces under Carbon Monoxide in the Torr Pressure Range Studied with Scanning Tunneling Microscopy and Infrared Reflection Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 8227–8231.
- [1-57] Zhu, Z.; Tao, F. F.; Zheng, F.; Chang, R.; Li, Y.; Heinke, Liu, Z.; Salmeron, M.; Somorjai, G. A. Formation of Nanometer-Sized Surface Platinum Oxide Clusters on a Stepped Pt(557) Single Crystal Surface Induced by Oxygen: A High-Pressure STM and Ambient-Pressure XPS Study. *Nano. Lett.* **2012**, *12*, 1491–1497.
- [1-58] Gustafson, J.; Blomberg, S.; Martin, N. M.; Fernandes, V.; Borg, A.; Liu, Z.; Chang, R.; Lundgren, E. A high pressure x-ray photoelectron spectroscopy study of CO oxidation over Rh(100). *J. Phys.: Condens. Matter* **2014**, *26*, 05503.
- [1-59] Fernandes, V. R.; Bossche, M. V.; Knudsen, J.; Farstad, M. H.; Gustafson, J.; Venvik, H. J.; Grönbeck, H.; Borg, A. Reversed Hysteresis during CO Oxidation over Pd₇₅Ag₂₅ (100). *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4154–4161.
- [1-60] Qadir, K.; Joo, S. H.; Mun, B. S.; Butcher, D. R.; Renzas, J. R.; Aksoy, F.; Liu, Z.; Somorjai, G. A.; Park, J. Y. Intrinsic Relation between Catalytic Activity of CO Oxidation on Ru Nanoparticles and Ru Oxides Uncovered with Ambient Pressure XPS. *Nano. Lett.* **2012**, *12*, 5761–5768.
- [1-61] Divins, N. J.; Angurell, I.; Escudero, C.; Pérez-Dieste, V.; Llorca, J. Influence of the support on surface rearrangements of bimetallic nanoparticles in real catalysts. *Science*, **2014**, *346*, 620–623.
- [1-62] Heine, C.; Lechner, B. A. J.; Bluhm, H.; Salmeron, M. Recycling of CO₂: Probing the Chemical State of the Ni(111) Surface during the Methanation Reaction with Ambient-Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13246–13252.
- [1-63] Calderón, S. K.; Grabau, M.; Óvári, L.; Kress, B.; Steinrück, H. -P.; Papp, C. CO oxidation on Pt(111) at near ambient pressures. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 044706.
- [1-64] Wu, C. H.; Eren, B.; Bluhm, H.; Salmeron, M. B. Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Cobalt Foil Model Catalyst under CO, H₂, and Their Mixtures. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1150–1157.
- [1-65] Toyoshima, R.; Hiramatsu, N.; Yoshida, M.; Amemiya, K.; Mase, K.; Mun, B. S.; Kondoh, H. Catalytic CO oxidation over Pd₇₀Au₃₀(111) alloy surfaces: spectroscopic evidence for Pd ensemble dependent activity. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12657–12660.
- [1-66] Lukashuk, L.; Föttinger, K.; Kolar, E.; Rameshan, C.; Teschner, D.; Hävecker, M.; Knop-

- Gericke, A.; Yigit, N.; Li, H.; McDermott, E.; Stöger-Pollach, M.; Rupprechter, G. Operando XAS and NAP-XPS studies of preferential CO oxidation on Co_3O_4 and $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ catalysts. *J. Catal.* **2016**, *344*, 1–15.
- [1-67] Bukhtiyarov, A. V.; Prosvirin, I. P.; Saraev, A. A.; Klyushin, A. Y.; Knop-Gericke, A.; Bukhtiyarov, V. I. In situ formation of the active sites in Pd-Au bimetallic nanocatalysts for CO oxidation: NAP (near ambient pressure) XPS and MS study. *Faraday Discuss.* **2018**, *208*, 255–268.
- [1-68] Bernardi, F.; Grass, M. E.; Hong, Y. P.; Chang, R.; Jabeen, N.; Zhang, C.; Eichhorn, B. W.; Seo, B.; Alayoglu, S.; Hussain, Z.; Joo, S. H.; Liu, Z. Control of the surface atomic population of $\text{Rh}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ bimetallic nanoparticles supported on CeO_2 . *Catal. Today* **2016**, *260*, 95–99.
- [1-69] Tao, F.; Grass, M. E.; Zhang, Y.; Butcher, D. R.; Renzas, J. R.; Liu, Z.; Chung, J. Y.; Mun, B. S.; Salmeron, M.; Somorjai, G. A. Reaction-Driven Restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd Core-Shell Nanoparticles. *Science*, **2008**, *322*, 932–934.
- [1-70] Michalak, W. D.; Krier, J. M.; Alayoglu, S.; Shin, J. -Y.; An, K.; Komvopoulos, K.; Liu, Z.; Somorjai, G. A. CO oxidation on PtSn nanoparticle catalysts occurs at the interface of Pt and Sn oxide domains formed under reaction conditions. *J. Catal.* **2014**, *312*, 17–25.
- [1-71] Bharathan, V. A.; Jain, R.; Gopinath, C. S.; Vinod, C. P. Diverse reactivity trends of Ni surfaces in Au@Ni core-shell nanoparticles probed by near ambient pressure (NAP) XPS. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 4489–4498.
- [1-72] Koitaya, T.; Yamamoto, S.; Shiozawa, Y.; Takeuchi, K.; Liu, R. -Y.; Mukai, K.; Yoshimoto, S.; Akikubo, K.; Matsuda, I.; Yoshinobu, J. Real-Time Observation of Reaction Processes of CO_2 on Cu(997) by Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Top. Catal.* **2016**, *59*, 526–531.
- [1-73] Roiaz, M.; Monachino, E.; Dri, C.; Greiner, M.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Comelli, G.; Vesselli, E. Reverse Water–Gas Shift or Sabatier Methanation on Ni(110)? Stable Surface Species at Near-Ambient Pressure. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4146–4154.
- [1-74] Jones, T. E.; Wrywich, R.; Böcklein, S.; Carbonio, E. A.; Greiner, M. T.; Klyushin, A. Y.; Moritz, W.; Locatelli, A.; Menteş, T. O.; Niño, M. A.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Günther, S.; Wintterlin, J.; Piccinin, S. The Selective Species in Ethylene Epoxidation on Silver. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3844–3852.
- [1-75] Kobylinski, T. P.; Taylor, B. W. The catalytic chemistry of nitric oxide: II. Reduction of nitric oxide over noble metal catalysts. *J. Catal.* **1974**, *33*, 376–384.
- [1-76] Shelef, M.; Graham, G. W. Why Rhodium in Automotive Three-Way Catalysts? *Catal. Rev.* **1994**, *36*, 443–457.
- [1-77] Nakamura, I.; Fujitani, T. Adsorption Behavior and Reaction Properties of NO and CO on

- Ir(111) and Rh(111). *Catal. Surv. Asia* **2009**, *13*, 22–29.
- [1-78] Wang, A.; Ma, L.; Cong, Y.; Zhang, T.; Liang, D. Unique properties of Ir/ZSM-5 catalyst for NO reduction with CO in the presence of excess oxygen. *Appl. Catal. B* **2003**, *40*, 319–329.
- [1-79] Shimokawabe, M.; Umeda, N. Selective Catalytic Reduction of NO by CO over Supported Iridium and Rhodium Catalysts. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 534–535.
- [1-80] Belton, D. V.; Dimaggio, C. L.; Ng, K. Y. S. $N + N \rightarrow N_2$ Reaction Rates on Rh(111). *J. Catal.* **1993**, *144*, 273–284.
- [1-81] Peden, C. H. F.; Belton, D. N.; Schmieg, S. J. Structure Sensitive Selectivity of the NO-CO Reaction over Rh(110) and Rh(111). *J. Catal.* **1995**, *155*, 204–218.
- [1-82] Gopinath, C. S.; Zaera, F. A Molecular Beam Study of the Kinetics of the Catalytic Reduction of NO by CO on Rh(111) Single-Crystal Surfaces. *J. Catal.* **1999**, *186*, 387–404.
- [1-83] Ishikawa, A.; Tateyama, Y. First-Principles Microkinetic Analysis of NO + CO Reactions on Rh(111) Surface toward Understanding NO_x Reduction Pathways. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 17378–17388.
- [1-84] Root, T. W.; Schmidt, L. D.; Fisher, G. B. Adsorption and Reaction of Nitric Oxide and Oxygen on Rh(111). *Surf. Sci.* **1983**, *134*, 30–45.
- [1-85] Belton, D. N.; DiMaggio, C. L.; Schmieg, S. J.; Ng, K. Y. S. Reaction of Coadsorbed Nitric Oxide and Nitrogen Atoms on Rh(111). *J. Catal.* **1995**, *157*, 559–568.
- [1-86] Hardeveld, R. M. v.; Santen, R. A. v.; Niemantsverdriet, J. W. Formation of NH₃ and N₂ from atomic nitrogen and hydrogen on rhodium (111). *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, *15*, 1558–1562.
- [1-87] Beniya, A.; Ikuta, Y.; Isomura, N.; Hirata, H.; Watanabe, Y. Synergistic Promotion of NO-CO Reaction Cycle by Gold and Nickel Elucidated using a Well-Defined Model Bimetallic Catalyst Surface. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1369–1377.
- [1-88] Zaera, F.; Gopinath, C. S. Evidence for an N₂O intermediate in the catalytic reduction of NO to N₂ on rhodium surfaces. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *332*, 209–214.
- [1-89] Zaera, F.; Gopinath, C. S. On the mechanism for the reduction of nitrogen monoxide on Rh(111) single-crystal surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 646–654.
- [1-90] Wehner, S.; Paffett, M. T.; Zaera, F. Molecular Beam Studies of the Kinetics of the Thermal Conversion of N₂O on Rh(111) Single-Crystal Surfaces. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18683–18692.
- [1-91] Nakai, I.; Kondoh, H.; Shimada, T.; Nagasaka, M.; Yokota, R.; Amemiya, K.; Orita, H.; Ohta, T. N+NO Reaction on Rh(111) Surfaces Studied with Fast Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy: Role of NO Dimer as an Extrinsic Precursor. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25578–25581.
- [1-92] Nakai, I.; Kondoh, H.; Shimada, T.; Nagasaka, M.; Yokota, R.; Katayama, T.; Amemiya, K.;

- Orita, H.; Ohta, T. Mechanism of $\text{N} + \text{NO}$ Reaction on Rh(111) Surfaces: A precursor-Mediated Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 13257–13265.
- [1-93] Paul, J. -F.; Ramirez, J. P.; Ample, F.; Ricart, J. M. Theoretical Studies of N_2O Adsorption and Reactivity to N_2 and NO on Rh(111). *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17921–17927.
- [1-94] Huai, L.; Su, T.; Wen, H.; Jin, X.; Liu, J. NO Reduction by H_2 on the Rh(111) and Rh(221) Surfaces: A Mechanistic and Kinetic Study. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 5410–5419.
- [1-95] Permana, H.; Ng, K. Y. S.; Peden, C. H. F.; Schmieg, S. J.; Lambert, D. K.; Belton, D. N. Adsorbed Species and Reaction Rates for NO – CO over Rh(111). *J. Catal.* **1996**, *164*, 194–206.
- [1-96] Eren, B.; Lichtenstein, L.; Wu, C. H.; Bluhm, H.; Somorjai, G. A.; Salmeron, M. Reaction of CO with Preadsorbed Oxygen on Low-Index Copper Surfaces: An Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy Study. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 14669–14674.

第2章 研究方法

2.1 X線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron spectroscopy)

2.1.1 原理

物質に対し X 線等の電磁波を入射すると、電子が放出される。この現象を光電効果と言
い、このとき出てくる電子を光電子と呼ぶ。単色化した X 線を測定したい試料に入射し、
出てくる光電子の運動エネルギーごとの数を測定する手法が XPS である。入射する X 線に
は、後述する放射光施設で得られる放射光や、実験室で得られる Al K α 線や Mg K α 線の
ような特性 X 線が用いられる。光電子の放出は測定試料の形態を問わないため、気体、液
体、固体の測定が可能である。図 2.1 に示すようにエネルギー保存則より、光電効果により
出てくる光電子の運動エネルギー E'_k は次式で表される。

$$E'_k = h\nu - E_b - \phi \quad (2.1)$$

ここで、 $h\nu$ は入射する X 線のエネルギー、 E_b は放出された電子の結合エネルギー、 ϕ は測
定試料の仕事関数である。この式は真空準位を基準にしたものであるが、実際に XPS を測
定する際は試料の Fermi 準位から出てくる光電子の運動エネルギーを基準とし、そこから
どれだけ運動エネルギーが小さいかで結合エネルギーを求める。そのため、結合エネルギー
 E_b は次のように書き直せる。

$$E_k = h\nu - E_b \quad (2.2)$$

このように、Fermi 準位を基準にすることで、光電子の運動エネルギーから電子の結合エ
ネルギーを求めることができる。元素中の各軌道にある電子の結合エネルギーは元素に依
って固有の値を取るため、結合エネルギーの値から元素の同定が可能である。また、同じ元
素でも化学状態が異なると結合エネルギーもわずかに変化する。この変化量から元素の状
態分析をすることができる。

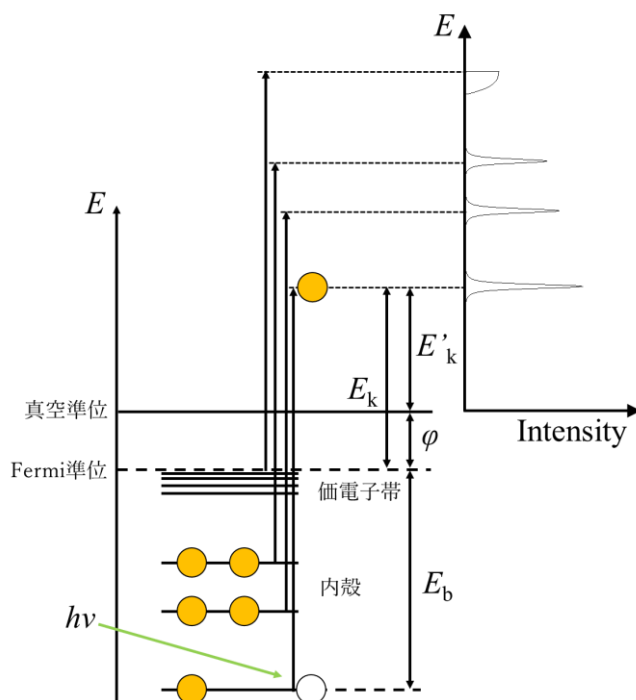


図 2.1 XPS の測定原理の概略図。光電効果によって出てきた内殻電子を検出し、スペクトルとなる。

2.1.2 平均自由行程

測定対象が固体の場合、X 線は試料やエネルギーにより数 μm から数 mm 近くまで侵入するため、固体内部でも光電子は発生する。しかし固体内部で発生した光電子は、固体中の原子により散乱されエネルギーを失ったり進行方向を変えたりするため、結局固体中に吸収されてしまう。結果として、固体外部へ出られる光電子は、固体の表面数 nm 程度で発生した光電子に限られるため、表面に限定された情報が得られる。触媒反応は基本的に触媒表面でしか起こらないため、この XPS の特徴は触媒を観察するうえで有利である。

散乱にはエネルギーを失う非弾性散乱とエネルギーを保持したままの弾性散乱がある。また、電子が非弾性散乱されずに運動できる距離 λ は非弾性散乱平均自由行程 (IMFP: Inelastic Mean Free Path) と呼ばれる。この距離 λ は以下の一般式 TPP-2M によって近似的に表すことができる。

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 \left[\beta \ln(\gamma E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2} \right]} \quad (2.3)$$

ただし、

$$\beta = -0.10 + 0.944(E_p^2 + E_g^2)^{-0.5} + 0.069\rho^{0.1} \quad (2.4)$$

$$\gamma = 0.191\rho^{-0.5} \quad (2.5)$$

$$C = 1.97 - 0.91U \quad (2.6)$$

$$D = 5.34 - 20.8U \quad (2.7)$$

$$U = N_v\rho/M = E_p^2/829.4 \quad (2.8)$$

である。ここで、 N_v は1原子あたりの価電子数、 M は原子量、 E_g は非電導体におけるバンドギャップエネルギー(eV)、 E_p はプラズモンエネルギー(eV)、 ρ は密度(g/cm³)である。例として Ir と Rh について計算したものを図 2.2 に示す。図からわかるように、特に電子のエネルギーが数十～100 eV 程度のときに物質と相互作用しやすいため、IMFP が最も小さくなっている。この傾向は Ir や Rh に限らず、他の金属や化合物でも見られる。実験室で X 線源として使う特性 X 線はエネルギーが固定のため、測定する元素や軌道ごとに光電子の運動エネルギーを変えることはできないが、後述する放射光であれば入射 X 線のエネルギーを自由に変えることができるため、光電子の運動エネルギーが 100 eV 程度になるようにエネルギーを選ぶことでより表面敏感な測定をすることができる。そのため本研究では、多くの実験において光電子の運動エネルギーが 100 eV 程度になるような入射エネルギーを用いている。

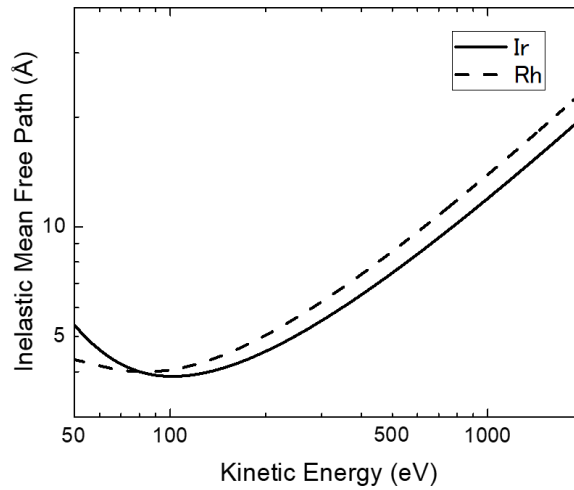


図 2.2 Ir および Rh 結晶中における電子の平均自由行程の運動エネルギー依存性の計算値.

2.1.3 ピーク形状

XPS のピークは、ピークの面積からも情報を引き出すことができる。しかし、結合エネルギーが近い複数のピークが重なったスペクトルが実験的に得られたとき、それぞれのピーク面積を求めることは困難である。そこでピークを再現した数式を用いて、実験的に得られたスペクトルのピーク分割および解析を行った。理想的には、X 線照射により生成した内殻正孔は有限の寿命を持つため、XPS のピーク形状は次式のようにローレンツ型のピークで表される。

$$I(E - E_0; \gamma) = I_0 \frac{\gamma}{\pi} \frac{1}{(E - E_0)^2 + \gamma^2} \quad (2.9)$$

ここで、 2γ はピークの自然幅、 E_0 はピーク位置である。しかし金属の場合、Fermi 準位近傍に無限個の電子-正孔対を励起する遮蔽効果のため、ピークの形状は高エネルギー側に裾を引いた非対称なものとなる。この非対称性は E_0 を閾値としたとき、次式で表される。

$$I_c(E) = |E - E_0|^{\alpha-1} \theta(E_0 - E) \quad (2.10)$$

ここで $\theta(E_0 - E)$ はステップ関数、 α は非対称性指数である。二式を畳み込めば以下の式が得られる。

$$I(E) = \frac{\Gamma(1 - \alpha)}{[(E - E_0)^2 + \gamma^2]^{(1-\alpha)/2}} \cos \left[\frac{\pi\alpha}{2} + (1 - \alpha) \tan^{-1} \left(\frac{E - E_0}{\gamma} \right) \right] \quad (2.11)$$

この式は Doniach-Šunjić 関数と呼ばれ、XPS のピーク形状を表すものとして知られている。さらに、実際に観測されるピークは入射エネルギーの広がりや測定時の分光器上での光電子の運動エネルギーの広がりなどが加わってくる。これらの人工的な広がり正規分布で表現できるため、実際の解析時には上記の Doniach-Šunjić 関数と Gauss 関数を畳み込んだ関数を用いている。

また、実際に観測されるスペクトルは光電子のピークとして観測されるものに加え、バックグラウンドやベースラインと呼ばれるもの重なっている。まずバックグラウンドは、ピークによって引き起こされるピークバックグラウンドと、それ以外の二次電子等の要因によるマトリックスバックグラウンドに分けられる。一般的に XPS ではマトリックスバックグラウンドの影響は小さいため無視できるが、ピークバックグラウンドは、発生した光電子が何回も非弾性散乱によりエネルギーを失って固体外部へ放出されるため、大きいバックグラウンドとなる。真のスペクトルを抽出するために、こうしたバックグラウンドを差し引く方法としていくつかの方法があるが、本研究では一般的に広く用いられている Shirley 法を

採用した。Shirley 法の特徴は、非弾性散乱する光電子の数はピーク強度に比例するが、エネルギー損失量には依存しないというものである。つまり図 2.3 に示すように、ピークより低エネルギー側のバックグラウンドが無い位置での強度を b 、ピークより高エネルギー側のすべてのバックグラウンドを合わせた強度を a としたとき、この間のバックグラウンドの強度が、全ピーク面積に対する点 x から k までのピーク面積に依存するというものである。点 x におけるバックグラウンド強度 $B(x)$ は

$$B(x) = \frac{(a - b)Q(x; k)}{T} + b \quad (2.12)$$

と表される。ここで T は全ピーク面積、 $Q(x; k)$ は区間 x から k までのピーク面積を表し、 $Q(x; k)$ は次式で表される。

$$Q(x; k) = \int_x^k [J(t) - B(t)] dt \quad (2.13)$$

ここで $J(t)$ は実際に観測されたピーク強度である。上記の二式を用いて、まず $B(x) = b$ として計算し、そのときの T_0 および Q_0 を求める。次にこれらを用いて $B(x)_1$ を求め、 T_1 および Q_1 を求める。 T が一定値になるまでこれを繰り返すことで、 $B(x)$ を求めることができる。

ベースラインは、実際に測定したエネルギー領域よりも低エネルギー側におけるピークによるバックグラウンドであるため、一定値と見なせる。本研究では具体的に、ピークより低エネルギー側の測定点 10 点の平均値をベースラインの値とした。

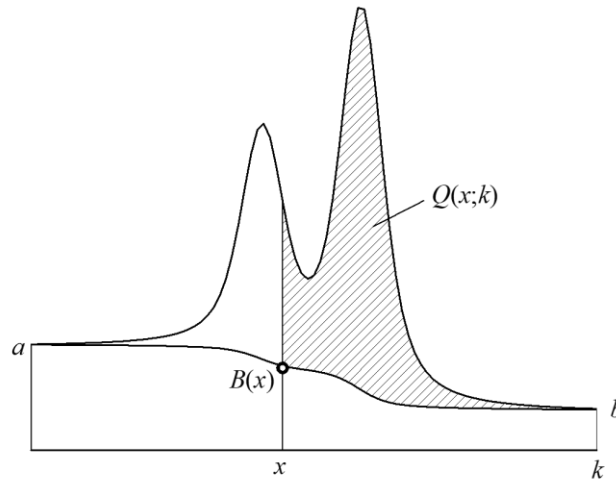


図 2.3 Shirley 型バックグラウンドの求め方を示す模式図.

2.2 放射光 (SR: Synchrotron Radiation)

本研究で用いた NAP-XPS 装置は放射光施設 Photon Factory (PF) BL-13B に準常設されており、XPS 測定時の X 線源として放射光を用いている。装置を含む実験環境については 2.5 節にて詳しく述べる。放射光とは、高速度で運動する電子などの荷電粒子が加速度を受けた際に放射する電磁波のことであり、電子を加速させる施設は PF をはじめ、シンクロトロンと呼ばれる円形加速器が一般的である。このシンクロトロンは大きく分けて 3 つの要素、偏向電磁石、高周波加速空洞、軌道補正用電磁石で構成されている。まず初めに、シンクロトロンとは別に入射器と呼ばれる直線型の加速器から加速された電子が入ってくる。その電子は偏向電磁石によって進行方向を曲げられることで放射光を発する。高周波加速空洞は、放射光を発したことでエネルギーを失った電子にエネルギーを与える装置である。また、安定して電子が周回できるように軌道補正用電磁石で電子の軌道が修正される。実際の放射光施設では、バンチと呼ばれる数百億個の電子の塊を一定の間隔で数百個並べて運転している。そのため、実際にはピコ秒オーダーの光がナノ秒間隔で断続的にやってきているのだが、XPS の測定時間を比べて非常に短いので連続的に発せられる光としてみなせる。

放射光の特徴として、(1)輝度が大きい、(2)指向性が強い、(3)幅広い波長の光を含んでいる、(4)ビーム径が小さい等が挙げられる。(1)について、エネルギーにもよるが、実験室で得られる特性 X 線の輝度と比べ、放射光は 10^{10} 倍も輝度が大きい。(2)について、例えば白熱電球は発せられた光が等方的に広がるが、レーザーポインターの光は広がることなくまっすぐ進む。このように、ある特定の方向にのみ進む光を指向性が強いと言う。指向性が弱いと測定に無関係な方向へも光が進んでしまうが、指向性が強ければ発生した光を効率良く測定に使うことが出来る。(3)について、放射光はエネルギーにしておよそ 0.01 eV 程度の赤外領域から 100 keV 程度の硬 X 線領域まで含んでいる。そのため、XPS 測定時には単色化した放射光を用いるが、測定条件に応じて自由に入射エネルギーを選んで使うことが出来、前述したように光電子の運動エネルギーが 100 eV 程度になるように選べばより表面敏感な測定ができる。(4)について、放射光は電子の塊を発光点とするため非常に小さく、またいくつかのミラーによって集光しているため小さい光となる。指向性と類似するが、光の大きさが小さいほうが光を無駄なく測定に使える。

一般的に、実験に用いられる放射光は、図 2.4 の左に示すように、ひとつの偏向電磁石によって曲げられた際に発せられるものを用いる。しかし、PF BL-13B は図 2.4 の右に示すようにアンジュレーター(undulator)と呼ばれる挿入光源が設けられている。アンジュレーターとは、S 極と N 極を交互にいくつも配置した装置のことで、これにより発生した周期的な磁場中を電子が通ることで電子はローレンツ力により蛇行軌道を取る。これにより、電

子の軌道が曲げられる度に電子から放射光が発生し、いくつも発生した放射光同士が干渉することで特定のエネルギーのみ強い X 線を得ることが出来る。これにより、偏向電磁石で得られる放射光よりさらに強い放射光を得ることが出来る。

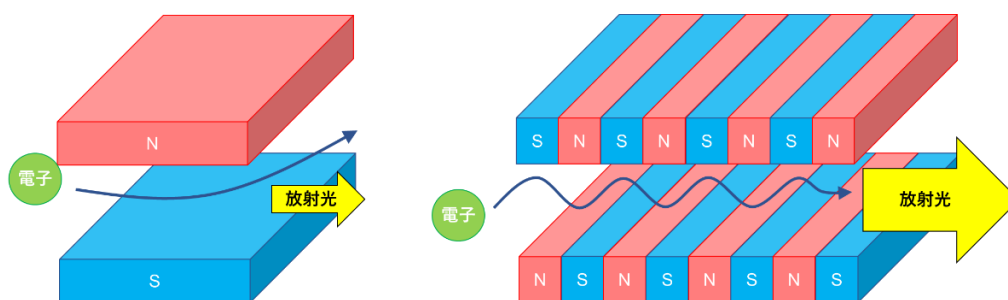


図 2.4 偏向電磁石(左)とアンジュレーター(右)の概略図

2.3 四重極型質量分析法 (QMS: Quadrupole Mass Spectrometry)

質量分析法(MS: Mass Spectrometry)とは、分子等をイオン化しその質量電荷比を測定する方法であり、大きく分けて3つのイオン化部、分析部、検出部から成る。特に今回用いた四重極型質量分析法(QMS: Quadrupole Mass Spectrometry)では、イオン化部は熱したフィラメントから放出される熱電子により分子をイオン化する電子イオン化法と呼ばれる。分析部は四重極と呼ばれるもので、高周波電圧を印加した4本の電極内に生成したイオンを通し、印加する電圧を変えることで特定の質量電荷比を持ったイオンのみを通過させることが出来る。検出部では電子増倍管を用いており、微量量のイオンも検出可能になっている。

質量電荷比とは電荷 z に対する質量 m の値で、 m/z と表される。この電荷 z は1電子分であることが多いが、中には2価以上にイオン化されてしまうものもある。その場合、式からわかるように、例えば質量10の1価のイオンと、質量20の2価のイオンは同じように検出されてしまう。また、イオン化の過程や他分子との衝突などによりイオンが解離してしまうことがある。この解離したイオンはフラグメントイオンと呼ばれ、本来のピーク位置とは異なる位置にピークを与える。このように、質量電荷比は本来の分子1つ分の質量とは異なる場合があるため注意が必要である。

本研究では主に NO, CO, N₂, CO₂, N₂O の5種類の分子を対象に測定を行った。それぞれの分子量はおよそ 30, 28, 28, 44, 44 であり、QMSでの測定上、CO と N₂、CO₂ と N₂O が被ってしまうため区別することができない。これらを区別するため、本研究では同位体の ¹³CO を用いることを検討した。¹³CO を使うことでそれぞれの分子量はおよそ 30, 29, 28,

45, 44 となる。QMS 測定では質量電荷比が 1 でも異なれば十分区別して測定できるため、本研究では ^{13}CO を用いて実験を行った。

2.4 低速電子線回折(LEED: Low-Energy Electron Diffraction)

電子は波としての性質も持っているため、試料に電子を入射すると表面を構成する原子と相互作用し、散乱によって回折像が得られる。また、入射する電子の運動エネルギーを数十～200 eV 程度にすることで電子が試料内部まで進入できず、表面近傍のみの情報を得ることが可能である。ここから得られる回折像によって表面の周期構造を得ることができる。この手法を低速電子線回折(LEED: Low-Energy Electron Diffraction)と呼ぶ。

図 2.5 に LEED の模式図を示す。LEED は電子を打ち出す電子銃とグリッド、蛍光スクリーンからなる。加速電圧よりわずかに小さい電圧(阻止電圧)をかけたグリッドを通すことで弾性散乱された電子のみによって蛍光スクリーンにスポットが観察される。

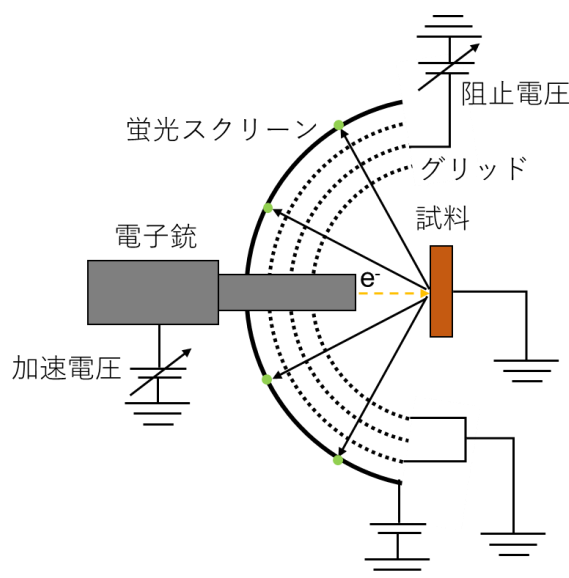


図 2.5 LEED 装置の概略図(左)と実際の観測される LEED パターン(右).

de Broglie 波長と電子の運動エネルギーの式から電子の波長 λ (Å)は

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \sqrt{\frac{150.4}{V}} \quad (2.14)$$

と表される。ここで、 h はプランク定数、 p は運動量、 m は電子の質量、 e は素電荷、 V は

入射電子の加速電圧である。

図 2.6 に示すように、入射された電子は試料最表面の原子と相互作用し、散乱電子が生じる。隣り合った散乱電子の位相が同じとき、電子同士は強め合い、スクリーン上にスポットとして現れる。格子間隔に比べ、試料からスクリーンまでの距離は非常に長いため、散乱電子の進行方向は平行と見なせる。試料の格子間隔を d とすると、次式を満たすときに散乱電子は強め合い、スクリーン上にスポットとして現れる。

$$d \sin \theta = n\lambda \quad (2.15)$$

ただし、 θ は入射電子と散乱電子のなす角度、 n は整数である。加速電圧を 100 V 程度にすることで電子の波長が一般的な金属の格子間隔とおおよそ等しい 1 Å になるため、回折が起きやすくなる。

回折スポットは 2 次元の逆格子を表しており、例えば fcc(111)面のような六回対称表面の周期構造の LEED 回折パターンは図 2.7 のようになる。

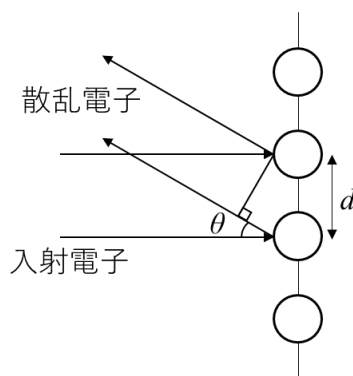


図 2.6 結晶最表面における入射電子と原子の相互作用と散乱電子

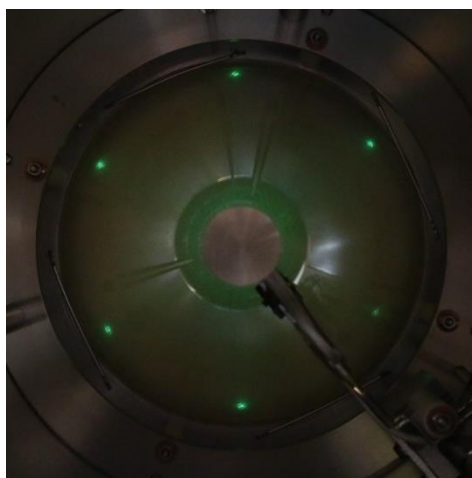


図 2.7 fcc(111)面の LEED 回折パターン

2.5 実験環境

2.5.1 ビームライン

本研究は高エネルギー加速器研究機構 PF BL-13B にて行った[2-1][2-2]。図 2.8 にビームライン光学系の模式図を示す。実験中、図 2.8 中の出射スリットの開口を 100 μm とした。出射スリット 100 μm 、光のエネルギーが数百 eV のとき、光の強度はおよそ 10^{11} 光子/秒である。

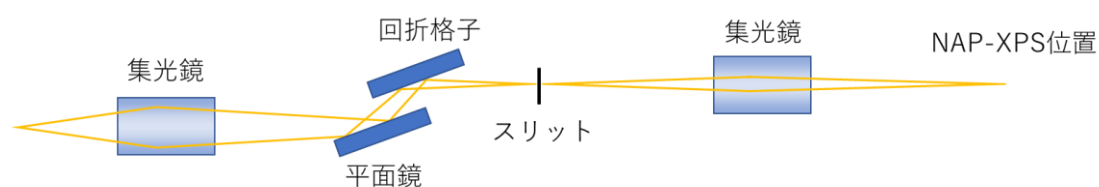


図 2.8 ビームライン 13B の概略図

2.5.2 実験装置

本研究で用いた装置は試料導入槽、試料準備槽、測定槽の 3 つの真空槽から成る[2-3]。試料導入槽では測定槽等を真空中に保ちつつ測定試料の交換を行い、試料準備槽では測定前に試料の清浄化等を行い、測定槽では実際に試料の測定を行った。試料準備槽には試料の清浄化の際に用いるスパッタリング用のアルゴン(Ar)ガスおよびイオン銃とアニーリング用

のタングステン(W)フィラメントがあり、清浄性の確認等のために LEED が取り付けられている。ビームラインと測定槽は厚さ 100 nm の窒化シリコン(Si_3N_4)膜によって仕切られており、ビームラインからやってきた X 線は X 線導入管を通り測定槽へ入る。測定槽には試料加熱用の熱分解窒化硼素(PBN: Pyrolytic Boron Nitride)ヒーターが取り付けられている。

これまでの測定槽における試料の温度測定は、装置側の試料ホルダーに取り付けられた K 型熱電対を用いていた。熱電対は測定部から測定対象まで一本の金属線で繋ぐ必要があるため、一般的に試料輸送型の装置では試料ホルダーに熱電対を付けるなどして間接的に試料の温度を測定している。本装置でも間接的に試料温度を測定していたが、反応実験等を行う上で正確な試料の温度を得られないのは望ましくなく、また速度論的解析を行う上で実験値として試料温度を用いる必要がある。また、試料準備槽では放射温度計により温度測定を行っているが、放射温度計では実際の温度と誤差が出る可能性がある。そのため、測定槽および試料準備槽で試料温度を直接測定できるように試料ホルダーの再設計を行った。また、従来のホルダーはモリブデン(Mo)製であったが、Mo は準大気圧で酸化されると揮発し試料を汚染する問題があった。そのため、試料を汚染しないように SUS304 というステンレス鋼を用いて作製した。さらに、試料の昇降温を行いやすいようにホルダーの体積を減らすことで熱容量を小さくした。測定した温度は熱電対計測デバイス(National Instruments 社製, USB-TC01)を用いて自動的に集計できるようにした。

XPS は光電効果によって放出された光電子の運動エネルギーを測定する手法のため、電子が散乱されることは測定上望ましくない。そのため、XPS の測定は一般的に真空中にて行われる。本研究で用いた NAP-XPS 装置は図 2.9 に示すように、測定槽と分析装置の間に差動排気 4 段階の隔壁を設けることで、測定槽の圧力が 1 Torr 程度でも分析装置部分の圧力を 10^{-7} Torr 程度に保てるようになっている。そのため準大気圧環境での試料を、光電子をほとんど散乱させずにその場測定が可能になっている。特に最も圧力が高い試料部分から 1 段目の隔壁には、アパーチャーと呼ばれる直径 1 mm の穴があるが、このアパーチャーと試料の間をおよそ 1 mm 程度まで近づけることで、ガス中で光電子が通る距離を短くし光電子の散乱を抑えている。前述したように放射光の光は小さく、今回実験を行った PF BL-13B の光の大きさはおよそ数百 μm 程度であるため、試料とアパーチャーを 1 mm 程度まで近づけることが出来、また出てきた光電子もほとんどがアパーチャーの穴を通ることが出来る。光電子の測定には同心半球型分光器(Omicron 社製, EA125HP)を用いている。また、差動排気部に QMS (HIDEN 社製, HAL201)を取り付けており、XPS 測定と同時にアパーチャーを通して試料近傍のガスのみを測定することができる。

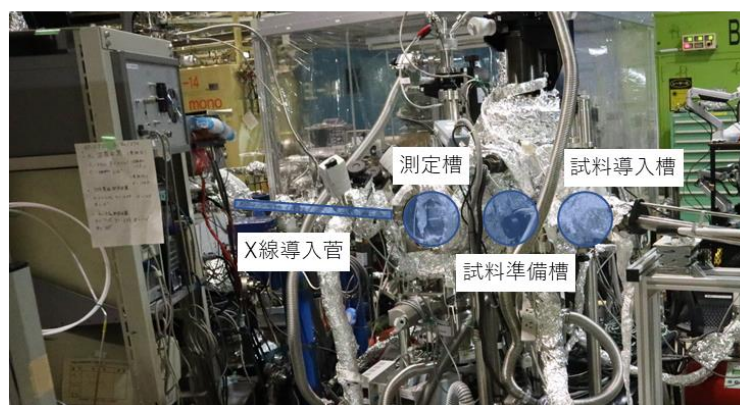
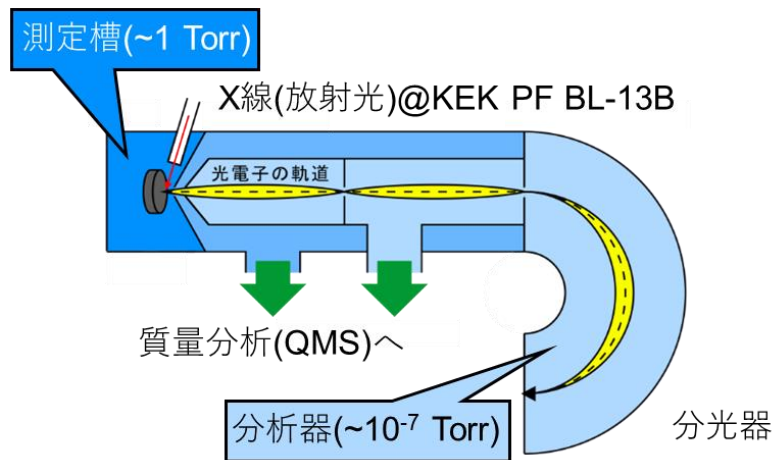


図 2.9 NAP-XPS 装置の模式図(上)と上から見た装置(中)と横から見た装置(下).

2.6 参考文献

- [2-1] Toyoshima, A.; Tanaka, H.; Kikuchi, T.; Amemiya, K.; Mase, K. Present Status of a New Vacuum Ultraviolet and Soft X-Ray Undulator Beamline BL-13A for the Study of Organic Thin Films Adsorbed on Surfaces. *J. Vac. Soc. Jpn.* **2011**, *54*, 580–584.
- [2-2] Toyoshima, A.; Kikuchi, T.; Tanaka, H.; Mase, K.; Amemiya, K.; Ozawa, K. Performance of PF BL-13A, a vacuum ultraviolet and soft X-ray undulator beamline for studying organic thin films adsorbed on surfaces. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2013**, *425*, 152019–152022.
- [2-3] Toyoshima, R.; Yoshida, M.; Monya, Y.; Kousa, Y.; Suzuki, K.; Abe, H.; Mun, B. S.; Amemiya, K.; Kondoh, H. In Situ Ambient Pressure XPS Study of CO Oxidation Reaction on Pd(111) Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 18691–18697.

第3章 NAP 条件での Ir(111)表面上における NO+CO 反応

3.1 要旨

準大気圧下での Ir(111)上の CO による NO 還元反応について、NAP-XPS と MS を用いてオペランド計測を行った。 $P_{\text{NO}}=50$ mTorr、 $P_{\text{CO}}=10$ mTorr 条件では、明確に二つの反応による N_2 生成が見られ、一つは吸着 N と Ir 原子真上に吸着した NO の反応、もう一つは吸着 N 同士の反応であることが分かった。Ir 原子真上に吸着した NO は CO と競合的に吸着しているため、前者の反応は CO 圧が小さいときはより低温で起きるが、CO 圧が高いときはより高温で反応が起きることが分かった。一方、後者の反応は CO 圧に依らず、およそ 400°C から反応が起こり始めた。また、前者より後者の反応による N_2 生成量のほうが多かった。

3.2 緒言

3.2.1 Ir 触媒

自動車の排ガスには CO や NO などの有害物質が含まれているため、白金族金属を用いた三元触媒によって酸化・還元することで無害化している。一方、NO の還元反応は、特に希薄燃焼条件と呼ばれる酸素過剰雰囲気において、主生成物である N_2 以外に副生成物として N_2O が生成する。この N_2O は人体に有害であり大気汚染の原因にもなるため、 N_2O を出さない、高 N_2 選択性触媒が望まれている。

白金族金属のひとつである Ir は他の白金族金属や貴金属と比べ、酸素過剰雰囲気でも高い N_2 選択性を示すことが知られている[3-1][3-2]。そのため、Ir は高 N_2 選択性触媒として期待され、微粒子[3-3]–[3-15]や単結晶[3-16]–[3-23]等、様々な形態の触媒を用いて研究が行われてきた。

3.2.2 Ir 単結晶を用いた研究

単結晶を用いた研究は 1970 年代からこれまで、超高真空から準大気圧まで広い圧力領域で CO 吸着や NO 吸着、NO+CO 反応等に関する研究が行われてきた。特に(111)単結晶表面上の研究では、CO は top サイトにのみ吸着し(CO_{top})、CO ガス導入圧に応じて $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ - 1\text{CO}_{\text{top}}$ (0.33 ML), $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{R}30^\circ - 7\text{CO}_{\text{top}}$ (0.58 ML), $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})\text{R}30^\circ - 19\text{CO}_{\text{top}}$ (0.70 ML)と吸着構造を変えること等が報告されている[3-24]–[3-28]。また NO は top サイトと hollow サイトに吸着し $(2 \times 2) - 3\text{NO}$ 構造を取り、hollow サイト

に吸着した NO は N_{ad} や O_{ad} といった解離吸着種を生成し、解離吸着種はともに hollow サイトに吸着すること等が報告されている[3-29]–[3-34]。反応メカニズムに関して Fujitani らは TPD による超高真空中の反応実験において、 N_2 の生成経路として 471 K での N_{ad} と NO_{top} による不均化反応、574 K での N_{ad} と N_{ad} による再結合反応の二通りあると報告されている[3-17]。一方、同グループは準大気圧条件での IRAS 実験において、反応中間体として NCO が存在すること、また速度論的解析から NO の解離が反応全体の律速になっていることを提案している[3-19]。以上から、Ir(111)単結晶上では計三通りの N_2 生成経路が提案されているが、より現実に近い環境においてどの反応が最も N_2 生成に寄与しているか、また律速段階についても解離吸着種等の明確な実験結果は与えられておらず、明らかになっていない。また、上述のように、従来の実験環境である超高真空条件と、実触媒が動作する環境である準大気圧条件では起こる現象が異なる可能性がある。そのため、準大気圧条件での触媒観察は実触媒上での反応を理解するうえで重要である。

3.2.3 目的

本研究では、実際の圧力環境に近い準大気圧条件において反応中の触媒を観察可能な NAP-XPS と触媒活性が観察可能な MS を用いて、NO の解離や活性前後の触媒表面を観察し、準大気圧条件での律速段階や N_2 生成経路について明らかにすることを目的とした。

3.3 実験方法

NAP-XPS および MS の測定は高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-13B に準常設してある装置にて行った[3-35]。装置の詳細は 2.5 節で示した通りである。実験には Ir(111) 円盤型単結晶(MaTeck 社製, 直径 10 mm×厚さ 1 mm, 純度 99.999%)を用いた。一般的に単結晶の表面は空気中に置いていると炭素由来の物質によって汚染され、そのまま使うと再現性が取れない等の問題があるため、実験前には必ず清浄化を行った。具体的には Ar 圧 5.0×10^{-7} Torr、室温、3 keV でスパッタリングし、約 880 °C でアニーリング、必要に応じて酸素圧 5.0×10^{-7} Torr、約 780 °C で O_2 をし、これを繰り返すことで表面を清浄化した。表面の清浄性は、LEED の回折パターンによって(111)面であること、および XPS によって Ir 以外の元素が存在しないことを確認した。ガスは、NO ガス(高千穂化学工業社製, 純度 99.9%)および ^{13}CO ガス(Linde Material 社製, 純度 99.99%, 同位体比 99%)を小分け容器に移し、バリアブルリークバルブを通して圧力を調整し、装置へ導入した。MS では質量電荷比(m/z)を測定するが、 N_2 と ^{12}CO および N_2O と $^{12}CO_2$ はともに質量電荷比が同じであるため見分けがつかない。そのため、今回は ^{12}CO ではなく同位体の ^{13}CO を用い

て実験を行った。MS のみの実験では昇温速度をおよそ 10 °C/min で一定にして測定を行った。一方、XPS との同時測定では、XPS を測定する温度で一度昇温を止め XPS を測定し、XPS の測定が終わったら再び目的の温度まで昇温することを繰り返して実験を行った。XPS 測定時の入射エネルギーは、最も表面敏感になるように、測定領域ごとに光電子の運動エネルギーがおよそ 100 eV 程度になるように設定した。具体的には、Ir 4f_{7/2}, C 1s, N 1s, O 1s でそれぞれ 160, 400, 500, 650 eV のエネルギーを用いた。結合エネルギーは Ir(111) 単結晶のフェルミ準位で補正した。また、すべてのピークはガスによる減衰の影響を無くするためベースラインおよび Ir 4f_{7/2} のピーク面積で規格化を行った。XPS のフィッティングは fitt というソフトを用いて、Doniach-Šunjić 関数に実験上の広がりを考慮して Gaussian を畳み込んだ関数と Shirley 法によるバックグラウンドでフィッティングを行った。

3.4 結果と考察

3.4.1 MS による触媒活性の観察

はじめに、触媒の活性試験を行った。図 3.1 は、 $P_{\text{NO}}=50$ mTorr、 $P_{\text{CO}}=(\text{a}) 10, (\text{b}) 30, (\text{c}) 250$ mTorr 条件において Ir(111)単結晶の温度を昇温速度一定で 50 °C から 470 °C まで上げた時の MS である。50 °C から徐々に NO と CO が減少しているのは、反応とは関係なく、装置の排気による影響である。まず $P_{\text{CO}}=10$ mTorr 条件の図 3.1(a)から、280 °C から N₂ と CO₂ が生成し、触媒が活性化する様子が見られた。また、これに伴わずかに N₂O も生成した。これらはさらに温度を上げると昇温に応じて直線的に増加していった。さらに温度を上げ 400 °C に達すると、N₂ および CO₂ の生成量がそれまでの線形より大きく増加した。一方で、N₂O の生成量は温度に対し線形のまま増加し続けた。このことから、N₂ の生成経路が二通りあることが示唆された。一方、 $P_{\text{CO}}=30$ mTorr および 250 mTorr 条件の図 3.1(b), (c)では、N₂ および CO₂ の生成は 400 °C の一箇所のみであった。さらに、 $P_{\text{CO}}=30$ mTorr 条件では N₂ の生成に伴って N₂O もわずかに生成したのに対し、 $P_{\text{CO}}=250$ mTorr 条件では、今回実験した温度領域では N₂O は生成しなかった。このことから、N₂ の生成経路には二通りあり、一つは N₂O の生成を伴い、CO 圧に依存して活性化温度が高温側へ変化する経路、もう一つは N₂O の生成を伴わず、CO 圧に依らずおよそ 400 °C で活性化する経路であることが示唆された。

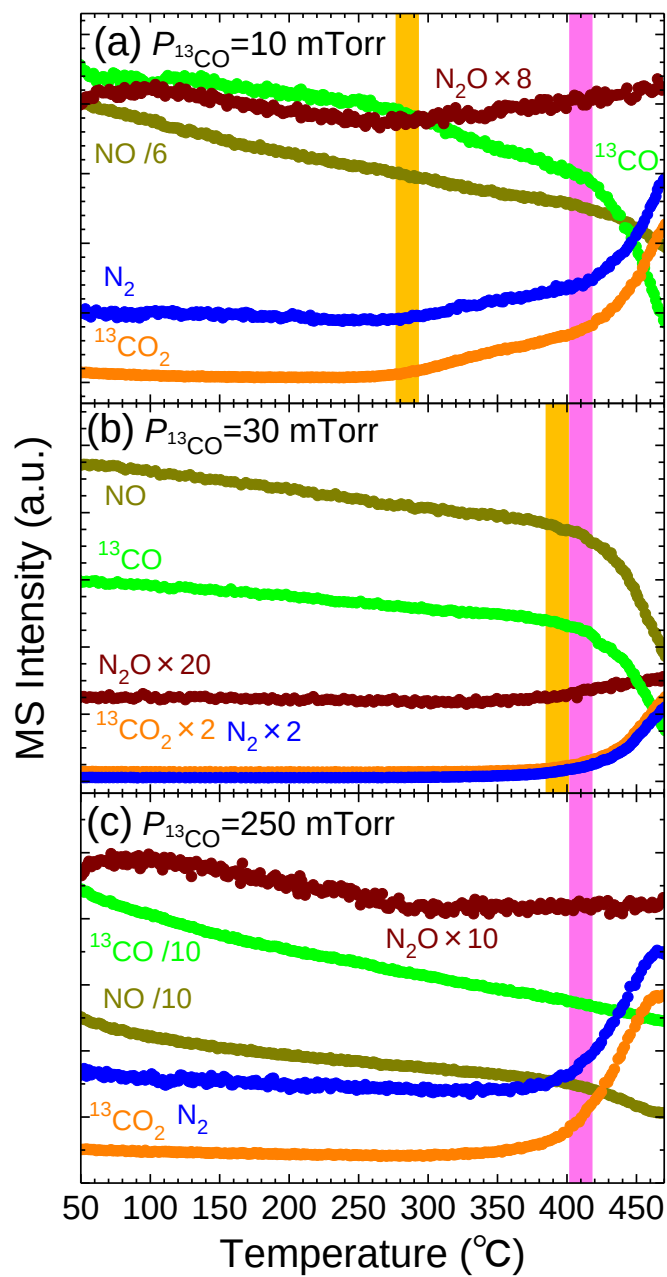


図 3.1 NO 圧 50 mTorr, CO 圧(a)10 mTorr, (b)30 mTorr, (c)250 mTorr 条件における Ir(111)の触媒活性の温度依存性. オレンジの帯は N_2O が生成し始めた温度領域を, ピンクの帯はいずれの条件についても N_2 が生成し始めた温度領域を示している. Reprinted with permission from [1]. Copyright 2019 American Chemical Society.

3.4.2 $P_{\text{NO}}=50$ mTorr、 $P_{\text{CO}}=10$ mTorr での NAP-XPS と MS による同時観察

続いて先ほどの条件の中から、明確に N_2 および CO_2 の活性化温度が二箇所観測された $P_{\text{NO}}=50$ mTorr、 $P_{\text{CO}}=10$ mTorr 条件を選び、NAP-XPS による触媒表面と MS による触媒活性の同時観察を行った。図 3.2 は $P_{\text{NO}}=50$ mTorr、 $P_{\text{CO}}=10$ mTorr 条件において室温から 518 °C まで温度を上げた時の O 1s, N 1s, C 1s, Ir 4f_{7/2} 領域の XPS である。反応ガスの圧力調整は手動でやるため、分圧が小さい CO から先に導入した。

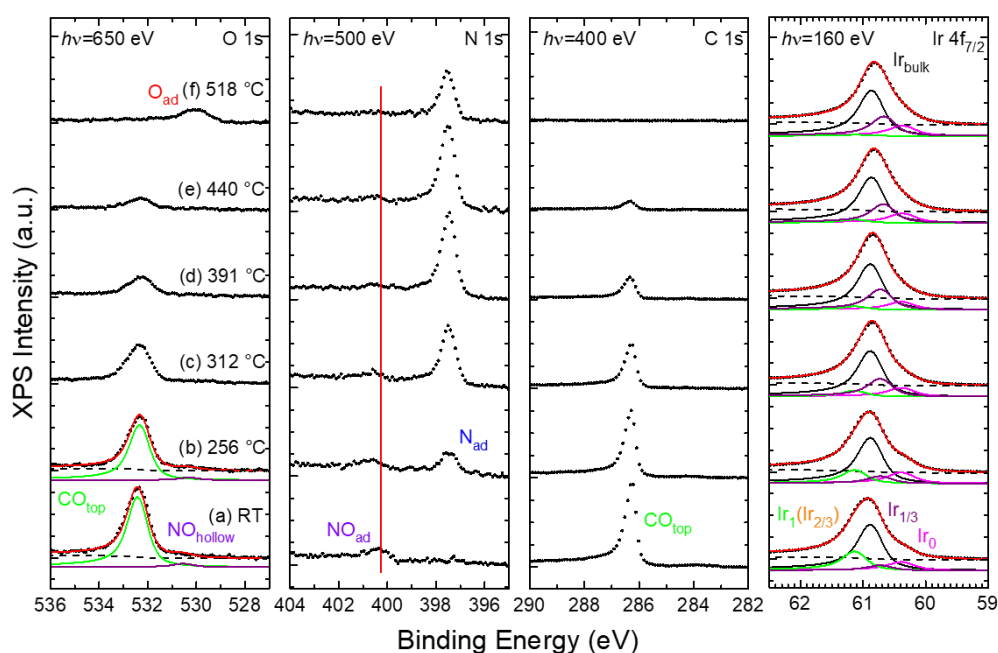


図 3.2 NO 圧 50 mTorr, CO 圧 10 mTorr 条件における反応中の Ir(111)表面の XPS スペクトル(上)と Ir 4f_{7/2} 表面成分の帰属モデル(下). Reprinted with permission from [1].

Copyright 2019 American Chemical Society.

過去の研究から[3-23]、Ir(111)表面に CO のみを準大気圧条件で吸着させると CO は top サイトのみに吸着し、C 1s 領域および O 1s 領域ではそれぞれ 286.3 eV, 532.3 eV にピークを持つことが報告されている。そのため、室温で見られた C 1s 領域の 286.3 eV および O 1s 領域の 532.3 eV にピークは top サイトに吸着した CO (CO_{top})に対応するものと分かった。次に、Ir(111)表面に NO を準大気圧条件で吸着させると、N 1s 領域では吸着 NO (NO_{ad})に対応する非対称なピークが 400.3 eV 付近に、O 1s では hollow サイトに吸着した NO (NO_{hollow})が 530.5 eV、top サイトに吸着した NO (NO_{top})が 532.5 eV に現れることが報告されている[3-23]。従って N 1s 領域の 400.3 eV の小さなピークは NO_{ad}に対応し、また O 1s 領域の 530.5 eV のピークが NO_{hollow} に対応するものと分かった。O 1s 領域において NO_{top} は 532.5 eV にピークを持つため、CO_{top} と被ってしまうが、top サイトに競合的に CO と NO が吸着した場合、CO のほうが優先的に吸着するため[3-17]、ここでは NO_{top} は存在せず、NO_{hollow} だけであると考えられる。

先行研究[3-23]より、Ir はバルク成分のピークと表面成分のピークをそれぞれ 60.85 eV, 60.35 eV に持つ。また、CO_{top} が吸着した Ir 表面原子は 61.1 eV、NO_{hollow} が一つ吸着した Ir 表面原子は 60.7 eV、NO_{hollow} が二つ吸着した Ir 表面原子は 61.1 eV、NO_{top} が一つ吸着した Ir 表面原子は 61.7 eV にピークを出す。各化学種の結合エネルギーと、バルク成分の結合エネルギーを基準としたときの core-level shifts (CLSs)を表 3.1 に示す。

表 3.1 各 Ir 4f_{7/2} 成分の結合エネルギーと CLSs.

吸着種	結合エネルギー (eV)	CLSs
なし	60.35	-0.50
CO _{top}	61.1	+0.25
1-NO _{hollow}	60.7	-0.15
2-NO _{hollow}	61.1	+0.25
NO _{top}	61.7	+0.85

今回の実験結果では、Ir 4f_{7/2} のピークは 4 成分に分割することができ、バルク成分のピーク位置 60.85 eV を基準に、CLSs はそれぞれ-0.50, -0.15, 0, +0.25 eV となった。先行研究から、-0.50 eV のピークは何も吸着種が吸着していない Ir 表面原子(Ir₀)、-0.15 eV のピークを NO_{hollow} が 1 つ吸着したときの Ir 表面原子(Ir_{1/3})、+0.25 eV のピークを CO_{top} が吸着したときの Ir 表面原子(Ir₁)あるいは NO_{hollow} が 2 つ吸着した Ir 表面原子(Ir_{2/3})と帰属した。また、NO_{top} が吸着した際の Ir 表面原子の CLSs は+0.85 eV となるため、ここからも

NO_{top} は存在しないことが分かる。

続いて温度を上げ 256 °C にすると、N 1s 領域において 397.5 eV に新たなピークが現れた。先行研究より、これは NO が解離し、hollow サイトに吸着した原子状吸着窒素(N_{ad})と帰属された[3-17][3-23]。Ir(111)上では NO_{hollow} が N_{ad} と O_{ad} へ解離するが、超高真空での実験において共吸着している CO_{top} が少なくとも 0.33 ML 以下では NO は hollow サイトに吸着することができると報告されている[3-17]。そのため、昇温によって CO_{top} が脱離し、CO_{top} の吸着量が下がったことによって NO_{hollow} が吸着できるようになり、吸着した NO_{hollow} が解離したことによって N_{ad} が生じたと考えられる。NO が解離すると N_{ad} と同時に O_{ad} が生じるが、これは CO_{top} と反応し CO₂ となって触媒表面から取り除かれたと考えられる。しかしこの反応は O_{ad} が生じたときのみにかかる反応であり、O_{ad} が取り除かれた後は空いたサイトに CO などが吸着したりするため連続的な触媒反応にはならないと考えられる。また N 1s において NO_{ad} に対応するピーク位置が少し高エネルギー側にシフトしていることが分かる。これは吸着サイトが異なる NO_{top} が増えたことに対応するものであると考えられ、NO_{hollow} は解離により減少し、NO_{top} は CO_{top} が減少したことにより吸着できるようになったと考えられる。本来であれば O 1s および Ir4f_{7/2} 領域に NO_{top} に由来するピークが見えるはずだが、CO_{top} 等と比べてピーク強度が非常に弱いので埋もれてしまっていて見えないと考えられる。

さらに触媒の温度を上げていくと CO_{top} の吸着量は小さくなり、518 °C まで温度を上げると、CO_{top} は観測できなくなった。それに伴い、O 1s 領域では新たに 530.0 eV に新たなピークが現れたが、これは O_{ad} に帰属された[3-36]。CO_{top} の吸着量が減ったことによって触媒表面から取り除かれる速度が遅くなったため、O_{ad} が触媒表面に残ったと考えられる。また、今回の実験では反応中間体とされている NCO に帰属されるピークは見られなかった。

次に吸着種の被覆率を求めた。手順としては、各吸着種のピークをフィッティングしピーク面積を求め、ガスによる光電子の減衰効果を無くするため Ir の全ピーク面積で規格化し、最後に Ir のピークフィットの結果を基準にして求めた定数を各吸着種のピーク面積に掛けて被覆率に変換した。

まず、各吸着種のピークフィッティングを行った。パラメーター等は先行研究[3-23]を参考にして行った。CO_{top} のピーク面積は C 1s から、NO_{ad} と N_{ad} は N 1s から、O_{ad} は O 1s から求めた。CO は top サイトにしか吸着しないため、CO_{top} の被覆率 θ_{CO} は各ピーク成分のピーク面積を $PA(X)$ としたとき、次式に示すように全表面 Ir 成分のピーク面積に対する Ir₁ のピーク面積で算出できる。

$$\theta_{\text{CO}} = \alpha_{\text{C}} \times PA(\text{CO}_{\text{top}}) = \frac{PA(\text{Ir}_1)}{PA(\text{Ir}_0) + PA(\text{Ir}_{1/3}) + PA(\text{Ir}_1)} \quad (3.1)$$

ここで α_{C} は $PA(\text{CO}_{\text{top}})$ を被覆率に換算する際の定数である。ただし、 $\text{NO}_{\text{hollow}}$ の吸着量は CO_{top} の吸着量と比べてとても小さいため、 Ir_1 と同じ結合エネルギーを持つ $\text{Ir}_{2/3}$ の影響は無視している。昇温に現れる N_{ad} や O_{ad} は $\text{Ir}_{2/3}$ の位置にピークを持つため、室温において式(3.1)を使って α_{C} を求め、各温度において求めた $PA(\text{CO}_{\text{top}})$ に α_{C} を掛けることで θ_{CO} を求めた。

同様にして、 NO_{ad} および N_{ad} の被覆率を求めた。256 °Cにおいて $\text{NO}_{\text{hollow}}$ は非常に少ないため $\text{Ir}_{1/3}$ は全て N_{ad} の吸着に由来するものと仮定すると、 θ_{Nad} は次式のように書ける。

$$\theta_{\text{Nad}} = \alpha_{\text{N}} \times PA(\text{N}_{\text{ad}}) = \frac{PA(\text{Ir}_{1/3}) \times \frac{1}{3}}{PA(\text{Ir}_0) + PA(\text{Ir}_{1/3}) + PA(\text{Ir}_1)} \quad (3.2)$$

ここで α_{N} は $PA(\text{N}_{\text{ad}})$ を被覆率に換算する際の定数である。さらにここで求めた α_{N} を $PA(\text{NO}_{\text{ad}})$ に掛けることで θ_{NOad} を算出した。

θ_{Oad} は、O 1s から求めた CO_{top} のピーク面積と O_{ad} のピーク面積を比較することで被覆率を算出した。

また、電子は波の性質も持っているため、特に光電子の運動エネルギーが 100 eV 程度するとき、光電子は近くの光電子と干渉し、強度が強くなるところや弱くなるところが現れる。この効果を光電子回折(PED: Photoelectron Diffraction)と呼ぶ。被覆率を求める定量的な分析の際にそのような影響があると望ましくないため、PED の影響の有無を調べた。図 3.3(a)に入射エネルギーを変えた時の Ir 4f_{7/2} スペクトル、(b)にそのスペクトルをフィッティングして得られたピーク面積と、そこから求めた CO_{top} の被覆率を示す。 Ir_{CO} は CO_{top} が吸着した Ir 表面原子を表している。被覆率 θ_{CO} は次式から求めた。

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{PA(\text{Ir}_{\text{CO}})}{PA(\text{Ir}_0) + PA(\text{Ir}_{\text{CO}})} \quad (3.3)$$

図 3.3(b)より θ_{CO} に入射エネルギー依存性はほとんどなく、PED による影響は無視できることが分かった。

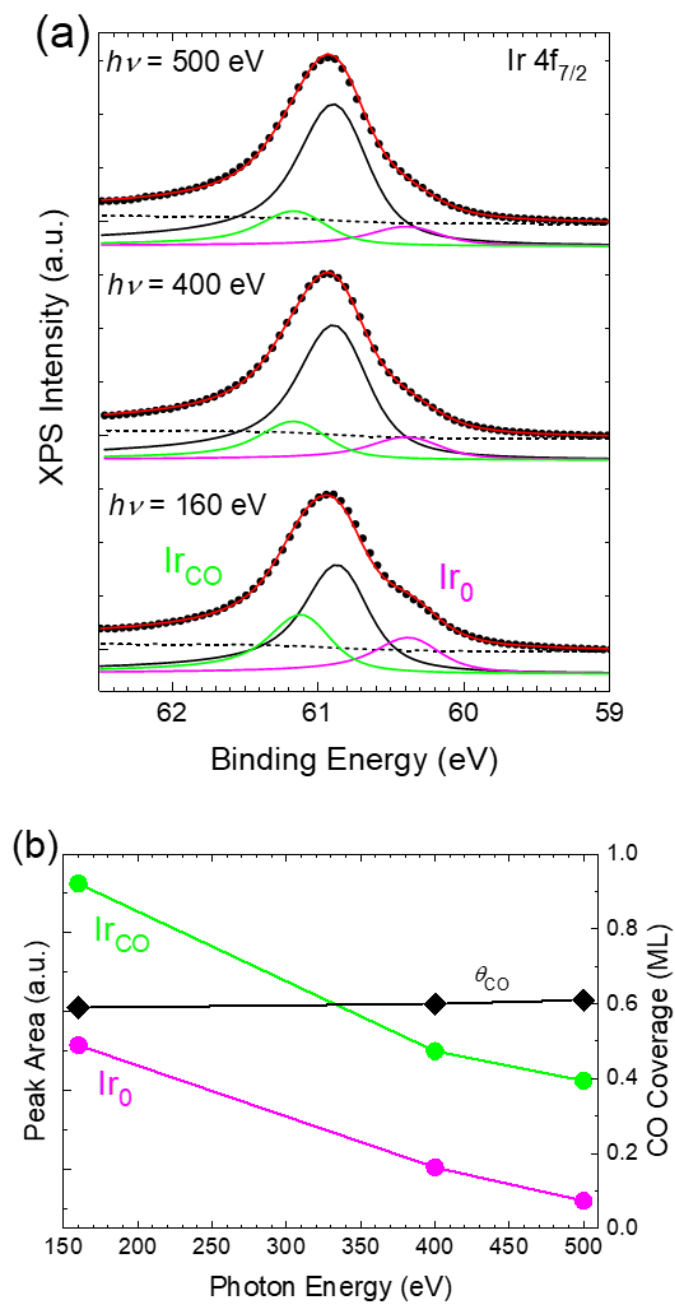


図 3.3 Ir(111)表面に CO を吸着させたときの(a)各入射エネルギーにおける XPS スペクトルと(b)各ピーク成分と被覆率の入射エネルギー依存性. Reprinted with permission from [1]. Copyright 2019 American Chemical Society.

図 3.4 は横軸を温度にしたときの(a)触媒活性、(b)表面吸着種の被覆率、(c)各化学状態の表面 Ir の割合である。

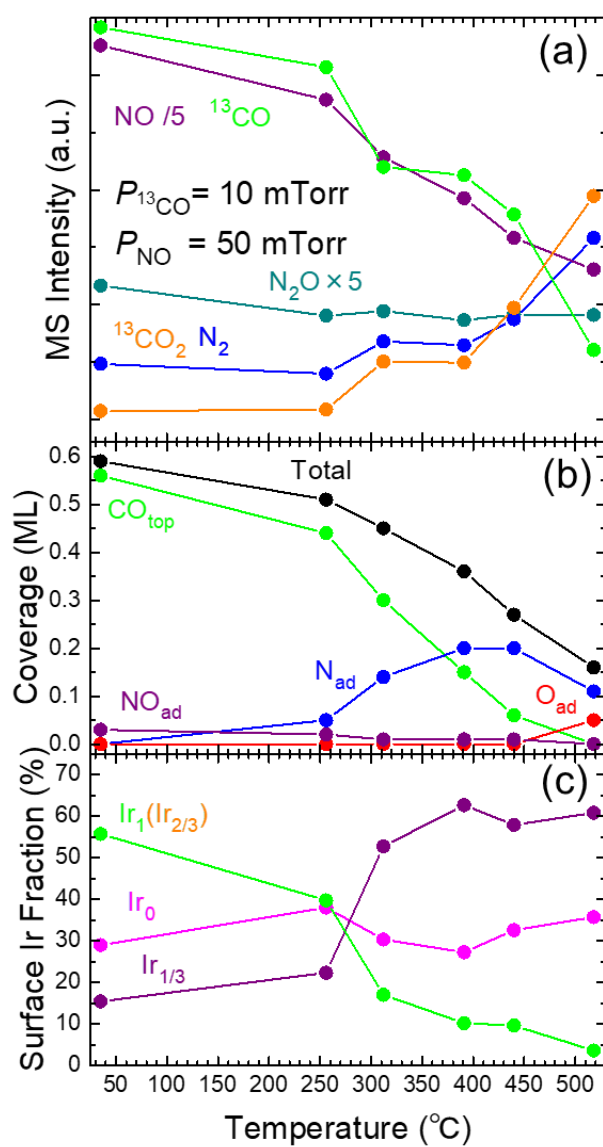


図 3.4 NO 圧 50 mTorr, CO 圧 10 mTorr 条件における反応中の Ir(111)の(a)触媒活性, (b)各吸着種の被覆率, (c)Ir 表面成分の温度変化. Reprinted with permission from [1].

Copyright 2019 American Chemical Society.

図 3.4(a)より、図 3.1 と同様、280 °C ほどと 400 °C ほどの二箇所で触媒が活性化する様子が見られ、280 °C では N_2O がわずかに増加する様子も見られた。特に N_2O の強度が減少傾向にあるのは、生成量が少ないため排気による影響を強く受けたためと考えられる。

図 3.4(b)より室温では主に CO_{top} が吸着しており、その被覆率は Ir_0 、 $\text{Ir}_{1/3}$ 、および Ir_1 のピーク比から 0.56 ML と求められた。256 °C に温度を上げると CO_{top} は 0.44 ML まで減少した。触媒が活性化した 300 °C 付近では、 CO_{top} の被覆率は 0.30 ML まで下がっており、一方で N_{ad} の被覆率は 0.14 ML まで上がった。これは温度を上げたことで CO_{top} は脱離速度が速まったことと、 NO の解離速度が速まったことによるものだと考えられる。超高真空条件での先行研究によると、室温において CO_{top} の被覆率が低いときは NO_{top} および $\text{NO}_{\text{hollow}}$ の両方が吸着できるが、 CO_{top} の被覆率が 0.27 ML を上回ると NO_{top} が吸着できなくなることが報告されている。そのため、脱離により CO_{top} が 0.30 ML 程度まで下がると NO_{top} が吸着できるようになると考えられる。実際に N 1s 領域において NO_{ad} に帰属されるピークがわずかに見られている。従って 280 °C での触媒の活性化は、 CO_{top} の被覆率の減少により NO_{top} が吸着できるようになり、それにより N_{ad} と NO_{top} が反応し N_2 および N_2O が生成したと考えられる。また、この反応により N_{ad} が継続的に触媒表面から取り除かれるため空きサイトができ、 NO が解離し続けられるようになるため、 O_{ad} と CO_{top} が触媒的に反応でき CO_2 も同時に生成されるようになったと考えられる。さらに温度を上げると CO_{top} の脱離や NO の解離速度の増加などにより N_{ad} の被覆率は 0.2 ML まで増えるが、一方で N_2 および N_2O の生成量はあまり変わらなかった。これは、昇温により NO_{top} の吸着確率が減少したことが原因と考えられる。二箇所目の活性温度である 400 °C を超えてくると N_2 の生成量が増加した一方で、 N_{ad} の被覆率が減少する様子が見られ、440 °C で 0.2 ML だったのが 518 °C において 0.11 ML であった。これは温度が上がったことで、 NO の解離速度より反応による N_{ad} の脱離速度が速まったためと考えられる。このことから、 $\text{N}_{\text{ad}}+\text{N}_{\text{ad}}$ 反応の反応速度が上がり、脱離が速まったため N_{ad} の被覆率が減少したと考えられる。

図 3.4(c)より、Ir 4f_{7/2} からは、 CO_{top} と Ir_1 の変化が対応していること、 N_{ad} と $\text{Ir}_{1/3}$ の変化が対応していることが分かった。また、Ir 表面にはいずれの温度領域においても約 30% 何も吸着していない Ir_0 が存在していることが分かった。

3.4.3 $P_{\text{NO}}=50$ mTorr、 $P_{\text{CO}}=250$ mTorr での NAP-XPS と MS による同時観察

次に圧力条件を変え、 N_2O が生成しなかった $P_{\text{NO}}=50$ mTorr、 $P_{\text{CO}}=250$ mTorr 条件について NAP-XPS による触媒表面と MS による触媒活性の同時観察を行った。図 3.5 は室温から 497 °C まで温度を上げた時の O 1s, N 1s, C 1s, Ir 4f_{7/2} 領域の XPS である。反応ガス

は NO から導入した。

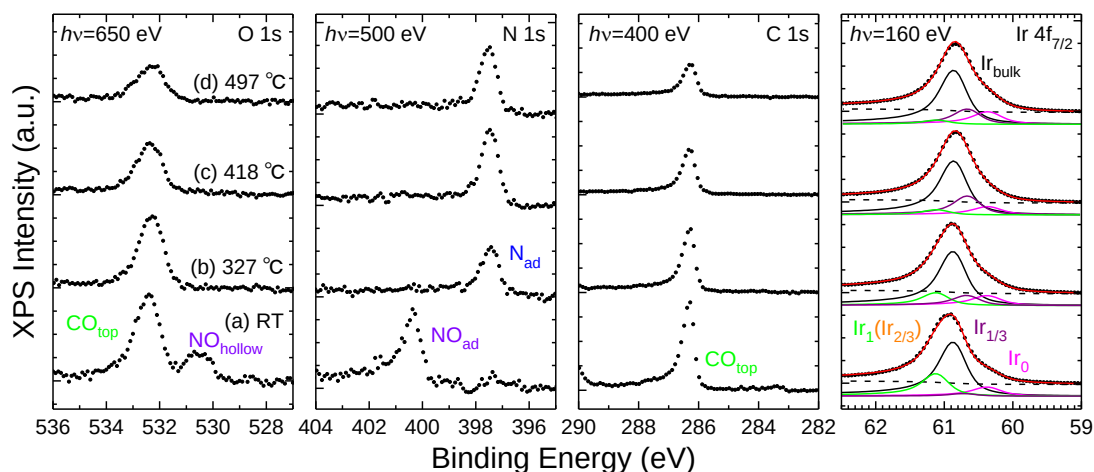


図 3.5 NO 圧 50 mTorr, CO 圧 250 mTorr 条件における反応中の Ir(111)表面の XPS スペクトル. Reprinted with permission from [1]. Copyright 2019 American Chemical Society.

室温では C 1s、N 1s 領域から CO_{top} と NO_{ad} に対応するピークが見られ、また O 1s 領域に $\text{NO}_{\text{hollow}}$ が見られること、また Ir 4f_{7/2} 領域に NO_{top} の吸着に対応する Ir ピークが見られなかったことから、この NO_{ad} は $\text{NO}_{\text{hollow}}$ であることが分かった。この条件では NO から先に導入したため、先に表面に NO が吸着し、後から導入した CO が同じサイトに吸着する NO_{top} を押し出し、吸着したと考えられる。一方で $\text{NO}_{\text{hollow}}$ は吸着サイトが異なるためある程度表面に残ったと考えられる。

327 °C まで加熱すると、 N_{ad} が現れた。また、 $P_{\text{CO}}=10$ mTorr 条件と異なり、 NO_{ad} は見られなかったことは $\text{NO}+\text{N}$ 反応が起きていないことと整合する。 CO_{top} は温度が上がるにつれてピーク強度が減少した。また、この条件においても NCO に帰属されるピークは見られなかった。

次に先ほどと同様にこれらのピークをフィッティングし、求めたピーク面積を基に被覆率を算出した。図 3.6 は横軸を温度にしたときの(a)触媒活性、(b)表面吸着種の被覆率、(c)各化学状態の表面 Ir の割合である。

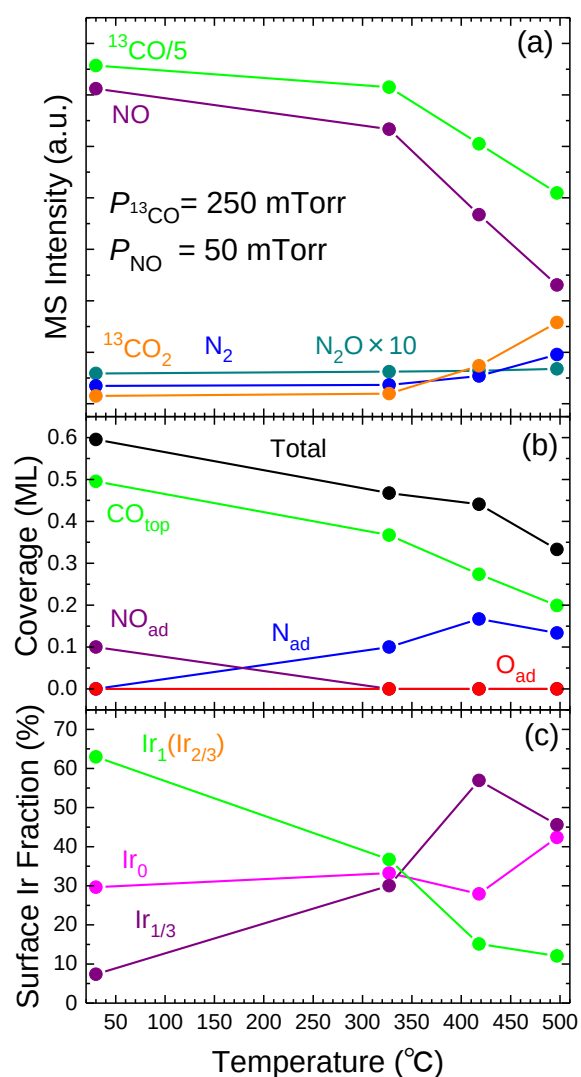


図 3.6 NO 圧 50 mTorr, CO 圧 250 mTorr 条件における反応中の Ir(111)の(a)触媒活性, (b)各吸着種の被覆率, (c)Ir 表面成分の温度変化. Reprinted with permission from [1]. Copyright 2019 American Chemical Society.

図 3.6 (a)より、図 3.1 と同様、400 °C ほどから触媒が活性化する様子が見られた。また、 N_2O の生成は見られなかった。室温での CO_{top} の被覆率は Ir のピーク面積比から 0.50 ML と求まった。先ほどより圧力条件が高いにもかかわらず、被覆率が小さいのは先に吸着した NO の影響だと考えられる。 $P_{\text{CO}}=10 \text{ mTorr}$ 条件では反応が起きていた 327 °C では、今回の $P_{\text{CO}}=250 \text{ mTorr}$ 条件では起きなかった。これは、 $P_{\text{CO}}=10 \text{ mTorr}$ 条件では CO 圧が

低いため 312 °C で 0.30 ML まで被覆率が下がっていたが、 $P_{\text{CO}}=250$ mTorr 条件では CO 圧が高いため、327 °C でも 0.37 ML と高い値であり、そのため CO_{top} によって top サイトへの NO の吸着が阻害され、 $\text{N}_{\text{ad}}+\text{NO}_{\text{top}}$ 反応が起きなかったと考えられる。400 °C を超えると N_2O は伴わずに N_2 が生成された。これは $P_{\text{CO}}=10$ mTorr 条件と同様、 $\text{N}_{\text{ad}}+\text{N}_{\text{ad}}$ 反応によるものであると考えられる。この圧力条件においても反応前に N_{ad} が存在していることからこの反応は反応律速であるため、CO 圧に依らずおよそ 400 °C で反応が起き始めたと考えられる。このように、 $P_{\text{NO}}=50$ mTorr、 $P_{\text{CO}}=250$ mTorr 条件では $\text{N}_{\text{ad}}+\text{N}_{\text{ad}}$ 反応および $\text{O}_{\text{ad}}+\text{CO}_{\text{top}}$ 反応のみにより反応が進行することが分かった。

以上の結果より、Ir(111)上の NO 還元反応では、 $\text{N}_{\text{ad}}+\text{NO}_{\text{top}}$ 反応と $\text{N}_{\text{ad}}+\text{N}_{\text{ad}}$ 反応の二通りで N_2 が生成することが分かった。図 3.7 にそのモデル図を示す。

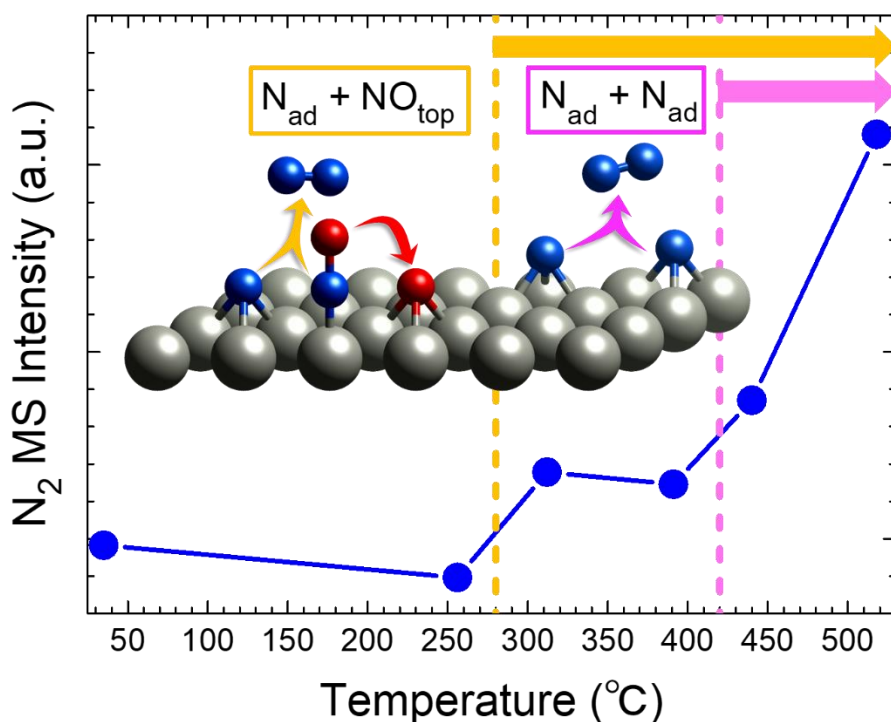


図 3.7 Ir(111)表面における N_2 生成メカニズムのモデル図. Reprinted with permission from [1]. Copyright 2019 American Chemical Society.

注目すべきは、いずれの条件においても何も吸着種が吸着していない表面 Ir_0 が反応条件

中におよそ 30%、一定の割合存在していることである。 $N_{ad}+NO_{top}$ 反応による N_2 生成は一度 N_2O の生成を伴うため、 N_2O が N_2 と O_{ad} に解離する必要がある。実際、本実験でもわずかに N_2O の生成を伴っている。そのため、 Ir_0 が N_2O の解離サイトとして働くことや、 $N_{ad}+N_{ad}$ 反応による N_2 生成への寄与が高いことが、高い N_2 選択率を実現していることが示唆された。

3.5 結言

準大気圧条件での $Ir(111)$ 上の $NO+CO$ 反応について、NAP-XPS と MS を用いてオペランド測定を行った。MS の結果から、 $P_{No}=50$ mTorr、 $P_{Co}=10$ mTorr 条件では N_2 生成に関して二つの生成経路があることが分かった。同条件での NAP-XPS の結果から、この二つの N_2 生成経路に関して、一つは $N_{ad}+NO_{top}$ 、もう一つは $N_{ad}+N_{ad}$ であることが分かった。前者の反応は CO 圧に依って反応開始温度が変わるが、後者の反応は圧力条件に依らずおよそ 400 °C で反応が開始した。 N_2 生成に大きく寄与しているのは $N_{ad}+N_{ad}$ 反応であり、この反応は反応律速であった。反応中間体として報告があった NCO は、少なくとも今回の条件では見られなかった。 Ir が高い N_2 選択性を示す起源として、反応中の表面に 30%ほど存在している何も吸着していない Ir が、 $N_{ad}+NO_{top}$ 反応時にできる N_2O が N_2 と O_{ad} に解離する際の解離サイトとして機能していることや、 N_2 生成において $N_{ad}+N_{ad}$ 反応による寄与が大きいことが示唆された。

3.6 参考文献

- [3-1] Wang, A.; Ma, L.; Cong, Y.; Zhang, T.; Liang, D. Unique properties of Ir/ZSM-5 catalyst for NO reduction with CO in the presence of excess oxygen. *Appl. Catal., B* **2003**, *40*, 319–329.
- [3-2] Shimokawabe, M.; Umeda, N. Selective Catalytic Reduction of NO by CO over Supported Iridium and Rhodium Catalysts. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 534–535.
- [3-3] Ogura, M.; Kawamura, A.; Matsukata, M.; Kikuchi, E. Catalytic Activity of Ir for NO-CO Reaction in the Presence of SO₂ and Excess Oxygen. *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 146–147.
- [3-4] Yoshinari, T.; Sato, K.; Haneda, M.; Kintaichi, Y.; Hamada, H. Remarkable promoting effect of coexisting SO₂ on the catalytic activity of Ir/SiO₂ for NO reduction in the presence of oxygen. *Catal. Commun.* **2001**, *2*, 155–158.
- [3-5] Haneda, M.; Yoshinari, T.; Sato, K.; Kintaichi, Y.; Hamada, H. Ir/SiO₂ as a highly active catalyst for the selective reduction of NO with CO in the presence of O₂ and SO₂. *Chem. Commun.* **2003**, 2814–2815.
- [3-6] Yoshinari, T.; Sato, K.; Haneda, M.; Kintaichi, Y.; Hamada, H. Positive effect of coexisting SO₂ on the activity of supported iridium catalysts for NO reduction in the presence of oxygen. *Appl. Catal., B* **2003**, *41*, 157–169.
- [3-7] Haneda, M.; Pusparatu, K.; Kintaichi, Y.; Nakamura, I.; Sasaki, M.; Fujitani, T.; Hamada, H. Promotional effect of SO₂ on the activity of Ir/SiO₂ for NO reduction with CO under oxygen-rich conditions. *J. Catal.* **2005**, *229*, 197–205.
- [3-8] Haneda, M.; Kudo, H.; Nagao, Y.; Fujitani, T.; Hamada, H. Enhanced activity of Ba-doped Ir/SiO₂ catalyst for NO reduction with CO in the presence of O₂ and SO₂. *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 423–426.
- [3-9] Haneda, M.; Fujitani, T.; Hamada, H. Effect of iridium dispersion on the catalytic activity of Ir/SiO₂ for the selective reduction of NO with CO in the presence of O₂ and SO₂. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *256*, 143–148.
- [3-10] Tamai, T.; Haneda, M.; Fujitani, T.; Hamada, H. Promotive effect of Nb₂O₅ on the catalytic activity of Ir/SiO₂ for NO reduction with CO under oxygen-rich conditions. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 885–888.
- [3-11] Haneda, M.; Chiba, K.; Takahashi, A.; Sasaki, M.; Fujitani, T.; Hamada, H. Enhancing Effect of H₂ on the Selective Reduction of NO with CO over Ba-doped Ir/WO₃/SiO₂ Catalyst. *Catal. Lett.* **2007**, *118*, 159–164.
- [3-12] Inomata, H.; Shimokawabe, M.; Arai, M. An Ir/WO₃ catalyst for selective reduction of NO

with CO in the presence of O₂ and/or SO₂. *Appl. Catal., A* **2007**, *332*, 146–152.

[3-13] Inomata, H.; Shimokawabe, M.; Kuwana, A.; Arai, M. Selective reduction of NO with CO in the presence of O₂ with Ir/WO₃ catalysts: Influence of preparation variables on the catalytic performance. *Appl. Catal., B* **2008**, *84*, 783–789.

[3-14] Sasaki, M.; Sultana, A.; Haneda, M.; Hamada, H. Practical Evaluation of the Catalytic Performance of Ir/SiO₂-based Catalysts for Selective Reduction of NO with CO. *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1803–1807.

[3-15] Song, Y.-J.; López-De Jesús, Y. M.; Fanson, P. T.; Williams, C. T. Kinetic evaluation of direct NO decomposition and NO–CO reaction over dendrimer-derived bimetallic Ir–Au/Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal., B* **2014**, *154–155*, 62–72.

[3-16] Liu, Z. -P.; Jenkins, S. J.; King, D. A. Car Exhaust Catalysis from First Principles: Selective NO Reduction under Excess O₂ Conditions on Ir. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10746–10756.

[3-17] Fujitani, T.; Nakamura, I.; Kobayashi, Y.; Takahashi, A.; Haneda, M.; Hamada, H. Adsorption and Reactions of NO on Clean and CO-Precovered Ir(111). *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 17603–17607.

[3-18] Nakamura, I.; Suzuki, K.; Takahashi, A.; Haneda, M.; Hamada, H.; Fujitani, T. Reaction properties of NO and CO over an Ir(211) surface. *J. Vac. Sci. Technol., A* **2007**, *25*, 1143–1146.

[3-19] Fujitani, T.; Nakamura, I.; Takahashi, A.; Haneda, M.; Hamada, H. Kinetics and mechanism of NO reduction with CO on Ir surfaces. *J. Catal.* **2008**, *253*, 139–147.

[3-20] Chen, W.; Shen, Q.; Bartynski, R. A.; Kaghazchi, P.; Jacob, T. Reduction of NO by CO on Unsupported Ir: Bridging the Materials Gap. *Chem. Phys. Chem.* **2010**, *11*, 2515–2520.

[3-21] Chen, W.; Bartynski, R. A.; Kaghazchi, P.; Jacob, T. Oxidation of CO by NO on planar and faceted Ir(210). *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 224701.

[3-22] Chen, W.; Shen, Q.; Bartynski, R. A.; Kaghazchi, P.; Jacob, T. Reduction of Nitric Oxide by Acetylene on Ir Surfaces with Different Morphologies: Comparison with Reduction of NO by CO. *Langmuir* **2013**, *29*, 1113–1121.

[3-23] Ueda, K.; Suzuki, K.; Toyoshima, R.; Monya, Y.; Yoshida, M.; Isegawa, K.; Amemiya, K.; Mase, K.; Mun, B. S.; Arman, M. A.; Grånäs, E.; Knudsen, J.; Schnadt, J.; Kondoh, K. Adsorption and Reaction of CO and NO on Ir(111) Under Near Ambient Pressure Conditions. *Top. Catal.* **2016**, *59*, 487–496.

[3-24] Comrie, C. M.; Weinberg, W. H. The chemisorption of carbon monoxide on the iridium (111) surface. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 250–259.

[3-25] Küppers, J.; Plagge, A. Interaction of CO and O₂ with Ir(111) surfaces. *J. Vac. Sci. Technol.*

1976, 13, 259–263.

- [3-26] Boyle, R. W.; Lauterbach, J.; Schick, M.; Mitchell, W. J.; Weinberg, W. H. Chemisorption of Carbon Monoxide on the Iridium(111) Surface: In Situ Studies of Adsorption and Desorption Kinetics via Vibrational Spectroscopy. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2986–2992.
- [3-27] Lauterbach, J. Boyle, R. W.; Mitchell, W. J.; Meng, B.; Weinberg, W. H. The adsorption of CO on Ir(111) investigated with FT-IRAS. *Surf. Sci.* **1996**, 350, 32–44.
- [3-28] Sushchikh, M.; Lauterbach, J.; Weinberg, W. H. Chemisorption of CO on the Ir(111) surface: Adsorption and desorption kinetics measured with in situ vibrational spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol., A* **1997**, 15, 1630–1634.
- [3-29] Zhdan, P. A.; Boresknow, G. K.; Egelhoff, Jr. W. F.; Weinberg, W. H. An X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) investigation of the decomposition of NO on the Ir(111) surface. *J. Catal.* **1976**, 45, 281–285.
- [3-30] Kanski, J.; Rhodin, T. N. Chemisorptive bonding and reaction of nitric oxide on Ir(100) and Ir(111) surfaces. *Surf. Sci.* **1977**, 65, 63–76.
- [3-31] Zhdan, P. A.; Boresknow, G. K.; Boronin, A. I.; Schepelin, A. P.; Egelhoff, Jr. W. F.; Weinberg, W. H. Nitric Oxide Adsorption and Decomposition on the (111) and (110) Surfaces of Iridium. *J. Catal.* **1979**, 60, 93–99.
- [3-32] Davis, J. E.; Karseboom, S. G.; Nolan, P. D.; Mullins, C. B. Kinetics and dynamics of the initial adsorption of nitric oxide on Ir(111). *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 8362–8375.
- [3-33] Matsumoto, M.; Ogura, S.; Fukutani, K.; Okano, T. Room temperature observation of nitric oxide on Ir(1 1 1) by scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.* **2009**, 603, 2928–2934.
- [3-34] Matsumoto, M.; Fukutani, K.; Okano, T. Dynamical LEED analyses of the clean and the NO-adsorbed Ir(111) surface. *Surf. Sci.* **2012**, 606, 1489–1500.
- [3-35] Toyoshima, R.; Yoshida, M.; Monya, Y.; Kousa, Y.; Suzuki, K.; Abe, H.; Mun, B. S.; Amemiya, K.; Kondoh, H. In Situ Ambient Pressure XPS Study of CO Oxidation Reaction on Pd(111) Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 18691–18697.
- [3-36] Bianchi, M.; Cassese, D.; Cavallin, A.; Comin, R.; Orlando, F.; Postregna, L.; Golfetto, E.; Lizzit, S.; Baraldi, A. Surface core level shifts of clean and oxygen covered Ir(111). *New J. Phys.* **2009**, 11, 063002.

第4章 NAP 条件での Rh(111)表面上における NO+CO 反応

4.1 要旨

準大気圧下での Rh(111)上の NO+CO 反応について、NAP-XPS と MS を用いてオペランド計測を行った。NO/CO 圧力比に依らず、NO が解離することで触媒が活性化することが分かった。また得られた実験値を用いた速度論的解析から、 N_2O の生成に活性な NO 種は Rh 原子 3 つに架橋して吸着した NO であることが分かった。また活性化直後は N_2 生成において $\text{N}+\text{NO}$ 反応による寄与が大きい、温度が上がるにつれて $\text{N}+\text{N}$ 反応による寄与が大きくなることが分かり、これによって N_2 選択率が向上していることが分かった。

4.2 緒言

4.2.1 Rh 触媒

Pt や Pd、Rh といった白金族金属から成る三元触媒は、自動車の排ガス中に含まれる有害な NO や CO を無害な N_2 や CO_2 に変換している[4-1][4-2]。特に、Rh は、NO の還元反応において最も有効な触媒であることが知られている[4-3]–[4-5]。それゆえ、Rh 上の NO や CO の吸着および反応は様々な手法により広く研究されてきた。

4.2.2 Rh 単結晶を用いた研究

原子レベルで触媒反応を理解するために表面が均一な単結晶がよく用いられ、超高真空中で実験が行われてきた。例えば Rh(111)単結晶の場合超高真空中では、CO は top サイト、hollow サイトの順に吸着し、曝露量や圧力に応じて吸着構造を変え、最終的に $(2 \times 2) - 3\text{CO}$ 構造 (0.75 ML)を取る[4-6]–[4-12]。一方、NO は hollow サイト、top サイトの順に吸着し、 $(2 \times 2) - 3\text{NO}$ 構造 (0.75 ML)を経て最終的に $(3 \times 3) - 7\text{NO}$ 構造 (0.78 ML)を取る[4-13]–[4-17]。また NO は Ir と同様、hollow サイトに吸着した NO が N_{ad} と O_{ad} に解離し、解離種は hollow サイトに吸着することが知られている。特に N_2 の生成反応について、Niemantsverdriet ら[4-18]や Fujitani ら[4-15]は、TPD による実験から二つの N_2 生成反応を提案しており、一つは 500 K での $\text{N}_{\text{ad}}+\text{NO}_{\text{hollow}}$ 反応、もう一つは 680 K での $\text{N}_{\text{ad}}+\text{N}_{\text{ad}}$ 反応である。また Zaera らは、480 K という比較的低温における同位体ラベルした分子ビーム実験から、アイランド構造を作っている N_{ad} の縁の N_{ad} と NO が反応し、 N_2 を生成すると主張しており[4-19]、これは Monte Carlo シミュレーションからも支持されている[4-20]–[4-22]。

一方で NO 還元反応において N_2O は有害な副生成物として排出されるが[4-23][4-24]、超高真空中では生成しないことが知られており[4-15][4-18][4-25]、これはつまり超高真空中での実験は実際の触媒反応を再現していないことになる。そのため、実際の触媒反応について調べるためには、実環境下において動作中の触媒をその場測定することが必要である。

4.2.3 目的

そこで本研究では、実際の圧力環境に近い準大気圧条件において反応中の触媒を NAP-XPS および MS でその場測定することで、触媒の活性化の要因や N_2O 生成に活性な NO 種を明らかにし、さらに N_2 選択率を決める要因について考察した。

4.3 実験方法

NAP-XPS と MS 測定は高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-13B に設置してある、当研究室で立ち上げた装置にて行った。装置の詳細は 2.5 節に示している。試料は Rh(111)円盤型単結晶(Surface Preparation Laboratory 社製、直径 18mm×厚さ 1 mm、純度 99.995%)を試料準備槽にて Ar スパッタリング(Ar 圧 5.0×10^{-7} Torr、室温、2 keV)およびアニーリング(830 °C)によって清浄化して用いた。表面の清浄性および周期性は XPS および LEED にて確認した。試料温度はサンプルに直接取り付けられた K 型熱電対にて測定した。反応実験において、反応物や生成物のなかで質量電荷比が同じ N_2 と CO および N_2O と CO_2 は MS 上で見分けることが出来ないため、同位体 ^{13}CO (Linde Material 社製、純度 99.99%, 同位体比 99%)と通常の NO (高千穂化学工業社製、純度 99.9%)を使って実験を行った。XPS と MS の同時測定は、入射エネルギー 640 eV に固定し、試料温度を約 3 °C/min のペースで昇温しながら行った。MS から触媒活性の様子を見る際に、段階的に昇温すると装置の排気による MS 強度の変化など、温度以外による影響が出るため、試料を連続的に昇温しながら測定を行った。結合エネルギーは Rh(111)単結晶の Fermi 準位で補正した。XPS スペクトルはベースラインで規格化し、Rh $3d_{5/2}$ のピーク面積で補正することでガスによる光電子の減衰効果を取り除いている。XPS スペクトルのフィッティングは Doniach-Šunjić 関数に Gaussian を畳み込んだ関数と Shirley 法によるバックグラウンドで行った。

4.4 結果と考察

4.4.1 単分子の吸着実験

反応実験に先立って、まず CO および NO のみでの吸着実験を行った。図 4.1 は(a)清浄表面、(b)CO 圧 10^{-7} Torr、(c)CO 圧 50 mTorr 条件での O 1s, C 1s, Rh 3d_{5/2} 領域の XPS である。

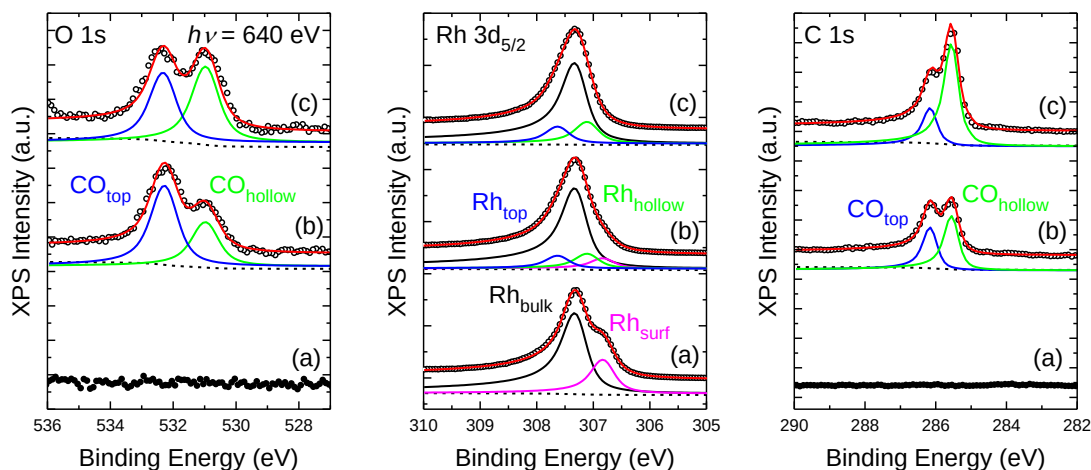


図 4.1 Rh(111)表面における(a)清浄表面、(b)CO 圧 10^{-7} Torr 導入時、(c)CO 圧 50 mTorr 導入時の XPS スペクトル。Reprinted with permission from [2]. Copyright 2019 American Chemical Society.

図 4.1(a)から、Rh3d_{5/2} において 306.8 eV に清浄な表面成分に由来する Rh_{surf} と、307.3 eV にバルクの成分に由来する Rh_{bulk} が見られた。C 1s および O 1s には何もピークは見られなかったことから、不純物等は存在しないと分かった。

図 4.1(b)から、CO を 10^{-7} Torr 導入すると C 1s および O 1s では二つのピークが見られた。先行研究より、C 1s での 285.5 eV および O 1s での 531.0 eV のピークは CO_{hollow} に帰属され、286.1 eV と 532.3 eV のピークは CO_{top} に帰属された[4-26][4-27]。各領域におけるそれぞれのピーク面積比は異なるが、これは PED 等の効果によるものと考えられる。Rh3d_{5/2} においては 307.1, 307.6 eV に新しくピークが見られ、前者は CO_{hollow} と結合した Rh (RhCO_{hollow})、後者は CO_{top} と結合した Rh (RhCO_{top})と帰属された。

図 4.1(c)から、CO を 50 mTorr 導入すると、C 1s, O 1s においてともに CO_{hollow} のピーク強度が強くなり、Rh3d_{5/2} では Rh_{surf} が消失した。

図 4.2 は(a)清浄表面、(b)NO 圧 50 mTorr 条件での O 1s, N 1s, Rh 3d_{5/2} 領域の XPS である。

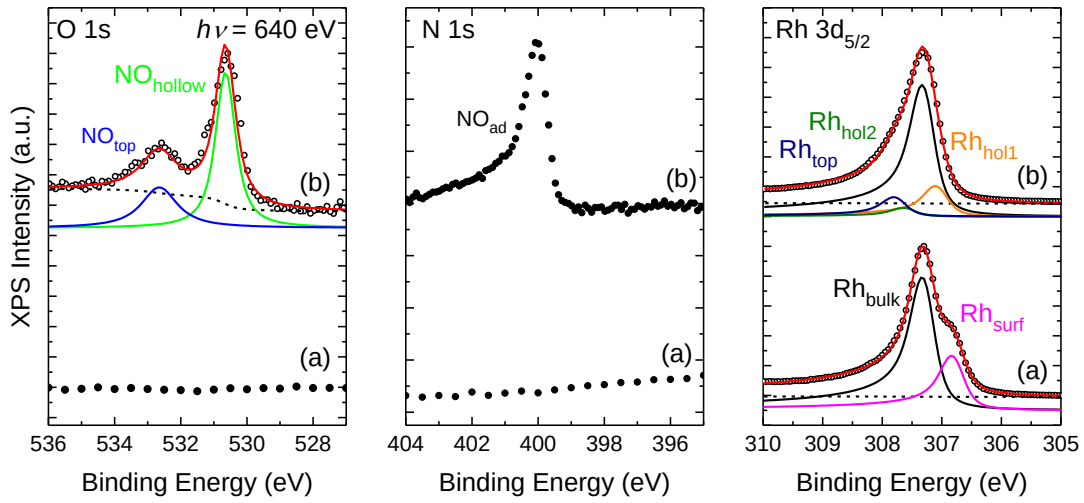


図 4.2 Rh(111)表面における(a)清浄表面, (b)NO 圧 50 mTorr 導入時の XPS スペクトル. Reprinted with permission from [2]. Copyright 2019 American Chemical Society.

NO 吸着実験については類似する実験の文献[4-17]があるため再現実験になる。まず(a)の清浄表面では、図 4.1 と同様 Rh3d_{5/2} において 306.8 eV と 307.3 eV にそれぞれ表面成分 Rh_{surf} とバルク成分 Rh_{bulk} のピークが見られた。また、N 1s および O 1s では何もピークは見られなかった。次に NO を 50 mTorr 導入した(b)では、N 1s の 400.0 eV に吸着 NO に由来するピークが見られ、O 1s では 530.6 eV, 532.7 eV にそれぞれ NO_{hollow} および NO_{top} に由来するピークが見られた。Rh3d_{5/2} において Rh_{surf} が消失し、新たに 307.1, 307.6, 307.8 eV に三つのピークが見られた。これらはそれぞれ NO_{hollow} が一つ吸着した Rh(RhNO_{hol1})、NO_{hollow} が二つ吸着した Rh(RhNO_{hol2})、NO_{top} が一つ吸着した Rh(RhNO_{top})と帰属された。

NO_{hollow} と RhNO_{hol1} および RhNO_{hol2}、NO_{top} と RhNO_{top} のピーク面積は対応するため、理想的には次式

$$PA(\text{NO}_{\text{hollow}}):PA(\text{NO}_{\text{top}}) = PA(\text{RhNO}_{\text{hol1}}) \times \frac{1}{3} + PA(\text{RhNO}_{\text{hol2}}) \times \frac{2}{3} : PA(\text{RhNO}_{\text{top}}) \quad (4.1)$$

が成り立つはずである。しかし実際には、 $PA(\text{NO}_{\text{hollow}})/PA(\text{NO}_{\text{top}})$ は約 2.1 なのに対し、

$[PA(\text{RhNO}_{\text{hol1}}) \times \frac{1}{3} + PA(\text{RhNO}_{\text{hol2}}) \times \frac{2}{3}] / PA(\text{RhNO}_{\text{top}})$ は約 0.86 となり、異なる値になる。先

行研究より、50 mTorr という圧力領域では NO_{hollow}:NO_{top}=2:1 である(2×2)-3NO 構造を取ることが知られているため、O 1s から求めたピーク面積は実際の物質質量におよそ等しく、Rh 3d_{5/2} から求めたピーク面積は PED 等の影響により相対的に RhNO_{top} のピーク面積が大

きくなっていると考えられる。

CO および NO の吸着実験において、吸着種のピーク位置を表 4.1 CO および NO 吸着時の C 1s, N 1s, O 1s における吸着種の結合エネルギーに、Rh のピーク位置とバルク成分を基準にしたときの core-level shifts (CLSs)を表 4.2 にまとめた。

表 4.1 CO および NO 吸着時の C 1s, N 1s, O 1s における吸着種の結合エネルギー

吸着種	C 1s (eV)	N 1s (eV)	O 1s (eV)
CO _{hollow}	285.5		531.0
CO _{top}	286.1		532.3
NO _{hollow}		400.0	530.6
NO _{top}		400.0	532.7

表 4.2 CO および NO 吸着時の Rh 3d_{5/2} の結合エネルギーと CLSs

ラベル	Rh 3d _{5/2} (eV)	CLSs (eV)
Rh _{surf}	306.8	-0.5
Rh _{bulk}	307.3	0
RhCO _{hollow}	307.1	-0.2
RhCO _{top}	307.6	+0.3
RhNO _{hol1}	307.1	-0.2
RhNO _{hol2}	307.6	+0.3
RhNO _{top}	307.8	+0.5

4.4.2 NO+CO 反応実験

次に反応実験を行った。 $P_{\text{No}}=P_{\text{Co}}=50$ mTorr 条件において Rh(111)単結晶の温度を、昇温速度をおよそ 3 °C で一定にして 50 °C から 450 °C まで上げ、NAP-XPS と MS の同時測定を行った。図 4.3 は、その時の NO($m/e = 30$), ^{13}CO ($m/e = 29$), N_2 ($m/e = 28$), $^{13}\text{CO}_2$ ($m/e = 45$), N_2O ($m/e = 46$)の MS である。

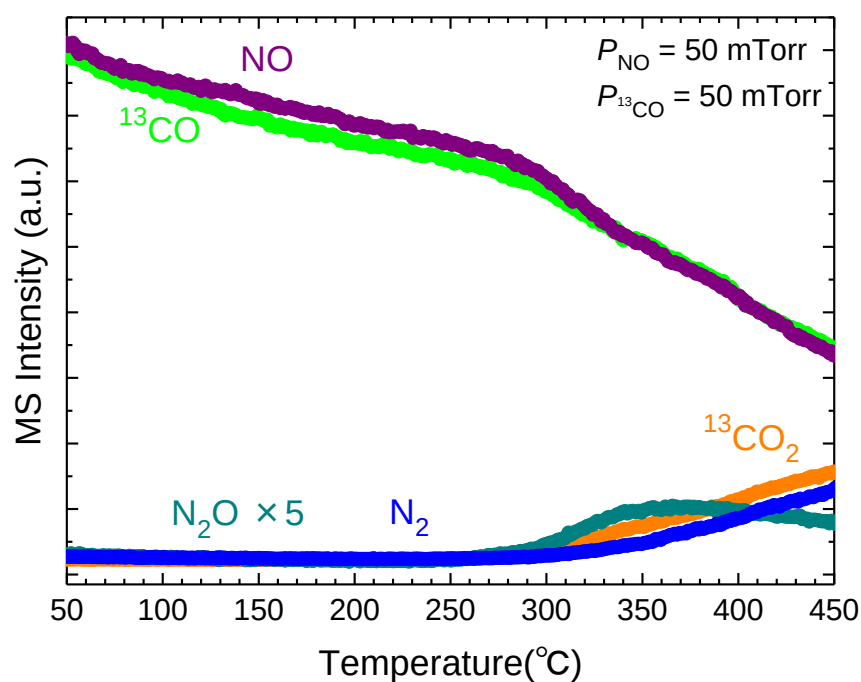


図 4.3 NO 圧 50 mTorr, CO 圧 50 mTorr 条件における Rh(111)の触媒活性.
Reprinted with permission from [2]. Copyright 2019 American Chemical Society.

50 °C から徐々に NO と CO の強度が減少しているが、これは装置の排気による影響である。およそ 300 °C まで昇温すると触媒反応が開始し、 N_2 や $^{13}CO_2$ 、 N_2O が生成し、 ^{13}CO と NO が減少する様子が見られた。昇温とともに N_2 や $^{13}CO_2$ は生成量が増えていったが、 N_2O は 350 °C ほどで最大値を取り、その後徐々に減少した。

次に図 4.4 に N 1s 領域の NAP-XPS の結果を示す。

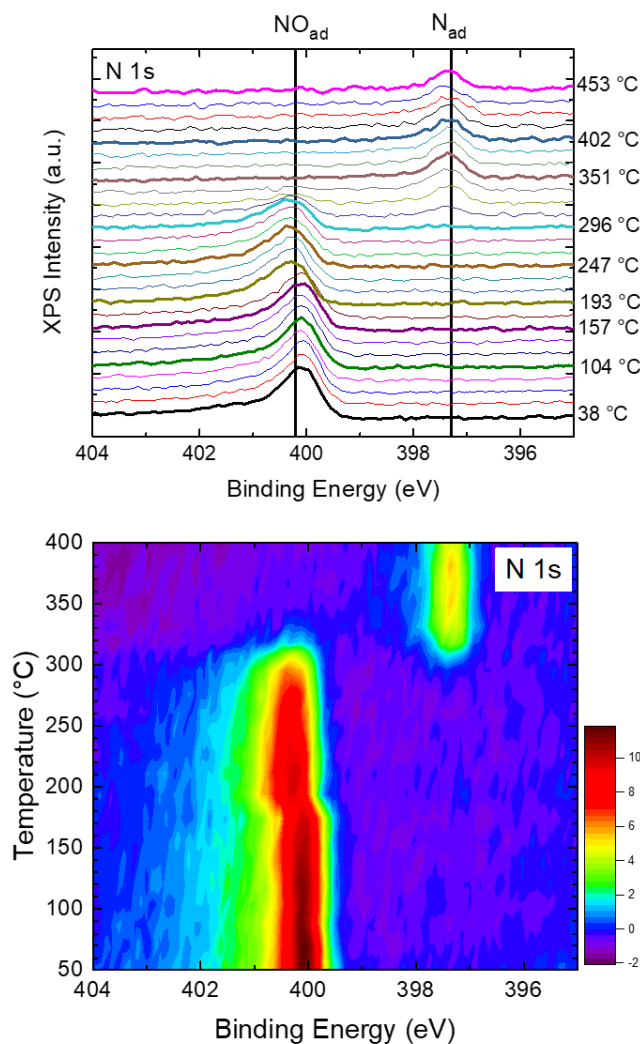


図 4.4 NO 圧 50 mTorr, CO 圧 50 mTorr 条件における反応中の Rh(111)表面の N 1s の XPS スペクトル. Reprinted with permission from [2]. Copyright 2019 American Chemical Society.

昇温しながら測定しているため、XPS は 1 スペクトルおよそ 1 分程度と短時間で測定しており、温度に換算して 1 スペクトルあたりおよそ 3 °C の幅がある。上がスペクトルで下が等高線図である。400.0 eV に位置する大きなピークは $\text{NO}_{\text{hollow}}$ や NO_{top} を含む NO_{ad} である [4-17]。190 °C における NO_{ad} ピークのわずかな高エネルギー側へのシフトは、 NO_{top} の脱離によるものである。N 1s 領域において、 NO_{top} は $\text{NO}_{\text{hollow}}$ に比べ結合エネルギーが小さいということが Pt(111)および Rh(111)系においてそれぞれ理論的、実験的に報告されている[4-

17][4-28]。190 °C を超えると、触媒が活性になる 300 °C まで Rh(111)表面は主に NO_{hollow} によって覆われていた。300 °C に達すると NO_{hollow} は減少し、代わりに 397.3 eV にピークが現れた。この新しいピークは NO_{hollow} が解離したことによって現れた N_{ad} と帰属された[4-15][4-17]。図 4.3 と合わせて見ると、NO_{hollow} の解離と触媒の活性化がほぼ同時に起こっていることから、NO 還元反応は NO の解離がきっかけになっていることが分かった。また触媒活性化後、N_{ad} は XPS で観測可能な程 Rh 表面に存在していることから、N₂ 生成において NO の解離は律速段階ではないことが分かった。300 °C から NO の解離が始まった一方で、解離後も 350 °C 付近まで表面に NO が存在していることが分かる。このことから、NO の解離後、表面に吸着している NO は N_{ad} と反応して N₂O を生成し、NO が表面に吸着している 350 °C 程度までは温度とともに N₂O の生成速度が上がったと考えられる。350 °C を超えると、NO は XPS では観測できなくなったことから、吸着してもすぐに解離するか脱離するため、表面滞在時間が非常に短いと考えられる。またそのため、N₂O の生成速度も遅くなったと考えられる。一方で NO の解離により N_{ad} は表面に十分存在しているため、N_{ad}+N_{ad} 反応により、N₂ の生成速度は温度とともに上がったと考えられる。

続いて図 4.5 に C 1s, O 1s 領域のスペクトルと等高線図を示す。C 1s において、286.1 eV に大きなピークが見られ、これは CO_{top} に帰属された[4-26][4-29]。284 eV にわずかに見えるピークは炭素汚染に依るものである。CO_{top} は 190 °C を超えると一部が脱離し、さらに温度を上げ 330 °C 付近になると一時的にわずかにピーク強度が強くなった。このわずかな CO_{top} の増加は NO_{hollow} が脱離したことによるものであると考えられる。O 1s 領域では、530.7 eV と 532.5 eV にピークが見られ、これらのピーク位置は、前者は CO_{hollow} および NO_{hollow}、後者は CO_{top} および NO_{top} に対応するものである。また、図 4.5 の C 1s より、CO_{hollow} は 285.5 eV に現れるはずだが、それに該当するピークが見られないため、530.7 eV のピークは NO_{hollow} によるものと帰属された。O 1s 領域において、CO_{top} と NO_{top} のピーク位置はそれぞれ 532.3, 532.7 eV と非常に近いため、この 532.5 eV のピークには CO_{top} と NO_{top} 両方が寄与していると考えられる。190 °C における 532.5 eV のピーク強度の減少は N 1s における NO_{top} の減少および C 1s における CO_{top} の減少に対応している。上述したように、300 °C を超えると NO が解離し、N_{ad} と O_{ad} が生じるが、O_{ad} は CO と反応しすぐに表面からいなくなるため見えていない。400 °C 近くになると 529.8 eV に O_{ad} に帰属されるピークが現れるが、これは昇温により CO との反応・脱離速度より NO の解離による O_{ad} の生成速度が上回ったためであると考えられる。

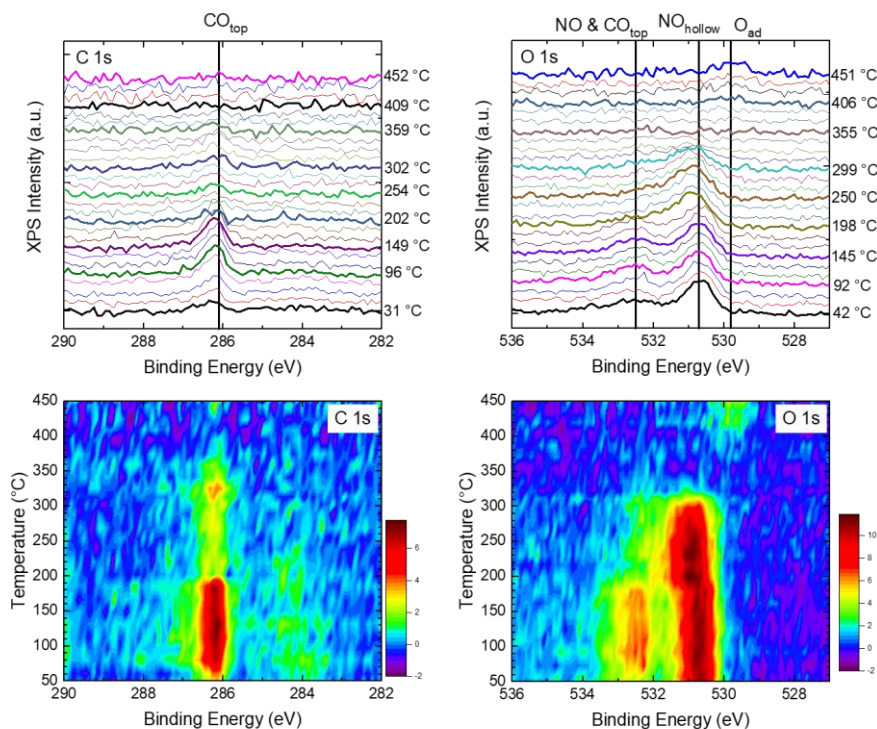


図 4.5 NO 圧 50 mTorr, CO 圧 50 mTorr 条件における反応中の Rh(111)表面の C 1s, O 1s の XPS スペクトル. Reprinted with permission from [2]. Copyright 2019 American Chemical Society.

図 4.6 に Rh 3d_{5/2} 領域のスペクトルと等高線図を示す。Rh(111)表面は酸化すると +0.75 eV (vs bulk) に酸化物に由来するピークが現れる[4-26][4-30]が、今回の実験ではそのようなピークは見えなかった。ピークトップである 307.3 eV の位置は金属バルクに対応するピークであるため、反応中も Rh は金属状態を保っていることが分かった。

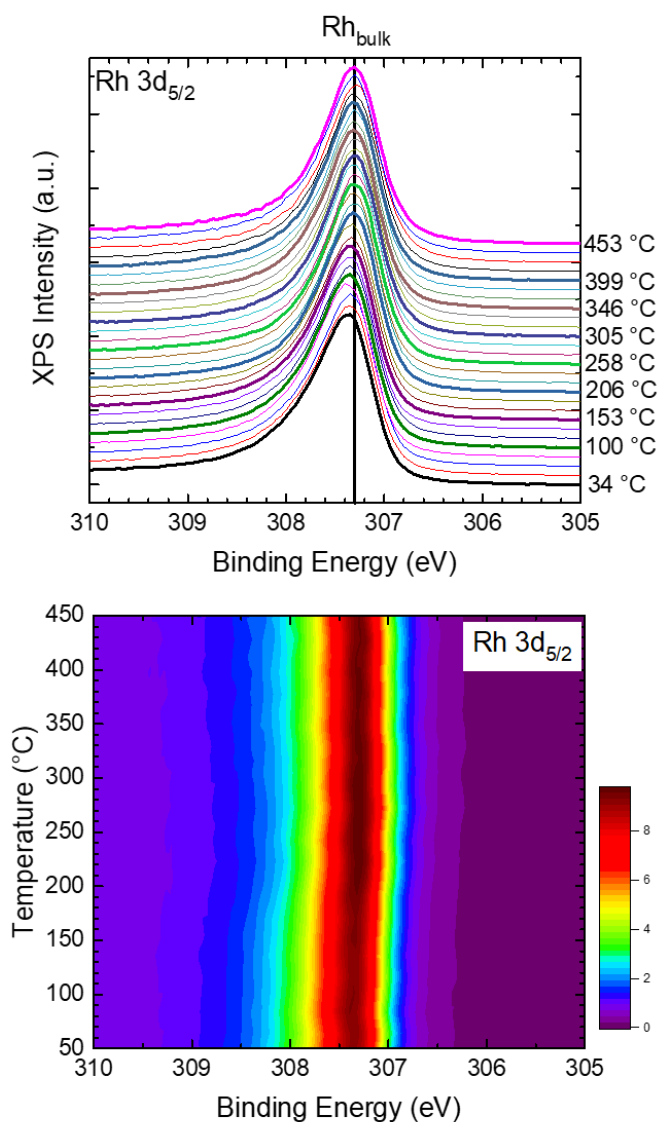


図 4.6 NO 圧 50 mTorr, CO 圧 50 mTorr 条件における反応中の Rh(111)表面の Rh 3d_{5/2} の XPS スペクトル. Reprinted with permission from [2]. Copyright 2019 American Chemical Society.

4.4.3 被覆率の算出

次に各吸着種の被覆率を見積もった。手順としては、まず各領域のスペクトルをフィッティングし各吸着種のピーク面積を求め、それぞれのピーク面積を比較可能な値にするため O 1s を基準としたときの値に変換し、それらをガスによる光電子の減衰効果を無くするため

Rh のピーク面積で規格化し、最後に Rh のピークフィットの結果を基準にして求めた定数を比較可能にした各吸着種のピーク面積に掛けて被覆率に変換した。

まず各領域のスペクトルをフィッティングし、各吸着種のピーク面積を求めた。フィッティングの一例として、室温付近における C 1s, N 1s, O 1s のフィッティングを図 4.7 に示す。フィッティングのパラメーターは 4.4.1 項にて吸着実験を行ったときのものを用いた。図 4.5 の C 1s 領域より、全ての温度領域において CO は top サイトのみに吸着していることがわかる。一方、N 1s 領域では NO_{ad} に由来するピークは非対称性が大きいので、ピークフィッティングをするのが困難である。そのため一般的には O 1s 領域におけるピークから $\text{NO}_{\text{hollow}}$ および NO_{top} のピーク面積を求める。今回の場合、 $\text{CO}_{\text{hollow}}$ が存在しないことが C 1s 領域から分かっているため、O 1s 領域において hollow サイトに対応する 530.9 eV 付近のピークは全て $\text{NO}_{\text{hollow}}$ に由来するものであると分かる。しかし NO_{top} と CO_{top} は結合エネルギーが近いので、それぞれを区別してフィッティングするのが困難であり、また昇温しながら測定しているため積算回数も少なく、フィッティングに十分な S/N ではない。そのため、N 1s 領域から求めた NO_{ad} のピーク面積から、O 1s から求めた $\text{NO}_{\text{hollow}}$ のピーク面積を引くことで NO_{top} のピーク面積を求めた。 CO_{top} のピーク面積は C 1s から求めた。

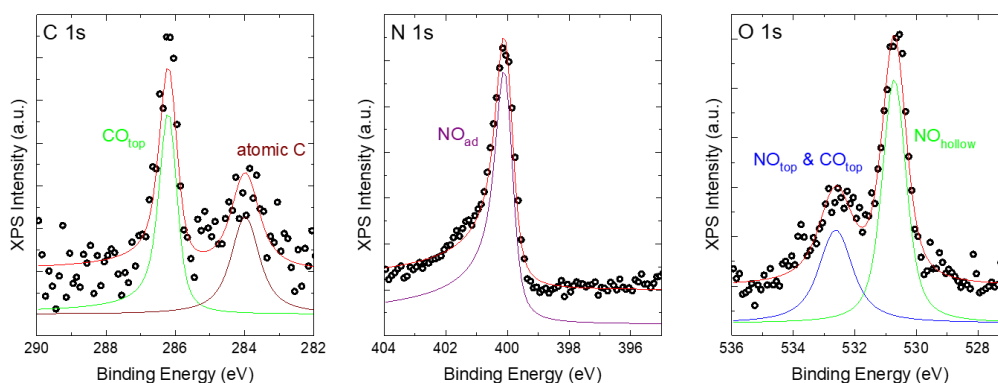


図 4.7 NO 圧 50 mTorr, CO 圧 50 mTorr 条件における室温付近の C 1s, N 1s, O 1s スペクトルのフィッティング例. Reprinted with permission from [2]. Copyright 2019 American Chemical Society.

N 1s 領域から求めた NO_{ad} のピーク面積から、O 1s から求めた NO_{hollow} のピーク面積を引く際にそれぞれのピーク面積を比較可能な値にするため、O 1s 領域を基準として規格化を行い、C 1s 領域から求めた CO_{top} についても同様の処理を行った。具体的には、C 1s 領域および N 1s 領域から求めた各ピーク面積に対し、4.4.1 項での吸着実験のデータから求めた(O 1s における NO_{ad} のピーク面積)/(N 1s における NO_{ad} のピーク面積)および(O 1s における CO_{top} のピーク面積)/(C 1s における CO_{top} のピーク面積)を掛けることで O 1s におけるピーク面積に換算した。このようにして求めた NO_{ad} のピーク面積から NO_{hollow} のピーク面積を引くことで NO_{top} を求めた。さらに N 1s 領域から求めた N_{ad} のピーク面積にも(O 1s における NO_{ad} のピーク面積)/(N 1s における NO_{ad} のピーク面積)を掛けることで、CO_{top}、NO_{top}、NO_{hollow}、N_{ad}、O_{ad} をそれぞれ比較可能な値として求めた。

次にこれらのピーク面積について、ガスによる光電子の減衰効果の影響を無くするため、物質量が変わらない Rh の全ピーク面積で割ることで規格化を行った。

求めたピーク面積を被覆率に換算する際は Rh のピークフィットの結果を基準にした。まず Rh のピークフィットは、吸着種の種類が多いため非常に複雑なので、4.4.1 項での吸着実験の結果(表 4.2)を参考に BE が近い吸着種は同一のピークとしてフィッティングを行った。具体的には、RhNO_{hol1} を Rh₁ として 307.1 eV に、RhCO_{top} と RhNO_{hol2} を Rh₂ として 307.3 eV に、RhNO_{top} を Rh₃ として 307.8 eV にして、Rh_{bulk} と合わせて計四つのピークでフィッティングを行った。また、N_{ad} による Rh ピークは O_{ad} と同等と仮定し、O_{ad} による Rh ピークは文献値[4-31]を参考にし、1 配位を Rh₁、2 配位を Rh₂、3 配位を Rh₃ とした。得られた Rh ピーク面積の割合を基に吸着種のピーク面積を被覆率に換算する方法として、NO_{hollow} や CO_{top} に由来する活性化前の Rh₁ および Rh₂ を基準とする方法、NO_{top} に由来する活性化前の Rh₃ を基準とする方法、N_{ad} や O_{ad} に由来する活性化後の Rh₁ および Rh₂ および Rh₃ を基準とする方法の三通りが考えられる。ピーク面積から被覆率に変換する際に掛ける定数をそれぞれ方法別に $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ とすると、以下の式のように表される。ピーク成分 X のピーク面積を PA(X) とすると、まず θ_{NOhollow} および θ_{COtop} は次式のように表される。

$$\theta_{\text{NOhollow}} = \alpha_1 \times PA(\text{NO}_{\text{hollow}}) = \frac{(PA(\text{Rh}_2) - PA(\text{Rh}_{\text{COtop}})) \times \frac{2}{3} + PA(\text{Rh}_1) \times \frac{1}{3}}{PA(\text{Rh}_1) + PA(\text{Rh}_2) + PA(\text{Rh}_3)} \quad (4.2)$$

$$\theta_{\text{COtop}} = \alpha_1 \times PA(\text{CO}_{\text{top}}) = \frac{PA(\text{Rh}_{\text{COtop}})}{PA(\text{Rh}_1) + PA(\text{Rh}_2) + PA(\text{Rh}_3)} \quad (4.3)$$

この二式より、 α_1 は次式のように表される。

$$\alpha_1 = \frac{1}{PA(\text{NO}_{\text{hollow}}) + PA(\text{CO}_{\text{top}})} \times \frac{PA(\text{Rh}_2) + PA(\text{Rh}_1) \times \frac{1}{2}}{PA(\text{Rh}_1) + PA(\text{Rh}_2) + PA(\text{Rh}_3)} \quad (4.4)$$

続いて θ_{NOtop} は次式のように表される。

$$\theta_{\text{NOtop}} = \alpha_2 \times PA(\text{NO}_{\text{top}}) = \frac{PA(\text{Rh}_3)}{PA(\text{Rh}_1) + PA(\text{Rh}_2) + PA(\text{Rh}_3)} \quad (4.5)$$

ここから α_2 は次式で表される。

$$\alpha_2 = \frac{1}{PA(\text{NO}_{\text{top}})} \times \frac{PA(\text{Rh}_3)}{PA(\text{Rh}_1) + PA(\text{Rh}_2) + PA(\text{Rh}_3)} \quad (4.6)$$

最後に、 $\theta_{\text{Nad}} + \theta_{\text{Oad}}$ は次式のように表される。

$$\theta_{\text{Nad}} + \theta_{\text{Oad}} = \alpha_3 \times (PA(\text{Nad}) + PA(\text{Oad})) = \frac{PA(\text{Rh}_1) \times \frac{1}{3} + PA(\text{Rh}_2) \times \frac{2}{3} + PA(\text{Rh}_3)}{PA(\text{Rh}_1) + PA(\text{Rh}_2) + PA(\text{Rh}_3)} \quad (4.7)$$

ここから α_3 は次式で表される。

$$\alpha_3 = \frac{1}{PA(\text{Nad}) + PA(\text{Oad})} \times \frac{PA(\text{Rh}_1) \times \frac{1}{3} + PA(\text{Rh}_2) \times \frac{2}{3} + PA(\text{Rh}_3)}{PA(\text{Rh}_1) + PA(\text{Rh}_2) + PA(\text{Rh}_3)} \quad (4.8)$$

ここで求めた $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ のうち、 α_1 と α_3 は近い値になったが、 α_2 は α_1 や α_3 と比べ約 2.5 倍程度大きな値となった。この違いは 4.4.1 項の NO 吸着で示したように PED 等の影響により、実際の物質量に対応する光電子数とは異なる光電子数が観測されたためと考えられる。実際、4.4.1 項の NO 吸着で得られたデータから、 $PA(\text{Rh}_{\text{NOtop}})$ に対し 0.40 を掛けると式(4.1)が成り立つ。この 0.40 を式(4.6)中の $PA(\text{Rh}_3)$ に掛けることで α_1 や α_3 と近い値の α_2 が得られる。先行研究[4-32]より、準大気圧下での Rh(111)上の CO と NO の共吸着相は(2×2)構造にわずかに空きサイトが含まれている構造を取ることが報告されており、被覆率としては 0.75 ML より少し小さい値となる。先のようにして求めた $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ を使って被覆率を算出すると、総被覆率が 0.70 ML 程度になり先行研究と整合するため、今回はこの値を用いて被覆率を算出した。

図 4.8 にその結果を示す。

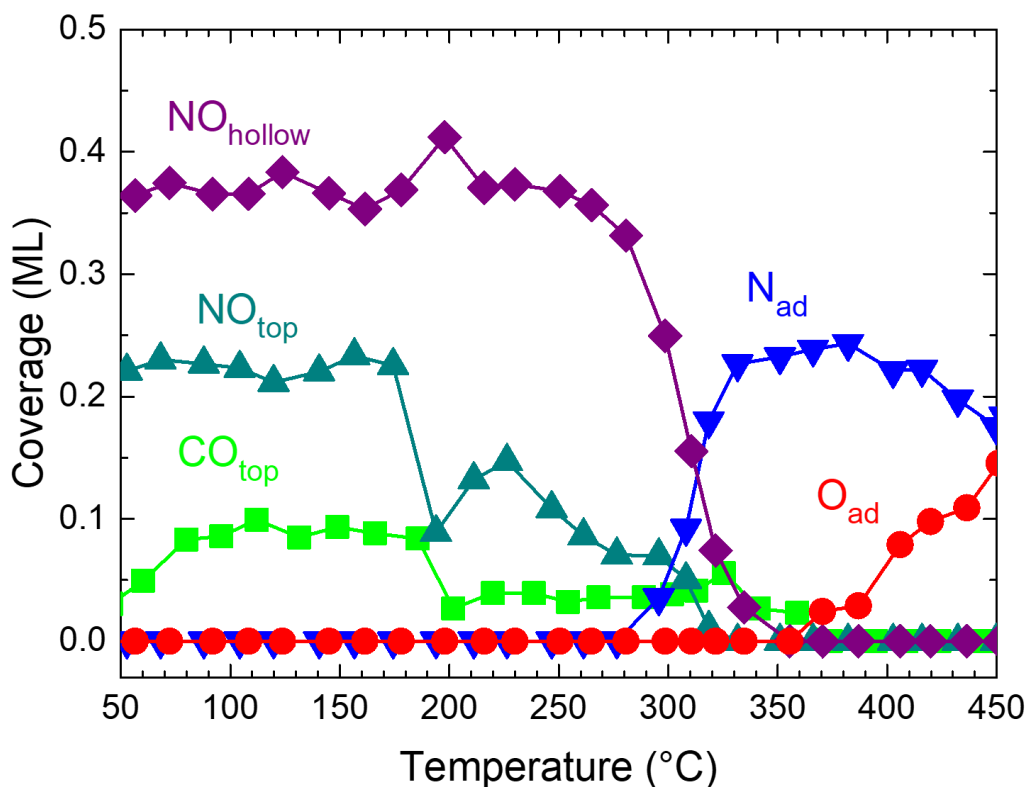


図 4.8 NO 圧 50 mTorr, CO 圧 50 mTorr 条件における反応中の Rh(111)表面上の各吸着種の被覆率の温度変化. Reprinted with permission from [2]. Copyright 2019 American Chemical Society.

室温では CO より NO の被覆率のほうが多いことから、NO が Rh 表面へ対してより強く吸着することが分かる。190 °C になると NO_{top} や CO_{top} の一部が減少する一方で、NO_{hollow} はほとんど変わらなかった。300 °C に達すると、NO_{hollow} は脱離や解離のために急激に減少し、解離によって生じた N_{ad} の被覆率は温度とともに増加する一方、O_{ad} は 0 を保ったままであった。300 °C を超えると NO_{hollow} と同時に NO_{top} も減少する一方、CO_{top} はわずかに増加した。これは、NO_{hollow} や NO_{top} が減少したことで空きサイトが増え、そこに CO_{top} が吸着したと考えられる。350 °C を上回ると、NO の解離速度は CO との反応速度を上回り、O_{ad} が現れた。O_{ad} はその後温度とともに増加したが、N_{ad} は 400 °C を超えると減少した。これは、反応による N₂ 脱離速度の増加によるものと考えられる。これらの被覆率の温度変化の傾向は、理論計算による先行研究とほぼ一致している[4-34]。図 4.9 に Rh 表面原子成分の温度変化を示す。

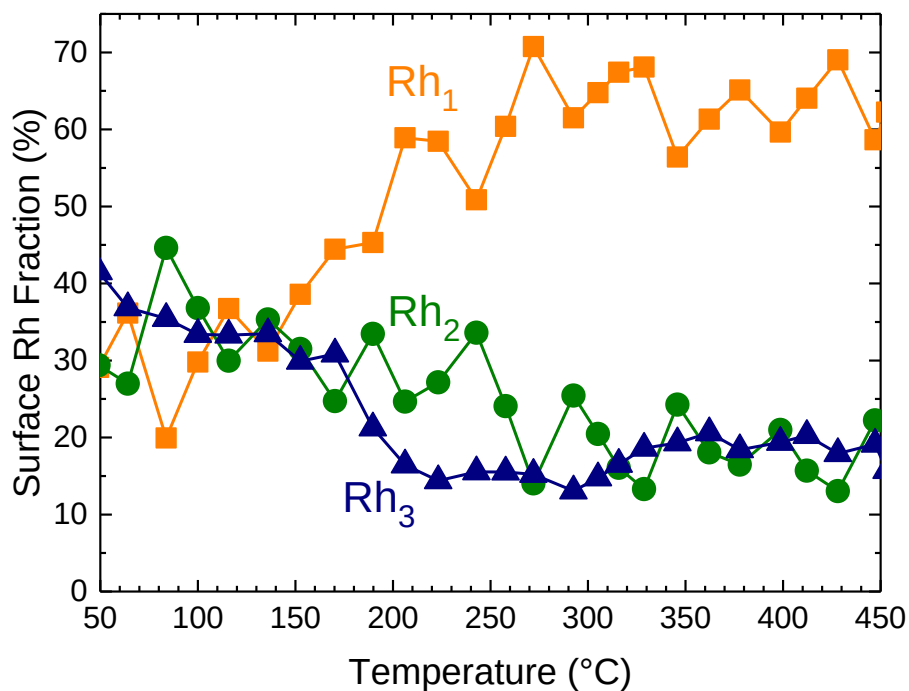


図 4.9 NO 圧 50 mTorr, CO 圧 50 mTorr 条件における反応中の Rh(111)表面成分の温度変化. Reprinted with permission from [2]. Copyright 2019 American Chemical Society.

いずれの温度においても吸着種が吸着していない Rh 表面原子は存在せず、反応中には何かしら吸着種が吸着していることが分かった。

図 4.10 は CO および NO の分圧を変えて同様に行った実験の結果であり、(a), (c)が $P_{\text{NO}}=20$ mTorr, $P_{\text{CO}}=80$ mTorr 条件、(b), (d)が $P_{\text{NO}}=80$ mTorr, $P_{\text{CO}}=20$ mTorr 条件で、(a), (b)が MS、(c), (d)が被覆率である。

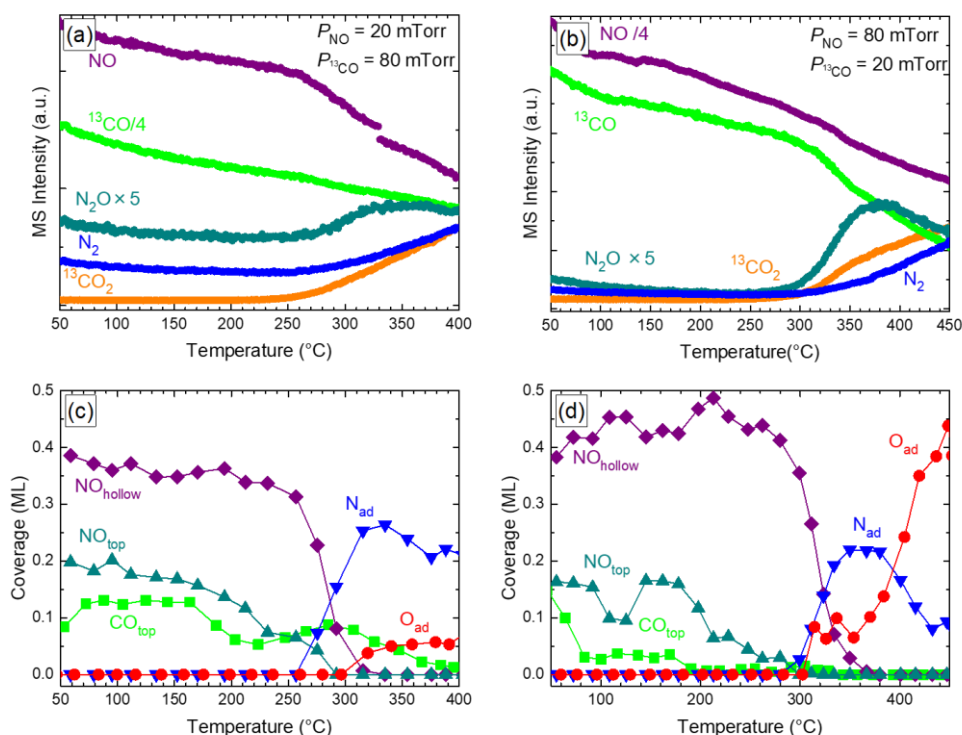


図 4.10 NO 圧 20 mTorr, CO 圧 80 mTorr 条件における(a)触媒活性と(c)被覆率の温度変化. NO 圧 80 mTorr, CO 圧 20 mTorr 条件における(b)触媒活性と(d)被覆率の温度変化. Reprinted with permission from [2]. Copyright 2019 American Chemical Society.

図 4.10(a), (b)より、NO/CO 圧力比が小さい時に、反応開始温度が低温側にシフトしていることが分かる。また図 4.10(c), (d)から、同様に NO の解離温度も低温側にシフトしていることがわかる。このことから、NO/CO ガス比に関係なく、触媒の活性化は NO の解離と同時に起きていることが分かった。触媒活性化後、触媒表面は主に N_{ad} と O_{ad} によって覆われるが、CO 圧が小さい条件下で O_{ad} は表面に残りやすくなるため被覆率は増加した。また N_{ad} と O_{ad} の吸着サイトは同じ hollow サイトであるため競合して吸着する。そのため O_{ad} が多いほど N_{ad} はサイトを奪われ被覆率が減少したと考えられる。

図 4.11 に各圧力条件における NO_{hollow} と N_{ad} の被覆率の温度依存性をまとめたものを示す。

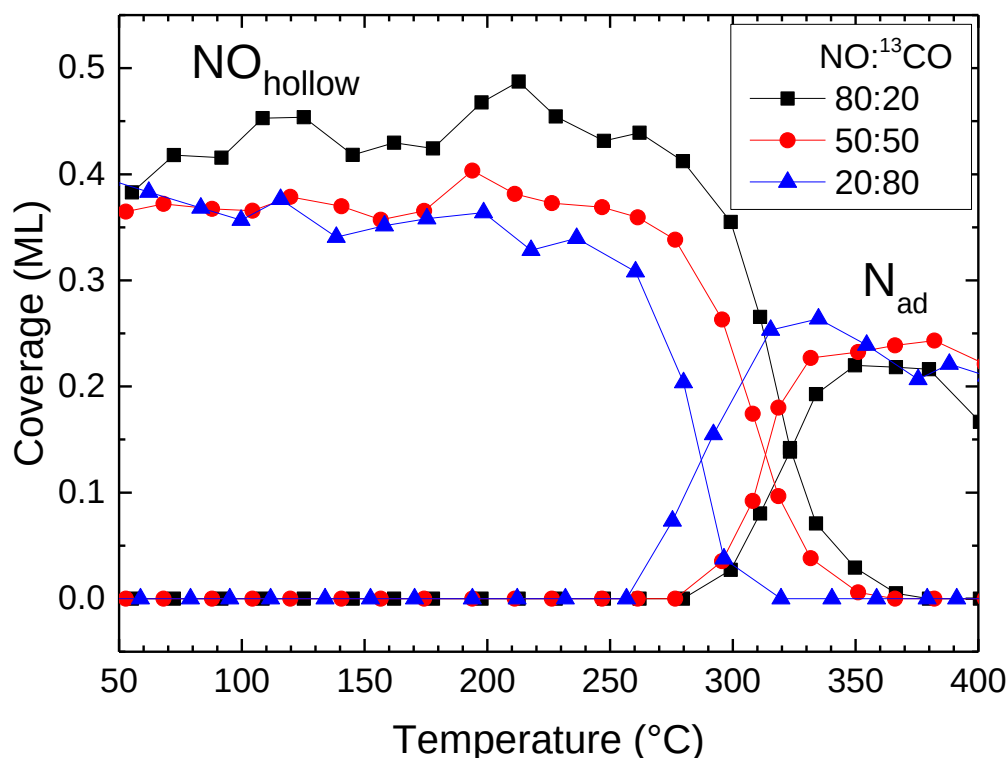


図 4.11 各分圧条件における $\text{NO}_{\text{hollow}}$ と N_{ad} の被覆率の温度変化. 図中右上の数字は圧力(mTorr)を表す. Reprinted with permission from [2]. Copyright 2019 American Chemical Society.

各圧力条件において $\text{NO}_{\text{hollow}}$ の減少と N_{ad} の増加が同時に起こっていることが分かり、また NO/CO 圧力比が小さいほど低温で NO の解離が起こっていることが分かる。これは、圧力が低いほど脱離は低温側で起きやすくなるため、 $\text{NO}_{\text{hollow}}$ の脱離によってできた空きサイトが解離サイトとして機能していると考えられる。

4.4.4 速度論的解析

● N_2O 生成について

XPS の結果から Rh 触媒上には NO_{top} と $\text{NO}_{\text{hollow}}$ の二種類の NO 種が吸着していることが分かった。しかし、触媒上に吸着している化学種が必ずしも反応に活性であるとは限らない。そこで活性種について調べるために速度論解析を行った。まず N_2O 生成反応について検討を行った。反応速度式は次のように書ける。

$$R_{\text{N}_2\text{O}} = k\theta_{\text{N}}^a\theta_{\text{NO}}^b \quad (4.9)$$

ここで、 R_{N_2O} は N_2O の生成速度、 k は速度定数、 θ_N と θ_{NO} は被覆率、 a, b は反応次数である。速度定数は分かればそれぞれの被覆率から N_2O の生成速度を再現できるはずだが、超高真空中では Rh(111)上で N_2O は生成しないため、実験的に速度定数は報告されていない。そこで、反応に関与している化学種であれば一定の活性化エネルギーを持つはずなので、本実験で得られた実験値を基に速度定数を求め、さらにそこから Arrhenius プロットを取ることにした。

まず、MS の実験値は単位時間あたりに生成した生成物の量を見ているため、 R_{N_2O} に比例した値を見ていることになる。よって R_{N_2O} には MS の実験値を用いた。被覆率には XPS から求めた実験値を用いた。 θ_N の反応次数 a について、アイランド構造を作った N_{ad} の縁の N_{ad} が NO と反応するという報告があり[4-19]、もしそうだとするなら反応次数は 1/2 になる。しかしこれは 480 K という比較的低温での条件であり、今回の 300 °C 以上という温度では吸着種は動き回り、アイランド構造を形成せずランダムに反応していると考えられるため、今回は反応次数を 1 として計算した。 θ_{NO} を NO_{top} の場合と NO_{hollow} の場合の二通りについて検討した。速度定数 k を正しく求めるためには、 R_{N_2O} に 1 サイトあたりから生成物が生成される量を表すターンオーバー頻度(TOF)を用いなければならないが、今回は生成物の一部を採取して測定しているため、速度定数 k を定数倍した値 k' が得られている。そのため Arrhenius の式は次のように書ける。

$$k' = A' \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.10)$$

ここで、 A' は前指数因子の定数倍、 R は気体定数、 T は温度である。また、両辺を対数取ると次のようになる。

$$\ln k' = -\frac{E_a}{RT} + \ln A' \quad (4.11)$$

ここから、横軸に $1/T$ を、縦軸に $\ln k'$ をプロットすることで活性化エネルギーを求めることで、その傾きから活性化エネルギーを求めることができる。一方、式からわかるように、正しい値の速度定数を用いているわけではないため、前指数因子を求めることは出来ない。

図 4.12 は $P_{NO}=P_{CO}=50$ mTorr 条件の実験値を用いた(a) NO_{top} 、(b) NO_{hollow} それぞれについての Arrhenius プロットである。

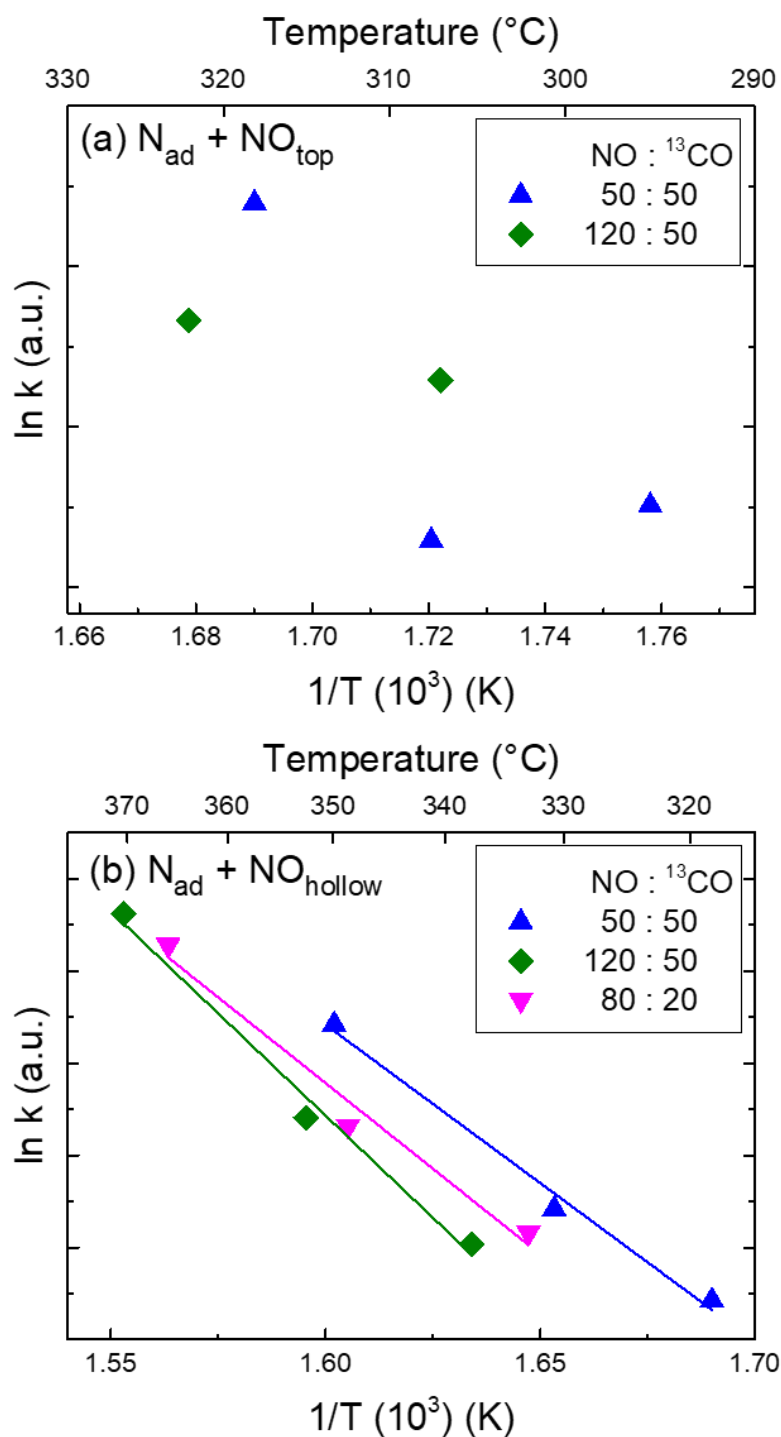


図 4.12 N_2O 生成反応における(a) $\text{N}_{\text{ad}} + \text{NO}_{\text{top}}$ と(b) $\text{N}_{\text{ad}} + \text{NO}_{\text{hollow}}$ の Arrhenius プロット。 図中右上の数字は圧力(mTorr)を表す。 Reprinted with permission from [2].

Copyright 2019 American Chemical Society.

ラベルは NO および ^{13}CO それぞれの圧力で単位は mTorr である。NO_{top} の場合、プロット点は散在しており、直線上に乗らないことが分かる。一方、NO_{hollow} の場合は圧力条件に依らず、プロット点が直線上に乗ることが分かった。このことから、NO_{top} は反応中に表面に吸着しているが反応には無関係であり、一方、NO_{hollow} が反応に活性であることが分かった。また、この傾きから求めた活性化エネルギーは 77 ± 10 kcal/mol となった。真空中では N₂O が生成しないため同様の条件における活性化エネルギーの文献値は存在しないが、DFT 計算による活性化エネルギーがそれぞれ 37, 44 kcal/mol という報告がある[4-34][4-35]。これらの値と比べると大きい、これは DFT 計算では一つの原子および分子の反応を考えているが、実際には表面には多くの吸着種が存在しており、また NO と N の間に大きな反発力が存在する[4-36]ためであると考えられる。

● N₂ 生成について

次に、N₂ 生成について検討を行った。まず、N_{ad}+N_{ad} 反応からの N₂ 生成のみで実験値を再現できるか、次の反応速度式から得られた生成速度と実験値を比較した。

$$R_{\text{N}_2} = k\theta_{\text{N}}^2 \quad (4.12)$$

ここで R_{N_2} は N₂ の生成速度、 k は速度定数、 θ_{N} は N_{ad} の被覆率で実験値を用いた。反応次数は N_{ad}+N_{ad} による反応なので 2 を用いた。速度定数 k は Arrhenius の式より以下のように書けるので、文献値の活性化エネルギー E_a を使って k を求めた。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.13)$$

ここで、 A は前指数因子、 R は気体定数、 T は温度である。活性化エネルギーは N_{ad} と O_{ad} の被覆率に依存する $32.6 - 9\theta_{\text{N}} - 3\theta_{\text{O}}$ を用いた[4-37]。図 4.13 に $P_{\text{No}}=P_{\text{Co}}=50$ mTorr 条件での N₂ の MS 強度と速度式から求めた計算値を示す。

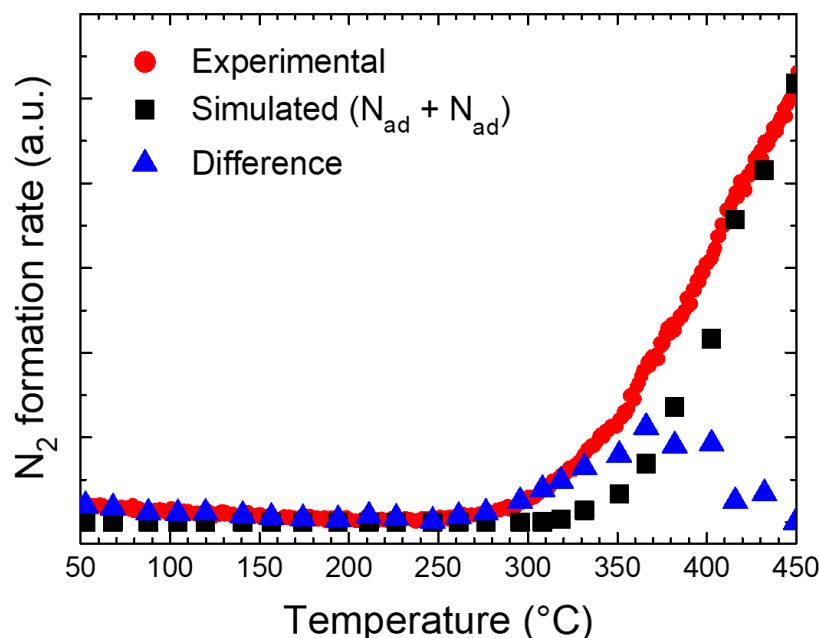


図 4.13 実測の N_2 生成速度(赤丸)と被覆率から計算で求めた N_2 生成速度(黒四角), およびその二つの差(青三角). Reprinted with permission from [2]. Copyright 2019 American Chemical Society.

MS の値は実際に触媒から生成された物の一部を検出しているため、1 サイトあたりから生成された生成物の値であるターンオーバー頻度等で比較することが出来ない。そのためここでは最高温度での値を揃えて比較している。図から分かるように、特に 300 °C から 400 °C の温度領域において実験値と計算値が合わないことが分かった。これは、 N_2 が $\text{N}_{\text{ad}} + \text{N}_{\text{ad}}$ 反応だけでなく、 $\text{N}_{\text{ad}} + \text{NO}_{\text{ad}}$ 反応からも生成しているためであると考えられる。特に、先の結果から $\text{NO}_{\text{hollow}}$ が N_{ad} と反応することが分かっており、また超高真空中での実験において、 $\text{NO}_{\text{hollow}}$ が N_{ad} と反応し、 N_2 を生成することが報告されている[4-15]。そのため、ここでは $\text{NO}_{\text{hollow}}$ が N_{ad} と反応するものとして考えた。しかし高温領域では XPS で $\text{NO}_{\text{hollow}}$ が見えなくなるため、被覆率を求めることが出来ない。そこで今回は、温度に関係なく $\text{N}_{\text{ad}} + \text{NO}_{\text{hollow}}$ 反応により N_2 と N_2O が一定の比で生成されると仮定し、 N_2O の MS 強度の定数倍を $\text{N}_{\text{ad}} + \text{NO}_{\text{hollow}}$ 反応による N_2 生成とし、検討を行った。また、 $\text{N}_{\text{ad}} + \text{N}_{\text{ad}}$ 反応による N_2 生成量も実験値と比較するためには定数倍しなければいけないため、実験値の N_2 MS 強度と、 $\text{N}_{\text{ad}} + \text{N}_{\text{ad}}$ 反応による N_2 生成速度の計算値と $\text{N}_{\text{ad}} + \text{NO}_{\text{hollow}}$ 反応による N_2 生成速度の

計算値の合算値が最も合うように定数を決めた。図 4.14 上部にそれぞれの値を示す。

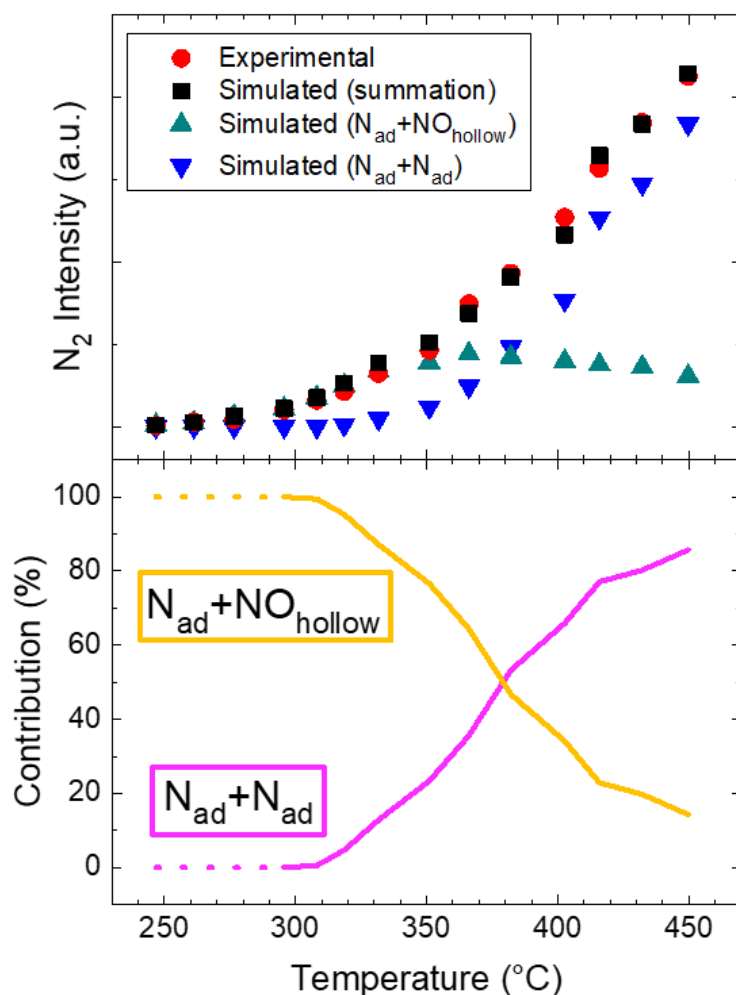


図 4.14 $N_{ad}+NO_{hollow}$ 反応(緑上三角)および $N_{ad}+N_{ad}$ 反応(青下三角)の和(黒四角)による実測の N_2 生成速度の再現(上)と各素反応の N_2 生成への寄与率(下). Reprinted with permission from [2]. Copyright 2019 American Chemical Society.

丸プロットは実験値、上向き三角プロットは $N_{ad}+NO_{hollow}$ 反応による N_2 生成、下向き三角プロットは $N_{ad}+N_{ad}$ 反応による N_2 生成、四角プロットはそれらの合算値である。図から、計算値によって実験値を良く再現できた。図 4.14 下部にはそれぞれの反応による N_2 生成への寄与率を示す。300 °C より低温側では N_{ad} の被覆率がないため、 N_2 は $N_{ad}+NO_{hollow}$ 反応によってのみ生成される。温度が上がると N_{ad} の被覆率が増えるため $N_{ad}+N_{ad}$ 反応によ

る N_2 生成量が増え、 380°C で寄与率が逆転した。温度が上がるにつれて N_2 選択率が向上するのは、 $\text{N}_{\text{ad}}+\text{N}_{\text{ad}}$ 反応による N_2 生成の寄与率が上がるためであることが分かった。

4.4.5 Ir との比較

Ir は高い N_2 選択率を示すことが知られており、前章では Ir(111)上における $\text{NO}+\text{CO}$ 反応のオペランド計測を行った。この結果と Rh(111)での結果を比較し、 N_2 選択率について考える。まず Ir の場合、 N_2 および N_2O 生成に活性な NO 種は NO_{top} であった。一方、Rh(111)では N_2 および N_2O 生成に活性な NO 種は $\text{NO}_{\text{hollow}}$ であったことから、活性な NO の吸着サイトが違ふことで反応のダイナミクスが変わり、 N_2 選択率の違いの要因になっている可能性があることが示唆された。またもう一つの要因として、Ir(111)では反応中に吸着種が何も吸着していない表面原子が 30%程度存在していた。一方、Rh(111)では反応中、すべての表面原子に何かしらの吸着種が吸着していた。このことから、Ir(111)では吸着 N_2O 生成時に表面の空きサイトが解離サイトとして機能し、 N_2 と O_{ad} に解離させる一方で、Rh(111)では先サイトが無いため生成した吸着 N_2O が解離できず、そのまま気相へ脱離してしまうことが示唆された。

4.5 結言

準大気圧条件で Rh(111)上の $\text{NO}+\text{CO}$ 反応について、NAP-XPS と MS を用いてオペランド計測を行った。MS と NAP-XPS の同時測定から、触媒の活性化が NO の解離によって引き起こされていることが分かった。このことから、この反応は N 同士の反応律速であることが分かった。実験値を基にした速度論的解析より、 N_2O の生成に活性な NO は $\text{NO}_{\text{hollow}}$ であることが分かった。また、活性化直後は $\text{N}+\text{NO}$ 反応による N_2 生成への寄与が大きい、温度が上がるにつれて $\text{N}+\text{N}$ 反応の寄与が大きくなり、 N_2 選択率が向上していることが分かった。

4.6 参考文献

- [4-1] Farrauto, R. J.; Heck, R. M. Environmental catalysis into the 21st century. *Catal. Today* **2000**, *55*, 179–187.
- [4-2] Heck, R. M.; Farrauto, R. J. Automobile exhaust catalysts. *Appl. Catal., A* **2001**, *221*, 443–457.
- [4-3] Kobylinski, T. P.; Taylor, B. W. The catalytic chemistry of nitric oxide: II. Reduction of nitric oxide over noble metal catalysts. *J. Catal.* **1974**, *33*, 376–384.
- [4-4] Taylor, K. C. Nitric Oxide Catalysis in Automotive Exhaust Systems. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1993**, *35*, 457–481.
- [4-5] Shelef, M.; Graham, G. W. Catal. Why Rhodium in Automotive Three-Way Catalysts? *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1994**, *36*, 443–457.
- [4-6] Beutler, A.; Lundgren, E.; Nyholm, R.; Andersen, J. N.; Setlik, B.; Heskett, D. On the adsorption sites for CO on the Rh(111) single crystal surface. *Surf. Sci.* **1997**, *371*, 381–389.
- [4-7] Lundgren, E.; Torrelles, X.; Alvarez, J.; Ferrer, S.; Over, H.; Beutler, A.; Andersen, J. N. Surface x-ray-diffraction study of the Rh(111)+(2×2)-3CO structure. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 5876–5880.
- [4-8] Cernota, P.; Rider, K.; Yoon, H. A.; Salmeron, M.; Somorjai, G. Dense structures formed by CO on Rh(111) studied by scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.* **2000**, *445*, 249–255.
- [4-9] Linke, R.; Curulla, D.; Hopstaken, M. J. P.; Niemantsverdriet, J. W. CO/Rh(111): Vibrational frequency shifts and lateral interactions in adsorbate layers. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 8209–8216.
- [4-10] Smedh, M.; Beutler, A.; Borg, M.; Nyholm, R.; Andersen, J. N. Determination of the coverage dependent isosteric heat of adsorption of CO on Rh(1 1 1) by high resolution core level photoemission. *Surf. Sci.* **2001**, *491*, 115–123.
- [4-11] Smedh, M.; Beutler, A.; Ramsvik, T.; Nyholm, R.; Borg, M.; Andersen, J. N.; Duschek, R.; Sock, M.; Netzer, F. P.; Ramsey, M. G. Vibrationally resolved C 1s photoemission from CO absorbed on Rh(1 1 1): the investigation of a new chemically shifted C 1s component. *Surf. Sci.* **2001**, *491*, 99–114.
- [4-12] Curulla, D.; Linke, R.; Clotet, A.; Ricart, J. M.; Niemantsverdriet, J. W. Assignment of the vibrational features in the Rh(1 1 1)-(2×2)-3CO adsorption structure using density functional theory calculations. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *354*, 503–507.
- [4-13] Zasada, I.; Hove, M. A. v.; Somorjai, G. A. Reanalysis of the Rh(111)+(2×2)-3NO structure using automated tensor LEED. *Surf. Sci.* **1998**, *418*, L89–L93.

- [4-14] Loffreda, D.; Simon, D.; Sautet, P. Vibrational frequency and chemisorption site: a DFT-periodic study of NO on Pd (111) and Rh (111) surfaces. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *291*, 15–23.
- [4-15] Nakamura, I.; Kobayashi, Y.; Hamada, H.; Fujitani, T. Adsorption behavior and reaction properties of NO and CO on Rh(111). *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 3235–3242.
- [4-16] Popa, C.; Flipse, C. F. J.; Jansen, A. P. J.; van Santen, R.; Sautet, P. NO structures adsorbed on Rh(111): Theoretical approach to high-coverage STM images. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 245408.
- [4-17] Toyoshima, R.; Yoshida, M.; Monya, Y.; Suzuki, K.; Amemiya, K.; Mase, K.; Mun, B. S.; Kondoh, H. High-Pressure NO-Induced Mixed Phase on Rh(111): Chemically Driven Replacement. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 3033–3039.
- [4-18] Hopstaken, M. J. P.; Van Gennip, W. J. H.; Niemantsverdriet, J. W. Reactions between NO and CO on rhodium (111): an elementary step approach. *Surf. Sci.* **1999**, *433–435*, 69–73.
- [4-19] Zaera, F.; Gopinath, C. S. On the mechanism for the reduction of nitrogen monoxide on Rh(111) single-crystal surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 646–654.
- [4-20] Bustos, V.; Uñac, R.; Zaera, F.; Zgrablich, G. Lattice-gas study of the kinetics of the catalytic NO–CO reaction on rhodium surfaces. II. The effect of nitrogen surface islands. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9372–9379.
- [4-21] Avalos, L. A.; Bustos, V.; Uñac, R.; Zaera, F.; Zgrablich, G. Toward a realistic model for the kinetics of the NO + CO reaction on rhodium surfaces. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *228*, 89–95.
- [4-22] Avalos, L. A.; Bustos, V.; Uñac, R.; Zaera, F.; Zgrablich, G. Dynamic Monte Carlo Simulation of the NO + CO Reaction on Rh(111). *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 24964–24971.
- [4-23] Herman, G. S.; Peden, C. H. F.; Schmieg, S. J.; Belton, D. N. A comparison of the NO–CO reaction over Rh(100), Rh(110) and Rh(111). *Catal. Lett.* **1999**, *62*, 131–138.
- [4-24] Permana, H.; Ng, K. Y. S.; Peden, C. H. F.; Schmieg, S. J.; Lambert, D. K.; Belton, D. N. Adsorbed Species and Reaction Rates for NO–CO over Rh(111). *J. Catal.* **1996**, *164*, 194–206.
- [4-25] Zaera, F.; Gopinath, C. S. Surface intermediates during the catalytic reduction of NO on rhodium catalysts: a kinetic inference. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *167*, 23–32.
- [4-26] Beutler, A.; Lundgren, E.; Nyholm, R.; Andersen, J. N.; Setlik, B. J.; Heskett, D. Coverage- and temperature-dependent site occupancy of carbon monoxide on Rh(111) studied by high-resolution core-level photoemission. *Surf. Sci.* **1998**, *396*, 117–136.
- [4-27] Krenn, G.; Bako, I.; Schennach, R. CO adsorption and CO and O coadsorption on Rh(111) studied by reflection absorption infrared spectroscopy and density functional theory. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 144703.
- [4-28] Zeng, Z. -H.; Da Silva, J. L. F.; Deng, H. -Q.; Li, W. -X. Density functional theory study of

the energetics, electronic structure, and core-level shifts of NO adsorption on the Pt(111) surface. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 205413.

[4-29] Requejo, F. G.; Hebenstreit, E. L. D.; Ogletree, D. F.; Salmeron, M. An in situ XPS study of site competition between CO and NO on Rh(111) in equilibrium with the gas phase. *J. Catal.* **2004**, *226*, 83–87.

[4-30] Gustafson, J.; Westerström, R.; Resta, A.; Mikkelsen, A.; Andersen, J. N.; Balmes, O.; Torrelles, X.; Schmid, M.; Varga, P.; Hammer, B.; Kresse, G.; Baddeley, C. J.; Lundgren, E. Structure and catalytic reactivity of Rh oxides. *Catal. Today* **2009**, *145*, 227–235.

[4-31] Granduglia-Pirovano, M. V.; Scheffler, M.; Baraldi, A.; Lizzit, S.; Comelli, G.; Paolucci, G.; Rosei, R. Oxygen-induced Rh 3d_{5/2} surface core-level shifts on Rh(111). *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 205415.

[4-32] Rider, K. B.; Hwang, K. S.; Salmeron, M.; Somorjai, G. A. High-Pressure (1 Torr) Scanning Tunneling Microscopy (STM) Study of the Coadsorption and Exchange of CO and NO on the Rh(111) Crystal Face. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5588–5593.

[4-33] Blomberg, S.; Lundgren, E.; Westerström, R.; Erdogan, E.; Martin, N. M.; Mikkelsen, A.; Andersen, J. N.; Mittendorfer, F.; Gustafson, J. Structure of the Rh₂O₃(0001) surface. *Surf. Sci.* **2012**, *606*, 1416–1421.

[4-34] Ishikawa, A.; Tateyama, Y. First-Principles Microkinetic Analysis of NO + CO Reactions on Rh(111) Surface toward Understanding NO_x Reduction Pathways. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 17378–17388.

[4-35] Huai, L.-y.; Su, T.; Wen, H.; Jin, X.; Liu, J.-Y. NO Reduction by H₂ on the Rh(111) and Rh(221) Surfaces: A Mechanistic and Kinetic Study. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 5410–5419.

[4-36] Hermse, C. G. M.; Frechard, F.; Bavel, A. P. v.; Lukkien, J. J.; Niemantsverdriet, J. W.; Santen, R. A. v.; Jansen, A. P. J. Combining density-functional calculations with kinetic models: NO/Rh(111). *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7081–7089.

[4-37] Root, T. W.; Schmidt, L. D.; Fisher, G. B. Adsorption and reaction of nitric oxide and oxygen on Rh(111). *Surf. Sci.* **1983**, *134*, 30–45.

第5章 結論および今後の展望

5.1 結論

本研究では、白金族金属上での $\text{NO}+\text{CO}$ 反応について、NAP-XPS および MS による準大気圧下でのオペランド計測を行い、 NO 還元反応メカニズムを明らかにした。

第3章では、 $\text{Ir}(111)$ 単結晶表面上での $\text{NO}+\text{CO}$ 反応について調べた。 $\text{Ir}(111)$ の場合、主な生成物は N_2 と CO_2 であるが、反応条件によって N_2O もわずかに生成することが分かった。触媒活性化前に NO が解離吸着していたことから、 NO の解離が反応の律速段階ではないことが分かった。 CO 圧を変えることで NO の還元による N_2 の生成には二つの反応経路があることが分かり、ひとつは吸着 N と top サイトと呼ばれる Ir 原子の真上に吸着した NO (NO_{top})との反応、もう一つは吸着 N 同士の反応であることが分かった。前者の反応は NO の吸着が律速になっているため CO 圧に応じて CO に吸着を阻害されることで反応開始温度が変わるが、後者の反応は CO 圧に依らず 400°C で活性になる反応律速であることが分かった。また、反応中の Ir 表面には、常に 30%ほど何も吸着していない Ir 原子が存在していることが分かった。

第4章では、 $\text{Rh}(111)$ 単結晶表面上での $\text{NO}+\text{CO}$ 反応について調べた。 $\text{Rh}(111)$ では反応条件によって若干変化するが、およそ 300°C 前後で触媒が活性になり、 $\text{Ir}(111)$ と比べ N_2 選択率が悪いことが分かった。触媒活性化前は表面には NO と CO のみが吸着しており、 NO の解離と同時に触媒が活性化することが分かった。反応前後で吸着 NO 種には、 Rh 原子真上に吸着する NO_{top} と、hollow サイトと呼ばれる Rh 原子3つに架橋して吸着する NO ($\text{NO}_{\text{hollow}}$)の二種類が存在し、速度論的解析によって $\text{NO}_{\text{hollow}}$ が N_2O 生成に活性であることが分かった。さらに被覆率等の実験値を用いて吸着 N 同士の反応による N_2 生成量を算出し N と $\text{NO}_{\text{hollow}}$ の反応による N_2 生成量と比較したところ、触媒活性化直後は N と $\text{NO}_{\text{hollow}}$ の反応による寄与率が高いが、温度が上がるにつれて吸着 N 同士の反応による寄与率が高くなることが分かった。これによって N_2 選択率が向上していると考えられる。反応中の Rh 表面は Ir と異なり、すべての表面原子に N や O 等の吸着種が吸着していた。

N_2 選択率が高い Ir と N_2 選択率が低い Rh の比較から、 N_2 選択率を決める要因として二つの点が挙げられる。一つは反応に活性な NO の吸着サイトの違いで、 Ir では活性な NO の吸着サイトが top サイトであるのに対し、 Rh では hollow サイトと異なるため、この違いが反応ダイナミクスを変え、選択率に違いを生むのではないかと示唆された。また、反応中の触媒表面は、 Ir では吸着種が無い表面原子が存在した一方、 Rh はすべての原子が吸着種に吸着していたため、 Ir ではこの表面原子が空きサイトとして反応によって生成した吸

着 N_2O の解離サイトとして機能し、Rh では空きサイトが無いいため吸着 N_2O が解離できず、選択率に違いを生むのではないかと示唆された。

5.2 展望

本研究では準大気圧下でのオペランド計測により、触媒活性の違いが反応活性種の吸着サイトの違いや触媒表面の空きサイトの有無に起因していることを示唆出来た。そのため、オペランド計測においても触媒活性について調べる際に反応活性種の吸着サイトや、解離を伴う反応では触媒表面の空きサイトに着目することは重要であると考えられる。

今後の展望について、工学的な観点では、今回の結果から、吸着サイトを制御することで触媒活性を制御できることが示唆された。近年では特定の方法で触媒の作製や処理をすることで、触媒の形状や面方位を制御できることが知られている[5-1]。そのため、触媒反応に有効な表面構造や触媒形状を明らかにすることで、より良い触媒を作製することが期待される。

理学的な観点では、吸着サイトの違いがなぜ触媒活性に影響するかを明らかにすることが今後の課題になると考えられる。これは吸着エネルギーの違いや反応経路の違いが影響していると考えられる。今回は(111)表面という一つの表面構造に着目したが、実際の触媒は様々な表面が露出しており、また一番出ている表面が一番触媒活性に寄与しているとは限らない。そのため、(100)表面や(110)表面のように、(111)表面以外での実験を行うことによってより実際の触媒反応への理解が深まるのではないかと期待される。近年では、円筒状単結晶(cylindrical single crystal)と呼ばれる、表面が凸型に湾曲して切り出された単結晶が作られるようになった。この単結晶の表面は、単結晶でありながら複数の面方位の表面を持っているため、階段状の表面などの様々な面方位の表面の影響を調べることが出来る[5-2]。このような単結晶を用いることで、疑似的に微粒子表面で起こっている触媒反応を再現し、理解できると期待される。

さらに近年、吸着した CO が酸化される過程を XAFS によってピコ秒というオーダーで調べた研究が報告された[5-3]。この研究では、別々に吸着していた O と CO が反応し結合を作り、 CO_2 となる過程を捉えている。しかしこの実験での条件は、超高真空中、単一サイトに吸着した CO、光学レーザーによる反応の誘発であり、実際の条件とは異なる部分も存在する。測定手法が発達すれば、これまで見えなかったものが見えることも期待できるが、やはり実験的に全てを明らかにするのは困難であると考えられる。そのため、計算によるシミュレーション等によって、複数のサイトに吸着した CO の影響等、実験的に見ることが困難なところを明らかにすることが期待される。

5.3 参考文献

- [5-1] Lim, B. B.; Jiang, M.; Tao, J.; Camargo, P. H. C.; Zhu, Y.; Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals in Aqueous Solutions. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 189–200.
- [5-2] Bolmberg, S.; Zetterberg, J.; Zhou, J.; Merte, L. R.; Gustafson, J.; Shipilin, M.; Trincherro, A.; Miccio, L. A.; Magaña, A.; Ilyn, M.; Schiller, F.; Ortega, J. E.; Bertram, F.; Grönbeck, H.; Lundgren, E. Strain Dependent Light-off Temperature in Catalysis Revealed by Planar Laser-Induced Fluorescence. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 110–114.
- [5-3] Öström, H.; Öberg, H.; Xin, H.; LaRue, J.; Beye, M.; Dell’Angela, M.; Gladh, J.; Hieke, F.; Kühn, D.; Schlotter, W. F.; Dakovski, G. L.; Turner, J. J.; Minitti, M. P.; Mitra, A.; Moeller, S. P.; Föhlisch, A.; Wolf, M.; Wurth, W.; Persson, M.; Nørskov, J. K.; Abild-Pedersen, F.; Ogasawara, H.; Pettersson, L. G.; Nilsson, A. Probing the transition state region in catalytic CO oxidation on Ru. *Science* **2015**, *347*, 978–982.

本研究に関する発表

【定期刊行誌掲載論文】

- [1] K. Ueda, M. Yoshida, K. Isegawa, N. Shirahata, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun, H. Kondoh “Operando Observation of NO Reduction by CO on Ir(111) Surface Using NAP-XPS and Mass Spectrometry: Dominant Reaction Pathway to N₂ Formation under Near Realistic Conditions” *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 1763–1769.
- [2] K. Ueda, K. Isegawa, K. Amemiya, K. Mase, H. Kondoh “Operando NAP-XPS Observation and Kinetics Analysis of NO Reduction over Rh(111) Surface: Characterization of Active Surface and Reactive Species” *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11663–11670.

【その他の関連する定期刊行誌掲載論文】

- [3] K. Ueda, K. Suzuki, R. Toyoshima, Y. Monya, M. Yoshida, K. Isegawa, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun, M. A. Arman, E. Grånäs, J. Knudsen, J. Schnadt, H. Kondoh “Adsorption and Reaction of CO and NO on Ir(111) Under Near Ambient Pressure Conditions” *Top. Catal.* **2016**, *59*, 487–496.

【国際学会発表】

- [4] K. Ueda*, M. Yoshida, K. Isegawa, N. Shirahata, K. Amemiya, K. Mase, H. Kondoh “Operando study on NO reduction by CO on an Ir surface by combination of NAP-XPS and QMS” Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications, (ASOMEA-VIII, Okazaki, 2016)
- [5] K. Ueda*, M. Yoshida, K. Isegawa, N. Shirahata, S. Masuda, K. Mase, H. Kondoh “Structure-sensitive difference in rate-determining step and catalytic reactivity of NO reduction over Rh catalysts” International Symposium on Surface Science, (ISSS-8, Tsukuba, 2017)

【国内学会発表】

- [6] 上田昂平*, 鈴木和馬, 豊島遼, 紋谷祐爾, 吉田真明, 伊勢川和久, 雨宮健太, 間瀬一彦, Bongjin Simon Mun, Md. Alif Arman, Elin Grånäs, Jan Knudsen, Joachim Schnadt, 近藤寛 “準大気圧条件下における Ir(111) 表面上の CO と NO の吸着と反応に関する研究” 2015 年真空・表面科学合同講演会 第 35 回表面科学学術講演会 第 56 回真空に関する連合講演会, (表面科学会, つくば, 2015)
- [7] 上田昂平*, 鈴木和馬, 豊島遼, 紋谷祐爾, 吉田真明, 伊勢川和久, 雨宮健太, 間瀬一彦, 池田英恵, 小池洋一, 仁藤丈裕, 近藤寛 “準大気圧 X 線光電子分光を用いたイリジウム(111)単結晶表面上の CO および NO 吸着と反応” 2015 年度量子ビームサイエンスフェスタ, (つくば, 2015)
- [8] 上田昂平*, 吉田真明, 伊勢川和久, 白幡尚生, 雨宮健太, 間瀬一彦, 近藤寛 “Ir 表面上の CO による NO 還元反応の準大気圧下その場観測による反応機構の研究” 2016 真空・表面科学合同講演会 第 36 回表面科学学術講演会・第 57 回真空に関する連合講演会, (表面科学会, 名古屋, 2016)
- [9] 上田昂平*, 吉田真明, 伊勢川和久, 白幡尚生, 雨宮健太, 間瀬一彦, 近藤寛 “準大気圧条件でのイリジウム単結晶表面上の NO + CO 反応における N₂ 生成メカニズムの考察” 2016 年度量子ビームサイエンスフェスタ, (つくば, 2016)
- [10] 上田昂平*, 吉田真明, 伊勢川和久, 間瀬一彦, 近藤寛 “準大気圧 X 線光電子分による Rh および Ir 触媒 上の NO 還元反応 のその場観察の” JACI/GSC シンポジウム, (JACI, 東京, 2017)
- [11] 上田昂平*, 吉田真明, 伊勢川和久, 白幡尚生, 増田志歩, 間瀬一彦, 近藤寛 “ロジウムモデル触媒における一酸化窒素還元反応の準大気圧 XPS によるオペランド観察” 2017 真空・表面科学合同講演会 第 37 回表面科学学術講演会・第 58 回真空に関する連合講演会, (表面科学会, 横浜, 2017)
- [12] 上田昂平*, 吉田真明, 伊勢川和久, 白幡尚生, 増田志歩, 間瀬一彦, 近藤寛 “準大気圧条件における Rh(111)表面上の NO 還元反応のオペランド観察と速度論的解析” 2017 年度量子ビームサイエンスフェスタ, (水戸, 2017)

謝辞

本研究は、著者が慶應義塾大学理工学部化学科表面化学研究室へ学部4年生次に配属されて以来、5年間の研究成果によって完成させたものです。

本研究を進めるにあたり、本論文の主査であり、また学部・修士研究の指導教員でもある近藤寛教授には、研究テーマの選定、実験計画、データの解析や論文の執筆等の研究活動全般において多大なご尽力を賜りました。深く御礼を申し上げます。

また、山口大学工学部応用化学科吉田真明准教授には、慶應義塾大学在籍中に研究面だけでなく、生活面においてもご指導頂きました。深く御礼を申し上げます。

今回、本論文の副査を担当して頂きました中嶋敦教授、羽曾部卓准教授、清水智子准教授には、本論文を完成させるにあたり、ご助力賜りましたことを深く御礼を申し上げます。

また、本研究を行うにあたって、高エネルギー加速器研究機構の間瀬一彦准教授、雨宮健太教授には放射光を使った実験や、つくばでの生活において、多岐に渡りご助力頂きました。深く御礼を申し上げます。

高エネルギー加速器研究機構で実験を行う際、深夜から明け方までという時間帯にも関わらず、実験のサポートをして頂きました近藤研究室の学生の皆様に感謝いたします。

最後に、これまでの長い学生生活において、全面的にサポートして頂きました家族に感謝申し上げます。

2019年2月11日