

論文の内容の要旨

論文題目

Study of the adsorption structure of
nitric oxide on Pt(111)
(白金(111)表面上の一酸化窒素吸着構造の研究)

氏名 松本 益明

窒素酸化物は自動車排気ガスの主要成分であり、その還元による排気ガスの清浄化は地球環境を保全するために必要不可欠である。反応は気体として放置しただけではゆっくりとしか進まないため、通常は触媒を用いて反応を促進する必要がある。そのような触媒としては、現在白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)を主成分とする三元触媒が用いられている。近年の地球温暖化問題に対処するため、二酸化炭素を削減する必要性から、ガソリンに生物資源から抽出したアルコールを混ぜた燃料が用いられつつあるが、そのような燃料ではかえって窒素酸化物の放出は増えると予想され、第三世界における自動車の急速な利用拡大と合わせて、より効率的な触媒の開発が急務であると考えられる。さらに、白金は次世代の動力源として期待される燃料電池においても触媒として用いられており、高価な白金をできるだけ節約するためにも、その高効率化が必要であると考えられる。これまで、触媒の研究は巨視的な化学反応の面から盛んに研究されてきたが、その反応の詳細を調べるためにはもっと微視的な視点で捉えること、すなわち反応を細かく素過程に分解し、それぞれの反応素過程がどの様に起こっているかを捕えることが必要である。しかしながら、本研究で研究対象としたPt(111)表面上の一酸化窒素(NO)については、その吸着構造に関してさえまだ議論がなされており、未解決であった。吸着は分子が表面に入って最初に起こる反応素過程であり、吸着構造の解明はその後に起こる様々な反応を理解するためにも重要な情報であると考えられる。また、吸着構造を制御することができれば、反応全体を制御することも可能となるだろうと期待される。

表面における吸着状態を調べるためには様々な手法が用いられているが、一つの手法によって得られる情報には限りがあるため、正確な吸着構造の解明にはいくつかの手法

を組合せて用いる必要がある。本研究においては、昇温脱離法 (TDS)、低速電子回折法 (LEED)、走査トンネル顕微鏡法 (STM)、高分解能電子損失分光法 (HREELS)、反射吸収赤外分光法 (RAIRS) を用い、10-100 K に冷却した Pt(111) 基板上に吸着した NO の構造を調べた。TDS によって表面上に吸着した吸着種の種類とその脱離の活性化エネルギーに関する情報を得、被覆率の曝露量 (ドーズ量) 依存性を調べることが可能である。実験の結果、表面上には3種類の吸着種が存在すること、被覆率はドーズ量にほぼ比例して増大することが分かった。LEED 回折点強度もこれら3種類の吸着種の吸着に応じて変化しており、ほぼ3つの吸着相が存在することが分かった。STM では原子分解能での表面観察が可能であるが、この系の STM による観察は、これまで成功例がなく、本研究において初めて可能となった。NO の被覆率の増大に伴い、その存在を示す輝点の数が増大し、島を形成していく様子が観測され、さらに詳細な解析を行なうことによりやはり3種類の高さの異なる吸着種の存在が確認された。これらの吸着種については、出現する順番から TDS との対応を行い、 α 、 β 、 γ と名付けた。ただし、STM では基板と分子の同時観察が不可能であり、それらの吸着位置については相対的な情報のみを得ることができた。HREELS や RAIRS といった振動分光法によっては、表面に存在する分子の伸縮、回転などの様子が観測される。これらの実験は過去においても行なわれており、これまで考えられてきたモデルの基礎となってきた。その際には表面の分子振動とニトロシル錯体での振動とが比較されたが、このような方法は近年疑問視されるようになってきており、これまでのモデルでは説明のつかない実験結果も多い。また同等の現象を捕えているにもかかわらず、HREELS と RAIRS の結果には矛盾が存在した。本研究では最新の分光機器を用いることにより、以前より高感度、高分解能での測定を行なった。その結果、これまで高被覆率において完全に消失すると考えられてきた RAIRS での振動ピークが非常に弱いながらも残っていることがわかり、HREELS と RAIRS においてほとんどの点で一致する結果を得ることができた。

さらに、低温で吸着させた後に、200-250 K 程度に加熱することにより、非常にきれいな NO の 2×2 構造を形成させることに成功した。このような表面では STM によって α と β の2種類の吸着種が存在することが、また HREELS によってそれらに対応した N-O 間の伸縮振動がそれぞれ 1444 cm^{-1} と 1710 cm^{-1} とに存在することが確認され、非常に弱く吸着し、秩序性の悪い γ 吸着種のみを効果的に除去することが可能であるということを示した。さらに STM の探針から電子を照射する実験を行ない、2 eV の電子を用いて β 吸着種のみを選択的な除去が可能であることを発見した。さらに高エネルギーの 4-6 eV の電子照射によって α 吸着種も除去されるが、この場合には過去の光励起脱離実験との対応から、脱離ではなく、解離が起きていると予想され、解離の結果として生じる窒素原子と考えられる STM 像を観測することに成功した。

次に、これらの新しく得られた知見を元に、LEED の動力的な解析を行なった。低速電子の回折においては、多重散乱が起こるため、動力的な解析が必要であり、フーリエ変換によって直接構造を得ることができない。そのため、LEED 回折点強度の入射電子エネルギー依存性 (いわゆる $I-V$ curve) の計算を行ない、これと実験的に得られた $I-V$ curve との比較といった作業を、考えられる全てのモデルに対してパラメー

| | | α | β | γ |
|-----------------------------|-----------|------------------|-----------------|------------------|
| 吸着位置 垂直/傾く | | fcc hollow 垂直 | atop 傾く | hcp hollow 垂直 |
| 吸着する被覆率領域 (ML) | | 0-0.75 | 0.25-0.75 | 0.5-0.75 |
| 脱離温度 (K) | | 380 | 320 | 200 |
| 振動数 (cm^{-1}) | N-O 伸縮 | 1430-1490 | 1700-1710 | 1508 |
| | Pt-N 伸縮 | 330 | 280 | |
| | Pt-N-O 回転 | | 440-450 | |
| 電子による スレッシュヨルド | | 解離 4-6 eV | 脱離 1-1.25 eV | 脱離 (< 1 eV) |

ターを変化させながら反復する必要がある、上に書いたような他の手法による情報がないと計算量が膨大となってしまう。本研究ではSTM像と被覆率の対応から α 吸着種の被覆率を0.25 ML ($1 \text{ ML}=1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) であるとし、いくつかの対称性の良い吸着位置(サイト)への吸着モデルを仮定して動力的解析を行なった。その結果は過去の報告と一致し、 α 吸着種は3配位の面心立方型のくぼみ位置(3-fold fcc hollow site)へ吸着していることが示された。さらに高被覆率の0.5 MLおよび0.75 MLについても同様に解析を行なった結果、0.5 MLにおいては上の α 吸着種に加え、 β 吸着種が1配位の直上位置(1-fold atop site)に吸着していること、この分子は表面垂直方向から50度も傾いているということが分かった。また、0.75 MLにおいては、さらに γ 吸着種が3配位の六方最密型のくぼみ位置(3-fold hcp hollow site)に吸着していることが分かった。これらの結果は同時期に行なわれた密度汎関数法を用いた理論的研究の結果とよく一致した。基板のfcc hollow siteとhcp hollow siteは似たような構造であり、清浄表面上へのNOの吸着エネルギーは近いことが理論計算により示されているが、飽和被覆率においては、atop siteに吸着した β 吸着種が γ 吸着種側に傾いているために、 γ 吸着種を不安定にしていると考えられる。また、同位体を用いたRAIRSにより表面吸着種間の双極子相互作用について調べ、 α 吸着種の振動ピーク強度が β 吸着種の吸着によって大きく減衰することを示した。さらに化学的相互作用による減衰が加わる結果、高被覆率において α 吸着種の振動ピークがほとんど消失してしまうと考えられる。従来の構造モデルは振動分光法を元にしていたが、このような吸着種間の相互作用が考慮されていなかったために誤った結論に達していたと思われる。

本研究において得られた結果をまとめると表のようになる。ここに示したように被覆率の変化に応じて3つのサイトが順番に α 、 β 、 γ 吸着種に占有されるモデルが吸着構造として最適である。

NO_x の還元反応ではPtやPdの上よりもRh上において反応が進んでいると考えられているが、その理由は不明である。実際Rh上では200 K程度以上で解離吸着が観測されるが、PtやPdにおいては分子吸着のみが観測されている。最近の研究により、Pd

上の NO 吸着構造が本研究で得られた Pt 上での構造とよく似ていることが分かってきた。従って、NO の表面での反応がその吸着構造に大きく依存していると予想される。

本研究における STM 実験では Pt(111) 表面上に NO が高被覆率で凝集して吸着している様子が観測された。Rh 上においても高い密度の NO, N, O の存在下においては NO の解離が阻害されることが分かっており、Pt 上で観測された凝集状態が NO の解離を阻害している可能性がある。同位体を用いた TDS の実験によって、 γ 吸着種の吸着により、気相分子と表面との反応が阻害されることが分かったため、 γ 吸着種を除去することによって表面での反応が促進されると考えられる。さらに、 α 吸着種と β 吸着種間の相互作用は大きく、引力的であるため凝集しやすい。従って β 及び γ 吸着種を除去することが可能であれば NO の解離反応が促進される可能性がある。しかしながら α と β 吸着種の脱離温度は接近しているため、熱的に α 吸着種だけが存在する表面を作るのは困難である。それに対して、電子や光による刺激では α と β 吸着種を比較的明瞭に分けることが可能である。これらのことから、電子や光を利用して吸着状態を制御することによって Pt や Pd の表面上での解離などの反応を促進させることが可能であると考えられ、触媒としての機能の向上も期待できる。