

# Rh 平坦面およびステップ面における NO 吸着挙動のその場観測

## *In-situ* observation of NO adsorption on Rh flat and stepped surfaces

増田志歩<sup>1,\*</sup>, 吉田真明<sup>1</sup>, 豊島遼<sup>1</sup>, 白幡尚生<sup>1</sup>, 間瀬一彦<sup>2,3</sup>, 近藤寛<sup>1</sup>

<sup>1</sup>慶應義塾大学, 〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1

<sup>2</sup>物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

<sup>3</sup>総合研究大学院大学, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Shiho Masuda<sup>1,\*</sup>, Masaaki Yoshida<sup>1</sup>, Ryo Toyoshima<sup>1</sup>, Naoki Shirahata<sup>1</sup>, Kazuhiko Mase<sup>2,3</sup>, and Hiroshi Kondoh<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, 223-8522, Japan

<sup>2</sup>Institute of Materials Structure Science, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

<sup>3</sup>SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

### 1 はじめに

ロジウム(Rh)は、一酸化窒素(NO)などの窒素酸化物の還元に有効であるため、排ガス浄化触媒として利用されている。この時の Rh は微粒子状であり、平坦面や段差、欠陥など様々な表面構造を持っており、それぞれ反応に対する特性が異なる。そのため、触媒反応を制御する上で、各表面構造が与える影響を明らかにすることが重要である。

本研究では、触媒反応の初期過程である吸着に注目し、準大気圧 X 線光電子分光(NAP-XPS)を用いて、Rh(111)平坦面および(322)ステップ面における NO 吸着挙動の違いを調べた。

### 2 実験

XPS の測定は Photon Factory BL-13B で行った。X 線の入射エネルギーは、O 1s, N 1s, Rh 3d<sub>5/2</sub> の内殻軌道に対して、それぞれ 650, 500, 400 eV に設定した。

各面方位の単結晶表面を清浄化した後、NO 圧 0.1 Torr 環境下で室温(R.T.)から 300°C までの加熱過程をその場観測した。

VASP を用いた密度汎関数(DFT)計算によって内殻準位シフト(CLS)を算出し、実験値と比較することで、各ピークを帰属した。

### 3 結果および考察

図 1 に NO 分圧 0.1 Torr 環境下での Rh(111), (322) 表面の XPS スペクトルを示す。室温の時に(111)面では、3つのピークが観測された[図 1(a)]。先行研究[1]と DFT 計算をもとに、それぞれ NO の解離による原子状酸素(O)、hollow サイト上の NO (NO<sub>hollow</sub>)、top サイト上の NO (NO<sub>top</sub>)と帰属した。(322)面では、これらに加えて新しいピークが観測された[図 1(b)]。これはステップ面に特有であることから、ステップエッジに吸着した NO (NO<sub>step</sub>)であると考えられる。また、NO<sub>hollow</sub> と NO<sub>top</sub> の間にあることから、bridge サイトのような部分に吸着していると類推できる。

次に、300°C まで加熱すると、(111)面では NO のピークが消失し、O のみになった[図 1(c)]。これは、

熱によって NO の解離が促進されたとともに、NO の脱離温度が 280°C 程度であることから[2]、分子状吸着の NO が脱離したためと考えられる。一方(322)面では、NO<sub>step</sub> の量はほとんど変化がなく、平坦面に吸着した NO が脱離している様子が確認された[図 1(d)]。加えて、O のピークが低結合エネルギー側に張り出した。これは、酸化物のピーク形状と酷似しており、部分的に酸化されていると考えられる。

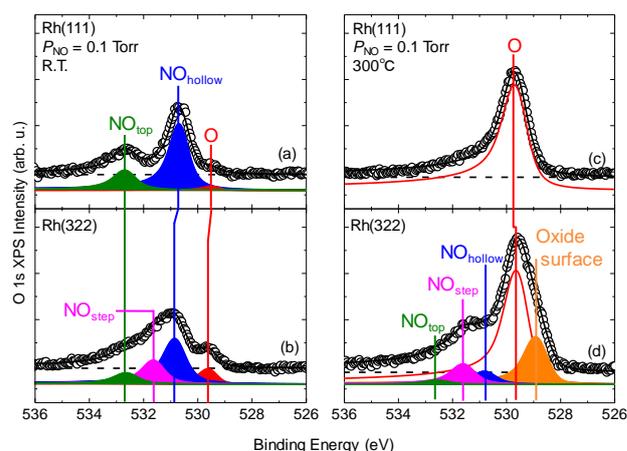


図 1: NO 分圧 0.1 Torr 環境下の Rh(111)および(322)表面の O 1s XPS スペクトル

### 4 まとめ

Rh(111)および(322)面における NO の吸着挙動を観測した結果、ステップエッジ由来の吸着種が存在することが分かった。また、NO 環境下で加熱することにより、平坦面は酸化されないのに対して、ステップ面は酸化されることが分かった。

### 参考文献

- [1] R. Toyoshima *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **119**, 3033 (2015).  
 [2] T. W. Root *et al.*, *Surf. Sci.* **134**, 30 (1983).

\* masuda@chem.keio.ac.jp