

ERLサイエンスワークショップ  
平成21年7月10日（つくば）

# 表面・界面における化学反応の 研究と今後の展開

近藤 寛

慶応大学理工学部

# アウトライン

- UHV下の不可逆表面反応過程の時分割測定

Rh(111)上でのNO還元反応

Pt(111)上でのCO酸化反応     *dispersive-NEXAFS*

時分割測定から見えてくるもの

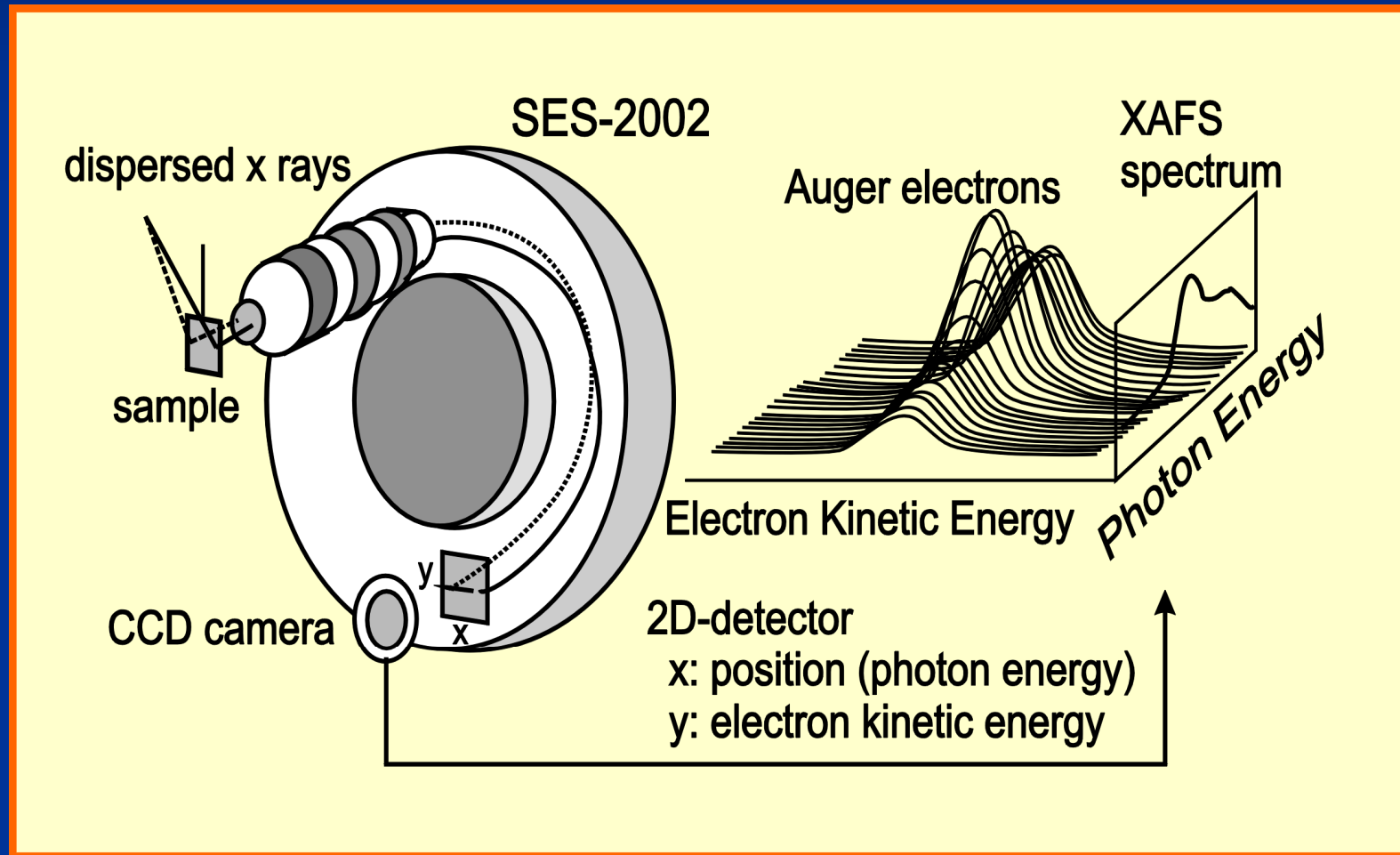
- 今後の展開 —実環境下での表面反応解析—

これから見たいもの

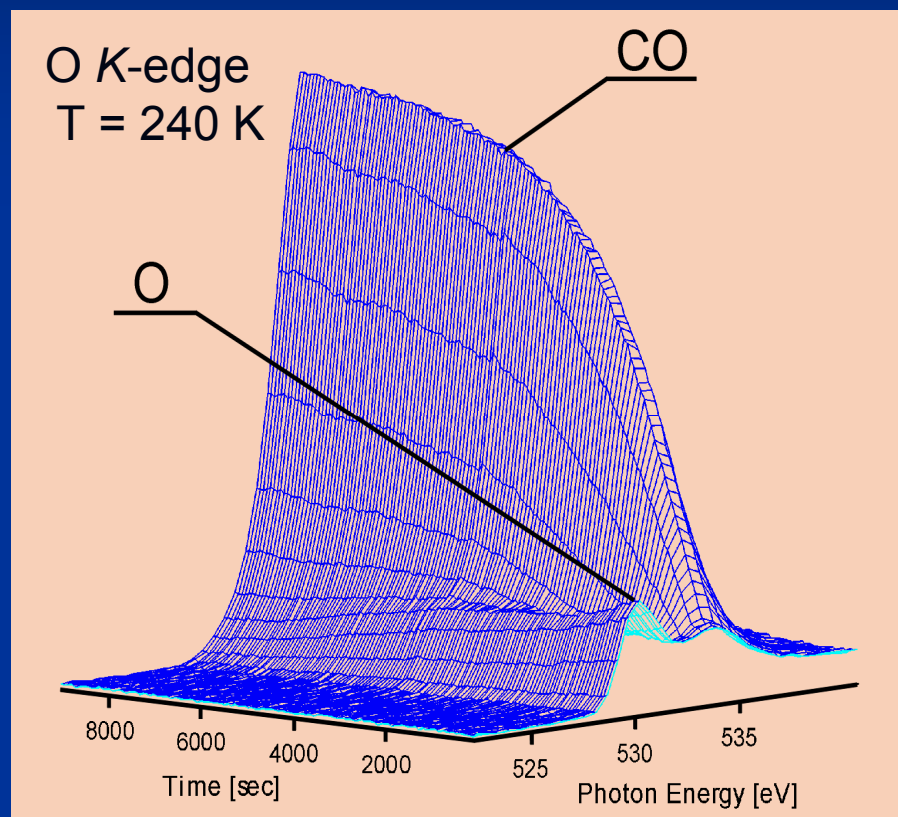
*Time-Resolved AP-XPS*

# Principle of Dispersive-NEXAFS

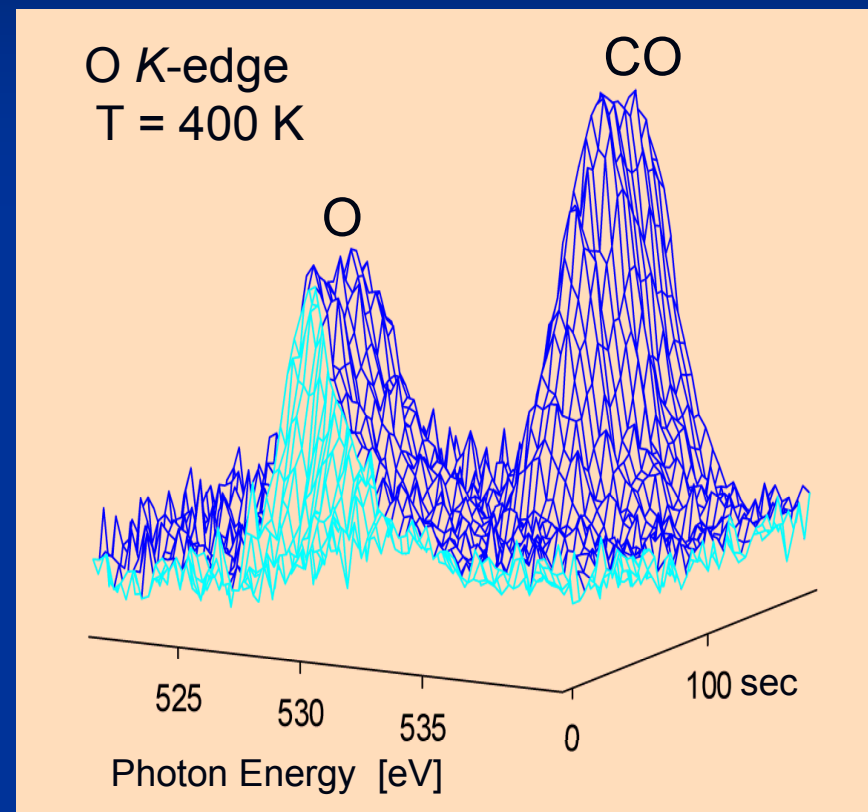
- Dispersed X-rays & Position-Sensitive Electron Energy Analyzer



# Real-time monitoring of surface reactions by Dispersive-NEXAFS



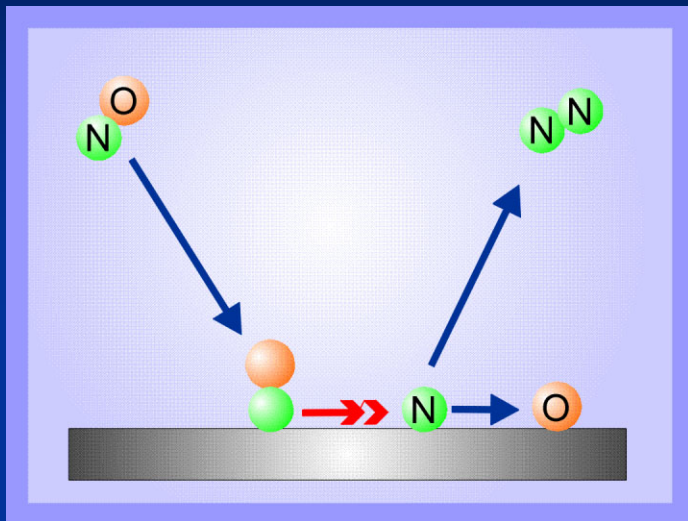
30 sec/spectrum



2 sec/spectrum

Very recently, 30 msec/spectrum

# NO reduction on Rh(111)

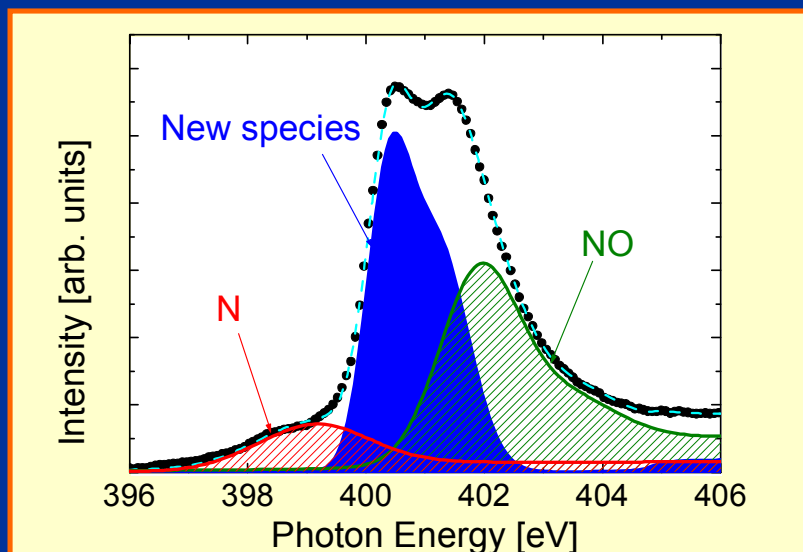
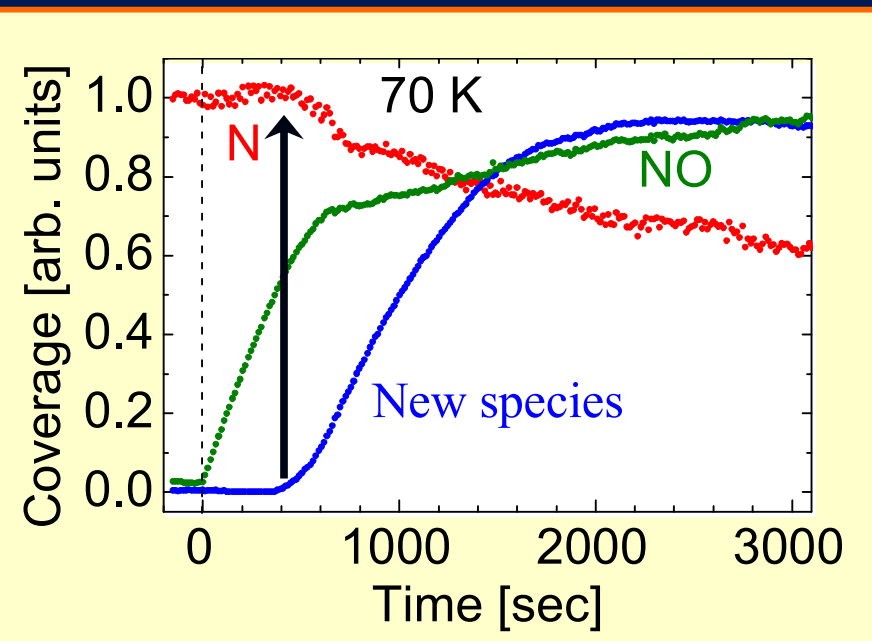
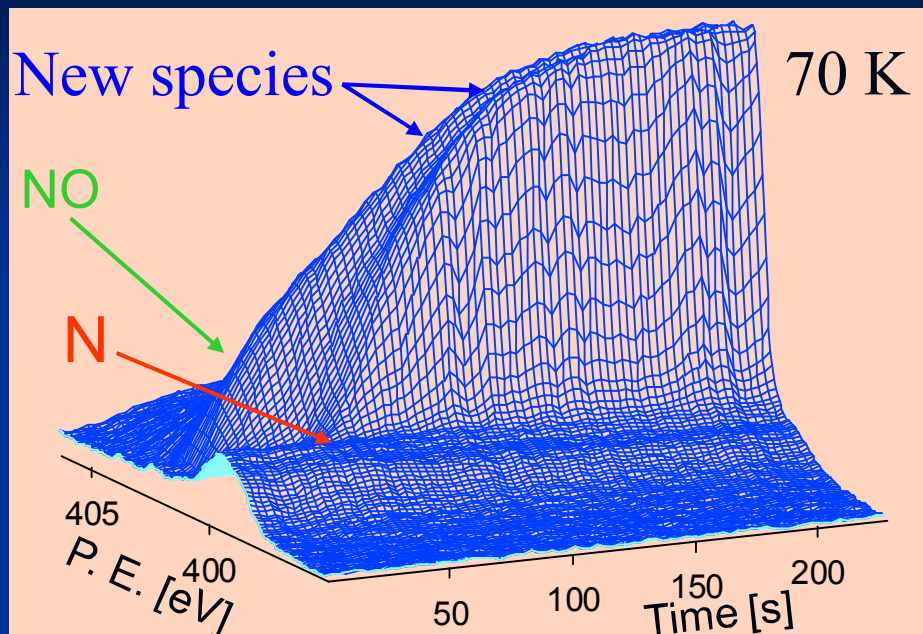


- key reaction of automobile catalyst for exhaust gas
- formation of intermediate  $\text{N}_2\text{O}$  ?

F. Zaera and C. S. Gopinath, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 646 (2003).

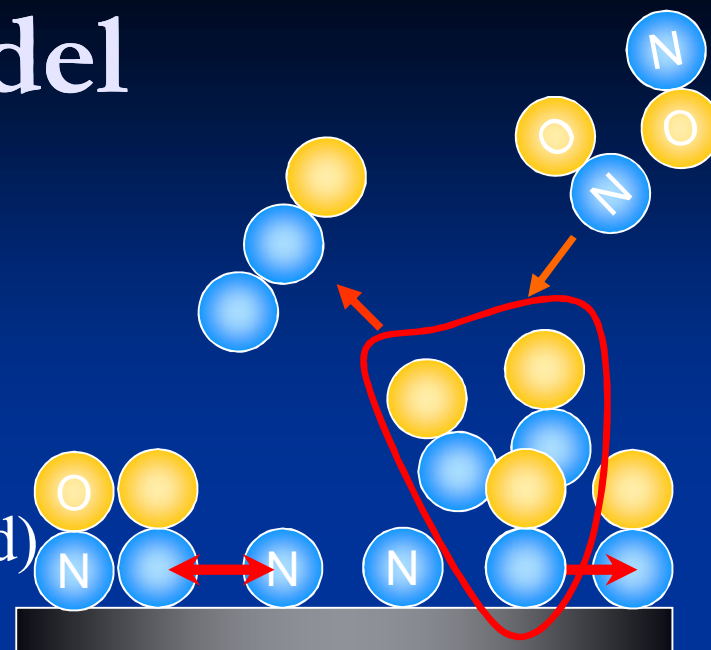
- kinetics study on  $\text{N} + \text{NO}$  reaction on Rh(111)
- detection of reaction intermediate

# Reaction at Low Temperature

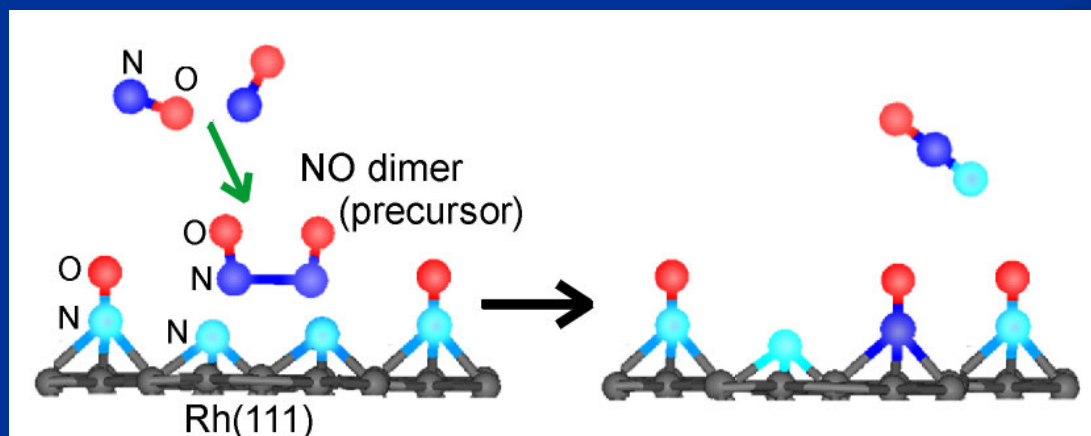


New species appears!  
with  
coincident ignition of reaction

# Reaction Model



strong repulsion



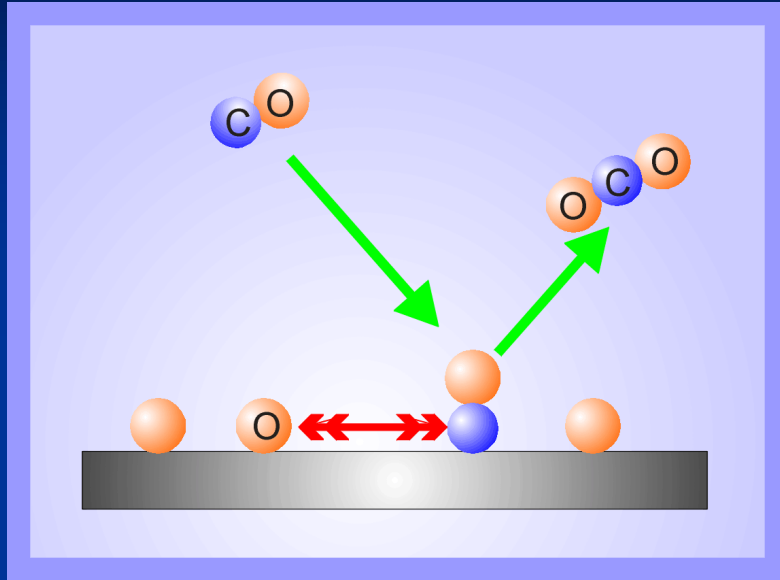
1層目に見えるN+NO層



NOダイマー形成を可能にし、反応パスを開く反応場



# CO oxidation on Pt(111)



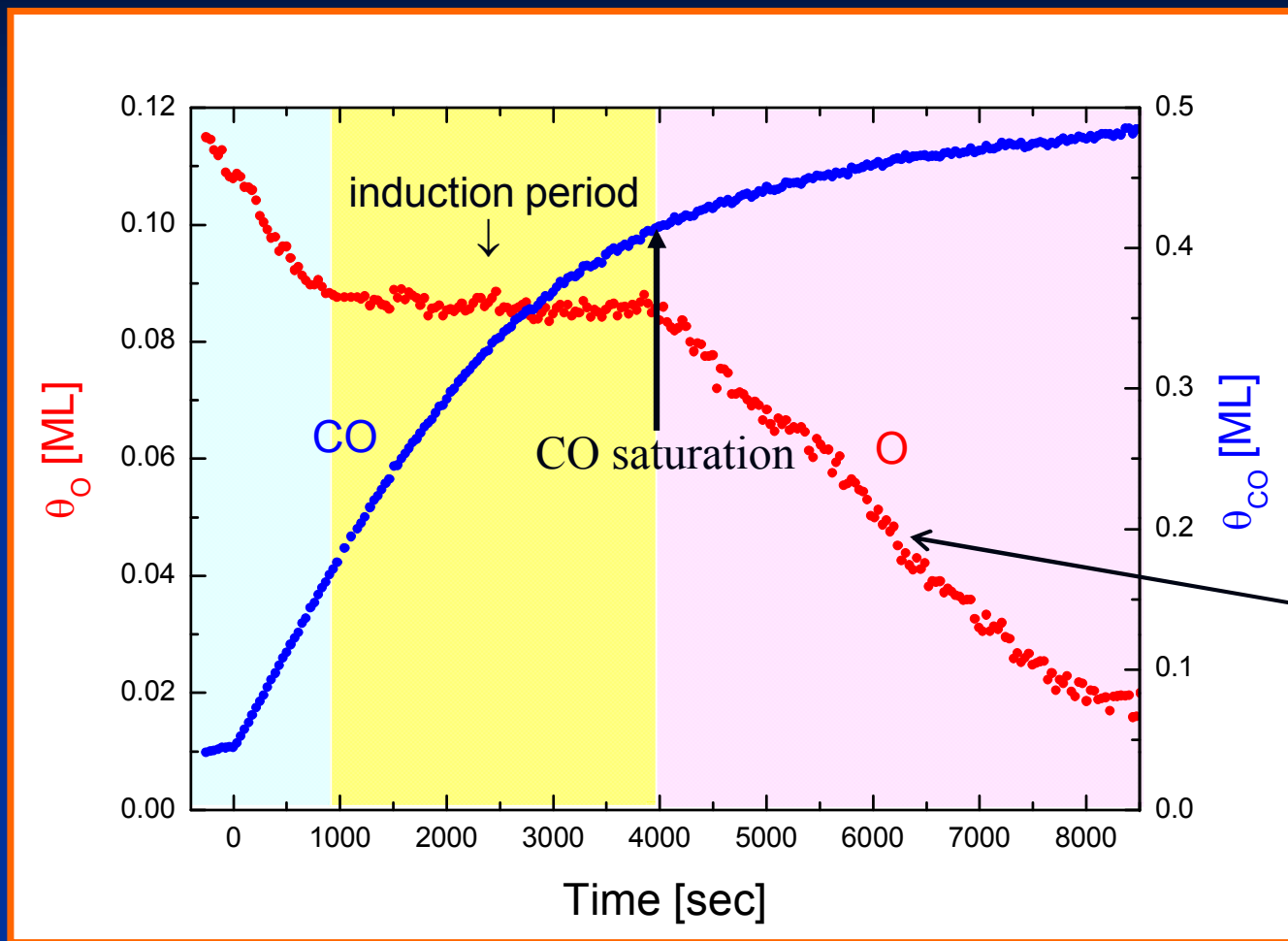
- key reaction of automobile catalyst for exhaust gas
- 2D oxygen island formation

J. Wintterlin et al. *Science* 278, 1931 (1997).

- kinetics study on O + CO reaction on Pt(111)
- effects of 2D oxygen-island formation



# Coverage changes during CO oxidation on Pt(111)



Experimental conditions

CO:  $P_{CO} = 5 \times 10^{-10}$  Torr

Temp. : 252 K

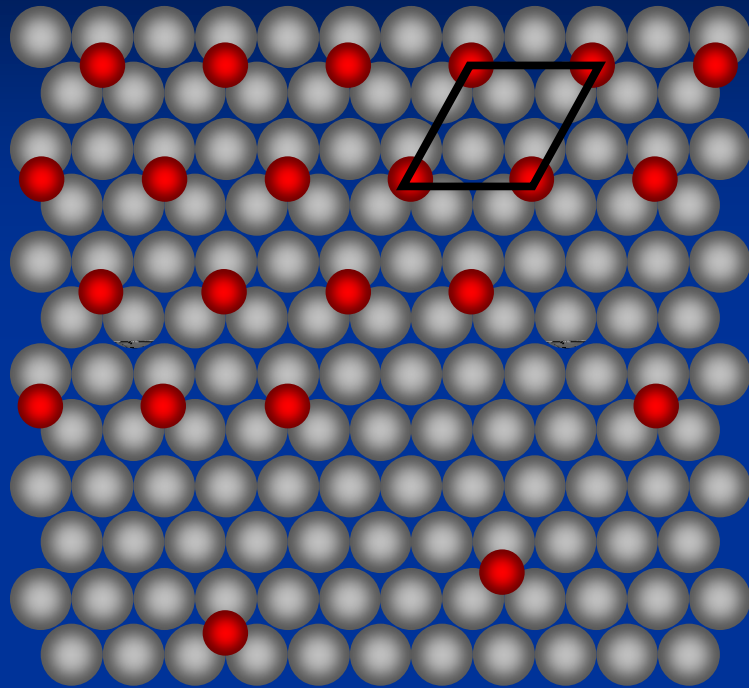
反応次数解析:  
1/2次

アイランドの縁の反応

first process  $\Rightarrow$  induction period  $\Rightarrow$  second process

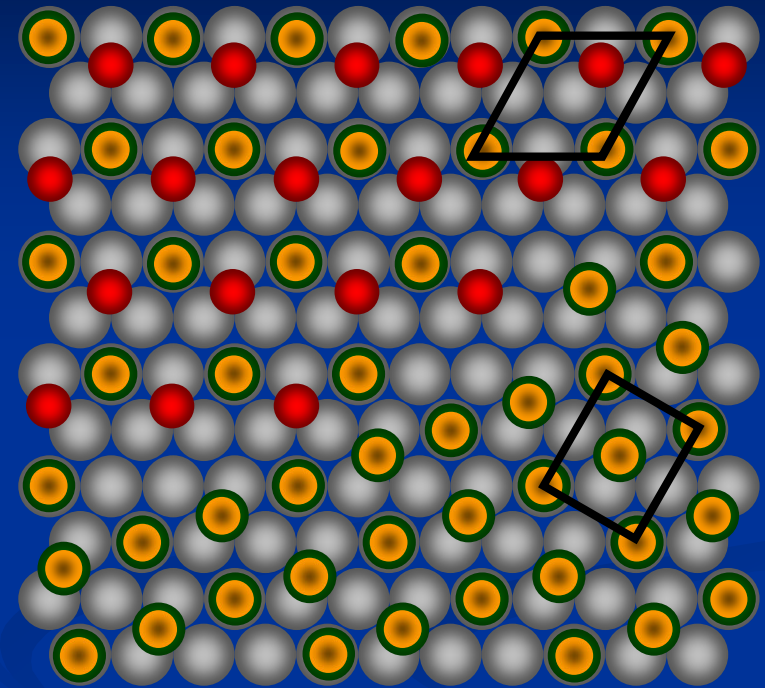
CO酸化反応はある条件で止まってしまう

# Pt(111)表面上のCO酸化反応進行時の吸着構造



反応始状態 [O/ Pt(111)]  
(2×2) アイランド、孤立種

CO gas  
→



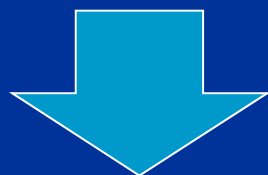
酸素アイランド (2×2)構造  
アイランド外部 c(4×2)構造

COが飽和すると、酸素アイランドの周りにc(4x2)相

反応はこの相境界ができないと起こらない

# これまで見えてきたこと

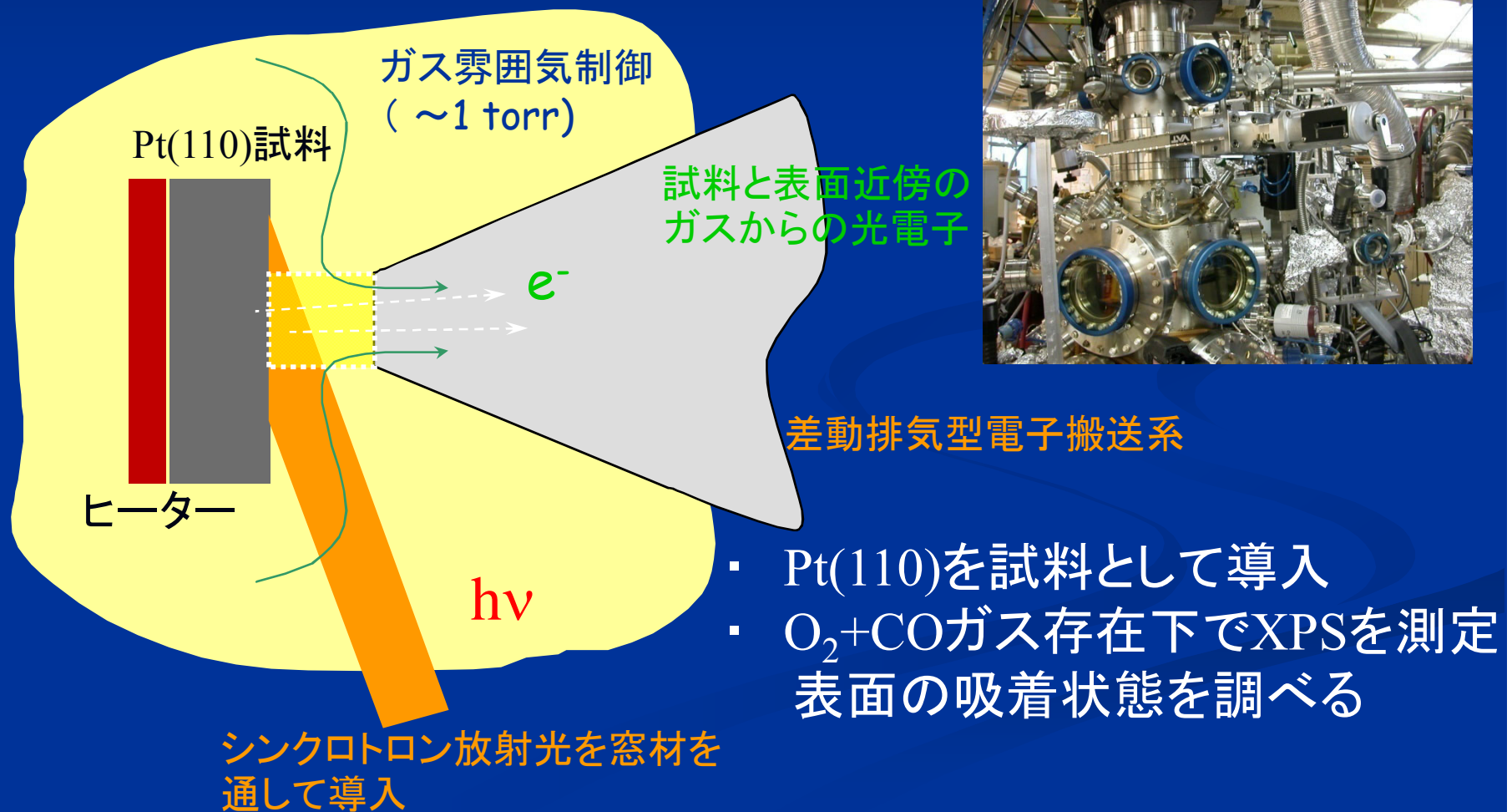
- 表面種自身が作る表面反応場が反応に極めて重要な役割を果たしている



実環境下でできる表面反応場とそこでの反応機構を理解したい

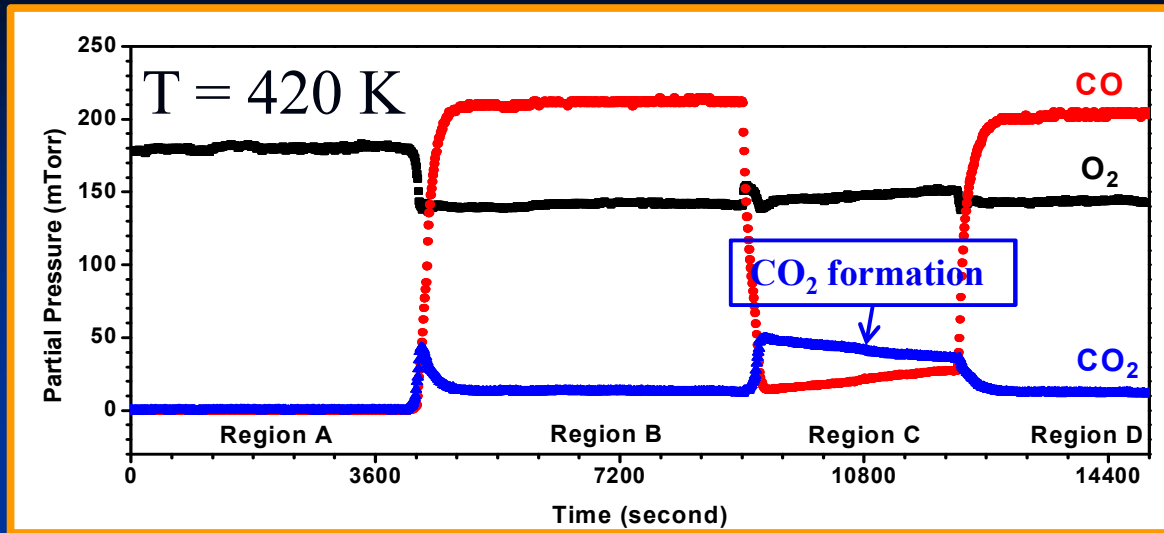
# Ambient Pressure XPSによる 高温・高圧での反応観測

## ■ BL 9.3.2 at ALS Berkeley

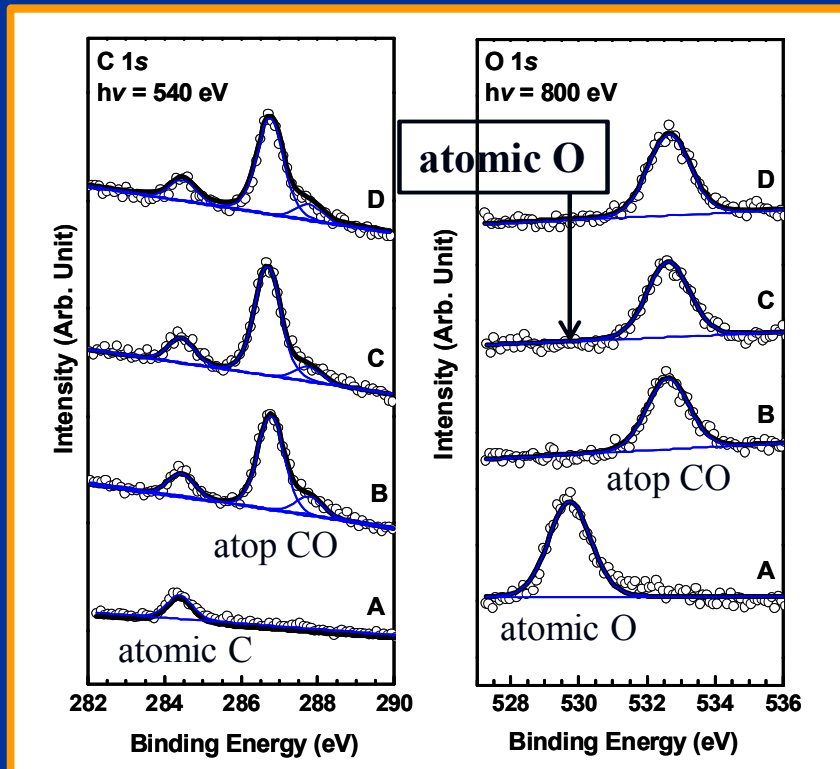


# In-situ AP-XPS measurements for CO oxidation on Pt(110)

Q-Mass



AP-XPS



➤ atop-COに覆われた表面

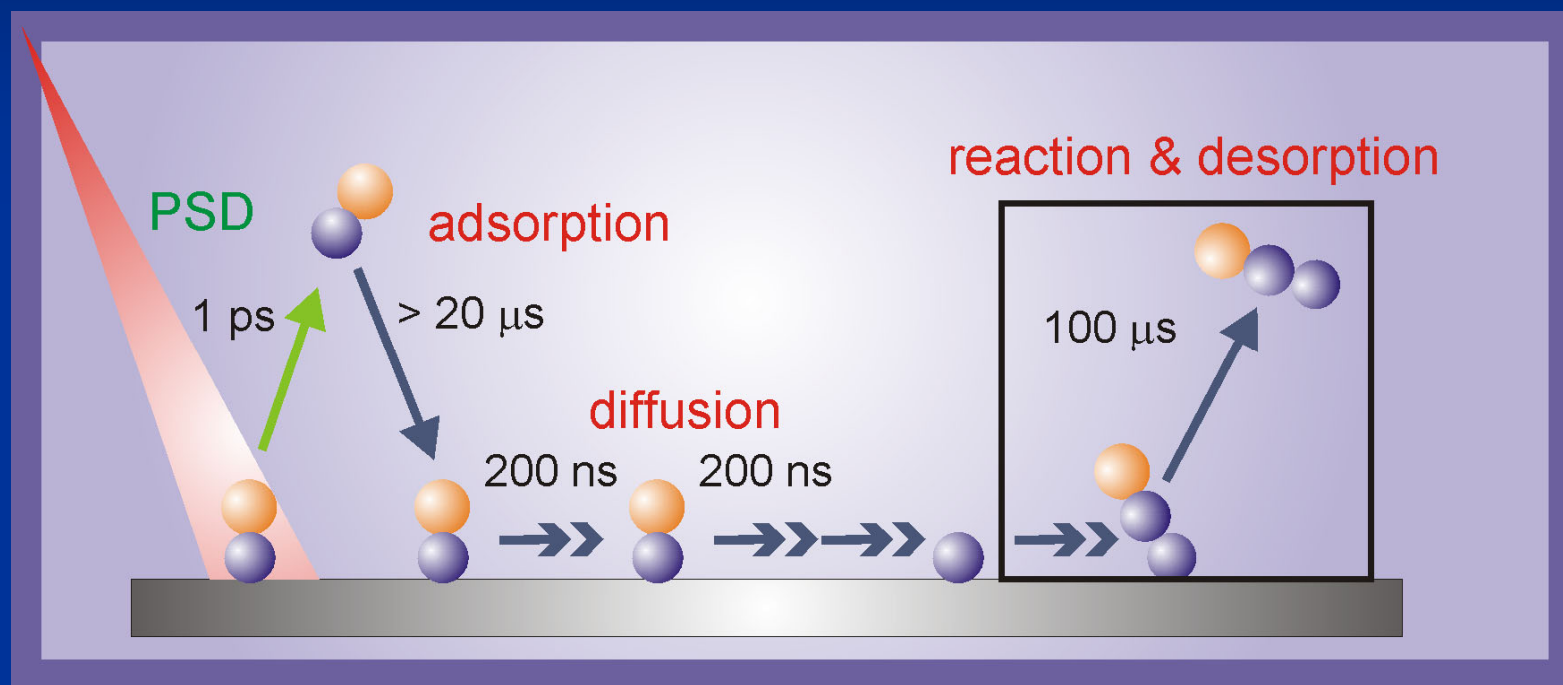
➤ atomic Oが見えない

→ 飛来した反応種は短時間でCO<sub>2</sub>になって脱離する

→ 高速キネティクスの追跡が必要

Jen-Yang Chung et al.  
*Surf. Sci. Lett.* 603, L35 (2009).

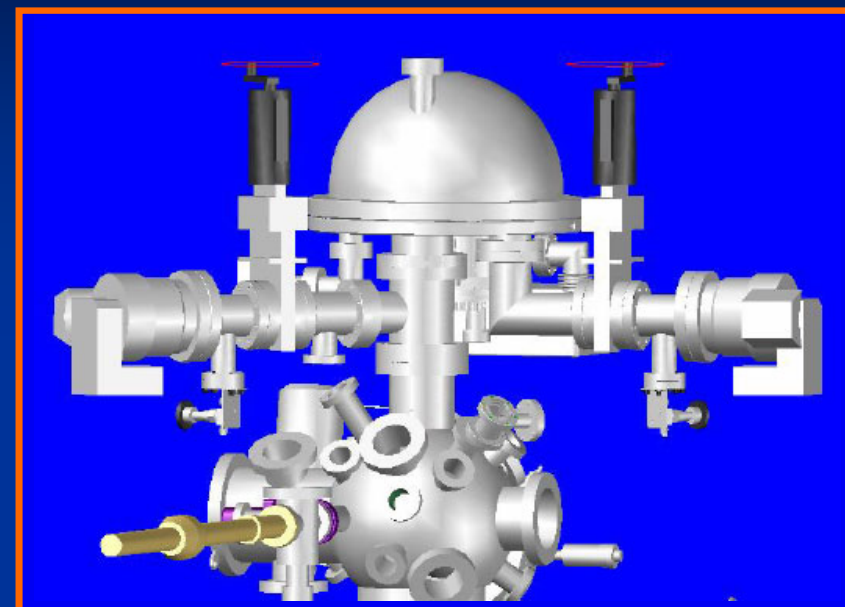
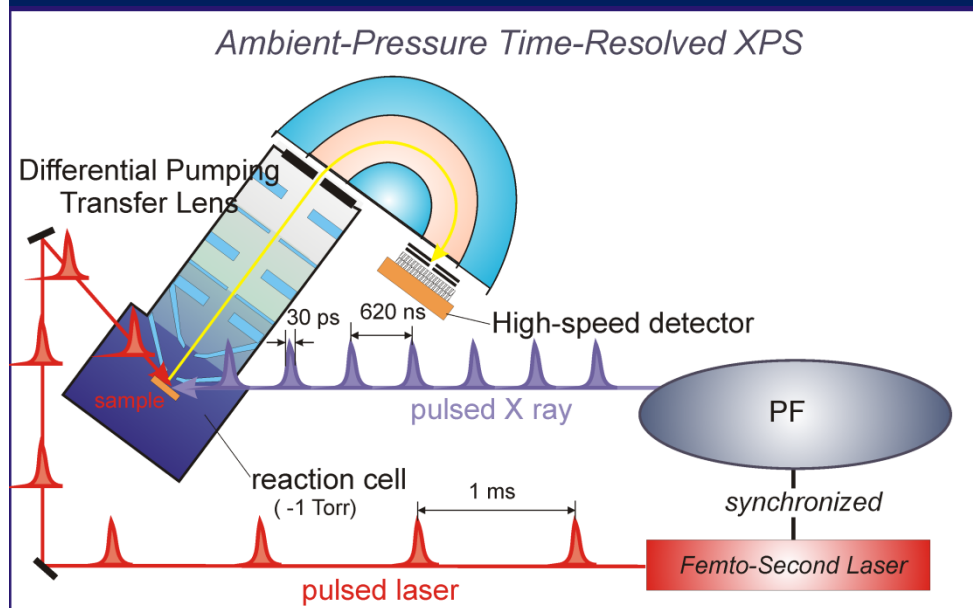
# 高温、高圧下でのkinetics解析



数百ns間隔でモニターできれば解析可能

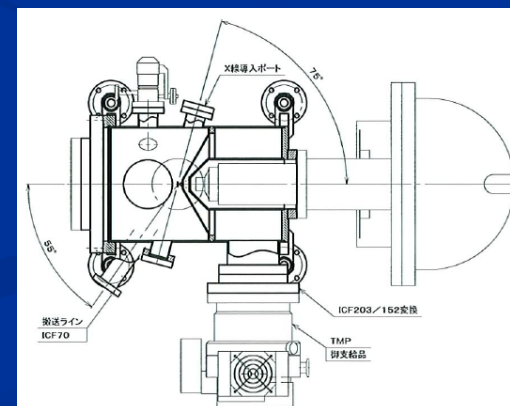


# Ambient Pressure Time-Resolved XPS



差動排気型電子分析器

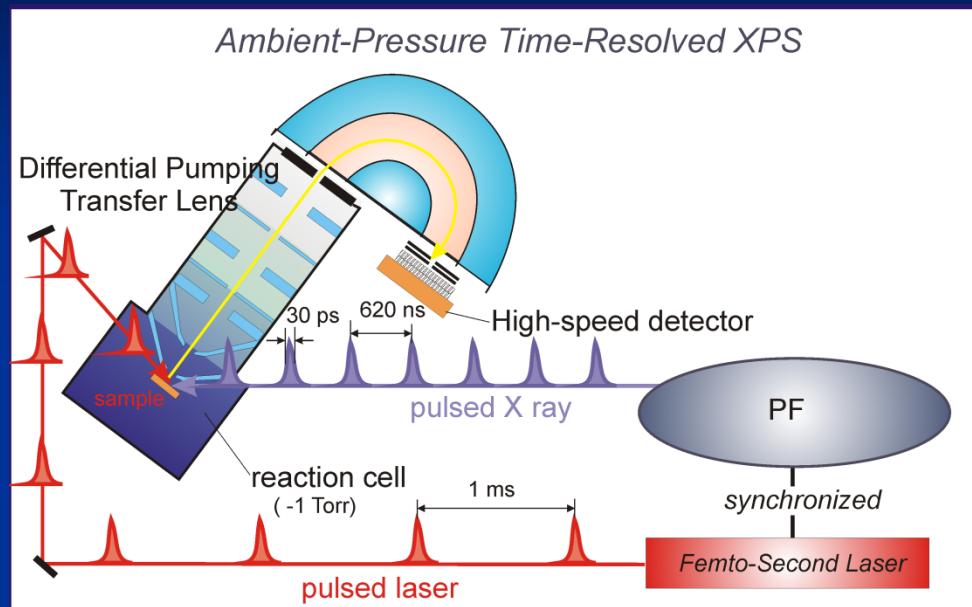
- レーザーポンプ・X線プローブ
- 時間分解内殻分光  
時間分解能 : 30 ps  
サンプリングレート : 620 ns/spectrum
- 雰囲気制御 (UHV $\sim$ 1 torr)



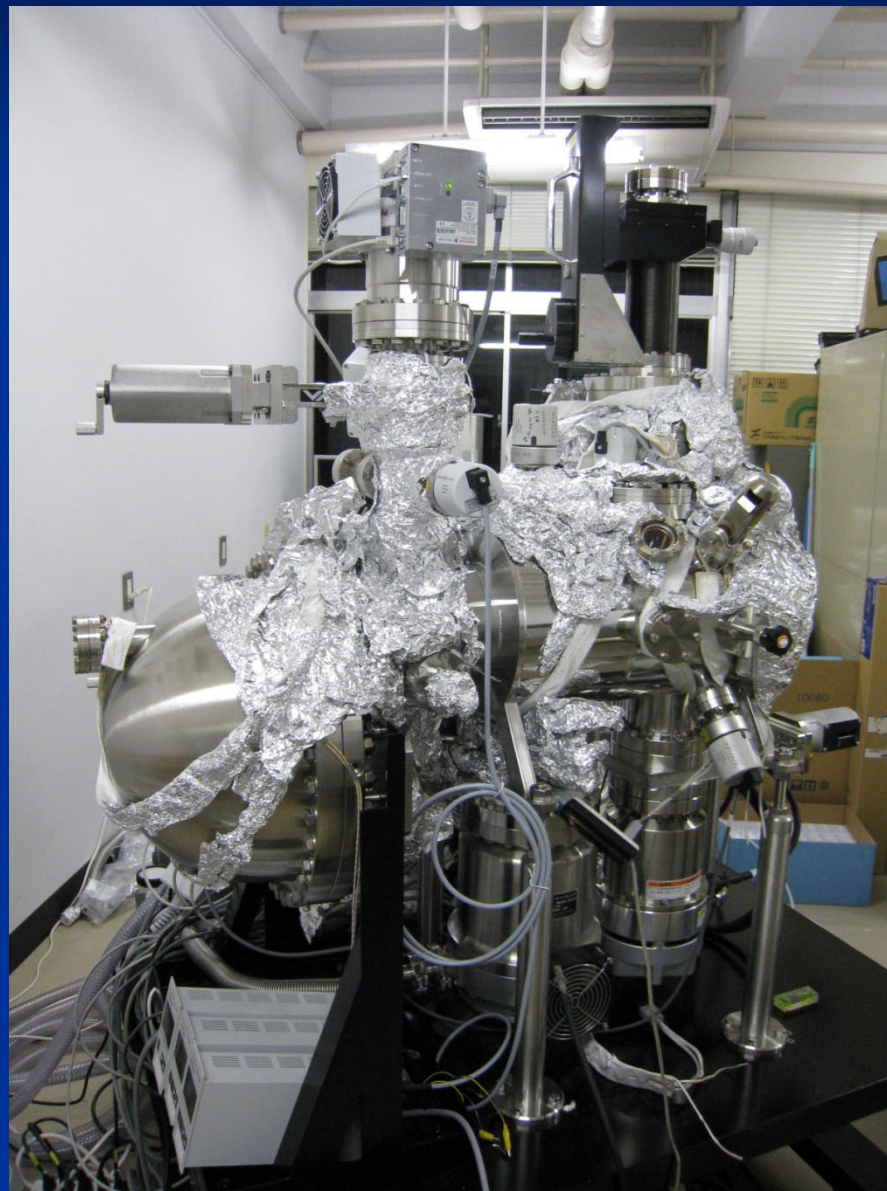
差動排気型測定チェンバー



# Ambient Pressure Time-Resolved XPS



- レーザーポンプ・X線プローブ
- 時間分解内殻分光  
時間分解能 : 30 ps  
サンプリングレート : 620 ns/spectrum
- 雰囲気制御 (UHV $\sim$ 1 torr)

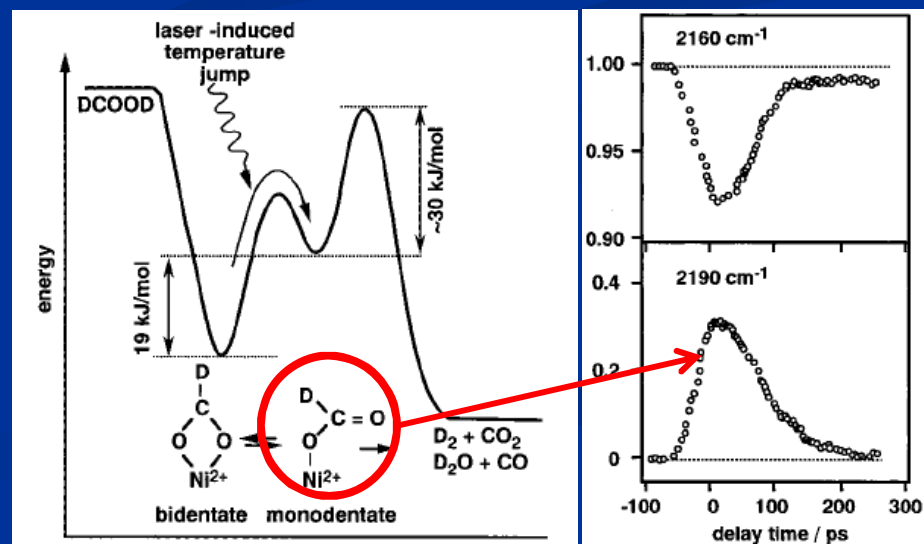
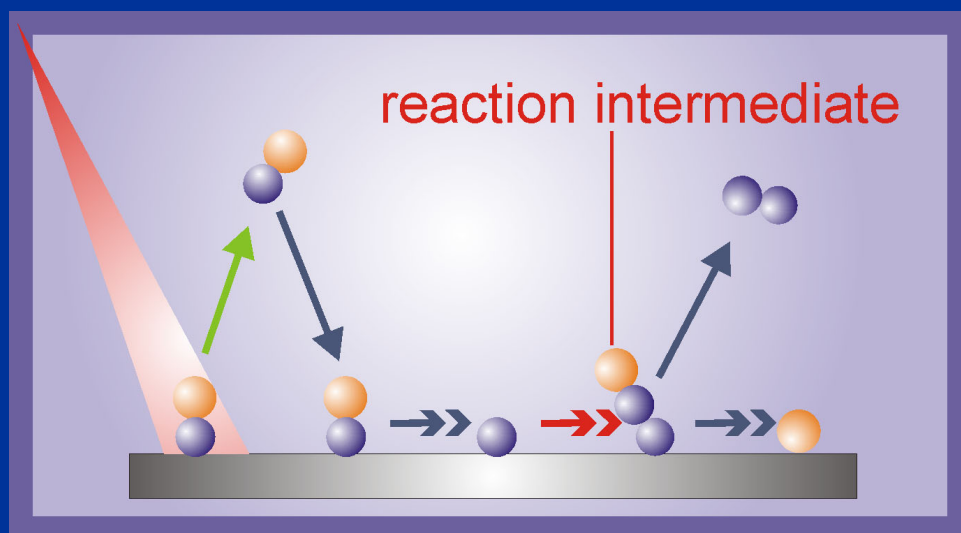


# ERL光源による超高速反応モニタリング

- 100 fs ~ 1 psのパルス幅
- 1.3 GHz (0.8 ns間隔)のパルス列

100 fs ~ 1 psの時間分解能 → 短寿命反応中間体を捉えられる？

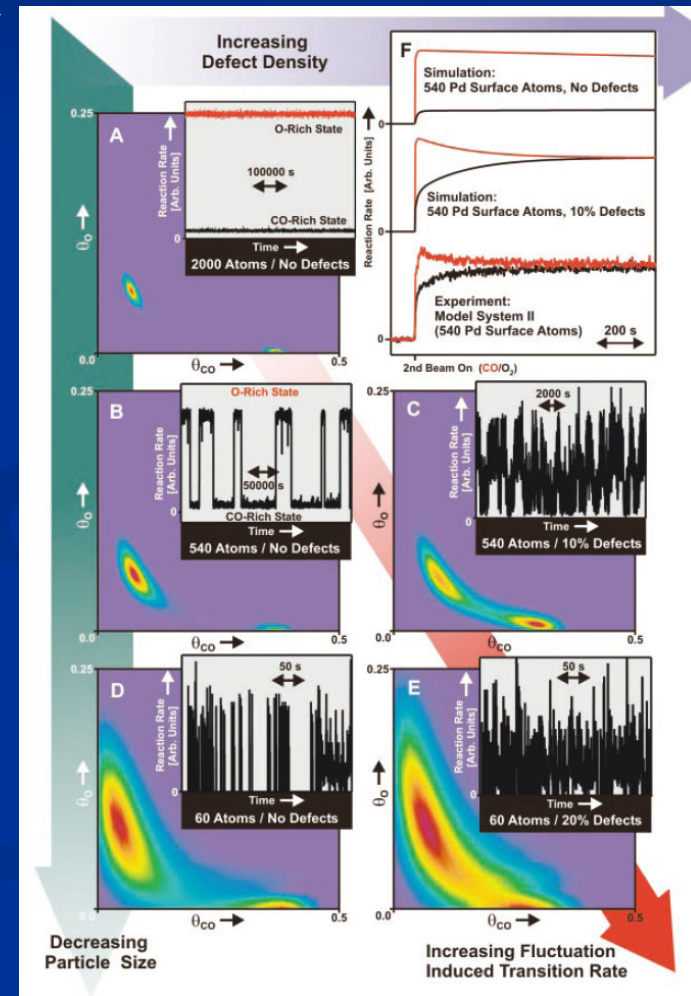
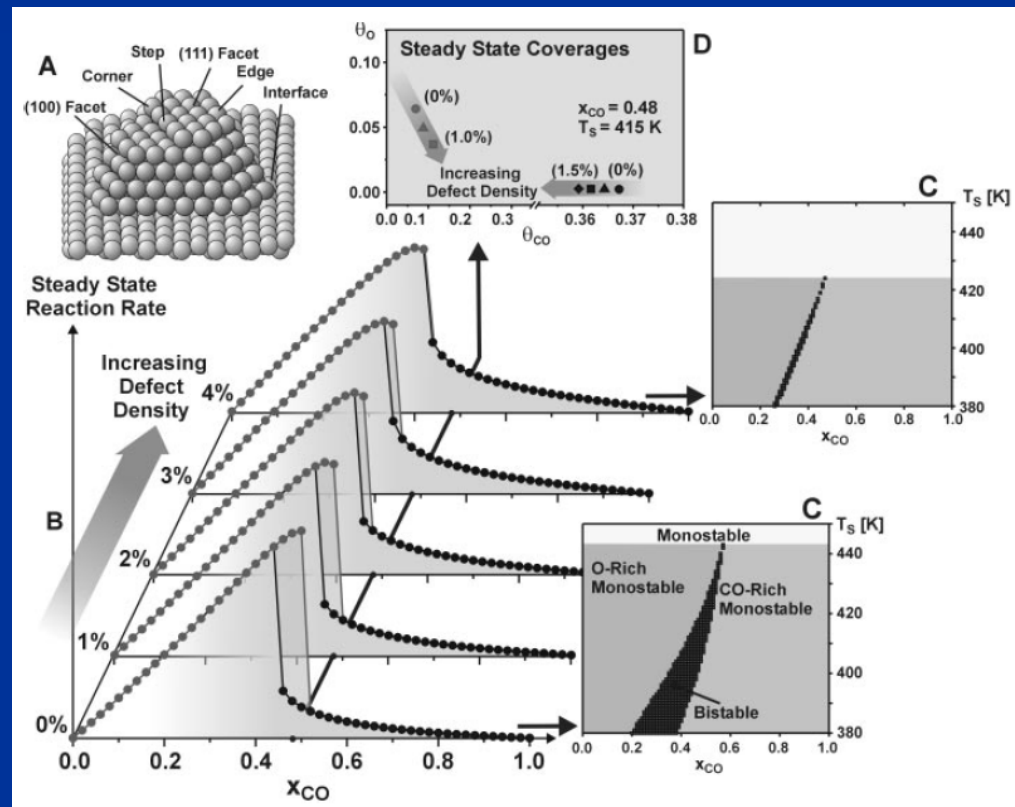
0.8 ns間隔でサンプリング → それが何時生成するかを調べられる



# マイクロビームの応用

## 単一微粒子のCoverage fluctuationの観測

粒子サイズの減少に伴いdefectが増加し、coverage fluctuationが顕著になる  
それに伴い反応速度も頻繁に転移する



V. Jabeck et al. *Science* 304, 1639 (2004).

# ERL光源への要望

- 電子バンチの時間構造を変えた運転  
バンチ間隔を調整できる
- マイクロビーム性能  
ビームラインエンドで10 nmを切る

# まとめ

- **Dispersive-NEXAFS**で表面反応キネティクスを観測することによって見えてくる反応メカニズムについて紹介した。

Rh(111)上のNO還元反応

Pt(111)上のCO酸化反応

これらを通して、**表面と反応分子が作る反応場の重要性**が見い出された

- 今後、考えられる展開として、**実環境下での表面反応解析**について以下の3点を紹介した。

- 高温・高圧での定常状態の反応観測 (AP-XPS)
- 光励起によらない**thermalな反応の高速キネティクス**の観測 (PSDとAP-TR-XPSの複合)
- ERL光源を使った**超高速反応モニタリング**