

dispersive NEXAFS 法を用いた Pt 上の CO 酸化反応の研究

小宇佐 友香、阿部 仁、原田大雅、近藤 寛

慶應義塾大学

Introduction

Pt を触媒として使う CO 酸化反応は自動車の排ガスに含まれる CO を無害化するために重要な反応である。この反応は Pt 表面で起こるため、表面敏感な測定手法によって反応機構が研究されてきた。近年、反応ガスを流しながら表面の状態をリアルタイムで解析する測定も行われるようになってきたが、測定手法の制約から、反応がゆっくり進行する、低温・低圧の条件に限定されており、実触媒の働く環境に近い条件での反応解析が求められている。そこで本研究では、NEXAFS を高度化し、実触媒により近い条件での Pt(111) 表面上の CO 酸化反応を調べ、反応機構を解明することを目的とした。今回、高度化を試みた手法は、高速測定が可能な波長分散型 NEXAFS (dispersive NEXAFS) 法である。これを用いて高温での速い反応過程を追跡した。

Experiment

実験は BL-16A で行った。清浄化した Pt(111) 単結晶基板を冷却し O_2 を吸着させ、240 K まで加熱することで原子状酸素を作製した。この基板の温度を 300 K にして、 1×10^{-8} Torr の CO を流しながら O-KNEXAFS スペクトルを Auger 電子収量法で 500 ms ごとに測定した。

Results and discussion

図 1 に CO 酸化反応が進行する 300 K の Pt(111) 表面を O-K dispersive NEXAFS によって追跡したスペクトルの時間変化を示す。530.3 eV は原子状酸素の $1s \rightarrow 2p$ 遷移、534.2 eV は CO 分子の $1s \rightarrow 2^* \rightarrow 2^*$ 遷移によるピークである。このデータから求めた被覆率の時間変化を図 2 に示す。この結果から、この条件での反応次数解析を行うと、CO 分子の被覆率に対して 1 次を仮定したときに O 原子の被覆率に対しては 0.8 次であることが分かった。O 原子が表面で凝集してアイランド構造を形成し、その縁から反応するとき、反応次数は O 原子の被覆率に対して 0.5 次になる。一方、孤立した O 原子が反応する場合は O 原子の被覆率に対して 1 次になる。0.8 次という次数は CO 分子の孤立酸素との反応と数 \AA 程度以下の小さなアイランドの縁の酸素の二つの反応が同時に進行していることを示唆しており、アイランドの縁から反応する低温での反応様式とは明確に異なることが分かった。

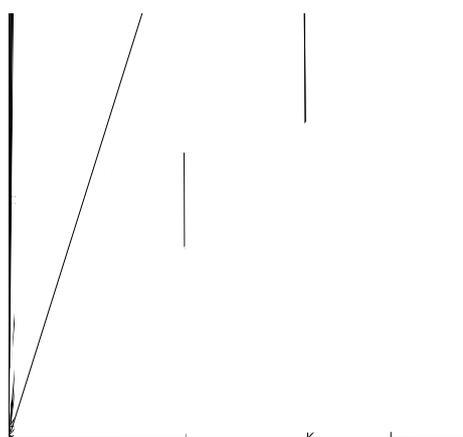


図 1: dispersive NEXAFS を用いて測定した 300 K で O-KNEXAFS スペクトルの時間変化。

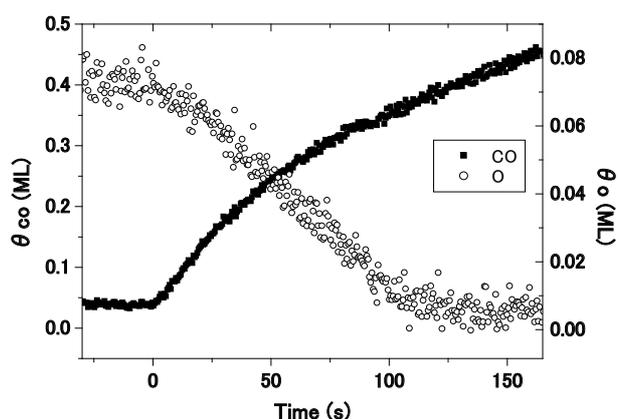


図 2: 反応進行中の Pt(111) 表面の CO と O の被覆率変化。

今回の実験の遂行に当たり、雨宮健太准教授 (KEK-PF) に大変お世話になりました。