

DispersiveNEXAFS を用いた Rh(111)表面での CO 酸化反応の研究

CO oxidation reaction on Rh(111) studied by energy dispersive near edge x-ray absorption fine structure

柳川幸毅^A、吉田真明^A、小宇佐友香^A、中本秀一^A、雨宮健太^B、近藤寛^A・

^A慶應大理工、^BKEK-PF

【序】三元触媒は自動車の排ガス浄化に重要な CO 酸化反応に高い活性を示し、排ガス浄化触媒として広く使われている。また、CO 酸化反応は基礎科学的な観点からも重要な反応であるため様々な研究がなされている。しかし、なぜロジウムがこのような活性を示すのかは明らかにされておらず、この反応機構の解明は触媒効率向上における大きな課題である。そこで、本研究では、波長分散型吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (Dispersive-NEXAFS) 分光法を用いて、Rh(111)表面での CO 酸化反応を追跡し、その反応機構に関する知見を得ることを目的とした。

【実験】実験は BL-16A2 で行った。超高真空条件下にて清浄化した Rh(111)単結晶に原子状酸素を飽和吸着させ、その後基板温度(T_s)を調整し、CO を導入することで反応を進行させた。反応の追跡は、時間分解能を約 33 ms~1 s の間で調整し、Dispersive-NEXAFS を測定して行った。

【結果と考察】図 1 に $T_s = 420$ K、CO 導入圧 $P_{CO} = 1.0 \times 10^{-7}$ Torr で測定した Dispersive-NEXAFS スペクトルの時間変化を示す。同様な NEXAFS スペクトルを、 P_{CO} を 2.5×10^{-8} Torr から 4.0×10^{-7} Torr、 T_s を 340 K から 460 K の範囲で 20 K ごとに測定した。その結果、活性化エネルギーと前指数因子は文献値¹⁾($E_a = 65 \pm 5$ kJ \cdot mol $^{-1}$, $\nu = 10^{7.5 \pm 1}$ s $^{-1}$)とほぼ一致した。(表 1) 一方、 $T_s = 340$ K、 $P_{CO} = 4.0 \times 10^{-7}$ Torr の条件での反応は $t = 75$ s を境に反応速度が極端に低下する。これは CO 導入圧が高く ($P_{CO} > 1.0 \times 10^{-7}$ Torr)、基板温度が低い ($T_s < 360$ K) 条件で共通してみられる現象で、CO 酸化反応パスが反応途中で変化する事を示唆する。そこで反応パス変化後の領域で解析を行ったところ、この反応は θ_0 の 1/2 次であった。したがって、この領域では吸着原子状酸素が島構造を形成し、島の縁にいる酸素が CO 酸化反応に関与していると考えられる。さらに、図 2 から明らかのように速度定数が CO の導入圧に依存している。これは Langmuir-Hinshelwood 機構では説明できない現象であり、Rh(111)表面での CO 酸化反応は、表面吸着種と気相の CO が関与して進行する可能性がある。

表 1 各圧力において算出した CO 酸化反応の活性化エネルギーと前指数因子

P_{CO} [Torr]	E_a [kJ \cdot mol $^{-1}$]	ν [s $^{-1}$]
2.5×10^{-8}	62 ± 1	$1.0 \times 10^{7.0 \pm 0.2}$
1.0×10^{-7}	60 ± 2	$1.0 \times 10^{7.7 \pm 0.3}$
2.0×10^{-7}	58 ± 4	$1.0 \times 10^{7.0 \pm 0.6}$
4.0×10^{-7}	$52 \pm 3^*$	$1.0 \times 10^{6.7 \pm 0.4}$

*この活性化エネルギーは文献値と誤差の範囲で一致しない。これは高圧、低温条件の島構造の寄与に起因する。

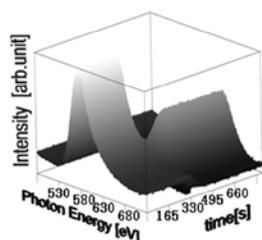


図 1 $T_s = 420$ K、 $P_{CO} = 1.0 \times 10^{-7}$ Torr での Dispersive-NEXAFS スペクトルの時間変化

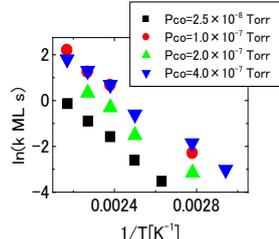


図 2 各圧力条件におけるアレニウスプロット

図 2 各圧力条件におけるアレニウスプロット

