

配向制御した酸素分子ビームによる吸着・触媒酸化反応計測
**Oxygen Adsorption and Catalytic Oxidation Reaction
 Probed by Alignment Controlled O₂ beam**

倉橋 光紀

Mitsunori Kurahashi

物質・材料研究機構 先端計測解析研究拠点
 National Institute for Materials Science

1. はじめに

不均一触媒反応の多くは、分子の表面への吸着、拡散、会合、反応、脱離の多段階のプロセス(Langmuir-Hinshelwood(LH)機構)により進行するが、その第一段階である吸着が反応全体の律速段階となる場合が多い。応用上重要な不均一触媒反応にはH₂, CH₄, N₂, CO₂, O₂等の安定分子が関与すること、また表面を劣化させることなく分子を吸脱着可能な貴金属や酸化物表面など、中程度以下の活性と耐腐食性を兼ね備える表面が触媒に使用される事情がその背景にある。従って、吸着過程の理解と制御は、触媒表面化学における重要課題であり続けている。

表面への分子吸着確率は、入射分子の運動エネルギー、配向、内部量子状態(振動、回転、スピンなど)の影響を強く受ける。従って吸着過程の解析には、これらのパラメータを良く定義した分子ビームを用いる方法が有効である。吸着には大きく分けて2つの機構、物理吸着状態に一旦トラップされ熱的に解離が進行する間接過程、運動エネルギーにより吸着が活性化される非熱的直接過程、が存在するが、これらの詳細は運動エネルギー制御された分子線実験により詳しく研究された。間接過程は低速分子を多く含む熱反応、直接過程は高温高压のガスや高速分子を多く含む系で支配的となる。一方、分子の内部量子状態を制御する技術も年々発展しており、分子配向やスピン、振動状態などが吸着確率に多大な影響を与えることが明らかになってきた。分子配向の効果は本質的に立体化学であり、表面に対する分子の向きにより、活性化障壁や表面へのトラップ確率が異なることに起因する。振動励起に関しては前講演の通りであり、基底状態では不活性な分子の吸着確率を劇的に向上させるため、励起分子を多く含む系で重要となる。

我々は、酸素分子の分子軸方位とスピン状態を良く定義できる量子状態選別O₂分子ビームを独自に開発し、表面への吸着、触媒酸化反応計測に応用してきた[1-4]。O₂の表面への吸着は、燃料電池、排ガス処理等の触媒応用のみならず、半導体絶縁膜生成、腐食等においても重要であるため、これらの詳細理解を得ることも研究の動機となっている。本講演では、分子線法を用いた吸着研究の概略、Pt平坦表面、ステップ面への配向制御したO₂吸着、触媒酸化反応実験について紹介する。

2. 量子状態選別酸素分子ビームを用いた分子吸着・触媒反応配向効果の観測

O₂分子は直線分子であり2個の不対電子に由来するスピンを持つ。その磁気モーメントはスピンと回転角運動量の状態に依存するが、磁場選別法により単一スピン・回転状態(J,M)=(2,2)のみから構成されるO₂ビームを生成することができる[1,2]。この量子状態では分子回転状態とスピン状態がよく定義され、O₂分子軸は磁場に対して主に垂直方向(図2a)、電子スピンは磁場平行方向を向く。この点を利用すれば、吸着確率のO₂分子軸方位依存性、スピン配向依存性を詳細に調べることができる。

Pt(111)平坦表面へのO₂吸着確率の分子配向依存性を図1に示す[3]。表面平行分子の初期吸着確率(S₀//)は垂直分子(S₀⊥)と大きく異なるエネルギー依存性を示す。S₀//は低エネルギーで急峻に立ち上がるが、0.4eV程度で飽和し、以後減少する。垂直分子は低エネルギーでは殆ど反応しないが、

エネルギー増加とともに反応確率が単調に増加する。配向による活性化障壁、散乱過程の違いがこの挙動の起源と考えている。なお、低エネルギー条件で反応確率が低く、高エネルギー条件で飽和値に達する挙動の起源は長年不明であったが、平行/垂直分子の異なる吸着挙動の重なりとして理解できることが本実験により示された。

触媒酸化反応への応用例を図2に示す[4]。CO吸着表面に配向制御したO₂ビームを照射しCO₂収率を調べた。表面平行分子が主に寄与するヘリコプター配置の方が、平行/垂直分子が1:1で寄与する車輪型配置よりもCO酸化収率が高い。CO吸着Pt表面へのO₂吸着確率はヘリコプター配置で高いこと(図2a)、白金表面上のCO酸化反応はLH機構で進行する事実を基に、本結果を理解することができる。

ステップでのO₂吸着挙動は、平坦表面と大きく異なる。Pt(111)表面には2種類のステップが存在し、Pt(533), (553)高指数面を用いることにより、構造の異なるステップが周期的に並んだ表面を用意することができる。ステップ表面では物理吸着状態を経由した吸着過程が平坦面より起きやすいこと、O₂軸がステップに平行の場合に吸着が起きやすく、吸着確率はステップの構造にも依存することが明らかとなった。

[1] M. Kurahashi, Prog. Surf. Sci., 91, 29-55 (2016).

[2] M. Kurahashi et al., Phys. Rev. Lett., 114, 016101 (2015),

Phys. Rev. Lett., 110, 246102 (2013).

[3] H. Ueta and M. Kurahashi, Angew. Chem. Int. Ed., 56, 4174 (2017).

[4] H. Ueta and M. Kurahashi, J. Chem. Phys., 147, 194705 (2017).

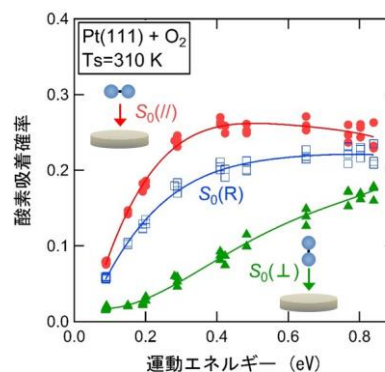


図1 Pt(111)表面への初期酸素吸着確率の分子配向依存性(赤：表面平行分子、緑：表面垂直分子、青：ランダム配向分子)。

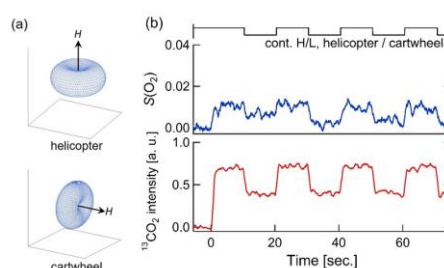


図2. (a)O₂分子軸方位分布と磁場による制御。(b)¹³CO被覆Pt(111)表面へのO₂吸着確率(上)および¹³CO₂生成収率。¹³CO分圧6x10⁻⁸mbar, 試料温度330K, 運動エネルギー0.09eVにて測定。