

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月30日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550004

研究課題名（和文）生成分子の空間分布による分解活性亜酸化窒素の直接同定

研究課題名（英文）Direct assignment of active nitrous oxide from spatial distributions of emitted products

研究代表者

松島 龍夫 (MATSUSHIMA TATSUO)

筑波大学・数理物質系・研究員

研究者番号：30002116

研究成果の概要（和文）：表面 Pd(112)=[(s)3(111)×(001)]上の NO 還元の間mediate (N₂O) を、NO+CO、NO+D₂、N₂O+CO の定常反応および N₂O のみの熱分解下で放出される窒素の空間分布と DFT 理論から検討し、N₂O の活性種構造を決定した。N-端でテラス Pd に吸着、ステップ Pd 原子に酸素が反応、N-O 結合を分解し、窒素が切断分子軸に沿い（ステップ上下方向の面内）放出される。

研究成果の概要（英文）：The structure of dissociating intermediate N₂O in the catalyzed NO reduction on stepped Pd(211)=[(s)3(111)×(001)] has been examined from the spatial distribution of emitted N₂ and DFT-GGA model calculations. The active N₂O is adsorbed through the terminal N on a (111) terrace and its dissociation is completed by the terminal oxygen removal onto stepped Pd atoms. The N₂ emission is concentrated along the rupture bond axis, i.e., in the plane along the step up-and-down direction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面・界面

1. 研究開始当初の背景

触媒作用中の金属表面上に存在する反応の中間物質の構造解析は長らく表面分光法に依ってきたが、この分光法では観測できない程度の短寿命の活性な中間体 N₂O が NO_x 処理触媒過程の低温域で反応の選択性を決める鍵となると予測できる。反応生成分子 N₂ が大きなエネルギーを保持しているため、その空間分布・エネルギー分布と構造に関する理論計算の比較から、表面分光法では見えない中間体の構造を解析できるとみられる。空間分布の測定には、申請者が確立した昇温脱

離および定常反応条件下での角度分解脱離測定法を利用できる。

この中間体 N₂O の表面上の状態は NO 還元反応中では分光学的にまだ確認できていない。吸着熱が小さく、450 K 以上が使われる NO 還元条件では、表面滞在時間がナノ秒域であり、吸着力の大きな反応種が表面を占拠している状況で、N₂O の吸着量が極めて小さいためである。定常反応の温度で、表面分光法では見えない程表面滞在時間が短い反応種は吸着熱が 10 Kcal/mol 以下ではありありうるので、表面に弱く吸着している活性種の多くが分光学的観測を難しくしている。金属表面上の分子のエネルギー緩和、配向緩和

はピコ秒域である。化学反応ははるかに速いのである。その化学反応を通してみる生成分子の脱離ダイナミクスには上記の制限はない。

NO_x の触媒処理は無害な窒素に変換するのが理想であるが、実際には有害な副産物として生じる酸化物 (N₂O, NO₂ など) を低減する必要がある。これらの酸化物は酸性雨やオゾン層破壊の原因物質でもある。中でも N₂O は低温域 (室温近傍を含む) における NO_x 処理過程の中間体とみられ、その分解/脱離の分岐機構の理解とその制御は、低温域で選択性の良い触媒開発の鍵となる。

触媒表面上での N₂O 分解から放出される N₂ 分子の空間分布に、切断される分子軸 (N-O 結合) 方向が保存されることはロジウムとパラジウムの (110)、(100) 面上で既に確認した。窒素は切断分子軸を含む面内に斜め (2 方向、あるいは 4 方向) に集中する。その特異な窒素の空間分布が NO_x 還元でも確認され、永らく論争されてきた窒素放出過程は、低温域では中間体 N₂O の分解であると判明した (高温域では窒素原子同士の会合反応が確認されている)。今回、今までに測定されていないステップ構造の Pd(211) 上の空間分布を加えると、分子軸方向が N₂ の空間分布に保存されることを統一して説明する脱離機構を検討できる。

表面分子の分解から放出される切れ端 (fragment) の空間分布から親分子の向きが決まる例は熱分解反応では申請者が初めて見つけた。このように分子分解で切断分子軸方向に生成分子が集中する例は、気相における発熱反応では珍しくない。金属表面上の化学反応では生成分子が表面上で迅速にエネルギーを失うので、エネルギー論からの反応解析が困難であったにすぎない。表面反応でも生成分子がエネルギーを失う前に検出できる場合は、エネルギー論と反応速度論の両面からの反応全体像の評価が可能となり、「表面上の活性種・反応場」の反応を通しての直接解析が展望できる。このような反応論はエネルギー緩和の遅いナノ粒子上ではより容易となるはずである。表面反応論が反応速度論とエネルギー論を装備するときはずいぶんやってくる。本計画のエネルギーを保持した脱離分子の角度分解測定は、高い並進エネルギーを保持している脱離生成分子を持つ反応にのみ適用でき、応用例は限られるが、上記の新しい表面反応論を先導するものである。

2. 研究の目的

パラジウム、ロジウム、イリジウムの表面上で吸着 N₂O 分子の分解から放出される高速な窒素分子の空間 (3 次元) 分布および速度分布の方位角依存と理論 (DFT-GGA) 計算からの安定吸着構造との比較から、表面 N₂O の中で分解活性な分子の配向を決める。特に N₂ の放出が表面垂直から大きくずれて

off-normal で)集中する角度は金属で大きく異なる。この角度を決める因子の推定には金属は同じで構造が異なる表面の結果を加える必要がある。従来の実験が(110)表面で行われたが、金属は異なるが構造は同じ表面上の比較であったからである。最適として Pd(211)を選択した。3次元分布、kinetics や速度分布のデータ、構造に関する実験と理論のデータが豊富なのは Pd(110)であり、比較できる表面の中で最も構造が明確な Pd(211)を選んだ。Pd(111)、Pd(100)では N₂O が分解しないので比較できない。

目的の 1 つは、Pd(211)=[(s)3(111)×(001)] ステップ表面上の結果を加えて、いままで報告されてきた金属表面上の空間分布の結果、特に N₂ の集中する角 (指向角) の金属による違いを統一して説明できる N₂ の放出機構を提案する。2 つ目は、Pd(211)上の NO 還元における中間体 N₂O(a)を経由する N₂ の放出径路を決定する。ここから NO 還元反応の N₂O/N₂ 選択性の制御の原理を探る。

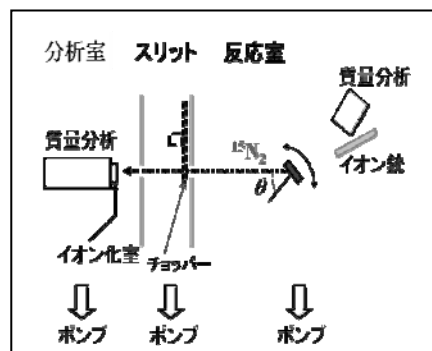
3. 研究の方法

N₂O の熱分解は低温域では約 50 K で清浄面に吸着後に昇温脱離で行った。高温域では定常的 N₂O 還元、さらには N₂O が中間体として現れる NO 還元反応を行い、放出される N₂ 分子の空間分布を測定した。

DFT-GGA 理論計算は A. Kokalj 博士 (スロベニア)、H. Orita 博士 (産総研) らの研究グループが協力した。

結晶は階段状表面 Pd(211)上での N₂O の昇温脱離分解、NO+D₂、NO+CO の定常反応、さらに実験報告のない Ir(110)上の NO+CO、N₂O+CO からの生成分子 N₂ の空間分布測定を中心に進めた。Pd(211)上の定常的 N₂O+CO は反応の進行を観測できなかった。

金属表面上の熱反応から放出される分子の空間分布、速度分布の測定の原理を下図に示した。



2 枚のスリットで指定した角度に放出される分子を選択し、質量分析器を備える分析室に導く。スリット室には相関チョッパーを回

転し、分子の流れを変調して速度分布測定を可能とする。熱反応では分子の放出を短いパルスにすることが困難なので、反応容器の壁で散乱されてから分析器に到達する分子と表面から直接分析器に直接飛び込む分子の分離を（光励起反応の様に）時間分割測定で行うことはできない。この分離は散乱されてから分析器に入る分子数を反応室、スリット室を高速排気することで無視できるレベルにまで減少させることで行う。これは通常の超高真空装置より、約2桁程大きい排気速度を必要とする。例えば定常反应用装置（3室からなる差圧排気超高真空装置）ではスリット室は約7000 l/sで、反応室を1500 l/sで夫々排気している。結晶は分析器の軸の延長上で回転し、脱離角（polar-angle）を変化できる。反応室には低速電子線回折・電子分光器を備え表面を評価できる。

角度分解昇温装置は試料を50 Kまで冷却できる差圧排気超高真空装置である。反応室の排気速度は9000 l/sで、昇温中に放出される分子を角度分解して測定できる性能を持つ。角度分解測定では、雑音となる反応室における散乱分子の寄与を、シグナルの最大となる指向角での値の20分の1までに抑え込むことが可能で、表面平行に近い角度で放出される分子を定量することが可能である。

4. 研究成果

(1) N₂O分解からの窒素の脱離指向角

Pd(211)=[(s)3(111)×(001)]ステップ表面上のN₂Oの昇温分解は80-100 K付近で進行し、N₂の脱離はステップを上下する面内に集中、脱離量の最大値は表面垂直からステップを下る方向に25度ずれた位置にある。これに直交する面内では垂直方向に脱離は集中した。即ち、N₂は一方向に集中して脱離する。

Ir(110)上のN₂O+CO反応は480 K以上で進行し、放出されるN₂分子の空間分布は[001]方向に沿う面内に集中し、脱離の最大値は表面垂直から50-60度ずれていた。脱離は2方向の斜めに集中した。[001]方位に直交する面内にはほとんど脱離はない。

(2) N₂の斜め脱離モデル

N₂O分解から放出されるN₂の空間分布測定についての現在までの報告値はRh(110)で60-75°、Rh(100)で66-71°、Ir(110)で50-65°、Pd(110)では40-45°である。これらの統一的理解は以下の順に進んだ。

① DFT-GGRではN端で吸着したN₂Oは分解できず、N端とO端で吸着したN₂Oは中心のNは表面から遠ざかるので折れ曲がる構造である。数種の安定構造のうち、[001]に向いた分子が分解する。

- ② 分解はN-O結合切断が最初である。
- ③ 切断直後にはN₂は表面から引力を受ける位置にある
- ④ このN₂-金属間の引力は金属原子上に分子が立つ構造で最大である。分離後の酸素から反発を受けて、N-N軸はoff-normalとなり、表面垂直から30度付近まで倒されたときにN₂の吸着熱が最小となる（3つの金属でほぼ同じ角度付近）。
- ⑤ N₂の脱離角度は酸素からの反発が大きいほど表面垂直からのずれが大きくなる。（発生源のN₂は熱平衡化前に脱離する）
- ⑥ N₂に働く反発力は酸素が分極されるほど、あるいはN₂に近いほど大きくなる。即ち、金属の仕事関数が小さいほど、格子定数が小さいほど、反発力は大きくなり、脱離は30度を大きく越えることが予測される。Rhが仕事関数、格子定数が両方とも小さく、一番大きい脱離角を示す。IrはいずれもRhとPdの間であり、脱離角はRhとPdの間にある。Pdはいずれも大きく、脱離角が30度に近く、実験と一致する。
- ⑦ Pd(211)上でN₂Oの安定構造は数個ある。ステップ上下に平行な面にN₂が集中するには、(111)テラス上にN端で吸着したN₂Oが酸素を(001)ステップのPdに奪われる場合が上記のモデルに適合する。この場合、Pd(211)での脱離角はPd(110)より、テラスの傾き分（19度）ずれると予測。実験と一致する。

(3) Pd(211)上のNO還元

Pd(211)上NO+D₂の定常還元では、約500K以下で、N₂は大きく垂直からずれてN₂O分解のN₂脱離を再現した。即ち中間体N₂Oの分解を経由する窒素放出経路が主役である。高温域ではN₂の脱離はほぼ表面垂直方向に集中し、会合脱離2N(a)→N₂(g)が主役となる。COを還元剤にすると窒素の放出の経路の切り替えは緩やかである。N₂Oの分解と脱離の分岐の制御の可能性はある。

(4) Ir(110)上のNO還元

NO還元では[001]方位に沿う面内では50度付近に集中する2方向斜め脱離と垂直脱離を確認、割合は温度に鈍感で800Kの高温まで観測。N₂O経由とN(a)同士の反応とが常に共存している。温度上昇で経路の切り替えはない。しかし、[110]方位（[001]に直交する）に沿う面内では40度鋭い斜め脱離の2方向成分が垂直脱離と共存した。この表面は酸素の完全除去が困難で表面は酸化物に覆われていると見られ、酸化物上の酸素欠損部でのN₂O分解（金属では起こらない酸素端での吸着分解）が寄与すると見られる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Tatsuo Matsushima, Anton Kokalj, Hideo Orita, Toshitaka Kubo, Masataka Sakurai, Takahiro Kondo, Junji Nakamura, N_2 emission-channel change in NO reduction over stepped Pd(211) by angle-resolved desorption, *Surface Science*, 査読有、606 巻、2012、1029–1036、DOI : 10.1016/j.susc.2012.02.023
- ② Hideo Orita, Toshitaka Kubo, Tatsuo Matsushima, Anton Kokalj, *DFT Calculations of Adsorption and Decomposition of N_2O on Rh(100)*, *Journal of Physical Chemistry C*, 査読有、114巻、2010、21444–21449、DOI : 10.1021/jp106338t
- ③ Takahiro Kondo, Masataka Sakurai, Tatsuo Matsushima, Junji Nakamura, Angle resolved intensity and velocity distributions of N_2 desorbed by N_2O decomposition on Rh(110), *Journal of Chemical Physics*, 査読有、132巻、2010、134704 (9ページ)、DOI : 10.1063/1.3374408
- ④ Tatsuo Matsushima, Kosuke Shobatake, Catalytic reactions studied by angle-resolved product desorption, *Catalysis* (published by the Royal Society of Chemistry), 査読有、23 巻、2010、139–178、DOI:10.1039/9781849732772-00139
- ⑤ Tatsuo Matsushima, Kosuke Shobatake, Surface reaction dynamics and energy partitioning, *Journal of Molecular Catalysis A, Chemicals*, 査読有、315巻、2010、135-147、DOI:10.1016/j.molcata.2009.06.012
- ⑥ Tatsuo Matsushima, Surface species studied by angle-resolved product desorption; emission mechanism and spatial distribution, *Surface Science*, 査読有、603巻、2009、1415-1426、DOI:10.1016/j.susc.2008.10.053

[学会発表] (計 7 件)

- ① 松島龍夫, N_2 emission-path shift in NO reduction over stepped Pd(211) by angle-resolved desorption, ゴードン会議 (表面におけるダイナミクス)、2011 年 8 月 10 日、Salve-Regine 大学 (米国ロードアイランド州ニューポート市)

- ② 折田秀夫、貴金属(Pd、Rh、Ir)の(110)表面での N_2O の吸着と分解に関する DFT 計算、第 91 回日本化学会春季年会、2011 年 3 月 26 日、神奈川大学横浜キャンパス
- ③ 櫻井雅崇、Pd(211)における N_2O 分解過程の解明—脱離分子空間分布解析、第 91 回日本化学会春季年会、2011 年 3 月 26 日、神奈川大学横浜キャンパス
- ④ 櫻井雅崇、Pd(112)ステップ表面での N_2O 分解によって発生する N_2 の脱離空間分布、第 30 回表面科学学術講演会、2010 年 11 月 4 日、大阪大学コンベンションホール
- ⑤ 櫻井雅崇、Pd(112)ステップ表面での N_2O の分解による N_2 の空間分布、第 106 回触媒討論会 (討論会 A)、2010 年 9 月 18 日、山梨大学甲府西キャンパス
- ⑥ 櫻井雅崇、Spatial and velocity distributions of N_2 desorbed by N_2O decomposition on Rh(110) : Effect of co-adsorbed CO、第 27 回欧州表面会議 (ECOSS-27)、2010 年 9 月 1 日、グロニンゲン (オランダ)
- ⑦ 折田秀夫、Rh(100)表面上での N_2O の吸着と分解に関する DFT 計算、日本化学会第 5 回関東支部大会(2010)、2010 年 8 月 31 日、筑波大学

[その他]

ホームページ等

http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~nakamura_lab/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松島 龍夫 (MATSUSHIMA TATSUO)

筑波大学・数理物質系・研究員

研究者番号 : 30002116

(2) 研究協力者

アントン・コカル (ANTON KOKALJ)

スロベニア・J.Stefan 研究所・物理化学部・上級研究員

折田 秀夫 (ORITA HIDEO)

産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主務

櫻井 雅嵩 (SAKURAI MASATAKA)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・学生