赤外線化学発光測定による Pt(110) および Pt(111) 単結晶上における CO 酸化反応[†]

中尾憲治・佐々木俊彰・伊藤伸一

富重圭一・国森公夫

筑波大学物質工学系 ☎ 305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

(2006 年 3 月 2 日受付；2006 年 4 月 17 日掲載決定)

IR Chemiluminescence Study of CO₂ Formed during Steady-State CO Oxidation on Pt(110) and Pt(111) Surfaces

Kenji NAKAO, Toshiaki SASAKI, Shin-ichi ITO,

Keiichi TOMISHIGE and Kimio KUNIMORI

Institute of Materials Science, University of Tsukuba

1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573

(Received March 2, 2006 ; Accepted April 17, 2006)

The infrared (IR) chemiluminescence spectra of CO₂ molecules were measured during the steady-state CO oxidation over Pt(110) and Pt(111) surfaces. Analysis of the IR emission spectra indicates that the bending vibrational temperature (T_{V}^{B}), as well as the antisymmetric vibrational temperature (T_{V}^{AS}), was higher on Pt(110) than on Pt(111). On the Pt(110) surface, the highly excited bending vibrational mode compared to the antisymmetric vibrational mode was observed under reaction conditions at low CO coverage ($\theta_{\text{CO}} < 0.2$) or at high surface temperatures ($T_{\text{S}} \geq 700$ K). This can be related to the activated complex of CO₂ formation in a more bent form on the declined (111) terraces of the Pt(110)(1×2) structure. On the other hand, at high CO coverage ($\theta_{\text{CO}} \geq 0.2$) or at low surface temperatures ($T_{\text{S}} < 650$ K), T_{V}^{AS} was higher than T_{V}^{B} , which can be caused by the reconstruction of the Pt(110)(1×2) surface to the (1×1) form with high CO coverage.

1. はじめに

Pt および Pd 表面上における CO+O₂ 反応は、最も基礎的であり、かつよく調べられている反応の 1 つであるが¹⁻²³⁾、反応ダイナミクスに関しては、まだ理解されていないことが多い。この反応ダイナミクス（活性錯合体などの遷移状態）に関する情報を得る上で、生成・脱離分子の振動エネルギー^{9-19, 22, 23)}や並進エネルギー^{20, 21)}を観測する手法が有効である。振動エネルギーの観測は、生成・脱離直後の励起分子が発する赤外線化学発光を測定することで可能となり、これにより、活性錯合体の構造（CO 酸化反応ダイナミクス）などの情報を得ることができる^{9-19, 22, 23)}。また、脱離分子の振動エネルギー

は、その表面構造にも依存することから、定常反応中における反応サイトの情報も得ることができる¹⁴⁻¹⁹⁾。

Brown と Bernasek⁹⁾や Mantell ら^{10, 11)}は、赤外発光法を用いて Pt 多結晶上での CO 酸化反応で生成する CO₂ 分子を観測し、脱離 CO₂ 分子は表面と熱的に平衡になる前に脱離することから、振動励起していることを報告している。Coulston と Haller¹²⁾は Pd, Pt および Rh 多結晶表面での CO 酸化反応ダイナミクスについて、高分解能赤外発光法を用いることによって検討している。振動温度は最大反応速度の序列と同様に、Pd>Pt>Rh になると報告している。我々のグループは、Pt および Pd 単結晶上における定常的な CO 酸化反応で生成した CO₂ 分子の赤外発光について報告してきた¹⁴⁻¹⁹⁾。高温 ($T_{\text{S}} > 600$ K) における赤外発光測定の結果から、Pd(111) 上では変角振動が特に励起した CO₂ が生成し、Pd(110) 上では逆対称伸縮振動が特に励起した CO₂ が生成する

[†] 第 25 回表面科学講演大会（2005 年 11 月 17 日～11 月 19 日）にて発表

E-mail: kunimori@ims.tsukuba.ac.jp

ことを見出した^{16, 18, 19)}。このことから、活性錯合体の構造 (CO(a) + O(a) による CO₂ 生成における遷移状態) は、Pd(111) 上ではより曲がった構造をとり、Pd(110) 上ではより直線的な構造をとることを明らかにしてきた。一方、低温領域 ($T_s=550\sim600$ K) あるいは CO 被覆率の高い領域では、いずれの Pd 単結晶表面においても逆対称伸縮振動が非常に励起しており、活性錯合体は非常に直線的な構造をとることを見出した^{17~19)}。Pt 単結晶上では、Watanabe ら^{14, 15)}によって、Pt(111) 上よりも Pt(110) 上の方が、生成 CO₂ 分子は振動励起していることが報告されているが、平均の振動温度 (T_V^{AV}) しか得られていない。

一般的に、清浄な Pt(110) 表面は表面温度 275 K 以上において、(1×2) 構造に再構成し、この構造は吸着 CO 分子によって (1×1) 構造へ変化することが知られている¹⁾。この構造変化は、CO 被覆率 (θ_{CO}) が 0.2 以上で始まり、 $\theta_{CO}=0.5$ で完全に (1×1) 構造になるとされている¹⁾。これら 2 つの表面構造が、異なる酸素の吸着構造を生み出し^{24, 25)}、生成 CO₂ 分子が異なる方向へ脱離することが、角度分解測定によって報告されている^{20, 21)}。再構成 (1×2) 表面は、[001] 方向から 30° 傾いた、3 原子幅の (111) テラス構造によって構成される。この表面で生成する CO₂ 分子は、表面垂直方向から [001] 方向へ ±25° 傾いた方向へ脱離する^{20, 21)}。一方、(1×1) 構造では、生成 CO₂ 分子は垂直方向へ脱離する^{20, 21)}。

本研究では、Pt(110) および Pt(111) 単結晶上における定常的な CO 酸化反応における CO₂ 生成ダイナミクスについて赤外発光測定法により検討した。最近、装置の改良を行い、より厳しい条件下でも測定が可能となった (例えば、低温での CO₂ 生成速度が小さい領域)^{17~19)}。さらに、赤外発光スペクトル強度から、より詳細な解析を可能とした^{17~19)}。本論文では、Pt(110) 表面構造の変化 ((1×1) ↔ (1×2)) によって、CO₂ 生成ダイナミクスが変化することを報告する。

2. 実 験

2.1 実験装置

FT-IR (InSb 検出器, Nexus 670; Thermo Electron) を備えた分子線反応装置 (base pressure < 1.0×10^{-9} Torr) を用いて^{16~19)}、触媒表面における生成・脱離直後の CO₂ 分子の振動エネルギーを測定した。真空チャンバー内部には、赤外線集光用の CaF₂ レンズ、Ar⁺ イオン銃、差動排気型の四重極質量分析計 (QMS, QME 200; Pfeiffer Vacuum Technology), 100 μmφ の分子線照射用ノズルなどが備え付けられている。反応ガスは分子線ノズルから自由膨張分子流 (free-jet) として Pt 表面に照射した¹¹⁾。

反応分子の流速はマスフローコントローラで制御し、CO と O₂ は総流量 $8.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (CO/O₂ = 0.33 ~ 3.0) の速度で導入した。表面温度 500 ~ 900 K の範囲で定常的に CO 酸化反応を行った。Pt 単結晶 (12 mmφ × 1 mm) は、Ar⁺ スパッタとアニーリングおよび酸素処理によりクリーニングを行い、低速電子線回折 (LEED) および酸素の昇温脱離測定によって、キャラクタリゼーションを行った^{16~19)}。クリーニング後、再構成した (1×2) と (1×1) LEED パターンを、Pt(110) と Pt(111) のそれぞれにおいて観察した。

2.2 赤外線化学発光測定法

表面から脱離した励起 CO₂ 分子の赤外線化学発光は CaF₂ レンズにより集光し、FT-IR を用いて分解能 4 cm^{-1} で測定した。低分解能のため、CO₂ の発光スペクトルの回転線は分離できないが、スペクトルはモデルスペクトルをもとに解析した^{11, 13)}。より高い振動準位からの遷移は、振動の非調和性のため低波数側にシフトして観測される。したがって、CO₂ 分子が高い振動状態に励起されると、低波数側のバンドの寄与が大きくなる。基本バンド (2349 cm^{-1}) からの低波数側へのピークシフトから、平均のボルツマン振動温度 (T_V^{AV} : 逆対称伸縮, 対称伸縮, 変角の各振動温度の平均) を導出した^{11, 13, 18)}。また、単位生成量あたりの発光強度は CO₂ 分子の逆対称伸縮振動の励起状態を反映している^{17~19)}、発光強度から逆対称伸縮振動温度 (T_V^{AS}) を見積もることができ、次の関係式によって表される。

$$f \propto e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} \dots \approx e^{-x} / (1 - e^{-x}) \quad (1)$$

ここで、 f は単位生成量あたりの発光強度、 $x = \Delta E_V / k_B T_V^{AS}$ (ΔE_V : 振動準位間のエネルギー、 k_B : Boltzmann 定数、 T_V^{AS} : 逆対称伸縮振動温度) である。また、次式から、 T_V^{AV} と T_V^{AS} を用いて、変角振動温度 (T_V^B) を導出することができる。

$$T_V^{AV} = (T_V^{AS} + T_V^{SS} + 2 T_V^B) / 4 \quad (2)$$

ここで、 $2 T_V^B$ は変角振動の縮退を意味する。フェルミ共鳴のため $T_V^{SS} = T_V^B$ と仮定すると^{12, 23)}、 T_V^B は $(4 T_V^{AV} - T_V^{AS}) / 3$ から求めることができる。これら 3 つの振動温度 (T_V^{AV} , T_V^{AS} , T_V^B) を生成 CO₂ 分子の振動励起状態を表すパラメータとして用いた。IR スペクトルは、2,000 ~ 4,000 回スキャンを 30 ~ 60 分かけて積算した。

2.3 被覆率の算出

定常反応中における CO と酸素の被覆率 (θ_{CO} , θ_O) を見積もるために、以下の反応メカニズムと微分方程式を考えた。Pt 表面上における CO 酸化反応メカニズムは次のように表される^{1~3)}。

Vは空きサイトを表す。定常状態近似により、 θ_{CO} と θ_{O} は次の連立方程式から求めることができる^{15, 26)}。

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} = & f_{\text{CO}} S_{\text{CO}} [1 - (\theta_{\text{CO}}/\theta_{\text{CO},s})^3] \\ & - k_{\text{CO}}^{\text{des}} \theta_{\text{CO}} - r_{\text{CO}_2} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_{\text{O}}}{dt} = & 2 f_{\text{O}_2} S_{\text{O}_2} (1 - \theta_{\text{CO}}/\theta_{\text{CO},s} - \theta_{\text{O}}/\theta_{\text{O},s})^2 \\ & - r_{\text{CO}_2} \end{aligned} \quad (7)$$

ここで、 f , s はそれぞれ、ガス導入速度と初期吸着確率であり、 $s_{\text{CO}}=0.83^{28)}$, $s_{\text{O}_2}=0.4^{29)}$ (いずれも $T_s=300$ Kにおける値)を用いた。 $k_{\text{CO}}^{\text{des}} (=v \times \exp(E_a/RT))$ はCOの脱離速度定数を表し、前指数因子 $v=2 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ ²⁶⁾と活性化エネルギー $E_a=36.2 \text{ kcal/mol}^{27)}$ を用いた。酸素の脱離過程は十分小さいものとして無視した^{15, 26)}。 $\theta_{\text{CO},s}$, $\theta_{\text{O},s}$ はそれぞれCOと酸素の飽和被覆率を示し、 $\theta_{\text{CO},s}=1.0^{30)}$, $\theta_{\text{O},s}=0.35^{29)}$ を用いた。 CO_2 生成速度 (r_{CO_2})は、実験で得られた値を用いた。

3. 結果と考察

Fig. 1にPt(110)およびPt(111)上でのCO酸化反応における CO_2 生成速度の表面温度(T_s)依存性を示す。反応はいずれの表面でも550 K以上で進行し、温度依存性は山型を示した。この傾向は、一般的なPt表面上におけるCO酸化反応の速度論(CO(a)とO(a)によるLangmuir-Hinshelwood (LH)型の会合反応)と一致している^{1~3, 14, 15)}。低温では、CO被覆率が高く、COの脱離に伴い増加する空きサイトへの O_2 の解離吸着が律速である。一方高温では、COの脱離速度が速く、CO被覆率が非常に小さくなることから、 CO_2 生成速度が減少する。活性はPt(110)の方がPt(111)よりも高く、反応速度が最大になる温度(T_s^{max})も異なり、Pt(110)の方が低温である。この結果は、定常反応条件におけるPt

Fig. 1. The formation rate of CO_2 during the CO oxidation ($\text{CO}/\text{O}_2=1$) on (a) Pt(110) and (b) Pt(111). The total flux of reactants ($\text{CO}+\text{O}_2$) was 8.2×10^{18} molecules $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

単結晶上でのCO酸化反応の反応速度が、表面構造に敏感であることを示している。両表面における違いは、定常反応中における θ_{CO} および θ_{O} の違いが影響していると考えられる。特に、 O_2 の解離吸着確率は表面に大きく依存することが知られている。例えば、Pt(110)の初期解離吸着確率は0.4²⁹⁾、Pt(111)の場合は0.048³¹⁾と報告されており、活性の序列と一致する。Pt(110)上におけるCO酸化反応では、反応速度が周期的に変化する振動現象が報告されているが^{3~8)}、この現象が観察される実験条件(反応圧力や表面温度)と我々の条件は異なるため、振動現象は観察されなかった。

Fig. 2はPt(110)およびPt(111)上でのCO酸化反応における各表面温度での赤外発光スペクトルを示す。いずれの表面においても、 2300 cm^{-1} 付近を中心に CO_2 の発光スペクトルがみられ、基本バンドである 2349 cm^{-1} から低波数側へシフトしている。Pt(110)での $T_s \geq 700$ Kでは、温度の上昇とともに、発光強度はほぼ一定のまま、より低波数側へシフトした。一方、 $T_s < 700$ Kの低温側

Fig. 2. IR emission spectra of CO_2 desorbed by the CO oxidation on (a) Pt(110) and (b) Pt(111). The surface temperature (T_s) was 625–850 K. The flux conditions are as described in Fig. 1. The IR emission spectrum centered at 2143 cm^{-1} of the nonreacted CO was subtracted.^{16~19)} The emission intensity was normalized per unit of CO_2 yield.

では、温度の低下とともに、よりシフトし、さらに発光強度も大きくなっていくことがわかる。

Pt(110)およびPt(111)上における赤外発光スペクトルから求めた、平均の振動温度 (T_V^{AV}) の T_S 依存性を Fig. 3 に示す。いずれの T_V^{AV} も T_S よりも大きくなっていることから、生成 CO_2 分子が振動励起していることがわかる。Pt(111)よりもPt(110)上における T_V^{AV} の値が大きいという結果は、Watanabe らの報告と一致する^{15, 16)}。また、高温 ($T_S \geq 700$ K) では温度上昇に伴い、 T_V^{AV} も増加している。脱離直前の生成分子が持つ反応熱は脱離する際、並進・振動・回転エネルギーへ分配され、同時に表面にも分配される。より高温では表面にエネルギーが分配されにくいことから、 T_S 依存性に対して T_V^{AV} が上昇する現象が観察されることが考えられる^{21, 32)}。この高温側の現象に対し、Pt(110)上での低温 (625~700 K) における T_V^{AV} は、 T_S の低下とともに上昇した。これは、脱離 CO_2 分子の振動励起状態が 700 K 付近で変化したことを示している。Watanabe ら¹⁵⁾は、低温では CO 被覆率の上昇とともに T_V^{AV} も上昇すると報告している。Fig. 4 に赤外発光強度から求めた、 T_V^{AS} と T_V^B の T_S 依存性を示す。 $T_S \geq 700$ K において、いずれの表面でも T_V^B の値が徐々に上昇している。特に高温では、 T_V^B は T_V^{AS} よりも非常に大きな値をとった。この結果は、高温では両表面において、逆対称伸縮振動よりも変角振動が非常に励起していることを示す。

我々はこれまで、Pd 上における CO 酸化反応での CO_2 生成ダイナミクスに関する研究を行っており、Pd(111) 上における活性錯合体は、Pd(110) 上よりも曲がった構造をとることを見出してきた^{16, 18, 19)}。これは、原子レベルで平坦な Pd(111) 表面の構造に依存しているからである。Pt(111) の場合も、変角振動の方が逆対称伸縮振動よりも励起しており、平坦な表面構造に依存したもの

Fig. 3. Surface temperature dependence of the average vibrational temperature (T_V^{AV}) of CO_2 formed in the CO oxidation on (a) Pt(110) and (b) Pt(111). The flux conditions are as described in Fig. 1.

と考えられる。しかし、Pd(111)上における T_V^B ($T_V^B = 2200$ K at $T_S = 800$ K)¹⁸⁾は、Pt(111)上における温度 ($T_V^B = 1750$ K at $T_S = 800$ K, Fig. 4 (b)) よりも非常に高い。この現象は、多結晶上での実験ではあるが、Coulston と Haller の結果¹²⁾とよく一致している。彼らは、フェルミレベルの電子密度が Pt よりも Pd の方が高いことから、Pd 上ではより変角振動が励起すると議論している¹²⁾。

Pt(110) 上の $T_S \geq 700$ K の高温では、変角振動の方がより励起している (Fig. 4(a))。これは Pd(110) 上の現象とは大きく異なる^{16~19)}。Pd 単結晶上では、 T_V^B は Pd(111) の方が高く、 T_V^{AS} は Pd(110) の方が高かったが¹⁸⁾、Pt 上では T_V^B 、 T_V^{AS} ともに Pt(110) の方が Pt(111) より高くなった。一般的に、Pt(110) 表面は (1×2) 構造へ再構成することがよく知られており、CO 被覆率の大きさによって $(1 \times 2) \leftrightarrow (1 \times 1)$ と変化することがわかっている^{1, 21)}。本実験条件でも、Pt(110) の高温領域では、CO 被覆率が低い ($\theta_{CO} < 0.03$ at $T_S \geq 700$ K) ため (1×2) 構造へと再構成していると考えられる。一方、Pd(110) 上では吸着 CO による表面再構成は観察されない。これらの違いが、Pt(110) と Pd(110) 上における生成 CO_2 分子の振動励起状態の違いをもたらしていると考えられる。高温側での現象に対して低温側では、 CO_2 分子の振動励起状態が異なる。Fig. 4 (a) に示すように、700 K より低

Fig. 4. Surface temperature dependence of the antisymmetric vibrational temperature (T_V^{AS}) and the bending vibrational temperature (T_V^B) on (a) Pt(110) and (b) Pt(111). The flux conditions are as described Fig. 1.

温側では、 T_s の低下とともに T_v^{AS} が劇的に上昇しており、700 K 付近において振動状態が変化することがわかる。625 K や 650 K のような低温では、CO 被覆率が高くなっており、このような CO 被覆率が高い条件では Pt(110) (1×1) 構造が安定となる。定常状態近似によって求めた 650 K、625 K における被覆率は、それぞれ 0.25、0.62 となった。この高い被覆率によって、Pt(110) (1×2) から (1×1) 構造へ変化し、振動状態の変化をもたらしていると考えられる。ここで、CO と酸素の被覆率の影響をより明確にするために、表面温度を一定として、CO/O₂ 比依存性の実験を行った。

Fig. 5 に、Pt(110) 上での CO 酸化反応における CO₂ 生成速度の CO/O₂ 比依存性を示す。いずれの分圧でも、表面温度依存性は山型をとり、Fig. 1 に示した現象と同様である。CO/O₂ 比の上昇とともに、CO 被覆率の増加

Fig. 5. The formation rate of CO₂ during the CO oxidation (CO/O₂=0.33–3.0) on Pt(110). The total flux of reactants (CO + O₂) was 8.2×10^{18} molecules cm⁻² s⁻¹.

Fig. 6. IR emission spectra of CO₂ desorbed by the CO oxidation on Pt(110). The surface temperature (T_s) was 650 K. The flux conditions are as described in Fig. 5. The IR emission spectrum centered at 2143 cm⁻¹ of the nonreacted CO was subtracted.^{16–19)} The emission intensity was normalized per unit of CO₂ yield.

により酸素の解離吸着が抑えられるため、 $T_s^{\max}$ は高温側へシフトした。この現象も一般的な Pt 上における CO 酸化反応の速度論と一致している^{1–3, 14, 15)}。活性測定の結果をもとに、 $T_s=650$ K において赤外発光測定を行った。

Fig. 6 に、Pt(110) 上での $T_s=650$ K における赤外発光スペクトルを示す。CO/O₂ 比の上昇とともに、CO₂ の発光スペクトルは、より低波数側へシフトした。さらに、発光強度も分圧比とともに大きくなった。Fig. 7 (a) に発光スペクトルのシフトから求めた T_v^{AV} の分圧依存性を示す。また、計算から求めた CO と酸素の被覆率も併せて示す。 T_v^{AV} の値は分圧比の上昇とともにわずかに上昇した。Fig. 7 (b) にスペクトルの発光強度から求めた T_v^{AS} 、 T_v^B の分圧依存性を示す。分圧比が低い領域では、 T_v^{AS} よりも T_v^B の方が大きな値を示したが、 T_v^B は分圧比の変化に対してほとんど一定であった。一方、 T_v^{AS} は CO/O₂ 比の高い領域において、大きく上昇した。したがって分圧比の高い領域では、 T_v^B よりも T_v^{AS} の方が非常に大きな値をとった。このような現象は、Fig. 4 に示す表面温度依存性での低温における結果と一致している。 θ_{CO} と T_v^{AS} の比較から、 T_v^{AS} は $\theta_{CO} > 0.2$ の領域で劇的に上昇していることがわかった。Pt(110) (1×2) 表面が $\theta_{CO} > 0.2$ の吸着 CO によって、(1×1) 構造へ変化していることを考慮すると、観察された現象は、表面

Fig. 7. (a) CO/O₂ ratio dependence of the average vibrational temperature (T_v^{AV}) of CO₂ formed in the CO oxidation on Pt(110) and the coverages of CO and oxygen. (b) CO/O₂ ratio dependence of the antisymmetric vibrational temperature (T_v^{AS}) and the bending vibrational temperature (T_v^B). The flux conditions are as described Fig. 5.

Fig. 8. Structure of the activated complex of CO_2 formation and the vibrationally excited states of the desorbed CO_2 molecules: (a) Pt(111), (b) Pt(110)(1×1), and (c) Pt(110)(1×2).

再構成の影響を非常に大きく受けていると考えられる。

生成 CO_2 分子の振動励起状態をもとに、 CO_2 生成における活性錯合体の構造について検討した。Fig. 8 に活性錯合体のモデルを示す。Pt(111) 上における O(a) の安定な吸着サイトは 3-fold hollow site で、CO(a) の安定な吸着サイトは on-top site である^{33, 34)}。この Pt(111) 上における CO(a) と O(a) の吸着サイトから、活性錯合体での O-C-O の角度がより曲がった状態にあると考えられ、この考察は Pd(111) 上での CO 酸化反応と一致す

る^{16~19)}。しかしながら、Pt(111) 上の T_V^B (e.g., 1750 K) は Pd(111) 上の T_V^B (e.g., 2200 K) よりも小さいことから^{18, 19)}、Pt(111) 上における活性錯合体は、Pd(111) 上のもののほど曲がっていないと考えられる。Mantell ら^{10, 11)}は理論計算によって、 $T_V^B=1750 \text{ K}$ から O-C-O の角度を 165° と見積もっている。したがって、Pt(111) 上のモデルを描くために、この角度を用いた (Fig. 8(a))。これに対し、Pt(110) (1×1) の場合、安定な CO(a) 吸着サイトは、表面第 1 層目での on-top site^{25, 35)}、O(a) は 1~2 層間の 3-fold hollow site^{25, 36, 37)}であると報告されている。 T_V^B の低い値 ($T_V^B=1600 \text{ K}$ at $T_S=650 \text{ K}$, $\text{CO}/\text{O}_2=3$) は、活性錯合体における O-C-O の角度が 165° よりも広く、直線的になっていることを意味する。特に特徴的なのは、Pt(110) (1×1) 表面では T_V^{AS} が高いということである。逆対称伸縮振動の CO 被覆率による影響は、Pd(110) や Pd(111) の低温領域でも観測されている^{17~19)}。これは、吸着酸素原子の上に吸着 CO 分子が乗りかかるようにして、活性錯合体が形成されるからだと考えられる (Fig. 8 (b))。また、Zhdanov³⁸⁾によると、被覆率の上昇によって、遷移状態における吸着種-吸着種間相互作用が大きくなり、反応生成物のエネルギー分布が変化すると報告している。したがって、活性錯合体周囲の吸着 CO 分子の影響も受けると考えられる。CO 被覆率の低い条件 ($\theta_{\text{CO}} < 0.2$) では、Pt(110) (1×2) 再構成表面が安定である¹⁾。Pt(110) (1×2) 表面では、最も安定な酸素吸着構造は、missing-row trough 上の 4-fold hollow site^{25, 36, 37)}であり、また、[001] 方向から 30° に傾いた (111) テラス上の 3-fold hollow site^{25, 36, 37)}にも吸着することが報告されている。CO の吸着サイトは一般的に、Pt(110) (1×2) 表面第 1 層目の on-top site である。 T_V^B が Pt(111) 上の値より大きいことから、Pt(110) (1×2) 表面での活性錯合体は、より曲がった構造をとる。 CO_2 生成サイトとしては傾いた (111) テラスだけではなく、Pt(110) (1×2) 表面上における trough や topmost も考えられる。Matsushima ら^{20, 21)}の角度分解測定によると、Pt(110) (1×2) 表面での CO 酸化反応における CO_2 分子は、表面垂直方向から [001] 方向へ $\pm 25^\circ$ 傾いた方向へ脱離すると報告されている。この結果からも、活性錯合体が (111) テラス上で形成され、より曲がった構造をとることが示唆される (Fig. 8 (c))。しかし、実際に吸着種が関わる原子は、(111) テラス上の 2 原子幅だけなので、傾いているという状態が、本来の Pt(111) 表面とは、幾何学的³⁹⁾あるいは電子的に異なる状態へ変化させているかもしれない。

4. お わ り に

Pt(110)およびPt(111)上で定常的なCO酸化反応を行い、生成CO₂分子の赤外発光測定を行った。Pt(111)上での赤外発光測定から、 T_V^B はPd(111)上における値より小さいことがわかった。これより、Pt(111)上における活性錯合体は、Pd(111)上での結果と比較すると、あまり曲がっていないことがわかった。Pt(110)表面において、低温 ($T_s < 700$ K)では T_V^{AS} の方が T_V^B よりも大きいことがわかった。一方、Pt(110)が(1×2)表面へ再構成する高温 ($T_s \geq 700$ K)では、 T_V^B が大きくなることがわかった。 $T_s = 650$ KにおけるCO/O₂比依存性から、CO/O₂比の高い領域では、 T_V^{AS} が T_V^B よりも非常に大きな値を示した。これは、CO被覆率の上昇に伴って、Pt(110) (1×2)表面が(1×1)構造へと変化していると考えられる。一方、CO/O₂比の低い領域では、Pt(110) (1×2)上の(111)テラス上で反応することから、活性錯合体構造はより曲がった形をとることがわかった。

謝 辞

本研究は、21世紀COEプログラム「未来型機能を創出する学際物質科学の推進」研究拠点形成事業の下に行われた。

文 献

- 1) G. Ertl: Adv. Catal. **37**, 213 (1990).
- 2) B.E. Nieuwenhuys: Adv. Catal. **44**, 259 (1999).
- 3) R. Imbihl and G. Ertl: Chem. Rev. **95**, 697 (1995).
- 4) V.P. Zhdanov: Surf. Sci. Rep. **45**, 231 (2002).
- 5) P. Thostrup, E. Kruse Vestergaard, T. An, E. Lægsgaard and F. Besenbacher: J. Chem. Phys. **118**, 3724 (2003).
- 6) B.L.M. Hendriksen and J.W.M. Frenken: Phys. Rev. Lett. **89**, 046101 (2002).
- 7) A.v. Oertzen, H.H. Rotermund, A.S. Mikhailov and G. Ertl: J. Phys. Chem. B **104**, 3155 (2000).
- 8) P.-A. Carlsson, V.P. Zhdanov and B. Kasemo: Appl. Surf. Sci. **239**, 424 (2005).
- 9) L.S. Brown and S.L. Bernasek: J. Chem. Phys. **82**, 2110 (1985).
- 10) D.A. Mantell: Ph.D. Thesis, Department of Physics, Yale University, New Haven, CT (1983).
- 11) D.A. Mantell, K. Kunimori, S.B. Ryali and G.L. Haller and J.B. Fenn: Surf. Sci. **172**, 281 (1986).
- 12) S.W. Coulston and G.L. Haller: J. Chem. Phys. **95**, 6932 (1991).
- 13) K. Kunimori and G.L. Haller: Bull. Chem. Soc. Jpn. **65**, 2450 (1992).
- 14) K. Watanabe, H. Ohnuma, H. Uetsuka and K. Kunimori: Surf. Sci. **368**, 366 (1996).
- 15) K. Watanabe, H. Uetsuka, H. Ohnuma and K. Kunimori: Catal. Lett. **47**, 17 (1997).
- 16) H. Uetsuka, K. Watanabe, H. Kimpara and K. Kunimori: Langmuir **15**, 5795 (1999).
- 17) K. Nakao, S. Ito, K. Tomishige and K. Kunimori: Chem. Phys. Lett. **410**, 86 (2005).
- 18) K. Nakao, S. Ito, K. Tomishige and K. Kunimori: J. Phys. Chem. B **109**, 17553 (2005).
- 19) K. Nakao, S. Ito, K. Tomishige and K. Kunimori: Catal. Today **111**, 316 (2006).
- 20) I. Rzeźnicka, Md. Golam Moula, L. Morales de la Garza, Y. Ohno and T. Matsushima: J. Chem. Phys. **119**, 9829 (2003).
- 21) T. Matsushima: Surf. Sci. Rep. **52**, 1 (2003).
- 22) D.J. Bald, R. Kunkel and S.L. Bernasek: J. Chem. Phys. **104**, 7719 (1996).
- 23) D.J. Bald and S.L. Bernasek: J. Chem. Phys. **109**, 746 (1998).
- 24) J. Schmidt, Ch. Stuhlmann and H. Ibach: Surf. Sci. **284**, 121 (1993).
- 25) W. Tappe, U. Korte and G. Meyer-Ehmsen: Surf. Sci. **388**, 162 (1997).
- 26) K. Krischer, M. Eiswirth and G. Ertl: J. Chem. Phys. **96**, 9161 (1992).
- 27) R.W. McCabe and L.D. Schmidt: Surf. Sci. **66**, 101 (1977).
- 28) C.E. Wartnaby, A. Stuck, Y.Y. Yeo and D.A. King: J. Phys. Chem. **100**, 12483 (1996).
- 29) R. Ducros and R.P. Merrill: Surf. Sci. **55**, 227 (1976).
- 30) C.M. Comrie and R.M. Lambert: J. Chem. Soc. Faraday I **72**, 1659 (1976).
- 31) D.R. Monroe and R.P. Merrill: J. Catal. **65**, 461 (1980).
- 32) B. Gumhalter and T. Matsushima: Surf. Sci. **561**, 183 (2004).
- 33) A. Alavi, P. Hu, T. Deutsch, P.L. Silvestrelli and J. Hutter: Phys. Rev. Lett. **80**, 3650 (1998).
- 34) N.V. Petrova and I.N. Yakovkin: Surf. Sci. **578**, 162 (2005).
- 35) R.K. Sharma, W.A. Brown and D.A. King: Surf. Sci. **414**, 68 (1998).
- 36) S. Helveg, H.T. Lorensen, S. Hørch, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov and F. Besenbacher: Surf. Sci. **430**, L 533 (1999).
- 37) B.E. Hayden, A.J. Murray, R. Parsons and D.J. Pegg: J. Electroanal. Chem. **409**, 51 (1996).
- 38) V.P. Zhdanov: Surf. Sci. **165**, L 31 (1986).
- 39) E.C. Sowa, M.A. Van Hove and D.L. Adams: Surf. Sci. **199**, 174 (1988).