パラジウム上の CO 酸化における律速過程の切り替えと
脱離ダイナミクスの変化*輪湖 杉生^{*1}・Md. Golam MOULA^{*1}・大野 佑一^{*2}・松島 龍夫^{*2}

(受理1999年11月25日, 掲載決定2000年2月5日)

Switching of the Rate-Limiting Step in CO Oxidation on Palladium
and Changes in Product Desorption DynamicsSugio WAKO^{*1}, Md. Golam MOULA^{*1},
Yuichi OHNO^{*2} and Tatsuo MATSUSHIMA^{*2}^{*1}(Graduate School of Environmental Earth Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0810 Japan)^{*2}(Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo 060-0811 Japan)

(Received November 25, 1999; Accepted February 5, 2000)

The working site providing oxygen ad-atoms reactive towards CO was examined on Pd(110) and Pd(100) from the angular and velocity distributions of desorbing CO₂. The distributions were measured with cross correlation time-of-flight techniques. On Pd(110), abrupt changes were found in both the distributions around a critical CO pressure where the rate-limiting step switched over, indicating that CO₂ formation sites shifted to O₂ dissociation places. On the other hands, no changes were observed on Pd(100), suggesting no shift of CO₂ sites with oxygen coverage.

1. 緒 言

パラジウム表面上の CO 酸化は実用的に重要な触媒反応であり, 金属表面上の代表的モデル反応でもある¹⁾. 定常的 CO 酸化の条件下で, 化学動力学と生成分子の脱離ダイナミクスの比較を行い, パラジウム表面上で CO₂ 生成場所の移動の様子を示した.

貴金属上の CO 酸化は Langmuir-Hinshelwood 機構で進行する¹⁾. すなわち, CO(g) の吸着と CO(a) の脱離, O₂ の解離吸着と吸着酸素原子 O(a) の会合脱離の他に CO₂ 生成過程 CO(a) + O(a) → CO₂(g) がある. 反応ガスの圧力が 10⁻³ Pa 以下の定常的 CO 酸化は表面温度 T_s が 400 K 以上で進行する. この条件では CO₂ 生成は CO(a) や O(a) の生成より速いので, 表面上の

CO(a) と O(a) の量は O₂ と CO の圧力比に敏感である. O(a) の生成が CO(a) 生成より多いと定常では O(a) 量 > CO(a) 量となり, 逆の場合には O(a) < CO(a) となる. 2つの領域の切り替えは T_s に依存し, ある CO/O₂ 圧力比において急激に起こる²⁾. 前者は反応が CO に 1 次であるので活性域といい, CO(g) の吸着が律速過程である. 後者が被毒域と呼ばれるのは CO(a) が O₂ の解離を阻害するからで, CO₂ 生成は CO に負の次数を示し, 酸素の解離過程が律速である.

生成分子 CO₂ は大きい並進速度をもち, その生成場に対してほぼ垂直方向に脱離が集中するので, CO₂ の角度分布はその生成場の同定に有効である³⁾. この CO₂ 生成は O(a) の所で起こるので, 上述の定常状態における O(a) 量の急減は生成 CO₂ の脱離ダイナミクスに大きな変化を予測させる. この小文はこの変化を確認し, それが CO₂ 生成場の移動によることを示す.

清浄な Pd(110) は (1×1) 構造が安定である. O(a)

* 平成11年11月12日 第40回真空に関する連合講演会で講演

^{*1} 北海道大学大学院地球環境科学研究科^{*2} 北海道大学触媒化学研究センター

Fig. 1 The principle behind the apparatus. A shape of the time-correlation random chopper is inserted.

の被覆率が大きいと $c(2 \times 4)$ の低速電子回折 (LEED) 像を示し, STM で (1×2) missing-row 構造と同定されたが, O(a) の位置はまだ明らかではない⁴⁾. この missing-row 構造は上記の活性域で再現できる¹⁾. O(a) が除かれると (1×1) 構造に戻る⁵⁾. この構造変化は上記の両領域の切り替えでみられるはずである. 同様な missing-row 構造を示す Pt(110), Ir(110) 上では生成する CO_2 は 2 方向にわかれて斜め方向に脱離し, 傾いたテラス上の O(a) の位置で CO_2 の反応性脱離が進行する³⁾. (1×1) 構造上で CO_2 は表面垂直方向に脱離する. こうして Pd(110) 上の定常的 CO 酸化で脱離する CO_2 の角度分布は興味深い. Pd(100) は Pd(110) に比して平坦で, O(a) は 4 回対称の hollow サイトに吸着し, 吸着量が小さいときには再配列しない⁶⁾. 本報告ではこれらの両表面上の結果を比較した.

2. 実験

反応室, チョッパー室, 分析室の 3 つの真空槽からなる差動排気装置を用いた (Fig. 1)⁷⁾. 反応室は LEED 装置, X 線光電子分光器 (XPS), 質量分析計 (QMS), イオン銃, ガス操作装置を装備し, 1500 l/s のターボ分子ポンプで排気した. 反応ガスの分圧は電離真空計と質量分析計で測定した. チョッパー室は時間相関チョッパーを装備し脱離する CO_2 分子の流れを変調した⁸⁾. この分子流を分析室に導き QMS のイオン化室までの到達時間を測定した. チョッパーから検出器までは 377 mm, チョッパーの回転速度 98.04 Hz で時間分解能は 20 μs である. チョッパー室は反応室との間は 1.5 mm $\times$ 6 mm のスリット, 分析室との間は内径 4 mm, 長さ 50 mm の管で連結し, 排気速度約 7000 l/s 相当の極低温冷却板と 200 l/s のターボ分子ポンプで排気した.

表面の清浄化は Ar^+ 衝撃と酸素中の加熱でおこない,

Fig. 2 (a) CO pressure dependence of steady-state CO_2 formation in the angle-resolved form at $\theta = 0^\circ$. The vertical dotted and broken lines show kinetic transitions. (b) Angular distributions of desorbing CO_2 at $T_s = 460$ K in the active (○) and inhibited (●) regions. A typical deconvolution for the former is shown by the dotted curves. The solid line indicates the sum of the components. The error bar is shown for the latter.

不純物がないことを XPS で確認した. このとき LEED 像は (1×1) 構造である. Pd(110) では $[1\bar{1}0]$ 方向を, Pd(100) では $[010]$ 方向を軸として結晶を回転し, 脱離角度 (極角 θ) を結晶面に垂直でかつ $[001]$ 方向の面内で変化させた. 試料結晶は CO と O_2 の定常的流れの中に一定温度で保持した. この酸化の逆反応は無視できるので, 一定の排気速度では CO_2 分圧が background 値を補正して後反応速度 ΔCO_2 となる.

3. 結果

3.1 Pd(110)

CO_2 生成速度の CO 分圧依存を Fig. 2(a) に示す. O_2 分圧を 4×10^{-3} Pa に固定した. この圧依存は点線で示す CO 分圧の位置で急変した. この圧力以下が活性域であり, 脱離する CO_2 は表面垂直方向に鋭く指向し $\cos^6 \theta$ にはほぼ従う角度分布を示した (Fig. 2(b)). 被毒域での分布は幅広く $\cos^{1.5} \theta$ に従った.

表面垂直に脱離する CO_2 の並進速度分布を Fig. 3 に示す. 分布は活性域(a)と被毒域(b)で大きく異なる. 観測された分布は単一温度の修正 Maxwell 型 $v^3 \exp \{-(v-v_0)^2/\alpha^2\}$ では表せないので, 表面温度の Max-

Fig. 3 Velocity distributions of desorbing CO_2 at $\theta=0^\circ$ in the active (a) and inhibited (b) regions. The broken curves were fitted to modified Maxwellian forms. The solid curves indicate the summation of each component.

well 成分とより高い並進温度を持つ修正 Maxwell 成分に分解した⁹⁾。ここで v_0 は流速, α は分布幅を示す変数である。実験値との比較では $v^4 \cdot \exp\{-(v-v_0)^2/\alpha^2\}$ の分布に一致させた^{10)*3}。平均運動エネルギー $\langle E \rangle$ を求め温度の単位 ($\langle E \rangle/2k$) で示した。 k は Boltzmann 定数である。

活性域では高速成分が優勢であるが、CO 圧依存が急変する CO 圧の位置で高速成分のみ急減するので、被毒域では表面温度成分が主となった。活性域の CO_2 の角度分布はこの各速度成分に分解すると高速成分は $\cos^{10} \theta$ 、表面温度成分は $\cos \theta$ に従った (Fig. 2(b))。高速成分の並進温度は約 2400 K であった。

3.2 Pd(100)

この表面上の CO_2 生成速度の CO 圧依存もある CO 圧で急変し活性域と被毒域に分離できた (Fig. 4)。角度分布は活性域と被毒域で変化せず共に $\cos^6 \theta$ に従った。この表面上では活性域と被毒域で速度分布も変化しない (Fig. 5)。表面温度成分の寄与はなく、並進温度

Fig. 4 (a) CO pressure dependence of steady-state CO_2 formation observed at $\theta=0^\circ$. The vertical broken line indicates kinetic transition. The scattering zone by gaseous reactants is also shown. (b) Angular distributions of desorbing CO_2 at $T_s=500$ K in the active ($\circ$) and inhibited ($\bullet$) regions. A typical error bar is shown for the latter.

Fig. 5 Velocity distributions of desorbing CO_2 at $\theta=0^\circ$ in the active (a) and inhibited (b) regions. The solid curves were fitted to modified Maxwellian forms.

*3 粒子のフラックスに関して時間軸 (t) で観測される関数 $g(t)dt$ に合う速度分布 $f(v)dv$ を得る作業である。 $f(v)$ として $v^3 \exp\{-(v-v_0)^2/\alpha^2\}$ を用いた。まず、 $f(v)$ を $v=L/t$ (L は飛行距離) を用いて変数変換して得られる関数は、

$$g(t)dt = (dv/dt)f(L/t)dt = 1/L(L/t)^2 f(L/t)dt$$

となる。QMS のイオン化確率は粒子速度の逆数 v^{-1} に比例するので、実測される関数の形は

$$g_2(t)dt = v^{-1}g(t)dt = 1/L(L/t)f(L/t)dt$$

である。 f も含めた (L/t) のべきは 4 となる。

は 1600 ± 100 K で Pd(110) 上の高速成分より低い。気体分子同士の衝突が無視できなくなる圧力域を Fig. 4(a) に scattering として示した。ここでは分析室の QMS 示

グナルは急減し、速度分布に表面温度より低い成分が現れた。

4. 考 察

4.1 斜め脱離の検討

活性域のPd(110)表面はO(a)で安定化された(1×2) missing-row 構造であるが^{5,11)}, CO₂の脱離は表面垂直方向に鋭く指向し、Pt(110)とIr(110)のmissing-row 構造で観測された斜めの脱離は観測されない。傾いたテラス上のO(a)はCO(a)を酸化していない。活性域の主成分である高速のCO₂は(1×1)構造上か、missing-row 構造の溝の中にあるO(a)から生成している。

4.2 反応場の切り替わり

表面温度が400 K以上ではO(a)の表面拡散は速い⁶⁾。吸着量が減少すると吸着熱の大きいO₂の解離場所にO(a)は偏在する⁷⁾。被毒域では表面にはO(a)はほとんどなく、O₂が解離すると即座にCO₂に変換される²⁾。このときCO₂の生成はO₂の解離場所で起こる。

O₂の解離は構造欠陥部で進行しやすい¹²⁾。被毒域のPd(110)ではこの構造欠陥部で生成したCO₂が熱平衡化してから脱離するとみられる。同様のモデルが構造欠陥のあるPt(111)上で既に提案されている¹³⁾。欠陥部では反応種の吸着熱の増加で活性化状態にあるCO₂のエネルギーの減少や、CO₂から表面への速いエネルギー移動が考えられる。活性域でのCO₂生成場所はO₂の解離場所のみとは限らず、(1×1)や(1×2)構造の部分で生成している。実際この表面は酸素に触れると構造欠陥が生じる¹¹⁾。Pd(100)では活性域と被毒域でCO₂生成速度が大きく異なるが、角度分布と並進速度に違いはみられなかった。O₂の解離とCO₂生成が同じ場所で進行するとみられる。

4.3 エネルギー

Pd(110)とPd(100)でCO₂の高速成分の並進温度に約800 Kの差がみられた。この差はCO₂の生成場所の構

造の違いを反映している。CO₂の過剰の並進エネルギーはCO₂が表面に接近して生成するほどパウリ反発によって大きくなる。CO₂生成はO(a)の位置で起こるから³⁾, O(a)が表面から深い位置にあるほど並進エネルギーは大きくなる。Pd(110)では(1×1)構造でも、(1×2) missing-row 構造でも、O(a)は最外のPd表面原子面よりも深い位置にあり、生成CO₂は強く反発される。Pd(100)ではO(a)は最外のPd原子面より0.95 Å外側にあるので反発は大きくない¹⁴⁾。

【文 献】

- 1) T. Engel and G. Ertl: Adv. Catal., **28** (1979) 1.
- 2) T. Matsushima and J. M. White: Surf. Sci., **67** (1977) 122.
- 3) T. Matsushima: Heterogen. Chem. Rev., **2** (1995) 51.
- 4) H. Tanaka, J. Yoshinobu and M. Kawai: Surf. Sci., **327** (1995) L505.
- 5) V. R. Dhanak, G. Comelli, G. Paolucci, K. C. Prince and R. Rosei: Surf. Sci., **260** (1992) L24.
- 6) S.-L. Chang and P. A. Thiel: J. Chem. Phys., **88** (1988) 2071.
- 7) G. Cao, Md. G. Moula, Y. Ohno and T. Matsushima: J. Phys. Chem., **B103** (1999) 3235.
- 8) G. Comsa and R. David: Surf. Sci. Rep., **5** (1985) 145.
- 9) Y. Ohno, T. Matsushima and H. Uetsuka: J. Chem. Phys., **101** (1994) 5319.
- 10) D. Auerbach: *Atomic and Molecular Beam Methods (I)*, Ed. G. Scoles (Oxford Univ. Press., 1988) p 362.
- 11) R. A. Bennett, S. Poulston, I. Z. Jones and M. Bowker: Surf. Sci., **401** (1998) 72.
- 12) H. Wang, R. G. Tobin, D. K. Lambert, C. L. DiMaggio and G. B. Fisher: Surf. Sci., **372** (1997) 267.
- 13) J. Segner, C. T. Campbell, G. Doyen and G. Ertl: Surf. Sci., **138** (1984) 505.
- 14) K. H. Rieder and W. Stocker: Surf. Sci., **150** (1985) L66.