

白金触媒表面への酸素吸着反応に顕著な分子配向依存性を発見

～触媒酸化反応効率の重要な支配要因を解明～

平成 29 年 3 月 17 日 14 時

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点の倉橋光紀主席研究員と植田寛和若手国際研究センター（ICYS）研究員は、分子の向き（配向）を制御した独自開発の酸素分子ビームを用い、白金（Pt）触媒表面への酸素吸着¹⁾ 反応に顕著な分子配向依存性を発見しました。分子配向が触媒酸化反応効率に多大な影響を与える点を初めて明瞭に示す成果で、配向制御した反応解析の新技术を提示するとともに、本手法の酸化触媒研究における有効性を実証するものです。
2. 白金表面への酸素吸着は、自動車排ガス処理反応や燃料電池²⁾ 電極での酸素還元反応などの素過程³⁾ として重要です。一方、白金表面への酸素吸着確率は、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどの他の貴金属表面に比べて低く、特に欠陥等を含まない平坦表面では酸素分子の運動エネルギーを 0.5 eV 以上に増加させても 25%以上に増加しない特異な振る舞いを示します。この挙動は白金平坦面での低い触媒特性の一因と考えられますが、その起源はよく理解されていませんでした。
3. 本研究グループは、独自開発の分子軸⁴⁾ 方位を制御した酸素分子ビームを用い、白金平坦表面での酸素分子吸着過程が分子配向により著しく異なることを見いだしました。表面に入射する酸素分子の運動エネルギーが低い条件（0.2 eV 以下）では、軸が表面にほぼ平行な一部の酸素分子しか表面に吸着できないために吸着確率が低いこと、運動エネルギーが高い条件（0.5 eV 以上）で吸着確率が 25%程度の一定値を示すのは、白金表面に平行な分子と垂直な分子の異なる吸着挙動の競合によることを明らかにしました。
4. 酸素吸着は触媒酸化反応の初期過程であるため、本結果は触媒反応全体の速度が、表面に飛来する酸素分子の配向に強く依存することを意味します。これらの結果は、白金使用量低減や触媒効率向上を目指した材料研究においても有益な情報となると考えられます。
5. 本研究成果は文部科学省の科研費・基盤研究（B）「高エネルギー状態選別酸素分子ビームの開発と高感度表面反応立体効果計測」および NIMS 第 4 期中長期計画プロジェクト「先進材料イノベーションを加速する最先端計測基盤技術の開発」の一環として得られました。
6. 本研究成果は、ドイツ化学会雑誌 *Angewandte Chemie International Edition* 誌に Very Important Paper として現地時間 3 月 15 日にオンライン掲載されます。

研究の背景

白金 (Pt) は高い触媒特性と耐腐食性を持つため、酸化反応の触媒として大変重要です。白金使用量の約 40%は、空気中の酸素と自動車排ガス中に含まれる一酸化炭素等の有害成分を反応させて無害化する際の触媒に用いられています。また、燃料電池電極に空気中の酸素を吸着させる触媒としても重要ですが、高価かつ希少のため、その使用量低減と代替触媒開発が燃料電池車普及の鍵とされています。ここで酸素分子の白金表面への吸着過程はこれらの触媒反応の素過程であり、酸素吸着確率は反応全体の速度に多大な影響を与えます。従って、この過程の詳細な学理は白金使用量低減や触媒効率化を図る上で不可欠な情報であり、表面科学や計算科学の手法を用いて過去に詳しく研究されてきました。白金表面への酸素吸着の特徴として、酸素吸着確率の値がパラジウム、ロジウム、ルテニウムなど酸化触媒に使用される他の貴金属表面での値に比べて低い点が挙げられます。欠陥等を含まない平坦表面における吸着確率は、これら 3 つの貴金属表面では、300 K 程度の酸素ガス分子に相当する運動エネルギー (約 0.04 eV) でも 40 %以上あり、運動エネルギー増加により 70%以上になります。しかし白金平坦表面[(111)面]では 0.1 eV で 5 %程度、運動エネルギーを 0.5 eV 以上に増加させても 25 %以上に増えないことが知られています。数値シミュレーションでこの挙動を再現する試みもなされてきましたが、計算方法により吸着確率の値が大きく異なる等の問題もあり、低い吸着確率とその飽和挙動の起源は良く理解されていない状況にありました。

今回の成果

酸素分子は直線分子であるため、表面における吸着・散乱挙動は、一般に表面に対する酸素分子の向き (配向) に依存します。倉橋らは分子軸方位を制御できる酸素分子ビームを 2009 年に初めて開発し、酸素吸着の分子配向効果をアルミニウム酸化反応等で実証してきました (参考: 物質・材料研究機構プレス発表、<http://www.nims.go.jp/news/press/2013/06/p201306170.html>)。今回、酸素分子ビームの運動エネルギー範囲を 0.1~0.9 eV にまで拡張し、白金(111)表面への酸素吸着に適用したところ、図 1 に示すように、酸素吸着確率とその運動エネルギー依存性が分子配向により著しく異なることが分かりました。配向効果は 0.2 eV 以下の比較的運動エネルギーが低い条件で特に顕著であり、分子軸が表面にほぼ平行な分子しか吸着できないことを本結果は意味します。一方、0.5 eV 以上の比較的高い運動エネルギー条件下では、エネルギー上昇とともに平行分子の吸着確率は減少、垂直分子の吸着確率は増加するという互いに逆の傾向を示します。0.5 eV 以上でランダム配向分子に対する吸着確率 $[S_0(R)]$ が一定値に飽和する現象は、平行分子と垂直分子の競合する挙動の総和として理解できます。

白金表面への酸素分子の解離吸着⁵⁾は、(1)分子状化学吸着状態(O_2 , O_2^* など)の形成、(2)化学吸着分子の熱解離、の 2 つのステップで進行することが先行研究により示されています。アルミニウム表面などの活性な表面では分子状吸着状態を経ずに直接解離が起きますが、白金平坦表面では 1 eV 程度の高運動エネルギー条

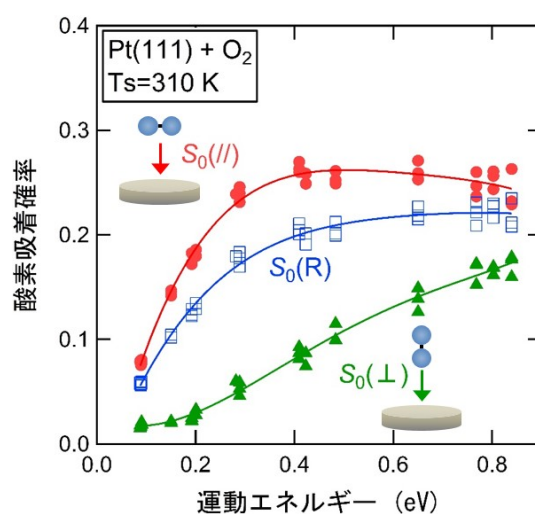


図 1 Pt(111)表面への初期酸素吸着確率の分子配向依存性(赤: 表面平行分子、緑: 表面垂直分子、青: ランダム配向分子)。

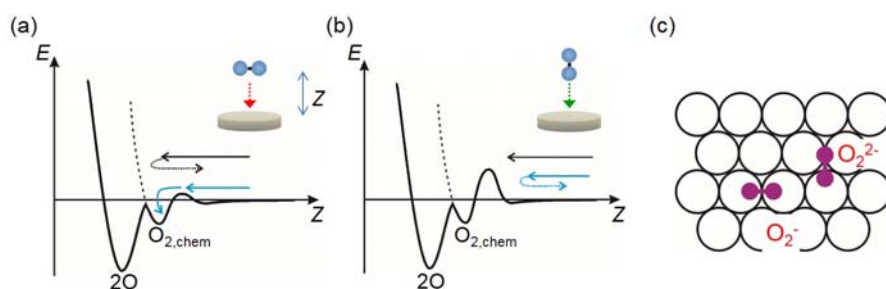


図 2：白金表面に接近する酸素分子のポテンシャルエネルギー。(a)、(b)は酸素分子軸が表面平行、垂直の場合に対応する。化学吸着状態($O_{2,chem}$)に達するには活性化エネルギーが必要であり、その値は垂直分子の場合に高い。(c)計算予測された化学吸着分子の構造。

件でも直接解離は起きないことが知られています。ここで、(1)の過程には活性化エネルギーが必要です。すなわち、活性化障壁を超える運動エネルギーで酸素分子が表面に衝突しない限り、分子は吸着できません[図 2(a)(b)]。一方、温度 300K 以上では(2)の熱解離過程の速度が十分大きいので、(1)の化学吸着過程が酸素分子の解離吸着速度を支配します。

今回の実験が明らかにしたのは、化学吸着と散乱の確率が分子の向きによって大きく異なる点です。図 1 が示すように、表面平行分子の吸着確率は運動エネルギー増加に伴い、0.1 eV 程度から急峻に増加するのに対し、垂直分子は 0.2 eV 程度までほとんど増加しません。このことは表面平行分子に対する化学吸着の活性化障壁が、表面垂直分子よりも低いことを意味します。この事実は化学吸着状態の構造を基に理解できます。化学吸着状態において酸素分子軸は表面にほぼ平行であると理論計算により予測されています[図 2(c)]。表面平行分子の活性化障壁が低いのは、入射分子の配向が化学吸着状態の分子構造に近いためであり、表面垂直分子で高いのは入射分子の配向が吸着分子の構造とかけ離れているため、と解釈できます。角度条件を満たす一部の分子しか化学吸着できない事実は、低エネルギー条件における低い吸着確率の一因と理解できます。

高エネルギー条件での挙動は、散乱過程の配向依存性をもとに理解できます。分子状化学吸着を起こすには、酸素分子は表面原子との衝突により運動エネルギーを失い、表面の安定サイトに落ち着く必要があります。ここで入射分子の運動エネルギーが高いと、衝突後も分子は高い運動エネルギー状態にあるため、吸着できずに真空側に散乱される確率が高くなります。同様な効果は銀表面等でも観測されています。表面平行分子の吸着確率がエネルギーとともに減少したのは、この効果によると解釈されます[図 2(a)]。表面垂直分子に対しては活性化障壁が高いため、より高いエネルギー領域でこの効果が予想されますが、これを観測するには 1 eV 以上の配向酸素分子ビームが必要です。

波及効果と今後の課題

本研究は、白金触媒表面への酸素吸着確率の支配要因として、分子配向がきわめて重要である点を初めて実証したものです。理論計算との比較、化学吸着状態や散乱分子角度分布に対する分子配向の影響評価により現象理解はさらに進むと予想されます。酸素吸着は白金触媒上での酸化反応の初期過程であるため、本結果はこの反応全体の速度が、酸素分子の配向に強く依存することも意味します。酸素吸着確率向上には、不利な配向の分子に対する吸着の活性化障壁を下げ、散乱を起りにくくできればよいと考えられます。触媒効率向上のためにすでに盛んに行われている試み、すなわち白金触媒を担持する基板を選択して原子間距離や構造を変える、より活性な元素と合金化する、欠陥やステップを多くする等は、この点でも効果的と思われる。ここで、これらの触媒材料研究に今回の配向

制御した反応解析を組み合わせれば、従来法で得られない酸素吸着の詳細情報が得られ、反応理解に大きく貢献できると期待されます。今後、触媒反応全体の速度に対する分子配向効果の計測、良く定義された単結晶表面のみならず、実触媒として重要な担持されたナノ粒子系への展開を計画しています。本研究で用いた NIMS 開発の計測装置は、酸素分子の配向を制御した触媒酸化反応実験を行えるオンリーワンの装置であり、様々な試料に対応できる測定環境の整備も進める予定です。

掲載論文 : Dynamics of O₂ chemisorption on a flat Pt surface probed by an alignment-controlled O₂ beam

著者 : Hirokazu Ueta and Mitsunori Kurahashi

掲載誌 : ドイツ化学会雑誌 *Angewandte Chemie International Edition* に Very Important Paper として掲載

DOI : 10.1002/anie.201612281

<用語解説>

1) 酸素吸着

分子と表面が化学結合力などの引力を及ぼしあい、分子が表面に付着することを吸着といいます。酸素吸着確率は、表面に入射した酸素分子のうちで表面に吸着する分子の割合を指します。

2) 燃料電池

酸素分子と水素分子により水分子が生成される化学反応のエネルギーを利用して発電する装置。

3) 素過程

多くの化学反応は、複数の連続した過程から構成され、これらは反応素過程と呼ばれます。白金表面上の触媒酸化反応は、酸素分子の解離吸着⁵⁾、吸着酸素原子による吸着分子(例えば一酸化炭素分子)の燃焼、生成分子の脱離、から構成されます。

4) 分子軸

酸素分子は2個の酸素原子から構成される直線分子です。この2個の原子を結ぶ軸を指します。

5) 解離吸着

2原子分子である酸素分子が表面に吸着し¹⁾、最終的に2個の原子状酸素を表面に生成する過程。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

先端材料解析研究拠点 表面物性計測グループ 主席研究員

倉橋 光紀 (くらはし みつりの)

〒305-0029 茨城県つくば市千現 1-2-1

E-mail : kurahashi.mitsunori@nims.go.jp

Tel : 029-859-2827 Fax : 029-859-2801

(報道担当)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

Tel : 029-859-2026 Fax : 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp