ミリ秒領域の触媒表面過渡反応評価方法を創る

元廣友美,木崎好美,坂本淑幸,野田正治

A New Tool for Analyses of Transient Reactions on Catalytic Surfaces in Milliseconds Range

Tomoyoshi Motohiro, Yoshimi Kizaki, Yoshiyuki Sakamoto, Shoji Noda

要

旨

今後の自動車触媒開発においては,雰囲気ガス 組成の変動に際しての,貴金属や担体,助触媒の 間の吸着種の移動や蓄積を介した「連携プレー」 に基づく過渡現象の利用が鍵になっていくことは 疑いの無いところである。この互いに役割の異な る各触媒要素の配列による高度な「連携プレー」 を探求していくため,従来の超高真空装置による 表面反応研究では考えられないようなダイナミッ クな真空条件の変動に適応でき,人工的にデザイ ンされた小面積試料からのミリ秒領域における過 渡反応生成物を検出できる新しい実験装置を開発 した。この装置は平板型試料表面に時間幅サブミ

特集

リ秒の異なる種類のガスパルスを任意のタイミン グとパルス幅で噴射する4基のパルスバルブと表 面反応で生成した全ての分子種を同時に検出でき る飛行時間型質量分析計を採用している。また, PtやCeO₂などを試料上にスパッタコートし,それ を真空を破ること無く反応室に移送できる試料準 備室も用意されている。この装置の開発経緯を述 べ,Pt-Al₂O₃系触媒を平板に塗布した試料やPt薄 膜の表面での,CO+O₂反応・NO+H₂反応,・ $C_{3}H_{6}+O_{2}$ 反応に関する実際の測定例により,この 装置の性能と特徴を示す。

Abstract

Possible future developments of new automobile catalysts undoubtedly utilize transient phenomena at the change of gas composition under the cooperative functions of the catalytic components such as noble metal particles, supports and third additives including 'migration' of adsorbed species and their temporal 'storage'. To explore highly cooperative heterogeneous arrangements of the catalytic components, a new tool to detect transient products from artificially designed small area samples in the millisecond range was developed, which is more robust and tolerant for dynamic changes of vacuum conditions than the conventional UHV surface science tools. The tool employs four pulsed valves to supply a planar sample surface with sub-millisecond gas pulses of different species at different timings and a time of flight mass spectrometer which detects simultaneously all the species formed by the surface reaction. It also has a sample preparation chamber in which thin films such as Pt or CeO₂ can be deposited on the samples and the samples can be transmitted to the main reaction chamber without breaking the vacuum. To display the performance of the tool, some initial results of CO+O₂, NO+H₂ and C₃H₆+O₂ reactions on the conventional but planar Al₂O₃ catalysts impregnated with Pt or on thin Pt films are presented.

キーワード

触媒表面,過渡反応,ミリ秒,パルスバルブ,飛行時間型質量分析器,質量スペクトル, ダイナミックな真空系,TAP,スパッタ膜,差動排気

1.はじめに

最近,開発されたリーンバーンエンジン用三元 触媒では,酸素過剰下で微量のNO_xを還元すると いう難題をNO_x吸蔵還元と呼ぶ新しいコンセプト で解決した。Fig. 1右側に示すように,酸素過剰 下ではNO_xをPt微粒子上で酸化してNO₂にする。 このNO₂がγ-Al₂O₃担体表面を拡散してBaO(空気) 中では $BaCO_3$) に至り, これと反応して $Ba(NO_3)_2$ として蓄えられる(この過程を「吸蔵」と呼ぶ。 また,BaOはPt触媒反応に影響を与えるので助触 媒と呼ばれる)。そして還元雰囲気の到来を待っ て,吸蔵されていたNO2をN2にまで還元して排出 する1)。酸化雰囲気と還元雰囲気の到来の時間差 を利用し,その間の触媒表面上の過渡的な吸着分 子移動を上手く利用したのである。また, Fig. 1 左側に示すように酸化雰囲気でO2を蓄え,還元雰 囲気でO₂をPt触媒上に供給して三元触媒の動作ウ ィンドウを拡げるCeO2の酸素貯蔵能は, 恰も直 流電源回路における平滑コンデンサーのようにPt 上の酸素濃度の変動を平滑化している。

これらの例のように,自動車用触媒開発では, 雰囲気変動に応じた触媒表面上の過渡現象をいか に利用するかが開発の鍵となる。そこでは触媒表 面に配置された複数の貴金属や助触媒の役割分担 とそれらの間の吸着分子・原子の移動が重要な役 割を演ずる。そこで,貴金属や助触媒の微視的な レベルでの位置関係を意図的に変え,この表面上 での過渡反応を高感度に測定,それぞれの触媒要 素の働きを把握して,それらを組合わせ,触媒を ミクロな化学プラントのように設計する。これは 試行錯誤的なアプローチになりがちな触媒開発に おける一つの夢である。我々は,このための微小 面積人工表面の触媒反応を測定する手段を検討



Fig. 1 Catalytic components and their cooperation.

し,新しいタイプの過渡反応評価装置を考案,試 作した。

2.取り組み開始時点での問題意識

2.1 超然:超高真空表面化学(実用触媒との距離)

自動車用触媒開発の膨大なデータの蓄積が,必 ずしも後年利用できる形態で整理できていないの は,あまりにも多様な試料・測定条件を含むため である。対照的に科学の常套手段に則って,試料 系を要素化・単純化して解析・整理しようとした 超高真空表面化学²⁾は,既に30年以上の歴史と膨 大な装置投資にも係わらず,未だ実用触媒開発と の有効な接点を見出し得ていない。当分の間,単 結晶上で解明すべき十分に複雑な現象と課題があ り,実用触媒のような複雑なシステムにまで,手 が伸びそうにない。

2.2 木を見て森を見ず・「原子レベル」志 向からの脱却

確かに,走査型トンネル顕微鏡や計算化学の成 熟は,「表面で何が起きているか」について, 我々が原子レベルで触媒反応の本質に手が届くと ころまで来ていることを予感させる。我々は吸着 原子そのものを見ることができるし,その挙動を 説明することもできる³⁾。ところが,Ertl,G.らが 光電子顕微鏡によって示した,Pt表面上のCO酸 化反応における,原子・分子の集団的なふるまい, μ m~mmオーダーのマクロなレベルでの複雑で多 様な時空パターンは,新たに全く別の触媒反応の 本質があることを示した⁴⁾。我々は「木を見て森 を見ていなかった」のではないか?「原子レベル」 を志向するあまり,「辣韮の皮」をひたすら剥い てきたのではないか。

 2.3 キャラクタリゼーションよりプロパテ ィー評価

また,超高真空表面化学では,現象の本質に迫 ろうとするあまり,「表面がどうなっているか」 を電子線・X線・イオン線などをプローブとして 解析する,いわゆるキャラクタリゼーションに終 始し,「その表面がどのような触媒能を示すか」 というプロパティーの評価に至らなかったため, 実用触媒との接点を失って行ったきらいがある。 新たなアプローチではプロパティー評価を重視す べきである。乱暴に言えば「ある表面のNO還元 能を知りたければ,電子線やX線ではなくNO分 子をぶち当ててみろ!」である。

3.触媒表面過渡反応評価装置の構想と設計

以上の問題意識を基に装置の構想と設計を行った。 3.1 頭の中の触媒像と触媒反応評価のギャ

ップを埋める平板型モデル触媒 上記NOx吸蔵還元や酸素貯蔵能などの過渡触媒 反応機構が議論されるとき、触媒材料開発研究者 の頭の中には必ずFig. 1のような触媒像が描かれ る。しかし,実際の触媒システムではガスの流入 側から流出側へ,反応温度もガス組成も変化する なかで,触媒各所で条件の異なる反応が起きてお り,複雑な化学工学的な要素が重畳された結果, 最終的な浄化性能が決まる。Fig. 1のような素反 応レベルでの活性とはギャップがある。最近, ZuburtikudisとSaltsbulgはドライエッチングにより 規則的に露出させた積層膜断面の定常触媒反応活 性の積層周期依存性を調べたう。このような人工 的な触媒を日立の加藤らは, SLIC (Super Lattice Integrated Catalyst) と呼ぶ⁶)。LSI (C)(Large Scale Integrated Circuit) をもじった修辞上の遊びだが, 「LSIプロセス技術による人工的触媒表面の活性研 究が,新しい触媒開発の突破口になるはずだ。」 という思いが込められている。微細加工や薄膜技 術で作成可能な小面積平板型モデル触媒表面での 微弱な過渡触媒反応を測る手段があれば,貴金属 や助触媒の配列の効果をFig. 1のレベルで直接確 かめることができる。これを可能にする方法は事 実上高真空中での質量分析以外にない。ただし, 平板型モデル触媒を使った真空中での測定では, 触媒表面から離脱した反応生成物が再び別の触媒 表面に吸着してさらに別の反応種に変わっていく ような多重回の直列的な反応は捉えることができ ないことを常に念頭に置いておく必要がある。捉 えることのできるのはあくまでFig. 1のレベルの 素反応過程である。

3.2 分子線散乱法 (MBS)・過渡反応の速度 上記目的に近い既存技術を探すと,半導体表面 のドライエッチング機構の解析等に用いられる分

子線散乱法(MBS)がある^{7,8}。MBSでは,多段 の差動真空排気系により注意深く平行ビームに整 形され,一定の時間間隔でチョッピングされた Cl₂等の分子線を用いる。これが,イオンポンプ や液体窒素冷却壁によって静的に排気された超高 真空容器内に設置されたSiウェハー等の試料表面 に少量入射する。液体窒素冷却壁で囲まれた四重 極型質量分析器が試料にできるだけ近く設置さ れ,分子線入射後数十ミリ秒の反応生成物量の時 間変化を計測する。MBSの測定例は、表面過渡 反応による反応生成物量の変化の特徴がこの時間 領域において捉えられることを示している。一方, 通常の流通式反応容器での評価では,自動車触媒 の過渡応答は秒オーダー以上になる。しかしFig. 1のような素反応過程に近い形で実験評価が行わ れるならば,過渡応答は遥かに速く,やはり MBSと同様ミリ秒オーダーと考えるべきである。 再び電気回路に準えれば,これは直列あるいは並 列に結合されたコンデンサーや抵抗の結合回路の 時定数が個々の要素で決まる時定数より長くなる のと似ている。

3.3 TAP (Temporal Analysis of Products) システム

米国セントルイスのワシントン大のGleaves, J. T.らが開発したTAPシステムはMBSとは対照的に パルスバルブによって大量の反応ガスを触媒表面 に瞬時に供給し,53001/sもの大型油拡散ポンプを 用いて瞬時に排気するというダイナミックな真空 系により充分な信号強度でミリ秒から数十ミリ秒 領域の触媒過渡応答を測定することに成功してい る^{。)}。この,反応ガス大量投入・ダイナミック排 気の方針は薬のカプセル程度の反応容器に現実の 触媒粒を詰めて測定するという,超高真空表面化 学からすれば,非常識な測定を可能にした。この ようなダイナミックな真空系で良好な信号ノイズ 比を得るために,四重極型質量分析器の周りに2 段の差動排気システムを設けている。しかし,実 際の触媒の反応を単にミリ秒領域で測定している だけでは,従来の流通式の触媒反応評価とは異な る革新的な知見が得られているとは言い難い。や はリポイントは「従来の触媒の解析」ではなく 「新しい触媒表面の創製」であり、それには平板 状の試料を測定できないTAPシステムは適していない。

3.4 装置の基本構成

雰囲気ガス履歴依存性を持つ過渡反応解析に は,試料を複数のガス種に指定した順序で曝すの が有効である。しかし, MBSで複数個の差動排 気型分子線源を限られたスペースに設置するのは 難しい。また, MBSは, 清浄な単結晶表面上で の微弱な反応を検出するため,投入ガス量をでき るだけ少量に抑え,静的に真空排気する方針を採 っているが,貴金属や担体,助触媒など色々な物 質要素を含む現実の触媒表面の反応を測るにはデ リケート過ぎる。そこで, TAPのような反応ガス 大量投入・ダイナミック排気の頑健なシステムの 方式を採用し,923Kまで加熱可能な平板試料ホ ルダーを設置した真空容器「反応室」に,大量の 複数種反応ガスを指定した順序と間隔で供給する 4基のパルスバルブを設置し,大型40001/sのクラ イオポンプをガスパルス下流,待ちかまえる位置 に開口させ,ガスパルス供給後5秒以内に5× 10⁻⁷Paレベルまで再び到達できるような動的な真 空排気系を構築した。TAPと異なりクライオポン プを採用したのは, 平板タイプの試料を使う場合 には油拡散ポンプの真空排気系では試料表面を逆 流油蒸気で汚染させてしまう恐れがあるためであ る。この他,定常的なO₂濃度を維持するためのリ ークバルブ,後出の試料準備室から真空を破らず に試料を搬送する機構を設けた。また,二つのス パッタ蒸着源と923Kまで加熱しながら蒸着が可 能な平板試料ホルダーをもつ真空容器「試料準備 室」をゲートバルブを介して反応室に接続した。

TAPもMBSも四重極質量分析器を用いるため, 同時に複数の分子種の過渡的な挙動を追跡するこ とはできず,複数の分子種が複数の経路で反応す る自動車触媒反応を実時間で追跡するには不向き である。そこで,0.2msごとに反応生成物をイオ ン化し,全イオン種を同時に検出できる飛行時間 型質量分析器¹⁰⁾を接続した到達真空度10⁻⁹Paレ ベルの「分析室」を小型仕切弁のついた差動排気 システムを介して反応室に接続した(Fig.2)。

3.5 微弱過ぎる信号強度

反応生成分子は熱平衡速度分布で試料面から全

方位に離脱するので,検出器までの距離が短いほ ど,信号感度も,時間分解能も高くなる。しかし, ノイズ抑制のため バックグラウンド真空度を下 げるには強いガス噴射に曝される試料近傍と検出 器イオン化部を隔離する必要がある。この矛盾す る要求の実現のため,分析室真空容器を上下二つ に分け,小型仕切弁を設けて非常に狭い空間に差 動排気システムを構成,イオン化部のバックグラ ウンド真空度を下げ,試料表面と検出器との距離 を125mmに抑えた(Fig. 2)。試算すると,時間分 解能約0.2msで,0.2msごとに測定される質量スペ クトル当たり検出される信号強度は119カウント, これが主に10個の質量ピークからなるとすると, 1質量ピーク当たり12カウント程度となる。検出 器イオン化部のバックグラウンド真空度がガス噴



Fig. 2 Schematic cross section of the core part of the newly developed system. Only one of four pulsed valves is illustrated. A time-of-flight mass spectrometer with 1m long flight tube is perpendicularly inserted from the readers side in this figure. The sample preparation chamber with two sputtering sources are located behind the reaction chamber. The specially designed mini gate valve keeps the analysis chamber in UHV while the reaction chamber is open to the air. 射直後で1.33×10⁻⁻Paならノイズ強度は12.5カウ ント,意味のあるデータを得られるかどうかのぎ りぎりの値である。少なくとも,100から200回の 反復測定によるデータの積算が必要となる。

3.6 12分でフロッピー111枚:測定手順と データ処理

ー続きの測定手順の例を示す。まず,パルスバ ルブによる反応ガスの噴射により,試料表面で発 生した反応生成物分子が125mm離れたイオン化 部に達すると,パルス電子源によりイオン化され, 検出器MCPに向けて加速される。軽いイオンか ら順にMCPに到着しそれぞれ時間幅30nsの電流 パルスを発生するので,これを数え落とさないよ うに5nsごとに4000回,合計20µsにわたってサン プルすると, 到着時間差により質量数範囲0~156 の質量分析スペクトルが測定される。1質量ピー ク当たり51点と充分なサンプリング数である。こ の2バイト (2B) データ4000個が高速デジタルスト レージオッシロスコープ (LeCroy7200A) の200個 に分割された記憶領域の一つ(セグメント)に格 納される。0.2ms間隔のイオン化ごとに新データ が次のセグメントに格納される。セグメントは 200個あるので40ms間にわたる反応生成物の種類 と量の時間変化が測定され,そのデータ量は 1.6MB, これが一つのパルスバルブ噴射で測定さ れるデータ量である(イオン化の間隔を0.2msか ら2msに変えれば400msにわたる測定も可能であ る)。各セグメントのメモリーがいっぱいになる と,制御用パソコンのメモリーに6秒かけて転送 される。7秒後にパルスバルブが次の噴射を行い, 再び40msにわたって1.6MBのデータを採取する。 このような測定が100回,約12分にわたり繰り返 し計測される。データ量は160MB,フロッピーデ ィスク111枚分となる。実際には各波形は積算さ れていくので,最終的に記憶されるデータ量は12 分の測定で1.6MBになる。

4.触媒表面過渡反応評価の実際

試作システムの性能を三元触媒の名前の由来の 主要3反応: COの酸化反応・NOの還元反応・炭化 水素(ここではC₃H₆)の酸化反応に関する測定例 で示す。試料サイズは全て50mm×50mm×厚さ 1mmの形状で,石英基板にPtやCeO₂をスパッタ蒸着したもの(薄膜試料)か,α-Al₂O₃基板に実触媒 同様,γ-Al₂O₃およびCeO₂やBaO等の助触媒,Ptを 含む触媒をコートしたもの(平板実触媒試料)で ある。後者は通常のモノリスハニカム内壁の触媒 の状況を平板上に再現したもので,ガス放出が著 しく通常の超高真空装置には入れることはできな い。

4.1 COの酸化反応

4.1.1 反応生成物の検出

平板実触媒試料に, COパルスとO₂パルスを同 時に噴射した場合の,室温と539Kにおける反応 生成物を測定した。ガスパルス噴射後,0.2msお きに100個得られた質量スペクトルを間引いて, 1msおきの20個の質量スペクトルを重ね鳥瞰図的 にFig. 3(a)(b)に示す。噴射したCOとO2に対応す るm/e(検出イオンの質量電荷比)=28,32のピー クは桁違いに強く,どの時間でもスケールオーバ -している。酸化反応生成物CO₂のピーク(m/e = 44) が539Kでは明瞭に見られる。このピーク強 度の時間変化を(c)に示す。室温から381Kまでは 始めの部分の噴射ガスパルス波形を反映した鋭い ゴーストピークを除き,反応生成物の信号は出て いない。試料温度が431K,463K,539Kと上昇す るに従ってCO2の信号強度が増加する。信号強度 は充分に強く,装置構成は有効に機能している。

4.1.2 真空と大気暴露

Fig. 4は,試料準備室で石英基板にPtを蒸着し, 真空を破らずに反応室に搬送して,673Kに保ち COパルスとO₂パルスを10ms間隔で噴射した場合 の反応生成物CO₂(m/e = 44)の信号強度の時間変 化である。この試料は,前記の平板型実触媒と比 較して,桁違いに小さい表面積にも拘わらず,充 分な信号強度でCOの酸化反応が捉えられており, 薄膜などモデル触媒表面の評価が充分可能なこと がわかる。成膜後,5分間大気に曝してから反応 室に設置し,真空排気して同様の測定を行ったも のでは,全く反応活性が見られず,触媒反応がい かに表面吸着種に敏感であるかがわかる。

4.1.3 助触媒CeO2の酸素貯蔵能

Fig. 5は石英基板上に25nmのCeO₂蒸着膜をスパ ッタ成膜し,さらに厚さ5nmのPt蒸着膜をスパッ 36

ついての673KにおけるCO酸化反応の測定例であ る。まずCOパルスとO₂パルスを10ms間隔()あ るいは20ms間隔()で噴射した場合, COの噴射

と同時に発生する反応生成物 CO_2 (m/e = 44)は CeO2のある方が著しい。このCO2生成に使われた 酸素はCeO,から供給されたと考えられ, CeO,の 酸素貯蔵能の反映と考えられる。



Fig. 3 Bird's-eye view displays of transient change of time-of-flight mass spectra in simultaneous pulsings of CO and O₂ at (a)room temperature and (b)539K onto a 50mm \times 50mm planar Al₂O₃ catalyst impregnated with Pt and CeO₂. (c) Transient CO₂ production profiles at different temperatures.



Fig. 4 Transient CO₂ production from a sputter deposited Pt thin film on a fused silica substrate at 673K triggered by sequential injection of CO pulse and O₂ pulse whose timings are indicated by arrows. One sample sustaining as-deposited Pt surface without air exposure showed high catalytic activity, while the other suffered from 5 min air exposure showed no catalytic activity.



Fig. 5 Comparison of transient CO₂ production from a sputter deposited 5nm thick Pt thin film on a fused silica substrate and a sputter deposited 5nm thick Pt thin film on a 25nm thick CeO₂ thin film sputter deposited on a fused silica substrate at 673K, showing the effect of oxygen storage in CeO_2 . CO pulse and O_2 pulse was sequentially injected at 10ms 20ms interval as indicated by interval and arrows.

4.2 酸化雰囲気下のNOのH2による還元反応 Fig. 6(a)は533Kの平板実触媒試料に,H2パルス とNOパルスを10ms間隔で噴射した時のN2(m/e = 28)とH2O(m/e = 18)の信号強度の推移である。 O2を定常的にリークすると,これがFig. 6(d)のように変化する。逆にNOパルスを先に噴射した Fig. 6(b)では,最初の10ms間のNOのN2への還元 はH2Oの生成と独立に起きておりPt上でのNOの 直接還元が起きていることを示唆している。O2リ ーク下のFig. 6(e)では最初の10ms間のN2生成が見 られなくなっている。このようにNOとH2の反応 ガスの噴射順序や,酸素の定常リーク等の影響を 明確に把握することができる。 定常リークに替わりO₂パルスを噴射し,50ms 後にNOパルス,さらに25ms後にH₂パルスを噴射 した場合の反応生成物N₂(m/e = 28)と,H₂(m/e = 18)の生成量の時間変化をFig.6(c)(f)に示す (573K)。NOパルス後にN₂(m/e = 28)の鋭いピー クが現れ,H₂パルス後に幅広なピークが現れる。 始めの鋭いピークの高さは,NOパルス強度の変 化に依らないが,幅広なピークはNOパルス強度 が増えるに従って増加し,始めのピークよりも高 くなった。一方,H₂O(m/e = 18)は,NOパルス に同期しては出て来ず,H₂パルスに同期して出る。 前者はPt上でのNOの直接分解を捉えたものと考 えることができ,後者はH₂によるいわゆる選択還



Fig. 6 Transient N_2 and H_2O production from a 50 × 50 mm planar Al_2O_3 catalyst(533K) impregnated with Pt and Ba triggered by sequential injections of (a) H_2 pulse and NO pulse, and (b) NO pulse and H_2 pulse as indicated by arrows. (d) and (e) are the results under the constant leak of O_2 corresponding to (a) and (b), respectively. The N_2 formation synchronized with NO pulse in (b) indicates direct reduction of NO on clean Pt surface which is inhibited by O_2 leak in (e). (c) and (f) displays the transient N_2 and H_2O production from the same sample as (a)(b)(d)(e) at 573K triggered by sequential injections of O_2 pulse, NO pulse and H_2 pulse as indicated by arrows. The increase in NO pulse intensity caused the increase in the second broad peak of N_2 in (c) and H_2O peak in (f) but the first sharp peak of N_2 in (c) remained unchanged. 元反応と考えることができる。

Fig. 6(a)(b)のようにO₂リークの無い状態では, Pt表面にNOが吸着解離して直接分解反応が起き るが,Fig. 6(d)(e)のようにO₂リークがあると,Pt 上は酸素に覆われ(酸素被毒)直接分解反応が起 きなくなる。Fig. 6(c)(f)の直接分解反応は,当初 充分な量のO₂パルス噴射によって覆われたPt表面 が50msの時間経過とともに吸着酸素の離脱で部 分的に露出して起きたものと解釈できる。露出部 分の面積が限られるため,NOパルス強度を増し ても,直接分解量は一定である。今後O₂パルス噴 射からNO噴射までの時間を変えてみたり,ガス パルス噴射強度の絶対値を把握する実験を行う必 要がある。

4.3 C₃H₆の部分 / 完全酸化反応:反応経路の選択

Fig. 7はα-Al₂O₃基板にPtを5nm蒸着した試料を 573Kに保ち,先ずO₂次いでC₃H₆パルスを噴射し た場合の結果である。C₃H₆パルスと同時にm/e = 44とm/e = 18のピーク(AとB)が鋭く立ち上が り,完全酸化によるCO2とH2Oの生成を示す。-方,H₂O生成を伴わない緩やかなm/e = 44の反応 生成物の発生(C)も見られる。両ガスパルスの時 間間隔が縮まるとAとBは減少,Cは逆に増加し て,主な反応経路が交替する。AとBが完全に比 例して変化しているので,Cが完全酸化により生 成したCO2である可能性は低い。解離イオン CHO⁺が未検出で確定できないが,CがH₂O生成を 伴わないエチレンオキシド (CH₂)₂Oやアセトアル デヒド $CH_3CHO(いずれもm/e = 44)$ などの部分酸 化生成物なら,酸素過剰下でNO_x還元種を維持す るための手がかりとなる。

5.実排気環境と高真空下での反応測定はどれ ほど違うのか?

以上のように,試作した装置により種々の過渡 反応測定が可能であることがわかった。ところで, 高真空下での反応測定が実排気環境と本質的に異 なるという意見がある。両者でどれくらい違うか を認識しておく必要がある。ガソリンエンジンの 未浄化排気ガス中のNO濃度は0.1at.%程度,触媒 表面1cm²当り毎秒1.8×10²⁰個の飛来数に当たる。

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 33 No. 3 (1998.9)

一方,本装置でパルスバルブにより供給される NO分子数は,試料1cm²当り毎秒2.3×10¹⁸個で¹¹⁾, ガソリンエンジンの未浄化排気ガスの場合の1/82 になる。これは,ある吸着サイトの周りにNO分 子が飛来する頻度が1.7µ秒に1回か139µ秒に1回 かの違いで,清浄Pt表面での吸着解離などを考え る限り大きな違いではない。次に,未浄化排気ガ ス中のO₂濃度を0.85at.%とすればある吸着サイト



Fig. 7 Transient production of (a) species corresponding to m/e = 44 (CO₂, (CH₂)₂O, CH₃CHO, ... etc.) and (b) H₂O from a 50 \times 50 mm planar Al₂O₃ catalyst(573K) deposited with 5nm thick Pt film triggered by sequential injections of O₂ pulse and C₃H₆ pulse at different intervals as indicated by arrows. With increase in the intervals, the sharp peak A and B synchronized with C_3H_6 pulse increased proportionally, indicating CO₂ and H_2O production by complete oxidation. The broad peak C increased with decrease in the interval between O_2 pulse and C_3H_6 pulse was not accompanied by any H₂O production, indicationg partially oxidized products.

の周りに飛来するO₂分子は0.2µ秒に1回,上記 NO分子の飛来1回当たり2倍以上のO原子が供給 され,NO分子は吸着Oの海の中に飛び込んで行 くような恰好になる。一方,パルスバルブで供給 できるO₂分子は140µ秒に1回で,遙かに少ない。 しかし,NOパルスを噴射する直前に,O₂パルス をパルス幅1msで噴射しておけば,吸着サイトの 約1.8倍のO原子を供給できるので,NO分子が吸 着Oの中に飛び込んで行く状況が再現できる。

このように,本装置では,実際の触媒反応に意 外に近い条件が再現できる。これは本装置が通常 の超高真空表面化学用装置とは異なって反応ガス の大量投入,大量排気の方針を採用した狙いでも ある。

6.おわりに

本装置は,新しい手法を提案するもので,その 妥当性はこれから世に問われて行く性格のものと 思う。今後多くの例に使い込んで,その特徴を把 握し,活用していくとともに,測定データについ て今後,多くの批判を受ける必要がある。また, パルスバルブの改良や,測定データをいかに定量 的に加工・評価していくか等多くの課題が残され ており,未だ発展途上である。

本装置は,現実の複雑な試料系で起こる現象を 「解析」する手段としてよりも,積極的にモデル 試料系を「合成」し,その表面反応,特に現実性 のある雰囲気変動に対応した過渡反応を測定して 現実の触媒の反応と比較することにより現象を理 解する「合成的な」解析手段を提案し,これを新 しいコンセプトの触媒反応系の提案に結びつけよ うとするもので,その主目的は新しい触媒機能表 面を創造すること,本装置の基本スタンスが「創 って測る」サイクルを繰り返すことであることを 最後に強調したい。

謝 辞

本装置の技術的なポイントは微弱な過渡反応生 成物の検出であり,飛行時間型質量分析器イオン 化部のバックグラウンド真空度を下げるための差 動排気システムの設計が功を奏した。また,NO の大量投入・高速排気によってクライオポンプに 凝縮するNO_xとH₂Oによる硝酸腐食の懸念や,数 時間の測定後,膨大なデータの転送と処理に2日 かかるというような絶望的な予測などの種々の問 題を克服する必要があった。これには,アイシン 精機(株),日本ビーテック,Atom Science,

LeCroy Japanなど多くの会社の方々の協力を得た。

参考文献

- Takahashi, N., Shinjoh, H., Iijima, T., Suzuki, T., Yamazaki, K., Yokota, K., Suzuki, H., Miyoshi, N., Matsumoto, S., Tanizawa, T., Tanaka, T., Tateishi, S. and Kasahara, K. : Catal. Today, 27(1996), 63
- Somorjai, G. A. : "Introduction to Surface Chemistry and Catalysis", (1994), 463
- 3) 大西洋:表面科学, 17-4(1998), 188
- 4) Ertl, G. : Surf. Sci., 287/288(1993), 1
- 5) Zuburtikudis, I. and Saltsbulg, H. : Science, 258(1992), 1338
- Katoh, A. : the 11th Surf. Sci. Seminar Text, (1991,26-28/6,) Surf. Sci. Soc. Jpn., Tokyo
- Karahashi, K., Matsuo, J. and Hijiya, S. : Appl. Surf. Sci., 60/61(1992), 126
- Nakamura, K. G. and Kitajima, M. : Appl. Phys. Lett., 65(1994), 2445
- Gleaves, J. T., Ebner, J. R. and Kuechler, T. C. : Catal. Rev.-Sci. Eng., 30(1988), 49
- 10) 篠原久典: 質量分析, 38-2(1990), 43
- 11) 正畠宏祐, 篠原久典: 分光研究, 39-3(1990), 187

著者紹介



元廣友美 Tomoyoshi Motohiro 生年:1953年。 所属:光材料研究室。 分野:光材料,触媒表面反応解析。 学会等:日本表面科学会,応用物理学会, 日本光学会,MRS会員。 工学博士。



木崎好美 Yoshimi Kizaki 生年:1952年。 所属:触媒反応研究室。 分野:触媒表面での反応解析。 学会等:日本化学会,応用物理学会,自 動車技術会会員。 工学博士。



坂本淑幸 Yoshiyuki Sakamoto 生年:1965年。 所属:触媒反応研究室。 分野:表面反応に関する研究,特に触媒

の過渡反応に関する研究。



野田正治 Shoji Noda
生年: 1943年。
所属:LB部。
分野:二次電池の研究開発。
学会等:日本化学会,放射線化学会,粉
体粉末冶金協会,自動車技術会,表面科学会,MRS会員。
1989年5月 粉体粉末冶金協会研究
進歩賞受賞。
工学博士。