

準大気圧 X 線光電子分光法による触媒表面の その場観測

近藤 寛

慶應義塾大学理工学部・大学院理工学研究科 〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1

豊島 遼

慶應義塾大学大学院理工学研究科 〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1

要旨

放射光光源を用いた準大気圧 X 線光電子分光 (Near-Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy: NAP-XPS) 法によって、従来の光電子分光では困難であった大気圧に近いガス存在下での物質表面の化学状態をリアルタイムで観測できるようになった。得られた XPS スペクトルを密度汎関数法に基づく Core Level Shift の計算と比較することで、準大気圧下での吸着構造や触媒反応活性な表面状態を詳細に検討することが可能である。ここでは、この手法の開発と現状を紹介し、幾つかの応用例を挙げながら、この手法によって見えてくる触媒表面の原子・分子過程とこの手法の今後の発展について述べる。

1. はじめに

固体表面は固体と気体または液体が出会う場であり、ここでは様々な自然現象が起こる。その一例である不均一触媒反応は、多様な素材合成、エネルギー変換、環境浄化等を通して、我々の生活に深く関与している。これまではブラックボックスとされがちであった表面上で進行する触媒反応を解き明かすことは、基礎的な触媒化学の発展に寄与するとともに、これまでより高性能（高選択率、高転換率、長寿命）な触媒をより安価に作り出すことを可能にし、さらにはこれまで無かった新しい触媒の開発にも有用な知見を与えるると期待される。そのため、この分野では、現在まで様々な表面敏感な手法を用いて研究が続けられてきた。

表面上で進行する多くの触媒反応においては、吸着と脱離、拡散と凝集、解裂と結合などの素過程が互いに絡み合いながら並行して進行する。1960年代から急速に発展した表面科学的なアプローチによる研究では、超高真空中に置いた基板をモデル触媒とし、複雑な触媒プロセスを素過程に分けて、各過程について詳細な観測・解析が行われてきた。構造解析、状態解析に優れた放射光 X 線による解析手法もその一翼を担ってきた。しかし、その多くは、ある過程が起こる前後や反応ガスを排気して進行を止めた“動いていない”触媒の状態解析であり、実際の触媒反応条件下で“動いている”触媒との間には、見ているものに大きな隔たりがある可能性が指摘され続けてきた。

このような問題は一般的に Pressure Gap や Material Gap と呼ばれる問題とも関わりがあるが、近年、このよ

うな問題を克服した測定手法が次々に開発されており、実際の触媒作動環境下での触媒反応を理解する道が拓かれつつある。このようなアプローチに用いられている手法の例を挙げると、偏光変調赤外反射吸収分光 (PM-IRAS)、和周波発生分光 (SFG)、共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS)、表面 X 線回折 (SXRD)、高圧走査型トンネル顕微鏡 (HP-STM)、X 線吸収分光 (XAS)、準大気圧 X 線光電子分光 (NAP-XPS) などがある。このうち、放射光 X 線を使って行われているもの例を Fig. 1 に示すが、放射光 X 線を使うことで様々な角度からアプローチが可能であり、触媒反応の in-situ 解析に非常に大きな役割を果たしていることが分かる。本稿では、このような手法の中から、触媒の表面だけでなく、そこに気相や吸着相として存在する反応種や生成種、場合によっては中間種も含めて、触媒

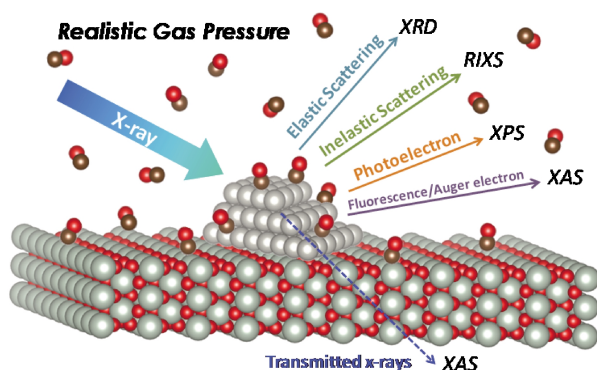


Fig. 1 (Color online) Schematics of operando observation with x-ray under realistic gas pressure conditions.

反応場にあるほとんどすべての化学種をとらえることができる NAP-XPS を取り上げる。なお、“NAP”は“Near Ambient Pressure”の略であるが、この言葉が表す圧力領域は、超高真空中では見られない表面現象が顕著になる 10^{-2} Torr 程度から大気圧より 1 桁程度低い圧力までの範囲を指すものとする。以下、2 節でこの手法の技術開発と現状について説明した後、3 節で幾つかの応用例を通して、ガス雰囲気下の固体表面と触媒反応の解明にどのように役立てられているかについて紹介する。最後に、4 節で今後の発展の方向について述べる。

2. XPS から NAP-XPS への高度化

XPS は X 線を試料に入射し、そこから放出される光電子の運動エネルギーを分析することで試料の化学状態を決定する手法である。入射する X 線エネルギー $h\nu$ と光電子の運動エネルギー E_{kin} 、そして電子の束縛（結合）エネルギー E_{bind} は仕事関数 ϕ を含んだ形でエネルギー保存則 ($h\nu = E_{kin} + E_{bind} + \phi$) を満たす。特に内殻軌道電子の束縛エネルギーは元素種ごとに大きく異なっており、測定する領域を選ぶことによって特定の元素からの信号だけが測定可能となる。入射 X 線は試料の内部まで侵入するが、試料内部で生じた光電子は非弾性散乱によって減衰するため表面まで到達することがなく、実際に観測されるスペクトルは表面近傍数 nm 以内の原子からの情報が主である。さらに、ある元素の同一の電子軌道であっても、試料内部にある場合と、表面に露出している場合、さらには他の分子と結合している場合とでは、電子密度や終状態の内殻空孔の緩和の違いから光電子の運動エネルギーにエネルギー差が生じる。これを Core Level Shift (CLS) と呼び、この値から表面原子の化学状態分析が可能となる。元素選択的、表面敏感であり、かつ化学状態の違いを明瞭に反映する XPS は、表面で起こる化学反応を追跡するのに適した手法である。特に基板と吸着種双方を同時に観測できる点は他の手法には無い優れた長所であり、現代では物質表面のキャラクタリゼーションに使われる非常に一般的な手法となっている。ただし、試料から放出される光電子は気相分子による散乱によって減衰するので、電子分光器はおよそ 10^{-5} Torr 程度以上の圧力環境下では使用することが出来ない。そのため試料を高真空において観測するのが常である。その欠点を克服することが長年望まれていた。

準大気圧の環境下で XPS スペクトル取得を目指した研究は、初期にはノーベル賞受賞者でもある Uppsala 大学の Kai Siegbahn 博士らのグループによって行われていた¹⁻³⁾。この研究は、主として固体上の液体相の XPS の測定を目指したものであるが、差動排気系を経由して光電子を電子分光器に導く方法で測定室の圧力が数 mTorr 程度でも XPS スペクトルが測定できることを示した。しかし、観測される光電子のカウント数が少なく S/N が悪い

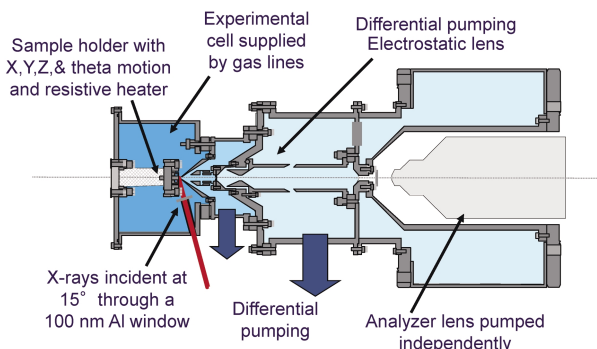


Fig. 2 (Color online) Schematics of the NAP-XPS instrument developed at Advanced Light Source, provided from Dr. Miquel Salmeron. Details are described in Ref. 4).

ので、手法としてあまり広がることがなかった。2000年代に入り、米国ローレンスパークレー国立研究所の放射光施設 Advanced Light Source (ALS) の Zahid Hussain 博士と Miquel Salmeron 博士らのグループにより、現在主流となっている放射光を使った装置の 1 号機が開発された⁴⁾。この装置の特徴は、Fig. 2 に示すように、電子エネルギー分析器の電子レンズ系を差動排気を介して高圧セルに接続し、高圧セルから流入するガスを排気するとともに、光電子が効率よく差動排気系のアパチャーを通り抜けられるように、差動排気系の中に静電レンズを導入している点である。もう一つの特徴は、試料近傍に差動排気系の初段アパチャーを近づけ、試料から放出された光電子が高圧のガス中を運動する距離を 1 mm 程度に縮めている点である。これにより、電子エネルギー分析器の電子レンズ系は通常の高真空を保ちながら、1 Torr 程度のガス雰囲気の中の置かれた試料からの光電子を分析することができる。よく知られているように、固体中の電子の平均自由行程は nm オーダーであるが、気体になると 1 Torr、室温の条件で密度が約 10^{16} のファクターで小さくなるため、平均自由行程が mm のオーダーになるためである。従って、ガス中の光電子の運動距離を短くすれば、測定可能なガス圧は上昇する。しかし、あまり試料をアパチャーに近づけて、アパチャー開口径よりずっと短い距離に試料を置くと、試料は局所的に特異な圧力分布を持ったガス環境に置かれることになる。このようなことを避けながら、試料をアパチャーに近づけられる距離は、アパチャーの開口径程度であることが知られている^{4,5)}。このようなことを踏まえると、測定可能なガス圧を上げるためには、アパチャーの開口部を小さくし、試料を近づけ、その狭い試料—アパチャー間に絞られた X 線を導入すればよいことになる。Salmeron 博士らは Fritz-Haber-Institute の Schlögl 博士らのグループと共同で差動排気系と電子レンズ系を一体で設計した 2 号機を立ち上げ、アンジュレータービームラインの最終段に KB ミラーを挿入して接続することで、試料上のビーム径を絞り、アパチャーの開口径を 300

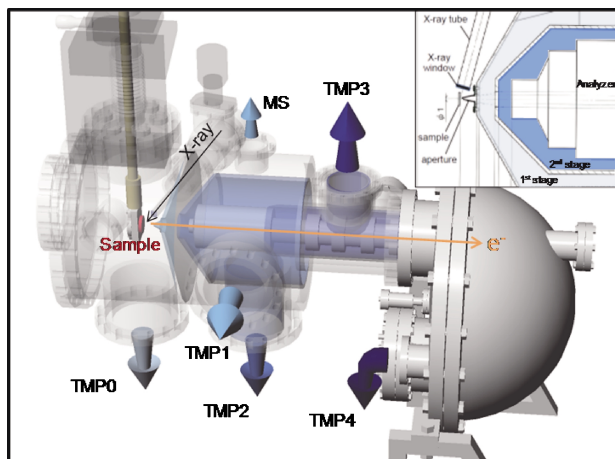


Fig. 3 (Color online) Schematics of the NAP-XPS system developed at the Photon Factory; reaction cell and differential pumping electron energy analyzer. Inset: Configuration of sample, x-ray window, aperture, shields for differential pumping and analyzer entrance. Details are described in Refs. 8, 9).

μm まで小さくした⁵⁾。これにより、1号機に比べて1桁程度、測定可能なガス圧を上げることができ、固体基板上の液膜のXPSの測定などにも成功している。Salmeron博士とSchlögl博士によって、この装置の開発の経緯、技術、各方面への応用研究がまとめられている良い総説⁶⁾があるので、詳しくはそちらを参照されたい。

私たちはALSの1号機を使って実験した経験を踏まえて、NAP-XPS装置を新たに製作し⁷⁻⁹⁾、高エネルギー加速器研究機構・放射光科学研究施設 Photon Factory (PF) のアンジュレータ軟X線ビームラインBL-13A/Bで実験を進めている。上記の1号機の方式をそのまま採用すると、差動排気系の中の静電レンズの設計・制御が複雑であるとともに、静電レンズの電極筒のためにガスの排気が妨げられる可能性がある。私たちは測定槽の2段の差動排気系の初段と2段目共に静電レンズを入れることをやめ、排気系へのコンダクタンスを大きくしてなるべく効率よくガスを排気できるようにした。また、静電レンズがなくても、試料からの光電子が最大限にアナライザーの電子レンズ系に取り込めるよう、電子レンズ系の焦点距離に試料が位置するようにアナライザーのエントランスを設置し、アパチャーを含めた途中の隔壁の穴が光電子の行路を妨げないように開口するようにした。Fig. 3に示すように、アナライザー自身が持つ2段の差動排気系と測定槽に設けた2段の差動排気系とを合せて4段の差動排気系を持ち、1 mmのアパチャー開口径で1 Torr程度の圧力下に置かれた試料の測定が可能になっている。また、光電子と共に差動排気系に入るガスの一部をサンプリングし、質量分析計 (MS) で測定することで、試料近傍の気相種の分圧をモニターすることができる。この気相の反応種・生成種の分圧変化から触媒活性をリアルタイムで知ること

ができる。

NAP-XPS装置はアメリカ、ヨーロッパを始め、世界の主要放射光施設で開発が進められており、最近の総説¹⁰⁾によれば、全世界で13台のNAP-XPSステーションが稼働中または建設中である。また、NAP-XPS装置はシステムで市販されており、放射光施設のみならず、研究室光源を用いた装置が普及し始めている^{11,12)}。研究室光源に比べて放射光光源を用いるメリットは、強度の高いビームによってS/Nの良いスペクトルを短時間に測定できることや集光性の高いビームによってより高い圧力下での測定が可能になる点に加えて、波長可変性により光電子の運動エネルギーを変えることによって観測する深さを変えられることや、NAP-XASの測定へ拡張できることが挙げられる。最近では、空間分解能を持つ電子エネルギー分析器と組み合わせたり^{13,14)}、硬X線を用いることによって、より深い場所からの情報や固液界面の情報を引き出す試みも行われようとしている。実験室でも放射光施設でも、NAP-XPSは触媒を調べるために無くてはならない手法の一つに発展していく可能性がある。

3. AP-XPS を用いた触媒表面のその場観測

3.1 ガス雰囲気下表面観察^{15,18,19)}

この10年余り、NAP-XPSを用いて、様々なモデル触媒表面を準大気圧ガス雰囲気下に置いた場合に、触媒表面でどのような現象が起こるかが観測されてきた。この節では、NAP-XPSを使ってこのような観測したときに新たにでてくるものについて紹介する。ここでは、高い圧力でガスを導入したときにUHVでは観測されない吸着相の形成が誘起されることを示す。さらに、他の研究グループの研究になるが、実用触媒に近い金属微粒子触媒に準大気圧のガスを導入すると触媒構造が劇的に変化する例を紹介する。

3.1.1 高密度吸着相の可逆的形成¹⁵⁾

分子と金属基板の相互作用を解明することは、より複雑な触媒反応を議論する上での基礎情報となり、それを把握することは非常に重要である。特に白金族金属 (Pt-Group Metal: PGM) への一酸化炭素 (CO) の吸着は系の単純さと実用触媒における重要性から様々な手法で精力的に研究が進められてきた。その多くが超高真空中で行われてきたが、ここで取り上げるPd(100)表面では、超高真空中、室温において、CO分子は(100)表面のbridge siteに吸着し、被覆率0.5 ML (ここでは表面Pd一原子層を1 MLとしている)、 $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ の周期構造をとることが知られている (Fig. 4(a))。基板を低温に冷やして行くとより多くのCO分子が吸着するようになり、次第に高密度相が形成されていく (Fig. 4(b), (c))。さらに高压でCOを導入した場合には、すべての表面Pd原子にCOが

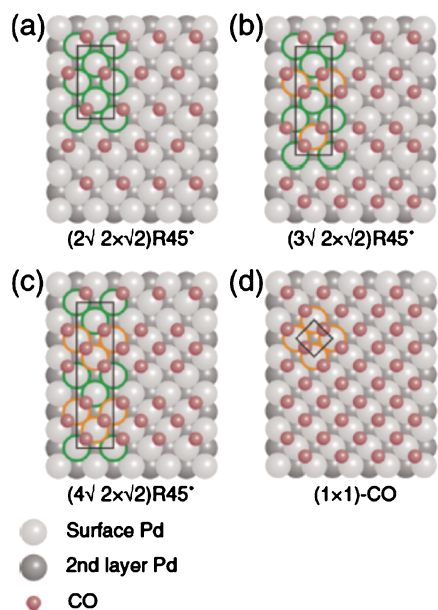


Fig. 4 (Color online) CO adsorption phases on Pd(100) with different CO coverages; (a) $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -2CO ($\theta = 0.50$ ML), (b) $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -4CO ($\theta = 0.67$ ML), (c) $(4\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -6CO ($\theta = 0.75$ ML), (d) (1×1) -CO ($\theta = 1$ ML). Reproduced from Ref. 15).

2分子ずつ吸着した (1×1) -CO吸着相(**Fig. 4(d)**)が形成されることが理論的に予想されていた¹⁶⁾。我々はこのCO/Pd(100)系の圧力依存性を知るためにNAP-XPS法を用いてその場測定を行った。得られたXPSスペクトルを**Fig. 5**に示す。最初に室温、 10^{-7} TorrでCOを導入した場合には、Pd $3d_{5/2}$ レベルで見ると、基板内部からの成分(Bulk)とCO-Pd結合によって電子の一部がCOに供与された表面Pd(CO(I))が見えている。この時のCOの吸着構造は $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -2COであるが、CO(I)が与えるCore Level Shift(CLS)の値は過去の研究における $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -2CO相のCLSの値と一致した。さらに、密度汎関数法に基づいてSlater近似とJanakの定理からCLSを計算する方法¹⁷⁾を用いて、構造最適化した $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -2CO相に対するCLSを計算し、その値が実測と一致することを確認した¹⁵⁾。

CO導入圧を次第に上げて 10^{-3} Torrとすると、Pd $3d_{5/2}$ レベルの高エネルギー側に新しい成分CO(II)が出現する。これはより多くのCOが吸着して、二つのCO分子が結合した表面Pd原子生じるためであることがCLSの計算で確認された。0.1 TorrではCO(I)とCO(II)の強度はほぼ1:1となり、**Fig. 4(c)**に示した $(4\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -6CO相が形成されている事が分かる。この構造は従来、超高真空・低温条件でのみ観測されていたが、ここでは、室温でも観測された。さらに導入圧を0.5 Torrに上げるとCO(II)の強度はCO(I)の強度より強くなった。この状態はこれまでの実験では観測されたことが無く、高圧でCOを導入することによって初めて生じる。CO分子が

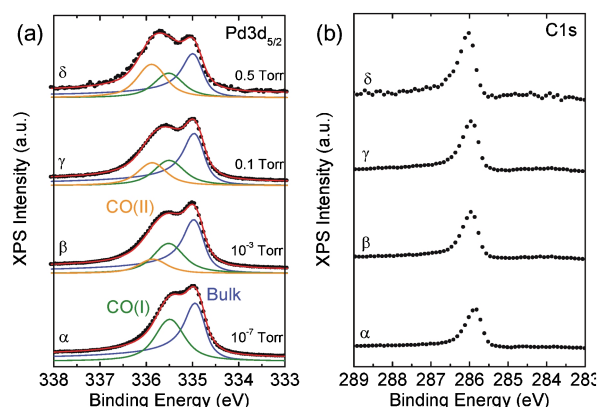


Fig. 5 (Color online) Ambient-pressure XP spectra obtained under the presence of gaseous CO up to 0.5 Torr for (a) Pd $3d_{5/2}$ and (b) C1s regions at room temperature. Labels in the figures (α , β , γ and δ) show the series obtained at same pressure conditions. X-ray energy of 435 eV was used for Pd $3d_{5/2}$ and C1s. Pd $3d_{5/2}$ was deconvoluted into three components “Bulk” at 334.9 eV (blue line), “CO(I)” at 335.5 eV (green line) and “CO(II)” at 335.9 eV (orange line). Reproduced from Ref. 15).

より多く表面に吸着していることから、 (1×1) -CO相の生成が起きていると考えられる。CO導入圧を高圧(0.5 Torr)と低圧(0.1 Torr)で交互に切り替えたところ、スペクトルが可逆的に変化する様子が確認された。従って、このような高密度相はex-situ測定では観測することが出来ないでNAP-XPS等によるその場観測が必要である。

3.1.2 高圧に誘起される分子解離¹⁸⁾

PGM上のNO分子吸着過程も三元触媒等の実用触媒の理解には重要な要素である。これまでも超高真空下で様々な実験が行われている。それによると、Ptの最密充填面である(111)面上では、NO分子は解離することではなく、室温で被覆率0.25 MLの $p(2 \times 2)$ -NO相を作る。CO/Pd(100)系と同様に、室温でNOの導入圧を上げていくと、どのような変化が生じるのかをNAP-XPSを用いて調べた。

Fig. 6に室温でNO圧を上げていったときのN 1s XPSスペクトルを示す。18 L (Langmuir = 10^{-6} Torr s)を導入すると超高真空・室温での飽和被覆に達する。400.4 eVに非対称なピークが観測されるが、これはhollowサイトに吸着したNO分子によるものである。次にNOガスを 10^{-7} Torrで導入しながら測定したスペクトルを見ると、ピーク強度が倍程度になり、 $p(2 \times 2)$ -2NO相が形成される。さらにNOの圧力を上げていくと、402.4 eVと403.6 eVに新しいピークが現れてくるのがわかる。これらのピークは原子状酸素と共存したNOによるものと帰属された。ピークが二つあるのはNOそのもの、もしくはNOの周りの酸素の局所的環境が異なる二種類のNOがあるためと考えられる。この原子状酸素の由来はNO分子が

解離吸着をした結果生じたものと考えられる。超高真空下でのこれまでの実験からは、Pt(111) では解離吸着が起こらないとされてきたので、導入圧が高くなったことによって誘起される解離ということになる。0.1 Torr 以上の圧力条件では表面に吸着した N 種だけでなく、気相に存在する NO ガスからの信号も観測される。これも NAP-XPS の特徴の一つである。圧力の上昇とともに、NO が原子状酸素と共吸着した NO+O ドメインの割合が増え、1 Torr では、NO のみのドメインよりも多くなる (Fig. 6)。最後に、NO を排気した後の表面を測定すると純 NO ドメインも NO+O ドメインもそのまま残る。すなわち、1 Torr の NO を導入したときの表面は圧力を UHV に戻しても元の状態に戻らない安定な吸着状態を示す。

このことを利用して、UHV に戻した表面の STM を観察してみると、XPS から推定されるとおり、NO+O ドメインが純 NO の中に分散した像が得られる。一つのドメ

インの大きさは 1 nm 程度であり、ステップ近傍のような特異な場所に局在するわけではなく、表面全体にランダムに分布していることが確認された。このことは、NO 分子の解離がテラスの上も含め表面全体で起こっていることを示唆している。

3.1.3 ガスに誘起される触媒微粒子構造転移¹⁹⁾

実際の三元触媒に使われている PGM はナノメートルサイズの粒子として担持されており、単結晶とは異なった物性を示す可能性がある。そのため、そのようなナノ粒子を合成し、ガス存在下での挙動をその場観測する研究が盛んに行われている。ここでは、二元合金系の Core-Shell 構造を持つ微粒子において発見された構造転移について紹介しておく。UC Berkeley の Gabor Somorjai 博士らの研究グループはサイズ選択的に合成した 15 nm 径の Rh_{0.5}Pd_{0.5} 合金粒子を XPS で検出深度を変えながら測定し、Pd が core, Rh が shell となった Core-Shell 構造を取っていることを確認した。さらにこの粒子を 0.1 Torr の NO 雰囲気下と NO+CO 雰囲気下に置くと、ガス雰囲気によって core と shell の金属が入れ替わることを見出した (Fig. 7)。NO だけを導入している条件では Rh が粒子表面を覆っており、その化学的状態は Rh 酸化物となっている。NO+CO の触媒反応条件にすると、CO による還元が起こり、表面には金属 Pd の割合が高くなる。このような Core-Shell の

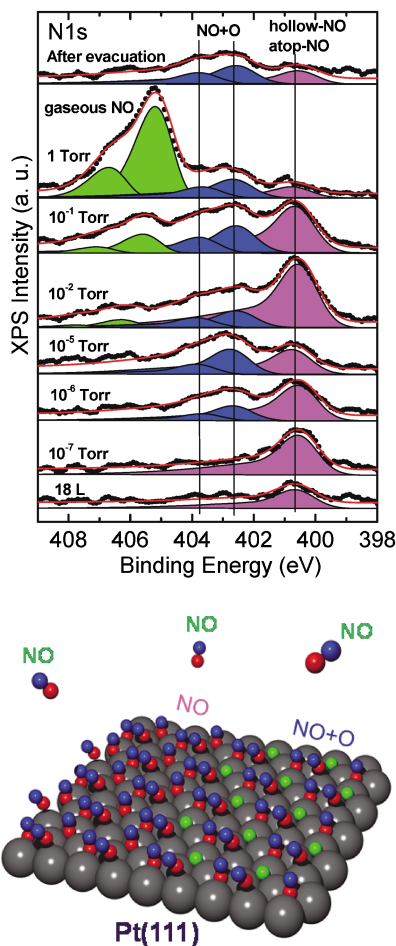


Fig. 6 (Color online) (Top) N 1s XPS spectra for NO on Pt(111) under different conditions. From bottom to top: After dose of 18 L NO taken under UHV; 1×10^{-7} Torr NO; 1×10^{-6} Torr NO; 1×10^{-5} Torr NO; 1×10^{-2} Torr NO; 1×10^{-1} Torr NO; 1 Torr NO; after NO evacuation. (Bottom) Structure model for NO/Pt(111) at 1 Torr. Reproduced from Ref. 18) with modification.

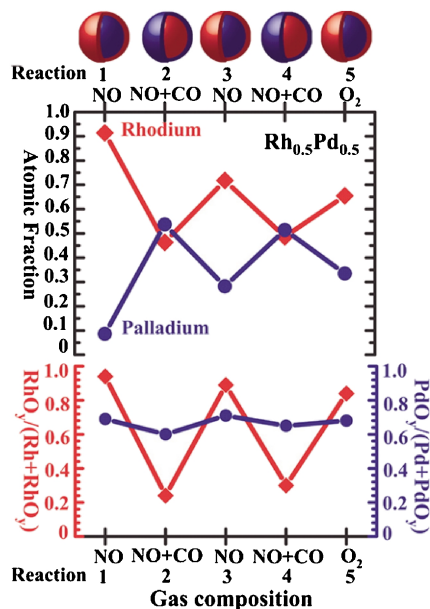


Fig. 7 (Color online) (Top) Gas-induced changes in Rh and Pd atomic fractions in the Rh_{0.5}Pd_{0.5} nanoparticles at 300°C under oxidizing conditions (100 mtorr NO or O₂) and catalytic conditions (100 mtorr NO and 100 mtorr CO). (Bottom) Changes in the fraction of the oxidized Rh (left y axis) and Pd atoms (right y axis) measured under the same reaction conditions as the top part of the figure. Reproduced with permission from Ref. 19); F. Tao et al. *Science* **322**, 932–934 (2008).

入れ替わりは導入するガスの種類に応じて可逆的に起こる。このような変化は、ガス導入下で生じる金属および吸着化学種から成る露出表面の表面エネルギーの違いによって生じると考えられている。触媒微粒子は反応ガスに応じてその表面状態が大きく変わることを示す良い例である。

3.2 触媒動作中の触媒表面の追跡^{8,20)}

3.1節で述べたように、触媒表面を圧力の高いガスに晒すと、その条件でなければ起こらない表面過程が誘起されることがしばしばある。実際に触媒が動作している条件では、そのときにしかできない触媒表面が活性である可能性がある。このようなことを調べるために、単結晶やナノ粒子をモデル触媒として反応ガスを導入し、触媒として動作させながら触媒活性と触媒表面状態を in-situ 追跡する研究が NAP-XPS を使って行われている。ここでは、私たちが行った Pd 単結晶をモデル触媒とする CO 酸化反応のその場観察について紹介する。Pd は自動車排ガス触媒である 3 元触媒の主要な構成元素の一つである。実際の 3 元触媒は、Pt, Rh, Pd 等を混合した微粒子であるが、Pd はその中でも酸化反応に高い活性を示すことが知られている。また他の白金族金属に比べて比較的価格が安いため、Pd を主体にした高活性触媒の開発が注目されている。

Fig. 8(a) に Pd(111) 基板を 300°C に保ち、酸素と CO を導入しながら、気相種の分圧をモニターした結果を示す。初めに CO を 2×10^{-2} Torr 導入して一定流量に保ち、酸素を導入していくと、Pd 触媒によって CO の酸化反応が進み、CO₂ が生成する。酸素圧が 2×10^{-1} Torr に達した時間領域 (α) では、ほとんどの CO が反応して CO₂ になっており、非常に活性が高い状態になるが、このとき O 1s XPS を測定したものが **Fig. 8(b)** である。導入した酸素と CO のガスのピークに加え、生成した CO₂ ガスのピークが見られる。Pd 表面の酸素種としては、O(I), O(II) と名付けた二つの成分が観測される。これらのピークは、Pd の酸化に関する XPS, STM, DFT 計算などによる研究に基づくと、**Fig. 8(c)** に示すような単層の表面酸化物 (Pd₃O₄) の酸素種に帰属される。この酸素種には Pd 配位数の異なる 2 種類の酸素があるが、このうち、反応するのは配位数が低い 3 配位の酸素であることがわかった。これらのことから、触媒活性が極めて高い Pd 表面には単層の表面酸化物が生成しており、その中の配位数が低い格子酸素が反応活性種であることが示唆された⁸⁾。

同様の実験を Pd(100) 面に対しても行った²⁰⁾。Pd(100) 表面に酸素と CO を一定圧 ($P(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-1}$ Torr, $P(\text{CO}) = 2 \times 10^{-2}$ Torr) で導入し、表面温度を上げながら観測した結果を **Fig. 9** に示す。**Fig. 9(a)** は NAP-XPS 装置の質量分析計で測定した CO₂ 生成速度の温度依存性である。室温から 170°C 辺りまでは触媒活性が低く不活性であるが、190°C で急激に活性が向上し、その後緩やかに減少していく様子が分かる。A, B, C, D の温度条件で XPS

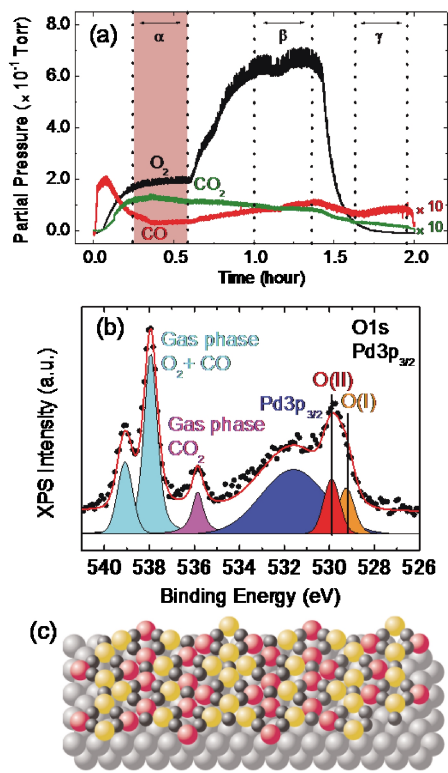


Fig. 8 (Color online) (a) Time evolution of partial pressures of O₂, CO and CO₂ under CO oxidation reaction conditions on Pd(111) measured at the NAP-XPS system. The time region denoted by α is corresponding to the most active condition. (b) O 1s XP spectrum taken at the time region α . (c) Structure model of a surface oxide (Pd₃O₄). Yellow and red balls indicate oxygen atoms coordinated by three and four Pd atoms, respectively. Reproduced from Ref. 8) with modification.

観測を行った結果を **Fig. 9(b)** に示している。活性の低い A, B の条件では、C 1s XPS から表面に CO 分子が吸着している様子が分かる。Pd 3d_{5/2} で見ても CO のみを吸着させた時 (**Fig. 4**) と同様の結合エネルギー位置に二つのピークが観測される。温度が高い B の条件では表面の CO 吸着相が若干疎になっている様子も分かる。このように、190°C 以下では、Pd 表面は CO 分子に覆われており、O₂ の解離吸着が阻害されることによって反応が進行せず、活性が低くなる。

190°C 以上になると表面の状態が大きく変化する。まず C 1s XPS は平坦になり、CO 分子の吸着が見えなくなる。CO₂ 生成は活発に進行しているため、この条件では表面に吸着した CO 分子の平均滞在時間が短いためスペクトルとして見えないと考えられる。Pd 3d_{5/2} を見ると、bulk ピークの低エネルギー側に 1 つ、高エネルギー側に 2 つの新しいピークが観測された。これまでの Pd の酸化の研究から、この高活性時の表面には **Fig. 10** に示すような $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$ の周期構造を持つ表面酸化物が出来ると推測した。表面酸化物は Pd(111) 上で形成されたものもそうであるが、一般的なバルク酸化物とは異なり、金

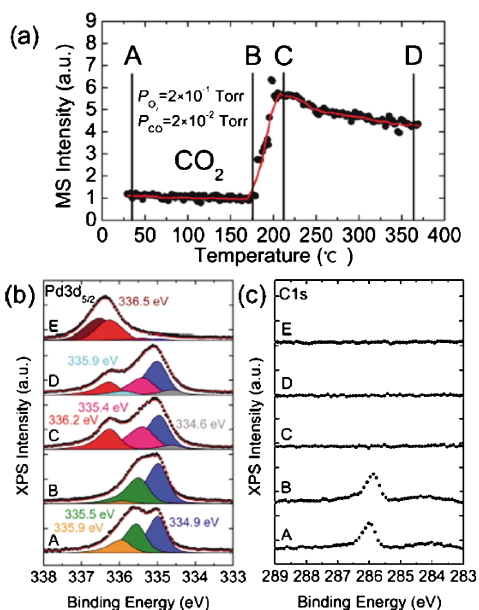


Fig. 9 (Color online) (a) Temperature dependence of MS intensity of CO₂ under exposure to 2×10^{-1} Torr of O₂ and 2×10^{-2} Torr of CO. The CO₂ background contribution from the residual gas was subtracted. Each label (A, B, C, and D) indicates temperature where XP spectra were measured. (b, c) XP spectra recorded at Pd 3d_{5/2} region and C 1s region, respectively, which indicate a drastic change in surface chemical state at around 190°C. XP spectra denoted by “E” were taken at 370°C under $P(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-1}$ Torr, after stopping the CO gas dose. Reproduced from Ref. 20).

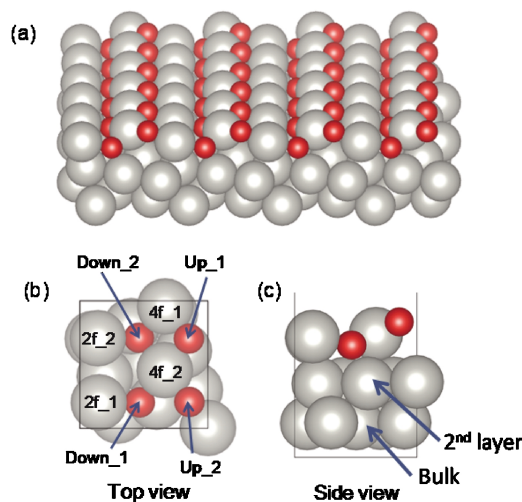


Fig. 10 (Color online) The overview (a), and the unit cell from top (b) and side view (c) of the $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$ surface oxide on Pd(100). The gray and red balls indicate the Pd and O atoms, respectively. The labels indicated on surface Pd atoms “2f” and “4f” show the coordination number of O atoms. The labels attached to O atoms “Up” and “Down” show the relative height of the O atom with respect to the topmost Pd layer. Reproduced from Ref. 20).

属上に酸化物膜が一層だけ乗った構造をしている。さらに Pd(100) 表面に形成される表面酸化物は O-Metal-O のサ

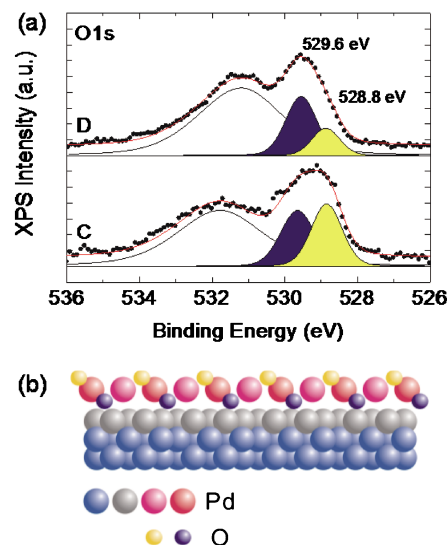


Fig. 11 (Color online) O 1s XP spectra taken under CO oxidation reaction conditions: at point C, where the reaction rate is the maximum (bottom), and at point D, where the reaction rate decreases a little (top). (b) Side view of a model structure for the $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$ surface oxide on Pd(100). Large and small balls indicate Pd and O atoms, respectively. Note that a broad feature at a higher binding energy (black solid line) is attributed to Pd 3p_{3/2} photoelectrons from the substrate. Reproduced from Ref. 20).

ンドイッチ構造を持っており、PdO バルク酸化物が一層分堆積しているとみることもできる。この酸化物の中の Pd には酸素が 2 配位したものと 4 配位したものの 2 つの化学的環境が異なる Pd がある。DFT による CLS の計算から、高エネルギー側の 2 つのピークがこれら 2 種類の Pd 由来であることが確認された。また、低エネルギー側の成分は酸化物と金属基板の境界に存在する Pd (2nd layer) 由来であることもわかった。O 1s レベルのピークも含めて、高活性時に観測されたすべてのピークが $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$ 表面酸化物相に帰属されることを確認した。

若干活性の落ちた D の時には活性の高い C の時に比べて、Pd 3d_{5/2}, O 1s XPS とともに変化が現れる。Fig. 11 に C と D の時に測定した O 1s XPS スペクトルを示した。ここで、低エネルギー側の成分は表面酸化物の表面側に露出した酸素、高エネルギー側の成分は内側に位置する酸素からの信号に帰属される。完全な表面酸化物であればそれぞれは同じ強度を示す。反応が最も活発な C では二つのピークがほぼ同じ強度で観測されている。一方で D の時には低エネルギー側の成分が小さくなっていることから、表面側の酸素の量が減少していることが分かる。この時、Pd 3d_{5/2} XPS スペクトル (Fig. 9 (b) D) に新しい成分が現れるが、これは表面側の酸素を失った Pd に帰属される。このようなスペクトル変化は、活性が低下していることと関連して、表面酸化物の表面側の酸素が触媒反応に寄与していることを示唆している。

NAP-XPS を用いて CO 酸化反応をその場観測すること

によって、準大気圧環境下での触媒反応メカニズムが、従来の超高真空条件で通説であった金属表面での化学吸着酸素と化学吸着COの会合によるLangmuir-Hinshelwood (LH) 機構ではなく、酸化物中の酸素が寄与する Mars-van Krevelen (MvK) 機構で進む場合があることが見えてきた。MvK 機構では、元々はバルク酸化物の格子酸素が酸化反応に寄与することが想定されていたが、今回の実験は、単なるバルク酸化物ではなく、金属上にできた単層の表面酸化物が活性であることを示した。

なお、反応条件を変えれば、表面に生成する触媒相も変わることに注意しなければならない。温度370°Cで、COの導入を止めてO₂リッチな条件にすると、スペクトルが大きく変化する (Fig. 9(b)E)。この時はPdとOが1:1で結合したPdOバルク酸化物が生成する。また、COが酸素より多い極端な反応条件にすると、金属Pdが表面に現れて、LH機構で反応が進行するようになる²¹⁾。さらに、面方位を(110)面にして同様の実験を行うと、金属表面を保ちながらその上で反応が進行することを確認している²²⁾。これは(110)面においては熱力学的に安定な表面酸化物がなく、高密度の化学吸着酸素相が生成することによる。従って、Pdの表面では常に表面酸化物が活性相なのではなく、反応条件や出ている面方位によって活性相が変化するのである。このような触媒のダイナミックな変化の様子がNAP-XPSによるその場観測によって分かりつつある。

4. NAP-XPSの今後の展開

4.1 よりリアルな測定条件を目指して

現在もNAP-XPSの性能は向上しつつあり、その性能を利用した研究が展開されている。これまで、開口径1mmのアパチャーで、運動エネルギーが大きい光電子であれば、数 Torr 程度の圧力下での測定が可能になっている。測定可能な圧力の上限を決めているのは、前述したとおり、光電子が気相分子による非弾性散乱を受ける試料からアパチャーまでの距離である。この距離を短くするには、アパチャーの開口径を小さくし、ビーム径もそれに合わせて小さくすることが必要である。最近、Stanford大学のSSRLでは、アパチャーの開口径を50 μ mまで絞り、試料とアパチャーまでの距離を200 μ mまで近づけ、集光したX線をその隙間に照射することによって、十分な運動エネルギーを持った光電子であれば100 Torrの酸素存在下でも測定が可能であることを報告している²³⁾。

光電子の運動エネルギーを大きくすると非弾性散乱の影響を相対的に小さくできるので、硬X線を使ってXPSを測定することで圧力上限を上げることもできる。この場合は、光電子の脱出深度も大きくなるので、固体のより深いところの状態にアクセスしたり、固液界面の情報を液相越しに取り出せるメリットもある。このような手法の開発が

現在ALSやSPring-8で行われている。さらに大気圧下の試料や液体試料のXPSを測定する方法として、Scanning Photoelectron Microscope (SPEM)と超薄膜窓材を使う方法が提案されている²⁴⁾。これはグラフェン酸化物の超薄膜を窓材にしたマイクロセルを作り、この中にガスや液体を入れてSPEMで測定するもので、窓が非常に薄いので、これを通して光電子を検出することができる。これによって、窓の裏側の大気圧中金ナノ粒子や水溶液のXPSが実際に測定されている。

測定試料の方も、単結晶のような単純なモデル触媒から実用の微粒子触媒へ測定対象がシフトしつつある。実用デバイスの測定という観点では、NAP-XPSに電気化学セルを組み込んで、固体酸化物燃料電池²⁵⁾やリチウムイオン電池²⁶⁾の動作状態でのXPS測定が行われている。マイクロメーターオーダーの空間分解能を電子分光器に付与することで、動作中の電極近傍の酸化物の局所的な化学状態やポテンシャルの違いも見いだされている²⁵⁾。今後も益々リアルなものの観測を目指した測定セルの開発が行われていくであろう。

4.2 手法の高度化

現在のNAP-XPSの欠点の一つは、比較的長時間分解能が低い手法であることである。段階的に条件を変えながら定常状態の測定を行うのがほとんどである。Fast-XPSと同じように、2次元検出器を使ってone-shotで測定するやり方で、1スペクトル当たり数秒ぐらいで測定するのが現在の速い方の測定になる。これでも遅いキネティクスであれば追跡可能であるが、ミリ秒オーダー以下の過程になるとやはりポンプ・プローブ法を利用するのが有効な方法である。国内ではSaga Light SourceやSPring-8で時間分解光電子分光装置が立ち上がっており、電子分光器の検出器をシンクロトロンリングの電子バンチと同期させて測定すれば、X線パルス幅(数十ps)の時間分解能で測定することができる。この技術をNAP-XPSと組み合わせれば、例えば、ガス雰囲気下の光触媒において、レーザーパルスをトリガーとして進行するキャリア移動を追跡するなどへの応用が可能である。

触媒現象を解析するツールとして見た場合、NAP-XPSはX線を照射して試料からの光電子を捉える方法で、主に触媒表面近傍の物質を化学状態選択的に定量する情報を得ている。Fig. 1に示したように、試料からは光電子に加えてAuger電子、蛍光X線、弾性・非弾性散乱X線などが放出されており、それぞれが試料の情報を持っている。X線の波長を振ってAuger電子収量と蛍光X線収量の測定を行えば、それぞれ触媒の表面近傍とバルクのXASを測定することができる。XASは非占有状態の情報を得ることができるので、占有状態の情報を得るXPSと相補的であると同時に、分子種の同定にも有用である。光電子を含め、入射X線に対する複数の応答を同時・多角的に測

定できるシステムの開発が触媒反応のその場観測による理解に有効になると考えられる。

謝辞

本稿で紹介した私たちの NAP-XPS 装置は KEK-PF の阿部仁博士、雨宮健太博士、韓国 GIST の B. S. Mun 博士、慶應義塾大学大学院生の紋谷祐爾氏、小宇佐友香氏の協力によって開発されました。本装置を使用した実験は、紋谷祐爾氏を初め、慶應義塾大学の吉田真明博士、大学院生の鈴木和馬氏、KEK-PF の間瀬一彦博士の協力によって行われました。本研究は科学研究費補助金 (No. 20245004) 及び、文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業によって支援され、フォトン・ファクトリーの共同利用実験課題 (2010G151, 2012G093, 2012S2-006) および ALS の共同利用実験課題 (ALS-02305) として行われました。この場を借りましてお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) H. Siegbahn and K. Siegbahn: *J Electron Spectrosc Rel Phen.* **2**, 319-325 (1973).
- 2) H. Fellner-Feldegg, H. Siegbahn, L. Asplund, P. Kelfve and K. Siegbahn: *J Electron Spectrosc Rel Phen.* **7**, 421-428 (1975).
- 3) H. Siegbahn, S. Svensson and M. Lundholm: *J Electron Spectrosc Rel Phen.* **24**, 205-213 (1981).
- 4) D. Ogletree, H. Bluhm, G. Lebedev, C. S. Fadley, Z. Hussain and M. Salmeron: *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3872-3877 (2002).
- 5) D. F. Ogletree, H. Bluhm, E. D. Hebenstreit and M. Salmeron: *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. A* **600**, 151-160 (2009).
- 6) M. Salmeron and R. Schlögl: *Surf. Sci. Rep.* **63**, 166-199 (2008).
- 7) 「Ambient Pressure XPS による準大気圧下の表面観測」近藤 寛, 触媒53巻3号, 183-189 (2011).
- 8) R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, Y. Kousa, K. Suzuki, H. Abe, B. S. Mun, K. Mase, K. Amemiya and H. Kondoh: *J. Phys. Chem. C* **116**, 18691-18697 (2012).
- 9) B. S. Mun, H. Kondoh, Z. Liu, Phil N. Ross Jr. and Z. Hussain: Chapter 9 in “*Current Trends of Surface Science and Catalysis*” Ed. J. Y. Park (Springer, New York, 2013) in press.
- 10) D. E. Starr, Z. Liu, M. Hävecker, A. Knop-Gericke and H. Bluhm: *Chem. Soc. Rev.* **42**, 5833-5857 (2013).
- 11) F. Tao: *Chem. Commun.* **48**, 3812-3814 (2012).
- 12) K. Roy, C. P. Vinod and C. S. Gopinath: *J. Phys. Chem. C* **117**, 4717-4726 (2013).
- 13) M. E. Grass, P. G. Karlsson, F. Aksoy, M. Lundqvist, B. Wannberg, B. S. Mun, Z. Hussain and Z. Liu: *Rev Sci Instrum* **81**, 053106 (2010).
- 14) F. Aksoy, M. E. Grass, S. H. Joo, N. Jabeen, Y. P. Hong, Z. Hussain, B. S. Mun and Z. Liu: *Nucl Instrum Methods Phys Res, A* **645**, 260-265 (2011).
- 15) R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, K. Suzuki, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun and H. Kondoh: *Surf. Sci.* **615**, 33-40 (2013).
- 16) (a) J. Rogal, K. Reuter and M. Scheffler: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 046101 (2007); (b) J. Rogal, K. Reuter and M. Scheffler: *Phys Rev. B* **75**, 205433 (2007).
- 17) J. F. Janak: *Phys. Rev. B* **18**, 7165 (1978); S. Lizzit, A. Baraldi, A. Groso, K. Reuter, M. V. Ganduglia-Pirovano, M. Scheffler, M. Stichler, C. Keller and D. Menzel: *Phys. Rev. B* **63**, 205419 (2001); L. Köhler and G. Kresse: *Phys. Rev. B* **70**, 165405 (2004).
- 18) T. Shimada, B. S. Mun, I. Nakai, A. Banno, H. Abe, T. Ohta, Y. Iwasawa and H. Kondoh: *J. Phys. Chem. C.* **114**, 17030-17035 (2010).
- 19) F. Tao, M. E. Grass, Y. Zhang, D. R. Butcher, J. R. Renzas, Z. Liu, J. Y. Chung, B. S. Mun, M. Salmeron and G. A. Somorjai: *Science* **322**, 932-934 (2008).
- 20) R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, K. Suzuki, B. S. Mun, K. Amemiya, K. Mase and H. Kondoh: *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3182-3187 (2012).
- 21) S. Blomberg, M. J. Hoffmann, J. Gustafson, N. M. Martin, V. R. Fernandes, A. Borg, Z. Liu, R. Chang, S. Matera, K. Reuter and E. Lundgren: *Phys. Rev. Lett.* **110**, 117601-117605 (2013).
- 22) R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, K. Suzuki, B. S. Mun, K. Amemiya, K. Mase and H. Kondoh: *J. Phys. Chem. C* **117**, 20617-20624 (2013).
- 23) S. Kaya, H. Ogasawara, L.-Å. Näslund, J.-O. Forsell, H. S. Casalongue, D. J. Miller and A. Nilsson: *Catal. Today* **205**, 101-105, (2013).
- 24) A. Kolmakov, D. A. Dikin, L. J. Cote, J. Huang, M. K. Abyaneh, M. Amati, L. Gregoratti, S. Günther and M. Kiskinova: *Nature Nanotech.* **6**, 651-657 (2011).
- 25) C. Zhang, M. E. Grass, A. H. McDaniel, S. C. DeCaluwe, F. El Gabaly, Z. Liu, K. F. McCarty, R. L. Farrow, M. A. Linne, Z. Hussain, G. S. Jackson, H. Bluhm and B. W. Eichhorn: *Nature Mat.* **9**, 944-949 (2010).
- 26) Yi-Chun Lu, E. J. Crumlin, G. M. Veith, J. R. Harding, E. Mutoro, L. Baggetto, N. J. Dudney, Z. Liu and Y. Shao-Horn: *Sci. Rep.* **2**, 715 (2012).

著者紹介



近藤 寛

慶應義塾大学理工学部・教授

E-mail: kondoh@cham.keio.ac.jp

専門：表面化学，X線内殻分光

【略歴】

1990年東京大学大学院理学系研究科修士課程修了，1995年博士（理学）。1990年-1998年工業技術院化学技術研究所研究員，物質工学工業研究所主任研究官。1998年-2008年東京大学大学院理学系研究科講師，准教授を経て，2008年4月より現職。



豊島 遼

慶應義塾大学大学院理工学研究科・博士課程1年

E-mail: toyoshima@cham.keio.ac.jp

専門：X線内殻分光

【略歴】

2013年3月慶應義塾大学大学院理工学研究科修士課程修了，2013年4月より同大学院博士課程在学中。

In-situ observation of catalytic surfaces with near ambient pressure x-ray photoelectron spectroscopy

Hiroshi KONDOH School of Science and Technology, Keio University
3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-Ku, Yokohama 223-8522

Ryo TOYOSHIMA School of Science and Technology, Keio University
3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-Ku, Yokohama 223-8522

Abstract The near-ambient-pressure x-ray photoelectron spectroscopy (NAP-XPS) using synchrotron radiation sources enables us to observe the chemical state at surfaces of a material under the presence of gas(es) at a near ambient pressure, which has been hardly conducted with the conventional XPS technique. The core-level-shift calculations based on the density functional theory can assist to discuss about adsorption structures and catalytically active surfaces under NAP conditions in detail by comparison with the observed CLSs of spectra. In this review article, we introduce the development and the current status of this technique and describe atomic and molecular processes at catalytic surfaces observed by this technique with presenting some examples of the application studies and finally give comments on the future direction of this technique.