

◁XAFS シリーズ(付)▷

In-situ 偏光全反射蛍光 XAFS (in-situ PTRF-XAFS) 法

田 旺帝*, 朝倉清高 (北海道大学触媒化学研究センター*)

1. はじめに

半導体がないエレクトロニクスが想像できないのと同じく、化学産業において触媒は反応プロセスの勝敗を決める極めて重要な機能材料である。その代表的な工業用触媒の一つが不均一系担持金属触媒であるが、それは担体と呼ばれるシリカ、アルミナ、チタニアなどの無機酸化物表面に活性点となる金属あるいは金属酸化物を高分散させたものである。その酸化物担体の機能は単に活性点を高分散させるだけでなく、相互作用により、担体に特徴的な構造、モルフォロジー、配向及び電子状態をもつ活性点も形成され、担体により異なった反応が進行すると考えられる。したがって、より優れた反応性や選択性をもつ新規触媒の開発にはその活性点構造や物性そして担体との相互作用を知ることが不可欠である。しかし、不均一触媒の活性点の多くは高分散状態で長距離秩序構造をもたないため、これまでの構造解析手法ではその活性点構造を明らかにすることは困難であった。一方、XAFS 法は長距離秩序構造をもたない系についても構造の情報を得ることができるため、触媒研究において大きなブレイクスルーを与えてきた¹⁾。

さて、その XAFS 振動強度 $\chi(k)$ は K 吸収端の場合、Eq. 1 に示すように入射 X 線の電場ベクトルと吸収原子と i 番目の散乱原子の結合方向とのなす角度 (θ_i) に依存する特徴を持つ。

$$\chi(k) = \sum_i 3\chi_i(k) \cos^2 \theta_i, \quad (1)$$

ここで、 $\chi_i(k)$ は、 i 番目の結合に付随する XAFS 振動である。粉末触媒を試料とする通常の XAFS 法ではサンプルが等方的であるため、本来 XAFS がもつ角度依存性をフルに活かすことができず、活性点の立体構造や配向を得ることが難しい。一方、規定された表面構造をもつ単結晶基板表面を用い触媒の反応メカニズムを表面科学的手法により考察するモデル触媒の研究が数多く報告されている。こうした酸化物単結晶基板を担体として用いてその表面に触媒の活性点構造を固定化したモデル触媒系を用いると、入射 X 線の偏光方向に対してその基板の方向を変えながら XAFS 測定することができ、Fig. 1 に示すように表面垂直方向及び平行方向の構造情報を分離することが可能となる。特に入射 X 線の電場ベクトルを基板表面に対して垂直方向に向けると基板方向の情報が XAFS に強く寄与

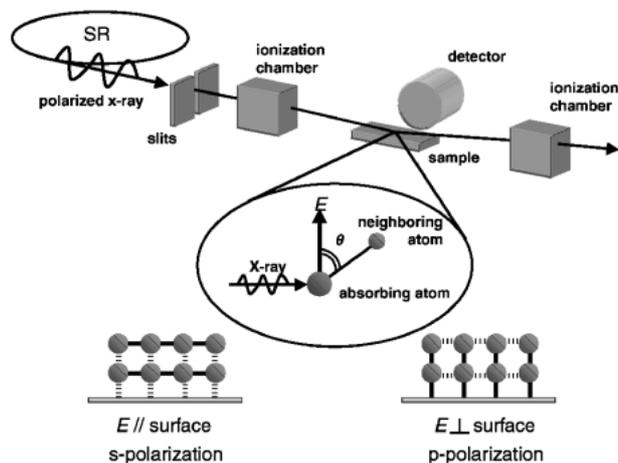


Figure 1. Schematic diagram of PTRF-XAFS; (a) s-polarization ($E // \text{surface}$), (b) p-polarization ($E \perp \text{surface}$) * E : the electric-field vector of the incident X-ray.

するので、活性点と担体との相互作用に関する明確な知見を得ることができる。しかし、担体のモデルとして単結晶基板を用いることで XAFS 測定にいくつか困難が生じる。まず、担体になる単結晶基板は粉末触媒の担体と比べ表面積が非常に小さく、単結晶基板上に固定化される活性点の数は粉末試料に比べ 6~7 桁も小さいため通常の透過法による XAFS 測定はできない。一方、こうした低濃度の表面種を高感度で検出する手法として、蛍光 XAFS 法がある。すなわち、X 線の吸収により生じる電子・正孔対は蛍光過程により緩和される。その際、放出される蛍光 X 線の収量は X 線の吸収量に比例する。さらに、蛍光 XAFS 法は、反応ガス中での測定も可能であるため触媒研究において有力な手法となる。しかし、Cu, Ni, Co, Mo, Rh など実用触媒に用いられる元素は高エネルギー側に吸収端を持つため、通常の蛍光 XAFS 法では、単結晶基板深く X 線が侵入することから弾性散乱が発生しやすくなり、S/B (信号対バックグラウンド比) が極端に悪くなる。そこで、X 線を基板表面に対して臨界角より小さな視斜角で入射し、全反射条件を得ることで、基板内部への浸透が抑えられ、基板から発生する弾性散乱が大幅に低減する²⁾。したがって、これらを組み合わせた Fig. 1 に示すような in-situ 偏光全反射蛍光 XAFS (in-situ PTRF-XAFS) 法は、これまで特定することのできなかった活性

* 北海道大学触媒化学研究センター 〒060-0811 北海道札幌市北区11条西10丁目
TEL/FAX: 011-706-4959 E-mail: wchun@cat.hokudai.ac.jp

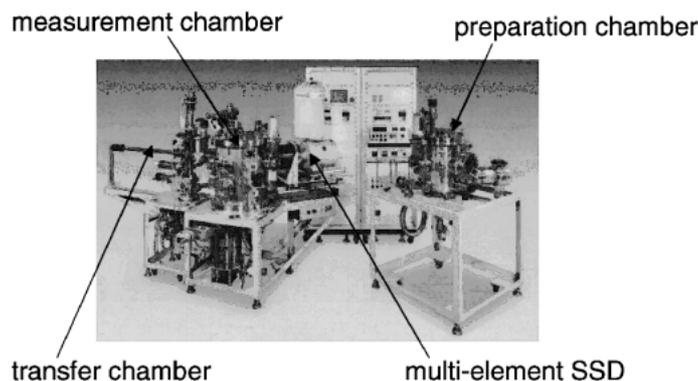


Figure 2. A photograph of the in situ PTRF-XAFS measurement system.

点と担体との相互作用に関する構造情報を与える手法である。以下の章に最近製作した新型 in-situ PTRF XAFS 装置と研究例を紹介する。

2. in situ PTRF-XAFS 測定装置

Fig. 2 に in-situ PTRF-XAFS 測定システムの写真を示す。この測定システムはサンプル作製用, XAFS 測定用, そして搬送用の三つの UHV チャンバーで構成されている。まず, サンプル作製チャンバーは金属, 有機金属錯体, 反応ガスなどの導入機構によりサンプルの作製が可能であり, 作製された試料を LEED, Auger, XPS などの表面科学的手法で評価することができる。ここで作製したサンプルは搬送用チャンバーにより空气中に暴露することなく, 放射光施設の測定ハッチ内にある測定チャンバーまで移動できる。in-situ 偏光全反射蛍光 XAFS 測定用チャンバーには吸収端が 20 keV 以上の高エネルギー側にある元素に対しても全反射条件を満たすことができる UHV 用の高精度の 6 軸ゴニオメーターが装備されている。Fig. 3 に示すように, このゴニオメーターは $\text{TiO}_2(110)$ のように面内異方性表面構造をもつ系においても, 入射 X 線に対して基板の方向を自由自在に変更できるように工夫されている。さらに, 測定チャンバーには多素子 (Ge 19 素子) の Solid State Detector (SSD) を装着して, S/N 比の高い測定ができるように設計されている。このシステムにより, 実触媒系に近い条件で活性点構造また担体との相互作用に関する情報を得るだけでなく, 表面科学的アプローチにより単結晶表面が持つ特異な表面構造を活用することで従来の触媒調製法からは得ることのできない原子・分子レベルで精密に制御された触媒活性点構造調製も期待できる。その他, システムの詳しい仕様に関しては文献を参照していただきたい^{3,4)}。

3. 表面構造の配向性や担体との相互作用に関する研究—「ルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ 上のモリブデン酸化物の構造」担持モリブデン触媒は部分酸化反応や脱硫反応に活性を

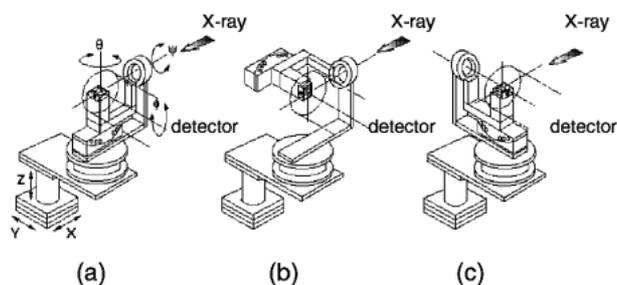


Figure 3. Schematic diagram of the high-precision UHV-compatible six-axis goniometer and its configuration for measurements against three different polarization directions: (a) s-polarization ($E//\text{surface}$), (b) p-polarization ($E\perp\text{surface}$) and (c) the second s-polarization (is polarization) but perpendicular to the direction of (a).

示す触媒であり^{5,6)}, その構造に関しても Raman, UV-Vis, XAFS などによりその集合状態や担持量依存性, 担体依存性などの情報が得られていた⁷⁻¹⁰⁾。しかし, 活性点の形成に密接に関係する担体との相互作用については明確な情報は得られていなかった。そこで, 我々は偏光全反射蛍光 XAFS (PTRF-XAF) 法によりルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ 上のモリブデン酸化物の構造を解明し, 活性点と担体との相互作用を明らかにした¹¹⁾。

モリブデンの X 線の吸収端は 20 keV と高エネルギー側にあり, 全反射角度が 1.7 mrad と非常に浅く, 高精度の全反射角調整が必要である。また, 単結晶基板からのブラッグ反射も発生しやすくなっている。我々は, 超小型の検出器を用いることで, ブラッグ反射光を避け, 蛍光 XAFS を取得した¹²⁾。担体のモデルとして用いたルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ はこれまでに LEED, XPS, MEED, STM, ab-initio calculation など様々な手法により詳しく研究されており, Fig. 4 に示すように $[1\bar{1}0]$ と $[001]$ 方向に対し酸素が並ぶ異方性表面構造をもつことが知られている¹³⁻¹⁸⁾。したがって, 3 つの異なった偏光方向から XAFS の情報を得ることで基板表面上の 3 次元活性点構造や担体との結合情報を明確することができると期待される。そ

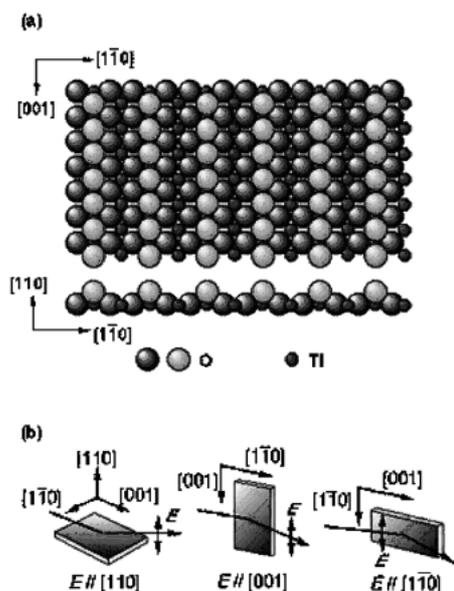


Figure 4. Schematic drawing of TiO_2 (110) surface (a) and arrangement for PTRF-XAFS measurements (b) E : electric-field vector of the incident X-ray.

ここで Fig. 4 のように基板垂直方向 ($E//[110]$) と 2 種類の基板平行方向 ($E//[1\bar{1}0]$ と $E//[001]$) に電場ベクトルの偏光方向をあわせ、3 方向で XAFS の測定を行った。Fig. 5 に 3 方向からの PTRF-XAFS 振動を示す。その結果それぞれの測定方向に対して異なる XAFS スペクトルが観測された。特に $[1\bar{1}0]$ 方向には k が大きいところまで周期の短い振動が観測され、Mo-Mo 結合の存在が示唆された。一方、モリブデン酸化物の酸素はモリブデンと様々な結合距離をもっているため、フーリエ変換してカーブフィティング法により配位数を求め、モデルを推定する従来の解析手法の適用は困難である。そこで我々は既存のモリブデン酸化物の局所構造からモデル構造を作り、多重散乱を考慮した理論計算を行い、その結果と実験結果とを比較することで構造最適化を試みた¹⁹⁾。様々なモデル構造の中で、モリブデンダイマーモデル構造を仮定することで基板平行方向に関して実験結果をうまく再現できるようになり、 TiO_2 (110) 上の $[1\bar{1}0]$ 方向に Mo-Mo 結合をもつ octahedral 構造のモリブデンダイマーが形成されていることがわかった。さらに、担体との結合を反映する基板垂直方向 ($E//[110]$) を再現するために担体原子を計算に加え、いくつか可能なモリブデンダイマーの吸着サイトモデルを仮定し実験結果と比較した。その結果、Fig. 6 のようにちょうどモリブデンダイマー構造を TiO_2 (110) の酸素列を跨ぐようにして基板表面上に配置させると Fig. 5 のようにすべての方向に対して実験結果をうまく再現することができた。このモデルでは Mo-Mo が 0.335 nm で、基板からの高さが 0.220 nm、基板中の Ti との距離 0.296 nm になっている。

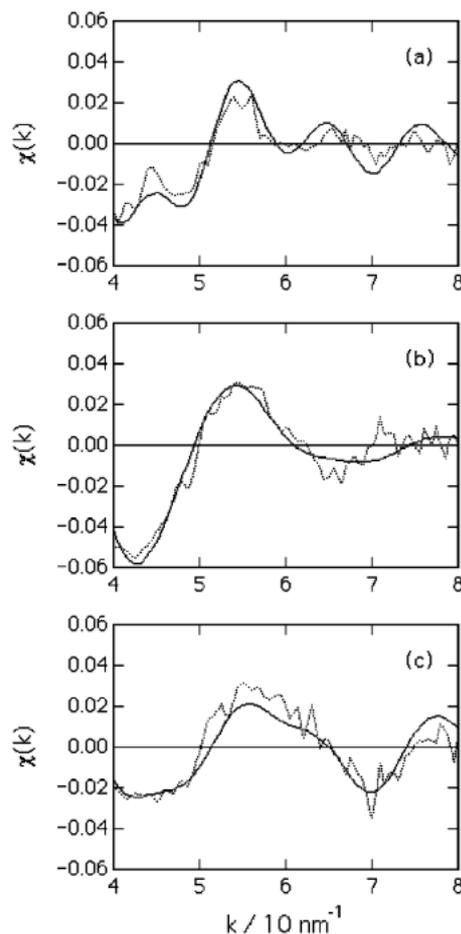


Figure 5. Mo K-edge PTRF-XAFS oscillations of Mo/ TiO_2 (110) (dotted line) and the corresponding FEFF simulations generated from the model structure (solid line): (a) $E//[1\bar{1}0]$; (b) $E//[001]$; and (c) $E//[110]$.

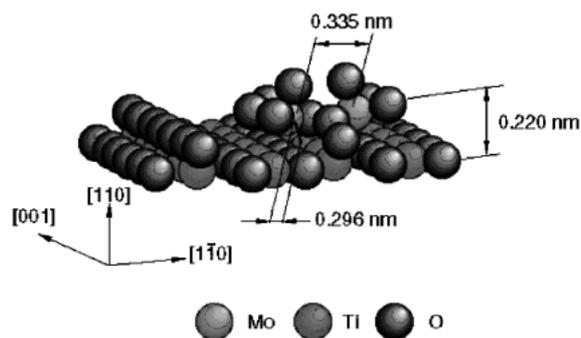


Figure 6. A proposed model structure of Mo oxides on TiO_2 (110).

4. まとめ

以上のように単結晶表面のような平坦な基板をサンプルとし、放射光の持つ偏光特性を生かした偏光全反射蛍光 XAFS 法は、基板上に高分散した触媒活性点の局所立体構造情報を与える唯一手法である。これまで、触媒化学で十分にわからなかった現象、とくに担体-金属相互作用に

新たな知見を与える物と期待される。また、構造のよくわかった単結晶酸化物表面を用いた新規触媒開発にも広く応用されるものと考えられる。

5. 謝辞

本研究成果は、東京大学大学院理学系研究科岩澤康裕教授、高エネルギー物理学研究機構物質構造研究所野村昌治教授との共同研究により得られた物である。また、科学技術振興事業団戦略的基礎研究の金銭的支援を頂いた。ここに改め、感謝を表す。

参考文献

- 1) Y. Iwasawa, ed.: “*X-ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces*”, World Scientific, Singapore, (1996).
- 2) S. M. Heald, E. Keller and E. A. Stern: *Phys. Lett. A* **103**, 155 (1984).
- 3) W.-J. Chun, Y. Tanizawa, T. Shido, Y. Iwasawa, M. Nomura and K. Asakura: *J. Synchrotron Rad.* **8**, 168 (2001).
- 4) Y. Tanizawa, W.-J. Chun, T. Shido, K. Asakura and Y. Iwasawa: *J. Synchrotron Rad.* **8**, 508 (2001).
- 5) D. Vanhove, S. R. Op, A. Fernandez and M. Blanchard: *J. Catal.* **57**, 253 (1979).
- 6) T. Ono, Y. Kubogawa, H. Miyata and Y. Nakagawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 1205 (1984).
- 7) T. Machej, B. Doumain, B. Yasse and B. Delmon: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **84**, 3905 (1988).
- 8) J. C. Volta and J. M. Tatibouet: *J. Catal.* **93**, 467 (1985).
- 9) K. Y. S. Ng and E. J. Gulari: *J. Catal.* **92**, 340 (1985).
- 10) H. Shimada, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura, A. Nishijima, N. Kosugi and H. Kuroda: *J. Catal.* **138**, 746 (1992).
- 11) W.-J. Chun, K. Asakura and Y. Iwasawa: *J. Phys. Chem. B* **102**, 9006 (1998).
- 12) W.-J. Chun, K. Asakura and Y. Iwasawa: *J. Synchrotron Rad.* **3**, 160 (1996).
- 13) V. E. Henrich and P. A. Cox: “*The Surface Science of Metal Oxide*”, Cambridge University Press: Cambridge, 1994.
- 14) B. L. Maschhoff, J. M. Pan and T. E. Madey: *Surf. Sci.* **259**, 190 (1991).
- 15) H. Onishi and Y. Iwasawa: *Surf. Sci.* **313**, L783 (1994).
- 16) H. Onishi, K. Fukui and Y. Iwasawa: *Y. Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 2447 (1995).
- 17) G. Charlton, P. B. Hows, C. L. Nicklin, P. Steadman, J. S. G. Taylor, C. A. Muryn, S. P. Harte, J. Mereer, R. McGrath, D. Norman, T. S. Turner and G. Thornton: *Phys. Rev. Lett.* **78**, 495 (1997).
- 18) M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt and R. D. King-Smith: *Phys. Rev. B*, **49**, 16721 (1994).
- 19) W.-J. Chun: *Doctor Thesis*, The University of Tokyo (1997).