

3B01 NC-AFM 及び STM による CeO₂(111)表面での吸着サイト・吸着分子構造及び新規反応機構に関する研究

(東大院理) ○生井 勝康, 田澤 俊樹, 岩澤 康裕

【序】自動車排気ガス浄化触媒、ガスセンサー、研磨材などの様々な応用範囲を持つ CeO₂は、酸化還元雰囲気に応じて酸素濃度を調整可能な「酸素のリザーバー」として重要な役割を担っている。これまでに、CeO₂(111)表面の原子レベル構造、酸素原子の動的挙動について NC-AFM 及び STM により追跡し、(111)表面で形成される様々な酸素欠陥構造及び酸素欠陥構造に依存した表面酸素原子のダイナミクスについて報告して来た[1]。本研究では、CeO₂ 表面での反応性を検討するため、メタノールと二酸化窒素(NO₂)を酸化状態の異なる CeO₂(111)表面に導入し、吸着構造及び反応性について NC-AFM 及び STM により検討を行ったので、その結果を報告する。

【実験】NC-AFM 及び STM は JEOL 製の JAFM-4500XT を使用し、測定は室温で行った。NC-AFM では、共振周波数 290-350 kHz、バネ定数 20-30 N/m の Si 単結晶カンチレバー(NTMDT 製)を使用し、STM では、電解研磨して先鋭化したタングステン探針を使用した。CeO₂(111)単結晶表面の清浄化は、Ar⁺スパッタリングと真空下、1173 K でアニールするサイクルを繰り返して行った。

【結果と考察】図 1 は、メタノールを 4.5 L 導入した後の原子分解能 NC-AFM 像である。導入前の表面では、周りの酸素原子よりも 0.03-0.04 nm 高く観察される表面水酸基(L)しか見られないが、メタノール導入後の表面では、周りの酸素原子よりも 0.06-0.08 nm 高い新たな protrusion(A, B)も併せて観察された。この protrusion は、露出量

とともに増加しており、酸素欠陥サイトに解離吸着したメキシと考えられる。メキシ種の吸着サイトは最表面の酸素原子に対して three-fold site(A)と on-top site(B)に存在することが分かった。A と B の高さはほとんど同じであり、A のメキシ種は、酸素原子に対する three-fold site の中心が 3 層目の酸素原子であることから、酸素原子側に傾いて吸着しているものと考えられる。図 2 は室温、 1.0×10^{-6} Pa でメタノールを導入しながら CeO₂(111)表面の同一部分を連続観察

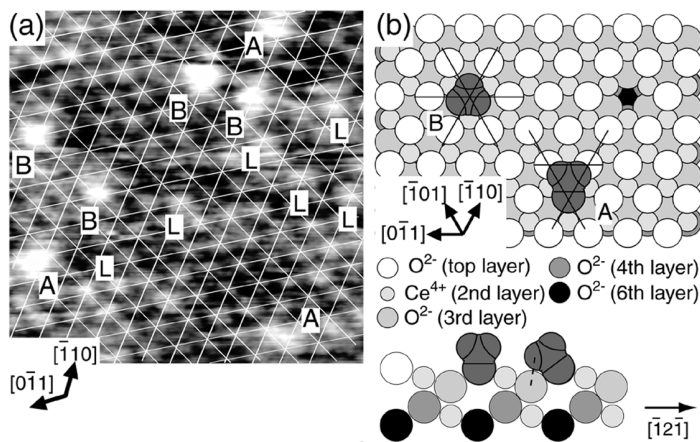


図 1. (a)CeO₂(111)表面に室温で 4.5 L メタノールを露出した後に観察された原子分解能 NC-AFM 像。(5.3 × 5.3 nm², ΔA ~ 6 nm, V_s = -0.677 V, Δf ~ 194 Hz) (b)メキシ種の吸着サイトのモデル。

したときの原子分解能 NC-AFM 像で、メタノールを導入してから、それぞれ、728 秒後、819 秒後に観察されたものである。図の H は、メキシの吸着を示しており、左下の白線で囲まれた部分では、始めメキシの吸着のみが観察されていたが、突然、8 個の酸素原子が抜けた多原子欠陥が形成された(図 2(b))。そのモデルを図 2(c)に示す。これらの欠陥の形成は、吸着メキシが表面酸素により酸化され、ホルムアルデヒドとして脱離するメタノールの脱水素反応であると考えられ、反応は、ある段階を経て形成された酸素欠陥を基点として、連鎖的に進行することが分かった。従来のメタノールの脱水素反応は表面酸素原子の濃度に比例してどこでも平均的に進むと考えられていた解釈とは異なり、反応が開始された部分を基点として連鎖的に進行する新規反応機構で起こることを見出した。

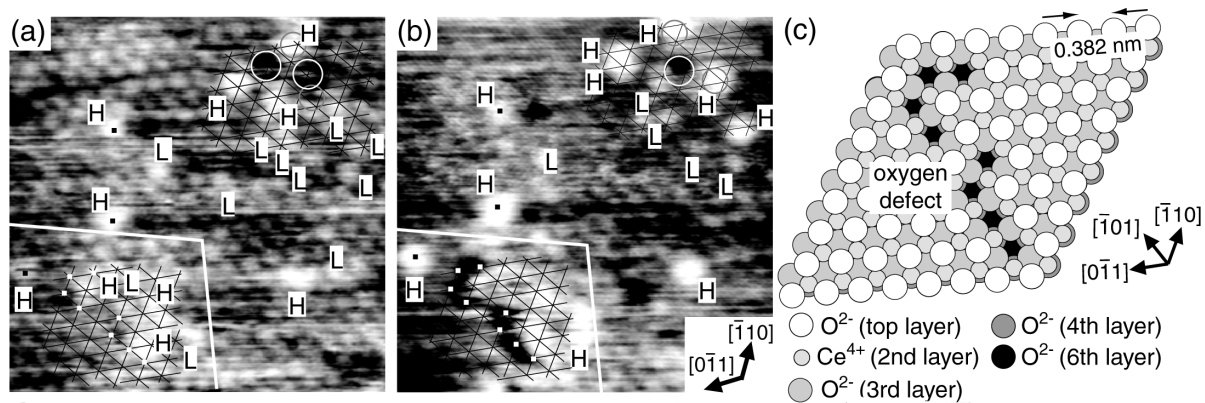


図2. (a)-(b)CeO₂(111)表面に室温でメタノール(1.0 x 10⁻⁶ Pa)を露出しながら同一部分の連続観察を行ったときの原子分解能 NC-AFM 像。(6.5 × 6.5 nm², V_s = -0.667 V, Δf ~ 209 Hz) (c)(b)の多原子欠陥のモデル。

続いて、NO₂との反応性について検討した。表面の酸素欠陥密度が 1.2 × 10¹³ cm⁻²である多原子欠陥の形成された CeO₂(111)表面に、室温、1.0 × 10⁻⁶ Pa で NO₂を導入しながら、同一部分の連続 NC-AFM 観察を行ったところ、NO₂導入前に観察されていた酸素欠陥が埋められ、観察された輝点は周りの酸素原子のコントラストと同じになることが分かった。これは、酸素共存下での同一部分の連続 NC-AFM 観察での結果と一致しており、酸素原子が吸着したものと同定出来る。よって、NO₂は酸素欠陥サイトで一酸化窒素(NO)と酸素原子に解離し、NO が脱離して、酸素原子が欠陥サイトに吸着したと思われる。また、先程と同程度の欠陥密度を持つ CeO₂(111)表面に NO₂を 1.0 × 10⁻⁵ Pa で 27 L 露出後に、原子分解能 NC-AFM 観察したところ、導入前の酸素欠陥密度の減少とともに、高さ 0.13-0.17 nm の protrusion も併せて観察されることが分かった(図3)。この表面を 450 K にアニールすると、protrusion は消失し、観察されなかった。酸化状態の異なる CeO₂多結晶薄膜及び粉末を用いて NO₂との反応性を検討した文献では、室温で NO₂を導入すると、NO₃が形成し、450-600 K で脱離することが報告されている[2]。よって、観察された protrusion は、NO₃であるものと考えられる。

NO₃は2つの表面酸素原子を覆うように観察されており、bridge型に吸着していることから、NO₂は、酸素欠陥サイトに吸着し、隣接した表面酸素原子と反応して NO₃を形成することが示唆された。酸素欠陥のほとんど無い量論組成に近い表面に NO₂を導入しても、導入前と同様に変化しないことから、NO₂の解離吸着及び NO₃の形成はともに酸素欠陥が関与していることが明らかとなった。今後、金属蒸着により Pt を担持した CeO₂(111)表面の構造と吸着分子との反応性について STM、NC-AFM により検討を行う予定である。

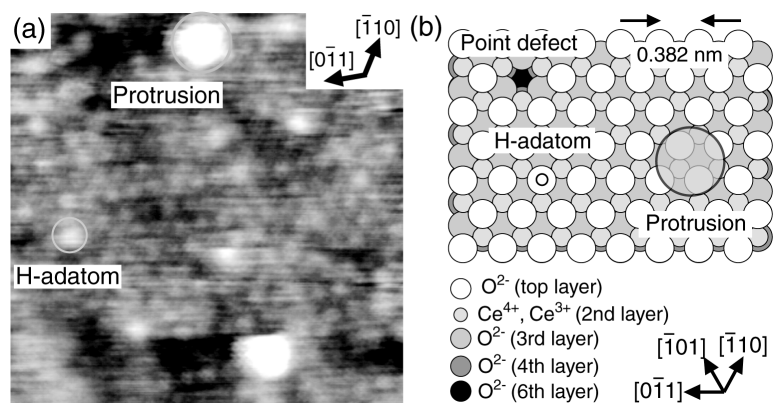


図3. (a)CeO₂(111)表面に室温で27 L NO₂を露出した後に観察された原子分解能 NC-AFM 像。(7.3 × 7.3 nm², V_s = -0.868 V, Δf ~ 142 Hz) (b)形成された NO₃の吸着モデル。

[1] Y. Namai, K. Fukui and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 11666.

[2] J. A. Rodoriguez et al., *J. Chem. Phys.*, **112** (2000) 9929.