

エネルギー分散型表面 XAFS で見える表面反応 —表面キネティクスの直接観測によるアプローチ—

(東大院理) 近藤 寛

【はじめに】

表面反応の特徴は、反応に関わる化学種が凝縮相の表面に繋ぎとめられている点にある。この特徴は、反応種の自由度を低下させると同時に、凝縮相との結合や反応種間の相互作用に基づくある種の構造の形成をもたらし、結果として、一様に分布した粒子どうしがランダムに衝突する単純な反応描像とは異なるキネティクスがしばしば観測される。このような表面反応のキネティクスは、これまで多くの場合、気相の反応種および生成種の分圧の時間変化を追うことによって調べられてきたが、表面反応の理解に極めて重要な反応進行中の表面の状態については明確にわからない場合が多かった。近年、振動分光、二次イオン質量分析法、走査型トンネル顕微鏡 (STM) などの表面手法を用いて、反応が進行する表面を直接調べる研究も行われてきたが、それぞれの手法の制約によって、反応に関わるすべての表面種のキネティクスを定量的に解析している研究例は少ない。我々は、表面種を見分けながらその量を定量的に検出できる表面 XAFS 法を改良して、表面反応の進行をその場観測できる“エネルギー分散型表面 XAFS 法”を開発した。この手法を用いて表面反応のキネティクスを詳細に調べてみると、表面種の構造のダイナミックな変化が表面反応に強い影響をおよぼしている様子が見えてくる。本講演では、Pt および Rh 単結晶表面における典型的な触媒反応について研究した例を紹介する。

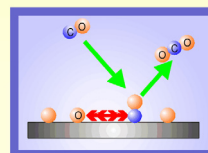
【実験】^{1,2)}

実験は高エネルギー加速器研究機構・放射光研究施設内の軟 X 線ビームライン BL-7A で行った。ある幅にエネルギー分散した X 線を単結晶試料上に一度に照射し、それぞれの照射場所から放出された Auger 電子を空間分解型電子エネルギー分析器で見分けながら二次元検出器上に結像させることによって、Auger 電子収量表面 XAFS スペクトルを得た。これにより、波長掃引することなく、一つのスペクトルを秒オーダーで得ることができるようになった。この方法を使って、反応が進行する表面をリアルタイムで観測する実験を行った。実験にあたり、一方の反応種を先に吸着させておき、もう一方の反応種を気相から導入する“希釈法”によって反応を進行させた。得られた時系列スペクトルから、表面種の吸着量の時間変化、反応速度、反応次数、活性化エネルギーなど反応キネティクスに関する情報を得た。

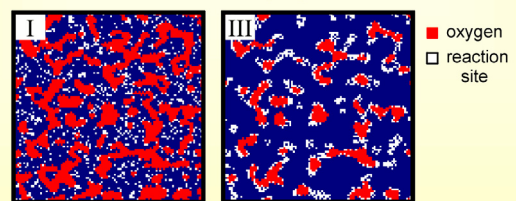
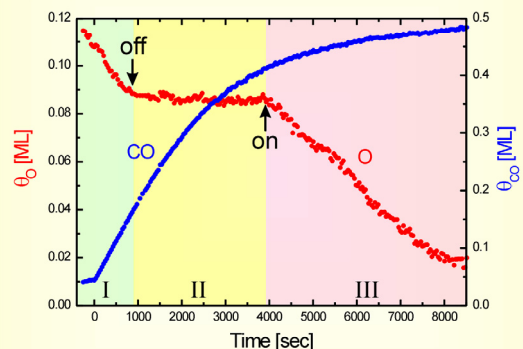
【Pt(111)上のCO酸化反応】³⁾

Pt(111)上に原子状酸素を吸着させておいて、CO を気相から導入すると、吸着したCOは原子状酸素と反応してCO₂に酸化され脱離する (図 1 上)。Pt(111)上の原子状酸素は、350 K以下でアイランドを作ることが知られており、この温度領域での反応はアイランドの縁で進むことが報告されている。この反応を我々の手法で調べた結果の一例を図 1

図1: Reaction path switching of CO oxidation on Pt(111)



酸素を前吸着させたPt(111)面にCOを導入するとCO₂が生成する(左)。
反応中の表面の酸素の消費は、一旦、停止し、しばらくして再開する(中)。
シミュレーションは反応停止の前後で反応サイトが異なることを示す(下)。



Monte Carlo Simulations

中に示す。面白いことに、COを一定圧で導入しているのに、反応の進行（酸素の減少(赤線)）が一旦停止し、しばらく反応が進まない時間を経て、再び開始するという奇妙な振る舞いを示す。反応領域 IとIIIを詳しく解析すると、反応次数や活性化エネルギーが異なっていることがわかった。したがって、異なる反応パスが反応停止期を挟んでスイッチしている。これらの二つの反応パスは、図1下のMonte Carloシミュレーションに示すように、Iが酸素アイランドの外で孤立して拡散している酸素による反応で、IIIが酸素アイランドの縁で起こる反応に対応していると考えられる。後者は、酸素アイランドの周りを完全にCOが埋め尽くして初めて反応が開始する。反応が停止している領域IIは、孤立酸素種がIの反応で完全に消費された後、IIIの反応が開始するのに必要なCO飽和条件が満たされるまでの期間に対応している。反応種自身が作るナノスケールの構造の変化に応じて反応パスが変わるような例と言える。

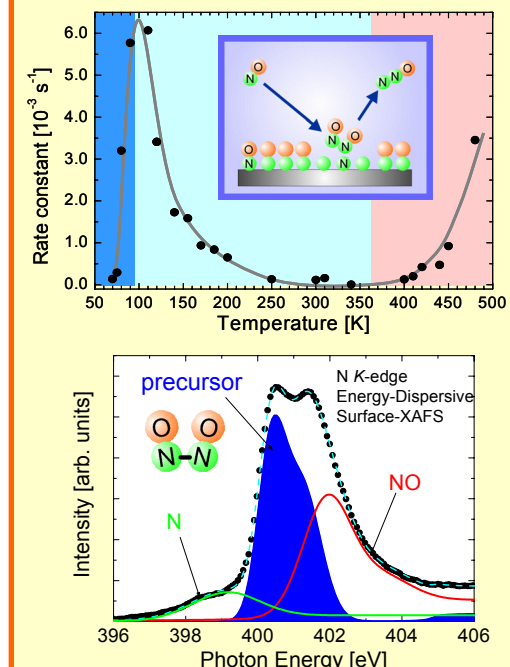
【Pt(111)上のH₂O生成反応】⁴⁾

Pt(111)上に原子状酸素を吸着させておいて、水素を気相から導入すると水が生成する。生成した水が脱離しない 170 K 以下に表面温度を保つと、水が酸素と反応して OH を生成し、OH が水素と反応してまた水を作るという自己触媒サイクルが回りだす。この反応の進行に伴って、本来このような低温では拡散しないはずの表面 OH がメゾスコピックスケールで伝播する様子が STM によって観察されている。反応によって駆動される物質移動と自己触媒反応がどのようにミクロスコピックに絡み合っているのかを調べるために、この触媒反応に含まれる素反応のキネティクスを我々の方法で解析し、それによって得られた素反応の速度定数を用いて Monte Carlo シミュレーションを行った。その結果、STM で観察された表面 OH の伝播と水生成反応全体のキネティクスを再現するためには、自己触媒サイクルの素反応と水の拡散に加えて、水から OH への水素原子移動過程が重要であることがわかった。

【Rh(111)上のN₂O生成反応】

Rh(111)上に原子状窒素を吸着させておいて、NOを気相から導入すると、350 K以下では、吸着したNOは原子状窒素と反応しN₂Oとして脱離する。この反応のキネティクスを調べてみると、明確な反応誘導期があり、基板に吸着したNOが完全に飽和しないと反応が開始しない。しかも、図2上に示すように、反応速度定数の温度依存性が不思議な挙動を示す。通常、温度とともに増加していく反応速度が、100 K付近を境に減少に転じる。このように、見かけ上、負の活性化エネルギーを示す反応は、反応プリカーサーが関与するメカニズムで説明される。反応中の基板温度を下げ、このプリカーサーを捉えることを試みたところ、図2下に示すように、NとNOに加えてNOダイマー(N₂O₂)に帰属される成分が観測されることがわかった。このNOダイマーは、図2上挿入図に模式的に示すように、1層目を完全にNとNOが埋めてから2層目に生成するので、この反応の特徴である誘導期と負の活性化エネルギーは、2層目に生成するNOダイマーが反応プリカーサーとして機能していることで説明される。1層目に先に吸着したNOは反応には直接関与せず、後続のNOがプリカーサーを作るための反応場を形成している。

図 2: Precursor-mediated reaction for N₂O formation on Rh(111)



【参考文献】 [1] K. Amemiya et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **124**, 151 (2002). [2] H. Kondoh et al. *Physica Scripta* **T115**, 88 (2005). [3] I. Nakai et al. *J. Chem. Phys.* **121**, 5035 (2004); *ibid.* **122**, 134709 (2005). [4] M. Nagasaka et al. *J. Chem. Phys.* **119**, 9233 (2003); *ibid.* **122**, 204704 (2005).