

# 新しい表面構造解析法の開発

朝倉 清高

北海道大学触媒化学研究センター 教授

## 1. 序

原子分子レベルで反応を制御し、選択性 100%、転換率 100%の完全触媒を構築するためには、表面化学プロセスが起こっている状況で、原子・分子の動きを直接捕らえ、プロセス全体を支配する素過程を解明することが必要である。STMをはじめとする走査探針法 (SPM)の著しい進歩により、表面の原子 1 つ 1 つを捕らえることが可能になった。一方化学プロセスを理解するためには、表面の原子、分子の電子状態、化学結合などを *in-situ* 条件下で捕らえることがさらに必要となる。そこで、本研究では、化学プロセスの進行中の *in-situ* 条件下で表面の化学プロセスを捕らえることができる新しい表面解析法を開発を行った。その一つは、表面の化学プロセスの動的過程を直接可視化して、表面ダイナミクスを明らかにできる可能性をもつ XPEEM(X 線光電子放出顕微鏡)法の開発である[1]。もう一つは、表面に高分散し、長距離秩序を有しない触媒活性点の立体構造を決定することのできる偏光全反射蛍光 XAFS 法である[2]。本講演では、2 番目の偏光全反射蛍光 XAFS 法についてその詳細を述べる。

## 2. 偏光全反射蛍光 XAFS 法とは

従来の表面構造解析法は回折法を用いるため、長距離秩序を有した試料に限られてきた。一方、実際の触媒反応は、規則正しく配列した結晶表面原子で起こると言うよりも、格子欠陥や表面に導入された微量の金属あるいは金属酸化物上で起こるため、回折法による研究には限界がある。一方、XAFS(X 線吸収微細構造)分光法は、X 線の光電子吸収現象を利用しているため、対象に長距離秩序を要求せず、X 線吸収原子周辺の局所構造を 0.01 nm 以下の精度で決定できる特徴をもつ手法である。さらに、偏光した光を用いた場合、式(1)に示すように 偏光方向に向けた結合情報を選択的に抽出できる特徴をもつ。[2]

$$\chi(\mathbf{k}) = 3 \sum \cos^2 \theta_i \cdot \chi_i(\mathbf{k}) \quad (1)$$

(ここで、 $\chi(\mathbf{k})$ ,  $\chi_i(\mathbf{k})$ ,  $\theta_i$  はそれぞれ、XAFS 信号、i 番目の結合に由来する XAFS 信号および偏光方向と結合方向のなす角度である。)

従って、平坦基板上に触媒活性構造をのせ、偏光方向を変化させて、XAFS を測定すると基板に対して垂直および水平方向の情報を引き出すことができ、触媒活性構造の立体構造解析が可能となる。しかしながら、表面第一層に存在する活性種の数  $10^{14-15} \text{ cm}^{-2}$  と濃度が小さい上、X 線は物質透過能力が高いため表面以外のバルク情報を多く含むので、一般の XAFS 法は、S/B 比(Surface to Background 比)が著しい小さな手法となる。こうした困難を克服するため、我々は、全反射蛍光法を適応した。すなわち、X 線を基板表面すれすれ

の角度で入射させることにより、全反射が起こるが、この時に X 線の物質内部浸透距離は数 nm と小さくなるため、表面敏感性を格段に向上させることができる。さらに、サンプルを透過してきた X 線強度から吸収量を測定する代わりに、X 線により励起されて放出される蛍光 X 線を検出することで、高感度でかつ表面に微量にしか存在しない活性種の XAFS を検出することが可能となる。この手法を我々は偏光全反射蛍光 XAFS 法と名付け開発を進めてきた。本研究ではより一般的な手法とするため、図 1 に示す新しい装置の製作を行った[3]。この装置の特色は、以下の点にある。

- 1 多素子検出器の利用により蛍光の高効率検出を可能にした点
- 2 コンピュータコントロール化して、全反射条件を容易かつ再現性良く設定できる点
- 3 超高真空から常圧まで測定雰囲気を変化させることができる点
- 4 従来の表面科学的手法との複合化
- 5 コンパクトかつ安価な製造を目指した点

われわれは、偏光全反射蛍光 XAFS 法を触媒的に興味ある系に適応し、その活性点の立体構造を明らかにした。

### 3. Mo/TiO<sub>2</sub>(110) 表面への応用

SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> などの酸化物に担持した Mo 酸化物

は選択酸化反応や脱硫反応に用いられる代表的な触媒であり、担体によって、構造や触媒作用が異なることが知られている。我々は、Mo を MgO(100), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), TiO<sub>2</sub>(110) に担持して、その表面でどのような構造が安定化するかを調べた。その結果、MgO では、MoO<sub>4</sub> 型の正四面体構造、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では、四角錐型にひずんだ八面体構造で存在することを見いだした。[4] 特に TiO<sub>2</sub>(110) では、2 つ Mo 八面体ユニットが辺共有し、その Mo-Mo 結合が [1  $\bar{1}$  0] 方向に配向したダイマー構造で存在することを見いだした。[5] このダイマー構造は、エタノールと反応させると壊れ、Mo-O-Mo が反応に関与していることが示唆された。[6]

### 4. Cu/TiO<sub>2</sub>(110) 表面への応用

Mo/TiO<sub>2</sub>(110) を Mo(CO)<sub>6</sub> に還元により製作した場合、ダイマー構造ではなく、低価数の一次元 Mo 鎖が、[001] 方向に形成されることを見いだした。[7] このように、調製条件や酸化還元条件を選ぶことで、担持された化学種の配向を制御できることは興味深い。そこで、金属種を還元的雰囲気中で調製し、一次元のナノワイヤーが TiO<sub>2</sub>(110) に生成されることを期待し、Cu(DPM)<sub>2</sub> 錯体を TiO<sub>2</sub>(110) 表面にのせ、低温で還元し、偏光全反射蛍光 XAFS を水素共存下で測定した。[8] 図 2 に TiO<sub>2</sub>(110) 表面に担持し、363 K で還元した Cu 種の XAFS 振動を示す。期待通り、強い偏光依存性をもつスペクトルが得られ、特に [001] 方向の高波数側の振動は、Cu-Cu の存在を示唆している。これを詳細に解析すると、Cu 1 次元

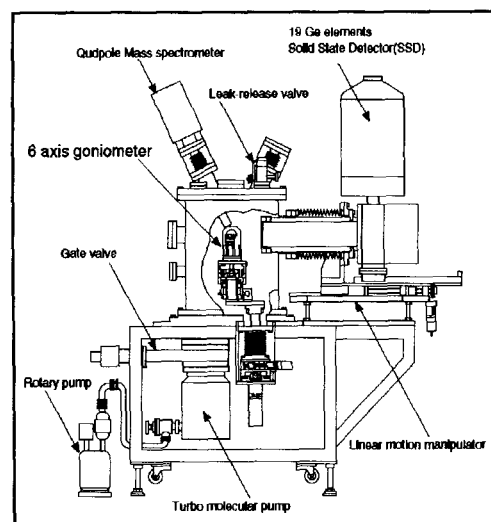


図 1 偏光全反射蛍光 XAFS 測定チャ

鎖というよりも 図3に示すような配向したトライマー構造でTiO<sub>2</sub>表面にのっているモデルがもっとも実験値とよい一致を示した。

## 5. 結論

以上のように偏光全反射蛍光 XAFS 法は、これまでの表面科学の手法と異なり、長距離秩序を必要とせず、活性点周辺の局所立体構造を決定できる強力な手法であり、今後さらに表面化学プロセス解明に威力を発揮するものと期待される。

- 1 Yamaguchi, Y.; Takakusagi, S.; Sakai, Y.; Kato, M.; Asakura, K.; Iwasawa, Y. *J.Mol.Catal.* **1999**, *141*, 129-137. Takakusagi, S.; Kato, M.; Sakai, Y.; Fukui, K.; Asakura, K.; Iwasawa, Y. *J.Microscopy* **2000**, *200*, 240. 岩澤、朝倉、境、嘉藤, 特開2000-215840、215841、215842
- 2 Shirai, M.; Iwasawa, Y. in *XAFS Application to Catalysis and Surface*; Iwasawa, Y., Ed.; World Scientific: Singapore, **1996**; pp 332. Asakura, K.; Chun, W.-J.; Iwasawa, Y. *Topics in Catal.* **2000**, *10*, 209-219. Asakura, K. *Hyomen Kagaku*, **2000**, *21*, 294-299.
- 3 朝倉、田、野村、岩澤、宮本、小野、特開2001-033403、033357.
- 4 Asakura, K.; Ijima, K. *J.Electrospectro* **2001**, *in press*.
- 5 Chun, W.-J.; Asakura, K.; Iwasawa, Y. *J.Phys.Chem.* **1998**, *102*, 9006-9014.
- 6 Yamaguchi, Y.; Chun, W. J.; Suzuki, S.; Onishi, H.; Asakura, K.; Iwasawa, Y. *Res.Chem.Intermed.* **1998**, *24*, 151-168.
- 7 Asakura, K.; Chun, W.-J.; Iwasawa, Y. *J.J.Appl.Phys.* **1999**, *38 Suppl. 38-1*, 40-43.
- 8 Tanizawa, Y.; Chun, W. J.; Shido, T.; Asakura, K.; Iwasawa, Y. in *Studies Surf. Sci. Catal*; Elsevier: Amsterdam, **2001**; Vol. 132; pp 757.

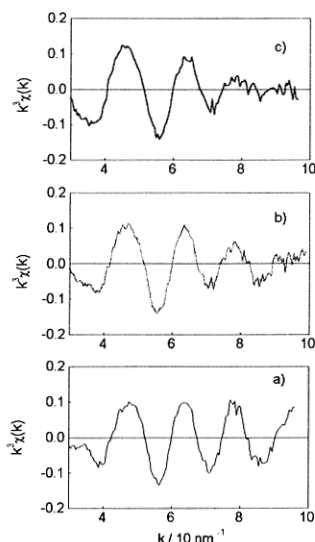


図2 偏光全反射蛍光 XAFS a) [001]  
b)[1 $\bar{1}$ 0], c) [110]

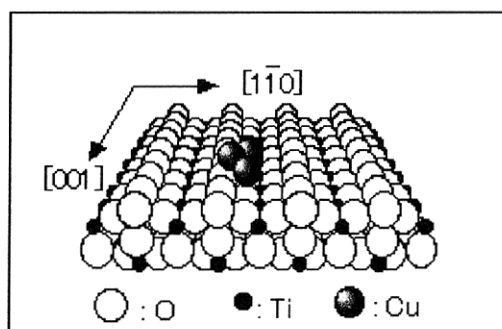


図3 TiO<sub>2</sub>(110)表面の Cu トライマーのモデル構造