

極低温 Pt(997)における酸素分子の吸着状態：内殻光電子分光による研究 Adsorbed states of O₂ on Pt(997) at low temperature studied by core-level photoelectron spectroscopy

吉信淳*, 則武宏幸, 清水皇, 小板谷貴典, 塩澤佑一朗, 向井孝三, 吉本真也
東京大学物性研究所, 〒277-8581 柏市柏の葉 5-1-5

J. Yoshinobu*, H. Noritake, S. Shimizu, T. Koitaya, Y. Shiozawa, K. Mukai and S. Yoshimoto
ISSP, Univ. of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, 277-8581, Japan

1 はじめに

様々な触媒反応の中でも白金表面における化学反応は極めて重要である。例えば、三元触媒におけるCOや炭化水素の酸化反応では、白金表面における酸素分子の吸着と解離が重要な役割を果たしている[1]。極低温のPt(111)における酸素分子の吸着状態について、いくつかの研究がなされている[2-5]。X線光電子分光を用いた研究によると、25KのPt(111)表面では物理吸着したO₂が観測される[3]。50Kに加熱すると、物理吸着O₂は化学吸着状態Iになる[2, 3, 5]。化学吸着状態Iは超酸化物(O₂⁻)と考えられている。さらに100Kに加熱すると、一部の酸素分子は脱離し[3]、残った酸素分子は化学吸着状態IIに変化する。これは過酸化物(O₂²⁻)と考えられている。このようにPt(111)表面における酸素分子の吸着と解離は、いくつかの前駆状態を経由して進行する[2-5]。

金属表面のステップサイトは、電子状態がテラスサイトとは異なるため、分子に対して特異的なサイトになりうる。金属のステップでは、Smoluchowski効果すなわちステップ上端からステップ下端への電子移動が起こることが予測されている[6]。本研究では、低温領域におけるPt(997)表面での酸素分子吸着状態と表面電子状態を、高分解能内殻光電子分光により研究した。

2 実験

高分解能内殻光電子分光測定は、PFのBL13に持ち込み設置した超高真空チェンバーで行った。光電子分光はSPECS社のPhoibos100電子分光器で測定した。測定した内殻準位と光エネルギーは以下の通りである：O 1s (650 eV), Pt 4f (130 eV)。電子の結合エネルギーはそれぞれの光エネルギーで測定したフェルミ準位をゼロとした。

Pt(997)単結晶試料は、液体ヘリウムおよび液体窒素で冷却した。試料背面のタンングステンフィラメントにより試料を加熱し、温度は試料にスポット溶接したK型熱電対で測定した。絶対温度の較正は、試料表面に吸着させたXeの脱離スペクトルを参照した[7]。

Pt(997)単結晶表面はNeイオン・スパッタリングとアニーリング、および酸素吸着・加熱処理で作製した。Pt(997)清浄表面は光電子分光と低速電子回折(LEED)で確認した。20KのPt(997)表面に気体O₂を導入した。

3 結果および考察

本レポートでは0 1sの結果について簡単に報告する。Figure 1は、20KのPt(997)表面にO₂を吸着させた時のO 1s XPSスペクトルであり、下から上へ露出量が多くなっている。露出量が少ない時は、分子状化学吸着状態Iの非対称なピークが530.5 eVに観測される[3]。O₂の露出量を増やしていくと、この化学吸着状態Iのピークは飽和し、新たに534.5 eVと536.6 eVに2つのピークが観測される。これらは物理吸着した常磁性O₂に由来するダブルピークである[3, 8, 9]。これらの物理吸着に由来するピークは、露出量が増すとともに単調に増加する。

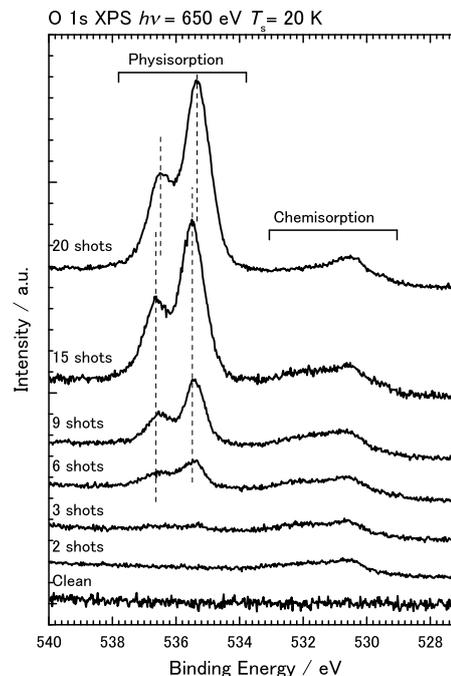


Figure 1 O 1s XPS spectra of O₂ on Pt(997) at 20 K as a function of exposure.

Figure 2 は、20 K の Pt(997) に O_2 分子を多層吸着させた表面を、それぞれ示した温度まで加熱し、再び 20 K に冷却して測定した O 1s の XPS スペクトルである。32 K に加熱後、2 層目以上の酸素分子は脱離することが過去の昇温脱離実験により分かっている。単層の物理吸着 O_2 に由来するピークが 535.4 eV と 536.5 eV に観測された。このことから、Figure 1 の実験条件では、物理吸着 O_2 種は初期から 3 次元的に凝集していると考えられる。62 K に加熱後、物理吸着 O_2 のピークは消失し、化学吸着 I のピーク (530.5 eV) が増加した。このことから、単層物理吸着 O_2 のうち一部は脱離し、残りが化学吸着状態 I に変換したと考えられる [3, 5, 11]。140 K に加熱すると、529.5 eV に新たなピークが出現する。このピークは、分子状化学吸着 II の状態で、過酸化物と帰属されている [3, 5]。さらに、183 K まで加熱すると、昇温脱離の結果から [10, 11] 一部が脱離し残りの酸素分子は解離して原子状酸素になっていると考えられる。よって、529.6 eV に観測されたピークは Pt(997) 表面に化学吸着した原子状酸素と帰属できる [3, 5]。

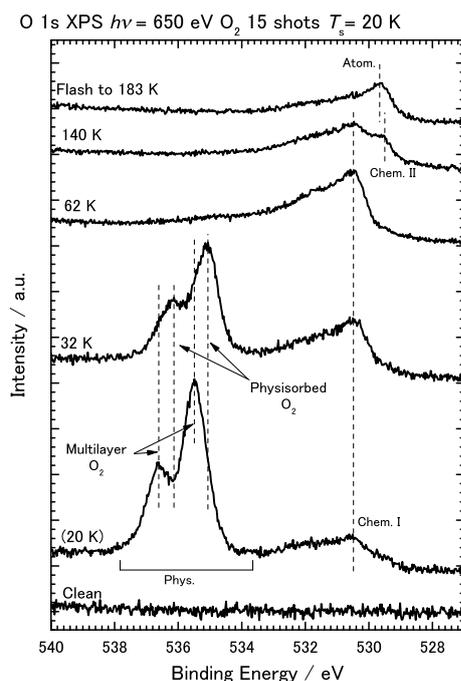


Figure 2 O 1s XPS spectra of the Pt(997) surface exposed at 20 K and subsequently heated to indicated temperatures.

4 まとめ

以上のことから、20 K の Pt(997) ステップ表面では、吸着初期から分子状化学吸着状態が出現することがわかった。Pt(111) 平坦表面では、20 K では物理吸着状態のみ観測され化学吸着状態は観測されない。Pt(997) ステップ表面の(111)テラスに入射した

酸素分子は物理吸着状態だと考えられるが、吸着エネルギーを散逸する間に分子は表面拡散し、ステップに到達すると化学吸着状態になると考えられる。つまり、中性的な物理吸着状態から超酸化物状態への変換がステップサイトでは容易に起こることが分かった。

謝辞

BL13 アンジュレータービームラインの整備と極低温冷却実験で、PF スタッフの方々、特に間瀬一彦准教授には大変お世話になりました。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] D. Chatterjee et al., *Farad. Discuss.* **119**, 137 (2002).
- [2] W. Wurth et al., *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2426 (1990).
- [3] C. Puglia et al., *Surf. Sci.* **342**, 119 (1995).
- [4] B. C. Stipe et al., *J. Chem. Phys.* **107**, 6443 (1997).
- [5] Y. S. Kim et al., *J. Chem. Phys.* **133**, 034501 (2010).
- [6] R. Smoluchowski, *Phys. Rev.* **60**, 661 (1941).
- [7] H. Schlichting and D. Menzel, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2013 (1993).
- [8] A. Nilsson et al., *Phys. Rev. Lett.* **68**, 982 (1992).
- [9] H. Tillborg et al., *Surf. Sci.* **295**, 1 (1993).
- [10] T. Yamanaka et al., *Surf. Sci.* **349**, 119 (1996).
- [11] W. Widdra et al., *Phys. Rev. B* **57**, 4111 (1998)

* yoshinobu@issp.u-tokyo.ac.jp