

PEEM による触媒反応の研究

朝倉清高 (北海道大学触媒化学研究センター)

序

均一構造からなる表面においてすら、化学反応は均一に進行するとは限らない。まして、触媒のようなさまざまな構造からなる表面においては、それぞれの構造で起こる化学過程が物質移動やエネルギー移動を通じて相互作用しあい、特異な化学反応が起こっている。したがって、表面の各構造の化学過程をリアルタイムで追跡する事が必要になる。これを達成するための物理的手法には、表面の各部位を選別できる**位置分解能**、その各部位で起こる出来事を時々刻々追跡できる**時間分解能**および各部位の化学組成を分析できる**エネルギー分解能**の 3 つの分解能が要求される。さまざまな手法がある。ここでは、そのひとつの可能性である エネルギー選別 X-ray 光放出電子顕微鏡法 (EXPEEM) について、取り上げ、その可能性を議論したい。

PEEM

PEEM (Photoemission electron microscopy) は、表面に光を照射し、放出される光電子を用いて拡大投影し、表面の顕微像をリアルタイムで得る手法である。Ertl, Rotermund, Engel らは、PEEM を使い、CO 酸化反応に伴って Pt 単結晶上に発生する濃度の時空間パターンのリアルタイム観察を行っている[1]。分解能は 100nm と低いものの、ビデオレートの時間分解能(数 10ms)と 10^{-4} mbar 台のガス共存下での化学反応追跡が可能に特徴をもち、拡散と反応が複雑に入り組んだ表面現象を画像化することで、表面研究の新しい切り口を与えた。また、Au, Pd, Ti 等で不均一に表面を修飾すると、その形に応じ表面の時空間パターンがさまざまに変化する。たとえば、Au を Pt(100)表面につけると酸素ドメインの空間の広がる速度が著しく変調を受ける。したがって、清浄な Pt(100)から Au で修飾した Pt(100)に酸素ドメインが広がっていくとき、その広がる方向はこの二つの境界領域で屈曲する。その屈曲の角度は、光学の snell の法則を満たしている[2]。これは、反応に伴い発生する酸素ドメインのパターンが非線形波動方程式と同じ形を持つ反応方程式と拡散方程式の連立方程式の解として与えられるため、ドメインの広がり方が波と同じ規則に従うためである。

放射光と PEEM

PEEM 法は、通常重水素や水銀ランプ等の紫外線を光源としており、飛び出す電子の量は仕事関数により決まるため、仕事関数の分布を画像化している。したがって、具体的な化学物質との対応は簡単な系でないとなかなか分からない。一方、放射光を用いると、放射光の波長可変性を利用すれば、元素特異性をもつ内殻軌道を選択的に励起することができるので、特定元素の吸収端直上に波長を合わせて、像をとると元素分布に対する画像をえることができる。また、化学シフトにより吸収端のエネルギーが変化する事を利用する

と、状態の異なる原子の像として、その濃淡を表す事ができ、まさにリアルタイムで元素の空間分布を測定する事ができるようになる。

しかし、ひとつのビームラインで全ての元素の吸収端を網羅しきる事は難しい場合もある。また、吸収端直上の光電子は脱出深度も深いので必ずしも表面敏感にならない。また実験室の固定波長 X 線に応用することも難しいと言う問題点がある。

EXPEEM(Energy filtered X-ray photoemission electron microscopy)

そこで、私たちは、固定した X 線波長を用いて、飛び出してくる光電子を分光するエネルギー選別 XPEEM (EXPEEM) 法による表面観察に取り組んでいる。図 1 に EXPEEM 法の概略図を示した。PEEM 装置にエネルギー分析器をつけたのが特徴である。エネルギー分析器としては、半球型が普通用いられるが、ここでは、ウィーンフィルターを用いている。ウィーンフィルターの特徴は、光軸を直線上にとる事ができるので、設定が容易である事。高次収差を除ける可能性を持つことである。しかし、

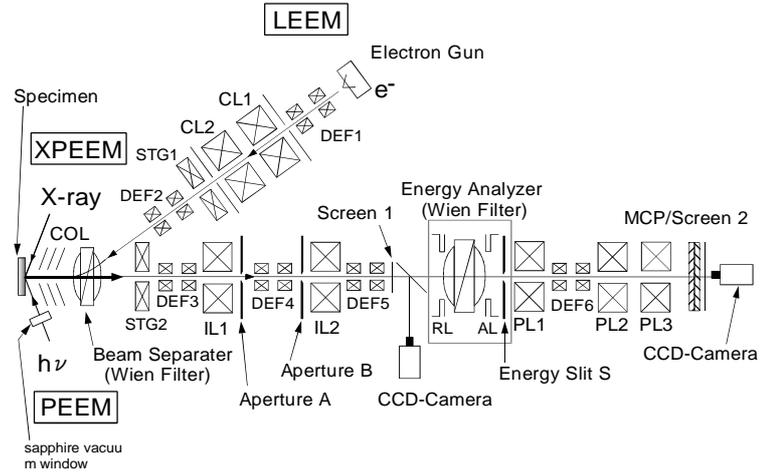


図 1 EXPEEM の概念図

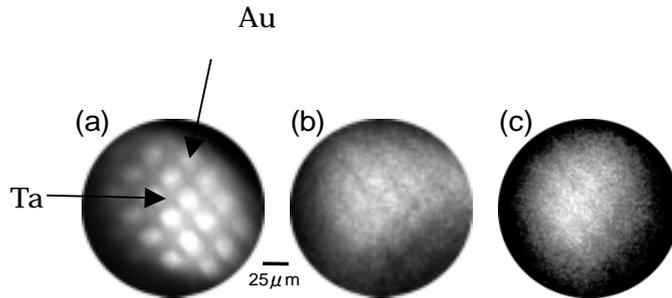


図 2 Ta 基板上的 Au アイランドの EXPEEM 像 (a) $E_{kin}=0\text{eV}$; $E_{kin}=60\text{ eV}$; (c) $E_{kin}=102\text{ eV}$.

感度が低いことが欠点と考えられており、EXPEEM 法としての利用はほとんど例がない。BL11B の Bending magnet beam line において、Ta 基板に Au のアイランドをつけ Au、Ta それぞれの光電子ピークをウィーンフィルターで選別して、結像することに成功した。その結果を図 2 に示す。図 2b は Au の光電子を用いて、図 2c は Ta の光電子ピークを用いて結像したものである。図 2b で明るかった Au のアイランドが図 2c では暗くなっている³。

将来の PEEM 利用

実験室の X 線の改良と XPEEM 装置の改良により、100nm レベルの分オーダの像を実験室レベルで取得することが今後、容易にできるであろう。しかし、それ以下の空間分解能

と時間分解能を達成するためには、やはり放射光が必要である。高輝度光源を利用することは、nm 領域に高い flux を集中させる事になるので、PEEM の結像には有利であろう。これにより nm のサブミリ秒の実験も現実味を帯びてくる。拡散や相転移といった現象を理解するには、この程度のオーダの時間、空間分解能で十分と考えられる。たとえば、それぞれ異なるサイトが異なる活性を示し、物質の移動により、その二つのサイトが結びつき、新しい活性を示すことがある。その一例は $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 触媒である。Mo サイトで炭化水素が活性化され、そこへ、 Sb_2O_4 サイトで活性化された酸素がやってきて、反応する。その結果、部分酸化物であるアクロレインが選択的に生成するといわれている[4]。酸素の流れや反応物の流れを調べることで、この機構解明と制御法の確立が成し遂げられると期待される。

しかし、さらに高分解能を追求し、表面現象を原子レベルで追跡するには、この XPEEM に代わる新しい原理に基づく手法が必要となるだろう。

-
- [1] Rotermund, H. H.; Engel, W.; Kordesch, M.; Ertl, G. *Nature* **343**(1990) 355.
 - [2] Asakura, K.; Lauterbach, J.; Rotermund, H. H.; Ertl, G. *Surf.Sci.* **374**(1997) 125.
 - [3] Yasufuku, H.; Ohminami, Y.; Tsutsumi, T.; Asakura, K.; Kato, M.; Sakai, Y.; Kitajima, Y.; Iwasawa, Y. *Chem.Lett.*, (2002)842.
 - [4] Delmon, B.;Froment, G.F. *Catal.Rev.*, **38**(1996)69.