

軟 X 線 in-situ/ オペランド光電子分光による触媒解析

近藤 寛¹, 吉信 淳², 小澤健一³, 間瀬一彦⁴

¹慶應義塾大学理工学部, ²東京大学物性研究所, ³東京工業大学理学院, ⁴KEK 物質構造科学研究所

Analysis of catalysis by soft-x-ray in-situ/operando photoelectron spectroscopy

Hiroshi KONDOH¹, Jun YOSHINOBU², Kenichi OZAWA³, Kazuhiko MASE⁴,

¹Department of Chemistry, Keio University, ²The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

³Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, ⁴Institute of Materials Structure Science

Abstract

2015 年から 2018 年にかけて 3 年の間、S2 課題「先端軟 X 線分光の融合による活性触媒の電子状態と反応活性に関する研究」を実施した。本課題では BL-13B の 3 つの光電子分光エンドステーションによる in-situ/ オペランド計測をベースにして、触媒過程の物理化学的理解を深めるための方法論を開拓することを目的とし、幾つかのよく知られた触媒反応のメカニズムを解明することに取り組んだ。本稿では、その代表的な成果を紹介する。

1. はじめに

触媒を制御された環境下でその場測定する in-situ 解析は触媒を調べるうえで非常に有用である。その中でも、反応が進行する条件下でその場測定するオペランド計測は、近年、反応機構を調べるアプローチとして盛んになっている。軟 X 線を励起光源とする光電子分光は、触媒と反応種の両方を表面敏感に観測できるプローブとして有用であるが、これを用いた in-situ/ オペランド計測も世界の放射光施設で活発に行われるようになってきている。そのような中で、私たちの研究グループは、軟 X 線光電子分光 (XPS) による in-situ/ オペランド計測を触媒解析に真に活かすためには、どのような解析を行うのが効果的か、という問題意識を持って、4 年前に S2 課題を提案させていただき、BL-13B で研究を行ってきた。

私たちが立ち上げた BL-13B の 3 つの光電子分光エンドステーションを改良しながら取り組んだ触媒の解析は、次の 3 つのアプローチである。①モデル触媒作製による in-situ 解析、②電子・反応物性相関解析、③反応条件下の触媒解析。これらに共通した in-situ 解析を活かして、触媒の構造と電子状態および反応種の吸着挙動が触媒反応にどのように繋がるかを明らかにすることを目指した。対象とした触媒は、水素化触媒、光触媒、排ガス触媒、エポキシ化触媒の 4 種類であり、どの触媒も長年にわたり研究が重ねられている重要な触媒である。3 年間の研究期間で、上記の 3 つのアプローチのそれぞれが触媒解析において有用であることを実証できたと考えている。本稿では、それらによって明らかになった成果の中から、表面合金モデル触媒の作製と反応、TiO₂ 光触媒活性の面方位依存性、オペランド反応解析による活性種の検討について紹介する。

2. 表面合金モデル触媒の作製と反応

よく規定された金属表面に異種金属を真空蒸着して表面合金を作製し、表面組成・電子状態および分子吸着や表面反応を軟 X 線光電子分光で in-situ 解析することは、様々な触媒反応の原子レベルでの解析に有効なアプローチである。ここでは、地球温暖化の原因で温室効果ガスの一つである CO₂ の活性化と水素化に関連して、Zn/Cu 系モデル触媒の作製・評価と、水素化を促進するための Pd/Cu 系モデル触媒の作製と水素やギ酸の吸着についての研究を紹介する。

Zn/Cu 系触媒は、CO や CO₂ の水素化によるメタノール合成触媒として利用されている。工業的には ZnO に Cu 微粒子が担持されたものが触媒として利用されており、還元された Zn と Cu が合金を形成し、触媒として機能していると考えられている。しかし、その詳細は現在でも議論されている。Cu 表面における合金形成過程について、300 K の Cu(111) 表面に Zn を真空蒸着し、生成過程・表面組成・電子状態について研究を行なった。Zn 蒸着量の関数として、Cu 2p と Zn 2p 内殻準位を高分解能 XPS により調べた [1]。Zn 蒸着量が増え Zn 多層が形成するまで、Cu 2p および Zn 2p 準位は高結合エネルギー方向へシフトした。密度汎関数法に基づく第一原理計算によると、Cu 2p のシフトは、Zn/Cu 表面合金の形成にともなって有効静電ポテンシャルが変化することと、Zn 蒸着により表面 Cu 原子の配位数が増えることによることが原因であると考えられる。一方、価電子帯光電子分光の結果から、Zn 蒸着量が 1 ML 相当までは、300 K では表面から 2 層の範囲で Zn-Cu 表面合金が形成されるが、それ以上 Zn 蒸着量を増やすと表面に 3 次元の Zn 凝集体が生成することがわかった。Cu(111) 表面への Zn 蒸着による Zn-Cu 表面合金形成過程を模式

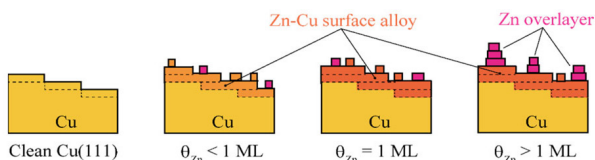


Figure 1 Schematic models of Zn-Cu(111) surfaces including steps. At Zn coverage below 1ML, the Zn-Cu surface alloy is formed through atomic substitution of Zn for surface Cu atoms. After that, Zn overlayers are deposited on the surface alloy in the 3D island growth manner at Zn coverage above 1 ML

的にまとめると、Fig. 1 のようになる。なお、本論文は Surface Science 誌の Editor's Choice に選ばれた。

Zn-Cu 触媒はメタノール合成触媒として利用されているが、水素分子の解離活性が極めて低い。そこで、Pd を少量蒸着することにより、Cu の触媒機能を活かしたまま Pd がもつ水素解離機能を付加したモデル触媒を作製した。超高真空チャンバー内で Cu(111) 清浄表面を作製し、500 K の Cu(111) 表面に Pd を真空蒸着することにより Pd-Cu(111) 合金モデル触媒を作製した。気相の水素およびギ酸を真空チャンバー内に導入し、80 K の Pd-Cu(111) 表面に吸着させた。その後、表面を加熱し、スペクトルの変化を調べた。表面の電子状態・化学状態を BL-13B に設置された Phoibos100 による放射光内殻光電子分光で観測した。Cu 基板を 500 K に保ちながら Pd を蒸着すると、Pd は表面およびバルク内で Cu と合金を形成する。Fig. 2a は Pd 3d_{5/2} XPS スペクトル (hν = 490 eV) で、335.3 eV のコンポーネントは表面合金の Pd、335.6 eV のコンポーネントは、バルク内の Pd と帰属した。なぜならば、水素曝露により 335.3 eV のコンポーネントのみが変化したからである。次

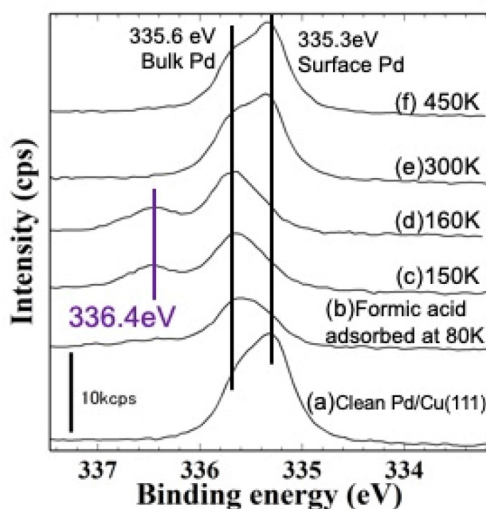


Figure 2 A series of Pd 3d_{5/2} XPS spectra (hν=490 eV). (a) clean Pd/Cu(111), (b) formic acid adsorbed Pd/Cu(111) surface at 80 K, (c) after 150 K heating, (d) after 160 K heating, (e) after 300 K heating, and (f) after 450 K heating.

に、80 K の Pd-Cu(111) 表面にギ酸を吸着させ、加熱過程を C 1s、O 1s、Pd 3d の XPS で追跡した。C 1s と O 1s XPS スペクトルから、Cu(111) 表面と同様にギ酸分子が 150 K でモノデンテート種に変化し始め、300 K ではバイデンテート種になることがわかった。一方、Pd 3d_{5/2} を観測すると、150 ~ 160 K で高結合エネルギー側にシフトした 336.4 eV にピークが観測された (Fig. 2c,d)。300 K 加熱後はこのピークが消失していることから (Fig. 2e)、モノデンテート種は Pd サイトに吸着し、300 K でバイデンテート種になるときに、Pd から Cu サイトへ移動したことが推察できる [2]。このように高分解能内殻光電子分光は、吸着種および表面合金の化学状態を定量的に明らかにすることができる極めて有効な表面解析手段である。現在、このモデル触媒を用いたホルメートの水素化過程 (メタノール合成) の研究を引き続き行なっている。

3. TiO₂ 光触媒活性の面方位依存性

顕著な光触媒作用を示す二酸化チタン (TiO₂) は、本多・藤嶋効果の発見以降、高活性化や可視光応答性の付与を目指した多くの基礎・応用研究を喚起し続けており、着実に光触媒作用の理解が進んでいる。その一方で、その物理が未だ理解できていない現象も多く残されている。その一つに、TiO₂ 結晶の面方位に依存した光触媒活性の違いがあり、その原因を明らかにする実験を進めた [3]。

光触媒反応は、吸着種と光励起キャリアが結晶表面で会合することで開始されるため、吸着種とキャリアの表面での密度に比例するはずである。そこで私たちは、TiO₂ 結晶表面の分子吸着活性と光励起キャリアの寿命 (長寿命キャリアほど表面での存在確率が上がる) が光触媒活性とどのような関係にあるのかを調べることで、現象の究明に取り組んだ。

キャリア寿命の測定は、SPring-8 の BL07LSU のレーザーポンプ・放射光プローブ時間分解軟 X 線光電子分光システムを用いて、アナターゼ TiO₂ 結晶 (a-TiO₂) とルチル TiO₂ 結晶 (r-TiO₂) の 4 表面に対して実施した。その結果は文献 [4,5] でも報告したが、キャリア寿命は r-TiO₂(110) > a-TiO₂(001) > スパッタ r-TiO₂(110) > r-TiO₂(011) の順になることが分かった。

結晶表面の分子吸着活性は、XPS 測定により吸着量を見積ることで評価した。分子の種類により吸着量は異なるが、CO やカルボン酸 (RCOOH) に対しては、r-TiO₂(110) や (110) が高い活性を示し、r-TiO₂(011) は相対的に低活性であった。a-TiO₂(101) や (001) 表面は、r-TiO₂(110) と同等かやや高い活性を示した。表面露出 Ti 原子が吸着部位であり、その密度や価数 (配位数) により吸着量が左右されることが確認できた。

光触媒活性は、吸着分子の紫外光照射による分解速度を XPS による C 1s ピーク強度の減衰時間 τ から評価した。減衰時間の逆数 (1/τ) が活性を示すパラメータとなる。TiO₂ は炭化水素 (イソブレン) に対しては不活性だが、H₂O が共存すると活性を示すようになる (H₂O 由来の

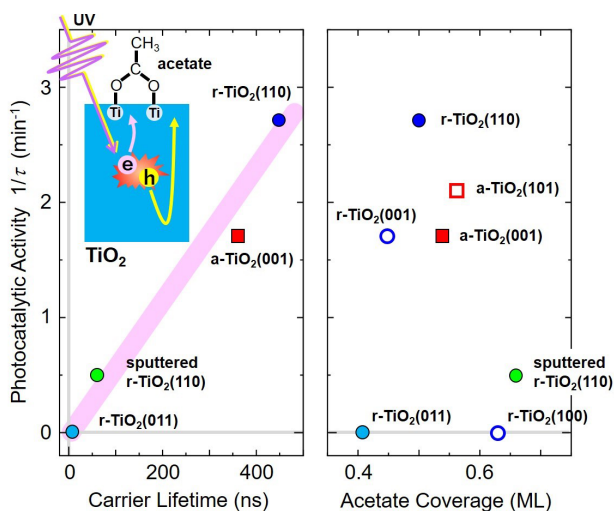


Figure 3 Activity of photocatalytic decomposition ($1/\tau$) of acetate on single crystalline TiO₂ surfaces as a function of the carrier lifetime (left) and the acetate coverage (right). The solid line in the left panel is the result of least squares fitting.

活性酸素種が反応を開始させることを意味する)。一方、酢酸に対しては H₂O がなくても活性を示した。r-TiO₂(110) 表面は吸着酢酸の光触媒分解に対して高い活性を持つが、r-TiO₂(011) は活性をほとんど示さないことが明らかになった。

以上、TiO₂ 結晶表面における 3 物性を検証すると (Fig. 3), 光触媒活性 ($1/\tau$) とキャリア寿命の間には正の相関があるが、分子吸着活性と $1/\tau$ の間には相関が見られないことが明らかになった。このことは、TiO₂ 光触媒活性の表面依存性は、各表面での光励起キャリア寿命の違いが反映された結果だと解釈できる。キャリア寿命は、結晶表面でのバンドベンディングの大きさに強く依存し、キャリアトラップ密度やトラップ断面積にも左右される [5]。従って、光触媒活性の面方位依存性は TiO₂ の置かれた環境にも依存するはずであるが、どのような環境下でも光触媒活性を決める最重要因子が励起キャリアの挙動であることが本研究で示されたと考えている。

4. オペランド反応解析による活性種の検討

反応条件下にある触媒表面を観測する際に、準大気圧 (Near Ambient Pressure: NAP) 下で XPS の測定が可能な NAP-XPS は幅広い反応条件下の観測を可能にする。例えば、排気ガス触媒となる AuPd 合金 [6,7] や RhPd 合金 [8] に対して準大気圧のガス雰囲気下で起こる合金表面特有の現象を見出したのもその例である。私たちは、NAP-XPS によって、反応条件下での反応種の振る舞いを調べてきたが、本課題では、特に、反応に活性な表面種の同定を目指して次の 2 つのアプローチで取り組んだ。一つはオペランド条件下でのキネティクス解析による活性種の同定 [9], もう一つは NAP- 偏光 X 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) による “活性酸素種” の観測 [10] である。以下に、2 つの

解析結果を紹介する。

オペランド条件下でのキネティクス解析を行ったのは Rh 触媒上の NO 還元反応である。Rh は排気ガス中の NO を除去するのに最も活性な触媒とされているが、N₂O を副生成することが問題になっており、その機構の理解が求められている。CO を還元剤として、NO と CO を 50 mTorr ずつ導入しながら昇温していくと、Fig. 4 上の試料近傍のガスの質量分析信号の変化からわかるように、300°C 付近で Rh 触媒は活性化して、NO が消費され、N₂ に加えて N₂O が生成してくる。同時に測定した XPS (Fig. 4 下) を見てみると、Rh 触媒が活性化したところで NO の解離が始まっており、その結果、原子状 N と原子状 O が生じる。原子状 N は分子状で吸着した NO と反応して N₂O を生じると考えられる。吸着 NO には top サイトに吸着した NO と hollow サイトに吸着した NO の 2 種類がある。どちらが N₂O を生成する活性種か見究めるために、反応速度と 2 種類の NO および N の被覆率の相関を調べた結果、hollow サイトに吸着した NO が反応に寄与する活性種であることがわかった [9]。オペランド計測で反応中に観測される化学種のうち、どれが反応に寄与するかを知るうえで、キネティクス解析が有効であることがわかった。

NAP- 偏光 NEXAFS を用いた表面種の観測を行ったのは、Ag 触媒上のエチレンの酸素によるエポキシ化反応である。この触媒反応は長年にわたり工業的に用いられていた

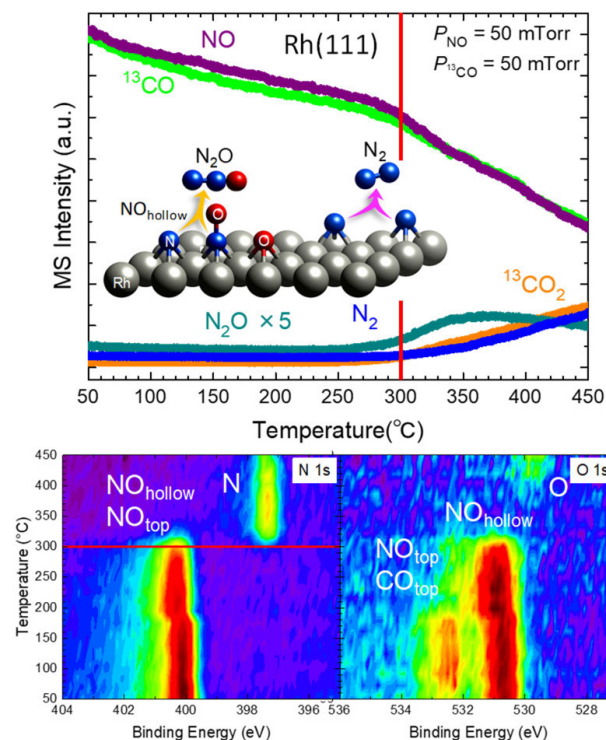


Figure 4 Mass intensity changes (upper) and NAP-XP spectra (lower) simultaneously taken for a Rh(111) surface under 50 mTorr NO and 50 mTorr ¹³CO with increasing temperature. Adapted with permission from ref. [9]. Copyright (2018) American Chemical Society.

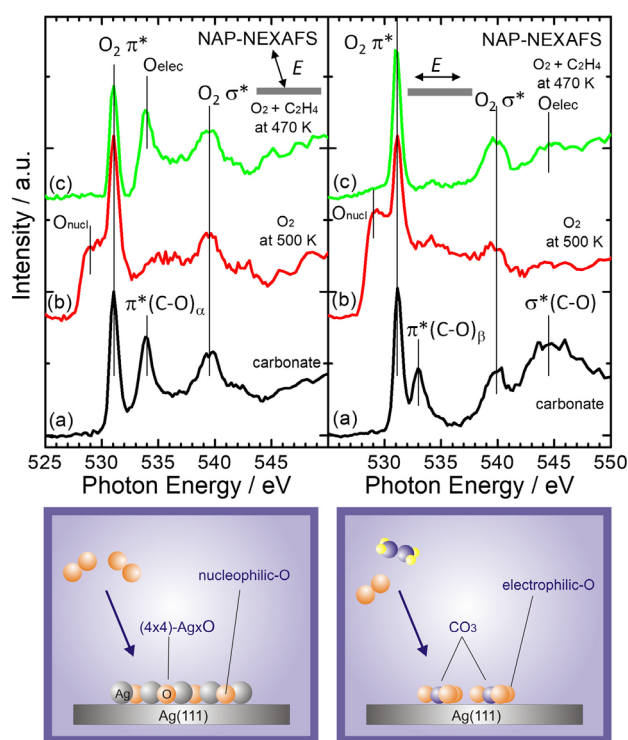


Figure 5 (upper) Polarized O K-edge NAP-NEXAFS spectra taken for a Ag(111) surface under different conditions: (a) 0.2 Torr O₂ at RT, (b) 0.2 Torr O₂ at 500 K, (c) 0.2 Torr O₂ and 0.04 Torr C₂H₄ at 470 K. (lower) Schematics for nucleophilic-O and electrophilic-O. Adapted with permission from ref. [10]. Copyright (2018) Chemical Society of Japan.

るが、その反応機構は今日まで議論され続けている。これまでの研究で、反応条件下で O 1s XPS に異なる結合エネルギー (528.3 eV と 530.3 eV) を示す酸素種が現れ、前者は求核酸素 (nucleophilic-O) と呼ばれ、エチレンを CO₂ まで全酸化する酸素種、後者は求電子酸素 (electrophilic-O) と呼ばれ、エチレンをエポキシ化する酸素種とされてきた。求核酸素については、Ag の表面酸化物の酸素であるとの解釈が有力であるが、求電子酸素については諸説あってコンセンサスが得られていない。そこで私たちは、NAP-XPS 装置を Auger 電子収量 NEXAFS が測定できるように改良して、求電子酸素の空軌道を X 線吸収で調べてみることにした。反応ガスが酸素のみのときと酸素とエチレンのときでそれぞれ求核酸素と求電子酸素が生成していることを NAP-XPS で確認したうえで、O-K 端の NAP-NEXAFS を測定した。その際に、BL-13 の可変偏光アンジュレータを活かして、試料位置を変えずに電場ベクトルが基板垂直に近い方向と基板平行方向の偏光スペクトルを測定した。その結果を Fig. 5 に示す。これを見ると、求電子酸素 (Fig.5(c) の O_{elec}) は基板垂直に近い偏光で 534 eV にシャープなピークを与え、基板平行方向の偏光で 545 eV 付近にブロードな構造を与える。これらは、カーボネート (Fig. 5(a) の π*(C-O)_α と σ*(C-O) に対応している (表面平行方向の偏光に現れる π*(C-O)_β は一部共存するアセテートによるものと考えられる)。さらに、その偏光依存性から、

反応条件下で現れる求電子酸素は基板と平行に寝たカーボネートの酸素であることがわかった [10]。通常、カーボネートは反応温度の 200°C になる前に脱離してしまうことが知られていたが、反応ガス存在下では、200°C でも銀表面に存在しうることがわかった。カーボネートはエチレンと酸素から生成し、その酸素が後から来るエチレンのエポキシ化に寄与していると考えられる。詳細な反応機構は理論的な検討を待たなければならないが、反応条件下で配向したカーボネートが表面に存在していることが本研究のアプローチで初めて明らかになった。

5. まとめと展望

今日では様々な in-situ/ オペランド計測が行われるようになっており、触媒研究においてもその発展は著しい。私たちは放射光軟 X 線光電子分光による in-situ 計測を基本にし、これをどのように展開すれば触媒の理解をより深められるかを模索することを課題にして 3 年間の研究を行ってきた。具体例で示したように、モデル触媒作製、電子・反応物性相関解析、オペランド・キネティクス解析、そして異なる手法の複合的適用が、本研究を通してその有用性を確認することができた。本稿では紹介できなかったが、ステップ面や粉末の担持触媒を用いたオペランド実験も行い、イレギュラーなサイトの効果や実触媒の作動状態に関する有用な情報が得られることもわかった。実触媒に対する応用は、今後さらに広がると考えられるが、その一方で、よく規定されたモデル触媒を作製して、注目する触媒機能の仕組みに狙いを定めた戦略的な研究が益々活発になると考えられる。それを加速する計測手法の高度化への努力は引き続き行われている。空間分解能の付与、測定可能な温度・圧力領域の拡張、測定の高速度化、他の分光との複合などが進められている。これらが高度化された BL-13B の光電子分光ステーションで、触媒機能の見えない仕組みが見えるようになっていくことを願っている。

謝辞

本研究における BL-13B での放射光実験は、放射光共同利用実験課題 (課題番号:2015S2-008) として行われました。本研究を遂行するにあたり、協力してくださった PF スタッフの皆様と東京大学、東京工業大学、慶應義塾大学、弘前大学、総合研究大学院大学のスタッフと大学院生の皆様にこの場を借りましてお礼を申し上げます。

引用文献

- [1] T. Koitaya, Y. Shiozawa, Y. Yoshikura, K. Mukai, S. Yoshimoto, S. Torii, F. Muttaqien, Y. Hamamoto, K. Inagaki, Y. Morikawa, J. Yoshinobu, *Surf. Sci.* **663** 1 (2017).
- [2] 長谷川雅大, 東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士論文 (2019) より。
- [3] K. Ozawa, S. Yamamoto, R. Yukawa, R.-Y. Liu, N. Terashima, Y. Natsui, H. Kato, K. Mase, and I. Matsuda, *J.*

Phys. Chem. C **122**, 9562 (2018).

- [4] K. Ozawa, M. Emori, S. Yamamoto, R. Yukawa, S. Yamamoto, R. Hobara, K. Fujikawa, H. Sakama, and I. Matsuda, J. Phys. Chem. Lett. **5**, 1953 (2014).
- [5] K. Ozawa, S. Yamamoto, R. Yukawa, R. Liu, M. Emori, K. Inoue, T. Higuchi, H. Sakama, K. Mase, and I. Matsuda, J. Phys. Chem. C **120**, 29283 (2016).
- [6] R. Toyoshima, N. Hiramatsu, M. Yoshida, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun and H. Kondoh, J. Phys. Chem. C, **120**, 416 (2016).
- [7] R. Toyoshima, N. Hiramatsu, M. Yoshida, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun, and H. Kondoh, Chem. Commun., **53**, 12657 (2017).
- [8] H. Kondoh, R. Toyoshima, N. Shirahata, A. Hoda, M. Yoshida, K. Amemiya, K. Mase, and B. S. Mun, Phys. Chem. Chem. Phys., **20**, 28419 (2018).
- [9] K. Ueda, K. Isegawa, K. Amemiya, K. Mase, and H. Kondoh, ACS Catalysis, **8**, 11663 (2018).
- [10] K. Isegawa, K. Ueda, S. Hiwasa, K. Amemiya, K. Mase, and H. Kondoh, Chem. Lett., **48**, 159 (2019).

(原稿受付日：2019年8月26日)

著者紹介

近藤 寛 Hiroshi KONDOH



慶應義塾大学理工学部 教授

〒223-8522 横浜市港北日吉3-14-1

TEL: 045-566-1701

e-mail: kondoh@chem.keio.ac.jp

略歴：1990年 東京大学理学系研究科修士課程修了，1990年 化学技術研究所研究員，1998年 東京大学理学系研究科講師，2002年 同助教授，2008年 慶應義塾大学理工学部教授。

博士（理学）。

最近の研究：触媒のオペランド分光の高度化と機構解明。

吉信 淳 Jun YOSHINOBU



東京大学物性研究所 教授

〒277-8581 柏市柏の葉5-1-5

Tel: 04-7136-3320

e-mail: yoshinobu@issp.u-tokyo.ac.jp

略歴：1989年 京都大学大学院理学研究科博士課程修了，1989年 ピッツバーグ大学博士研究員，1991年 理化学研究所

基礎特別研究員，1992年 同研究員，1997年 東京大学物性研究所助教授，2007年 同教授。理学博士。

最近の研究：モデル触媒の作製と反応，水素が関わる表面科学，有機単分子膜の物性など。

小澤健一 Kenichi OZAWA



東京工業大学理学院化学系 助教

〒152-8551 東京都目黒区大岡山2-12-1

Tel. 03-5734-3532

e-mail: ozawa.k.ab@m.titech.ac.jp

略歴：1996年 東京工業大学大学院理工学研究科中退，1996年 同助手。理学博士。

最近の研究：光触媒や有機太陽電池における光励起キャリアダイナミクス研究。

間瀬一彦 Kazuhiko MASE



KEK 物質構造科学研究所

放射光実験施設 准教授

〒305-0801 つくば市大穂1-1

TEL: 029-879-6107

e-mail: mase@post.kek.jp

略歴：1991年 東京大学理学系研究科博士課程修了，1991年 理化学研究所基礎

科学特別研究員，1992年 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所助手，1999年 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所助教授，理学博士。

最近の研究：非蒸発型ゲッターコーティングの開発。