



133 Paの酸素, 水素, エチレンに接触させたCsおよびRe添加Ag触媒表面の XPS分析

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2010-03-31 キーワード (Ja): キーワード (En): XPS, Cesium, Rhenium, Silver catalyst, Oxidation state, Surface oxygen species 作成者: 宮本, 政明, 荒山, 岳人, 菅原, 陽司, 千田, 卓也, 菖蒲, 明己 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/445

133 Paの酸素, 水素, エチレンに接触させた CsおよびRe添加Ag触媒表面のXPS分析

宮本 政明^{*1}, 荒山 岳人^{*2*3}, 菅原 陽司^{*2}, 千田 卓也^{*2*4}, 菖蒲 明己^{*2*5}

XPS Analysis of Cs and Re-doped Silver Catalyst Surfaces Exposed to Oxygen, Hydrogen, and Ethylene at 133 Pa

Masaaki MIYAMOTO, Taketo ARAYAMA, Yohji SUGAWARA, Takuya CHIDA
and Akimi AYAME

(原稿受付日 平成 21 年 5 月 27 日 論文受理日 平成 21 年 11 月 20 日)

Abstract

Self-supporting Cs and/or Re-Ag catalyst disc surfaces, which were exposed to oxygen, hydrogen, ethylene and a mixture of ethylene and oxygen at 133 Pa and 483 K in a pretreatment chamber, were measured by XPS. The oxidation states and surface layer concentrations of Cs and Re on the CsRe-Ag disc changed largely with exposing to oxygen and hydrogen, while, in exposing to ethylene and the mixture of ethylene and oxygen, their parameters were almost unchangeable. O1s spectra with large fwhm of 3.2-4.2 eV were deconvoluted into five kinds of oxygen species, of which the composition varied with exposing to oxygen and hydrogen and also with exposure time. The results described above were compared with those on Cs-Ag and Re-Ag and discussed.

Keywords: XPS, Cesium, Rhenium, Silver catalyst, Oxidation state, Surface oxygen species.

1 緒 言

一般的には, 固体触媒は大気圧から数10MPaの圧力下, 373~873 Kの反応条件で機能を発揮する材料である。本研究で用いるセシウム-レニウム添加銀触媒 (以下「CsRe-Ag」と略記) は, 433~553 K, 0.7~2.4 MPaで行なわれているエチレンから酸化エチレンを合成する工業プロセスの触媒の一つ

で, 高選択性銀触媒の基本形として知られている⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。しかし, この触媒表面で起きている反応の姿は必ずしも全てが明らかになっているわけではない。特に, 表面構成原子の化学(酸化または電荷)状態, 表面濃度に関する情報は充分ではない。とりわけ, working statesでの情報は極めて少ない。このworking statesの情報を得る方法として, IR/FT-IRを用いたKiltyとSachtler⁽⁴⁾, CantとHall⁽⁵⁾, ForceとBell⁽⁶⁾の研究, SERSを用いたPettenkoferら⁽⁷⁾, Boghosianら⁽⁸⁾, Kondaridesら⁽⁹⁾の研究はあるが, これらは表面吸着酸素および反応中間体を測定対象としていた。また, 菖蒲らは反応速度論に基づいた反応中の酸素吸着挙動⁽¹⁰⁾, 水素同位体効果測定

*1 機器分析センター

*2 旧応用化学科

*3 現在: 日東分析テクノセンター (株)

*4 現在: 昭和真空 (株)

*5 現在: 名誉教授

による反応メカニズムの研究結果⁽¹¹⁾を報告している。しかし、上記の研究では、いずれも、吸着酸素あるいは含酸素炭化水素化合物(反応中間体)以外の表面構成元素の化学状態、特に添加金属元素の酸化(電荷)状態と表面層濃度に関する情報は全く得られていない。

触媒および固体の表面構成原子の電荷状態は光電子分光法(XPSまたはESCA)を用いて測定できる。通常は静的測定に用いられるが、JoynerとRobertsは試料導入装置と差動排気系を工夫して67 Pa-O₂に曝されているAg表面の *in situ* XPS分析を行い、Ag表面上にO₂⁻(superoxide ion)のO1sスペクトルを観測した⁽¹²⁾。これが*in situ* XPS分析の最初の試みであった。その後、菖蒲らは、超高真空(UHV)中の試料表面へのガス吹き付け法(gas-jet法)を用いて、酸素に曝されているAg-NaCl触媒⁽¹³⁾、Y-Ba-Cu-O高温超伝導体⁽¹⁴⁾、アルカリ・アルカリ土類金属添加酸化チタン⁽¹⁵⁾、ピスマスモリブデート⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾などの表面の*in situ* XPS分析を行なって、固体表面で起こるダイナミックな化学状態変化を解明している。最近、Gabaschと共同研究者は、複数の差動排気系付静電インプットレンズを装備したhigh-pressure XPSを試作し、0.01 Pa-C₂H₄と0.1 Pa-O₂の混合ガス中におかれたPd(111)を室温~650 Kの範囲で加熱/冷却しながら*in situ* XPS測定を行い、カーボンのPdバルク内への拡散移動現象を明らかにしている⁽¹⁹⁾。

菖蒲らは、gas-jet法を用いて、Ar⁺スパッタリング法で清浄化したCsRe-Ag触媒表面を5 × 10⁻⁶ PaのO₂ガスに曝しながら*in situ* XPS分析を行い、CsとReの酸化還元挙動と複数の吸着酸素種の組成変化を明らかにしている⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。これらの研究において、CsRe-Agが高温に曝されると、CsとReは還元されると同時に表面層への濃集を起し、O₂-jetに曝されるとCsとReは酸化され、濃度の増大が起こること、これらの変化とともに表面層酸素種の組成が変化すること、CsRe-Ag触媒のReの酸化状態はRe-Agの場合と異なること、などを明らかにしてきた。

しかし、先にも述べたように、実際の触媒反応は大気圧以上の圧力下で使用されており、これに比べ10⁻⁶ Pa台の圧力ははるかに低い、すなわち、working statesにはほど遠い。加えて、Ar⁺スパッタリング法は表面を傷め、かつ、選択スパッタリングを起こして、表面構造を変えてしまうことがある。よって、本研究は、より高い圧力の活性気体に曝されたCsRe-Ag触媒表面の酸化還元挙動、CsとReの表面層濃度の変化、表面層酸素種の挙動などを

調べることを目的として行なわれた。具体的には、前処理室内で483 Kに加熱した試料を、133 PaのO₂、H₂、C₂H₄、(C₂H₄ + O₂)混合ガスに接触させ、表面の化学特性の変化をXPSで追跡することとした。ここで得られる結果を前報の低圧下で得られた結果⁽²⁰⁾⁽²¹⁾と比較することにより、実際の反応条件下の表面状態をより正確に予測することが可能となる。なお、本論文では、「暴露する」および「曝す」を「接触させる」という穏やかな表現を用いることにした。

2 実験

2.1 試料および触媒

AgNO₃(関東化学, 99.5%)水溶液と若干過剰なKOH(関東化学, 98%)水溶液から調製したAg₂Oを、蒸留水DDD₂⁽²²⁾を用いて、3回の傾斜洗浄の後、濾過し、漏斗上で再び水洗した。383 Kで乾燥させたAg₂Oの所定量を磁性蒸発皿に取り、所定量のCsNO₃(岸田化学, 99%)とRe₂O₇(岸田化学, 99.8%)の希薄溶液を加えてペースト状になるまで良く混合し、ウォーターバス上で蒸発させ、383 Kで乾燥させた。これをU字型ガラス管に移し、穏やかな予備還元を323~333 K, 30時間、水素気流中で行なった後、523 Kに昇温して3時間還元した。このCsRe-Ag触媒を10 μm以下に粉碎し、その200 mgを600 kg cm⁻²-Gで13 mm φのdiscに成型した。このdiscを高純度α-アルミナ製のポートとセラミックス管を用いて水素気流中523 Kで再還元した。Cs, Reの添加量はAgに対してそれぞれ1000 ppmとした。CsとReの共存効果を再評価するために用いたCs-AgとRe-Agの両disc試料も同様に調製した。なお、Agバルク内への均一分散を仮定したときのCsとReのバルク原子濃度は、それぞれ0.081, 0.058 atom%である。なお、実験に用いたO₂ガス(99.98%)およびH₂ガス(99.999%)はエア・ウォーター(株)の、C₂H₄(98.5%)は製鉄化学(株)の高純度の市販品であり、そのまま使用した。

2.2 装置

使用した装置はPerkin-Elmer ESCA 5100であり、X線源にはMgKα(1253.6 eV)を用いて15 kV x 20 mAで、静電半球型光電子エネルギー分析器のインプットレンズは35.75 eVで作動させた。束縛エネルギースケールの較正はAr⁺スパッタリング法で清浄化した高純度Cu, Ag, Au板を用いて測定したCu2p_{3/2}, Ag3d_{5/2}, Au4f_{7/2}の束縛エネルギー(BE)

932.4, 368.1, 83.8 eVを使用して行い, この時の金属板上のC1sスペクトルのBEは284.6 eVであった。本装置の背圧は $(1\sim 3) \times 10^{-8}$ Paであるが, 試料disc装着後の測定時は 2×10^{-7} Pa以下であった。その他詳細は既報に記載されている⁽¹³⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。

前節で調製された試料discは, 10 mm ϕ の加熱用ホールをもつMo試料台に貼り付けたAu板(厚さ0.5 mm)の上に固定し, 試料導入アーム先端にセットし, 前処理室(PTC)で 2×10^{-3} Pa以下まで排気後, 分析室に移動させ, 回転式試料ステージにのせて測定した。導入直後のCsRe-Ag試料上には, 大気中から取り込まれた吸着酸素以外に炭素系汚染物質が存在し, 18~20 atom% 相当のC1sスペクトルが現われた。これらを除去するためにPTC内で483 K, 180 minの655 Pa-H₂で還元し(この時Cは37~40 atom%に増大), 引き続き, 同条件でO₂酸化をすると, C1sスペクトルはほとんど消失して0.2 atom%以下となった(図1)。このH₂還元-O₂酸化処理を繰り返した時にも, 図1(B)のC1sスペクトルが得られた。

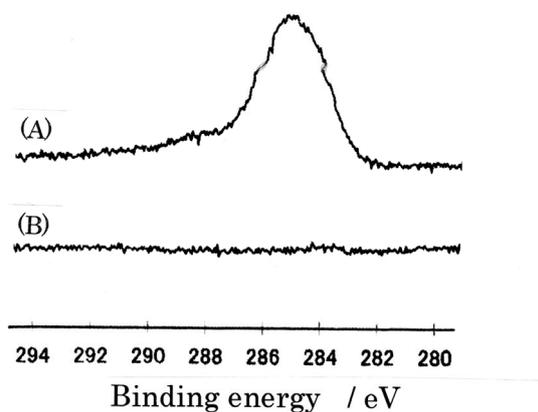


図1 清浄化(前)処理時に測定されたCsRe-Ag上のC1sスペクトル
(A) 483 K, 3 h, 655 Pa-H₂中での処理後
(B) 483 K, 3 h, 655 Pa-O₂中での処理後

したがって, 本実験開始前には, 全ての試料discにこれらのPTC内清浄化処理を行なうこととした。その後, 655 Pa-H₂中483 Kで180 min還元したdisc表面(以下「H₂還元表面」とする)を用いて, O₂への接触にともなう表面特性変化の測定が行なわれた。H₂, C₂H₄, および(C₂H₄ + O₂)混合ガスへの接触に伴う変化の測定は, 655 Pa-O₂中483 Kで180 min酸化した表面(以下「O₂酸化表面」とする)を用いて行なわれた。PTC内での133 PaのO₂, H₂, C₂H₄などへの接触は5, 10, 15, 30, 60, 60 minの

interval (時間)毎に, かつ, この順序で行なわれ, そのたびに試料discを分析室に移動させて測定した。これら一連の測定には迅速さが要求されるため, XPS測定は 2×10^{-6} Paで行なうこととした。

また, 本論文で用いる接触時間は上記の各interval (接触時間)の積算時間で表示することとした。

3 実験結果

Ag3d_{5/2}の束縛エネルギー(BE)は368.1 \pm 0.1 eV, 半値幅(fwhm)は1.1 \pm 0.1 eVで, 本実験においては, いかなる条件下でも変化は起こらなかった。

3. 1 Cs-Ag disc 試料

図2(A)はH₂還元Cs-Ag表面上と, その後133 Pa-O₂に接触させた時の表面上で得られたCs3d, O1sスペクトルを示している。H₂還元Cs-Ag表面上でのCs3d_{5/2}のBEは725.0 eV (fwhm 1.9 eV)で, O₂への接触を開始すると瞬時に724.1 eV (fwhm 2.1 eV)に移動し, その後は変らなかつた。同様に, 531.3 eVのO1sスペクトル(fwhm 2.6 eV)は531.0 eV (fwhm 3.2 eV)に移動し, 接触時間とともに529.0 eVのピークが成長し, 双頭ピークのスペクトルとなった。この時のO1sのfwhmは4.2 eVと幅広であった。一方, O₂酸化表面上と, 133 Pa-H₂へ接触させた時のスペクトルを図2(B)に示した。O₂酸化表面上のCs3d_{5/2}は724.0 eV (fwhm 2.2 eV)に現われ, fwhm 4.3 eVのO1sスペクトルは531.0と529.0 eVにピークを示した。このCs3d_{5/2}ピークは133 Pa-H₂への接触時間とともに高BE側へ移動して180 min後には724.9 eV (fwhm 2.0 eV)となった。O1s スペクトルの529.0 eVピークは急速に減衰・消失し, 531.3 eV (fwhm 2.8 eV)の単一ピークとなった。

3. 2 Re-Ag disc 試料

図3(A)に示すように, H₂還元Re-Ag表面上のRe4f_{7/2}のピークは40.9 eVに現われ, Re4f_{7/2}とRe4f_{5/2}のスピン-軌道分裂幅は2.4 eVであった。O1sは530.4 eV (fwhm 2.7 eV)にピークを示し, 高BE側の裾野がテーリングしていた。133 Pa-O₂への接触を開始すると, Re4fは複雑なスペクトルを示し, Re4f_{7/2}のピークは時間とともに高BE側へ移動して, 60 min以後には45.3 eVとなった。この時のO1sは低BE側へ若干移動し, 高BE側のテーリングは消失して, 180 min後には530.2 eV (fwhm 2.4 eV)となった。Re-AgのO₂酸化表面のRe4f_{7/2}は45.3 eV, O1sは

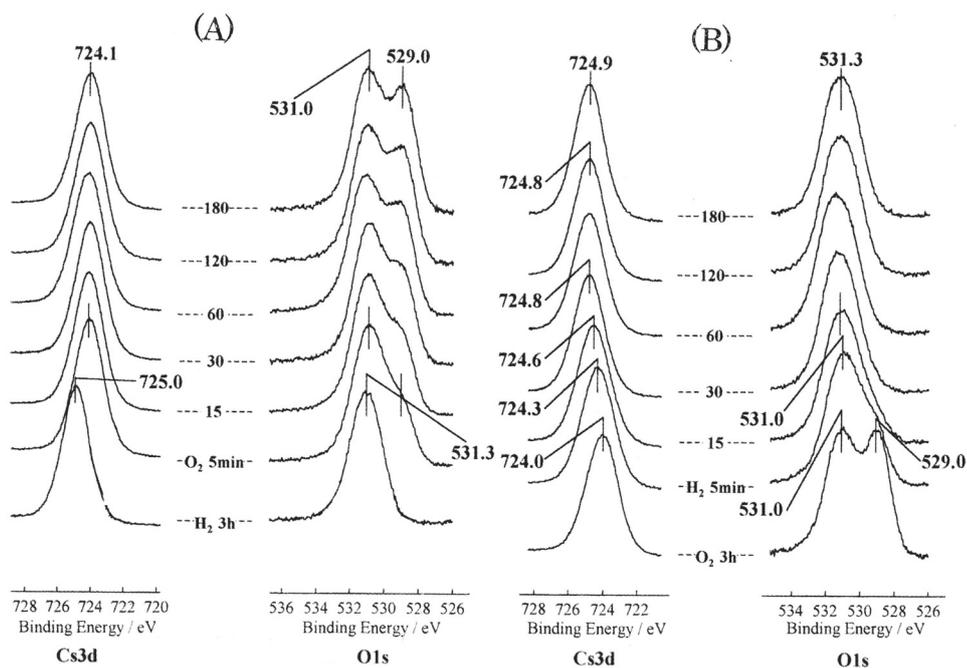


図2 Cs-Ag 表面で得られた Cs3d と O1s スペクトル (試料温度 483 K)
 (A) 133 Pa-O₂ への接触時 (B) 133 Pa-H₂ への接触時

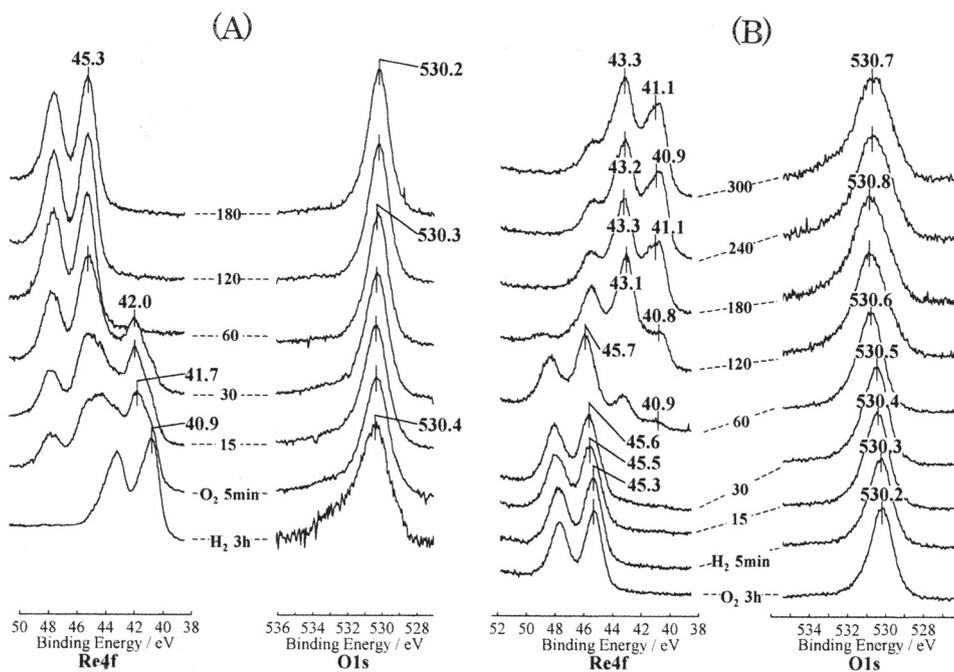


図3 Re-Ag 表面で得られた Re4f と O1s スペクトル (試料温度 483 K)
 (A) 133 Pa-O₂ への接触時 (B) 133 Pa-H₂ への接触時

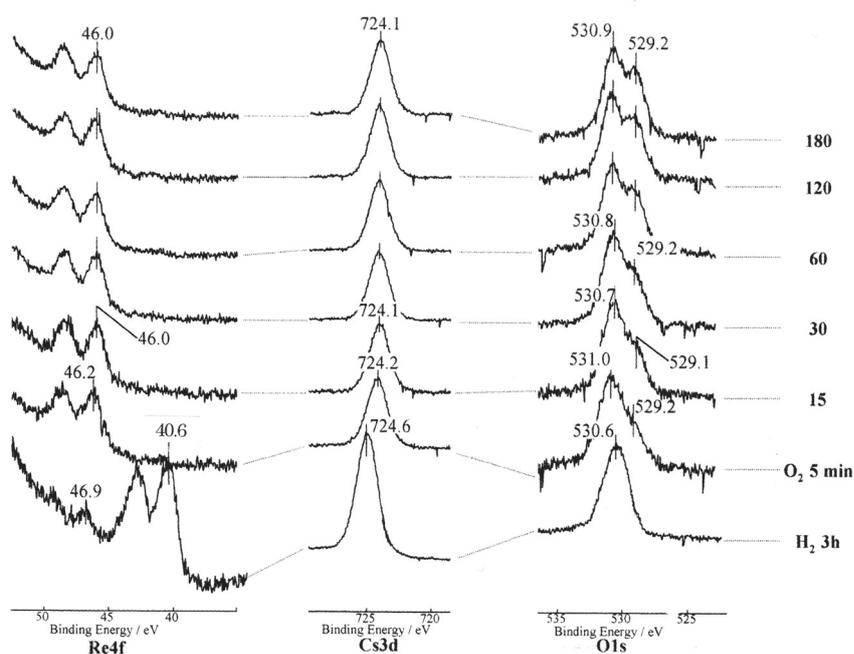


図 4A 133 Pa-O₂ への接触時の CsRe-Ag 表面で得られた Cs3d, Re4f, および O1s スペクトル (試料温度 483 K)

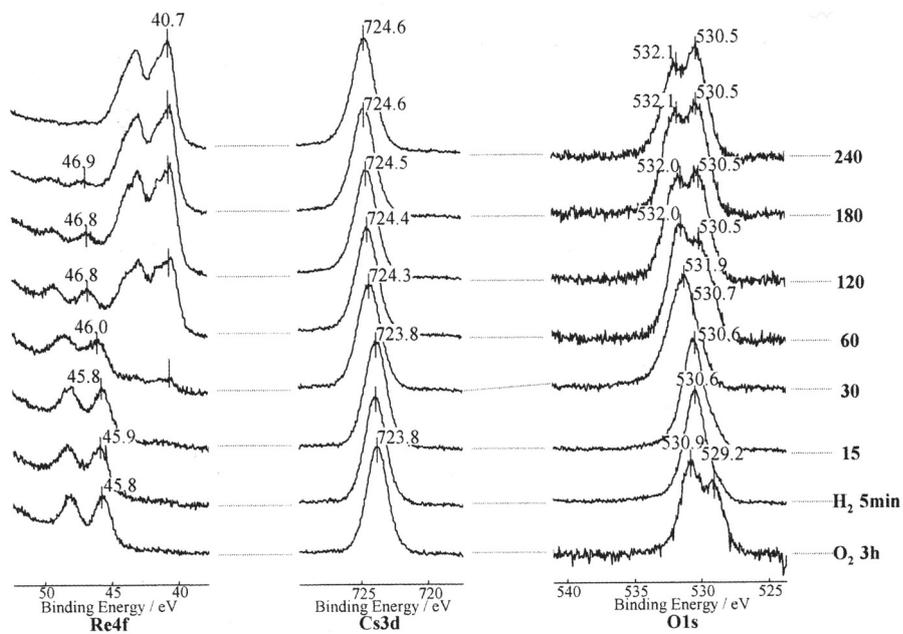


図 4B 133 Pa-H₂ への接触時の CsRe-Ag 表面で得られた Cs3d, Re4f, および O1s スペクトル (試料温度 483 K)

530.2 eVに現われた(図3(B))。この表面を133 Pa-H₂に接触させると, Re4f_{7/2} ピークはやや高BE側へ動き, 60 min後には45.7と40.9 eVに現われ, 180 min以降には43.3と41.1 eVにピークを示した。O1s スペクトルの動きは小さく, 接触前に比べて0.6 eV 高BE側へ移動し, fwhmは2.7から3.1 eVへと幅広となった。以上のように, Re-Ag上のRe4fスペクトルとその変化はとても複雑であった。

3. 3 CsRe-Ag disc 試料

図4AはH₂還元CsRe-Ag表面上と, その後133 Pa-O₂に接触させた表面上で得られたCs3d, Re4f, O1sのスペクトルを経時的に示している。H₂還元表面のCs3d_{5/2}のBE 724.6 eVはO₂接触後724.1 eVに移動したが, fwhmは1.8 eVで変わらなかった。Re4f_{7/2}は40.6 eVとトレース程度の46.9 eVのピークを示し, O₂接触後は40.6 eVピークは急速に消失し, 46.9 eVピークは46.0 eVに移動し, 強度も増大した。O1sスペクトルは530.6 eV (fwhm 3.0 eV)の単一ピークであったが, O₂接触とともに529.2 eVのピークが成長し530.9と529.2 eVの双頭ピークのスペクトル(fwhm 3.3 eV)となった。一方, 図4BのO₂酸化表面上のCs3d_{5/2}は723.8 eV (fwhm 1.8 eV)の低いBE値を示し, H₂接触後は形状を変えずに724.6 eVまで移動した。45.8 eVの Re4f_{7/2}ピークはH₂接触後46.8 eVまで移動し, 30 min以後には減衰し始め, 同時に40.7 eVのピークが現われ急速に増大した。530.9と529.2 eVの双頭ピークをもつO1sスペクトル(fwhm 3.4 eV)は, H₂接触直後530.6 eV (fwhm 3.3 eV)の単一ピークとなったが, 30 min頃から532 eV 付近に新しいピークが現われ, 240 min後には532.1 と530.5 eVの双頭ピークのスペクトル(fwhm 3.8 eV)となった。この532.1 eVのピークの出現と40.7 eVのRe4f_{7/2}ピーク出現が連動して起きていた。

3. 4 CsRe-Ag disc のC₂H₄への接触

この時の測定結果は表1に示した。O₂酸化CsRe-Ag表面のCs3d_{5/2}ピークは723.7 eVの最も低いBE値を示し, C₂H₄接触後は若干高BE側の724.2 eVにシフトした。Re4f_{7/2}ピークは45.8 eVにあって, C₂H₄接触後も変わらなかった。これらスペクトルの強度変化もほとんどなかった。O1sは, 図4BのO1sと酷似の530.9と529.2 eVの双頭のスペクトル(fwhm 3.9 eV)で, C₂H₄接触後は形状と強度に若干の変化があったが, ピーク位置は不変で, fwhmは3.3 eVに縮小していた。

3. 5 CsRe-Ag discの(C₂H₄ + O₂)混合ガスへの接触

使用した (C₂H₄ + O₂)混合ガスの組成は, 実際の工業合成プロセスで使用されているものと同じC₂H₄/O₂ = 30/8 (モル比)とした。この時のPTC内での655 PaのO₂酸化処理は583 K, 180 minで行なわれたので, Cs3d_{5/2}, Re4f_{7/2}, O1sの各BE値はこれまでの483 Kで酸化した時のBEとは異なっている(表1)。このときのO₂酸化処理表面のCs3d_{5/2}のBEは724.4 eVで, 混合ガス接触後も変らなかった。Re4f_{7/2}は46.1と42.8 eVにピークを示したが, ともに強度は微弱(表面濃度は0.4 atom%程度(後述))で, 混合ガス接触後も不変であった。O₂酸化表面上のO1sは531.4と529.2 eVの双頭ピークのスペクトルでfwhmも4.1 eVと大きく, 混合ガスに接触させるとピーク位置は多少のゆらぎを示したが, 531.2と529.4 eVでほぼ一定であった(表1)。

4 解析と考察

4. 1 表面原子濃度と組成

光電子の脱出深さ (escape depth / inelastic mean free path) は元素および光電子の運動エネルギーに依存しており, 化合物形態によっても異なる⁽²³⁾。金属として考えると, 最も大きな運動エネルギー1206.7~1213.0 eV (BE 40.6~46.9 eV)の Re4f_{7/2}は最も厚い約8単原子層内から脱出してきた光電子のスペクトルである。同様に, Cs3d, O1s, Ag3dはそれぞれ5, 6, 7単原子層内からの光電子である⁽²³⁾。よって, 異なる深さから放出されたこれらの光電子スペクトルから算出される濃度は便宜的なものにならざるを得ず, 各元素間の直接的な量的関係の細かな議論は困難である。本研究では, 一つの試料表面の環境変化に伴う各元素の濃度変化を議論するパラメーターとして使用するものとし, “表面層原子濃度” と表記することとした。

表2に示した図2から図4のスペクトルに対応する各元素の表面層原子濃度は, 54.7°のX線源を使用する時の面積基準のAtomic Sensitivity FactorsとShirley Back-ground Correction法⁽²⁴⁾を用いて算出したものである。表面層原子濃度の総計は100 atom%である。また, C₂H₄, (C₂H₄ + O₂)混合ガスに接触させた時の表面層原子濃度は表1の中に併記してある。

表1, 2のCs, Reの表面層濃度は, Ag内への均一分散を仮定したときのCsとReの原子濃度0.081, 0.058

表1 酸素酸化したCsRe-Agを483 Kで133 PaのC₂H₄および(C₂H₄+O₂)混合ガスに接触させた時の束縛エネルギーと表面層原子濃度の経時変化

Sample-condition	Binding energy / eV		
	Cs3d _{5/2}	Re4f _{7/2}	O1s
O ₂ -pretreat. ^a	723.7 [7.4] ^b	45.8 [0.7]	530.9& 529.2 [23.2] <3.9> ^c
C ₂ H ₄ -exp./min ^d			
5	724.0 [6.3]	45.8 [0.7]	530.9& 529.2 [23.0] <3.5>
15	724.1 [6.3]	45.8 [0.7]	530.9& 529.2 [22.7] <3.5>
30	724.2 [6.5]	45.8 [0.6]	530.9& 529.2 [22.6] <3.3>
60	724.2 [6.3]	45.8 [0.6]	530.9& 529.2 [21.5] <3.3>
120	724.2 [6.2]	45.8 [0.6]	530.9& 529.2 [20.3] <3.3>
180	724.2 [6.1]	45.8 [0.6]	530.9& 529.2 [18.8] <3.3>
O ₂ -pretreat. ^e	724.4 [10.6]	46.1& 42.8 [0.4]	531.4& 529.2 [17.3] <4.1>
(C ₂ H ₄ +O ₂)-exp./min ^f			
5	724.4 [10.0]	46.1& 42.8 [0.4]	531.2& 529.4 [17.3] <4.0>
15	724.4 [9.1]	46.1& 42.8 [0.4]	530.8& 529.7 [18.9] <3.6>
30	724.5 [10.7]	46.1& 42.8 [0.4]	531.3& 529.3 [18.4] <4.0>
60	724.5 [10.6]	46.1& 42.9 [0.4]	531.3& 529.3 [18.3] <4.0>
120	724.5 [10.7]	46.1& 42.9 [0.4]	521.2& 529.3 [18.3] <3.9>
180	724.5 [10.5]	46.1& 42.9 [0.4]	531.3& 529.3 [18.3] <3.9>

a 483 K, 655 Pa の O₂ で 180 分間の前(酸化)処理後.

b [] 内の数値は表面層原子濃度 (atom%).

c < > 内の数値は O1s スペクトルの半値幅 (fwhm) (eV).

d 483 K で 133 Pa の C₂H₄ に接触させた時 (時間は積算時間).e 563 K, 655 Pa の O₂ で 180 分間の前(酸化)処理後.f 483 K で 133 Pa の C₂H₄ / O₂ = 30 / 8 の混合ガスに接触させた時.

表2 Cs-Ag, Re-Ag および CsRe-Ag 表面の表面層原子濃度の経時変化

Sample-condition	CsRe-Ag / atom%				Cs-Ag / atom%			Re-Ag / atom%		
	Cs	Re	O	Ag	Cs	O	Ag	Re	O	Ag
H ₂ -pretreat. ^a	13.9	4.9	18.8	62.4	16.5	30.6	52.9	14.3	16.7	69.0
O ₂ -exp. /min ^b										
5	9.4	1.0	21.5	68.1	19.3	40.1	40.6	12.2	37.3	50.5
15	7.6	0.8	18.5	73.1	18.5	38.1	43.4	9.8	36.0	54.2
30	7.4	0.8	17.0	74.8	18.1	37.4	44.5	7.3	35.8	56.9
60	7.3	0.8	16.5	75.4	17.8	37.6	44.6	3.9	28.0	68.1
120	7.2	0.7	16.5	76.3	17.4	37.6	45.0	3.9	27.2	68.9
180	6.4	0.6	16.1	76.9	17.4	37.1	45.0	3.7	27.0	69.3
O ₂ -pretreat. ^c	7.8	0.8	31.0	62.2	17.0	37.0	46.0	3.7	28.0	68.3
H ₂ -exp. /min ^d										
5	8.0	0.8	30.8	61.1	17.0	36.5	46.5	3.3	26.7	70.0
15	8.0	0.9	29.3	62.7	16.1	36.0	47.9	3.6	26.0	70.4
30	8.2	1.0	24.3	67.5	15.9	34.7	49.4	3.9	26.0	70.1
60	12.3	2.3	18.4	67.0	15.9	34.5	49.6	4.5	25.9	69.6
120	12.7	3.0	17.6	66.7	15.9	33.2	50.9	5.8	21.4	72.8
180	13.1	4.3	17.5	65.1	15.8	32.3	51.8	6.7	18.8	74.5
240	13.4	4.5	17.3	64.8				7.4	18.7	73.9

a 483 K, H₂ 655 Pa で 180 分間の前処理後.b 483 K で 133 Pa の O₂ に接触させた時 (時間は積算時間).c 483 K, O₂ 655 Pa で 180 分間の前処理後.d 483 K で 133 Pa の H₂ に接触させた時 (時間は積算時間).

atom%に比べるときわめて大きい。このことは、実験に用いた各disc試料には表面層とバルク内部の間に濃度勾配の存在することを示している。

Cs-Agの表面層原子濃度比Cs/O/AgはH₂還元表面の16.5/30.6/52.9から、133 Pa-O₂接触後5 min時のCs 19.3, O 40.1 atom%の最大値を経て、180 min後には17.4/37.1/45.0となったが、Cs, Oはともに増大していた。O₂酸化表面の原子濃度比は、その直前の133 Pa-O₂接触時の組成と同じで、133 Pa-H₂接触180 min後には15.8/32.3/51.8となり、CsとOは減少した。いずれの場合も、変化は大きなものではなかった。

Re-Agの場合は、H₂還元表面ではRe/O/Ag = 14.3/16.7/69.0であったが、133 Pa-O₂接触後はReが激しく減少して3.7 atom%となった。Oは5 min時に37.3 atom%まで増大したのち、徐々に27.0 atom%まで減少したが、H₂還元表面に比べると増加していた。O₂酸化表面でのRe/O/Ag= 3.7/28.0/68.3は、直前の133 Pa-O₂接触時と同じで、133Pa-H₂接触後はOの減少に対しReは大きく増加して、7.4/18.7/73.9となった。すなわち、Re-Ag上のReは酸化される(O濃度が増加する)と1/4に減少し、還元される(O濃度が減少する)と2倍まで増大した。Cs-AgのCsの変化に比べるとRe-AgのReの変化はとても大きかった。

CsRe-Ag試料では、H₂還元表面とO₂酸化表面上のCs, Re, Oの濃度には大きな差異があり、特にReにおいて著しかった。H₂還元表面の表面原子組成Cs/Re/O/Ag = 13.9/4.9/18.8/62.4 は、133 Pa-O₂に接触させると、最初Oは増加したが徐々に減少し、180 min後には6.4/0.6/16.1/76.9となり、Csは半減、Reは1/8となった。133 Pa-O₂とはいえ、O₂に曝されながら表面層酸素量が減少することは珍しい。一方、O₂酸化表面の表面原子組成 Cs/Re/O/Ag = 7.8/0.8/31.0/62.2は、133Pa-H₂に240 min接触させると13.4/4.5/17.3/64.8まで変化した。Oはほぼ半減したが、Csは1.7倍、Reは5.6倍にも増大した。

上記のH₂還元/O₂酸化にともなうAg中のCsとReの表面層原子濃度の増加/減少はCs3d_{5/2}とRe4f_{7/2}のBE値の変化と深く関係している(後述)。また、複数回のH₂還元-O₂酸化サイクルにおいて、各スペクトルのBE値と強度が十分な精度を持って再現されることは既に確認されている。図2, 3, 4および表1, 2においてもこの事実は知ることが出来る。したがって、H₂還元時にはCsとReはバルクから表面層(光電子の脱出深さから約2.0 nmと推定される)への拡散移動(濃集)が起こり、O₂酸化時には表面層からバルク内への拡散移動(潜り込み)が起き

ていると考えられる⁽²¹⁾。本研究で用いた試料はAg粉体粒子(<10μm)を圧着させたもので、Ag金属のAg原子密度よりもはるかに疎であり、Ag粒子群で構成された間隙(空孔)も存在する。よって、吸着酸素はAg粒子内、Ag粒子間隙(または粒子表面)を介してバルク内へ拡散移動することが可能である。Cs⁺, Re⁷⁺の拡散移動は先に潜り込んだ酸素イオンに誘導されて起きていると思われ、バルク内ではレニウム酸塩(CsReO₄, Cs₂ReO₄, CsReO₂, など)を形成して存在していると思われる。このようにCsとReの拡散移動には酸素の移動が不可欠であることから、先の133 Pa-O₂接触中に見られた表面層酸素濃度が減少した事実はこの効果によるものであろう。また、CsRe-AgのCsとReの濃度はCs-Ag, Re-Agそれぞれの場合よりも激しく変化していた。特に、Cs-AgではCsはO₂接触時に増大を示し、H₂接触時には減少を示したが、CsRe-AgではCsは

表3 Cs 酸化物, Re 酸化物の Cs3d_{5/2}, Re4f_{7/2} O1s スペクトルの束縛エネルギー (C1s = 284.6 eV 基準)

	Cs3d _{5/2} / eV	O1s / eV
Cs-metal	726.0 (25)(26) ^a 726.4 (24) 725.4~725.7 (29)	
Cs ₂ O	723.7 (20)	527.5 (27) 528.2 (20) 528.0 (28) 528.5 (20)(28)
CsO ₂	723.9 (20)	530.1 (20), 530.5 (27)
Cs ₂ O ₂		532.0 (28)
Cs ₁₁ O ₃		531.5 (27)(28)
	Re4f _{7/2} / eV	O1s / eV
Re-metal	40.1 (20) 40.3 (24) (31) 40.5 (33) 40.7 (32)	532.6 ^b (20)
Re ₂ O ₃	41.7 (32)	
ReO ₂	42.8 (30)(33) 42.9 (34) 43.0 (20) 43.9 (30)	529.3~529.5 (20) 531.4 (34)
ReO ₃	44.2 (31) 44.8 (32)(33) 45.0 (20)	530.7 (20)
Re ₂ O ₇	46.0 (32) 46.1 (20)(30) 46.4 (34) 46.5 (31) 46.6 or 46.3 (33)	531.5~531.9 (20) 531.7 (34)

^a ()内の数値は文献番号。

^b 金属 Re 上に吸着した酸素。

Reと同じ方向に減少/増大(拡散移動)するようになっていた。これらは明らかにCsとReの共存効果によるものと考えられる。

なお、O₂酸化表面を133 Pa-C₂H₄に接触させた時は、Cs/Re = 7.4/0.7から6.1/0.6に変わり、若干Csの減少が起きていた。(C₂H₄ + O₂)への接触の場合は、

Cs/Re = 10.6/0.4から10.5/0.4となり, CsとReの濃度の変化はほとんど起きていなかった。

4. 2 Cs3d_{5/2}スペクトルの帰属・同定

表3はCs, Reおよびそれらの酸化物から放出される光電子のBEに関する文献値を纏めて示している。金属CsのCs3d_{5/2}は726.0~726.4 eVのBEをもち, CsO₂, Cs₂OのCs3d_{5/2}はそれぞれ723.9, 723.7 eVのBEを示すとされている。一般的に, 金属原子から放出される光電子のBEに比べ, その酸化物から放出される光電子のBEは高BE側に現われるのが常である⁽²⁴⁾⁽³⁵⁾が, アルカリ金属の場合は酸素酸化されると低BE側にシフトすることが認められている⁽¹⁵⁾⁽²⁶⁾⁽³⁶⁾。したがって, Cs-AgとCsRe-AgのH₂還元表面上で観察された725.0 eVのCs3d_{5/2}およびO₂酸化表面の723.7 eVは, Csが最も還元された状態, 最も酸化された状態にそれぞれ対応している。なお, Cs3d_{5/2}の723.7, 723.8 eVはCsClの723.7, Cs₂SO₄の723.9 eVと一致している⁽²⁴⁾。

図5(A)はH₂還元Cs-AgとH₂還元CsRe-Agに関するCs3d_{5/2}のBE値とそれらの変化を比較して示している。CsRe-AgのCs3d_{5/2}はCs-Agの場合より低いBE値を示し, 133 Pa-O₂接触後は両者とも724.1 eVとなった。しかし, 変化はCs-Agのほうが大きい。図5(B)に示すように, O₂酸化CsRe-Ag表面の723.8 eVは133 Pa-H₂接触30 min後に初めて724.3 eVにシフ

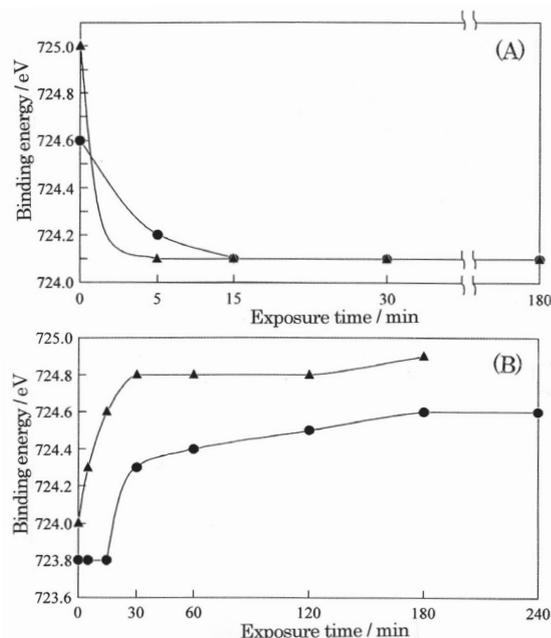


図5 接触時間に伴うCs3d_{5/2}ピークの束縛エネルギーの経時変化の比較
(A) 133 Pa-O₂への接触 (B) 133 Pa-H₂への接触
▲ Cs-Ag ● CsRe-Ag

トし, その後724.6 eVまでゆっくりと移動した。一方, Cs-AgではH₂接触直後より724.0 eVから724.8 eVに移動した。

以上のことから, CsRe-AgのCs3d_{5/2}はCs-Agよりも常に0.2~0.4 eV低いことが明らかとなり, Reの共存はCsを高い酸化状態を保持させていると考えられる。

YangらはAg上のCs酸化膜に関する研究において, 531.5 eVのO1sスペクトルをCs₁₁O₃クラスターに起因するものと報告している⁽²⁷⁾。PhillipsらはCsとOの原子比を検討した結果から, この531.5 eVのスペクトルはCs₂Oによるものと考えている⁽²⁸⁾。また, Ayyoobらは酸化されたAg表面にはCs₂Oらしいものが存在するとも報告している⁽²⁶⁾。これらの結果は, Cs⁺以外にCs^{δ+} (0<δ<1)が存在していることを示唆している。

4. 3 Re4f_{7/2}スペクトルの帰属・同定

図3, 図4で見られたように, Re4fスペクトルの形状とその変化はとても複雑であった。そこで, Re4fスペクトルのdeconvolutionとcurve fittingを行った。その二つの例とRe4f_{7/2}のBE値とReⁿ⁺の酸化数nとの関係を図6に示した。これらの結果と図

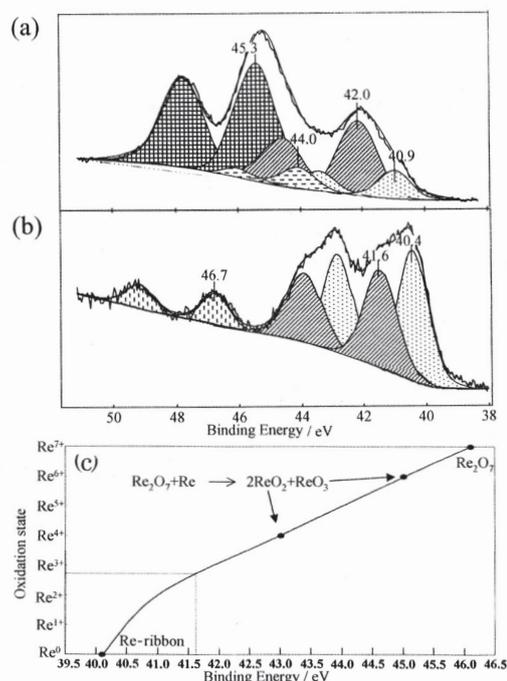


図6 Re4fスペクトルのデコンボリューション
(a) Re-Agを483 Kで133 Pa-H₂に120分接触させた時のRe4fスペクトル
(b) CsRe-Agを483 Kで133 Pa-H₂に60分接触させた時のRe4fスペクトル
(c) Reの酸化状態と束縛エネルギーの関係

3のスペクトルから, Reには40.4~40.9, 41.6~42.0, 43.0~44.0, 45.0~45.3 および45.8~46.9 eVの光電子を放出する5種類の化学(酸化)状態の存在することが明らかとなった。これらは, 表3の文献値との対比から, それぞれ Re^0 , Re^{3+} , Re^{4+} , Re^{6+} および Re^{7+} に帰属された。図7はdeconvolutionで得られたRe-Agの Re^{n+} ($n=0, 3, 4, 6$)の組成変化を, 図8はCsRe-

Agの Re^{n+} ($n=0, 3, 7$)の組成変化を示している。133 Pa-O₂に接触している時の Re-Agの Re^{n+} は初期には激しく変動し, 60 min 以後には $n=6+$ のみとなり, CsRe-Agでは 変化は瞬時(5 min後)に起こり, $n=7+$ のみとなった。また, 133 Pa-H₂への接触時には, Re-Ag上の Re^{n+} は複雑な変化を示し300 min後でも安定した組成を示さなかったが, CsRe-Ag上では60 minを過ぎると $Re^0/Re^{3+}/Re^{7+} = 53/42/5$ の安定した組成を示した。

以上の結果から, CsRe-AgがH₂還元された時の40.6~40.7 eVはRe-Agの40.9 eVとほぼ一致しているが, $Re^{7+}/Re^{3+}/Re^0$ 比はRe-Agでは0/25/75, CsRe-Agでは10/40/50で後者の方が全体的には高酸化状態になっている。O₂酸化されたCsRe-AgのReの酸化数は7+であり, Re-Agの場合は6+であった。いずれの環境下であっても, Csの共存によってReは高酸化状態に導かれて安定化されている。一方, 4.2節で述べたように, CsRe-AgのCsもCs-Agの場合よりも高い酸化状態にあることが示唆されている。このように, CsとReの共存で両者はともに高酸化状態を保持しており, O₂接触後のCsRe-AgのO/CsおよびO/Re原子比はそれぞれCs-Ag, Re-Agの場合よりも大きいことから, 少なくともCsとReが互いに酸素との相互作用を強め合って複合酸化物(CsReO₄, CsReO₂など)のような状態にあるものと思われる。

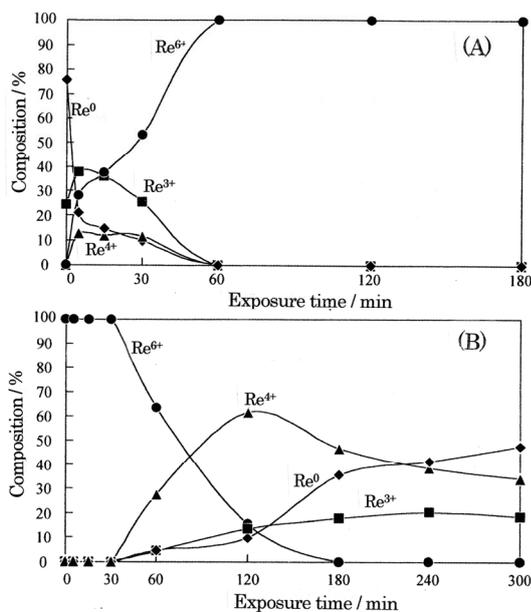


図7 接触時間に伴う Re^{n+} ($n=0,3,4,6$) の組成変化 (Re-Ag)
(A) 133 Pa-O₂ への接触 (B) 133 Pa-H₂ への接触

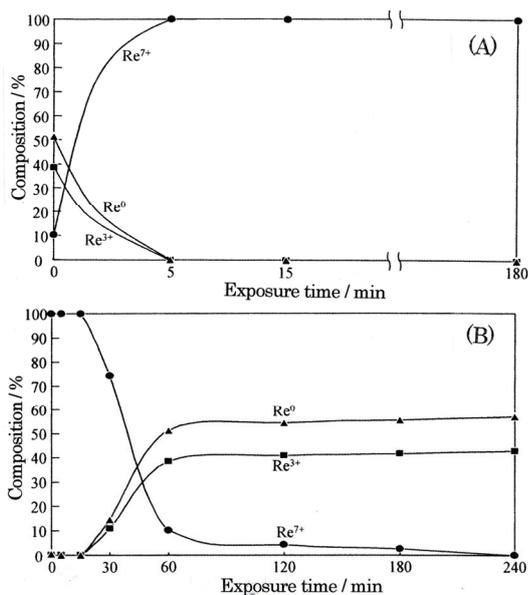


図8 接触時間に伴う Re^{n+} ($n=0,3,7$) の組成変化 (CsRe-Ag)
(A) 133 Pa-O₂ への接触 (B) 133 Pa-H₂ への接触

4. 4 O1sスペクトルの帰属・同定

図4および表1に示したように, CsRe-Ag上のO1sスペクトルの半値幅fwhmは単一ピークの場合でも3.0 eVであり, 双頭ピークをもつ場合は3.3~3.8 eV, C₂H₄および (C₂H₄ + O₂) に接触させたときは3.3~4.2 eVと非常に大きかった。同様に, Cs-Agでは2.6~4.2 eV, Re-Agの場合でも2.4~3.1 eVであった。 α -Al₂O₃(sapphire)⁽²⁴⁾, γ -Bi₂MoO₆⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾, TiO₂⁽¹⁵⁾, SiO₂⁽³⁷⁾ のO1sのfwhmはそれぞれ2.0~2.1, 1.6~1.9, 1.4~2.0, 2.0~2.3 eVであるのに対し, 上記のAg系試料上のO1sスペクトルのfwhmは明らかに幅広であり, 複数の表面層酸素種から構成されていると考えられる。

1960年代から, 酸素に曝されたAg表面上には複数の吸着酸素種の存在していることが知られている⁽⁴⁾⁽¹²⁾⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾。

これらの事実に基づき, 前報ではO1sスペクトルのピーク分割 (deconvolutionとcurve-fitting) を試み, 表面層に5種類の酸素種の存在することを示してきた⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。図9は本研究で得られたピーク分割の

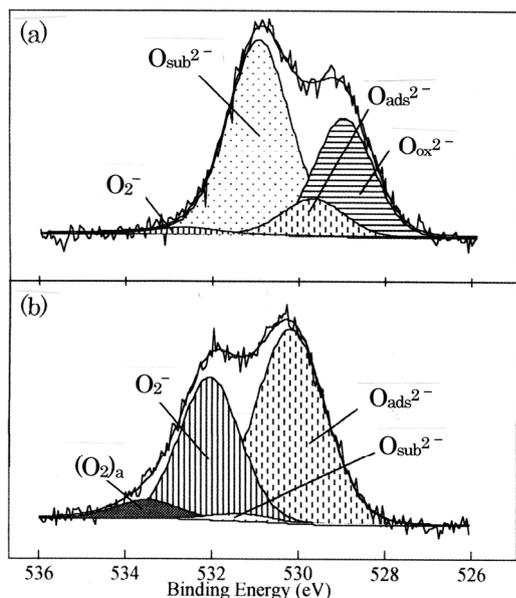


図9 O1sスペクトルのデコンボリューション
 (a) CsRe-Agを483 Kで133 Pa-O₂ に180分接触させた時のO1sスペクトル
 (b) CsRe-Agを483 Kで133 Pa-H₂ に240分接触させた時のO1sスペクトル

二つの例を示している。高BE側から順に、物理的吸着酸素分子 (O₂)_a、スーパーオキシドO₂⁻、サブサーフェス酸素原子O_{sub}²⁻、吸着酸素原子O_{ads}²⁻、および酸化酸素原子O_{ox}²⁻である。このピーク分割にはGauss-Lorentz関数(Gauss関数≧80%)を用い、各スペクトルのfwhmは1.6~1.9 eVとし、BEの範囲は次のように設定して行なった。

(O ₂) _a	533.1~533.8 eV,
O ₂ ⁻	531.7~532.8 eV,
O _{sub} ²⁻	530.4~531.7 eV,
O _{ads} ²⁻	529.0~530.4 eV,
O _{ox} ²⁻	528.1~529.0 eV.

図10, 11, 12はそれぞれCs-Ag, Re-Ag, CsRe-Ag上で得られたO1sスペクトルのピーク分割の結果を図示したものである。縦軸は各酸素種の表面層濃度(atom%)で、それらの総計は表2の表面層酸素濃度に等しい。

図10における133 Pa-O₂接触時のCs-Ag上の酸素種濃度はO_{sub}²⁻ > O_{ox}²⁻ > O_{ads}²⁻ > O₂⁻ > (O₂)_a ≈ 0 atom% (30 min以内でのみO_{ads}²⁻ > O_{ox}²⁻)であった。133 Pa-H₂接触時も60 min以内の変動は大きい、それ以降はO₂⁻ > O_{ads}²⁻ > O_{sub}²⁻ > (O₂)_a > O_{ox}²⁻ ≈ 0.3 atom%であった。O₂接触時よりH₂接触時の方がO₂⁻種が多量に存在するのは普通では考えられない(後述)。図11のRe-Ag上ではO₂接触時でも

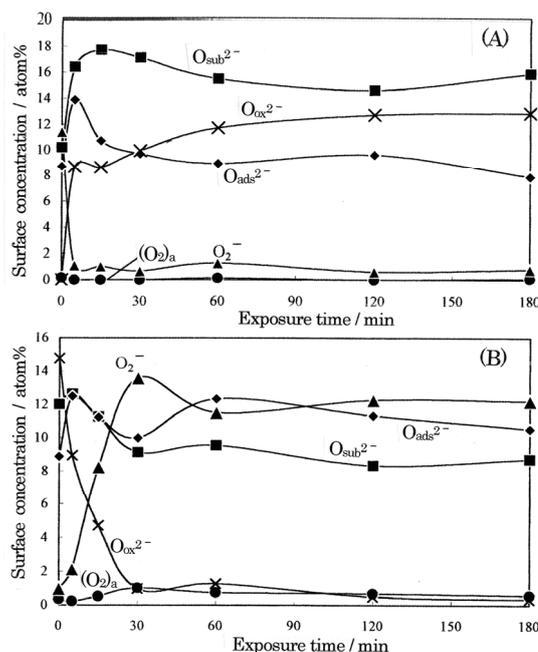


図10 接触時間に伴うCs-Ag上の表面酸素種の濃度変化
 (A) 133 Pa-O₂への接触 (B) 133 Pa-H₂への接触

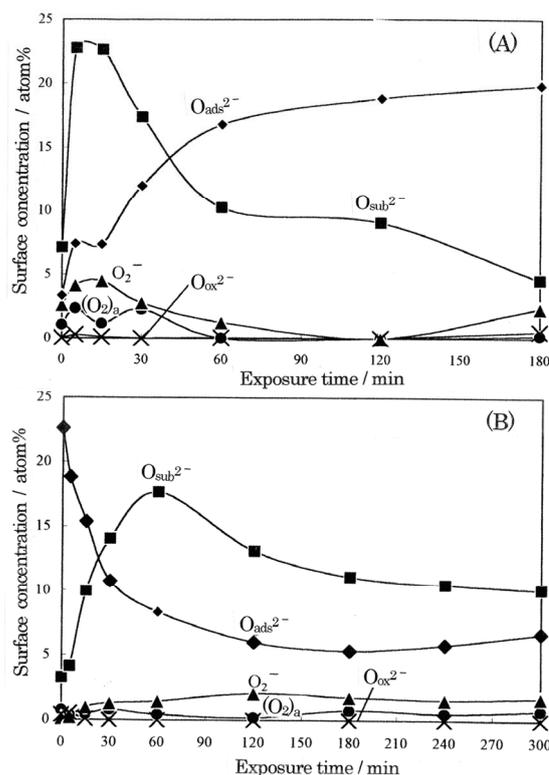


図11 接触時間に伴うRe-Ag上の表面酸素種の濃度変化
 (A) 133 Pa-O₂への接触 (B) 133 Pa-H₂への接触

O_{ox}²⁻は全く生成せず、O_{sub}²⁻とO_{ads}²⁻が主な酸素種で、これらの接触時間に伴う変化は激しく、安定した状態は確認されなかった。133 Pa-H₂接触時も全

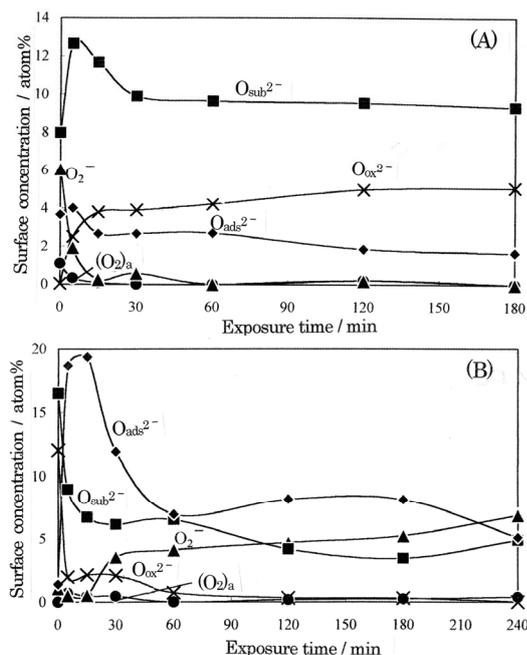


図12 接触時間に伴うCsRe-Ag上の表面酸素種の濃度変化
(A) 133 Pa-O₂への接触 (B) 133 Pa-H₂への接触

体的には同様であった。

図12(A)のH₂還元CsRe-Ag表面を133 Pa-O₂に接触させた場合は、15 min程の間に激しい変化を見せたが、それ以降ではO_{sub}²⁻→O_{ox}²⁻→O_{ads}²⁻→(O₂)_a→O₂⁻≈0.1 atom%の状態を保持した。H₂還元後のO₂⁻は約6 atom%であったが、133 Pa-O₂接触時は急速に減少して60 min後にはほぼ消失した。一方、O₂酸化表面の133 Pa-H₂接触時は、O_{sub}²⁻とO_{ads}²⁻の動きが極めて大きく、60 min以降でも安定した状態の組成は得られなかった(図12(B))。特に、O₂⁻は240 min後になっても増加しているのが特徴的であった。

O₂酸化CsRe-Ag表面をC₂H₄に接触させた場合(表4)は、すべての酸素種濃度の変化は穏やかで、O_{sub}²⁻→O_{ads}²⁻→O_{ox}²⁻→O₂⁻→(O₂)_aの関係を保持しながら、O_{ads}²⁻は漸増し、O_{ox}²⁻は減少し、O₂⁻と(O₂)_aは15 min程で消失したが、O_{sub}²⁻は変わらなかった。また、(C₂H₄+O₂)混合ガスへの接触時における各酸素種の表面層濃度の大小関係はC₂H₄接触の場合と変わらないが、O_{sub}²⁻は漸増し、O_{ads}²⁻は初期に増加して後減少し、O_{ox}²⁻は初期に減少して後増加した(表4)。この時のO₂⁻は2.9から1.3 atom%に半減したが、180 min間その濃度を保持していた。このことはC₂H₄とO₂が共存する環境下ではO₂⁻種は常に存在することを示唆している。

O_{ox}²⁻のBE (528.1~529.0 eV)はCs-Ag, CsRe-Agの

表4 CsRe-AgをC₂H₄と(C₂H₄-O₂)混合ガスに接触させた時の表面層酸素種濃度の経時変化

Sample condition	Atom concentration / atom%				
	O ₂	O ₂ ⁻	O _{sub} ²⁻	O _{ads} ²⁻	O _{ox} ²⁻
O ₂ pretreat. ^a	0.2	1.9	10.7	5.2	5.3
C ₂ H ₄ -exp./min ^b					
5	0.2	0.5	11.8	5.5	4.9
15	0.0	0.3	11.6	6.1	4.6
30	0.0	0.2	12.5	6.3	3.5
60	0.0	0.1	11.6	7.5	2.3
120	0.0	0.0	11.5	8.0	0.8
180	0.0	0.0	10.1	8.4	0.5
O ₂ pretreat. ^c	0.0	2.9	6.4	4.4	3.7
(C ₂ H ₄ -O ₂)-Exp./min ^d					
5	0.0	1.2	7.8	6.3	2.1
15	0.0	1.3	7.7	8.4	1.5
30	0.0	1.3	8.4	6.7	2.0
60	0.0	1.4	8.8	5.0	3.1
120	0.0	1.4	8.5	5.5	3.0
180	0.0	1.2	8.6	5.4	3.0

^a 483 K, H₂ 655 Pa で180分間の前処理後。

^b 483 Kで133 PaのC₂H₄に接触させた時。

^c 583 K, H₂ 655 Pa で180分間の前処理後。

^d 483 Kで133 PaのC₂H₄/O₂=30/8の混合ガスに接触させた時。

O₂酸化表面および133 Pa-O₂接触時に生成し、Re-Ag上には全く存在しない。純Ag表面上でも観測されていない⁽²⁰⁾。したがって、O_{ox}²⁻はCs₂OのOからの光電子に帰属できる。H₂還元CsRe-Ag表面を133 Pa-O₂に接触させた時の結果(表2, 図12(A))によれば、O_{ox}²⁻は2.6~5.0 atom%である。このO_{ox}²⁻がCs₂OのOであるとすればCsは5.2~10.0 atom%必要であるが、これは実測Cs濃度6.4~9.4 atom%と同程度であるので、CsO₂のCsは少ないものと思われる。また、Re濃度の0.6~1.0 atom%は1.7~4.0 atom%のO_{ads}²⁻より少ない。よって、O_{ads}²⁻のBEはCsO₂, ReO₂のBEと重なっているが、このO_{ads}²⁻へのこれら酸化物のOの寄与は小さく、その大部分はAg上の吸着酸素原子またはAg₂Oの酸素原子(529.2 eV⁽³⁵⁾)によるものと考えられる。O_{sub}²⁻のBEはReO₃, Re₂O₇のBEと重なるが、Reの実測濃度0.6~1.0 atom%と比べるとO_{sub}²⁻の濃度9.3~12.5 atom%は極めて大きく、ほとんどのO_{sub}²⁻は定義どおりのAg表面内部に潜り込んだ酸素原子に起因するものと考えられる。

さらに、O₂⁻と重なる酸化物の酸素は存在しないので、すべてAg上の吸着種と考えられる。しかし、EplingらはCs-doped Ag上のOH⁻のO1sは531.5 eVに現われると報告⁽⁴⁵⁾し、AuとRobertsはAg上のH₂OとAg-O²⁻→HO(H)-AgのO1sスペクトルは532.0~532.5 eVに現われると報告している⁽⁴⁶⁾。これらの考えに基づくと、655 Pa-H₂還元および133 Pa-H₂接触時に観察されたO₂⁻種の強度増大の事実を説明できる

かもしれない。すなわち, 表面上には多量の吸着酸素が存在するのでAg-(H)O-H←O-M (M=Ag, Cs, Re) を形成していると考えれば, O_2^- の531.7~532.8 eVにO1sスペクトルを与える可能性は高い。また, H_2 雰囲気下でAg- O_2^- に H^+ または $\cdot H$ が結合してAg-O-O-Hが生成して O_2^- を安定化させているとも考えられる。さらに, CsRe-Ag表面を($C_2H_4 + O_2$)混合ガスに接触させた時の O_2^- のスペクトル強度が O_2 接触時(図12(A))と C_2H_4 接触時(表4)よりも大きい結果が得られている。これは, C_2H_4 と O_2 の共存下で反応中間体Ag-O-O- $CH_2-\cdot CH_2$ の生成⁽⁵⁾⁽⁹⁾⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾, 表面で生成した H_2O , H^+ , OH^- などの寄与によるAg-O-O-Hの生成によって, O_2^- が安定化されている(表面滞留時間が長くなっている)との推測を可能にしている。しかし, それらのいずれが主であるかは定かではない。

Cs-Ag表面において, Csの酸化状態とO1sスペクトルの関係は, Csが酸化されると Cs_2O に対応する O_{ox}^{2-} が現われ, H_2 還元時には O_{ox}^{2-} の急速な消失が観測され, CsRe-Ag表面上における結果と同じであった。

Re-Agに関して, Re^{n+} とO1sのBEの関係を検討してみたが, nの増大につれてReはAgバルク内へ拡散移動して表面層濃度が大きく減少するため, また, CsRe-Ag上ではReの濃度はCsの1/10~1/3程度と小さいため, それらの対応性は定かではなかった。

4. 5 Ar⁺スパッタ表面との比較

本研究のCsRe-Ag表面の予備室内 H_2 還元- O_2 酸化処理法と前報で行ったAr⁺スパッタリング法⁽²¹⁾の表面清浄化方法の違いによる測定結果を比較すると次のような結果が得られた。

483 KのAr⁺スパッタ表面上に 5×10^{-6} Paの O_2 -jetを作動させたとき15~25 minでCs3d_{5/2}は725.2から724.8 eVに, Re4f_{7/2}は40.9 eV(Re^0)から45.5 eV(Re^{6+})に酸化され, この後133 Pa- O_2 中で酸化すると46.3 eV(Re^{7+})になった⁽²¹⁾。本研究の133 Pa- O_2 接触では, 5 min後にはCs3d_{5/2}は724.6から724.2 eVまで酸化され, Re^0 は Re^{7+} となった。すなわち, 予想した通り, O_2 圧の大きさに依存してCsとReの酸化速度は確実に大きくなっている。

しかし, 以下のような差異が認められた。

H_2 還元CsRe-Ag表面を483 Kで180 min, 133 Pa- O_2 に接触させた時の表面層の濃度比Cs/RE/O/Agは13.9/4.9/18.8/62.4から6.4/0.6/16.1/76.9に変化した。一方, Ar⁺スパッタ表面上への 5×10^{-6} Paの O_2 -jet作動中には, Ar⁺スパッタ直後の10.0/0.2/18/72から

14/0.8/27/58へとCsとReは逆に増大していた⁽²¹⁾。これは, Ar⁺スパッタリングで生じていた表面とバルクの間の濃度差が失われて平均化し, O_2 圧が低いいため, CsとReの酸化反応が完了した段階で終わっていたことを示していると思われる。

5種類の表面酸素種の濃度(atom%)の変化を比較すると, H_2 還元CsRe-Ag表面の $(O_2)_a / O_2^- / O_{sub}^{2-} / O_{ads}^{2-} / O_{ox}^{2-} = 1.1/6.0/8.0/3.7/0.0$ から133 Pa- O_2 接触時の0.2/0.0/9.3/1.7/5.0に変わった(図12(A))。一方, Ar⁺スパッタ表面上の $(O_2)_a / O_2^- / O_{sub}^{2-} / O_{ads}^{2-} / O_{ox}^{2-} = 1.6/1.3/9.3/3.8 / 0.0$ (total 16.0 atom%)は 5×10^{-6} Paの O_2 -jetに接触させると激しく変動し, 1.3/2.4/7.6/6.2/9.5 (total 27.0 atom%)となった。 H_2 還元表面とAr⁺スパッタ表面上では O_2^- の濃度のみに差が認められたが, O_2 接触後はすべての酸素種に量的差異が見られた。しかも, O_2 接触に伴う変化はAr⁺スパッタ表面において顕著である⁽²¹⁾。

上記の表面層濃度および酸素種の組成比において見られた差異は, Ar⁺スパッタリングによって表面が傷められ表面構造が変化していたことに起因していると思われる。したがって, 異種金属元素等を含む材料(触媒)表面の清浄化方法としては, Ar⁺スパッタリング法は不適切であることが明らかであり, 予備室内での温和な清浄化法を考案する必要のあることが分かった。

4. 6 H_2 還元と C_2H_4 還元における差異

Ag, Cs, Reの金属結合半径はそれぞれ0.144, 0.266, 0.137 nm, O^{2-} のイオン半径は0.140 nm, Ag^+-O , Cs^+-O , $Re^{7+}-O$ の結合距離はそれぞれ0.27, 0.31, 0.25 nmである。これらの中で最も密な表面構造としてAg原子の最密充填構造を仮定すると, 半径0.026 nmの内挿円が可能な最長0.1 nmの三角州の空隙が存在する。 H_2 分子(H-H結合距離0.0741 nm)が表面上で吸着解離して生じた H^+ , H 等は, この空隙を通過してバルク内へ進入できるが, 0.18 x 0.25 nmの分子サイズを持つ C_2H_4 は全く侵入できないと考えられる。

O_2 酸化CsRe-Ag表面を133 Pa- C_2H_4 に接触させた時, Cs3d_{5/2}は723.7から724.2 eVに還元されたが, Re4f_{7/2}は45.8 eVで変わらず, Csの表面層濃度は若干減少したがReはほとんど変わらなかった(表1)。さらに, Cs3dとRe4fの光電子脱出深さがそれぞれ5, 8単原子層であるにもかかわらず, Cs表面層濃度がReのそれよりもはるかに大きい(表1, 表2)。このような事実から, C_2H_4 による還元は表面で起きていると考えれば, Cs酸化物は表面上もし

くは表面近傍に、Re酸化物は表面より深い層に存在していることになる。一方、 H_2 への触接時には、Csの還元のほか、 Re^{7+} は Re^0 へ還元され、CsとReの激しい表面層濃度増大が起きていた(図4B, 表2)。これらの現象は、 H_2 もしくは解離した水素原子がバルク内へ侵入し、Cs酸化物、Re酸化物を直接還元することによって引き起こされていると考えられる。

O_2 酸化CsRe-Ag表面を133 Paの($C_2H_4 + O_2$)混合ガスに接触させた場合には、Cs3d_{5/2}およびRe4f_{7/2}のBE値には変化は全く起こらず、表面層濃度にも変化はなかった(表1)。 C_2H_4 と O_2 の共存する環境下のCsRe-Ag表面上ではサイクリックな表面反応(触媒反応)は起こるが、表面構造には変化が起こらないことを示していると思われる。

5 結論

PTC 内 H_2 還元CsRe-Ag表面を483 K, 133 Pa- O_2 に接触させた時、同 O_2 酸化表面の483 K, 133 Paの H_2 , C_2H_4 , ($C_2H_4 + O_2$)混合ガスに接触させた時のCs3d, Re4f, O1sおよびAg3dスペクトルを測定した。その結果、次のような結論を得た。

1. CsRe-Ag表面のCsとReは、それぞれCs-Ag, Re-Agの場合よりも高い酸化状態を保持しており、これは両者の共存効果の一つである。すなわち、CsRe-AgのCsはCs-Agの場合よりも常に0.2~0.4 eV高酸化状態にあり、 O_2 接触時のCsRe-AgのReは Re^{7+} で、Re-Agの場合は Re^{6+} である。
2. 全ての試料に於いて、CsとReの表面層濃度は均一分散を仮定したバルク濃度よりはるかに大きい。
3. O_2 接触表面、 H_2 接触表面に関係なく、CsRe-Ag表面層のCsとReの濃度はそれぞれCs-Ag, Re-Agの場合より小さい。これらはCsとReの共存効果によるもので、両者が酸素と共にAgの深い層に沈み込んでいると思われる。
4. 表面および表面層内には5種類の表面層酸素種が存在していると考えられる。 O_2 接触時のCsRe-Ag表面では O_{sub}^{2-} が主成分で、 O_{ox}^{2-} , O_{ads}^{2-} とつづき、 O_2^- と $(O_2)_a$ は微量または皆無である。Cs-Agでは、 O_{sub}^{2-} と O_{ox}^{2-} が主成分で、 O_{ads}^{2-} , O_2^- とつづく。Re-Ag上では O_{ads}^{2-} が主成分で O_{sub}^{2-} , O_2^- とつづき、 O_{ox}^{2-} は存在しない。 H_2 接触時のCsRe-Ag表面では O_{ox}^{2-} と O_{sub}^{2-} は減少し、 O_{ads}^{2-} は一時増えたが次第に減少した。 O_2^- は見かけ

上異常な増大を示したが、これはAg-O-O-Hの生成に起因するものと思われる。

5. O_2 酸化CsRe-Ag表面の C_2H_4 接触時にはCs3d_{5/2}のBEは還元側へシフトし、Re4f_{7/2}のBEは動かず、Cs/Re濃度比はほとんど変化しない。表面層酸素種に関しては、 O_2^- は消失し、 O_{ox}^{2-} は減少して O_{ads}^{2-} に移行する傾向を示し、 O_{sub}^{2-} は不変である。
6. O_2 酸化CsRe-Ag表面の($C_2H_4 + O_2$)混合ガスへの接触時は、CsとReの酸化状態、および、Cs/Re濃度比には全く変化は起こらない。 O_{sub}^{2-} と O_{ads}^{2-} は若干増加し、 O_2^- は減少するが消失することはない。

文献

- (1) A. M. Lauritzen, Shell Intern. Res. Maatchappij B. V., US Patent, 4761394 (1988).
- (2) 高田 旬, 触媒, 38巻, (1996), p212-217.
- (3) 岩倉 具敦, 触媒, 40巻, (1998), p570-576.
- (4) P. A. Kilty, N. C. Rol, W. M. H. Sachtler, Proc. 5th Intern. Congr. Catal., Palm Beach, No. 64, (1972), p929-943.
- (5) N. W. Cant, W. K. Hall, J. Catal. Vol.52, (1978), p81-94.
- (6) E. L. Force, A. T. Bell, J. Catal. Vol.38, (1975), p440-460.
- (7) C. Pettenkoffer, I. Pockard, A. Otto, Surf. Sci. Vol.135, (1983), p52-64.
- (8) S. Boghosian, S. Bebelis, C. G. Vayenas, G. N. Papatheodorou, J. Catal. Vol.117, (1989), p561-565.
- (9) D. I. Kondarides, G. N. Papatheodorou, C. G. Vayenas, X. E. Verykios, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. Vol.97, (1993), p709-720.
- (10) A. Ayame, S. Eimaeda, L. Feng, H. Hayasaka, Appl. Catal. A: General, Vol.304, (2006), p93-108.
- (11) K. Yokozaki, H. Ono, A. Ayame, Appl. Catal. A: General, Vol.335, (2008), p121-136.
- (12) R. W. Joyner, M. W. Roberts, Chem. Phys. Lett. Vol.60, (1979), p459-462.
- (13) 菖蒲 明己, 山崎 薫, 宮崎 晃, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 55巻, (1989), p335-345.
- (14) 菖蒲 明己, 鈴木 英之, 新谷 龍二, 諸橋 智彦, 分析化学, 40巻, (1991), p717-722.
- (15) 菖蒲 明己, 新谷 龍二, 八木原 幸彦, X線化学分析の進歩, 28巻, (1996), p63-84.
- (16) 内田 浄孝, 菖蒲 明己, 表面科学, 15巻, (1994), p393-399.
- (17) K. Uchida, A. Ayame, Surf. Sci., Vol.357-358, (1996), p170-175.
- (18) A. Ayame, K. Uchida, M. Iwataya, M. Miyamoto, Appl. Catal. A: General, Vol.227, (2002), p7-17.
- (19) H. Gabasch, E. Kleimenov, D. Teschner, S. Zafeiratos, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Zemlyanov, B. Aszalos-Kiss, K. Hayek, B. Klötzer, J.

- Catal., Vol.242, (2006), p340-348.
- (20) 鈴木 英之, 菖蒲 明己, 日化, No.9, (1992), p930-937.
- (21) 菖蒲 明己, 鈴木 英之, 我孫子 勤, 表面科学, 14卷, (1993), p558-564.
- (22) A. R. K. Dapaah, A. Ayame, Anal.Chim. Acta, Vol.360, (1998), p43-52.
- (23) 大西 孝治, 堀池 靖治, 吉原 一紘 編, 固体表面分析 I, 講談社, 東京, (1995), p20-95.
- (24) J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy ed. by J. Chastain, Perkin-Elmer Co., Minesota, USA, (1979).
- (25) N. G. Krishnan, W. N. Delgass, W. D. Robertson, J. Phys. F: Metal Phys., Vol.7, (1977), p2623-2635.
- (26) M. Ayyoob, M. S. Hegde, Surf. Sci., Vol.133, (1983), p516-532.
- (27) S. J. Yang, C. W. Bates, Jr., Appl. Phys. Lett., Vol.36, (1980), p675-677.
- (28) C. C. Phillips, A. E. Hughes, W. Silbbett, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 17, (1984), p611-620.
- (29) J. A. Rodrigues, W. D. Clendening, C. T. Campbell, J. Phys. Chem., Vol. 93, (1989), p5238-5248.
- (30) E. S. Shpiro, V. I. Avaev, G. V. Antoshin, M. A. Ryashentseva, Kh. M. Minachev, J. Catal., Vol.55, (1978), p402-406.
- (31) A. Cimino, B. A. De Angelis, D. Gazzoli, M. Valigi, Z. Anorg. Allg. Chem., Vol. 460, (1980), p86-98.
- (32) M. Komiyama, Y. Ogino, Y. Akai, M. Goto, J. Chem.Soc., Faraday Trans.-2, Vol. 79, (1983), p1719-1728.
- (33) J. Okal, W. Tylus, L. Kepiński, J. Catal., Vol.225, (2004), p498-509.
- (34) P. S. Kirlin, B. R. Strohmeier, B. C. Gates, J. Catal., Vol.98, (1986), p308-316.
- (35) D. Briggs, M. P. Seah, Practical Surface Analysis (Second Ed.), Vol.1, John Wiley & Sons, Chichester, Engl., (1990), p555-634.
- (36) J. A. Rodrigues, J. Hrbek, Catal. Lett., Vol.26, (1994), p393-399.
- (37) 菖蒲 明己, 北川 輝浩, 分析化学, 40卷, (1991), p673-678.
- (38) A. W. Czanderna, J. Phys. Chem., Vol.68, (1964), p2765-2772.
- (39) L. Ya. Margolis著, 小室 勲訳, 炭化水素の触媒酸化 (原本: "Geterogennoye Kataliticheskoye Okislenye Uglevo- dorodov", Izd. Khimiya, Leningradoskoe Otdelnie, (1967)), (株)横川書房, 東京, (1971), p39-45.
- (40) G. Rovida, F. Pratesi, M. Maglietta, E. Ferroi, Surf. Sci., Vol. 43, (1974), p230-256.
- (41) C. N. R. Rao, P. V. Kamath, S. Yashonath, Chem. Phys. Lett., Vol.88, (1982), p13-16.
- (42) 三浦 裕幸, 菖蒲 明己, 加納 久雄, 宮原 孝四郎, 豊島 勇, 真空, 25卷, (1982), p302-306.
- (43) E. L. Evans, J. M. Thomas, M. Barber, R. J. M. Griffiths, Surf. Sci., Vol.38, (1973), p245-248.
- (44) D. I. Kondarides, X. E. Verykios, J. Catal., Vol.143, (1993), p481-491.
- (45) W. S. Epling, G. B. Hoflund, D. M. Minahan, J. Catal., Vol.171, (1997), p490-497.
- (46) C.T. Au, S. Singh-Boparai, M. W. Roberts, R. W. Joyner, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, Vol.79, (1983), p1779-1791.
- (47) H. Nakatsuji, H. Nakai, K. Ikeda, Y. Yamamoto, Surf. Sci. Vol.384, (1997), p315-333.
- (48) H. Nakatsuji, Prog. In Surf. Sci., Vol.54, (1997), p1-68.