

# 酸素雰囲気下で誘起される Ag(111)の吸着酸素の研究

原田大雅<sup>1</sup>・阿部仁<sup>1</sup>・幸田竜<sup>2</sup>・則武宏幸<sup>2</sup>・坂野敦<sup>2</sup>・藤森祐一<sup>2</sup>・小宇佐友香<sup>1</sup>・

香西将吾<sup>1</sup>・山中康寛<sup>1</sup>・雨宮健太<sup>3</sup>・岩澤康裕<sup>2</sup>・近藤寛<sup>1</sup>

慶大理工<sup>1</sup>・東大院理<sup>2</sup>・KEK-PF<sup>3</sup>

**【序】** エチレンのエポキシ化反応は既に工業的に利用されており、特に銀触媒存在下で酸素とエチレンからエチレンオキシドを得る方法が主流となっている。しかしながらそのメカニズムはまだ解明されておらず、機構解明と触媒効率の向上を目指してさまざまなアプローチによる研究が行われている。本研究では、Ag(111)単結晶をモデル触媒とし、従来に比べて実条件に近い圧力で酸素を導入したとき、どのような吸着酸素が生じ、それがエチレンとどのように相互作用するかを、NEXAFS、XPS、およびSTMを用いて調べることを目的とした。

**【実験】** 超高真空中において清浄化したAg(111)単結晶に対して酸素を圧力1 Torrで導入し、さらにエチレンを圧力1 Torrで導入した。それぞれの過程についてXPS、NEXAFSを用いて測定を行い、この系での銀の表面状態を調べた。また、同じ系のそれぞれの過程についてSTMによる表面の観察を行った。

**【結果と考察】** 1 Torrの酸素を室温で導入すると酸素種が吸着することがわかった。この表面のO-K吸収端NEXAFS(図1)を測定すると、偏光依存性の異なる幾つかのピークが観測された。このうち、 $\pi$ 領域の最も高エネルギー側に出ているピーク(533 eV)は分子面を表面に平行にして吸着したカーボネート( $\text{CO}_3^{2-}$ )に帰属されるが、低エネルギー側の二つのピーク(530.5 eV, 532 eV)は偏光依存性が互いに逆であり、それぞれ表面に立っている方向および寝ている方向に遷移モーメントを持つ。対応する $\sigma$ 領域のピークは540 eVに一つだけ観測されるが、これは表面に傾いた偏光依存性を示すので、スーパーオキシド( $\text{O}_2$ )として分子軸を表面に傾けて吸着している可能性が示唆される。この表面をSTMで観察すると表面を拡散する化学種による筋が見られることから酸素分子もしくはカーボネートが表面上を動き回っていることが示唆された。さらにこの表面にエチレンを導入すると、O 1s XPS スペクトルのピークが著しく減少したことから、エチレンと銀表面上の酸素およびカーボネートの間で反応が起きたと考えられる。ここには示していないが、この表面のC 1s XPS スペクトルを測定すると、カーボネートに由来するピークが非常に弱くなり、原子状炭素のピークが現れた。このことから酸素処理した銀表面でエチレンが原子状炭素に分解する反応パスがあることが示唆された。同じ条件で調整した表面をSTMで観察したところ、表面カーバイドと考えられる4回対称に原子が配列した相が広い領域( $50 \times 50 \text{ nm}^2$ )で観察された。このような表面カーバイドの生成はエチレンのみの導入では起こらない。このように、酸素およびエチレンを1 Torrで導入すると反応活性な酸素が生じると共に、表面にカーボネートおよびカーバイドを生成する副反応が起こることがわかった。

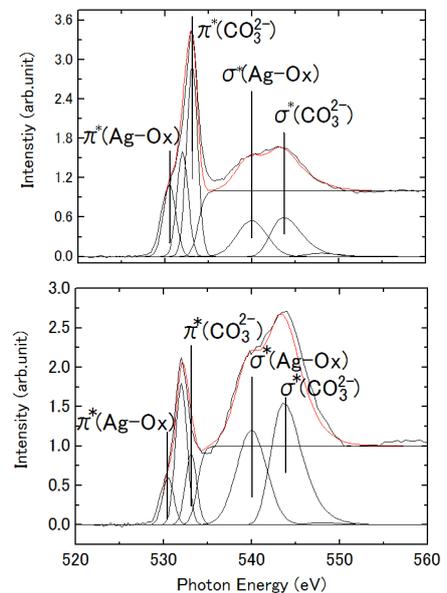


図1. 酸素を1 Torr導入したAg(111)表面のO-K端NEXAFSスペクトル。(上: 斜入射、下: 直入射)