

O_2 -Jet を用いた Cs, Re 添加銀粉体表面の動的 XPS 測定[†]

菅蒲 明己・鈴木 英之・安孫子 勤

室蘭工業大学応用化学科 050 室蘭市水元町 27-1

(1993 年 5 月 20 日受付, 1993 年 7 月 8 日掲載決定)

Dynamic XPS Measurement of Cs and Re-Doped Silver Powder Surface Using O_2 -Jet

Akimi AYAME, Hideyuki SUZUKI and Tsutomu ANIKO

Department of Applied Chemistry, Muroran Institute of Technology
Mizumoto, Muroran, Hokkaido 050

(Received May 20, 1993; Accepted July 8, 1993)

Electric charges, surface concentrations, and the dynamic behaviours of Cs, Re, and O on self-supported disk surface of Cs and Re-doped silver powder during the operation of O_2 -Jet under UHV were examined using XPS. Pile-up and creep-in of doped elements, in analogy with O, were observed with heating and cooling of the sample, respectively. A drastic shift of Re $4f_{7/2}$ spectrum of 46.7 (Re⁷⁺) to 40.9 eV (Re⁰) took place when the sample was heated at 110 to 210°C, while Cs $3d_{5/2}$ only lay in the range of 724.8~725.2 eV. Conspicuous transient responses to O_2 -Jet were exhibited by the sample heated at 210°C; with increasing exposure time, the binding energy of Re $4f_{7/2}$ rapidly shifted from 40.9 (Re⁰) to 45.3 eV (Re⁶⁺), Cs $3d_{5/2}$ did so from 725.2 to 724.6 eV, and O $1s$ gradually became a twin peak of 530.5 and 528.9 eV, of which composition of five core spectra obtained by deconvolution was varied vigorously. The O $1s$ core spectrum of 528.8 eV assigned to oxydic oxygen and CS_2O was found only during the operation of O_2 -Jet at 210°C.

1. はじめに

表面分析技術の進歩は著しいが、真空の質の問題は今なお改善されていない。加えて、表面と気相（真空）との圧力差が大きい固体表面からは昇華、蒸発、脱離が起り、残留分子の表面への侵入、衝突が起きている。よって、表面は真空の圧力と組成、バルク組成と濃度、温度などを推進力とする平衡状態下であって、この状態は常に変動していると考えるのが正しいであろう。金属、単結晶などでは 10^{-9} Pa 台での測定が可能である。多結晶面からなる粉体試料—特に触媒のような異種元素を含む活性表面の場合には、この真空中でも清浄表面は得られ難い。これまでは、分析室外で処理した試料表面を表面化学的に静的にとらえて解析されてきた。一方、

いずれかの条件を変化させるとき、それに対応した応答（過渡現象）が表面特性に現れることも容易に予想される。

本研究では、これらのことに着目し、表面構成元素の動的酸化還元挙動、酸素の吸着挙動をリアルタイムで in situ 測定する方法を試み、限られた時間内でこの平衡状態を移動させるために、酸素ガスジェット (O_2 -Jet) と試料の背面加熱方式を併用することにした。試料には、酸化エチレン合成用触媒として開発された Cs-Re 同時添加銀触媒の表面¹⁾を用いた。

2. 実験

使用した装置は $512\text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ のイオンポンプを装着した Perkin-Elmer ESCA 5100 で、X線源には $MgK\alpha$ (1253.6 eV, 15 kV×20 mA) を用いた。本装置の運転条件は Table 1 のとおりである。分析室にはリニアモ-

[†] 第 12 回表面科学講演大会 (1992 年 12 月 15~17 日) にて発表

Table 1 Operation condition of ESCA 5100

X-ray source	MgK α (1253.6 eV, 15 keV $\times$ 20 mA)
Take off angle	54.7°
Pass energy	35.75 eV
Scan speed	50 ms/step
Step width	0.05 eV/step
Resolution	<i>FWHM</i> of Ag 3d $_{5/2}$ 1.1 eV $\pm$ 0.1 eV
Analytical area	4 $\times$ 10 mm ²
Work function	4.6 $\sim$ 4.7 eV
Background pressure	1 $\sim$ 3 $\times$ 10 ⁻⁸ Pa
Acquisition time	3 $\sim$ 5 min/element
Sample temperature	room temp. $\sim$ 483 K
Operation pressure of O ₂ -Jet	5 $\sim$ 6 $\times$ 10 ⁻⁶ Pa
Calibration	Cu 2p $_{3/2}$ =932.4 eV, Cu 3p $_{3/2}$ =74.9 eV Au 4f $_{7/2}$ =83.8 eV, C 1s=284.6 eV

ション機構と超高真空流量制御バルブからなる O₂-Jet 装置を装着し、1 $\times$ 10⁻⁶ Pa 以下の酸素ガスに直接さらされている表面の in situ 測定が可能である。酸素圧は分析室の圧力計でモニターした。加熱はハロゲンランプによる背面加熱方式で行い、表面温度は CA 熱電対を分析面積の端に圧着させて測定した。Ar⁺スパッタリングは Ar 圧 1 $\times$ 10⁻⁵ Pa, 3 kV, ラスター 7 で行った。スペクトルの deconvolution および原子組成の算出の場合は shirley background 補正を行い、相対感度係数には平均自由行程と断面積の差異を考慮して決定されている Perkin-Elmer Co. の推奨値を使用した²⁾。Cs, Re 添加試料は、AgNO₃ (関東化学, 99.9%) から得た Ag₂O に所定量の CsNO₃ (関東化学, 特級), Re₂O₇ (Nilaco Co., 99.9%) の水溶液を含浸、蒸発乾固、約 60°C 水素還元して作成した。この 60 $\sim$ 150 メッシュの収れん粉体約 200 mg を 13 mm ϕ ディスクに 600 kg $\cdot$ cm⁻² G で加圧成型してミラー面を作り、400°C, 3 h の水素還元後乾燥窒素グローブボックス内で試料台に取付け分析室に導入した (約 3 分間は大気に接触している)。なお、Cs, Re の添加量は Ag に対し 1000 ppm とした。 α -アルミナ担体は光電子スペクトルを複雑にするので使用していない。Ar, O₂, H₂ は市販の最高純度品をそのまま使用した。

3. 実験結果

繰返し実験を含めて本研究で用いたすべての試料で、かついかなる条件下でも Ag 3d $_{5/2}$ の束縛エネルギー (*BE*) は 368.1 $\pm$ 0.1 eV, 半値幅 (*FWHM*) は 1.1 eV で不変であった。C 1s の *BE* も 284.6 $\pm$ 0.1 eV にあった。粉体成型試料であるため、酸素の存在しない表面は入手できず、分析室導入時の表面原子組成比 Cs/Re/O/Ag は 11/0.2/23/66 であった。Re に比べ Cs と O の表面濃度が異常に大きい。得られた主要な *BE* 値, *FWHM*

値, および表面原子組成は Table 2 に、スペクトルの形状変化は Fig. 1 に示した。

3.1 Ar⁺スパッタリングによる清浄化

Re 4f $_{7/2}$ および Cs 3d $_{5/2}$ の *BE* はそれぞれ 46.8, 724.6 eV で、5 分間の軽い Ar⁺ スパッタリング後も *BE* 値に変化はなかった。O 1s の *BE* も 532.3 eV で同様であった。この Ar⁺ スパッタリングで Cs, Re, O の表面濃度は減少したが、O において顕著であった。

3.2 O₂-Jet 作動中の XPS 測定 (室温表面)

Ar⁺ スパッタ後、5 $\sim$ 6 $\times$ 10⁻⁶ Pa の O₂ ガス吹き付け (O₂-Jet 作動) を室温で 105 分間行ったが、Cs 3d $_{5/2}$, Re 4f $_{7/2}$ の *BE* 値はほとんど変動せず、O 1s が 0.3 eV 低 *BE* 側にシフトした。Cs, O の表面濃度は若干の増加傾向を示した。

3.3 110 および 210°C 加熱表面

Cs-Re-Ag 試料を 110, 210°C に加熱しているときの定常表面で得られたスペクトルをそれぞれ Fig. 1 の c, d で示した。110°C では、Cs 3d $_{5/2}$ は 725.0 eV に、O 1s も高 *BE* 側が削がれて 531.7 eV にシフトし、Re 4f $_{7/2}$ の *BE* は不動でスペクトル強度のみが著しく増大した。さらに 210°C に昇温すると、Re 4f $_{7/2}$ は 46.7 から 40.9 eV へ大幅にシフトし、明確な化学状態変化を示した。Cs 3d $_{5/2}$, O 1s もそれぞれ 725.2, 531.3 eV に移動した。なお、表面濃度においては Re が 2.5 倍に増大し、Cs の微増と O の減少が認められた。

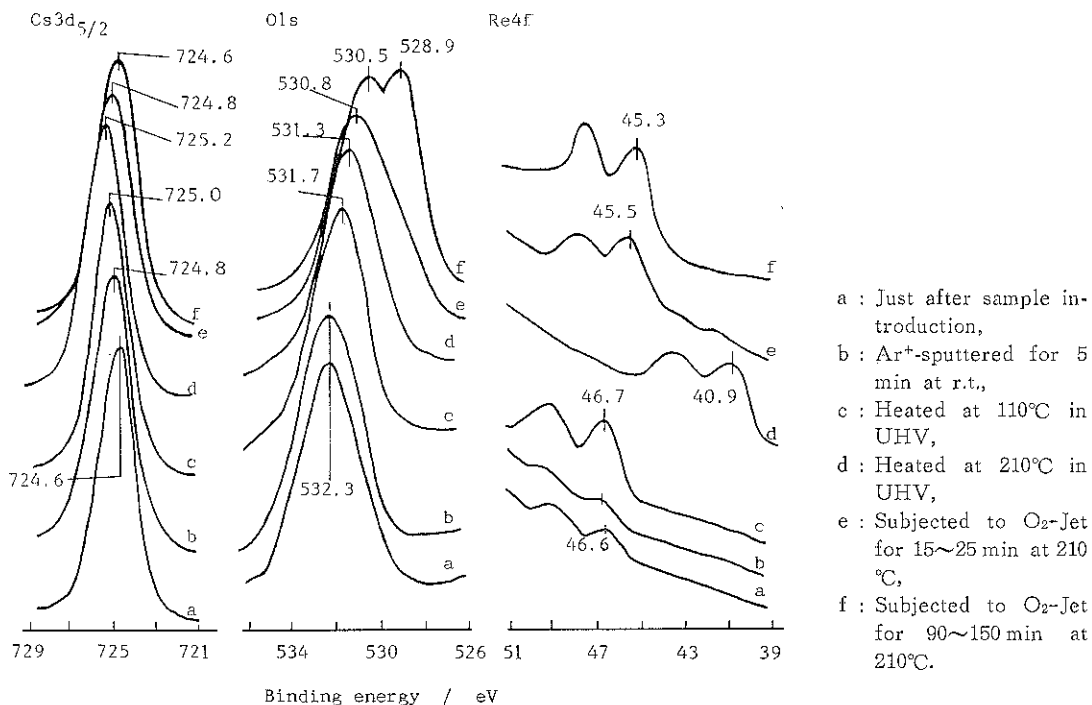
3.4 O₂-Jet 作動中の XPS 測定 (210°C 加熱表面)

210°C に加熱されている試料表面に O₂-Jet を吹き付けながら光電子スペクトルを経時的に測定した。作動前は 3 $\times$ 10⁻⁷ Pa であったことから、試料表面への O₂ 分子の到達速度の平均増加率は 1.2 $\times$ 10¹³ molecule $\cdot$ cm⁻² $\cdot$ s⁻¹ で、測定中にこれだけの O₂ 分子が新たに表面に降り注いでいることになる。Fig. 1 の e, f は O₂-Jet 作動開始後 15 $\sim$ 25, 90 $\sim$ 105 分に測定されたスペクトルであ

Table 2 Binding energies (*BE*), full width at half maximum (*FWHM*), and surface atom concentration for silver powder containing 1000 ppm Cs and Re.

Sample condition	<i>BE</i> and (<i>FWHM</i>)/eV			Atom concentration/%			
	Cs 3d _{5/2}	Re 4f _{7/2}	O 1s	Cs	Re	O	Ag
Just after sample introduction	724.6 (2.0)	46.6 (1.5)	532.3 (3.3)	11	0.2	23	66
Ar ⁺ -sputtered for 5 min at r. t.	724.8 (2.5)	46.8 (1.4)	532.3 (3.3)	10	0.2	18	72
Subjected to O ₂ -Jet ^{*)} for 105 min at r. t.	724.8 (2.0)	46.9 (—)	532.0 (3.9)	11	0.2	20	69
Heated at 110°C in UHV	725.0 (1.9)	46.7 (1.8)	531.7 (2.9)	11	0.6	17	71
Heated at 210°C in UHV	725.2 (2.0)	40.9 (2.2)	531.3 (3.0)	12	0.5	16	72
Subjected to O ₂ -Jet ^{*)} for 15~25, 30~45, 60~75, and 90~105 min at 210°C	724.8	45.5	530.3	15	0.6	25	60
	724.7	45.3	530.6, 528.7	14	0.7	26	59
	724.6	45.2	530.5, 528.9	14	0.7	26	59
	724.6 (2.2)	45.3 (2.1)	530.5, 528.9 (4.2)	14	0.8	27	58
Cooled to r. t. in UHV	724.6 (1.8)	46.6 (2.0)	531.3, 529.1 (4.4)	8	0.3	15	77
Cooled to r. t. in UHV after exposure to 133 Pa O ₂ for 60 min at 210°C	724.4 (2.0)	46.3 (1.7)	531.5 (2.6)	12	0.3	21	67

^{*)} O₂-Jet was operated at $5\sim 6\times 10^{-6}$ Pa of oxygen gas.

**Fig. 1** Variations in Cs 3d_{5/2}, O 1s, and Re 4f spectra for (Cs+Re)-doped silver powder disk on successive treatments (1000 ppm of each element referred to silver).

り、興味のある動的挙動が観測されている。 $\text{Cs } 3d_{5/2}$ の BE は直ちに 724.8 eV に、その後 724.6 eV までシフトした。同時に $\text{Re } 4f_{7/2}$ は 40.9 eV から 45.6 eV に大きくシフト ($41 \sim 44 \text{ eV}$ の部分にトレース程度のシグナルが見られた) し、その後強度の増大と共に 45.3 eV まで移動した。これらと連動して $\text{O } 1s$ スペクトルの低 BE 側が膨らみ始め、30分後に 528.9 eV のピークが出現した。 531.3 eV のピークは徐々に 530.5 eV まで移動し、105分後にはこれらは双頭ピークを形成した。 O_2 -Jet 作動とともに Cs , Re , O の表面濃度は増加し始め、 O の増加率は 69% に及んだ。

3.5 O_2 -Jet 作動後の UHV 下での降温

210°C O_2 -Jet 作動 105 分後、直ちに室温まで降温した表面の分析結果によると、 Cs , Re , O の表面濃度は著しい減少を見せ、 $\text{Re } 4f_{7/2}$ の BE が 45.3 から 46.6 eV にシフトした。 $\text{O } 1s$ スペクトルは 531.3 と 529.1 eV のダブルレットとなり、前者と後者のピーク強度比はおおよそ 3 対 4 となった。

3.6 210°C , 133 Pa - O_2 への静的暴露

よく酸化された表面の状態を知る目的で、予備室内に移し、 133 Pa の O_2 ガスに 210°C 、3 時間さらした試料を、冷却と同時に再び分析室に導入して室温で測定した。双頭ピークをもつ $\text{O } 1s$ スペクトルは 531.5 eV の単一ピークとなり、 $\text{Cs } 3d_{5/2}$ と $\text{Re } 4f_{7/2}$ の BE 値はそれぞれ 0.2 , 0.3 eV 低 BE 側に移動した。表面原子組成比では Cs と O に増加が認められた。

4. 考 察

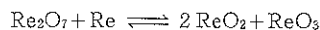
4.1 $\text{Cs } 3d_{5/2}$ スペクトルの帰属

Cs_2O 結晶塊 (キシダ化学, 99%) をデシケータ中で大気曝気し、十分酸化させて CsO_2 (黄色) が生成した表面を分析した。 $\text{Cs } 3d_{5/2}$ は 723.9 eV , $\text{O } 1s$ は 530.1 eV の BE を示し、 Cs のオージェパラメーターは 1293.1 eV で Briggs と Seah の推奨値³⁾と一致した。表面を Ar^+ スパッタリングすると前者は 723.7 , 後者は 528.3 eV にショルダーをもつ 529.7 eV のスペクトルとなった。再び酸化すると、スパッタ前のスペクトルを再現した。 CsO_2 と Cs_2O の $\text{Cs } 3d_{5/2}$ の BE には 0.2 eV 以下の差しかなく、おのおのに帰属するのは難しい。なお、このときの $\text{O } 1s$ スペクトルの deconvolution の結果、 Cs_2O の $\text{O } 1s$ として 528.2 eV を得た⁴⁾。本実験では、最も還元性雰囲気下にある表面の $\text{Cs } 3d_{5/2}$ は 725.2 eV で、酸化すると 724.4 eV までシフトした (Table 2)。Ayyoob らは Ag 蒸着膜上の Cs の 726.4 eV の $\text{Cs } 3d_{5/2}$ は 500 L の酸素吸着で 723.7 eV にシフトしたと報告している⁵⁾。金属 Cs , CsX ($X =$

F , Cl , Br) の $\text{Cs } 3d_{5/2}$ としてそれぞれ $726.0 \sim 726.4 \text{ eV}$, $723.4 \sim 723.8 \text{ eV}$ が報告されている²⁾。また、最も酸化された 500 ppm Cs 添加 Ag 試料上では 723.9 eV が得られている⁴⁾。以上のことから、 Cs 添加および ($\text{Cs} + \text{Re}$) 添加 Ag 試料の Cs は $723.9 < \text{Cs } 3d_{5/2} < 726.4 \text{ eV}$ の BE をもつ $\text{Cs}^{\delta+}$ ($1 > \delta > 0$; δ が大であるほど BE は低い) の状態にあって、 Cs を取り囲む酸素原子数 (配位数) に依存して δ は変化していると考えられる。

4.2 $\text{Re } 4f_{7/2}$ スペクトルの帰属

Re_2O_7 (Koch Chem. Co., 99.9%) の $\text{Re } 4f_{7/2}$, $\text{O } 1s$ はそれぞれ 46.1 , 531.5 eV , Re -ribbon (Koch Chem. Co., 99.97%) の $\text{Re } 4f_{7/2}$ は 40.1 eV (吸着酸素の $\text{O } 1s$ は 532.6 eV) であった。また、 Re_2O_7 と Re -powder (Koch Light Ltd., 99.95%) のほぼ等モルの混合物を封管中、 300°C 、一昼夜焼成した。このとき、



の反応が起り⁶⁾、一部未反応の Re_2O_7 が残る。得られたこれらの混合物の $\text{Re } 4f_{7/2}$ スペクトルを測定し、上記の BE 値を参考にピーク分割し、 Re^{6+} , Re^{4+} 酸化物の $\text{Re } 4f_{7/2}$ の BE 値の決定を試みた (Fig. 2)。得られた結果を文献値⁷⁻¹¹⁾と比較して Table 3 に記載した。 Re^{7+} , Re^{6+} , Re^{4+} に対応する $\text{O } 1s$ としてはそれぞれ $531.5 \sim 531.9$, 530.7 , 529.3 eV が得られている。よって、本研究で得られた $46.3 \sim 46.9$, $44.7 \sim 45.7$, $40.4 \sim 40.9 \text{ eV}$ の各 BE 値はそれぞれ Re^{7+} , Re^{6+} , Re^0 に帰属できる。 Ag 中の $\text{Re } 4f_{7/2}$ の BE 値が価数に関係なく金属、金属酸化物に比べて $0.2 \sim 0.8 \text{ eV}$ 高 BE 側に現れる理由は、吸着酸素に電子供与している Ag 原子への Re 最外殻電子の流れ込みと過剰酸素に囲まれること

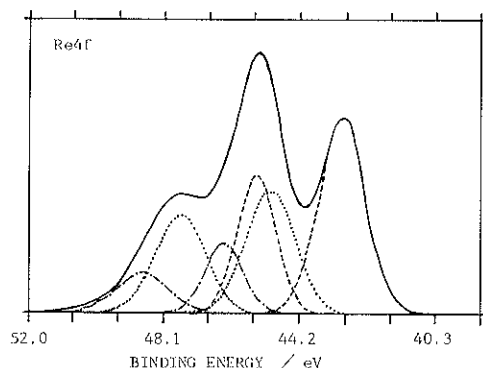


Fig. 2 $\text{Re } 4f$ spectrum measured on the mixture powder of ReO_2 , ReO_3 , and Re_2O_7 and the deconvoluted core spectra.

—: Original $\text{Re } 4f$ spectrum, ----: Re^{4+} ,: Re^{6+} , -.-.-: Re^{7+} .

Table 3 Assignment of $\text{Re } 4f_{7/2}$

Re^0	Re^{3+}	Re^{4+}	Re^{6+}	Re^{7+}	Remarks
40.1	—	43.0	45.0	46.1~46.4	This work
—	—	43.9	—	—	Leigh and Bremser ⁷⁾ (1972)
—	—	44.1	—	—	Cox and Hercules ⁸⁾ (1972)
40.6	—	43.2	44.3	46.0	Shapiro et al. ⁹⁾ (1978)
40.1	—	—	—	45.9	Perkin-Elmer Hand Book (1992) ²⁾
40.7	—	42.5	44.5	46.2	Cimino et al. ¹⁰⁾ (1980)
41.1	42.1	43.4	45.2	46.4	Komiyama et al. ¹¹⁾ (1983)

による Re の電子密度に起因していると思われる。

4.3 $\text{O } 1s$ スペクトルの帰属

$\text{O } 1s$ スペクトルはいずれの試料でも 2.6 から 4.4 eV の $FWHM$ をもち、単一化学種には帰属できない。前

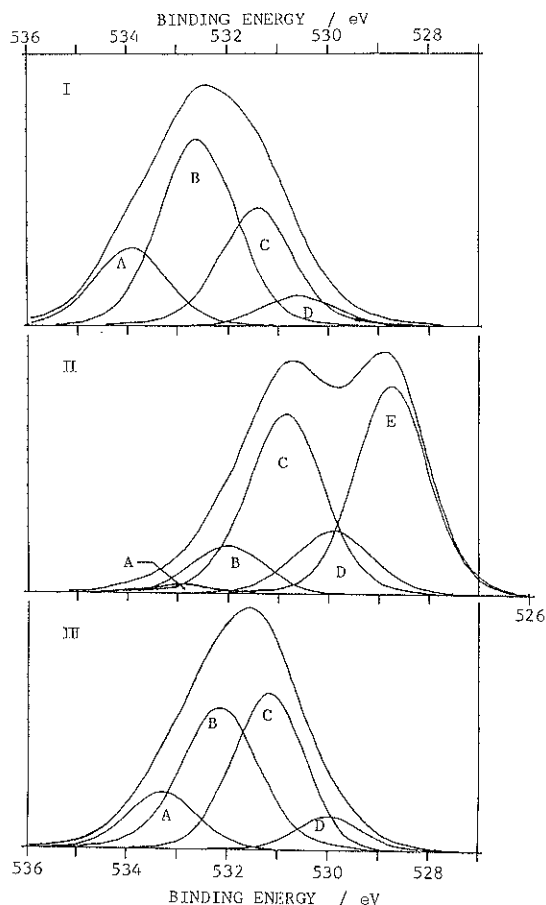


Fig. 3 Three examples for the deconvolution of $\text{O } 1s$ peak into five core spectra.

- I : $\text{O } 1s$ spectrum after Ar^+ -sputtering for 5 min at r.t.,
 II : Subjected to O_2 -Jet for 90~105 min at 210°C ,
 III : After exposure to 133 Pa O_2 for 60 min at 210°C in a pretreatment chamber (measured at r.t.).

報⁴⁾において、Ag 上の吸着種に関する多くの文献値から 5 種類の酸素種が推定され、これらに基づく $\text{O } 1s$ スペクトルの deconvolution が良好な結果を与えたことから、ここでも同様の解析を試みた。Gauss-Lorentz 関数の Gauss 関数比率を 80% 以上として、5 個のコアスペクトルに分割した数例を Fig. 3 に示した。本研究で得られた各コアスペクトルの BE 値、 $FWHM$ 値はつぎの範囲内にあった。

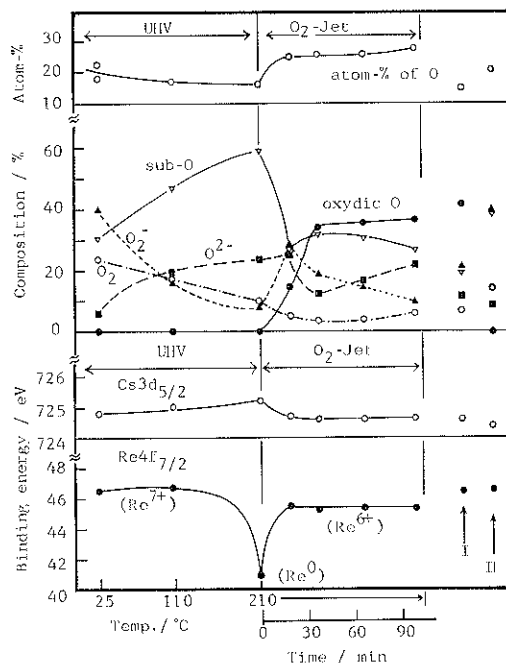


Fig. 4 Variations in binding energies of $\text{Cs } 3d_{5/2}$ and $\text{Re } 4f_{7/2}$, atom concentration of O, and the composition of five core spectra of $\text{O } 1s$ with increasing sample temperature and exposure time to O_2 -Jet at 210°C .

Symbol of O_2 , O_2^- , sub-O, O_2^- , and oxydic O in figure correspond to the core spectrum A, B, C, D, and E, respectively. I and II show the data obtained on the sample cooled to r.t. after exposure to O_2 -Jet for 110 min at 210°C and to 133 Pa O_2 for 60 min at 210°C in a pretreatment chamber, respectively.

- A 533.1~533.6 eV; 1.6~1.8 eV,
 B 531.7~532.6 eV; 1.6~1.8 eV,
 C 530.4~531.4 eV; 1.7~1.8 eV,
 D 529.5~530.6 eV; 1.7~1.9 eV,
 E 528.1~528.8 eV; 1.7 eV.

前4者はそれぞれ Ag 上の吸着酸素分子 (O_2)_{ads}, 吸着酸素分子 (O_2^-)_{ads}, サブサーフェス酸素原子 (O^{2-})_{sub}, 吸着酸素原子 (O^{2-})_{ads} に対応している⁴⁾. 5 番目のコアスペクトル E は 210°C, O_2 -Jet 作動時に現れ, Ag 酸化物酸素 (O^{2-})_{ox} の 528.8~529.3 eV⁴⁾ よりも若干低い BE 値をもつ. 4.1 節の結果によれば, Cs_2O の酸素 (528.2 eV) の寄与が働いていると考えられる. Table 2 の原子組成比から, Cs は 14 atom% で Cs_2O の O は約 7 atom% と見積もられる. Fig. 4 から E 種は全酸素 (27 atom%) の約 35%, すなわち, 9.5 atom% が存在する. Cs_2O の O はこの約 70% に相当している. 残る 30% の O は Cs, Re, Ag との間で特異的なマトリックスを作って存在していると思われる. 一方, コアスペクトル A は O 1s 533.9 eV の BE をもつ凝集酸素分子¹²⁾に近いことから脱離直前または吸着直後の酸素分子に起因する物理吸着様 (短寿命) のものと考えられる.

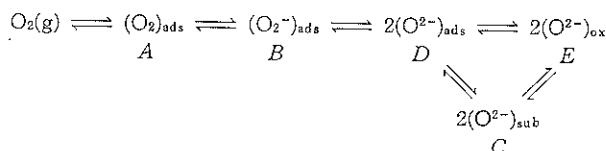
4.4 加熱中, O_2 -Jet 作動中の動的挙動

室温での O_2 -Jet 作動では表面酸素種間のダイナミックな表面状態変化を観測するには至らなかった. さらに高い酸素圧が必要と思われる. 一方, UHV 下での試料背面加熱によって 110, 210°C に保ち, 定常的な表面状態を測定した結果が Table 2, Fig. 1, Fig. 4 に示してある. 表面濃度では Cs は微増だが, Re は 110°C で著しく増大している. このときの Re は +7 価である. Re_2O_7 は Re 酸化物中最も安定な酸化物であるが, 揮発性で沸点は 362.4°C で, UHV 下ではさらに低下する. よって, Re_2O_7 の昇華とバルクからの Re^{7+} の表面への熱拡散移動 (pile-up) が起きていると解釈できる. また, 脱離による表面酸素量の減少があり, Re_2O_7 の O 1s と重なるコアスペクトル B の比率は昇温とともに急速に小さくなった (Fig. 4). したがって, Re^{7+} または Re_2O_7 が表面に浮き出て, 同時に Re^{7+} から Re^0 への還元が

起きていると考えられる. Cs と Cs 酸化物も蒸気圧の高い物質で, $\text{Cs} 3d_{5/2}$ の BE 値を見る限り, 同様の現象が起きているものと考えられる.

210°C での O_2 -Jet 作動中には, さらにダイナミックな化学状態変化の様相が入手できた. Re は Re^0 から 45.3 eV の Re^{6+} に, Cs は 725.2 から 724.6 eV の状態に酸化され, O 1s スペクトルは約 1 eV 低 BE 側に移動して 528.9 eV のピークが出現している. Fig. 4 は $\text{Cs} 3d_{5/2}$ と $\text{Re} 4f_{7/2}$ の BE 値, 全表面酸素量, および O 1s スペクトルの deconvolution で得られた表面酸素種 A~E の組成比の経時変化を示したものである. コアスペクトル E の酸素種は皆無の状態から O_2 -Jet 作動後急速に生成し始め, 30 分後には 34% に達し, その後も漸増した. O_2 -Jet 作動前の主酸素種 C (サブサーフェス酸素) は動作直後に半減し, その後微増した. 吸着酸素分子 A は減少したままで, $B(\text{O}_2^-)$ は一度 3 倍に急増したのち漸減した. 吸着酸素原子 $D(\text{O}^{2-})$ は 15 分後から半減し, 30 分以降は増加に転じた. 全表面酸素量は Langmuir 型で増加し, 作動前の 1.6 倍強となり, 同時に Cs, Re も若干表面に pile-up している. これらの挙動は Re から Re^{6+} への酸化, Cs 酸化物の生成と密接な関係にある. 束縛エネルギー値としては, 酸素種 E は Cs_2O の O 1s 528.2 eV, B は Re_2O_7 の 531.5~531.9 eV, サブサーフェス酸素 C は ReO_3 の 530.7 eV, 酸素種 D は ReO_2 の 529.0 eV および Cs_2O の 530.1 eV の O 1s スペクトルとそれぞれ重なっている. しかし, Re^{4+} と Re^{7+} は観測されず, O 1s スペクトルは主に E と C 種の双頭ピークであることから, Cs は Cs_2O , Re は ReO_3 , または ReO_3 と Cs_2O の一部とで複合酸化物 Cs_2ReO_4 を形成して存在し, 残る酸素は主に (O^{2-})_{sub} であると考えることができる.

以上のように, 表面酸素種 A~E は Ag および共存する Cs, Re との間で起こる複雑な相互作用の総合された一つの結果として存在する. Cs, Re の酸化還元と表面全酸素量の増減が連動していることから, O_2 -Jet 作動時のコアスペクトルの組成変化はつぎの多段化学平衡が右側へ移動する速度に対応しており,



しだいに E, C, D が主化学種となる. ただし, 前述したように B~E には Cs, Re の酸素物酸素の O 1s が重複しているので各コアスペクトルの挙動はきわめて複雑となっている. 一方, UHV 下での室温から 210°C/

への昇温時には, この平衡は右から左へ移動し, E はまったく存在していない.

4.5 降温表面と 133 Pa- O_2 暴露表面

110 分間の O_2 -Jet 作動後室温まで降温すると Re^{6+}

は Re^{7+} に酸化され、 Re_2O_7 の $\text{O}1s$ (531.5~9 eV) と重なる分子吸着種 B の増大とサブサーフェス酸素 C と吸着酸素原子 D の減少が起り、酸化物酸素 E の比率はむしろ増加したこと (Fig. 4) などから、 CsReO_4 の複合酸化物の生成が起きている (Cs の大部分は Cs_2O) と思われる。しかし、この降温によって Cs , Re , および O の表面濃度はほぼ半減している。これは加熱時には表面に pile-up していた Ag 以外の元素のバルク内への“潜りこみ (creep-in)”によるものである。さらに 133 Pa- O_2 暴露後は Cs と全酸素量は 1.4 倍に、分子吸着種 B とサブサーフェス酸素が 2 倍に増加している。 $\text{Re} 4f_{7/2}$ は変わらず、 $\text{Cs} 3d_{5/2}$ は酸化側にシフトし、酸化物酸素 E は完全に失われている。 CsO_2 の $\text{O}1s$ は 530.1 eV であり、Ayyoob と Hedge は高被覆率 Cs/Ag -matel 上への酸素吸着において $\text{O}/\text{Cs}=3$ (533 eV) を得ている⁵⁾。Campbell は $\text{Ag}(111)$ 上への Cs と O_2 の共吸着時の LEED 構造から CsO_3 の生成を報告している¹³⁾。これらのことから、添加元素は主として $\text{CsO}_x(x \geq 2)$ と Re_2O_7 の形態で存在しているものと考えられる。

4.6 ま と め

XPS を用いて表面の化学状態の変化を知ることは、固体表面の特性とその安定性、および各種表面分析装置で得られる情報の正確な評価、解釈に寄与する。本研究で用いた ($\text{Cs}+\text{Re}$) 添加 Ag 試料は表面状態、添加元素の濃度および表面酸素種の組成がきわめて変動しやすいものの一つであるが、加温および O_2 -Jet 作動による摂動に対応した XPS スペクトルの応答が鮮明かつダイナミックに in situ 観測できた。得られた情報から、表面で起きている複雑な化学的変化の定量的に十分な説明はできなかったが、同表面上で起こる示唆に富んだ化学的現象を見出すことができた。具体的には、

- (1) 加熱による Re^{2+} から Re^0 への還元と Cs , Re の pile-up 現象、
- (2) 210°C での O_2 -Jet 作動中に起こる Re^0 から Re^{6+} への酸化、表面酸素種の動的組成変化、および Cs_2O と Cs_2ReO_4 の生成、
- (3) 210°C から室温への降温時の Cs , Re , O のバルク内部への拡散移動、
- (4) 過度の酸化による Cs_2O の消失

などが同一試料でかつ連続的に観察され、きわめて特徴のある情報が得られた。これらすべての現象は再現性良く得られていることも付記しておく。

少なくとも 10^{-7} Pa 以下の真空中で使用されるべき XPS 装置内で 10^{-6} Pa 台の O_2 ガス導入は一見乱暴に見えるが、光電子の飛行はそれほど阻害されていない (Fig. 5)。しかも、本研究での定量的解析は相対値

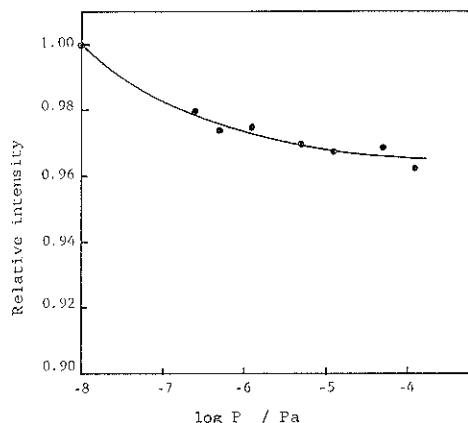


Fig. 5 Dependence of $\text{Ag} 3d_{5/2}$ integral intensity on Ar pressure in analysis chamber (sample is silver plate).

(atom%) で評価しているので、真空圧の影響はほとんど含まれていないと考えられる。この O_2 -Jet 法を用いた XPS 測定法は表面あるいはドーブ元素または不純物元素の酸化還元挙動の測定と解析—特に触媒などの活性表面の解析—に有効であると考えられる。

文 献

- 1) Sell Intern. Res. Maatschappij B.V., 特開昭 63-126552; EP-0352849 A 1; EP-032850 A 1.
- 2) J.E. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sohlo and K.D. Bomben: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy" (Perkin-Elmer Co., 1992).
- 3) D. Briggs and M.P. Seah: "表面分析—基礎と応用—上巻" (合志陽一, 志水隆一監訳, アグネ承風社, 1990) p. 267.
- 4) 鈴木英之, 菰蒲明己: 日化, 1992, (No. 9), p. 930.
- 5) M. Ayyoob, M.S. Hegde, Surf. Sci. 133, 516 (1983).
- 6) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭編: "化学大辞典" (東京化学同人, 1989) p. 886.
- 7) G.J. Leigh and W. Bremser: J. Chem. Soc. (Dolton) 1217 (1972).
- 8) L.E. Cox and D.M. Hercules: J. Electron Spectr. 1, 197 (1972).
- 9) E.S. Shpiro, V.I. Avaev, G.V. Antoshin, M.A. Ryashentseva and Kh. M. Minachev.: J. Catal. 55, 402 (1978).
- 10) A. Cimino, B.A. De Angelis, D. Gazzoli and M. Valigi: Z. Anorg. Allg. Chem. 460, 86 (1980).
- 11) M. Komiyama, Y. Ogino, Y. Akai and M. Goto: J. Chem. Soc. Faraday Trans. (-2) 79, 1719 (1983).
- 12) 三浦裕幸, 菰蒲明己, 加納久雄, 宮原孝四郎, 豊嶋勇: 真空 25, 302 (1982).
- 13) Ch. T. Campbell: J. Phys. Chem. 89, 5789 (1985).