

金属表面における化学反応

田 中 虔 一

東京大学物性研究所 〒106 東京都港区六本木 7-22-1

(1988年8月24日 受理)

Chemical Reaction on Single Crystal Metal Surfaces

Ken-ichi TANAKA

The Institute for Solid State physics, The University of Tokyo
7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106

(Received August 24, 1988)

The Pt and Ir surfaces are known to provide charactersitic superstructures by changing the atomic arrangement although these metals have only one crystalline form in the bulk. So far, such structural rearrangement has been accepted as a two dimensional phase change. In this review, it is discussed from a view of morphological change of the crystal. Metal surface has a potentiality for the synthesis of novel compounds, and in fact some novel compounds have been prepared on these metal surfaces by performing catalytic reactions. Surface nitride on Pd(100) is an example of a novel compound which is prepared by a catalytic reaction of NO and H₂. The nitride has a c(2×2) structure and is a reactive intermediate giving ammonia. A hexagonal OH overlayer grown on Ni(100) surface during the reaction of H₂ and O₂ is also a novel compound, which is an intermediate for water formation reaction. These are the first examples showing that the intermediates have ordered structures, and this fact might contradict the reaction mechanisms based on random reaction of adsorbed species.

1. はじめに

固体表面の化学的な特異性の一つとして触媒作用がよく知られている。しかし実際に触媒作用をしている物質が何かについてはほとんど解っていない。すなわち、従来、金属あるいは金属酸化物を触媒として使った場合、使った金属あるいは金属酸化物自身が触媒としての機能を持っているかのように錯覚し、反応分子と接触した固体表面がバルクから予想される表面とは全く異なった状態になっていることを知りながらも、触媒としての機能は使った金属なり酸化物に固有のものと考えてきた。表面科学の進歩によって表面の実体を知ることが可能になってきたことを踏まえ、改めて固体表面の特異性とは何かを考えて見ることにする。これまで、固体表面を“独立した物質”として扱った例は非常に少なく“化学的な現象”は全て“吸着”の概念によって現象的に記述されるだけであった。これまで化学において我々が合成し認

識してきた物質は、3次元空間に存在する物質のみであったと言える。もし3次元系に存在しない“未知の物質”が固体表面に存在しうるとしたら、固体表面は“新しい物質の合成の場”となる可能性があるといえよう¹⁾。このような基本概念にたって、我々は金属表面の触媒作用を利用し未知の化合物を金属表面に合成することを試みている。このような実験を可能にした装置の一つを Fig. 1 に示した。この装置は1気圧から超高真空までの圧力範囲で自由に吸着や反応を行なえる様に設計した装置であるが、この装置の特徴や詳細な構造、及び従来の高圧で吸着や反応の出来る装置との比較は文献²⁾を読んでほしい。

2. 金属表面の特異性と表面化合物

2.1 金属表面の特異性

多くの金属は圧力や温度によって結晶構造が変わるいわゆる構造相転移を起こすことが知られている。その意

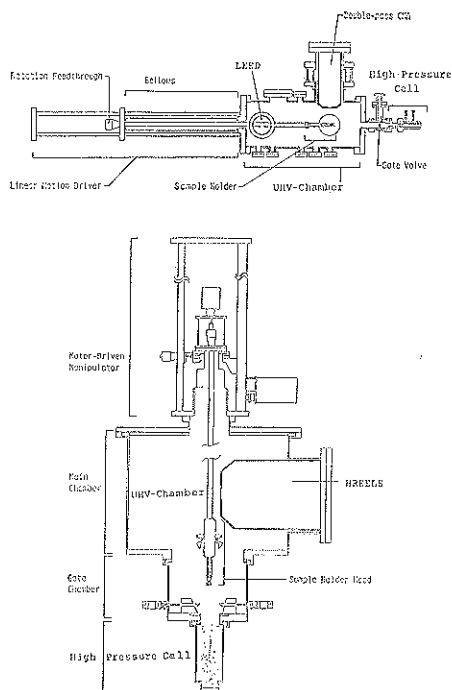


Fig. 1 Two types of ultra-high vacuum chamber equipped with AES, LEED and HREELS for chemical reactions in the pressure from 10^{-8} Torr to one atmosphere.

Table 1 Metals which have only one crystal-line structure³⁾.

Ru	Rh	Pd	Mg	Sc	Zn
Os	Ir	Pt		Y	Cd

Table 2 Super-structures observed on clean fcc metal surfaces⁴⁾.

Al(110)	(5×1)	Au(110)	(1×2)
Al(100)	($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)	Au(100)	(5×20)
Ir(110)	(1×2)	Au(111)	($\sqrt{3} \times 22$)
Ir(100)	(1×5)		
Pt(110)	(1×2)		
Pt(100)	(1×5) or (5×20)		

味で **Table 1** に示した金属は例外的であり一つの構造しか持たない金属³⁾である。一方、金属の表面になると、表面の原子配列を極めて容易に変える金属のある事が知られている。表面の原子配列がバルクから予想される原子配列と異なる場合、その表面構造のことを“Superstructure”あるいは“超構造”と呼ぶが、**Table 2** は fcc 金属に見られる超構造の代表的な例⁴⁾である。**Table 1** と **Table 2** を対比してみると、Pt や Ir は相

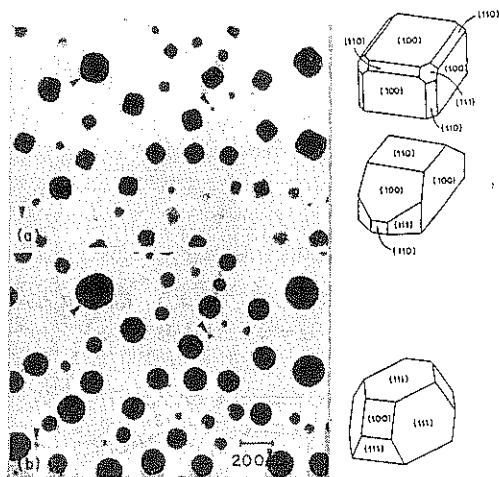


Fig. 2(a) Pt-particles after growth in H_2 at 600°C; **(b)** shape change of the particles by heating in N_2 at 600°C for 24 hr.

転移を起こさない金属であるにもかかわらず、これらの金属は容易に表面構造を変えるという面白い事実が気づく。このような表面構造の変化を形式的に“2次元の相転移”と呼ぶ人もいるが、表面を一つの物質系として考えると、表面における原子配列の変化を直ちに相転移として形式的に扱えるほど簡単ではない。例えば、金属微粒子を気体中で加熱すると加熱中の雰囲気の種類によって微結晶は外形を変える。**Fig. 2** は Pt の微粒子についての例⁵⁾である。この写真で分かるように Pt の微粒子を水素雰囲気中 600°C で成長させると (100) 面や (110) 面が発達した外形になるが、これを窒素中で長時間 (24 時間) 加熱すると再分散や凝集することなく結晶自身が形を変え (111) 面が発達してくることが分かる。このような結晶の外形変化が原子レベルでどのような機構で進行するのかは現時点ではほとんど解らないが、もし結晶の表面から変化が始まるならば表面原子の配列が先ず変わるであろう。しかし、大きな結晶になると、表面原子の再配列は起きても外形変化につながる次のステップが遅いため、結晶の外形変化は容易には起きない。もし、**Table 2** に示す超構造がこのような結晶の外形変化の最初のステップを見ているとしたら、表面の構造変化はバルクのモルフォロジー変化の最初のステップであり相転移ではないことになる⁶⁾。

このように考えると、吸着に伴う表面構造の再構成についてもこれまでとは異なる見解がでてくる。例えば、(1×2) 構造の Ir, Pt, Au の (110) 面に CO, NO, Cl₂ 等を吸着させると室温以下で容易に (1×2)→(1×1) の構造変化を起こすことが良く知られている。しかし吸着

に伴う構造変化を“金属の表面相転移”であるとする矛盾がでてくる。すなわち、Bonzel ら⁷⁾が指摘しているように (2×1) 構造が missing row モデルとすると (2×1) 構造の表面が (1×1) 構造に戻るには金属原子の拡散係数が 300 K で 10^{-4} cm/sec 以上となり、これまで知られている金属原子の表面拡散定数では missing row (2×1) 構造から (1×1) 構造への速い転移は説明出来ないとして彼等は missing row モデルに疑問を持った。しかし (2×1) missing row 構造は STM⁸⁾ やパルスレーザを組み合わせた FIM⁹⁾ で確かめられている。問題は吸着に伴う金属表面の構造変化を金属表面の相転移と考えるとところにある。そのために現象を金属原子の表面拡散定数を使って説明しようとする事になるが、分子が吸着した金属表面は既に金属表面ではないと考えれば、金属化合物が金属表面を表面拡散すると考えることになり、拡散定数は金属原子とは全く違った値になる。実際、 Al_2O_3 上に分散した Rh 上に室温で CO ガスを導入すると室温で Rh 原子の周りの最近接 Rh 原子数は激減してしまうことが EXAFS の実験で示されている。Fig. 3 は Rh/ Al_2O_3 の具体的な例であるが、Rh 原子が CO の吸着によって Al_2O_3 上を極めて容易に拡散するようになることを示している¹⁰⁾。このような例を見ると、金属表面における化学反応や構造変化を理解しようとする場合、単純に“吸着した分子”についてだけ考えていたのではだめで表面の金属原子をも含めて考えなければ

ならない事がわかる。触媒反応の中にもこの事を示唆する現象がいくつか既に見つかっているので、この事を次に述べる。

2.2 表面化合物

表面の金属原子を含めて考えなければ理解できない例の一つに Pt(100) 上の CO の酸化反応に見られる振動現象がある。この場合の振動は、反応速度が一定の周期で変動する現象であるが、この反応速度の振動に伴って Pt(100) 表面が $(1 \times 1) \rightleftharpoons (5 \times 20)$ or (Hex.) と可逆的に構造変化することが示された¹¹⁾。まず、 (1×1) 構造の Pt(100) と (5×20) 構造の Pt(100) について酸素の付着確率を比較してみると、 (1×1) 構造の表面は約 0.1 であるのに対し (5×20) 構造の表面では $10^{-3} \sim 10^{-4}$ と著しく小さい。また、吸着 CO は酸素の吸着を阻害するが、吸着酸素はあまり CO の吸着を阻害しない。このような基本的性質から分かるように、Hex. 構造の Pt(100) 表面を 500 K で 4×10^{-4} Torr の酸素に触れさせると、表面は数秒で酸素に覆われる。Fig. 4 は吸着に伴う Pt(100) 表面の仕事関数の変化を示したものである。さて、酸素が飽和吸着した Pt(100) 表面(A)に CO を導入し(B)圧力を段階的に増やして行くと、CO の吸着量の増加に伴って仕事関数は減少し、CO 単独吸着の時の値(180 mV)に達する。次に CO の圧力を減らして行くと、仕事関数は再び増加して行き、ある点に達すると大きく振動し始める¹²⁾。このようにして定期的な反応が振動する Pt(100) 表面を作ることが出来る。さて、振動している表面を 50μ の中に絞った電子線を使った LEED で走査してみると、Pt(100) 表面上を (1×1) 構造と Hex. 構造が波のように伝播し振動を繰り返していることが見つかった¹³⁾。Fig. 5 はその様子を示したものであるが、表面構造の変化は表面のエッジから特定の方向に伝播し

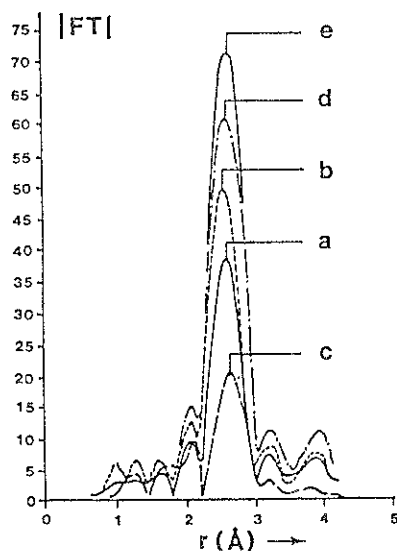


Fig. 3 RDFs of the 1.04 wt % Rh/ Al_2O_3 catalyst after the consecutive treatments. (a) reduction at 673 K; (b) evacuation at 673 K; (c) CO admission at 296 K; (d) He flushing at 573 K; (e) reduction at 573 K.

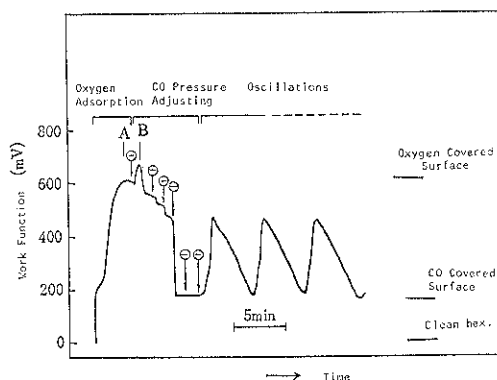


Fig. 4 Preparation of a large amplitude oscillating Pt(100) surface by adjusting CO pressures on oxygen preadsorbed surface at 500 K.

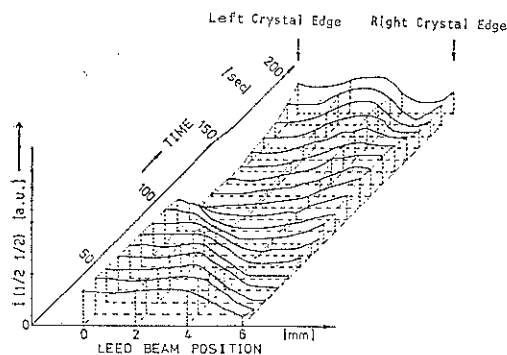


Fig. 5 Intensity variation of the $c(2 \times 2)$ LEED pattern as a function of surface position and time.

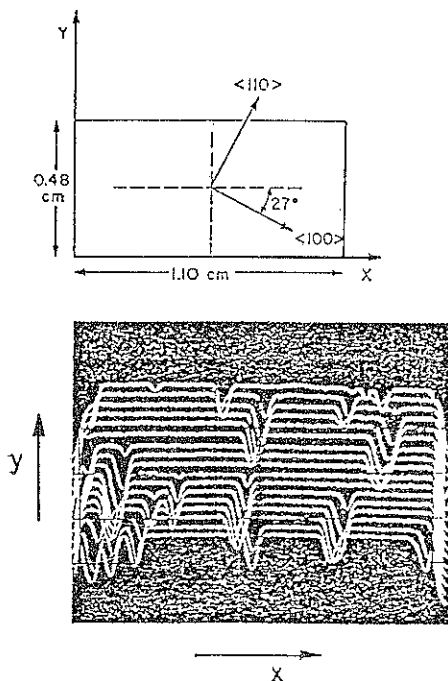


Fig. 6 Remove of the sulfur on Pt(110) surface by reacting with O_2 . Dip of the scanning AES line indicates the sulfur removed part.

ているように見える。単結晶表面に吸着した分子や原子が反応する場合、反応の進行方向が結晶表面の原子配列の方向と一致する例はこれまでも知られている。例えば、イオウを飽和吸着させた Pt(100) 表面を酸化すると、Fig. 6 に見るようにエッジあるいは表面上の欠陥から反応が始まり一定した方向に進行する¹⁴⁾。反応活性な表面化合物が金属表面で生成消滅を繰り返す場合、この例のように位相のそろった単一ドメイン構造の表面物質相が出来れば振動現象となるが、もし多数のドメイン

Table 3 Metals which make no nitrides.

Ru	Rh	Pd	K	Au
Os	Ir	Pt	(Na)	

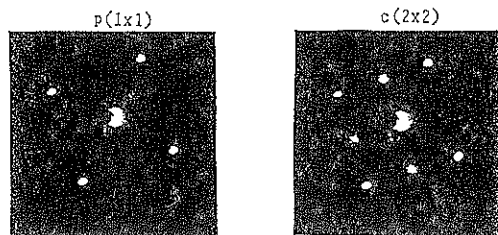


Fig. 7 A surface nitride formed on Pd(100) by the reaction of NO (1.3 Torr) with H_2 (1.3 Torr) at 540 K.

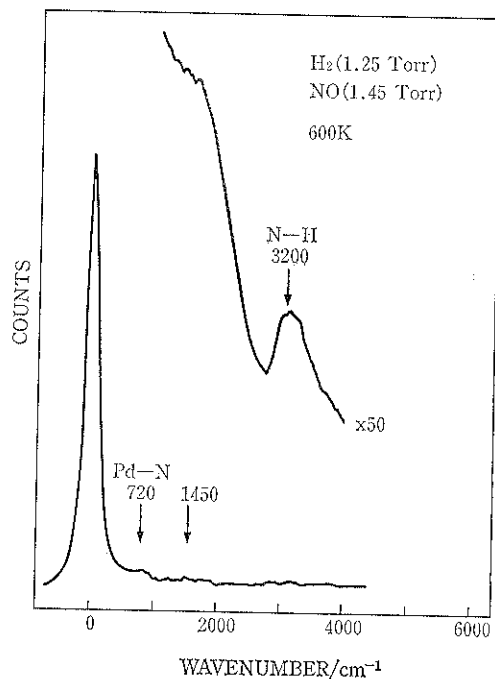
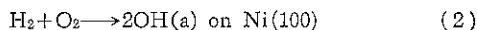


Fig. 8 HREELS of $c(2 \times 2)$ surface nitride on Pd(100) prepared by the reaction of H_2 with NO.

があり生成と消滅の位相がそろわなければ、見掛け上反応は一定の速度で進行しているように見える。実際に触媒反応が進行している金属表面はどのようになっているのだろうか？ 我々の所で幾つかの反応系について調べはっきりしてきたことは、金属表面に生成する反応の中間体は規則構造を持っており、その意味でこれまでのラングミュア速度式に代表されるような吸着モデルとは相当違った状況で反応が進行していることを示唆する結果

となった。すなわち、均一系の触媒反応で中間体が構造を持った活性分子として単離できるように、金属表面で触媒反応を行なうと反応中間体が構造をもった活性物質として表面に合成される。次に示す例は金属表面に通常の条件では吸着しない原子を触媒反応を使って導入し新しい表面化合物の合成をした例である。



反応(1)は NO_x の除去反応の一つであるが、もし触媒が窒素を吸着せず窒化物を作らない金属表面の場合、反応中間体としての窒素はどうなるのだろうか？ **Table 3** に示した金属は金属窒化物を作らない数少ない金属である。また、これらの金属は窒素分子の解離吸着にたいしても不活性である。

しかるに、これらの金属は K, Au, Na 以外は触媒活性のある金属である。そこで、Pd(100) 表面で反応(1)を行なったところ、**Fig. 7** に示すように窒素原子が $c(2 \times 2)$ 構造に吸着した Pd(100) 表面を作る事に成功した¹⁵⁾。この表面を HREELS で調べて見ると、**Fig. 8** に

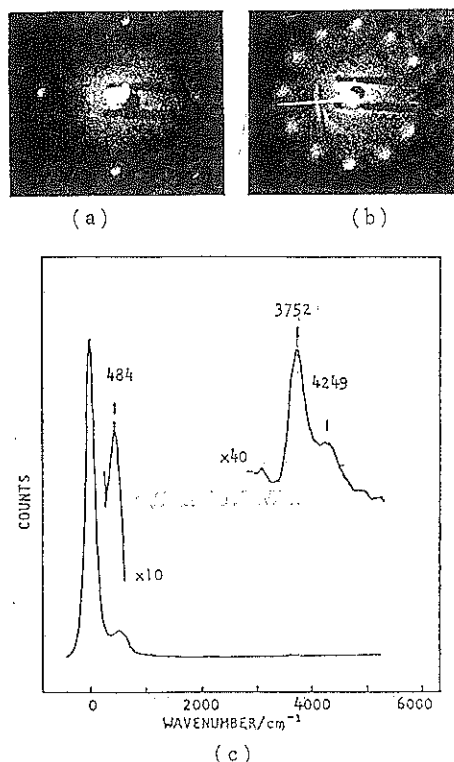


Fig. 9 A surface OH-compound of a hex. structure formed on Ni(100) during the reaction of H_2 and O_2 , and the HREELS of that. (a) before the reaction; (b) during reaction; (c) HREELS for the hex. surface.

見るように Pd-N だけでなく約 3260 cm^{-1} に N-H の伸縮振動のロスピークが強くあらわれ、 $c(2 \times 2)$ -N/Pd(100) は NH_x を含む表面化合物であることが解った。しかし、 H_2 の代わりに CO を用いると NH_x を含まない $c(2 \times 2)$ -N 構造の表面窒化物が得られ、水素を加えると N-H 結合が生成する。 NH_x は水素に対する反応性が非常に大きく、水素圧に $1/2$ 次で反応し NH_3 を生成する。すなわち、 $c(2 \times 2)$ -N/Pd(100) (NH_x) はアンモニア生成反応の中間体であると言える。

次に“反応(2)”について述べる。完全に清浄な Ni(100) 表面は水の吸着に不活性であり、したがって水の吸着によって表面に OH 基を導入することはできない。ところが、水素中に微量の酸素が混入していると“反応(2)”によって表面に **Fig. 9** の中に示した 12 の回折スポットを与える OH を含む Hex. 構造の表面化合物が成長する¹⁶⁾。この表面化合物が H_2O 生成反応の中間体であることは別の方法(反応)と組み合わせる事によって証明できる。すなわち、**Fig. 9** に見るように Hex. 構造の OH 化合物が Ni(100) 表面を覆うと H_2 - D_2 平衡化反応は完全に停止する。しかし、 H_2 と O_2 の反応で

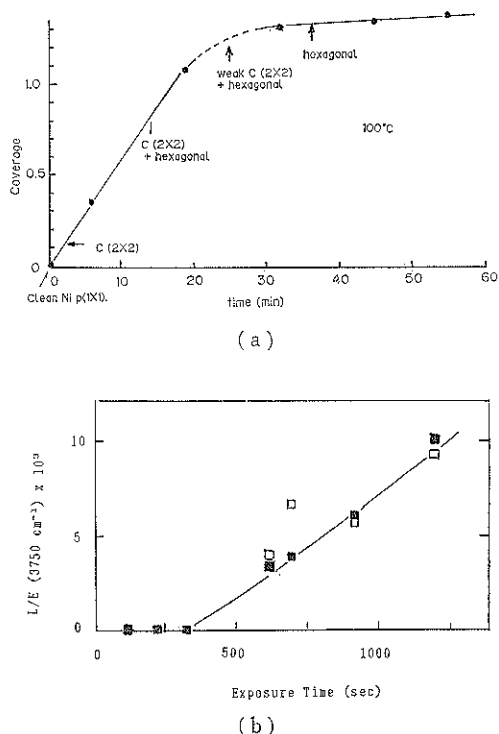


Fig. 10(a) increase of oxygen on Ni(100) surface when it was exposed to 5×10^{-7} Torr of H_2 and O_2 ; (b) the energy loss peak for the OH stretching vibration.

気相の O_2 が完全に消費されると Hex. 構造のスポットが消え急に H_2-D_2 平衡化反応が始まる。Fig. 9 の条件では Hex. 構造の表面化合物の生成は非常に速いが、 10^{-6} Torr にすると生成過程を時間的に追いかける事ができるようになる。HREELS と AES を使って表面変化を調べてみると、Fig. 10 に示すように Hex. 構造の化合物は 2 段階過程で生成する¹⁷⁾。すなわち、先ず酸素が $c(2 \times 2)$ に吸着し、しかる後に OH を含む Hex. 構造の表面化合物が成長する。単結晶上での吸着はもとより触媒作用をする単結晶表面についても、これまではラングミュアに代表されるような“空いた場所”と“吸着している場所”といった単純な吸着概念に基づく速度式をそのまま適用し現象を説明しているものがほとんどである。しかし表面で起きる化学反応が 2 段階または多段階ステップを経て起きている場合は決して少なくないと考えられる。もし、この推測どおりであるならば途中の各ステップを正確に把握しない限り現象を正しく理解することはできないし、また表面の化学的な特異性を正しく捉える事もできない。その意味で、Ni(100) 表面上に Hex. 構造の OH 化合物が成長する前過程として現われる $c(2 \times 2)$ の吸着構造がどのような機能を果たしているのかに注意する必要がある”。

3. おわりに

これまで固体表面での化学的現象を説明するための基本的な概念は、多くの現象から推論し体系化されたものであった。表面科学の進歩により、表面で起きている現象をより直接知ることが可能になってきた。しかしそこで起きている現象の説明になると、従来の概念に縛られ表面の本当の姿を見失う場合があるように思える。表面科学の研究が持つ重要な役割の一つは、これまで実証出来ないために推論と仮定に基づいて体系化された基本的な概念を実証するだけでなく、新しい概念を確立する事であろう。その意味で、固体表面の化学的な特異性の本質を具体的に知ることのできる時代が訪れつつあるよう

に思う。

文 献

- 1) 田中慶一：触媒 **29**, 626 (1987).
- 2) 田中慶一, 山田太郎：応用物理 **57**, 209 (1987).
- 3) A. F. Wells: "Structural Inorganic Chemistry", 5th Edition (Clarendon Press, Oxford, 1984).
- 4) "Chemistry and Physics of Solid Surfaces V" ed. by R. Vanselow and R. Howe, (Springer-Verlag, 1984) p. 207.
- 5) T. Wang, C. Lee and L. D. Schmidt: Surf. Sci. **163**, 181 (1985).
- 6) K. Tanaka, T. Kawamura, T. Yamada, and J. Nakamura: ECOS-10, P-A 35 (Bologna, 1988); 田中慶一：日本物理学会, 表面界面シンポジウム 1 PF 4, (郡山, 1988).
- 7) H. P. Bonzel and S. Ferrer: Surf. Sci. **118**, L 263 (1982).
- 8) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel: Surf. Sci. **131**, L 379 (1983) 9; T. T. Tsong and Q. Gao: Surf. Sci. **182**, L 257 (1987).
- 9) Q. Gao and T. T. Tsong: Phys. Rev. Lett. **57**, 452 (1986).
- 10) N. F. J. Van't Blik, J. B. A. D. Van Zon, D. C. Koningsberger and R. Prins: J. Molec. Catal. **25**, 379 (1984).
- 11) P. A. Thiel, K. J. Behm, P. R. Norton and G. Ertl: Surf. Sci. **121**, L 553 (1982); R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton and G. Ertl: J. Chem. Phys. **78**, 7437 (1983).
- 12) R. Imbihl, M. P. Cox and G. Ertl: J. Chem. Phys. **84**, 3519 (1986).
- 13) M. P. Cox, G. Ertl and R. Imbihl: Phys. Rev. Lett. **54**, 1725 (1985).
- 14) H. P. Bonzel and R. Ku: J. Chem. Phys. **59**, 1641 (1973).
- 15) T. Yamada, J. Nakamura, I. Matsuo and K. Tanaka: Phys. Elect. Conf. (1988).
- 16) J. Nakamura, T. Yamada and K. Tanaka: Surf. Sci. **185**, L 515 (1987).
- 17) K. Tanaka and T. Yamada: 6th Int. Conf. on Surf. and Colloid Sci. 4 C 02 (Hakone, 1988).