
 金属単結晶表面の触媒作用

ステップのある金属単結晶表面の反応特性

野 副 尚 一

化学技術研究所基礎部 〒305 茨城県つくば市東 1-1

(1989 年 12 月 12 日 受理)

Chemical Reactivities of Stepped Single Crystal Surfaces

Hisakazu NOZOYE

Basic Research Division, National Chemical Laboratory for Industry
1-1, Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken 305

(Received December 12, 1989)

ステップのある金属単結晶表面上の反応特性を金属担持触媒のモデルとしての側面を念頭に置いて論じた。

金属担持触媒で、金属の粒径を変えたときに見られる反応性の変化が、金属微粒子上のステップやキンクサイトの密度に密接に関連すること、更に、ステップのある単結晶表面自身を触媒として用いることにより、金属触媒反応の本質的理解が得られることを説明した。次いで、ステップやキンクサイトがテラスとは異なる反応性を持つことを今迄に得られた実験結果により示した。この様なステップやキンクの存在が吸着や脱離の過程に大きな影響を与えることをステップのある白金単結晶からの CO の昇温脱離スペクトルやステップのあるニッケル単結晶上への H₂ の付着確率の実験例により示した。ステップのある高指数面には、ステップとテラスの 2 種類のサイトが存在する。この不均一性を用いて、テラスサイト上での吸着分子の移動速度が決定出来る。又、ステップサイトを異種原子により修飾すると、表面反応に対するステップサイトの役割を明確に示すことが出来る。

この様なステップやキンクサイトの反応性の差異は触媒反応ばかりでなく、薄膜合成でも重要な意味を持つ。

1. はじめに

金属触媒は、通常金属酸化物等の高表面積触媒担体上に、金属の微粒子を高分散で固定化させたものである。この金属微粒子は、通常数十〜数百 Å の大きさである。担持金属触媒上での反応の活性を反応のターンオーバー頻度（表面金属 1 個当りの反応速度）でまとめると、反応の活性が金属の粒径による反応（structure-sensitive reaction, 構造敏感反応）と依存しない反応（structure-insensitive reaction, 構造鈍感反応）があることが知られている¹⁾。金属微粒子を図 1(a)に示すように面心立方格子を持ち、8つの面がすべて最も表面自由エネルギーの低い (111) 面であるような微結晶であると考えた場合、多面体の頂点部は配位数 4 であり、9 個の dangling bond（未結合手）を持つ。また、稜は配位数 7 であり、5 個の dangling bond を持つ。更に、面は配位数 9 で

あり、3 個の dangling bond を持つ。この微結晶の粒径を変えると、図 1(b)に示したように、頂点、稜、面にある表面原子数の比率が変化する²⁾。直感的には dangling bond の数が異なると化学的反応性も異なると考えられる。これから、structure-sensitive reaction（構造敏感反応）の起源が dangling bond の数の異なる表面原子の数の比に関係していることが推測される。

金属微粒子の頂点、稜、面と、図 2 に示した様な金属単結晶表面上のテラスサイト、ステップサイト、キンクサイトの様な部位が対応すると考えられる。従って、触媒で用いられている金属微粒子のモデルとして、金属の単結晶表面を用いるのは妥当であると考えられる。

例えば、[111] 方向に軸を持つ面心立方格子の金属単結晶のロッドをこの軸に対して [100] 方向に 9.45 度傾けて切ると、6 原子列の (111) 面を持つテラスと (100) 面の構造を持つ 1 原子の高さのステップからなる周期的

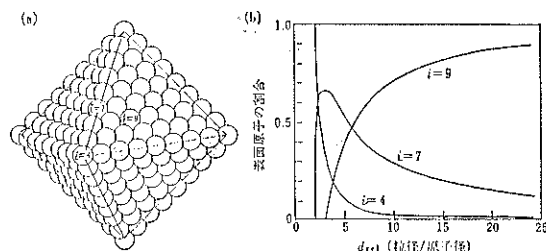


図1 金属微粒子の構造と表面原子の割合。 $i=4, 7, 9$ はそれぞれの金属原子の配位数を示す。

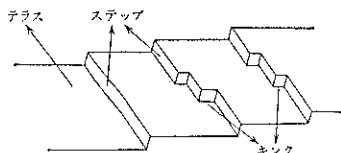


図2 金属単結晶表面上のサイト。

表1 ステップ面と結晶面の角度とステップ構造の関係。

ステップの構造	ミラー指数	ステップ面と結晶面の角度
$n(111) \times (100)$	$(n+1, n-1, n-1)$	$\tan^{-1}(2/3n-1)$
(例)		
2 $(111) \times (100)$	(311)	29.50°
3 $(111) \times (100)$	(211)	19.47°
4 $(111) \times (100)$	(533)	14.42°
5 $(111) \times (100)$	(322)	11.42°
6 $(111) \times (100)$	(755)	9.45°
7 $(111) \times (100)$	(433)	8.05°
8 $(111) \times (100)$	(977)	7.01°
$n(111) \times (111)$	$(n, n, n-2)$	$\tan^{-1}(2/3n-2)$
$n(100) \times (111)$	$(2n-1, 1, 1)$	$\tan^{-1}(2/2n-1)$
$n(100) \times (100)$	$(n, 1, 0)$	$\tan^{-1}(1/n)$

構造を持った高指数面を切り出す事が出来る。この様に、低指数面から角度をつけて切り出すことにより周期的なステップを持つ表面を作る事が出来る。表1に周期的なステップのある表面の例を示した。

周期的なステップのある表面はあくまでも熱力学的にみて準安定の状態であり、ステップのある高指数面が表面科学研究に使える程安定であるか否かはいまのところ先験的には判らない。また、ステップやキンクに微量の不純物が吸着する事によっても面の安定性は大きく変化する³⁾。

この様に、全ての金属について規則的なステップないしキンクを持つ任意の面を切り出すことが出来る訳ではないが、少なくとも、低指数面は切り出すことが出来るし、多くの場合、適当なステップやキンク密度の表面を

用意する事が出来る。

上に述べたような構造敏感反応の起源を調べるためには、金属単結晶表面上での化学反応性の研究が大いに役に立つと言えるよう。

2. 触媒のモデルとしての単結晶表面

触媒の様な担体上に固定化された金属微粒子のモデルとして、金属単結晶表面を用いることが妥当であるか否か、については実験的な吟味がなされている。ニッケル触媒上での一酸化炭素と水素からメタンを合成する反応について、Ni(111)およびNi(100)の面方位を持つ単結晶を触媒として用い、この反応を行なわせた場合と、通常触媒として用いられている高面積のアルミナ上にニッケルを担持した触媒を用いた場合について、表面に露出したニッケル原子当りの反応活性の比較がなされた⁴⁾。結果を図3に示す。これから、単結晶表面でも担持触媒でも活性が全く等しいことが分かった。つまり、触媒上で起きている化学反応は特殊なものではなく、単結晶上で起きる化学反応を詳細に調べれば説明のつくものであると考えられる。

アンモニア合成触媒で用いられる鉄触媒による窒素と水素からのアンモニア合成反応もまた、顕著な構造敏感反応を示すことが知られている^{5,6)}。鉄の単結晶表面を用いてアンモニア合成反応を行なわせると、図4示した様に、面方位により活性が2桁以上も異なる。最も活性な面はopen構造を持つ(111)面と(211)面であり、最密充填の(110)面はほとんど活性がない。しかし、open構造であっても、(210)面は(100)面と同程度の活性しか示さなかった。これから、活性は単に表面のroughさにも依るのではなく、最表面原子の下に位置する鉄原子が高配位している様な結晶面が最も活性が高いことが分かった。これから、アンモニア合成触媒として高活性を示すためには、open構造のため露出した高配位鉄原子の存在が重要であることが示唆される。

この様に、担持金属触媒反応で見られる構造敏感反応は、反応の律速段階を決める反応が金属表面の局所的構造に依存することを示唆している。

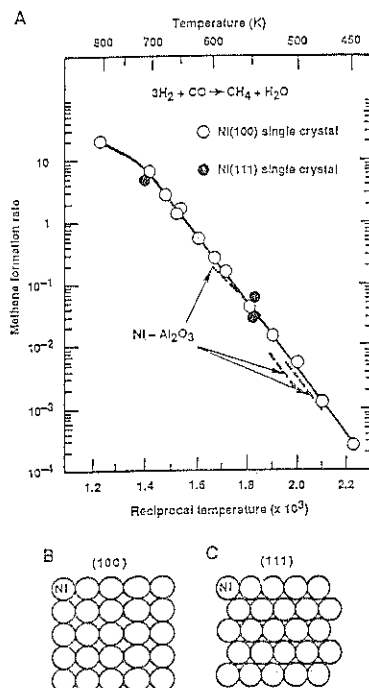


図 3 A: ニッケル触媒上でのメタネーション反応, 単面晶と担持触媒の比較。B: Ni(111)面。C: Ni(100)面。

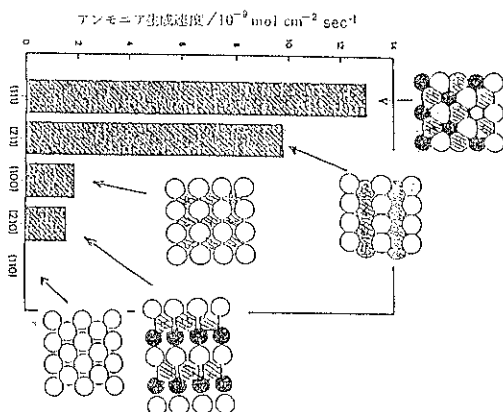


図 4 アンモニア合成活性の鉄単結晶表面方位依存性。反応温度 673 K, 20 気圧, 水素:窒素=3:1

以上の様な実験を通じて, 金属単結晶表面上のステップやキンクの反応性を調べることが触媒反応の原子レベルでの理解に重要であることが分かってきた。

3. ステップやキンクサイトの反応性

単結晶表面に周期的なステップやキンクを持つ表面を作ることが出来ることに着目して, この様な表面で実際の触媒反応を行なわせたのが, カリフォルニア大学バー

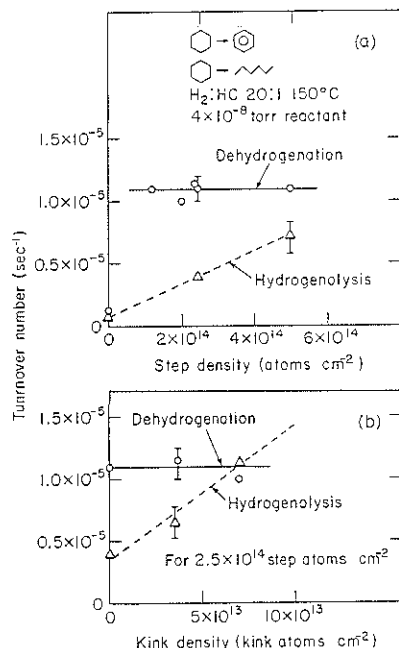


図 5 シクロヘキサンの脱水素及び水素化分解反応のステップ及びキンク密度依存性。

クレール校の G. A. Somorjai のグループである。種々のステップやキンク密度を持つ白金の単結晶を試料として用い, 超高真空中で LEED/AES で表面を規定しておいてから, 加圧から減圧まで広い範囲で反応圧力を変えて反応させ, 生成物をガスクロで分析した。その結果, 炭化水素の関与する反応が, 図 5 に示すようにステップやキンクの密度に依ることが分かった^{7,8)}。

この様な実験から, ステップやキンクサイトが低指数面とは異なる反応活性を持つことが示唆されるが, これをより直接的に示す実験結果は, 高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS) により得られる。図 6 に, Ni(111) 及び Ni [5(111) × (110)] にアセチレンを試料温度を変えて吸着させて HREELS を測定した結果を示す⁹⁾。低指数面である Ni(111) 上では, アセチレンは 400K まで安定で, 分子状で表面に吸着している。ところが, ステップのある Ni [5(111) × (110)] 表面ではアセチレンは 150K でも既に表面で分解していることがわかる⁹⁾。

この様な研究を通じて, ステップやキンクが非常に高い反応活性を持つことが明らかになった。例えば, 物理吸着 Xe の UPS スペクトルからステップサイトやキンクサイトがテラスサイトとは異なる仕事関数を持つことが知られているが, ステップやキンクサイトの高い反応活性の源は良く判っているわけではない。

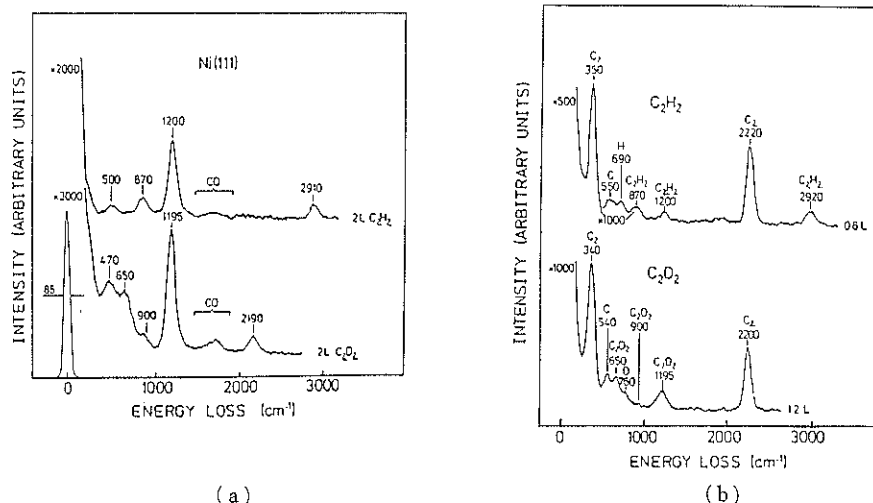


図 6 (a) Ni(111), $T=300$ Kでの測定。(b) Ni $[5(111) \times (\bar{1}10)]$, $T=150$ Kでの測定。

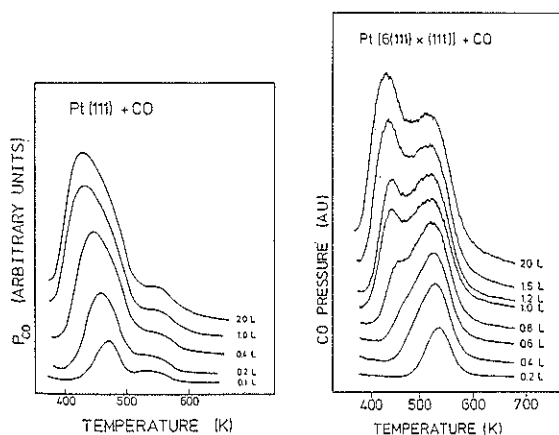


図 7 Pt(111) 及び Pt $[6(111) \times (111)]$ からの CO の昇温脱離スペクトル。

4. 吸着・脱離過程に対するステップサイトの効果

吸着・脱離過程に対するステップサイトの効果については、昇温脱離法による多くの研究例がある。ステップサイトはテラスサイトに比べて配位不飽和度が高く、分子の吸着熱がテラスに比べて高いことが予想される。ステップのある表面からの昇温脱離スペクトルで、低指数面からのピークよりさらに高温度側にショルダーないしピークが観測されることがある。高温側のピークはテラスサイトよりも強く吸着したステップサイトの吸着種によるものであるとされる。一例として、図7に Pt(111) 及び Pt $[6(111) \times (111)]$ からの CO の昇温脱離スペクトルを示す。Pt $[6(111) \times (111)]$ の高温度側のピーク

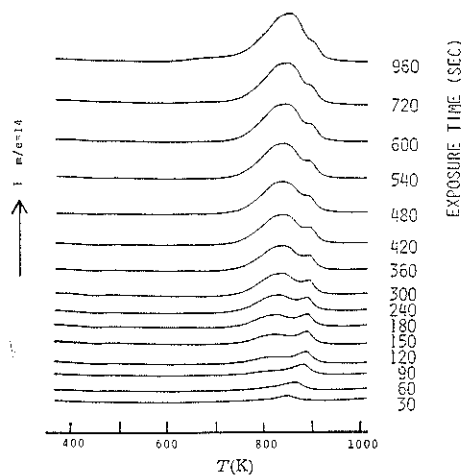


図 8 Ni(755)面からの N_2 に対する昇温脱離スペクトル。

がステップからの脱離によるとされている¹⁰⁾。

この様に、ステップサイトがテラスサイトよりも大きな吸着熱を持つならば、表面吸着量を適当に選ぶことにより、ステップサイトを選択的に異種原子ないし分子で修飾することが出来るであろう。この様な方針に従って、ステップのある Ni(755)面のステップサイトに N 原子を選択的に吸着させることが出来る¹⁰⁾。Ni に N_2 は解離吸着しないので、 N_2 を励起して表面に吸着させた後、昇温脱離スペクトルの測定を行なった。その結果、図8に示す様に、吸着量の少ない時に Ni(111)では見られない高温度側のピークが現われる。これから、N原子の吸着量をコントロールすることにより、図9に

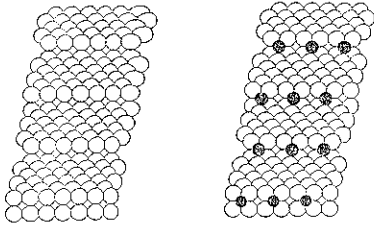


図 9 清浄な Ni(755)面及びステップに沿って N 原子を修飾した Ni(755)面。

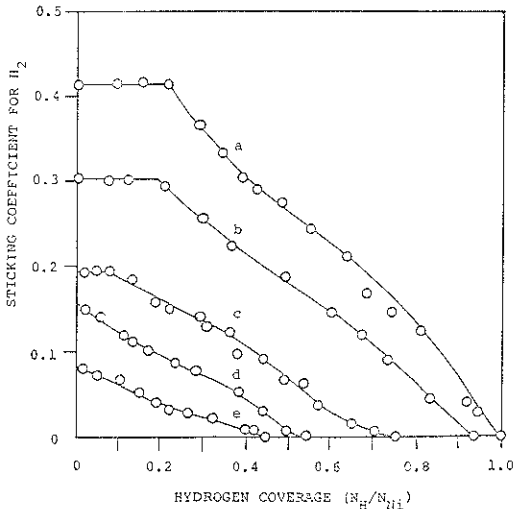


図 10 N原子で修飾した Ni(755)面に対する H_2 の付着確率の水素吸着量依存性。N原子の被覆率: a 清浄表面, b 0.04, c 0.1, d 0.2, e 0.32。被覆率 0.2 でステップサイトが全て N原子で覆われる。

示した様に、ステップに沿って N 原子を選択的に修飾することが出来る。この様にしてステップに選択的に N 原子を修飾させた表面に O_2 を吸着させると、ステップへの吸着熱は O 原子の方が大きいので、O 原子がステップに吸着し、N 原子をテラスへと追い出す。このようなステップサイトをめぐる競争反応も観測されている¹²⁾。

ステップやキルクの存在は吸着過程にも大きな影響を与える。図 10 に Ni(755) 面に水素分子を吸着させた時の付着確率の水素被覆率依存性を示す¹³⁾。水素は表面で解離して原子状に吸着する。清浄な Ni(755) 表面に水素を吸着させると、付着確率は初めプラトーを示し、その後減少し出す。ステップを N 原子で修飾すると、修飾の程度に応じてこのプラトーの長さが減少し、ステップを N 原子で完全に覆うとこのプラトーは消滅する。これから、水素分子は Ni(755) 表面のテラスサイトに衝突すると precursor 状態に短時間捕捉され、この precursor 状態の水素分子がテラス上を移動してステップに衝突す

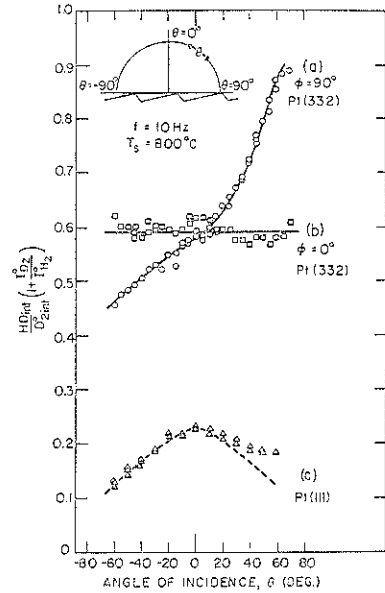


図 11 HD 生成の $H_2 + D_2$ ビーム入射角 (θ) 依存性。(a) は入射方位 (ϕ) がステップの方向に垂直な場合。(b) は ϕ がステップに平行な場合。(c) は Pt(111) の場合。

ると H-H 結合が切断し、原子状水素として化学吸着することがわかる。この実験から、ステップサイトは分子の結合を切断する重要な活性点となることがわかる。

より直接的な結果が分子線を用いた研究から明らかになった。図 11 に Pt(111) 及び Pt(332) 表面に H_2 と D_2 の混合ビームを照射し、表面での結合の組み替えの結果生成する HD を検出した結果を示す¹⁴⁾。これから、ステップの存在が反応を促進すること、ステップの崖下側から衝突した分子の反応確率が高いことがわかる。

5. ステップのある高指数面を用いた吸着分子の表面移動速度の決定

規則的ステップのある高指数面には少なくともステップとテラスの 2 種類のサイトが存在する。従って、上記の様なステップの関与した反応を考えるとときには、吸着分子の表面での移動速度を知ることが重要であるし、またステップのある規則的構造を利用して移動速度を測定する事も出来る。

表面での吸着分子の移動速度は FEM, FIM, レーザ脱離等により調べられているが、より直接的には高感度偏向反射赤外分光法により決定することが出来る^{15,16)}。赤外分光法は分解能が良いので、ステップに吸着した CO 分子とテラスに吸着した分子を区別する事が出来る。Pt(29, 28, 27) (この表面は 29 原子列の (111) 面のテラス原子毎にステップが存在する) に CO を低温

で極少量吸着させる。吸着量が極めて少ないので、ほとんどの CO 分子はテラスに吸着する。適当な試料温度を選ぶとテラスに吸着した CO がステップに移動してそこに捕らられる。この様子をフーリエ変換赤外分光法の高速度掃引モードを用いて追跡することが出来る。その結果、CO の吸着熱はテラスに比べてステップの方が 8 kcal/mol 大きいこと、又テラスサイト上でのホッピングの活性化エネルギーは 4.4 kcal/mol であることがわかった。

6. 異種原子によりステップを修飾した高指数面での化学反応

ステップを積極的に異種原子により修飾し、表面上での化学反応の変化を調べることにより、ステップサイトの役割をはっきり示すことができる。この様な方針の下に行なわれた研究を示そう。炭化水素の関与する触媒反応は構造敏感反応であることが多い。例えば、Ni(111) 及び Ni(100) 表面上でのエタンの水素化分解反応は、面方位により異なる反応活性を持つことが示された。炭化水素の水素化分解反応は、C-H 結合の開裂及びこれに引き続く、C-C 結合の開裂によるフラグメント炭化水素の生成、引き続いてこのフラグメント炭化水素の吸着水素による水素化といった一連の反応を経て起きると考えられる。更に、水素共存下では C-C 結合の開裂が反応の律速となることが予想されるので、(111) 面と (100) 面が C-C 結合の開裂反応に対して異なる活性を持つことが推定される。

この炭化水素の関与した structure-sensitivity を詳細に調べるために、炭化水素としてシクロヘキサンを用い、ステップのあるニッケル単結晶表面上での分解反応を超高真空中で調べた¹⁷⁾。水素が共存しないこの様な反応条件では、分解したシクロヘキサンは全て水素を失って表面に炭素を残す。シクロヘキサンを試料表面に照射し、分解反応の進行を、表面に蓄積してくる炭素の量をオーグメントにより定量することにより追跡する。図 12 に示した様に、反応の進行にともない、炭素が蓄積してくる。ところが、前に述べた様にしてステップを窒素で修飾すると、この分解活性が完全に阻害される。

ステップサイトは dangling bond が多いことから、C-H 結合の活性化に特異的な活性を持つことは当然のようにも考えられるが、本当のところは何故ステップサイトが C-H 結合を活性化するのはよくわからない。しかし、シクロヘキサンの分解反応の第 1 ステップは C-H 結合の活性化であることが知られているから、この実験によりステップが C-H 結合の活性化の活性点であるこ

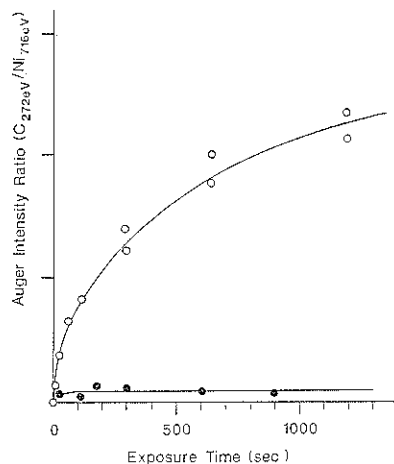


図 12 Ni(755) 上でのシクロヘキサンの分解反応。
反応温度 223 K, ○: 清浄表面, ●: N 修飾表面

とがわかる。この様な研究を通じて、触媒反応の詳細が次第にはっきりしてゆくであろう。更に、エタンの水素化分解反応の例の様に、水素が共存して反応が進行している状況では、全反応は多くの素反応のバランスに依る。従って、この様な状況では、反応の律速過程を正確に吟味することが、反応の面方位依存性の考察に必要な不可欠となる。

別の研究例として、Pt(112) 表面上での CO の酸化反応について述べよう¹⁸⁾。Pt(112) 表面に O 原子を吸着させると、O 原子はステップサイトに吸着される。角度分解電子刺激イオン脱離法 (ESDIAD) により原子の吸着位置を決めることが出来る。この表面に CO を吸着させると、図 13 に示した様に、低温では CO はテラスサイトにテラス面に垂直に吸着する。CO 分子の配向については、やはり 100 eV 程度の電子を試料表面に照射した時表面から飛び出して来る、電子的に励起された CO を ESDIAD により調べることににより決定できる。試料温度を 230 K まで昇温すると CO はステップに吸

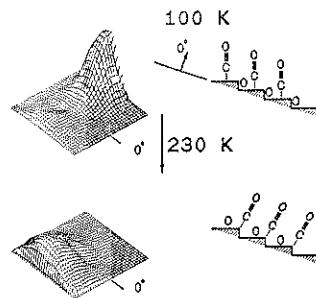


図 13 ESDIAD による O 原子修飾 Pt(112) 面上の吸着 CO の配向の決定。

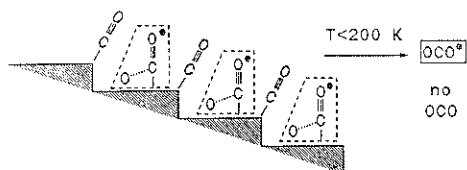


図 14 Pt(112)のステップに吸着した酸素と吸着 CO から CO_2 が生成する反応。反応はテラスに吸着 CO とステップに吸着した酸素の間で起きる。O^{*} は同位体ラベルした酸素原子。

着した O 原子をテラスに追い出して、自分がステップサイトに吸着する。ついで試料を 90K まで下げて同位体でラベルした CO^* を吸着させるとこの CO^* は図 14 に示した様にテラスサイトに吸着する。この様な状態を作っておいてから、昇温脱離スペクトルを測定すると 200K 以下で脱離する CO_2 は同位体でラベルされたものだけである。これは、200K 以下では反応はテラス上の CO と原子の間で起きることを明瞭に示している。なお、200K 以上では、ステップに吸着した CO とテラスに吸着した CO が相互に混ざりあってしまい、同位体でラベルした CO_2 が選択的に脱離するようなことは認められない。これはステップとテラスの間の CO の吸着熱の差がそれほど大きくないことによる。

これらの例の様に、ステップを異種原子で修飾することにより、特定の化学結合の活性化にどのような原子配列あるいは条件が必要であるかを知ることが出来る。

7. おわりに

ステップやキンクが、低指数面とは異なる活性を持つことは現在では良く知られたことと言えよう。通常、清浄表面と言われている試料表面でも、現実には、表面の $10^{-2} \sim 10^{-3}$ % の欠陥が存在することは避けられない¹⁹⁾。AES の検出限界以下の不純物、あるいは LEED では検出する事が出来ない程度のステップ、ないし欠陥の存在が吸着・脱離過程に影響することがわかってきている。確かに、ステップやキンクの様な欠陥あるいは不純物をきちんとコントロールして実験し、質の高い情報を得ることはなかなか困難である。しかし、ステップやキンクを自在にコントロールし、さらには、積極的に修飾してゆくことにより、表面での化学反応の本質にたいす

る理解が深まろう。この様な表面での化学反応の理解は触媒に関連して興味を持たれるだけでなく、薄膜合成でも重要な役割を果たすであろう。ここでは全く触れなかったが、規則的でないステップやキンクを直接的に観察する手段として、トンネル顕微鏡やトンネル分光法が急速に進歩し実用化して来た。これらの手法を用いることによりステップやキンクの構造や反応性についての知見がますます深まるものと期待される。

文 献

- 1) M. Boudart: Adv. Catal. **20**, 153 (1968).
- 2) R. Van Hardeveld and F. Hartog: Surf. Sci. **15**, 189 (1979).
- 3) C. Herring: Phys. Rev. **82**, 87 (1951).
- 4) D. W. Goodman, R. D. Kelly, T. E. Madey and J. T. Yates, Jr.: J. Catal. **63**, 226 (1980).
- 5) D. R. Strongin, S. R. Bare and G. A. Somorjai: J. Catal. **103**, 289 (1987).
- 6) D. R. Strongin and G. A. Somorjai: Catal. Lett. **1**, 61 (1988).
- 7) G. A. Somorjai: "Chemistry in Two Dimensions" (Cornell University Press. Ithaca and Ny, 1981).
- 8) S. M. Davis and G. A. Somorjai: "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis", Vol. 4 (Elsevier, 1982) p. 294.
- 9) S. Lehwald and H. Ibach: Surf. Sci. **89**, 425 (1979).
- 10) H. Hopster and H. Ibach: Surf. Sci. **77**, 109 (1978).
- 11) H. Nozoye: Surf. Sci. **169**, L362 (1986).
- 12) H. Nozoye: J. Phys. Chem. **91**, 5087 (1987).
- 13) H. Nozoye: Chemistry Letters 1429 (1986).
- 14) M. Salmeron, R. J. Gale and G. A. Somorjai: J. Chem. Phys. **67**, 5324 (1977).
- 15) J. E. Reutt-Robey, D. J. Doren, Y. J. Chabal and S. B. Christman: Phys. Rev. Letters **61**, 2778 (1988).
- 16) J. E. Reutt-Robey, Y. J. Chabal, D. J. Doren and S. B. Christman: J. Vac. Sci. Technol. **A7**, 2227 (1989).
- 17) H. Nozoye: 投稿中.
- 18) J. T. Yates, Jr., A. Szabo and M. A. Henderson: 1990 ACS meeting Boston Proceedings.
- 19) B. Poelsema, R. L. Palmer and G. Comsa: Surf. Sci. **123**, 152 (1982).