

# ステップエッジと触媒活性<sup>†</sup>

## Ni(111)上での H<sub>2</sub>S および CO の解離

北田暁彦・平島秀水・小川淳也

中野美尚・松本健俊・中村潤児

筑波大学大学院数理物質科学研究科物性・分子工学専攻 ㊚ 305 8573 茨城県つくば市天王台 1 1 1

(2004 年 5 月 25 日受付; 2004 年 7 月 21 日掲載決定)

### Step-edges and Catalytic Activity Dissociation of H<sub>2</sub>S and CO on Ni(111)

Akihiko KITADA, Hidemi HIRASHIMA, Junya OGAWA,  
Haruhisa NAKANO, Taketoshi MATSUMOTO and Junji NAKAMURA

Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba  
1 1 1 Ten-nodai, Tsukuba, Ibaraki 305 8573

(Received May 25, 2004; Accepted July 21, 2004)

The effect of step-edges on the dissociative adsorption of H<sub>2</sub>S has been studied on a Ni(111) surface using scanning tunneling microscopy (STM), Auger electron spectroscopy (AES) and low energy electron diffraction (LEED). Exposure of Ni(111) to H<sub>2</sub>S at room temperature results in the formation of S islands with the structures of p(2 × 2) and reconstructed c(5√3 × 9) rect in the vicinity of step-edges. Subsequently, H<sub>2</sub>S dissociates on the terrace of Ni(111), leading to the formation of unique S species with a string structure. The STM observation indicates that the dissociation of H<sub>2</sub>S takes place on both step-edges and terraces. The dissociative adsorption of CO as well as formation of carbide islands also take place preferentially at the step-edges. It is thus suggested that a small amount of sulfur located at step-edges effectively deactivate CO dissociation in the methanation reaction.

## 1. はじめに

メタネーション反応は CO と H<sub>2</sub> の混合ガスからメタンを生成する反応 (CO + 3 H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O) であり, Ni はその活性および選択性の高さと価格の低さから広く用いられている。メタネーション反応のメカニズムとして, Ni 表面で CO が解離吸着し, 表面のカーバイドが水素化されることにより起こることが一般に受け入れられている。

本研究では, メタネーション反応において著しい触媒被毒を引き起こす硫黄の効果に着目した。Ni 触媒表面

に微量の硫黄が存在するとメタネーション反応に対する触媒活性が著しく減少することが知られている。Goodman ら<sup>1)</sup>は Ni 単結晶のモデル触媒を用いメタネーション反応における Ni 触媒が構造鈍感であると示し, H<sub>2</sub>S の解離吸着による少量の S が引き起こす急激な触媒の失活が S 原子によって多数の Ni 表面原子の電子状態が変化するためであると考察している。しかし, 別の可能性がある。すなわち, 触媒表面に少量存在する活性点が硫黄によって優先的に被毒される可能性である。そこで我々はメタネーション反応における活性点の 1 つと考えられるステップエッジに注目した。実際にステップエッジが活性点となる素過程がいくつか報告されている。例えば Ertl ら<sup>2)</sup>は Ru(0001) 上での NO の解離吸着反応において NO がステップエッジで解離し, 生成した N と

<sup>†</sup> 第 23 回表面科学講演大会 (2003 年 11 月 26 日 ~ 11 月 28 日) にて発表

E-mail: s-kitada@ims.tsukuba.ac.jp

O 原子のステップエッジからの拡散を走査型トンネル顕微鏡 (STM) で観察している。また, Dahl ら<sup>3)</sup>は Ru(0001) 表面上で 0.01 ~ 0.02 ML の微量の Au を蒸着すると N<sub>2</sub> の解離速度が激減することを示した。これは, Ru(0001) 表面上に少量存在するステップエッジが N<sub>2</sub> の解離吸着に高活性なサイトであり, Au 原子によって被覆されて活性を失ったものと説明されている。このように少量存在するステップエッジなどの表面欠陥が反応に及ぼす効果を検討するには, オージェ電子分光法 (AES) や低速電子回折 (LEED) などマクロな表面分析装置よりも, STM などの局所的表面構造を観察する手法が必要である。我々は, Ni(111) 表面の H<sub>2</sub>S の解離吸着による硫黄吸着構造とそのステップエッジの効果を調べ, これまで研究してきた CO の解離の結果と合わせて, メタネーション反応における活性点と硫黄による触媒被毒の機構について新しいモデルを提示する。

## 2. 実験

実験には AES, LEED, 四重極質量分析計 (Q-Mass) を備えた超高真空 STM 装置 (ユニソク USM-801) を用いた。純度 99.99% の Ni(111) 単結晶 (10 φ × 1 mm) を試料とした。サンプルはシリコン基板の上のせ, シリコン板を通電加熱することにより Ni 単結晶を加熱した。サンプル側面に取り付けたアルメルクロメル熱電対により温度を測定した。Ni(111) 清浄表面は Ar<sup>+</sup>スパッタリングおよび 1000 K アニールを繰り返すことにより得られた。

H<sub>2</sub>S の解離による硫黄の吸着は, 300 K で, 100 倍に Ar で希釈した H<sub>2</sub>S ガスを  $1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-7}$  Torr 導入することで行った。STM 測定には KOH 水溶液中で電解研磨した W チップを用いた。LEED 像の観察および AES 測定は STM 観察の後で行った。酸素 ( $\theta_o$ ) と硫黄 ( $\theta_s$ ), そして炭素 ( $\theta_c$ ) の被覆率は室温での酸素が飽和した時 ( $\theta_o = 0.25$ ) の AES ピーク強度比  $O_{510}/Ni_{848}$  を基準とし,  $O_{510}/Ni_{848}$ ,  $C_{272}/Ni_{848}$ ,  $S_{152}/Ni_{848}$  と AES 感度比<sup>4)</sup>により決定した。ここでは  $\theta = 1$  が表面の Ni 原子の数に対応するものとする。

## 3. 結果と考察

### 3.1 S/Ni(111) 表面の STM 像

Fig. 1 は H<sub>2</sub>S を 300 K で 1.0 L 導入した後の Ni(111) 表面の STM 像である。STM 測定の前には加熱はしていない。この像から帯状に成長するアイランド (A) とテラスに分布する粒子状の構造 (B) が観察された。アイランド (A) はステップエッジから垂直方向に優先的に成長している。さらに走査範囲を狭めたときのステップエ

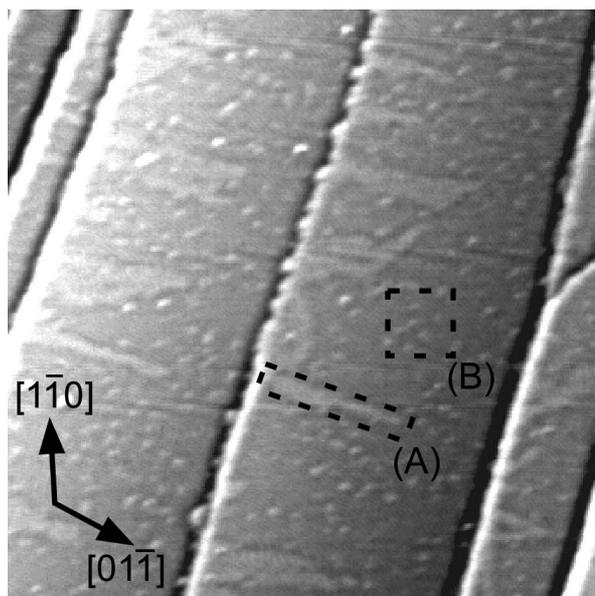


Fig. 1. STM topograph of a Ni(111) surface with step-edges after exposure to 1.0 L H<sub>2</sub>S ( $1200 \times 1200 \text{ \AA}^2$ ,  $V_s = -0.50 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.60 \text{ nA}$ ). Islands (A) and clusters (B) were observed.

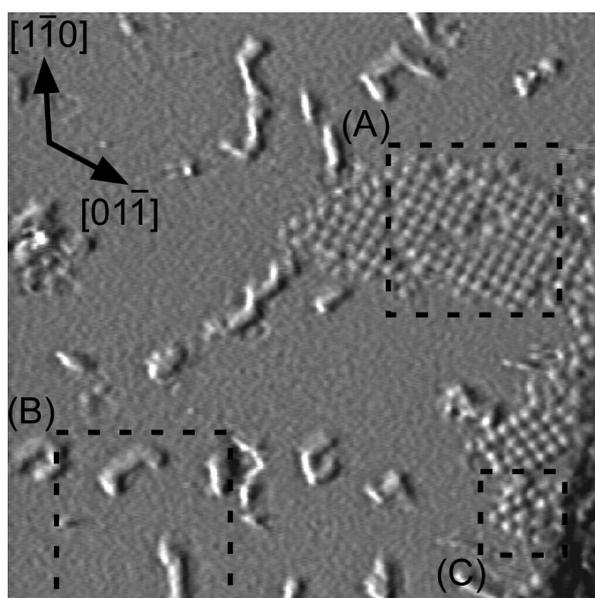
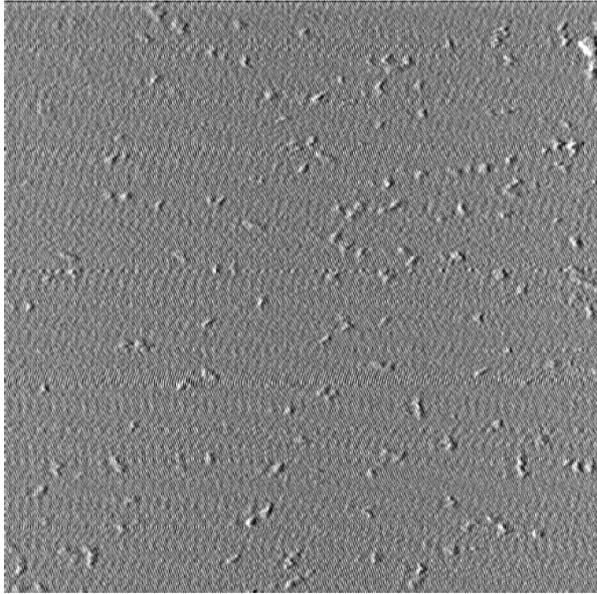


Fig. 2. STM current image of a Ni(111) surface with a step-edge after exposure to 0.6 L H<sub>2</sub>S ( $200 \times 200 \text{ \AA}^2$ ,  $V_s = -0.01 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.60 \text{ nA}$ ). Islands and clusters in Fig. 1 were observed as a mixture of the structures with a rectangle (A) and triangle (C) unit cells, and a string structure (B), respectively.

ッジ近傍の STM 像を Fig. 2 に示す。Fig. 1 と Fig. 2 を較べることによりステップエッジ近傍には三角形 (C) と長方形 (A) の格子をもつアイランドが生成し, テラス上分布するのはひも状の構造 (B) であることがわかつ

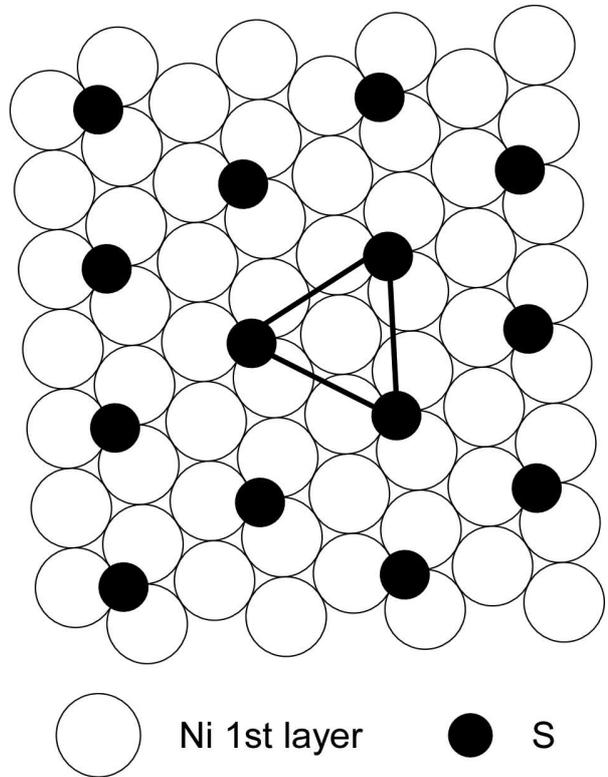
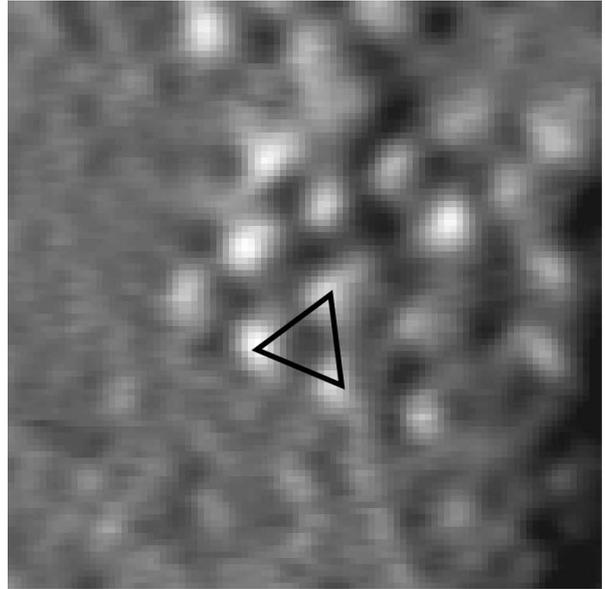


**Fig. 3.** STM current image of a Ni(111) terrace wider than  $1000 \text{ \AA}$  observed after exposure to  $1.0 \text{ L H}_2\text{S}$  ( $700 \times 700 \text{ \AA}^2$ ,  $V_s = -0.50 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.60 \text{ nA}$ ).

た。またアイランド以外の部分は清浄な Ni の (111) 面であった。Fig. 3 は Ni(111) 上に Fig. 1 より 2 倍広い  $1000 \text{ \AA}$  のテラスの STM 像である。ステップエッジから遠く離れたテラス中央ではひも状構造のみが観察された。また Fig. 1 において STM から得られた硫黄被覆率は 0.039 であり、同様に Fig. 3 での被覆率は 0.01 であった。つまり、ステップエッジの近傍に硫黄吸着構造が局在しているといえる。以上の結果は三角形および長方形の単位格子をもつアイランドはステップエッジを起点として成長し、ひも状の物質はテラスで生成することを示している。すなわち、解離の活性点は単一ではないといえる。

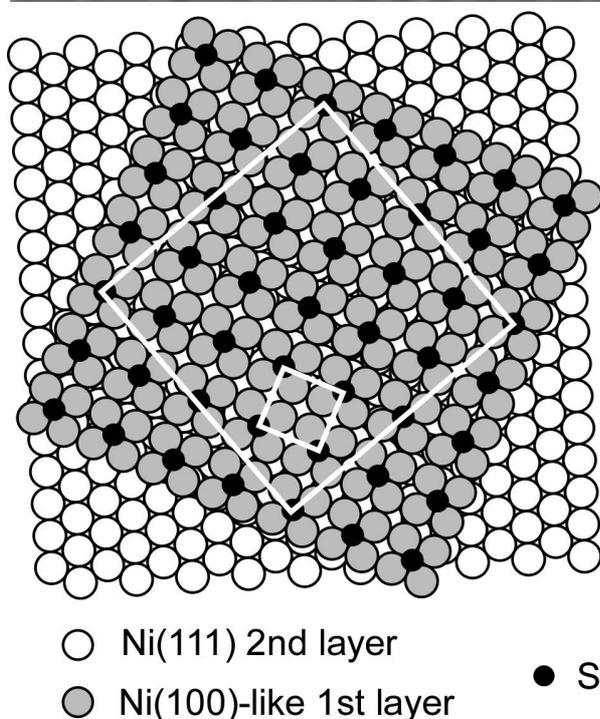
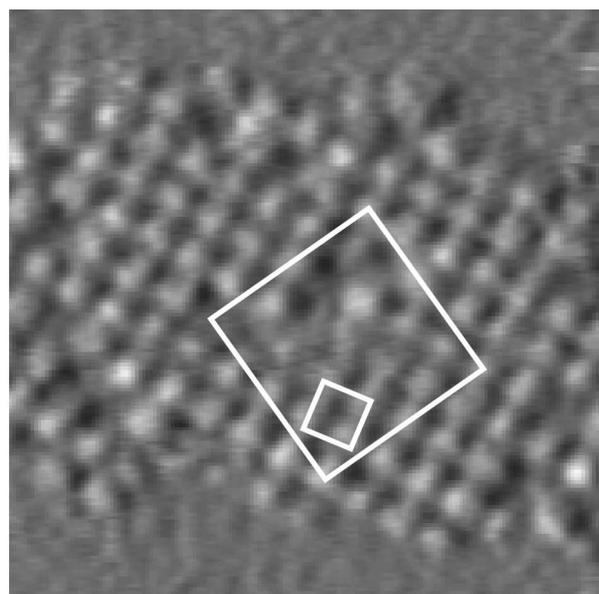
Fig. 2 のそれぞれの吸着構造について STM 像を解析した。アイランド(C)の三角形の単位格子の間隔は  $4.97 \text{ \AA}$  (Ni(111) の最近接距離  $2.49 \text{ \AA}$  の 2 倍)、アイランドの高さは  $0.94 \text{ \AA}$  であり、単位ベクトルは下地の Ni(111) と同じ方向であった。そこでこの構造は Fig. 4 に示すように  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造に帰属した。STM 像の明るい輝点が硫黄原子 1 個に対応している<sup>5)</sup>。STM 像の高さから added 型の mass transport を伴うような再構成ではなく、単純な吸着構造であると考えている。

次にアイランド(A)であるが、長方形の単位格子の長さは  $4.98 \text{ \AA}$  で、Ni の最近接原子距離  $2.49 \text{ \AA}$  の 2 倍であり、また見かけの高さは  $0.83 \text{ \AA}$  であった。長方形の格子を持つアイランド(A)の構造は単位格子の形状から下地表面第一層が表面再構成しているといえる。S/Ni(111) での表面再構成については LEED によっていくつかのモデルが提案されており、いわゆる clock 再構成



**Fig. 4.** Magnified STM image of the triangle structure in Fig. 2 (B) and an schematic model of the  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -S structure ( $25 \times 25 \text{ \AA}^2$ ,  $V_s = -0.01 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.60 \text{ nA}$ ).

の  $(\sqrt{3} \times 2)$  構造<sup>6)</sup>、そして Ni(100)-like 再構成の  $\alpha(5\sqrt{3} \times 9) \text{ rect}$  構造 ( $(\sqrt{39} \times \sqrt{39})R16.1$  構造) があげられる<sup>7)</sup>。格子間隔および方向から長方形の格子のアイランド(A)を  $\alpha(5\sqrt{3} \times 9) \text{ rect}$  構造に帰属した。Fig. 5 に、Fig. 2 (A) の枠内を拡大した STM 像と  $\alpha(5\sqrt{3} \times 9) \text{ rect}$  構造のモデル図を示した。



**Fig. 5.** Magnified STM image of the rectangle structure in Fig. 2 (A) and an schematic model of the  $c(5\sqrt{3} \times 9)$  rect structure. The first layer of the Ni substrate is considered to reconstruct into the Ni(100)-like structure ( $58 \times 58 \text{ \AA}^2$ ,  $V_s = -0.01 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.60 \text{ nA}$ ).

最後にひも状物質であるが、高さ、長さ、幅はそれぞれ  $1.6 \text{ \AA}$ 、 $10 \sim 30 \text{ \AA}$ 、 $7 \text{ \AA}$  であり、方向はすべて  $Ni(111)$  の最密充填方向に揃っている。AESにおいてS以外のピークが観測されなかったため、このひも状物質は硫黄によるものと考えられる。AESとSTMから得られた被覆率の対応関係からひも状物質におけるS原子間の間隔は基板Ni原子の最近接距離  $2.49 \text{ \AA}$  と同じであると見

積もられた。そうすると、ひも状物質はS原子が短いもので5個 ( $10 \text{ \AA}$ )、長いもので13個 ( $30 \text{ \AA}$ ) 連なっていると考えられる。

S/ $Ni(111)$  のSTM研究はMarcusら<sup>8)</sup>およびBesenbacherら<sup>9)</sup>によって報告されている。Marcusら<sup>8)</sup>はNi(111)表面を1200 Kで加熱し、バルク中の硫黄を析出させることによってS/ $Ni(111)$ 表面を作っている。彼らは硫黄の  $c(5\sqrt{3} \times 9)$  rect 構造アイランドを観察しており、我々とアイランドの格子の形状、格子間隔、方向が一致し、Sアイランドがステップエッジに局在することも一致する。彼らの結果はバルク内の硫黄がステップエッジから表面に析出することを意味する。H<sub>2</sub>SからSを供給した場合と同様な再構成構造を与えることから、表面再構成はステップエッジから起こると考えられる。

Besenbacherら<sup>9)</sup>は室温で清浄な  $Ni(111)$  表面にH<sub>2</sub>Sを徐々に導入し、in-situでのSTM測定を行っている。彼らは特にステップエッジの効果を調べているわけではない。しかし、H<sub>2</sub>Sを0~0.2 L導入したときステップエッジに  $p(2 \times 2)$ S構造のアイランド、2.0 L以上導入するとテラス上にランダムに生成するアイランドを観察している。彼らの論文中には明言していないが、実験結果はH<sub>2</sub>Sがステップエッジとテラスで解離することを意味しており、我々の結果と矛盾しない。しかし、Besenbacherの結果と異なる点がある。彼らは12 Lという大きな露出量では  $(5\sqrt{3} \times 2)$  構造がテラスに均等に形成され、加熱することにより  $(5\sqrt{3} \times 2)$  の大きなアイランドに成長すると報告している。一方、我々はH<sub>2</sub>Sを1 L導入することにより室温でステップエッジ近傍に  $c(5\sqrt{3} \times 9)$  rect 構造が形成し、加熱せずともアイランド(A)が成長しているのを観察した。彼らは  $c(5\sqrt{3} \times 9)$  rect 構造を観察していない。この違いはH<sub>2</sub>Sの導入量および加熱の有無などの条件の相違、特に硫黄の被覆率の違いが原因と考えられる。LEEDによる研究では  $(5\sqrt{3} \times 2)$  構造<sup>6)</sup>と  $c(5\sqrt{3} \times 9)$  rect 構造<sup>7)</sup>の全く異なる2種の構造が報告されているが、これは硫黄の被覆率の違いによると報告されている<sup>10)</sup>。

### 3.2 H<sub>2</sub>Sの解離のメカニズム

ステップエッジから成長する  $c(5\sqrt{3} \times 9)$  rect のSアイランドとテラスで生成するひも状構造の生成メカニズムについて考察する。ステップエッジからのアイランド成長については、まず、H<sub>2</sub>Sがステップエッジで解離し、その近傍に吸着した硫黄原子は  $p(2 \times 2)$ S構造アイランドを形成する。これは  $Ni(111)$  表面上でH<sub>2</sub>Sの解離はステップエッジで優先的に解離すると報告されていることと一致する<sup>9)</sup>。その後、硫黄の局所的な被覆率が上昇するとNi表面の第一層が  $Ni(100)$ -like に再構成し、 $c(5$

$\sqrt{3} \times 9$ ) rect 構造アイランドを形成する。ステップエッジはテラスの原子より位置を変えやすいため、安定な Ni-S 表面化合物を生成する再構成の起点となっていると考えている。さらに再構成した  $\alpha(5\sqrt{3} \times 9)$  rect 構造アイランドの境界にはカチオニックな Ni 原子とアニオニックな S 原子が共存し、そこで  $H_2S$  また  $SH$  が H を引き抜かれて解離しアイランドが成長すると推測される。このとき  $\alpha(5\sqrt{3} \times 9)$  rect 構造では  $(1 \times 1)$ -Ni(111) 構造よりも 14% Ni の密度が小さく、アイランドの成長過程でテラス上に余った Ni 原子はステップエッジへと拡散するものと考えられる<sup>11)</sup>。すなわち、ステップエッジからのアイランド成長において、 $H_2S$  解離の活性点は表面再構成によって生じるものといえる。

一方、テラスでの  $H_2S$  の解離であるが、まず、ひも状構造の物質は何か問題となる。 $S_a$  または  $HS_a$  の可能性があるが、Ni(100) および Ni(110) 表面に  $H_2S$  を導入すると 170 K および 180 K 以上ではすべて  $S_a$  まで解離すると報告されている<sup>12, 13)</sup>。そこで我々はひも状物質は  $S_a$  であるとみなした。興味深いことに硫黄の一次元物質は化合物として見いだされている<sup>14, 15)</sup>。このひも状構造の生成メカニズムであるが、実験結果よりひも状物質がテラスにランダムに分布することから (Fig. 3),  $H_2S$  はテラスでランダムに解離するといえる。また室温の STM 測定ではひも状物質はほとんど動かなかった。ひも状になるためには起点となる核生成が起こるはずであり、また十分に速い表面拡散の素過程が必要である。文献によれば、Ni(100) 上で  $H_2S$  は 110~160 K で容易に  $HS_a$  を生じることが知られている<sup>12)</sup>。また  $HS_a$  の Ni(111) での吸着エネルギーは小さいと予想され<sup>16)</sup>、表面拡散の速度は大きいと考えられる。そこで、 $HS_a$  の表面反応によるひも状物質の生成メカニズムを考えた。すなわち、 $HS_a$  の表面反応により、 $2S_a$  というひもの核生成が起こる。次いで、テラスで  $H_2S$  が  $HS_a$  へと解離し、 $2S_a$  の核へと拡散し、そこで水素が引き抜かれるというものである。他に、 $H_2S$  が表面で拡散しひもを成長させることや、表面点欠陥が核となることも考え得るが、現在、 $HS_a$  がひも状物質の生成に深く関係していると考えている。

### 3.3 硫黄による触媒被毒のメカニズム

我々は、メタネーション反応の素過程でもある CO の解離について、Ni(111) 表面を用いて研究してきた。Fig. 6 は CO を 400 L 導入し、その後室温で測定した STM 像である<sup>17)</sup>。AES 測定で求めた炭素被覆率 ( $\theta_c$ ) は 0.01 であり、Ni と炭素以外のピークは観測されなかった。STM 像の暗い点が炭素原子に対応し、CO の解離で生成する炭素原子はステップエッジ近傍に局在することがわ

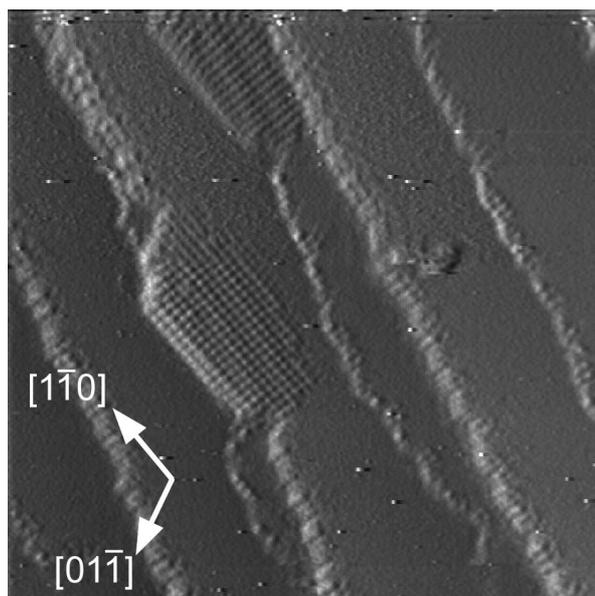


Fig. 6. STM current image of a C/Ni(111) surface observed after exposure to 1 L CO at 400 K ( $336 \times 336$  ,  $I_t = 0.61$  nA,  $V_s = -0.01$  V). The degree of coverage,  $C(\theta_c)$ , was estimated to be  $\sim 0.01$  from the STM image.

かる。すなわちメタネーション反応においてステップエッジが CO 解離の活性点であると考えている。

Goodman ら<sup>1)</sup>は Ni(111), Ni(100), アルミナ担持 Ni 触媒のメタネーション反応に対する活性化エネルギーとターンオーバー頻度が等しいことから Ni 触媒を用いたメタネーション反応は構造鈍感 (structure insensitive) であると報告している。また  $H_2S$  の解離吸着による少量の硫黄が触媒表面を被覆することにより触媒活性が急激に低下するが、これは 1 個の硫黄原子が 10 個の Ni 表面原子の電子状態を変化させるためであると考察している。この代表的な構造鈍感と呼ばれる反応に対して新しいモデルを提示する。すなわち、触媒表面に少量存在する活性点が硫黄によって効果的に被毒されている可能性が考えられる。事実、我々の STM の結果では CO の解離はステップエッジで起こっており、さらに表面に少量存在する硫黄がステップエッジ近傍に局在することを示している。したがって構造鈍感な反応であるからといって、ステップエッジなどの特殊な活性点が必要ないとはいえない。CO の解離は真空下でも容易に進むほど速度の大きい素過程である。一方、解離で生じたカーバイド状炭素の水素化は遅く、律速過程と考えられる。カーバイドの水素化が構造鈍感であればメタネーション反応が構造鈍感であると説明できる。田中らは、Ni(100) と Ni(111) 上のカーバイドの局所構造が同じであることを報告し、この結果がメタネーションの構造鈍感な性質の原

因と考えている<sup>18)</sup>。以上述べたように我々は新しいモデルとしてメタネーション反応にとってステップエッジが活性点の1つとして必要であり硫黄原子は選択的にステップエッジを被毒すると考えられる。

#### 4. ま と め

Ni(111) 表面に H<sub>2</sub>S を導入すると Ni 表面のステップエッジ近傍に  $p(2 \times 2)_S$  構造と  $c(5\sqrt{3} \times 9)$  rect 構造のアイランドが局在するとともに、テラスには硫黄からなる特異なひも状物質が均等に分布することを STM で観察した。この結果は H<sub>2</sub>S はステップエッジおよびテラスの両方で解離することを意味する。一方、メタネーション反応の素過程である CO の解離はステップエッジで起こることを我々は示してきた。したがって、少量の硫黄による Ni 触媒の著しい被毒はステップエッジの被毒であると結論した。本結論はまた Ni 触媒によるメタネーション反応が構造鈍感な反応であるからといって、ステップエッジが必要でないということにはならないことを意味している。

#### 文 献

- 1) D.W. Goodman: J. Vac. Sci. Technol. **20**, 3 (1982).
- 2) T. Zambelli, J. Winterlin, J. Trost and G. Ertl: Science **273**, 1688 (1996).
- 3) S. Dahl, A. Logadottir, R.C. Egeberg, J.H. Larsen, I. Chorkendorff, E. Törnqvist and J.K. Nørskov: Phys. Rev. Lett. **83**, 1814 (1999).
- 4) 志水隆一, 吉原一統: “ユーザーのための実用オージェ電子分光法” (共立出版, 1989) p. 222.
- 5) P. Sautet: Chem. Rev. **97**, 1097 (1997).
- 6) A. Grossmann, W. Erley and H. Ibach: Surf. Sci. **337**, 183 (1995).
- 7) D.E. Gardin, J.D. Batteas, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai: Surf. Sci. **296**, 25 (1993).
- 8) V. Maurice, N. Kitakatsu, M. Siegers and P. Marcus: Surf. Sci. **373**, 307 (1997).
- 9) L. Ruan, I. Stensgaard, F. Besenbacher and E. Lægsgaard: J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 1772 (1994).
- 10) S. Tsukawaki, Y. Hatano, K. Hashizume and M. Sugisaki: Surf. Sci. **457**, 63 (2000).
- 11) K. Haug and T. Jenkins: J. Phys. Chem. B **104**, 10017 (2000).
- 12) A.G. Baca, M.A. Schulz and D.A. Shirley: J. Chem. Phys. **81**, 6304 (1984).
- 13) D.R. Huntley: Surf. Sci. **240**, 13 (1990).
- 14) R. Steudel, Y. Steudel and K. Miaskiewicz: Chem. Eur. J. **15**, 3281 (2001).
- 15) A.H. Otto and R. Steudel: Eur. J. Inorg. Chem. 2057 (1999).
- 16) H. Yang and J.L. Whitten: Surf. Sci. **370**, 136 (1997).
- 17) H. Nakano and J. Nakamura: Surf. Sci. **482** **485**, 341 (2001).
- 18) H. Hirano and K. Tanaka: J. Catal. **133**, 461 (1992).