

論文内容の要旨

論文題目

Mechanisms for Catalytic Reactions on Metal Surfaces Studied by X-ray Absorption Spectroscopy and Dynamic Monte Carlo Method

X線吸収分光法とモンテカルロ法による金属表面上の触媒反応機構の研究

氏名 長坂 将成

金属表面上に吸着した化学種の反応は、ある条件下では吸着した分子自身が形成するメゾスコピックスケールの吸着秩序構造により、その反応機構を変えながら進行することが、近年明らかになってきた。そのような表面反応の機構は単純なマクロ速度論解析では明らかにすることができない。この種の反応機構を調べるには、吸着種の配置などのミクロな情報と被覆量変化などのマクロな情報の両方が必要不可欠であり、ミクロとマクロを結びつけるメゾスコピックスケールの計算機シミュレーションが重要である。私は、まず最近開発されたエネルギー分散型 NEXAFS(内殻 X線吸収端近傍微細構造)法により、表面反応中の吸着種の被覆量変化を実時間で測定した。そしてその結果をモンテカルロ法の結果と比較することにより、メゾスコピックスケールの吸着種の構造が重要となる表面反応の機構を解明することを目的として研究を行った。

実験は物質構造科学研究所・放射光科学研究施設のビームライン BL-7A にて行った。エネルギー分散型 NEXAFS 法は、エネルギー分散光と位置分解型電子分光器の組み合わせにより、通常 1 スペクトル当たり 10 分程度測定に要する NEXAFS を高速(10 秒程度)で測定する手法である。NEXAFS は化学種の量を定量的に求めることができるため、反応中の被覆量の時間変化が得られる。本研究で用いたモンテカルロ法は、吸着種間相互作用などのミクロな情報を密度汎関数法(DFT)で直接求め、それを用いてモンテカルロ法でメゾスコピックスケールの反応場全体の時間発展を計算する新しい手法である。DFT 法は VASP コードを用いて東京大学情報基盤センターの大型計算機により計算を行い、モンテカルロ法は C++により独自に作成したプログラムを用いて行った。

具体的に研究した系は、Pt(111)表面上の H₂O 生成反応、O 原子のアイランド成長、及び CO 酸化反応

である。これらの結果について、以下に述べる。また Pt(111) 表面上の H_2O と OH の間のプロトン移動の測定と Rh(111) 表面上の NH_3 生成反応の研究も行った。

白金表面に水素と酸素を流すと水が生成する反応は、180 年前に発見された最初の触媒反応であるが、その詳細は未だに不明である。この反応機構を解明するために、エネルギー分散型 NEXAFS 法を用いて水生成反応を測定した。まず Pt(111) 表面に酸素原子が吸着する構造を作成した。そしてその表面に水が脱離しない温度である 130 K において水素を 5.0×10^{-9} Torr の圧力で流すことにより水を生成させた。この O から H_2O に変化する過程をエネルギー分散型 NEXAFS 法で 35 秒ごとに測定した。得られた NEXAFS スペクトルを詳細に解析した結果、反応中の被覆量変化を反応中間体 OH も含めて明らかにすることに成功した(図 1a)。

次に反応機構を解明するために、 $\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ と $\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ の二つの素過程が自己触媒的に繰り返されるモデルに基づいて、モンテカルロシミュレーションを行った。図 1 (b)に示すように、反応中の被覆量変化が得られ、実験を定性的に再現することが確認された。過去の走査トンネル顕微鏡(STM)の研究では、酸素原子上を OH のドメインが広がっていき、その内側に H_2O のアイランドが生成する様子が観測されたが、表面種の配置の時間変化(図 2)を見てみると、その様子が再現されていることが分かる。更に反応フロント部の OH と H_2O の混合相における H_2O と OH の間のプロトン移動を考慮しないと反応の進行が遅くなり、STM で見られた表面の様子を再現しないことが新たに分かった。以上の結果から、この反応が水の自己触媒反応であると共にプロトン移動が反応の進行に重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

表面反応の機構はメゾスコピックスケールで動的に変化するが、その要因として表面吸着種間相互作用により生成するアイランドが挙げられる。本研究では、モンテカルロ法を用いて、Pt(111)表面上の酸素原子のアイランド成長を、温度依存性を含めて詳細に調べた。

まず低速電子線回折とモンテカルロ法を組み合わせる手法により、3 格子長以内の全ての酸素原子の 2 体間の相互作用エネルギーを求めた。次にモンテカルロ法により、表面上($28 \times 28 \text{ nm}^2$)の酸素原子を拡

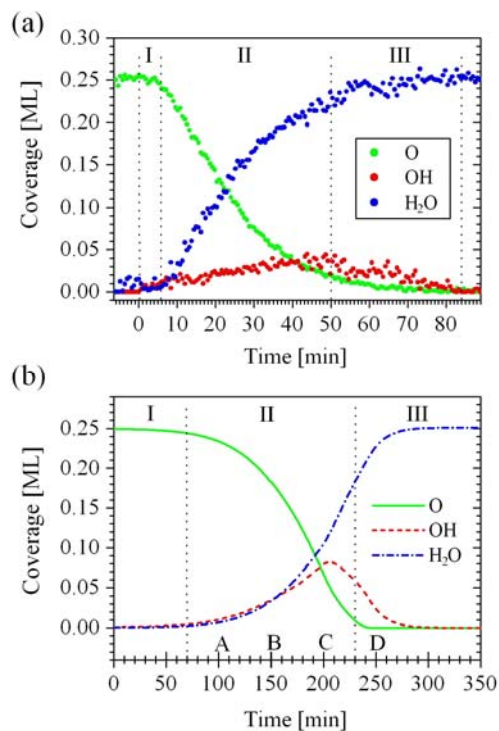


図 1. H_2O 生成反応中の被覆量変化。(a) エネルギー分散型 NEXAFS 法、(b) モンテカルロ法により、それぞれ得られた。

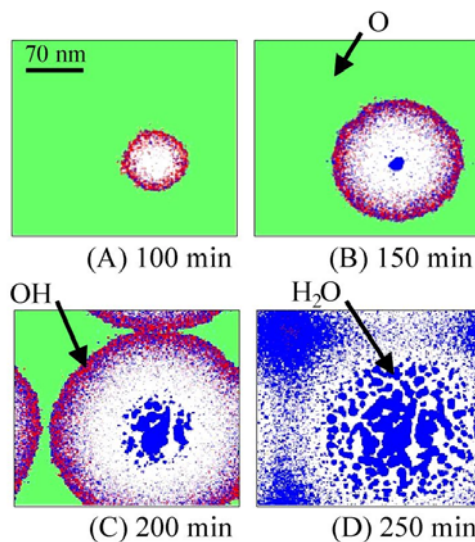


図 2. モンテカルロ法による H_2O 生成反応中の表面の様子($280 \times 280 \text{ nm}^2$)。時間は図 1(b)に示している。

散させた。計算において、酸素原子の拡散の始状態、遷移状態、終状態のエネルギーを得られた吸着種間相互作用エネルギーで変化させた。拡散の前置数因子と活性化エネルギーは STM で得られた値を用いた。図 3 に温度を 180 K から 390 K まで上昇させた時の表面の様子を示す。まず 180 K では酸素原子の拡散速度が非常に遅いため、ほとんどアイランドが形成しない。ここから温度が 270 K まで上がる間、酸素原子は拡散するのでアイランドが形成する。240 K における表面では、アイランドのサイズは STM の結果とほぼ一致しており、またアイランドの外を拡散する孤立した酸素原子も確認された。温度が 270 K 以上になると、エントロピーの効果が強くなるために、アイランドが崩れだす。以上のように、酸素原子のアイランドの生成と崩壊の過程の温度依存性を明らかにした。

Pt(111)表面上の CO 酸化反応は、酸素アイランドに CO を流すことにより、CO₂ を脱離生成する反応である。過去の STM の測定から、アイランドの縁から反応が進行することが観察されている。一方、エネルギー分散型 NEXAFS 法の実験で、CO が飽和吸着する前の段階では、アイランドの縁以外でも反応が進行することが明らかになった。このような表面反応の機構を解明するには、原子レベルでの相互作用を取り入れたシミュレーションをメゾスコピックスケールで行うことが本質的に重要である。そこでモンテカルロ法により、Pt(111)表面上の CO 酸化反応の反応機構を検討した。

まず DFT 計算により、表面に存在する酸素原子(hollow, bridge サイト)と CO 分子(atop, bridge サイト)の間の全ての 2 体間相互作用を 3 格子長の距離内で求めた。ここで bridge サイトの酸素原子の配置間相互作用は、反応の遷移状態の計算で必要となる。次にモンテカルロシミュレーションを 28 × 24 nm² の表面で行った。このとき実験的に決まった素過程の始状態、遷移状態、終状態のエネルギーに、DFT 計算で得られた吸着種間相互作用を加えることにより、素過程の活性化エネルギーを変化させる。図 4 にモンテカルロ法により得られた反応中の吸着種の被覆量変化を示す。CO 分子は最初 atop サイトに吸着し、atop サイトが飽和に達すると bridge サイトに吸着し始める。実験で観測されたように、CO を流すとすぐに始まる速い過程(I)と反応がほぼ停止する誘導期(II)と、そして CO が飽和に達し c(4 × 2)構造になった後にアイランドの縁から進行する反応過程(III)を確認した。図 5 に反応中の表面の変化の様子を示すが、STM により観察されたように、酸素のアイランドの中に atop サイトの CO 分子が(2 × 2)構造をつくり(図 5 中段の挿図)、アイランドの外側では CO 分子が atop サイトと bridge サイトに吸着することにより、c(4 × 2)構造を作ることを確認した(図 5 下段の挿図)。初めの反応過程(I)は酸素のアイランドの中

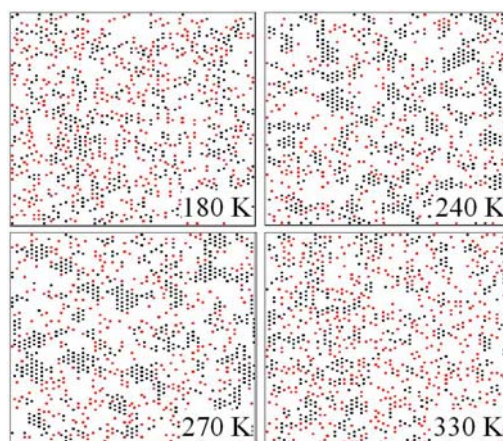


図 3. モンテカルロ法による酸素原子のアイランド成長の様子(28 × 28 nm²)。黒い点がアイランドの酸素原子を、赤い点が拡散する酸素原子をそれぞれ表す。

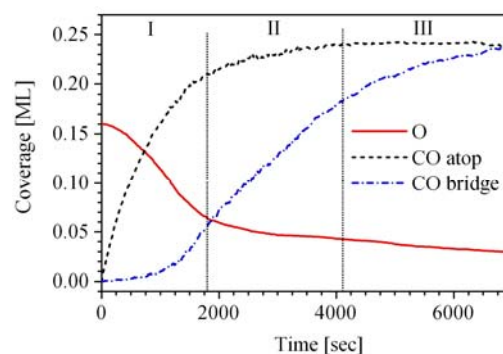


図 4. CO 酸化反応中の被覆量変化。252 K で CO の圧力は 5.0×10^{-10} Torr である。

に CO の(2×2)構造が完全にできた時に終了する。また過程(III)は CO の圧力が高いほど、その反応速度が大きくなるということが明らかとなった。

以上の結果から、Pt(111)表面上の CO 酸化反応の機構が明らかとなった。図 6(a)に示すように、CO 酸化反応は始状態の酸素原子(O_a)と CO 分子(CO_a)が、遷移状態としてそれぞれ O^*_a と CO^*_a に移動した後、 CO_2 となり表面から脱離する。過程(I)はこの素過程(図 6a)により進行する。過程(II)以降において、アイランド内部で反応が進まないのは、遷移状態($O^*_a + CO^*_a$)の障壁がアイランド内部の CO 分子(CO_b)により高くなるためである(図 6b)。またアイランド内部の酸素原子(O_a)の間に弱い引力相互作用があるので、反応の始状態は孤立した酸素原子より低くなり、結果としてアイランド内部の活性化障壁が上がる(図 6d)。以上の理由により、CO の(2×2)構造ができると反応速度は著しく低下する。アイランドの縁の反応は $c(4\times 2)$ 構造の中のサイトに過剰に CO 分子(CO_c)が吸着することにより、始状態($O_a + CO_a$)が不安定化され、相対的にその活性化障壁が下がることにより起こる(図 6c)。過剰な CO 分子は、CO の吸着に活性化障壁が存在しないため起こる。過剰に吸着した CO 分子は、周りの CO 分子との反発相互作用により脱離する。CO の圧力が高いほど、この過剰に吸着した CO 分子により始状態が不安定化される頻度が大きくなるため、反応速度が大きくなる。そのためアイランドの縁の反応は CO の圧力が高いほど速くなる。このようにモンテカルロ法によって、Pt(111)表面上の CO 酸化反応の機構を単一の素過程と吸着種間相互作用により説明できることを明らかにした。

以上のように、エネルギー分散型 NEXAFS 法で求めた反応中の被覆量変化と STM により得られた表面吸着種の様子を、モンテカルロシミュレーションの結果と比較することにより、メゾスコピックスケールで形成する吸着種の構造と反応機構の関わりを解明できた。これらの方法は、表面反応の機構を理解する上で有用なアプローチになると考えられる。

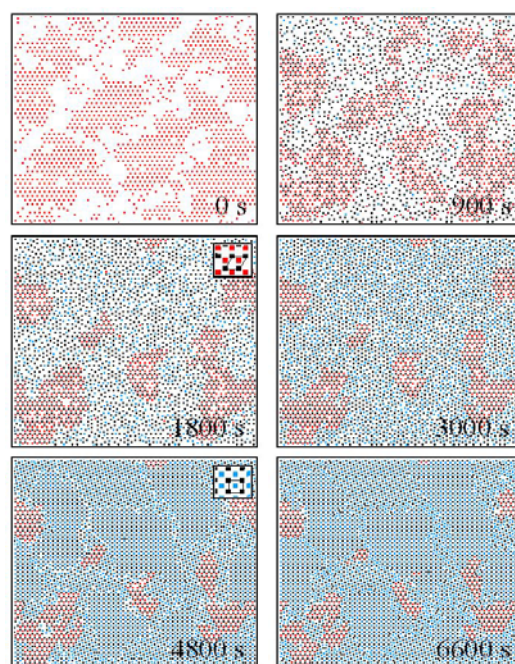


図 5. CO 酸化反応中の表面の様子(28 × 24 nm²)。赤色が O, 黒色が atop サイトの CO, 水色が bridge サイトの CO を表す。

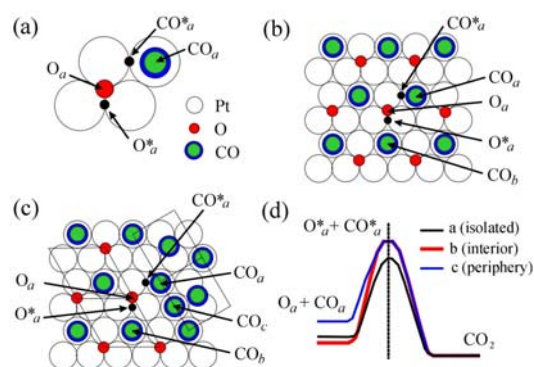


図 6. CO 酸化反応の反応機構の説明。(a) 速い過程、(b) アイランド内部、(c) アイランドの縁、(d) それぞれの過程のエネルギー図を表す。