

| | |
|----------|-------------------------|
| 氏 名 | おく やま ひろし 奥 山 弘 |
| 学位(専攻分野) | 博 士 (理 学) |
| 学位記番号 | 理 博 第 1998 号 |
| 学位授与の日付 | 平 成 10 年 9 月 24 日 |
| 学位授与の要件 | 学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当 |
| 研究科・専攻 | 理 学 研 究 科 化 学 専 攻 |
| 学位論文題目 | Pd(100)表面における水素吸収の機構 |

(主査)

論文調査委員 教授 西嶋光昭 教授 新庄輝也 助教授 有賀哲也

論 文 内 容 の 要 旨

遷移金属表面における水素の挙動は、触媒反応などに関連してこれまで多くの研究が行われてきた。特に表面吸着種としての水素の吸着状態や反応性については、かなり理解が進んでいる。一方、水素が表面からバルクへと吸収される過程については、未だほとんど研究が進められていない。本研究ではPd(100)単結晶と水素の相互作用について調べ、バルクへの吸収の機構について考察した。Pdは水素吸蔵金属として知られており、水素エネルギーなどへの応用面においても重要である。実験手段としては昇温脱離分光 (TDS)、高分解能電子エネルギー損失分光 (EELS) を用いた。

(1) $H_2 + Pd(100)$ における吸収

低温 (<200K) でPd(100)清浄表面を水素分子に露出すると、まず表面4配位サイトに1 ML解離吸着する。さらに露出を続けることによりバルクへの吸収がTDSによって観測された。このときの吸収状態は露出中の試料温度 (T_e) に依存する。すなわち、 $T_e=105K$ では吸収された水素原子は表面近傍に留まり、subsurfaceを占有する。この脱離温度から、subsurfaceの吸収エネルギーを見積もると、 $3.4kcal/mol-H$ となり、バルク吸収エネルギー ($2.3kcal/mol-H$) より大きいことが分かる。LDA (Local Density Approximation) による計算値 $4.4kcal/mol-H$ とは、subsurfaceがバルクよりも安定であるという点で定性的な一致を示す。さらに吸収量が多くなるとPd水素化物を形成する。一方、 $T_e=200K$ では水素原子はバルク深部 ($\sim 10\mu m$) まで拡散する。これらの温度範囲での吸収機構について調べるため、重水素原子で飽和させた表面を水素分子に露出した後にEELSスペクトルを測定すると、D-Pd振動モードのみが観測された。即ち、後から飛来した水素分子が、予め表面に吸着した重水素と無関係な経路を通して表面内部に解離、吸収されていると考えられる。吸収確率の水素分子圧依存性を調べることにより、表面4配位サイトに化学吸着した水素原子が順次吸収されるのではなく、表面欠陥を通じて直接吸収が進行することがわかった。このとき、吸収の活性化エネルギーとして $1.1kcal/mol-H$ が得られ、この値はPd(111)表面における表面→バルク移行の活性化障壁の理論計算値と一致する。このことから(111)的な表面欠陥が吸収に寄与していると考えられる。 $H_2 + Pd(100)$ 系の結果として、Pd(100)表面テラスからの吸収過程には室温の水素分子 ($\sim 0.6kcal/mol-H_2$) では越えられない活性化障壁が存在し、テラスではなく障壁の小さい(111)的な表面欠陥が吸収の活性サイトであることが明らかとなった。

(2) $H + H/Pd(100)$ における吸収

次に $H + H/Pd(100)$ 系で研究を行った。原子状水素の初期エネルギー (化学エネルギー) は $\sim 50kcal/mol-H$ と非常に大きく、テラスからの吸収が進行すると予想される。既に、NiやCu表面などで原子状水素と表面との相互作用が調べられており、水素吸収が確認されている。しかし、これらの表面の場合、 $H + H/M$ 反応の主要な生成物は吸収水素ではなく、 $H_2(g) + M$ である。即ち、剥ぎ取り (abstraction) 反応が主に進行する。Pd(100)上での剥ぎ取り反応の有無を調べるために、重水素原子1 MLを吸着させた表面に水素原子を照射する実験を行った。大量の水素原子照射後も全重水素原子量は減少せず、Pd(100)では剥ぎ取り反応は全く起こらないことが明らかとなった。更に、吸収機構を調べるために、 $H + D/Pd(100)$

反応において、表面上のH, D量, 吸収されたH, D量を識別して定量したところ, 気相水素原子が直接Pd内部に吸収される反応はほとんど進行しておらず, 気相から飛来した水素原子が表面の重水素原子を「踏み付ける」ことにより, 表面重水素原子がPd内部に打ち込まれるという, いわば“stamping”機構により水素吸収が起こっていることを提案した。

このようにH+H/Pd(100)系では, NiやCu表面とは全く異なる反応が進行する。次にこの違いについて考察を行った。Pdにおける水素吸収が発熱的であるのに対し, NiやCuでは吸熱的であることをもってして, このような反応選択性を説明することは難しい。気相の水素原子のきわめて大きな化学的エネルギーからすれば, 吸収エネルギーの差は小さいものに過ぎない。例えば, $H(g) + Ni \rightarrow H(ads) + Ni$ なる反応の反応熱は48.0kcal/mol-Hであり, $H(g) + Pd \rightarrow H(ads) + Pd$ の反応熱54.5kcal/mol-Hと大差ない。すなわち, このような一次元モデルでは反応選択性の違いを説明することは出来ない。そこでM-H₂系の二次元ポテンシャルエネルギー面(PES)の形状について考察した。その結果, 反応選択性の違いはPESにおける, 吸収障壁の入り口側の形状の違いに帰せられることがわかった。すなわち, stampingとabstractionの分岐点の位置が, より真空側であればabstractionの選択性が増大し, 逆に表面側に近づけばstampingの選択性が増すはずである。この分岐点とは, H₂分子がH-H結合を保ったまま表面に最接近した状態に対応している。即ち, Pd(100)では, Ni(100)の場合と比べてより表面近くまで「擬H₂分子」が接近しうるとすれば, 現象を説明できることになる。これに関連した計算も合わせて行い, 上記のようにダイナミクスに関連して吸収機構を説明することに成功した。

論文審査の結果の要旨

遷移金属表面における水素の吸着状態に関する研究はこれまで数多く行われてきた。しかし, 吸収についての原子レベルにおける研究は未だ数少ない。Pdに代表される遷移金属表面への水素吸収の研究は, 水素エネルギー等, 応用面においても非常に重要である。本申請論文は, Pd(100)表面における水素分子, 水素原子の吸収機構について, 高分解能電子エネルギー損失分光(EELS), および昇温脱離分光(TDS)の複合解析手段を用いて詳細に研究し, 新しい機構を見出したものである。

申請者は, Pd(100)表面と水素の相互作用について二つの系(H₂+Pd(100)とH+H/Pd(100))において研究を行い, 水素吸収が進行することを明らかにし, その吸収機構を解明した。水素分子に露出した場合は, (100)テラスではなく, (111)的な表面欠陥から吸収が進行することを見出した。このように4配位サイトよりも3配位サイトの方が吸収活性であることを発見したことは応用上, 重要である。また吸収活性サイトにおける水素のエネルギーダイアグラムについて考察し, 計算結果との比較を行ったことは非常に意義深い。一方, 水素原子との相互作用に関しては, これまで他の系において報告されていた反応過程(剥ぎ取り反応)とは全く異なる反応, すなわちstamping機構による吸収反応を観測し, 他の遷移金属表面との反応選択性の違いがPESの構造に帰せられることを見いだした。

以上, 申請者の研究はPd(100)表面における水素吸収の機構を, 複合解析手段を用いて系統的に研究したもので, その成果によって表面化学, 触媒化学に多大な貢献をしたといえる。よって, 本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。

本論文および参考論文に報告されている研究業績を中心として, これに関連した研究分野について口頭試問した結果, 合格と認めた。