

Pt(111) 表面上の水生成反応におけるプロトン移動の機構解明

長坂将成
分子科学研究所

The Mechanism of Proton Transfer during Water Formation on a Pt(111) Surface

Masanari NAGASAKA
Institute for Molecular Science

1. はじめに

白金表面上の水生成反応は古くから知られている触媒反応であり、また燃料電池に重要な役割を果たすため、近年非常に注目されている。この反応機構を解明するために、酸素原子を吸着させた Pt(111) 単結晶表面上に水素を流すことにより水を生成する方法で多くの研究が行われてきた。しかし、完全には反応機構が明らかになっていない。この理由として、水の脱離温度 (170 K) 付近でこの反応が不思議な振る舞いをすることがあげられる [1]。具体的には、温度を下げていくと反応速度が遅くなり、170 K 付近でほとんど反応しなくなるが、さらに低温になると反応が再び進行するようになる。Sachs らは走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて低温領域の水生成反応を観測した [2]。それにより反応中間体である OH のドメインが酸素原子を侵食しながら進行し、そのドメインの後ろに H₂O のアイランドを生成することを確認して、以下に示す水の自己触媒反応となる反応機構を提案した [3]。



反応 (1) で OH から生成した H₂O が、反応 (2) により OH に変化するように、2つの素過程のサイクルにより反応が進行する。そして2つの素過程は H₂O の拡散により結ばれる。このサイクルは酸素原子の吸着した表面に残留ガス中の H₂O が吸着することにより始まる。

以上のように STM により得られた反応中の局所的な表面の様子から、反応機構が提案された。しかし OH のドメインは数十ナノメートルのメソスコピックスケールで広がっていくため、表面全体で反応がどうなっているかを知る必要がある。また STM は表面上にどの化学種が分布しているか直接知ることができない。そのため水生成反応の機構を解明するには、反応中のマクロスコピックな被覆量変化を求める必要がある。過去に被覆量変化を求める研究が多数行われているが、反応中に存在する化学種 O, OH, H₂O の被覆量変化を同時に求めることはできていない。

本研究では通常は測定に 10 分程度必要な内殻 X 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) を数秒程度で測定できる分散型 NEXAFS 法を用いて、水生成反応中の O, OH, H₂O の被覆量変化を求めた [4]。そして得られた被覆量変化と STM で観測された局所構造から反応機構を検証するために、メソスコピックスケールの反応場全体の時間発展を計算できるモンテカルロシミュレーションを行った [5]。これによ

り水生成反応を進行させる上で、Pt(111) 表面上の H₂O と OH の間のプロトン移動が重要な役割を果たすことを明らかにした。本研究では更にレーザー脱離法とマイクロ X 線光電子分光法 (XPS) を組み合わせた手法を新たに開発することにより、Pt(111) 表面上の H₂O と OH の間のプロトン移動の時間スケールを求めた [6, 7]。これにより通常のプロトン移動の他に H₃O⁺ を介するプロトン移動が存在することが分かり、それぞれの過程がナノ秒オーダーで進行することを明らかにした。以上の結果について本稿で紹介する。

2. 水生成反応

水生成反応の実験は軟 X 線ビームライン BL-7A [8] に超高真空槽を接続して行った。まず清浄化した Pt(111) 表面に 120 K で酸素分子を 30 L (1 L = 1.0 × 10⁻⁶ Torr s) 流して、240 K に加熱することにより、0.25 ML の被覆量の酸素原子が (2 × 2) 構造で吸着した表面を作成した。そしてその表面に 130 K で水素を 5.0 × 10⁻⁹ Torr の圧力で流すことにより、水を生成させた。以上の反応中に分散型 NEXAFS 法を用いて、35 秒ごとに直入射条件の O-K NEXAFS スペクトルを得た。分散型 NEXAFS 法はエネルギー分散光を試料に照射して、試料の異なる位置から放出されるオージェ電子を位置分解型電子分光器 (SCIENIA SES-2002) で一度に測定する手法であり、エネルギー掃引する必要がないため、オージェ電子収量の NEXAFS スペクトルを高速で測定可能である [9]。直入射条件では通常は吸着種の配向変化の影響を受けやすいが、この系では周りの環境によらず OH と H₂O 共に一定の配向となるので [10]、化学種の区別を優先して直入射とした。

得られた NEXAFS スペクトルから被覆量を求めるために、O, OH, H₂O の標準スペクトルでフィッティングを行った。O と H₂O の標準スペクトルについてはそれぞれ反応前と反応後の表面から測定した。反応中間体 OH については、反応 (2) の O と H₂O の反応により得た。具体的には、O が飽和吸着した表面に 130 K で H₂O を 5 L 流した後、175 K に昇温することにより調製した。これにより OH と H₂O の比が 2:1 となる共吸着層 OH_x が得られる [11]。それぞれの時間の NEXAFS スペクトルを得られた標準スペクトルでフィッティングして、OH_x は OH と H₂O の比が 2:1 であることを考慮した結果、Fig. 1(a) に示すように水生成反応中の O, OH, H₂O の被覆量変化を同時に求めるこ

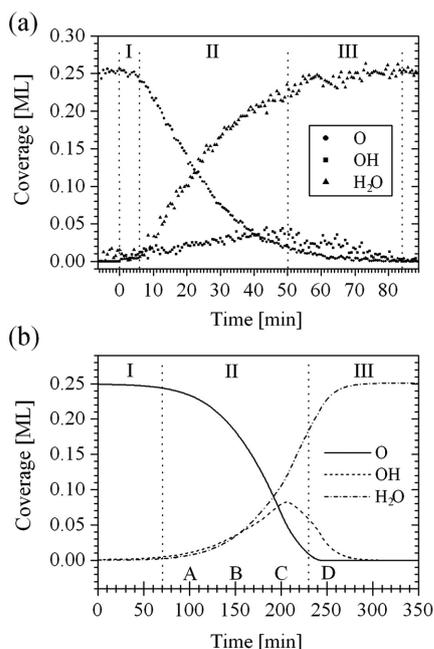


Figure 1

Coverage of O, OH, and H₂O as a function of time obtained by the energy dispersive NEXAFS experiments (a) and kinetic Monte Carlo simulations (b). The reaction can be divided into three characteristic steps (I, II, and III).

とに成功した [4]。反応は 80 分で終了し、OH が最大で 0.04 ML となることが分かった。また反応には 3 つの過程があることが明らかとなった。具体的には、反応が進行しない誘導期 (I) で始まり、次に O が減少しながら OH と H₂O が生成する過程 (II) が続き、最終的には O が存在しない状態で OH から H₂O に変化する過程 (III) となる。

実験で反応中の化学種の被覆量変化が得られたので、次に水生成反応の機構を検証するために、モンテカルロシミュレーションを行った。計算は周期境界条件を備えた 1000×1000 六方格子を用いた ($280 \times 280 \text{ nm}^2$)。初めに、0.25 ML の酸素原子を (2×2) 構造で配置して、更に H₂O を 0.001 ML だけ表面の一部に配置した。そして 130 K で水素を 5.0×10^{-9} Torr の圧力で流した。反応 (1) と (2) の速度定数は分散型 NEXAFS 法の実験により個別に求めた。水素原子は fcc hollow サイトに解離吸着して、拡散速度が大きいので表面上にランダムに配置させた。O と OH は 130 K では拡散しないが [1], H₂O の拡散速度は 130 K で 38.0 nm s^{-1} となり、他の過程より 2 桁以上大きくなる [3]。また水素結合により H₂O 同士の相互作用も大きくなる [10]。以上のように、H₂O の拡散を取り扱うことが難しかったため、今までモンテカルロ法を水生成反応に適用することができなかった。そこで新たな近似法として、H₂O を 0.1 秒ごとに拡散距離の範囲内でメトロポリス法により拡散させることにより、水の拡散を取り扱った。具体的には、拡散する前と拡散した後の H₂O と周りの表面吸着種の相互作用エネルギーを求めて、そのエネルギー差 ΔE が負の場合には拡散させて、正の場合には $\exp(-\Delta E/kT)$ の確率で拡散させる。ここで k と T はそれぞれボルツマン

定数と表面温度である。H₂O と表面吸着種の相互作用は過去の密度汎関数法 (DFT) の計算結果を用いた [10]。また最近の DFT 計算から Pt(111) 表面上の H₂O と OH の間でプロトン移動が起こることにより、H₂O と OH の位置が入れ替わることが示唆された [12]。そこで本研究では H₂O と OH が隣同士のサイトになるとき、50% の確率で入れ替えることにより、この効果を取り入れた。

計算により得られた水生成反応中の O, OH, H₂O の被覆量変化を Fig. 1(b) に示す。得られた被覆量変化は Fig. 1(a) に示した実験で確認された 3 つの過程を定性的に再現している。しかし詳細に実験と比較すると、幾つか異なる点もある。具体的には、反応が終了するのに 300 分かかっていて、実験の結果より長くなる。また過程 (II) において O の吸着量変化が上に凸であるのに対して、実験では下に凸となっている。原因としては、初期条件で吸着している H₂O の分布や被覆量が異なっている可能性や、DFT 計算による分子間相互作用が異なっている可能性が考えられる。これらの点は今後の課題である。

次に計算で得られた水生成反応中の表面の様子を Fig. 2 に示す。STM で観測されたように [2], OH と H₂O の混合したドメインが O を侵食しながら進行していく様子が得られた。STM で観測されたように、ドメインはほぼ一定の速度で進行するが、実験と比較して少し遅くなる。またドメインの幅は一定で、幅の大きさは STM の結果とほぼ一致した。ドメインは Fig. 3(a) に示すように OH と H₂O が交互に存在する $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造となり、過去の実験で得られた最安定構造と一致した [11]。以上の様子から、先ほどの 3 つの過程の詳細が明らかになった。過程 (I) では反応 (1) と (2) の自己触媒サイクルが効果的に進行しないため、被覆量がほとんど変化しない。過程 (II) においては、O 上を OH と H₂O のドメインが進行するため、自己

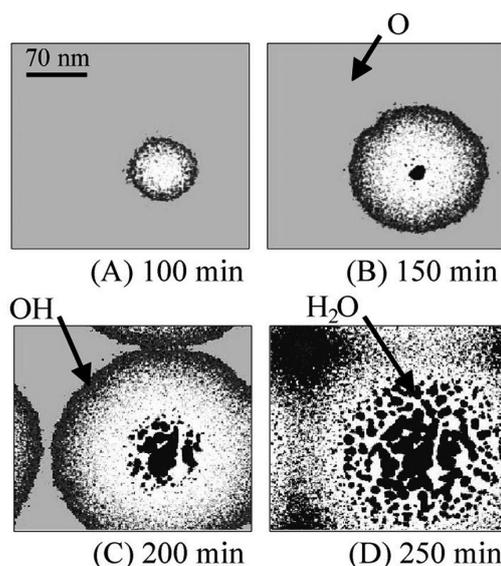


Figure 2

A series of the surface configurations at the moments marked in Fig. 1(b) calculated by kinetic Monte Carlo simulations. The size of these images is $280 \times 280 \text{ nm}^2$.

触媒サイクルを進行させるのに必要な化学種が豊富に存在して、被覆量変化が大きくなる。過程(III)ではドメインがOをほとんど消費して、ドメイン同士が衝突して大きなドメインとなる。そしてドメインの内部でOHがH₂Oに変化することにより、最終的には全てH₂Oとなる。

最後にプロトン移動の役割を検証するために、プロトン移動を考慮しない条件で計算を行った。この結果得られた吸着種の分布構造は、STMで観測された構造と一致しないことが分かった。これは反応(2)を進行させるために反応のフロント部分にH₂Oを供給する必要があるが、生成したOHが反応フロント部に残されてしまうため、反応(2)が効率的に進行できなかったためだと考えられる。このことからH₂OとOHの間のプロトン移動が自己触媒サイクルを進行する上で、H₂Oの拡散と共に重要な役割を果たしていることが明らかになった[5]。

3. プロトン移動

先ほどの章で述べたように、Pt(111)表面上のH₂OとOHの間のプロトン移動が水生成反応に重要な役割を果たすことが分かった。またこの系でのプロトン移動の存在は、赤外分光[11]とDFT計算[12]からも示唆されている。しかしどの程度の時間スケールでプロトン移動が起こるかは分かっていない。水素結合間のプロトン移動は自然界の基本的な過程であり、様々な物理、化学、生物学的な現象において重要な役割を果たしている。そのためプロトン移動の速度を調べることは非常に重要である。Pt(111)表面上ではFig. 3(a)に示すように、H₂OとOHは二次元の水素結合ネットワークを形成するので[11]、様々なプロトン移動のモデルとして有用である。本研究ではレーザー脱離法とマイクロXPSを組み合わせることで、Pt(111)表面上のH₂OとOHの間のプロトン移動の時間スケールを調べた[6, 7]。

実験は先ほどと同じ超高真空槽を用いてBL-7Aで行った。初めにPt(111)表面上にOHとH₂Oの混合相OH_xを反応(2)により作成した。そしてその表面に400 μmに絞ったナノ秒のNd: YAGレーザーの2倍波(5 ns, 532 nm)を照射することにより、表面吸着種を脱離させた。レーザーを表面上の一方向に掃引することにより、一次元の脱離部分を作った。この時のレーザーパルスの強度はOH+H₂O混

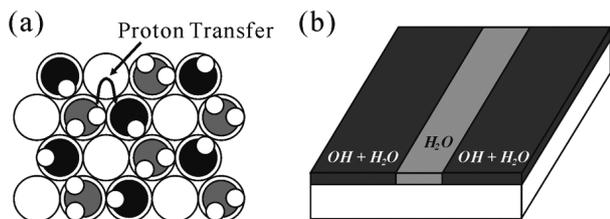


Figure 3

(a) Schematic model of proton transfer between H₂O and OH in the mixed OH+H₂O overlayer on a Pt(111) surface. (b) Schematics of the one dimensional surface modulated distribution OH+H₂O/H₂O/OH+H₂O on a Pt(111) surface.

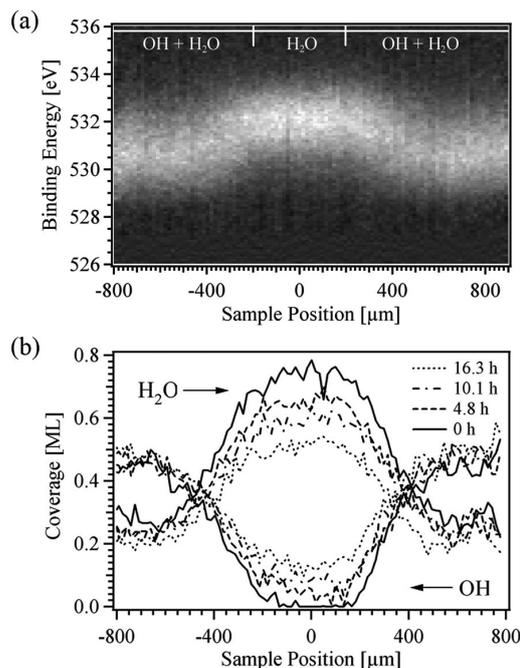


Figure 4

(a) The image of XPS spectra obtained from the initial distribution of the 1D modulated structures. The horizontal and vertical axes of the image correspond to the surface position and the binding energy of the XPS spectra, respectively. (b) The coverage distributions of OH and H₂O obtained from the surface modulated structures with different elapsed times.

合相を脱離できる限界の7 mJとした。そして脱離部分にH₂Oを吸着させるために130 Kで2 LのH₂Oを流して、そして余分な水を脱離させるために160 Kに昇温した。これによりFig. 3(b)に示すようなOH+H₂O/H₂O/OH+H₂Oとなる一次元の吸着種分布構造が調製された。この一次元分布構造において、H₂OとOHの間のプロトン移動により、初期条件でH₂Oしか存在しない中心部分のOHの被覆量が増加することが期待される。そこで位置分解型電子分光器を用いて、一次元の分布構造の位置ごとにXPSスペクトルを測定した。このマイクロXPSを140 Kにおいて連続で測定して、OHとH₂Oの被覆量分布の時間変化を求めた。この時の励起X線エネルギーは630 eVで、マイクロXPSの位置分解能は16.5 μmとなる。

プロトン移動の速度計測に用いた始状態のマイクロXPSスペクトルをFig. 4(a)に示す。縦軸はXPSスペクトルの結合エネルギーであり、横軸は試料上の位置になる。OHのエネルギー準位は530.2 eVとなり、H₂Oでは531.8 eVとなる。H₂Oの方が高結合エネルギー側となるため、測定した一次元分布構造の中心部分が高結合エネルギー側に遷移している。この時の中心のH₂O領域の幅は400 μmとなる。得られたマイクロXPSスペクトルをそれぞれの試料位置ごとに、OHとH₂Oの標準スペクトルでフィッティングすることにより、Fig. 4(b)に示すようにOHとH₂Oの被覆量分布を求めた。被覆量分布の端の部分では、OHとH₂Oが2:1で存在する混合相となる。そして中心部分において始めはH₂Oだけであるが、時間が経過するにつれて

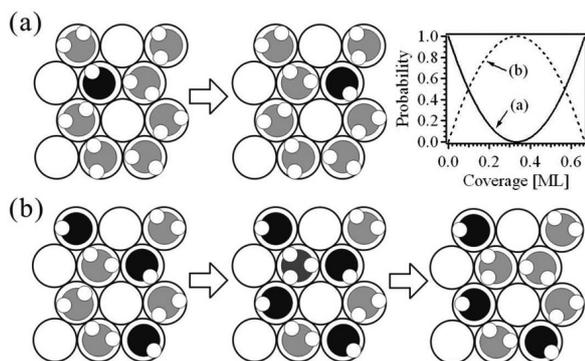


Figure 5
The schematics of two process of proton transfer: Simple proton transfer (a), and proton transfer via H_3O^+ species (b). The proceeding probabilities of the two processes are shown as a function of the OH coverage in the right upper part.

OHが増大することを確認した。測定温度である140 KではOHは拡散しないことが過去のSTMの研究から確かめられているので[3], 中心部分のOHの増大は H_2O とOHの間のプロトン移動により起こったといえる。

得られた被覆量分布の変化から, 拡散方程式を基にしてプロトン移動の速度を求めた。まず考えられる過程としては, Fig. 5(a)に示す H_2O とOHの間の単純なプロトン移動の過程(a)である。しかしFig. 3(a)に示すように, OHと H_2O の比率が1:1となる混合相ではOHと H_2O が交互に吸着しているため, プロトン移動により隣のサイトに移動した H_2O の隣のサイトが H_2O となり, これ以上の移動ができなくなる。しかしFig. 4(b)で示したように, 中心部分のOHの被覆量がプロトン移動により増大しており, OHと H_2O の1:1混合相を超えることができるプロトン移動の過程が必要である。そこで考えられる過程としては, Fig. 5(b)に示す H_2O のプロトンが H_3O^+ を介して第二近接サイトのOHまで移動する過程(b)である。この過程は過去の分子動力学計算でも示唆されており[13], これによりプロトンは混合相を超えて移動が可能となる。ここでFig. 5に示すように, OHと H_2O の比率が1:1となる時OHの被覆量は0.33 MLとなり, 過程(a)の遷移確率は0となり, 過程(b)では1となる。2つの過程の遷移確率を考慮することにより, OHの被覆量分布($\text{OH}(x,t) = N$)の拡散方程式は以下のように表される[7]。

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 N}{\partial x^2} + (1-\alpha)(27N^2 - 12N) \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} + (1-\alpha)(54N - 12) \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)^2 \right] \quad (3)$$

ここで D は過程(a)の拡散係数であり, 過程(b)の拡散係数は αD となる。

始状態の被覆量分布から, 式(3)を用いて数値積分することにより, ある時間ごとの被覆量分布の理論式を得た。そして実験結果と比較しながら, 最適な D と α を求めた。その結果, 拡散係数 D は $3.0 \pm 0.5 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ で, 比率 α は 0.33 ± 0.03 となった。ここから過程(a)と(b)の拡散係数が,

それぞれ $(3.0 \pm 0.5) \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ と $(9.9 \pm 2.5) \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ となることが分かった。1回のプロトン移動の距離 λ は過程(a)と(b)でそれぞれ1.77 Åと3.07 Åであるので, $D = \lambda^2 / 2\tau$ の関係式より, 1回のプロトン移動が進行する時間 τ は過程(a)と(b)でそれぞれ5.2 nsと48 nsとなった。これによりプロトン移動がナノ秒オーダーで進行することが明らかとなった。また H_3O^+ を介する過程(b)の速度が通常の過程(a)より遅くなることが分かったが, これは中間体 H_3O^+ が不安定であるためだと考えられる。ここで高压氷のVII相における三次元ネットワークのプロトン移動の速度は 10^{-17} から $10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ であり[14], 先ほどのプロトン移動より遅くなる。また固体酸 CsHSO_4 中のプロトン移動の速度は $10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ である[15]。一方, 溶液中の酸塩基反応におけるプロトン移動の時間スケールはフェムト秒からピコ秒となる[16]。この系は溶液なので溶質が比較的自由に動くことができ, プロトン移動を起こすのに必要な配置が容易に得られるため, 速度が大きくなると考えられる。先ほどの固体酸では SO_4 の再配置がプロトン移動に必要であり, 再配置に時間を要するため, プロトン移動が遅くなる。本研究で得られたプロトン移動は二次元ネットワーク上で起こり, 溶液と三次元ネットワークの中間の速度となることが分かった。

最後に溶媒効果を調べるために, Fig. 3(b)で示したOH+ H_2O / H_2O /OH+ H_2O の一次元分布構造の上に H_2O を吸着させた表面上の140 Kにおけるプロトン移動の速度を, 先ほどと同じ方法で測定した。この結果, 過程(a)と(b)におけるプロトン移動が1回起こるのに必要な時間は, それぞれ54 nsと260 nsとなることが分かった。この速度は先ほどのプロトン移動の速度より一桁程度遅くなる。これは H_2O の層が分布構造の上にあるときには, プロトンが吸着種間にある H_2O 層を経由する過程が存在するために, プロトン移動の速度が遅くなったと考えられる。このような二次元の界面上で起こるプロトン移動は, 燃料電池の電極や生体膜におけるプロトン移動の機構を理解するうえで重要である。

4. まとめ

Pt(111)表面上の水生成反応中の化学種O, OH, H_2O の被覆量変化を分散型NEXAFS法により調べた。その結果, 被覆量変化には, 誘導期(I), Oが減少しOHと H_2O が増大する過程(II), Oがほとんど存在しない状態でOHから H_2O に変化する過程(III)という3つの過程があることが分かった。また反応機構を検証するために, モンテカルロシミュレーションを数百ナノメートルのメゾスコピックスケールで行い, 被覆量変化で見られた3つの過程を再現すると共に, STMで観測されたOHと H_2O のドメインがO上を進行していく様子も再現することができた。また H_2O とOHの間のプロトン移動が反応を進行させる上で重要であることも明らかにした。これにより水生成反応が H_2O の拡散と共にプロトン移動により自己触媒サイクルが進行する反応であることが明らかになった。本研究では更にレ

一ザ一脱離法とマイクロ XPS を組み合わせた手法を用いて、Pt(111) 表面上のプロトン移動の時間スケールを調べた。この結果、隣接する H₂O と OH がプロトン移動する過程に加えて、H₃O⁺ を介して第二近接サイトの OH までプロトンが移動する過程が存在することが分かり、それぞれの過程がナノ秒で進行することを明らかにした。

本研究ではマクロな情報である被覆量変化とミクロな情報である吸着種の局所構造を基にして、吸着種自身が形成する数十ナノメートルのメゾスコピックスケールの秩序構造が重要となる触媒反応の機構を解明した。これらの方法論は様々な系に適用可能であり、実際に Pt(111) 表面上の CO 酸化反応 [17]、酸素原子のアイランド成長 [18]、Rh(111) 表面上のアンモニア生成反応の機構を調べた報告がある。今後ますますメゾスコピックスケールの吸着種秩序構造と触媒反応の反応機構との関係が重要になってくる上で、本研究で示した方法論が反応機構の解明に有用であると考えている。

謝辞

本稿は博士論文の一部を紹介しました。博士論文をご指導頂いた太田俊明（立命館大）、岩澤康裕（電通大）の両先生に感謝いたします。また共同研究者である近藤 寛（慶應大）、雨宮健太（KEK-PF）、南部 英（日立基礎研）、中井郁代（京都大）、島田 透（ベルリン自由大）、横田玲夫奈（積水化学）の各氏に感謝いたします。また博士課程の間支援して頂いた日本学術振興会特別研究員制度に感謝します。

引用文献

- [1] S. Völkening, K. Bedürftig, K. Jacobi, J. Winterlin, and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2672 (1999).
- [2] C. Sachs, M. Hildebrand, S. Völkening, J. Winterlin, and G. Ertl, *Science* **293**, 1635 (2001).
- [3] C. Sachs, M. Hildebrand, S. Völkening, J. Winterlin, and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **116**, 5759 (2002).
- [4] M. Nagasaka, H. Kondoh, K. Amemiya, A. Nambu, I. Nakai, T. Shimada, and T. Ohta, *J. Chem. Phys.* **119**, 9233 (2003).
- [5] M. Nagasaka, H. Kondoh, and T. Ohta, *J. Chem. Phys.* **122**, 204704 (2005).
- [6] M. Nagasaka, H. Kondoh, K. Amemiya, T. Ohta, and Y. Iwasawa, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 106101 (2008).
- [7] M. Nagasaka, H. Kondoh, K. Amemiya, T. Ohta, and Y. Iwasawa, *Surf. Sci.* **603**, 1690 (2009).
- [8] K. Amemiya, H. Kondoh, T. Yokoyama, and T. Ohta, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **124**, 151 (2002).
- [9] K. Amemiya, H. Kondoh, A. Nambu, M. Iwasaki, I. Nakai, T. Yokoyama, and T. Ohta, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **40**, L718 (2001).
- [10] G. S. Karlberg and G. Wahnström, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 136103 (2004).

- [11] C. Clay, S. Haq, and A. Hodgson, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 046102 (2004).
- [12] A. Michaelides and P. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4235 (2001).
- [13] S. Meng, *Surf. Sci.* **575**, 300 (2005).
- [14] E. Katoh, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, and K. Aoki, *Science* **295**, 1264 (2002).
- [15] M. Mizuno and S. Hayashi, *Solid State Ionics* **167**, 317 (2004).
- [16] O. F. Mohammed, D. Pines, J. Dreyer, E. Pines, and E. T. J. Nibbering, *Science* **310**, 83 (2005).
- [17] M. Nagasaka, H. Kondoh, I. Nakai, and T. Ohta, *J. Chem. Phys.* **126**, 044704 (2007).
- [18] M. Nagasaka, H. Kondoh, I. Nakai, and T. Ohta, *J. Chem. Phys.* **122**, 044715 (2005).

(原稿受付：2009年12月14日)

著者紹介

長坂将成 Masanari NAGASAKA



自然科学研究機構 分子科学研究所
助教

〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町
字西郷中 38

TEL: 0564-55-7394

FAX: 0564-55-7391

e-mail: nagasaka@ims.ac.jp

略歴：2007年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了，2007年自然科学研究機構分子科学研究所助教，2007年総合研究大学院大学物理科学研究科助教（併任）。博士（理学）。

最近の研究：分子集合体（クラスター，液体）の軟X線励起分光。

趣味：サイクリング，水泳。