表面水素とサブサーフェイス水素：バルクへの吸収と表面反応における役割*

福谷克之^{*1}

Surface Hydrogen and Subsurface Hydrogen: Their Roles in Bulk Absorption and Surface Reaction

Katsuyuki FUKUTANI^{*1}

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, and CREST-JST Komaba 4-6-1, Meguro-ku, Tokyo 153-8505

(Received October 2, 2009, Accepted November 14, 2009)

Hydrogen adsorbed on metal surfaces possibly penetrates into “subsurface” sites, which might further diffuse into bulk. When temperature is raised, on the other hand, such absorbed hydrogen diffuses back to the surface via the subsurface site eventually desorbing from the surface. The kinetics of these absorption and desorption are ideally expressed by the potential energy surfaces of hydrogen near the surfaces. This article describes how the potential of hydrogen is described, and how the surface and subsurface sites influence the kinetics of absorption and desorption for Pd and Ni as examples. As well as these phenomena, the subsurface sites could serve to promote particular hydrogenation reactions occurring at surfaces. The mechanism of subsurface chemistry is discussed.

1. はじめに

水素は自然界に最も多く存在し、生体、鉱物から宇宙空間にいたるまで、あらゆるところに常に存在するユニークな元素である。真空工学では、超高真空から極高真空領域で最後まで残る究極の残留ガスであり、金属材料表面における水素の吸収・放出の理解と制御は永遠の課題である。一方で、水素は化石燃料に替わるクリーンなエネルギー源として注目され、水素を貯蔵するための水素吸蔵合金や水素の持つ化学エネルギーを電気的なエネルギーへと変換する燃料電池は、実用化に向けた開発が行われている。ここでも、金属表面を介した水素の輸送や触媒金属表面での水素の振る舞いが重要な鍵を握っている。

水素分子は、2つの電子が結合軌道を占有し電子的には閉殻構造をしているため、分子としては不活性である。しかし、ひとたび分子が解離し水素原子となると、不対電子を介して多くの表面と化学結合を形成して吸着する。真空槽の材料表面からの水素分子のガス放出とは、金属内部から拡散してきた水素原子が表面で会合し分子を形成して脱離することであり、逆に水素吸蔵過程とは気相の水素分子が表面で解離吸着した後、表面から内部へと拡散する過程である。いずれの過程においても、表面近傍での水素の動力学の理解が不可欠である。

化学的に不純物のない清浄な金属の表面を考えると、表面とバルク中とは水素の安定性は異なっている。さらに表面からバルクへと移り変わる領域は、属にサブサーフェイスと呼ばれ、表面ともバルクとも異なる環境にある。サブサーフェイスという用語は、表面直下1-2層を指す場合が多いが、ときに表面ともバルクとも異なる表面近傍領域を総称して呼ぶ場合もある。本稿では、後者の意味で用い、表面直下を表す場合は“1層下、2層下”など場所を特定して述べる

ことにする。

さて、水素吸蔵合金などが、気相の水素分子をバルク内部に取り込むには、必ず表面とサブサーフェイスを経由する。同様にバルク中の水素が気相へ脱離する際も、サブサーフェイス・表面を経由することになる。金属によっては、バルク中には水素を吸蔵しないが、サブサーフェイスには水素を取り込むことがありうる。さらに近年は、金属表面で進行する触媒反応においても、サブサーフェイスの水素が関与することが示されつつある。本稿では、金属における水素吸収・放出と表面反応を題材に、表面に吸着した水素とサブサーフェイスに取り込まれた水素の役割を考える。

2. バルク金属と水素の熱力学

はじめに、表面の効果は考えずに、金属と水素からなる2元素の熱力学的平衡状態を考えよう¹⁾。水素が気相に存在するときを基準に、水素が金属中に取り込まれたときのエンタルピー変化は、吸収エンタルピー (ΔH) と呼ばれ、金属の種類に依存して正負いずれの場合もある。例として、白金属のNi, Pd, Ptの値をTable 1に示す¹⁻⁴⁾。NiとPtでは正であるが、Pdでは負である。すなわちPdは発熱的に水素を吸収する。多数の水素の熱力学的安定性を考えるには、エントロピーの効果も考慮して自由エネルギー (1粒子あたりでは化学ポテンシャル) を考える必要がある。

統計力学によると、温度 T 、圧力 p の気体の化学ポテンシャル μ_g は、

Table 1 Absorption enthalpy, diffusion barrier, and surface site energy of hydrogen for Ni, Pd and Pt.

	吸収エンタルピー (eV)		拡散障壁 (eV)	吸着サイトのエネルギー (eV)
	α 相	β 相		
Ni	0.27		0.41	~-0.5
Pd	-0.10	-0.21	0.23	~-0.5
Pt	0.48		0.26	~-0.5

* 平成20年12月18日 日本真空協会2008年12月研究例会で講演

^{*1} 東京大学生産技術研究所, CREST-JST
(〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1)

Fig. 1 Schematic plots of pressure-composition relationship for PdH at low (1) and high (2) temperatures. Dashed curve denotes the critical region where phase separation into α and β occurs.

$$\mu_g = kT \log \left\{ \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{p}{kT} \right\} \quad (1)$$

と表される（簡単のため分子の内部自由度は無視する）。ただし、 m は気体の質量、 h はプランク定数、 k はボルツマン定数である。ここで、エネルギーの基準として、気体のエンタルピーをゼロにとる。一方金属中に水素が固溶した際の化学ポテンシャル μ_s は、水素濃度 c が低いとき、

$$\mu_s = \Delta H + kT \log \left(\frac{c}{1-c} \right) - S_s T \quad (2)$$

と表される。第1項が吸収エンタルピー、第2項が配置エントロピー、第3項が振動のエントロピー (S_s)、に起因する項である。系の温度と圧力を決めると、水素原子1個あたりの化学ポテンシャルのつり合い ($\mu_s = \mu_g/2$) より、固溶濃度が決まる。

Fig. 1 は、PdH の圧力-水素濃度曲線である²⁻⁴⁾。金属中に水素が取り込まれた状態には、水素が固溶体として溶解した状態（水素濃度が低く α 相と呼ばれる）と、金属元素と水素との組成比が高く水素化物と呼ばれる状態（ β 相あるいは α' 相と呼ばれる）とがある。図中の実線は、系の温度を一定に保ち、圧力を上昇させたときに形成される PdH の水素濃度をプロットしたものである。圧力をゼロから徐々に上昇させると、気相の化学ポテンシャルが上昇し、それに応じて金属中の水素濃度も上昇する。これが α 相に対応する。水素濃度が点線で表される α 相の相境界まで達すると、 α 相と β 相の化学ポテンシャルが一致し、 β 相が析出し圧力は一定のまま2相共存状態となる。系が β 相だけになると、再び圧力上昇とともに水素濃度が上昇するようになる。(1)、(2)のように温度を変えた測定を行うと、 α - β 相境界を求め相図を決めることができる。

3. 表面近傍での水素のポテンシャル

平衡状態での金属中の水素濃度は、金属固有の性質である吸収エンタルピーと外部パラメータである温度・圧力で決まる。一方で、平衡を実現するまでの速度（水素を吸収し固溶体を形成したり、逆に固溶体が水素を放出したりする速度）は反応の活性化障壁で決まる。**Fig. 2** は、仮想的に水素原子を真空中から固体内部へとエネルギーの低い経路を動か

Fig. 2 Schematic potential diagram for hydrogen near a solid surface. S and SS denote the surface and one-layer-below subsurface sites with energies of E_s and E_{ss} . E_v and E_b correspond to the energies of H in gas phase and bulk. Diffusion barriers of H in bulk and surface-to-subsurface are shown as ϵ_d and $\epsilon_{s \rightarrow ss}$.

し、そのときの全エネルギーをプロットしたエネルギーダイアグラムの模式図である。R の正の方向が真空側、負の側が金属を示す。水素の位置を一つ決めると、水素の電子と金属の電子の軌道混成に伴い電子系のエネルギーが変化し、その値は水素の位置に依存して増減する。エネルギーが座標の関数として書かれているため、(断熱)ポテンシャルと称される。

S と示した極小点が表面吸着位置に相当し、エネルギーを E_s で表す。表面より1層下のサブサーフェイスサイトのエネルギー E_{ss} は、表面ともバルクとも異なる。一方、バルク内部でのエネルギー E_b は、2節で述べたバルクの吸収エンタルピーである。気相では水素は分子で存在し、水素原子より結合エネルギー分（1原子あたり E_v ）低い位置として一点鎖線で示した。

水素が移動するためのエネルギー障壁は、ポテンシャル曲線の一つの谷から山までのエネルギー差で与えられ、記号 ϵ で表すことにする。バルク中の拡散障壁を ϵ_d 、表面から1層下サブサーフェイスサイトへの障壁を $\epsilon_{s \rightarrow ss}$ と表す。バルク中での拡散障壁は実験的に求められており、Table 1 に示した。

水素が金属中に侵入するには、表面からサブサーフェイス、バルクと移動する。従って、金属の水素吸収速度は表面近傍のポテンシャルが決めることになる。ただし、この図の横軸は水素原子の座標だけでなく基板原子の座標も加味した反応座標であることに注意を要する。水素が移動すると、それに伴い基板原子もエネルギーを低くするように変位する。水素の感じるポテンシャルは、基板原子と水素の座標で表される複雑な反応座標の関数となる。その際、水素と金属の質量差に起因する非断熱性も重要な問題であり、反応座標をどのように取るべきかは難しい。さらに表面内で水素の入射する位置が変わればポテンシャル曲線は異なる。表面が構造変化したり不純物が存在したりすると、それによってもポテンシャルは変化する。このため、水素吸収と放出の反応速度を考えるには、状況に応じて複数のポテンシャル面を考慮する必要がある。最も単純な1粒子の拡散の問題であるが、思ったよりも難しい問題と言える。

4. 金属単結晶表面への水素の吸着とサブサーフェイスへの侵入

金属表面への水素の吸着エネルギーは熱脱離分光や吸着熱測定により実験的に調べられており⁵⁾、理論計算とも良い一致が見られている。吸着構造は振動分光法である電子エネルギー損失分光を利用して、吸着量や深さ分布はイオンビームを利用した核反応法や弾性反跳検出により調べられている。Table 1 に示したように Pd と Ni ではバルク吸収エンタルピーの符号が異なる。この節では、Pd と Ni を比較しながら、3 節で示したポテンシャルがどのようにになっているのか考えることにする。

4.1 Pd 表面

Pd 表面に水素を吸着させたときの熱脱離スペクトルは、単結晶低指数面である (111), (100), (110) 面では、いずれも類似した様相を示すことが報告されている⁶⁻¹⁰⁾。ここでは、奥山らによって報告された (100) 面の実験結果を例に Pd 表面への水素吸着と吸収を考える^{6,7)}。Fig. 3(a) は、Pd (100) 表面に水素分子を 105 K で曝露し、その後測定した熱脱離スペクトルである⁶⁾。水素曝露量を増加させると、まず $\langle\beta\rangle$ と名付けられた 350 K 付近の脱離ピーク強度が増大してやがて飽和し、その後 $\langle\alpha_1\rangle$ と名付けられた 150 K 近傍の脱離ピーク強度が増大する様子が観測される^{*)}。 $\langle\beta\rangle$ ピークは比較的低い曝露量で飽和するのに対して、 $\langle\alpha_1\rangle$ ピークは大きな曝露量でのみ現れ、さらに飽和傾向を示さないのが特徴である。一方水素を曝露する温度を 140 K に上昇させると、Fig. 3(b) に示すように、 $\langle\beta\rangle$ ピークは変化しないが、 $\langle\alpha_1\rangle$ ピークの強度が減少し、250 K 付近に $\langle\alpha_2\rangle$ と名付けられた肩が現れる。さらに水素曝露温度を 200 K にすると、 $\langle\alpha_2\rangle$ の強度が増加する。奥山らは、これらの熱脱離スペクトルを詳細に解析し、 $\langle\beta\rangle$ ピークは Pd 表面に吸着した水素に由来し、 $\langle\alpha_1\rangle$ $\langle\alpha_2\rangle$ ピークは表面から内部に侵入した水素に由来すると結論した。水素曝露温度が高くなると吸収水素の脱離温度が高くなるのは、水素が一度バルク中へ拡散し、脱離するには再び表面まで拡散してくる必要があるためと議論されている。奥山らはさらに原子状水素をこの表面に曝露したときの実験と解析を行っているが、ここではその詳細には立ち入らないことにする。

内部に侵入した水素が表面からどの程度の深さに存在するかを調べる実験方法として、核反応法と弾性反跳法がある。高エネルギーのビームが深さに比例したエネルギー損失を受けることを利用した実験法である¹¹⁻¹³⁾。Fig. 4(a) は Pd (001) 表面に約 100 K で水素を曝露した後に測定した ^1H (^{15}N , $\alpha\gamma$) ^{12}C 核反応の共鳴プロファイルである^{14,15)}。横軸は入射イオンのエネルギーであり、表面からの深さに対応する。イオンのエネルギーが 6.385 MeV に強度の極大が観測され、これは Pd 表面に吸着した水素に由来する。表面の成分に加えて、高エネルギー側に肩が観測される。これは、表

Fig. 3 Thermal desorption spectra of H_2 from Pd(100) after exposure to H_2 at three different temperatures: (a) 105, (b) 140 and (c) 200 K. (Reprinted figure with permission from H. Okuyama, W. Siga, N. Takagi, M. Nishijima, T. Aruga, Surf. Sci. 401 (1998) 344.)

面から内部に水素が侵入していることを示しており、その深さは 5 nm 程度である。この試料について測定した水素の熱脱離スペクトルを Fig. 4(b) に黒線で示す。Fig. 3(a) と同様に、試料温度がおおよそ 180 K と 350 K に 2 つの脱離ピークが観測される。水素の熱脱離と深さ分布を対応させるために、核反応でプローブする深さを表面および表面から 6 nm のところに固定し、それぞれの深さでの水素濃度の温度変化を測定した結果が、Fig. 4(b) の四角 (青) と三角 (赤) である。深さ 6 nm のところでは水素濃度が 180 K で急に減少するのに対して、表面では 350 K で減少することがわかる。すなわち、180 K の脱離ピークは表面下の水素に、350 K の脱離ピークは表面に吸着した水素に帰属され、奥山らの解析とよく一致する⁶⁾。ここで、水素が侵入している深さは数 10 層程度にもわたり、表面から 1 層下のサブサーフェイスと

* 2 節で示したようにバルクの相図を表すのに α , β という記号を用いる。熱脱離スペクトルのピークも原論文では α , β と名付けられているが、混乱を避けるため本稿では脱離ピークは $\langle\alpha\rangle$, $\langle\beta\rangle$ の様に表す。

Fig. 4 (a) Resonance profile of the $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ nuclear reaction taken for Pd(100) after exposure to hydrogen at 100 K. The line through the experimental data points is a guide for the eye. (b) H_2 thermal-desorption spectrum of Pd(100) exposed to hydrogen at 100 K and temperature dependence of nuclear reaction signals of surface ($z=0$ nm) and near-surface absorbed ($z=6$ nm) hydrogen on/in Pd(100). (Reprinted from M. Wilde, K. Fukutani: Phys. Rev. B, 78 (2008) 115411.)

いう概念は当てはまらないことがわかる。

(110)表面や(111)表面でも、熱脱離スペクトルは類似した様相を示し、表面由来の〈 β 〉ピークと表面から内部に吸収された水素由来の〈 α 〉ピークが観測されている⁸⁻¹⁰。(110)表面では表面再構成の影響などもあり、やや複雑なスペクトルを示す。表面由来の2種類の〈 β 〉ピークに加えて、220 Kに表面1層下のサブサーフェイスサイト由来の脱離ピークが現れると議論されている^{8,9}。しかし、水素曝露量の大きな条件で150 K付近に飽和傾向を示さない〈 α 〉脱離ピークが観測されるのは共通である。

この〈 α 〉ピークはしばしばPd水素化物と言われる。Fig. 1で示したバルクの相図に従えば、 β 相に対応する。これが妥当であるか、熱力学的に検証してみよう。Table 1に示す β 相生成エンタルピー (ΔH_β) にエントロピー変化を考慮して、(1)式の化学ポテンシャルが等しいと置くと、 β 相が生成する圧力の温度依存性として

$$p \propto \exp\left(\frac{\Delta H_\beta}{kT}\right) \quad (3)$$

という関係が得られる。実験値^{1,4})を用いて比例係数を求め、150 Kでの平衡水素圧力を計算すると 4×10^{-6} Pa となる。上述の水素曝露の実験はおよそこの程度の圧力で行われるこ

Fig. 5 Thermal desorption of H_2 from Ni(111) after exposure to (a) molecular H_2 at 80 K and (b)–(d) atomic H at 130 K. (Reprinted figure with permission from A. D. Johnson, K. J. Maynard, S. P. Daley, Q. Y. Yang, S. T. Ceyer, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 927. Copyright (1991) by the American Physical Society.)

とが多く、この温度で β 相が生成するのは熱力学的に妥当だと言える。では、 β 相の生成がバルク深くまで進まず5 nm程度で止まるのはなぜだろうか。 α 相に比べて β 相では水素の拡散が遅い¹⁶。~100 Kでは水素の拡散が遅く β 相の成長が進まないためと考えられる。

4.2 Ni 表面

バルク Ni への水素固溶のエンタルピーは、Table 1に示すように正である。従って、気相の化学ポテンシャルが低い、すなわち水素圧力の低い条件では、バルク中に水素が固溶したり水素化物を生成したりすることはないと考えられる。しかし、Niの表面に水素は吸着し、さらに前述のようにサブサーフェイスサイトに水素が侵入する可能性が考えられる。

Fig. 5は、Ceyerのグループで測定されたNi(111)表面での水素の熱脱離スペクトルの結果である¹⁷。分子状の水素を曝露すると、350 Kの脱離ピーク強度が飽和する様子が見られる。これは、表面に吸着した水素に相当する。これ以上水素の曝露量を増やしても、Pdの場合のように新たな脱離ピークが現れることはない。しかし、水素をあらかじめ原子状に解離し、表面に曝露するとFig. 5(b)–(d)のようなスペクトルになる。ここで新たに出現した~200 Kの脱離ピークは、電子エネルギー損失分光の実験などから、サブサーフェイスの水素であると結論されている。

脱離温度に着目すると、Pdで見られた〈 α 〉ピークに近い。しかし、水素が1層下のみ入り込んでいるのか、Pdで見られたようにある程度の深さまで侵入して β 相が生成したものか、さらにNiとHの濃度比はどの程度なのかなど、詳細は明らかではない。

さらに、Niのほかの単結晶面や¹⁸⁻²⁰、同様に水素吸収エンタルピーが正の金属であるAg²¹)やCu²²)でも、原子状水素や水素イオンを曝露することで、水素がサブサーフェイスに侵入し安定に存在することが示されている。またAu/Ir

Fig. 6 Schematic potential diagrams for hydrogen at Pd (solid curve) and Ni (dashed curve) surfaces.

(111)バimetall界面にも水素が束縛されることが報告されている²³⁾.

4.3 ポテンシャルに関する考察

以上の実験結果と理論計算の結果を参考に、表面での水素のポテンシャルを考えることにする。熱脱離スペクトルの解析から、表面サイトのエネルギー (E_s) は、Ni, Pd ともにおよそ -0.5 eV と求められている²⁴⁻²⁷⁾。一方、バルクサイトのエネルギー (E_b) は、Table 1 に示した通りである。最近の第一原理計算によると、Ni(111)表面での水素の表面サイトのエネルギーは、ホローサイト（基板3原子に配位した位置）が最も低く、およそ -0.5 eV であり²⁸⁻³¹⁾、実験値と一致している。一方、一層下のサブサーフェイスサイトは6配位の位置が最もエネルギーが低く $+0.1$ eV と計算されている^{30,31)}。これに対して、Pd 表面での理論計算によると、表面サイトは -0.5 eV、1層下のサブサーフェイスサイトは -0.2 eV である³²⁻³⁹⁾。これらの結果を基に、ポテンシャルの模式図を描くと Fig. 6 に示すようになる。実線がPd、点線がNiである。ここで気相水素分子の状態をエネルギーの原点とした。

Fig. 6 から明らかなように、Ni, Pd ともに最もエネルギーの低いのは表面サイトである。これは次のように考えると定性的に理解できる。Norskov らの理論計算によれば、一様な電子ガス中に水素原子を置くと、電子濃度の増加に伴いエネルギーは一度低下するが、さらに電子濃度が増加すると逆にエネルギーは上昇して不安定になる⁴⁰⁾。バルク金属中では、電子濃度はどこも高い。このため、水素は電子濃度の最も低い場所を探して落ち着く。ところが表面では、表面からの吸着距離を調節することで、エネルギーが最も低くなる電子濃度位置を任意に選ぶことができる。このため、水素はバルク中より表面で安定になると理解できる。

サブサーフェイスサイトは、Ni と Pd ともにバルク中より安定である。サブサーフェイスサイトがバルク中より安定になる理由として、格子緩和の効果が考えられる。通常バルク金属中に水素が固溶すると、金属格子を広げて安定化する。電子と格子の相互作用になぞらえポーラロン効果とも、自己束縛状態とも呼ばれる。バルクと表面を比較すると、表面は格子緩和が容易であり、それによるエネルギーの利得も大きいと考えられる。しかし、気相の水素分子の状態に比べると、サブサーフェイス位置はPdでは安定なのに対して

Ni では不安定になっている。理論計算ではNiサブサーフェイスから表面へ拡散するのに要する活性化エネルギーは 0.2 eV と計算されている^{30,31)}。不安定なサブサーフェイスサイトも準安定状態にあり、水素が束縛されるものと考えられる。

熱脱離実験では、水素原子として表面や内部に存在する水素が分子を形成して脱離する。しかし Fig. 6 の横軸は1つの水素原子の座標しか考慮されていない。熱脱離スペクトルを理解するには、ポテンシャルダイアグラムを会合脱離に対応する反応座標に書き直す必要がある。より直感的には、“どこで、どの水素と”会合するのか、その点を特定した上で、対応する2つの水素の座標に対する多次元空間のポテンシャルを考えなければならない。表面サイトに存在する水素の会合脱離に関しては、実験・理論とも進み理解が確立されつつあるが^{41,42)}、サブサーフェイスサイトの水素に関しては、まだ理解が進んでいないのが現状である。

水素のエネルギーはポテンシャルだけでは不十分で、量子効果（ポテンシャル閉じこめによる運動エネルギーの効果）を考慮する必要がある。拡散や脱離を考える上では、基底状態のみならず遷移状態での零点振動を考慮する必要がある。最近はこのような量子効果を考慮した計算が報告されつつある^{38,39)}。

5. 水素侵入のキネティクス

気相の水素が金属内部へ吸収されるには、水素分子が表面で解離して水素原子として表面サイトに吸着し、内部へ拡散する。本節では、水素のポテンシャルを元に表面に吸着した水素がバルクへと侵入する過程を考える。表面サイトに水素が吸着した状態で、温度を上昇させると、水素は真空へと脱離するか、サブサーフェイスを経てバルクへと侵入する。それぞれの過程の速度は、活性化エネルギーを ϵ 、頻度因子を ν とすれば $\nu \exp(-\epsilon/kT)$ と与えられる。

吸着した1つの水素原子に着目すると、この水素が単独に脱離するのに要する活性化エネルギーは Fig. 2 で ($E_v - E_s$) で表される。しかし、水素は分子形成によるエネルギー利得が大きいため、通常原子単体で脱離するよりも、もう一つの水素原子と分子を形成し、水素分子として脱離する方が活性化エネルギーは小さい。このときの活性化エネルギーは、 $2(E_v - E_s)$ から分子の結合エネルギー $2E_v$ を差し引いた $-2E_s$ となる^{15,43-45)}。一方、バルクへ侵入するための活性化エネルギーは、バルクサイトに到るまでに通る最も高いエネルギーと表面サイトエネルギーとの差で与えられ、Fig. 2 から $(E_b + \epsilon_d) - E_s$ となる。正確には中間サイトとしてサブサーフェイスも考慮する必要があるが、そのサイト数が多くない限り、またサブサーフェイスサイトのエネルギーが表面サイトより低くない限り、侵入速度には影響しない[補遺]。以上より、脱離に比べてバルクへの吸収が優先的に起こるには、 $-2E_s > E_b + \epsilon_d - E_s$ であればよいことがわかる。 E_b , ϵ_d はバルクの性質で決まるため、侵入のキネティクスは表面サイトの吸着エネルギーが左右することになる。Ni では $-E_s = 0.5$ eV, $E_b + \epsilon_d = 0.68$ eV であり、上式から侵入より脱離が起こることがわかる。一方Pdでは、 $-E_s = 0.5$ eV, $E_b + \epsilon_d = 0.13$ eV であり、侵入が起こることになる⁴⁶⁾。

ここで表面に吸着エネルギーの小さなサイトが存在すると考えよう．このようなサイトでは，上の議論から，脱離/吸収の分岐が変化する可能性がある一方で，脱離と吸収いずれのエネルギー障壁も小さくなる．Davenport らは，Nb への水素吸収速度を調べ，表面を Pd で覆うと水素吸収が早くなることを見いだした⁴³⁻⁴⁵．これは Nb に比べて Pd の方が水素の吸着エネルギーが小さいためである．Davenport らもシミュレーションを用いてそのことを明らかにしている^{43,44}．奥山らは Pd(100) 表面での水素吸収はステップサイトからのみ起こると報告している⁶．同様に，ステップでの吸着エネルギーが小さいためである．

6. 金属ナノクラスターの水素吸収

近年，Pd をナノサイズのクラスターにすると，バルクに比べて水素の吸収特性が変化することが報告されている⁴⁷⁻⁵²．Fig. 1 に示したように，温度一定の条件で圧力-水素濃度曲線を測定すると， α 相と β 相が共存する領域が存在する．ナノクラスターでは，バルクに比べて α 相が安定に存在する濃度領域が増大する結果が報告されている⁴⁷⁻⁵⁰．

Fig. 7 Resonance profiles of the $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ nuclear reaction taken for Pd (0.59 nm)/Al₂O₃/NiAl (110) at 90 K for H₂ pressures of (a) 2×10^{-5} Pa, (b) 6×10^{-4} Pa, and (c) 2×10^{-3} Pa. Inset: grazing ion incidence geometry and schematic Pd cluster morphology. (Reprinted from M. Wilde, K. Fukutani, M. Naschitzki, H.-J. Freund: Phys. Rev. B, 77 (2008) 113412.)

その要因として，粒子がナノサイズになることで表面積が増加し，表面とサブサーフェイスへの吸着量が増加すること，粒径が小さいことで粒子内部の環境がバルクと異なること，が考えられている．以下では，核反応法を用いることで Pd クラスタ表面と内部とを弁別し，それらの熱的安定性を測定した実験結果を紹介する⁵¹．Fig. 7 は，アルミナ薄膜表面に作製した Pd ナノクラスターについて測定した核反応の共鳴プロファイルである．この試料では，Pd クラスタは大きさ ~ 10 nm，高さ ~ 2 nm で，平坦なアルミナ膜上に均一に吸着した構造をしている．共鳴プロファイルには，共鳴エネルギー (6.385 MeV) を中心としたピーク (赤) に加えて，高エネルギー側に強度 (青) が見られる．それぞれクラスター表面に吸着した水素とクラスター内部に吸収された水素に対応する．水素圧を増大させると，プロファイルは (a)，(b)，(c) と変化し，このことは吸収水素量が増大することを示している．クラスター表面および内部の水素濃度の温度依存性を測定した結果が Fig. 8 である⁵¹．気相の水素圧力を $\sim 10^{-3}$ Pa に保持しているため温度変化は緩やかであるが，表面水素 (赤丸) は 350 K で，内部に吸収された水素 (青丸) は 250 K で脱離することがわかる．内部に比べて表面の方が安定なのは単結晶表面と同じである．しかし，Fig. 4(b)で見られるように，単結晶表面では吸収水素は ~ 180 K で脱離する．クラスターの場合，吸収された水素が単結晶に比べてより安定になっていると言える．Pd は水素を吸収すると格子が伸張する．単結晶表面に比べて，クラスターは格子変形がしやすいため，水素が安定化したものと考えられる．

7. サブサーフェイス水素の反応性

7.1 Ni

Ni(111) 表面では，表面を原子状水素に曝露することでサブサーフェイスに水素が束縛されることを 4 節で述べた．Ceyer のグループは，表面とサブサーフェイスに水素が存在する系に 5 eV 程度のエネルギーを持つ希ガスビームを照射すると，表面の水素が脱離し，サブサーフェイスの水素だけが残る表面を作製できることを示した⁵³．さらにこの表面

Fig. 8 Temperature dependent nuclear reaction signals of surface ($E=6.385$ MeV) and absorbed H ($E=6.399$ MeV) in alumina-supported Pd nanoclusters. (Reprinted from M. Wilde, K. Fukutani, M. Naschitzki, H.-J. Freund: Phys. Rev. B, 77 (2008) 113412.)

にメチル基 (CH_3) を吸着させると、メタン分子 (CH_4) へと水素化されることを示した^{54,55}。一方で、表面に水素が吸着したところにメチル基を共吸着させてもこのような反応は起こらず、表面水素化反応はサブサーフェイス水素を媒介として生じることを示した^{54,55}。

7.2 Pd ナノクラスター

Pd 単結晶表面や Pd ナノクラスターは 100 K 程度で水素を内部に吸収することを 4 節と 6 節で議論した。Pd 表面に吸着した水素と、Pd 内部に吸収された水素とでは、Ni 表面で報告されたような反応性の違いはあるだろうか。2 重結合を持つ *cis*-2-butene (C_4H_8) の反応について調べた結果を紹介する⁵⁶。*cis*-2-butene と水素が Pd 表面に吸着すると、*cis* 型から *trans* 型への異性化反応と 2 重結合に水素を付加する水素化反応とが起こる場合がある。その機構は、Fig. 9 に示すようにまず *cis*-2-butene が 2 重結合を切って表面に吸着し、その後再び 2 重結合を形成すると異性化が、さらに水素を付加すると水素化反応が起こると考えられている⁵⁷。これまでの研究では、水素化反応は Pd 単結晶表面では起こらず、Pd がクラスターになったときのみ生じることが報告されていた⁵⁸。我々は、6 節で示した Pd ナノクラスター上での水素化反応と異性化反応の水素圧力依存性を調べることで、その起源を探った⁵⁶。Fig. 10 は、 D_2 と *cis*-2-butene (C_4H_8) とを真空槽に導入し、異性化反応 ($\text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7\text{D}$) と水素化反応 ($\text{C}_4\text{H}_8 + \text{D}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{D}_2$) の生成物を測定した結果である。はじめに *cis*-2-butene (C_4H_8) を導入し定常状態を保つ。その後、一定圧力の D_2 を導入し、生成物を観測すると、徐々に反応が始まり、一定時間後には定常的な反応に達する様子が観測される。このとき、異性化反応は導入する D_2 の圧力に依らず反応が生じるのに対して（黒四角と緑四角）、水素化反応は圧力が高い方が反応が早く定常状態に達する（赤丸と青丸）という結果が得られた。Fig. 7 で見たように、Pd 中への水素の吸収は、 10^{-6} mbar 付近で立ち上がることが見られており、水素化反応には吸収水素が寄与していると結論された⁵⁶。

7.3 吸収水素はなぜ反応性が高いか

Ni(111) 表面や Pd クラスターでは、内部に吸収された水素が水素化反応に寄与することがわかってきた。同様のことは、Pt(111) 表面での酸素の還元反応（水の生成反応）でも議論されたことがある⁵⁹。この節ではなぜ吸収水素の反応

性が高いのかを考える。

直感的に考えると、Fig. 11(a) に示すように、炭化水素（例として CH_3 ）が金属表面に吸着し、その真下から水素が近づいて会合すれば、水素化反応が起こりやすいように思われる。Ledentu らは、表面に吸着したメチル基 (CH_3) が水素と会合しメタン (CH_4) を形成する反応について、いくつかの反応経路の活性化障壁を計算した⁶⁰。まず初期状態として、Fig. 11(a) に示すように 3 配位に吸着した CH_3 の真下に H が存在する構造を仮定した。水素が表面へと拡散し、同時に直上にいた CH_3 と会合する場合の活性化エネルギーは 1.08 eV であるのに対して、Fig. 11(b) に示すよう

Fig. 10 Time evolution of the normalized reaction rates for the isomerization (to give $\text{trans-2-[D}_1\text{] butene}$) and hydrogenation (to give $\text{[D}_2\text{] butane}$) in the reaction *cis*-2-butene + D_2 at 260 K over the C-precovered Pd/Fe₃O₄/Pt(111) catalyst at different D_2 pressures (2×10^{-4} Pa and 4×10^{-4} Pa).

Fig. 9 Schematic figure showing the mechanism of butene isomerization and hydrogenation on a D-covered surface.

Fig. 11 Schematic structures of reactants and the transition state for the CH_3 hydrogenation reaction. (a) Initial state with CH_3 on a hollow site and a subsurface H below it; (b) transition state with CH_3 on an on-top site and H on a surface hollow site; (c) initial state with CH_3 on a hollow site and H on a neighboring surface hollow site.

に、水素が表面へと拡散するとともに CH_3 がオントップサイトに移動し、その後会合する場合は 0.42 eV であることを示した。このことは、上記の直感的な考えは成り立たないことを意味している。一方、**Fig. 11(c)** に示すように、隣り合った表面サイトに水素とメチル基が吸着し、会合する反応経路を計算すると、遷移状態の構造は **Fig. 11(b)** と同じであり、反応の活性化エネルギーは 0.61 eV であることを明らかにした。これらの計算結果は、一見活性化障壁の低い反応経路がサブサーフェイス水素によって提供されたように見える。しかし遷移状態の構造が同じであるということは、反応経路としては同一であることを意味しており、活性化障壁の低下は、始状態のエネルギー（サブサーフェイス水素のエネルギー）が高いことに起因している^{60,61)}。

Fig. 6 で、表面とサブサーフェイスでは表面の方が安定であることを述べた。基板に強く結合する表面水素と弱く結合するサブサーフェイス水素が存在できる場合、弱く結合したサブサーフェイス水素の方が他の分子種と会合反応しやすいということは直感的には理解しやすい。しかし、サブサーフェイス水素の存在がどのような意味を持つのかは、慎重な議論が必要である。5 節でも論じたとおり、安定な表面サイトを経由して、熱励起の結果として準安定なサブサーフェイスサイトが占有されるならば、補遺にも示すとおり熱力学的に会合反応速度が速くなる理由はないと考えられる。サブサーフェイスが意味を持つのは、表面に不安定なサイトが存在し、そこを介してサブサーフェイスへの侵入が起こる場合と思われる。不安定なサイトとはどのような場所なのか、不安定なサイトに吸着した水素は反応に関与しないのか、などより詳細な研究が必要である。

8. ま と め

金属表面への水素の吸着と吸収、さらに表面での水素化反応に焦点をあて、最近の研究結果を紹介した。表面、サブサーフェイス、バルクでは水素の安定性が異なる。実験・理論研究の進歩により、それぞれのサイトでのエネルギーが解明され、表面での水素のポテンシャルが確立しつつある。このポテンシャルを考えることで、水素の吸収・脱離などの振る舞いを記述することができる。しかし現実の現象を理解するためには、一つのポテンシャル面を考えるだけでは不十分で、サイトの違い、吸着量依存性などいくつかのポテンシャル面を考慮することが肝要である。

補遺

Fig. 2 において、 $E_s < E_{ss}$ と仮定し、表面と 1 層下のサブサーフェイスサイトの水素による占有率をそれぞれ θ_s と θ_{ss} とおく。この 2 つのサイトが擬似的に熱平衡にあるとすれば、

$$\theta_{ss} = \theta_s \exp \left(-\frac{E_{ss} - E_s}{kT} \right) \quad (\text{A-1})$$

が成り立つ。サブサーフェイスサイトからバルクへの侵入頻度 R は

$$R = \theta_{ss} \nu \exp \left(-\frac{E_b + \varepsilon_d - E_{ss}}{kT} \right)$$

$$= \theta_s \nu \exp \left(-\frac{E_b + \varepsilon_d - E_s}{kT} \right) \quad (\text{A-2})$$

となり、有効的な活性化エネルギーは $E_b + \varepsilon_d - E_s$ で与えられる。

〔文 献〕

- 1) 深井有, 田中一英, 内田裕久: 水素と金属 (内田老鶴圃, 東京, 1998).
- 2) H. Wipf (ed.), *Hydrogen in metals III* (Springer, Berlin, 1997).
- 3) Y. Fukai: *The Metal Hydrogen System - Basic Bulk Properties* (Springer, Berlin, 2005).
- 4) F. A. Lewis: *The palladium hydrogen system* (Academic press, London, 1967).
- 5) K. Christmann: Surf. Sci. Rep., **9** (1988) 1.
- 6) H. Okuyama, W. Siga, N. Takagi, M. Nishijima and T. Aruga: Surf. Sci., **401** (1998) 344.
- 7) H. Okuyama, T. Nakagawa, W. Siga, N. Takagi, M. Nishijima and T. Aruga: J. Phys. Chem. B, **103** (1999) 7876.
- 8) R. J. Behm, V. Penka, M.-G. Cattania, K. Christmann and G. Ertl: J. Chem. Phys. **78** (1983) 7486.
- 9) K. H. Rieder, M. Baumberger and W. Stocker: Phys. Rev. Lett., **51** (1983) 1799.
- 10) G. E. Gdowski, T. E. Felter and R. H. Stulen: Surf. Sci., **181** (1987) L147.
- 11) W. A. Lanford: in *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, eds. J. R. Tesmer and M. Nastasi (Materials Research Society, Pittsburgh, 1995); Nucl. Instr. Meth. B66 (1992) 65.
- 12) K. Fukutani: Curr. Opin. Solid St. M., **6** (2002) 153.
- 13) 福谷克之, Markus Wilde: 固体物理, **41** (2006) 719.
- 14) M. Wilde, M. Matsumoto, K. Fukutani and T. Aruga: Surf. Sci., **482-485** (2001) 346.
- 15) M. Wilde and K. Fukutani: Phys. Rev. B, **78** (2008) 115411.
- 16) H. Yonemura, D. Sekiba, Y. Kitaoka, Y. Iwamura, T. Ito, T. Narusawa and K. Fukutani, in preparation.
- 17) A. D. Johnson, K. J. Maynard, S. P. Daley, Q. Y. Yang and S. T. Ceyer: Phys. Rev. Lett., **67** (1991) 927.
- 18) H. Premm, H. Polzl and A. Winkler: Surf. Sci., **401** (1998) L444.
- 19) Th. Kammler, S. Wehner and J. Kupperts: Surf. Sci., **339** (1995) 125.
- 20) A. Winkler: Appl. Phys. A, **67** (1998) 637.
- 21) F. Healey, R. N. Carter and A. Hodgson: Surf. Sci., **328** (1995) 67.
- 22) Th. Kammler and J. Kupperts: J. Chem. Phys., **111** (1999) 8115.
- 23) M. Okada, K. Moritani, T. Kasai, W. A. Dino, H. Kasai, S. Ogura, M. Wilde and K. Fukutani: Phys. Rev. B, **71** (2005) 033408.
- 24) H. Conrad, G. Ertl and E. E. Latta: Surf. Sci., **41** (1974) 435.
- 25) R. J. Behm, K. Christmann and G. Ertl: Surf. Sci., **99** (1980) 320.
- 26) K. Christmann, R. J. Behm, G. Ertl and M. Neumann: J. Chem. Phys., **60** (1974) 4528.
- 27) S. Wright, J. F. Skelly and A. Hodgson: Faraday Discuss., **117** (2000) 133.
- 28) G. Kresse and J. Hafner: Surf. Sci., **459** (2000) 287.
- 29) X. Sha and B. Jackson: Chem. Phys. Lett., **357** (2002) 389.
- 30) J. Greeley and M. Mavrikakis: Surf. Sci., **540** (2003) 215.
- 31) B. Bhatia and D. S. Sholl: J. Chem. Phys., **122** (2005) 204707.
- 32) S. Wilke, D. Hennig and R. Lober: Phys. Rev. B, **50** (1994) 2548.
- 33) S. Wilke, D. Hennig, R. Lober, M. Methfessel and M. Scheffler: Surf. Sci., **307-309** (1994) 76.
- 34) A. Eicher, J. Hafner and G. Kresse: J. Phys. Condens. Matter., **8** (1996) 7659.
- 35) J.-F. Paul and P. Sautet: Phys. Rev. B, **53** (1996) 8015.
- 36) W. Dong, V. Ledentu, Ph. Sautet, A. Eicher and J. Hafner:

- Surf. Sci., **411** (1998) 123.
- 37) Lovvik and R. A. Olsen: Phys. Rev. B, **58** (1998) 10890.
 - 38) N. Ozawa, N. B. Arboleda, Jr., T. A. Roman, H. Nakanishi, W. A. Dino and H. Kasai: J. Phys. Condens. Matter, **19** (2007) 365214.
 - 39) N. Ozawa, T. A. Roman, H. Nakanishi, H. Kasai, N. B. Arboleda, Jr. and W. A. Dino: J. Appl. Phys., **101** (2007) 123530.
 - 40) J. K. Nørskov and N. D. Lang: Phys. Rev. B, **21** (1980) 2131.
 - 41) *The Chemical Physics of Solid Surfaces vol. 11*, ed. D.P. Woodruff (Elsevier, Amsterdam, 2003).
 - 42) W. A. Diño, H. Kasai and A. Okiji: Prog. Surf. Sci., **63** (2000) 63.
 - 43) M. A. Pick, J. W. Davenport, M. Strongin and G. J. Dienes: Phys. Rev. Lett., **43** (1979) 286.
 - 44) J. W. Davenport, G. J. Dienes and R. A. Johnson: Phys. Rev. B, **25** (1982) 2165.
 - 45) M. Lagos, G. Martinez and I. K. Schuller: Phys. Rev. B, **29** (1984) 5979.
 - 46) Fig. 4(b)では、表面吸着水素の脱離が観測されており一見矛盾するようと思われるが、これはバルクの平衡固溶濃度が低く、Pdには表面1層分の水素を吸収する容量がないためである。詳細は文献15を参照。
 - 47) A. Pundt, C. Sachs, M. Winter, M. T. Reetz, D. Fritsch and R. Kirchheim: J. Alloys Compd., **293-295** (1999) 480.
 - 48) C. Sachs, A. Pundt, R. Kirchheim, M. Winter, M. T. Reetz and D. Fritsch: Phys. Rev. B, **64** (2001) 075408.
 - 49) M. Yamauchi and H. Kitagawa: Synth. Met., **153** (2005) 353.
 - 50) S. Kishore, J. A. Nelson, J. H. Adair and P. C. Eklund: J. Alloys Compd., **389** (2005) 234.
 - 51) M. Wilde, K. Fukutani, M. Naschitzki and H.-J. Freund: Phys. Rev. B, **77** (2008) 113412.
 - 52) B. Ingham, M. F. Toney, S. C. Hendy, T. Cox, D. D. Fong, J. A. Eastman, P. H. Fuoss, K. J. Stevens, A. Lassesson, S. A. Brown and M. P. Ryan: Phys. Rev. B, **78** (2008) 245408.
 - 53) K. J. Maynard, A. D. Johnson, S. P. Daley and S. T. Ceyer: Faraday Discuss. Chem. Soc., **91** (1991) 437.
 - 54) A. D. Johnson, S. P. Daley, A. L. Utz and S. T. Ceyer: Science, **257** (1992) 223.
 - 55) S. T. Ceyer: Acc. Chem. Res., **34** (2001) 737.
 - 56) M. Wilde, K. Fukutani, W. Ludwig, B. Brandt, J.-H. Fischer, S. Schauermaun and H.-J. Freund: Ang. Chem. Int. Ed., **47** (2008) 1.
 - 57) I. Horiuti and M. Polanyi: Trans. Faraday. Soc., **30** (1934) 1164.
 - 58) A. M. Doyle, S. K. Shaikhutdinov, S. D. Jackson and H.-J. Freund: Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42, 5240.
 - 59) M. Lagos, R. Ramirez and I. K. Schuller: Phys. Rev. B, **38** (1988) 10042.
 - 60) V. Ledentu, W. Dong and P. Sautet: J. Am. Chem. Soc., **122** (2000) 1796.
 - 61) G. Henkelman, A. Arnaldsson and H. Jonsson: J. Chem. Phys., **124** (2006) 044706.