

Ni(111)および O/Ni(111)表面上における水クラスターの構造

(慶大理工¹・JASRI SPring8²) ○中村将志¹、田中雅幸¹、
伊藤正時¹、坂田修身²

【序】ニッケルは溶融炭酸塩燃料電池の電極触媒として注目されており、表面上における水分子の構造や性質を明らかにすることは重要な課題のひとつである。また、ニッケルは水の OH 結合を解離させやすい金属として知られており NiO 酸化膜をつくる。この過程において水分子がどのように解離し酸化膜を形成していくのか興味深い。そこで本研究では、表面 X 線回折と赤外分光より Ni(111)清浄表面および酸素前吸着させた Ni(111)-2x2-O 表面上における水分子の吸着構造を明らかにした。

【実験】Ni(111)表面はアルゴンスパッタリング、1100K アニールにより清浄した後、20K まで冷却した。表面 X 線回折測定は SPring8 BL13XU において 6 軸回折計に搭載された超高真空装置にて行った。波長は 0.6Å、斜入射法にて行った。赤外分光も 20K まで冷却できる超高真空装置で測定した。

【結果】(1) Ni(111)清浄表面上の水クラスター

Ni(111)表面上に吸着した水分子は超格子構造を形成しない。このため、表面 X 線回折測定では、バルクからの回折も含んでいる整数次反射の測定を行った。最少二乗法により最適化したモデルから、水分子のはニッケルの on-top サイトに吸着しニッケルと水分子(酸素原子)の距離は 2.3Å であることが判明した。X 線回折では最表面層だけでなく下地金属の構造もわかる。その結果、ニッケル第一層目と第二層目および第二層目と第三層目の距離は、いずれも水分子の吸着により清浄表面と比較し伸びていることが明らかとなった。同様な条件で赤外分光測定を行った。図 1 は 20K に冷却した Ni(111)表面上に重水分子の被覆率を変化させた赤外スペクトルである。低被覆率 (0.13ML) では 2474 および 1161 cm^{-1} にそれぞれ OD 伸縮と DOD 変角振動のバンドが 1 本ずつ観測されている。これらのバンド

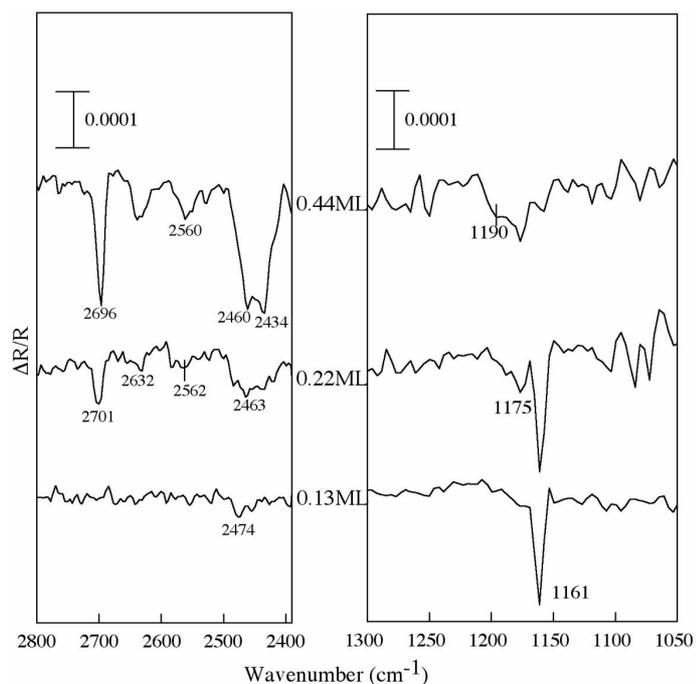


図 1 IRAS of water cluster on Ni(111)

は表面に吸着しているモノマー分子と帰属することができる。伸縮振動のバンド強度が非常に弱いことから、水の酸素ローンペアでニッケル表面に吸着し、分子面が表面に平行に近い配向と考えられる。このような配向のモノマーは Ru(001)表面上でも観測されている。被覆率が増加すると複数本のバンドが現れる。以前の Pt(111)表面の水クラスターの研究から 0.22ML で観測されている 2701,2562 および 1175 cm^{-1} のバンドはダイマーと帰属できる。また、0.44ML における 2696, 2460,2434 および 1190 cm^{-1} のバンドに関しては、気相中の水クラスターとの波数の比較、下地の対称性を考慮することにより cyclic-hexamer と帰属することができた。このような cyclic-hexamer は Pt(111)および Ru(001)表面における IRAS や Pd(111)および Ag(111)表面における STM によっても観測されており、最密充填表面で安定な水クラスターであるといえる。

(2) Ni(111)-2x2-O 表面上の水クラスター

LEED による解析などにより酸素原子は Ni(111)表面上において hollow サイトに吸着し p(2x2)構造になることが知られている。酸素が吸着した表面上に 20K で 1ML 程度の水分子を吸着させても 2x2 構造が保持されている。そこで、2x2 構造に由来する超格子反射に関し独立な 66 点の測定から構造解析を行った。解析では、最初に 2x2 構造の吸着酸素のみでモデルを最適化し、その後モデルで見逃した原子の位置を決定できる D 合成を行うことにより図 2 に示したように吸着水分子の構造を決定した。水分子吸着後も酸素の位置は変わっておらず hollow サイトに吸着している。水分子と吸着酸素の酸素-酸素間距離は 2.6 Å であった。また、吸着酸素より表面から離れているが、Ni-OH₂ 距離は 2.1 Å であり、表面ニッケル原子にも水和している。しかし、この結合距離は、清浄表面上における Ni-OH₂ 距離(2.3 Å)よりも短くなっており、酸素前吸着させた方がより強く表面と相互作用している。

赤外分光測定では、OD 伸縮振動領域に 2730 および 2520 cm^{-1} にバンドが観測された。それぞれ、Free OD および水素結合した OD 伸縮振動と帰属できる。表面 X 線回折の結果も含めると、O/Ni(111)上の水分子は吸着酸素に水素結合し、もう一方の水素は表面外側に向けた配向をしている。多くの清浄な金属表面において水分子は表面原子の on-top サイトに吸着しやすいが、吸着酸素の影響により、hollow サイトを占めることが明らかとなった。

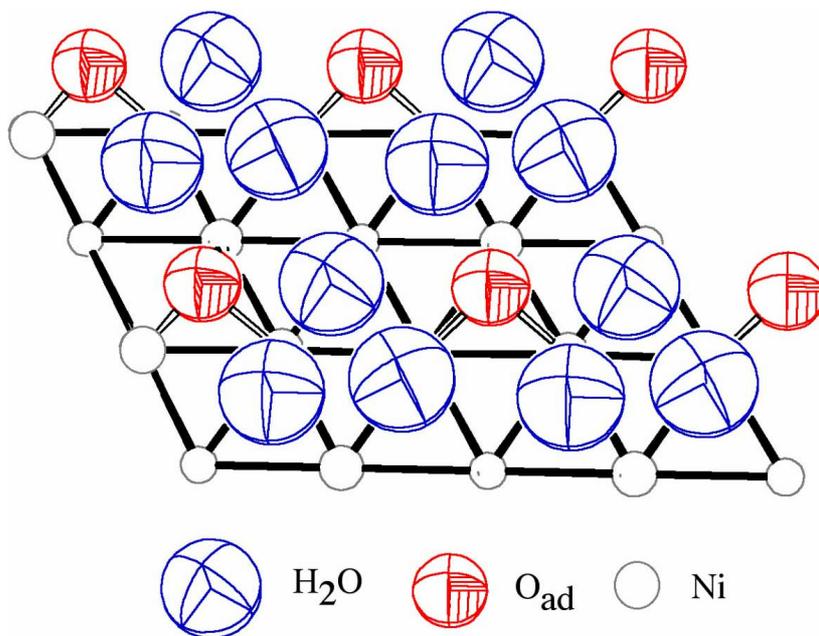


図 2 Ortep drawing of H₂O on Ni(111)-2x2-O