

(総研大) ○中越修、渡邊一也、高木紀明、松本吉泰

1. 緒言

金属表面上での水の解離反応による OH 種の生成過程は、電気化学、腐食、燃料電池などを理解する上で非常に重要である。しかしながら、この反応の分子レベルでの詳細は、未だよく知られていない。本研究では、超高真空中で酸素原子を吸着した Ag(110)表面における水の反応について、走査トンネル顕微鏡を用いて研究した。

Ag(110)表面に室温で酸素分子を露出すると解離吸着して、図1に示されるような(n×1)-O added-row 構造と呼ばれる、Ag 原子と O 原子が交互に並んだ1次元鎖構造が形成する。この1次元鎖は酸素の吸着量が増加するにつれて、AgO 鎖の間隔が狭まり、(9×1)-O から最終的に飽和吸着では(2×1)-O 構造を示す。この AgO 鎖内の O 原子は、H₂O と容易に反応し、150K 以下では物理吸着状態 (α相)、150K~180K では OH 基と水素結合した状態 (β相)、180~220K では H₂O (OH)₂ コンプレックス (γ相)、230K 以上では OH 基のみ存在する状態 (δ相)、をそれぞれ形成する[1,2]。OH 基の生成は以下の式(1)で表される。



この OH 表面を 200K 以上に加熱すると、図1下段に示されるように、OH 基は AgO 鎖に垂直な1次元鎖構造を形成する。また、δ相の OH 基は 300K 以上で再結合脱離する。

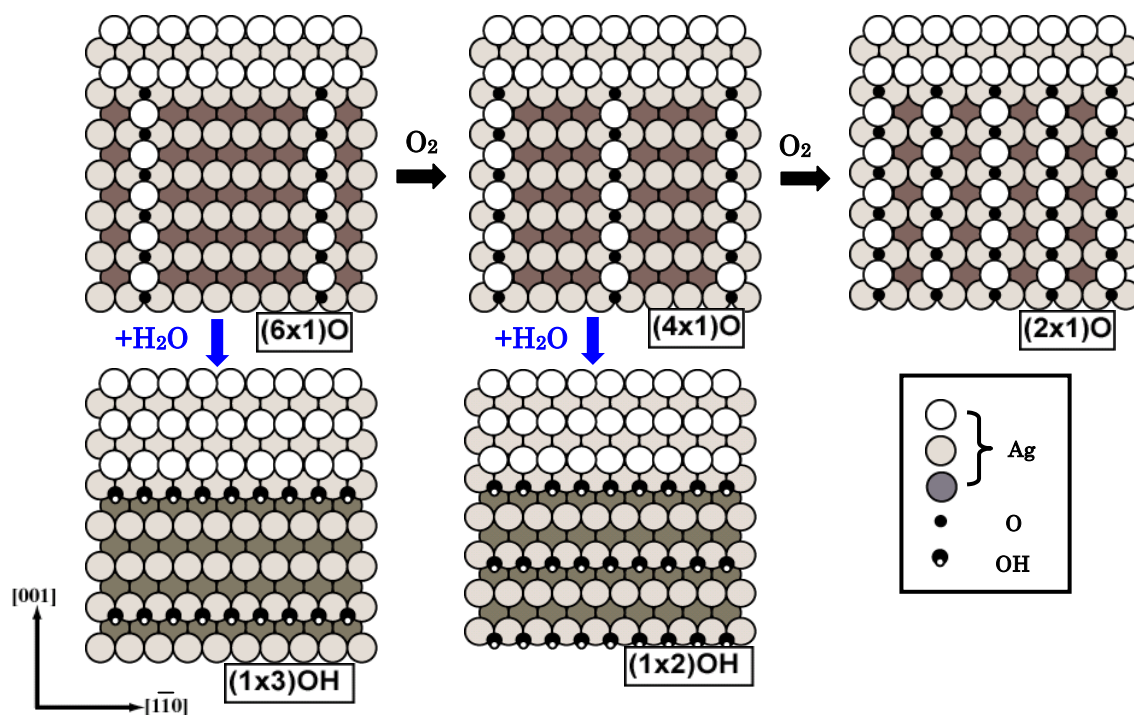
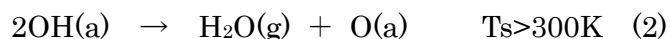


図1. Ag(110)-(n×1)-O 及び Ag(110)-(1×m)-OH 構造の模式図

2. 実験

実験は超高真空槽 ($P < 1 \times 10^{-10}$ Torr) で行った。一定の H_2O 圧力下 (1×10^{-9} Torr $\sim 1 \times 10^{-8}$ Torr)、170–300K の温度で、added-row 構造の O 原子と H_2O との反応による構造変化を STM により“その場”観察を行った。 $(n \times 1)\text{-O}$ ($n=2,4,6$) 表面は、室温で酸素を露出して調製した。

3. 結果と考察

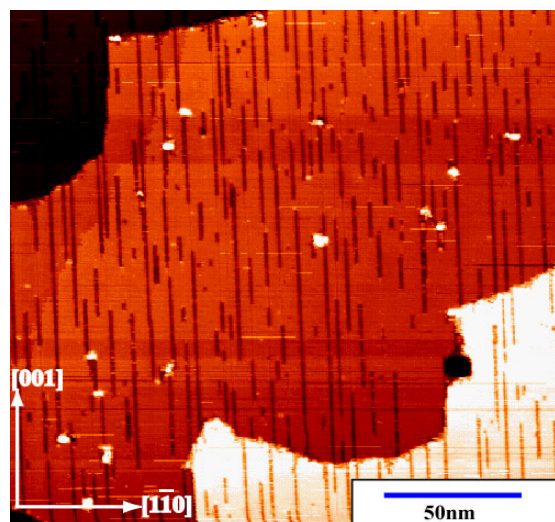
図2(a)に典型的な $(2 \times 1)\text{-O}$ 表面の STM 像を示す。橙色の部分には $(2 \times 1)\text{-O}$ で覆われたドメイン、黒い部分は AgO 鎖で覆われていない $\text{Ag}(110)$ 表面である。この表面を室温で H_2O に露出すると、ランダムに配列していた $\text{Ag}(110)$ ドメインが合体・再配列し、図2(b)に示すように、直線状の $\text{Ag}(110)$ ドメインと $(2 \times 1)\text{-O}$ のドメインが等間隔に並んだ長周期の構造が見られた。

$\text{Ag}(110)$ ドメインが、明るく見えているのは、反応で生成した OH 種や H_2O が存在しているためと思われる。 AgO 鎖と $\text{Ag}(110)$ の境界で、 H_2O 分子の解離による OH 種の生成 (式(1)) と、 OH 種の再結合脱離 (式(2)) が起こる。その際に AgO 鎖の分解と再生成が繰り返されて、このような構造変化が見られると考えられる。

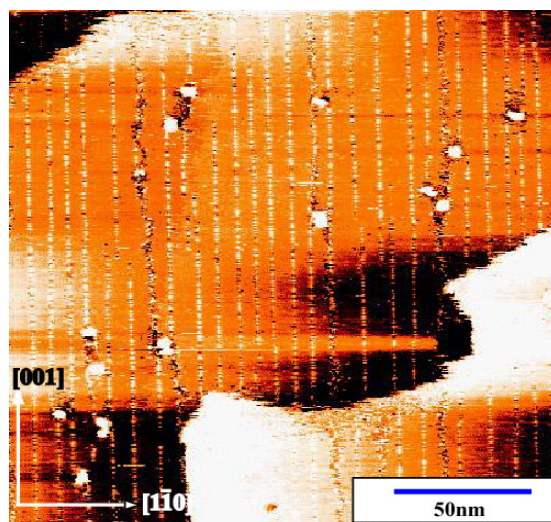
低温で反応を行うと、反応(1)により AgO 鎖が消失して、生じた OH 種が $[001]$ 方向に1次元に並んだ周期構造が見られた。また、反応により生成する Ag によりアイランドが形成する。講演では、これらの結果を踏まえて OH 生成による構造変化を議論する。

[1] E. M. Sturtevant et al., Surf. Sci. 111, 11 (1981).

[2] K. Bange et al., Surf. Sci. 183, 334 (1987).



(a) $(2 \times 1)\text{-O}$ 表面の STM 像



(b) H_2O 露出後の表面

図 2. 室温における $(2 \times 1)\text{-O}$ と H_2O の反応