

論文の内容の要旨

論文題目 Reaction of formic acid on copper model catalysts studied by surface spectroscopies
(表面分光法を用いた銅系モデル触媒におけるギ酸の反応に関する研究)

氏名 塩澤 佑一朗

1. 序論

銅は水性ガスシフト反応 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)やメタノール合成反応 ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ および $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$)など、COやCO₂の水素化に極めて重要な触媒である。メタノール合成反応におけるCO₂からホルメート種 (HCOO)へ至る水素化過程は律速段階と考えられている。ギ酸は銅表面に吸着させると解離してホルメート種となり、これはメタノール合成反応において安定中間体の1つであるため、ギ酸分解反応は重要な研究対象である。Figure 1は、銅表面におけるギ酸からホルメート種へ至る反応スキームを示している。Cu(111)表面におけるギ酸の反応は2012年に初めて報告がなされた。先行研究では、銅表面におけるギ酸分解反応を定性的に記述することに焦点が当てられてきた。しかし、多くの実験的研究にもかかわらず、銅表面に吸着したギ酸の反応キネティクスの定量的解析はほとんど報告されていないのが現状である。

また、近年、微斜面における化学反応が注目されている。表面のステップサイトでは、テラスサイトと異なり独自の触媒反応が発現する可能性がある。さらに、数種類の金属による合金化は、特定の触媒活性を発現する可能性があるため金属触媒の分野において重要である。実際に、二元型Zn-Cu触媒はCO₂とH₂を原料としたメタノール合成反応に対して優れた触媒活性を示す。銅微斜面や、亜鉛で修飾した銅単結晶表面におけるギ酸の吸着と分解反応は未だ報告されていない。Zn-Cu合金モデル表面におけるギ酸の分解反応は、ホルメート種を含む素過程について有益な知見を与えることが期待できる。

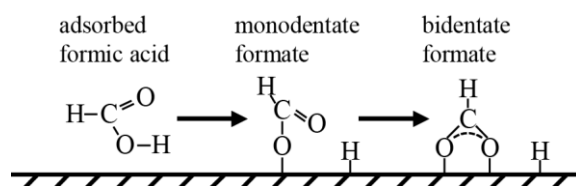


Figure 1. Reaction scheme from formic acid to formate species on a Cu surface.

2. 実験方法

昇温脱離法 (TPD)および赤外反射吸収分光 (IRAS)実験は、 2×10^{-10} Torr以下の超高真空チェンバー内で行った。試料は液体窒素を用いて約80 Kに冷却した。TPD測定は、四重極質量分析計 (Balzers, QMS 200)を用いて行った。試料はWフィラメントにより、1 K/sの昇温速度で加熱した。IRAS測定は、テルル化カドミウム水銀 (MCT)検出器を装備したフーリエ変換赤外分光光度計 (Bruker, IFS66v/S)を用いて行った。

光電子分光 (XPS)測定は、半球型アナライザー (VG Scienta, R3000またはSPECS, Phoibos 100)と四重極質量分析計 (Balzers, QMS 200)を備えた他の超高真空チェンバー内で行った。XPSスペクトルは、Al K_{α} 光源または軟X線放射光を用いて測定した。

Cu(111)およびCu(997)単結晶表面は、Ne⁺スパッタリングと、650-700 Kで120秒保持するアニーリングを複数サイクル繰り返すことで清浄化した。Cu(997)表面はテラスもステップも[111]面であり、9原子列に1つのステップを持つ構造である。ギ酸分子 (Wako Chemicals, >98.0%純度)は気体として、パルスガス導入システムを用いてサンプル表面へ導入した。

3. 実験結果および考察

3-1: Cu(111)表面におけるギ酸の脱離と解離のキネティクス¹

Figure 2は85 KでHCOOHをCu(111)表面に吸着させたときの初期被覆率を関数とした一連のTPD スペクトルである。Fig. 2のTPDスペクトル形状は、サブモノレイヤー被覆率において分子状HCOOHのための脱離次数が0から1の間であることを示している。HCOOHがCu(111)表面でアイランドを形成している場合、分子状脱離がアイランドの端から起こるならば脱離のキネティクスは1/2次になるはずである。Fig. 2のTPDスペクトルに対して、脱離ピークの低温側のリーディングエッジをアレニウスプロットする threshold TPD法を用いて解析を行った。被覆率が0.26 MLの場合、脱離の活性化エネルギー

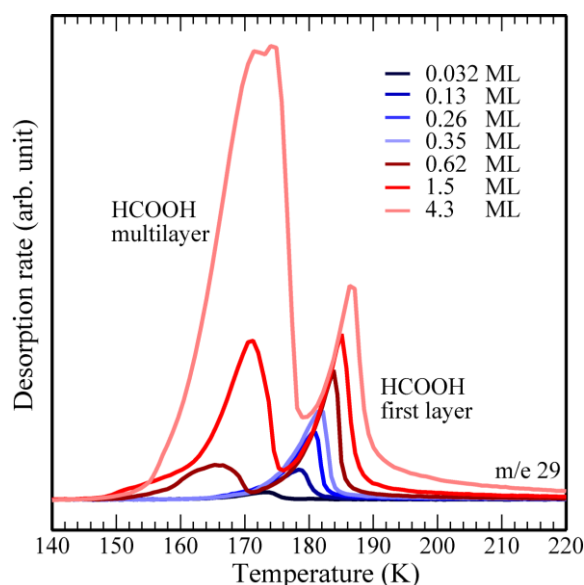


Figure 2. TPD spectra of HCOOH adsorbed on Cu(111) at 85 K as a function of coverage. The heating rate was 1.1 K/s.

を75 kJ/molと見積もった。先行の理論計算によると、Cu(111)における孤立したHCOOH種の吸着エネルギーは、0.22 eV (21 kJ/mol)および0.24 eV (23 kJ/mol)と見積もられている。水素結合ネットワーク中の吸着HCOOH種 (すなわち後ほど議論するポリマー状HCOOH)は孤立したHCOOH分子よりも安定である。

Figure 3は、155.3 KでCu(111)表面に0.26 MLのHCOOHを $t = 0$ (s)で吸着後の経過時間を関数とした一連の時間分解赤外反射吸収分光 (TR-IRAS)スペクトルである。4つのピークが1709、1655、1080、980 cm^{-1} に観測された。1709 cm^{-1} のピークは、ポリマー状HCOOHのCO二重結合伸縮モード $\nu(\text{C}=\text{O})$ と帰属された。1080と980 cm^{-1} のピークは、それぞれポリマー状HCOOHのCH $\pi(\text{C}-\text{H})$ とOH $\pi(\text{O}-\text{H})$ 面外変角モードと帰属された。TR-IRASスペクトルの結果は、ポリマー状HCOOH種がモノデンテートフォルメート種へと解離したことを示している。同様のTR-IRAS実験を152.3、158.3、161.3 Kでも測定し、経過時間に対するギ酸の $\pi(\text{O}-\text{H})$ の

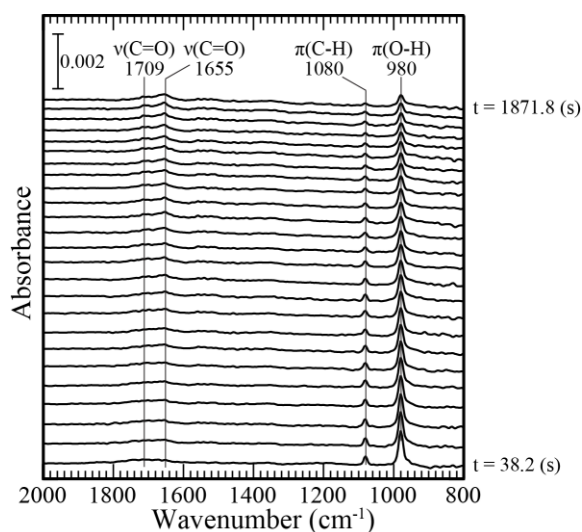


Figure 3. TR-IRAS spectra of 0.26 ML HCOOH adsorbed on Cu(111) at 155.3 K as a function of elapsed time after the gas injection at $t = 0$ s. The spectra were arranged at 76.4 s intervals from the bottom spectra.

積分面積の減少にアレニウスプロットを適用した結果、HCOOHのO-H結合解離の活性化エネルギー (E_a)は、 65.0 ± 4.5 kJ/molと見積もられた。先行の理論計算では、1/9 MLの被覆率においてCu(111)表面に安定な孤立モノデンテートフォルメート種は見つかっていない。ギ酸からバイデンテートフォルメートへの活性化エネルギーは0.68 eV (66 kJ/mol)および0.61 eV (59 kJ/mol)と計算されている。また、モノデンテートフォルメートからバイデンテートフォルメートへの活性化エネルギーは0.03 eV (3 kJ/mol)と計算されている。これは、非常に速い過程であると予想されるが、本実験ではモノデンテートフォルメートが安定吸着種として観測された。先行の理論計算では、被覆率効果 (lateral adsorbate-adsorbate interactions)が様々な吸着状態の構造安定性の決定に重要な役割を担う可能性が指摘されているが、本研究でもそれが証明された。

3-2: Cu(997)およびZn-Cu(997)表面におけるギ酸の吸着と分解反応²

Cu(997)表面におけるXPSおよびIRAS実験では、一部のHCOOHがモノデンテートフォルメートへ解離することが80 Kにおいて観測された。これは、Cu(997)がCu(111)表面よりもHCOOHのO-H結合解離に対して高い活性を有することを示している。Figure 4は82 KでHCOOHをCu(997)またはZn-Cu(997)表面に吸着させたときの曝露量を関数とした一連のTPDスペクトルである。Cu(997)表面では、~150と172 Kに分子状HCOOHの多層と第一層の脱離がそれぞれ観測された。また、245 Kにステップサイトに吸着した分子状HCOOHと帰属される脱離ピークが観測された。HCOOHの解離によって生成したフォルメート種の分解および脱離は、CO₂の脱離ピークとして450 Kに観測された。Zn-Cu(997)表面では、~150、170および230 Kに分子状HCOOHの多層、第一層およびステップサイト由来の脱離がそれぞれ観測された。Zn-Cu(997)表面では、分子状HCOOHの脱離がより低温で起こることが分かった。一方で、フォルメート種の

分解律速による脱離はより高温の460 Kに観測された。これらの結果から、Zn-Cu(997)表面において、HCOOHの分子状吸着は不安定化されるが、その解離によって生成したフォルメート種は安定化されることが分かった。

Cu(997)およびZn-Cu(997)表面における第一層HCOOHのための脱離ピーク温度は、HCOOH曝露量に対して変化しなかった。これは、脱離次数が1であることを示している。また、その脱離温度はCu(111)表面に吸着したHCOOHよりも低かった。さらに、Cu(997)およびZn-Cu(997)表面におけるIRASスペクトルでは、水素結合ネットワークを有するポリマー状HCOOHに特徴的な振動エネルギーの面外変角振動モードが観測されなかった。これらの実験結果から、Cu(997)およびZn-Cu(997)表面におけるHCOOHは水素結合ネットワークの成長によって安定化されないが、反応性の高いステップサイトにおいてモノデンテートフォルメート種へと低温で解離し、さらに生成したフォルメート種はZn-Cu表面合金によってより高温まで安定化されると考察される。

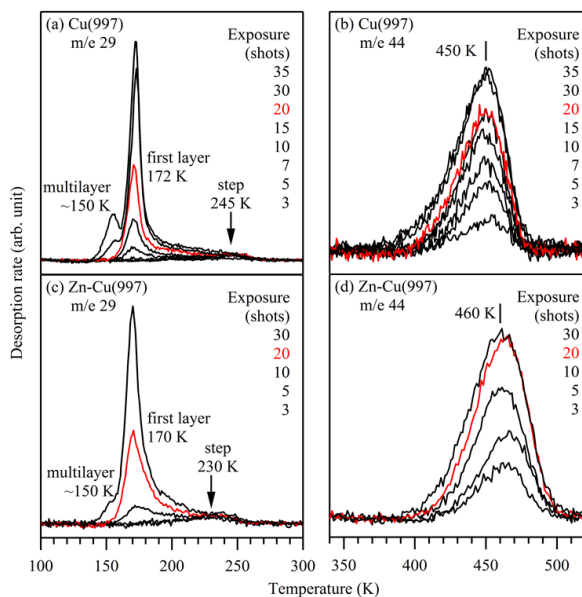


Figure 4. TPD spectra of HCOOH adsorbed on Cu(997) or Zn-Cu(997) as a function of HCOOH exposure at 82 K. (a) and (c) m/e 29 (HCO^+ , the major cracking fragment of HCOOH), (b) and (d) m/e 44 (CO_2^+). The coverage of Zn is a submonolayer. The heating rate was 1 K/s.

4. 結論

本研究で新たに解明したことは以下の内容である。

- Cu(111)表面におけるギ酸分子の脱離およびギ酸からモノデンテートフォルメートへの解離の活性化エネルギーを見積もった。
- Cu(111)表面におけるギ酸は水素結合ネットワークによって安定化することで解離に導かれる。実験で観測されるモノデンテートフォルメート種も水素結合ネットワークにより安定化されている。
- Cu(997)およびZn-Cu(997)表面におけるギ酸は、水素結合ネットワークによって安定化することなく、ステップサイトにおいて80 Kで解離する。
- 生成したフォルメート種はZn-Cu表面合金によって、清浄表面よりも高温まで安定化される。

5. 参考文献

- ¹ Y. Shiozawa, T. Koitaya, K. Mukai, S. Yoshimoto, and J. Yoshinobu, *The Journal of Chemical Physics*, **143**, 234707 (2015).
- ² Y. Shiozawa, T. Koitaya, K. Mukai, S. Yoshimoto, and J. Yoshinobu, in preparation.