

2017年3月

低温 STM による Cu(997)表面と CO₂ 分子の相互作用に関する研究

物質系専攻 47-156055 芳倉 佑樹

指導教員：吉信 淳（教授）

キーワード：CO₂ 活性化、不均一触媒、STM

【研究背景と本研究の目的】

環境問題および化学原料としての有効活用への関心から、CO₂ の化学反応は重要な研究対象として注目されている。その中で Cu 系触媒は CO₂ と H₂ を原料としたメタノール合成反応(CO₂ + 3H₂ → CH₃OH + H₂O)を促進させることが知られている¹。反応効率の向上のためには反応メカニズム解明を目的とした基礎研究が不可欠であり、反応の初期過程である Cu 表面への CO₂ の吸着に関して幅広く研究されている²。これまでに行われてきた実験による先行研究では、Cu 微斜面において CO₂ が活性化されて解離反応(CO₂ → CO + O)が進行することが報告されている^{3,4}。ところが理論計算による研究では、Cu(111)平坦面における CO₂ 解離反応の活性化障壁(1.33 eV)に比べて Cu(211)微斜面では 0.67 eV へと緩和されるものの、150 K 以下の Cu 清浄表面では解離反応が極めて進行しにくいと報告されている⁵。Cu 微斜面における CO₂ 活性化に関して未解明な点が残されているのが現状である。

当研究室では低温の Cu 微斜面における CO₂ の吸着状態を明らかにするために赤外反射吸収分光法(IRAS)、X 線光電子分光法(XPS)、昇温脱離(TPD)といった分光学的手法を用いた研究を行ってきた^{6,7}。低温(22 K)で Cu(997)表面に吸着した CO₂ に関して、約 78 K 以上で分子状脱離し、基板を昇温させても解離反応は生じないことが明らかになっている^{6,7}。それに対して 83 K 以上の Cu(997)基板表面に CO₂ を導入すると解離反応が進行し、表面で CO が生成する⁷。

しかしながら分光学的手法では基板表面の局所的な情報を得るのが難しく、吸着量が極めて少ない場合(0.05 ML 以下、モノレイヤ(ML)：吸着分子量の表面原子数に対する比)、表面に局在した吸着物をプローブするのは極めて困難である。現在までに局所プローブ法を用いて低温 Cu 微斜面における CO₂ について研究した例はなく、Cu 基板における CO₂ 解離反応の初期過程に関する十分な知見が得られていない。そこで本研究では CO₂ を導入した低温 Cu(997)微斜面の局所的な情報を得るために、低温走査トンネル顕微鏡(LT-STM)による実験を行った。

【実験方法】

STM 実験は全て Createc 社製の LT-STM を用いて超高真空中(1×10⁻⁸ Pa)、液体窒素温度(77~81 K)で行った。実験には電解研磨で得られたタングステン製探針を用いた。Cu(997)表面は Ne⁺スパッタリング(0.8 keV、30 分)とアニール(350°C、2 分)の繰り返しによって清浄化した。Cu(997)清浄表面は STM で確認した(Fig.1(a))。室温の気体分子(CO₂、CO)をバリアブルリークバルブによって一定圧力(1.3×10⁻⁷ Pa、1.3×10⁻⁶ Pa、1.3×10⁻⁵ Pa)に保ちながら一定温度の Cu(997)基板に導入した。

【結果と考察】

Fig.1 は 80 K 以下の Cu(997)表面に CO₂ を導入していった時の STM 像であり、CO₂ 導入量依存性についての結果を示している。導入量が 12 L の場合(1 L = 10⁻⁶ Torr × 1 秒)(Fig.1(b))、キンクにおいて吸着物が輝点として観測され、ステップにおいて [110]方向に伸びたスパイク状の構造が見

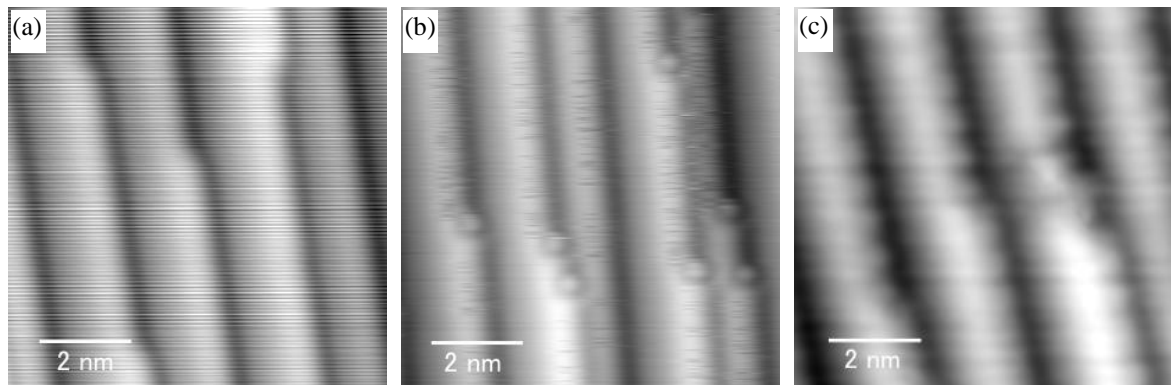


Fig.1 80 K以下のCu(997)表面にCO₂を導入した時のSTM像のCO₂導入量依存性。(a) 清浄表面。(b) CO₂を12 L導入。(c) CO₂を100 L導入。 $V_S = +0.3$ V, $I_T = 50$ pA, $T = 80$ K。

られた。導入量の増加に伴い(Fig.1(c))、ステップに沿って $[1\bar{1}0]$ 方向に1列に配列した吸着物が輝点として観測され、スパイク状の構造が見られなくなった。また本研究の実験条件ではCu(997)表面の構造変化は観測されなかった。

本研究ではCO₂導入による吸着物を同定するために、昇温実験を行った。80 K以下のCu(997)表面にCO₂を100 L導入した時に観測されていた吸着物(Fig.1(c))は、基板を100 Kで4分間アニールした後もCu(997)表面のステップに残留していた。先行研究より100 KアニールによってCu(997)表面に吸着したCO₂は全て分子状脱離することが予想されるため⁷、本研究でSTM観察された吸着物はCO₂ではないと言える。さらに基板を250 Kで4分間アニールすると、ステップで観測されていた吸着物がほぼ脱離した。Cu(997)表面のステップにおける化学吸着COは200 K以上で脱離し⁷、Cu(111)表面に吸着したO原子は室温以上でも基板上に留まるため⁸、本研究で観測された吸着物はCO₂が解離して生成したCOであると推測される。

CO₂を12 L導入した時に観測されたステップにおけるスパイク状の構造の起源を明らかにするために、本研究ではWangらによって提唱された実験手法に基づいてトンネル電流の時間発展測定を行った⁹。Fig.2(b)(c)はフィードバックを切った状態でFig.2(a)のSTM像中の黒点、白点で示した位置に探針を固定してトンネル電流を10秒間測定した結果である。Fig.2(b)のステップ近傍における測定では、0.3 nA相当の電流増加がピークとして検出された。電流増加は探針の真下に位置するサイトの状態密度増加によって生じており、この測定結果は吸着物(CO)が探針の真下を通過したことを意味している。これに対してFig.2(c)に示したテラス上における測定では、Fig.2(b)で観測されたようなピークは検出されなかった。以上よりCu(997)表面でCO₂が解離吸着して生成したCOは78 Kではステップで $[1\bar{1}0]$ 方向に拡散していることが分かった。

Fig.2(b)でCO拡散に由来するトンネル電流のピークの時間幅は、探針真下のサイトにCOが留まっている時間(resident time)に相当している。低温の基板表面($kT < E_{\text{diff}}$)における孤立粒子の一次元ランダムウォークモデルを仮定すると、特定のサイトに孤立粒子が t 秒間留まる確率 $P(t)$ について $P(t) = \exp(-\Gamma t)$ という関係が成り立つ¹⁰。10回のトンネル電流時間発展測定で得られたresident timeのヒストグラム(Fig.3)にこの式を適用し、78 KのCu(997)表面ステップにおけるCO拡散のhopping rate (Γ)は47.0 Hzと求められた。 Γ の温度依存性はアレニウスの式($\Gamma = \Gamma_0 \exp(-E_{\text{diff}}/kT)$)に従うため⁹、前指数因子(Γ_0)を典型的な値(10^{13} s^{-1})と仮定すると、拡散の活性化障壁(E_{diff})は約175 meV程度と見積もられた。

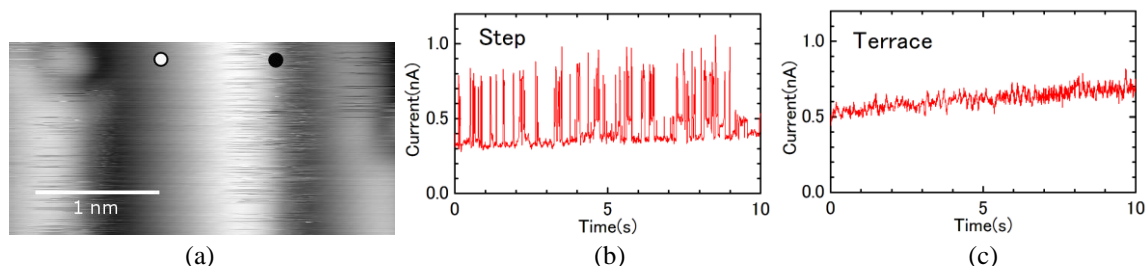


Fig.2 (a)80 K以下のCu(997)表面にCO₂を12 L導入した時のSTM像、 $V_S=+0.3$ V, $I_T=50$ pA, $T=78$ K。 (b)(c) $T=78$ K, $V_S=+0.3$ V、フィードバックを切った状態で探針位置を(b)ステップ((a)の黒点)、(c)テラス((a)の白点)に固定して10秒間トンネル電流を測定した。

【まとめ】

本研究ではLT-STMを用いて低温Cu(997)基板に室温のCO₂を導入した表面を局所的に観察した。その結果、CO₂導入量が100 L以下の場合にはCu(997)清浄表面でCO₂が解離して生成したCOがキンク、ステップにおいて観測された。CO₂導入量が12 Lの場合には、78 KのCu(997)表面のステップでCOが[110]方向に沿って拡散し、STM像ではスパイク状の構造として観測された。この時、ステップにおけるCO拡散の活性化障壁は175 meV程度と見積もられた。

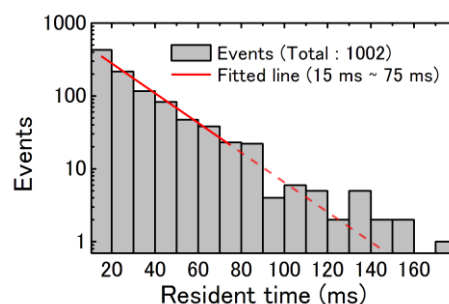


Fig.3 ステップにおけるCO拡散のresident timeのヒストグラム

【参考文献】

- ¹ W. Wang, S.P. Wang, X.B. Ma, and J.L. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3703 (2011).
- ² U. Burghaus, *Prog. Surf. Sci.* **89**, 161 (2014).
- ³ S.S. Fu and G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **262**, 68 (1992).
- ⁴ I.A. Bonicke, W. Kirstein, and F. Thieme, *Surf. Sci.* **307–9**, 177 (1994).
- ⁵ F. Muttaqien, Y. Hamamoto, K. Inagaki, and Y. Morikawa, *J. Chem. Phys.* **141**, 034702 (2014).
- ⁶ T. Koitaya, Y. Shiozawa, K. Mukai, S. Yoshimoto, and J. Yoshinobu, *J. Chem. Phys.* **144**, 054703 (2016).
- ⁷ T. Koitaya, et.al., *Unpublished Data*.
- ⁸ F. Wiame, V. Maurice, and P. Marcus, *Surf. Sci.* **601**, 1193 (2007).
- ⁹ K. Wang, C. Zhang, M.M.T. Loy, and X. Xiao, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 036103 (2005).
- ¹⁰ G. Ehrlich, *J. Chem. Phys.* **44**, 1050 (1966).

【学会発表】

1. 芳倉佑樹, 小坂谷貴典, 塩澤佑一朗, 向井孝三, 吉本真也, 吉信淳, 「低温STMによるCu(997)表面に吸着したCO₂分子の観察：選択的吸着と拡散」日本物理学会2016年度秋季大会, (2016年9月14日, 石川)
2. 芳倉佑樹, 小坂谷貴典, 塩澤佑一朗, 向井孝三, 吉本真也, 吉信淳, 「低温STMによるCu(997)清浄表面におけるCO₂の解離吸着の研究」日本物理学会第72回年次大会, (2017年3月20日(予定), 大阪)