

## Cu(111)表面におけるギ酸の分解反応とホルメートの吸着構造変化の研究

物質系専攻 47-126018 塩澤 佑一朗

指導教員:吉信 淳 (教授)

キーワード:表面反応、ギ酸、Cu(111)、昇温脱離法、赤外反射吸収分光

## [序論]

現在、二酸化炭素の排出による地球温暖化が問題となっている。そうした中で、二酸化炭素を原料としたメタノール合成は、「直接二酸化炭素を削減できること」と「メタノールから有用な有機物を合成できること」という2つの大きな利点がある。現在の实用触媒は Cu/ZnO 系触媒であり、250 °C、数十気圧という過酷な条件で反応が進む。一方、素過程については表面科学的手法を用いて研究されている。ギ酸 (HCOOH) は銅表面上で解離してホルメート (HCOO) となり、このホルメートはメタノール合成反応の安定中間体であるため素過程の研究に良く用いられてきた [1]。銅表面上のホルメートはモノデンテートとバイデンテートの2種類の吸着構造をとる (図 1)。最近の研究において、Cu(111)におけるギ酸は低温でモノデンテートを経てバイデンテートへ吸着構造変化するメカニズムが報告された [2]。しかし、それぞれのホルメート種に至る素過程のキネティクスは未だ定量解析されていないのが現状である。



図 1 Cu 表面上のホルメート

そこで本研究では、Cu(111)表面における分解反応とホルメートの吸着構造変化のキネティクスを定量解析することを目的とした。キネティクスの解明により、实用触媒の改良や反応条件の緩和についての有益な情報が得られると期待している。表面科学的手法を用いて研究することで、表面上

の原子・分子の吸着構造や振動状態、電子状態を詳細に知ることができる。実験手法は赤外反射吸収分光法 (IRAS)、時間分解赤外反射吸収分光 (TR-IRAS)、スポットプロファイル分析型低速電子回折 (SPA-LEED)、昇温脱離法 (TPD)、X線光電子分光法 (XPS)を用いた。本要旨では、TPD および TR-IRAS の実験結果を示す。

## [実験手法]

Cu(111)表面の清浄化および測定は全て超高真空チャンバー内で行った。Ne<sup>+</sup>スパッタリングとアニーリングを繰り返した後、SPA-LEED で Cu(111)清浄表面を確認した。

ギ酸の導入量はパルスバルブを用いてコントロールした。被覆率は TPD により見積もり、ギ酸の一層目の脱離ピークのみが観測される最大の被覆率  $\theta$  を 1 ML と定義した。

液体窒素温度でギ酸を吸着後、サンプルを昇温して TPD を測定した。IRAS および XPS は液体窒素温度でギ酸を吸着させ、その後ある温度に加熱し、液体窒素温度で全てのスペクトルを測定した。TR-IRAS では一定温度で分子を吸着させ、IRAS スペクトルの経時変化を測定した。

## [実験結果]

## (1) TPD

図 2 にギ酸の同位体である DCOOH ( $m/z = 47$ ) を  $\theta = 1$  ML 吸着したときの TPD スペクトルを示した。180 K で DCOOH、331 K で H<sub>2</sub>、447 K で D<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> の脱離が観測された。これらの脱離ピークについて解釈すると、まず 180 K で Cu(111)表面上の一部の DCOOH が脱離する。次に 331 K ま

で加熱すると、DCOOH の解離によって生じた H が H<sub>2</sub> となって脱離する。このときの吸着種は DCOO であると考えられる。最後に 447 K に加熱すると DCOO が解離し、D<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> となって脱離する。

図 3 に HCOOH (m/z = 46) を  $\theta = 0.54$  ML 吸着したときの TPD スペクトルと、脱離ピークの立ち上がりのアレニウスプロットして解析 (Threshold TPD: TTPD 法) した結果を示した。TTPD 法により、ギ酸の脱離の活性化エネルギー ( $E_a$ ) は  $74.1 \pm 3.3$  kJ/mol、pre-exponential factor ( $\nu$ ) は  $10^{12.0 \pm 1.0} \text{ s}^{-1}$  と見積もられた。

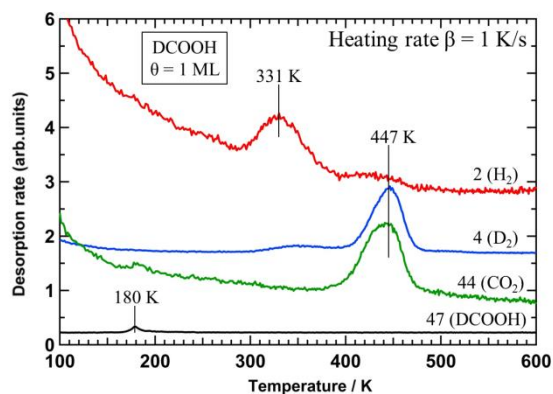


図 2 Cu(111)に DCOOH (m/z = 47)を  $\theta = 0.54$  ML 吸着させたときの TPD スペクトル

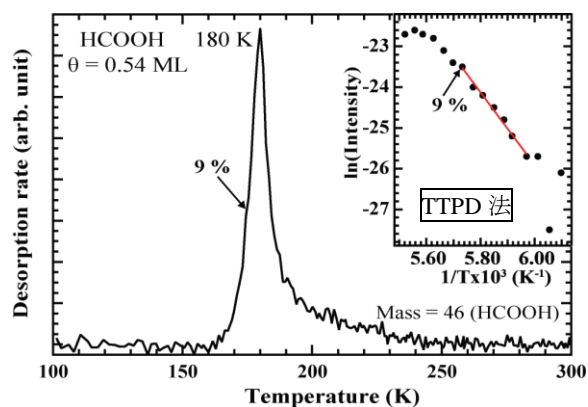


図 3 Cu(111)にギ酸 (m/z = 46)を  $\theta = 0.54$  ML 吸着させたときの TPD スペクトルと TTPD 法によるアレニウスプロット

## (2) TR-IRAS

図 4 は 152.6 K で  $\theta = 0.54$  ML 吸着したときの TR-IRAS の結果である。このスペクトルについて文献 [1]に基づき各ピークの帰属を行った。1082、984  $\text{cm}^{-1}$  はそれぞれギ酸分子の面外変角振動

$\pi(\text{C-H})$ 、 $\pi(\text{O-H})$ と帰属した。1660  $\text{cm}^{-1}$  はモノデンテートフォルメートの伸縮振動  $\nu(\text{C=O})$ と帰属した。TR-IRAS の結果では、ギ酸由来のピークの減少とともにモノデンテートフォルメート由来のピークの増加が観測された。156.3 K と 157.6 K でも同様の実験を行い、速度論的解析を行った。図 5 は TR-IRAS スペクトルより、ギ酸の  $\pi(\text{O-H})$ の面積強度を経過時間に対してプロットした結果である。片対数プロットにおいて直線的に減少することからギ酸からモノデンテートへの解離過程は一次反応であると結論した。

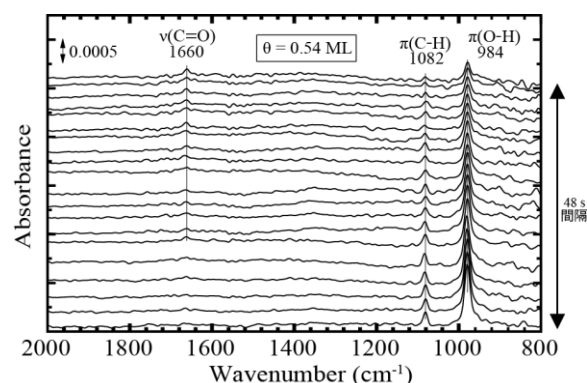


図 4 Cu(111)に HCOOH を  $\theta = 0.54$  ML 吸着させたときの TR-IRAS スペクトル (152.6 K)

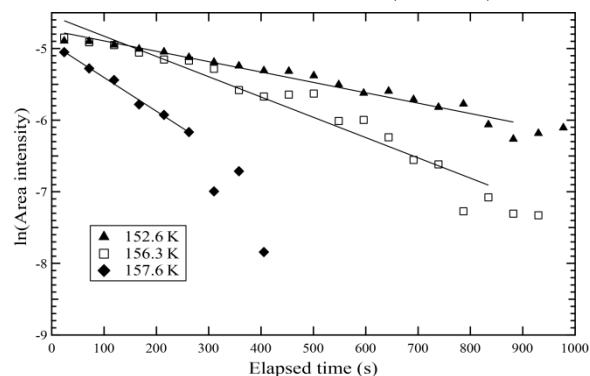


図 5 ギ酸の  $\pi(\text{O-H})$ の面積強度を経過時間に対してプロット

図 5 の結果のアレニウスプロットを図 6 に示す。ギ酸からモノデンテートへの活性化エネルギー ( $E_a$ ) は  $44.4 \pm 9.4$  kJ/mol、pre-exponential factor (A) は  $10^{12.3 \pm 3.2} \text{ s}^{-1}$  と見積もられた。

## [考察]

本実験で得られた反応過程と、それぞれの活性化エネルギーを図 7 (上)に示した。本研究で求

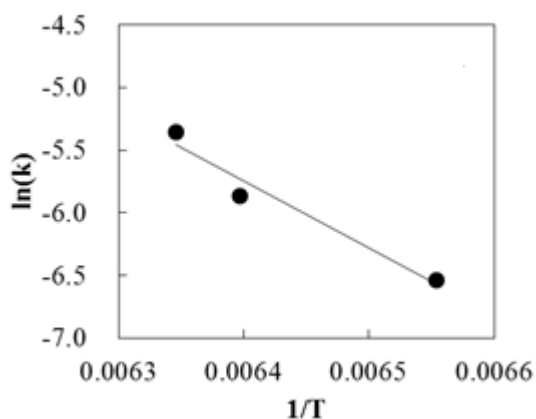


図6 ギ酸  $\pi(\text{O-H})$  の面積強度の減衰をアレニウスプロット (図5の各温度の傾きの対数を時間の逆数に対してプロットした)

めたギ酸の脱離の活性化エネルギーは理論計算 [3] (図7下) よりもかなり大きな値となっている。これは、理論ではギ酸が孤立分子として吸着している状態を計算しているため、ギ酸の水素結合ネットワークが考慮されていないためだと考えられる。STMによるCu(111)表面上のギ酸の観測では、被覆率がサブモノレイヤーの領域ではギ酸がアイランドを形成していることが報告されている [2]。理論ではこのような表面不均一性や分子間相互作用が考慮されていないため、実験値の活性化エネルギーと大きく異なっていると考えられる。

本研究で求めたギ酸の解離の活性化エネルギーは理論の値より低くなっている。これは水素結合ネットワークによりギ酸のO-H結合が弱まり、解離のエネルギーが下がるためだと考えられる。また、理論計算ではギ酸からバイデンテートへの過

程のみが計算されている。STMの先行研究によると、解離はギ酸アイランドのふちから始まる [2]。これはギ酸の解離には、Cuの空きサイトが重要な役割を担っていることを示唆している。ギ酸アイランドのふちから解離が始まる場合、モノデンテートはギ酸と相互作用している可能性が高い。このようなギ酸-モノデンテート間相互作用によりモノデンテートが安定化されるため、吸着種として観測されたと考えられる。

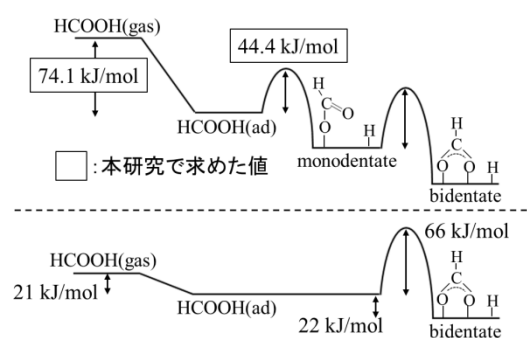


図7 本研究で求めた活性化エネルギー (上) と参考文献 [3] の計算値 (下) との比較

## 【結論】

TPDとTR-IRASを用いて、Cu(111)におけるギ酸の脱離とモノデンテートへの解離のキネティクスを研究した。銅表面上のギ酸は、水素結合ネットワークにより安定化する。理論計算より低い解離の活性化エネルギーが得られたのは、水素結合によりO-H結合が弱まったためだと考えられる。さらに、ギ酸-モノデンテート間相互作用によりモノデンテートは安定吸着種として観測された。

## 【参考文献】

- [1] M. Bowker *et al.*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **92**, 4683 (1996).
- [2] Ashleigh E. Baber *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., **15**, 12291 (2013).
- [3] M. Mavrikakis *et al.*, ACS Catal., **1** (4), 365 (2011).

## 【学会・研究会発表】

1. 「Cu(111)表面におけるギ酸分解反応のキネティクス」、口頭、日本物理学会秋季大会、2013年9月15日
2. 「Cu(111)表面におけるギ酸の解離とホルメートの配向変化」、ポスター、物性研究所短期研究会、2013年11月11日
3. 「Cu(111)表面におけるホルメートの配向変化」、口頭、真空・表面科学合同講演会、2013年11月26日
4. 「Cu(111)表面におけるギ酸の吸着と分解反応の定量解析」、ポスター、日本物理学会第69回年次大会、2014年3月28日 (予定)