

赤外反射吸収分光によるPt(111)表面での
メタノール酸化反応の研究

澤田 健
博士(理学)

総合研究大学院大学
先導科学研究科
光科学専攻

平成16年度
(2004)

Abstract

The reactions of methanol on various metal surfaces are important to explore the selective band activation, since methanol is the simple alcohol containing CH, CO, and OH bands. Thus, numerous studies have been done for understanding the reactions of methanol on clean and modified metal surfaces since 1980. In addition, the reactions have attracted great interest in recent years, because they are relevant to reactions on the anode of a fuel cell. Methanol is completely dehydrogenated at room temperature by using Pt catalyst in the fuel cell. The surface of Pt catalyst is dominated by the domains with the (111) structure, because this structure is most stable surface. Therefore, the first step for understanding the surface reaction mechanism of methanol on Pt catalyst is to study the reactions of methanol on a clean and modified Pt(111) surfaces. In spite of extensive studies in past, the reaction mechanism of methanol dehydrogenation and oxidation on Pt(111) has not been completely clarified so far.

Methanol interacts to each other by hydrogen bonding. It has been proposed that the adsorption structure of the first-layer methanol on Pt(111) is similar to that of a bulk crystal of methanol. However, no experimental evidence on this structure has been provided by vibrational spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy (STM). It is important to clarify the relation between the reactivity of methanol and the adsorption structure. Reaction intermediates are a key to understand reaction mechanisms. Methoxy(CH₃O) is the only reaction intermediate identified on oxygen-covered Pt(111) surfaces, although other intermediates were postulated.

This thesis describes the studies on the adsorption structure of methanol on clean Pt(111) surface and the oxidation mechanisms of methanol on atomic-oxygen-covered and molecular-oxygen covered Pt(111) surfaces by Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (IRAS), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Temperature-Programmed Desorption (TPD). Since methanol coverage has to be changed systematically from submonolayer to multilayer, highly sensitive IRAS is needed. Thus, I designed a new UHV system to achieve this goal.

1. The adsorption structure of methanol in the first layer on a clean Pt(111) surface

The chemical interactions of methanol on a Pt(111) surface are important to understand the mechanism of methanol surface reactions. Methanol interacts to each other by hydrogen binding. The structure of methanol in multilayers on the surface of a polycrystal of Pt was reported to be similar to that of a bulk crystal of methanol. Namely, methanol forms zig-zag chains structure where all methyl groups are displaced above the plane containing the oxygen atoms. However, there is no experimental evidence for the structure of methanol in the first layer on a Pt(111) surface.

When the Pt(111) surface covered with methanol was annealed over 140 K, i.e, the desorption temperature of methanol in the multilayers, a broad absorption band of the OH stretching mode was splitted to two peaks at 3197, 3308 cm^{-1} . This doublet feature is due to in-phase and out-of-phase OH stretching modes coupled in a zig-zag chain of first-layer methanol on the Pt(111) surface. Thus, this structure is similar to those in multilayers and bulk crystals. When the surface is annealed to near the desorption temperature of methanol in the first layer, the zig-zag structure begins to deteriorate.

Moreover, the orientation of methanol is changed. Characteristic changes in the absorption intensity of CH asymmetric stretching modes were observed. This indicates that the molecular plane of methanol in a zig-zag chain tilts to the Pt(111) surface, as the chain structure deteriorates. In addition, the absorption peaks in the CO stretching region of methanol can be interpreted along the same lines.

2. The oxidation reaction of methanol on a Pt(111)-(2×2)O surface : reaction intermediate

On a Pt(111) surface, atomic oxygen adsorbs at a three fold hollow site with the (2×2)O structure at the saturation coverage. So far, it has been reported that methanol on Pt(111)-(2×2)O surface is dehydrogenated to produce methoxy species in the annealing temperature range from 130 to 170 K and above 170K, this methoxy is quickly decomposed to CO and H.

However, I found that the reaction pathway changes at above 170 K, depending on

methanol coverage. At the saturation coverage, methanol on the Pt(111)-(2×2)O surface partly desorbs molecularly and partly reacts with precovered oxygen atoms to produce CO, H₂ and H₂O. No detectable formaldehyde or formate is formed. In contrast, at low coverages, methoxy species is dehydrogenated to yield formaldehyde at ~180 K, further oxidized to formate at ~200 K, and then decomposed by 300 K.

This methanol coverage dependence is governed by co-adsorbed CO produced in the methanol oxidation process. When CO is adsorbed on the surface after formaldehyde and formate are formed from methanol, the intensity of the absorption bands of the intermediates decreases with increase of CO coverage, indicating that the intermediates are forced to either desorb or decompose by CO adsorbates. Since the coverage of CO produced by methanol dissociation increases with the initial coverage of methanol, the reaction intermediates are short lived as not to be detectable.

3. The oxidation reaction of methanol on a molecular oxygen adsorbed Pt(111) surface

On a Pt(111) surface, molecular oxygen chemisorbed below 150 K. The reactivity of molecular oxygen is higher than that of atomic oxygen. However, the reactivity of molecular oxygen has not been fully explored compared with atomic oxygen. Recently, Endo and coworkers have reported that methanol on Pt(111) is oxidized to produce formate at 150 K by hot oxygen that generated by thermal dissociation of molecular oxygen adsorbate. In this mechanism, the interaction between methanol and molecular oxygen is not a prerequisite.

However, I observed by IRAS that formate is produced when the surface coadsorbed with molecular oxygen and methanol is annealed to 70 K; the temperature is far much lower than the dissociation temperature of molecular oxygen on a clean Pt(111) surface. This result clearly indicates that the interaction between methanol and molecular oxygen plays an important role. As a result, the attractive interaction between the coadsorbates is postulated to lower a dissociation barrier of molecular oxygen. This interaction is attributed to hydrogen bonding between the CH₃ of methanol and chemisorbed molecular oxygen on a Pt(111) surface, O₂^{δ-} (δ=1,2). The electrostatic

interaction induced by negative charge on molecular oxygen is mainly responsible for the hydrogen bonding.

The sticking probability of O_2 on a methanol pre-covered Pt(111) surface decreases with increase of surface temperature. As a result, the major product is changed from formate to CO. This is because some methanol proceeds to form formate, but most of methanol asorbates react with atomic oxygen produced in the formate formation.

In summary, the adsorption structure of methanol in the first-layer on a clean Pt(111) surface is postulated to be the zig-zag chain structure. The chain structure begins to deteriorate at 160 K. On a Pt(111)-(2×2)O surface, formaldehyde was observed at low methanol coverage as a reaction intermediate species of methanol oxidation was first observed at low methanol coverage (≤ 0.30 ML) for the first time. Formaldehyde become unstable by coadsorbed CO. On a molecular oxygen covered Pt(111) surface, formate is produced from methanol at 70 K. The attractive interaction between the coadsorbates could be responsible for lowering the dissociation barrier of molecular oxygen. The interaction is attributed to hydrogen binding between CH_3 and O_2^- or O_2^{2-} .

目次

Abstract	i
1 序論	
1.1 メタノールの反応研究が持つ学術面・応用面での意義	1
1.2 Pt(111)表面でのメタノール酸化反応	2
1.3 Pt(111)表面への酸素分子の吸着と解離および脱離	3
1.4 本研究の目的	6
参考文献	7
2 実験装置と原理	
2.1 実験装置の仕様	8
2.2 実験装置の設計とその概略	9
2.3 測定原理	13
2.3.1 赤外反射吸収分光法	13
2.3.2 昇温脱離法	18
2.3.3 X線光電子分光法	19
2.3.4 低速電子線回折	22
2.4 実験方法	24
2.4.1 試料の取り扱い	24
2.4.2 試料ガスの導入	26
2.4.3 IRAS 測定	26
2.4.4 TPD 測定	27
2.4.5 XPS 測定	29
2.4.6 LEED 測定	30
2.4.7 表面温度の補	30
参考文献	31
3 Pt(111)表面上におけるメタノールの吸着構造	
3.1 はじめに	32

3.2	実験	34
3.3	結果および考察	35
3.3.1	メタノールの吸着状態	35
3.3.2	メタノール吸着構造	38
3.4	まとめ	46
	参考文献	47
4	Pt(111)-(2×2)O 表面上おけるメタノール酸化反応中間体	
4.1	はじめに	48
4.2	実験	50
4.3	結果および考察	52
4.3.1	Pt(111)-(2×2)O 表面上おけるメタノール吸着状態	52
4.3.2	メタノール飽和吸着表面での酸化反応	57
4.3.3	メタノール低被覆率表面での酸化反応おける反応中間体	62
4.3.4	吸着種間相互作用	70
4.4	まとめ	80
	参考文献	81
5	Pt(111)表面上に共吸着した酸素分子によるメタノール酸化反応	
5.1	はじめに	82
5.2	実験	85
5.3	結果および考察	86
5.3.1	低温でのメタノール酸化反応	86
5.3.2	メタノール前吸着表面での酸素分子露出依存性	97
5.4	まとめ	103
	参考文献	104
6	結論	105
	謝辞	107
	発表論文リスト	108

1 序論

現代の化学工業において、触媒を用いないプロセスはほとんどない。医薬品、農薬および肥料にいたるまで、すべて触媒を用いて生産されている。これは、逆にいえば触媒が人間社会にどれほど大きな貢献をしてきたかということにもなる。このような触媒の中でもっとも工業的に用いられているものは、固体触媒である。具体例としては、エチレンのような簡単な分子からでも、適切な触媒設計をすることが可能となり、酸化エチレンまたはアセトアルデヒドを生成することができるようになった。また、メタノールが石炭を原料として大量生産が可能な事を利用して、メタノール転化触媒による、メタノールからガソリンを生成することにも成功した[1,2]。この固体触媒において、固体表面だけが化学反応の場として寄与するので、触媒表面で起こる反応を解明することは、触媒科学だけでなく、表面科学の分野においても、1つの大きな目標になっている。

1.1 メタノールの反応研究が持つ学術面・応用面での意義

学術的な観点からすれば、メタノールは3つの異なる化学結合(C-H, C-O, O-H)を持っている最も簡単なアルコールであり、表面での化学結合の選択活性の研究には、最適な系であると考えられる。このため1980年代から白金を含む金属表面上でのメタノールの反応について多くの研究おこなわれてきた[3,4,5,6]。Ni(111)[4]、Ni(110)[7]表面において、メタノールは解離して安定な中間体のメトキシ(CH_3O)を経てCOへ解離する。Pt(100)[8]、Pt(110)[9]、Pt(111)[3]、Fe(100)[10]、Rh(001)[11]、Rh(111)[12]、Ru(001)[5]なども反応する温度は異なるが、Ni表面と同じようにメトキシを経てCOへ解離するものと考えられている。

さらに近年では、メタノールは燃料電池の水素源としての観点から注目されている。燃料電池とは、水の電気分解とは逆の反応を起こすことにより発電する仕組みのエネルギー機関である。この燃料電池の電極にPt触媒を用いると、メ

タノールは、室温で解離して水素を生成することが可能となる。しかし、水素生成がメタノールの酸化反応生成物である CO により阻害されることが大きな問題になっている。このためにも Pt 表面でのメタノールの分解・酸化反応の詳細な理解が求められている。

触媒表面での反応機構は表面の白金原子の配列に依存すると考えられる。そこで、触媒表面でもっともありふれた表面構造での反応を調べることは、非常に重要であり、反応研究の第一歩でもある。Pt 結晶は、面心立方格子を持つので、最も安定な表面構造は(111)面である。したがって、まず Pt(111)表面でのメタノール反応機構の詳細を知る必要がある。

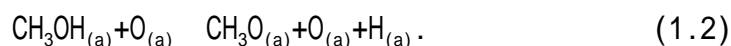
1.2 Pt(111)表面でのメタノール酸化反応

Pt(111)清浄表面上に吸着したメタノールは、表面欠陥サイトで解離するが、大部分を占めるテラスサイトでは、反応せず脱離するだけである[3, 13]。



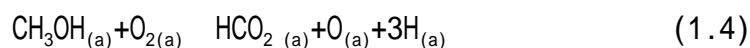
Pt(111)清浄表面に吸着したメタノールの吸着構造に関しては、多層吸着したメタノールについて報告はある[14, 15]が、表面と直接相互作用している第1層のメタノールに関して直接的な結果は得られていない。

しかし、Pt(111)表面に酸素原子とメタノールを共吸着させるとメタノールは反応することが報告されている[3, 16]。メタノールは、酸素原子と反応して、安定な反応中間体メトキシを経て酸化される。



この酸素原子による酸化反応に関してはこれまで多くの研究がなされた。しかし、メトキシから最終生成物である CO へ至る過程の詳細な反応機構は、まだ十分解明されていない。

さらにPt(111)表面では、低温で酸素分子が解離せずに吸着することができるため、酸素分子とメタノールの反応の研究も報告されている。これによれば、これらの分子を共吸着させると安定な中間体としてホルメート(HCO_2)を経て、 CO_2 が生成される[17]。

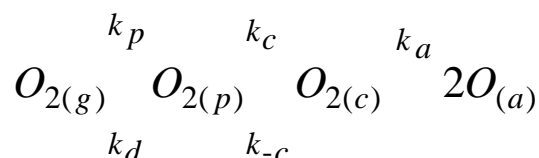


しかし、メタノールからホルメートへの酸化反応機構の詳細は、やはり解明されていない。

このように単にPt(111)表面に吸着させただけでは、メタノールは反応しないが、酸素原子または酸素分子を共吸着させると酸化され、そのときの酸化生成物もCOから CO_2 へと変わっていることが分かる。しかし、Pt(111)表面上でのメタノールの吸着構造や酸素吸着種との反応機構の詳細、特にどのような反応中間体を経て反応が進行するののかという点については未解明な部分が多い。

1.3 Pt(111)表面への酸素分子の吸着と解離および脱離

本研究では酸素吸着種が重要な役割を果たすため、ここにPt(111)表面上での酸素吸着種について概観しておく。酸素分子は、次に示すような過程を経てPt(111) 清浄表面に吸着する[18]。



ここで、 $\text{O}_{2(g)}$ は気相中の O_2 、 $\text{O}_{2(p)}$ は物理吸着した O_2 、 $\text{O}_{2(c)}$ は化学吸着した O_2 、そして、 $\text{O}_{(a)}$ は解離吸着したOを示している。また、 k_i ($i=p, d, c, -c, a$)は、それぞれ過程の速度定数を示している。

気相から来る酸素分子は、物理吸着のポテンシャルに速度定数 k_p である時間内

だけトラップされる。トラップされた酸素分子は、酸素分子のまま吸着するか、再び脱離するものに分かれる。トラップされている時間内に酸素分子は、持っていたエネルギーを表面に散逸させる。この間に酸素分子が化学吸着できるサイトを見出せたならば、その酸素分子は化学吸着する。このときの速度定数が k_c である。一方、吸着サイトを見出せなかった酸素分子は、脱離する。このときの速度定数は、 k_d である。この吸着過程は、“precursor mediated absorption process” (前駆状態経由の吸着過程)と呼ばれている。

この吸着過程の特徴は、酸素分子の化学吸着確率が、表面温度が増すにつれて低下してゆくことにある。これは、物理吸着ポテンシャルにトラップされた酸素分子が化学吸着種として吸着する確率 S (定常状態近似下で $S=1/(1+k_d/k_c)$)で化学吸着することによる。たとえば、 k_c と k_d をアレーニウス型の速度定数とし、双方の頻度因子を同じと仮定すると

$$S=1/(1+k_d/k_c)=1/(1+\exp((E_c-E_d)/kT)). \quad (1.6)$$

となる。ここで k はボルツマン定数、 T は表面温度、 E_d, E_c は物理吸着した酸素分子が脱離および化学吸着するときの活性化障壁である。これにPt(111)清浄表面で実験的に求められたそれぞれの値を代入すると[18, 19, 20], 温度に対して、 $S=1/(1+\exp(-134.4/T))$ で付着確率が変化することになる。

このような過程で化学吸着した酸素分子は、そのときの表面温度が十分高ければ、解離して酸素原子となって表面に吸着することができる。しかし、表面温度が100 K以下のとき、酸素分子は分子のまま化学吸着する。この化学吸着した酸素分子は、気相と異なった電子状態にある。すなわち、吸着した酸素分子の最低非占有軌道(LUMO)へ表面Pt原子から電荷が移動するからである。この移動した電荷量によって酸素分子の吸着状態は、二つに分類される。1つはスーパーオキシ O_2^- 、ともう一方はペルオキシ O_2^{2-} 、である。これらの吸着状態を図1.1に示した。

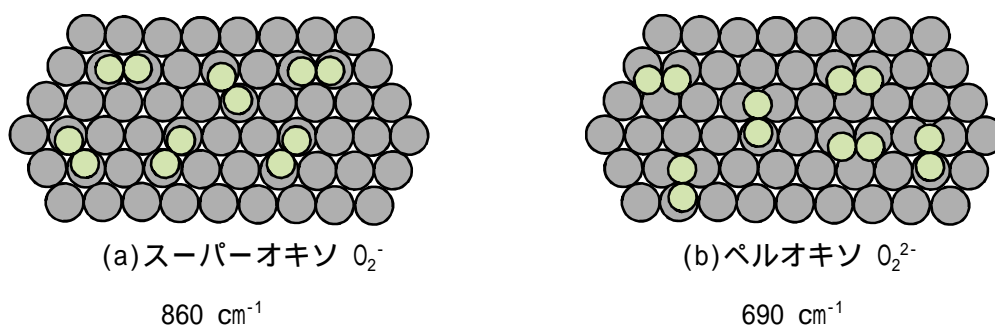


図 1.1 酸素分子の吸着状態[21,22,23]

図に見られるようにスーパーオキシドはブリッジサイトに、ペルオキシドはホローサイトに吸着している。図には、それぞれの吸着状態にある酸素分子の酸素原子間の伸縮振動周波数も示してある。

Pt(111)表面に化学吸着した酸素分子は、表面温度を 150 K 以上になると解離して、酸素原子となって表面に吸着する。この解離吸着した酸素原子が飽和すると図 1.2 のような吸着構造になる。

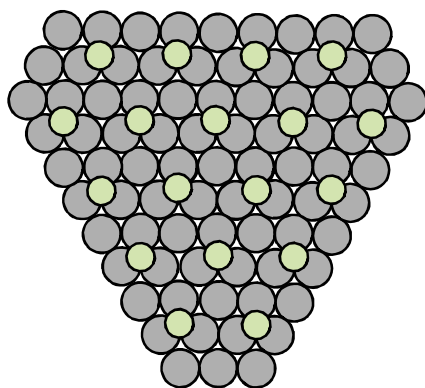


図 1.2 酸素原子飽和吸着 Pt(111)表面 (Pt(111)-(2×2)O 表面)

この飽和吸着した酸素原子の配置が Pt 表面原子の周期構造に対して、2 倍の周期で配列していることから、この表面は、“Pt(111)-(2×2)O”と表記される。1.2 節で述べた酸素原子とメタノールの反応の研究は、この”Pt(111)-(2×2)O 表面を対象としている。

1.4 本研究の目的

本研究の目的は、Pt(111)表面でのメタノールの吸着構造と酸化反応機構の解明にある。1.2 節で述べたように Pt(111)表面でのメタノール酸化反応機構の詳細な知見を得るためには、反応に介在する反応中間体を検出することが非常に重要である。さらに、メタノール同士は互いに水素結合により特定の吸着構造をもっていると考えられるが、この構造とメタノール酸化反応の関係もこれまでほとんど議論されてこなかった。このためにも、Pt(111)清浄表面における第1層目のメタノールがどのような吸着構造をしているかを明確にすることは重要である。

このような事柄を明らかにするために、本研究ではまず赤外反射吸収分光(IRAS)、昇温脱離(TPD)、X線光電子分光(XPS)、低速電子線回折(LEED)などの表面科学的手法を複合的に備えた超高真空装置を設計・製作することからはじめた。そこで、本論文の構成は以下のようにになっている。まず第2章で超高真空装置の概要と測定原理を述べ、第3章においてPt(111)表面に吸着したメタノール吸着構造に関する研究を、第4章でPt(111)-(2×2)O表面上の、第5章で酸素分子共吸着表面上のメタノール酸化反応機構に関して述べる。

参考文献

- ¹ 小野, 難波, 八嶋, 触媒 21 (1979) 356
- ² 尾崎 萃, 触媒機能 (1986)
- ³ B. A. Sexton, Surf. Sci. 102 (1981) 271.
- ⁴ S. M. Gates, J. N. Russell Jr., J. T. Yates Jr., Surf. Sci. 159 (1985) 233.
- ⁵ J. Hrbek, R. A. dePaola, F. M. Hoffmann, J. Chem. Phys. 81 (1984) 2818.
- ⁶ M. Mavrikakis, M. A. Barteau, J. Mol. Catal. A 131 (1998) 135.
- ⁷ S. R. Bare, J. A. Stroschio, W. Ho, Surf. Sci 150 (1985) 399.
- ⁸ N. Kizhakevarism, E. M. Stuve, Surf. Sci. 286 (1993) 246.
- ⁹ G. A. Attard, K. Chibane, H. D. Ebert, R. Persons, Surf. Sci. 224 (1989) 311.
- ¹⁰ J. P. Lu, M. Albert, S. L. Bernasek, D. J. Dwyer, Surf. Sci. 239 (1990) 49.
- ¹¹ J. E. Parmeter, X. jiang, D. W. Goodman, Surf. Sci. 240 (1990) 85.
- ¹² F. Solymosi, A. Berko, T. I. Tarnoczi, Surf. Sci. 141 (1984) 533.
- ¹³ L. Diekhöner, D. A. Butler, A. Baurichter, A. C. Luntz, Surf. Sci. 409 (1998) 384.
- ¹⁴ A. Peremans, F. Maseri, J. Darville and J. -M. Gilles, Surf. Sci. 227 (1990) 73.
- ¹⁵ D. H. Ehlers, A. Spiter, H. Luth, Surf. Sci. 160 (1985) 57.
- ¹⁶ B.A. Sexton, K. D. Rendulic, A. E. Hughes, Surf. Sci. 121 (1982) 181.
- ¹⁷ Endo. M, Matsumoto. T, Kubota, J, Domen. K, C. Hirose, J. Phys. Chem. B 104, (2000) 4916.
- ¹⁸ A. C. Luntz, J. Grimblot, D. E. Fowler, Phys. Rev. B39 (1988) 12903.
- ¹⁹ D. H. Parker, M. E. Bartram, B. E. Koel, Surf. Sci. 217 (1989) 489
- ²⁰ J. L. Gland, B. A. Sexton, G. B. Fisher, Surf. Sci 95 (1980) 587
- ²¹ B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, J. Chem. Phys. 107 (1997) 6443.
- ²² N. R. Avery, Chem.Phys. Lett. 96 (1983) 371.
- ²³ H. Steininger, S. Lehwald, H. Ibach, Surf. Sci. 123 (1982) 1.

2 実験装置と原理

2.1 実験装置の仕様

表面上で起こる反応を分子や原子レベルで理解するためには、単結晶のように素性が知られている表面を用いると共に実験を超高真空中でおこなう必要がある。これは、大気中の水や酸素などにより表面が汚染されてしまうのを避けるためである。気相中のガスの吸着確率を 1 と仮定すると、真空度 10^{-6} Torr の高真空でも、金属表面は 1 秒で完全に覆われてしまう。しかし、真空度 10^{-10} Torr の超高真空中では、表面が覆われるまでに約 3 時間かかり、表面での吸着構造や化学反応を分子や原子レベルで研究するに十分な時間だけ表面を清浄に維持することができる。

本研究のためには、超高真空中で清浄表面を得て、分子を吸着させ、その吸着状態、被覆率、吸着構造および吸着種の同定が必要である。Pt(111)清浄表面を得るためには、真空槽内部でイオン・スパッタリングと酸素処理を繰り返しおこなう必要がある。このイオン・スパッタリングをおこなうには、イオン銃が必要とされる。さらに Pt(111)清浄表面が得られたかどうかを確認するために、低速電子線回折(LEED)と X 線光電子分光(XPS)、昇温脱離(TPD)測定が必要となる。またこれらの測定により、吸着状態および吸着種の被覆率を知ることが可能となる。すなわち、TPD 測定により吸着種の吸着状態を、XPS によってその被覆率を決定することができる。これらの測定のためには、低速電子線回折装置、電子エネルギー分析器、X 線源および四重極質量分析器が必要である。さらに吸着構造と吸着種の同定のためには、赤外反射吸収分光(IRAS)が最も適している。これには、フーリエ変換型の分光器が必要である。

本研究では、赤外反射吸収分光(IRAS)を用いておこなった実験が主である。この測定をおこなうために新たに超高真空装置を設計・製作した。これに関しては、次節で設計から装置概略までを簡潔に示す。

2.2 実験装置の設計とその概略

IRAS 測定により吸着分子の同定および吸着構造の変化に関する知見を得ることはできるが、吸着分子の定量および吸着状態に関する知見を得ることは困難である。そのため、吸着種の定量のために XPS、吸着状態は TPD、表面構造は LEED を測定する必要がある。さらにこれらの測定を効率よくおこなうには、各々の測定機器を同一の装置に併設することが望まれた。したがって、新たな装置の設計段階での重要なポイントは、どのように赤外反射吸収分光 (IRAS)、昇温脱離 (TPD)、X 線光電子分光 (XPS)、低速電子線回折 (LEED) を併設させるかにある。IRAS 用の分光器として、Bruker IFS 66v/S を用いたが、この分光器の焦点距離 (330 mm) に合わせて装置を設計すると他の測定装置との併設が困難になった。特に電子エネルギー分析器 (Vacuum Generators : CLAM4) との併設に至っては物理的に不可能であった。加えて TPD 用の四重極質量分析器 (QMS) と LEED 測定装置を IRAS と併設することはできても、IRAS の光路調整などのために必要な覗き窓を取り付けることができなくなってしまう。そこで装置を二層構造にして、上層に XPS、LEED、QMS が、下層に IRAS が測定できるように装置設計をおこなった。

図 2.1 に二層構造の真空装置の側面図を示す。上層と下層の測定面は、190 mm 離れている。この距離は、上層の QMS および LEED 用の ICF203 のフランジおよび下層に分光器との接続フランジ用の直径 180 mm のフランジ、および真空槽の肉厚などから導き出された距離である。試料は 2 層間を (図 2.2 には、描いてはいないが) マニピュレーターにより移動できるようにした。さらにこの装置は、到達真空度を高めるために 2 段のターボ分子ポンプで排気することにした。

図 2.2 は装置の上層部の断面図を示している。上層部の真空槽外径は 350mm とした。この外径は、電子エネルギー分光器、LEED および QMS などの取り付けに必要なフランジ径から導き出された。この断面図の上方に XPS に用いる CHA (Concentric Hemispherical Analyzer) を、そこから左に 60° のポートにツインアノードの X 線銃を、左右 135° のポートに QMS と LEED を取り付ける仕様にした。

図 2.4 は下層部の断面図である。下層部の真空槽外径は 250 mm と上層部のそれと比して小さくした。これは、赤外透過用の窓の制約によるものである。分光器からの赤外光は直前の放物面鏡により分光器から 330 mm に集光されている。この光を超高真空中に導くためには、その光路上に赤外透過の窓を設ける必要がある。この窓の位置が分光器に近いと、必然的に大きな有効径を持つ窓が必要になってくる。加えて、赤外線光路は、大気吸収を避けるために低真空に引く必要がある。したがって、赤外透過用の窓のフランジをさらに大きな径のパイプで覆う必要が出てくる。これらの要求と上層との層間隔およびマニピュレーターの最大稼動距離から下層の真空槽外径 250 mm が導き出された。このとき、赤外透過の窓のフランジ外形は、114 mm である。

この測定面には、試料清浄化のためのイオン銃、反応分子の露出がおこなえるようパルスドーサを取り付けた。また、先に述べたように IRAS の赤外光の光路は、分光器及び検出器を含めてオイルフリー・スクロールポンプ(アネスト岩田: ISP-250B)により真空に排気されている。赤外光の光路上の窓材として、透過波長範囲 200 nm(50000cm^{-1}) ~ 11 μm (900cm^{-1}) の BaF_2 あるいは透過波長範囲 300 nm(33000cm^{-1}) ~ 27 μm (370cm^{-1}) の KBr を必要に応じて取り付けた。赤外光は、試料表面垂直方向に対して、 85° で入射するように設計した。ただし、真空槽直前の放物面鏡を調整することによって、約 $\pm 3^\circ$ の調節が可能である。

IRAS 測定では、試料の機械的振動がノイズになってスペクトル上に反映されてしまう。特に本研究では試料冷却に循環型 He 冷凍機(岩谷瓦斯:D-510)を用いているため、必然的に試料は振動してしまう。これを抑制するために、2つの測定面の間にサンプルロッドを固定するための器具が左右対称に取り付けられている。この器具の先端部は、サンプルロッドへの熱伝導を極力避けるために、接触部分をテフロンで製作されている。さらにこれは、試料を上下させる時に障害にならないように直線導入機の先端に取り付けられている。

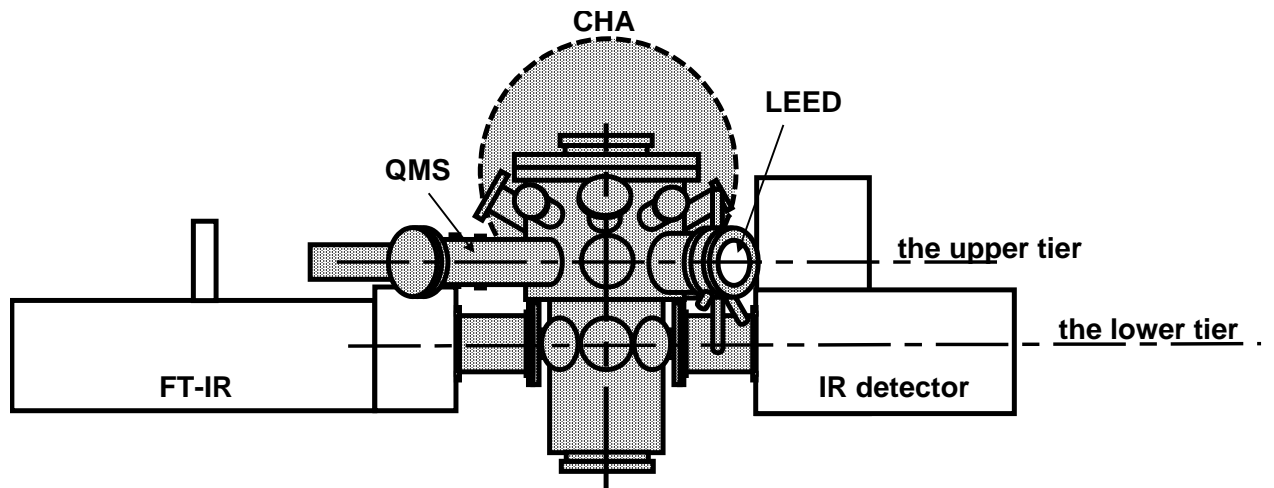


図 2.1 装置側面図

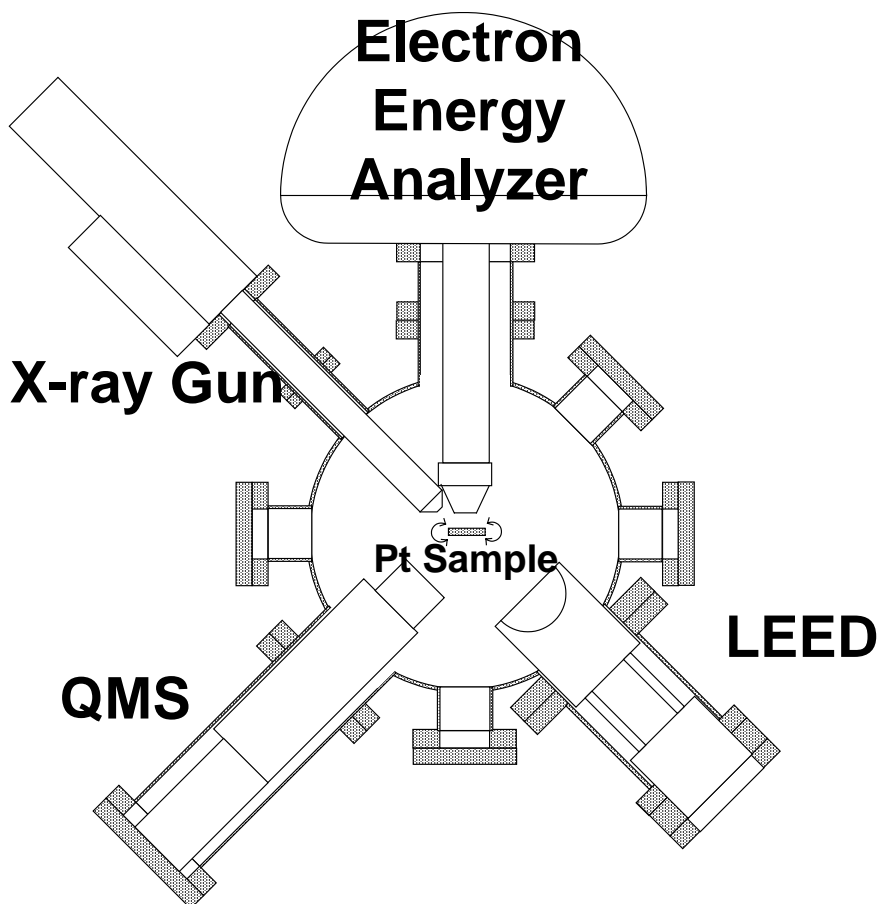


図 2.2 装置の上層断面図

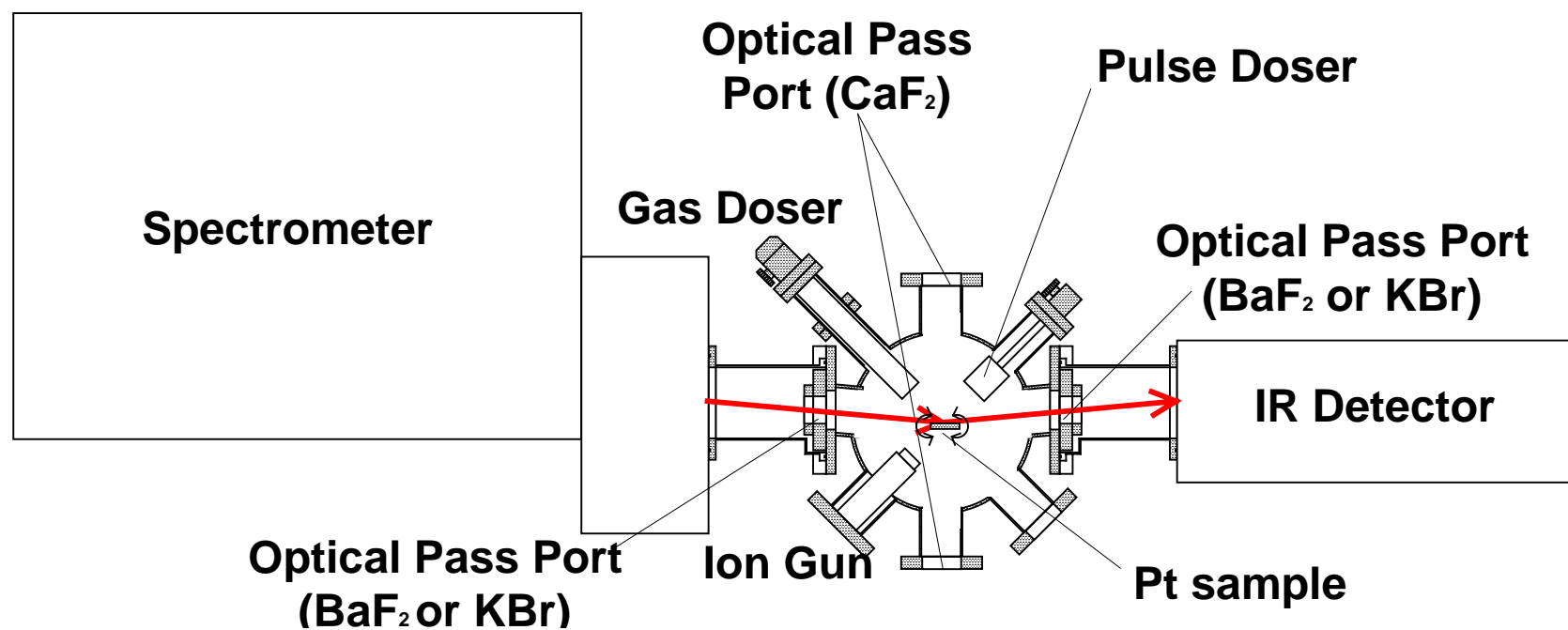


図 2.4 装置の下層断面図

2.3 測定原理

2.3.1 赤外反射吸収分光法 (IRAS: Infrared Reflection Absorption Spectroscopy)

赤外反射吸収分光法 (IRAS) は、赤外不透過な物質の表面に存在する分子種の吸収スペクトルを、表面からの反射光を利用して測定する手法である。この分光法における吸収スペクトル強度を決める要因が二つある[1,2,3]。

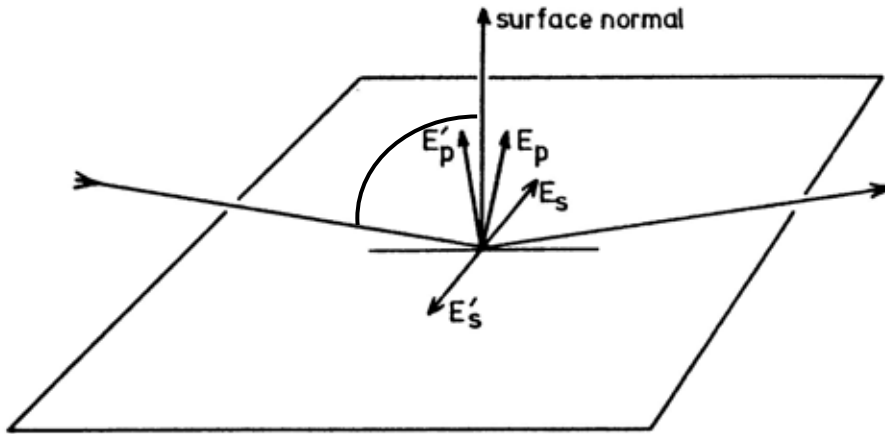
第一の要因は、界面での赤外光と相互作用する分子数の入射角依存性である。入射赤外光の断面積を一定とすると、表面での赤外光のスポットの面積は、入射角(表面法線方向からの角度:図 2.4(a))を θ として、 $\cos \theta$ に逆比例する。表面上の分子密度を一定とすれば、入射角を大きくすればするほど、相互作用する分子数が増大することになる。

第二の要因は、表面での赤外光の反射の影響である。図 2.4(b)に示すように入射光、反射光および法線(z軸)は、入射面内にあり、入射光の電場 E^0 を入射面に平行な成分(P偏光, E_p)と垂直な成分(S偏光, E_s)に分けてある。さらにFresnelの式から求められる反射光 E^r も同様に入射面に平行な成分(E_{rp})と垂直な成分(E_{rs})に分けた。表面に赤外光が入射すると、入射光と反射光の電場が干渉し、表面近傍に定在波が生じる。この定在波の電場の大きさは、入射光の偏光面と入射角に依存する。S偏光の場合、入射光と反射光の位相差は 180° となり打ち消し合い、表面近傍の定在波の電場はほとんどゼロになる。一方、P偏光の場合、表面に平行な成分と垂直な成分を持ち、垂直な成分は、入射光と反射光で強め合い、図 2.5 に示すように表面近傍の定在波 E_p は、入射角が 90° 付近で入射光の二倍になる。分子と光の相互作用の確率は、光の電場の二乗に比例するので、上記の二つの要因を考慮に入れると吸収強度は、 $(E_p)^2 / \cos \theta$ に比例する。

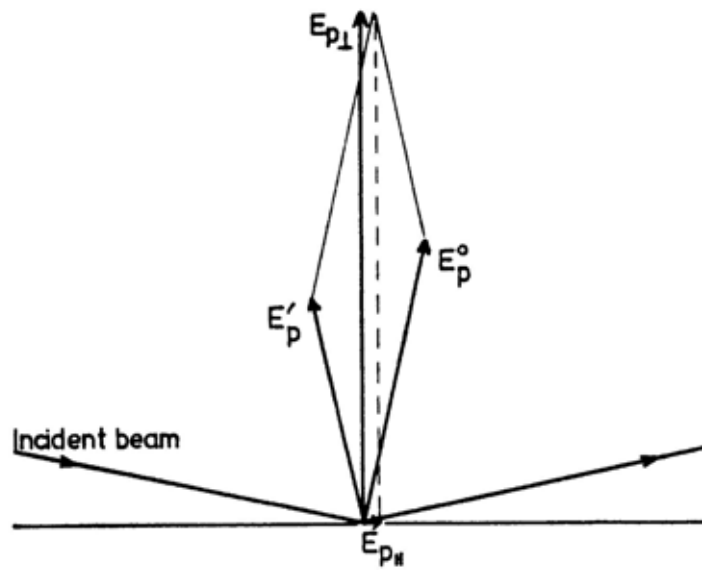
さらに第二の要因から、金属表面に吸着した分子の振動モードに関する次のような選択則が導かれる。

表面近傍にできる光電場は、表面垂直であるので、吸着分子の吸

収バンドのうち、表面に垂直な遷移モーメントをもつ振動モードのみが、吸収スペクトルに現れる。(表面選択則)



(a)



(b)

図 2.4 (a)入射光と反射光の s 成分と p 成分.

(b)入射光と反射光の p 成分の強めあいの様子。

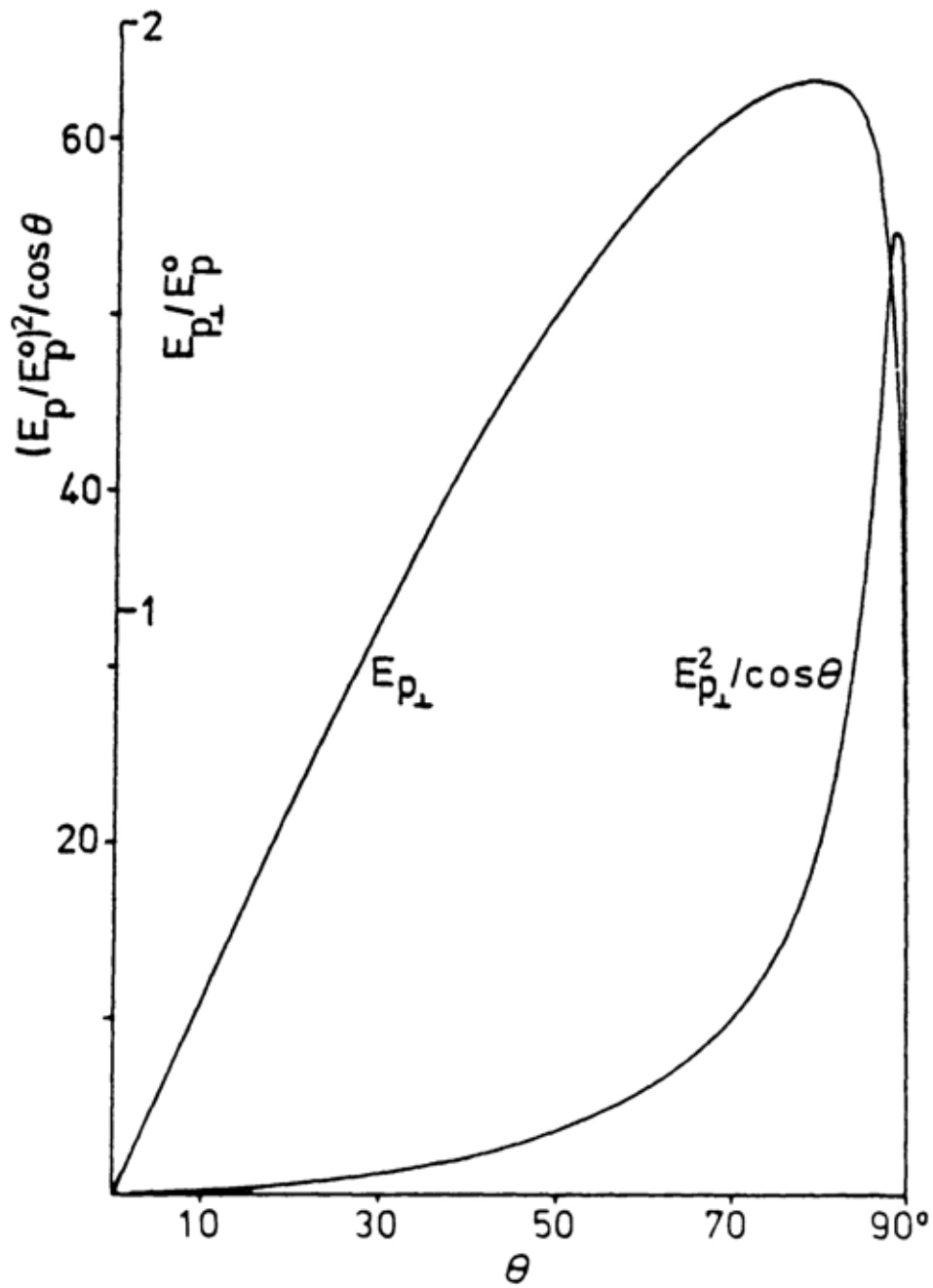


図 2.5 E_p と $(E_p)^2/\cos$ の入射角依存性

上記の説明は、光の観点からの説明である。しかし、この表面選択則は、以下のように分子振動の観点からも導くことができる。金属中の自由電子は、瞬時に応答することができるために、吸着分子の動的な双極子モーメントにより図 2.6 に示すような鏡像電荷をつくりだす。この鏡像電荷により、表面に平行な成分は打ち消されて、ほぼゼロになり、垂直な成分を持つ振動だけが観測される。

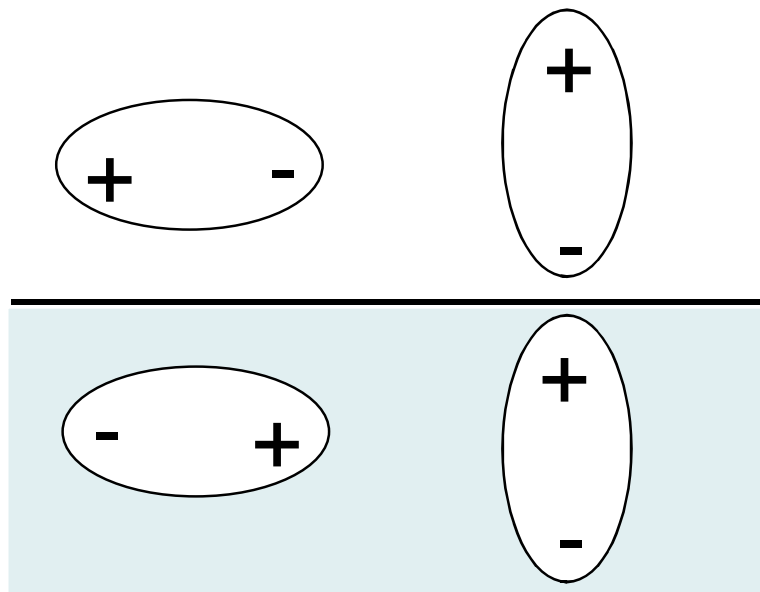


図 2.6 金属中の鏡像電荷

2.3.2 昇温脱離法(TPD:Temperature-Programmed Desorption)

固体表面に吸着している原子・分子は、昇温により吸着力の弱い吸着種から順次脱離してゆく。この性質を利用して昇温脱離法では、吸着種の同定、吸着状態、脱離速度についての情報を得ることができる。

TPDの測定は、脱離分子の分圧 p を試料温度の関数として質量分析器で測定する。排気系の排気速度が十分に速い場合、吸着種の脱離速度は、下記のように近似できる[4]。

$$\text{脱離速度} = -\frac{d\theta}{dt} p \quad (2.1)$$

一方、 n 次の脱離における脱離速度は、一般的に次の Wigner-Polanyi の式で表示できる。

$$-\frac{d\theta}{dt} = \nu_n \theta^n \exp\left(-\frac{E_d}{kT_s}\right) \quad (2.2)$$

ここで、 ν_n は頻度因子、 n は反応次数、 E_d は脱離過程の活性化エネルギー、 θ は脱離種の被覆率、 T_s は試料の表面温度である。試料の温度を一定の昇温速度で加熱する場合、

$$T_s = T_0 + \beta t \quad (2.3)$$

となる。 T_0 は時間 $t=0$ での温度、 β は昇温速度である。

2.3.3 X線光電子分光法(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)

X線光電子分光法(XPS)は、X線を試料に照射したときに放出される光電子の運動エネルギー分布を測定し試料の化学組成や結合状態の分析をおこなう分光法である。この分光法の一般的な特徴としては、以下のような事が挙げられる[5,6]。

1. H, He を除いた全ての元素の同定および状態分析が可能
2. 各元素・化学種の定量分析が可能
3. 固体表面から数 nm 程度の深さの表面分析が可能
4. 試料の損傷が軽微であるため、非破壊測定が可能。

固体から放出された光電子のエネルギーは、次式で表される。

$$E_{kin,s} = h\nu - E_b - \phi_s \quad (2.4)$$

ここで、 $E_{kin,s}$ は放出された光電子の運動エネルギー、 $h\nu$ は入射したX線のエネルギー、 E_b は放出された電子の試料中における束縛エネルギー、 ϕ_s は試料の仕事関数である。実際には、分析器のフェルミ準位を基準に光電子の運動エネルギーが測定されるので、エネルギー分析器で測定される光電子の運動エネルギー、分析器の仕事関数をそれぞれ $E_{kin,ana}$ 、 ϕ_{ana} とすれば、上の式は次のように書き換えられる。

$$E_b = h\nu - E_{kin,ana} - \phi_{ana} \quad (2.5)$$

これらのエネルギー関係の模式図を図 2.7 に示す。

このように測定された光電子スペクトルは、注目している原子とその周囲の局所的な電子状態を反映している。これが、XPSが与える有用な情報の1つである化学シフトである。これは、注目する原子と他の原子との化学結合によって生じるピークシフトのことであり、2つの異なる状態間の内殻準位の結合エネルギー差(E_b)で定義される。この E_b は、基底状態における電子軌道エネルギーの差

2 実験装置と原理

(E)と、光電子放出に伴う緩和エネルギーの差(E_R)の和で表される。

$$E_b = h\nu - E - E_R \quad (2.6)$$

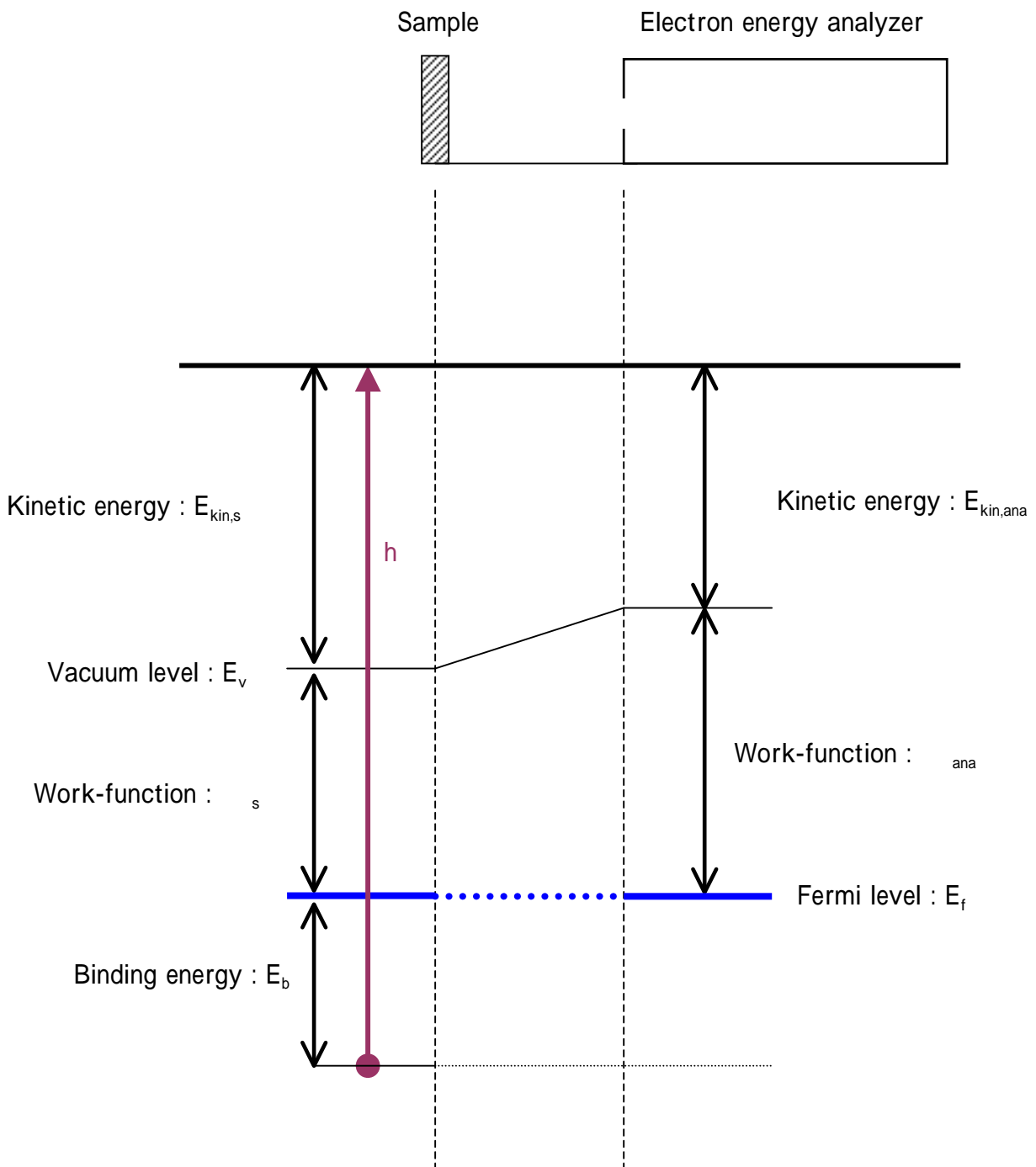


図 2.7 XPS 測定における電子状態の模式図。左側が試料の、右側がエネルギー分析器の電子状態を示している。

2.3.4 低速電子線回折(LEED:Low Energy Electron Diffraction)

低速電子線回折(LEED)は表面構造回折の手段として長く用いられてきた。単色化された平行性の良い電子線、特に低速電子線は、原子との相互作用が強いので、表面からの回折像は、表面を構成する原子(表面原子) および吸着種がつくる二次元的な周期構造を反映している。したがって、LEED像から二次元格子の大きさ、形などの情報を得ることができる[7,8]。

次にLEEDの装置構成と原理について記述する。LEED装置は、図 2.8 のように主に半球型のスクリーンと、電子線源から構成されている。低速電子(10 ~ 400eV)を結晶表面の法線方向から入射させ、後方に弾性散乱された電子をスクリーンに投影して像を得る。このとき表面では、ブラッグ条件 $d \sin \theta = n \lambda$ が満たされる方向に弾性散乱が起こる。ここで、 d は格子点間隔、 n は整数、 θ は散乱角、 λ は入射電子の波長で加速電圧 V (V)に対して $\lambda = (150/V)^{1/2}$ である。また非弾性散乱でエネルギーを損失した電子がスクリーンに到達しないようにするために、球面状のグリットに阻止電圧を印加する。

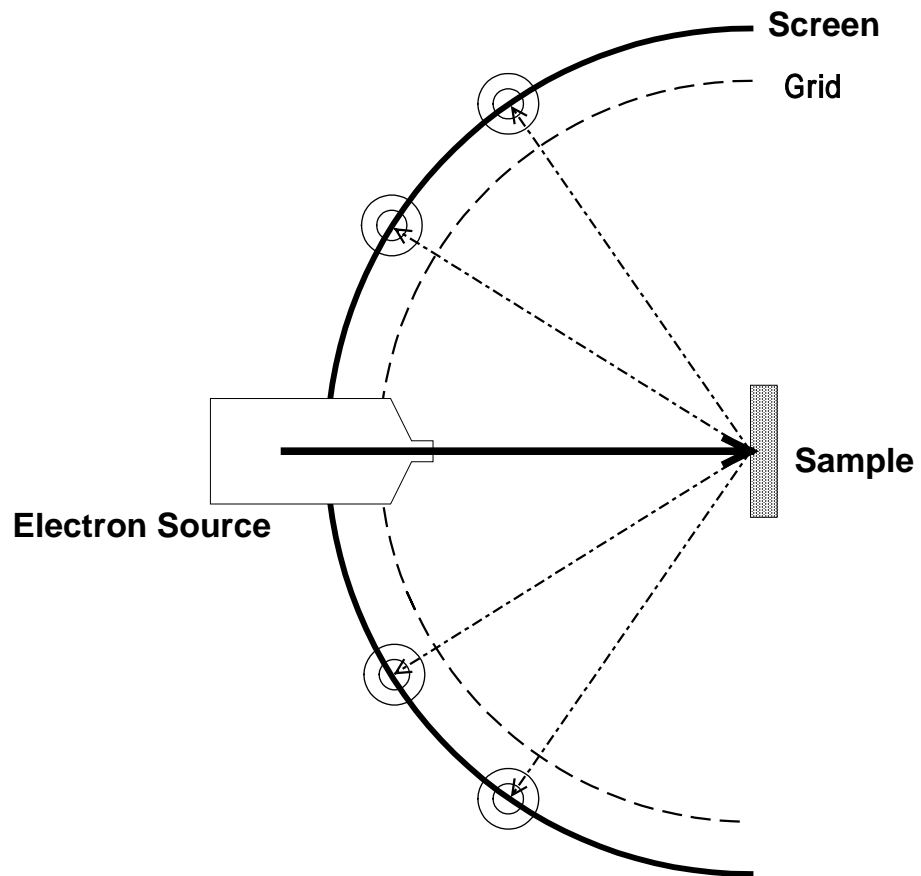


図 2.8 LEED 測定概略図

2.4 実験方法

2.4.1 試料の取り扱い

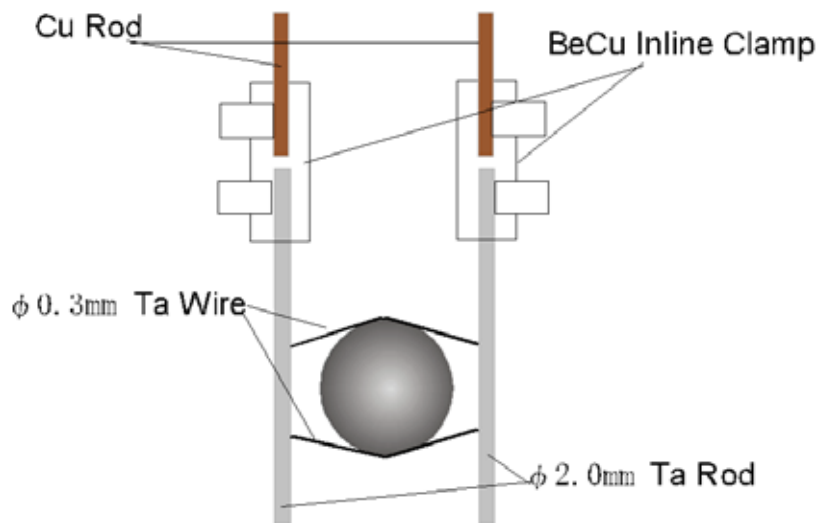
(111)面で切り出した白金単結晶は、直径 10mm, 厚さ 1.5mm(テクノ・ケミックス)のものを用いた。この結晶は、 $\pm 0.5^\circ$ の精度で切り出されており、表面は鏡面処理が施されている。

この結晶は、循環型 He 冷凍機(Iwatani D-510)のコールドヘッド先端に取り付けられている。図 2.9 にその取り付け方が示してある。コールドヘッド先端に取り付けた 2 本の銅ロッド、それぞれに同じく 2 本のタンタル・ロッド(直径 2.0mm)を BeCu インラインクランプを介して取り付けした。この 2 本のタンタル・ロッドの間に張られた直径 0.3mm のタンタル線に挟まれるようにして、白金結晶がそれらにスポット溶接されている。このように固定された結晶は、冷凍機により 30 K まで冷却することができ、通電加熱により 1200K まで加熱することができる。白金結晶の温度は、図 2.9(b)にみられるように結晶の裏側にスポット溶接されたクロメル・アルメル熱電対によりモニターした。

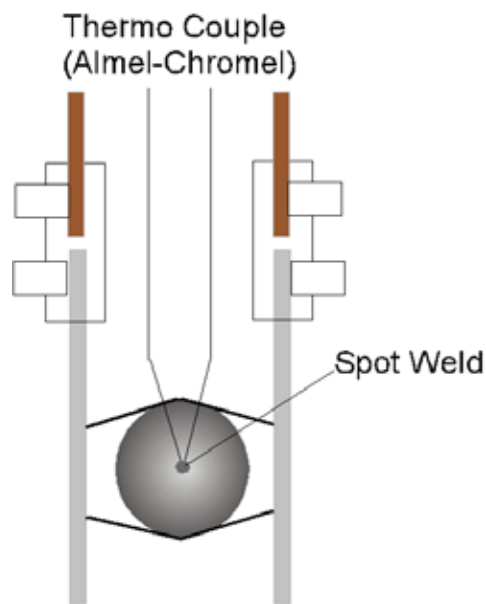
このように超高真空装置内に取り付けられた Pt(111)結晶の清浄化は、次に示すような手順を繰り返すことによりおこなった。

1. Pt 結晶を 600K の温度に保ちながらアルゴン・イオンでスパッタリングをする。
2. その後超高真空中において 1100K で 3 分間熱処理をおこなう。
3. 表面に偏析した炭素を取り除くために酸素雰囲気中(1.0×10^{-7} Torr)において白金結晶を 850K で熱処理をする。
4. Pt(111)表面に吸着している酸素を取り除くために 950K まで加熱した。

Pt(111)表面の清浄化の確認は、LEED によりクリアな(1×1)構造が観測されること、XPS により表面炭素種による C 1s シグナルが検出限界以下であること、TPD により酸素再結合脱離ピークが確認されることを目安としておこなった。



(a)



(b)

図 2.9 結晶ホルダーの概略図. (A)は、Pt(111)結晶の表(鏡面研磨されている面)からの視点. (B)は、その裏側からの視点.

2.4.2 試料ガスの導入

このように清浄化されたPt(111)表面に気体を吸着させるには、Pt結晶を気体に露出する必要がある。一般に固体表面を、ある気体に 10^{-6} Torrで 1 秒間露出させたとき、その露出量を 1 L(Torr·sec)という単位で表される。たとえば、 10^{-9} Torrで 1000 秒間露出したとき、露出量(暴露量)は 1 Lとなる。通常、真空槽全体の圧力を下げて表面に吸着させる(バックフィル)。しかし、試料ガスによっては、導入後に排気されず、真空槽に残留し真空度を下げてしまう場合がある。これを避けるために、パルスドーサを用いた。パルスドーサは、パルスバルブによって、パルス状になった試料ガスをPt(111)表面に吹き付ける装置のことである。このパルスドーサを用いることによって、真空槽に導入する量を必要最低限にすることができる。

2.4.3 IRAS 測定

IRAS測定には、分光器としてフーリエ変換型赤外分光器(Bruker IFS 66 v/s)を用いた。また赤外検出器には、水銀・カドミウム・テルルの半導体(MCT)を受光素子とした検出器を用いた。超高真空へ赤外光を導くための赤外透過窓用の結晶として、 BaF_2 (0.2 ~ 10 μm)またはKBr(0.3 ~ 25 μm)を用いた。

KBr結晶は、 BaF_2 とは異なり、潮解性がある。測定装置に取り付けた場合は常にKBr窓の前後は真空に排気されているので問題はないが保管時での潮解を避けるために結晶は真空に排気できるデシケーターの中に保管した。また急激な温度変化により容易に結晶が割れてしまう。超高真空の通常焼きだしには細心の注意が必要であった。そこで、3 /hourを越えないように温度を 110 まであげて、冷却時にも同様な速度で温度を下げた。

赤外光の入射角は、装置の設計上 85° であるが、分光器内の放物面鏡とその直前の平面鏡を調整することによって、約 $\pm 3^\circ$ ほどの調整が可能である。Pt表面では、IRASに最適な入射角は測定波数領域全体で同じではなく、理論計算上 500 cm^{-1} 付近では 88.5° , 2100 cm^{-1} 付近では 86.7° であることが報告されている

[9]。したがって、実験に応じて入射角を調整した。

測定したスペクトル $B_s(\)$ と参照スペクトル $B_R(\)$ を用いて、次式により吸光度スペクトル $A(\)$ とした。

$$A(\) = \log_{10}(B_R(\) / B_s(\)) . \quad (2.7)$$

本論文では IRA スペクトルをすべてこの吸光度スペクトルで示している。

IRASにおける検出可能な吸光度の下限は、スペクトルのノイズレベルにより決まる。ノイズは、スペクトルの積算回数と光源の強度および検出器の感度に依存するだけでなく、試料の振動にも依存してくる。したがって、実験のセッアップの状況に依存するが、本研究でもっとも積算されたIRAスペクトルのノイズは、 2000 cm^{-1} 付近において、吸光度で約 3.0×10^{-5} であった。

2.4.4 TPD 測定

表面に吸着した分子の吸着状態を知るための TPD 測定には、質量分析器として四重極質量分析器(QMS)を用いた。このときの試料加熱は、コンピュータによる PID 制御によって通電加熱用電源の出力を制御して、線形性の良い温度特性を得た(図 2.10)。

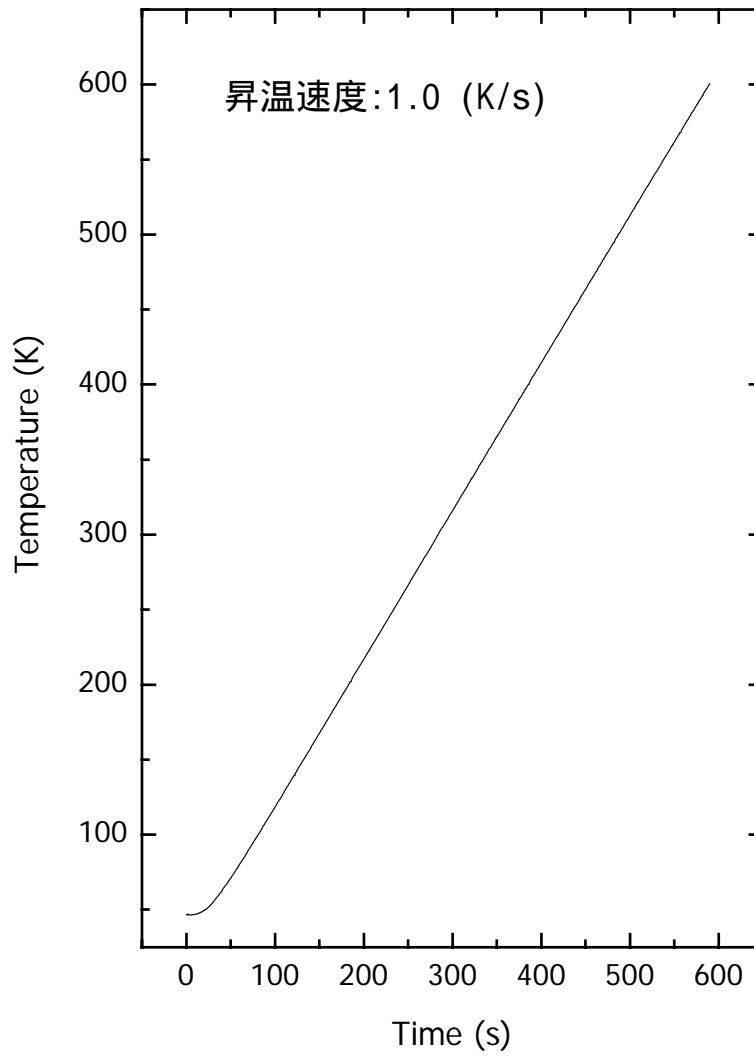


図 2.10 Pt 試料を用いた TPD 測定における温度変化の一例。

2.4.5 XPS 測定

吸着分子の定量のためのXPS測定には、電子衝突による特性X線(Mg K 1253.6eV)を用いたX線源 (Vacuum Generators社 : XR3E2)と電子エネルギー分析器として、Vacuum Generators社製CLAM4 を用いた。このXPSの検出限界は、Pt(111)表面に吸着した酸素原子から見積もった。その結果、S/N比から推測して0.03 ML(1 ML= 1.5×10^{15} atom/cm²)と見積もられた(図 2.11)。

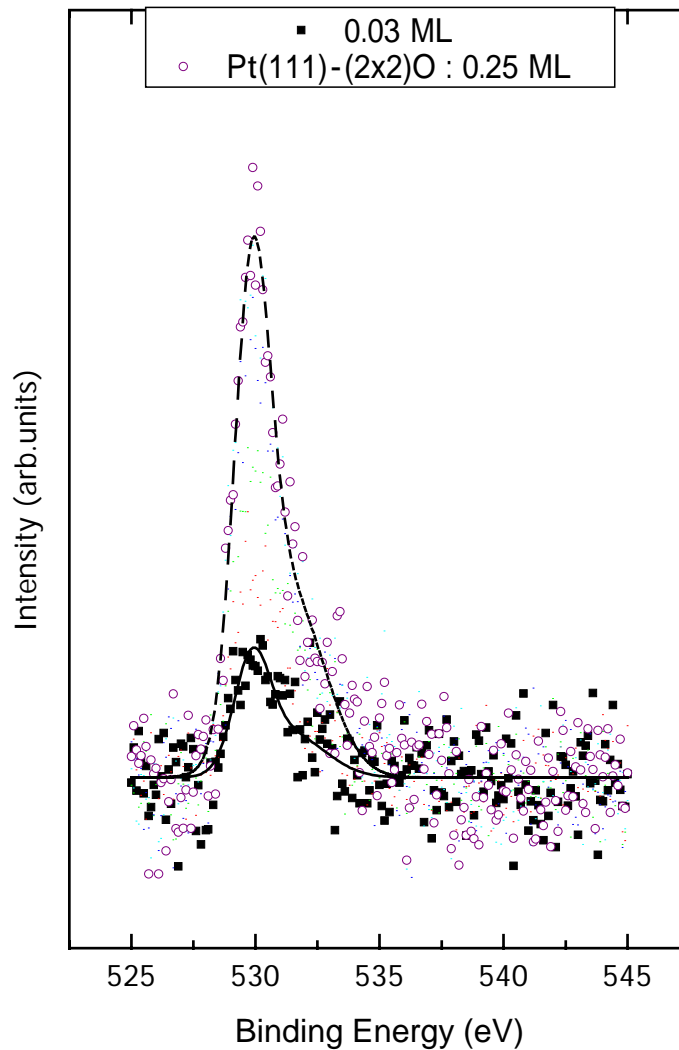


図 2.11 Pt(111)表面に吸着した酸素原子の 0 1s 光電子スペクトル。

2.4.6 LEED 測定

LEED 測定には、OCI 社製 BDL600 を用いて、Pt(111) 清浄表面構造および Pt(111)-(2×2)0 などの吸着構造を確認するために測定した。

2.4.7 表面温度の補正

クロメル-アルメル熱電対は低温で起電力が低いため、測定される表面温度には、補正が必要とされる。そこで、Pt(111)表面に吸着した基準分子のTPD結果から補正をおこなった。基準分子としてメタン(CH₄)を用いた。Pt(111)表面に物理吸着した第1層のメタンの脱離ピーク73 Kであることが報告されている[10]。

参考文献

- ¹ 社団法人 日本化学会, “第4版 実験化学講座 13 表面・界面” (丸善 1993)
- ² J. T. Yates, Jr., and T. E. Madey, “VIBRATIONAL SPECTROSCOPY OF MOLECULES ON SURFACES” (Plenum press, New York, and London 1987)
- ³ R. F. Willis, “Springer Series in Chemical Physics Volume 15 Vibrational Spectroscopy of Adsorbates” (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1980)
- ⁴ K. Christmann, “Introduction to Surface Physical Chemistry” (Darmstadt : Steinkopff ; New York : Springer, 1991)
- ⁵ 澤田嗣夫, “表面分析技術選書 X線光電子分光法” 日本表面科学会編 (丸善 1998)
- ⁶ 社団法人 日本化学会, “化学総説 No.16 電子分光” (学会出版センター1977)
- ⁷ G. Ertl and J. Koppers, “Low Energy Electrons and Surface Chemistry” (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985)
- ⁸ 八木克道, “表面科学シリーズ3 表面の構造解析” (丸善 1998)
- ⁹ Y. J. Chabal, Surf. Sci. Rep. 8 (1988) 211.
- ¹⁰ Y. Matsumoto, Y. A. Gruzdkov, K. Watanabe, K. Sawabe, J. Chem. Phys. 105 (1996) 4775.

3 Pt(111)表面上におけるメタノールの吸着構造

3.1 はじめに

水素結合は、触媒化学、生物学を含む様々な分野で重要視されており、多くの興味を持たれている分子間相互作用である。これまで、遷移金属および貴金属表面上における水素結合に関する研究としては、水の吸着構造に関するものが数多くなされてきた[1]。その結果、水の吸着構造は、被覆率に応じて、単量体から2量体および3量体さらに固体の氷の構造へと変化することが知られている。しかも、単量体と2量体は、被覆率 0.18 MLのとき 25 KのPt(111)表面に共存し、40 Kで2量体は、水素結合を切って単量体になることがIRASによって明らかになっている[2]。また、Pd(111)表面では、水分子間の水素結合が水の表面拡散とクラスター形成に重要な役割を果たしている[3]。しかし、同じ分子間で水素結合を持ち得るメタノールの表面吸着構造についての研究例は、水と比較して少ない。

メタノール固体の結晶構造については、古くから研究されており、相と相があり、157 Kで から へ相転移することが知られている[4]。

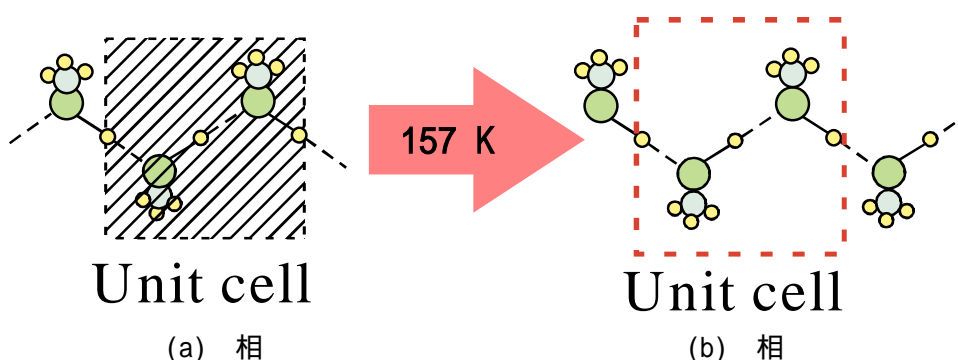


図 3.1 メタノール固体の結晶構造

図 3.1(a), (b)に 相と 相の構造を示す。 相の単位格子内には2つのメタ

3 Pt(111)表面上におけるメタノールの吸着構造

ノールが含まれており、1つのメタノールは紙面の奥側にあり、そのメチル基は、紙面から奥に向う方向に向いており、もう1つのメタノールは、紙面の手前にあり、そのメチル基は、紙面から手前に向う方向に向いている。相でも、その単位格子内には2つのメタノールが含まれているが、層とは異なり、各々のメタノールのメチル基は、同じ方向に配列している。

一方、メタノールを多結晶Pt表面に80 Kで多層に吸着させると、アモルファス的な構造が相へ120 Kで相転移することが報告されている[5]。しかし、表面と相互作用している第1層目のメタノールの吸着構造は、実験的に明らかにされていない。すなわち、第1層目のメタノールは相に似た1次元鎖状構造をとっているため、O-H基がほぼ表面に平行に配置し、その伸縮振動の観測が困難であると考えられてきた。

Pt(111)表面上でのメタノールと反応を議論するためには、メタノールの吸着構造を明らかにすることが非常に重要である。この章では、Pt(111)表面での第1層にあるメタノールの吸着構造を明らかにするためにおこなったIRASを中心にした研究結果について述べる。

3.2 実験

実験装置と実験手法については、第2章で詳しく述べたのでここでは本章における実験に関する最低限ことについて示す。本章の実験においては、すべて循環型ヘリウム冷凍機を用いてPt結晶を冷却しておこなった。メタノールは、バリアブル・リークバルブで真空槽に導入して、下層にあるPt結晶表面に吸着させた。

TPD測定では、真空槽の上層へ結晶を移動させ、QMSの方にPt結晶表面を向けて測定した。昇温速度は1 K/secで脱離してくる各々の分子はQMSにより検出された。

IRAS測定では、赤外光をフッ化バリウム(BaF_2 、低波数側の透過限界: $900 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$)結晶の窓を介して超高真空中のPt結晶表面に(入射角 ~ 85 度)入射させた。赤外光源は、炭化ケイ素(SiC)を棒状に焼結させたグローバを用いた。赤外光の検出には、液体窒素で冷却した水銀・カドミウム・テルル(MCT)を受光素子とした検出器を用いた。この章で見られる吸光度スペクトルは、上記の条件のもとで測定した波数範囲 $500 \sim 4500 \text{ cm}^{-1}$ のスペクトルを3900回積算し、平均したものであり、分解能 4 cm^{-1} で測定を行った結果である。参照スペクトルとしては、清浄Pt(111)表面から得られたスペクトルを用いた。また、表面温度依存性については、望みの温度まで上昇させた後、30 Kまで冷却してスペクトルを測定した。

3.3 結果および考察

3.3.1 メタノールの吸着状態

図 3.2 は、清浄Pt(111)表面に 30 Kでメタノールを吸着させ、その暴露量変化に対するメタノール(CH_3OH , $m/e=31$)のTPD測定結果を示している。この実験で得られた脱離スペクトルは、これまで報告されている結果とよく一致している [5、6、7]。メタノールを 1.3 Lの露出した場合のTPD結果には、177 Kと 144 Kに脱離ピークが観測された。後者の脱離ピークは、メタノールの露出量の増加に伴い強くなると共にピーク温度も低温にシフトし、露出量が 10.0 Lの場合にはピーク温度は 140 Kとなった。このような露出量依存性から 1.3 Lで観測された 174 Kと 144 Kの脱離ピークは、それぞれ第 1 層と多層に吸着したメタノールの脱離によるものと推定した。すなわち、1.3 Lのメタノール露出量で、第 1 層はすでに飽和して、第 2 層にもメタノールが吸着し始めていることを示している。Readheadモデル[8]を用いて、第 1 層のメタノールの吸着エネルギーを推定した。頻度因子を 10^{13} 、第 1 層のメタノール脱離過程は被覆率に対して一次の脱離過程であると仮定すると、吸着エネルギーは 0.48 eV(11.07 kcal/mol)。

XPS O1s スペクトルの露出量依存性が図 3.3 に示されている。これらのスペクトルと Pt(111)-(2x2)0 から得られるスペクトルの積分強度の比較から 30 KのPt(111)表面を 1.3 Lのメタノールを露出した時のメタノールの被覆率は、0.80 ML と見積もられた。

3 Pt(111)表面上におけるメタノールの吸着構造

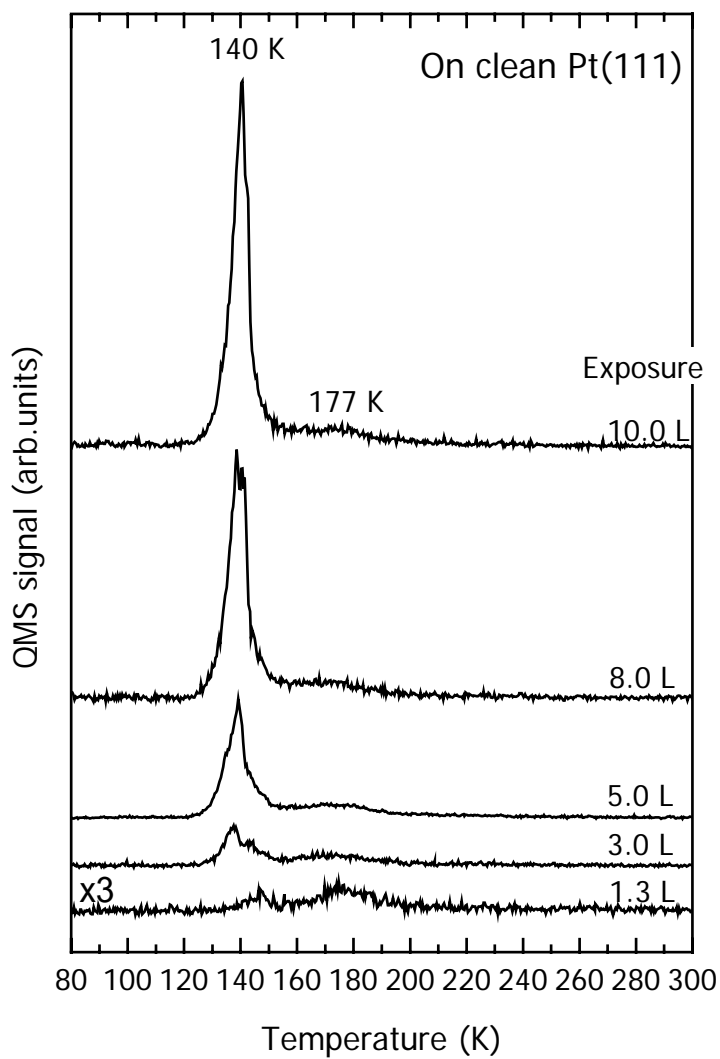


図 3.2 清浄 Pt(111)表面上に吸着したメタノールの露出量の関数として測定した TPD 結果。メタノール露出は、表面温度 30 K でおこなった。検出質量は、31 で、昇温速度は、1 K/sec である。

3 Pt(111)表面上におけるメタノールの吸着構造

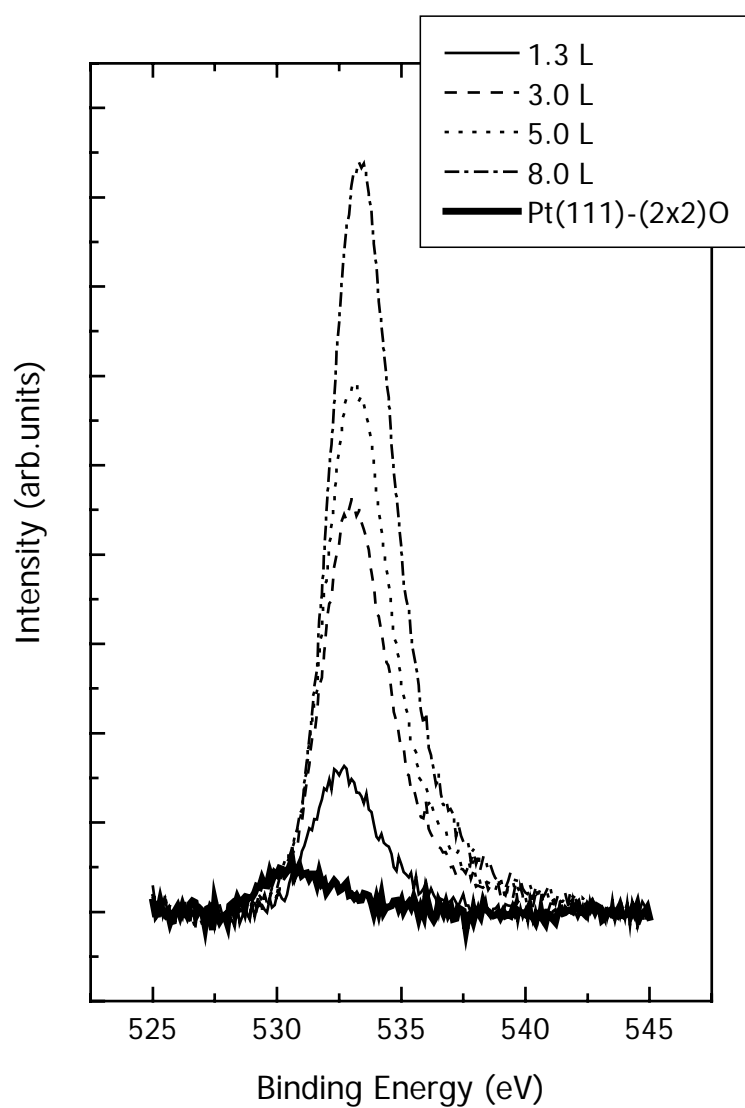


図 3.3 清浄 Pt(111)表面上に吸着したメタノールの露出量の関数として測定した XPS O1s スペクトル。メタノール露出は、表面温度 30 K でおこなった。

3.3.2 メタノール吸着構造

Pt(111)清浄表面に 30 Kでメタノールを 0.80 ML吸着させて、その後の温度変化に対する IRAS変化が図 3.4 に示されている。加熱時の昇温速度は、1 K/sで一定にした。メタノール吸着直後の 30 Kでは、 3308 cm^{-1} にブロードなピークが観測され、またこれと比較してシャープなピークが、 2977 、 2942 、 2807 、 2825 cm^{-1} に観測された。前者のブロードなピークは、メタノールのO-H伸縮振動領域に、後者の四つは、メタノールのメチル基のC-H伸縮振動領域にある。これらのピークは、温度変化に対して、次のような特徴的な変化を示した。

吸着直後にO-H伸縮振動領域に観測されたピークは、Pt(111)表面に吸着したメタノールのO-H伸縮振動、 (OH) に帰属される[5, 6]。この吸収ピークは、130 Kに昇温するとピークが鋭くなる。また同時に 3197 cm^{-1} に新たにピークが観測された。吸着直後のピークの広がりは、低温でPt(111)表面にメタノールを吸着させたため、不均一なアモルファス的な吸着構造をとっているためと推察される。気相中で観測されるフリーなO-Hの振動数は、 3650 cm^{-1} である。これと比較して、吸着直後に観測される吸収ピークの波数は、 300 cm^{-1} ほど低い。したがって、図 3.4 の吸着直後に観測される不均一なアモルファス的な吸着構造をとるメタノールは互いに水素結合をしていると考えられる。130 Kに昇温するとピークが鋭くなり、 3197 、 3308 cm^{-1} の2つのピークに分裂するのは、アモルファスであった吸着構造から何らかの規則的な吸着構造に変化することを反映している。

このような (OH) バンドの温度変化は、白金多結晶表面でも観測している[5]。メタノール結晶のO-H伸縮振動の波数と観測された二つのピークの波数が一致することから、昇温によって、図 3.5 に示すようなメタノール結晶に似た鎖状構造が形成されたと考えられる。この構造では、メタノール鎖状構造の単位格子内に二分子のメタノールが存在するので、この間の相互作用によってO-H伸縮振動は次の二つに分裂する。すなわち、図 3.6 に示すように二つのO-Hが同位相で伸縮する振動モード $\nu_{\text{ip}}(\text{OH})$ と位相がずれて振動するモード $\nu_{\text{op}}(\text{OH})$ である[9]。Peremansらが観測した2つのモードの波数を図中に示した[5]。したがって、図 3.4 の 130 Kで観測された 3197 cm^{-1} 及び 3308 cm^{-1} のピークは、それぞれ鎖状

3 Pt(111)表面上におけるメタノールの吸着構造

構造由来の二つのO-H伸縮振動モード、 $\nu_{ip}(OH)$ 、 $\nu_{op}(OH)$ に帰属することができる。

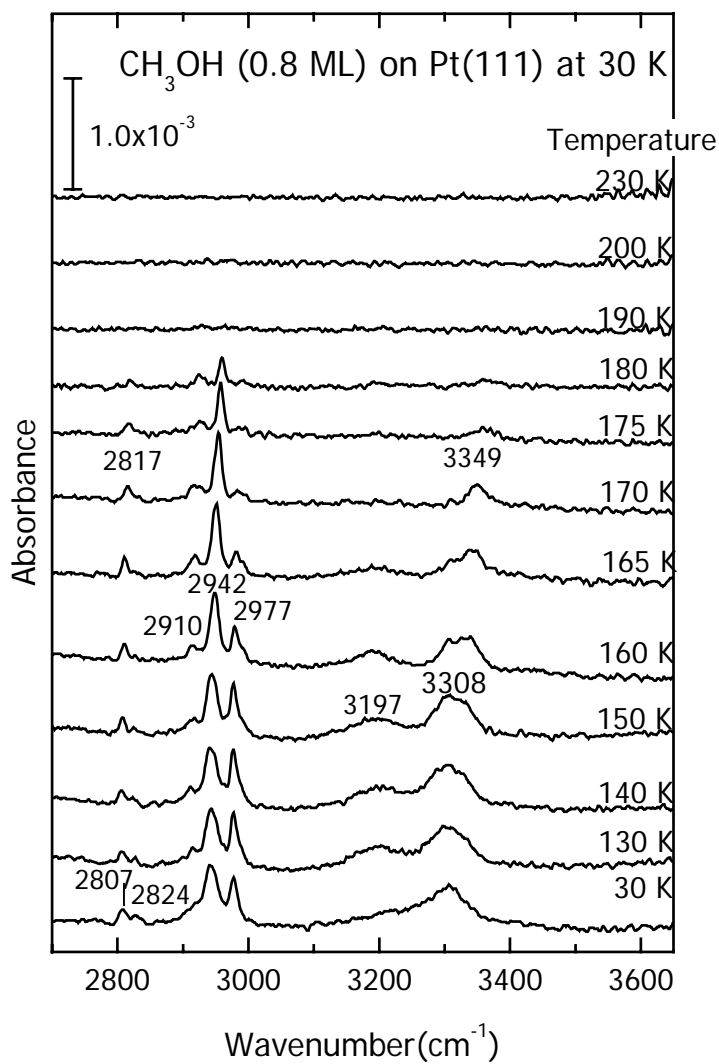


図 3.4 Pt(111)表面に吸着したメタノール温度変化に対する IRA スペクトル。メタノールの露出は、30 K でおこなった。メタノール露出量は 1.3 L である。測定は 30 K でおこなった。

3 Pt(111)表面上におけるメタノールの吸着構造

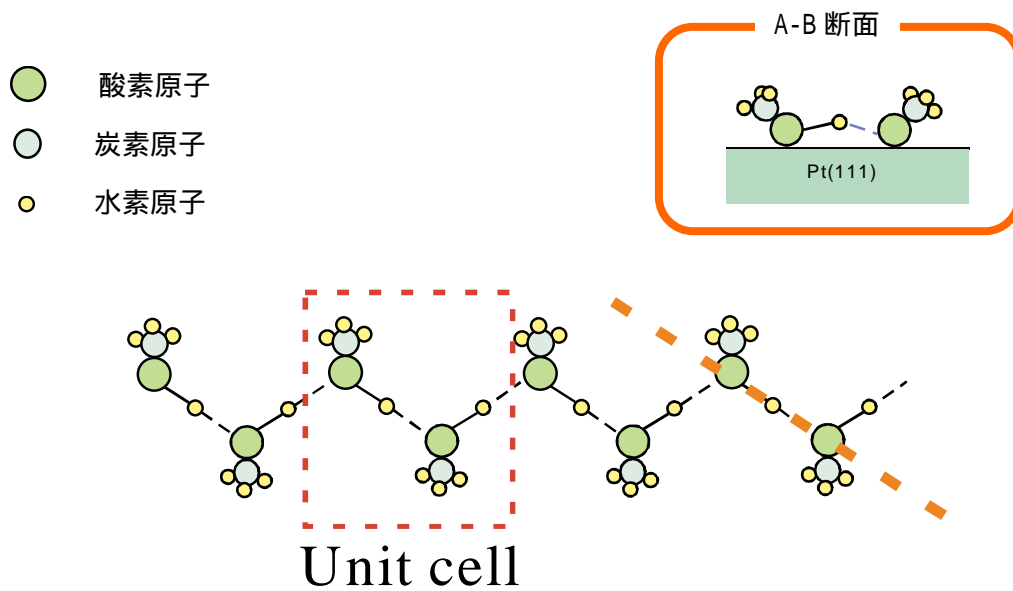


図 3.5 Pt(111)表面における理想的なメタノール鎖状構造[5]

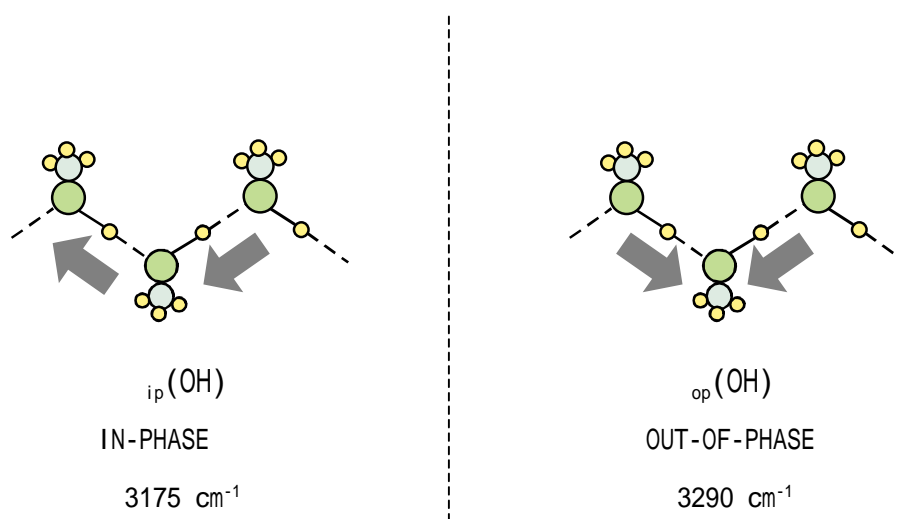


図 3.6 水素結合によって結ばれたメタノール鎖状構造における二つの O-H 伸縮振動モード[9].

3 Pt(111)表面上におけるメタノールの吸着構造

Peremans らは、多層に吸着したメタノールの構造変化を対象として研究をおこなった。したがって、多層膜中のメタノールがバルク結晶内と同様な構造をもつと解釈するのは妥当である。彼らは、多層に吸着したメタノールの脱離温度である 140 K 以上では O-H 伸縮振動モードに由来するピークは観測できなかった。これは、第 1 層のメタノールの O-H 伸縮振動が表面に対して平行に近い状態になっているためと Peremans らは推測した。これに対して本研究では、図 3.4 に見られるように 140 K 以上でも (OH)バンドが観測されており、これは本研究における検出感度が十分に高いためであると考えられる。多層に吸着したメタノールの脱離温度付近の 130 -150 K の温度範囲において 2 つの (OH)バンドを含む IRA スペクトルは、顕著な変化を示さなかった。これらの結果は、Pt(111)表面に 30 K で吸着した第 1 層のメタノールは乱雑な吸着構造から 130 K への昇温により 1 次元鎖状構造を形成し、この鎖状構造が 150 K まで安定であることを示している。

次にメチル基の C-H 伸縮振動領域スペクトルの温度変化について述べる。対称伸縮振動 $\nu_s(\text{CH}_3)$ と非対称伸縮振動 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ にそれぞれ異なった温度に対する IRA スペクトル変化を観測した。吸着直後に観測された 2807、2824、2910、2942、2977 cm^{-1} のピークは、130 K に昇温すると吸着直後と比較してシャープになった。これもメタノールの不均一な吸着構造からより均一な吸着構造への変化を反映していると考えられる。

2910、2942、2977 cm^{-1} のピークは、メチル基の変角振動の倍音と対称伸縮振動間のフェルミ共鳴、メタノールの鏡映面に垂直な遷移双極子モーメントをもつ非対称伸縮振動 $\nu_{as}(\text{CH}_3)A''$ と鏡映面内に遷移双極子モーメントを持つ $\nu_{as}(\text{CH}_3)A'$ と帰属した[4]。図 3.7 にメチル基の振動モードを示す。2807、2824 cm^{-1} のピークを対称伸縮振動 $\nu_s(\text{CH}_3)$ と帰属した。二つに分裂しているのは、吸着直後でも不均一ではあるものの鎖状構造に近いメタノールが表面に存在していることに起因する。なぜならば、鎖状構造が完全に崩壊する 170 K で 2807、2824 cm^{-1} の二つのピークは消えて、2817 cm^{-1} にピークが観測されるからである。O-H 伸縮振動でも吸着直後に低波数側に裾を引いていることから、30 K でも吸着直後は、完全なアモルファス状ではなく、鎖状構造に近い吸着構造であることを反映している。

しかし、160 K以上に昇温すると、この鎖状構造に由来する二つの (OH)バンドに明確な変化を観測することができた。図 3.4 の 160 Kでのスペクトルでは、 $\nu_{op}(\text{OH})$ の高波数側に新たな成分があらわれ、170 Kで 3349 cm^{-1} のピークのみが観測されている。これは、150 Kまで安定であった第 1 層のメタノール鎖状構造が、脱離温度に近づくに伴い崩壊していることを示している。すなわち、メタノールの熱運動が活発になるにつれて鎖状構造が乱れ、メタノール間の水素結合が切れることによって縮退が解けて、 $\nu_{op}(\text{OH})$ の高波数側にピークが 1 つ残存したと解釈される。この脱離温度付近のメタノール吸着構造の変化は、メチル基の C-H伸縮振動バンドの変化にも反映されている。 $\nu_{as}(\text{CH}_3)\text{A}$ は、鎖状構造の崩壊がはじまる 160 K以上になると $\nu_{as}(\text{CH}_3)\text{A}''$ と比較してその強度が減少した。これは、被覆率の減少を反映しているわけではない。なぜならば、もし被覆率を反映しているのであれば、 $\nu_{as}(\text{CH}_3)\text{A}$ だけでなく $\nu_{as}(\text{CH}_3)\text{A}''$ も同じように減少するはずだからである。したがって、これらバンド強度変化は、鎖状構造の崩壊後のメタノール吸着構造を反映しているものと考えられる。

メタノール鎖状構造が保たれている 130-150 Kで $\nu_{as}(\text{CH}_3)\text{A}$ と $\nu_{as}(\text{CH}_3)\text{A}''$ が同時に観測されていることは、メタノールの鏡映面が、表面方向に表面に垂直ではなく、倒れていることを示している。150 K以上での $\nu_{as}(\text{CH}_3)\text{A}$ の急速な減少は、鎖状構造崩壊に伴いメタノールの鏡映面がさらに倒れることによると考えられる。図 3.8 にその様子が示されている。第 2 章で述べたように金属表面での赤外吸収における表面選択則により、吸収は遷移双極子モーメントの表面垂直成分の大きさに比例する。メタノールの鏡映面が表面方向に倒れることにより $\nu_{as}(\text{CH}_3)\text{A}''$ の表面垂直成分は大きくなり、逆に $\nu_{as}(\text{CH}_3)\text{A}$ の表面垂直成分は小さくなる。このように $\nu_{as}(\text{CH}_3)\text{A}$ バンド強度の減少は、メタノール鎖状構造の崩壊に伴いメタノールの分子面がさらに表面方向に傾いていくと理解することができる。

3 Pt(111)表面上におけるメタノールの吸着構造

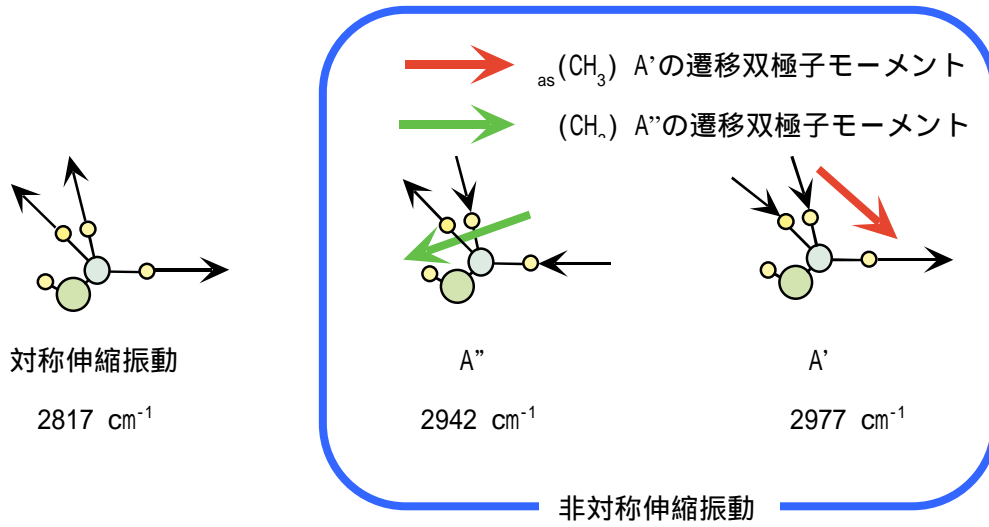


図 3.7 メタノールのメチル基の振動モード

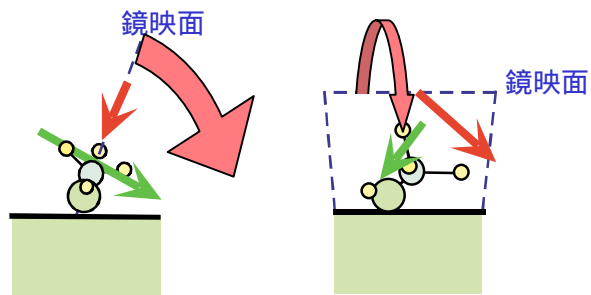


図 3.8 メタノールの鏡映面の変化

次にC-O伸縮振動モードに由来する吸収バンドの温度依存性について述べる。メタノールのC-O伸縮振動は、他の振動モードに比べて大きな吸収強度を持つことが知られている。図3.9に温度変化に対するC-O伸縮振動領域のIRスペクトル変化を示す。実験条件は、図3.4と同じである。吸着直後に997、1020、1120 cm^{-1} にピークが観測された。997、1020 cm^{-1} のピークは、やはりメタノールが鎖状構造に近い構造で吸着しているために生じた二つに分裂したC-O伸縮振動に帰属される[10]。また、1120 cm^{-1} のピークは、メタノールのメチル基の横揺れ振動 (CH_3)に帰属される[9]。

130 Kでメタノールの鎖状構造が完成すると、不均一性が減少することによりこれらのピークの線幅が減少した。このとき、981 cm^{-1} のピークが成長するのが観測された。この981 cm^{-1} のピークは、温度が150 K以上では温度上昇に伴い強度を強め、175 K以上になると逆に強度を弱めつつ、190 Kで消失した。一方、吸着直後から観測されている997と1020 cm^{-1} の二つの(CO)バンドは150 Kまで顕著な変化を示さなかった。このことは、二つの(CO)がメタノール鎖状構造由来の分裂ピークであることと矛盾しない。

1020 cm^{-1} のピークは、鎖状構造が崩壊する170 Kでも観測された。さらに150 Kの場合と比較して、ピークはシャープになり、その強度は165 Kまで増加しつづけた。このピークの150 K以上での振る舞いは、981 cm^{-1} のバンドの振る舞いと似ている。したがって、150 K以上の温度での981、1020 cm^{-1} のピークは、メタノール鎖状構造由来の分裂ピークではなく、鎖状構造崩壊後のメタノール吸着構造を反映していると考えられる。981、1020 cm^{-1} の強度が強くなり始める温度が、第1層のメタノールが脱離し始める温度である。したがって、Pt(111)表面のメタノール被覆率は温度上昇に伴い低下するはずである。そこで、150 K以上の温度での981、1020 cm^{-1} はPt(111)表面に二量体で吸着しているメタノールによるものと考えた。近年、Buckら[10]により、気相でのメタノールクラスターにおける(CO)バンドのクラスターサイズ依存性が測定された。彼らの実験によれば、メタノールの二量体の場合(CO)バンドが分裂し、その分裂幅は25 cm^{-1} であることが報告されている。しかし、本研究で観測された分裂幅は39 cm^{-1} とBuckらの報告よりも大きい。表面におけるメタノール二量体構造が気相中とは必ずしも同じではなく、表面との相互作用も影響しているためではないか

と思われる。

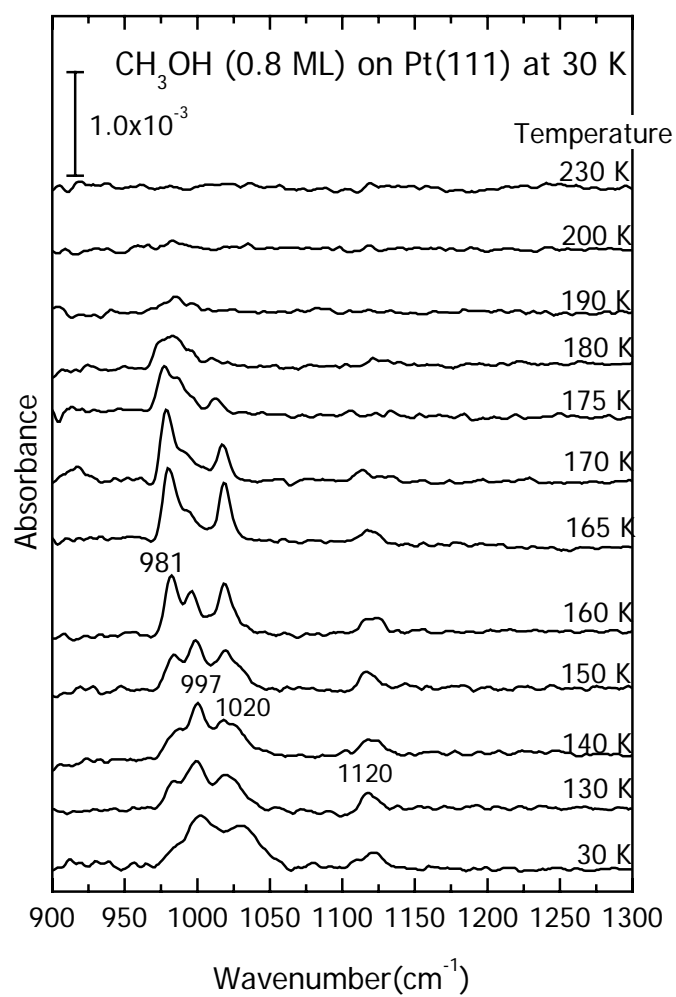


図 3.9 Pt(111)表面に吸着したメタノール温度変化に対する CO 伸縮振動領域の IRA スペクトル。メタノールの露出は、30 K でおこなった。メタノール露出量は 1.3 L である。測定は 30 K でおこなった。

3.4 まとめ

Pt(111)表面の第1層のメタノール吸着状態及びその構造がどのように表面温度に依存するかを TPD と IRAS を用いて研究をおこなった。得られた IRAS スペクトルを解析した結果、第1層のメタノールも、多層のメタノールの構造と同じように 130-150 K の温度領域において、1次元鎖状構造で吸着している可能性が高いことがわかった。この第1層目のメタノール鎖状構造は、多層のメタノールが脱離する温度以上でメタノール間の水素結合が切れて崩壊する。さらに鎖状構造崩壊後に脱離せずに表面に残っているメタノールの吸着構造は、メタノールの二量体である可能性が高いと考えられる。また、2量体では1次元鎖状構造をとるメタノールに比べてその分子面がより表面方向に傾いて、メタノールが吸着していると推測した。

しかし、ここで述べたメタノール吸着構造とその温度変化は、あくまでもメタノール結晶中の構造からの類推であり、これをさらに確認するためには走査トンネル顕微鏡 (STM) などによる実空間観測が必要である。

参考文献

- ¹ M. A. Henderson, Surf. Sci. Rep. 46 (2002) 1.
- ² H. Ogasawara, J. Yoshinobu, M. Kawai, J. Chem. Phys 111 (1999) 7003.
- ³ T. Mitsui, M. K. Rose, E. Fomin, D. F. Ogletree, M. Salmeron, Science 297 (2002) 1850.
- ⁴ M. Falk, E. Whalley, J. Chem. Phys. 34 (1961) 1554.
- ⁵ A. Peremans, F. Maseri, J. Darville, J. -M. Gilles, Surf. Sci. 227 (1990) 73.
- ⁶ B. A. Sexton, Surf. Sci. 102 (1981) 271.
- ⁷ B. A. Sexton, K. D. Rendulic, A. E. Hughes, Surf. Sci. 121 (1982) 181.
- ⁸ G. Attard, C. Barnes, "Surfaces" (Oxford University, Oxford New York Toronto, 1998)
- ⁹ R. J. Jakobsen, J. W. Brasch, Y. Mikawa, J. Mol. Struct. 1 (1967) 309.
- ¹⁰ U. Buck, F. Huisken, Chem. Rev. 100 (2000) 3863.

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上における

メタノール酸化反応中間体

4.1 はじめに

メタノールは、もっとも単純なアルコールであり、分子内に三つの異なる化学結合(C-H, C-O, O-H)を含んでいる。したがって、メタノールは金属表面での化学結合の選択活性研究の対象としてたいへん適している。一方、メタノール表面化学は、燃料電池の開発などの応用分野においても重要である。メタノールを用いた燃料電池における主要な障害は、白金電極上でメタノールから生成される一酸化炭素(CO)による被毒である[1]。実用的なCO耐性電極の開発には、共吸着種の反応への影響および金属表面とメタノールの反応機構のより詳細な理解が要求される。したがって、学術、応用の両面の観点から金属表面上のメタノール反応機構の解明は重要である。

遷移金属表面におけるアルコールの化学反応は、金属の種類及びそれらの表面構造に依存するが、幾つかの反応上の特徴が過去の研究から明らかにされている[2]。例えば、白金族金属の表面におけるアルコール分解過程における反応中間体として、アルコキシド(アルコールのO-H基の水素を金属に置換したもの)、アルデヒド(C-Oに水素原子を少なくとも1個もつカルボニル化合物)の生成を伴っている。アルデヒドの吸着構造には、二つのタイプがある。それは、炭素と酸素原子を介して表面に結合している²(C,O)構造と酸素原子のみを介して結合する¹(C,O)構造である。もし表面が酸素原子に覆われているのであれば、アルコキシドと¹(C,O)構造のアルデヒドは、清浄表面のそれらよりも安定である。さらに、酸素原子被覆表面においてはカーボネイトも生成される。

清浄及び酸素原子被覆Pt(111)表面上におけるメタノールの分解・酸化は、電子エネルギー損失分光(HREELS)[3]、赤外線反射吸収分光(IRAS)[4,5,6]、X線光電

4 Pt(111)-(2×2)0 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

子分光 (XPS) [7]、紫外線光電子分光 (UPS) [5,7]、二次イオン質量分析器 (SIMS) [8]、及び昇温脱離 (TPD) [3,4,7,8] などの数多くの手法により調べられている。Sexton [3] は、酸素原子被覆 Pt(111) 表面において、メトキシ (CH_3O) が安定に存在することを HREELS により観測した。このような数多くの研究にもかかわらず、ホルムアルデヒド (H_2CO) の生成は、これまで検出されてはいない。一方、Masei とその共同研究者たち [9] は、酸素原子被覆 Pt(110) 表面において単層に吸着したメタノールの 35% がホルムアルデヒドに酸化されることを見出した。彼らは、Pt(111) 表面ではホルムアルデヒドの脱水素化は Pt(110) 表面のそれと比較して反応性が高いため、ホルムアルデヒドは、Pt(111) 表面でそれが生成されたときは急速に分解されるとした。しかし、何故そのようなようになるのか、また何が Pt(111) 表面でのホルムアルデヒドの急速な分解の原因なのかは、明らかになっていない。

この章では、IRAS と TPD を用いて Pt(111)-(2×2)0 表面でのメタノール酸化反応を研究した結果について記述する。この研究により、Pt(111)-(2×2)0 表面でのメタノール酸化反応においてホルムアルデヒドが反応中間体として安定に存在することが、はじめて明らかにされた。これは、清浄 Pt(111) 表面において、反応中間体が観測されないと解釈されたこれまでの研究と正反対の事実である。さらに、メタノール分解生成物である CO 吸着種が、表面でのホルムアルデヒドの安定性を支配していることを発見した。それゆえに、CO はメタノール酸化反応の阻害だけでなく、反応中間体を不安定化させていることがこの研究により明らかになった。

4.2 実験

メタノール(CH₃OH, Wako 99.8%)および重水素化メタノール(CD₃OD, Wako 99.8%)はバリアブル・リークバルブを用いて真空槽に導入し、また、酸素分子は、ドーサーまたはパルス・ドーサーを用いてPt(111)表面に吸着させた。酸素をバリアブル・リークバルブで導入すると、残留ガスのCO及びCO₂が増加するので、これを避ける目的でパルス・ドーサーを用いた。これにより実験中の真空度を2.0×10⁻¹⁰ Torrに保つことができた。

Pt(111)表面は、第2章で示した処理にしたがって清浄化させた。表面の清浄さは、XPSによって汚染物質を、LEEDによってPt(111)の表面構造を確認することによっておこなった。Pt(111)-(2×2)O表面は、この清浄Pt(111)表面に表面温度100 K以下でドーサーまたはパルス・ドーサーを用いて酸素分子を飽和吸着させた後に300 Kに昇温することによって形成した。

TPD測定は、真空槽の上層でQMSの方にPt結晶表面を向けて、結晶温度を一定の速度、3 K/secで昇温させながら、QMSにより脱離してくる各々の分子を検出した。

IRAS測定は、赤外光をフッ化バリウム(BaF₂, 低波数側の透過限界:900~1000 cm⁻¹)結晶の窓を介して超高真空中のPt結晶表面に(入射角~85度)入射させておこなった。赤外光源は、炭化ケイ素(SiC)を棒状に焼結させたグローバを用いた。赤外光の検出は、液体窒素で冷却した水銀・カドミウム・テルル(MCT)を受光素子とした検出器を用いた。この章で見られる吸光度スペクトルは、上記の条件のもとで測定した波数範囲500~4500cm⁻¹のスペクトルを3900回積算し、平均したものであり、分解能4cm⁻¹で測定を行った結果である。参照スペクトルとしては、測定温度のPt(111)-(2×2)O表面から得られたスペクトルを用いた。また、表面温度の変化に対するスペクトルは、望みの温度まで上昇させた後、30 Kまで冷却して測定した。

X線光電子分光(XPS)測定は、酸素原子(O_(a)),メタノール(CH₃OH)および一酸化炭素(CO)の被覆率を見積もるためにおこなった。X線源としてMg K線(エネルギー1253.6 eV)を用いた。このMg K線の照射により発生した光電子をパスエ

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

エネルギー, 117.1 eVに設定した半球型アナライザーで測定した。 $O_{(a)}$, CH_3OH , CO の被覆率は、上記の条件で測定した $O\ 1s$ の光電子スペクトルの積分強度比から見積もった。このとき、0.25 MLの酸素原子が吸着したPt(111)-(2×2)O表面から得られる $O\ 1s$ の光電子スペクトルの積分強度を被覆率決定の際の基準とした。

4.3 結果および考察

4.3.1 Pt(111)-(2×2)0 表面上におけるメタノールの吸着状態

図 4.1 は、Pt(111)-(2×2)0表面へのメタノールの露出量変化に対するメタノール (CH₃OH, m/e=31)のTPD測定結果を示している。この実験で得られた脱離曲線の特徴は、これまで報告されたものと一致した[3,4,7,8]。メタノールの露出量が 0.1 L のとき、210 K 付近に脱離ピークが観測された。このピークは、メタノールの露出量が増えるに伴い、190 K にシフトし、そして、その強度は、1.3 L の露出量で飽和した。130 K の脱離ピークは、露出量が 1.3 L 以上のときに観測された。190 K と 130 K の脱離ピークは、それぞれ、Pt(111)-(2×2)0表面に第一層と多層で吸着したメタノールからの脱離によるものである。これから、1.3 L のメタノール露出量でPt(111)-(2×2)0表面に吸着する第一層のメタノールが飽和することがわかる。

メタノールの被覆率は、XPS により測定される酸素原子が 0.25 ML 吸着した Pt(111)-(2×2)0 表面からの O1s の積分強度を比較することによって求めた。この方法で得られたメタノールの第一層飽和被覆率は、0.5 ML であった。

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

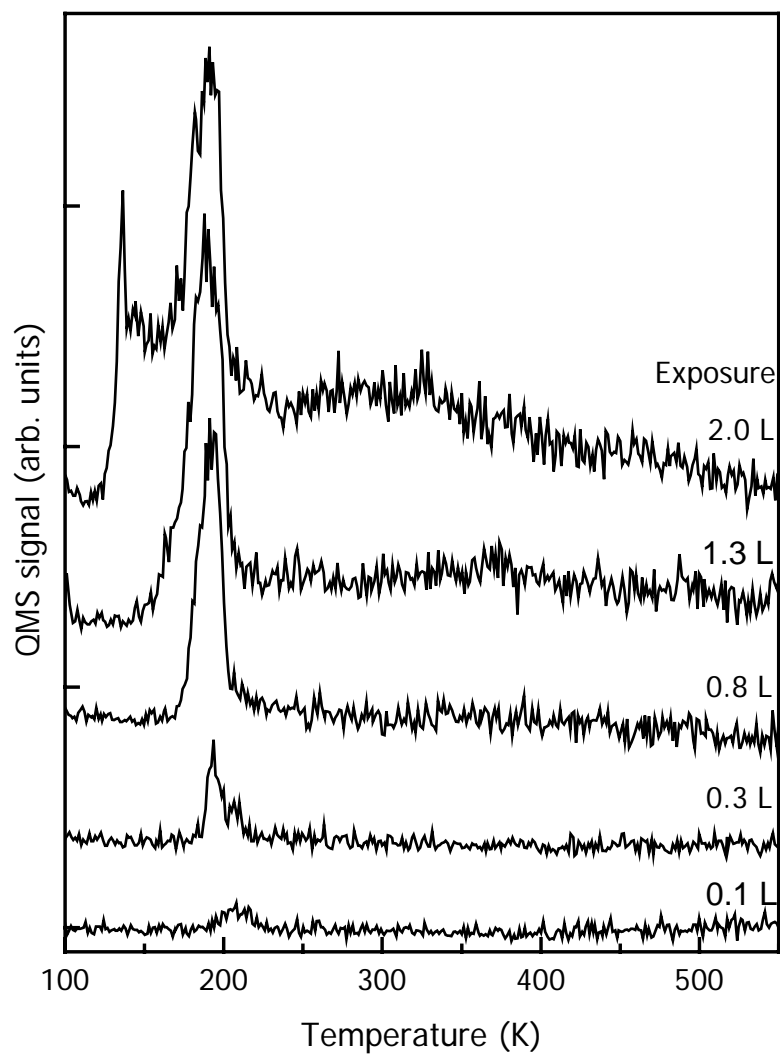


図 4.1 Pt(111)-(2×2)O 表面上に吸着したメタノールの被覆率の関数として測定した昇温脱離スペクトル。メタノール露出は、表面温度 40 K でおこなった。検出質量は、31 で、昇温速度は、3.0 K/s で測定した。500 K を中心とした広い温度領域に広がったの脱離ピークは、結晶ホルダーからの脱離である。

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

さらに、メタノールの吸着状態に関する知見を得るためにIRAスペクトルを測定した。図 4.2(A)と 2(B)にメタノール(CH₃OH)及び重水素化メタノール(CD₃OD)の露出量変化に対するIRAスペクトルが示されている。メタノールは、30 KでPt(111)表面に露出した。図 4.2(A)に見られるように、少ないメタノール露出量(0.1 L)においてさえも、1000, 1460, 2950 cm⁻¹付近に吸収ピークが確認された。これらの吸収ピークは、それぞれメタノールのC-O伸縮振動 (CO)、CH₃変角振動 (CH₃)、C-H伸縮振動 (CH₃)に帰属される。C-O伸縮振動領域には、977、990、1015 cm⁻¹に3つのピークが観測されている。これら振動周波数は、第3章でみられたメタノール鎖状構造の分裂ピーク(997、1020 cm⁻¹)と2量体の分裂ピーク(981、1020 cm⁻¹)に近い。したがって、低被覆率のメタノールは鎖状構造に近い吸着構造にあると考えられる。また、被覆率の増加するに伴い顕著になる1047 cm⁻¹の吸収ピークは、相のメタノール (CO)に近い波数であるが、このピークよりも吸収強度の強い1029 cm⁻¹の吸収ピークは観測されなかった。したがって、1047 cm⁻¹の吸収ピークはアモルファス構造のメタノール (CO)と帰属されると推測される[10]。 (CH₃)、 (CH₃)は、メタノールの被覆率の増加に伴い、成長してゆくが、顕著なピークシフトは観測されなかった。一方、メタノール露出量が0.3 Lのときに3500 cm⁻¹に現れるO-H伸縮振動 (OH)は、メタノール露出量の増加に伴い、低波数側に3305 cm⁻¹までシフトすると共にピーク幅が広がっていった。メタノールの露出量が2.0 Lになると、その吸収波数は、アモルファス構造のメタノールのそれに近い値を示した。したがって、低被覆率のメタノールでは、鎖状構造に近い構造が支配的であるが、被覆率が増してゆくとアモルファス構造が支配的になると考えられる。被覆率の範囲全体にわたり、CH対称伸縮振動領域に対称伸縮振動、_a(CH₃)に加えて、2つの非対称伸縮振動_{as}(CH₃)、および_s(CH₃)とメチル基の変角振動の第一倍音2_s(CH₃)間のフェルミ共鳴によりスペクトルの分裂が起おこり、合わせて4つのピークを確認した。また、_a(CH₃)だけでなく2つの_{as}(CH₃) (A とA'')が観測されていることから、メタノールのメチル基がPt(111)表面に対して垂直方向から傾いていることがわかる。図 4.2(B)に見られるように基本的に似た特徴が、Pt(111)-(2×2)O表面に吸着した重水素化メタノールにも現れた。これらの吸収ピークの帰属は、表 4.1に要約した。

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

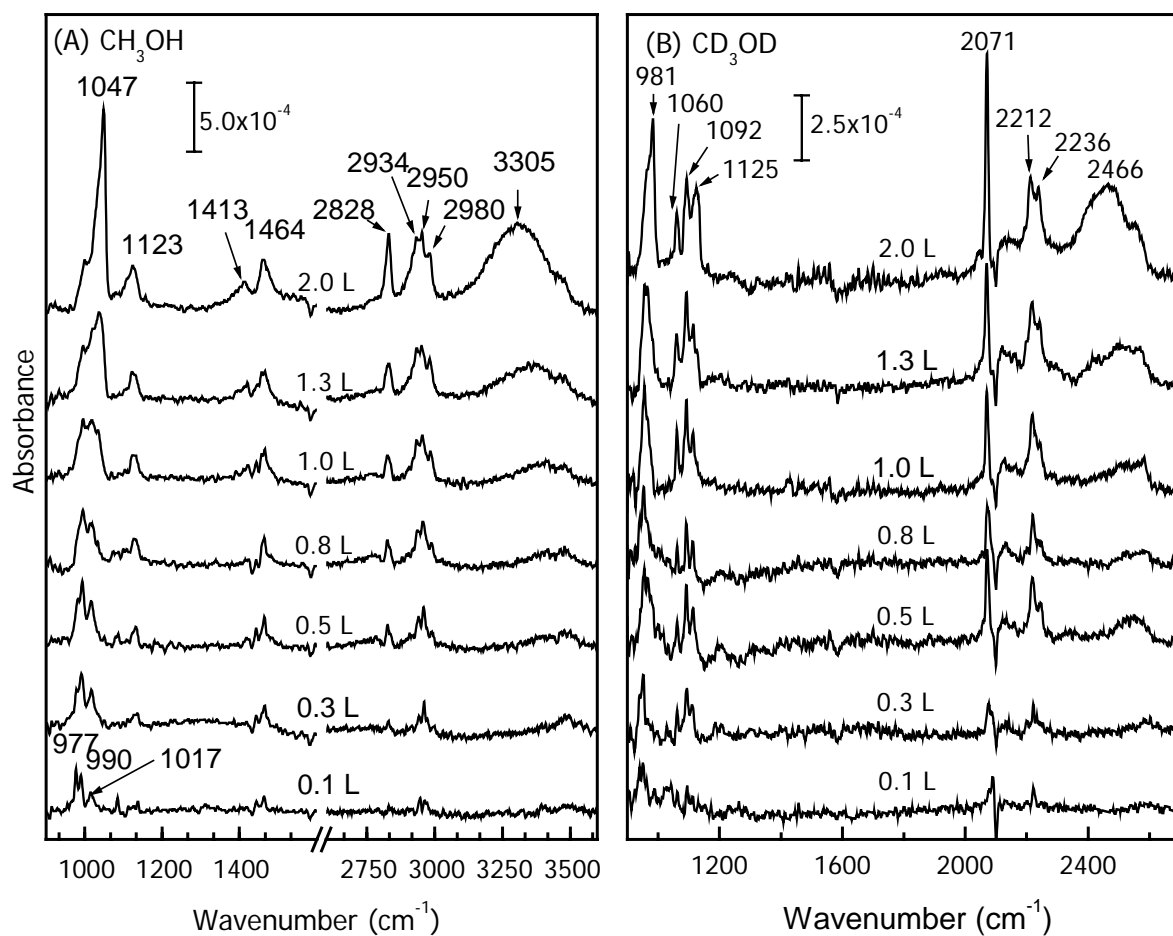


図 4.2 Pt(111)-(2×2)O表面上に吸着したメタノールの被覆率の関数として測定したIRAスペクトル。(A)は、 CH_3OH 、(B)は、 CD_3OD を示している。メタノール露出は、表面温度 30 K でおこなった。

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

表 4.1 Pt(111)-(2×2)O 表面におけるメタノールと反応中間体の振動モードの帰属と振動周波数^a

Mode ^b	CH ₃ OH (phase) ^c	CH ₃ OH	CH ₃ O	η ¹ (O)-H ₂ CO	HCOO	CD ₃ OD (phase) ^b	CD ₃ OD	CD ₃ O	η ¹ (O)-D ₂ CO
v(CO)	1029 1046	1047	1004	1627	1324	968	981	952	1600
ρ(CH ₃)	1162	1123				862			
δ(CH ₃)	1426 1445 1458	1413 1464	1457			1064 1116	1060 1125		
v _s (CH ₃)	2829	2828	2801			1080 2075	1092 2071	2037	
v _{as} (CH ₃)	2912 2955 2982	2934 2950 2980	2902			2212 2240	2212 2236	2187	
v(OH)	3187 3284	3305				2361 2432	2466		

^a 単位 : cm⁻¹、^b 重水素化メタノールの場合、HはDに置き換わる。^c 参考文献 [10]

4.3.2 メタノール飽和吸着表面での酸化反応

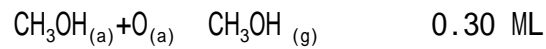
図 4.3 は、メタノールが飽和吸着したPt(111)-(2×2)O表面から得られたメタノール(CH₃OH、m/e=31.0)、水(H₂O、m/e=18.0)、一酸化炭素(CO、m/e=28.0)、二酸化炭素(CO₂、m/e=28.0)のTPDの結果を示している。このTPDの結果は、これまでに報告されているものと一致した[3]。水の脱離は 170 Kから観測されはじめた。これは、メタノールの分解により生成された水素原子が前吸着させてあった酸素原子と反応して水を生成し、これが 170 Kでこの表面から脱離すると解釈される。したがって、メタノールの分解は 170 K付近で生じているものと推測される。また、メタノールの脱離が 190 Kで観測された。このときCOのTPD結果においても、190 Kで脱離ピークが観測された。これは、QMSのイオン化室内におけるメタノール分子の解離・イオン化により生成されたCOである。COは、高温領域である 450-550 Kでもこの表面から脱離した。このCOの脱離は、Pt(111) 清浄表面にCOを吸着させた時に得られる結果と一致した。一方、前吸着させてあった酸素原子とメタノールの分解により生成されるCOが、反応して生成されるはずのCO₂は観測されなかった。これらの実験結果は、前吸着させた酸素原子が 170 Kで水を生成するために水素原子より完全に消費されてしまっていることを示している。

次に化学量論的な議論を行う。この化学量論比は、この TPD 結果と XPS 測定から見積もられる。飽和吸着したメタノール(0.50 ML)は、水、一酸化炭素、水素分子に解離するか、Pt(111)-(2×2)O 表面からメタノール分子として脱離する[3]。メタノールから生成された一酸化炭素(CO)の被覆率は、300 K まで熱処理を行った後、XPS で C1s を測定することにより 0.20 ML であることが解った。

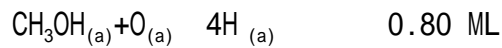


1 分子のメタノールの解離により生成される一酸化炭素は、1 分子であり、300 K 以下では脱離しない。従って、メタノール 0.50 ML のうち 0.20 ML が解離し、残りは、脱離したことになる。

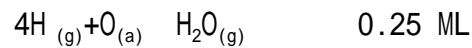
4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体



同様に1分子のメタノールの解離により生成される水素原子は4原子なので、0.8 MLの水素原子がPt(111)表面に生成されたことになる。



前吸着させた酸素原子, 0.25 ML は、すべて消費されてしまうので、生成された水素原子のうち0.5 MLが水分子に変換され、残りは水素分子として、脱離する。



それゆえに最終的なメタノール酸化生成物比は、 $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}:\text{H}_2=5:4:3$ となる。

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

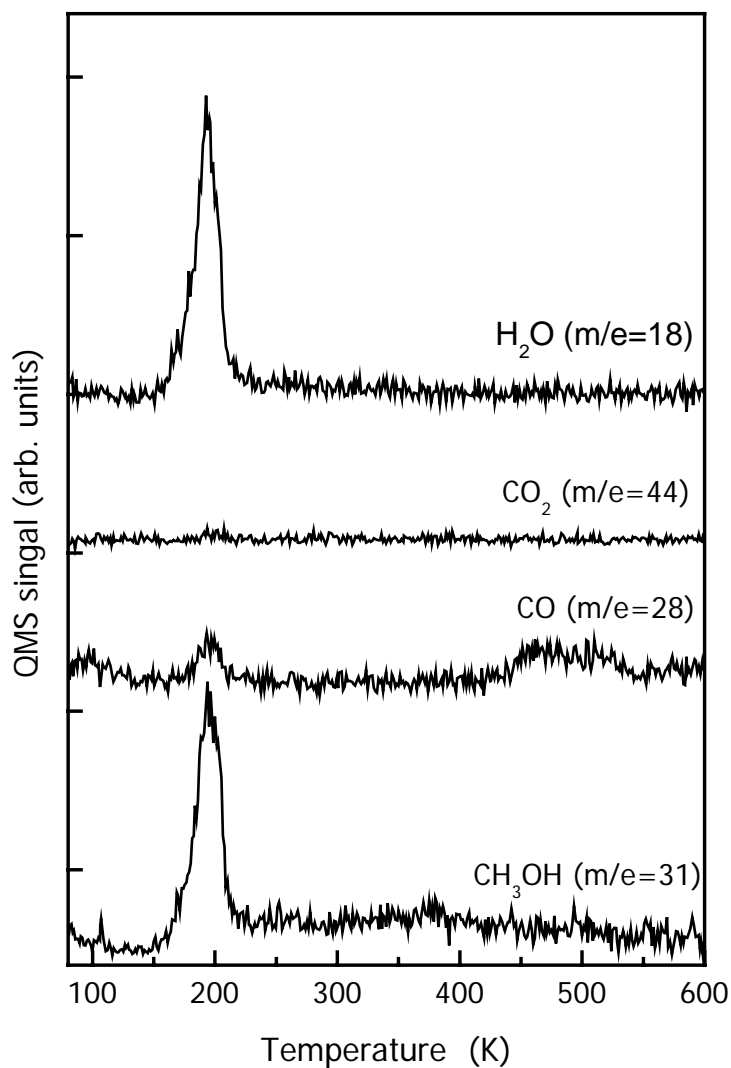


図 4.3 メタノールが飽和吸着したPt(111)-(2×2)O表面からの昇温脱離スペクトル。メタノールは、40 Kで 1.3 L露出した。図には、メタノール(31)、水(18)、CO(28)、CO₂(44)が示されている。昇温速度は、3.0 K/sである。CO-TPDで観測された 190 Kの脱離ピークは、イオン化室内で解離・分解したメタノールによるものである。

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

さらにメタノール分解の知見は、温度の関数として測定したIRASスペクトルから得られた。これが、図 4.4 に示されている。第一層を飽和させるために Pt(111)-(2×2)O 表面に 30 K で 1.3 L のメタノールを露出し、図に示されている温度まで上昇させた後、30 K まで冷却し、IRAS 測定を行った。図 4.4(A) に見られるように 130 K に温度を増しても、OH 伸縮振動にメタノール鎖状構造による分裂は観測されなかった。さらに 170 K まで温度を増すと 2902, 2801, 1454, 1004 cm^{-1} に弱い新しいピークが観測された。これらのピークは、メタノールの酸化にしたがって生成されたメトキシ種 (CH_3O) によるものである [3]。1004, 1454, 2801, 2902 cm^{-1} のピークは、それぞれ CH_3O の C-O 伸縮振動, C-H 変角振動, C-H 対称伸縮振動, C-H 非対称伸縮振動と帰属される。図 4.4(A) で C-H 対称伸縮振動, C-H 非対称伸縮振動の双方が同時に観測されているので、 CH_3O の C-O 結合軸が Pt(111) 表面垂直方向から表面平行方向に傾いて、吸着していることがわかる。この CH_3O 由来の吸収ピークが 180 K で消えると同時に、2088 cm^{-1} に強い吸収ピークが現れた。この吸収ピークは、表面 Pt 原子に対して C-O の結合軸が表面垂直方向になるように吸着した (on-top サイト) CO の伸縮振動、(CO) に由来するものである。このように、 CH_3O は、180 K で CO へ解離する。図 4.4(B) に示されている重水素化メタノール (CD_3OD) を用いたときにも同様の変化が確認された。952, 2037, 2187 cm^{-1} は、それぞれ重水素化メトキシ種 (CD_3O) の C-O 伸縮振動, C-D 対称伸縮振動, C-D 非対称伸縮振動と帰属される。これらの結果は、Pt(111)-(2×2)O 表面でのメタノール酸化反応においては、メトキシ種だけが安定な中間体であるとする従来の結果 [3, 7, 8] と一致している。加えて、130 K 付近のメタノール吸着構造は鎖状構造ではなく、異なった別の吸着構造を形成しているものと考えられる。

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

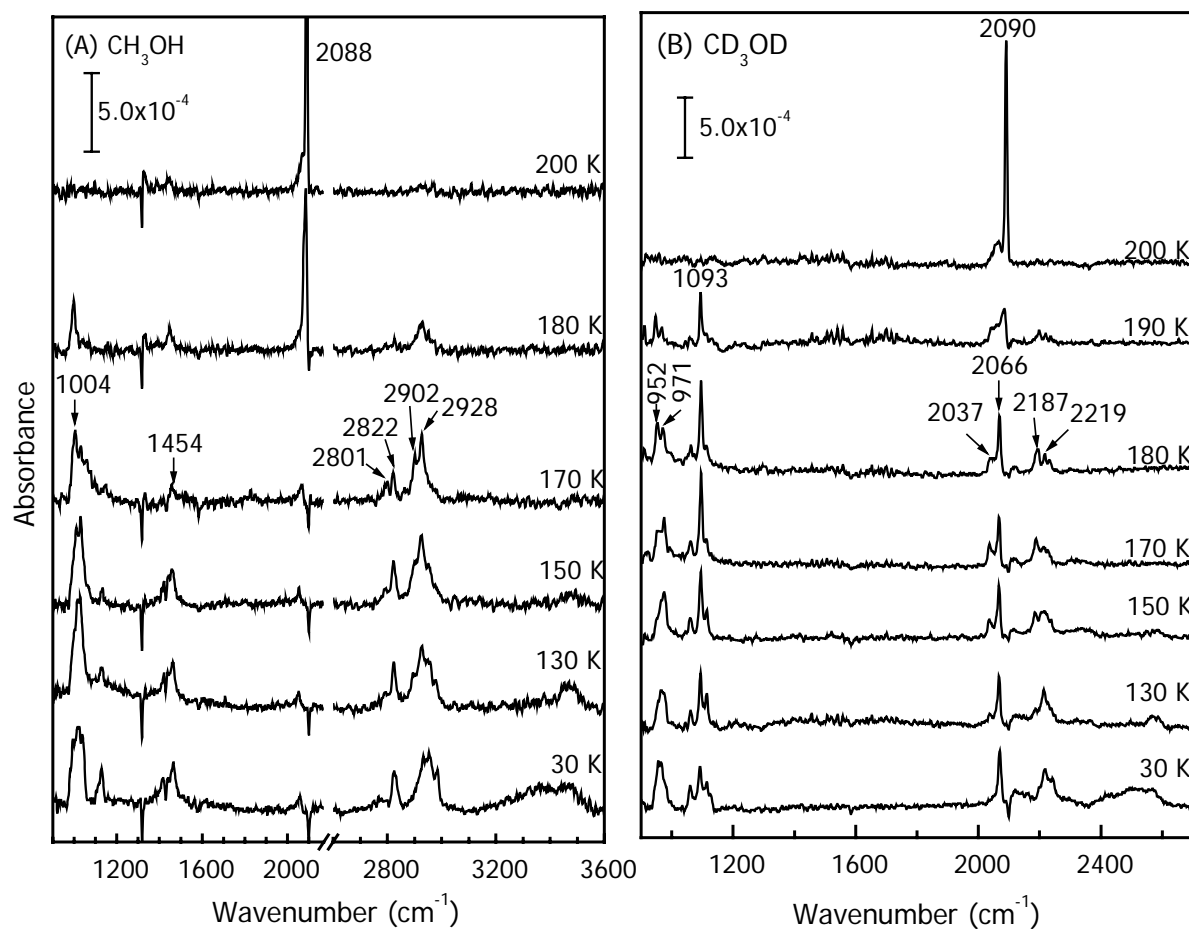


図 4.4 メタノールが飽和吸着したPt(111)-(2×2)O表面の温度の関数として測定したIRAスペクトル。(A)は、 CH_3OH 、(B)は、 CD_3OD を用いた結果を示している。1.3 Lのメタノール露出は、表面温度 30 Kでおこなった。メタノールは飽和吸着し、その被覆率は 0.50 MLであった。測定は、分解能 4 cm^{-1} でおこなった。

4.3.3 メタノール低被覆率表面での酸化反応における反応中間体

メタノールの被覆率が低いPt(111)-(2×2)O表面では、メトキシ以外の別の安定な中間体が存在することを観測することができた。図 4.5 に 0.1 LのCH₃OHおよびCD₃ODを吸着させたPt(111)-(2×2)O表面の温度変化に対して測定した一連のIRAスペクトルを示す。図 4.4 では見られない新しい吸収ピークを観測した。この新しい吸収ピークとは、図 4.5(A)で 1272 と 1627 cm⁻¹に観測されたピークのことである。これらのピークは、表面温度を 180 Kまで上昇させたとき、最も顕著になった。これにともない、メタノールまたは、メトキシ種の (CO)由来の吸収ピークが消失した。より注意深く観測すると、1272 cm⁻¹のピークは、1286 cm⁻¹に小さなピークを伴っている。これらのピーク(1627, 1286, 1272 cm⁻¹)は、200 Kに昇温することにより吸収強度が減少するが、同時に 1324, 2092 cm⁻¹にさらに新しい吸収ピークが観測された。前者のピークは、250 Kでもその強度を増すが、300 Kで消失してしまう。また、後者の 2092 cm⁻¹の吸収ピークは、Pt表面原子に吸着したCOの伸縮振動と帰属される。これらのピーク(1627, 1324, 1286, 1272 cm⁻¹)は、メタノール飽和吸着表面から得られたIRAスペクトル(図 4.4(A))では観測されなかった。したがって、新たに観測されたピークは、メトキシ種以外の反応中間体によるものと考えられる。

低被覆率の実験において、上述したもっとも注目すべき特徴が、重水素化メタノールを用いた実験でも確認された。これが図 4.5(B)に示されている。図 4.5(B)で観測された 1286, 1600 cm⁻¹の吸収ピークは、その吸収強度を考慮に入れると、それぞれ図 4.5(A)で観測された 1272, 1627 cm⁻¹の吸収ピークと同じ振動モードであると考えられる。ここで観測されたわずかな波数シフトは、これらの吸収が、反応中間体のC-O伸縮振動に由来する吸収であることを示している。

Avery[11]は、Pt(111)-(2×2)O表面にギ酸(HCOOH)を低被覆率(第一層飽和吸着量以下の被覆率)で吸着させ 130 Kに昇温させると、1290, 1620 cm⁻¹にピークが出現することをHREELSで観測した。これらの損失ピークは、単座吸着構造のホルメート(HCO₂)と帰属されている。図 4.6 にAveryらが観測したホルメートの吸着構造が示されている。これらの波数は、今回の研究で観測した 1272, 1627

4 Pt(111)-(2×2)0 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

cm^{-1} の吸収ピークと非常に近い。したがって、1272, 1627 cm^{-1} の吸収ピークは、それぞれ単座吸着構造のホルメートのO-C-O非対称伸縮振動, $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ とO-C-O対称伸縮振動, $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ に帰属することが可能である。しかし、単座吸着構造のホルメートと帰属するのは、下記に示す理由により適切ではないと判断した。

1. 吸着構造のホルメートの安定性への疑問

Pt(111)-(2×2)0表面の単座吸着構造のホルメートは、130 Kでさえも橋架吸着構造のホルメートへと容易に吸着構造が変化する。このとき、表面選択則により 1272 cm^{-1} の吸収ピークは観測されなくなり、一方、1627 cm^{-1} の吸収ピークの強度は強くなること考えられる。ところが、この問題の2つの吸収ピークは、図 4.5 で 170 ~ 200 Kの温度領域内で観測されていた。

2. 相対強度比(I_{1627}/I_{1272})の変化の矛盾

一種類の吸着種からの吸収とすれば、その分子種の吸着構造が温度により変化しない限り、相対強度比の変化は起きない。つまり、単座から橋架構造への変化しているところを観測しているのであれば、吸収強度の変化が起こるはずである。しかし、図 4.5 において、相対強度の変化は起きてなかった。

3. 二つの吸収ピークの実験条件に対する敏感性

1272 cm^{-1} の吸収ピークは、昇温速度、およびメタノール露出温度に対して敏感であったが、1627 cm^{-1} の吸収ピークは、これらの実験条件に対して敏感ではなかった。これは、1272, 1627 cm^{-1} が、それぞれ異なる吸着種由来の吸収ピークであることを示している。

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

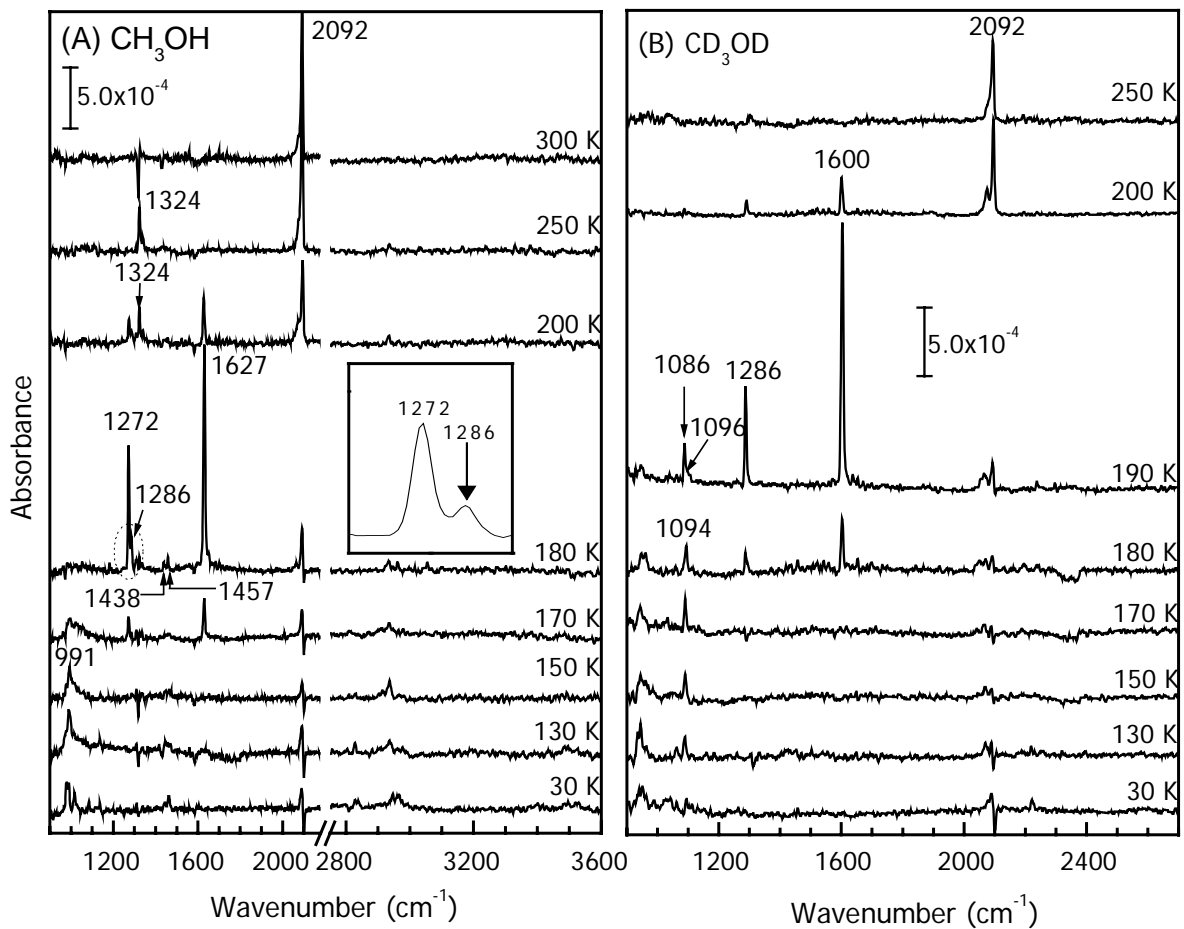


図 4.5 低被覆率(0.15 ML)のメタノールが吸着しているPt(111)-(2×2)O表面の温度の関数として測定したIRAスペクトル。(A)は、CH₃OH、(B)は、CD₃ODを示している。0.1 Lのメタノール露出は、表面温度 40 Kでおこなった。IRAS測定は、分解能 4 cm⁻¹でおこなった

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

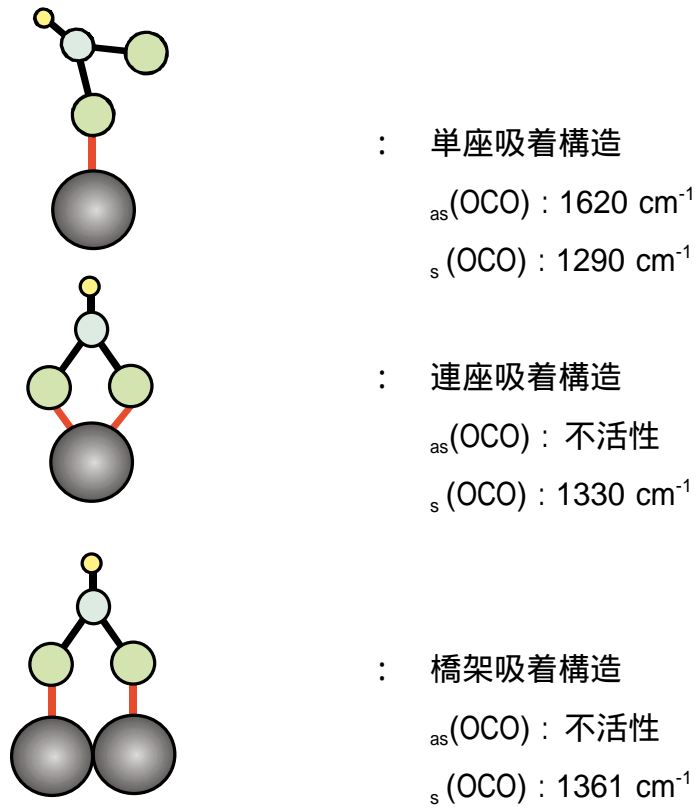


図 4.6 錯体構造から推測される単座吸着構造のホルメートとその $\nu_{as}(\text{OCO})$ と $\nu_s(\text{OCO})$ の振動周波数 [11]

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

遷移金属および貴金属表面上におけるメタノール酸化において、多くの分子種が生成されることが確認されている。それらは、ホルムアルデヒド(H_2CO)、パラホルムアルデヒド $[(\text{H}_2\text{CO})_n]$ 、 2 -ジオキシメチレン(H_2CO_2)、ヒドロキシメチレン($\text{OH}-\text{CH}_2$)などである。これらの分子は、すべてC-O結合を含んでいる化合物であり、この研究で新たに観測されたCO伸縮振動モードを与える中間体の候補である。過去の研究において報告されている上記の分子のCO伸縮振動の波数が、表 4.2 にまとめて示してある[12,13,14,15]。 $^1(0)-\text{H}_2\text{CO}$ のCO伸縮振動は、 $1660 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ に、他のそれは、 1280 cm^{-1} 以下に観測されており、 $^1(0)-\text{H}_2\text{CO}$ とその他の分子の間に明らかな波数の違いがある。結晶中のホルムアルデヒドと $^1(0)-\text{H}_2\text{CO}$ の波数が比較的に近いことは、ホルムアルデヒドが金属表面から大きな摂動を受けていないことを示している。観測した 1627 cm^{-1} の吸収ピークは、 $^1(0)-\text{H}_2\text{CO}$ の(CO)の振動数に非常に近い値である。さらに、 1286 と 1438 cm^{-1} の吸収ピークは、表 4.3 に見られるように各々 $^1(0)-\text{H}_2\text{CO}$ のC-H横揺れモードとはさみモードとして帰属することができる。重水素化したメタノールから得られたスペクトルに観測された 1600 , 1086 cm^{-1} の吸収も、各々 $^1(0)-\text{D}_2\text{CO}$ のCO伸縮振動、CD横揺れモードに帰属される。それゆえ、 $^1(0)-\text{H}_2\text{CO}$ は、メタノール低被覆率Pt(111)-(2×2)O表面上において、安定な中間体であると結論した。スペクトル上のCH横揺れモードの存在は、 $^1(0)-\text{H}_2\text{CO}$ のCO結合軸が表面垂直方向に平行ではなく、Ru(0001)-(2×2)O [12], Ag(111) [14]表面上のように、分子面内で表面垂直方向に対して角度を持って吸着していることを示している。

さらにメタノールから得られた 1272 cm^{-1} と重水素化したメタノールから得られた 1286 cm^{-1} の帰属を試みた。同位体シフトが小さいことから、これらの吸収はCO伸縮振動に帰属される。その波数は表 4.2 に示した各種の金属表面での $^2(\text{C},0)$ -ホルミル($^2(\text{C},0)-\text{HCO}$) [15]、パラホルムアルデヒド[13, 16, 17, 18, 19]、ジオキシメチレン(H_2CO_2) [13]のCO伸縮振動のどれよりも大きい。Ru(0001)表面[20, 21]及びその酸素被覆表面[15]で観測されている $^2(\text{C},0)$ -ホルムアルデヒド($^2(\text{C},0)-\text{H}_2\text{CO}$)の(CO)の波数に近い値である。したがって、 $^2(\text{C},0)-\text{H}_2\text{CO}$ が、観測された吸収ピークの帰属として有力な候補の一つである。しかし、この他に帰属の根拠となる実験結果が得られていないので、この分子種が確認できたと結論することは、この実験結果からだけで困難であると考えられる。

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

表 4.2 金属表面におけるメタノール酸化反応と関係がある吸着種のC-O伸縮振動周波数^a

Species	Surface	Frequency (cm ⁻¹)	Ref.
H ₂ CO ^b	Ag(110)	1710	15
$\eta^1(\text{O})\text{-H}_2\text{CO}$	Ag(111)	1680	13
	Ru(001)	1660-1680	11
	Pd(111)-(2×2)O	1675	12
$\eta^2(\text{C,O})\text{-H}_2\text{CO}$	Ru(0001)	1262 ^c , 1275 ^d	21
	Ru(0001)-(2×2)O	1265 ^c , 1277 ^d	22
Paraformaldehyde	Pt(111)	1120 ^e , 950 ^f	17
	Ni(110)	1077 ^e , 948 ^f	18
	Rh(111)	1150 ^e , 975 ^f	19
	Zr(0001)	1096 ^e , 950 ^f	20
	Pd(111)-(2×2)O	1130 ^e , 950 ^f	12
OCH ₂ O	Ag(110)	1055 ^e , 907 ^f	14
$\eta^2(\text{C,O})\text{-HCO}$	Ru(0001)	1190	21
	Ru(0001)-(2×2)O	1175	16
HCOO	Pt(111), Pt(111)-O	1330 ^g	10,23
	Pt(111)-O	1324	4

^a 単位: cm⁻¹. ^b 固体. ^c $\mu_2\text{-}\eta^2(\text{C,O})\text{-H}_2\text{CO}$. ^d $\mu_1\text{-}\eta^2(\text{C,O})\text{-H}_2\text{CO}$. ^e $\nu_a(\text{OCO})$. ^f $\nu_s(\text{OCO})$. ^g 分解能 55-60 cm⁻¹.

表 4.3 ホルムアルデヒド(H₂CO)の振動周波数とその帰属^a

	$\rho(\text{CH}_2)^b$	$\delta(\text{CH}_2)^c$	$\nu(\text{CO})^d$	Ref.
Solid	1250	1490	1710	15
Ag(111)	1208	1464	1680	13
Ru(001)	1195-1240	1465	1660-1680	11
Pt(111)-(2×2)O	1286	1438	1627	This work

^a単位: cm⁻¹. ^b横揺れ. ^c変角. ^d伸縮.

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

200-250 Kの温度領域で観測された 1324 cm^{-1} の吸収ピークは、IRAS[46]および HREELS[22, 23]により清浄Pt(111), 酸素被覆Pt(111)表面で観測された橋架け吸着構造の HCO_2 のO-C-O対称伸縮振動の波数と良く一致した。したがって、この表面ではホルメート(HCO_2)は、200 K以上で生成され、300 Kで解離する。この吸収ピークの成長に伴い $^{1}\text{O}-\text{H}_2\text{CO}$ のCO伸縮振動が減少することから、 HCO_2 は、 $^{1}\text{O}-\text{H}_2\text{CO}$ がさらに酸化されることにより形成されることが考えられる。

メタノールが脱離および分解する温度領域において反応中間体が存在することは、TPD 測定結果からもうかがえる。図 4.6 に 0.1 L(0.15 ML)のメタノールを露出した Pt(111)-(2×2)O 表面から得られた TPD の結果が示されている。そこには、第一層飽和吸着 Pt(111)-(2×2)O 表面から得られた TPD(図 4.3)では観測されなかった幾つの特徴がある。

1. 180K以上の温度領域での H_2O の脱離

180Kの大きな水の脱離ピークの後に270Kまで続く水の脱離ピークが観測された。これは、IRAS で観測されたホルムアルデヒドおよびホルメート分解によって供給される水素が、前吸着させた酸素原子と反応し、水を形成するためである。

2. 330K付近での CO_2 の脱離

COは脱離しないが、330Kで CO_2 の脱離ピークが観測された。 CO_2 の一部、特に300K以下の CO_2 の脱離は、ホルメートの分解により生成された CO_2 による寄与である。しかし、観測された CO_2 の脱離の主な部分は、メタノール分解過程で生成されるCOの酸化によるものである。なぜならば、メタノールの被覆率は小さいためこの分解により生成される水素では、前吸着させた酸素原子をすべて水に変換することはできず、酸素原子が残存しこれがCOと反応し CO_2 を生成するからである。

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

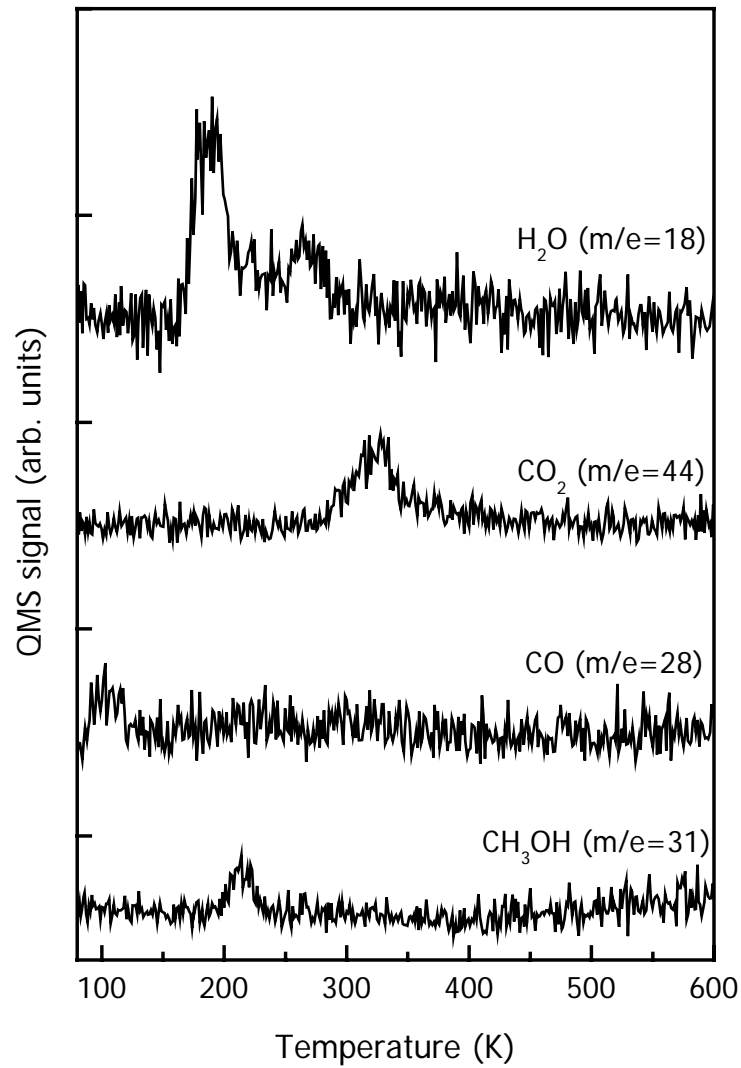


図 4.6 メタノールをPt(111)-(2×2)O表面に 30 Kで 0.1 L露出した表面からの昇温脱離スペクトル。メタノールは、30 Kで 1.3 L露出した。図には、CH₃OH(31), H₂O(18), CO(28), CO₂(44)が示されている。昇温速度は、3.0 K/sである。

。

4.3.4 吸着種間相互作用

この研究で新たに観測されたメタノール酸化反応中間体(ホルムアルデヒド(H_2CO), ホルメート(HCO_2))は、どうしてメタノールの高被覆率の場合に観測できなかったのだろうか。ひとつの可能性として、これらの中間体が共吸着種の影響を受けて、その安定性が変化したと考えられる。つまり、反応中間体と別の吸着分子種間に働く相互作用により、反応中間体の解離が促進されたのではないかということである。では、どのような分子種が反応中間体の安定性に影響を与えたのであろうか。この疑問に答えるためのヒントが、IRASのメタノール被覆率依存性から得ることができた。

0.3 Lのメタノールを露出したPt(111)-(2×2)0表面から得られたIRASの結果は、0.1 Lのそれと比較して少し異なる。図4.7に0.3 Lと0.1 Lのメタノールを露出して180Kに昇温した後に得られたIRAスペクトルを示す。メタノールの露出量が0.3 Lになるとホルムアルデヒドと帰属される(CO)の吸収強度が弱くなるが、Pt原子に対して直線的に吸着した(CO)の吸収強度が強くなることが分かる。これは、COが中間体、特にホルムアルデヒドの安定性に強く影響を及ぼしていることを示している。

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

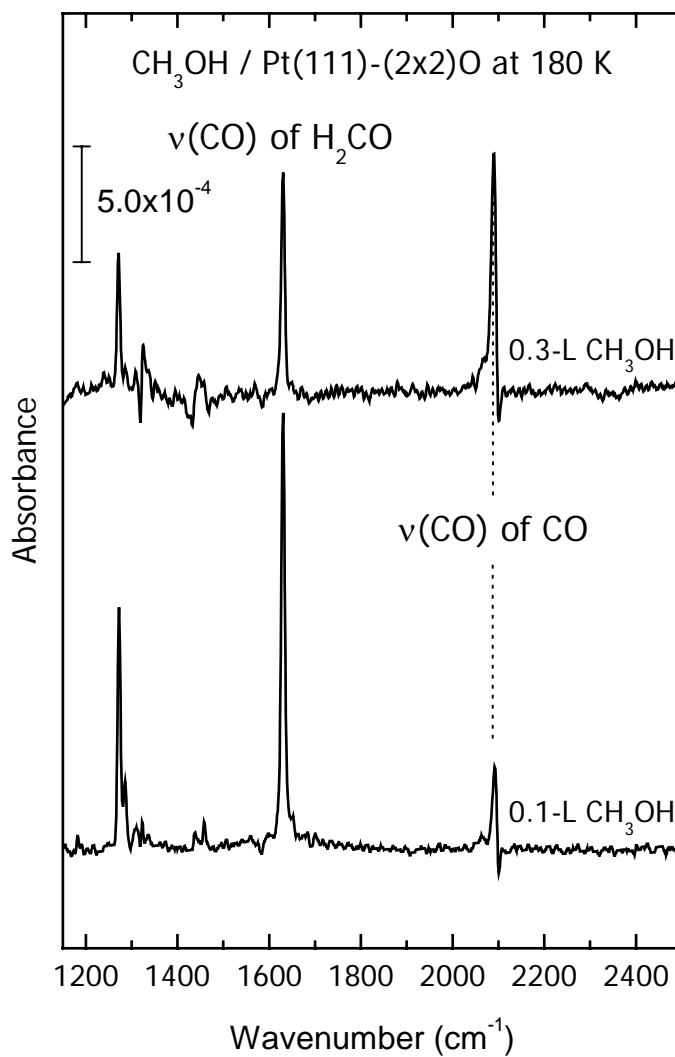


図 4.7 Pt(111)-(2×2)O 表面に 180 K でメタノールを 0.1 及び 0.3 L 露出した後得られた IR スペクトル。測定は、180 K で測定した。

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

この点をさらに調べるために CO 分子を用いて次のような実験を行った。最初に Pt(111)-(2×2)O 表面に 0.1 L のメタノールを 180K で露出する。この表面から得られた IRA スペクトルが図 4.8 の一番下のスペクトルに示されている。このスペクトルには、ホルムアルデヒド及びホルメートの吸収ピークが見られる。次に、この表面に 180K で CO を露出した。図 4.8 は、このようにして得られた CO の露出量に対する一連のスペクトルである。反応中間体の吸収が CO の露出量の増加に伴い減少していることがわかる。これは、CO 吸着分子が中間体を不安定にしていることを示している。この実験結果から、中間体は CO 吸着により脱離または解離させられると考えられる。したがって、メタノールを飽和吸着させた場合において中間体が観測されなかったのは、メタノールの分解にしたがって生成される CO 吸着種よる中間体の脱離または解離によるものと解釈される。

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

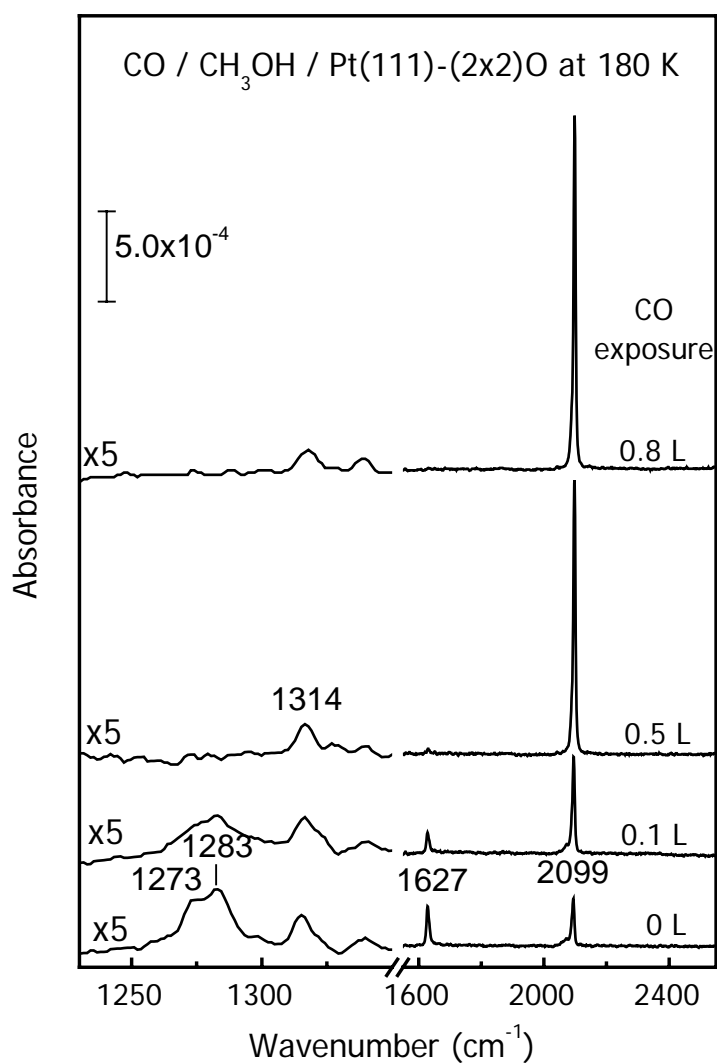


図 4.8 反応中間体(H_2CO , HCO_2)由来の吸収バンドに与える後吸着CO効果。180 Kで、Pt(111)-(2×2)O表面を0.1 Lメタノールに露出し、続いてCOを図に示されている露出量だけ露出した。

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

反応中間体の安定性に関するCO共吸着の効果は、過去にも議論されている。特にCOとホルメートの間の相互作用に若干の論争があった。ギ酸(HCO₂H)が吸着したNi(110)[24]とNi(100)[25]表面から得られたTPDにおいて、ギ酸の高い被覆率のときに典型的に見られる脱離ピークに加え、新たなCO₂の強い脱離ピークが観測される。この新たなCO₂脱離ピークは、ギ酸とCOの間に引力的な相互作用があるためと解釈されている。この引力的な相互作用は、Ru(0001)表面上でのギ酸の脱離の研究からも示されている[26]。しかし、引力的な相互作用の根拠はHREELSによる分光的な研究ではあきらかにされていない[26]。一方、BenzigerとSchoofsは、Ni(111)表面上でのホルメート脱離の加速は、ホルメートとCOの間の反発的な相互作用によることを示した[27]。後に、Haqら[28]は、Ni(110)の昇温過程において、ホルメートと共吸着したCO伸縮振動の波数の独特なシフトを観測した。彼らは、ギ酸-CO間に反発的な相互作用がこのシフトの原因であると解釈した。この反発的な相互作用により、ホルメートとCOは独立したアイランドを形成して吸着していると考えられる。したがって、本研究におけるCOによる反応中間体の不安定化は、COと中間体(ホルムアルデヒド, ホルメート)間に反発的な相互作用が働き、反応中間体のアイランドはCOの被覆率が増加するにつれて圧縮され、その結果、反応中間体が不安定になると考えられる。

さらに、反応中間体生成へのステップ及び点欠陥の影響について、実験的な検証をおこなった。実験で用いたPt結晶には、(111)面を切り出す時に生じる約0.5度のミスカットにより、表面には約1%のステップおよび点欠陥があると推定される[29,30]。しかし、個々の測定の前にはPt結晶は熱処理されるので、点欠陥よりもステップの方が支配的であると考えられる。ステップの存在は、表面にCOを吸着させることによって確かめることができる。図4.9は、COを清浄Pt(111)表面に100 Kで飽和吸着させ、300 Kまで加熱した時に得られるIRスペクトルである。(111)面のon-topサイトに吸着したCOの伸縮振動に帰属される2105 cm⁻¹のピークに加え、2087 cm⁻¹にピークが観測される。この2087 cm⁻¹のピークは、ステップに吸着したCOの伸縮振動に帰属することができる[31]。ステップに吸着したCOの吸収強度は、on-topサイトに吸着したCOの吸収強度の3%である。Pt(111)-c(4×2)COの被覆率は、0.5 MLで、その内の0.25 MLがon-topサイトに吸着したCOである。もしテラスとステップ上のCOが同じ振動子強度を持ち、

4 Pt(111)-(2×2)0 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

同じ飽和吸着量と仮定すれば、両者の相対吸収強度から、ステップサイトの密度を見積もることができる。このときにステップサイトの密度は、0.02 MLとなる。しかし、ステップサイト上のCOの振動子強度[32,33]、表面垂直方向に対する分子軸の傾きに不確定要素があるためにIRAS測定からだけでステップ密度を正確に決定することは不可能である。そこで、ここでは反応中間体分子が検出された際のメタノールの被覆率(0.15~0.30 ML)は、ステップサイト密度より多いということに注意をとどめる。しかし、次にステップサイトは反応中間体分子の生成に関与していなかったことを示す。

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

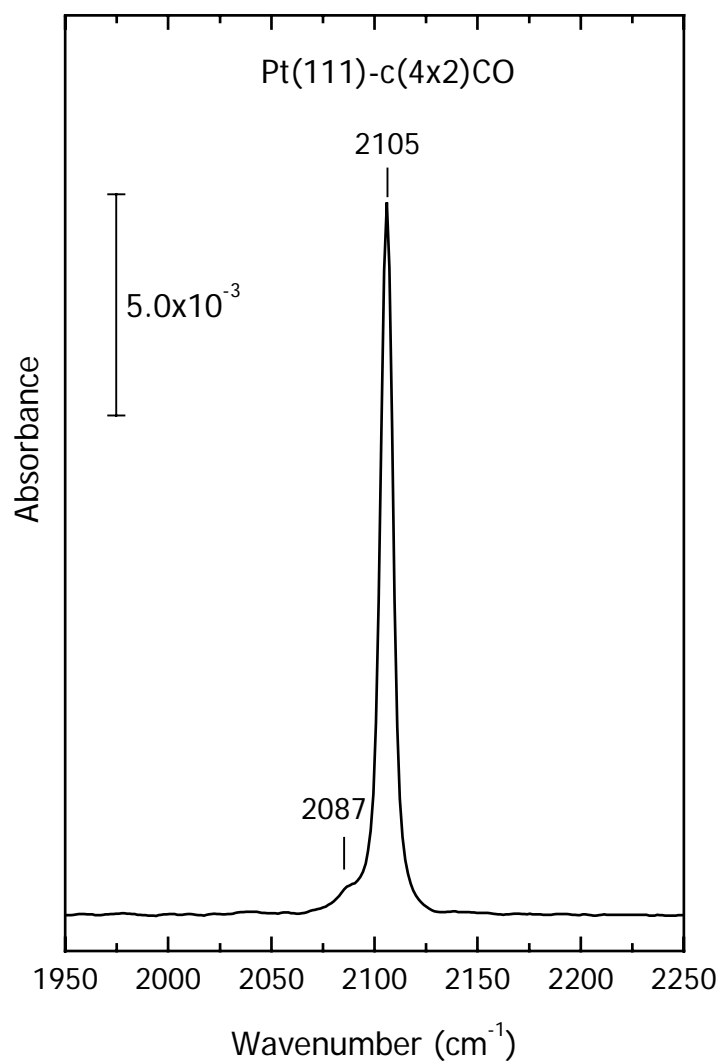


図 4.9 Pt(111)-c(4x2)CO 表面での CO 伸縮振動。Pt(111)-c(4x2)CO は、100 K で CO を飽和吸着させて、300 K で熱処理することで形成した。IRAS は、100 K で測定した。

4 Pt(111)-(2×2)0 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

図 4.10 に CO を先に吸着させておこなった実験結果を示す。この実験は、Pt(111)-(2×2)0 表面に CO を最初に露出し、その後にメタノールを 0.1 L 露出し、IRAS を測定した。図 4.10 と同様に、CO が反応中間体を不安定化させるので、前吸着させた CO 露出量の増加に伴い、ホルムアルデヒドの吸収強度が減少している。On-top, 及びステップサイトに吸着した CO の吸収強度とホルムアルデヒドの吸収強度間の相関を示すために、ホルムアルデヒドの吸収強度に対する各々の CO 吸収強度を図 4.11 にプロットした。CO 伸縮振動領域は、二つのローレンツ関数を用いてステップと on-top サイトの CO からの寄与に波形分離した。比較のために、各々の CO 吸収強度は、前吸着 CO の露出がない場合(図 4.10 の 0 L CO)の各々の吸収強度で規格化してある。ステップに吸着した CO の吸収強度は、ほぼ一定である。これは、Pt(111)-(2×2)0 表面に 0.1 L のメタノールを露出したとき生成される CO により、ステップサイトが飽和していることを示している。一方、ホルムアルデヒドの吸収強度は、前吸着させる CO の露出量の増加とともに著しく減少している。これは、ステップは、ホルムアルデヒドの生成に関与していないことを示している。したがって、テラスサイトが、ホルムアルデヒドの生成に関与し、生成されたホルムアルデヒドは、テラス上の on-top サイトに吸着した CO により安定性が損なわれると考えることができる。

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

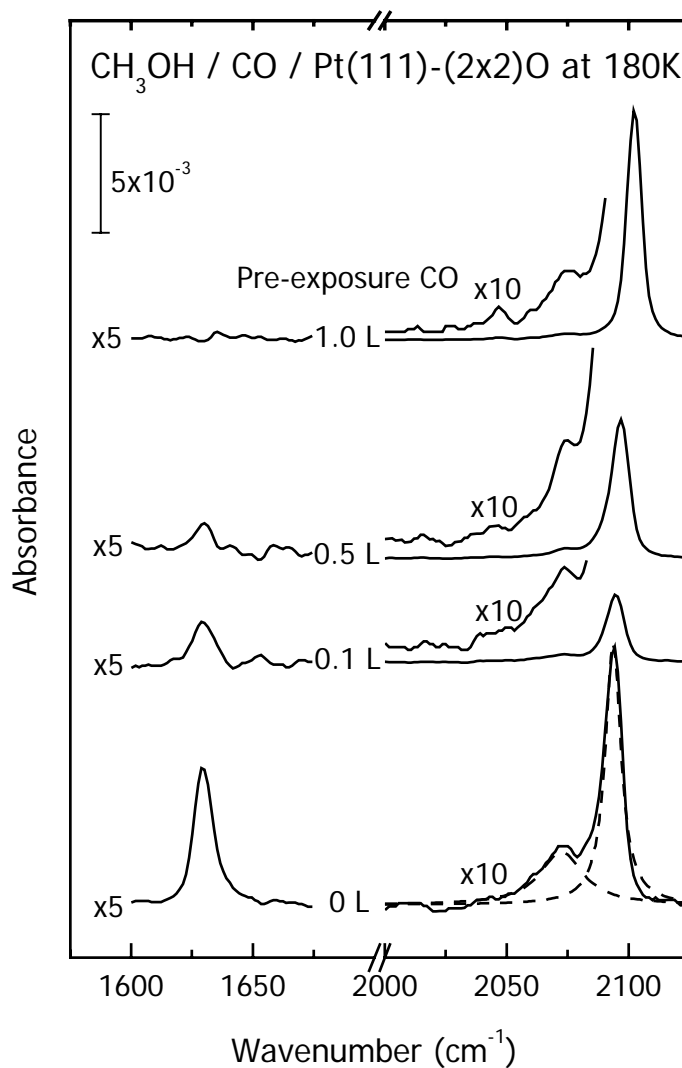


図 4.10 ホルムアルデヒドの吸収バンドへの前吸着CO効果。Pt(111)-(2×2)O表面に180 KでCOを図に示されている量だけ露出し、その後に0.1 Lのメタノールを露出した。1627, 2073, 2102 cm⁻¹は、ホルムアルデヒド、ステップCO、トップサイトCOの(CO)である。フィットの結果は、COの場合、破線で示してある。

4 Pt(111)-(2×2)O 表面上におけるメタノール酸化反応中間体

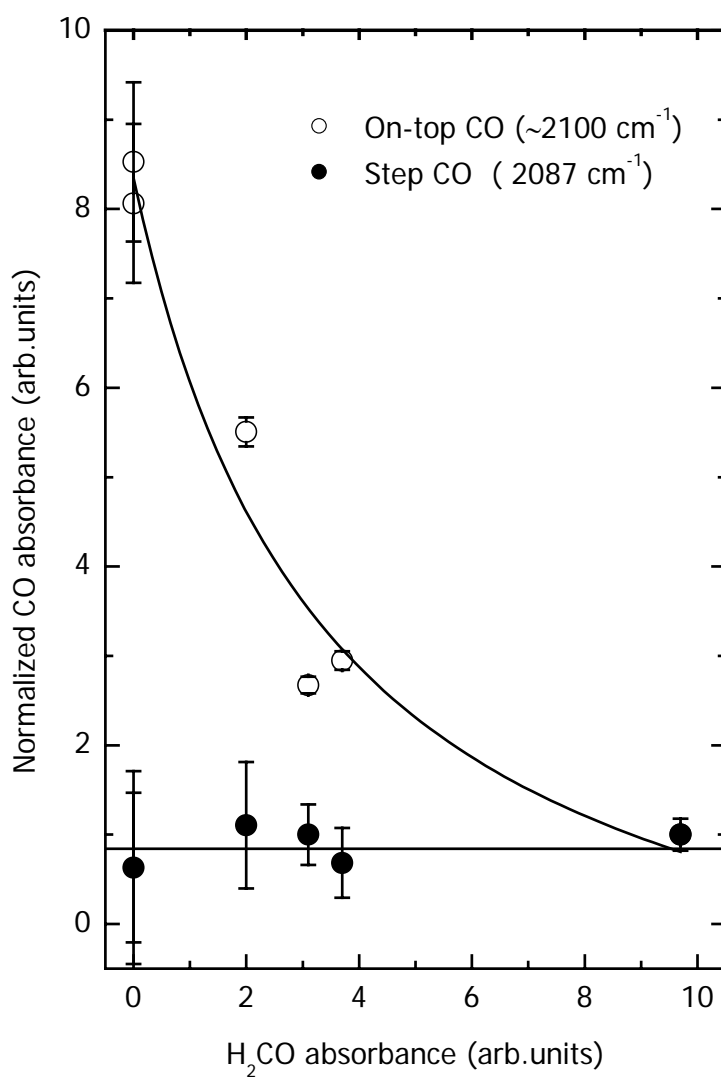


図 4.11 前吸着 CO 実験におけるホルムアルデヒドの吸収強度に対するステップ及びトップ CO の吸収強度変化。ステップ及びトップ CO の吸収強度は、0 L メタノールでの各々の吸収強度で規格化してある。

4.4 まとめ

TPDとIRASによりPt(111)-(2×2)O表面に吸着したメタノール酸化における反応機構の詳細について研究を行った。反応経路は、初期のメタノール被覆率に強く依存していた。メタノールの被覆率が ≤ 0.30 ML (露出量 ≤ 0.3 L)以下のとき、メタノールは、130-170Kでまずメトキシに分解し、次にメトキシは、170-200Kで $^1(0)$ -H₂COへと脱水素化される。高温(200-250K)において、微量の橋架け構造のホルメートがホルムアルデヒドの酸化にしたがって生成される。さらに250K以上に昇温するとホルメートは、完全に分解してしまう。

メタノールの被覆率が飽和吸着被覆率に近いとき、メトキシが反応中間体として検出されるが、ホルムアルデヒドもホルメートも反応中間体として観測されなかった。これは、過去の研究結果と矛盾しない。ホルムアルデヒドとホルメートは、反応過程の途中で生成されるが、急激に分解あるいは脱離するのでそれらの被覆率が検出できないほどに小さい。反応中間体の安定性の違いは、反応過程で生成されるCO吸着種によって引き起こされる。CO吸着種は中間体を脱離又は解離させる。これが、メタノールの被覆率が高い場合にホルムアルデヒドとホルメートの被覆率が無視されるほど低い理由である。

参考文献

- ¹ B.C.H. Steele, A. Heinzl, Nature 414 (2001) 345.
- ² M. Mavrikakis, M.A. Barteau, J. Mol. Catal. A 131 (1998) 135.
- ³ B. A. Sexton, Surf.Sci.102 (1981) 271.
- ⁴ M.Endo, T. Matsumoto, J. Kubota, K. Domen, C. Hirose, Surf. Sci. 441,(1999) L931.
- ⁵ D. H. Ehlers, A. Spitzer, H. Lueth, Surf. Sci. 160 (1985) 57.
- ⁶ M.Endo, T. Matsumoto, J. Kubota, K. Domen,, C. Hirose, J. Phys. Chem. B 105, (2001) 1573.
- ⁷ B.A. Sexton, K. D. Rendulic, A. E. Hughes, Surf. Sci. 121 (1982) 181.
- ⁸ S. Akhter, J. M. White, Surf. Sci. 167 (1986) 101.
- ⁹ J. Wang, M. A. DeAngelis, D. Zaihos, M. Setiadi, R. I. Masel, Surf. Sci. 318 (1994) 307.
- ¹⁰ M. Falk, E. Whalley, J. Chem. Phys. 34 (1961) 1554.
- ¹¹ N. R. Avery, Appl. Surf. Sci. 14 (1982-83) 149.
- ¹² A. B. Anton, J. E. Parmeter and W. H. Weinberg, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 1823.
- ¹³ J. L. Davis and M. A. Barteau, Surf. Sci. 268 (1992) 11.
- ¹⁴ L. E. Fleck, Z. C. Ying, M. Feehery and H. L. Dai, Surf. Sci. 296 (1993) 400.
- ¹⁵ E.M. Stuve, R.J. Madix and B.A. Sexton, Surf. Sci. 119 (1982) 279.
- ¹⁶ H. Khoshkoo, S J. Hemple and R. R. Nixon, Spectrochim. Acta 36A (1980) 321.
- ¹⁷ R.B. Barros, A.R. Garcia and L.M. Ilharco, Surf. Sci. 502-503 (2002) 156.
- ¹⁸ M. A. Henderson, G. E. Mitchell and J. M. White, Surf. Sci. 188 (1987) 206.
- ¹⁹ L. J. Richter and W. Ho, J. Chem. Phys. 83 (1985) 2165.
- ²⁰ C. Houtman and M.A. Barteau, Surf. Sci. 248 (1991) 57.
- ²¹ P. Sen and C.N.R. Rao, Surf. Sci. 172 (1986) 269.
- ²² W. J. Mitchell, J. Xie, T. A. Jachimowski and W. H. Weinberg, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 2606.
- ²³ R. B. Barros, A. R. Garcia, and L. M. Ilharco, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 11186.
- ²⁴ N.R. Avery, Appl. Surf. Sci. 11-12 (1982) 774.
- ²⁵ M. R. Columbia and P. A. Thiel, Chem. Phys. Lett. 220 (1994) 167.
- ²⁶ R.J. Madix, J L. Gland, G.E. Mitchell and B.A. Sexton, Surf. Sci. 125 (1983) 481.
- ²⁷ J.B. Benziger and R.J. Madix, Surf. Sci. 79 (1979) 394.
- ²⁸ S. Haq, J.G. Love, H.E. Sanders, D.A. King, Surf. Sci. 325 (1995) 230.
- ²⁹ B. Polesema, R. L. Palmer, G. Mechttersheimer, G. Comsa, Surf. Sci. 117 (1982) 60.
- ³⁰ B. Polesema, G. Palmer, G. Mechttersheimer, G. Comsa, Surf. Sci. 123 (1982) 152.
- ³¹ H. J. Jansch, J. Xu, J. T. Yates, J.Chem. Phys. 99 (1993) 721.
- ³² J. E. Reutt-Robey, D. J. Doren, Y. J. Chabal, S. B. Christman, Phys. Rev. Lett 61 (1998) 2778.
- ³³ B. E. Hayden, K. Kretzschmar, A. M. Bradshaw, R. G. Greenler, Surf. Sci. 149 (1985) 394.

5 Pt(111)表面上に共吸着した酸素分子によるメタノール酸化反応

5.1 はじめに

1.3節で述べたように酸素は、金属表面に酸素分子($O_{2(a)}$)または、解離して酸素原子($O_{(a)}$)として吸着する。金属表面に吸着した酸素原子の反応性の研究はこれまで多くなされてきたが、吸着した酸素分子の反応性の研究は数少なく、不明確な点が多い。酸素分子吸着種は酸素原子吸着種よりエネルギー的に高い状態にあるので、解離するとき持っていた過剰なエネルギーを散逸させなければならない。この散逸される過剰なエネルギーは、1.1eV/atomであり、金属表面上に吸着した酸素分子は、解離吸着した酸素原子に比べて、より反応性が高くなることが期待される。また、STMの実験によって解離時に生成された酸素原子は、そのエネルギーを散逸するまでにPt(111)表面上では、平均して表面単位格子にして、3格子離れた吸着点まで移動することがわかっている[1、2]。

金属表面での酸素分子の反応機構には、二つの場合が考えられる。一つは、酸素分子の共吸着分子種との間に何も相互作用が働かない場合である。この場合、表面において酸素分子の熱解離によって生成されるホット酸素原子(過剰なエネルギーを有する酸素原子)は、生成直後に持っている過剰なエネルギーを使って、近傍の共吸着分子と反応すると考えられる。この反応機構を、「ホット酸素原子機構」と呼び、次に示すような反応式で示す。

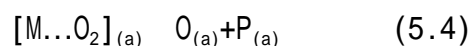
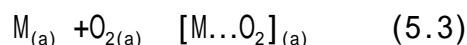


ここで、 O^* 、 M 及び P は、ホット酸素原子、共吸着分子、酸化により生成した分子を示している。

もう一つの反応機構は、 $O_{2(a)}$ と共吸着分子との間に相互作用が働き、安定な中間体を形成する場合である。この反応機構を「錯体形成機構」と呼び、次のよ

5 Pt(111)表面上に共吸着した酸素分子によるメタノール酸化反応

うに反応式で示す。



ここで、 $[M...O_2]_{(a)}$ は、 $O_{2(a)}$ と共吸着分子の安定な反応中間体を示している。これら2つの反応機構は極端な場合で、実際に金属表面で観測される $O_{2(a)}$ による酸化反応は、この二つの極限間の反応機構で進行すると考えられる。

$O_{2(a)}$ と共吸着分子の酸化反応については、幾つかの研究がなされている。例えば、 $H_2O/Ag(111)$ [3]、 $CO/Ag(110)$ [4]、 $CO/Pt(111)$ [5、6]、 $HCN/Pt(111)$ [7]、 $H_2O/Pt(111)$ [8]、 $NO/Pt(111)$ [9]などがあげられる。 $Ag(110)$ 表面での $O_{2(a)}$ による CO 酸化の場合、安定な反応中間体として、HREELSによりカーボネイト(CO_3)が確認されている[4]。他の分子の場合、反応が起こる温度が、清浄表面上で $O_{2(a)}$ が熱解離する温度領域であるため「錯体形成機構」であるのか「ホット酸素原子機構」で進行するのかという点は不明確である。特に、幾つかの系で推測されるように、反応中間体は明確には確認されていない。以上の考察から、反応機構を明らかにするための重要な問題として、下記のような事柄が考えられる。

1. 反応過程において、実際に反応中間体は関与しているのか。
2. $O_{2(a)}$ と共吸着種間の相互作用は、ホット酸素原子の生成にどのように関与しているのか。

Pt(111)表面上での酸素分子によるメタノール酸化反応の研究は、近年、EndoらによりIRASおよびTPDを用いておこなわれた[10、11、12]。彼らは、酸素分子が吸着したPt(111)表面にメタノールを共吸着させると、140 Kでホルメート(HCO_2)が生成されることを発見した。このときの HCO_2 が生成される温度が、Pt(111)清浄表面における $O_{2(a)}$ の熱解離温度に近い温度であったことから、彼らは、ホット酸素原子によりメタノールが酸化されて、 HCO_2 が生成されると提唱した[11]。本研究において、Endoらの実験を追試した結果、 $O_{2(a)}$ の熱解離する温度よりも遥かに低い70 Kで HCO_2 が生成されることを見出した。この実験事実は、

5 Pt(111)表面上に共吸着した酸素分子によるメタノール酸化反応

$O_{2(a)}$ とメタノール間の相互作用がメタノール酸化反応において、重要な役割を果たしていることを示している。さらに、先にメタノールを吸着させたPt(111)表面では、メタノール酸化が酸素分子露出温度に強い影響を受ける事がわかった。

5.2 実験

メタノールはバリアブル・リークバルブ(CH₃OH, Wako 99.8%)を用いて、酸素分子は、パルス・ドoserを用いて真空槽に導入しPt(111)表面に吸着させた。酸素をバリアブル・リークバルブで導入すると、残留ガスのCO及びCO₂が増加するので、これを最小限にするためにパルス・ドoserを用いた。これにより実験中の真空度を 2.0×10^{-10} Torrに保つことができた。

IRAS測定は、酸素分子の伸縮振動 ($\nu_{\text{O-O}}$)を観測するために、赤外光を臭化カリウム(KBr、低波数側の透過限界: $400 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$)結晶の窓を介して超高真空中のPt結晶表面に(入射角 $\sim 87^\circ$)入射させておこなった。赤外光源は、炭化ケイ素(SiC)を棒状に焼結させたグローバを用いた。赤外光の検出は、液体窒素で冷却した水銀・カドミウム・テルル(MCT)を受光素子とした検出器を用いた。ただし、用いたMCT検出器は、受光素子の窓としてセレン化亜鉛(ZnSe)結晶を使用している。したがって、この検出器で測定できる低波数側の限界は、ZnSeの低波数側の透過限界($750 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$)と同じになる。この章で見られる吸光度スペクトルは、上記の条件のもとで測定した波数範囲 $500 \sim 4500 \text{ cm}^{-1}$ の2316回の平均であり、分解能 4 cm^{-1} で測定を行った結果である。参照スペクトルとしては、測定温度の清浄Pt(111)表面から得られたスペクトルを用いた。また、表面温度の変化に対するスペクトルは、望みの温度まで上昇させた後、冷却して測定した。

X線光電子分光(XPS)測定は、酸素分子 $\text{O}_{2(\text{a})}$ 、酸素原子 $\text{O}_{(\text{a})}$ およびメタノールCH₃OHの被覆率を見積もるためにおこなった。X線源としてMg K線(エネルギー 1253.6 eV)を用いた。このMg K線の照射により発生した光電子をパスエネルギー、 58.55 eV に設定した半球型アナライザーで測定した。 $\text{O}_{2(\text{a})}$ 、 $\text{O}_{(\text{a})}$ 、CH₃OHの被覆率は、上記の条件で測定した 0 1s の光電子スペクトルの積分強度比から見積もった。このとき、 0.25 ML の酸素原子が吸着したPt(111)-(2x2)O表面から得られる 0 1s の光電子スペクトルの積分強度を被覆率決定の際の基準とした。

5.3 結果および考察

5.3.1 低温でのメタノール酸化反応

図 5.1 は、35 KでPt(111)表面上に酸素分子、メタノールの順($\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{Pt}(111)$)で暴露した後、表面温度を変化させて測定したIRAスペクトルを示している。このときの酸素分子の被覆率は、0.34 MLで、メタノールの露出量は、0.13 Lである。図 5.1 内の一番下のスペクトルは、Pt(111)表面に酸素分子だけを0.34 ML吸着させたときに得られるスペクトルである。このとき観測される 880 cm^{-1} のピークは、Pt(111)表面に吸着した酸素分子の伸縮振動

(OO)に帰属される[13]。酸素分子と前吸着させた表面にメタノールを暴露すると、メタノールのC-O伸縮振動(CO)に帰属されるブロードな吸収ピークが、 1000 cm^{-1} に観測された。メタノールの共吸着によって、(OO)の吸収強度は減少するが、振動数には顕著なシフトは観測されなかった。注目すべきことは、表面を65 Kに昇温すると 1315 cm^{-1} に新しいピークが観測されはじめ、70 Kで明確に確認されるまでに吸収強度が増加することである。この 1315 cm^{-1} の吸収強度は、温度が増すにつれて強くなっていった。このピークは、ホルメート(HCO_2)のO-C-O伸縮振動(OCO)に帰属される[14,15]。すなわち、メタノールと酸素分子の共吸着系を70 Kに昇温すると HCO_2 が生成されることを明確に示している。70 Kという温度は、Endoらが報告した HCO_2 生成温度、およびPt(111)清浄表面における酸素分子の解離温度(100–150 K)[2,16,17]よりも遥かに低い温度である。これは、酸素分子とメタノール間に引力的な相互作用が働いていることを示唆している。

5 Pt(111)表面上に共吸着した酸素分子によるメタノール酸化反応

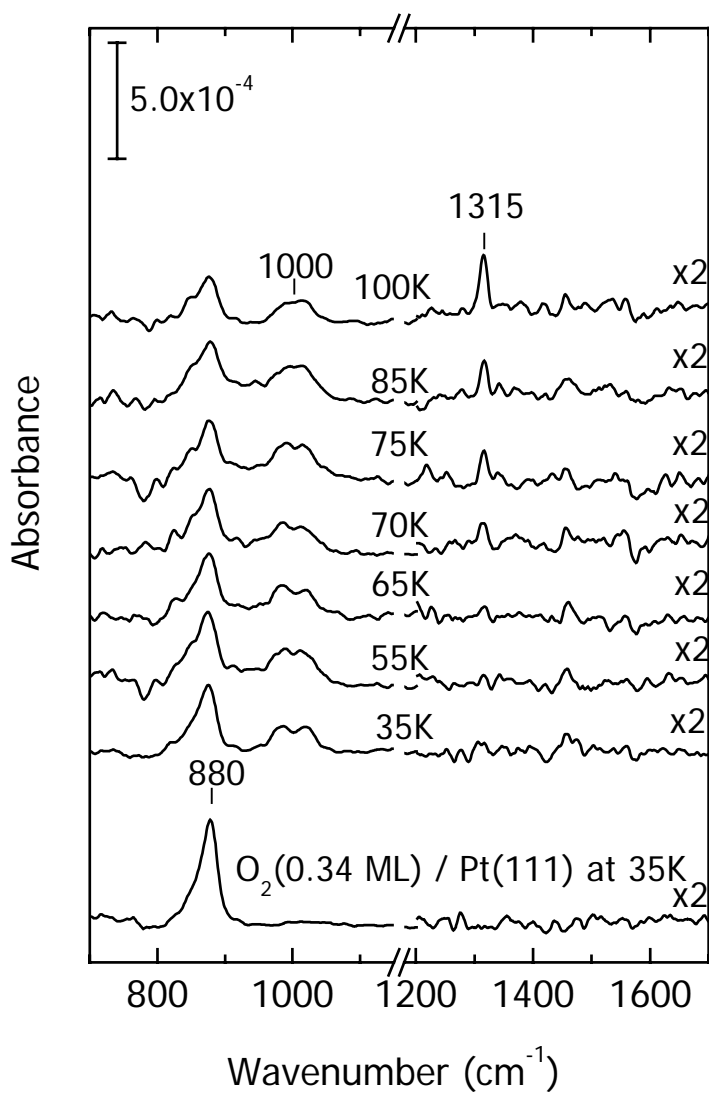


図 5.1 ¹⁶O₂とメタノールが共吸着したPt(111)表面の温度の関数として測定したIRAスペクトル。前吸着させた酸素分子被覆率は0.34 ML。メタノールの露出量は、0.13 L。すべてのスペクトルは、35 Kにおいて分解能 4 cm⁻¹で測定した。

5 Pt(111)表面上に共吸着した酸素分子によるメタノール酸化反応

ホルメートの生成機構のより詳細な知見を得るために、同位体酸素($^{18}\text{O}_2$)を用いて実験をおこなった。まずPt(111)表面を 100 Kで $^{18}\text{O}_2$ を飽和吸着させ(被覆率は、約 0.40 ML)、メタノール($\text{CH}_3^{16}\text{OH}$)に露出し、続いて 180 Kに昇温してIRASを測定した。このとき得られたスペクトルが、図 5.2 に示されている。吸収ピークが 1297、1315、1338 cm^{-1} に観測された。この実験で用いた同位体酸素には、 $^{18}\text{O}_2$ の 15%ほどの $^{16}\text{O}_2$ 及び $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ がそれぞれ含まれていた。したがって、1315 cm^{-1} のピークは、($^{16}\text{OC}^{16}\text{O}$)に帰属される。ホルメートの ^{16}O を ^{18}O で置換すると、低波数側への同位体シフトを引き起こすので、もっとも強い吸収強度を示した1297 cm^{-1} のピークは、 ^{18}O を含んだホルメートの(OC^{18}O)に帰属される。これに対して高波数側に観測された1338 cm^{-1} の吸収ピークは、(OC^{18}O)以外の異なった振動モードに帰属されるはずである。そこで、このピークは、ホルメートのC-H面内変角振動(CH)に帰属した[18]。したがって、 ^{18}O を含んだホルメートの(OC^{18}O)に帰属することができる吸収ピークは、1297 cm^{-1} の一つだけであり($^{18}\text{OC}^{16}\text{O}$)と考えられる。この結果、ホルメートを構成する2つの酸素原子の内、1つは共吸着した酸素分子から供給されると考えられる。

5 Pt(111)表面上に共吸着した酸素分子によるメタノール酸化反応

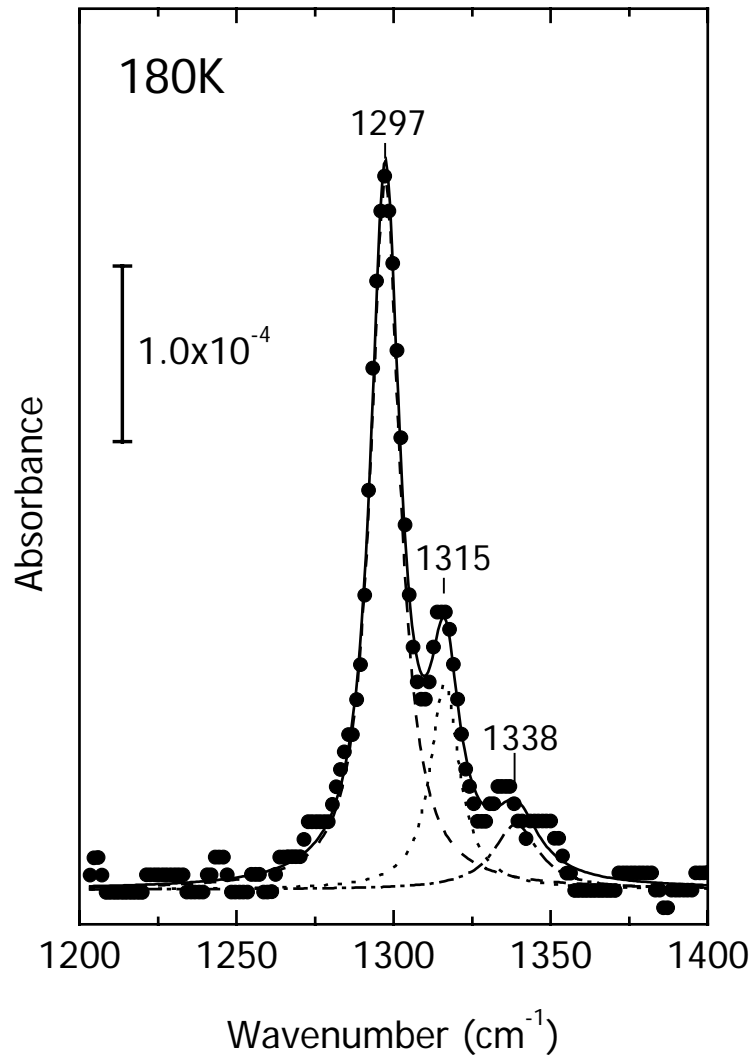


図 5.2 同位体酸素、¹⁸O₂とメタノール共吸着Pt(111)表面から得られたIRAスペクトル。この表面は、最初に酸素分子(¹⁸O₂)を飽和吸着させ、その後に0.13 Lのメタノールに露出した。このIRAスペクトルは、180 Kで昇温した後に100 Kで測定したものである。

5 Pt(111)表面上に共吸着した酸素分子によるメタノール酸化反応

次にPt(111)表面にメタノールだけを吸着させた場合と酸素分子と共吸着させた場合に得られるメタノールC-O伸縮振動領域のIRAスペクトルの比較を図 5.3 に示す。双方のメタノールの露出量は、同じである。下のスペクトルは、 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pt}(111)$ から得られるIRAスペクトルである。このとき、(C-O)に由来する二つの吸収ピークを観測した。これは、第3章で議論したように、メタノール間の水素結合によって分裂した(C-O)に帰属される。この分裂幅は、 18 cm^{-1} であった。上のスペクトルは、 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{Pt}(111)$ から得られたIRAスペクトルである。この $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{Pt}(111)$ では、 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pt}(111)$ よりもブロードな二つの(C-O)由来の吸収ピークが観測された。このときの分裂幅は、 36 cm^{-1} であった。この吸収ピークの幅の広がり、吸着の不均一性によるものと考えられる。この二つのピークの帰属に関してまず次のように考えてみる。すなわち、この二つのピークの内どちらかひとつがメタノールと酸素分子との相互作用を反映しているとする。この場合、その反応中間体に由来するピークと帰属され、ホルメート生成に伴い減少すると考えられる。しかし、図 5.1 に示したように二つのピークの内どちらか一方が顕著に減少する様子は見られない。したがって、この二つのピークは、清浄表面と同様にメタノール間の水素結合に基づくものであり、分裂幅の増加は、酸素分子と共吸着することによりメタノール間の距離が圧縮され、水素結合が増強されたためと考えた。すなわち、メタノール間の水素結合は、酸素分子とメタノール間の相互作用よりも強いと考えられる。そこで、図 5.4 に示すような共吸着構造が形成されていると推測した。つまり、メタノールの吸着構造として鎖状構造と考えると、酸素分子はこのメタノールの鎖の周囲に吸着していることになる。このような吸着構造を考えるとメタノールと酸素分子は、メタノールのメチル基を介して酸素分子と相互作用していると考えられる。

5 Pt(111)表面上に共吸着した酸素分子によるメタノール酸化反応

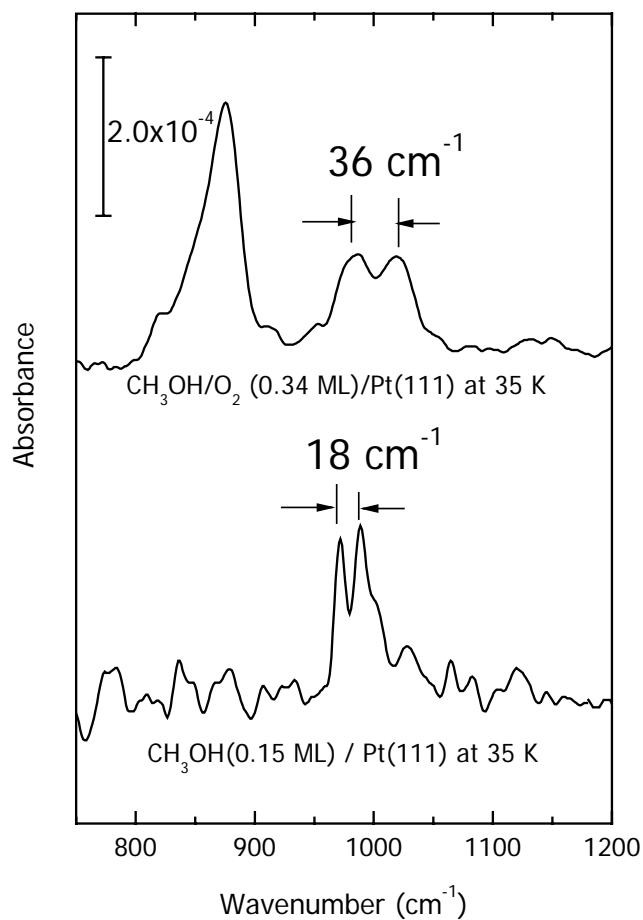


図 5.3 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pt}(111)$ 及び $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{Pt}(111)$ から得られたIRAスペクトル。メタノール露出は、35 Kでおこなった。このときの露出量は、0.13 L(0.15 ML)であった。測定は、メタノール露出直後におこなった。

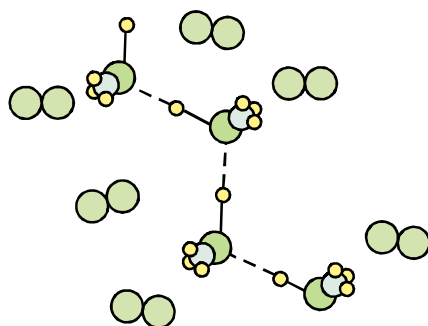


図 5.4 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{Pt}(111)$ におけるメタノールと酸素分子の吸着構造の想像図。

5 Pt(111)表面上に共吸着した酸素分子によるメタノール酸化反応

第3章で述べたようにPt(111)清浄表面を低温(約80 K以下)でメタノールに露出すると、メタノールは主にアモルファス的な構造で表面に吸着するが、表面を熱処理するとメタノール同士が水素結合によって鎖状構造を形成する[19]。このことから、メタノール被覆率を0.15 MLで一定にしても、それぞれの露出温度によってメタノールの吸着構造が異なることが推測される。したがって、メタノール吸着構造依存性をつぎに示すような実験によって検証することができる。

まず、35 Kで0.15 MLのメタノールを清浄Pt(111)表面に吸着させた後に100 Kで10分間だけ熱処理をくわえる。この表面を35 Kまで冷却し、酸素分子に露出する。ふたたび、100 Kに昇温して、IRAスペクトルを測定した。このスペクトルと熱処理をしなかった場合に得られるIRAスペクトルの比較をおこなった。これらのスペクトルを、図5.5に示す。(a)が熱処理をしなかった場合、(b)は熱処理をおこなった場合のIRAスペクトルである。熱処理により、酸素分子に露出する前のメタノールの吸着構造は、(a)はアモルファス的な構造、(b)鎖状構造であると推測される。しかし、(a)と(b)のスペクトル間で(00)および酸化生成物のホルメートの(OCO)の吸収強度および振動周波数に、顕著な違いは観測されなかった。これは、酸素分子によるメタノール酸化反応は、メタノール吸着構造に依存しないことを示している。この結果は、メタノールが水酸基ではなく、そのメチル基を介して酸素分子と相互作用していることを示唆している。

5 Pt(111)表面上に共吸着した酸素分子によるメタノール酸化反応

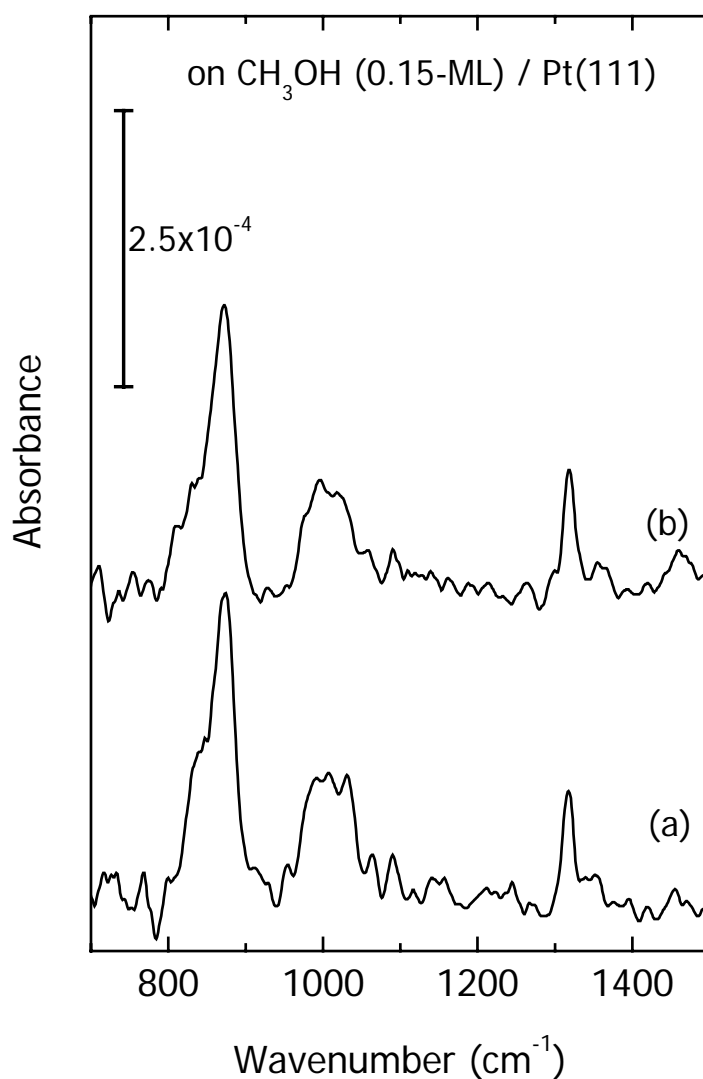
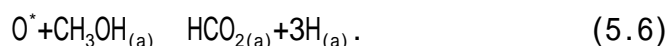


図 5.5 メタノール前吸着 Pt(111)表面の熱処理効果。35 K で前吸着させたメタノール被覆率は、0.15-ML である。(a)は、メタノール吸着直後に酸素分子に露出した表面を 100 K に昇温後に得られる IRA スペクトル、(b)は、酸素分子を露出する前、この表面を 100 K で 10 分間熱処理し、35 K まで冷却し、酸素分子に露出、ふたたび 100 K に昇温後に得られた IRA スペクトルを示している。IRA スペクトルは、(a)、(b)共に 35 K で測定した。

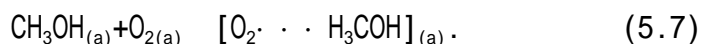
5 Pt(111)表面上に共吸着した酸素分子によるメタノール酸化反応

ホルメート生成が清浄Pt(111)表面上の酸素分子が解離する温度以下で起こるが、今回の測定したIRスペクトルには、(00)の低波数側へのシフトや反応中間体に帰属できる吸収ピークは観測されなかった。また図 5.2 のように同位体実験で、メタノールと $O_{2(a)}$ 間に酸素原子のランダムな混合が起こっていないことがわかった。したがって、共吸着種間で形成される安定な中間体は存在しないか、存在したにしても非常に短い寿命しか持っていないことがわかる。この状況は、最近のAg(110)表面上でのCOと O_2 の共吸着系のSTMで観測された事柄と似ている[20]。カーボネイト(CO_3)は、安定な中間体として確認されなかったものの、 $O_{2(a)}$ はCOと弱い活性錯体を形成するか、またはAg(110)表面上での $O_{2(a)}$ の解離温度よりも遥かに低い温度において、急速にCOと反応することが報告されている。また、図 5.5 からホルメート生成反応は、メタノールの吸着構造に依存しないことがわかった。これは、メタノールと酸素分子間の相互作用がメチル基を介して起こっていることを示唆している。

Endoら[10-12]は、ホット酸素原子がホルメート生成に重要な役割を果たしていると提唱している。この反応機構は、次のように示すことができる。

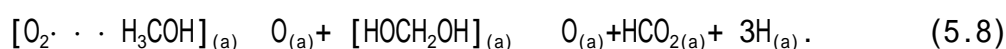


この反応機構は、 O_2 による酸化反応がPt(111)表面における O_2 の解離温度付近で起こることを根拠にしている。この反応機構における模式的な反応ポテンシャルカーブが図 5.6 内に黒線で示されている。しかし、ホルメート生成がより低い温度でおこるので、この反応機構は、修正する必要がある。したがって、新たに次のような反応機構を提唱する。昇温過程において、メタノールは、酸素分子との弱い相互作用により、寿命の短い活性錯体($[O_2 \cdots H_3COH]_{(a)}$)を形成する。



5 Pt(111)表面上に共吸着した酸素分子によるメタノール酸化反応

ここで、 $[O_2 \cdots H_3COH]_{(a)}$ は、図 5.7(a)のようにメタノールのメチル基を介して酸素分子と相互作用していると考えられる。この引力的な相互作用は O_2 の解離障壁を低下させる。よって、 O_2 の解離が、清浄Pt(111)表面上での O_2 解離温度よりも遥かに低い温度で起こる。このとき、生成されたホット酸素原子は、過剰エネルギーを散逸する前にメタノールと反応する。このとき、メタノールの一つのC-Hを引き抜くと同時にそこに挿入され、炭素原子と結合する。この結果として、ホルメートが生成される。



このとき、生成されると推測される $[HOCH_2OH]_{(a)}$ は、図 5.7(b)に示すような分子種であると考えられる。以上の新しい反応機構の模式的なポテンシャルカーブが図 5.6 内に赤線で示されている。

このモデルでは、メタノールと酸素分子間の引力的な相互作用が、Pt(111)表面での酸素分子によるメタノール酸化反応において、重要な役割を果たしている。気相中の O_2 とメタノール間の相互作用は無視されるほど小さいにもかかわらず、Pt(111)表面では強くなることは、下記の理由によるものと考えられる。この表面上において酸素分子は、ペルオキシ(O_2^{2-})およびスーパーオキシ(O_2^-)、として、化学吸着する。酸素分子上のマイナス電荷は、主にその静電的な引力相互作用によりメタノールとメチル基との水素結合を促進する。同様の吸着により誘起される水素結合がAg(110)表面におけるエチレン(C_2H_4)と酸素分子の共吸着系でGaoらによっても示されている[21]。

5 Pt(111)表面上に共吸着した酸素分子によるメタノール酸化反応

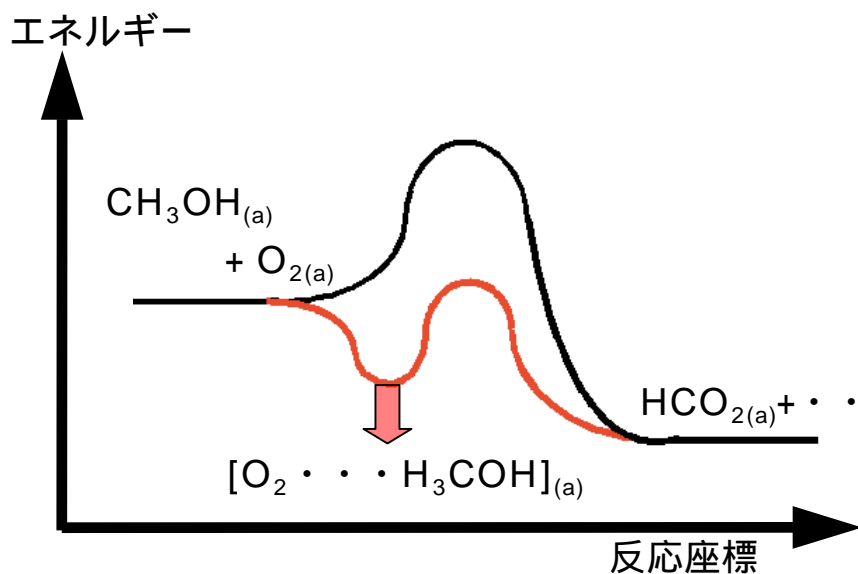


図 5.6 フォームと生成反応における模式的なポテンシャルエネルギーカーブ。黒はホット酸素原子機構、赤は中間体反応機構によるホルメート生成反応のポテンシャルエネルギーカーブ。

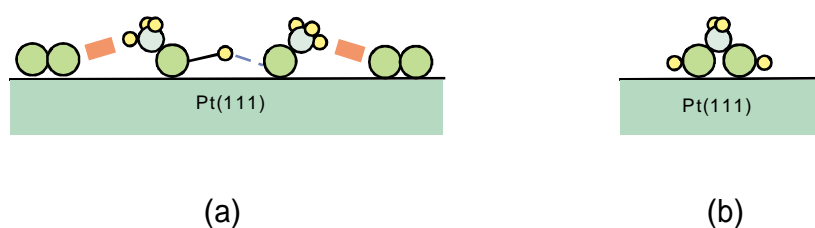


図 5.7 ホルメート生成反応の過程で生成されると推測される寿命の短い反応中間体。(a) $[O_2 \cdots H_3COH]_{(a)}$. (b) $[HOCH_2OH]_{(a)}$.

5.3.2 メタノール前吸着表面での酸素分子露出依存性

図 5.5 の結果は、 $O_{2(a)}$ によるメタノール酸化反応は 35 K で反応物を吸着させれば露出順序には依存しないことを示していた。しかし、メタノールを Pt(111) 表面に前吸着させ酸素を後から吸着させると、酸化過程と酸化生成物は、酸素露出温度に依存することをここで示す。この効果を明らかにするために、まず 0.15 ML のメタノールを Pt(111) 表面に前吸着させ、その後に酸素を露出させて IRA スペクトル測定をおこなった。

図 5.8(a) に、メタノールおよび酸素分子の露出温度の関数として得られる露出直後の IRA スペクトルを示す。IRA スペクトルは、それぞれの露出温度で測定した。図 5.8(a) の一番上のスペクトルは、100 K で清浄表面を酸素分子だけに露出したときに得られるスペクトルである。図 5.8(a) に見られるように、(00) の吸収強度が、露出温度の増加に伴い減少していく。各々のスペクトルを測定した後に、表面を 180 K に昇温して、再び露出温度まで冷却して IRA を測定した。この結果が図 5.8(b) に示されている。1315 cm^{-1} のホルメート由来のピークが明確に観測されるようになる。しかし、そのピーク強度は、酸素露出温度が上がるにつれて、よわくなる。その一方で、Pt(111) 表面上に吸着した CO の伸縮振動 [22] に帰属される 2095 cm^{-1} のピークが、強度を増していった。したがって、メタノール酸化生成物は、酸素分子にメタノール吸着 Pt(111) 表面を暴露する場合において、露出温度に強く依存する。つまり、露出温度 60 K を境界にして、それ以下では、酸化生成物はホルメートで、以上では CO が主な生成物となる。また、図 5.8(b) のスペクトルの中に明らかに 1628 cm^{-1} にピークが見られるものがある。このピークの吸収強度は、露出温度が増すにつれて増し、そして 90 K 以上で減少してゆく。この 1628 cm^{-1} のピークは、前章で帰属されたホルムアルデヒド (H_2CO) の (CO) である。このホルムアルデヒドは、CO により不安定化されることを 4.3.4 節で述べた。したがって、このピーク強度の露出温度依存性は、酸素原子によるメタノール酸化過程において生成された CO によるものである。

5 Pt(111)表面上に共吸着した酸素分子によるメタノール酸化反応

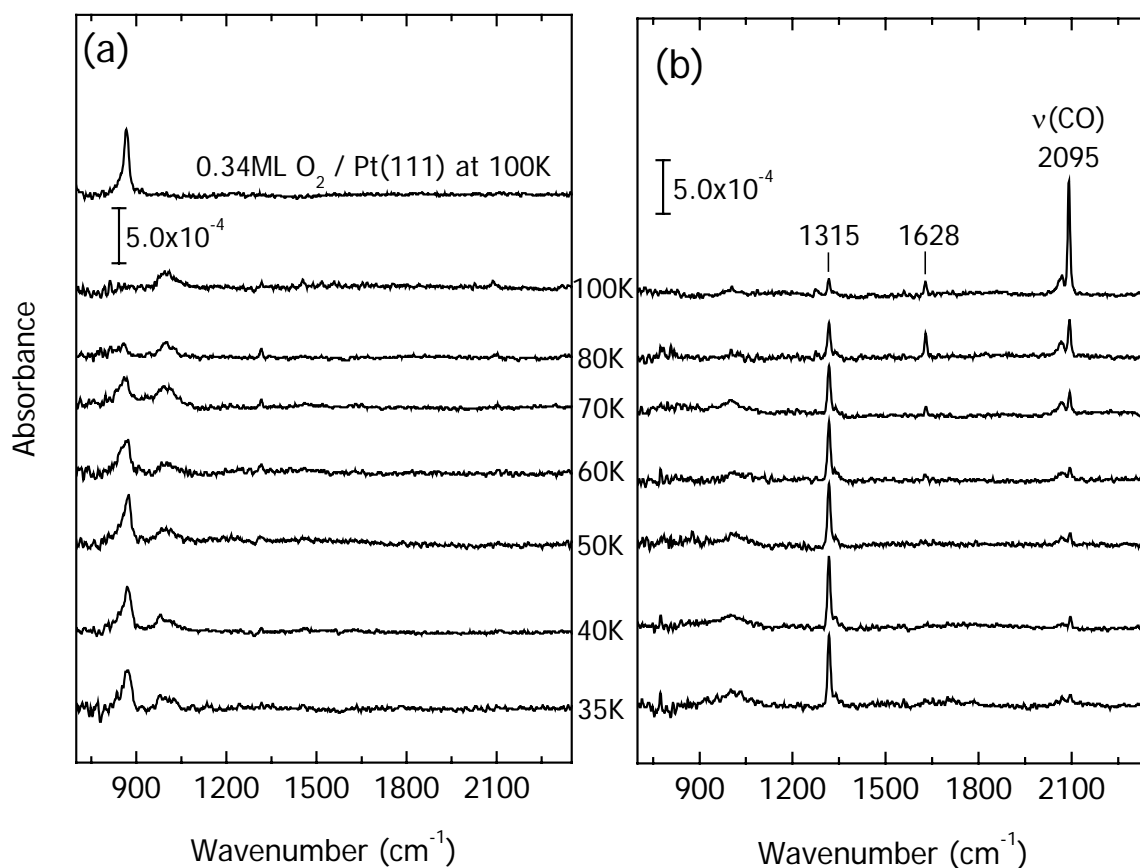


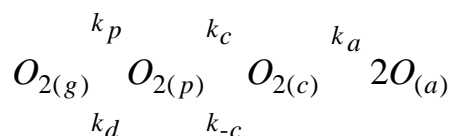
図 5.8 メタノールと¹⁶O₂共吸着Pt(111)表面からIRAスペクトル。図は、露出温度の関数としてスペクトルを示してある。表面は、図に示してある温度でメタノールを 0.15 ML吸着させた後に¹⁶O₂に露出させた。(a)は、露出直後、(b)は 180 Kに昇温した後に得られるスペクトルである。測定は、各々の露出温度でおこなった。

5 Pt(111)表面上に共吸着した酸素分子によるメタノール酸化反応

酸素分子の被覆率は、生成物を決める重要な要素であると考えられるので、XPSにより、メタノール前吸着Pt(111)表面に吸着した酸素分子の被覆率を見積もった。O 1s XPSを、露出温度 50 ~ 100 Kの露出温度の関数として測定した。酸素分子の被覆率 $O_{2(a)}$ は、測定したO 1s XPSをメタノールはガウス関数で、酸素分子および酸素原子は二つのガウス関数で非対称なガウス関数を構成して、これら三成分により波形分離して求めた。この波形分離において、ピーク位置は、メタノール: 532.4 eV、酸素分子: 530.83 eV、酸素原子: 529.86 eVで固定した。さらに酸素分子の露出直後に生成されるホルメート由来のO 1sは、図 5.8(a)のIRAスペクトルから明らかなように少ないので、無視して解析をおこなった。同様の実験を清浄Pt(111)表面に対してもおこなった。ただし、得られたスペクトルは、酸素分子と酸素原子のO 1sの二成分で波形分離した。この解析の結果、 $O_{(a)}$ は、双方の表面上において、検出感度以下であった。図 5.9(a)に、このような波形分離の一例を示す。

図 5.9(b)には、露出温度に対する酸素分子の被覆率が示してある。双方の表面上において、酸素分子の被覆率は、露出温度が増すにつれて減少した。しかし、Pt(111) 清浄表面の場合に比べて露出温度の上昇に伴い、急激に酸素分子の被覆率が低くなっていった。メタノールを先に吸着させ 60 Kで酸素分子を露出したときの被覆率は、清浄表面における被覆率の約 85 %だが、100 Kでは、約 38 %にまで減少している。この急激な減少は、メタノールによる酸素分子の吸着サイトの占有では説明することができない。なぜならば、もしサイトブロッキングだけならば、上記の比率は温度に依存せずに一定のはずであるからである。

このメタノールが前吸着していることによる酸素分子の吸着確率の低下は、むしろメタノールと酸素分子間に反発的な相互作用が働いていることを示している。1.2 節で述べたように酸素分子は、次に示すような過程を経てPt(111) 清浄表面に吸着する[23]。



ここで、 $O_{2(g)}$ は気相中の O_2 、 $O_{2(p)}$ は物理吸着した O_2 、 $O_{2(c)}$ は化学吸着した O_2 、そして

5 Pt(111)表面上に共吸着した酸素分子によるメタノール酸化反応

て、 $\theta_{(a)}$ は解離吸着した θ を示している。また、 k_i ($i=p, d, c, -c, a$)は、それぞれ過程の速度定数を示している。図 5.8(b)の温度領域では、 $k_{-c}=k_a$ は無視できるので、メタノール吸着Pt(111)表面での酸素の露出温度への吸着確率低下は、 P を一定と仮定すると、前吸着させたメタノールにより k_d が大きくなっていることが原因であると推測される。これは、吸着酸素分子-メタノールの引力的な相互作用とは逆に、吸着メタノールと酸素分子間に反発的な相互作用が働いていることを示している。

5 Pt(111)表面上に共吸着した酸素分子によるメタノール酸化反応

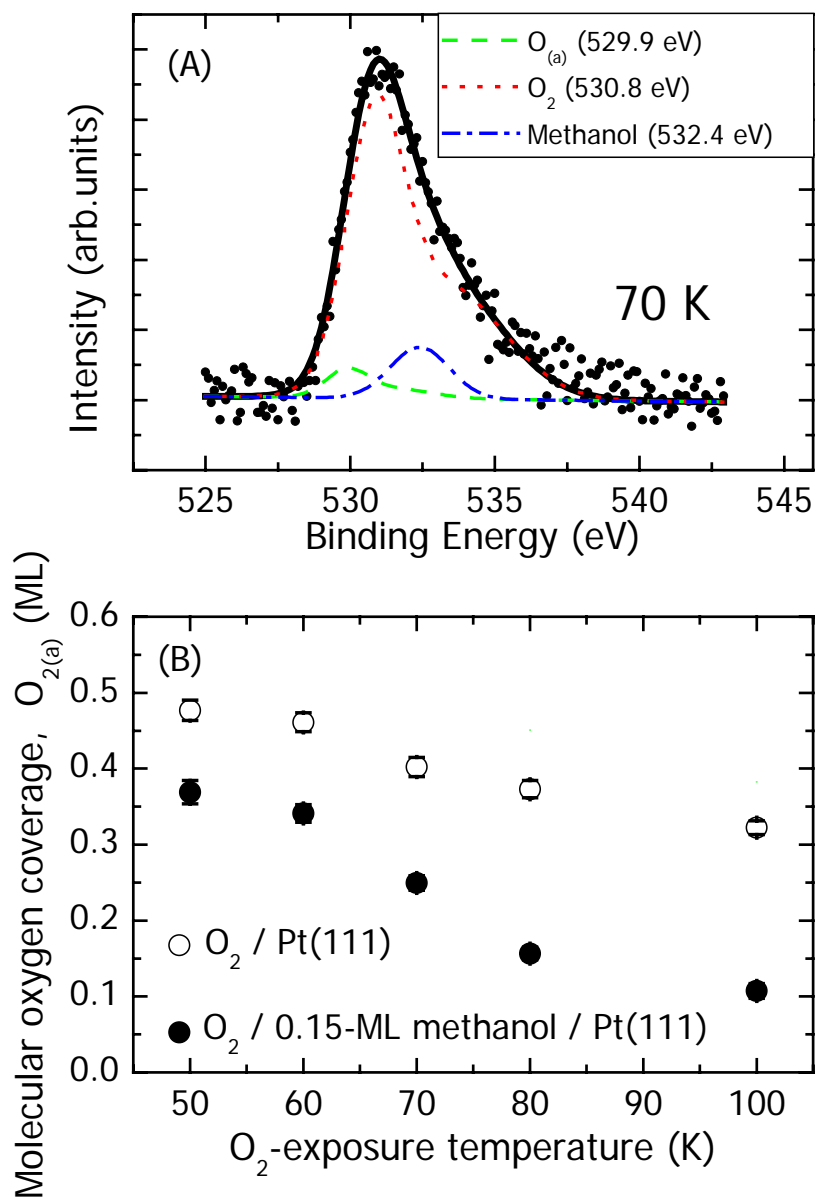
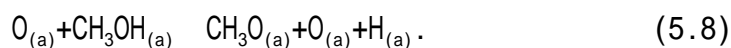


図5.9 それぞれの露出温度で清浄Pt(111)表面およびメタノール吸着Pt(111)表面に吸着した酸素分子の被覆率。酸素分子の露出量は、露出温度にかかわらず一定にした。被覆率は、 $O\ 1s$ XPS から見積もった。

5 Pt(111)表面上に共吸着した酸素分子によるメタノール酸化反応

これらの結果からメタノール、酸素分子の順で吸着させた場合の酸素露出温度に依存性した酸化反応生成物の変化を理解することができる。まず、酸素分子による酸化反応は、メタノールの吸着構造に依存しないので、純粋に酸素分子の被覆率に依存した効果であることがわかる。85 K以下の露出温度では、メタノールよりも酸素分子の被覆率が大きい。したがって、すべての吸着メタノールは、反応(5.3)と(5.4)を介して酸素分子と反応して、ホルメートを生成する。一方、80 K以上では、酸素分子の被覆率は、メタノールよりも低くなる。この場合、いくつかの吸着メタノールは、酸素分子と反応してホルメートを生成するが、ほとんどのメタノールは表面上に残留する。酸素原子が反応(3)と(4)により生成されるので、残留したメタノールは、前章で明らかにしたように $O_{(a)}$ と次のように反応する。



5.4 まとめ

Pt(111)表面上における酸素分子によるメタノール酸化反応機構をIRASおよびXPSを用いて研究した。最も重要なこととしては酸素分子によるメタノール酸化反応が、70 Kで実際に起こってホルメートを生成することである。安定な錯体を発見するには至らなかったものの、ホルメートは、メタノールと酸素分子の間で形成される寿命の短い錯体を介して生成されるものと推測される。この錯体は、共吸着種間の静電的な引力作用で誘起された水素結合の結果として形成される。この引力的な相互作用は、酸素分子の解離障壁を低下させ、清浄Pt(111)表面の $O_{2(a)}$ の解離温度よりも遥かに低い温度でホルメートを生成する要因になっている。一方、先にメタノールを清浄Pt(111)に吸着させると、 O_2 の吸着確率を低くなることがわかった。その結果、主要酸化生成物が、酸素分子の露出温度の上昇とともにホルメートからCOへと変化する。これは、高い露出温度において O_2 の被覆率が、メタノールに比較して著しく低くなるからである。

参考文献

- ¹ J. Wintterlin, R. Schuster, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 123.
- ² B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 6443.
- ³ A. F. Carley, P. R. Davies, M. W. Roberts, K. K. Thomas, *Surf. Sci.* 238 (1990) L467.
- ⁴ A. J. Capote, J. T. Roberts, R. A. Madix, *Surf. Sci.* 209 (1989) L151.
- ⁵ T. Matsushima, *Surf. Sci.* 123 (1982) L663.
- ⁶ T. Matsushima, *Surf. Sci.* 127 (1983) 403.
- ⁷ X. Guo, A. Winkler, P. L. Hagans, J. T. Yates Jr, *Surf. Sci.* 203 (1988) 33.
- ⁸ A. V. Melo, W. E. O'grady, G. S. Chottiner, R. W. Hoffmann, *Appl. Surf. Sci.* 21 (1985) 160.
- ⁹ K. Sawabe, Y. Matsumoto, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 4757.
- ¹⁰ Endo. M, Matsumoto. T, Kubota, J, Domen. K, C. Hirose, *Surf. Sci.* 441,(1999) L931.
- ¹¹ Endo. M, Matsumoto. T, Kubota, J, Domen. K, C. Hirose, *J. Phys. Chem. B* 104, (2000) 4916.
- ¹² Endo. M, Matsumoto. T, Kubota, J, Domen. K, C. Hirose, *J. Phys. Chem. B* 105, (2001) 1573.
- ¹³ J. L. Gland, B. A. Sexton, G. B. Fisher, *Surf. Sci.* 95 (1980) 587.
- ¹⁴ N. R. Avery, *Appl. Surf. Sci.* 11/12 (1982) 774.
- ¹⁵ N. R. Avery, *Appl. Surf. Sci.* 14 (1982/83) 149.
- ¹⁶ N. R. Avery, *Chem. Phys. Lett.* 96 (1983) 371.
- ¹⁷ J. L. Gland, *Surf.Sci.* 93 (1984) 87.
- ¹⁸ T. Ohtani, J. Kubota, A. Wada, J. N. Kondo, K. Domen, C. Hirose, *Surf. Sci* 368 (1996) 270.
- ¹⁹ A. Peremans, F. Maseri, J. Darville, J. -M. Gilles *Surf. Sci.* 227 (1990) 73.
- ²⁰ J. V. Barth, T. Zambelli, *Surf. Sci.* 513 (2002) 359.
- ²¹ S. Gao, J. R. Hahn, W. Ho, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 6232.
- ²² B. E. Hayden, K. Kretzschmar, A. M. Bradshaw, R. G. Greenler. *Surf. Sci.* 149 (1985) 394.
- ²³ A. C. Luntz, J. Grimblot, D. E. Fowler, *Phys. Rev.* B39 (1988) 12903.

6 結論

本研究では、Pt(111)表面上の第1層のメタノール吸着構造とPt(111)-(2×2)Oおよび酸素分子共吸着表面におけるメタノール酸化反応機構に関して、TPD, XPS および IRAS を用いて研究をおこなった。

第2章において、新たに設計・製作した装置に関して記述した。新しい装置では、超高真空中でIRASを高感度に測定でき、同時にXPS、TPD、LEEDが測定できることが必要とされた。この条件を満たすために上下二層に分かれた真空装置を設計した。それぞれの測定は、上層でXPS、TPD、LEEDを、下層でIRASをおこなえるようにした。さらにIRASを高感度に測定するために、試料の振動の除去、赤外光の試料表面への入射角の最適化、および光路の真空排気ができるように装置を設計・製作した。

第3章においてPt(111)表面に吸着した第一層のメタノール吸着構造の温度に伴う変化を研究した。その結果、130-150 Kの温度領域で固体のメタノール結晶に似た1次元的な鎖状構造で吸着していることを提唱した。また、多層のメタノールが脱離する温度以上である160 K以上でメタノール間の水素結合が切れて、鎖状構造が崩壊し、より小さなクラスター状になる可能性について言及した。

第4章において、Pt(111)-(2×2)O表面でのメタノールの酸化反応の研究をおこなった。その結果、メタノールの被覆率(0.30ML以下)のとき、メタノールは、130-170Kでまずメトキシに分解し、メトキシは、170-200Kで $^1(0)$ -H₂COへと脱水素化されることがわかった。一方、メタノールが飽和吸着したとき170 Kでもメトキシは表面に確認されが、ホルムアルデヒド(H₂CO)もフォルメートも反応中間体として観測されなかった。この反応中間体の安定性の違いは、反応過程で生成されるCO吸着種によって引き起こされることがわかった。この結果は、メトキシの安定性の観点からすれば、低被覆率ではメトキシは不安定化されることも示唆している。

第5章において、Pt(111)表面上における酸素分子によるメタノール酸化反応の研究をおこなった。その結果、メタノールと酸素分子間に引力的な相互作用

が働き、低温でもメタノールを酸化しホルメートを生成することがわかった。この相互作用は、吸着誘起の水素結合と考えられ、メタノール間の水素結合よりも弱い、メタノールのメチル基を介して働いていると推測した。

以上のように清浄 Pt(111)表面でのメタノールの吸着構造とその変化、および酸素原子および酸素分子による酸化反応機構のより詳しい知見が得られた。これらの結果を突き合わせて考えてみると、メタノール間の水素結合とその酸化反応の関係を伺うことができる。

第4章の研究において、これまで報告されていたように Pt(111)-(2×2)0 表面上に飽和吸着したメタノール酸化反応の反応中間体として 150-170 K でメトキシが生成されることを確認することができた。これは、吸着している酸素原子が、メタノールの水酸基と相互作用することによって、水酸基からの脱水素化を促進しているものと解釈される。メトキシが生成される温度範囲は、Pt(111)面でメタノール鎖状構造が崩壊する温度に近いことが第3章の研究から明らかになった。これは、吸着した酸素原子がメタノール間の水素結合が切れた後に、メタノールの水酸基と相互作用するという描像を思い浮かばせる。しかし、飽和吸着したときでも、O-H 伸縮振動領域には鎖状構造の証となる二つの吸収ピークは、130 K において Pt(111)-(2×2)0 表面では観測されなかった。これは、Pt(111)-(2×2)0 表面でのメタノールの吸着構造が清浄表面のそれと異なっているためと考えられる。

一方、酸素分子と共吸着させた場合、メチル基を介して吸着している酸素分子と相互作用しているものと推測された。これは、酸素原子による酸化反応との大きな違いである。

このようにメタノール酸化反応とその吸着構造の間には強い相関があるように考えられる。今後の課題として、それぞれの表面でのメタノール吸着構造を明らかにして、それに対する吸収ピークの帰属をおこなう必要がある。これには STM によるメタノール吸着構造の実空間観測がもっとも適している。

謝辞

本研究の遂行および本論文完成まで非常に親身にご指導くださった松本吉泰先生(総合研究大学院大学教授)に心から感謝申し上げます。

高木紀明先生(総合研究大学院大学助教授)には研究上多くの貴重な御助言、御協力をいただきました。深く感謝いたします。

渡辺一也先生(総合研究大学院大学助手)には、入学当初から表面科学の基礎から丁寧にご指導いただきました。心よりお礼申し上げます。

本研究をともにおこなった劉正新氏には、実験の遂行およびその結果の解釈に関してご討論いただきました。心から感謝申し上げます。

松本研究室を卒業された先輩方のご支援・ご指導がなければ本論文は完成しなかったことと思います。深く感謝します。

その他、日頃から実務に結びしく有益なご討論をいただきました松本研究室のポスドク、学生諸氏に心から感謝します。

発表論文リスト

1. “Reaction intermediate in the oxidation of methanol on a Pt(111)-(2x2)O surface”
Zhengxin Liu, Takeshi Sawada, Noriaki Takagi, Kazuya Watanabe, and Yoshiyasu Matsumoto, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 4879.
2. “Reactivity of molecular oxygen: conversion of methanol to formate at low temperature”, Takeshi Sawada, Zhengxin Liu, Noriaki Takagi, Kazuya Watanabe, and Yoshiyasu Matsumoto, *Chem. Phys. Lett.* 392 (2004) 334.