生成励起 CO₂ 分子の赤外発光測定による表面反応ダイナミクス[†] — Pt, Ni 上のギ酸の分解・酸化反応 —

渡辺 宏治・上塚 洋・国森 公夫

筑波大学物質工学系 〒305 つくば市天王台 1-1-1

(1995年 7 月 11 日受付, 1995年 8 月 1 日掲載決定)

The Dynamics of Surface Chemical Reactions Studied by Infrared Chemiluminescence of the Excited CO₂ Molecules Desorbed from Metal Surfaces : Formic Acid Decomposition and Oxidation on Pt and Ni

Koji WATANABE, Hiroshi UETSUKA and Kimio KUNIMORI

Institute of Materials Science, University of Tsukuba
1-1-1 Tennoudai, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received July 11, 1995 : Accepted August 1, 1995)

The measurement of infrared chemiluminescence of the nascent CO₂ molecules desorbed in molecular-beam surface reactions has been made to study the dynamics of HCOOH decomposition and HCOOH oxidation on metal surfaces (Pt, Ni). The formation of CO₂ in CO oxidation is a bimolecular process (i.e., the LH type reaction between CO(ad) and O(ad)), and vibrationally and rotationally excited CO₂ molecules are desorbed from the metal surfaces. In contrast, the CO₂ molecules produced by HCOOH decomposition on Pt(or Ni) are not so much excited as those by CO oxidation. The CO₂ is formed via decomposition of HCOO(ad) (a unimolecular process) with the internal energy distributions as being in equilibrium with the surface temperature. The CO₂ formed by HCOOH oxidation (HCOOH+O₂ reaction) on the Ni surface is not excited, indicating that the dynamics of the CO₂ formation is similar to that of the HCOOH decomposition. On the Pt surface, however, the CO₂ is excited substantially, that is, the vibrational and rotational states of the CO₂ formed by the HCOOH+O₂ reaction are quite similar to those of the CO₂ formed by CO oxidation. This finding suggests that the final step of the CO₂ formation in the HCOOH oxidation on Pt comprises the bimolecular reaction between CO(ad) and O(ad). The difference in the internal energy distributions of the nascent CO₂ can provide us with new information on the dynamics of catalytic reactions.

1. 序

近年, 表面化学反応における生成・脱離分子のエネルギー状態に関する研究が増えており, Pt, Pd 上の CO 酸化反応では, 生成 CO₂ の並進エネルギーや内部エネルギーに関する情報が与えられている¹⁻⁶⁾. 分子線赤外発光法では, 表面化学反応で生成, 脱離した直後の励起分

子から放出された赤外線を測定し, 生成分子の振動・回転のエネルギー状態を調べることができる¹⁻⁵⁾. Pt 上のブタン部分酸化とメタノール分解の研究では, 生成 CO の振動エネルギーがそれぞれの反応でかなり異なるという結果が得られている²⁾. 生成 CO の振動のエネルギー状態は, ブタン部分酸化では高く励起しているが, メタノール分解ではほとんど励起していない。これはブタンの部分酸化では会合型 (C(ad)+O(ad) → CO(g)) で, メタノール分解では単分子分解 (CHO(ad) → CO(g)+H(ad)) で

[†] 第14回表面科学講演大会 (1994年11月30日~12月 2 日) にて発表

COが生成するためだと考えられた^{1,2)}。

本研究では、NiとPt上のギ酸の分解反応で生成、脱離した直後のCO₂の内部エネルギーの状態を調べ、ダイナミクスに関する情報を得ることを目的とした。NiとPt上のギ酸の分解反応ではギ酸イオン(formate)の分解、すなわち単分子分解($\text{HCOO}(\text{ad}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}(\text{ad})$)でCO₂が生成するといわれている^{7,8)}。一方、CO酸化反応では会合型($\text{CO}(\text{ad}) + \text{O}(\text{ad}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$)で反応が進行する^{3,4)}。したがってギ酸の分解で生成したCO₂とCO酸化で生成したCO₂の振動・回転のエネルギー状態を比較することは、CO₂生成過程のダイナミクスの相違を考察をするうえで興味深い。またギ酸と酸素を共存させたギ酸の酸化反応についても生成CO₂の振動・回転のエネルギー状態を調べたところ、NiとPtではかなり異なったCO₂生成のダイナミクスをもつことがわかった。

2. 実験

本研究では、Fig. 1に示されるような分子線真空反応装置(base pressure < 1×10^{-9} Torr)を用いた。チャンパー内にはマニピュレーター、Arガン、100 μm ϕ の分子線照射用ノズル、赤外線集光用のCaF₂レンズなどが備え付けられている。触媒には金属箔(Ni, Pt)を用い、その両端はマニピュレーターに固定されたTa棒に溶接し、通電することによって加熱した。表面温度は金属箔の裏に点溶接したクロメル-アルメル熱電対で測定した。前処理はArスパッタと1300Kのアニールを繰返し行い、この操作で表面が清浄になることをXPSを用いて確認した⁵⁾。ギ酸の導入にはエバポレーターを用い、Ar(またはHe)ガスをキャリアに用いて、ノズルから分子線として触媒表面に導入した。特記しないかぎり、ギ酸の導入速度は約10 cm³/min(STP) (2.1×10^{18} molecules/cm²·s)である。それぞれの反応で生成した分子の生成速度は質量分析器を用いて測定した。ただしH₂O生成速度は化学量論的

Fig. 1 Schematic view of a molecular beam apparatus for the detection of infrared emission of the product CO₂ desorbed during catalytic reaction on a metal(Ni, Pt) surface.

に求めた。生成CO₂の赤外発光はFT-IR分光光度計(JEOL, JIR-100; MCT検出器)を用いて分解能4 cm⁻¹で測定した。赤外発光スペクトルの回転線は分離できないが、スペクトルのシフト、幅から平均の振動温度(T_V)、回転温度(T_R)を推定することができる^{2,9)}。

Pt上のギ酸の分解と酸化反応では、XPSを用いて反応前後の表面のキャラクタリゼーションを行った。実験には、Arガン、XPS、LEED、QMSがチャンパーに備え付けられた超高真空装置(base pressure < 2×10^{-10} Torr)を使用した⁵⁾。このチャンパーにはゲートバルブで仕切られた反応室が付いており、反応室中で分子線表面反応を行った後、サンプルは超高真空チャンパーへと速やかに移動される。C(ad)、O(ad)の被覆率は、C_{1s}とO_{1s}のPt_{4f}に対する強度比からそれぞれ求めた⁵⁾。

3. 結果と考察

3.1 Ni上のギ酸の分解、酸化反応特性

Ni上のギ酸の分解反応では、Fig. 2に示すように主にCO₂とH₂が1:1で生成する。

同時にCOとH₂Oも生成するが、その割合は少なく、Ni上の定常的な反応条件下では主に脱水素反応が進行するという報告と一致する⁸⁾。Ni上のギ酸の分解では、中間体にHCOO(ad)(formate)と(HCO)₂O(ad)(formic anhydride)の2種類が存在することが知られている^{10,11)}。中間体として(HCO)₂O(ad)のみが存在するときには、CO、CO₂、H₂、H₂Oはすべて同じ割合で生成するが、HCOO(ad)の存在する割合が高くなるにつれてCO/CO₂の割合は小さくなる(CO/CO₂ < 1)¹¹⁾。室温以上でギ酸を吸着させたときには、中間体は主にHCOO(ad)であるといわれている¹⁰⁾。今回の結果ではCO/CO₂比が小さい(CO/CO₂ $\leq$ 0.25)

Fig. 2 Production rate of (●)CO₂, (○)CO, (□)H₂O and (△)H₂ for HCOOH decomposition on Ni as a function of surface temperature.

Fig. 3 Production rate of (●)CO₂, (○)CO, (□)H₂O and (△)H₂ for HCOOH oxidation on Ni as a function of surface temperature. The O₂/HCOOH ratio was 3.

ことから、中間体は主に HCOO(ad)であり、CO₂は主に HCOO(ad)の単分子分解により生成すると考えられる⁸⁾。

Fig. 3にギ酸の酸化反応における各生成物の生成速度の表面温度依存性を示す。主生成物はCO₂とH₂Oであり、主として以下の反応が進行すると考えられる。

このほかにもCOとH₂が生成するが、その生成速度は小さく、CO/CO₂の値はギ酸の分解と比較してさらに小さくなる。酸素の共存により、反応はより低温から進行し、CO₂の生成速度は約4倍増加するが、これはO(ad)の被覆率の増加により中間体のHCOO(ad)の生成が容易になるという報告¹¹⁾とよく一致する。またNi表面上では、CO=O₂=30cm³/min(STP)、表面温度：300～1200Kの反応条件でCO酸化の活性はまったく認められなかったことから、ギ酸の酸化反応において生成したCO(ad)はO(ad)と反応せずに脱離すると考えられる。

3.2 Pt上のギ酸の分解、酸化反応特性

Fig. 4にギ酸の分解、酸化反応におけるH₂、CO₂の生成速度の表面温度依存性を示す。ギ酸の分解ではCO₂とH₂が1:1で生成し((1)式)、表面温度が上昇するほど、CO₂、H₂の生成速度が大きくなる。これに対し、ギ酸の酸化ではCO₂とH₂Oが1:1で生成し((2)式)、山型の表面温度依存性をもつ(約700KでCO₂の生成速度は最大)。酸素導入量を多くするほどCO₂の生成速度は大きくなり、その最大値を示す表面温度(T_{max})は低温側にシフトする。解離吸着酸素(O(ad))は、分子状で吸着したHCOOH(ad)の水素原子を引き抜き、解離吸着を促進するという報告がある¹²⁾。HCOO(ad)の生成が促進された結果、CO₂の生成速度が大きくなると考えられる。また**Table 1**に示すようにギ酸の分解と酸化では、 θ_c 、

Table 1 The surface coverages θ_c and θ_o on the Pt surface after the reaction.

Reaction	T_s (K)	θ_c	θ_o
HCOOH	900	0.24	0
	1200	0.32	0
HCOOH+O ₂	750	0	0.19
	900	0	0.21
	1200	0	0.31
CO+O ₂	750	0	0.24

θ_c (or θ_o) = coverage of C (or O) atoms per surface Pt atom (the number of surface Pt atoms = $1.25 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$)

Fig. 4 Production rate of (●)CO₂ and (△)H₂ for HCOOH decomposition and (○, □)CO₂ for HCOOH oxidation on Pt as a function of surface temperature. The O₂/HCOOH ratio was ○ : 0.5 and □ : 3.

θ_o の組成がかなり異なる。ギ酸の分解反応では、カーボンが表面に析出するのに対し、酸化反応では析出が抑えられている。O(ad)はHCOO(ad)の生成を促進し、カーボンによる活性点の被毒を抑える効果をもつと考えられる。

ギ酸の解離吸着過程には、(3)式に示すような予備平衡が存在し^{7,8)}、ギ酸の分子状吸着の平衡は表面温度が高くなると不利になる。

ギ酸の分解反応では、HCOOH(ad)の解離の活性化エネルギーが吸着熱(分子状化学吸着)に比べて大きいために、全体(overall)として正の活性化エネルギー(4.8kcal/mol)を示す。これに対してギ酸の酸化反応では、O(ad)の存在によりHCOOH(ad)の解離が促進されるため((4)式)、HCOO(ad)生成の活性化エネルギーが著しく低下し、

Fig. 5 Infrared emission spectra of CO_2 produced by (a) HCOOH decomposition and (b) HCOOH oxidation ($\text{O}_2/\text{HCOOH}=3$) on Pt at 1200K.

全体の (overall) 反応としては負の活性化エネルギー (-5.3kcal/mol) を示すと考えられる。

3.3 生成 CO_2 の赤外発光スペクトルと反応ダイナミクス

Pt 上のギ酸の分解および酸化反応において、表面温度 (T_S) 1200K で生成した CO_2 の赤外発光スペクトルを **Fig. 5** に示す。ギ酸の分解と比較して、ギ酸の酸化で生成した CO_2 の赤外発光スペクトルは低波数側へとシフトし、幅も広がっていることから、ギ酸の酸化で生成した CO_2 のほうが高く振動・回転励起していることがわかる。生成 CO_2 の平均振動温度 (T_V)、回転温度 (T_R) を **Table 2** に示す。ギ酸の分解では T_V 、 T_R は表面温度とあまり変わらないが、ギ酸の酸化では酸素導用量、表面温度を変化させても、生成 CO_2 の T_V と T_R は、表面温度よりもかなり高くなっている。

Ni 上のギ酸の分解および酸化反応で生成した CO_2 の赤外発光スペクトルを **Fig. 6** に示す。Table 2 に示すように、Ni 上のギ酸の分解では生成 CO_2 の T_V 、 T_R は表面

Fig. 6 Infrared emission spectra of CO_2 produced by (a) HCOOH decomposition and (b) HCOOH oxidation ($\text{O}_2/\text{HCOOH}=3$) on Ni. The Ni surface temperature (T_S): (a) 1300K, (b) 750K.

Table 2 The vibrational temperature (T_V) and rotational temperature (T_R) of the product CO_2 molecules desorbed by decomposition and oxidation of HCOOH on Pt or Ni.

Catalyst	Reaction	$T_S(\text{K})$	$T_V(\text{K})$	$T_R(\text{K})$
Pt	HCOOH ^(a)	1200	1220	1040
	HCOOH + O_2 ^(b)	750	1420	1240
		1200	1620	1400
	HCOOH + O_2 ^(c)	750	1340	1260
		1200	1640	1530
	$\text{CO} + \text{O}_2$ ^(d)	750	1360	1200
Ni	HCOOH ^(a)	1300	1320	710
	HCOOH + O_2 ^(c)	750	840	640

The uncertainty in T_V is $\pm 30\text{K}$ and in T_R is $\pm 50\text{K}$.

(a) HCOOH = $20\text{cm}^3/\text{min}(\text{STP})$, (b) $\text{O}_2/\text{HCOOH}=1:2$,

(c) $\text{O}_2/\text{HCOOH}=3:1$, (d) $\text{O}_2/\text{CO}=1:1$.

温度とあまり変わらないことから、生成 CO_2 は表面と熱平衡に近い状態で脱離していると考えられる。また Ni 上のギ酸の酸化では、O(ad) の存在により CO_2 の生成速度が 4 倍近く増加するが、生成 CO_2 の平均振動温度、回転温度は表面温度に近く、ほとんど振動・回転励起されていない。これらに対し Pt 上の CO 酸化では、CO(ad) と O(ad) の会合型活性化反応により、振動・回転励起された CO_2 が生成、脱離する^{3,4)}。

Fig. 7 Models for the formation of CO_2 ; (a) HCOOH decomposition on the Ni(or Pt) surface, (b) HCOOH oxidation on the Pt surface.

Pt および Ni 上のギ酸の分解反応は **Fig. 7 (a)** に示すように、 HCOO(ad) (formate) の分解 (単分子分解) により CO_2 が生成すると考えられる^{13,14)}。単分子分解で生成した CO_2 は、会合型活性化反応とは異なり、表面と熱平衡に近い状態で脱離してくると考えられる。このような反応機構やダイナミクスの違いによる生成物のエネルギー状態の違いは、Pt 上のブタン部分酸化とメタノール分解で生成した CO 分子の場合でも見られた²⁾。ブタンおよびエチレンなどの炭化水素の部分酸化反応では、C(ad) と O(ad) が衝突して非常に高く振動励起した CO が生成する^{15,16)}。これに対しメタノール分解ではメトキシ基經由の単分子分解で CO が生成し、振動は励起されない。単分子分解では、会合型活性化反応とはエネルギー的に異なった状態で生成分子が脱離していることがわかる。

ギ酸の酸化反応において、Ni と Pt 上では生成 CO_2 の振動・回転のエネルギー状態は明らかに異なる (Table 2)。Ni 上のギ酸の酸化反応では、**Fig. 7 (a)** のように、 HCOO(ad) の分解により CO_2 が生成すると考えられる。一方、Pt 上のギ酸の酸化反応では、これとはかなり異なるダイナミクスで CO_2 が生成することが示唆される。Table 2 に示すように Pt 上のギ酸の酸化で生成した CO_2 の T_v , T_R は CO 酸化の場合とかなり近い。このことから Pt 上のギ酸の酸化では、CO 酸化にかなり近い CO_2 生成のダイナミクスをもつのではないかと考えられる (**Fig. 7 (b)**)。すなわち、 HCOO(ad) の分解で生成した CO(ad) と O(ad) の会合型活性化反応で CO_2 が生成すると推論した。

4. ま と め

Ni 上のギ酸の分解、酸化反応、および Pt 上のギ酸の分解反応では、 HCOO(ad) の分解 (単分子分解) により CO_2 が生成し、 CO_2 は表面と熱平衡に近いエネルギー状態で脱離する。これに対し Pt 上のギ酸の酸化反応では、生成 CO_2 の振動、回転がかなり励起されていることから、Ni 上のギ酸の酸化反応などとは異なるダイナミ

クスで CO_2 が生成すると考えられる。生成 CO_2 の振動、回転のエネルギー状態は CO 酸化で生成した CO_2 の振動、回転のエネルギー状態にかなり近いことから、Pt 上のギ酸の酸化反応では CO(ad) と O(ad) の会合型活性化反応により CO_2 が生成することが示唆される。

文 献

- 1) K. Kunimori, H. Uetsuka, T. Iwade, T. Watanabe and S. Ito : *Surf. Sci.* **283**, 58 (1993).
- 2) 上塚 洋, 岩出徹成, 渡辺宏治, 国森公夫 : *表面科学* **14**(10), 610 (1993).
- 3) D. A. Mantell, K. Kunimori, S. B. Ryali, G. L. Haller and J. B. Fenn : *Surf. Sci.* **172**, 281 (1986).
- 4) G. W. Coulston and G. L. Haller : *J. Chem. Phys.* **95**(9), 6932 (1991).
- 5) H. Uetsuka, K. Watanabe, T. Iwade and K. Kunimori : *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **91**(12), 1801 (1995).
- 6) T. Matsushima, K. Shobatake and Y. Ohno : *Surf. Sci.* **283**, 101 (1993).
- 7) F. Steinbach and V. Hausen : *Surf. Sci.* **62**, 504 (1977).
- 8) I. E. Wachs and R. J. Madix : *Surf. Sci.* **65**, 287 (1977).
- 9) K. Kunimori and G. L. Haller : *Bull. Chem. Soc.* **65**, 2450 (1992).
- 10) T. S. Jones, N. V. Richardson and A. W. Joshi : *Surf. Sci.* **207**, L948 (1988).
- 11) J. B. Benziger and R. J. Madix : *Surf. Sci.* **79**, 394 (1979).
- 12) N. R. Avery : *Appl. Surf. Sci.* **11/12**, 774 (1982).
- 13) N. R. Avery : *Appl. Surf. Sci.* **14**, 149 (1983).
- 14) M. B. Jensen, U. Myler and P. A. Thiel : *Surf. Sci. Lett.* **290**, L655 (1993).
- 15) K. Kunimori, T. Iwade and H. Uetsuka : *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.* **64/65**, 541 (1993).
- 16) K. Kunimori, T. Iwade, H. Uetsuka, S. Ito and T. Watanabe : *Catal. Lett.* **18**, 253 (1993).