

分子線赤外発光法による触媒反応ダイナミクスの研究[†]

—Pd表面上のメタノール、ギ酸の分解・酸化反応およびブタンの部分酸化反応—

渡辺宏治・大沼 永・長尾和哉・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

(1996年5月16日受付, 1996年7月8日掲載決定)

Molecular-Beam Infrared Chemiluminescence Study of the Dynamics of Catalytic Reactions: Decomposition and Oxidation of Methanol and Formic Acid and Partial Oxidation of Butane on Pd Surface

Koji WATANABE, Hisashi OHNUMA, Kazuya NAGAO, Hiroshi UETSUKA and Kimio KUNIMORI

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

(Received May 16, 1996; Accepted July 8, 1996)

The infrared chemiluminescence technique was applied to catalytic oxidation of CH_3OH , HCOOH and $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ on a Pd surface, and the reaction dynamics and mechanism were discussed in terms of internal energy states of nascent product CO_2 and CO molecules. The vibrational and rotational states of CO_2 produced by CH_3OH oxidation were quite similar to those of CO_2 produced by CO oxidation, indicating that the final step of the CO_2 formation in the CH_3OH oxidation involved a bimolecular process (i.e., $\text{CO}_{ad} + \text{O}_{ad}$). On the contrary, the intensity of IR emission of CO_2 produced by HCOOH oxidation was very weak, suggesting that most of CO_2 was not so vibrationally excited and that CO_2 was formed via decomposition of HCOO_{ad} (unimolecular decomposition of formate). The selective production of CO and H_2O was observed by the partial oxidation of $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ on Pd, and the vibrational state of product CO was very different between the Pd and Pt surfaces. These differences in internal energy states of the CO and CO_2 products can provide us with new information on the dynamics and mechanism of catalytic reactions.

1. 序

触媒反応のダイナミクスを考察するうえで、生成・脱離分子の内部エネルギー（振動、回転）、並進エネルギーについての情報を得ることは非常に重要である¹⁻¹⁰⁾。分子線赤外発光法では、触媒反応によって生成・脱離した分子の赤外線化学発光を測定することによって、振動、回転のエネルギー状態を調べることができる¹⁻⁹⁾。このような生成直後の脱離分子の内部エネルギー状態は表面上の触媒反応のダイナミクスを反映したものである⁷⁻¹⁰⁾。Pt上のギ酸の分解反応とCO酸化反応で生成した CO_2 分子は、かなり異なる振動のエネルギー状態をもつことが

わかっている⁹⁾。すなわち、CO酸化で生成した CO_2 の振動のエネルギー状態は高く励起しているのに対し、ギ酸の分解で生成した CO_2 はあまり励起しておらず、表面と熱平衡に近い状態で脱離する。これはCO酸化反応では会合型 ($\text{CO}_{ad} + \text{O}_{ad} \rightarrow \text{CO}_2$)、ギ酸の分解反応では単分子分解 ($\text{HCOO}_{ad} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_{ad}$) で CO_2 が生成するためである⁹⁾。またCOを生成する反応系（ブタンの部分酸化、メタノール分解）でも同様な傾向が見られ、Pt上のブタンの部分酸化反応（会合型： $\text{C}_{ad} + \text{O}_{ad} \rightarrow \text{CO}$ ）では高く振動励起したCOが生成したのに対し、メタノール分解反応（単分子分解： $\text{CHO}_{ad} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_{ad}$ ）では生成COはほとんど励起していなかった⁹⁾。以上のような結果は、同じ生成分子（CO, CO_2 ）でもメカニズム、ダイナミクスの異なる反応では、生成分子の内部エネルギー状態に

[†] 第15回表面科学講演大会（1995年11月28日～11月30日）にて発表

その相違が反映されることを示す。

今回の研究では、特にPd表面上でのメタノールの酸化、ギ酸の酸化およびイソブタンの部分酸化における生成CO、CO₂のエネルギー状態から、その反応メカニズム、ダイナミクスの考察を行い、Pt表面上での結果¹⁻⁹⁾と比較検討した。

2. 実験

Fig. 1に本研究で使用した分子線真空反応装置を示す。真空チャンバー内部には、反応ガス導入用の分子線ノズル(100 μmφ)、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Pd多結晶箔(ニラコ; 0.025 × 10 × 20 mm)を用い、通電することによって加熱した。表面温度は箔の裏側に点溶接したクロメル-アルメル熱電対で測定した。真空チャンバーの到達真空度は約1 × 10⁻⁹ Torrであるが、ガスを導入した条件では10⁻³ Torr程度の圧力になるため、差動排気型の質量分析計(QMS)を用いて生成分子の定量測定を行った。ただしH₂Oの生成速度は化学量論的に求めた。実験前に触媒表面上の炭素を除去するために、高温酸素処理(1000 K)を数分間行った。i-C₄H₁₀、CH₃OH、HCOOHの導入速度は、それぞれ2 × 10¹⁸ molecules cm⁻²s⁻¹に固定して実験を行った。生成CO、CO₂分子から放出された赤外線の測定には、FT-IR分光光度計(JEOL, JIR-100; MCT検出器、分解能4 cm⁻¹)を用いた。本研究で使用した分解能(4 cm⁻¹)では回転線の分離はできないが、COの場合にはスペクトルの強度比から振動温度、幅から回転温度を求めるこ

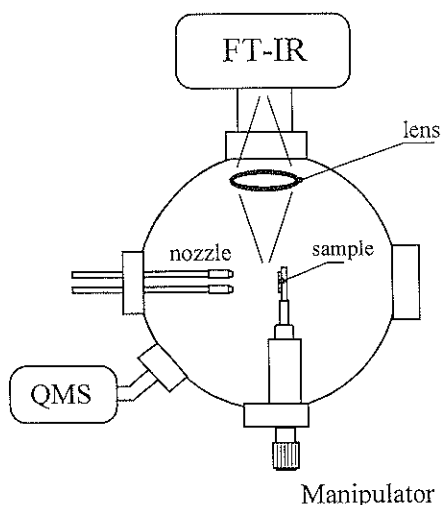


Fig. 1 Schematic view of the measurement of infrared emission from nascent CO and CO₂ molecules produced by surface-catalyzed reactions.

とができ¹⁻⁸⁾、CO₂の場合には、スペクトルの低波数側へのシフトから平均振動温度、幅から回転温度を推定することができる⁴⁻⁷⁾。また本実験のガス導入量の条件では、ガス分子同士の衝突による振動、回転の緩和の影響はほとんど無視できる¹⁻⁷⁾。

3. 結果と考察

3.1 ギ酸の分解、酸化反応

ギ酸の分解反応とギ酸の酸化反応(O₂共存)で生成したCO、CO₂、H₂、H₂Oの生成速度の表面温度依存性をFig. 2に示す。ギ酸の分解反応は約400 Kから進行し始め、主にCO₂とH₂が生成し、その比は等しかった。またCOとH₂Oも生成したことから、脱水素反応(HCOOH →

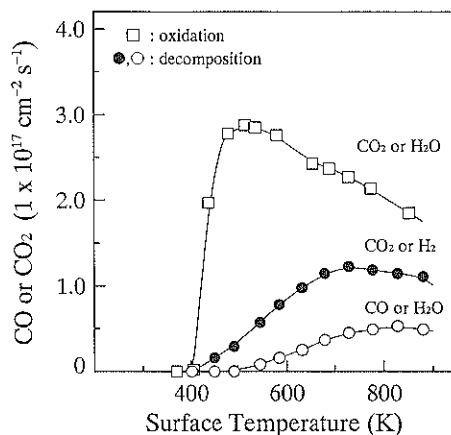


Fig. 2 The rate of (○) CO(or H₂O) and (●) CO₂ (or H₂) for HCOOH decomposition on Pd, and the rate of (□) CO₂ (or H₂O) formation for HCOOH + O₂ reaction (O₂/HCOOH = 3) on Pd, as a function of surface temperature.

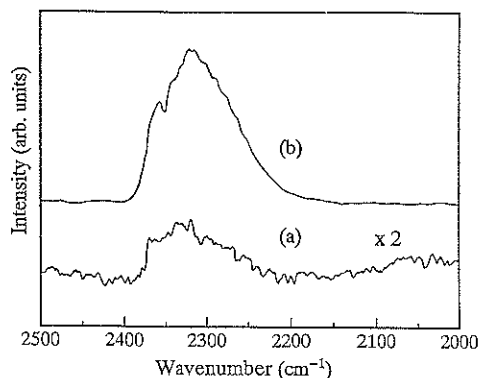


Fig. 3 IR emission spectra of CO₂ produced by (a) HCOOH + O₂ reaction and (b) CO oxidation on Pd at the surface temperature (T_s) of 650 K.

$\text{CO}_2 + \text{H}_2$) と脱水反応 ($\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) が、同時に起こっていることがわかる。脱水反応と脱水素反応の割合は CO/CO_2 比で表すことができる。Pd 上のギ酸の分解では 0.5 以下の値になり、これは Pt での値 ($\text{CO}/\text{CO}_2 \leq 0.2$)⁹⁾ よりも高かった。

ギ酸と共に酸素を導入したときには、 CO_2 と H_2O のみが生成した ($\text{HCOOH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) (Fig. 2)。ギ酸の分解と比較して、酸素を共存させることにより CO_2 の生成はかなり促進された。このような O_2 (or O_{ad}) による CO_2 生成に対する活性の促進効果はほかの報告にもみられ、 O_{ad} は formate (ギ酸イオン: HCOO_{ad}) の生成を促進し、その結果、 CO_2 の生成を促進するといわれている^{11, 12)}。

Pd 上の HCOOH 酸化反応と CO 酸化反応において、表面温度 650 K で生成した CO_2 の赤外発光スペクトルを Fig. 3 に示す。スペクトルの強度は CO_2 の生成速度で規格化されている。ギ酸の酸化で生成した CO_2 の赤外発光強度は、 CO 酸化反応の場合とくらべて非常に弱かった (1/5 以下)。これは CO 酸化の場合と比較して、ギ酸の酸化では振動励起された生成 CO_2 分子の割合が低いことを意味する。

Pt と Pd 上のギ酸の分解反応では、formate (HCOO_{ad}) の分解 (unimolecular decomposition: $\text{HCOO}_{ad} \rightarrow \text{CO}_2$) で CO_2 が生成することが知られている^{11~13)}。実際、Pt 上のギ酸の分解では生成 CO_2 は表面と熱平衡に近い状態で脱離し、あまり高く振動励起されていない⁹⁾。これに対し、Pt 上のギ酸の酸化では高く振動励起した CO_2 が生成する (Table 1)⁹⁾。このとき生成した CO_2 の赤外発光強度、およびその振動温度 (T_v)、回転温度 (T_r) は CO 酸化で生成した CO_2 に近いものであったことから (Table 1)、その CO_2 生成のダイナミクスは CO 酸化と同様なものであるということが推測された (bimolecular reaction: $\text{CO}_{ad} +$

$\text{O}_{ad} \rightarrow \text{CO}_2$)⁹⁾。

一方、Pd 上のギ酸の酸化では、生成 CO_2 の発光強度が CO 酸化と比較して非常に低かったことから、大部分の CO_2 は HCOO_{ad} の分解によって生成し、振動励起されていないと考えられる。しかし、少量の励起 CO_2 が赤外発光スペクトルを与えていると考えられる (Fig. 3)。Table 1 に示すように、その CO_2 の T_v は、表面温度 (T_s) よりも高い値を示した。ギ酸の分解反応では CO が少し生成したことから (Fig. 2)、おそらく酸素共存の条件下 (ギ酸の酸化) では、 CO_{ad} と O_{ad} との反応が低い割合 (1/5 以下) で進行し、高く振動励起した CO_2 がわずかに生成していると考えられる。

3.2 メタノールの分解、酸化反応

メタノール分解反応では、800 K 付近から CO と H_2 のみが定常的に生成し (Fig. 4)、その比 ($\text{CO} : \text{H}_2$) は 1 : 2 であった。他の生成物 (HCHO , CH_4) は見られなかったこ

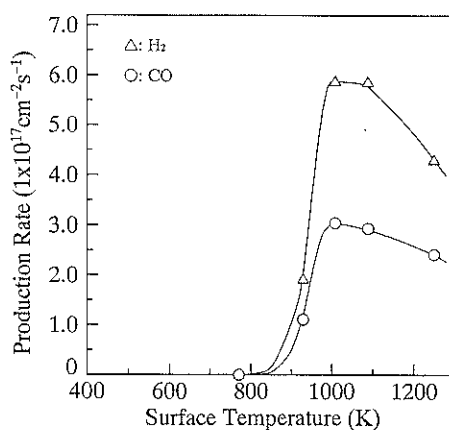


Fig. 4 The rate of (○) CO and (△) H_2 formation for CH_3OH decomposition on Pd as a function of surface temperature.

Table 1 The vibrational temperature (T_v) and rotational temperature (T_r) of product CO and CO_2 desorbed during the catalytic reactions on Pd and Pt surfaces (T_s : surface temperature).

Surface	Reaction	Product	T_s (K)	T_v (K)	T_r (K)
Pd	$\text{CO} + \text{O}_2$	CO_2	650	1340	1050
	$\text{HCOOH} + \text{O}_2$	CO_2	650	1020 ^{a)}	680 ^{b)}
	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$	CO_2	650	1350	950
	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2$	CO	1200	1030 ^{b)}	260
Pt ^{d)}	$\text{CO} + \text{O}_2$	CO_2	750	1360	1200
	$\text{HCOOH} + \text{O}_2$	CO_2	750	1340	1260

The uncertainty in T_v is ± 30 K and in T_r is ± 50 K; (a) ± 100 K, (b) ± 150 K. Reactant ratios: $\text{O}_2/\text{CO} = 1$, $\text{O}_2/\text{HCOOH} = 3$, $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 1$, $\text{O}_2/i\text{-C}_4\text{H}_{10} = 1$. (c) The spectral intensity was very weak, suggesting that only small part of CO_2 molecules was vibrationally excited (see text). (d) from ref.9).

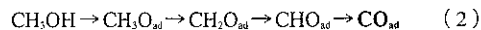
とから、以下の反応が進行していると考えられる^{17, 18)}。



COとH₂の生成速度は1000 K付近までは、表面温度と共に増大したものの、それ以上の表面温度では徐々に低下した。これはメタノール分子の吸着 ($\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_{ad}$) が高温になるほど不利になるためである¹⁷⁾。メタノールの酸化反応では、Fig. 5に示すように、メタノール分解の場合よりも低温 (約500 K) から反応が進行する。また、CO₂、CO、H₂Oが生成し、H₂は生成しなかった。これは酸素共存の条件において、Pd上ではH_{ad}の酸化のほうがH_{ad}の再結合よりもかなり優勢であるためだと考えられる¹⁹⁾。

一般にPd上のメタノールの分解、酸化反応はメトキシ (CH_3O_{ad}) を経由して反応は進行するといわれているが^{17, 18)}、酸素とメタノールを共吸着させたときには、formate (HCOO_{ad}) を経由してCO₂が生成するという報告もある^{14, 15)}。もしHCOO_{ad}を経由して反応が進行するならば、生成CO₂の内部エネルギー状態は、ギ酸の酸化で生成したCO₂のエネルギー状態に近いものであることが予想される。したがって、生成CO₂の内部エネルギー状態を調べることにより、そのCO₂の生成メカニズムを決定できると考えられる。メタノール酸化反応で生成したCO₂の振動温度 (T_v)、回転温度 (T_r) をTable 1に示す。メタノール酸化で生成したCO₂の振動温度、回転温度は表面温度 (T_s) よりもかなり高く、またその発光強度はギ酸の酸化で生成したCO₂の場合 (Fig. 3) よりかなり高いことから、HCOO_{ad}の分解でCO₂は生成していないと考えられる。さらに、Pd上のCO酸化で生成したCO₂と比較したとき、メタノール酸化で生成したCO₂の内部エネ

ルギー状態は類似しており (Table 1)、規格化された発光強度についても、どちらの反応の場合にも違いは見られなかった。これはメタノール酸化とCO酸化では、同様なCO₂生成過程 (式(3)) を持つことを示唆する。



すなわちメタノール酸化ではメトキシの脱水素反応 (式(2)) によって生成したCO_{ad}とO₂の解離吸着によって生成したO_{ad}との反応でCO₂が生成していると考えられる。

3.3 イソブタンの部分酸化反応

Fig. 6に示すようにイソブタンの酸化反応では、O₂/i-C₄H₁₀ = 1の条件において、950 K付近から反応が進行し始め、CO、H₂Oが主に生成し、CO₂、H₂はわずかに生成した。同条件におけるPt上の結果では、合成ガス (CO + H₂) が100%の選択性で生成したが^{7, 10)}、Pd上ではH_{ad}の再結合よりもH_{ad}の酸化のほうが優勢であるためにH₂Oが主に生成すると考えられる¹⁰⁾。またCOの生成速度とくらべてCO₂の生成速度が低いのは、表面温度 (950 K以上) が高いために、CO_{ad}の酸化よりもCO_{ad}の脱離のほうが優勢であるためだと考えられる^{9, 7)}。PdおよびPt上において、本実験の条件下 (O₂/i-C₄H₁₀ = 0.5 ~ 9) では他の生成物 (イソブテン: i-C₄H₈など) は観測されなかった。HuffとSchmidt¹⁰⁾によれば、Ptをコーティングしたモノリス触媒上では、i-C₄H₁₀の酸化的脱水素反応によりi-C₄H₈が生成する。このような生成物の違いは、おそらく、我々の分子線反応 (10⁻³ ~ 10⁻² Torr) とPt-モノリス触媒上の反応圧条件 (1.4 atm) の違いによるものであろう。

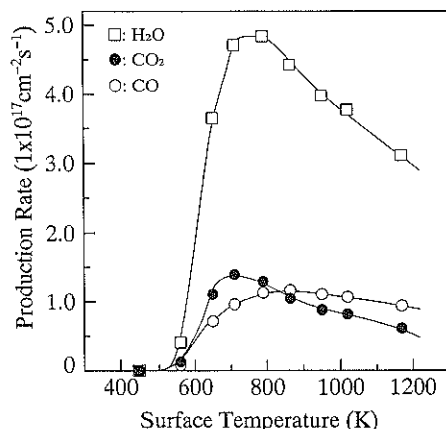


Fig. 5 The rate of (○) CO, (●) CO₂ and (□) H₂O formation for CH₃OH + O₂ reaction on Pd. The O₂/CH₃OH ratio was 1/2.

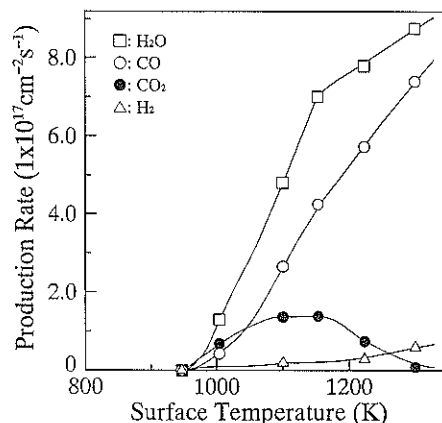


Fig. 6 The rate of (○) CO, (●) CO₂, (△) H₂ and (□) H₂O formation for i-C₄H₁₀ + O₂ reaction on Pd. The O₂/i-C₄H₁₀ ratio was 1.

$O_2/i-C_4H_{10} = 1$, 表面温度 1200 K の条件で生成した CO の振動温度 (T_v), 回転温度 (T_R) を Table 1 に示す。Pd 上のブタンの部分酸化により生成した CO の振動温度は, 誤差を考慮したとき, 表面温度と同程度かそれ以下であったことから, 表面と熱平衡に近い状態で脱離していると考えられる。これに対し Pt 上のブタンの部分酸化では, 生成 CO の振動は非常に高く励起していた (表面温度: 1500 K, 振動温度: 2300 K)⁷⁾。Pt と Pd 上では, ブタンの部分酸化における CO 生成のダイナミクスが非常に異なっていることが示唆される。このような Pd と Pt での違いは何によるものかはっきりしないが, 一つには CO 生成メカニズムの違いが考えられる。脱水素化能の高い Pt²⁰⁾ では表面上に一旦 C_{ad} が生成する ($CH_4 \rightarrow C_{ad}$, $C_{ad} + O_{ad} \rightarrow CO_2$) のに対して, Pd では CH_3O_{ad} を經由して CO が生成する可能性が考えられる。またこのほかには, CO の生成・脱離過程における CO と金属表面との相互作用の強さの違いが考えられる。CO の吸着熱は, Pt と Pd では余り変わらないが, Pd のほうがわずかに大きい²¹⁾。また酸素の脱離の活性化エネルギーは Pd のほうが 5~10 kcal/mol 程度大きい²²⁾。これらのことから, Pd では CO の生成期 ($C_{ad} \cdots O_{ad}$) において, 表面との相互作用が強い可能性がある。

生成 CO の回転温度 (T_R) は表面温度よりも非常に低い値を示した (Table 1)。このような回転冷却の現象は気相における回転緩和によるものではない^{1, 7, 10)}。さらにこの回転冷却現象は Pt 上の $i-C_4H_{10}$, C_2H_6 の酸化反応で生成した CO 分子にも見られたことから^{1, 7, 8)}, CO 分子の脱離過程に特有なものであると考えられる。

4. ま と め

本研究では, Pd 表面上の分子線触媒反応によって生成した CO, CO_2 分子の赤外線化学発光測定を行うことにより以下の結果を得た。

(1) Pd 上のギ酸の酸化反応では, 生成 CO_2 の赤外発光強度が非常に弱いことから (1/5 以下), 主に formate ($HCOO_{ad}$) の分解 (unimolecular decomposition) によって CO_2 が生成すると推測された。

(2) Pd 上のメタノール酸化反応で生成した CO_2 の振動温度, 回転温度は, CO 酸化反応で生成した CO_2 のものとかかなり近い値をとったことから, CO_2 生成のダイナミクスは CO 酸化 ($CO_{ad} + O_{ad} \rightarrow CO_2$) と同様であると考えられた。

(3) Pd 上の $i-C_4H_{10}$ の部分酸化反応では, Pt 上では生成ガス ($CO + H_2$) が 100% の選択性で生成したのに対し, CO と H_2O が主に生成した。Pd 上で生成した CO は Pt 上の場合とは異なり, あまり振動励起しておらず, 表面と熱平衡に近い状態で脱離してくることがわかった。

文 献

- 1) K. Kunimori, H. Uetsuka, T. Iwade, T. Watanabe and S. Ito: Surf. Sci. **283**, 58 (1993); 国森公夫: 表面科学 **16**, 571 (1995).
- 2) D. A. Mantell, K. Kunimori, S. B. Ryali, G. L. Haller and J. B. Fenn: Surf. Sci. **172**, 281 (1986).
- 3) G. W. Coulston and G. L. Haller: J. Chem. Phys. **95**, 6932 (1991).
- 4) K. Kunimori and G. L. Haller: Bull. Chem. Soc. Jpn. **65**, 2450 (1992).
- 5) H. Uetsuka, K. Watanabe, H. Ohnuma and K. Kunimori: Chem. Lett. 227 (1996).
- 6) Y. Ohno, T. Matsushima and H. Uetsuka: J. Chem. Phys. **101**, 5319 (1994).
- 7) 上塚 洋, 岩出徹成, 渡辺宏治, 国森公夫: 表面科学 **14**, 610 (1993).
- 8) H. Uetsuka, K. Watanabe, T. Iwade and K. Kunimori: J. Chem. Soc. Faraday Trans. **91**, 1801 (1995).
- 9) 渡辺宏治, 上塚 洋, 国森公夫: 表面科学 **16**, 761 (1995).
- 10) K. Watanabe, H. Uetsuka, H. Ohnuma and K. Kunimori: The proc. of the 11th international congress on catalysis, 891 (1996).
- 11) N. R. Avery: Appl. Surf. Sci. **11/12**, 774 (1982).
- 12) J. L. Davis and M. A. Barteau: Surf. Sci. **256**, 50 (1991).
- 13) R. J. Madix: Adv. Catal. **29**, 1 (1980).
- 14) S. W. Jorgensen and R. J. Madix: Surf. Sci. **183**, 27 (1987).
- 15) J. L. Davis and M. A. Barteau: Surf. Sci. **197**, 123 (1988).
- 16) H. Danner, I. Lundström and L. -G. Petersson: Surf. Sci. **193**, 109 (1988).
- 17) J. -J. Chen, Z. -C. Jiang, Y. Zhou, B. R. Chakraborty and N. Winograd: Surf. Sci. **328**, 248 (1995).
- 18) M. Rebholz, V. Matolin, R. Prins and N. Kruse: Surf. Sci. **251/252**, 1117 (1991).
- 19) M. Huff and L. D. Schmidt: J. Catal. **155**, 82 (1995).
- 20) O. A. Bariãs, A. Holmen and E. A. Blekkan: J. Catal. **158**, 1 (1996).
- 21) 松島龍夫: 表面 **23**, 259 (1985).
- 22) T. Matsushima: Surf. Sci. **157**, 297 (1985), T. Engel and G. Ertl: Adv. Catal. **28**, 1 (1979); M. Wilf and P. T. Dawson: Surf. Sci. **65**, 399 (1977).