

IRASによるNiO(111)上のギ酸の分解反応の観察[†]

松本健俊・Athula BANDARA・久保田純・廣瀬千秋・堂免一成

東京工業大学資源化学研究所 ㊦ 226 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

(1997年2月14日受付; 1997年4月25日掲載決定)

Observation of the Decomposition of Formic Acid on NiO(111) by IRAS

Taketoshi MATSUMOTO, Athula BANDARA, Jun KUBOTA, Chiaki HIROSE and Kazunari DOMEN

Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226

(Received February 14, 1997; Accepted April 25, 1997)

The adsorption and decomposition of formic acid on a (2 × 2)-NiO(111) surface were studied by TPD and IRAS under ultrahigh vacuum conditions. It was found by TPD that formic acid decomposed to hydrogen and carbon dioxide at 340–390 and 520 K and to carbon monoxide at 415 and 520 K. An IRAS spectra showed that the formic acid adsorbs dissociatively to form formate in a tilted-bidentate configuration. It is known that adsorbed CO on NiO(111) gives two IRAS peaks, of which the peak at the higher wavenumber is assigned to the CO on fully-oxidized Ni cation sites and that at lower frequency to the CO on less-oxidized sites. The less-oxidized sites are considered to be located at oxygen vacancy, boundaries of the NiO crystals, and/or steps. We examined the IRAS spectra of adsorbed CO on the formate-covered NiO(111) at 100 K after heating to various temperatures to characterize the reaction sites of formate giving each TPD peak. When the formate-covered NiO(111) was heated to 340–415 K, the higher frequency band of adsorbed CO appeared, indicating that the decomposition of formate at 340–415 K takes place on the fully-oxidized sites. On the other hand, the intensity of the CO band at lower frequency increased above 473 K, and the decomposition of formate at 520 K was considered to arise from the less-oxidized sites.

1. 序 論

酸化物単結晶表面上の分子の吸着・反応の挙動を調べることは酸化物の触媒作用を理解する上で重要であるが、初期の表面分析法は酸化物表面に適用するにあたり多くの問題があり、酸化物単結晶表面の研究は金属単結晶表面のものに比べて遅れている¹⁾。主な問題点は、電子分光法における入射電子によるチャージアップによる感度の低下や、赤外反射吸収分光法での反射率の低さ、また酸化物単結晶試料の前処理や加熱冷却といった取り扱いの困難さなどであるが、近年ではこれらを改善した手法が確立され酸化物単結晶表面での研究は発展を遂げている。特に、金属単結晶上に酸化物をエピタキシャル成長させて調製した酸化物単結晶薄膜は、赤外反射吸収分光法が容易に適用でき、また再現よく試料表面の調製

が行えるため非常に有用な試料である^{2~13)}。

NiO(111)表面は劈開面であるNiO(100)表面と異なり極性をもつ不安定な面であり、水酸基等の不純物を十分に除去するとFig.1に示すように酸素原子が最外層にある(2 × 2)の再配列構造をとることが、低速電子線回折(LEED)⁵⁾や走査型トンネル電子顕微鏡(STM)⁹⁾を用いた研究でわかっている。この表面はNaCl構造であるNiOの単位格子の角の部分に相当する三角錐からなる突起(マイクロファセット)が(2 × 2)の周期で並んでいるものである。NiO(111)の表面原子はNiO(100)のものよりも配位不飽和であり、この表面は高い反応性が期待される。

水性ガスシフト反応、メタノール合成反応、選択的酸化反応などの有用な触媒反応の中間体としてカルボン酸イオンは広く知られる表面種である。酸化物単結晶上でのカルボン酸(ギ酸、酢酸)の分解反応は、NiO(111)^{7, 8, 10~13)}, NiO(100)^{3, 4, 8)}, TiO₂(100)¹⁴⁾, TiO₂(110)¹⁵⁾, MgO(100)¹⁶⁾,

[†] 第16回表面科学講演大会(1996年11月28日~11月29日)にて発表

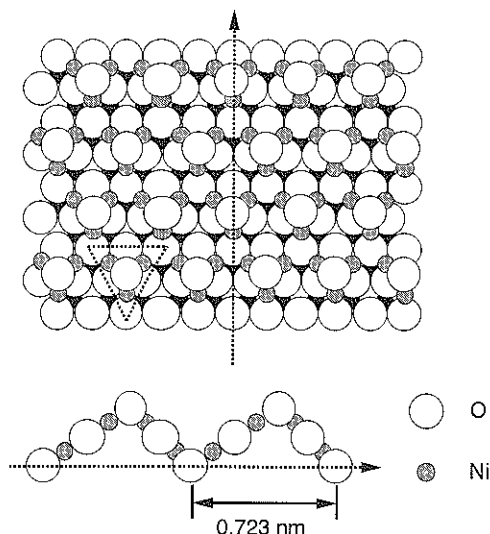


Fig. 1 A sketch of the NiO(111) surface. The bottom figure shows a cross section view.

ZnO (0001)^{17,18)} 等について研究されている。Xu と Goodman は、NiO (111)/Mo (110) 上に吸着したギ酸の分解反応を TPD (昇温脱離法) および HREELS (高分解能電子エネルギー損失分光法) を用いて観察した^{7,8)}。この酸化膜は Ni を酸素雰囲気下で Mo (110) に蒸着することにより調製したもので、約 30 ML (monolayer) の厚さをもつ。この表面に吸着したギ酸は、100 K ですでにフォルメートに解離しており、フォルメートはさらに 560 K で H₂, CO₂ (脱水素) および H₂O, CO (脱水) に分解すると報告されている。

本研究では、Ni (111) 表面を酸素雰囲気下で酸化して調製した NiO (111) 上に吸着したギ酸の分解反応を赤外反射分光法 (IRAS) により観察した^{10~13)}。その結果、従来の報告とは異なる温度でもギ酸が分解脱離することが確認された。さらに、これらの分解脱離の反応サイトを帰属するために CO をギ酸の分解途中の表面にプローブとして吸着させた検討も行った。

2. 実験

ベースプレッシャーが $\sim 10^{-9}$ Pa の超高真空チャンバー内で実験を行った。Ni (111) 表面はアルゴンスパッタおよび 1023 K におけるアニールにより清浄化し、オージェ電子分光法 (AES) と LEED により清浄性と配列を確認した。次に、570 K における 1000 L の O₂ の導入および 650 K におけるアニールを 3 サイクル繰り返すことにより NiO (111)/Ni (111) を調製した^{10~13)}。NiO 薄膜の厚さは、AES のピーク強度比より、5 ~ 10 ML であると推測

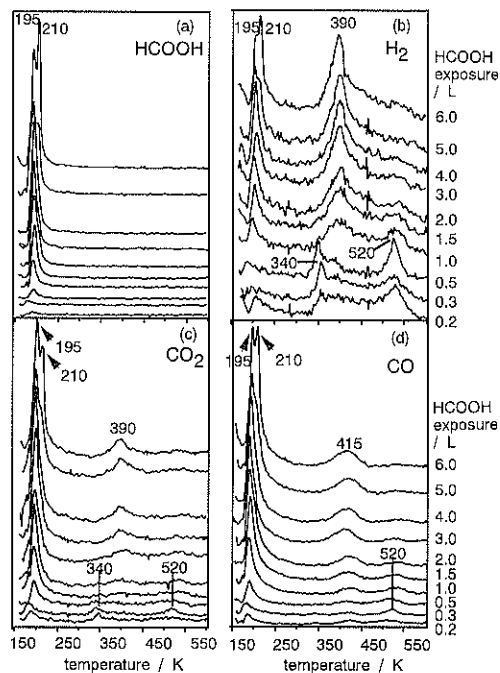


Fig. 2 TPD spectra from HCOOH/NiO(111) for various exposures of formic acid at 163 K. The desorption signals of HCOOH, H₂, CO₂ and CO are shown in (a), (b), (c) and (d), respectively.

した。また、明瞭な 6 回対称の LEED 像により NiO (111) 表面が配列していることを確認した。他の研究者らの報告を参照すると、この表面は酸素を最外層にもつ (2 × 2) に再配列した構造 (Fig. 1) をとっていると考えられる^{5,6)}。また、数回の昇温脱離の前後で表面の酸素の量は変化していないことを AES で確認した。

IRAS 測定には JEOL JIR-100 を使い、分解能 4 cm⁻¹ で 512 回の積算によりスペクトルを得た。検出器は 3200-1900 cm⁻¹ では InSb, 1800-700 cm⁻¹ では MCT を用いた^{10~13)}。1 本のスペクトルの測定には、およそ 12 分の時間を要する。

3. 結果および考察

3.1 HCOOH/NiO(111) の TPD スペクトル

163 K で HCOOH を吸着させた NiO (111) からの昇温脱離 (TPD) スペクトルを Fig. 2 に示した¹⁰⁾。(a), (b), (c), (d) は、それぞれ、質量数 (*m/e*) が 46, 2, 44, 28 のスペクトルであり、HCOOH, H₂, CO₂, CO に対応する。200 K 付近の脱離ピークは分子状に多層吸着したギ酸の脱離によるもので、*m/e* = 2, 44, 28 の同温度にピークが見られるのは、質量分析器中で生じたフラグメントによるものである。340 ~ 390 K で H₂ および CO₂ が、

415 KでCOが、520 KでH₂、CO₂およびCOが分解生成物として検出された。表面の酸素の量が実験前後で変化していないことはHCOOHが触媒的に分解したことを示すものでありH₂Oが生成していることを示唆するが、H₂Oの脱離ピークは観測されなかった。これはH₂Oは超高真空チャンバー内の残留ガスに多く含まれるために検出し難いことや、H₂Oの脱離ピークの形状がブロードなために信号強度が十分でないなどの原因によるものと考えられる。ギ酸の分解反応におけるH₂O、OHの挙動については現在検討を進めている途中であり別の論文で詳しく報告する。XuとGoodmanは、NiO(111)/Mo(110)上でのギ酸の分解反応は560 Kで起こると報告している^{7, 8)}。これは本研究で520 Kに見られた脱離ピークに対応するものと考えられるが、本研究で見出された340~390, 415 K付近のピークが彼らの報告に見られないことには疑問が残る。この違いの原因はNiO(111)の調製法の違いにより表面の欠陥の数や性質が異なるためと思われる。

3.2 HCOOH/NiO(111) のIRA スペクトル

Fig. 3は、163 KでHCOOHを飽和吸着させ、昇温しながら測定したIRAスペクトルである。2860, 1570, 1360,

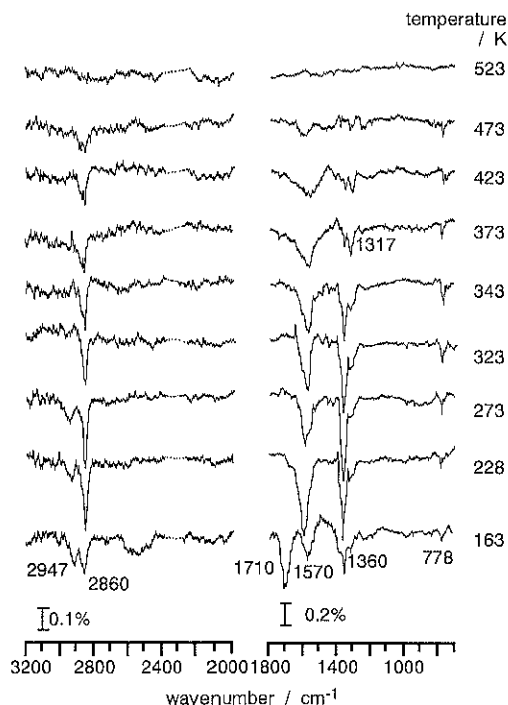


Fig. 3 Temperature dependence of IRA spectra for formate adsorbed on NiO(111). The surface was exposed to formic acid at 163 K (10 L) and then heated to the stated temperature.

778 cm⁻¹の吸収ピークはそれぞれ表面でギ酸の解離吸着によって生成した吸着したフォルメートのCH伸縮振動, OCO逆対称伸縮振動, OCO対称伸縮振動, OCO面内変角振動に、また、2947, 1710, 1245cm⁻¹の吸収ピークはそれぞれ分子状吸着したギ酸のCH, C=O, C-O伸縮振動に帰属した^{11~13, 20)}。表面に吸着したOH基の伸縮振動の吸収ピークは光路中の水蒸気の吸収と重なるため雑音が多く検出できなかった。分子状吸着したギ酸の吸収ピークは228 Kまでに完全に消滅している。吸着フォルメートの吸収ピークは、温度が高くなるにつれ弱くなり、523 Kではフォルメートに帰属される吸収は完全に消滅した。

ここに観測されたフォルメートは、OCO逆対称伸縮振動および対称伸縮振動による吸収ピークの波数差(210 cm⁻¹)が小さいことから、バイデンデート型あるいはブリッジ型をとっているものと考えられ¹⁹⁾、さらにOCO逆対称伸縮振動のピークが観測されたことから分子面を表面に垂直に保ったままC-H軸を表面法線から傾けて吸着しているものと考えられる^{11, 13)}。Fig. 1に示した構造を考えると、この表面には傾いたフォルメートがブリッジ型で吸着できるようなサイトはなく、Fig. 4に示すようなバイデンデート型の吸着構造をとっているものと考えられる。

また、フォルメートのOCO対称伸縮に帰属される1360 cm⁻¹のピークは昇温にともない373 K付近で1317 cm⁻¹のピークにスイッチした。このピークはさらに高温の523 Kで消失することから、TPDで520 Kに分解脱離種を与える吸着種によるものと推測される。フォルメートによるほかの吸収バンドは消失していないので、この1317 cm⁻¹の吸収も吸着フォルメートのOCO対称伸縮振動によるものと考えられるが、1360 cm⁻¹の吸収を与えるフォルメートと1317 cm⁻¹を与えるものとの構造の差異は不明である。次項以降に述べるCOをプローブとした検討から、これらのフォルメートは吸着サイトの状態が異なっていることが示唆される。

3.3 CO/NiO(111) のIRA スペクトル

Fig. 5はNiO(111)に100 KでCOを吸着させた時のIRAスペクトルである。飽和吸着量では2143 cm⁻¹と2080

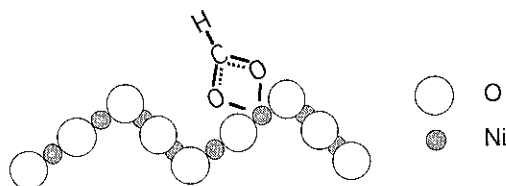


Fig. 4 Proposed structure of formate adsorbed on NiO(111).

cm^{-1} にピークが観測され、高波数側の吸収ピークは十分に酸化されたNiカチオンサイトに吸着したCOの伸縮振動、低波数側の吸収ピークは酸素欠陥サイト、ステップサイト、結晶のドメインの境界のサイトといった酸化状態の低いNiカチオンサイトに吸着したCOの伸縮振動に帰属される²⁰。以下、これらのサイトをそれぞれHFサイト、LFサイトと呼ぶことにする。NiO(111)に吸着したCOの脱離温度は125 Kであり、NiO(111)に非常に弱く吸着していることが示唆される。また、COを昇温脱離させた後に再びCOを飽和吸着させても同じスペクトルが得られ、NiO(111)表面は吸着COの脱離により還元されないことが確認された。

COの被覆率が增大するに伴い、HFサイトのCOの吸収波数は 2153 cm^{-1} から 2146 cm^{-1} に低波数シフトしている。被覆率の変化に伴う波数シフトには主として、双極子-双極子相互作用によるシフトと、化学的に吸着サイトの電子状態が変化して生じるケミカルシフトがある²⁰。双極子-双極子相互作用によるシフトは被覆率の増加に伴い高波数シフトするはずであることから、NiO(111)

に吸着したCOが示した低波数シフトはケミカルシフトによるものと考えられる。すなわち、吸着量の増大に伴い近傍のサイトにCOが吸着しNiカチオンサイトの電子が豊富になって振動数が低波数シフトしたのと考えられる^{23,24}。

NiO(111)上のホルメートの分解脱離反応は、Fig. 2で示したTPDスペクトルに見られるように大きく分けて400 K前後で起こるものと520 Kで起こるものの2種類がある。しかしFig. 3のIRAスペクトルからは、これらの分解脱離反応に対応する複数のホルメート種の構造を同定するには至らなかった。そこで、上に述べたようなCO分子はNiO(111)に弱く吸着し、その波数から2種類のサイトを判別できることに着目し、これをプローブとして表面に吸着させホルメート分解反応とその反応サイトの関係について検討した。

3.4 ホルメートの吸着サイトをCOでプローブした時のIRAスペクトル

ホルメートをNiO(111)に吸着させた後に、これを所定の温度まで昇温して部分的に分解させ、その表面を再び低温に冷却した後にCOを吸着させてIRAスペクトルを観察した。すなわち、まず、163 Kでギ酸を吸着させた後、228 Kまで昇温することによりホルメートが

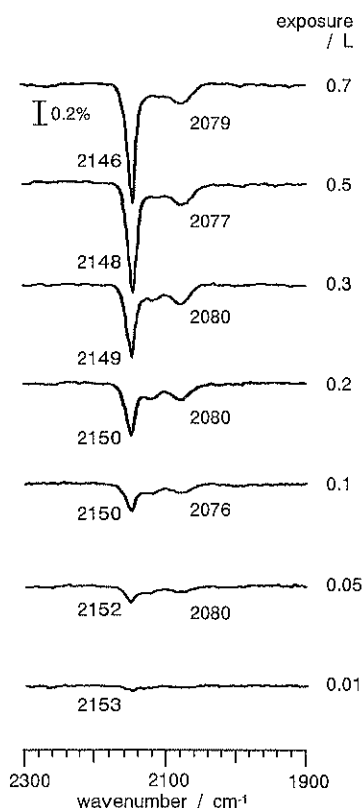


Fig. 5 IRA spectra of CO adsorbed on a NiO(111) surface at 100 K at various exposures.

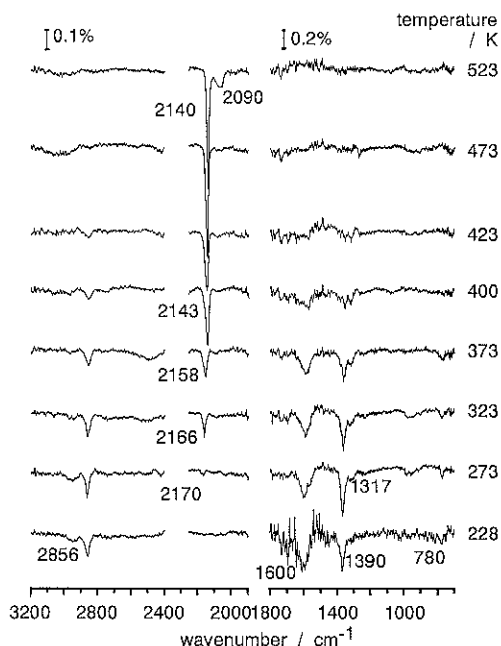


Fig. 6 IRA spectra of formate and CO adsorbed on NiO(111). Formic acid (10 L) was dosed at 163 K. CO (10 L) was dosed after the sample was heated to the stated temperature and cooled to 100 K.

飽和吸着したNiO(111)を調製した。続いてTPDスペクトルに脱離ピークが現れる各温度付近まで昇温した後100 Kまで冷却し、COを飽和吸着量を与える10 L導入してIRAスペクトルを測定した。この結果をFig. 6に示す。2856, 1600, 1390, 780 cm^{-1} の吸収ピークは、NiO(111)表面に吸着したホルメートのCH伸縮振動, OCO逆対称伸縮振動, OCO対称伸縮振動, OCO面内変角振動によるものである。2140, 2090 cm^{-1} の吸収ピークはプローブとして吸着させたCOの吸収ピークである。228 Kまで昇温した試料では吸着COの吸収ピークが観測されずに吸着ホルメートの吸収ピークのみが観測されていることから、この温度ではNiO(111)表面にホルメートが飽和吸着していてCOは吸着できないことがわかる。温度が上昇するにつれて、ホルメートによる吸収ピークはホルメートが分解脱離して減少するために弱くなり、代わって分解脱離したサイトに吸着したCOの吸収ピークが現れた。まずHFサイトに吸着したCOの吸収ピークが2170 cm^{-1} に観測され、ギ酸の分解が進むにつれて強度が増加し30 cm^{-1} の低波数シフトが見られた。Fig. 6からわかるように、COだけが吸着した表面では被覆率変化に伴うシフトは10 cm^{-1} に満たないので、ホルメートが脱離したHFサイトに吸着したCOの低波数シフトは電子吸引性を持つホルメートの脱離に起因するケミカルシフトによると説明できる。一方、LFサイトに吸

着したCOの吸収ピークは473 K以上に昇温した試料から観測された。

これらのHFサイトおよびLFサイトのCOによる吸収強度の温度変化をホルメートの吸収強度の変化とともにFig. 7に示した。温度が高くなりホルメートのピーク強度が減少するのに従い、473 K以下ではHFサイト、473~523 KではLFサイトのCOのピーク強度が大きく増加している。したがって、TPDスペクトルの340~390 Kの分解脱離ピークはHFサイトで分解したホルメートに対応し、520 KのピークはLFサイトのものに対応するものと結論した。Fig. 7の欄外の矢印はギ酸を導入する前の初期の表面にCOを吸着させた時のCOのピーク面積を示している。ギ酸の吸着分解前後でほとんど各COのピーク強度は変わっていないので、ギ酸の昇温脱離後にはNiO(111)はほとんど初期の状態の表面に戻っていることがわかる。

4. 結 論

超高真空中でNiO(111)上に吸着したギ酸は、228 Kまでにホルメートに解離し、340~390 Kおよび520 Kで水素および二酸化炭素に、415 Kおよび520 Kで一酸化炭素に分解脱離した。

ギ酸の解離により生成したホルメートは、表面に傾いて吸着したバイデンテート型であることが、IRASにより観測された振動モードの選択則から示唆された。

ホルメートの分解脱離後の空きサイトにCOをプローブとして吸着させIRAスペクトルを観測することにより、340~390 Kおよび415 Kの分解脱離のピークは十分に酸化されたNiカチオンサイトに、512 Kの分解脱離のピークは酸素原子が欠落したサイト、NiOの結晶の境界、ステップ等にある酸化状態の低いNiカチオンサイトで分解したものによると結論された。

文 献

- 1) V.E. Henrich and P.A. Cox: "The Surface Science of Metal Oxides" (Cambridge U. P., New York, 1994).
- 2) H. Kuhlbeck, G. Odorfer, R. Jaeger, G. Illing, M. Munges, Th. Mull, H. -J. Freund, M. Pohlchen, V. Staemmler, S. Witzel, C. Scharfschwerdt, K. Wennemann, T. Liedtke, M. Neumann: Phys. Rev. B **43**, 1969 (1991).
- 3) K. Wulser and M.A. Langell: Catal. Lett. **15**, 39 (1992).
- 4) C.M. Troung, M.C. Wu and D.W. Goodman: J. Phys. Chem. **97**, 9447 (1993).
- 5) F. Rohr, K. Wirth, J. Libuda, D. Cappus, M. Bäumer, H. -J. Freund: Surf. Sci. **315**, L977 (1994).
- 6) C.A. Ventrice, Jr., Th. Bertrams, H. Hannemann, A. Brodde and H. Neddermeyer: Phys. Rev. B **49**, 5773 (1994).

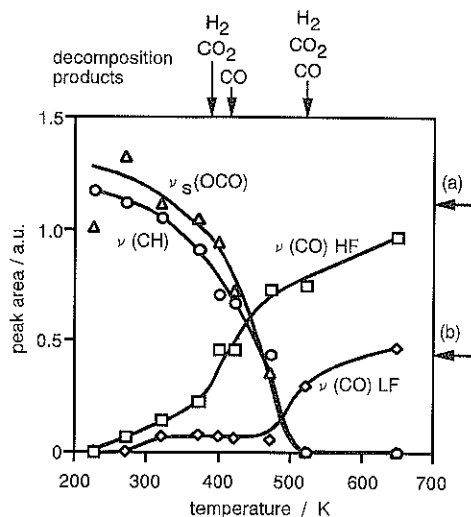


Fig. 7 Temperature dependence of the peak intensities of formate and CO. The intensities were derived from the spectra shown in Fig. 6. The arrows, (a) and (b), indicate the peak intensities of the CO adsorbed on HF and LF sites without the adsorption of formic acid, respectively.

- 7) C. Xu and D.W. Goodman: J. Chem. Soc. Faraday Trans. **91**, 3709 (1995).
- 8) C. Xu and D.W. Goodman: Catal. Today. **28**, 297 (1996).
- 9) M. Schonnebeck, D. Cappus, J. Klinkmann, H. -J. Freund, L.G.M. Petterson and P.S. Bagus: Surf. Sci. **347**, 337 (1996).
- 10) A. Bandara, J. Kubota, A. Wada, K. Domen and C. Hirose: Surf. Sci. **364**, L580 (1996).
- 11) A. Bandara, J. Kubota, A. Wada, K. Domen and C. Hirose: J. Phys. Chem. **100**, 14962 (1996).
- 12) J. Kubota, A. Bandara, A. Wada, K. Domen and C. Hirose: Surf. Sci. **368**, 361 (1996).
- 13) A. Bandara, J. Kubota, A. Wada, K. Domen and C. Hirose: J. Phys. Chem. B **101**, 361 (1997).
- 14) M.A. Henderson: J. Phys. Chem. **99**, 15253 (1995).
- 15) H. Onishi, T. Aruga and Y. Iwasawa: J. Catal. **146**, 557 (1994).
- 16) X. Peng and M.A. Barteau: Catal. Lett. **7**, 395 (1990).
- 17) J.M. Vohs and M.A. Barteau: Surf. Sci. **176**, 91 (1986).
- 18) A. Ludviksson, R. Zhang, C.T. Campbell and K. Griffiths: Surf. Sci. **313**, 64 (1994).
- 19) T. Shido and Y. Iwasawa: J. Catal. **141**, 71 (1993).
- 20) W.H. Zachariasen: J. Am. Chem. Soc. **62**, 1011 (1940).
- 21) J. Yoshinobu, T.H. Ballinger, Z. Xu, H.J. Jänsch, M.I. Zaki, J. Xu and J.T. Yates, Jr. : Surf. Sci. **255**, 295 (1991).
- 22) Y.J. Chabal: Surf. Sci. Rep. **8**, 211 (1988), and references therein.
- 23) M.A. Zaki and H. Knozinger: J. Catal. **119**, 311 (1989).
- 24) S.M. Vesecky, X. Xu and D.W. Goodman: J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 2114 (1994).