

Cu(111)上に常圧で合成したフォーマート種のSTM観察[†]

柳田泰宏・崔 永樹・藤谷忠博*・内島俊雄・中村潤児

筑波大学物質工学系 ☎ 305 茨城県つくば市天王台1-1-1

* 資源環境技術総合研究所 ☎ 305 茨城県つくば市小野川16-3

(1997年2月28日受付; 1997年5月29日掲載決定)

STM Study of Formate Species Synthesized on Cu(111) at Atmospheric Pressure

Yasuhiro KUSHIDA, Yeongsoo CHOI, Tadahiro FUJITANI*, Toshio UCHIJIMA and Junji NAKAMURA

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

*National Institute for Resources and Environment, 16-3 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received February 28, 1997; Accepted May 29, 1997)

Formate species synthesized on Cu(111) by the hydrogenation of CO₂ at atmospheric pressure in a reactor was observed by UHV-STM. The ordered structure of the formate species changed in the order of p(2 × 4), c(2 × 8), (7 × 7), p(2 × 3), (5 × 5) and c(2 × 4) with increasing coverage, indicating that various ordered structures appeared corresponding to a small change in the formate coverage. The coverage of formate species in the c(2 × 4) structure corresponded to $\Theta_{\text{HCOO}} = 0.25$, which was in good agreement with a saturation coverage measured by XPS at the same reaction condition; thus, particles seen in the STM images indicate each formate species. Further, at a low formate coverage ($\Theta_{\text{HCOO}} = 0.02$), formate chains were observed.

1. 緒 言

表面科学的手法によって、触媒反応の過程を詳細に追跡するためには、常圧以上の圧力で反応を行わせることが可能な反応セルを用いる必要がある。これまでに、超高真空 (UHV) 装置に反応セルを接続した装置による研究が広く行われており、反応中間体、反応メカニズム、速度論などについて多くの研究成果が報告されている¹⁻³⁾。近年開発された走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、触媒反応を原子レベルで明らかにするための有力な手法と期待されているが、UHV-STMと反応セルを結びつけた装置を用いる研究はほとんど報告されていない。そこで、我々は、常圧反応器を備え付けたUHV-STM装置を開発し、銅触媒によるメタノール合成反応の中間体に関する研究を行った。

本研究では、Cu(111)表面上に、メタノール合成反応の中間体として生成するフォーマート種について調べた。銅-亜鉛系触媒によるCO₂からのメタノール合成反

応では、中間体として、フォーマート種、メトキシ種を経由し、律速過程はフォーマート種の水素化であると考えられている⁴⁻⁷⁾。我々は、Cu単結晶モデル触媒を用いて、フォーマート中間体とメタノール合成活性の関係について報告してきた⁸⁻¹³⁾。すなわち、種々のモデル触媒上でCO₂の水素化によるメタノール合成反応を行い、反応後の表面に吸着しているフォーマート種の被覆率とターンオーバー頻度 (TOF) との関係調べた結果、TOFはフォーマート種の被覆率と直線関係にあり、しかもこの直線は原点を通ることが示され、フォーマート種が存在しなければ、メタノール合成活性が発現しないことがわかった¹⁰⁾。

一方、フォーマート種の構造に関して様々な研究がなされている。Woodruffら¹⁴⁾は、表面広域X線吸収微細構造解析法 (SEXAFS) 測定により、Cu(100) および Cu(110) 上のフォーマート種の吸着状態を調べ、フォーマート種の酸素がCuのatopサイトに位置する、bridging bidentate型であると報告している。また、Bowkerら¹⁵⁾は、酸素を前吸着したCu(110)表面上にギ酸を吸着させ、フォーマート種をSTMで観察した。彼らは、前吸

[†] 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

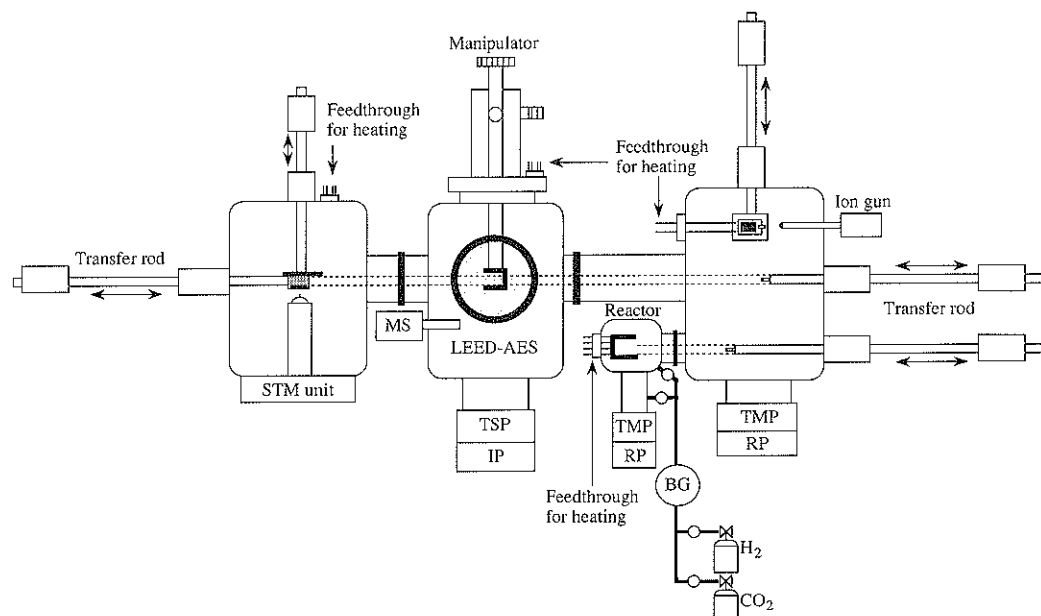


Fig. 1 Schematic diagram of an STM apparatus equipped with a high-pressure reactor.

着酸素が1/4 MLのときに $c(2 \times 2)$ 構造を、1/2 MLのときは $p(3 \times 1)$ と $c(6 \times 2)$ Oの混合層を形成すると報告している。

本研究では、Cu(111)表面を用いて、常圧で CO_2 の水素化反応を行い、メタノール合成反応の中間体として表面上に生成するフォーメート種をSTMにより観察し、その吸着構造を調べた。

2. 実験

本研究で使用したUHV-STM装置（ユニソク社製USM-801）の模式図をFig. 1に示す。この装置は、サンプル処理室、表面分析室、STM測定室から構成されている。サンプル処理室には常圧で反応を行うことのできる閉鎖型の反応器およびイオンガンが備え付けてある。表面分析室にはLEED-AESおよび質量分析計を備えている。サンプルの移動は、トランスファーロッドにより行った。表面分析室、STM測定室、サンプル処理室および反応器の各部でサンプル加熱、測温が可能である。

サンプルには、 $1.5 \text{ mm} \times 8.0 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ のCu(111)を用いた。サンプルのクリーニングは773 Kでの Ar^+ スパッタリングとアニーリングを繰り返すことにより行い、また、加熱はサンプルの裏側に固定させたSi板を抵抗加熱することにより行った。サンプル温度の測定には、サンプル表面にスポットウェルドしたアルメルクロメル熱電対を用いた。反応条件は圧力 $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2} = 380 \text{ Torr}$ 、反応温度323–353 K、反応時間5–90分である。銅上のフ

ォーメート種は、420–450 Kで著しく分解し、 CO_2 と H_2 が脱離することが知られているので、分解が無視できる温度で反応を行った。反応後、ガスの排気と同時にサンプルを冷却し、続いてSTM測定室に移動した。STMにおけるピエゾのキャリブレーションは、グラファイトの測定により行った。STM測定は、サンプルバイアス $V_s = -0.2 \sim -0.01 \text{ V}$ 、トンネル電流 $I_t = 0.8 \sim 1.5 \text{ nA}$ で行い、定電流モードもしくは定高モードにより室温で行った。チップには機械的に研磨したPt-Irを使用した。

3. 結果と考察

3.1 フォーメート種のオーダー構造

清浄なCu(111)表面の原子像をFig. 2に示す。走査範囲は $50 \times 50 \text{ \AA}^2$ である。この像から得られるCu-Cu間の最近接原子間距離は $2.50 \pm 0.1 \text{ \AA}$ であり、格子定数から計算される値 $2.55 \text{ \AA}$ と近い値となった。この結果より、 x および y 軸の距離はよく規定されているといえる。

Fig. 3～8(a)は、Cu(111)表面で CO_2 の水素化によるフォーメート合成を323–343 K、380 Torr $\text{CO}_2 + 380 \text{ Torr H}_2$ で20～90分間行った後、UHV中で測定したSTM像である。図中に見られる楕円形粒子の径は、3～7 $\text{\AA}$ であり、Fig. 2の銅原子の径 $\sim 1.7 \text{ \AA}$ より明らかに大きい。このことは、図中の粒子一つ一つがフォーメートであることを支持するが、より明白な証拠は、飽和吸着量がSTM測定とXPS測定の結果で一致したことにより与えられる。すなわち、同じ反応条件で CO_2 の水素化によるフ

一メート合成実験を行い、フォーマート被覆率の時間変化をXPSで測定した結果、フォーマート飽和吸着量は0.24となり^{16,17)}、STM測定の結果(0.25)とよく一致した。詳しくは3.3節で述べる。

Fig. 3~8のモデル図(b)では、先に述べたように、bridging bidentate型フォーマートの酸素がCu原子のatopサイトにあるとした。これらのモデルは、フォーマート間の距離、平行四辺形のユニットにおける角および辺の長さの比をもとに導いた。例えば、Fig. 5の(7×7)構造では、フォーマート粒子間距離は、下地Cu-Cu最近接原子間距離の $\sqrt{7}$ 倍である。また、二種のドメインが共存するFig. 4の場合、二種のユニットの相対的な位置

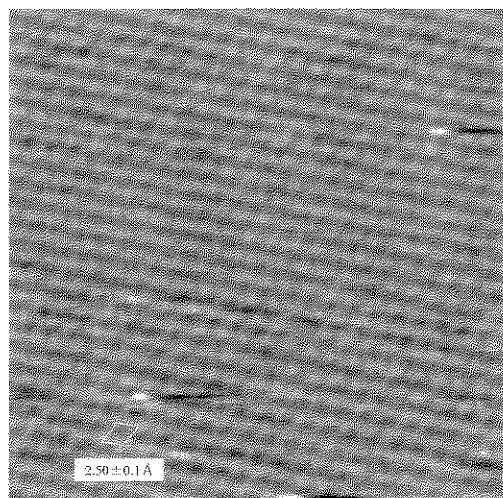
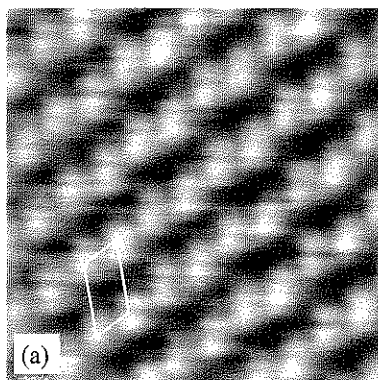


Fig. 2 STM image of a clean Cu(111) surface. $50 \times 50 \text{ Å}^2$, tunneling current = 1.5 nA, sample bias = -0.01 V.



(回転角)が構造決定において有力な情報を与える。

Fig. 3~8の結果をまとめたのがTable 1である。被覆率は、フォーマート粒子を一つずつ数えることにより求めた。表からわかるように、同じ反応条件(323 K, 20 min)において、異なる構造が得られた。すなわち、 $p(2 \times 4)$ 、 $c(2 \times 8)$ および (7×7) 構造である。 $p(2 \times 4)$ と $c(2 \times 8)$ 構造はよく似た構造であり、被覆率はともに0.125である。しかし、 $c(2 \times 8)$ は $p(2 \times 4)$ と異なり、分子面を平行にし銅一原子ごとに並んだ鎖が一行ごとにCu一原子分だけ吸着サイトがずれている。一方、 (7×7) では、被覆率が0.143となり若干大きい。2種のドメインが観察されたのは、Fig. 4ただ一つであるが、この被覆率の領域では、吸着種の増加に伴い、 (7×7) の割合が増していくものと予想される。本研究で得られた秩序構造の中で (7×7) だけがヘキサゴナル構造であった。

Table 1に示すように、343 Kに温度を上げ、フォーマート生成速度を増大させ、より被覆率の大きい構造の観察を行った。その結果、 $p(2 \times 3)$ 、 (5×5) 、 $c(2 \times 4)$ の構造が見出された。被覆率はそれぞれ、0.167、0.200および0.250である。ここで、反応時間が60 minの場合、

Table 1 Structures and coverages of formate species synthesized on Cu(111).

Temperature (K)	Time (min)	Structure	Coverage
323	20	$p(2 \times 4)$	0.125
"	"	$c(2 \times 8) + (7 \times 7)$	0.125~0.143
"	"	(7×7)	0.143
343	30	$p(2 \times 3)$	0.167
"	90	(5×5)	0.200
"	60	$c(2 \times 4)$	0.250

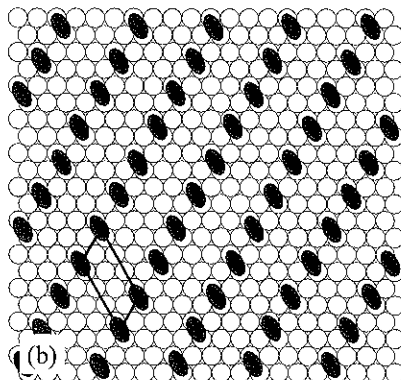


Fig. 3 (a) STM image of a Cu(111) surface after exposure to 380 Torr $\text{CO}_2 + 380 \text{ Torr H}_2$ at 20 min ($9.1 \times 10^{11} \text{ L}$) and 323 K. $50 \times 50 \text{ Å}^2$, tunneling current = 1.0 nA, sample bias = -0.01 V. (b) Adsorption model for the STM image. Formate domain with $p(2 \times 4)$ (black ellipse) periodicity is shown on a Cu(111) surface (white circles). Formate in a bridging bidentate form with oxygen adsorbing on a top site is shown in the figure.

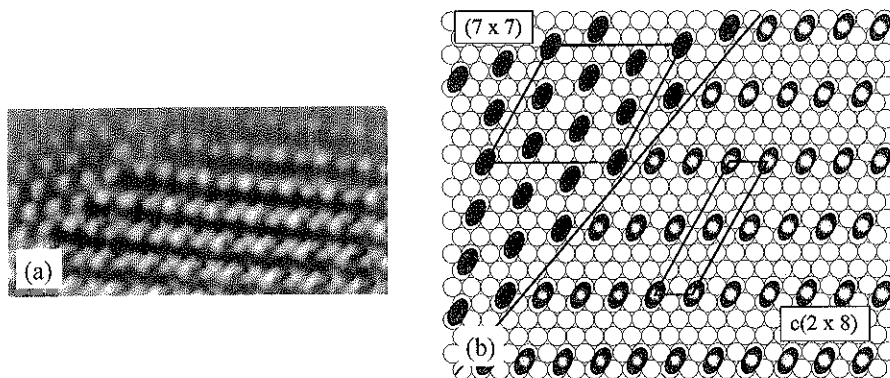


Fig. 4 (a) STM image of a Cu(111) surface after exposure to 380 Torr CO₂ + 380 Torr H₂ at 20 min (9.1×10^{11} L) and 323 K. $100 \times 50 \text{ \AA}^2$, tunneling current = 0.8 nA, sample bias = -0.01 V. (b) Adsorption model for the STM image. Formate domains with (7×7) (black ellipse) and $c(2 \times 8)$ (gray ellipse) periodicities are shown on a Cu(111) surface (white circles).

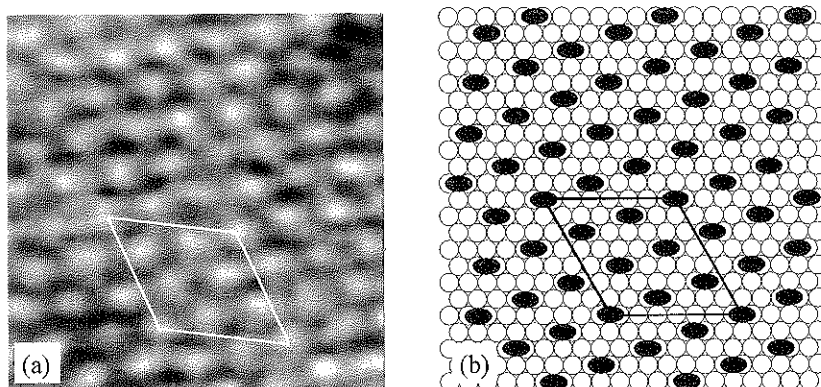


Fig. 5 (a) STM image of a Cu(111) surface after exposure to 380 Torr CO₂ + 380 Torr H₂ at 20 min. (9.1×10^{11} L) and 323 K. $50 \times 50 \text{ \AA}^2$, tunneling current = 0.8 nA, sample bias = -0.01 V. (b) Adsorption model for the STM image. Formate domain with (7×7) (black ellipse) periodicity is shown on a Cu(111) surface (white circles).

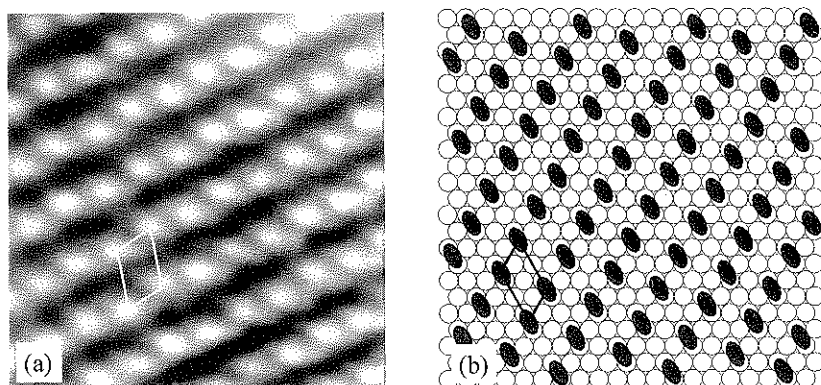


Fig. 6 (a) STM image of a Cu(111) surface after exposure to 380 Torr CO₂ + 380 Torr H₂ at 30 min (1.4×10^{12} L) and 343 K. $50 \times 50 \text{ \AA}^2$, tunneling current = 1.07 nA, sample bias = -0.1 V. (b) Adsorption model for the STM image. Formate domain with $p(2 \times 3)$ (black ellipse) periodicity is shown on a Cu(111) surface (white circles).

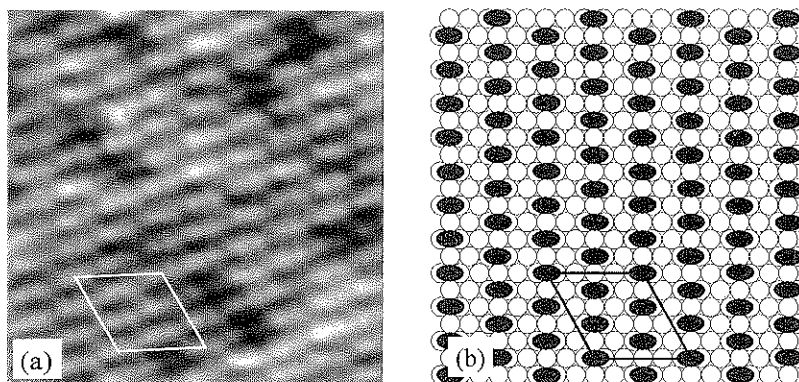


Fig. 7 (a) STM image of a Cu(111) surface after exposure to 380 Torr CO_2 + 380 Torr H_2 at 90 min (4.1×10^{12} L) and 343 K. $50 \times 50 \text{ \AA}^2$, tunneling current = 1.0 nA, sample bias = -0.2 V. (b) Adsorption model for the STM image. Formate domain with (5×5) (black ellipse) periodicity is shown on a Cu(111) surface (white circles).

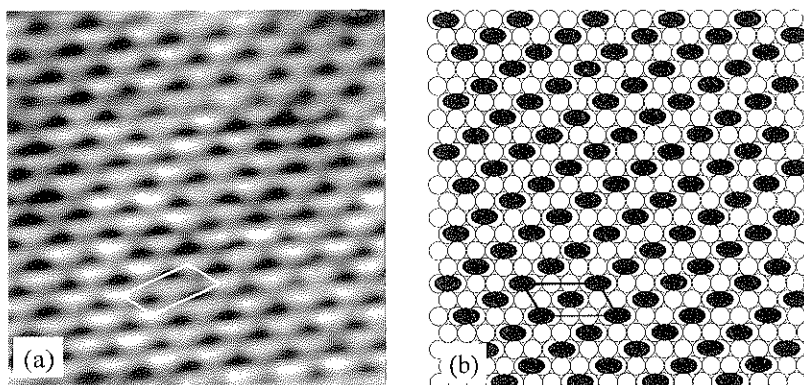


Fig. 8 (a) STM image of a Cu(111) surface after exposure to 380 Torr CO_2 + 380 Torr H_2 at 60 min (2.7×10^{12} L) and 343 K. $50 \times 50 \text{ \AA}^2$, tunneling current = 0.79 nA, sample bias = -0.1 V. (b) Adsorption model for the STM image. Formate domain with $c(2 \times 4)$ (black ellipse) periodicity is shown on a Cu(111) surface (white circles).

$\Theta_{\text{HCOO}} = 0.250$ であるのに対して、90 minの場合は $\Theta_{\text{HCOO}} = 0.200$ であるという不合理な結果が得られた。本実験のような圧力の高い条件でのフォーマート合成実験では、極微量の不純物が生成速度を低下させることを我々は経験している。したがって、この場合、極微量の不純物が問題となったと考えられる。しかし、以上に示したような秩序構造が得られたことは重要であり、この結果は、被覆率の小さな変化に対応して多くの秩序構造をとることを意味している。

3.2 鎖状吸着種の形成

これまで述べた実験と同様に、 CO_2 の水素化反応によるフォーマート合成反応を行っている際に、粒子が鎖状に並んでいる像が観察された。Fig. 9は、323 Kで20分間反応させた時に得られたSTM像である。楕円粒子の

大きさは、長径 $6.3 \text{ \AA}$ 、短径 $3.2 \text{ \AA}$ であり、Fig. 3~8の粒子の大きさと同程度であることから、これらはフォーマートによるものと考えられる。粒子数を数え、被覆率に換算すると $\Theta_{\text{HCOO}} = 0.02$ となった。

これらの粒子がフォーマートであるならば、なぜ鎖状に並ぶかに興味を持たれる。前述のように、Cu上のフォーマート種はO-C-O分子面が表面に対して垂直に立ち、bridging bidentate型で吸着することが知られている。したがって、鎖状のフォーマート種は、それぞれ、O-C-O分子面を平行にして並んでいると考えられる。このことは、異方性の分子間引力が働いていることを示している。一方、これらの直線の交わる角度は 120° となっており、下地のCu(111)表面の3回対称構造を反映している。これは、下地とフォーマートの間の相互作用がより

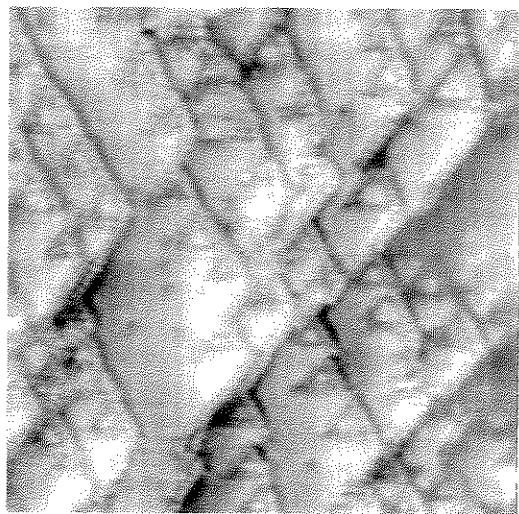


Fig. 9 STM image of a Cu(111) surface after exposure to 380 Torr CO₂ + 380 Torr H₂ at 20 min (9.1×10^{11} L) and 323 K. $300 \times 300 \text{ \AA}^2$, tunneling current = 1.0 nA, sample bias = -0.01 V.

強いことを意味する。また、フォーマート種間の距離は下地のCu-Cu間距離の約2倍であり、この距離は、フォーマート種間に仲立ちとなる原子が存在するには大きすぎる距離である。したがって、分子面の間に、引力の分子間相互作用が働きつつ、フォーマート鎖が成長していると考えられる。一方、この直線に沿って、20~40 Å程度の大きさの三角形のアイランドも観察された。このアイランドには、大きいもので15個、小さいもので10個のフォーマート分子が含まれていた。このアイランド形成の原因は現在検討中である。

3.3 XPSおよびIRAS実験との比較

STM測定により求めた露出量に対するフォーマート被覆率の変化について、XPSの結果と比較した。XPS装置に備えてある流通式の反応器内で380 Torr CO₂ + 380 Torr H₂反応を行い、Cu(111)表面上に生成するフォーマート種をXPSにより分析した結果、531.5 eVと288.2 eVにそれぞれフォーマート種に特有なO1sとC1sのスペクトルが観察された。これらのピーク面積から求めた酸素と炭素の被覆率は2:1となり、フォーマート種の組成と一致することがわかり、フォーマートのピークであることが確認された。

Fig. 10は、323, 343および353 Kにおける反応ガス露出量に対するフォーマート被覆率の変化を示している。この結果より、353 Kにおけるフォーマート種の初期生成速度は、 $7.6 \times 10^{-4} \text{ molecules site}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ であることがわかった。

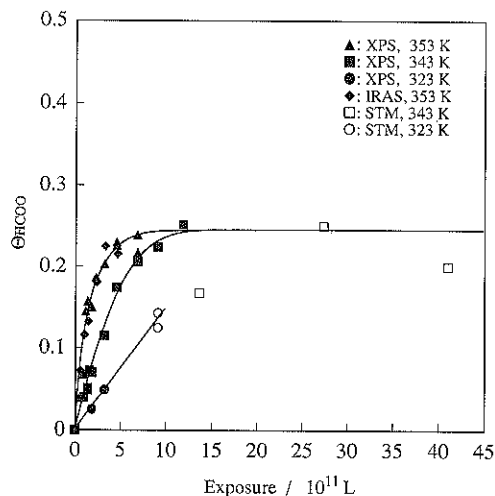


Fig. 10 The coverage of formate species on clean Cu(111) as a function of exposure to CO₂ + H₂.

さらに、同様の実験を高感度赤外反射吸収分光法(IRAS)を用いて行った。閉鎖型の反応器内において、353 Kで380 Torr CO₂ + 380 Torr H₂反応を行い、反応中の表面を*in-situ* IRASにより分析した。その結果、1330 cm⁻¹付近にフォーマート種に特徴的な吸収ピークが観察された。このピーク強度の露出量に対する変化を調べ、XPSの結果と比較した。ここで、同温度においてXPSにより得られた0.24というフォーマート種の飽和被覆率を用いた。その結果、フォーマート種の初期生成速度は、 $8.2 \times 10^{-4} \text{ molecules site}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ となりXPSの結果とよく一致した。

323および343 KでSTMにより得られた結果をFig. 10中にプロットした。STMとXPS実験とを比較すると、323 Kでは両方の結果がほぼ一致している。一方、343 KにおいてはSTMの方が被覆率が小さい。これは、先に述べたように、ガス中の不純物の影響が考えられる。またここで、XPSにより得られた飽和被覆率(0.24)がSTMにより得られた飽和被覆率(0.25)とよく一致することがわかる。以上より、STM、XPSおよびIRASの結果はそれぞれ矛盾しないことが示され、STMで観察した粒子はフォーマート種であるとの確証を得た。

3.4 粒子像のサイズ

Fig. 3~9において、様々な被覆率での、フォーマート吸着種のSTM像を観察し、さらに秩序構造のモデルを提示してきた。これらのSTM像に写る粒子のサイズは、被覆率によって変化することが明らかにわかる。そこで、楕円粒子の長径および短径が被覆率によってどのように変化するかを調べた。粒子サイズはSTM像断面のコラゲーションカーブにおける半値幅から求めた。

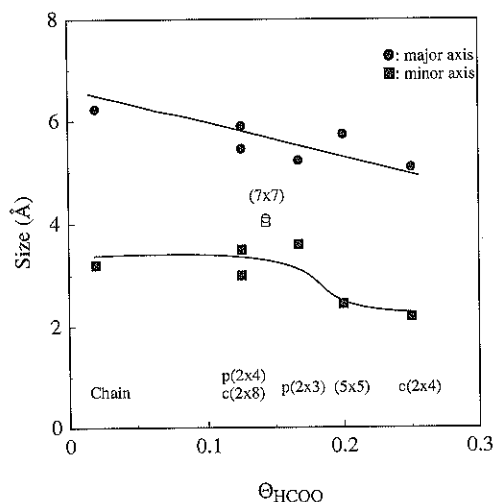


Fig. 11 The size of the formate image in STM as a function of coverage.

Fig. 11に結果を示すが、 (7×7) 構造を除くと被覆率の増加に伴い、粒子サイズが減少することがわかる。Fig. 3～8のモデル図(b)からわかるように、 (7×7) 構造だけがヘキサゴナル構造である。一方、 $p(2 \times 4)$ 、 $c(2 \times 8)$ および $p(2 \times 3)$ は、鎖状の構造 (Fig. 9) と同じく Cu-Cu 最近接距離の2倍の間隔でフォーメートが連なった構造となっており、被覆率の増加に伴い鎖間の距離が狭まったと見ることができる。すなわち、異方性の構造である。このように、等方性の (7×7) 構造で円形に写り、異方性の構造の場合に楕円形に写るのは、フォーメートの分子軌道の広がりやを反映しているのではなく、吸着フォーメート種の振動に帰因するものと考えられる。鎖状から $p(2 \times 3)$ までの間では、短径がほとんど変化しないのに対して、長径が20%程度小さくなるのは、鎖間の距離が縮まったためと考えられる。 $\Theta_{\text{HCOO}} = 0.2$ 以上になると、短径方向のサイズも小さくなり、フォーメートの鎖方向の振動が局在化したと考えられる。

4. 結 論

UHV-STMに取り付けた反応器を用いて、Cu(111) 上での CO_2 水素化反応を常圧で行い、表面に生成するフォーメートをUHV下でSTMにより観察した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) フォーメート被覆率が大きくなるにつれ、フォーメートの吸着構造が $p(2 \times 4)$ 、 $c(2 \times 8)$ 、 (7×7) 、 $p(2 \times 3)$ 、 (5×5) および $c(2 \times 4)$ と変化することが明

らかとなった。この結果は、フォーメートは、被覆率の小さな変化に対応して種々の秩序構造をとることを示している。一方、フォーメート被覆率が小さいとき ($\Theta_{\text{HCOO}} = 0.02$) には、鎖状に並ぶことが示された。このことは、吸着フォーメート種の間には、異方性の分子間引力相互作用が働いていることを示している。

(2) $c(2 \times 4)$ 構造の被覆率は0.25であるが、これは同じ反応条件においてXPSにより得られたフォーメートの飽和被覆率 (0.24) とよく一致し、STM像の粒子が一つのフォーメート分子であることが示された。

(3) STM像で観察される吸着フォーメート種のサイズは、被覆率によって変化することが示され、その原因は表面平行方向の振動によるものであると考えられる。

文 献

- 1) 中村潤児, 国森公夫, 内島俊雄: 表面科学 **12**, 480 (1991).
- 2) 中村潤児, C. T. Campbell: 触媒 **32**, 522 (1990).
- 3) C. T. Campbell: Adv. Catal. **36**, 1 (1989).
- 4) S. Fujita, M. Usui, H. Ito and N. Takezawa: J. Catal. **157**, 403 (1995).
- 5) S. Fujita, M. Usui, E. Ohara and N. Takezawa: Catal. Lett. **13**, 349 (1992).
- 6) J. Yoshihara, S. C. Parker, A. Schafer and C. T. Campbell: Catal. Lett. **31**, 313 (1995).
- 7) M. Bowker, R. A. Hadden, H. Houghton, J. N. K. Hyland and K. C. Waugh: J. Catal. **109**, 263 (1988).
- 8) J. Nakamura, I. Nakamura, T. Uchijima, T. Watanabe and T. Fujitani: 11th Int. Congr. on Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis, **101**, 1389 (1996).
- 9) T. Fujitani, I. Nakamura, T. Uchijima and J. Nakamura: Surf. Sci. in press.
- 10) I. Nakamura, T. Fujitani, T. Uchijima and J. Nakamura: J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 1464 (1996).
- 11) J. Nakamura, I. Nakamura, T. Uchijima, Y. Kanai, T. Watanabe, M. Saito and T. Fujitani: J. Catal. **160**, 65 (1996).
- 12) 中村潤児, 藤谷忠博, 内島俊雄: 表面 **34**, 527 (1996).
- 13) 中村潤児, 藤谷忠博, 中村 功, 松田 司, 内島俊雄, 渡辺大器: 触媒 **37**, 426 (1995).
- 14) D. P. Woodruff, C. F. McConville, A. L. D. Kilcoyne, Th. Linder, J. Somers, M. Surman, G. Paolucci and A. M. Bradshaw: Surf. Sci. **201**, 228 (1988).
- 15) M. Bowker, E. Rowbotham, F. M. Leibsle and S. Haq: Surf. Sci. **349**, 97 (1996).
- 16) J. Nakamura, Y. Kushida, Y. Choi, T. Uchijima and T. Fujitani: J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 1568 (1997).
- 17) T. Fujitani, I. Nakamura, S. Ueno, T. Uchijima and J. Nakamura: Appl. Surf. Sci. in press.