

3P057

Cu(210)ステップ面におけるエチレンの吸着と反応性

(阪大・リノベ¹, 阪大院・理², 阪大・産研³) ○山崎 大地^{1,2}, 岡田 美智雄^{1,2}, Francisco C. Franco Jr.^{1,2}, 笠井 俊夫^{2,3}

【序】 ステップやキンクといった固体表面の欠陥構造は、表面の反応性を大きく変化させるため、その特性を明らかにする事は、表面における反応を理解するために非常に重要である。エチレンはエタノールの水蒸気改質により水素を得る際の副生成物で、コークへと変化して蓄積し、触媒の活性を下げると考えられている[1]。このため、エチレンと遷移金属表面との相互作用は、不均一触媒の改良という観点からも興味深い。これまでの研究で、平坦な銅単結晶面の場合、表面とエチレンの相互作用が小さいため、エチレンは π -結合で分子上に吸着し、昇温によってそのまま脱離する事が知られている。しかしながら、最近になってCu(410)面に吸着したエチレンは、昇温時に脱水素化するという報告がなされており[2]、これは銅単結晶面の反応性がステップ構造によって大きく変わり得る事を示唆している。今回、我々はステップ構造の密度がより高い Cu(210)面にエチレンを吸着させて、吸着状態と反応性を、赤外反射吸収分光 (IRAS) と昇温脱離法 (TPD) を用いて調べた。

【実験】 今回用いた超高真空 (UHV) 実験槽の装置図を図1に示す。Cu(210)試料は実験槽の中央に固定されており、液体窒素で 90 K まで冷却が可能である。試料の清浄化はアニーリングと Ne⁺イオンによるスパッタリングで行った。IRAS に用いる赤外光は p-偏光で、試料から反射した赤外光は HgCdTe 検出器で検出した。赤外光の入射角は 80° で、赤外窓にはフッ化バリウムを用いている。UHV 外の光路は CO₂ を除去した乾燥空気でパージされている。TPD に用いた四重極質量分析計は、実験槽にベローズを介して固定されており、測定時には、オリフィスを試料の正面約 1mm まで近づけた。これにより、試料以外から脱離した分子の影響を、最小限に抑える事が出来た。エチレンの脱離をモニターするために、質量数 27 (C₂H₃⁺フラグメント) の TPD スペクトルを測定した。

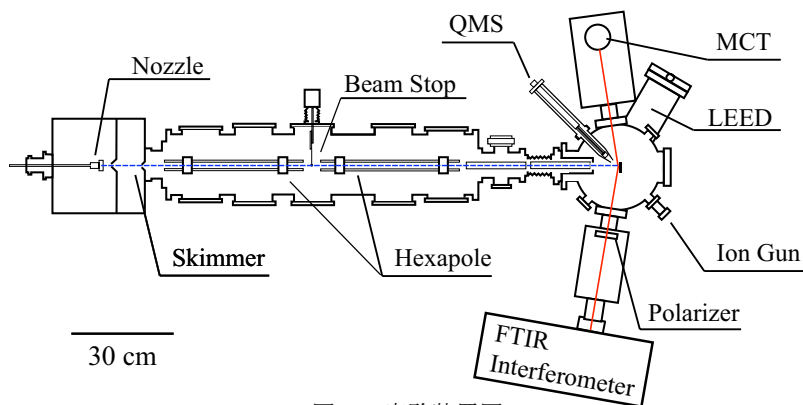


図1：実験装置図

【結果と考察】 Cu(210)面に 90 K でエチレンを吸着させた TPD スペクトルを図 2 に示す。暴露量が 0.1 L ($1 \text{ L} = 1.33 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) の場合、143 K に対称な形の脱離ピークが観測された。暴露量を増やすに従って、このピークは低温側にシフトし非対称となっている。暴露量 0.7 L でのピーク温度は 121 K である。さらにエチレンに暴露すると、90 K に新しいピークが現れた。TPD ピークとそのピーク温度から、エチレンの異なる吸着構造が少なくとも 2 種類存在し、さらにそのいずれもが π 結合で Cu(210) に吸着している事が分かった。IRAS の結果を図 3 に示す。0.1 L では 930 cm^{-1} に CH_2 の面外変角振動ピークが検出された。暴露量が増加すると、 1548 cm^{-1} 、 1287 cm^{-1} にそれぞれ C=C 伸縮振動、 CH_2 面内変角振動のピークが現れた。これら 3 種類の振動モードが、同程度の強度で観測されるのは、低暴露量あるいは高温で Cu(110) に吸着したエチレンの IRAS スペクトルの特徴である[3,4]。このため、暴露量が小さい場合エチレンは(110)ステップエッジに、Cu(110)面上のエチレンと類似した構造で吸着していると推測出来る。Cu(410)面では、昇温に伴う di- σ 結合したエチレンの生成や、脱水素化反応が報告されているが[2]、Cu(210)面ではいずれも観測されなかった。ステップサイトの密度が上がったにもかかわらず、Cu(210)面のエチレンに対する反応性は、ステップの無い銅単結晶面と大きな違いが無いと分かった。さらに Cu(210)面および Cu(410)面の構造の違いと反応性への影響について議論をする予定である。

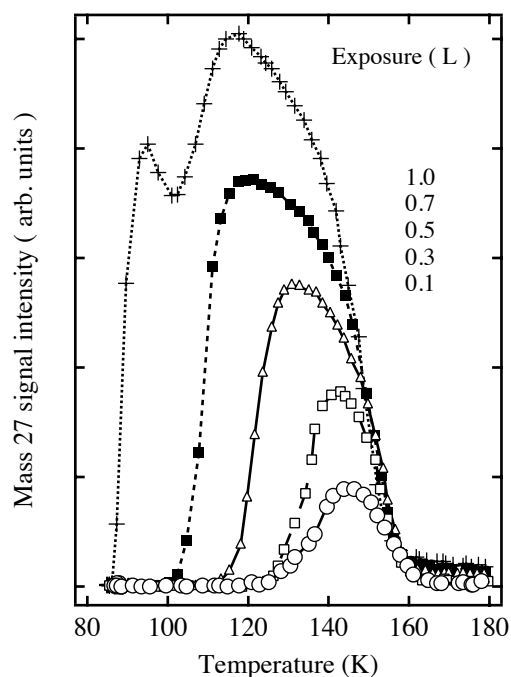


図 2: TPD スペクトル

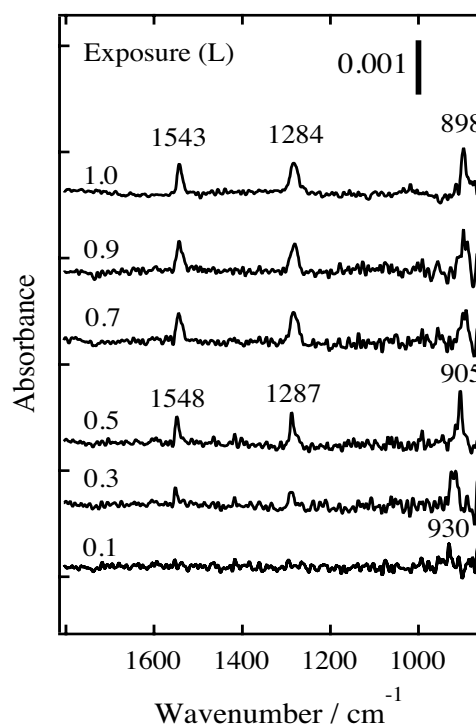


図 3: IRAS スペクトル

- [1] Prakash D. Vaidya, Alirio E. Rodrigues, *Chem. Eng. J.*, 117 (2006) 39–49.
- [2] T. Kravchuk, V. Venugopal, L. Vattuone, L. Burkholder, W. T. Tysoe, M. Smerieri, M. Rocca, *J. Phys. Chem. C*, 113, (2009), 20881-20889.
- [3] J. Kubota, J. N. Kondo, K. Domen, C. Hirose, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 7653-7656.
- [4] C.J. Jenks, B.E. Bent, N. Bernstein, F. Zaera, *Surf. Sci. Lett.*, 277(1992) L89-L94.