

Au(111)面およびPt(111)面における直鎖アルカンの脱水素反応

¹東京農工大工、²千葉大工、³KEK-PF

○遠藤 理¹、中村 将志²、雨宮 健太³、尾崎 弘行¹

Dehydrogenation of *n*-alkane molecules on a Au(111) and Pt(111) surface

○Osamu Endo¹, Masashi Nakamura², Kenta Amemiya³, Hiroyuki Ozaki¹

¹Department of Organic and Polymer Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan

²Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Chiba University, Chiba, Japan

³Photon Factory, High Energy Accelerator Research Organization (KEK-PF), Institute of Materials Structure Science (IMSS), Japan

【Abstract】 Graphene-related materials are attractive for both fundamental molecular science and applications in nano devices. Surface assisted reaction of organic molecules is one of the promising approaches for obtaining a graphene-related material with a well-defined structure. In this study, we have examined the dehydrogenation reaction of normal alkane on Au(111) and Pt(111) surface for this purpose by the C K-NEXAFS and STM. The dehydrogenation proceeds on Au(111) above 480 K and completes at temperatures above 650 K. In contrast, the dehydrogenation on Pt(111) occurs at room temperature and almost completes at 480 K. The rosary shape planer products are obtained on Au(111) at 820 K, which is comprising polycyclic aromatic hydrocarbon. On the other hand, the graphene nano-dots having a ca. 2 nm radius are obtained on Pt(111) at 820 K. The graphene nano-dots grow in size after heating above 1000 K on Pt(111).

【序】 近年固体表面を利用した芳香族ハロゲン化合物の重合反応によるグラフェン関連化合物の生成が報告されている[1-3]。これらの反応では比較的触媒能の弱い金(111)面などに吸着した分子同士で脱臭素カップリング(Ulman coupling)反応によるリンク形成と、脱水素を伴う重合反応による芳香環の伸長によって様々な幅とエッジ構造を有するグラフェンナノリボン(GNR)が得られている。我々は作成法の多様化と簡便化のため、直鎖アルカンを出発物質とする GNR 生成に取り組んでいる[4]。本研究では基板金属の種類による相違を検討するため、金(111)面と白金(111)面における直鎖アルカンの脱水素反応およびグラフェン骨格の生成を炭素 K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造分光(C K-NEXAFS)および走査トンネル顕微鏡観察(STM)により解析した。

【実験】 超高真空中で清浄化した金(111)面および白金(111)面に室温で *n*-tetratetracontane (*n*-C₄₄H₉₀, TTC)を蒸着し単分子層を形成させた。その後 480~1000 K まで加熱した。C K-NEXAFS スペクトル測定は高エ研の軟 X 線分光ステーション BL-7A でマイクロチャンネルプレートを用い阻止電位 200 V を印可して低速の電子を除いた部分電子収量法によって行った。入射 X 線の偏光方向が面内を向く直入射(Normal incidence, NI)およびほぼ面直を向く斜入射(Grazing incidence, GI)で測定した。入射 X 線のエネルギーは高配向熱分解グラファイトの 1s→π*遷移(π*遷移)エネルギー(285.5 eV)により校正した。STM 観察は作成後の試料を大気に取り出した後測定チャンバーへ移送し超高真空中室温で行った。

【結果と考察】 図 1 a-d に蒸着後および真空加熱後の金(111)面および白金(111)面にお

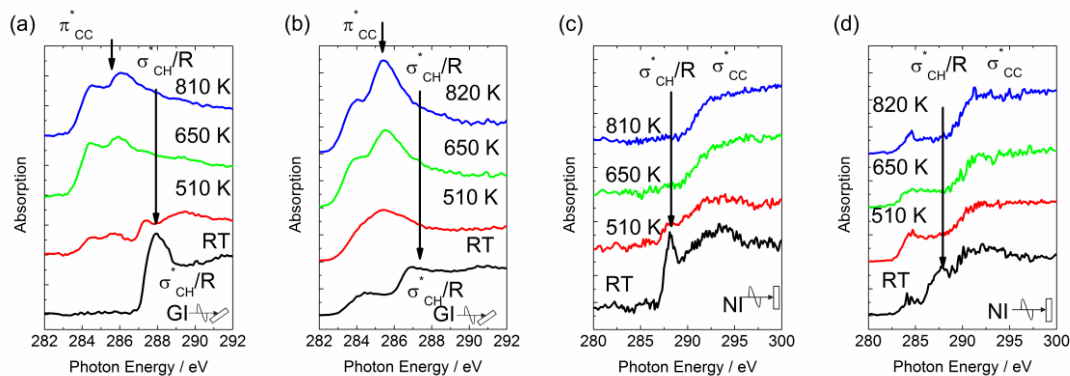


図 1. C K-NEXAFS スペクトル。(a) TTC/Au(111)、GI。(b) TTC/Pt(111)、GI。(c) TTC/Au(111)、NI。(d) TTC/Pt(111)、NI。

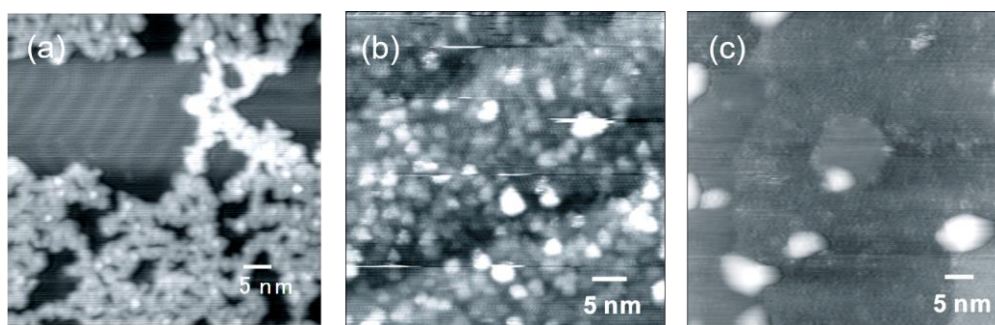


図 2. 加熱後の STM 像。(a) TTC/Au(111)、820 K。(b) TTC/Pt(111)、820 K。(c) TTC/Pt(111)、1000 K。

ける TTC の C K-NEXAFS スペクトルを示す。加熱により 288 eV 付近の $\sigma_{\text{CH}}^*/\text{R}$ (R は Rydberg 状態を表す) 遷移が減少していることから、脱水素反応が進行していることがわかる。510 K で加熱後金(111)面では $\sigma_{\text{CH}}^*/\text{R}$ 遷移が観測されており、アルキル鎖が残存しているが、白金(111)面では同遷移が観測されていないことから脱水素反応が完了していることが示唆される。GI のスペクトルで 284–286 eV 付近に観測される吸収は π^* 遷移に帰属され、白金表面では室温で、金表面では加熱後に不飽和結合が生成したことを示している。金表面では 284 eV と 286 eV のダブルピークであるのに対し、白金表面では温度上昇と共に 285.5 eV のピークがメインピークに成長している。また白金表面では NI でも π^* 遷移が観測されている。286 eV 付近の吸収は多環芳香族化合物 (PAH) によく見られるものである。一方 285.5 eV はグラフェンの π^* 遷移と一致する。図 2a および b に 820 K に加熱した後の STM 像を示す。図 2a の金表面では平面性紐状の物質が観測されているのに対し、図 2b の白金表面では数 nm サイズのドット上の生成物が得られている様子が観測されている。これらの結果から、金表面における生成物は数珠つなぎになった PAH であるのに対し、白金表面における生成物はナノグラフェンであると考えられる。また白金表面において 1000 K 超まで加熱すると 20 nm 程度のサイズまで成長したグラフェンが得られた(図 2c)。生成物の相違は触媒能のより高い白金表面において、CC 結合解離を含む結合の組み換え反応が容易に進行するためと考えられる。

【参考文献】

[1] J. Cai, et al., *Nature* **466**(2010)470. [2] P. Ruffieux et al., *Nature* **531**(2016)489. [3] A. Kimouche et al., *Nature Comm.* **6**(2015)10177. [4] O Endo, et al., *Surf. Sci.*, **635** (2015) 44.