

酸素原子・分子の反応性

(総研大・先導研) ○ 澤田健、劉正新、渡邊一也、高木紀明、松本吉泰

【序】金属表面上での共吸着した原子状及び分子状酸素によるメタノールの酸化反応は、触媒反応の基本的なモデルとして古くから研究されている。Pt(111)表面上におけるメタノールの酸化反応についても多くの研究報告がなされているが、反応中間体や吸着子間相互作用の影響について不明な点が多い。そこで我々は、原子状および分子状酸素吸着 Pt(111)表面でのメタノールの酸化反応について研究をおこなった。

【方法】原子状酸素吸着 Pt(111)表面(p(2x2)-O/Pt(111))は、100K で酸素分子を吸着させ、基板を 300K に昇温することにより用意した。p(2x2)-O/Pt(111)と分子状酸素吸着表面(O₂/Pt(111))上で生成する反応生成物および中間体を昇温脱離と赤外反射吸収分光法(IRAS)を用いて調べた

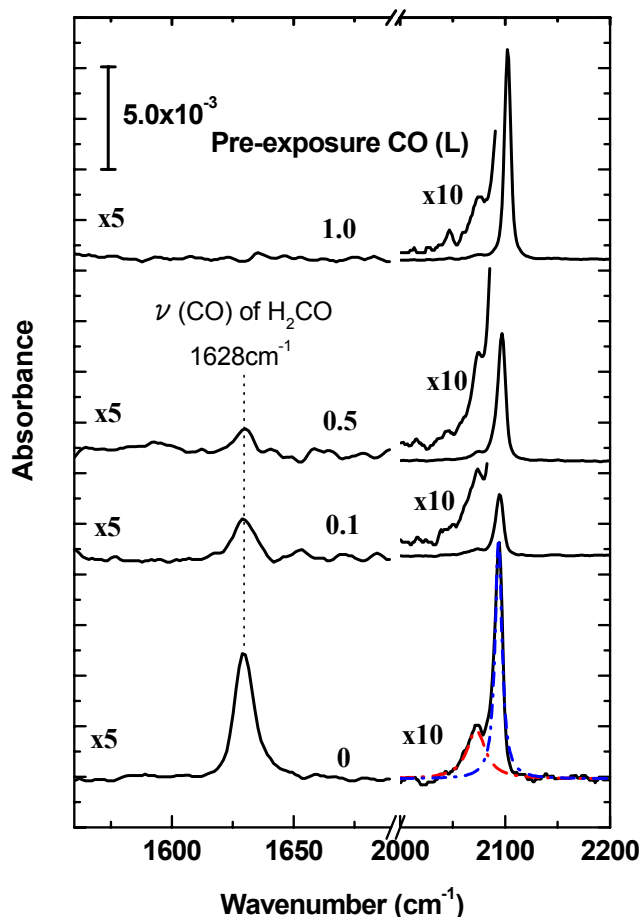


図 1: 前吸着 CO によるホルムアルデヒドの不安定化

【結果】従来、p(2x2)-O/Pt(111)表面上におけるメタノールの酸化反応中間体としてメトキシ(CH₃O)が報告されているのみであったが、本研究で新たに酸化分解過程の中間体としてホルムアルデヒドを観測した。メタノールの被覆率が高いときは、ホルムアルデヒドは観測されないことから、反応生成物によるホルムアルデヒドの不安定化が考えられる。そこで、p(2x2)-O/Pt(111)に CO を前吸着させたのち 180K でメタノール(被覆率 0.02ML)を吸着させた表面の IRAS スペクトルを CO の露出量の関数として測定した。その結果を図 1 に示す。実験の結果、ホルムアルデハヒドは、前吸着 CO の露出量の増加に伴い減少した。さらに、CO の伸縮振動ピークを二つのローレンツ関数で波形分離をおこない、テラスサイトに吸着した CO がホルムアルデヒドを不安定化させていることが明らかとなった。

次に $\text{O}_2/\text{Pt}(111)$ 表面に、メタノールを 40K で共吸着させ基板温度の関数として IRAS 測定をおこなった。その結果、70K でホルメート由来の吸収が観測された。これまで、 $\text{Pt}(111)$ 清浄表面で酸素分子が解離する 140K 付近で解離した“ホット”な酸素原子によりホルメートが生成することが報告されていたが[1]、それに比べてはるかに低い温度で反応が起きていることを明らかにした。酸素分子とメタノールとの相互作用により、酸素分子の解離障壁が低くなり、酸素分子が単独で吸着しているときよりも低い温度で解離しホットな酸素原子が生成し、ホルメートが生成するものと考えられる。さらにこのホルメート生成反応には、100K において、露出順序依存性があった。この結果を図 2 に示す。図 2 は、100K でメタノールと酸素分子の露出順序の違いに対する IRAS スペクトルを示している。メタノール/ $\text{O}_2/\text{Pt}(111)$ では、酸素分子露出直後にホルメートが生成されていた。しかし、 O_2 /メタノール/ $\text{Pt}(111)$ では、露出直後に生成されるホルメートがメタノール/ $\text{O}_2/\text{Pt}(111)$ の場合のそれよりも少なかった。さらに、メタノール/ $\text{O}_2/\text{Pt}(111)$ で観測されていた O_2 の伸縮振動が O_2 /メタノール/ $\text{Pt}(111)$ では、まったく観測されなかった。180K に昇温すると、酸素分子を先に吸着させた表面ではホルメートが、メタノールを先に吸着させた表面では CO が主要な酸化生成物になった。これは、メタノールを先に吸着させた $\text{Pt}(111)$ に酸素分子を吸着させると、ホルメート生成が抑制され、代わりに酸素分子が解離し、生成された酸素原子によってメタノールの酸化反応が進行していることを示している。

Reference

1. Endo, M et. al. J. Phys. Chem.B 104 (2000) 4916

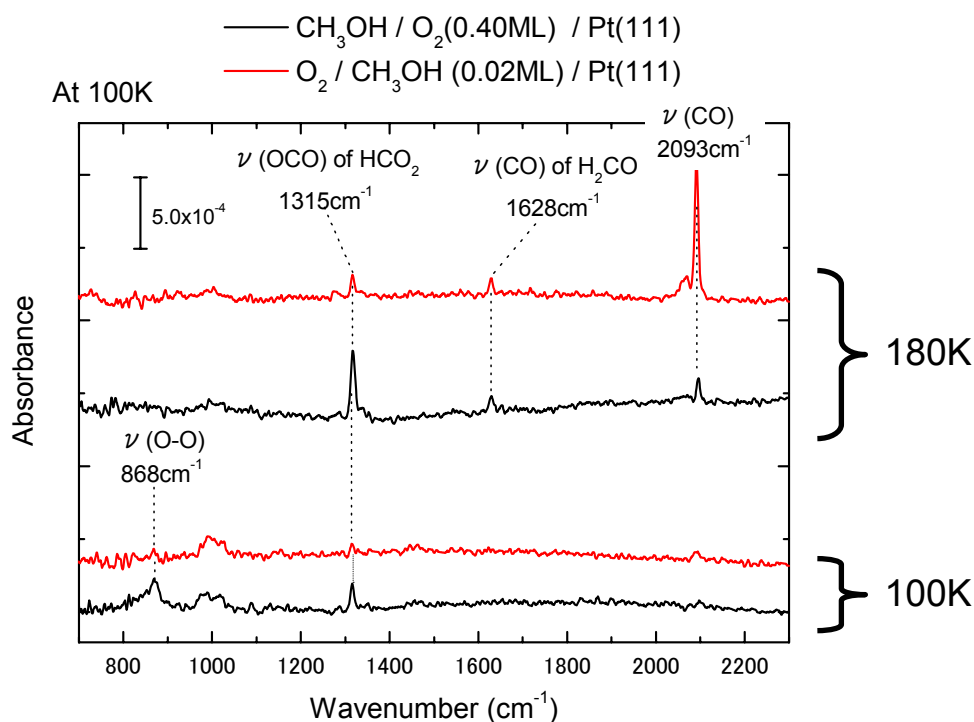


図 2: フォルメート生成反応の露出順序依存性