

Cr(110)上に調製した 酸化クロム薄膜上に吸着した ギ酸の IRAS による観察[†]

加藤 学・松本健俊・久保田 純
野村淳子・廣瀬千秋・堂免一成

東京工業大学資源化学研究所
☎ 226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259
(2000 年 2 月 29 日受付; 2000 年 4 月 8 日掲載決定)

IRAS Study of Adsorbed Formic Acid on a Chromium Oxide Film Grown on Cr(110)

Manabu KATO, Taketoshi MATSUMOTO, Jun KUBOTA,
Junko N. KONDO, Chiaki HIROSE and Kazunari DOMEN

Research Laboratory of Resources Utilization,
Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8503

(Received February 29, 2000; Accepted April 8, 2000)

Decomposition of formic acid on O/Cr(110)-c(3×1) was studied by IRAS. Two types of formates were found: monodentate observed at 1727 and 1382 cm^{-1} and bidentate at 1567 and 1359 cm^{-1} . Monodentate was decomposed to H_2 and CO_2 at 442 K, and to CO and H_2O at 574 K. Bidentate was decomposed to H_2 and CO_2 at 608 K.

1. は じ め に

酸化クロム表面は、特異的な触媒作用をもつものとして知られている。例えば、不飽和アルキル基を含むカルボン酸を酸化クロムを触媒に用いて水素化した場合、カルボキシル基のみが選択的にアルデヒドに還元される¹⁾。このような酸化クロム表面の反応性をより詳細に検討するためには、単結晶表面を用いた表面科学的手法は有用である²⁾。Cr(110) 表面は特定の条件で酸化をすると、酸化クロムの単結晶薄膜がエピタキシャル成長することが知られていて、この薄膜表面は基板が金属のために赤外反射吸収分光法 (IRAS) などの表面科学的手法が金属単結晶と同様に適用できる³⁻⁷⁾。Cr(110) を穏や

かな条件で酸化すると O/Cr(110)-c(3×1) 構造をもつ酸化表面を形成することが知られていて⁴⁾、本研究ではこれを用いた。この表面は単原子層の酸化クロム薄膜が表面に形成している状態のものとみなすことができる。

本研究では、この酸化膜表面上でカルボン酸としては最もシンプルなギ酸の吸着・分解挙動を昇温脱離 (TPD) と IRAS を用いて検討した。

2. 実 験

実験は到達圧が 10^{-8} Pa の超高真空系で行った。Cr(110) 基板は、アルゴン衝撃法と 900 K でのアニールを繰り返すことで清浄化した。O/Cr(110)-c(3×1) 構造を持つ酸化物薄膜は、Cr(110) 基板を 673 K で 500 L (1 L = 1.33×10^{-4} Pa s) の酸素に曝すことにより調製した。TPD 測定は四重極質量分析器を用い、 1 K s^{-1} の昇温速度で測定を行った。IRAS 測定は日本電子 JIR-100 形 FT-IR を MCT 検出器と共に用いた。分解能は 4 cm^{-1} でスキャン 1500 回分の信号を積算しスペクトルとした。

3. 結 果, 考 察

酸化クロム薄膜表面からのギ酸の TPD スペクトルを Fig. 1 に示した。ギ酸は 120 K の試料表面に 4 L 導入した。昇温に従って、167 K で多層吸着したギ酸の脱離が 442 K で H_2 と CO_2 、574 K で CO と H_2O 、608 K で H_2 と CO_2 の脱離が観測された。 CO_2 と H_2 、 CO と H_2O のピークはそれぞれ同じ温度で脱離しており、これらの分解生成物は同一の表面吸着種の分解によるものと考えられる。このことから、酸化クロム薄膜上でのギ酸の分解の経路は、442 K、574 K、608 K の脱離ピークを与える 3 通りのものがあることが示唆された。

次に、酸化クロム薄膜上におけるギ酸の挙動を IRAS を用いて観察した (Fig. 2)。IRA スペクトルは、所定の温度まで 3 分間放置した後、200 K まで冷却し測定した。200 K では、1382 cm^{-1} に鋭いピークと 1550~1750 cm^{-1} 付近のブロードなピークが観測された。300 K では、1382、1567、1727 cm^{-1} にピークが観測された。これを昇温していくと、500 K では、1382 cm^{-1} のピークは小さくなり、1359 cm^{-1} にピークが観測された。550 K では、さらに 1382 cm^{-1} のピークは小さくなり、1727 cm^{-1} のピークはほぼ消失した。

1382、1727 cm^{-1} のピーク、1359、1567 cm^{-1} のピークはそれぞれ同一の吸着種に由来すると考えられる。1382、1359 cm^{-1} はフォルメートの OCO 対称伸縮振動、1727、1567 cm^{-1} は、OCO 逆対称伸縮振動に由来するビ

[†] 第 19 回表面科学講演大会 (1999 年 12 月 2 日~12 月 3 日) にて発表
E-mail: mkato@csd.res.titech.ac.jp

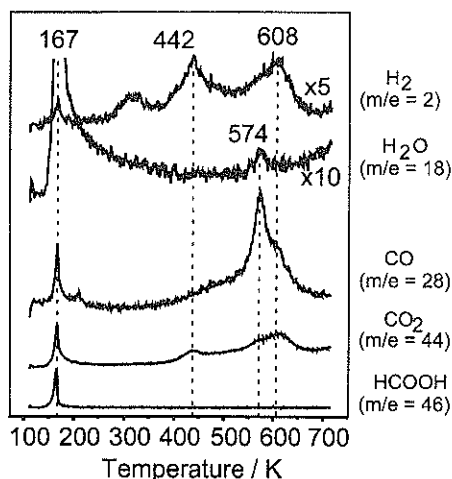


Fig. 1 TPD spectra of HCOOH adsorbed on O/Cr(110)c(3 × 1). 4 L of HCOOH was dosed at 120 K.

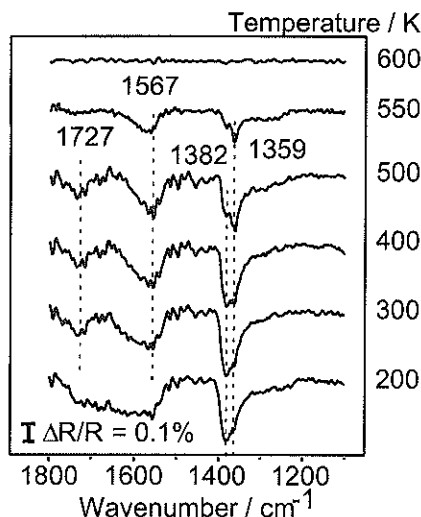


Fig. 2 IRA spectra of HCOOH adsorbed on O/Cr(110)c(3 × 1) at various temperatures. 4 L of HCOOH was dosed at 200 K.

ークと考えられる。一般にホルメートは、OCO 対称伸縮振動と OCO 逆対称伸縮振動のピークの波数差が 220 cm^{-1} 以上の場合にはモノデンテート型、 220 cm^{-1} 以下の場合にはバイデンテート型、または、ブリッジ型と考えられている^{8, 9)}。1382, 1727 cm^{-1} のホルメートは波数差からモノデンテート型であると考えた。モノデンテート型の場合には分子の対称性が完全に崩れていることから、1727 cm^{-1} のピークは C=O 振動モードに、1382 cm^{-1} のピークは C-O 振動モードに帰属される。1359, 1567 cm^{-1} のホルメートは、バイデンテート型のそれぞれ

OCO 対称伸縮振動、OCO 逆対称伸縮振動に帰属される。

IRAS では遷移双極子モーメントが表面に対し垂直な成分を持つ振動のみ活性であるという表面選択則が存在する。バイデンテート型で、表面に垂直に吸着している場合は、OCO 対称伸縮振動は活性であるが、逆対称伸縮振動は表面と平行なため、不活性な振動モードである。バイデンテート型で傾いている場合は、どちらの振動モードも遷移双極子モーメントが垂直な成分を持ち、ピークとして観察される。したがって、ここで観察されているバイデンテート型は傾いていることがわかった。

また、400 K から 500 K にかけて、モノデンテート型のピークが小さくなっており、TPD の 442 K のピークはモノデンテート型の分解に由来すると考えられる。500 K では、442 K のピークを過ぎており、モノデンテート型のピークが観察されることから、TPD の 574 K のピークは 442 K で分解されなかったモノデンテート型の分解の脱離ピークと考えられる。バイデンテート型はモノデンテート型に比べ高温まで残っており、これが TPD の 608 K のピークに対応していると考えられる。

4. ま と め

酸化クロム薄膜上でのホルメートの分解反応について研究し、次のような反応機構を見いだした。

多層吸着したギ酸の脱離温度から、室温付近までの低温では、モノデンテート型のホルメートと、バイデンテート型のホルメートが表面上に存在する。これを昇温していくと、まず、モノデンテート型のうち、一部が 442 K で CO_2 と H_2 に分解され脱離する。この状態で一度安定になり、さらに昇温していくことによって、574 K で残りのモノデンテート型が CO と H_2O に、608 K でバイデンテートのホルメートが CO_2 と H_2O にそれぞれ分解される。

文 献

- 1) N. Yamagata, N. Fujita, T. Yokoyama and T. Maki: Proc. TOCAT 3 (1988) p. 178.
- 2) C. Xu and D.W. Goodman: "Handbook of Heterogeneous Catalysis 2", ed. by G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp (Wiley-VCH, Weinheim, 1997) p. 832.
- 3) H.M. Kennett and A.E. Lee: Surf. Sci. **33**, 377 (1972).
- 4) P. Michel and Ch. Jardin: Surf. Sci. **36**, 478 (1973).
- 5) S. Ekelund and C. Leygraf: Surf. Sci. **40**, 179 (1973).
- 6) F. Watari and J.M. Cowley: Surf. Sci. **105**, 240 (1981).
- 7) O. Seiferth, K. Wolter, B. Dillmann, G. Kliveny, H.-J. Freund, D. Scarano and A. Zecchina: Surf. Sci. **421**, 176 (1999).
- 8) A. Bandara, J. Kubota, A. Wada, K. Domen and C. Hirose: J. Phys. Chem. **100**, 14962 (1996).
- 9) C. Xu and D.W. Goodman: J. Phys. Chem. **100**, 1753 (1996).