

Zn 修飾 Cu(111)表面におけるメタノールの部分酸化反応 Partial oxidation of methanol on Zn-modified Cu(111) surfaces

小坂谷貴典¹, 塩澤佑一朗², 芳倉佑樹², 向井孝三², 吉本真也², 吉信淳^{2,*}

¹ 東京大学大学院総合文化研究科, 〒153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1

² 東京大学物性研究所, 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

Takanori Koitaya¹, Yuichiro Shiozawa², Yuki Yoshikura², Kozo Mukai², Shinya Yoshimoto²,
and Jun Yoshinobu^{2,*}

¹ Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, 3-8-1, Komaba, Meguro-ku,
Tokyo, 153-8902, Japan

² The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 5-1-5, Kashiwanoha, Kashiwa,
Chiba, 277-8581, Japan

1 はじめに

メタノールは溶媒、化学原料あるいは燃料など幅広い用途に使用されており、工業的に非常に有用な物質である [1]。例えば、メタノールの水蒸気改質または部分酸化反応による水素生成反応は、水素エネルギー利用に関連する重要な反応である [2]。これらの反応には一般的に銅-酸化亜鉛系触媒が使用されており [3]、銅と酸化亜鉛間の相互作用が触媒活性に重要な役割を果たしていると考えられている [4, 5]。

しかし、銅-亜鉛合金表面や銅-酸化亜鉛界面など、二元系触媒表面におけるメタノールの吸着や表面反応に関する基礎研究は未だに十分に行われていないのが現状である。そこで本研究では、清浄 Cu(111)、Zn-Cu(111)表面合金、および酸化 Zn-Cu(111)表面におけるメタノールの吸着と脱水素反応を、軟 X 線内殻光電子分光 (SR-XPS) を用いて調べた。

2 実験

実験は軟 X 線アンジュレータビームライン BL13B で行った。C 1s および O 1s スペクトルはエネルギー 630 eV の放射光を用いて測定した。

Cu(111)試料は Ne⁺スパッタとアニール (673 K) のサイクルを繰り返し行い清浄化した。亜鉛 (純度 99.999%) の蒸着は、自作の超高真空蒸着源を用いて行い [6]、亜鉛被覆率は $h\nu = 1100$ eV における Zn 2p_{3/2} と Cu 2p_{3/2} の面積強度比から算出した [7]。Zn 蒸着後、試料を 475 K で 1 分間アニールすることにより Zn-Cu(111)表面合金を作製した [8]。一方、酸化 Zn-Cu(111)表面は、室温にて亜鉛蒸着および 500 L の酸素曝露を行った後、サンプルを 500 K で 10 分間アニールすることにより作製した。なお、500 K 加熱により Zn が二次元酸化亜鉛アイランドとして表面に偏析することが分かっている [9]。

メタノール (和光純薬工業、99.8+%) は、freeze-pump-thaw サイクルにより高純度化を行った。メタノールを温度 82 K のサンプルに曝露後、吸着分子および熱反応生成物の高分解能内殻光電子分光測定を行った。

3 結果および考察

図 1(a)に Cu(111)表面上に吸着したメタノール C 1s スペクトルの加熱変化を示す。82 K のサンプルに吸着したメタノールのスペクトルでは 287.0 eV と 286.1 eV に二本の C 1s ピークが観測された。これらのピークはそれぞれ、多層メタノールと単層メタノールに帰属される。132 K まで加熱すると多層メタノールの脱離により、そのピーク強度は大幅に減少し、147 K では単層メタノールのみ表面に残ることが分かる。なお、メタノールの C 1s ピークは非対称な形状をしているが、これは終状態における C-H 伸縮振動モードの励起による振動微細構造に由来する [10]。

サンプルを更に昇温すると、単層メタノールの脱離が起こる。204 K のスペクトルで反応生成物の C 1s ピークが見られないことから、吸着メタノール分子は加熱により全て脱離したことが分かる。同様の結果は、Zn 量 0.18

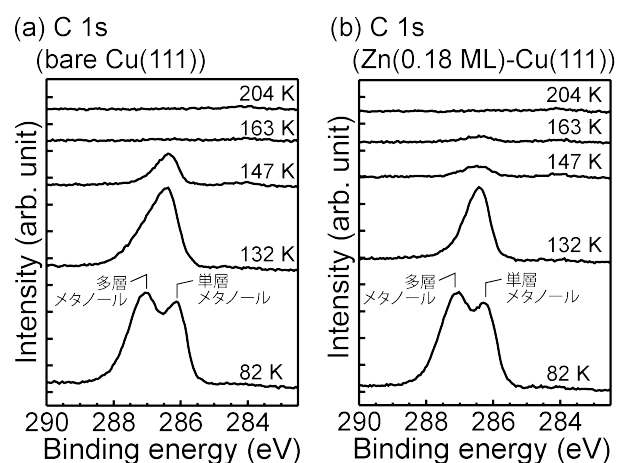


図 1 : (a) 清浄 Cu(111)および(b)Zn-Cu(111)合金表面上に吸着したメタノールの C 1s スペクトル。サンプル温度 82 K でメタノール吸着後、図中の温度まで段階的に加熱した。全てのスペクトルは、82 K まで再冷却後、測定された。

ML (1 ML = 1 atom/surface Cu atom) の Zn-Cu(111) 表面合金においても観測された(図 1(b))。これらの結果から、清浄 Cu(111)および Zn-Cu(111)表面合金では、メタノール分解反応の活性は低いことが明らかとなった。

一方、亜鉛蒸着 Cu(111)を事前に酸素によって酸化すると、メタノールに対する反応活性は大きく向上する。図 2 に酸化 Zn-Cu(111)表面 (Zn 被覆率: 0.19 ML) および吸着メタノールの O 1s, C 1s スペクトルを示す。酸化基板の O 1s スペクトルでは三本のピークが観測され、低結合エネルギー側から順に表面酸化亜鉛 (ZnO)、表面銅氧化物 (Cu₂O)、および酸化亜鉛中の欠陥由来の酸素に帰属できる。ZnO (含欠陥サイト)、Cu₂O に含まれる酸素の量はそれぞれ 0.24 ML、0.09 ML と見積もられた。表面銅原子と結合した酸素量は少なく、Cu 基板は一部酸化された状態であるといえる (以降 CuO_y と表記)。

82 K の酸化 Zn-Cu(111)表面にメタノールを曝露すると、他の表面と同様、吸着メタノール分子由来のピークが観測された。また、132 K まで加熱すると、多層メタノールの脱離が確認された。147 K 以上に加熱すると、530.5 eV (O 1s)と 285.5 eV (C 1s)に新たなピークが現れた。これらのピークは一部酸化された Cu 表面に吸着したメトキシ (CH₃O) に帰属され、メタノールの脱水素化が起こっていることを示す。308 K まで加熱すると、このメトキシ種は観測されない。一方、308 K において 531.1 eV と 286.3 eV にピークが観測され、これらは酸化亜鉛上のメトキシに帰属される。このメトキシ種は 515 K まで加熱すると消失する。昇温脱離法により生成メトキシ種の反応を調べたところ、メトキシの脱水素化によるホルムアルデヒドの生成 (CH₃O → CH₂O + H) および脱離が起こっていることが明らかとなった。

この結果で注目すべき点は、一部酸化された Cu 表面のメトキシが、室温以下でホルムアルデヒドまで部分酸化されることである。そのような低温で反応するメトキシ種は単体表面 (酸化 Cu(111) [11]あるいは酸化亜鉛 [12]) では観測されていない。従って、CuO_y と表面 ZnO が共存するとき、例えば、それらの界面近傍において、メタノール部分酸化反応に高活性なサイトが形成されていると予想される。

4 まとめ

Cu(111)表面および亜鉛蒸着 Cu(111)表面におけるメタノールの吸着と反応を、高分解能内殻光電子分光を用いて調べた。清浄 Cu(111)および Zn-Cu(111)表面合金は、メタノールに対する反応性が極めて低く、全ての吸着分子はそのまま脱離した。一方、Zn-Cu(111)表面を酸化すると反応性が向上し、酸化亜鉛および酸化された銅基板に吸着したメトキシが観測された。更に、このメトキシは室温以下で脱水素化が起こり、ホルムアルデヒドとして表面から脱離することも分かった。このような吸着メトキシ種の反応は今まで観測されておらず、一部酸化された CuO_y と表面 ZnO が共存するとき、協力効果が存在することが今回の研究により初めて明らかとなった。

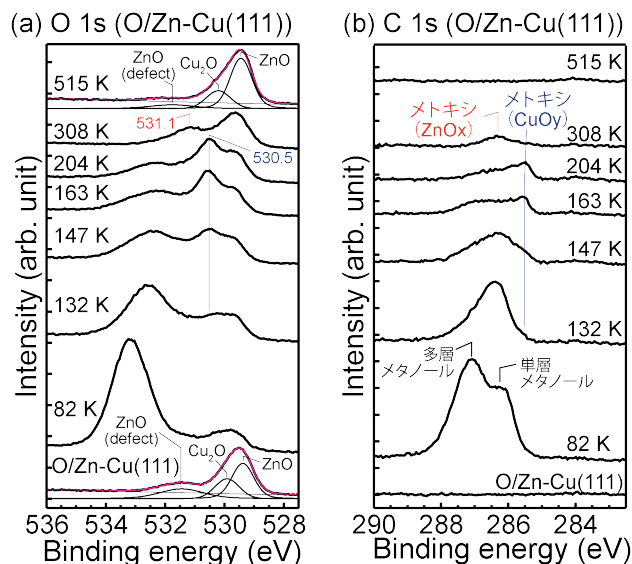


図 2 : 酸化 Zn-Cu(111)表面 ($\theta_{\text{Zn}} = 0.19$ ML) に吸着したメタノールの(a)O 1s および(b) C 1s スペクトル。サンプル温度 82 K でメタノール吸着後、図中の温度まで段階的に加熱した。全てのスペクトルは、82 K まで再冷却後、測定された。

謝辞

この研究は、JST ACT-C プロジェクトの支援のもと行われました(Grant No: JPMJCR12YU)。また、BL13 担当の間瀬一彦先生およびのスタッフの方々には多大なるサポートを受けました。この場をお借りして御礼申し上げます。

参考文献

- [1] G. A. Olah, A. Goepfert, and G. K. Surya Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy* (WILEY-VCH Verlag BmbH and Co. KGaA, Weinheim, 2009).
- [2] U. Eberle, M. Felderhoff, and F. Schuth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 6608 (2009).
- [3] S. Sa et al., *Appl. Catal. B* **99**, 43 (2010).
- [4] M. M. Gunter et al., *J. Catal.* **203**, 133 (2001).
- [5] C. Rameshan et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 3002 (2012).
- [6] J. Yoshinobu, K. Mukai and T. Katayama, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 076107 (2008).
- [7] T. Koitaya et al., *Surf. Sci.* **663**, 1 (2017).
- [8] C. Ammonal et al., *Surf. Sci.* **482**, 886 (2001).
- [9] Q. Pan et al., *Catal. Lett.* **144**, 648 (2014).
- [10] U. Gelius et al., *Chem. Phys. Lett.* **28**, 1 (1974).
- [11] S. Polmann et al., *Z. Phys. Chem.* **218**, 957 (2004).
- [12] J. M. Vohs and M. A. Barteau, *Surf. Sci.* **176**, 91 (1986).

* yoshinobu@issp.u-tokyo.ac.jp