

TiO<sub>2</sub>(110)表面上サイズ選別 Pt クラスターの触媒特性(トヨタ自動車(株)<sup>1</sup>, (株) 豊田中央研究所<sup>2</sup>) ○渡邊佳英<sup>1,2</sup>, 磯村典武<sup>1,2</sup>, 松原宏幸<sup>1</sup>

【序】自動車用排気ガス浄化触媒に代表される不均一触媒は酸化物表面上に貴金属などの金属クラスターが担持されている。資源上の制約から、このような貴金属の使用量低減が強く求められている。基板上のクラスターは表面との相互作用により特異性を発現することが期待される。クラスターサイズと基板との相互作用を制御することにより、その触媒特性を大幅に向上させることが狙いである。金属クラスター担持触媒などにみられる固体表面上の金属クラスターの化学的・物理的性質を明らかにするために、基板上クラスターの触媒特性を測定可能な高圧反応セルを持つ基板上クラスター解析装置を開発した。この装置はクラスター生成、堆積、分析、STM、反応セルなどの各チャンバーから構成され、各チャンバー間の試料移動も超高真空下で行うことができる。我々は、基板上金属クラスターの反応特性を解明するために開発した基板上クラスター解析装置および本装置の基礎データについて報告する。

【装置】マグネトロンスパッタを用いたクラスター源より生成したクラスターをイオンファネル [1] を通じて、四重極型質量選別器により所定のクラスターサイズに選別する。また中性粒子を取り除くために、選別されたクラスターを四重極型ディフレクターで 90° 偏向した後、基板上に堆積する。反応測定には高圧反応セルと閉鎖循環系を組み合わせた装置を用いる。高圧反応セルは極少表面積の試料を使用状態に近い条件下で反応測定可能なように工夫したものであり、リトラクト機能により封じり可能な石英ライニング反応セルで構成されるバッチ型の反応器である。この反応セル内のガスはステンレスベローズポンプにより循環され、閉鎖循環系を構成している。本装置は超高真空下で試料を搬送し(80K まで冷却可)、STM 観察あるいは表面分析を行うことができる。表面分析チャンバーには LEED/AES および XPS/UPS を装備している(図1)。

## 【実験】

基板には TiO<sub>2</sub>(110)単結晶(SPL 社製 10x10 mm)を用い、Ar<sup>+</sup>イオンスパッタとアニールを数回繰り返し 1x1 LEED パターンを確認した。また AES により不純物元素がないことを確認した。

マグネトロンスパッタを用いたクラスター源より生成した Pt クラスターをサイズ選別した後、TiO<sub>2</sub>(110)表面上に Pt 原子数換算で  $1.3 \times 10^{11}$  個を堆積させた。

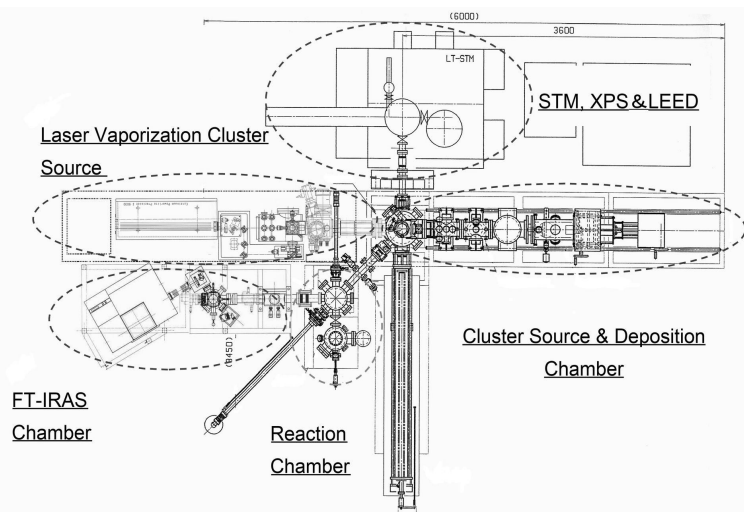


図1. 基板上クラスター解析装置構成

質量選別後のクラスターイオン強度は1-300 pA程度であり、基板への衝突エネルギーは1 eV/atom 以下に調整した。

堆積時の真空度は  $6 \times 10^{-8}$  Pa、基板温度は300 Kであった。

この基板上クラスターの触媒特性について、高圧反応セルを用いてCO酸化反応特性を測定した。CO、O<sub>2</sub>およびAr(校正用)をCO : O<sub>2</sub> : Ar = 2.7 : 1 : 5.6で混合し、閉鎖循環系(図2)に導入、550K、580Kおよび620Kとステップ状に昇温を行い、その間のCO<sub>2</sub>生成特性を調べた。

また、TiO<sub>2</sub>(110)上PtクラスターのSTM観察にはOmicron LT-STMを用いた。

### 【結果と考察】

図3にSTM観察結果を示す。凝集していないこと、スキャンを繰り返してもPtクラスターが移動しないことから表面にしっかりと付着していることがわかる。

CO酸化反応について図4に示すような昇温パターンによる反応測定を行った。ステップ昇温するごとにCO<sub>2</sub>生成速度は増加、また各定温部分では一定のCO<sub>2</sub>生成速度を示している。このことから、本高圧反応セルで極少表面積の基板上PtクラスターにおけるCO酸化反応特性を正しく測定できていると考えられる。

新規に開発した基板上クラスター解析装置により、質量選別した基板上クラスターを作製し、高圧反応セルにより実環境に近い反応特性を調べることができた。

今後、本装置を用いてクラスターと担体の相互作用(担体によってクラスターの性質がどう変わるか)に着目し、酸化物基板上に堆積したサイズ選別クラスターの触媒特性の研究を進めていく予定である。

[1] S. A. Shaffer, K. Tang, G. A. Anderson, D. C. Prior, H. R. Udseth and R. D. Smith, Rapid Commun. Mass Spectrom., 11, 1813-1817 (1997).

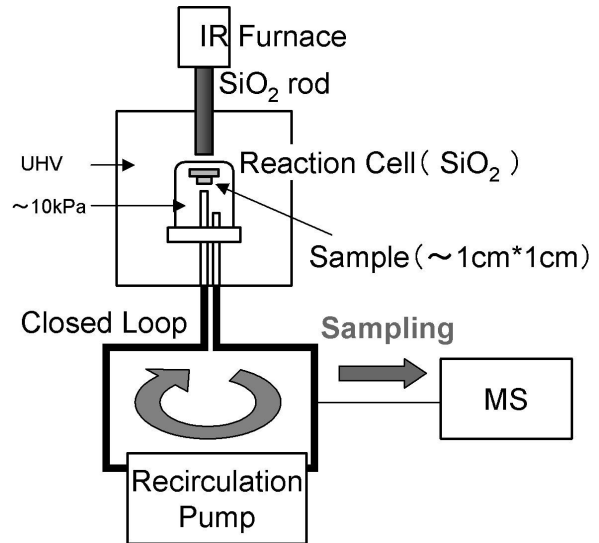


図2. 高圧反応セルと閉鎖循環系

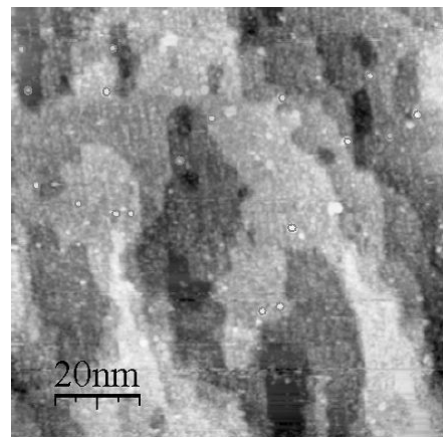


図3. Pt<sub>10</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) のSTM観察 (100 pA and V<sub>S</sub>=2.5 V)

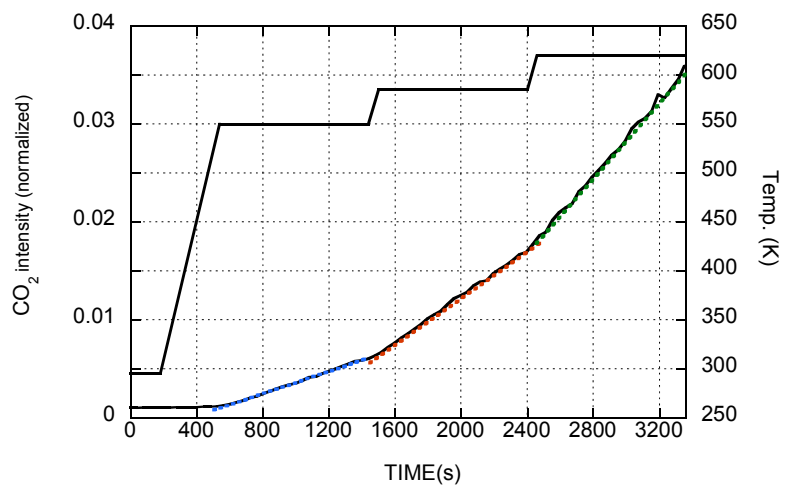


図4. ステップ状昇温時のCO酸化反応におけるCO<sub>2</sub>生成挙動(Pt<sub>8</sub>/TiO<sub>2</sub>)