

TiO₂(110)表面上質量選別 Pt クラスターの光電子分光および反応研究(トヨタ自動車(株)¹, (株)豊田中央研究所²) ○磯村 典武^{1,2}, 渡邊 佳英²

【序】

自動車用排気ガス浄化触媒は、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。クラスターはそのサイズによって特異性を発現することが知られており、基板表面上のクラスターは基板との相互作用によりさらなる特異性が期待される。クラスターの構成原子数と基板との相互作用を制御することにより、その触媒特性の大幅な向上に繋げることが狙いである。我々は、基板上クラスターのガス反応特性を調べるために、サイズ選別された金属クラスターを基板上に堆積できる装置を作製した[1]。この装置は、クラスター生成、堆積、反応測定、XPS/UPS 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。今回は、Pt_n/TiO₂(110) ($n < 10$)のCO酸化反応特性およびその電子状態を調べた結果について報告する。

【実験】

実験装置全体の構成を図1に示す。マグネトロンスパッタ型クラスターソース[2]により Pt クラスターイオンを生成する。クラスターイオンは、イオンファネル[3]を用いることにより収束しながらイオンガイドに導かれる。イオンガイドを通ったクラスターイオンは、四重極質量フィルター(質量範囲:10 ~ 4000 amu)でサイズ選別する。さらにイオンガイドを通った後、サイズ選別されない中性粒子を取り除くために選別されたクラスターイオンを四重極イオンディフレクターにより 90 度方向に曲げ、基板(サイズ:10×10 mm²)に堆積する。また、基板とは反対の 90 度方向に曲げ、四重極質量分析器により

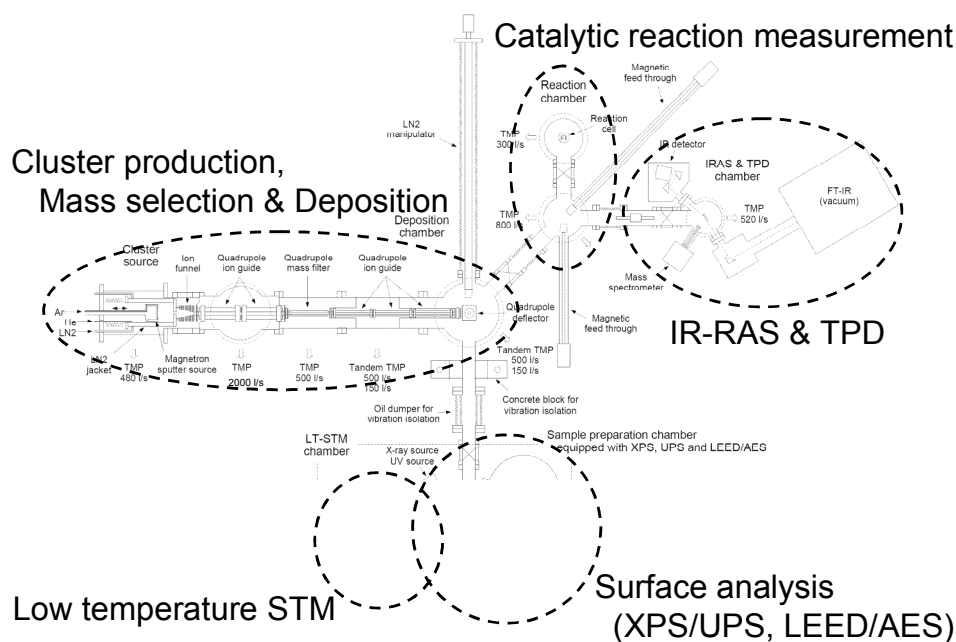


図1. 実験装置全体の構成

モニターすることができる。スパッタガス分子および真空中の残留ガス分子の吸着を防ぐために、クラスター生成チャンバーから4段の差動排気により、クラスター堆積チャンバーはスパッタ中でも超高真空を維持する。質量選別後のクラスターイオン強度は0.3 ~ 2 nAであり、TiO₂(110)表面に堆積した Pt クラスターは、Pt 原子数換算で $5 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14}$ 個である。堆積時の真空度は 8×10^{-8} Pa、基板温度は 300 K であった。

TiO₂(110)上に Pt クラスターを堆積した試料は、XPS/UPS により内殻準位および価電子帯の電子状態を測定した。

反応測定装置は、反応セル、閉鎖循環系、赤外線加熱装置、四重極型質量分析装置から構成される(図2)。試料は、主に石英を使用した反応セル内に配置する。反応セルおよび閉鎖循環系内に反応ガスを導入し、ベローズポンプによりガスを循環する。試料を裏面から赤外線により加熱し、反応ガスを分析する。反応ガスとして、CO、O₂およびAr(校正用)をCO : O₂ : Ar = 2.7 : 1 : 5.6で混合したものを使用した。試料温度 550 ~ 650 K の範囲での CO₂ 生成特性を調べた。

【結果】

試料温度 625 K での反応速度のクラスターサイズ依存性を図3に示す。Pt₄~7 量体の範囲では、クラスターサイズが大きくなるに従い反応速度が大きくなった。発表当日は、試料温度を変えたときの詳細な結果および反応に寄与していると考えられるクラスターの電子状態の測定結果についても報告する。

参考文献

- [1] 分子科学討論会 2007, 4B03.
- [2] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, Y. Thurner, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** (1992) 3266.
- [3] S.A. Shaffer, K. Tang, G.A. Anderson, D.C. Prior, H.R. Udseth, R.D. Smith, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **11** (1997) 1813.

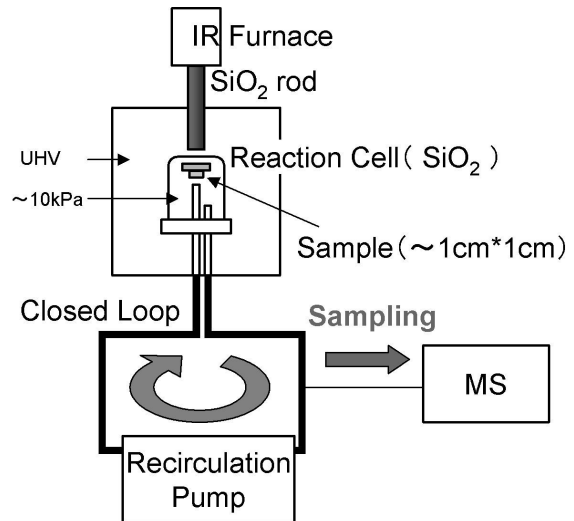


図2. 反応測定装置の構成

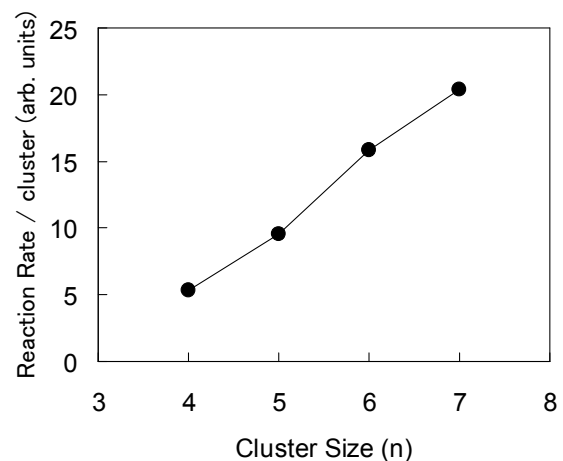


図3. Pt_n/TiO₂(110)における CO 酸化反応速度のクラスターサイズ依存性 (試料温度: 625K)