

**シリコン表面に担持された単一組成の
白金-銀クラスターにおける CO 酸化反応
(豊田工大¹・コンポン研²) ○安松久登¹、早川鉄一郎²**

【序】 電荷が 1 nm 程度の空間に局在 (ナノ局在電荷) すると強い電場が生ずるため、電子放出や電子移動の効率が著しく高くなる。従って、ナノ局在電荷からは、分子分極や電荷移動に基づく機能を抽出できると考えられる。そこで、代表的な機能として、ナノ局在電荷場とそこに吸着した分子との電荷交換による酸化還元過程に着目し、その原子レベルでの理解を研究の第一目標に設定した。ナノ局在電荷を実現する構造体としては、シリコン表面に担持された白金クラスター[1-4]を採用した。STM 観測および空間分解トンネル分光により、白金クラスター30 量体は単原子層の最密充填構造を持ち[1,2]、クラスターの中央部が正に、周辺部が負に分極していること[3]を明らかにしている。このクラスターに銀などの電子供与性元素を添加すると、クラスター周辺部の負電荷量が増えると予想できる。その結果、吸着分子の電子捕獲が促進されるであろう。一方、反応系は一酸化炭素の酸化反応を取り上げた。この反応は電子捕獲による酸素分子の解離が律速であるため、クラスターの負電荷量に敏感である。さらに、本反応はバルク白金表面で詳細に調べられており、ベンチマークとして最適である。具体的には、白金-銀 2 元素クラスターの白金と銀の原子数を定量的に変えながら、反応生成物である二酸化炭素の生成温度と強度を測定した。

【実験】 白金と銀基板を備えた 2 基のマグネトロンを独立に運転することで白金-銀 2 元素クラスターイオンを大量に生成し、四重極質量フィルターで組成選別した (単一組成の強度は数十 pA 以上) [5]。このクラスターイオンを白金原子あたり 1 eV まで減速してシリコン(111)-7x7 表面に衝撃させることにより[1,2,6]、単一組成クラスターを同表面に担持した。衝突エネルギーの半値全幅はクラスターあたり 0.5 eV である[5]。表面でのクラスター間相互作用を抑えるために、クラスターの数密度を $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (白金原子に換算して 10%ML) 以下に設定した。反応解析には高感度の昇温脱離質量分析法を用いた。クラスター担持試料を 95 K に冷却し、これに酸素と一酸化炭素を吸着させた後、試料を $2 - 5 \text{ K s}^{-1}$ の昇温速度で通電加熱しながら、表面から脱離した二酸化炭素を電子衝撃正イ

オン化して質量分析した。シリコン表面は、1200 K の通電加熱により調製した。

【結果と考察】 図 1 に、シリコン表面に担持された白金 - 銀 2 元素クラスターPt₂₉Ag₁により生成された二酸化炭素量の試料温度依存性を示す(昇温脱離スペクトル)。130 K、220 K、330 K 付近にピークが観測された。バルクの白金(111)表面での同反応の結果と比較することにより、130 K のピークはクラスターに分子状吸着している酸素と一酸化炭素との反応に帰属した。この酸素はク

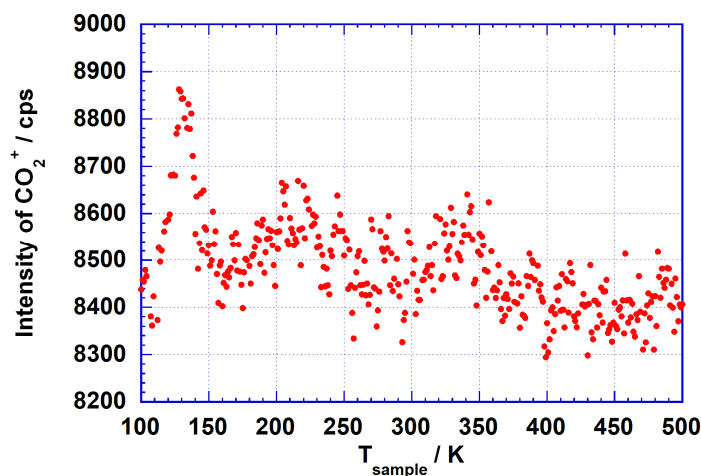


図 1: シリコン表面に担持された白金 - 銀 2 元素クラスターPt₂₉Ag₁で進行する一酸化炭素の酸化反応に対する昇温脱離スペクトル。T_{sample} はクラスター担持試料の温度を示す。

ラスターからの電子移動により負イオンのようになっており、中性時に比べて酸素原子間距離が長くなっている。一方、220 K と 330 K のピークは、解離吸着している酸素原子と一酸化炭素との反応に帰属した。クラスターに分子状吸着した酸素との反応温度 (130 K) がバルク白金(111)表面での温度 (150 K) よりも低いことから、クラスターでは酸素に電子が移動する確率が高く、その結果、より低温で酸素分子の電子捕獲による解離が起こっていると考えられる。一方、220 K および 330 K のピーク温度はクラスターとバルク白金表面とでほとんど同じであることから、原子状酸素と一酸化炭素との反応に関する活性化エネルギーは、クラスターとバルク表面では、ほとんど同じであると考えられる。今後は、組成依存性を測定することにより、銀原子添加効果を解明する。

参考文献

- [1] H. Yasumatsu, T. Hayakawa and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **123**, 124709 (2005).
- [2] 安松久登, *Mol. Sci.* **106**, 509-520 (2008).
- [3] H. Yasumatsu, T. Hayakawa and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **487**, 279 (2010).
- [4] H. Yasumatsu, T. Hayakawa and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **124**, 014701 (2006).
- [5] H. Yasumatsu, M. Fuyuki, T. Hayakawa and T. Kondow, *J. Phys. Conf. Ser.* **185**, 012057 (2009).
- [6] H. Yasumatsu and T. Kondow, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1783-1832 (2003).