

2P070

## 電荷分極したサブナノ空間の触媒活性と反応機構

(豊田工大<sup>1</sup>・コンポン研<sup>2</sup>) 安松久登<sup>1</sup>、福井信志<sup>2</sup>

### Catalytic activity and reaction mechanism of charge-polarized subnano-space

(Toyota Tech. Inst.<sup>1</sup> and Genesis Res. Inst., Inc.<sup>2</sup>)  
Hisato Yasumatsu<sup>1</sup>, Nobuyuki Fukui<sup>2</sup>

**【序】** クラスタが原子ビーム中に発見されて以来、約 40 年に及ぶ活発な研究により、少数多体系固有の性質に由来した数多くの特性が発見された（例えば、金属クラスタの価電子の空間非局在性）。このようなクラスタ固有の特性を活用すると、新奇な機能を引き出すことができる。幅広い機能を得るには、固体や液体の表面や内部などの適切な環境にクラスタを置いて特性を広範に変え、さらに、クラスタ内の電荷やスピン、添加原子、配位子や外部電場・磁場で微調する工夫が肝要である。

我々は、単原子層白金クラスタをシリコン表面上に構築し、両者間のサブナノメートル界面で 2 次元電荷分極を発生させることに成功した[1-4]。すなわち、半導体工学におけるショットキー障壁接合と同様な原理により、白金からシリコンへ移動した電子を界面に蓄積させて、界面とクラスタ周辺部を負に帯電させる。一方、電子不足のクラスタ内では正電荷が非局在化するため、クラスタ中央部が正に帯電する[3,4]。分極電荷量は、クラスタに電子供与性原子を一つずつ添加[5]することにより微調できる。

電荷分極場が酸化還元触媒能に直結することは、酸化・還元定義が分子の電子放出・捕獲であることから自明である。当グループでは、人類が直面している資源とエネルギー問題を基幹課題と捉え、サブナノ電荷の新原理に基づく触媒機能を追及している。本発表では、シリコン基板に担持された白金クラスタディスクによる CO の O<sub>2</sub> による熱酸化触媒の特異性と、銀添加による負電荷量の増加に伴う触媒能の変化を報告する。

**【実験】** 白金と銀ターゲットを備えた 2 基のマグネトロンで白金 - 銀 2 元素クラスタイオンを生成し、四重極質量フィルターで組成選別した（単一原子組成の強度は 100 pA 程度）[5]。白金原子あたりの衝突エネルギー 1 eV でシリコン(111)-7x7 表面に衝撃させて

[6]、単一組成クラスターを同表面に固定した[1]。クラスターの数密度を  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  とすることでクラスター間相互作用を抑えた。昇温脱離質量分析法により反応を計測した[7]。昇温速度は  $0.3 - 5 \text{ K s}^{-1}$  に設定した。原料には安定同位体 ( $^{18}\text{O}_2$  と  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ) を用いた。

**【結果と考察】** 図 1 に、白金クラスター  $\text{Pt}_{30}$  の昇温脱離スペクトルの原料吸着量に対する依存性を示す。130 K ならびに 300 K にピークが観測された。バルクの白金(111)表面での同反応との比較により、130 K のピークはクラスターに分子状吸着した酸素 ( $\alpha$ 吸着サイト) と CO との反応に帰属した。 $\text{Pt}_{30}$  ディスクではバルク Pt(111)表面よりも 15 K 低温で CO 酸化が起こる。この反応の律速が  $\text{O}_2$  の反結合性分子軌道への電子移動による酸素原子間距離の増加であることを考慮すると、サブナノ界面に蓄積された豊富な電子が低温酸化を与えると考えられる。一方、300 K のピークは、解離吸着した酸素原子 ( $\beta$ 吸着サイト) と CO との反応に帰属した。原料吸着量と共に 130 K のピーク強度の相対値も増加する。この結果は、 $\beta$ サイトが $\alpha$ サイトよりも低い  $\text{O}_2$  濃度で飽和することを示唆している。サブナノ界面の負電荷が飽和  $\text{O}_2$  濃度を高めることに寄与していると考えている。

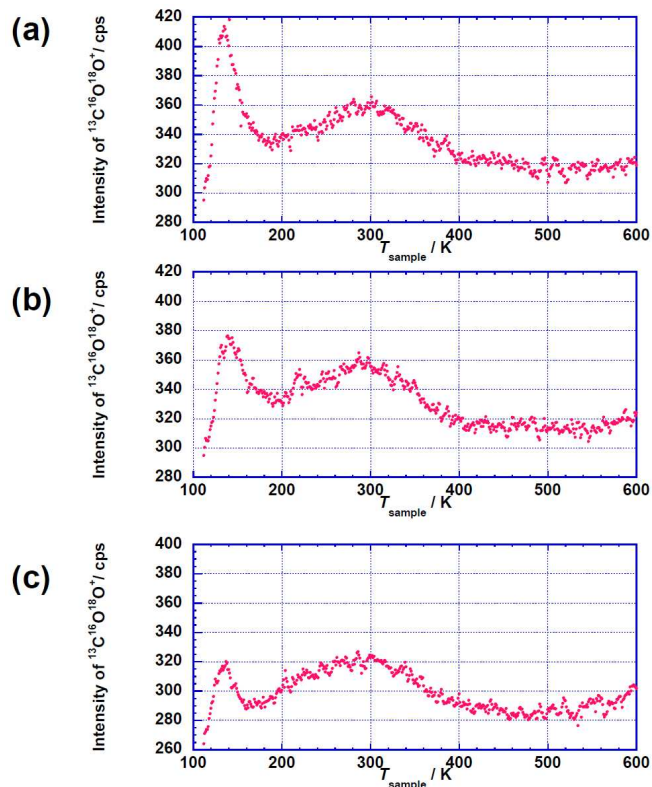


図 1 : シリコン表面に担持された白金クラスターディスク  $\text{Pt}_{30}$  で進行する CO の酸化反応における昇温脱離スペクトル。原料の吸着量は、(a) 3 L、(b) 1.2 L、(c) 0.6 L。  $T_{\text{sample}}$  はクラスター担持試料の温度を示す。昇温速度は  $0.3 \text{ K s}^{-1}$ 。

## 参考文献

- [1] H. Yasumatsu, T. Hayakawa, S. Koizumi and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **123**, 124709 (2005); *Virtual J. Nanoscale Sci. Technol.* **12** (2005).
- [2] H. Yasumatsu, T. Hayakawa and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **124**, 014701 (2006).
- [3] H. Yasumatsu, T. Hayakawa and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **487**, 279 (2010).
- [4] H. Yasumatsu, P. Murugan and Y. Kawazoe, *Phys. Stat. Solidi B* **249**, 1193 (2012).
- [5] H. Yasumatsu, *Euro. Phys. J. D*, **63**, 195 (2011).
- [6] H. Yasumatsu and T. Kondow, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1783-1832 (2003).
- [7] H. Yasumatsu, M. Fuyuki, T. Hayakawa and T. Kondow, *J. Phys. Conf. Ser.* **185**, 012057 (2009).