

2C10

## シリコン表面に担持された単一サイズ白金サブナノクラスターディスクの特異的触媒特性

(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 specific to uni-size Pt subnano cluster disk constructed on Si surface

(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】** サイズ（構成原子数）が百個程度以下の金属クラスターは直径が 1 nm 以下（サブナノ空間）であるため、その価電子が支配する化学特性に顕著な量子サイズ効果が表れる。このようなクラスター固有の特性を活用して新奇な機能を引き出す研究が 10 年ほど前から活発になっている[1]。幅広い機能を得るには、クラスターの電荷・スピンの量や存在空間を目的に応じて調節する工夫が肝要である。そのためには、クラスターの基板担持、異種原子や配位子の添加などの電子的相互作用を通じた制御が有望である。

我々は、単原子層白金クラスター[2,3]とシリコン表面とのサブナノ界面に電子が蓄積されることを見出した[4,5]。すなわち、半導体のショットキー障壁接合同様な原理により、白金クラスターの 5d 電子がシリコンへ移動して、クラスターとシリコン表面とのサブナノ界面に形成されたショットキー障壁に電子が蓄積される[5]。そこでは酸化還元触媒機能が期待できる。すなわち、酸化・還元とは分子の電子捕獲・放出であるため、豊富な電荷で電荷移動が促進されると、低温での触媒活性や触媒サイクルの繰り返し数（ターンオーバー頻度）の増加、高い被毒耐性などが期待できる。

本発表では、触媒のベンチマークである CO の熱酸化を取り上げ、シリコン表面に担持された白金クラスターディスクのサブナノ電荷による特異的な触媒作用を報告する。

**【実験】** マグネトロンスパッタにより白金クラスターイオンを生成し[2]、四重極質量フィルターでサイズ選別した（サイズ領域は 1–82、単一サイズクラスターイオンの強度は 100–500 pA）[6,7]。白金原子あたりの衝突エネルギーを 1 eV に設定してシリコン (111)-7x7 表面に衝撃させることで、単一サイズクラスターを同表面に固定した[2]。クラ

スターの数密度は  $1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  以下であるので、基板上でのクラスターの重なりは無視できる。高感度昇温脱離質量分析法 (TPD) [8]により触媒反応を調べた。同一試料に対して種々の反応原料濃度で TPD 計測を繰り返すことにより、再現性と信頼性の高いデータを得た。このクラスターは 673 K でも安定であることを STM 計測で確かめている[9]。

**【結果と考察】** 図 1 に、シリコン表面に担持された Pt<sub>30</sub> の CO 酸化 TPD スペクトルの <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O 暴露量に対する依存性を示す。白金単結晶(111)表面での同反応との比較によりラングミュアー-ヒンシェルウッド機構と結論した。すなわち、130 K では負イオン様酸素分子、270 K で解離吸着した酸素原子が吸着 CO と反応して CO<sub>2</sub> が生成される。解離吸着酸素原子の寄与は <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O 暴露量が 0.05 L で飽和するが、負イオン様酸素分子の寄与は 2 L 程度まで増加する。実際に、図 2 に示すとおり、負イオン様酸素分子の反応分岐比は <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O 暴露量が 2 L まで増加している。サブナノ界面の負電荷が負イオン様酸素分子の活性効率を高めていると考えられる。この他、このクラスター触媒は、高い CO 被毒耐性を持つことも明らかとなった。

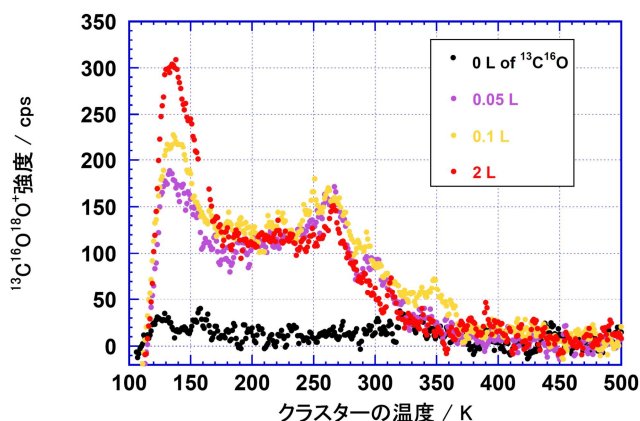


図 1: シリコン表面に担持された Pt<sub>30</sub> ディスクで進行する CO の酸化反応における昇温脱離スペクトル。<sup>18</sup>O<sub>2</sub> 暴露量は 2 L に固定した。

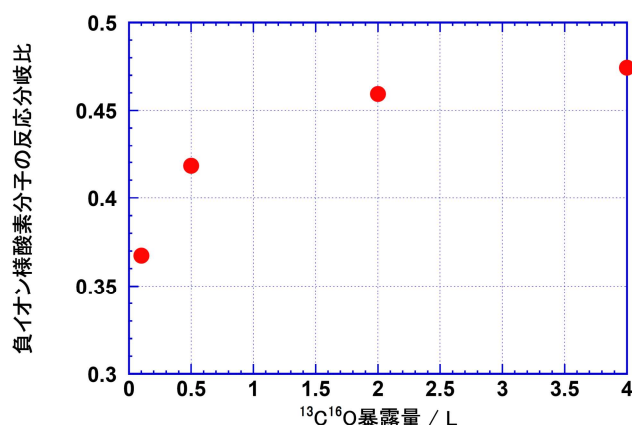


図 2: シリコン表面に担持された Pt<sub>30</sub> ディスクの CO 酸化触媒における負イオン様酸素分子の反応分岐比。<sup>18</sup>O<sub>2</sub> 暴露量は 2 L に固定した。

## 参考文献

- [1] 'Nanocatalysis', ed. by U. Heiz and U. Landman, Springer-Verlag (2007).
- [2] H. Yasumatsu *et al.* *J. Chem. Phys.* **123**, 124709/1-9 (2005).
- [3] H. Yasumatsu *et al.* *J. Chem. Phys.* **124**, 014701/1-7 (2006).
- [4] H. Yasumatsu *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **487**, 279-284 (2010).
- [5] H. Yasumatsu *et al.* *Phys. Stat. Solidi B* **6**, 1193-1198 (2012).
- [6] H. Yasumatsu, *Euro. Phys. J. D* **63**, 195-200 (2011).
- [7] H. Yasumatsu and N. Fukui, *J. Phys. Conf. Ser.* **438**, 012004/1-8 (2013).
- [8] H. Yasumatsu *et al.* *J. Phys. Conf. Ser.* **185**, 012057/1-4 (2009).
- [9] N. Fukui and H. Yasumatsu, *Euro. J. Phys. D* **67**, 81/1-4 (2013).