1B16

シリコン表面に構築された単一サイズ白金クラスターによる CO酸化触媒過程における定常状態と過渡的な分子挙動

(豊田工大¹・コンポン研²) 〇安松久登¹、福井信志²

Steady-state and transient behaviors in CO oxidation catalyzed by uni-sized Pt clusters constructed on Si surface

(Toyota Tech. Inst.¹ and Genesis Res. Inst., Inc.²) OHisato Yasumatsu¹, Nobuyuki Fukui²

【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効果が表れる。従 って、金属クラスターの豊富な電子とその量子効果を活用すれば特異的な機能が期待で きる。これまでに、白金クラスターディスクをシリコン半導体基板に結合させることで、 電子をクラスターと半導体とのサブナノ界面に蓄積することに成功した[1-4]。さらに、 本系を CO 酸化触媒に適用したところ、バルク白金や金属酸化物基板に担持された白金 クラスターと比べて 50 K 以上も低温で触媒活性が発現することを見出した[5,6]。この特 性は、蓄積電子による酸素分子の還元的活性化効率が高いことに由来する[7]。

低温触媒活性の根源を追求するため、清浄な白金クラスターディスクへの酸素吸着能 や CO 酸化能のクラスターサイズ依存性を、高感度昇温脱離分析装置[8]を用いて計測し た。その結果、反応は Langmuir-Hinshelwood 機構に従い、負イオン的な O₂ もしくは原子 状 O と CO とが触媒表面上で衝突していることがわかった[5,6]。特に、白金クラスター ディスクの周辺部には原子状 O が吸着できないため、Pt₆₀ が Pt₃₀ よりも高い O 吸着能 (Pt 原子あたり)を持つことを見出した[9]。

本発表では、実用環境での CO 酸化触媒過程に迫るため、CO による触媒被毒に着目す る。一般に、CO の貴金属表面への吸着エネルギーは O₂よりも格段に高いため、室温で は触媒表面が CO で覆われて酸素活性化能力を持たない(被毒)。そこで、本クラスター 触媒に対して CO と O₂を同時に連続的に供給することで、定常状態での CO 酸化触媒特 性や、CO 分圧が変化した直後の過渡的な触媒活性変化を実測した。クラスター触媒上で の CO、O₂、CO₂の化学動力学的挙動を、クラスター触媒への吸着・移動・衝突の観点に 立脚して議論する。更に、他系との比較から、本クラスター触媒の特徴であるサブナノ 界面に局在した電子に基づいて、低温活性・高被毒耐性を議論する。

【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[1,10]、四重極質量 フィルターでサイズ選別した[1,11](サイズ領域は 1-82、サイズ選別後の強度は 80-1000 pA [8])。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[12]、単一サイズクラスターを同表面に固定した[1]。クラスター の数密度は 6×10¹² cm⁻²以下のため、基板上でのクラスターの重なりは無視できる。高感 度質量分析装置[8]により触媒反応生成物を定量した。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[13]。

【結果と考察】図1に、シリコン表面に担持 された Pt_{30} を徐熱しながら測定した準定常 状態(条件は図参照)での CO 酸化触媒特性 を示す。白金単結晶(111)表面よりも 50 K 低 温で CO 酸化反応が進行する。CO 分圧が 5 ×10⁷ Pa以下ならば室温以下でもCO酸化が 進行し、その速度は CO 分圧に比例する。そ れ以上では、CO 被毒が顕著になるため、CO 酸化速度は CO 分圧にほぼ反比例して減少 する。以上の結果は、本クラスター触媒が高 い CO 被毒耐性を持つことを実証している。

図 2 に、同触媒の CO 分圧の変化に伴う CO 酸化速度の過渡的変化を示す(条件は図 参照)。CO 分圧が 1×10⁵ Pa を超えると、 CO 被毒の進行により CO 酸化速度が時間と 共に減少する。これらの過渡的現象は、CO 吸脱着・O₂解離吸着・CO 酸化の各反応素過 程のバランスで決定される。現在、反応速度 式に基づいて、各素過程の反応速度定数を求 めている。講演では反応動力学に従って、 CO 酸化過程とそのサイズ依存性を議論する。



図1: Si 表面に担持された Pt₃₀ディスクによる CO 酸化特性。昇温速度は毎秒 0.4 K、O₂ 分圧は 2.5×10⁻⁶ Pa に固定、CO 分圧は図中に示す。



図2:Si 表面に担持された Pt₃₀ディスクによる CO 酸化特性の CO 分圧変化に伴う過渡的変化。温度は364 K、O₂ 分圧は 1×10⁴ Pa に固定。

- [1] H. Yasumatsu, T. Hayakawa, S. Koizumi and T. Kondow, J. Chem. Phys. 123, 124709 (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*, 6, 1193 (2012).
- [5] H. Yasumatsu and N. Fukui, Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 26493-26499 (2014).
- [6] H. Yasumatsu and N. Fukui, Can. J. Chem. Eng. 92, 1531-1534 (2014).
- [7] H. Yasumatsu and N. Fukui, Surf. Interface Anal. 46, 1204-1207 (2014).
- [8] H. Yasumatsu and N. Fukui, J. Phys. Conf. Ser. 438, 012004 (2013).
- [9] H. Yasumatsu and N. Fukui, J. Phys. Chem. C 119, 11217–11223 (2015).
- [10] H. Yasumatsu, Euro. Phys. J. D, 63, 195 (2011).
- [11] H. Yasumatsu, M. Fuyuki, T. Hayakawa and T. Kondow, J. Phys. Conf. Ser. 185, 012057 (2009).
- [12] H. Yasumatsu and T. Kondow, Rep. Prog. Phys. 66, 1783-1832 (2003)
- [13] N. Fukui and H. Yasumatsu, Euro. Phys. J. D. 67, 81/1-4 (2013).