

1E17

シリコン基板に担持された白金クラスターによるCO酸化触媒
ターンオーバーレートの過渡計測と
分子吸着状態の双安定性に関するクラスターサイズ効果
(豊田工大¹・コンポン研²) ○安松久登¹、福井信志²

Transient Measurement of CO-Oxidation Turnover Rate Driven by
Uni-Sized Pt Clusters Directly Bound to Si Surface and
Size Dependence of Bistability of Adsorption States
(Toyota Tech. Inst.¹ and Genesis Res. Inst., Inc.²)
○Hisato 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。シリコン基板に結合された白金クラスター、Pt_N/Si、[1,2]では、Pt_Nと Si とのサブナノ界面に形成されたショットキー障壁内に電子が蓄積される [3,4]。そこに分子が吸着すると、蓄積電子で活性化されると期待できる。実際に、酸素の還元的活性化が重要な素過程となる CO 酸化触媒に本系を適用した結果、バルク Pt や金属酸化物基板に担持された Pt クラスターと比べて 50 K 以上も低温で CO 酸化が進行することを見出した[5-8]。さらに、Langmuir-Hinshelwood 機構に従い、負イオンの O₂ および原子状 O と CO とが触媒表面上で衝突して CO₂ が生成されることがわかった[5-8]。Pt_N の辺縁部には原子状 O が吸着できないため、Pt₆₀/Si は Pt₃₀/Si よりも Pt 原子あたりの O 吸着能力が高い[8]。

本発表では、各反応素過程（Pt_Nへの CO 吸脱着、O₂ 解離吸着、CO₂ 生成）の速度定数に基づく反応機構とサイズ依存性を議論する。CO と O₂ を同時供給し、定常状態[9]、ならびに、CO 分圧変化に伴う過渡状態で、白金原子あたりの CO 酸化ターンオーバーレートを計測し、反応素過程の速度定数、ならびに、Pt_Nに吸着した反応中間体濃度（被覆率）を求めた。CO 被毒（CO の触媒被覆に伴う酸素活性化能の失活）の観点から、触媒上での CO と O 吸着の双安定性と化学動力学的挙動に立脚して議論する。

【実験】 マグネトロンスパッタで Pt_N⁺を生成し、四重極質量フィルターでサイズ選別した[1,10-12] (N=1-82、サイズ選別後の強度は 80-1000 pA [12])。Pt 原子あたりの衝突エネルギーを 1 eV に設定して

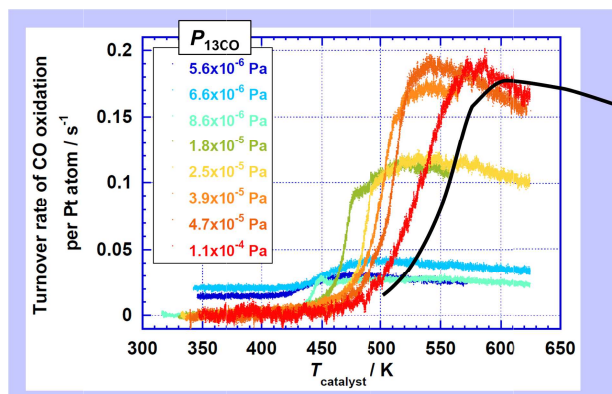


Fig 1 : CO-oxidation turnover rate per Pt atom driven by Pt₄₅/Si in quasi steady-state. The temperature ramping-rate is 0.2 K s⁻¹, O₂ partial-pressure is 1.3 × 10⁻⁴ Pa and CO one is color coded. The black curve indicates the rate of a Pt(110) single-crystal surface measured at the CO pressure of 1.3 × 10⁻⁴ Pa [15].

Si(111)-7x7 表面に衝撃させることで[13]、単一サイズ Pt_N を同表面に結合させた[1-4,7]。クラスターの数密度は $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 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[9]。高感度質量分析装置[12]により触媒反応生成物を定量した。CO の昇温脱離計測で検出効率の較正を行い、ターンオーバーレイトの絶対値を得た。Pt クラスターは 673 K でも安定である[14]。

【結果と考察】 図 1 に、 Pt_{45}/Si を徐熱しながら測定した準定常状態での Pt 原子あたりの CO 酸化ターンオーバーレイトを示す。同一試料で本計測を数十回繰り返しても結果が再現されたことから、本試料は耐久性を持つ触媒である。Pt (110) 単結晶表面[15]よりも低温で CO 酸化反応が進行する。450–550 K での本触媒のレイトは Pt(110)表面の数倍である。さらに、CO 分圧が $7 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 以下であれば、250 K 以下でも CO 被毒に打ち勝って CO 酸化が進行する。

図 2 に、同触媒の CO 分圧の変化に伴うレイトの過渡値を示す。CO 導入直後のレイトは高いが、CO 被毒により減少する。CO 導入停止後は、触媒に吸着している CO 毒が CO 酸化で除去される。一連の現象は、CO 吸脱着・ O_2 解離吸着・CO 酸化の各反応素過程の時定数（反応速度）の相違に由来する。講演では、反応速度式の数値積分で求めた各素過程の反応速度定数に基づいて、触媒表面状態の CO リッチ・酸素リッチの双安定性に着目した反応動力学と、クラスターサイズ依存性を議論する。

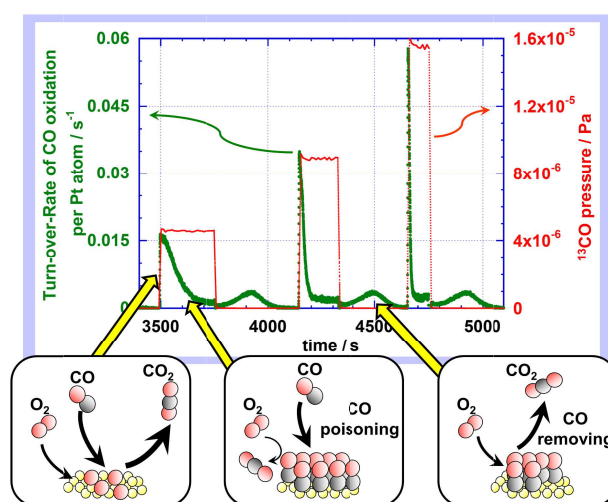


Fig. 2: Transient CO-oxidation turnover rate per Pt atom driven by Pt_{45}/Si with sudden change in the CO partial pressure in relation to bi-stability at CO-rich and O-rich regimes as illustrated in the insets. The temperature and O_2 partial pressure are fixed at 420 K and $5.5 \times 10^{-6} \text{ Pa}$, respectively.

- [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 (2014).
- [6] H. Yasumatsu and N. Fukui, *Can. J. Chem. Eng.* **92**, 1531 (2014).
- [7] H. Yasumatsu and N. Fukui, *Surf. Interface Anal.* **46**, 1204 (2014).
- [8] H. Yasumatsu and N. Fukui, *J. Phys. Chem. C* **119**, 11217 (2015).
- [9] H. Yasumatsu and N. Fukui, *Catal. Sci. Technol.* in press (2016), DOI:10.1039/C6CY00623J.
- [10] H. Yasumatsu, *Euro. Phys. J. D*, **63**, 195 (2011).
- [11] H. Yasumatsu *et al.* *J. Phys. Conf. Ser.* **185**, 012057 (2009).
- [12] H. Yasumatsu and N. Fukui, *J. Phys. Conf. Ser.* **438**, 012004 (2013).
- [13] H. Yasumatsu and T. Kondow, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1783 (2003).
- [14] N. Fukui and H. Yasumatsu, *Euro. Phys. J. D*, **67**, 81 (2013).
- [15] F. Gao, S. M. McClure, Y. Cai, K. K. Gath, D. W. Goodman *et al.* *Surf. Sci.*, **603**, 65 (2009).