

シリコン表面に担持された白金クラスターディスクによる 極低温NO還元反応の解析

豊田工大 クラスター研究室

安松 久登

Reaction analysis of low-temperature NO reduction on Pt clusters directly bound to Si substrate surface

Hisato Yasumatsu

*Cluster Research Laboratory, Toyota Technological Institute: in East Tokyo Laboratory,
Genesis Research Institute, Inc., Japan*

【Abstract】 Surface-chemistry studies are reported, which show that Pt clusters bound to a Si surface function as electron-donation catalysts at low temperatures owing to strong electronic interaction between the Pt clusters and the Si surface. (1) NO reduction and CO oxidation proceed at temperatures lower by ~100 K than bulk and nano materials of Pt. (2) NO is selectively reduced to N₂, but neither partial reduction to N₂O nor oxidation to NO₂ occur. (3) A temperature window exists, in which the NO reduction is preferable to the CO oxidation.

【序】 Si 表面に担持された Pt クラスター、Pt_N/Si (クラスターサイズ: N=20–60)、上では、酸素による CO 酸化が、バルク Pt 表面[1]よりも 150 K も低温で進行することを発見した[2,3]。この反応は、O₂ の解離で生成される活性な原子状酸素が CO を酸化する。O₂ の解離は、その反結合性分子軌道への電子捕獲で開始されることを考慮すると、Pt_N/Si は電子供与性の著しく高い物質と考えられる。実際に、走査型トンネル顕微鏡を用いた局所電子状態密度計測[4]ならびに密度汎関数計算[5]から、Pt_N の電子が Si に引き寄せられて、Pt_N と Si 表面とのサブナノ界面に局在していることを明らかにした。この局在電子が高活性な電子供与性触媒の源と解釈している。

金属粒子と担体との強い相互作用 (SMSI : Strong Metal-Support Interaction) は、酸化チタンに担持された白金ナノ粒子などで提唱されており、電子状態の変調や機能性の多様化などをもたらす[6]。大きなナノ粒子の場合、その構成金属原子のうちで SMSI の影響を受けるのは、担体との界面近傍に限定される。しかし、サイズが百個程度以下の金属クラスターでは、構成原子の大部分が SMSI の影響を受ける。特に、少なくともサイズが 40 以下の Pt_N/Si では、Pt と Si との強い相互作用に由来して Pt_N が単原子層で Si と結合しているため[7]、全ての Pt 原子が SMSI の影響を受けている。この点も、Pt_N/Si が高い電子供与能力を持つ要因である。

本発表では、Pt_N/Si が高い NO 還元触媒能力も持つことを報告する。この反応でも、NO の反結合性分子軌道への電子捕獲による N と O への解離が決定的な過程であるため、触媒の電子供与能力がその活性を左右する。主な報告事項は、(1)NO 還元や CO 酸化がバルク Pt やナノ Pt 粒子よりも 100 K 以上低温で開始される、(2)NO 還元による N₂ 生成が選択的に起こり、N₂O への部分還元や NO₂ への酸化が起こらない、(3)CO

酸化よりも NO 還元が優先的に起こる温度窓が存在する。これらの結果は、熱効率の高い酸素過剰での燃焼（リーンバーン）排ガスの浄化触媒に対する新たな提案となる。

【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（サイズ選別後の強度は 80–1000 pA） [2]。Pt 原子あたりの衝突エネルギーを 1 eV に設定して Si(111)-7x7 表面に衝撃させることで [8]、単一サイズ Pt_N を同表面に結合させた。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。反応計測では昇温脱離分析（TPD） [3] とガスフロー分析 [9] を用いた。TPD では、100K に冷却した上記試料に対して一定量の NO と CO を吸着させた後、昇温しながら N_2 や CO_2 の生成量を質量分析により計測した。ガスフロー分析では、NO・CO・ O_2 を同時に連続的に供給しながら N_2 や CO_2 生成量を計測することにより、準定常状態でのターンオーバーレイト（Pt 原子あたりの反応レイト）を温度の関数として求めた。 Pt_N/Si は 673 K でも安定である [10]。

【結果・考察】 Fig. 1 に、 Pt_{60}/Si 上で進行する NO+CO 反応の TPD スペクトルを示す。340 K で N_2 と CO_2 が生成されている。この温度は、Pt(111)表面 [11] やアルミナに担持された Pt ナノ粒子（粒径 7 nm） [12] の同反応と比べて 100 K 程度低い。さらに、 N_2 と CO_2 の生成温度が同じである。

NO の解離による活性酸素が CO を酸化することを考慮すると、NO の解離、CO と O との反応、および、N と N との結合による N_2 の生成が同じ温度（340 K）で起こっていることを示している。すなわち、この反応の律速は NO の解離であり、N と N との結合ではない。講演では、NO の還元選択性、および、NO・CO・ O_2 同時供給時の NO+CO 反応と O_2 +CO 反応選択性についても報告する。

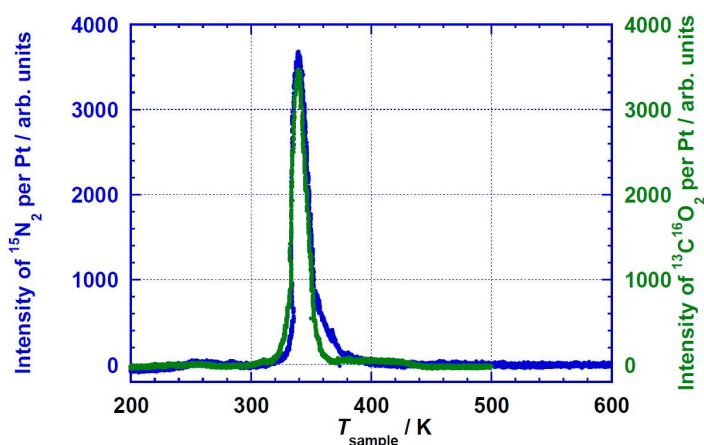


Fig. 1. TPD spectra of N_2 (blue) and CO_2 (green) produced in an NO+CO reaction catalyzed on Pt_{60}/Si .

【参考文献】

- [1] J. Yoshinobu and M. Kawai, *J. Chem. Phys.* **103**, 3220 (1995).
- [2] H. Yasumatsu, “Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry”, ed. Klaus Wandelt (Editor-in-Chief), Elsevier, pp. 477-489 (2018).
- [3] H. Yasumatsu and N. Fukui, *J. Phys. Chem. C* **119**, 11217 (2015).
- [4] H. Yasumatsu, T. Hayakawa and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **487**, 279 (2010).
- [5] H. Yasumatsu, P. Murugan and Y. Kawazoe, *Phys. Stat. Solidi B* **6**, 1193 (2012).
- [6] C.-J. Pan *et al.* *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **74**, 154 (2017).
- [7] H. Yasumatsu, T. Hayakawa, S. Koizumi and Tamotsu Kondow, *J. Chem. Phys.* **123**, 124709 (2005).
- [8] H. Yasumatsu and T. Kondow, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1783 (2003).
- [9] H. Yasumatsu and N. Fukui, *Catal. Sci. Technol.* **6**, 6910 (2016).
- [10] N. Fukui and H. Yasumatsu, *Eur. Phys. J. D* **67**, 81 (2013).
- [11] Y. Ohno *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **373**, 161 (2003).
- [12] E. I. Altman and R. J. Gorte, *J. Phys. Chem.* **93**, 1993 (1989).