シリコン基板に担持された単原子層単一サイズ白金クラスターの特異的触媒活性とクラスター・担体間相互作用[†]

安松 久登¹・福井 信志²

¹豊田工業大学 クラスター研究室 ☎ 272-0001 千葉県市川市二俣 717-86

²株式会社コンボン研究所 東東京研究室 ☎ 272-0001 千葉県市川市二俣 717-86

(2017 年 3 月 17 日受付 ; 2017 年 6 月 16 日掲載決定)

Prominent Catalytic Activity Driven by Monatomic-Layered Uni-Sized Pt Clusters Directly Bound to Si Surface Originating from Strong Cluster-Substrate Interaction

Hisato YASUMATSU¹ and Nobuyuki FUKUI²

¹Cluster Research Laboratory, Toyota Technological Institute, 717-86 Futamata, Ichikawa, Chiba 272-0001

²East Tokyo Laboratory, Genesis Research Institute, Inc., 717-86 Futamata, Ichikawa, Chiba 272-0001

(Received March 17, 2017 ; Accepted June 16, 2017)

Preparation, catalytic activity and thermal stability of monatomic-layered uni-sized platinum cluster disks directly bound to a single-crystal Si surface are reviewed. The cluster disks were prepared by impact of uni-sized cluster ions onto the surface : cluster impact. Their catalytic activity in the CO oxidation was unveiled through surface-chemistry measurements ; the low-temperature catalytic activity and reaction sites involved in the CO oxidation were studied with temperature-programmed desorption (TPD) measurements, and anti-poisoning ability against CO around room temperature was elucidated by measuring the turnover rate in gas-flow reactions under steady-state conditions. The thermal stability was evaluated by means of scanning-tunneling microscope (STM) with repetition of the sample heating. These specific properties of the cluster disks were explained according to electron accumulation at the sub-nano interface between the cluster disk and the substrate surface through strong chemical interaction between them.

KEYWORDS : cluster impact, platinum cluster, silicon surface, CO oxidation, catalysis

1. は じ め に

1.1 金属クラスター固有の特徴と機能性

数百個以下の原子で構成される少数多体系であるクラスター。40 年以上に及ぶ活発な研究により、クラスター固有の様々な物理・化学特性が発見され^{1~5)}、近年では、実用を見据えた液相での大量合成も進んでいる⁶⁾。たとえば、孤立した金属クラスターの電子をナノ~サブナノ空間に閉じ込められた自由電子で近似することで、離散的なエネルギー準位に基づく反応性や電子物性が説明された。さらに、原子軌道やバンド構造に関連した電

子構造の理解へと深化した。また、特異的な物性・反応性の起源が、結晶構造とは異なる原子配置に求められた。これは全構成原子に対する表面原子の割合が大きいことに起因する。同時に、一般に機能の活性点は表面原子にあるため、小さなクラスターでは原材料の利用効率が高くなるという利点にもつながる。

クラスターの電子を活用して化学反応が制御できれば、触媒として活用できる。その性能を高めるには、クラスターサイズ（クラスターを構成する原子の数。多元素クラスターでは原子組成も考慮）をパラメータとして有効電子の個数を制御し、原子配置や周囲の環境でクラスターの幾何・電子構造を制御して、電子の空間広がりやエネルギーを最適化すればよい。不均一触媒ではクラスターの担持担体、均一触媒では配位子を介した溶媒へ

[†]第 36 回表面科学学会講演会（2016 年 11 月 29 日~12 月 1 日）にて発表

E-mail : yasumatsu@clusterlab.jp

の分散などが構造制御の手段となる。

1.2 モデル触媒としての担持クラスター

触媒サイクルは、熱・光・電流などのエネルギーの流入と触媒の再生を伴いながら、原料分子や中間体が触媒物質への吸着・解離・脱離・移動を繰り返して生成物へと変化する多段階反応ループである。すなわち、触媒担体の役割はクラスターの支持と構造制御に留まらず、熱浴・分子貯蔵・エネルギー輸送にも及ぶ。したがって、クラスター触媒の本質に迫るには、クラスターのサイズや幾何構造を精密に制御して正確に規定された表面状態を持つ担体と結合させたモデル触媒試料を調製し、反応時間・圧力・温度を精密に制御して、触媒サイクルを回転（ターンオーバー）させながら、諸特性を計測する必要がある。そのためには、クラスター調製や特性計測のための装置開発が欠かせない。

たとえば、CO が CO₂ に酸化される触媒過程では、O₂ が触媒から電子を獲得した結果生成される活性酸素原子が CO の酸化剤となる⁷⁾。したがって、高い電子供給能力を持つ物質には、高い触媒活性が期待できる。筆者らは、Si 基板に Pt クラスターを担持すると (Pt_N/Si, N: クラスターサイズ)^{8,9)}、そのサブナノ界面に電子が局在していることを明らかにした^{10,11)}。そこで、本稿では、局在電子を活用した CO 酸化触媒に関して、反応開始温度^{12~17)}・反応中間体の貯蔵能^{12~14)}・準静的過程でのターンオーバーレート^{12,17)}・熱安定性^{18,19)}に関する研究成果を紹介する。実際に、Pt_N/Si では単結晶 Pt 表面よりも低温で CO 酸化が進行し、さらに、室温付近でも CO 被毒耐性を持つことを見いだした^{12,17)}。一般に、室温で CO は触媒表面から脱離しないため、酸素の活性化能力が著しく低下する (CO 被毒)。したがって、低温活性や CO 被毒は、排ガスや燃料電池などの実用触媒で重要な課題である。

2. サイズ選別された単原子層白金クラスターの Si 基板上への構築

2.1 クラスター衝撃によるクラスター担持

クラスターイオンを固体表面に衝撃させると^{20~22)}、クラスターイオンの並進エネルギーがクラスターや固体表面の局所的な内部エネルギーに瞬間的に変換される。その結果、ナノ領域の大変形や化学結合の組み換えなどの特徴的な過程が進行する²³⁾。その決定因子であるクラスターサイズと衝突エネルギーは、クラスターイオンの質量選別と電場による加減速で精密に制御できる。たとえば、100 eV 程度の衝突エネルギーでは、クラスター構成分子の特定の化学結合に 100 fs 程度の時間内に衝撃力が作用して、その化学結合が切断される²⁴⁾。10 keV

Fig. 1. (color online). Sectional top view and photos of an apparatus for the deposition and reaction measurement of uni-sized clusters on a solid surface.

程度では、固体表面の 10 nm³ 程度の局所領域がほぼ同時に励起されるため、直径数 nm 程度の円柱クレーターを固体表面上に構築したり、ナノ領域の急熱によりスパッタ効率を高めることができる²⁵⁾。衝突エネルギーを数十 eV 以下にしてクラスターの解離を抑えると、百原子程度の系内で数 ps の急熱・急冷を経て²⁶⁾、原子数・形態・基板との界面が制御されたクラスターの担持基板が実現できる^{4,5,8)}。これは、原子蒸着後の表面拡散・凝集では困難である。

装置の立断面図を Fig. 1 に示す^{12,27,28)}。希ガス凝縮室内でのマグネトロンスパッタで Pt クラスター正イオン Pt_N⁺ を生成し、四重極質量フィルターでただ一つの N を選別して Si(111)-7×7 表面に衝撃させる。クラスターが担持されていない Si 表面を水素で終端することで、Si と酸素との反応で Pt クラスターが酸化シリコン中に埋没するのを防ぐ。3 章で詳述するように、同じ容器内で化学反応も調べる。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間相互作用は無視できる¹⁷⁾。

2.2 クラスターイオン生成装置

マグネロン型クラスターイオン源は、Universität Freiburg の H. Haberland 教授により考案された²⁹⁾。希ガス放電とスパッタで金属の蒸発とイオン化を行い、希ガスとの衝突で凝集させてクラスターイオンとする。当時主流であった加熱やレーザーによる蒸発と比べて、クラスターの生成量と安定性が大幅に改善された。Haber-

Fig. 2. (color online). Mass spectrum of platinum cluster cations optimized at Pt_{81}^+ .

land 教授と議論を行い、当グループで独自に設計・製作した^{8,30)}。Fig. 2 に Pt_N^+ の質量スペクトルを示す²⁸⁾。数時間で $1\text{ }\mu\text{g}$ の単一サイズクラスターを得ることができる。複数の元素から構成されるクラスターイオンも生成できる^{27,31)}。開発当時は Haberland 教授や筑波大学の李相茂教授の研究室など少数の報告しかなかったため、当研究室にも各国から多数の問い合わせがあり、装置図面も提供できた。現在では金属クラスター源の標準装置の一つである。

クラスターイオン源から担持基板までクラスターイオンを搬送する際に損失を抑えるため、高周波八重極イオンガイド（基本設計は東京都立大学の奥野和彦教授³²⁾）とその電源²⁷⁾（基本回路は University of Illinois の J.M. Lisý 教授の提供）を設計・製作した。また、イオンガイド中で Pt_N^+ を 100 K のヘリウムと衝突させて、並進エネルギー幅（半値幅 0.5 eV 程度）とビーム径（8 mm）を絞った^{27,31)}。

2.3 Si 基板に担持された Pt クラスターの STM 観察

Pt_N^+ を Si 基板に対して Pt 原子あたり 1 eV の衝突エネルギーで衝撃させて担持し、走査型トンネル顕微鏡 (STM) で観察した。STM は、Fig. 1 の装置とは独立したクラスター生成・基板担持装置に直結されている⁸⁾。 $N > 20$ では、Pt 原子間に金属的な結合を持った単原子層 Pt_N/Si が構築された。一方、 $N < 20$ では、Si 原子が Pt 原子間に陥入して、金属結合性が弱まった単原子層白金シリサイドクラスターディスク $\text{Pt}_N\text{Si}_x/\text{Si}$ が形成された。 $N \sim 20$ での Pt 間相互作用の増加は、クラスターディスクのバンドギャップの減少をもたらす⁹⁾。単原子層クラスターディスクでは、すべての原子が表面に位置しているため、全原子が活性サイトに寄与しうる。

Pt クラスターディスクと Si 基板とは、数十原子という小さな界面積にもかかわらず、数十 eV という強い結

合で固定されている¹⁰⁾。これは Pt から Si への電子移動に起因する¹⁰⁾。その電子は両者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ている^{10,11)}。

3. Si 基板に担持された単原子層白金クラスターの触媒特性計測

3.1 触媒反応計測方法

昇温脱離法 (TPD)^{13~15, 27, 28)} と定常ガスフロー法¹⁷⁾ を採用した。TPD では、まず、100 K 以下に冷却した触媒試料に反応原料である O_2 と ^{13}CO を順次吸着させる。その試料を $0.2 \sim 0.4\text{ K s}^{-1}$ で昇温しながら、表面から脱離してきた $^{13}\text{CO}_2$ 生成物を電子衝撃でイオン化して、四重極質量フィルターで定量する。毎回の原料供給前 5 分以内に、クラスター触媒に ^{13}CO を吸着させて 630 K に加熱することにより、クラスターに吸着している酸素を還元的に除去した。また、この温度では、超高真空内の残留気体 ($1 \times 10^{-8}\text{ Pa}$ 以下) に由来する CO、炭化水素、水、水素などの吸着物はクラスターから脱離する。したがって、TPD では被毒されていない触媒の反応温度やサイトがわかる。一方、定常ガスフロー法では、一定分圧の O_2 と ^{13}CO を同時に供給しながら、 $0.2 \sim 0.3\text{ K s}^{-1}$ で昇温し、生成された $^{13}\text{CO}_2$ を質量分析することにより、準静的過程での CO 酸化のターンオーバーレートを求める。

3.2 反応温度と反応中間体貯蔵能の計測

Fig. 3 (a) に、 Pt_N/Si ($N = 10, 30, 60$)、ならびに、白金クラスターを担持していない水素終端シリコン基板に対して測定した $^{13}\text{CO}_2$ の TPD スペクトルを示す¹³⁾。 Pt_N の担持数は 3.1×10^{12} 個に統一した。したがって、 $N = 10, 30, 60$ の Pt 担持量はそれぞれ 10, 30, 60 ng である。 $N = 30$ と 60 のスペクトルには、120~140 K 付近の鋭いピーク (α 成分) と、250 K 付近のピーク (β 成分)、および、両ピークを橋渡しし 350 K 程度まで続く成分 (β' 成分) が観測された。一方、 ^{13}CO のみ供給して測定した $^{13}\text{CO}_2$ の TPD スペクトルには、118 K に鋭いピークのみが観測された¹³⁾。これは、 ^{13}CO 原料に含まれる $^{13}\text{CO}_2$ 不純物の熱脱離に由来する。したがって、 Pt_{10}/Si のスペクトル (Fig. 3 (a) 参照) で観測された 120 K 付近の鋭いピークもこの $^{13}\text{CO}_2$ 不純物に由来する。以上より、本実験条件では Pt_{10}/Si ならびに水素終端シリコン基板は CO 酸化触媒としては動作しないと結論した。

単結晶 Pt(111) 表面の TPD スペクトルを Fig. 3 (b) に示す³³⁾。 Pt_N/Si と同様な温度領域にピークが観測されることから、 Pt_N/Si でも単結晶表面と同様にラングミュア-ヒンシェルウッド機構で CO 酸化が進行すると考えられる。すなわち、 α 成分は Pt_N/Si に吸着した負イオ

Fig. 3. (color online). TPD spectra measured in $^{13}\text{CO}_2$ production on (a) Pt_N/Si ($N=60, 30$ and 10) and a H-passivated Si surface at exposure against 2 L O_2 then $2\text{ L }^{13}\text{CO}$, (b) a single-crystal Pt(111) surface and (c) Pt₃₀/Si with atomic oxygen and $2\text{ L }^{13}\text{CO}$. (d) Deconvolution result of the TPD spectrum of Pt₃₀/Si shown in panel (a). See the definition of α, β' and β'' components in the text. $1\text{ L} = 10^{-6}\text{ Torr s} \sim 1.33 \times 10^{-4}\text{ Pa s}$.

ン様酸素分子と CO との触媒上での衝突反応, β' および β'' 成分 (まとめて β 成分) は, 解離吸着した酸素原子と CO との衝突反応に帰属した。

各成分の寄与率を求めるために, β 反応のみが起こる条件で測定した。 α 成分には負イオン様酸素分子が関与すること, ならびに, 酸素分子は 140 K で Pt から脱離することを考慮して, 100 K で触媒を O_2 に暴露した後, 630 K まで加熱することで, 分子状酸素を完全に除去し, 原子状酸素のみが吸着している触媒を調製した。これを ^{13}CO に暴露させて TPD スペクトルを測定した (Fig. 3 (c) 参照¹³⁾)。ガウス関数で β' 成分をフィッティングして除去し, その残差を β'' 成分とした。これらを用いて Pt₃₀/Si のスペクトル (Fig. 3 (a) 参照) をデコンボリューションした結果を Fig. 3 (d) に示す¹³⁾。Pt₃₀/Si の β 成分は, Pt(111) 表面よりも $50\sim 80\text{ K}$ も低温で進行している。さらに, Fig. 3 (c) に示すとおり, Pt_N/Si の β'' 成分は 130 K 以下でも観測されるのに対し, Pt(111) 表面では酸素の解離吸着が 150 K 付近から始まることから, Pt_N/Si では Pt(111) 表面と比べて O_2 解離も少なくとも 20 K 程度低温で進行することがわかる。Pt クラスタードISK と Si 表面とのサブナノ界面に局在した電子の効果と考えている¹⁶⁾。

Fig. 4. (color online). Contribution of the α', β' and β'' components (see their definition in the text) to the TPD spectra of the $^{13}\text{CO}_2$ production on Pt_N/Si ($N=30$ and 60) at exposure against 1 or 2 L O_2 then 1 or $2\text{ L }^{13}\text{CO}$, where the contribution is normalized with respect to the number of Pt atoms on the substrate.

Fig. 4 に Pt₆₀/Si および Pt₃₀/Si の Pt 一原子あたりの α', β', β'' 成分の寄与を示す¹³⁾。原料への暴露量を 1 L から 2 L に増やすと, Pt₆₀/Si では活性が 1.3 倍に増えるが, Pt₃₀/Si では変化しない。したがって, Pt₃₀/Si では 1 L 暴露で原料吸着量が飽和しているのに対し, Pt₆₀/Si はより多くの原料を吸着する能力を持つ。バルクの白金表面

Fig. 5. (color online). TPD spectra of $^{13}\text{CO}_2$ from Pt_{30}/Si at exposure against 10 L O_2 then 10 L ^{13}CO , and in the different order of the exposure but the same amounts.

の場合、三個の Pt 原子の重心上（ホローサイト）に酸素原子が一個吸着できる。 Pt_N/Si でも同様の酸素吸着構造を持つと仮定すると、ディスク辺縁部には酸素が吸着されない。単原子層の幾何学モデルを用いても、Pt クラスタースディスクの外層二原子には酸素が吸着されない¹³⁾。したがって、辺縁部に対する中央部の割合は Pt_{30}/Si よりも Pt_{60}/Si の方が大きいことが、酸素吸着能力のサイズ依存性の起源と考えられる。

MgO 薄膜に担持された Pt_{20} による CO_2 生成 TPD スペクトルでは β 成分が 200~600 K 程度まで続く³⁴⁾。したがって、クラスタースサイズの違いを無視すると、MgO 担体よりも Si 担体の方がより低温で動作する。この結果も局在電子の効果を表している。

Fig. 5 に、 Pt_{30}/Si に関して、 O_2 と ^{13}CO の暴露順序（いずれも飽和吸着量以上）を変えたときの、 $^{13}\text{CO}_2$ の TPD スペクトルを示す¹⁷⁾。100 K で ^{13}CO を O_2 よりも先に供給して Pt クラスタースディスクを完全に ^{13}CO で覆うと、 $^{13}\text{CO}_2$ がまったく生成されない。これが CO 被毒である。

3.3 準静的過程でのターンオーバーレイト計測

TPD では、原料分子や中間体の脱離温度よりも高い温度領域では反応原料がなくなってしまうため、生成物が検出できない。一方、CO 酸化では CO が原料であると同時に触媒毒（酸素の活性化サイトを失活させる物質）でもあるため、その熱脱離と酸素の活性化による反応開始とが密接に関係する。そこで、CO 被毒や触媒の酸化状態と触媒動作との関係を調べるために、定常ガスフロー法を採用した。

注意すべき点は、質量分析器の電子銃でも ^{13}CO と O_2 から $^{13}\text{CO}_2^+$ （背景 $^{13}\text{CO}_2^+$ ）が生成されることである。数十 ng の Pt で生成される極微量の $^{13}\text{CO}_2^+$ にとって、

背景 $^{13}\text{CO}_2^+$ は無視できない。そこで、電子銃を差動排気し、触媒基板と電子銃の入口との距離を 1 mm 以下にすることで、電子銃へ流入する ^{13}CO と O_2 を抑え、かつ、触媒で生成された $^{13}\text{CO}_2$ の捕集効率を高めた²⁸⁾。その上で、背景 $^{13}\text{CO}_2^+$ 強度を ^{13}CO と O_2 分圧の関数として測定した。基板の質量分析器に対する設置位置の再現性が高いことと、質量分析器の検出効率を頻繁に Ar^+ 強度で校正しているため、背景 $^{13}\text{CO}_2^+$ 強度の再現性が保証される¹⁷⁾。触媒反応に由来する $^{13}\text{CO}_2^+$ に対する背景 $^{13}\text{CO}_2^+$ の割合は 10~50% である¹⁷⁾。したがって、触媒で生成される極微量の分子も高い精度で定量できる (Ar の検出限界分圧は 10^{-13} Pa ¹⁷⁾)。

Fig. 6 (a) に、 Pt_{30}/Si の CO 酸化ターンオーバーレイト（相対値）を示す（条件は図の説明を参照）¹⁷⁾。同一試料に対して計測を数十回繰り返しても結果が再現されたことから、本試料はこれらの反応条件で耐久性を持つ触媒であることがわかる。

CO 分圧比が大きいときは、ユニバーサルカーブ³⁵⁾に従う。すなわち、400 K 程度以下では CO 被毒のため CO 酸化が起きない。温度上昇とともに、触媒毒である CO が移動もしくは脱離することで、 Pt_{30}/Si の酸素の解離吸着サイトが開いて CO 酸化が進行し始める。CO 酸化でも CO 毒が除去されるため、CO 酸化レイトは加速度的に上昇する。すなわち、触媒表面が CO リッチ状態から O リッチ状態へ転移する⁷⁾。より高い温度では CO 脱離レイトが大きくなり過ぎて触媒上での CO 濃度が減少するため、かえって CO 酸化レイトが下がる。また、CO 分圧が大きいほど、気相からの CO 毒の供給レイトが増えるため、転移温度が高くなる。

CO リッチ状態で提唱されている反応速度式⁷⁾

$$\text{Turnover rate} = k' (P_{\text{O}_2}/P_{\text{CO}}) \quad (1)$$

(P_{O_2} と P_{CO} はそれぞれ O_2 と ^{13}CO の分圧) を用いて求めた見かけの反応速度定数 k' を Fig. 6 (b) に示す¹⁷⁾。CO 分圧比が異なっても CO 酸化の立ち上がり付近の挙動がほぼ等しいことは、同一の反応機構に従っていることを示している。さらに、単結晶 Pt 表面の中で触媒活性の高い Pt(110) 表面³⁶⁾と比べて、 Pt_{30}/Si では 50 K 程度低温で CO 酸化反応が開始されることがわかる。

CO 分圧比が小さいと、330 K 以下でも CO 酸化が進行する (Fig. 6 (a) 参照)。CO 酸化による CO 毒除去過程が進行している限り、室温付近でも酸素の解離吸着サイトが CO で閉じられないことを示している。

4. 熱安定性計測

同一試料に対して、種々の温度での加熱と STM 観察を繰り返した。クラスタースの担持密度を $100 \text{ nm} \times 100$

Fig. 6. (color online). (a) Relative turnover rate and (b) apparent rate constant k' in the CO-rich regime (see their definitions in the text) of the CO oxidation on Pt_{30}/Si under quasi steady-state conditions at an O_2 pressure of 1.0×10^{-4} Pa and at various ^{13}CO ones as indicated in the insets. The broken curve in panel (b) shows k' calculated for the Pt(110) surface.³⁷⁾

Fig. 7. Apparent-height distributions of (a) Pt_{30} and (b) Pt_{10} bound to a Si substrate before (solid bars in panel a) and after (hatched ones in panel a) heating at 673 K for 1 min. (a) only once and (b) repeat of this heating.

nm に 100 個以下に設定したため、クラスター間の相互作用は無視できる。

Pt_{30}/Si を室温から 673 K まで昇温して 1 分間維持し、室温まで冷却して STM で観察した。Si 上に観察された構造体の数密度は加熱前後で変化せず、照射した Pt_{30}^+ の数密度とほぼ等しかった¹⁸⁾。したがって、構造体は Si に由来するものではなく Pt_{30}/Si である。STM 像から求めた高さの統計分布を Fig. 7 (a) に示す¹⁸⁾。加熱による平均値の変化は標準偏差の 1/2 以下である¹⁸⁾。さらに、別の Pt_{30}/Si 試料を室温から 673 K まで 100 K ずつ段階的に 1 分間ずつ加熱しても同様であった¹⁸⁾。以上より、673 K 以下では、熱履歴によらず Pt_{30}/Si の単原子層ディスク形態は変化しないと結論した。773 K に加熱すると構造が変化した¹⁸⁾。

$\text{Pt}_{10}\text{Si}_x/\text{Si}$ 試料を 473 K から 623 K の各温度に 1 分間加熱後、室温に戻して STM で観察した結果、ディスク

形態のまま変化しなかった。一方、Fig. 7 (b) に示すとおり、673 K、1 分間の加熱を繰り返すと、高さと直径が増加した¹⁹⁾。

Pt_{30}/Si の高い耐熱性は、 Pt_{30} と Si 基板間の強固な白金シリサイド結合と、Pt 原子の緻密な配置による金属的相互作用に由来すると考えている。白金シリサイド固体を 600 K 程度に加熱すると、Si 原子が Pt 領域に取り込まれて Pt_2Si から PtSi へ変化することから類推すると、 $\text{Pt}_{10}\text{Si}_x/\text{Si}$ でも同様な機構で Si が Pt に侵入するために構造が変化したと考えられる。しかし、Si 基板上の Pt 単原子は $\text{Pt}_{10}\text{Si}_x/\text{Si}$ よりもさらに熱安定性が低いという実験事実¹⁹⁾は、 $\text{Pt}_{10}\text{Si}_x/\text{Si}$ にも Pt 間相互作用が存在し、これが熱安定性に寄与していることを示唆している。

5. まとめと今後の展望

クラスター衝撃により Si 基板上に担持された単原子層 Pt クラスターディスクでは、CO 酸化触媒の低温活性と CO 被毒耐性が単結晶 Pt 表面よりも優れていることを実証した。その要因は、Pt クラスターディスクがより低温で酸素分子を還元的に活性化（解離吸着）でき、さらに、触媒上での酸素原子と CO との衝突反応障壁も低いことにある。これらの起源は、Pt から Si へ移動した電子が、クラスター・基板のサブナノ界面のショットキー障壁に局在していることにあると考えている¹⁶⁾。同様に、バルク PtSi よりも高い熱安定性は、クラスターディスクの Pt 間と Pt-Si 間の強い電子的相互作用に由来する。すなわち、原子配置や電子分布などのクラスターの特性を環境（担体など）で適切に調整することにより、電子供与能、低温活性、被毒耐性、耐久性などの性能を高めることができた。

本研究では、適切なモデル物質に対して適切な計測手法を適用することで、マテリアルギャップを埋めてきた。現在、環境（圧力など）ギャップも埋めて、さらに説得力のある証拠を提示し、機能の範囲を広げる研究を進めている。反応の過渡追跡と素過程の速度定数計測、反応前後のSTM観察、金属原子位置の原子分解能計測³⁷⁾、担体効果の探求^{38, 39)}が進行中であり、X線やレーザーなどを用いた触媒動作中の分光や、大気圧反応計測などの展開を図っている。

謝 辞

株式会社コンボン研究所「クラスター科学の基礎研究」、ならびにJSPS科研費15K04594のご助成をいただいたことに感謝申し上げます。

文 献

- 1) W.A. de Heer : Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1993).
- 2) P. Jena and A.W. Castleman, Jr. : Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **103**, 10560 (2006).
- 3) K. Sattler (Ed.) : "Handbook of Nanophysics" (CRC Press, 2010).
- 4) K.-H. Meiwes-Broer : "Metal Clusters at Surfaces" (Springer, 2000).
- 5) U. Heiz and U. Landman (Eds.) : "Nanocatalysis" (Springer, 2007).
- 6) 特集：ナノ粒子の合成と機能開発の最前線, 表面科学, **38** (2017).
- 7) T. Engel and G. Ertl : "Advances in Catalysis" ed. by D. Eley, H. Pines and P. Weisz (Academic Press, Inc., 1979) vol. 28, p 1.
- 8) H. Yasumatsu, T. Hayakawa, S. Koizumi and T. Kondow : J. Chem. Phys. **123**, 124709 (2005).
- 9) H. Yasumatsu, T. Hayakawa and T. Kondow : J. Chem. Phys. **124**, 014701 (2006).
- 10) H. Yasumatsu, P. Murugan and Y. Kawazoe : Phys. Status Solidi B **6**, 1193 (2012).
- 11) H. Yasumatsu, T. Hayakawa and T. Kondow : Chem. Phys. Lett. **487**, 279 (2010).
- 12) H. Yasumatsu : "Encyclopedia of Interfacial Chemistry : Surface Science and Electrochemistry" ed. by K. Wandelt (Elsevier, 2017) accepted.
- 13) H. Yasumatsu and N. Fukui : J. Phys. Chem. C **119**, 11217 (2015).
- 14) H. Yasumatsu and N. Fukui : Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 26493 (2014).
- 15) H. Yasumatsu and N. Fukui : Can. J. Chem. Eng. **92**, 1531 (2014).
- 16) H. Yasumatsu and N. Fukui : Surf. Interface Anal. **46**, 1204 (2014).
- 17) H. Yasumatsu and N. Fukui : Catal. Sci. Technol. **6**, 6910 (2016).
- 18) N. Fukui and H. Yasumatsu : Eur. Phys. J.D **67**, 81 (2013).
- 19) N. Fukui and H. Yasumatsu : Eur. Phys. J.D **71**, 186 (2017) ; DOI : 10.1140/epjd/e2017-80066-1.
- 20) H. Yasumatsu and T. Kondow : Rep. Prog. Phys. **66**, 1783 (2003).
- 21) V.N. Popok, I. Barke, E.E.B. Campbell and K. -H. Meiwes-Broer : Surf. Sci. Rep. **66**, 347 (2011).
- 22) I. Yamada (Ed.) : "Materials Processing by Cluster Ion Beams : History, Technology, and Applications" (CRC Press, 2015).
- 23) 安松久登 : Award Accounts, Mol. Sci. **2**, A0020 (2008).
- 24) H. Yasumatsu, A. Terasaki and T. Kondow : J. Chem. Phys. **106**, 3806 (1997).
- 25) H. Yasumatsu, Y. Yamaguchi and T. Kondow : Mol. Phys. **106**, 509 (2008). Erratum **106**, 1123 (2008).
- 26) H. Yasumatsu, S. Koizumi, A. Terasaki and T. Kondow : J. Phys. Chem. A **102**, 9581 (1998).
- 27) H. Yasumatsu, M. Fuyuki, T. Hayakawa and T. Kondow : J. Phys. Conf. Ser. **185**, 012057 (2009).
- 28) H. Yasumatsu and N. Fukui : J. Phys. Conf. Ser. **438**, 012004 (2013).
- 29) H. Haberland, M. Mall, M. Moseler, Y. Qiang, T. Reiners and Y. Thurner : J. Vac. Sci. Technol. A. **12**, 2925 (1994).
- 30) H. Yasumatsu, W.S. Yun, S. Koizumi and T. Kondow : "The Physics and Chemistry of Clusters, Proceedings Book of Nobel Symposium Nr. 117 on Cluster Physics" (World Scientific Publishing, 2001) p. 317.
- 31) H. Yasumatsu, Eur. Phys. J.D **63**, 195 (2011).
- 32) 奥野和彦 : 原子衝突研究協会誌 **4**, 11 (2007).
- 33) K. -H. Allers, H. Pfnür, P. Feulner and D. Menzel : J. Chem. Phys. **100**, 3985, (1994).
- 34) U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet and W. -D. Schneider : J. Am. Chem. Soc. **121**, 3214 (1999).
- 35) C. Henry : "The Chemical Physics of Solid Surfaces" ed. by D.P. Woodruff (Elsevier, 2003) vol. 11, ch. 9, p 247.
- 36) F. Gao, S.M. McClure, Y. Cai, K.K. Gath, Y. Wang, M.S. Chen, Q.L. Guo and D.W. Goodman : Surf. Sci. **603**, 65 (2009).
- 37) H. Yasumatsu, T. Tohei and Y. Ikuhara : J. Phys. Chem. C **118**, 1706 (2014).
- 38) T. Hayakawa, H. Yasumatsu and T. Kondow : Eur. Phys. J. D **52**, 95 (2009).
- 39) T. Hayakawa and H. Yasumatsu : J. Nanoparticle Res. **14**, 1022 (2012).