

1P074 白金および白金を含む多元素クラスターの反応性評価

(東大院・総合) ○山本 博隆, 宮島 謙, 真船 文隆

【序】

白金は触媒として重要な物質であるが、コスト及び資源枯渇の観点からその代替触媒の開発が盛んに行われている。白金に異種の元素を混ぜて多元素化することで、白金の使用量を抑えられるだけでなく、新たな物性の発現が期待される。特に白金-コバルト合金は新規の燃料電池の電極触媒として用いる試みがされている。サブナノ領域でみると計算化学ではKumarらによる報告[1]などがあるが、実験的な報告例は少ない。またBurchらによれば、高温下ではPt固体表面のN₂O分解は触媒的に進行する[2]。本研究では正イオン・中性のPt及びPtCoクラスターの気相合成をおこない、N₂Oとの反応性について評価した。

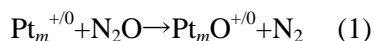
【実験方法】

真空チャンバー内の専用ホルダーにセットした白金ロッド及びコバルトロッドに Nd:YAG レーザーの第二高調波(532 nm, 10-15 mJ/pulse)をそれぞれ独立に集光して照射した。発生した混合蒸気をパルスバルブから噴出させたヘリウムガス(背圧 11 気圧)で冷却し、凝集させることで気相クラスターを生成した。続いて、下流のパルスバルブからヘリウムで希釈した N₂O ガスを噴出させて反応させた。さらに、飛行時間型質量分析計(TOF-MS)により質量スペクトルを測定して、ピーク面積から各組成のクラスターの生成量を見積もった。中性クラスターを測定する場合は、イオン化光源として F₂ レーザー(157 nm, 200 μJ/pulse)を用いた。

【結果および考察】

①Pt 及び PtCo クラスターと N₂O との反応性

図 1 は Pt_m⁺クラスターと N₂O との室温での反応前後の質量スペクトルを示す。白金クラスターは N₂O と反応して酸化される。



今回の実験では $m = 7, 8$ では O 原子が 2 個付いたものまで確認できた。一方 $m = 4, 5, 10$ では他の

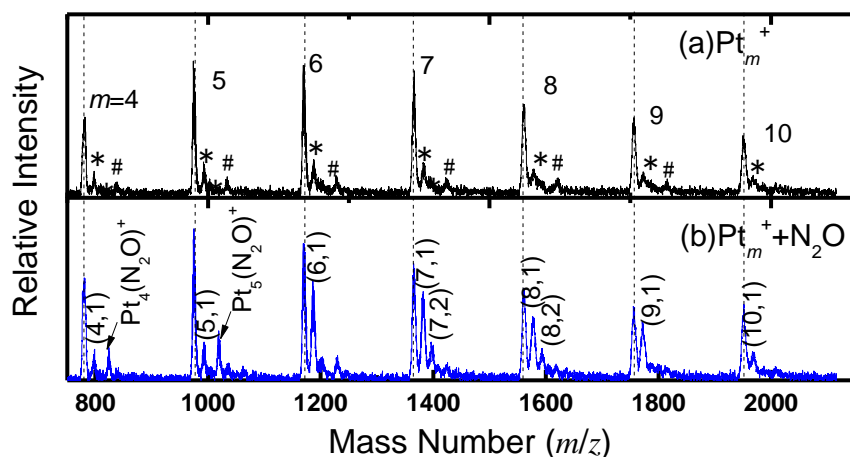


図 1 Pt_m⁺クラスターの質量スペクトル(a)N₂O 導入前(b)N₂O 導入後 (250 ppm) Pt_mO_nを(m,n)と略記 *は水などが付着した Pt_mクラスター、#は Co が付着した Pt_mクラスター

のサイズに比べて酸化物の生成量は少ない。さらに $m = 4, 5$ では N₂O が分子吸着することがわかる。図 2 は中性及び正イオン Pt_mクラスターと N₂O ガスとの反応前後の強度比 (= [反応後]/[反応前])をクラスターサイズに対して示したものである。この値が 1 から 0 に近づくにつれてそのクラスターの反応性が高いことを意味する。これより、正イオンと中性クラスターの N₂O との反応のサ

イズ依存性が類似していることがわかる。一方、反応性の大きさは、 Pt_m^+ クラスターの方が高い。図3ではPtにCoをドープさせた $Pt_mCo_n^+$ クラスターの N_2O 分子との反応前後の強度比を図2と同様にプロットした。Pt原子をCo原子1, 2個で置換したクラスターとPtクラスターとの間に、反応性に大きな違いは見られなかった。例えば図3に示したように、 Pt_{10} は他のクラスターに比べて、反応性の低いクラスターであるが、それにCoを1, 2個置換した $Pt_9Co_1^+$ 、 $Pt_8Co_2^+$ クラスターの反応性も低い。これより、今回測定した範囲の Pt_mCo_n クラスターでは、反応性の高い性質を保ちながらPt原子をCo原子に置換できることがわかる。図3の左端を見ると、 N_2O との反応によって減少するのではなく $m+n=5$ では、むしろ増加している。これは $m+n=5$ で反応性が低いためだけでなく、反応によって大きいクラスターがフラグメンテーションを起こし、そのクラスターが生じたためと思われる。

②Ptクラスターと N_2O との反応性の温度依存

反応管内の温度を室温・ $100^\circ C$ ・ $300^\circ C$ に変化させた際の N_2O とのサイズ依存性を図4に示す。反応性は反応前後のクラスターの強度比より見積もった。いずれのサイズでも高温ほど反応によるクラスターの減少が小さいことがわかる。このことは温度の上昇に伴い酸素が O_2 分子として脱離して、Ptクラスターに戻っていることを示唆していると考えている。

発表では反応管内の温度を変化させた時のPtCo合金クラスター反応性の結果と、Co置換による変化についても報告する。

【参考文献】

- [1]T. J. D. Kumar, C. Zhou, H. Cheng, R. C. Forrey, N. Balakrishnan, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 124704- 124714.
 [2]R. Burch, S. T. Daniells, J. P. Breen, P. Hu, *J. Catal.* **2004**, *224*, 252- 260.

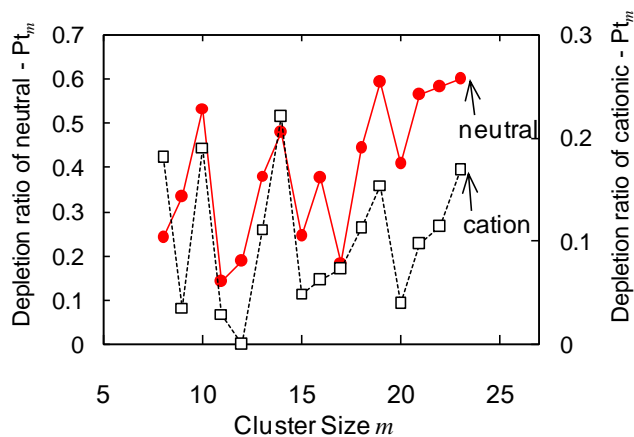


図2 Pt_m クラスターの N_2O との反応におけるサイズ依存性

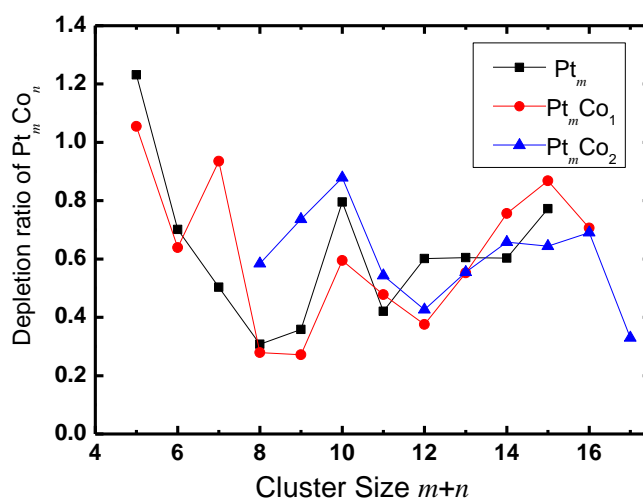


図3 $Pt_mCo_n^+$ クラスターと N_2O の反応性のサイズ依存性

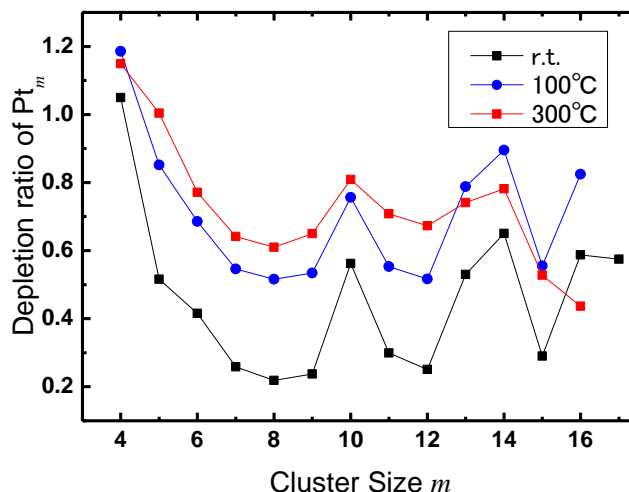


図4 各温度における Pt_m^+ クラスターと N_2O 反応性のサイズ依存性