

Au/TiO₂ クラスターの気相合成と触媒活性のチタニア組成依存性

(東大院・総合)○姫野 秀徳, 宮島 謙, 真船 文隆

【序】クラスターの化学的、物理的性質は組成によって変化する。したがってバルクと異なる反応性を示す多元素クラスターの研究が、新たな触媒の開発につながると期待できる。金はバルクでは一酸化炭素や酸素などのガス反応について不活性であるが、ナノメートルサイズのクラスターになると一酸化炭素ガスの酸化反応を促進させることが春田ら[1]によって見出されている。実用触媒では通常、活性物質が酸化チタンや酸化アルミニウム等の担体に担持されている。担持された金属クラスターの活性は、金属-担体間の電荷移動の相互作用に大きく影響を受ける。しかし、気相クラスターの先行研究において、ナノメートルサイズの担体に金属クラスターが付着したときの触媒活性は報告されていない。ナノメートルサイズにおける金属担持触媒の原理を追究することで、より大きなサイズの触媒の開発・設計に応用できると考えられる。そこで本研究では、金とチタニアの両方がナノメートルサイズであるときの、一酸化炭素ガスの酸化反応を測定することを目的とした。

【実験方法】レーザー蒸発法およびリフレクトロン型飛行時間型質量分析計を用いて実験を行った。真空チャンバー内でNd³⁺:YAGレーザーの第二高調波(532 nm, 10 Hz, 10 mJ/pulse)を照射することでチタンおよび金の金属棒を独立に蒸発した。チタンおよび金に酸素を10%混合したヘリウムガス1 MPa(使用に伴い、酸素濃度はヘリウムガスで希釈されて徐々に低下)および純粋なヘリウムガス0.4 MPaを噴出させることでチタニアクラスターと金クラスターを生成した。蒸発源から10 mm先で両者を混合することでチタニアと金の混合クラスターを生成させた(図1)。さらに混合部から15 mm先に取り付けた別のバルブから、ヘリウム700 Torrで希釈した一酸化炭素1 Torrまたは参照用に希釈したヘリウムガス700 Torrのみを吹き込み反応させた。一酸化炭素ガスとの反応によるクラスターの減少および反応生成物の種類と生成量を質量スペクトルから調べた。中性クラスターの測定を行う場合は、イオン種を電場で取り除いた後F₂レーザー(157 nm, 10 Hz, 200 μJ/pulse)で光イオン化することで質量スペクトルを得た。

【結果および考察】

金が付着したチタニアクラスターの一酸化炭素ガス反応性を実験するため、まずチタニアクラスターの気相合成を行い、続いて金クラスターをチタニアクラスターに付着させた。さらにチタニア

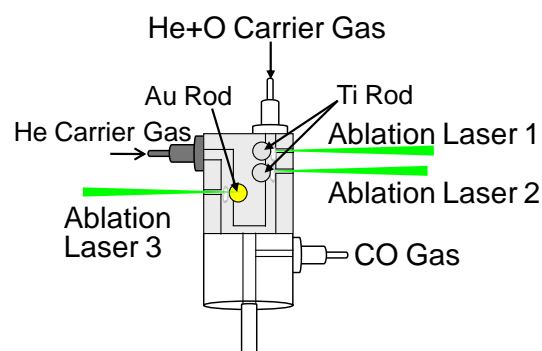
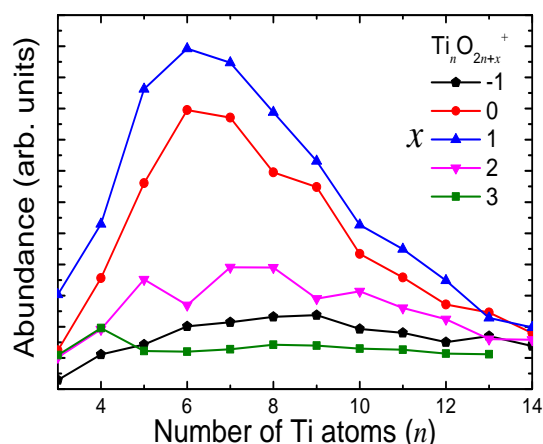


図1 クラスター生成部

図2 Ti_nO_{2n+x}⁺クラスターにおける生成量の組成別プロット

クラスターの一酸化炭素ガス反応性について実験を行った。

(a) チタニアクラスターの気相合成

チタンの原子量は酸素原子 3 個のそれと重複してしまう。そのためピークの組成が一意に決まらない。そこで候補となるチタニアクラスターの同位体分布を計算して比較し、チタニアクラスターの組成を帰属した。この結果から、生成したクラスターは $Ti_nO_{2n+x}^+$ ($4 \leq n \leq 22$, $-1 \leq x \leq 3$) の範囲であり、中でも $Ti_nO_{2n}^+$ および $Ti_nO_{2n+1}^+$ が主に生成することが分かった(図 2)。また、中性クラスターにおいては、カチオンで観測された Ti_nO_{2n} および Ti_nO_{2n+1} の特異性は観測されなかった。Bernstein ら[2]の先行研究から、多光子光解離によるイオン化では酸素の脱離を伴うことが報告されており、 x が幅広い値をとったと考えている。

(b) 金を付着させたチタニアクラスターカチオン

図 3 にチタニアクラスターのみでの質量スペクトルを緑色、金を付着させたクラスターを赤色で示す。金原子が 1 個含まれたチタニアクラスターを図 4 に示す。チタニアクラスターのみでは $Ti_nO_{2n+1}^+$ が主に生成したが、金原子が 1 個付着すると $Au_1Ti_nO_{2n}^+$ が主に生成した。Au⁺ に Ti_nO_{2n} が付着することで電子構造的に安定なクラスターを形成したためだと考えられる。

(c) チタニアクラスターの一酸化炭素ガス反応性

生成させたチタニアクラスターの一酸化炭素ガス反応性について実験を行った。図 5 にチタニアクラスターの質量スペクトルを青色、一酸化炭素ガスとの反応後を赤色で示している。新たに一酸化炭素が 1~3 個程度付着した $Ti_nO_{2n+x}(CO)_k^+$ が生成していることが分かる。ただし一酸化炭素が 4 つ付着すると質量の重なりが生じるため判別ができない。

これらの結果を踏まえて、発表では金が付着したチタニアクラスターと一酸化炭素ガスの反応における組成依存性についても議論する。

【参考文献】

- [1] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, *J. Catal.* **1989**, 115, 301-309.
 [2] Y. Matsuda, E. Bernstein, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 314-319.

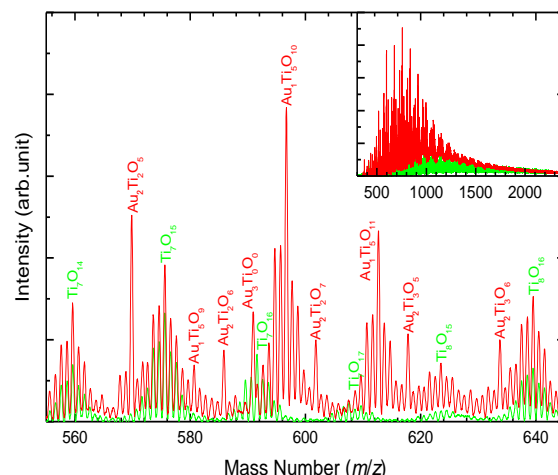


図 3 $Ti_nO_{2n+x}^+$ および $Au_1Ti_nO_{2n+x}^+$ クラスターの質量スペクトル

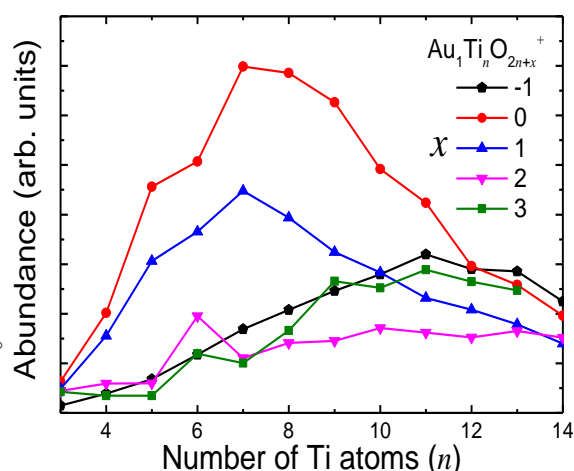


図 4 $Au_1Ti_nO_{2n+x}^+$ クラスターにおける生成量の組成別プロット

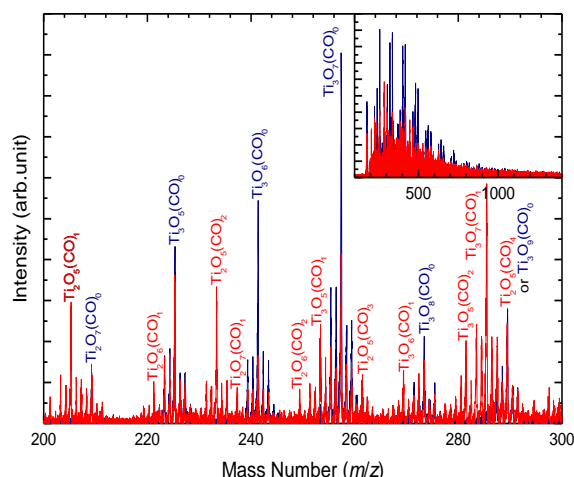


図 5 $Ti_nO_{2n+x}(CO)_k^+$ クラスターの質量スペクトル