

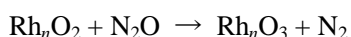
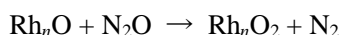
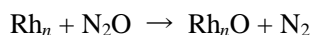
Rh およびその合金クラスターと気相分子との反応性

(東京大学大学院総合文化研究科)○山田 昂、佐久間 和子、宮島 謙、真船 文隆

【序】ロジウムは自動車の排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する実用触媒として欠かせない遷移金属元素であるが、極めて希少であり代替元素の探索は急務である。異種元素でRhの触媒機能を実現するためには、複数の元素をさまざまな組成に対して検証する必要があるが、通常扱いきれないほど膨大な組合せの物質を扱うことになる。そこでまず、異種元素を添加したRhの多成分クラスターを気相中で生成し、多くの組成について反応性を調べ、優れた触媒機能を持つナノサイズクラスターを探索する実験手法を提案している。Rhに異種金属を混ぜる前段階としてRhクラスターに焦点を当てた。特に気相での研究を実用触媒に近づける観点から、電荷を持たない中性のRhクラスターについて常温における反応分子(N₂O)との吸着を調べた。次に、N₂Oとの反応でクラスターに吸着した酸素原子が、温度を上昇させた場合にどのように変化するか、またさらにCO分子を衝突させた時に酸素原子が反応しCO₂として脱離する過程が見えるか、調べた。

【実験】Rh試料棒をパルスレーザー(Nd³⁺:YAG, 第二高調波532 nm, 10 Hz, 10 mJ/pulse)で蒸発させ、Heキャリアガス(背圧10気圧)をパルスバルブから噴射して冷却することで、中性のRhクラスターとその酸化物クラスターを生成した。Rh酸化物クラスターを生成する際は、酸素を10%混合したHeガス(背圧10気圧)を用いた。次に、反応ガス(N₂O, CO, 1~10 Torr)を大過剰のHeガスで希釈して全圧を780 Torrとした混合ガスをもう一つ別のバルブから供給し、衝突頻度の高い条件下で反応させた。さらに、F₂レーザー(157 nm, 7.9 eV/photon)によってイオン化した後、TOF-MSにより測定した。

【結果と考察】RhクラスターとN₂Oの反応では、N₂Oがクラスター表面で還元され、酸化物クラスターが生成する。実際に、図1に示すように、気相中でロジウムクラスターとN₂Oを反応させると、ロジウムの酸化物が観察された。これらは次のような反応によると思われる。



...

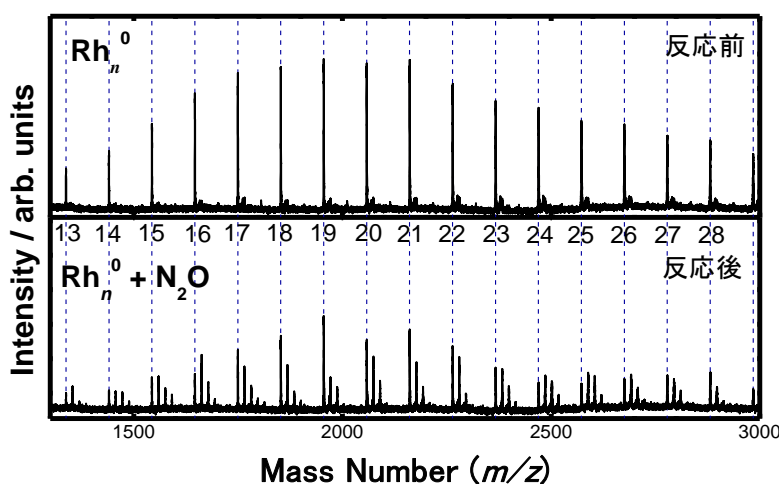


図1 N₂O反応前後の中性ロジウムクラスターの質量スペクトル(P_{N₂O} = 7.5 Torr)

つまり、クラスターサイズによって酸素原子の付着数が異なる。例えば、図1の下段で示すように、Rh₁₉は酸素原子が付着しにくく、Rh₂₅は比較的多くの酸素が付着する。これはRh_n⁺クラスターについても同様な報告がある[1]。我々は、Rh_nとN₂Oとの反応について、Rh_nクラスターの減

少量と、 $\text{Rh}_n\text{O}_{1-4}$ の生成量の和に着目し反応速度定数を求めて両者を比較した。反応で消費されて減少する Rh_n の量と、増加する $\text{Rh}_n\text{O}_{1-4}$ の生成量の間には対応関係があることがわかる(図2 ■、■)。つまり、反応式に示したように、 Rh_n は反応により Rh 原子数を変化させずに対応する酸化物クラスターとなることがわかる。クラスターに反応分子を衝突させる同士の反応性をより正確に比較するため、単位表面積あたりの相対反応速度定数を求めた

(図2 ●)。単位表面積あたりの反応速度は、20量体まで一定の割合で減少するが、 Rh_{20} 以上では減少の傾向はほぼ見られない。この理由を探るため、クラスターに付着した酸素原子の平均付着数を求めた(図3)。低濃度ではどのサイズでも酸素原子が1, 2個付着する程度であるが、高濃度では20量体以上から、酸素原子の付着数がサイズの増加に伴って増加する傾向が見られる。これは付着できるクラスター表面の吸着サイト数が増えることが原因の一つとして考えられる。また、構造異性体の混在、反応や光イオン化に伴ったフラグメンテーションとの競合などを考慮する必要がある。

次に、吸着パターンがクラスター生成部の温度によってどのように変化するか注目した。常温で N_2O 濃度($\text{N}_2\text{O}/\text{He} = 0.2 \text{ Torr}/780 \text{ Torr}$, 0.025%)を設定し、濃度一定として温度を 250°C 、 400°C としたときの質量スペクトルを得た(図4)。 250°C において、 Rh_nO_2 が観察されていないことから、温度を上げることでより O_2 が脱離するプロセスがあると仮説を立てることができる。発表では、クラスター表面の酸素原子の脱離過程について考察する予定である。

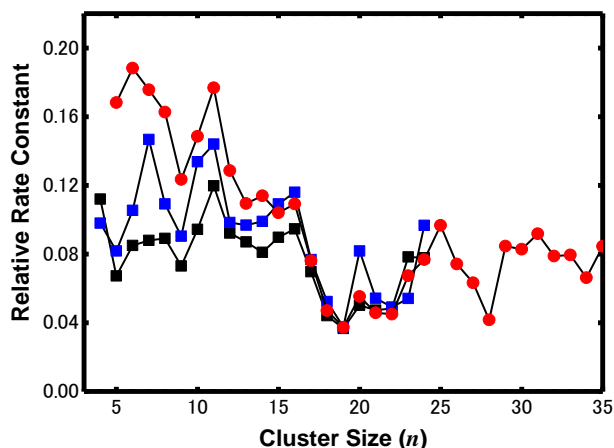


図2 Rh_n クラスターと N_2O の相対反応速度定数 (■ : (反応後 Rh_n)/(反応前 Rh_n)、■ : (反応後 $\text{Rh}_n\text{O}_{1-4}$)/(反応前 Rh_n)、● : [(反応後 $\text{Rh}_n\text{O}_{1-4}$)/(反応前 Rh_n)]/クラスター表面積)

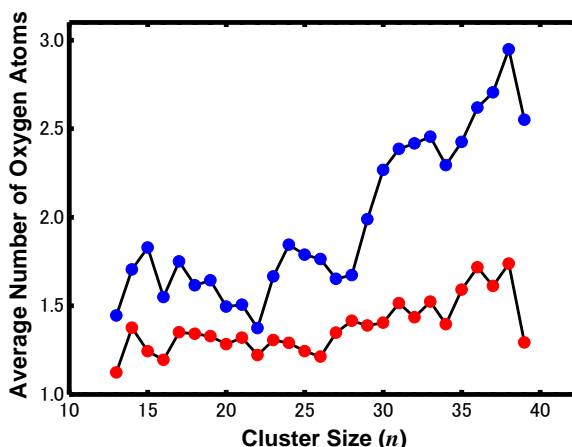


図3 クラスター表面への平均酸素付着数 (● : N_2O , $P_{\text{N}_2\text{O}} = 1.5 \text{ Torr}$ 、● : N_2O , $P_{\text{N}_2\text{O}} = 5 \text{ Torr}$ を He で 780 Torr に希釈した混合ガスを調製しバルブに供給した)

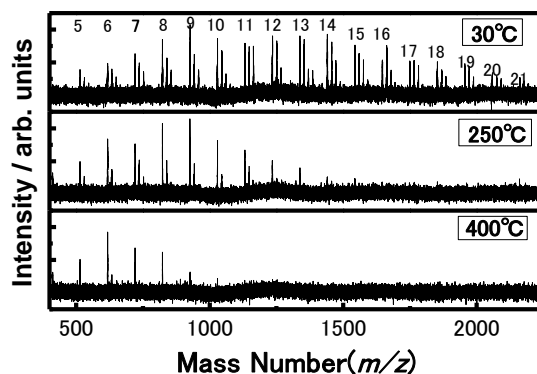


図4. $\text{Rh}_n\text{O}_{0-3}$ の生成量分布の温度依存性 ($30, 250, 400^\circ\text{C}$)