

## セリア及びセリアを含む多元素クラスターの反応性

(東大院・総合)○工藤 沙紀, 宮島 謙, 真船 文隆

【序】 実用触媒では通常、活性物質が酸化セリウム（セリア）や酸化チタン等の担体に担持されており、その活性は、活性物質のサイズや組成の他に金属-担体間の電荷移動などの相互作用に大きく影響を受ける。ナノメートルサイズの担体に金属が付着した気相クラスターは、このような担体触媒のモデルとなりうる。しかしこのようなクラスターの生成及びその触媒活性は報告されていなかった。我々は以前の研究で、チタニアクラスター上に金原子及びクラスターが担持されたクラスターの生成及び反応性について調べた。本研究では、セリアを用い、セリア上に金が吸着したカチオンクラスターの生成と一酸化炭素ガスのとの反応を測定した。

【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(図 1)。真空チャンバー内で Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの第二高調波を照射することでセリウムおよび金の金属棒を独立に蒸発した。セリウム及び金に、2.5%程度の酸素を混合したヘリウムガスを噴出させることでセリアと金の合金クラスターを生成させた。さらに 15 mm 先に取り付けた別のバルブから、ヘリウムで希釈した一酸化炭素を吹き込み反応させた。一酸化炭素ガスと反応する前後の質量スペクトルを測定することで、反応によるクラスターの減少量及び反応生成物の種類と生成量を調べた。

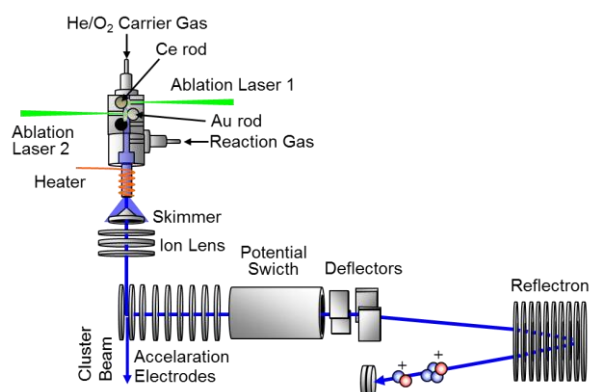


図 1 実験装置概略図

## 【結果および考察】

## (a) セリアクラスターの気相合成

まず、 $Ce_nO_{2n+x}^+$  クラスターを生成した。ここで  $x$  は  $Ce : O = 1 : 2$  組成のものからの酸素原子数の過不足を示している。生成したクラスターは  $Ce_nO_{2n+x}^+$  ( $3 \leq n \leq 14, -1 \leq x \leq 2$ ) の範囲であり、いずれのセリウムのサイズにおいても  $Ce_nO_{2n-1}^+$ ,  $Ce_nO_{2n}^+$  及び  $Ce_nO_{2n+1}^+$  が多く生成することが分かった。これはクラスター中で大部分の  $Ce$  が +4 価、 $O$  が -2 価となっているためと考え、Ding らの先行研究の結果と一致している[1]。

## (b) 金を付着させたセリアクラスターカチオン

続いて金を付着させたセリアクラスターの質量スペクトルを図 2 に示す。合金クラスターにすると、セリアクラスターの場合に比べて強度が増加し、 $Ce$  原子の数の少ない合金クラスターがより多く生成した。図 3 に金が 1~4 個ついた合金クラスターの組成別生成強度マップを示した。このプロットからも、付着する金の数が増すと、クラスターを構成する  $Ce$  の数が少なくなることがわかる。金を付着させた場合も、生成量の多い組成は  $Ce_nO_{2n-1}^+$ ,  $Ce_nO_{2n}^+$  及び  $Ce_nO_{2n+1}^+$  に対して金が付着した組成であることが分かった。

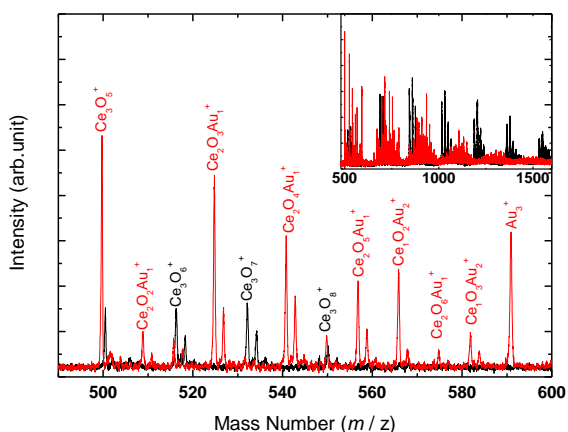


図 2  $Ce_n O_{2n+x}^+$  クラスタ及び  $Ce_n O_{2n+x} Au_k^+$  クラスタの質量スペクトル 黒はセリアクラスタ、赤は金を混合させたときのスペクトルを示す

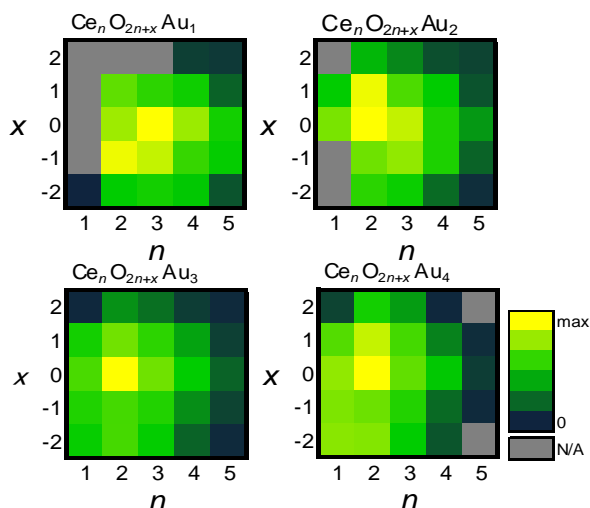


図 3  $Ce_n O_{2n+x} Au_k^+$  クラスタにおける生成量の組成別強度マップ

### (c) セリアクラスタの一酸化炭素との反応性

図 4 に一酸化炭素(CO)との反応前後の、セリアクラスタ及び混合クラスタの質量スペクトルを示す。セリアクラスタに対して CO が付着する反応を質量スペクトル上で観測するには、CO 濃度を 2% 以上にすることが必要であり、セリアクラスタは一酸化炭素ガスとの反応性が低いことがわかった。金の付着によって反応性は向上し、特に  $Ce_n O_{2n} Au_1^+$  及び  $Ce_n O_{2n+1} Au_1^+$  の反応性が高くなることがわかった。この反応では、CO が付着する反応

$Ce_n O_{2n+x} Au_k^+ + CO \rightarrow Ce_n O_{2n+x} Au_k^+ \cdot CO$   
及び、CO によって酸素が引き抜かれる反応

$Ce_n O_{2n+x} Au_k^+ + CO \rightarrow Ce_n O_{2n+x-1} Au_k^+ + CO_2$   
が進行していることがわかった。その結果として、酸素原子数の不足したクラスタが多く生成した (図 5)。この引き抜き反応は、金の付着していない  $Ce_n O_{2n+x}^+$  ではほとんど観測されなかった。

### 【参考文献】

[1]Xun-Lei Ding ., et al.,  
*Phys.Chem.Chem.Phys.*,**2010**,12,3984-3997

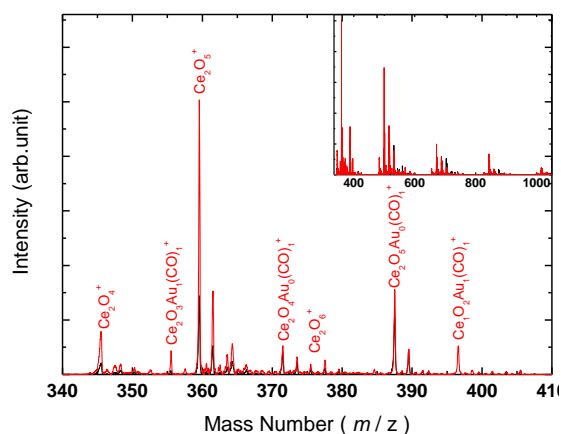


図 4  $Ce_n O_{2n+x}^+$  及び  $Ce_n O_{2n+x} Au_k(CO)_i^+$  クラスタの質量スペクトル 黒は未反応の合金クラスタ、赤は CO との反応後の合金クラスタ

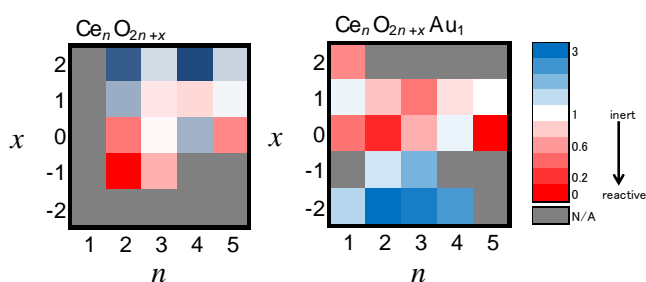


図 5  $Ce_n O_{2n+x}^+$  クラスタ及び  $Ce_n O_{2n+x} Au_1^+$  クラスタの CO ガス反応性のカラーマップ