

Pt<sub>m</sub>O<sub>n</sub> クラスターの生成とその熱安定性(東大院・総合<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>)○山本 博隆<sup>1</sup>, 宮島 謙<sup>1</sup>, 安池 智一<sup>2</sup>, 真船 文隆<sup>1</sup>

【序】白金(Pt)はその触媒活性の高さから、自動車の排気ガス浄化触媒などに必要不可欠な物質である。現在コスト・埋蔵量の観点から、白金代替触媒に関する研究が盛んに行われている。そのアプローチ法の一つとして、多元素物質の設計が考えられる。多元素化を目指す上で、まず白金自体の性質を知る必要がある。これまでの白金クラスターに関する研究のほとんどは電荷を有するクラスターを取り扱っており、中性クラスターに関する研究例は少ない。そこで本研究ではまず、中性 Pt クラスターと亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)の反応について調べた。

また、Burch らによって Pt 固体表面の N<sub>2</sub>O 分解は、高温下では酸素分子の脱離を伴うことによって触媒的に進行することが報告されている[1]。そこで本研究では N<sub>2</sub>O 分子との反応により生成した Pt<sub>m</sub>O<sub>n</sub> クラスターの酸素分子の脱離反応についても検討した。

【実験方法】クラスターの生成は高真空チャンバー内で行った。真空チャンバー内の専用ホルダーにセットした2本の金属棒に Nd:YAG レーザーの第二高調波(532 nm, ~20 mJ/pulse)をそれぞれ独立に集光して照射した。発生した金属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)で冷却す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 N<sub>2</sub>O ガスを噴出させてクラスターと反応させた。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。中性クラスターのイオン化光源としては、F<sub>2</sub> レーザー(157 nm, 200 μJ/pulse)を用いた。

## 【結果および考察】

①中性 Pt クラスターの N<sub>2</sub>O との反応と濃度依存性

N<sub>2</sub>O ガスの濃度を変化させて中性 Pt<sub>m</sub> クラスターと N<sub>2</sub>O 分子の反応の濃度依存性を調べた。図1に、各濃度における N<sub>2</sub>O との反応後の質量スペクトル( $m = 6 - 12$ )を示す。ここでは Pt<sub>m</sub>O<sub>n</sub> を ( $m, n$ ) として表す。中性 Pt<sub>m</sub> クラスターに N<sub>2</sub>O 由来の O 原子が最大 3 個まで付着したことがわかる。この結果より、中性白金クラスターと N<sub>2</sub>O により、(1)–(3)式のような逐次反応が進行すると考えられる。そこで、図2に Pt<sub>m</sub>

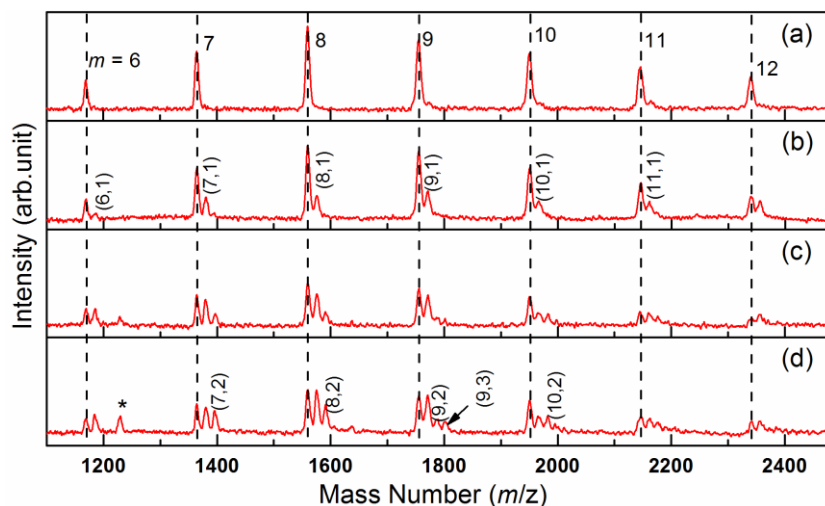
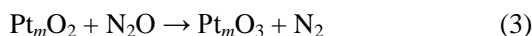
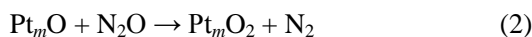
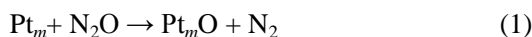


図1 Pt<sub>m</sub>+N<sub>2</sub>O の反応後の質量スペクトル. N<sub>2</sub>O の数密度は (a)0, (b)1.8×10<sup>12</sup>, (c)9.1×10<sup>12</sup>, (d)1.8×10<sup>13</sup> cm<sup>-3</sup>. \*は酸化物クラスターに N<sub>2</sub>O が分子吸着したものと推定.

及びその酸素原子付着物の強度を、N<sub>2</sub>O の数密度に対してプロットした。



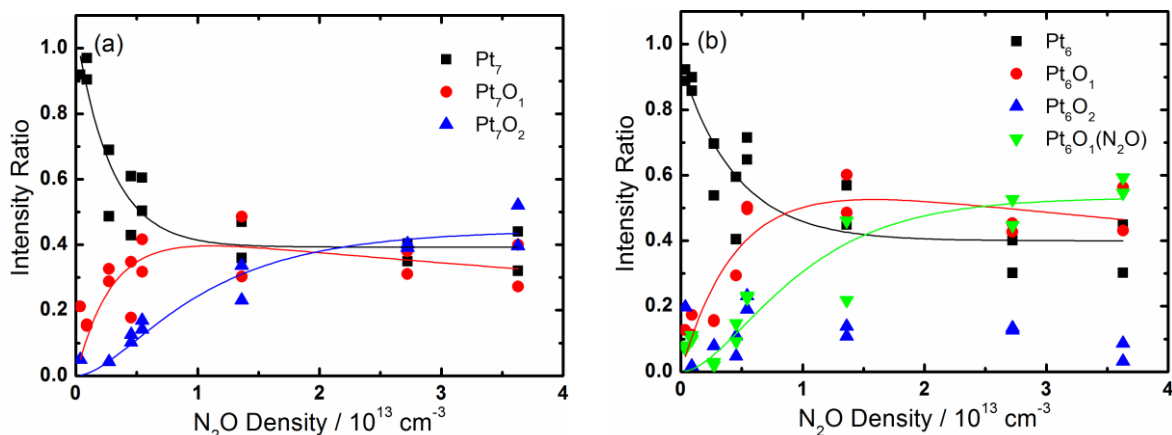


図2 Pt<sub>m</sub> クラスタ及びN<sub>2</sub>O との反応生成物の強度の数密度依存性 (a) Pt<sub>7</sub> (b) Pt<sub>6</sub>.

図2のプロットの縦軸は、各化学種の反応前後のピーク面積を反応前のPt<sub>m</sub> クラスタの強度で規格化したものである。図中の曲線は酸素付着が逐次的に進行すると考えた場合のモデル式で測定結果をフィッティングしたものである。Pt<sub>7</sub>の結果を示した(a)では、N<sub>2</sub>O の数密度の増加に伴い、まずPt<sub>7</sub>O<sub>1</sub>が増加し、次いでPt<sub>7</sub>O<sub>2</sub>の強度が上昇した。このことから、N<sub>2</sub>O が逐次的にPt<sub>7</sub> クラスタに酸素原子を付与する反応が進行していることがわかる。(a)のような傾向はm ≥ 8においても見られた。一方、Pt<sub>6</sub>の結果を示した(b)では、N<sub>2</sub>O の数密度を高くしても、Pt<sub>6</sub>O<sub>2</sub>はほとんど生成せず、むしろPt<sub>6</sub>O<sub>1</sub>(N<sub>2</sub>O)が生成した。この結果は、Pt<sub>6</sub>O<sub>1</sub>にN<sub>2</sub>O分子が付着しても、引き続きN<sub>2</sub>Oの解離反応が進行しないことを示している。このことからPt<sub>6</sub>O<sub>1</sub>は特異的に安定な構造を有することが予想される。量子化学計算によれば、O原子の吸着によってoctahedralなPt<sub>6</sub>は、図3のようにその骨格構造を大きく変える。N<sub>2</sub>OはOが吸着したPt原子にNの側から弱く付加するが、この付加体からN<sub>2</sub>OのOがα位のPt、O原子に近づくための活性化障壁は非常に高い。このためPt<sub>6</sub>O<sub>1</sub>(N<sub>2</sub>O)は生成するものの、N<sub>2</sub>脱離は起こらずPt<sub>6</sub>O<sub>2</sub>は生成しないと考えられる。

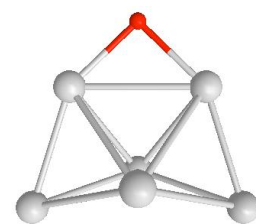


図3 Pt<sub>6</sub>O<sub>1</sub>の幾何構造。Pt-PtにO原子がbridgeした構造となっている。

### ②Pt<sub>m</sub>O<sub>n</sub> クラスタの熱安定性

N<sub>2</sub>O との反応によりPt<sub>m</sub>O<sub>n</sub> クラスタを生成させたのち、室温から400℃まで加熱可能な反応管を通過させることにより熱安定性について測定した。図4では中性Pt<sub>m</sub> クラスタ(m = 6, 7)の各化学種の規格化した強度の温度変化の結果を示す。まずm = 7を見ると、n = 2では加熱するにしたがいPt<sub>7</sub>O<sub>2</sub>の強度が大きく減少した。また、加熱に伴い未反応のPt<sub>7</sub>の強度が増大した。一方、n = 1はほとんど変化なかった。これらのことから、Pt<sub>7</sub>O<sub>2</sub> クラスタから酸素分子として脱離したことを示している。一方、m = 6では温度の増加とともにPt<sub>6</sub>O<sub>1</sub>の増加が見られた。このことは、より大きなクラスタからの解離でPt<sub>6</sub>O<sub>1</sub>が生成し、さらにPt<sub>6</sub>O<sub>1</sub>は高温下でも安定に存在できることを表している。

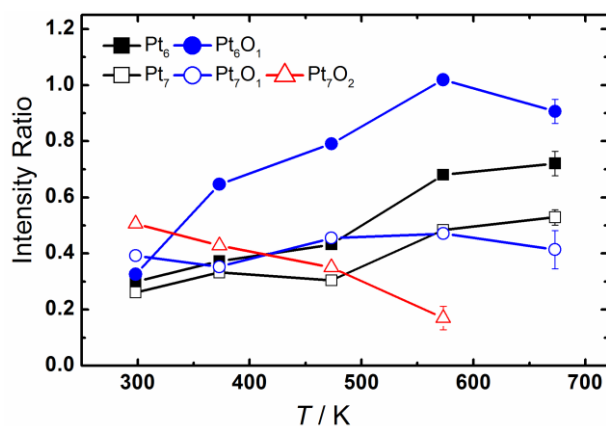


図4 Pt<sub>m</sub> 及びPt<sub>m</sub>O<sub>1,2</sub> クラスタ強度の温度依存性。

### 【参考文献】

[1] R. Burch, S. T. Daniells, J. P. Breen, P. Hu, *J. Catal.* **2004**, 224, 252- 260.