

### 3B10

## Rh クラスタ表面における N<sub>2</sub>O, CO ガスの反応性と脱離過程の探索

(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、自動車の排気ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する触媒の素材として欠かせない白金族元素であるが、きわめて希少である。これに代わる触媒の探索は急務である。その方法として、サイズの微小化、異種金属を混ぜてロジウムの割合をさらに低くするなどが考えられる。本研究では、まず前者に注目し、ロジウムクラスターと N<sub>2</sub>O や CO の反応について、気相の実験により調べた。関連する研究報告は、吸着のサイズ依存性に関する報告が多く、触媒に求められる脱離過程を捉えた報告はない。本研究では、吸着と脱離の両方の過程を観察し、触媒サイクルを検証することを目指した。このため、本研究では Rh クラスタの N<sub>2</sub>O 還元反応、Rh<sub>n</sub>O<sub>m</sub> の CO 酸化反応および引き続き CO<sub>2</sub> 脱離までの反応を調べた。

【実験】実験装置は、クラスター生成部、反応部、加速導入部、TOF-MASS 部で構成される。生成部では、ロジウム試料棒をパルスレーザー(Nd<sup>3+</sup>:YAG, 第二高調波 532 nm, 10 Hz, 15~30 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し、クラスターを合成した。反応部では、パルスバルブから大過剰の He ガス (全圧 800 Torr)で希釈した N<sub>2</sub>O (0.5~10 Torr), CO (0.625~500 ppm) 反応ガスを導入した。反応セルを通過する間 (t<sub>0</sub>=220 μs)の間に、クラスターは反応分子と数百回程度衝突する。さらに、電荷をもたない中性のクラスターを選別し、F<sub>2</sub> 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】

#### (I) 中性 Rh クラスタと N<sub>2</sub>O ガスの反応性

中性 Rh クラスタと N<sub>2</sub>O 一分子との反応では、N<sub>2</sub>O がクラスター表面で還元され、酸素原子が付着した Rh クラスタが生成した。



さらに N<sub>2</sub>O の濃度を濃くすると、酸素原子が最大で 6 個まで付着した。図 1 に示す N<sub>2</sub>O 濃度依存性の結果から、Rh クラスタと N<sub>2</sub>O では、次のように逐次的な酸素原子付着反応が進むと考えられる。



反応性を評価するために、擬一次反応を仮定し、各反応における反応速度定数  $k_1 \sim k_4$  を見積もった (図 2)。 $k_1$  では、Rh<sub>19</sub>, Rh<sub>22</sub>, Rh<sub>27</sub> がほかのサイズに比べ

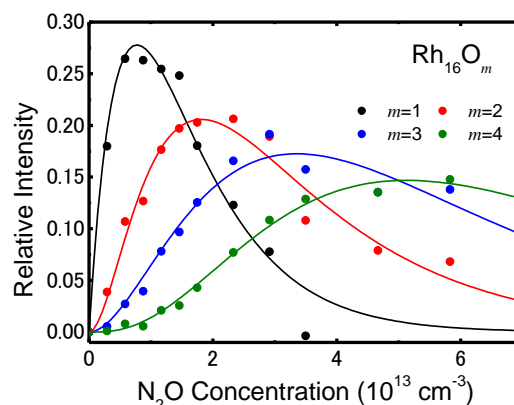


図 1 N<sub>2</sub>O 濃度変化における Rh<sub>17</sub>O<sub>m</sub> の生成量変化と擬一次反応モデルのフィッティング

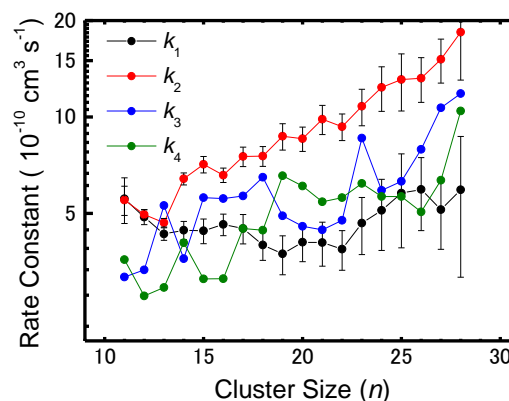
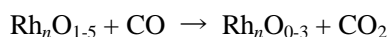


図 2 中性 Rh クラスタと N<sub>2</sub>O 逐次反応の反応速度定数  $k_1 \sim k_4$

て反応性が低い傾向があることがわかった。全体的に 13 量体以下では  $k_1 > k_{2,4}$  であり、14 量体以上では  $k_1 < k_{2,4}$  である。これは、クラスターサイズの増加に伴い、吸着サイトの数が増すためと考えられる。特に、 $k_2$  は  $k_3, k_4$  と比べても特異的に大きいことから、酸素原子 1 個の付着は続く逐次的反応を促進することが

## (2) 中性 $Rh_nO_{1.5}$ と CO ガスの反応

$N_2O$  との反応によって生じた  $Rh_nO_{1.5}$  を少量の CO ガス (0.63~12.5 ppm) を含む反応ガス中に通すと、酸素原子の付着数が全体で 3 個程度減少し、親クラスターが増加した (図 3(a), (b))。また、CO の付着が観察されないことから、クラスター表面で次の還元反応が進んだと考えることができる。



$Rh_nO_{4.5}$  について速度定数を見積もると、 $N_2O$  の反応速度と比べて 3 桁程度大きいことがわかった (図 3(d))。一方、 $Rh_nO_{1.3}$  では、CO との反応による酸素付着数の減少が小さく、 $N_2O$  の反応と同程度の反応速度であると考えられる。また、13 量体以下ではサイズが小さくなるほど、反応速度が大きくなることがわかった。

また、CO 濃度を 375 ppm とした時、 $Rh_nO_{1.2}$  に対して CO が付着し、 $Rh_nO_{1.2}(CO)$  が生成した (図 3(c))。

## (3) 中性 $Rh_nO_{1.5}$ の昇温脱離過程

$N_2O$  との反応によって生成した  $Rh_nO_{1.5}$  を高温のガスセル中に導入し、生成物強度の変化を調べた。その結果、100°C の温度増加により酸素原子の付着数が減少することがわかった (図 4)。中性 Rh クラスターは、温度上昇に伴い解離するが、100°C では無視できるほど小さい。このため、反応後の温度を常温から 100°C に上昇させることで、クラスター表面に一度吸着していた酸素分子が脱離していると考えられる。

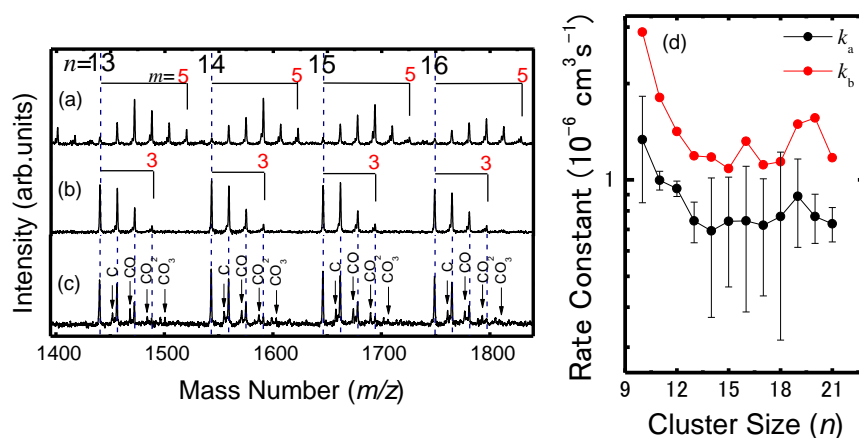


図 3 (a)-(c)  $N_2O$  に少量の CO ガスを混ぜた場合の Rh クラスターの質量スペクトル、(d)  $Rh_nO_5(k_a)$ 、 $Rh_nO_4(k_b)$  と CO との反応の速度定数 (a)  $N_2O$  6000 ppm, (b) CO 12.5 ppm, (c) CO 375 ppm 反応ガスは全体を He で 800 Torr に希釈して用いた。

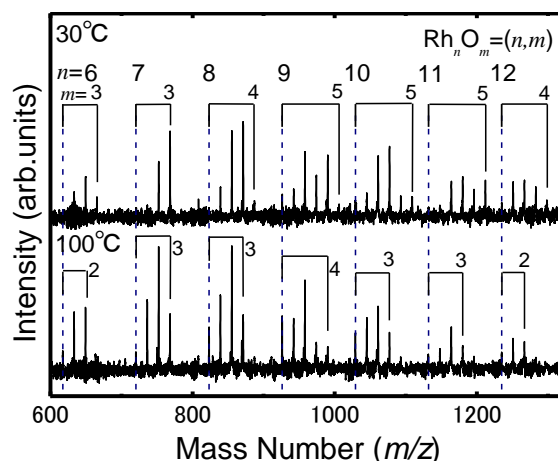


図 4 温度上昇に伴う Rh クラスター表面の酸素原子の減少