

金-セリア合金クラスター($Au_mCe_nO_{2n+x}^+$)の CO 分子との反応性

(東大院・総合)工藤 沙紀, 宮島 謙, 真船 文隆

The reactivity of Au and ceria bimetallic cluster ($Au_mCe_nO_{2n+x}^+$) with CO molecule

(The University of Tokyo) Saki Kudo, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

【序】セリウム酸化物であるセリア(CeO_2)は自動車の排気ガス浄化触媒である三元触媒において重要な物質である。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、ナノメートルサイズの多元素気相クラスターは、このような担持触媒のモデルとなりうる。我々はこれまでの研究で、金-セリアカチオンクラスターと Ding らによるセリアカチオンクラスターの研究結果[1]を比較し、各クラスターの一酸化炭素ガス(CO)反応性に違いがあることを見出した。本研究では、金とセリアの合金カチオンクラスターに対し、CO との反応速度定数および Post-heating(生成部終端部での加熱)による組成変化を測定した。

【実験】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セリウムおよび金の金属棒を Nd^{3+} :YAG レーザーの第二高調波で独立に蒸発し、0.1%程度の酸素(O_2)を混合したヘリウムガス(He)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、He で希釈した CO を吹き込み反応させた。生成したクラスターは加熱可能なパイプを通過した後真空中へ放出され、質量分析部へ導かれた。CO ガスと反応する前後の質量スペクトルを測定し、反応によるクラスターの減少量から CO 分子に対する反応速度定数を求めた。

【結果と考察】

(a) 金-セリアクラスターと CO との反応性

生成した金-セリアクラスターは $Au_mCe_nO_{2n+x}^+$ ($1 \leq m \leq 5, 2 \leq n \leq 7, -1 \leq x \leq 2$) であつ

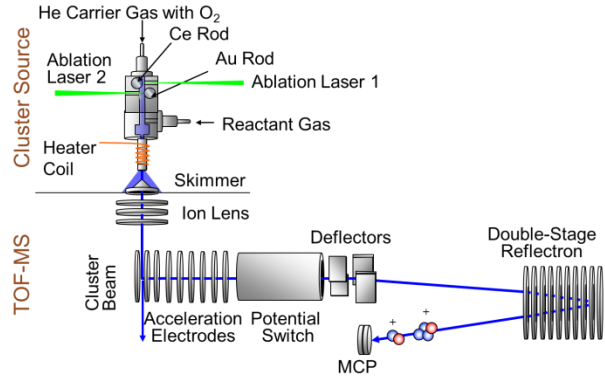


図1 実験装置図

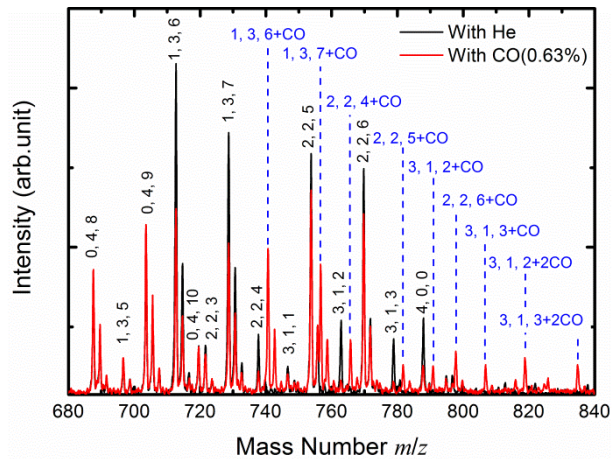


図2 合金クラスターと CO との反応

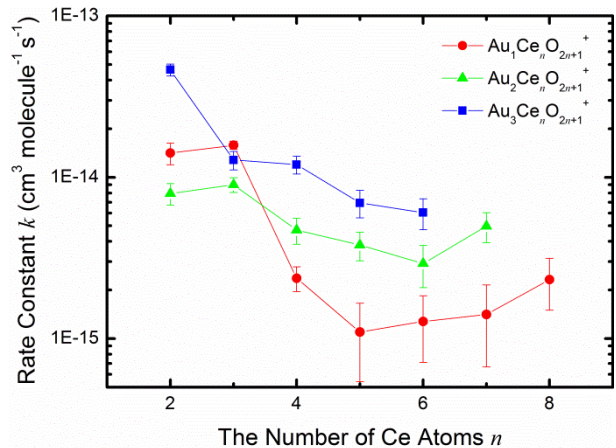
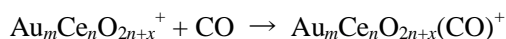


図3 合金クラスターと CO 反応の反応速度定数

た。クラスター中の Au 原子数が増すと、O 原子数の Ce:O = 1:2 組成からのずれが $x = 1, 2$ の、より多くの O を含むクラスターが生成する。これらは CO ガスとの反応によって、CO 分子を吸着する(図 2)。



上式の反応前後の $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ クラスター強度比から CO との反応における速度定数を求めた(図 3)。速度定数は 10^{-15} - 10^{-14} molecule $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ 程度であり、クラスター中の Au 原子数が多いほど速度定数は大きくなる傾向が見られた。セリアクラスター $\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ ($x = 1, 2$) と CO との反応速度定数は 10^{-19} - 10^{-15} molecule $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ であることから、Au との合金クラスターにすることで CO 分子吸着反応の反応性が向上したと考えられる。

(b) Post-heating によるクラスター組成の変化

生成した金-セリアクラスターに対して Post-heating を行い、加熱の影響を検討した。図 4 に常温と 573 K で Post-heating を行った後の質量スペクトルの変化を示す。クラスター生成の様子を示す。高温下では、金-セリアクラスターからの O_2 脱離が見られた。例えば、図中に矢印で示したように、Au, Ce, O が 2, 3, 8 が減少し、2, 3, 6 が増加することが見て取れる。このことは、2, 3, 8 から O 原子 2 つが O_2 分子として脱離したためと考えられる。また、1, 4, 8 も著しい増加を示しているが、1, 4, 9 にほとんど変化がないことや 1, 4, 10 が室温でもほとんど生成しないことから、 O_2 脱離ではなく他の組成のクラスターが熱で解離した結果の増加と考えられる。また、Au が存在することで高温下でも合金クラスターより多くの O 原子を保持できることがわかった。セリアクラスター $\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ の場合、高温下では $x = -1, 0$ のクラスターのみが生成するが、合金クラスターでは $0 \leq x \leq 2$ のものが生成している。このことから、クラスター中の Au 原子は Ce 原子よりも強く O 原子と結合していると考えられる。

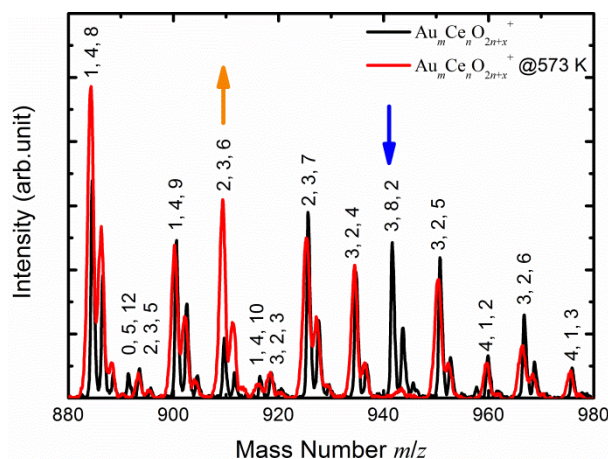


図 4 常温と Post-heating 後の生成スペクトル

(c) CO との反応における Post-heating の影響

CO と反応後の金-セリアクラスターに Post-heating を行った。常温ではほとんどすべての合金クラスターに CO 分子吸着が確認されたが、図 5 に示すように Post-heating を経た後は Au 原子が 1, 3 個付きで $x \geq 0$ のものに CO 分子の吸着が見られた。それに対し、Au 原子が 2 個の組成では、 $x = 0$ のクラスターのみで CO 分子の吸着が確認された。Post-heating による O_2 脱離が確認されたのも Au 原子数が 2 個のもののみであったことから、クラスター中の Au 原子数が反応性の違いに影響していることがわかった。

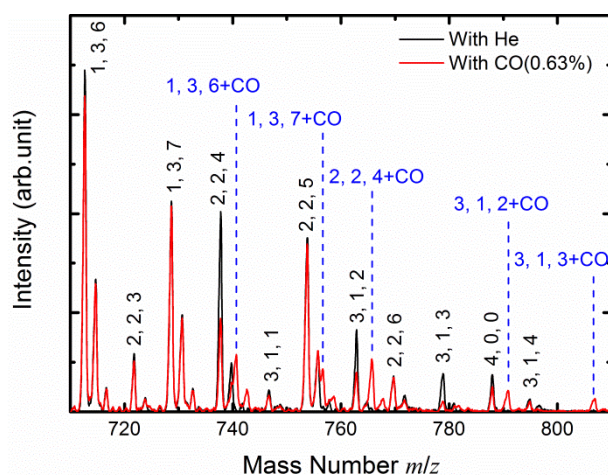


図 5 CO 反応・Post-heating 後の質量スペクトル

【参考文献】

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