

1P074

ロジウムが付着したセリアクラスターの生成およびその反応性

(東京大学大学院 総合文化研究科) 重田 大輔, 工藤 沙紀, 宮島 謙, 真船 文隆

The Generation of Rhodium and Ceria Clusters

(The University of Tokyo, Graduate School of Arts and Sciences) Daisuke Shigeta, Saki Kudo, Ken Miyajima, and Fumitaka Mafuné

【序】ロジウム(Rh)は自動車の三元触媒の活性物質に用いられており、担体のセリア(酸化セリウム; Ce_nO_{2n})も助触媒として反応を促進させている。Rhは高価で資源の量も限られているため、代替触媒の開発が望まれている。その設計にあたっては反応性の基礎的な知見が必須である。気相中のクラスターの反応性を調べることによって、触媒の反応性を予想するのに有用な情報が得られると期待できる。実際にRhクラスター[1]や Ce_nO_{2n} クラスター[2, 3]に関する報告があるため、Rhと Ce_nO_{2n} を組み合わせた $Rh_kCe_nO_{2n+x}^+$ クラスターを生成し、その反応性を調べようと考えた。我々の研究室では既に金-チタニア($Au_kTi_nO_{2n}$)の複合クラスターに関する研究[4]を行っており、その手法を参考に実験を行った。また、生成した $Rh_kCe_nO_{2n+x}^+$ クラスターの加熱による影響について調べ、さらにCOガスに対する反応性に関する実験を行った。

【実験】レーザー蒸着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。Nd³⁺:YAGレーザーの第2高調波(532 nm, 10 Hz, 10 mJ/pulse)を、真空チャンバー内のCe棒およびRh箔に集光させることにより、CeおよびRhを蒸発し、この蒸気にO₂を20 Torrドープした9気圧のHeキャリアガスをパルスバルブから吹き付けて冷却し、 $Rh_kCe_nO_{2n+x}^+$ クラスターを合成した。引き続き、生成部から15 mm下流に取り付けた別のバルブからHeガス780 Torrまたはそれで希釈した反応ガスを混合することによってクラスターと反応させた。温度可変の延長管(12 cm)を通過させた後、真空チャンバー中に放出させた。スキマーを通してクラスタービームとした後、質量分析した。これによって得られた質量スペクトルから、反応ガスとの反応によるクラスターの強度変化および反応生成物の種類と生成量を調べた。

【結果と考察】

(1) $Rh_kCe_nO_{2n+x}^+$ クラスターの生成分布およびその温度依存性

Rhが0, 1, 2個付加したクラスターがよく生成する条件で得られた質量スペクトルをFig.1に示す。室温で実験を行ったところ、セリアのみの $Ce_nO_{2n+x}^+$ クラスターに関しては、化学量論的な組成を中心とした $n=2\sim 8$, $x=-1\sim 3$ のクラスターの生成が確認できた。Rhが付着した $Rh_kCe_nO_{2n+x}^+$ クラスターについて、 k

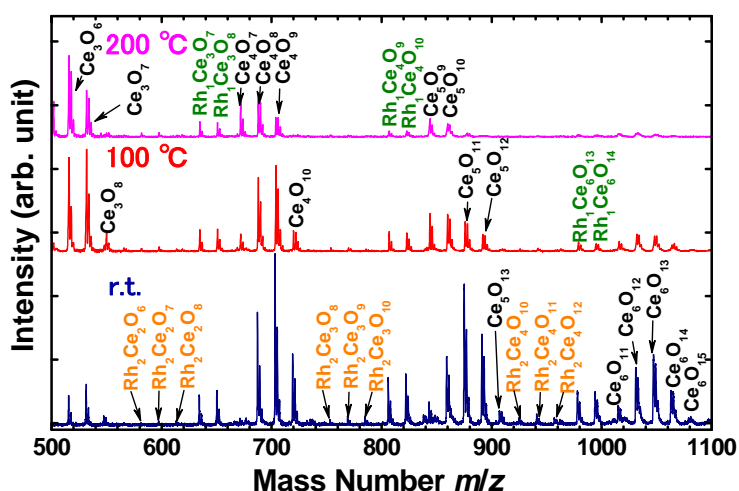
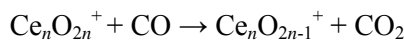


Fig.1 延長管の温度を、室温, 100 °C, 200 °Cとした場合の $Rh_kCe_nO_{2n+x}^+$ クラスターの質量スペクトル

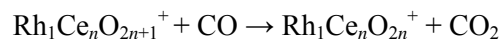
= 1 のクラスターに関しては $x=1, 2$ のもの、 $k=2$ のクラスターに関しては $x=2, 3, 4$ のものが主に観測された。さらに、クラスター生成後に 100, 200°C に加熱を行って同様の実験を行ったところ、 $k=0$ のクラスターに関しては、 $x=2, 3$ の強度が減少し、 $x=-1, 0, 1$ のクラスターが主に観測された。一方、 $k=1, 2$ のクラスターに関しては、加熱前後でグループ内での x に対する強度分布の形状に大きな変化は見られなかった。以上のことから、Rh が 1, 2 個付着することによって酸素の原子数はセリアのみに比べて 1~3 個増加し、それらは 200 °C に加熱しても、セリアのときと異なり、酸素が脱離しないことがわかった。

(2) $Rh_kCe_nO_{2n+x}^+$ クラスターと CO ガスとの反応性

He ガスのみ、または CO 50 Torr に He を加え、全圧 780 Torr とした反応ガスとクラスターの反応により生成する反応物の質量スペクトルを Fig.2 に示す。CO ガス導入前後で比較すると、 $k=0$ のクラスターに関しては図中の緑色矢印が示すように $Ce_nO_{2n}^+$ の強度が減少し、 $Ce_nO_{2n-1}^+$ の強度が増加した。このことから、



の反応が起こり、CO がセリアによって CO_2 へと酸化されていると推測できる。したがって、 $x=0$ の酸化能力が他のセリアクラスターと比較して高いことがわかる。 $Ce_5O_{11}^+$ 、 $Ce_5O_{12}^+$ などは反応性が低くあまり減少しなかったが、CO が吸着したものが生成した。さらに、 $k=1$ のクラスターに関しては、CO 導入後ではそれらの強度が減少し、CO が 1 つ吸着したもののピークが出現していた。特に、 $Rh_1Ce_5O_{11}^+$ のような $Rh_1Ce_nO_{2n+1}^+$ において、他のクラスターと比較して CO 吸着が顕著なことが確認できた。さらに、 $Rh_1Ce_nO_{2n+1}^+$ の強度減少に伴い、 $Rh_1Ce_nO_{2n}^+$ の強度が増加していたため、CO 吸着に加えて、Fig.2 中の紫色矢印が示すような、



の CO 酸化反応も起こっていることが推測できる。 $Rh_1Ce_5O_{12}^+$ については $Ce_5O_{11}^+$ 、 $Ce_5O_{12}^+$ と同様、反応性が低いことがわかった。また、 $k=2$ のクラスターに関しては、CO 導入後ではそれらの強度は大きく減少し、CO の吸着が見られたが、CO 酸化反応は確認できなかった。以上のことから、 $Ce_nO_{2n}^+$ 、 $Rh_1Ce_nO_{2n+1}^+$ のクラスターが CO に対する酸化能力が高く、これらの組成比をもつクラスターが触媒としての機能が高いことが期待される。

【参考文献】

- [1] A. Yamada, K. Miyajima, and F. Mafuné, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 4188-4195 (2012)
 [2] X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, W. Xue, Z.-C. Wang, S.-G. He, and X.-L. Ding, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 3984-3997 (2010)
 [3] X.-N. Wu, X.-L. Ding, S.-M. Bai, B. Xu, S.-G. He, and Q. Shi, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 13329-13337 (2011)
 [4] H. Himeno, K. Miyajima, T. Yasuie, and F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 11479-11485 (2011)

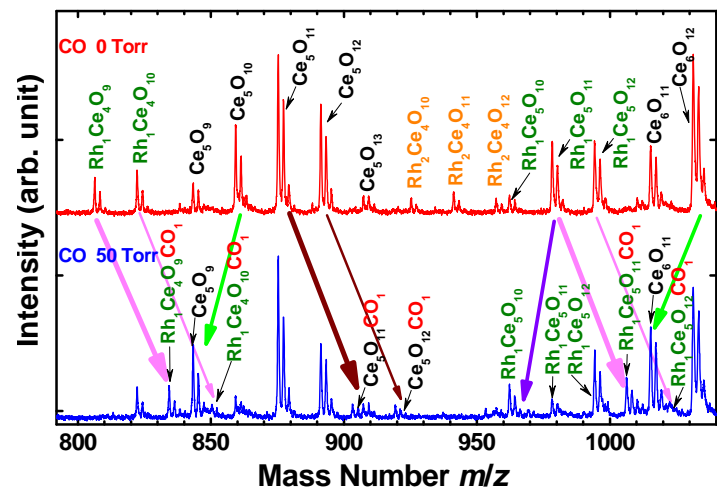


Fig.2 反応ガスを CO: 0 Torr (He のみ), CO: 50 Torr とした場合の質量スペクトル

緑色矢印: $Rh_1Ce_nO_{2n+1}^+$ 減少, $Rh_1Ce_nO_{2n}^+$ 増加

紫色矢印: $Ce_nO_{2n}^+$ 減少, $Ce_nO_{2n-1}^+$ 増加

茶色矢印: $Ce_nO_{2n+x}^+$ への CO 吸着

ピンク色矢印: $Rh_1Ce_nO_{2n+x}^+$ CO 吸着