

Reaction of neutral platinum clusters with N_2O in the gas phase
(the University of Tokyo) Hirotaka Yamamoto, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

【序】 白金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が、資源枯渇・資源偏在のリスクがあるため白金代替触媒に関する研究が盛んに行われている。この白金の高い触媒活性を議論するために、中性白金クラスターの反応速度定数は基礎情報として重要である。とりわけ Pt-O 結合の形成にかかわる反応は酸化触媒の機構を議論する上で特に重要である。しかしこれまでの白金クラスターの反応性の研究はクラスターイオンを対象としており[1-4]、中性クラスターに関しては報告がない。本研究では白金クラスター Pt_n ($n = 4\sim 12$) に N_2O を反応させ、質量スペクトル上での強度変化から反応速度定数 k を求めた。

【実験方法】 高真空中でステンレス製のクラスター生成ブロックにセットした白金棒を、 Nd^{3+} :YAG レーザーからレーザーパルス (532 nm, ~ 10 mJ/pulse) を集光して蒸発させ、これをパルスバルブからのヘリウムガス(背圧 11 気圧)で冷却することで Pt_n クラスターを生成した。続いて、生成部から 15 mm 下流においてヘリウムで希釈した N_2O ガスまたは参照用のヘリウムを別のパルスバルブから混ぜてクラスターと反応させた。クラスターは生成部から真空中へ放出されスキマーを通して差動排気された隣のチャンバーにクラスタービームとして入った。イオン種を電場で分離したのち、残った中性クラスターに対して F_2 レーザー (157 nm, 200 μ J/pulse) を照射して光イオン化し、これをリフレクトロン型質量分析計で検出し質量スペクトルを得た。質量スペクトルのピーク面積強度の N_2O 濃度に対する変化から各組成のクラスターの反応速度を見積もった。また、 V^+ 原子と He ガスで希釈した CO との反応速度を同様の方法で測定し、文献値を基準として用いて中性白金クラスターの速度定数を推定した[5]。

【結果および考察】 Fig. 1 に中性白金クラスターの光イオン化質量スペクトルを示した。 Pt_n クラスターのイオン化エネルギーは $n = 6, 7, 8$ の場合、7.08, 7.16, 7.45 eV であると計算されており、今回観測した Pt クラスターは F_2 レーザー (7.9 eV) で 1 光子光イオン化が可能である。

Pt_n クラスターにクラスターを N_2O と反応させると、 Pt_n クラスターが減少し N_2O 由来の O 原子が付着した Pt_nO_m が現れる。この酸素原子の付着は $n = 6$ の場合 1 個まで、それ以外の Pt_n クラスター ($n = 7\sim 12$) は 2-3 個まででほぼ飽和することが分かっている。今回は酸素原子が 1 個付着する程度の N_2O 濃度で実験を行った。

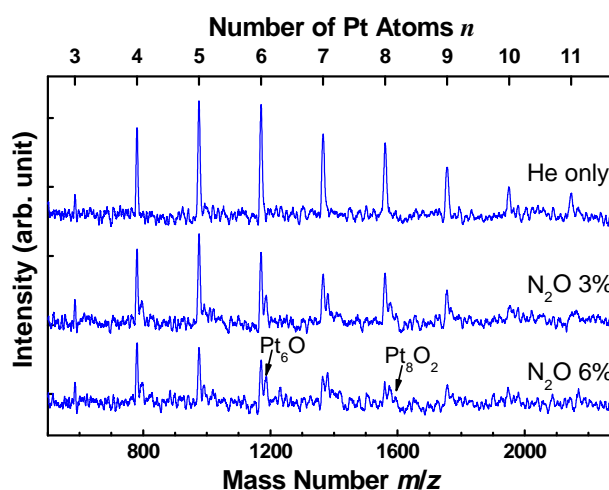
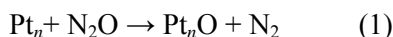


Fig. 1 N_2O との反応による Pt_nO_m クラスターの光イオン化質量スペクトル
3% N_2O は 25 torr の N_2O を He で全圧 780 torr まで希釈して調製

Fig. 2 に 4, 7, 11 量体の規格化強度の N₂O ガス濃度依存性を示した. N₂O ガスの濃度に対して



の擬一次反応を仮定して実験値にフィッティングすることによって反応速度定数を求めた. さらに相対値から絶対速度定数に換算する際, 同じ装置で



の反応性実験を行い, V⁺の減少度から求めた相対反応速度定数の値と, V⁺+CO の反応速度定数 (7±2)×10⁻¹⁴ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ を基準として用いた.

Fig. 3 に得られた反応速度定数の値をイオンの文献値とともに示した. Pt₆-Pt₁₀ にかけて反応速度定数はクラスターサイズに依存せず~10⁻¹⁴ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ にありほぼ一定で±10%の幅に収まった. Pt₅, Pt₄ についてはそれらに比べて 60%, 20%の低い値, Pt₁₁, Pt₁₂ は 20%高めの値であった.

Rh_n クラスターと N₂O との反応では反応速度定数は~10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹であったことから, Pt_n は Rh_n に比べて N₂O による酸素原子付着反応が 1 桁遅いことがわかった[6]. また Rh_n クラスターでは 3 個以上の O 原子の逐次的な付着は 1, 2 個目に比べて促進される傾向があったが, Pt ではその傾向は見られなかった. さらに Rh_nO₃₋₆ では CO との反応速度定数が~10⁻¹⁰ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ と Rh_nO₀₋₂ に比べて 2~3 桁高いことが分かっており, これは 2 個目までの O は Rh と強く結合しているために活性が低いためと考えられている. したがって今回の Pt_nO₁₋₂ についても O は Pt に強く結合し, CO 酸化反応にはあまり活性がないことが予想される.

Pt_n[±]イオンの場合に比べて反応性の極端なサイズによる変動は見られなかったが, 全般的には正イオンの反応速度定数のサイズ依存性と似ていることが分かった. また反応速度定数のオーダーが約 4 ケタ小さいことから, 電荷の有無が N₂O などの極性を有する気体分子との反応に大きな影響を及ぼすことが分かる.

【参考文献】

- [1] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 4999-5006.
- [2] I. Balteanu, O. P. Balaj, M. K. Beyer, V. E. Bondybey, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, 2910-2913.
- [3] O. P. Balaj, I. Balteanu, T. T. J. Roßteuscher, M. K. Beyer, V. E. Bondybey, *Angew. Chem.*, **2004**, *43*, 6519-6522.
- [4] Y. Shi, K. M. Ervin, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 1757-1760.
- [5] J. Herman, J. D. Foutch, G. E. Davico, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 2461-2468.
- [6] A. Yamada, K. Miyajima, F. Mafuné, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 4188-4195.

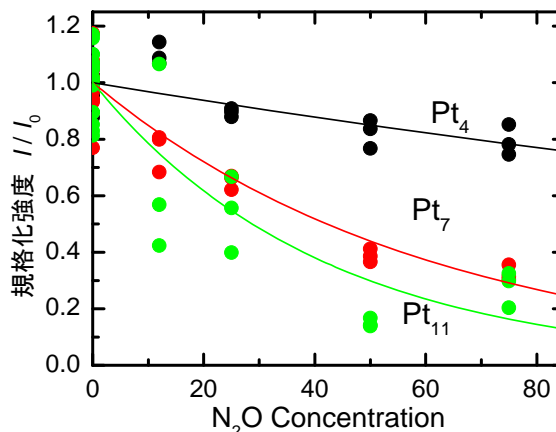


Fig. 2 Pt_n クラスターの N₂O との反応による減少度のサイズ依存性 N₂O は x torr を He ガスで全圧 780 torr に希釈して用いた

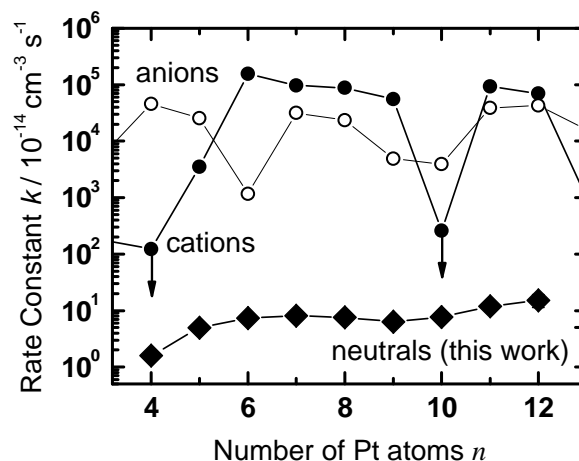


Fig. 3 Pt_n クラスターの反応速度定数のサイズ依存性 比較のため Bondybey らの Pt_n[±] クラスター結果も示した[2]