

## セリアが付着したロジウムクラスターの気相合成およびそのCO反応性

(東京大学大学院 総合文化研究科) ○重田 大輔, 宮島 謙, 真船 文隆

## Gas phase synthesis of ceria-attached rhodium clusters

(The University of Tokyo, Graduate School of Arts and Sciences)

○Daisuke Shigeta, 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, セリア(酸化セリウム;  $\text{CeO}_2$ )を担体として用いる場合は, これが助触媒として反応を促進させている. Rhは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おり, 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 [1] や  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}$  クラスタ [2] に関する報告があるため, Rh と Ceria を組み合わせた  $\text{Rh}_x\text{Ce}_y\text{O}_z^+$  クラスタを生成し, その反応性を調べた. 生成条件を変えることにより, Ceria に対して Rh が過剰な Rh-Rich クラスタ ( $x \gg y$ ) および, Rh に対して Ceria が過剰な Ceria-Rich クラスタ ( $y \gg x$ ) を生成し, 反応ガスに対する反応性に関する実験を行うとともに, 生成したクラスターの加熱による組成の変化について調べた.

【実験】真空チャンバー内のセリア棒および Rh 箔に,  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG レーザーの第 2 高調波(532 nm, 10 Hz, 10 mJ/pulse)を集光させることにより蒸発し, この蒸気に背圧 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,  $\text{Rh}_x\text{Ce}_y\text{O}_z^+$  クラスタを合成した. 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 またはそれにより希釈した反応ガスを混合し, クラスタの反応性を調べた. 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, リフレクトロンを装備した飛行時間型質量分析計により質量分析した. 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】

Rh-Rich クラスタ  $\text{Rh}_x\text{Ce}_y\text{O}_z^+$  ( $x = 5-20, y = 0, 1, 2$ ) の生成およびその反応性

キャリアガスに He を用い, Rh 側のレーザーパワーを強めることで, Rh クラスタに対して少量の Ceria が付着した Rh-Rich クラスタを生成した (Fig.1). Rh のみのクラスター ( $y = 0$ ) に関しては, 酸素が 0, 1 個付着した  $z = 0, 1$  のクラスターが得られ, Ce 原子を一個添加したクラスター ( $y = 1$ ) では  $z = 0, 1, 2$  のクラスターが得られた. これらのクラスターに対し  $\text{N}_2\text{O}$  ガスを導入すると,

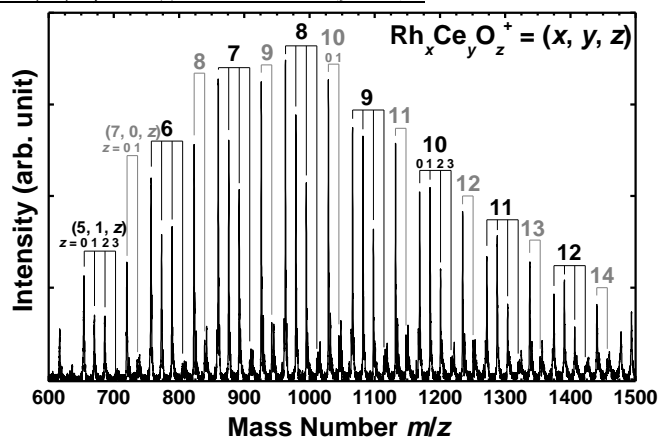
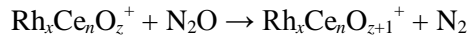
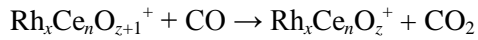


Fig.1 Rh-Rich クラスタの質量スペクトル



で表されるような  $\text{N}_2\text{O}$  の還元反応が起こり、酸素数の少ないクラスターの強度が減少し、より多く酸素を保持したクラスターのピークが現れた(**Fig.2(b)**). Rh のみの  $y=0$  のクラスターでは,  $(10, 0, 0)$ ,  $(10, 0, 1)$ ,  $(10, 0, 2)$  のクラスターが得られたが, Ceria を 1 個添加した  $y=1$  のクラスターでは,  $(9, 1, 0)$ ,  $(9, 1, 1)$ ,  $(9, 1, 2)$ , ...,  $(9, 1, 6)$  と, 含まれる酸素原子数の幅が広いクラスターが得られた. このことから, Ceria が付着した  $y=1$  の方が, ロジウムのみ  $y=0$  と比較して, 生成されるクラスターの最大酸素原子数が増えることがわかった. また, この  $\text{N}_2\text{O}$  導入後のクラスターに対し, 少量の CO ガスを導入すると,



で表されるような CO 酸化反応が起こり,

高度に酸化された側の  $(10, 0, 2)$ ,  $(9, 1, 3)$ ,  $(9, 1, 4)$ ,  $(9, 1, 5)$ ,  $(9, 1, 6)$  といったクラスターが減少し, かわって酸素数の少ない  $(10, 0, 1)$ ,  $(9, 1, 0)$ ,  $(9, 1, 1)$ ,  $(9, 1, 2)$  のようなクラスターの強度が増加した(**Fig.2(c)**). **Fig.2(a)** と **(c)** がよく似た強度パターンになっていることから,  $\text{N}_2\text{O}$  ガスに加えて CO ガスを反応させることで,  $\text{N}_2\text{O}$  ガス導入前の **Fig.2(a)** の状態に戻っているといえる.

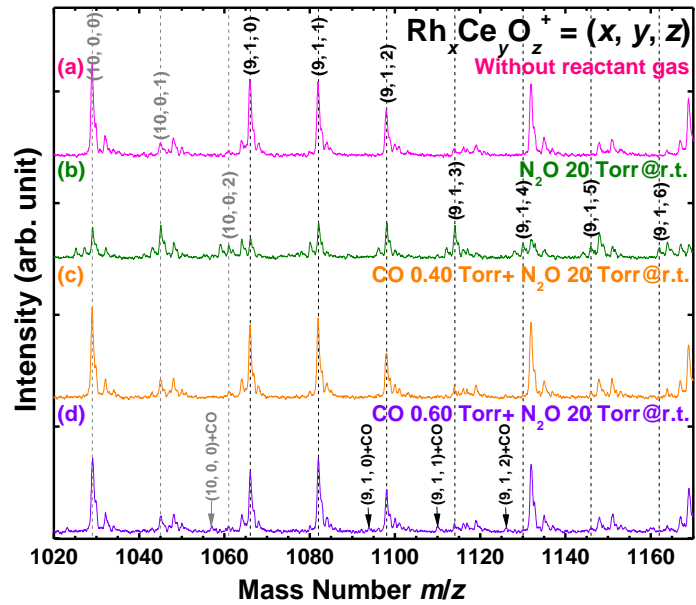
すなわち, **Fig.3** に示したような触媒サイクルが起こっていることが推測される. 前述したとおり, Rh のみのクラスターと比較して, Ceria を添加したクラスターの方が出し入れすることができる酸素原子数が多いことから, Rh のみの場合と比べて Rh と Ceria を組み合わせ

た場合の方が酸化反応の効率が上がることが予想される. さらに導入する CO 濃度を濃くした場合, CO 酸化反応に加えて CO 吸着反応も観測された(**Fig.3(d)**). これらの結果より, CO 濃度が薄い場合は CO 酸化反応が優先して起こるが, 濃い場合は CO 吸着反応も起こることがわかる.

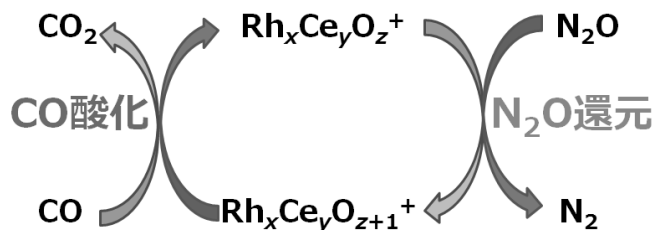
発表では, 以上の内容に加え, 反応後のクラスターを加熱した際の質量スペクトル変化から, それぞれのクラスターと酸素および CO の結合の強さを議論するとともに, Rh に対して Ceria が過剰な Ceria-Rich クラスターの結果を紹介する.

### 【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)



**Fig.2** 反応ガス導入前後の質量スペクトル  
 (a): 反応ガスなし (b):  $\text{N}_2\text{O}$  2.5% 導入 (c):  $\text{N}_2\text{O}$  2.5% & CO 0.05% 導入 (d):  $\text{N}_2\text{O}$  2.5% & CO 0.08% 導入



**Fig.3** 予想される触媒サイクル