

金が付着したセリアクラスターの安定性と反応性

(東大院・総合) ○永田 利明, 工藤 沙紀, 宮島 謙, 真船 文隆

Stability and reactivity of Au attached ceria clusters in the gas phase

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

【序】セリウム酸化物のセリア(CeO_2)は酸素を保持・放出する性質から酸化還元触媒として用いられ、中でも自動車の排ガス浄化触媒(三元触媒)において重要な物質である。また、担持触媒の担体としても広く用いられ、金ナノ粒子を担持した触媒については盛んに研究開発が行われている。一方、触媒研究の有用なアプローチとして、気相クラスターにおける化学反応を触媒反応のモデルと考えることができる。気相中のセリアクラスターは実験・理論の両面から報告があり、いくつかの組成で構造や反応性などが調べられている[1,2]。本研究では、担持触媒のモデルとして、金が付着したセリアクラスターに着目し、その安定性と反応性を評価した。その結果、金-セリアクラスターでは、セリアクラスターとは異なる傾向が見られた。

【実験】レーザー蒸発法および飛行時間型質量分析計(TOF-MS)により実験・測定を行った(図 1)。真空中で CeO_2 および Au のロッドをそれぞれ Nd:YAG レーザーの第二高調波(532 nm, ~ 10 mJ/pulse)で独立に蒸発させ、パルスバルブから 0.05~0.5%の O_2 を含む 1.1 MPa の He ガス(キャリアガス)を導入して冷却し、金-セリアクラスターを生成させた。生成したクラスターは下流の反応セルにて CO ガス($\sim 10^{16}$ 分子/ cm^3)と反応させ、温度制御した延長管(室温 ~ 873 K)を経た後に真空中に放出し、質量分析を行った。加熱による質量スペクトル変化からクラスターの安定性を評価し、 CO 分子との反応および反応後クラスターの加熱による変化から反応性を評価した。

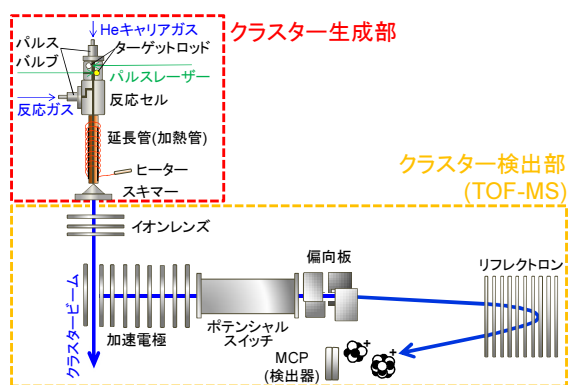


図 1. 実験装置概形.

【結果と考察】

【結果と考察】

(a) 金-セリアクラスターの安定性

金-セリアクラスターの生成量分布を図 2a に示す。生成したクラスターは $\text{Ce}:\text{O} = 1:2$ 付近の組成が中心で、これは Ce^{4+} , Au^0 という価数に対応していると考えられる。化学量論的組成からの O 原子数のずれを x とすると、 $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ クラスターのうち $-1 \leq x \leq 2$ のクラスターが見られた。生成後のクラスターを 823 K まで加熱すると、O 原子数の減少が見られ、比較的弱い結合が解離したと思われる(図 2b)。加熱により、Au を含まないクラスター($m = 0$)は $x = -1, 0$ の組成へ、Au を含むクラスター($m \geq 1$)は $x = 0, 1$ の組成へと収束した。このことから、Au の有無によって安定な組成が異なり、Au 原子の存在が化学量論より多い O 原子を含むクラスター($x = 1$)を安定化していると考えられる。

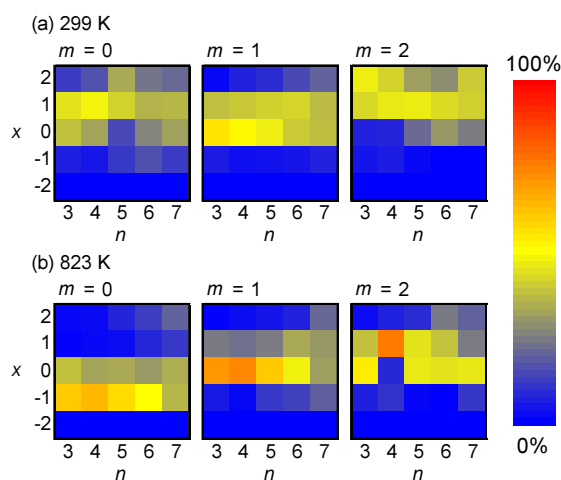
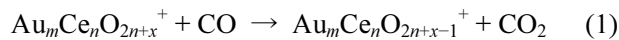


図 2. $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ の生成量分布。各縦列ごとに合計値で規格化した。

(a) 室温, (b) 延長管で 823 K に加熱後.

(b) 金-セリアクラスターとCOとの反応性

$\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ とCOとの反応は、 $m = 0$ のクラスターではCO酸化反応(1)が、 $m \geq 1$ ではCO吸着反応(2)が支配的であると実験から示唆された。



反応させるCOの濃度に対する反応前後の質量スペクトルのシグナル強度変化から、擬一次反応を仮定して反応速度定数を評価した。図3に示したように、 $n = 2, 3$ ではAu原子を含むクラスター($m \geq 1$)は単純なセリアクラスター($m = 0$)より2桁程度高い速度定数を示し、AuによってCOとの反応性が向上していることが分かる。一方で、 $n = 4$ では $m = 0$ と $m = 1$ の間の差が小さく、 $m = 2$ で大きな速度定数の増加を示した。 $n = 5$ ではAu原子の付着による速度定数の増加は少なくとも $m \leq 2$ では見られなかった。このように、COとの反応性におけるAu付着の効果にはサイズ依存性があることが示された。サイズ依存性について更に明らかにするために、より大きなクラスターの速度定数を評価していく予定である。

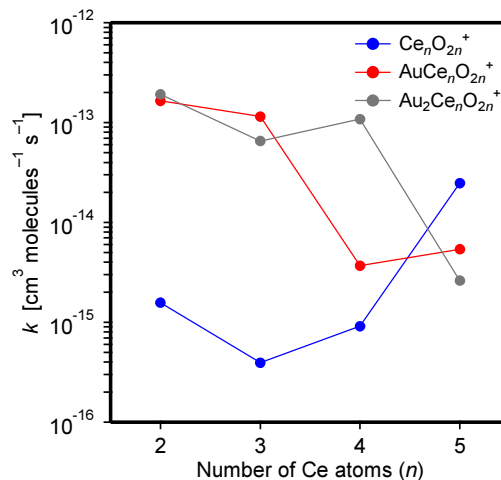


図3. $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$ とCOの反応速度定数.

(c) Post heating 法による吸着分子の脱離過程

室温でCOと反応した後のクラスターを延長管内で873 Kまで徐々に加熱することで、吸着したCO分子の脱離過程を調べた(post heating 法)。図4には、 $\text{AuCe}_2\text{O}_4^+$ と $\text{AuCe}_3\text{O}_6^+$ についてCOが吸着した後の加熱によるシグナル強度の変化を示した。加熱によりCO吸着体が減少していく一方、CO吸着のないクラスターが増加しており、吸着したCOが脱離していると考えられる。



CO吸着を示した金-セリアクラスターの多くで同様の挙動が見られた。強度変化の温度依存性から、CO脱離の活性化エネルギーを見積もったところ、0.15~0.3 eV程度となった。このことから、吸着したCOは化学結合よりも弱い結合で束縛されており、物理吸着に近い結合様式をとっていると考えられる。今後は組成による温度依存性の違いをより詳細に検討する予定である。

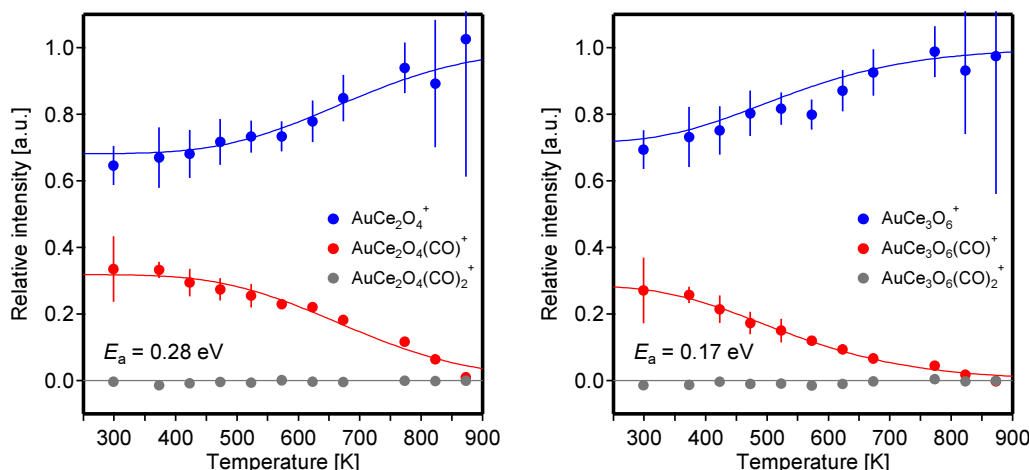


図4. 反応後の加熱(post heating)によるCO分子の脱離過程.

【参考文献】

- [1] X.-N. Wu, et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 3984 (2010).
- [2] S. Hirabayashi, M. Ichihashi, *Chem. Phys. Lett.* **564**, 16 (2013).