

昇温脱離法によるロジウム酸化物クラスターの酸素結合様式の解明

(東京大院・総合文化)○竹之内 政人, 宮島 謙, 真船 文隆

Elucidation of oxygen binding form of rhodium oxide clusters by thermal desorption spectroscopy

(Univ. Tokyo) ○Masato Takenouchi, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

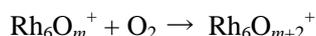
【序】ロジウムは NO や CO 等の有毒なガスを無害なガスへ変換する触媒として知られており、三元触媒として自動車等で使われている。NO の還元反応や CO 酸化反応を調べる上で、ロジウム上に酸素原子がどのように結合しているかを知ることは重要である。バルクではロジウム酸化物には RhO_2 および Rh_2O_3 という組成が知られている[1]。また、クラスターについては Harding らが、DFT を用いて Rh_6O_m^+ ($m=0-4$) クラスターの構造を調べている[2]。しかし、ロジウム酸化物クラスターの酸素の結合状態はまだよくわかっていない。本研究では、気相中でロジウム酸化物のカチオンクラスターを生成し、導入する酸素の濃度を変えることで酸素吸着過程を調べた。さらに昇温脱離法を用いて、ロジウム酸化物クラスターに対する酸素の結合エネルギーを算出した。

【実験方法】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(Time of Flight Mass Spectrometer : TOF-MS)を用いた。Nd³⁺:YAG レーザーの第二高調波(532 nm, 10 Hz, 10 mJ/pulse)を真空チャンバー内の Rh 金属棒に集光し、O₂をドーピングした 8 気圧の He キャリアガスを吹き付けて冷却し、 Rh_nO_m^+ クラスターを生成した。これらのクラスターを、温度可変な延長管を通した後、高真空槽内へ放出し質量分析した。延長管の温度を変化させ、加熱前と加熱後の質量スペクトルの変化を観測することで、 Rh_nO_m^+ クラスターからの酸素の昇温脱離過程を調べた。

【結果・考察】

ロジウム酸化物クラスターの酸素吸着過程

O₂を0%から1%含むキャリアガスを用いて、 Rh_nO_m^+ ($n=4-10$) クラスターを生成した。 Rh_6O_m^+ の酸素濃度に対するクラスター生成量を図1に示す。酸素濃度が増加すると、酸素分子が逐次的に吸着する



1%のO₂を導入したとき、 $m=11$ までの Rh_6O_m^+ クラスターが観測された。図1の結果より、各段階での酸素吸着反応について擬一次反応を仮定して反応速度 k_m を求めた(図2)。絶対値は Radi らが行った Nb_n⁺ クラスターの酸素吸着反応の反応速度定数を基準に算出した[3]。図2より、 $k_{0.4}$ が高い値を取ることから、 $m=6$ までは非常に速く酸素が吸着することが分かる。これに対して、 k_5 以降は $k_{0.4}$ と比較して酸素吸着が遅い。これから、 $n:m=1:1$ を境に、酸素吸着

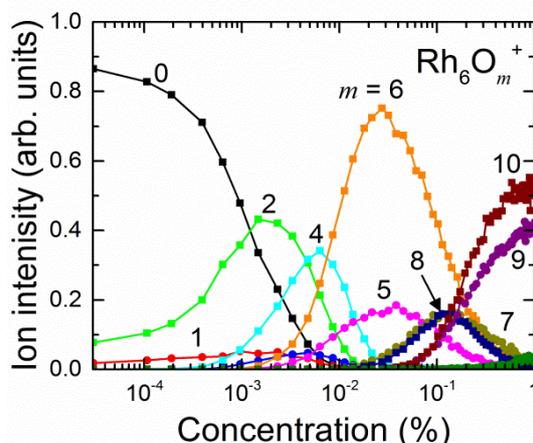


図1 Rh_6O_m^+ クラスターの強度変化
横軸は He キャリアガスにドーピングした O₂ の割合

形態に大きな変化があることが示唆される。

ロジウム酸化物クラスターの酸素吸着エネルギー

図3に、昇温脱離法によって得られた Rh_6O_m^+ の各組成に対する温度変化を示す。室温では $m=9-11$ のクラスターが生成し、加熱を行うことで酸素の逐次的な脱離が発生した。



600–700 K では $n:m=2:3$ 付近の $m=8, 9$ 、900–1000 K では $n:m=1:1$ 付近の $m=5-7$ が多く存在した。図3の曲線についてアレニウス式でフィッティングを行うことで酸素の脱離エネルギーを求めた(図4)。図4より、 $n:m=2:3$ より酸素吸着数が多い $m=10, 11$ では脱離エネルギーが 0.5eV 以下となり、非常に弱く結合していることが分かった。また $n:m=2:3$ 付近の酸素吸着数である $m=7-9$ のクラスターでは、脱離エネルギーが 1.0~1.5eV と比較的強く吸着した。 $n:m=2:3$ よりも酸素吸着数が少ない $m \leq 6$ のクラスターでは 1000 K までの加熱で酸素が脱離しなかった。一方、 Rh_8O_m^+ クラスターでは、 $n:m=1:1$ 付近である Rh_8O_8^+ クラスターからの酸素脱離が観測され、脱離エネルギーは約 2.5eV であり、非常に強く結合していることが解明された。

これらの結果より、ロジウム酸化物クラスターの酸素結合様式は、組成により三領域に分類できる。

- ① $n:m=1:1$ までの酸素吸着数が少ないクラスター：酸素吸着反応が迅速に進行し、酸素は非常に強く吸着している。
- ② $n:m=2:3$ 付近のクラスター：酸素吸着反応が遅く、酸素は比較的強く吸着する。
- ③ $n:m=2:3$ 以上の酸素吸着数のクラスター：酸素吸着反応が遅く、酸素は非常に弱く吸着する

【参考文献】

- [1] Muller O.; Roy R., *J. Less-Common Met.* **1968**, *16*, 129–146.
- [2] Harding, D. J.; Davies, R. D. L.; Mackenzie, S. R., *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 5438 124304.
- [3] Radi, P. P.; von Helden, G.; Hsu, M. T.; Kemper, P. R.; Bowers, M. T., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1991**, *109*, 49–73.

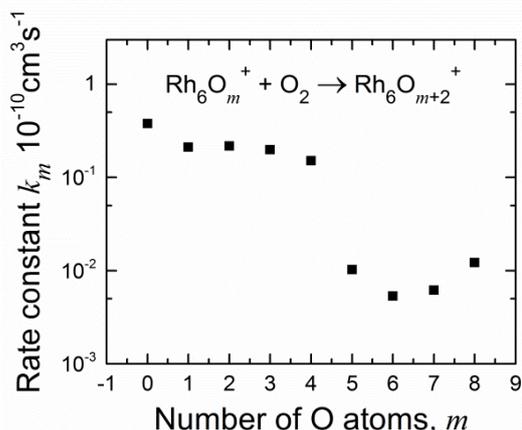


図2 Rh_6O_m^+ クラスターの酸素吸着反応の反応速度定数

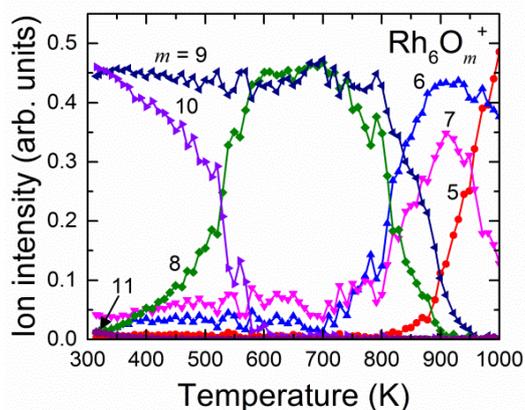


図3 Rh_6O_m^+ クラスターの組成別の温度による強度変化 O_2 を 1% ドープした

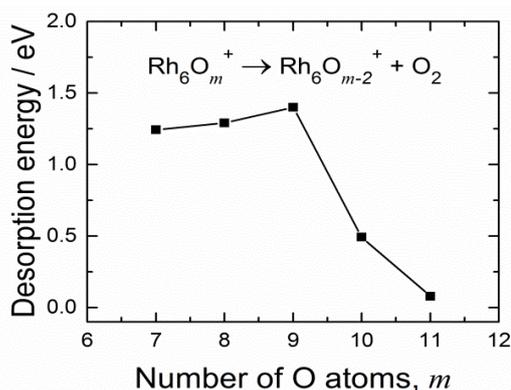


図4 Rh_6O_m^+ クラスターの酸素脱離エネルギー