

二元素金属クラスターの酸素付着特性

— ロジウムバナジウム合金クラスターの酸素付着及び脱離 —

(東大院・総合) ○黒川 穂高, 宮島 謙, 真船 文隆

Reaction of Metal Alloy Clusters with Oxygen

(The University of Tokyo) ○Hodaka Kurokawa, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

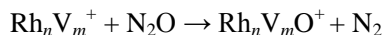
【序】ロジウムはその触媒活性の高さから自動車の三元触媒の1つとして広く活用されているが、その希少性から他元素と比較し高価であり、安価かつ入手が容易な代替触媒の開発が望まれている。複数の元素を組み合わせた他元素は代替触媒の候補の1つとして期待されているが、これらの反応性についての知見は未だ少ない。そこで、本研究ではロジウムに異種元素を付加したロジウム合金クラスターを生成し、酸素付着反応と、ロジウム合金酸化物クラスターの加熱による酸素の脱離を調べることで、合金化によるロジウムクラスターの性質の変化を評価した。

【実験】真空チャンバー内のRh金属ロッドとV金属ロッドにレーザーを照射し金属原子を蒸発させたところに、7気圧のHeキャリアガスを吹き付け冷却し、 $Rh_nV_m^+$ クラスターを生成した。次に反応ガスセル内で N_2O と反応させた後、高真空槽内へ放出し飛行時間型質量分析器によって質量分析した。反応ガスセル内の N_2O 濃度をマスフローコントローラにより連続的に変化させながら各組成の強度変化を解析することで相対的な反応速度を求めた。各金属ロッドに照射するレーザーの強度を変化させることで、合金クラスターの組成範囲を変化させ上記の測定を繰り返した。また、合金生成時に7気圧のHeガス中に酸素を0.1%導入することで、 $Rh_nV_mO_l^+$ クラスターを生成し、昇温脱離法によって合金酸化物クラスターの酸素の脱離を観測した。

【結果及び考察】

(I) $Rh_nV_m^+$ クラスターと N_2O ガスとの反応性

$Rh_nV_m^+$ クラスターと N_2O ガスを反応させることにより以下の反応が進行した。そこで、RhをVで置換したことによる相対的な反応速度の変化を見積もった(図1)。



Rh_n^+ のみでは先行研究[1]と同様 $n = 4, 5, 6$ のクラスターは N_2O に対して低い反応性を示し、 $n > 9$ のクラスターは相対的に高い反応性を示した。次にVを導入すると、図1にあるように、比較的小さな $n = 5, 6$ のクラスターでは反応速度の大きな上昇が確認されたが、一方で n が大きくなるにつれて反応速度の上昇幅は減少する傾向がみられた。これは、 V_n^+ の反応速度と Rh_n^+ の N_2O との反応速度の差異が、 Rh_n^+ が大きくなるにつれて小さくなるためだと考えられる。

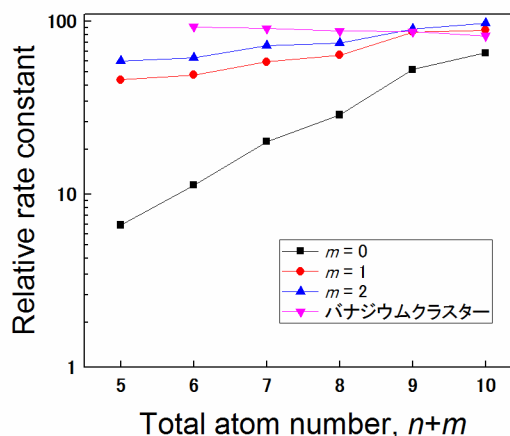


図1 $Rh_nV_m^+$ ($m = 0, 1, 2$)及び V_{n+m}^+ の N_2O との相対反応速度

(II) $\text{Rh}_n\text{V}_m\text{O}_l^+$ クラスターの熱的安定性

図2に Rh_8O_l^+ 、 $\text{Rh}_6\text{V}_2\text{O}_l^+$ 、 $\text{Rh}_5\text{V}_3\text{O}_l^+$ クラスターの酸素の昇温脱離過程を示した。実験から、RhをVによって置換した Rh_nV_m^+ クラスターは通常の Rh_n^+ クラスターに比べ酸素をより多く取り込むことがわかった。RhをV原子0~3個の範囲で置換した場合、300 K付近では平均酸素原子付着数 \bar{O} が4~6増加し、1000 K付近ではV原子を1つ増やすにつれて、 \bar{O} はおおよそ2増加した。したがって、Vの置換により付着した酸素は、Vに弱く付着し昇温により脱離するものと、Vに強く吸着し今回の300 K~1000 Kでは脱離がみられないものがあると考えられる。ところで、 V_nO_m^+ クラスターは $(\text{VO}_2)_n(\text{V}_2\text{O}_5)_m(\text{O}_2)_l^+$ の組成をとり、 VO_2 、 V_2O_5 ユニットの酸素は多光子解離過程においても脱離しにくいことが報告されている[2]。一方1000 K付近では Rh_nO_m^+ は $n:m=1:1$ の組成をとることが当研究室の実験から判明している。したがって高温での付着数の増加はV原子の導入の結果として説明できる。また(I)より、室温付近においてVと酸素の反応性がRhに比べ相対的に高いこと、V酸化物がV原子が+4価、+5価をとるものが安定であることで、室温付近での \bar{O} の増加も説明できる。

また、生成した $\text{Rh}_n\text{V}_m\text{O}_l^+$ クラスターを加熱延長管中で加熱し、酸素脱離の温度依存性を測定したところ、(1)300~600 K、(2)600~850 K、(3)850 K~、及び(4)各温度帯にまたがったゆるやかな酸素脱離の4種類の酸素脱離がみられた(図2参照)。 Rh_8O_l^+ では、(2)(3)の脱離、 $\text{Rh}_6\text{V}_2\text{O}_l^+$ では(1)(2)(3)(4)の脱離、 $\text{Rh}_5\text{V}_3\text{O}_l^+$ では(2)(3)(4)の脱離がみられた。(2)(3)は Rh_5^+ 、 Rh_6^+ 、 Rh_7^+ でも同じ酸素濃度域で観察されたことから、Rh由来の酸素の脱離を示す可能性が高い。一方、(4)の脱離は他の $\text{Rh}_n\text{V}_m\text{O}_l^+$ においてもV置換により生じており、かつ付着酸素数が多い場合によくみられた。また、クラスター中のV数が増えると(4)は減った。したがって置換したVに対し弱く付着している酸素が加熱とともに徐々に脱離する過程を表していると推測される。

【参考文献】

- [1]Harding, D., Ford, M. S., Walsh, T. R., Mackenzie, S. R., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 2130–2136.
 [2]Molek, K. S., Jaeger, T. D., Duncan, M. A., *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 144313.

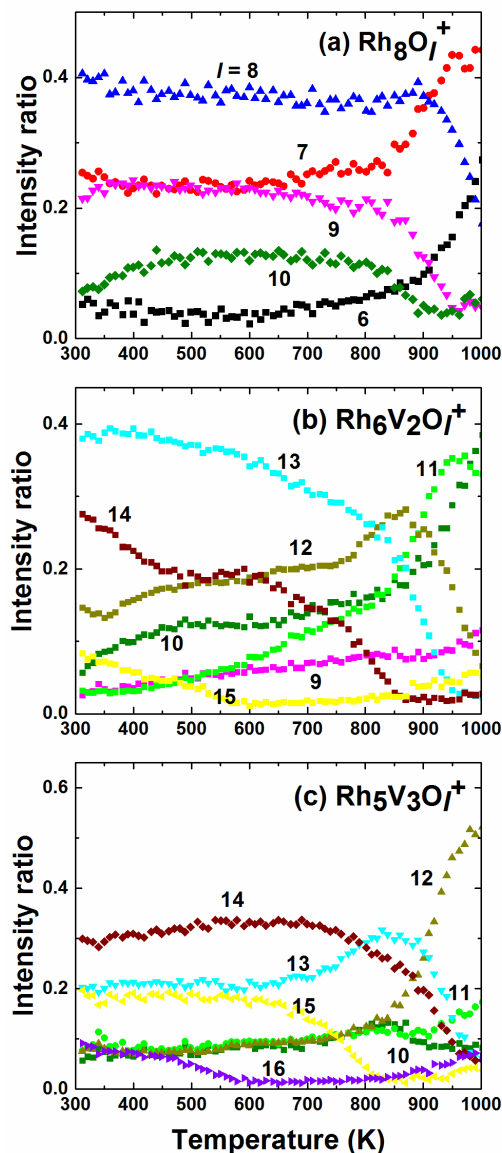


図2 $\text{Rh}_{8-m}\text{V}_m\text{O}_l^+$ クラスター ($m=0, 2, 3$) の各組成の強度の温度依存性