

Platinum oxide cluster ions studied by thermal desorption spectrometry

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

【序】 白金は触媒の活性物質として重要な役割を果たしていることから、白金の気相クラスターの反応性についても多くの研究がなされてきた。一連の研究の中で中性の Pt クラスター(4~12 量体)と N_2O の反応について、酸素原子が 3 個以上は付着しにくいこと、酸素原子付着の反応速度定数が $10^{-13} \sim 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ であることが分かっている[1,2]。一方、白金は酸素存在下で加熱すると PtO_2 が蒸気圧を持つため拡散することが知られており、触媒の分散度低下の要因の一つになっている[3]。本研究では白金と酸素の結合について情報を得るため、気相生成した白金酸化物クラスターに昇温脱離法(TPD)を適用し、加熱によるクラスター組成の変化を調べた。また白金酸化物のクラスターに対して、NO を反応させ、生成する組成範囲の違いを調べ、さらに昇温脱離法によって吸着様式の推定を試みた。

【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 Pt 金属棒に、 Nd^{3+} :YAG レーザーからレーザーパルス(532 nm, $\sim 8 \text{ mJ/pulse}$)を集光して蒸発させた。これにパルスバルブから酸素を添加したヘリウムキャリアガス(背圧 9 気圧)を噴射し $Pt_nO_m^+$ クラスターを生成した。続いて、マスフローコントローラーで濃度を制御した NO 添加ヘリウムガス(0.2 気圧)を、第二のパルスバルブから導入しクラスターと反応させた。さらにクラスターとヘリウムの混合物を室温から 1000 K まで制御できる加熱延長管に通し加熱することで、クラスター組成の変化を調べた。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。

【結果および考察】

白金酸化物クラスター組成の加熱による変化

Fig. 1a に 0.5% O_2 /He キャリアガス中のレーザー蒸発法により生成された白金酸化物正イオンクラスター $Pt_nO_m^+$ ($n = 2-4$) の質量スペクトルを示した。以下、クラスター組成を (Pt, O) = (n, m) と略記する。加熱延長管を加熱したところ、一部の酸素が多い組成のクラスターは相対的に強度の減少が見られた。組成別強度の温度による違いをみると、Fig. 1b に示したように室温では酸素原子数に幅があるが 1000 K 付近では (n, m) = (2, 2), (3, 3), (4, 4), (5-6, 5), (7, 6), すなわち $n:m = 1:1$ の組成に収斂することがわかる。例えば、室温で生成した $Pt_4O_{4.7}^+$ は $T_{\text{tube}} \geq 804 \text{ K}$ では $Pt_4O_4^+$ だけ残った。室温で 1:1 組成より多く付着していた酸素原子はクラスターと比較的弱く結合していると考えられる。

次に Fig. 2 に組成変化の過程をより詳細に見るための昇温脱離プロファイルを示す。(c) で(4, 5)が 700 K 付近で加熱により減少する

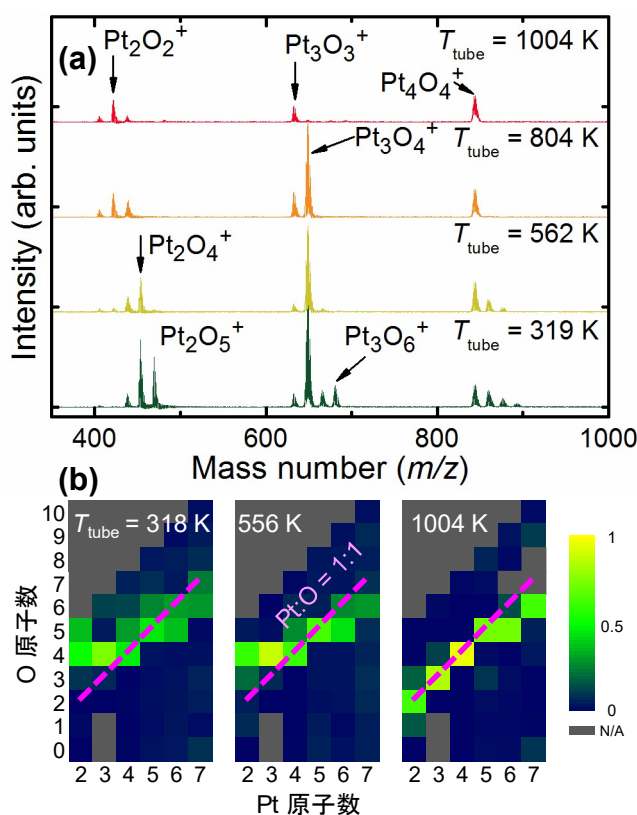
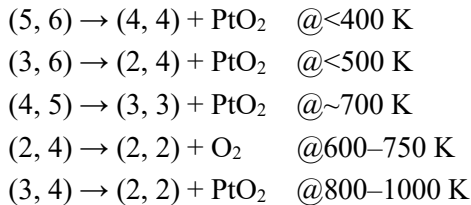


Fig. 1 (a) 白金酸化物クラスターの質量スペクトルの加熱に伴う組成変化 (b) クラスター組成分布 Pt 原子数ごとに正規化した強度を色で示した。斜めの破線は $n:m = 1:1$ を示す。

が、 O_2 が脱離するのであれば生成する(4, 3)は出現せず、同じ温度領域で Pt 原子数が一個小さい(3, 3)の増加分に含まれていると考えられる。また、800 K で(3, 4)が急激に減少するのに呼応して(2, 2)が急上昇している。(2, 2)の一部は 600–750 K で(2, 4)から酸素放出により生じている。こうした各組成の増減の解析から各温度帯で次の反応が見いだされた。

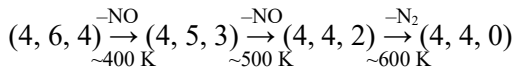


このように白金酸化物は O_2 0.5% 添加ヘリウムキャリアガス中で加熱すると 1:1 組成は残り、それより酸素原子が 2 個以上多いクラスターは室温付近で消滅し、また酸素原子が 1 個多いクラスターはおおむね $>700 \text{ K}$ で PtO_2 をを放出し、金属原子数が減った 1:1 組成のクラスターへ変化することがわかった。

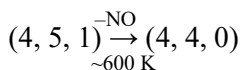
白金酸化物クラスターと NO ガスとの反応

白金酸化物クラスターと NO ガスの反応により $Pt_nO_mN_p^+$ クラスター (n, m, p) が生成された。白金が 4 原子の場合の結果を Fig. 3 に示した。分布は散らばっているが、酸素のみの組成に NO が逐次付着した組成よりも窒素が多い組成が多く観測されたことから、室温で NO が複数クラスターに反応すると、 O_2 が放出されることが示唆される。

次に NO との反応生成物を加熱したところ、主な組成においては NO の脱離ののち最終段階で N_2 が脱離することが分かった。



また、次の副反応も共存している。



Pt 原子数が 4–6 個では 700 K 付近までに NO 付着生成物が脱離し、N 原子が 2 つ以上残ったものはなくなり、(5, 5, 1), (4, 4, 1) や (3, 3, 1) といった N 原子が 1 つ残ったものは 1000 K まで壊れず残った。以上より、白金酸化物クラスター上に付着した NO は 600 K 程度の加熱でようやく脱離する程度の比較的大きなエネルギーで付着していること、少なくとも 1 つと 2 つめの窒素原子は分子状ではなく解離吸着していると推測できる。さらに酸化物の昇温脱離の結果と合わせると白金酸化物は PtO_2 の揮発が無視できる $<700 \text{ K}$ で NO ガスの N_2 への分解の触媒として使用できることが示された。

【参考文献】

- [1] 山本 博隆, 宮島 謙, 真船 文隆, 分子科学討論会 2012, 2D13.
 [2] H. Yamamoto, K. Miyajima, T. Yasuie, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 12175–12183.
 [3] L. Hannevold, O. Nilsen, A. Kjekshus, H. Fjellvag, *J. Cryst. Growth* **2005**, *279*, 206–212.

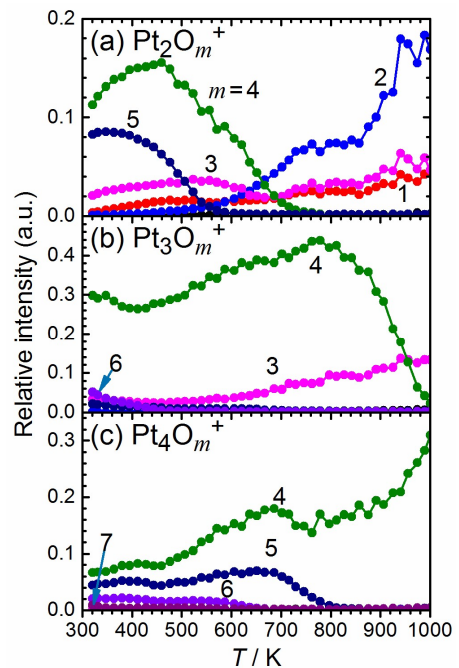


Fig. 2 Pt 原子数別の $Pt_nO_m^+$ クラスターの昇温脱離プロファイル

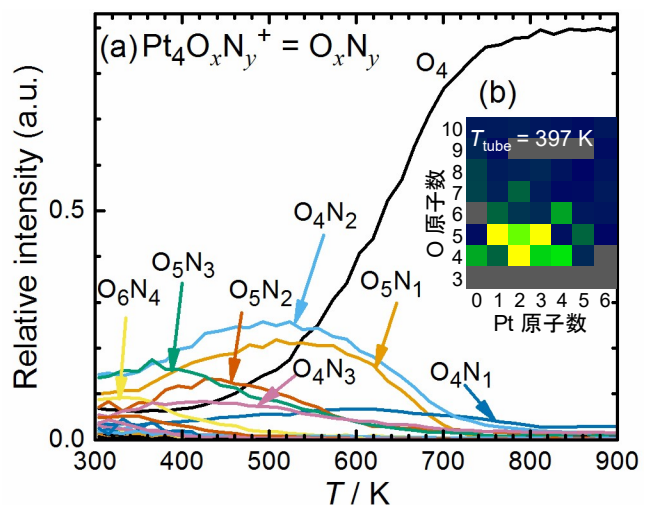


Fig. 3 $Pt_4O_m^+$ クラスターと NO ガスを反応させて得た $Pt_4O_mN_p^+$ クラスターの (a) 昇温脱離スペクトル 挿絵 (b) は 397 K での強度分布