

セリウム-バナジウム複合酸化物クラスターの酸化還元反応

(東大院・総合) ○増崎 大悟, 永田 利明, 宮島 謙, 真船 文隆

The Redox of cerium-vanadium oxide cluster

(The University of Tokyo) ODaigo Masuzaki, Toshiaki Nagata, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

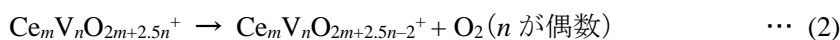
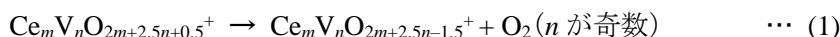
【序】セリウム酸化物セリア(CeO_2)は酸素を保持・放出する性質から酸化還元触媒として用いられる。また、セリアは担持触媒の担体としても広く用いられ、特にバナジウム酸化物を担持したセリア触媒はアルカンやメタノールの酸化的脱水素を行うことが知られている[1]。一方、触媒研究に有用なアプローチとして、気相クラスターを触媒反応のモデル系と位置付けて、種々の研究が行われてきた。気相中のセリウム酸化物クラスターとバナジウム酸化物クラスターについてはそれぞれ既に実験が行われている[2,3]。本研究ではこれらの物質を複合させた酸化物クラスターを生成し、加熱による酸素脱離とCOとの反応性をクラスターの組成に着目しながら調べた。

【実験】レーザー蒸発法および飛行時間型質量分析法(TOF-MS)によりクラスターの生成・検出を行った(図1)。真空中で CeO_2 および V のロッドをそれぞれ Nd:YAG レーザーの第二高調波(532 nm)と第三高調波(355 nm)で同時に蒸発させ、パルスバルブから 0.04~0.10% の O_2 を含む 0.8 MPa の He ガス(キャリアガス)を導入して冷却し、セリウム-バナジウム酸化物クラスターを生成させた。生成したクラスターは必要に応じて下流で He と混ぜた CO ガス(0~20%)と反応させ、温度制御した延長管(室温~1000 K)を経た後に真空中に放出し、質量分析を行った。

【結果と考察】

セリウム-バナジウム酸化物クラスターの安定性

室温中で生成したセリウム-バナジウム酸化物カチオンクラスター($\text{Ce}_m\text{V}_n\text{O}_l^+$)と加熱後の質量スペクトルを図2に示す。図2(a)から、室温で同じ n, m の組成では主に O 原子数が1個違いの組成(例:図2の青、黒の(2, 1, 6), (2, 1, 7))しか現れなかった。この組成のうち、酸素数の多い組成は加熱により酸素脱離(例:(2, 1, 7) \rightarrow (2, 1, 5) + O_2)が起きることが分かった。この酸素脱離は n の偶奇ごとにそれぞれ一般式で書くことができ、



と表される。この酸素脱離の温度依存性を図3に示す。 n が奇数の場合に室温、加熱後の両方で安定に存在していた $\text{Ce}_m\text{V}_n\text{O}_{2m+2.5n-0.5}^+$ (例:(2, 1, 6))は、ちょうど Ce^{4+} , V^{5+} , O^{2-} となる組成であった。図3の酸素脱離の温度依存性のデータから(1), (2)の反応が 25, 50, 75%進行した時の温度が分かり、それらを T_{25} ,

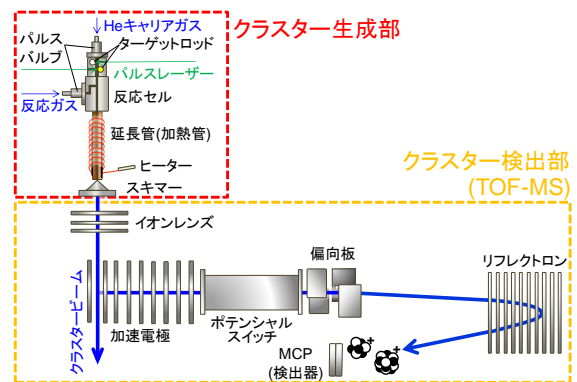
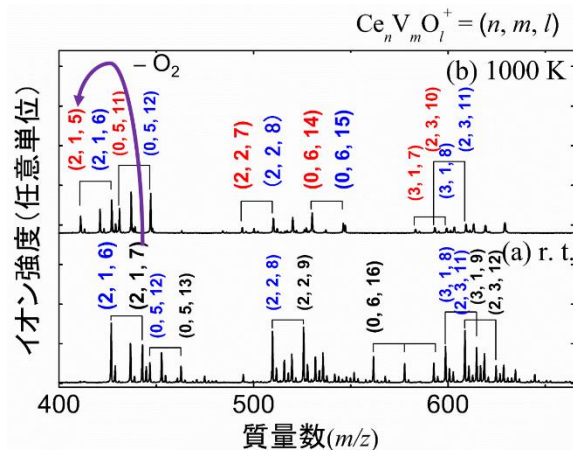


図1. 実験装置概形。

図2. セリウム-バナジウム酸化物クラスター $\text{Ce}_m\text{V}_n\text{O}_l^+ = (n, m, l)$ の質量スペクトル。

(a) 室温、(b)1000 K

T_{50} , T_{75} とした。これらを Ce, V 数ごとにプロットした(図 4)。V のみの酸化物クラスターを基準として見たとき、図 4(a), (b)の両方で Ce 原子数が 0 の場合の T_{50} よりも複合酸化物の場合の T_{50} のほうが低温であることから、複合酸化物のほうが V のみの場合よりも還元されやすくなっていることが分かった。また、Ce のみの酸化物クラスターを基準として見たとき、図 4(b)から、この場合でも複合酸化物のほうが Ce のみの場合よりも還元されやすくなっていることが分かった。

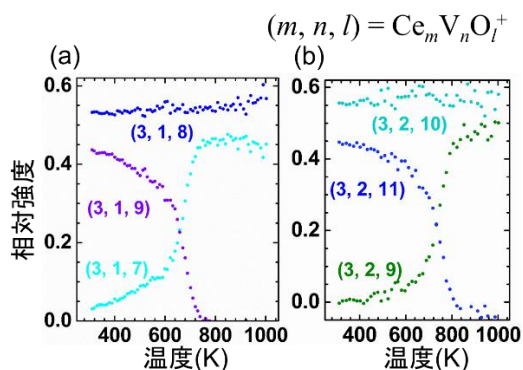


図 3. 酸素脱離の温度依存性.

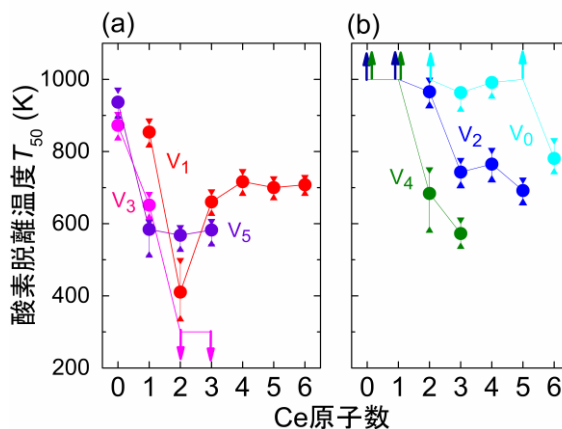


図 4. クラスタ組成に対する酸素脱離温度.
(a)V が奇数個、(b)V が偶数個

セリウム-バナジウム酸化物クラスターと CO との反応性

$Ce_mV_nO_l^+$ と CO を室温で反応させたところ、吸着反応が最も顕著に観測された。CO 吸着反応性を評価するために、濃度 20% の CO を反応ガスとして入れたとき、 $Ce_mV_nO_{2m+2.5n-0.5}^+$ (n が奇数) と $Ce_mV_nO_{2m+2.5n-1}^+$ (n が偶数) というクラスターにどの程度 CO が吸着したかを図 5 に示す。セリウム酸化物クラスターは CO に対する活性がほとんどないことはすでに知られていたが、バナジウム酸化物クラスターには、CO が吸着することが分かった。図 5 からこの複合酸化物クラスターと CO との反応を見た場合、Ce 数が少ないと CO 吸着が起きることが分かる。一方 Ce_mO_{2m-1} は CO に対して活性がほとんどないが、ある限られた組成では CO 酸化することが確認されており、今回の複合酸化物クラスターにおいても $Ce_1V_2O_7^+$, $Ce_2V_2O_9^+$ というクラスターが CO 酸化することが確認された。

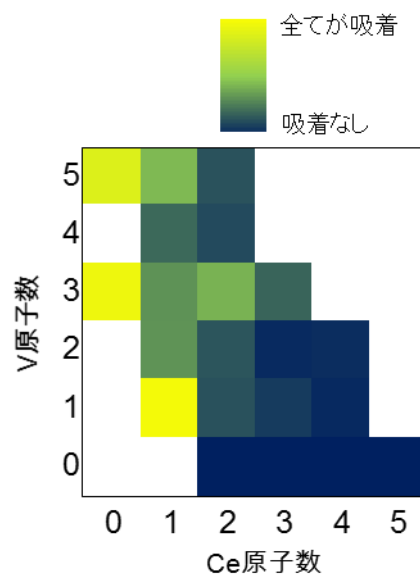


図 5. セリウム-バナジウム酸化物クラスターの CO 吸着反応性.

【参考文献】

- [1] Marie N. Taylor, Albert F. Carley, Thomas E. Davies, Stuart H. Taylor, *Top Catal.*, **52**, 1660-1668 (2009).
- [2] Toshiaki Nagata, Ken Miyajima, Robert Allan Hardy, Gregory F. Metha, and Fumitaka Mafuné, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 5545-5552 (2010).
- [3] Hodaka Kurokawa, Fumitaka Mafuné, *Chem. Phys. Lett.* **651**, 24-27 (2016).