

セリウム酸化物クラスターに担持された金原子の安定性や反応性への効果

(東大院・総合) ○永田 利明, 宮島 謙, 真船 文隆

Effect of gold atoms supported on cerium oxide clusters
in their stability and reactivity

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

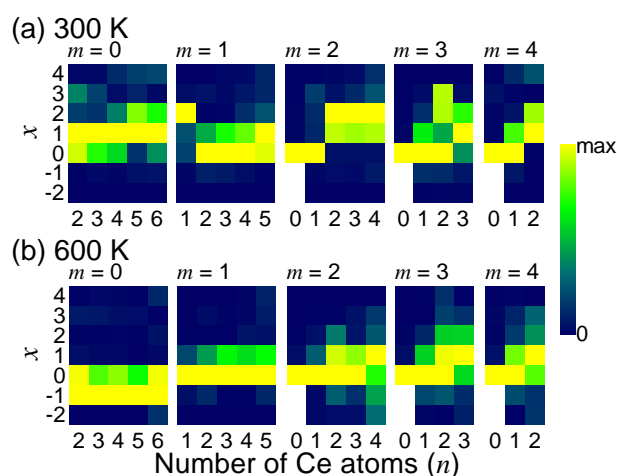
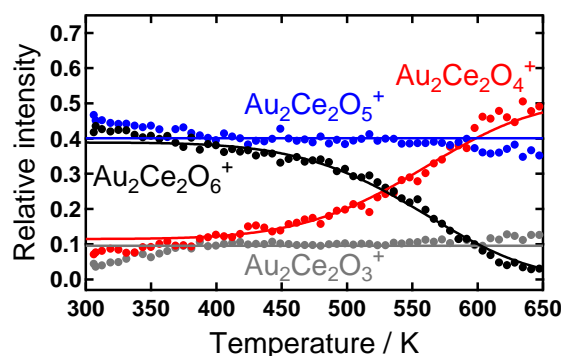
【序】酸化セリウム(セリア、 CeO_2)は酸素を保持・放出する性質(酸素保持能力)を持つことから、酸化還元反応における酸素のバッファーとして働く。このような物質を助触媒として貴金属触媒の担体に用いることで、酸化還元反応を効率的に行うことができる。重要な応用例として自動車の排ガス浄化触媒が知られる。このような触媒反応を理解するためのモデル系として気相クラスターが注目されており、セリウム酸化物クラスターについても実験・理論の両面から化学反応の研究がなされてきた[1,2]。セリウム酸化物クラスターに貴金属として金を組み合わせたクラスターの安定性や反応性について以前報告したが[3]、本研究ではその担持された金原子の効果や役割について、気相実験と量子化学計算により検討した。

【実験・計算】真空チャンバー中で、キャリアガスとしてパルスバルブより O_2 / He (0–0.5%, 0.7–0.8 MPa)を導入しつつ、 CeO_2 と Au を同時にレーザー蒸発(532 nm および 355 nm, $\sim 10 \text{ mJ pulse}^{-1}$)することで金-セリウム酸化物クラスター($\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$; $m \leq 4$, $n \leq 7$, $-1 \leq x \leq 3$)を作製した。生成したクラスターは下流の反応管で CO (0–10%, 0.09 MPa の He で希釈, パルスバルブより導入)と反応させ、更に温度制御した延長管(室温 \sim 650 K)で加熱した後、飛行時間型質量分析法(TOF-MS)で検出した。延長管を連続的に温度変化させながら各クラスターの強度を測定することで、気相における昇温脱離(TPD)プロットを得た。また、量子化学計算(B3P86)により、一部の金-セリウム酸化物クラスターについて構造最適化と自然結合軌道(NBO)解析を行った。

【結果・考察】

1. クラスターの安定組成と酸素脱離過程

室温で生成した $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ と、それを 600 K まで加熱した後のクラスター存在量分布を図 1 に示す。加熱により酸素原子数の減少が見られ、金を含まないセリウム酸化物クラスター($m = 0$)では加熱後に $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-1}^+$, $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$ が観測されたのに対し、金を含むクラスター($m \geq 1$)では $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$, $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n+1}^+$ が見られた。これら加熱後に残存しているクラスターが熱的に安定な組成と考えられる。セリウム原子数が等しいクラスター同士を比べると、金を 1 原子以上含むクラスターは金を含まない場合より酸素原子数が 1 つ多い組成が安定といえる。加熱実験における各クラスター強度の温

図 1. 加熱前後の $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ の存在量分布.図 2. $\text{Au}_2\text{Ce}_2\text{O}_6^+$ からの O_2 脱離(TPD プロット).

度依存性(TPD プロット、図 2)から、安定組成に対して余剰な酸素原子は O_2 分子の形で脱離し、その際の活性化エネルギーは 0.2~0.6 eV 程度と見積もられた。

安定組成の $AuCe_2O_{4.5}^+$, $Au_2Ce_2O_4^+$ について量子化学計算の結果を図 3 に示す。 $AuCe_2O_5^+$ からの O_2 脱離に必要なエネルギーは 1.61 eV と見積もられ、これは実験で 600 K までに O_2 脱離が観測されたクラスターより大きい値であり、 $AuCe_2O_5^+$ が O_2 脱離を起こさない安定組成であることに対応する。 $AuCe_2O_{4.5}^+$ では酸素原子と結合した金原子は正電荷を持つ。金-セリウム酸化物クラスターの安定組成 ($Au_mCe_nO_{2m}^+$, $Au_mCe_nO_{2m+1}^+$) が、金を含まないクラスター ($Ce_nO_{2n-1}^+$, $Ce_nO_{2n}^+$) より多くの酸素原子を持つのは金原子が +1 の酸化数をとることに由来すると考えられる。一方、金が酸化された状態にあるのであれば、金原子数 (m) の増加に伴い安定組成の酸素原子数も増加することが考えられるが、実際は $m = 2 \sim 4$ でも $m = 1$ と同様の安定組成であった。 $Au_2Ce_2O_4^+$ の金原子の正電荷は 2 原子合計 (+0.70) で $AuCe_2O_4^+$ の金 1 原子 (+0.73) と同程度の自然電荷であり、金原子数が増加してもクラスターの酸化状態に対する効果は金 1 原子の場合と大きく変化しないと考えられる。

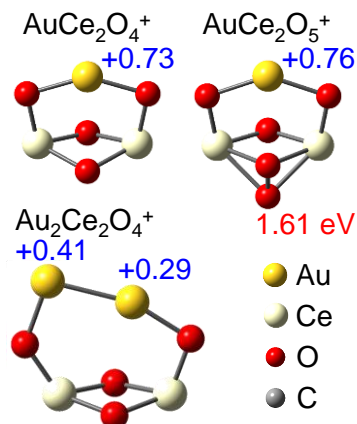


図 3. $AuCe_2O_{4.5}^+$, $Au_2Ce_2O_4^+$ の構造。赤字は O_2 脱離に必要なエネルギー、青字は金原子の自然電荷。

2. 金 - セリウム酸化物クラスターの CO との反応性

金-セリウム酸化物クラスターに CO を反応させると、クラスターへの CO 付加反応が見られた。CO との反応による $Au_mCe_nO_{2n+x}^+$ の増減と CO 付加体 ($Au_mCe_nO_{2n+x}(CO)^+$) の生成量を図 4 に示す。セリウム酸化物クラスター ($m = 0$) では CO 付加がほとんど見られないのに対し、金を含むクラスター ($m \geq 1$) では広い組成で CO 付加体の生成が確認され、この際の実験速度定数は $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 程度であった。CO 付加クラスター ($Au_mCe_nO_{2n+x}(CO)^+$) を 600 K まで加熱しても CO の脱離は見られず、クラスターと CO の結合の強さを示している。

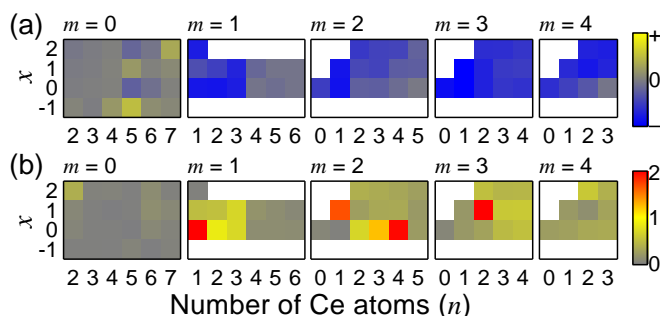


図 4. CO との反応による (a) $Au_mCe_nO_{2n+x}^+$ の増減、(b) $Au_mCe_nO_{2n+x}(CO)^+$ の生成量。

$Ce_2O_4^+$, $AuCe_2O_4^+$ に CO が付加したクラスター ($Ce_2O_4(CO)^+$, $AuCe_2O_4(CO)^+$) の量子化学計算結果を図 5 に示す。CO の付加が観測されなかった $Ce_2O_4^+$ は CO に対する結合が弱く、CO が付加しても元の構造をほぼ保持する。一方、顕著な CO 付加反応を示した $AuCe_2O_4^+$ では、クラスターの構造変化とともに CO が金原子に強く結合した。金原子が CO に対する吸着サイトとして働くことで、金を含まないセリウム酸化物クラスターでは見られなかった CO 付加反応が観測されたのだと考えられる。

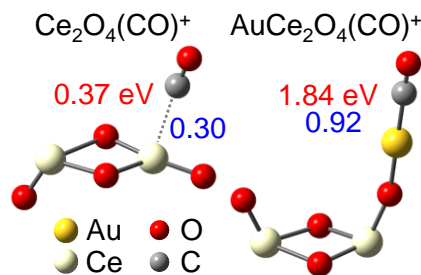


図 5. $Au_{0.1}Ce_2O_4(CO)^+$ の構造。赤字はクラスターと CO の結合エネルギー、青字は結合次数。

【参考文献】 [1] S. Hirabayashi, M. Ichihashi, *J. Phys. Chem. A* **117**, 9005–9010 (2013).

[2] T. Nagata, K. Miyajima, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **119**, 10255–10263 (2015).

[3] 永田利明, 工藤沙紀, 宮島謙, 真船文隆, 第 7 回分子科学討論会, 4A14, 京都, 2013 年 9 月。