

## 昇温脱離法を用いた金-銅カチオンクラスターと酸素及び一酸化窒素との反応性の解析

(東大院・総合) ○芳之内 瑛摩, 小山 航平, 宮島 謙, 真船 文隆

### Analysis of reactivity of gold-copper cation clusters with oxygen and nitric oxide by temperature-programmed desorption

(The University of Tokyo) OEima Yoshinouchi, Kohei Koyama, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

【序】自動車排気ガス中には  $\text{NO}_x$  や  $\text{CO}$  などの有害物質が含まれるが、一方で  $\text{O}_2$  や  $\text{H}_2$  などの比較的無害な物質も多く含まれている。そのため、 $\text{NO}_x$  や  $\text{CO}$  の転換率が高いが、 $\text{O}_2$  によって干渉されない排気ガス浄化触媒が求められている。 $\text{Cu}_n\text{O}_m^+$  ( $n = 4-19$ ) クラスタは加熱(室温~1000 K)によって  $\text{O}_2$  脱離が進行し、Cu の酸化数がおおよそ+1 となる組成が生成することが知られている[1]。また、Au はバルクでは不活性だが、2, 3 nm 以下のサイズになると様々な反応の触媒として使用されている[2]。一方、多元素から成る合金クラスターは各元素同士の相互作用により単一成分とは異なる性質を持つことが期待されている。そこで本研究では Cu に Au を付加した合金クラスターを生成し、酸素及び一酸化窒素との反応性を気相昇温脱離法を用いて解析した。

【実験】真空チャンバー内の Au 金属ロッドおよび Cu 金属ロッド表面に  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  レーザーの第 2 および第 3 高調波をそれぞれ照射して金属を蒸発させ、パルスバルブから 7 気圧の He キャリアガスを吹き付けて冷却し、 $\text{Au}_n\text{Cu}_m^+$  クラスタを生成した。また、 $\text{O}_2$  を 1% 混合した He キャリアガスをパルスバルブから噴射することで  $\text{Au}_n\text{Cu}_m\text{O}_l^+$  クラスタを生成した。生成した  $\text{Au}_n\text{Cu}_m^+$  クラスタは下流の反応管にてマスフローコントローラーによって濃度制御された  $\text{NO}$  (~7%) と反応させた。 $\text{NO}$  の濃度希釈はヘリウムを用いて行った。生成したクラスターを温度可変な延長管 (室温~1000 K) に通した後、真空チャンバー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。加熱による質量スペクトルの変化からクラスターの熱的安定性を評価し  $\text{NO}$  の濃度を変化させることで  $\text{Au}_n\text{Cu}_m^+$  クラスタと  $\text{NO}$  との反応性を評価した。

#### 【結果と考察】

##### (a) $\text{AuCu}_{1-4}\text{O}_x^+$ クラスタの酸素脱離過程

図 1 に  $\text{AuCu}_{1-4}\text{O}_x^+$  クラスタの 300, 500 K での生成量分布を示す。室温 (300 K) において  $\text{AuCu}_{3,4}\text{O}_x^+$  では  $x = 3-6$  のクラスターの強度が大きいのにに対して、 $\text{AuCu}_{1,2}\text{O}_x^+$  では  $x = 0$  の酸素が付着していないクラスターの強度が大きい。よって、 $\text{AuCu}_{1,2}^+$  は室温ではわずかにしか酸素が付着しない組成であることが分かった。さらに、500 K では  $\text{AuCu}_{3,4}\text{O}_{2-4}^+$  の酸素分子が吸着したクラスターが残っている一方で、 $\text{AuCu}_{1,2}^+$  は酸素分子が脱離し

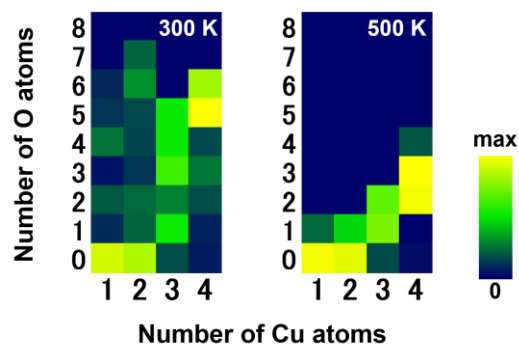


図 1  $\text{AuCu}_{1,2}\text{O}_x^+$  クラスタの各温度帯での生成量分布

きっていることが分かる。この結果から、 $\text{AuCu}_{1,2}^+$ については酸化されにくい性質を示すことが分かった。

### (b) $\text{AuCu}^+$ クラスタと NO との反応

$\text{AuCu}^+$  クラスタと NO との反応によって生成する  $\text{AuCuN}_x\text{O}_y^+$  の NO 濃度に対するクラスタ生成量を図 2 に示す。NO の濃度が上昇するにつれて  $\text{AuCu}(\text{NO})_{0,1}^+$  の強度が下がり  $\text{Au}_1\text{Cu}_1(\text{NO})_2^+$  と  $\text{Au}_1\text{Cu}_1\text{O}_2^+$  の強度が上がっている。このことから、 $\text{AuCu}^+$ ,  $\text{AuCu}(\text{NO})^+$  への NO 吸着反応のほかに、以下の反応式 (1) で表される  $\text{AuCu}^+$  による NO 還元反応が起こっていると考えられる。



### (c) $\text{AuCu}_{1,2}\text{N}_x\text{O}_y^+$ クラスタの昇温脱離過程

$\text{AuCu}_{1,2}\text{N}_x\text{O}_y^+$  のイオン強度の温度依存性 (TPD プロット) を図 3 に示す。図 3 (a) より、350 K 付近から 600 K 付近にかけて  $\text{AuCu}(\text{NO})_2^+$  の強度が減少し、 $\text{AuCu}(\text{NO})^+$  の強度が増加している。これは NO 分子の脱離によるものと考えられる。また、室温から 500 K 付近にかけて  $\text{AuCuO}_2^+$  の強度が減少し  $\text{AuCu}^+$  の強度が増加している。これは  $\text{O}_2$  脱離によるものだと考えられる。

$\text{AuCu}_2^+$  クラスタについては、図 3 (b) より、室温から 400 K 付近にかけて  $\text{AuCu}_2(\text{NO})_2^+$  の強度が減少し、 $\text{AuCu}_2\text{O}_2^+$  の強度が増加している。これは以下の反応式 (2) で表される反応が起こっていると考えられる。



反応式(2)で生成した  $\text{AuCu}_2\text{O}_2^+$  は 400 K から 500 K にかけてその強度が減少している。これは酸素脱離によるものだと考えられる。また、400 K 以上の温度帯では  $\text{AuCu}_2(\text{NO})_2^+$  からの NO の逐次的

な脱離が起きていることが読み取れる。図 3 より 500 K 付近では、 $\text{O}_2$  が付着したクラスタは消失している一方、NO が吸着しているクラスタが存在しており、NO が脱離しきっていないことから、 $\text{AuCu}_1^+$ ,  $\text{AuCu}_2^+$  クラスタは  $\text{O}_2$  よりも NO との親和性が高いことが分かった。よって、 $\text{O}_2$  と NO が共存している状態では  $\text{AuCu}_{1,2}^+$  は  $\text{O}_2$  に干渉されずに NO に作用すると考えられる。

### 【参考文献】

- [1] F. Mafune, K. Miyajima, K. Morita, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 11106-11113.  
 [2] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301 .

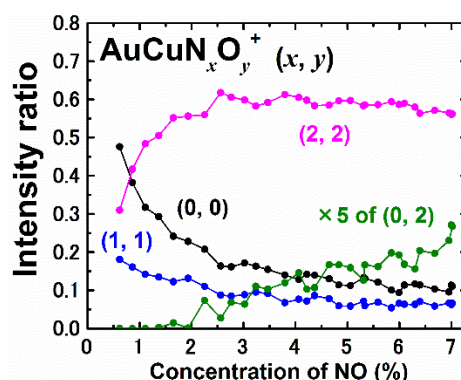


図 2  $\text{AuCuN}_x\text{O}_y^+$  の NO 濃度に対するクラスタ生成量

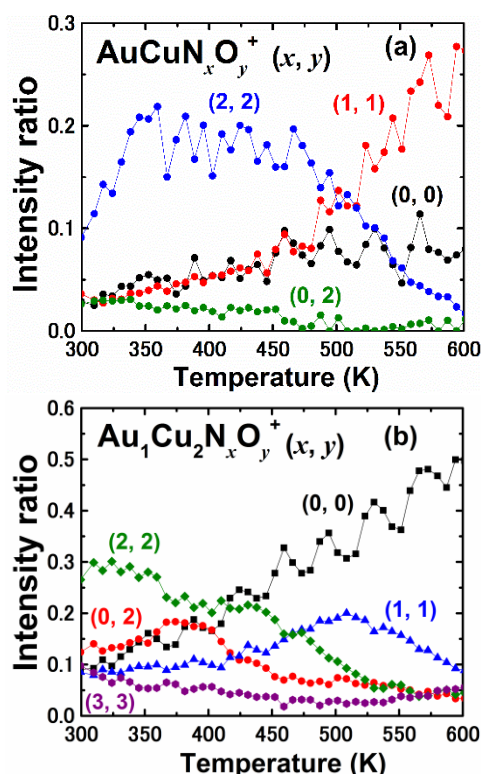


図 3 (a)  $\text{AuCuN}_x\text{O}_y^+$  の TPD プロット、(b)  $\text{AuCu}_2\text{N}_x\text{O}_y^+$  の TPD プロット