

ロジウム銀クラスターと酸素・一酸化窒素の反応

東大院総合

○川島奈子, 小山航平, 工藤聡, 宮島謙, 真船文隆

Reaction of Rh-Ag clusters with O₂ and NO

○Nako Kawashima, Kohei Koyama, Satoshi Kudoh, Ken Miyajima, and Fumitaka Mafuné
Department of Basic Science, School of Arts and Sciences, The University of Tokyo

【Abstract】 Rh-Ag cluster cations were prepared by laser ablation of Ag and Rh metal rods. Produced clusters were heated in an extension tube and mass-analyzed. In the presence of O₂ or NO diluted in He, Rh-Ag clusters with O₂ or NO, Rh_nAg_mN_kO_l⁺ ($n = 4-8, m = 0, 1, 2$) were generated. O₂ desorption was observed by heating clusters. Activation energy of oxygen desorption was estimated by the temperature dependence of the cluster abundance (thermal desorption spectrometry; TDS). For Rh₆Ag_mO_x⁺ ($m = 0, 1, 2, x = 5-11$), O₂ desorption was observed at 300–1000 K. (Fig. 2). O₂ desorption from Rh₆Ag_mO₁₀⁺ ($m = 0, 1, 2$) proceeds at higher temperature with increasing the number of Ag atoms. In contrast, O₂ desorption from Rh₆Ag_mO₇⁺ ($m = 0, 1, 2$) occurs at lower temperature with increasing the number of Ag atoms. Based on this trend, how Ag atoms affect in the temperature of O₂ desorption was discussed.

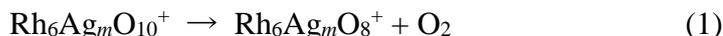
【序】 自動車の排気ガス触媒として Pt, Pd, Rh の三元触媒が用いられており、Rh は NO を N₂ に還元する役割を担っている。これらの金属は希少で高価であるので、安価な金属での代替、より少量での高い触媒効果が求められ、Rh と O₂ や NO との反応は研究対象とされてきた[1]。一方、気相クラスターは触媒反応のよいモデルとして用いられている。当研究室でも Rh クラスター及び Rh-Au クラスターなどの複合クラスターと O₂, NO との反応性は研究されてきた[2, 3]。Rh 酸化物クラスター(Rh_nO_x⁺)の加熱による O₂ 脱離は、脱離が起こる温度帯とクラスターの組成から 3 種類に特徴づけられることが分かっている。比較的低温で起こる $1.5 < x/n$ からの脱離、中程度の温度帯で起こる $1 < x/n \leq 1.5$ からの脱離、高温で起こる $x/n \leq 1$ からの脱離である。本研究では、気相における Rh-Ag 複合クラスターの O₂, NO との反応性について調べ、Rh に Ag を混合した際の Ag の効果について議論する。

【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(Fig. 1)。真空中で Rh および Ag 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)で蒸発させ、パルスバルブから O₂ または NO を含む 0.8 MPa の He ガス(キャリアガス)を導入して冷却し、O₂ または NO が付着した Rh-Ag クラスターを生成させた。生成したクラスターを温度制御した延長管(室温~900 K)を経た後に真空中に放出し、質量分析を行った。キャリアガス中の O₂ または NO の濃度依存性から、Rh-Ag クラスターの O₂, NO 付着の反応速度定数を求めた。また、加熱時のクラスターの組成の変化から O₂ 脱離反応の活性化エネルギーを求めた。

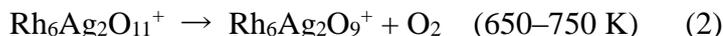
【結果・考察】 室温で O₂ を 0.27% 混合したキャリアガスで冷却したところ、Rh_nAg_mO_x⁺ ($n = 4-8, m = 0, 1, 2$) が生成した。Fig. 1 は $(n, m, x) = (4, 2, 4-8), (5, 1, 5-9), (6, 0, 5-10)$ の範囲の質量スペクトルを拡大したものである。加熱により生成分布が低質量側にずれ

ていき、逐次的に O₂ 脱離が起きているのが分かる。

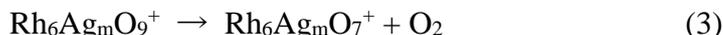
加熱時の $n = 6, m = 0, 1, 2$ のクラスターの生成分布の変化を温度に対してプロットすると、Fig. 2 のようになった。脱離の過程を詳しく見ると、 $x = 10, 11$ からの O₂ 脱離



($m = 0$ のとき 300–650 K, $m = 1$ のとき 700 K~, $m = 2$ のとき 800 K~)



は Ag を含むクラスター($m = 1, 2$)の方が高温で起きる。一方 $x = 9$ からの O₂ 脱離



($m = 0$ のとき 800 K~, $m = 1$ のとき 750 K~, $m = 2$ のとき 700 K~)

は Ag を含むクラスターの方が相対的に低温で起きている。

序文で述べたように、Rh 酸化物クラスターは 3 種類の O₂ 脱離の仕方がある。このうち、低温域で脱離していく O を A グループ ($1.5 < x/n$)、中程度の温域で脱離していく O を B グループ ($1 < x/n \leq 1.5$) とすると、Ag を混合することによって、A グループの O の結合が強まり、B グループの O の結合は弱まること示唆された。

講演では O₂, NO の濃度依存性についても合わせて議論し、Rh に Ag を混合してクラスターを生成し、O₂ または NO が付着した際の Ag の効果について更に詳しく考察する。

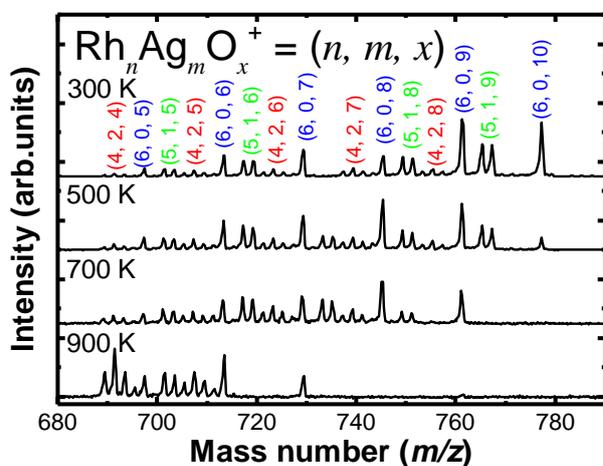


Fig. 1. Mass Spectra of $\text{Rh}_n\text{Ag}_m\text{O}_x^+$. Clusters with Ag atoms ($m = 0, 1, 2$) are labeled with blue, green and red, respectively.

【参考文献】

- [1] K. D. Gibson, M. Viste, E. Sanchez, S. J. Sibener, *J. Chem. Phys.*, **112**, 2470 (2000).
- [2] F. Mafuné, M. Takenouchi, K. Miyajima, S. Kudoh, *J. Chem. Phys. A*, **120**, 356 (2016).
- [3] Y. Tawarayama, S. Kudoh, K. Miyajima, F. Mafuné, *J. Chem. Phys. A*, **119**, 8461 (2015).

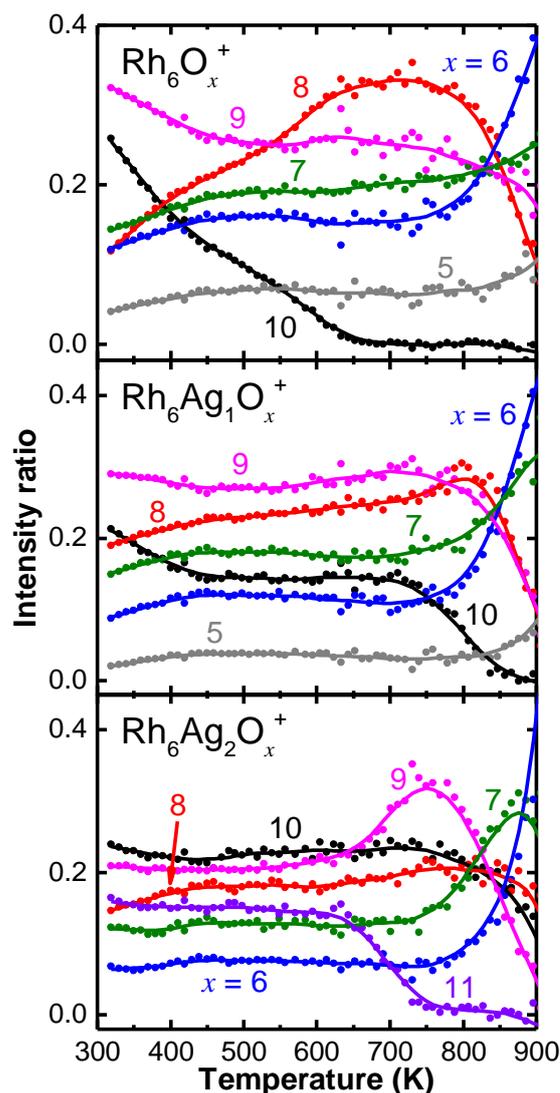


Fig. 2. Relative intensities of $\text{Rh}_n\text{Ag}_m\text{O}_x^+$ ($n = 6, m = 0, 1, 2$) as a function of temperature.