

一酸化炭素によるロジウム酸化物クラスターの還元反応

東大院総合

○川島奈子, 工藤聡, 宮島謙, 真船文隆

Reduction of Rh Oxide Clusters by CO

○Nako Kawashima, Satoshi Kudoh, Ken Miyajima, and Fumitaka Mafuné

Department of Basic Science, School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 Rh cluster cations were prepared by laser ablation of a Rh metal rod. Produced clusters were heated in an extension tube and mass-analyzed. In the presence of O₂ diluted in He, oxidized Rh clusters, Rh_nO_m⁺ (*n* = 4–8), were generated. O₂ desorption was observed by just heating Rh_nO_m⁺ in the extension tube. In addition, Rh_nO_m⁺ were reacted with CO and then heated. With the contribution of CO, reduction of Rh_nO_m⁺ was observed. For Rh₆O_m⁺ (*m* = 8, 9), reduction started to occur at a lower temperature when CO was introduced. The similar trend was observed for *n* = 7, 8. For Rh₆O_m⁺ (*m* = 6, 5), reduction was observed as increasing CO concentration at 400, 500 and 600 K. The rate of reduction reached maximum at 500 K in those conditions. This finding suggests that Rh was reduced by CO. Based on this trend, mechanism of reduction of Rh by CO was discussed.

【序】 自動車の排気ガス触媒として Pt, Pd, Rh を含んだ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。Rh は希少で高価であるので、安価な金属での代替が求められており、そのため Rh についての基礎研究が広くなされてきた。Rh 上での NO と CO の反応については、表面化学の分野でよく研究されており、Rh 上で解離した NO の O 原子と CO が反応し、CO₂ として脱離することが報告されている[1]。当研究室では、Rh と NO の反応について調べた結果、6 量体より大きなサイズのクラスターについて、付着した NO が高温で還元されることが分かっている[2]。

本研究では、先行研究を踏まえ、Rh クラスターと O₂、CO を反応させ、加熱することで、Rh クラスター上での O 原子と CO の反応について詳細に調査した。

【実験】 レーザー蒸発法およびリフレクトロン型飛行時間型質量分析計を用いた。Nd³⁺:YAG レーザーの第二高調波(532 nm, 10 Hz)を真空チャンバー内の Rh 金属棒に集光して蒸発させ、O₂を混合した 8 気圧の He キャリアガスを吹き付けて冷却し、Rh_nO_m⁺ クラスターを生成した。更に反応管に He で希釈した CO ガスを導入し、Rh_nO_m(CO)_k⁺ を生成した。これらのクラスターを加熱延長管に通した後、高真空槽内へ放出し質量分析した。延長管の温度、または CO 濃度に対する質量スペクトルの変化を観測することで、CO による Rh_nO_m⁺ クラスターの還元反応について検討した。また、同様にし、Rh_n(CO)_k⁺ を生成した上で、O₂ と反応させ、その結果についても検討した。

【結果・考察】 Rh_nO_m⁺ を CO と反応させ、生成した Rh_nO_m(CO)_k⁺ を加熱する実験を行った。Rh_nO_m⁺ は、CO を導入しない場合でも、加熱により、Rh_nO_m⁺ から O₂ が逐次的に脱離する様子が観測できる。



COを導入しない場合と導入した場合で、各クラスターが還元され、減少し始める温度を詳しく見ていくと、Rh 6量体では、 Rh_6O_m^+ ($m = 8, 9$)のクラスターの減少がCO導入時の方が比較的低温(CO導入; $m = 8$ では400 K、 $m = 9$ では600 K/CO導入なし; $m = 8$ では700 K、 $m = 9$ では750 K)で起こることが分かった(Fig. 1)。これは、RhがCOによって還元されたことを意味する。Rh 7, 8量体でも同様に Rh_nO_m^+ ($1 < m/n \leq 1.5$)がCOによって還元される様子が観測された。

また、生成した Rh_nO_m^+ に対し、加熱延長管の温度を500 Kで固定し、導入するCOの濃度を変化させた。Rh 6量体では、COの濃度が増加するに従って、 Rh_6O_m^+ ($m = 5, 6$)が減少し、 Rh_6O_2^+ まで還元される様子が観測された(Fig. 2)。同様の実験を各温度(400, 600 K)について行い、COによる還元反応を観察したところ、500 Kで還元反応が最も速くなった。 Rh_nO_m^+ にCOを付着させ、加熱すると、COが付着したクラスターは500–600 Kで急激に減少する。したがって、600 K以上では、CO脱離反応が速く進行し、還元反応が起こる前にCOが脱離すると考えられる。

講演では、RhクラスターにCOを付着させた後、 O_2 と反応させ、加熱した結果についても考察し、COの還元能について更に詳しく検討する。

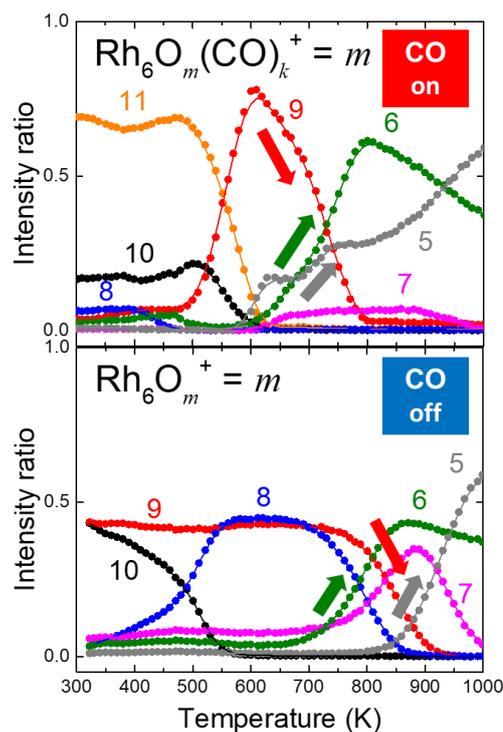


Fig. 1. Relative intensities of $\text{Rh}_6\text{O}_m(\text{CO})_k^+$ ($m = 5-11$) as a function of temperature. For each intensity, $I_m = \sum_k I(\text{Rh}_6\text{O}_m(\text{CO})_k^+)$ is used in the upper graph.

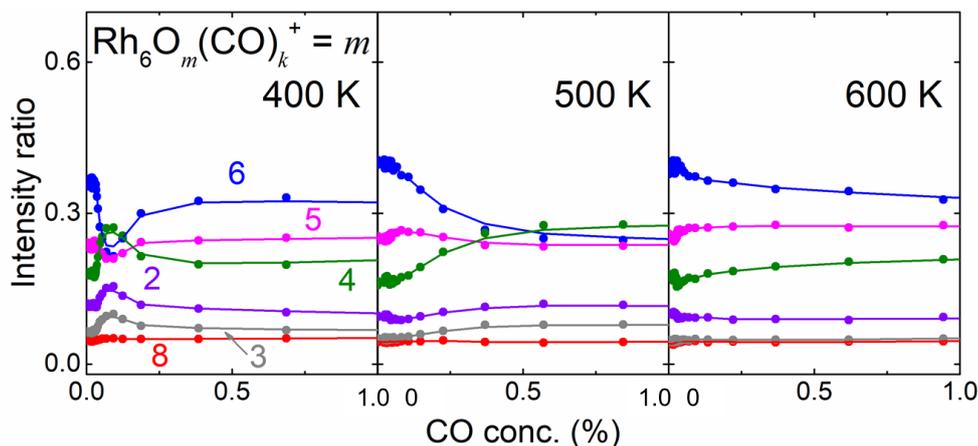


Fig. 2. Relative intensities of $\text{Rh}_6\text{O}_m(\text{CO})_k^+$ ($m = 2-7$) as a function of CO concentration at 400, 500 and 600 K. For each intensity, $I_m = \sum_k I(\text{Rh}_6\text{O}_m(\text{CO})_k^+)$ is used in the graphs.

【参考文献】

- [1] V.P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci. Rep.*, **29**, 31 (1997).
 [2] Y. Tawarayama, S. Kudoh, K. Miyajima, F. Mafuné, *J. Chem. Phys. A*, **119**, 8461 (2015).