

気相昇温脱離法による白金酸化物クラスターと水の反応の解明

東京大院・総合文化

○宮島 謙, 工藤 聡, 真船 文隆

Reaction of Platinum Oxide Clusters and Water Investigated by Thermal Desorption Spectrometry in the Gas Phase

○Ken Miyajima, Satoshi Kudoh, Fumitaka Mafuné

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

【Abstract】 Platinum oxide clusters were prepared by laser ablation of a Pt metal rod. Mixture of O₂ diluted by He was used as carrier gas. Produced clusters were reacted with H₂O diluted with He gas and then heated through an extension tube and mass-analyzed. By increasing the water concentration, sequential attachment of water platinum oxide clusters and desorption of O₂ from the multiply water attached clusters, Pt₃O_m(H₂O)_p⁺, were observed at room temperature. H₂O and O₂ desorption from Pt₃O_m(H₂O)_p⁺ were observed by heating those clusters. By comparing with the theoretical calculation, the branching ratio of H₂O and O₂ desorption was discussed.

【序】 白金の優れた触媒特性について理解を深めることを目指し、白金を含む気相クラスターの化学反応性について様々な研究が行われてきた。例えば、白金酸化物クラスターの Pt₃O₄⁺ は 2 個の NO 分子を O₂ と N₂ に分解できる[1]。この白金酸化物クラスターに水を反応させたところ、単純な逐次付着に加えて酸素の数が減少したクラスターが生成することを見いだした。本研究では、Pt₃O₄⁺ について水の濃度依存性と加熱による水および酸素の脱離の様子を調べ、実験結果と量子化学計算による解離エネルギーの比較から反応機構の考察を行った。

【実験方法】 高真空中で Pt 金属棒に、Nd:YAG レーザーからレーザーパルス (355 nm, ~26 mJ/pulse) を集光して蒸発させた。これにパルスバルブから酸素を 0.1% 添加したヘリウムキャリアガス(背圧 8 気圧)を噴射し冷却することにより白金酸化物クラスターを得た。さらにヘリウムで希釈した水蒸気と反応させ、Pt_nO_m(H₂O)_p⁺ クラスターを生成した。クラスターとヘリウムの混合物を室温から 1000 K まで温度制御できる加熱延長管に通し、多数回衝突条件下で加熱した。これをリフレクトロン型質量分析計で検出し質量スペクトルを得た。

【結果・考察】 Fig. 1 に Pt 原子が 3 個含まれる白金酸化物クラスターの質量スペクトルを示した。水との反応前は Pt₃O₄⁺ クラスターが支配的であった。このクラスターは 800 K まででは加熱しても酸素脱離を起こさない[1]。水との反応によって Pt₃O₄⁺ クラスターから Pt₃O_mH_p⁺ の分布が生じた。Pt₃O₄⁺ クラスターに水分子が 4, 5 個付着した Pt₃O₈H₈⁺ と Pt₃O₉H₁₀⁺ が認められたが、最も多く見られた Pt₃O₆H₈⁺

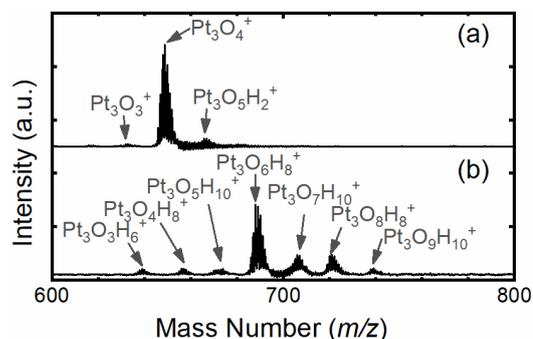


Fig. 1. Mass spectra of the Pt₃O_mH_p⁺ clusters (a) without and (b) with the water vapor introduction.

および $\text{Pt}_3\text{O}_7\text{H}_{10}^+$ は, Pt_3O_4^+ に水分子が 4 および 5 個付加し O_2 分子が 1 個外れたものと考えられる. Fig. 2 に $\text{Pt}_3\text{O}_m\text{H}_p^+$ の生成量の水の濃度依存性を示す. 濃度の上昇に伴って水分子が 4 個まで速やかに付着した後, O_2 が脱離した組成が出現することが分かった. さらに高濃度では 2 個目の O_2 が外れた組成も見られた.

付着した水分子の結合の強さを調べるため, Fig. 2 の横軸が 3 に相当する水の濃度においてクラスターを加熱した際の相対強度の変化を調べ Fig. 3 に示した. クラスター組成間の強度の減少と増加の対応関係から, H_2O 脱離と O_2 脱離を判別することが可能である. 低温域で多く存在する $\text{Pt}_3\text{O}_6\text{H}_8^+$ すなわち $\text{Pt}_3\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ の場合は, $\text{Pt}_3\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+ \rightarrow \text{Pt}_3\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_3^+ \rightarrow \text{Pt}_3\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2^+ \rightarrow \text{Pt}_3\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})^+$ という順番で H_2O が脱離する経路が主であることがわかる. 一方, Pt_3O_4^+ に水が 4 個付着した組成の, $\text{Pt}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4^+$ すなわち $\text{Pt}_3\text{O}_8\text{H}_8^+$ の場合は, $\text{Pt}_3\text{O}_8\text{H}_8^+ \rightarrow \text{Pt}_3\text{O}_7\text{H}_6^+$ と水脱離したのち, 500 K 付近で一部は O_2 脱離によって $\text{Pt}_3\text{O}_5\text{H}_6^+$ へ, 残りが H_2O 脱離によって $\text{Pt}_3\text{O}_6\text{H}_4^+$ へ分岐している. この $\text{Pt}_3\text{O}_6\text{H}_4^+$ は 600 K 付近で $\text{Pt}_3\text{O}_4\text{H}_4^+$ へ O_2 脱離するため, 600 K 付近では $\text{Pt}_3\text{O}_4\text{H}_4^+$ の存在比が最大になる. なお 400 K から徐々に Pt_3^+ の量が増加しているが, 明確な対応をしている $\text{Pt}_3\text{O}_m\text{H}_p^+$ が無い. この曲線の立ち上がりの温度となだらかな形状が, 酸素非共存下で $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_x^+$ を加熱した場合とよく似ていることから, O_2 脱離で生成された複数の $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_x^+$ を経由して Pt_3^+ が生成されると考えられる.

Fig. 4 に DFT 計算によって求めた各組成間の水分子または酸素分子の解離エネルギーを示した. $\text{Pt}_3\text{O}_5\text{H}_6^+$ および $\text{Pt}_3\text{O}_4\text{H}_4^+$, すなわち $\text{Pt}_3\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_3^+$ および $\text{Pt}_3\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2^+ \rightarrow \text{Pt}_3\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})^+$ の順に解離エネルギーが増加し, 脱離の温度帯が上昇することがそれぞれ観測と一致している. また最上段の数値が比較的小さいことは, 加熱時に酸素が脱離して一旦 $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_x^+$ ができると容易に H_2O 脱離が進み Pt_3^+ まで到達するという観測結果をサポートしている.

【参考文献】

[1] J. Yamagishi, K. Miyajima, S. Kudoh, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2143–2147 (2017).

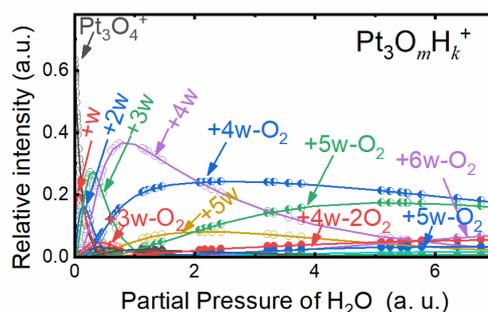


Fig. 2. Concentration dependence of the product of $\text{Pt}_3\text{O}_m\text{H}_p^+$ clusters taken at the room temperature. The notation of +w and $-\text{O}_2$ indicate the attachment of a water molecule to Pt_3O_4^+ and desorption of an oxygen molecule, respectively.

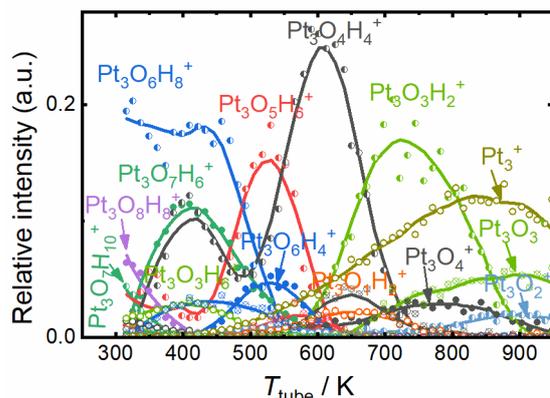


Fig. 3. Temperature dependence of relative intensity of $\text{Pt}_3\text{O}_m\text{H}_{2p}^+$ clusters. Filled, half-filled, and open symbols indicate $\text{Pt}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_x^+$, $\text{Pt}_3\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_x^+$ and $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_x^+$ clusters, respectively. Intensity is normalized by the sum of the abundances of $\text{Pt}_3\text{O}_m\text{H}_{2p}^+$ and $\text{Pt}_4\text{O}_m\text{H}_{2p}^+$ clusters.

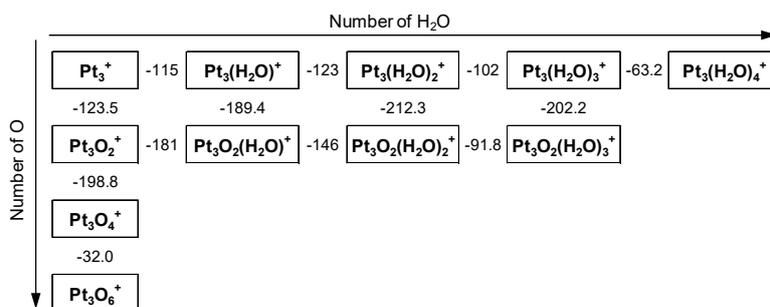


Fig. 4. Calculated energy differences (kJ/mol) between $\text{Pt}_3\text{O}_m(\text{H}_2\text{O})_p^+$ clusters. B3LYP/SDD, aug-cc-pVDZ