

3Da01 MgO 表面上のサイズ選別した Pd クラスターの触媒活性 ーパルス分子線を用いた Turn-over frequencies の測定ー

(ドイツ、ウルム大) ○ 十代 健, A. Wörz, M. Röttgen, S. Abbet, U. Heiz

【序】

原子が数個から数十個集まったナノクラスターは、構成原子のほとんどが表面あるいは表面近傍に存在するため、活性な表面触媒として注目されている。レーザー蒸発法は、多種多様な金属クラスターを気相中で生成可能とし、化学反応性などの物性値が構成原子数 1 個の差により著しく変化するなど興味深いクラスターの特性を明らかにしてきた。ソフトランディング法は、気相で生成したクラスターを、その原子数を制御（サイズ選別）し表面上に蒸着する方法で、クラスターの反応性を現実の触媒に近い表面に担持した状態で評価できる特徴をもつ。本研究では、自動車排気ガス中の有毒物質 NO_x の触媒還元反応 ($2\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$) に着目し、MgO 表面上の Pd クラスターに関して、反応機構を昇温脱離法および赤外分光法より明らかにした。また、触媒サイクルを観測するため、新たにピエゾ素子を用いた安定性の高いパルスバルブを導入し、触媒反応速度 Turn-over frequencies(TOFs)を定量的に求めることに成功した。

【実験方法】

図 1 に実験装置の概略を示した。電子エネルギー分析器や赤外分光器等を装備した一般的な表面分析装置に、Pd クラスターイオンビームをサイズ選別し低速で蒸着するため、クラスター源・サイズ分離器(Q-mass)・イオン光学系を加えている。蒸着基板は、Mo(100)上に真空中で MgO(100)薄膜（約 10 ML）をエピタキシー成長させた。金属クラスターイオンの生成には、レーザーアブレーションにより生成した Pd 原子を He ガスで冷却

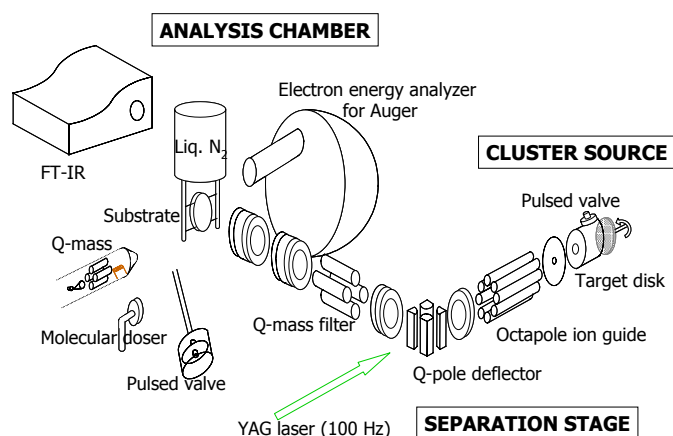


図 1 実験装置概略

し集合させた。さらに、オクタポールイオンガイド等のイオン光学系により超高真空の表面分析槽まで搬送し、その途中、Q-mass により単一サイズに分離した。MgO 表面に蒸着する際、イオンの運動エネルギーを~2 eV 以下に抑え（ソフトランディング）、また、蒸着量は 0.2~0.5 % ML (1 ML = 2.2×10^{15} atoms/cm²)に制御したため、クラスターが表面上で解離あるいは会合している割合は 1 %以下である。蒸着後、¹³CO 分子、¹⁵NO 分子を基板上に噴きつけ、基板温度を上昇させ (2 K/sec)、表面から脱離してくる反応生成物 ¹³CO₂ を Q-mass で分析した（昇温脱離法）。表面原子数あたりの触媒反応速度(TOFs)の測定の場合は、基板各温度において、¹³CO ガスをリークバルブから定常的に導入し、ピエゾ素子を用いたパルスバルブから ¹⁵NO ガスを噴きつけ、¹³CO₂ 分子の生成量を Q-mass で求めた。Pd クラスターの蒸着量は、蒸着時に基板を流れるイオン電流から正確に求めることができおり、表面上の全 Pd 原子数から、Pd 1 原子あたりの触媒反応速度 TOF s を決定することができた。

【結果および考察】

Pd₃₀ 量体に CO 分子、NO 分子の順で吸着させた後、測定した昇温脱離スペクトルを図 2 (a) に、NO 分子、CO 分子の順で吸着させた場合を図 2 (b) に示した。両者の反応活性は著しく異なり、NO 分子を最初に吸着させた場合、生成分子の CO₂ はほとんど観測できなかった。赤外分光により、これは、Pd クラスターのオントップ吸着サイトを NO 分子が占領し(1720 cm⁻¹)、CO 分子(~2055 cm⁻¹)の吸着を阻害していることがわかった。また、CO 分子、NO 分子の順で吸着させた図 2 (a) では、150 K と 300 K の 2 つのピークが観測され、反応機構が 2 つあることを意味する。ホローサイト (3 配位サイト) に吸着した NO 分子の赤外吸収(1550 cm⁻¹)が 150 K において CO₂ の脱離と共に消失することより、この温度でホローサイトの NO 分子が反応していることがわかる。一方、300 K では、2055 cm⁻¹ のオントップサイトの CO 分子のみが赤外吸収で変化するため、赤外吸収のない NO 分子の解離吸着物 (O 原子) が CO 分子と反応したと推定した。

昇温脱離で確かめられたクラスターでの反応が実際に触媒サイクルを繰り返すか調べるため、パルスバブルから NO ガスを噴射させ(1x10⁻⁴ mbar, 100 ms, 0.1 Hz)、CO ガスはリークバブルから定常的に 5x10⁻⁷ mbar 導入した。その結果を図 3 (a) に示した。得られた CO₂ のピーク面積から、TOF s を求めたのが図 3 (b) である。420 K における最大の触媒活性 (TOF s 0.34 molecules/atoms · sec) を示した。昇温脱離法に比べ、100 K 程度高温で TOF s が最大となったのは、昇温脱離法では生成分子の量が触媒反応速度と反応分子の吸着率 (温度の上昇と共に脱離または反応し減少する) の積で決まるのに対し、TOF s の測定においては各温度においてパルスバブルより一定量の反応分子を吸着させ、触媒反応速度のみを抽出しているためである。また、昇温脱離法では 2 つのピークを観測したが、TOF s の測定では、温度に対して触媒活性は単調な増加・減少を示しただけであった。反応物の吸着する温度 (液体窒素温度) と脱離・反応温度が異なる昇温脱離法と、一定温度で反応物の吸着から反応・脱離まで進行させる TOF s の測定の差がここに現れている。クラスターの触媒活性を調べるのに、パルスバブルを用いた TOF s の測定の有用性がここに見出された。

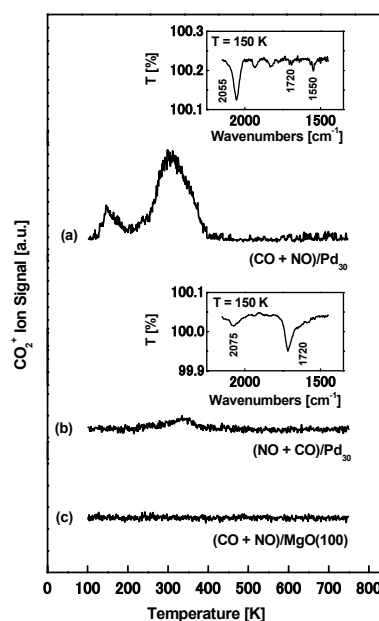


図 2 Pd₃₀ 昇温脱離スペクトル

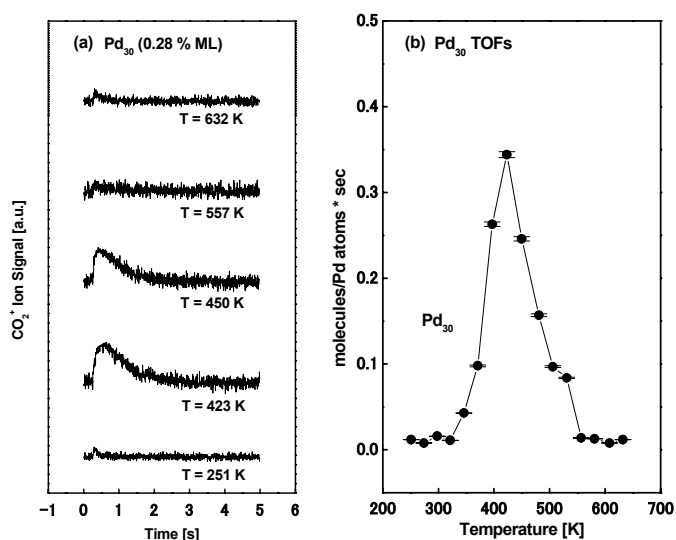


図 3 Pd₃₀ の触媒反応速度 (TOFs)