

銅クラスターおよび銅酸化物クラスターと一酸化窒素との反応

(産総研ナノテク*, 筑波大物理**) ○菅原孝一*, 宮脇淳*, 生山友博**, 新井一郎**

【序】 $N_2 + O_2 = 2NO$ の平衡は室温では圧倒的に左側に偏っているが、燃焼反応などで空気が高温になるとこの平衡が少し右に寄りNOが生成する。これを低温に戻してもNOの分解反応が非常に遅く窒素酸化物が残存してしまう。この排出を防止するために金属担持触媒や金属イオン交換ゼオライトなど分解を促進する触媒の研究開発が広く行われてきた[1]。触媒成分のなかで金属クラスターや金属ナノ粒子、金属イオンが重要な役割を担っていると考えられている。例えば Satsuma らは銀触媒上での C_3H_8 を用いた選択還元において H_2 添加により銀クラスターカチオンが形成し触媒活性を高めることを報告している[2]。一方、金属上での反応の詳細を明らかにするために気相クラスターがモデルとして取り上げられNOとの反応が一部調べられているが($Ni_nO_m^-$ [3]、 Cu_n^+ [4]、 Rh_n^+ [5]など)系統立った報告は見られない。我々はNOの分解に係わる一連の金属および金属酸化物クラスター上での反応(サイズ、電荷、酸素や還元剤などの効果)を明らかにしようとしている。今回は銅および銅酸化物クラスターとNOとの反応の結果を報告する。

【実験】装置と手法は既報のものとはほぼ同じである[6]。ヘリウムパルス中(パルス幅35 μ s 押し圧1MPa)で金属ロッドをレーザー蒸発(波長532nm 出力20-30mJ パルス幅5ns f=30cmレンズで集光)することにより金属クラスターカチオンを生成した。静磁場(3T)超高真空(10^{-8} Pa)中にイオンを移送しトラップした。アルゴンを導入し数千回衝突させることによりクラスターイオンを300Kに熱平衡化した。アルゴンを脱気しNO(10^{-6} - 10^{-4} Pa)と1-20秒間反応させた後に存在するイオンをFTICR法により質量分析した。スペクトルが重なった場合、同位体種をもつ複数の候補イオンの質量分布を用いて最小自乗フィットすることにより帰属を行い各成分の強度を求めた。

【結果と考察】図1(a)にトラップしたクラスターイオンのスペクトル例を示す。 Cu_n^+ の他に酸素などを含む不純物イオンが少量観測される。ここにNOを導入しても Cu_n^+ ($n=2-15, 17-22$)には全く変化が見られず反応生成物も見つからない。数百回の衝突でも生成物が見られないためNOとの反応速度定数を $1 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ 以下(反応確率 $< 1 \times 10^{-3}$)と見積もった。図1(b)はNOと平均9回衝突後のスペクトルである。2-22量体の中で16量体のみが例外で、親イオンが減少しNO付加物が観測された(反応速度定数 $2 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ 反応確率0.03)。

少量存在する銅酸化物クラスターについてNOとの反応が見られたため、酸化物クラスターを生成しその反応を調べた。酸素5%を含むHe雰囲気中で銅ロッドをレーザー蒸発すると図2(a)に示すような銅酸化物クラスター $Cu_nO_m^+$ が生成する。表1左側に主な銅酸化物クラスター(n, m)と銅サイズごとの酸素原子数の平均 $\langle m \rangle$ をまとめた。 $n=2, 4$ を除いて銅酸素比 $\langle m \rangle/n$ は0.7程度である。

ここにNOを導入すると、NOの段階的な付加に続いて N_2 脱離を伴う $Cu_nO_{m+2}(NO)_{l-2}^+$ の生成あるいは NO_2 脱離を伴う $Cu_nO_{m+1}(NO)_{l-1}^+$ の生成が観測された。

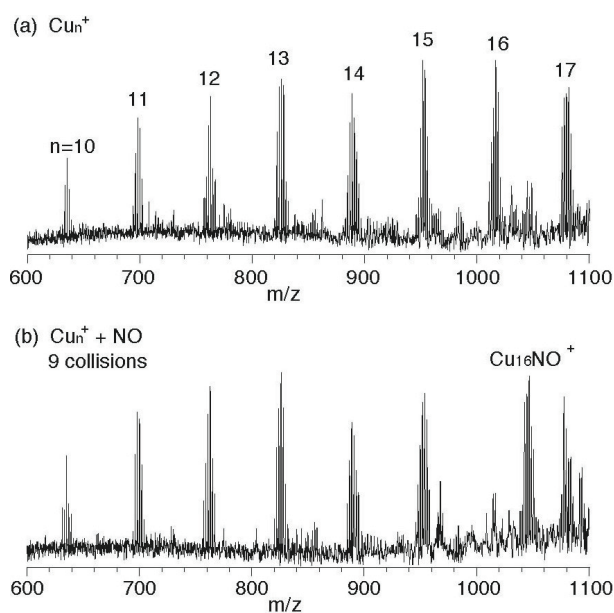
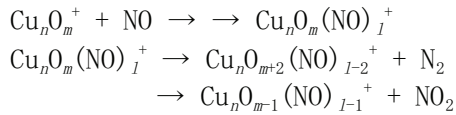


図1. Cu_n^+ ($n=10-17$)とNOとの反応生成物の質量スペクトル。(a)平均衝突数0回、(b)9回。



それぞれの銅クラスターサイズにおいて酸素原子数が減少するものと増加するものがあり、酸素原子数の分布が広がる。図2 (b) (c)に平均10回および60回衝突後のスペクトルを示す。生成物中の酸素原子数分布が広がり各成分の強度が低下する中 $n=12, 13$ は例外で特定イオン種 $\text{Cu}_{12}\text{O}_8^+, \text{Cu}_{13}\text{O}_8^+$ が増加し他の生成物はほとんど見られない。これらはNO中で酸化も還元もされにくいことを示す。銅クラスターやニッケルクラスターと酸素の反応においても $\text{M}_{12}\text{O}_8^+, \text{M}_{13}\text{O}_8^+$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}$)が多く生成し[7]、これらが酸素中においても他の酸化物クラスターに比べ安定であると言える。(Au₁₂S₈⁺[8]やFe₁₃O₈[9]と同様の構造が示唆される。)

NOと平均60回衝突後の生成物の平均酸素原子数 $\langle m' \rangle$ および平均銅酸素比 $\langle m' \rangle/n$ と代表的な生成物を表1右側にまとめた。 $n=2-4, 12-15$ では平均酸素原子数が反応後減少する(還元される)のに対し、 $n=5-11$ では増加する(酸化される)。前者ではN₂生成よりもNO₂生成が優勢で、後者では逆になっている。

発表では、各の銅酸化物クラスターについてその反応の詳細を示す。

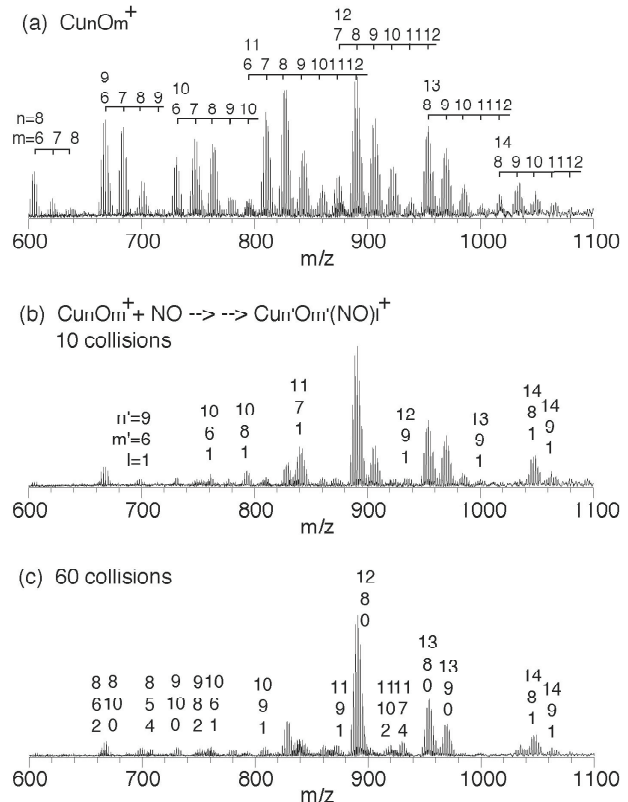


図2. Cu_nO_m^+ ($n=8-14, m=6-12$)とNOとの反応生成物の質量スペクトル。(a) 平均衝突回数0回、(b) 10回、(c) 60回。(b) (c)の三つの数字はそれぞれのイオンを構成するCu原子数、O原子数、NO分子数。

表1. $\text{Cu}_n\text{O}_m^+ + \text{NO} \rightarrow \text{Cu}_n\text{O}_m(\text{NO})_l^+$ における反応物と生成物の平均酸素原子数 $\langle m \rangle, \langle m' \rangle$ 、平均銅酸素比 $\langle m \rangle/n, \langle m' \rangle/n$ 、主反応物および主生成物。平均衝突回数60回。

n	$\langle m \rangle$	$\langle m \rangle/n$	主反応物 (n, m)	$\langle m' \rangle$	$\langle m' \rangle/n$	主生成物 (n, m', l)
2	1.7	0.84	(2, 1) (2, 2)	1.3	0.66	(2, 1, 2)
3	1.9	0.63	(3, 2) (3, 1)	1.4	0.47	(3, 1, 1)
4	3.8	0.96	(4, 4) (4, 3)	2.9	0.74	(4, 2, 1) (4, 3, 3)
5	3.7	0.73	(5, 4) (5, 3)	3.8	0.76	(5, 3, 3) (5, 6, 1)
6	4.0	0.67	(6, 4)	4.7	0.79	(6, 4, 3) (6, 6, 3)
7	4.8	0.68	(7, 4) (7, 5)	5.8	0.83	(7, 4, 4) (7, 5, 3) (7, 7, 1)
8	5.8	0.72	(8, 5) (8, 6)	6.8	0.85	(8, 5, 4) (8, 6, 2) (8, 10, 0)
9	7.1	0.79	(9, 6) (9, 7)	7.8	0.87	(9, 8, 2) (9, 10, 0)
10	7.5	0.75	(10, 7) (10, 8)	7.8	0.78	(10, 9, 1) (10, 6, 1)
11	8.3	0.76	(11, 8) (11, 7)	8.6	0.78	(11, 7, 4) (11, 10, 2)
12	8.7	0.73	(12, 8) (12, 9)	8.4	0.70	(12, 8, 0)
13	9.3	0.72	(13, 8) (13, 9)	8.5	0.65	(13, 8, 0)
14	9.7	0.70	(14, 9) (14, 10)	8.9	0.64	(14, 8, 1) (14, 9, 1)
15	9.9	0.66	(15, 10)	8.8	0.58	(15, 9, 1)

- [1] 例えば 岩本, 環境触媒ハンドブック, エヌ・ディー・エス (2001).
 [2] J. Shibata et al., *J. Catal.* **222**, 368 (2004), **227**, 367 (2004), K. Shimizu et al., *J. Phys. Chem. C* **111**, 950 (2007).
 [3] W. D. Vann et al., *J. Phys. Chem. A* **102**, 1708 (1998).
 [4] L. Holmgren et al., *Chem. Phys. Lett.* **296**, 167 (1998).
 [5] M. L. Anderson et al., *J. Phys. Chem. A* **110**, 10992 (2006).
 [6] 例えば K. Sugawara et al., *J. Chem. Phys.* **118**, 7808 (2003).
 [7] K. Sugawara et al., *Chem. Phys. Lett.* **409**, 197 (2005). 銅については未発表。
 [8] G. Marbach et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **23**, 715 (1984).
 [9] Q. Wang et al., *Phys. Rev. B* **59**, 12672 (1999).