

銅クラスターイオンへの O₂ と CO の共吸着(株)コンポン研¹, 豊田工大²) ○平林慎一¹, 市橋正彦²

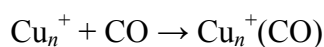
【序】一酸化炭素 (CO) 酸化反応は、特定のサイズや電荷状態の金や銀クラスター上において進行することがわかってきた[1-3]。この酸化反応が進行するためには、反応中間段階である酸素 (O₂) 分子と CO 分子の共吸着が起こることが必要である。我々は、金や銀と同族元素である銅のクラスターに着目して研究を進めており、最近、O₂ による銅クラスター正イオン Cu_n⁺ の酸化反応におけるサイズ依存性を明らかにした[4]。本研究では、Cu_n⁺ (n = 3-19) と CO および O₂ との衝突反応実験を行い、CO の吸着および O₂ と CO の共吸着について調べたので、その結果を報告する。

【実験】実験には、冷却室と反応室を備えたタンデム型質量分析装置を用いた。イオンスパッタリング法により Cu_n⁺ を生成し、冷却室内で室温のヘリウム原子と多数回衝突させることによりクラスターの内部温度を熱平衡に達させた。共吸着実験の場合、この冷却室に少量の O₂ (または CO) 気体を加えることによって、分子が前吸着した銅クラスターを生成した。四重極質量分析器を用いて特定の質量数のイオンだけを選別し、反応室中で CO (または O₂) と衝突エネルギー 0.2 eV で反応させた。反応により生成したイオンをもう一つの四重極質量分析器を用いて質量分析し、帰属した。得られた質量スペクトル中の未反応の親イオンと生成物イオンの強度から、絶対反応断面積を求めた。

【結果と考察】

Cu_n⁺ と CO との反応

この反応では次のような CO 吸着が観測された。



この結果は、16 量体以下のサイズ領域で Cu の脱離を伴う酸化が進行する O₂ の場合とは対照的である[4]。また、図 1 に示すように、CO の反応断面積は O₂ に比べてかなり小さい。これは、CO の吸着エネルギーが Cu の脱離を起こすほど小さくなく、中間体として生成した Cu_n⁺(CO) が質量分析される前に反応物 (Cu_n⁺ + CO) へと戻ってしまったためと考えられる。断面積のサイズ依存性は、O₂ の場合と比較的似た傾向を示し、17 量体付近で極大となることがわ

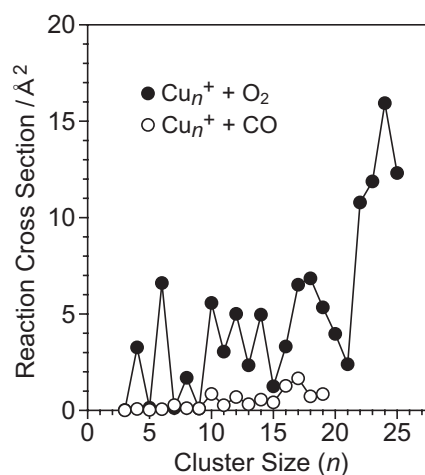


図 1. Cu_n⁺ と O₂ および CO との衝突反応における全反応断面積。衝突エネルギーは 0.2 eV。

かった。

$\text{Cu}_n^+(\text{CO})$ と O_2 との反応

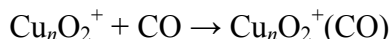
Cu_n^+ 上での O_2 と CO の共吸着を調べるために、まず、冷却室内に CO を He とともに導入し、 CO が前吸着したクラスター $\text{Cu}_n^+(\text{CO})$ を生成した。この CO 吸着クラスターを O_2 と反応室中で衝突させたところ、 O_2 の吸着が観測され、その際 Cu と CO が脱離することがわかった。



図2に見られるように、この反応の断面積はクラスターサイズの偶奇によって大きく異なる。この傾向は Cu_n^+ と O_2 との反応における $\text{Cu}_{n-1}\text{O}_2^+$ の生成においても見られており、また、この断面積の絶対値も CO 前吸着によって大きく変化していないことから、 CO 前吸着は O_2 吸着に対してあまり影響を及ぼしていないと考えられる。

Cu_nO_2^+ と CO との反応

銅クラスターに O_2 を前吸着させるために、 O_2 を冷却室内に導入したところ、 Cu_nO_2^+ ($n = 4, 5, 9, 11, 13, 16-18$)が顕著に生成した。これらの O_2 吸着クラスターを CO と反応させた場合には、共吸着種である $\text{Cu}_n\text{O}_2^+(\text{CO})$ が検出された。



一方で、 CO 酸化反応の進行を示す CO_2 の脱離などは観測されなかった。また、図3に見られるように、9量体以上では O_2 の前吸着によって CO 吸着に対する反応断面積が劇的に増加する。これは、 Cu_nO_2^+ 内で O が Cu の電子を求引することによって正電荷の増した Cu 上に CO が強く吸着するようになり、加えて、比較的大きなサイズでは熱浴効果により CO が脱離しにくくなるためと考えられる。

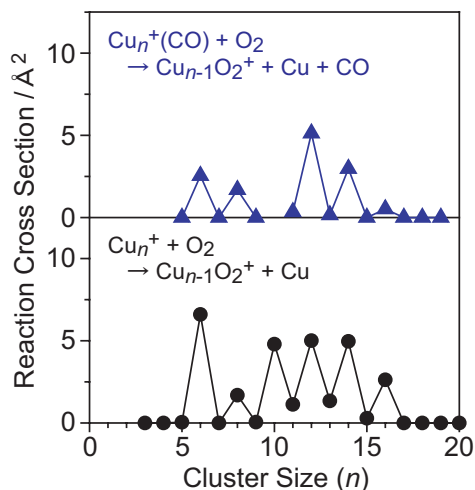


図2. Cu_n^+ および $\text{Cu}_n^+(\text{CO})$ と O_2 との衝突反応における $\text{Cu}_{n-1}\text{O}_2^+$ の生成断面積。衝突エネルギーは0.2 eV。

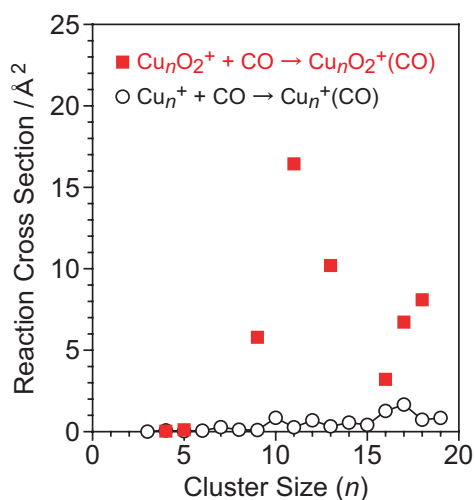


図3. Cu_n^+ および Cu_nO_2^+ と CO との衝突反応における CO 吸着の反応断面積。衝突エネルギーは0.2 eV。

- [1] W. T. Wallace and R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7499 (2002).
- [2] L. D. Socaciu, J. Hagen, T. M. Bernhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen, and U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 10437 (2003).
- [3] L. D. Socaciu, J. Hagen, J. L. Roux, D. Popolan, T. M. Bernhardt, and L. Wöste, *J. Chem. Phys.* **120**, 2078 (2004).
- [4] 平林慎一、市橋正彦、近藤保、第4回分子科学討論会、4D16 (2009).