

## Ni およびその合金クラスターの NO、CO との反応性

(東大院・総合)○佐久間 和子, 宮島 謙, 真船 文隆

【序】遷移金属とその酸化物は、工業的な触媒として重要な役割を担う。中でもニッケルは、メタンの水蒸気改質反応[1]といった多くの触媒反応において活性が見出されている金属である。本研究では、分子レベルでの反応モデルとして気相クラスターの手法を用い、ニッケルを中心元素としたクラスターと、一酸化窒素ガス、一酸化炭素ガスとの反応性の解明を目指した。ニッケルとその酸化物クラスターとこれらのガスとの反応[2,3]は、これまでに A. W. Castleman らにより報告されているが、温度依存性を確認した例は報告されていない。そこで本研究ではニッケルクラスターとその酸化物クラスターを生成し、温度依存性を考慮した反応性の変化を調べた。

【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て実験を行った。Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの第二高調波(532 nm, 10 Hz, 10 mJ/pulse)を真空チャンバー内のニッケル金属棒に照射することで蒸発し、このニッケルの蒸気にキャリアガスである 8 気圧のヘリウムを吹き付けて冷却し、ニッケルクラスターカチオンを生成した。生成したニッケルクラスターを、クラスター生成部から 15 mm 先に取り付けた別のバルブより、ヘリウム 780 Torr で希釈した反応ガスまたは参照用に希釈したヘリウムガス 780 Torr のみを混合し反応させた。

この質量スペクトルから反応ガスとの反応によるクラスターの減少量および反応生成物の種類と生成量を調べた。また、ニッケル酸化物クラスターの測定を行う場合は、キャリアの 8 気圧のヘリウムガスに酸素を 1 % 混合することにより酸化物クラスターを生成させた。

## 【結果・考察】

## (I) ニッケル酸化物クラスターの生成

キャリアガスに 1 % の酸素を混合した結果、ニッケルと酸素が 1 : 1 で混合したクラスターとそれに対して酸素の不足、あるいは過剰なクラスター、Ni<sub>n</sub>O<sub>n+x</sub> クラスター (4 < n < 14, -2 < x < 5) を生成した (図 1)。組成はキャリアガスの酸素濃度、および反応管の温度を変化させることにより変化した。酸素濃度の増加に伴い酸素が 1 : 1 よりも過剰に混合したクラスターが生成した (図 2)。また、反応管温度を上げる

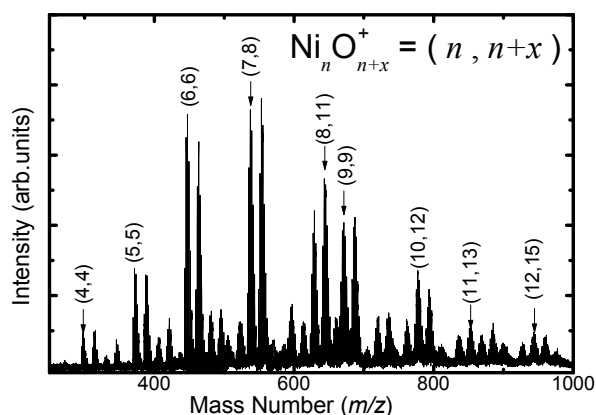


図1 Ni<sub>n</sub>O<sub>n+x</sub> クラスターの質量スペクトル (O<sub>2</sub> 濃度 1 %)

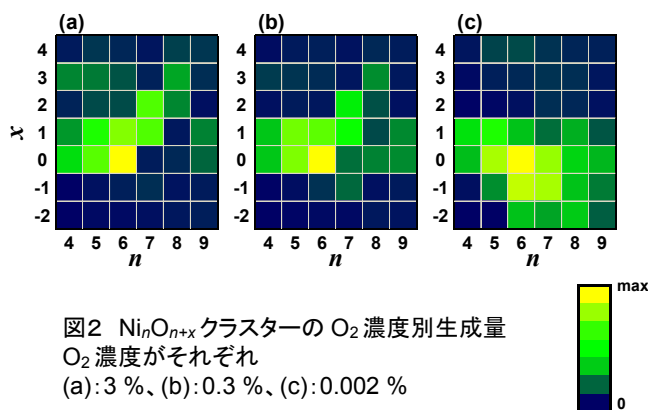
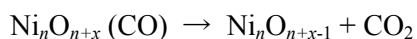


図2 Ni<sub>n</sub>O<sub>n+x</sub> クラスターの O<sub>2</sub> 濃度別生成量 O<sub>2</sub> 濃度がそれぞれ (a): 3 %, (b): 0.3 %, (c): 0.002 %

とニッケルと酸素の組成が 1 : 1 に近づいていくことが分かった (図 3 (a)、(b))。その中でも、ニッケル 7, 8 量体は隣の 6, 9 量体に比べて 1:1 より多くの酸素を含んで安定に存在する傾向がある。ニッケルは一般に II 価が安定だが、表面では III 価の酸化状態をとることが知られている。表面積の大きいクラスターでは、II 価と III 価の混合原子価状態をとっていると考えられ、7, 8 量体はこの影響を受け特異な組成を持つと考えられる。

## (II) ニッケル酸化物クラスターと一酸化炭素ガスとの反応性

生成したニッケル酸化物クラスターと一酸化炭素との反応性を調べた。図 3 の(c)、(d)はそれぞれ反応管温度が 303 K、473 K におけるニッケル酸化物クラスターと一酸化炭素との反応前後の強度比を組成ごとにカラーコードで示したものである。また、図 4 にニッケル原子数が 6, 7 個のものの反応前後のスペクトルを示してある。反応管の温度が 303 K の時、一酸化炭素の付着に伴い酸化物クラスターの生成量は一律に減少するが、473 K では、たとえば (6, 6) が酸素の一つ多い (6, 7) に比較して減少量が少ない。この傾向は 7, 8, 9 量体にも確認できる。これは、反応温度の上昇により、



といった一酸化炭素の酸化反応がクラスター表面上で起こるためだと考えられる。発表では、これらに加えて一酸化窒素との反応についても議論する。

### 【参考文献】

- [1] Somorjai, G. A. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1994.
- [2] Vann, W. D.; Wagner, R. L.; Castleman, A. W., Jr. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 1708.
- [3] Reveles, J. U.; Johnson, G. E.; Khanna, S. N.; Castleman, A. W., Jr. *J. Phys. Chem.* **2010**, *114*, 5438.

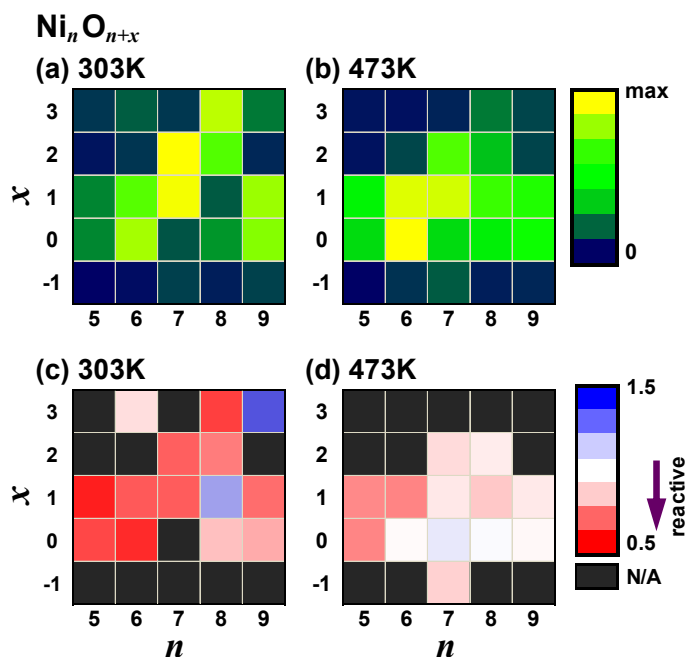


図3 O<sub>2</sub> 1%における(a): NiO クラスター生成分布 303 K、(b): 473 K における(a)、(c): CO ガス反応後の NiO クラスター減少量マップ 303 K、(d): 473 K

$$\text{クラスター減少量} = I_{\text{after}} / I_{\text{before}}$$

$I_{\text{before}}$ : 反応前のクラスター強度、 $I_{\text{after}}$ : 反応後のクラスター強度

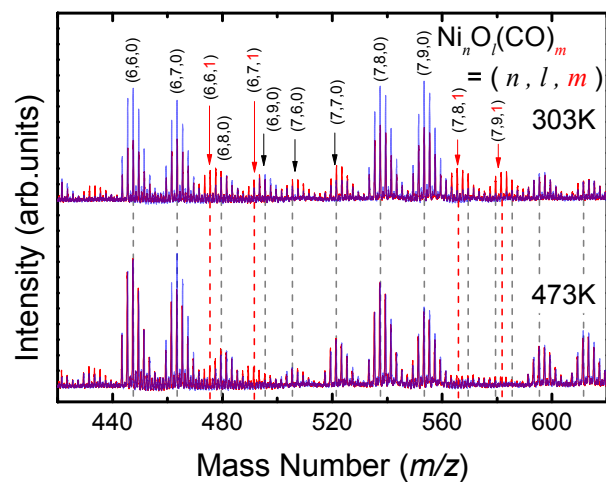


図4 NiO+CO 青:反応前、赤:反応後 (O<sub>2</sub> 濃度 1 %, CO 濃度 987 ppm) (上) 反応管温度 303 K(下) 反応管温度 473 K