

## 銅酸化物クラスターと CO の反応性およびその温度依存性

(東京大学大学院 総合文化研究科) 森田圭介, 佐久間和子, 宮島謙, 真船文隆

Reactivity and its temperature dependence of copper oxide clusters with CO

(The University of Tokyo, Graduate School of Arts and Sciences) Keisuke Morita, Kazuko Sakuma,

Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

[序] 遷移金属およびその酸化物は工業的に触媒として用いられることが多い。中でも銅酸化物は、一酸化炭素(CO)の酸化反応において触媒としての研究が行われてきた[1]。気相クラスターの手法は、これら触媒の反応メカニズムを解明するためのモデルになると考えられる。これまでに銅酸化物クラスターカチオンとNOとの反応においては、NOの吸着に伴う $N_2$ ,  $NO_2$ の脱離が起こることが報告されている[2]。しかし、銅酸化物クラスターカチオンとCOとの反応性やその温度依存性についての報告はされていない。本研究では、銅酸化物クラスターカチオン  $Cu_nO_m^+$  を加熱することで安定な組成を明らかにし、CO ガスとの反応性および反応後の加熱による影響を調べることを目的として実験を行った。

[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装置(TOFMS)を用いて実験を行った。 $Nd^{3+}$ :YAG レーザーの第二高調波(532 nm, 10 Hz, 10mJ/pulse)を真空チャンバー内の銅金属棒に照射して蒸発した。この銅の蒸気に酸素 150 Torr を混合した 8 気圧の He キャリアガスをパルスバルブから吹き付けることで銅酸化物クラスターカチオンを生成した。生成した銅酸化物クラスターを、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ヘリウムガス 780 Torr を混合し反応させた。反応後に、温度可変な加熱管を通した後、高真空槽内へ放出し、TOFMS で検出して質量スペクトルを得た。

[結果と考察]

## (I) 銅酸化物クラスターの組成とその温度依存性

図1にHeキャリアガスに2%の酸素を混合した時に生成した銅酸化物クラスター  $Cu_nO_m^+$  のスペクトルを示す。323 Kにおいて、生成したクラスターの組成は  $n=4-6$  では  $n-2 \leq m \leq n+3$ ,  $n=7-12$  では  $n-5 \leq m \leq n$  の範囲であった。また、加熱管の温度を 623 K に上げると組成の分布が変化して、より酸素数の少ないクラスターに分布がシフトした。特に、(7, 6), (8, 7), (10, 8)の組成のクラスターの減少に伴って、それぞれ(7, 4), (8, 5), (10, 6)の組成のクラスターの割合が増加していったことから、これらのクラスターでは加

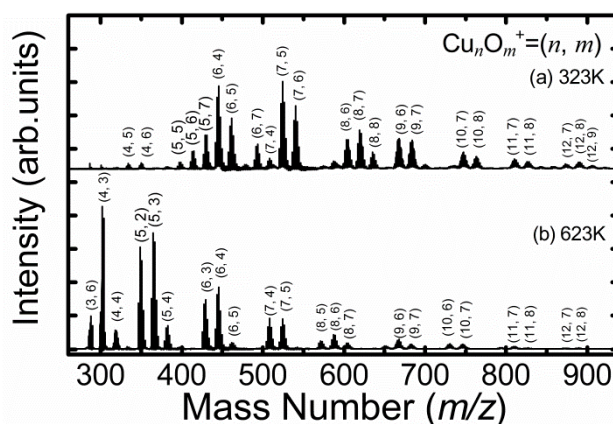


図1  $Cu_nO_m^+$ の質量スペクトルの加熱による変化

熱によって酸素分子が脱離していると考えられる。これは(7, 4), (8, 5), (10, 6)といったクラスターが活性な吸着サイトを有する構造のクラスターで、 $O_2$ 分子を吸着することで(7, 6), (8, 7), (10, 8)を生成しているためと考えられる。

図2はクラスターの生成量を組成 $n, m$ を軸とし、カラーマップとして描いたものである。図2に示すように、323 Kではクラスターは白線の左下側に分布している。一方、623 Kの高温下ではクラスターの組成は3:2の白線上に分布している。(9, 6)や(12, 8)といった3:2の比率をとるクラスターは幾何・電子的に安定した構造のクラスターであると考えられる。

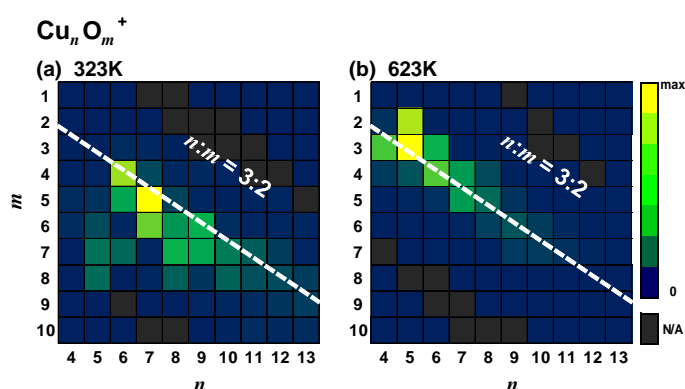


図2 加熱の有無による組成分布の変化

## (II) 銅酸化物クラスターと一酸化炭素(CO)との反応性

銅酸化物クラスター $Cu_n O_m+$ に、ヘリウムガスで0.25%に希釈したCOを反応させ、加熱管の温度を323 Kにしたところ、銅酸化物クラスター $Cu_n O_m+$ にCO 1分子が付着したクラスター $Cu_n O_m(CO)_1+$ が生成した。

図3に $n=9\sim 11$ を含む質量スペクトルを示す。CO導入前(青)の強度が、CO導入後(赤)には7割ほどに減少し、一方でCO 1分子が付着した組成のピークが見られる。特に $n=10$ では、(10, 6)の組成が存在していないのにも関わらず、(10, 6, 1)の組成が生成している。これは(10, 8)の組成のクラスターにおいてCOの付着に伴い、酸素分子が脱離する反応が起きているためであると考えられる。

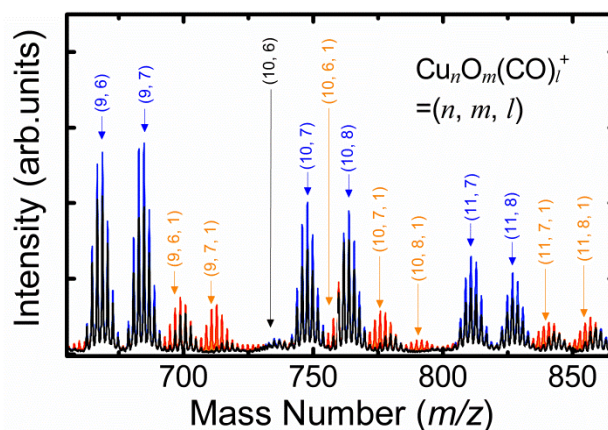


図3  $Cu_n O_m(CO)_l+$ の( $n=9\sim 11$ )質量スペクトル



また(7, 6), (8, 7)においても同様の反応が起こり、それぞれ(7, 4, 1), (8, 5, 1)の生成が観察された。次に、CO 1分子が付着したクラスター $Cu_n O_m(CO)_1+$ を加熱すると、ほとんどの組成でCOが脱離した。このことからCOは主に物理吸着していると考えられる。一方で、酸素分子の脱離が起きて生成した組成(7, 4, 1), (8, 5, 1), (10, 6, 1)は加熱してもCOは脱離しなかった。

以上の(I), (II)の結果より、(7, 6), (8, 7), (10, 8)の組成のクラスターではCOの化学吸着が起こり、余剰なエネルギーによって $O_2$ 分子が脱離すると考えられる。

[参考文献]

[1] S. Royer, D. Duprez, *Chem. Cat. Chem.* **2011**, 3, 24.

[2] S. Hirabayashi, M. Ichihashi, T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 533, 15.

[3] 菅原孝一, 宮脇淳, 生山友博, 新井一郎, 第3回分子科学討論会, **2009**, 2P012