

Ni および Co 酸化物クラスターの CO との反応性と温度依存性

(東大院・総合) 佐久間 和子, 宮島 謙, 真船 文隆

CO reactivity and temperature dependence of Ni and Co oxide clusters

(The University of Tokyo) Kazuko Sakuma , Ken Miyajima , Fumitaka Mafune

【序】遷移金属とその酸化物は、エレクトロニクス、触媒、磁性材料として有用であり、特にコバルト Co とニッケル Ni は、多く工業的・実験的に応用されてきている。本研究では、新規触媒設計の第一段階として、ニッケル酸化物 NiO と排ガス中の有毒ガスである一酸化炭素 CO の反応に着目し、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てその反応性の解明を目指した。Ni_nO_l⁺クラスターとCOの反応 [1]については、これまでに A. W. Castleman, Jr. らの衝突誘起解離の結果が報告されており、CO の吸着に伴い O₂ や NiO などが脱離することがわかっている。本研究では、クラスターを加熱することで、弱く結合した O₂ を脱離させて酸化物クラスターの安定な組成を明らかにすること、更に CO 反応後の加熱による影響を調べることを目的とした。また、Ni と同じ鉄族の元素であり、バルクで似た物理・化学的性質を有する Co について、Co_nO_l⁺クラスターの生成と CO との反応性について比較した。

【実験】Nd³⁺: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 Ni(Co)金属棒に照射することによって発生した金属蒸気に、O₂を混合した 8 気圧の He キャリアガスを吹き付け冷却し、Ni_nO_l⁺あるいは Co_nO_l⁺クラスターを生成した。これらのクラスターを、ガスセル内で CO と反応させ、温度可変な延長管を通した後、高真空槽内へ放出し飛行時間型質量分析器によって質量分析した。CO 導入前後の質量スペクトルを比較することにより CO 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、その反応性を見積もった。

【結果・考察】(I) Ni_nO_l⁺クラスターの生成と CO 反応

Ni はバルクで II 価をとるため、十分な酸素濃度下では Ni、O 原子が 1:1 の組成で混じった組成のクラスターが主に生成する。図 2 に Ni_nO_l⁺クラスター(4 ≤ n ≤ 9)の質量スペクトルを示す。Ni_nO_l⁺クラスターと CO ガスを常温で反応させると、CO が 1 分子付着したクラスターが得られた。

図 3(上)は、6 量体付近の反応前後の質量スペクトルを拡大したものである。一方、これらの生成物を加熱すると、全ての CO が解離して抜けることがわかった。このことから CO はクラスターに物理吸着していると考えられる。さらに、高濃度の CO ガスを混合したのち、延長管を 523 K まで加熱すると、組成による強度変化の違いを確認できた。特に n = 6, 8 において、x = 1 組成の強度が反応後減少するのに対し、x = 0 組成の強度は増加することがわかった。6 量体付近を拡大した CO 導入前後の質量スペクトルを図 3(下)に示す。(6, 7)の減少に対し、(6, 6)の増加が

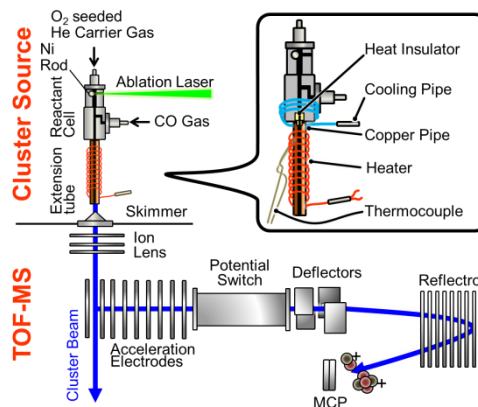
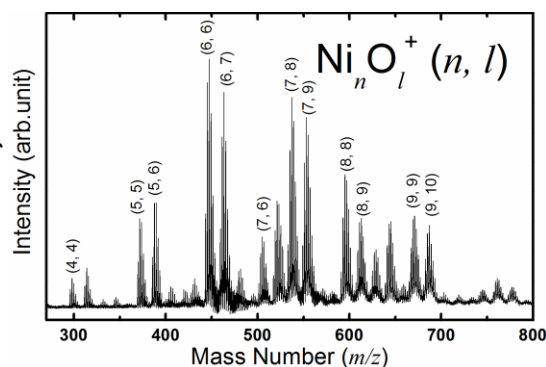
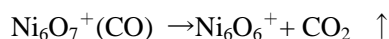


図 1 装置概略図

図 2 Ni_nO_{n+x}⁺クラスターの質量スペクトル (O₂ 濃度 1%)

確認できる。これは、(6, 7)が CO により O 原子を1つ引き抜かれ、(6, 6)となることによって結果的に(6, 6)の強度が増加するためだと考えられる。さらに、(6, 5)の強度の増加は確認できなかったため、ことから次の式に示すような CO 酸化反応が(6, 6), (6, 7)間で起きていると推測できる。



この際の Ni_nO_l^+ クラスターの反応前後の強度比から反応速度定数として、常温における CO 付着反応(k_{ad})、加熱管を通して観察できた CO 酸化反応(k_{oxi})について求めることができる。(6, 7)、(8, 9)クラスターについて得られた値を表1に示す。 k_{ad} の値が k_{oxi} の約 10 倍であることから、吸着反応と酸化反応の2つの反応が並行して起こり、速度定数の大きい吸着反応が主に観測されることがわかった。このため今回、一旦 CO が吸着したクラスターを加熱することによって、物理吸着した CO 分子が脱離し、常温では観測することのできなかった O 原子の脱離(CO 酸化反応)が質量スペクトル上に現れたと考えられる。

(II) Co_nO_l^+ クラスターの生成と CO 反応

図4に Co_nO_l^+ クラスター($4 \leq n \leq 14$)の質量スペクトルを示す。先行研究では、Co と O の原子数が1:1のクラスターが主に生成するとの報告[2]があるが、今回、図1に示した Ni_nO_l^+ クラスターが生成した条件と同じ酸素濃度下(1%)で $\text{Co}_n\text{O}_{n+x}^+$ クラスターを生成させると、5 量体以降の1:1よりも酸素原子が多く混じった組成を中心に生成した。バルクの Co は II・III 価の混合原子価を持つことが出来るため、気相クラスターにおいても Ni の酸化物に比較して幅広い組成が生成すると考えられる。これらのクラスターを加熱すると、多くの組成では $x = 1, 2$ 組成が残る一方で、4, 9 量体では $x = 0, 1$ 組成が残ることがわかった。一方、CO との反応では、どのクラスターにも1分子吸着する反応を確認し、その反応の反応速度定数を見積もると、 Ni_nO_l^+ と同じ 10^{-12} 程度の値が得られた。今後は Ni の例と同様に、高温下での実験を進め、CO 分子の吸着の影響を考察する。

【参考文献】

- [1] A. W. Castleman, Jr. *Int. J. Mass. Spectrom.* **2009**, 280, 93.
 [2] Michael A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 10, 1021.

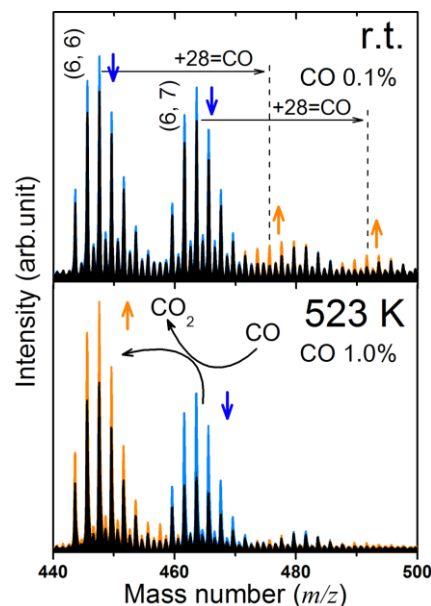


図3 $\text{Ni}_6\text{O}_{6-7}^+$ クラスターの CO 反応前後における質量スペクトルの変化(青: 反応前、橙: 反応後、黒: 重なった領域)

表1 (6, 7), (8, 9)の吸着反応および酸化反応における反応速度定数 ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

	k_{ad}	k_{oxi}
(6, 7)	2.2×10^{-12}	2.2×10^{-13}
(8, 9)	1.8×10^{-12}	1.2×10^{-13}

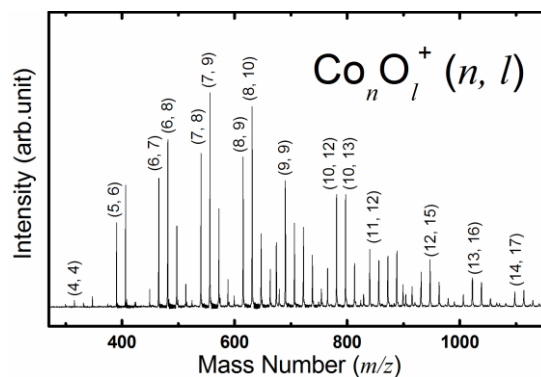


図4 $\text{Co}_n\text{O}_{n+x}^+$ クラスターの質量スペクトル (O_2 濃度 1%)

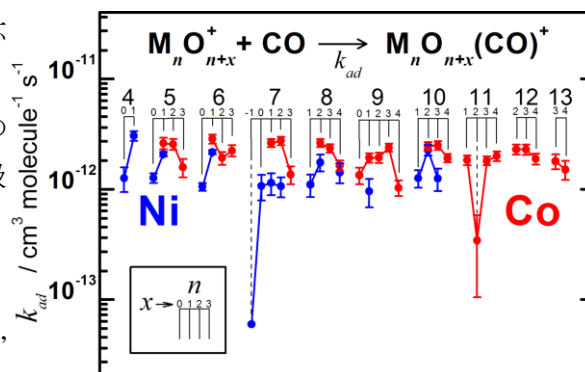


図5 $\text{M}_n\text{O}_{n+x}^+$ クラスター($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$)と CO との反応における反応速度定数 k_{ad}