

4P075

組成選別されたセリウム酸化物クラスターイオンの酸化および還元

((株)コンポン研¹, 豊田工大²) 平林慎一¹, 市橋正彦²

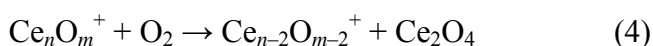
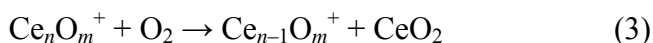
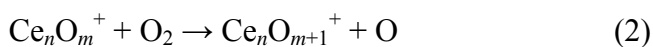
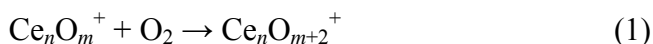
Oxidation and Reduction of Composition-Selected Cerium Oxide Cluster Ions

(Genesis Res. Inst., Inc.¹, Toyota Tech. Inst.²) Shinichi Hirabayashi¹, Masahiko Ichihashi²

【序】セリウム酸化物(セリア)は、自動車排ガス浄化用触媒として広く用いられている。これはセリアが反応条件に応じて酸素を吸収および放出する能力を持っているため、酸素欠陥の存在やCe原子の価数変化との関係が示唆されている。本研究では、セリアの酸化および還元について分子レベルで理解するために、組成選別されたセリウム酸化物クラスター正イオン $Ce_nO_m^+$ ($n = 2-6; m \leq 2n$) と酸素 O_2 および一酸化炭素 CO との衝突反応を行い、セリウムの価数による反応性変化を調べたので、その結果について報告する。

【実験】実験には2つの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セリウム酸化物クラスターを生成し、第1反応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。酸素を多く含むクラスターを生成する場合には、この第1反応室に少量の O_2 気体を加えた。四重極質量分析器を用いて特定の組成のクラスターイオンのみを選別したのち、第2反応室内で O_2 または CO と一回衝突条件下において 0.2 eV の衝突エネルギーで反応させた。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】生成した親イオンの質量分析を行ったところ、特定のクラスターが生成しやすいことがわかった。そのうち、 $Ce_2O_m^+$ ($m = 1-3$)、 $Ce_3O_m^+$ ($m = 3, 4, 6$)、 $Ce_4O_m^+$ ($m = 4-6, 8$)、 $Ce_5O_7^+$ 、 $Ce_6O_9^+$ について衝突反応実験を行った。その結果、 $Ce_nO_m^+$ と O_2 との反応では、次のような4つの反応が観測された。



まず、 $Ce_nO_m^+$ におけるCe原子の平均価数(AON: average oxidation number)は下式

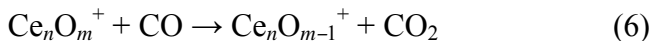
により求められる。

$$\text{AON} = (2m + 1)/n \quad (5)$$

Ce_nO_m^+ ($n:m = 2:1, 2:2, 3:3, 4:4, 4:5$) では AON が 3 より小さく (Ce(II)クラスター)、 Ce_nO_m^+ ($n:m = 3:4, 4:6, 5:7, 6:9$) では AON ≈ 3 (Ce(III)クラスター)、 Ce_nO_m^+ ($n:m = 2:3, 3:6, 4:8$) では AON ≈ 4 (Ce(IV)クラスター) である。

図 1 に示すように、Ce(II)クラスターでは、反応(2)–(4)が観測された。これらの反応生成物は反応中間体である $\text{Ce}_n\text{O}_{m+2}^+$ が解離することで生成したものと考えられる。このことから、 $\text{Ce}_n\text{O}_{m+2}^+$ は比較的大きな内部エネルギーを持っており、付加した酸素は原子状に解離して取り込まれているものと推測される。一方、Ce(III)クラスターでは、主に反応(1)が観測された (図 1 参照)。このような中間体 $\text{Ce}_n\text{O}_{m+2}^+$ の検出は、酸化の際に $\text{Ce}_n\text{O}_{m+2}^+$ が素早く解離するほどの反応熱が生じていないことを示しており、付加酸素は比較的弱く Ce_nO_m^+ と結合しているものと考えられる。また、Ce(IV)クラスターでは、生成物イオンが観測されておらず、さらなる酸素との反応が起こりにくいことを示している。

次に、 Ce_nO_m^+ と CO との反応を調べたところ、Ce(IV)クラスターである Ce_3O_6^+ と Ce_4O_8^+ でのみ $\text{Ce}_n\text{O}_{m-1}^+$ の生成が観測された。以下のような CO 酸化が進行していると考えられる。



しかしながら、反応断面積は $0.1\text{--}0.2 \text{ \AA}^2$ 程度とかなり小さい。今後、衝突エネルギーを上げて反応断面積を測定し、反応機構を調べる予定である。

以上の結果から、Ce(IV)クラスターには比較的弱く結合した酸素が存在しており、この酸素原子を CO へ与えることによって CO 酸化反応が進行したものと推測される。

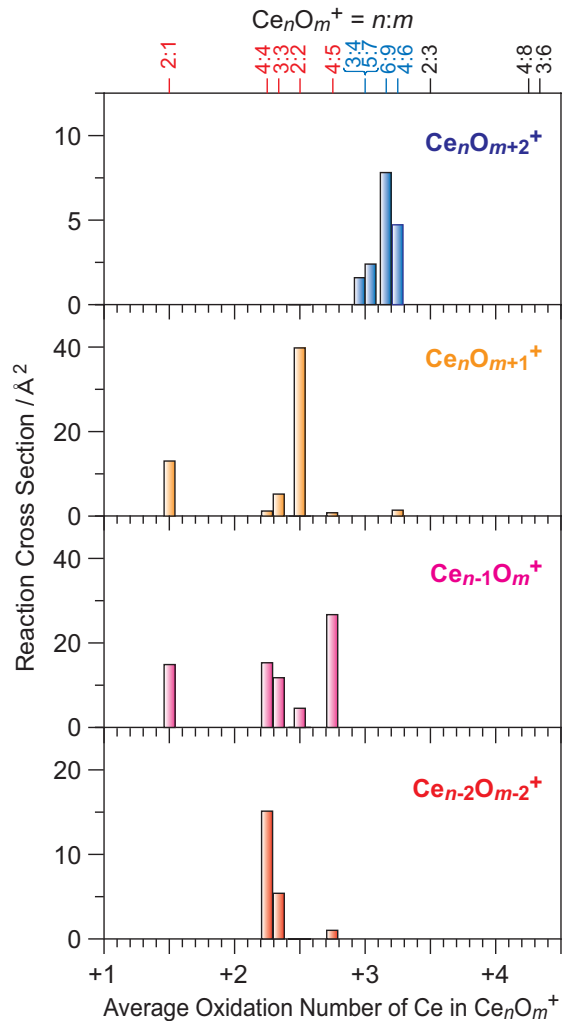


図 1. Ce_nO_m^+ と O_2 との反応において各生成イオンを生じる断面積。横軸は Ce_nO_m^+ における Ce の平均価数。