

1P024

銅クラスター正負イオンと NO との反応：
酸素との共吸着による NO 吸着・反応性の向上
(株)コンポン研¹, 豊田工大²) ○平林慎一¹, 市橋正彦²

Reactions of copper cluster cations and anions with NO:
Enhancement of NO adsorption and reactivity in coadsorption with oxygen
(Genesis Res. Inst., Inc.¹, Toyota Tech. Inst.²) ○Shinichi Hirabayashi¹, Masahiko Ichihashi²

【序】自動車排ガス浄化触媒には白金、ロジウムなどの貴金属が用いられているが、その希少性から、より豊富に存在する遷移金属で代替もしくはその使用量を低減した触媒の開発が望まれている。遷移金属のクラスターの反応性はクラスターサイズや組成などで大きく変化することが知られており、これらの反応を支配している因子を解明できれば、新たな触媒の開発が飛躍的に進むと期待される。本研究では、銅および銅酸化物のクラスター正負イオン $\text{Cu}_n\text{O}_m^\pm$ と NO との衝突反応を行い、そのサイズ・組成および電荷状態に対する依存性を調べたので、その結果を報告する。

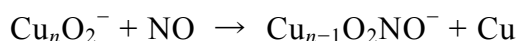
【実験】実験には2つの反応室を備えたタンデム型質量分析装置を用いた。イオンスパッタリング法により銅クラスターを生成し、正または負イオンをイオンレンズにより引き出した。第一反応室内で室温のヘリウム原子と多数回衝突させることによりクラスターを室温程度に冷却した。銅酸化物クラスターを生成する際には、ヘリウムとともに O_2 気体を第一反応室へ導入した。四重極質量分析器を用いて特定のサイズ・組成のクラスターイオンを選別し、第二反応室中で NO と熱エネルギー領域に比較的近い条件（衝突エネルギー0.2 eV 以下）で反応させた。生成したイオンをもう一つの四重極質量分析器で質量分析し、一回衝突条件下で得られた質量スペクトルから反応断面積を求めた。また、第二反応室中の NO の圧力を上げ、多数回衝突条件下での生成イオン強度の NO 圧力依存性を測定した。

【結果と考察】

< Cu_n^\pm の反応> Cu_n^\pm ($n = 3-19$)と NO との一回衝突反応では、特定のクラスターサイズにおいて NO の吸着が観測された。NO は正イオンでは 10 量体、16 量体に吸着し、負イオンでは主に 8 量体以上の偶数サイズに吸着する (図 1 参照)。しかしながら、いずれの場合も反応断面積は非常に小さい。

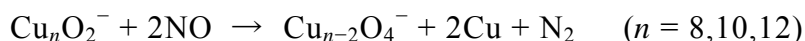
< $\text{Cu}_n\text{O}_2^\pm$ の反応> まず一回衝突条件下で、 Cu_nO_2^+ ($n = 4,5,9,11,13,16,17$)およ

び Cu_nO_2^- ($n = 4-17$)と NO との反応を調べた。正イオンでは $\text{Cu}_{11}\text{O}_2^+$ でのみ NO 吸着が観測されたが、その断面積は Cu_{16}^+ と同程度で非常に小さい。一方、負イオンでは、図 1 に見られるように Cu_n^- と比較して NO 吸着断面積が劇的に増大することがわかった。特に Cu_nO_2^- ($n = 8,10,12$)では、単純な NO 吸着に加えて、次のような Cu 脱離を伴う NO 吸着が観測された。



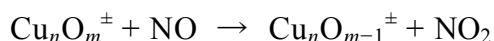
これは NO 吸着による発熱が比較的大きいことを示しており、 NO が強くクラスターに結合していることを示唆している。

これらの Cu_nO_2^- ($n = 8,10,12$)について、多数回衝突条件下において逐次反応の進行を調べた。第二反応室に導入する NO の圧力を増加していくと、一回衝突条件下でみられた $\text{Cu}_n\text{O}_2\text{NO}^-$ と $\text{Cu}_{n-1}\text{O}_2\text{NO}^-$ に加えて、 $\text{Cu}_{n-2}\text{O}_4^-$ が観測された。 $\text{Cu}_{n-2}\text{O}_4^-$ の強度は NO 圧力の 2 乗に比例して増加しており (図 2 参照)、以下の式に示すような NO 分解による窒素分子の脱離が起きていると考えられる。



これらのクラスター上に NO は解離吸着し、原子状の N 同士が結合して N_2 となり脱離すると推測される。

< $\text{Cu}_n\text{O}_m^\pm$ ($m \geq 3$)の反応> $\text{Cu}_n\text{O}_m^\pm$ ($m \geq 3$) は Cu_n^\pm と同程度の小さな NO 吸着断面積を示すのみであり、 Cu_nO_2^- で観測されたような NO 吸着に付随する Cu 脱離も観測されなかった。しかしながら、特定の正イオン (Cu_4O_3^+ , Cu_6O_5^+ , Cu_9O_7^+ , $\text{Cu}_{11}\text{O}_8^+$) および負イオン (Cu_4O_5^- , Cu_7O_6^-) からは $\text{Cu}_n\text{O}_{m-1}^\pm$ が顕著に観測されており、これは NO 酸化反応が進行していることを示唆している。



【まとめ】 Cu_n^- に 1 分子の O_2 を前吸着させることによって、 NO が効率よく吸着することを見出した。特に Cu_nO_2^- ($n = 8,10,12$)では、吸着した 2 分子の NO の分解による N_2 分子の脱離が観測された。一方、酸素の割合が比較的多い、特定の銅クラスターでは NO 酸化反応がみられた。

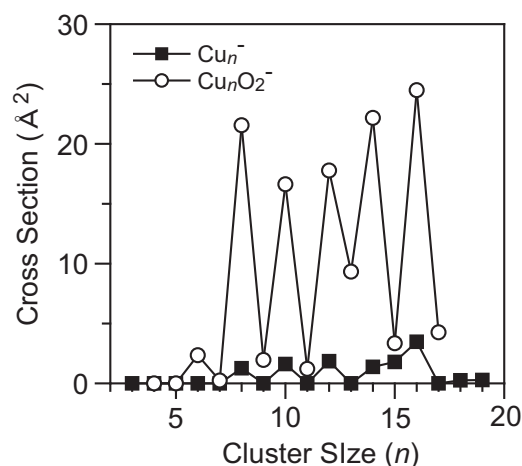


図 1. Cu_n^- および Cu_nO_2^- による NO 吸着断面積。衝突エネルギーは 0.2 eV。

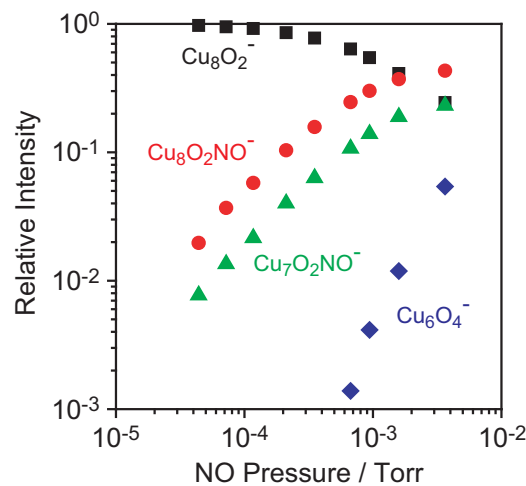


図 2. Cu_8O_2^- と NO との反応における主生成物の相対強度の NO 圧力依存性。