

マンガン酸化物クラスターの熱的安定性とその反応性

(東大院・総合) ○小山 航平, 宮島 謙, 真船 文隆

Thermal stability and CO reactivity of Mn oxide clusters

(The University of Tokyo) ○Kohei Koyama , Ken Miyajima , Fumitaka Mafuné

【序】遷移金属触媒は工業的に広く使用されている。例えばホプカライト(Cu-Mn 酸化物)は、一酸化炭素除去のために用いられている。また、マンガン酸化物はバルクやナノ粒子の状態では CO や NO と反応し、酸化反応を進行させることが知られている[1,2]。一方で、気相マンガン酸化物クラスターカチオンと CO の反応は報告されていない。また、熱的に安定なクラスターの組成も不明である。本研究では、マンガン酸化物クラスターを生成後、さらに加熱することで安定な組成を明らかにし、さらに CO との組成依存性を調べることを目的とした。

【実験】Nd³⁺:YAGレーザーの第二高調波(532 nm, 10 Hz, 7 mJ/pulse)を真空チャンバー内の Mn 金属ロッドに集光して照射することによって発生した金属蒸気に、O₂ を 0.5%ドープした 7 気圧の He キャリアガスを吹き付け冷却し、Mn_nO_m⁺クラスターを生成した。次にガスセル内で CO と反応させ、加熱延長管を通した後、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って、クラスターの減少量および反応生成物の種類を調べた。

【結果および考察】

(I) Mn_nO_m⁺クラスターの熱的安定性

図 1 は加熱延長管の温度を上昇させた時に、Mn_nO_m⁺クラスター ($3 \leq n \leq 10$)が移り変わる様子を示している。室温では様々な組成の Mn_nO_m⁺クラスターが得られたが、加熱させると $\frac{3}{2}n-2 \leq m \leq \frac{3}{2}n+1$ の組成が主に生成された。図 1 の各組成の強度の変遷に注目すると m が 200°C付近から 500°Cにかけて減少していることから、温度の上昇に伴い O 原子の少ない組成のクラスターに変化することがわかった。例えば、室温において $n=5$ では、(5, 7)、(5, 9)、(5, 10)、(5, 11)、(5, 12)、の組成が生成された。温度を上昇させると、

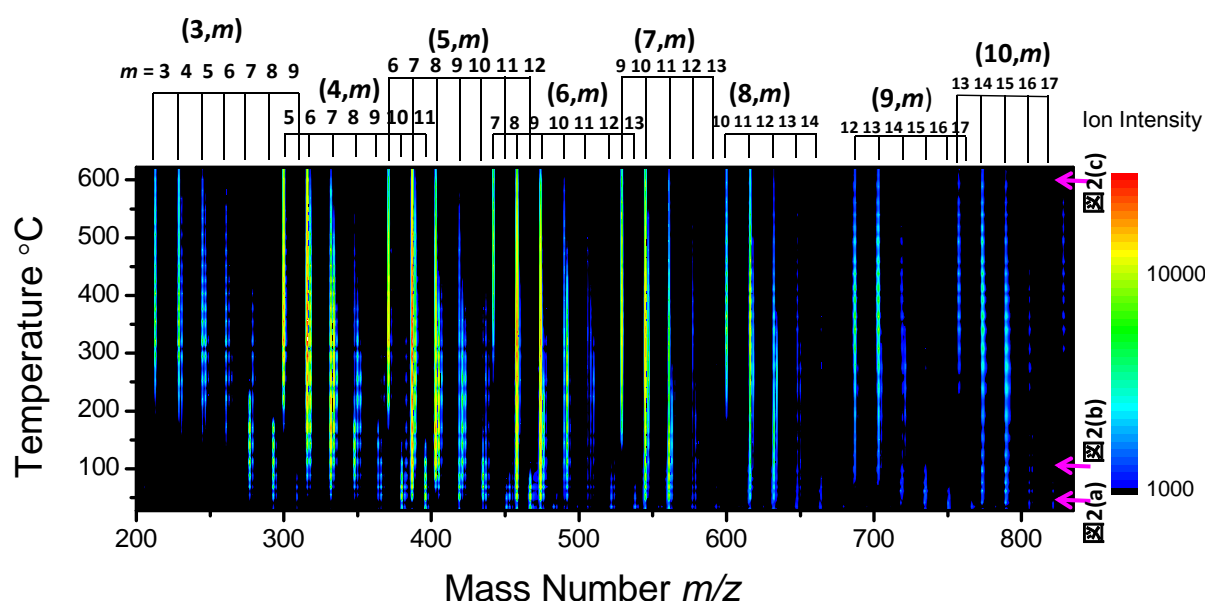


図 1 加熱延長管の加熱に伴う Mn_nO_m⁺クラスターの質量スペクトルの変化

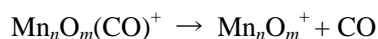
100°C付近から、(5, 10)、(5, 11)、(5, 12)の組成が減少し、(5, 6)、(5, 7)、(5, 8)のO原子が少ない組成に分布した。

図2は n 毎で規格化したクラスターの生成量分布図である。27°Cで $n:m=2:3$ の組成に比べて酸素原子数の多い組成が、特に $n=3-5$ でよく生成した。100°Cから $n:m=2:3$ 上に乗始め、600°Cではほぼすべて $n:m=2:3$ 上に分布した。このことから、熱的に安定な組成は $n:m=2:3$ であり、27°C付近で $n:m=2:3$ よりも多くO原子が吸着しているものは結合力が弱いと考えられる。

(II) $Mn_nO_m^+$ クラスターと CO との反応性

図3はHeガスのみまたは、COを0.1%ドープし全圧780 Torrとした反応ガスを導入した前後の質量スペクトルである。加熱延長管を加熱しなかった27°Cでは反応前後で(6, 8)、(6, 9)、(7, 10)、(7, 11)、(8, 11)、(8, 12)の減少が大きく、反応生成物としてCOが吸着した(6, 8, 1)、(6, 9, 1)、(7, 10, 1)、(7, 11, 1)、(8, 11, 1)、(8, 12, 1)が見られた。65°Cまで加熱したところ、COが1分子吸着したクラスターの生成量は減少し、さらに150°C以降ではCO分子が吸着したクラスターを観察できなかった。CO分子は $n:m=2:3$ 前後の組成で吸着したクラスターが多く見られる。(I)の結果を踏まえると、 $n:m=2:3$ には吸着サイトが存在し、加熱実験の結果から吸着エネルギーは比較的小さいと考えられる。

本実験では以下の式で進行すると考えられる。



今回の条件ではCO酸化反応は起こらず、温度上昇に伴う反応はCO脱離が主な反応であると推測される。

【参考文献】

- [1] S. Royer, D. Duprez, *Chem. Cat. Chem.* **2011**, 3, 24.
 [2] J. Shan et al. *J. Phys. Chem. C.* **2013**, 117, 8329.

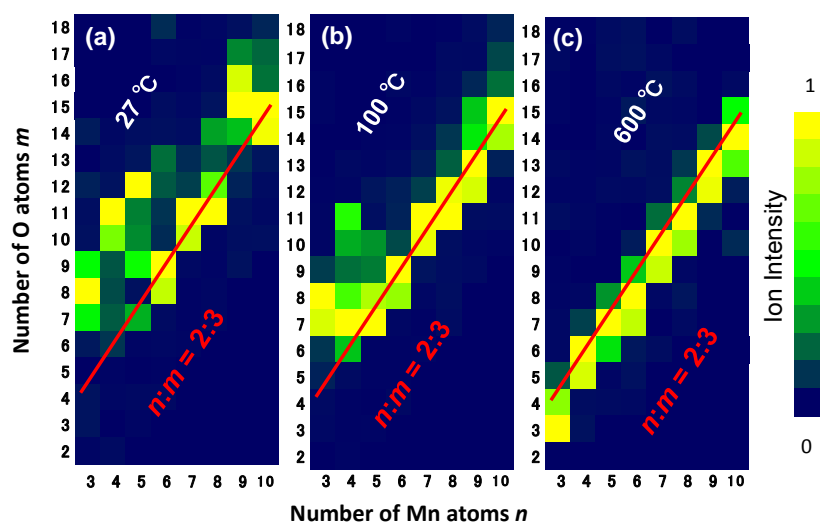


図2 加熱延長管温度27°C、100°C、600°Cでの $Mn_nO_m^+$ クラスターの生成量マップ(生成量は各 n 毎で規格化した)

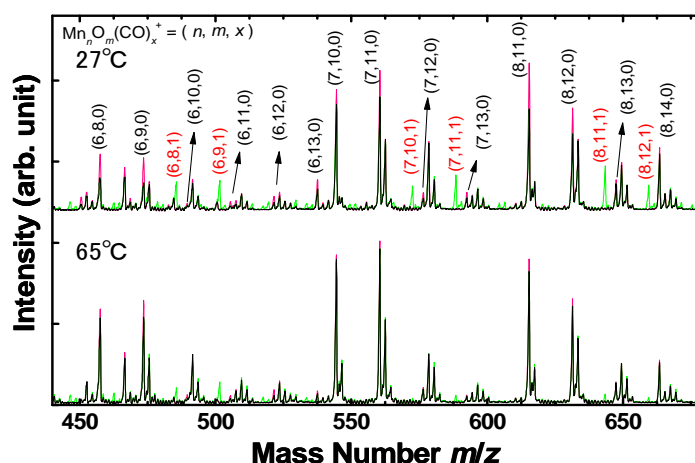


図3 $Mn_nO_m(CO)_x^+$ ($6 \leq n \leq 8$)のCO反応前後における質量スペクトルの変化(ピンク：反応前、緑：反応後、黒：重なった領域)