

4A12 ジルコニアクラスターと NO・CO 混合ガスとの反応

(東大院・総合) ○宮島 謙, 真船 文隆

Gas-phase generation of zirconia clusters and their reaction with a NO and CO gas mixture

(the University of Tokyo) ○Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

【序】 触媒に用いられている物質の反応機構について基礎的知見を得るためには、気相中でクラスターサイズとした物質を各種ガスと反応させ、質量分析の結果から組成と反応性の相関を調べるアプローチが有用である。これまでに様々な種類のクラスターについて多くの研究がおこなわれてきた [1]。一方、自動車の排気ガス浄化触媒では貴金属の微粒子と酸化物の担体の組み合わせが協調的に働き、酸化性雰囲気と還元性雰囲気の両方で有害成分の分解が進むように設計されている。本研究では、担体として使用される物質の一つジルコニアをクラスターとして生成し、CO と NO の混合ガスを反応させ、組成と反応性の関係および反応に伴う組成の変化を調べた。

【実験方法】 高真空中でステンレス製のクラスター生成ブロックにセットした ZrO_2 棒を、 Nd^{3+} :YAG レーザーからレーザーパルス (532 nm, ~ 10 mJ/pulse) を集光して蒸発させ、これをパルスバルブからのヘリウムキャリアガス (背圧 5 気圧) で冷却することで $Zr_nO_m^+$ クラスターを生成した。続いて、生成部から 15 mm 下流においてヘリウムで希釈した CO・NO ガスまたは参照用のヘリウムを別のパルスバルブから混ぜてクラスターと反応させた。クラスターは生成部から室温または $400^\circ C$ に温度制御した加熱延長管を通過したのち真空中へ放出されスキマーを通過して差動排気された隣のチャンバーにクラスタービームとして入った。これをリフレクトロン型質量分析計で検出し質量スペクトルを得た。

【結果および考察】

(i) 酸素欠乏ジルコニアクラスターの生成と酸素との反応の組成依存性

Fig. 1a にジルコニア正イオンクラスターの質量スペクトルを示した。ヘリウムに酸素をドーブしない場合、酸素が化学量論組成から不足したクラスター $Zr_nO_{2n+x}^+$, ($-4 \leq x \leq +2$) が主に生成され、 $3 < n < 9$ ではそのうちで $Zr_nO_{2n-1}^+$ が最も強く観測された。これらのクラスターと酸素を反応させると、 $Zr_nO_{2n}^+$ と $Zr_nO_{2n+1}^+$ が $3 < n < 19$ で選択的に生成した。このことから酸素が不足したジルコニアクラスター

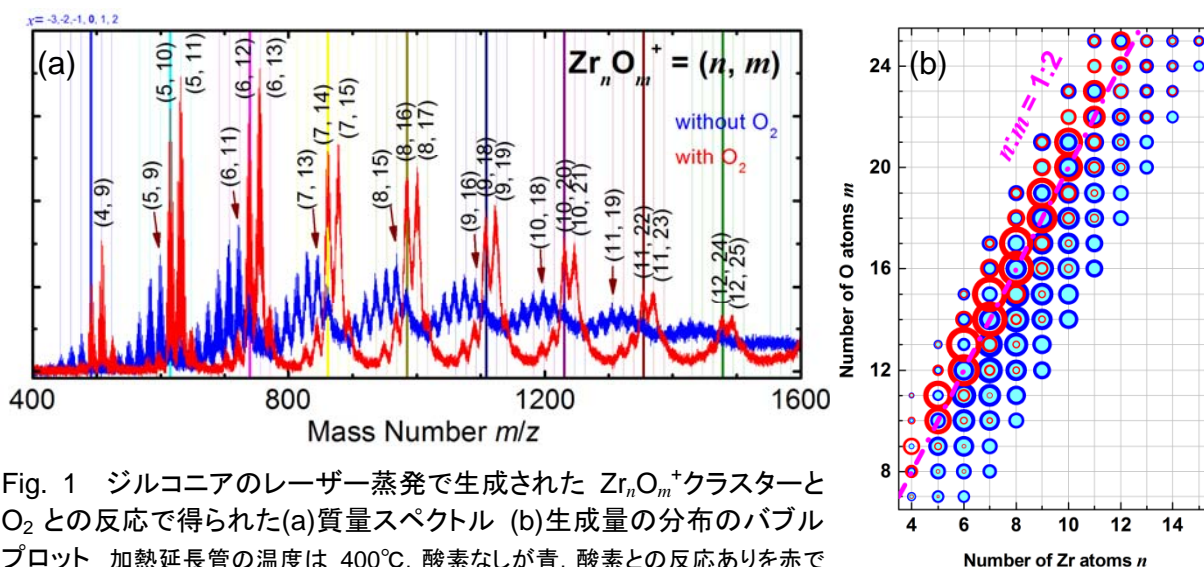


Fig. 1 ジルコニアのレーザー蒸発で生成された $Zr_nO_m^+$ クラスターと O_2 との反応で得られた (a) 質量スペクトル (b) 生成量の分布のバブルプロット 加熱延長管の温度は $400^\circ C$ 。酸素なしが青、酸素との反応ありを赤で示した。太い縦線は $m=2n$ の化学量論組成に対応している、バブルの面積はイオン強度に比例している。

($-4 \leq x \leq -1$)は、酸素と速やかに反応して化学量論組成付近まで酸化されることがわかった。Fig.1b に組成別生成量をカラーマップとして示した。酸素を反応 Zr/O 原子数比が 1:2 の線に強度分布が沿っており、これは Zr が+4 価、O が-2 価の酸化状態が安定であるためと説明できる。

(ii) ジルコニアクラスターと NO・CO 混合ガスとの反応

O₂ の場合と同様にジルコニアクラスター $Zr_nO_{2n+x}^+$ に CO ガスを反応させると、観測できた $n=4-12$ の範囲について、極端に酸素が欠乏したクラスター ($x \leq -5$) と化学量論比と等しいか酸素原子数が多いクラスター ($0 \leq x$) がどちらも減少し、酸素が不足したクラスター ($-4 \leq x \leq -1$) が増加した。この結果は極端に酸素が欠乏したクラスター ($x \leq -5$) は CO から酸素を奪って酸化されること、および酸素原子数が多いクラスターは CO によって還元され、酸素原子数が $x=-1$ まで減少し、それ以上は CO 酸化反応が進みにくいことを示している。Castleman らは、 $Zr_nO_{2n}^+$ ($2 \leq n \leq 5$) の組成について $Zr_nO_{2n}^+ + CO \rightarrow Zr_nO_{2n-1}^+ + CO_2$ の反応が進行することを報告しており[2]、今回の結果と合致している。

一方、ジルコニアクラスターに NO を反応させると、加熱延長管でクラスターを加熱しない場合、NO が吸着したクラスターのピークが酸化物のピークに重なってしまうため帰属が困難であった。加熱延長管を 400°C に加熱し、物理吸着された NO 分子を脱離させたところ、 $Zr_nO_{2n+x}^+$ ($-1 \leq x \leq +2$) が多く観測された。このことから、NO は酸素欠乏ジルコニアクラスター ($x \leq -2$) を酸化することがわかる。

以上を踏まえて NO と CO の混合比を変えて得た質量スペクトルを Fig. 2 に示した。赤で示した CO リッチ条件の場合と青で示した NO リッチ条件の場合の組成分布を比較すると、 $x = -1$ の量はほぼ変わっていないものの酸素原子数の範囲が 2-3 個ずれていることがわかる。また Fig. 3 に酸素原子数の化学量論組成からの変位 x に着目し、反応させて残る範囲を各反応ガスの種類別についてまとめた。Fig. 2 の質量スペクトルの変化は、ジルコニアクラスター $Zr_nO_{2n+x}^+$ は $-1 \leq x \leq +1$ の間の組成を境として、酸素過剰クラスターでは CO を CO₂ に、酸素欠乏クラスターでは NO を N₂ にする反応がそれぞれ進行し、その結果ジルコニアクラスターの酸素原子数がシフトしたと説明することができる。

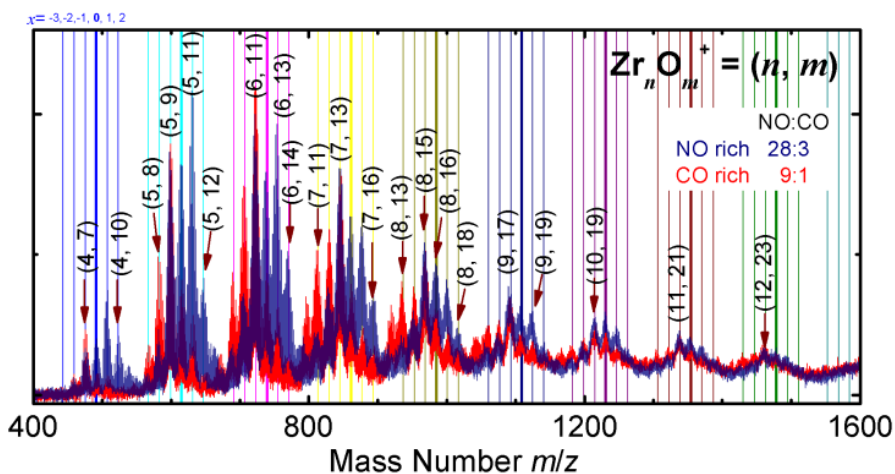


Fig. 2 ジルコニアのレーザー蒸発で生成された $Zr_nO_m^+$ クラスターに 2 種類の比の NO・CO 混合ガスを反応させて得た質量スペクトル
NO:CO = x torr: y torr を He ガスで全圧 800 torr に希釈して用いた。加熱延長管は 400°C に加熱した。

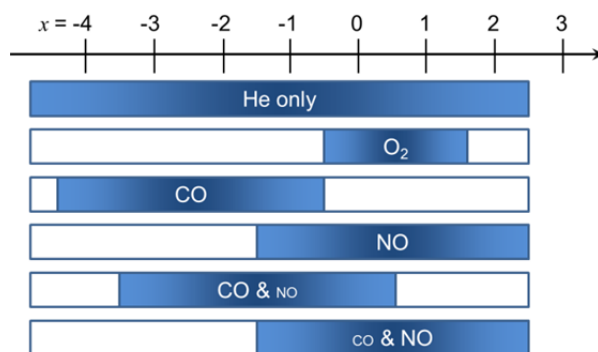


Fig. 3 $Zr_nO_{2n+x}^+$ クラスターのうち各反応ガスとの反応で残った組成範囲。

【参考文献】

- [1] A. W. Castleman, Jr., *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 1243-1253.
[2] G. E. Johnson et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13912-13920.