

## 1P025

### イオン移動度質量分析法による酸化ニッケルクラスターイオンの 異性体選別と反応観測

(東北大院理<sup>1</sup>、東北大理<sup>2</sup>)

○大下 慶次郎<sup>1</sup>、東 将平<sup>2</sup>、小向 達也<sup>1</sup>、森山 遼一<sup>1</sup>、美齊津 文典<sup>1</sup>

### Isomer separation and reactivities of nickel oxide cluster ions studied by ion mobility mass spectrometry

(Graduate School<sup>1</sup> and Faculty<sup>2</sup> of Science, Tohoku Univ.)

○Keijiro Ohshimo<sup>1</sup>, Shohei Azuma<sup>2</sup>, Tatsuya Komukai<sup>1</sup>, Ryoichi Moriyama<sup>1</sup>, Fuminori Misaizu<sup>2</sup>

【序】 酸化ニッケル化合物は一酸化炭素(CO)の酸化反応など有用な反応の触媒として広く用いられている[1]。酸化ニッケルクラスターはこれらの触媒の局所構造とみなすことができる。近年、酸化ニッケルクラスターイオン  $\text{Ni}_n\text{O}_m^+$  への CO の吸着反応性がクラスターサイズに大きく依存することが報告された[2]。例えば、 $\text{Ni}_7\text{O}_6^+$  は CO との吸着反応性が乏しいことが見出されている。本研究では、イオン移動度質量分析法(IM-MS)を用いて  $\text{Ni}_n\text{O}_m^+$  と CO との反応性を研究した。

【実験方法】 実験は既報の装置を用いて行った[3]。レーザー蒸発法により生成したニッケル蒸気マイクロプラズマと 5 %  $\text{O}_2/\text{He}$  混合ガスとを反応させ、超音速ジェットとして真空中に噴射することで酸化ニッケルクラスター正イオン  $\text{Ni}_n\text{O}_m^+$  を生成した。イオンは移動度分析のためのドリフトセルにパルス電場で 150 eV に加速して入射した。ドリフトセルには緩衝気体として 0.80 Torr の He を導入した。セル内にはイオンを進行方向に加速する静電場が印加されており、He との衝突による減速と電場による加速とのバランスによって、イオンは一定速度になってセルを通過する。セルを通過するのに要する時間  $T$  は、イオンの He 原子との衝突断面積に比例することが知られている。セルを通過してきたイオンを再び加速してリフレクトロン型飛行時間(TOF)質量分析計に導入し、イオンの質量スペクトルを観測した。本研究ではセルへのイオン入射から TOF 質量分析計の加速部までの時間差を到達時間 (Arrival time  $\equiv T$ ) と定義した。到達時間を掃引して質量スペクトルを繰り返し測定することにより、クラスターイオンの衝突断面積と質量を分離したスペクトルを二次元図として得た。さらにセルに導入する He に微量(0.1-2.5 %)の CO を加えることで  $\text{Ni}_n\text{O}_m^+$  と CO との反応を観測した。

【結果と考察】 図 1(a)にセルに 0.80 Torr の He を導入した場合の、 $\text{Ni}_n\text{O}_m^+$  の質量 (TOF) と到達時間からなる二次元図を示す。Ni 原子と O 原子が等量含まれる  $(\text{NiO})_n^+$  ( $n = 4-8$ ) とともに、O 原子が Ni 原子よりも少ない  $\text{Ni}_n\text{O}_{n-x}^+$  ( $x = 1-2$ ) が観測された。また、クラスターサイズが大きくなるにつれて、各クラスターイオンの到達時間分布(ATD)が徐々に遅くなっている。これらの ATD の中で、特に  $\text{Ni}_7\text{O}_6^+$  の ATD が他のクラスターに比べてブロードな分布を持つことがわかった。この  $\text{Ni}_7\text{O}_6^+$  の ATD をガウス関数を用いてフィッティングするには、二本のガウス

関数が必要であった。これは本研究における生成条件では、 $\text{Ni}_7\text{O}_6^+$ には衝突断面積が異なる二個以上の異性体が共存することを示唆している。

図 1(b)に 0.80 Torr の 1 % CO/He 混合気体をセルに導入した場合の二次元図を示す。図 1(a)で観測された  $\text{Ni}_4\text{O}_3^+$ ,  $\text{Ni}_5\text{O}_4^+$ ,  $\text{Ni}_5\text{O}_5^+$  が図 1(b)ではほとんど観測されなくなり、一方 CO が吸着した  $\text{Ni}_4\text{O}_3(\text{CO})^+$ ,  $\text{Ni}_5\text{O}_4(\text{CO})^+$  が観測された。これらの CO 吸着種が出現する傾向は質量分析を用いた以前の研究結果[2]とほぼ一致する。さらに本研究では  $\text{Ni}_4\text{O}(\text{CO})^+$  も観測された。

また図 1(b)では、 $\text{Ni}_6\text{O}_4^+$  の ATD がブロードな遅い成分を持つことが見出された。図 2 に  $\text{Ni}_6\text{O}_4^+$  の ATD を示す。セルに導入する緩衝気体中の CO 濃度を高くするにつれ、到達時間が遅い成分の強度が徐々に増加することがわかった (図 2(a))。また、CO の代わりに酸化ニッケルクラスターイオンと反応を起こさないと考えられる  $\text{N}_2$  を緩衝気体に混合した場合は、ATD が少し遅い方向に移動するのみで、CO 添加で見られた到達時間が遅いブロードな成分は観測されなかった (図 2(b))。これらの結果から図 1(b)で観測された  $\text{Ni}_6\text{O}_4^+$  の到達時間が遅い成分は、サイズが大きな酸化ニッケルクラスターイオンと CO との反応により生成した  $\text{Ni}_6\text{O}_4^+$  に起因すると考えられる。

[1] P. Konova et al. Chem. Eng. J. **122**, 41 (2006).

[2] F. Mafuné et al. J. Phys. Chem. A **117**, 3260 (2013).

[3] F. Misaizu et al. J. Phys. Chem. A **118**, 3899 (2014).

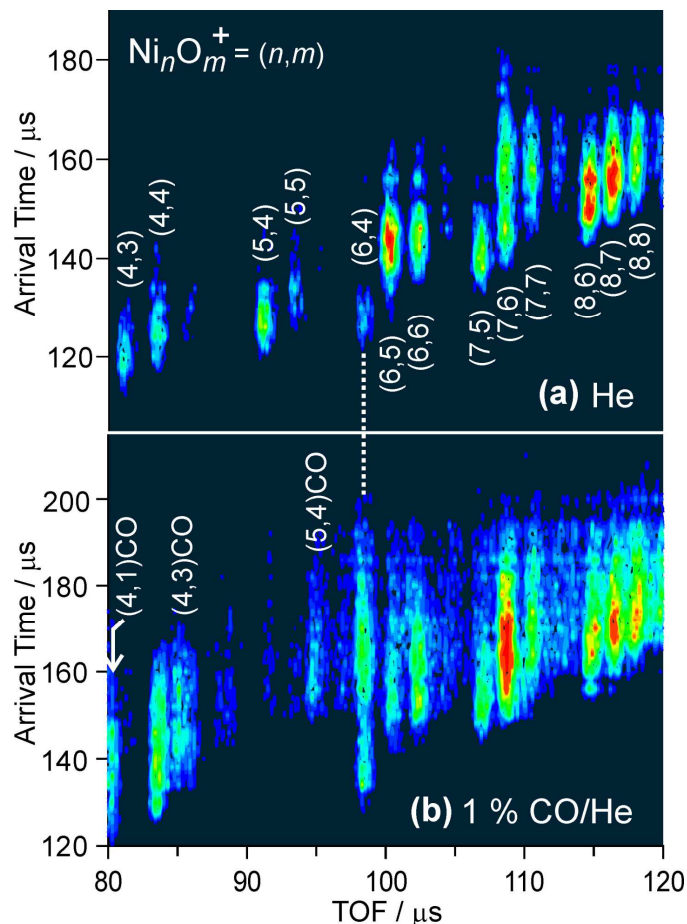


図 1  $\text{Ni}_n\text{O}_m^+$  の到達時間—飛行時間二次元図。室温のドリフトセルに (a) He, (b) 1 % CO/He を 0.80 Torr 導入した。

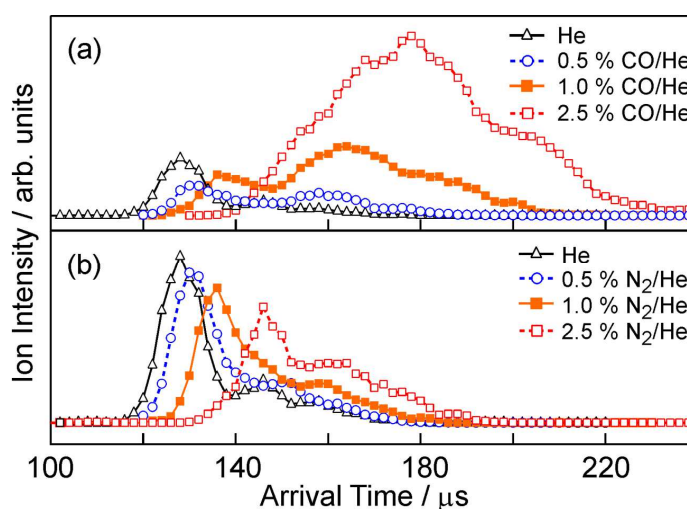


図 2  $\text{Ni}_6\text{O}_4^+$  の到達時間分布。(a) 0-2.5 % CO/He、(b) 0-2.5 %  $\text{N}_2$ /He をドリフトセルに導入。