

熱エネルギー領域におけるロジウムカチオンクラスターと
一酸化窒素の反応解明

(東大院総合文化)○俵家 優紀、工藤 聡、宮島 謙、真船 文隆

Reaction of rhodium cationic clusters, Rh_n^+ , with NO
in thermal energy region

(Grad. Sch. Arts and Sci., The Univ. of Tokyo) ○TAWARAYA, Yuki;

KUDOH, Satoshi; MIYAJIMA, Ken; MAFUNÉ, Fumitaka

【研究・目的】ロジウム Rh は NO や CO などの有害ガスを浄化する金属として現在、自動車用排気ガス浄化触媒に使われている。Rh による NO 還元メカニズムの解明は長年注目されており、温度や被覆率、さらに吸着様式によって異なることが知られている。

気相内で孤立した Rh_n^+ クラスターと NO の反応については、Mackenzie による衝突誘起解離実験 (collision induced dissociation: CID) の結果がすでに報告されている。これによると、原子数の小さな Rh_n^+ クラスターに NO が 2 分子吸着すると、NO が還元されて N_2 が生成する。一方、原子数の大きな Rh_n^+ に NO を反応させると、 N_2 生成は起こらず、単に NO として吸着が起きる。このように、Rh の原子数に対して反応性が異なることが報告されている。¹ また、 Rh_7^+ と NO の吸着エネルギーについて、Xie が DFT 計算を行っている。 Rh_7^+ に NO が反応すると、NO は分子として吸着し安定化する。さらに、分子吸着に比べエネルギー的により安定な解離吸着状態もあるが、分子状に吸着した NO が解離する際に、エネルギー障壁となる遷移状態が存在することが分かっている。² これらを元に、本研究では、十分な熱平衡状態にある気相雰囲気下において、 Rh_n^+ と NO を反応させた時の、 Rh_n^+ クラスターと NO の反応機構について調べた。

【実験・計算方法】 レーザー蒸発法およびリフレクトロン型飛行時間型質量分析計 (Time-of-Flight Mass Spectrometer: TOF-MS) を用いた。Nd³⁺:YAG レーザーの第 2 および第 3 高調波 (532 / 355 nm, 10 Hz, 10 mJ/pulse) を真空チャンバー内の Rh 金属ロッドに集光して照射させた。He キャリアガス中で冷却し、 $Rh_n^+N_mO_l$ クラスターを生成した。次に、ガスセル内で NO と反応させ、加熱延長管を通した後、高真空槽内へ放出し質量分析した。NO ガス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生成物を調べ、反応性を検証した。

【結果・考察】

(1) Rh_n^+ クラスターと NO の反応

室温下で Rh_n^+ と NO を反応させた際の質量スペクトルを Fig.1 に示す。 Rh_n^+ ($n = 4-8$) と NO

が反応すると Fig. 1(b) から (d) に示したように、未反応の Rh_n^+ が減少する一方で、NO が 1 から 4 個付着したピークが観測された。同時に、 N_2 脱離が起こると生成される $Rh_n^+(NO)_mO_2$ も少量見られたが、NO 吸着が主に観測された。

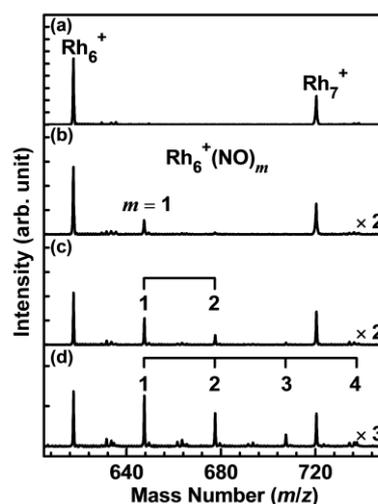


Fig. 1. ロジウムクラスターの質量スペクトル (a) NO = 0% (b) 0.16% (c) 0.2% (d) 1%

(2) $\text{Rh}_n^+(\text{NO})_m$ クラスターの昇温脱離

加熱を行い $\text{Rh}_n^+(\text{NO})_m$ クラスターの熱的安定性について調べた。Fig. 2 に、各温度まで加熱をした時に存在する $\text{Rh}_n^+\text{N}_m\text{O}_l$ クラスターのカラーマップを示す。対角線に位置するクラスター、つまり $\text{Rh}_n^+(\text{NO})_m$ が 700 K で減少していることが分かる。この変化から、加熱により NO がクラスターから脱離することが分かった。また、 $\text{Rh}_n^+(\text{NO})_m\text{O}_2$ が 700 K 以上で増加していることが分かる。Fig. 3 に、 $\text{Rh}_n^+(\text{NO})_m$ と $\text{Rh}_n^+(\text{NO})_m\text{O}_2$ の存在比の温度依存性を示した。700 K 以上で、 $\text{Rh}_7^+(\text{NO})_m\text{O}_2$ が増加し、 $\text{Rh}_7^+(\text{NO})_m$ が減少することが分かる。つまり、加熱を行うことで NO 還元反応が進行することが分かった。

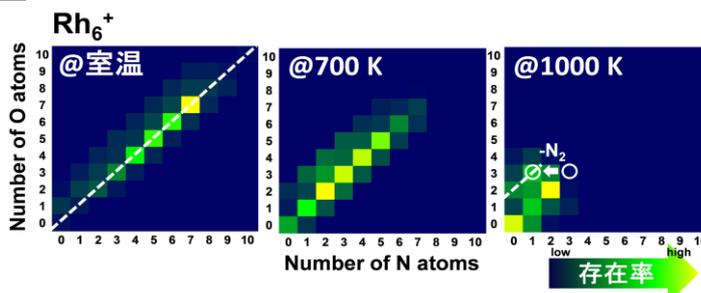


Fig. 2. $\text{Rh}_n^+\text{N}_m\text{O}_l$ の加熱による組成変化

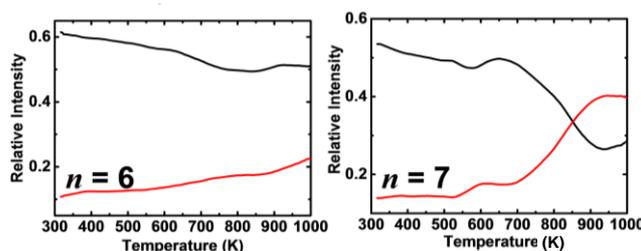


Fig. 3. $\text{Rh}_n^+(\text{NO})_m$ と $\text{Rh}_n^+(\text{NO})_m\text{O}_2$ ($n = 6, 7$) クラスターのイオン強度の温度変化
黒線: $\sum_m \text{Rh}_n^+(\text{NO})_m$ 赤線: $\sum_m \text{Rh}_n^+(\text{NO})_m\text{O}_2$

(3) CID 実験との比較および DFT 計算結果

本研究において、室温下では NO 付着が主に観測された。もし NO が解離吸着しているとすると、N 原子同士が反応することで N_2 脱離が起きる。しかし、NO 吸着が主に観測されたことから、NO は分子状態で吸着していることが推測される。DFT 計算においても、NO ははじめ分子として吸着し、1.55 eV エネルギー的に安定化することがわかった。(Fig. 4. 参照)

一方 CID では、室温下で Rh_n^+ に NO が 2 分子吸着した時、 N_2 を生成する。つまり、NO が解離吸着していることが考えられる。このように本研究と CID で違いが生じた理由として、以下のことが挙げられる。 Rh_n^+ に NO が吸着した時、吸着エネルギーはクラスターの内部自由度へと分配される。そのため、もしエネルギーが保存されるならば、生じた内部エネルギーで NO 分子はクラスター表面で解離すると考えられる。しかし、今回用いた実験方法では、クラスターが周囲の He 原子と衝突することですばやく冷却され、熱平衡に達している。そのため、NO は分子吸着したと考えられる。さらに、加熱を行うと 700 K 以上において NO 還元が起こった。Fig. 4 にも示した通り、2.41 eV の活性化障壁を超えた時、分子として吸着した NO は解離することができる。つまり、加熱により活性化障壁を超え NO が解離したため、NO 還元反応が進行したと考えられる。

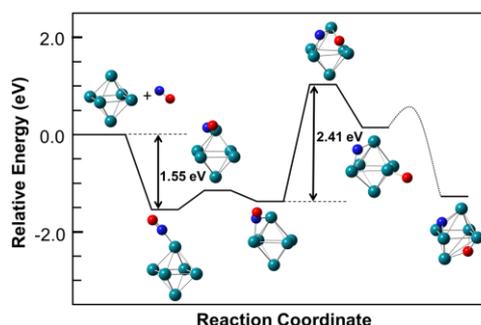


Fig. 4. Rh_6^+ における NO 結合解離障壁

【参考文献】

- (1) S. R. Mackenzie, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 10996.
- (2) Xie, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 14203.
- (3) Y. Tawaraya, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2015**.