

## 熱平衡条件下でのコバルトクラスターと NO の反応

(東大院・総合文化) ○小山 航平, 工藤 聡, 宮島 謙, 真船 文隆

## Reactivity of Cobalt Cluster Ions with NO under Thermal Condition

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

【序】自動車の排気ガス触媒としては Pt, Pd, Rh を用いた三元触媒が実用化されている。なかでも Rh は NO 還元性に富んでおり、反応メカニズム解明のための研究が数多くなされてきた。Rh<sup>+</sup>クラスターと NO の反応では NO が解離吸着し、2 分子吸着すると N<sub>2</sub> 分子が脱離する事を Mackenzie らが報告している[1]。同族元素である Co は Rh と似た NO 反応性が期待されるが、Co<sub>n</sub><sup>+</sup>クラスターと NO の衝突誘起解離実験では NO 吸着の際に、Co や CoN<sub>2</sub> が脱離する事が報告されている[2]。CID の実験条件下では NO の吸着エネルギーは Co<sub>n</sub><sup>+</sup>クラスターの内部エネルギーに散逸するクラスターは、非常に高温になると予測され、結果として Co<sup>+</sup>クラスターから Co<sub>7</sub>CoN<sub>2</sub> の脱離が生じたと考えられる。本実験では Co<sub>n</sub><sup>+</sup>クラスターの内部エネルギーの影響を取り除くために、反応ガスセル内に十分な量の He と NO を満たし、Co<sub>n</sub><sup>+</sup>クラスターと He が衝突することで熱平衡条件を実現した。さらに Co<sub>n</sub><sup>+</sup>クラスターと NO の反応性について調べた。

【実験】Nd<sup>3+</sup>: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 Co 金属ロッドに集光し、8 気圧の He キャリアガスを吹き付け冷却して、Co<sub>n</sub><sup>+</sup>クラスターを生成した。次に He で希釈した NO(0-25%)を反応ガスセル内で Co<sub>n</sub><sup>+</sup>クラスターと反応させ、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。NO ガス反応前後の Co<sub>n</sub><sup>+</sup>クラスター及び加熱延長管の加熱前後の質量スペクトルの変化から、反応生成物の種類と生成量を調べ反応性を見積もった。

## 【結果および考察】

図 1 は Co<sub>6</sub><sup>+</sup>クラスターと 0, 1, 3, 20% の NO とそれぞれ反応させたときの質量スペクトルである。NO 濃度が 1% では、Co<sub>6</sub><sup>+</sup>クラスターに NO が付着したクラスターが見られた。3% では Co<sub>6</sub><sup>+</sup>O<sub>2</sub> クラスターが見られたため、NO 還元反応が起こったと考えられる。また、20% では Co<sub>6</sub><sup>+</sup>O<sub>2</sub>(NO) クラスターが見られた。

図 2 は Co<sub>6</sub><sup>+</sup>の NO 濃度依存性を示したものである。NO 濃度が増加するにつれて、Co<sub>6</sub><sup>+</sup>の強度は減少し、それに伴い Co<sub>6</sub><sup>+</sup>(NO)が増加した。また濃度を増加させるとさらに NO が吸着することから NO が逐次的に吸着することがわかった。

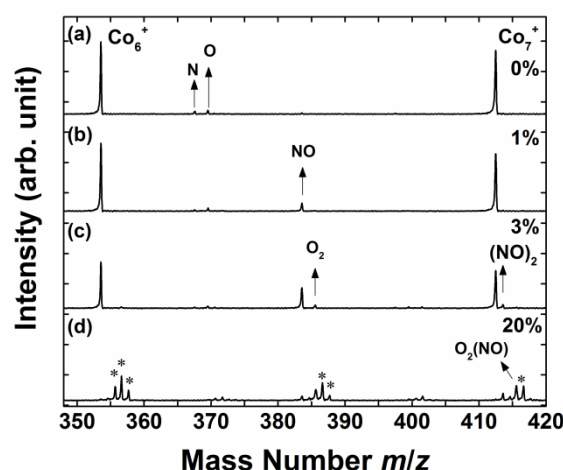
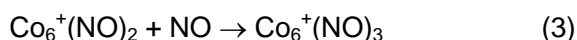
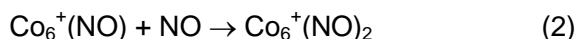
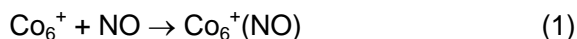
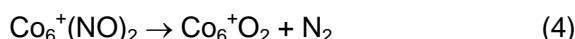
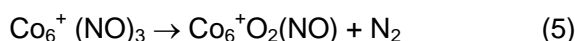


図 1 NO 反応前後の Co<sub>6</sub><sup>+</sup>クラスターの質量スペクトル

一方で、 $\text{Co}_6^+\text{O}_2$  は  $\text{Co}_6^+(\text{NO})_2$  の生成とほぼ同じ濃度で増加することから、 $\text{Co}_6^+\text{O}_2$  は  $\text{Co}_6^+(\text{NO})_2$  から生成したと考えられる。



さらに濃度を増加させると  $\text{Co}_6^+\text{O}_2(\text{NO})$  が増加するが、 $\text{Co}_6^+\text{O}_2$  は減少せず NO 濃度が 10–25% の間で一定の値を保っているため、 $\text{Co}_6^+\text{O}_2$  は NO とほとんど吸着しないことがわかった。そのため、 $\text{Co}_6^+\text{O}_2(\text{NO})$  は  $\text{Co}_6^+(\text{NO})_3$  から  $\text{N}_2$  が脱離し生成したものと考えられる。



また NO 濃度をさらに増加させると同様の反応が見られ、最終生成物として  $\text{Co}_6^+\text{O}_k(\text{NO})_m$  ( $k=0, 2; m=0, 1, 2, \dots$ ) になることがわかった。

図 3 は He で希釈した 25%  $^{15}\text{NO}$  と  $\text{Co}_6^+$  の反応で生成するクラスターを加熱し、加熱後のクラスターの生成量の温度依存性を示したものである。300–500 K では  $\text{Co}_6^+(\text{NO})_{4-7}$  が逐次的に減少し、600–700 K では  $\text{Co}_6^+(\text{NO})_3$  が減少し、 $\text{Co}_6^+(\text{NO})_2$  が増加した。よって温度の増加に伴い  $\text{Co}_6^+(\text{NO})_m$  から NO が逐次的に脱離することが分かった。また、 $\text{Co}_6^+\text{O}_2(\text{NO})_m$  でも同様に NO が逐次的に脱離し、773 K では  $\text{Co}_6^+(\text{NO})_2$  と  $\text{Co}_6^+\text{O}_2(\text{NO})$  といった N と O の合計が 4 となる組成が安定であることがわかった。

量子化学計算から  $\text{Co}_6^+$  は正八面体構造をとり、 $\text{Co}_6^+\text{O}_2$ 、 $\text{Co}_6^+(\text{NO})$ 、 $\text{Co}_6^+(\text{NO})_2$  の  $\text{O}_2$  および NO は  $\text{Co}_6^+$  の面上に解離吸着することがわかった。また (1)–(5) 式の吸着および解離エネルギーはそれぞれ -3.3, -4.6, -0.9, -0.1, -3.1 eV であったため、NO 還元反応が起こることが示唆された。また  $\text{Co}_6^+$  に  $\text{O}_2$  が吸着するエネルギーは -5.7 eV であり、 $\text{Co}_6^+$  と非常に強く結合していることがわかった。(1)–(5) 式の結果と合わせると、NO が 3 個以上吸着するものは  $\text{Co}_6^+$  と弱く結合し、N と O の合計が 4 以下となる組成は  $\text{Co}_6^+$  と強く結合していることが計算からも示唆された。

#### 【参考文献】

- [1] Anderson, M. *et al*, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10992–11000.  
 [2] Hanmura, T. *et al.*, *Int. J. Mass Spectrum* **2009**, *280*, 184–189.

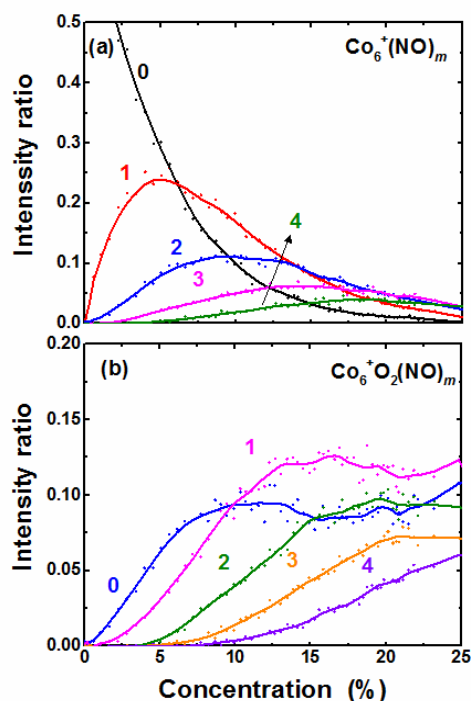


図 2  $\text{Co}_6^+$  の NO 濃度依存性  
 (a)  $\text{Co}_6^+(\text{NO})_m$  (b)  $\text{Co}_6^+\text{O}_2(\text{NO})_m$

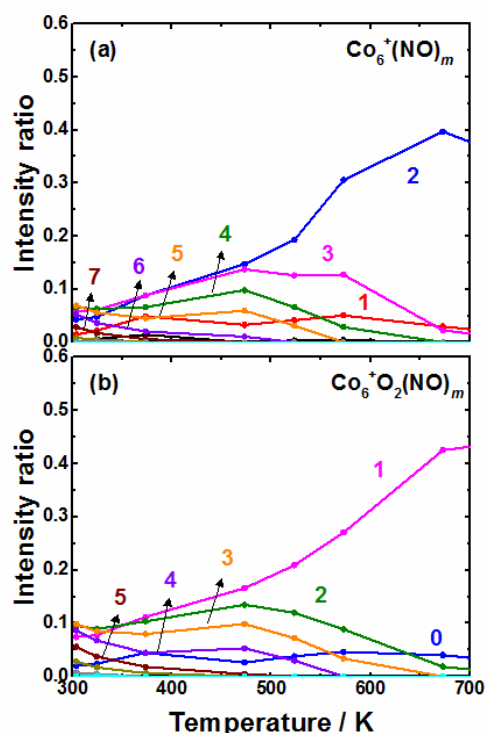


図 3 25%  $^{15}\text{NO}$  での温度依存性  
 (a)  $\text{Co}_6^+(\text{NO})_m$  (b)  $\text{Co}_6^+\text{O}_2(\text{NO})_m$