

ジルコニウム酸化物クラスターと NO・CO ガスとの反応の濃度依存性

(東大院・総合) ○宮島 謙, 真船 文隆

Reactivity of zirconium oxide clusters with NO and CO

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

【序】金属酸化物の中にはセリアのように酸化性雰囲気と還元性雰囲気で酸素の出し入れが可能な物質がある。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有害成分の分解が進むように設計されている。これらの金属を気相中で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探ることで反応機構などを詳しく理解することは重要である。これまでに、+3 価が安定なセリウムでは、酸素が欠乏したセリアクラスターが Ce:O 比が 2:3 になるまで、酸素を含む一酸化炭素や一酸化窒素から酸素を奪うことが分かっている[1]。例えば NO の場合 $Ce_3O_5^+$, $Ce_5O_7^+$, $Ce_6O_9^+$ まで酸化が進行する。一方還元雰囲気で CO 酸化反応は $Ce_nO_{2n}^+$ で起こるが、一部の組成($Ce_5O_{10}^+$; $k \approx 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$)を除いて反応速度は遅い($k \approx 10^{-15} - 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$; $n = 3 - 10$) [2]。したがって CO と NO が共存した場合 Ce:O = 2:3 と 1:2 に挟まれた組成のクラスターは反応に関与しないものと考えられる。そこで本研究では、+3 価が安定ではないジルコニウム酸化物のクラスターに対して、 O_2 , CO, NO を反応させ、反応活性な組成範囲の違い、および反応ガス濃度依存性を求めた。

【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(355 nm, ~30 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 7 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、マスフローコントローラーで濃度を制御した反応ガスとヘリウムの混合ガス(0.2 気圧)を、第二のパルスバルブから導入しクラスターと反応させた。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。酸素原子数の化学量論組成からの変位を x と定義する。ヘリウムに酸素をドープしない場合、酸素が化学量論組成から不足したクラスター $Zr_nO_{2n+x}^+$ ($5 \leq n \leq 10$, $-4 \leq x \leq +2$) が生成され、そのうち $Zr_nO_{2n}^+$ と $Zr_nO_{2n-1}^+$ が強く観測された。これらのクラスターと酸素を反応させると、Fig. 1b のように $Zr_nO_{2n-1}^+$ が減少し、 O_2 濃度 45% では $Zr_nO_{2n}^+$, $Zr_nO_{2n+1}^+$ と $Zr_nO_{2n+2}^+$ が選択的に残った。このことから酸素欠乏ジルコニアクラスターは、酸素と反応して化学量論組成(Zr:O 原子数比 1:2)付近まで酸化されることがわ

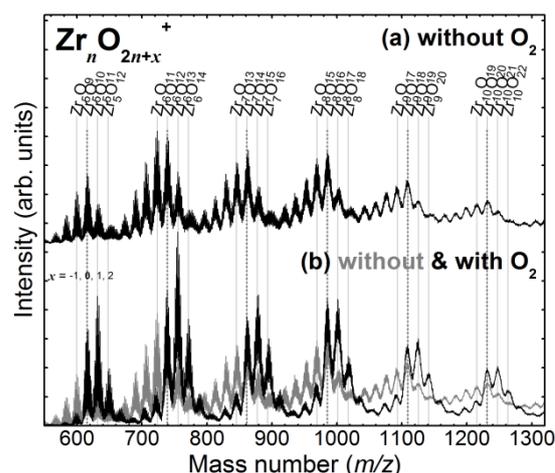


Fig. 1 ジルコニアのレーザー蒸発で生成された $Zr_nO_m^+$ クラスターと O_2 45% との反応前後の質量スペクトル 太い縦点線は $m=2n$ の組成。

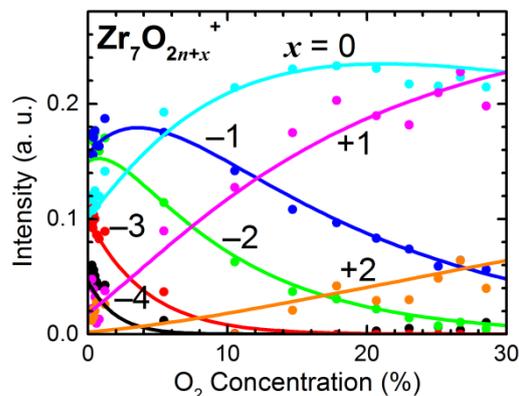


Fig. 2 $Zr_7O_m^+$ クラスター強度の O_2 濃度依存性 曲線は逐次的な擬一次反応としてフィット結果。

かる. Fig. 2 に $Zr_7O_{2n+x}^+$ クラスターの生成量の濃度依存性の解析結果を示した. これより酸素付着の反応速度定数を見積もったところ, $x = -2$ の酸素欠乏クラスターでは $(2 \pm 1) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ と比較的大きく, また酸素原子数が $x = 0$ に増加すると小さくなることが分かった.

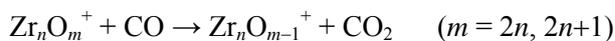
(ii) ジルコニアクラスターと NO・CO ガスとの反応

ジルコニアクラスター $Zr_nO_{2n+x}^+$ に NO や CO ガスを反応させると, $Zr_nO_{2n+x}^+$ の減少と NO および CO の付着物の増加が同時に起こることがわかった (Fig. 3). セリアとは異なり NO との反応が 2:3 組成までで留まることはなかった. 主に NO および CO の付着が進んでいることが分かった. 未反応のジルコニアの反応ガス濃度の増加に対するジルコニアクラスターの減少量から反応速度定数を見積もったところ, NO と CO でそれぞれ 10^{-9} , $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 程度で, 組成による変化は大きくなかった.

次に NO との反応において $Zr_5O_{10+x}^+$ について NO 付着の効果を考慮して酸素原子数の変化を調べた. Fig. 4 のように NO 濃度の増加に伴い $Zr_5O_{7-10}^+$ が減少し, $Zr_5O_{11-12}^+$ が増加した. これは NO が次のようにジルコニアクラスターを酸化したためと考えられる.



一方, CO との反応について, CO 付着の効果を考慮して解析を行ったところ, 酸素欠乏側の組成はほぼ変わらず, 化学量論比に近い組成において



の反応が見られた. 両式を合せると, $m \leq 2n$ のクラスターは NO で酸化され $2n+1 \leq m$ になり, 一方 $2n \leq m$ のクラスターは CO によって $2n-1$ へ還元されることから, Scheme に示したような触媒サイクルが可能になっていると考えられる. 実際 CO と NO の混合比を連続的に変化させると $Zr_nO_{2n+x}^+$ は $-1 \leq x \leq +1$ を中心として分布がシフトすることが観測できた. したがってジルコニアクラスターは NO と CO ガスを混ぜて与えた場合, 触媒的に N_2 と CO_2 を生成することができると考えられる. セリアクラスターにおいては, Scheme のように酸化と還元反応が進む範囲にギャップが存在し, また反応速度が比較的遅いことから, 同様の触媒サイクルは実現できないと考えられる.

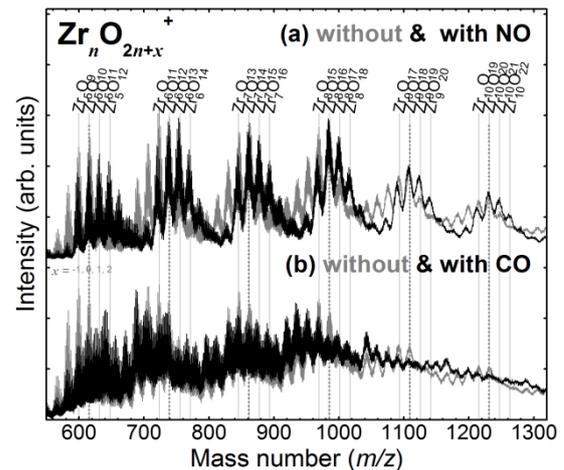


Fig. 3 $Zr_nO_m^+$ クラスターと NO, CO ガスを反応させて得た質量スペクトル

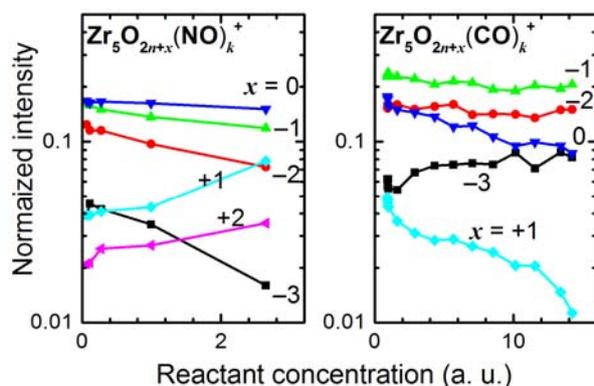
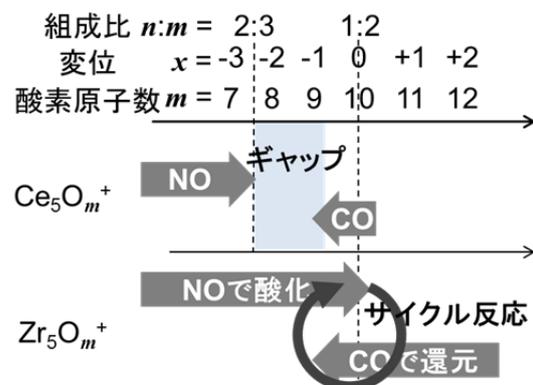


Fig. 4 NO, CO ガスとの反応による $Zr_nO_m^+$ クラスターの組成変化 縦軸は NO・CO 付着物を含む生成量.

【参考文献】

- [1] T. Nagata, et al., *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 5545–5552.
- [2] T. Nagata, et al., *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 1813–1819.



Scheme セリアおよびジルコニアクラスターと NO, CO ガスとの反応が活性な組成範囲