

## 気相昇温脱離法によるセリアクラスターと NO の反応過程の検討

(東大院・総合) ○永田 利明, 宮島 謙, 真船 文隆

### Reaction processes between cerium oxide clusters and nitric oxide investigated with gas-phase temperature-programmed desorption

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

【序】二酸化セリウム(セリア、 $\text{CeO}_2$ )は自動車の排ガス浄化触媒(三元触媒)など酸化還元触媒に広く用いられ、その触媒活性は酸素保持能力と関係している。不均一触媒の研究では、気相中のクラスターが反応のモデル系として注目されており、セリアクラスターについても実験・理論の両面から化学反応の研究がされてきた[1,2]。本研究では、セリアクラスターによる一酸化窒素(NO)の酸化反応に着目し、多数回衝突条件下で反応性を検討した。その結果、既報の1回衝突条件[1]とは異なる反応様式が見られた。

【実験】レーザー蒸発法および飛行時間型質量分析計(TOF-MS)によりクラスターの生成、反応、加熱、および検出を行った。真空中で、キャリアガスとして He (0.02–0.1%の  $\text{O}_2$  をドープ、0.8 MPa)をパルスバルブより導入しつつ、 $\text{CeO}_2$  をレーザー蒸発(532 nm,  $\sim 10 \text{ mJ pulse}^{-1}$ )することで、セリアクラスター( $\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ ;  $n = 2-9$ ,  $x = -1-2$ )を生成した。これを下流の反応セルで NO ガス ( $\sim 10^{16} \text{ molecules cm}^{-3}$ )と反応させた後、温度制御した延長管(室温 $\sim 900 \text{ K}$ )での加熱を経て真空中に放出し、質量スペクトルを測定した。延長管を連続的に温度変化させながら各クラスターの強度を測定することで、気相における昇温脱離(TPD)プロットを得た。

【結果】生成したセリアクラスター $\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$  ( $n = 2-9$ ,  $x = -1-2$ )のうち、 $x = 0-2$  について NO 付着反応が見られた。



NO 付着の擬一次反応速度定数は各サイズとも概ね  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  のオーダーで、サイズ依存性は小さかった(図1)。反応後のクラスターを900 Kまで加熱すると、NO 付着クラスターが消失し、 $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-1}^+$  という組成のクラスターが多く見られるようになった。延長管の温度を変化させて得た TPD プロットを図2に示す。酸素過剰なセリアクラスターに NO が付着した  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}(\text{NO})^+$  ( $x \geq 1$ )からは加熱により600 K以下でNOと余剰な  $\text{O}_2$  が脱離している。一方で  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$  に NO が付着した  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}(\text{NO})^+$  は加熱によって  $\text{NO}_2$  を放出して  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-1}^+$  へと変化した。すなわち、全体としてNOは  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$  との反応により  $\text{NO}_2$  へと酸化され、この過程がそれぞれNO付着と  $\text{NO}_2$  脱離として分離して観測されたといえる。

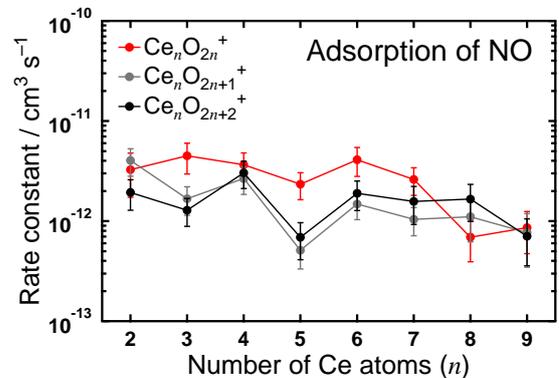


図1.  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$  への NO 付着の速度定数.

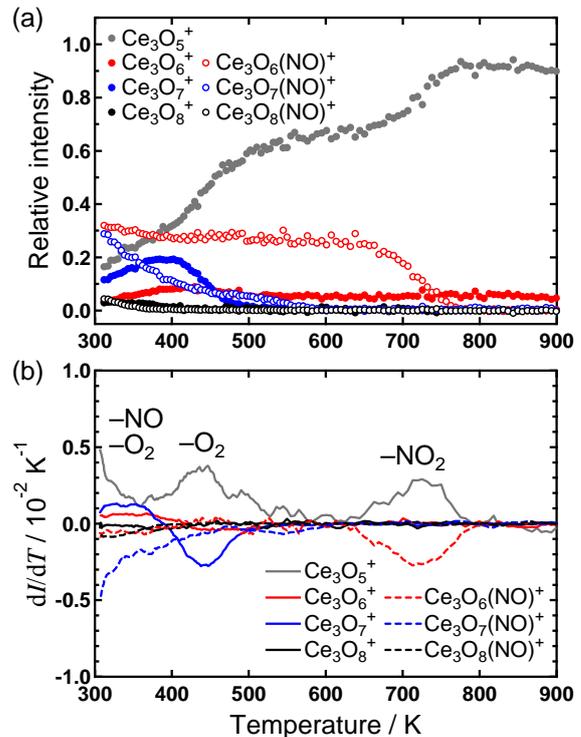
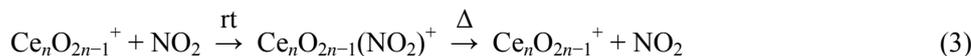


図2. NO 付着した  $\text{Ce}_3\text{O}_{5-8}^+$  の TPD プロット. (a) 強度の温度依存性, (b) その温度微分.



この NO<sub>2</sub> 脱離は各クラスターサイズ ( $n = 2-6$ ) について 600–800 K 程度の温度で見られた(図 3a 赤)。TPD プロットを Arrhenius の式に当てはめて NO<sub>2</sub> 脱離の活性化エネルギーを求めると、各サイズとも 1 eV 程度に見積もられた(図 3b)。

比較のため、セリアクラスター ( $\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}$ ) と NO<sub>2</sub> との反応を同様に調べたところ、室温では  $x = -1, 0$  の組成のクラスターに NO<sub>2</sub> の付着が見られ、その速度定数は  $10^{-12}-10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  程度だった。NO<sub>2</sub> 付着クラスターを加熱すると NO<sub>2</sub> の脱離が見られた。つまり、 $x = -1$  については次式のようにまとめられる。



この  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-1}(\text{NO}_2)^+$  から NO<sub>2</sub> が脱離する温度(図 3a 青)は、 $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$  に NO が付着した  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}(\text{NO})^+$  からの NO<sub>2</sub> 脱離の温度(図 3a 赤)とよく一致していた。

**【考察】** 図 4 に  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$  による NO 酸化反応について想定されるエネルギーダイアグラムを示す。室温で見られた  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$  への NO 付着は図中の R → IM1 の過程に相当し、 $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-1}^+$  への NO<sub>2</sub> 付着は図 4 を逆に P → IM2 と辿るのに相当する。IM1 と IM2 の間では、 $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$  から NO への O 原子移動に相当する遷移状態が考えられる。 $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}(\text{NO})^+$  と  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-1}(\text{NO}_2)^+$  はどちらも加熱により NO<sub>2</sub> 脱離を示したが、その温度依存性はほぼ一致している。したがって、NO<sub>2</sub> 脱離より前に IM1 ⇌ IM2 の平衡が成立していると考えられる。また、NO 酸化過程において、 $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$  から NO への O 原子移動(IM1 → IM2) より、その後の NO<sub>2</sub> 脱離(IM2 → P)の方が大きなエネルギー障壁になっていることを示唆している。

1 回衝突条件における  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$  と NO の反応は、エネルギー障壁無しに NO 酸化反応が進行し、生成物 ( $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-1}^+ + \text{NO}_2$ ) を与えたと報告されている[1]。NO<sub>2</sub> の脱離に加熱を要した今回の結果はこれとは異なる。この差異は、今回の実験はクラスター周囲に多数の He ( $\sim 10^{18} \text{ molecules cm}^{-3}$ ) が存在し(多数回衝突条件)、条件が異なることによると考えられる。すなわち、1 回衝突条件では、 $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$  と NO の錯合体が形成される際に生じた結合エネルギーの熱緩和が遅く、そのエネルギーで反応が進行する一方、多数回衝突条件では、He との衝突で速やかに冷却されるため、続く NO<sub>2</sub> 脱離過程が妨げられると考えられる。気相 TPD で得られた活性化エネルギーは、IM1・IM2 の平衡混合物から P までのエネルギー障壁に相当すると考えられる。

**【参考文献】**

- [1] S. Hirabayashi, M. Ichihashi, *J. Phys. Chem. A* **117**, 9005–9010 (2013).  
 [2] T. Nagata, K. Miyajima, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **119**, 1813–1819 (2015).

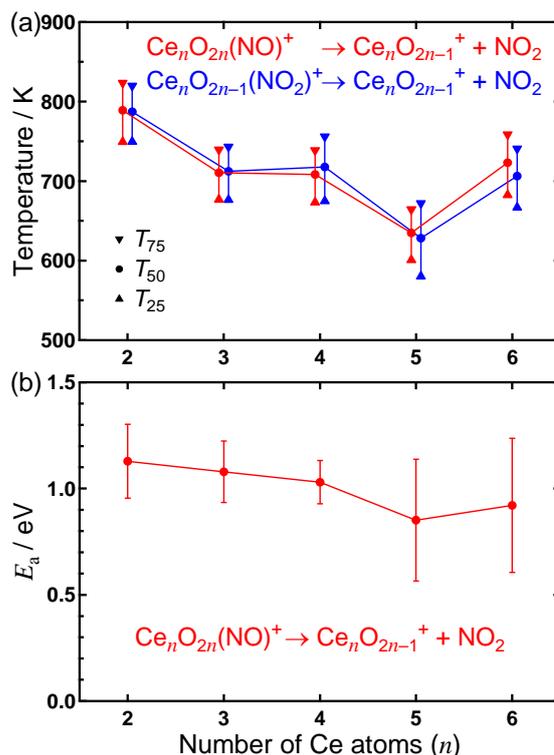


図 3. NO<sub>2</sub> 脱離の(a)温度, (b)活性化エネルギー。温度は進行度 25%, 50%, 75%の点を示す。

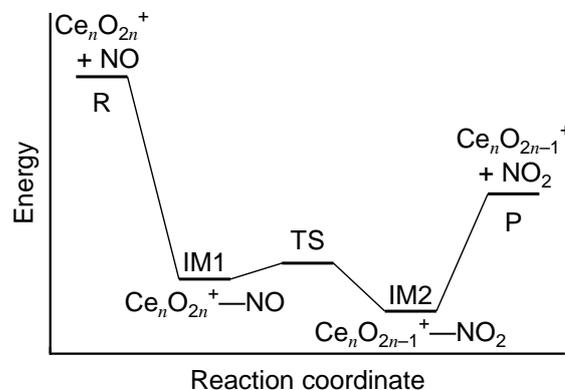


図 4. NO 酸化の反応ダイアグラム模式図。