

異種金属添加によるコバルトクラスター正イオンの酸化抑制

((株)コンポン研¹, 豊田工大²) ○平林慎一¹, 市橋正彦²

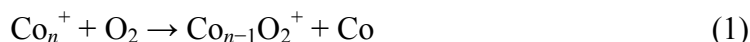
Oxidation resistance of foreign-metal-doped cobalt cluster cations

(Genesis Res. Inst., Inc.¹, Toyota Tech. Inst.²) ○Shinichi Hirabayashi¹, Masahiko Ichihashi²

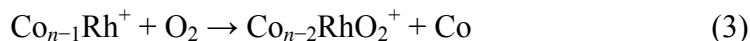
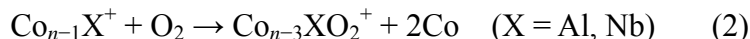
【序】遷移金属クラスターは酸素と容易に反応することが知られており、コバルトクラスター正イオン Co_n^+ の場合も 3 量体以上で非常に高い反応性を示すことが報告されている[1,2]。一方、クラスターが酸化されると表面に露出している活性な金属サイトが減少するため、反応性が低下してしまうことが予想される。そこで、遷移金属クラスターの酸化要因を解明することを目的として、 Co_n^+ ($n = 2-7$) および $\text{Co}_{n-1}\text{X}^+$ ($n = 2-7$, $\text{X} = \text{Al}, \text{Nb}, \text{Rh}, \text{Ag}$) と酸素分子 O_2 との反応を調べ、サイズおよび異種金属添加による反応性の変化を調べた。

【実験】金属試料をイオンスパッタリングすることによって金属クラスターを生成し、冷却室中でヘリウム気体と衝突させて室温程度に冷却した。このようにして生成したクラスター正イオンを 4 重極質量分析器でサイズ・組成選別し、8 重極イオンガイドにより反応室へ導入し、そこで酸素分子と一回衝突条件下で衝突させた。この後、4 重極質量分析器を用いて未反応のクラスターイオンと生成したイオンの量を質量選別して測定し、全反応断面積と各反応の断面積を求めた。

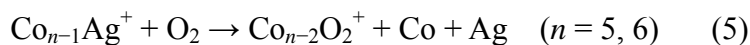
【結果と考察】 Co_n^+ と O_2 との反応 (衝突エネルギー 0.2 eV) では、様々な生成イオン (Co_mO_2^+ , Co_mO^+ , Co_m^+) が観測され、 $n = 4-7$ のサイズ領域では、文献 1, 2 と同様に、Co 原子の放出を伴う酸化反応による $\text{Co}_{n-1}\text{O}_2^+$ の生成が顕著であった。



$\text{Co}_{n-1}\text{X}^+$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Nb}, \text{Rh}$) と O_2 との反応でも、Co 原子の放出を伴う酸化反応が見られ、大きなサイズでの主反応は $\text{Co}_{n-3}\text{XO}_2^+$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Nb}$) および $\text{Co}_{n-2}\text{RhO}_2^+$ の生成であった。



一方で、 $\text{Co}_{n-1}\text{Ag}^+$ と O_2 との反応では、 $n = 4$ で $\text{Co}_{n-1}\text{O}_2^+$ 、 $n = 5, 6$ で $\text{Co}_{n-2}\text{O}_2^+$ が主に観測されており、Ag 原子の放出が優先的に起きていることがわかった。



各クラスターに対して得られた全反応断面積をサイズ n の関数としてプロットした結果を図 1 に示す。 Co_n^+ の全反応断面積は、 $n = 3$ 以上で大きく、 $n = 4$ で最大値を取り、 $n = 6$ で極小となる。このサイズ依存性は文献 1, 2 の結果とよ

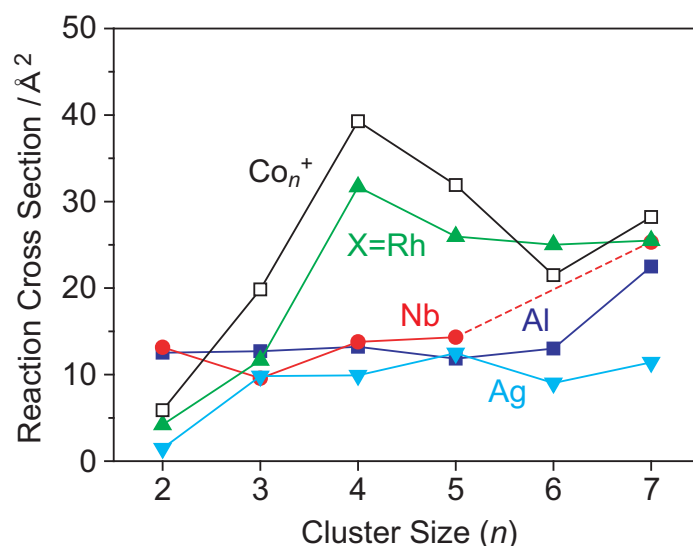


図 1. Co_n^+ および $\text{Co}_{n-1}\text{X}^+$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Nb}, \text{Rh}, \text{Ag}$) と O_2 との全反応断面積のサイズ n に対する依存性。衝突エネルギーは 0.2 eV 。

く一致している。 $\text{Co}_{n-1}\text{Rh}^+$ は Co_n^+ と同程度の反応断面積を持ち、そのサイズ依存性はよく似ていることがわかった。一方で、 $\text{Co}_{n-1}\text{X}^+$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Nb}, \text{Ag}$)の場合、反応断面積のサイズによる変化は比較的小さい。また、その値は Co_n^+ に比べて小さく、特に $n = 4, 5$ では半分以下になっている。これらの結果から、Al、Nb または Ag を添加することによってコバルトクラスターの酸化を抑制できることがわかった。

また、観測された主反応は、以下のような過程で進行すると考えられる。まず O_2 は金属クラスター上に分子状に吸着し、続いて解離吸着が起こり、結合の弱い金属原子を放出して安定化する。ところが、解離吸着へのエネルギー障壁が高い場合には、分子状に吸着した酸素は吸着エネルギーが小さいためクラスター表面から脱離することになる。Rh 置換による反応断面積の減少は、活性な Co サイト数が減少すると考えることで説明できる。一方で、Al、Nb または Ag 置換による反応断面積の大幅な減少（特に $n = 4, 5$ ）は、クラスター構成原子数の比のみでは説明できない。そのため、分子状吸着酸素がよりエネルギー的に安定な吸着サイトへ移動し、その安定なサイトでの解離障壁が反応性を決めていると考え、考察を行った。吸着エネルギーとして $D(\text{Co}_{n-1}\text{X}^+-\text{O}_2)$ の代わりに $D(\text{X}-\text{O})$ を近似的に考えると、 $\text{Co}_{n-1}\text{X}^+$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Nb}$) の場合は Al および Nb が、 $\text{Co}_{n-1}\text{Ag}^+$ の場合は Co が O_2 の最安定な吸着サイトになる。しかしながら、金属原子の電気陰性度の比較から、これらの吸着サイトの正電荷は大きくなっていると考えられる。従って、酸素が分子状吸着しやすいサイトでは逆に O_2 への電子移動は起こりにくく、結果的に O_2 の解離が抑制されていると推測される。

[1] B. C. Guo, K. P. Kerns, and A. W. Castleman, Jr., *J. Phys. Chem.* **96**, 6931 (1992).

[2] F. Liu, F.-X. Li, and P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **123**, 064304 (2005).