

3P071

コバルトクラスター正イオンへのニオブ添加による アンモニア脱水素反応性の向上

((株)コンポン研¹, 豊田工大²) ○平林慎一¹, 市橋正彦²

Enhanced dehydrogenation of ammonia by niobium-doping onto cobalt cluster cations

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

【序】アンモニア分解反応は燃料電池自動車用の水素燃料を容易に輸送・製造する手法の一つとして注目されており、鉄族元素（鉄、コバルト、ニッケル）のような安価な金属を用いた触媒の開発が望まれている。我々はこれまでに金属クラスターの反応性がサイズだけでなく異種金属の添加によっても大きく変化することを示してきており[1]、添加効果を明らかにすることによって新たな触媒開発が飛躍的に進むことが期待される。本研究では、鉄族金属クラスターの反応性向上を目的として、コバルトクラスター正イオンに第二金属としてアルミニウム、ニオブおよびロジウムを添加し、そのアンモニアに対する反応性を気相で調べた。

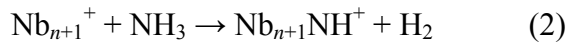
【実験】複数の金属試料を同時にイオンスパッタリングすることによって金属クラスターを生成し、冷却室中でヘリウム気体と多数回衝突させて室温程度に冷却した。四重極質量分析器を用いて特定のサイズ・組成のクラスターイオンを選別し、八重極イオンガイドにより反応室へ導入し、そこでアンモニア分子と熱エネルギー領域に比較的近い条件（衝突エネルギー0.2 eV 以下）で反応させた。未反応の親イオンと生成イオンの量を質量分析し、一回衝突条件下で得られた質量スペクトルから反応断面積を求めた。

【結果と考察】まず、異種金属を1原子添加したコバルトクラスター正イオン Co_nX^+ ($n = 1-6$, $\text{X} = \text{Al}, \text{Nb}, \text{Rh}$) とアンモニア分子 NH_3 との衝突反応を一回衝突条件下で調べた。その結果、 Co_nNb^+ の反応でのみ NH の付加したクラスターが生成イオンとして顕著に観測されており、以下のようなアンモニアの脱水素反応が進行することがわかった。



図1に示すように、単体のコバルトクラスター正イオン Co_{n+1}^+ ($n = 1-6$) ではアンモニア脱水素に対する反応断面積はかなり小さい[2]が、これにニオブを添加することによって反応性が劇的に向上することが明らかとなった。次に、ニオブ単体クラスター Nb_{n+1}^+ ($n = 1-6$) についても実験を行ったところ、同様なアンモニア脱水素が観測

された。



しかし、多くのクラスターサイズで Co_nNb^+ のほうが Nb_{n+1}^+ よりも反応断面積が大きく (図 1)、コバルトクラスターへのニオブ添加が効果的であることが判明した。

この反応性向上の要因を探るために、密度汎関数法 (BPW91/LanL2DZ) を用いて Co_4Nb^+ と Co_5^+ 上でのアンモニア脱水素の反応経路を調べた。 Co_4Nb^+ と Co_5^+ への NH_3 分子の吸着エネルギーには大きな違いがみられなかったが、ニオブの添加によって、遷移状態、反応中間体および生成物のエネルギーが著しく低下することがわかった。また、電荷分布を調べると、 NH_3 が分子状吸着すると NH_3 からクラスターへ電子が移動するのに対して、N-H 結合の開裂過程ではクラスターから NH_x への電子供与が起きている。 Co_4Nb^+ では Co_5^+ に比べてクラスターから NH_x への電子移動量が多く、これが N-H 結合の開裂に寄与していると推測される。

続いて、 Co_nNb^+ ($n=1-4, 6$) と NH_3 との反応を多数回衝突条件下で調べた。例として、図 2 に Co_4Nb^+ の反応で得られた質量スペクトルを示す。一回衝突生成イオンである Co_4NbNH^+ に加えて、 $\text{Co}_4\text{Nb}(\text{NH})_m^+$ ($m=2-4$) や $\text{Co}_4\text{NbN}_2(\text{NH})_m^+$ ($m=0, 1$) が顕著に観測された。この結果は、クラスター上の吸着サイトが十分に多く、複数の NH_3 分子が協調的に吸着し、脱水素反応が進行し得ることを示唆している。また、 Co_3Nb^+ と Co_6Nb^+ でも同様な生成イオンが観測されたが、 CoNb^+ と Co_2Nb^+ では $\text{Co}_n\text{NbN}_2^+$ のような N_2 の付加したクラスターは見られなかった。これらの小さなクラスターでは吸着サイトが少ないためアンモニアの分子状吸着から解離吸着への遷移が起こりにくく、完全な脱水素が進まなかったものと考えられる。

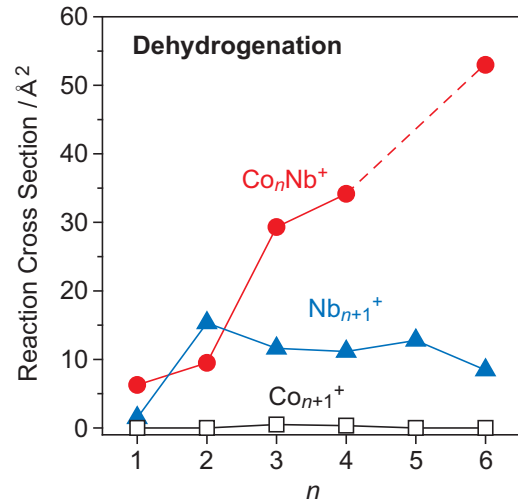


図 1. Co_nNb^+ 、 Nb_{n+1}^+ および Co_{n+1}^+ による NH_3 脱水素に対する断面積のサイズ n に対する依存性。衝突エネルギーは 0.2 eV。

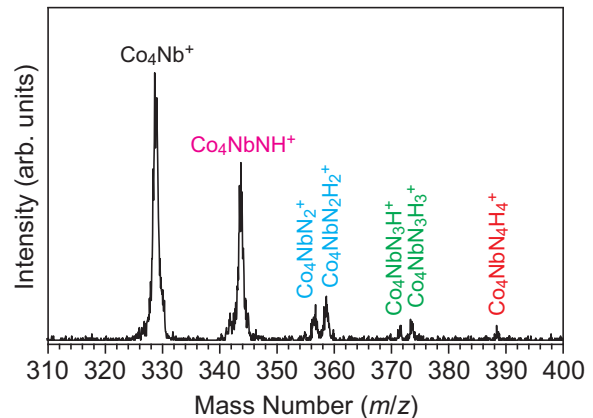


図 2. Co_4Nb^+ と NH_3 との多数回衝突反応によって得られた質量スペクトル。 NH_3 の圧力は 1×10^{-3} Torr。

[1] S. Hirabayashi and M. Ichihashi, *J. Phys. Chem. A* **120**, 1637 (2016).

[2] S. Hirabayashi, M. Ichihashi, and T. Kondow, *J. Phys. Chem. A* **114**, 13040 (2010).