

## 反応ガス濃度変調と温度可変質量分析によるコバルト酸化物クラスターの水素還元反応の観測

(東大院総合) ○宮島 謙・真船 文隆

Reduction of the cobalt oxide clusters by hydrogen observed by concentration alternating of the reactant gas and the variable temperature mass spectrometry (*School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

Cobalt oxide clusters were prepared by laser vaporization of a Co metal target in the O<sub>2</sub> seeded carrier gas. Clusters were passed through an extension tube where its temperature was regulated and reacted with D<sub>2</sub> gas at the end of this tube. In the temperature range of 600–1000 K, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> was disappeared by the reaction with D<sub>2</sub> gas. At the same time, Co<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> was decreased and Co<sub>3</sub>D<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> was appeared as the reaction product. The absence of Co<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> at 1000 K indicates that the activation barrier for the D<sub>2</sub>O release from Co<sub>3</sub>D<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> is high.

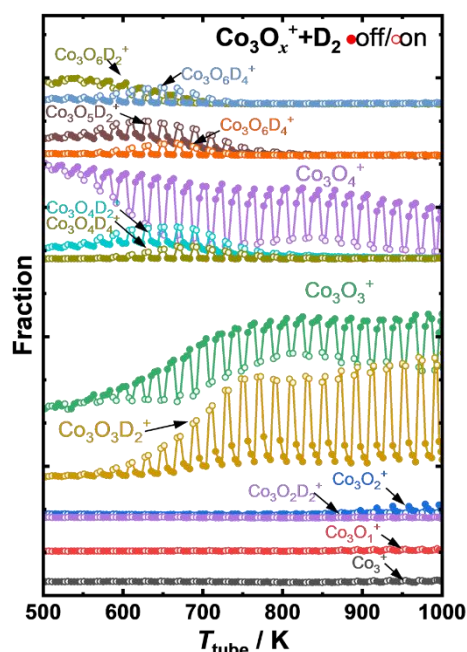
*Keywords: Thermal desorption, Mass spectrometry, Cluster*

これまで様々な気相金属酸化物クラスターについて、加熱に伴う酸素脱離から安定な組成と温度の関係性を調べてきた。本研究では酸化物クラスターの還元のはれ易さが組成と温度とどう関係しているかを調べる目的で、水素による還元反応を組成・温度に着目し質量分析法で観測した。系中に残った不純物の H<sub>2</sub>O の影響を除くため D<sub>2</sub> ガスを用いた。コバルト酸化物クラスター Co<sub>n</sub>O<sub>x</sub><sup>+</sup> は、酸素を 200ppm 混ぜたヘリウム中でコバルト金属をレーザー蒸発することで生成した。このクラスターが含まれたヘリウムキャリアガスを、温度制御(室温~1000 K)した加熱管に通したのち、出口で D<sub>2</sub> ガスパルスを噴射する場合としない場合を周期的に切り替えながら質量スペクトルを測定した

Fig. 1 に Co<sub>3</sub>O<sub>x</sub><sup>+</sup> クラスターと D<sub>2</sub> の相対強度の温度変化を酸素原子数ごとに並べて示した。温度上昇させながら D<sub>2</sub> ガスを off, off, off, on, on を 1 サイクルとして連続測定を行ったため反応による変化は凸凹となって表れている。D<sub>2</sub> ガス無し(●点)では、Co<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> と Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> が強く観測された。D<sub>2</sub> ガス有り(○点)では、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> は大きく減少し、また Co<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> も減少した。600 K 以上で水生成の反応が逐次的に進行したためと考えられる。



反応で新たに Co<sub>3</sub>D<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> が生成したが、より還元された組成の有意な増加はなかった。下の式の D<sub>2</sub>O 分子の脱離は、活性化障壁が高く 1000 K でも進行しなかったと考えられる。



**Fig. 1.** Temperature dependence of the abundance ratio of Co<sub>3</sub>O<sub>x</sub>D<sub>y</sub><sup>+</sup> clusters. Open and filled circles correspond to D<sub>2</sub> gas injection on and off, respectively.