

## 2A15

### イオン移動度質量分析法による金属酸化物クラスターイオンの 構造と CO 吸着反応の研究

(東北大・高教機構<sup>1</sup>、東北大院・理<sup>2</sup>)

○大下 慶次郎<sup>1,2</sup>、東 将平<sup>2</sup>、小向 達也<sup>2</sup>、森山 遼一<sup>2</sup>、中野 元善<sup>2</sup>、美齊津 文典<sup>2</sup>

Structures and CO-adsorption of metal oxide cluster ions studied by ion mobility mass spectrometry  
(Tohoku Univ.) ○K. Ohshimo, S. Azuma, T. Komukai, R. Moriyama, M. Nakano, F. Misaizu

【序】 金属酸化物は触媒として広く用いられており、特に一酸化炭素 (CO) の酸化触媒活性は大気汚染防止の観点から注目されている。金属酸化物クラスターは触媒の局所構造とみなすことができるため、その反応性が近年質量分析を用いて盛んに研究されている。しかし質量分析からクラスターの構造を求めることは困難である。一方、クラスターイオンの構造 (形状) を求める有力な実験手法の一つとしてイオン移動度質量分析法 (IM-MS) をあげることができる。本研究では、クラスターの構造と反応性の相関を得ることを目的として、IM-MS を用いて金属酸化物クラスター正・負イオン  $M_nO_m^{+/-}$  と CO との反応性を観測した。

【実験方法】 実験は既報[1]の装置を用いて行った。レーザー蒸発法により生成した金属イオンと 2.5-5 %  $O_2/He$  混合気体とを反応させ、超音速ジェットとして真空中に噴射することで金属酸化物クラスターイオン  $M_nO_m^{+/-}$  を生成した。イオンは移動度分析のためのドリフトセルにパルス電場で加速して入射した。ドリフトセルには緩衝気体として 0.60-0.90 Torr の He を導入した。セル内にはイオンを進行方向に加速する静電場が印加されており、静電場による加速と、He との衝突による減速とのバランスによって、イオンは一定速度になってセルを通過する。セルを通過するのに要する時間  $t$  は、イオンの He 原子との衝突断面積に比例することが知られている。セルを通過してきたイオンを再び加速してリフレクトロン型飛行時間 (TOF) 質量分析計に導入し、イオンの質量スペクトルを観測した。本研究ではセルへのイオン入射から TOF 質量分析計の加速部までの時間差を到達時間 (Arrival time) と定義し、この到達時間から時間  $t$  を計算した。到達時間を掃引して質量スペクトルを繰り返し測定することにより、クラスターイオンの衝突断面積と質量を分離したスペクトルを二次元図として得た。さらにセルに導入する He に微量 (< 1.0 %) の CO を加えることで、金属酸化物クラスターイオンと CO との反応を観測した。

【結果と考察】 本研究では主に遷移金属酸化物クラスター正・負イオン  $M_nO_m^{+/-}$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) と CO との反応を研究対象とした。以下では酸化ニッケルクラスター正イオン  $Ni_nO_m^+$  と CO との反応を観測した結果[1]を述べる。

IM-MS で観測された酸化ニッケルクラスターイオン  $Ni_4O_3^+$ ,  $Ni_4O_4^+$  の到達時間分布を図 1 に示す。これらの到達時間分布から  $Ni_4O_3^+$ ,  $Ni_4O_4^+$  と He 原子との衝突断面積を求めた結果、それらはともに  $49 \text{ \AA}^2$  であった。一方、量子化学計算 (B3LYP/6-31+G(d)) を用いた構造最適化

計算により求められた安定構造は、 $\text{Ni}_4\text{O}_3^+$ が直線構造、 $\text{Ni}_4\text{O}_4^+$ が環状構造であった(図1)。これらの構造をもつクラスターイオンとHe原子との衝突断面積を、Jarroldらが開発したMOBCALプログラム[2]を用いて計算した。求めた衝突断面積の計算値と実験値とを比較した結果、 $\text{Ni}_4\text{O}_3^+$ の構造を直線構造、 $\text{Ni}_4\text{O}_4^+$ を環状構造に帰属した。

さらに $\text{Ni}_4\text{O}_3^+$ 、 $\text{Ni}_4\text{O}_4^+$ へのCO分子の吸着反応速度定数 $k$ を、擬一次反応を仮定して決定した結果、 $\text{Ni}_4\text{O}_3^+$ は $k = (8.4 \pm 0.7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と、 $\text{Ni}_4\text{O}_4^+$ ( $k < 2.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )に比べて30倍以上も速度定数が大きいことがわかった。 $\text{Ni}_4\text{O}_3^+$ とCOからなる錯体 $\text{Ni}_4\text{O}_3(\text{CO})^+$ の安定構造を計算した結果、 $\text{Ni}_4\text{O}_3^+$ の末端のNi原子にCO分子が炭素原子側から結合する構造が求められた。その構造における $\text{Ni}_4\text{O}_3^+$ とCOとの結合エネルギーは1.78 eVと計算された。同様に $\text{Ni}_4\text{O}_4(\text{CO})^+$ の安定構造における $\text{Ni}_4\text{O}_4^+$ とCOとの結合エネルギーは1.03 eVと求められた。この結合エネルギーの差が、 $\text{Ni}_4\text{O}_3^+$ と $\text{Ni}_4\text{O}_4^+$ のCO吸着反応速度の差に関係していると考えられる。

図2に $\text{Ni}_n\text{O}_{n-1}^+$ ( $n = 6-8$ )の到達時間分布を示す。 $\text{Ni}_6\text{O}_5^+$ 、 $\text{Ni}_8\text{O}_7^+$ の到達時間分布に比べて、 $\text{Ni}_7\text{O}_6^+$ では幅の広い分布が観測された。この $\text{Ni}_7\text{O}_6^+$ の分布を再現するには、少なくとも二本のガウス関数が必要であった。よって、 $\text{Ni}_7\text{O}_6^+$ では衝突断面積が異なる二種類以上の構造異性体が共存していることが示唆される。上述の $\text{Ni}_4\text{O}_3^+$ の場合と同じ手法を用いて、 $\text{Ni}_7\text{O}_6^+$ の安定構造における衝突断面積の計算値を求め実験値と比較した結果、 $\text{Ni}_7\text{O}_6^+$ では図3に示す環状構造と三次元型構造をもつ構造異性体が共存することが見出された。現在、これらの異性体が選別された条件でCO吸着反応を観測する実験を進めている。

[1] K. Ohshimo, S. Azuma, T. Komukai, R. Moriyama, F. Misaizu, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 11014.

[2] M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16082.

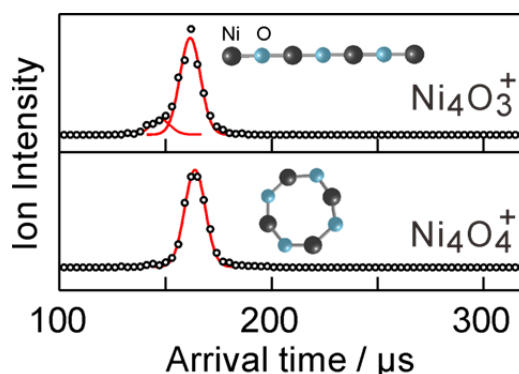


図1  $\text{Ni}_4\text{O}_3^+$ 、 $\text{Ni}_4\text{O}_4^+$ の到達時間分布。黒丸は実験値、赤線はガウス関数によるフィッティング。構造最適化計算により求められた $\text{Ni}_4\text{O}_3^+$ 、 $\text{Ni}_4\text{O}_4^+$ の安定構造も合わせて示す。

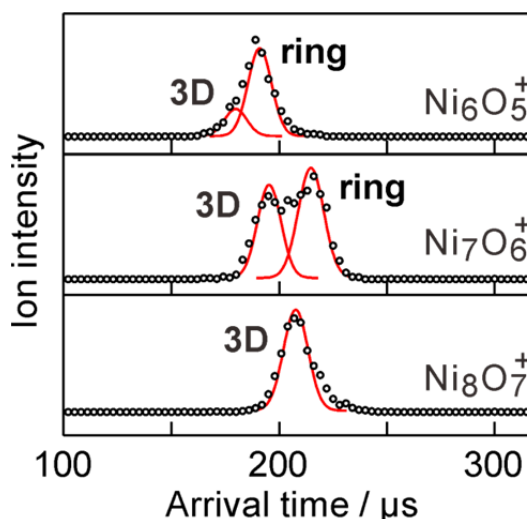


図2  $\text{Ni}_n\text{O}_{n-1}^+$ ( $n = 6-8$ )の到達時間分布。黒丸は実験値、赤線はガウス関数によるフィッティング。

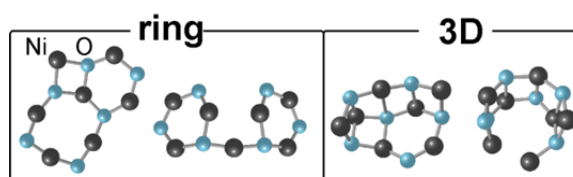


図3 イオン移動度質量分析および量子化学計算(B3LYP/6-31+G(d))により求められた $\text{Ni}_7\text{O}_6^+$ の分子構造の代表例。