

水溶媒を用いたリガンドフリーな鈴木反応の反応機構解析

(阪大院工¹, 原子力機構量子ビーム², 琉球大学理³)○ 平川 皓朗¹, 浦元 優太¹, 武田 篤哉¹, 三村 大輔¹, 池田 隆司²,
柳澤 将³, 稲垣 耕司¹, 森川 良忠¹

Analysis of Ligand-Free Suzuki Reaction in a Water Solvent

(Osaka Univ.¹, JAEA², Univ. of Ryukyus³) ○Teruo HIRAKAWA¹,
Yuta URAMOTO¹, Atsuya TAKEDA¹, Daisuke MIMURA¹, Takashi IKEDA²,
Susumu YANAGISAWA³, Kouji INAGAKI¹ and Yoshitada MORIKAWA¹

[序論]

鈴木らは1979年に温和な条件で、高選択性かつ高収率で有機溶媒中の均一系Pd触媒の下、アリールボロン酸とハロゲン化アリールから、ビアリールを得ることができることを報告した [1] (図 1). 本合成手法は鈴木反応と呼ばれ、様々な置換基を有するビアリールを温和な条件で合成できる唯一の反応であり、実験室、工業を問わず、有機化学合成手法の中

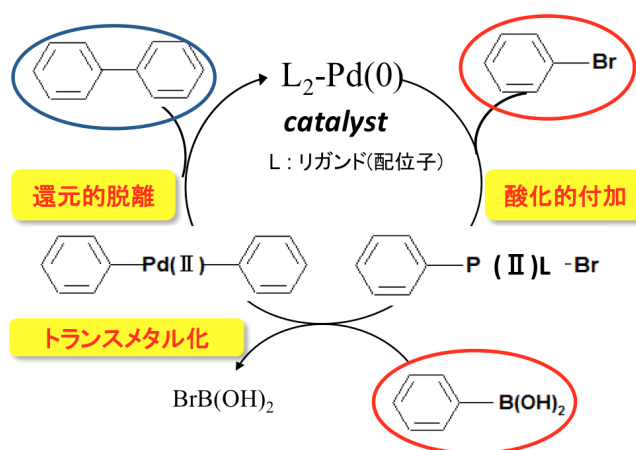


図 1 従来の有機溶媒の鈴木反応の触媒サイクルで最も重要な反応の一つである。近年、リガンドフリーで有機溶媒ではなく水溶媒を用いた、全く新しい反応条件を持つ鈴木反応が開発された[2]。以下、申請者は本申請書で本反応条件を水溶媒の鈴木反応と表記する。水溶媒の鈴木反応はレアメタルPd 触媒の使用量を従来の約100分の1にし、また溶媒に水を用いることから環境負荷が小さい。この反応条件では、Pd クラスター触媒によって反応が促進されていると報告されている[3]。

[問題点]

水溶媒の鈴木反応は活性なPdクラスター触媒の形状が不明であるという問題点がある。このため、水溶媒の鈴木反応は、その反応機構の多くが不明で更なる改良が困難である。クラスターの形状は複数の実験グループによって検討されているが、その結論には大きな乖離が存在する [4][5]。特に有機溶媒の鈴木反応で律速段階と考えられている酸化付加段階の反応性を調べることは重要である。

[研究目的]

発表者らは信頼性の高い第一原理シミュレーションによる数値解析によって反応機構を含む Pd 触媒の反応性を非経験的に検討した。最も基本的な触媒モデルである Pd₁(単原子)で水溶媒の鈴木反応の酸化的付加段階の反応機構を検討した。

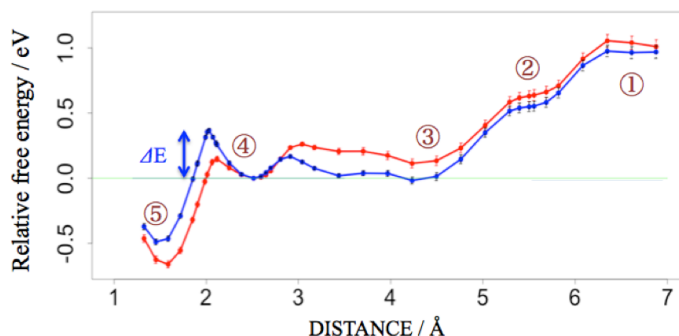


図 2 酸化的付加段階の相対自由エネルギー変化

[研究方法]

密度汎関数法によって酸化的付加段階の反応機構を検討した[6]。反応機構を調べる際には、ブルームーンアンサンブル法 (BME 法)によって活性化自由エネルギーを計算した[7]。対象となる反応物は臭化ベンゼン(または塩化ベンゼン)と、フェニルボロン酸である。

[得られた結果]

Pd₁ の水溶媒の鈴木反応の酸化的付加反応は、従来の鈴木反応で提案されている高い活性化障壁は存在せず、反応性が大きく異なる結果となった(図 2, 反応は①→⑤にかけて進行し、また④→⑤にかけて酸化的付加反応が起こる。)。これまでの有機溶媒に関する鈴木反応の議論では、溶媒とともに用いられるリガンドが存在することによって、酸化的付加反応では大きな活性化障壁が存在することが示唆されてきた [8]。一方、発表者らの計算結果では、リガンドフリーな水溶媒の鈴木反応では、水分子がリガンドのように Pd₁ に作用するが、Pd と水分子の間の配位結合はリガンドに比べてそれほど強くない。このため、水溶媒の鈴木反応の酸化的付加段階の反応性は高いと考えられる。発表では、代表的なリガンドである PPh₃ と水分子の配位性の違いを電子状態の観点からも議論する。

[1] N. Miyaura, K. Yamada and A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **20**, 3437-3440 (1979).

[2] M. D. Smith *et al.*, *Chem. Commun.*, **3**, 2652-2653 (2003).

[3] S. P. Andrews *et al.*, *Adv. Synth. Catal.*, **347**, 647-654 (2005).

[4] M. Arisawa *et al.*, *ACS Comb. Sci.*, **16**, 215-220 (2014).

[5] A. Leyva-Pérez *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 11554-11559 (2013).

[6] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, 1133-1138 (1965).

[7] M. Sprik and G. Ciccotti, *J. Chem. Phys.*, **109**, 7737-7744 (1998).

[8] Z. Li *et al.*, *Organometallics.*, **27**, 4043-4049 (2008).

三角形 $[\text{Ni}_3(\text{tmen})_3(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})(\mu_2\text{-Z})_3]$ 型錯体の

磁気異方性と分子間磁気カップリングの評価

(電通大院先進理工) ○井田由美, 石田尚行

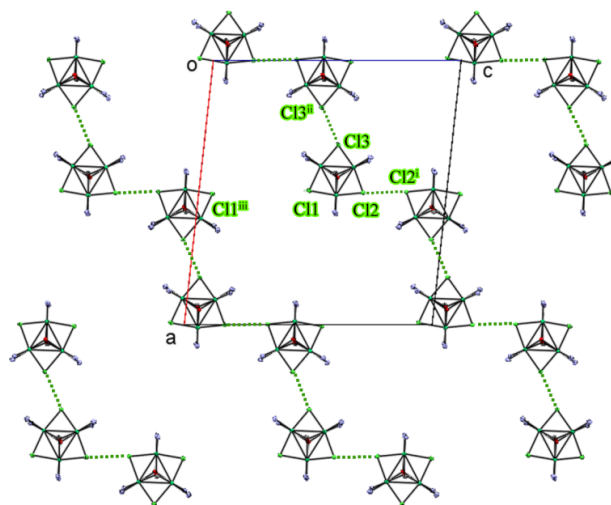
Evaluation of the Magnetic Anisotropy and Intermolecular Coupling of

Triangular Nickel(II) Complex Ions $[\text{Ni}_3(\text{tmen})_3(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})(\mu_2\text{-Z})_3]$

(The University of Electro-Communications) ○Yumi Ida, Takayuki Ishida

【序論】 これまでに Ni 三核錯体 $[\text{Ni}_3(\text{tmen})_3(\mu_2\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-OH})](\text{BPh}_4)\cdot\text{solv.}$ (**1**) の合成と構造解析及び磁気測定を行ってきた。構造解析の結果、分子は Ni 三角平面に対して上下に O 原子をもつ三方両錐型であった。磁化率の温度変化の測定では、温度を下げるにしたがい、基底高スピンに由来する上昇が見られるが、極大を迎えたあと、より低温では低下する。高温部分の解析から、基底 $S = 3$ の高スピン分子であることが分かった。分子内相互作用 J は $2J/k_B = 16.1(5)$ K であった。最低温部分の磁化率の低下は、ゼロ磁場分裂の影響と、分子間反強磁性的カップリングのためである。結晶内の分子のパッキングは、それぞれの Ni 三角分子がほぼ共平面(図 1)であり、一次元的な配列を見せる構造であった。隣接する分子の $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ 距離は 3.725(1)、3.846(2) Å であり、van der Waals 半径¹の 3.5 Å に近い値であったため、分子間での相互作用が働いたと考えられる。これは直曲線の S 字型立ち上がりとして観測され、その反転磁場の評価から、分子間カップリングパラメーター j を求めることができた。

図 1. **1** の ac 平面の結晶内の
パッキング



【結晶構造】 **1** の類似化合物である $[\text{Ni}_3(\text{tmen})_3(\mu_2\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})(\mu_3\text{-OH})](\text{BPh}_4)\cdot\text{solv.}$ (**2**) を合成した (図 2) 。解析の結果、**1** と同じ空間群 $C2/c$ であり、分子のパッキングも **1** とよく似た一次元的な配列をしていた。

【磁気異方性と分子間磁気カップリングの評価】 **1** 及び **2** は、分子同士が分子面を共平面とするように配列し、磁気モーメントはほぼ結晶学的 b 軸方向に揃う。このような分子配列のおかげで、単結晶磁化測定から異方性パラメータ $D_{S=3}$ を見積もることができる。異方性磁界 H_a は **1** については 8.33 T と求められ、 $D_{S=3}/k_B = -2.2$ K と見積もられた²。化合物 **2** については、 H_a は 6 T 程度と観測され (図 3) 、これから $D_{S=3}$ 値を導くことができる。**2** の H_a は **1** に比べて小さいため、 $D_{S=3}$ も小さいと考えられる。

分子間相互作用 j については、磁化の S 字型立ち上がりから見積もることができる。基底反強磁性鎖構造から、メタ磁性的に強磁性的鎖構造に転じたと考えられる。実測としては、図 3 の b 軸データまたは粉末データに示されている。そこで、MAGPACK³ を用いて、磁化と磁化率の温度変化のデータを用いてシミュレーションを行った。分子間カップリング j を求めたところ、**1** については、 $2j/k_B = -0.30$ K であった。

2 の磁気異方性と分子間磁気カップリングの評価は当日議論する予定である。

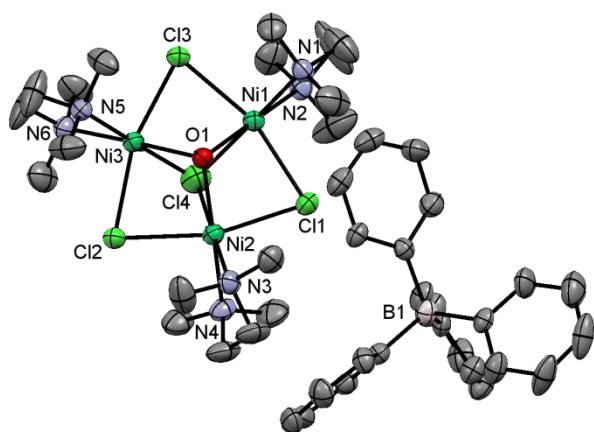


図 2. **2** の結晶構造 (H 原子と溶媒分子は除く)

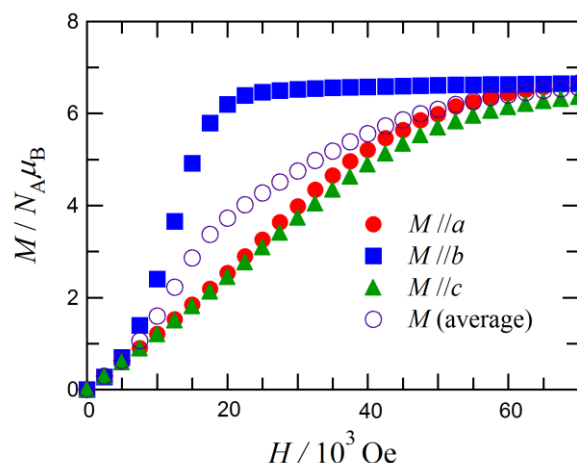


図 3. **2** の単結晶磁化測定 (1.8 K)

【引用文献】

- (1) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- (2) G. C. Papaefthymiou, *Nano Today* **2009**, 4, 438.
- (3) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, Coronado, E.; Tsukerblat, B. *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 985.

1 次元 Ni 錯体の電気伝導における

スピン状態の効果に関する理論研究

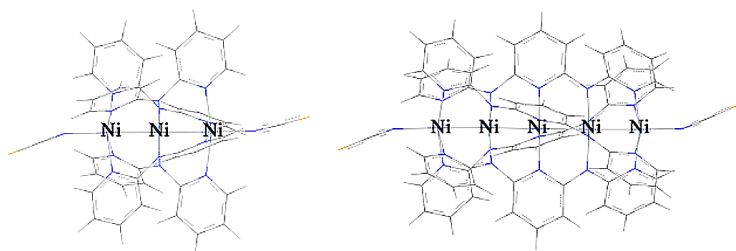
(阪大院基礎工) ○北河康隆, 竹林拓, 浅岡瑞稀, 宮城公磁, 中野雅由

Theoretical study of spin state effect for electron conductivity of
one-dimensional Ni complexes

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.) ○Yasutaka Kitagawa,

Taku Takebayashi, Mizuki Asaoka, Koji Miyagi, Masayoshi Nakano

【序】トップダウン的なダウンサイジングの限界から、分子を用いたボトムアップ的なデバイスの開発が課題として挙げられている。近年の合成・測定技術の進歩により、様々な構造と機能を有した分子が実現していることから、分子デバイスの時代は着実に近づいていると言える。Peng らのグループにより報告されている oligo- α -pyridylamino 配位子を有する一連の 1 次元多核金属錯体は、単分子ワイヤの有力な候補として考えられている[1]。なかでも、Cr、Co、Ni 錯体においては、conductive AFM (c-AFM)により、実際に単分子電気伝導度が測定されている[1]。また、Ni 錯体は両端の Ni イオン上に $s = 1$ の局在スピンを有し、それらが弱く anti-ferromagnetic (AFM) coupling していることが SQUID の実験から明らかになっている。これは、AFM 状態と ferromagnetic (FM)状態とのエネルギー差が小さいことを示しており、もし、両スピン状態間で電気伝導性が大きく異なるならば、外部磁場によりスピン状態を変化させ電気伝導性を制御できる可能性がある。つまりこの分子の『電子輸送』の機能に『スイッチ』の機能を付加できるかもしれない。本研究グループでは、これまで Ni(II) 3 核 ($\text{Ni}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2$) および 5 核錯体 ($\text{Ni}_5(\text{tdpa})_4(\text{NCS})_2$) に着目し、鎖内磁氣的相互作用や、基底状態 (AFM 状態) における電気伝導性を密度汎関数 (DFT) 計算により明らかにしてきた[2]。そこで、本研究では FM 状態においても電気伝導性を求め、両者を比較することによ

図1 $\text{Ni}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2$ (左)および $\text{Ni}_5(\text{tdpa})_4(\text{NCS})_2$ (右)

り、スピン状態によるスイッチングの可能性を検証した。

【計算】電極に結合した錯体のモデル構造を構築し、まず電子状態を DFT 計算で求め、その分子軌道や軌道エネルギーから伝導性を計算した。錯体の構造としては X 線構造解析の座標を使用した。金電極は Au dimer で近似し、NCS 配位子が Au(111) 面の bridge site に結合していると仮定した。汎関数としては B3LYP を使用し、基底関数は Ni イオンには MIDI+p を、NCS 配位子には 6-31+G* を、そして他の原子には 6-31G を使用した。開殻電子状態の考慮のためにスピン非制限計算を使用した。DFT 計算には Gaussian09 を、伝導性の計算には Lou, Mujica らの方法に基づき[3]、開殻分子用に開発したプログラムを使用した[4]。

【結果と考察】まず、計算によって得られた Ni 3 核および 5 核錯体の I-V 曲線を図 2 に示した。基底状態である AFM 状態において、5 核錯体の 1V での電流は 5nA 程度となったが、これは実験値 (8nA) と半定量的に一致した。FM 状態においても同様に伝導性を調べたところ、3 核、5 核いずれの錯体においても FM 状態のほうがより高い伝導性を示した。分子軌道を解析したところ、伝導性に寄与している軌道は主に σ 型の軌道と、硫黄と金電極の接合部に局在した軌道であることが明らかになった。特に、電極との接合部の分子軌道は、AFM 状態では NCS-Au 部分に分極して局在しているが、FM 状態では非局在化し、そのために伝導性が異なることが明らかになった。また、3 核錯体では、AFM 状態と FM 状態とで大きく伝導性が異なったが、これは 3 核錯体の非常に高い対称性のために、軌道が擬縮退しやすくなり、AFM 状態では軌道がより局在しているためであることも示唆された。錯体内の磁氣的相互作用の大きさと、スピン状態間の伝導性の違いから、外部磁場によるスイッチングの可能性についても考察した。

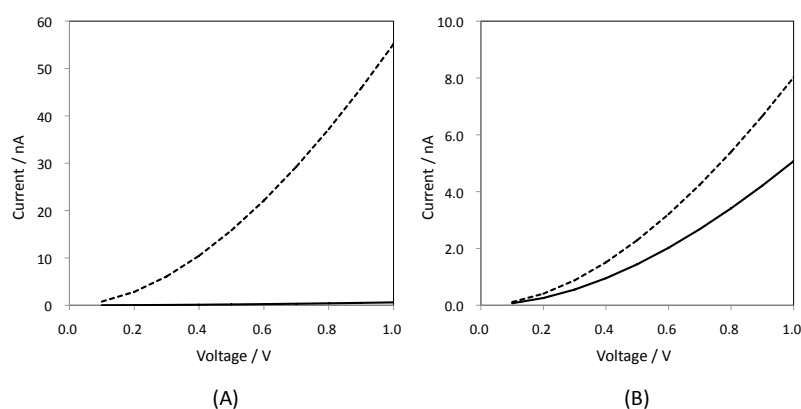


図 2 (A)Ni 3 核錯体と(B)Ni5 核錯体の I-V 曲線。

実線は AFM 状態、破線は FM 状態の結果を示している

References : [1]S-M. Peng et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 56.; *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4059.; S-Y. Lin et al., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 959. [2]Y. Kitagawa et.al, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 16200. [3] V. Mujica, M. Kemp, M.A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 6849; C-K. Wang, Y.Fu, Y. Luo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 501. [4] Y. Nakanishi et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, 84, 366.

$\text{Cu}_{38-n}\text{M}_n$ 微粒子の構造と電子状態に関する理論研究

($\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Au}; n = 1, 2, 6$)

(京大 触媒・電池元素戦略ユニット¹、分子研²、理研 AICS³、

京大 福井謙一記念研究センター⁴、JST-CREST⁵)

○高木 望¹、石村和也²、松井正冬¹、福田良一^{1,2}、松井亨³、

江原正博^{1,2}、榊 茂好^{1,4,5}

Geometry and electronic structure of mixed-metal nanoparticles $\text{Cu}_{38-n}\text{M}_n$.

($\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Au}; n = 1, 2, 6$)

A theoretical study

(ESICB Kyoto Univ.¹, IMS², RIKEN AICS³, FIFC Kyoto Univ.⁴, JST-CREST⁵)

○Nozomi TAKAGI,¹ Kazuya ISHIMURA,² Masafuyu MATSUI,¹ Ryoichi FUKUDA,^{1,2}

Toru MATSUI,³ Masahiro EHARA,^{1,2} Shigeyoshi SAKAKI^{1,4,5}

【緒言】最近、汎用金属に貴金属を微量加えた混合金属微粒子触媒が CO 酸化や NO_x 還元に対して、単一貴金属触媒と同等以上の活性を示すことが報告され、興味を持たれている。しかし、このような混合金属微粒子のサイズ、構造（コアシェル型、相分離型、固溶体合金型のいずれかなど）、高活性の理由などは明らかになっていない。触媒活性は混合金属微粒子の電子状態に大きく関連するはずであり、それらの構造、電子状態と触媒作用の関連は分子科学的にも興味深い。本研究では、八面体型のコア構造と Cu(100), Cu(111)表面を有する $\text{Cu}_{38-n}\text{M}_n$ を混合金属微粒子のモデルとして取り上げ、貴金属 M ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Pt}$) が 1 ～ 6 原子の場合の安定構造と電子状態について、DFT 法を用いて検討した。

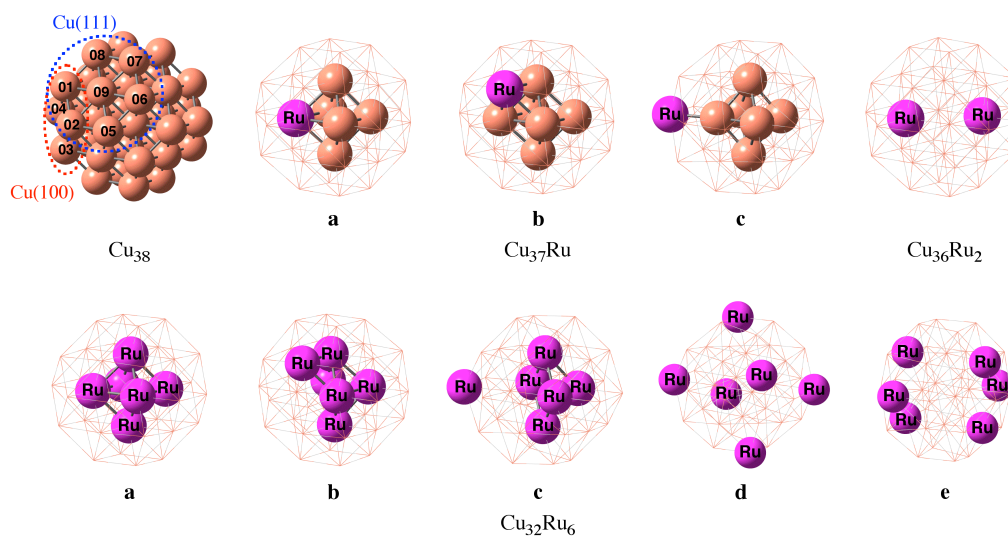


Figure 1. Structures of Cu and Cu-Ru mixed-metal nanoclusters; Cu_{38} , Cu_{37}Ru , $\text{Cu}_{36}\text{Ru}_2$, and $\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$.

Table 1. Relative energies (in kcal/mol) of Cu₃₇M and Cu₃₂M₆ isomers.^{a)}

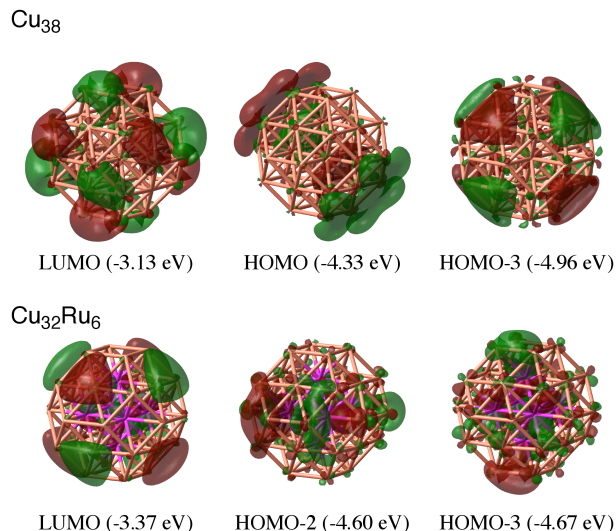
	Cu ₃₇ M			Cu ₃₂ M ₆				
	a	b	c	a	b	c	d	e
M = Ru	0.0 ^{b)}	+13.6 ^{b)}	+18.4 ^{b)}	0.0 ^{c)}	+16.4 ^{c)}	+34.8 ^{c)}	+148.6 ^{c)}	+114.2 ^{c)}
M = Pd	0.0 ^{b)}	-6.6 ^{b)}	-6.3 ^{b)}	0.0 ^{d)}	-6.1 ^{d)}	-7.6 ^{d)}	-20.0 ^{d)}	-26.3 ^{d)}

^{a)} See Figure 1 for a, b, and c. ^{b)} Doublet state. ^{c)} Triplet state. ^{d)} Singlet state.

【計算方法】理論計算には、DFT(B3LYP)法を採用し、Hay-Wadt の LANL2DZ 基底を用いた。計算プログラムは、Gaussian09, NTCheM および SMASH を使用した。

【結果と考察】Cu₃₇Ru における Ru の位置を検討した結果、Ru 原子は微粒子表面より、内部に位置する構造がより安定となる。同様に Cu₃₆Ru₂ および Cu₃₂Ru₆ でも、Ru 原子は微粒子内部、かつ互いに隣接位置で安定になり、コアシェル構造をとることが示唆された (Figure 1, Table 1)。これは、金属微粒子の内部では電子密度が高くなるため、空の *d* 軌道をもつ Ru 原子が電子豊富な微粒子内部に位置して、周囲の Cu 原子からの電荷移動で安定化されること、Ru-Ru 結合 (51.9 kcal/mol) が Cu-Cu 結合 (43.8 kcal/mol) や Ru-Cu 結合 (37.0 kcal/mol) より強いことに由来すると考えられる。Cu₃₈ およびコアシェル型 Cu₃₂Ru₆ に対する CO および NO 吸着を検討した結果、Cu₃₈ に比べてコアシェル型 Cu₃₂Ru₆ で吸着エネルギーは増加し、CO は吸着位置も変わる (Table 2)。電子密度分布から、コアシェル型 Cu₃₂Ru₆ への CO 吸着では、金属微粒子から CO への逆供与が大きくなっていることが示され、CO 距離の変化と一致している。Cu₃₂Ru₆ は、Cu₃₈ より原子価電子が少ないため、Cu₃₈ のいくつかの占有軌道は Cu₃₂Ru₆ では非占有軌道となる (Figure 2)。これらの電子状態の変化と CO および NO 吸着の関係は、今後詳細に検討する必要がある。

同様の手法で、Cu₃₇M および Cu₃₂M₆ (M = Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Pt) の安定構造を検討した結果、Ru と同様に空の *d* 軌道を有する Rh, Os, Ir が微粒子内部で安定化され、コアシェル構造をとることが示された。一方、*d* 軌道が満たされている Pd, Ag, Pt, Au は、微粒子の内部に位置せず、互いに離れた構造、すなわち固溶体合金構造が安定となり、8、9 族と、10、11 族で、形成される混合微粒子の安定構造がコアシェル型と固溶体合金型に分かれるという興味深い結果を見いだした (Table 1)。固溶体合金型構造と相分離型構造についての詳細は、当日報告する。

**Figure 2.** Orbital figures of Cu₃₈ and Cu₃₂Ru₆.**Table 2.** Adsorption energies (AE; in kcal/mol), bond distances (R(C-O) and R(N-O); in angstrom), and the NBO charges of CO and NO.

	CO			NO		
	AE	R(C-O)	Δq	AE	R(N-O)	Δq
Cu ₃₈	13.7 ^{a)}	1.145	+0.18	19.1 ^{b)}	1.224	-0.48
Cu ₃₂ Ru ₆	18.1 ^{c)}	1.154	+0.10	21.5 ^{b)}	1.227	-0.48

^{a)} Adsorped on Cu(01) ^{b)} Adosrped between Cu(01) and Cu(08). ^{c)} Adsorped on Cu(09).

1B16

シリコン表面に構築された単一サイズ白金クラスターによる CO酸化触媒過程における定常状態と過渡的な分子挙動

(豊田工大¹・コンポン研²) ○安松久登¹、福井信志²

Steady-state and transient behaviors in CO oxidation catalyzed by uni-sized Pt clusters constructed on Si surface

(Toyota Tech. Inst.¹ and Genesis Res. Inst., Inc.²)

○Hisato Yasumatsu¹, Nobuyuki Fukui²

【序】サイズ（構成原子数）が百個程度以下の金属クラスターは直径が 1 nm 以下（サブナノ空間）であるため、その価電子が支配する化学特性に顕著な量子効果が表れる。従って、金属クラスターの豊富な電子とその量子効果を活用すれば特異的な機能が期待できる。これまでに、白金クラスターディスクをシリコン半導体基板に結合させることで、電子をクラスターと半導体とのサブナノ界面に蓄積することに成功した[1-4]。さらに、本系を CO 酸化触媒に適用したところ、バルク白金や金属酸化物基板に担持された白金クラスターと比べて 50 K 以上も低温で触媒活性が発現することを見出した[5,6]。この特性は、蓄積電子による酸素分子の還元的活性化効率が高いことに由来する[7]。

低温触媒活性の根源を追求するため、清浄な白金クラスターディスクへの酸素吸着能や CO 酸化能のクラスターサイズ依存性を、高感度昇温脱離分析装置[8]を用いて計測した。その結果、反応は Langmuir-Hinshelwood 機構に従い、負イオンの O₂ もしくは原子状 O と CO とが触媒表面上で衝突していることがわかった[5,6]。特に、白金クラスターディスクの周辺部には原子状 O が吸着できないため、Pt₆₀ が Pt₃₀ よりも高い O 吸着能 (Pt 原子あたり) を持つことを見出した[9]。

本発表では、実用環境での CO 酸化触媒過程に迫るため、CO による触媒被毒に着目する。一般に、CO の貴金属表面への吸着エネルギーは O₂ よりも格段に高いため、室温では触媒表面が CO で覆われて酸素活性化能力を持たない（被毒）。そこで、本クラスター触媒に対して CO と O₂ を同時に連続的に供給することで、定常状態での CO 酸化触媒特性や、CO 分圧が変化した直後の過渡的な触媒活性変化を実測した。クラスター触媒上での CO、O₂、CO₂ の化学動力的挙動を、クラスター触媒への吸着・移動・衝突の観点に立脚して議論する。更に、他系との比較から、本クラスター触媒の特徴であるサブナノ界面に局在した電子に基づいて、低温活性・高被毒耐性を議論する。

【実験】マグネトロンスパッタにより白金クラスターイオンを生成し[1,10]、四重極質量フィルターでサイズ選別した[1,11]（サイズ領域は 1–82、サイズ選別後の強度は 80–1000 pA [8]）。白金原子あたりの衝突エネルギーを 1 eV に設定してシリコン(111)-7x7 表面に衝撃させることで[12]、単一サイズクラスターを同表面に固定した[1]。クラスター

の数密度は $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 以下のため、基板上でのクラスターの重なりは無視できる。高感度質量分析装置[8]により触媒反応生成物を定量した。このクラスターは 673 K でも安定であることを STM 計測で確かめている[13]。

【結果と考察】 図 1 に、シリコン表面に担持された Pt_{30} を徐熱しながら測定した準定常状態（条件は図参照）での CO 酸化触媒特性を示す。白金単結晶(111)表面よりも 50 K 低温で CO 酸化反応が進行する。CO 分圧が $5 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 以下ならば室温以下でも CO 酸化が進行し、その速度は CO 分圧に比例する。それ以上では、CO 被毒が顕著になるため、CO 酸化速度は CO 分圧にほぼ反比例して減少する。以上の結果は、本クラスター触媒が高い CO 被毒耐性を持つことを実証している。

図 2 に、同触媒の CO 分圧の変化に伴う CO 酸化速度の過渡的变化を示す（条件は図参照）。CO 分圧が $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ を超えると、CO 被毒の進行により CO 酸化速度が時間と共に減少する。これらの過渡的現象は、CO 吸脱着・ O_2 解離吸着・CO 酸化の各反応素過程のバランスで決定される。現在、反応速度式に基づいて、各素過程の反応速度定数を求めている。講演では反応動力学に従って、CO 酸化過程とそのサイズ依存性を議論する。

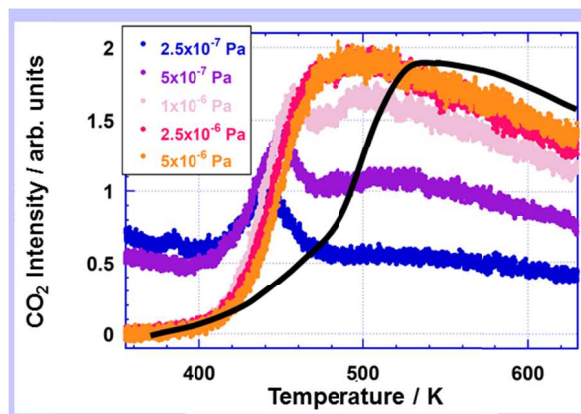


図 1 : Si 表面に担持された Pt_{30} ディスクによる CO 酸化特性。昇温速度は毎秒 0.4 K、 O_2 分圧は $2.5 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ に固定、CO 分圧は図中に示す。

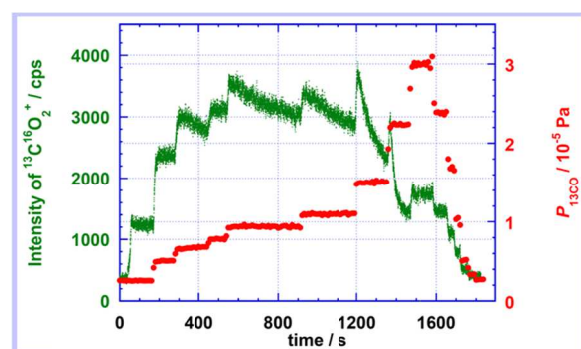


図 2 : Si 表面に担持された Pt_{30} ディスクによる CO 酸化特性の CO 分圧変化に伴う過渡的变化。温度は 364 K、 O_2 分圧は $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ に固定。

- [1] H. Yasumatsu, T. Hayakawa, S. Koizumi and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **123**, 124709 (2005).
- [2] H. Yasumatsu, T. Hayakawa and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **124**, 014701 (2006).
- [3] H. Yasumatsu, T. Hayakawa and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **487**, 279 (2010).
- [4] H. Yasumatsu, P. Murugan and Y. Kawazoe, *Phys. Stat. Solidi B*, **6**, 1193 (2012).
- [5] H. Yasumatsu and N. Fukui, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 26493-26499 (2014).
- [6] H. Yasumatsu and N. Fukui, *Can. J. Chem. Eng.* **92**, 1531-1534 (2014).
- [7] H. Yasumatsu and N. Fukui, *Surf. Interface Anal.* **46**, 1204-1207 (2014).
- [8] H. Yasumatsu and N. Fukui, *J. Phys. Conf. Ser.* **438**, 012004 (2013).
- [9] H. Yasumatsu and N. Fukui, *J. Phys. Chem. C* **119**, 11217-11223 (2015).
- [10] H. Yasumatsu, *Euro. Phys. J. D*, **63**, 195 (2011).
- [11] H. Yasumatsu, M. Fuyuki, T. Hayakawa and T. Kondow, *J. Phys. Conf. Ser.* **185**, 012057 (2009).
- [12] H. Yasumatsu and T. Kondow, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1783-1832 (2003).
- [13] N. Fukui and H. Yasumatsu, *Euro. Phys. J. D*, **67**, 81/1-4 (2013).

1B17

白金代替担持金属クラスターにおける CO 酸化反応の第一原理分子動力学計算

(分子科学研究所¹、京都大学触媒・電池元素戦略拠点ユニット²、ストラスブール大学³)

○小泉健一^{1,2}, 信定克幸^{1,2}, Mauro Boero³

First-principles dynamical simulations of the reaction mechanisms for CO oxidation catalyzed by supported Al doped Pt clusters

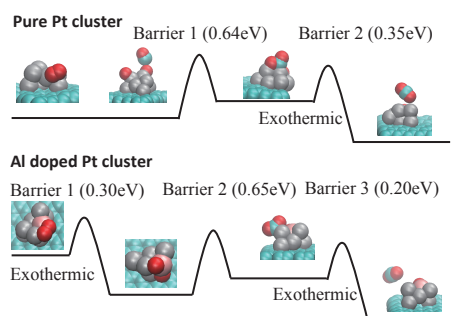
(IMS¹, ESICB², IPCMS³) ○Kenichi Koizumi^{1,2}, Katsuyuki Nobusada^{1,2}, Mauro Boero³

[序] プラチナは三元触媒に用いられるなど、実用的な触媒の作成に有望な元素である。8 原子サイズのプラチナクラスター上の CO 酸化反応が近年報告されている[1-2]。プラチナクラスターをカーボン担体に担持する例は多く、今回の計算のモデルではグラフェン上に担持された Pt₈ クラスターを考察した。近年の第一原理分子動力学によるシミュレーションでは、クラスターがある決まった形状を持つという今までの直感的なイメージは覆されてきており、遷移金属クラスターは柔軟かく、容易に構造変化することが明らかになってきている[2-6]。このような知見に基づくクラスターの動的な過程の追跡は必須であり、温度を露わに組み込んだシミュレーションが重要になってくる。その一方で高価かつ希少なプラチナを一部アルミニウムなどの安価な材料に置き換えることができれば、新たな触媒の設計指針を得ることができる。今回は第一原理分子動力学法により Pt₈ クラスターとアルミニウムをドーピングした Pt₇Al クラスターの CO 酸化過程の全容を明らかにし、効果的なドーピングの方法を提案した。

[計算の詳細] 周期境界条件下において 60 原子の一層グラフェン担体を用意し Pt₈ クラスター、Pt₇Al クラスターを担持し、室温(300K)において分子動力学を実行して、クラスターの形状を定めた。分子動力学には密度汎関数理論に基づいた Car-Parrinello 型の分子動力学を用いた。Pt には精度を検証した上で *semicore* を含んだ Hartwigsen-Goedecker-Hutter 型の擬ポテンシャルを用い、Al にはノルム保存型擬ポテンシャル、C, O にもノルム保存型擬ポテンシャルを用いた。Nosé-Hoover サーモスタット法により 300K の温度コントロールを行った。CO や O₂ の吸着過程及び化学反応の記述には拘束の動力学を基礎とした Blue-moon ensemble (BME) とガウシアン型ポテンシャルで自由エネルギーミニマムを埋め立てる Metadynamics の自由エネルギー・サンプリング法を用い、全反応過程の自由エネルギープロファイルを求めた。汎関数は静的な計算、動的な計算で先行研究に多く使われている GGA-PBE を用いた。

[計算結果] 初めに、Pt₈ のクラスターへの O₂ 及び CO の自発的吸着過程を調べた。O₂、CO とともにプラチナ表面への自発的吸着を見出した。この結果は金クラスターの結果とは大きく異なる[6]。吸着した酸素分子は室温下で自発的に解離し反応性の高い原子状

酸素に変化した。これらの結果はプラチナクラスターの CO 酸化過程は、金とは異なることを示しており、さらにその高い触媒活性の原因になっていると考えられる。酸素分子の結合が極端に弱まるメカニズムはクラスターから酸素分子への電荷移動にあり、酸素分子の反結合性が強められるためであることが明らかとなった。さらに、吸着し解離した酸素原子は Langmuir-Hinshelwood(LH)機構を介して CO と反応し CO₂ となって放出された。全ての過程は 0.65eV 以下の自由エネルギーバリアを超えて反応が進行し、律速段階は上記の LH 機構の所にあることを明らかにした。Pt₈ の CO 酸化反応のメカニズムを明らかにした上で、同様のシミュレーションを Pt₇Al クラスターにも行った。アルミニウムはプラチナより酸素との親和性が高いため効果的に酸素分子を吸着することが明らかとなった。しかし、表面上で自発的な酸素分子の開裂は起こらないため、BME 法で開裂の自由エネルギーバリアを測定した所、0.3eV の発熱過程であることがわかった。クラスターから酸素分子への電荷移動が見られ、ある程度酸素分子の結合を弱めていることが示唆された。その後は Pt₈ と同様の LH 機構を介して 0.65eV 以下の自由エネルギーバリアを超えて反応が進行した。初期段階の酸素開裂過程が室温で可能な発熱過程であることを考慮すると、アルミニウムドーピングは触媒活性を妨げないことが推論できる。当日はアルミニウムが合金クラスター内で塊を作ると触媒活性が妨げられる点についても発表したい。



図：第一原理分子動力学法で明らかになった Pt₈ と Pt₇Al クラスターの全 CO 酸化反応過程とその自由エネルギーバリア。

- [1] Heiz, U.; Sanchez, A.; Abbet, S.; Schneider, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 3214- 3217
- [2] Schweinberger, F. F. *Catalysis with Supported Size-selected Pt Clusters* Springer (2013)
- [2] Beret, E. C.; Ghiringhelli, L. M.; Scheffler, M. *Faraday Discuss.* 2011, 152, 153-167
- [3] Santarossa, G.; Vargas, A.; Iannuzzi, M.; Baiker, A. *Phys. Rev. B* 2010, 81, 174205
- [4] Vargas, A.; Santarossa, G.; Iannuzzi, M.; Baiker, A. *Phys. Rev. B* 2009, 80, 195421
- [5] Musolino, V.; Selloni, A.; Car, R. *Phys. Rev. Lett.* 1999, 83, 3242-3245
- [6] Koizumi, K.; Nobusada, K.; Boero, M. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 15421-15427

固体と有機物界面の電子物性と機能

(分子研) ○飯田 健二、野田 真史、信定 克幸

Electronic Property at Solid/Organic Interface and its Functions

(Institute for molecular science) ○Kenji Iida, Masashi Noda, Katsuyuki Nobusada

【緒言】 チオラート保護金クラスターはセンサーや光触媒への応用が期待されており、種々のサイズや構造を持つクラスターの合成が行われ、その電子物性、光物性の研究が進められている。最近では、ナノメートルサイズの金チオラートクラスター $\text{Au}_{133}(\text{SPh-tBu})_{52}$ の合成が報告されている[1]。このようなナノサイズの系では、金とチオラート保護膜、2つの界面での電子的相互作用が光電子物性に大きく影響を及ぼすと考えられるが、そのような観点からの理論研究は殆ど行われていない。

我々のグループではナノ構造体の光誘起電子ダイナミクスを扱うことができる超並列第一原理計算プログラム(GCEED)の開発を行い[2]、銀電極上に吸着した有機分子の表面増強ラマン散乱等の機構解明を進めてきた[3]。本研究では $\text{Au}_{133}(\text{SPh-tBu})_{52}$ を対象として、金とチオラート保護膜の界面領域の電子状態が光吸収に及ぼす影響について解明を行った。以下では簡単に $\text{Au}_{133}(\text{SPh-tBu})_{52}$ を $\text{Au}_{133}(\text{SR})_{52}$ と略記する。

【計算方法】 GCEED で用いられる時間依存コーンシャム方程式は以下の様与えられる。

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\varphi_i(\mathbf{r}, t)\rangle = [H_{iso} + V_{laser}] |\varphi_i(\mathbf{r}, t)\rangle, \quad (1)$$

ここで H_{iso} は孤立系のハミルトニアン、 V_{laser} はレーザー電場である。GCEEDでは実時間・実空間において(1)式を差分法を用いて直接的に解く方法を採用しており、フーリエ変換や対角化のアルゴリズムを用いていない為に、非常に高い並列度の計算が可能である。

【結果と考察】 図 1 に振動子強度(光吸収強度に対応)を示す。比較の為に、コアの金と同程度のサイズの Au_{146} の計算結果と実験の光吸収スペクトル[1]も示した。 $\text{Au}_{133}(\text{SR})_{52}$ に対する計算及び実験の何れでも、1.5~2 eV に小さなピークが存在し、2~3 eV に広い分布が存在しており、実験を定性的に再現する結果が得られた。

次に $\text{Au}_{133}(\text{SR})_{52}$ を Au_{146} と比べると、振動子強度がおおよそ 2 倍程度増大していることが分かる。一方、チオラート(SHPh-tBu)単体では、4 eV 以下には殆ど光吸収を持たないことが分かっている。以上のことから、光吸収強度の増大はチオラートと金コアの間の界面電子状態に由来すると考えられる。

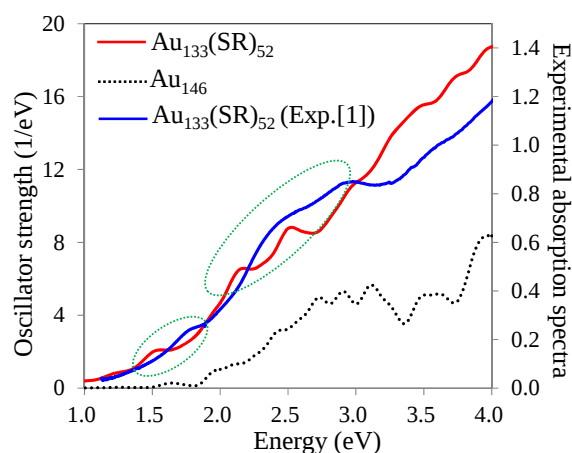


図 1. $\text{Au}_{133}(\text{SR})_{52}$ と Au_{146} の振動子強度及び実験から得られた吸収スペクトル[1]

そこで、チオラートと金コアの間の電子的相互作用の詳細を明らかにする為に、以下の(2)式で定義される光誘起電場分布を計算した。

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \int \{ \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{E}(\mathbf{r}, t=0) \} e^{i\omega t} dt \quad (2)$$

ここで $\mathbf{E}$ は時刻 t で位置 $\mathbf{r}$ においてクラスターの電子分極により生じる電場である。

図 2 は、 x 偏光のレーザーを照射した時の $\Delta \mathbf{E}$ の x 成分の x - z 平面での断面図である。 $\text{Au}_{133}(\text{SR})_{52}$ 及び比較の為により小さなサイズの $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}$ の結果を示した。入射レーザー光の振動数は光吸収のピーク位置($\text{Au}_{133}(\text{SR})_{52}$: 2.50 eV, $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}$: 2.52 eV)とした。赤及び青の分布は、それぞれレーザー電場に対して同方向及び逆方向の電場がクラスターの分極により生じている事を示す。

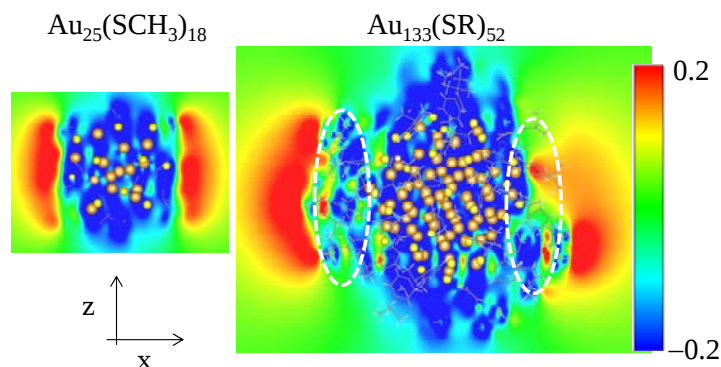


図 2. x 偏光のレーザーを照射した時の $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}$ (左図) 及び $\text{Au}_{133}(\text{SR})_{52}$ (右図) の光誘起電場分布の x 成分

$\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}$ では、クラスター内部で青い分布が、そのすぐ外側では赤い分布が主となっている。これは光により誘起された電子分極で図 3 に示す様な双極子放射場が形成された事を示す。

一方、図 2 の右側に示した $\text{Au}_{133}(\text{SR})_{52}$ では白で囲んだチオラート保護膜の領域で電場の絶対値が小さくなっている。これは、図 4 に示すように、金コアの分極がチオラートによりスクリーニングされ、金コアとチオラートにより作られる電場がキャンセルし合うのである。そしてチオラートの分極は金コアの分極を更に促進する。

次にチオラートと金コア間の電子的相互作用がどの程度光吸収強度に寄与するのかを評価する為に、チオラート保護膜をシェルとみなしたコアシェル型の誘電体モデルについて、光吸収強度を求めた。その結果、 $\text{Au}_{133}(\text{SR})_{52}$ の吸収強度は Au_{146} の 2.5 倍となり、数値計算結果 (図 1) を定性的に再現することができた。これは、金コアとチオラート間の静電相互作用で互いの分極が促進される為に光吸収の強度が増大する事を示す。

この光吸収の増強機構についての知見は金チオラートクラスターだけではなく、様々な固体と有機物の界面の光電子物性の理解にも繋がると期待される。

[文献] [1] C. Zeng, et al., *Sci. Adv.*, **1**, e1500045, (2015). [2] M. Noda, et al., *J. Comput. Chem.* **265**, 145 (2014). [3] K. Iida, et al., *J. Chem. Phys.*, **141**, 124124 (2014).

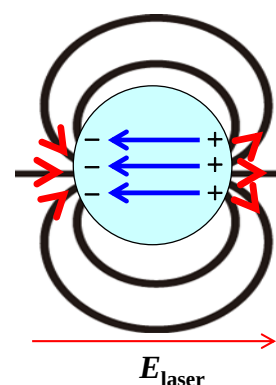


図 3. 分極とそれによる誘起電場分布

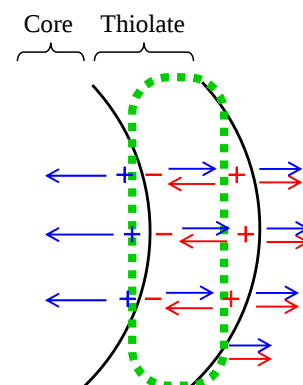


図 4. 金のコアとチオラートの相互作用

白金ナノ粒子担持配位高分子触媒の作製と触媒特性
 (九大院・理¹, 九大 WPI-I2CNER², JST-CREST³, 理研 RSC⁴)
 ○吉丸 翔太郎¹, 貞清 正彰^{2,3}, 加藤 健一^{3,4}, 山内 美穂^{1,2,3}

Preparation and catalytic application of Pt nanoparticles supported on coordination polymers

(Fac. Sci., Kyushu Univ.¹; WPI-I2CNER, Kyushu Univ.²; JST-CREST³; RIKEN SPring-8 Center⁴)

○Shotaro Yoshimaru¹, Masaaki Sadakiyo^{2,3}, Kenichi Kato^{3,4}, Miho Yamauchi^{1,2,3}

【序論】高い設計性や多様性、高比表面積を併せ持つ多孔性配位高分子は細孔構造を有する固体材料であり、ガスの貯蔵や分離、ドラッグデリバリー、イオン伝導体などの様々な用途への応用が期待されている。近年では、配位高分子を触媒担体として用いる研究も盛んに行われているが、気相の不均一触媒反応において、配位高分子の担体効果に焦点をあてた研究例はほとんどない。本研究では、触媒として広く用いられている白金ナノ粒子を種々の配位高分子に担持し、様々な不均一触媒反応における配位高分子の担体効果を明らかにすることを目指した。同様な金属担持量・粒径をもつ白金ナノ粒子を異なる配位高分子に簡便に担持するために、新たな金属ナノ粒子担持配位高分子作製法としてアークプラズマ蒸着法を用い、作製した白金ナノ粒子担持配位高分子を CO 酸化反応に適用することにより、その触媒活性の違いについて検討を行った。

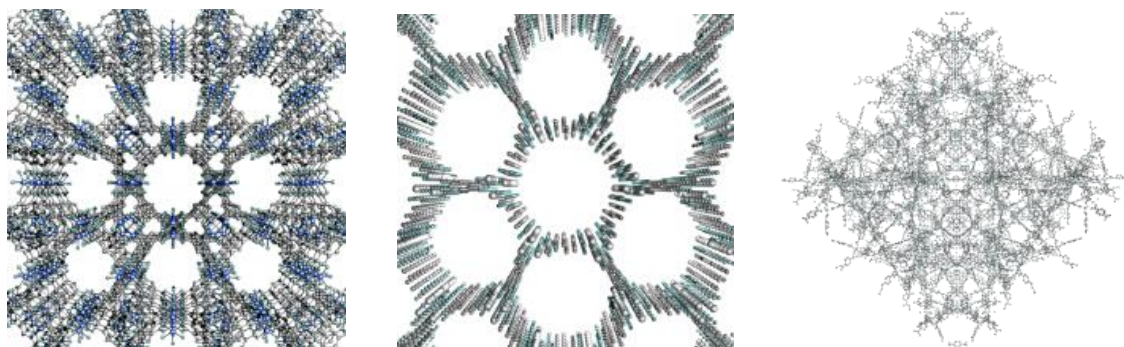


図 1. (左) HKUST-1, (中央) Mg-MOF-74, (右) MIL-101 の結晶構造.

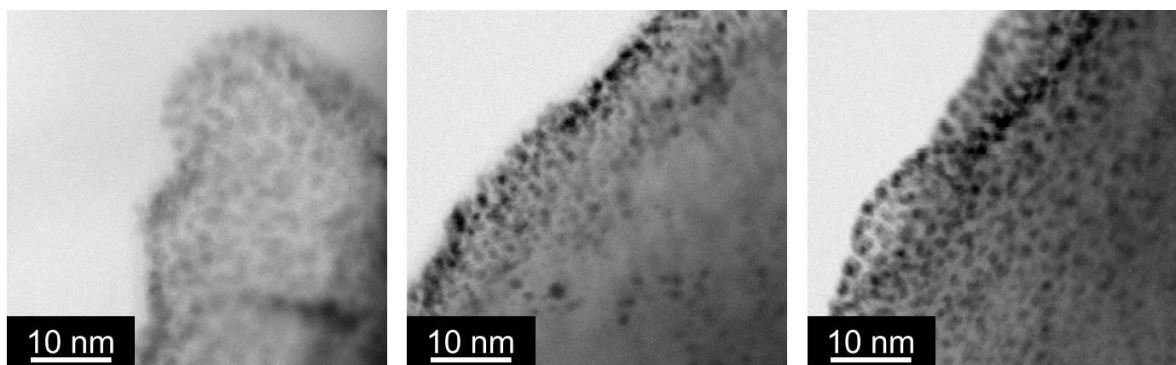


図 2. (左) Pt/HKUST-1, (中央) Pt/Mg-MOF-74, (右) Pt/MIL-101 の STEM 像.

【実験】複数の配位高分子（HKUST-1¹、Mg-MOF-74²、MIL-101³等）（図 1）を合成した。得られた配位高分子粉末に対し、アークプラズマ蒸着による白金ナノ粒子の担持を行った。作製した担持試料（Pt/HKUST-1, Pt/Mg-MOF-74, Pt/MIL-101）の粉末 X 線回折（XRPD）測定を行い、アークプラズマ蒸着に対する配位高分子の構造安定性を調べた。また、走査透過型電子顕微鏡（STEM）観察、STEM-EDS 測定、および走査型電子顕微鏡（SEM）-EDS 測定により、白金の粒子径および担持量を評価した。昇温還元、CO パルス吸着測定、X 線光電子分光（XPS）測定により、白金ナノ粒子表面の活性化条件や表面積、電子状態等々を評価した。さらに、作製した白金ナノ粒子担持配位高分子を、CO: 1 %, O₂: 28 %, He: 71 %の混合ガスと反応させ、CO 酸化反応の触媒活性を評価した。

【結果と考察】アークプラズマ照射後の試料の STEM 像を図 2 に示す。いずれの担体を用いた場合も、照射した白金は平均粒径 2 nm 程度（表 1）のナノ粒子として配位高分子結晶に担持されていることがわかった。また、SEM-EDS 分析の結果から、白金の担持量はほぼ同一であることがわかった（表 1）。アークプラズマ照射後の試料の XRPD 測定を行った結果を図 3 に示す。作製した白金担持配位高分子は、アークプラズマ照射前と比べ、ほぼ同一のシャープな XRPD パターンを示したことから、アークプラズマ照射による配位高分子担体の構造の破壊はないことがわかった。また、図 4 に示す Pt/HKUST-1 の STEM-EDS マッピング像から、担持された白金ナノ粒子は、配位高分子結晶の表面上にほぼ均一に分布していることが明らかとなった。他の担体を用いた試料の STEM-EDS 測定においても、同様の結果が得られた。当日は作製した白金ナノ粒子担持配位高分子の CO 酸化反応の触媒活性を含めて発表を行う。

(参考文献) (1) Ian D. Williams et. al., *Science* **1999**, 283, 1148-1150. (2) Helmer Fjellvåg et. al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3624-3632. (3) Gérard Férey et. al., *Science*, **2005**, 309, 2040-2042.

表 1. 白金ナノ粒子の担持量と平均粒径.

試料	担持量 (wt%)	平均粒径 (nm)
Pt/HKUST-1	2.0	2.0±0.2
Pt/Mg-MOF-74	1.8	1.8±0.3
Pt/MIL-101	2.0	1.9±0.3

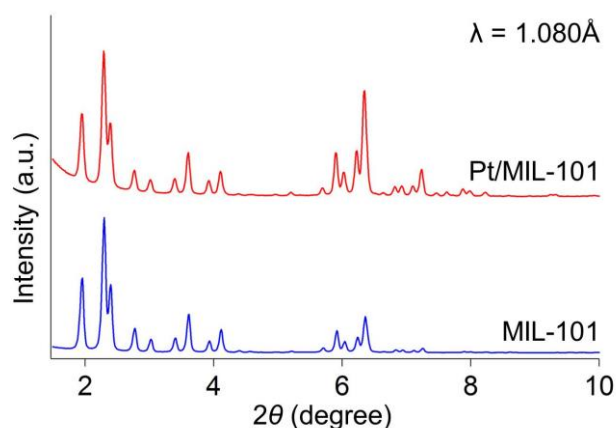


図 3. アークプラズマ蒸着前後での MIL-101 の粉末 X 線回折パターン.

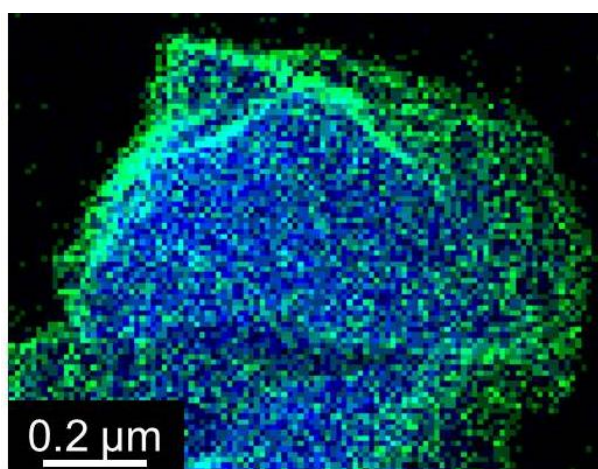


図 4. Pt/HKUST-1 の STEM-EDX マッピング像 (緑: Pt-M、青: Cu-K).

イオン液体中での金ナノ粒子安定化におけるカチオンとアニオンの役割

(1 千葉大院融合、2 日大文理)

○畠山義清¹、十代健²、大西慧¹、高橋哲¹、木村聡志¹、西川恵子¹

Roles of Cation and Anion in Stabilization of Gold Nanoparticle in Ionic Liquids

(1 Coll. of Hum. and Sci., Nihon Univ., 2 Grad. Sch. of Adv. Integ. Sci., Chiba Univ.)

○Yoshikiyo Hatakeyama¹, Ken Judai², Kei Onishi¹, Satoshi Takahashi¹, Satoshi Kimura¹, Keiko Nishikawa¹

【緒言】イオン液体とスパッタ法の組み合わせにより、様々な金属・合金ナノ粒子の調製が報告¹されている。我々はスパッタ効率のよい金を用いて、カチオン側鎖長等の粒径制御因子^{2,4}や粒子の表面構造⁵について報告してきた。しかしながらアニオン種については、粒径制御因子とならないという報告があるのみ⁶で、イオン液体を構成する成分でありながら、十分な検討はなされてこなかった。今回、イオン液体種により異なる、金ナノ粒子サイズの温度依存性を調べた結果から、粒子の安定化におけるカチオンとアニオンの役割と、その相関について報告する。

【実験】イオン液体は、1-ethyl-3-methylimidazolium([C₂mim]), 1-butyl-3-methylimidazolium([C₄mim]), 1-hexyl-3-methylimidazolium([C₆mim]), 1-octyl-3-methylimidazolium([C₈mim]) をカチオンとして、tetrafluoroborate(BF₄), hexafluorophosphate(PF₆), Trifluoromethanesulfonate([OTf]), bis(fluorosulfonyl) amide([FSA]), bis(trifluoromethylsulfonyl)amide([TFSA])をアニオンとして有するものを用いた。これらのイオン液体の温度を、20–80 °C の間で一定に保ち、スパッタ法により金ナノ粒子を調製した。粒子サイズを求めるため、調製後ただちに小角 X 線散乱(SAXS)測定を行った。また、紫外可視吸収分光測定により、プラズモンバンドからも金ナノ粒子の生成を確認した。

【結果・考察】Fig. 1 に、BF₄、[OTf]をアニオンとして有するイオン液体中に調製した、金ナノ粒子のサイズを示した。ここでのサイズは、SAXS パターンから得られた粒径分布のピーク位置である。どちらのグラフからも、調製温度が高くなるにしたがい、粒子サイズの増大が見られる。またアニオン種が異なっても、増大の程度はカチオンの側鎖長が短いほど顕著となっている。一方、温度領域から見てみると、低温における調製ではカチオンの効果は小さいことがわかる。温度により粒子サイズが変化するのは、イオン液体内におけるスパッタ粒子の拡散係数が変化するため³である。つまり低温側では拡散係数の差、鎖長の効果が小さくなり、粒子サイズが収束するものと考えられる。さらに、最も低温側の粒子サイズがアニオン種によって異なっていることがわかる。アニオンの効果はないとした既報⁶では、温度の制御を行っていないため、その効果が現れなかったものと考えられる。

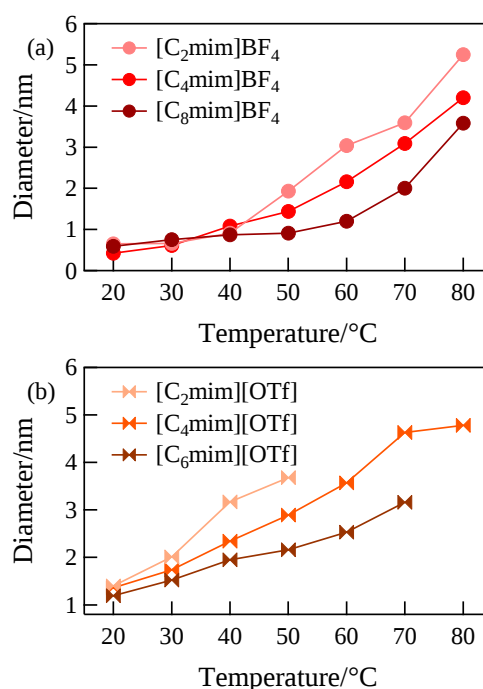


Fig. 1 側鎖長による粒子サイズ変化
(a)BF₄系、(b) [OTf]系

また、別の局面から考えてみると、粒子サイズが拡散係数に依存するのであれば、拡散係数を変化させる温度 T と粘度 η によるパラメータ、 $T\eta^{-1}$ に対して同様の变化を示すはずである。Fig. 2 に、[OTf] アニオンを有するイオン液体中を用いた場合を示した。縦軸のエラーバーは、粒径分布の半値幅を示している。カチオンの側鎖長が異なっても、 $T\eta^{-1}$ に対して同じ傾向を示している。カチオンの側鎖長により、粘度のみが変化するため、このような結果が得られたと考えられる。しかしながら BF_4 アニオンを有するイオン液体の場合には、同様の傾向は見られなかった。これはカチオンとの相互作用が関連していると考えている。

さらにアニオンの影響を議論するため、カチオンを $[\text{C}_4\text{mim}]$ に固定し、アニオン種を変化させた場合の金ナノ粒子サイズを Fig. 3 に示した。用いるアニオンにより、粒子サイズの変化が明らかである。すなわちアニオンは粒子サイズを制御する役割を有している。また PF_6 を除き、カチオン側鎖長の場合と同様に、温度の上昇により粒子サイズが増大している。アニオンのどのような特性が制御因子として働いているかであるが、現在のところ、電荷分布やドナー性といったパラメータとの関係性は低く、アニオンのサイズが大きく寄与しているという結果が得られている。

以上のように、イミダゾリウム系のイオン液体を用いて、金ナノ粒子の安定化における、カチオンとアニオンの役割を明らかにした。講演では、カチオンとアニオンそれぞれの役割とその相関について議論し、他の物理的調製手法を用いた場合の粒径制御因子についても結果を紹介する。

【謝辞】本研究の一部は科学研究費補助金(特定領域研究 17073002、若手(B)15K17812)と、科学技術振興機構研究成果最適展開支援プログラム(AS262Z01580M)の助成により行われました。ここに記して感謝申し上げます。

【引用文献】

- (1) Lovelock, K. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5071–5089.
- (2) Hatakeyama, Y.; Okamoto, M.; Torimoto, T.; Kuwabata, S.; Nishikawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3917–3922.
- (3) Hatakeyama, Y.; Takahashi, S.; Nishikawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11098–11102.
- (4) Hatakeyama, Y.; Onishi, K.; Nishikawa, K. *RSC Adv.* **2011**, *1*, 1815–1821.
- (5) Hatakeyama, Y.; Asakura, K.; Takahashi, S.; Judai, K.; Nishikawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 27973–27980.
- (6) Wender, H.; Oliveira, L. F.; Migowski, P.; Feil, A. F.; Lissner, E.; Precht, M. H. G.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11764–11768.

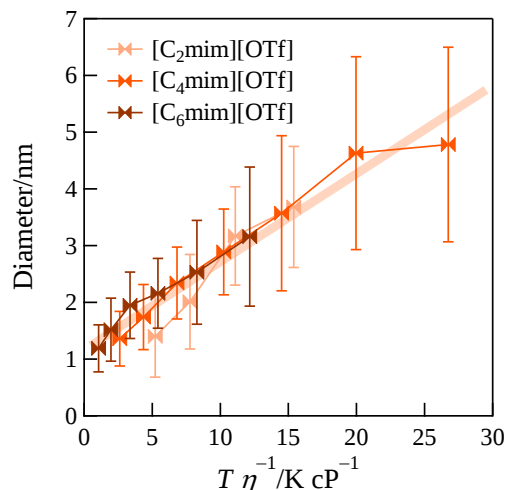


Fig. 2 粒子サイズの $T\eta^{-1}$ 依存性

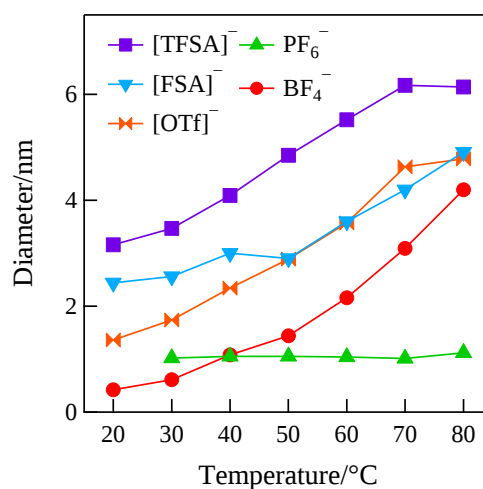


Fig. 3 粒子サイズのアニオン依存性