

## 昇温脱離法による金酸化物クラスターからの酸素脱離

(東大院・総合文化) ○山口 雅人, 宮島 謙, 真船 文隆

Oxygen desorption from gold oxide clusters proved by temperature programmed desorption

(Univ. Tokyo) ○Masato Yamaguchi, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

## 【序】

少数の原子からなるクラスターはバルクの物質とは異なった性質を示すことが知られている。クラスターの反応性は触媒科学の分野では重要であり、様々な元素に対して研究が行われている。バルクの金は  $O_2$  に対して不活性であるが、ナノ粒子サイズの金は触媒活性を示すことが知られている[1]。金クラスターによる CO の低温酸化反応は重要な過程であり、これを解析することはより高い活性を有する触媒の開発に繋がるのが期待される。これまで金酸化物クラスターは理論計算と光電子分光(PES)、振動分光の結果を組み合わせる事で構造が明らかにされてきた。また、これをもとに  $O_2$  の結合エネルギーが計算されてきたが、方法によってその値は大きく異なっていた[2-4]。一方、実験の困難さから、脱離エネルギーの値は測定されていない。本研究では金酸化物クラスターを加熱し、直接的な酸素脱離の観測を行った。また、この結果から  $n$  が偶数である  $Au_nO_2^-$  ( $n = 2, 4, \dots, 14$ )からの  $O_2$  脱離エネルギーを実験的に見積もった。

## 【実験方法】

真空チャンバー内の金ロッドに Nd:YAG の第二高調波(532 nm, 10Hz)を照射してレーザーアブレーションを行い、He/ $O_2$  キャリアガス中で冷却させることでクラスターを生成した。キャリアガス中の酸素濃度は 0.1 ~ 1.0 % の範囲であり、マスフローコントローラを用いて混合した。生成されたクラスターは加熱延長管で設定温度(300~850 K)と熱平衡状態に達した後、飛行時間型質量分析計(TOF-MS)によって分析された(図 1)。得られた  $Au_nO_2^-$  クラスターと  $Au_n^-$  クラスターの強度の温度依存性を解析することで脱離エネルギーを求めた。脱離反応は単分子解離反応であると仮定し、アレニウスの式

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

( $k$ : 反応速度定数,  $A$ : 前指数因子,  $E_a$ : 活性化エネルギー,  $k_B$ : ボルツマン定数,  $T$ : 温度)を用いてフィッティングを行い、活性化エネルギーを求めた。

## 【実験結果】

検出された酸化物クラスターは  $Au_nO_m^-$  ( $1 \leq n \leq 22, 0 \leq m \leq 3$ )の範囲で、特に  $m = 0, 2$  にあたる  $Au_n^-$  と  $Au_nO_2^-$  が強く観測され、 $m \geq 4$  となるクラスターは観測されなかった。また、金原子の数( $n$ )によって生成されるクラスターが異なり、 $n$  が偶数の場合は酸化物が得られるのに対し、奇数の場合はほとんど酸素吸着を起こさなかった。以降、 $n$  が偶数で  $m = 0, 2$  のクラスターについて主に扱う。

昇温脱離法(TPD)解析は  $Au_nO_2^-$  ( $2 \leq n \leq 14$ )のクラスターについて行った。酸素濃度が 1%のときの

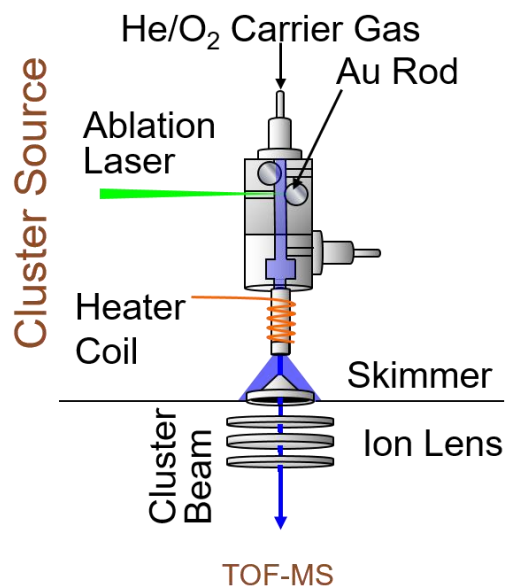


図 1 実験装置の概略図

質量スペクトルとその温度変化を図 2 に示す.  $n$  によって各温度での  $Au_n^-$  と  $Au_nO_2^-$  の割合が異なることがわかる.  $Au_n^-$  及び  $Au_nO_2^-$  のクラスターの相対強度を質量スペクトルから見積もり, 温度に対してプロットした. 図 3 は  $n = 8$  についてこれらの処理を行った結果である. 温度上昇に伴い  $Au_8O_2^-$  が減少し, 対応して  $Au_8^-$  の増加が見られる. 約 420 K で強度が逆転し, 520 K で完全な酸素脱離を起こす. さらに最小二乗法を用いてアレニウスの式へのフィッティングを行い, それぞれのクラスターについての脱離エネルギーを求めた (表 1, 図 4). 黒で示したのは実験で得られた平均値と標準偏差である.  $Au_2O_2^-$  での  $O_2$  脱離エネルギーが最も大きく 1.21 eV であった. このことから,  $Au_2O_2^-$  は他の  $Au_nO_2^-$  より安定に存在すると思われる. しかしながら,  $Au_2O_2^-$  は同じ酸素濃度では他の酸化物クラスターと比べて生成量が少なかった. つまり,  $Au_2O_2^-$  からの  $O_2$  脱離反応と,  $Au_2^-$  への  $O_2$  付加反応はいずれも進行しにくく, 両者の活性化障壁が高いことを意味する. その他のクラスターの脱離エネルギーはほぼ等しく, 0.5 eV 程度の値をとることが分かった. 最小の値は  $Au_8O_2^-$  の 0.29 eV である. 図中の三角と逆三角のプロットそれぞれ B3LYP と MP3 による理論計算の結果である[2, 3].

今後は, 金の原子数が多い場合や, 酸素数が奇数個のときの  $O_2$  脱離エネルギーを求めていく予定である.

表 1 $Au_nO_2^-$ からの $O_2$ 脱離エネルギー	
$n$	Desorption energy / eV
2	$1.21 \pm 0.33$
4	$0.48 \pm 0.13$
6	$0.58 \pm 0.08$
8	$0.29 \pm 0.17$
10	$0.54 \pm 0.12$
12	$0.49 \pm 0.12$
14	$0.37 \pm 0.18$

#### 【参考文献】

- [1]Masatake Haruta, Catal. Today 1997, 36, 153-166.  
 [2]Meng-Sheng Liao, John D. Watts, and Ming-Ju Huang, J. Phys. Chem. C 2014, 118, 21911-21927.  
 [3]Han Myoung Lee, Kee Hag Lee, Geunsik Lee, and Kwang S. Kim, J. Phys. Chem. C 2015, 119, 14383-14391.  
 [4]Wei Huang, Hua-Jin Zhai, and Lai-Sheng Wang, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 4344-4351.

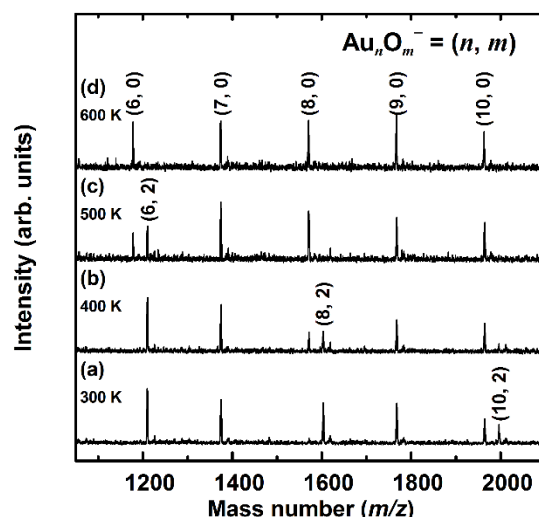


図 2 各温度における  $Au_nO_m^-$  の質量スペクトル

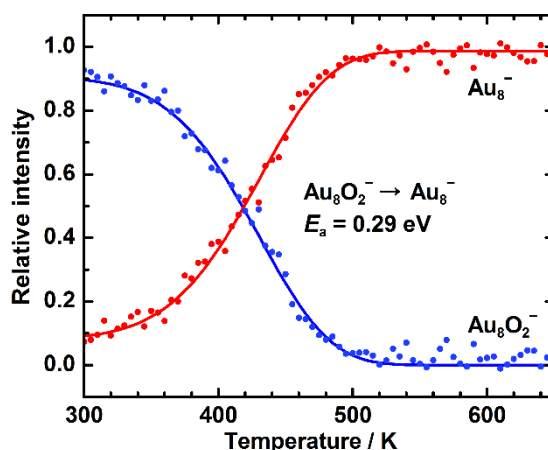


図 3  $Au_8^-$  と  $Au_8O_2^-$  強度の温度依存性

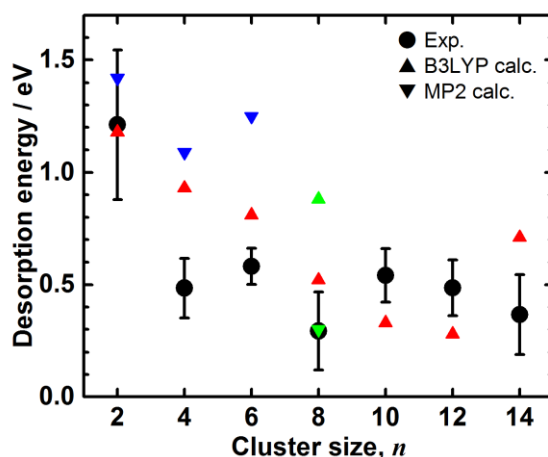


図 4  $Au_nO_2^-$  からの  $O_2$  脱離エネルギー— 実測値は黒, 計算値は本研究(緑)に加えて, 文献値を赤[2], 青[3]で示した