

高い酸化耐性をもつコバルト酸化物クラスターの探索と構造評価

(東大院理¹, 京大 ESICB²) ○富原良平¹, 小安喜一郎^{1,2}, 佃達哉^{1,2}

Investigation and structural characterization of highly oxidation-resistant cobalt oxide clusters

(Sch. of Sci., The Univ. of Tokyo¹, ESICB, Kyoto Univ.²)

○Ryohei Tomihara¹, Kiichirou Koyasu^{1,2}, Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】金属酸化物は、触媒・担体として広く利用されており、金属酸化物だけからなる触媒以外にも、金属と酸化物とが混合した状態で触媒として用いられている。例えば、部分的に表面が酸化されたイリジウムナノ粒子が、芳香族ニトロ基の水素還元反応に高い選択性を示すことが報告されており、 Ir^0 と IrO_x にそれぞれ別の反応基質が選択的に吸着する機構が提唱されている[1]。このように、化学的な性質が異なる活性サイトが1粒子内に複数共存することによって、特異な触媒機能の発現が期待できる。

本研究では、 $\text{Co}^{II}/\text{Co}^{III}$ の協奏作用によって水分解反応に対して高い触媒活性を示す[2]ことが知られているコバルト酸化物のクラスターに着目した。特に、コバルト酸化物クラスターの触媒利用を念頭において、どのような組成のコバルト酸化物クラスターが空气中で安定であり、それらがどのような幾何・電子構造を持つかを解明することを目的とした。具体的には、酸素が過剰に存在する環境下でも安定なコバルト酸化物クラスターの組成を質量分析法によって探索し、構造と電荷分布を光電子分光法と密度汎関数 (DFT) 計算によって調べた。

【実験】実験装置は、レーザー蒸発源・反応セル・飛行時間型質量分析器・磁気ボトル型光電子分光器で構成されている[3]。まず、ヘリウムキャリアガス (0.6 MPa) 存在下で Co ロッドに Nd:YAG パルスレーザーの第二高調波 (532 nm) を集光し、コバルトクラスター Co_n^- を生成した。このクラスターを、パルスバルブを用いて酸素 (0.15–0.20 MPa) を導入した反応セル中を通過させ、反応生成物を質量分析装置で検出した。パルスバルブの開放時間を変化させることで酸素導入量を変化させ、反応生成物分布の変化を調べた。また、生成物に対し Nd:YAG パルスレーザーの第四高調波 (266 nm) を照射し、光電子スペクトルを測定した。一方で、コバルト酸化物クラスターの DFT 計算を行った。計算には Gaussian09 Rev. C を用い、計算レベルを B3LYP/6-31+G*としてコバルト酸化物クラスターの構造最適化および NBO 電荷分布解析を行った。

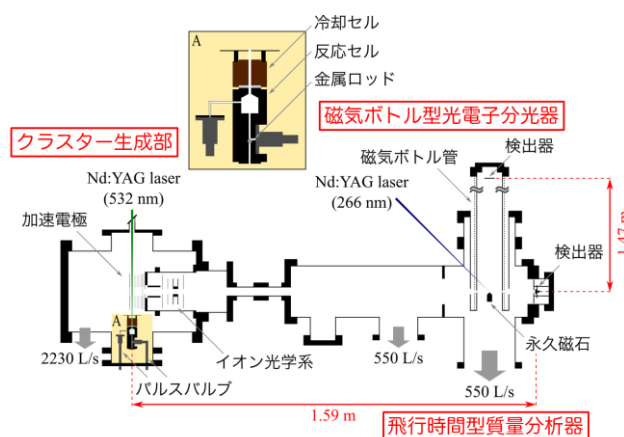


図 1. 実験装置図.

【結果と考察】酸素を導入しないで質量スペクトルを測定すると、主系列として Co_n^- と少量の Co_nO^- および Co_nOH^- の系列が観測された。これらのクラスターを酸素と反応させると、複数の酸素原子を含む Co_nO_m^- ($n = 3-13, m = 0-13$) の系列が観測された。導入する酸素量を変化させた時に、それぞれの条件で観測されたコバルト酸化物クラスター

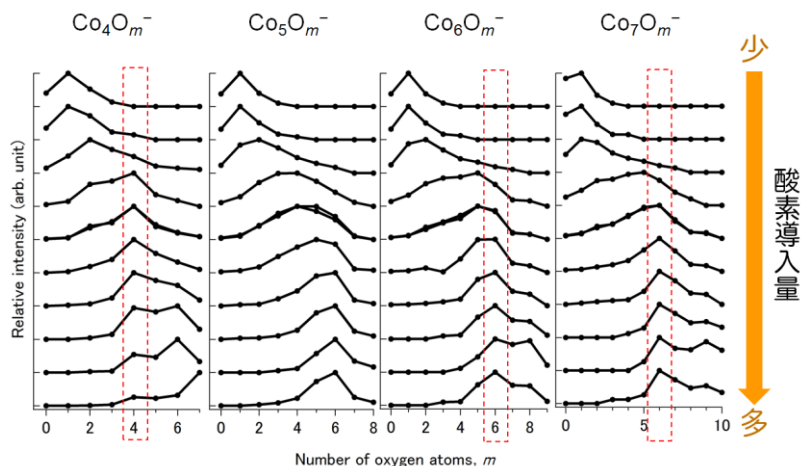


図 2. Co_nO_m^- ($n = 4-7$) における酸素原子数分布の酸素量依存性.

の酸素原子数分布を図 2 に示す。セルに導入する酸素量を増やすと Co_nO_m^- 中の酸素原子数が増加する傾向がみられる一方で、 Co_4O_4^- , Co_6O_6^- , Co_7O_6^- などの特定の組成のクラスターは導入酸素量が多い条件でも強く観測され続けた。この結果は、これらの魔法組成クラスターがさらなる酸化に対して耐性をもつことを示唆している。また、 Co_nO_m^- ($n = 4-7, m = 0-7$) の光電子スペクトルを測定したところ、コバルト原子数によらず、酸素原子数の増加に伴って電子親和力が 0.2 eV 程度ずつ増加する傾向が見られ、特に Co_7O_5^- から Co_7O_6^- にかけては 0.5 eV を超える急激な上昇が観測された。この結果から、 Co_7O_6^- ではクラスターから酸素への電子移動が抑制されたと考えられ、これが酸素との反応性の低さの一因となったことが示唆された。また、 Co_4O_4^- や Co_6O_3^- , Co_6O_6^- といった種はスペクトル形状が他に比べ細いことから、それらの構造の対称性が高いことが示唆される。

一方、DFT 計算によって、カチオン種の既報[4]の初期構造を元に Co_7O_m^- の構造最適化を行ったところ、 Co_7 コアが capped prismane 形状を取る複数の安定構造が得られた。さらに、それぞれの構造の NBO 電荷分布を調べたところ、クラスター中の O 原子上の電荷がほとんど同じ値であったのに対して、Co 原子上の電荷は酸素の配位環境に依存して異なる値をとることがわかった。これらの構造異性体のうち図 3 に示す構造の Co_7O_6^- では、3 つの O が結合した Co 原子(紫)が、2 つの O が結合した Co 原子(緑・青)よりも特に大きな正電荷をもつことがわかった。このように、 Co_7O_6^- は酸化に対して安定であり不均一な電荷分布をもつことから、大気下において特異な触媒作用を発現する可能性がある。

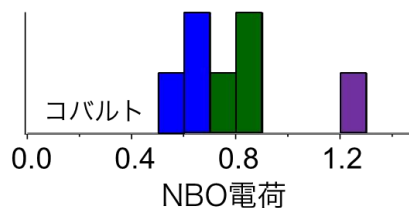
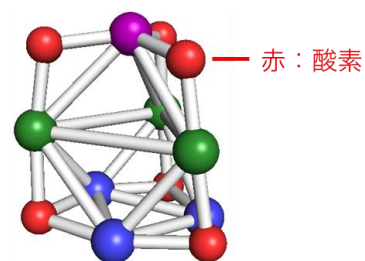


図 3. Co_7O_6^- の幾何構造と Co 原子上の NBO 電荷分布.

【参考文献】

- [1] Sharif, M. *et al. Chem. Lett.* **2013**, 42, 1023. [2] Jin, H. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2688. [3] Watanabe, T.; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 6664. [4] Aguilera-Del-Toro, R. H. *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 21732.