

遷移金属酸化物クラスター負イオンの耐酸化性

¹東大院理, ²京大ESICB

○小安 喜一郎^{1,2}, 澁谷 亮太¹, 富原 良平¹, 佃 達哉^{1,2}

Resistance to oxidation reaction of transition metal oxide cluster anions

○Kiichirou Koyasu¹, Ryota Shibuya¹, Ryohei Tomihara¹, Tatsuya Tsukuda^{1,2}

¹ Department of Chemistry, The University of Tokyo, Japan

² ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】

Transition metal nanoparticles with co-existence of metal and oxide sites, can be utilized for catalytic applications. For example, polymer stabilized iridium cluster shows high chemoselectivity for hydrogenation of nitroaromatics having other groups (e.g. -CHO, -CN). Origin of the chemoselectivity has been proposed based on bifunctionality of partially oxidized sites on surface of Ir_n . In this study, we generated cobalt (Co_n^-) and Ir (Ir_n^-) cluster anions in the gas phase, and investigated oxidation products (Co_nO_m^- and Ir_nO_m^-) while changing the O_2 concentration. The number of adsorbed O atoms (m) of Ir_n^- increased, and saturated at $m = n$ and $n + 1$ with increasing the O_2 concentration. By contrast, oxidation of Co_n^- showed relatively stable Co_nO_m^- with $n = m$ as intermediates for further oxidation to generate Co_nO_m^- with nearly bulk composition ($n : m = 3 : 4$). Origin of the difference of resistance to oxidation is discussed from the analysis of photoelectron spectra and theoretical investigation of geometric and electronic structures.

【序】

遷移金属のナノ粒子は、触媒をはじめとする機能性材料の基本単位としての応用が期待され、研究が進められている。さらに、金属の酸化数の異なる領域が共存すると機能を付加できることも知られている。例えば、3d 遷移金属のコバルトは Co/CoO コアシェル型ナノ粒子を形成し、グラフェン上に担持すると酸素還元反応を触媒することが報告されている [1]。また、我々は高分子で安定化されたイリジウムクラスターが部分的に酸化されていること、さらにこれを水素還元反応の触媒として用いると、ニトロ基を選択的に還元できることを見出した [2,3]。この選択的な還元能は、Ir(0) サイトでの H_2 の活性化と、 IrO_x サイトへのニトロ基の優先的な吸着の協同効果によるものと提唱している [2,3]。

本研究では、表面が部分酸化された遷移金属クラスターに注目し、部分酸化の起源を調べるため、真空中に孤立したコバルト、およびイリジウムクラスターの酸化の初期過程を実験・理論計算の両面から調べた。

【実験・計算方法】

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計・磁気ボトル型光電子分光計で構成されている [4]。まず、レーザー蒸発法で Ir_n^- を生成し、これを反応セル内で O_2 と反応させて酸化イリジウムクラスター (Ir_nO_m^-) を生成した。反応セル内の O_2 濃度は、パルスバルブの開口時間で制御した。このとき、キャリアガスであるヘリウム用配管を 100°C 程度で焼き出し、反応前の酸化物の生成を抑制した。その後、飛行時間型質量分析計を用いてクラスターの生成分布を得た。さらに、特定の

質量の Ir_nO_m^- を選別し、Nd:YAG レーザーの第四高調波を照射して、磁気ボトル型光電子エネルギー分析計を用いて光電子スペクトルを測定した。

一方、クラスター表面の酸素の吸着状態を明らかにするため、G09 パッケージを用いて、計算レベルを B3LYP/Lanl2dz (Co, Ir), 6-31+G* (O) としてクラスターの幾何構造を最適化し、電子構造を調べた。

【結果・考察】

O_2 との反応前の質量スペクトル (Fig. 1a) には、 Ir_n^- が主生成物として観測された。 Ir_6^- のピーク強度が隣接サイズよりも弱い現象は、同族のコバルトクラスター負イオン (Co_n^-) のサイズ分布でも観測された [4]。反応セル中の O_2 濃度の増加とともに、生成する Ir_nO_m^- の酸素原子数 m が徐々に増加し、 $n \geq 4$ に対しては $m = n$ および $n + 1$ で酸化反応が停止することがわかった (Fig. 1b)。 Co_n^- と O_2 との反応では、生成する Co_nO_m^- の組成が $m \sim n$ の表面酸化状態を中間状態として経由し、バルクに近い $n : m \sim 3 : 4$ まで酸化が進行することを報告した [4]。すなわち Fig. 1 の結果は、 Ir_n^- が Co_n^- よりも酸化されにくいことを示している。

Ir_n^- の光電子スペクトルを測定したところ、スペクトルの立ち上がりから求めた電子親和力 (AEA) は対応するサイズの Co_n よりも大きく、サイズとともに増大することがわかった (Fig. 2)。この傾向は、 Ir_6^- と Co_6^- の理論計算でも再現された。 Ir_n^- が Co_n^- よりも酸化されにくいのは、電子親和力が大きいため O_2 への電子移動が抑制されるためであると考えられる。

また理論計算から、 Ir_6^- と Co_6^- の d バンドの分布を調べたところ、 Ir_6^- では真空準位から d バンドの重心までのエネルギーが、 Co_6^- よりも深いことがわかった。バルク金属表面の電気化学的酸素還元反応においては、フェルミ準位と d バンドの中心のエネルギー差が小さいと反応性が高く、触媒として機能しないため、適切なエネルギー差が必要であると説明されている [5]。このことから、 Ir_n^- と Co_n^- の電子構造の違いが、酸化の進行の程度と関連していると考えられる。現在、さらに酸化生成物である Ir_nO_n^- および Co_nO_n^- の電子構造を解析し、酸化反応の進行に飽和が観測された起源について調べている。

【参考文献】

- [1] S. Guo, S. Zhang, L. Wu, and S. Sun, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 11770 (2012).
- [2] Md. J. Sharif, P. Maity, S. Yamazoe, and T. Tsukuda, *Chem. Lett.*, **42**, 1023 (2013).
- [3] T. Higaki, H. Kitazawa, S. Yamazoe, and T. Tsukuda, *Nanoscale*, **8**, 11371 (2016).
- [4] R. Tomihara, K. Koyasu, and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 10957 (2017).
- [5] F. H. B. Lima, J. Zhang, M. H. Shao, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, E. A. Ticianelli, and R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. C* **111**, 404 (2007).

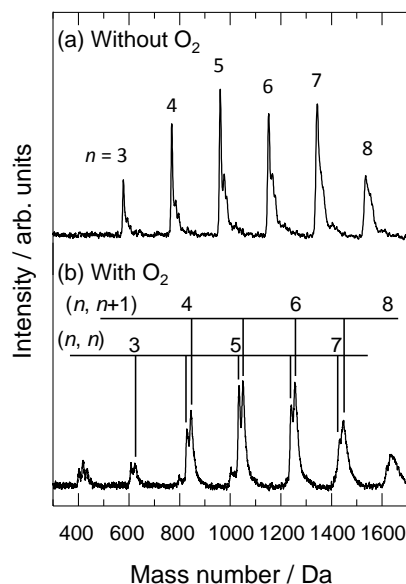


Fig. 1. Mass distributions of (a) Ir_n^- before reaction with O_2 , and (b) reaction products with O_2 , $\text{Ir}_n\text{O}_m^- = (n, m)$.

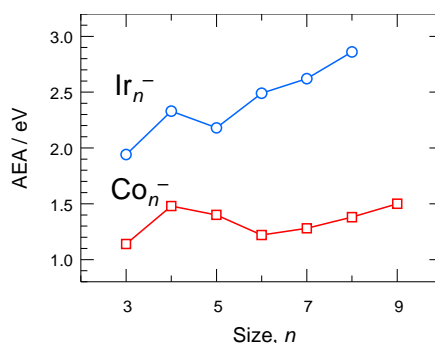


Fig. 2. Plots of AEA of Ir_n (open circle) and Co_n (open square, from ref. 4) with $n = 3-9$.