

## 複合酸化物クラスターにおける酸化数の有用性

<sup>1</sup>東大院総合

○増崎大悟<sup>1</sup>, 真船文隆<sup>1</sup>

### The Significance of Oxidation State of Atoms in Mixed Metal Oxide Clusters

○Daigo Masuzaki<sup>1</sup>, Fumitaka Mafuné<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate school of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

**【Abstract】** Thermal dissociation of the cationic niobium-vanadium oxide clusters,  $\text{Nb}_n\text{V}_m\text{O}_k^+$  ( $n + m = 2-8$ ), was investigated by gas phase thermal analysis. The oxygen-rich  $\text{Nb}_n\text{O}_k^+$  released O and  $\text{O}_2$  for odd and even values of  $n$ , respectively. For  $\text{Nb}_n\text{V}_m\text{O}_k^+$ , substitution of more than one Nb atom in  $\text{Nb}_n\text{O}_k^+$  by V drastically lowered the desorption temperature of  $\text{O}_2$  for even values of  $n+m$ , whereas the substitution of more than two Nb atoms opened a new desorption path involving the release of  $\text{O}_2$  for odd values of  $n+m$ . The substitution effects can be explained by the fact that Nb atoms display the +5 state, while V atoms can exist in either the +4 or +5 states. The geometrical structures of selected  $\text{Nb}_n\text{V}_m\text{O}_k^+$  clusters were optimized and the energetics of the release of O/  $\text{O}_2$  from the clusters was discussed based on the results of DFT calculations.

**【背景・目的】**遷移金属とその酸化物は、工業的な触媒として重要な役割を担う。触媒の多くは合金化することで選択性や反応効率が向上する。したがって、多くの組成の試料を一斉に調べることができる多元素クラスターは多元素系の触媒の探査に有効な手段である。しかし、多元素の複合酸化物クラスターについては未だ気相での研究例が多くない。今回、V と Nb の複合酸化物クラスターの熱的安定性を調べ、酸化数が安定組成の有効な指標であることを示した[1,2,3]。

**【実験方法】**レーザー蒸発法および飛行時間型質量分析法(TOF-MS)によりクラスターの生成・検出を行った。真空中で V、Nb ロッドを Nd:YAG レーザー（それぞれ 532nm, 355nm）で同時に蒸発させ、パルスバルブから 0.08% の  $\text{O}_2$  を含む 0.8 MPa の He ガス(キャリアガス)を導入し、酸化物クラスターを生成させた。生成したクラスターは、温度制御した延長管（室温～1000 K）を経た後、質量分析を行った。また、量子化学計算（B3lyp）により、一部のクラスターについて構造最適化と自然結合軌道（NBO）解析を行った。

#### 【結果・考察】

ニオブ酸化物クラスターからの酸素原子脱離  
室温下で、 $\text{Nb}_n\text{O}_m^+$  ( $n = 2-9, n:m \approx 2:5$ ) クラスターを生成した。 $\text{Nb}_4\text{O}_m^+$  の場合、1000 K まで加熱すると酸素分子脱離が見られた (Fig.1

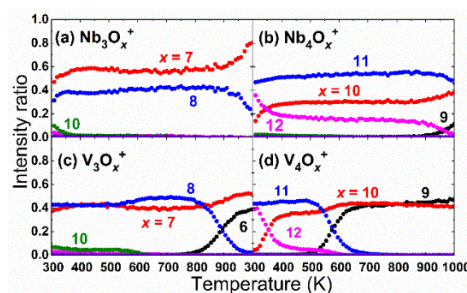


Fig.1 The O and  $\text{O}_2$  release from  $\text{M}_{3,4}\text{O}_x^+$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Nb}$ )

(a)、 $\text{Nb}_4\text{O}_{11}^+ \rightarrow \text{Nb}_4\text{O}_9^+ + \text{O}_2$  )。一方、 $\text{Nb}_3\text{O}_m^+$  の場合は、酸素原子脱離が観測された (Fig.1 (b)、 $\text{Nb}_3\text{O}_8^+ \rightarrow \text{Nb}_3\text{O}_7^+ + \text{O}$ )。またVの場合には、酸素原子脱離反応は起きず、 $\text{V}_4\text{O}_{11}^+$ からの酸素分子脱離は $\text{Nb}_4\text{O}_{11}^+$ からよりも低温で進行した (Fig.1 (c), (d))。酸素分子脱離後生成された $\text{Nb}_4\text{O}_9^+$  (または $\text{V}_4\text{O}_9^+$ ) を正電荷と酸化数の観点から考えると、

$$\text{Nb}_4\text{O}_9^+: (+5) \times 3 + (+4) \times 1 + (-2) \times 9 = +1 \quad (1)$$

と表され、Nb (+4)がV (+4)よりも不安定だったと考えられる。酸素原子脱離後に現れる $\text{Nb}_3\text{O}_7^+$ を正電荷も含め酸化数の観点から考えると、

$$\text{Nb}_3\text{O}_7^+: (+5) \times 3 + (-2) \times 7 = +1 \quad (2)$$

と表され、Nb (+5), O (-2)が安定であったので酸素原子脱離が起きたと考えられる。この実験結果はDFT計算からも支持された。  
**ニオブ-バナジウム複合酸化物クラスターの酸素脱離反応**

前節で述べたように、Nb (+5)は還元されにくい。このためVとNbの複合酸化物ではVが選択的に還元されると予測される。Fig.1(b), (d)に示した酸素分子脱離反応を評価する指標として、 $\text{Nb}_4\text{O}_{11}^+$  (または $\text{V}_4\text{O}_{11}^+$ ) の強度  $I(T)$  が半分になる温度 (Fig.2の縦軸、以降は脱離温度と表記) に着目する。Fig.2に示すように、 $m \geq 1$  で脱離温度が低下しVのみの場合 ( $m=4$ ) の脱離温度とほとんど変わらない。これは式(1)で示したように、(+4)に還元されるV原子が1個であることとよく一致している。一方、Fig.1(a), (c)で示したように、 $\text{Nb}_n\text{V}_m\text{O}_x^+ (n+m=3)$  では酸素分子脱離、酸素原子脱離の2反応の可能性がある。Fig.3は酸素分子脱離反応によって生成される $\text{Nb}_n\text{V}_m\text{O}_6^+ (n+m=3)$ の生成比を示す。Fig.3からは $m \geq 2$  で酸素分子脱離反応が起きることが分かる。この酸化状態を考えると、

$$\text{Nb}_n\text{V}_m\text{O}_6^+ (n+m=3): (+5) \times 1 + (+4) \times 2 + (-2) \times 6 = +1 \quad (3)$$

であることから、式(3)とFig.3の結果は良く一致している。以上の結果から、V原子が還元サイトとして働くこと及び酸化数が有効な指標であることが分かった。そして、これらの結果についてもDFT計算を行った。

### 【参考文献】

- [1] H. Kurokawa, F. Mafuné, *Chem. Phys. Lett.* **651**, 24-27 (2016).
- [2] D. Masuzaki, T. Nagata, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **121**, 2079-2085 (2017).
- [3] D. Masuzaki, T. Nagata, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **121**, 3864-3870 (2017).

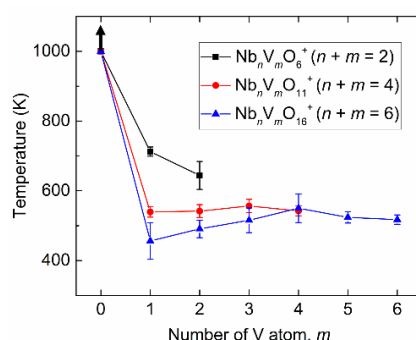


Fig.2 The  $\text{O}_2$  release temperature from  $\text{Nb}_n\text{V}_m\text{O}_x^+ (n+m=2, 4, 6)$

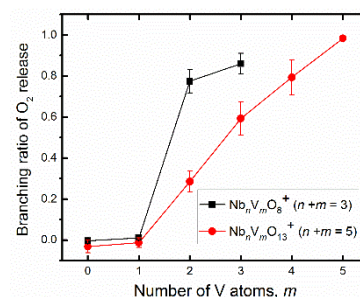


Fig.3 Branching ratio of  $\text{O}_2$  release from  $\text{Nb}_n\text{V}_m\text{O}_x^+ (n+m=3, 5)$