

熱脱離分析による金酸化物クラスターの異性体の検証

東大院・総合

○山口雅人, 宮島謙, 真船文隆

Isomers of gold oxide clusters probed by temperature desorption spectrometry

○Masato Yamaguchi, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】

Anionic gold oxide clusters (Au_nO_m^-) were produced by laser ablation of a gold rod in helium carrier gas in the presence of oxygen. Oxide clusters (Au_nO_2^-) were obtained for even n , while no oxides were produced for odd n . The oxide clusters were found to release O_2 when they are heated. Activation energy of O_2 desorption from gold oxide clusters were estimated by the temperature dependence of clusters, and values were approximately 0.5 eV for Au_nO_2^- ($n = 4, 6, \dots, 14$) and 1.0 eV for Au_2O_2 . When N_2O was used as an oxidant, gold oxide clusters were generated both for $n = \text{even}$ and odd. O_2 desorption was observed for Au_5O_2^- and was not observed for other species. These differences suggest that geometrical isomers were produced by using N_2O as oxidant.

【序】

ナノ粒子サイズの Au は TiO_2 などの担体と組み合わせることで CO の低温酸化反応などの触媒活性を持つことが知られている[1]. この反応をより詳細に理解するためには気相クラスターを小分子と反応させ、その反応速度や付着した分子の脱離過程を計測することが重要である. 本研究では、CO の低温酸化反応の前段階として、酸素が吸着した金クラスター負イオン(以下 Au-O^-)の構造と反応性に着目した. 特に、酸化剤を変えることで O の吸着形態が変化し、CO との反応性も変化することが予想される. 酸素が吸着したクラスターはその吸着形態によって加熱により酸素脱離が起こる場合がある. その脱離温度の変化を計測することで吸着形態を調べた.

【実験方法】

真空チャンバー内で Au ロッドをレーザーアブレーションし、キャリアガス中で冷却することで Au-O^- クラスターを生成した. キャリアガスは He と酸化剤の混合ガスであり、酸化剤の濃度はマスフローコントローラで 0.1~1.0% の範囲に調整した.

生成したクラスターを加熱管に通した後、飛行時間型質量分析計(TOF-MS)によって分析した. 加熱管はヒーターによって 300~1000K の温度に設定可能した. 熱平衡に達したクラスターの強度を計測することで温度依存性を解析した. これは表面科学における昇温脱離法(Temperature Programmed Desorption, TPD)に相当し、実在の触媒に近い高温環境下での特性を知ることができる. 加熱管内で起こる反応に対してアレニウスの式

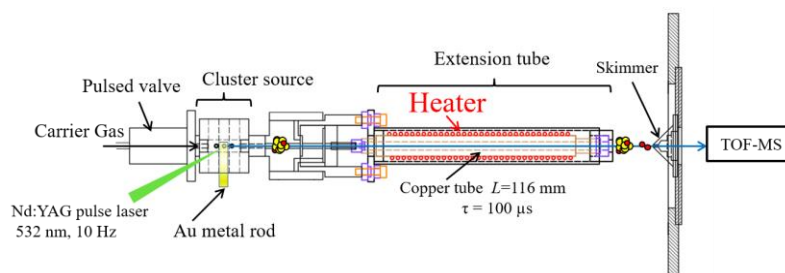


Fig.1 Experimental instruments

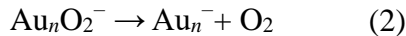
$$k(T) = A \exp(-E_a/k_B T) \quad (1)$$

(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)を用いる事で活性化エネルギーを求めた. また, Gaussian 09 を使用し Au-O⁻クラスターの安定構造を量子化学計算によって求めた. ランダムと手動で生成した初期構造を B3LYP で最適化し, MP2 で再度最適化した.

【結果・考察】

(1) Au-O⁻クラスターからの O₂ 脱離エネルギーの定量的評価

酸化剤として O₂ を用いて Au-O⁻クラスターの生成を行った. 生成クラスターは Au_nO_m⁻: ($1 \leq n \leq 14; m = 0, 2$)であり, 金原子の数 n が偶数個の時のみ O₂ が付着した. これは先行研究と一致しており, 分子吸着である. このクラスターを加熱したところ O₂ 脱離



が観測された. 前述した TPD を適用することで O₂ 脱離の活性化エネルギー E_a を求めた (Fig. 2). 実験により得られた O₂ 脱離の活性化エネルギーのサイズ依存性は理論計算の結果一致したが, 実験値は理論値と比較して 0.5 eV 程度低い値を示した.

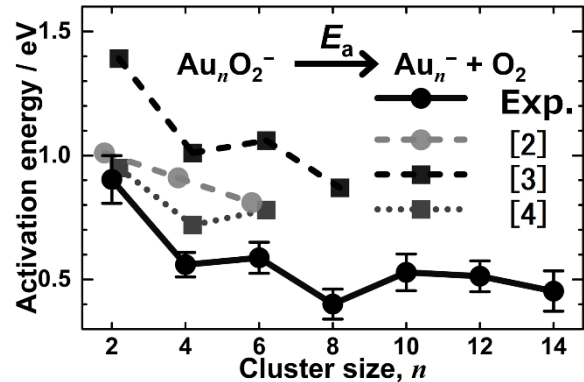
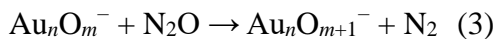


Fig. 2 Activation energies of O₂ desorption

(2) Au-O⁻クラスターの異性体の生成及びその生成過程

酸素吸着形態の変化を調べるため, O₂ の代わりに酸化剤として N₂O を用いた. 生成されたクラスターは Au_nO_m(N₂O)_k⁻: ($1 \leq n \leq 14; m = 0, 1, 2, 3, \dots; k = 0, 1$)であり, Au の偶奇にかかわらず O が結合した. これは



で表される反応で, O 原子が逐次的に吸着ためである. TPD 測定の結果によると Au₅O₂⁻の場合のみ O₂ 脱離し, その他の組成では N₂O 脱離を除いて O の個数が変化しなかった. 同じ組成のクラスターでも異なる TPD が得られたことから異性体が生成されたと考えられる (Fig. 3). 量子化学計算によると, Au₄O₂⁻の形状は O₂ を使用した際に Au が逆 Y 字形, O₂ が分子吸着するのに対し N₂O を使用した場合は Au が菱形, O₂ が解離吸着することが示唆された.

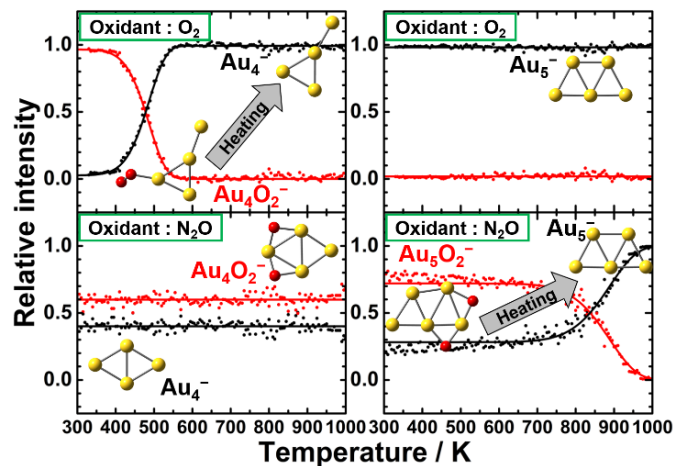


Fig. 3 Relative intensity of Au_nO_m⁻: ($n = 4, 5; m = 0, 2$) as a function of temperature

【参考文献】

- [1] M. Haruta, *Catal. Today* **36**, 153–166 (1997).
- [2] W. T. Wallace, A. J. Leavitt, R. L. Whetten, *Chem. Phys. Lett.* **368**, 774–777 (2003).
- [3] B. Yoon, H. Hakkinen, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4066–4071 (2003).
- [4] X. Ding, Z. Li, J. Yang, J. G. Hou, Q. Zhu, *J. Chem. Phys.* **120**, 9594–9600 (2004)