

セリウムを含む複合金属酸化物クラスターのX線吸収分光

¹コンポン研究所, ²九大院理○早川 鉄一郎¹, 荒川 雅², 藤本 周平², 南川 賢人², 河野 聖², 安東 航太², 寺崎 亨^{1,2}

X-ray absorption spectroscopy of composite metal oxide clusters involving cerium

¹Genesis Res. Inst., Inc., Japan, ²Dept. Chemistry, Kyushu Univ., Japan○T. Hayakawa¹, M. Arakawa², S. Fujimoto², K. Minamikawa², S. Kono², K. Ando², A. Terasaki^{1,2}

【Abstract】 X-ray absorption spectroscopy of size-selected cerium oxide clusters and Cu-attached cerium oxide clusters has been carried out. X-ray absorption spectra measured in the Ce M₄-edge, the O K-edge and Cu L₃-edge regions provided novel experimental data for chemical analysis of the constituent atoms and for discussion of geometric structures. Composition dependence of the spectra of Ce₃O₄₋₇⁺ near the Ce M₄-edge indicated that the oxidation state of Ce atoms evolves from +3 to +4 as an O atom is introduced one by one. The spectra near the O K-edge suggested that the geometric structures of Ce₃O₅₋₇⁺ retain the “framework” of Ce₃O₄⁺ with “peripheral” O atoms bound on-top to the Ce atoms. For Cu-attached clusters, Cu₁Ce₃O₅₋₇⁺, the oxidation state of Ce atoms increased with the number of oxygen atoms as well as for Ce₃O₄₋₇⁺. The oxidation state of Cu atom, however, was revealed to be constant at +1, likely because Cu was attached onto the cerium oxide cluster.

【序】酸化セリウムは酸素吸蔵・放出特性を持つことで知られ、貴金属などを担持することで自動車用排ガス浄化触媒として利用されている。触媒性能が担持した金属の酸化状態に依存するだけでなく、酸化セリウムの酸素吸蔵・放出がセリウムの荷電状態変化を伴って起きることから、こうした複合金属酸化物における金属原子の荷電状態測定は重要である。酸化セリウム上に貴金属でなく銅を担持した系も触媒として期待されており、触媒機構として銅の荷電状態が重要であろうという議論がなされている[1]。このような触媒を微視的な見地から理解・制御する目的で、我々は反応サイトのモデル系としてサイズ選別した酸化セリウムクラスターに着目し、X線吸収分光を中心とした測定を行っている。本講演では、酸素貯蔵材料である酸化セリウムのクラスターおよび触媒を担持したモデル系として銅添加した酸化セリウムクラスターを対象として、クラスター内の各元素の荷電状態を計

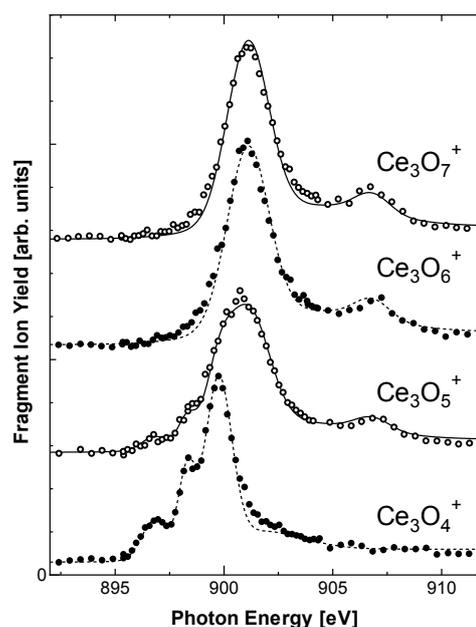


Fig.1. X-ray absorption spectra of Ce₃O₄₋₇⁺ near the cerium M₄-edge.

測した結果について報告する。

【実験方法】 試料密度が極めて希薄な気相クラスターに対して断面積の小さい内殻吸収を測定するため、信号強度は微弱である。本実験では、(1)クラスター試料をイオントラップに蓄積してX線を長時間照射し、さらに(2)解離イオン収量法でX線吸収を高感度に検出することで測定を可能にした[2]。測定は高エネルギー加速器研究機構にあるシンクロトロン放射光施設 Photon Factoryの実験ステーションBL-2Bに装置を持ち込んで実施した。

【結果・考察】 酸化セリウムクラスター $\text{Ce}_3\text{O}_{4-7}^+$ のセリウム M_4 吸収端領域におけるX線吸収スペクトルをFig.1に、酸素 K 吸収端領域におけるスペクトルをFig.2に示す。セリウム吸収端でのスペクトルから Ce_3O_4^+ 中のCeは3価に相当する荷電状態にあることが分かる。 Ce_3O_5^+ では2つのCe原子が4価、そして Ce_3O_6^+ および Ce_3O_7^+ では全てのCe原子が4価となっていることが分かった。すなわち酸素数の増加と共にCe原子の価数が3価から4価へ変化している。ただし、全てのCe原子が4価であるにもかかわらず、 Ce_3O_6^+ がさらに酸素原子を付加できるのはバルクにはないクラスター特有の性質である。一方の酸素のスペクトルでは、 Ce_3O_4^+ から酸素原子数が増加していくのに伴って、528eV付近にピークが成長していく様子が見られる。量子化学計算の結果と比較したところ、 Ce_3O_4^+ の周囲に原子状酸素が付加していくと結論付けた。このように $\text{Ce}_3\text{O}_{4-7}^+$ では、バルクの酸化セリウムとは異なる機構で酸素が貯蔵されるという結果が得られた[3]。

さらに我々はCu原子を添加したクラスター $\text{Cu}_1\text{Ce}_3\text{O}_{5-7}^+$ に対して、銅 L 吸収端、セリウム M 吸収端、酸素 K 吸収端領域でのX線吸収スペクトルを測定し、その荷電状態について検討した。その結果、酸化セリウムクラスターの場合と同様に、酸素原子数の増加と共にCe原子の価数が3価から4価に変化すること、酸素はクラスター周囲に付加することが分かった。一方でCu原子の価数は、酸素数の増加にも関わらず1価に保たれていることを示す結果が得られた。通常Cu原子は2価を取りうることから、酸素貯蔵性に優れた酸化セリウムクラスターと複合化したことにより、Cu原子の荷電状態が影響を受けたものと考えられる。

【参考文献】

- [1] Y. Nagai et al., *PCCP* **15**, 8461 (2013).
- [2] T. Hayakawa et al., *J. Phys. B* **49**, 075101 (2016).
- [3] T. Hayakawa et al., *Top. Catal.* **61**, 119 (2018).

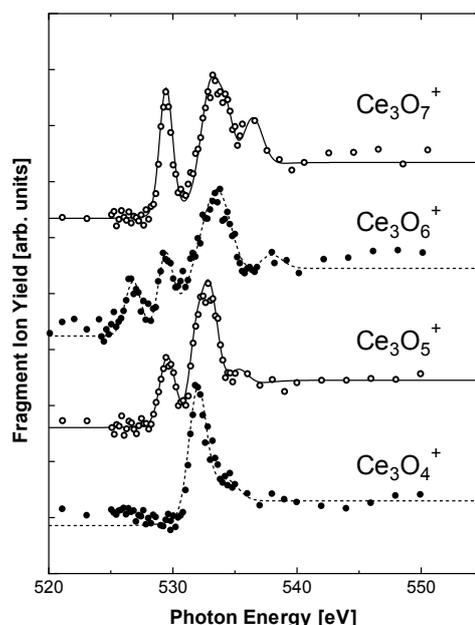


Fig.2. X-ray absorption spectra of $\text{Ce}_3\text{O}_{4-7}^+$ near the oxygen K -edge.

酸素との化学反応性を介した遷移金属添加銀クラスターイオンの電子構造研究

九大院理

○南川賢人, 堀岡正崇, 河野知生, 荒川 雅, 寺寄 亨

Electronic structures of transition-metal-doped silver cluster ions studied by reactivity with oxygen

○Kento Minamikawa, Masataka Horioka, Tomoki Kawano,
Masashi Arakawa, Akira Terasaki
Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

【Abstract】 We investigate reactivity of transition-metal-doped silver clusters toward an oxygen molecule both for cations and anions, $\text{Ag}_N\text{M}^{+/-}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{and Sc}$), to examine electron-counting effects. We primarily focus on 18 valence-electron systems: Ag_7Ni^- , Ag_8Co^- , Ag_9Ni^+ , $\text{Ag}_{10}\text{Co}^+$, $\text{Ag}_{14}\text{Sc}^-$, and $\text{Ag}_{16}\text{Sc}^+$. The larger four species among these were found to exhibit a local minimum in the reactivity as a function of size N . This behavior is explained by electronic-shell closure with contribution of 3d electrons through s-d hybridization. In contrast, Ag_7Ni^- and Ag_8Co^- are exceptions, showing moderately high reactivity. DFT calculations reveal that the dopant needs to be encapsulated for 3d electrons to be delocalized. Clusters show high reactivity when the encapsulation is incomplete, as commonly observed for small clusters with $N \leq 6$.

【序】 微量の遷移金属原子を含む希薄磁性合金に関する研究が、固体物性分野では1950年代から行われており、遷移金属とホスト金属の組み合わせによって、遷移金属の3d電子とホスト金属のs電子との相互作用が変化し、3d電子の局在/非局在性が変わる。一方で、数個から数十個の原子から成るクラスターでは、s電子は離散的な準位を占め、バンド構造を形成する固体金属とは電子構造が異なる。従って、クラスター中と固体金属中とはs-d相互作用が異なると考えられる。先行研究で、遷移金属添加銀クラスター正イオン (Ag_NM^+) が調べられ、光解離後のクラスターの生成量から、遷移金属原子の3d電子を含む18電子系のクラスター種が特異的に安定であることが見出された。これらのクラスターでは、3d電子が非局在化して電子閉殻構造を取ることが指摘されている[1]。局在した3d電子が高い反応性を示す一方で、非局在状態で閉殻構造が形成されると反応性が低下すると考えて、これまで Ag_NNi^+ と酸素との反応性のサイズ依存性を調べてきた。その結果、 $N = 9$ で確かに反応性が極小を取り、3d電子の非局在化による電子閉殻構造が示唆された[2]。本研究では、電子数の効果を更に追究するため、銀原子数ばかりでなく荷電状態 (正/負イオン) も利用して価電子数を制御し、遷移金属添加銀クラスターイオン ($\text{Ag}_N\text{M}^{+/-}$) の反応実験を行った。

【実験】 マグネトロンスパッタ法で $\text{Ag}_N\text{M}^{+/-}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Sc}$) を生成し、四重極質量選別器を用いて特定のサイズのクラスターのみを選別した後、イオントラップに捕捉した。イオントラップにはバッファ He ガスと混合して O_2 ガスを導入し、反応後の生成イオン種を飛行時間型質量分析計で観測した。反応物クラスターの捕捉時間を変えながら生成イオン種の収量変化を測定し、反応物クラスターの減少速度から反応速度定数を得た。一方、密度汎関数法で反応物クラスターの構造最適化を行い、安定種の幾何構造と電子構造を求めた。

【結果・考察】

・ $\text{Ag}_N\text{Ni}^{+/-}$

一連の反応実験で得られた $\text{Ag}_N\text{Ni}^{+/-}$ の反応速度定数を、 Ag_4Ni を基準とした相対値として図 1 に示す。 Ag_MNi^+ は $N+9$ 個、 Ag_MNi^- は $N+11$ 個の価電子を持つ。正イオンでは、サイズが増加すると反応性が大きく減少し、 $N=9$ で極小を取った。反応サイトの Ni 原子が Ag 原子に内包されて反応性が減少し、 $N=9$ で 18 電子閉殻構造を形成したと考察された[2]。一方、負イオンの反応性変化は 1 桁程度と小さく、18 電子系の Ag_7Ni^- で極小を取らなかった。また、 $N \geq 8$ では奇数電子系の反応性が、 $N \leq 6$ では逆に偶数電子系の反応性がより高い。 $N \leq 10$ について量子化学計算を行った結果、Ni 原子が内包されないため、反応性の大きな減少はなかったと推定された。 $N \geq 8$ の偶奇性は、 $\text{Ag}_N^{+/-}$ の反応性のように、不対電子の有無に起因すると考えられる。 $N \leq 6$ では局在した 3d 軌道の不対電子に加え、偶数電子系の場合、s 電子系が更に 1 個の不対電子を持つ。従って、 $N \leq 6$ の偶奇性は不対電子の数が要因であると考察した[3]。

・ $\text{Ag}_N\text{Co}^{+/-}$

続いて、 $\text{Ag}_N\text{Co}^{+/-}$ と酸素との反応実験を行ったところ、 $M=\text{Ni}$ と同様の傾向が見られた。即ち、正イオンでは、サイズが増加すると反応性が大きく減少し、18 電子系の $\text{Ag}_{10}\text{Co}^+$ で極小を取った。一方、負イオンでは $N \leq 13$ まで反応性の変化は 1 桁程度であり、18 電子系の Ag_8Co^- で極小を取らなかった。DFT 計算を行って Ag_8Co^- では Co 原子が内包されないためと解釈したが、これは内包構造かつ電子閉殻を報告した先行研究[4]とは一致しない結果であり、今後、計算手段の妥当性などについて更に検討を進める。

・ $\text{Ag}_N\text{Sc}^{+/-}$

更に、 $\text{Ag}_N\text{Sc}^{+/-}$ と酸素との反応実験について、 Ag_4Ni を基準とした相対反応速度定数を図 2 に示す。 $M=\text{Ni}, \text{Co}$ の場合とは異なって、正・負イオンどちらも、サイズが増加すると反応性が減少し、18 電子系の $\text{Ag}_{16}\text{Sc}^+$ 及び $\text{Ag}_{14}\text{Sc}^-$ で極小を取った。 Ag_NNi^+ や Ag_NCo^+ と同様に、サイズの増加と共に Sc 原子が徐々に内包され、反応性が減少したと推測できる。加えて、3d 電子が非局在化して電子閉殻構造を形成し、18 電子系で極小を取ったと考えられる。

なお、 $M=\text{Sc}, \text{Co}, \text{Ni}$ のいずれも $N \leq 6$ の反応速度定数は同程度であった。これらのサイズでは遷移金属原子が内包されず、局在した 3d 電子が反応性を誘起することが示唆された。また、18 電子系のクラスター種において、反応性が極小となった Ag_9Ni^+ 、 $\text{Ag}_{10}\text{Co}^+$ 、 $\text{Ag}_{14}\text{Sc}^-$ 、 $\text{Ag}_{16}\text{Sc}^+$ では添加原子が内包されると推定された一方で、極小を取らなかった Ag_7Ni^- や Ag_8Co^- では内包されないと考えられた。従って、18 個の価電子を持つことに加え、添加原子の内包という幾何的要因も 3d 電子の非局在化に寄与していると示唆された。

【参考文献】

- [1] E. Janssens, S. Neukermans, H. M. T. Nguyen, M. T. Nguyen, P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 113401 (2005).
- [2] S. Sarugaku, R. Murakami, J. Matsumoto, T. Kawano, M. Arakawa, A. Terasaki, *Chem. Lett.* **46**, 385 (2017).
- [3] 南川, 堀岡, 河野, 猿楽, 荒川, 寺寄, 第11回分子科学討論会, 3P056 (2017).
- [4] K. Tono, A. Terasaki, T. Ohta, T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **449**, 276 (2007).

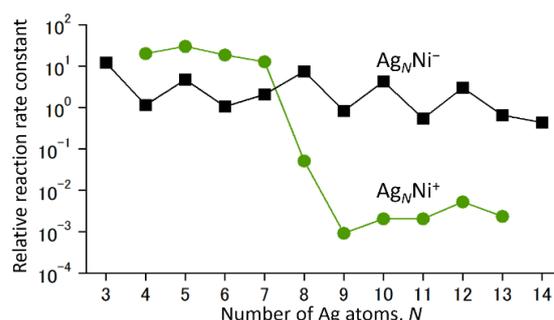


Fig. 1. Relative reaction rate constants of $\text{Ag}_N\text{Ni}^{+/-}$ ($N=3-14$) with oxygen.

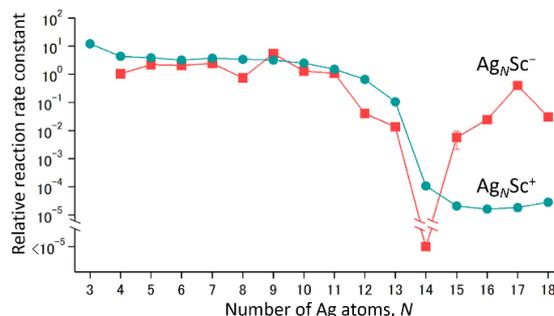


Fig. 2. Relative reaction rate constants of $\text{Ag}_N\text{Sc}^{+/-}$ ($N=3-18$) with oxygen.

銀ナノクラスターイオンへの酸素分子吸着反応の研究

¹東北大院理、²東北大理、³(株)アヤボ

○大下 慶次郎¹、門口 真之²、岩崎 航¹、山本 宏晃³、
戸名 正英³、塚本 恵三³、美齊津 文典¹

Study of O₂ adsorption on silver nanocluster ions

○Keijiro Ohshimo¹, Masayuki Kadoguchi², Wataru Iwasaki¹, Hiroaki Yamamoto³,
Masahide Tona³, Keizo Tsukamoto³, Fuminori Misaizu¹

¹ Graduate School of Science, Tohoku Univ., Japan

² Faculty of Science, Tohoku Univ., Japan, ³ Ayabo Corp., Japan

【Abstract】 The inertness of metal clusters in air is important for their application to novel materials and catalysts. The adsorption reactivity of silver clusters with O₂ has been discussed in connection with the electronic structure of clusters because of its importance in electron transfer from the cluster to O₂. In the present study, mass spectrometry was used to observe the adsorption reaction, Ag_n⁺ + O₂ → Ag_nO₂⁺ (*n* = 20-120), in the gas phase. The relative rate constants for even *n* were found to be higher than those for odd *n*. This odd-even alternation was clearly observed even for *n* ≥ 40. In addition, inert Ag_n⁺ nanoclusters were found at around *n* = 40, 60, and 90. The electronic shell model was predicted that the Ag_n⁺ (*n* = 41, 59 and 93) clusters have closed electronic structures. These electronic shell closings of these clusters correspond to the inertness for O₂ adsorption.

【序】 数十個以上の金属原子からなり 1 nm 以上の粒径をもつ金属ナノクラスターは、その構造や反応性が盛んに研究されている。クラスターの特徴として、構成原子数（サイズ）が 1 個変化するとその物性が大きく変化する劇的なサイズ依存性をあげることができる。例えば、Schmidt らにより銀クラスターイオン Ag_n⁺ (*n* = 2-70)への酸素分子 O₂ の吸着反応が質量分析法を用いて研究されており、サイズ *n* が偶数のときに反応性が高く、奇数のときに反応性が低い偶奇性が観測された。この偶奇性は Ag_n⁺ から O₂ への電子移動が吸着反応に寄与しているためと説明されている。しかし *n* = 9, 21, 41 付近には反応性が低いサイズ領域があることがわかり、さらに *n* > 40 では明瞭な偶奇性が消失し始めるとされている[1]。本研究では、Schmidt らの研究で観測されたサイズ領域よりも大きな銀ナノクラスターイオン Ag_n⁺ (*n* ≤ 120)への O₂ 分子の吸着反応を観測し、反応性におけるサイズ依存性の起源について研究した。

【実験方法】 実験には既報[2,3]の装置を改良して用いた。パルスマグネトロンスパッタリング源と凝集セルを組み合わせた金属クラスターイオン源 (Ayabo Corp., nanojima® NAP01-M) を用いた。銀ターゲットの周囲に Ar ガスを流量 350 sccm で導入しスパッタリングを行った。生成した化学種を液体窒素により 100 K に冷却した凝集セル内で凝集させ、銀ナノクラスターイオン Ag_n⁺を生成した。セルから出た Ag_n⁺を、真空チャンバー内に導入した O₂ 分子と反応させた。Ag_n⁺と O₂ との衝突エネルギーは約 0.04 eV であった。生成物を飛行時間型質量分析計 (TOFMS) により質量選別して観測した。大きなサイズの Ag_n⁺ (*n* > 100)を観測するためにイオンの加速エネルギーを 3.9 keV と既報[2,3]よりも高く設定した。

【結果・考察】 図1に $n = 104-107$ における質量スペクトルを示す。ここで真空チャンバー内の O_2 分圧は 9×10^{-3} Pa とした。解析の結果 Ag_n^+ とともに、生成物として Ag_n^+ に O_2 一分子が吸着した $Ag_nO_2^+$ が観測されたことがわかった。 $Ag_nO_2^+$ のイオン強度は $n = 104, 106$ の方が $n = 105, 107$ よりも強かった。

吸着反応性のサイズ依存性を議論するために、式(1)を用いて反応性の指標 R_n を見積もった。

$$R_n = k_n [O_2] t = -\ln \frac{[Ag_n^+]}{[Ag_n^+]_0} \quad (1)$$

$[Ag_n^+]_0$ 、 $[Ag_n^+]$ は反応前後での Ag_n^+ の数密度、 $[O_2]$ は O_2 分子の数密度、 t は反応時間、 k_n は速度定数である。 $[Ag_n^+]_0$ は $[Ag_n^+]$ と $[Ag_nO_2^+]$ の和に等しいとした。この見積では二分子以上の O_2 が吸着した生成物の寄与を無視した。また、 Ag_n^+ ($n = 1-7$) への O_2 の吸着エネルギー (< 0.5 eV, [4]) よりも、 Ag_n^+ ($n = 4-22$) から Ag 原子が脱離するのに要するエネルギー (> 1.3 eV, [5]) の方が高いことから、 O_2 の吸着により Ag 原子の脱離が起きないと仮定した。

図2に吸着反応 $Ag_n^+ + O_2 \rightarrow Ag_nO_2^+$ ($n = 20-120$) における R_n のサイズ依存性を示す。サイズ n が偶数のとき相対的に R_n が大きい偶奇性が現れた。本研究の結果は、 $n \leq 40$ で Schmidt らの先行研究の結果[1]と一致した。彼らは反応性の指標として Ag_n^+ に吸着した O_2 の分子数を用いた。一方、 R_n を指標として用いた本研究では $n \geq 40$ においても明瞭な偶奇性が現れている。すなわちサイズが 100 を超える銀ナノクラスターイオンでも、原子一個の増減が反応性に寄与するクラスターの特徴が維持されることを示している。さらに $n = 40, 60, 90$ 付近には偶奇性が観測されない反応不活性なサイズ領域があることもわかった。この傾向は電子殻モデルで価電子数 40, 58, 92 個をもつ Ag_n^+ ($n = 41, 59, 93$) の電子構造が閉殻になることで説明できる。閉殻になる Ag_n^+ よりも小さなサイズの Ag_n^+ も不活性であることは、これらの Ag_n^+ がハロゲン超原子とみなせるため、 Ag_n^+ から O_2 への電子移動が起きにくく吸着反応が不活性であると説明できる。

【参考文献】

- [1] Schmidt, M.; Masson, A.; Cheng, H. -P; Bréchnignac, C. *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 855-865.
- [2] Ohshimo, K.; Akimoto, K.; Misaizu, F. et al., *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 2927-2932.
- [3] 梶山、小川、岩崎、山本、戸名、塚本、大下、美齊津、日本化学会第 98 春季年会、2G1-42 (2018).
- [4] Zhou, J.; Li, Z. -H.; Wang, W. -N.; Fan, K. -N. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *421*, 448-452.
- [5] McKee, M. L.; Samokhvalov, A. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 5018-5028.

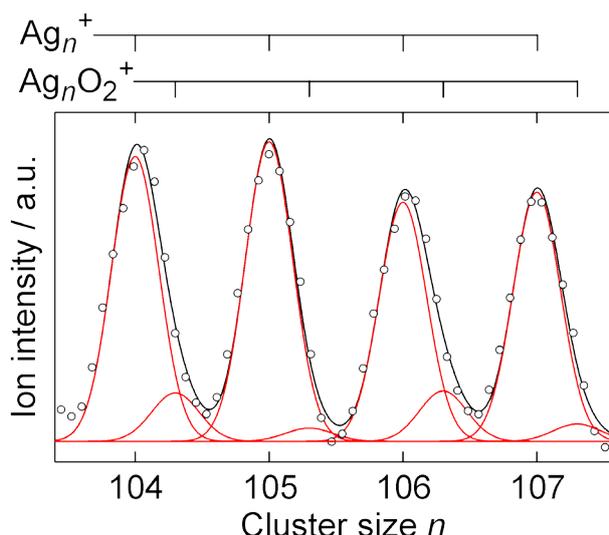


Fig. 1. Mass spectrum of Ag_n^+ and $Ag_nO_2^+$. Red curves are Gaussian functions which are used for the fitting of the experimental data (Black circles). Black curve is the sum of Gaussian functions.

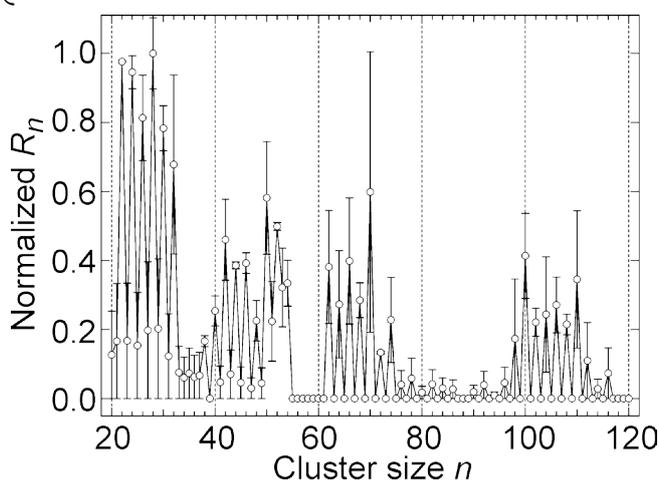


Fig. 2. Normalized reactivity (R_n) for O_2 adsorption on Ag_n^+ ($n = 20-120$).

炭素、窒素、酸素添加による タングステンクラスターイオンのメタン活性化能の向上

¹コンボン研, ²豊田工大

○平林慎一¹, 市橋正彦²

Enhancement of Methane Activation Ability of Tungsten Cluster Ions by Carbon, Nitrogen and Oxygen Addition

○Shinichi Hirabayashi¹, Masahiko Ichihashi²

¹ East Tokyo Laboratory, Genesis Research Institute, Inc., Japan

² Cluster Research Laboratory, Toyota Technological Institute, Japan

【Abstract】 Gas-phase reactions of tungsten carbide, nitride, and oxide cluster cations, $W_nX_m^+$ ($X = C, N, O; n = 2-5; m \leq 7$), with methane are studied under single collision conditions. Most of the $W_nX_m^+$ clusters can dehydrogenate a CH_4 molecule at near thermal energies whereas W_n^+ are unreactive. This indicates that the reactivity of tungsten clusters can be greatly enhanced by the addition of carbon, nitrogen, and oxygen atoms. Particularly, the introduction of oxygen atoms is effective, probably due to high ionic characters of the W and O atoms in $W_nO_m^+$, which promotes the heterolysis of a CH_3-H bond and facilitates the H-atom abstraction from methane.

【序】メタンは天然ガスの主成分であり、燃料としてだけでなく化学品原料として注目されている。そのため、化学的に安定なメタンを直接的に化学変換可能な触媒の開発が盛んに行われている。タングステンをベースとした不均一触媒は、酸素非存在下でメタンをエタンと水素に直接転換できることが報告されている[1]。また、気相反応ではタングステンの正イオン W^+ によるメタンの脱水素反応が室温で起こり、逐次反応において高級炭化水素の生成が示唆されている[2]。最近我々は、タングステンクラスター正イオン W_n^+ ($n = 2-6$)はメタンに対して不活性であるが、窒素を添加することでメタンの活性化能が劇的に向上することを明らかにした[3]。本研究では、タングステン炭化物および酸化物クラスターイオン $W_nX_m^+$ ($X = C, O$)とメタンとの気相反応を調べ、炭素および酸素添加の効果を窒素添加の結果と比較し検討した。

【方法 (実験)】板状の WC ターゲット試料をイオンスパッタリングすることによりタングステン炭化物クラスターを生成した。酸化物クラスターの生成には W 板を用い、少量の酸素気体をターゲット室に導入した。生成したクラスターイオンを質量選別し、イオンビームガイドにより反応室へ導入してメタン分子と一回衝突させた。別の質量分析計により親イオンと生成イオンを検出し、その強度比から反応断面積を求めた。

【結果・考察】まず、 $W_nX_m^+$ ($X = C, O; n = 2-5; m \leq 7$)と CH_4 との反応を衝突エネルギー (E_{col}) 0.2 eV において調べたところ、いくつかの組成のクラスターで次のようなメタン脱水素反応が進行することがわかった。

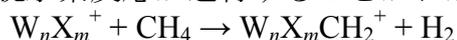


図1に様々な組成の $W_nO_m^+$ によるメタン脱水素断面積を示す。この衝突エネルギーでは多くの $W_nO_m^+$ が W_n^+ に比べて大きな反応断面積を示しており、酸素付加によって反

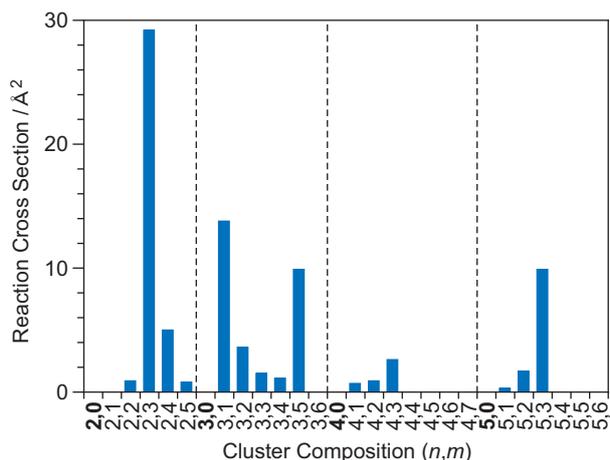


Fig. 1. CH₄ dehydrogenation cross sections of W_n⁺ and W_nO_m⁺ at E_{col} = 0.2 eV.

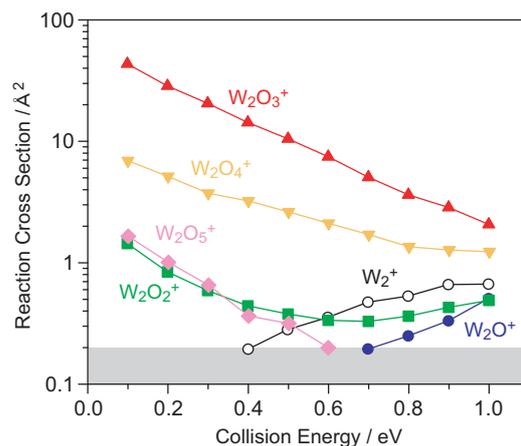
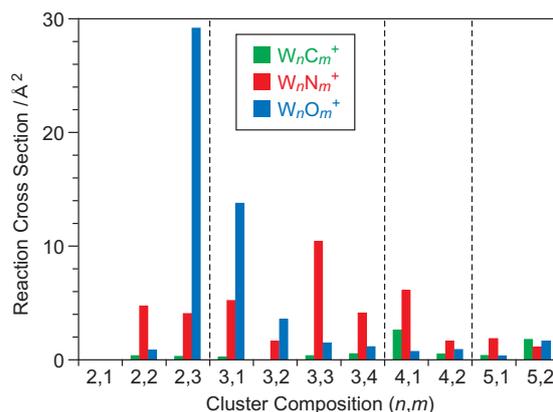


Fig. 2. CH₄ dehydrogenation cross sections of W₂O_m⁺ as a function of collision energy.

応性が大きく向上し得ることがわかった。この反応性の向上はクラスター内の電荷分布の変化によって理解することができる。電気陰性度の違いから W_nO_m⁺ではタングステンから酸素への電子移動が生じ、より正電荷を帯びたタングステンはメタン分子の C-H 結合を分極させて不均一開裂 (CH₄ → CH₃⁻ + H⁺) を促進しているものと推測される。また、この H⁺がクラスター内の酸素と結合することによって反応中間体が安定化され、これにより脱水素反応が容易に進行するものと考えられる。

次に、熱力学的な情報を得るために、W₂O_m⁺についてメタン脱水素断面の衝突エネルギー依存性を測定した。図2にみられるように、m = 0と1では、反応断面は衝突エネルギーの増加とともに増加しており、これは活性化障壁の存在を示唆している。一方、m = 2-5では断面が徐々に減少しており、メタン脱水素反応は発熱的に進行することがわかった。

図3に W_nX_m⁺ (X = C, N, O)の反応断面の比較を示す。ほとんどの組成で W_nN_m⁺が W_nC_m⁺よりも反応性が高いことが判明した。さらに、いくつかの組成 (n,m = 2,3, 3,1 など) では W_nO_m⁺が W_nN_m⁺を上回る反応断面を示した。これらの反応性変化も親クラスター内の電荷分布の違いによって説明できる。電気陰性度は炭素 < 窒素 < 酸素の順に大きくなるので、酸素添加の場合にクラスター内での電荷分極が最も大きくなり、メタン分子の不均一開裂と水素原子の引き抜きを容易にしているものと考えられる。一方で、W_nO_m⁺のほうが W_nN_m⁺よりも低い反応性を示す組成 (n,m = 2,2, 3,3 など) もみられた。この場合、2番目以降の C-H 結合の活性化が反応の律速段階となり、吸着した OH や NH などの電子吸引性の違いが W 上の電荷に反映され、反応性の違いとして現れているものと推測される。



シリコン表面に担持された白金クラスターディスクによる 極低温NO還元反応の解析

豊田工大 クラスター研究室

安松 久登

Reaction analysis of low-temperature NO reduction on Pt clusters directly bound to Si substrate surface

Hisato Yasumatsu

*Cluster Research Laboratory, Toyota Technological Institute: in East Tokyo Laboratory,
Genesis Research Institute, Inc., Japan*

【Abstract】 Surface-chemistry studies are reported, which show that Pt clusters bound to a Si surface function as electron-donation catalysts at low temperatures owing to strong electronic interaction between the Pt clusters and the Si surface. (1) NO reduction and CO oxidation proceed at temperatures lower by ~100 K than bulk and nano materials of Pt. (2) NO is selectively reduced to N₂, but neither partial reduction to N₂O nor oxidation to NO₂ occur. (3) A temperature window exists, in which the NO reduction is preferable to the CO oxidation.

【序】 Si 表面に担持された Pt クラスター、Pt_N/Si (クラスターサイズ: N=20–60)、上では、酸素による CO 酸化が、バルク Pt 表面[1]よりも 150 K も低温で進行することを発見した[2,3]。この反応は、O₂ の解離で生成される活性な原子状酸素が CO を酸化する。O₂ の解離は、その反結合性分子軌道への電子捕獲で開始されることを考慮すると、Pt_N/Si は電子供与性の著しく高い物質と考えられる。実際に、走査型トンネル顕微鏡を用いた局所電子状態密度計測[4]ならびに密度汎関数計算[5]から、Pt_N の電子が Si に引き寄せられて、Pt_N と Si 表面とのサブナノ界面に局在していることを明らかにした。この局在電子が高活性な電子供与性触媒の源と解釈している。

金属粒子と担体との強い相互作用 (SMSI : Strong Metal-Support Interaction) は、酸化チタンに担持された白金ナノ粒子などで提唱されており、電子状態の変調や機能性の多様化などをもたらす[6]。大きなナノ粒子の場合、その構成金属原子のうちで SMSI の影響を受けるのは、担体との界面近傍に限定される。しかし、サイズが百個程度以下の金属クラスターでは、構成原子の大部分が SMSI の影響を受ける。特に、少なくともサイズが 40 以下の Pt_N/Si では、Pt と Si との強い相互作用に由来して Pt_N が単原子層で Si と結合しているため[7]、全ての Pt 原子が SMSI の影響を受けている。この点も、Pt_N/Si が高い電子供与能力を持つ要因である。

本発表では、Pt_N/Si が高い NO 還元触媒能力も持つことを報告する。この反応でも、NO の反結合性分子軌道への電子捕獲による N と O への解離が決定的な過程であるため、触媒の電子供与能力がその活性を左右する。主な報告事項は、(1)NO 還元や CO 酸化がバルク Pt やナノ Pt 粒子よりも 100 K 以上低温で開始される、(2)NO 還元による N₂ 生成が選択的に起こり、N₂O への部分還元や NO₂ への酸化が起こらない、(3)CO

酸化よりも NO 還元が優先的に起こる温度窓が存在する。これらの結果は、熱効率の高い酸素過剰での燃焼（リーンバーン）排ガスの浄化触媒に対する新たな提案となる。

【実験】 マグネトロンスパッタで Pt_N^+ を生成し、四重極質量フィルターでサイズ選別した（サイズ選別後の強度は 80–1000 pA） [2]。Pt 原子あたりの衝突エネルギーを 1 eV に設定して Si(111)-7x7 表面に衝撃させることで [8]、単一サイズ Pt_N を同表面に結合させた。クラスターの数密度は $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 以下のため、基板上でのクラスターの重なりは無視できる。反応計測では昇温脱離分析（TPD） [3] とガスフロー分析 [9] を用いた。TPD では、100K に冷却した上記試料に対して一定量の NO と CO を吸着させた後、昇温しながら N_2 や CO_2 の生成量を質量分析により計測した。ガスフロー分析では、NO・CO・ O_2 を同時に連続的に供給しながら N_2 や CO_2 生成量を計測することにより、準定常状態でのターンオーバーレイト（Pt 原子あたりの反応レイト）を温度の関数として求めた。 Pt_N/Si は 673 K でも安定である [10]。

【結果・考察】 Fig. 1 に、 Pt_{60}/Si 上で進行する NO+CO 反応の TPD スペクトルを示す。340 K で N_2 と CO_2 が生成されている。この温度は、Pt(111)表面 [11] やアルミナに担持された Pt ナノ粒子（粒径 7 nm） [12] の同反応と比べて 100 K 程度低い。さらに、 N_2 と CO_2 の生成温度が同じである。

NO の解離による活性酸素が CO を酸化することを考慮すると、NO の解離、CO と O との反応、および、N と N との結合による N_2 の生成が同じ温度（340 K）で起こっていることを示している。すなわち、この反応の律速は NO の解離であり、N と N との結合ではない。講演では、NO の還元選択性、および、NO・CO・ O_2 同時供給時の NO+CO 反応と O_2 +CO 反応選択性についても報告する。

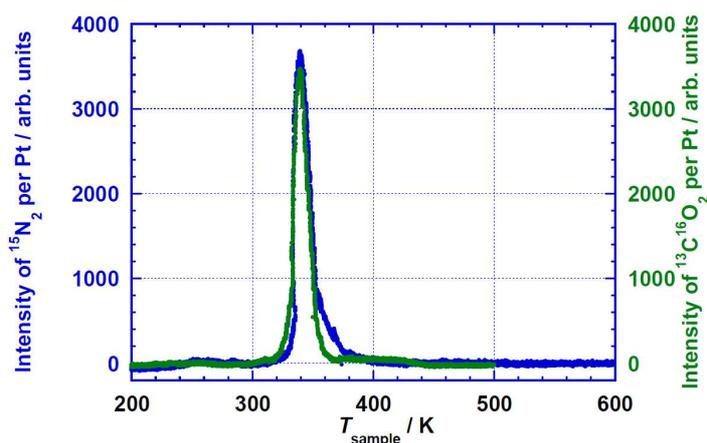


Fig. 1. TPD spectra of N_2 (blue) and CO_2 (green) produced in an NO+CO reaction catalyzed on Pt_{60}/Si .

【参考文献】

- [1] J. Yoshinobu and M. Kawai, *J. Chem. Phys.* **103**, 3220 (1995).
- [2] H. Yasumatsu, “Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry”, ed. Klaus Wandelt (Editor-in-Chief), Elsevier, pp. 477-489 (2018).
- [3] H. Yasumatsu and N. Fukui, *J. Phys. Chem. C* **119**, 11217 (2015).
- [4] H. Yasumatsu, T. Hayakawa and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **487**, 279 (2010).
- [5] H. Yasumatsu, P. Murugan and Y. Kawazoe, *Phys. Stat. Solidi B* **6**, 1193 (2012).
- [6] C.-J. Pan *et al.* *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **74**, 154 (2017).
- [7] H. Yasumatsu, T. Hayakawa, S. Koizumi and Tamotsu Kondow, *J. Chem. Phys.* **123**, 124709 (2005).
- [8] H. Yasumatsu and T. Kondow, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1783 (2003).
- [9] H. Yasumatsu and N. Fukui, *Catal. Sci. Technol.* **6**, 6910 (2016).
- [10] N. Fukui and H. Yasumatsu, *Eur. Phys. J. D* **67**, 81 (2013).
- [11] Y. Ohno *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **373**, 161 (2003).
- [12] E. I. Altman and R. J. Gorte, *J. Phys. Chem.* **93**, 1993 (1989).