

気相熱脱離法によるAuクラスターアニオンとNOの反応の検証

東大院・総合

○山口雅人, 真船文隆

Reactivity of Au Anion Clusters with NO Studied by Thermal Desorption Spectrometry

○Masato Yamaguchi, Fumitaka Mafuné

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

【Abstract】

Coinage metals including gold are regarded as playing substitutional role of the platinum group. In the bulk surface, coinage metals react with NO showing disproportionation. Especially for gold, reaction path would be changed by changing of the reaction site[1, 2].

Anionic gold clusters were produced by the laser ablation of a gold rod in the He carrier gas, and anionic gold nitride monoxide clusters ($Au_nN_mO_k^-$: $1 \leq n \leq 7$; $1 \leq m \leq 4$; $1 \leq k \leq 4$) were also produced subsequently by reaction with reactant gas containing NO. The produced clusters were found to release NO and NO₂ when they were heated. Activation energy of the NO desorption from $Au_4N_mO_k^-$ were also estimated by the temperature dependence of the cluster intensities. Comparing those experimental values with the results of quantum calculations, NO was found to be molecularly attached on Au_4^- .

【序】

触媒反応で NO や CO の無害化は不均一触媒の中でも最も需要の高い部類にはいる。貨幣金属を基軸にした合金は白金族の代替触媒になることが期待されている。NO との反応でバルクの貨幣金属は N:O = 1:1 以外の分子を生成する不均化反応を引き起こす。特に Au は反応サイトによって不均化反応の経路が異なることが知られている [1, 2]。本研究では気相における金クラスターアニオン(以下 Au^-)の NO 反応性に着目した。気相クラスターを用いた解析は、基板との相互作用などを除外でき、またクラスターの組成ごとに反応を追跡できるため、反応における明瞭な洞察を与えることが期待される。気相クラスターの NO 結合エネルギーを加熱実験と量子化学計算を組み合わせることにより、NO の吸着形態と脱離の活性化エネルギーを調べた。

【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、He キャリアガス中で冷却することで Au_n^- クラスターを生成した。更に生成したクラスターに対し、He に

より希釈された NO ガスを反応ガスとして用いることで、 $Au_nN_mO_k^-$ クラスターを生成した。使用した NO は NO ガスシリンダー中の不均化ガスの影響を取り除くためにアスカライトと液体窒素のトラップを用いて供給し、NO の濃度はマスフローコントローラで 0.0~40.0%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

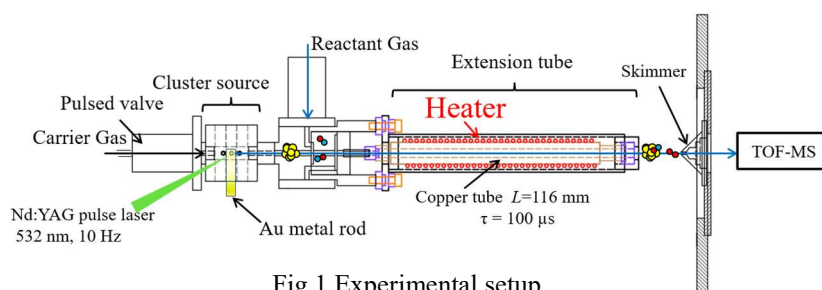


Fig.1 Experimental setup

時間型質量分析計(TOF-MS)によって分析した。クラスターを加熱する加熱管はヒーターによって 300~1000K の温度に設定可能である。クラスターは加熱管内で He との多数回衝突を経ることで熱平衡に達する。各クラスターの強度を計測し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)に相当する。加熱管内で起こる反応に対してアレニウスの式

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

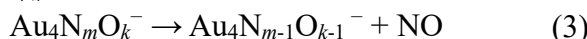
(k : 反応速度定数, A : 前指数因子, E_a : 活性化エネルギー, k_B : ボルツマン定数, T : 温度)を用いる事で活性化エネルギーを求めた。また, 量子化学計算には Gaussian 09 を使用し $Au_n N_m O_k^-$ クラスターの安定構造を求めた。ランダム配置及び手動で生成した初期構造を B3LYP で最適化し, MP2 で再度最適化した。

【結果・考察】

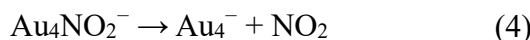
Au アニオンクラスターと NO を反応させることで $Au_n N_m O_k^-$ ($1 \leq n \leq 7$; $1 \leq m \leq 4$; $1 \leq k \leq 4$) クラスターを生成した。以下では $n=4$ の場合について記述する。NO 濃度の変化に伴い, NO が 1:1 で付着した $Au_4(NO)_{1,2}^-$ クラスターのほかに $Au_4NO_2^-$ の生成が見られる (Fig. 1)。これは $Au_4N_2O_2^-$ が生成されたのちに増加することから



の反応と考えられる。この結果は Au_6^- について行われた先行研究と同じ挙動であり, Au_4^- についても同様の反応が起こっていると考えられる [3]。これらのクラスターを加熱したところ NO の逐次脱離



が観測された。前述した TPD を適用することで NO 脱離の活性化エネルギー E_a を求めた。実験により得られた NO 脱離の E_a と理論計算の結果を比較したところ, 分子的に吸着していることが示唆された。また, 加熱の過程で $Au_4NO_2^-$ からの NO_2 脱離, すなわち



が 900-1000 K で観測された。 NO_2 を Au_4^- に付着させ加熱した場合, ほぼ同じ温度域で脱離が進行する。そのため, この NO_2 の吸着形態も分子的であると考えられる。発表ではこの構造についても議論を行う。

【参考文献】

- [1] V. I. Bukhtiyarov et al., *Surf. Sci.*, **606**, 559–563 (2012).
- [2] N. Kruse et al., *Catal. Lett.*, **98**, 85–87 (2004).
- [3] X. Wang et al., *J. Phys. Chem. A*, **120**, 9131–9137 (2016).

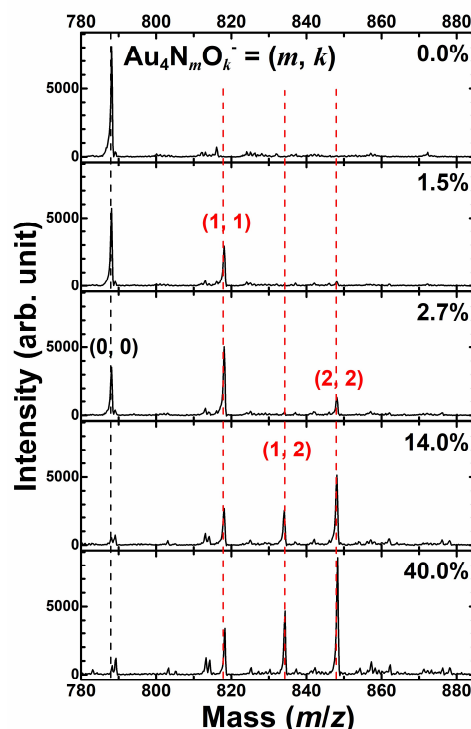


Fig. 2 Changing of the mass spectra of $Au_4N_mO_k^-$ along with increasing the NO concentration.

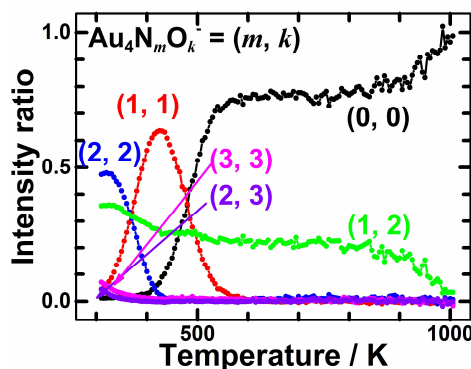


Fig. 3 Relative intensity of $Au_4N_mO_k^-$ as a function of temperature.