

イオン移動度質量分析法による金・セリア複合 クラスター正イオンの構造研究

¹東北大院理, ²東北大高教機構

○永田利明¹, 中野元善^{1,2}, 美齊津文典¹

Structures of gold-ceria composite cluster cations studied by ion mobility mass spectrometry

○Toshiaki Nagata¹, Motoyoshi Nakano^{1,2}, Fuminori Misaizu¹

¹ Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

² Institute for Excellence in Higher Education, Tohoku University, Japan

【Abstract】 Geometrical structures of gold-ceria composite cluster cations, $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_p^+$, were studied by ion mobility mass spectrometry (IMMS). The clusters were generated by simultaneous laser ablation of CeO_2 and Au rods in a helium gas pulse. Collision cross sections (CCSs) of the cluster ions were obtained from ion mobility measurements using an ion-drift cell filled with helium as a buffer gas. To assign geometrical structures of the observed ions, candidate structures were computed by density functional theory (DFT) calculations, and their theoretical CCSs were simulated to be compared with the experimental CCSs. $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_p^+$ ions were observed in IMMS two-dimensional spectra, and their compositions were distributed over the range of $p \leq 2n$. The experimental CCSs of $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_p^+$ tended to increase with increasing number of atoms. Nevertheless, the CCS slightly decreased from $\text{AuCe}_2\text{O}_3^+$ to $\text{AuCe}_2\text{O}_4^+$, suggesting that the structure of $\text{AuCe}_2\text{O}_4^+$ is especially compact. A structure previously suggested for $\text{AuCe}_2\text{O}_4^+$ based on DFT calculations has a three-dimensional framework without any excess atoms, which was considered to be compact. For $\text{AuCe}_2\text{O}_3^+$, while several structures were suggested, we found plausible structures fit to the experimental CCS.

【序】 ナノ粒子化した金を金属酸化物担体に担持することで、CO酸化反応などにおいて低温でも高い活性を示す触媒となる[1]。近年、触媒反応のモデル物質として気相クラスターの研究が行われており、なかでもこのような酸化物担体・金ナノ粒子触媒のモデル系に相当するAu原子を金属酸化物に組み合わせたクラスターの研究が報告されている。酸化セリウム(セリア)は酸素を吸収・放出する酸素保持能力を持つことから反応性に興味を持たれ、金・セリア複合クラスターの反応性が研究されている[2,3]。本研究では金・セリア複合クラスターカチオン $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_p^+$ の幾何構造について、イオン移動度質量分析法を用いて検討した。

【方法 (実験・理論)】 真空チャンバー中でHe (0.3 MPa)をパルスバルブから導入しつつ、 CeO_2 とAuを同時にレーザー蒸発(532 nm, 10–20 mJ pulse⁻¹)することで金・セリア複合クラスターカチオン($\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_p^+$; $m+n \leq 9$)を生成した。これらのイオンをパルス電場でイオンドリフトセルに導入した。緩衝気体として2.0 Torr、約165 KのHeを満たした長さ10 cmのセル中を10 V cm⁻¹の静電場で加速されたイオンが通過するのに要した時間(到達時間)からイオン移動度を測定し、各クラスターイオンのHeに対する衝突断面積(CCS)の実験値を得た。ドリフトセルを通過したイオンは飛行時間型質量分析計で検出した。また、量子化学計算(B3LYP/SDD (Ce, Au), D95+(d) (O))によって各クラスターイオンの構造の候補を求め、MOBCALプログラムにおける投影近似

法で CCS の理論値を求めた。これを CCS の実験値と比較して、クラスターの構造を検討した。

【結果・考察】 $Au_mCe_nO_p^+$ のイオン移動度質量分析の結果を到達時間-飛行時間の2次元プロットとして Fig. 1 に示す。各 Au・Ce 原子数 (m, n) に対応する系列が2次元スペクトル上に見られた。観測されたクラスターイオンの組成は $p \leq 2n$ で、O 原子数の上限は Ce 原子数に依存し、Au 原子数には大きく依存しなかった。これは $p \approx 2n$ の組成が安定という先行研究[3]と整合し、本研究では O_2 を追加導入しない酸素不足なクラスター生成条件によって安定組成および O 原子の少ないクラスターが生成したと考えられる。測定結果から求めた CCS を Fig. 2 に示す。どの m, n の系列でも概ね O 原子数 p の増加に伴い CCS が単調に増加していく傾向が見られるが、 $AuCe_2O_p^+$ の系列では $AuCe_2O_3^+$ から $AuCe_2O_4^+$ で CCS が僅かに減少するという特徴を示した。 $AuCe_2O_4^+$ について提案されている構造[2,3]はクラスターが3次元的な構造を取り、かつ外側に飛び出した原子が存在しない比較的コンパクトな構造(Fig. 3)であることから、 $AuCe_2O_3^+$ より CCS が小さな値となったと考えられる。 $AuCe_2O_3^+$ については複数の構造が提案されているが、実験結果のように $AuCe_2O_4^+$ と CCS が近く、エネルギー的に安定な構造として Fig. 3 に示すような構造が見出された。

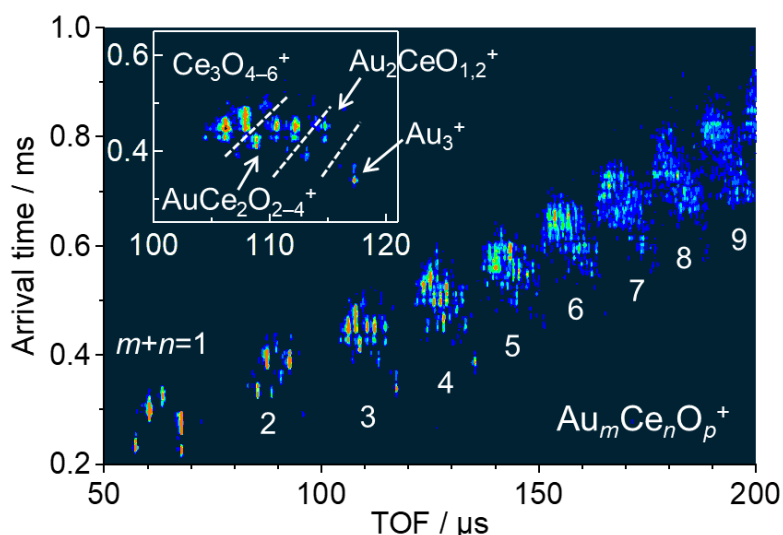


Fig. 1. IMMS two-dimensional plot of $Au_mCe_nO_p^+$ ions. (inset) Enlarged view for $m+n=3$ series.

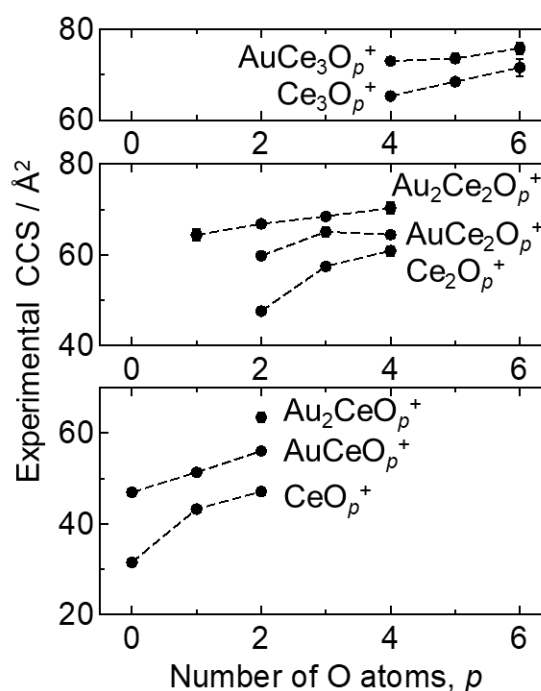


Fig. 2. Experimental CCSs of $Au_mCe_nO_p^+$ ions.

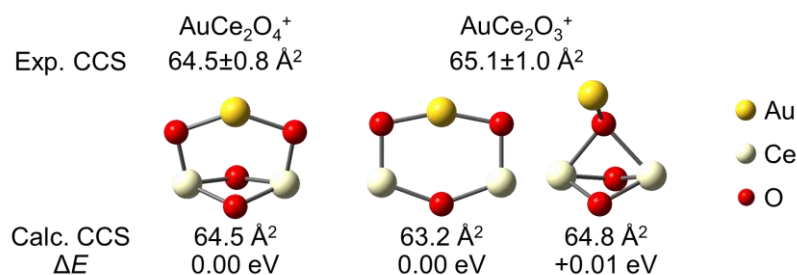


Fig. 3. Suggested structures of $AuCe_2O_4^+$ and $AuCe_2O_3^+$.

【参考文献】

- [1] M. Haruta, *Catal. Today* **36**, 153 (1997).
- [2] J.-H. Meng and S.-G. He, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 3890 (2014).
- [3] T. Nagata, K. Miyajima, and F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **120**, 7624 (2016).