

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.

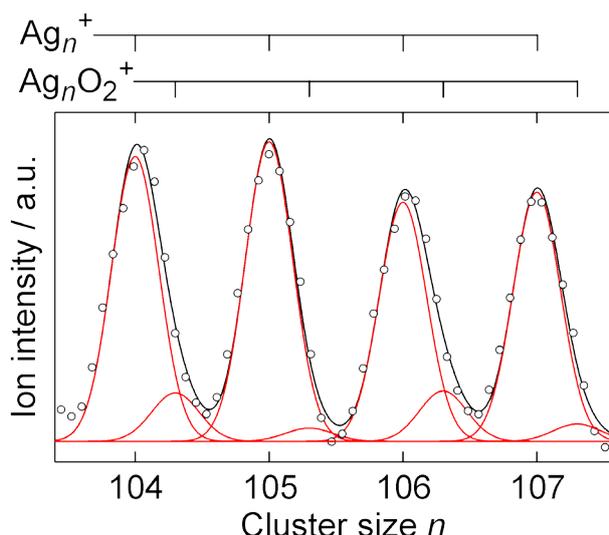


Fig. 1. Mass spectrum of Ag_n^+ and $Ag_nO_2^+$. Red curves are Gaussian functions which are used for the fitting of the experimental data (Black circles). Black curve is the sum of Gaussian functions.

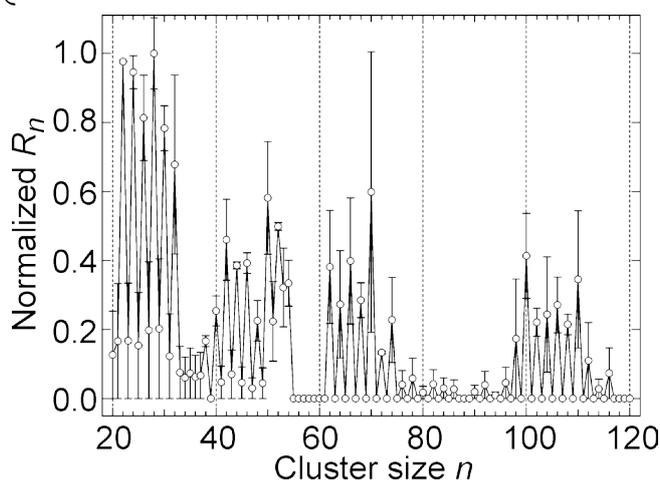


Fig. 2. Normalized reactivity (R_n) for O_2 adsorption on Ag_n^+ ($n = 20-120$).