

## 論文の内容の要旨

### 論文題目

# Geometrical Structures and Reactivity of Gas-Phase Precious Metal Clusters with Small Molecule

(気相貴金属クラスターと小分子の幾何構造及び反応性)

氏名 山口 雅人

#### 1. 緒言

ナノ物質を用いた不均一触媒は、その比表面積の大きさから有毒ガスを効率よく無害化する。このため、数十年にわたり盛んに研究されてきた。ナノ物質は構成する原子の種類やその数、幾何構造によって反応性が大きく変化する。反応性の高い触媒の効率的な探索手法として気相クラスターによるナノ物質触媒のモデル化が挙げられる。<sup>1,2</sup> クラスターとは原子の数個から数百個程度の集合体を指す。触媒機能を持つナノ物質の活性中心を気相クラスターとして作ることで触媒モデルとし、反応中間体や生成物の熱力学的安定性を評価することで性質を解明できる。この手法では様々な組成を一度に生成し、スクリーニングすることで触媒反応に資するナノ物質の高速な探索が実現される。小分子との反応メカニズムに着目するならば、特に反応速度と脱離の活性化エネルギー、幾何構造が重要である。

貴金属クラスターは特徴的な反応性から広く興味を集めてきた。バルクにおいて Au は反応不活性なものの代表として知られているが、ナノ物質において CO の低温酸化反応が報告されて以来、集中的に研究されてきた。<sup>3</sup> しかしながら、未だに解明されていない性質は多く、潜在能力を含む原子だといえる。これに対し Rh のナノ物質触媒は排ガスの後処理である三元触媒など、我々の生活において既に使用されている。この系においては、NO 分解反応の促進といった触媒性能の向上が興味深い点である。本論文では気相クラスターの手法を用いて、これらのクラスターの反応性と幾何構造を考察した。

2. 金酸化物クラスター負イオンからの O<sub>2</sub> 脱離エネルギーと異性体の生成 (第二章, 第三章)<sup>\*1,2</sup>

反応ガスに O<sub>2</sub> を用いて Au<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup> (n = 1-14, m = 0, 2) を生成した. Au が偶数個の時のみ O<sub>2</sub> が付着した. クラスターの気相昇温脱離(TPD)実験により

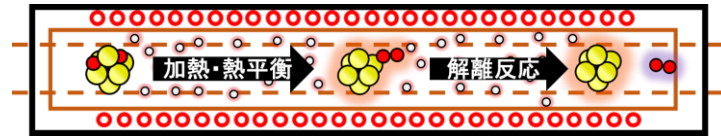


図1 加熱による熱平衡の達成

O<sub>2</sub> 脱離が観測され, アレニウスの式を適用し, O<sub>2</sub> 脱離の活性化エネルギーを導出した(図 1). 量子化学計算によって求められた安定な異性体の酸素脱離エネルギーと活性化エネルギーの値には強い相関があり, 加熱手法の信頼性が確認された. 金クラスターに対する酸素の吸着形態は分子吸着と結論づけた.

酸化剤に O<sub>2</sub> ではなく N<sub>2</sub>O を用いて行った実験は, 生成クラスターは Au<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup> (n = 1-12, m = 0, 1, 2, ...) であり, Au の偶奇によらず O が結合した. 加熱したところ Au<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> の場合のみ O<sub>2</sub> が脱離し, その他のクラスターは変化しなかった. 同じ組成のクラスターの熱応答の違いから, 構造異性体が生成されたと考えられる(図 2). これは並行して行った量子化学計算からも示唆され, O 原子は解離的に吸着すると結論づけた.

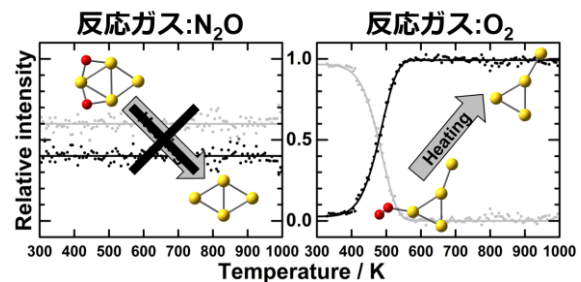
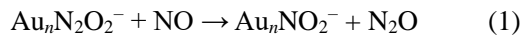


図2 Au<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> の加熱による応答の違い

3. 金クラスター負イオンと窒素酸化物の吸着形態及び熱的安定性 (第四章, 第五章)<sup>\*3</sup>

Au<sup>-</sup> に NO を反応させて TPD 実験及び赤外多光子解離(IRMPD)実験を行った. 先行研究によると Au と NO の反応は Au<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 4, 6) について以下のような NO 不均化反応が報告されている.<sup>4</sup>



実験では Au<sub>4</sub><sup>-</sup> に NO を反応させると Au<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>, Au<sub>4</sub>NO<sub>2</sub><sup>-</sup> が生成された. これらを加熱したところ NO の逐次分子脱離, NO<sub>2</sub> の分子脱離が観測された. NO に関する脱離エネルギーは全て 1.0 eV 以下であり, 量子化学計

表 1 TPD より得られた NO 脱離エネルギー

Reactions		E <sub>a</sub>
Au <sub>4</sub> NO <sup>-</sup>	→ Au <sub>4</sub> <sup>-</sup> + NO	0.55 ± 0.06
Au <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	→ Au <sub>4</sub> NO <sup>-</sup> + NO	0.34 ± 0.06
Au <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	→ Au <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + NO	0.07 ± 0.03

算との比較により分子吸着と結論づけた(表 1). また, NO<sub>2</sub> ガスを使用した対照実験と計算結果から Au<sub>4</sub>NO<sub>2</sub><sup>-</sup> も同様に分子吸着であると結論した. 更に IRMPD 実験により, クラスターに吸着した NO, NO<sub>2</sub> 分子振動を観測し, NO 不均化反応の前駆体である Au<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> を含めた窒素酸化物の構造を明らかにした.

#### 4. $Rh_nTaNO^+$ と $Ir_6NO^+$ クラスターの構造と反応性 (第六章, 第七章)<sup>\*4,5</sup>

先行する実験と量子化学計算による研究では、Rh に対して少量の Ta 原子を添加することで、NO 解離を促進されることが示唆されている。<sup>5</sup> その本質的な理由を明らかにするために、本実験では  $Rh_nTaNO^+$  ( $2 \leq n \leq 8$ ) の IRMPD 実験によって構造決定を行った。その結果、全ての構造において NO は解離し、O 原子は Ta 原子の terminal サイトへ、N 原子は  $n$  に応じて異なるサイトに吸着することが明らかとなった。 $n=5$  の場合、N 原子は3つの Rh で構成された hollow へ吸着しており、異性体は存在しない。同じ金属原子数を持つ  $Rh_6NO^+$  では

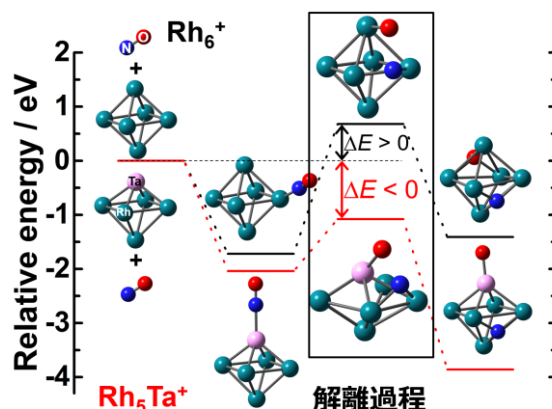


図 4 反応経路の概略図

90%以上の割合で NO が分子吸着をしていたことから、Ta ドープは NO 解離を明確に促進したと考えられる。量子化学計算によって最安定構造へ至る反応経路を求めた結果、 $Rh_6NO^+$  の NO 解離過程においては、始状態よりも高い活性化障壁の存在が示唆された(図 4)。対照的に  $Rh_5TaNO^+$  には障壁が存在せず発熱的に反応が進行することが分かった。最安定構造を比較すると、 $Rh_6NO^+$  の場合、O 原子は hollow サイト、 $Rh_5TaNO^+$  の場合は Ta 原子上の terminal サイトに吸着する。Ta のみで結合を担うことはクラスターにおいても Ta が高い酸素親和性を持つことを意味する。

同様に Rh と同じ IX 族の元素である Ir について IRMPD 実験により NO の吸着形態を調べた。その結果  $Ir_6NO^+$  においては少なくとも3つの異性体が存在した。解離反応経路を計算したところ、それぞれの異性体は反応経路上に現れた。これは中間構造前後の活性化障壁が高いため、解離反応において中間体が残されたためと結論した。

これらの NO 分解能の違いは、量子化学計算と比較することで、クラスターの酸素親和性として評価できることを示した(図 5)。

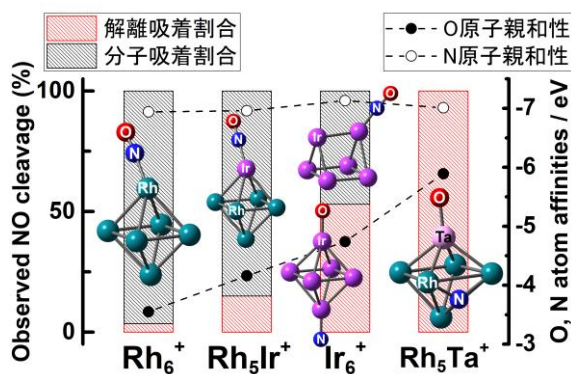


図 5 酸素・窒素原子親和性と NO 解離割合

#### 5. 今後の展望

本論文では貴金属元素を構成原子とする気相クラスターの反応性と幾何構造についての報告を行った。

$Au_n^-$  クラスターに対する酸素付着の実験では、生成する酸化物の幾何構造が酸化手法によって変わること示した。 $Au_n^-$  と一酸化窒素の反応では NO 付着物の幾何構造と、その生成反応速度及び脱離の温度依存性を報告した。今後の展開としては CO 酸化反応が知られている遷移金属酸化物との複合クラスターの評価が挙げられる。Au クラスターによる CO 酸化反応は複数報告されているが、いずれの場合でも原子として吸着した酸素が必要である。表面化学においては基板と

堆積粒子の界面で原子状酸素が生成されることが示唆されている。本結果は孤立した状態の酸素原子吸着 Au クラスターが生成できるため、CO 酸化反応性の評価を容易にすると考えられる。これを従来から基板として用いられていた金属酸化物との複合クラスターと比較することで、Au クラスターの CO 酸化能力に対する役割を評価できる。

Rh や Ir などの第 9 族元素と NO との反応ではその幾何構造を詳細に調べた。この結果、NO は  $\text{Rh}_n\text{Ta}^+$  クラスターには解離的に吸着した。一方、 $\text{Ir}_6^+$  クラスターには少なくとも 3 つの構造異性体が存在し、量子化学計算の結果から、NO 解離過程に現れる中間体の構造に一致することが示された。Rh クラスターについての先行研究との比較から、これらの NO 分解能はクラスターの酸素原子親和性によって説明されることが示された。これは NO 分解触媒において重要な知見であり、今後の触媒開発においての指標となることが期待される。

#### 参考文献

- (1) Lang, S. M.; Bernhardt, T. M. Gas Phase Metal Cluster Model Systems for Heterogeneous Catalysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (26), 9255–9269, <https://doi.org/10.1039/c2cp40660h>.
- (2) Johnson, G. E.; Mitrić, R.; Bonačić-Koutecký, V.; Castleman, A. W. Clusters as Model Systems for Investigating Nanoscale Oxidation Catalysis. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *475* (1–3), 1–9, <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2009.04.003>.
- (3) Haruta, M. Size- and Support-Dependency in the Catalysis of Gold. *Catal. Today* **1997**, *36* (1), 153–166, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00208-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00208-8).
- (4) Ma, J.; Cao, X.; Chen, M.; Yin, B.; Xing, X.; Wang, X. Low-Temperature Disproportionation Reaction of NO on  $\text{Au}_6^-$ : A Mechanism Involving Three NO Molecules Promoted by the Negative Charge. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (46), 9131–9137, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b09129>.
- (5) Mafuné, F.; Tawaraya, Y.; Kudoh, S. Reactivity Control of Rhodium Cluster Ions by Alloying with Tantalum Atoms. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (6), 861–867, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b11898>.

\*<sup>1</sup> Adapted with permission from Yamaguchi, M. et al., *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (40), 23069–23073. Copyright 2016 American Chemical Society.

\*<sup>2</sup> Adapted with permission from Yamaguchi M. et al., *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (15), 8498–8503. Copyright 2017 American Chemical Society.

\*<sup>3</sup> Adapted with permission from Yamaguchi M. et al., *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (25), 15575–15581. Copyright 2019 American Chemical Society.

\*<sup>4</sup> Adapted with permission from Yamaguchi M. et al., *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (6), 3476–3481. Copyright 2019 American Chemical Society.

\*<sup>5</sup> Adapted with permission from M. Yamaguchi et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11* (11), 4408–4412. Copyright 2020 American Chemical Society.