

令和 4 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05183

研究課題名(和文) 金属クラスター表面に吸着した分子の解離吸着への活性化エネルギーの実測

研究課題名(英文) Determination of activation energy of dissociation reaction of molecule on metal cluster by infrared photodissociation spectroscopy

研究代表者

工藤 聡 (Kudoh, Satoshi)

東京大学・大学院総合文化研究科・特任研究員

研究者番号：00334475

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、気相分散した金属クラスター上での分子(一酸化窒素など)の解離反応の活性化エネルギーを測定するための装置の開発をおこなった。活性化エネルギーを求めるためには金属クラスターを加熱する必要がある。また、分子が解離したかを調べるためには、加熱したクラスターを冷却してプローブとなるアルゴン原子を付加する必要がある。これを実現するための装置を設計して既存の装置に組み込んだ。この装置を用いて金属クラスターに分子とアルゴンが付着した会合体の質量スペクトルを測定することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属クラスターは触媒活性を持つことなどから注目されている。金属クラスター本来の活性を調べるためには気相分散させる必要があり従来の化学分析手法の適用には限界がある。そのためにクラスター上での分子の解離反応の活性化エネルギーの測定はおこなわれていなかった。本研究で開発した装置を用いることで、金属クラスター上での分子の解離反応の活性化エネルギーの測定が可能となる。活性化エネルギーがわかることで、組成を変えることなどによるクラスターの反応性の制御に対して指針が得られることが期待される。それにより、大気汚染物質である一酸化窒素などを効率よく分解できるクラスターなどが開発されることが期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed an apparatus for measuring the activation energy of dissociation reactions of molecules (e.g. nitric oxide) on gas-phase dispersed metal clusters. To determine the activation energy, the metal clusters should be heated. In addition, to determine whether the molecules are dissociated, the heated cluster should be cooled and attached argon atoms, which serve as a probe. We designed an apparatus to accomplish it and installed it into equipment already owned. Using this equipment, we were able to measure the mass spectra of aggregates in which molecules and argon atoms are attached to metal clusters.

研究分野：物理化学

キーワード：金属クラスター 活性化エネルギー 解離反応 赤外解離分光法 気相昇温脱離法 量子化学計算 大気汚染物質 環境浄化触媒

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

活性化エネルギーは化学反応の速度や分岐比を決める重要な要素のひとつである。不均一触媒を用いた反応では、触媒作用を受ける分子が触媒表面に結合したり、電荷を授受したりすることで反応中間体や遷移状態が安定化する。その結果として活性化エネルギーが低下し、反応が加速されると理解されている。したがって、反応中間体や遷移状態の構造、活性化エネルギーの高さを知ることは、触媒が関与する反応の反応機構を理解し反応を制御するうえで必要不可欠である。そのために、触媒活性を持つ物質について種々の分光法を用いて吸着分子の構造や表面の電子状態を調べたり、昇温脱離法などを用いて被触媒分子の吸着エネルギーや活性化エネルギーを測定したりするなど、数多くの研究がおこなわれてきた。

金属クラスター(たとえば、ロジウム、金、白金など)に分子(たとえば、窒素酸化物、酸素、一酸化炭素、炭化水素など)が吸着したクラスターは、触媒表面の一部を切り出したモデルとして、あるいは、少数の原子で構成される金属クラスターが原子の数によって特有の反応性(サイズ依存性)を示すことなどから興味を持たれてきた。これらの研究では、実触媒のように固体表面に担持した状態での各種測定がおこなわれる他に、金属クラスターそのものが本来持つ反応性や物性を調べるために、真空中や不活性なヘリウムガスなどに分散した状態(孤立状態)で質量分析法や種々の分光法による研究がおこなわれている。しかしながら、これらの実験からは生成物の脱離をともなう反応の全体としての活性化エネルギーは得られるものの、個々の反応過程の活性化エネルギーは得られていない。もしも個々の反応過程の活性化エネルギーを知ることができれば反応機構に対する理解が深まることが期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、気相分散した金属クラスターの表面に分子吸着した分子が解離状態に至る経路の活性化エネルギーを実験的に見積るための装置(測定法)を開発することを主な目的とした。さらに、この方法を用いて、ロジウムクラスター、ロジウム酸化物クラスター、タンタル添加ロジウムクラスター(以降まとめてロジウムクラスター類と呼ぶ)の表面に吸着した一酸化窒素などの分子の解離吸着への活性化エネルギーを得て、活性化エネルギーに対する添加金属元素の影響や金属原子数依存性を調べることも目的とした。活性化エネルギーは、溶液中、気相中、固体表面などでの一般の化学反応では多数の測定例があり、その測定は学生実験などでもおこなわれているものである。気相分散した金属クラスターについては、分子の脱離を伴う反応について気相昇温脱離法や衝突誘起解離実験により分子脱離エネルギーが測定されている。しかしながら、様々な制約があるため本研究で測定を目指した気相分散した金属クラスター上での分子の解離反応(すなわち異性化反応)の活性化エネルギーについては測定例が報告されていなかった。そこで、本研究では制約を乗り越えて、活性化エネルギーを測定することを目的とした。

### 3. 研究の方法

金属クラスター上での被触媒分子の解離の活性化エネルギーを見積るためには、どの温度でどのくらいの分子が解離したのかを知る必要がある。本研究では解離した分子の割合を調べるために赤外解離分光法を利用した。金属クラスターと被触媒分子の会合体を段階的に加熱しながら赤外解離分光により反応物と生成物の比を調べるためには、会合体を加熱して反応を誘起させた後に、冷却してアルゴンを付加しなければならない。本研究では、主にそのための装置の設計、試作と、データ収集の効率化、質量スペクトルの信号強度を向上させるための改修をおこなった。また、これらと並行して研究対象とする金属クラスターや被触媒分子の探索、および量子化学計算による活性化エネルギーの見積もおこなった。

金属クラスターに被触媒分子を吸着させるために、既存の気相クラスター反応解析装置(レーザーアブレーションクラスター源、反応部、飛行時間型質量分析計により構成される)に被触媒分子を含むガス(反応ガス)を導入するタイミングを設定するための装置(デジタル遅延パルス発生器 DG645 型)を追加した。気相クラスター反応解析装置では内部の真空度を保持するためにキャリアガスをパルス的にクラスター源内に噴射している。それに合わせて、反応ガスも同様にパルス的に噴射する必要があり、タイミングパルスを生ずる装置を必要とした。この装置の導入により金属クラスター生成に同期させて反応ガスを噴射できるようになった。次に、効率的に赤外解離スペクトルを測定するために、赤外解離分光のための波長可変赤外レーザー装置(IRレーザー)を気相クラスター反応解析装置の半分の周期で作動させるための装置(赤外解離分光用分周器)を試作した(図1)。この装置の使用により赤外レーザーを定格である 10 Hz、気相クラスター反応解析装置



図1 赤外解離分光用分周器

を 20 Hz で駆動することが可能になり、従来の 2 倍の速さで赤外解離スペクトルを測定することができるようになった。

次に、熱反応誘起のための加熱部品およびアルゴン付着のための冷却部品を設計、製作して気相クラスター反応解析装置に組み込んだ(図 2)。赤外解離分光法では、赤外線吸収によってクラスターの内部エネルギーが増加し、それとともなってクラスターから分子などが脱離する現象を利用して赤外スペクトルを得る。しかしながら、赤外線はエネルギーが小さいので強く吸着した分子を脱離させるには十分ではないことも多い。そこで、一般的には、弱く吸着する分子(希ガス分子であるアルゴンなど)をクラスターに吸着させておき、赤外線によってそれらの分子を脱離させ、その質量の変化から赤外線吸収の有無を調べることがおこなわれている。その際、弱く吸着する分子は低温に冷却しなければクラスターに吸着しにくいことがわかっているため加熱した後に冷却する必要

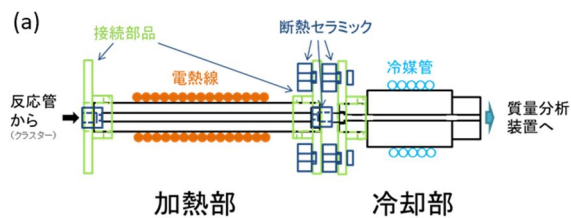


図 2 気相昇温部品と冷却部品(a)、およびその写真(b)

があった。それらの部品を取り付けた装置で被触媒分子である一酸化窒素を吸着させたロジウムクラスターを生成させたが、実験するのに十分なアルゴン付着クラスターの信号強度が得られなかったため、加熱部品および冷却部品を再設計して製作した。

信号強度を向上させるために、気相クラスター反応解析装置本体の改修もおこなった。具体的には、アルゴンを付着させたクラスターの加速電極真空槽への入り口から加速電極の中心までの距離を短くするためにインターフェイス部を再設計して距離を短くした。電極中心に到達したクラスターイオンはパルス電極電場により直交方向に加速されてスリットを通り抜け質量分析装置に導かれる。従来の構成では、入口から加速電極中心までの距離が 140 mm 程度あったため、クラスターが拡がってしまい質量分析装置に入るクラスターが減少していたと考えられる。これを 80 mm まで近づけたことで信号強度が大きくなったものと考えられる。

#### 4. 研究成果

研究の方法に記載した装置の組み込みおよび改良をおこなったのちに質量スペクトルを測定した。加熱部の内径および冷却部の内径を 3 mm とした場合にはアルゴンの付着がほとんど見られなかった。そこで、加熱部の内径および冷却部の内径を 2 mm とした部品を使用して質量スペクトルを測定したが、クラスターの信号強度が弱く測定が困難であることが予想された。そこで、加熱部の内径を 3 mm、冷却部の内径を 2 mm とした。この条件で測定した質量スペクトルの一例を図 3 に示した。

キャリアガスとしてヘリウムガスを用いてレーザーアブレーションによってニオブクラスターカチオン ( $Nb_n^+$ ) を発生させたのち、反応誘起のための加熱部を 120 °C、アルゴン付着のための冷却部を -40 °C とし測定した。加熱部を加熱した状態でもアルゴンが付着した  $Nb_4OAr^+$ 、 $Nb_5Ar^+$ 、 $Nb_5OAr^+$  が生成していることがわかった。これにより、金属クラスターと被触媒分子の会合体を加熱して反応を誘起させた後に、冷却してアルゴンを付加させることが可能となった。したがって、本研究の主な目標である気相分散した金属クラスター上に吸着した分子が解離吸着に至る経路の活性化エネルギーを実験的に見積るための装置が開発できた。また、冷却部を十分に冷却したとしてもその内径が 3 mm ではアルゴンが付着しないことがわかった。すなわち、冷却のみによってアルゴンが付着しているのではないことがわかった。

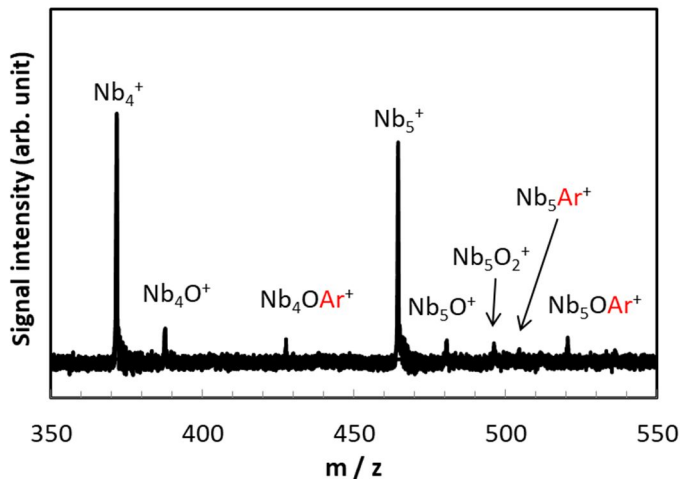


図 3 アルゴン付着したニオブクラスターおよび酸化物の質量スペクトル

装置開発と平行しておこなった量子化学計算による活性化エネルギーの見積の結果の一例を図 4 に示した。図 4 は、反応経路自動探索プログラム GRRM と量子化学計算プログラム

図 4 に示した。図 4 は、反応経路自動探索プログラム GRRM と量子化学計算プログラム



Gaussina09 を併用して得たロジウムタンタル合金クラスターカチオン ( $\text{RhTa}^+$ ) 上での一酸化窒素 ( $\text{NO}$ ) の解離の反応経路である。タンタルを含む金属クラスターは室温において一酸化窒素を解離吸着することが実験的にわかっている。得られた反応経路における活性化エネルギーは  $82 \text{ kJ mol}^{-1}$  と小さく、また、吸着前のエネルギーよりも  $-55 \text{ kJ mol}^{-1}$  低いことがわかり、解離吸着するという実験結果と矛盾しないことがわかった。今後、同様にして他の金属クラスターについての

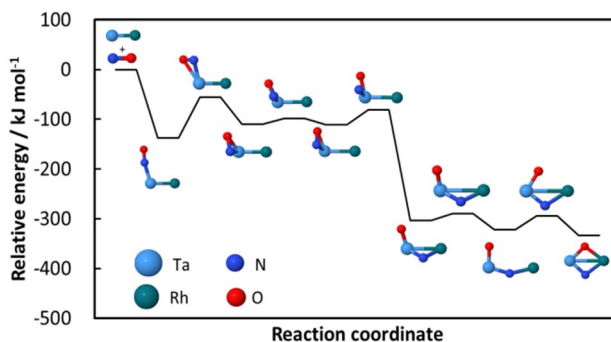


図4 RhTa クラスター上での  $\text{NO}$  の解離経路

計算をおこない、実測された活性化エネルギーと比較することで、相互検証を進めていく予定である。量子化学計算やマテリアルズインフォマティクスは、理論の進歩やコンピュータの高性能化などにより更なる発展が見込まれている分野である。実測値との比較はこれらの理論の発展にも必要不可欠であり、それらを提供することで発展にも寄与できるものと期待できる。

本研究の今後の展望としては、開発した装置を用いて各種金属クラスター上での解離反応の温度依存性を測定して、測定結果を解析して活性化エネルギーを求める。その手順としては、各温度において、赤外解離スペクトルを測定して、分子吸着と解離吸着の異性体の存在比を調べる。存在比を温度に対してプロットすると図5 (a) に示したような図が得られる。さらに、存在比と反応時間から各温度における反応速度定数を算出する。反応速度定数を温度に対してプロットすると図5 (b) に示したような図が得られる。さらに、得られた反応速度定数の対数を取り、温度の逆数に対してプロットすると図5 (c) に示したような図が得られる。この図はアレニウスプロットと呼ばれており、直線の傾きから活性化エネルギーを得ることができる。

ロジウムクラスター類の表面に吸着した一酸化窒素の解離反応について実験をおこない得られた結果から上に述べた手順により活性化エネルギーを求める。そして、活性化エネルギーがどのような要因により変化するのかを調べることで触媒反応の理解を深めて、より高い触媒活性を持つクラスターの発見につなげていく予定である。

本実験で開発した装置は特定の金属クラスターに対してのみ適用できるものではなく、様々な金属クラスターとその表面での各種分子の反応に適用できるものである。本装置、手法を利用して、得られる知見は金属クラスターの触媒活性の起源の解明および、より高い触媒活性を持つ金属クラスターの創出や新規触媒の開発に寄与できるものと考えられる。ひいては、持続可能な社会の形成にも貢献できるものと考えられる。

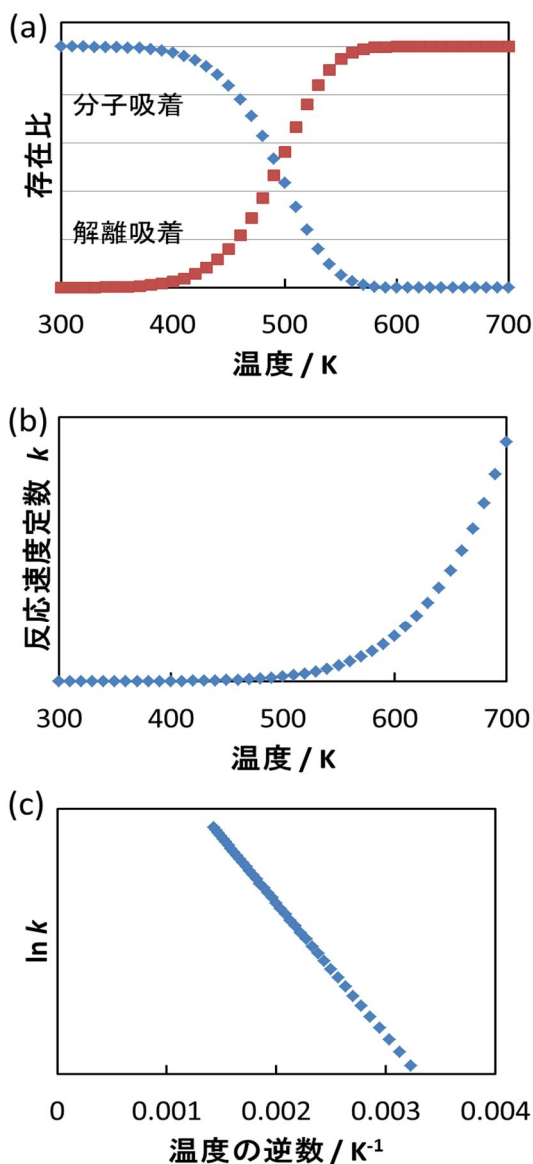


図5 活性化エネルギーの見積りに関係するプロット

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mafune Fumitaka, Liu Xinan, Zhang Yufei, Kudoh Satoshi	4. 巻 124
2. 論文標題 Substitution of O with a Single Au Atom as an Electron Acceptor in Al Oxide Clusters	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 7511 ~ 7517
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c06269	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mafune Fumitaka, Zhang Yufei, Liu Xinan, Wang Haohao, Kudoh Satoshi	4. 巻 124
2. 論文標題 Electron Donation from Cu Atoms to Al Oxide Clusters upon Mixing Revealed by Thermal Desorption Spectrometry	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 659 ~ 667
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b09682	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 工藤 聡
2. 発表標題 金属クラスター上での一酸化窒素の解離の反応障壁
3. 学会等名 IQCE 量子化学探索講演会2020 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tianyue Zhou, Manami Abe, Yufei Zhang, Satoshi Kudoh, Fumitaka Mafune
2. 発表標題 Adsorption forms of H <sub>2</sub> O on calcium-manganese oxide clusters revealed by infrared photodissociation spectroscopy
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 工藤聡, 阿部真美, Zhang Yufei, 真船文隆
2. 発表標題 赤外解離分光によるカルシウム-マンガン複合酸化物クラスター上の水の吸着構造の解明
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿部真美, 工藤聡, 張宇飛, 山口雅人, 宮島謙, 真船文隆
2. 発表標題 赤外解離分光によるマンガン酸化物クラスター上の水の吸着構造の解明
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 工藤聡, Liu Xinan, Zhang Yufei, 真船文隆
2. 発表標題 気相昇温脱離実験とDFT計算による銅原子からアルミニウム酸化物クラスターへの電荷移動の解明
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究紹介ホームページ「金属クラスター表面に吸着した分子の解離吸着への活性化 エネルギーの実測」  
<http://www.scientist-kudoh.com/Research/kakenhi19K05183/index.htm>  
 研究紹介ホームページ「金属クラスター上でのNOの解離過程における 新規反応経路の探索と実験結果との比較」  
[http://www.scientist-kudoh.com/Research/IQCE/IQCE\\_Grant.htm](http://www.scientist-kudoh.com/Research/IQCE/IQCE_Grant.htm)

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	真船 文隆  (Mafune Fumitaka)  (50262142)	東京大学・大学院総合文化研究科・教授     (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関