

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 1日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22350004

研究課題名（和文）ナノ物質設計を目指した振動分光による分子活性化多元素クラスターの探索

研究課題名（英文）Exploration of multi-element clusters activating chemical bonds of small molecules for designing nano-materials by using vibrational spectroscopy

研究代表者

真船文隆（MAFUNE FUMITAKA）

東京大学・大学院総合文化研究科 教授

研究者番号：50262142

研究成果の概要（和文）：金属クラスター、金属酸化物クラスターおよびそれらの複合体と  $N_2O$ 、 $CO$  などの小分子との反応性を、実験・理論の両面から明らかにした。中性のロジウムクラスターは、 $N_2O$  から酸素原子を受け取る酸素移行反応を示す。この反応は繰り返し進行し、その結果として複数の酸素原子が付加したロジウム酸化物クラスターが生成する。一方  $CO$  がごく微量に存在する条件では、 $CO$  がロジウム酸化物から酸素を奪う反応が進行するが、この反応の反応速度定数は、より多くの酸素分子がロジウムクラスターに付着しているときの方が値が大きい。つまり、ロジウムクラスターによる  $N_2O$  の還元・ $CO$  酸化反応の触媒活性は、酸化されていないロジウムクラスターよりも、多少酸化されている状態の方がより高いことが期待される。一方、ニッケルのような遷移金属の酸化物と  $CO$  との反応では、そのサイズ、組成によって  $CO$  とは異なる反応を示す。特に、 $CO$  が物理吸着する場合と化学吸着する場合、さらに酸化物を形成して、酸化物から酸素がはぎとられる場合がある。これまで、物理吸着と化学吸着を区別することは困難であったが、本研究では、反応後の後加熱によって実験的に区別することに成功した。

研究成果の概要（英文）：The reactivities of metal clusters, metal oxide clusters and their complexes with small molecules such as  $N_2O$  and  $CO$  were investigated by the experiments and theoretical studies. For neutral Rh clusters, they extract oxygen atom from  $N_2O$ . The oxygen transfer reactions occur repeatedly, and the Rh oxide clusters were produced having a number of oxygen atoms in them. In the presence of  $CO$ ,  $CO$  extracts an oxygen atom from Rh oxide clusters. The rate constants for oxygen extraction are higher for the more oxidized Rh clusters. Hence, it is expected that the catalytic activity of  $N_2O$  reduction and  $CO$  oxidation by Rh clusters must be higher in oxidized states than in the completely metallic state. For the transition metal oxides such as Ni, they exhibits different reactivities to  $CO$  depending on the cluster size and stoichiometry; physisorption, chemisorption and  $CO$  oxidation. Though it was difficult, so far, to discriminate physisorption and chemisorption by the conventional mass spectrometry, we succeeded in discriminating them by using post heating method.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	7,700,000	2,310,000	10,010,000
2011年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2012年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
総計	1,500,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：①クラスター②化学反応③触媒

## 1. 研究開始当初の背景

自動車の排気ガス浄化触媒には Pt や Rh といったなどの希少貴金属が使用されているが、その埋蔵量やコストの観点から、より安価な物質での代替が求められている。遷移金属およびその酸化物は、工業的な触媒として使用され、一酸化炭素(CO)の酸化反応などに高い活性を示すことが知られている<sup>[1]</sup>。しかし、これらの触媒の反応メカニズムは複雑で未だに明らかでない。気相クラスターを触媒反応のモデルとする手法は、その反応を原子・分子レベルで捉えることができることから、基礎的知見を得るために有用なアプローチである。また、排気ガス浄化触媒が使用される条件は高温下であることが多いため、加熱による影響を検討する必要がある。本研究では、生成した単一元素および複数の元素からなるクラスターを加熱することで安定な組成を明らかにし、反応後の加熱による影響および CO ガスとの反応性を調べることで、最終的に希少貴金属の代替となる元素系を探索する、そのための基礎的な構成原理を見つめることを主眼としている。

## 2. 研究の目的

10<sup>23</sup> 個程度の原子からなるバルク（塊）の物質を微小化して、その粒子径を数ナノメートルあるいはそれ以下にすると、この物質の性質は、バルクとも原子とも異なるようになる。たとえば、微小粒子のイオン化ポテンシャルは、バルクのイオン化ポテンシャルである仕事関数と原子のイオン化ポテンシャルとの中間にないこともある。また、春田らの先駆的な研究例によれば、バルクの金は化学的に不活性だが、金を微小化して数ナノメートル程度の粒子にすれば、小分子を活性化するほどの化学的活性が発現することも知られている。このように微小な粒子は原子やバルクにはない特異的な性質を持つ。さらに、単一の元素からなる物質の大きさを変えるだけでなく、複数の元素を組み合わせることによって、単一の元素では発現しない性質を発現できる可能性が高まる。また、その方が物質の探索空間が広がる。実際に、高温超電導物質や光触媒などの高機能物質に加えて、われわれの身の回りで実際に使われているものは、ほとんどすべてのものが多元素からなる物質である。本研究の目的は、①小分子の結合の活性化を誘起する多元素ナノ物質を設計し、②それをマクロスケールで合成、性能評価する。さらに③量子論的なアプローチからその新規物質の評価を行い、これまでにない

全く新しい物質を創り出すことである。本研究は、多元素気相クラスターの構造や反応を明らかにするための研究ではない。気相クラスターはあくまでツールで、その知見をより大きな微小粒子に適用することが主眼である。

①小分子の結合の活性化を誘起する多元素微小物質の設計

複数の元素を組み合わせる場合、二元素からなる物質の組み合わせは約 5000 種類、三元素からなる物質の組み合わせは約 16 万種類ある。さらに、混合比まで考えるとその組み合わせは莫大なものとなる。莫大な組み合わせによる困難さをいかに回避するかが、本研究の独創的な点である。

1970 年代後半から進められた気相クラスターの研究では、クラスターの幾何的構造、電子状態、化学反応性、物性（磁気、光学）を実験・理論の両面から詳細に研究し、これらの性質が構成原子の数（サイズ）に対してどのように変化するかが研究の主眼となった。現在では、単一の元素からなる小さなクラスターについては、ほとんどすべての元素に対しては研究し尽くされたといっても過言ではない。ただし、これらの研究を通じて、微量な気相クラスターを巧妙に扱い、分析するための高感度な実験手法が数多く確立された。例えば、気相では、複数の元素が任意の割合で組み合わせられたクラスターを一度に合成することが可能であり、さらに、高感度な質量分析法と組み合わせることで、それぞれの化学反応性を同時に解析することができる。つまり、高速で複数の種類の物質を合成しながら、個別に反応性を解析することができる。

しかし、気相で合成したものを取り出し、実際の触媒として用いるのは、生成するクラスターの数が少ないのできわめて困難である。我々は、気相の研究からは、小分子の結合の活性化を誘起する多元素ナノ物質の組成（元素の組み合わせと混合比）の情報のみを得ればよいと考えている。

②マクロスケールで合成、評価

液相でも、複数の元素が任意の割合で組み合わせられた粒子を一度に合成することは可能であるが、合成されたものを高感度かつ選択的に検出する方法論がまだ確立していない。したがって、液相では一種類のものを選んで合成の方がよい。また液相では、ある程度の量を合成することが可能であり、これらを用いて反応性を評価することができる。

では、気相の研究で得られた知見（多元素ナノ物質の組成）をもとに、どうやって液相のナノ物質を合成するのか？我々は、気相クラスターと液相ナノ粒子の接続を早期に意識し、すでに気相でクラスターを合成する方法を液相に持ち込んでいる。つまり、気相では、金属クラスターを合成するために、スモーリー（1996年ノーベル化学賞受賞）らが開発したレーザー蒸発法がよく用いられるが、全く同じ方法論を用いて液相にナノ粒子を合成することに成功した。この方法では、ほとんど金属元素の種類によらずに、ナノ粒子を合成することができる。当該論文（真船ら *J. Phys. Chem.* 9111, 104 (2000)）は、現在までに200回以上引用されているが、特筆すべきことは、引用した研究者の所属がいわゆる先進国にとどまらず、東欧や中東、南米など全世界的な広がりを持っているということである。さらに、ナノ粒子をパルスレーザーで直接多光子励起する手法と組み合わせることで、複数の元素からなる多元素ナノ物質を簡単に合成する方法を確立している。

### ③量子論的なアプローチから、新規物質の評価

近年、コンピューターの能力および計算法の進歩により、重い遷移金属の集合体でも理論計算が可能になってきている。この状況を踏まえて、本研究では二つのチャレンジングな課題を設定する。第一に、複数の元素からなる金属ナノ物質の幾何的構造、電子状態、化学反応性などの計算である。複数の元素からなる金属ナノ物質では、構造異性体が数多く存在する可能性があり、計算は容易ではない。第二に、理論が実験に先行して、小分子の結合を活性化させる多元素物質の組成を予測することである。

### 3. 研究の方法

本研究は、東京大学大学院総合文化研究科のグループ（代表者：真船、分担者：宮島）と分子科学研究所のグループ（分担者：安池）が全面的に協力して進める。東京大学のグループは、気相の多元素クラスターをツールとして用いて、どの元素とどの元素を組み合わせることにより、新しい性質が発現するか（元素相乗効果）を明らかにする（宮島）。また、液相レーザー蒸発法を用いて、上記方法によって見出された新規な物質群を合成し、その反応活性を調べる（真船）。一方、分子科学研究所のグループは、理論計算によって新しい物質群の幾何構造、電子状態を明らかにすると同時に、新しい機能を発現するような元素の組み合わせを予測する。研究の進行に応じて、企業の研究員との共同研究も視野に入れる。

我々がこれまでに立ち上げた多元素クラスター合成解析装置を用いる。レーザー蒸発法を用いて、複数の種類の金属棒をNd:YAGパルスレーザーによって蒸発させ、気相凝集によって、複数の元素を含む多元素クラスターを合成する。このレーザー蒸発部の構成は、当該分野で先駆的な研究をした茅、中嶋らのものと同様である。生成したクラスターを反応ガスで満たされた反応セルの中に通す。反応セルは、外部から温度コントロールしており、低温及び高温での反応を観測できるようになっている。ガスセルを通過したクラスターにF<sub>2</sub>レーザー光を照射して、光イオン化する。イオン化されたクラスターは、in-situで質量分析装置により分析することで、クラスターの組成とサイズに関する情報を得る。

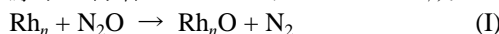
### 4. 研究成果

研究期間中の主な研究成果は、ロジウム酸化還元過程、白金のサイズ特異的酸化反応、遷移金属酸化物の組成特異的酸化反応、金属酸化物クラスター上の貴金属クラスターの反応などである。そのうち、ロジウム中性クラスターとニッケル酸化物クラスターの酸化還元反応に関して述べる。

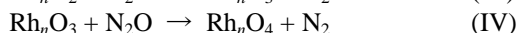
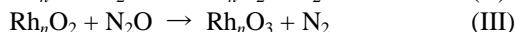
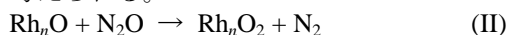
#### (1) ロジウムクラスターの酸化、還元過程

##### ①中性Rh<sub>n</sub>とN<sub>2</sub>Oガスの反応

中性RhクラスターとN<sub>2</sub>O一分子との反応では、N<sub>2</sub>Oがクラスター表面で還元され、酸素原子が付着したRhクラスターが生成した。



さらにN<sub>2</sub>Oの濃度を濃くすると、酸素原子が最大で6個まで付着した。N<sub>2</sub>O濃度依存性の結果から、RhクラスターとN<sub>2</sub>Oでは、次のように逐次的な酸素原子付着反応が進むと考えられる。



反応性を評価するために、擬一次反応を仮定し、各反応における反応速度定数k<sub>1</sub>~k<sub>4</sub>を見積もった。k<sub>1</sub>では、Rh<sub>19</sub>、Rh<sub>22</sub>、Rh<sub>28</sub>がほかのサイズに比べて反応性が低い傾向がある。全体的に13量体以下ではk<sub>1</sub>>k<sub>2,4</sub>であり、14量体以上ではk<sub>1</sub><k<sub>2,4</sub>である。これは、クラスターサイズの増加に伴い、吸着サイトの数が増すためと考えられる。特に、k<sub>2</sub>はk<sub>3</sub>、k<sub>4</sub>と比べても特異的に大きいことから、酸素原子1個の付着は続く逐次的反応を促進することが分かった。

##### ②中性Rh<sub>n</sub>O<sub>1.5</sub>とCOガスの反応

N<sub>2</sub>Oとの反応によって生じたRh<sub>n</sub>O<sub>1.5</sub>を少量のCOガス(0.63~12.5 ppm)を含む反応ガス中を通すと、酸素原子の付着数が全体で3個程度減少し、親クラスターが増加した。また、COの付着が観察されないことから、クラス

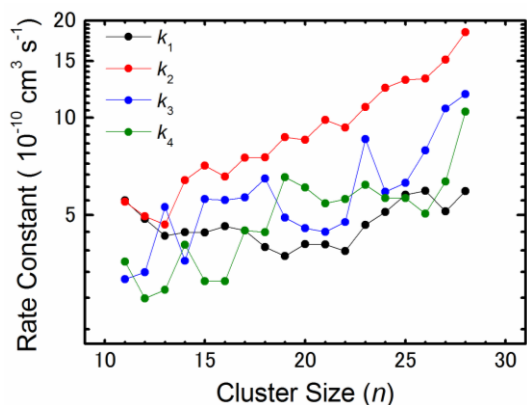
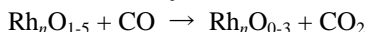


図 1. 擬一次反応による、各反応における反応速度定数  $k_1 \sim k_4$

ター表面で次の還元反応が進んだと考えることができる。



CO を反応ガスに混ぜることで、Rh クラスターの還元反応が起るが、Rh 表面の酸素原子は完全に脱離しないことがわかった。Rh<sub>n</sub>O<sub>4.5</sub> について速度定数を見積もると、N<sub>2</sub>O の反応速度と比べて 3 桁程度大きいことがわかった。

#### ③ ロジウムクラスターの高温酸素脱離

N<sub>2</sub>O との反応によって生成した Rh<sub>n</sub>O<sub>1.5</sub> を高いガスセル中に導入し、生成物強度の変化を調べた。その結果、100°C の温度増加により酸素原子の付着数が減少することがわかった。中性 Rh クラスターは、温度上昇に伴い解離するが、100°C では無視できるほど小さい。このため、反応後の温度を常温から 100°C に上昇させることで、クラスター表面に一度吸着していた酸素分子が脱離していると考えられる。

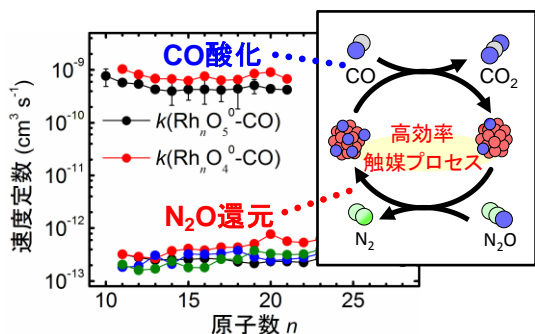


図 2 中性 Rh クラスターの N<sub>2</sub>O および CO との反応から推測される反応スキーム

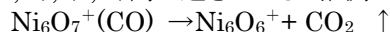
#### ④ まとめ

中性ロジウムクラスターと N<sub>2</sub>O および CO との反応の反応速度の解析から、図 2 のような反応スキームが見えてくる。つまり、複数の酸素原子が付加したロジウムクラスターによる CO の酸化反応の反応速度は、ほぼ衝突と同時に進行する。ただし、酸素原子が脱離

し、わずかな酸素原子しかない場合は、その反応速度は急激に減少する。つまり、ロジウムクラスターによる N<sub>2</sub>O の還元・CO 酸化反応の触媒活性は、酸化されていないロジウムクラスターよりも、多少酸化されている状態の方がより高いことが期待される。

#### (2) ニッケル酸化物の CO 酸化反応

Ni はバルクで II 価をとるため、十分な酸素濃度下では Ni、O 原子が 1:1 の組成で混じった組成のクラスターが主に生成する。Ni<sub>n</sub>O<sub>x</sub> クラスターと CO ガスを常温で反応させると、CO が 1 分子付着したクラスターが得られた。一方、これらの生成物を加熱すると、全ての CO が解離して抜けることがわかった。このことから CO はクラスターに物理吸着していると考えられる。さらに、高濃度の CO ガスを混合したのち、これらのクラスターを延長管 523 K まで加熱すると、組成による強度変化の違いを確認できた。特に  $n = 6, 8$  では、 $x = 1$  組成の強度が反応後減少するのに対し、 $x = 0$  組成が増加することがわかった。 $(n, l) = (6, 7)$  の減少に対し、 $(6, 6)$  の増加が確認できる。これは、 $(6, 7)$  が CO により O 原子を 1 つ引き抜かれ、 $(6, 6)$  となることによって結果的に  $(6, 6)$  の強度が増加するためだと考えられる。さらに、 $(6, 5)$  の強度の増加は確認できなかったため、このスペクトルから次の式に示すような CO 酸化反応が  $(6, 6)$ 、 $(6, 7)$  間で起っていると推測できる。



この際の Ni<sub>n</sub>O<sub>l</sub> クラスターの反応前後の強度比から反応速度定数として、常温における CO 付着反応 ( $k_{ad}$ )、加熱管を通して観察できた CO 酸化反応 ( $k_{oxi}$ ) を求めることができる。 $(6, 7)$ 、 $(8, 9)$

表 1 (6, 7)、(8, 9) の吸着反応および酸化反応における反応速度定数 ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )

	$k_{ad}$	$k_{oxi}$
(6, 7)	$2.2 \times 10^{-12}$	$2.2 \times 10^{-13}$
(8, 9)	$1.8 \times 10^{-12}$	$1.2 \times 10^{-13}$

クラスターについて得られた値を表 1 に示す。

$k_{ad}$  の値が  $k_{oxi}$  の約 10 倍であることから、吸着反応と酸化反応の 2 つの反応が並行して起こり、速度定数の大きい吸着反応の方が主に観測されることが分かった。このため今回、一度 CO が吸着したクラスターを加熱することによって、物理吸着した CO 分子が脱離し、常温では観測することのできなかった酸化反応の傾向 (O 原子の脱離) が質量スペクトル上に現れたと考えられる。

本研究では、気相中のクラスターの反応性から、ナノ物質の触媒機能を明らかにしようとしている。実験方法として、質量分析法をベースとして用いているが、本来質料分析法のみだと、弱く結合している分子と強く結合

している分子を区別できない。そこで本項で述べた後加熱法(post-heating 法)を用いて、弱く結合した分子を解離させることで、強く結合した分子のみを分けて検出することが可能である。本手法は、金属クラスターと分子の反応という基本的な現象を明らかにするために極めて重要な方法であると考えている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① Takeda, Yoshihiro; Kondow, Tamotsu; Mafune, Fumitaka, Selective decomposition of nucleic acids by laser irradiation on probe-tethered goldnanoparticlesinsolution, *PhysicaChemistry ChemicalPhysics* (2011)査読有 13(2), 586-592.
- ② Tsuji, Takeshi; Mizuki, Takeshi; Yasutomo, Masato; Tsuji, Masaharu; Kawasaki, Hideya; Yonezawa, Tetsu; Mafune, Fumitaka, Efficient fabrication of substrates for surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry using laser ablation in liquids, *Applied SurfaceScience*(2011) 257(6), 2046-2050
- ③ Yoshihiro Takeda, Tamotsu Kondow, and Fumitaka Mafuné, *Chem. Phys.* 2011. Lett. 504, 175-179
- ④ Ken Miyajima Hidenori Himeno, Akira Yamada, Hirotaka Yamamoto, Fumitaka Mafuné, Nano-alloyformation of Ta-containing tri-metallic small clusters *J. Phys. Chem. A.* 115, 1516-1520, 2011.
- ⑤ Makoto Shoji, Keisuke , Kaniwa, Yojiro Hiranuma, Olivia Maselli, Fumitaka Mafuné\*, Solvation Structure of I<sup>-</sup> and Na<sup>+</sup> on the surface of NaI aqueous solution studied by photodetachment spectroscopy in combination with mass spectrometry, *J. Phys. Chem. A.* 2011. 115, 2148-2154,
- ⑥ Yojiro Hiranuma, Keisuke Kaniwa, Makoto Shoji, Fumitaka , Mafuné\* Solvation Structures of Iodide on and below a Surface of Aqueous Solution Studied by Photodetachment Spectroscopy *J. Phys. Chem. A.* 115, 8493-8497, 2011.
- ⑦ Hidenori Himeno, Ken, Miyajima, Tomokazu Yasuike, Fumitaka Mafune,, Gas Phase Synthesis of Au Clusters Deposited on Titanium Oxide Clusters and their Reactivity with CO molecules, *J. Phys. Chem. A.* 2011. 115, 11479-11485
- ⑧ Akira Yamada, Ken Miyajima, Fumitaka

Mafune, Catalytic Reactions on Neutral Rh Oxide Clusters More Efficient than on Neutral Rh Clusters , *Phys. Chem. Chem. Phys* 2012, 14 (12), 4188 - 4195

[学会発表] (計 45 件)

- ① Laser synthesis and manipulation of nanomaterials, F. Mafuné, ANGEL2010, Switherland, 2010.
  - ② Solvation structure of iodide ions on a surface of aqueous solution of NaI studied by photoemission spectroscopy, F. Mafuné, Pacificchem 2010, Honolulu Hawaii, December, 2010.
  - ③ Formation of nanomaterials by laser ablation in liquid, F. Mafuné, COLA2011, Cancun, Mexico, November, 2011.
  - ④ F. Mafuné, "Formation of nanoparticles and nano-composites by laser ablation in solution" *ANGEL2012*, Taormina, Italy, May 2012.
  - ⑤ F. Mafuné, "Chemical Reactivity of Metal Clusters with N<sub>2</sub>O and CO Studied as Model Catalyst" *RGD28*, Zaragoza, Spain, July 2012.
  - ⑥ F. Mafuné, "Formation of Nanomaterials by Laser Ablation in Liquid" *OMTAT2013*, Cochi, India, January 2013.
  - ⑦ Gas Phase Synthesis of Au Clusters Deposited on Defect-Controlled Titania and their Chemical Reactivity Hidenori Himeno, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné, *ISSPIC15*, Oaxaca, 2010.9.19
  - ⑧ Magic Stoichiometry of Ta-containing Tri-metallic Small Clusters, K. Miyajima, H. Himeno, A. Yamada, H. Yamamoto, F. Mafuné, *ISSPIC15*, Oaxaca, 2010.9.19
  - ⑨ Hydrogen affinity of niobium-carbon cluster ions in relation to formation mechanism of met-car cluster ions, Ken Miyajima, Fumitaka Mafune, *ISSPIC16*, Leuven - Belgium, July 8-13 2012
  - ⑩ Gas phase synthesis of Au deposited on cerium oxide clusters and their reactivity, Saki Kudo, Daisuke Shigeta, Ken Miyajima, Fumitaka Mafune, *ISSPIC16*, Leuven - Belgium, July 8-13 2012
  - ⑪ Oxidation of CO by nickel oxide clusters at high temperature, Kazuko Sakuma, Keisuke Morita, Ken Miyajima, Fumitaka Mafune, *ISSPIC16*, Leuven - Belgium, July 8-13 2012
- 他 国内学会 34 件

[図書] (計 2 件)

- ① 「高校生のための東大授業ライブー純情

編」東京大学教養学部編、東京大学出版会、  
2010年4月 116-129.

② Physical preparation of nanoalloys, F. Mafuné, K. Miyajima, M. Sobhan in Nanoalloys-From Fundamentals to Emergent Applications, Ed F. Calvo, Elsevier, 2013.

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計1件）

名称：三次元DNAネットワーク  
発明者：武田 佳宏、真船 文隆、近藤 保  
権利者：トヨタ自動車株式会社 <TOYOTA  
JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA>、株式  
会社コンボン研究所  
種類：特許  
番号：5200069  
取得年月日：平 25.2.15  
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://maildbs.c.u-tokyo.ac.jp/~mafune/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

真船文隆 (MAFUNE FUMITAKA)  
東京大学大学院 総合文化研究科  
教授  
研究者番号：50262142

### (2)研究分担者

宮島 謙 (MIYAZIMA KEN)  
東京大学大学院 総合文化研究科  
助教  
研究者番号：20365456  
安池智一 (YASUIKE TOMOKAZU)  
分子科学研究所・理論計算分子科学研究  
領域・助教  
研究者番号：20365456