

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550010

研究課題名(和文) 金属・酸化物複合クラスターの気相生成および小分子との反応の組成依存性

研究課題名(英文) Gas phase synthesis of metal-oxide clusters and their composition dependence of reactivity toward small molecules

研究代表者

宮島 謙 (Miyajima, Ken)

東京大学・総合文化研究科・助教

研究者番号：20365456

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：排ガス後処理触媒として有望な元素の組み合わせおよび組成を、気相の多元素クラスターの反応性を網羅的に調べることにより迅速に探索できるようにすることを目指した。銅およびセリウム酸化物クラスターの加熱による酸素脱離および一酸化窒素など小分子との反応について調べたところ、クラスターの酸素原子数の化学量論比からの変位が、加熱による酸素脱離の温度域および活性化エネルギー、そして小分子との反応性の有無と関連していることが分かった。本研究では、この気相昇温脱離法が多元素クラスターの生成・反応・脱離などの過程について、他の実験・理論と比較可能な知見を提供できることを示すことに成功した。

研究成果の概要(英文)：The reactivity of gas-phase multi-element clusters was investigated aiming for exhaustive search of promising combinations of elements and compositions for exhaust gas catalysts. In line with this objective the behavior in post heating and the reactivity to small gaseous molecules (nitric oxide) of copper and cerium oxide clusters was measured. It was found that reaction temperature range of oxygen desorption and estimated activation energy of desorption correlate significantly with the deviation from the stoichiometric composition. In addition, the reactivity toward small gaseous molecules also correlates with the deviation from the stoichiometric composition. This study showed that this gas-phase temperature programmed desorption of multi-element clusters provides new information on activation energy barrier comparable to other experimental and theoretical studies.

研究分野：気相クラスター化学

キーワード：クラスター 昇温脱離 反応 脱離 質量分析 レーザー蒸発

1. 研究開始当初の背景

実用触媒の反応機構では活性点だけでなく担体物質の存在が重要な役割を演じていることが知られている。原子・分子の個数を規定して化学反応を考える気相のクラスター科学の考え方と手法が、この反応機構の解明および触媒として有望な物質系の探索に役立つであろうとの着想を持った。しかし、現状の気相クラスターの研究では、遷移金属の単一成分あるいは酸化物クラスターそのものが研究対象とされており、実用的な触媒との関連性は薄いのが現状である。そこで触媒として実際に使われている貴金属および酸化物の気相クラスターを生成し、化学反応性と組成の関係の解明に取り組んだ。

2. 研究の目的

本研究の目的は金属クラスターと酸化物クラスターの複合体を気相生成し反応性を調べることで、組成依存性の結果から白金代替触媒などの実用触媒を設計する際の指針となる知見を提供することである。気相クラスターを触媒のモデルとする利点は、通常困難である構成原子数別の測定が可能である点、複数の元素と組成を有するものに対して一度に反応性の組成依存性を迅速に調べることができる点である。貴金属のクラスターの結果から、それと似た性質をもった多元素金属クラスターを探索し、担体の選択とその酸化状態による反応性の違いを網羅的に調べ、最適な組み合わせを求める。

3. 研究の方法

(1) 気相昇温脱離法

気相中でレーザー蒸発法によって生成した金属酸化物クラスターを真空中に放出する前に加熱した銅管を通過させる(後加熱; post-heating)ことで、クラスターの組成変化が起こる。クラスター生成部においては、一度レーザー蒸発により蒸気となった金属と冷却のために吹き込むヘリウムに混ぜた酸素との反応で、金属酸化物クラスターが成長する。その際、生成する組成には一般に分布があり、酸素原子数は化学量論的な数(例えば、酸化銅であれば CuO の 1:1 か Cu₂O の 2:1)に限らない。異なる組成についてその加熱による変化を観察する手法を開発し、実際に銅・セリウムなどで測定を行った。気相生成したクラスターの加熱処理は、本研究開始当初約 600 K が上限であったが、断熱部材の設計改善により高温の 1000 K までの測定を可能とし研究対象となるクラスターの種類を拡大することができた。

また、加熱温度を連続的に昇温・降温することで、温度に対する微量の測定が可能である。表面科学でよく用いられる昇温脱離と類似し、どの温度域でクラスターから分子の脱離が盛んになるか議論することができる。この手法によって、本研究の目標である白金代替を目指した多元素クラスターを探索す

る際に、多種の候補の中から小分子が付着する段階、あるいはさらに進んで反応する段階のそれぞれにおいて、どの程度の吸着エネルギーがあり、またどの程度の活性化障壁を越えなくてはならないかについて、情報を得ることができる。

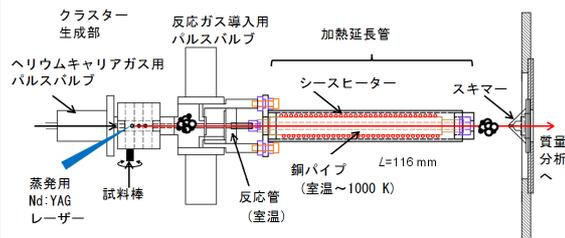


図 1 クラスター生成部および加熱延長管の概略図

(2) 触媒-担体クラスター複合体の反応性実験
レーザー蒸発のターゲットを 2 つ用意し、一方に触媒となる金属(ロジウム・白金など)、もう一方に担体として用いられる物質(酸化セリウムなど)をセットして複合クラスターを生成させる。レーザー蒸発の強度・タイミングによって混合の度合いを制御しながら N₂O や CO などの小分子との反応性を測定する。複合クラスターの質量スペクトルは、単純な一成分クラスターのものとは異なり、質量の一致、さらに同位体分布の重なりあいから従来の手法のままでは解析が困難である。そこで、同位体分布や近い質量が多く混在する複雑な質量スペクトルを数値的にデコンポリューションする分析手法を自作 C++ プログラムおよび Excel VBA により実装した。これにより今まで解釈が困難であった N と O や H₂O などの付着物が共存する場合、さらに水素が複数個逐次的に付着した場合における組成分離を可能とした。

4. 研究成果

(1) 金属酸化物クラスターの熱的に安定な組成の解明

銅酸化物クラスター、マンガン酸化物クラスター、鉄酸化物クラスター、パラジウム酸化物クラスター、セリア酸化物クラスター、ジルコニウム酸化物クラスター、パラジウム水素化物クラスター、タンタル酸化物クラスターについて、加熱による分子の脱離を観測した。各組成の生成量の温度依存性の解析から脱離の活性化エネルギーを算出したところ、500K 以下の比較的低温で外れる酸素は 1 eV 以下、1000 K までで外れる酸素は 2 eV 程度であることが分かった。この手法は、クラスター内で弱く結合した部分構造について情報を与えることから、クラスターの化学反応性を議論するために有用である。

銅酸化物クラスターの加熱による酸素脱離および一酸化窒素との反応

気相中で銅酸化物クラスターを酸素の存在下でレーザー蒸発法によって生成した。クラスター生成ののち 1000 K まで加熱し、各温度で Cu_nO_m^+ ($n = 4 \sim 19$) の強度がどのように変化してゆくか質量分析によって調べた。

酸素過剰な $\text{Cu}_n\text{O}_{m+\delta}^+$ ($m = n/2 + 1$; $\delta = 1 \sim 4$) は 500 K 以下で酸素分子を放出して化学量論比近傍の $\text{Cu}_n\text{O}_{m+\delta}^+$ ($\delta = 0 \sim 1$) を生成した。ここ δ は、酸素原子の過不足を示すパラメータで、正の値では余剰酸素、負では不足した酸素が何個分であるかを意味する(図 2 の縦軸)。さらに 800 K 以上では酸素分子がさらに脱離して $\text{Cu}_n\text{O}_{m+\delta}^+$ ($m = n/2$, $\delta = -1 \sim 0$) を生成したことから、高温条件では銅原子が +1 価をとることが示唆された。

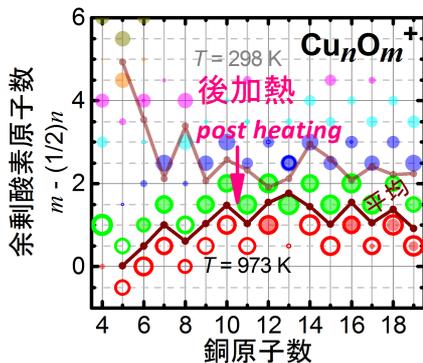


図 2 銅酸化物クラスターの組成別強度の加熱による変化 (の大きさがイオン強度、色は酸素脱離の段階に対応、茶色の折れ線は余剰酸素原子数の重みづけ平均)

熱的安定性に関連して Cu_nO_m^+ クラスターの一酸化窒素との反応について測定を行ったところ、擬一次反応速度がおよそ $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ で付着して $\text{Cu}_n\text{O}_m\text{NO}^+$ クラスターが生成することが分かった。このクラスターを 523 K に加熱したところ、酸素過剰クラスター (Cu_6O_5^+ , Cu_8O_6^+ , Cu_9O_7^+ , $\text{Cu}_{11}\text{O}_8^+$) において $\text{Cu}_n\text{O}_m\text{NO}^+ \rightarrow \text{Cu}_n\text{O}_{m-1}^+ + \text{NO}_2$ の反応が進行することが分かった。

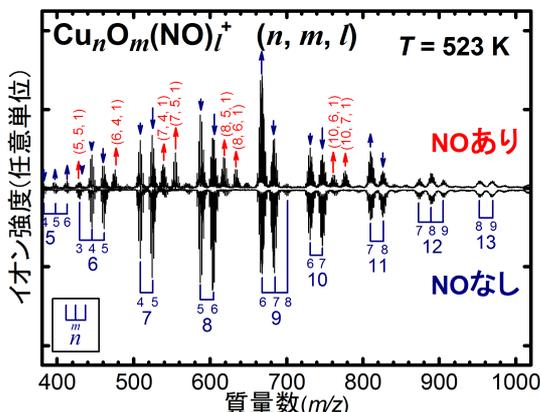


図 3 銅酸化物クラスターの質量スペクトルの NO との反応による変化 (523 K に後加熱し NO 付着クラスターを解離させたもの。矢印は各クラスター組成の増減を示す)

(2) セリウム酸化物・ジルコニウム酸化物クラスターの小分子との反応の組成依存性

触媒の担体としてよく用いられるセリア $\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ およびジルコニア $\text{Zr}_n\text{O}_{2n+x}^+$ の気相クラスターをそれぞれ CeO_2 および ZrO_2 のレーザー蒸発によって生成し、CO および NO_x ガスとの反応性を質量分析法によって調べた。どちらの場合も化学量論比より酸素が極端に少ないクラスターが CO ガスからも酸素を取り込むことがわかった。

セリウム酸化物クラスターイオンの安定組成および一酸化炭素との反応

セリウム酸化物クラスター $\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ ($n = 2 \sim 9$, $x = -1 \sim +2$) をヘリウムで希釈した酸素の存在下レーザー蒸発法を用いることによって生成した。クラスターの安定な組成を質量分析法と加熱機構の組み合わせによって調べた。573 K に加熱すると、酸素過剰なクラスター $\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ ($x = +1, +2$) が酸素分子を脱離し、代わりに $\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ ($x = -1, 0$) が生成することが分かった。それら $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$ と $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-1}^+$ は加熱に対して堅牢で、これらに酸素原子が付着したものが酸素過剰なクラスターとなっていると考えられる。 $\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ と一酸化炭素分子との反応を調べたところ、 $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$ が酸化されて $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-1}^+$ と CO_2 が生成することが分かった。反応速度定数は $10^{-12} \sim 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ の範囲であり、これは衝突回数に較べて数桁小さい。CO 酸化反応は特に $n = 5$ について顕著で、CO 付着反応と並行して起こった。

酸素欠乏セリウム酸化物クラスターの小分子との反応性

気相中で酸素欠乏セリウム酸化物クラスター $\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ ($n = 2 \sim 10$, $x = 1 \sim 2n$) をヘリウムで希釈した酸素の存在下で酸化セリウム棒をレーザー蒸発することによって生成した。質量分析によって反応性を調べたところ、酸素欠乏クラスターが CO, CO_2 , NO, N_2O , O_2 から酸素原子を引き抜くことができることが分かった。

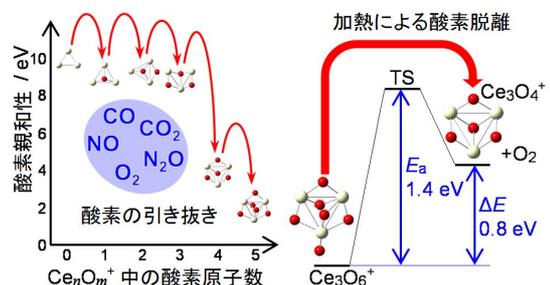


図 4 セリウム酸化物クラスターの小分子との反応の酸素原子数依存性および Ce_3O_6^+ の場合の酸素脱離のエネルギーダイアグラム

酸素の移動は酸素含有分子の結合解離エネルギーと、酸素欠乏クラスターの酸素親和

性のエネルギーバランスによって説明することができ、また $n = 3$ の場合について量子化学計算によっても裏付けられた。さらに、逆反応すなわち化学量論的組成のクラスターからの酸素欠乏クラスターを生成についても調べた。1000 K までの加熱によってクラスターサイズ n に依存して、 $Ce_nO_{2n}^+ \rightarrow Ce_nO_{2n-2}^+ + O_2$ の反応が起こり、化学量論的組成のクラスターからの酸素欠乏クラスターが生成した。

ジルコニアクラスターの CO・NO ガスとの反応

酸素欠乏ジルコニア $Zr_nO_m^+$ と O_2 との反応では $n:m = 1:2$ 付近まで酸化されることがわかった。一方、酸素欠乏 $Zr_nO_m^+$ は、CO との反応で $Zr_nO_{2n-2, 2n-1}^+$ が残り、 O_2 との反応で $Zr_nO_{2n, 2n+1}^+$ が残った。さらに CO と NO_x ガスの混合比を 10:1 から 1:10 に変化させることによって還元雰囲気から酸化雰囲気にするに伴い、酸素原子数の多いクラスター ($Zr_7O_{16}^+$) が増加し、少ないクラスター ($Zr_7O_{12}^+$) が減少することを示すことができた。これは NO による CO 酸化反応が化学量論比付近の $Zr_nO_m^+$ の表面において進むことを示している。

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7件)

Toshiaki Nagata, Ken Miyajima, Robert Allan Hardy, Gregory F. Metha, and Fumitaka Mafuné, Reactivity of oxygen deficient cerium oxide clusters with small gaseous molecules, *J. Phys. Chem. A*, 2015. 査読あり
DOI: 10.1021/acs.jpca.5b02816

Kohei Koyama, Satoshi Kudoh, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné, Dissociation energy for O_2 release from gas-phase iron oxide clusters measured by Temperature-programmed desorption experiments, *Chem. Phys. Lett.* 625, 104–109, 2015. 査読あり
doi:10.1016/j.cplett.2015.02.038

Toshiaki Nagata, Ken Miyajima, and Fumitaka Mafuné, Stable stoichiometry of gas-phase cerium oxide cluster ions and their reactions with CO, *J. Phys. Chem. A*, 119, 1813–1819, 2015. 査読あり
DOI: 10.1021/jp509592a

Fumitaka Mafuné, Ken Miyajima, and Keisuke Morita, Release of oxygen from copper oxide cluster ions by heat and by reaction with NO, *J. Phys. Chem. C*, ASAP 査読あり
DOI: 10.1021/jp511840d

Morita, K.; Sakuma, K.; Miyajima, K.; Mafuné,

F. Thermally and Chemically Stable mixed valence copper oxide cluster ions revealed by post heating. *J. Phys. Chem. A* 2013, 117, 10145–10150. 査読あり
DOI: 10.1021/jp402059y

Yamamoto, H.; Miyajima, K.; Yasuike, T.; Mafuné, F. Reactions of neutral platinum clusters with N_2O and CO. *J. Phys. Chem. A* 2013, 117, 12175–12183. 査読あり
DOI: 10.1021/jp405707p

Sakuma, K.; Miyajima, K.; Mafuné, F. Oxidation of CO by Nickel oxide clusters revealed by post heating. *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117, 3260–3265. 査読あり
DOI: 10.1021/jp400850u

[学会発表](計33件)

(1)依家 優紀, 宮島 謙, 真船 文隆、熱エネルギー領域における Rh 正イオンクラスターと NO 分子との反応の解明、日本化学会第 95 春季年会 2015、2015 年 3 月 27 日、日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市)

(2)竹之内 政人, 宮島 謙, 真船 文隆、水素を吸蔵したパラジウムクラスターからの水素脱離反応、日本化学会第 95 春季年会 2015、2015 年 3 月 27 日、日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市)

(3)宮島 謙, 真船 文隆、パラジウム酸化物クラスターの酸素脱離温度の組成依存性、日本化学会第 95 春季年会 2015、2015 年 3 月 27 日、日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市)

(4)永田 利明, 宮島 謙, 真船 文隆、気相昇温脱離法によるセリアクラスターの NO との反応性の研究、日本化学会第 95 春季年会 2015、2015 年 3 月 27 日、日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市)

(5)Kwiatkowski, Michal Piotr, ; Miyajima, Ken; Mafuné, Fumitaka, Thermal reactivity of nitric oxide on cobalt cluster cations, 日本化学会第 95 春季年会 2015、2015 年 3 月 27 日、日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市)

(6)Fumitaka Mafuné, Ken Miyajima, and Toshiaki Nagata, Stable Stoichiometry and Chemical reactivity of cluster ions revealed by high temperature TPD experiments, International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-XVII), 2014 年 9 月 12 日、九州大学医学部 百年講堂(福岡県福岡市東区)

(7)Masato Takenouchi, Ken Miyajima, and Fumitaka Mafuné, Chemical reactivity of rhodium and copper-doped rhodium neutral clusters, International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-XVII), 2014 年 9 月 9 日、九州大学医学部 百年講堂(福岡県福岡市東区)

(8)Kohei Koyama, Ken Miyajima, and Fumitaka

Mafuné, Thermal stability and reactivity of manganese oxide clusters, International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-XVII), 2014年9月9日,九州大学医学部 百年講堂(福岡県福岡市東区)

(9)Ken Miyajima, and Fumitaka Mafuné, Release of oxygen from copper oxide cluster ions by heat, International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-XVII), 2014年9月9日,九州大学医学部 百年講堂(福岡県福岡市東区)

(10)Toshiaki Nagata, Ken Miyajima, and Fumitaka Mafuné, Thermal stability and reactivity with CO molecules of cerium oxide and gold-appended cerium oxide clusters, International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-XVII), 2014年9月11日,九州大学医学部 百年講堂(福岡県福岡市東区)

(11)永田 利明, 宮島 謙, 真船 文隆, 金セリアクラスターの熱的安定性とCOとの反応性, 日本化学会第94春季年会2014, 2014年3月28日, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県名古屋市千種区)

(12)小山 航平, 宮島 謙, 真船 文隆, 貴金属元素をドーピングしたロジウムクラスターの生成とその反応性, 日本化学会第94春季年会2014, 2014年3月28日, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県名古屋市千種区)

(13)重田 大輔, 宮島 謙, 真船 文隆, セリアが付着した貴金属クラスターの気相合成およびその反応性, 日本化学会第94春季年会2014, 2014年3月28日, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県名古屋市千種区)

(14)森田 圭介, 宮島 謙, 真船 文隆, 銅酸化物クラスターの熱的安定性とNOガスとの反応性, 日本化学会第94春季年会2014, 2014年3月28日, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県名古屋市千種区)

(15)永田 利明, 工藤 沙紀, 宮島 謙, 真船 文隆, 金が付着したセリアクラスターの安定性と反応性, 第7回分子科学討論会2013京都, 2013年9月27日, 京都テルサ(京都府京都市南区)

(16)重田 大輔, 宮島 謙, 真船 文隆, セリアが付着したロジウムクラスターの気相合成およびそのCO反応性, 第7回分子科学討論会2013京都, 2013年9月27日, 京都テルサ(京都府京都市南区)

(17)宮島 謙, 真船 文隆, ジルコニアクラスターとNO・CO混合ガスとの反応, 第7回分子科学討論会2013京都, 2013年9月27日, 京都テルサ(京都府京都市南区)

(18)小山 航平, 宮島 謙, 真船 文隆, マンガン酸化物クラスターの熱的安定性とその反応性, 第7回分子科学討論会2013京都, 2013年9月25日, 京都テルサ(京都府京都市南区)

(19)Kwiatkowski Michał Piotr, Miyajima Ken,

Mafuné Fumitaka, Generation and reactivity of NiCr clusters, 第7回分子科学討論会2013京都, 2013年9月24日, 京都テルサ(京都府京都市南区)

(20)K. Miyajima, F. Mafuné, Mass spectroscopic study of the oxidation and reduction of zirconium oxide clusters in the gas-phase, 3rd International Symposium on Modeling of Exhaust-Gas After-Treatment (MODEGAT III), 2013年9月8-10日, パートヘレナプ(ドイツ)

(21)重田 大輔, 宮島 謙, 真船 文隆, 気相セリアクラスターに担持されたロジウムクラスターの生成およびその反応性, 日本化学会第93春季年会2013, 2013年3月24日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県草津市)

(22)宮島 謙, 真船 文隆, 酸素欠乏セリアクラスターの生成およびO₂・COとの反応, 日本化学会第93春季年会2013, 2013年3月24日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県草津市)

(23)森田 圭介, 佐久間 和子, 宮島 謙, 真船 文隆, 銅酸化物クラスターの熱的安定性とCOガスとの反応性, 日本化学会第93春季年会2013, 2013年3月24日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県草津市)

(24)佐久間 和子, 森田 圭介, 宮島 謙, 真船 文隆, 3d遷移金属酸化物クラスターの熱的安定性とその反応性, 日本化学会第93春季年会2013, 2013年3月24日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県草津市)

(25)佐久間 和子, 宮島 謙, 真船 文隆, NiおよびCo酸化物クラスターのCOとの反応性と温度依存性, 第6回分子科学討論会2012, 2012年9月19日, 東京大学(東京都文京区)

(26)Mushtaq Sobhan, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné, Reactivity of cationic niobium carbide clusters with nitrous oxide (N₂O), 第6回分子科学討論会2012, 2012年9月19日, 東京大学(東京都文京区)

(27)山本 博隆, 宮島 謙, 真船 文隆, 中性白金クラスターとN₂Oとの反応, 第6回分子科学討論会2012, 2012年9月19日, 東京大学(東京都文京区)

(28)重田 大輔, 工藤 沙紀, 宮島 謙, 真船 文隆, ロジウムが付着したセリアクラスターの生成およびその反応性, 第6回分子科学討論会2012, 2012年9月18日, 東京大学(東京都文京区)

(29)森田 圭介, 佐久間 和子, 宮島 謙, 真船 文隆, 銅酸化物クラスターとCOの反応性およびその温度依存性, 第6回分子科学討論会2012, 2012年9月18日, 東京大学(東京都文京区)

(30)工藤 沙紀, 宮島 謙, 真船 文隆, 金セリア合金クラスター(Au_mCe_nO_{2m+x}⁺)のCO分子との反応性(東大院・総合), 第6回分子科

学討論会 2012、2012年9月18日、東京大学
(東京都文京区)

(31)Kazuko Sakuma, Keisuke Morita, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné, Oxidation of CO by nickel oxide clusters at high temperature, International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-XVI), 2012年7月8-13日、ルーベン(ベルギー)

(32)Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné, Hydrogen affinity of niobium-carbon cluster ions in relation to formation mechanism of met-car cluster ions, International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-XVI), 2012年7月8-13日、ルーベン(ベルギー)

(33)Saki Kudo, Daisuke Shigeta, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné, Gas phase synthesis of Au deposited on cerium oxide clusters and their reactivity, International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-XVI), 2012年7月8-13日、ルーベン(ベルギー)

〔図書〕(計1件)

Florent Calvo 編 (分担執筆, 第2章 Fumitaka Mafuné, Ken Miyajima, Mushtaq Ahmed Sobhan)、エルゼビア、Nanoalloys, 1st Edition、2013年3月、pp. 39-66、ISBN:9780123946164

〔その他〕

ホームページ等

<http://researchmap.jp/MiyajimaKen/>

https://www.researchgate.net/profile/Ken_Miyajima2

6. 研究組織

(1)研究代表者

宮島 謙 (MIYAJIMA, Ken)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：20365456