

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05743

研究課題名(和文) 遷移金属クラスターによる二酸化炭素の活性化を用いた触媒反応

研究課題名(英文) Catalytic reactions through activation of carbon dioxide by transition metal clusters

研究代表者

小安 喜一郎 (Koyasu, Kiichirou)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・准教授

研究者番号：20508593

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では金属クラスターによる小分子活性化に関連して以下の成果を得た。(1) 金原子負イオンによる二酸化炭素吸着状態の温度依存性から、吸着の異性体の相対安定性を調べた。また、(2) 酸素雰囲気下での金属クラスター表面の酸化反応初期過程で観測される構造変化を調べ、表面酸化からさらなる酸化の進行過程の中間構造を得た。さらに、気相中でのレーザー蒸発法の適用によって生成するクラスターとして、(3) バルク状態とは異なる立方体型構造のイリジウムクラスターや(4) 二炭化アルミニウムクラスターを見出した。そして、(5) 気相中のレーザー蒸発で生成するクラスターを取り出すためのセットアップの開発を進めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属クラスターは、バルクやナノ粒子と異なる反応性を示すことから注目を集めている。本研究では、金属クラスターによる分子活性化の温度依存性や表面酸化の初期過程について調べ、大気雰囲気下で触媒として利用する際に影響を与える可能性がある構造変化を調べた。また、イリジウムやアルミニウムを含む、特異的な組成や低配位数構造をもつ金属クラスターを真空実験で見出し、これらを溶液中に取り出す手法の開発を進めた。このように、金属クラスターの特異な反応性を触媒などの応用へとつなげるための知見が得られ、最終的に金属クラスターの機能性材料への展開につながると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we obtained the following results related to activation of small molecules by metal clusters. (1) The relative stability of isomers of AuCO₂⁻ was investigated from the temperature dependence of adsorption state of CO₂ on gold atomic anions. In addition, (2) we investigated structural changes observed in the initial stage of the oxidation reaction on the surface of metal clusters under oxygen atmosphere, and obtained intermediate structures between the surface oxidation and further oxidation. Furthermore, as clusters generated by applying the laser vaporization method in the gas phase, we found (3) iridium clusters with a cubic structure different from the bulk state and (4) aluminum dicarbide clusters. Then, (5) we developed a setup for extracting clusters generated by laser vaporization method in the gas phase.

研究分野：クラスター化学

キーワード：貴金属 イリジウム イオン移動度分析法 光電子分光法 質量分析法 レーザー蒸発法

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

数個から数 100 個程度の金属原子の集合体である「金属クラスター」は、ナノ粒子より小さく、原子、ナノ粒子やバルクの状態とは異なる対称性の構造や、離散的な電子構造をもち、安定性・反応性が構成原子数(サイズ)に依存して劇的に変化する。そのため、機能性物質の構成単位として注目を集めている。

これまでに、真空中で生成させた Co クラスター負イオンのうち、特定のサイズ領域(7-15 量体)のクラスターが CO_2 を CO と O に解離吸着して活性化することが報告されていた。また、液相実験で合成した高分子保護 Co ナノ粒子のメタノール溶液中で CO_2 と反応させたところ、赤外吸収スペクトルから CO が遊離する可能性が示唆された。このように、理想系と実在系の両面から得られた契機に基づいて、金属クラスターを溶液中に用意した上で CO_2 などの小分子を反応によって活性化し、触媒反応へと展開できる可能性があった。

2. 研究の目的

本研究では、負イオンクラスターによる CO_2 の活性化状態について調べるため、光電子スペクトルから Au 原子負イオンの反応による CO_2 の吸着状態の温度依存性を調べ、2 種類の異性体間の相対安定性を求めた。また、金属クラスターを触媒として用いる際には表面が酸化される可能性があることから、真空中に孤立したコバルト、およびイリジウムクラスターを対象として金属クラスターの表面が酸化される初期過程について、イオン移動度分析法を適用し、実験・理論計算の両面から構造変化を調べた。

一方で、金属クラスターを触媒反応へと適用するためには、これらを溶液中に用意する必要がある。その際、真空中でレーザー蒸発法を適用することによって、溶液中の還元反応では得られない組成や構造の金属クラスターを生成できる可能性がある。そこで、真空中実験を適用して特殊な構造のクラスターを探索するとともに、レーザー蒸発法で得られたクラスターを溶液中に取り出す方法の開発を進めた。

3. 研究の方法

(1) 真空実験によるクラスターの生成と評価

真空チャンバ内で金属試料(Au, Ir, Al)棒に Nd:YAG レーザーの第二高調波(532 nm)を集光して照射し、金属のプラズマを発生させた。これをヘリウムキャリアガスで冷却することによってクラスターを生成させた。生成したクラスター(Al_n^-)に対して、生成部の直後に設置した反応セル中に酸素、もしくは有機分子(ペンタン、ヘキサン、アセトンなど)を導入して反応させた。Ir_n⁻に対しては、酸化反応を促進するためにヘリウムキャリアガスに酸素を 5%程度混合して用いた。その後、飛行時間型質量分析計を用いて生成分布を得た。また、飛行時間によって質量ごとにサイズや組成を分離し、Nd:YAG レーザーの第 4 高調波(4.66 eV)を照射して光電子を脱離させ、磁気ボトル型電子エネルギー分析計を用いて光電子スペクトル(PES)を測定した。また、幾何構造のパターンを調べるためにイオン移動度-質量スペクトルを東北大学で測定した。クラスター生成部と飛行時間型質量分析計の間に設置したドリフトセル中に緩衝気体としてヘリウムを満たし、電場を印加してクラスターイオンを通過させ、衝突断面積ごとにクラスターを分離した。セルの通過時間ごとにイオン量をプロットしてピーク値からクラスターの衝突断面積(CCS)を見積もった。

(2) DFT 計算によるクラスターの構造最適化

Au および Al クラスター、そして反応生成物 AuCO_2^- や Al_nC_m^- の最安定構造を求めるために Gaussian09 パッケージを用い、汎関数は B3LYP、基底は Au に対しては Lan12dz、C、O に対しては 6-31+G(d) レベルで DFT 計算を適用して幾何構造を最適化し、各異性体の電子構造を予測した。イオン移動度質量分析法の結果と比較するため、Ir クラスターの構造計算の際には、計算コストを考慮して Turbomole7.2 パッケージを用い、計算レベルを B3LYP/def-SV(P) として構造を最適化した後、NBO 電荷分布解析を行った。各クラスターに対して最適化で得られたそれぞれの異性体に対して、mobcal パッケージを用いて投影近似法を適用して衝突断面積の理論値(CCS_{cal})を求めた。 CCS_{cal} を求める際に用いる Ir の原子半径 r は、Ir₅⁻ に対して実験値を再現するように $r = 1.89 \text{ \AA}$ とした。さらに、断熱電子親和力(AEA)と垂直電子親和力(VDE)は Gaussian09 パッケージを用い、計算レベルを B3LYP/lan12dz として、Turbomole から得られた構造に基づいて再度最適化した。いずれの方法においても振動数解析を行い、得られた構造が安定構造であることを確認した。また、スピン軌道相互作用は含めずに構造計算を行った。

(3) 低圧レーザー蒸発法による溶液中のクラスター生成

気相中で生成しうるクラスターを低圧雰囲気中で生成させ、溶液中に取り出す方法として、フラスコ中に金属試料を設置し、レーザー光を集光して金属試料を蒸発させて、生成したクラスターを直下に設置したエチレングリコール溶液に取り出すセットアップを開発した。金属試料および溶液はアルゴン雰囲気下で準備した後、実験中はロータリーポンプを用いて排気を続けた。実験中に低圧にしても消失しないように沸点が高いエチレングリコールを溶媒として選択した。また、金属クラスターを安定化するためにエチレングリコール中にドデシルアミンを溶解させて実験した。レーザー蒸発終了後はフラスコ内にアルゴンを充満させ、クロロホルムを導入して

生成物を下層に移動させて取り出し、濃縮した後でメタノールを追加して生成物を得た。

4. 研究成果

(1) Au 原子負イオンによる CO₂ 活性化の温度依存性

負イオンによる CO₂ 活性化について調べるため、金原子負イオン (Au⁻) による CO₂ の活性化状態を調べた。この反応では、CO₂ が弱く吸着した物理吸着体と、Au の吸着によって CO₂ が屈曲した化学吸着体が共存する。光電子スペクトルを測定して、ピーク A と B がそれぞれ物理吸着体、化学吸着体であることを確認し、この比率から異性体の存在比を見積もった (図 1)。この比率の温度依存性を調べたところ、温度の低下によって物理吸着体に対する化学吸着体の比率が増加すること、化学吸着体が 0.08 eV 安定であることが明らかになった。この結果は、温度の低下によって CO₂ の活性化を促進し、温度上昇によって脱離を促進するというように、温度変化によって CO₂ の吸着状態を制御できる可能性を示している。

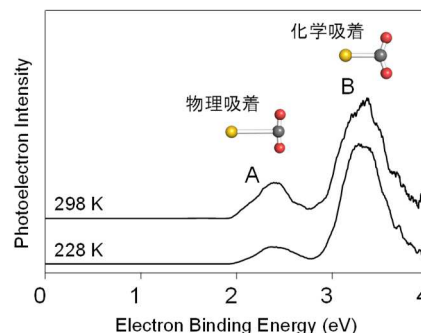


図 1. AuCO₂⁻ の光電子スペクトルの温度依存性. ピーク A と B は、それぞれ物理吸着体と化学吸着体に対応する。

(2) 金属クラスターの表面酸化初期過程の観測

金属クラスターを触媒として利用する際には、大気暴露によって酸化物が生成し、触媒活性に影響を与える可能性があり、酸化の程度やその構造を理解することは触媒機能を理解し制御する上で重要である。例えばコバルトの酸化物クラスターはタワー様構造など立体的な形状をとるのに対して、イリジウムの酸化物クラスターは、酸化の進行とともに立体構造から平面構造へと遷移することが理論的に示唆されている。本研究では、イオン移動度質量分析法を用いて Ir 酸化物クラスター負イオン Ir_nO_m⁻ ($n=4-8, m=0-15$) の衝突断面積 (CCS) を測定した。密度汎関数法 (DFT) 計算によって推定した CCS と比較することによって、クラスターの幾何構造を調べた。

Ir_nO_m⁻ ($n=4-8, m=0-15$) のうち、 $n=4-6$ では、 m もしくは n の増加に伴い CCS が単調に増大する傾向が確認された。この傾向は、主に原子数増大による構造の拡大によるものであると考えられた。一方、 $n=7$ では Ir₇O₆⁻ において 2 種類の異性体 (1 つは m の増加に伴い単調に増加する系列であり、他方はよりコンパクトな構造異性体に相当すると考えられる) の共存が観測された。また、 $n=8$ では $m=0-10$ までは CCS が単調に増加し、 $m=11$ で CCS の小さい異性体が共存し、 $m=12$ からは CCS が顕著に小さい構造の系列のみが観測された。この傾向は、 $m=10$ から $m=12$ にかけて構造モチーフがよりコンパクトなものに転換していることを示している。DFT 計算から Ir₈O₁₂⁻ では立方体の各辺に酸素が挿入された対称性の高い立体型構造がエネルギー的に安定であることが示唆された。すなわちこの結果は、Ir₈O₁₁⁻ から Ir₈O₁₂⁻ において平面構造から立体構造へと遷移することで説明でき、酸化の進行とともに 2 次元から 3 次元へと構造転換するものと考えられる (図 2a)。このような表面酸化状態から内部の酸化へと変化する様子はコバルト (Co) クラスターでも観測され、準安定な Co₇O₆⁻ が得られる可能性を報告している (図 2b)。

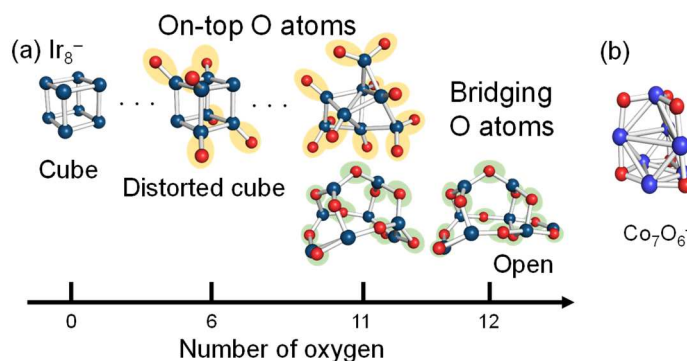


図 2. (a) Ir₈⁻ に付加した O 原子数による構造変化, (b) 魔法組成の Co₇O₆⁻.

(3) イリジウムクラスターの気相中の立方体型成長

真空チャンバ内で生成した Ir_n⁻ ($n=3-15$) に対してイオン移動度質量分析法を適用して CCS を求めてプロットし、DFT 計算によって得られた Ir_n⁻ ($n=3-15$) の最適化構造の CCS_{cal} を比較して、真空中で得られた Ir_n⁻ の構造が、図 3 に示される幾何構造であることを明らかにした。さらに光電子スペクトルの測定から断熱電子親和力 (AEA) を見積もって AEA の計算値のサイズ依存性と比較し、イオン移動度分析法で得られた構造が妥当であることを検証した。

すなわち、真空中でレーザー蒸発法を適用することによって Ir_n⁻ ($n=5-15$) がバルクで観測される fcc 構造ではなく立方体型構造であることが明らかになった。成長パターンとしては、図 4 に示すように 5 量体に含まれる Ir₄ の四角形の面に対して、原子が 1 個、2 個、3 個と付加して立方体型の 8 量体を形成する。さらに 8 量体の 1 つの四角形の面に対して原子が 1 個、2 個、3 個

と付加して立方体型の 12 量体が形成され、引きつづき原子が 1 個, 2 個, 3 個と付加して 15 量体が得られると結論付けた。

(4) $Al_nC_2^-$ の気相レーザー蒸発法による発見

真空中でレーザー蒸発法を適用することによって、溶液中では生成が困難なクラスターが生成できる可能性がある。我々は、立方体型 Ir_n^- に加えてレーザー蒸発法で生成した Al_n^- とペンタンの反応によって、図 5 に示すように $Al_nC_m^-$ ($m = 1, 2$) が生成し、 $m \geq 3$ はほとんど生成しないことを発見した。そこで、優先して生成した $Al_nC_2^-$ の構造を調べるため PES を測定した。さらに DFT 計算から C_2 ユニットの Al_n^- に内包もしくは外接する異性体の構造最適化により相対エネルギーを求め、見積もった DOS を PES と比較して、生成した $Al_nC_2^-$ の構造を予測した。その結果 $n = 5-13$ の範囲では、 $n \leq 8$ で内包されていた C_2 ユニットの、 $n \sim 9$ で分離型へと変化し、 $n \geq 12$ で外接型となることがわかった (図 6)。

(5) 低圧レーザー蒸発法による溶液中のクラスター生成

以上のように気相実験特有の構造が得られたことから、立方体型の金属クラスターを溶液中に取り出すため、レーザー蒸発法によって発生したブルームからフラスコ内でクラスターを生成させて溶液中へと直接取り出す方法を開発した。これを、イリジウムと同様に立方体型構造が提唱されているルテニウムに適用した。レーザー蒸発法で得られたクラスターの透過型電子顕微鏡像を得て、平均粒径 1.5 ± 0.4 nm の粒子が得られたことがわかった (図 7)。これと並行して、塩化ルテニウムのエチレングリコール溶液を加熱する一般的な還元法を用いてナノ粒子を合成して得られた TEM 像から、平均粒径 2.2 ± 0.3 nm の粒子が得られたことから、このセットアップを用いてサイズの小さいクラスターを気相生成して溶液中に取り出せる可能性が示された。

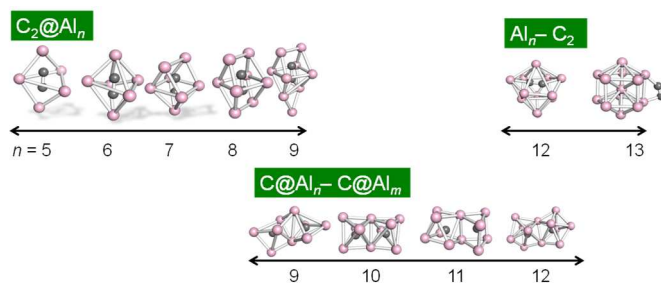


図 6. $Al_nC_2^-$ ($n = 5-13$) の構造変化. サイズ増加に伴って、 C_2 は内包型, 分離型, 外接型へと変化する。

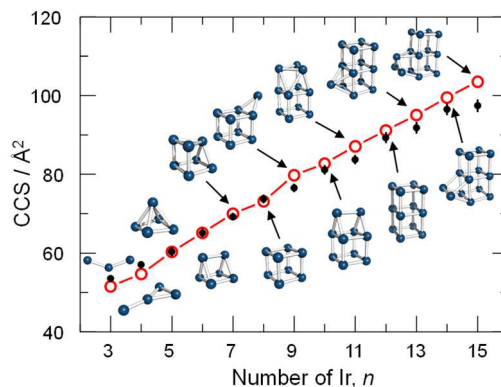


図 3. Ir_n^- ($n = 3-15$) の衝突断面積と最安定構造. 黒点は実験値, 赤丸は計算値.

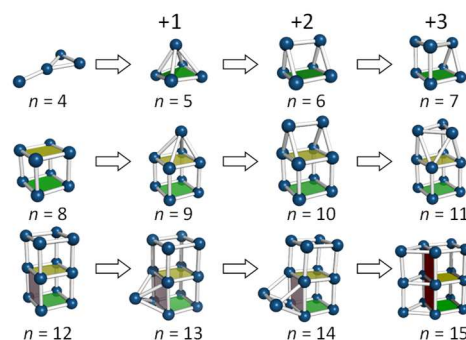


図 4. Ir_n^- ($n = 4-15$) の成長パターン

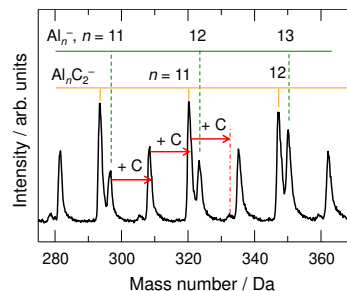


図 5. Al_n^- と C_3H_{12} の反応で生成した $Al_nC_m^-$ ($n = 11-13$) の質量スペクトル. C の付加を矢印で示した。

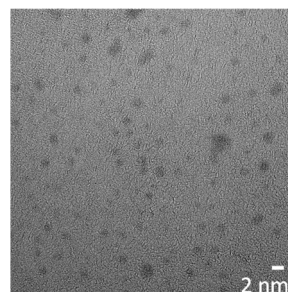


図 7. 得られた Ru ナノクラスターの透過型電子顕微鏡像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 R. Tomihara, K. Koyasu, T. Nagata, J. W. J. Wu, M. Kakano, K. Ohshimo, F. Misaizu, and T. Tsukuda	4. 巻 123
2. 論文標題 Structural Evolution of Iridium Oxide Cluster Anions Ir _n O _m - (n = 5-8) with Sequential Oxidation: Binding Mode of O Atoms and Ir Framework	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 15301-15306
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b02935	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 鶴岡和幸, 小安喜一郎, 平林慎一, 市橋正彦, 佃達哉	4. 巻 17
2. 論文標題 炭素含有アルミニウムクラスターAl _n C ₂ -の構造多様性	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ナノ学会会報	6. 最初と最後の頁 11-15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Kazuyuki Tsuruoka, Kiichirou Koyasu, Shinichi Hirabayashi, Masahiko Ichihashi, Tatsuya Tsukuda	4. 巻 122
2. 論文標題 Size-Dependent Polymorphism in Aluminum Carbide Cluster Anions Al _n C ₂ -: Formation of Acetylide-Containing Structures	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 8341-8347
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b12767	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14件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 小安 喜一郎, 富原 良平, 永田 利明, Wu Jenna W. J., 中野 元善, 大下 慶次郎, 美齊津 文典, 佃 達哉
2. 発表標題 イリジウムクラスターの立方体モチーフに基づいた構造と酸化による構造変化
3. 学会等名 第13回分子科学討論会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小安 喜一郎
2. 発表標題 金属クラスターの化学反応性を用いた分子の活性化
3. 学会等名 触媒材料の金属学研究会 第4回 ミニシンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小安 喜一郎
2. 発表標題 Activation of small molecules utilizing size specific electronic and geometric structures of clusters in the gas phase
3. 学会等名 ナノ構造・物性 - ナノ機能・応用部会合同シンポジウムプログラム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小安 喜一郎, 美齊津 文典, 佃 達哉
2. 発表標題 Size evolutions of specific structures of metal clusters generated in the gas phase
3. 学会等名 Symposium on Size Selected Clusters 2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小安喜一郎, 富原良平, 佃達哉
2. 発表標題 イリジウム酸化物クラスターの生成初期過程
3. 学会等名 ナノ学会第16回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鶴岡和幸, 小安喜一郎, 平林慎一, 市橋正彦, 佃達哉
2. 発表標題 炭素含有アルミニウムクラスターAlnC ₂ - のサイズ変化に対する構造多様性、ポスター
3. 学会等名 ナノ学会第16回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 富原良平, 永田利明, Wu Jenna W. J., 小安喜一郎, 中野元善, 大下慶次郎, 美齊津文典, 佃達哉
2. 発表標題 Ir酸化物クラスター負イオンのイオン移動度測定：酸化の進行に伴う構造モチーフの転換
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鶴岡和幸, 小安喜一郎, 平林真一, 市橋正彦, 佃達哉
2. 発表標題 炭素含有アルミニウムクラスターAlnC ₂ -の構造多様性
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 TOMIHARA, Ryohei; NAGATA, Toshiaki; WU, Jenna W. J.; KOYASU, Kiichirou; NAKANO, Motoyoshi; OHSHIMO, Keijiro; MISAIZU, Fuminori; TSUKUDA, Tatsuya
2. 発表標題 Structural transition in the sequential oxidation of iridium cluster anions revealed by ion mobility measurements
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小安 喜一郎, 鶴岡 和幸, 佃 達哉
2. 発表標題 炭素を含むアルミニウムクラスターの生成と構造評価
3. 学会等名 IQCE量子化学探索講演会2017 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Tsuruoka, K. Koyasu and T. Tsukuda
2. 発表標題 Size-dependent Polymorphism in Aluminum Carbide Cluster Anions $Al_nC_2^-$
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 澁谷 亮太, 小安 喜一郎, 富原 良平, 佃 達哉
2. 発表標題 イリジウムクラスター負イオンの酸化反応の初期過程
3. 学会等名 第120回 触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小安 喜一郎, 澁谷 亮太, 富原 良平, 佃 達哉
2. 発表標題 遷移金属酸化物クラスター負イオンの耐酸性
3. 学会等名 第11回 分子科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Koyasu, R. Tomihara, T. Tsukuda
2. 発表標題 Initial stage of formation of iridium oxide cluster anions
3. 学会等名 日本化学会春季年会2018
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京大学大学院理学系研究科化学専攻化学反応学研究室ホームページ
<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/chemreact/index.html>

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
--	---------------------------	-----------------------	----