

令和 5 年 6 月 25 日現在

機関番号：33924

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05249

研究課題名（和文）クラスター複合体から触媒への展開

研究課題名（英文）From Cluster Complexes to Catalysts

研究代表者

市橋 正彦（Ichihashi, Masahiko）

豊田工業大学・工学部・客員教授

研究者番号：90282722

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：クラスター（サブナノ粒子）への分子の吸着や吸着分子の反応は触媒反応との関連から非常に関心を持たれている。我々は特にアンモニアに関係する反応に着目して研究を進めてきた。ここでは、まずは白金族金属からなるクラスターとアンモニアとの反応について研究を進め、高い反応活性を持つクラスターを見出した。また、さらなる反応性の向上、反応機構の解明、研究分野横断的な拡大を視野に、クラスター複合体の研究を推進し、その礎となる研究成果を獲得することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々は、クラスターを物質の構成要素として捉えることにより、物性や化学反応性といった性質の発現機構の解明へと一歩近づくことができた。こうした考え方は、カーボンニュートラルや温室効果ガス削減などの課題克服に貢献する新たな触媒を生み出す原動力となる。また、さらには、このような捉え方を、光物性や磁性などの研究へも広く展開することにより、こうした性質を発現する構成単位としても、個々のクラスターを取り上げ直すと、新物質の設計がより体系化されたものへと進化することになる。

研究成果の概要（英文）：Adsorption of molecules to clusters (sub-nanoparticles) and reactions of adsorbed molecules are of great interest in relation to catalytic reactions. We have focused our research on reactions related to ammonia. Here, we first investigated the reaction between clusters of platinum group metals and ammonia, and discovered clusters with high reaction activity. In addition, with a view to further improving reactivity, elucidating the reaction mechanism, and expanding across research fields, we have promoted research on cluster complexes and succeeded in obtaining research results that will form the basis of this research.

研究分野：物理化学

キーワード：クラスター複合体 アンモニア 触媒 化学反応 クラスター-クラスター衝突 金属クラスター

1. 研究開始当初の背景

物質の構成単位は何であろうか。化学的には当然ながら原子あるいは分子がその答えになるであろう。しかしながら、例えば、触媒などのいくつかの系においては、その反応機構を考えるための構成単位として、原子の集合体であるクラスターが重要性を帯びてくるのではないだろうか。なぜならば、ある大きさを持つ反応分子に対する活性点としては、触媒中の数原子がある程度一体としてはたらいっていると考えられるからである。これを明らかにしていくことが我々の一連の研究の究極的なねらいである。この概念の実証の端緒として、触媒研究を進めていく。現在、人類は自らの活動から生じた二酸化炭素をどう浄化するのかという問題を自然から突きつけられている。その1つの解決法としては、二酸化炭素を石油に代わる炭素源と認識し、それを出発点とした化学製品の合成を進めていくことであろう。そこでは二酸化炭素からメタノールへ、メタノールから様々な化学製品へという流れが考えられる。これを低エネルギー・負荷で速やかに進行させる触媒が必要となっている。

さらには、触媒としてはもとより、光物性や磁性などの性質を発現する構成単位としても、個々のクラスターを取り上げ直すと、新物質の設計がより体系化されたものへと進化するであろう。我々の研究は個々のクラスターの性質を解明するとともに、クラスターを組み合わせることによって新たに発現する性質を理解することが目標となる。この研究は、従来の原子や分子を出発点とした発想から、より機能発現に即した、クラスターを基にした発想へと転換し、さらに組み合わせによる法則性を明らかにすることで、クラスター複合体科学という新たな研究分野の開拓へとつなげていくことがねらいとなる。

2. 研究の目的

このような背景のもと、まずは次のような研究を進めている。1つはクラスターによる二酸化炭素 CO_2 、窒素 N_2 など比較的安定な分子の有効利用を目指した研究である。これはカーボンニュートラルや地球温暖化ガスの削減などにつながる研究になる。このような分子を活性化するクラスターを主役として、さらに反応相手となる分子を活性化するために、他のクラスターと複合体を形成させることによって、目的にあった生成物を得るためのクラスター複合体触媒を生み出せる可能性が広がってくる。

また一方では、クラスター複合体を利用して、化学反応進行の基盤となる、電子のフロンティア軌道の解析を進めていく。ここでは、対象となる金属クラスターと液体ヘリウムクラスターからなる複合体を生成し、極低温下で赤外光解離分光法を用いて、フロンティア軌道の電子構造の解明を行なう。

3. 研究の方法

(1) クラスター複合体の生成とそれを用いた反応機構の解明

真空中において、パルスビーム合流法を用いて、クラスターどうしを低エネルギーで衝突させ、クラスター複合体を生成した。ここではレーザー蒸発法を用いて生成したパルス状の金属クラスターイオンビームと、超音速自由噴流によって生成したパルス状のヘリウムクラスタービームを用いた。このような複合体生成法は我々が独自に開発したものである。この手法により、質量選別した金属クラスターイオンを液体ヘリウムクラスターに取り込ませることによって、金属クラスターを 0.37 K 程度の極低温に保つことができる。ヘリウムは測定対象である金属クラスターとの相互作用が非常に小さいので、化学的な影響を無視することができる。この複合体に波長可変の赤外レーザーを照射し、赤外レーザーの吸収によるヘリウム原子の脱離を質量分析法で検出する(赤外光解離分光法)。得られる赤外光解離スペクトルから金属クラスターのフロンティア軌道付近の電子遷移および原子間の振動に関する詳細な情報を得ることが可能となる。

(2) 複合体構成要素としての金属クラスターの反応性測定

タンデム型質量分析器である金属クラスターイオン反応実験装置を用いて測定を行なった。この装置は、真空槽内に設置された金属クラスター生成部、第1反応室、第1質量選別部、第2反応室、第2質量選別部、検出部から構成されている。金属クラスター生成部ではイオンスパッター法を用いている。ここで生成したクラスターイオンを第1質量選別部に通すことによって、特定の原子数および組成のクラスターを質量選別する。選別されたクラスターを第2反応室に導入し、ここで CO_2 などの反応分子と反応させる。第1反応室に試料気体を導入することによって、反応を逐次的に調べることも可能である。生成物を第2質量選別部で分析し、同定・定量を行ない、反応性を算出した。

(3) 金属微粒子触媒の生成と反応速度測定

含浸法などを用いて、液相中で触媒試料の調製を行なった。実験では、一次粒径 10 nm 程度の二酸化セリウム CeO_2 微粒子からなる粉体(比表面積 80 m^2/g 程度)に塩化ルテニウム RuCl_3 水溶液を含まし、ろ過後、乾燥させ、 Ru/CeO_2 触媒を調製した。試料ごとに Ru の仕込み量を変えること

によって、担持量を制御し、一酸化炭素気体を用いたパルス吸着法によって、各試料における Ru 微粒子の平均粒径を求めた。また、このような触媒試料を流通式触媒分析装置に装填し、窒素 N_2 気体と水素 H_2 気体を反応させ、 NH_3 合成速度を測定した。

4. 研究成果

(1) クラスタ-複合体の生成とそれを用いた反応機構の解明
 金属クラスタの及ぼす触媒的な作用には、フロンティア軌道(最高被占軌道、最低空軌道)が関与するため、これらの軌道の特徴をつかむことが、反応機構解明には欠かせない。これらの軌道間の電子遷移に要するエネルギーは 1 eV 程度以下の低エネルギー領域(赤外領域)にあり、熱振動の影響の少ない極低温の金属クラスタを測定に用いることで、詳細な情報を得ることができる。金属クラスタイオンと液体ヘリウムクラスタからなる複合体を用いることで、クラスタを極低温下に置くことができる。そして、クラスタどうしを低エネルギー衝突によって会わせることで、クラスタ複合体を形成することが可能である。我々は独自に開発したこの手法を用いて、金属クラスタイオンとヘリウムクラスタからなる複合体を生成した。

(衝突エネルギー依存性)

まずは、 Co_m^+ と He_n との衝突エネルギーに対する $Co_m^+He_n$ の相対強度変化を測定した。図 1 に $Co_2^+He_n$ の相対強度変化を示す。このとき、 He_n 生成の澱み圧は 0.6 MPa であり、 He_n の平均サイズ($\langle N \rangle$)は 4.7×10^4 、直径は約 16 nm と見積もられる。衝突エネルギーが増加するにしたがって、 $Co_2^+He_n$ の相対強度が急激に減少することが見て取れる。図中の破線は Co_2^+ と He_n との静電相互作用から推測される衝突確率を表している。 $Co_2^+He_n$ の相対強度はこの理論曲線よりもだいぶ低いことから、高エネルギー領域では Co_2^+ と He_n が衝突してもクラスタ複合体は生成しにくいことがわかる。 Co_2^+ が He_n を貫通して、破碎してしまうためと考えられる。

(He_n 生成の澱み圧依存性)

He_n 生成の澱み圧を 0.85 MPa にすると $Co_2^+He_n$ の相対強度は、0.6 MPa の場合の 2 倍程度になり、比較的高エネルギーまで $Co_2^+He_n$ が生成するようになる(図 2 参照)。この条件では実験で得られた $Co_2^+He_n$ の相対強度は理論曲線に比較的近くなる。このとき He_n の平均サイズ($\langle N \rangle$)は 8.9×10^4 であり、衝突による He_n の破碎が比較的抑えられていると考えられる。さらに He_n 生成の澱み圧を 2.1 MPa まで上げると、平均サイズ($\langle N \rangle$)は 4.5×10^5 までに大きくなる。この条件では、 $Co_2^+He_n$ の相対強度は、衝突エネルギーに対して非常に緩やかに減少しているに見える。この減少傾向は理論曲線よりも緩やかであり、実際の衝突エネルギーは設定した値よりも恐らく小さくなっているものと考えられる。すなわち、 Co_2^+ は He_n に衝突する前に、多数の He 原子と衝突し、減速されていることが考えられる。

(Co_m^+ のクラスタサイズ依存性)

He_n 生成の澱み圧を 1.1 MPa に固定して、 Co_m^+ ($m = 2-6$) と He_n との衝突実験を行なった。このとき He_n の平均サイズ($\langle N \rangle$)は 1.4×10^5 である。それぞれの Co_m^+ に対して $Co_m^+He_n$ の相対強度は図 3 のように変化する。衝突エネルギーが大きくなるにしたがっていずれのクラスタでも $Co_m^+He_n$ の相対強度は減少していくが、 m が大きいほうがこの減少傾向は顕著であり、急激に減少していくことがわかる。また、衝突エネルギー 3 eV で $Co_m^+He_n$ の相対強度を比較すると、 m の増加とともに $Co_m^+He_n$ の相対強度が低下していく傾向が見られる。

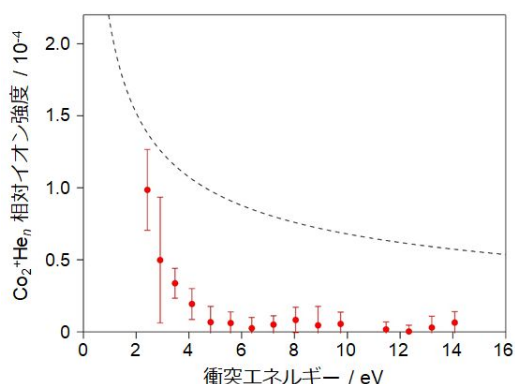


図 1. Co_2^+ と He_n との衝突によって生成する $Co_2^+He_n$ の相対イオン強度。 Co_2^+ に対する $Co_2^+He_n$ の生成量を相対強度としている。

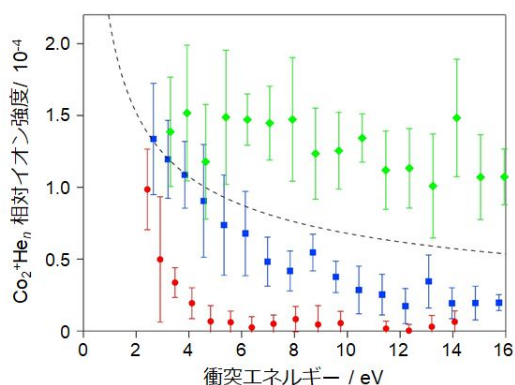


図 2. Co_2^+ と He_n との衝突によって生成する $Co_2^+He_n$ の相対イオン強度。 He_n 生成の澱み圧はそれぞれ 0.6 MPa (赤)、0.85 MPa (青)、2.1 MPa (緑)。

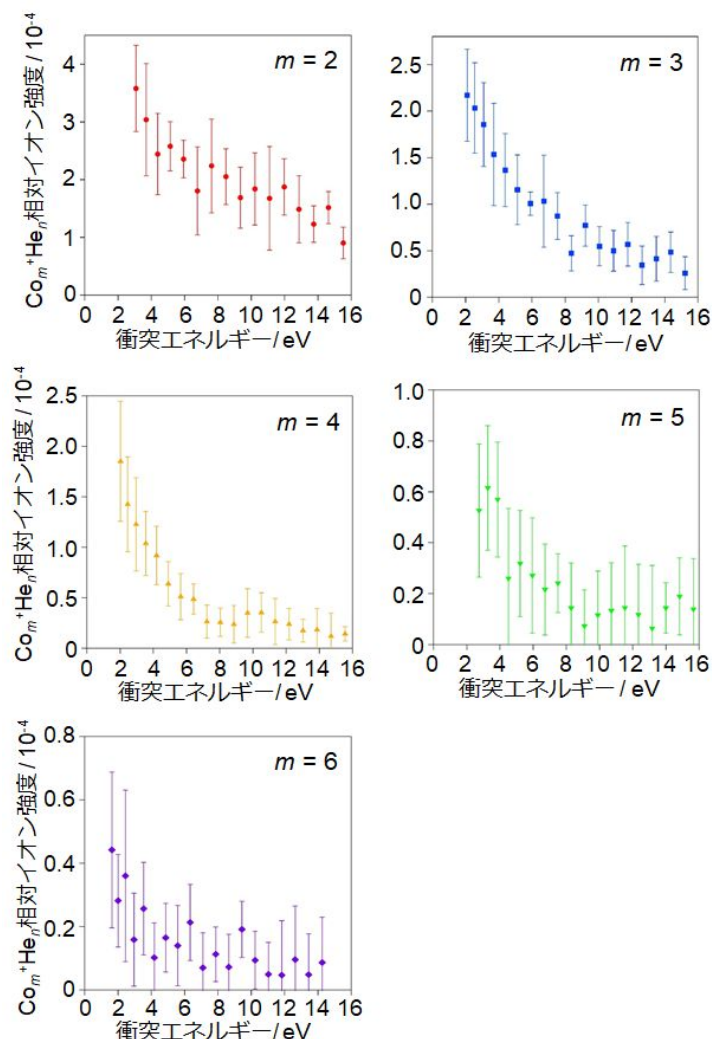
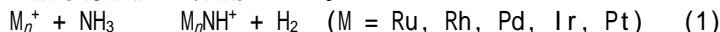


図 3. Co_m^+ と He_n との衝突によって生成する Co_m^+He_n の相対イオン強度。

(2) 複合体構成要素としての金属クラスターの反応性測定

(白金族クラスターとアンモニアとの反応)

Ru, Rh, Pd, Ir, Pt のクラスターをそれぞれ生成し、アンモニアとの反応性を調べたところ以下のような脱水素反応が観測された。



この反応断面積のサイズ依存性を比較すると図 4 のようになる。特徴的なのは Ir_n^+ の反応性である。Ir 以外のクラスターでは 2 量体のみが反応性を示すが、 Pt_2^+ を除くと、反応性は比較的低い。2 量体が比較的高活性となる理由に関しては、ドイツの Schwarz らが配位数と活性サイト数から解釈を行なっている [1]。一方、 Ir_n^+ は 4, 5 量体が特に高活性であり、白金族金属クラスターの中では非常に特殊な例となっている。Pt_n⁺ の 3 量体は 3 角形構造、4 量体は 4 面体構造をとっている。そして、反応(1)の原系と生成系のエネルギーを比較すると、2 量体では発熱反応であるが、3 量体、4 量体では吸熱反応になる。これは、実験で脱水素反応が観測されなかったこととよく一致している。

Ir_n^+ でアンモニアからの脱水素反応に関して衝突エネルギー依存性を測定すると、衝突エネルギーの増加とともに反応断面積が単調に減少することがわかった。これは反応の遷移状態のエネルギーが原系のエネルギーより低く、発熱的に脱水素反応が進行することを示している。また、密度汎関数法を用いて Ir_4^+ と NH_3 との反応過程を調べると発熱的に反応が進行することが裏付けられた。 Ir_4^+ は正方形構造をしており、 NH_3 はまず Ir 原子上の on-top site に分子状吸着する。吸着した NH_3 の N-H 結合は順次開裂し NH と 2 つの原子状水素になる。この原子状水素は Ir 原子上で再結合し水素分子として脱離する。遷移状態のエネルギーは原系よりも低く、実験結果をうまく説明することができる。

(3) 金属クラスター複合体の生成と反応速度測定

Ru/CeO₂ 触媒によるアンモニア合成

調製した Ru/CeO₂ 触媒の NH_3 合成速度を図 5 に示す。Ru 粒子径の減少とともに NH_3 合成速度が急

激に増加し、粒径 1 nm 付近では $150 \text{ mmol g}_{\text{Ru}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 程度の高い値に達していることが見て取れる。より反応性が高いと期待される粒径 1 nm 以下の Ru 微粒子は、数個から数十個程度の原子から構成されるクラスターと考えることができる。

こうした研究との関連から、さらに密度汎関数法を用いて、Ru クラスターの安定構造を求めるとともに、 N_2 の解離吸着過程の反応経路などの計算を行なった。Ru クラスターの反応性を左右する要因としては、荷電状態、クラスターサイズ(幾何構造、電子構造)、添加する第 2 成分、担体などが挙げられる。まずは荷電状態に着目して反応性を比較した。8 量体に関して研究を進めたところ、正イオン Ru_8^+ も負イオン Ru_8^- も立方体構造が安定であり、まずは N_2 が分子状吸着し、反応が開始する。吸着エネルギーはそれぞれ、0.99 eV および 1.41 eV であり、安定に吸着すると考えられる。この吸着した N_2 分子はクラスター上で開裂し、解離吸着へと遷移する。いずれの場合も解離吸着のほうが分子状吸着よりもエネルギー準位は高い。吸熱反応であるが、 Ru_8^- のほうがより低いエネルギーで N_2 の解離が進行することがわかる。これはアルカリ金属を添加するなどして、Ru 触媒を電子過剰にすると低温活性が向上する実験結果に合致している。

次に、10 量体の反応性を調べた。 Ru_{10} は正五角柱構造がエネルギー的に最も安定であるが、立方体構造に Ru_2 が付加した構造(異性体 A)も存在する(図 6 参照)。この異性体は、最安定構造に比べて 0.35 eV 高いエネルギーを持つが、ある程度の割合で両者は共存するものと考えられる。それぞれのクラスターに N_2 を分子状吸着させると、安定性は逆転し、異性体 A に分子状吸着したほうが 0.08 eV だけエネルギー的に安定となる。さらに解離吸着になると、異性体 A に吸着したほうが 0.63 eV もエネルギー的に安定になる。

これらの結果から、 Ru_{10} 上での N_2 の反応には次のような 2 つの経路が考えられる。

(i) 正五角柱構造の Ru_{10} から出発して、 N_2 吸着によって異性体 A へと構造変化した後、N と N に解離する。

(ii) 共存する、異性体 A から出発して、この異性体に N_2 が分子状吸着し、解離吸着へと変化する。

エネルギー的な考察から、 Ru_8^- の場合に比べて、 Ru_{10}^- ではクラスター上での N_2 の解離が起こりやすいことが期待される。そのため、クラスターサイズを規定したルテニウムクラスターを触媒として用いることによって、 N_2 の解離吸着をより低温で効率的に進行させることが示唆される。

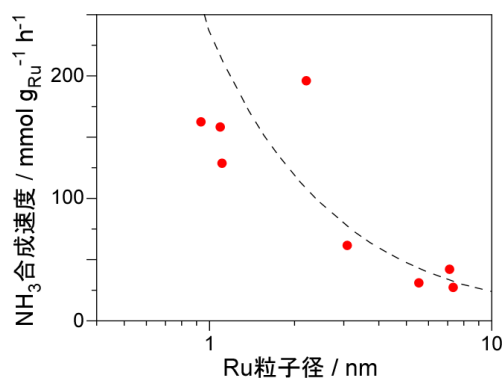


図 5. Ru/CeO₂ 触媒の NH_3 合成速度。反応温度は 400 °C、圧力は 0.1 MPa。破線は eye guide。

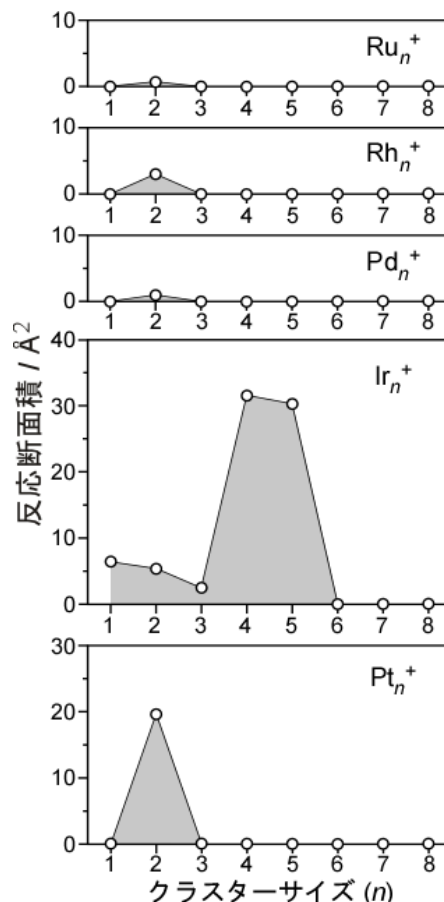


図 4. NH_3 との脱水素反応断面積。衝突エネルギーは 0.2 eV。

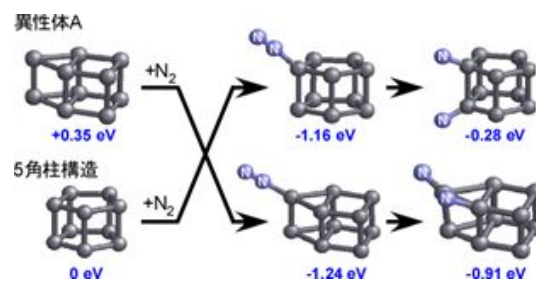


図 6. Ru_{10}^- に対する N_2 の分子状吸着と解離吸着。

<引用文献>

[1] Konrad Koszinowski, Detlef Schröder, and Helmut Schwarz, Reactivity of Small Cationic Platinum Clusters, J. Phys. Chem. A, **107**, 4999 (2003).

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 Ichihashi Masahiko, Hanmura Tetsu, Odaka Hideho	4. 巻 125
2. 論文標題 Dissociative Adsorption of N ₂ onto Size-Selected Tin ⁺ and Tin ⁰⁺ (n = 16) toward Nitrogen Fixation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 5048 ~ 5053
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.1c03106	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 Hirabayashi Shinichi, Ichihashi Masahiko	4. 巻 126
2. 論文標題 Anomalously Efficient Dehydrogenation of NH ₃ on Ir ⁴⁺ and Ir ⁵⁺	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 4451 ~ 4455
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.2c03316	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 Hirabayashi Shinichi, Ichihashi Masahiko, Takeda Yoshihiro	4. 巻 -
2. 論文標題 Optimization of Ruthenium Particle Size and Ceria Support for Enhanced Activity of Ru/CeO ₂ Cluster Catalysts in Ammonia Synthesis Under Mild Conditions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysis Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10562-023-04332-z	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9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 尾高英穂, 市橋正彦
2. 発表標題 極低温クラスターイオンCom+Henの近赤外光解離分光 電子構造のサイズ依存性
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 尾高英穂, 市橋正彦
2. 発表標題 クラスターパルス合流衝突による極低温クラスター複合体Com+Henの生成機構
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 尾高英穂, 市橋正彦
2. 発表標題 クラスター複合体生成モデルの考察
3. 学会等名 ナノ学会 第20回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平林慎一, 市橋正彦
2. 発表標題 白金族金属クラスターによるアンモニアの脱水素反応
3. 学会等名 ナノ学会 第20回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山崎祐哉, 尾高英穂, 市橋正彦
2. 発表標題 クラスター複合体の生成量向上のための装置改良: より効率的な分光測定をめざして
3. 学会等名 ナノ学会 第18回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山崎祐哉, 尾高英穂, 市橋正彦
2. 発表標題 極低温コバルトクラスター複合体の生成メカニズムの解明と生成効率の改善
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 尾高英穂, 山崎祐哉, 市橋正彦
2. 発表標題 極低温クラスター複合体の生成機構: コバルトクラスターとヘリウムクラスターとの衝突合体
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 尾高英穂, 山崎祐哉, 市橋正彦
2. 発表標題 極低温クラスター複合体の生成と分光測定への適用
3. 学会等名 ナノ学会 第19回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hideho Odaka, Yuya Yamazaki, Masahiko Ichihashi
2. 発表標題 Investigation of Low-lying Electronic States of Cobalt Cluster Ions by Helium Cluster Isolation Spectroscopy: Toward Catalysis Studies
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

豊田工業大学研究者情報システム
<https://ttiweb.toyota-ti.ac.jp/>
豊田工業大学クラスター研究室ホームページ
<http://www.clusterlab.jp/>

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
研究協力者	平林 慎一 (Hirabayashi Shinichi)		
研究協力者	尾高 英穂 (Odaka Hideho)		

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