

イオン移動度質量分析を用いた白金酸化物 クラスターアニオンの構造のサイズ依存性

(東北大院理) ○中島 優斗、大下 慶次郎、美齊津 文典

Size dependence of structures of platinum oxide cluster anions studied by ion mobility mass spectrometry (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Yuto Nakajima, Keijiro Ohshimo, Fuminori Misaizu

We have been studying platinum oxide clusters, from the viewpoint that platinum is widely used as redox reactions such as CO into CO₂. Our previous study elucidated the geometrical structures of Pt_nO_m⁺ (*n* = 3–8) cations using ion mobility mass spectrometry (IM-MS)²⁾. However, total charge effects on geometries and reactivities should be considered to deal with cluster ions as models of electrically neutral materials. In this study, geometrical structures of Pt_nO_m⁻ (*n* = 3–5) anions were determined as functions of cluster sizes by the combination of IM-MS experiments and theoretical calculations.

As a result, Pt_nO_m⁻ were found to be composed of Pt metal frameworks and bridging O atoms as of Pt_nO_m⁺ (see **Fig. 1**). On the other hand, the Pt framework geometries were different: Pt₃O₄⁻ has a more closed framework with a smaller Pt-Pt-Pt bond angle than open chain-like Pt₃O₄⁺. Pt₄O₅⁻ has a bulky chain-like framework, whereas Pt₄O₅⁺ has a closed square framework.

Keywords : Ion Mobility Spectrometry; Mass Spectrometry; Platinum Oxide; Gas-phase Clusters

CO 酸化反応などの酸化還元反応の触媒となる白金酸化物¹⁾のクラスターカチオン (Pt_nO_m⁺)について、我々はイオン移動度質量分析(IM-MS)を用いて、*n* = 3-8 の構成原子数に依存した構造の変化を明らかにした²⁾。ただ、クラスターイオンを電氣的に中性な固体表面やナノ材料のモデルとして扱うためには、電荷による影響を考慮する必要がある。そこで本研究では、*n* = 3-5 のサイズ領域の Pt_nO_m⁻ クラスターアニオンの幾何構造を IM-MS と理論計算を組み合わせることで帰属し、Pt_nO_m⁺ カチオンとの比較を行った。

IM-MS で得た衝突断面積(CCS)に基づく Pt_nO_m⁻ の幾何構造の帰属の結果、Pt_nO_m⁺ と同様に Pt 原子の構造のフレームと架橋 O 原子からなることが明らかになった(**Fig. 1**)。その一方で、(*n,m*) = (3,4), (4,4) の CCS は同程度だが(*n,m*) = (4,5) では Pt_nO_m⁻ の CCS が特に大きい値となった。これは、この領域で Pt_nO_m⁺ ではかさ高い鎖状構造からコンパクトな閉じた構造に変化するのに対して、Pt_nO_m⁻ は閉じた構造から開いた鎖状構造に原子数の増加に伴い変化するためと考えられる。

1) N. Seriani et al. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14860. 2) 中島、永田、美齊津 第 101 日本化学会春季年会 **2021** (A05-2-am-03).

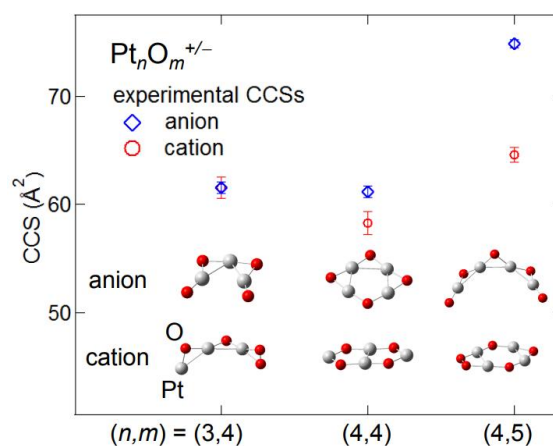


Fig. 1 CCSs of Pt₃O₄^{+/-} and Pt₄O_m^{+/-} (*m* = 4-5) and assigned structures of Pt_nO_m^{+/-} (inset).