

(様式第5号)

カーボン担持遷移金属カーバイドクラスターのXAFSによる構造解明 Structure Elucidation of Transition Metal Carbide Clusters on Carbon Support by XAFS

今岡 享稔^a・田 旺帝^b・脇坂 聖憲^a・山元 公寿^a

Takane Imaoka,^a Wang-Jae Chun,^b Masanori Wakizaka^a Kimihisa Yamamoto^a

^a東京工業大学科学技術創成研究院・^b国際基督教大学教養学部

^aInstitute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology; ^bInternational Christian University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

モリブデンクラスター及びナノ粒子のXAFS測定を行い、構造解明及びサイズ依存性を検討した。合成されたMoナノ粒子は粒径1.4nm以上のサイズではカーバイドであったのに対し、粒径1.3nmを境に、それ以下のクラスターサイズではMo間結合距離が短縮し、ナノ粒子の構造とは大きく異なることが明らかとなった。

(English)

XAFS experiments of the molybdenum clusters and nanoparticles were carried out to reveal the structures and the size dependence. The synthesized Mo nanoparticles, that diameters are more than 1.4 nm, were carbides, whereas it was revealed that the Mo clusters less than 1.2 nm has shorter bond length between Mo and form different structures compared to the nanoparticles, as the border size at 1.3 nm.

2. 背景と目的

原子が数～数十個から構成されるクラスターは、バルクやナノ粒子には見られない特異的な性質や構造を示すことが知られている。我々はこれまでに、樹状高分子である dendrimer をテンプレートとして合成したモリブデンクラスターの構造が、金属やカーバイドナノ粒子とは異なることを明らかにしている。そこで本実験のXAFS測定で、モリブデンクラスター及びナノ粒子の構造のサイズ依存性を詳細に解明し、構造転移が生じる境界サイズを明らかにする。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

クラスター試料の粉末を不活性ガス雰囲気下で塩ビ管に詰め、フィルムで密閉した。標準試料はBNペレットに成形し、不活性ガス雰囲気下でフィルムで密閉した。これらの試料をセンターに持ち込み、密閉状態のまま透過法XAFSに用いた（図1）。塩

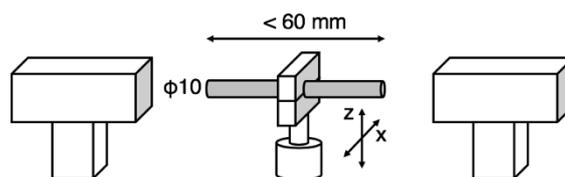


図1. XAFS実験のレイアウト

ビ管試料は、吸光度を確認しながら自動ステージを用いてX軸及びZ軸の位置合わせを行った。エネルギー軸の校正には金属箔や標準試料の吸収端を用いた。各試料のXANES及びEXAFSスペクトルを取得し、カーブフィッティングにより各結合距離を求めた。

4. 実験結果と考察

EXAFS のカーブフィッティングから求めた Mo 間結合距離のサイズ依存性を図 2 に、モリブデンクラスター及びナノ粒子試料の粒径及び EXAFS データを表 1 に示す。Mo 薄膜標準試料の Mo 間距離 (2.73 Å) より、それぞれの Mo 試料の Mo 間距離は長いことから、単純な金属結合では無く、Mo 間に軽元素が架橋された構造であることが示唆された。粒径が 1.4 nm 並びに <3 nm の試料では Mo 間結合距離が 2.98 Å であり、バルクの Mo₂C や文献値と一致した (文献 1)。これらの XANES スペクトルも一致することから、粒径が 1.4 nm 以上の試料は Mo カーバイドナノ粒子であることが分かった。それに対し、粒径が 1.2 nm 以下の Mo クラスターでは、Mo 結合距離が 2.85-2.86 Å であり、Mo カーバイドナノ粒子と比べ明らかに短いことが分かった。この Mo 結合距離の短縮は、クラスター化によりカーバイド構造に変化が生じたか、または架橋原子として炭素ではなくよりサイズの小さい窒素や酸素等が取り込まれたと考えられる。一方、粒径が 1.3 nm の試料では、Mo 結合距離は長短二種類 (2.87, 2.98 Å) 確認された。これらの結果から、Mo クラスター及びナノ粒子が粒径 1.3 nm を境に、構造を劇的に変化することが初めて明らかとなった。

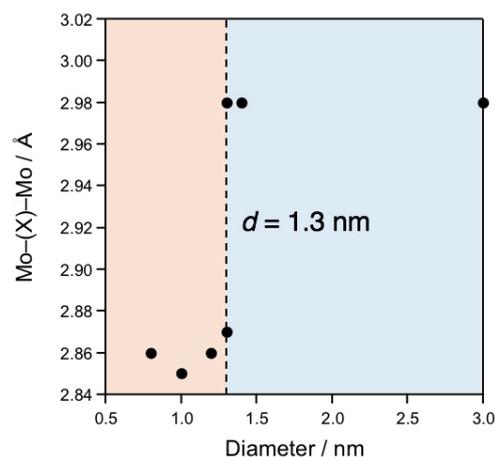


図 2. Mo 間結合距離のサイズ依存性

表 1. Mo クラスター/ナノ粒子の EXAFS データ

粒径 / nm	Mo-(X)-Mo / Å	D.-W. factor / Å
0.8±0.1	2.86	0.09
1.0±0.2	2.85	0.09
1.2±0.2	2.86	0.08
1.3±0.4	2.87, 2.98	0.09
1.4±0.5	2.98	0.12
<3	2.98	0.09

5. 今後の課題

今回の実験により、合成した Mo クラスター及びナノ粒子は、粒径 1.3 nm を境に構造が大きく変化することが分かった。1.4 nm 以上のサイズではカーバイド構造である一方、1.2 nm 以下では架橋原子として炭素の代わりによりサイズの小さい原子が取り込まれている可能性があることが示唆された。今後は、Mo 間結合を持つ種々のクラスターやナノ粒子の構造と比較することで、架橋原子を特定し Mo クラスターの構造を明らかにする。

6. 参考文献

1. T. Y. Velikanova, V. Z. Kublii, B. V. Khaenko, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* **1988**, 27, 891.

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

論文 1. Takane Imaoka (今岡 享稔), Wang-Jae Chun (田 旺帝) *et al. Nat. Commun.* **2017**, 8, Article number 688.

論文 2. Takane Imaoka (今岡 享稔), Wang-Jae Chun (田 旺帝) *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9810.

論文 3. Takane Imaoka (今岡 享稔), Wang-Jae Chun (田 旺帝) *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13089.

論文 4. Takane Imaoka (今岡 享稔), Wang-Jae Chun (田 旺帝) *et al. Nat. Chem.* **2009**, 1, 397.

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

XAFS, モリブデンクラスター

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2019年度実施課題は2021年度末が期限となります)。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2021年12月)