

(様式第 5 号)

## 金属間結合を持つモリブデンクラスターの XAFS による構造解明 Structure Elucidation of Molybdenum Clusters with Metal-to-metal Bonds by XAFS

今岡 享稔<sup>a</sup>・脇坂 聖憲<sup>a</sup>  
Takane Imaoka,<sup>a</sup> Masanori Wakizaka<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 東京工業大学科学技術創成研究院  
“Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology

- ※ 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）

担持量を系統的に変えて合成した Mo クラスター及びナノ粒子の XAFS 測定を行い、構造のサイズ依存性を検討した。Mo 粒子は担持量が 7.5 wt% 以上ではバルクの Mo<sub>2</sub>C カーバイドと同じ構造であったのに対し、担持量が 5 wt% 以下では Mo-Mo 結合距離が短縮することが分かった。一定粒径以下のサイズの Mo 粒子は Mo<sub>2</sub>C 構造を取れずオキシカーバイド (MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>) 構造を取ることが示唆される。

#### (English)

XAFS measurements of several loading amounts of Mo clusters and nanoparticles were performed, and the size dependence of the structures were examined. It was revealed that the Mo nanoparticles with the supported amount of 7.5 wt% or more had the same structure as bulk Mo<sub>2</sub>C carbide, but the Mo-Mo bond distance was shortened in the case of the supported amount of 5 wt% or less. As the supported amount is correlated with the particle size, it is suggested that Mo clusters prefer MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> structure than Mo<sub>2</sub>C structure below a certain size.

### 2. 背景と目的

クラスターやナノ粒子はバルクとは異なる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 Mo クラスターの構造が、1.3 nm の領域を境に大きいと Mo<sub>2</sub>C カーバイドであり、小さいと構造が変化することを明らかにしている。そこで本実験の XAFS 測定は、別法で作製した Mo クラスターの構造のサイズ依存性を解明し、構造転移は作製法によらない Mo 粒子に本質的な性質が明らかにする。

### 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。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の吸収端を用い、各試料の XANSE 及び EXAFS スペクトルを取得した。

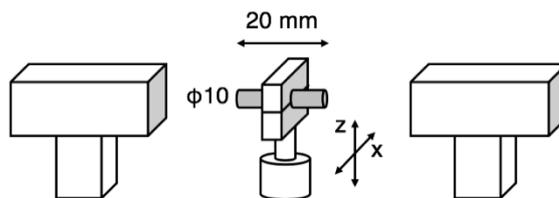


図 1. XAFS 実験のレイアウト

#### 4. 実験結果と考察

担持量を変えた各 Mo サンプルと EXAFS の Mo-Mo 結合に帰属されるピーク強度を表 1 に示す。担持量が 3 wt% と 5 wt% のサンプルは Mo オキシカーバイド ( $\text{MoO}_x\text{C}_y$ ) と Mo カーバイド ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) の結合距離に対応する二種類のピークを示した。一方、7.5-15 wt% のサンプルは Mo カーバイドの結合距離に対応するピークのみ示した。二種類のピークを規格化し、各サンプルごとに並べた担持量依存性を図 2 に示す。7.5 wt% 以上の担持量のサンプルは完全に Mo カーバイド構造であるのに対し、7.5 wt% のサンプルでは Mo カーバイド構造と共に Mo オキシカーバイド構造が出現した。更に担持量を減らした 3 wt% のサンプルでは Mo オキシカーバイド構造の割合が増加することが明らかとなった。担持量は粒子サイズと相関があるため、今回観測された構造の担持量依存性は Mo 粒子のサイズと深く関与していることが示唆される。前回の XAFS 測定 (1904027F) では塩化 Mo を前駆体として用い Mo 粒子及び Mo クラスターを合成し、1.3 nm の領域を境に Mo カーバイド構造から Mo オキシカーバイド構造へ変化することが分かった。一方、今回の測定から、このようなサイズに依存した構造の変化は、Mo 粒子の製造法に由来する現象ではなく、Mo 粒子のサイズに依存する物質の本質的な性質であることが分かった。この構造変化は、Mo 粒子サイズの縮小によりカーバイド構造が不安定化され、オキシカーバイド構造が安定になったためと考えられる。

#### 5. 今後の課題

今回の XAFS 実験により、Mo 粒子のサイズによるカーバイド構造からオキシカーバイド構造への変化が異なる粒子合成法によっても確認された。今後は、担持量と Mo 粒子のサイズ分布を明らかにし、構造変化の起きるサイズ領域を明らかにする。

#### 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. Masanori Wakizaka (脇坂 聖憲), Takane Imaoka (今岡 享稔) *et al. Dalton. Trans.* **2019**, 48, 14261-14268.

論文 2. Takane Imaoka (今岡 享稔), *et al. Nat. Commun.* **2017**, 8, Article number 688.

論文 3. Takane Imaoka (今岡 享稔), *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9810.

論文 4. Takane Imaoka (今岡 享稔), *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13089.

論文 5. Takane Imaoka (今岡 享稔), *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)

表 1. Mo 担持量と Mo-Mo ピーク強度

Mo担持量 (wt%)	Mo-Mo ピーク強度	
	MoO <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	Mo <sub>2</sub> C
3	3.51	1.95
5	1.92	2.88
7.5	-	4.26
10	-	4.52
15	-	5.73

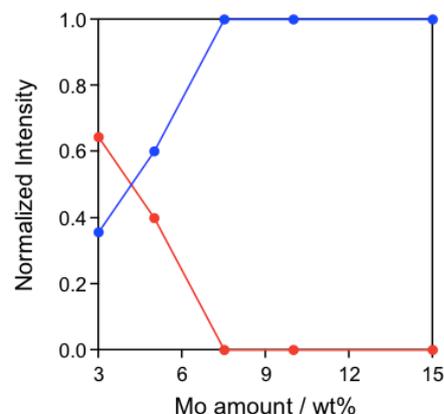


図 2. 規格化された Mo-Mo ピーク強度の担持量依存性