

(様式第5号)

In-situ XAFS による原子精度ニッケルクラスター内の
活性化エネルギー削減サイトの構造解明
Structural Studies on the Specific Site Reducing Activation Energy in Atomically
Precise Nickel Clusters by In-situ XAFS

森合 達也, 今岡 享稔
Tatsuya Moriai, Takane Imaoka

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）

我々の研究グループでは、極微小サイズのニッケルクラスターが温室効果ガス変換反応において高い触媒活性を示すことを発見しており、さらにそれらの反応性がクラスターの構成原子数（核数）に大きく依存することも見出している。本課題研究では、大気酸化された12・60核Niクラスター（Ni₁₂・Ni₆₀）に対してH₂で化学還元を行い、還元完了後のNiクラスターの構造をEXAFSにより解析した。その結果、それぞれのクラスターが核数に応じて異なる幾何構造を持つことが明らかとなった。さらに、触媒として用いた後の28核Niクラスター（Ni₂₈）についても同様にH₂還元と構造解析を行なったところ、触媒反応前後においてクラスター特有の粒子構造を保持していることが示唆された。

(English)

Our research group has discovered that ultrasmall nickel clusters have the high catalytic performance in greenhouse gas conversion reaction, and their reactivity depends on their atomicity. In this work, air-oxidized nickel clusters with the atomicity of 12 and 60 (Ni₁₂ and Ni₆₀) were chemically reduced by H₂, and their geometry structures were analyzed using EXAFS. As the result, it was indicated that their clusters have the unique structure depending on the atomicity. Furthermore, the structure of Ni₂₈ after the catalytic reaction was analyzed, suggesting that the specific structure to a cluster was retained even throughout catalytic reaction.

2. 背景と目的

金属クラスター（粒径約1 nm）は、核数（原子数）が1つ異なるだけで全く異なる物性や反応性を示すことが近年わかってきており、様々な研究分野で注目を集めている物質群である。最近、我々の研究により、Niクラスターの核数を最適化することで表面に特有な活性サイトを形成させ、これが触媒反応における活性化エネルギーを著しく低下させることを見出している。本研究では、CH₄のドライリフォーミング反応に対するNi触媒の触媒活性における、バルク・ナノ粒子・クラスター間のサイズ依存性に加えて、クラスター内の核数依存性について調査している。これまでに我々は、STEM観察・XAFS解析・DFT計算により、Ni₂₈がCH₄を活性化させる特有なサイトを粒子表面に形成して

いることを示唆している。そこで本研究課題では、他の核数クラスター (Ni_{12} 、 Ni_{60})、さらに触媒に用いた後の Ni_{28} についても同様に XAFS で構造解析を行ない、それぞれのクラスターの粒子構造や表面サイトが触媒活性にどう影響しているかを明らかにする。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

我々の研究グループで開発した独自の高分子「 dendrimer 」を鋳型とした合成法¹⁾により、 Ni_{12} 、 Ni_{28} 、 Ni_{60} を合成した (図1)。それぞれのクラスターを約2wt%でシリカナノ粒子 (Aerosil 300) に担持したサンプルについて、XAFS測定を行った。これらのクラスターは大気下で空気酸化されていることが予想されるため、まずは H_2 による還元処理を行い、その途中経過と還元後のサンプルのXAFSを測定した。SAGA-LS所有の透過法XAFS測定用加熱炉に測定用サンプルを導入し、ガス流通下で透過法にてin-situ XAFSを測定した。 H_2 は希釈系を用いた。具体的な手順は以下に記す。

- ① サンプルをセルに入れ、セル内を $\text{H}_2/\text{He}(20\%)$ で置換。
- ② $\text{H}_2/\text{He}(20\%)$ 流通下で温度を室温から 500°C 程度まで昇温 (昇温レートは $+5^\circ\text{C}/\text{min}$)。
- ③ 昇温中はQuick scan(300秒/scan)でNi-K edge(XANES・EXAFS)を繰り返し測定。
- ④ 500°C で温度を保ったままクラスターの還元を行いながらQuick scan(300秒/scan)でNi-K edge(XANES・EXAFS)を繰り返し測定。
- ⑤ クラスターの還元が完了しXANESの変化が収束した時点で流通ガスを H_2/He から He に切り替え、室温まで自然放冷。
- ⑥ 室温になったらXANES・EXAFSを再度測定。

※いずれのガスも合計流速は 50sccm とした。ただし $\text{H}_2/\text{He}(20\%)$ はマスフローコントローラを用いて $\text{H}_2(10\text{sccm})$ と $\text{He}(40\text{sccm})$ に設定した。 Ni_{28} は CH_4 のドライリフォーミング反応に使用後 (当所属機関で別途実施) のものを測定する。

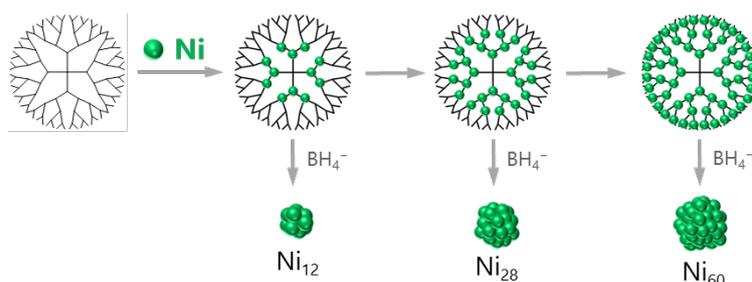


図1. dendrimer鋳型合成法によるNiクラスター生成

4. 実験結果と考察

いずれのクラスターにおいても、 H_2 流通下 500°C で 30 min 還元処理を行ったところで XANES スペクトルの変化が収束したことから還元完了を確認することができた。これらのサンプルを He 流通下で室温まで冷却した後、Ni foil (bulk)を基準物質として EXAFS 領域について解析した。それぞれのカーブフィッティング結果について、Ni の物質サイズをバルクからナノ粒子 (NPs)、さらにクラスターへと小さくすることで、Ni-Ni 配位数 (CN) が減少することが明らかとなった (図 2, 表 1)。ここで、ナノ粒子は文献値¹⁾を参考にしており、クラスターの粒径 (d) は実際に走査型透過電子顕微鏡で測定した値である。このサイズ依存性が見られた理由としては、物質サイズが小さくなると構造内部に存在する原子に対して粒子表面に露出する原子の割合が大きくなることが関係していると考えられる。すなわち、この結果はクラスター領域という極微小サイズにおいても、サイズを制御し

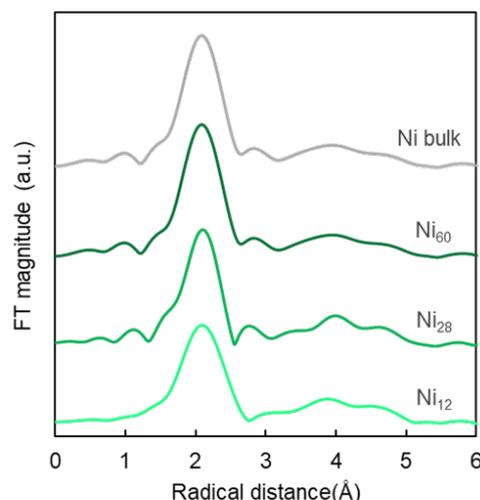


図2. Ni サンプルのフーリエ変換後 EXAFS スペクトル

たクラスター合成を達成していることを示している。また、クラスター内の Ni-Ni 結合長がバルクやナノ粒子と比べてわずかに小さくなっていることが示された。このことから、クラスターは粒子サイズが小さい故にバルクに見られるような結晶構造とは異なる粒子構造を有していることが考えられる。

また、CH₄ のドライリフォーミング反応に触媒として用いた後の Ni₂₈ についても同様に解析を行った。結果として、いずれの EXAFS パラメータにおいても反応前後で大きな変化は見られなかった。このことから、触媒として用いた後でも Ni₂₈ はオリジナルの粒子構造を保持していることが予想される。

表 1. Ni-Ni 結合における EXAFS カーブフィッティングパラメータ

| | <i>d</i> (nm) | CN | <i>R</i> (Å) | <i>dE</i> (eV) | DW (Å) | R-factor |
|----------------------|---------------|-----------|--------------|----------------|-------------|----------|
| Ni bulk | - | 12 | 2.49 | - | - | - |
| Ni NPs ²⁾ | 3.0±0.8 | 8.9±0.2 | 2.48±0.01 | -2.4±0.3 | 0.07±0.03 | - |
| Ni ₆₀ | 1.3±0.2 | 7.38±1.49 | 2.47±0.01 | -1.55±2.48 | 0.090±0.019 | 1.9 |
| Ni ₂₈ | 1.1±0.2 | 6.86±1.40 | 2.47±0.01 | -4.55±2.65 | 0.063±0.024 | 3.6 |
| Ni ₁₂ | 0.9±0.2 | 5.92±1.23 | 2.47±0.01 | -5.81±2.56 | 0.089±0.019 | 5.2 |

5. 今後の課題

現在、Ni₂₈ については XAFS 測定で得られたパラメータ（配位数・結合距離）と第一原理計算（DFT）により算出した粒子構造とで整合性が取れている。今後は、Ni₁₂ や Ni₆₀ についても同様に粒子構造を計算により推定し、今回得られたパラメータと照らし合わせることで、触媒活性との関係性について議論する。また、Ni に留まらず、他の元素でも同様にクラスターの粒子構造について XAFS から議論する。

6. 参考文献

- 1) T. Tsukamoto *et al.*, *Nature Commun.* **2018**, *9*, 3873.
- 2) H. Kitagawa *et al.*, *Appl. Catal. B* **2014**, *478*, 66–70.

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）

- 1) K. Sonobe *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 8452–8456.
- 2) T. Moriai *et al.*, **2023**, *submitted*.（今回の内容を含む）

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）

ニッケル・クラスター・in-situ XAFS

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。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）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。

② 研究成果公報の原稿提出

（報告時期： 2025年 3月）