

カーバイドナノクラスタの気相合成と 液相レーザー蒸発による合成の試み

(東大院・総合) ○宮島 謙, 真船 文隆

【序】

カーバイドはその物性と触媒としての働きが貴金属と類似していることが知られている。一方、カーバイドのナノクラスタは Ti, Zr, Nb, Ta などの遷移金属をメタンガス存在下でレーザー蒸発して生成することができる。バルクとは異なる組成を持ったクラスタの生成が報告されているが、生成機構についての知見は少ない。そこで本研究は、カーバイドナノクラスタの合成とその反応性の基礎的知見を得ることを目的とした。気相の実験ではメタンからの水素の脱離に注目して、なぜ特定の組成のカーバイドナノクラスタが多く生成されるのか調べた。また大量合成や種々の触媒作用の測定を目指し、有機溶媒中での液相レーザー蒸発による合成を試みた。

【実験方法】

高真空チャンバー中で金属試料表面にパルスレーザー(Nd:YAG 532 nm, 10 mJ)を集光して蒸発させ、メタンを1%混合したヘリウムガスパルスと反応させてカーバイドナノクラスタを生成させた。正イオンクラスタはスキマーを通して差動排気されたチャンバーに入り、リフレクトロン型質量分析計で検出された。質量スペクトルのピーク面積から各組成のクラスタ生成量を見積もった。液相合成は Ar ガスでバブリングしたアセトン 10 mL 中でニオブ金属表面に 1064 nm, 80 mJ のパルスレーザーを1時間照射する条件で行った。そのサンプルを上記クラスタ測定装置にセットし、質量スペクトルの測定を行った。

【結果および考察】

(i) $Nb_nC_mH_k^+$ クラスタの生成量分布

図 1(a)に得られたニオブカーバイドクラスタの質量スペクトルを示した。ニオブ金属とメタンの反応による気相合成では、(b)のバブルプロットにまとめたように Nb:C の組成比が 1:1~1.5 のものが多く生成し、Duncan らの結果[1]を再現した。さらに、我々の装置の質量分解能では水素の付着数を詳細に調べることができる。図 2 に Nb が 7 個含まれる質量範囲の拡大

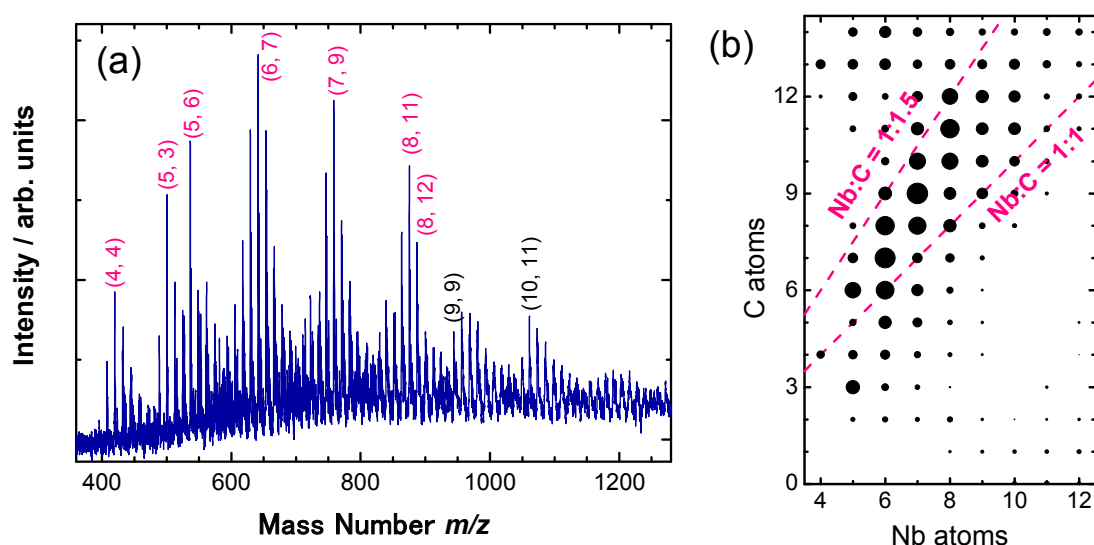


図 1 メタンガス雰囲気下で Nb をレーザー蒸発して得た(a) $Nb_nC_m^+$ クラスタの質量スペクトルおよび(b)水素付着なし $Nb_nC_m^+$ クラスタ生成量のバブルプロット(面積 \propto 強度)
 Nb_nC_m を (n, m) と略記した

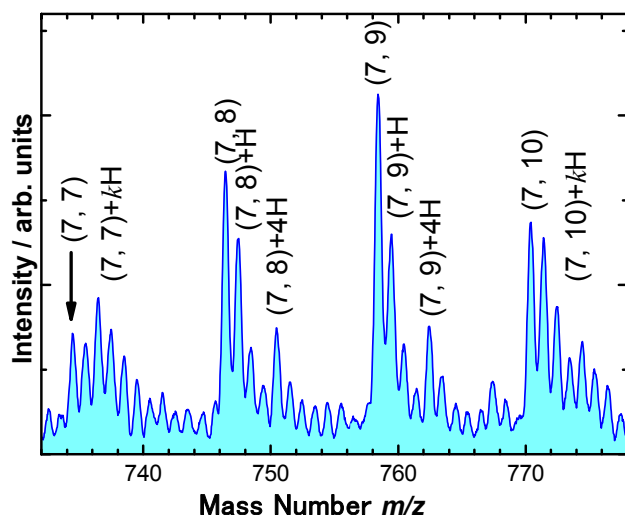


図2 質量スペクトルの拡大図
 $Nb_nC_mH_k^+$ の束は $(n, m)+kH$ と略記

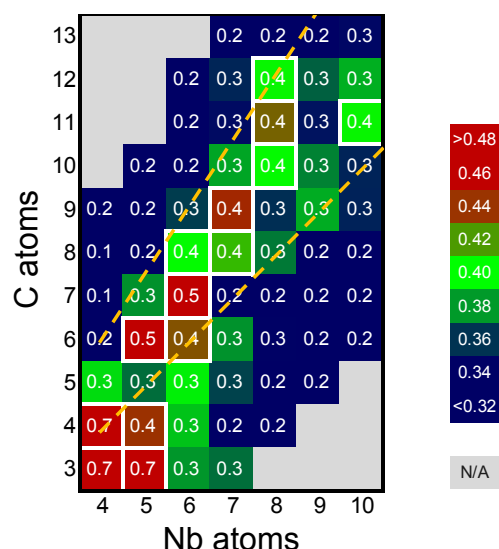


図3 水素付着物クラスターの割合の組成依存マップ
 値は $Nb_nC_mH_k^+$ の強度を I_k として、
 $p = I_0 \div (I_0 + I_1 + I_2 + I_3)$ から求めた

スペクトルを示した。(7, 7)や(7, 10)では水素が付着したクラスターが高質量側に林立しているが、(7, 8), (7, 9)では裸のクラスターの半分程度の強度で水素が1個付加したクラスターが生成し、それ以降の水素付着クラスターの量も少ない。このことからメタンガスの脱水素反応の進行度合いが組成によって異なることが推定される。なお質量数が1つ大きなピークへの ^{13}C の寄与は10%程度であるため、ここでは無視できる。

図3に質量スペクトルの一部および0~3個の水素が付着したクラスターの生成量の和に対する水素付着数0個のクラスターの生成量の割合を組成別に示した。特に水素が付着していないクラスターの割合が0.35より大きい組成の楕目を白枠で囲んだ。

ニオブカーバイドクラスター $Nb_nC_m^+$ のうち $(n, m) = (6, 6\sim7), (7, 8\sim9), (8, 10\sim12)$ では、水素付着していないクラスターの割合が他の組成に比べて優位に高いことが分かった。同時にそれらのクラスターの生成量は多かった。先行研究でニオブ金属棒と炭素棒のダブルレーザー蒸発によって生成させたニオブカーバイドクラスターの水素反応性の結果と比べると、水素反応性が低かった組成がそれらと一致していることが分かった[2]。

これらのことから上記の組成範囲のカーバイドクラスターにおいてメタンの脱水素反応が効率よく進むと考えられる。講演では、水素が付着しにくいカーバイドクラスターとそれ以外のクラスターについて、酸素との反応性およびその温度依存性を比較し報告する。

(ii) ニオブカーバイドの液相合成の試み

アセトン中でのニオブ金属のレーザー照射では、アセトン中に褐色の微粒子の分散がみられ、照射された表面に灰色物質の生成が認められた。これをレーザー蒸発し質量分析したところ、 $Nb_nC_{1-3}^+$ ($n = 2\sim14$)クラスターが観測されたことから、その灰色物質が炭素を含んでいることが確認された。

参考文献

- [1] J. S. Pilgrim, L. R. Brock, M. A. Duncan, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 544.
- [2] K. Miyajima, N. Fukushima, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 5774.