

Difference in composition and structure growth observed in group 5 metal oxide cluster ions studied by ion mobility mass spectrometry

○ J. W. J. Wu¹, R. Moriyama¹, M. Nakano^{1,2}, K. Ohshimo¹, and F. Misaizu¹

¹ *Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan*

² *Institute for Excellence in Higher Education, Tohoku University, Japan*

[Abstract] Geometrical structures of vanadium, niobium, and tantalum oxide cluster ions ($M_mO_n^\pm$, $M = V, Nb, \text{ and } Ta$) were studied with ion mobility mass spectrometry (IM-MS). The clusters were observed to grow in size by increasing the number of M_2O_5 units for $V_mO_n^\pm$ and $Nb_mO_n^\pm$, yet $Ta_mO_n^+$ grows by increasing TaO_3 units. The structures of $V_4O_{10}^\pm$ were perfect tetrahedral structures. With $V=O$ unit on vertices and O atoms on edges, following this pattern, cluster size increases with additional V_2O_5 units forming a larger polyhedron framework structure up to at least $m = 12$. Furthermore, while having similar geometrical structures, structure growth by adding additional Nb_2O_5 units to each $Nb_mO_n^\pm$ cluster was also observed up to approximately $m = 7$. On the other hand, for $Nb_mO_n^\pm$ ($m > 7$) and oxygen rich $Ta_mO_n^+$, structures with Nb or Ta atom bonding to at least four O atoms were favored.

[Introduction] Group 5 metal oxides are important in the field of catalysis, and there are numbers of industrial processes which are either catalyzed by vanadium oxides, or use niobium oxides and tantalum oxides as promoters because of their reducible nature. The group 5 metal oxides exist as pentoxides (M_2O_5 , $M = V, Nb, \text{ or } Ta$) in the bulk phase with a formal oxidation state of +5. Gas phase clusters can be considered to be the simplest model to understand the surface structure and active sites of oxide catalysts. Numerous experimental and theoretical techniques have been incorporated into the study of gas-phase clusters, such as mass spectrometry, photodissociation, IR spectroscopy, and density functional theory calculation. In this study, by applying IM-MS and theoretical calculations, detailed cluster structure information such as collision cross section can be evaluated to understand the similarities and differences of the group 5 metal oxide in the cluster phase.

[Methods] Experimentally, vanadium, niobium, and tantalum oxide cluster ions were first generated by combination of laser ablation and supersonic expansion of O_2/He mixture gas (concentration dependent on the oxides). The generated cluster ions were injected into an ion drift cell with an injection energy of 50 or 250 eV applied by a pulsed electric field, and collision induced dissociation occurred along with ion injection. Following the entrance into the ion drift cell, the product ions experienced acceleration with an applied electrostatic field and deceleration by collisions with He buffer gas filled inside the cell. The cluster ions reached constant drift velocity depending on their interaction with He buffer gas, and therefore arrived at the cell exit with different arrival times for structure analysis. Arrival time is the time that each cluster ion takes to pass through the cell, and is dependent on its interaction with He buffer gas. Finally, the product ions were delivered through the reflectron-type time-of-flight (TOF) mass spectrometer for mass analysis. The obtained arrival time and TOF were used to analyze the collision cross sections (CCSs) of the cluster ions by using ion transport theory.

In the theoretical study, geometrical structure candidates were first optimized with Gaussian09 program, and the calculation level were B3LYP/6-311+G(d) for vanadium oxides, B3LYP/DGDZVP for niobium oxides, and B3LYP/cc-pVTZ(O) and cc-pVTZ-pp(Ta) for tantalum oxide cluster ions. Next, theoretical CCSs of the proposed geometrical structures were calculated with projection approximation methods in MOBCAL program.

[Results and Discussion] Structure comparison on $V_mO_n^\pm$ and $Nb_mO_n^\pm$, and the difference in structural assignment due to structure transition found in $Nb_mO_n^\pm$ were discussed in the past reports [1,2]. Here, discussion on the composition and the structural assignment will be expanded to three group 5 transition metal oxide cluster ions including $Ta_mO_n^\pm$.

First on the discussion of compositions: the stable species found upon collision induced dissociation caused by high injection energy at the inlet of the ion-drift cell were $(VO_2)(V_2O_5)_{(m-1)/2}^+$ and $(V_2O_4)(V_2O_5)_{(m-2)/2}^+$ for all vanadium oxide cluster cations between $m = 2-60$. As for niobium oxide cluster cations, the most stable species were similarly $(NbO_2)(Nb_2O_5)_{(m-1)/2}^+$ and $(Nb_2O_5)_{m/2}^+$ up to $m = 24$. These compositions, formed with the stoichiometric units or stable building block units, have an oxygen to metal ratio of approximately $n = 2.5m$. On the other hand, the stable composition of tantalum oxide was found to be $(Ta_2O_5)(TaO_3)_{m-2}^+$ and $(TaO_3)_m^+$ for $m = 2-13$. Relatively oxygen-rich species were thus stable for tantalum oxide cluster cations, where the oxygen to metal ratio of approximately $n = 3m$. Clearly, tantalum oxide cluster cations were built based on TaO_3 units.

Next, the geometrical structures discussed in the past reports stated that vanadium oxide cluster ions have polyhedral cage structure frameworks, where every vanadium atom forms the vertices of the polyhedron, and are inter-connected by bridging oxygen atoms. The structure for the most abundant composition among the V_4 series, $V_4O_9^+$, is shown in Figure 1. In this tetrahedral structure, vanadium metal atoms

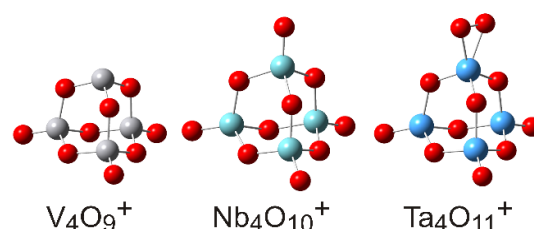


Figure 1. Optimized geometrical structure of $M_mO_n^+$, where $M = V, Nb$ and Ta , and $m = 4$.

bond to a maximum of four oxygen atoms, of which three are bridging oxygen atoms and one is terminal oxygen atom. The geometrical structures of vanadium oxide cluster ions grow smoothly by increasing the size of polyhedron framework.

As for the geometrical structures for niobium oxide cluster cations ($Nb_mO_n^+$), the same basic framework to vanadium oxide cluster ions was found for $m = 2-7$. For example, the structures of most stable species of Nb_4 series, $Nb_4O_{10}^+$ is also shown in Figure 1. It was reported from the previous report that a structure transition of $Nb_mO_n^+$ observed at $m = 8-9$ causes a decrease in overall CCS growth, and different structural formation: some Nb atom bonds to more than 4 oxygen atoms, forming NbO_5 or NbO_6 coordination [1].

Finally, geometrical structures for the oxygen rich tantalum oxide cluster ($Ta_mO_n^+$) greatly resemble that of vanadium and niobium oxide cluster ions at small m . The $Ta_4O_{11}^+$ structure in Figure 1 shows that the extra oxygen atom is bonded to the terminal site of

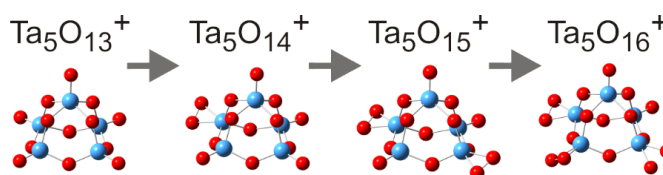


Figure 2. Optimized geometrical structure of $Ta_5O_{13-16}^+$.

the tetrahedral framework structure as a superoxide unit. Additionally, the geometrical structures of $Ta_5O_{13-16}^+$ resemble that of $V_5O_{12}^+$ and $Nb_5O_{12}^+$ pyramid framework, and the additional oxygen atoms could be found on the terminal sites as shown in Figure 2.

It is concluded from the above discussion that the number of oxygen atoms increases with increasing mass of the constituent metals for $M_4O_n^+$, from 9 oxygen atoms in vanadium oxide to 10 oxygen atoms in niobium oxides to 11 oxygen atoms in tantalum oxides. This difference comes from their difference in the number of available coordination sites.

[Reference]

- [1] J. W. J. Wu, R. Moriyama, M. Nakano, K. Ohshimo, F. Misaizu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 24903 (2017).
 [2] Wu, Moriyama, Nakano, Ohshimo, Misaizu, The 11th Molecular Science Symposium, 1P053 (2017).

イオン移動度質量分析法による金・セリア複合 クラスター正イオンの構造研究

¹東北大院理, ²東北大高教機構

○永田利明¹, 中野元善^{1,2}, 美齊津文典¹

Structures of gold-ceria composite cluster cations studied by ion mobility mass spectrometry

○Toshiaki Nagata¹, Motoyoshi Nakano^{1,2}, Fuminori Misaizu¹

¹ Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

² Institute for Excellence in Higher Education, Tohoku University, Japan

【Abstract】 Geometrical structures of gold-ceria composite cluster cations, $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_p^+$, were studied by ion mobility mass spectrometry (IMMS). The clusters were generated by simultaneous laser ablation of CeO_2 and Au rods in a helium gas pulse. Collision cross sections (CCSs) of the cluster ions were obtained from ion mobility measurements using an ion-drift cell filled with helium as a buffer gas. To assign geometrical structures of the observed ions, candidate structures were computed by density functional theory (DFT) calculations, and their theoretical CCSs were simulated to be compared with the experimental CCSs. $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_p^+$ ions were observed in IMMS two-dimensional spectra, and their compositions were distributed over the range of $p \leq 2n$. The experimental CCSs of $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_p^+$ tended to increase with increasing number of atoms. Nevertheless, the CCS slightly decreased from $\text{AuCe}_2\text{O}_3^+$ to $\text{AuCe}_2\text{O}_4^+$, suggesting that the structure of $\text{AuCe}_2\text{O}_4^+$ is especially compact. A structure previously suggested for $\text{AuCe}_2\text{O}_4^+$ based on DFT calculations has a three-dimensional framework without any excess atoms, which was considered to be compact. For $\text{AuCe}_2\text{O}_3^+$, while several structures were suggested, we found plausible structures fit to the experimental CCS.

【序】 ナノ粒子化した金を金属酸化物担体に担持することで、CO酸化反応などにおいて低温でも高い活性を示す触媒となる[1]。近年、触媒反応のモデル物質として気相クラスターの研究が行われており、なかでもこのような酸化物担体・金ナノ粒子触媒のモデル系に相当するAu原子を金属酸化物に組み合わせたクラスターの研究が報告されている。酸化セリウム(セリア)は酸素を吸収・放出する酸素保持能力を持つことから反応性に興味を持たれ、金・セリア複合クラスターの反応性が研究されている[2,3]。本研究では金・セリア複合クラスターカチオン $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_p^+$ の幾何構造について、イオン移動度質量分析法を用いて検討した。

【方法 (実験・理論)】 真空チャンバー中でHe (0.3 MPa)をパルスバルブから導入しつつ、 CeO_2 とAuを同時にレーザー蒸発(532 nm, 10–20 mJ pulse⁻¹)することで金・セリア複合クラスターカチオン($\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_p^+$; $m+n \leq 9$)を生成した。これらのイオンをパルス電場でイオンドリフトセルに導入した。緩衝気体として2.0 Torr、約165 KのHeを満たした長さ10 cmのセル中を10 V cm⁻¹の静電場で加速されたイオンが通過するのに要した時間(到達時間)からイオン移動度を測定し、各クラスターイオンのHeに対する衝突断面積(CCS)の実験値を得た。ドリフトセルを通過したイオンは飛行時間型質量分析計で検出した。また、量子化学計算(B3LYP/SDD (Ce, Au), D95+(d) (O))によって各クラスターイオンの構造の候補を求め、MOBCALプログラムにおける投影近似

法で CCS の理論値を求めた。これを CCS の実験値と比較して、クラスターの構造を検討した。

【結果・考察】 $Au_mCe_nO_p^+$ のイオン移動度質量分析の結果を到達時間-飛行時間の2次元プロットとして Fig. 1 に示す。各 Au・Ce 原子数 (m, n) に対応する系列が2次元スペクトル上に見られた。観測されたクラスターイオンの組成は $p \leq 2n$ で、O 原子数の上限は Ce 原子数に依存し、Au 原子数には大きく依存しなかった。これは p

$\approx 2n$ の組成が安定という先行研究[3]と整合し、本研究では O_2 を追加導入しない酸素不足なクラスター生成条件によって安定組成および O 原子の少ないクラスターが生成したと考えられる。測定結果から求めた CCS を Fig. 2 に示す。どの m, n の系列でも概ね O 原子数 p の増加に伴い CCS が単調に増加していく傾向が見られるが、 $AuCe_2O_p^+$ の系列では $AuCe_2O_3^+$ から $AuCe_2O_4^+$ で CCS が僅かに減少するという特徴を示した。 $AuCe_2O_4^+$ について提案されている構造[2,3]はクラスターが3次元的な構造を取り、かつ外側に飛び出した原子が存在しない比較的コンパクトな構造(Fig. 3)であることから、 $AuCe_2O_3^+$ より CCS が小さな値となったと考えられる。 $AuCe_2O_3^+$ については複数の構造が提案されているが、実験結果のように $AuCe_2O_4^+$ と CCS が近く、エネルギー的に安定な構造として Fig. 3 に示すような構造が見出された。

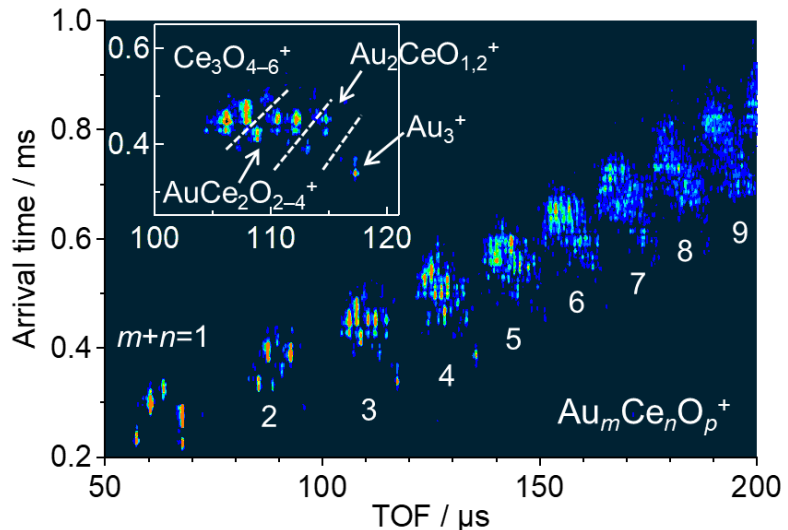


Fig. 1. IMMS two-dimensional plot of $Au_mCe_nO_p^+$ ions. (inset) Enlarged view for $m+n=3$ series.

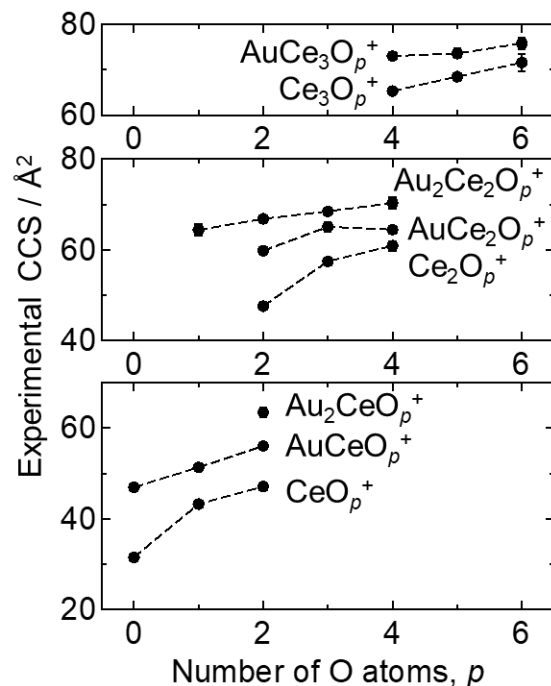


Fig. 2. Experimental CCSs of $Au_mCe_nO_p^+$ ions.

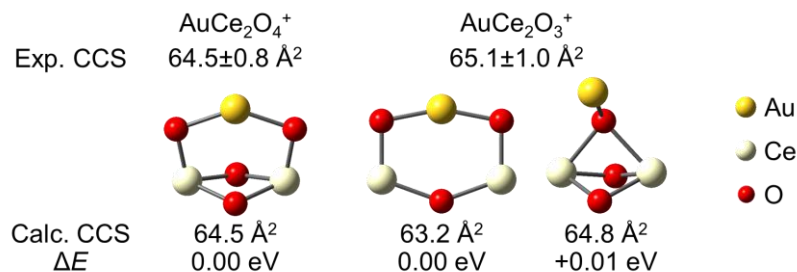


Fig. 3. Suggested structures of $AuCe_2O_4^+$ and $AuCe_2O_3^+$.

【参考文献】

- [1] M. Haruta, *Catal. Today* **36**, 153 (1997).
- [2] J.-H. Meng and S.-G. He, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 3890 (2014).
- [3] T. Nagata, K. Miyajima, and F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **120**, 7624 (2016).

高分解能トラップ型気相移動度システムの開発

東邦大院理

星野裕大, 寺田夏樹, 内山史章, 宮本莉央奈, ○菅井俊樹

Development of high-resolution ion trap ion mobility measurement system

Yudai Hoshino, Natsuki Terada, Fumiaki Uchiyama, Reona Miyamoto, ○Toshiki Sugai
Department of Chemistry, Toho University, Japan

【Abstract】 Ion mobility spectrometry (IMS) have been utilized to reveal novel structures on nano materials. To enhance the capability of IMS, we have been developing an ion trap ion mobility measurement system (ITIMS) achieving long-term observation of nanomaterials up to 7 hours. However the structural resolution of our ITIMS is limited because the number of traps and the distance of the ion movement are restricted to be 2 and 3 mm, respectively. The lack of information on the optical properties on the sample is also crucial. To have more information with ITIMS, here we present newly developed system to improve the resolution and to get more optical information. The system consists of many ion traps with stacked ion rings and quadrupole ion traps, and excitation and emission measurement system with long-pass optical filters and excitation laser exchange system.

【序】

気相移動度測定(IMS)は、バッファーガス中のイオンの静電場下での運動を測定することで、イオンとガス分子との衝突断面積という構造に直結する情報が得られることが特徴である[1]。これまでに我々は、トラップ型 IMS を開発し、従来不可能であったイオンのガス中拡散を抑制し、グラフェン量子ドットを初めとする 10 nm 級のナノ物質を高感度単分子測定することに、そして数時間にわたる長時間測定することに成功してきた[2]。しかし、移動度測定を行うトラップが二つしか存在しないため、移動距離が 3 mm に限られ、構造分解能がナノ物質の詳細な構造解析を行うには不足していた。さらに、画像としての軌跡のみ測定していたため、ナノ物質の分光学的情報も得られていなかった。今回これらの問題を解決するために、多数のトラップを接続し、連動させることで従来の 30 倍近い長距離移動に成功し、従来の 10 倍程度の高分解能測定を実現できる可能性を得た。さらに、励起蛍光スペクトル測定を行うことにより、ナノ粒子の蛍光分光に成功した。

【方法 (実験・理論)】

Fig. 1 に測定システムを示す。左右に 4 枚の積層リング型イオントラップ(SRIG)と中央部分に複数の四重極イオントラップ(QUAD)を持ち、計 10 個程度のトラップが組み合わされている。それぞれの電極に 50 kHz, 2 kVpp 程度の高周波電場(RF)を印加しイオンをトラップした。さらに、これら複数のトラップ間を移動させ、移動度測定を行うために各トラップ間に数~数十 V、0.1~10 Hz 程度の低周波電場(LF)を印加し、左右の SRIG 間の移動を繰り返し、長距離移動 ITIMS 測定を実現した。移動距離は 83 mm と従来の 3mm に比べ 30 倍程度の移動を実現した。さらに観測用レーザーとして 405~650 nm の波長を持つ半導体レーザーを複数備え、これらを交換できるシステムも持つ。単独ナノ粒子をトラップしながら、励起レーザーを交換することで、励起波長を変化させ、観測カメラに光学フィルターを備えることで、簡易的ではあるが、励

起蛍光スペクトル観測も可能になった。

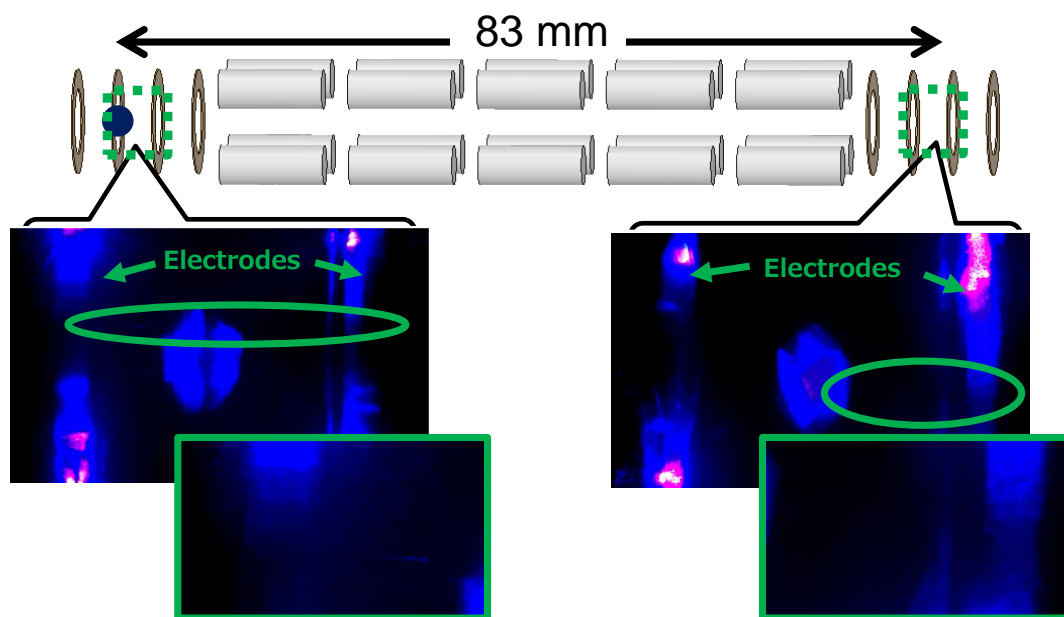


Fig. 1 Multi-channel Ion Trap Ion Mobility System and Long-distance Movement of GQD

【結果・考察】

従来のシステムは電極間距離 3 mm の SRIG 電極間のみを移動していたため、Fig.1 に示しているように移動度測定のためのイオン移動距離は 3 mm に限られていた。今回開発したシステムは、SRIG に加え QUAD を持つため、効率よく移動距離を伸ばすことが出来た。各 QUAD に 30~50 V の電位差を与えることで、移動度全体のシステムとして電位差 200 V 程度、移動距離 80 mm 程度の、大気圧下で動作する移動度システムとしても、標準的な測定条件を実現した。移動度分解能は使用する電場が一定の場合、移動距離 L の平方根 \sqrt{L} に比例することがわかっている[1]。このため今回の長距離下に伴い数倍の高分解能化がはかれる。さらに、試料として蛍光ポリスチレン粒子をトラップ後、同一粒子に励起レーザーを変化させて照射し、さらにその粒子から発生する蛍光をロングパス光学フィルターに通過させて観測した。励起光に依存した傾向を観測することが出来、励起蛍光スペクトルなど分光測定も可能になった。

現在高分解能化に関し、繰り返し測定数を向上させることでさらなる分解能化に取り組んでいる。討論会ではグラフェン量子ドットなどのナノ物質の構造解析、および光学特性を討論する予定である。

【参考文献】

- [1] T. Sugai et al. *J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn.*..58, 47 (2010).
- [2] 星野他, 第11回分子科学討論会, 4P052(2017).

気相中におけるプロトン付加ジベンジルアミン-クラウンエーテル 擬ロタキサンの構造と形成メカニズム

¹広島大院理, ²エクス-マルセイユ大

○木田基¹, 下山大輔¹, 池田俊明¹, 関谷亮¹,
灰野岳晴¹, 江幡孝之¹, Jouvét Christophe², 井口佳哉¹

Structure and energetics of protonated dibenzylamine-crown ether pseudo-rotaxane in the gas phase

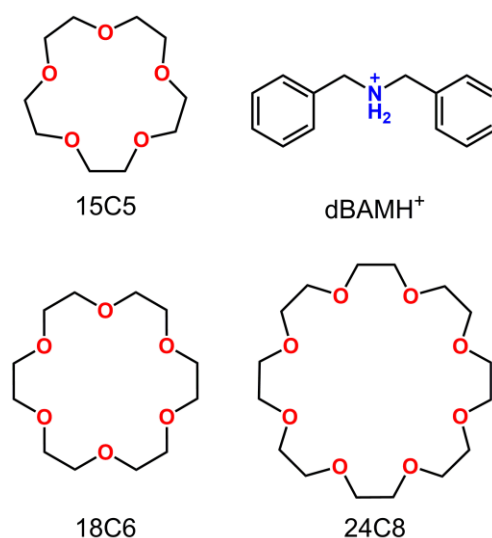
○Motoki Kida¹, Daisuke Shimoyama¹, Toshiaki Ikeda¹, Ryo Sekiya¹,
Takeharu Haino¹, Takayuki Ebata¹, Christophe Jouvét², Yoshiya Inokuchi¹

¹ Graduate School of Science, Hiroshima University, Japan

² Aix-Marseille University, France

【Abstract】 We observe UV spectra of protonated dibenzylamine (dBAMH⁺) and its complexes with 15-crown-5 (15C5), 18-crown-6 (18C6), and 24-crown-8 (24C8) under cold (~10 K) gas-phase conditions by UV photodissociation (UVPD) and UV-UV hole-burning (HB) spectroscopy. UVPD spectra are quite different among the complexes, though the chromophore is dBAMH⁺ for all the complexes. The UVPD spectrum of the dBAMH⁺-15C5 complex shows an extensive low-frequency progression, while the dBAMH⁺-18C6 complex shows a quite simple spectrum with a strong origin band. In the case of the dBAMH⁺-24C8 complex, there are many sharp bands. UV-UV HB spectra of the dBAMH⁺-24C8 complex indicate that there exist at least two conformers; multiple conformations can contribute to high stability of dBAMH⁺-24C8 pseudorotaxane due to “conformational” entropic effects. The energetics of the dBAMH⁺-24C8 complex is investigated by theoretical calculations. These results suggest that the energy barrier for the pseudorotaxane formation in solution originates not simply from the slippage process but rather from solvent effects on the dBAMH⁺-24C8 complex.

【序】 ロタキサンは軸状分子が環状分子の中を貫通して形成される超分子であり, その特徴的な構造から, 分子スイッチや分子マシンを目指した応用研究が盛んに行われている。その意味でロタキサンの構造や形成メカニズムは非常に興味深い問題であるといえる。ロタキサンの1つに, プロトン付加2級アミンを軸とし, クラウンエーテル (CE) を環とした複合分子がある。本研究では, 極低温・気相分光により, プロトン付加ジベンジルアミン (dBAMH⁺) と CE の錯体 (Scheme 1 参照) の紫外光解離 (UVPD) スペクトルを観測した。このスペクトルをもとに, dBAMH⁺-CE 擬ロタキサン形成の原因や, そのコンフォメーション, 分子間相互作用について明らかにすることを目的として研究を行った[1]。なお, Scheme 1 中の CE のうち dBAMH⁺ と擬ロタキサンを形成するのは 24C8 のみと報告されている[2]。



Scheme 1

【方法 (実験・理論)】 実験は、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法と極低温イオントラップを用いた質量分析装置により行った。最初に、 $\text{dBAMH}^+\cdot\text{PF}_6^-$ と CE のメタノール溶液を用い、ESI により $\text{dBAMH}^+\text{-CE}$ を生成させた。これを極低温イオントラップへと導入し、極低温冷却 ($\sim 10\text{ K}$) した。イオントラップ中のイオンに紫外レーザを照射し、解離生成する娘イオンを飛行時間型質量分析計により検出した。紫外レーザの波数に対して娘イオンの収量をプロットすることにより、 $\text{dBAMH}^+\text{-CE}$ の UVPD スペクトルを得た。また、量子化学計算により $\text{dBAMH}^+\text{-CE}$ の安定配座や配座間および擬ロタキサン形成過程のエネルギー障壁を求めた。

【結果・考察】 図 1 に $\text{dBAMH}^+\text{-CE}$ の UVPD スペクトルを示す。いずれの錯体の吸収も dBAMH^+ の発色団由来であるにもかかわらず、スペクトルの形状はそれぞれ非常に異なっている。オリジンバンド付近を比較すると、18C6 錯体は強いオリジンバンドが 1 本だけ観測されており、異性体が 1 種類であることが示唆される。15C5 錯体は広範囲にわたり多数のバンドが観測されているが、UV-UV hole-burning (HB) 分光により、いずれも 1 つの異性体由来であることがわかった。一方、24C8 錯体のオリジンバンド付近のスペクトルは非常に混み合っている。これらのバンドについて UV-UV HB 分光を行うと、少なくとも 2 つ以上の異性体が存在していることが明らかとなった。このように複数のコンフォメーションをとりうることはエントロピー的に有利に働き、溶液中における $\text{dBAMH}^+\text{-24C8}$ 擬ロタキサンの安定化の 1 つの要因になっていると考えられる。さらに、量子化学計算により求めた気相中および溶液中における擬ロタキサン形成過程のエネルギー準位図 (図 2) を示す。図 2 から、気相中での形成過程ではエネルギー障壁がないのに対して、溶液中では $\sim 60\text{ kJ mol}^{-1}$ の障壁があることがわかる。これは $\text{dBAMH}^+\text{-24C8}$ の安定構造 (図 3) と TS 構造のカチオン部分 (NH_2^+ , 図 3 中青) が 24C8 のキャビティに囲まれ、溶媒和による安定化が小さいのに対して、解離した状態の裸の dBAMH^+ が溶媒和により大きく安定化するためであると考えられる。このことから、溶液中での $\text{dBAMH}^+\text{-24C8}$ 擬ロタキサン形成におけるエネルギー障壁は、ベンゼン部分が 24C8 のキャビティを通るときの立体的な反発そのものではなく、安定構造、TS 構造、解離状態に対する溶媒効果によって生ずるものであることが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] M. Kida *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 18678 (2018).
 [2] Ashton *et al.* *Chem. Eur. J.* **2**, 709 (1996).

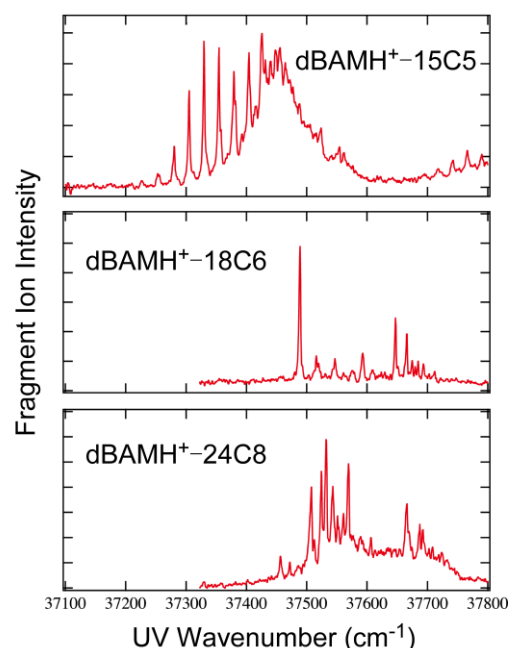


Fig. 1. UVPD spectra of $\text{dBAMH}^+\text{-CE}$

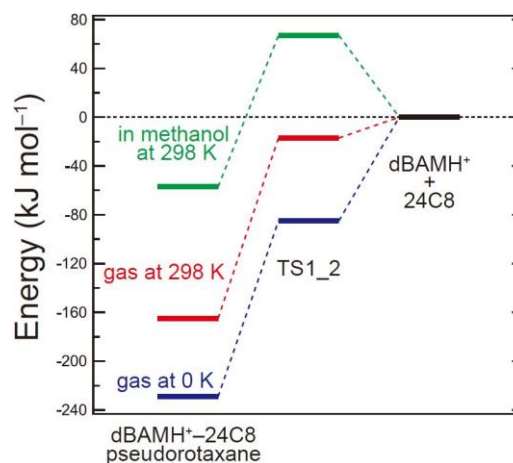


Fig. 2. Calculated energy levels in the formation of $\text{dBAMH}^+\text{-24C8}$ pseudorotaxane

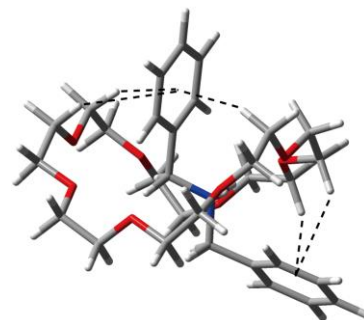


Fig. 3. Structure of $\text{dBAMH}^+\text{-24C8}$

ナノチューブ鑄造法による 1 次元遷移金属カルコゲナイドの精密合成

¹名大高等研究院, ²名大院理, ³産総研

○中西勇介^{1,2}, 相崎元希², 永田雅貴², Shivani Shukla², 劉崢³, 末永和知³, 篠原久典^{1,2}

Template Synthesis of One-dimensional Transition-metal Chalcogenides Inside Carbon Nanotubes

○Yusuke Nakanishi^{1,2}, Motoki Aizaki², Masataka Nagata², Shivani Shukla², Zheng Liu³, Kazu Suenaga³, and Hisanori Shinohara³

¹*Institute for Advanced Research, Nagoya University, Japan*

²*Department of Chemistry, Nagoya University, Japan*

³*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan*

【Abstract】 As nanocarbon research matures, significant efforts have been redirected towards creating ‘post-nanocarbon’ materials. Transition-metal chalcogenides (TMCs), which are low-dimensional materials that have the forms MX and MX₂ (M=metal, X=chalcogen), demonstrate morphology-dependent properties, and are regarded as a promising candidate for novel materials. In contrast to 0D/2D TMCs, much less is known about its 1D counterparts due to ineffective techniques for the precise control of the structures. TMC nanowires and nanoribbons can serve as electron channels and building blocks for integrated nanoelectronics. Here we report a method for the bulk production of structurally precise MoTe nanowires and MX₂ nanoribbons (M=Mo/W, X=S/Se) using carbon nanotubes (CNTs) as a template. The CNT-templated reaction is a bottom-up technique for the production of well-defined 1D materials. The atomic-level precision of 1D TMCs was confirmed by transmission electron microscopy. Our results may open opportunities to exploit the novel physics and chemistry of the unexplored materials.

【序】 1985 年のフラーレン発見以来, ナノ科学は炭素ナノ物質「ナノカーボン」によって牽引されてきた。近年, 研究が成熟しつつあるナノカーボンに代わる新たなナノ物質 (ポスト・ナノカーボン) を求める機運が高まっている。構造多様性に富んだ遷移金属カルコゲン化合物 (TMC) は有望な候補物質の一つであり, 形態により多彩な物性・機能を示す。グラフェンにはない際立った電子物性を呈する 2 次元薄膜 [1] や白金並みの水素生成触媒能をもつ 0 次元ナノ粒子 [2] は, 物性物理学・材料科学の分野で注目を集めている。一方, 数ナノメートル幅の一次元系は構造制御が難しく, 合成法すら未確立である。本研究では, 未踏物質に秘められた未知の物性・機能の解明を目指し, 1 次元 TMC である「TMC ナノワイヤー・ナノリボン」の合成研究に取り組んだ。

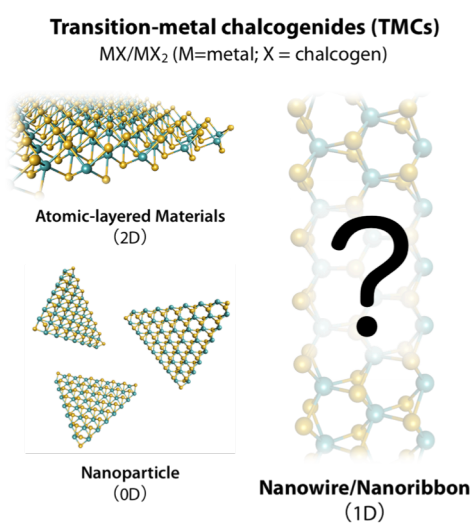


Fig 1. A schematic representation of TMC nanomaterials.

【方法】 試料作製には、カーボンナノチューブ (CNT) を鋳型にした「CNT鋳造法」を用いた (Fig 2)。直径数nmのCNTの中で結晶成長を行うことで、原子レベルで直径制御した一次元物質の合成が可能になる [3]。具体的には、CNTと原料 (バルクTMC, 金属塩化物とカルコゲンの混合物) を試験管に真空封入し ($\sim 10^7$ Torr), 500°C 以上で熱処理した。この過程で原料が分解・昇華し, CNT内に吸着されて量子細線を形成する。この方法によりMoTeナノワイヤーとMX₂ナノリボン (M=Mo/W, X=S/Se) の2種類を合成した。得られた量子細線は透過型電子顕微鏡 (TEM/STEM) で構造解析し, Raman分光法とX線光電子分光法 (XPS) により結合状態や化合物-CNT間に働く相互作用を評価した。

【結果・考察】 バルクMoTe₂を原料にしたMoTeナノワイヤーの模式図とSTEM像をFig 3に示す。STEMの電子エネルギー損失分光法 (EELS) による原子分解能元素マッピングから, 本化合物はMo₃Te₃の三角形が交互に反転しながら積層した1次元構造をもつことが明らかになった (Fig 3)。さらに, TEM観察に基づく統計的解析から, 本化合物がその直径 (0.88 nm) に合致したCNT (1.3 ± 0.1 nm) の中に選択的に形成することが判明した。この選択性は, MoTeがCNTの内壁と相互作用し, 安定化されることに起因する。RamanやXPSによる分光学的解析の結果から, この安定化は主にファンデルワールス力に由来することも示唆されている。

また, 金属塩化物 (MoCl₅, WCl₆) と粉末カルコゲン (硫黄, セレン) を原料にすることで種々のMX₂ナノリボン (MoS₂, MoSe₂, WS₂, WSe₂) の合成にも成功した。MoS₂ナノリボンの模式図とTEM像をFig 4に示す。球面収差補正TEMによる原子分解能観察では, このナノリボンはスピンの局在が予想されるジグザグ状の縁 (エッジ) を持つことが判明し, 強磁性発現が期待される。また, CNTの壁面がリボン表面と密着している様子が観察され, CNTとの間に強い相互作用が働いていることも示唆される。

【参考文献】

[1] Q. H. Wang *et al.* *Nat. Nanotechnol.* **7**, 699 (2012); M. Chhowalla *et al.* *Nat. Chem.* **5**, 263 (2013). [2] Y. Li *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 7296 (2011). [3] H. Shinohara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 020101 (2018).

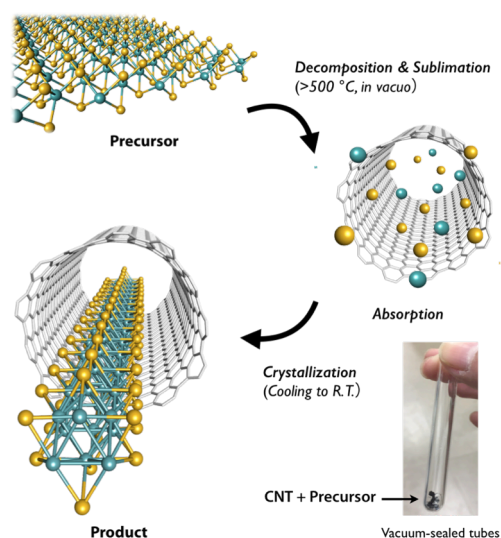


Fig 2. A schematic representation of the CNT-templated reaction.

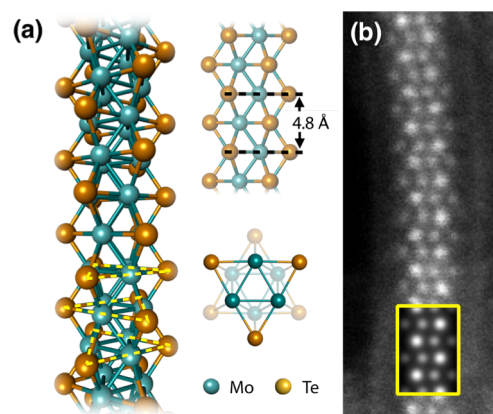


Fig 3. (a) Atomic structural model and (b) experimental and simulated (inset) STEM images of an individual MoTe nanowire confined within CNTs.

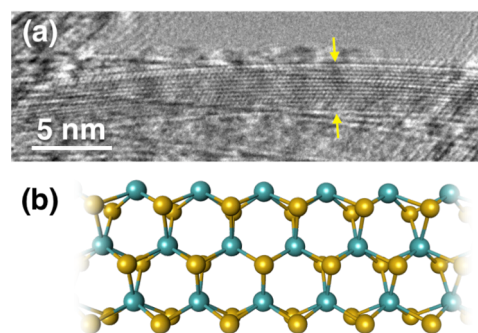


Fig 4. (a) TEM and (b) schematic images of a single MoS₂ nanoribbon with zigzag edges.

鑄型デンドリマーへの精密典型金属集積を用いた超原子合成

¹東工大化生研, ²JST-ERATO
 ○神戸徹也^{1,2}, 今岡享稔^{1,2}, 山元公寿^{1,2}

Superatom synthesis through typical metal assembly using dendrimer template

○Tetsuya Kambe^{1,2}, Takane Imaoka^{1,2}, Kimihisa Yamamoto^{1,2}

¹Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Japan

²JST-ERATO, Tokyo Institute of Technology, Japan

【Abstract】 Superatoms, which can mimic the properties of elements different to the composed one, have potential to be new building blocks. The method for the solution-phase synthesis of such superatoms is expected for progress of this research field. This time, we have achieved fabrication of typical metal clusters in solution using a dendrimer template, including aluminum superatom.^[1]

In our previous study, we have investigated dendritic polyphenylazomethines (DPAs), and reported assembly of various metal salts (PtCl₄, SnCl₂, GaCl₃, FeCl₃, AuCl₃, CuCl₂ and so on) in the dendrimer with specific atom numbers. The prepared metallodendrimers have been applied for the fabrication of finely-size controlled metal clusters in the DPAs.^[2]

This time, we investigated fine-controlled assembly of typical metal (boron, aluminum, gallium and bismuth) units.^{[1],[3],[4]} It enabled superatoms in the dendrimer. The synthesized Al₁₃⁻ superatom was identified using mass spectrometry and scanning transmission electron microscopy. The stability was demonstrated by XPS observation during the oxidation process.

【序】

数個から十数個の原子からなる対称性の高いクラスターは、その電子軌道が原子軌道に類似した対称性と周期性を有することが知られており、超原子として注目されている。この超原子はこれまで、理論計算や気相合成において研究が展開されてきた。

本研究ではデンドリマーを鑄型として超原子合成を行なうことで、液相での超原子合成を行なった(Fig. 1)^[1]。フェニルアゾメチンを骨格とするデンドリマーは金属が錯形成できるイミン部位を有し、その塩基性は内層ほど高くなる。この特性を利用することで金属塩を段階的放射状に錯形成できる^[2]。そこで、典型金属種の精密集積^{[3],[4]}をアルミニウム超原子合成に展開した。コアにピリジン部位を有するデンドリマー(pyTPMG4)およびフェニルアゾメチンをコアとしたデンドリマー(TPMG4)を利用することで、構成する原子数を制御したアルミニウムクラスターを合成した。

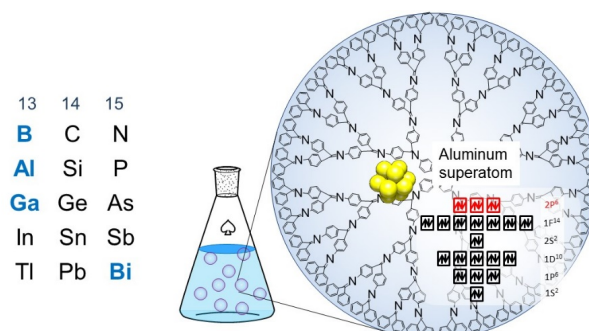


Fig. 1. Solution-phase synthesis of a superatom in dendrimer.

【方法】

THF を溶媒として塩化アルミニウムのフェニルアゾメチン dendrimer への集積を達成した。集積挙動は紫外可視吸収スペクトルで観察した。スペクトルの変化として、450 nm 付近でのアゾメチン錯体の吸収の増加と 350 nm 付近での非配位のアゾメチンの吸収の減少を確認した。この錯形成過程において等吸収点の段階的なシフトが観測された。等吸収点がシフトする金属塩の等量が、Dendrimer の各層のアゾメチンの数と一致したことから、金属の錯形成が中心部のイミンから段階的に進行していることが示された (Fig. 2)。還元はベンゾフェノンアニオンラジカルを用いた。pyTPMG4 の精密金属集積を利用し 13 個のアルミニウム原子クラスターの合成を達成し、TPMG4 を利用することにより 4, 12, 28 原子に規定したクラスターを合成した。

【結果・考察】

Al_{13}^- の生成を MS スペクトルと TEM で確認し (Fig. 3a)、Dendrimer 内部で合成したアルミニウムクラスターの電子状態を X 線光電子分光法 (XPS) により調べた。その結果、それぞれの構成個数のクラスターがアルミニウム金属に近い束縛エネルギーを有していることが分かった。また、その個数依存性が存在し、構成原子数の減少に従った束縛エネルギーの低エネルギー側へのシフトが観測された。各クラスターのエネルギー準位を理論計算により求めることで、Dendrimer 中で合成したアルミニウムクラスターがアニオンの電荷を有していることが示唆された (Fig. 3b)。

希ガスに相当する閉殻の電子構造を有している Al_{13}^- は、その超原子性に基づいた高い安定性が期待できる。そこで、合成した Dendrimer 保護アルミニウムクラスターの酸化に対する安定性を、XPS を用いたスペクトルの変化により調べた。Al 2p に由来したピークの変化の観測することで、 Al_{13}^- が他の構成原子数のクラスターと比べて特異的に高い安定性を有することを実証した^[1]。

【参考文献】

- [1] T. Kambe, N. Haruta, T. Imaoka, K. Yamamoto *Nature Commun.* **2017**, *8*, 2046.
- [2] K. Yamamoto, T. Imaoka *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1127.
- [3] T. Kambe, A. Watanabe, T. Imaoka, K. Yamamoto *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13151.
- [4] T. Kambe, T. Imaoka, K. Yamamoto *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16406.

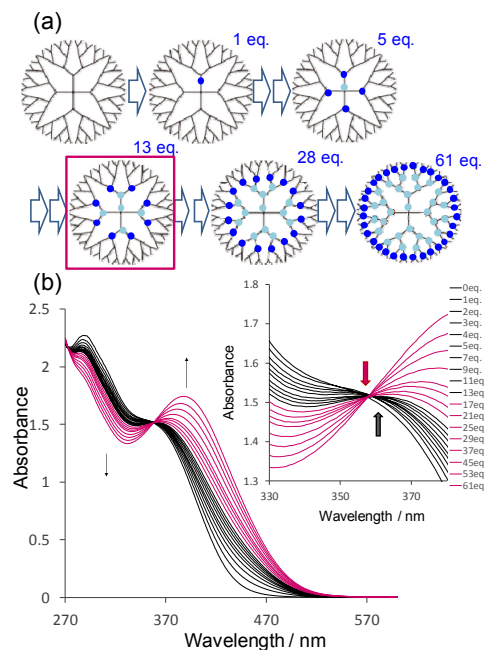


Fig. 2. (a) Stepwise assembly of AlCl_3 in the DPAG4. (b) UV-vis titration of AlCl_3 .

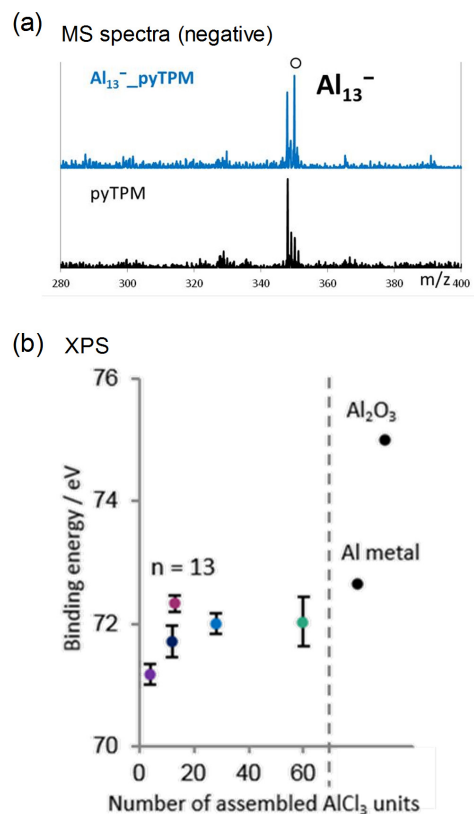


Fig. 3. (a) Mass spectra of Al_{13}^- . (b) XPS results of aluminum clusters.

銅塩の対アニオンによる銅ナノ粒子のモルフォロジー制御

¹中大理工, ²中大院理工

○宮川雅矢¹, 渋沢朱音², 西山誉志貴¹, 田中秀樹¹

Morphological control of Cu nanoparticles by counter anion

○Masaya Miyagawa¹, Akane Shibusawa², Yoshiki Noshiyama¹, Hideki Tanaka¹

¹ Faculty of Science and Engineering, Chuo University, Japan

² Graduate School of Science and Engineering, Chuo University, Japan

【Abstract】 Anisotropic nanoparticles (NPs) have been synthesized with the aid of capping agents. Recent studies have revealed that halogen anions such as Cl^- and I^- are also effective, suggesting that counter anions of metal cations can not be ignored. However, due to the presence of the capping or protective agents, the effect has not been investigated. In contrast, we have recently developed a synthetic method of protectant-free Cu NP by photoreduction of copper acetate on saponite, one of the layered clay minerals. Because our Cu NPs are protectant-free, the effect of counter anions can be investigated. Indeed, when copper sulfate was used instead of copper acetate, Cu nanocubes were obtained and disproportionation reaction of Cu_2O with H_2SO_4 was found to be important. In this presentation, we demonstrate the comparison of the two studies, and discuss the effect of the counter anion on the morphology of the Cu NPs.

【序】

異方的な金属ナノ粒子 (NP) の合成は、特定面を利用した高活性な触媒や、近赤外域に現れる表面プラズモン共鳴の利用といった点で重要であり、アミンや高分子をキャッピング剤とした合成法がこれまでに数多く報告されている。最近ではハロゲンアニオンの活用が提案されており、たとえば Cl^- は Cu ナノキューブ (NC), I^- は Au ナノプレートの合成に有用である[1,2]。これらは金属カチオンの対アニオンとしてしばしば含まれるため、金属 NP の合成時に対アニオンがモルフォロジーに与える影響は無視できないと言える。しかし、対アニオンの影響を実験的に証明した例はない。これは、大過剰に存在する保護剤で NP が覆われ、対アニオンと NP の反応性が顕在化していないためと考えられる。すなわち、対アニオンの効果を探究するためには、保護剤フリーな NP 合成が必要である。

保護剤の代わりに吸着媒を用いる合成法では一般に金属カチオンを還元させてから吸着させるため、還元直後の粒子成長を制御することは難しい。しかし、我々は層状粘土鉱物の一つであるサポナイト (Sapo) を用いて、この問題を解決した: Sapo は、負に帯電したナノシートから成るため、そのコロイド溶液は金属カチオンをよく吸着する。我々は先に Cu^{2+} を吸着させてから還元することで、Cu NP の粒径制御を達成した[3]。さらに、合成に用いる銅塩を酢酸銅 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ から硫酸銅 CuSO_4 に変えることで、Cu NC を得られることも見いだした[4]。本発表では、これら二つの結果を比較し、対アニオンによって Cu NP の形状が変わる起源を明らかにする。

【方法】

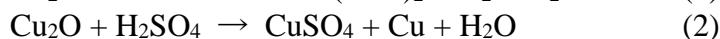
Sapo 分散体に $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ または CuSO_4 水溶液、エタノールを添加した。この混合溶液に UV 光を照射し、Cu NP を Sapo 上に合成した。NP の酸化状態、粒径は X 線回折法 (XRD)、高分解透過型電子顕微鏡 (HRTEM)、透過電子顕微鏡 (STEM) で調べた。

【結果・考察】

Cu(OAc)₂ への光照射では、13 nm の球状 Cu NP が生成した。XRD パターンでは 43.3, 50.4° に Cu の(111), (200)面に由来するピークが現れ、その強度比は、球状に典型的な 3:1 であった (Fig. 1(a)). 一方で CuSO₄ では、一辺が約 300 nm の Cu NC が得られた。その XRD パターンを Fig. 1(b)に示す。Cu の(200)ピークはほとんど見られず、(111)ピークとの強度比は球状 Cu NP のそれとは大きく異なる 13:1 であった。どちらの場合でも、Cu₂O, CuO のピークは見られなかったことから、Cu²⁺ は 0 価 Cu まで還元されていることが確かめられた。

ピーク強度比の違いは異方性に由来し、NC は(111)面で構成されていると考えられる。これは、HRTEM による格子像観察で確認できた。CuSO₄ の光還元による Cu NC の合成では SO₄²⁻ がキャッピング剤として機能している可能性がある。しかし、乾燥粉末の IR スペクトル測定では、Sapo の吸収のみが見られ、S=O 伸縮振動の吸収バンドは十分なモル吸光係数であるにもかかわらず、まったく現れなかった。このことから、SO₄²⁻ はキャッピング剤としては機能していないことが明らかとなった。

カオリナイトという粘土を用いた我々の既報[5]より、Cu²⁺ は対アニオン X (=AcO⁻, SO₄²⁻) の nπ* 遷移に伴う電子移動で逐次的に還元されることがわかっている (Fig. 2)。このとき中間生成物である Cu₂O と対アニオンは、AcOH, H₂SO₄ と以下の反応を示す：



Cu(OAc)₂ の光還元では球状 Cu NP が得られていること、酸化物を含まない純銅を得られていることから、式(1)の反応は比較的遅いと考えられる。これを確かめるために、球状 Cu NP 溶液を大気曝露させて Cu₂O に酸化させ、その安定性を調べた。すると、曝露数分で Cu NP 由来の赤褐色は退色して Cu@Cu₂O のコア@シェル NP に特徴的な灰色となり、さらに曝露を続けると Cu₂O 由来の黄色を呈した。さらに大気曝露を続けると Cu(OAc)₂ 由来の薄青色を呈したが黄色は数時間にわたって安定に見られたことから、式(1)の反応は非常に遅いことがわかった。

式(2)では Cu₂O は H₂SO₄ によって不均化しているが、この反応が占有面積の広い(111)面で優先的に進むと考えられる。このとき、Cu₂O NP がエッチングされて支配的な結晶面となり、さらに Cu²⁺ の光還元で析出した Cu₂O が凹凸を埋めたために、表面が滑らかな Cu NC が得られた。不均化反応は光が関与しないため、その反応速度は温度の影響を強く受けると考えられる。そこで、不均化反応の存在を確かめるために、光還元反応時の温度を 25°C から 18°C に下げた検討をおこなった。このとき、STEM 観察では球状 Cu NP のみが見られ、XRD パターンでは(111)と(200)ピークが約 3:1 の強度比で現れた。すなわち、Cu NC の生成には Cu₂O の不均化反応による結晶面のエッチングが重要な役割を果たしていることがわかった。

【参考文献】

- [1] H. Guo *et al.* *Nanoscale* **5**, 2394 (2013).
- [2] Y. Zhai *et al.* *Nat. Mater.* **15**, 889 (2016).
- [3] M. Miyagawa *et al.* *RSC Adv.* **7**, 41896 (2017).
- [4] M. Miyagawa *et al.* *Chem. Commun.* **54**, 8454 (2018).
- [5] M. Miyagawa *et al.* *RSC Adv.* **6**, 104560 (2016).

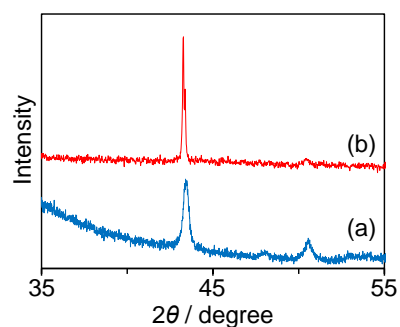


Fig. 1. XRD patterns of (a) spherical Cu NP and (b) Cu NC, respectively.

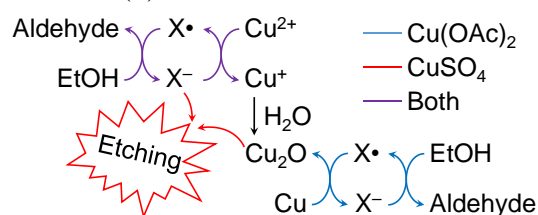


Fig. 2. Photoreduction of Cu(OAc)₂ and CuSO₄.

Effects of Pendent Side Chain Length and Spacing on the Mechanical Properties of Hydrated Perfluorosulfonic Acid Polymer Membranes: A Molecular Dynamics Study

○An-Tsung Kuo¹, Kotonno Takeuchi², Atsuchi Tanaka¹, Shingo Urata¹,
Susumu Okazaki², Wataru Shinoda²

¹ Innovative Technology Research Center, AGC Inc., Japan

² Department of Materials Chemistry, Nagoya University, Japan

[Abstract] The side chain (SC) length and equivalent weight (EW) of perfluorosulfonic acid (PFSA) have been reported to influence the proton conductivity and mechanical strength of the membranes. In this study, a series of all-atom molecular dynamics simulations was conducted to explore the effect of SC length and spacing on the structural and mechanical properties of the PFSA membrane. Simulation results show that the morphology of the aqueous domain in the shorter SC and lower EW PFSA membranes changes from a channel-network structure to a tortuous layered structure with increasing water content, while water swells the channel-network structure in the longer SC and higher EW PFSA membranes. Furthermore, it is found that the longer SC membranes possessed lower and higher mechanical strengths than shorter SC membranes at lower and higher water contents, respectively, resulting from lower ionic strength and larger polymer domains. These findings will be useful for designing new proton exchange membranes.

[Introduction] The perfluorosulfonic acid (PFSA) ionomers composed of a hydrophobic polytetrafluoroethylene backbone with pendant side chains terminated by a sulfonic acid (Fig. 1) are widely used as proton exchange membranes. Since the

phase-segregated morphology of the hydrated PFSA membrane is supposed to directly influence the proton conductance, many morphological models, such as cluster-network model, fibrillar structure model, parallel cylinder model, and film-like model, have been proposed to describe the water swelling behavior and proton transport mechanism through the experimental studies. However, the ongoing structural debate has not been completely resolved yet. Furthermore, the short SC PFSA has been also reported to possess better proton conductivity and mechanical properties than long SC PFSA experimentally. The detail reason has not been well understood yet, though several studies have used MD simulation in attempt to understand the effect of SC length on the structural and dynamics properties at the molecular level. In this study, we conducted a series of AA-MD simulations to explore the effect of SC length on the morphological and mechanical properties of hydrated PFSA membranes at different water contents.

[Methods] Four different PFSA membranes consisting of 200 chains were constructed with six different levels of hydration ($\lambda = 3, 6, 9, 12, 15,$ and 20 , where $\lambda = (\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{O}^+)/\text{SO}_3^-$). All the PFSA ionomers had 10 repeat units for which $n = 2$ in the SCs (see Fig. 1). Three of them had 16 ($x = 7, y = 1$) CF_2 groups in the main chain of the repeat units. The EW of the PFSA ionomers were 978 ($m = 0$, SSC), 1144 ($m = 1$, MSC), and 1310 ($m = 2$, LSC), respectively. The other PFSA ionomer (LSCS) had 10 ($x = 4, y = 1$) CF_2 groups in the main chains of the repeat unit for which $m = 2$ in the SC. The EW was 1010. Sulfonic groups in the pendant SCs

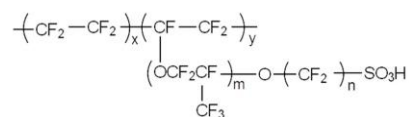


Fig. 1. Chemical structure of PFSA.

are assumed to be fully ionized to H^+ and SO_3^- at all hydration levels and all protons exist in water as hydronium ions (H_3O^+). The modified DREIDING force field by Mabuchi and Tokumasu [1] for PFSA together with the F3C water model and classical hydronium model were adopted. All-atom MD simulations were carried out by using the Gromacs package version 5.04. Each system has been thermalized by the annealing procedure proposed by Mabuchi and Tokumasu [1]. An equilibrating MD run was then conducted at $T = 300$ K and $P = 1$ bar for 300 ns. After the equilibration, uniaxial deformation was applied gradually in the z -direction at a constant rate of 0.1 ns^{-1} (1.2–1.5 m/s depending on water content) up to a strain of 200% at $T = 300$ K.

[Results and Discussion]

The morphology analysis demonstrates that the morphology of the aqueous domain in the shorter SC and lower EW PFSA membrane changes from a channel-network structure to a tortuous layered structure with increasing the water content, while the water swells the channel-network structure rather than forms a water layer in the longer SC and higher EW PFSA membrane (Fig. 2). This is due to the more dynamic nature of the long SC and more hydrophobic region of main chain for high EW PFSA, causing the formation of larger and more heterogeneous aqueous clusters in the longer SC and higher EW PFSA membrane [2-4]. Furthermore, the analysis of the stress-strain curves shows that the LSCS PFSA membrane exhibits the highest yield stress (Fig. 3) but the least crystallinity among the four polymers [4]. This was ascribed to the longer SC and lower EW values, contributing to the larger domain size and stronger ionic strength. In addition, the LSC PFSA membrane was found to possess a comparatively low yield stress at low water contents but a high yield stress at high water contents in comparison with SSC and MSC PFSA membranes. The LSC PFSA membrane possesses a comparatively weak ionic strength and low crystallinity at low water contents, resulting in the low yield stress. However, the differences in the ionic strength and crystallinity between the SSC and LSC become minor with increasing water content. The LSC PFSA membrane with the large polymer aggregate thus shows a comparatively high yield stress at high water contents.

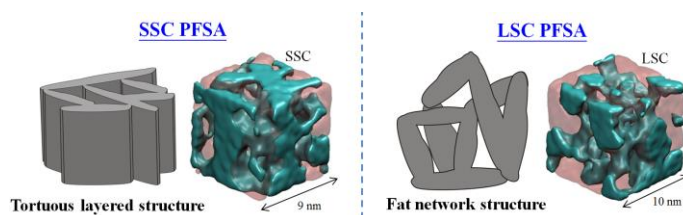


Fig. 2. Schematic illustrating the morphology of the aqueous domains at high water contents.

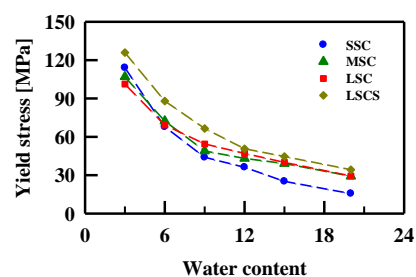


Fig. 3. Yield stresses of PFSA membranes as a function of water content.

[Acknowledgement]

This research was supported by Impulsing Paradigm Change through Disruptive Technologies (ImPACT) Program.

[References]

- [1] T. Mabuchi and T. Tokumasu., *J. Chem. Phys.* **141**, 104904 (2014).
- [2] A.-T. Kuo *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **120**, 25832 (2016).
- [3] A.-T. Kuo *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **121**, 21374 (2017).
- [4] A.-T. Kuo *et al.*, *Polymer* **146**, 53 (2018).