

XAFS による精密合成した金属クラスターの構造・物性解明

山添誠司

首都大学東京大学院理学研究科

金属クラスターは原子 100 個程度以下からなるサブナノメートルの微粒子であり、バルク金属や数ナノメートル程度の大きさの金属ナノ粒子からのスケージングでは予想することができない、ユニークな幾何構造や物性を示す。さらに、金属クラスターの物性は構成原子数や組成に対して敏感に変化し、原子 1 個の違いで電子構造や幾何構造が劇的に変化する。そのため、これら金属クラスターの幾何構造を解明することはクラスターの物性を理解する上で必要不可欠である。金属クラスターの構造は単結晶 X 線構造解析や透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によって調べられているが、多くの金属クラスターは結晶化が困難であること、また、TEM による構造解析では高度な測定機器・測定技術が必要であることから、より汎用的な構造解析手法が望まれている。

X 線吸収微細構造 (XAFS) では、対象となる物質の状態に関係なく元素選択的に局所構造や電子状態を知ることが出来るため、限られた原子で構成された金属クラスターの構造や電子状態を知るために適した手法である。本発表では、我々が XAFS を用いて明らかにしてきた、種々の有機配位子や高分子に保護された金属クラスターや担体上に固定化された金属クラスターの幾何構造や物性について紹介する[1]。

・配位子保護金属クラスターの熱物性[2,3]

チオラート (RS-) やホスフィン (RP-) といった有機分子を用いることで組成が原子レベルで均一な配位子保護金属クラスター (例えば $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ や $\text{Au}_9(\text{PR})_8$ など) を合成することが出来る。我々は低温での XAFS 測定により、配位子保護金属クラスターの結合の硬さに階層性があり、結合の硬さが幾何構造の安定性と関係があることをつきとめた。さらに、構造異性化により光学特性が劇的に変化するカチオン性の配位子保護金属クラスターに対し、異種金属を 1 原子ドーピングして金属間の結合の硬さを制御することで構造異性化を抑制できることを明らかにした。最近では、カウンターアニオンを変えることで構造異性化を意図的に誘起出来ることも見出している。

・高分子保護金属クラスターによる水素活性化[4,5]

ポリビニルピロリドン (PVP) 高分子で保護された、平均粒径 1.2 nm の金クラスター (Au:PVP) は、金ナノ粒子に特徴的な表面プラズモン (LSPR) 吸収を示さない。しかし、 NaBH_4 や H_2 と反応すると LSPR 吸収を示すことを見出した。紫外可視分光法と XAFS を組合せた in-situ 同時計測により、Au:PVP 表面に水素種が吸着することで金クラスターの電子状態が変化することで LSPR 吸収を示すことを明らかにした。この表面水素種はニトロ基やオレフィンの水素化に活性であること、Au クラスターに Pd や Rh を 1 原子ドーピングもしくは付加するだけで、この水素化活性が飛躍的に向上することを見出した。

・担持金属クラスターの触媒作用[6,7]

配位子保護金属クラスターを前駆体として用いることで原子レベルでサイズ・組成が均一な担持金属クラスター触媒を合成し、ベンジルアルコール酸化反応に対する担持金属クラスターのサイズ効果、Pd 1 原子ドーピング効果、表面チオラートの効果、担体効果を調べた。担持金属クラスターの幾何構造、ドーピングした金属からの電子供与、表面分子による立体障害や電子的な効果により酸化触媒作用が向上することを明らかにした。

[1] S. Yamazoe, T. Tsukuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 92, 193-204 (2019). [2] S. Yamazoe, S. Matsuo, S. Muramatsu, S. Takano, K. Nitta, and T. Tsukuda, *Inorg. Chem.*, 56, 8319-8325 (2017). [3] S. Yamazoe, S. Takano, W. Kurashige, T. Yokoyama, K. Nitta, Y. Negishi, and T. Tsukuda, *Nature Communications*, 7, 10414 (2016). [4] S. Hasegawa, S. Takano, S. Yamazoe, T. Tsukuda, *Chem. Commun.*, 54, 5915-5918 (2018). [5] R. Ishida, S. Hayashi, S. Yamazoe, K. Kato, and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. Lett.*, 8, 2368-2372 (2017). [6] S. Yamazoe, T. Yoskamtorn, S. Takano, S. Yadnum, J. Limtrakul, and T. Tsukuda, *Chem. Rec.*, 16, 2338-2348 (2016). [7] T. Yoskamtorn, S. Yamazoe, R. Takahata, J. Nishigaki, A. Thivasasith, J. Limtrakul, and T. Tsukuda, *ACS Catal.*, 4, 3696-3700 (2014).