

# XAFSによる金属クラスターの局所構造解析

佃 達哉

東京大学大学院理学系研究科化学専攻

直径が 2nm 以下の金属クラスターは、離散的な電子構造をもち二十面体などの特殊な原子配列をとることから、バルク金属からの予想を超えた特異的な物性を示す。また、金属クラスターの安定性や物性は、構成原子数が一つ増減するだけで劇的に変化する。このような特質をもつ金属クラスターは、触媒をはじめとする機能性物質の構成単位として大きな潜在的な能力を秘めている。我々は、金属クラスターの構造と機能の相関を解明しつつ、それらを利用した新しいナノ物質群の開発に取り組んでいる。本講演では、以下の 2 種類の対象について、XAFS によって明らかになった構造情報を中心に紹介する。

## (1) 有機配位子保護金属クラスター [1-3]

金クラスターの代表的な保護配位子であるチオールは、金クラスターとの界面で金原子とオリゴマー構造を形成することが知られている。新しい金チオール界面の構築を目指して、硫黄の周辺骨格が嵩高いチオールを用いて  $\text{Au}_{41}(\text{SR})_{12}$  [4]や  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{11}$  [5]を合成した。Au L3-XAFS 解析から、チオラートが直接金コアに配位していることがわかった。さらに TEM や高エネルギーXRD の結果から、 $\text{Au}_{41}$  は捩じれたピラミッド型構造 [4]、 $\text{Au}_{25}$  は双二十面体構造[5]をもつことを明らかにした。また、末端アルキンによる金クラスターの新しい化学修飾法を開発した[6-8]。XAFS を含む様々な構造解析によって、末端アルキンの炭素が金クラスター表面の bridge あるいは hollow site に配位していることを見出した[8]。

最近、化学組成が厳密に規定された合金クラスター  $\text{Au}_{25-x}\text{M}_x(\text{SR})_{18}$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Cu}$ )の合成が報告された。これらの合金クラスターの XAFS の解析によって、ドーパント M の種類によって占有サイトが異なることを見出した [9]。

## (2) 高分子保護金属クラスター、固体担持金属クラスター [1,10,11]

水溶性高分子 PVP で安定化された Ir や Rh などの遷移金属クラスターの XAFS の解析によって、クラスターの表面が部分的に酸化されていることが明らかになった [12]。これらの金属クラスターが示すニトロアルカンの水素化反応に対する高い選択性は、この不均一な表面構造に起因するものと結論した。

配位子保護金属クラスターを固体表面上で焼成することによって、固体担持金属クラスターのサイズや組成を原子精度で制御する方法を開発した。焼成によるチオールの除去やクラスターの凝集の程度を XAFS で追跡し、合成条件を最適化した。カーボンナノチューブに担持した  $\text{Au}_{24}\text{Pd}$  については、Pd が CNT の界面に存在することが明らかになった。 $\text{Au}_{24}\text{Pd}$  が  $\text{Au}_{25}$  よりもアルコールの空気酸化に対して高い活性を示す[13]のは、内在する Pd 原子から周辺の Au クラスターへの電子移動によるものと結論した。

- [1] T. Tsukuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 85 (2012) 151.
- [2] P. Maity, S. Xie, M. Yamauchi, T. Tsukuda, *Nanoscale* 4 (2012) 4027.
- [3] J. Nishigaki, K. Koyasu, T. Tsukuda, *Chem. Rec.* in press.
- [4] J. Nishigaki, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 14295.
- [5] J. Nishigaki, *et al.*, *Chem. Commun.* 50 (2014) 839.
- [6] P. Maity, H. Tsunoyama, M. Yamauchi, S. Xie, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 20123.
- [7] P. Maity, *et al.*, *Chem. Commun.* 48 (2012) 6085.
- [8] P. Maity, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 9450.
- [9] Y. Negishi, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 3579.
- [10] T. Tsukuda, H. Tsunoyama, H. Sakurai, *Chem. Asian J.* 6 (2011) 736.
- [11] S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 816.
- [12] Md. J. Sharif, P. Maity, S. Yamazoe, T. Tsukuda, *Chem. Lett.* 42 (2013) 1023.
- [13] S. Xie, H. Tsunoyama, W. Kurashige, Y. Negishi, T. Tsukuda, *ACS Catal.* 2 (2012) 1519.