

## hcp-Ni ナノ粒子の水素吸蔵による磁気相転移

九大院理<sup>1)</sup>・京大院理<sup>2)</sup>・九大稲盛フロンティア<sup>3)</sup>・JST-CREST<sup>4)</sup>・九大院工<sup>5)</sup>  
 ・阪府大理<sup>6)</sup>・東大物性研<sup>7)</sup> 細井浩平<sup>1)2)</sup>・北川宏<sup>2)3)4)</sup>・稲垣祐次<sup>5)</sup>・久保田佳基<sup>6)</sup>  
 ・吉田誠<sup>7)</sup>・瀧川仁<sup>7)</sup>

Hydrogen-Induced Restructuring and Magnetic Switching in hcp-Ni Nanoparticles.  
 (Kyushu Univ., Kyoto Univ., Osaka Prefecture Univ., Tokyo Univ.,) Kohei Hosoi,  
 Hiroshi Kitagawa, Yuji Inagaki, Yoshiki Kubota, Makoto Yoshida, Masashi Takigawa.

### 【序論】

ニッケルは、高圧・高温下では水素吸蔵能を有するが、通常の条件下では水素を吸蔵しない。また、バルクでは fcc 構造をとるが、ナノサイズ化することにより fcc 構造だけではなく hcp 構造として稀に存在し、室温において hcp-Ni は常磁性であることが知られている。我々はこの hcp-Ni ナノ粒子に着目し、温和な条件で水素吸蔵能を有することを発見し、さらに水素を吸蔵すると構造が hcp から fcc へ変化することを見出した。

### 【実験】

金属原料として  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、保護剤としてポリ(*N*-ビニル-2-ピロリドン)、還元剤としてヒドラジンをを用い、これらをトリエチレングリコールに溶解し、短時間加熱することにより、ほぼ純粋な hcp-Ni ナノ粒子を得た。透過型電子顕微鏡(TEM)観察により、得られた試料の粒径を調べ、SPring-8 (BL02B2 = 0.55312) において 250 に加熱した試料に水素を導入する in situ XRD 測定を行ない、水素導入前後における構造の変化を調べた。また、水素導入前後における磁性の変化を調べるために、SQUID 磁束計を用いて磁気測定を行なった。

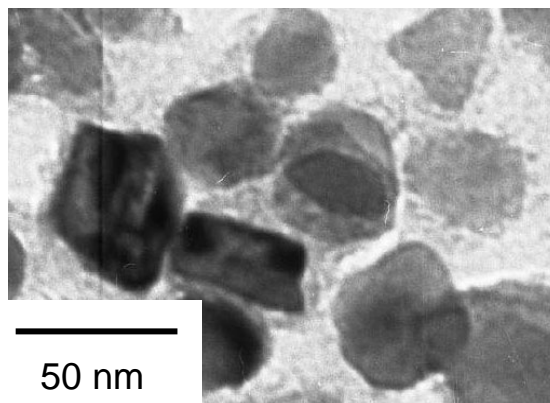


図1 . TEM 写真

### 【結果】

得られた Ni ナノ粒子の TEM 写真を図 1 に示す。球状を形成しており平均粒径は  $46.8 \pm 6.4\text{nm}$  であるが、表面の一部は繊維状になっていることがわかった。

図 2 に水素圧下 in situ XRD 測定の結果を示す。キャピラリー内に試料を入れ 250 まで加熱し、水素導入前は hcp のピークのみ観測されたが (0Pa) 水素を導入していくと、水素圧が 40kPa 付近から fcc のピークが出現し、101.3kPa において構造が hcp から fcc へと完全に変化することが明らかとなった。これにより、水素が金属内

に侵入していることが強く示唆された。

図 3 は水素導入前後における試料のネオジム磁石との応答性の写真である(室温)。水素導入前は常磁性の hcp 構造であるため磁石とは応答しないが、水素導入後は磁石と強く応答するようになり、この結果からも強磁性の fcc 構造に変化したことが確かめられた。構造変化のメカニズムと水素圧力組成等温 (PCT) 曲線の結果及び固体重水素 NMR 測定の結果は当日報告する。

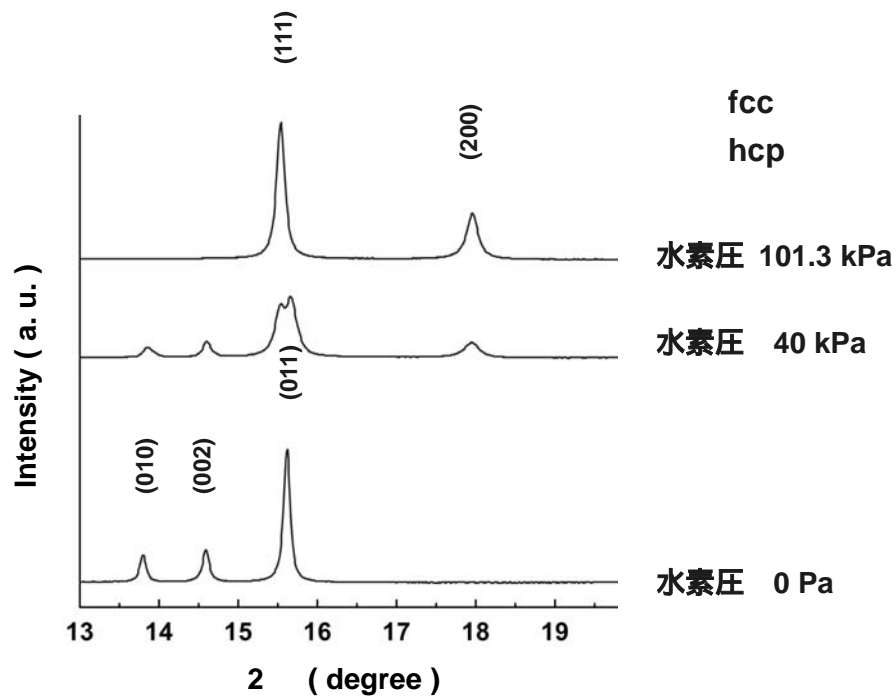


図 2 . 250 における水素圧下 in situ XRD 測定

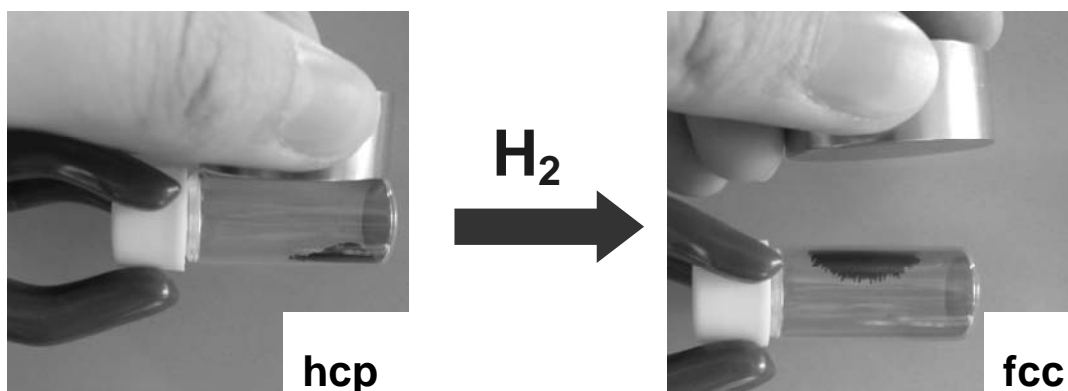


図 3 . 水素導入前後における磁石との応答性

(東工大院理工)

○伊藤良一, 高井和之, 榎敏明

**【序】**金属ナノ粒子はその高い比表面積および量子サイズ効果により、バルク状態は異なった物性を示すことが知られている。我々はこれまで、電子状態密度がフェルミ準位付近で急峻なピークを持つ Pd 金属のナノ粒子に磁性不純物としてたった 1 個の Co 原子を導入した Co-Pd 合金ナノ粒子は Co 原子の局在スピンの Pd ナノ粒子内の全ての Pd 原子にスピン分極を引き起こし、バルク Co-Pd 合金 ( $10 \mu_B$ ) [1] に匹敵する巨大磁気モーメントを持つ単一粒子磁石 ( $9.4 \mu_B$ ) [2] になることを発見した。このことを基礎に、巨大磁気モーメントを持つ Co-Pd 合金ナノ粒子の表面をカルボン酸で修飾し、カルシウムイオン (以下、 $Ca^{2+}$ ) を用いて複数のナノ粒子を架橋することで、隣接粒子からの磁気双極子-双極子相互作用の影響を強く受ける系の作成を行った。特に、架橋されたナノ粒子のクラスターでは磁場の方向と粒子の幾何学的配置によって全体の磁気物性に大きな影響があると期待される。

**【実験】**保護剤である 8-メルカプトオクタン酸存在下で、3:7 の組成比に混合した Co と Pd の金属錯体を化学的に還元することにより、新たに巨大磁気モーメントを持つ Co 原子濃度 29 % の Co-Pd 合金ナノ粒子を作製した。精製した後、Co-Pd 合金ナノ粒子に対して異なる濃度の  $CaCl_2$  水溶液を攪拌しながら加え、磁性ナノ粒子架橋構造体をそれぞれ得た。これらに対し TEM を用いて同定し、SQUID により磁性測定を行った。また、試料の Co と Pd 原子濃度、および、 $Ca^{2+}$  は ICP-OES により決定した。

**【結果と考察】**図 1 は  $Ca^{2+}$  を加える前と加えた後で電子顕微鏡観察した Co-Pd 合金ナノ粒子の代表的な電子顕微鏡像である。架橋前には 8-メルカプトオクタン酸の二量体の長さ

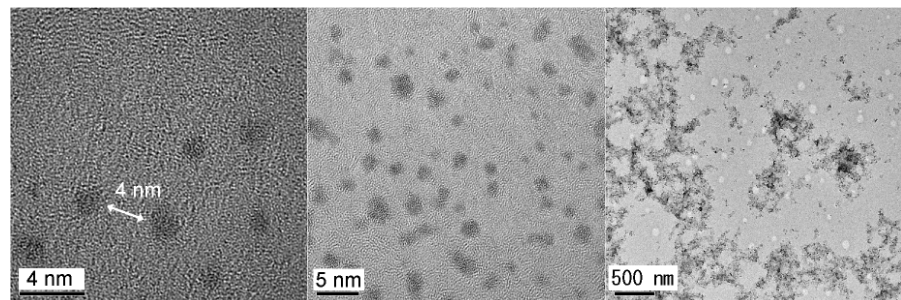


図 1  $Ca^{2+}$  架橋前(左)、 $Ca^{2+}$  低濃度 (1 粒子あたり  $Ca^{2+}$  5 個) 架橋後(中)と  $Ca^{2+}$  高濃度 (1 粒子あたり  $Ca^{2+}$  110 個) 架橋後(右)の粒子像。

約 2.3 nm 以上の間隔をあけて単分散している粒子が確認され、粒子の平均粒径は 2.6 nm であることがわかった。これに対して  $Ca^{2+}$  を加えて架橋した後に観察したところ、2.3 nm 以下の距離で隣接している粒子が観測された。 $Ca^{2+}$  低濃度状態ではダイマー、トリマーが多く確認され、 $Ca^{2+}$  濃度が増えるにつれて複数の凝集体が巨大化していくことがわかった。

$Ca^{2+}$  架橋前、および、架橋後の Co-Pd 合金ナノ粒子の磁化の温度変化の縦軸をずらして表記したものを図 2 に示す。 $Ca^{2+}$  架橋前の Co-Pd 合金ナノ粒子のブロッキング温度が 5.6~5.8 K であるのに対し、 $Ca^{2+}$  の個数が 1 粒子あたり 5~20 個程度による架橋試料のブロッキング温度は  $Ca^{2+}$  の個数に応じて低温側にシフトし、 $Ca^{2+}$  の個数が 1 粒子あたり一番少ない 5 個の試料で最低温度 4.6 K を取るようになった。さらに、

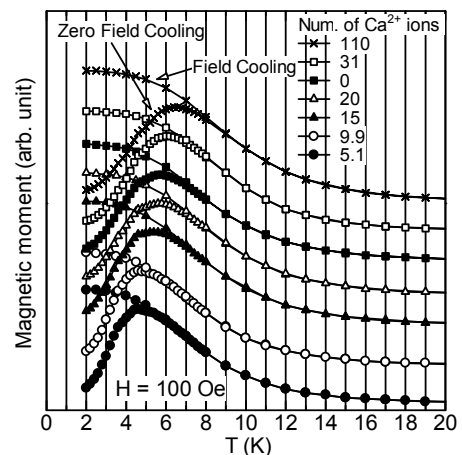


図 2  $Ca^{2+}$  架橋前、および、架橋後の Co-Pd 合金ナノ粒子の磁化の温度変化。

Ca<sup>2+</sup>濃度を濃くしていくと Ca<sup>2+</sup>濃度が上昇するにつれシフト量が鈍化し、Ca<sup>2+</sup>の個数30~110個ではCa<sup>2+</sup>架橋前のCo-Pd合金ナノ粒子のブロッキング温度を超えて高温側にシフトすることがわかった。Ca<sup>2+</sup>の個数が1粒子あたり110個では6.6 Kまで上昇することが明らかになった。この変化は図3に示したように、例えば二量体では、外部磁場が存在しない場合、磁気モーメントの方向が粒子結合軸に対して平行な(a)と反平行な(b)の配置を取りえる。この配列に対して磁気双極子-双極子相互作用を考えると、図3(a)は図3(b)より磁気双極子-双極子相互作用が2倍大きいため、磁場無し低温では粒子結合軸に対して磁気モーメントが平行な図3(a)の配列を優先的に取ることになる。このことが、粒子間に磁気双極子-双極子相互作用が働く結果として、ブロッキング温度の低温シフトの一因と考えることができる。また、Ca<sup>2+</sup>濃度が上昇するにつれ架橋が促進されて粒子が凝集していくことにより、粒子結合軸のランダム性が解消されるので凝集体の実効的磁気異方性が上昇したと現在考えている。

図4はCa<sup>2+</sup>架橋前、および、架橋後のCo-Pd合金ナノ粒子の2 Kでの磁化過程である。1粒子あたりのCa<sup>2+</sup>の個数が上昇するにつれて磁気モーメントの絶対値が増加し、最高濃度では減少に転ずることがわかった。外部磁場70 kOe中でのCa<sup>2+</sup>架橋前のCo-Pd合金ナノ粒子の磁気モーメントの値が最小であることに注目すると、これらの磁気モーメントの上昇はCa<sup>2+</sup>によって架橋された粒子間の磁気双極子-双極子相互作用に大きく影響されていると考えることができる。

1粒子あたりのCa<sup>2+</sup>の個数が0~30個の間は図5(a)のように磁気モーメントの方向が1次元に近い配列をしていることにより、磁化過程の立ち上がりが急になり、その結果、磁気モーメントが実効的に増加した原因と考えられる。そして、粒子あたりのCa<sup>2+</sup>の個数がある一定量(110個)を超えると粒子同士の架橋が複雑になり、図5(b)のような平行と反並行が混じった配列を持つ凝集体になることで1次元に近い磁気モーメントの配列を持つ場合より磁気モーメントが減少すると考えることができる。また、1粒子あたりのCa<sup>2+</sup>の個数が増えるにつれて残留磁化が増大することがわかった。これは、凝集体内に実効的磁区形成され残留磁化を上昇させたと考えることができる。

[1] R. M. Bozorth *et al.*, *Phys. Rev.* **122**, 1157 (1961).  
 [2] Y. Ito *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 103701 (2008).

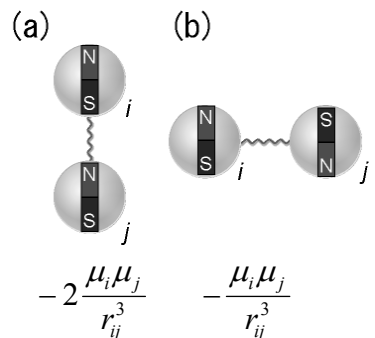


図3 (上)ダイマーにおける代表的な幾何学的配列とその磁気モーメントの方向。(下)各配列における磁気双極子-双極子相互作用の値。

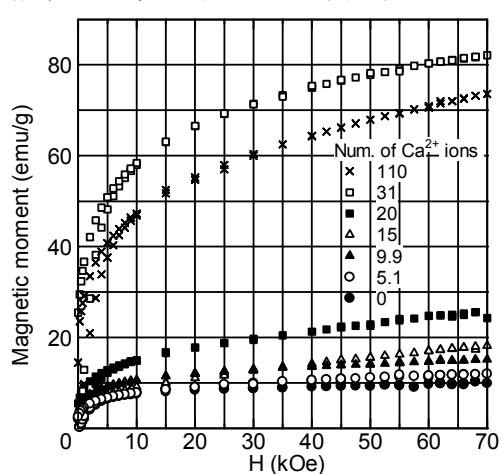


図4 Ca<sup>2+</sup>架橋前、および、架橋後のCo-Pd合金ナノ粒子の2 Kでの磁化過程。

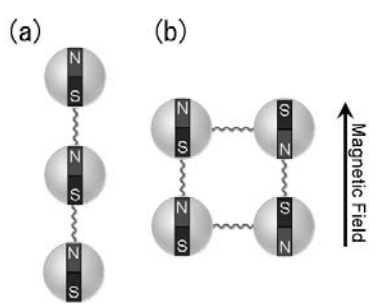


図5 外部磁場70 kOeにおける粒子の理想的な幾何学的配列とその磁気モーメントの方向。

(東大院・総合) ○宮島 謙, 姫野 秀徳, 山田 昂, 山本 博隆, 真船 文隆

【序】気相中ではさまざまな多元素クラスターを生成・分析することが可能であるため、クラスターの実験は多元素物質の探索手段と位置付けることができる。これまで多くの 2 成分合金クラスターの研究が行われてきたが、生成できる合金クラスターの組成やクラスター内での原子配列を説明できる実験法や簡単なモデルは提唱されていない。一方、バルクでは合金の形成を予測する Hume-Rothery 則がある[1]。電気陰性度と原子半径の違いの大きさから金属同士の混和の可否を推測するものである。この Hume-Rothery 則がサブナノ領域の物質系においても有効であるかはまだ知られていない。我々はタンタルと別の金属元素の 2 成分クラスターを生成し、タンタルと安定な  $Ta_nM_m^+$  ( $n+m=4$ ) クラスターを生成する元素(Nb, Mo, W; グループ A)と、そうでない元素(Ag, Al, Au, Co, Cu, Fe, Hf, Ni, Pt, Ti, V; グループ B)の 2 つに分類できることを見出した。これはタンタルの魔法数クラスターの一つである 4 量体に注目して、クラスター内で元素が分離あるいは融合しているかを、多く生成するクラスターの組成(以降、魔法組成と呼ぶ)に着目することによって実験的に調べたものである。本研究ではさらにタンタルを含む 3 成分のクラスターに対象を拡げた。

### 【実験方法】

高真空チャンバー中で、タンタル(Ta)と金属元素 X および Y ( $X$  or  $Y = Ag, Al, Au, Co, Cu, Fe, Hf, Mo, Nb, Ni, Pt, Ti, V, W$ )の試料棒を、3 台の  $Nd^{3+}$ :YAG レーザーからレーザーパルス(532 nm, ~10 mJ/pulse)を独立に集光して蒸発させ、混合蒸気をパルスバルブからのヘリウムガス(背圧 9 気圧)で冷却することで  $Ta_nX_mY_k^+$  クラスターを生成した。クラスターはスキマーを通して差動排気された隣のチャンバーに入り、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ー生成量を見積もった。同位体分布の重複箇所がある場合は各クラスターの成分を解析時に分離したのち評価した。

### 【結果および考察】

#### (i) $Ta_nX_mY_k^+$ クラスターの生成量分布と魔法組成の元素依存性

$Ta_nX_mY_k^+$  クラスターの元素の選び方は、X と Y の元素をグループ A と B のどちらから選択するかによって、(a) Ta-A-A, (b) Ta-A-B, (c) Ta-B-B の 3 通りのパターンがある。そのうちパターン(b)の Ta-Nb-Co 正イオンクラスターの質量スペクトルを図 1 に示した。生成量を組成ごとにカラーマップとしたところ、図 2 の(b)に示したように Co 原子数が 0~2 個の何れの場合も、赤の破線で示した  $n+m=4$  (ただし  $n > 0$ ) の組成の  $Ta_nNb_mCo_k$  クラスターが多く生成された。この魔法組成が多く検出される原因は、それらの Ta 原子と Nb 原子で構成される 4 面体のピラミッド型構造が熱力学的に安定であるためと考えられる。そこで、この 4 面体構造の安定性を確かめるために、クラスター生成部から質量分析部に入る手前で  $Ta_nNb_m^+$  クラスターにパルスレーザー(1064 nm)を照射し光解離させる実験を行った。照射により増加したクラスターのうち魔法組成の  $Ta_4^+$ ,  $Ta_3Nb_1^+$  が特に増加量が大きかったことから、それらのクラスターが他の組成より壊れにくいことが分かった。また魔法組成と Co 原子数  $k$  に関係がないことから、4 面体骨格の構成原子を Co が置換したものは安定ではないと考えられる。

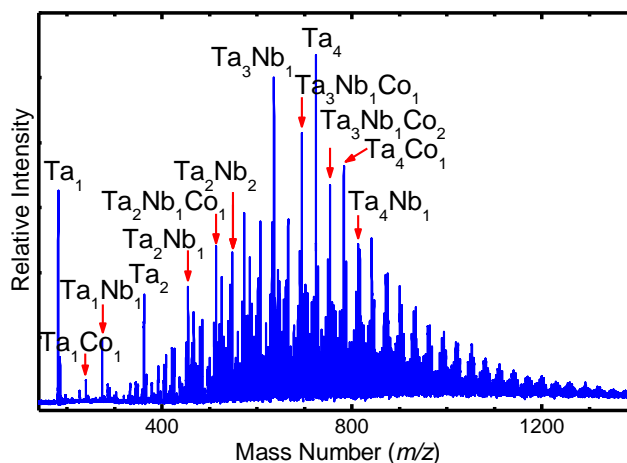


図 1  $Ta_nNb_mCo_k^+$  クラスターの質量スペクトル

さらにパターン(a)の Ta-Nb-W と、パターン(c)の Ta-V-Al についても図 2 に生成量のマップを示した. Nb と W はいずれも Ta と魔法組成を構成し, 図 2(a) のように  $n+m+k = 4$  の組成が多く生成された. 一方, V と Al はともに魔法組成に含まれず, 図 2(c) のマップの色変化から Ta の 4 量体を核にして順次付着していく様子を読み取れる. 以上の結果から,  $Ta_4^+$  の Ta 原子がグループ A の元素に置き換わっても, クラスターの骨格の安定性は大きく変わらず魔法組成として現れるが, グループ B の元素の場合は魔法組成に含まれないことが 3 元素クラスターにおいても示された.

### (ii) イオン化エネルギーの組成依存性

$Ta_n Nb_m V_k$  および  $Ta_n Al_m$  と  $Ta_n Au_m$  クラスターについてイオン化エネルギー ( $E_i$ ) を測定し, 図 3 に組成別カラーマップとして示した. 同じ第 5 族の Ta と Nb と V からなる  $Ta_n Nb_m V_k$  クラスターの場合, 合計原子数  $n+m+k$  の増加に沿ってイオン化エネルギーがおおむね単調減少することがわかる. このことから  $Ta_n Nb_m V_k$  クラスターについては組成をずらしても電子構造が大きく変化しないことが分かった. 一方, Ta に Au や Al を混ぜたクラスターの場合, Au や Al の原子が加わると, 急峻にイオン化エネルギーが変化した.  $Al_n$  クラスターの  $E_i$  は  $n = 1-4$  が 5.99, 6.02, 6.31, 6.46 eV, また Au 原子の  $E_i$  は 9.22 eV であり, Ta クラスターに比べて高い. このことから  $Ta_n$  クラスターに Au や Al を加えると電子構造が大きく変化するとわかった. 今後この  $E_i$  違いが  $N_2O$  や  $H_2$  等との反応性に及ぼす影響について検討を進める.

[1] W. Hume-Rothery, G. W. Mabbott, K. M. Channel Evans, *Phil. Trans. Royal Soc. London A* **1934**, 233, 1-97.

[2] K. Miyajima, N. Fukushima, H. Himeno, A. Yamada, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 13448-13450.

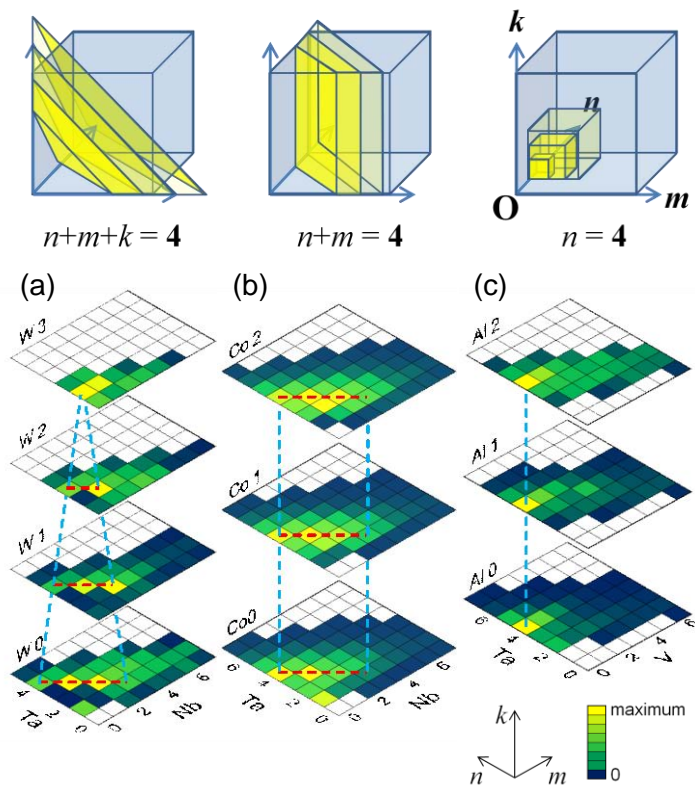


図 2  $n$ - $m$ - $k$  空間での魔法組成の現れ方の模式図と (a)  $Ta_n Nb_m W_k^+$ , (b)  $Ta_n Nb_m Co_k^+$ , (c)  $Ta_n V_m Al_k^+$  の生成量の組成マップ. 多く生成した組成は黄色, 少ない組成は青, 測定範囲外は白色で示している. 赤い破線が魔法組成, 青い破線は補助線.

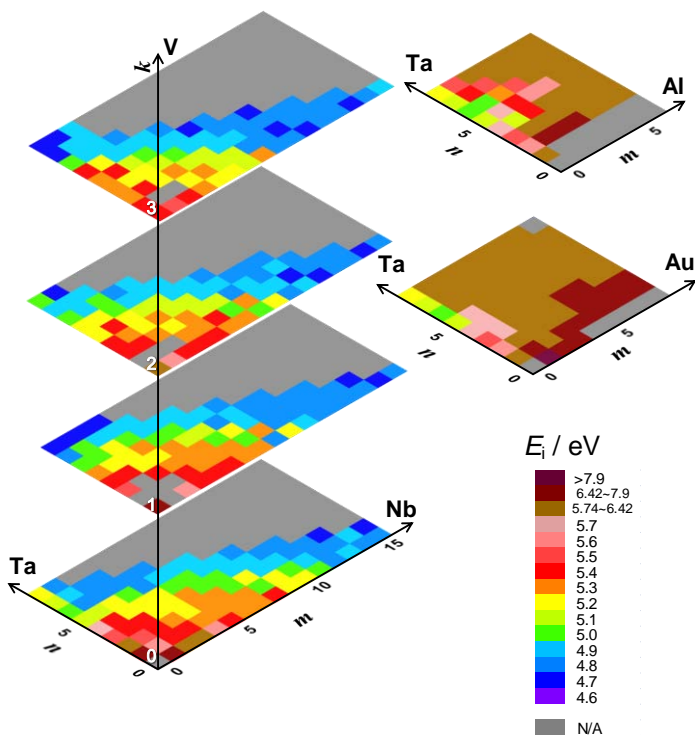


図 3  $Ta_n Nb_m V_k$ ,  $Ta_n Al_m$ ,  $Ta_n Au_m$  のイオン化エネルギーの組成別カラーマップ.



## 高分子を複合化した金ナノ粒子の凝集・分散状態の時分解解析

(千葉大院・融合科学<sup>1</sup>, 愛知教育大・教育<sup>2</sup>, 宇都宮大院・工<sup>3</sup>)

○森田 剛<sup>1</sup>, 桑畑 健司<sup>2</sup>, 上原 伸夫<sup>3</sup>, 畠山 義清<sup>1</sup>, 西川 恵子<sup>1</sup>

【序】金ナノ粒子は、分散状態において表面プラズモン共鳴による光吸収を示し赤色を呈する。この状態の金ナノ粒子に、何らかの外部刺激や操作により金ナノ粒子を凝集させると、吸収波長が 675 nm 付近へとシフトし青色を呈する。分散状態の金ナノ粒子に塩を加えると凝集し、溶液が赤から青色へ変化する塩効果は良く知られた例である。

上原らは、ジエチレントリアミン (DETA) を導入した熱応答性高分子である poly(NIPAAm-co(AC-DETA)) 共重合体 (図 1) の水溶液を金ナノ粒子に加えると、分散状態から凝集状態へと変化することを報告している[1]。これは高分子中のアミノ基が金ナノ粒子を凝集させるためである。この熱応答性高分子を被覆した金ナノ粒子は、グルタチオン (図 2) を加えると再分散を起こす。これはグルタチオン中の赤で示したチオール基がアミノ基と置換され、高分子により凝集していた金ナノ粒子の周りに、ある程度の大きさを持つグルタチオンが入り込むことにより金ナノ粒子は再分散すると考えられている[2]。

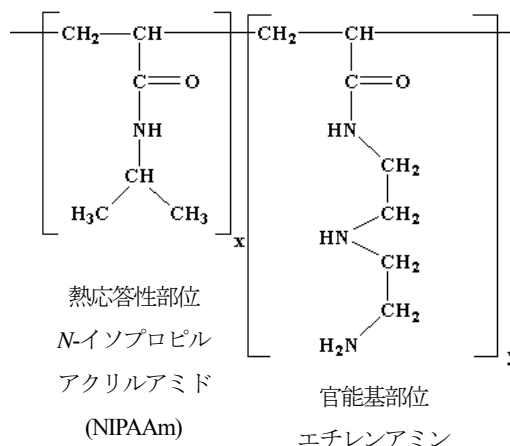


図 1 poly(NIPAAm-co(AC-DETA)) 共重合体

本研究では、高分子を複合化し被覆した金ナノ粒子が凝集状態を形成し、これに、グルタチオンを添加することで分散状態へと変化する粒子間相関を、時間分解の小角 X 線散乱 (SAXS) と紫外-可視吸収のその場同時測定により、溶液中での挙動を明らかにすることを目的とする。本系は、粒子間相関の相違による色彩変化を明瞭に示し、 $\gamma$ -GTP の検出などに用いられており、検出機構に対し、基礎科学的に検討することも目的とする。

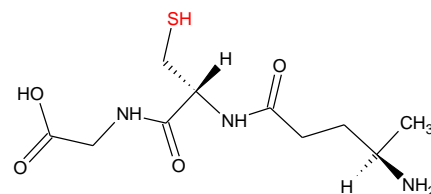


図 2 グルタチオン

【実験】①試料調製 冷蔵保存した金ナノ粒子溶液と熱応答性高分子を室温 (24°C) になるまで放置した。セルの中に攪拌子を入れ、攪拌しながら金ナノ粒子溶液 3.0 mL を加えた。そこに 2 wt% の熱応答性高分子 poly(NIPAAm-co(AC-DETA)) を 1.0 mL 加えた。すると分散していた赤色の金ナノ粒子溶液は凝集し、青色を呈した。次に、グルタチオンのモル濃度を  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$  にするために、蒸留水 5.0 mL 加えた。

冷蔵保存したグルタチオン (Fw:307.32) を蒸留水に溶かし、 $2.00 \times 10^{-3} \text{ M}$  のグルタチオン溶液を調製した。このグルタチオン溶液 1.0 mL を金ナノ溶液に加え、反応を開始させた。

②SAXS と吸収スペクトル同時測定 高エネルギー加速器研究機構の放射光共同利用実験施設 PF にある BL-15A にて行った。SAXS の時分解測定には、二次元検出器であるイメージングプレートをコマ送りする装置を開発し用いた。反応途中で変化する X 線吸収係数は in situ 測定装置[3]を用い同時測定にてモニターした。吸収スペクトルは、開発したセル[4]と光ファイバー型の光源と分光器を用い、SAXS と同時測定により取得した。反応開始後 105 分まで測定し、開始直後は 1 分刻みにて、その後 5 分刻みにて時分解測定を行った。

【結果と考察】 図3に高分子により凝集した状態、グルタチオン添加により再分散した状態、及び、金ナノ粒子のみが入った水溶液の散乱プロファイルを示す。なお、金ナノ粒子の直径は透過電顕により  $13 \pm 1.7 \text{ nm}$  と決定されている。球に由来する崩落線状のプロファイルがみられるが、凝集している反応開始後1分の散乱には、図中矢印で示す領域に粒子間干渉に由来する屈曲が観測された。この屈曲は反応の進行とともに消滅し、凝集から分散状態への移行が確認された。

図4に時間分解の吸収スペクトル測定の結果を示す。凝集した粒子が示す  $675 \text{ nm}$  付近の吸収が10分程度で徐々に消滅している。一方、 $530 \text{ nm}$  付近の吸収が反応開始直後に急激に増大し、その後、ほとんど変化を示さなかった。凝集体が示す吸収帯の変化は遅く、単分散した粒子が示すそれはより瞬時に変化していることが分かった。

図3に示す SAXS プロファイルより、理論散乱関数を用いることで構造因子と形状因子を分離し、凝集状態を形成し粒子間干渉に寄与している金ナノ粒子の割合を解析した。また、図4に示す吸収スペクトルから、凝集体成分である  $675 \text{ nm}$  と単分散成分である  $530 \text{ nm}$  の吸光度の変化を読み取った。以上を反応時間に対しプロットしたものが図5である。なお、凝集体成分の割合は反応直後を1とし規格化されている。凝集体成分は10分程度で急激にその割合を減少させた。その後、大きな変化はなく数%程度の値で一定となった。 $675 \text{ nm}$  の吸光度の変化はより緩やかで時間変化は一致しない一方で、 $530 \text{ nm}$  の変化がほぼ対応した。このため、グルタチオン添加後の再分散過程は、高分子によって形成された凝集体からナノ粒子が個々に再分散され、凝集体がより小さな凝集体へ分割されていく機構ではないと考えられる。

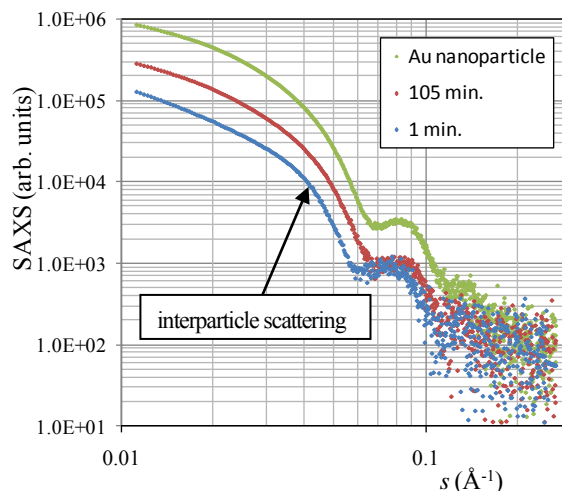


図3 凝集(反応開始後1分)・分散(同105分)状態と金ナノ粒子溶液の SAXS プロファイル

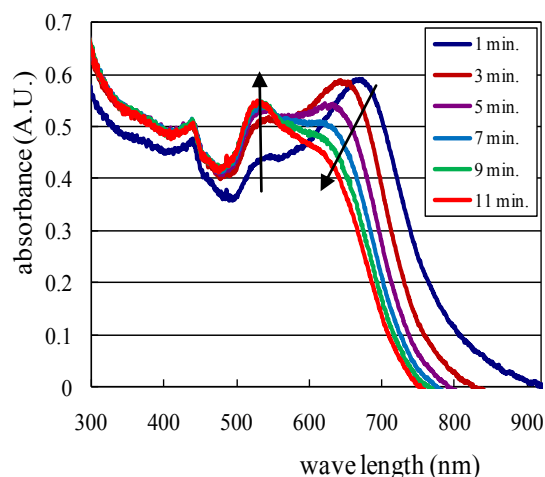


図4 吸収スペクトルの時間変化

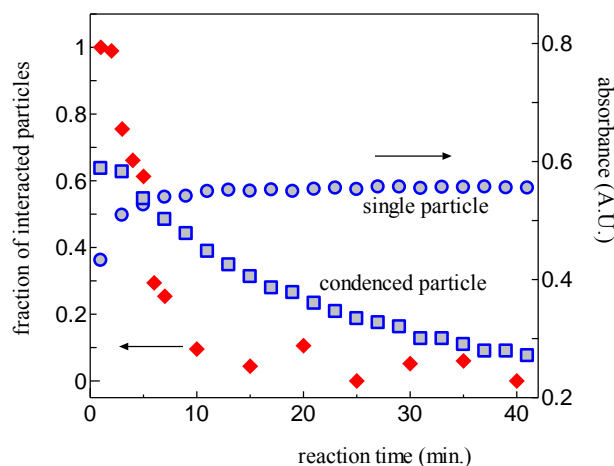


図5 凝集状態を形成した粒子の割合と各吸収波長の吸光度の時間変化

参考文献 [1] K. Okubo, T. Shimada, T. Shimizu, and N. Uehara, *Anal. Sci.* **23**, 85 (2007). [2] N. Uehara, K. Okubo, and T. Shimizu, *Langmuir* **26**, 6818 (2010). [3] T. Morita, Y. Tanaka, K. Ito, Y. Takahashi, and K. Nishikawa, *J. Appl. Cryst.* **40**, 792 (2007). [4] T. Morita, E. Tanaka, Y. Inagaki, H. Hotta, R. Shingai, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, H. Murai, H. Nakano, and K. Hino, *J. Phys. Chem. C* **114**, 3804 (2010).



## チオラート保護 11 kDa 金クラスターの組成決定と構造に関する考察

(北大・触セ<sup>1)</sup>, Kasetsart Univ.<sup>2)</sup>)○角山理沙子<sup>1)</sup>, 角山寛規<sup>1)</sup>, Panvika Pannopard<sup>2)</sup>, Jumras Limtrakul<sup>2)</sup>, 佃達哉<sup>1)</sup>

【緒言】 Au(I)-SR オリゴマーを還元すると,  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ ,  $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ ,  $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$  などの特異的に安定なチオラート保護金クラスター(Au:SR)の系列が得られる。最近の単結晶 X 線構造解析や理論計算によって, 高い対称性をもつ金クラスターの表面を金チオラートオリゴマー-SR-[Au(I)-SR-]<sub>n</sub> (n=1,2)が被覆した構造をもつことがわかりつつある(図 1(A)). 一方, 我々はポリマー保護金クラスターをチオール(RSH)と反応させると(図 1(B)), 上記の方法では得られない 11 kDa, 26 kDa 程度の金コアをもつ安定な Au:SR が得られることを見いだした[1][2]. 11-kDa Au:SR については, レーザー脱離イオン化(LDI)質量分析法で観測された解離物の組成と熱重量分析の結果に基づいて化学組成を  $\text{Au}_{55}(\text{SR})_{32}$  と推定し, 立方八面体構造の金 55 量体の表面上に 32 個のチオラートが配位した構造を提案した[1]. 本研究では, 11-kDa Au:SR の化学組成をマトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)質量分析法を用いて再評価するとともに, 構造についても金チオラートオリゴマー界面構造モデルに基づいて再検討を行った。

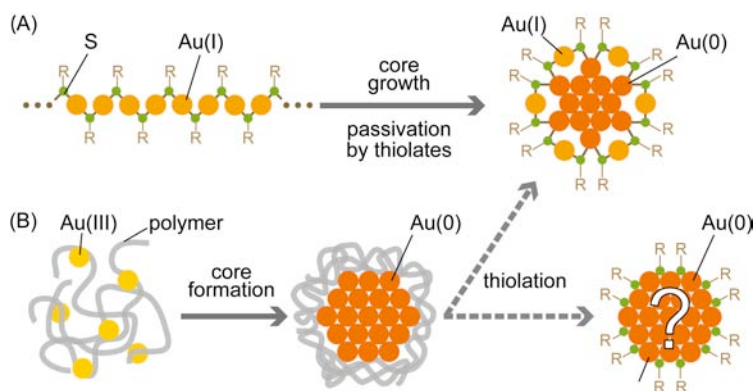


図 1. チオラート保護金クラスターの調製法 (A) Au(I)-SR オリゴマーの還元による方法. (B) ポリマー保護金クラスターのチオール化による方法.

【実験】 11-kDa Au:SC<sub>18</sub>H<sub>37</sub> は以下の 2 段階で調製した. まず, H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>/PVP 水溶液と NaBH<sub>4</sub>/PVP 水溶液を 40°C のマイクロミキサー中で混合し, 平均粒径 1.0 nm 程度の単分散 Au:PVP を調製した. 次に, Au:PVP が分散した水相と C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>SH を含むトルエン相を激しく攪拌して Au:SC<sub>18</sub>H<sub>37</sub> を調製し, これをさらに 80°C の C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>SH 中で 20 時間加熱した. 得られた混合物からリサイクルサイズ排除クロマトグラフィーを用いて 11-kDa Au:SC<sub>18</sub>H<sub>37</sub> を分取した. 図 2(A) にリサイクル 6 周目のクロマトグラムを示す. 溶出成分の紫外可視吸収スペクトル形状から, 溶出時間の短い成分が 11-kDa Au:SC<sub>18</sub>H<sub>37</sub> に, 長い成分が既知の  $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{18}\text{H}_{37})_{24}$  に対応することがわかった. 特に純度が高い溶出時間 225 分の成分(図 2(B))について MALDI 質量スペクトルを測定した.

【結果と考察】 11-kDa Au:SC<sub>18</sub>H<sub>37</sub> の典型的な MALDI 質量スペクトルを図 3 に示す. 脱離イオ

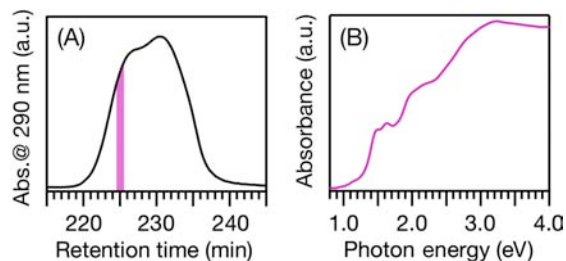


図 2. (A) Au:SC<sub>18</sub>H<sub>37</sub> のサイズ排除クロマトグラム, (B) 溶出時間 225 分の成分の紫外可視吸収スペクトル

ン化レーザーの強度が比較的強い時に観測された  $Au_nS_m^+$  の分布(図 3 (a))から,  $Au_{55}$  と  $Au_{54}$  をコアとするクラスターが含まれていることを見いだした. レーザー強度をイオンの検出限界近くまで抑えると, 質量数 16000-20000 の領域に複数のピークが観測された(図 3 (b)). 赤い矢印で示すピークを  $Au_{55}(SC_{18}H_{37})_{31}$ , 青い矢印を  $Au_{54}(SC_{18}H_{37})_{30}$  と帰属すると, 一連のピークはこれらの解離イオン種として説明できた. ここで観測された解離パターンが  $Au_{38}(SC_{18}H_{37})_{24}$  のものと酷似していることは, この帰属の妥当性を示している.  $Au_{55}(SR)_{31}$  および  $Au_{54}(SR)_{30}$  という化学組成は以前に提案した  $Au_{55}(SC_{18}H_{37})_{32}$  とは異なっており, その特異的な安定性を従来の構造モデルでは説明することはできない. むしろ他の安定クラスターと同様に, 金コアが  $-SR-[Au(I)-SR-]_n$  オリゴマーで保護された構造をもつと考えるのが妥当である. 解離パターンが  $Au_{38}(SC_{18}H_{37})_{24}$  と類似していることも共通した界面構造をもつことを支持している. そこで,  $Au_{55}(SC_{18}H_{37})_{31}$  と  $Au_{54}(SC_{18}H_{37})_{30}$  が, 金コア,  $-SR-[Au(I)-SR-]_1$ ,  $-SR-[Au(I)-SR-]_2$  の 3 種類の部分構造からなると仮定すると,

複数の組み合わせが可能である(表 1). 一方図 4 に示すように, 既知の  $Au:SR$  クラスターについては, 各部分構造に属する金原子の割合がクラスターサイズに対して連続的に変化する様子が読み取れる.  $Au_{55}(SC_{18}H_{37})_{31}$  もこの傾向に従うと仮定する(図 4 白丸)と,  $Au_{37}$  コアを 8 個の  $-SR-[Au(I)-SR-]_1$  と 5 個の  $-SR-[Au(I)-SR-]_2$  が保護した構造が最も妥当である. いずれの組み合わせをとるにしても, チオール配位プロセスにおいて金クラスターの表面構造が劇的に変化する事が明らかになった.

[1] H. Tsunoyama, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 4153 (2007). [2] H. Tsunoyama, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6036 (2006). [3] R. Tsunoyama, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, in press.

表 1.  $Au_{54}(SC_{18}H_{37})_{30}$  および  $Au_{55}(SC_{18}H_{37})_{31}$  の構造モデル

コア中 金原子数	$-SR-[Au-SR-]_n$ オリゴマー数				S 配位総数	コアの 外殻/内殻 金原子数
	$Au_{54}(SR)_{30}$		$Au_{55}(SR)_{31}$			
	$n=1$	$n=2$	$n=1$	$n=2$		
39	15	0	14	1	30	30/9
38	12	2	11	3	28	28/10
37	9	4	8	5	26	26/11
36	6	6	5	7	24	24/12
35	3	8	2	9	22	22/13
34	0	10	-	-	20	20/14

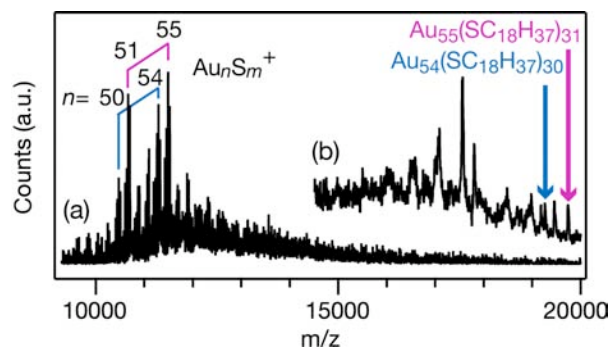


図 3. 11-kDa  $Au:SC_{18}H_{37}$  の MALDI 質量スペクトル. レーザー強度が(a)強い場合と(b)弱い場合.

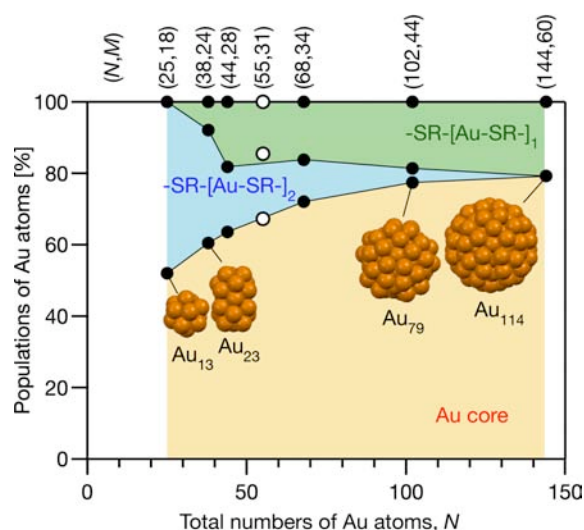


図 4.  $Au_N(SR)_M$  における全金原子数  $N$  に対する金コアと各オリゴマー  $-SR-[Au(I)-SR-]_n$  内の金原子数の割合

## 魔法数金クラスターの安定性・電子構造に対する異原子ドーピングの効果

(東理大院総合化学<sup>1)</sup>・分子研<sup>2)</sup>)○根岸雄一<sup>1)</sup>・藏重亘<sup>1)</sup>・岩井健幸<sup>1)</sup>・井出真緒<sup>1)</sup>・五十嵐梢<sup>1)</sup>・信定克幸<sup>2)</sup>

## 【序】

1994年の Brust らによる報告以来、チオラート(RS)により保護された金属クラスターは新規機能性材料の構成単位として大きな注目を集めており、盛んに研究が進められている。近年の分離・組成評価技術の飛躍的な進展により、金クラスターについては、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  (図 1)、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{59}$  が魔法組成であることが見いだされ[1-3]、これらのクラスターについては多角的な実験・理論解析により、その構造や物性についても明らかにされつつある。一方、金属コアの二成分化は、組成や原子配置といった新たな構造のパラメーターをもたらすため、単成分とは異なる安定性や構造・物性・機能を発現させることが期待される。しかしながら、チオラートにより保護された金属二成分クラスターについては、その精密合成例は皆無に等しく、それゆえ、安定性や構造・物性についても殆ど情報が得られていない。本研究では、複合元素として Au とコアシェル型の構造を形成しやすいパラジウム (Pd) 原子と Au と同族の銀 (Ag) 原子に注目し、 $\text{Au}_{25-n}\text{M}_n(\text{SR})_{18}$  (M = Pd or Ag) 二成分クラスターを精密に合成し、その安定性や電子構造について調べたので報告する。

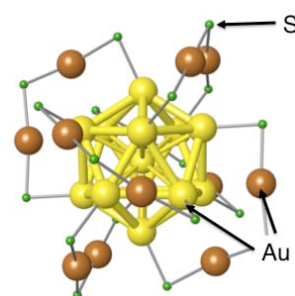


図 1.  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  の幾何構造. 正二十面体  $\text{Au}_{13}$  コアの周りを 6 つの  $[-\text{S}-\text{Au}-\text{S}-\text{Au}-\text{S}-]$  オリゴマーが覆った構造となっている。

【 $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  二成分クラスター】[4]

チオラート保護金パラジウム二成分クラスターは、ドデカンチオール ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ ) の存在下で、塩化金酸 ( $\text{HAuCl}_4$ ) と塩化パラジウム ( $\text{PdCl}_2$ ) を  $\text{NaBH}_4$  により化学的に還元することで調製した。最初に加える  $\text{HAuCl}_4$  と  $\text{PdCl}_2$  の混合比を変化させながら生成するクラスターの化学組成を質量分析により追跡したところ、混合比によらず、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  の一つの金原子が Pd 原子に置きかわった  $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  が主生成物として生成することが分かった。溶媒抽出や高速液体クロマトグラフィーを利用することで、 $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  (**1**) を高純度で単離することに成功した (図 2)。こうして単離された **1** の幾何構造について調べるため、**1** のレーザー脱離イオン化質量スペクトル (レーザー解離スペクトル) を測定したところ、**1** は  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  と類似した骨格構造を有することを強く示唆する結果が得られた。Pd 原子を 2 個以上含む  $\text{Pd}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  ( $n = 2-25$ ) が生成しないことを考慮に入れると、Pd 原子は正 20 面体コアの中心に位置していると予想される。そこで、Pd 原子を中心を含むコアシェル型の  $\text{Pd}_1@\text{Au}_{24}(\text{SCH}_3)_{18}$  (**1'**; 図 3(a)) について吸収スペクトルと X 線回折パターンを計算し、それらを **1** の吸収スペクトルと X 線回折パターンと比較したところ、いずれも良く一致することが分かった (図 3(b)(c))。これらの結果より、**1** は  $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  の中心の Au 原子が Pd 原子に置

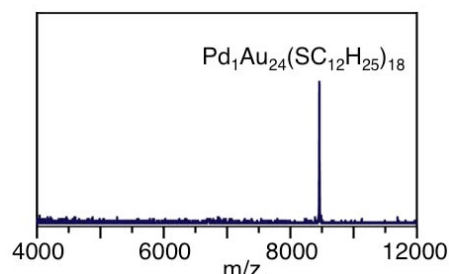


図 2. **1** の MALDI 質量スペクトル。

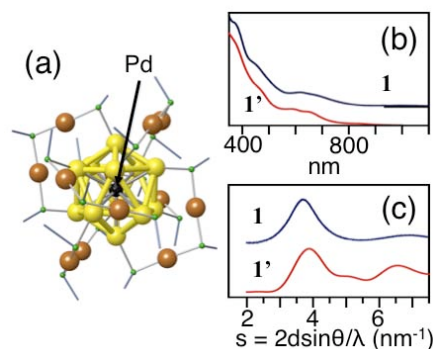


図 3. (a) **1'** の最適化構造. **1** と **1'** の (a) 紫外可視スペクトルと (b) 粉末 X 線回折パターンの比較。



きかわったコアシェル型の  $\text{Pd}_1\text{@Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  構造を有していると結論した。安定性に関する実験より、こうして中心の Au 原子を Pd 原子で置き換えることで、クラスターの熱力学的安定性がより向上することが明らかになった。例えば、**1** と  $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  をトルエンに溶解させ、 $50^\circ\text{C}$  で攪拌し続けたところ、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  が先に劣化してゆき、30 日後にはトルエン中には **1** のみが存在することが分かった (図 4)。Jiang[5]らの最近の DFT 計算の結果に基づく、こうした安定性の差は、中心原子と  $\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  ケージとの結合性の違いに起因される。金とパラジウムは溶融しやすく、Pd 原子と  $\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  ケージの間では Au 原子と  $\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  ケージの間よりも強い結合を形成するため、 $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  は  $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  より高い熱力学的安定性を示すと解釈される。同様な安定性の向上はレーザー解離に対しても観測された。レーザー解離のメカニズムについては現状では明らかになっていないが、レーザーに対する安定性の差についても、上述の相互作用エネルギーの違いが関与しているものと予想される。

#### 【 $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 二成分クラスター】[6]

$\text{HAuCl}_4$  と  $\text{AgCl}$  の混合比を変化させながら生成するクラスターの化学組成を質量分析により追跡したところ、Au-Ag 二成分系においては Au-Pd 二成分系の場合とは対称的に、調製条件に依存してさまざまな Au-Ag 混合比の  $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  ( $n = 0-9$ ) が主生成物として生成することが分かった。生成物の紫外可視吸収スペクトルより、 $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  の電子状態は置換される Ag 原子数の増加に伴って大きく変化することが明らかになった。図 5(a)にそれぞれの化学組成の  $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  の紫外可視吸収スペクトルを示す。Ag 原子の混入数に依存して、可視領域の吸収が連続的に変化している様子が見て取れる。 $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}$  に関する理論計算によると、 $1.7\text{eV}$  付近に現れた最初のピークは  $\text{Au}_{13}$  コア (図 1) における  $\text{Au}6\text{sp}$  バンド内遷移 (HOMO-LUMO 遷移) に帰属される。図 5(a)にて観測されたスペクトルの変化は、(1)Ag 原子は金属コアに連続的に混入していること、(2)Ag 原子の混入により  $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  の HOMO-LUMO ギャップが増大したことを示している。このような電子構造の変化により、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  の発光特性も大きく変化することが明らかになった。図 5(b)に、 $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  の発光・励起スペクトルを示す。 $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  の発光波長は  $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  のそれと比べ短波長側にシフトしている様子が見て取れる。以上の結果は、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  とは異なる電子構造をもつ安定クラスターを創成する上で、Ag 原子ドーピングは極めて有効な手段であることを示している。

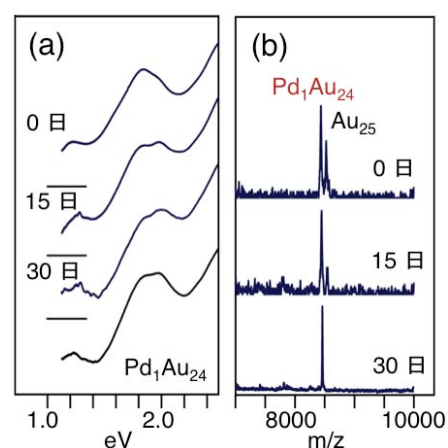


図 4.  $50^\circ\text{C}$  のトルエン溶液中における **1** と  $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  の混合物の (a) 吸収スペクトルと (b) MALDI 質量スペクトル。

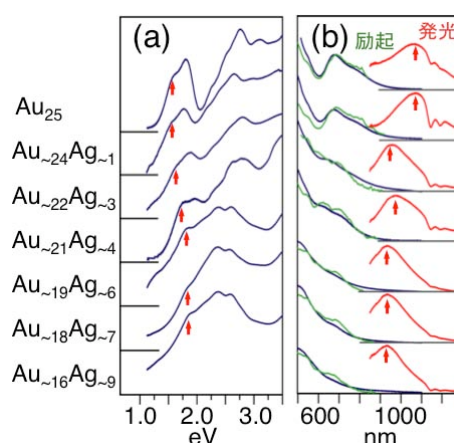


図 5.  $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  ( $n = 0-9$ ) の (a) 吸収スペクトルと (b) 励起・発光スペクトル。

- [1] Y. Negishi, N. K. Chaki, Y. Shichibu, R. L. Whetten, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11322.
- [2] N. K. Chaki, Y. Negishi, H. Tsunoyama, Y. Shichibu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8608.
- [3] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science* **2007**, *318*, 430.
- [4] Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Iwasa, K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 6219.
- [5] D.-e. Jiang, S. Dai, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 2720.
- [6] Y. Negishi, T. Iwai, M. Ide, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4713.

Au/TiO<sub>2</sub> クラスターの気相合成と触媒活性のチタニア組成依存性

(東大院・総合)○姫野 秀徳, 宮島 謙, 真船 文隆

【序】クラスターの化学的、物理的性質は組成によって変化する。したがってバルクと異なる反応性を示す多元素クラスターの研究が、新たな触媒の開発につながると期待できる。金はバルクでは一酸化炭素や酸素などのガス反応について不活性であるが、ナノメートルサイズのクラスターになると一酸化炭素ガスの酸化反応を促進させることが春田ら[1]によって見出されている。実用触媒では通常、活性物質が酸化チタンや酸化アルミニウム等の担体に担持されている。担持された金属クラスターの活性は、金属-担体間の電荷移動の相互作用に大きく影響を受ける。しかし、気相クラスターの先行研究において、ナノメートルサイズの担体に金属クラスターが付着したときの触媒活性は報告されていない。ナノメートルサイズにおける金属担持触媒の原理を追究することで、より大きなサイズの触媒の開発・設計に応用できると考えられる。そこで本研究では、金とチタニアの両方がナノメートルサイズであるときの、一酸化炭素ガスの酸化反応を測定することを目的とした。

【実験方法】レーザー蒸発法およびリフレクトロン型飛行時間型質量分析計を用いて実験を行った。真空チャンバー内でNd<sup>3+</sup>:YAGレーザーの第二高調波(532 nm, 10 Hz, 10 mJ/pulse)を照射することでチタンおよび金の金属棒を独立に蒸発した。チタンおよび金に酸素を10%混合したヘリウムガス1 MPa(使用に伴い、酸素濃度はヘリウムガスで希釈されて徐々に低下)および純粋なヘリウムガス0.4 MPaを噴出させることでチタニアクラスターと金クラスターを生成した。蒸発源から10 mm先で両者を混合することでチタニアと金の混合クラスターを生成させた(図1)。さらに混合部から15 mm先に取り付けた別のバルブから、ヘリウム700 Torrで希釈した一酸化炭素1 Torrまたは参照用に希釈したヘリウムガス700 Torrのみを吹き込み反応させた。一酸化炭素ガスとの反応によるクラスターの減少および反応生成物の種類と生成量を質量スペクトルから調べた。中性クラスターの測定を行う場合は、イオン種を電場で取り除いた後F<sub>2</sub>レーザー(157 nm, 10 Hz, 200 μJ/pulse)で光イオン化することで質量スペクトルを得た。

## 【結果および考察】

金が付着したチタニアクラスターの一酸化炭素ガス反応性を実験するため、まずチタニアクラスターの気相合成を行い、続いて金クラスターをチタニアクラスターに付着させた。さらにチタニア

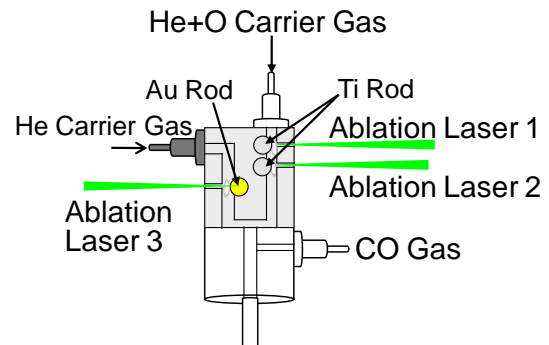
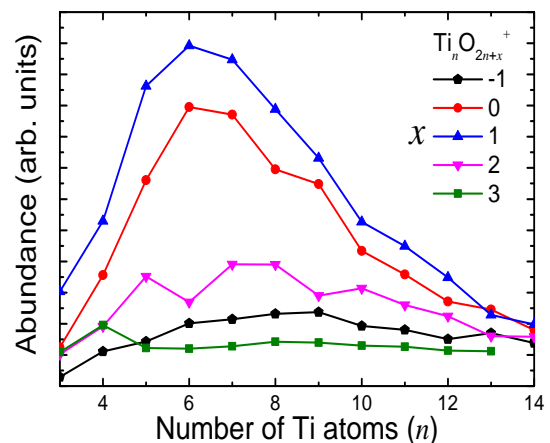


図1 クラスター生成部

図2 Ti<sub>n</sub>O<sub>2n+x</sub><sup>+</sup>クラスターにおける生成量の組成別プロット



クラスターの一酸化炭素ガス反応性について実験を行った。

### (a) チタニアクラスターの気相合成

チタンの原子量は酸素原子 3 個のそれと重複してしまう。そのためピークの組成が一意に決まらない。そこで候補となるチタニアクラスターの同位体分布を計算して比較し、チタニアクラスターの組成を帰属した。この結果から、生成したクラスターは  $Ti_nO_{2n+x}^+$  ( $4 \leq n \leq 22, -1 \leq x \leq 3$ ) の範囲であり、中でも  $Ti_nO_{2n}^+$  および  $Ti_nO_{2n+1}^+$  が主に生成することが分かった(図 2)。また、中性クラスターにおいては、カチオンで観測された  $Ti_nO_{2n}$  および  $Ti_nO_{2n+1}$  の特異性は観測されなかった。Bernstein ら[2]の先行研究から、多光子光解離によるイオン化では酸素の脱離を伴うことが報告されており、 $x$  が幅広い値をとったと考えている。

### (b) 金を付着させたチタニアクラスターカチオン

図 3 にチタニアクラスターのみを緑色、金を付着させたクラスターを赤色で示す。金原子が 1 個含まれたチタニアクラスターを図 4 に示す。チタニアクラスターのみでは  $Ti_nO_{2n+1}^+$  が主に生成したが、金原子が 1 個付着すると  $Au_1Ti_nO_{2n}^+$  が主に生成した。Au<sup>+</sup> に  $Ti_nO_{2n}$  が付着することで電子構造的に安定なクラスターを形成したためだと考えられる。

### (c) チタニアクラスターの一酸化炭素ガス反応性

生成させたチタニアクラスターの一酸化炭素ガス反応性について実験を行った。図 5 にチタニアクラスターの質量スペクトルを青色、一酸化炭素ガスとの反応後を赤色で示している。新たに一酸化炭素が 1~3 個程度付着した  $Ti_nO_{2n+x}(CO)_k^+$  が生成していることが分かる。ただし一酸化炭素が 4 つ付着すると質量の重なりが生じるため判別ができない。

これらの結果を踏まえて、発表では金が付着したチタニアクラスターと一酸化炭素ガスの反応における組成依存性についても議論する。

### 【参考文献】

- [1] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, *J. Catal.* **1989**, 115, 301-309.  
 [2] Y. Matsuda, E. Bernstein, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 314-319.

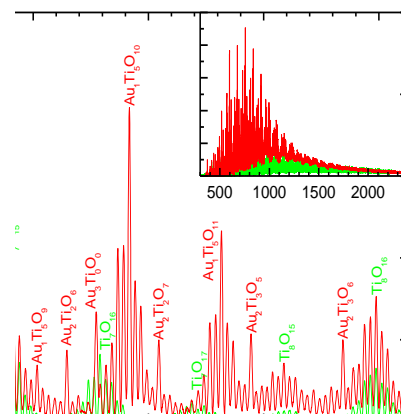


図 3  $Ti_nO_{2n+x}^+$  および  $Au_1Ti_nO_{2n+x}^+$  クラスターの質量スペクトル

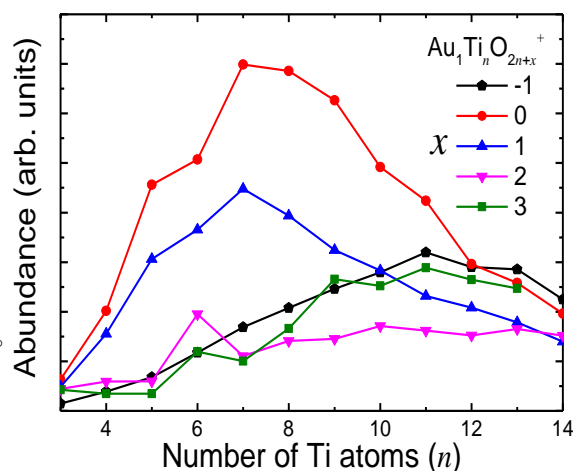


図 4  $Au_1Ti_nO_{2n+x}^+$  クラスターにおける生成量の組成別プロット

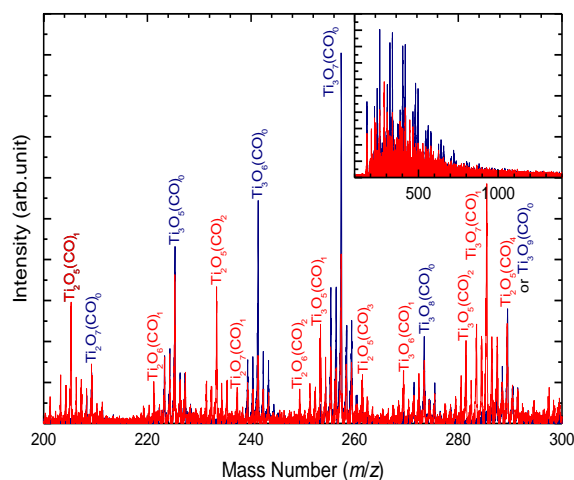


図 5  $Ti_nO_{2n+x}(CO)_k^+$  クラスターの質量スペクトル

**シリコン表面に担持された単一組成の  
白金-銀クラスターにおける CO 酸化反応  
(豊田工大<sup>1</sup>・コンポン研<sup>2</sup>) ○安松久登<sup>1</sup>、早川鉄一郎<sup>2</sup>**

**【序】** 電荷が 1 nm 程度の空間に局在 (ナノ局在電荷) すると強い電場が生ずるため、電子放出や電子移動の効率が著しく高くなる。従って、ナノ局在電荷からは、分子分極や電荷移動に基づく機能を抽出できると考えられる。そこで、代表的な機能として、ナノ局在電荷場とそこに吸着した分子との電荷交換による酸化還元過程に着目し、その原子レベルでの理解を研究の第一目標に設定した。ナノ局在電荷を実現する構造体としては、シリコン表面に担持された白金クラスター[1-4]を採用した。STM 観測および空間分解トンネル分光により、白金クラスター30 量体は単原子層の最密充填構造を持ち[1,2]、クラスターの中央部が正に、周辺部が負に分極していること[3]を明らかにしている。このクラスターに銀などの電子供与性元素を添加すると、クラスター周辺部の負電荷量が増えると予想できる。その結果、吸着分子の電子捕獲が促進されるであろう。一方、反応系は一酸化炭素の酸化反応を取り上げた。この反応は電子捕獲による酸素分子の解離が律速であるため、クラスターの負電荷量に敏感である。さらに、本反応はバルク白金表面で詳細に調べられており、ベンチマークとして最適である。具体的には、白金-銀 2 元素クラスターの白金と銀の原子数を定量的に変えながら、反応生成物である二酸化炭素の生成温度と強度を測定した。

**【実験】** 白金と銀基板を備えた 2 基のマグネトロンを独立に運転することで白金-銀 2 元素クラスターイオンを大量に生成し、四重極質量フィルターで組成選別した (単一組成の強度は数十 pA 以上) [5]。このクラスターイオンを白金原子あたり 1 eV まで減速してシリコン(111)-7x7 表面に衝撃させることにより[1,2,6]、単一組成クラスターを同表面に担持した。衝突エネルギーの半値全幅はクラスターあたり 0.5 eV である[5]。表面でのクラスター間相互作用を抑えるために、クラスターの数密度を  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  (白金原子に換算して 10%ML) 以下に設定した。反応解析には高感度の昇温脱離質量分析法を用いた。クラスター担持試料を 95 K に冷却し、これに酸素と一酸化炭素を吸着させた後、試料を  $2 - 5 \text{ K s}^{-1}$  の昇温速度で通電加熱しながら、表面から脱離した二酸化炭素を電子衝撃正イ

オン化して質量分析した。シリコン表面は、1200 K の通電加熱により調製した。

**【結果と考察】** 図 1 に、シリコン表面に担持された白金 - 銀 2 元素クラスターPt<sub>29</sub>Ag<sub>1</sub>により生成された二酸化炭素量の試料温度依存性を示す(昇温脱離スペクトル)。130 K、220 K、330 K 付近にピークが観測された。バルクの白金(111)表面での同反応の結果と比較することにより、130 K のピークはクラスターに分子状吸着している酸素と一酸化炭素との反応に帰属した。この酸素はク

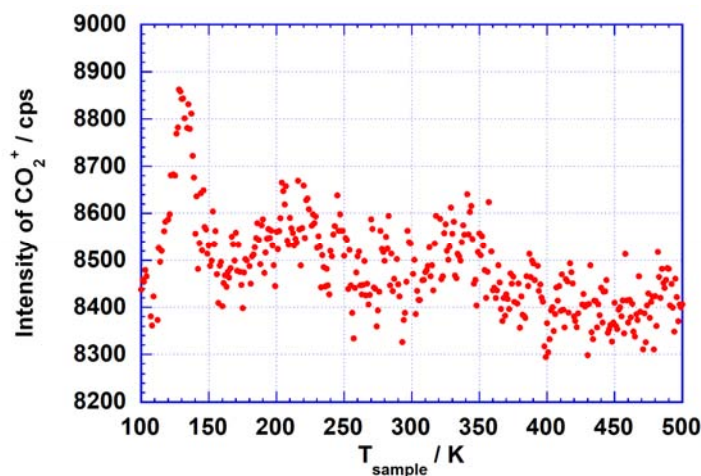


図 1: シリコン表面に担持された白金 - 銀 2 元素クラスターPt<sub>29</sub>Ag<sub>1</sub>で進行する一酸化炭素の酸化反応に対する昇温脱離スペクトル。 $T_{\text{sample}}$  はクラスター担持試料の温度を示す。

ラスタから電子移動により負イオンのようになっており、中性時に比べて酸素原子間距離が長くなっている。一方、220 K と 330 K のピークは、解離吸着している酸素原子と一酸化炭素との反応に帰属した。クラスターに分子状吸着した酸素との反応温度 (130 K) がバルク白金(111)表面での温度 (150 K) よりも低いことから、クラスターでは酸素に電子が移動する確率が高く、その結果、より低温で酸素分子の電子捕獲による解離が起こっていると考えられる。一方、220 K および 330 K のピーク温度はクラスターとバルク白金表面とでほとんど同じであることから、原子状酸素と一酸化炭素との反応に関する活性化エネルギーは、クラスターとバルク表面では、ほとんど同じであると考えられる。今後は、組成依存性を測定することにより、銀原子添加効果を解明する。

## 参考文献

- [1] H. Yasumatsu, T. Hayakawa and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **123**, 124709 (2005).
- [2] 安松久登, *Mol. Sci.* **106**, 509-520 (2008).
- [3] H. Yasumatsu, T. Hayakawa and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **487**, 279 (2010).
- [4] H. Yasumatsu, T. Hayakawa and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **124**, 014701 (2006).
- [5] H. Yasumatsu, M. Fuyuki, T. Hayakawa and T. Kondow, *J. Phys. Conf. Ser.* **185**, 012057 (2009).
- [6] H. Yasumatsu and T. Kondow, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1783-1832 (2003).

## 保護膜被覆銅ナノ粒子の触媒酸化特性

(分子研) ○十代 健、沼尾 茂悟、西條 純一、西 信之

### 【序】

自己組織化・自己集合によるナノ物質の創成は、原子・分子の複雑なプロセスを制御し達成する分子科学的思考の発揮される分野である。分子の相互作用を巧みに利用し、熱力学的に安定なナノ構造を分子集合により構築することに始まり、プリゴジンの散逸構造論の考え方による速度論支配の生成物、あるいは、原子の初期配置や濃度勾配、温度・圧力・光などの外場の制御まで含めた非平衡状態におけるナノ構造物の創成は、自己組織化として分子科学的知識の集積により成し得る方法といえる。我々は、このような視点に立ち、分子の理解に立脚したナノ構造物の構築に関して自己組織化を用いて達成すべく、さらに、そのナノ物質の応用展開まで含めて取り組んでいる。本研究では、アセチリド化合物の熱分離反応により得られる銅ナノ粒子の構造およびナノ触媒としての特性を自己組織化の観点から検証した。

金属クラスター・金属ナノ粒子は、表面および表面近傍に存在する原子の割合が高いため非常に活性な表面触媒となる可能性を秘めている。しかし、活性なナノ粒子表面は容易に酸化されてしまい、酸化物がナノ粒子の表面を覆うことにより金属の表面活性は消失してしまう問題も存在する。金属ナノ粒子を触媒として応用展開するには、酸化を防止するため表面に保護膜があるほうが好ましく、また、反応分子が金属表面までアクセスできる適度の自由度が保護膜に要請される。このような適度に保護された金属ナノ粒子を自己組織的に得るため、アセチリド化合物を前駆体とすることに着目した。貴金属の中で最も酸化されやすい銅のナノ粒子生成に応用し、銅アセチリドの加熱分離反応によりアモルファスカーボンで覆われた銅ナノ粒子を得られることを見出した。保護膜の性質を調べるため、銅ナノ粒子の空気酸化をプラズモン吸収から確認し、触媒活性についても評価を行った。

### 【実験】

塩化銅( $\text{CuCl}$ )のアンモニア( $\text{NH}_3$ )水溶液にアセチレン( $\text{C}_2\text{H}_2$ )ガスもしくはメチルアセチレン( $\text{HCCCH}_3$ )を噴きつけ、銅アセチリド( $\text{Cu}_2\text{C}_2$ )および銅メチルアセチリド( $\text{CuCCCH}_3$ )分子を生成した。得られた生成物はターボ分子ポンプによる真空雰囲気下、電気炉で加熱することにより銅ナノ粒子に変換した。変換過程は高分解能透過型電子顕微鏡および粉末X線回折から確認し、得られた銅ナノ粒子の酸化特性を調べるため可視・紫外吸収分光法を適応した。触媒能の測定には、水素化マグネシウム粉末とステンレス球によるボールミリングで混合し、水素圧力変化による水素分子の吸脱着速度を測定した。

### 【結果と考察】

金属アセチリドは炭素三重結合を含む化合物であり、不安定なため  $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 程度に加熱すると金属元素と炭素元素の分離反応が進行する。図1に銅メチルアセチレンの加熱後のTEM像

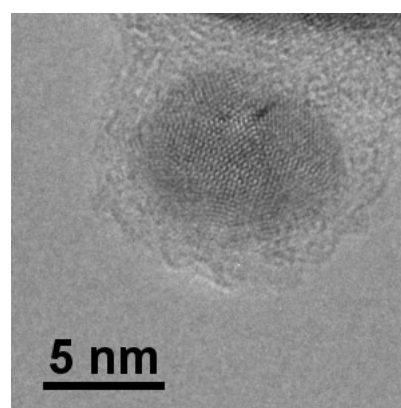


図1 炭素被覆銅ナノ粒子

を示した。加熱分離反応により、銅ナノ粒子をアモルファスカーボンで覆った構造、つまり、保護膜のついた金属ナノ粒子が自動的に得られることがわかる。

熱分離反応によるナノ粒子生成の機構をより詳細に調べるために加熱温度を変化させ粉末X線回折を測定した(図2)。加熱により金属fcc結晶の回折ピークが現れるが、アセチレンの置換基によりピークの幅が異なっている。これは、置換基により、銅ナノ粒子のサイズが変化していることを意味し、ピーク幅よりScherrerの式を用いると、平均粒径がアセチレン

で13 nm、メチルアセチレンでは4 nm程度と算出できた。また、加熱により銅が析出する温度が、アセチレンで100°C、メチルアセチレンでは175°Cと異なり、アセチリド化合物内での分子の拡散・移動しやすさが、ナノ粒子の直径を決定する要因になっていると考えられる。

次に銅ナノ粒子の触媒としての性質を調べるため、まず、空気中における酸化特性を測定した。銅のプラズモン吸収が、空気酸化により数時間かけてゆっくりと変化していく様子が確認できる(図3)。熱分離反応で生成した炭素保護膜は適度に酸素分子を通過していることがわかる。さらに、水素吸蔵の触媒としてマグネシウムなどと混合すると、混合しない場合と比べて水素吸脱着反応の促進が見られた(図4)。実際に、水素分子が保護膜を通過し、表面触媒として利用できることも判明した。

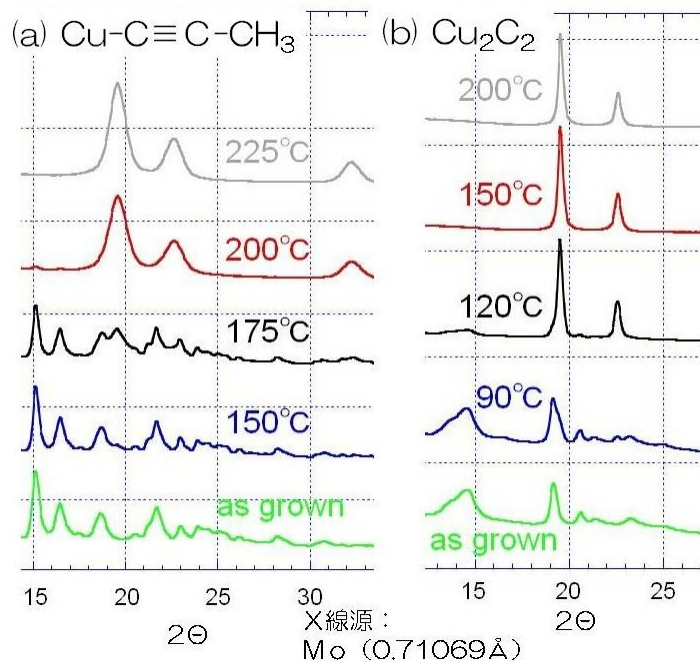


図2 粉末X線回折パターンの加熱温度変化

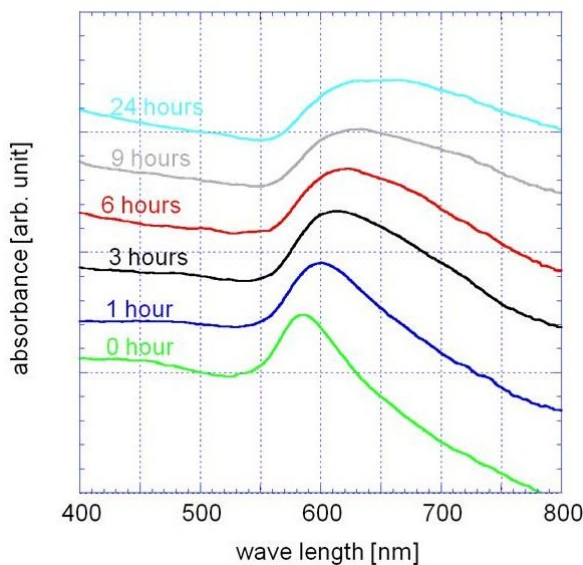


図3 銅ナノ粒子のプラズモン吸収

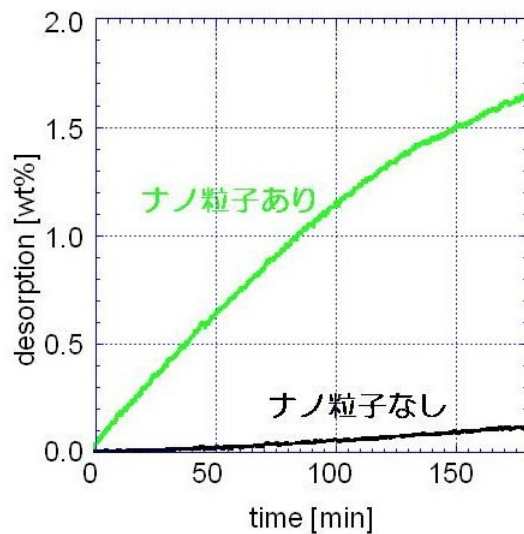


図4 水素吸蔵・脱離触媒能



## PVP 保護 Au クラスターの酸化触媒活性における しきいサイズの発見

(<sup>1</sup> 北大触セ・<sup>2</sup>CREST) 角山 寛規<sup>1</sup>, 佃 達哉<sup>1,2</sup>

【序論】 PVP 保護 Au クラスター (Au:PVP) は、空気中の酸素を利用した酸化反応に対して触媒活性を示し、特に 2 nm 以下の領域で活性が著しく増大する (図 1) [1]。この領域の構成原子数はわずか 200 個以下であり、1 原子の違いでも大きく物性が変化すると予想される。活性のサイズ特異性の詳細を明らかにし、より高活性な触媒を創製するためには原子レベルでのサイズ制御が肝要である。しかしながら実際の触媒の構成原子数を評価することは一般に困難である。最近我々は、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析 (MALDI-MS) によって、非破壊的に Au クラスターの構成原子数を評価できることを見出した [2]。本研究では、質量分析によってサイズを評価した Au:PVP に対して、アルコール空気酸化における触媒活性を定量した結果、サイズ依存性に明瞭なしきい値が存在することが明らかになった。

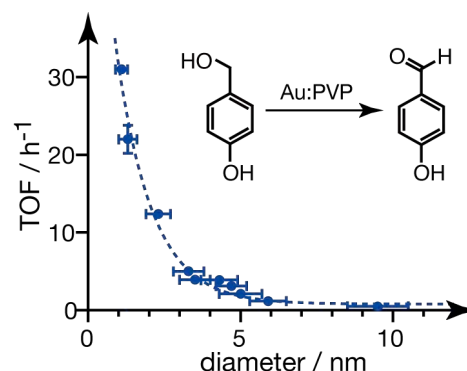


図 1. Au:PVP による空気酸化触媒作用におけるサイズ依存性

【クラスター調製・評価および触媒反応】 全ての Au:PVP クラスターは、PVP 存在下の水溶液中において  $\text{HAuCl}_4$  を  $\text{NaBH}_4$  によって還元することで調製した [2]。クラスター **1** および **2** は、上記の 2 液をバッチ式もしくはマイクロミキサーで混合することによって調製した (図 2)。その際に、調製温度を 0 および 40°C とし、**1a, 2a** および **1b, 2b** の 4 種類のサンプルを調製した。調製したサンプルは、脱塩した後に乾燥して粉末とした。Au:PVP クラスターに DCTB をマトリックスとして混合し、負イオンモードにて MALDI 質量スペクトルを測定した。イオン検出の下限までレーザー強度を弱めて測定することで、イオン化後の解離を最小限に抑えた。触媒活性は、*p*-ヒドロキシベンジルアルコールの酸化に対して定量的に評価した。Au:PVP の金濃度を誘導結合プラズマ発光分析によって定量し、規格化した上で反応に用いた。反応収率の時間変化は、生成物を酢酸エチルで抽出した後に、ガスクロマトグラフィーで定量した。

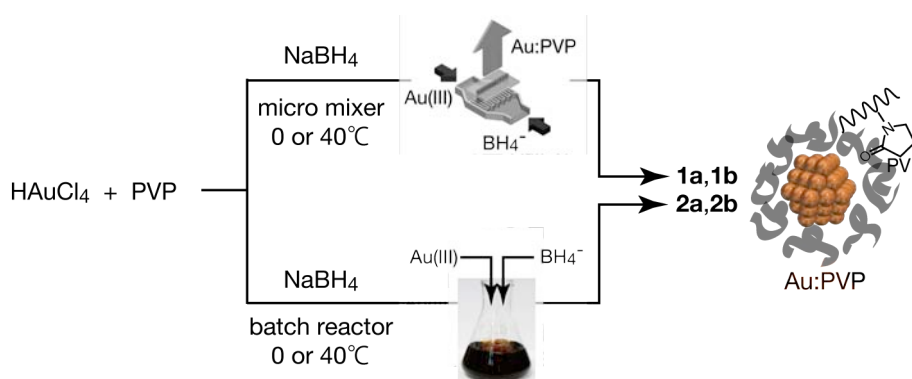


図 2. Au:PVP の調製スキーム

【サイズ分布解析】 図 3 に代表的な Au:PVP クラスター (**1a-2b**) の負イオン MALDI 質量スペクトルを示す。いずれの場合にも、PVP の配位を伴わない、裸の Au クラスター負イオン ( $\text{Au}_n^-$ ) が観測された。反応温度が低い **1a, 2a** では 40 量体程度を中心とした比較的にブロードに分布しているのに対して、**1b, 2b** ではある特定のサイズが強い離散的な分布が得られた。これは反応温度の上昇に伴い熱力学的に安定なクラスターが生成したものと考えられる。従って観測された最大強度のサイズが、Au:PVP クラスターにおける魔法数であると考えられる。統計的な解析を行った結果、

35±1, 43±1, 58±1, 70±3, 107±4, 130±1, 150±2 が魔法数であることがわかった。これらは、気相孤立系の Au クラスタのそれと類似しており、Woods-Saxon モデルに基づく電子閉殻構造とよく一致している (図 3 上部)。つまり、PVP に保護されているにも関わらず、孤立系と同様に Au コアの安定性が電子的要因に支配されることが明らかになった [2]。

【触媒活性のサイズ特異性】 *p*-ヒドロキシベンジルアルコールから対応するアルデヒドへの酸化における収率の時間変化を図 4 に示す。傾きから 1 次の反応速度定数を求め、それぞれのサンプルについて比較した結果、以下の 2 点の相違が見られた。(i) 平均サイズのほぼ等しい 1b と 1a では、魔法数のポピュレーションが変化しているにも関わらず、活性に大きな変化は見られない、

(ii) 2a は 1a と平均サイズがほぼ同じであるにも関わらず活性が 20%程度低く、さらに 2b においては 80%程度も低かった。(i) の結果から 40 量体領域のクラスタの活性はほぼ等しく、魔法数だけが特異な活性を示すわけではないことが示唆される。一方

(ii) の結果は、触媒活性が 70~100 量体領域において急激に変化することを示唆している。そこで、質量スペクトルからクラスタのポピュレーションを求め触媒活性と比較した。図 5 より、他のサイズに比べて、70 量体以下のポピュレーションと活性に定量的な相関が見て取れる。すなわち、70 量体以下は魔法数であるかどうかに関わらず同程度の触媒活性を持ち、それ以上は全く活性を持たないと仮定すると、観測された活性の傾向が説明できる。これまでの研究から、PVP によって電子供与され負電荷を帯びた Au クラスタが酸素分子活性化に重要な役割を持つことがわかっている。すなわち以上の結果は、70 量体以下では、余剰電子の軌道エネルギーが酸素分子の LUMO より高いために活性化が起こるのに対して、それ以上でエネルギー関係が逆転したものと考えられる。今回明らかにしたサイズ特異性は、以前報告した図 1 のサイズ依存性に比べて変化が著しい。これは、図 1 のサンプルがサイズ分布を持っていたためであると考えられる。すなわち、2~4 nm 程度の単分散クラスタの一部含まれる 70 量体以下のクラスタが活性種として働き、サイズ増加に伴いその量が減少したことによって見かけの活性が減少していたものと考えられる。今回クラスタサイズを質量分析で明らかにしたことで初めて、Au:PVP クラスタの触媒活性におけるしきいサイズが 70 量体であることを突き止めることが出来た。

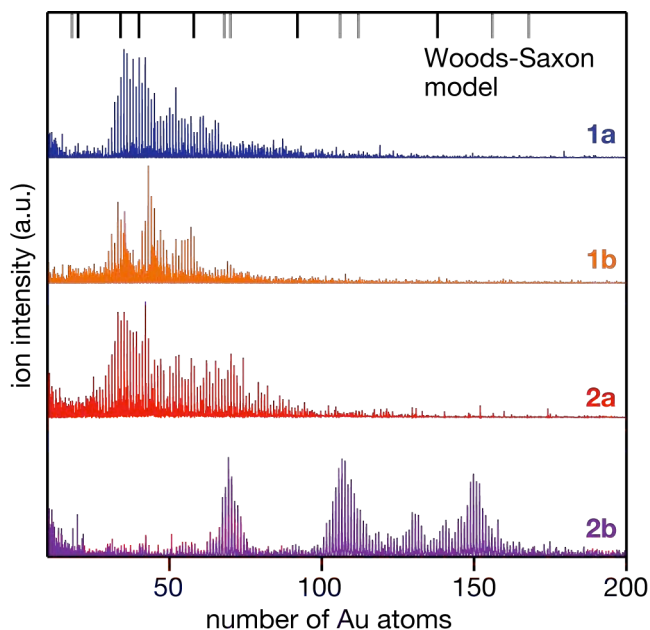


図 3. Au:PVP の MALDI 質量スペクトル。

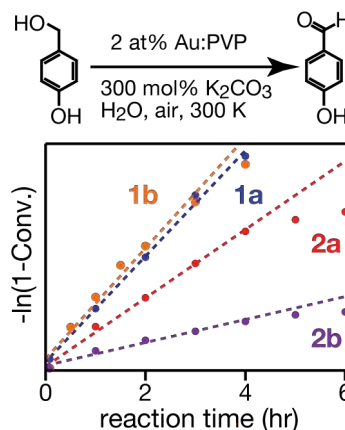


図 4. *p*-ヒドロキシベンジルアルコール酸化反応の時間変化。

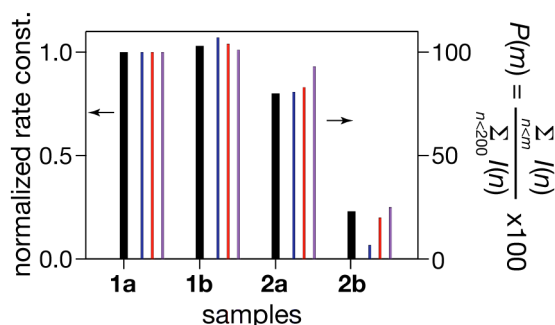


図 5. 1a に対して規格化した Au:PVP クラスタの触媒活性 (黒実線) とそれぞれのサンプルにおける 60 (青), 70 (赤), 80 (紫) 量体以下のクラスタの割合 (1a を元に規格化)。

## スパッタ法によりイオン液体中に調製される金ナノクラスターの構造制御 —イオン液体の温度・側鎖長の依存性検討—

(千葉大院・融合<sup>1</sup>, 千葉大・理<sup>2</sup>, 北大触媒セ<sup>3</sup>)

○畠山義清<sup>1</sup>, 高橋哲<sup>1</sup>, 大西慧<sup>2</sup>, 朝倉清高<sup>3</sup>, 西川恵子<sup>1</sup>

【序】イオン液体は常温において液体状態で存在する有機塩であり、そのユニークな特性から様々な応用が期待されている物質である<sup>[1]</sup>。その特性の一つとして、常温における極めて低い蒸気圧が挙げられる。これを利用して、イオン液体を捕獲媒体としたアルゴンスパッタ法により、金属、合金ナノ粒子・クラスターを調製する手法が報告されている<sup>[2,3]</sup>。我々はこの手法により調製される金ナノクラスターの構造について、イオン液体の構造、物性値、温度の影響について研究を行ってきた<sup>[4,5]</sup>。今回、イオン液体の温度、構成カチオンの側鎖長や、これらにより変化する物性値に視点を向け、これまでの結果を総合して報告を行う。

【実験】実験に用いたイオン液体は 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ( $C_2mim^+/BF_4^-$ )、1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ( $C_4mim^+/BF_4^-$ )、1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate ( $C_8mim^+/BF_4^-$ )である。イオン液体の前処理として 333 K、 $10^{-3}$  Pa において 24 h 乾燥させ、水分量を 20 ppm 以下にした試料を使用した。イオン液体 2 ml に対してスパッタリング装置 SC-704 (サンヨー電子製) により試料調製を行った。スパッタを行う時間を 50–90 min とし、スパッタは 1 kV、20 mA の条件で行った。これまでの研究から、生成するナノクラスターのサイズはスパッタを行う時間に依存しないことがわかっている。補角媒体であるイオン液体の温度は、スパッタ装置内の容器の温度を制御することで 20 °C から 80 °C まで変化させた。粒径とその分布を得るために、小角 X 線散乱(SAXS)測定を NANO-Viewer (リガク製) を用いて行った。また、局所構造に関する知見を得るための X 線吸収微細構造 (XAFS)測定は、高エネルギー加速器研究機構放射光共同利用実験施設 PF-AR の NW-10A、PF の BL-7C、BL-9A、BL-9C、BL-12C において透過法で行った。試料の吸湿性を考慮し、すべての実験操作はアルゴン雰囲気下で行った。

【結果と考察】Fig. 1 に  $C_2mim^+/BF_4^-$  中に生成した金ナノクラスターの SAXS 測定の結果得られた散乱強度を示した。散乱パターンの変化を見やすくするために強度を定数倍し、ずらして表示している。パターンの形状に顕著な温度依存性が見られ、粒子のサイズがイオン液体の温度に対して依存性を示していることがわかる。小角側の散乱強度が相対的に増大していることから、温度が高くなるにつれて、大きな粒子が生成していると考えられる。また、80 °C で調製された試料の散乱パ

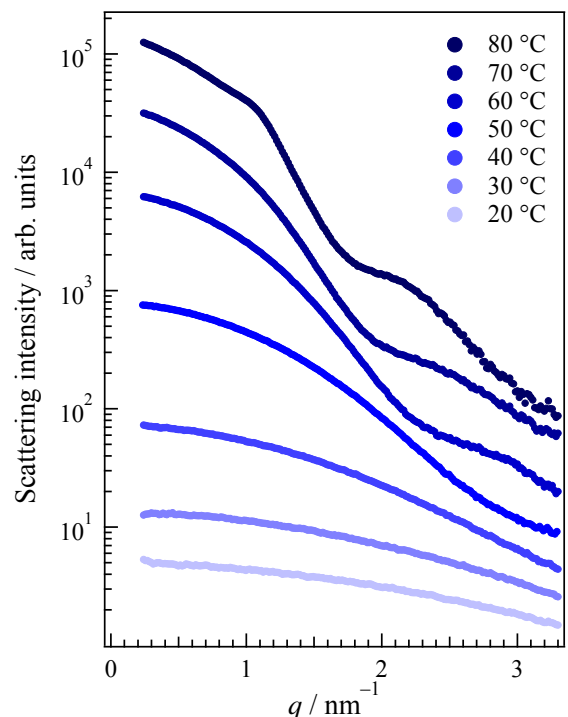


Fig. 1 金ナノクラスターの散乱パターン

ターンには粒子間干渉効果によると考えられるパターンのうねりがみられる。密度測定により求めた金の濃度から考えると、粒子同士が局所的に集合した構造をとっている可能性がある。これらの散乱パターンに対し、球を仮定した理論散乱関数による fitting を行い、得られた粒径分布を Fig. 2 に示した。各分布は面積で規格化されている。散乱強度に見られた傾向が粒径分布の変化を反映したものであることが分かる。ナノクラスターの大きさは温度に対して強い依存性を見せ、それに伴い分布幅も増大することがわかった。同様に、 $C_4mim^+/BF_4^-$ 、 $C_8mim^+/BF_4^-$ 中に調製された金ナノクラスターについて解析を行い、そこから最大分布径、半値幅を抽出した。我々はナノクラスターの大きさを決める大きな因子として、スパッタにより生成する金の原子、または微細なクラスターの拡散速度に着目した。つまり、イオン液体中での拡散係数が重要な位置を占めているのではないかと考えている。今日の講演では、この拡散係数を支配する因子と最大分布径、半値幅の関係から、ナノクラスターの形成過程、安定構造について考察を展開する。

また、同試料より得られた金の  $L_{III}$  端における EXAFS 振動を Fig. 3 に示した。調製温度が低いほど、振幅が小さいことがわかる。つまり配位数の減少が起こっている。これは SAXS の解析結果、低温における、より小さなナノクラスターの生成と一致する結果である。同様に、振動周期も温度が低いほど長周期となっている。これは結合距離の減少を示しており、配位数の減少とともに、ナノクラスターの生成を示す結果である。これらの振動構造の解析から配位数、結合距離等の構造パラメータを導出し、調製温度、カチオン鎖長の違いがナノクラスターの局所構造に及ぼす影響を SAXS から得られるサイズに関するパラメータ、また、イオン液体中での安定構造と合わせて議論する。

本講演ではイオン液体中での構造に終始したが、ポスター発表 3P066 においてカーボンブラック上への担持に関する報告が行われる。

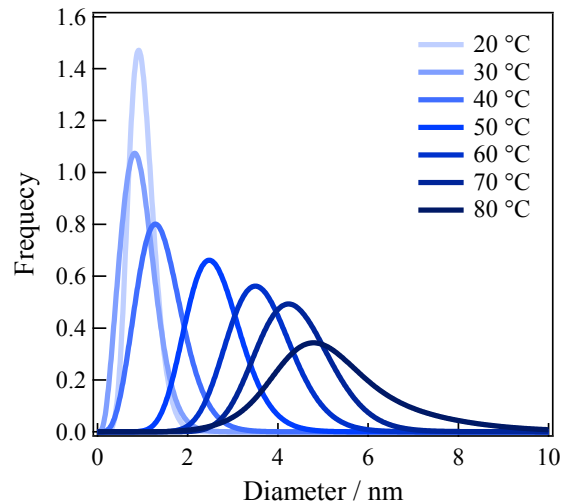


Fig. 2 ナノクラスターのサイズ分布

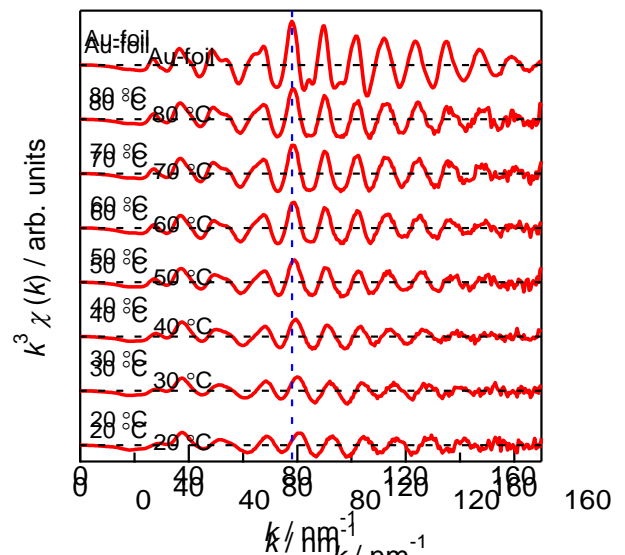


Fig. 3 金 $L_{III}$ 端におけるEXAFS振動

[1] イオン液体 II - 驚異的な進歩と多彩な近未来 - (監修：大野弘幸)，シーエムシー出版，2006。

[2] T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 243117.

[3] K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, T. Torimoto, *Chem. Commun.* **2008**, 691.

[4] Y. Hatakeyama, M. Okamoto, T. Torimoto, S. Kuwabata, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 3917.

[5] Y. Hatakeyama, S. Takahashi, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 11098.