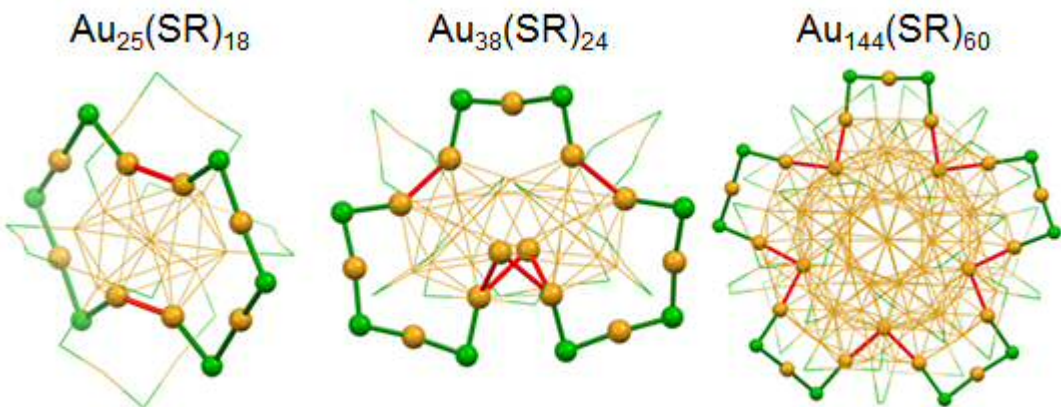


研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB	金属－保護配位子界面の物性解明による金属クラスターからの配位子除去法の開発				
研究テーマ (欧文) AZ	Development of ligand removal method from metal clusters using metal-ligand interfacial properties				
研究氏 代表 者	カタカナ CC	姓)ヤマゾエ	名)セイジ	研究期間 B	2014 ~ 2015 年
	漢字 CB	山添	誠司	報告年度 YR	2016 年
	ローマ字 CZ	Yamazoe	Seiji	研究機関名	東京大学
研究代表者 CD 所属機関・職名	東京大学大学院理学系研究科化学専攻・助教				
<p>概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。)</p> <p>サイズ・組成を原子精度で制御したチオラート保護金クラスターを前駆体として用いることで精密にサイズ・組成を制御した担持金クラスター触媒が合成できるが、保護配位子であるチオラートの除去法の開発が望まれている。本研究では高活性な触媒開発に向けた新しい取り組みとして、サイズ・組成を原子精度で制御したチオラート保護金クラスターの金クラスター－チオラート界面の物性を解明し、チオラートをクラスターから除去する手法を開発することを目的とする。</p> <p>SPRING8 の高輝度 X 線を用いた X 線吸収分光法によりチオラート保護金クラスター ($\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$、$\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$、$\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$) の金－チオラート及び金－金結合の物性評価を行ったところ、結合の堅さに階層性があることを実験的にはじめて解明した。正二十面体構造の金クラスターが、長さに応じて堅さの異なる2種類の金－金結合で出来上がっており、短い金－金結合は対応するバルクの金－金結合よりも強いことがわかった。また、この強い金－金結合と金－チオラート結合が剛直な環状ネットワークを構築していることを見出した(図1)。チオラート保護金クラスターの高い熱安定性は、このネットワークが骨格構造として働くためであると考えられる。この結果から、加熱による金－チオラート結合の切断は同時に金クラスターの融解を併発することが考えられ、低温での配位子除去もしくは高比表面積な担体が必要であることがわかった。</p> <p>化学的な配位子の除去(還元剤、酸化剤等)については検討を行ったが、クラスターの凝集を防ぐことが出来なかった。そこで、細孔を持つ多孔性カーボンに担体にしたところ、クラスターが凝集することなく配位子を除去することができた。</p>					
					
図1 強い金－金結合と金－チオラート結合が形成する剛直な環状ネットワーク構造					
キーワード FA	金	クラスター	界面	X 線吸収分光法	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 _{GB}	Hierarchy of bond stiffnesses within icosahedral-based gold clusters protected by thiolates							
	著者名 _{GA}	Seiji Yamazoe ら	雑誌名 _{GC}	Nature communications					
	ページ _{GF}	10414	発行年 _{GE}	2	0	1	6	巻号 _{GD}	7
雑誌	論文標題 _{GB}								
	著者名 _{GA}		雑誌名 _{GC}						
	ページ _{GF}	～	発行年 _{GE}					巻号 _{GD}	
雑誌	論文標題 _{GB}								
	著者名 _{GA}		雑誌名 _{GC}						
	ページ _{GF}	～	発行年 _{GE}					巻号 _{GD}	
図書	著者名 _{HA}								
	書名 _{HC}								
	出版者 _{HB}		発行年 _{HD}					総ページ _{HE}	
図書	著者名 _{HA}								
	書名 _{HC}								
	出版者 _{HB}		発行年 _{HD}					総ページ _{HE}	

欧文概要 EZ

Supported gold cluster catalysts whose size is controlled with atomic precision can be synthesized using ligand-protected gold clusters. It is desirable to develop the removal method of the ligands from the ligand-protected gold clusters because of the difficulty in the removal of ligands without aggregation of gold clusters. In this study, the properties of the ligand-gold cluster interface of the ligand-protected gold clusters were studied to develop the ligand removal methods.

The vibrational properties of ligand(thiolate)-protected gold clusters ($\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$, $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$, $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$) were studied by X-ray absorption spectroscopy using high-intensity X-ray at SPring-8. It was first demonstrated that the thiolate-protected gold clusters have hierarchical bond stiffnesses. The icosahedral gold clusters have two types of gold-gold bonds with different bond length and the short bonds were stiffer than those of bulk gold metal. In addition, the stiff gold-gold and gold-thiolate bonds form the rigid ring structures in the thiolate-protected gold clusters (Fig. 1). The origin of the high thermal stability of the thiolate-protected gold clusters is due to the formation of this rigid ring structure. This result shows that the break of the gold-thiolate bonds by heating involves the melting of gold cluster. Therefore, supports with high specific surface area or low-temperature removal techniques are required to avoid the aggregation of the gold cluster.

The chemical methods (such as reduction or oxidation) were not suitable to remove the ligand because of the aggregation of the gold clusters. However, it was found that porous carbon is suitable to remove the ligand without aggregation in the heating method.

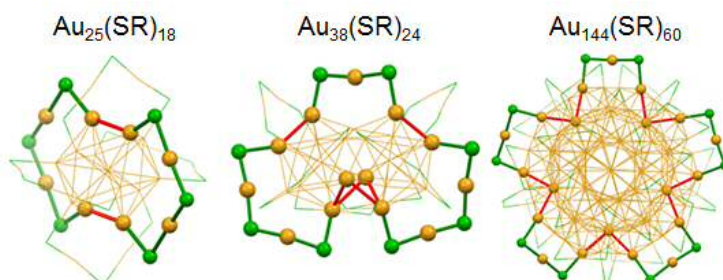


Fig. 1 Rigid ring structures formed by stiff gold-gold and gold-thiolate bonds