

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410147

研究課題名(和文)組成制御したAu-Irアロイナノクラスターの合成と分光及び電気化学特性評価

研究課題名(英文) Synthesis of composition controlled Au-Ir cluster and its electrochemical property

研究代表者

宮林 恵子 (Miyabayashi, Keiko)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：50422663

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：緻密に組成制御されたAu-Irアロイナノクラスターを合成し、分光および電気化学的特性を評価することで、クラスターの組成制御による電子状態を制御可能とする新規ナノ材料の開発を目的とし、AuおよびIr前駆体の液相単相還元によりクラスターを合成し、分光学的手法により評価した。Irとの複合化は、マトリックス支援レーザー脱離イオン化フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析により確認し、調製時の前駆体比率を変えることで、5原子までIrが複合化したクラスターを検出した。微分パルスボルタモグラムからAuIrクラスターは、Auクラスターと異なる電荷状態を取ることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Advancements of synthetic technique and characterization make it possible to synthesize gold clusters with precisely controlled composition. These clusters show unique electronic, optical and magnetic properties for practical application to catalyst, and electronic device. Theoretical studies have shown that electronic and magnetic properties of Au clusters with atomic precision can be efficiently controlled by doping other metal elements. Ir, however has not been selected as dopant for Au₂₅ clusters since the immiscibility in bulk. A novel Ir doped Au clusters were synthesized and characterized by various spectroscopy. Ir doping was confirmed by MALDI FT-ICR mass spectrometry and AuIr clusters showed a series of peaks which were assigned to Au₂₅S₁₂, Au_(25-x)Ir_xS₁₂. XPS measurement of clusters revealed that the Ir atom located on the staple position of the cluster. Electrochemical analysis showed that the charged state of Ir doped Au cluster was different from corresponding Au cluster.

研究分野：有機無機材料

キーワード：クラスター Au Ir 質量分析 電気化学

1. 研究開始当初の背景

バルクでは合金化しない金属が、ナノ粒子化することで合金を形成するようになり、こうしたアロイナノ粒子は新規触媒・磁性・光学材料として期待されている (R. Ferrando, et al. *Chem. Rev.*, 2008)。より小さいクラスターにおいて、Au では特定の原子数からなる魔法数クラスター (Au_nSR_m : SR はアルキルチオール) が合成、単離されるようになり、その電子的・磁氣的・光学的特性などの基礎的研究を始め、触媒や光学材料への応用研究が活発に進められている (R. Jin, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010)。魔法数クラスター (Au_nSR_m) は、Jellium モデル ($n - m = 2, 8, 18, 34, 58, \dots$) に従う組成で安定化することが報告されており (H. Hakkinen, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2008)、こうした魔法数クラスターにおいても、異種金属原子を複合させた合金クラスター (アロイクラスター) の合成及び特性評価に関する研究が、国内をはじめ世界レベルで進められていた (Y. Negishi, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012、R. Jin, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012 など)。Au クラスターと複合化する第二成分としては、原子サイズが Au と近く最外殻電子数の差が小さい Au と同族の第 11 族元素の Ag、Cu や、第 10 族元素である Pt、Pd にとどまっておらず、最外殻の d 軌道電子に空軌道を有する元素との複合化については、実験的にも計算科学的にも報告がなかった。第 9 族元素である Ir はバルクでは Au と合金を形成しないが、単結晶の Au 上への単層析出が報告されており、水素分子の結合解離エネルギーが小さく、水素が関与する新規触媒材料として期待されている (M. Mavrikakis, et al. *Nat. Mater.* **2004**)。原子サイズは、それぞれ Au (0.29 nm)、Ir (0.27 nm) と近いものの、Au-Au と比較し Ir-Ir 間の大きな結合解離エネルギーのため、Au ナノ粒子と Ir ナノ粒子の物理的な混合物が生成しやすい。Au-Ir アロイナノ粒子においても合成報告は限られており、純金属ナノ粒子とアロイナノ粒子の混合物の研究にとどまっていた。こうした混合物アロイナノ粒子の分離精製法や評価分析法が確立されれば、新規材料の開発が加速的に進むと期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、緻密に組成制御された Au-Ir アロイクラスターを合成し、分光および電気化学的特性を評価することで、クラスターの組成制御により電子状態を制御可能とする新規ナノ材料の開発を目的とした。具体的には、Au 及び Ir 前駆体 (イオン) の液相還元により、Au-Ir アロイクラスターを調製した。調製したアロイクラスターについて、質量スペクトルから紫外可視近赤外分光測定と微分パルスボルタモグラムの測定により光および電気化学特性を評価する。バルクでは合金化しない Au と Ir を微小化により合金化し、組成

制御により光および電子特性を制御するという新しい概念に基づく合金クラスターの創成を目的とした。

3. 研究の方法

$Au_{(25-x)}Ir_x$ ナノアロイクラスターは、ドデカンチオールを有機保護剤として用い、既報 (R. Jin et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2012) の Au_{25} クラスター調製に用いられている単層液相還元法を改良し合成した。具体的には、 K_3IrCl_6 水溶液とテトラオクチルアンモニウムブロミドでトルエン溶液を混合し、Ir 前駆体を含むトルエン溶液を調製した後、ドデカンチオールを含む THF へ溶解させた塩化金酸溶液へ添加し、攪拌の後に水素化ホウ素ナトリウムで還元した。溶剤洗浄により AuIr クラスターを得た。Au:Ir 前駆体比が導入される Ir 量へ及ぼす影響を評価した。比較のためドデカンチオールで安定化された金クラスター $Au_{25}DT$ も調製した。調製したクラスターは、透過型電子顕微鏡でクラスターサイズを、電子特性を紫外-可視-近赤外分光および X 線光電子分光で評価し、質量スペクトルから複合化している原子数を評価した。得られたクラスターについて、微分パルスボルタモグラムの測定から複合化による酸化還元電位の変化を調べた。

4. 研究成果

調製時の AuIr 比率を 24 : 1 (mol:mol)、1 : 0.9、2 : 3 と変えて得られたクラスターの TEM 像とサイズ分布を図 1 に示す。比較のために、Au のみからなるクラスターの TEM 像も示した。いずれの前駆体比率においても 1.3 ~ 1.4 nm の微小なクラスターが得られた。

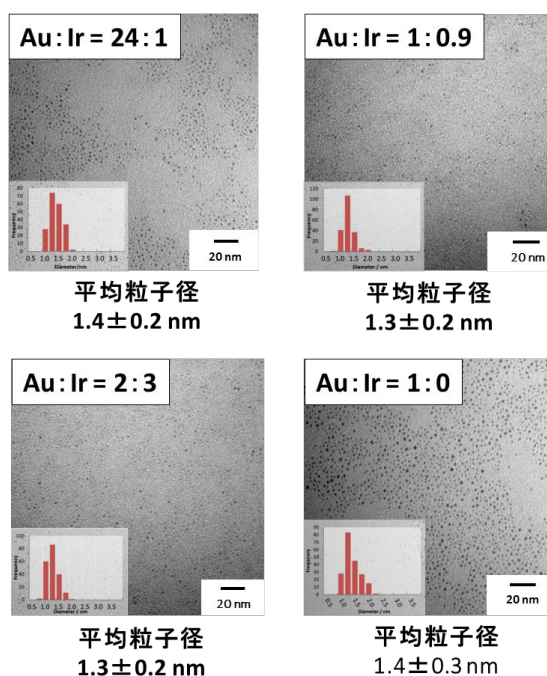


図 1 前駆体比率を変えて調製した AuIr クラスターの TEM 像とサイズ分布

得られたクラスターの組成をエネルギー分散型 X 線分析(EDX)で評価した結果、添加 Au:Ir の Ir 比率の増加に伴い、クラスター中に Ir が多く含まれることが分かった (表 1)。Au:Ir(24:1)では EDX では Ir 由来のピークが認められなかったが、以下に示す通り、質量スペクトルには Ir を含むクラスター由来と考えられるピークが観測されていることから、Au:Ir(24:1)においても Ir を含むクラスターが調製可能であることが分かった。

表 1. 前駆体比率とクラスターのEDX分析結果

	原子数濃度 / %		
	Au	Ir	S
Au:Ir=24:1	32.5	0	64.7
Au:Ir=1:0.9	28.5	9.2	62.3
Au:Ir=2:3	28.8	11.0	60.2

Au:Ir(24:1)および Au のみから調製したクラスターについて、マトリクス支援レーザー脱離イオン化時間飛行型質量分析(MALDI Tof-MS)で質量測定した結果、Au:Ir(24:1)のスペクトルには、 m/z 8546 および m/z 6959 にピークが認められた。 m/z 8549 のピークは 1 価の負イオン $[Au_{24}Ir(C_{12}H_{25}S)_{18}]^-$ 由来であり、 m/z 6962 のピークはそのフラグメントピークと考えられる。比較として測定した Au₂₅DT のスペクトルには、 m/z 8549 および m/z 6962 にピークが認められ、分子イオンである $[Au_{25}(C_{12}H_{25}S)_{18}]^-$ とフラグメント由来の $[Au_{20}(C_{12}H_{25}S)_{15}]^-$ に帰属されるピークと考えられる。Tof-MS では分解能が不十分のため、含まれる Ir 数の同定までには至らなかった。より詳細に Ir 数を評価するため、MALDI フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析 (FT-ICR MS) 測定を行った。例として Au:Ir(24:1)および(1:0.9)の負イオン化 MALDI FT-ICR 質量スペクトルを示す (図 2)。FT-ICR MS ではイオンを 0.2~0.3 秒程度 ICR セル中に閉じ込めて測定しているため、セル内でイオンが断片化してしまい分子イオンピークは観測されなかった。フラグメントピークを解析した結果、 m/z 5300 付近には Au のみからなるフラグメントに加

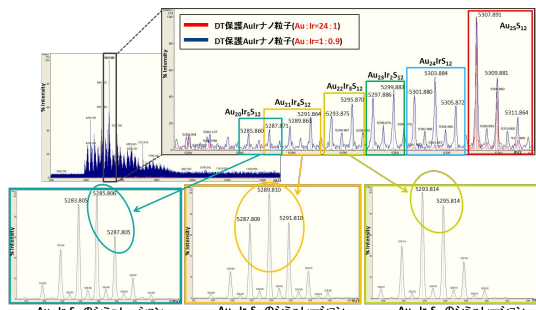


図 2 前駆体比率を変えて調製した AuIr クラスターの負イオン化 MALDI FT-ICR 質量スペクトル

えて、Au:Ir(24:1)には 6 および 10 小さい m/z に Ir が 1 および 2 原子含まれるピークが認められた。Au:Ir(1:0.9)では、Ir 原子が最大 5 原子まで含まれるピークが認められた。Ir 数が 3~5 については比較のためにシミュレーションスペクトルも表示した。Au:Ir(2:3)まで Ir 比率を増加させたクラスターにおいても、複合化由来のピークは Ir 数が 5 原子までであり、それ以上の Ir を含むフラグメントは認められなかった。

クラスターの電子特性評価のため、紫外可視近赤外 (Uv-vis-nirIR) スペクトルを測定した。Au₂₅DT クラスターに特徴的な 398 nm のピークや 440nm 付近のショルダーピークおよび 680nm 付近のピークが認められたが、Ir を複合化した場合ピーク強度が低下し、680 nm のピークの長波長側へのシフトが認められた。これより、Ir との複合化により電子構造の変化が示唆された。調製したクラスターの X 線光電子分光スペクトルを図 3 に、ピーク分離後の結合エネルギー、半値幅 (FWHM) および面積%を表 2 に示した。Au₂₅DT のスペクトルから、S 2p のピーク面積比から 162 eV のピークはコアに近い方の、163 eV のピークはステابلに存在する硫黄原子と考えられる。クラスターのモデル構造を図 4 に示す。Ir と複合化したクラスターでは、163 eV のピーク面積の増加が認められた。Au 4f ピークについては還元側のピークが 0.1eV 高結合エネルギー側シフトしたことから電子状態の変化が示唆される。Au 4f ピークは、Ir との複合化により、84.1 eV のピーク面積が減少しており、Ir 原子がステابلに存在する可能性が示唆された。この結果は、MALDI FT-ICR MS スペクトル中のフラグメントに Au のみを含むピーク強度が大きいことと矛盾しない。

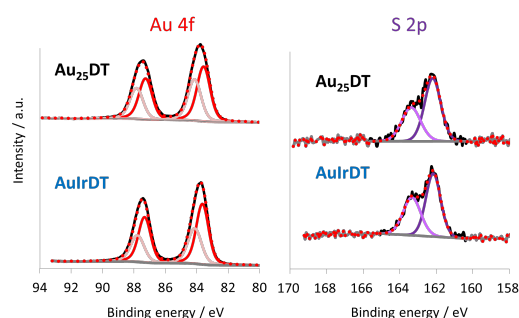


図 3 AuIr クラスターおよび Au クラスターの XPS スペクトル

表 2. 調製したクラスターの XPS データ

	Au 4f		S 2p		
	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2	
AuIrDT	Binding energy ^a / eV	84.1	83.6	163.3	162.2
	FWHM ^a / eV	1.1	0.9	1.1	1.0
	Area / %	39.2	60.8	41.8	58.2
Au ₂₅ DT	Binding energy ^a / eV	84.1	83.5	163.4	162.2
	FWHM ^a / eV	1.0	1.0	1.2	1.0
	Area / %	44.4	55.6	38.4	61.6

^a For the peak of Au 4f_{7/2}}

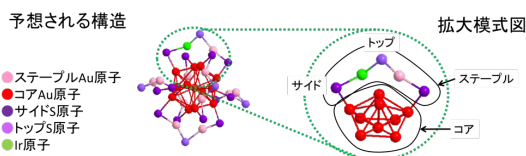


図 4 クラスターのモデル構造と XPS から推定される Ir 原子の位置

得られたクラスターについて、さらなる電子状態の変化を評価するため、ジクロロメタン中の微分パルスボルタモグラムにより酸化還元電位の変化を調べた(図5)。-1V 付近のピークは電解質由来のピークである。Au₂₅DT と比較し、AuIr クラスターでは、0.9V 付近の酸化体のピークが弱くなり、-1.3 V 付近に新たな還元体由来のピークが認められた。Ir との複合化により、クラスターの価数が制御可能であることを明らかにした。

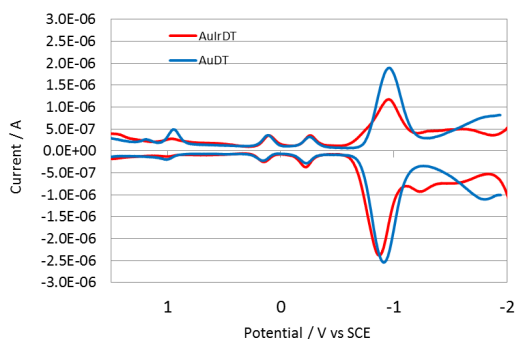


図 5 Au₂₅DT と AuIr クラスターの微分パルスボルタモグラム (in CH₂Cl₂)

本研究では、単相還元により新たな複合クラスターである AuIr クラスターを合成した。調製時の前駆体比率を変えることで、Ir が 5 原子まで複合化したクラスターの生成を MALDI FT-ICR MS により確認した。分光学的手法により、Ir との複合化により電子状態の変化を確認し、XPS の S 2p ピーク面積比から Ir のクラスター内の位置について推察した。さらに、電気化学的手法により、Ir と複合化した Au クラスターは、Au のみからなるクラスターとは異なる価数を取りうることを明らかにした。今回、カラムクロマトグラフィーによる分離を試みたが、十分な量のクラスターが得られなかったため、量産の後より組成制御されたクラスターについて電子的な特性評価を行いたいと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 1 件)

「金イリジウムクラスターの調製と精製」森下 陽平、白川 周平、三宅 幹夫、宮林 恵子、日本化学会第 97 春季年会、

慶応大学日吉キャンパス(神奈川、横浜)
2017 年 3 月 16 日

[その他]
ホームページ等
<http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~tkmiyab/>

6. 研究組織

- (1)研究代表者
宮林 恵子 (MIYABAYASHI, Keiko)
静岡大学・工学部・准教授
研究者番号：5 0 4 2 2 6 6 3
- (2)研究協力者
森下 陽平 (Morishita, Yohei)
(平成 28 年度研究協力者)