



## 銀ナノクラスターの硬X線XAFS分析

小笠原義之、鈴木康介、米里健太郎、山口和也  
 東京大学大学院工学研究科応用化学専攻

キーワード：銀クラスター、ポリオキシメタレート

### 1. 背景と研究目的

欠損型ポリオキシメタレートは、剛直なアニオン骨格上に金属配位サイトが配列した無機多座配位子である。<sup>1</sup> 当研究室では、過去に2欠損シリコタングステートを配位子に用いた銀4核・6核構造を銀イオンの当量、還元剤の当量によって選択的に合成することに成功している。本研究では、欠損型ポリオキシメタレートを用いて合成した銀ナノクラスターの銀のK端 XAFS 測定を行い、電子状態を評価した。

### 2. 実験内容

欠損型ポリオキシメタレートと銀イオンを有機溶媒中で反応させることで、銀クラスターを有するポリオキシメタレートを合成した。合成した銀ナノクラスターに窒化ホウ素を混合することで試料ペレットを作成し、Ar 雰囲気下で密封した。銀のK吸収端 XAFS スペクトル (25.2 keV – 26.6 eV) を透過法によって測定した。ビームラインにはBL11S2を用いた。測定は室温中、またはLINKAMに液体窒素を循環させることによって試料ペレットを冷却した条件下で行った。

### 3. 結果および考察

銀原子の還元状態を検討するために銀のK端 硬X線 XAFS 測定を透過法によって測定した。Fig. 1 に欠損型ポリオキシメタレートと酢酸銀を還元条件下で反応させることにより得られた銀ナノクラスター (I) の XANES スペクトルを示す。銀ナノクラスター I の XANES スペクトルは硝酸銀に比べて高エネルギー側に観測され、また、 $\{Ag_6\}^{4+}$ 構造を有するポリオキシメタレート<sup>2</sup> の XANES スペクトルと類似したことから、銀ナノクラスター I の銀原子の一部は形式上 0 価であることを明らかにした。

また、試料中の銀ナノクラスターの X 線の照射による構造・電子状態の変化を検討するために、試料を $-120^\circ\text{C}$ に冷却して測定を行った。 $-120^\circ\text{C}$ で測定した XANES スペクトルは、室温中で測定したスペクトルと良い一致を示し、本測定において銀ナノクラスターの構造や電子状態の変化は小さいことを明らかにした。

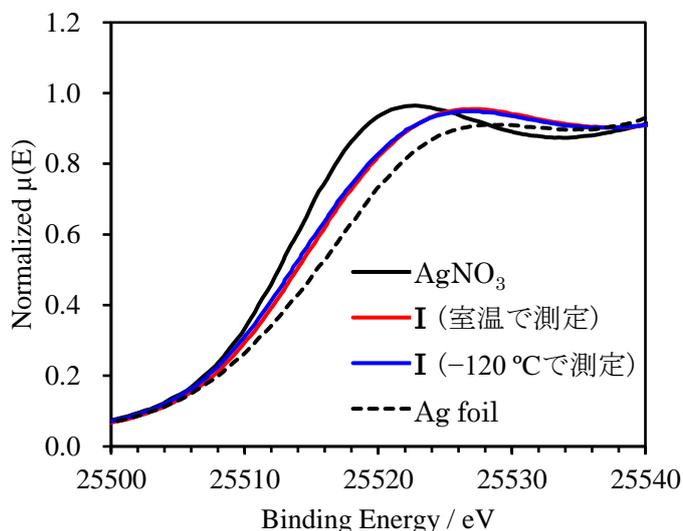


Fig. 1 銀ナノクラスター (I) の室温中・ $-120^\circ\text{C}$  中における XANES スペクトル

### 4. 参考文献

1. T. Minato, K. Suzuki, Y. Ohata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 7533.
2. a) Y. Kikukawa, Y. Kuroda, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2434.  
 b) Y. Kikukawa, Y. Kuroda, K. Suzuki, M. Hibino, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 376.