

多孔性イオン結晶の内部空間を利用した小核銀クラスターの合成

(東大院総合¹⁾ ○原口直哉¹・荻原直希¹・内田さやか¹

Synthesis of small silver clusters utilizing pores of porous ionic crystals (¹*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Naoya Haraguchi,¹ Naoki OgiwaraTomoki,¹ Satoshi Minakata,¹ Sayaka Uchida¹

Small silver clusters consisting of a few atoms have unique catalytic and optical properties, which are not observed in the corresponding bulk samples. While the properties of small silver clusters are highly dependent on their size, size-controlled synthesis is still challenging because small clusters tend to aggregate. Although we have previously reported synthesis of small silver clusters in pores of redox-active porous ionic crystal¹⁾, we do not get information to accomplish sized-controlled synthesis. Then, we utilized pore of $A_3[Cr_3O(OOCH)_6(C_7H_9N)_3]_3[P_2M_{18}O_{62}]$ (**A- I_M** , A/M = K/Mo, NH₄/Mo, K/W) to form and stabilize small silver clusters and investigate correlation among introduced Ag amount, number of stored electrons, and size of clusters formed in **A- I_M** to realize size-controlled synthesis of small silver clusters.

Keywords : Silver Cluster; Porous Material; Polyoxometalate

数個から十数個程度の銀原子/イオンからなる小核銀クラスターはバルクの銀とは異なるユニークな発光特性・触媒活性などの性質を示すが、その性質は強くサイズに依存するため、そのサイズを制御した合成法の開発は重要な課題である。当研究室の先行研究では、レドックス活性な多孔性のイオン結晶 (Porous Ionic Crystals, PICs) を利用して、その内部空間に小核銀クラスターが形成される現象を報告した¹⁾が、形成されるクラスターのサイズ制御は達成できなかった。そこで本研究では、PICsの違いが銀クラスターのサイズに与える影響を調べるために、レドックス活性な3種類のPICs $A_3[Cr_3O(OOCH)_6(C_7H_9N)_3]_3[P_2M_{18}O_{62}]$ (**A- I_M** , A/M = K/Mo, NH₄/Mo, K/W)を利用して、結晶の内部空間に小核銀クラスターを形成し各種測定による特性評価を行った。その結果、PICsの貯蔵電子数-導入銀量-銀クラスターサイズの間の相関を解明し、 $[Ag_n]^{q+}$ ($n = 3, 4, 6$)の合成を達成した。

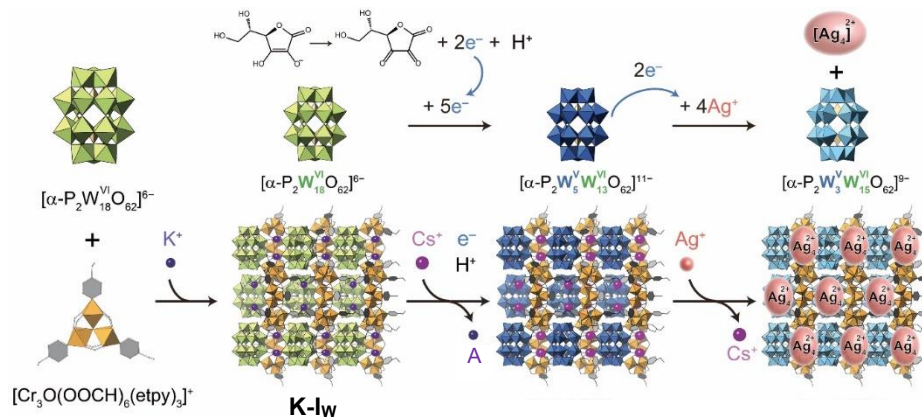


Figure 1 本研究の概要 (A/M = K/W の場合)²⁾

1) S. Uchida et al., *Nanoscale*, **2019**, *11*, 5460. 2) N. Haraguchi et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, *16*, 1531.