

水素化ホウ素ナトリウムによる金クラスターの電子構造の可逆的変調 (東大院理¹, 京大 ESICB²) ○石田瞭¹, 山添誠司^{1,2}, 小安喜一郎^{1,2}, 佃達哉^{1,2}

Reversible Modulation of Electronic Structures of Gold Clusters with Sodium Borohydride

(The University of Tokyo¹, ESICB Kyoto University²)

○Ryo Ishida¹, Seiji Yamazoe^{1,2}, Kiichirou Koyasu^{1,2}, Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】 粒径 1 nm 程度のポリビニルポリピロリドン保護金クラスター (Au:PVP) は、アルコール類の空気酸化反応に対する高活性触媒として注目されている[1]。このような極微小の Au:PVP は、高濃度の PVP の存在下で、強力な還元剤である水素化ホウ素ナトリウム (NaBH₄) によって塩化金酸を急速に還元することで調製される。この調製過程を吸収分光法で追跡したところ、還元の初期段階に、2 nm 以上の金クラスターに特有の表面プラズモン共鳴 (SPR) 吸収[2]が出現することを見出した。例えば平均粒径 1.2 nm の Au:PVP の調製においては、NaBH₄ 水溶液添加後 1 分以内に 509 nm 付近に SPR 吸収が出現し、その強度をおよそ 30 分保った後に急速に消失した (Figure 1)。本研究ではこの現象の起源を解明するために、(1) 平均粒径があらかじめ規定された Au:PVP と NaBH₄ との反応前後での粒径変化、(2) 合成条件と SPR 吸収の保持時間の関係を調べた。

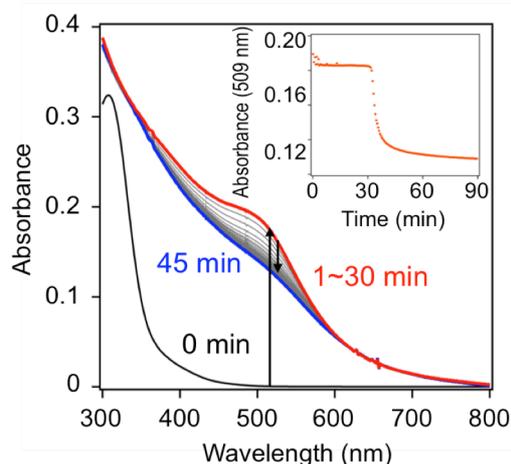


Figure 1. Time course of UV-Vis spectra of Au:PVP during the preparation.

【実験】 既報[1]に従い、塩化金酸と PVP (平均分子量 40 kDa) の混合水溶液に氷浴下で NaBH₄ を加えることにより Au:PVP を得た。調製した Au:PVP に対して NaBH₄ を反応させ、紫外可視吸収スペクトルの測定を行うとともに、反応前後の Au:PVP の粒径変化を透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察と X 線吸収分光法 (XAFS) により調べた。また、NaBH₄ 水溶液の濃度、NaBH₄ 水溶液の液性 (pH7-9)、雰囲気 (Air, Ar, O₂) を変えて Au:PVP の調製を行い、各条件での SPR 吸収の保持時間を測定した。

【結果と考察】 まず、Figure 1 に見られる SPR 吸収の出現と消失が金クラスターの粒径変化を伴うかを調べるために、一旦調製した Au:PVP のヒドロゾルに対して空気中で NaBH₄ 水溶液を加え、吸収スペクトルの時間変化を追跡した。その結果、添加直後に SPR 吸収が出現し、およそ 70 分後に急速に消失することが確認された。そこで NaBH₄ との反応前後の金クラスターの TEM 像 (Figure 2) および Au-L_{III} 殻の EXAFS を比較したところ、反応

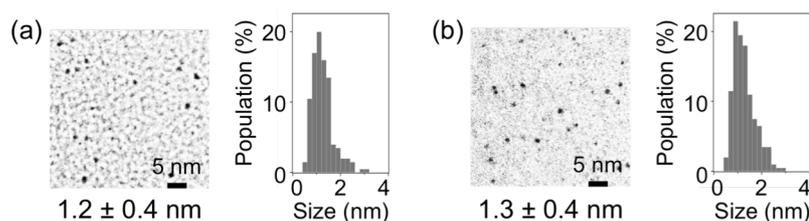


Figure 2. TEM image and size distribution of Au:PVP before (a) and after (b) the reaction with NaBH₄.

前後で粒径の変化は見られなかった。この結果は、SPR 吸収の出現が、不可逆的な金クラスターの粒径増加によるものではないことを表している。一方、SPR 吸収の消失は水溶液中の NaBH_4 の寿命に関連しているものと予想される。

この仮説を検証するために、 NaBH_4 水溶液の濃度、 NaBH_4 水溶液の pH、雰囲気を変えながら Au:PVP を調製し、SPR 吸収の保持時間との関係を調べた。Figure 3 に示すように、 NaBH_4 水溶液の濃度とともに保持時間が長くなった (pH=7)。また、Figure 4a に示すように、 NaBH_4 を炭酸カリウム水溶液 (pH=9) に溶かすことで加水分解 ($\text{NaBH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{NaB}(\text{OH})_4$) が抑制され、SPR 吸収の保持時間が長くなった ($[\text{NaBH}_4]=0.1 \text{ M}$)。一方、雰囲気を空気から酸素に置き換えることで SPR 吸収の保持時間は短くなったが、アルゴンに置き換えると保持時間が顕著に長くなった (Figure 4b)。これらの結果は、SPR 吸収が、生成した Au:PVP (平均粒径 1.2 nm) と NaBH_4 との反応によって出現し、 NaBH_4 が水溶液中に存在する間は保持され、 NaBH_4 の濃度低下とともに消失することを表している。

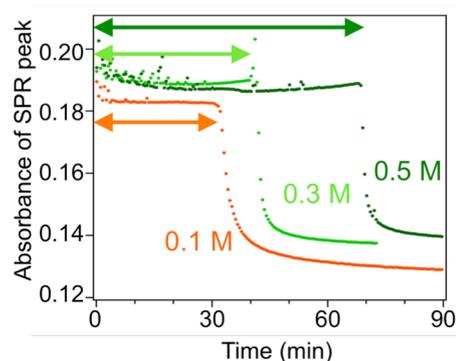


Figure 3. Time course of absorbance of SPR at different concentration of NaBH_4 (air, pH=7).

平均粒径 1.2 nm の Au:PVP は光吸収によって離散的な電子準位間の一電子遷移が誘起されるが、これが NaBH_4 と反応することで SPR を発現した機構を考察する。気相金クラスター Au_n^- とその水素置換体 $\text{Au}_{n-1}\text{H}^-$ の電子構造が酷似していることから、水素原子が金原子の電子的等価体のように振舞うことが指摘されている[3]。このことから、 NaBH_4 との反応によって Au:PVP の表面に水素が吸着することで電子密度が増加し、SPR 吸収が観察されたものと結論した。また、溶存酸素による SPR 吸収の消失は、酸素分子により金クラスターに吸着した水素が除去されること、および水素の供給源である NaBH_4 の分解が加速されることによるものと考えられる。この現象は、金原子の電子的等価体である水素を表面に吸着させたり脱離することによって金クラスターの電子状態を可逆的に変調できることを示唆している。

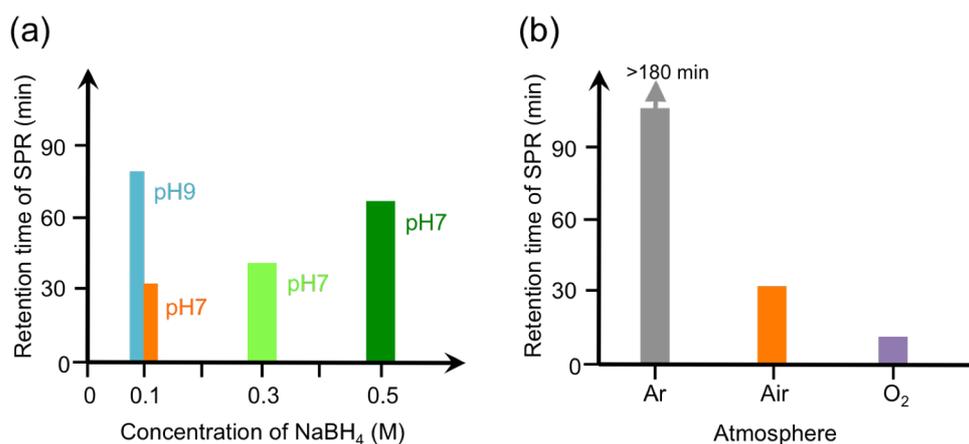


Figure 4. Dependence of retention time of SPR on (a) concentration of NaBH_4 (air, pH=7) and pH ($[\text{NaBH}_4]=0.1 \text{ M}$, air) and (b) atmosphere ($[\text{NaBH}_4]=0.1 \text{ M}$, pH=7).

【参考文献】

- [1] Tsunoyama, H.; Ichikuni, N.; Sakurai, H.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7086.
- [2] Negishi, Y.; Nakazaki, T.; Malola, S.; Takano, S.; Niihori, Y.; Kurashige, W.; Yamazoe, S.; Tsukuda, T.; Häkkinen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1206.
- [3] Buckart, S.; Ganteför, G.; Kim, Y. D.; Jena, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14205.