

金クラスター上の吸着水素：電子的相互作用と化学的性質

¹東大院理, ²京大ESICB, ³JST CREST

○山添誠司^{1,2,3}, 石田瞭¹, 長谷川慎吾¹, 林峻¹, 佃達哉^{1,2}

Adsorbed Hydrogens on Gold Clusters: Electronic Interaction and Chemical Properties

○Seiji Yamazoe^{1,2,3}, Ryo Ishida¹, Shingo Hasegawa¹, Shun Hayashi¹, Tatsuya Tsukuda^{1,2}

¹Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, Japan

²ESICB, Kyoto University, Japan

³JST, CREST, Japan

【Abstract】 The geometric and electronic structures of gold clusters stabilized by poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (Au:PVP) in the presence of NaBH₄ were investigated by means of *in situ* energy dispersive X-ray absorption spectroscopy along with UV-Vis spectroscopy. The Au L₃-edge XAFS and UV-Vis spectra revealed that the localized surface plasmon resonance (LSPR) band appeared by the modulation of the electronic structures of Au clusters by the adsorbed hydrogens without changing the cluster diameter. The LSPR band disappeared by O₂-induced desorption of hydrogens from Au:PVP. In addition, it was found that the adsorbed hydrogens were utilized for hydrogenation of styrene and benzaldehyde to form phenyl ethane and benzyl alcohol, respectively.

【序】 粒径が 2 nm 以下の金クラスターでは、電子構造の離散化が顕在化し、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) 吸収が出現しないことが知られている[1,2]. ポリビニルピロリドンで保護された平均粒径 1.2 nm の金クラスター (Au:PVP) は LSPR 吸収を示さないが、NaBH₄ と反応すると LSPR 吸収を示すことを報告した[3]. 反応前後の粒子サイズの評価から、この現象は金クラスターのサイズ変化を伴うものでなく、水素の吸着によるものと推察した. 本研究ではこの仮説を検証するために、NaBH₄ の反応中の Au:PVP の粒径及び幾何・電子構造 [4]を X 線吸収分光法および紫外可視吸収分光法によるその場計測によって評価した. また、Au:PVP 表面に吸着した水素の反応性についても調べた.

【実験】 まず、Au:PVP を既報[3]に従って調製し、平均粒径が 1.2±0.4 nm であることを透過型電子顕微鏡で確認した. 次に、SPRING-8 の BL28B2 において、NaBH₄ との反応中の Au:PVP の Au L₃ 殻 DXAFS スペクトルと UV-Vis スペクトルを同時に測定した. 氷浴に浸したフラスコ、UV-Vis 用セル、XAFS 測定用チューブが接続された流路内に、Au:PVP (10 mM, 15 mL) 溶液を循環させた. XAFS の測定開始から 60 秒後に NaBH₄ (38 μmol) と K₂CO₃ (0.11 mmol) の水溶液 1 mL をフラスコ中に添加することで *in situ* 測定を開始した. 吸着水素の反応性は、水 5 mL に 50 μmol の基質 (ベンズアルデヒド, スチレン), Au:PVP (2 atom%) を加え、水素中 (2 MPa), 室温で 6 h 水素化反応を行うことで評価した. 生成物はガスクロマトグラフィーで同定・定量した.

【結果・考察】 NaBH₄ と反応を開始してから得られた Au:PVP の UV-Vis スペクトルを Fig. 1 に示す. NaBH₄ 水溶液の添加直後から、520 nm 付近に吸収バンドが出現し、しばらく保持された後に消失した. この挙動は、NaBH₄ との反応により金クラスター

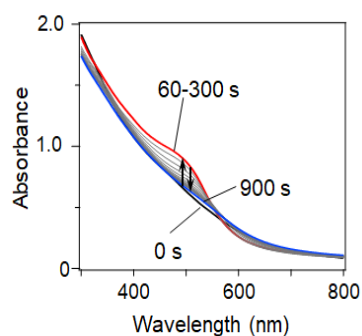


Fig. 1. UV-Vis spectra of Au:PVP during the reaction with NaBH₄.

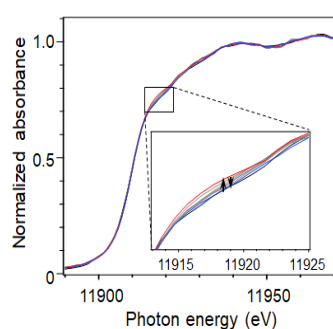


Fig. 2. Au L₃-edge XANES spectra of Au:PVP during the reaction with NaBH₄.

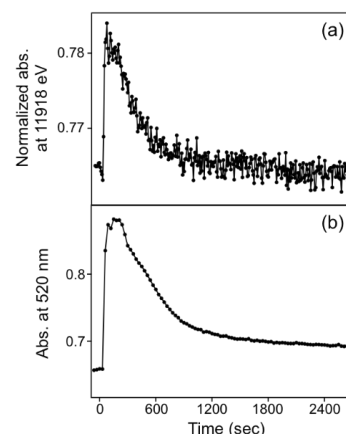


Fig. 3. Time course of (a) normalized absorption at 11918 eV in Au L₃-edge XANES spectra and (b) absorption at 520 nm in UV-Vis spectra during the reaction of Au:PVP with NaBH₄.

の電子密度[4]あるいはクラスターサイズ[1]が増大し、酸素との反応によって元の状態に戻ることを示唆している。そこで、NaBH₄と反応中の Au:PVP の Au L₃ 殻 XANES スペクトルを同時に計測した (Fig. 2)。NaBH₄ との反応開始とともに 2p→5d 遷移に帰属される 11918 eV の吸収ピーク強度が増加し、その後徐々に減少した。NaBH₄ との反応中の Au:PVP の Au L₃ 殻 XANES スペクトルの 11918 eV のピーク強度と UV-Vis スペクトルの LSPR 吸収 (520 nm) の吸光度の経時変化を Fig. 3 に示す。いずれの吸収強度も NaBH₄ の添加により、急速に増加した後、250 秒後から同程度の速度で減少した。一方、NaBH₄ との反応過程において Au L₃ 殻 FT-EXAFS スペクトル及びカーブフィッティングで得られた Au-Au 結合の平均配位数はほとんど変化しなかった。以上の結果から、NaBH₄ との反応による LSPR 吸収の出現は、金クラスターのサイズの増加によるものではなく、電子密度の増加によるものと結論した。

Au L₃ 殻 XANES スペクトルの 11918 eV (2p→5d 遷移) の吸収強度が反応中に増大したことは、Au 5d 軌道の電子の占有率が低下することを表している。この現象は、金クラスターに水素が吸着する際に、Au 5d 軌道と H 1s 軌道で結合性軌道に加えて反結合性軌道が形成されると考えることで説明できる[4]。一方、LSPR 吸収の出現は、Au 6s 軌道と H 1s 軌道の相互作用による価電子数および電子密度の増加によるものと考えられる[5]。さらに、LSPR の出現・消失及び 2p→5d 遷移ピークの増減は Au:PVP への水素の吸着・脱離により可逆的に進行することを確認した。

LSPR 吸収の出現は Au:PVP と水素分子との反応においても確認された。そこで、水素分子が Au:PVP 表面で活性化されて生成した吸着水素の反応性をベンズアルデヒドおよびスチレンの水素化反応で調べたところ、Au:PVP 表面の吸着水素の活性は低いものの、アルデヒドおよび C=C 結合の水素化反応に活性を示すことが明らかになった。

【参考文献】

- [1] M. M. Alvarez *et al.* *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3706 (1997).
- [2] S. Yamazoe *et al.* *Acc. Chem. Res.*, **47**, 816 (2014).
- [3] R. Ishida *et al.* *Nanoscale*, **8**, 2544 (2016).
- [4] S. Link, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8410 (1999).
- [5] R. Ishida *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 2368 (2017).