

酸素の吸着により金ナノ粒子表面上に発生するカチオン性サイトの観察 Observation of cationic sites generated on the surface of gold nanoparticles by adsorption of oxygen using NAP-XPS

Butsaratip SUWATTANANURUK¹, 植竹裕太^{1,*}, 市川理世², 豊島 遼², 近藤 寛², 櫻井英博¹

¹大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻, 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

大阪大学 ICS-OTRI, 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

²慶應義塾大学理工学部化学科, 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1

Butsaratip SUWATTANANURUK¹, Yuta UETAKE^{1,*}, Rise ICHIKAWA², Ryo TOYOSHIMA²,
Hiroshi KONDOH², and Hidehiro SAKURAI¹

¹Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka University
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

²Innovative Catalysis Science Division, Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives
(ICS-OTRI), Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

²Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University
3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa 223-8522, Japan

1 はじめに

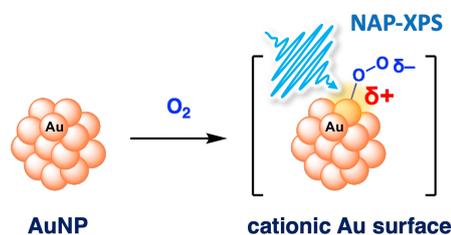
金ナノ粒子触媒は、低温酸化・選択的酸化反応に高い触媒活性を示すことが知られている[1]。我々の研究グループでは、金ナノ粒子触媒がもつ高い酸化力を有機合成化学に応用し、ファインケミカル合成に有用な触媒開発・反応開発を行っている。金ナノ粒子の高い酸化能は、空気中の酸素が金ナノ粒子表面に吸着することで発生するスーパーオキシド種であり、吸着サイト近傍の金ナノ粒子はカチオン性に帯電すると考えられている (Scheme. 1)。実際我々のグループでも、金ナノ粒子触媒が酸素存在下においてカチオン性金錯体に似た π 酸性を示すことを見出し、これを活用することでアルケンの活性化を伴う分子内環化反応を開発した[2–6]。加えて我々は、量子化学計算からも酸素吸着サイト近傍の金ナノ粒子がカチオン性に帯電していることを提案している[7]。このようにカチオン性金サイトの形成を示唆する状況証拠は多くあるものの、カチオン性金サイトの形成を実験的に明らかにした例はこれまで皆無であった。本課題では、酸素の吸着によって形成されるカチオン性金サイトの存在を準大気下光電子分光法 (NAP-XPS) によって実験的に示せるのではないかと考え検討を行った。

2 実験

Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) で保護された金ナノ粒子 (Au:PVP) は既報文献をもとに調製し[8]、平均粒径 1.5 nm の Au:PVP を実験に用いた。PVP の平均分子量は 40,000 のものを用いた。Au:PVP (6.8 mg) をエタノール (20 mL) に溶解し、得られた溶液 0.1 mL をエタノール (0.9 mL) で希釈することで $0.3 \text{ mmol}_{\text{PVP}} \text{ L}^{-1}$ の溶液を得た。5 μL の Au:PVP 溶液を

シリコン基板 (Nilaco Co., SI-500440) にドロップキャストし、乾燥させることで測定サンプルを作成した。なお、シリコン基板はエタノール中で15分間超音波洗浄した後、乾燥させたものを用いた。

NAP-XPS 実験は PF BL-13B で実施し、Au 4f および Si 2p XPS を測定した。入射 X 線エネルギーは 630 eV とし、Constant Analyzer Energy モードでエネルギーステップを 0.05 eV とした。結合エネルギーはシリコン基板の Si 2p_{3/2} XPS シグナルが 99.1 eV になるように補正した。なお、XPS データは導入ガスによる減衰の影響を除くために強度で規格化している。まず、超高真空下 (6.8×10^{-9} Torr) で XPS 測定を行った。続いて酸素を導入し、酸素分圧 0.1 Torr の条件で NAP-XPS 測定を行った。その後 H₂O を導入し、酸素分圧 0.1 Torr、水分圧 0.1 Torr の条件で NAP-XPS 測定を行った。なお、X 線による試料ダメージを考慮して 1 scan ごとに X 線照射位置を変更して測定を行った。



Scheme 1: Schematic image of the NAP-XPS study for detecting the cationic sites on the surface of gold.

3 結果および考察

我々のグループで頻繁に用いている Au:PVP をモデル触媒として (NAP-)XPS 実験を行った。まず超高真空下で XPS 測定を行ったところ、Au 4f_{7/2} XPS の

結合エネルギー (BE) は 83.7 eV であり、バルクの金 (84.0 eV) に比べて 0.3 eV ほど低 BE 側にシフトしていることがわかった (Fig. 2)。これは、PVP の酸素から金ナノ粒子への電子供与によりナノ粒子表面がアニオン性になっているためという過去の報告と一致している[9]。続いて酸素雰囲気下 (0.1 Torr) で NAP-XPS 測定を行ったところピークは 83.9 eV に観測され、超高真空中に比べて 0.2 eV ほど高 BE 側にシフトすることがわかった。これは酸素が金ナノ粒子表面に吸着することでカチオン性金サイトが形成されていることを示唆する証左であると考えられる。また PVP は親水性高分子であり主に水溶液中で触媒反応を行うため、水分子の吸着が金ナノ粒子表面の電子状態に影響を与えている可能性も想定される。そこで、酸素に加えて水を導入した条件で NAP-XPS 実験を行ったところ、酸素雰囲気下での XPS と比較して BE に有意な変化は観測されなかった。このことから、水の吸着は金ナノ粒子表面の電子状態にさほど大きな影響を与えていないことが示唆された。

酸素分子の吸着によるカチオン性サイトの発生をより強く裏付けるため、Au L₃ 吸収端 X 線吸収分光 (XAS) 測定も検討した。Au:PVP を水に溶解させた溶液試料に対して、窒素ガスを通気することで溶存酸素を取り除いた試料と、未処理の試料を調製し XAS 測定を行ったが、吸収端位置やホワイトラインの高さに有意な差は観測されなかった (Fig. 3)。これは、溶存酸素濃度が低いことに加え、溶媒量存在する水分子の吸着が支配的であるため有意な差として観測できなかったためと考えている。

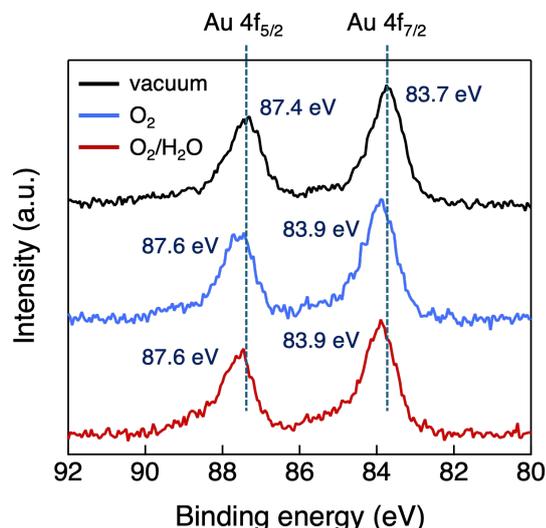


Fig. 2: NAP-XPS of Au 4f core levels for Au:PVP.

4 まとめ

今回我々は、酸素分子の吸着による金ナノ粒子表面の電子状態変化を観察するため酸素雰囲気下および酸素/水雰囲気下での NAP-XPS を行い、カチオン性サイトの形成を示唆する実験的な証左を得ること

に成功した。本研究は、金ナノ粒子の化学に新しい分光学的理解を加えるものであることに加え、カチオン性金サイトを活用する触媒反応設計にも有用な情報を与えるものであると考えている。

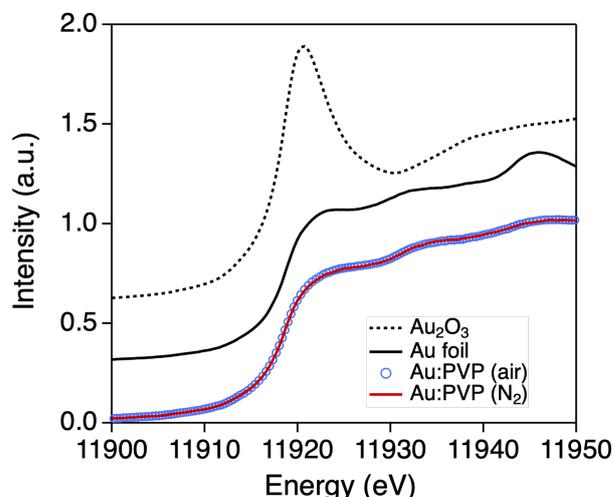


Fig. 3: Au L₃-edge XAS of Au:PVP in water.

参考文献

- [1] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, *J. Catal.* **115**, 301–309 (1989).
- [2] I. Kamiya, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, and H. Sakurai, *Chem. Lett.* **36**, 646–647 (2007).
- [3] H. Kitahara, I. Kamiya, and H. Sakurai, *Chem. Lett.* **38**, 908–909 (2009).
- [4] H. Kitahara and H. Sakurai, *Chem. Lett.* **39**, 46–48 (2010).
- [5] H. Kitahata and H. Sakurai, *Chem. Lett.* **41**, 1328–1330 (2012).
- [6] Y. Uetake, B. Suwattananuruk, and H. Sakurai, *Sci. Rep.* **12**, 20602 (2022).
- [7] K. Bobuatong, H. Sakurai, and M. Ehara, *ChemCatChem* **9**, 4490–4500 (2017).
- [8] H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9374–9375 (2005).
- [9] H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7086–7093 (2009).

成果

1. 論文発表 Dehydrogenative Oxidation of Hydrosilanes Using Gold Nanoparticle Deposited on Citric Acid-Modified Fibrillated Cellulose: Unveiling the Effect of Molecular Oxygen, B. Suwattananuruk, Y. Uetake, R. Ichikawa, R. Toyoshima, H. Kondoh, and H. Sakurai, *Nanoscale* **16**, 12474–12481 (2024).
2. 学会発表 Dehydrogenative Coupling of Hydrosilanes Using Gold Nanoparticles Deposited on Fibrillated Citric Acid-modified Cellulose, B. Suwattananuruk, Y. Uetake, and H. Sakurai, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2023 (C&FC2023), Tokyo, December 2023, YO-3

*uetake@chem.eng.osaka-u.ac.jp