

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22187

研究課題名(和文)レーザー接合技術を用いた新触媒開発

研究課題名(英文)Development of Novel Catalysis using LASER bonding technique

研究代表者

櫻井 英博(SAKURAI, HIDEHIRO)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：00262147

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：通常の合成実験室にも導入可能なマイクロチップレーザーは、サブナノ秒の狭線幅ジヤイアントパルス光を発生させることができるため、将来的な有機合成への応用を睨み、マイクロチップレーザーを用いた接合技術やアブレーション技術の確立を行った。その結果、溶中レーザーアブレーションにおいて通常の高出力レーザーとは異なる傾向が見られた。例えば有機溶媒中でのアブレーションも安全に実施可能で、溶媒分子の重合で生じるカーボン層の軽減を達成した。また、コラーゲンのような熱的に不安定な保護マトリクスも直接費用可能であることを明らかにした。さらに、ルテニウムのような高融点、高硬度の金属にも適用可能であることも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

レーザー接合技術やアブレーション技術は古くより確立されているが、筐体の大きなフェムト秒レーザーを用いるなど、合成化学分野に気軽に持ち込めるような技術ではなかった。今回の研究によって、手のひらサイズでかつ光路固定の必要もないマイクロチップレーザーを用いてもアブレーション技術が利用可能であることを示したことで、合成プロセスへの応用が一気に検討できるようになると期待される。さらに、単なる装置の置換可能性を示しただけでなく、マイクロチップレーザー独特のアブレーション作用も観測されたことで、さらに精緻な金属ナノ粒子化学への応用も期待される。

研究成果の概要(英文)：Since microchip lasers, which can be introduced into standard synthetic laboratories, generate sub-nanosecond narrow-linewidth giant pulse light, we have established welding and ablation techniques using microchip lasers with a view to their future application to organic synthesis. As a result, we found that laser ablation in solution using microchip lasers differs from that of the traditional high-power lasers. For example, ablation in organic solvents can be performed safely, and reduction of the carbon layer generated by polymerization of solvent molecules was achieved. It was also found that thermally unstable matrices such as collagen can be directly used for the stabilizing agent. Furthermore, we have shown that it can be applied to metals with high melting points and high hardness, such as ruthenium.

研究分野：有機化学

キーワード：マイクロチップレーザー レーザーアブレーション 金属ナノ粒子

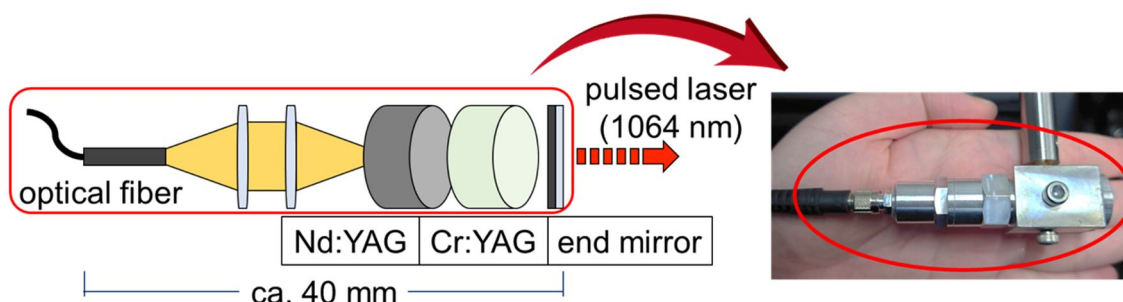
様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体担持金属触媒においては、金属と担体との界面において極めて複雑な過程が存在している。単なる電子の授受だけではなく、結合様式変換、スピルオーバー、基質の吸着/脱着過程において、界面の構造が大きく影響を及ぼしている。触媒反応プロセスの中間体として高活性種が界面において生成していることも予測される。

一方、レーザー光により異種物質間を接合するレーザー加工はよく知られた技術であるが、本技術を担持触媒界面に応用すれば、接合界面での原子の組み替えが起こり、多種多様でかつ通常の熱的反応では生成し得ないユニークな構造が生成する可能性が秘められている。

近年、平等らによって開発されたマイクロチップレーザーは、手のひらサイズの大きさと特別な除振装置も必要としない。さらに、マイクロチップレーザーが発生するサブナノ秒の狭線幅ジャイアントパルス光は、その高輝度性のため原子や分子に直接働きかけ電子を操作できる。本レーザーはパルス幅、強度などをかなり自由に調節できることから、細かい条件検討が可能である。すなわち、マイクロチップサブナノ秒レーザーは、有機化学/触媒化学への応用に最適なツールであると判断した。



2. 研究の目的

本研究は、「サブナノ秒の狭線幅ジャイアントパルス光の特性を生かし、金属と担体との界面に、通常では生成し得ない活性種を発生させ、それを用いた新規触媒反応の開発を目指す」ものである。具体的には、2つの手法を研究対象とした。1つは、レーザー接合により貴金属と担体との界面に生じる、低原子価卑金属(0価あるいは1価)を活性中心とする反応開発を目指す。もう1つは液中レーザーアブレーション(PLAL)法を用いる手法である。後者については既に通常のレーザーも用いた系については多くの方法が知られているが、今回用いるマイクロチップレーザーではまだ報告例がないため、まずはPLAL法がマイクロチップレーザーに適用可能かどうかを確認する必要がある。

これら2つの手法を用いて、最終的にはNi, Feなどの低原子価卑金属を高活性のまま安定化する手法の一つとして、貴金属との合金化を用い、このような構造でかつ活性を保った合金ナノ粒子を発生する手法として、レーザー接合法、あるいはPLAL法が使えるかどうかを探索することが大きな目標となる。また、1価化学種(Ni(I), Fe(I)など)は、有機金属の素過程における酸化付加とトランスメタル化の両方の活性を持ちうるユニークな活性種として注目されているが、不均一系触媒において、このような1価活性種を積極的に発生し、触媒反応に応用した例はほとんど見られないため、本手法で酸化還元を伴う接合プロセスやPLALプロセスで、これら1価化学種のような活性種を生成できれば、極めて画期的な手法となりえる。

3. 研究の方法

使用したマイクロチップレーザーは、電源部分は2chペルチェドライバー内臓LD電源(株式会社ユニタック)ダイオードはJOLD-120-QPXF-2P iTEC (JENOPTIK社)で構成されている。Wavelengthは1064 nmで固定とし、他のパラメーターについては適宜変更して実施した。多くの場合においてPulse energy: 0.5 mJ、Time duration: 50 msであった。レーザー照射位置を変化させるために、接合反応条件においては、xyステージ上の可動アームにレーザーヘッドを固定し、ステージを動かすことで制御した。PLALの場合においては、金属ターゲットをマグネティックスターラーを埋め込んだ台座の上に固定し、常に攪拌しながら反応させることで、一定箇所への照射を回避して行なった。

4. 研究成果

(1) レーザー接合による高活性Ni種生成の試み

ニッケル源として参加ニッケルを担体として選び、そこにAu, Pdのナノ粒子(2-5 nm)あるいはAu(III), Pd(II)を含浸法によって担持した資料を用い、そこにレーザー照射を行った。照射箇所の見た目の変化は、金ナノ粒子に関しては僅かに観測されたものの、他の系においてはあ

まり変化はなく、また、生成した量が微小のためか、XAFS 等によるニッケルの価数変化については確認することができなかった。そこで実際の反応として、C-F 結合活性化反応をベンチマーク反応として触媒活性評価を行ったが、現段階において、明確な高活性 Ni 種の発生を確認することはできなかった。この主たる原因としては、パルスエネルギーの問題と、仮に活性種が生成したとしても、それは極めて低濃度であること、そして、それを発生させてから反応に用いるためのタイムラグで、すぐに不活性化してしまうこと、などが考えられる。したがって、発生後すぐに、あるいは in-situ で発生させて反応に用いることを目的に、液滴へのレーザー照射を行うための装置設計、およびその製作を実施した。

(2) マイクロチップレーザーを用いた PLAL の実施条件の検討

金をターゲットにした PLAL の詳細に関する実験

マイクロチップレーザーを用いて PLAL ができたときのメリットは非常に大きく、通常の有機合成化学の実験室に容易に PLAL プロセスを導入することが可能となる。そこで、まず PLAL の適応範囲を明らかにするために、金をターゲットとして詳細な条件検討を行った。その結果、フェムト秒レーザーなどの例とは異なり、比較的小さなサイズのナノ粒子が条件に依存せず生成し、またアブレートされたナノ粒子のチャージアップは大きくないために、保護剤なしでは比較的早く凝集することも明らかになった。

次に保護剤としてポリビニルピロリドン(PVP)存在下、生成するナノ粒子のサイズ依存性や生成効率について詳細な検討を行った。その結果、生成する金ナノ粒子のサイズは PVP の濃度には依存せず、サイズは用いる溶媒にのみ依存することが明らかとなった。一方、生成効率は水溶液中の場合は、粘度の 2 乗に反比例することがわかった。また、マイクロチップレーザーのメリットの 1 つとして、有機溶媒中でも安全に実験が実施できることにあるが、そこで各種有機溶媒中で PLAL を実施したところ、この場合の生成効率は Snyder によって定義された溶媒極性によって依存していることが明らかになった。

ここで生成した金ナノ粒子は比較的中性に近いが、反応活性は必ずしも小さくないことも明らかとなった。たとえば、トルエンなどの芳香族溶媒を用いた場合は、溶媒の重合が速やかに生じ、金ナノ粒子の周りをアモルファスカーボン層で覆われたコアシェル構造体が生成する。ただし、高出力レーザーとは異なり、このカーボン層の厚さは比較的容易にチューニング可能であり、金の SPR 吸収が観測できるレベルまで薄くすることも可能である。

I 型コラーゲン存在下での PLAL による金ナノ粒子の生成

上記のように、マイクロチップレーザーを用いた PLAL プロセスはかなり低エネルギー条件で実施できることから、高エネルギー条件では破壊などを伴うプロセスへの応用が期待できる。そこで I 型コラーゲンで保護された金ナノ粒子の直接合成を試みた。このコンポジットは、通常の化学合成では I 型コラーゲンの持つ 3 重螺旋構造などは全て破壊されてしまうことが知られているが、今回 PLAL 法を用いたところ、低収率ながら、I 型コラーゲン保護金ナノ粒子が 3 重螺旋構造を保ったまま調製できることを見出した。また、I 型コラーゲンの特徴である LCST 型相転位も観測された。すなわち、マイクロチップレーザーを用いた PLAL は、熱変性や化学還元剤などに弱いタンパク質などに直接金属ナノ粒子を導入する優れた手法になり得ることを示している。

ルテニウムをターゲットにした PLAL

マイクロチップレーザーを用いた PLAL では、上記のように低融点、あるいは低硬度のターゲットにおいて進行することを明らかにしてきたが、一方で、高融点、高硬度の金属へ適用できるかについては未知数であった。そこで、本研究では、攻守流レーザーでもあまり報告例のない、ルテニウムをターゲットとして選び、適用範囲の検討を行った。

その結果、マイクロチップレーザー程度の低出力レーザーを用いても、十分にアブレーションできることがわかった。ただし、金などと同様、水溶液中に発生したルテニウムナノ粒子は保護剤なしの場合では急速に凝集が進行した。そこで保護剤を添加した条件で検討したところ、PLAL で作成した場合と、通常の化学還元で生成した粒子では、保護マトリクスの傾向が異なることが明らかとなった。すなわち、化学還元の場合は SDS などのアニオン性保護剤の場合に安定かつ粒径が小さく揃ったサンプルが得られるが、CTAB のようなカチオン性保護剤では速やかに凝集が進行する。これに対し、PLAL 法で作成した Ru ナノ粒子は逆の傾向が見られ、SDS では凝集が進行するのに対し、CTAB では小さな粒子が得られ、かつ長時間安定に存在していた。このことはゼータ電位測定でも確認され、PLAL で作成したルテニウムは表面電荷が化学還元とは異なるものが生成していることがわかった。

一方で、この PLAL 法で発生させたルテニウムナノ粒子が、通常還元剤として用いられる水素化ホウ素ナトリウムによっても安定化する、という他には例のない現象を見出した。未だ詳細は明らかとはなっていないが、少なくとも加水分解性生物であるホウ酸などは安定化に寄与していないことから、水素化ホウ素イオンが直接安定化に寄与していることが考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Motohashi Yuka, Yakiyama Yumi, Mafune Fumitaka, Okajima Hajime, Sakamoto Akira, Shimizu Toshihiko, Minami Yuki, Sarukura Nobuhiko, Sakurai Hidehiro	4. 巻 48
2. 論文標題 Liquid Phase Pulsed Laser Ablation on Pyrite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 712~714
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.190141	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Vinsen, Uetake Yuta, Sakurai Hidehiro	4. 巻 93
2. 論文標題 Selective Oxidative Hydroxylation of Arylboronic Acids by Colloidal Nanogold Catalyzed In Situ Generation of H ₂ O ₂ from Alcohols under Aerobic Conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 299~301
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20190265	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 5件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Hettiarachchi Barana, Yuta Uetake, Yumi Yakiyama, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Preparation of Polymer-Stabilized Gold Nanoparticles in Organic Solvents by Laser Ablation
3. 学会等名 第9回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mark Kristan Espejo Cabello, Yu Yao, Yuta Uetake, Susumu Kuwabata, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Fullerenol-Stabilized Pt Nanoparticles as Oxygen Reduction Reaction Electrocatalyst
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Understanding the Mechanism of C-F Bond Activation by Pt/Pd Bimetallic Nanoalloy: Interplay of Experiment and Theory
3. 学会等名 The 23rd International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE23) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Vinsen, Yuka Motohashi, Yuta Uetake, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Supported Metal Nanoclusters Modified by Laser Peening Method
3. 学会等名 第8回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nazgul Sabirgalieva, Yuka Motohashi, Yuta Uetake, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Size-controlled preparation of chitosan-stabilized Au nanoclusters
3. 学会等名 第8回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nazgul Sabirgalieva, Yuka Motohashi, Yuta Uetake, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Size-selective Preparation of Au:Chitosan Nanoclusters
3. 学会等名 The 7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Morphology Effect on Metal Nanoparticle/Organic Polymer Composite
3. 学会等名 The 7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Morphology Effect on Metal Nanoparticle/Organic Polymer Composite
3. 学会等名 IUPAC 15th International Conference on Novel Materials and their Synthesis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nazgul Zhexembayeva, Yuka Motohashi, Yuta Uetake, Yumi Yakiyama, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Size-Selective Preparation of Au:Chitosan Nanoclusters
3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Understanding the Mechanism of C-F Bond Activation by Pt/Pd Bimetallic Nanoalloy: Interplay of Experiment and Theory
3. 学会等名 NOST-RMIT-RACI Organic and Biomolecular Chemistry Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Understanding the Mechanism of C-F Bond Activation by Pt/Pd Bimetallic Nanoalloy: Interplay of Experiment and Theory
3. 学会等名 International Conference on Recent Trends in Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hettiarachchi Barana, Yuta Uetake, Yumi Yakiyama, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Preparation of PVP-Stabilized Gold Nanoparticles in Various Organic Solvents by Laser Ablation
3. 学会等名 日本化学会 第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Barana Sandakelum Hettiarachchi, Yuta Uetake, Yumi Yakiyama, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Effects of ablation medium on metal nanoparticles preparation by microchip laser ablation in liquids
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Barana Sandakelum Hettiarachchi, Yuta Uetake, Yumi Yakiyama, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Effects of ablation medium on metal nanoparticles preparation by microchip laser ablation in liquids
3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Nazgul Assan, Tomoyuki Suezawa, Michiya Matsusaki, Yuta Uetake, Yumi Yakiyama, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Type-1 collagen-stabilized gold nanoparticles produced by simple laser ablation method
3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柴垣芙季, 植竹裕太, 焼山佑美, 櫻井英博
2. 発表標題 マイクロチップレーザーを用いたルテニウムナノ粒子の調製と添加剤の効果
3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Nazgul Assan, Tomoyuki Suezawa, Satoshi Seino, Yuta Uetake, Michiya Matsusaki, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Type 1 collagen-stabilized gold nanoparticles produced by pulsed laser ablation in liquids and γ -ray irradiation
3. 学会等名 日本化学会 第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Barana Sandakelum Hettiarachchi, Yuta Uetake, Yumi Yakiyama, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Solvent effects on pulsed laser ablation in liquid (PLAL) using microchip laser for preparation of gold nanoparticles
3. 学会等名 日本化学会 第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉田 泰隆, 柴垣英季, 植竹 裕太, 焼山 佑美, 櫻井 英博
2. 発表標題 マイクロチップレーザーを用いたルテニウムナノ粒子の調製と触媒としての利用
3. 学会等名 日本化学会 第102回春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

櫻井研究室研究概要 http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~sakurai-lab/

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関