

令和 5 年 4 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21109

研究課題名（和文）光をトリガーとする機能性金属ナノ粒子のオンデマンド精密合成

研究課題名（英文）Light-triggered on-demand synthesis of functional metal nanoparticles

研究代表者

白石 康浩（Shiraishi, Yasuhiro）

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：70343259

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：安息香酸を還元剤・安定化剤として光化学的に金属ナノ粒子を合成する方法を開拓し、機能性金属ナノ粒子を光により精密に合成する革新的ナノプロセス技術の開発に取り組んだ。安息香酸および金前駆体である塩化金酸を溶解させた水溶液に光を照射することにより、サイズおよびモルフォロジーを制御した金ナノ粒子を生成させることが可能であることを見出した。安息香酸が還元剤として、また生成した金ナノ粒子の表面安定化剤として機能することを明らかにし、本方法が新たな機能性金属ナノ粒子のオンデマンド合成技術となりうる可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

安息香酸を還元剤・安定化剤として金属ナノ粒子を合成する光化学的手法が可能であることを明らかにした。本成果のように、光だけ、に反応して金属ナノ粒子を生成させるオンデマンド合成は、これまで報告された例はない。本方法を用いれば、光を照射した位置に選択的に金属ナノ粒子を作ることが可能であり、生体内におけるフォトセラピー療法などへの応用が期待できるほか、増強ラマン分析への応用が可能な精密ナノデバイスの合成が可能となる。また、本成果は、金属ナノ粒子の機能化に向けた新たな方法論を導くほか、新たなナノ粒子のプロセッシング技術として材料化学分野へ広く波及するはずである。

研究成果の概要（英文）：We pioneered a method for photochemical synthesis of metal nanoparticles using benzoic acid as a reducing agent and stabilizer, and challenged the development of an innovative nano-processing technology that precisely synthesizes functional metal nanoparticles using light stimulus. We have found that gold nanoparticles with controlled size and morphology can be produced by irradiating an aqueous solution of chloroauric acid, which is a gold precursor, with light. It was clarified that benzoic acid behaves as a reducing agent and as a surface stabilizer for the produced gold nanoparticles, indicating the possibility that this method can be a new on-demand synthesis technology for functional metal nanoparticles.

研究分野：光化学・光触媒化学

キーワード：金属ナノ粒子 光 オンデマンド合成 光還元 機能性

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は、バルク金属とは異なる特異な性質を示すため、医療・触媒分野をはじめ、様々な分野で利用されている。これらの機能はナノ粒子のサイズに依存するため、サイズを正確に制御した単分散金属ナノ粒子の合成が不可欠である。特に、Au や Ag ナノ粒子は、表面プラズモン共鳴に基づく光熱変換特性や表面増強ラマン特性により、ガン治療や生分析への応用が盛んに進められている。これらの応用には、金属ナノ粒子を「欲しい位置に欲しいだけ作る」オンデマンド合成が不可欠である。従来、水中における金属ナノ粒子の合成は、金属前駆体（例えば、塩化白金酸：HAuCl₄）を水に溶解させ、クエン酸などの還元剤存在下で加熱する熱還元法により行われる。ところが、特定の場所を局所的に加熱することは現実的には困難であり、金属ナノ粒子を欲しい位置に作ることはできない。それゆえ、外部刺激（トリガー）に応じて位置選択的に金属ナノ粒子を形成させる方法が必要である。

「光」はナノ粒子合成における有力なトリガーである。この方法によれば、ファイバー光を照射する簡単な方法により、欲しい位置にナノ粒子を生成させることが可能となる。金属前駆体と還元剤の存在下で光照射して金属ナノ粒子を調製する光還元法には多くの報告例がある。ところが、いずれの方法も熱還元が同時に進行してしまうため、光を照射した位置に選択的にナノ粒子を生成させることはできない。

我々は、Au 前駆体 (HAuCl₄) と安息香酸を水に溶解させて光照射を行うと、Au ナノ粒子が生成することを見出した。本方法では、熱還元は進行せず、光照射下でのみ粒子が生成する。すなわち、光だけをトリガーとして金属ナノ粒子を生成させる方法を初めて発見した。したがって、特定の位置に光を照射すれば、金属ナノ粒子をそこに選択的に作るオンデマンド合成が可能と考えられる。また、本方法では、熱還元法ではしばしば問題となる、生成したナノ粒子の二次凝集が進行しない可能性がある。さらに、ナノ粒子は一か月間放置した場合にも安定である。したがって安息香酸は、光照射下における HAuCl₄ の還元剤として、またナノ粒子の表面安定化剤として機能している可能性がある。そのため、安息香酸を還元剤・表面安定化剤として利用する本光化学的手法は新たな金属ナノ粒子合成法となる可能性が高い。

2. 研究の目的

本研究では、安息香酸を還元剤・安定化剤として光化学的に金属ナノ粒子を合成するブレイクスルー技術を新たな金属ナノ粒子合成法として確立することを目的とした。照射波長、照射時間、照射強度、前駆体量などの各種パラメータが、生成する Au ナノ粒子のサイズやモルフォロジーに与える影響を明らかにするほか、Au ナノ粒子の生成メカニズムを解明した。これらの研究を通して機能性金属ナノ粒子を「光」によって「欲しい位置に欲しいだけ」精密に合成する革新的なナノプロセッシング技術の開発に取り組んだ。

3. 研究の方法

2020・2021 年度は、各種パラメータの Au 粒子サイズと形状に与える影響を検討した。2022 年度は、Au ナノ粒子生成のメカニズムを解明するとともに、生成させた Au ナノ粒子を光触媒反応への応用を行った。

4. 研究成果

HAuCl₄ と安息香酸を溶解させた水に紫外光 (254 nm) を照射すると、538 nm に Au ナノ粒子のプラズモン共鳴に由来する吸収が出現する (Figure 1a)。動的な光散乱測定により、生成した Au ナノ粒子のサイズを測定すると、Figure 1b に示すように、照射時間とともにサイズは大きくなり、200 min 後には約 50 nm 程度の Au ナノ粒子が生成することが分かった。200 min 光照射を行った後の溶液を透過型電子顕微鏡により観察すると、Figure 1c に示すように、粒径約 50 nm の単分散な Au ナノ粒子が生成していることが確認された。したがって本方法では、安息香酸と Au 前駆体への光照射により単分散な Au ナノ粒子を生成させることが可能である。なお、HAuCl₄ と安息香酸を溶解させた水を 90 °C 以上に加熱しても一切 Au ナノ粒子は生成せず、本方法は「光だけ」に反応して Au 粒子を生成させることが分かった。

照射波長を変えて Au 粒子を生成させたところ、紫外光 ($\lambda < 400$ nm) では粒子は生成するものの、可視光では粒子は生成しないことが分かった。照射強度の影響を調べたところ、強度の増加につれて粒子生成は速くなるとともに、小粒子が生成することが分かった。したがって、本方法による粒子生成は、典型的な LaMer メカニズムにより進むと考えられる。すなわち、生成した Au 結晶核へ逐次的に Au が堆積することにより粒子が生成しており、多量の結晶核を形成させれば続く堆積が抑制され、小粒子が生成する。したがって、照射光強度が大きい場合には多量の結晶核が生成して小粒子が形成される。一方、照射光強度が小さい場合には、少量の結晶核が生成した後、ゆっくりと Au が堆積していくことにより結果的に大きなサイズの Au 粒子が生成することになる。すなわち、これらのパラメータを制御することにより自在に Au 粒子のサイズを制御することが可能となる。

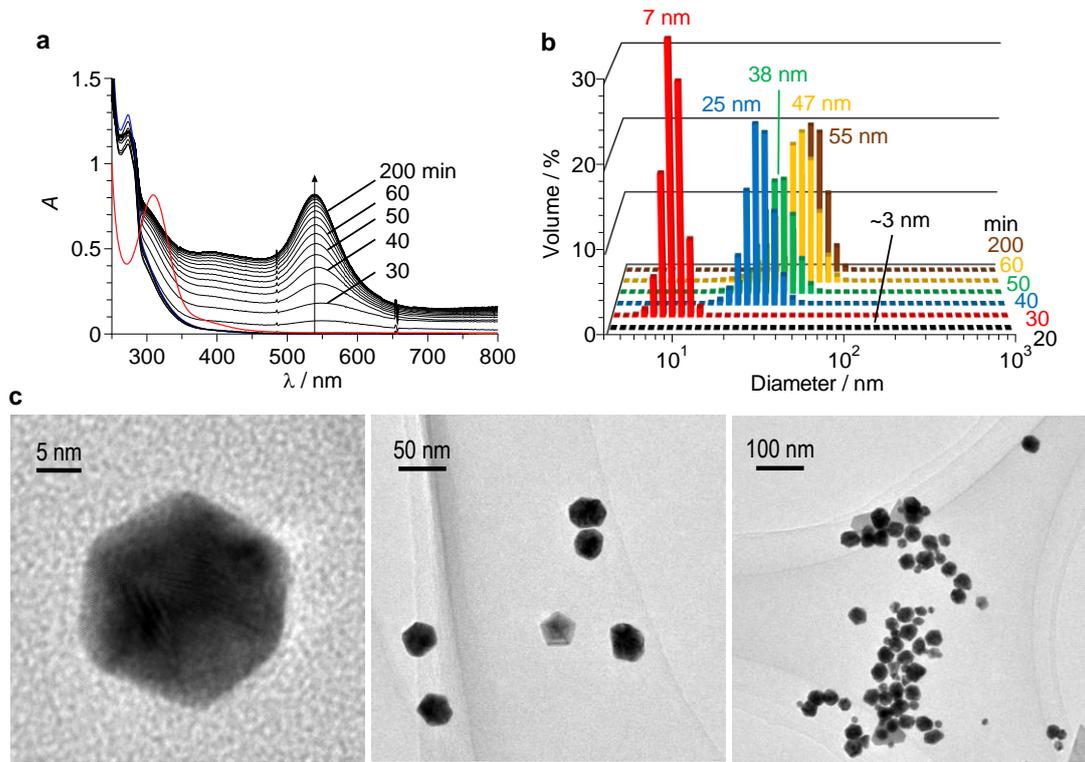


Figure 1. (a) $\text{H[AuCl}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mM) および安息香酸 (1.0 mM) を含む水溶液に対して、25 °C で 254 nm の単色光を照射した場合の吸収スペクトルの時間変化。赤いスペクトルは $\text{H[AuCl}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液、青いスペクトルはそれに安息香酸を添加した場合のスペクトルを示す。(b) 時間変化に対する Au ナノ粒子の粒径変化。(c) 200 min 光照射を行った場合の Au ナノ粒子の TEM 像。

本方法では、Figure 2 に示すメカニズムにより Au ナノ粒子が生成する。 H[AuCl_4 は、安息香酸と相互作用することにより安息香酸- $\text{Au}^{3+}\text{Cl}_3$ 錯体を形成する (式 1)。この錯体の形成は、Figure 1a に示すように、 H[AuCl_4 溶液 (赤) に安息香酸を加えることにより (青) 吸収スペクトルが短波長シフトし、ligand-to-metal charge transfer (LMCT) 吸収 (273 nm) が生成することからも確認できる。この錯体は紫外光を吸収することにより Au^{3+} を還元する (式 2)。この際、 CO_2 、ベンゼンラジカル、塩素ラジカルが生成する。これらのラジカル種は、水との反応、合一、塩素化などにより各種酸化生成物を与える (式 3-6)。一方、還元された Au 種どうしの反応 (式 7) により結晶核となる Au^0 種が生成する。生成した Au^0 種が逐次的に結晶核に堆積することにより Au ナノ粒子が生成する。この際、安息香酸が粒子表面へ吸着することにより粒子を安定化する。表面安息香酸の負電荷による静電反発により Au ナノ粒子同士の合一が抑制されることにより単分散な Au ナノ粒子が生成することになる。全体としては、式 8 に示すように、Au

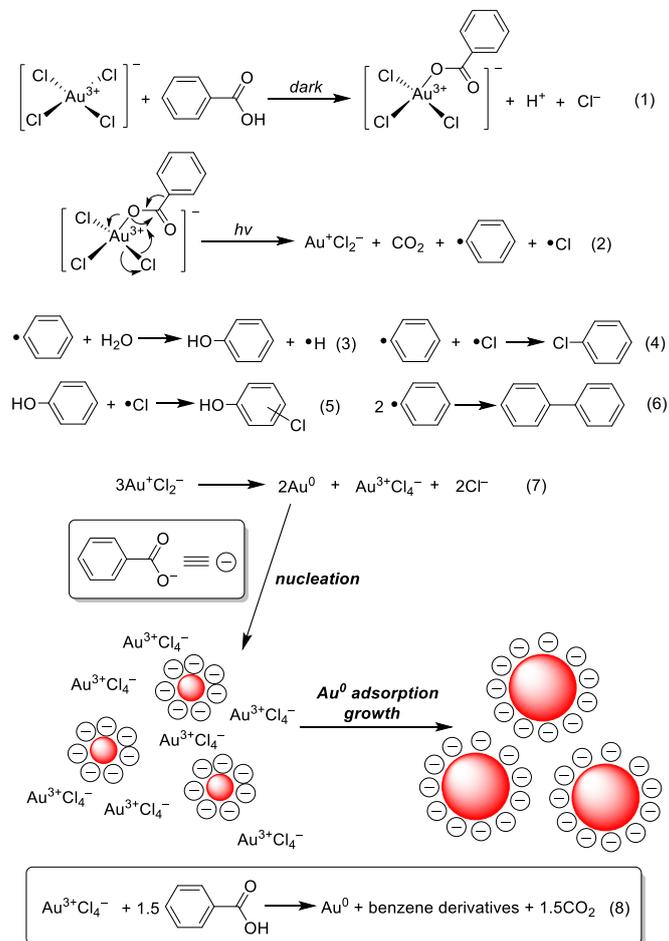


Figure 2. Au ナノ粒子の生成メカニズム

前駆体の 1.5 倍量の安息香酸が還元剤として使用され、1.5 倍量の CO_2 が生成する反応となる。反応中には CO_2 が定量的に生成し、このメカニズムが裏付けられる。したがって、安息香酸は、Au 前駆体の還元剤として、また生成した Au ナノ粒子を保護するための表面安定化剤として機能することになる。

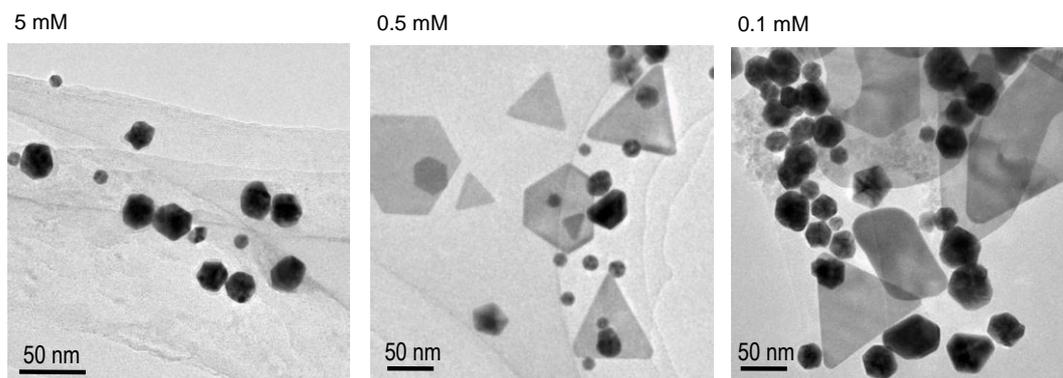


Figure 3. 安息香酸濃度を変化させて 200 min 光照射を行った場合に生成した Au 粒子の TEM 像。

本方法の特徴は、安息香酸濃度が低い場合に異方性の Au ナノ粒子が生成する点である。安息香酸濃度を変化させて Au 粒子を生成させると、安息香酸濃度が低い場合には還元剤濃度が低くなるため Au の還元が遅くなり、大きな Au 粒子が生成する。この際、Figure 3 に示すように、球状ではなく、三角形あるいはひし形形状をした平板粒子が多数生成する。安息香酸濃度が低い場合には、生成した Au 粒子が不均一に保護される。そのため、粒子が異方性をもって成長することにより、このような形状の粒子が生成すると考えられる。このような異方性粒子のエッジ部分には電荷が偏ることにより特異な光機能あるいは触媒機能を発現することが知られている。そのため、様々な分野への応用が期待できる。

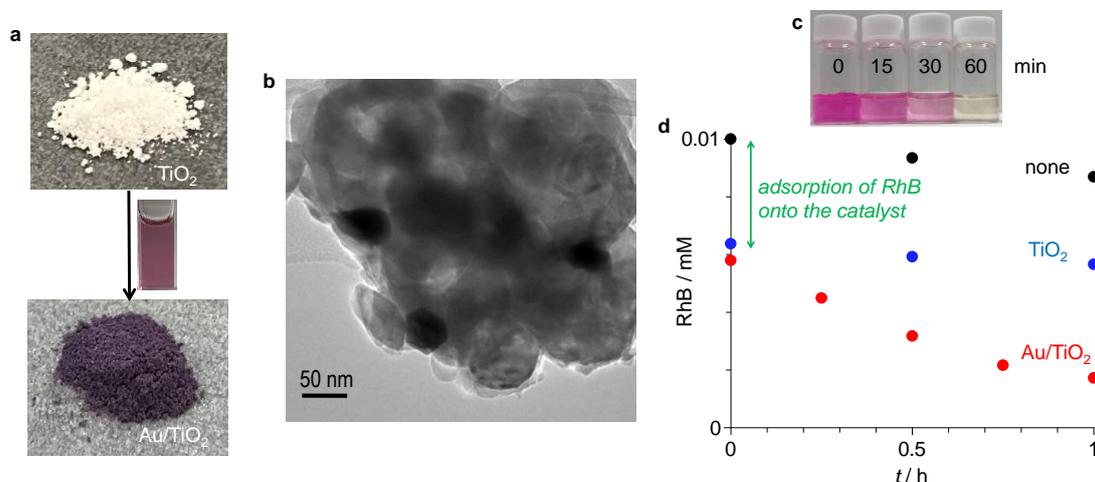


Figure 4. (a) TiO_2 (4 mg) を、調製した Au ナノ粒子溶液 (254 nm, 200 min) に加えて攪拌した場合の様子。(b) 得られた Au/ TiO_2 の TEM 像。得られた Au/ TiO_2 を RhB を含む水溶液に懸濁させて可視光 ($\lambda > 450 \text{ nm}$) を照射した場合の (c) 溶液の様子と (d) RhB 濃度の経時変化。

本方法により生成させた Au ナノ粒子は様々なプロセッシングが可能である。例えば、Figure 4a に示すように、 TiO_2 粉末を合成した Au ナノ粒子溶液に加えて攪拌することにより Au ナノ粒子を TiO_2 上に固定化することができる。この際、Figure 4b に示すように、粒径を保ったまま Au ナノ粒子が TiO_2 上に固定化される。この粉末を色素である Rhodamine B (RhB) を含む溶液に懸濁させ、可視光を照射すると、Figure 4c に示すように時間経過とともに色素が分解されることが分かった。Figure 4d に示すように、Au ナノ粒子を担持していない場合には RhB は分解されないが、担持した場合には Au ナノ粒子のプラズモン光吸収により光触媒的に RhB が分解されることが分かった。すなわち、本方法で合成した Au ナノ粒子は担体に固定化するなどのプロセッシングが可能であることが分かった。

上記の結果より、安息香酸を還元剤・安定化剤として用いる光化学的プロセッシングにより、機能性 Au ナノ粒子の調製が可能であることを実証した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Yasuhiro Shiraishi, Keiichiro Yomo, Takayuki Hirai	4. 巻 2
2. 論文標題 Polarity-Driven Isomerization of a Hydroxynaphthalimide-Containing Spiropyran at Room Temperature	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Physical Chemistry Au	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acspchemau.2c00067	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 Yasuhiro Shiraishi, Airu Soramoto, Satoshi Ichikawa, Shunsuke Tanaka, Takayuki Hirai	4. 巻 430
2. 論文標題 Hydrogen Peroxide Splitting on Nafion-Coated Graphene Quantum Dots/Carbon Nitride Photocatalysts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 113949
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2022.113949	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yasuhiro Shiraishi, Shunsuke Takagi, Keiichiro Yomo, Takayuki Hirai	4. 巻 6
2. 論文標題 Spontaneous Isomerization of a Hydroxynaphthalene-Containing Spiropyran in Polar Solvents Enhanced by Hydrogen Bonding Interaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 35619-35628
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c05400	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 Shiraishi Yasuhiro, Nakatani Rikako, Takagi Shunsuke, Yamada Chiharu, Hirai Takayuki	4. 巻 8
2. 論文標題 A Naphthalimide-Sulfonylhydrazine Conjugate as a Fluorescent Chemodosimeter for Hypochlorite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemosensors	6. 最初と最後の頁 123 ~ 123
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/chemosensors8040123	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 Shiraishi Yasuhiro, Yamada Chiharu, Takagi Shunsuke, Hirai Takayuki	4. 巻 406
2. 論文標題 Fluorometric and colorimetric detection of hypochlorous acid and hypochlorite by a naphthalimide?dicyanoisophorone conjugate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 112997 ~ 112997
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2020.112997	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 四方啓一郎、白石康浩、平井隆之
2. 発表標題 ナフタリイミド含有スピロピランの溶媒駆動型自発的異性化
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 白石康浩
2. 発表標題 機能集積光触媒による太陽光エネルギー / 物質変換法の開拓
3. 学会等名 2022年光化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 四方啓一郎、白石康浩、平井隆之
2. 発表標題 ナフタリイミド導入型スピロピランの自発的異性化およびスペクトル特性
3. 学会等名 第42回光化学若手の会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 四方啓一郎、白石康浩、平井隆之
2. 発表標題 ナフタルイミド導入型スピロピランの自発的異性化特性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学大学院基礎工学研究科附属太陽エネルギー化学研究センター・平井研究室
<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/hirai/lab/home.html>

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
研究分担者	平井 隆之 (Hirai Takayuki) (80208800)	大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授 (14401)	

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
---------	---------