

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360361

研究課題名(和文)レアメタル触媒の高度利用に向けた保護剤フリーでの金属サブナノクラスターの液中合成

研究課題名(英文) Surfactant free solution synthesis of metallic nanoclusters toward efficient use of the surfaces and their application in catalysis

研究代表者

川崎 英也 (Kawasaki, Hideya)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：50322285

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円、(間接経費) 3,870,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、チオール化合物などの保護剤を使用せずに金属ナノクラスターを液中合成する方法を開発することを目的とした。N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を含むホルムアミド系溶媒を還元剤&保護剤とすることで、金ナノクラスターを液中合成できることを見出し、その触媒特性を評価した。本合成法は、金以外の他金属へと拡張でき、DMF溶媒で保護されたCu、Pd、Pt、及びFeクラスター(ナノ粒子)の合成を実現した。金属クラスターの質量分析として、大気圧レーザーสプレーイオン化(LSI)質量分析装置を試作、及び金属クラスターのMALDI-MSにおいて有効な新規マトリックスを開発した。

研究成果の概要(英文)：The choice of stabilizer during metal nanoparticle (nanocluster) synthesis is important for controlling the shape, size, and dispersion stability of the nanoparticles. However, the active sites on the nanoparticles surfaces may be blocked by the stabilizing agents used, resulting in a less-than-effective utilization of the surfaces. In this study, surfactant-free solution-based methods of synthesizing gold nanoclusters are described, along with the applications of such nanoparticles in catalysis. Surfactant-free synthesis does not imply truly bare metal nanoparticles synthesis but implies one where the metal nanoparticles are prepared in the absence of additional stabilizing agents such as thiolate and phosphine compounds, surfactants, and polymers. These metal nanoparticles are stabilized by the solvents used such as N,N-dimethylformamide (DMF). The results developed in this study are published in a review article in Nanotechnology Reviews (DOI: 10.1515/ntrev-2012-0079).

研究分野：工学

科研費の分科・細目：触媒・資源化学プロセス

キーワード：金属クラスター 金クラスター 触媒 保護剤フリー

1. 研究開始当初の背景

数個から数十個程度の原子で構成されている“金属ナノクラスター”は、量子サイズ効果による新規な物性や構造に加えて、クラスターの表面積が増大して高活性な表面が露出することによる高触媒特性などの点から、大きな注目を集めている。通常、金属ナノクラスターの液中合成では、チオール化合物や合成高分子など金属と強く結合して金属ナノクラスターを溶液中で安定化させる保護剤が必要不可欠であると考えられていた。しかし、これら保護剤で表面被覆された金属ナノクラスターでは触媒作用に重要なクラスター表面を最大限に生かすことができないと考えられる。

このような背景のもと、代表者らはジメチルホルムアミド(DMF)を、反応溶媒、保護剤、兼還元剤とする DMF 還元法により、有機チオールや合成高分子などの保護剤を用いずにサブナノサイズの金ナノクラスターを溶液中で合成する手法を開発した(Kawasaki et al. Langmuir 2010)。この方法で得られる5~13個の原子からなる金ナノクラスターはDMF 溶媒で安定化されており、溶液中で合成される。保護剤なしで合成される金ナノクラスターは、高活性なクラスター表面が露出していると考えられ、従来型のチオール・高分子保護金ナノクラスターと比べて、極めて高い触媒活性を示すと予想される。

2. 研究の目的

上記の研究開始時の背景のもと、本研究は、この金ナノクラスターの液中合成法を確立し、高活性なクラスター表面が露出した金ナノクラスター触媒へと応用展開することを目的とした。具体的な研究目標は、以下の3つであった。

保護剤なしでの金ナノクラスターの液中合成(構成原子数の制御、精製・分離法の確立)

金ナノクラスターの構造解析を可能にするナノクラスター質量分析の開発

モデル触媒を用いた金ナノクラスター触媒の特性評価とその発現メカニズム

3. 研究の方法

(1) チオール化合物などの保護剤を用いない金属ナノクラスターの液相合成法

(i)ジメチルホルムアミド(DMF)を、反応溶

媒、保護剤、兼還元剤とする DMF 還元法を金のみならず、多種の金属に拡張すべく、白金、パラジウム、銅、及び鉄クラスターの DMF 還元法による合成を検討した。

(ii)ジメチルホルムアミド(DMF)の代わりに、N, N-ジエチルホルムアミド(DEF),及びN,N-ブチルホルムアミド(DBF)を用いて、DEF 或いは DBF を保護剤、兼還元剤とする金ナノクラスターの合成法を検討した。本合成法が、DMF 溶媒だけでなく他のホルムアミド系溶媒に一般化できるかを検証した。

(2)ホルムアミド系溶媒で保護された金ナノクラスターの触媒特性評価

モデル触媒としてニトロフェノールの還元反応に対するホルムアミド系(DMA, DEF, DBF)保護金ナノクラスターの触媒活性を検討した。特に、金ナノクラスター触媒活性を物理化学的な観点(反応速度定数、活性化エネルギー、収率、及び触媒回転数:触媒が不活性化するまでに1モルあたり何モルの基質分子を生成物に変換したかを示す)から調べた。また比較として、チオール化合物で保護された有機チオール保護金ナノクラスターの触媒活性も検討した。種々の保護剤を用いた金ナノクラスターの触媒特性を評価することにより、クラスター表面で起こる触媒反応と保護剤との関係を検証した。

(3)金ナノクラスターの質量分析

金ナノクラスターの性質は構成原子数が数個変化するだけで、その性質が変化するため、クラスターの構成原子数やその構造を、質量分析で決めることは極めて重要である。本研究では、金ナノクラスターのための質量分析として、レーザースプレーイオン化(LSI)質量分析装置を試作した。

さらに、金ナノクラスターの質量分析として使用されているマトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析(MALDI-MS)において、金ナノクラスターのレーザー脱離イオン化を促進する新規なマトリックスの開発を行った。

4. 研究成果

4-1. チオール化合物などの保護剤を用いない金属ナノクラスターの液相合成法

4-1-1 合成. オイルバスを用いて140 に加熱したDMFに、前駆体イオンとなるHAuCl₄水溶液を1 mMになるよう加え、6 時間反応させる

ことでDMF-AuNCsを合成した(図1)。同様に反応溶媒を、DMFからN,N-ジエチルホルムアミド(DEF)或いは、N,N-ブチルホルムアミド(DBF)に変えることで、DEF保護金ナノクラスター(DEF-AuNCs)、或いはDBF保護金ナノクラスター(DBF-AuNCs)を合成した。MALDI-MSから、合成された金ナノクラスターは、構成金原子数が、10~15個からなる多分散金クラスターであることがわかった(図2)。

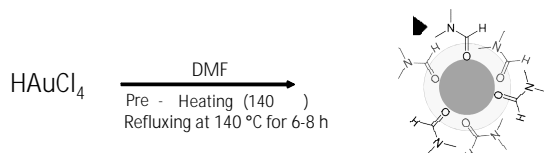


図1 DMF保護金クラスターの合成

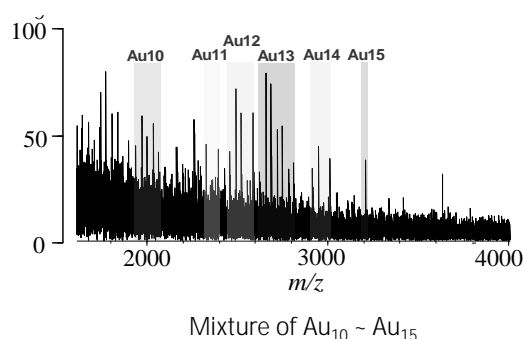


図2 DMF保護金クラスターのMALDI-MS

本合成は金だけでなく多種金属へと拡張できることが判明した。前駆体イオンを塩化金酸から他種の金属イオン変えた同様の合成方法で、金のみならず、白金、パラジウム、銅、及び鉄系のクラスター及びナノ粒子を合成できることが明らかとなった。

4-2. ホルムアミド系溶媒で保護された金ナノクラスターの触媒特性評価

4-2-1 DMF-AuNCsの触媒活性評価.

4-NPのNaBH₄還元における触媒として、金ナノクラスター(AuNCs)触媒の特性を評価した。4-ニトロフェノレートイオンによる410 nmの吸光度は、還元反応の進行により減少し、同時に生成物である4-アミノフェノール(4-AP)の320 nmの吸収が現れた(図3a)。この反応の進行に伴う吸光度減少の時間依存性を図3bに示す。反応が進行しない誘導期(t₀)が約1時間見られた。その後、反応が急速に進行した。この反応に伴う吸光度(410 nm)の時間変化を擬一次反応として速度定数(k)を評価したところ、k = 3 × 10⁻³ s⁻¹

と大きな値を示し、DMF保護AuNCs触媒の高い触媒能が示された。

次に反応温度を変化させ、活性化エネルギー(E_a)の算出と誘導期(t₀)への影響を検討した。図4aに示すアレニウスプロットから、E_a = 31 kJ/molと見積られ、DMF保護にも関わらず保護剤を用いない担持型の金属触媒の値と近いものであった。また、反応温度が高くなるにつれてt₀が短くなり、ln(1/t₀)は1/Tと相関があった(図4b)。このことにより、t₀はDMF-AuNCs触媒における活性化エネルギーと関連した因子で生じていることが示唆された。

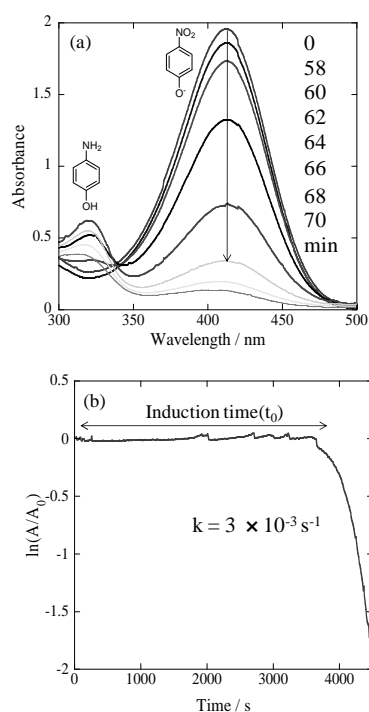


図3 DMF保護金クラスター触媒による4NP還元反応を示す(a)UV-Visスペクトル及び(b)410nmにおける吸光度の変化

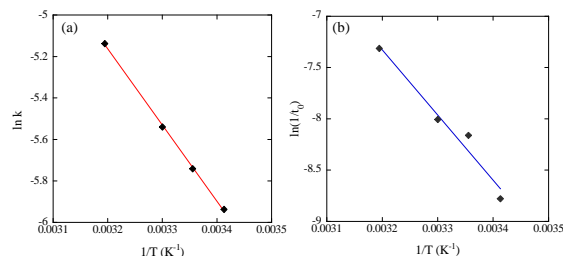


図4 DMF保護金クラスター触媒による4NP還元反応の(a)アレニウスプロット及び(b)誘導期(t₀)との関係

4-2-2. DMF-AuNCs 表面の NMR 検討

触媒反応前後における DMF-AuNCs の DMF 保護の状態を $^1\text{H-NMR}$ により調べた。反応前において、DMF のホルミル基に由来すると思われるピークが 7.5~8.5 ppm で、複数現れることが確認された(図 5a)。これより、金表面を保護している DMF が、金表面で様々な配位状態をとっていることが示唆される。一方、反応後においては、分裂したピークの一部が消失し、フリーの DMF のピーク (7.85 ppm) が現れた(図 5b)。この $^1\text{H-NMR}$ より、DMF-AuNCs による触媒反応では、金表面の DMF 保護の配置が変化していること、DMF が基質などに置き換わる際に DMF が金表面から着脱していることが示された。 t_0 は、DMF 保護層の配置変化に要する時間であると考えられる。但し、全ての DMF が脱着するのではなく、一部強固に吸着している DMF (7.94 ppm など) が AuNCs の反応中の凝集を防いでいることが示唆される(図 6)。

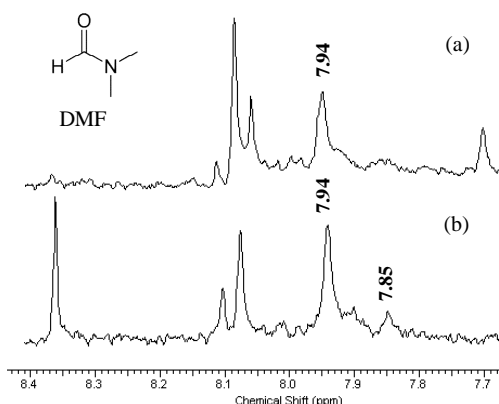


図 5 DMF 保護金クラスター水溶液 (D_2O) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル。(a)触媒反応前、(b)触媒反応後

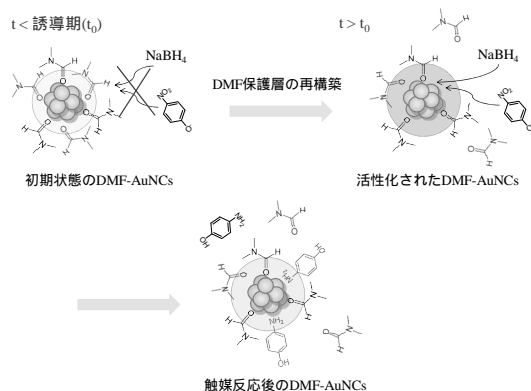


図 6 DMF-AuNC 触媒の誘導期 (t_0) 出現の考察

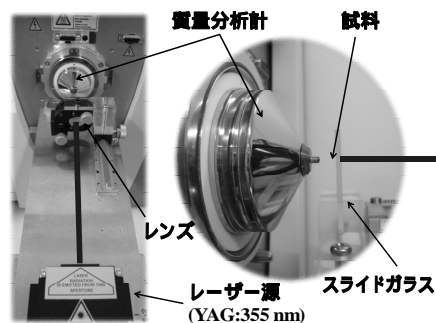
4-2-3. DMF-AuNCs, DEF-AuNCs 触媒作用の比較

保護剤の違いによる AuNCs 触媒能への影響を検討した。メタノール溶媒中での 4-NP の NaBH_4 還元における、DMF, DEF, および DBF 溶媒保護 AuNCs の触媒活性の比較を行った。反応速度定数では $[\text{Au}] = 1 \mu\text{M}$ において、DMF-AuNCs が $k_{\text{app}} = 3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ となり一番小さく、DEF-AuNCs ($k_{\text{app}} = 1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) と DBF-AuNCs ($k_{\text{app}} = 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) ではほとんど差が見られなかった。反応率は、DBF-AuNCs が一番高く 46% となり、続いて DMF-AuNCs が 23%、DEF-AuNCs ではほとんど進行せず 10% であった。また、金クラスター触媒の再利用評価においては、全ての再利用 AuNCs において $\ln(A/A_0)$ の減少による反応の進行が確認されたが、DBF-AuNCs については、再利用による活性の低下が顕著であった。

4-3. 金属ナノクラスターの質量分析

4-3-1. レーザースプレーイオン化 (LSI)

質量分析の試作. 金属ナノクラスターの構成原子数の決定に質量分析が利用されている。マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析 (MALDI-MS) は、金属クラスターのイオン化が容易であるが、フラグメントが多いのが欠点である。そこで本研究では、ソフトなイオン化が期待される新規なイオン化法であるレーザースプレーイオン化 (LSI) 質量分析装置を試作した。これは、パルスレーザー誘起によるスプレーイオン化法で MALDI の効率的なイオン化とエレクトロスプレー (ES) のソフトなイオン化の特徴を合わせもつため、金属クラスターの質量分析に有効であると考えた。本研究では、この LSI 装置を自作し、これを高分解能オービトラップ型質量分析計 (質量精度: 3 ppm 以内、分解能: 10 万) と組み合わせたシステムを試作した(図 7)。モデル試料として、分子量 5000 程度の蛋白質の検出に成功した。今後、金属クラスターの質量分析への適用が期待される。



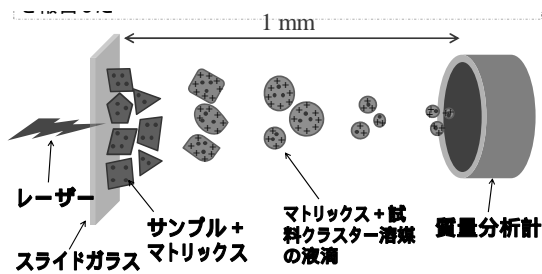


図7. L S I イオン源装置の写真

4-3-2. 金ナノクラスターのMALDI-MSのための新規マトリックスの開発

有機チオール保護金ナノクラスターに適したMALDIマトリックスとして[(2E)-2-メチル-3-(4-tert-ブチルフェニル)-2-プロペニリデン]マロニトリル(DCTB)が知られている。しかし、DCTBでは検出が困難な金ナノクラスター種も多く、DCTB以外に適したMALDIマトリックスが求められている。そこで本研究では、有機チオール保護金クラスターのMALDI-MSに適した新規なMALDIマトリックスの開発を目的とした。

$Au_{25}(SCH_2CH_2Ph)_{18}$ をモデル試料として、種々のマトリックスを用いて $Au_{25}(SCH_2CH_2Ph)_{18}$ のMALDI MSを検討した。典型的なMALDIマトリックスである γ -シアノ-4-ヒドロキシケイ皮酸(CHCA)、及び1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン(TBP)を用いた場合、 $Au_{25}(SCH_2CH_2Ph)_{18}$ のフラグメントイオンが6060 Da付近に強く検出された。このフラグメントイオンは、 $Au_{25}(SCH_2CH_2Ph)_{18}$ から $-(SCH_2CH_2Ph)_4 - Au_4$ が脱離したものである。他方、本研究で見出された新規なMALDIマトリックス、 γ -ジフェニルマロニトリル(DPF)を用いた場合、DCTBに匹敵するフラグメントなしの $[Au_{25}(SCH_2CH_2Ph)_{18}]^-$ イオンを強く検出できた。DPFは、MALDI測定時のレーザー出力を大きくしてもフラグメントが少なくピーク強度が増大するが(図8a)、DCTBはフラグメントが顕著に観測された(図8b)。同様の傾向は、他のアルカンチオール保護金ナノクラスターにおいても観察された。以上の結果から、DPFはこれまで最も特性のよいとされていたDCTBと比べて広いレーザー出力範囲で、有機チオール保護金クラスターのソフトイオン化が可能であることが分かった。密度汎関数理論(DFT)計算から、DPFは電子供与性が高いことが示されたことから、光励起されたDPFから金ナノクラスタ

への電子移動により $(DPF^* + Au_{25} - DPF + Au_{25}^-)$ 、 $[Au_{25}(SCH_2CH_2Ph)_{18}]^-$ の負イオンとして、イオン化していると考えられる。

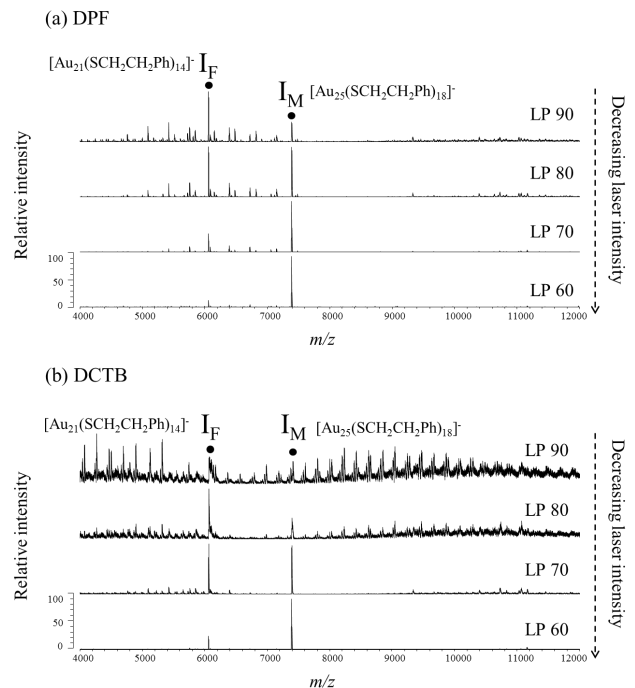


図8 $Au_{25}(SCH_2CH_2Ph)_{18}$ のMALDIマスペクトル。負イオンモードにおける laser power(LP)変化(a) DPF(b) DCTB

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計12件)

- (1) H. Kawasaki, S. Kumar, G. Li, C. Zeng, D. Kauffman, J. Yoshimoto, Y. Iwasaki, R. Jin, Generation of Singlet Oxygen by Photoexcited $Au_{25}(SR)_{18}$ Clusters, *Chem. Mater.*, 26, 2777-2788 (2014) (査読有り). DOI: 10.1021/cm500260z
- (2) J. Yoshimoto, N. Tanaka, M. Inada, R. Arakawa, H. Kawasaki, Microwave-Assisted Synthesis of Near-Infrared-Luminescent Ovalbumin Protected Gold Nanoparticles as a Luminescent Glucose Sensor, *Chem. Lett.* Accepted (2014) (査読有). <http://dx.doi.org/10.1246/cl.140126>
- (3) Y. Changlin, L. Gao, S. Kumar, H. Kawasaki, J. Rongchao, Stable $Au_{25}(SR)_{18}/TiO_2$ Composite Nanostructure with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity, *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 2847-2852 (2013) (査読有). DOI: 10.1021/jz401447w

- (4) Y. Sugii, M. Inada, H. Yano, Y. Obora, Y. Iwasaki, R. Arakawa, H. Kawasaki, Single Nano-sized FeO Nanocrystals with Photoluminescence Properties, *J. Nanopart. Res.* 15, 1379-1387 (2013) (査読有). DOI: 10.1007/s11051-012-1379-2
- (5) H. Kawasaki, Surfactant-Free Solution-Based Synthesis of Metallic Nanoparticles Toward Efficient Use of the Nanoparticles' Surfaces and Their Application in Catalysis and Chemo-/Biosensing (Review), *Nanotechnology Reviews*, 2, 5-25 (2013) (査読有). DOI: 10.1515/ntrev-2012-0079
- (6) H. Kouchi, H. Kawasaki, R. Arakawa, New matrix of MALDI-TOF MS for the analysis of thiolate-protected gold clusters, *Analytical Methods*, 4, 3600-3603 (2012) (査読有). DOI: 10.1039/C2AY26013A
- (7) Y. Isomura, T. Narushima, H. Kawasaki, T. Yonezawa, Y. Obora, Surfactant-free single-nano-sized colloidal Cu nanoparticles for use as an active catalyst of Ullmann-coupling reaction, *Chem. Commun.*, 48, 3784 - 3786 (2012) (査読有). DOI: 10.1039/C2CC30975K
- (8) H. Yamamoto, H. Yano, H. Kouchi, Y. Obora, R. Arakawa, H. Kawasaki, N,N-Dimethylformamide-Stabilized Gold Nanoclusters as a Catalyst for the Reduction of 4-Nitrophenol, *Nanoscale*, 4, 4148-4154 (2012) (査読有). DOI: 10.1039/c2nr30222e
- (9) I. Sakanaga, M. Inada, T. Saitoh, H. Kawasaki, Y. Iwasaki, T. Yamada, I. Umezu, A. Sugimura, Photo-Luminescence From the Excited Energy Bands in Au₂₅ Nanoclusters, *Appl. Phys. Express*, 4, 095001-1 095001-3 (2011) (査読有). DOI: 10.1143/APEX.4.095001
- (10) H. Kawasaki, K. Hamaguchi, I. Osaka, R. Arakawa, pH-Dependent Synthesis of Pepsin-Mediated Gold Nanoclusters with Blue Green and Red Fluorescent Emission, *Adv. Funct. Mater.*, 21, 3508-3515 (2011) (査読有). DOI: 10.1002/adfm.201100886
- (11) H. Kawasaki, Y. Kosaka, Y. Myoujin, T. Narushima, T. Yonezawa, R. Arakawa, Microwave-assisted polyol synthesis of copper nanocrystals without using additional protective agents, *Chem. Commun.*, 47, 7740 - 7742 (2011) (査読有). DOI: 10.1039/C1CC12346G

- (12) H. Kawasaki, K. Yoshimura, K. Hamaguchi, R. Arakawa, Trypsin-Stabilized Fluorescent Gold Nanocluster for Sensitive and Selective Hg²⁺ Detection, *Anal. Sci.*, 27, 591-596 (2011) (査読有). <http://dx.doi.org/10.2116/analsci.27.591>

〔学会発表〕(計4件)

- (1) 川崎 英也、Generation of singlet oxygen by aromically precise Au₂₅(SR)₁₈ nanoclusters、246th ACS National meeting、2013年9月8日、インディアナポリス(米国)。
- (2) 川崎 英也、モデル触媒反応を用いたDMF 溶媒保護金クラスターの触媒活性評価、ナノ学会第10回大会、2012年6月14日、大阪大学(大阪)。
- (3) 胡内 春輝、有機チオール保護金クラスターのMALDI-MSにおけるマトリックスの検討、ナノ学会第10回大会、2012年6月14日、大阪大学(大阪)。
- (4) 川崎 英也、青、緑、赤色発光を示すペプシン保護金ナノクラスターのpH依存合成、第63回コロイドおよび界面化学討論会、2011年9月8日、京都大学(京都)。

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.kikibun.com/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川崎 英也 (KAWASAKI, Hideya)
関西大学・化学生命工学部・教授
研究者番号：50322285

(2) 研究分担者

荒川 隆一 (ARAKAWA, Ryuichi)
関西大学・化学生命工学部・教授
研究者番号：00127177