金をベースとするナノ粒子を俯瞰する

Overlook of Gold Nanoparticles and Other Metal Nanoparticles Containing Gold

米澤 徹

北海道大学 大学院工学研究院 材料科学部門
〒060-8628
北海道札幌市北区北十三条西8丁目

Tetsu YONEZAWA
Division of Materials Science and Engineering,
Faculty of Engineering, Hokkaido University
Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido
060-8628, Japan

論文要旨：金ナノ粒子は、その興味深い赤色から古くから着色顔料として用いられてきている。古い教会のステンドグラスはガラスの中で金がナノ粒子として存在しているもので、透明性が高く鮮やかな赤色を示している。金ナノ粒子の化学的研究の歴史も古く1857年に文献にあるFaradayの金コロイドの合成から始まる^{1, 2)}。金それ自体は古くから価値のあるものとして用いられてきており、バルクでは鮮やかな黄金色であるが、その色とコロイドにした時の色は全く異なっていた。そうした直接目に見える興味深い現象から始まって、金ナノ粒子は常に人々の興味の中心となってきた。特に、化学還元法で容易に得られることも研究がこれだけ進んだことの理由でもあろう。さらに、Brustらによるシングルナノレベルの金ナノ粒子の合成がNaBH₄による還元によって可能となってきたから爆発的な量の研究が報告されるとともに、一段と金ナノ粒子研究のステージは上がった³⁾。最近の制御された金クラスターや新しい触媒など、金は人々の興味を掻き立てるのをやめない。この総説ではそうした金をベースとしたナノ粒子研究を俯瞰し、人々がひきつけられていく原因を探ってみたい。

Abstract: Gold nanoparticles have been widely used as a good inorganic red pigment which show dark wine red color. Gold nanoparticles are considered as a long life pigment. Red stained glasses often used in old churches are old glasses containing gold nanoparticles. They are very clear and show dark red color. The history of the chemistry of gold nanoparticles is very long, and began in 1857. Faraday firstly reported the preparation of red gold hydrosol^{1, 2)}. Gold itself is a highly precious materials and show brilliant gold luster. However, gold nanoparticles show considerably different color. Gold has attracted much interest not only from scientists. Such gold nanoparticles can be prepared quite readily by chemical reduction of the corresponding salts, which also support their intensive scientific studies. Recently, Brust et al. reported the preparation of single nanometer-sized gold nanoparticles by NaBH₄ reduction³⁾. This pioneering report introduced explosive expansion of nanoparticle researches. Gold nanoclusters and gold nanocatalysts which are also invented quite recently still continue to attract the peoples' interest. In this section, I would like to overlook the studies of gold nanoparticles.

Key words: gold, nanoparticle, nanocluster, catalysis, electroconductive, fluorescence

1 はじめに

金属ナノ粒子の研究は様々な金属を用いて盛んに行われている⁴⁻⁹⁾。その中で、今回の特集では、お二人の著

名な研究者の方が金ナノ粒子の魅力について語られている。私は、金だけをターゲットとして研究を行っている研究者ではないが、やはり金のナノ粒子には常に興味をもってみてきた。比較的大きな金ナノ粒子は、そのプラズモン吸収による赤色を呈し、それは有機顔料とは比べ物にならないほど長期間その鮮やかな色を保っている。

連絡者：米澤 徹
E-mail : tetsu@eng.hokudai.ac.jp

このプラズモン吸収はその極大波長が粒子径によって変化し、また凝集形態、形状によっても大きく変化し、こうした変化がセンシングに用いられていることも多い¹⁰⁾。実際に、たとえば生体関連物質や組織の透過型電子顕微鏡観察における染色材料としても用いられているほか、特定のタンパクやウイルスの検出のためのイムノクロマトグラフィーに応用されていると聞く¹¹⁾。

金、銀、銅のナノ粒子は可視光にこうしたプラズモン吸収ピークの極大があり、見た目にも色がついている。金と銅は深みのある赤色、銀は黄色を示すことがよく知られている。これらの色は、金属の色となるため、有機顔料のような退色を防ぐことが可能となっている。また、研究を進めていくと色だけでもナノ粒子の出来の良しあしがわかってくるようになる。

こうしたプラズモン吸収を示すナノ粒子は比較的大きく、数 nm 以上 100 nm 以下の大きさである。大きい粒子のほうが吸光係数が高く、色が濃く見える。一方で、非常に微細なシングルナノレベルのナノ粒子はこうしたプラズモン吸収を見せなくなってくる。こうした微細なナノ粒子もプラズモン吸収を示す比較的大きなナノ粒子と同様の化学還元法で得られるほか、スパッタリング法によっても容易に合成できる。ナノ粒子の粒子径・構造の制御がテクニックの見せ所となっている。

このようにして得られた非常に微細な金ナノ粒子は、プラズモン吸収を示すような大きな金ナノ粒子では示さない高い触媒活性を示すことが最近の研究からわかってきた。さらには、量子サイズ効果によってバンドギャップの広がりから金属の特徴を失って、蛍光を発光するようになる。さらには、焼結しなくても導電性を示す金ナノ粒子も得られるようになってきた。金はこのようにナノサイズ化するとその大きさや形状によって大きく性質

を変化させることは非常に化学者・技術者の興味を深くさせる。

そこで、本小文では、こうした金をベースとするナノ粒子の研究のうち、特に触媒、蛍光性ナノ粒子材料、導電性材料に関する研究について俯瞰してみることにする。

2 触媒としての金ナノ粒子

触媒としての金は、現首都大学東京の春田正毅教授が見出したもので、金を小さなクラスターとし、酸化物に担持させると高機能触媒となる。金は従来、それ自身が安定であるために貴金属として重用されてきているのであるが、それが触媒活性を有するとは考えられていなかった。しかしこれまで小さなナノ粒子が合成できなかったが、Burst らがチオールを用いて NaBH_4 で還元することによりシングルナノレベルの微細なナノ粒子の合成が可能となった (Fig. 1)³⁾。そののち、膨大な研究が短期間のうちになされ、金ナノ粒子は非常に重要な材料に変わった。一つは、金ナノ粒子表面に有機物によって機能性化合物を修飾し、金ナノ粒子に新しい機能を持たせるような研究も広く行われた。一方で、金それ自体が微細化したために発現した性質を用いた研究も多く行われてきた。そのひとつが、触媒である。

春田らは、塩化金酸を原料とし、その水溶液の pH を制御して水酸化金 (III) を発生させて還元しやすくしてナノ粒子を合成し担持させて、非常に微細な金ナノ粒子酸化物担持触媒の製造に成功した。

こうした微細な金ナノ粒子をチタニアに担持させて世界に先駆け高機能な CO 酸化触媒となることを示された¹²⁾。チタニアやセリアに担持された金ナノ粒子は、それらに担持されたパラジウムに比べても触媒活性が高いことが

Fig. 1 Brust らの開発したチオール保護金ナノ粒子の製造法。塩化金酸イオンを疎水相に界面活性剤で移し、そのあとに水素化ホウ素ナトリウム溶液を与えて還元させる。微細で粒子径の揃ったナノ粒子を合成できる³⁾。

示されている。さらには、金チタニア系触媒によるプロピレンの直接酸化反応においては、粒子径と反応生成物とに相関があることがわかった。例えば、粒径が5 nm以上のものであれば、プロパンが生成してしまうが、5 nm以下の粒子径を持つ金ナノ粒子を用いれば、プロピレンオキシドが得られ、100℃という低温でその反応は進むことが明らかとなっている¹³⁾。金ナノ粒子は酸化触媒に限らず、選択的水素化反応においても威力を発揮する。例えば、ニトロベンゼン誘導体のアミノベンゼンへの選択的水素化反応では、パラジウムを用いれば、ニトロ基だけでなくC=C結合、C=O結合の水素化が起きるが、金チタニア触媒ではニトロ基のみが水素化されていく¹⁴⁾。こうした金チタニア系触媒では、STEM-HAADF観察によって原子分解能の像をえて、金-チタニア、また金-セリアの原子間の距離を評価するなど、微細形状の検討がなされている¹⁵⁻¹⁷⁾。また、チタニア単結晶基板上に金ナノ粒子を堆積させ、金ナノ粒子/金属酸化物のモデル触媒を作製して、COの吸着特性や酸化反応の詳細も検討されている。

一方で、PVPに保護された金ナノ粒子など、非担持系金ナノ粒子も触媒として有効であることが示された。PVPに保護された金ナノ粒子は水分散状態で常温でアルコール酸化反応などに優れた活性を示すことが明らかとなっている¹⁸⁾。この場合でも5 nm以下の金ナノ粒子に高活性であることが示されている¹⁹⁾。

金とパラジウムの合金ナノ粒子をPVP保護によってアルコール還元で合成すると、金ナノ粒子のみよりもずっと小さな粒子が合成できる。このナノ粒子は、PdがシェルでAuがコアの構造を有しており、水素化反応に高活性である²⁰⁾。また、逆形状のAuシェル、Pdコア構造をもつナノ粒子も水素化触媒として有効であることが示されている²¹⁾。また、金と白金の合金ナノ粒子もPVP保護によって合成でき、可視光誘起光水素化反応の良好な触媒となることが示されている。Au/Ptナノ粒子もPtがシェル、AuがコアだとXPSから判断される²²⁾。さらにToshimaらは、金をコアとした3元素のナノ粒子触媒の開発も行い、成果を得ている²³⁾。

さらに進んだ触媒が最近見いだされた。これはパラジウムからなるナノ粒子の頂点に金原子を置いた粒子である。パラジウム原子135個に金12個からなる。これがグルコースの空気酸化に最も高い活性を示した。Fig. 2のような触媒でクラウンジュエル触媒と名付けられた²⁴⁾。

このように、金はナノ粒子化・原子状にすることで非常に高活性な触媒として機能することが示された。また、他の元素の触媒機能をアシストすることも見出されている。金の価格は白金族の元素の価格よりも安い場合があ

Fig. 2 Toshima らの開発したクラウンジュエル触媒。特定のサイトに金原子があり、これが高活性の要因である²⁴⁾。

り、元素代替の一例としても評価を受けるべきである。

3 導電性ナノ粒子としての金

金表面には原子のゆらぎがあることが知られている。金ナノ粒子の表面は柔らかく、電子顕微鏡で観察した時には比較的原子量の大きな元素であるにもかかわらず、原子像が見えにくいことが知られている。金はバルクでも柔らかく、容易に延ばすことができ、たとえば金箔なども生産されている。こうしてみると、金ナノ粒子は、さらに融点が低下する可能性があるのだから、容易に低温で焼結できるのではないかと期待される。こうした現象を利用した導電性材料としての金が興味深い。

たとえば、筆者らは様々なカチオン性の保護剤で保護した金ナノ粒子を合成したが、それらのうち、チオコリンプロミド ($\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$) によって保護された金ナノ粒子を合成した。こうした4級アンモニウム塩によって保護された金ナノ粒子は、反対電荷をもった高分子の上に密に吸着することがわかっている。一般的に、こうした小さなりガンドで保護した場合でも、微粒子同士はりガンドの長さの2倍程度の長さだけ離れてパッキングするはずである。しかしながら、チオコリンプロミドで保護された金ナノ粒子だけは、常温でナノ粒子が融合し、数珠つなぎになるのである (Fig. 3)²⁵⁾。これは、金表面の原子が揺らいでいることと関連していると考えられる。

このような性質は導電性インクとしての金につながっていくと考えられる。実際に、Sato らは、メルカプトコハク酸を用い、 NaBH_4 で還元して合成した微細な金ナノ粒子²⁶⁾ を超音波照射によって粗大化し、18 nmの平均粒径を有したものを作製した。こうして得られた金ナノ粒子を分散・インク化して印刷・塗布のち蒸発さ

Fig. 3 チオコリンプロミドで合成した金ナノ粒子を DNA 上に吸着し配列させたあとの TEM 像。金ナノ粒子が部分的に融合していることがわかる (Reprinted with permission from the Reference 25. Copyright 2002 The Chemical Society of Japan)。

せると金色の膜ができることを報告している。このような程度大きな金ナノ粒子を小さな分子保護剤でコーティングした時、金光沢を示す膜が生成し、導電性を示すことがある。こうして得られた膜は、比較的高い導電性を示すとされる²⁷⁾。

一方で、保護剤に工夫をして導電性を持たせた例もある。Kanehara らは室温で導電性をもつ金ナノ粒子をフタノシアニン類縁体でコートすることで、その π 共役性を利用して導電性をもつと主張している²⁸⁾。

いずれにせよ、金ナノ粒子を密に接することによって導電性をもった素材にすることは十分に可能であることがこれらの例からも期待される。金はコストが高いとされるが、銀の持つマイグレーション性の問題や、銅が容易に酸化され安定なナノ粒子を得にくいという問題点の解決にはまだまだコストが必要であり、金を利用する可能性はまだ十分に残されていると考えられる。

4 蛍光を示す金ナノ粒子

金属であっても、非常に小さくし、原子が数個～数十個程度にしてしまうと半導体のような振る舞いを示す。それがいわゆる量子サイズ効果、久保効果といわれるものである。そのため、こうした金属ナノ粒子は量子ドットのような光学特性を示す可能性がある。金であっても同様であると考えられ、そのサイズに依存する吸光・発光特性を示しうる。金属ナノ粒子、特に金ナノ粒子は、CdS などの半導体量子ドットに比べ、細胞毒性が低いと考えられ、新しい生体分子の可視化ツールとして期待される。

非常に小さく合成された金ナノ粒子は、量子サイズ効果によってそのバンドギャップが徐々に大きくなる。それが金ナノ粒子発光の起源となりうる。触媒の欄でも述べた通り、 NaBH_4 還元法とチオールの組み合わせは Brust によりシングルナノレベルのナノ粒子を得る方法として発表され³⁾、それらが改良されてさらに微細ナノ粒子が得られるようになった。特に、昨今のチオール保護金ナノ粒子は 2 nm 程度以下のものが合成できるようになっており、こうした特徴をもつ金ナノ粒子の出現を期待することができる。

Wang らは、 NaBH_4 を用いた化学還元法によって、微細な金ナノ粒子を合成した。様々なチオールを用いて金ナノ粒子を合成し、それらは粒子径が 1.1 nm 程度であった (Au_{38})。これらの金ナノ粒子は近赤外領域に蛍光発光を示すことが明らかとなっている²⁹⁾。さらに Negishi らは、さらに小さな金ナノ粒子 (次節で述べる金ナノクラスター) を合成している。それらを分画することで、その吸収および蛍光特性の評価を行っている³⁰⁾。

我々は、マトリクススパッタリング法というマグネトロンスパッタを利用し、チオール液体中に金をスパッタすることで金ナノ粒子を作製した^{31), 32)}。つまり上記の2つの論文とは異なり、金属から直接ナノ粒子を合成している。粘度の高い液状のモノマー内でナノ粒子を合成することで容易に熱硬化性樹脂内に蛍光性金ナノ粒子を取り込むことに成功した³¹⁾。ほか、同様にマトリクススパッタリング法によって合成されたカチオン性チオールに保護された金ナノ粒子も同様に蛍光を発した³²⁾。その金ナノ粒子は、近赤外に発光を示すが、大きなストークシフトを示すことが明らかとなっている。

このように、合成法、周囲にある保護剤 (リガンド) を制御することによって、大きさのみならず蛍光特性のチューニングが可能であることは非常に興味深いといえる。

5 構造が詳細に理解されている金ナノクラスター

金ナノ粒子の研究はさらに進んでいる。金属錯体的な手法やエッチングの手法によって原子数を決定した金ナノクラスターを得ることが可能である。さらには、ゲル電気泳動やサイズ排除体積クロマトグラフィーなどを用いてナノ粒子のサイズによる分画をすることで、所望のサイズのナノ粒子を得ることが可能である。その中でも Au_{25} は、よく合成される魔法数の金ナノクラスターである。これらの原子数が明確に測定できるレベルの金ナノクラスターは、透過型電子顕微鏡 (TEM) のみならず、質量分析 (MS) によってその原子数を算出している。質量分析のイオン化法には、比較的大きな分子量が測定

Fig. 4 $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}$ クラスターの構造の図 (Reprinted with permission from M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt, and R. W. Murray, Crystal Structure of the Gold Nanoparticle $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4][\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}]$, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3754 (2008). Copyright 2008 The American Chemical Society).

できるエレクトロスプレーイオン化法や MALDI (マトリクス支援レーザー脱離イオン化法) が用いられている。

最近では適切な量の原子数の決定された金クラスターを合成・選別することも可能となっており、単結晶を作製し、その X 線構造解析によって詳細な原子配列と保護構造が明らかとなってきた。ステープル針のように -S-Au-S-Au-S- , -S-Au-S- 構造が表面を覆った Au_mSR_n クラスターが提案されてきている³³⁾ (Fig. 4)。こうしたナノクラスターでは原子数が1個変わるだけで、特性を大きく変化させることができることも明らかとなってきた。最近では、こうした原子数が決定した金ナノクラスターに異種元素を導入する試みも行われている。

6 おわりに

金ナノ粒子は、従来の鮮やかな赤色を示すナノ粒子からさらに詳細に検討されるようになり、詳しい研究が広く遂行されてきた。赤色がプラズモン吸収であることはほかの章でも触れられているが、さらに微細なナノ粒子がこれまでにない新しい特徴を示しうることがわかってきた。その例が触媒、導電材料、蛍光性ナノ粒子である。金の安定性、生体親和性の高さは、こうした材料の応用展開の手助けにもなっている。今後もさらに金ナノ粒子の研究は大きく広がっていくことが強く期待できる。

文 献

- 1) M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **147**, 145 (1857).
- 2) M. Kerker, *J. Colloid Interface Sci.*, **112**, 302 (1986).
- 3) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, *Chem. Commun.*, 801 (1994).

- 4) N. Toshima and T. Yonezawa, *New J. Chem.*, **22**, 1179 (1998).
- 5) 高分子学会編, 「微粒子・ナノ粒子」, 共立出版 (2012).
- 6) 林真至編著, 「ナノ粒子」, 近代科学社 (2013).
- 7) 米澤徹監修, 「金属ナノ・マイクロ粒子の形状・構造制御技術」, シーエムシー出版 (2009).
- 8) 米澤徹監修, 「金属ナノ・マイクロ粒子の最新技術と応用」, シーエムシー出版 (2013).
- 9) 西信之, 佃達哉, 齊藤真司, 矢ヶ崎琢磨, 「クラスターの科学」, 米田出版 (2009).
- 10) 三浦佳子, 米澤徹, *Dojin News*, **113**, 1 (2005).
- 11) 石原一彦, 畑中研一, 山岡哲二, 大矢裕一, 「バイオマテリアルサイエンス」, 東京化学同人 (2003).
- 12) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada, *Chem. Lett.*, **405** (1987).
- 13) C. Qi, J. Huang, S. Bao, H. Su, T. Akita, and M. Haruta, *J. Catal.*, **281**, 12 (2011).
- 14) A. Corma and P. Serna, *Science*, **313**, 332 (2006).
- 15) T. Akita, K. Tanaka, M. Kohyama, and M. Haruta, *MRS Symp. Proc.*, **1026**, C17-14 (2008).
- 16) T. Akita, K. Tanaka, M. Kohyama, and M. Haruta, *Surf. Interface Anal.*, **40**, 1760 (2008).
- 17) T. Akita, K. Tanaka, and M. Kohyama, *J. Mater. Sci.*, **43**, 3917 (2008).
- 18) H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9374 (2005).
- 19) H. Tsunoyama, H. Sakurai, and T. Tsukuda, *Chem. Phys. Lett.*, **429**, 528 (2006).
- 20) N. Toshima, M. Harada, Y. Yamazaki, and K. Asakura, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9927 (1992).
- 21) Y. Shiraishi, D. Ikenaga, and N. Toshima, *Aust. J. Chem.*, **56**, 1025 (2003).
- 22) T. Yonezawa and N. Toshima, *J. Mol. Catal.*, **83**, 167 (1993).
- 23) N. Toshima, R. Ito, T. Matsushita, and Y. Shiraishi, *Catal. Today*, **122**, 239 (2007).
- 24) H. Zhang, T. Watanabe, M. Okumura, M. Haruta, and N. Toshima, *Nature Mater.*, **11**, 49 (2012).
- 25) T. Yonezawa, S. Onoue, and N. Kimizuka, *Chem. Lett.*, **2002**, 1172.
- 26) T. Oonishi, S. Sato, H. Yao, K. Kimura, *J. Appl. Phys.*, **2007**, **101**, 114314.
- 27) H. Yamauchi, T. Dobashi, and S. Sato, *Chem. Lett.*, **2012**, **41**, 1154.
- 28) M. Kanehara, J. Takeya, T. Uemura, H. Murata, K. Takimiya, H. Sekine, and T. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 957 (2012).
- 29) G. Wang, R. Guo, G. Kalyuzhny, J.-P. Choi, and R. W. Murray, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 20282 (2006).
- 30) Y. Negishi, K. Nobusada, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5261 (2005).
- 31) Y. Shishino, T. Yonezawa, K. Kawai, and H. Nishihara, *Chem. Commun.*, **46**, 7211 (2010).
- 32) Y. Shishino, T. Yonezawa, S. Udagawa, K. Hase, and H. Nishihara, *Angew. Chem.*, **123**, 729 (2011).
- 33) M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt, and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3754 (2008).