

光照射法により調製した金・銀ナノクラスターの触媒活性機能評価

(鹿児島大院理工) 御幡 晶, 神長 暁子, 新留 康郎, ○蔵脇 淳一

Novel synthesis of gold nanoparticle-chitosan nanocomposites using Hg lamp and their application to efficient catalytic reduction of 4-aminophenol

Aki Mihata, Akiko Kaminaga, Yasuro Niidome, ○Junichi Kurawaki

*Department of Chemistry and Bioscience, Graduate School of Science and Engineering,
Kagoshima University, Japan*

【Abstract】 We attempted to synthesize chitosan (Cht) supported gold nanoparticle nanocomposite (AuNP-Cht NC) using simple Hg lamp irradiation. The synthesized AuNP-Cht NC was characterized with UV-vis absorption, FTIR, XPS, XRD and TEM images and the average size of AuNPs in AuNP-Cht NC could be determined to be 18.4 ± 8.0 nm. Furthermore, it has been found that AuNP-Cht NCs effectively catalyze the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol in the presence of NaBH_4 and this reduction reaction follows the pseudo-first-order rate kinetics.

【序】 従来金は化学的に不活性であり触媒機能を有しないとされてきたが、 TiO_2 に担持された金ナノ粒子 (AuNPs) が一酸化炭素に対する酸化触媒として機能するといった報告が春田らによりなされて以来、AuNP の触媒作用が注目されるようになってきた。他にも AuNPs は、有機化学反応に対する触媒としても研究されており、4-nitrophenol (4-NP) から 4-aminophenol (4-AP) への還元反応が AuNP の触媒活性評価の際のモデル反応として用いられている。しかしながら、AuNP 触媒の問題点として、使用した際に生じる AuNP の凝集や、反応系からの回収が難しいために再利用できない点がある。これらを改善するために、 TiO_2 、 Fe_3O_4 などの金属酸化物に AuNP を担持させることにより、粒子の凝集を防ぎ、触媒を再利用するための研究がなされている。現在、担体として金属酸化物以外のものを用いた例は少ない。本研究では、AuNP の担体として、天然有機物であるキトサン (Cht) を用いている。Cht は、水など多くの溶媒に対し溶解せず、AuNP と結合可能であるアミノ基を多く有するために、AuNP の担体として利用可能であることが考えられる。また、マイクロサイズの Cht に AuNP を担持させることで金属酸化物担持 AuNP 触媒と同様に、触媒反応後も遠心分離や、ろ過で容易に回収できることが期待できる。しかし、現在までに Cht と AuNP の複合体が繰り返し触媒として利用できるといった報告はない。本研究では、触媒反応に繰り返し使用できる金ナノ粒子-キトサンナノコンポジット (AuNP-Cht NC) の合成を目標とし、合成法の開発および評価、4-NP の還元反応による触媒活性評価を行い、再利用性を評価した。

【実験】 AuNP 合成の前に Cht の表面積の増大をねらい、Cht とトリポリリン酸 (TPP) の複合化を行った。Cht を 1% (v/v) 酢酸水溶液に溶解させた後に、1 M の NaOH 水溶液を加えることで pH=7 に調整した。Cht 溶液を激しく攪拌しながら TPP の水溶液 (2.5

mg/mL 30 mL)を加え、6時間攪拌した。遠心分離を行い、沈殿を凍結乾燥することで白色粉末状の Cht-TPP 複合体を得た。

セル中で 4-NP の還元反応を行うことで触媒活性を評価した。光路長 1 cm の石英セル中に AuNP-Cht NC (1 mg)と 4-NP、水を入れ、その後、調製直後の NaBH_4 水溶液を加えた (終濃度: $[\text{4-NP}] = 0.09 \text{ mM}$ 、 $[\text{NaBH}_4] = 15.0 \text{ mM}$)。加えた直後から 5 分間隔で吸収スペクトル測定を行い、4-NP の還元触媒反応のモニターを行った。再利用性の評価は、1 度触媒反応を行った後、回収した AuNP-Cht NC を再び触媒として用いるまでを 1 サイクルとし、このサイクルが何回繰り返せるかで評価した。

【結果・考察】 合成した AuNP-Cht NC のキャラクタリゼーションを UV-vis 反射スペクトル、FT-IR、XPS、XRD、TEM 画像を用いて行った。に示す。UV-vis 反射スペクトルに AuNP 特有の表面プラズモンに由来するバンドが 541 nm に確認されたことから AuNP が合成されていることが明らかとなり、更には TEM 画像より AuNP が Cht 上に存在することが示された (Fig1)。FT-IR スペクトルより、アミドおよびアミン由来の振動バンドが低波数シフトしたことから AuNP が Cht のアミドおよびアミンを介して結合していると結論でき分子間相互作用様式に関する詳細な知見が得られた。4-NP の触媒反応による吸収スペクトルの変化を Fig. 2 に示す。4-NP が NaBH_4 と反応して生じる 4-nitrophenoxide 由来 (400 nm) の吸光度が減少し、4-aminophenoxide に帰属できる 300 nm での吸光度が増大したことから、4-NP から 4-AP への還元反応が観測でき、合成した AuNP -Cht NC が触媒活性を示すことを明らかすることができた。AuNP-Cht NC 触媒は 4 サイクル目までほぼ 100 %の反応率を示した (Fig. 3)。このことから本研究で合成した AuNP -Cht NC が AuNP と Cht の複合体では現在までに報告されていない再利用性を示すことが明らかとなった。

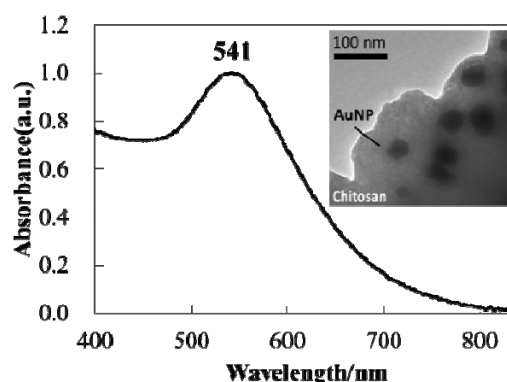


Fig. 1 UV-vis absorption spectrum of AuNP-Cht NC. (Insert: A TEM image)

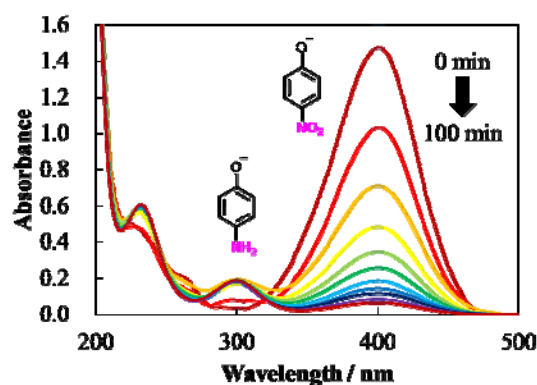


Fig. 2 UV-vis spectra for the reduction of 4-NP measured at every 10 min

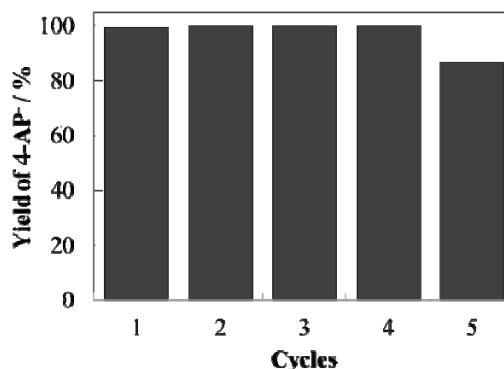


Fig. 3 Recycling of the catalyst for the reduction of 4-NP. Reaction time : 2 hrs