

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：12611

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K12634

研究課題名(和文) 自己修復作用を持つ資源循環型の異方形態ナノ触媒システムの創製

研究課題名(英文) Construction of anisotropic re-shaping mechanism of gold crystals with self-assembling surfactants

研究代表者

伊村 くらら (Imura, Clara)

お茶の水女子大学・基幹研究院・講師

研究者番号：60707107

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：貴金属ナノ結晶による触媒は、その形を球状以外の異方形態に導くことで高活性化が期待できる。この触媒性能を高いレベルで維持する知見を導くため、異方形態の再生と機構の解明に取り組んだ。(110)面と(100)面に選択的に吸着するアミン末端型の界面活性剤を添加することで、金結晶形態をロッド構造へと高収率で変換することに成功した。制限視野回折像および原子間力顕微鏡から結晶形態変化の様子を詳細に観察したところ、初期結晶の(111)面から表面溶解が進行し、次いで(211)面を主とした再成長が起きていることが分かった。界面活性剤の種類と濃度の検討から、ミセルの作用が大きな影響をおよぼしていることが導かれた。

研究成果の概要(英文)：Shape-control of gold crystals is important because their properties strongly depend on the structures and the sizes. In this work, anisotropic-re-shaping of gold crystals are investigated for the sustainable use of the catalytic applications. First, micro-sized tabular gold crystals were prepared by reduction of HAuCl<sub>4</sub> in the presence of a long chain amidoamine derivative. Reshaping of the gold crystals was approached by adding CTAB/HAuCl<sub>4</sub> mixture. At the initial stage, the tabular crystals were etched by Br<sup>-</sup> and were changed into granular crystals. In the later stage, however, the etched crystals were reshaped into rod crystals having {211} and {110} facets due to surface selective adsorption of CTAB micelles. The rod crystals grew along the <111> direction. AFM and SAED observation revealed that anisotropic growth was caused by the changes in stabilities of gold crystal facets using the surfactant.

研究分野：コロイド界面化学、資源循環

キーワード：ナノ結晶 金 界面活性剤 形態制御

### 1. 研究開始当初の背景

貴金属ナノ結晶は形態やサイズに依存した触媒特性を発現することが知られている。特に異方形態を有するナノ結晶は、球状結晶よりも高い触媒活性を示すことから高機能触媒としての応用が期待される。その一方で、貴金属ナノ結晶における異方形態は熱力学的に不安定な構造であるというデメリットも存在する。これにより触媒反応過程で異方形態に変化が生じやすく、触媒性能の劣化が問題となってきた。また、貴金属は高コストな希少元素であることから、劣化した貴金属ナノ結晶は効率良く回収され、さらには異方形態の修復と触媒活性の回復を行うことが強く望まれてきた。

両親媒性化合物を保護配位子として用いるボトムアップ成長法は、金ナノ結晶の異方形態制御を緻密に行う上できわめて有用な手法である。特に、四級アンモニウム塩型のヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (CTA-Br, Fig. 1) は、金表面へ結晶面選択的に吸着することが報告されており、これが結晶の異方成長を導くとされている。しかし、結晶形態の修復すなわち再成長における両親媒性化合物の影響を検討した例は少ない。これを検証することで、効率的な貴金属結晶の異方形態再生手法の糸口が導かれるものと考えた。

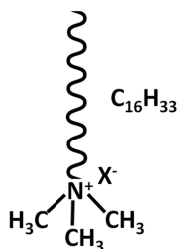


Fig. 1 CTAX (X = Br, Cl) の分子構造.

### 2. 研究の目的

本申請研究では、貴金属結晶と高い親和性を持つ両親媒性化合物との新規複合システムを構築し、微小な表面溶解と再成長を連続的に施すことで、異方形態金結晶の修復再生手法の確立を目指した。金結晶の異方形態に変化があらわれるときは、外形とならんで露出する結晶面にも影響があるものと予測される。そこで、結晶面の明瞭なマイクロ金結晶を初期結晶に用い、この形態変化を試みながら逐次観察を行うことで、両親媒性化合物による再成長制御の最適化を試みた。

### 3. 研究の方法

マイクロ金結晶は、長鎖アミドアミン C18AOH 存在下で H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> を還元して得た。この金結晶を 1 段階目結晶とし、遠心分離 (500 rpm, 5 min) を 2 度行って洗浄した。洗浄後の 1 段階目結晶に、四級アンモニウム塩型界面活性剤 (CTA-Br および CTA-Cl, Fig. 1) と H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> の混合溶液を加え、40°C および 50°C でそれぞれ 24 h 静置し、2 段階目結晶を得た。

H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> の反応効率を、採取した上澄み液を 10 倍希釈し、UV-vis 分光光度計を用いて吸光度から求めた。金結晶の形態は、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した。

### 4. 研究成果

生成した 1 段階目結晶は、AFM 観察より上面が {111} 面、各側面が {110} 面からなる三角形プレート形態であることを確認した (Fig. 2a)。この 1 段階目結晶に H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> 水溶液を CTA-Cl と共に加えると、三角形プレート構造が失われ、一方向に伸びた外形を有するものが多く得られた。Fig. 2 に金結晶 AFM 像の経時変化を示す。反応のごく初期では結晶のサイズが小さくなり、溶解が起こっていることがわかった。これは CTA-Cl から解離した Cl<sup>-</sup> と AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> が金結晶表面に作用し、

$$\text{AuCl}_4^- + 2\text{Au}^0 + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 3\text{AuCl}_2^-$$
 の均等化反応による溶解が起きたと考えられる。

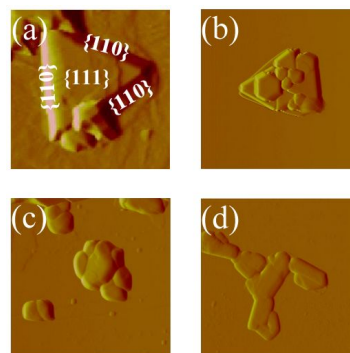


Fig. 2 CTA-Cl による金結晶の AFM 像の経時変化. (a) 0 min (1 段階目結晶), (b) 1 min, (c) 5 min, (d) 7 min. (画像の一辺は 5.0 μm).

一方、30 min 以降はロッド状構造へと成長していく傾向が見られた。しかし、成長後の結晶長さや幅、厚みは不揃いであり、十分な形態制御はできなかった。これは、CTA-Cl では対イオンの解離度が比較的高く、溶解反応の促進が起こる一方で、ミセル吸着による特定の表面の安定化が起こりにくいためであると考えた。そこで、解離度の異なる対イオンを持つ CTA-Br を用い同様の結晶形態変

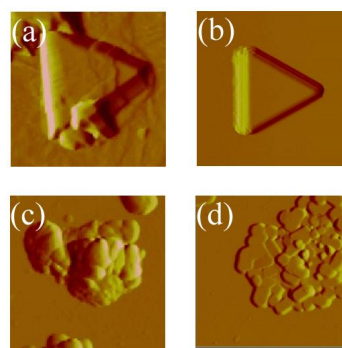
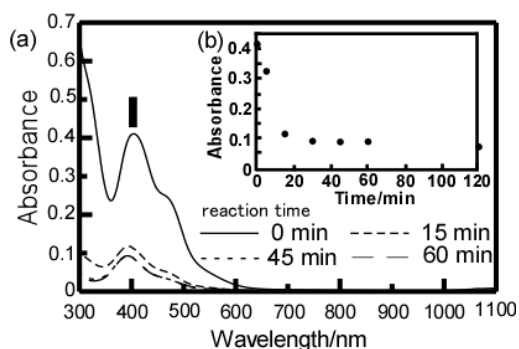


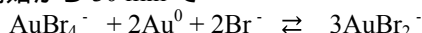
Fig. 3 CTA-Br による金結晶の AFM 像の経時変化. (a) 0 min (1 段階目結晶), (b) 15 min, (c) 45 min, (d) 60 min. (画像の一辺は 5.0 μm).

化を行った。Fig. 3 に CTA-Br を用いた金結晶の形態変化における AFM 像の経時変化を示す。2 段階目反応の開始から 15 min では、稜線方向に新たなステップが形成されており(Fig. 3b)、CTA-Cl 存在下と比べて緩やかに溶解が起きていることがわかる。45 min では形状が不規則な粒状形態となり(Fig. 3c)、反応開始時の平均サイズ 11  $\mu\text{m}$  から 2  $\mu\text{m}$  まで小さくなった。



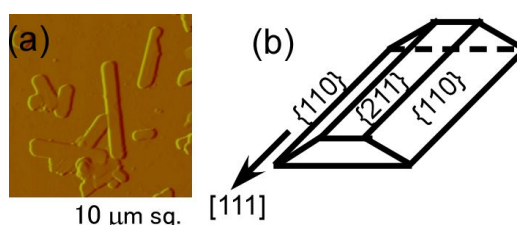
**Fig. 4** 2 段階目結晶における反応上澄み液の (a) UV-vis スペクトルの経時変化および (b) 400 nm における吸光度の経時変化。

この過程における上澄み液の UV-vis スペクトルの経時変化を Fig. 4 に示す。400 nm 付近のピークは  $\text{AuCl}_4^-$  イオンと CTA-Br の  $\text{Br}^-$  イオンの錯体である  $\text{AuBr}_4^-$  の吸収によるものである(Fig. 4a)。このピークの吸光度は反応開始から 30 min で急激に低下し、45 min 以降にはほぼ一定となった(Fig. 4b)。つまり、反応開始から 30 min で



の均等化反応が起こったと考えられ、これは Fig. 3 の金結晶形状の観察結果ともよく一致する。またこれらのことから、溶解は対イオンの種類によらず共通して起こる前駆現象であるとわかった。

反応時間 60 min 以降では、ロッド状の異方形態を持った結晶に成長した。生成した  $\text{AuBr}_2^-$  のイオンの還元によって金結晶成長が見られた。24 h 後には平均長さが約  $25 \pm 5 \mu\text{m}$  に達し(Fig. 5a)、AFM 観察からロッド結晶の断面は台形状であることを確認した。AFM で上面と側面のなす角度を測定したところ、上面が  $\{211\}$  面、両側面が  $\{110\}$  面であることが導かれた(Fig. 5b)。2 段階目結晶では新たに、 $\{100\}$  レッジと  $\{111\}$  テラスの繰り返しでできる  $\{211\}$  面が出現した。一般的に、これらの結



**Fig. 5** 2 段階目結晶における (a) 反応開始から 24 h 後の AFM 像および (b) 結晶外形図。

晶面では CTA-Br の吸着が優位であると報告されており、2 段階目結晶の成長には  $\text{AuBr}_2^-$  の供給をもたらす CTA-Br ミセルの表面吸着が寄与していると推測できる。そこで、CTA-Br の吸着が抑制される高温条件で同様の実験を行った。50°C でも、反応の初期における結晶溶解が見られたが、その後は成長することなく粒状形態に留まった。CTA-Br ミセルの吸着がおこりにくい条件では、 $\text{Au(I)}$  イオンがまばらに各結晶面へ供給されるためと考える。すなわち結晶成長には、均等化反応で前駆的に生じた  $\text{Au(I)}$  イオンを運搬するために、ミセルの吸着が不可欠であり、成長の異方性が吸着特性に依存することが明らかになった。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件)

Hitoshi Shindo, Tatsuya Sasaki, Kaoru Hashimoto, Masaki Moriya, Clara Morita-Imura, Kaori Niki, “Micro-scale Friction and Wear at Orthorhombic  $\text{BaSO}_4(001)$  surface”, *Tribology Online*, vol. 11, 2016, 608-613.  
DOI: 10.2474/trol.11.608

Clara Morita-Imura, Takuya Mori, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai, “Dendritic Gold Nanowires Supported on  $\text{SiO}_2$  Nanoparticles Fabricated by Seed Growth Method”, *New Journal of Chemistry*, vol. 40, 2016, 7048-7052.  
DOI: 10.1039/C6NJ00161K

Clara Morita-Imura, Katsuya Zama, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai, Hitoshi Shindo, “Stimuli-responsive extraction and ambidextrous redispersion of zwitterionic amphiphile-capped silver nanoparticles”, *Langmuir*, vol. 32, 2016, 6948-6955.  
DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b01753

Clara Morita-Imura, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai, “Ion-specific effect on oil-in-water emulsion gels containing a stimuli-responsive fibrous assembly of amidoamine-derivative hydrogelator”, *Journal of Oleo Science*, vol. 65, 2016, 985-991.  
DOI: 10.5650/jos.ess16112

Yoshiro Imura, Kunihiko Fukuda, Clara Morita-Imura, Takeshi Kawai, “Water and Organic Solvent Dispersible Gold Nanorods that are pH responsive”, *ChemistrySelect*, vol. 1, 2016, 5404-5408.  
DOI: 10.1002/slct.201601248

Yoshiro Imura, Shiori Koizumi, Ryota Akiyama, Clara Morita-Imura, Takeshi Kawai, “Highly Stable Silica-Coated Gold Nanoflowers Supported on Alumina”, *Langmuir*, vol. 33, 2017, 4313-4318.  
DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00974

Yoshiro Imura, Yoshikazu So, Clara Morita-Imura, Takeshi Kawai, “pH-Responsive Supported and Unsupported Gold Nanocrystals”, *ChemistrySelect*, vol. 2, 2017, 5695-5700.  
DOI: 10.1002/slct.201701096

Yoshiro Imura, Takuya Mori, Clara Morita-Imura, Hiroki Kataoka, Ryota Akiyama, Hiroki Kurata, Takeshi Kawai, “Preparation and length control of water-dispersible ultrathin gold and silver bimetallic nanowires”, *Colloids and Surface A*, vol. 543, 9-14.  
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.01.047

〔学会発表〕(計 12 件)

秋元良裕, 伊村くらら, 新藤斎, 「界面活性剤ミセルの吸着制御にもとづくマイクロ金結晶の異方形態成長」, 日本油化学会第 55 回年会, 2016 年 9 月, 奈良.

三田彩恵子, 伊村くらら, 新藤斎, 「アミン誘導体分子膜存在下における大面積金プレート結晶の作製」, 日本油化学会第 55 回年会, 2016 年 9 月, 奈良.

村山千明, 伊村くらら, 新藤斎, 「金属イオンへの配位を利用した刺激応答性界面活性剤の高次分子集合形態の制御」, 日本油化学会第 55 回年会, 2016 年 9 月, 奈良.

伊村芳郎, 小泉紫魚莉, 伊村くらら, 河合武司, 「異方形態ナノフラワーの安定性の向上と触媒応用」, 日本油化学会第 55 回年会, 2016 年 9 月, 奈良.

伊村くらら, 座間克也, 伊村芳郎, 河合武司, 新藤斎, 「両親媒性化合物のネットワークゲル構造を利用した貴金属ナノ結晶の捕集と相間移動」, 日本油化学会第 55 回年会, 2016 年 9 月, 奈良.

伊村くらら, 座間克也, 伊村芳郎, 河合武司, 新藤斎, 「外部条件に応じた両イオン性界面活性剤のゲル形成とナノ結晶相間移動への応用」, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 2016 年 9 月, 旭川.

伊村芳郎, 小泉紫魚莉, 伊村くらら, 河合武司, 「異方形態ナノフラワーの安定

性の向上と触媒材料への応用」, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 2016 年 9 月.

伊村くらら, 新藤斎, 「両イオン性界面活性剤の相互作用変化にもとづく分子識別包接とその外部刺激応答」, 第 68 回コロイドおよび界面化学討論会, 2017 年 9 月, 神戸.

伊村芳郎, 宗芳和, 秋山諒太, 王可瑄, 伊村くらら, 河合武司, 「pH 応答性を持つ担持および非担持金ナノ粒子の分散性評価」, 第 68 回コロイドおよび界面化学討論会, 2017 年 9 月, 神戸.

三田彩恵子, 伊村くらら, 新藤斎, 「アミン誘導体分子膜を介した気液界面におけるマイクロサイズ金結晶の形態制御」, 第 68 回コロイドおよび界面化学討論会, 2017 年 9 月, 神戸.

Clara Morita-Imura, “Selective inclusion of organic-inorganic hybrid materials into supramolecules of zwitterionic amphiphile”, 2nd Asian Conference on Oleo Science, September, 2017, Tokyo.

Saeko Mita, Hitoshi Shindo, Clara Imura, “Shape-control of micro-sized gold tabular crystals using a molecular layer of amine derivatives”, 90th JSCM Anniversary Conference Symposium, October, 2017, Tokyo.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sci.ocha.ac.jp/chemHP/labos/imura/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊村 くらら (IMURA, Clara)

お茶の水女子大学・基幹研究院自然科学系・講師 (平成 29 年 3 月 1 日から)

中央大学・理工学部応用化学科・助教 (平成 29 年 2 月 28 日まで)

研究者番号: 60707107

### (2) 連携研究者

伊村 芳郎 (IMURA, Yoshiro)

東京理科大学・工学部工業化学科・助教

研究者番号: 70756288

新藤 斎 (SHINDO, Hitoshi)  
中央大学・理工学部応用化学科・教授  
研究者番号：90245986