

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17490

研究課題名(和文)優れた触媒特性の発現を目指したsurface clean異方形態ナノ触媒の創製

研究課題名(英文)Surface clean anisotropic nanocatalysts having high catalytic activity

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：金ナノ結晶は、形態により触媒能が大きく変化することが知られている。さらに、触媒能は、別の金属と合金化することで向上することも明らかとされている。本研究では、金ナノ金平糖、金-銀ナノ金平糖、金-パラジウムナノ金平糖の作製を行い、それらの触媒特性の評価に取り組んだ。その結果、合金化することでアルコール酸化反応に対して触媒能が大きく向上することがわかった。さらに、金平糖触媒は、球状ナノ粒子よりも高触媒能を示したことから、金平糖化および合金化は触媒能の向上に有効であることがわかる。また、ガルバニック置換反応により金-銀ナノ金平糖表面の銀原子を金原子へと置換することで、触媒能の更なる向上にも成功した。

研究成果の概要(英文)：Anisotropic gold nanocrystals are attractive because of their potentials for novel optical and catalytic properties. We prepared anisotropic gold nanoflowers and bimetallic nanoflowers, such as gold-silver and gold-palladium, and used these nanoflowers for aerobic oxidation of 1-phenylethyl alcohol. The nanoflower structure is very effective for increasing the acetophenone-formation rate due to its larger surface area, and the presence of Au atoms at its corners and edges. In addition, catalytic activity of bimetallic nanoflowers is higher than that of gold nanoflowers due to increases in the electron densities of the Au atoms. The findings in this research will open new possibilities of bimetallic anisotropic nanocrystals as novel metal catalysts.

研究分野：コロイド界面化学

キーワード：ナノ粒子 形態制御 触媒 貴金属 ナノ材料

### 1. 研究開始当初の背景

貴金属ナノ結晶は、サイズや形態により触媒特性が大きく変化することが知られている。そのため、それらを制御するための様々な合成手法が開発されてきた。金属イオンを保護剤分子とともに還元する液相合成法は、形態やサイズ制御が容易であるため有力な合成法であるが、保護剤分子の存在により触媒活性の低下を引き起こしてしまう。触媒活性の低下を避けるためには、調製後に保護剤分子を取り除かなくてはならず、このときナノ結晶の凝集融合も防ぐ必要がある。

また、二種類以上の金属からなる合金ナノ結晶は、高活性を示すナノ触媒として期待されている。しかしながら、ナノ結晶表面に保護剤が存在しない異方形態合金ナノ触媒に関しては、その研究報告が少ないのが現状である。これまでの研究で、ナノ金平糖をアルミナ上に担持した後、溶媒による抽出操作を繰り返し行うことで、金ナノ結晶表面に保護剤が存在しない金平糖触媒の創製に成功している。さらに、この金ナノ金平糖触媒は同程度の直径を持つ球状金ナノ粒子よりも、アルコール酸化反応に対して高い触媒活性を示すことも明らかとした。

### 2. 研究の目的

これまでの研究で、ナノ結晶表面に保護剤の存在しない担持ナノ金平糖触媒の創製に成功している。さらに、この担持ナノ金平糖触媒は、同程度の直径を持つ球状ナノ粒子よりも、アルコール酸化反応に対して高活性であることも明らかとした。本研究では、ナノ結晶表面に保護剤が存在しない担持合金ナノ金平糖触媒を創製し、更なる触媒活性の向上を目的とした。その結果、金 - 銀ナノ金平糖触媒および金 - パラジウムナノ金平糖触媒の作製に成功し、金ナノ金平糖触媒よりも 1-フェニルエチルアルコールの酸化反応に対し、高活性であることがわかった。さらに、ガルバニック置換反応により、金 - 銀ナノ金平糖表面の銀原子を触媒活性サイトである金原子へと置換することで、更なる活性の向上にも成功した。

### 3. 研究の方法

ナノ金平糖は、保護剤としてメラミン、還元剤としてアスコルビン酸を用いて作製した。ここでは、金ナノ金平糖、金 - 銀ナノ金平糖、金 - パラジウムナノ金平糖の金の割合を 96 ~ 100 mol% として、金属前駆体を同時に還元することで調製した。さらに、保護剤除去後の凝集融合を抑制するため、アルミナ上へと担持し、担持触媒とした。保護剤除去は、担持触媒から保護剤であるメラミン分子が完全になくなるまで、水で抽出操作を繰り返し行った。メラミンの除去は、赤外線吸収スペクトル (FT-IR) と元素分析により評価を行った。ナノ結晶の形状および分散状態は、透過型電子顕微鏡 (TEM) および紫外可視

(UV-vis) 分光光度計により評価した。触媒反応は、1-フェニルエチルアルコールの酸化反応を用いた。アセトフェノンの収率および生成速度は、ガスクロマトグラフィー (GC) を用いて評価した。

### 4. 研究成果

#### 担持ナノ金平糖の調製

メラミンを保護剤として用いることで、金平糖構造を持つナノ結晶を得ることに成功した (図 1a-c)。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行ったところ、金ナノ金平糖、金 - 銀ナノ金平糖、金 - パラジウムナノ金平糖の平均サイズは 75 nm であり (図 1a-c)、金の割合が 96 mol% 以上では、金平糖構造に変化はなかった。さらに、TEM-EDS 測定より金ナノ金平糖は金のみ、金 - 銀ナノ金平糖は金と銀、金 - パラジウムナノ金平糖は金とパラジウムから構成されていることも明らかとなった。

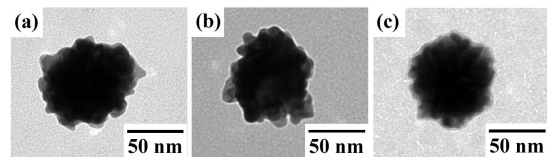


図 1. (a) 金ナノ金平糖、(b) 金 - 銀ナノ金平糖、(c) 金 - パラジウムナノ金平糖の透過型電子顕微鏡画像。

ナノ金平糖のアルミナ上への担持は、金平糖分散溶液にアルミナを加えて行った。得られた担持ナノ金平糖は青紫色粉体であった。このことは、粉体中にナノ金平糖が含まれていることを示している。さらに、ナノ金平糖の調製に使用したメラミンは、担持ナノ金平糖を水で繰り返し洗浄を行い除去した。FT-IR および元素分析測定は、4 回以上の洗浄操作により、ほぼすべてのメラミン分子が担持ナノ金平糖から除去されていることを示した。また、TEM 観察と UV-vis スペクトル測定より、メラミン分子の除去後も金平糖構造に変化がないことが示された (図 2a,b)。このことは、洗浄後の担持ナノ金平糖粉体が青紫色を維持していたことと、非常によく一致している (図 2a,b)。

ナノ結晶の形状による触媒活性への影響について調べるため、担持ナノ金平糖を 230 °C で加熱し担持球状ナノ粒子を作製した (図 2c)。表面の凹凸が無くなることで、平均直径は 70 nm へ減少し、紛体の色も球状ナノ粒子の存在を示す赤色へと変化した (図 2c)。

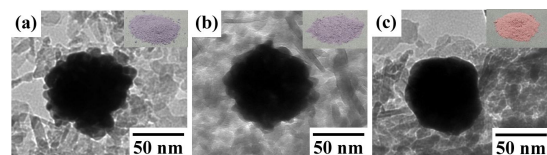


図 2. (a) 担持金ナノ金平糖、(b) 担持金 - 銀ナノ金平糖、(c) 担持球状金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡画像と写真。

### 担持ナノ金平糖の触媒特性

作製した担持ナノ金平糖の触媒特性は、1-フェニルエチルアルコールをアセトフェノンへと酸化する反応で評価した(図 3a)。アセトフェノンの生成速度は、担持球状金ナノ粒子よりも担持金ナノ金平糖の方が 10 倍以上も大きいことがわかった(図 3b)。さらに、担持金-銀ナノ金平糖の方が、担持金-銀球状ナノ粒子よりも触媒活性が高いことも示された(図 3b)。これらのことは、金平糖構造がアルコール酸化反応に対して有利な形状であることを示している。また、担持金-銀ナノ金平糖は、担持金ナノ金平糖よりも高い触媒活性を示した。このとき、金が 99 mol%、銀が 1 mol%のときが最も活性が高く、金ナノ金平糖よりも 2.5 倍以上もアセトフェノンの生成速度が大きかった(図 3b)。つまり、金と銀との合金化により触媒活性が大きく向上したことがわかる。この触媒活性の向上要因について調べるため、XPS 測定を行った。その結果、銀からの電子供与により金原子がアルコール酸化反応に対して有利な電子状態になっていることが示された。また、銀の添加量が 1 mol%より増えるにつれアセトフェノンの生成速度は減少するが、この触媒活性の減少は、ナノ結晶表面から触媒活性サイトとなる金原子が減少していくためと考えられる。

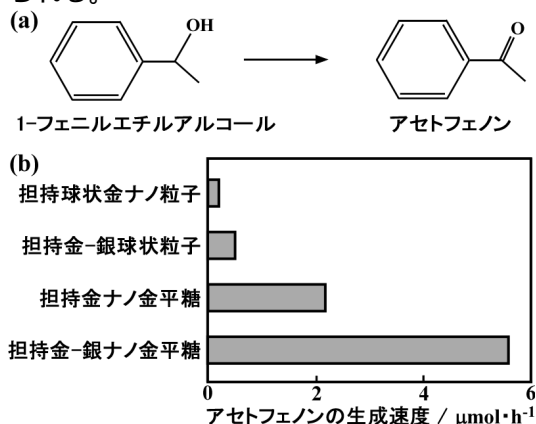


図 3. (a) 1-フェニルエチルアルコールの酸化反応。(b) 担持ナノ結晶の触媒特性。金-銀ナノ結晶の構成比：金 99 mol%、銀 1 mol%。

次に、担持金-パラジウムナノ金平糖の触媒特性の評価を行った。その結果、担持金ナノ金平糖よりも担持金-パラジウムナノ金平糖の方が、高い触媒活性を持つことが示された。特に、金とパラジウムの構成比が金 99 mol%、パラジウム 1 mol%のときに最も活性が高く、この構成比では金ナノ金平糖よりも 2.5 倍以上も生成速度が大きい結果となった。この合金化による触媒能の向上は、パラジウムを加えたことにより金原子の電子状態が変化したためと考えられる。これらのことから、ナノ結晶の形態を金平糖構造へ変化することと合金化を組み合わせることで、アルコール酸化反応の触媒活性を大きく向上できることが示された。

### ガルバニック置換反応による活性向上

担持金-銀ナノ金平糖の更なる触媒活性の向上を目指して、金-銀ナノ金平糖表面の銀原子を触媒活性点となる金原子への置換反応を行った。ここでは、金と銀の構成比が、金 99 mol%、銀 1 mol%の担持金-銀ナノ金平糖を用いた。担持金-銀ナノ金平糖に金イオンを加え銀原子との置換反応を行ったところ、ナノ金平糖構造には変化が見られないことが TEM 観察よりわかった。さらに、TEM-EDS 測定より、金-銀ナノ金平糖は、金と銀から構成されていることを示した。この担持金-銀ナノ金平糖を 1-フェニルエチルアルコールの酸化反応触媒へと利用したところ、ガルバニック置換反応前の担持金-銀ナノ金平糖よりもアセトフェノンの生成速度が大きいたことが示された。さらに、金 1 mol あたりに換算したところ、置換反応を行うことで、アセトフェノンの生成速度が 1.2 倍以上も向上することが示された。

以上のことから、金ナノ結晶をアルコール酸化反応触媒へと応用するためには、金平糖構造への形態制御、銀やパラジウムとの合金化、ガルバニック置換反応による表面原子の変更が非常に有効であることがわかる。

### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

伊村 芳郎, 伊村 くらら, 河合 武司, “無機酸化物との複合による異方形態金ナノ結晶の安定性の向上と触媒材料構築” 色材協会誌, (査読有り), 2018 年, 91 巻, 132-136.

DOI: 10.4011/shikizai.91.132

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 Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (査読有り), 2018 年, 543 巻, 9-14.

DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.01.047

Yoshiro Imura, Yoshikazu So, Clara Morita-Imura, Takeshi Kawai, “pH-Responsive Supported and Unsupported Gold Nanocrystals” *ChemistrySelect*, (査読有り), 2017 年, 2 巻, 5695-5700.

DOI: 10.1002/slct.201701096

Yoshiro Imura, Shiori Koizumi, Ryota Akiyama, Clara Morita-Imura, Takeshi Kawai, “Highly Stable Silica-Coated Gold Nanoflowers Supported on Alumina” *Langmuir*, (査読有り), 2017 年, 33 巻, 4313-4318.

DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00974

Yoshiro Imura, Kunihiro Fukuda, Clara Morita-Imura, Takeshi Kawai, "Water and Organic Solvent Dispersible Gold Nanorods that are pH Responsive" *ChemistrySelect*, (査読有り), 2016年, 1巻, 5404-5408.  
DOI: 10.1002/slct.201601248

〔学会発表〕(計 13 件)

菅亮太, 秋山諒太, 小泉紫魚莉, 王可瑄, 伊村芳郎, 河合武司, "酸化鉄担持金ナノフラワーの調製と触媒特性の評価" 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月, 日本大学(千葉県船橋市).

宮島直哉, 中川充, 伊村芳郎, 王可瑄, 河合武司, "長鎖アミノアミン誘導体を用いた極細金ナノワイヤーの水相合成" 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月, 日本大学(千葉県船橋市).

小泉紫魚莉, 秋山諒太, 福田晋大, 王可瑄, 伊村芳郎, 河合武司, "担持異方形態ナノ結晶のシリカ被覆と形状安定性の向上" 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, 2017 年 10 月, タワーホール船堀(東京都江戸川区).

Ryota Akiyama, Yoshiro Imura, Ke-hsuan Wang, Takeshi Kawai, "Improvement of catalytic activity of Au-Ag nanoflowers using galvanic replacement reaction" 90th JSCM Anniversary Conference, 2017 年 9 月, 学士会館(東京都千代田区).

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, 神戸大学(兵庫県神戸市).

秋山諒太, 伊村芳郎, 王可瑄, 河合武司, "ナノフラワーの触媒活性における調製手法の影響" 第 68 回コロイドおよび界面化学討論会, 2017 年 9 月, 神戸大学(兵庫県神戸市).

Ryota Akiyama, Yoshiro Imura, Ke-hsuan Wang, Takeshi Kawai, "Preparation of Au-Ag Nanoflowers and Its Catalytic Activity" ACOS2017, 2017 年 9 月, 東京理科大学(東京都新宿区).

秋山諒太, 伊村芳郎, 王可瑄, 河合武司, "金銀合金ナノフラワーの調製とその触媒特性" 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月, 慶應義塾大学(神奈川県横浜市).

小泉紫魚莉, 伊村芳郎, 河合武司, "異方形態金ナノフラワーの担持およびシリカ被覆による安定性の向上" 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016 年 11 月, タワーホ

ール船堀(東京都江戸川区).

片岡拓樹, 伊村芳郎, 河合武司, "Pd ナノワイヤーの作製と再構築およびその触媒特性" 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016 年 11 月, タワーホール船堀(東京都江戸川区).

伊村芳郎, 秋山諒太, 伊村くらら, 河合武司, "アルミナ担持金銀合金ナノフラワーの調製と触媒特性" 2016 年度色材研究発表会, 2016 年 10 月, 大阪大学(大阪府豊中市).

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, 北海道教育大学(北海道旭川市).

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, 奈良女子大学(奈良県奈良市).

〔その他〕

ホームページ等

[https://www.tus.ac.jp/fac\\_grad/p/index.php?545c](https://www.tus.ac.jp/fac_grad/p/index.php?545c)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

河合 武司 (KAWAI, Takeshi)

伊村 くらら (IMURA, Clara)