

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14095

研究課題名（和文）ハイブリッドナノ構造の制御による異方形態金ナノ触媒の高活性化

研究課題名（英文）Improving catalytic performance of anisotropic nanocrystals by controlling hybrid structure

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・講師

研究者番号：70756288

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：金ナノ結晶の触媒特性は、担体や形状、別の金属との二元金属化により大きく変化する。本研究では、アルミナ、酸化鉄、酸化セリウムに担持された金ナノ金平糖および金-銀ナノ金平糖を作製し、その触媒特性について評価した。触媒特性評価は、1-フェニルエチルアルコールからアセトフェノンを生成する酸化反応を用いた。その結果、球状形態よりもナノ金平糖形態の方が高いアセトフェノン生成速度を示すことがわかった。また、担体が同じ場合では金ナノ金平糖よりも、金-銀ナノ金平糖の方が高い触媒活性性能であった。さらに、担体として酸化セリウムを用いた場合が最も高い触媒活性性能を示すことが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

異方形態ナノ結晶は、球状形態とは異なる触媒特性を示すため、新規ナノ材料として期待されている。近年、異方形態化や二元金属化がもたらす触媒特性への影響については解明されつつあるが、担体の最適化まで踏み込んだ研究については検討されていないのが現状である。そこで本申請研究では、高い触媒活性性能を持つ異方形態ナノ触媒を得ることを目的とし、「異方形態化」「二元金属化」「担体の最適化」がもたらす触媒特性への影響について明らかにした。本研究で得られた成果は、異方形態ナノ結晶の触媒材料としての実用化において非常に有益な知見になるものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：The catalytic performance of Au nanocrystals is changed by shape and support. We prepared Au and Au-Ag nanoflowers supported on alumina, iron oxide, and cerium oxide and used them for alcohol oxidation from 1-phenylethyl alcohol to acetophenone. The formation rate of acetophenone over supported nanoflowers was higher than that over supported spherical nanoparticles. In the case of using same support, Au-Ag nanocrystals showed high catalytic activity compared to Au nanocrystals. In addition, Au-Ag nanoflowers supported on cerium oxide were the highest catalytic activity.

研究分野：コロイド界面化学

キーワード：ナノ結晶 形態制御 貴金属 触媒 ナノ材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金ナノ結晶は、そのサイズや形態、表面の結晶構造により、触媒特性が変化する。そのため、金ナノ金平糖などの異方形態ナノ結晶を触媒材料へと応用する研究に大きな注目が集められている。さらに、二種類の金属からなる二元金属ナノ結晶は、一種類の金属からなるナノ結晶とは異なる触媒特性を持つことが知られている。特に、金と銀からなる二元金属ナノ結晶は、アルコール酸化反応に対して高い触媒活性を示す。そのため、二元金属ナノ結晶の形態制御手法の開発と触媒特性評価が必要とされている。金ナノ結晶と金-銀ナノ結晶の触媒特性は、担持する担体により大きく変化するため、触媒として応用するためには担体の最適化が必要である。しかしながら、金および金-銀で構成された異方形態ナノ結晶においては、担体の最適化に関する報告例が少ないのが現状である。

2. 研究の目的

これまでの研究で、アルミナ上に担持した金ナノ金平糖は、同程度のサイズの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がわかっている。さらに、金-銀の二元金属化を行うことで、金ナノ金平糖の触媒活性を向上させることにも成功している。そこで本申請研究では、担持金ナノ金平糖および金-銀ナノ金平糖の担体を最適化し、触媒活性の更なる向上を目的とした。

3. 研究の方法

金ナノ金平糖および金-銀ナノ金平糖は、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合成した。ナノ結晶の形状とサイズは透過型電子顕微鏡を用いて評価した。担持ナノ金平糖は、ナノ金平糖分散溶液に担体($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , CeO_2)を加えることで得た。その後、水を用いた洗浄操作を繰り返し行い、メラミンを除去した。メラミンの除去は、赤外線吸収スペクトルを用いて確認した。触媒反応は、1-フェニルエチルアルコールからアセトフェンを生成する酸化反応を用いた。アセトフェンの収率および生成速度は、ガスクロマトグラフィーを用いて評価した。

4. 研究成果

メラミンを含む水溶液中で金イオンを還元することにより、図 1a に示す金ナノ金平糖が得られた。このとき、金と銀を同時に還元することで、金-銀ナノ金平糖を形成した(図 1b)。透過型電子顕微鏡(TEM)画像より、ナノ金平糖の平均サイズは、75 nm であることがわかった(図 1a,b)。また、得られた金ナノ金平糖および金-銀ナノ金平糖分散溶液は、青色であった。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から構成されていることが示された。さらに、高分解能透過型電子顕微鏡画像より、ナノ金平糖表面は高指数面で形成されていることが明らかになった(図 1c)。

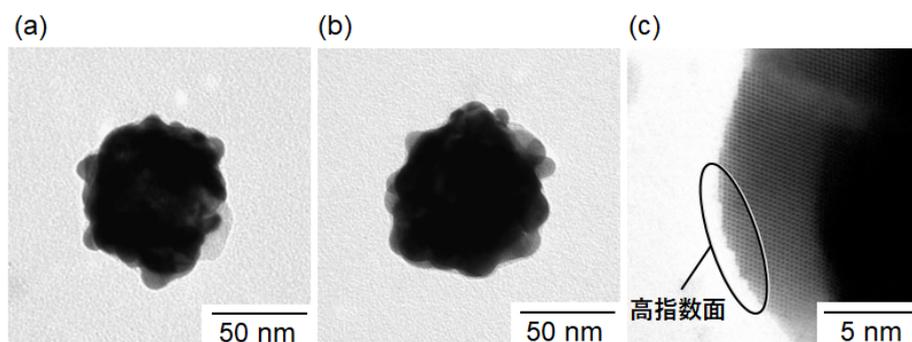


図 1. (a) 金ナノ金平糖および(b) 金-銀ナノ金平糖の透過型電子顕微鏡画像。(c) 金ナノ金平糖の高分解能透過型電子顕微鏡画像。

ナノ金平糖分散溶液に担体($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , CeO_2)を加えると、ナノ金平糖構造を維持したまま担体上に担持された。この担持ナノ金平糖に対して水で繰り返し洗浄操作を行っても、金平糖構造に変化は見られなかった(図 2a-c)。さらに、この洗浄操作により、保護剤であるメラミンのほぼ全てを除去できることが赤外線吸収スペクトルよりわかった。担体として使用した Fe_3O_4 は、磁気応答性を持つため、調製した Fe_3O_4 担持ナノ金平糖も磁気応答性を示した(図 2f)。ナノ結晶の形状がもたらす触媒活性への影響について調べるため、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持および Fe_3O_4 担持金ナノ金平糖を 200°C で加熱し、担持球状金ナノ粒子を得た。この加熱操作で得られた担持球状金ナノ粒子の平均サイズは 70 nm であった(図 2d, e)。

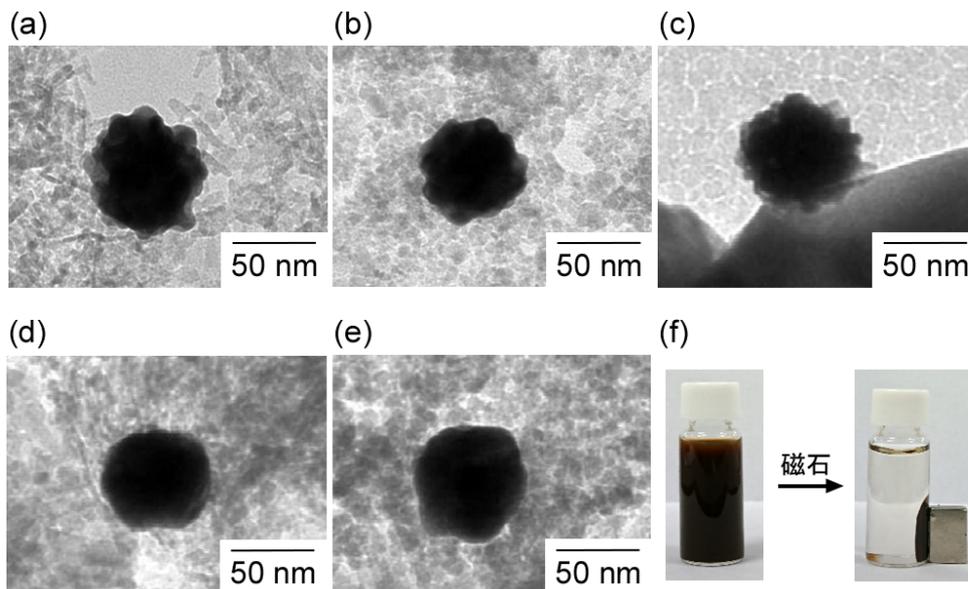


図 2. (a) γ - Al_2O_3 担持金ナノ金平糖、(b) Fe_3O_4 担持金ナノ金平糖、(c) CeO_2 担持金ナノ金平糖、(d) γ - Al_2O_3 担持球状金ナノ粒子、(e) Fe_3O_4 担持球状金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡画像。(f) 磁気応答性を示す Fe_3O_4 担持金ナノ金平糖の写真。

触媒特性は、1-フェニルエチルアルコールからアセトフェンを生成する酸化反応を用いて評価した(図 3)。担体(γ - Al_2O_3 , Fe_3O_4 , CeO_2)のみを用いて触媒反応を行ったところ、アセトフェンを生成しなかった。図 4 に調製した担持触媒の触媒特性についてまとめた。図 4 を見ると、担体および構成金属が同じ場合では、球状形態よりもナノ金平糖形態の方がアセトフェンの生成速度が高いことがわかる。ここで、サイズが同程度の球状金ナノ粒子よりも金ナノ金平糖の方が優れた触媒特性を示した要因としては、以下の 2 点が挙げられる。一つ目が表面積の増加で、二つ目が表面原子配列による影響である。まず、表面積についてであるが、球状金ナノ粒子は金ナノ金平糖を加熱し表面の凹凸を消失することで作製しているため、金ナノ金平糖の方が表面積は大きくなる。これにより、球状金ナノ粒子よりも、金ナノ金平糖の方が生成速度は高くなる。次に、二つ目の表面原子による影響である。アルコール酸化反応では、配位数の低い金原子の方が高い触媒活性を示すことがわかっている。ナノ金平糖表面は、配位数の低い高指数面からなる金原子で構成されているため(図 1c)、配位数の高い低指数面で構成された球状粒子よりも高い触媒活性を示す。これらの要因により、球状ナノ粒子よりも、ナノ金平糖の方がアセトフェンの生成速度が高くなる。また、図 4 を見ると同じ担体を用いた場合では、金ナノ金平糖よりも、金-銀ナノ金平糖の方がアセトフェンの生成速度が高いこともわかる。この触媒活性の向上は、銀が添加されたことで金原子の電子状態が変化したためである。さらに、同一の金属および形態の場合では、担体が γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{CeO}_2$ の順にアセトフェンの生成速度が向上していることがわかる(図 4)。つまり、金ナノ金平糖および金-銀ナノ金平糖では、 CeO_2 を担体として用いた際に、最も高いアセトフェン生成速度を示すことがわかった。また、 Fe_3O_4 は CeO_2 に比べて触媒活性の向上能は劣っていたが、 Fe_3O_4 担持ナノ金平糖は、磁気応答性を持つため磁石を用いることで容易に回収され、繰り返し使用することが可能であった。回収した Fe_3O_4 担持ナノ金平糖を再び触媒として利用しても、触媒活性に低下はなかった。

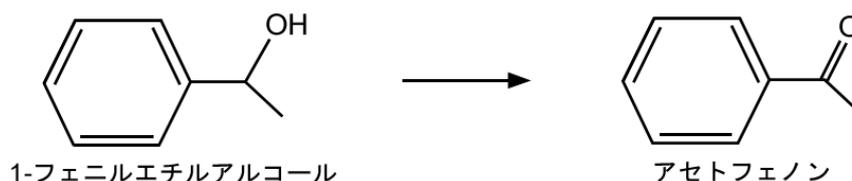


図 3. 1-フェニルエチルアルコールの酸化反応。

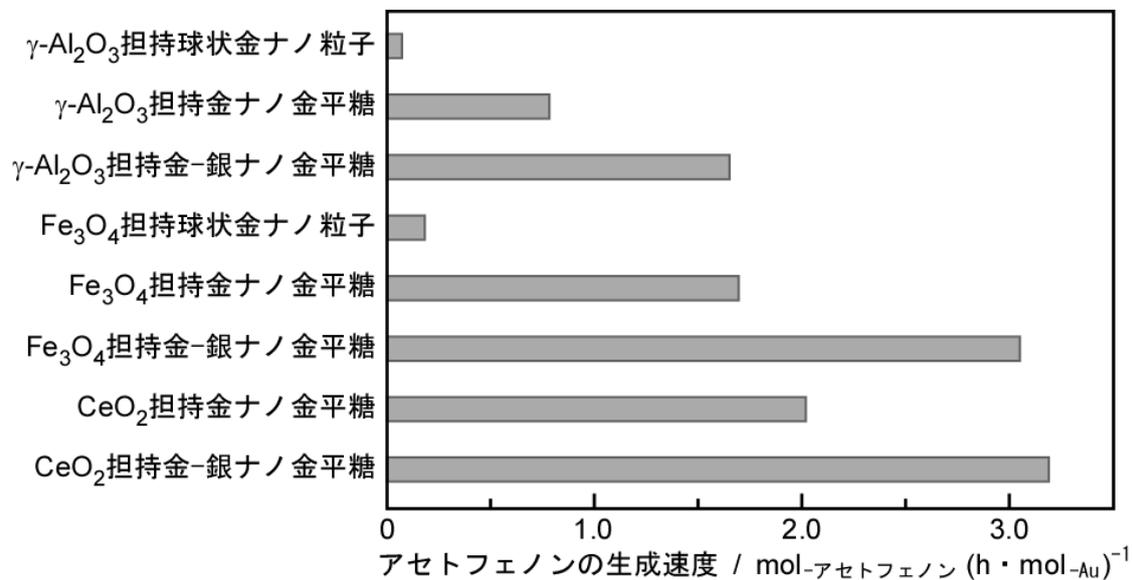


図 4. 調製した担持ナノ結晶の触媒特性。反応条件：1-フェニルエチルアルコール(30 μmol)，触媒(50 mg)，K₂CO₃(100 mg)，空気(1 atm)，60°C，2h。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Minakawa Muneharu, Nakagawa Makoto, Wang Ke-Hsuan, Imura Yoshiro, Kawai Takeshi	4. 巻 50
2. 論文標題 Homogeneous Helical Nanofibers of 12-Hydroxystearic Acid and Long-chain Amidoamine Derivatives Prepared by Tuning the Gelation Solvent	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 788 ~ 791
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200878	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Imura Yoshiro, Kan Ryota, Akiyama Ryota, Saito Haruna, Morita-Imura Clara, Kawai Takeshi	4. 巻 5
2. 論文標題 Magnetic Fe ₃ O ₄ -Supported Gold Nanoflowers with Lattice-Selected Surfaces: Preparation and Catalytic Performance	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 15755 ~ 15760
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c02340	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Minakawa Muneharu, Nakagawa Makoto, Wang Ke-Hsuan, Imura Yoshiro, Kawai Takeshi	4. 巻 93
2. 論文標題 Controlling Helical Pitch of Chiral Supramolecular Nanofibers Composed of Two Amphiphiles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1150 ~ 1154
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200143	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Miyajima Naoya, Wang Yung-Chen, Nakagawa Makoto, Kurata Hiroki, Imura Yoshiro, Wang Ke-Hsuan, Kawai Takeshi	4. 巻 93
2. 論文標題 Water-Phase Synthesis of Ultrathin Au Nanowires with a Two-Dimensional Parallel Array Structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1372 ~ 1377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200183	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Minakawa Muneharu, Imura Yoshiro, Kawai Takeshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis of water-dispersible, plate-like perovskites and their core-shell nanocrystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 5972 ~ 5977
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra00657b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nishimura Tatsuya, Ito Naoyuki, Kinoshita Kazuhiko, Matsukawa Mizuki, Imura Yoshiro, Kawai Takeshi	4. 巻 16
2. 論文標題 Fabrication of Flexible and Transparent Conductive Nanosheets by the UV Irradiation of Gold Nanoparticle Monolayers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 1903365 ~ 1903365
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.201903365	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Imura Yoshiro, Akiyama Ryota, Furukawa Shinya, Kan Ryota, Morita-Imura Clara, Komatsu Takayuki, Kawai Takeshi	4. 巻 14
2. 論文標題 Au-Ag Nanoflower Catalysts with Clean Surfaces for Alcohol Oxidation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 547 ~ 552
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201801711	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Imura Yoshiro, Kataoka Hiroki, Saito Haruna, Minakawa Muneharu, Morita Imura Clara, Kawai Takeshi	4. 巻 4
2. 論文標題 Morphological Stability and Catalytic Performance of Supported and Unsupported Dendritic Gold Nanowire Catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 9908 ~ 9914
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.201902594	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Imura Yoshiro, Kataoka Hiroki, Akiyama Ryota, Morita Imura Clara, Kawai Takeshi	4. 巻 3
2. 論文標題 Preparation and Reconstruction of Long Branched Palladium Nanowires Exhibiting High Catalytic Activities	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 13387 ~ 13390
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.201803487	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 栗原悠介, 伊村芳郎, Wang Ke-hsuan, 河合武司
2. 発表標題 高い触媒活性を持つ酸化セリウム担持金ナノフラワの調製
3. 学会等名 第71回コロナイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 馬庭基樹, 伊村芳郎, Wang Ke-hsuan, 河合武司
2. 発表標題 担持金ナノフラワーおよびナノワイヤの調製と触媒特性評価
3. 学会等名 第71回コロナイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 齊藤陽菜, Wang Ke-hsuan, 伊村芳郎, 河合武司
2. 発表標題 水による洗浄とUVオゾン処理を用いた異方形態金ナノ結晶の触媒活性向上
3. 学会等名 第71回コロナイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中正竜, Wang Ke-hsuan, 伊村芳郎, 河合武司
2. 発表標題 高い触媒活性を持つ担持Au - Pdナノフラワーの作製
3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yoshiro Imura, Ryota Akiyama, Masami Tanaka, Haruna Saito, Clara Morita-Imura, Takeshi Kawai,
2. 発表標題 Gold and Gold - Palladium Nanoflower Catalysts with High Catalytic Activity for Alcohol Oxidation
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryota Kan, Yoshiro Imura, Ke-Hsuan Wang, Takeshi Kawai
2. 発表標題 Fe3O4-supported Gold Nanoflower Catalysts with High Catalytic Activity
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Motoki Maniwa, Yoshiro Imura, Ke-Hsuan Wang, Takeshi Kawai
2. 発表標題 Size Control and Catalytic Performance of Gold Nanoflowers Supported on Alumina
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Haruna Saito, Yoshiro Imura, Ke-Hsuan Wang, Takeshi Kawai
2. 発表標題 Improving Catalytic Activity of Alumina-supported Gold Nanoflowers by UV-Ozone Treatment
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊村芳郎, 菅亮太, 伊村くらら, 河合武司
2. 発表標題 磁気応答性を持つ酸化鉄担持金ナノフラワーの調製と触媒特性
3. 学会等名 2019年度色材研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 馬庭基樹, 伊村芳郎, Wang Ke-hsuan, 河合武司
2. 発表標題 アルミナ担持金ナノフラワーのサイズ制御による触媒能の向上
3. 学会等名 2019年度色材研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齊藤陽菜, 伊村芳郎, Wang Ke-hsuan, 河合武司
2. 発表標題 担持異方形態金ナノ結晶の調製とUVオゾン法による触媒活性の向上
3. 学会等名 2019年度色材研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 馬庭基樹, 伊村芳郎, Wang Ke-hsuan, 河合武司
2. 発表標題 担持金ナノフラワーのサイズ制御と触媒特性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齊藤陽菜, 伊村芳郎, Wang Ke-hsuan, 河合武司
2. 発表標題 UVオゾン洗浄によるアルミナ担持金ナノフラワー触媒の活性向上
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菅亮太, 秋山諒太, Wang Ke-hsuan, 伊村芳郎, 河合武司
2. 発表標題 高い触媒活性を持つ刺激応答性ナノフラワー触媒の作製
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 秋山諒太, 伊村芳郎, Wang Ke-hsuan, 河合武司
2. 発表標題 高い触媒活性を有する異形態合金ナノフラワーの調製
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 菅亮太, 秋山諒太, Wang Ke-hsuan, 伊村芳郎, 河合武司
2. 発表標題 酸化鉄との複合化によるナノフラワー触媒の活性向上
3. 学会等名 第69回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 秋山諒太, 伊村芳郎, Wang Ke-hsuan, 河合武司
2. 発表標題 担持合金ナノフラワーの調製とその触媒応用
3. 学会等名 2018年度色材研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryota Kan, Ryota Akiyama, Yoshiro Imura, Ke-hsuan Wang, and Takeshi Kawai
2. 発表標題 Preparation of supported gold nanoflowers and its catalytic property
3. 学会等名 8th Gold 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	河合 武司 (KAWAI Takeshi)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	伊村 くらら (IMURA Clara)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関