

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 12 日現在

機関番号：32665

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600050

研究課題名(和文)無機粘土ナノシートによる貴金属ナノ粒子/無機ナノ複合体の創製と構造・機能制御

研究課題名(英文) Synthesis, structure, and properties of noble metal nanoparticles/nanocrystal-clay composites by using exfoliated inorganic clay nanosheets

研究代表者

原口 和敏 (HARAGUCHI, Kazutoshi)

日本大学・生産工学部・研究所教授

研究者番号：10373391

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：クレイ(粘土)を超多官能架橋剤とするナノコンポジット(NC)ゲルに貴金属イオンを導入して室温で保持する方法で、ゲル中に微小なPtナノ粒子(平均粒径1~2nm)を安定に担持したPt-NCゲルを合成し、構造、触媒活性および安定性を明確にした。一方、クレイナノシート水分散液中で、複数の貴金属イオンまたは貴/卑金属イオンを同時に添加して還元する(ワンポット)手法により、明確なコア-シェル構造を有する貴金属(例：Pd-Pt、Au-Pt)ナノ結晶複合体および卑金属/貴金属(例：Co-Pt)ナノ結晶複合体の合成に成功した。また、これらが有機還元反応に対して極めて高い触媒活性を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文)：We synthesized novel Pt-NC gels, consisting of ultrafine Pt nanoparticles (average diameter: 1-2 nm) strongly immobilized within a unique polymer-clay network, through exfoliated clay-mediated in situ reduction of Pt ions in nanocomposite (NC) gel at ambient temperature. Also, we synthesized novel bimetallic (e.g., Pt-Pt, Au-Pt, Au-Pd) core-shell nanocrystal-clay composite in a single step by a facile wet-chemical co-reduction method, and revealed the striking potential of exfoliated clay nanosheets to form bimetallic core-shell structure and achieve high stability, large BET surface area and superior catalytic activities. Further, we developed novel core-shell type bimetallic (Co-Pt and Ni-Pt) nanocrystals consisting of noble and base metals. The resulting bimetallic nanocrystals exhibited extraordinarily high catalytic activities compared with monometallic Pt nanoparticles.

研究分野：総合理工

キーワード：ナノ粒子 コアシェル構造 クレイ 貴金属 触媒 ナノコンポジット

1. 研究開始当初の背景

(1) Pt、Pd、Au、Agなどの貴金属ナノ粒子は、その特異的な光学、電子、磁気、触媒特性により、現在及び将来のナノテクノロジーを支える重要な材料である。特に、PtやPdはその優れた触媒能から、鈴木-宮浦反応など数多くの化学反応に加えて、燃料電池、センサー、自動車排ガス浄化、石油クラッキングといった実用においても極めて重要な役割を果たしている。従って、かかる貴金属ナノ粒子のサイズ・形態制御や複合化に関して、世界で凌ぎを削る研究が行われている。

(2) 貴金属ナノ粒子の性能および安定性は、nmスケールでのサイズ、形状およびサポート基材に大きく依存することが知られている。即ち、できるだけ小さな貴金属ナノ粒子を、良好な分散状態で、且つ、高温・長時間での使用でも凝集することのないように調製することが求められている。しかし、ナノ粒子はサイズが小さいほど調製が困難で、且つ、安定性が悪くなる。それらを解決するための有効な方法の一つは、界面活性を有する有機(高)分子を用いることである。しかし、周囲を有機(高)分子が取り巻くことでナノ粒子自体の機能が損なわれるほか、高温や長期間での使用により、有機(高)分子が分解し、ナノ粒子が凝集することが問題となる。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、申請者がこれまでに開発してきたナノコンポジット(NC)ゲルやソフトナノコンポジットで蓄積した「無機粘土鉱物の化学的および物理的性質」に関する技術を活用して、新手法による貴金属ナノ粒子及びその無機ナノ複合体の合成、粒径および形態の制御、安定性評価および機能性(触媒活性)向上を目指す。

(2) 既に予備実験により以下の成果を得ている。①無機粘土と自己組織化エチレン/グリコール系有機分子を併用することで、自己組織化形態を反映したAgナノ粒子の構造体をOne-potで得ることに成功(Soft Matter. 2012)¹⁾。②アクリル酸変性層状複水酸化物(LDH)により金イオンを還元することで、LDHナノシート上に微細分散した金ナノ粒子を合成(J. Mater. Chem. 2012)²⁾。③無機粘土ナノシートの有する化学還元能を直接用いて、in-situでPtナノ粒子(および無機粘土ナノ複合体)を初めて調製することに成功(Langmuir 2013)³⁾。④この複合体の優れたCO酸化触媒活性(ACS Appl. Mater. Interfaces 2013)⁴⁾、および耐熱性を1000°Cまで高めうる可能性(Phy. Chem. Chem. Phys. 2013)⁵⁾を示した。本研究では、これらの予備実験を基礎として、微小な貴金属ナノ粒子の合成と触媒活性および安定性の評価、また、複数種の貴金属および複合金属へ展開し、新たなナノ複合体の合成に取り組む。更

に、高分子ゲル中への貴金属ナノ粒子の導入、複合ゲルの合成、およびその安定性及び触媒活性評価にも取り組む。

3. 研究の方法

(1) 無機粘土鉱物による貴金属ナノ粒子および複合体の合成と評価：一般に、貴金属イオン化合物からナノ粒子を得るには、イオンの還元剤が必要であり、且つ、還元された(不安定な)貴金属が大きく凝集しないように有機(高)分子が分散剤として用いられる。また、多段階の合成プロセスや高温条件が必要な場合が多い。本研究では、無機粘土鉱物の化学・物理的特性を用いたOne-Potによる貴金属ナノ粒子およびナノ結晶複合体の合成に取り組む。また、複数の貴金属および貴金属-卑金属ナノ複合体の合成にも取り組む。更に、NCゲルと貴金属ナノ粒子との複合化を目指す。

(2) 貴金属ナノ粒子(複合体)のサイズ、形態、機能性(触媒活性)および安定性評価：(1)で得られた貴金属ナノ粒子および複合体の性質(サイズ、形態、結晶性)について、高分解能透過型電子顕微鏡(TEM)、X線回折(XRD)、エネルギー分散型X線分析(EDX)等を用いて評価・解析する。更に、得られた貴金属ナノ粒子/複合体の有機還元反応に対する触媒活性を明らかにすると共に、種々の条件での安定性を評価する。

4. 研究成果

(1) 層状剥離したクレイナノシートによる貴金属イオンの還元能を見出したこと³⁾に基づき、クレイ(合成ヘクトライト:Laponite XLG)を超多官能架橋剤として含むナノコンポジット(NC)ゲル中に貴金属イオンを導入する方法で貴金属ナノ粒子-NCゲル複合体の合成に取り組んだ。その結果、NCゲル中に塩化白金酸カリウム(K_2PtCl_4)を導入して、室温で24時間保持するだけで(還元剤の添加無しで)、NCゲル中でPtナノ粒子が形成され、均一黒色のPt-NCゲルが得られた(図1a)。TEM観察の結果、平均粒径1.75nmの微細なPtナノ粒子がNCゲル中に均一に分散しているのが確認された(図1b)。また、Pt濃度を制御することで、より小さいPt粒子(平均1.25nm)からなるPt-NCゲルも調製された。更に、このPtナノ粒子はその後の水膨潤などによってもゲル外に放出されることはなく、高分子-クレイネットワーク中に強く担持されていることが示された。一方、同時に、NCゲルの浸漬液(K_2PtCl_4 水溶液)中にもPtナノ粒子が形成され、黒色液へと変化した。浸漬液中にゲルから放出されたクレイは観測されなかったことから、NCゲル表面でクレイにより還元されたPtがナノ粒子となって浸漬液に戻ったと推定された。以上の結果は、他のクレイ(例:モンモリロナイト)を用いた場合も同様に観測された。

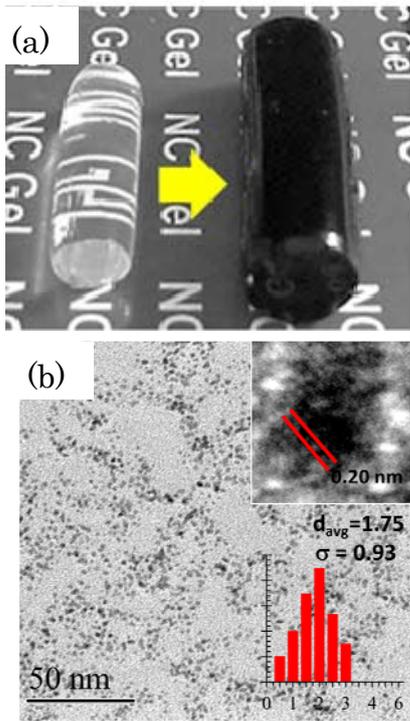


図1 (a)NCゲル(左)とPt-NCゲル(右)
(b)TEM観察(Ptナノ粒子と粒径分布)

得られたPt-NCゲルは、用いた高分子(ポリN-イソプロピルアクリルアミド)の温度応答性に基づく37°Cでの相転移(例:膨潤-収縮)挙動を示した。また、4-ニトロフェノールの NaBH_4 による還元反応に対して強い触媒活性を示すことを確認した。更に、Pt-NCゲルの形成メカニズム(PtイオンのNCゲル中でのin situ還元メカニズム)について考察した。

(2) クレイ単独でなく、クレイ(ラポナイトXLG)とアスコルビン酸(ビタミンC)との併用による「貴金属ナノ結晶複合体」のOne-Pot合成検討を行った。まず、PtとPdのナノ複合体について、クレイ水分散液(層状剥離したクレイナノシートが均一に分散)に同量の K_2PtCl_4 及び K_2PdCl_4 溶液を添加し、次いでアスコルビン酸水溶液を添加し、室温で保持した。その結果、PtおよびPdの前駆体イオンはクレイの存在下、いずれも還元されてPt、Pd、クレイを含む安定した粒子分散液が得られた。TEM観察、X線回折およびEDX分析の結果、形成された粒子は、PtおよびPdのナノ結晶およびクレイナノシートから構成されていること、直径が60-70nmの明確なコア(Pd)-シェル(Pt)構造からなるナノ結晶複合体であること、更に複合体表面にクレイナノシートを含む構造であることが明らかとなった(図2a, b)。

以上の結果は、他の貴金属系にも同様に展開され、コア-シェル構造を有するAu-Pdナノ結晶複合体やAu-Ptナノ結晶複合体が合成された。一方、かかるクレイ存在下での

One-Pot合成によるコア-シェル型ナノ複合体の合成メカニズムを考察した。その結果、クレイ非存在下では、かかるナノ複合体は得られず(各貴金属のマクロな凝集物が得られるのみ)、コア-シェル構造形成および優れた分散安定性にはクレイナノシートが極めて重要な役割を果たしていることが明らかとなった。なお、One-Potでのコア-シェル貴金属種の決定は、各貴金属の還元能に基づく。更に、得られたコア-シェル型ナノ複合体は大きな比表面積を有すること、4-ニトロフェノールの還元にたいして、各貴金属単体より優れた触媒活性を示すことなどを明らかにした。

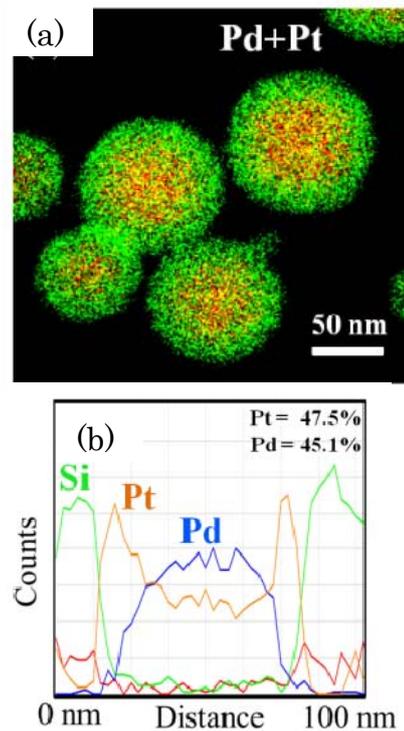


図2 (a)Pd(コア)-Pt(シェル)ナノ結晶複合体
(b)EDXによる元素分析プロファイル

(3) 貴金属ナノ結晶複合体の成果を元に、更に優れた触媒活性および効率向上を目指し、卑金属と貴金属の組み合わせからなるナノ結晶複合体の合成に取り組んだ。その結果、(2)と同様なOne-Pot手法を用いて、具体的には、クレイナノシート存在下で各金属イオンと NaBH_4 還元剤を一緒に添加する方法により、室温で保持するだけで、卑金属結晶がコア、貴金属結晶がシェルとなった明確なコア-シェル構造を有するナノ結晶複合体(平均粒径=約20nm)が得られた。卑金属および貴金属の組み合わせとしては、Co(コア)-Pt(シェル)およびNi(コア)-Pt(シェル)のナノ結晶複合体を得た。驚くべきことに、得られた卑金属(コア)-貴金属(シェル)ナノ結晶複合体は、4-ニトロフェノールの還元反応に対して、貴金属単体ナノ粒子、コア-シェル型貴金属複合体のいずれにも増して、高い触媒活性を示すことが明らかになっ

た。例えば、Co-Pt および Ni-Pt ナノ結晶複合体粒子の単位質量・単位時間当たりの触媒活性は、Pt ナノ粒子のその 200 倍および 120 倍となること、更に、Pt 使用量に換算すると更にこの倍 (400 倍、240 倍) となることを見出した (図 3、表 1)

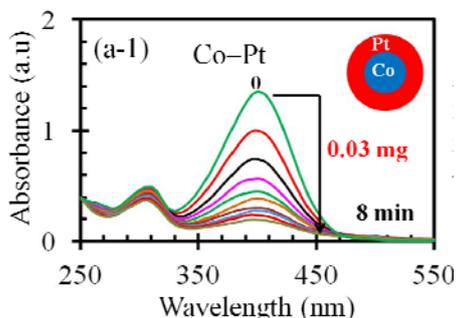


図 3 Co(コア)-Pt(シェル)ナノ結晶複合体粒子による 4-ニトロフェノールの還元反応

表 1 4-ニトロフェノールの還元反応に対する各貴金属ナノ粒子の触媒活性

Catalyst	Weight* m (mg)	Rate	Activity	Activity
		Constant k (s ⁻¹)	Parameter κ (s ⁻¹ g ⁻¹)	Parameter per Pt κ (s ⁻¹ g ⁻¹)
Co-Pt	0.03	3.3 × 10 ⁻³	110	220
Ni-Pt	0.03	1.9 × 10 ⁻³	63.3	126.6
Pt	3.0	1.6 × 10 ⁻³	0.53	0.53

(4) クレイ還元能を用いて得られた Pt ナノ粒子および Pt-NC ゲル中の Pt ナノ粒子の極限条件での安定性を評価した。多くの酸および塩基溶液や極性溶媒に対して Pt ナノ粒子が安定であると評価された。一方、特定酸の高濃度水溶液中では、Pt ナノ粒子が分解する可能性のあることが観測された。分解速度は、酸の濃度、保持温度、保持時間に依存し、高濃度・高温ほど短時間で分解が進むことが明らかとなった。また、この分解性の抑制法について検討した。一方、Pt ナノ粒子や Pt/クレイ複合粒子の高分子ゲルおよび NC ゲルへの導入可能性について検討した結果、Pt ナノ粒子はゲルへの導入が可能であるが、Pt/クレイ複合粒子は導入が困難であることが明らかとなった。In-situ 重合したナノ粒子のゲルからの放出挙動と併せてそのメカニズムを推定した。

その他、高いアスペクト比を有する柔軟な銀結晶ベルトの合成を達成し、得られた銀ナノベルトが優れたラマン増強効果を示すことを明らかにした。

<引用文献>

① Dharmesh Varade, Kazutoshi Haraguchi, One-pot synthesis of noble metal

nanoparticles and their ordered self-assembly nano-structures, *Soft Matter*, 8, 2012, 3743-3746.

② Dharmesh Varade, Kazutoshi Haraguchi, Efficient approach for preparing gold nanoparticles in layered double hydroxide: synthesis, structure, and properties, *J. Mater. Chem.*, 22, 2012, 17649-17655.

③ Dharmesh Varade, Kazutoshi Haraguchi, Synthesis of highly active and thermally stable nanostructured Pt/clay materials by clay-mediated in situ reduction, *Langmuir*, 29, 2013, 1977-1984.

④ Dharmesh Varade, Hideki Abe, Yusuke Yamauchi, Kazutoshi Haraguchi, Superior CO Catalytic Oxidation on Novel Pt/Clay Nanocomposite, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 2013, 11613-11617.

⑤ Dharmesh Varade, Kazutoshi Haraguchi, Super-thermostable platinum nanoparticles on fluorinated clay, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 2013, 16477-16480.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

① Kazutoshi Haraguchi, Soft nanohybrid materials consisting of polymer-clay network, *Adv. Polym. Sci.*, 査読有, 267, 2015, 187-248
DOI: 10.1007/12 2014 287

② Dharmesh Varade, Kazutoshi Haraguchi, Clay-supported novel bimetallic core-shell Co-Pt and Ni-Pt nanocrystals with high catalytic activities, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 16, 2014, 25770-25774
DOI: 10.1039/c4cp04194a

③ Dharmesh Varade, Kazutoshi Haraguchi, Novel bimetallic core-shell nanocrystal-clay composites with superior catalytic activities, *Chem. Commun.*, 査読有, 50, 2014, 3014-3017
DOI: 10.1039/c3cc49110b

④ Kazutoshi Haraguchi, Dharmesh Varade, Platinum-polymer-clay nanocomposite hydrogels via exfoliated clay-mediated in situ reduction, *Polymer*, 査読有, 55, 2014, 2496-2500
DOI: 10.1016/j.polymer.2014.03.040

⑤ Dharmesh Varade, Kazutoshi Haraguchi, Preparation and characterization of

highly planar flexible silver crystal belts, *Phy. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 16, 2014, 880-884.
DOI: 10.1039/c3cp54214a

[学会発表] (計8件)

- ① Dharmesh Varade, Kazutoshi Haraguchi, Catalytically active bimetallic nanocrystals in the presence of clay, 6th Asian Conference on Colloid and Interface Science (ACCIS 2015), 2015.11.25, Arkas Sasebo (Nagasaki, Sasebo)
- ② Kazutoshi Haraguchi, Dharmesh Varade, Structures and characteristics of noble metal nanoparticles in nanocomposites & gels via exfoliated clay mediated in-situ reduction, Trends in Nanotechnology International Conference (TNT 2015), 2015.9.9, Toulouse, France
- ③ Kazutoshi Haraguchi, Cell harvest systems and highly protein-resistant coatings, The 5th Asian Biomaterials Congress (ABMC5), 2015.5.7, Taipei, Taiwan
- ④ Kazutoshi Haraguchi, Jinyan Ning, Guang Li, Highly stretchable, mechanically tough, zwitterionic sulfobetaine nanocomposite gels with controlled thermosensitivity, International Gel Symposium (PN&G2014), 2014.11.12, Tokyo University (Bunkyo-ku, Tokyo)
- ⑤ Kazutoshi Haraguchi, Synthesis and functions of platinum-polymer-clay nanocomposite gels fabricated via exfoliated clay-mediated in situ reduction, Trends in Nanotechnology International Conference (TNT2014), 2014.10.29, Barcelona, Spain
- ⑥ 原口和敏、Dharmesh Varade、層状剥離粘土鉱物を用いた白金ナノ粒子担持ナノコンポジットゲルの合成と機能、第63回高分子討論会、2014年9月25日、長崎大学(長崎県、長崎市)
- ⑦ Kazutoshi Haraguchi, Stimuli-responsive nanocomposite gels, 2nd International Conference on Bio-based Polymer and Composites (BiPoCo2014), 2014.8.24, Visegrad, Hungary
- ⑧ 原口和敏、LCST 及び UCST 型相転移を示す新規ナノコンポジットゲル (NCゲル) の合成と特性、日本ゴム協会年次大会、2014年5月20日、埼玉会館(埼玉県、さいたま市)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計0件)
- 取得状況 (計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原口 和敏 (HARAGUCHI Kazutoshi)
日本大学・生産工学部・研究所教授
研究者番号: 10373391

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

清水 正一 (SHIMIZU Shouichi)
日本大・生産工学部・教授
研究者番号: 10139115

高田 哲生 (TAKADA Tetsuo)

D I C株式会社・総合研究所・主席研究員
研究者番号: 00425670

武久 敢 (TAKEHISA Toru)

D I C株式会社・総合研究所・主任研究員
研究者番号: 70425669

(4) 研究協力者

Varade Dharmesh (VARADE Dharmesh)
Ahmedabad University, Gujarat, India