

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06468

研究課題名(和文)形状制御された異方性銀ナノ粒子を反応場とした触媒反応とその構造特異性の解明

研究課題名(英文)Study for structure and catalysis of supported metal nanoparticles

研究代表者

村山 美乃 (Murayama, Haruno)

九州大学・理学研究院・准教授

研究者番号：90426528

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：金アミノ酸錯体を合成し、種々の金属酸化物上へ触媒活性が発現する5 nm以下のナノ粒子を担持することができた。従来の前駆体であるHAuCl₄と比べて、塩化物イオンを含まず、また分解、還元温度が約30℃低いこと、金原子の凝集を抑制できた。触媒活性を1-nitro-4-vinylbenzene水素化反応で比較した。チタニア担持Auナノ粒子ではニトロ基が、シリカ担持Auナノ粒子ではビニル基のみが水素化された。これらの結果から、同程度のナノ粒子を担持した場合、ナノ粒子と担体との相互作用の違いによって、水素化反応の選択性を変えられることが示された。

研究成果の概要(英文)：Conventional impregnation methods are useful for preparing supported metal nanoparticles except small gold (Au) nanoparticles. We developed a novel simple and easy impregnation method using Au complexes coordinated with L-alanine as precursors. The chloride-free Au complexes were successful for the preparing small Au nanoparticles, which exhibited an average diameter less than 3 nm on the basis of TEM observations, on various supports including silica, which were difficult to be applied for conventional methods. Thermal behavior of the Au complex was investigated by thermogravimetry-differential thermal analyses and in situ X-ray absorption fine structure (XAFS). Lower decomposition and reduction temperature of the Au complex prevented Au atoms from aggregating and from following growth of Au particles. The prepared Au/SiO₂ showed high selectivity for hydrogenation of 1-nitro-4-vinylbenzene into 1-ethyl-4-nitrobenzene.

研究分野：触媒化学

キーワード：金属ナノ粒子調製 選択的水素化反応

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は、構成原子数や形状に依存した物理的、化学的性質を示すことが知られている。特に、形状については通常よく見られるような球形とは異なる鋭角部を持った多角形にすることで、表面エネルギーが高い、すなわち反応性の高い状態となり、ナノ粒子の特徴がより顕著にあらわれることが期待される。すでに、様々な形状をもつ金属ナノ粒子の合成例があるが、その機能性については表面増強ラマン散乱など光学分野での研究報告が大部分を占めてきた。一方で、固体の表面エネルギーや露出結晶面は分子の吸着特性と深い関連があり、このことから様々な形状の金属ナノ粒子を反応場とした固体触媒への応用にも興味を持たれる。

2. 研究の目的

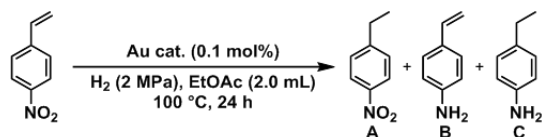
本研究では、金属ナノ粒子を反応場とした固体触媒反応を実現することを目的とした。そのために、特徴的な形状のナノ粒子を選択的に形成、安定化させる精密合成手法を確立し、さらに、ナノ粒子の構造的特性および反応分子の吸着特性と触媒機能の解明をめざすこととした。特に、ナノ粒子をシリカなどの担体上に固定化することに重点を置き、ナノ粒子の前駆体と担体との最適化をはかった。

3. 研究の方法

ポリビニルピロリドン (PVP) 保護銀三角形ナノプレート既報 [1] に従い、光還元法により調製した。また、アミノ酸、NaOH と HAuCl_4 それぞれの $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ 溶液を室温で混合し、冷凍庫に一晚静置した後、ろ過、洗浄して金アミノ酸錯体を合成した。これを少量の H_2O に再溶解させ、含浸法により金ナノ粒子をシリカ上に担持した。その後、空气中 300°C で焼成した。担持量は 1wt% とした。

合成した金アミノ酸錯体は、X線吸収微細構造 (XAFS)、TG-DTA によりキャラクタリゼーションした。Au L_{III} 吸収端 XAFS は、SPring8 BL14B2 および SAGA-LS BL06 にて透過法により測定した。担持されたナノ粒子の観察には、透過型電子顕微鏡を用いた。

触媒反応として、1-nitro-4-vinylbenzene の水素化反応を行い、選択性を比較した。生成物の分析にはガスクロマトグラフィーを用いた。



スキーム 1-nitro-4-vinylbenzene 水素化反応

4. 研究成果

球形以外の形状のナノ粒子として、PVP 保護銀三角形ナノプレート調製した。溶液中の銀イオン濃度、Ag/PVP 比、照射する紫

外光の波長領域、強度、照射時間などの検討による最適化を行い、種々のサイズ (一辺の長さが 60 nm – 100 nm) のナノプレートを得ることができた。これらの銀ナノプレートを均一系触媒として使い、シクロヘキセン酸化反応を行ったところ、球形粒子よりも高収率、高選択率でエポキシ化が進行することが分かった。次に、当初の計画では、六角形ナノプレートや六面体などの形状を持つナノ粒子による触媒反応を検討することになっていたが、反応後に粒子の形状が変化したりするなど、構造安定性が低いことが課題となった。三角形ナノプレートでは、これらの原因が熱的分解や共存イオンによるエッチングで誘発されることを突き止め、構造安定性を低下させる要素を排除する手法を確立することができた。しかし今後は、触媒の実用化という観点から、分離回収に優れた不均一系触媒とすることに方針を変更し、シリカ担体上へのナノ粒子固定化を行った。ここでは、特にこれまで粒子径の制御が難しかったシリカ担持金ナノ粒子の調製について、粒子微量の阻害要因のひとつである塩化物イオンを含まないアミノ酸錯体を合成し、前駆体として用いる含浸法を検討した。

まず、金ナノ粒子の前駆体として Au- β -アラニン錯体と HAuCl_4 を用いた場合に、それぞれから得られる金ナノ粒子の違いを比較した。

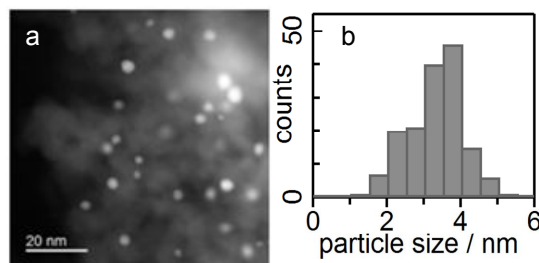


図 1. Au- β -アラニン錯体を前駆体として調製したシリカ担持金ナノ粒子 (a) 高角度環状暗視野操作透過型電子顕微鏡像、(b) 粒子径分布。

図 1 に示すように、Au- β -アラニン錯体を前駆体として、シリカ上に担持した金ナノ粒子の平均粒子径は、 2.8 ± 0.8 nm となった。一方、 HAuCl_4 を用いると、粒子径は X線回折 (XRD) で Au (111), (200), (220), (311) といった結晶面のピークが観測できるほど大きくなった。シェラー式により、Au (111)面のピークの半値幅から算出した結晶子径は 30.8 nm であった。これまで一般的に金ナノ粒子調製の前駆体として用いられていた HAuCl_4 に比べて、金アミノ酸錯体では平均粒子径が 3 nm 以下の金ナノ粒子をシリカ上に担持することができた。また同様の含浸法によって、この他にもチタニア、ケッチェンブラックなど種々の担体に平均粒子径が 3 nm

以下の金ナノ粒子を担持することができた。

本研究で合成した Au-β-アラニン錯体の構造を XAFS により解析した。Au-β-アラニン錯体の XAFS スペクトルは、標準試料 Au₂O₃ のスペクトルとよく類似しており、鋭いホワイトラインが観測された。これより、Au-β-アラニン錯体は 3 価 Au が中心金属となった平面 4 配位状態であると考えられた。さらに、カーブフィッティング解析でも Au 間結合がほとんど見られなかったことから、β-アラニンが 2 分子、もしくは β-アラニン 1 分子と水酸基 2 分子が配位した単核錯体であると推察された。さらに、分解、還元によってシリカ上に担持される過程をキャラクターゼーションすることで、微小な粒子径が得られた要因を検討した。シリカに含浸した試料をガラスセルにセットして、室温から 300°C まで昇温、さらに 30 分間焼成する過程を in situ Au L_{III} 吸収端 XAFS 測定し、金の価数変化を解析した。同様の測定を HAuCl₄ についても行い、比較した。Au-β-アラニン錯体、HAuCl₄ のどちらの前駆体でも、空气中 300°C での焼成後（XAFS 測定の始状態）には金の化学状態は Au⁰ となっていた。また、図 2 (a) に示すとおり、焼成過程の一連のスペクトルには等吸収点がみられたことから、Au-β-アラニン錯体、HAuCl₄ はどちらも、Au³⁺ から Au⁰ へ中間体を経由せずに、直接還元されたといえる。そこで、それぞれの焼成前のスペクトル（始状態）と Au foil のスペクトル（終状態）により、XANES スペクトルをパターンフィッティング解析した（図 2 (b)）。この結果をもとに、焼成温度と Au⁰ の割合の変化を図 2 (c) に示した。

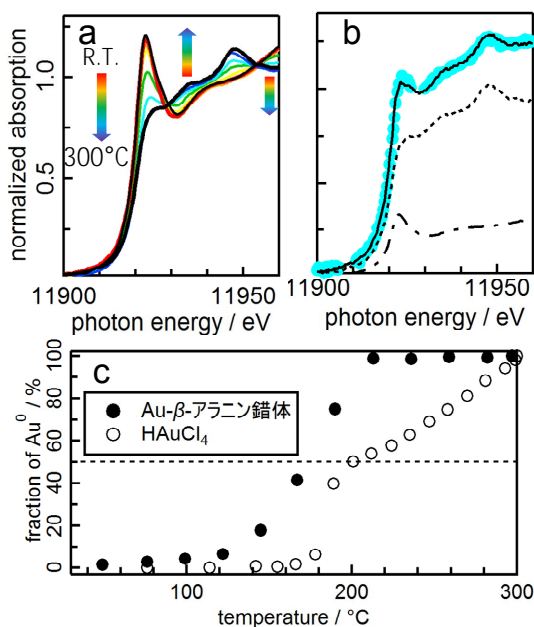


図 2. シリカ担持 Au-β-アラニン錯体の XANES スペクトル (a) 焼成温度による変化、(b) パターンフィッティング（実線；フィッティング、破線；終状態、二点鎖線；始状態）、(c) Au⁰ 割合の温度変化。

Au-β-アラニン錯体では約 100°C で、還元が始まり、約 220°C で完全に 0 価となったことが分かった。一方、HAuCl₄ では Au-β-アラニン錯体よりも高温の 170°C でようやく還元が始まり、還元終了は 300°C であることから、還元が広い温度領域で起きていた。Au⁰ の割合が 50% となった温度を還元温度とすると、還元温度は Au-β-アラニン錯体で約 170°C、HAuCl₄ で約 200°C となった。Au-β-アラニン錯体では、配位子の脱離が低温で速やかに進行するため、HAuCl₄ よりも Au の還元温度が低くなり、金の凝集が起きにくくなったものと考えられる。

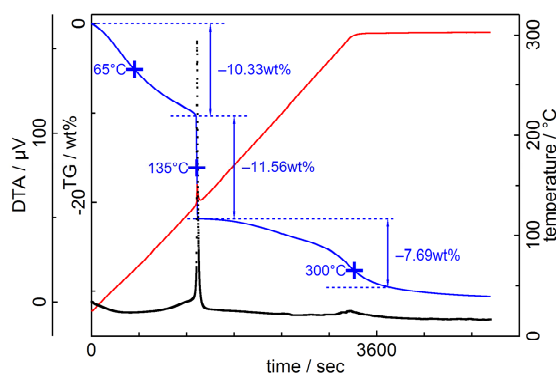


図 3. Au-β-アラニン錯体の TG-DTA

図 3 では、65°C、135°C、300°C に重量減少が観測された。室温から 135°C までの緩やかな重量減少はサンプルに含まれていた水分によるものと考えられる。さらに高温の DTA ピークを伴った 2 段階の重量減少は、Au-β-アラニン錯体からの配位子脱離と金の還元に帰属できる。この結果は、in situ XAFS 測定の結果とほぼ一致しているといえる。

このようにして調製したシリカ担持金ナノ粒子を用いて、触媒反応を行った。ここでは、比較として触媒活性の報告例が多いチタニア担持金ナノ粒子も用いた。

表 1-nitro-4-vinylbenzene 水素化反応活性

Catalyst	Conv. / %	Yield / %		
		A	B	C
Au/SiO ₂	66	59	2	2
Au/TiO ₂	100	0	70	2

表より Au/SiO₂ は 1-ethyl-4-nitrobenzene (A) の収率が高いことから、ビニル基が選択的に水素化されたといえる。これに対して、Au/TiO₂ では、ニトロ基が水素化された 4-vinylaniline (B) の選択性が高かった。また、より還元の進んだ 4-ethylaniline (C) はどちらの触媒でもほとんど生成しなかった。Au/TiO₂

の収率が転化率に比べて低くなっているのは、ビニル基の水素化が進まない系では基質がポリマー化しやすいためではないかと考えられる。これらの結果から、シリカ上に金ナノ粒子を小さい粒子径で担持することで、水素化反応の活性が得られ、さらに担体効果により、水素化の位置選択性が現れることが示された。

<引用文献>

[1] "Ag triangular nanoplates synthesized by photo-induced reduction: Structure analysis and stability", H. Murayama, N. Hashimoto, H. Tanaka, *Chemical Physics Letters*, 482 (2009) 291-295.

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 2件)

1. 村山美乃, 徳永信, 磯谷敦子, 藤井力, 金ナノ粒子の新しい含浸担持法の開発と日本酒からの吸着脱硫への応用, *Organometallic News*, 2 (2016) 40-43. 査読なし
2. 徳永信, 村山美乃, 磯谷敦子, 日本酒の香りをナノテクノロジーで制御 - 担持貴金属ナノ粒子による老香の選択的除去 -, *現代化学*, 535 (2015) 23-26. 査読なし

[学会発表](計 9件)

1. 金アミノ酸錯体を用いた活性炭への金ナノ粒子担持と構造解析, 村山美乃, 長谷川貴之, 刀禰美沙紀, 山本裕典, 石田玉青, 本間徹生, 山本英治, 徳永信, *日本化学会第97春季年会(横浜)* 2017/03/22
2. 金アミノ酸錯体を用いた担持金ナノ粒子の調製と構造解析, 村山美乃, 九州大学高等研究院・九州先端科学技術研究所 研究交流会(福岡) 2016/12/26 (招待講演)
3. Removal of Aged Odor from Japanese Sake with Supported Gold and Silver Nanoparticles by Chemical Adsorption, Haruno Murayama, Yusuke Yamamoto, Takayuki Hasegawa, Tamao Ishida, Atsuko Isogai, Tsutomu Fujii, Mitsutaka Okumura, Tadahiro Fujitani, Tetsuya Honma, Makoto Tokunaga, *International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016*, (Taipei, Taiwan) 2016/11/12
4. 金アミノ酸錯体を前駆体とした含浸法による金ナノ粒子担持における配位子と担体間相互作用の影響, 村山美乃, 長谷川貴之, 山本裕典, 刀禰美沙紀, 石田玉青, 本間徹生, 奥村光隆, 徳永信, *第118回触媒討論会(盛岡)* 2016/09/22
5. Silica supported Au nanoparticles prepared by impregnation method using Au amino acid complexes, Haruno Murayama,

Takayuki Hasegawa, Misaki Tone, Yusuke Yamamoto, Tamao Ishida, Tetsuo Honma, Makoto Tokunaga, 1st French Conference on Catalysis 2016 (Frejus, FRANCE), 2016/05/30

6. 含浸法によるシリカ担持金ナノ粒子触媒調製における金アミノ酸錯体のキレートサイズ効果, 村山美乃, 長谷川貴之, 刀禰美沙紀, 山本裕典, 石田玉青, 本間徹生, 徳永信, *日本化学会第96春季年会(京田辺)* 2016/03/24
7. Au アミノ酸錯体を用いた含浸法によるシリカ担持 Au ナノ粒子の調製と構造解析, 村山美乃, *ナノ学会 ナノ構造・物性 - ナノ機能・応用部会合同シンポジウム(福岡)* 2015/11/28 (招待講演)
8. 金アミノ酸錯体を前駆体とした含浸法による担持金ナノ粒子触媒の調製における構造変化の解析, 村山美乃, 長谷川貴之, 山本裕典, 石田玉青, 刀禰美沙紀, 本間徹生, 大橋弘範, 横山拓史, 奥村光隆, 徳永信, *第116回触媒討論会(津)* 2015/09/16
9. Structure of silica supported gold nanoparticles prepared by impregnation of amino acid gold complexes, Haruno Murayama, *Workshop on Nanoscale Atomic and Molecular Systems (Fukuoka)* 2015/08/20 (招待講演)

[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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村山 美乃 (MURAYAMA Haruno)
九州大学・大学院理学研究院・准教授
研究者番号: 90426528

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

徳永 信 (TOKUNAGA Makoto)
九州大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号: 40301767

(4) 研究協力者

()