

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：53203

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05277

研究課題名（和文）合理的なナノ触媒設計のためのコンポジット粒子精密合成技術の開発

研究課題名（英文）Development of composite nanoparticle precision synthesis technology for rational nanocatalyst design

研究代表者

迫野 奈緒美（SAKONO, Naomi）

富山高等専門学校・その他部局等・講師

研究者番号：10734387

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：近年、複数金属で構成されるコンポジットナノ粒子は、単一金属ナノ粒子にない触媒能を示すことが報告されており、その要因として、粒子を構成する金属元素間の電荷移動が関与すると考えられている。これは、触媒能の発現に、ナノ粒子を構成する元素の配置（ナノ構造）が大きく影響することを強く示唆しているが、ナノ構造を規定したナノ粒子作製の難しさから、触媒能発現とナノ構造の相関はほとんど研究されていない。本研究では、二重蒸発濃縮法を用いる事で、合金型ナノ粒子を、ナノ構造を一定にしたまま、モル分率のみを任意に変化させたナノ粒子の合成が可能であることを示した。また得られたナノ粒子は触媒能を持つことも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コンポジットナノ粒子は新しい材料であり、基礎および応用研究を含めて十分な検討が行われていない。そのため、ナノ構造を規定したコンポジット粒子を作製することはインパクトの高い内容であり、さらにモル分率を変化させた精密合成を実現したことは極めて学術的意義が高い成果と言える。さらに本研究では、作製したナノ粒子をガラスやシリコンなどの基板に積層することで、ナノ粒子を担持した触媒としてそのまま一酸化炭素酸化反応に用いることができた。ナノ粒子の作製から基板固定までの工程が、ワンプロセスで短時間に完了した。多様な条件のナノ粒子が簡単に調製できるため、ナノ触媒作製の大きなアドバンテージになると期待できる。

研究成果の概要（英文）：Recently, it has been reported that composite nanoparticles composed of multiple metals exhibit catalytic ability not found in single-metal nanoparticles, and it is believed that charge transfer between metal elements constituting the particles is involved as a factor. This strongly suggests that the arrangement of elements constituting the nanoparticles (nanostructure) has a significant effect on the development of catalytic activity. However, due to the difficulty of fabricating nanoparticles with a defined nanostructure, the correlation between the development of catalytic activity and nanostructure has rarely been studied. In this study, we show that it is possible to synthesize alloy-type nanoparticles by using a double evaporation/concentration method, in which the nanostructure is kept constant and only the mole fraction is arbitrarily varied. The obtained nanoparticles were also found to be catalytically active.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：コンポジットナノ粒子 気相合成 触媒活性

1. 研究開始当初の背景

近年、複数金属で構成されるコンポジットナノ粒子は、単一金属ナノ粒子にない触媒能を示すことが報告されている。例えば、CO酸化反応におけるAu-Cuナノ粒子¹⁾や、ニトロ基還元反応におけるAg-Auナノ粒子²⁾など、さまざまなコンポジット粒子が触媒能を示すことが報告されている。このような、コンポジットナノ粒子の高い触媒能は、粒子を構成する金属元素間の電荷移動が関与すると考えられている³⁾。これは、触媒能の発現に、ナノ粒子を構成する元素の配置(ナノ構造)が大きく影響することを強く示唆する。しかし、コンポジットナノ粒子の触媒能発現とナノ構造の相関は、ほとんど研究されていない。その一因として、ユニフォームにナノ構造を規定したコンポジット粒子を作製することの困難が挙げられる。

2種類の元素から成る粒子のナノ構造として、合金型、コア-シェル型、異方性相分離型などが知られている(図1)。コンポジットナノ粒子の作製方法として、液中の2種類の金属イオンを、凝集抑制剤存在下で還元する手法が挙げられる。本手法は簡単にコンポジット材料を調製できるが、イオン化傾向に依存したコア-シェル型ナノ構造となる。それ以外のナノ構造から成る粒子の作製は、レーザーアブレーションや多段階還元など、多くの検討と工夫を必要とし、任意のナノ構造で規定されたナノ粒子を簡単に作製する技術はいまだ途上にある。



図1. コンポジット粒子のナノ構造

2. 研究の目的

本研究の目的は、蒸発濃縮法より作製したユニフォームなコンポジットナノ粒子を用いて触媒活性を評価し、ナノ構造と触媒能の相関を体系化し、触媒メカニズムを解明することである。コンポジット粒子の触媒メカニズムの解明は、合理的な触媒設計に大きく寄与し、触媒活性の向上なども期待できる。そのためには、ナノ粒子を構成する元素のモル分率を自在にコントロール可能な粒子精密合成の技術確立が不可欠である。

3. 研究の方法

図2に、研究の概略図を示す。石英管を通した電気炉を2台連結し、それぞれAg粒、およびAu粒を設置した。石英管内には不活性ガス(N₂ガス)を2.0 L/minで流した。それぞれの電気炉による加熱温度を変化させ、金属の蒸発量を変化させることでモル分率を規定することを考えた。また得られたナノ粒子は、電気炉の出口部分にコレクティングチャンバーを設置し、チャンパー内にガラス板やSi基板を設置することでナノ粒子の捕集を試みた。最後に、得られたナノ粒子を用いて気相反応の1つである一酸化炭素の酸化反応について触媒能を評価した。

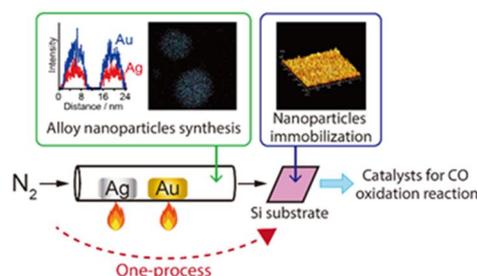


図2. 研究の概略図

4. 研究成果

まずAgを設置した電気炉の加熱温度を変化させ、得られたナノ粒子について電子顕微鏡(TEM)観察を行った(図3、図4)。加熱温度に関わらず10 nm以下のナノ粒子が得られた。また得られたTEM画像のFFTパターンについても、加熱温度に関わらずfcc構造に由来する輝点が見られた。このことから、どの加熱温度においても単結晶の粒子が合成され、また結晶構造も変化しない事が示された。

また、TEM観察におけるEDS分析を行い、ナノ粒子中の元素分布の確認を行った。図5に、得られたナノ粒子のラインスキャン分析結果を示す。Agの加熱温度が高くなるにつれて、Ag含有量が増加した。また、AgとAuどちらの元素もナノ粒子中で偏らずに均一に分布しており、合金型構造である事が示唆された。

次に、得られたナノ粒子について、X線光電子分光法(XPS)により表面電子状態を評価した(図6)。加熱温度に関わらずAg 3dに由来するピークが見られ、ピーク位置に変化は見られなかつ

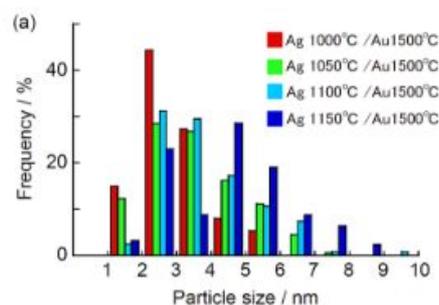


図3. 得られたナノ粒子の粒子径分布。

た。またピーク強度は加熱温度が高くなるにつれて大きくなった。一方、Au 4f に由来するピークを解析したところ、ピーク位置に変化は見られず、ピーク強度は加熱温度に関わらず変化しなかった。このことから、得られたナノ粒子中の Ag および Au は酸化しておらず、加熱温度が高くなるにつれて、表面に存在する Ag 量が増加している事が示唆された。

さらに、得られたナノ粒子をポリビニルピロリドン (PVP) 水溶液中に捕集し、得られた溶液について ICP-AES 分析を行い、溶液中の Ag および Au 量を評価した。EDS ラインスキャン分析による Ag および Au の存在比 (モル分率)、XPS 分析により得られた Ag および Au のモル分率、および ICP-AES 分析による Ag および Au のモル分率を比較したものを表 1 にまとめた。どの分析方法においても、条件ごとの Ag と Au のモル分率はほぼ一致しており、Ag の加熱温度が高くなるにつれて Ag 存在量が増加した。ラインスキャン分析によって得られる 1 粒子中の元素のモル分率、XPS 分析によって得られるナノ粒子表面における元素のモル分率、ICP-AES 分析によって得られる合成されたナノ粒子全体における元素のモル分率がそれぞれ一致していたことから、作製されたナノ粒子はホモロジカルであり、Ag の加熱温度だけでモル分率を変化させることが可能であることを明らかにした。

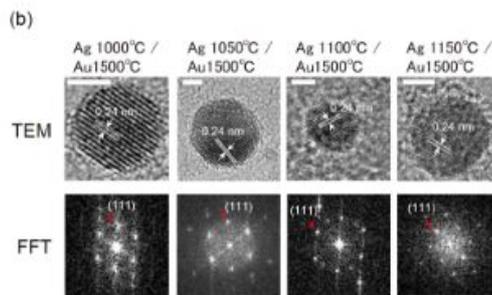


図 4. 得られたナノ粒子における TEM 観察像および FFT パターン。

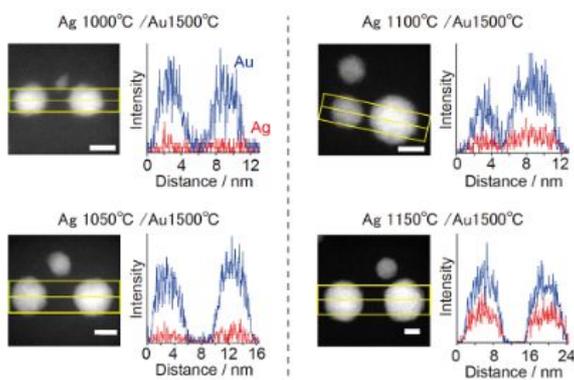


図 5. 得られたナノ粒子の EDS ラインスキャン分析結果。

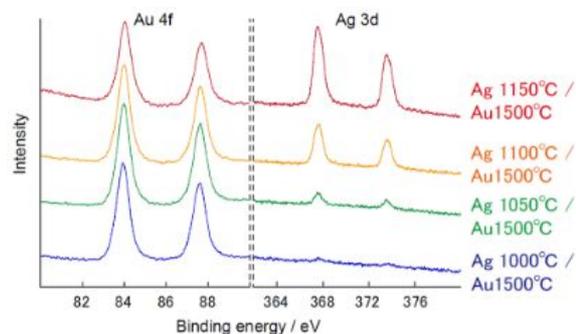


図 6. 得られたナノ粒子の XPS 分析結果。

表 1. 各種分析法から得られた Ag および Au の存在比率。

temperature of furnace 1 (°C)	XPS analysis		EDS line analysis		ICP analysis	
	Ag (%)	Au (%)	Ag (%)	Au (%)	Ag (%)	Au (%)
1000	1.2	98.8	4.2	95.8	<8.4	>91.6
1050	10.4	89.6	3.7	96.3	11.5	88.5
1100	21.3	78.7	25.2	74.8	18.9	81.1
1150	51.8	48.2	47.1	52.9	47.3	52.7

次に、得られたナノ粒子のガラス基板上への固定化を試みた。固定化後のガラス基板表面について AFM 観察を行ったところ、ガラス表面上に均一に固定化されている事が確認出来た。また固定化したガラス基板の光吸収測定を行ったところ、加熱温度の違いにより吸収ピークがシフトしている様子が見られた。これまでの先行研究により、ナノ粒子中における元素のモル分率の違いにより吸収ピークが変化する事が知られており、本研究結果も、これまでの結果と一致していた。この事から、作製したナノ粒子のモル分率が変化することなく、そのままの状態でもガラス基板上に固定化出来たと考えられる。また、この手法で得られたガラス基板は、表面に何もコーティングされていない状態で固定化出来ているため、金属とダイレクトに反応させることが可能な材料として期待出来る。

最後に、得られた基板を用いて触媒活性評価を行った(図7)。Ag-Au 合金型ナノ粒子をシリコン基板上に捕集し、CO 酸化反応に対する触媒活性を評価した。粒子を固定化した基板に 1 vol.% CO と 20 vol.% O₂ を含む混合ガスを供給し、ガス流中の CO と CO₂ の含有量をガスクロマトグラフィーで測定した。350 条件における CO 酸化反応において、シリコン基板のみ、Ag ナノ粒子担持基板、Au ナノ粒子担持基板は、いずれも 30% 以下の CO₂ 転化率となった。一方、Ag-Au 合金型ナノ粒子を担持した基板は、約 80% の転化率となり、優れた触媒活性を示すことが明らかとなった。したがって、基板上に回収した気相生成ナノ粒子は、ナノ触媒担持基板として機能することがわかった。

以上の結果から、本研究により合金型ナノ粒子の合成から回収、触媒利用までの 1 連の流れを 1 つの装置で完了出来る事を示した。また、電気炉の加熱温度を変化させるだけで、任意のモル分率の合金型ナノ粒子を作製可能であることも示した。多様な条件のナノ粒子が簡便に調製可能であることから、この手法はナノ触媒作製の大きなアドバンテージになると考えられる。

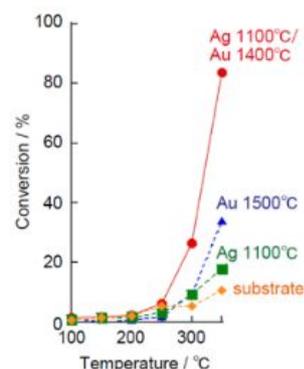


図7. CO 酸化反応におけるナノ粒子の触媒活性評価。

<参考文献>

1. D. Kim et al., Nature Commun. 5, 4948, (2014).
2. K. K. Haldar et al, ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 21946 (2014).
3. H. Zhang et al, J. Colloid Interface Sci., 354, 131 (2011).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sakono Naomi, Ishida Yuto, Ogo Kazuki, Tsumori Nobuko, Murayama Haruno, Sakono Masafumi	4. 巻 6
2. 論文標題 Molar-Fraction-Tunable Synthesis of Ag-Au Alloy Nanoparticles via a Dual Evaporation-Condensation Method as Supported Catalysts for CO Oxidation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 3065 ~ 3074
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.3c00089	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 Sakono Naomi, Shimizu Maa, Sakono Masafumi	4. 巻 51
2. 論文標題 Immobilization Method for Silver Nanoparticles Synthesized via Evaporation/Condensation onto a Glass Plate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1074 ~ 1076
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220363	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8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 迫野奈緒美、清水麻亜
2. 発表標題 気相合成した金属ナノ粒子のガラス基板への直接担持
3. 学会等名 化学工学会第88回春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 迫野奈緒美、石田悠人、大郷和暉
2. 発表標題 二重蒸発濃縮法を用いた合金型コンポジットナノ粒子の元素定量分析評価
3. 学会等名 第73回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大郷和暉、清水麻亜、迫野昌文、迫野奈緒美
2. 発表標題 気相中における合金型Ag-Auナノ粒子の合成および触媒活性評価
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2022年度北陸地区研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大郷和暉、石田悠人、迫野奈緒美
2. 発表標題 蒸発濃縮法を用いてモル分率を制御した合金型Ag-Auナノ粒子の合成
3. 学会等名 日本化学会秋季事業第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 迫野奈緒美、石田悠人
2. 発表標題 コンポジット金属ナノ粒子の気相合成およびモル分率の制御
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石田悠人、迫野奈緒美
2. 発表標題 モル分率を制御したコンポジットナノ粒子の気相合成
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2021年度北陸地区研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 迫野奈緒美、大森一樹、山本紘希、石黒成琉
2. 発表標題 ナノ構造の異なる二元金属ナノ粒子の気相合成
3. 学会等名 日本化学会 第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 迫野奈緒美、中村鴻介、山本紘希、迫野昌文
2. 発表標題 新奇機能発現に向けたハイブリット金属ナノ粒子の作製
3. 学会等名 化学工学会 第51回秋季大会
4. 発表年 2020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
研究分担者	津森 展子 (TSUMORI Nobuko) (20390437)	富山高等専門学校・その他部局等・教授 (53203)	

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
---------	---------