

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 31 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600030

研究課題名(和文) ソフトテンプレート法によるナノリングの直接合成法の開発

研究課題名(英文) Development in synthesis of nanorings by soft-template method

研究代表者

河合 武司 (Kawai, Takeshi)

東京理科大学・工学部・教授

研究者番号：10224718

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：金属ナノ構造体の光学的・化学的性質は大きさや形態などに大きく依存することから、次世代の機能性ナノ材料として注目されている。しかし、ナノ構造体の緻密な形態制御研究の多くは高度な技術や高額な装置を用いる必要があるのが現状である。本研究では低コストで簡便な作製方法として、金属に対して特異的な吸着能を有する長鎖アミドアミン誘導体の分子集合体を鋳型に用いることで、簡便に且つ高い収率で環境安定性に優れたPd、Pd-NiおよびPtナノリングの作製に成功した。さらにその新奇な形状の生成機構や作製したナノリングが非常に高い触媒能を有していることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：Pd nanocrystals have been widely used as catalysts for hydrogenation or a large number of carbon-carbon bond forming reactions. Improvement of catalytic activities will clearly reduce their usage, thus the development of better catalytic methods is the key to conservation of our limited natural resources. Recent remarkable developments in the field of nanomaterial synthesis offer guiding principles for this improvement of catalytic activity. One of the most reliable means of preparing nanocrystals is the surface engineering of noble metal nanocrystals by controlling their size or shape. In this study, we demonstrated that Pd, Pd-Ni and Pt nanorings can be easily prepared using soft-template of an amphiphilic compound bearing two amidoamine groups C18AA. We also showed that their nanorings have a quite high catalytic activity for hydrogenation of p-nitrophenol.

研究分野：ナノ材料化学

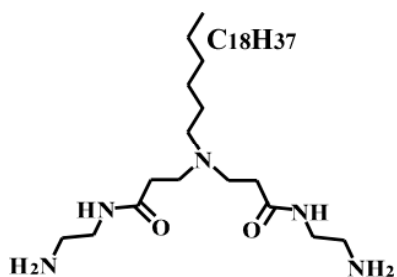
キーワード：ナノリング パラジウム ソフトテンプレート

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの物質は、原子や分子、バルクの状態と異なる性質を示すことから、現在、盛んに研究が行われている。ナノ素材の中でも金属・半導体ナノワイヤーは微細加工技術の進歩が著しい電子デバイス分野においてたいへん興味深い材料である。これらのナノワイヤー作製法としては、電子線リソグラフィ、SPM法などの高価な装置や高度な技術を要するドライプロセスがいくつか報告されているが、現状では数十 nm オーダーの太さが限界である。一方、ウェットプロセスによるワイヤー合成も金については数多く報告されているが、幅が数十 nm と太いものや折れ曲がったものが多かったが、我々は金の(111)面が選択的に成長した幅 2 nm の直線状 Au ナノワイヤーの作製に成功した。

ナノワイヤーの次のチャレンジングな課題は形態・形状などの二次構造制御である。ごく最近、我々は C18AA(下図)の分子集合体を鋳型に用いると、太さが 3 nm 以下の Pd ナノリングが容易に作製できることを見出した。ナノリングの作製法としては直線状ナノワイヤーの両端を繋げる方法も考えられるが、現実にはほとんど不可能である。また、これまでに太さ数 nm のナノリングの報告は全くないことから、ナノワイヤーの分野のさらなる発展には、ナノリングが直接合成できる方法を展開・確立させることが重要である。



2. 研究の目的

Pd ナノリングの生成に及ぼす C18AA の濃度、トルエンの可溶化量、有機溶媒の種類および塩化パラジウム酸カリウムの濃度（電解質の効果）などの影響を調べ、Pd ナノリング合成の最適条件を明らかにする。Pd ナノリングの構造および組成を電子顕微鏡などで詳細に調べ、ナノリングの成長機構を解明する。また生成したナノリングの安定性を評価し、その触媒特性についても調べる。さらに Pd 以外の貴金属および金属ナノリングの作製にも挑戦する。

3. 研究の方法

3.1 Pd ナノリングの合成

Pd ナノリングの作製は次の方法で行った。まず、基質となるテトラクロロパラジウム(II)酸カリウム 2.5 mg に C18AA 7.4 mg を水 5 mL で溶かした水溶液を加え、10 分間超音波処理することで溶解させた。ここにトルエンを添加した後、10 分間の超音波処理を行い、最後に還元剤の水素化ホウ素ナトリウム(NaBH₄)を 0.0028 g 加え、室温で一日静置することで作製した。

C18AA、還元剤およびトルエンの各添加量の影響についても検討した。

3.2 ナノリングの構造評価

ナノリングの形態観察は、JEM-1011 あるいは JEM-2100 の透過型電子顕微鏡を用いて行った。ナノリング構造解析は Rigaku 社製 Ultimate-IV の XRD 装置を用いて行った。生成物の Pd ナノリングの反応率は SII 製の SPS3520UV による ICP-AES 測定から求めた。

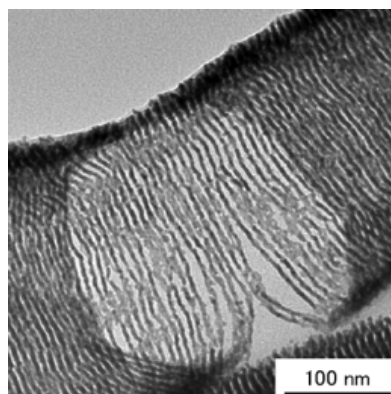
3.3 p-nitrophenol 水素化反応の触媒能

1 mM p-nitrophenol 水溶液 0.2 mL を加え、水素源として 37.5 mM NaBH₄ 水溶液 1 mL を加えた後、触媒として所定量のナノ構造体分散水溶液を 0.1 mL 加えた。水素化の反応速度は、反応が擬一次反応と仮定して、p-nitrophenol の 400 nm 吸収帯の吸光度の時間変化から算出した。反応溶液の紫外可視吸収スペクトルは、光路長 1 cm のガラスセルを用いて日本分光製 V-550 分光光度計で測定した。

4. 研究成果

4.1 Pd ナノリングの作製

トルエン添加量が 7 μL では、下図に示すような Pd ナノリングが生成した。またトルエン添加量が 0 μL、つまり水系では分岐状ナノ構造体が、トルエン 100 μL 添加の場合は網目状ナノ構造体がそれぞれ確認され、トルエンの添加量によってナノ構造体の作り分けが可能であることが明らかとなった。



Pd ナノリングを 5 サンプル作製し、それぞれの試料の 20 個 (計 100 個) のサイズを測定した結果、リング間距離は 4.06 ± 0.31 nm、リング径は 145 ± 53 nm および長さは 1030 ± 318 nm であった。ひとつひとつのリングの幅が数 nm のナノリングが連なっている構造体を、1 ステップで作製できる報告例はこれまでになく、簡便な作製方法でナノリング構造体を作製することができた。また ICP 発光分光分析によりナノリングの収率を算出したところ、約 56.5% であることがわかった。

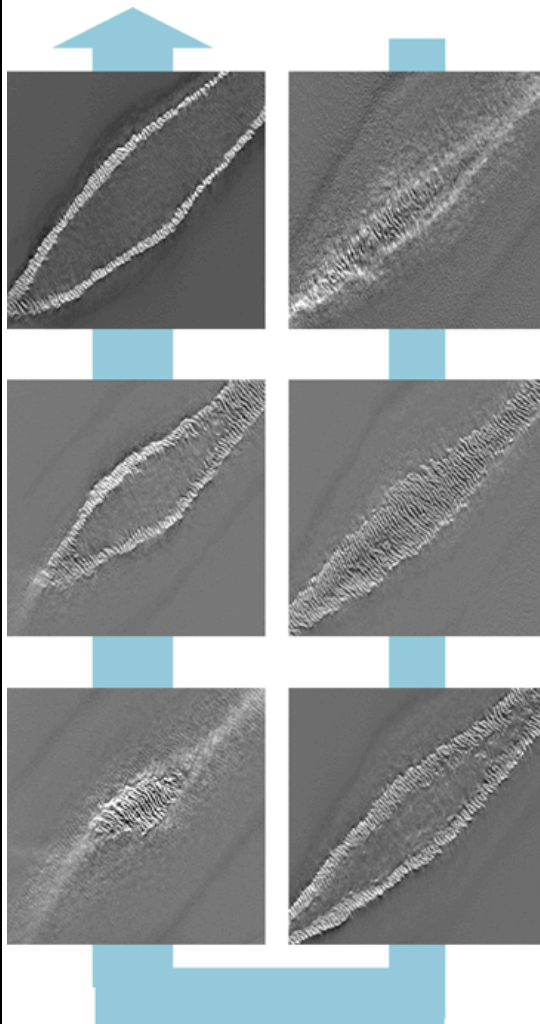
次に、保護剤 C18AA の濃度、トルエンの可容量、有機溶媒の種類および還元剤の濃度などの影響を調べた。金属塩に対する保護剤の添加量 ($R_c = [C18AA]/[K_2PdCl_4]$) を $R_c = 1, 2, 5$ および 10 と変化させたところ、 $R_c = 2$ の条件でナノリングが作製できた。 $R_c = 1$ および $R_c = 5$ では短いワイヤーが、 $R_c = 10$ では球状粒子が生成した。一方、金属塩に対する還元剤量 ($R_{Na} = NaBH_4/K_2PdCl_4$) を 1, 5, 10, 20 と変化させると、 $R_{Na} = 1$ と還元剤量が少ない場合には、球状ナノ粒子が観察された。これは、Pd の還元速度が遅くなり、生成物が保護剤の C18AA によって安定化されるためと考えられる。ナノリングは $R_{Na} = 5 \sim 10$ の範囲で生成した。また、 $R_{Na} = 20$ と還元剤量を増やすと短いナノワイヤーが生成することが明らかとなった。さらに、油剤の種類を極性の高いものから無極性のものまで変え、それぞれの添加量を 10 μ L と 100 μ L で生成物の TEM 観察を行った。極性が低く水と混和しない油剤では網目状ナノ構造体が、極性が高く水と混和する油剤では、粒子同士が凝集・融合して枝分かれのある構造体、分岐状ナノ構造体が観察された。また、油剤添加量 10 μ L のとき、極性が低く水と混和しないシクロヘキサン、ベンゼンでは大きさは小さいがナノリングのような特異的な構造を持つ構造体が観察された。しかし、クロロホルムよりも極性の高い油剤においては分岐状ナノ構造体が観察された。以上のことから、ナノリング作製には油剤の種類と添加量が非常に重要な要因であり、極性が低い油剤を添加することで、C18AA 分子集合体が特異的な構造を示し、それがテンプレートとなって機能していることが考えられる。

4.2 Pd ナノリングの構造評価

得られた Pd ナノリングを XRD 測定によって評価した。測定には、作製したナノリングを遠心分離 1 回 (150 rpm、10 min) によって精製・乾燥させたものを用いた。XRD チャートには、Pd の (111)、(200)、(222) および (311) に帰属される比較的ブロードな回折ピークが観測されたが、酸化物 PdO および塩化物 PdCl₂ 由来のピークは観測されなかった。し

たがって、生成物は結晶性の Pd であることが確認できた。また高分解 TEM 観察から、ナノリングの成長方向には 0.227 nm 間隔のフリンジと多数の粒界が観測された。0.227 nm は Pd の (111) 面の格子間隔と一致することから、C18AA が (111) 面以外の結晶面、例えば (100) 面や (110) 面に選択的に吸着することによって、Pd の (111) 面が優先的に成長してナノリングが生成することがわかった。

ナノリング集合体を短軸方向に左右に 45° 傾斜させて TEM 像を観察し、集合体の幅と長さを測定した。その結果、長軸の長さは 424 nm (右に 45°)、404 nm (0°) および 424 nm (左に 45°)、短軸のそれは 134 nm (右に 45°)、134 nm (0°)、137 nm (左に 45°) であった。すなわち、長軸および短軸の長さはリング集合体の観察方向には依存しないことがわかった。このことは、ナノリングはひずみ・ゆがみのない円形であることを示している。

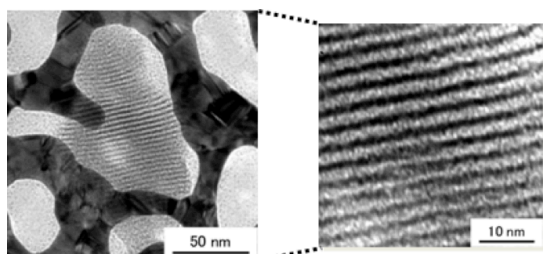


さらに、試料を高角度 (-56~62°C) に傾斜させながら、連続的に TEM 像を撮影し、一連の連続傾斜像からその切片の三次元情報を再構築したもの (TEM3D トモグラフ) を上図に示す。図から明らかのように、ナノリン

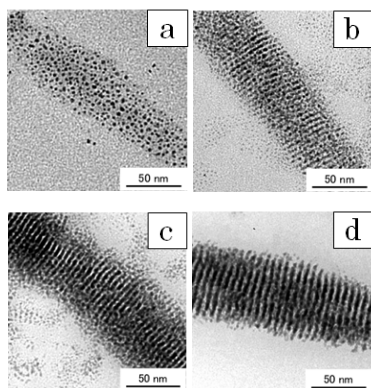
グの内部には Pd 構造体は存在せず、C18AA の分子集合体の表面でナノリングが成長していることがわかる。

4.3 Pd ナノリングの成長機構

前項でも述べたように、ナノリングは C18AA の分子集合体を取り囲むように生成しているため、リング形成前の分子集合体テンプレートの TEM 観察を試みた。C18AA 分子集合体をリンタングステン酸で染色したところ、下図のような集合体が観察された。分子集合体にはリング状の縞模様が見られ、その間隔は 3.9 ± 0.9 nm であり、ナノリングの間隔 4.06 ± 0.31 nm と非常に近い値となった。したがって、ナノリング生成前に、C18AA が楕円状の分子集合体を形成し、C18AA の配列に沿って Pd のナノリングが形成したものと考えられる。



さらに、ナノリングの生成機構を検討するために、生成途中の TEM 観察を行ったところ、下図のように塩化パラジウム酸カリウムを添加した後に還元剤を加えると、C18AA の鋳型上にまずパラジウムナノ粒子が生成し、それが成長・融合してナノリングが生成することが判明した。10 分後(c)にはテンプレートに沿って一次元配列し、30 分後(d)にはナノリングが生成するといった過程が観察された。以上のことから、ナノリングの生成機構が明らかとなった。



C18AA の分子集合体がナノリングのテンプレートとして機能しているのであれば、他の金属のナノリングも作製できると考えられる。そこで、Pt および Pd-Ni 合金ナノリングの作製に挑戦したところ、それらのナノリ

ングの合成に成功した。

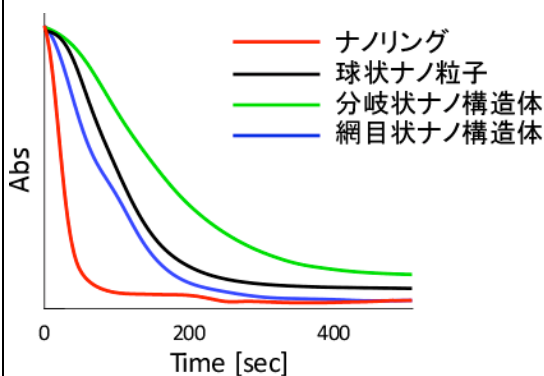
4.4 Pd ナノリングの耐環境安定性

得られたナノリングの耐環境安定性を評価した。耐熱性は、ナノリングの水分散系を 10、25、50、60、および 80°C で 24h 静置することで評価した。いずれの温度でも構造体は安定であったが、80°C ではリング同士が一部凝集した。これは、C18AA の水への溶解度が大きくなり、被覆分子の C18AA がリング表面から脱離したためと思われる。

一方 pH の影響を調べたところ、pH=1~13 の範囲でナノリングの形態は保持され、高い耐酸・塩基性を有することがわかった。また、各有機溶媒に対しても形態変化は観測されないことから、高い耐溶媒性も兼ね備えていることが明らかとなった。

4.5 Pd ナノリングの触媒能

高い耐溶媒性、耐熱性、耐酸性・塩基性を有し、非常に安定したナノ構造体であることがわかったため、Pd ナノリングを用いた p-Nitrophenol の水素化反応に対する触媒能を調べた。対照実験として、Pd ナノ粒子、分岐状 Pd ナノワイヤー、網目状 Pd ナノワイヤーの触媒能についても検討した。下図には、p-nitrophenol の特性吸収ピーク強度の時間変化を示した。アレニウスの式を用いて各構造体の反応速度定数を算出した結果、ナノリングの速度定数は 1.83×10^5 [$\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] となり、ナノ構造体中で最も高く、ナノ粒子の約 4 倍も高活性であることがわかった。さらに、ナノリングの比表面積がナノ粒子の半分程度であることを考慮すると、単位面積当たりの触媒能は 8 倍となる。



Pd の (111)面より(100)面の方が触媒活性が高い事実を考えると、この高活性はナノリングが(111)方向に成長し、リング表面の多くが (100)面であるためと思われる。さらに、最近格子欠陥である結晶粒界が高い触媒活性サイトとなることが報告されている。したがって、Pd ナノリングに観測された多数の結晶粒界も高触媒活性の発現に寄与しているものと考えられる。

さらに、Pd-Ni 合金ナノリングの触媒活性を、同様に P-ニトロフェノールの水素化反応

から評価した。その結果、Niの含有量とともに触媒活性は増大し、Ni含有率25%の合金ナノリングはPdナノリング(Ni=0%)よりも5倍ほど高活性であった。

以上のことから、PdおよびPd-Ni合金ナノリングは高い触媒活性を有する機能性ナノ材料であることを明らかにすることができた。

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4件)

(1) Preparation of silica-coated ultrathin gold nanowires with high morphological stability. Yoshiro Imura, Satoshi Hojo, Clara Morita and Takeshi Kawai, Langmuir, Vol.30, No.7, 1888-1892 (2014).

(2) Preparation and Catalytic Activity of Ultrathin Pd and Bimetallic Pd-Ni Nanowires. Yoshiro Imura, Katsura Tsujimoto, Clara Morita and Takeshi Kawai, Langmuir, Vol.30, No.17, 5026-5030 (2014).

(3) Recovery and Redispersion of Gold Nanoparticles Using a Self-assembly of pH Sensitive Zwitterionic Amphiphiles, Clara Imura Morita, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai and Hitoshi Shindo, Chem. Commun, Vol.50, No.85, 12933-12936 (2014).

(4) Analysis of organic acids and phenols of interest in the wine industry using Langmuir-Blodgett films based on functionalized nanoparticles. Cristina Medina-Plaza, Cristina Garcia-Cabezon, Celia Garcia-Hernandez, Camila Bramorski, Yolanda Blanco-Val, Fernando Martin-Pedrosa, Takeshi Kawai, Jose Antonio de Saja, Maria Luz Rodriguez-Mendez, Analytica Chimica Acta, Vol.853, 572-578 (2015).

[学会発表] (計11件)

(1) 渡辺沙也香、遠藤洋史、河合武司、長鎖アミドアミン誘導体の分子集合体を鋳型に用いたPdナノリングの作製、第64回コロイドおよび界面化学討論会、名古屋工業大学、2013年9月19日。

(2) 渡辺沙也香、遠藤洋史、河合武司、長鎖アミドアミン誘導体の分子集合体を鋳型に用いたPdナノリングの作製、第3回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀、2013年10月22日。

(3) 河合武司、渡辺沙也香、遠藤洋史、長鎖アミドアミン誘導体の分子集合体を鋳型に用いたPdナノリングの作製とその触媒能、第23回MRS年次大会、横浜市開港記念館、2013年12月10日。

(4) 正路淳士、渡辺沙也香、遠藤洋史、河合武司、長鎖アミドアミン誘導体を鋳型に用いた網目状Cu-Pd合金ナノワイヤーの合成、日本化学会第94春季年会、名古屋大学、2014年3月28日。

(5) 池田秀公、遠藤洋史、河合武司、長鎖アミドアミン誘導体の分子集合体を鋳型に用いたPd-Ni合金ナノリングの作製、日本化学会第94春季年会、名古屋大学、2014年3月28日。

(6) S. Watanabe, H. Endo, T. Kawai, Novel nanoring-shaped Pd synthesized by a one-step soft-template method, 5th International conference on Advanced Nanomaterials, Aveiro (Portugal), 2014年7月3日。

(7) 渡辺沙也香、土屋好司、遠藤洋史、河合武司、長鎖アミドアミン誘導体の分子集合体を鋳型に用いたPdナノリングの作製と触媒能評価、第64回コロイドおよび界面化学討論会、東京理科大学、2014年9月4日。

(8) 森拓也、土屋好司、遠藤洋史、河合武司、水系での直線状Au-Ag合金ナノワイヤーのワンポット合成、第64回コロイドおよび界面化学討論会、東京理科大学、2014年9月4日。

(9) 池田秀公、土屋好司、遠藤洋史、河合武司、長鎖アミドアミン誘導体を鋳型に用いたCu-Pd合金網目状ナノワイヤーの合成、第64回コロイドおよび界面化学討論会、東京理科大学、2014年9月4日。

(10) 正路淳士、土屋好司、遠藤洋史、河合武司、長鎖アミドアミン誘導体の分子集合体を鋳型に用いたPd-Ni合金ナノリングの作製、第64回コロイドおよび界面化学討論会、東京理科大学、2014年9月4日。

(11) 正路淳士、土屋好司、遠藤洋史、河合武司、長鎖アミドアミン誘導体の分子集合体を鋳型に用いたPd-Ni合金ナノリングの作製、第4回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀、2014年10月14日。

[図書] (計1件)

(1) 微粒子・凝集ハンドブック、シーエムシー出版、分担執筆、遠藤洋史、河合武司、p217-227 (2014)。

[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

<http://www.ci.kagu.tus.ac.jp/lab/phy-chem2/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河合 武司 (KAWAI, Takeshi)
東京理科大学・工学部・教授
研究者番号: 10224718