

—小特集 プラズモニク材料の基礎と最新展開 (II)—

無機酸化物との複合による異方形態金ナノ結晶の安定性向上と触媒材料構築

伊村 芳郎^{*†}・伊村 くらら^{**}・河合 武司^{*}^{*}東京理科大学工学部工業化学科 東京都新宿区神楽坂1-3 (〒162-8601)^{**}お茶の水女子大学理学部化学科 東京都文京区大塚2-1-1 (〒112-8610)[†] Corresponding Author, E-mail: imura@ci.kagu.tus.ac.jp

(2018年2月9日受付, 2018年2月22日受理)

要 旨

金はナノサイズ化することで光学特性や触媒特性が劇的に変化することが広く知られている。これらは金ナノ結晶の形からも大きな影響を受けるため、異方形態制御を通じた金ナノ材料の機能化が有効とされる。本総説では、ナノワイヤーやナノフラワーといった異方形態金ナノ結晶に焦点を当て、その調製手法や光学特性について解説する。さらに、異方形態金ナノフラワーをアルミナやシリカといった無機酸化物と複合化することでもたらされる、光学特性の変化や安定性の向上についても紹介する。最後に、異方形態金ナノフラワー触媒が示す、アルコール酸化反応に対する高触媒活性能などについても解説する。

キーワード：金、異方形態ナノ結晶、局在表面プラズモン共鳴、触媒

1. 緒 言

金の塊は特有の光沢をあらわし、宝飾品などとして古くから多くの人々を魅了している。この金の結晶を100 nm以下のナノサイズまで小さくしていくと、特性が大きく変化して赤や青、緑などのさまざまな色を呈しはじめる¹⁻³⁾。この現象は、ナノ化することで局在表面プラズモン共鳴による光の吸収がもたらされたために起こる。局在表面プラズモン共鳴における光の吸収波長は金ナノ結晶の形状に大きく依存するため、ナノ結晶の形態制御に関する研究は多くの注目を集めてきた⁴⁾。さらに、金ナノ結晶の形状を変化させることは結晶表面の原子配列を制御することにつながり、これによる触媒活性能の大幅な向上も可能である^{5,6)}。そのため、ナノワイヤーやナノフラワーのような異方形態をもつナノ結晶は、光学材料と触媒材料の両面から大きな期待を寄せられている。

このように新規材料として多くの可能性を秘めている異方形態ナノ結晶であるが、これにはいくつかの欠点も存在する。その一つは、結晶の分散安定性や形状安定性が球状形態に比べて低いというものである⁷⁻⁹⁾。そのため、異方形態ナノ結晶を作り出す研究では、最適な調製方法の探索とともに、安定性の向上についての検討も不可欠とされる。本総説では、まず液相還元法を用いた異方形態金ナノ結晶の調製と光学特性について解

説する。次に、担持による金ナノ結晶の分散性改善と、シリカ被覆による形状安定性の向上について紹介する。ここでの担持やシリカ被覆が、局在表面プラズモン共鳴へどのような影響を及ぼすかについても説明していく。最後に、担持金ナノ結晶を用いた触媒材料への応用研究について紹介する。

2. 液相法によるナノ結晶の作製と光学特性

金ナノ結晶の調製法の一つとして、界面活性剤などの保護剤を含む溶液中で金イオンを還元する液相法が知られている。この手法は、簡便かつ再現良くナノ結晶の調製を行えるという大きな利点を有する。本章では、液相法による金ナノ結晶の調製と光学特性について解説する。

液相における金ナノ結晶の調製法として、1951年にTurkevichらが報告したクエン酸還元法という非常に有名な一例がある¹⁰⁾。この手法では、粒径が15~20 nm程度の単分散な球状ナノ結晶を得ることができる^{2,11,12)}。ここでクエン酸イオンは、塩化金酸イオンを還元する還元剤として用いられるだけでなく、金表面に吸着することでその保護効果と反発力によりナノ粒子を安定化する作用を示している。局在表面プラズモン共鳴による光の吸収はおよそ520 nmで起こるため、分散溶液の色は赤となる(図-1a)^{2,11,12)}。ここで一点重要なことは、普段われわれが「球状の粒子」と表現しているナノ結晶は、実は真球構造ではなく多角形構造をもったものであるということである¹²⁻¹⁵⁾。高分解能透過型電子顕微鏡観察を行うとその構造はよくわかる。図-1bに示したものは、クエン酸還元法により作製した球状ナノ結晶を高分解能観察したものである。図-1bを見ると金ナノ結晶は多角形構造であり、さらに表面が(111)面で構成されていることもわかる。金ナノ結晶が(111)面で覆われる構造となるのは、金の表面自由エネルギーが(111)面を形成する際に最も小さくなることに起因する⁴⁾。さらに、



〔氏名〕 いむら よしろう
 〔現職〕 東京理科大学工学部 助教
 〔趣味〕 軟式テニス
 〔経歴〕 2011年日本学術振興会特別研究員(DC2)。2012年東京理科大学総合化学研究科博士後期課程修了。博士(工学)。同年日本学術振興会特別研究員(PD)。2015年より現職。