

超音波照射法による簡便な金-酸化鉄複合ナノ粒子の創製と
触媒活性評価に関する研究

2015年9月

御幡 晶

目次

第1章 緒論

1.1 序.....	3
1.2 金ナノ粒子の特性	
1.2.1 局在表面プラズモン共鳴.....	6
1.2.2 金ナノ粒子の触媒作用.....	7
1.3 酸化鉄の特性	
1.3.1 酸化鉄の結晶構造	8
1.3.2 光触媒作用	9
1.3.3 金属ナノ粒子と半導体光触媒のコンポジット.....	12
1.4 金属ナノ粒子合成方法	
1.4.1 金属ナノ粒子合成方法の種類.....	13
1.4.2 超音波照射法による合成原理	14
参考文献	18

第2章 超音波照射法における水 - アルコール系での金ナノ粒子の合成

2.1 序.....	21
2.2 実験① 金ナノ粒子生成の溶媒依存性.....	21
2.3 結果と考察① 金ナノ粒子生成の溶媒依存性.....	22
2.4 実験② 超音波照射下における金ナノ粒子の生成条件	29
2.5 結果と考察② 超音波照射下における金ナノ粒子の生成条件	29
2.6 実験③ 金ナノ粒子安定性への塩化金酸濃度の影響.....	34
2.7 結果と考察③ 金ナノ粒子安定性への塩化金酸濃度の影響	34
2.8 まとめ	38
参考文献	39

第3章	金ナノ粒子を用いた液相における触媒活性評価	
3.1	序	40
3.2	実験① 超音波照射法により合成した金ナノ粒子の触媒活性の評価	42
3.3	結果と考察① 超音波照射法により合成した金ナノ粒子の触媒活性の評価	43
3.4	実験② 金ナノ粒子合成と p - ニトロフェノール水素化反応のワンポット反応	50
3.5	結果と考察② 金ナノ粒子合成と p - ニトロフェノール水素化反応のワンポット反応	51
3.6	まとめ	58
	参考文献	60
第4章	金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体の調製と光触媒活性評価	
4.1	序	61
4.2	実験① 酸化鉄／酸化ケイ素複合体の調製と光触媒活性評価	61
4.3	結果と考察① 酸化鉄／酸化ケイ素複合体の調製と光触媒活性評価	64
4.4	実験② 金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体の調製と光触媒活性評価	74
4.5	結果と考察② 金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体の調製と光触媒活性評価	76
4.6	まとめ	84
	参考文献	86
第5章	総括	87
	謝辞	91

第1章 緒論

1.1 序

近年、環境汚染や天然物資源の枯渇が危惧されているが、持続的な発展や豊かな社会を維持するためには、このような環境問題やエネルギー問題の解決は重要である。触媒は、現代社会におけるこれらの問題解決に大きな役割を果たす。化学工業において触媒機能の改善はエネルギーの高効率化、原材料の節減につながり、また、太陽電池や燃料電池、水素生成などのエネルギー生産、さら化石燃料の燃焼に伴って排出される硫化物や自動車の排気ガスに起因する窒素酸化物などの有害物質の浄化においても触媒は用いられる。最近では、より高性能の新規触媒材料の開発を目指し、ナノマテリアルが注目されている。

触媒作用は、触媒表面で起きる化学反応である。そのため、一般的に固体触媒の活性は、表面積が大きいほど触媒作用による反応速度は大きくなる^{1,2)}。金属や半導体はナノ粒子化することにより、表面積の増大や量子サイズ効果によりバルク材料とは異なる物理学的、化学的性質を示す。固体触媒としては金属酸化物触媒や金属触媒などがあるが、金属触媒は広く利用されている。多くの金属触媒は、微粒子化され安定性の高い担体表面に担持して用いられる^{1,3)}。担体としては、熱安定性がよく表面積の大きな SiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 MgO 、ゼオライトなどの典型金属の酸化物や TiO_2 、 Cr_2O_3 などの遷移金属の酸化物などが用いられている¹⁾。金属ナノ粒子を担体上に担持すると、担体との接合の影響を金属が受けるため、その性質は変化し触媒機能に反映される^{1,3)}。金属触媒は主に貴金属が使われていたが、その中で、金はその高い化学的安定性のため、触媒活性がないものと考えられていた。しかし、1970年に Parravano らにより Au/MgO と $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ 系において、 $300\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ で金の触媒活性が確認され、1973年には Bond らにより Au/SiO_2 系において $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下で触媒活性が確認された^{4,5)}。1987年に春田らにより、酸化鉄に固定化された金ナノ粒子の触媒作用によって、 $-70\text{ }^\circ\text{C}$ の低温下においても一酸化炭素の酸化反応が起こることが報告された^{6,7)}。この新たな発見により、現在では、金ナノ粒子の触媒機能について多くの研究が行われている。金ナノ粒子の応用にはその安定性が不可欠で、保護剤を用いる

のが一般的であり、保護剤としてチオール基やピリジル基などを末端に持つ有機物を用いることがある^{8,9)}。しかし、チオール基やピリジル基などは金ナノ粒子との強い相互作用により、その触媒活性は低下する^{9,10)}。本研究では、簡便な手法である超音波照射法により、金と強い相互作用を持つ保護剤を使用せず安定な金ナノ粒子の合成を行い、合成した金ナノ粒子の触媒活性を評価した。

さらに、太陽光を利用した環境浄化や水分解による水素生成、太陽電池などに用いられるクリーンな触媒として、光触媒がある。光触媒とは、光を吸収したときに化学反応が進行し、それ自体は反応前後で変化しないもののことである。現在、もっとも利用されている光触媒といえば、酸化チタンである。酸化チタンによる光触媒作用は 1950 年代以前から知られていた。1972 年に本多、藤島らにより、酸化チタンと白金を電極に用い、酸化チタン電極に光を照射することで水の分解が起こることが発見されると、光触媒の研究が盛んに行われるようになった¹¹⁾。光触媒作用による酸化反応については、1977 年に Frank、Bard らにより、酸化チタンを用いた水溶液中のシアン化合物の分解が報告された^{12,13)}。さらに、1980 年代以降には、酸化チタンの強い酸化力による有機物の分解について研究が多く行われるようになった¹⁴⁾。酸化チタンに光が照射されると、光触媒作用により有機物の汚れが酸化分解される。また、光触媒作用ではないが、酸化チタンに光が当たると、酸化チタン表面が超親水性となり、水をかけると汚れが除去できる¹⁵⁾。このような光触媒作用による酸化分解や超親水性といった特性により、光触媒は、消臭や抗菌、汚れの除去、大気汚染物質の除去などへ応用されている^{16,17)}。

また、本研究では、環境汚染の改善手段のひとつである光触媒と太陽エネルギーを利用し、光触媒作用による有害物質の除去に着目した。光触媒を用いることで、環境汚染へとつながる化石燃料を使用せず、無尽蔵でかつクリーンなエネルギー源である太陽エネルギーを利用して環境浄化を行うことが可能となる。光触媒としてもっとも実用化されている酸化チタンは紫外光で活性を示すため、太陽エネルギーの約 2～3 %しか利用できない。太陽エネルギーを有効に使うためには、太陽光に約 50 %含まれる可視光を利用が必要となる。そこで、可視光を吸収できる半導体として酸化鉄があげられる。また、光触媒作用による汚染物質の分解には、物質が触媒表面に吸着

することが不可欠であり、触媒の吸着能が有機物分解活性に大きく関わってくる。そこで、有能な吸着剤として酸化ケイ素がある。本研究では、酸化鉄の可視光応答性と酸化ケイ素の吸着能の両者の利点を有した酸化鉄／酸化ケイ素複合体を合成し、可視光照射下における光触媒活性の向上を検討した。さらには、これを金ナノ粒子と複合化させることで光吸収の高効率化に期待し、効率のよい可視光応答型の触媒を製作することを試みた。

1.2 金ナノ粒子の特性

1.2.1 局在表面プラズモン共鳴

ナノ粒子は粒径が 1~100 nm の粒子のことである。金属ナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴により、特異な性質を示すことが知られている。金属中の自由電子は自由に動くことができ、金属表面の自由電子の集団的な波を表面プラズモンという。金属ナノ粒子が光電場と共鳴することで、粒子表面の自由電子が振動し、その自由電子の振動を電気双極子ととらえることができる。すると、粒子表面に局在化したプラズモンが生じ、これを局在表面プラズモン共鳴という。局在表面プラズモン共鳴は、光の特定波長により誘起され、この励起波長は物質の種類や形状、粒子間距離などに依存する。特に、金や銀のナノ粒子は紫外～近赤外域に吸収バンドを示すため、そのコロイド溶液は色を呈すため、古くからステンドグラスや薩摩切子などの色材として用いられてきた。近年では、色素増感型太陽電池やセンサープローブ、導電材料、触媒などへの応用研究が盛んに行われている¹⁸⁾。

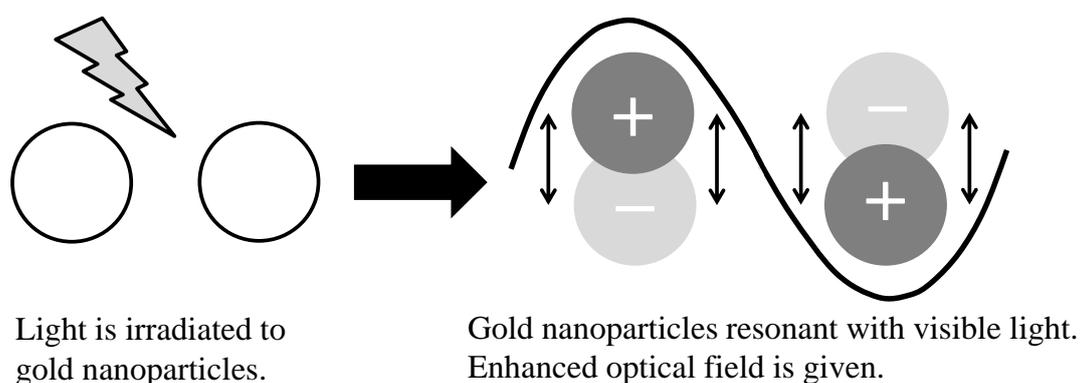


Fig.1-1 局在表面プラズモン共鳴

1.2.2 金ナノ粒子の触媒作用

多くの貴金属触媒は、安定化させるために担体表面に担持される。触媒担体について、次のように分類できる²⁾。まず、不活性な担体である SiO_2 やケイソウ土、活性炭などは、表面積が大きいいため貴金属を高分散することが可能となる。次に、主活性物質(貴金属)と強く相互作用する担体である。 TiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 などがあげられ、このような担体と貴金属の相互作用は触媒の機能を左右する。さらに、触媒反応の1つの素過程の活性点となるものや構造的な担体がある。

金ナノ粒子は触媒作用を示すことが分かっているが、金ナノ粒子が触媒として働く条件として、①寸法 ②易還元性金属酸化物担体 ③水 ④ OH^- の4つのうち2つ以上を満たす必要があるとされている^{19,20)}。易還元性金属酸化物とは、半導体性を有する TiO_2 、 Fe_2O_3 や酸素吸放出能を有する CeO_2 などのことであり、これを担体とし金ナノ粒子を固定化することで、優れた触媒活性を示す酸化物のことをいう。粒径 5 nm 以下の半球状の金を Fe_2O_3 に接合させると、 -70°C という低温下においても水がなくても CO の酸化反応が進行することが報告されている⁴⁾。

また、金ナノ粒子の触媒作用は、さまざまな応用研究が行われている²¹⁾。空気浄化を目的として、金ナノ粒子は常温常圧において高い触媒活性を示すことから、自動車の排気ガスなどとして排出される一酸化炭素やシックハウス症候群の原因であるホルムアルデヒド、悪臭の原因であるアンモニアなどの酸化分解に有効である^{4,5,21)}。また、化学工業において炭化水素の酸化反応は、大きな役割を担う。金触媒により、気相において、プロピレンのエポキシ化が酸素分子だけで進行することが報告されている^{22,23)}。さらに、グルコン酸やグルコン酸の金属塩は、食品添加物や医薬品に用いられる。金触媒を用いることで、液相においてグルコースを酸化してグルコン酸を合成する手法についても確認されている²⁴⁻²⁶⁾。

1.3 酸化鉄の特性

1.3.1 酸化鉄の結晶構造

鉄は地殻中で4番目に多く含まれる元素であり、赤鉄鉱(Fe_2O_3)や磁鉄鉱(Fe_3O_4)、褐鉄鉱($\text{FeO}(\text{OH})$)、菱鉄鉱(FeCO_3)などとして存在する。鉄の酸化物は、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 の3種類である。 FeO は、塩化ナトリウム型構造をとり、 O^{2-} イオン1個の周囲に Fe^{2+} イオン6個が配位し、 Fe^{2+} イオン1個に対して O^{2-} イオン6個が配位した構造である。次に、 Fe_2O_3 は、 α 相、 β 相、 γ 相、 ε 相の4種類が存在することが知られている。 α - Fe_2O_3 (ヘマタイト)は、コランダム型構造をとり、六方最密充填の O^{2-} イオンに対し、 Fe^{3+} イオンが八面体間隙の2/3を占めている。 β - Fe_2O_3 は、立方晶系のビックスバイト型構造をとり、 Fe^{3+} イオンが八面体サイトの2つを非対称に占有する。 γ - Fe_2O_3 (マグヘマイト)は、立方晶系の逆スピネル構造をとり、 O^{2-} イオンは立方最密充填構造で、 Fe^{3+} イオンは八面体サイトと四面体サイトの両方に不規則に存在する。 ε - Fe_2O_3 は、斜方晶系の構造をとる。 Fe_3O_4 (マグネタイト)は、 FeO と Fe_2O_3 の混合酸化物である。逆スピネル構造をとり、 O^{2-} イオンは立方最密充填構造で、 Fe^{2+} イオンは八面体サイトに存在し、 Fe^{3+} は八面体サイトと四面体サイトに半分ずつ存在する^{27,28)}。

1.3.2 光触媒作用

光触媒とは、光照射下において触媒として働くものである。光触媒作用を示すものには、半導体、錯体、色素がある。この中でもよく利用される光触媒は半導体であり、酸化物や硫化物がよく利用され、酸化鉄も光触媒の一つである。半導体は、バンド構造という電子準位をもっており、電子が満たされているバンドで最も高いものを価電子帯、空のバンドでエネルギーが最も低いものを伝導帯と呼び、その間には電子を収容できない禁制帯があり、価電子帯と伝導帯のエネルギー差をバンドギャップエネルギーという。Fig.1-2 に半導体のバンド構造を示す¹⁶⁾。酸化チタンのバンドギャップエネルギーは、アナターゼ型で3.2 eV(波長 388 nm)、ルチル型で3.0 eV(波長 413 nm)であり、紫外光のエネルギーに相当する。 α -酸化鉄のバンドギャップは、2.2 eV(波長 564 nm)であり、可視光を吸収することができる。半導体に光を照射した際、そのバンドギャップエネルギーより大きなエネルギーを持つ光を半導体が吸収すると、価電子帯の電子が伝導帯へと励起され、価電子帯に正孔が生成する(Fig.1-3)。この励起電子と正孔はそれぞれ拡散する(電荷分離)。しかし、半導体に格子欠陥などがあると、励起電子と正孔が再結合し、熱になって消滅する。再結合することなく、電荷分離された励起電子と正孔は、それぞれ酸化反応と還元反応を起こす。励起電子は、触媒表面に吸着した酸素と反応し、スーパーオキシドアニオン($\cdot\text{O}_2^-$)を生成する。このスーパーオキシドアニオンは H^+ と反応してより反応性の高いラジカル($\text{HO}_2\cdot$)を形成したり、過酸化水素を経て酸化反応に関与する。正孔は、水や水酸基を酸化して、酸化力の強いOHラジカル($\cdot\text{OH}$)を生成する。OHラジカルや正孔(h^+)は、有機物と反応して中間体有機ラジカルを形成する。酸素が共存する場合には有機ラジカルと酸素がラジカル連鎖反応を起こし、酸化反応が進行する。このようにして生成したラジカルやスーパーオキシドは、非常に高い酸化力を持っているため表面に吸着した有機物を分解する。以下に光照射により生成した励起電子と正孔による酸化還元反応機構を示す¹⁵⁾。



R : organic compound

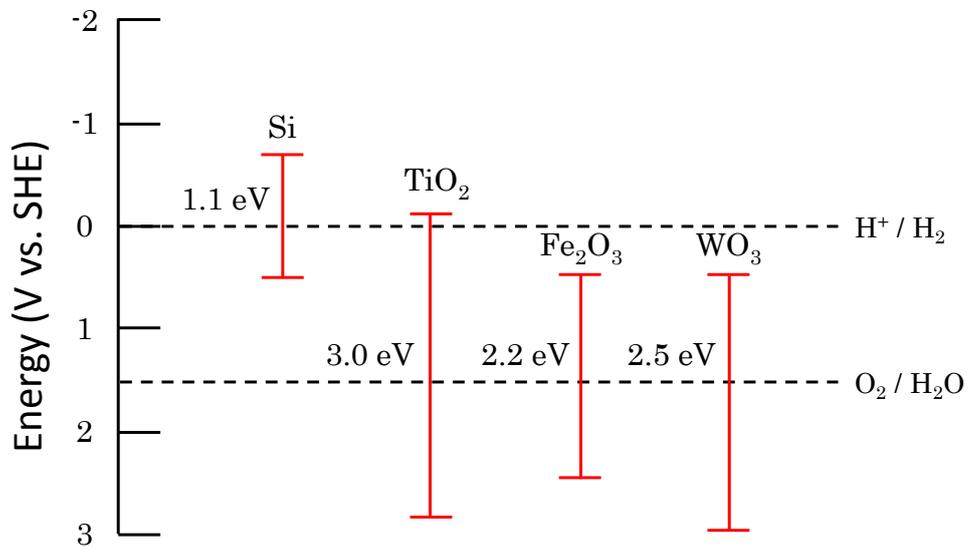


Fig.1-2 半導体のバンド構造

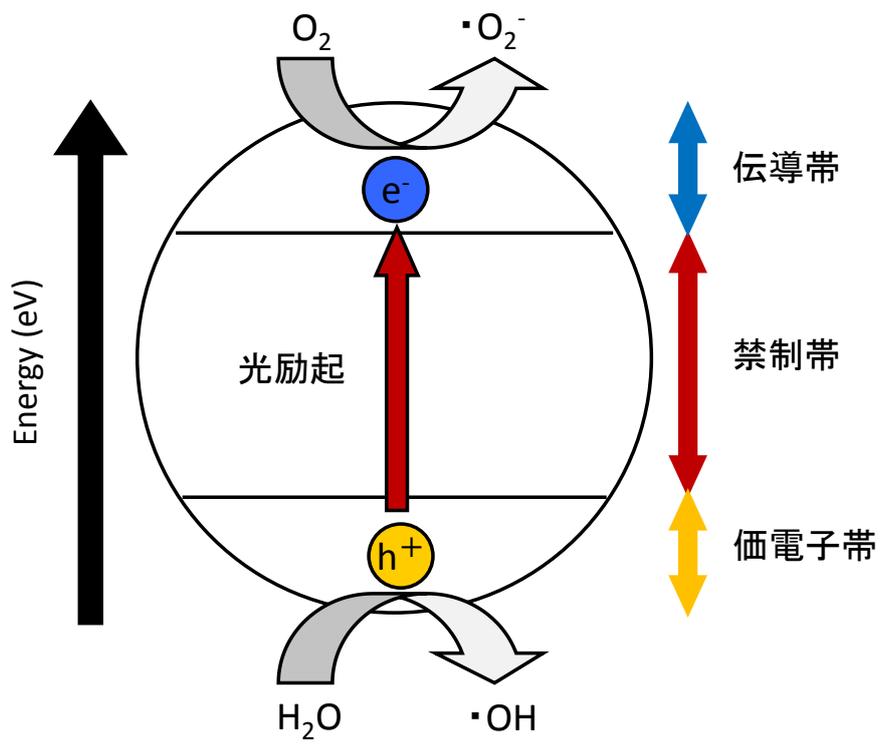


Fig.1-3 光触媒反応機構

1.3.3 金属ナノ粒子と半導体光触媒のコンポジット

半導体への光照射により生じた励起電子と正孔は、半導体内で再結合を起こしやすく、再結合すると酸化還元反応は進行しなくなり、光触媒活性が低下する。再結合を抑制し電荷分離を促進するためには、貴金属を助触媒として用いる方法があり、白金(Pt)はよく利用される助触媒の一つである。Ptを担持した酸化チタン(TiO₂)を用いて、光触媒作用による有機化合物の分解や、水分解による水素発生の報告がある²⁹⁾。酸化チタンに光を照射することで生成した励起電子が白金へと移動し、電荷分離が促進され、光触媒活性が向上する。また、金ナノ粒子を担持した酸化チタンの光触媒作用についての報告もある。紫外光を照射した場合には、白金担持と同じように光励起された電子が金ナノ粒子へと移動し助触媒として機能する³⁰⁾。一方で、酸化チタン単体では可視光照射により光触媒作用を示さないが、金ナノ粒子を担持することで可視光照射下においても光触媒活性を示す^{31,32)}。これは、金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴により可視光を吸収し、金ナノ粒子から酸化チタンへと電子移動することで光触媒反応が進行するためである^{32,33)}。

1.4 金属ナノ粒子合成方法

1.4.1 金属ナノ粒子合成方法の種類

金属ナノ粒子の合成法として、物理的手法と化学的手法がある³⁴⁾。物理的手法は、ヘリウムやアルゴンガスなどの不活性ガス中で金属を蒸発させ、気化した金属原子が不活性ガスにより冷却されることで、ナノ粒子を合成する方法である。金属の加熱法の種類として、通電加熱、アークプラズマ加熱、高周波誘導加熱、電子ビーム加熱、レーザー加熱などが挙げられる。物理的手法では、純度の高い粒径のそろった粒子を得ることができるが大量生産には向いていない。

化学的手法は、金属塩や金属錯体を前駆体とし、化学的還元により金属ナノ粒子を合成する方法である。

①還元剤使用(還元剤:クエン酸ナトリウム、アスコルビン酸、水素化ホウ素ナトリウム、アルコール、ヒドラジンなど)

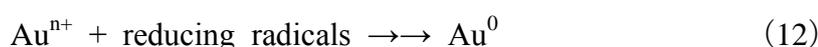
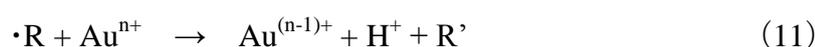
②電磁波使用(γ 線、X線、紫外線、可視光、赤外線、マイクロ波、電波、超音波)

③熱分解

化学的手法では、粒子を安定化させるために保護剤を用いるのが一般的である。還元剤としてクエン酸ナトリウムを用いた場合では、クエン酸イオンが保護剤としても働き、生成した粒子が安定に存在する。また、チオール基やジスルフィド基などの硫黄系配位子、アミノ基窒素系配位子、ホスフィンリン系配位子、カルボキシレート酸素系配位子を有する有機化合物が、配位結合によって金属と相互作用する。ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)や臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(CTAB)などの界面活性剤やポリビニルピロリドン(PVP)やポリエチレングリコール(PEG)などのポリマーを使用することで、ナノ粒子を保護し安定化することができる。

1.4.2 超音波照射法による合成原理

本研究では、金ナノ粒子合成に超音波照射法を用いた。超音波とは振動数が 20 kHz 以上の音波のことであり、水溶液に超音波を照射することでキャビテーションという現象が起きる³⁵⁻³⁷⁾。キャビテーションとは、超音波照射により気泡が生成し、その気泡が膨張、圧縮を繰り返し、ある圧力になった時に圧壊する。この時、瞬間的に高温高压の反応場が形成されるが、キャビテーション内の温度は 5000 °C 付近という計算結果が多く報告されている^{39,40)}。キャビテーションにより、高温高压の状態が形成されることで、水などを由来とする活性種(ラジカル)が生成する^{41,42)}。1927 年に、Wood らにより化学的反応が確認され⁴³⁾、1993 年には、Grieser らにより超音波照射法を用いた金ナノ粒子の合成が報告された⁴⁴⁾。超音波照射下での金ナノ粒子合成において、水溶液中に含まれるアルコールや SDS などの有機化合物が金ナノ粒子生成に影響を与える^{41,45-49)}。金イオンを含む水溶液に超音波を照射することで生成したラジカルにより金イオンが還元され、金ナノ粒子を合成される。キャビテーションによるラジカルの生成と生成したラジカルによる金イオンの還元反応機構を以下に示す^{41,42,49)}。



RH : organic compound

水溶液への超音波照射により、水から水素ラジカル(H \cdot)とヒドロキシラジカル(\cdot OH)が生成する。そして、水溶液中に有機化合物が存在する場合には、水から生成した水素ラジカルまたはヒドロキシラジカルが有機化合物と反応し、有機化合物ラジカル(R \cdot)が生成する。このようにして生成したラジカル種により、金イオンは還元され、金の粒子が合成される。このような超音波照射による化学反応は、圧壊時のキャビテーションバブル内、バブルとバルクの界面、バルクにて起こる。圧壊時のキャビテーションバブル内

では、水の分解反応(反応式(8))が起こり、バブルとバルクの界面では、水の分解反応(反応式(8))と有機化合物のラジカル化(反応式(9))が進行する。そして、バルク中では、有機化合物のラジカル化(反応式(9))、水素ラジカルと有機化合物ラジカルによる金イオンの還元(反応式(11)(12))が進行する⁴⁹⁾。

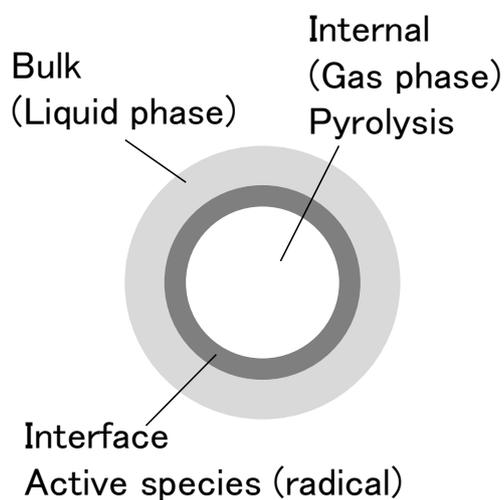
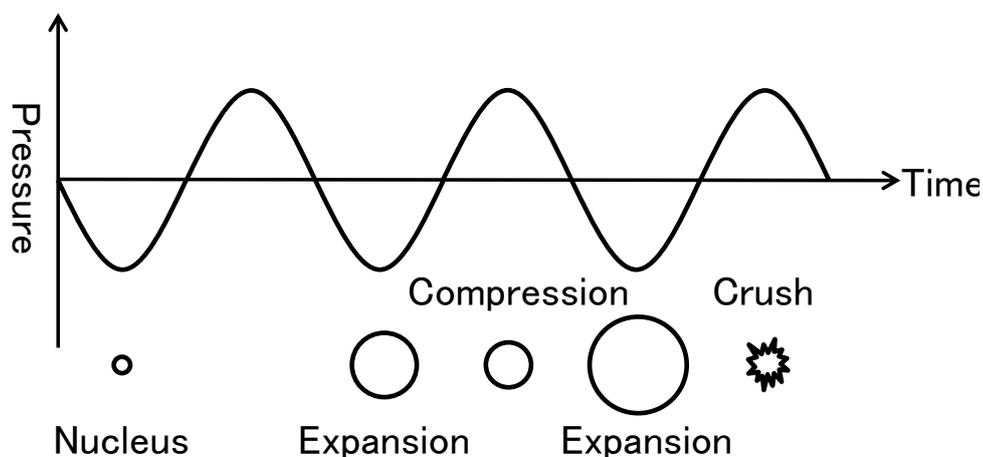


Fig.1-4 キャビテーション現象

超音波照射下において化学反応が進行するには、反応する環境が重要となる。超音波照射下で進行する化学反応はすべてキャビテーションに由来し、さまざまな因子が及ぼす影響は、キャビテーションに及ぼす影響ととらえて良い⁵⁰⁾。

超音波照射下における金イオンの還元率は、ラジカルの生成量に強く依存し、そのラジカル生成には超音波の周波数が関係する。Okitsu らは、少量の 1 - プロパノールを含む塩化金酸水溶液に異なる周波数の超音波を照射し、超音波の周波数の違いが金ナノ粒子生成へ影響を与えることを報告した⁵¹⁾。超音波の周波数の違いは、以下に影響を与えるとされている。

- ①崩壊するキャビテーションバブル内部の温度と圧力
- ②バブルの数と分布
- ③バブルの大きさと寿命
- ④バブル崩壊のダイナミクスと対称性
- ⑤バブルの温度と二次生成ラジカルへの溶媒の影響

また、超音波の周波数が小さい場合 (e.g. 20 kHz) では、キャビテーションは不安定であり、周波数が大きい場合では、キャビテーションは安定 (e.g. 515 kHz) であると報告されている⁵²⁾。さらに、キャビテーションによる化学反応は周波数に依存し、200 ~ 600 kHz の範囲が最適だとされる^{36,53)}。そのほかにも、キャビテーションに影響を与える因子は多くある。超音波の出力強度は、キャビテーションの発生量に影響し、反応速度に影響を与える。一般に出力が増大すれば反応率も増大するが、出力が飽和状態になったり、出力の最適値がある場合もある^{50,53,54)}。また、外部温度は低温であるほどキャビテーションによる気泡の圧壊が起きやすいとされているが、反応収率から判断すると低温では反応が起こらないこともある。これは、キャビテーションによる化学反応は多段階反応のひとつにすぎず、そのほかの段階的な反応には外部温度が関係してくるためである⁵⁰⁾。また、溶液中に溶けている気体を脱気するとキャビテーションは抑制され、化学反応は進行しない。キャビテーションにより生じる高温は、気泡の断熱変化によるものであるため、溶存気体の定圧熱容量と定容熱容量の比が重要となる。つまり、多原子気体 (酸素、窒素、二酸化炭素など) より、1 原子気体 (アルゴン、ヘリウムなど) のほうがキャビテーションによる化学反応は進行しやすいと考えられる^{50,55)}。さらに、用

いる溶媒もキャビテーションによる化学反応に影響を与える。キャビテーションは気泡内の蒸気圧が高いほど生成しやすいため、沸点の低い溶媒ほどキャビテーションは起きやすくなるが、その反面、化学反応は起きにくくなり、超音波照射による化学反応には、沸点が低すぎる溶媒は使用できない⁵⁰⁾。超音波照射法を用いた金ナノ粒子の合成においても、溶媒が金ナノ粒子の形成に影響を与えることが報告されている^{47,56)}。

参考文献

- 1) 日本材料化学会編、「先端材料シリーズ 超微粒子と材料」、裳華房 (1993)
- 2) 齋藤進六、「超微粒子ハンドブック」、フジ・テクノシステム (1990)
- 3) 井上明久監修、「ナノマテリアル工学大系 第2巻 ナノ金属」、フジ・テクノシステム(2006)
- 4) D. Y. Cha, G.Parravano, *J. Catal.*, 18, 200-211 (1970)
- 5) G.C. Bound, P. A. Sermon, *Gold Bull.*, 6, 102-105 (1973)
- 6) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada, *Chem. Lett.*, 16, 405-408 (1987)
- 7) M. Haruta, *Chem. Rec.*, 3, 75-87 (2003)
- 8) W. Liu, X. Yang and L. Xie, *J. Coll. Int. Sci.*, 313, 494-502 (2007)
- 9) S. Li, X. Yang and W. Huang, *Macromol. Chem. Phys.*, 206, 1967-1972 (2005)
- 10) Y. Wang, H. Liu and Y. Jiang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1878-1879 (1989)
- 11) S.N. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 303-304 (1977)
- 12) S.N. Frank, *J. Phys. Chem.*, 81, 1484-1488 (1977)
- 13) A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238, 37-38 (1972)
- 14) Akira Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 1, 1-21 (2000)
- 15) 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦, 「光触媒—基礎・材料開発・応用」, エヌ・ティイー・エス (2005)
- 16) 橋本和仁, 藤嶋昭, 「図解 光触媒のすべて」, 工業調査会(2003)
- 17) 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也, 「光クリーン革命 ～酸化チタン光触媒が活躍する」, シーエムシー(1997)
- 18) 山田淳監修, 「プラズモンナノ材料の最新技術」, シーエムシー出版(2009)
- 19) M. Haruta, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 51, 721-726 (2008)
- 20) 春田正毅, 表面化学, 26, 578-584 (2005)
- 21) T. Shodiya, O. Schmidt, W. Peng, N. Hotz, *J. Catal.*, 300, 63-69 (2013)
- 22) J. Huang, T. Akita, J. Fujitani, T. Takei and M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 7862-7866 (2009)
- 23) M. Haruta, *Mol. Sci.*, 6, A0056 (2012)

- 24) H. Zhang, J. Okuni, N. Toshima, *J. Coll. Int. Sci.*, 354, 131-138 (2011)
- 25) S. Tokonami, N. Morita, K. Takasaki and N. Toshima, *J. Phys. Chem.*, 114, 10336-10341 (2010)
- 26) T. Ishida, N. Kinoshita, H. Okatsu, T. Akita, T. Takei, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 9265-9268 (2008)
- 27) J.D.Lee 著, 浜口博, 菅野等 訳, 「無機化学」, 東京化学同人(2005)
- 28) L. Machala, J. Tucek, R. Zboril, *Chem. Mater.*, 23, 3255-3272 (2011)
- 29) K. Harada, T. Hisanaga, K. Tanaka, *Wat. Res.*, 24, 1415-1417 (1990)
- 30) J. J. Chen, J. C. S. Wu, P. C. Wu and D. P. Tsai, *J. Phys. Chem. C*, 115, 210-216 (2011)
- 31) R.S. Sonawane, M. K. Dongare, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 243, 68-76 (2006)
- 32) Yang Tian, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 7632-7637 (2005)
- 33) 立間徹, 日本写真学会誌, 73, 286-289(2010)
- 34) 国武豊喜監修, 「ナノマテリアルハンドブック」, エヌ・ティー・エス(2005)
- 35) 安田啓司, THE CHEMICAL TIMES 2009 No.2
- 36) 香田忍, 電子情報通信学会論文誌 A, J89-A, 705-715 (2006)
- 37) 前田泰昭ほか, 「超音波利用技術集成 ソノケミストリーの環境・医療応用から最新のセンシング動向」, エヌ・ティー・エス(2005)
- 38) W. B. McNamara III, Y. T. Didenko, K. S. Suslick, *Nature*, 401, 772-775 (1999)
- 39) E. B. Flint, K. S. Suslick, *Science*, 253, 1397-1399 (1991)
- 40) Y. T. Didenko, W. B. McNamara III, K. S. Suslick, *J. Phys. Chem. A*, 103, 10783-10788 (1999)
- 41) R. A. Caruso, M. Ashokkumar, F. Grieser, *Langmuir*, 18, 7831-7836 (2002)
- 42) K. Okitsu, A. Yue, S. Tanabe, H. Matsumoto and Y. Yobiko, *Langmuir*, 17, 7717-7720 (2001)
- 43) R. W. Wood and A. L. Loomis, *Phil. Mag.*, 4, 417-436 (1927)
- 44) S. A. Yeung, R. Hobson, S. Biggs and F. Grieser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 378-379 (1993)
- 45) Y. Mori, N. Kitamoto, K. Tsuchiya, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 38, 283-288 (2005)

- 46) K. Barbour, M. Ashokkumar, R. A. Caruso and F. Grieser, *J. Phys. Chem. B*, 103, 9231-9236 (1999)
- 47) C. Li, W. Cai, C. Kan, G. Fu and L. Zhang, *Materials Letters*, 58, 196-199 (2003)
- 48) Y. Mizukoshi, K. Okitsu, Y. Maeda, T. A. Yamamoto, R. Oshima and Y. Nagata, *J. Phys. Chem. B*, 101, 7033-7037 (1997)
- 49) K. Okitsu, Y. Mizukoshi, H. Bandow, Y. Maeda, T. Yamamoto and Y. Nagata, *Ultrason. Sonochem.*, 3, S249-S251 (1996)
- 50) 超音波便覧編集委員会編, 「超音波便覧」, 丸善株式会社(1999)
- 51) K. Okitsu, M. Ashokkumar, F. Gieser, *J. Phys. Chem. B*, 109, 20673-20675 (2005)
- 52) G. J. Price, M. Ashokkumar, M. Hodnett, B. Zrquiri and F. Grieser, *J. Phys. Chem. B*, 109, 17799-17801 (2005)
- 53) S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, *Ultrason. Sonochem.*, 10, 149-156 (2003)
- 54) D. Sunartio, M. Ashokkumar, F. Grieser, *J. Phys. Chem. B*, 109, 20044-20050 (2005)
- 55) C. Browne, R. F. Tabor, D. Y. C. Chan, R. R. Dagastine, M. Ashokkumar and F. Grieser, *Langmuir*, 27, 12025-12032 (2011)
- 56) R. Tronson, M. F. Tchea, M. Ashokkumar and F. Grieser, *J. Phys. Chem. B*, 116, 13806-13811 (2012)

第2章 超音波照射法における水 - アルコール系での金ナノ粒子の合成

2.1 序

本研究では、塩化金酸を含む水 - アルコール二成分混合溶液に超音波を照射するだけで金ナノ粒子合成が可能となる極めて簡便な方法を用い、さらに、保護剤を使用することなく安定な金ナノ粒子の合成を試みた。アルコールはメタノール、エタノール、1-プロパノールをそれぞれ使用し、溶媒のアルコール含量(体積百分率 vol%)を変化させて実験を行った。その結果、金ナノ粒子の生成量がアルコール含量に依存することを見出した。さらに、塩化金酸の濃度を変化させて金ナノ粒子の合成を行った結果、塩化金酸濃度が金ナノ粒子生成後の安定性に影響を与えることがわかった。

2.2 実験① 金ナノ粒子生成の溶媒依存性

1) 実験器具・装置

- ・超音波洗浄器: エスエヌディ US-103
- ・恒温槽: 東京理科器械、 EYELA NTT-1300
- ・紫外可視分光光度計: 島津製作所 UV-1800、日本分光 V-560
- ・超高分解能分析走査型電子顕微鏡: 日立ハイテク SU-70

2) 試薬

- ・テトラクロロ金(III)酸四水和物、99.0%: 和光純薬工業 試薬特級
- ・メタノール、99.8%: 和光純薬工業 試薬特級
- ・エタノール、99.5%: 和光純薬工業 試薬特級
- ・1-プロパノール、99.5%: 和光純薬工業 試薬特級

3) 方法

金ナノ粒子の合成は、水 - アルコール 2 成分混合溶媒系で行い、アルコールとしてはメタノール、エタノール、そして、1 - プロパノールを用いた。バイアルに塩化金酸水溶液と水、アルコールを入れ混合し、全量を 5 mL とした。このとき、塩化金酸の濃度が 1.0 mM となるように調製し、また、アルコール濃度を変化させて実験を行った。この混合溶液に超音波 (38 kHz、100 kW) を 25 °C で 1 時間照射し、超音波照射直後に、吸

収スペクトルを測定した。

4) SEM 画像

合成した金ナノ粒子のコロイド溶液をチタンプレートに滴下し、常温で自然乾燥させた。十分に乾燥させた後、SEMにより画像を観察した。

2.3 結果と考察① 金ナノ粒子生成の溶媒依存性

Fig.2-1 に各々のアルコール濃度を変化させて超音波照射を行い、吸収スペクトルを測定した結果を示す。どの系においても、溶媒のアルコール濃度に依存して吸収ピーク強度が異なり、金ナノ粒子の生成に影響を与えることがわかった。Fig.2-2 には、極大ピーク波長における吸光度を規格化しプロットした結果を示す。すべての水-アルコール系の結果を比較するため水の vol% を基準とした。金ナノ粒子の生成量がアルコール濃度に依存しており、水の含量が 50~90 vol% (水 - メタノール系)、50~90 vol% (水 - エタノール系)、30~90 vol% (水 - 1-プロパノール系) の範囲で金ナノ粒子が生成した。

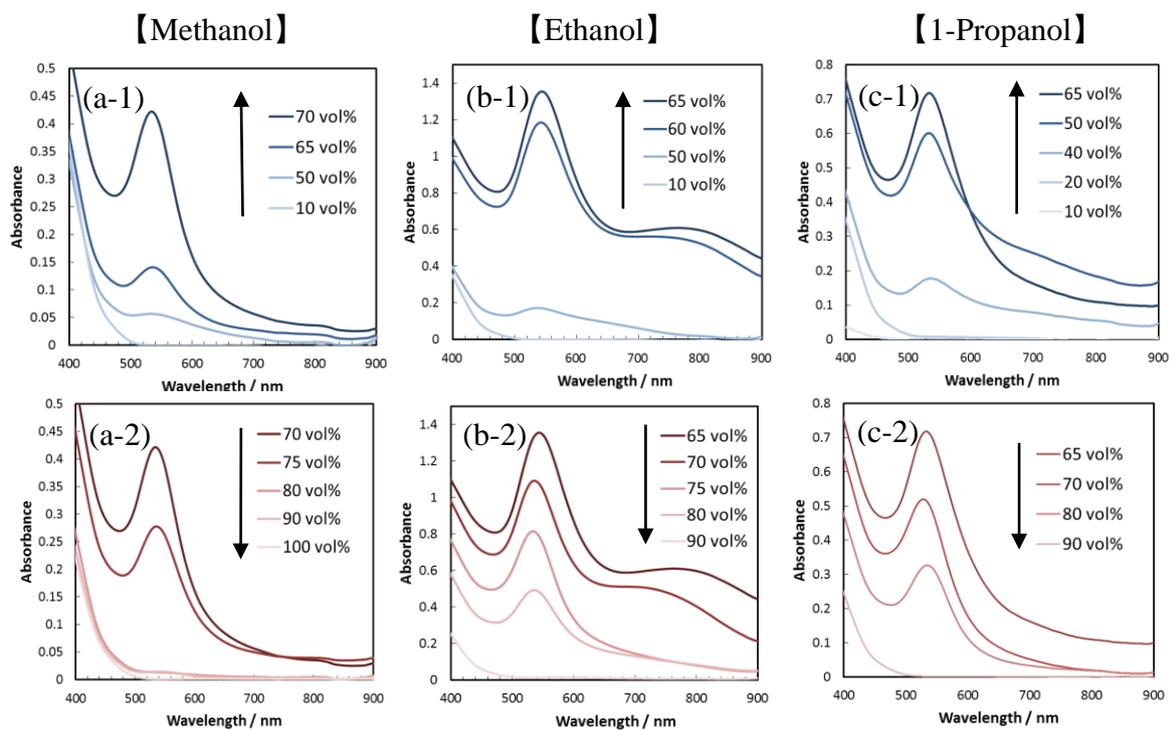


Fig2-1 超音波照射後の混合溶液の吸収スペクトル
 (a)水 - メタノール系、(c)水 - エタノール系、(b)水 - 1 - プロパノール

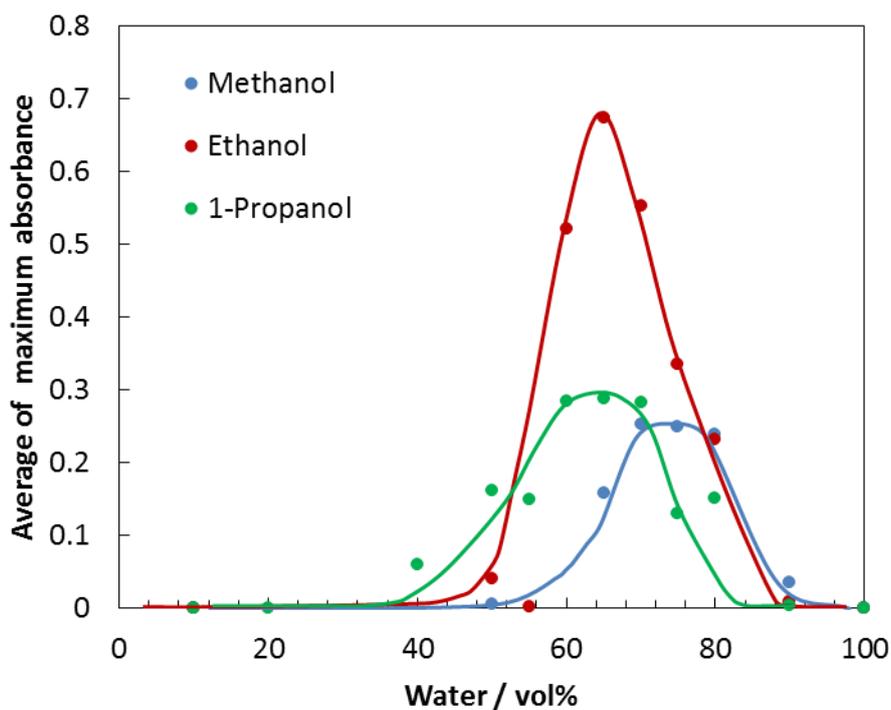


Fig.2-2 金ナノ粒子生成のアルコール濃度依存性

ここで、水 - アルコール混合溶媒に Clausius-Mosotti の式(2-1)を用いて分子誘電分極の値 P を見積もった¹⁻⁴⁾。

$$P = \frac{D - 2}{D + 2} \frac{f_1 M_1 + f_2 M_2}{d} \quad (2-1)$$

D は誘電率、 f_1 はアルコールに対する水のモル分率、 f_2 は水に対するアルコールのモル分率、 d は混合溶液の密度 (g/cm^3)、 M_1 は水の分子量、 M_2 はアルコールの分子量である。Fig.2-3 に、分子誘電分極の値、金ナノ粒子の吸光度と溶媒中の水の vol% の関係を示した。Fig.2-3 に示したグラフの半値幅より水の濃度をもとめ、その範囲を金ナノ粒子が生成しやすい混合溶液の水の濃度とした。金ナノ粒子が生成しやすい水 - アルコール混合溶液の分子誘電分極の値 P は、どの系においても $18 \sim 26 \text{ cm}^3$ の範囲であった (Table 2-1)。水溶液に超音波を照射するとキャビテーション現象が起き、高温高压の反応場が形成され、溶媒由来のラジカルが生成する⁵⁻⁷⁾。このラジカル生成に混合溶媒の分子誘電分極が関係していることが示唆される。

Table 2-1 水 - アルコール混合溶液における分子誘電分極の値

	Water [vol%]	P [cm^3]
Methanol	64~84	18~21
Ethanol	57~75	20~23
1-Propanol	50~77	20~26

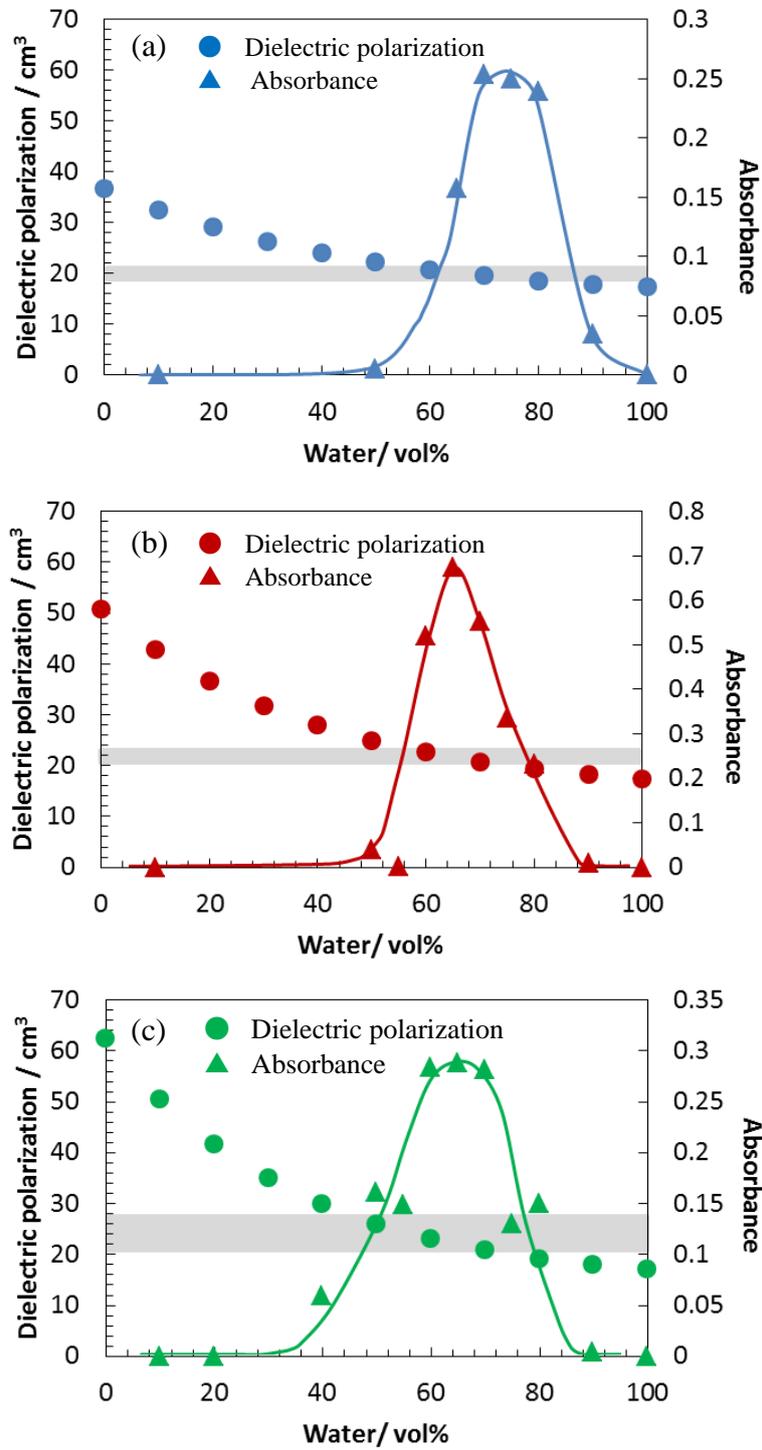


Fig.2-3 混合溶媒の分子誘電分極の値と超音波照射後の混合溶液の吸光度
 (a)水 - メタノール系、(b)水 - エタノール系、(c)水 - 1 - プロパノール系

また、超音波照射下において、気泡成長にアルコール濃度が影響することが考えられる⁸⁻¹⁰⁾。溶媒が水の場合、気泡の合体により大きな気泡が形成されるが、低濃度のアルコールを含む場合、気泡表面にアルコールが付着し気泡の合体が抑制される。しかし、アルコール濃度が高すぎる場合、アルコールが蒸発し気泡内へ入り気泡が成長する⁸⁻¹⁰⁾。ここで、Young-Laplace の式を(3-2)に示す。 ΔP は圧力差、 σ は表面張力、 D は気泡の直径である。

$$\Delta P = 4 \sigma / D \quad (2-2)$$

Young-Laplace の式より、気泡の直径 D が大きいと圧力差 ΔP が小さくなるため、気泡成長すると高圧の反応場が形成されにくいことが考えられる。このことより、アルコール濃度に反応場の形成が依存するため、超音波照射下における金ナノ粒子の生成もアルコール濃度に依存する。

さらに、キャビテーションは気泡内の蒸気圧が高く、液体の表面張力が大きいと生成しやすい¹¹⁾。超音波の振動数が小さい場合、アルコールの気泡内への蒸発はほぼ影響がなく¹⁰⁾、本研究で使用した超音波の振動数は 38 kHz と小さいため、キャビテーション生成に気泡内の蒸気圧への溶媒の影響は少ないと考えられる。つまり、キャビテーション生成に液体の表面張力が重要となってくる。水の表面張力は大きく ($\gamma=71.99$ mN/m, at 25 °C)、アルコールは小さい (EtOH: $\gamma=21.97$ mN/m, at 25 °C) ため¹²⁾、アルコールの割合が多くなると表面張力が減少し、キャビテーションが発生しにくい。また、金イオンの還元は二次的に生成した有機物ラジカルによる還元反応が優勢だと考えられ¹³⁾、有機ラジカルの生成量にアルコール濃度が影響を与える。これらのことより、キャビテーションの生成のしやすさと有機物ラジカルの生成量が水 - アルコール混合溶液の濃度に影響を受け、金ナノ粒子の生成に関係する。

次に、それぞれの水 - アルコール系で最適なアルコール濃度の溶媒を用いて実験を行った場合の SEM 画像と粒子サイズ分布を Fig.2-4 に示す。水 - メタノール系(水 75 vol%、メタノール 25 vol%)では平均粒径 36 ± 10 nm であり、水 - エタノール系(水 65 vol%、エタノール 35 vol%)では平均粒径 56 ± 17 nm、水 - 1 - プロパノール系(水 65 vol%、エタノール 35 vol%)では平均粒径 24 ± 7 nm であった。これらを比較すると、

1-プロパノール系において、平均粒子サイズが最も小さく、また粒径分布も狭いことがわかる。均一な微粒子を合成するためには、一度に多量の核が生成することが必要となるが、1-プロパノール系で核生成が起こりやすく、より小さく均一な粒子が得られたことが予測される。また、1-プロパノールの側鎖が他に比べて長く、疎水性が高いため金ナノ粒子が分散されやすく、凝集、成長を抑制することが考えられる。

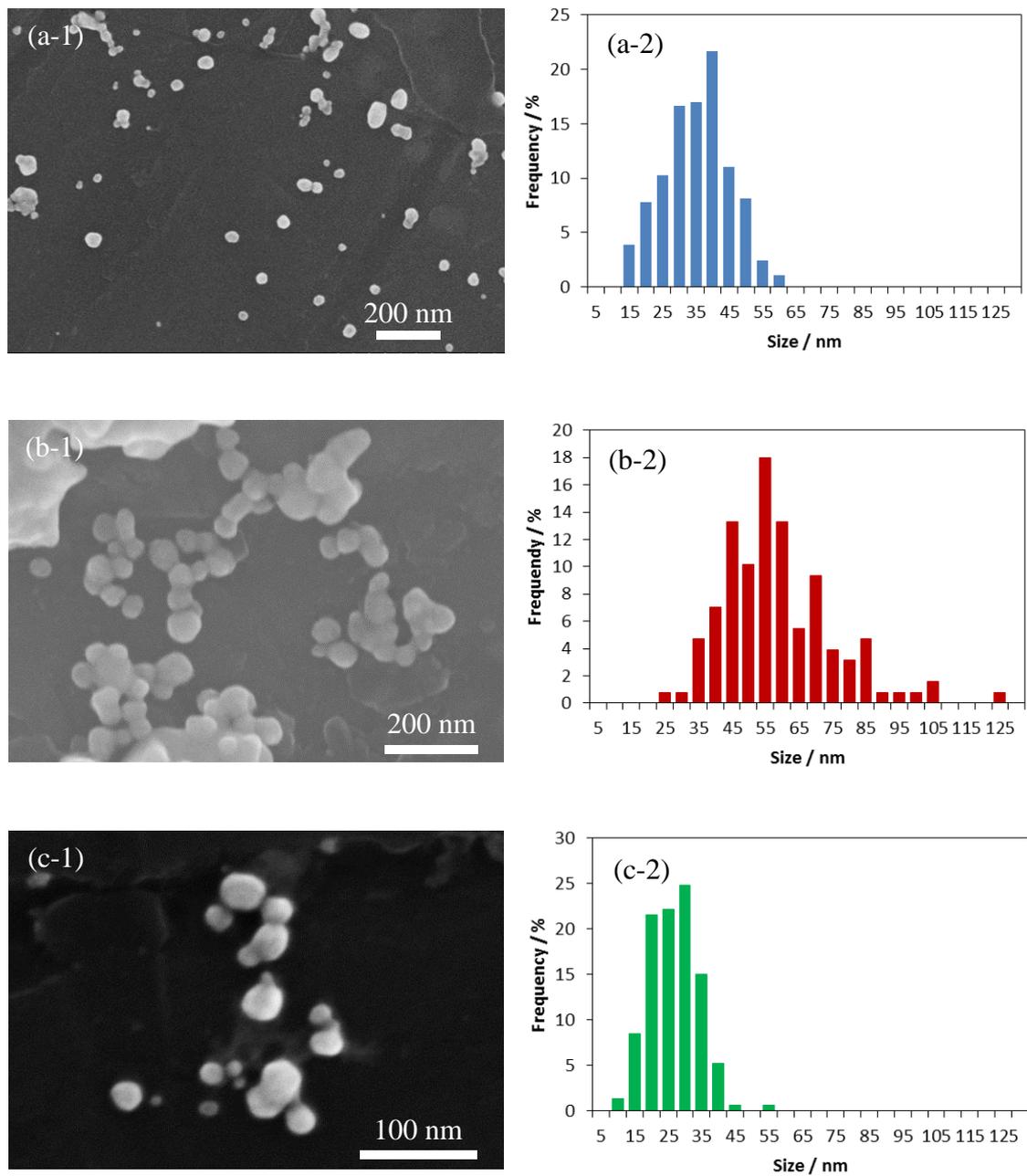


Fig.2-4 SEM 画像と粒子サイズ分布

(a)水 75 vol%、メタノール 25 vol%、(b)水 65 vol%、エタノール 35 vol%、
(c)水 65 vol%、1 - プロパノール 35 vol%

2.4 実験② 超音波照射下における金ナノ粒子の生成条件

1) 方法

超音波照射前に塩化金酸を添加した場合と超音波照射後に添加した場合の金ナノ粒子の生成量を比較した。溶媒は、水 65 vol%、1-プロパノール 35 vol%を用い、塩化金酸濃度は 1.0 mMとした。超音波照射前に塩化金酸を添加した場合は、バイアルに 48.6 mM の塩化金酸水溶液 103 μ L と水 3.147 mL、1-プロパノール 1.75 mL を加え混合し、超音波 (38 kHz) を 25 °C で 1 時間照射した。その後、超音波照射終了時を 0 h として、混合溶液の吸収スペクトルを経時的に測定した。次に、超音波照射後に塩化金酸を添加した場合は、バイアルに水 3.147 mL、1-プロパノール 1.75 mL を加え混合し、超音波 (38 kHz) を 25 °C で 1 時間照射し、超音波照射後に 48.6 mM の塩化金酸水溶液 103 μ L を添加し、その後、吸収スペクトルを経時的に測定した。

さらに、金ナノ粒子生成への超音波照射時間の影響を調べた。溶媒は水 65 vol%、1-プロパノール 35 vol%を用い、塩化金酸濃度は 1.0 mM とし、それぞれ 15 分間と 60 分間、超音波を照射し、超音波照射後、経時的に吸収スペクトルを測定した。

また、異なる 1-プロパノール濃度の溶媒を用いて超音波照射し、超音波照射後の金ナノ粒子成長を吸収スペクトルの測定により観察した。溶媒には、それぞれ①水、②水 65 vol%、1-プロパノール 35 vol%、③水 10 vol%、1-プロパノール 90 vol%を用いた。

2.5 結果と考察② 超音波照射下における金ナノ粒子の生成条件

超音波照射前後に塩化金酸を添加し、吸収スペクトルを測定した結果を Fig.2-5 に示す。超音波照射前に塩化金酸を添加した場合は、超音波照射後に金ナノ粒子由来のプラズモンピークが観測され、時間が経過するにつれ極大ピークの吸光度は増大していったが、超音波照射後に塩化金酸を添加した場合は、プラズモンピークは現れなかった。水-アルコール混合溶媒系に超音波照射することで生成したアルコール由来の物質 (例えばアルデヒドなど) が金イオンを還元することにより金ナノ粒子が生成したのではなく、超音波照射により発生したラジカル種が金イオンと反応し、金ナノ粒子が合成されることが確認できた。

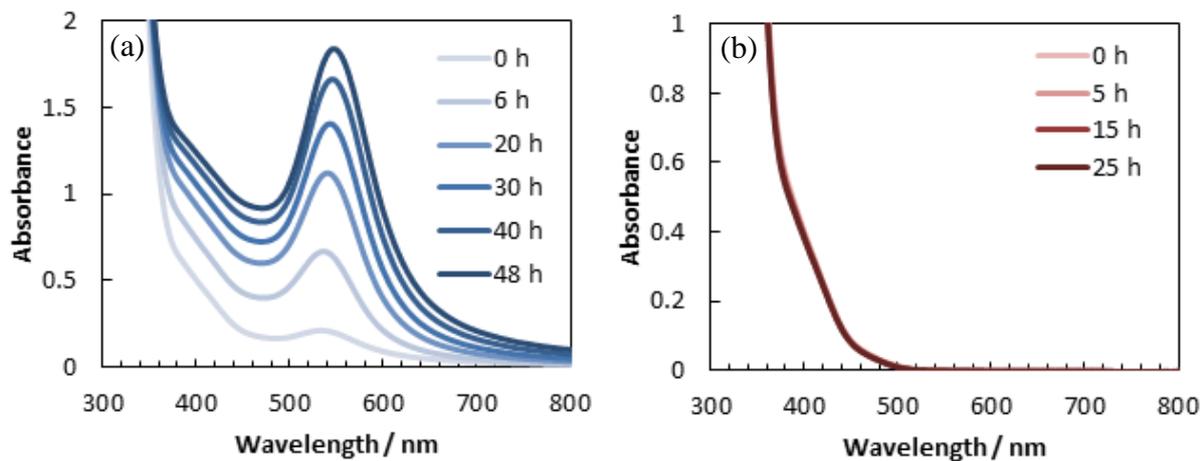


Fig.2-5 超音波照射後の吸収スペクトルの変化
塩化金酸水溶液の添加 (a)超音波照射前、(b)超音波照射後

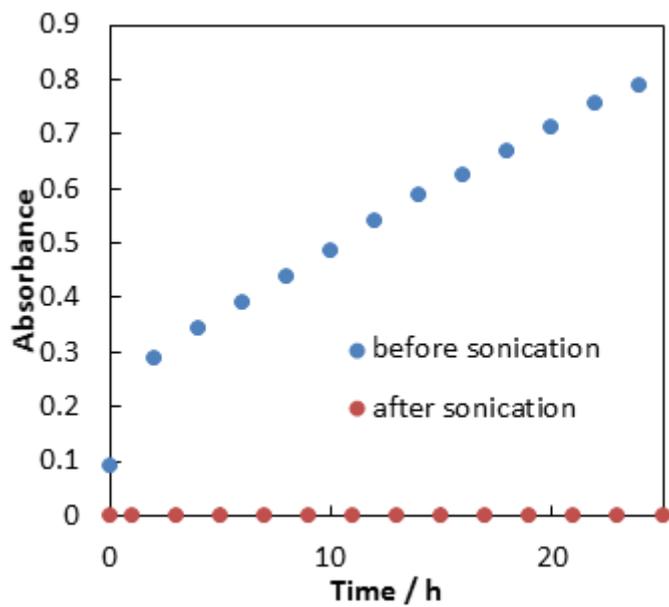


Fig.2-6 超音波照射前または後に塩化金酸を添加した溶液の
吸収ピーク波長における吸光度

次に、超音波照射時間をそれぞれ15分間または60分間とし合成した金ナノ粒子の吸収スペクトルの結果をFig.2-7に示す。超音波照射時間が15分間、60分間のどちらにおいても時間が経過するにつれ、吸収ピーク波長における吸光度の増大がみられ、金ナノ粒子の生成が確認できた。Fig.2-8には、極大吸収ピーク波長において吸光度をプロットした結果を示す。超音波照射時間が長いと、より吸光度が大きく、粒子の生成量が多いことがわかる。

Fig.2-9に、異なる1-プロパノール濃度の溶媒を用いて超音波照射し、超音波照射後の吸収スペクトルを経過時間ごとに測定し、その極大ピーク波長における吸光度をプロットした結果を示す。溶媒として、水と90 vol% 1-プロパノール水溶液を使用した場合は、金ナノ粒子由来のプラズモンピークが観測されず、超音波照射後に粒子生成、成長はみられなかった。溶媒に35 vol% 1-プロパノール水溶液を使用した場合は、超音波照射後においても吸収ピークの吸光度が増大し、粒子成長していることがわかった。つまり、溶媒が水や90 vol% 1-プロパノール水溶液の系では、金イオンが還元されず核生成にいたっていないことがわかる。この結果からも、水-アルコール混合溶媒系での超音波照射による金ナノ粒子の生成には、溶媒の水-アルコールの混合割合が重要であることを示している。

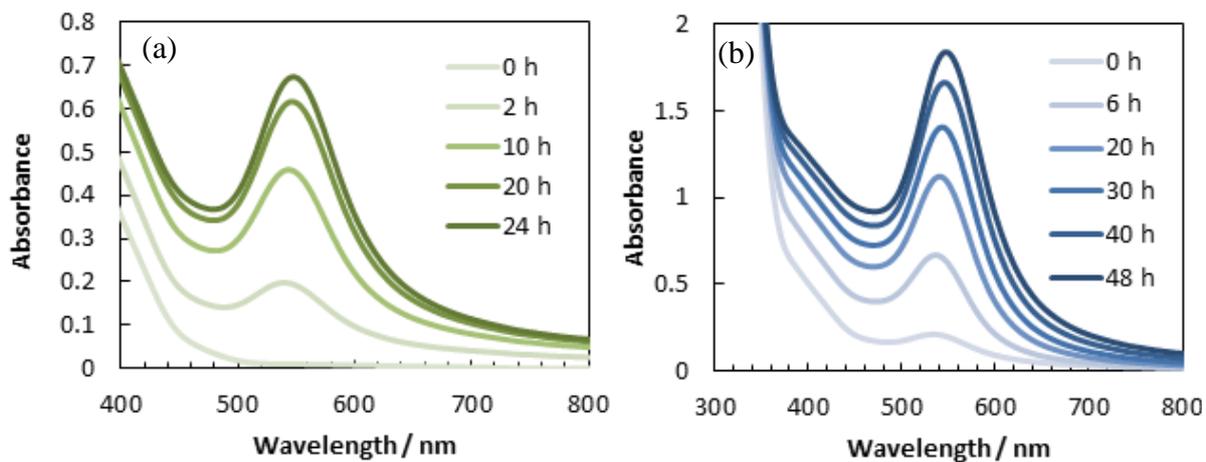


Fig.2-7 超音波照射後の吸収スペクトルの変化
超音波照射時間 (a)15 分間、(b)60 分間

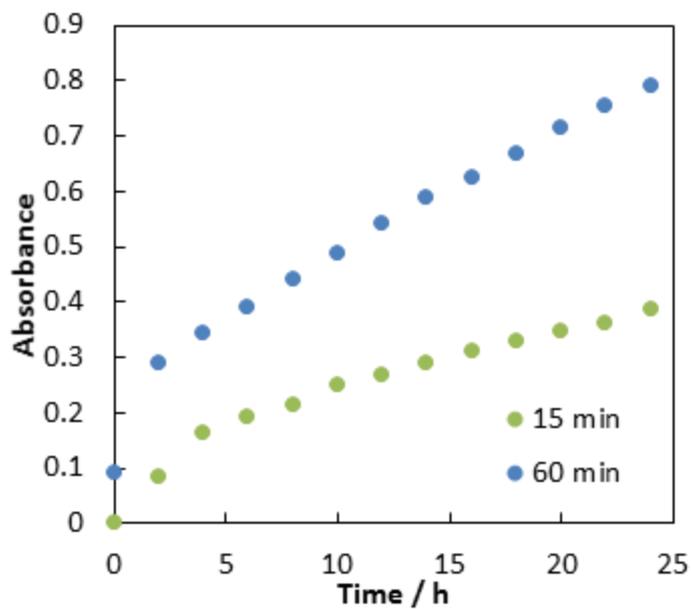


Fig.2-8 異なる超音波照射時間により合成した金ナノ粒子の吸収
ピーク波長における吸光度

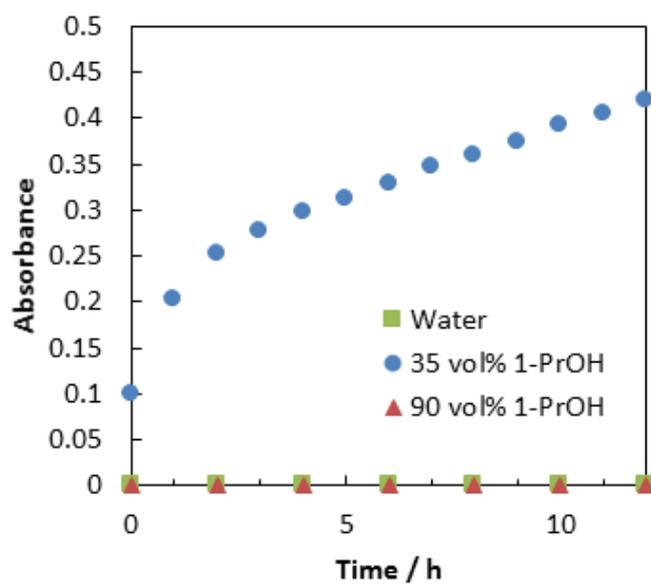


Fig.2-9 異なる 1 - プロパノール濃度の混合溶媒を用いた超音波照射後の吸光度の経時変化

2.6 実験③ 金ナノ粒子安定性への塩化金酸濃度の影響

1) 実験器具・装置

- ・超音波洗浄器: エスエヌディ US-103
- ・紫外可視分光光度計: 日本分光 V-560

2) 試薬

- ・テトラクロロ金(III)酸四水和物、99.0%: 和光純薬工業 試薬特級
- ・1-プロパノール、99.5%: 和光純薬工業 試薬特級

3) 方法

次に、塩化金酸の濃度を変化させて実験を行った。溶媒は、水 65 vol%、1-プロパノール 35 vol%の混合溶液を用い、水、1-プロパノール、塩化金酸の混合溶液の全量を5 mLとした。このとき、塩化金酸の濃度をそれぞれ0.050 mM、0.10 mM、0.25 mM、1.0 mMとした。この混合溶液に超音波(38 kHz, 100 kW)を25 °Cで1時間超音波照射し金ナノ粒子を合成した。その後、超音波照射直後を反応開始(0 h)とみなし、金ナノ粒子コロイド溶液の吸収スペクトルの経時変化をもとめた。

2.7 結果と考察③ 金ナノ粒子安定性への塩化金酸濃度の影響

Fig.2-10に塩化金酸の濃度を変化させて金ナノ粒子を合成し、超音波照射直後を0 hとして経過時間毎に吸収スペクトルを測定した結果を示す。Fig.2-11には、経過時間毎に極大ピーク波長における吸光度をプロットした。塩化金酸の濃度が0.25 mMと1.0 mMの場合、時間が経過するにつれ粒子成長し、その後、凝集、沈殿した。しかし、塩化金酸濃度が0.050 mMと0.10 mMの場合では、粒子成長後、2週間経過しても沈殿することなく安定に存在した。これより、塩化金酸濃度が0.10 mM程度を最大とし、濃度が薄い系で安定な金コロイド溶液が得られることが考えられる。保護剤として作用するポリビニルピロリドンなどの高分子化合物を使用することなく、水-アルコール混合系において安定な金コロイド溶液を合成したことは極めて興味深い結果である。

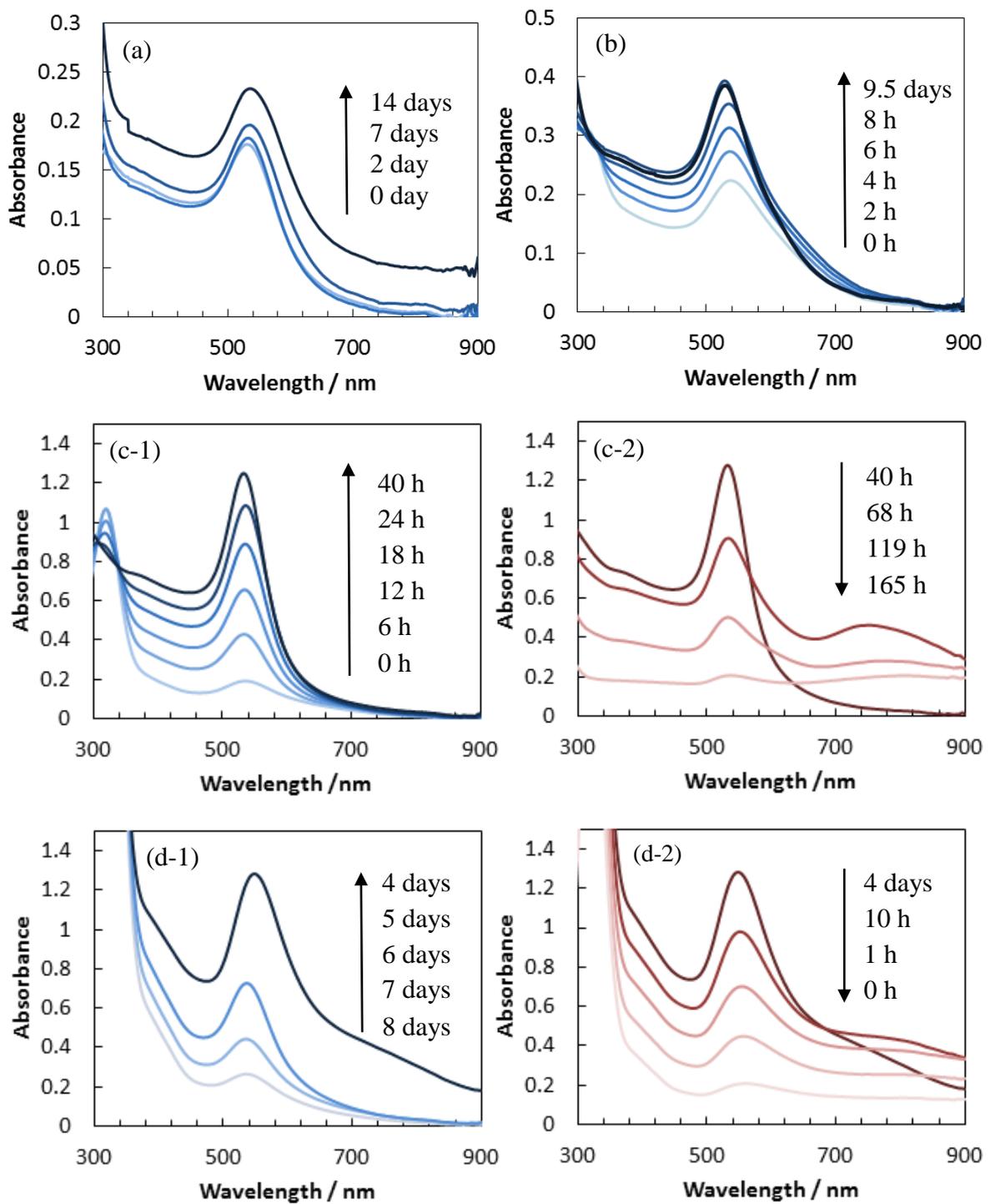


Fig.2-10 各々の塩化金酸濃度で合成した金ナノ粒子溶液の吸収スペクトルの経時変化 (a)0.050 mM、(b)0.10 mM、(c)0.25 mM、(d)1.0 mM HAuCl_4

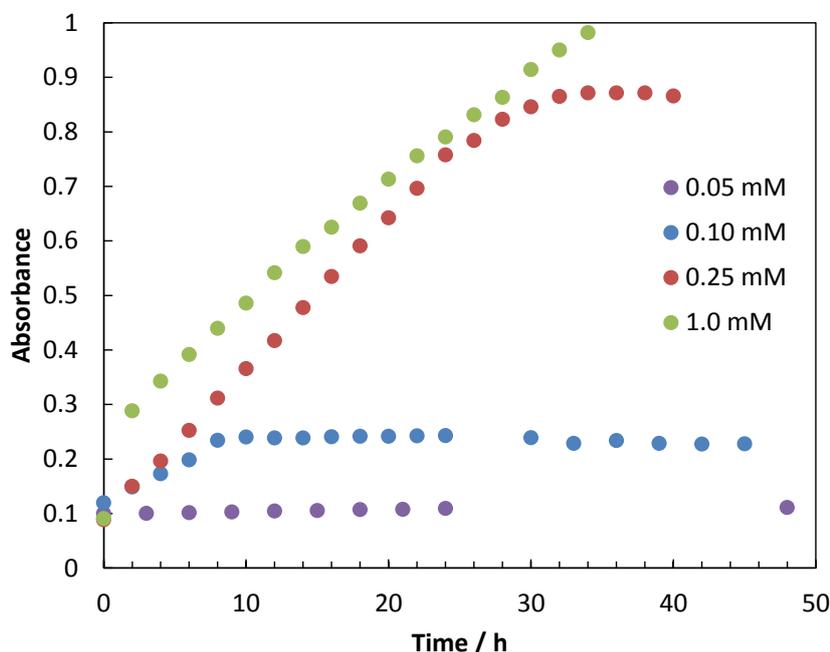


Fig.2-11 各々の塩化金酸濃度における金ナノ粒子安定性

次に、各々の塩化金酸濃度での金ナノ粒子生成について、速度論的に考察した。金ナノ粒子の吸収ピーク波長における吸光度を観測し、一次反応速度式(2-3)より擬一次反応速度定数 (k_{obs}) を算出した。

$$-\ln \frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty} = k_{obs} t \quad (2-3)$$

A_t は時間 t における吸光度、 A_0 は超音波照射直後の吸光度、 A_∞ は擬一次反応終了時の吸光度、 k_{obs} は擬一次反応速度定数である。Fig.2-12 に、各々の塩化金酸濃度にて得られた結果を用い、 $-\ln\{(A_t - A_\infty) / (A_0 - A_\infty)\}$ を反応時間に対してプロットした。これより、0.10 mM、0.25 mM、1.0 mM での擬一次反応速度定数は、それぞれ $k_{obs} = 0.19, 0.045, 0.040 \text{ h}^{-1}$ であり、塩化金酸濃度が低いほど反応速度は速いことがわかった。また、塩化金酸濃度が 0.10 mM の場合は、反応開始時から反応終了時において擬一次反応であることが確認できたが、0.25 mM、1.0 mM の場合では、それぞれ 12 時間、30 時間を境に擬一次反応とみなせず、凝集、成長していることが考えられる。このことから、塩化金酸濃度の最適値は 0.10 mM 付近であると予測される。

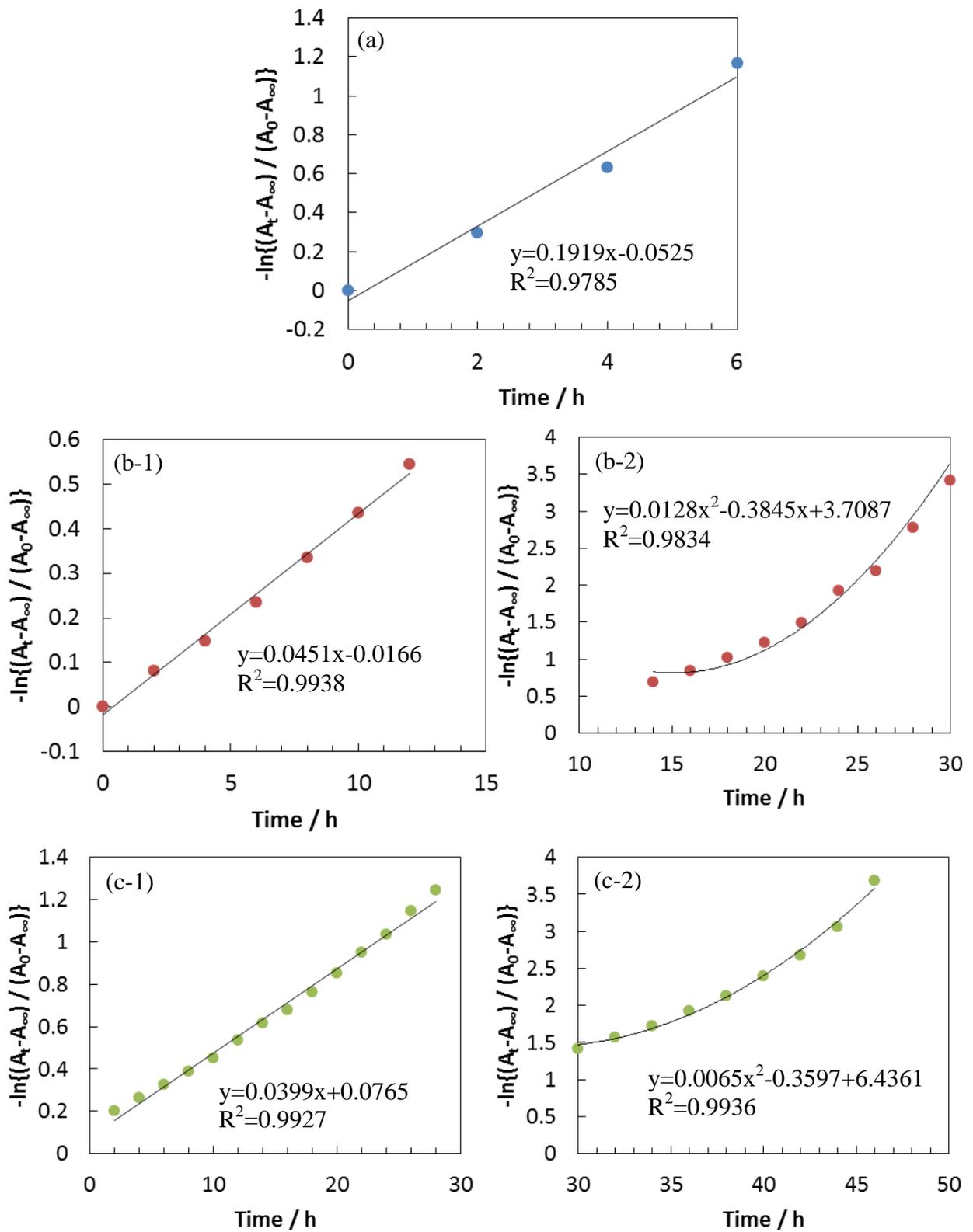


Fig.2-7 各々の塩化金酸濃度における金ナノ粒子生成の反応速度定数の算出
(a)0.10 mM、(b)0.25 mM、(c)1.0 mM HAuCl₄

2.8 まとめ

塩化金酸を含む水 - アルコール混合溶媒系に超音波を照射することで、金ナノ粒子を合成した。このとき、金ナノ粒子の生成量は溶媒のアルコール濃度に依存することがわかった。Clausius-Mosotti の式より、混合溶媒の分子誘電分極の値 P を算出すると、アルコールの種類に関わらず、 $P=18\sim 26 \text{ cm}^3$ の範囲で金ナノ粒子が生成することを見出した。また、溶液に超音波照射することで瞬間的に高温高压の反応場が生じるが、混合溶液に含まれるアルコール濃度がこの反応場の形成に影響を与えることが考えられる。超音波の振動数が小さい場合、キャビテーション生成には液体の表面張力が重要となる。水の表面張力は大きく ($\gamma=71.99 \text{ mN/m}$, at $25 \text{ }^\circ\text{C}$)、アルコールは小さい (EtOH: $\gamma=21.97 \text{ mN/m}$, at $25 \text{ }^\circ\text{C}$) ため¹²⁾、アルコールの割合が多くなると表面張力が減少し、キャビテーションが発生しにくい。また、金イオンの還元は二次的に生成した有機物ラジカルによる還元反応が優勢だと考えられ¹³⁾、有機ラジカルの生成量にアルコール濃度が影響を与える。これらのことより、キャビテーションの生成のしやすさと有機物ラジカルの生成量が水 - アルコール混合溶液の濃度に影響を受け、金ナノ粒子の生成に関係する。

さらに、異なる塩化金酸濃度で金ナノ粒子を合成した結果、塩化金酸濃度が 0.050 mM と 0.10 mM の場合では、金ナノ粒子合成後、2 週間経過しても沈殿することなく安定に存在することがわかった。また、金ナノ粒子の生成反応を擬一次反応とみなし速度論的に解析した結果、塩化金酸濃度が薄いほど反応速度定数が大きかった。塩化金酸濃度が 0.25 mM と 1.0 mM の場合は、擬一次反応的に粒子生成が進行するが、ある程度の時間が経過すると擬一次反応とみなせなくなり、凝集、成長していると考えられる。これより、塩化金酸濃度が 0.10 mM 程度を最大とし濃度が薄い系で、高分子化合物の保護剤を用いることなく安定な金コロイド溶液が得られた。

参考文献

- (1) G. Akerlof, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 4125-4139 (1932)
- (2) F. Pang, C. E. Seng, T. T. Teng and M. H. Ibrahim, *J. Mol. Liq.*, 136, 71-78 (2007)
- (3) B. Gonzalez, N. Calvar, E. Gomez and A. Dominguez, *J. Chem. Ther.*, 39, 1578-1588 (2007)
- (4) 藏脇淳一・楠元芳文, 日本化学会誌, 10, 1020-1028 (1990)
- (5) W. B. McNamara III, Y. T. Didenko, K. S. Suslick, *Nature*, 401, 772-775 (1999)
- (6) R. A. Caruso, M. Ashokkumar, Franz Grieser, *Langmuir*, 18, 7831-7836 (2002)
- (7) K. Okitsu, A. Yue, S. Tanabe, H. Matsumoto and Y. Yobiko, *Langmuir*, 17, 7717-7720 (2001)
- (8) J. Lee, M. Ashokkumar, S. Kentish and F. Grieser, *J. Phys. Chem. B*, 110, 17282-17285 (2006)
- (9) T. Tuziuti, K. Yasui, K. Kato, *J. Phys. Chem. A*, 115, 5089-5093 (2011)
- (10) A. Brotchie, M. Ashokkumar, F. Grieser, *J. Phys. Chem. C*, 111, 3066-3070 (2007)
- (11) 超音波便覧編集委員会編, 「超音波便覧」, 丸善株式会社 (1999)
- (12) 日本化学会編, 「改訂4版 化学便覧 基礎編Ⅱ」, 丸善株式会社 (1993)
- (13) 前田泰昭ほか, 「超音波利用技術集成 ソノケミストリーの環境・医療応用から最新のセンシング動向」, エヌ・ティー・エス (2005)

第3章 金ナノ粒子を用いた液相における触媒活性評価

3.1 序

p-ニトロフェノールの *p*-アミノフェノールへの水素化反応は、貴金属粒子の触媒作用の評価に用いられている¹⁻³⁾。金ナノ粒子の触媒作用は、表面積の増大のため、粒子サイズが小さい方が活性が高いとされる^{1,4)}。金ナノ粒子が凝集することなく、極めて安定な分散性を維持するためには、高分子化合物などの保護剤を用いることが一般的である^{5,6)}。金ナノ粒子を触媒として応用するには、安定性が不可欠であり、保護剤の末端にメルカプト基やピリジル基を持つものは、金ナノ粒子と強い相互作用を示し、安定性も高い。しかしながら、金と保護基の相互作用が強いと、触媒活性は逆に低下することが知られている。^{5,7)}

本研究では、超音波照射法により、保護剤を使用せずに金ナノ粒子を合成し、合成した金ナノ粒子に触媒作用について、モデル反応である *p*-ニトロフェノールの水素化反応により確認した。また、塩化金酸、水素化ホウ素ナトリウム、*p*-ニトロフェノールを水溶液中で、同時に混合することで、金ナノ粒子の生成と生成した金ナノ粒子を触媒として *p*-ニトロフェノールの水素化反応がワンポットで進行することを期待し、実験を行った。

Fig.3-1 に *p*-ニトロフェノールの水素化反応の反応式を示した。*p*-ニトロフェノールは塩基性溶液下において 400 nm 付近に吸収極大を示し、水素化反応が起こると *p*-アミノフェノールとなり 300 nm 付近に吸収ピークを示す。Fig3-2 には、水素化ホウ素ナトリウムを含む *p*-ニトロフェノール水溶液と *p*-アミノフェノール水溶液の吸収スペクトルを示す。*p*-ニトロフェノール水溶液は 400 nm に吸収ピークがみられ、*p*-アミノフェノール水溶液は 300 nm 付近に吸収ピークを確認できる。

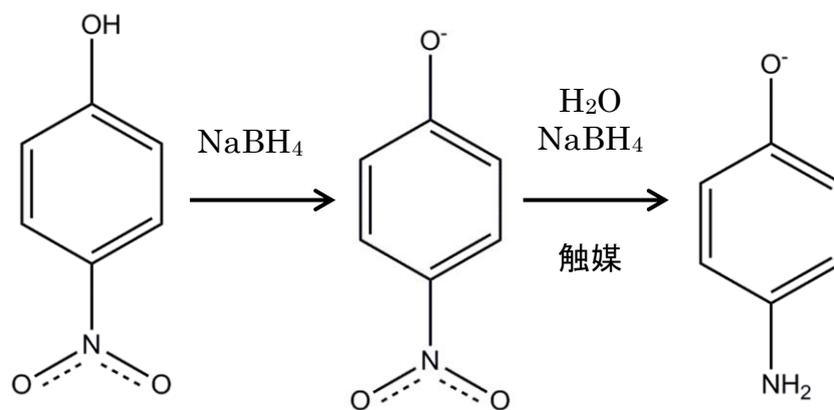


Fig.3-1 *p*-ニトロフェノールの水素化反応

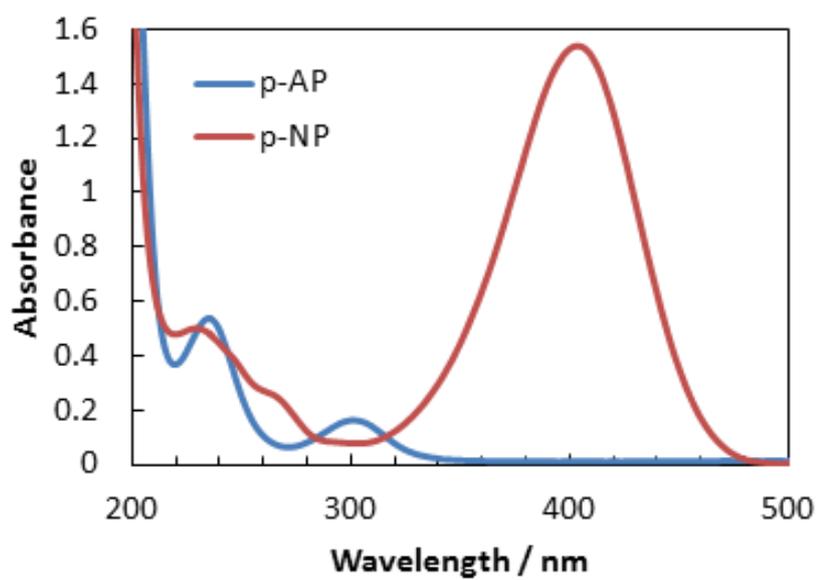


Fig.3-2 *p*-アミノフェノールと*p*-ニトロフェノールの吸収スペクトル

3.2 実験① 超音波照射法により合成した金ナノ粒子の触媒活性の評価

1) 実験器具・装置

- ・超音波洗浄器: エスエヌディ US-103
- ・恒温槽: 東京理科器械、 EYELA NTT-1300
- ・紫外可視分光光度計: 日本分光 V-560

2) 試薬

- ・テトラクロロ金(Ⅲ)酸四水和物、99.0%: 和光純薬工業 試薬特級
- ・エタノール、99.5%: 和光純薬工業 試薬特級
- ・*p*-ニトロフェノール: 和光純薬工業
- ・水素化ホウ素ナトリウム: 和光純薬工業 化学用

3) 方法

金ナノ粒子は、水 65 vol%とエタノール 35 vol%の混合溶液系、または水 65 vol%と 1-プロパノール 35 vol%の混合溶液系において、塩化金酸の濃度を 0.050 mMとし、25 °Cで1時間、超音波(38 kHz, 100 kW)を照射し合成した。金ナノ粒子は、合成後2日経過または7日経過したものを使用した。*p*-ニトロフェノールの水素化による触媒活性の評価は、アルコール濃度を体積百分率で13 vol%と35 vol%の2種類の濃度条件下で行った。13 vol%のアルコール水溶液の場合では、石英セル(光路長:1 cm)に、2.0 mMの*p*-ニトロフェノール水溶液を120 μL、合成した金コロイド溶液1 mL、35 vol% アルコール水溶液 1 mL、フレッシュな 15 mM 水素化ホウ素ナトリウム / 35 vol% アルコール水溶液 1 mLを加え、攪拌しながら、反応時間が経過するごとに吸収スペクトルを測定した。35 vol%のアルコール水溶液の場合では、2.0 mM *p*-ニトロフェノール水溶液 120 μL、合成した金コロイド溶液 1 mL、水 1 mL、フレッシュな 15 mM 水素化ホウ素ナトリウム水溶液 1 mLを用い、同様に吸収スペクトルを測定した。

3.3 結果と考察① 超音波照射法により合成した金ナノ粒子の触媒活性の評価

合成後、2日経過した金ナノ粒子のゼータ電位と粒径分布をDLSにより測定した。ゼータ電位は、合成時に使用した溶媒が35 vol% エタノール水溶液のとき、-19.73 mVであり、35 vol% 1-プロパノール水溶液のとき、-11.28 mVであった。さらに、Table 3-1とFig. 3-3(a)に、金ナノ粒子合成時に使用した溶媒が35 vol% エタノール水溶液のときのDLSの結果を示している。同様に、Table 3-2とFig. 3-3(b)に、35 vol% 1-プロパノール水溶液を溶媒として使用し、合成した金ナノ粒子のDLSの結果を示している。溶媒が35 vol% エタノール水溶液の場合は、35 vol% 1-プロパノールに比べ、平均粒径が小さく、さらに粒径分布も狭かった。ゼータ電位測定の結果より、1-プロパノール水溶液よりもエタノール水溶液中で合成した金ナノ粒子の方が負に帯電していたことから、エタノール水溶液中で合成した金ナノ粒子の方がより分散しやすく、1-プロパノール水溶液中で合成したものは凝集していることがわかる。

Table 3-1 金ナノ粒子の平均粒径(溶媒: エタノール水溶液(35 vol%))

	Average diameter (%Intensity) / nm	%Intensity
Peak 1	7.2	15.1
Peak 2	32.0	84.9

Table 3-2 金ナノ粒子の平均粒径(溶媒: 1-プロパノール水溶液(35 vol%))

	Average diameter (%Intensity) / nm	%Intensity
Peak 1	2.2	4.1
Peak 2	73.0	93.6

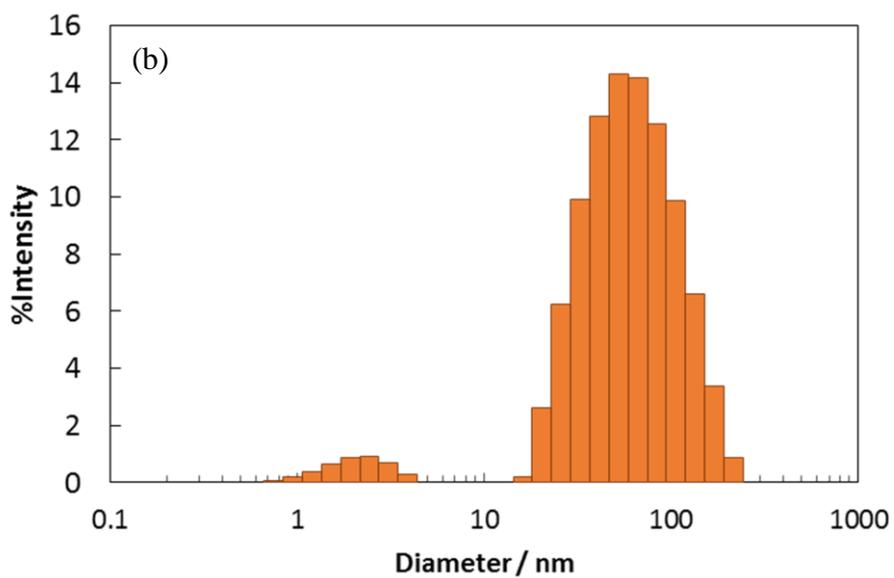
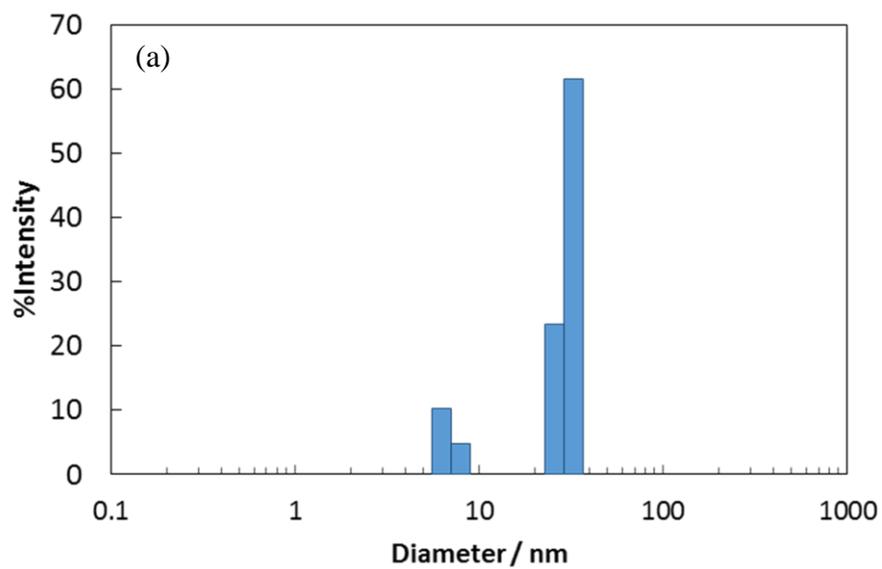


Fig.3-3 金ナノ粒子の粒径分布 (a)35 vol% EtOH、(b) 35 vol% 1-PrOH

水-エタノール系(アルコールの体積百分率:35 vol%)と水-1-プロパノール系(アルコールの体積百分率:35 vol%)を用いて合成した金ナノ粒子の触媒活性を比較した。Fig.3-4 に、*p*-ニトロフェノール由来の 404 nm における吸光度をプロットした結果を示す。溶媒として、35 vol% エタノール水溶液を用いて合成した金ナノ粒子では、反応開始 1 時間後に 8 割程度の *p*-ニトロフェノールが減少した。一方で、35 vol% 1-プロパノール水溶液を用いて合成した金ナノ粒子は、反応時間が 1 時間経過しても、404 nm の吸光度はほとんど減少せず、*p*-ニトロフェノールの水素化反応は進行しないことがわかった。このことは、35 vol% エタノール水溶液を用いて合成した金ナノ粒子は1-プロパノール系よりも金ナノ粒子のサイズが小さく、凝集しにくいいためである。

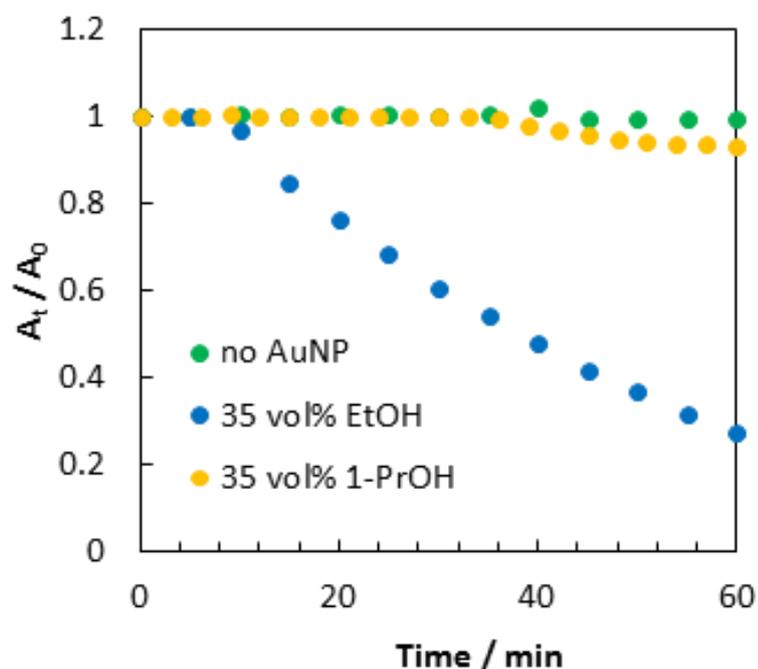


Fig.3-4 種類の異なるアルコール系で合成した金ナノ粒子の触媒作用の比較(404 nm における吸光度の変化)

金ナノ粒子を合成した後、時間が経過すると金ナノ粒子の触媒作用にどのような変化がみられるか調べた。合成後2日または7日経過した金ナノ粒子の触媒作用を比較するため、*p*-ニトロフェノールの水素化反応を行った。Fig.3-5には、*p*-ニトロフェノールの吸収スペクトルの経時変化を示す。時間が経つにつれ、*p*-ニトロフェノール由来である404 nmの吸収が減少した。さらに、404 nmの吸光度の減少にともない、*p*-アミノフェノール由来の吸収ピークが300 nmに現れた。Fig.3-6には404 nmでの吸光度を反応時間に対してプロットした結果を示す。参照実験として行った金ナノ粒子を添加しなかった場合には、吸収スペクトルに変化は見られず *p*-ニトロフェノールの減少は確認できなかった。金ナノ粒子を添加すると、404 nmにおける吸光度が時間とともに減少した。合成後2日経過した金ナノ粒子を用いた場合は、反応開始1時間後には7割程の *p*-ニトロフェノールの減少がみられ、合成後7日経過した金ナノ粒子を用いた場合では、3割の減少がみられた。次に、*p*-ニトロフェノールの水素化反応を擬一次反応とみなし、一次反応の速度定数 (k_{obs}) をもとめた結果を Fig.3-7 に示す。触媒として合成後2日経過した金ナノ粒子を使用したときは、 $k_{\text{obs}} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ であり、合成後7日経過した金ナノ粒子を使用したときには、 $k_{\text{obs}} = 8.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ となり、反応速度に2.9倍の差がみられた。金ナノ粒子の合成した後、時間が経つと金ナノ粒子の凝集が進行するため、表面積が減少し、触媒機能が低下したと考えられる。

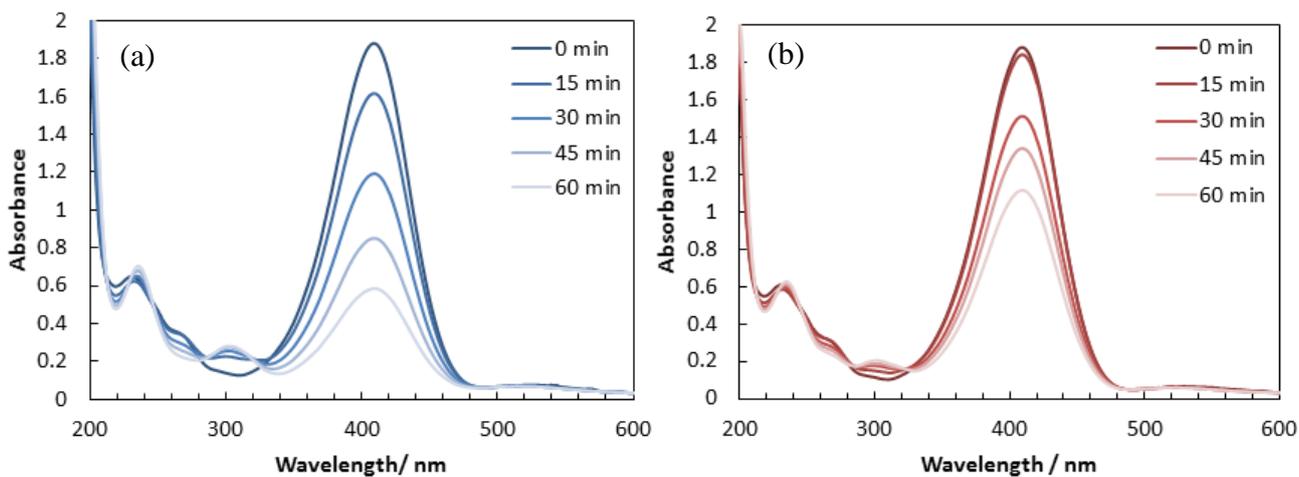


Fig.3-5 *p*-ニトロフェノールの吸収スペクトルの経時変化
金ナノ粒子合成後(a) 2日経過、(b)7日経過

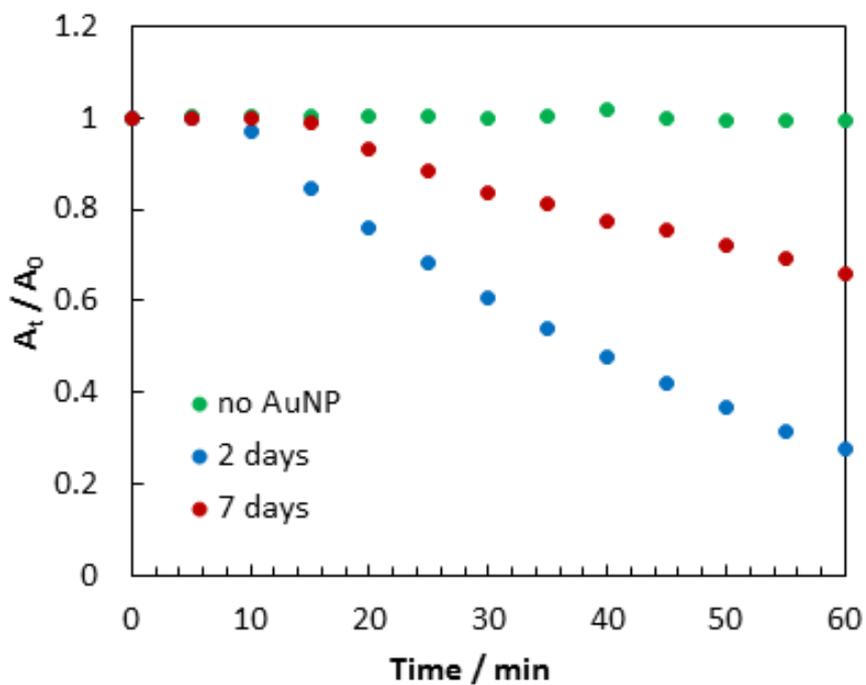


Fig.3-6 合成後2日または7日経過した金ナノ粒子の触媒作用の比較(404 nmにおける吸光度の変化)

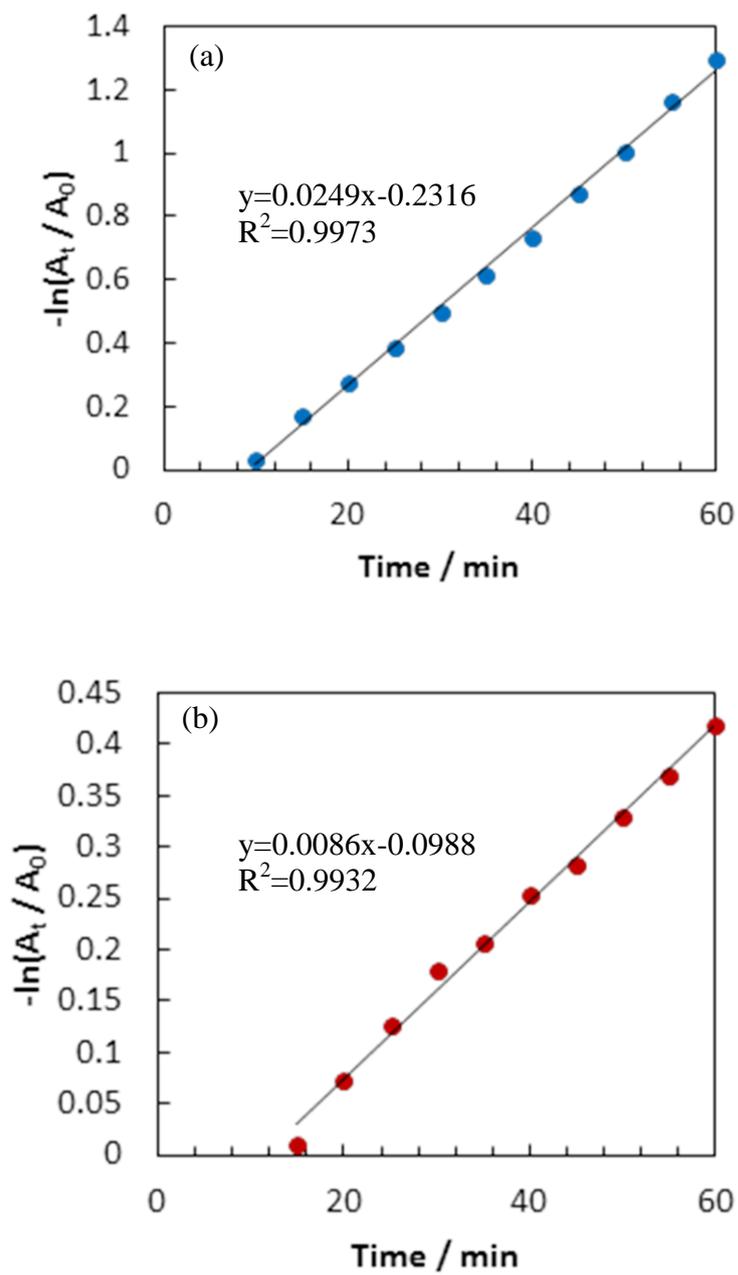


Fig3-7 *p*-ニトロフェノール水素化反応の反応速度定数の算出
 金ナノ粒子合成後(a) 2日経過、(b)7日経過

次に、触媒作用の評価において、溶媒のアルコール濃度が与える影響について調べた。Fig.3-8 には、溶媒として 13 vol% エタノール水溶液と 35 vol% エタノール水溶液を用い、404 nm の *p*-ニトロフェノールの吸光度をモニタリングすることにより、金ナノ粒子の触媒作用を評価した結果を示す。金ナノ粒子は 35 vol% エタノール水溶液系で合成し、合成後 2 日または 7 日経過したものを使用した。13 vol% と 35 vol% エタノール水溶液のどちらにおいても、反応開始後 1 時間が経過すると、合成後 2 日経過した金ナノ粒子では *p*-ニトロフェノールは 8 割減少した。同様に、混合溶媒のエタノール濃度に関係なく、合成後 7 日経過した金ナノ粒子では *p*-ニトロフェノールは 2 割減少した。溶媒濃度を変化させても触媒作用に影響を与えないことから、合成した金ナノ粒子は溶媒の水 - アルコール濃度比が変化しても 1 時間程度では安定に存在し、触媒作用を示すことがわかった。

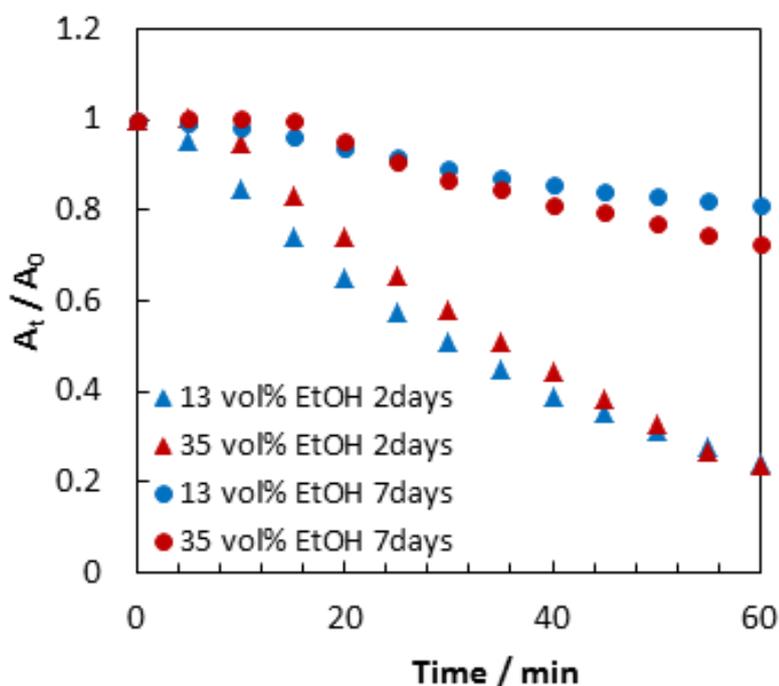


Fig.3-8 異なる濃度のエタノール水溶液における金ナノ粒子の触媒作用の比較 (404 nm における吸光度の変化)

3.4 実験② 金ナノ粒子合成と *p*-ニトロフェノール水素化反応のワンポット反応

1) 実験器具・装置

- ・紫外可視分光光度計: 日本分光 V-560

2) 試薬

- ・テトラクロロ金(III)酸四水和物、99.0%: 和光純薬工業 試薬特級
- ・エタノール、99.5%: 和光純薬工業 試薬特級
- ・*p*-ニトロフェノール: 和光純薬工業
- ・水素化ホウ素ナトリウム: 和光純薬工業

3) 方法

まず、*p*-ニトロフェノールの水素化反応により、*p*-ニトロフェノール由来の 404 nm における吸収ピークの減少とともに、生成した *p*-アミノフェノール由来の 300 nm の吸収ピークが増加することを確認した。2.0 mM *p*-ニトロフェノール水溶液 700 μ L と水 298 μ L、フレッシュな 15 mM 水素化ホウ素ナトリウム水溶液 2 mL を 1 cm 石英セルに入れ混合し、吸収スペクトルを測定した。次に、塩化金酸水溶液 48.6 mM を 2 μ L (塩化金酸最終濃度 32.4 μ M) を添加し、その後、攪拌しながら吸収スペクトルを 3 分おきに測定した。

また、添加する塩化金酸濃度の触媒作用への影響を調べた。2.0 mM *p*-ニトロフェノール水溶液 120 μ L と水 878 μ L、フレッシュな 15 mM 水素化ホウ素ナトリウム水溶液 2 mL を 1 cm 石英セルに入れ混合し、吸収スペクトルを測定した。次に、塩化金酸水溶液 2.43 mM を 2 μ L (塩化金酸最終濃度 1.62 μ M)、24.3 mM を 2 μ L (塩化金酸最終濃度 16.2 μ M)、24.3 mM を 4 μ L (塩化金酸最終濃度 32.3 μ M) をそれぞれ加え混合し、攪拌しながら経過時間ごとに吸収スペクトルを測定した。

また、溶媒に水 - アルコールの混合溶媒を使用したとき、金ナノ粒子の生成と触媒作用にどのような影響を与えるか調べた。2.0 mM *p*-ニトロフェノール水溶液 120 μ L と水 528 μ L、エタノール 350 μ L、フレッシュな 15 mM 水素化ホウ素ナトリウム / 35 vol% アルコール水溶液 2 mL を 1 cm 石英セルに入れ混合した。そこに、塩化金酸水溶液 2.43 mM を 2 μ L (塩化金酸最終濃度 1.62 μ M) または 24.3 mM を 2 μ L (塩化金酸最終濃度 16.2 μ M) をそれぞれ加え混合し攪拌しながら吸収スペクトルを測定した。

3.5 結果② 金ナノ粒子合成と *p*-ニトロフェノール水素化反応のワンポット反応

塩化金酸水溶液と水素化ホウ素ナトリウム水溶液、*p*-ニトロフェノール水溶液を同一容器内で混合することで、金ナノ粒子の生成と生成した金ナノ粒子による *p*-ニトロフェノール水素化反応が進行するか実験を行った。Fig.3-9 に *p*-ニトロフェノール水溶液の吸収スペクトルの経時変化を示す。塩化金酸水溶液を添加する前の吸収スペクトル(before)では、*p*-アミノフェノール由来の 300 nm のピークは見られなかったが、塩化金酸塩化金酸水溶液を添加すると同時に、300 nm における吸収ピークが増加し、*p*-ニトロフェノール由来の 404 nm の吸収ピークが減少した。Fig.3-10 には、吸収ピーク波長 300 nm と 404 nm における吸光度をプロットした結果を示す。塩化金酸水溶液を添加すると、すぐに触媒反応が開始し、徐々に 300 nm の吸光度は増加し 404 nm における吸光度は減少した。触媒反応開始後 15 分が経過すると、404 nm における吸収を示さず、*p*-ニトロフェノールの水素化反応が完了した。金ナノ粒子の生成と *p*-ニトロフェノールの水素化反応がワンポットで進行することが確認できた。

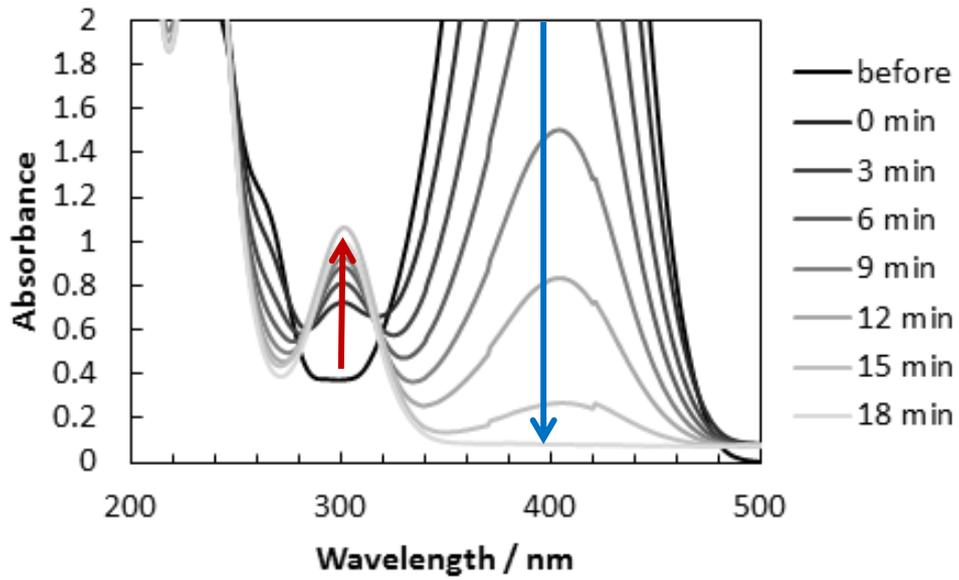


Fig.3-9 *p*-ニトロフェノールの吸収スペクトルの変化

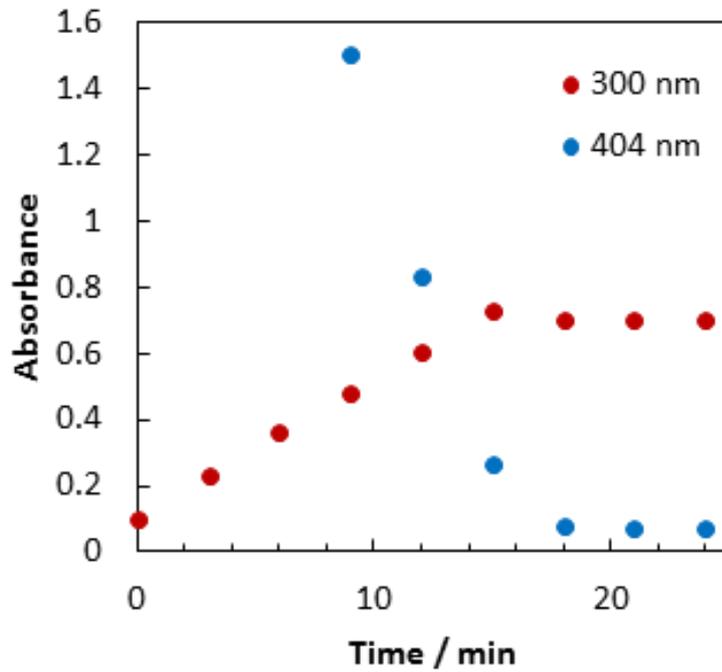


Fig.3-10 *p*-ニトロフェノール由来の 404 nm の吸光度と *p*-アミノフェノール由来の 300 nm の吸光度の変化

次に、溶液中の塩化金酸最終濃度を 1.62 μM 、16.2 μM 、32.3 μM として実験を行った。Fig.3-11 には、それぞれの塩化金酸濃度における *p*-ニトロフェノール水溶液の吸収スペクトルの変化を示す。塩化金酸を添加する前の吸収スペクトルは **before** と示しており、塩化金酸水溶液添加直後を 0 min とし、その後の経時変化を測定した。どの塩化金酸濃度においても、404 nm の吸光度は、時間が経過するとともに減少していることから、塩化金酸添加と同時に触媒反応が進行していることがわかる。さらに、1.62 μM では 1 時間後、16.2 μM では 6 分後、32.3 μM では 3 分後に 404 nm における吸収ピークが消失した。Fig.3-12(a)は、塩化金酸濃度が 1.62 μM と 16.2 μM を用いた結果について、404nm における吸光度をプロットしたものである。金ナノ粒子合成と *p*-ニトロフェノールの水素化を同時に行うという、触媒反応を観察するにはとても不均一な系であるため、経時的な再現性はあまり良くなかった。そこで、似た挙動を示している反応初期段階について、平均値をとった。さらに、Fig.3-12(b)には、触媒反応を擬一次反応とみなして速度定数をもとめた結果を示す。塩化金酸濃度が 1.62 μM のとき、速度定数は $k_{\text{obs}} = 4.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ であり、濃度が 10 倍の 16.2 μM のとき、反応速度定数は $k_{\text{obs}} = 4.4 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ となり、反応速度も 10 倍となった。塩化金酸濃度が高いほど、触媒反応が速いことが確認された。

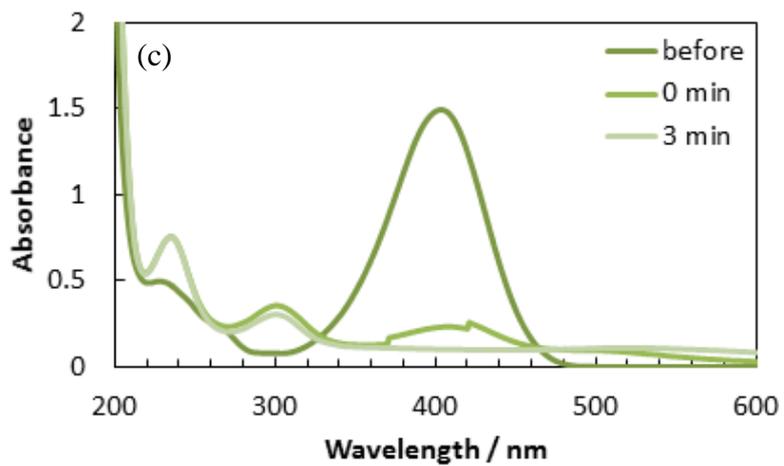
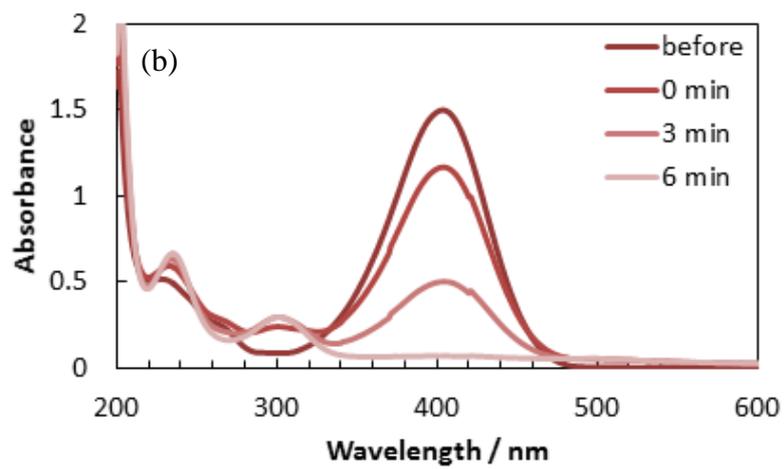
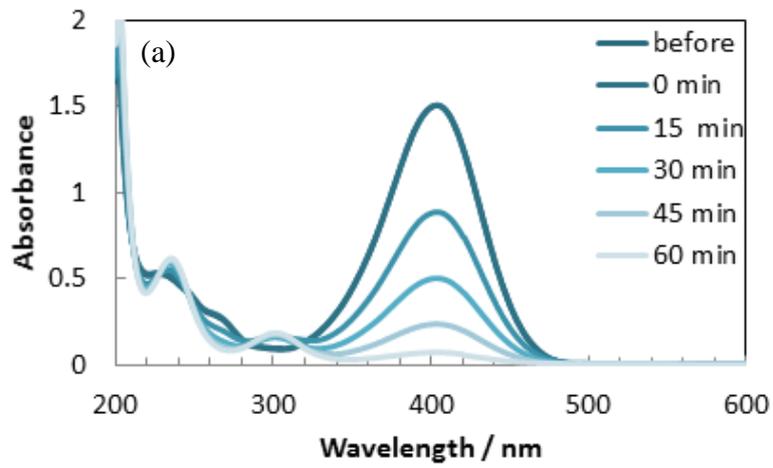


Fig.3-11 *p*-ニトロフェノールの吸収スペクトルの変化
塩化金酸濃度(a)1.62 μM、(b)16.2 μM、(c)32.3 μM

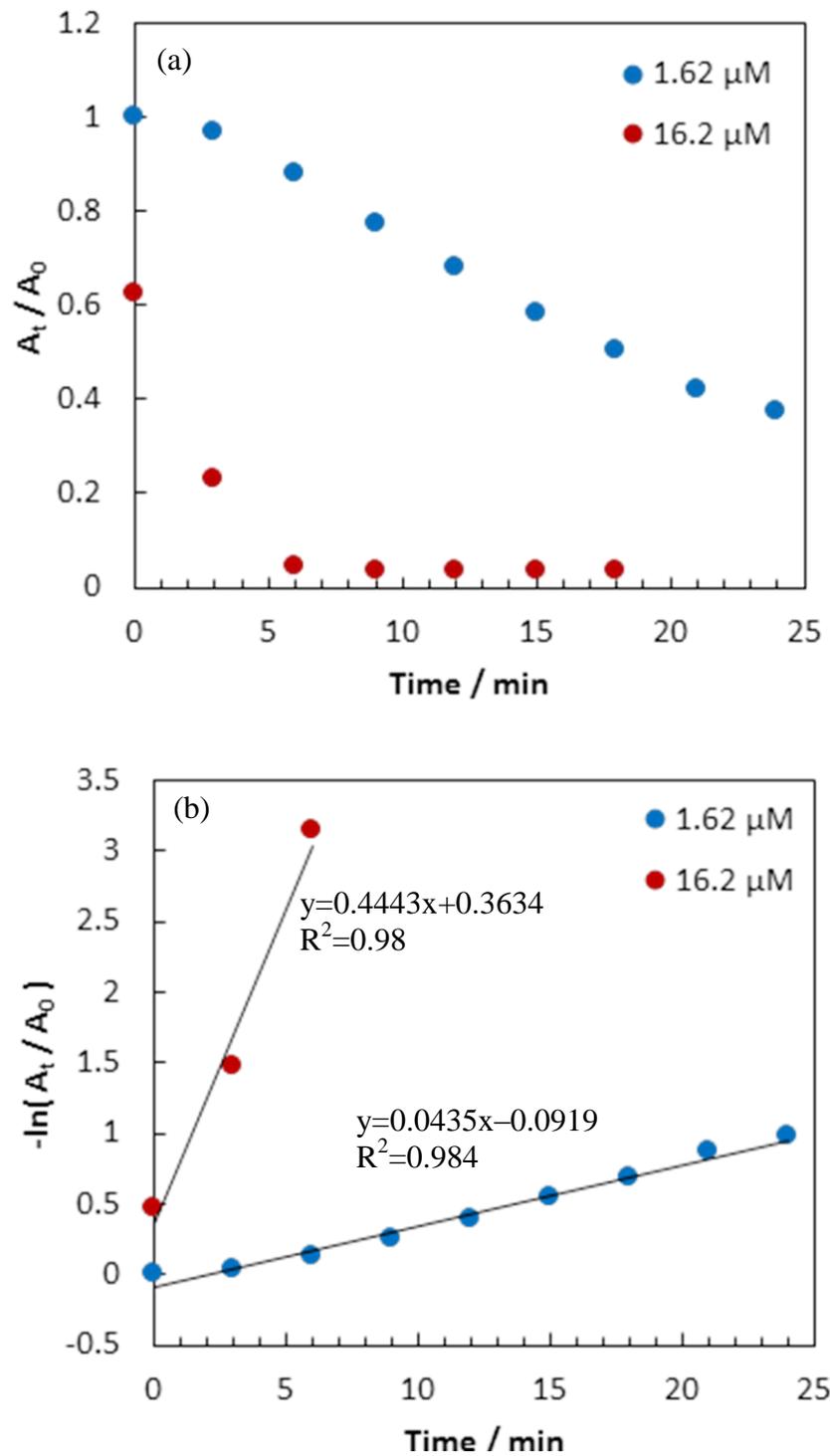


Fig.3-12 塩化金酸濃度 1.62 μM と 16.2 μM を用いた場合の (a)404 nm における吸光度の変化、(b)速度定数の算出

さらに、溶媒として水または 35 vol% エタノール水溶液を用い、ワンポット反応における金ナノ粒子生成と触媒作用への溶媒の影響を調べた。Fig.3-13 に、溶媒中の塩化金酸の最終濃度を 1.62 μL として実験を行い、*p*-ニトロフェノール由来の 404 nm における吸光度をプロットした結果を示す。溶媒として水を用いた場合では、反応開始後 25 分経過すると 6 割の *p*-ニトロフェノールが減少したが、35 vol% エタノール水溶液を用いた場合では、触媒反応は進行しなかった。また、溶媒中の塩化金酸最終濃度を 16.2 μL として同様に実験を行い、404 nm における吸光度をプロットした結果を Fig.3-14(a)に示す。水を溶媒として使用した場合は、塩化金酸水溶液を添加した後、6 分が経過すると、404 nm の吸収ピークは消失し、*p*-ニトロフェノールの水素化反応は終了した。35 vol% エタノール水溶液では、反応を開始し 21 分が経過すると、404 nm の吸収ピークは消失した。さらには、Fig.3-14(b)に、擬一次反応とみなし速度定数 (k_{obs})を算出した結果を示す。溶媒が水のときは、 $k_{\text{obs}} = 4.4 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ であり、35 vol% エタノール水溶液のときには $k_{\text{obs}} = 1.1 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ となり、溶媒に水を用いたほうが、触媒反応速度が 4 倍も速いことがわかった。

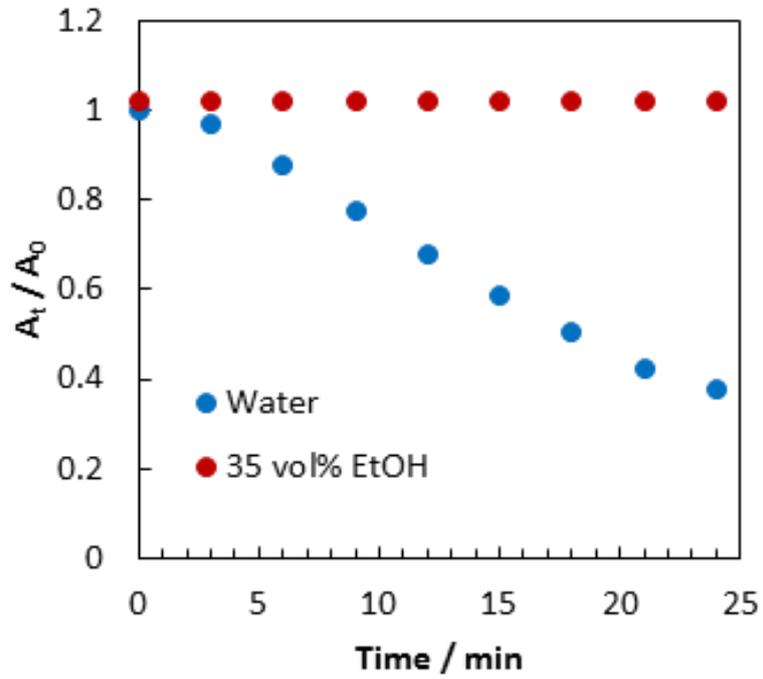


Fig.3-13 塩化金酸濃度 $1.62 \mu\text{M}$ を用いた 404 nm における吸光度の変化

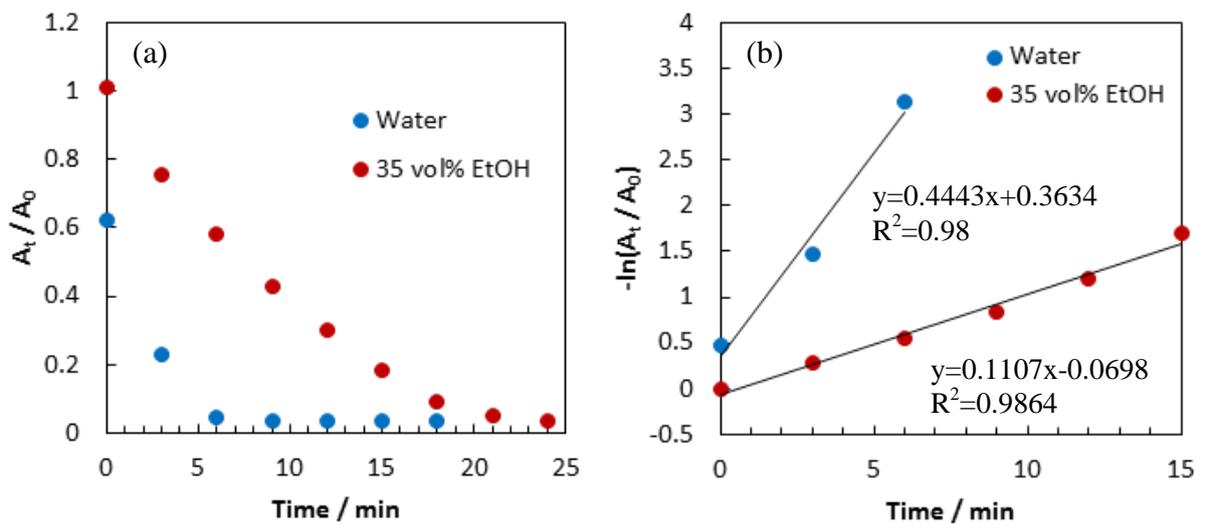


Fig.3-14 塩化金酸濃度 $1.62 \mu\text{M}$ を用いた
(a) 404 nm における吸光度の変化、(b)速度定数の算出

3.6 まとめ

水 - アルコール混合溶媒系において超音波照射法により合成した金ナノ粒子の触媒作用を評価した。触媒作用の評価には、モデル反応である *p* - ニトロフェノールの水素化反応を用いた。まず、種類の異なる水 - アルコール混合溶媒系で合成した金ナノ粒子が、触媒作用にどのような違いを示すか調べた。溶媒として 35 vol% エタノール水溶液、または、35 vol% 1 - プロパノール水溶液を使用し、合成した金ナノ粒子の触媒作用の評価を行った。参照実験として行った金ナノ粒子を添加しなかった場合には、吸収スペクトルに変化は見られず *p* - ニトロフェノールの減少は確認できなかった。35 vol% エタノール水溶液中で合成した金ナノ粒子を触媒として使用した場合には、反応開始 1 時間後には 8 割程度の *p* - ニトロフェノールが減少した。一方で、35 vol% 1 - プロパノール水溶液中で合成した金ナノ粒子は、1 時間が経過しても、*p* - ニトロフェノールの水素化反応は進行せず、触媒作用を示さなかった。35 vol% エタノール水溶液を用いて合成した金ナノ粒子は 1 - プロパノール系よりも金ナノ粒子のサイズが小さく凝集しにくいいため、表面積が大きく触媒活性がよかったと考えられる。次に、金ナノ粒子を合成した後、時間が経過するにつれ触媒作用にどのような変化が現れるか調べた。合成後 2 日または 7 日経過した金ナノ粒子の触媒作用を比較するため、*p* - ニトロフェノールの水素化反応を行った。合成後 2 日経過した金ナノ粒子を用いた場合は、反応開始 1 時間後には 7 割程の *p* - ニトロフェノールの減少がみられ、合成後 7 日経過した金ナノ粒子を用いた場合では、3 割の減少がみられた。*p* - ニトロフェノールの水素化反応を擬一次反応とみなし、一次反応の速度定数 (k_{obs}) をもとめた。触媒として合成後 2 日経過した金ナノ粒子を使用したときは、 $k_{\text{obs}} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ であり、合成後 7 日経過した金ナノ粒子を使用したときには、 $k_{\text{obs}} = 8.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ となり、反応速度に 2.9 倍の差がみられた。金ナノ粒子を合成した後、時間が経つと粒子の凝集が進行するため、表面積が減少し、触媒機能が低下したと考えられる。さらに、触媒評価に使用する溶媒のアルコール濃度の影響を調べた。金ナノ粒子は 35 vol% エタノール水溶液系で合成したものを使用した。13 vol% と 35 vol% エタノール水溶液のどちらにおいても、反応開始後 1 時間が経過すると、合成後 2 日経過した金ナノ粒子では *p* - ニトロフェノールは 8 割減少した。同様に、混合溶媒のエタノール濃度に関係

なく、合成後 7 日経過した金ナノ粒子では *p*-ニトロフェノールは 2 割減少した。溶媒濃度を変化させても触媒作用に影響を与えなかった。

塩化金酸、水素化ホウ素ナトリウム、*p*-ニトロフェノールを水溶液中で、同時に混合することで、金ナノ粒子の生成と生成した金ナノ粒子を触媒とした *p*-ニトロフェノールの水素化反応がワンポット中で進行することを確認した。塩化金酸水溶液を添加する前の吸収スペクトルでは、*p*-アミノフェノール由来の 300 nm のピークは見られなかったが、塩化金酸水溶液を添加すると同時に、300 nm における吸収ピークが増加し、*p*-ニトロフェノール由来の 404 nm の吸収ピークが減少した。触媒反応開始後 15 分が経過すると、404 nm における吸収を示さず、*p*-ニトロフェノールの水素化反応が完了した。金ナノ粒子の生成と *p*-ニトロフェノールの水素化反応がワンポットで進行することが確認できた。次に、添加する塩化金酸濃度の触媒作用への影響を調べるために、塩化金酸最終濃度 1.62 μM 、16.2 μM 、32.3 μM を用いて実験を行った。どの塩化金酸濃度においても、404 nm の吸光度は、時間が経過するとともに減少し、1.62 μM では、1 時間後、16.2 μM では 6 分後、32.3 μM では 3 分後に 404 nm の吸収ピークが消失した。さらに、触媒反応を擬一次反応とみなして速度定数をもとめると、塩化金酸濃度が 1.62 μM のとき、速度定数は $k_{\text{obs}} = 4.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ であり、16.2 μM のとき、反応速度定数は $k_{\text{obs}} = 4.4 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ となり、塩化金酸の濃度が 10 倍になると反応速度も 10 倍となった。さらに、溶媒として水または 35 vol% エタノール水溶液を用い、ワンポット反応における金ナノ粒子生成とその触媒作用への溶媒の影響を調べた。溶媒として水を用いた場合では、反応開始後 25 分経過すると 6 割の *p*-ニトロフェノールが減少したが、35 vol% エタノール水溶液を用いた場合では、触媒反応は進行しなかった。さらに、塩化金酸最終濃度を 16.2 μL として同様に実験を行った。水を溶媒として使用した場合では、塩化金酸水溶液を添加した後、6 分が経過すると、404 nm の吸収ピークは消失し、*p*-ニトロフェノールの水素化反応は終了した。35 vol% エタノール水溶液では、反応を開始し 21 分が経過すると、404 nm の吸収ピークは消失した。また、擬一次反応とみなし速度定数 (k_{obs}) を算出すると、溶媒が水のときは、 $k_{\text{obs}} = 4.4 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ であり、35 vol% エタノール水溶液のときには $k_{\text{obs}} = 1.1 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ となり、溶媒に水を用いたほうが、触媒反応速度が 4 倍も速いことがわかった。

参考文献

- 1) K. Kuroda, T. Ishida, M. Haruta, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, 298, 7-11 (2009)
- 2) T. R. Mandlimath and B. Gopal, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, 350, 9-15 (2011)
- 3) P. Zhao, X. Feng, D. Huang, G. Yang and D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.*, 287, 114-136 (2015)
- 4) M. Schrunner, F. Polzer, Y. Mei, Y. Lu, B. Haupt, M. Ballauff, A. Goldel, M. Drechsler, J. Preussner and U. Glatzel, *Chem. Pys.*, 208, 1542-1547 (2007)
- 5) W. Liu, X. Yang, L. Xie, *J. Coll. Int. Sci.*, 313, 494-502 (2007)
- 6) S. Li, X. Yang, W. Huang, *Macromol. Chem. Phys.*, 206, 1967-1972 (2005)
- 7) Y. Wang, H. Liu, C. F. Yang, *J. Soc. Chem. Commun.*, 1878-1879 (1989)

第4章 金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体の調製と光触媒活性評価

4.1 序

現在、実用化されている光触媒の代表として、酸化チタンがあげられる^{1,2)}。しかし、酸化チタンは、太陽光に含まれる波長 360 nm 以下の紫外光により触媒機能を示すが、紫外光は太陽光に数%しか含まれないため、太陽エネルギーの効率的な利用とはいえない。そこで、可視光域を吸収できる酸化鉄は、可視光応答性のある光触媒として、太陽電池や有害物質の分解などの研究が多く行われている³⁻⁵⁾。また、触媒反応は触媒表面で進行するため、反応対象物が触媒表面に吸着する必要があり、酸化ケイ素は優れた吸着材として利用できる⁶⁾。本研究では、可視光を吸収する酸化鉄と吸着能に優れた酸化ケイ素の複合体を合成し光触媒機能があるかを分光学的手法を用いて調べた。可視光を照射することによりメチレンブルーがどのような光分解反応を示すか、また、調製した複合体粒子が光触媒活性を示すかを明らかにする目的で実験を行った。さらに、超音波照射法を用い金 - 酸化鉄／酸化ケイ素の複合体を合成し、触媒活性の評価を行った。

4.2 実験① 酸化鉄／酸化ケイ素複合体の調製と光触媒活性評価

1) 実験器具・装置

- ・電気炉: 日陶科学株式会社
- ・テーブルトップ遠心機: 5220 KUBOTA
- ・高速 X 線回折装置: PANalytical X'Pert Pro MPD
- ・X 線光電子分析装置: 島津製作所 ESCA-1000
- ・紫外可視分光光度計: 島津製作所 UV-1800、島津製作所 UV-2450
- ・Xe ランプ: USHIO 500W UXL-500SX
- ・超高分解能分析走査型電子顕微鏡: 日立ハイテク SU-70

2) 試薬

- ・硝酸鉄(Ⅲ)九水和物、99.0% : 和光純薬
- ・Polyethylene Glycol (-CH₂-CH₂-)_n 4000
: 和光純薬 Average molecular weight 4000±500
- ・四塩化けい素(Ⅳ)、98.0% : 東京化成工業
- ・炭酸ナトリウム(Ⅰ)、99.5% : 和光純薬 試薬特級
- ・α - 酸化鉄(Ⅲ)、99.9% : 和光純薬
- ・γ - 酸化鉄(Ⅲ)、99.9% : 和光純薬
- ・メチレンブルー、98.5% : CHROMA-GESELLSCHAFT
- ・アシッドオレンジ 7、97.0% : 東京化成工業

3) 合成方法

酸化鉄と酸化ケイ素の複合体を調製した。ビーカーにポリエチレングリコール水溶液(0.05 M) 100 mLと硝酸鉄(Ⅲ)九水和物 5 gを加えて攪拌した。そこに、四塩化けい素(Ⅳ)をそれぞれ1~5 mL滴下し、30分間攪拌した。次に、約100 mLの炭酸ナトリウム(Ⅰ)水溶液(0.1 M)を攪拌しながらホットスターラーで約10分間、85 °Cで温めた。そこに得られた溶液を滴下し、pHが8~9になるように炭酸ナトリウム(Ⅰ)水溶液(0.1 M)を加え、85 °Cで1時間攪拌した。攪拌後、溶液を洗浄、遠心分離し、得られた沈殿物を電気炉で100°Cで6時間乾燥させた後、400°Cで1時間焼成した。焼成したものを乳鉢ですりつぶすことで目的の複合体を得た。

4) 評価方法

試料表面への吸着能力を評価するため、色素を用いて吸着平衡の実験を行った。色素には、メチレンブルーとアシッドオレンジ 7を使用した。このとき、次に示し条件で吸着平衡を測定した。

- ①試料 60 mg + 1.0×10⁻⁵ M メチレンブルーまたはアシッドオレンジ7水溶液 60 mL
- ②試料 30 mg + 1.0×10⁻⁴ M メチレンブルー水溶液 30 mL
- ③試料 10 mg + 1.0×10⁻⁴ M メチレンブルー水溶液 60 mL

ビーカーにメチレンブルー水溶液またはアシッドオレンジ7水溶液を入れ、そこに試料を加えて暗所で攪拌した。経過時間ごとに、シリンジで溶液を採りシリンジフィルターで

試料をろ過し、ろ過後の溶液の吸収スペクトルを測定した。これを吸着平衡に達するまで繰り返し行った。

次に、合成した複合体を用いて光触媒活性の評価を行った。ビーカーにメチレンブルー水溶液 (1.0×10^{-4} M) 60 mL と調製した試料 10 mg を加え、吸着平衡に達するまで暗所で攪拌した。次に、吸着平衡に達した溶液に可視光を照射した (強度 3 mW/cm^2)。このとき、光源は Xe ランプを使用し、水フィルターにより熱線を除去し、UV カットフィルター (L-42) を用いて紫外光を除去した。可視光を照射後、一定時間ごとに吸光度を測定し、メチレンブルーの濃度変化を調べた。

4.3 結果と考察① 酸化鉄／酸化ケイ素複合体の調製と光触媒活性評価

1) EDX 測定

Table 4-1 に、合成したサンプルの組成比 (At%) を EDX により測定した結果を示す。この結果より、 $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Fe})$ のモル比 a を計算した。 SiCl_4 の添加量が多くなると、Si の割合も多くなった。

Table 4-1 EDX の測定結果

SiCl_4 添加量	1 mL	2 mL	3 mL	4 mL	5 mL
O (At%)	30	59	69	69	70
Si (At%)	17	20	20	25	24
Fe (At%)	53	21	11	6	6
$a(\text{Si}/(\text{Si} + \text{Fe}))$	0.24	0.49	0.65	0.81	0.80

2) 拡散反射スペクトル

Fig.4-1 に合成した複合体の画像と Fig.4-2 に 300 nm で規格化した拡散反射スペクトルの結果を示す。 SiCl_4 の添加量が少ないほど、可視光をより多く吸収できることがわかる。 SiCl_4 の添加量が少ないほど、より効率良く可視光が利用できるといえる。

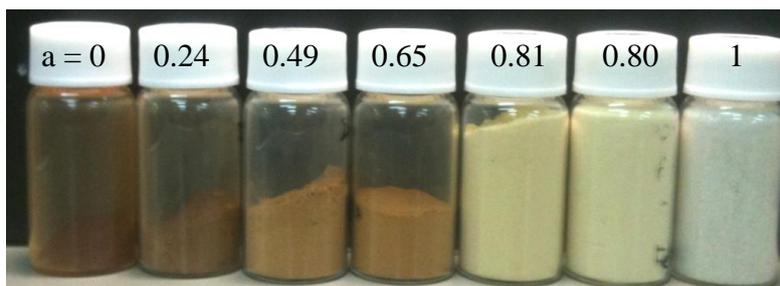


Fig.4-1 合成した酸化鉄／酸化ケイ素複合体

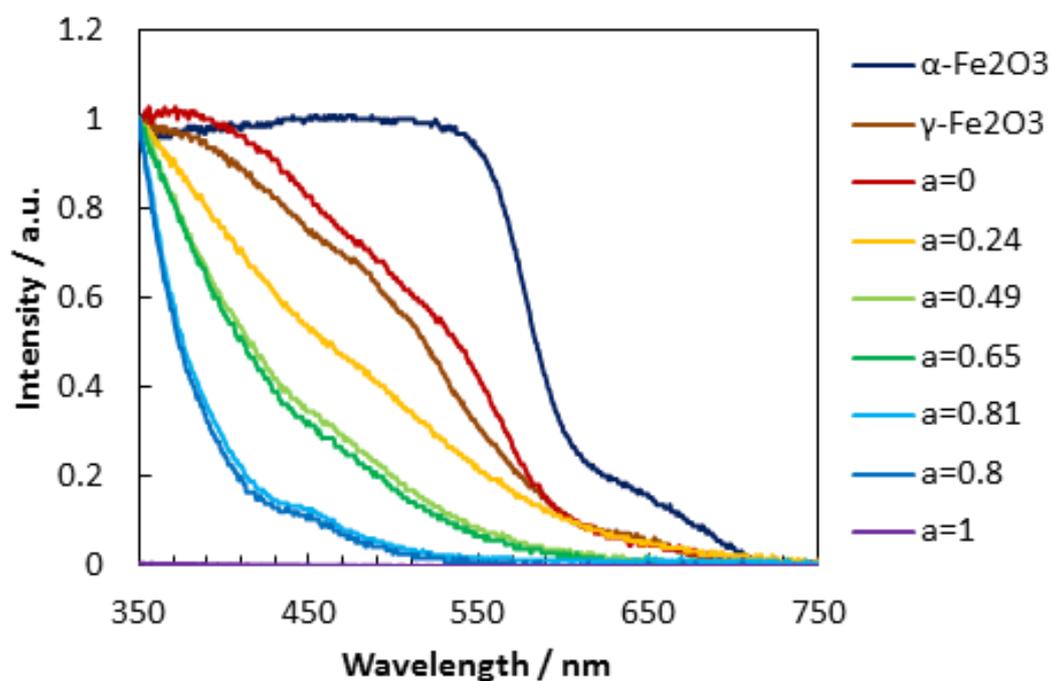


Fig.4-2 拡散反射スペクトル

3) SEM 画像

Fig.4-3 に、それぞれ Si のモル比が $a = 0.49$ と $a = 0.80$ の複合体の SEM 画像を示す。どちらも凝集しているが、粒子サイズは 30 – 50 nm 程度であった。

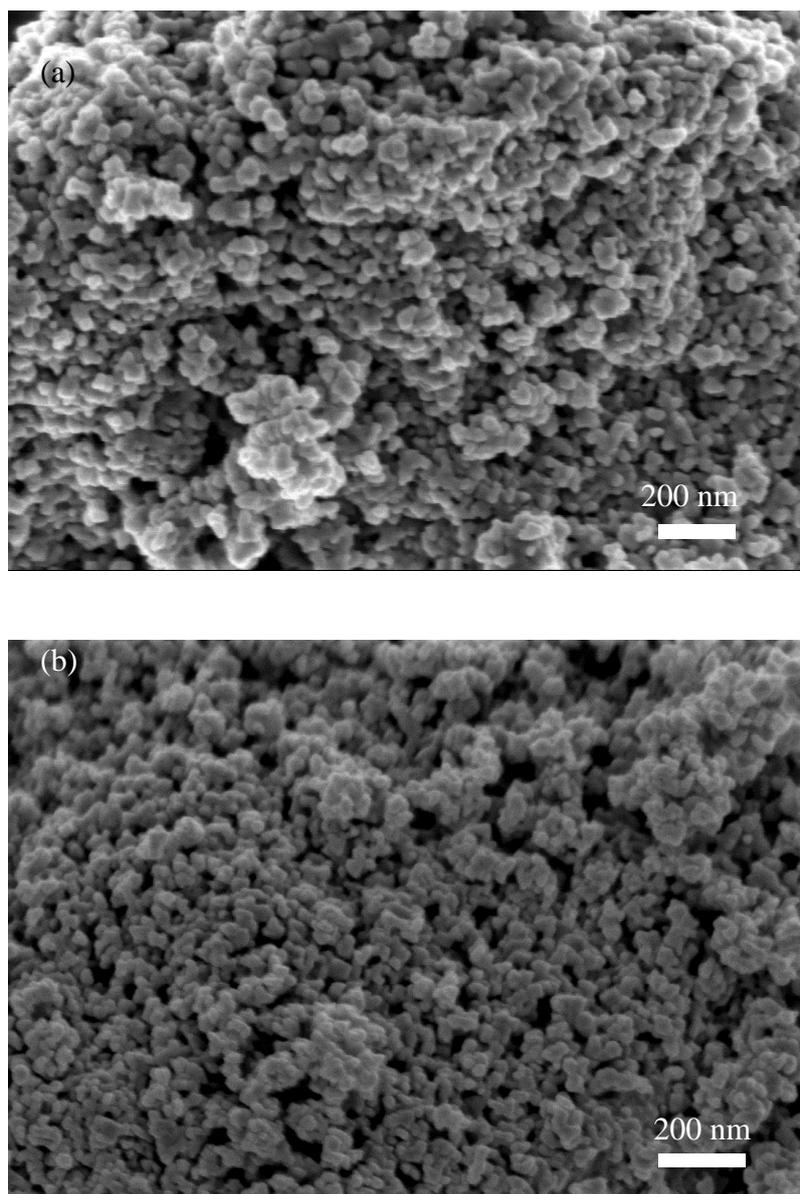


Fig.4-3 SEM 画像 (a) $a = 0.49$ 、(b) $a = 0.80$

4) XRD

Fig.4-4 に XRD の結果を示す。a = 0 の複合体は、 α -Fe₂O₃(●)と γ -Fe₂O₃(○)のピークが見られ、ピーク(▲)を文献より FeO・OH と判断した⁷⁾。次に、a = 0.80 と 0.81 の複合体は、SiO₂ と Fe₂O₃ の間にピークが見られた。これは、SiO₂ と Fe₂O₃ の固溶体である可能性を示している。SiCl₄ を 1-3 mL 添加したものは、ピークが見られなかった。

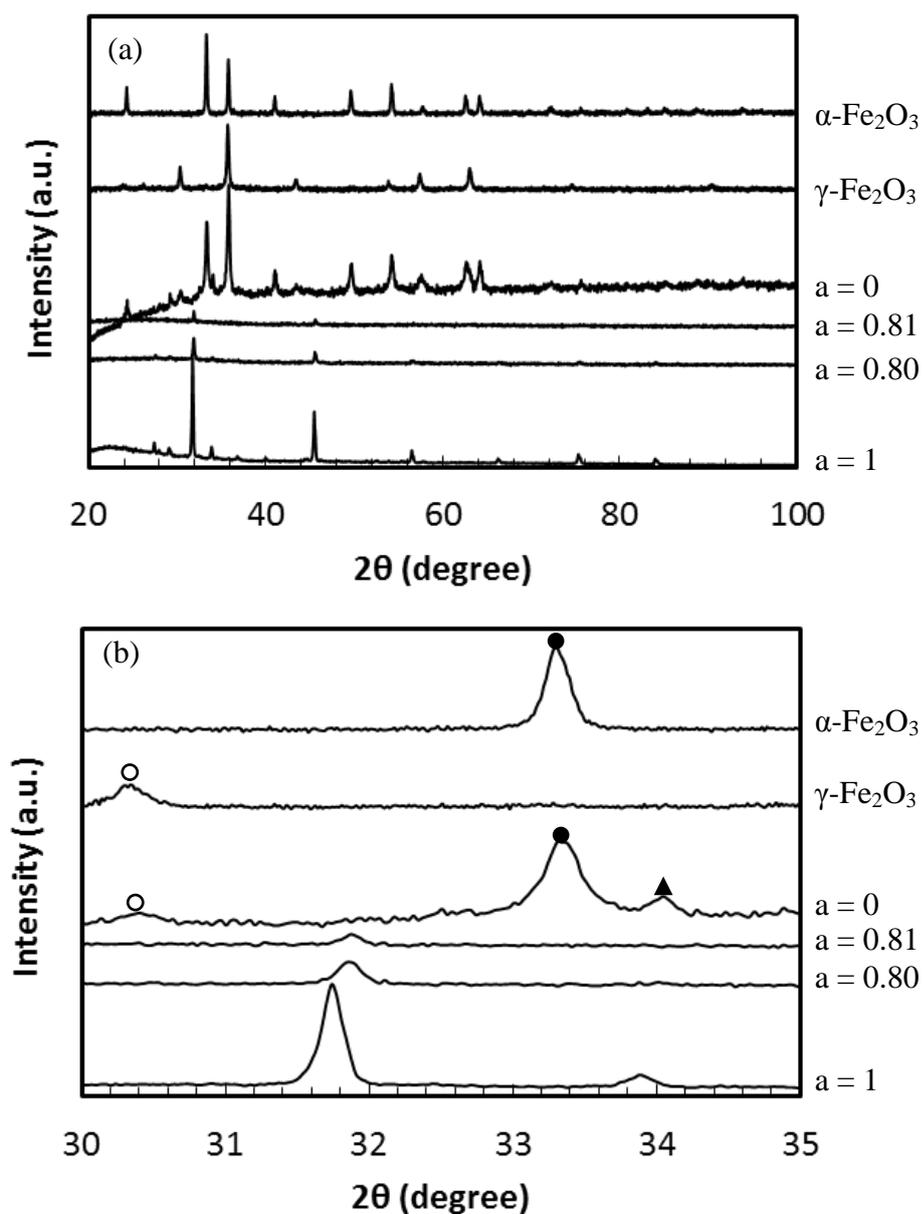


Fig.4-4 (a) XRD パターン (b) XRD パターン拡大図

5) 吸着平衡実験

① 複合体 ($a = 0.65$) 60 mg + 1.0×10^{-5} M 色素水溶液 60 mL

酸化鉄／酸化ケイ素複合体への色素の吸着平衡を測定した結果を Fig.4-6 に示す。吸着物質として、水溶液中で負に帯電するアシッドオレンジ 7 と正に帯電するメチレンブルーの 2 種類の色素を用いた (Fig.4-5)。 A_0 は複合体添加前の吸収ピーク波長 (アシッドオレンジ 7: 484 nm、メチレンブルー: 664 nm) における吸光度であり、 A_t は複合体添加後、時間 t だけ経過したときの吸収ピーク波長における吸光度である。 A_t/A_0 は、色素の初濃度に対して、時間 t 経過後に水溶液に溶けている色素の割合を示している。アシッドオレンジ 7 を用いて実験を行った場合には、ほぼ $A_t/A_0 = 1$ となり水溶液中のアシッドオレンジ 7 の濃度減少はほとんどみられず、アシッドオレンジ 7 は複合体にまったく吸着しなかった。次に、メチレンブルーを用いた場合には、メチレンブルー水溶液に複合体を添加して 5 分間が経過すると、ほぼ $A_t/A_0 = 0$ となり水溶液に溶けているメチレンブルーのほとんどすべてが複合体に吸着した。正電荷をもつメチレンブルーをよく吸着したため、触媒表面は負に帯電していることがわかる。酸化鉄の等電点は pH 8 付近であり、酸化ケイ素の等電点は pH 2~3 であるため⁸⁾、水溶液中では複合体表面は、酸化ケイ素表面が負に帯電しており、メチレンブルーをよく吸着したと考えられる。

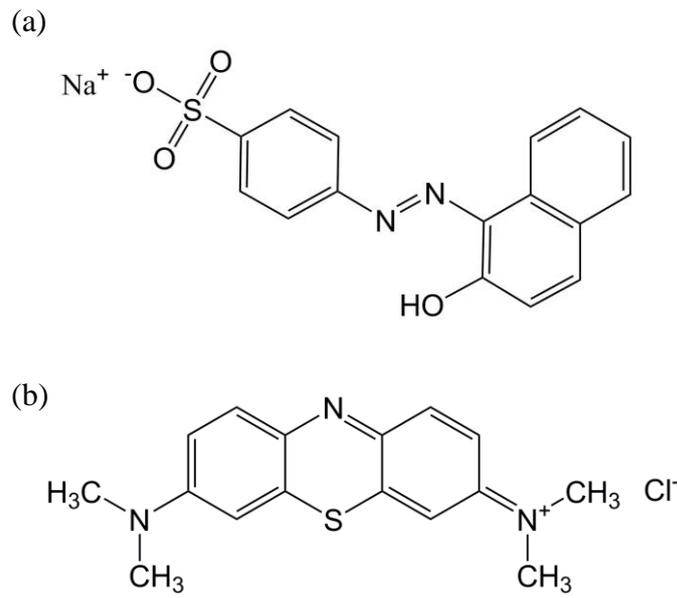


Fig.4-5 (a)アシッドオレンジ 7、(b)メチレンブルー

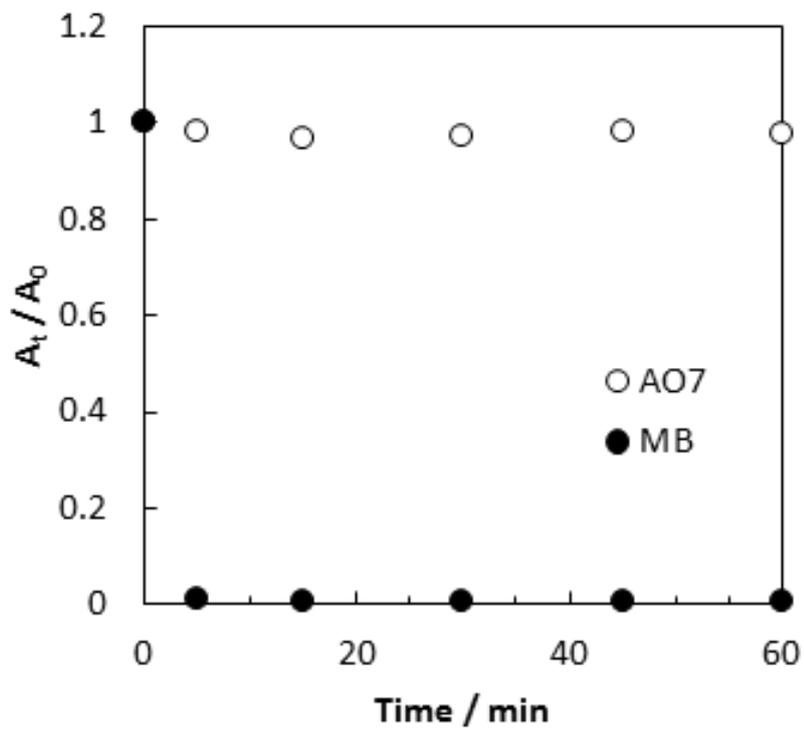


Fig.4-6 吸着平衡実験

②試料 30 mg + 1.0×10^{-4} M メチレンブルー水溶液 30 mL

Fig.4-7 に、試料 30 mg と 1.0×10^{-4} M メチレンブルー水溶液 30 mL を用いて行った吸着平衡の結果を示す。市販の α 、 γ - Fe_2O_3 は、ほとんどメチレンブルーを吸着しなかった。しかし、 SiCl_4 を加えずに調製した酸化鉄 ($a = 0$) は、約 6 割程度のメチレンブルーを吸着した。また、 SiCl_4 を添加したものは、すべて 9 割以上のメチレンブルーを吸着した。市販のものとも比べても、メチレンブルー吸着能が格段に良いことがわかった。

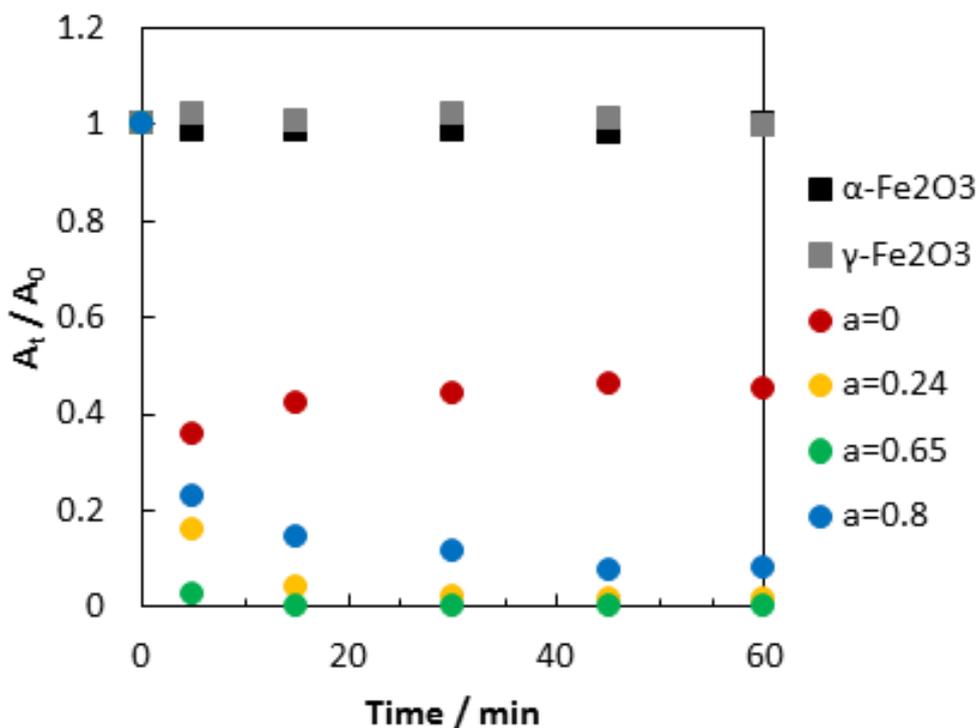


Fig.4-7 吸着平衡の結果

③試料 10 mg + 1.0×10^{-4} M メチレンブルー水溶液 60 mL

Fig.4-8 に、試料 10 mg と 1.0×10^{-4} M メチレンブルー水溶液 60 mL を用いて行った吸着平衡の結果を示す。この吸着平衡の結果を用いて、有機物分解実験を行った。

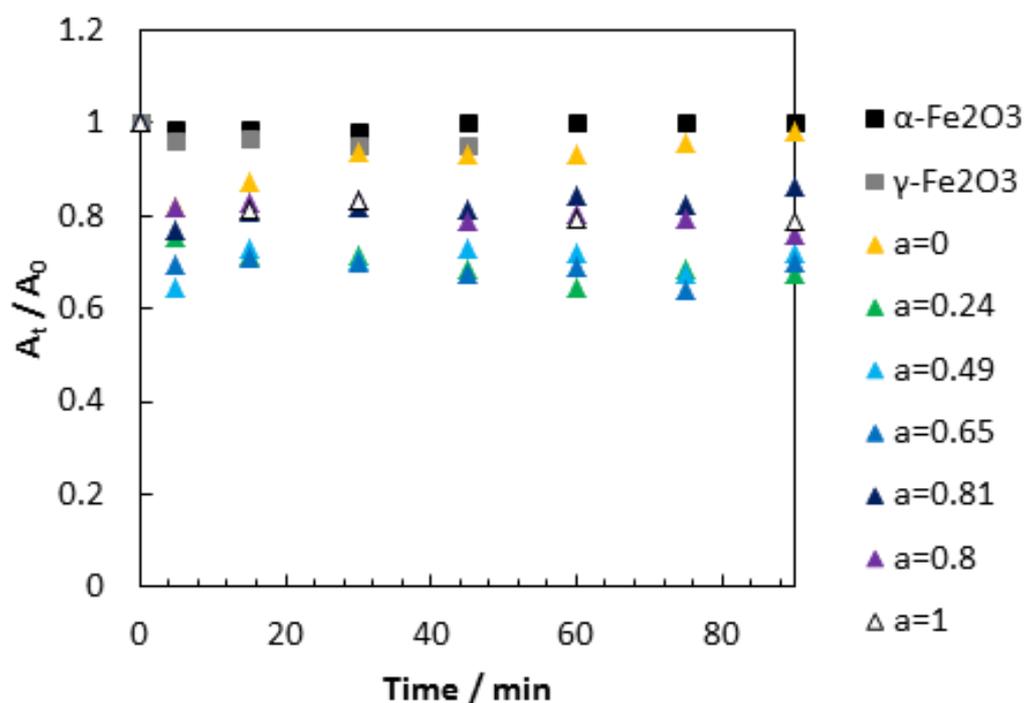


Fig.4-8 吸着平衡実験

5) 可視光照射下におけるメチレンブルー分解実験

Fig.4-9 に、可視光照射下におけるメチレンブルーの分解実験の結果を示す。試料 10 mg と 1.0×10^{-4} M メチレンブルー水溶液 60 mL を用いて実験を行った。分光光度計により 664 nm におけるメチレンブルーの濃度の経時変化を観察した。 A_0 は、メチレンブルー水溶液に複合体を加え吸着平衡に達した光照射前のメチレンブルー水溶液の吸光度であり、 A_t は、吸着平衡に到達した後、光照射開始して時間 t だけ経過したときの吸光度である。 A_t/A_0 は、吸着平衡に達した水溶液の光照射前のメチレンブルー濃度に対し、光照射を開始した後、時間 t だけ経過したメチレンブルー濃度の割合である。触媒を加えずに、メチレンブルー溶液のみに可視光を照射した場合には、36 時間の光照射後には $A_t/A_0 = 0.83$ となり、2 割程度の濃度減少がみられた。これは、光によるメチレンブルーの自己分解が起こったためである。市販の α -酸化鉄と γ -酸化鉄、合成した SiO_2 ($a = 1$) でも、2 割程度の濃度減少がみられたが、これは光によるメチレンブルーの自己分解であるため、光触媒作用によるメチレンブルー分解能を示さなかったといえる。しかし、調製した酸化鉄と酸化鉄/酸化鉄複合体はすべて 2 割以上の濃度減少が見られ、酸化鉄 ($a = 0$) は $A_t/A_0 = 0.63$ 、酸化鉄/酸化鉄複合体 ($a = 0.24$) では $A_t/A_0 = 0.27$ 、酸化鉄/酸化鉄複合体 ($a = 0.49$) では $A_t/A_0 = 0.32$ 、酸化鉄/酸化鉄複合体 ($a = 0.65$) では $A_t/A_0 = 0.51$ 、酸化鉄/酸化鉄複合体 ($a = 0.81$) では $A_t/A_0 = 0.57$ 、酸化鉄/酸化鉄複合体 ($a = 0.80$) では $A_t/A_0 = 0.50$ となり、光触媒作用によるメチレンブルー分解能を確認できた。Fig.4-10 は、異なる組成比の触媒について、36 時間光照射後におけるメチレンブルー濃度の初濃度に対する割合をプロットしたものである。酸化鉄/酸化鉄複合体 ($a = 0.24$) が最もメチレンブルー分解活性を示した。触媒反応が効率よく進行するためには吸着過程と光触媒機能が重要であり、吸着能力の高い酸化ケイ素と、光触媒作用を示すと考えられる酸化鉄の混合比に最適値があることを初めて見出した。

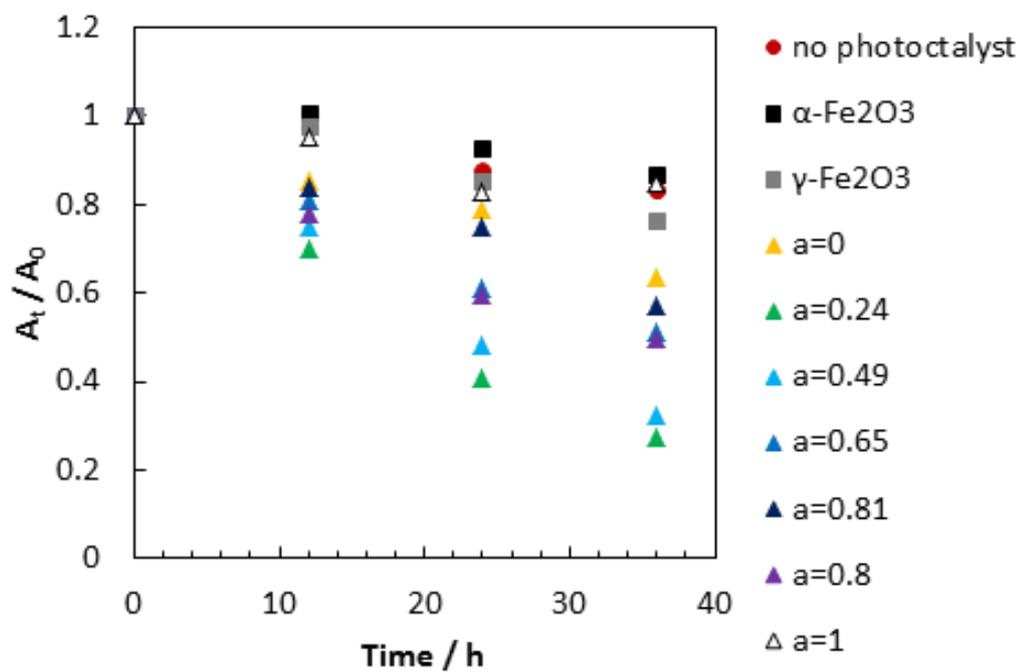


Fig.4-9 可視光照射下におけるメチレンブルー分解実験

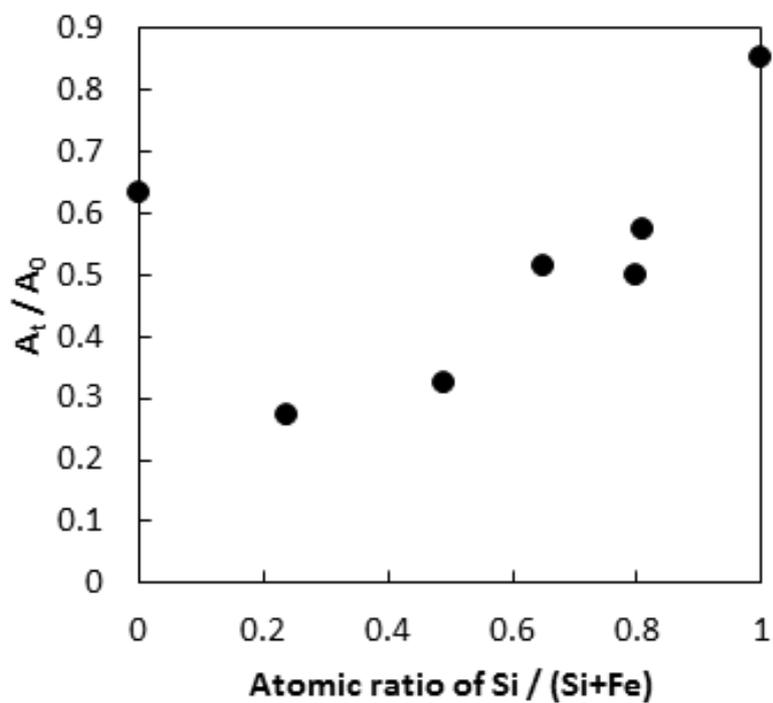


Fig.4-10 36 時間可視光照射後におけるメチレンブルー濃度の比較

4.4 実験② 金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体の調製と光触媒活性評価

1) 実験器具・装置

- ・超音波洗浄器: エスエヌディ US-103
- ・電気炉: 日陶科学株式会社
- ・紫外可視分光光度計: 島津製作所 UV-1800、島津製作所 UV-2450
- ・Xe ランプ: USHIO 500W UXL-500SX

2) 試薬

- ・オルトけい酸テトラエチル (TEOS): 和光純薬工業 試薬特級
- ・硝酸鉄(Ⅲ)九水和物: 和光純薬工業 試薬特級
- ・エタノール、99.5%: 和光純薬工業 試薬特級
- ・水酸化ナトリウム、97.0+%: 和光純薬工業 試薬特級
- ・テトラクロロ金(Ⅲ)酸四水和物、99.0%: 和光純薬工業 試薬特級
- ・メチレンブルー: Chroma-Gesellschaft Schmidt & Co.

3) 合成方法

金 - 酸化鉄複合体と金 - 酸化鉄／酸化ケイ素の複合体を調製した。SiとFeの割合は、4.3の結果より $Si/(Si + Fe) = 0.24$ でもっとも光触媒活性が良かったことから、Si:Fe = 1:3として複合体を合成した。金 - 酸化鉄複合体の場合は硝酸鉄(Ⅲ)九水和物 1.5 gのみをビーカーに加え、金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体の場合は TEOS 0.28 gと硝酸鉄(Ⅲ)九水和物 1.5 gをビーカーに加え、そこにエタノール 50 mLを添加し、超音波(38 kHz)を10分間照射することで混合した。この混合液に 1.5 M 水酸化ナトリウム水溶液 10 mLを滴下し、超音波を1時間照射し反応させた。次に、得られた混合溶液(混合液 A)にエタノールを加え全量を 100 mLとし、この混合溶液 50 mLを別のビーカーに取り、さらに 1.0 mM 塩化金酸水溶液 100 mLを加え、超音波照射を1時間行った。このとき、塩化金酸の最終濃度は、0.67 mMである。得られた固形物をエタノールで洗浄、ろ過し自然乾燥させた後、乳鉢で粉碎した。得られた粉体を電気炉で 400°Cで1時間焼成し、その後、乳鉢で再び粉碎し、金 - 酸化鉄複合体または、金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体が得られた。混合液 Aの残りについても、同様に固形物をエタノールで洗浄、ろ過し自然乾燥させた後、乳鉢で粉碎後、400°Cで焼成し、その

後乳鉢で粉碎し、酸化鉄または酸化鉄／酸化ケイ素複合体を合成した。

さらに、塩化金酸の添加濃度を変えて、金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体を合成した。0.50 mM 塩化金酸水溶液 10 mL (塩化金酸の最終濃度:0.083 mM)を添加した場合と、2.0 mM 塩化金酸水溶液 100 mL (塩化金酸の最終濃度:1.3 mM)を添加した場合の金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体の合成も行った。

4) 評価方法

ビーカーにメチレンブルー水溶液 (1.0×10^{-4} M) 60 mL と試料 15 mg を加えて暗所で攪拌した。経過時間ごとに、シリンジで溶液を採りシリンジフィルターで試料をろ過し、ろ過後の溶液の吸収スペクトルを測定し、吸着平衡に達するまで行った。

次に、吸着平衡に達した溶液に可視光を照射した。このとき、光源は Xe ランプを使用し、水フィルターにより熱線を除去し、UV カットフィルター (L-42) を用いて紫外光を除去した。可視光を照射後、一定時間ごとに吸光度を測定し、メチレンブルーの濃度変化を調べた。

4.5 結果と考察② 金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体の調製と光触媒活性評価

1) 拡散反射スペクトル

Fig.4-11 に、300 nm で規格化した拡散反射スペクトルを示す。(a)は金 - 酸化鉄複合体(塩化金酸最終濃度 0.67 mM)であり、(b)は酸化鉄、(c)はスペクトル(a)からスペクトル(b)を差し引いて算出し、複合体に含まれる金ナノ粒子のプラズモンピークを確認した。同様に、(d)は金 - 酸化鉄素／酸化ケイ素複合体であり、(e)は酸化鉄／酸化ケイ素複合体、(f)はスペクトル(d)からスペクトル(e)を差し引いて算出したスペクトルである。金 - 酸化鉄複合体では、640 nm 付近に金のプラズモンピークがみられ、金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体では、620 nm 付近にプラズモンピークが観測された。これより、金ナノ粒子が複合体として存在していることがわかる。

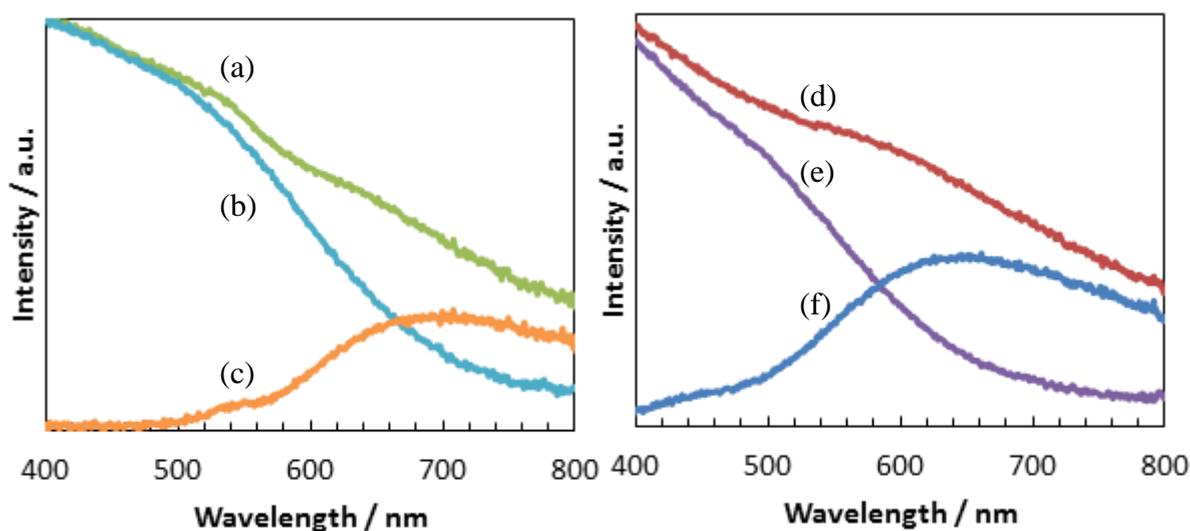


Fig.4-11 拡散反射スペクトル

(a) Fe + Au、(b) Fe、(c) Au(a)-(b)、(d) Fe + Si + Au、(e) Fe + Si、(f) Au(d)-(e)

Fig.4-12 に、異なる塩化金酸濃度を用いて合成した複合体の拡散反射スペクトルを示す。どのスペクトルも 400 nm において、規格化した。合成時に使用した塩化金酸濃度はそれぞれ 0.083 mM(a)、0.67 mM(b)、1.3 mM(c)であり、塩化金酸濃度が高いほど、より大きな金ナノ粒子由来のプラズモンピークがみられた。

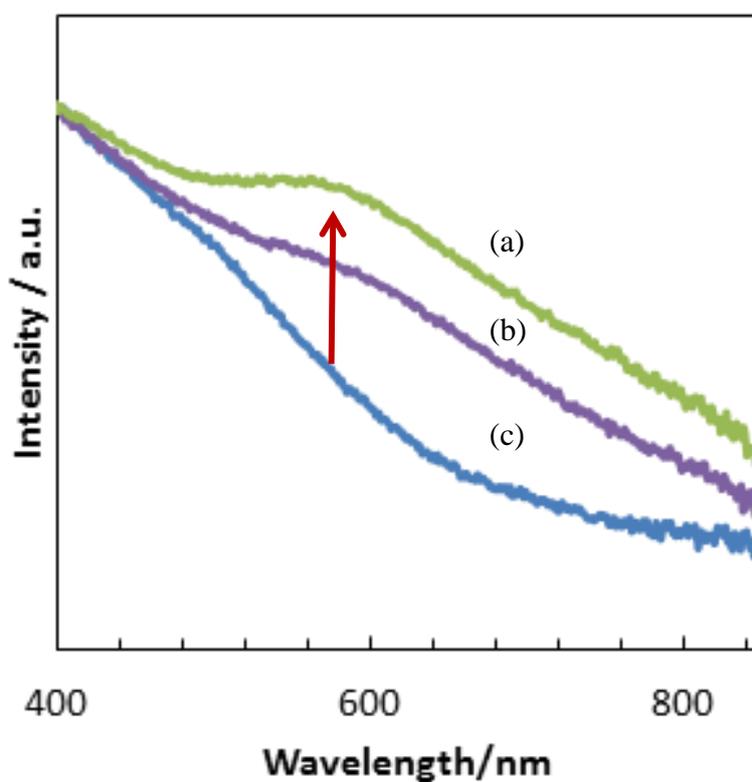


Fig.4-12 複合体の拡散反射スペクトル
塩化金酸濃度(a)1.3 mM、(b)0.67 mM、(c)0.083 mM

2) XRD

Fig.4-13 に、金 - 酸化鉄複合体の XRD 測定の結果を示す。金を示すピークは顕著にみられたが、 α - 酸化鉄のピークは小さく、結晶性があまりよくないことが予測される。

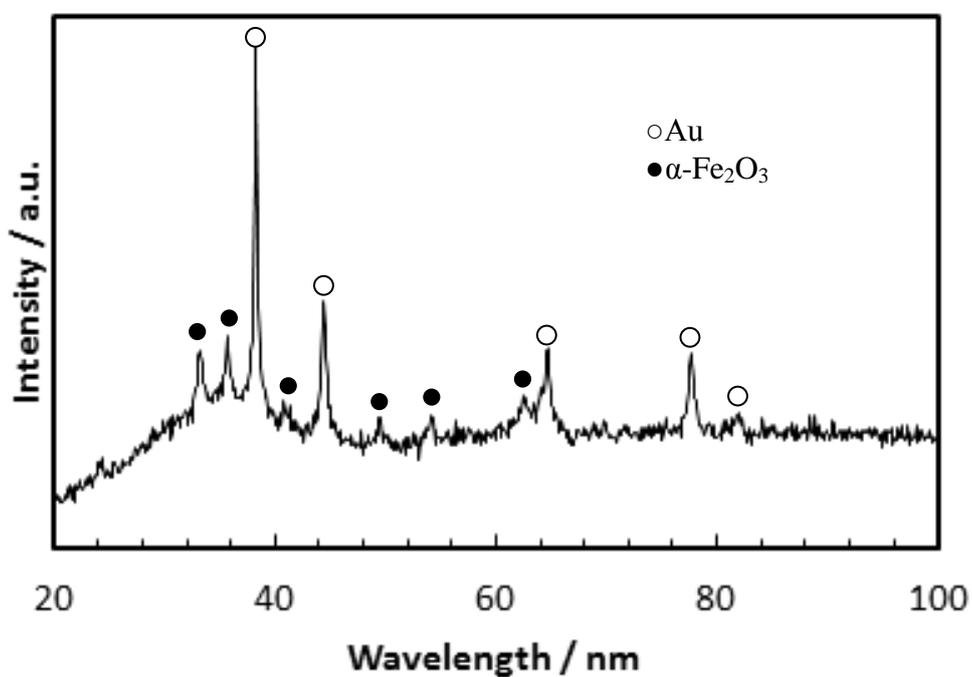


Fig.4-13 金 - 酸化鉄複合体の XRD

3) 吸着平衡実験

Fig.4-14 には、合成した試料へのメチレンブルーの吸着平衡の結果を示している。金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体(塩化金酸濃度 0.67 mM)と酸化鉄／酸化ケイ素複合体は、どちらも 6 割程度のメチレンブルーを吸着した。一方で、金 - 酸化鉄複合体(塩化金酸濃度 0.67 mM)と酸化鉄では、メチレンブルーの吸着量は水溶液中のメチレンブルーの 2 割以下であった。このことは、酸化ケイ素を含む複合体は、水溶液中で、酸化ケイ素の粒子表面が負に帯電するため、正電荷を有するメチレンブルーがよく吸着したためと考えられる。

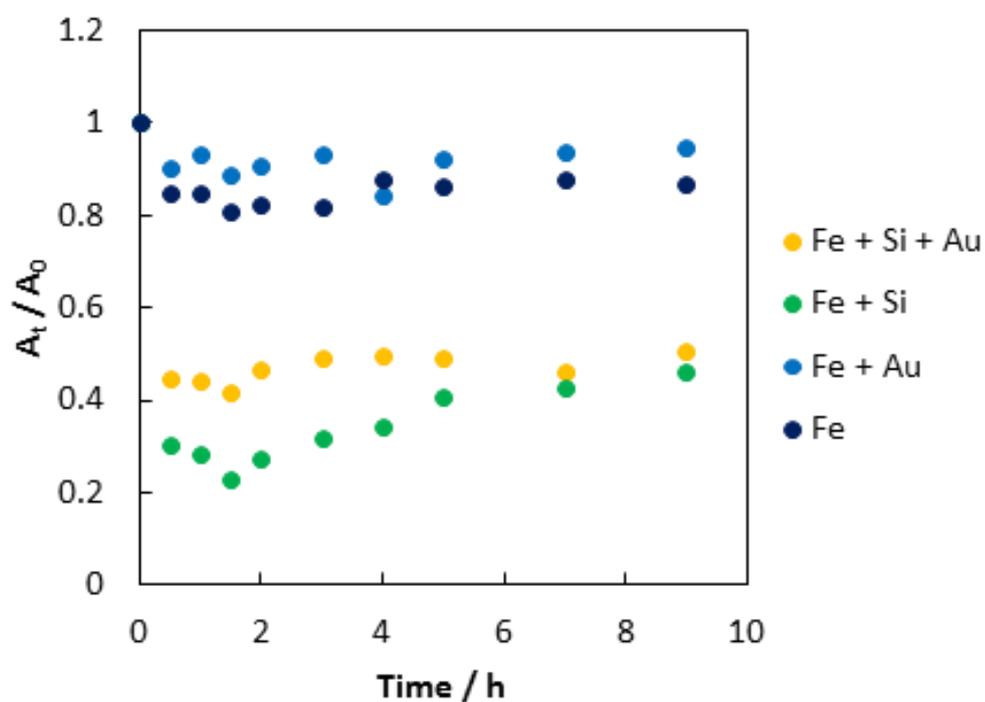


Fig.4-14 試料へのメチレンブルーの吸着平衡

4) 可視光照射下におけるメチレンブルー分解実験

Fig.4-15 に、可視光照射下におけるメチレンブルーの分解により、光触媒作用を評価した結果を示す。触媒を添加せずに、メチレンブルー水溶液に光を照射した場合には、光照射開始後 12 時間経過すると $A_t/A_0 = 0.76$ となり、2 割程度の水溶液中のメチレンブルーが減少した。これは、光によるメチレンブルーの自己分解のためである。つまり、メチレンブルー濃度の減少が、2 割よりも多い場合に光触媒活性があったといえる。酸化鉄／酸化ケイ素複合体では、光照射 12 時間後に $A_t/A_0 = 0.50$ となり、5 割程度のメチレンブルー濃度の減少が確認され、光触媒活性を示すことがわかった。しかし、酸化鉄、金 - 酸化鉄複合体、金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体については、どれも 12 時間の光照射後に 2 割以上のメチレンブルーの濃度減少を示さなかったため、光触媒作用はなかった。また、金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体では、光を照射すると $A_t/A_0 > 1$ となり、複合体に吸着していたメチレンブルーが脱離するような挙動が観察された。酸化鉄／酸化ケイ素複合体では、光触媒作用を示したため、金を含有させることにより、金が何らかの影響を与えていることが考えられる。

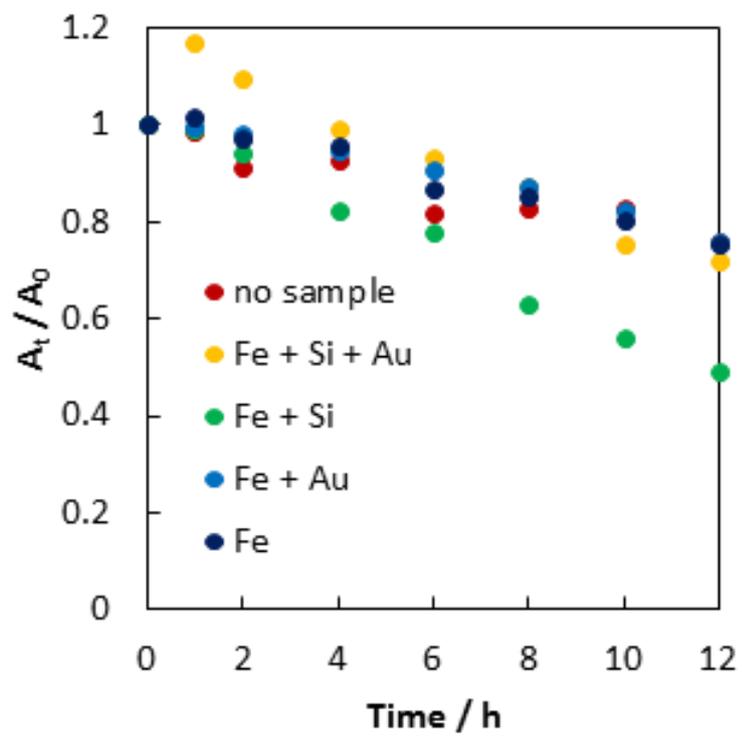


Fig.4-15 可視光照射実験

5) 吸着平衡実験

Fig.4-16には、金を含む量が異なる金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体について、複合体へのメチレンブルーの吸着が平衡状態に達するまで、メチレンブルーの吸収ピーク波長である 664 nm を吸光度計により観測した結果を示している。塩化金酸濃度が 1.3 mM と大きかった場合では、水溶液中のメチレンブルーを 1 割程度吸着した。塩化金酸添加濃度が 0.67 mM と 0.083 mM では、4～5 割程度のメチレンブルーを吸着した。塩化金酸濃度が 1.3 mM では、ほかの 2 つに比べ、メチレンブルーの吸着量が少なかった。金ナノ粒子は酸化鉄／酸化ケイ素複合体の表面に存在すると考えられるため、添加した塩化金酸濃度が大きいときには、吸着材の役割を担っている酸化ケイ素の表面をより多くの金ナノ粒子が覆うため、メチレンブルーの吸着能力が減少したことが考えられる。

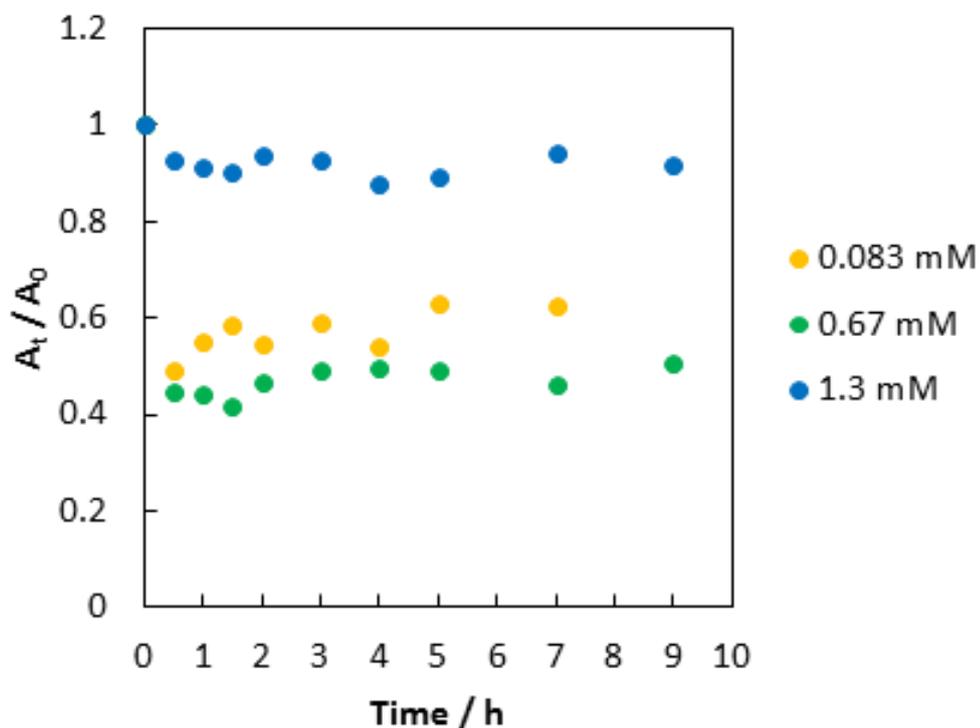


Fig.4-16 吸着平衡

6) 可視光照射下におけるメチレンブルー分解実験

Fig.4-17 に、可視光照射下における金を含む量が異なる金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体の光触媒作用を調べるために行ったメチレンブルー分解実験の結果を示す。触媒を加えず、メチレンブルー水溶液のみに可視光を照射した場合には、12 時間の照射後に 2 割のメチレンブルーが減少し、これは光照射によりメチレンブルーの自己分解が起きたためである。金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体を加えたとき、12 時間の照射後に 2 割以上のメチレンブルー減少がみられず、光触媒作用を示さなかった。

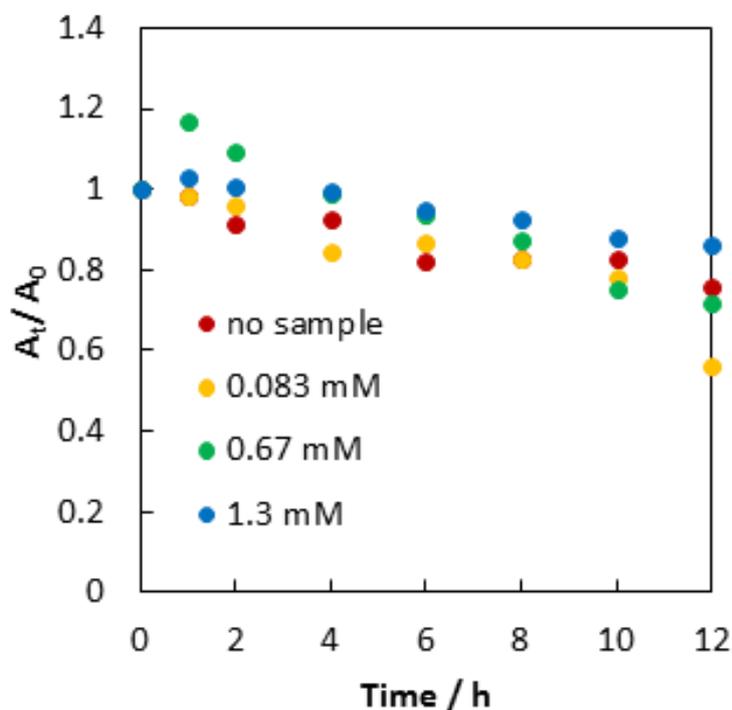


Fig.4-17 可視光照射実験

4.6 まとめ

可視光を吸収する酸化鉄と吸着能に優れた酸化ケイ素の複合体を合成し、光触媒作用の向上を目的とし実験を行った。まず、酸化鉄／酸化ケイ素複合体を合成し、その表面状態を調べた。それぞれ水溶液中で負に帯電するアシッドオレンジ 7 と正に帯電するメチレンブルーを用いて、複合体への色素の吸着について実験を行った。負電荷を持つアシッドオレンジ 7 は全く吸着しなかったが、正電荷をもつメチレンブルーはよく吸着したため、触媒表面は負に帯電していることがわかった。酸化鉄の等電点は pH 8 付近であり、酸化ケイ素の等電点は pH 2~3 であるため、水溶液中では複合体表面は、酸化ケイ素表面が負に帯電しており、メチレンブルーをよく吸着したと考えられる。次に、可視光照射下におけるメチレンブルーの分解実験により、酸化鉄／酸化ケイ素複合体の光触媒作用を評価した。触媒を加えずに、メチレンブルー溶液のみに可視光を照射した場合、36 時間が経過すると、光によるメチレンブルーの自己分解により 2 割程度のメチレンブルー濃度が減少した。可視光照射下において、2 割以上のメチレンブルー濃度が減少すると光触媒作用を示したといえるが、市販の α - 酸化鉄と γ - 酸化鉄、調製した SiO_2 ($a = 1$) では 2 割程度の濃度減少であったため、光触媒作用を示さなかった。しかし、調製した酸化鉄と酸化鉄／酸化鉄複合体は、すべて 2 割以上の濃度減少が見られたため、光触媒作用によるメチレンブルー分解能を確認できた。酸化鉄／酸化ケイ素複合体合成の際に、異なる量の SiCl_4 を添加し複合体を調製したが、 SiCl_4 を 1 mL 添加し合成した複合体 ($\text{Si}/(\text{Si} + \text{Fe})$ モル比 $a = 0.24$) が、もっともメチレンブルー分解活性を示した。触媒反応を進行させるための第一段階である吸着に寄与する酸化ケイ素の割合と、実際に可視光照射下において光触媒作用を示す酸化鉄の割合に最適値が存在することを明らかにした。

次に、金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体を合成し、その光触媒作用を評価した。金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体 (塩化金酸濃度 0.67 mM) と酸化鉄／酸化ケイ素複合体は、どちらも 6 割程度のメチレンブルーを吸着した。一方で、金 - 酸化鉄複合体 (塩化金酸濃度 0.67 mM) と酸化鉄では、メチレンブルーの吸着量は水溶液中のメチレンブルーの 2 割以下であり、酸化ケイ素を含む複合体は正電荷をもつメチレンブルーをよく吸着した。可視光照射下におけるメチレンブルーの分解により、光触媒作用を評価

した結果を示す。触媒を添加せずに、メチレンブルー水溶液に光を照射した場合は、光照射開始後 12 時間経過すると、2 割程度の水溶液中のメチレンブルーが減少したため、濃度減少が 2 割よりも多い場合に光触媒活性があったといえる。酸化鉄／酸化ケイ素複合体では、光照射 12 時間後に 5 割程度のメチレンブルー濃度の減少が確認され、光触媒活性を示すことがわかった。しかし、酸化鉄、金 - 酸化鉄複合体、金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体については、12 時間の光照射後に 2 割以上のメチレンブルーの濃度減少を示さなかったため、光触媒作用はなかった。さらに、複合体に含まれる金の量を変えて合成し、光触媒作用を評価した。塩化金酸濃度が 1.3 mM の場合では、水溶液中のメチレンブルーを 1 割程度吸着し、塩化金酸添加濃度が 0.67 mM と 0.083 mM では、4～5 割程度のメチレンブルーを吸着した。塩化金酸濃度が 1.3 mM では、ほかの 2 つに比べ、メチレンブルーの吸着量が少なかった。金ナノ粒子は酸化鉄／酸化ケイ素複合体の表面に存在すると考えられるため、金の含有量が多いとき、より多くの金ナノ粒子が吸着材の役割を担っている酸化ケイ素の表面を覆うため、メチレンブルーの吸着能力が減少したことが考えられる。可視光照射下において、メチレンブルーの分解により光触媒作用を評価したが、光触媒作用をどれも示さなかった。また、金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体では、光を照射すると $A_t/A_0 > 1$ となり、複合体に吸着していたメチレンブルーが脱離するような挙動が観察された。酸化鉄／酸化ケイ素複合体では、光触媒作用を示したため、金を含有させることにより、金が何らかの影響を与えていることが考えられる。

参考文献

- 1) 藤嶋昭、橋本和仁、渡部俊也、「光クリーン革命 ～酸化チタン光触媒が活躍する」、シーエムシー (1997)
- 2) 橋本和仁、大谷文章、工藤昭彦、「光触媒—基礎・材料開発・応用」、エヌ・ティイー・エス (2005)
- 3) J. Sarradin, M. Ribes, A. Guessous and K. Elkacemi, *Solid State Ionics*, 122, 35-40 (1998)
- 4) S. K. Bhar, N. Mukherjee, S. K. Maji, B. Adhikary and A. Mondal, *Mater. Res. Bull.*, 45, 1948-1953 (2010)
- 5) Y. Cong, M. Chen, T. X. Zhang and Q. Wang, *Appl. Catal. B : Env.*, 147, 733-740 (2014)
- 6) 近藤精一、石川達雄、安部郁夫、「吸着の科学」、丸善 (2001)
- 7) X. Zhou, H. Yang, C. Wang, X. Mao, Y. Wang, Y. Yang and G. Liu, *J. Phys. Chem. C*, 114, 17051-17061 (2010)
- 8) M. Kosmulski, *J. Coll. Int. Sci.*, 298, 730-741 (2006)

第5章 総括

本論文は、金ナノ粒子または酸化鉄微粒子複合体の新奇合成方法の開発とその触媒活性評価に関する結果をまとめたものである。

第2章では、塩化金酸を含む水 - アルコール二成分混合溶液に超音波を照射するだけで金ナノ粒子合成が可能となる極めて簡便な方法を用い、さらに、保護剤を使用することなく安定な金ナノ粒子の合成を試みた。アルコールはメタノール、エタノール、1-プロパノールをそれぞれ使用し、溶媒のアルコール含量(体積百分率 vol%)を変化させて実験を行った。その結果、金ナノ粒子の生成量は溶媒のアルコール濃度に依存することがわかった。金ナノ粒子生成の要因として反応場の環境(溶媒の極性や誘電分極など)が影響していると考え、Clausius-Mosotti の式より、混合溶媒の分子誘電分極の値 P を算出した。その結果、アルコールの種類に関わらず、 $P=18\sim 26\text{ cm}^3$ の範囲で金ナノ粒子が生成することを見出した。溶液に超音波照射することで瞬間的に高温高压の反応場が生じるが、混合溶液に含まれるアルコール濃度がこの反応場の形成に影響を与えることが考えられる。また、超音波の振動数が小さい場合、キャビテーション生成には液体の表面張力が重要となる。水の表面張力は大きく($\gamma=71.99\text{ mN/m}$, at $25\text{ }^\circ\text{C}$)、アルコールは小さい(EtOH: $\gamma=21.97\text{ mN/m}$, at $25\text{ }^\circ\text{C}$)ため、アルコールの割合が多くなると表面張力が減少し、キャビテーションが発生しにくい。また、金イオンの還元は二次的に生成した有機物ラジカルによる還元反応が優先的に起こると考えられ、有機ラジカルの生成量にアルコール濃度が影響を与える。これらのことより、キャビテーションの生成のしやすさと有機物ラジカルの生成量が水-アルコール混合溶液の濃度に影響を受け、金ナノ粒子の生成に関係する。さらに、金ナノ粒子の生成に及ぼす塩化金酸の濃度依存性を調べた結果、塩化金酸の濃度の減少に伴い、安定な金ナノ粒子生成することがわかった。塩化金酸濃度が 0.050 mM と 0.10 mM の場合では、金ナノ粒子生成後、2週間経過しても沈殿することなく安定に存在していた。金ナノ粒子の生成反応を擬一次反応とみなし速度論的に解析を行った結果、塩化金酸濃度が低いほど反応速度定数が大きかった。塩化金酸濃度が 0.25 mM と 1.0 mM の場合は、擬一次反応的に粒子生成が進行するが、ある程度の時間が経過する

と擬一次反応とみなせなくなり、凝集や結晶成長が起こっていると考えられる。これらの結果から、高分子化合物の保護剤を用いることなく安定な金コロイド水溶液を調製するには塩化金酸濃度が 0.10 mM の時が最適濃度であるとの結論が得られた。

第 3 章では、超音波照射法により、保護剤を用いることなく合成した金ナノ粒子の触媒作用について、モデル反応である *p*-ニトロフェノールの水素化反応により確認した。35 vol% エタノール水溶液中で合成した金ナノ粒子を触媒として使用した場合は、*p*-ニトロフェノールが減少を確認できたが、一方で、35 vol% 1-プロパノール水溶液中で合成した金ナノ粒子では、*p*-ニトロフェノールの水素化反応の進行は見られず、触媒作用を示さないことがわかった。これは、35 vol% エタノール水溶液を用いて合成した金ナノ粒子は 1-プロパノール系で得られた金ナノ粒子の粒径サイズが相対的に小さく、表面積が大きいため触媒活性が高かったと考えられる。次に、35 vol% エタノール水溶液を用いて金ナノ粒子を合成した後、時間の経過に伴い触媒作用にどのような変化が現れるかを調べた。合成後 2 日または合成後 7 日経過した金ナノ粒子を用いて実験を行ったところ、いずれの系でも、*p*-ニトロフェノールの水素化反応が進行し、触媒活性を示すことがわかった。この触媒反応のダイナミクスを擬一次反応とみなし、反応速度定数 (k_{obs}) を求めると、合成後 2 日経過した金ナノ粒子を使用したときには、 $k_{\text{obs}} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ と求まり、合成後 7 日経過した金ナノ粒子を用いたときには、 $k_{\text{obs}} = 8.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ となり、反応速度定数が 2.9 倍に増大した。金ナノ粒子を合成した後、時間が経つと粒子の凝集が進行するため、表面積が減少し、触媒機能が低下したと考えられる。

また、塩化金酸、水素化ホウ素ナトリウムそして *p*-ニトロフェノールを水溶液中で、同時に混合することで、金ナノ粒子が生成し、生成した金ナノ粒子が触媒として作用し、*p*-ニトロフェノールの水素化反応が一段階で進行させられるのではと考え、実験を行った。塩化金酸不在下での吸収スペクトルでは、*p*-アミノフェノールに由来する 300 nm の吸収ピークは観測されなかったが、塩化金酸水溶液を添加すると同時に、300 nm における吸収ピークが増加し、*p*-ニトロフェノールに帰属される 404 nm の吸収ピークの吸光度が減少したため、金ナノ粒子の生成と *p*-ニトロフェノールの水素化反応が容易に一段階で進行することを初めて見出した。次に、添加する塩化金酸濃

度の触媒作用への影響を調べるために、塩化金酸の最終濃度が 1.62 μM 、16.2 μM 、32.3 μM の試料を調製して実験を行った。どの塩化金酸濃度においても、反応時間の経過に伴い 404 nm の吸収ピークが減少していき、最終的には吸収ピークが消失した。触媒反応を擬一次反応とみなして速度定数を求めると、塩化金酸濃度が 1.62 μM のときの速度定数は $k_{\text{obs}} = 4.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ であり、16.2 μM のときには、 $k_{\text{obs}} = 4.4 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ となり、塩化金酸の濃度を 10 倍にすると反応速度も 10 倍となった。さらに、溶媒として水または 35 vol% エタノール水溶液を用い、ワンポット反応における金ナノ粒子の生成とその触媒作用に及ぼす溶媒の種類の影響を調べた。どちらの溶媒の系においても、塩化金酸水溶液を添加後、時間の経過に伴い 404 nm の吸収ピークが減少し、水の場合は反応が開始して 6 分後に、35 vol% エタノール水溶液では 21 分後に、404 nm の吸収ピークは消失した。この触媒反応を擬一次反応とみなして、速度定数 (k_{obs}) を算出したところ、溶媒が水の場合は、 $k_{\text{obs}} = 4.4 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ であり、35 vol% エタノール水溶液のときには $k_{\text{obs}} = 1.1 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ となり、溶媒に水を用いたほうが、触媒反応速度が 4 倍も速いことがわかった。

第 4 章は、太陽エネルギーの効率的な利用を目的として可視光域を吸収できる酸化鉄を光触媒として用い、また、触媒反応は触媒表面で進行するため物質が触媒表面に吸着する必要があるため吸着材として酸化ケイ素を用いて、酸化鉄/酸化ケイ素複合体を合成した。可視光を照射することによりメチレンブルーがどのような光分解反応を示すか、また本研究で調製した複合体粒子が光触媒活性を示すかを明らかにする目的でメチレンブルーの光分解の実験を行った。酸化鉄/酸化ケイ素複合体を合成しその表面状態を調べると、複合体は水溶液中で負に帯電するアシッドオレンジ 7 を吸着しなかったが、正に帯電するメチレンブルーはとてもよく吸着したため、触媒表面は負に帯電していることがわかった。酸化鉄の等電点は pH 8 付近であり、酸化ケイ素の等電点は pH 2~3 であるため、水溶液中では複合体表面は、酸化ケイ素表面が負に帯電しており、メチレンブルーをよく吸着したと考えられる。次に、可視光照射下におけるメチレンブルーの光分解実験により、酸化鉄/酸化ケイ素複合体の光触媒作用を評価した。市販の α -酸化鉄と γ -酸化鉄、調製した SiO_2 ($\text{Si}/(\text{Si} + \text{Fe})$ モル比 $a = 1$) では、光触媒作用を示さなかったが、本研究で用いた酸化鉄と酸化鉄/酸化鉄

複合体のすべてにおいてメチレンブルーの光分解を確認でき、これらは光触媒として有効に機能することが明らかとなった。酸化鉄／酸化ケイ素複合体合成の際に、異なる量の SiCl_4 を添加し複合体を調製したが、 SiCl_4 を 1 mL 添加して調製した複合体の Si の存在比 $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Fe})$ が 0.24 のときが、もっともメチレンブルーを効率よく分解することが明らかとなり、触媒反応が効率よく進行するためには吸着過程と光触媒機能が重要であり、吸着能力の高い酸化ケイ素と、光触媒作用を示すと考えられる酸化鉄の混合比に最適値があることを初めて見出した。

さらに、超音波照射法を用い金 - 酸化鉄／酸化ケイ素の複合体を合成し、触媒活性の評価を行った。可視光照射下におけるメチレンブルーの分解により、金 - 酸化鉄複合体、金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体は、光触媒作用は見られず、逆に、金 - 酸化鉄／酸化ケイ素複合体では、光照射することにより、複合体に吸着していたメチレンブルーが脱離するというような興味ある結果が得られた。酸化鉄／酸化ケイ素複合体に金を添加することにより、金が何らかの影響を与えていると考えられるが、その点は今後の研究が必要である。

謝辞

本研究を進めるにあたり、たくさんの方々にお世話になり、多大なるご支援と温かいお言葉をいただいたことに深く感謝しております。

終始手厚いご指導、ご鞭撻をいただきました、鹿児島大学大学院理工学研究科 藏脇淳一教授に心より感謝申し上げます。

お忙しい中、本研究に関して貴重なご意見をいただきました、鹿児島大学大学院理工学研究科 岡村浩昭教授、吉留俊史准教授に厚く御礼申し上げます。

また、同研究グループとしてご助言や温かいお言葉をいただきました、鹿児島大学大学院理工学研究科 新留康郎准教授、神長暁子助教に感謝申し上げます。

さらに、社会人学生として博士後期課程に入学するにあたり、鹿児島大学大学院理工学研究科技術部の皆様には多大なるご理解とご支援をいただきましたことを深く感謝いたします。また、社会人学生として共に励み、有益なご意見をいただいた、技術部 稲嶺咲紀さんに心より感謝いたします。

そして、分子機能化学講座の学生の皆様には研究にご協力いただいたこと、また、共に研究に励み、楽しく学生生活を過ごさせていただいたことに感謝いたします。

最後に、いつでも支え励ましてくれた家族に深く感謝いたします。