

## Pdナノシートに支持された金ナノリングの p-ニトロフェノール還元反応における触媒活性

東理大理

○矢吹優志, 高槻拓未, 横田幸恵, 渡辺量朗

### Catalytic activity of Au nanoring supported by Pd nanosheet for p-nitrophenol reduction reaction

○Yushi Yabuki, Takumi Takatsuki, Yukie Yokota, Kazuo Watanabe

*Faculty of Science, Tokyo University of Science*

**【Abstract】** We focus on bimetallic nanostructures consisting of Au nanorings supported by Pd nanosheets. We synthesized Pd nanosheets in the liquid phase, and grew Au nanorings using PdNS as a template (PdNS-AuNR). We investigated the catalytic activity of the PdNS and PdNS-AuNR for the p-nitrophenol reduction reaction. Both promoted the reduction reaction but showed different time evolutions. The results under light irradiation and those using Au double rings supported by PdNS will also be presented.

**【序】** Au ナノリングは可視近赤外域で局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を誘起でき、表面近傍での電場増強効果が期待されている。一方、触媒活性の高い遷移金属の Pd ナノシート(PdNS)は極薄(厚さ数 nm)で表面積が大きく、触媒への応用が期待されている。我々はこの二元金属ナノ構造体に注目して研究を行っている。

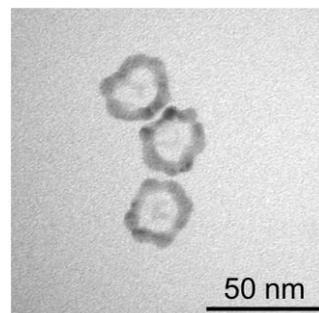
本研究ではまず液相で PdNS を合成し、Au を PdNS の周縁部に成長させた Au ナノリングを作成した。p-ニトロフェノールから p-アミノフェノールへの還元反応における Pd ナノシートに支持された金ナノリング(PdNS-AuNR)の触媒活性について調べた。

**【方法】** N,N-ジメチルホルムアミド溶液中で Pd 前駆体であるパラジウムアセチルアセトネートをクエン酸で還元させ、臭化セチルトリメチルアンモニウムとヘキサカルボニルタングステン由来の一酸化炭素をキャッピング剤として用いることで異方成長させることにより六角形で極薄の PdNS を合成した。次に PdNS 溶液中に一定速度で塩化金酸水溶液を注入し、アスコルビン酸で還元することで Au を PdNS の周縁部に成長させ、PdNS-AuNR を合成した[1]。得られた生成物はアセトンによる洗浄と遠心分離によって回収し、エタノールまたは水に再分散させて次の実験に使用した。透過電子顕微鏡 (TEM) で合成した PdNS-AuNR のサイズと形状を確認した。

還元剤に NaBH<sub>4</sub> を用いた p-ニトロフェノールの還元反応を、触媒量の PdNS あるいは PdNS-AuNR を加えた場合、および触媒なしの 3 つの条件で反応を行った。NaBH<sub>4</sub> を加えた時間を 0 分として、溶液の吸収スペクトルを 3 分おきに 30 分間測定して反応の進行度を確認し、触媒活性を調べた。

**【結果・考察】** Fig. 1 に合成した直径約 25 nm の PdNS-AuNR の TEM 像を示す。Pd 環状ナノシートの外周を覆うように Au 粒子が成長して環状構造を形成していることが観察された。

Fig. 2 に合成した PdNS-AuNR のエタノール中での吸収ス



**Fig. 1** TEM image of an Au nanoring supported by a Pd nanosheet.

ペクトルを示す。Au ナノリング由来の2つのプラズモン共鳴ピークが 520 nm と 950 nm 付近に観測された。

p-ニトロフェノールは波長 400 nm に吸収ピークをもつ。そのピーク強度から還元反応における濃度変化を追跡した(Fig. 3)。縦軸は反応時間 0 分での値で規格化したピーク強度(相対濃度)である。

触媒なしの場合は30分後もピーク強度が減少せず、還元反応の進行が見られなかった。PdNS あるいは PdNS-AuNR を加えた場合はともに30分ほどでピーク強度は 0 に近づいたことから、これらが還元反応を促進したと言える。PdNS-AuNR では反応時間が12分になるまではほとんど進行していなかったが、12分以降反応が加速した。これは、PdNS の(111)平面に比べ高い反応性を持つ側面の(100)面が金に覆われることで反応の機構が変化したためと考えられる。

当日は、光照射下で同様に還元反応を行った結果、及び Pd ナノシートに支持された金ダブルリングを触媒として用いた還元反応についても報告する。

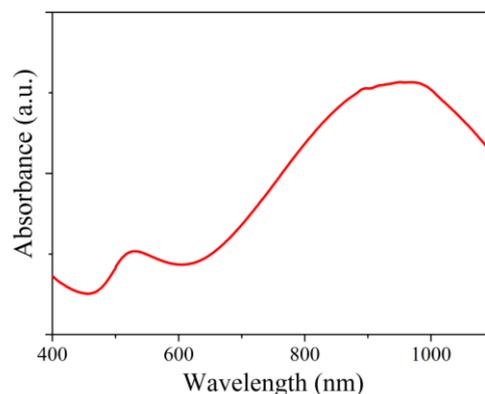


Fig.2 Absorption spectra of PdNS-AuNR dispersed in ethanol.

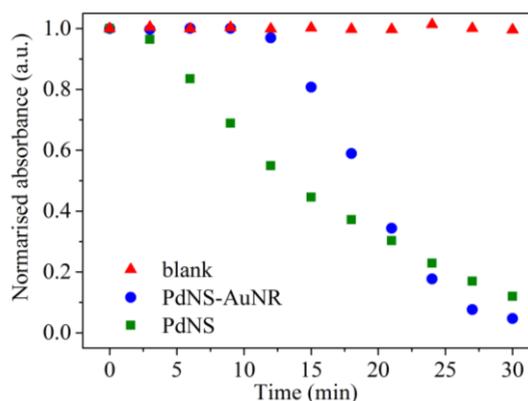


Fig.3 Normalized absorbance at the peak position of p-nitrophenol ( $\lambda_{400 \text{ nm}}$ ).

#### 【参考文献】

[1] W. Wang, *et al. Nanoscale*. **8**, 3704 (2016).