

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：32613

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15660

研究課題名(和文)無機ナノシートの自発的ランダム集合に特異的な銅ナノ粒子の凝集増強型触媒反応の開発

研究課題名(英文) Flocculation-enhanced catalysis of Cu nanoparticles specific to random assembly of inorganic nanosheets

研究代表者

宮川 雅矢 (Miyagawa, Masaya)

工学院大学・先進工学部・助教

研究者番号：80758350

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：粘土ナノシート集合体中に合成した銅ナノ粒子の複合体について、その触媒活性を探究した。メチルビオロゲンを電子アクセプターとした光誘起電子移動系においては、複合体が凝集と触媒活性が高くなることが示唆され、これはナノシートの激烈な集合に由来すると考えられる。さらに、過剰量のメチルビオロゲンを添加した系では、ナノシート上だけでなく溶液中に溶けているメチルビオロゲンも還元されたことから、ナノシート集合体は空隙を有し、これによって銅ナノ粒子の触媒活性が維持されていることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コロイド粒子の凝集は一般に触媒活性を下げることが知られているが、ナノシートの集合体を担体としたナノ粒子の触媒活性について探究した本研究においては、それが当てはまらないことが明らかとなった。これは担体であるナノシートが大きな排除体積を有することに由来するためであり、ナノシートのランダム集合体という極めて秩序性の低い系が反応活性という点では有利にはたらくことが見出された。

研究成果の概要(英文)：Catalytic activity of Cu nanoparticles synthesized in nanosheet assembly was investigated kinetically by using photoinduced electron transfer ((PET) to methylviologen (MV2+) as the electron acceptor. Even when the nanocomposite was flocculated by the addition of MV2+, the PET took place efficiently, indicating fierce assembling of the nanosheets promote the reactivity of the Cu nanoparticles. Adding excessive amount of MV2+, the PET took place with the MV2+ on the nanosheets but also in the solution. Thus, it was found that the nanosheet assembly possesses pores, where MV2+ dissolved in the solution could be distributed and was reduced by the Cu nanoparticles.

研究分野：物理化学

キーワード：銅ナノ粒子 層状粘土鉱物 光誘起電子移動

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子 (NP) の不均一触媒としての活用はすでに広くおこなわれており、多くの場合シリカ・アルミナといった担体上で用いられる。担体の組成と触媒活性の関係は盛んに研究され、特に NP との電荷移動は担体の一般的な役割として知られている。このとき機能を有する担体を用いると、金属 NP と担体の複合体に対して付加的な機能を付与できることが期待できる。光触媒を担体とするのはその最たる例といえるが、本研究では特に、担体の形状および吸着特性に着目した。

層状粘土鉱物は Si/Al-O を基本骨格とし、これを水中で一枚一枚ばらばらに剥離すると、粘土ナノシートが得られる。スメクタイト族粘土鉱物を剥離して得られる粘土ナノシートは厚さ約 1 nm、幅 10^2 nm と極めて異方性に富んでいるだけでなく、ナノシート自身が負に帯電している。すなわち、カチオン性分子を容易に吸着する。これまでに、色素を粘土ナノシート上に吸着させることによる機能化 (たとえばエネルギー移動系の構築・クロミズム) は幅広く探究されてきたが、金属 NP の担体とする例は比較的少ないという状況であった。

そこで申請者はまず、ナノシート上への Cu NP 合成法を確立した (RSC Adv., 2017, 7, 41896)。このとき、Cu NP はナノシート単層上ではなく、ナノシート集合体中に得られた。(図 1)。この複合体 (Cu-Clay) の走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 像およびその模式図を図 1 に示す。

Cu-Clay ではナノシートがランダムに集合しており、剥離前の層状物質とはまったく異なるモルフォロジーを有していた。さらに、ナノシート自身の吸着特性は失われておらず、カチオン性分子を添加すると容易に吸着し、Cu-Clay は凝集・沈殿することを見出していた。電子顕微鏡観察から、凝集はナノシートの激烈な集合に由来し、集合体内部に分布している Cu NP は分散状態を保っていることを見出していた。そのため、Cu-Clay は凝集しても Cu NP の活性は低下しないのではないか、と考えた。しかし、このようなランダム集合体の構造が具体的に機能に対してどのような影響を与えるか探究するに至っていない、という課題があった。

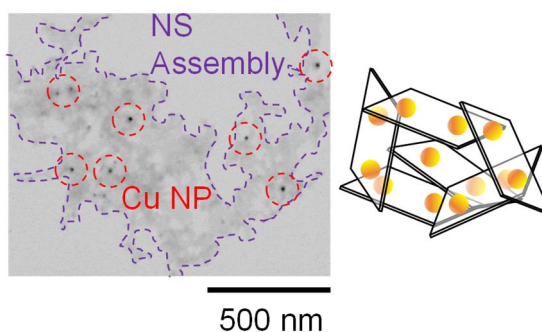


図 1. Cu-Clay の STEM 像と模式図

2. 研究の目的

Cu-Clay 集合体の触媒活性を評価し、粘土ナノシートの集合状態が活性に対して与える影響を明らかにすることを目的とした。触媒反応では一般に、 H_2 発生のような社会的需要の高い反応の他、色素の光分解のような比較的シンプルな反応が知られているが、多段階な反応あるいは副反応が生じると速度論に基づいた解析・定量的な評価が困難となる。そこで、代表的な電子アクセプターでありカチオン性分子でもあるメチルビオロゲン (MV^{2+}) を用いて、Cu NP から MV^{2+} へのシンプルな光誘起電子移動を反応として選択し、生成するラジカルカチオン ($MV^{\bullet+}$) の生成量から Cu NP の光触媒活性を評価することとした。

粘土ナノシートの集合については、集合が緩やかであると Cu-Clay は安定なコロイド溶液であるが、添加物 (本系では MV^{2+}) を適量加えると激烈な集合が起こり、巨視的に凝集することがわかっていった。そのため、分散・凝集というシンプルな違いを軸として、両試料における Cu NP の光触媒活性を評価し、分散性との相関性を見出すことを試みることにした。

3. 研究の方法

Cu-Clay コロイドに対して N_2 雰囲気下で MV^{2+} 水溶液を添加し、試料を調製した。 $MV^{\bullet+}$ は UV-vis スペクトルにおいて 400 および 600 nm 付近に極大吸収を示すため、その強度および時間依存性から速度論的な解析をおこない、Cu NP の光触媒活性を評価した。凝集した試料については、一般的な UV-vis スペクトル測定が困難であったため、ファイバー分光器を用いて、かく拌しながらスペクトルを測定することとした。

ナノシートの集合状態については、STEM 像を解析することとした。ナノシートは厚さが約 1 nm と極めて薄いため、電子線は容易に透過してしまうだけでなく、本系では図 1 のようにナノシートが集合して霧 (もや) のような像を形成しているため、その枚数を数えることは不可能である。しかし、集合体中に合成されている Cu NP は STEM 像で明確に観測できるため、その数、特に密度に着目することでナノシートの集合状態を評価できるだろうと考えた。

UV-vis スペクトルの速度論解析および STEM 像解析、上記の二つの解析手法を組み合わせることで、ランダムに集合した極めて秩序性の低い系の機能を評価することを試みた。

4. 研究成果

MV^{2+} を Cu-Clay コロイドに対して添加すると、添加量が少ない場合は溶液は分散性を維持した。添加量を多くすると予想通り凝集したが、その応答性は比較的に緩やかであった。すなわち、激しくかく拌して結果的に凝集する資料であっても、添加直後に秒単位で凝集するのではなく分単位で安定に分散しつづけていた。これは、電子アクセプターの量が一定の条件下で分散性のみを作り分けられるということの意味する。そこで、かく拌時間が異なる試料を三つ調製し、照射に伴う UV-vis スペクトル変化を速度論に基づいて解析することで、Cu NP の光触媒活性を評価したところ、かく拌時間が長い試料ほど高活性であり、凝集した試料で最も高活性となった(図2)。

各試料の STEM 像を観察したところ、分散した試料では全体としてナノシートと Cu NP のコントラスト差は明瞭であったが、凝集した試料では像全体は非常に濃く、Cu NP の観測はやや難しかったものの、Cu NP どうしが凝集することはなかった。すなわち、像全体の濃さはナノシートの激烈な集合に由来することが確認された。また、等倍率でそれぞれの試料を観察したところ、かく拌時間が長い試料ほど Cu NP の数は多い、つまり高密度であることがわかった。各試料における Cu NP から MV^{2+} への光誘起電子移動反応の速度定数を Cu NP 密度に対してプロットしたところ、正の相関が得られたことから、ナノシートが密に集合することで集合体内に濃縮された反応場が形成され、触媒活性が向上することがわかった。

上記の反応では MV^{2+} の添加量は少なかったが、多量の MV^{2+} を一度に加えると試料は容易に凝集した。このような系では、上澄み液と沈殿物を完全に分けることができる。そこで、ナノシートのカチオン吸着容量以上となる、大過剰量の MV^{2+} を用いた系で同様の検討をおこなった。すると、照射開始直後から沈殿物 (Cu-Clay) は Cu NP に特徴的な赤褐色から紫色へと変化した。これは、ナノシート上に吸着した MV^{2+} が MV^{+} へと速やかに還元されていることを意味しており、上記の検討と矛盾しない結果が得られた。しかし、照射を続けると、透明であった上澄み液は急速に MV^{+} に特徴的な青色へと変化した(図3)。この変化は Cu-Clay の固液界面から進行したため、ナノシート上に吸着しきれずに溶液中に溶けている MV^{2+} も還元されることを意味している。一般的なコロイド粒子では凝集すると比表面積が小さくなるが、本系ではそのような挙動は見られなかったため、Cu NP はナノシートによって覆われていないことがわかった。これについては、図1に示すようにナノシートどうしがランダムに集合することでマイクロな細孔が形成されているためと考えられる。

以上より、 MV^{2+} を電子アクセプターとした光誘起電子移動反応を Cu-Clay の光触媒活性を定量するモデル反応とした結果、試料の凝集は一般的なコロイド粒子とは異なり、活性を高める効果があることが明らかとなった。

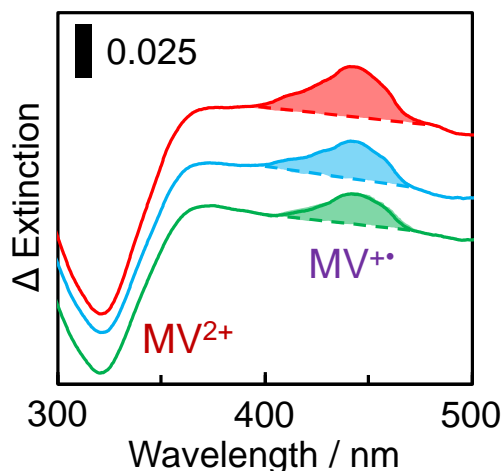


図2. 照射前後の差スペクトル

(かく拌時間は緑、青、赤の順に長い)。

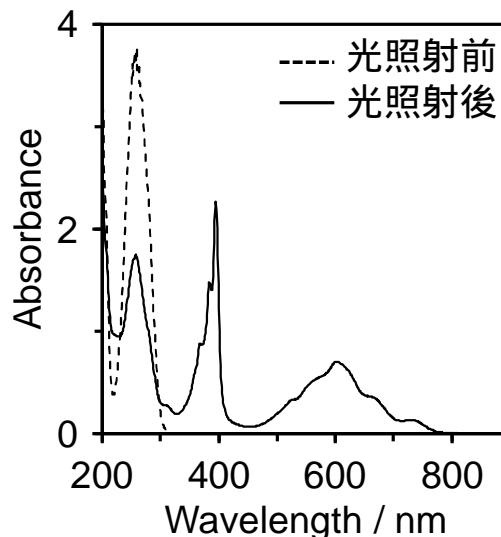


図3. 凝集した試料の UV-vis スペクトル。

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 Miyagawa Masaya, Ikeyama Yoko, Kotake Hitomi, Maeda Toshiki, Tanaka Hideki	4. 巻 753
2. 論文標題 Environmental-friendly degradation of clay-hybridized Cu nanoparticles by carboxylic acids	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 137615 ~ 137615
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2020.137615	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 Kengo Nishio, Miyagawa Masaya, Tanaka Hideki	4. 巻 23
2. 論文標題 PHOTOLUMINESCENT Cu NANOPARTICLES INDUCED BY ENERGY TRANSFER ON SAPONITE NANOSHEET	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Clay Science	6. 最初と最後の頁 67 ~ 71
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11362/jcssjclayscience.23.4_67	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12件（うち招待講演 0件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Kengo Nishio
2. 発表標題 Photoluminescent Cu nanoparticles induced by energy transfer on saponite nanosheets
3. 学会等名 EuroClay 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaya Miyagawa
2. 発表標題 Introduction of hierarchical structure for enhanced photocatalytic activity of Cu nanoparticles hybridized with saponite nanosheets
3. 学会等名 EuroClay 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮川雅矢
2. 発表標題 ナノシート集合体中に直接合成した銅ナノ粒子の光誘起反応
3. 学会等名 ナノ学会第17回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小竹ひとみ
2. 発表標題 ナノシート上に合成した銅ナノ粒子の光誘起電子移動をモデルとした活性評価
3. 学会等名 粘土学会若手の会 第11回若手研究者研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小竹ひとみ
2. 発表標題 銅ナノ粒子をマーカーとしたナノシートの集合状態の可視化と光触媒活性の関係
3. 学会等名 第63回粘土科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小竹ひとみ
2. 発表標題 銅ナノ粒子を担持したナノシート複合体の光誘起電子移動
3. 学会等名 低次元系光機能材料研究会第9回サマーセミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安治敏輝
2. 発表標題 銅ナノ粒子を担持したナノシートへのピレンの吸着および光照射時の蛍光スペクトル変化
3. 学会等名 低次元系光機能材料研究会第9回サマーセミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西尾謙吾
2. 発表標題 固体反応場を模倣したナノシートの集合体における銅ナノ粒子のプラズモン発光
3. 学会等名 低次元系光機能材料研究会第9回サマーセミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本若葉
2. 発表標題 サポナイト上の銅ナノ粒子を触媒としたUV-vis分光法によるニトロフェノールの還元反応の解析
3. 学会等名 低次元系光機能材料研究会第9回サマーセミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮川雅矢
2. 発表標題 Significance in hierarchy of Cu nanoparticles on nanosheet for functionalization
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小竹ひとみ
2. 発表標題 ナノシートを担体としたCuナノ粒子の光触媒活性と複合体の集合構造の関係
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小竹ひとみ
2. 発表標題 ナノシートと複合化した銅ナノ粒子の光触媒活性と複合体の集合構造の関係
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021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

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