

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25410028

研究課題名(和文)再生利用可能な微小銅ナノコロイドの合成とその触媒への応用

研究課題名(英文) Reusable oxide-free copper nanoparticles: eco-friendly synthesis and their application to catalyst

研究代表者

田中 秀樹 (Tanaka, Hideki)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：40312251

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：金コロイドの代替としての銅ナノコロイドを、純銅の状態を保ちつつ反応活性も失わない形で環境調和型の合成法を確立することを目指した。具体的には、光触媒である酸化チタンを用いて、環境調和性の高い合成法である光還元を行ったところ、広域構造、微細構造いずれも隅々まで純銅で構成される反応性の高いナノコロイドが得られた。また酸化チタン薄膜上で合成したところ、銅ナノコロイドが近接しあって全体で金属光沢をもち電気良導体になるほどまでに高密度で担持しても、ナノコロイド性を保持できる合成に成功した。一方、層状粘土化合物カオリナイトを用いたところ、ナノディスク構造でかつ大気下でも半年以上純銅を保てるものが得られた。

研究成果の概要(英文)：Cu nanocolloids have attracted much attention as alternative metal to precious gold nanocolloids. However, they have a problem with stability and get oxidized easily. Thus, improvement in oxidation resistance and establishment of an eco-friendly synthesis method are desired for further applications. To solve these problems, we synthesized Cu nanocolloids from copper(II) acetate by photoreduction at room temperature in the presence of titanium oxides as a photocatalyst and kaolinite as a layered clay mineral with high gas barrier properties. In the case of titanium oxide, oxide-free copper nanocolloids with well-ordered structure were obtained. Nanocolloids film can be formed by using titanium oxide thin film, and its electric conductivity can be tuned by changing the density of the nanocolloids. On the other hand, in the case of kaolinite, we obtained metallic Cu nanodisks adsorbed on kaolinite without oxides. The nanodisks showed high oxidation resistance.

研究分野：ナノ物理化学

キーワード：銅ナノコロイド 光還元 酸化チタン 層状粘土化合物 絶縁体金属転移 酸化耐性 カオリナイト
ナノコロイド薄膜

1. 研究開始当初の背景

金は元来化学的には非常に不活性な物質である。しかしこれをナノコロイド化することで、極めて高い反応活性や選択性を示すことを春田正毅教授らが初めて見いだした。以来、この分野は常に日本が世界を牽引する役目を果たしてきており、オールジャパン体制で成果を積み上げていく価値のある分野なのは疑いがない状況であった。しかしながら、いうまでもなく金は非常に希少で高価な金属であることから、金コロイドと同等以上の性能をもった代替ナノコロイドの開発が待ち望まれていた。

2. 研究の目的

金コロイドの代替として、周期表では同族でありながら非常に存在量が豊かで安価な銅への代替が期待されている。しかし、銅は金に比べてイオン化傾向が高いため、ナノコロイド化のための還元には環境負荷のかかるヒドラジン等の過激な試薬を使わざるを得なかった。また還元できたとしても反応性の高さから酸化の影響を受けやすく、純銅ナノコロイドとしてその物理的・化学的特性を保持することは困難であった。そこで本研究では、環境負荷の低い光還元法を用いた合成法確立を目指し、また合成したナノコロイドの酸化耐性に関する評価を行った上で化学反応への応用を行うことを目指した。

3. 研究の方法

本研究の目的実現のためには、反応活性に優れた銅ナノコロイドを合成し、その反応の検証、そして触媒の再生利用の検証、という3要素が重要となる。特に合成については、環境負荷の大きかった従来法にとってかわれる環境に優しい方法の開発、そして酸化耐性を有した使いやすい形態でありながら、高い反応性を保持する一見相反する性能をもつコロイドの合成が重要となる。そのため、方法の骨格としては、環境負荷がほとんどない光還元法を用いて銅ナノコロイドを合成することとし、反応性制御に欠かせない粒径、保護構造の制御について、合成時の媒質検討や合成条件検討を行うこととした。またその分析にあたっては、電子顕微鏡、X線回折法、各種分光法を組み合わせることとした。反応性については、主として酸化性の物質との反応を検討した。失活した触媒の再生性能についても同様の分析を行い、検証した。

4. 研究成果

光還元反応の入り口は光の受光であり、その光電変換効率が合成効率にも効くと予想される。そこで、光電変換に優れた光触媒である酸化チタンに着目し、これを媒質として銅ナノコロイドの合成を試みた。その結果、従来の高分子(PVP)を媒質に用いて光還元によって合成するのに比べて、一桁近い速さで高効率に銅ナノコロイドが合成されることが

わかった。また合成されたナノコロイドは驚くべきことに、特段酸素遮断などを施さずとも純銅で合成されていることがわかった。実際X線回折による簡易の分析結果では純銅のみで構成されていることが確認された。この結果をさらに3つの方法でより精密に検証した。(1) まずは合成された溶液そのものを共同利用施設であるSPRING8に持込み、XAFSによるその場観察を行った。その結果は、吸収端構造やフーリエ変換した周期構造に至るまで純銅のみで構成されていることを指示していた。(2) また得られたコロイドを粉末化し塗布した試料をHRTEM観察したところ、図1に示すように、純銅の格子間隔である0.21 nmの格子間隔ですみずみまで構成されている純銅であることがわかった。(3) 同じ視野のEELSスペクトルも測定したが、Cu L端については純銅、O K端については酸化物を全く含んでいないことが示された。本方法により非常に高効率で銅ナノコロイドが合成されるだけでなく、その構造は合成された分散状態においても、粉体化された状態においても純銅ナノコロイドであることが確認された。

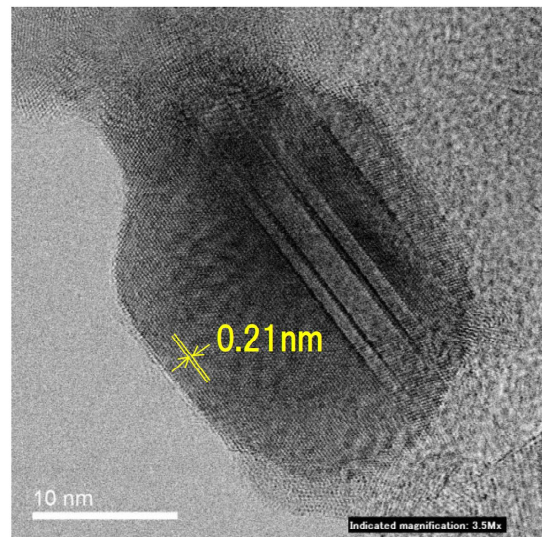


図1. 銅ナノコロイドのHRTEM像

前述のように、酸化チタンは非常に優れた合成性能を示すことがわかったが、一方難点として、酸化チタン自身が25 nmのナノ粒子であり、合成された銅ナノコロイドと混在した状態で得られていた。そこで光触媒である酸化チタンを導電性FTO基板に塗布し固定化光触媒(不均一系触媒)として用い、酢酸銅溶液中に浸して光還元反応を行った。その結果、図2に示したように、光照射時間の経過とともに銅が酸化チタン薄膜上に沈着する様子が観察された。また1時間程度までは赤褐色であるのが、2時間以上になると光沢を持ったスポットが現れ、5時間以上ではほぼ全域が金属光沢をもった薄膜であった。赤褐色は銅ナノコロイドの色に対応しているが、最終的には金属光沢を示しているため、ナノコロイドを介した単なる銅メッキ変化を捉えて

いる可能性も考えられた。そこで、その微細構造を SEM 観察によって行った。その結果、確かに 1 時間程度までの時間範囲でははっきりとナノコロイドの沈着が観察されたが、5 時間以上の試料では、ほぼ平坦な表面であることがわかった。すなわち銅メッキ状態に近い構造と推認された。ところが、5 時間照射試料について、酸素分解反応の検証を行ったところ、見事に反応して完全分解した。このことは、見かけ上は銅メッキ状態、すなわちバルク状態のようにみられながら、しかしナノスケールでは銅ナノコロイドの特性である酸素分解反応が起きることがわかった。すなわち高密度な銅ナノコロイドの集積によって、コロイドとしての反応性を保持しながら、伝導電子の共有によるバルク銅特有の金属光沢まで発現している系であることがわかった。分解反応が間違いなく進行していることを確かめるため、分解液の吸収スペクトルを測定したところ、分解の進行とともに確かに原材料である酢酸銅が再生産されていることがわかった。またこの再生産された酢酸銅溶液に光照射をすることで、再度銅ナノコロイド薄膜が合成されることも確認された。すなわち、再生性能があることもわかった。この銅ナノコロイド膜の電気伝導性を測定したところ、1 時間照射膜までは絶縁体であったが、2 時間以上では電気伝導性を示すこと、17 時間照射膜ではバルク銅と同じオーダーの伝導度であることがわかった。前述のように、すべて銅ナノコロイドで構成されており、その密度が異なるだけの膜ではあるが、密度の変化によって、物性面でも絶縁体金属転移を起こすことがわかった。また、この状態は単なる銅メッキとは異なり、ミクロには銅ナノコロイドの特性を保持しており、反応特性も維持していることがわかった。

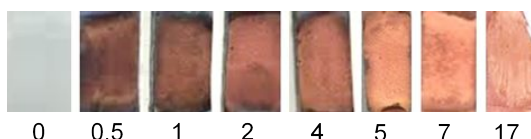


図2．酸化チタン薄膜上に合成した銅ナノコロイドの色変化。数字は光照射時間

酸化チタンを媒質に用いた場合は、酸化チタンの表面を介してコロイド成長が見られた。そこで、その構造が層状ナノシート構造である層状粘土化合物に着目し、その構造的特徴を活かしたナノコロイド合成への適用を検討するために、こうした化合物の一つであるカオリナイトに着目した。カオリナイトを含む酢酸銅懸濁液に光照射を行ったところ、溶液の色は黄色からオレンジ、そして暗赤色から褐色へと変色していった。この様子から、確かにカオリナイトを介することでも、銅ナノコロイドが合成されていることが示唆された。また電子顕微鏡でその構造を観察したところ、ナノディスク構造を取っていることがわかった。これは層状構造をとるカオリナ

イトの表面に銅ナノコロイドが析出したためであると考えられる。図3の上部に示した X 線回折スペクトルからは、純銅のみで構成された酸化物を含まない銅ナノコロイドの合成であることがわかった。さらに驚くべきことに、この銅ナノコロイドは、6 ヶ月間大気下に放置しても、図3下部に示したように、全く酸化物を生成しない純銅のままの状態を保っていることが判明した。一方、こうしたナノコロイドが合成される途中の段階の X 線回折スペクトルを測定したところ、酸化銅の生成がわかった。すなわち、本合成系では、酸化銅が反応中間体として形成され、最終生成物として純銅ナノコロイドに変換合成されていることがわかった。その様子は、X 線スペクトルの時間依存性からも裏付けられ、反応の中間地点で、酸化銅の生成量が最大になり、その後完全に消費消失することがわかった。一般に金属ナノコロイドの合成では、比表面積が大きく反応性が高い純金属ナノコロイドが多かれ少なかれ酸化されたものが最終生成物になりがちであるが、本系では中間体として経由するにもかかわらず最終生成物では全く含まれないことがわかった。これは層状粘土化合物のガスバリア性の高さで、これらがナノコロイドの周囲を被覆することで高い耐酸化性能を付与していることが示唆された。また逆にこれほど高い酸化耐性を有するナノコロイドであるが、溶媒中に分散させた場合は、酸素などの酸化性物質の反応を容易に受け、分解し出発物質である酢酸銅に完全分解する反応性の高さを維持していることも確認された。これらの結果から、非常に高い酸化耐性を有しながらも高い反応性も同時に保持する一見相反する特性を持った純銅ナノコロイドの合成に成功した。

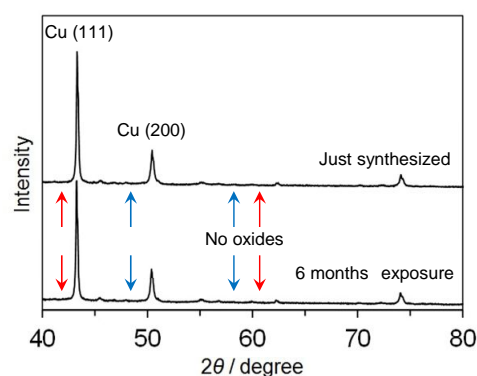


図3．合成した銅ナノコロイドの X 線回折パターン。合成直後(上)と6ヶ月大気下に放置した試料(下)

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)

Masaya Miyagawa, Toshiki Maeda, Ryo Tokuda, Akane Shibusawa, Takuya Aoki, Kazu Okumura, Hideki Tanaka, Precious metal-like oxide-free copper nanoparticles: high oxidation resistance and geometric structure, RSC Advances, 査読有, 6 巻, 2016, 104560-104565

DOI:10.1039/C6RA18076K

Masaya Miyagawa, Mari Yonemura, Hideki Tanaka, Lustrous copper nanoparticle film: photodeposition with high quantum yield and electric conductivity, Chemical Physics Letters, 査読有, 665 巻, 2016, 95-99
DOI:10.1016/j.cplett.2016.10.057

Hideki Tanaka, Takuya Aoki, Mari Yonemura, Masaya Miyagawa, Kazu Okumura, Oxidation-resistive copper nanoparticles: photoreduction synthesis and their oxidation state measurements by XAFS and HRTEM, Journal of Physics, 査読有, 712 巻, 2016, 012120/1-012120/4

DOI:10.1088/1742-6596/712/012120

Naoki Nishida, Yasuhiro Kojima, Hideki Tanaka, Intense Plasmon-Induced Cotton Effects in Colloidal Ag Triangular Nanoplates Synthesized by a Ligand-Exchange Process, Chemistry Letters, 査読有, 43 巻, 2014, 1227-1229

DOI:10.1246/cl.140317

〔学会発表〕(計 21 件)

Masaya Miyagawa, Mari Yonemura, Kazuki Ohno, Hideki Tanaka, Formation and decomposition mechanisms of lustrous copper nanoparticle film and its electric conductivity, 日本化学会第 97 春季年会(2017), 2017 年 3 月 16 日, 慶応大学, 東京都

Hideki Tanaka, Eco-friendly synthesis of copper nanoparticles with oxidation-free and regenerative properties, EMN Meeting on Droplets 2016 (招待講演), 2016 年 5 月 11 日, SanSebastian, Spain

Hideki Tanaka, Chemical Response of Metal Nanoparticles Synthesized by Environment-friendly Method, EMN Meeting on 3D Research (招待講演), 2015 年 11 月 10 日, Bangkok, Thailand

田中 秀樹, 気相生成ナノ粒子の液相への導入とそのサイズ依存性, 第 3 回イオン移動度研究会 (招待講演), 2014 年 4 月 19 日, 東邦大学, 千葉県

他 17 件

〔その他〕

ホームページ等

<http://c-faculty.chuo-u.ac.jp/~htanaka/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 秀樹 (TANAKA, Hideki)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号: 40312251