

再生利用可能な純銅ナノ粒子の環境触媒への展開

研究代表者 中央大学 理工学部応用化学科 教授 田中 秀樹

1. 要旨

金や銀といった貴金属ナノ粒子の代替として銅ナノ粒子に高い期待が集まっている。しかし、イオン化傾向の高さゆえに、還元法によるコロイド合成によって得ることが難しく、また苦労して得たナノ粒子も酸化による失活を免れ難いため、合成法の確立は困難であった。本研究では、こうした難点を克服する光還元法による純銅ナノ粒子の合成を試みた。実際、カオリナイト、サポナイトという対極的な特性をもつ担体に対して光還元法を適用することによって、それぞれ構造に特徴のある純銅ナノ粒子が得られることを示した。またこうして得たナノ粒子は、ナノシートを介した集合構造、すなわちナノ粒子の個性を保ったまま密集状態を形成できることから、電子アクセプターであるメチルビオロゲン系における光誘起電子移動反応において、特異的な傾向を示すことを突き止めた。また色素であるアクリジンオレンジ系においては、フェルスター共鳴エネルギー移動による銅ナノ粒子発光を誘起することを突き止めた。さらに、不要になったナノ粒子を、天然物からも得られる有機酸である各種カルボン酸類によって分解可能であることも明らかにした。

2. 緒言

金や銀などの貴金属元素を用いたナノ粒子触媒反応の開拓が、基礎研究分野では花盛りである。貴金属類は元来は化学的に極めて不活性であるが、ナノ粒子化による比表面積の増大によって、高い触媒活性を示すことがわかってきたからである。さまざまなタイプの触媒が研究・開発されてきているが、常に問題となるのは、希少でコストが高い点にある。逆にいえば、周期表上で金や銀と同じ 11 族に属する銅ナノ粒子が活用できるなら、その存在量は金に対して一万倍以上、価格で千分の 1 以下であることから、非常に有望と言える。にもかかわらずほとんど研究が進んでいないのは、貴金属に比べてイオン化傾向が高いためにヒドラジンなどの強力ではあるが有害な還元剤を用いないと合成できないこと、そして合成できたとしてもやはりイオン化傾向の高さが災いして、酸化被毒を受けやすく活性を保ちにくいからである。

すでに指摘したとおり、銅元素は 11 族に属しているが、同族の金や銀と異なり、その塩は硫酸銅や酢酸銅といったような、 Cu(II) 塩の形態を取る。このことから、ナノ粒子合成でよく用いられる塩からの還元反応によってナノ粒子を得る場合には、基本的には $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu}^0$ という逐次的な還元経路を経る必要がある。このため、 $\text{Ag(I)} \rightarrow \text{Ag}^0$ のような一電子還元系と比べると複雑になりがちである。実際の還元方法については、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) やヒドラジン (NH_2NH_2) といった強い還元剤を使うことが多い[1-4]。また、反応において加熱を要することも多く、場合によっては 250°C 以上

を要することもある [5,6]。これは銅の酸化状態のうち Cu(I) が最安定であり、 $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu}^0$ の還元反応が進行しづらいためと考えられる。そのため、水を溶媒とする合成例は少なく、合成プロセスにおいて、環境負荷の高い溶媒を使わざるを得ないことが多い。またこのようにして合成された多くの場合において、完全な酸化耐性を得るには至っておらず、XRD 測定で酸化物のピークが検出されることが多い。一つの理由として、最も安定な化学形態である Cu(I) の状態、すなわち安定な Cu_2O 層を表面に形成した酸化皮膜をまとったコアシェル構造を形成しやすいことが挙げられるが、その他にも合成したナノ粒子の分離・精製過程における酸化の可能性も挙げられる。

そこで本研究では、環境調和性の高い光還元法によって、有害な還元剤や触媒効率を低下させがちな保護剤を一切使うことなく、高効率で純銅ナノ粒子を合成する方法を発展させる。またこうして得られた純銅ナノ粒子の反応への展開を図る。さらに、不要となった銅ナノ粒子の環境負荷を取り除く観点から、完全に分解する方法の模索も行う。

3. 本研究

3.1. 純銅ナノ粒子の合成

粘土は地球上に豊富かつ普遍的に存在する資源である。なかでも層状粘土鉱物は Si/Al-O 結合が二次元的に広がった層が積み重なった基本骨格となっており、その表面層だけでなく、層間あるいは剥離によって単層膜としたものなど、さまざまな反応場を提供できる優れた担体として注目されている。こうした層間あるいは剥離の活用という点に着目する場合、層電荷の有無は重要な指標となる。具体的には、負に帯電した層によって構成されているサポナイトと、層電荷がゼロであるカオリナイトは、対極的な特性を示す。本研究では、これらをそれぞれ担体とした場合に合成される銅ナノ粒子の特異性について検討を行った。

酢酸銅水溶液に少量のカオリナイトおよびエタノールを添加し、かく拌しながら紫外光を照射すると、溶液は銅ナノ粒子に特徴的な赤褐色を呈した [7]。カオリナイトは分散性が乏しい粘土であるため静置すると溶液は 2 相に分離したが、このとき上澄み液は完全に透明だったことから、酢酸銅の水和によって電離した Cu(II) は完全に還元されたと考えられる。また、このとき円盤型のディスク状銅ナノ粒子がカオリナイトに複合化した形で合成されたことが SEM 観察からわかった。こうして得られたナノ粒子の消光スペクトルでは、596 nm にブロードなピークが観測された。これは球状の銅ナノ粒子のピークよりやや長波長側であることから、生成物は異方的であることを示唆しており、SEM 観察結果と矛盾しないことが確認された。

こうして得られたディスク状銅ナノ粒子は、一般的な銅ナノ粒子とは異なり非常に高い酸化耐性を示した。図 1 に合成直後および空気下に 6 ヶ月間放置した生成物の XRD パターンを示す。いずれのパターンにおいても、金属銅由来のピークのみ観測され、酸化銅由来のピークはまったく観測されなかった。同様の傾向は、X 線光電子分光法 (XPS)、X 線

吸収分光法においても確認された。このことから、得られた銅ナノ粒子は、単に合成直後に純銅状態であるだけでなく、6 ヶ月特別な措置を施すことなく純銅状態を保ち続けること、すなわち高い耐酸化性を有することがわかった。これについては、得られた銅ナノ粒子の粒径が 100 nm 程度と比較的大きかったこと、試料の乾燥時にガスバリア性があるとされるカオリナイトが測定基板に対して平行に配列して大気中の酸素との接触を阻害したためと考えられる。

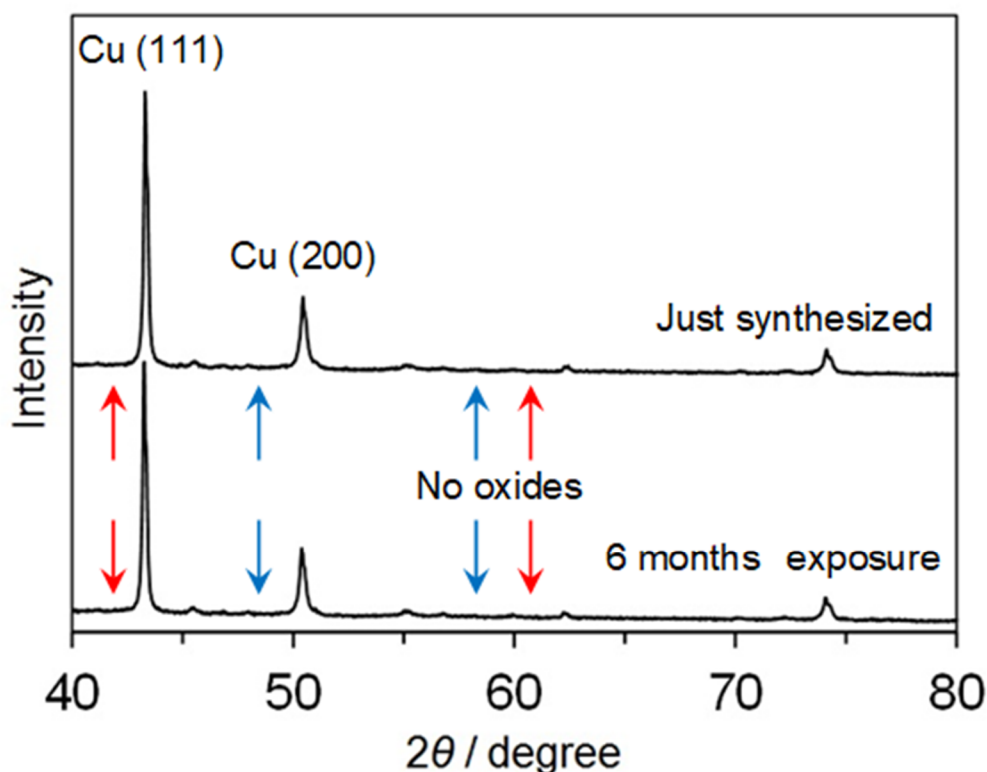


図1 合成直後（上）、および大気下に6ヶ月放置後（下）の試料のXRDパターン

ではこうして得られたディスク状銅ナノ粒子は、どのような過程を経て合成されたのであろうか。図2に、吸光度（Cu(II)）およびXRDピークの相対強度（Cu(I)、Cu⁰）から割り出した各成分存在量の時間変化を示す。ナノ粒子の原材料であるCu(II)は、時間とともに指数関数的に減少しており、光照射によって一次反応的に消費されていることがわかる。また前記のとおり、生成物では全く観測されなかったCu(I)は、反応の途上においては検出されており、明らかに反応中間体として存在することがわかった。すなわち、Cu(II) → Cu(I) → Cu⁰という逐次的な還元が進行していることがわかった。

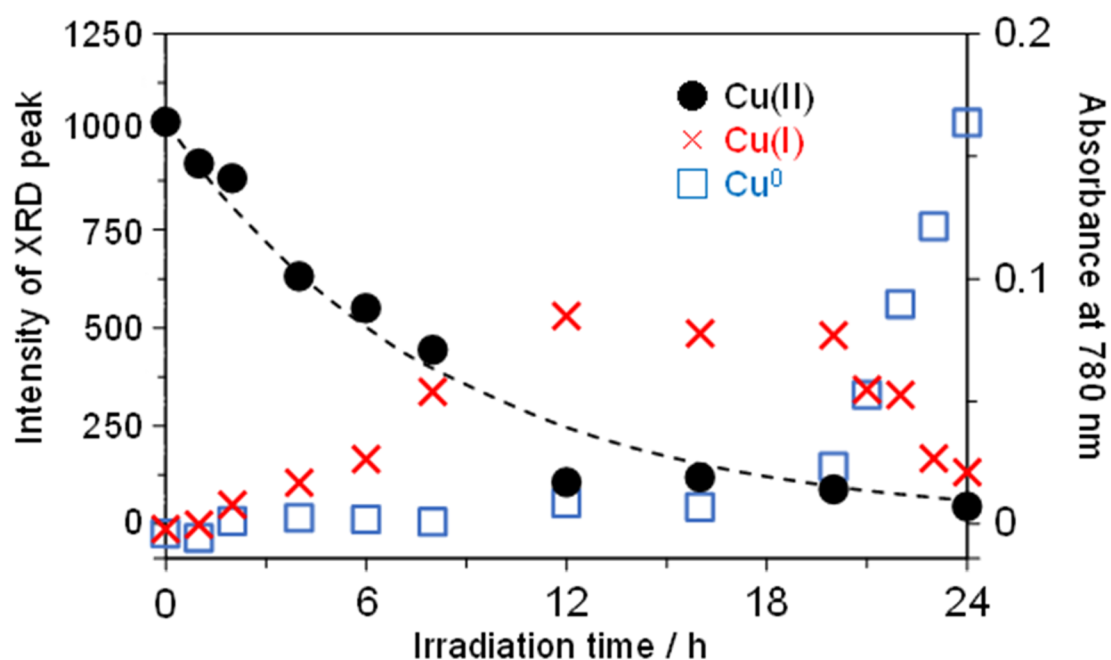


図2 吸光度 (Cu(II)) および XRD ピークの相対強度 (Cu(I)、Cu⁰) から割り出した各成分存在量の時間変化

一方、カオリナイトの代わりに層電荷を有するサポナイトを用いて同様の光還元法にて銅ナノ粒子の合成を試みた [8]。生成物の電子顕微鏡観察を行ったところ、カオリナイトの場合とは大きく異なり、粒径 10 nm 程度の比較的サイズのそろったナノ粒子が得られていることがわかった。粒径・形状は異なるものの、得られたナノ粒子が純銅のみで構成されていることは、XRD パターンなどから確認された。仕込みの酢酸銅濃度、あるいはサポナイトの分散量を変化させたところ、いずれの条件においてもナノ粒子の合成は確認されたが、表 1 に示したように、その粒径は、仕込みの酢酸銅とサポナイト量の比に依存して変化することがわかった。サポナイトは、負に帯電した層電荷を有するため、カチオンを吸着することが知られている。この吸着量にはカチオン交換容量 (Cation exchange capacity; CEC) として表される飽和量が存在する。観測されたナノ粒子粒径が、溶液中に溶存している Cu(II) 量ではなく、サポナイトとの相対量に依存していたことから、サポナイトのカチオン吸着サイトに吸着した Cu(II) が還元、凝集してナノ粒子が形成されたと考えられる。またサポナイト上にこうして形成された銅の微結晶は、サポナイト上では拡散や衝突が著しく抑えられるため、粒径は微小かつ均一になったと考えられる。

表 1 酢酸銅、サポナイト量に対する銅ナノ粒子の粒径

酢酸銅 (mM) : サポナイト (g/L)	粒径 (nm)
0.1:0.5	6±2
0.5:0.5	8±2
1:1	8±2
2:2	8±2
0.2:0.5	13±2
0.4:1	13±2
0.8:2	13±2

3.2. 純銅ナノ粒子の反応

サポナイト上に合成した純銅ナノ粒子は、保護剤で覆われたナノ粒子や無機バルク担体に担持されたナノ粒子とは異なった吸着特性を有する。すなわち、剥離によってナノシート化したサポナイトに担持された銅ナノ粒子が、互いに融合・凝集することなく、ナノシートが折り重なるように集積した構造を取る。表 1 において、酢酸銅濃度を 2 mM 以上で仕込んだ場合、合成された試料は二相に分離し、電子顕微鏡観察あるいは動的光散乱法 (DLS) 観察によって、一見 10 μm 以上の巨大な集合体が形成されることが見出されている。しかし、この集合体を詳細に電子顕微鏡観察してみると、銅ナノ粒子の粒径は維持したまま、ナノシートで相互に区分された巨大かつ密なナノシート集合体を形成していることがわかった。こうしたナノシート上への吸着特性は触媒反応においても有用で、純銅ナノ粒子はマクロには凝集しても触媒活性を維持できることも見出しつつある。

代表的な電子アクセプターであるメチルビオロゲン (MV^{2+}) をこうして合成した純銅ナノ粒子に添加し、銅ナノ粒子からの光誘起電子移動をモデル反応として光触媒活性を評価した。光照射前後の消光スペクトル MV^{2+} の添加によってマクロに凝集しているにも関わらず、400 nm および 500 ~ 800 nm に MV^{+} の吸収バンドが現れた。また、CEC 比で 100% の MV^{2+} を加えた系に光を照射すると、複合体は MV^{+} に特徴的な青色へと変化し、> 100% の系では溶液中の MV^{2+} すら光還元され、溶液全体が真っ青になるという結果が得られた。これらの結果は、銅ナノ粒子—サポナイト構造体が全体としての柔らかさを有するということを意味している。すなわち、本系では約 30 nm のサポナイトナノシートがランダムに集合し、集合体中に 13 nm の銅ナノ粒子が均一に分布しているため、その間隙に溶媒・溶質分子 (イオン) が分布できるナノ空間が無数に存在する。溶液中の MV^{2+} が還元されたことは、このナノ空間に分布していた MV^{2+} が拡散できたことを意味している。

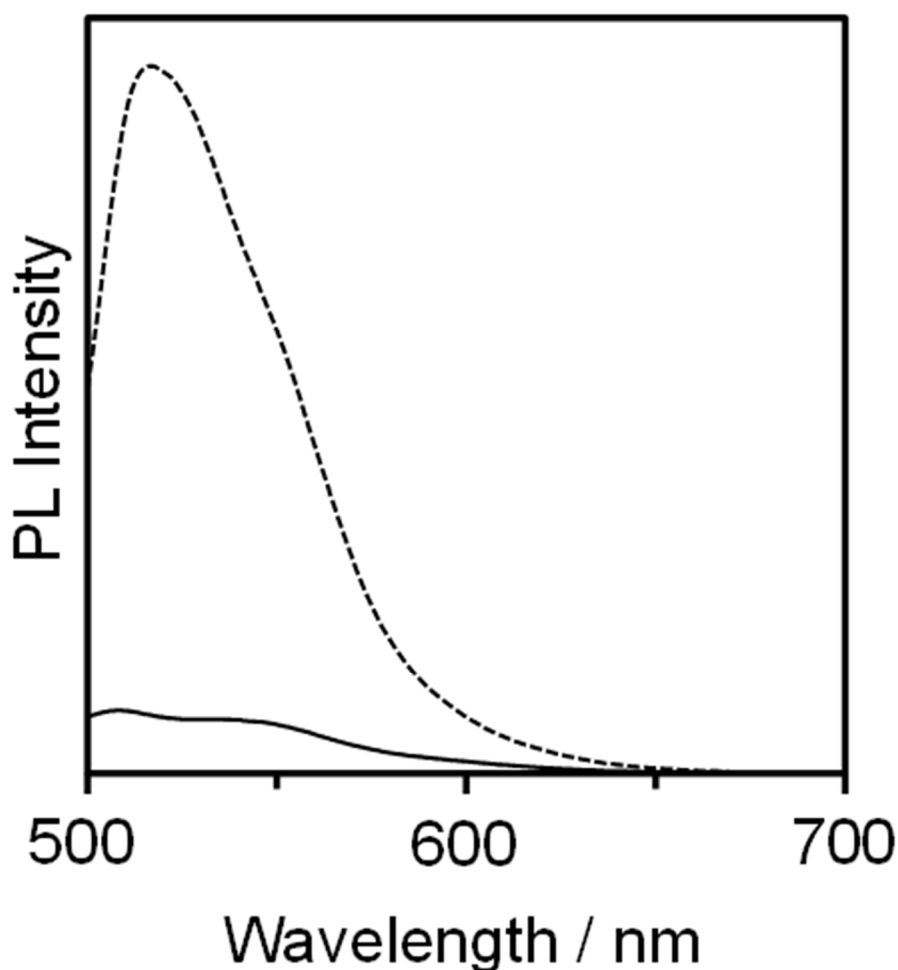


図3 AOを添加したサポナイトー銅ナノ粒子複合体（実線）と
AOを添加したサポナイト（点線）の発光スペクトル

同じサポナイト上に合成した純銅ナノ粒子の系に、アクリジンオレンジ (AO) という色素を添加すると、AOの光励起時に銅ナノ粒子が発光することを見出した [9]。AO添加時の銅ナノ粒子の発光スペクトルを図3に実線で示す。スペクトル全体の形状は、AOをサポナイトに直接吸着させた場合（図3の点線）とは明らかに異なっていた。すなわち、発光のピーク波長は520 nm近傍から545 nm近傍にシフトする様子が観察されている。バンド分離解析の結果、実線のスペクトルは、添加した色素自身に由来するAOモノマー、あるいは通常よく形成されるAOダイマーからの発光だけでは説明できず、第三成分を含むことがわかった。545 nmにおける発光強度の温度依存性を測定したところ、温度の上昇とともに発光強度が増大する傾向が観測された。色素発光では、一般に高温ほど発光強度は下がるが、この観察結果ではスペクトル全体の強度は逆に温度とともに上がっている。これは、銅ナノ粒子のプラズモン発光に特徴的な現象であり [10]、本系でナノ粒子のプラズモン発光が観測されたことと矛盾しない。また発光寿命測定を行ったところ、AOモノ

マー由来の発光寿命はナノ粒子の系においては、短寿命成分と長寿命成分の2要素で構成されることがわかった。このような寿命変化は、AO モノマーからのエネルギー移動、いわゆるフェルスター共鳴エネルギー移動 (FRET) に特有のものであることから、FRET によって銅ナノ粒子発光が起きたことがわかった。

以上のように、ナノシートを用いた保護剤フリーな純銅ナノ粒子においては、合成過程において集合構造が粒径制御に重要な役割を果たすだけでなく、その集合体の吸着特性を利用すると、エネルギー移動系や触媒反応において“ナノシート複合系ならではの”機能を創出できることが明らかとなりつつある。

3.3. 純銅ナノ粒子の分解

3.1 節で述べた通り、一般的な銅ナノ粒子とは異なり、カオリナイト上に合成した銅ナノ粒子は非常に高い酸化耐性を示した。非常に高い安定性は、触媒などに活用する際には非常に有利に働く一方、不要となった場合にどのように安全かつ完全に除去するかという観点からは不利に働く可能性がある。天然物由来の環境調和的な薬剤によって、安全かつ完全に除去する技術の確立が望まれる。

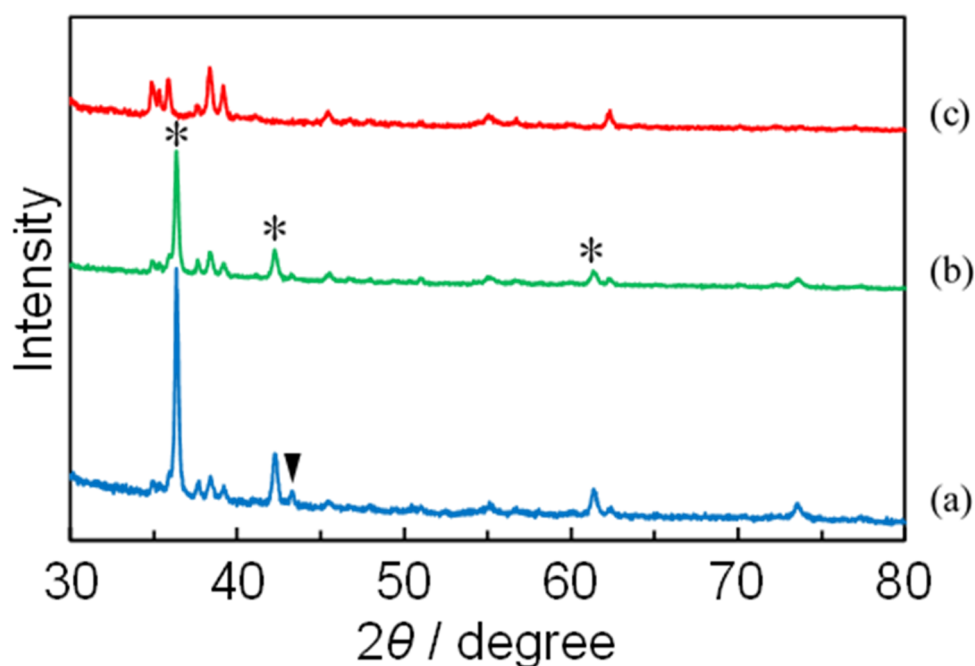


図4 大気曝露によるカオリナイト上に合成された銅ナノ粒子のXRDパターン変化

(a) 4時間、(b) 8時間、(c) 24時間の暴露後のパターン

(▼および*はCu0 (純銅)およびCu(I) (酸化銅)のピークを表す)

カオリナイト上に合成した銅ナノ粒子は高い酸化耐性を示した一方で、合成直後の溶液を 24 時間大気曝露すると上澄み液は Cu(II)由来の水色、沈殿は白色と光照射前のように戻る様子が観察された。図 4 に示す XRD パターンの時間変化から酸化反応も逐次的であることがわかった。すなわち、合成反応と逆の経路である、 $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(II)}$ によって進行することがわかった。この反応経路においても、合成反応と同様、安定な酸化状態である Cu(I)から Cu(II)への酸化過程が鍵になると考えられる。反応溶液中でこの酸化反応を進行し得ると考えられるのは、合成過程において、酢酸銅のカウンターアニオンから形成された酢酸と推定される。すなわち、



という反応によって進行すると推定される。この反応(1)は、比表面積が小さなバルク銅では起こりにくい一方で、銅ナノ粒子では比較的素早く起り得る。このことを検証するために、合成したカオリナイト-銅ナノ粒子の上澄み液、すなわち前記の反応過程で生成した酢酸を分離した上で、ナノ粒子に対して、弱酸を加えることで、分解反応が進行するか否かを調べることにした [11]。その結果、酢酸を明示的に加えることによって、たしかにナノ粒子を分解できることがわかった。またそれだけではなく、ギ酸、シュウ酸、エチレンジアミン四酢酸 ($\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$) すべてにおいて、対応する Cu(II)塩の生成が確認され、物質量比で 90%以上の高い収率で銅を回収できることがわかった。すなわち、硝酸などの過激な無機酸ではなく、天然物からも得られる有機酸である各種カルボン酸類によって、銅ナノ粒子を汎用的に回収可能であることがわかった。

4. 結言

銅は金や銀といった貴金属の代替触媒としての需要が高いため、安定に取り扱えるナノ粒子合成法の確立が望まれている。本研究で示した光還元法による純銅ナノ粒子の合成は、過激な還元剤や溶媒を使うことなく、水系溶媒、室温条件下にて環境調和的に純銅ナノ粒子を得ることができ、有力な手法になり得る。またこうして得たナノ粒子は、ナノシートを介した集合構造、すなわちナノ粒子の個性を保ったまま密集状態を形成できることから、 MV^{2+} や AO などの特異的な反応系を構築できることを明らかにした。さらに、不要になったナノ粒子の環境調和的な分解も可能であることを明らかにした。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の助成を受けて行われたものである。ここに謝意を表す。

参考文献

- (1) B. J. Borah, D. Dutta, P. P. Saikia, N. C. Barua, D. K. Dutta, *Green Chem.*, 2011, 13, 3453.
- (2) D. Talukdar, G. Das, S. Thakur, N. Karak, A. J. Thakur, *Catal. Commun.*, 2015, 59, 238.
- (3) B. J. Borah, S. J. Borah, L. Saikia, D. K. Dutta, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, 4, 1047.
- (4) I. Lisiecki, F. Billoudet and M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 4160.
- (5) H.-J. Yang, S.-Y. He, H.-L. Chen, H.-Y. Tuan, *Chem. Mater.*, 2014, 26, 1785.
- (6) H. Guo, Y. Chen, M. B. Cortie, X. Liu, Q. Xie, X. Wang, D.-L. Peng, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 9801.
- (7) M. Miyagawa, T. Maeda, R. Tokuda, A. Shibusawa, T. Aoki, K. Okumura, H. Tanaka, *RSC Adv.*, 2016, 6, 104560.
- (8) T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, M. Matsumura, *Appl. Catal., A*, 2003, 244, 383.
- (9) K. Nishio, M. Miyagawa, H. Tanaka, *Clay Sci.*, 2019, 23, 67.
- (10) O.A. Yeshchenko, I.S. Bondarchuk, M.Yu. Losytskyy, *J. Appl. Phys.* 2014, 116, 054309.
- (11) M. Miyagawa, Y. Ikeyama, H. Kotake, T. Maeda, H. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, 2020, 753, 137615.