

1C07

光還元法による銅ナノ粒子の可逆的合成とその反応性に関する研究

(中央大・理工) ○田中秀樹, 青木拓也, 西田直樹

Regenerative synthesis of copper nanoparticles by photoreduction and their catalytic activity

(Chuo Univ.) ○Hideki Tanaka, Takuya Aoki, Naoki Nishida

【序】銅ナノ粒子は、周期表上では金と同じ11族に属する金属元素でありながら非常に安価でありまた反応性に富んでいることから、高価な貴金属ナノ粒子の代替として非常に注目を集めている。しかし、実際には貴金属ナノ粒子の合成に比べると、銅イオンを非常に還元しづらいことから、ヒドラジン等の過激な還元剤を用いる必要があるなど合成が困難であった。ところで、こうした還元困難な系では、たびたび光還元法の適用が検討されるが、こうした光によって誘起される合成反応のうち、特に重要なものとして光合成が知られている。これは、太陽光によって糖類分子を生成し、これらをエネルギーに変換する循環型の反応系である。このような系を人工的に実現するためには、光によって化学物質を生成し、その後これらを分解してエネルギーに変換した後、その分解物を再度生成系に循環させることが肝要であり、そのためにはこれらの反応系を可逆的に進行させることが不可欠である。しかし通常、このような可逆的な系を実現するためには、自然界で見られるように、高度に構造化された超分子的構造を構築することが必要となりがちであった。こうした観点から本研究では、光還元法を用いることによって、過激な還元剤を使用することなく銅ナノ粒子を合成することを試みた。また合成されたナノ粒子の酸化的分解とそこからのナノ粒子再生についても検討した。

【実験】酢酸銅とポリビニルピドリドン (PVP) をエタノールに溶解させ、この溶液に対して超高压水銀ランプによる紫外線照射を行った。こうして得た溶液の消光スペクトルおよび電子顕微鏡測定を行った。またこの溶液を大気に暴露させたものと、そこへさらに紫外線照射を行ったものについても同様の測定を行った [1,2]。

【結果と考察】酢酸銅と PVP の混合溶液に紫外線照射を行ったところ、酢酸銅の淡青色が次第に退色したあと徐々に着色が起こり、最終的には赤褐色のコロイド溶液が得られた。この溶液の消光スペクトルを測定したところ、図 1(a)に示したように、570 nm 付近にブロードなピークが観測された。これは銅ナノ粒子の表面プラズモン共鳴に特有の波長域に現れていることから、光還元反応によって銅ナノ粒子が生成したと

考えられる。実際こうして得られた溶液を素早くサンプリングし電子顕微鏡観察を行ったところ、5 nm 程度のナノ粒子が多数観察された。一方、こうして得た溶液を大気に暴露したところ、速やかに退色して最終的には淡青色の溶液が得られた。この溶液のスペクトルは、図 1(b)に示したように、700 nm 近傍にブロードなピークが観測された。これは反応前に観測した酢酸銅溶液とほぼ同等であったことから、空気中の酸素によって銅ナノ粒子が酸化的に分解され、銅イオンに戻ったと考えられる。さらにこうして得た溶液に再び紫外線照射を行ったところ、赤褐色のコロイド溶液が得られ、図 1(c)に示したように、(a)とほぼ同等のスペクトルが観測された。以上の結果から、本反応系においては、光還元法によって銅ナノ粒子が得られること、またこれは酸素によって酸化物に変換されることなく銅イオンに酸化的に分解されること、そしてこれらの両反応は可逆的に進行可能であることがわかった。

[1] N. Nishida, A. Miyashita, N. Hashimoto, H. Murayama, H. Tanaka, *Eur. Phys. J. D.*, 63 (2011) 307.

[2] N. Nishida, A. Miyashita, T. Tsukuda, H. Tanaka, *Chem. Lett*, 42 (2013) 168.

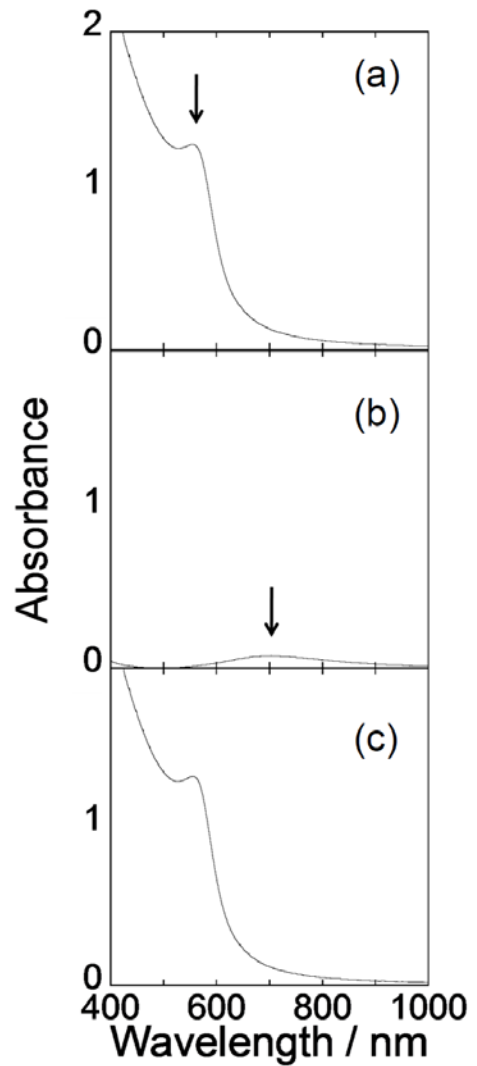


図 1. 混合溶液の消光スペクトル:
(a) 紫外線照射後、(b) 大気暴露後、
(c) 再度紫外線照射後