

1P084

層状粘土鉱物を吸着媒とした保護剤を含まない銅ナノ粒子の合成
(中大・理工) ○宮川雅矢、澁澤朱音、前田夏穂、田中秀樹

Synthesis of copper nanoparticles
adsorbed on layered clay minerals without capping agents
(Chuo Univ. Faculty of Sci. and Eng.)

○Masaya Miyagawa, Akane Shibusawa, Kaho Maeda, Hideki Tanaka

【序】 Pt や Au のナノ粒子は高い触媒活性を示すが希少な金属であるため、最近では代替として Cu が注目されている。しかし、一般に Cu ナノ粒子は酸素耐性が低く、大気下では表面が酸化されて Cu₂O とのコアシェル構造を形成する[1]。これまでに、保護剤に着目して大気下で安定な Cu ナノ粒子の合成が試みられてきたが[2]、保護剤は Cu ナノ粒子の触媒活性を低下させる可能性がある。大気下での安定性と高い触媒活性の両立について、我々はガスバリア性を有する吸着媒上に Cu ナノ粒子を合成できれば、保護剤を含まずに高い酸素耐性を Cu ナノ粒子に付与できると考えられる。そこで、高いガスバリア性が特徴的な層状粘土鉱物を用いて検討をすることにした。

層状粘土鉱物は代表的な無機層状物質で、Si-O または Al-O 骨格が二次元方向に広がった厚さ約 1 nm の超薄層（ナノシート）が積層している。中でも、サポナイト（Sapo）、モンモリロナイトに代表されるスメクタイト族では層電荷が負であり、水中で剥離して金属イオンを容易に吸着する。一方で、カオリン族のカオリナイト（KL）は水中で剥離せず、層電荷をもたないため金属イオンを吸着しづらい。このような粘土の種類の違いは、Cu²⁺を還元して得られる Cu ナノ粒子の粒径や形状に影響すると予想されるが、粘土を用いた金属ナノ粒子の合成例はほとんどなく、したがってそのような比較検討はこれまでに報告されていない。本研究では Sapo と KL を用いて Cu ナノ粒子を合成し、粘土の種類の違いが Cu ナノ粒子の形態に与える影響を調べた。また、得られたナノ複合体（Cu-Sapo, Cu-KL）の保護剤の有無と酸化耐性を評価した。

【実験】 酢酸銅水溶液にエタノール、カオリナイト（日本粘土学会参考試料, JCSS-1101）を加え、紫外光を照射して Cu-KL を得た。合成サポナイト（日本粘土学会参考試料, JCSS-3501）を水に分散させ、酢酸銅水溶液、エタノールを加え、紫外光を照射して Cu-Sapo を得た。Cu ナノ粒子の表面プラズモン共鳴（SPR）は紫外可視分光法（UV-vis）、形状と粒径は走査型電子顕微鏡（SEM）または走査型透過電子顕微鏡（STEM）、酸化状態は X 線回折法（XRD）と X 線光電子分光法（XPS）、保護剤の有無は赤外分光法（IR）で明らかにした。XPS バンドのフィッティング解析には 30% の Gaussian と 70% の Lorentzian 混合関数（GL 関数）を用いた。

【結果と考察】 紫外光を照射すると、Cu-Sapo は赤褐色、Cu-KL は暗い赤褐色を呈した。光照

射後の試料を静置すると Cu-KL はすみやかに二層に分離した。このとき、沈殿物のみが色を呈し、上澄みは無色透明だった。KL は水中で分散しないため、沈殿した粘土上に Cu ナノ粒子が生成していることが示唆された。照射後の懸濁液の UV-vis 消光スペクトルを Fig. 1 に示す。Cu-Sapo では 565 nm に、Cu-KL では 596 nm に Cu ナノ粒子の SPR に由来する吸収バンドが現れた。前者は球状の Cu ナノ粒子に特徴的な波長だった。一方で、後者はそれよりも長波長側に現れ、Cu ナノディスクに関する既報[3]と類似したため、KL ではディスク状の Cu ナノ粒子が生成していることが示唆された。SEM, STEM 観察から、Sapo では約 15 nm の球状 Cu ナノ粒子が、KL では約 80 nm のディスク状 Cu ナノ粒子が生成したことが確認できた。粘土の種類によって Cu ナノ粒子の粒径、形状が異なった理由について、前者では吸着によって粒子成長が抑えられる状態で Cu^{2+} が還元された一方で、後者では Cu^{2+} の還元反応が溶液中で起こり、さらにそこで結晶核が生成、成長した後に KL に吸着したことが考えられる。

Cu-Sapo と Cu-KL の XRD パターンを Fig. 2 に示す。どちらも、 43.3° と 50.7° にそれぞれ Cu の (111), (200) 面に帰属されるピークが現れた。 36.4° に現れる Cu_2O の (111) 面のピークは見られなかったため、酸化物を含まない Cu ナノ粒子が得られたことがわかった。特に、Cu-KL は空気中に放置しても、月単位でまったく酸化されなかった。調製直後と 1 ヶ月後の Cu-KL の XPS スペクトルを Fig. 3 に示す。 932.2 eV に現れた Cu $2p_{3/2}$ のピークは、どちらも一つの GL 関数で再現できたことから、Cu-KL ではアモルファスな酸化物も生成していないこと、粉末試料を空気中に放置してもまったく酸化されないことがわかった。さらに、Cu-KL と Cu-Sapo の IR スペクトルはそれぞれ KL, Sapo のそれとよく一致し、特に酢酸イオンの C=O 伸縮振動に由来する吸収バンドは見られなかったことから、Cu ナノ粒子は保護剤なしで粘土に吸着していることがわかった。

【引用文献】 [1] N. Nishida, A. Miyamoto, T. Tsukuda, H. Tanaka, Chem. Lett., 2013, 42, 168.
 [2] N. Nishida, M. Miyashita, N. Hashimoto, H. Murayama, H. Tanaka, Eur. Phys. J. D, 2011, 63, 307.
 [3] M. Schwind, S. Hosseinpour, C. Langhammer, I. Zorić, C. Leygraf and B. Kasemo, J. Electrochem. Soc., 2013, 160, C487.

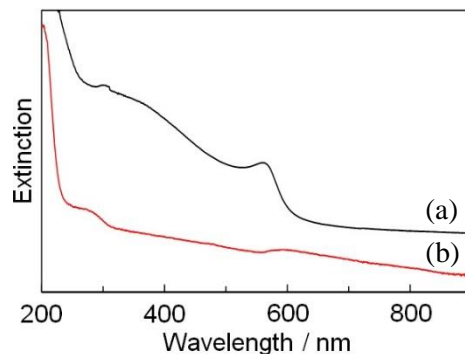


Fig. 1. (a) Cu-Sapo と (b) Cu-KL の UV-vis 消光スペクトル.

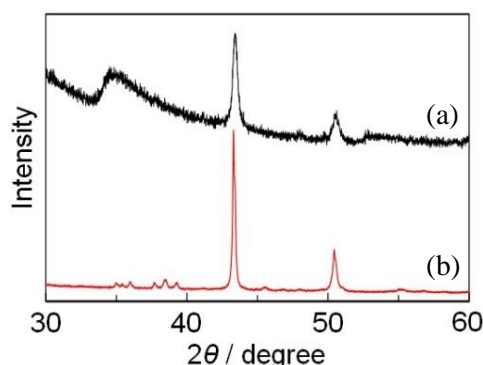


Fig. 2. (a) Cu-Sapo と (b) Cu-KL の XRD パターン.

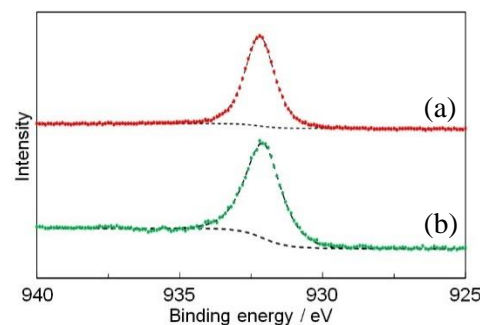


Fig. 3. Cu-KL の XPS スペクトル：(a)調製直後、(b) 1 ヶ月後.