

銅塩の対アニオンによる銅ナノ粒子のモルフォロジー制御

¹中大理工, ²中大院理工

○宮川雅矢¹, 渋沢朱音², 西山誉志貴¹, 田中秀樹¹

Morphological control of Cu nanoparticles by counter anion

○Masaya Miyagawa¹, Akane Shibusawa², Yoshiki Noshiyama¹, Hideki Tanaka¹

¹ Faculty of Science and Engineering, Chuo University, Japan

² Graduate School of Science and Engineering, Chuo University, Japan

【Abstract】 Anisotropic nanoparticles (NPs) have been synthesized with the aid of capping agents. Recent studies have revealed that halogen anions such as Cl^- and I^- are also effective, suggesting that counter anions of metal cations can not be ignored. However, due to the presence of the capping or protective agents, the effect has not been investigated. In contrast, we have recently developed a synthetic method of protectant-free Cu NP by photoreduction of copper acetate on saponite, one of the layered clay minerals. Because our Cu NPs are protectant-free, the effect of counter anions can be investigated. Indeed, when copper sulfate was used instead of copper acetate, Cu nanocubes were obtained and disproportionation reaction of Cu_2O with H_2SO_4 was found to be important. In this presentation, we demonstrate the comparison of the two studies, and discuss the effect of the counter anion on the morphology of the Cu NPs.

【序】

異方的な金属ナノ粒子 (NP) の合成は、特定面を利用した高活性な触媒や、近赤外域に現れる表面プラズモン共鳴の利用といった点で重要であり、アミンや高分子をキャッピング剤とした合成法がこれまでに数多く報告されている。最近ではハロゲンアニオンの活用が提案されており、たとえば Cl^- は Cu ナノキューブ (NC), I^- は Au ナノプレートの合成に有用である[1,2]。これらは金属カチオンの対アニオンとしてしばしば含まれるため、金属 NP の合成時に対アニオンがモルフォロジーに与える影響は無視できないと言える。しかし、対アニオンの影響を実験的に証明した例はない。これは、大過剰に存在する保護剤で NP が覆われ、対アニオンと NP の反応性が顕在化していないためと考えられる。すなわち、対アニオンの効果を探究するためには、保護剤フリーな NP 合成が必要である。

保護剤の代わりに吸着媒を用いる合成法では一般に金属カチオンを還元させてから吸着させるため、還元直後の粒子成長を制御することは難しい。しかし、我々は層状粘土鉱物の一つであるサポナイト (Sapo) を用いて、この問題を解決した: Sapo は、負に帯電したナノシートから成るため、そのコロイド溶液は金属カチオンをよく吸着する。我々は先に Cu^{2+} を吸着させてから還元することで、Cu NP の粒径制御を達成した[3]。さらに、合成に用いる銅塩を酢酸銅 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ から硫酸銅 CuSO_4 に変えることで、Cu NC を得られることも見いだした[4]。本発表では、これら二つの結果を比較し、対アニオンによって Cu NP の形状が変わる起源を明らかにする。

【方法】

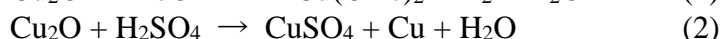
Sapo 分散体に $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ または CuSO_4 水溶液, エタノールを添加した。この混合溶液に UV 光を照射し, Cu NP を Sapo 上に合成した。NP の酸化状態, 粒径は X 線回折法 (XRD), 高分解透過型電子顕微鏡 (HRTEM), 透過電子顕微鏡 (STEM) で調べた。

【結果・考察】

Cu(OAc)₂ への光照射では、13 nm の球状 Cu NP が生成した。XRD パターンでは 43.3, 50.4° に Cu の(111), (200)面に由来するピークが現れ、その強度比は、球状に典型的な 3:1 であった (Fig. 1(a)). 一方で CuSO₄ では、一辺が約 300 nm の Cu NC が得られた。その XRD パターンを Fig. 1(b)に示す。Cu の(200)ピークはほとんど見られず、(111)ピークとの強度比は球状 Cu NP のそれとは大きく異なる 13:1 であった。どちらの場合でも、Cu₂O, CuO のピークは見られなかったことから、Cu²⁺ は 0 価 Cu まで還元されていることが確かめられた。

ピーク強度比の違いは異方性に由来し、NC は(111)面で構成されていると考えられる。これは、HRTEM による格子像観察で確認できた。CuSO₄ の光還元による Cu NC の合成では SO₄²⁻ がキャッピング剤として機能している可能性がある。しかし、乾燥粉末の IR スペクトル測定では、Sapo の吸収のみが見られ、S=O 伸縮振動の吸収バンドは十分なモル吸光係数であるにもかかわらず、まったく現れなかった。このことから、SO₄²⁻ はキャッピング剤としては機能していないことが明らかとなった。

カオリナイトという粘土を用いた我々の既報[5]より、Cu²⁺ は対アニオン X (=AcO⁻, SO₄²⁻) の nπ* 遷移に伴う電子移動で逐次的に還元されることがわかっている (Fig. 2)。このとき中間生成物である Cu₂O と対アニオンは、AcOH, H₂SO₄ と以下の反応を示す：



Cu(OAc)₂ の光還元では球状 Cu NP が得られていること、酸化物を含まない純銅を得られていることから、式(1)の反応は比較的遅いと考えられる。これを確かめるために、球状 Cu NP 溶液を大気曝露させて Cu₂O に酸化させ、その安定性を調べた。すると、曝露数分で Cu NP 由来の赤褐色は退色して Cu@Cu₂O のコア@シェル NP に特徴的な灰色となり、さらに曝露を続けると Cu₂O 由来の黄色を呈した。さらに大気曝露を続けると Cu(OAc)₂ 由来の薄青色を呈したが黄色は数時間にわたって安定に見られたことから、式(1)の反応は非常に遅いことがわかった。

式(2)では Cu₂O は H₂SO₄ によって不均化しているが、この反応が占有面積の広い(111)面で優先的に進むと考えられる。このとき、Cu₂O NP がエッチングされて支配的な結晶面となり、さらに Cu²⁺ の光還元で析出した Cu₂O が凹凸を埋めたために、表面が滑らかな Cu NC が得られた。不均化反応は光が関与しないため、その反応速度は温度の影響を強く受けると考えられる。そこで、不均化反応の存在を確かめるために、光還元反応時の温度を 25°C から 18°C に下げた検討をおこなった。このとき、STEM 観察では球状 Cu NP のみが見られ、XRD パターンでは(111)と(200)ピークが約 3:1 の強度比で現れた。すなわち、Cu NC の生成には Cu₂O の不均化反応による結晶面のエッチングが重要な役割を果たしていることがわかった。

【参考文献】

- [1] H. Guo *et al.* *Nanoscale* **5**, 2394 (2013).
- [2] Y. Zhai *et al.* *Nat. Mater.* **15**, 889 (2016).
- [3] M. Miyagawa *et al.* *RSC Adv.* **7**, 41896 (2017).
- [4] M. Miyagawa *et al.* *Chem. Commun.* **54**, 8454 (2018).
- [5] M. Miyagawa *et al.* *RSC Adv.* **6**, 104560 (2016).

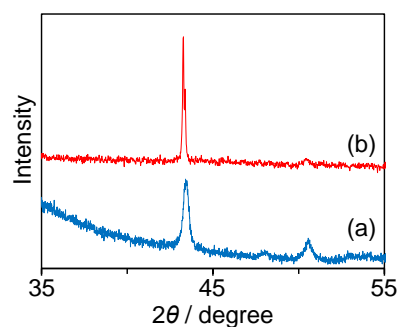


Fig. 1. XRD patterns of (a) spherical Cu NP and (b) Cu NC, respectively.

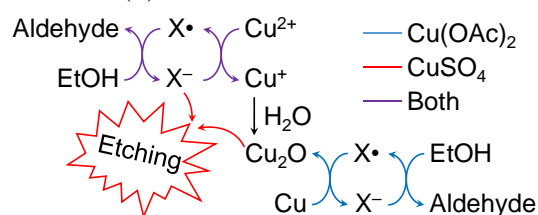


Fig. 2. Photoreduction of Cu(OAc)₂ and CuSO₄.