

## 粘土を反応場とした銅ナノ粒子によるメチルビオロゲンの 光誘起型電子移動反応

<sup>1</sup>中大院理工, <sup>2</sup>中大理工

○澁澤朱音<sup>1</sup>, 宮川雅矢<sup>2</sup>, 田中秀樹<sup>2</sup>

### Photo-induced Electron Transfer from Cu Nanoparticles to Methylviologen by Using Clay as a Reactive Site

○Akane Shibusawa<sup>1</sup>, Masaya Miyagawa<sup>2</sup>, Hideki Tanaka<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science of Science and Engineering, Chuo University, Japan

<sup>2</sup> Faculty of Science and Engineering, Chuo University, Japan

#### 【Abstract】

Usage of Cu nanoparticles (NPs) as an electron donor has recently attracted much attention, while photo-induced electron transfer, which may be one of the most important reactions, has not been investigated yet spectroscopically. Methylviologen ( $MV^{2+}$ ) is a well-known electron acceptor, and its photoreaction has energetically been investigated on clay nanosheets. Because we have reported a synthesis of the Cu NPs on saponite (Sapo), one of the clay minerals, we have investigated photo-induced electron transfer from the Cu NPs to  $MV^{2+}$ . Upon UV irradiation to a mixed solution of the Cu NPs and  $MV^{2+}$  on Sapo, absorption bands assignable to  $MV^{+\bullet}$  appeared. These bands were not observed in the absence of the Cu NPs, indicating the photo-induced electron transfer from the Cu NPs to  $MV^{2+}$ . In addition, the relative amount of the donor (Cu NPs) was much smaller than that reported previously, suggesting that the Cu NPs were diffused on Sapo due to weak adsorption to reduce  $MV^{2+}$  efficiently.

#### 【序】

金属ナノ粒子 (NP) の光触媒への展開は近年盛んになりつつあり、中でも Cu NP は電子ドナーとして高い触媒活性を示す[1]。しかし、反応収率のみが議論されることが多く、反応のトリガーとなる電子移動といった素反応を実証した例はほとんどない。これは電子移動によって生成した還元体の反応性の高さが原因と考えられ、その実測には電子ドナー、アクセプターのみから成るシンプルな系での検討が必要である。

光誘起電子移動については、メチルビオロゲン ( $MV^{2+}$ ) を電子アクセプターとした系がエネルギー変換のモデル反応として知られており、還元体である  $MV^{+\bullet}$  は比較的安定かつ紫外・可視域に吸収帯をもつため分光測定でその生成を確認できる[2]。このとき二次元的な超薄層 (ナノシート) が光反応場としてしばしば用いられる[3]。

これまでに我々は、水中でナノシート分散体となるサポナイト (Sapo) という粘土を吸着媒とした Cu NP の合成を報告した[4]。本研究では、この複合体 (Cu-Sapo) に  $MV^{2+}$  を添加し、Sapo を光反応場とした Cu NP から  $MV^{2+}$  への光誘起電子移動の達成を目的とした。また、高分子を保護剤として合成した Cu NP でも同様の検討もおこなひ、Sapo 上で保護剤フリーであることが活性に与える影響についても調べた。

#### 【実験】

我々の既報[4]に基づいて Cu-Sapo を合成した。この溶液に  $MV^{2+}$  水溶液を加えて Sapo に  $MV^{2+}$  が吸着した複合体 ( $(MV^{2+}, Cu)$ -Sapo) を調製し、UV 光照射時に  $MV^{+\bullet}$  が生成するかを紫外可視分光法 (UV-vis) で調べた。

## 【結果・考察】

(MV<sup>2+</sup>,Cu)-Sapo の XRD パターンを Fig. 1 に示す。43.3, 50.4°に Cu<sup>0</sup> に由来するピークが見られたが、42.3°に現れる Cu<sub>2</sub>O 由来のピークは見られなかった。このことから、MV<sup>2+</sup> を添加しても Cu NP は酸化しないことがわかった。また、STEM 観察から粒径 13 nm の Cu NP が得られたことを確認した。

光照射に伴う (MV<sup>2+</sup>,Cu)-Sapo の UV-vis 消光スペクトルの時間変化を Fig. 2 に示す。270 nm に見られた MV<sup>2+</sup> の吸収バンドは減少し、 $\lambda > 300$  nm の広い範囲で吸収強度が増大した。これは、MV<sup>+</sup> の吸収バンドの特徴と一致していた[2]。一方、Cu NP を含まない MV<sup>2+</sup>-Sapo への光照射では、MV<sup>2+</sup> の分解物の吸収バンドのみが現れた。すなわち、Sapo 上では Cu NP から MV<sup>2+</sup> への光誘起電子移動が起きることがわかった。光照射後の (MV<sup>2+</sup>,Cu)-Sapo を暗所で静置すると、MV<sup>+</sup> の吸収バンドが消失し、MV<sup>2+</sup> のバンド強度が大きくなった。すなわち、MV<sup>+</sup> は酸化されて MV<sup>2+</sup> に戻ったことがわかった。

本研究における電子ドナー (Cu NP) とアクセプター (MV<sup>2+</sup>) の比率はおおよそ 1:15000 であり、1:10<sup>0</sup>~10<sup>1</sup> の組み合わせが多い既報と大きく異なる。つまり、電子ドナーが少ないにもかかわらず MV<sup>+</sup> が生成したことは、一つの Cu NP が非常に多くの MV<sup>2+</sup> を還元したためと考えられる。この違いはドナーの吸着状態の違いに由来すると考えている。既報では、負に帯電した Sapo に強く吸着するカチオン性のドナーを用いているため、電子移動は固定されたドナー周辺でのみ起きた。一方、本研究では Cu NP は Sapo に弱く吸着しており Sapo 上を自由に拡散できる。拡散過程で Cu NP が MV<sup>2+</sup> と接触してつぎつぎと還元反応が起きたため、ごく少量のドナーでも MV<sup>+</sup> を生成した、と考えられる。

Cu NP と MV<sup>2+</sup> の接触が必要ならば、高分子などで保護された Cu NP では MV<sup>2+</sup> との光誘起電子移動は起こらないと予想される。そこで、ポリビニルピロリドン (PVP) で保護された Cu NP を既報[5]に沿って合成し、MV<sup>2+</sup> との混合溶液に UV 光を照射した。このとき、MV<sup>+</sup> 由来の吸収バンドは見られなかった。すなわち、保護剤を含む Cu NP では光誘起電子移動が阻害されることがわかった。以上より、Cu NP から MV<sup>2+</sup> への電子移動には Cu-Sapo のような保護剤フリーの系が必要であることがわかった。

## 【参考文献】

- [1] P. Zhang *et al.* *Appl. Catal. B Environ.* **225**, 172 (2018).
- [2] W. Chen *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2493 (2012).
- [3] T. Nakato *et al.* *J. Phys. Chem. C* **116**, 8562 (2012).
- [4] M. Miyagawa, A. Shibusawa *et al.* *RSC Adv.* **7**, 41896 (2017).
- [5] N. Nishida *et al.* *Eur. Phys. J. D* **63**, 307 (2011).

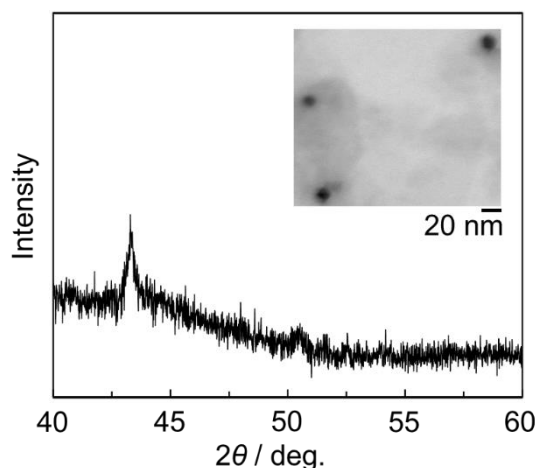


Fig. 1. An XRD pattern of (MV<sup>2+</sup>,Cu)-Sapo and a STEM image of Cu NPs (inset).

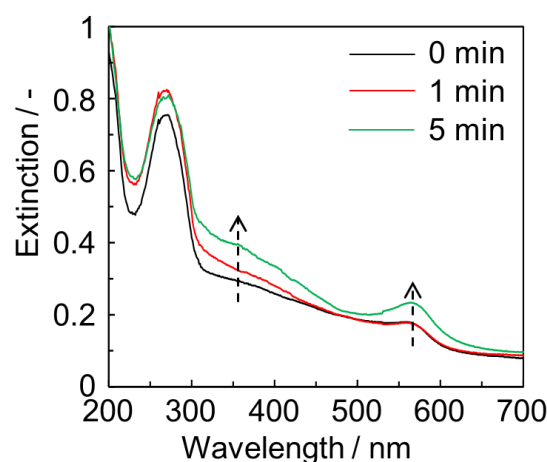


Fig. 2. Changes in extinction spectra of (MV<sup>2+</sup>,Cu)-Sapo by UV irradiation.