

令和 5 年 5 月 21 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05275

研究課題名(和文)ハロゲン化銀ナノ結晶の成長理論ならびに金との接合化学の確立と高活性光触媒の創製

研究課題名(英文) Development of growth theory of silver halides nanocrystals and nanocomposites with photocatalytic ability

研究代表者

副島 哲朗 (Soejima, Tetsuro)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：40512695

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、近年、機能的無機材料のひとつとして注目されているハロゲン化銀に着目し、その形状制御法および金ナノ結晶との複合化の新規手法の開発を行った。その結果、本来は溶解度が小さく水への溶解が考慮されないハロゲン化銀において、水中での溶解-再析出現象が関連して、室温でナノ結晶の形状制御が可能であることを見出した。また、金との接合では、金錯体の光還元がトリガーとなり対称性の破れが生じ、スノーマン型の金-臭化銀ナノ粒子が成長することを発見した。また、無機結晶のさらなる形状制御や機能発現を目的として、金などの無機ナノ材料の新規合成法と光触媒などの種々の機能の開発を展開した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、従来は無視されていたハロゲン化銀の溶解現象をその結晶成長に組み込み、ハロゲン化銀ナノ結晶の形状制御にとって重要な要素となり得ることを示した。これは、無機化合物におけるナノ結晶の形状制御にとって新たな指針を提供するものである。また、初めて金と臭化銀のナノ複合体の精密合成に成功するとともに、その界面に由来する増強電場を実験的に明らかにしたのは、本研究者が知る限り本報告のみである。また、本研究をとおして、本来は溶解度が小さく容易に析出すると思われていたハロゲン化銀材料について、共存する有機分子やイオンによってその析出が著しく抑制することがわかった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we focused on silver halide, which has recently been attracting attention as one of the functional inorganic materials, and developed a new method for shape control of silver halide and its composite with gold nanocrystals. As a result, we found that the shape of silver halide nanocrystals can be controlled at room temperature in relation to the dissolution and re-precipitation in water, which is not considered to be soluble in water due to its low solubility. In addition, we found that the photoreduction of the gold complex triggers symmetry breaking, resulting in the growth of snowman-shaped gold-silver bromide nanoparticles. In addition, for further shape control and functionalization of inorganic crystals, we developed a novel synthetic method of inorganic nanomaterials such as gold and various functions such as photocatalysis.

研究分野：無機化学

キーワード：無機材料 ナノ粒子 臭化銀 金 複合材料 光触媒

1. 研究開始当初の背景

無機化合物のひとつであるハロゲン化銀材料は古くから電気化学の電極などで扱われてきた材料であるが、代表的な光触媒である酸化チタンベースの材料よりも高い可視光光触媒活性を示すなどの理由から、非常に大きな注目を集めていた。このような機能発現における注目度の高まりとともに、ハロゲン化銀ナノ材料の合成についても試みられるようになってきた。また、光触媒活性は表面に露出する結晶面の影響を受けることがあり、ナノ結晶の形状制御についても検討されるようになってきた。一般的な液相におけるナノ結晶の形状制御法は、保護剤共存下において結晶成長を行うものである。一方、当研究者は、最初に臭化銀の不定形ナノ結晶を成長させたあとに、保護剤を含む水溶液にこの結晶を分散させると、形状制御されたナノ結晶として得られることを見いだした。また、無機材料と異種物質のナノ複合体は、構成する材料の機能が増幅したり、新たな物理化学的物性を発現することがあり、特に複合ナノ材料の位置選択的な精密合成が活発に行われてきた。しかしながら、ハロゲン化銀については、ハロゲン化銀中の銀イオンを還元して銀ナノ粒子をハロゲン化銀表面にランダムに析出させる手法が主流の方法であり、これらは精密合成とは真逆な合成アプローチと言える。

2. 研究の目的

本研究では、無機化合物のうち主にハロゲン化銀について、本研究者が発見した知見をもとに形状制御理論を完成させることを目的としている。また、同様に本研究者が開拓してきた、金錯体の光還元法を駆使して、構造制御された金-異種無機化合物(主にハロゲン化銀)のナノ複合体の新規合成法を開発する。なお、申請時点においては、そもそも金とハロゲン化銀の複合体の合成について報告例がほぼ無く、世界的にも未開拓な状況にあった。

3. 研究の方法

形状制御については次の方法で行った。すなわち、銀イオンとハロゲン化物イオンを含む水溶液を混合することで、不定形ハロゲン化銀ナノ粒子を生成させた。別にポリビニルピロリドン水溶液を調製しておき、これに不定形ナノ粒子を分散させて攪拌した。一方、金との接合材料については、塩化金酸水溶液にポリビニルピロリドンを溶解させておき、ここに銀イオンとハロゲン化物イオンを含む水溶液を連続的に加え、最後にこの水溶液に光照射を行った。

4. 研究成果

最初に、一般的な形状制御合成法として、ポリビニルピロリドン水溶液を調製し、そこに銀イオンおよび臭化物イオンを含む水溶液を添加して合成を行った。その結果、特定の形状を持たず、サイズ分布の広い臭化銀ナノ粒子が得られた。一方、銀イオンおよび臭化物イオンを含む水溶液を単独に混合したところ、不定形な臭化銀粒子が得られた(図 1A)。この得られた不定形臭化銀粒子をポリビニルピロリドン水溶液に添加して室温で攪拌した。その結果、非常に興味深いことに、不定形ナノ粒子は完全に消失し、ナノシートのみが確認された(図 1B)。また、XRD 測定を行ったところ、不定形粒子では臭化銀結晶に関するすべての回折シグナルが確認できるのに対し、ナノシートサンプルでは、(111)面由来の回折シグナルのみが確認され、上下に(111)面が露出したナノシートが生成していることがわかった。

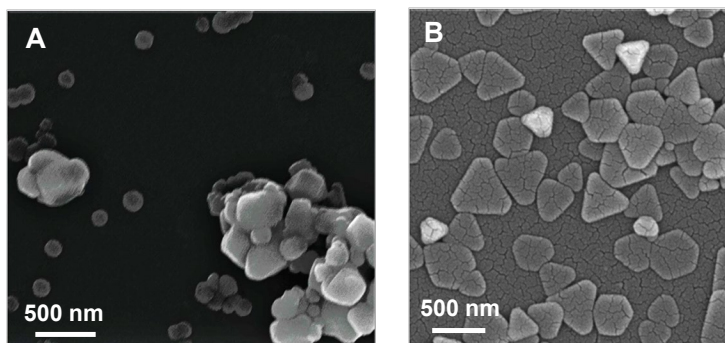


図 1. (A)銀イオンと臭化物イオンを混合して得られた臭化銀粒子と、(B)臭化銀粒子をポリビニルピロリドン水溶液に添加して得られた臭化銀ナノシートのSEM像。

この形成メカニズムを明らかにする目的で、得られた粒子の平均粒子径を算出した。その結果、不定形臭化銀粒子の直径と比べて、ナノシートの厚みの方が小さくシート方向の大きさの方が大きかった。このことは、不定形臭化銀粒子がポリビニルピロリドン水溶液中で溶解し、その後再析出していることを示している。実際に、形状変化中の上澄み溶液を採取して ICP-OES 測定

を行い銀イオン濃度を測定したところ、溶液中に銀イオンが一定濃度で常に存在し続けていることが確認できた。これは、臭化銀は溶解度がきわめて小さいことから、通常の臭化銀の合成や水溶液中での臭化銀の機能評価では溶解が無視されている事実と異なり、きわめて重要な成果であると言える。また、ナノシートサンプルについてFT-IR測定を行ったところ、ポリビニルピロリドンに帰属できるシグナルが見られ、ナノシートの表面にポリビニルピロリドンが関係していることが示唆された。そもそもポリビニルピロリドンが含まれていない溶液中ではナノシート構造が形成されないことから、ポリビニルピロリドンが臭化銀の(111)面に吸着して安定化し、(111)面以外の結晶面の露出が大きい粒子や、比較的サイズが小さく表面エネルギーが大きい粒子などが溶解し、その後にポリビニルピロリドン保護 AgBr の(111)面以外での成長が進行してナノシートとして得られたものと考えられる。

金との複合化について、まず、ポリビニルピロリドンと塩化金酸を含む水溶液に銀イオンと臭化物イオンを添加しても、臭化銀ナノ粒子は全く成長しなかった。ポリビニルピロリドン、銀イオン、臭化物イオンの混合水溶液からは、先に述べたように臭化銀粒子が成長することから、塩化金酸イオンが臭化銀の成長を抑制するという興味深い結果が得られた。ポリビニルピロリドン、塩化金酸イオン、銀イオン、臭化物イオンの混合水溶液に紫外光を照射すると、おどろくべきことに、スノーマン型の金-臭化銀接合ナノ粒子が得られた(図 2A)。また、この粒子のTEM像を詳しく観察すると、いずれの粒子においても、金と臭化銀の界面が切り立った平面として存在していることがわかった(図 2B)。そこで、界面付近のHRTEM観察を行ったところ、金の(111)面からAgBrの結晶が成長していることがわかった(図 2C)。成長の経時変化を確認したところ、紫外光照射により塩化金酸が還元されて金ナノ粒子が成長することが本反応のトリガーとなるが、金が成長する初期段階で(111)面に臭化銀が成長し、これらを核にしてさらなる金と臭化銀の成長が起きていることが示唆された。

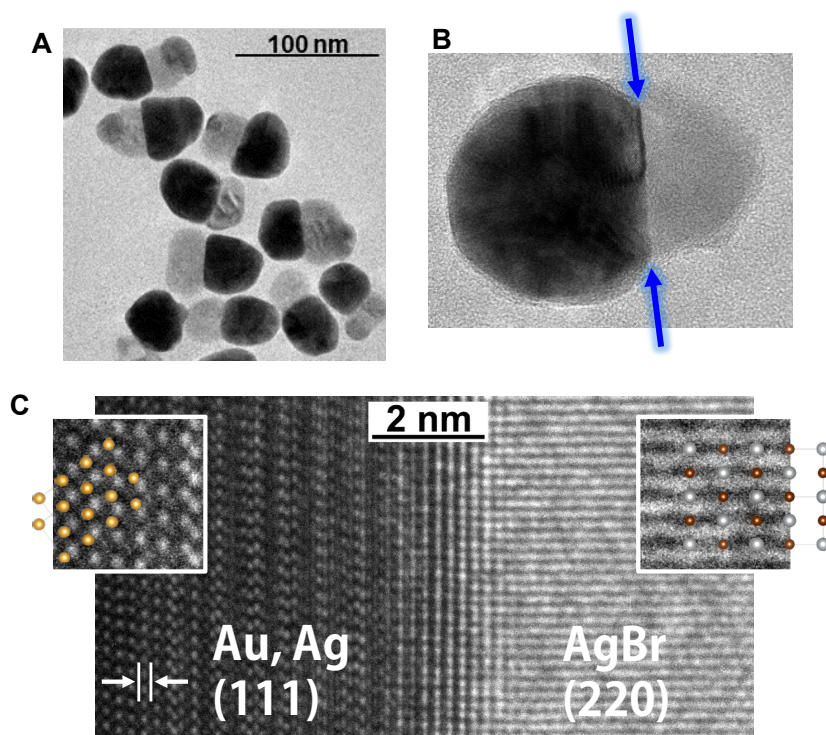


図 2. (A) スノーマン型金-臭化銀ナノ粒子のTEM像と、(B) 界面における拡大像。(C) 界面におけるHRTEM像と結晶面の情報。

得られたスノーマン型粒子について分光学的性質を調べたところ、興味深いことに、可視域で2つに別れた吸収帯の存在を確認できた(図 3A)。臭化銀はほぼ無色であることから、可視域には吸収は存在しない。したがって、この吸収は金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴に関するものと思われる。そこで、得られたスノーマン型粒子について、臭化銀部分を溶解させた粒子の可視吸収スペクトルを測定したところ、長波長側の吸収帯は消失した。この結果は、長波長側の吸収は、金と臭化銀の接合界面に由来することを示している。そこで、同様のスノーマン型粒子をモデリングし、有限差分時間領域法で科学計算を行ったところ、金と臭化銀界面において増強電場が生成することが示された(図 3B)。このように、界面における電場増強はこれまでも見られたが、明確な吸収帯としての観察は本研究者が調べた限り報告例がない。これは、ナノ粒子のサイズや界面面積が単分散性なスノーマン型構造が得られたためであると考えられる。すなわち、

本合成法によって、きわめて精密な構造のナノ複合体を得られたことがわかった。なお、本研究成果は、ChemNanoMat 誌の Front cover picture に選出された。

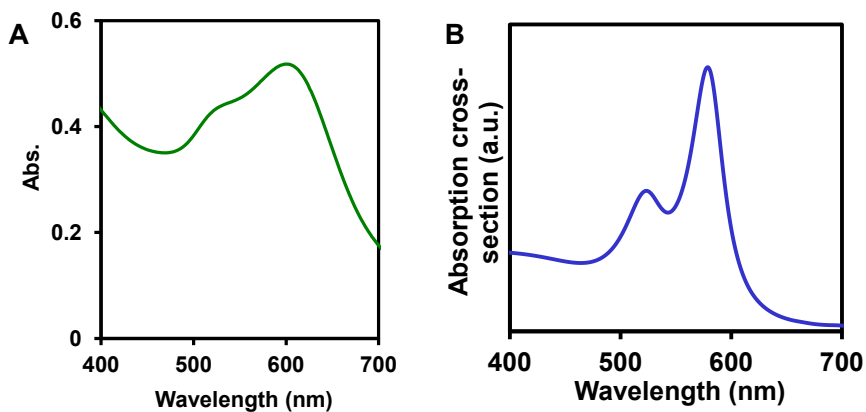


図 3. (A) スノーマン型金-臭化銀ナノ粒子の可視吸収スペクトルと, (B) スノーマン型粒子をモデルにした FDTD 計算結果.

さらに、ハロゲン化銀同様に無機化合物である、高い光触媒活性を有する酸化チタンナノ複合体粒子の新規合成法の開発、金-臭化銀ナノ複合体の金ナノ粒子部分の形成メカニズム解明を目的とした研究、金-臭化銀ナノ複合体の亜種としての金-酸化スズのナノ複合体の合成とそれを利用する光触媒的過酸化水素合成について報告した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tatsu Ohashi, Taiki Matsuba, Tetsuro Soejima	4. 巻 29
2. 論文標題 Anisotropic growth of gold nanocrystals induced by concerted adsorption using a photochemical approach	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nano-Structures & Nano-Objects	6. 最初と最後の頁 100845
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.nanoso.2022.100845	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kitamura Naoki, Soejima Tetsuro	4. 巻 49
2. 論文標題 Low-temperature One-pot Aqueous Synthesis and Application of Anatase/Rutile TiO ₂ Composite Nanoparticles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 521 ~ 525
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.200137	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takahashi Reki, Fujishima Musashi, Tada Hiroaki, Soejima Tetsuro	4. 巻 6
2. 論文標題 Symmetry Breaking Induced by Growth Kinetics: One Pot Synthesis of Janus Au?AgBr Nanoparticles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemNanoMat	6. 最初と最後の頁 1485 ~ 1495
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cnma.202000438	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ohara Ei, Soejima Tetsuro, Ito Seishiro	4. 巻 514
2. 論文標題 Removal of low concentration Cs(I) from water using Prussian blue	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 120029 ~ 120029
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ica.2020.120029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Teranishi Miwako, Naya Shin-ichi, Yan Yaozong, Soejima Tetsuro, Kobayashi Hisayoshi, Tada Hiroaki	4. 巻 12
2. 論文標題 A biomimetic all-inorganic photocatalyst for the artificial photosynthesis of hydrogen peroxide	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 6062 ~ 6068
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cy01089e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 上田啓夢・副島哲朗
2. 発表標題 金とコバルト化合物から成るナノ複合体の新規簡便合成法の開発
3. 学会等名 第40回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池上友裕・副島哲朗
2. 発表標題 アモルファスマンガン酸化物の焼成プロセスを経由する二酸化マンガンの形状変化・制御
3. 学会等名 第40回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齊藤祥太・副島哲朗
2. 発表標題 ZnOナノシートの簡便合成法の開発とその応用
3. 学会等名 第40回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥西努・副島哲朗
2. 発表標題 金 - 臭化銀の接合ナノ粒子の合成と表面増強ラマン散乱分光法への応用
3. 学会等名 第40回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 米田佳斐・副島哲朗
2. 発表標題 金とマンガン化合物で構成されるナノ複合体の簡便合成とその応用
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上田啓夢・副島哲朗
2. 発表標題 金ナノ粒子とコバルト化合物から成るナノ複合体の低温水相合成
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 副島 哲朗・高橋 怜希・藤島 武蔵・多田 弘明
2. 発表標題 金と臭化銀ナノ粒子から成るヤヌス粒子の合成とその光学特性
3. 学会等名 第71 回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上田啓夢・副島哲朗
2. 発表標題 様々な形状を有するAu-Co複合体のワンポット合成とその機能
3. 学会等名 第24回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 YAN YAOZONG, 納谷 真一, 副島 哲朗, 杉目 恒志, 多田 弘明
2. 発表標題 ヘテロエピタキシャル接合を有する金ナノ粒子 酸化亜鉛ナノプレートからなるプラズモニック光触媒による純水からの過酸化水素合成
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長谷川 直博, 副島 哲朗, 納谷 真一, 多田 弘明, 杉目 恒志
2. 発表標題 高密度カーボンナノチューブフォレストによるグアニンの電気化学計測
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 寺西 美和子, 納谷 真一, エン ヨウソウ, 副島 哲朗, 杉目 恒志, 多田 弘明
2. 発表標題 塩化アンチモン(III)で表面修飾した金ナノ粒子担持酸化スズによる過酸化水素人工光合成
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 米田佳斐, 副島哲朗
2. 発表標題 金とマンガン化合物から成る種々のナノ複合体の室温水相合成
3. 学会等名 第41回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上田啓夢, 副島哲朗
2. 発表標題 2種の形状を有するAu-Co複合体のワンポット合成とその機能性評価
3. 学会等名 第41回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 副島 哲朗、高橋 怜希、米田 佳斐、上田 啓夢
2. 発表標題 金と異種の無機化合物で構成されるナノ複合材料の簡便合成法の開発
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------