

3P002

銀および銅アセチリドのナノ構造と吸着特性

(総研大^{*}, 分子研^{**}) ○沼尾 茂悟^{*}, 十代 健^{*,**}, 西條 純一^{*,**}, 西 信之^{*,**}

【序】

ナノスケール機能性材料の合成方法として、原子・分子の自己組織化の利用は非常に有用であり、超分子やメソポーラス材料などの合成に用いられている。銅アセチリド分子の水溶液中での自己組織化を利用した場合、非常に簡単な方法で5nm程度の直径を持つナノワイヤーが形成されている¹⁾。本研究では、同じ方法を銀アセチリド分子の自己組織化反応に適用しナノスケールの微細構造を持つスポンジ状材料を作製することに成功した(図1)。このようなナノ物質は大きな表面積を持つため、触媒や吸着材料など多くの応用が期待できる。窒素ガスの吸着実験から比表面積の導出を行い、銅アセチリドとの比較から表面利用の可能性を検討した。

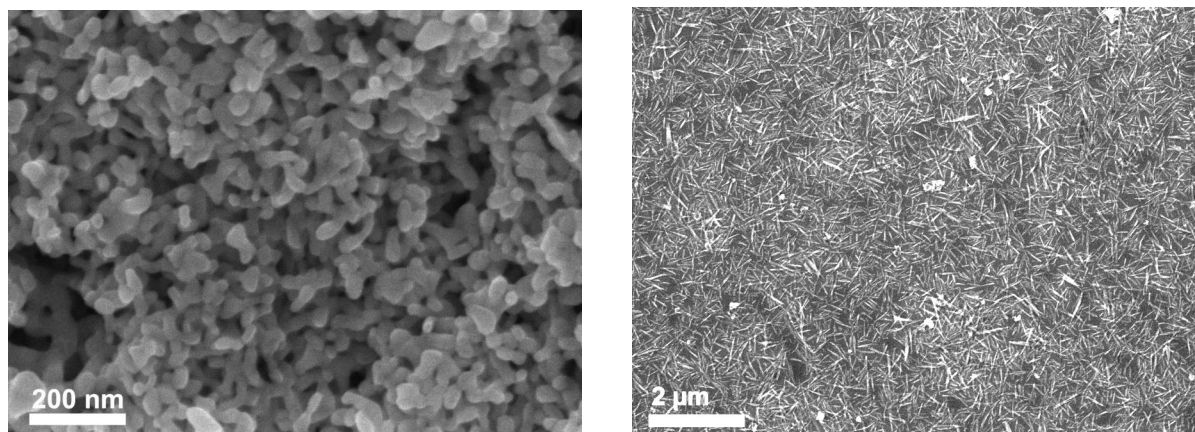
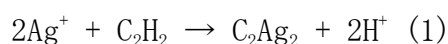


図1 銀アセチリド (左) と銅アセチリド (右)

【水溶液中での銀アセチリド合成】

硝酸銀1.7gを3%のアンモニア水溶液150mLに溶解し、アンモニア性硝酸銀水溶液を用意する。この溶液に含まれる酸素による酸化銀の析出を抑える為、最初に溶液中にアルゴンガスを50mL/minの速度で30分間バブリングする。続いて、スターラーと超音波ホモジナイザーで強く攪拌しながらアセチレンガスを25ml/minで3分間吹き付け試料の合成を行った。この、アンモニア性硝酸銀水溶液とアセチレンとの反応で、アセチレン中の水素原子が銀に置き換わり、銀アセチリドは溶液中に白色の沈殿物として生成される(式1)。



沈殿物は、上澄み液と分けメタノールで超音波洗浄を行い、濾過した後回収した。

【試料の後処理】

合成した銀アセチリドは不安定で熱、光、酸化等に弱く、爆発性を有する。しかし、真空中の低温での熱処理によって、金属と炭素それぞれが分離・凝集および重合し非晶質炭素層と銀粒子で構成される比較的安定したスポンジ状のナノ構造に変換された。熱処理はターボ分子ポンプで真空排気した石英管中(10⁻⁴Pa以下)で行い、80°Cで24時間処理を行った。更に1時間濃硝酸に浸漬し、銀粒子を取り除いた試料も用意した。酸処理からは銀粒子が抜け落ちる事で幾何構造的にも更なる表面積の増加が期待

できる。また、熱処理温度のコントロールによって爆発させた試料についても、ナノ構造の評価をおこなった。

【結果と考察】

図2に熱処理後、酸処理後の試料と爆発させた試料のTEM像を示す。図から熱処理による銀粒子と炭素層の分離が観察できる。さらに、硝酸で処理を加えた試料からはスポンジ構造を維持したまま銀粒子の多くが除去されている事がわかる。また、熱処理中に爆発させた試料は、爆発時の熱で炭素層がグラファイト化し、内部の銀粒子が抜けた比較的粒径のそろったカーボンオニオン類似の構造に変化している。粒径は未処理の銀アセチリドの粒径に近く、今後試料合成時の条件と爆発の発生をコントロールする事で、粒径のコントロールが可能な中空カーボン材料の新たな合成方法として、その応用に期待がもてる。

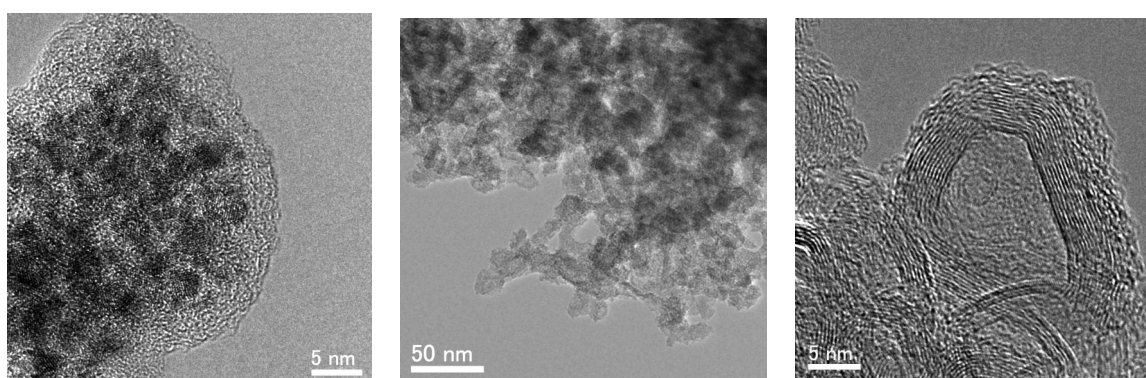


図2 熱処理後の試料(左) 酸処理後の試料(中)と爆発した試料(右)のTEM像

窒素のBET法による表面第1層吸着量から求めた各試料の比表面積(m^2/g)を表1に示す。銅アセチリドナノワイヤーの比表面積は銀アセチリドの4倍程度である。これはナノワイヤーのバンドル構造が効率よく吸着サイトとして機能した結果と考えられる。また、銀アセチリドは熱処理と酸処理を行う事で、10倍以上の銀アセチリドの比表面積増加が確認できた。これは、銀粒子の多くが取り除かれる事で試料質量が低下し、単位質量あたりの比表面積が増加した結果であると考えられる。同時に、表面に残った銀粒子は銀触媒としての活性も期待できる。今後より細かな構造を持つ銀アセチリドの合成条件と最適な後処理条件を求め、更なる吸着性能や触媒活性を引き出す必要がある。また、銅アセチリドナノワイヤーの酸処理試料、中空カーボンオニオンの吸着特性の評価も合わせて行っていくつもりである。

	比表面積 (m^2/g)
銀アセチリド 未処理	14.6
銀アセチリド 熱+酸処理	156.6
銅アセチリド 未処理	60.5

表1 各試料の比表面積