

銅アセチリドナノワイヤーの水素吸蔵

(分子研) 〇十代 健、沼尾 茂悟、西條 純一、西 信之

【序】

ナノサイエンス・ナノテクノロジーは、物質をナノサイズまで小さくしたときに現れる物理現象を解明し、物質をナノサイズで制御し材料へと応用する研究分野である。電気伝導性・磁性・光学特性などの物理物性は、ナノサイズにすることでバルク固体とは異なる特性をもつようになる。熱伝導性もナノサイズ化で大きく低下すると考えられ、これはナノ物質間の熱伝導抵抗が一般的に大きいためである。また、熱伝導特性が大きく寄与する物理現象として爆発があり、化学反応熱が周囲に伝わり連鎖的に反応が一気に進行する現象である。従って、爆発性物質をナノサイズ化すると爆発性を低下できると予想でき、ナノサイズ化によって爆発を制御し新規な材料科学を展開する可能性をもつ。

本研究では、爆発性のナノ物質として銅アセチリドナノワイヤーを取り上げた。銅アセチリドは爆発性を有する物質として古くから知られ、近年、我々が水溶液中で自己組織的にナノワイヤー構造へと結晶成長できることを見出している。銅アセチリドのナノワイヤーを用いることで、銅と炭素への分離発熱反応を爆発を経由することなく進行させることを行った。

一般的な無定形炭素（アモルファスカーボン）は微視的には微小なグラファイト結晶の乱雑な集合体である。それは製法が炭素を含む有機物を 500~1000°C で処理し炭化を行なうため、高温処理中に微小なグラファイト結晶が生成されてしまうためである。銅アセチリドナノワイヤーを爆発させずに炭素へと分離することで低温でのアモルファスカーボンの生成を可能とした。低温処理のみで生成した炭素材料の分光学的および水素吸蔵能への応用性を評価した。

【実験】

自己組織化銅アセチリドナノワイヤーは、塩化銅のアンモニア水溶液中にアセチレンガスを導入するだけで簡単に大量に得ることができる。得られた銅アセチリドを真空中で 10°C/hour の割合で 150°C まで昇温した。爆発性を有する銅アセチリドは、この温度でも十分に銅と炭素への分離が進行し、また、ナノサイズの物質を用いているため爆発することなく変換を行うことができている。その後、濃アンモニア水、または、アンモニア水と四塩化炭素の混合溶液で、金属銅ナノ粒子を溶かしアモルファスカーボンを得た。銅元素の残留量の評価には、空気雰囲気下での燃焼による熱重量測定(TGA)を行い、炭素の分光学的評価としてレーザーラマン分光を行った。水素吸蔵能は自作したジューベルツ装置（容量法）で評価した。

【結果と考察】

図 1 に銅アセチリドナノワイヤーから低温で作成したアモルファスカーボンのラマンスペクト

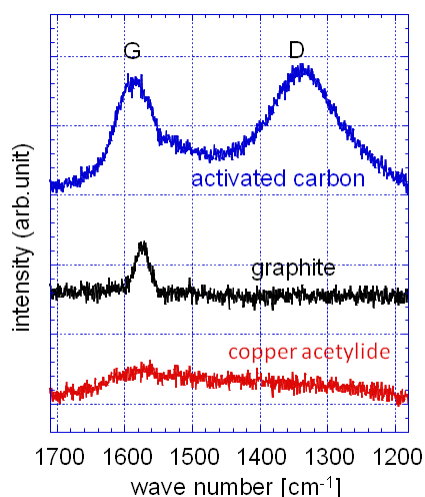


図 1 銅アセチリドのラマン

ルを示した。グラファイト構造に由来するGバンドや活性炭など欠陥の多いグラファイトでみられるDバンドが、ほとんど観測されなかった。これは、銅アセチリドから作成した炭素材料がグラファイトを基本骨格とした構造を全くとっていないことを意味する。炭素材料の評価で広く利用されるラマン分光が適応できない特異なアモルファス構造体の作成に成功したといえる。

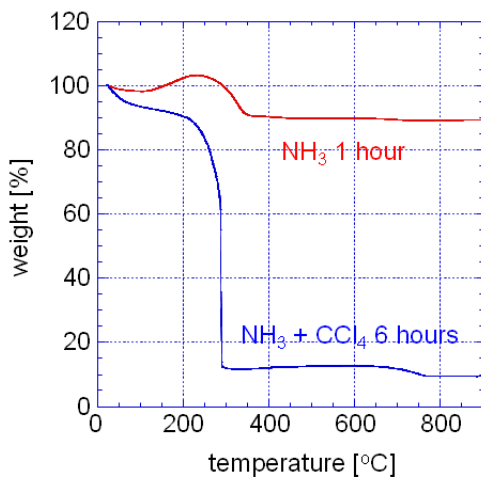


図2 熱重量測定 (TGA)

次に銅アセチリドナノワイヤーのアンモニア処理による効果を評価した。図2は空气中で温度を上昇させ燃焼させたときの熱重量測定の結果である。アンモニア水に1時間浸漬した場合には、銅元素がある程度残留しており、銅の酸化反応による重量の増加が100~250°Cでみられる。その後、アモルファスカーボンの燃焼が250~300°Cで起こり、最終的には900°Cでも酸化銅が残留している。一方、アンモニア水に四塩化炭素を加え銅を十分に溶解させたサンプルでは、銅の酸化による重量増加は見られず、アモルファスカーボンの燃焼のみ観測された。

ここで、着目すべきこととして、炭素の燃焼がアモルファスカーボンの組成である250~300°Cの温度範囲で終了し、グラファイトに由来する燃焼

(~700°C)が、ほとんど存在しないことがあげられる。グラファイト成分をほとんど持たないアモルファスカーボンの生成が熱重量測定からも示唆された。

ナノサイズ化による爆発制御で作成した新規な炭素材料の応用性として水素吸蔵能を評価した。図3は、圧力容器11.6 cm³の中に銅アセチリドナノワイヤーのサンプル20 mgを詰め、水素ガス3 MPaで暴露したときの圧力の時間変化である。水素の吸蔵による圧力の低下が観測された。アンモニアによる処理時間を変え、銅含有量を変化させて測定すると、アンモニアに長く浸漬させた炭素の比率が高いサンプルほど吸蔵量が多い傾向が見られた。つまり、銅アセチリドナノワイヤーにおける銅と炭素のうち炭素側に水素が吸蔵されていると考えられる。しかし、四塩化炭素を加え、激しく銅を溶かしたサンプルでは逆に水素吸蔵量の減少がみられ、これが、水素吸蔵に関して触媒量の銅が必要なのか、もしくは、激しく銅を溶かしたため炭素側の化学構造にも変化が生じたためか、現在、詳細な検討を行っているところである。

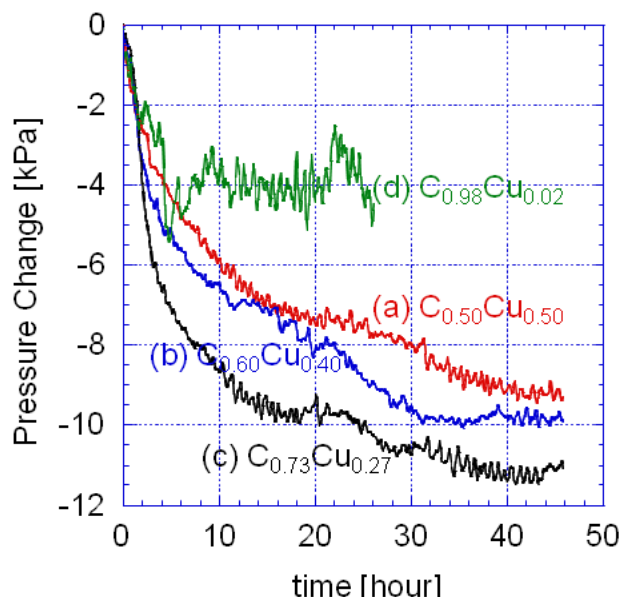


図3 水素吸蔵能 (a) C_{0.50}Cu_{0.50} アンモニア処理なし
(b) C_{0.60}Cu_{0.40} NH₃ 1 hour (c) C_{0.73}Cu_{0.27} NH₃ 6 hours
(d) C_{0.98}Cu_{0.02} NH₃ + CCl₄ 6 hours