

三角形銅ナノ粒子の製法と成長機構

(分子研) 〇十代 健、沼尾 茂悟、西條 純一、西 信之

【序】

ナノ粒子の生成に関しては、コロイド化学としての歴史が長い化学者が得意とするナノ分野の一つといえる。研究目標は、粒径分布を制御する方向と特異なナノ形状を模索する方向の2つに分類することができる。粒径分布を制御するのは、ナノ粒子のサイズにより触媒活性や光応答性などの特性が異なるため、より単分散なナノ粒子を生成することにより詳細な性能評価が可能となること、また、最適な性能をもったナノ粒子のサイズのみを作成することも重要となる。一方、特異なナノ形状を模索する研究では、立方体や正四面体形状のナノ粒子やコア=シェル構造と呼ばれる2重構造をもつ粒子など、一般的な球形状のナノ粒子以外のナノ物質を得る方法を開拓する研究である。一次元の方向に成長させたナノワイヤーも特殊な生成条件で得ることができる非球形ナノ物質といえる。作成方法は、リソグラフィーなどの加工技術を使うのではなく、自己組織化による手法がとられ、原子や分子の相互作用を理解し、適切に利用することで達成され、物理化学的な思考が要求される方法論といえる。また、一般に表面触媒では切り出した単結晶金属の面方位により触媒活性が大きく変化するため、球形状以外の特異な形状のナノ物質を得ることは、理学的興味に留まらず、触媒能など応用展開性を考えても重要であるといえる。

我々は、アセチリド系化合物を用いることで、三角の形状をもった銅ナノ粒子を作成することに成功した。非常に安定な金属である金や銀のナノ粒子では、単分散に粒径制御する方法論から、様々な形状のナノ物質を得る方法まで数多く報告されている。しかし、銅ナノ粒子の場合、容易に酸化されてしまうためハンドリングが難しく、ナノ粒子の作成方法も真空中などの酸素の非存在下での方法がほとんどであり、工業的に有利な溶液プロセスでナノ粒子を得る報告例は非常に限られている。さらに、バルクで安定な金元素をナノ粒子化すると触媒活性を生じるようになるのを鑑みると、銅元素ではバルクで既にメタノール合成触媒などの活性をもっているため、ナノ粒子化によって、より高い触媒能が期待される。従って、球形状ではない銅ナノ粒子の作成方法は、触媒への応用展開を含めて非常に興味深いテーマである。

【実験】

三角形銅ナノ粒子の生成は、銅メチルアセチリドを前駆体として加熱変

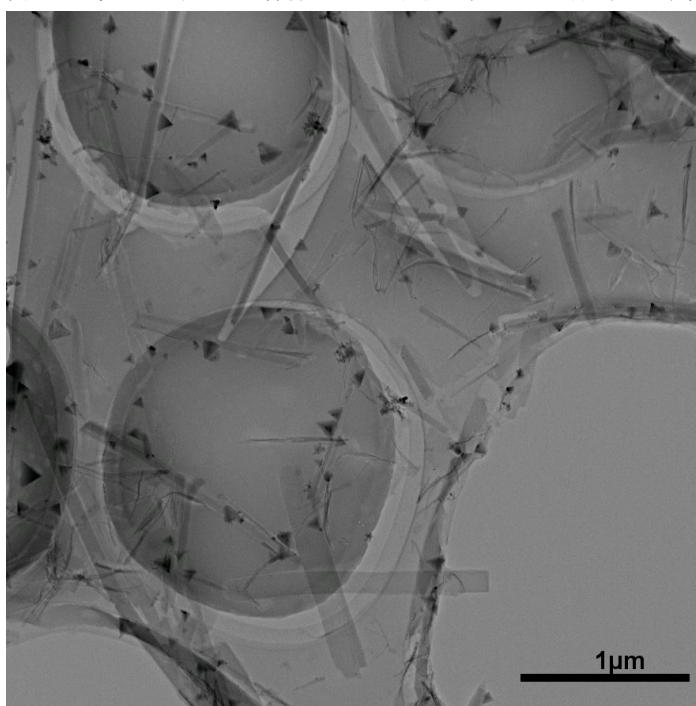


図1 三角形銅ナノ粒子

換により得る方法である。1 g の塩化銅 (I) をアンモニア水 (5%, 100 mL) に溶かした容器内に、メチルアセチレン (プロピン) ガスを吹き付けると、銅メチルアセチリドが淡い黄色の沈殿物として得ることができる。吸引ろ過により分離・乾燥後、真空中で150~200℃に3~24時間加熱を行った。その後、メタノール中で超音波により分散させ、遠心分離による上澄みのみをカーボンマイクログリッドもしくはコロジオン支持膜に滴下しサンプルとした。ナノ構造の観測には、300 kVの透過型電子顕微鏡 (JEOL、JEM-3200) を用いた。

【結果と考察】

図1に得られた銅ナノ粒子の低倍率の電子顕微鏡像を示した。電顕写真のコントラストは主に炭素と銅の総電子数の違いによる電子線の散乱能の差によるものであり、暗く (黒く) 写っている部分が銅による像と考えられる。このように多くの銅ナノ粒子が三角形状をしており、上述方法により三角形状の銅ナノ粒子が得られることが分かった。また、エネルギー分散型X線分光法

(EDS) により三角形状の黒い部分に銅元素が多く分布していることも確認している。

三角形状の銅ナノ粒子の生成機構に関しては、生成条件の再現性が低いため、未だ確定的なことは判っていないが、現状では、次のように考えている。真空中での加熱の条件を変化させると図2や図3のような三角形状の銅ナノ粒子へと生成する途中と考えられるナノ構造物が現れる。銅メチルアセチリドを生成した段階で、その結晶形態に三角形的なものも含まれ、加熱により銅と炭素への分離が起こり、図2のように1~数nm程度の小さな球形の銅ナノ粒子が三角形状の中に多数含まれるようになる。さらに加熱していくと、非常に小さな銅ナノ粒子は融合していき、図3のような、より大きな銅ナノ粒子へと成長していく。前駆体である銅メチルアセチリドが三角形状をしていたため、その初期構造が維持され、成長した銅ナノ粒子も三角形状になったと考えられる。図3から明らかなように三角形状の銅ナノ粒子は炭素層で覆われていることがわかる。ナノ粒子の表面エネルギーは、その界面の状態で大きく変化すると考えられ、この炭素層もナノ構造成長には大きく関与していると思われる。また、比較的空气中に不安定な銅ナノ粒子が容易にハンドリングできているのは、この炭素層が空気による酸化を防いでいるためである。

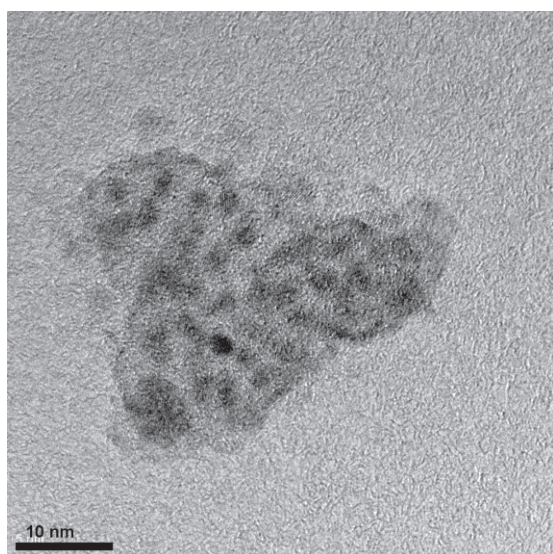


図2 銅ナノ粒子生成途中経過1

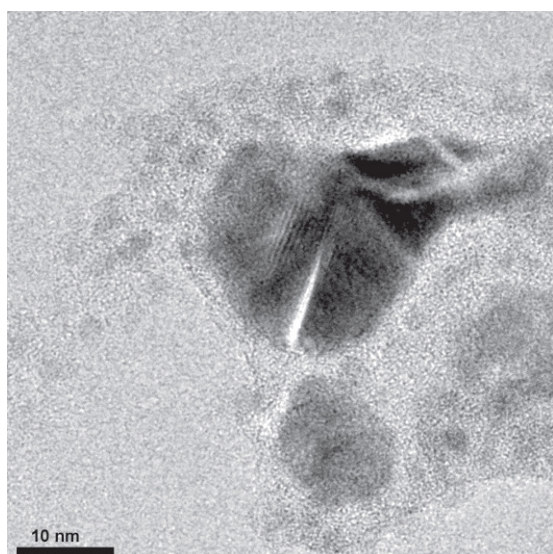


図3 銅ナノ粒子生成途中経過2