

保護膜被覆銅ナノ粒子の触媒酸化特性

(分子研) ○十代 健、沼尾 茂悟、西條 純一、西 信之

【序】

自己組織化・自己集合によるナノ物質の創成は、原子・分子の複雑なプロセスを制御し達成する分子科学的思考の発揮される分野である。分子の相互作用を巧みに利用し、熱力学的に安定なナノ構造を分子集合により構築することに始まり、プリゴジンの散逸構造論の考え方による速度論支配の生成物、あるいは、原子の初期配置や濃度勾配、温度・圧力・光などの外場の制御まで含めた非平衡状態におけるナノ構造物の創成は、自己組織化として分子科学的知識の集積により成し得る方法といえる。我々は、このような視点に立ち、分子の理解に立脚したナノ構造物の構築に関して自己組織化を用いて達成すべく、さらに、そのナノ物質の応用展開まで含めて取り組んでいる。本研究では、アセチリド化合物の熱分離反応により得られる銅ナノ粒子の構造およびナノ触媒としての特性を自己組織化の観点から検証した。

金属クラスター・金属ナノ粒子は、表面および表面近傍に存在する原子の割合が高いため非常に活性な表面触媒となる可能性を秘めている。しかし、活性なナノ粒子表面は容易に酸化されてしまい、酸化物がナノ粒子の表面を覆うことにより金属の表面活性は消失してしまう問題も存在する。金属ナノ粒子を触媒として応用展開するには、酸化を防止するため表面に保護膜があるほうが好ましく、また、反応分子が金属表面までアクセスできる適度の自由度が保護膜に要請される。このような適度に保護された金属ナノ粒子を自己組織的に得るため、アセチリド化合物を前駆体とすることに着目した。貴金属の中で最も酸化されやすい銅のナノ粒子生成に応用し、銅アセチリドの加熱分離反応によりアモルファスカーボンで覆われた銅ナノ粒子を得られることを見出した。保護膜の性質を調べるため、銅ナノ粒子の空気酸化をプラズモン吸収から確認し、触媒活性についても評価を行った。

【実験】

塩化銅(CuCl)のアンモニア(NH_3)水溶液にアセチレン(C_2H_2)ガスもしくはメチルアセチレン(HCCCH_3)を噴きつけ、銅アセチリド(Cu_2C_2)および銅メチルアセチリド(CuCCCH_3)分子を生成した。得られた生成物はターボ分子ポンプによる真空雰囲気下、電気炉で加熱することにより銅ナノ粒子に変換した。変換過程は高分解能透過型電子顕微鏡および粉末X線回折から確認し、得られた銅ナノ粒子の酸化特性を調べるため可視・紫外吸収分光法を適応した。触媒能の測定には、水素化マグネシウム粉末とステンレス球によるボールミリングで混合し、水素圧力変化による水素分子の吸脱着速度を測定した。

【結果と考察】

金属アセチリドは炭素三重結合を含む化合物であり、不安定なため $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 程度に加熱すると金属元素と炭素元素の分離反応が進行する。図1に銅メチルアセチレンの加熱後のTEM像

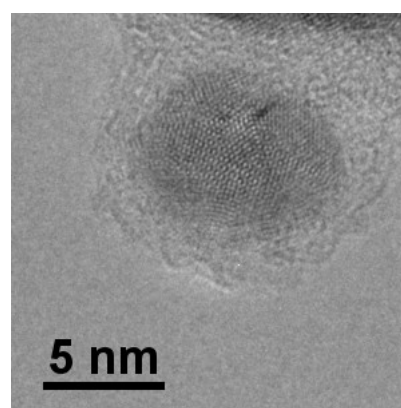


図1 炭素被覆銅ナノ粒子

を示した。加熱分離反応により、銅ナノ粒子をアモルファスカーボンで覆った構造、つまり、保護膜のついた金属ナノ粒子が自動的に得られることがわかる。

熱分離反応によるナノ粒子生成の機構をより詳細に調べるために加熱温度を変化させ粉末X線回折を測定した(図2)。加熱により金属fcc結晶の回折ピークが現れるが、アセチレンの置換基によりピークの幅が異なっている。これは、置換基により、銅ナノ粒子のサイズが変化していることを意味し、ピーク幅よりScherrerの式を用いると、平均粒径がアセチレン

で13 nm、メチルアセチレンでは4 nm程度と算出できた。また、加熱により銅が析出する温度が、アセチレンで100°C、メチルアセチレンでは175°Cと異なり、アセチリド化合物内での分子の拡散・移動しやすさが、ナノ粒子の直径を決定する要因になっていると考えられる。

次に銅ナノ粒子の触媒としての性質を調べるため、まず、空気中における酸化特性を測定した。銅のプラズモン吸収が、空気酸化により数時間かけてゆっくりと変化していく様子が確認できる(図3)。熱分離反応で生成した炭素保護膜は適度に酸素分子を通過していることがわかる。さらに、水素吸蔵の触媒としてマグネシウムなどと混合すると、混合しない場合と比べて水素吸脱着反応の促進が見られた(図4)。実際に、水素分子が保護膜を通過し、表面触媒として利用できることも判明した。

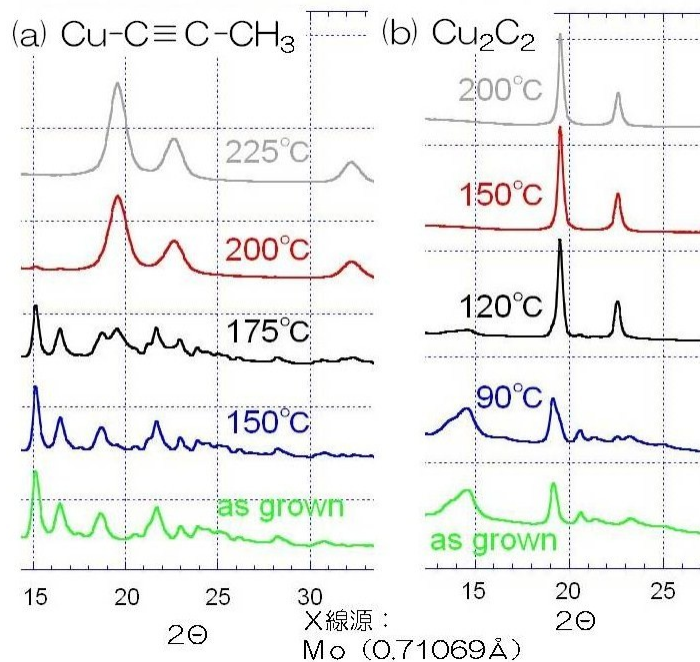


図2 粉末X線回折パターンの加熱温度変化

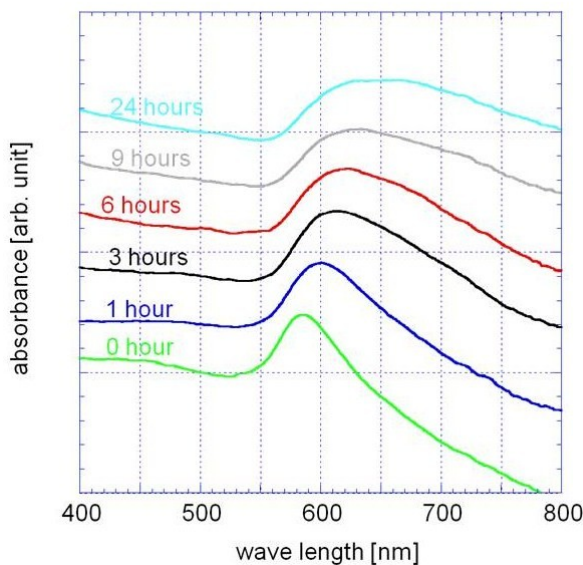


図3 銅ナノ粒子のプラズモン吸収

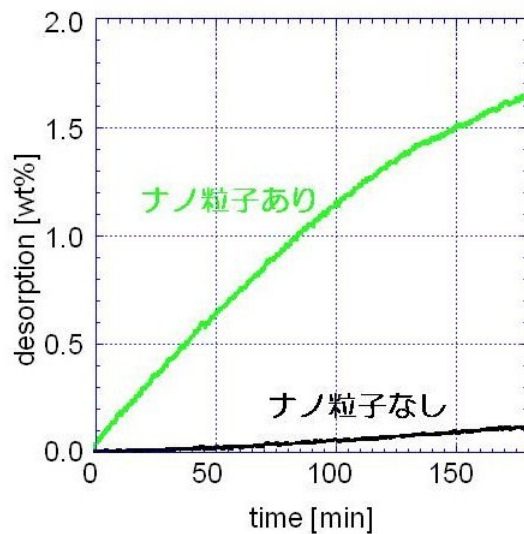


図4 水素吸蔵・脱離触媒能