

3B09

自己組織化による銅アセチリドナノワイヤーを前駆体としたナノ構造物の構築

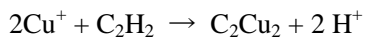
(分子研) ○十代 健, 西 信之

【目的】

フラーレンやカーボンナノチューブのように、ナノ構造物の大量合成法の確立は、ナノ材料への応用展開にとどまらず、基礎研究の発展にも繋がるものである。ナノ構造物を大量に合成するためには、ボトムアップ法により原子や分子を精密に制御し集合させナノ構造物を得る必要がある。本研究では、銅アセチリド分子が水溶液中で、自己組織的にナノワイヤー構造へと結晶成長することを見出し、さらに、自己組織化により生成した大量の銅アセチリドナノワイヤーを出発物質として、多様なナノ構造物への変換方法の確立を試みた。

【前駆体の合成】

図1は銅アセチリドナノワイヤーの合成手順の概略である。アンモニア水溶液中で銅イオンとアセチレン分子を反応させるだけで、沈殿物として銅アセチリドナノワイヤーが得られる。



異方性をもった銅アセチリド分子はアモルファス状へと分子が集合しやすいため、アルゴンで希釈したアセチレンガスを非常にゆっくりとフラスコ内に導入することで、結晶成長を制御

している。この反応は非常に簡便であり、また、高価な原料もいっさい必要としない。しかしながら、フラスコ内で大量にナノ構造物が得られる方法である。このようにして得られた沈殿物を

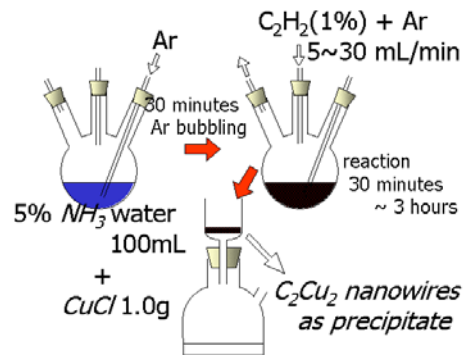


図1 ナノワイヤー合成手順

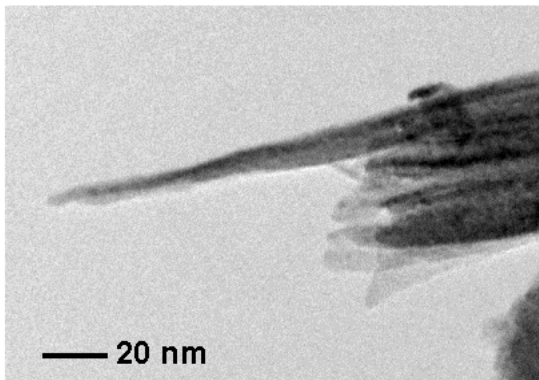


図2 C₂Cu₂ ナノワイヤーの TEM 像

TEMにより観測した結果を図2に示した。直径5 nm程度のナノワイヤー構造物がバンドル状に集合していることがわかる。銅アセチリド分子が水溶液中で集合していく際、ナノサイズの針状結晶へと結晶成長したといえる。本方法は、銅アセチリド分子の自己組織的ナノワイヤー合成方法であるともいえる。

【様々なナノ構造物への変換】

銅アセチリド C₂Cu₂ は、爆発性を有する分子として古くから知られている。結晶の成長速度を制御することで、自己組織化によりナノワイヤー構造物を得ることができたが、元来の爆発性の性質、つまり、反応活性が高いという性質から、様々な物質への変換が容易であると予想される。図3はナノワイヤーを真空中 100°Cで3時間加熱した後の TEM 像である。図2の TEM 像ではナノワイヤーの組成が均一であったのに対して、加熱後のワイヤーは TEM 像の中心部分が濃く外周部分が薄くなっている。これは、銅アセチリドナノワイヤー中の銅元素と炭素元素が分離したことを意味し、真空中において低温で加熱することにより、銅金属ナノワイヤーを炭素で被覆したナノ

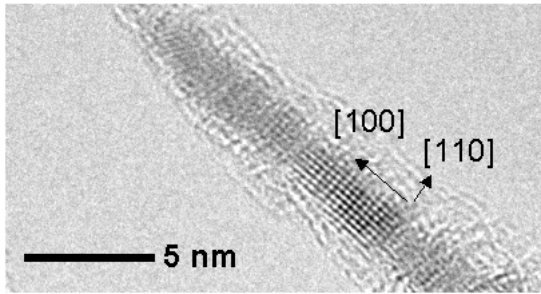


図3 ナノケーブル TEM 写真

ナノワイヤーの加熱変換における銅の価数変化を調べるために、XPS 測定を行なった(図4)。銅元素では 2p からの脱離ピーク(図4a)だけで価数を決定することは困難であるためオージェ過程によって生成する電子の運動エネルギー(図4b)も示した。これらより加熱前のナノワイヤー中の銅が+1 価であるのに対し、真空中で加熱したサンプルは±0 価へと還元されていることがわかる。これは、図3の TEM 像の説明とも合致する。また、真空中だけではなく、大気中での加熱も試みた(100 ~ 200 °C)。サテライトピークの特徴も含め CuO の組成へと変換されていることが XPS よりわかる。ナノケーブル同様に、大気中での加熱により、酸化銅ナノワイヤーへと容易に変換することができた。

ケーブルへと変換することができた。変換したナノケーブルは非常に細く(銅の部分の直径は 2 nm)、TEM による格子像から直径方向に銅原子が 8 個しか並んでいないことがわかる。このように細いワイヤーの電気伝導は量子化されていると予想され、電気伝導などの物性値の測定にも興味もたれる。

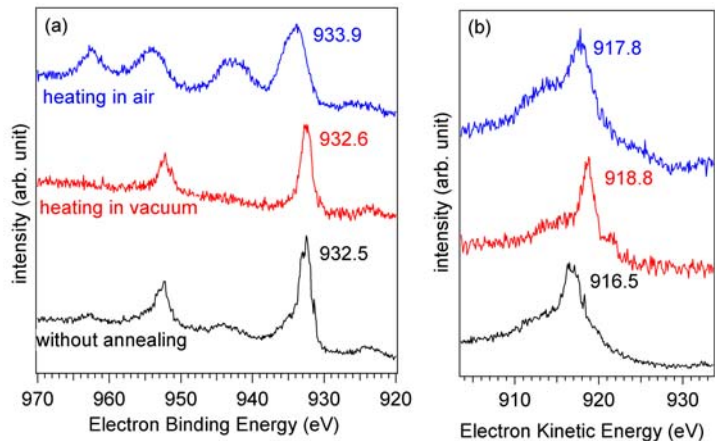


図4 XPS による銅の化学状態 (a)2p 脱離(b)オージェ L₃VV

一方、真空中での加熱温度を 400°C までさらに昇温した場合(図5・図6)、この温度では、ナノケーブル状態を維持することは困難となり、球形の銅ナノ粒子と、銅元素が完全に抜け出して残ったカーボンナノファイバーが観測された。

一方、真空中での加熱温度を 400°C までさらに昇温した場合(図5・図6)、この温度では、ナノケーブル状態

を維持することは困難となり、球形の銅ナノ粒子と、銅元素が完全に抜け出して残ったカーボンナノファイバーが観測された。

【まとめ】

このように加熱温度および加熱

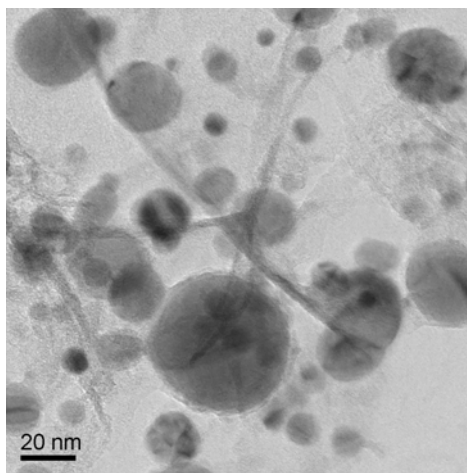


図5 銅ナノ粒子への変換

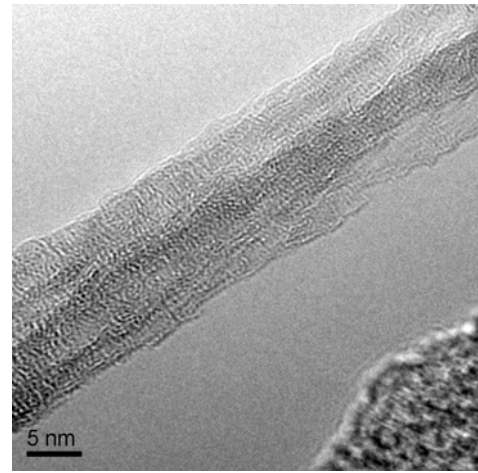


図6 カーボンナノファイバー

環境(真空・大気)を変えるだけで、様々なナノ構造物へと容易に変換することができる。前駆体である銅アセチリドナノワイヤーは、自己組織化を用いて大量に生成することができるためナノ構造物の大量合成方法が確立できたといえる。現在、これらナノ構造物の物性を測定することで、応用展開を模索中である。