

立方体型金属ナノ微粒子の表面構造物性

(千葉大院・工) ○中村将志、猪部亮二、星永宏

【序】

近年、高分散で粒子径が揃っており、さらに粒子構造が規制された金属ナノ微粒子の合成方法が確立されている[1]。ナノ微粒子は機能性材料としてナノテクノロジーの多くの分野で重要となっている。また構造規制したナノ微粒子は触媒としての応用が期待されている。不均一触媒反応では表面構造によって反応機構や速度が異なることが知られている。表面構造を規制し高活性な表面だけが露出した触媒を合成することが可能になれば飛躍的に触媒量を低減することができる。しかし構造規制ナノ微粒子の触媒活性の評価や表面構造に関する研究はまだ少ない。銀は立方体型微粒子を高選択的に合成することができ[2]、特定の表面構造が露出していることが期待できる。そこで本研究では立方体型銀ナノ微粒子の表面電気化学特性を明らかにするために、高配向性グラファイト(HOPG)基板に担持し原子間力顕微鏡(AFM)および電気化学測定を行った。

【実験】

銀ナノ微粒子は 0.03 M $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, 0.02 M グルコースおよび 0.05 M 臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(HTAB)を 120°C で 8 時間、オートクレーブで合成した。生成物を遠心分離によって単離し、それぞれの測定に用いた。合成したナノ微粒子の構造評価は透過電子顕微鏡 TEM(JEM 4000)で行った。またナノ微粒子の懸濁液を HOPG 基板へ滴下し Ar 雰囲気下で乾燥させたものを AFM (Agilent PicoSPM) で観測した。AFM 測定は空気中でタッピングモードにて行った。電気化学測定では 0.01 M NaBr + 0.05 M NaOH 溶液を用いた。参照電極は Ag/AgCl 電極である。

【結果および考察】

図 1 に得られた銀ナノ微粒子の TEM 像を示す。多くの粒子が立方体型に規制されている。立方体型微粒子の選択性は、HTAB 濃度および合成温度に依存しており、最適な条件以外では球形、ロッドおよびピラミッド型などの割合が多くなった。また平均粒子径は 1 辺 80 nm であった。図 2 に立方体型ナノ微粒子の制限視野電子回折(SAED)パターンを示す。粒子は単結晶であり、SAED パターンから入射電子線は[001]ファセットに対し垂直に入射している。

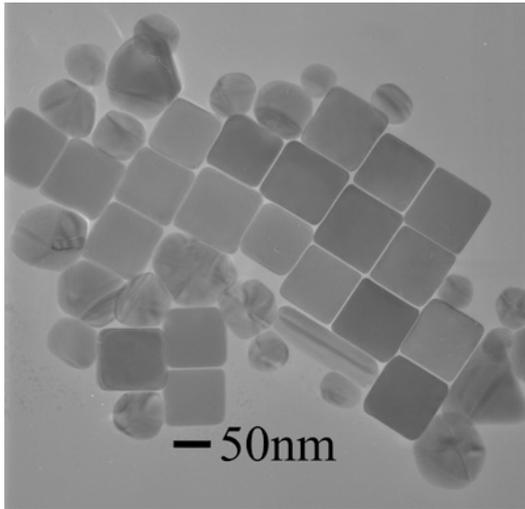


図1 透過電子顕微鏡像

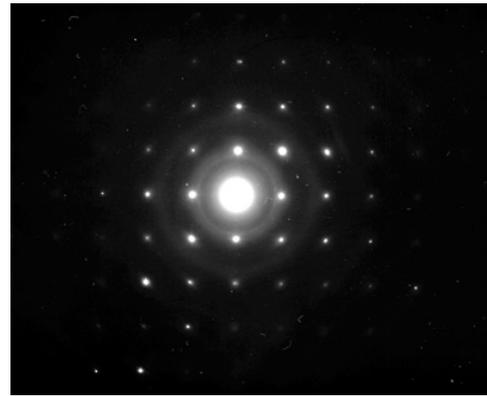


図2 制限視野電子回折パターン

電気化学特性を調べるために得られたナノ微粒子を HOPG 基板上に担持した。表面への担持状態を調べるため AFM による観測を行ったところ一辺が 100 nm の立方体型の微粒子の担持を確認した。粒径は TEM の結果とは異なっているが、AFM におけるカンチレバーの先端曲率半径 ($R \leq 15\text{nm}$) を考慮すると妥当な結果である。ロッドや球形粒子などの形状も判別でき TEM で観測したものと同様な粒子が担持されていた。

図3は HOPG 基板に銀微粒子を担持した電極の電流電位曲線 (CV) である。HOPG の CV と比較し電位窓 (水の電気分解が生じない電位) が狭くなっており、銀電極の電位窓と一致した。また -0.6 V 付近に酸化および還元ピークが観測された。Ag(111), Ag(100) および Ag(110) 電極表面の CV と比較した結果、このピークは Ag(100) 電極表面で観測されたピーク電位 (-0.75 V) に近い値であった。しかし 0.15 V シフトしており、バルク単結晶とは表面の電子状態が変化している可能性がある。

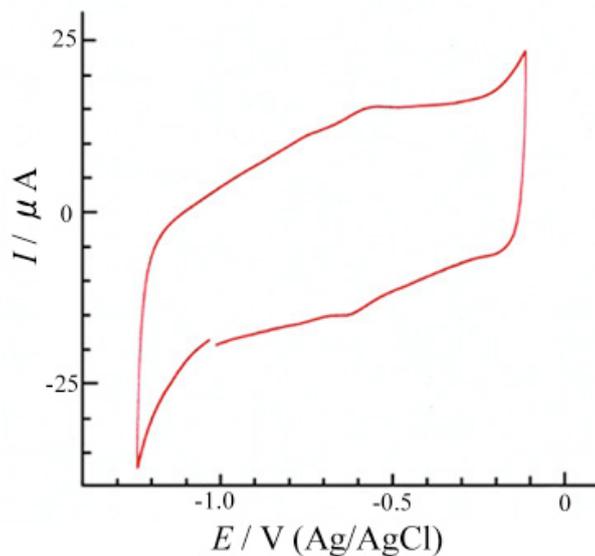


図3 銀ナノ微粒子の CV scan rate 0.1V/s

【参考文献】

- [1] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Hengiein, M. A. El-Sayed, Science 272, 1924 (1996).
- [2] D. Yu, V. W.-W Yam, J. Am. Chem. Phys. 126, 13200 (2004).