

1. 序

金属ナノ粒子は、比表面積の大きさや微小空間に閉じ込められた自由電子が与える量子的なサイズ効果などに起因する特異的な特徴を有するために、生成法が盛んに研究されている。中でも近年、金属塩と高分子電解質を混合させるのみで金属ナノ粒子を得る、いわゆる一段階ナノ粒子生成法が、取扱いの簡便さ、収量の多さなどの観点から注目されている。その一方で、得られた金属ナノ粒子は、一般には化学的活性の高さから凝集を引き起こしやすいため、これらを保護基、あるいは高分子性の膜で保護する点についても注意が払われている。そこで本研究では、水素吸蔵合金や還元触媒、電子部品などに使用されている Pd 金属に着目し、Pd 塩を高分子電解質である PSS 中にて反応させることによって得られる粒子について検討を行った。また得られた粒子の熱的な安定性を調べるために、含浸法によって固定化された試料の高温加熱も行った。得られた試料の構造評価には走査型電子顕微鏡 (SEM) を、また化学状態分析には X 線光電子分光法 (XPS) を用いて分析を行った。

2. 実験

2.1 Pd / PSS 混合試料の作成

PdCl₂を塩酸中にて一昼夜放置することによってPdCl₂を溶解させた。この溶液を希釈したPSS水溶液に加え、超音波処理を90分間行った。こうして得られた溶液中にシリコン基板を含浸させた後、溶液中より取り出したシリコン基板を純水にて十分に洗浄した。洗浄後の基板を窒素流下にて十分に乾燥させた。こうして得た基板について、SEM、XPS分析を行った。

2.2 得られた試料の加熱変化

前節の方法によって得られたシリコン基板を、窒素流下にて40分間加熱した。こうして得られた試料についてもSEM、XPS分析を行った。なお加熱温度については150℃から400℃の範囲で変化させた。

3. 結果・考察

3.1 PSS を用いた Pd ナノ粒子生成

Pd に対して物質質量比で 280 倍になるように PSS (単量体単位) を混合して得られた試料について SEM 観察を行ったところ、10 nm 程度の粒子が多数生成されているのが観測された。

一方、この試料について XPS 分析を行ったところ、広域スペクトルからは Pd, S 元素に由来するピークが確認された。Pd ピークは PdCl₂ 溶液から、また S ピー

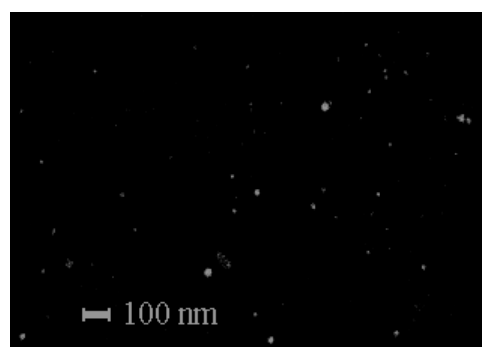


図 1. 250℃で加熱した試料の SEM 画像

クはPSS内のスルホン基にそれぞれ由来する元素であることから、シリコン基板に含浸によって付着したPd/PSS混合試料は、純水による洗浄でも洗い流されずにシリコン基板上に比較的強固に付着しているものと考えられる。さらにこの試料について、Pd 3dスペクトルについて詳細に調べたところ、335.8 eVおよび341.1 eVにピークが観測された。2本のピークのエネルギー差はPd 3d_{5/2}およびPd 3d_{3/2}のエネルギー差に一致することから、確かにこのピークがPd元素に由来することが確認された。またここで観測された結合エネルギーはPd金属由来の光電子に相当するものであることから、こうしてえられた試料のPdはPd金属に還元されたものであると考えられる。SEM観察された結果もあわせて考えると、本方法によってPdCl₂がPSSによって還元され、Pdナノ粒子が得られたものと考えられる。

3.2 生成した Pd - PSS ナノ粒子の加熱変化

図1に、250°Cにおいて加熱した試料のSEM画像を示す。10 nm程度の粒径をもつ粒子が多数観測されている。またこれらの粒子は、互いに重なることなくよく分散していることが見て取れる。こうした粒子の粒径分布を定量的に評価するために、より広範囲で観測されたSEM画像をもとに、粒子の個数分布を計数した結果を図2に示す。これによると、60%以上の粒子は10 nm程度の粒径を有していることがわかる。こうした粒径分布は、ほぼ加熱前のものと同程度であったこと、また400°Cまで加熱した場合でもやはりほぼ同等であったことを考慮すると、本方法によって得られたPdナノ粒子は、加熱によって自己凝集など起こすことなく基板上で安定に存在しているものと思われる。これは、PSSによって生成されたPdナノ粒子が保護されているためであると考えられる。図3には、こうして得られた試料のPd 3dスペクトルを示す。ここでは335.8eV および341.1 eV にピークが観測されている。これらのピークは前節の実験で観測されたものと同じの値をとっていることから、本方法で生成したPdナノ粒子は加熱によっても酸化あるいは炭化などの化学変化を起こさずに安定に存在しているものと考えられる。

4. まとめ

PSS水溶液中でPdCl₂を超音波処理することによって金属Pdナノ粒子が生成された。こうして得られた粒子をシリコン基板に含浸させて得た試料は加熱を行っても粒径、化学状態に変化を受けることのない安定であることがわかった。

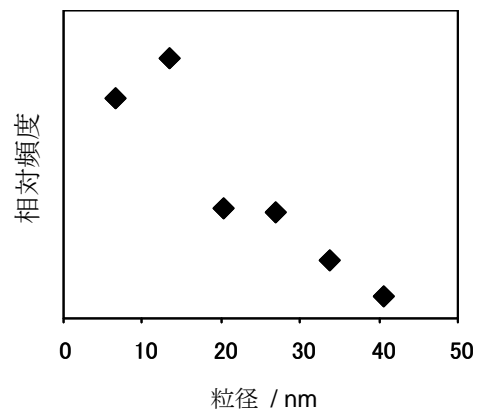


図2. SEMで観察された粒子の粒子径分布

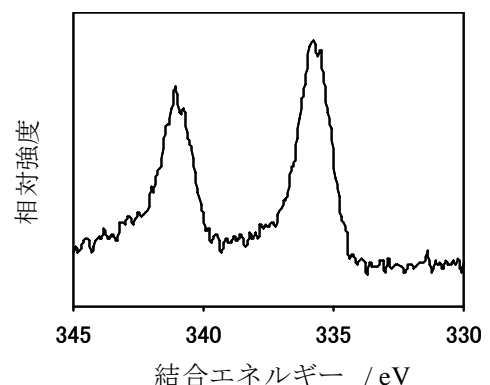


図3. 250°Cで加熱した試料のPd 3dスペクトル