

Ag-Pd 二元系金属ナノ微粒子の液相合成と結晶成長機構

(九大院・総理工¹, 九大・先導研², 九大院・統合新領域³, 九大・超高压電顕⁴)
 竹村 晃一¹, 宇都 慶子², 白石 千裕¹, 吉田 友紀³, 大尾 岳史⁴, 辻 正治¹⁻³

Synthesis of Ag-Pd bimetallic nanoparticles in liquid phase and their growth mechanism

(Graduate School of Eng. Sci.¹, IMCE², Graduate School of Integrated Frontier Sci.³, Supervoltage Electron Microscope Lab.⁴ Kyushu University)

Koichi Takemura¹, Keiko Uto², Chihiro Shiraishi¹, Yuki Yoshida³, Takeshi Daio⁴, Masaharu Tsuji¹⁻³

【序】二元系金属ナノ微粒子は、一元系金属ナノ微粒子とは異なる特異な物性を示すことから注目されている。二つの金属塩の混合物の同時還元で二元系金属ナノ微粒子を液相合成する場合には、多くの場合は合金ナノ微粒子が得られる。その場合は、Au-Ag系のように格子定数が0.2%しか相違しない金属でも明確な面を有するナノ微粒子は得ることは困難で、通常球形の合金ナノ微粒子が相互の固溶度に従う原子比で生成する。本研究では、Ag-Pd系金属ナノ微粒子の合成を金属塩の同時還元で行った結果、相互の格子定数が5%も異なるにもかかわらず、キューブなどの明確な結晶面を有する合金ナノ微粒子を得ることに成功した。得られたAg-Pd合金ナノ微粒子の構造を精密解析し、結晶成長機構を考察した。

【実験】Ag-Pd合金ナノ微粒子は、蒸留水に、AgNO₃、H₂PdCl₄、アスコルビン酸、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB) を溶解させ、35°Cで92時間攪拌することで合成した。20、92時間後に試料のサンプリングを行い、結晶成長の時間変化を追跡した。得られた微粒子はTEM、TEM-EDS、UV-Vis測定により構造および光学特性を評価した。原子レベルでのTEM-EDS測定には収差補正STEM (JEM-ARM200F) も使用した。

【結果と考察】Fig. 1に合成したAg-Pd金属ナノ微粒子のTEM画像を示す。図より、キューブ、球状多面体、ロッド状の微粒子の混合物が合成されたことがわかる。20時間後のサンプリングで、微粒子の形状のTEM観察を行った結果、明確な結晶面は認められず、Fig. 1のような結晶は、ある程度反応時間をかけることで得られることがわかった。

Fig. 2にAg: Pd = 1: 10の濃度比で合成したAg-Pd金属ナノ微粒子のTEM、TEM-EDS画像を示す。Ag原子、Pd原子がともに粒子全体に均一に分布していることがわかる(Fig. 2.(b), (c))。Ag原子とPd原子の分布の重ね書きからも各原子が均一に分布している様子がうかがえる(Fig. 2.(d))。この結果から、得られ

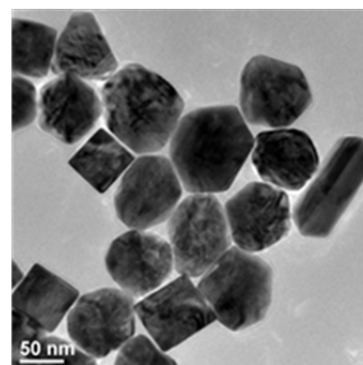


Fig. 1. 92 時間後に観察した Ag-Pd 金属ナノ微粒子の TEM 画像

た粒子はコアシェルではなく合金を形成していると結論した。Ag-Pd キューブ状合金の EDS 測定における定量分析の結果、Ag : Pd の原子比は多くの場合約 20 : 80 であることがわかった。また、Ag 含有率が約 20%を超える Ag-Pd キューブ状合金は、Ag に対する Pd の濃度比を下げてても得られなかった。このことは、Ag-Pd 合金がキューブ形状を維持可能な最大 Ag 含有率は、約 20%であることを示唆している。

Fig. 3 に、Ag : Pd = 1 : 10 の濃度比で合成した Ag-Pd 金属ナノ微粒子を、収差補正 STEM で測定して得た高分解能 STEM、STEM-EDS 画像とライン分析データを示す。原子が規則正しくドット状に並んでいることが示され(Fig. 3.(a))、Ag 原子の分布(Fig. 3.(b))では、Ag 原子は明確に表されていないが、Pd 原子の分布(Fig. 3.(c))では、Pd 原子一つが緑の丸一つで表されている。Pd 原子はほとんど隙間なく、規則正しく正方形に並んでおり、Pd が fcc 構造を持っていることを考慮すると、この結晶は{100}面から成る正六面体キューブと考えられる。ライン分析データでは、キューブ状合金中の原子約 7300 個が存在する位置を平均化した時の、各原子の存在する位置がグラフ

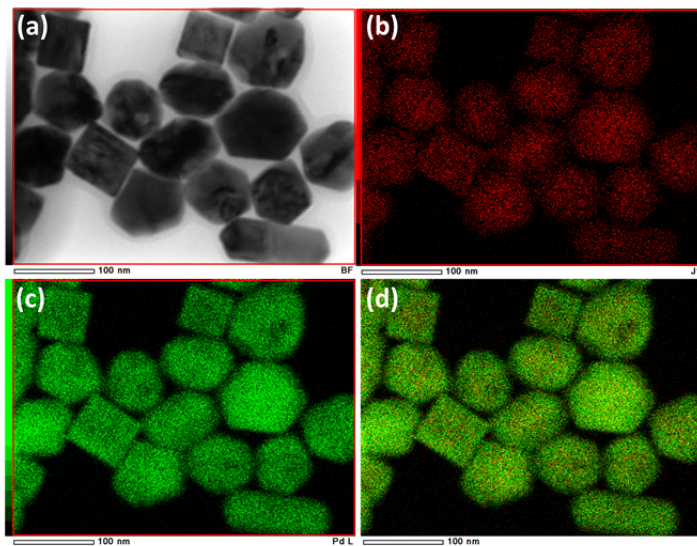


Fig. 2. Ag : Pd = 1 : 10 の濃度比で合成した Ag-Pd 金属ナノ微粒子の TEM、TEM-EDS 画像 (a) TEM 画像、(b) Ag 原子の分布、(c) Pd 原子の分布、(d) Ag 原子と Pd 原子の分布の重ね書き

中のピークとして示されており(Fig. 3.(d))、Ag と Pd 原子の分布はピーク位置が一致している。このことは、Ag と Pd は同様の位置に存在することを示唆しており、このキューブ状合金は置換型固溶体であることがわかった。

同様の Ag-Pd キューブ状合金は同時還元以外に Ag ナノ微粒子の分散溶液に H_2PdCl_4 を添加した場合にも得られた。キューブ状合金の生成メカニズムとしては、イオン化傾向より、 Ag^+ よりも Pd^{2+} のほうが還元されやすいので、先に Pd^{2+} が還元されてキューブ形状の微粒子を形成した後、Ag が置換して合金化するというメカニズムが考えられる。

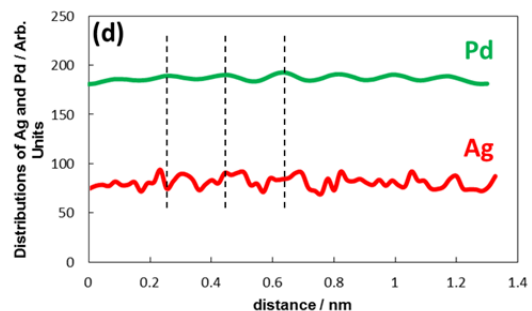
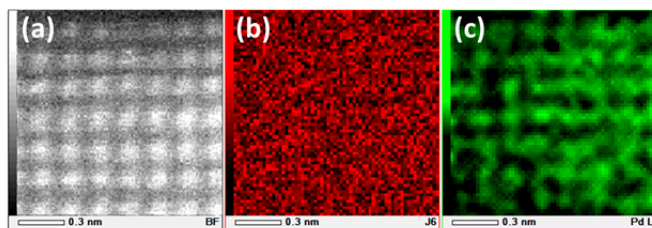


Fig. 3. Ag : Pd = 1 : 10 の濃度比で合成した Ag-Pd 金属ナノ微粒子の高分解能 STEM、STEM-EDS 画像 (a) STEM 画像、(b) Ag 原子の分布、(c) Pd 原子の分布、(d) ライン分析データ