

金銀合金ナノ粒子の脱合金化の粒径依存性

(東北大学 WPI-AIMR)

○伊藤 良一, 藤田 武志, 平田 秋彦, 陳 明偉

【序】多孔質構造を持つ金属は金属表面積を最大限に利用できる有用な素材である。多孔質構造を持たせるには様々な方法があるが、古来から最も使われている方法は標準電極電位差を利用した脱合金化による多孔質形成法である。その代表例に金銀合金がある。金銀の脱合金化は標準電極電位の差を利用した銀の選択的溶出である。この手法を使用すると銀のみが溶け金が溶け残り、溶け残った金が骨格となり多孔質を形成する。しかしながら、合金の大きさがナノサイズにまで減少すると幾何学構造ポテンシャルエネルギーが上昇し微小金属は自己溶解を起こす。このため、多孔質構造が形成されるには合金サイズがある一定上より大きい必要があると考えられている。本研究は 7-20 nm の金銀合金ナノ粒子を用いて標準電極電位差由来の銀の選択的溶出と幾何学構造ポテンシャルエネルギー由来の金と銀の同時溶出(自己溶解)の観点で多孔質が形成される本質の理解を行いたい。

【実験】180 度に過熱した長鎖アルコール溶媒に金酢酸と硝酸銀を投入し熱還元を行うことで 7-20 nm の $\text{Au}_{30}\text{Ag}_{70}$ 合金ナノ粒子を合成した。合成した AuAg 合金ナノ粒子をカーボンブラックに吸着させ、60 度に過熱した後、硝酸水溶液に少しずつ加えた。5~20 分攪拌したのち、遠心分離機を用いて合金ナノ粒子を分離し精製した。精製した試料を球面収差補正走査透過型電子顕微鏡(Cs-TEM)を用いて脱合金状態を確認し、粒子サイズによる脱合金化の違いを観察した。また、その場元素分析(EDS)を行うことで金と銀の比率もチェックも同時に行った。

【結果と考察】図 1 は 15-20 nm の金銀合金ナノ粒子に対し硝酸を用いて脱合金化する前とした後の電子顕微鏡像である。脱合金化する前は球形を保ち、元素マッピングより金と銀がほぼ一様に分散していることを確認した。その後、異なる脱合金化時間でそれぞれ脱合金を行い、脱合金化の過程の断片的な観測を行った。まず、脱合金の初期過程では図 1 中段のように窪みが発生し、くぼみの周りの金濃度が上昇していることが明らかとなった。図 1 下段では、さらに脱合金が進んで窪みが貫通し穴が形成された。元素マッピングの結果から窪みの周辺部の金濃度がより濃く上昇していることがわかった。これらから、金銀合金の脱合金化は標準電

極電位の差により銀が溶出していく、金が表面拡散して窪みの周りに追いやられたのではないかと考えられる。しかしながら、7-20 nm の全ての金銀合金粒子が脱合金化して穴を形成することは無かった。穴が開く粒子と穴が開かない粒子の差を調べ

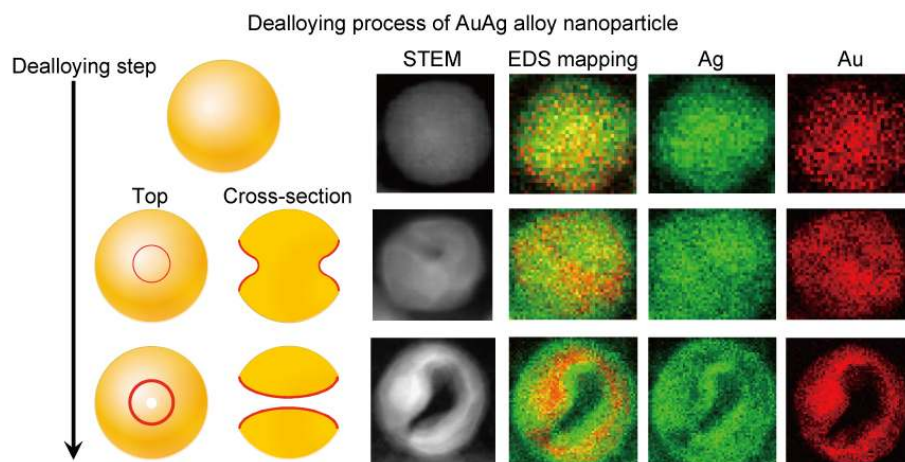


図 1 金銀合金ナノ粒子の脱合金化ステップの電子顕微鏡像(STEM)とその元素マッピング。

るために、穴が形成されていない粒子の粒径とその合金比率を詳細に調べた。

図 2 は脱合金化条件で反応させたにも関わらず脱合金化されなかった金銀合金ナノ粒子の粒径とその合金比率をプロットしたものである。まず、粒径が大きい場合は銀の原子濃度が金の原子濃度に対して 70%から 30%まで落ち込んでいる。これは粒径が大きいと、幾何学構造由来の構造ポテンシャルエネルギーによる金と銀の同時溶出(自己溶解)よりも、標準電極電位差による銀の選択的溶出が起こっていることを意味している。粒径サイズが減少していくにつれ、ある一定の粒径サイズを下回ると粒子が持つ銀の原子濃度比が徐々に上昇していくことがわかる。

これはある粒径サイズにおいて銀の標準電極電位が持つ化学ポテンシャルエネルギーと幾何学構造由来の構造ポテンシャルエネルギーが拮抗したからだと考えられる。そしてその粒径サイズより粒径が小さくなると、幾何学構造由来の構造ポテンシャルエネルギーが銀の標準電極電位が持つ化学ポテンシャルエネルギーを上回り、その結果、金と銀の同時溶出が優位に起こり原子濃度比が脱合金前の合金比である金 30%銀 70%に近づいていくと解釈することが出来る。この粒径サイズを脱合金化限界サイズとみなすことが出来る。つまり、脱合金化限界サイズ 11~14 nm の前後で銀の原子濃度の比率が変化し始めることから、11 nm 付近で金と銀の同時溶出が起こり始めていると考えられる。これにより金も溶出してしまったために金骨格が成長せず穴(多孔質)が形成されないといえる。一方で、14 nm 以上の粒径が大きいにも関わらず、穴が開かない粒子が少なからず存在しておりその明確な理由が得られていない。一つの可能性として、11 nm 以下の金銀合金ナノ粒子から流失してきた金イオンが粒径の大きい粒子の表面にある銀と置換反応(Galvanic replacement: $\text{Au}^+ + \text{Ag} \rightarrow \text{Au} + \text{Ag}^+$)を起こし、表面が金によって覆われ脱合金化の進行を阻害していると予想される。

以上より、脱合金化限界サイズを下回ると幾何学構造由来の構造ポテンシャルエネルギーが標準電極電位差による銀の溶出ポテンシャルエネルギーを上回り、多孔質形成に多大な影響を与えていると考えられる。本講演では、詳細な実験データと照らし合わせて脱合金の仕組みを紹介する予定である。

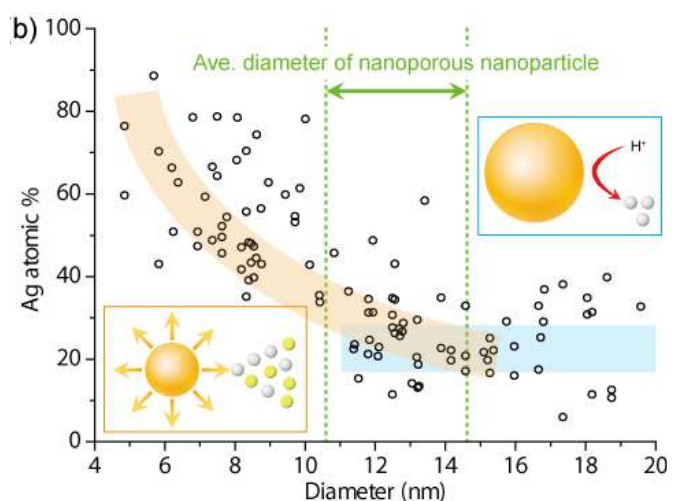


図 2 金銀合金ナノ粒子の粒径分散とその合金比率. 白球が銀イオン、黄球(灰色)が金イオン.