

(様式第4号)

Pd ドープ Cu ナノ粒子の合成と XAFS 評価 Fabrication and XAFS characterization of Pd doped Cu nanoparticle

¹吉岡 聡, ¹津留啓吾, ²講武裕朗, ²林 大和
¹Satoru Yoshioka, ¹Keigo Tsuru, ²Hiroaki Koubu, ²Yamato Hayashi

¹九州大学工学研究院, ²東北大学工学研究科
¹Faculty of Engineering, Kyushu University,
²School of Engineering, Tohoku University

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

微量の Pd を添加することで核発生の制御を行い、粒径の縮小化を実現した銅ナノ粒子を開発した。しかし、添加した Pd が Cu 粒子に固溶しているのか、析出しているのかといった基本的な構造も不明である。そこで、X線吸収分光測定を行い、Pd 近傍の局所状態を明らかにすることを試みた。実験では Pd は金属および一部が酸化物あることが示唆された。

(English)

We developed fabrication process of Cu nanoparticles which realized reducing of particle diameter by addition of small amount of Pd to control nuclear generation. However, it is unknown whether Pd is deposited or solid solution in Cu nanoparticles. Then, X ray absorption spectrometry was performed and it tried to clarify the partial state near the Pd. The experiment suggested that Pd exist as metal and partially-oxidized.

2. 背景と研究目的：

ナノ粒子は、通常バルク材と比べて光学的、磁氣的、機械的等に優れた特性を示すことがあり、特に近年、研究開発が盛んである。ナノ粒子の合成には、化学的手法と物理的手法があるが、化学的手法においての粒径制御は、原料の濃度調整、分散剤の種類および添加量によって行われている。粒径縮小のためには、原料の希薄化や分散剤の大量添加が必要となっている。そのため、高濃度合成が難しく、また、ナノ粒子合成後に大量に添加した過剰な分散剤の洗浄が必要である。これらの諸問題は、ナノ粒子の低価格化へのネックとなっている。現在、金属ナノ粒子の中でも銅を中心とした卑金属ナノ粒子は、プリントド・エレクトロニクスへの応用で注目を集めている。しかし、銅ナノ粒子の合成においても、上記の問題をブレイクスルーする技術がほとんど検討されていない現状がある。その様な背景のもと、林らのグループでは、銅ナノ粒子合成において粒径の縮小を従来の原料の希薄化や分散剤の大量添加に依存しない新しい手法の開発に取り組み、成功した。特に、微量の Pd の添加することで、核を大量に発生させ、Pd 添加なしの場合と比べて 1/6 程度までの粒径の縮小を実現している。効率的な合成および物性評価のためにも、ナノ粒子化で重要な役割を担っている Pd の状態を明らかにして、材料設計の指針を得ることはきわめて重要である。しかし、Pd が Cu ナノ粒子中に固溶しているのか、第 2 相として析出しているのかといった基礎的な状態すら明らかになっていない。Pd の添加量が微量 (0.5~5mol/L) であるため、通常の X 線回折測定を用いた相同定や電子顕微鏡観察による元素マッピングでは、Pd の状態を理解することは困難である。そこで所望の元素の局所状態を直接的に観察することが出来る X 線吸収分光法 (XAFS) を用いて、Cu ナノ粒子中の Pd

の状態を明らかにする.

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

試料の作製には、容積300 mlの三角フラスコにて、銅源としてアセチルアセトナト銅(II) ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) 0.05 M, 溶媒としてエタノール100 ml, 還元剤としてL-アスコルビン酸0.2 M, 分散剤としてドデシルアミン0.1 M, 微量添加する貴金属源としてアセチルアセトナトパラジウム(II) ($\text{Pd}(\text{acac})_2$)を混合した。添加する割合は、モル比で $\text{Cu} : \text{M}(\text{貴金属}) = 100 : x$ ($x = 1, 0.5, 1, 3, 5$)となるようにした(M_x)。以上の試薬を秤量・混合した後、超音波照射装置に設置し、この溶液に対して、冷却水循環装置を用いて温度を40 °Cに保ったまま、周波数97.0 kHz、出力100 Wとして超音波照射を3 h行った。検討事項及び各試料の反応条件を以下のTableにそれぞれまとめる。

※acac = acetylacetonate, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$

表1 PdドーブCuナノ粒子合成条件

銅源濃度[M]	Pd添加量[mol%]	還元剤濃度[M]	分散剤濃度[M]	出力[W/cm ²]	照射時間[h]
0.05	0	0.2	0.1	100	3
0.05	0.5	0.2	0.1	100	3
0.05	1	0.2	0.1	100	3
0.05	3	0.2	0.1	100	3
0.05	5	0.2	0.1	100	3

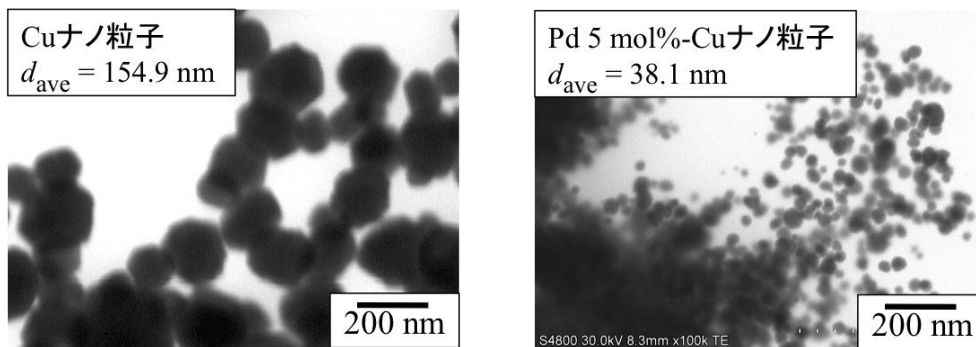


図1 合成したCuナノ粒子及び5mol%-PdドーブCuナノ粒子のTEM写真と粒径の比較

XAFS実験は、Pd-K吸収端およびCu-K吸収端をそれぞれBL07, BL11で行った。良質なスペクトルを得るために試料の最適な吸収量変化と試料厚を見積もった。ナノ粒子粉末試料にチッカホウ素 (BN) を添加することで $\phi 10 \text{ mm}$, 1 mm厚のペレットを成型し、測定試料とした。Pd-K吸収端の実験では、BL07に設置されている、挿入光源ウイグラーにより高エネルギー、高フラックスのX線を発生させ、Si(220)面モノクロメータでの単色化、ミラーでの集光、4象限スリットでの成型を経て実験ハッチ内にビームを導入した。Pd-K吸収端XAFSでは、吸収端24.3 keVから高エネルギー側1keV程度のEXAFS領域まで測定した。Pd高濃度試料および標準試料では、イオンチャンバーを用いた透過法により測定した。Pd低濃度試料では、透過法およびLytle検出器を用いた蛍光法で実験を試みた。Cu-K吸収端の実験では、BL11に設置されている偏向電磁石より発生されるX線をSi(111)面二結晶モノクロメータでの単色化、ミラーでの集光、4象限スリットでの成型を経て実験ハッチ内に導入した。Cu-K吸収端では、XAFSでは、吸収端9.0 keVから高エネルギー側1keV程度のEXAFS領域まで測定した。Cu吸収端全ての試料についてイオンチャンバーを用いた透過法により測定した。全ての測定は、室

温，大気中で行った．得られたデータ解析には，REX2000を用いた．

4. 実験結果と考察

Pd ドープ Cu ナノ粒子の Cu-K 吸収端 XANES スペクトルを図 2 に示す．参照試料として，Cu 金属，酸化銅(I)Cu₂O および酸化銅(II)CuO のスペクトルも合わせて示す．Pd ドープしない(Pd 0%) ナノ粒子試料および Pd 5% ドープナノ粒子試料は，同様なスペクトルを示し，これらに見られる 3 つのピークの位置 (8955 eV, 8968 eV, 8976 eV) は，標準試料である Cu 金属に見られるピーク位置とほぼ同様である．しかし，Cu 金属と比べて，8968 eV および 8976 eV のピーク強度比に違いが見られる．8968 eV 付近には，Cu₂O においてもピークが見られ，一部の Cu が Cu₂O として存在している可能性が考えられる．今後詳細な解析が必要である．

Pd ドープ量 5% の Cu ナノ粒子からの Pd-K 吸収端 XANES を図 3 に示す．参照試料として Pd 金属および酸化パラジウム PdO のスペクトルも合わせて示す．Pd ドープ Cu ナノ粒子の XANES は，比較的ブロードなスペクトルであり，24368 eV および 24388 eV 付近にそれぞれピークを有す．高エネルギー側ピーク 24388 eV では，Pd 金属にみられる特徴的なピークと同じ位置である．低エネルギー側ピーク 24368 eV については，Pd 金属で 24364 eV 付近にピークを有するが，PdO についても 24368 eV 付近にピークを有し，より近い位置となっている．これらから，Pd ドープ Cu ナノ粒子中において，Pd は Pd 金属に近い状態および一部が酸化した状態が混在している可能性が考えられる．

今後，EXAFS 領域の解析も進め，Pd の局所環境についてさらに調べる予定である．

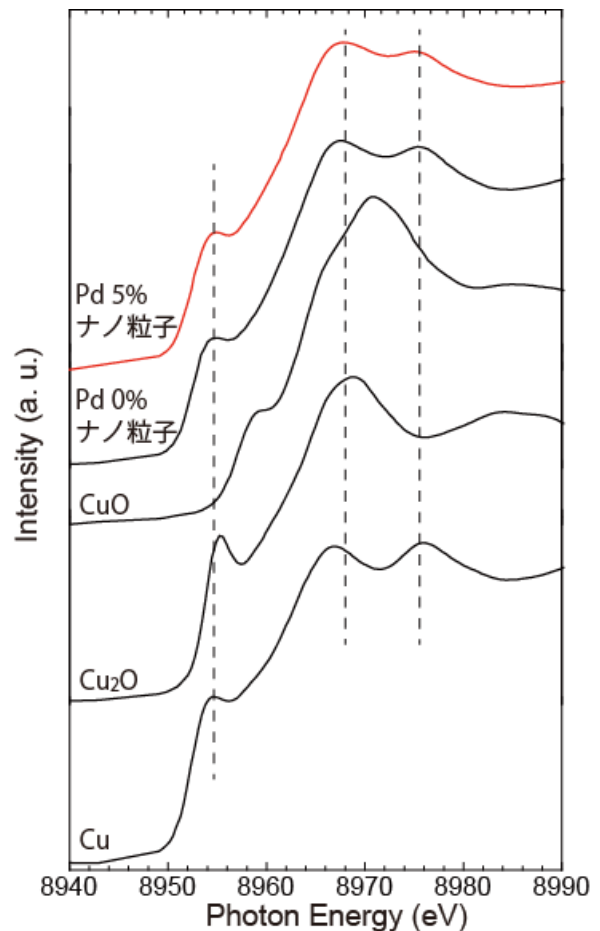


図 2 Pd ドープ Cu ナノ粒子の Cu-K 吸収端 XANES

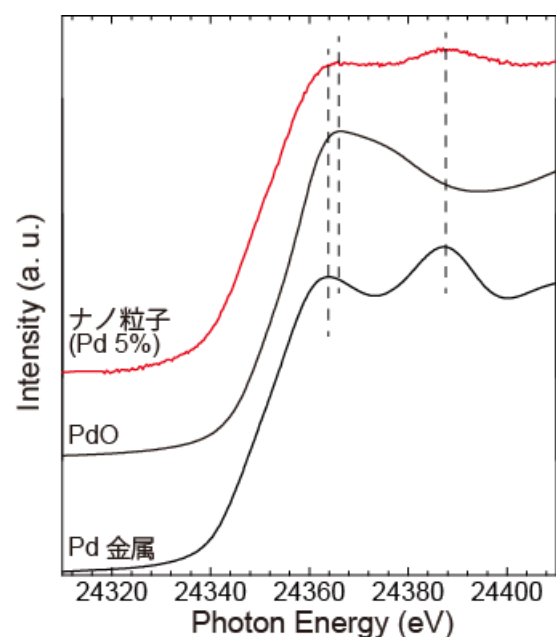


図 3 Pd ドープ Cu ナノ粒子の Pd-K 吸収端 XANES

5. 今後の課題：

合成段階の組成比から計算した吸収量よりも実際の測定での吸収が小さい傾向が見られた。合成段階で組成がずれていることが示唆され、ICP等の他の組成分析も含めて総合的に研究を進めていく必要がある。

6. 論文発表状況・特許状況

現在準備中。

7. 参考文献

1. Ecodesigns and Applications for Noble Metal Nanoparticles by Ultrasound Process.[IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRIC PACKAGING MANUFACTURING, 28(4), (2005),338-343] Yamato HAYASHI, Hirotsugu TAKIZAWA, Masahiro INOUE, Koichi NIIHARA, Katsuaki SUGANUMA
2. 固液系超音波反応場を積極利用したナノ材料合成.[化学工業社 ケミカルエンジニアリング,56(2),(2011),42-49] 林 大和
3. 固液系超音波反応場を利用した金属ナノ粒子合成.[日本工業出版 超音波テクノ,23(1),(2011),56-63] 林 大和, 井上雅博

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

- ・金属ナノ粒子
- ・X線吸収分光法 (XAFS)