

パラジウムナノ微粒子の生成過程のその場観察

京都大学 工学研究科 千葉 文野¹, Easan Sivaniah, 橋本 竹治

金属ナノ微粒子は、ナノテクノロジーの要のひとつであり、近年様々な調製法の研究が数多くなされてきた。しかしその生成過程の研究は、特に高分子-金属微粒子複合体については、バルク状材料の量産性から注目されているにもかかわらず、まだ殆どなされていない。我々は、微粒子の特性を支配する粒径や粒径分布を制御するためにはその生成過程の研究が必須であると考え、パラジウムナノ微粒子のポリマー中での生成過程をその場観察した。パラジウムは、触媒や水素吸蔵といった応用面から特に研究が必要とされる金属である。

具体的には、ポリチレン (PS) 中にパラジウムアセチルアセトナト錯体 $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ を濃度 ϕ 0.5 ~10 wt% 加えたサンプルを調製し、これを室温から 150 °C 程度に温度ジャンプさせて Pd ナノ微粒子を生成させ、その生成過程を小角 X 線散乱 (SAXS)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、可視紫外吸収測定により観察した。変数としては ϕ , 温度 T , PS の分子量の他、金属やポリマーの種類についても調べているが、ここでは代表的なデータとして、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -PS 系について ϕ が 5% と 10% の場合のいくつかの温度についてデータを示す。

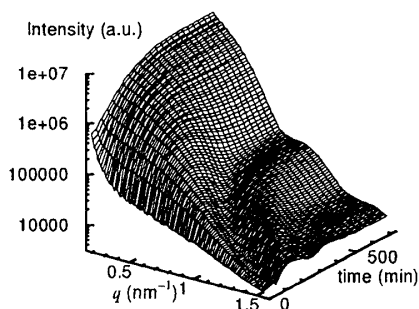


図 1: SAXS による時分割測定データの一例. Pd 濃度 $\phi=10\%$, 157 °C の場合.

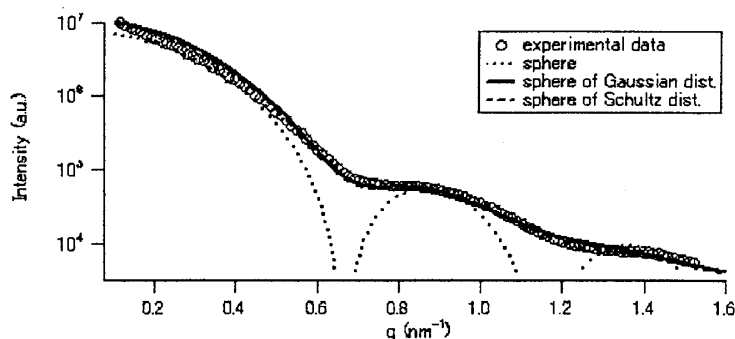


図 2: フィッティングの例. Pd 濃度 $\phi=10\%$, 157 °C の $t=720\text{min}$ のデータと、孤立球を仮定したモデル (点線), サイズがガウシアン分布した球モデル (実線). 参考にサイズが Schultz 分布した球モデルによるフィットも破線で示した.(ほぼ実線と重なっている.)

図 1 は SAXS による時分割測定データの一例であり、時間と共に nm^{-1} 領域でピーク位置が低波数側にシフトしていることから、微粒子が成長していることがわかる。微粒子をすべて半径 R

¹ E-mail: chiba@alloy.polym.kyoto-u.ac.jp

の孤立球と仮定した場合、図2に点線で示したような曲線となる。これに粒径分布を畳み込んでフィッティングすると図2のようにデータをよく再現し、フィッティングパラメタとして図3のように微粒子の半径 R とその分散 σ の時間変化を得ることができた。図4に 157℃ にて SAXS 測定後の Pd 濃度 10% のサンプルの TEM 像を示したとおり、実際に微粒子はこのモデルで SAXS 測定から得た半径の球形に近いことを確認した。

微粒子の平均半径の時間変化はどの Pd 濃度においても温度が高いほど早かった。これは還元された Pd が動きやすいほど微粒子を形成しやすいためと考えられる。このことと関連して、180℃ の高温ではサイズ分布が広がる傾向にある (例えば図3(b) に粒径分布の温度による違いを示した)。これは高温では還元されてすぐに微粒子として凝集するためにより小さい (新しい) 微粒子から大きい (古い) ものまで分布が広がるのではないかと考えられる。そこで Pd イオンの還元過程を可視紫外吸収により図5のように測定した。その結果、還元過程も 180℃ で早く、~150℃ で遅いことが分かったが、どちらにせよ 1 時間以内に $\text{Pd}(\text{acac})_2$ に起因する吸収 (330nm 付近のピーク) はほぼ消失し還元が終了していることがわかった。従って 180℃ では還元が微粒子形成の律速ではないかと考えられる。平均粒径は概ね Pd 濃度 ϕ によって決り、150℃ 程度であれば、 $\sim \phi^{1/3}$ に比例した粒径を取る。

講演では TEM 像から得られた粒径分布についてもあわせ議論する。

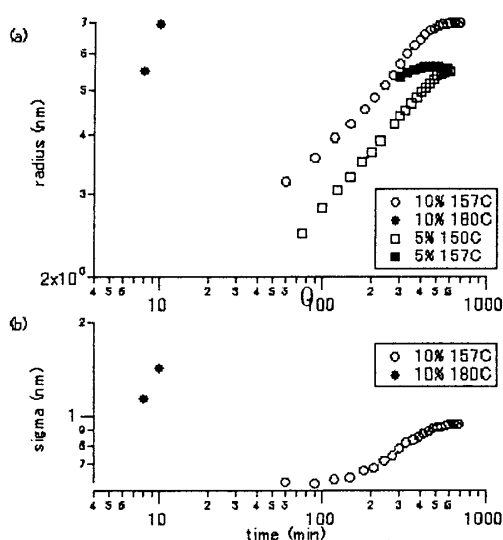


図3: (a) SAXS データへのフィッティングにより得られた、粒子サイズの時間発展 (代表的データのみを示した)。 (b) 粒子サイズ分布の広がり σ の時間発展を Pd 濃度 $\phi = 10\%$ について示した。

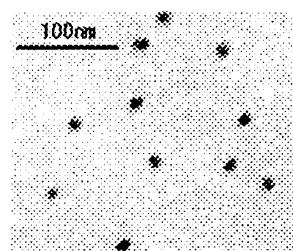


図4: 157℃ にて SAXS 測定後の Pd 濃度 $\phi = 10\%$ のサンプルの TEM 写真。

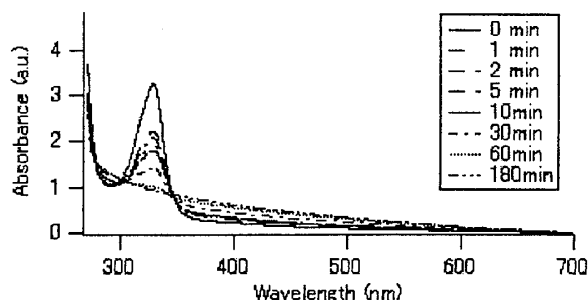


図5: Pd 濃度 $\phi = 10\%$ の 180℃ における可視紫外吸収測定の結果。