

新規 Au@PdAg@Ag ナノロッドの液相合成と Pd-Ag 間の自発的合金化機構

(九大院・総理工¹, 九大・先導研²)

○竹村 晃一¹, 中島 幸範¹, 宇都 慶子², 辻 正治^{1,2}

Synthesis of Au@PdAg@Ag nanorods in liquid phase and mechanism of spontaneous alloying between Pd and Ag

(Graduate School of Eng. Sci.¹, IMCE², Kyushu University)

○Koichi Takemura¹, Yukinori Nakashima¹, Keiko Uto², Masaharu Tsuji^{1,2}

【序】 金属ナノ微粒子は、量子サイズ効果等により、バルク金属とは異なる反応性や物性を示すことが知られている。金属ナノ微粒子の特性は、サイズ、組成、形状の3つのパラメータに依存する。サイズが小さいほど単位質量あたりの表面積が大きくなり、触媒活性が上昇する。また、組成変化させて、合金構造やある金属を他の金属で覆ったコア・シェル構造などを形成することにより、機能化する。さらに、形状の違いは、粒子表面の結晶面の違いを伴うため、触媒特性の変化を引き起こす。このようなことから、サイズ、組成、形状を制御することは金属ナノ微粒子を応用する上で重要である。

本研究では、Au@Pd@Ag 三元系ナノロッドの合成を Pd 中間シェル、Ag 外殻シェルの2段階合成で試みた。その結果、最外殻の Ag 層は Pd 層と合金化して PdAg 合金層を形成した後に、Ag 層が PdAg 層上に析出し、新規 Au@PdAg@Ag 三層コア・シェル微粒子の合成に成功したので報告する。

【実験】 Au@PdAg@Ag ナノロッドは、以下の2段階で合成した。得られた微粒子の構造評価は、透過型電子顕微鏡(TEM)、エネルギー分散型 X 線分光器(EDS)、制限視野電子回折(SAED)法を用いて行った。また反応時間 10, 30 分と 1~9 時間で試料のサンプリングを行い、微粒子成長過程を観察した。

Au@Pd ナノロッドの合成：市販の Au ナノロッド、四塩化パラジウム酸、アスコルビン酸(還元剤)、CTAB(表面保護剤)、蒸留水を混合し、40°Cで5時間攪拌して Au@Pd ロッドを合成した。

Au@Pd@Ag ナノロッドの合成：Au@Pd ナノロッド、硝酸銀、アスコルビン酸(還元剤)、水酸化ナトリウム、蒸留水を混合し、60°Cで9時間攪拌して Au@Pd@Ag ナノロッドの合成を試みた。

【結果と考察】 Fig. 1 に1段階目で合成した Au@Pd ナノロッドの TEM, TEM-EDS 画像を示す。図より、Au ナノロッドが Pd によって被覆された、直方体形状のロッドが合成されたことがわかる。また、SAED 像より、このロッドは(100)面で覆われていることがわかった。この Au@Pd 微粒子を種として2段階目の合成を行った。生成物を種々の時間でサンプリングした結果の例として、反応時間 10 分、9 時間で合成した微粒子の TEM, TEM-EDS, SAED 像を Fig. 2, Fig. 3 にそれぞれ示す。Ag⁺を10分間還元しても Fig. 2(a)の TEM 像か

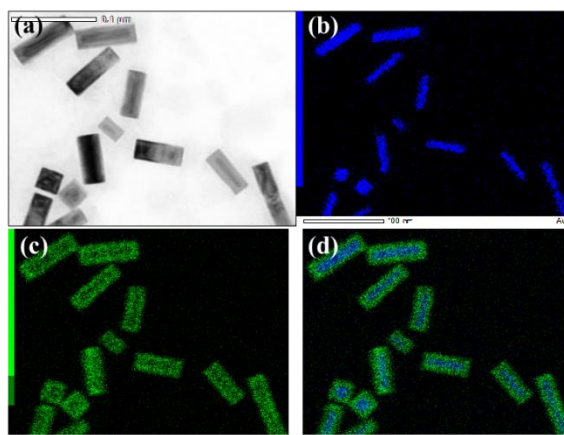


Fig. 1. Au@Pd ナノロッド (a) TEM 像, (b) Au 原子分布, (c) Pd 原子分布, (d) (b, c)の重ね書き

らは微粒子の形状変化は確認されなかった。Fig. 2(b-e)に示す EDS 像からは、Pd シェルが Ag と合金化していることが明らかになった。これは、Pd 微粒子存在下で Ag^+ を還元させると、 60°C という低温でも Pd@Ag コア・シェル構造は生成せず、PdAg 合金が生成することを示す初めての結果である。Fig. 2(f)は、1 つの微粒子の SAED 像であり、Au@PdAg 微粒子の表面が(100)面で構成されていることを示している。

反応時間9時間では Fig. 3(a)の TEM 像に示すように、直方体の粒子サイズが Au@Pd と比べて大きな微粒子が得られた。Fig. 3(b-e)の EDS 像から、Pd シェル層は Ag と合金化していること、PdAg 合金層の長軸面に Ag 層がブロック状に析出・成長していることが確認できる。微粒子成長過程の観察から、Ag の析出はロッドの多面で均一に同時に起こるのではなく、1 面のみから起こっていることが示唆された。Fig. 3(f)は、1 つの微粒子の SAED 像であり、回折スポットから Au@PdAg@Ag の Ag は、Au@PdAg 微粒子と同じく(100)面で構成されていることがわかった。このことは Ag 層が PdAg 合金層上にエピタキシャル成長していることを示している。本研究結果をまとめると、Au@PdAg@Ag ナノロッドは Scheme 1 に示すように、まず Ag^+ が Pd シェル面上で還元後 PdAg 合金層を形成し、その後 PdAg 合金中の Ag 濃度が限界固溶度を超えると、Ag がブロック状にエピタキシャル成長するという特異な機構で生成することが示唆された。

この PdAg 合金化における Pd シェルの形状依存性を調べるために、ダンベル形状の Au@Pd ナノロッドを合成し、同様に Ag^+ を還元させたところ、Au@PdAg@Ag 微粒子の生成が観察され、PdAg 合金層の Ag 固溶度はダンベル形状の方が直方体形状と比べて高いことがわかった。

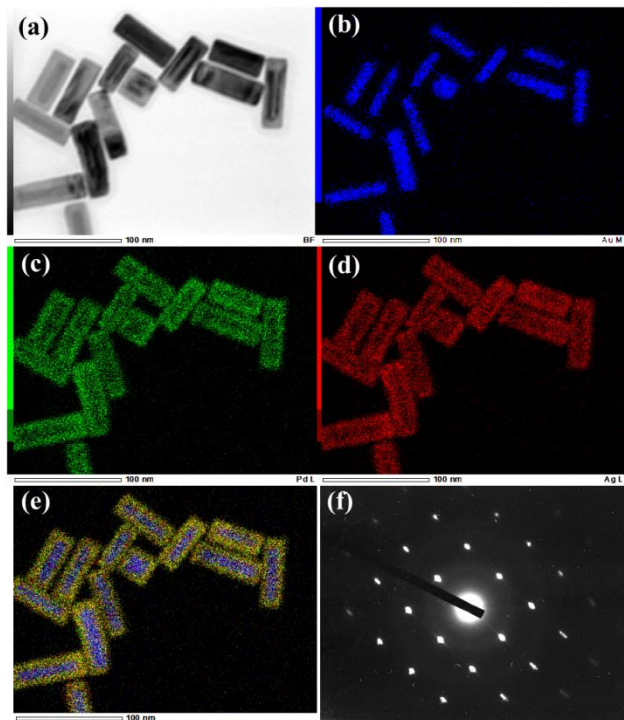


Fig. 2. 反応時間 10 分で合成した Au@PdAg ナノロッド
(a) TEM 像, (b) Au 原子分布, (c) Pd 原子分布, (d) Ag 原子分布, (e) (b-d)の重ね書き, (f) SAED 像

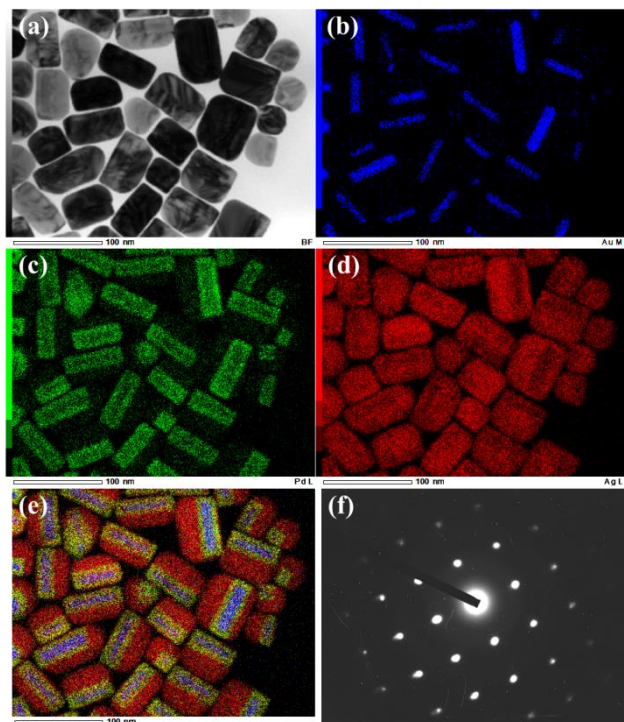


Fig. 3. 反応時間 9 時間で合成した Au@PdAg@Ag ナノロッド
(a) TEM 像, (b) Au 原子分布, (c) Pd 原子分布, (d) Ag 原子分布, (e) (b-d)の重ね書き, (f) SAED 像

