

1P026

## 金コア銀・パラジウム合金シェル金属ナノ微粒子の合成

(九州大学先導物質科学研究所) ○服部真史、辻 正治

### Fabrication of Au core Ag-Pd alloy shell nanocrystals

(Institute for materials chemistry and engineering, Kyushu university)

○Masashi Hattori, Masaharu Tsuji

#### [研究背景、目的]

「人工光合成」は科学の大きな夢であると同時に、近年のエネルギー、環境問題を解決に導く手法のひとつである。この人工光合成実現は以下のファクターで構成されている。

1. 水と太陽エネルギーからの水素生成（光触媒による水の光分解、太陽電池で生成した電気による水の電気分解など）
2. 水素と二酸化炭素、水からのギ酸生成によるエネルギーの貯蓄
3. エネルギー必要時のギ酸分解による水素生成およびそのエネルギー変換

これらのファクターをクリアするには、それぞれ触媒が必要とされており、様々なナノ微粒子触媒の開発、研究がなされている。これらの内、ギ酸分解水素生成用の触媒として銀(Ag)とパラジウム(Pd)の混合系の微粒子触媒が近年注目されている[1]。これらの微粒子触媒では、組成や表面状態、表面酸化具合などが触媒活性に影響を及ぼすと考えられている。本研究室では、これらがどのように触媒活性に影響を及ぼすかについての知見を得るため、Ag-Pd合金をシェルとし、新たに別の金属をコアとした新規コアシェル構造を作製し、触媒活性をAg-Pd合金ナノ粒子と比較して評価している。今回の報告では、表面酸化の抑制や表面状態の制御などが可能になると考えられる、金(Au)をコアとしたAu@Ag-Pd合金微粒子について、特にその形状制御や触媒活性に及ぼす影響について報告する。

#### [実験]

まず、コアとなるAu微粒子を作製した。25 mLのジエチレングリコール(DEG)に5 gのポリビニルピロリドン(PVP)を溶解した溶液をオイルバス中において230 °Cで攪拌(500 rpm)しながら加熱した。230 °Cに到達後、20 mgのHAuCl<sub>4</sub>を2 mLのDEGに溶解して加え、10分間230 °Cで加熱攪拌し、Au微量懸濁液を作製した。作製したAu微粒子懸濁液をエタノールによって希釈し、60分間、15000 rpmで遠心分離し、上澄みを除去し、エタノール中に再分散し、1500 rpmで30分間遠心分離、上澄み液を除去し、エチレングリコール(EG)中に再分散し、1500 rpmで30分間遠心分離、上澄み液を除去してEG中に再分散を行いAu微粒子懸濁液を得た。

続いて、作製したAu微粒子にAg-Pd合金シェルを形成した。13 mLのEG中に作製したAu微粒子懸濁液2 mL、PVPを365.86 mg、AgNO<sub>3</sub>を12.65 mg、NaClを加えた溶液をアルゴンガスでバブリングしながらオイルバス中、175 °C、500 rpmで2時間加熱攪拌を行った。な

お、加えた NaCl は全体の溶液で 0 mM、0.01 mM、0.1 mM、0.5 mM の 4 通りとした。

加熱攪拌後、バブリングしながら自然冷却を行い、Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を 16.5 mg を 2 mL の EG 中に溶解した溶液を加え、バブリングしながらオイルバス中、90 °C、500 rpm で 30 分間加熱攪拌を行い、Au@Ag-Pd 合金微粒子を作製した。

作製した Au@Ag-Pd 合金微粒子は透過型電子顕微鏡(TEM)、エネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)を用いて解析を行った。

### [結果、考察]

図 1 に TEM と EDS による観察結果を示す。図 1 の観察結果より、NaCl を加えることで Ag-Pd シェルがロッド状に成長していることが分かる。これは、Cl イオンが Ag シェル形成中に Ag の(100)面を保護するためである[2]。一方、図 1 の EDS による解析結果より、NaCl を加えて作製した試料では NaCl の濃度が低いと、Ag 流出による中空構造が形成され、NaCl の濃度が高くなるにつれ、Ag の流出が緩和されることが分かった。この原因としては Cl イオンによる面保護によって Ag の流出が抑えられるためと考えられる。他方、NaCl を加えずに作製した試料では、ガルバニック置換反応に伴う Ag の流出が確認されなかった。この原因として、Ag 流出時の Cl イオンの関与が考えられる。実際の報告では、これらの Au@Ag-Pd 合金微粒子の形状や Cl イオンが触媒活性に及ぼす影響についても、ギ酸分解による水素生成量から議論する。

[1] K. Tedsree et al., *Nature Nano.* 6 (2011) 302.

[2] M. Tsuji et al., *Cryst. Growth Design*, 8 (2008) 2528.

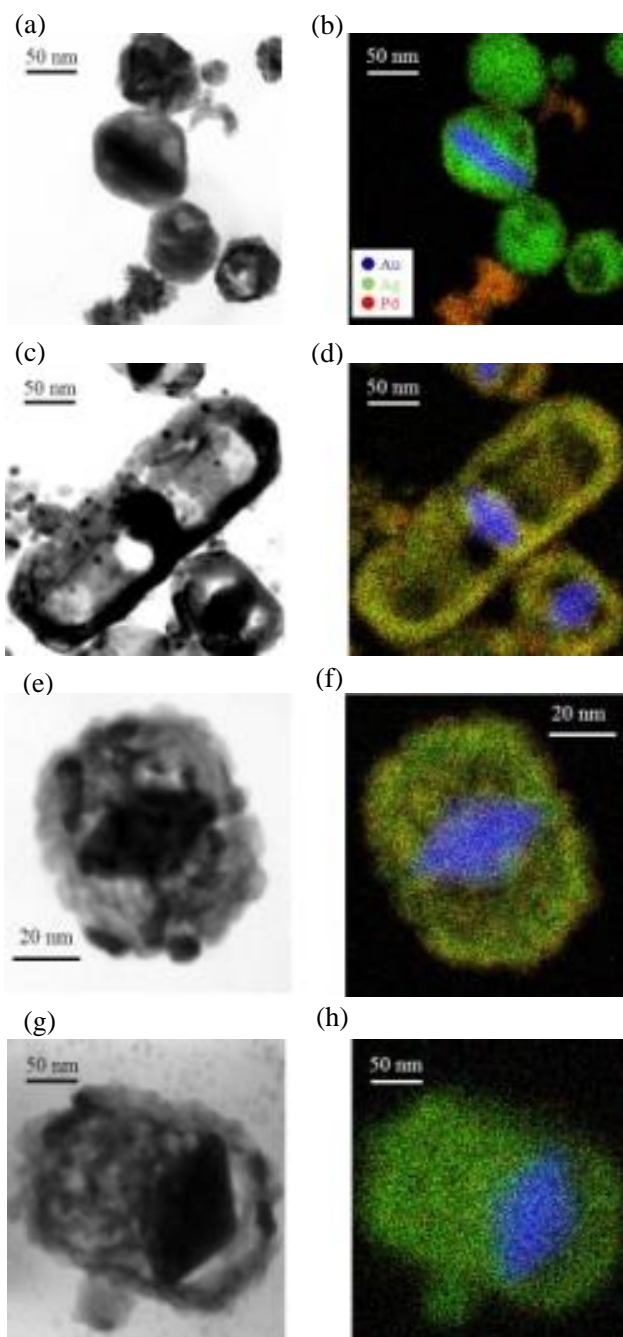


図 1. TEM による Au@Ag-Pd 微粒子の観察結果.

(a)NaCl なし、(c)NaCl 0.01 mM、(e)NaCl 0.1 mM、(g)NaCl 0.5 mM..

EDS による Au@Ag-Pd 微粒子の観察結果.

(b)NaCl なし、(d)NaCl 0.01 mM、(f)NaCl 0.1 mM、(h)NaCl 0.5 mM.