

2C19

Pd キューブと Ag ナノプリズム間の室温・水中での衝突による Pd-Ag 合金の迅速生成

(九大院・総理工¹, 徳山高専², 九大院・統合新領域³, 九大・先導研⁴) ○白石 千裕¹, 御手洗 真人², 中島 幸範¹, 矢島 淳彦³, 竹村 晃一¹, 宇都 慶子⁴, 服部 真史⁴, 辻 剛志⁴, 辻 正治⁴

Rapid spontaneous alloying between Pd nanocubes and Ag nanoparticles in aqueous solution at ambient temperature

(Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu Univ.¹, Tokuyama college of Technology², Graduate School of Integrated Frontier Sciences, Kyushu Univ.³, Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ.⁴) ○Shiraishi Chihiro¹, Mitarai Masahito², Nakashima Yukinori¹, Yajima Atsuhiko³, Takemura Koichi¹, Uto Keiko⁴, Hattori Masashi⁴, Tsuji Takeshi⁴, Tsuji Masaharu⁴

【研究背景・目的】

金属ナノ微粒子バルク状態とは異なる光学的、電気的、化学的特性などを有し、様々な分野での活発的な研究が行われている。貴金属ナノ微粒子の中でも、パラジウム(Pd)ナノ微粒子は水素吸蔵特性やダイオキシンの分解反応、自動車の排気ガス浄化用など環境触媒として近年注目されている。しかし、貴金属需要の増大に伴う価格高騰から、Pd含有量の少ない高活性なナノ微粒子触媒の開発が課題となっている。その解決策の一つに、二種類以上の金属原子を含むマルチメタリック（特に二種類の場合、バイメタリック）ナノ微粒子が挙げられる。単一金属ナノ触媒では達成できない特異な特性をもつ可能性があるためである。

本研究では、バイメタリックナノ微粒子の新規合成方法の開発研究を行い、キューブ状 Pd ナノ微粒子(Pd キューブ)に三角形の薄い板状の銀(Ag)ナノ微粒子(Ag プリズム)を室温・液相中で混合しただけで Pd-Ag 合金ナノ微粒子が短時間で生成することを見出した結果を報告する。

【実験条件】

Pd キューブは臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(CTAB)溶液(保護剤)に H_2PdCl_4 、アスコルビン酸(還元剤)を溶解し、95°Cで加熱して作製した(図 1a)。Ag プリズムは $AgNO_3$ 溶液にクエン酸 Na、PVP(ポリビニルピロリドン)、 $NaBH_4$ 、 H_2O_2 を順に加え、室温で攪拌して作製した(図 1b)。どちらも遠心分離

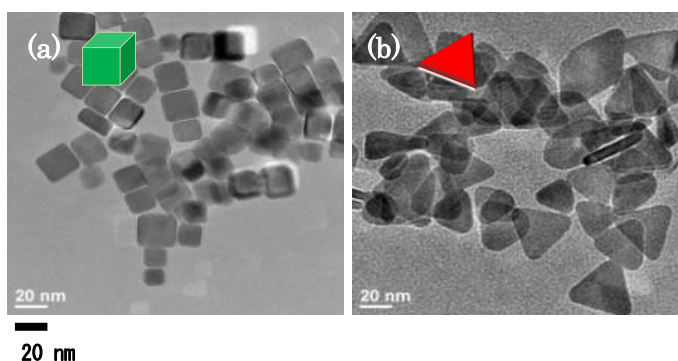


図 1. TEM 画像(a) Pd キューブ, (b) Ag プリズム

をせず、Pd:Ag=1:1 の比で、室温下で 10 分攪拌した。得られた微粒子の形状、サイズ、組成を透過型電子顕微鏡(TEM)、TEM-エネルギー分散型 X 線分光(TEM-EDS)、紫外可視分光器(UV-vis)で観察した。

【結果と考察】

図2aは混合後10分後のナノ微粒子を観察したTEM画像である。図1a,bとは異なり、Pd,Ag合金ナノキューブと球形のAgナノ微粒子が観察された。図2b-dはTEM-EDSの画像である。図2cはAg原子、図2dはPd原子をそれぞれマッピングしたものであり、それらを重ね合わせたのが図2bである。Pdキューブ由来の微粒子(図3aのB-E)の内部はPdとAgがそれぞれ均一に分布されていた。キューブ形状Pd-Ag微粒子に対し、組成比を調べたところ、最大でもAgが約22%であった。一方、球状微粒子(図3aのA)はAgの単独粒子であることが分かった。この結果は、合金化はAgプリズムからPdキューブへのみ進行することを示唆している。

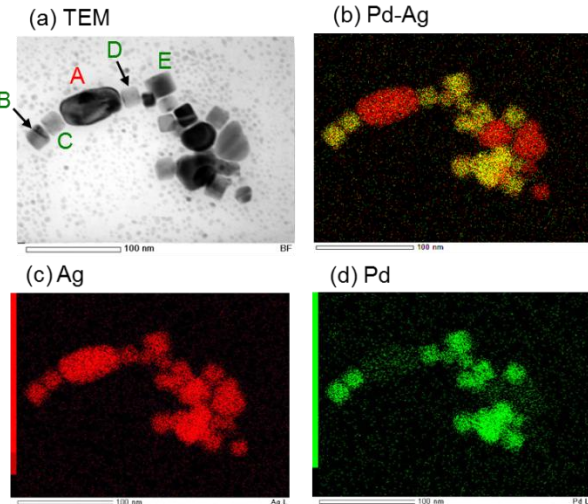


図 2. Pd-Ag 合金ナノ微粒子の (a)TEM 画像(b)-(d) TEM-EDS 画像

あることが分かった。この結果は、合金化はAgプリズムからPdキューブへのみ進行することを示唆している。

混合後の合金速度を調べるためにAgプリズム溶液にPdキューブをモル比1:1で混合した後のUV-visスペクトルの時間変化を図3に示す。Agプリズムは特徴的なスペクトルを有しているため、形状変化が起こると敏感にスペクトル変化が起こる。0秒はPdキューブを入れる直前である。Agプリズムバンドは秒単位で混合後強度が希釈により低下すると同時に、短波長シフトし、3秒後には球形微粒子由来のピークへと変化している。同時に添加後3秒後に300nm付近にPd-Ag合金ナノ微粒子由来とみられるピークが出現した。

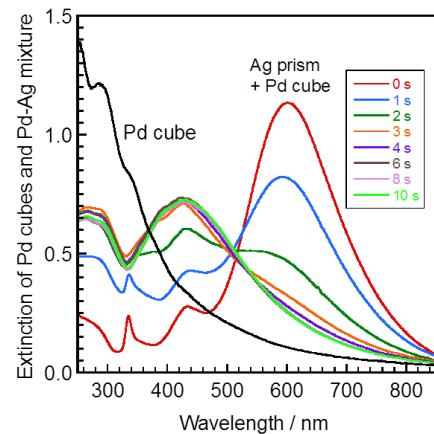
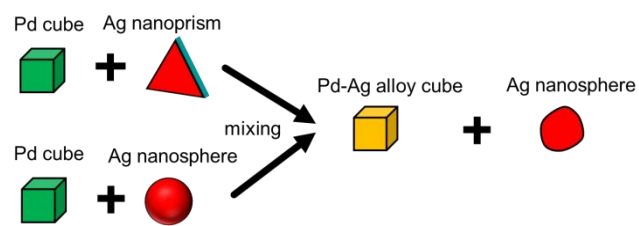


図 3. Agプリズム溶液にPdキューブ溶液をモル比1:1で混合した後のUV-visスペクトルの時間変化

これまで固相でAu@Cuなどのナノ微粒子が数十秒で自発的合金化を起こすことが知られている¹⁾。本研究では、Pd-Ag系において二つの微粒子を室温・液相で混合しただけで数秒の時間スケールで自発的合金化によりPd-Ag合金キューブナノ微粒子が得られることを世界に先駆けて見出した²⁾。自発的合金化はAgプリズム以外に、球形Agナノ微粒子を用いた場合でも観測され、その場合のPd-Ag合金キューブのAg固溶度は約22%であった(スキーム1)。

Pdナノ微粒子表面へのAg原子の付着に伴う異相界面の形成は、Pd-Ag合金生成熱が負なので構造の不安定化をもたらす。この時、Pd微粒子の格子軟化によって原子の移動が容易となり、化学的自由エネルギー変化を駆動力として原子混合(合金化)が容易に起こると考えられる。



スキーム 1. Pd キューブと Ag ナノ微粒子の液相中自発的合金化による Pd-Ag 合金キューブの生成

- 1) 保田英洋, 森博太郎, 物性研究 69, 681(1998)
- 2) M. Tsuji, C. Shiraiishi, et al., *Chem. Commun.*, 印刷中, DOI: 10.1039/c3cc43136c (2013).