

## Au@Rh ナノロッドと Ag ナノプリズム間の液相・室温での

### 自発的合金化による Rh-Ag シェルの迅速生成

(九大院総理工\*, 九大先導研\*\*) ○中島 幸範\*, 竹村 晃一\*, 服部 真史\*\*, 辻 正治\*\*

## Rapid spontaneous alloying between Au@Rh nanorods and Ag nanoprisms in aqueous solution at ambient temperature

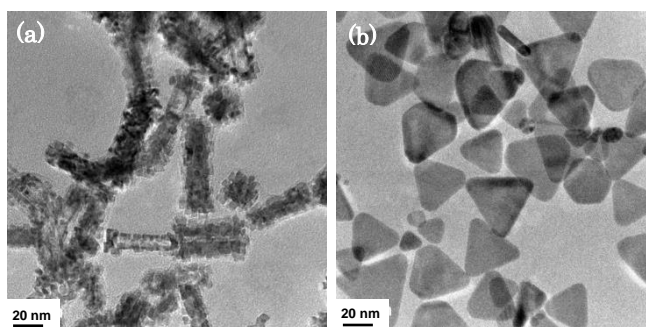
(Department of Applied Science for Electronics and Materials, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu Univ. \*, Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ. \*\*) ○Yukinori Nakashima \*, Koichi Takemura \*, Masashi Hattori \*\*, and Masaharu Tsuji \*\*

### 【諸言】

金属ナノ微粒子は、粒子のサイズ・形状・組成を制御することで、バルク状態の金属とは、異なるユニークな特性を示すことが知られている。その中でも、貴金属を含む2元素系金属ナノ微粒子は、1元素系金属ナノ微粒子とは異なる磁氣的・触媒的特性を示すことから活発に研究されている。当研究室では、これまでパラジウム (Pd) と銀 (Ag) の自発的合金化に関する研究を行っており、Pd ナノ粒子と Ag ナノ粒子を常温下液相中で混合するという簡便なプロセスでの Pd-Ag の自発的合金化反応を観測した [1]。本報告では、Pd と類似した性質を持ち、かつこれまで合金ナノ微粒子についての報告例の少ないロジウム (Rh) と Ag 混合系でも同様の自発的合金化が液相で起こることを見出したので報告する。

### 【実験】

Rh 単独微粒子は 2~3 nm と粒径が小さくエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) での成分分析が困難なため、今回の実験では、Rh ナノ微粒子として、金 (Au) ナノロッドを核とし、Rh をシェルとしたロッド状構造を有する Au@Rh ナノ微粒子 (Fig. 1 (a)) を用いた。Au@Rh ナノ微粒子は、市販の Au ナノロッド水溶液 (大日本塗料製) に保護剤として臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB)、還元剤としてアスコルビン酸を加え、塩化ロジウム (RhCl<sub>3</sub>) 水溶液を Au と Rh が mol 比で 1 : 5 となるように混合し、オイルバスを用いて 90°C で 6 時間加熱・還元して合成した。Ag ナノ微粒子



**Fig. 1.** TEM images of products of (a) Au@Rh nanorods and (b) Ag nanoprisms.

は三角形板状の構造を持つ Ag ナノプリズム (Fig. 1 (b)) を用いた. Ag ナノプリズムは, 保護剤であるポリビニルピロリドン (PVP) 存在下で, 還元剤としてクエン酸と水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ), 酸化剤として過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) を用いて合成した. 作製した 2 つのナノ微粒子懸濁液を液相中, 常温で攪拌しながら混合して Rh と Ag の合金化を試みた. 混合中, 一定時間毎に分光器を用いて吸収スペクトルを測定し, 形状の変化を観察した. また, 十分に混合・反応させた後に透過型電子顕微鏡(TEM)と, EDS により構造及び組成の評価を行った.

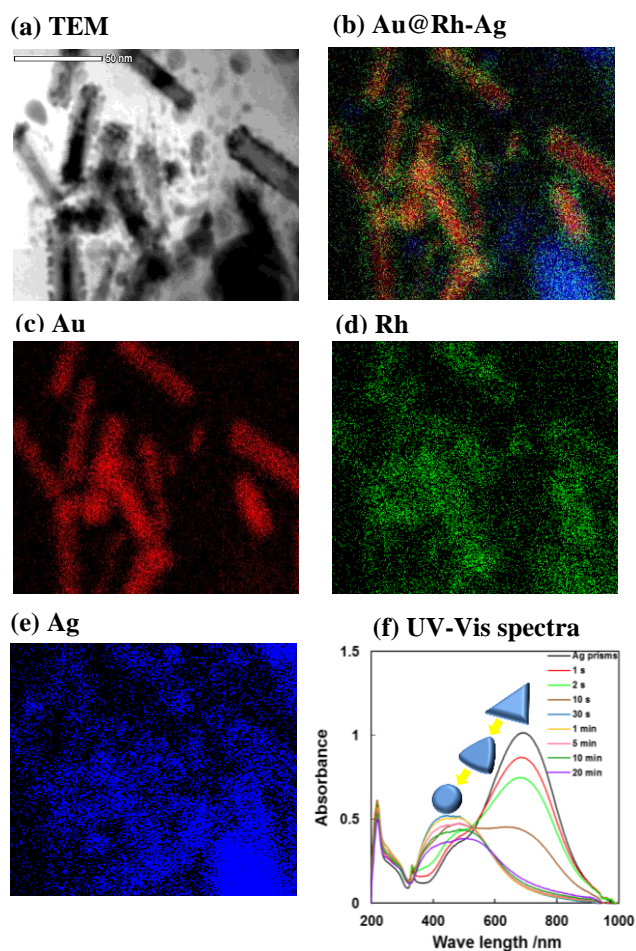
### 【結果と考察】

Ag ナノプリズム中に Au@Rh ナノ微粒子をモル比 1 : 1 になるように添加すると, Ag ナノプリズム特有の 700 nm 付近の吸収スペクトルが溶液の希釈により急激に減少すると共にブルーシフトし, 400 nm 付近へ吸収極大が移動することが確認された (Fig. 2 (f)). この変化は, Ag ナノプリズムの三角形板状の構造が, サイズの減少を伴いながら球状に変化していることを示唆している. 実際, TEM 像からも, Ag プリズムの形状が変化していることが確認された (Fig. 2 (a)). また, EDS 解析 (Figs. 2 (b)-(e)) の結果から, Ag が Au@Rh ナノ微粒子の Rh シェルに取り込まれて均一合金化していることが確認された. このことから, ロッド状の Rh ナノ微粒子と Ag プリズムを常温下液相中で混合するだけで Pd-Ag 系の場合と同様に Rh が Rh-Ag 合金へ変化することを見出した. なお, Rh 中に含まれる Ag の比率は,  $\text{Rh} : \text{Ag} \approx 2 : 1$  であった.

また, 微粒子の形状変化の速度が非常に速いことから, 混合直後から自発的合金化反応が開始していると考えられる.

### 参考文献

- 1) M. Tsuji, C Shiraishi, Y. Nakashima, *et al.*, *Chem. Commun.*, 印刷中, DOI: 10.1039/c3cc43136c (2013).



**Fig.2.** (a) TEM, (b)–(e) TEM-EDS, and (f) UV-Vis spectra of products after mixing of Au@Rh rods and Ag prisms at 1 : 1 molar ratio.