

3C01

Pd-Ag コア-シェルナノプレートの励起素過程と コヒーレント音響フォノンダイナミクス

(関学大・理工)○坂口卓也, 田原一彬, 小川ひとみ, 王莉, 壺井基裕, 玉井尚登

Elementary relaxation processes and coherent acoustic phonon dynamics of Pd-Ag core-shell nanoplates

(Kwansei Gakuin Univ.) ○Takuya Sakaguchi, Kazuaki Tahara, Hitomi Ogawa,
Li Wang, Motohiro Tsuboi, Naoto Tamai

【序】金属ナノ微粒子は、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)が形や大きさ、周囲の環境などの影響を受けて、消失スペクトルが大きく変化する。特に、Pd を球状ナノ微粒子からナノプレート(NPLs)にすると、紫外領域から近赤外領域にブロードな LSPR バンドを持つようになる。さらに、銀を添加するとコア-シェル構造を取り、LSPR バンドが近赤外から可視領域に変化する[1]。Pd および Pd-Ag NPLs は、Au や Ag ナノ粒子と比べて熱に強いことが報告されており、これらの性質を利用して光熱治療などへの応用が期待されている[1]。しかし、Pd NPLs や Pd-Ag コア-シェル NPLs に関する励起素過程やコヒーレント音響フォノンダイナミクスに関する研究は、これまで報告されていない。本研究では、Pd-Ag コア-シェルナノプレートを合成すると共に、銀の添加に伴う励起素過程およびコヒーレント音響フォノンダイナミクスの変化について、フェムト秒可視～近赤外過渡吸収分光を用いて評価を行ったので報告する。

【実験】一酸化炭素雰囲気下で Pd 前駆体を 60°C で加熱し、Pd NPLs を合成した[2]。その Pd NPL 分散液に量の異なる硝酸銀水溶液と還元剤を加え、1 分間攪拌した後、約 1 日静置し、Pd-Ag NPLs を合成した[1]。構造は走査型透過電子顕微鏡 (STEM) で評価し、Pd と Ag の存在比は誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)で評価を行った。可視領域に LSPR バンドを持つ試料は、Ti: Sapphire laser の第二高調波 (400 nm)、近赤外領域に吸収ピークを持つ試料は基本波 (800 nm) で励起し、フェムト秒過渡吸収分光測定を行った。試料は全てアルゴン置換した。

【結果と考察】STEM 像から、合成した Pd NPLs は、 50 ± 4 nm の稜長を持つ(図 1(a))。Ag を添加してもそのサイズに変化は観測されず(図 1(b))、コア-シェル型として上下に Ag が累積していると考えられる[1]。一方、Pd-Ag NPLs の LSPR ピークは、銀の添加量が増加すると共に、短波長側へシフト

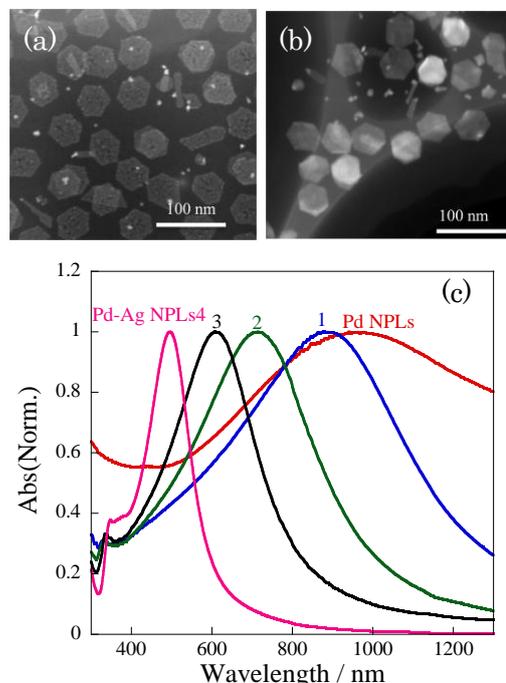


図 1. (a) Pd NPLs, (b) Pd-Ag NPLs の STEM 像, (c) 消失スペクトル(銀の量が少ない順に 1, 2, 3, 4 とする)

トした(図 1(c))。

図 2 に, Pd-Ag NPLs 4 のフェムト秒過渡吸収スペクトルを示す。Pd NPLs は, ブリーチピークシフトが観測されなかったが, Pd-Ag NPLs はコヒーレント音響フォノンに対応するブリーチピークシフトが観測された。

Pd-Ag NPLs 4 のブリーチピークダイナミクスを高速フーリエ変換(FFT)により解析した結果, メインの周波数成分が確認でき (36.5 GHz, 図 3 挿入図), ブリーチピークダイナミクスの一成分解析とほぼ対応した (振動周期 26.6 ps)。また, Ag の量が増加するにしたがって, 振動周期は十数%増加した。工学シミュレーションソフトを用いて, 振動モードの解析を行った。その結果, 有力な 2 つの振動モードとして Tip mode と Edge mode が得られた(図 4)。これらのモードはどちらも Pd NPLs の厚みのみを増加させても周波数に変化は見られなかったのに対して, Ag を Pd NPLs の上下につけ, Ag の厚みを変えると周波数が減少(振動周期は増加)した。FFT とブリーチピークダイナミクスの解析結果に対応した周波数の振動モードは, breathing に対応する対称的な Tip mode であると考えられる(図 4(a))。また, Pd-Ag NPLs の振動周期の変化は, 厚み方向の増加による構造の変化によるものではなく, Ag の割合が増加することによる Pd-Ag NPLs の物理的性質の変化によるものと示唆される。

Pd NPLs の electron-phonon の時定数は, 320 fs と非常に早い値を取った。それに対して, Pd-Ag NPLs の electron-phonon の時定数は, 銀が増加する事により長くなり, Pd-Ag NPLs 4 の時定数は, 920 fs となり, Ag の bulk の electron-phonon の時定数とほぼ変わらない値 (875 fs) となった。

【参考文献】

- [1] X. Huang, S. Tang, B. Liu, B. Ren, N. Zhen, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 3420–3425.
- [2] X. Huang, S. Tang, X. Mu, Y. Dai, G. Chen, Z. Zhou, F. Ruan, Z. Yang, N. Zheng., *Nature*, 2011, **6**, 28-32.

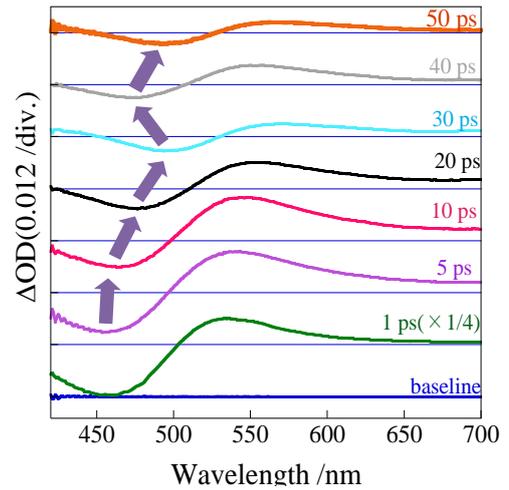


図 2. Pd-Ag NPLs 4 の過渡吸収スペクトル

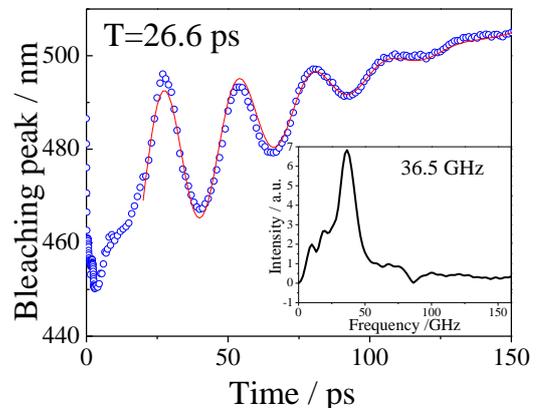


図 3. Pd-Ag NPLs のブリーチピークシフトダイナミクスと FFT スペクトル(挿入図)

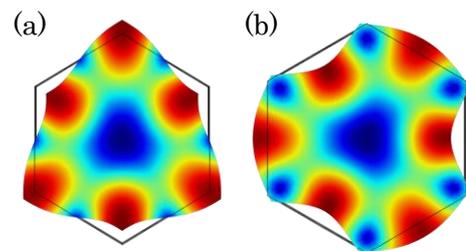


図 4. Pd-Ag NPLs の振動モード計算 (a) Tip mode (39.3 GHz), (b) Edge mode (43.3 GHz)

Pd-Ag 系金属ナノ微粒子の合成とギ酸分解による水素発生触媒への応用

(九大・先導研) ○辻 正治

Synthesis of Pd-Ag system nanoparticles and their application to hydrogen generation catalysts of formic acid

(Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University) ○Masaharu Tsuji

【序】コア・シェル型多元系金属ナノ微粒子は、単元系微粒子とは異なる特異な化学的・物理的・電氣的・光学的特性を示すため、近年その合成と応用に関する研究が活発に行われている。演者らは、種々のコア・シェル型金属ナノ微粒子の形状・サイズ・組成選択的の合成と応用に関する先駆的研究を行ってきた。本講演では、Au-Pd-Ag 三元系ナノロッド(NR)の合成とその特異な結晶成長機構および AgPd@Pd、AgPd@Pd/TiO₂ 微粒子の合成とギ酸分解による水素発生触媒への応用に関する研究を紹介したい。

【実験】コア・シェル微粒子は金属塩のオイルバス加熱またはマイクロ波加熱による段階的還元法により合成した。得られた微粒子の形状や組成は TEM, TEM-EDS, XRD, XPS, UV-Vis-NIR 測定により評価した。ギ酸分解の水素発生特性はガスビュレットや H₂, CO₂, CO のガスクロ分析により評価した。

【結果と考察】**1. Au-Pd-Ag 三元系 NR の 2 段階合成と結晶成長機構**

第一段階では Au NR を種微粒子として直方体 Au@Pd NR を合成した。第二段階では、この Au@Pd NR を種微粒子として 60 °C で AgNO₃ を還元し、Au@Pd@Ag NR の合成を試みた。反応時間 10 分後、9 時間後の微粒子の TEM, TEM-EDS, 制限視野電子回折(SAED)像を Fig. 1(A), (B)に示す。Au@Pd 存在下で Ag⁺を還元させると、10 分後には Au@Pd@Ag コア・シェル構造は生成せず、均一な PdAg{100}合金層を有する Au@PdAg NR が生成することがわかった。反応時間 9 時間では、PdAg 合金層の長軸面上にさらに Ag 層がブロック状に堆積・成長した。微粒子成長過程の観察から、Ag 層はロッドの多面で同時に均一に起こるのではなく、1 面のみから起こり隣の面の成長へと進むことが示唆された。本研究の結果、Au@PdAg@Ag NR は、まず Ag⁺ が Au@Pd NR の Pd シェル面上で還元後 PdAg 合金シェル層を形成し、その後 PdAg 合金中の Ag 濃度が限界固溶度(16%)を超えると、Ag{100}層がブロック状にエピタキシャル成

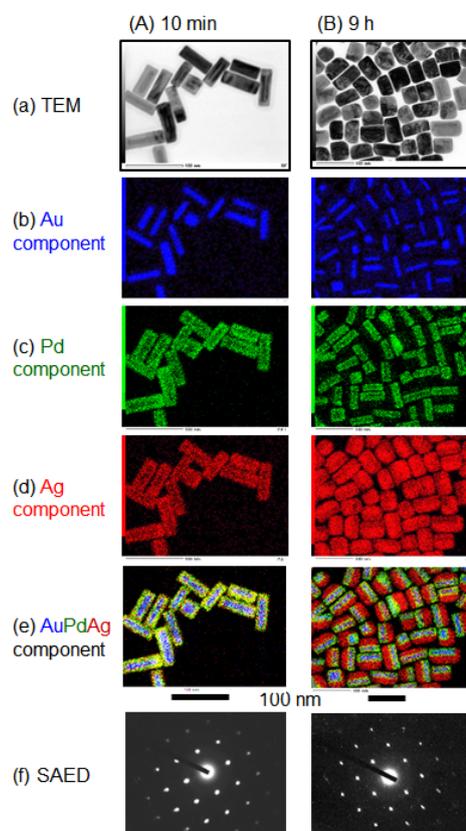


Fig. 1. 反応時間(A)10分, (B)9時間で合成した Au@PdAg, Au@PdAg@Ag ナノロッドの TEM, TEM-EDS, SAED 像

長するという特異な機構で生成することを見出した。

Au, Au@Pd, Au@PdAg, Au@PdAg@Ag NRs の XRD 解析から Au@Pd の Pd 層と Ag 間で低温で合金化が起こる理由を考察した。その結果、Au@Pd NR では Au NR が Fig. 2 に示すような{2,5,0}面のような表面エネルギーの大きな高指数面を保持している影響で Au, Pd 層の格子間隔が-1.9~1.7%縮小または拡大している。

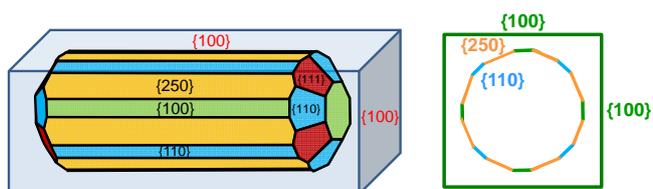


Fig. 2. Au@Pd ナノロッドの構造

その結果生じる Pd 層の格子歪みや欠陥が Ag の欠陥部分から Pd 層内部への侵入と急速な拡散を誘起し、低温での均一合金化が進行したと考えられる。

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 の最大固溶度は 24%と直方体形状と比べて高い値が得られた。

2. AgPd, AgPd@Pd/TiO₂ 微粒子の合成とギ酸分解による水素発生触媒への応用

まずマイクロ波加熱により直径 10±2 nm の触媒担体用のアナターゼ型 TiO₂ を合成した。次にマイクロ波 2 段階加熱により TiO₂ 微粒子担体上に直径 7.0±0.9 nm の AgPd@Pd 微粒子を高分散で担持させた(Fig. 3)。これを水素発生用ギ酸分解触媒として使用し、様々な条件で調整した触媒や文献値と比較した(Fig. 4)。その結果 TiO₂ 担持することで水素発生触媒性能が室温で 23 倍向上し、過去の Ag@Pd, CuAgPd の文献値^{1,2}の 2, 4 倍の触媒活性が得られた。XRD, STEM-EDS の結果から AgPd@Pd は Ag₈₂Pd₁₈@Pd という合金コアと厚さ約 0.5 nm の薄い Pd シェルで被覆されていることがわかった。触媒の XPS スペクトルにおける Pd(²P_{5/2,3/2})ピークは TiO₂ 担持により負のエネルギーシフトが認められた。仕事関数が低い Ag コア(4.7 eV)や TiO₂ 担体(4.0 eV)から仕事関数が高い Pd シェル(5.1 eV)への電子移動が触媒活性の向上に寄与していると考えられる。

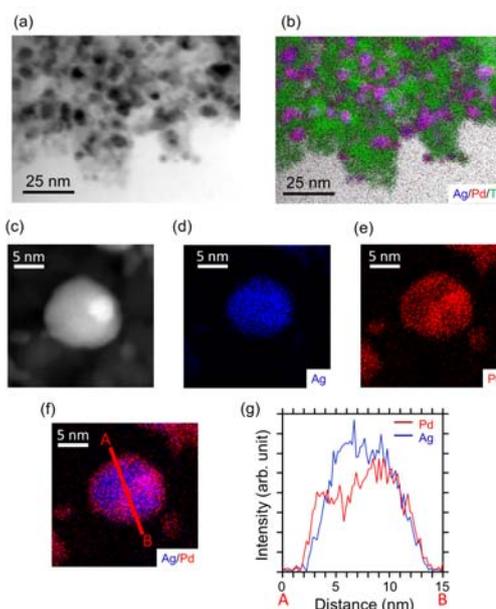


Fig. 3. AgPd@Pd/TiO₂ 微粒子の TEM-EDS 像とライン分析

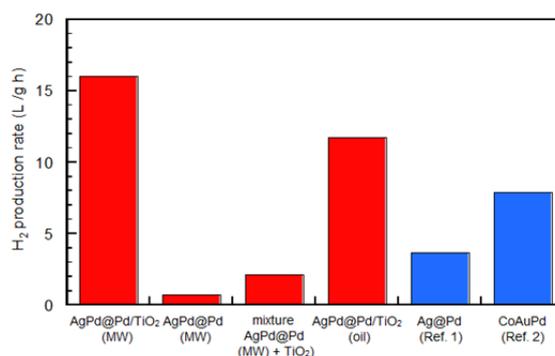


Fig. 4. Ag-Pd 系コアシェル、CoAuPd 合金触媒の室温でのギ酸分解による H₂ 発生速度

1. K. Tedsree *et al.*, *Nature Nanotech.* **6**, 302 (2011).
2. Z.-L. Wang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 4406 (2013).

3C04

TiO₂上に担持した AgPd@Pd 微粒子を用いた高効率ギ酸分解水素生成

(九州大学先端化学研究所¹, 九州大学総合理工学府²) ○服部真史¹, 永長久寛², 辻正治^{1,2}

Efficient hydrogen production from formic acid using TiO₂-supported AgPd@Pd nanocatalysts

(¹Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, ²Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University) ○Masashi Hattori¹, Hisahiro Einaga², Masaharu Tsuji^{1,2}

[研究目的、背景]

化石燃料の枯渇化が懸念されて久しい中、化石燃料に代わる新たな燃料源として水素エネルギーが注目されている。しかし、水素は常温で気体である上、急激に燃焼する性質があるため取り扱いが困難である。このことは水素燃料電池自動車などの携帯型水素エネルギー源の開発に向けて大きな障害となっている。この水素輸送に関する問題の画期的な解決法として、必要に応じてその場で液体燃料から水素を生成する小型水素改質器の開発が挙げられる。一方、水素生成用の燃料源として、ギ酸への注目が集まっている。ギ酸は太陽光、水、CO₂からの合成が報告されており[1]、太陽光とCO₂から燃料を作るという人工光合成の中核技術である。このギ酸を必要に応じ、その場で水素に変換する技術を開発することで現状の携帯型水素エネルギー源開発における問題の解決が期待できる。

このようなギ酸分解水素生成技術として、Pd系のナノ金属触媒が注目を集めている。中でも、AgコアPdシェルナノ金属触媒は常温で高い水素分解能(約4 L/gh)を示す上、触媒の機能を低下させる副生成物であるCOを生成しないことが報告されている[2]。このAgコアPdシェル触媒の高い水素生成効率は、コアのAgからPdシェルへの電子移動によって引き起こされている。本研究では、このAgコアPdシェルナノ粒子をTiO₂ナノ微粒子上に担持することで、TiO₂からPdシェルへの電子移動を促進し、AgコアPdシェルナノ金属触媒のさらなる触媒効率の向上を目指した。

[実験]

AgコアPdシェルナノ粒子のTiO₂上への担持には二段階のマイクロ波加熱法を用いた。TiO₂ナノ微粒子は、50 mLの1-5ペンタンジオールにチタンテトライソプロポキシドを0.9 mL加え、攪拌しながらマイクロ波加熱装置(μ Reactor、四国計測工業)にて200 Wの出力で2分間加熱した後、蒸留水を2 mL加え、再度700 Wの出力で1時間加熱して合成した。作製したTiO₂微粒子はエタノールで洗浄後、遠心分離し、エチレングリコール(EG)中に再分散した。再分散したTiO₂微粒子を17.28 mgを加えた、15 mLのEG分散液に12.25 mgの硝酸銀、850 mgのポリビニルピロリドンを溶解した溶液を、Arガスでバブリングしながらマイクロ波加熱装置中で、50 Wの出力で20分間加熱してAg、TiO₂微粒子の混合液を作製した。作製したAg、TiO₂微粒子混合液に、硝酸パラジウムを16.5 mgを溶解した2 mLのEG溶液を添加し、250 Wで10分間加熱してTiO₂ナノ微粒子上担持AgPdコアPdシェルナノ粒子(AgPd@Pd/TiO₂)を作製した。

[結果、考察]

図1に作製したAgPd@Pd/TiO₂の透過型電子顕微鏡(TEM)、収差補正透過型電子顕微鏡(STEM)及びエネルギー分散型X線分析(EDS)による観察結果を示す。図1より、0.5 nmの厚みのPdシェルを有する平均粒径約7.0 nmのAgPd@Pdナノ粒子がTiO₂上に坦持されていることが分かる。また、作製したAgPd@Pd/TiO₂の組成をX線回折(XRD)、X線電子分光(XPS)を用いて分析した結果を図2に示す。図2の結果より、AgPd@Pd/TiO₂のAgピークが純粋なAgのピーク(2θ = 38.20, 44.40, 64.60, 77.60°)と比べて、高エネルギー側にわずかにシフトしており、作製時の加熱によってAgがPdと合金化(Ag:Pd=82:18)していることが確認された。また、XPSによる解析より、TiO₂ナノ微粒子上坦持AgPd合金コアPdシェルナノ粒子(AgPd@Pd/TiO₂)のPd(3d_{3/2}, 3d_{5/2})ピークがAgPd@Pd微粒粒子単独のPdピークに比べて負のエネルギー側に約0.5 eVシフトしており、TiO₂からPdに電子が移動していることが確認された。

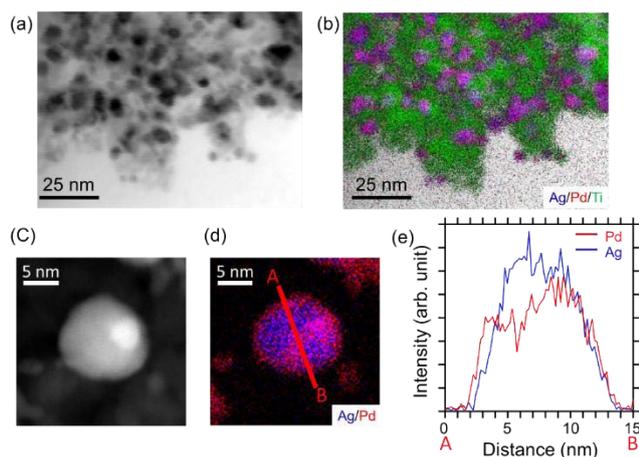


図1: AgPd@Pd/TiO₂微粒子の(a)TEM観察結果、(b)TEM-EDS解析結果、(c)STEM観察結果、(d)STEM-EDS解析結果、(e)ライン分析結果。

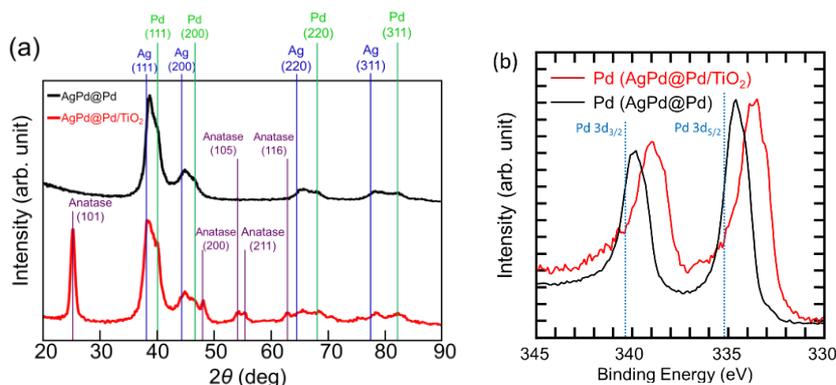


図2: AgPd@Pd/TiO₂微粒子、AgPd@Pd微粒子の(a)XRD解析結果、(b)XPS解析結果(Pd 3d)。

ギ酸分解時の水素生成量は、室温でギ酸(0.25 M, 20 mL)を分解した際の生成ガス量の計時変化(図3)から導出した。導出した水素生成量はAgPd@Pd微粒子1gに対して、AgPd@Pd/TiO₂で16.00 L/gh、AgPd@Pdで0.71 L/ghであり、TiO₂上にAgPd@Pd微粒子を坦持することで水素生成量が23倍増加することが確認された。

[まとめ]

本研究では、マイクロ波加熱法によってTiO₂ナノ微粒子上にAgPd@Pdナノ微粒子を坦持させることで、ギ酸分解水素生成量を大幅に向上させることに成功した。また、各種の分析からその触媒効率の向上のメカニズムについても検討を行った。

[参考文献]

[1] S. Sato et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 15240. [2] K. Tedsree et al., *Nature Nano.*, **6** (2011) 302.

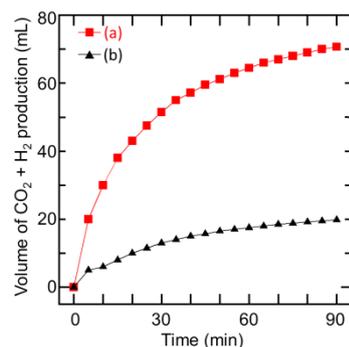


図3: ギ酸分解時の生成ガス量の計時変化; (a)AgPd@Pd/TiO₂, (b)AgPd@Pd使用時。

3C05

TiO₂ 微粒子上に形成した Ag@Pd コアシェルナノ微粒子からの 高効率ギ酸分解水素生成

(九州大院・総理工¹, 九州大学・先導研², 九州大学・水素センター³)○嶋本 大祐¹, 服部 真史²,
大尾 岳史³, 辻 正治^{1,2}

Synthesis of Ag@Pd/TiO₂ catalysts in an aqueous solution for the hydrogen generation from decomposition of formic acid at room temperature

(Department of Applied Science for Electronics and Materials, Kyushu University¹,

Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University², International

Research Center for Hydrogen Energy, Kyushu University³)

Daisuke Shimamoto¹, Masashi Hattori², Takeshi Daio³, and Masaharu Tsuji^{1,2}

【序】水素エネルギーは、化石燃料に代わる新たなエネルギー源として注目されており、低炭素社会実現への応用が期待されている。家庭用燃料電池や燃料電池自動車での利用が進められているが、実用技術としてはまだ発展途上な段階である。本格的な普及のためには、技術課題の解決や新しい技術の開発が必要であり、その一つに水素の生成・貯蔵・輸送に関する課題がある。水素は常温で気体であり、エネルギーシステム全体が大型化してしまうため、携帯型水素エネルギー源への応用が困難である。この問題を解決するために、液体燃料であるギ酸からオンサイトで水素を生成する技術の開発が現在進められている。ギ酸は高いエネルギー密度を有し、毒性が弱く安全に取り扱えるため、水素生成のための燃料源として注目されている。このギ酸の分解用の触媒として Ag@Pd 微粒子が有効であることが報告されている^[1]。本研究室では、180 °Cの沸点を有するエチレングリコール(EG)溶液中で二段階のマイクロ波加熱を行い、TiO₂ 微粒子上に Ag@Pd 触媒を担持することで、Ag@Pd 微粒子の触媒活性を約 4 倍程度に向上させることに成功している^[2]。しかし、マイクロ波加熱時の高温により、Ag@Pd 微粒子の合金化が確認されている。Ag@Pd 微粒子において Ag-Pd が合金化すると触媒活性が低下するため^[1]、この合金化を防ぐことが課題となっている。本報告では、Ag@Pd 微粒子の合金化を防ぎ、ギ酸分解に最適な低温での水中合成法を模索した。

【実験】担持用の TiO₂ ナノ微粒子は、マイクロ波加熱法によって作製した。50 mL の 1-5 ペンタンジオールにチタンテトライソプロポキシドを 0.9 mL 加え、攪拌しながらマイクロ波加熱装置(μ Reactor, 四国計測工業)にて 200 W の出力で 2 分間加熱した後、蒸留水を 2 mL 加え、再度 700 W の出力で 1 時間加熱して合成した。作製した TiO₂ 微粒子はエタノールで洗浄後、遠心分離し、蒸留水中に再分散した。続いて、溶媒として水を用い、二段階マイクロ波加熱によって TiO₂ 上に担持された Ag@Pd ナノ微粒子触媒(AgPd@Pd/TiO₂)を合成した。一段階目として、再分散した TiO₂ 微粒子を 17.28 mg を加えた、15 mL の蒸留水分散液に 12.25 mg の硝酸銀、850 mg のポリビニルピロリドンを溶解した溶液を、Ar ガス

でバブリングしながらマイクロ波加熱装置中で、150 W の出力で 1 時間加熱して Ag, TiO₂ 微粒子混合液を作製した。続いて二段階目として、作製した Ag, TiO₂ 微粒子混合液に、硝酸パラジウムを 16.5 mg を溶解した 2 mL の水溶液を添加し、様々な出力、時間で加熱して AgPd@Pd/TiO₂ 微粒子を作製した。

【結果と考察】図 1 に合成した AgPd@Pd/TiO₂ の TEM 像を示す。図 1 より粒径 5~7nm の AgPd@Pd 微粒子が TiO₂ 上に形成されていることが分かる。図 2 にマイクロ波加熱(出力 150 W)で加熱時間 20 分と 60 分で合成した微粒子の XRD 回折パターンを示す。Ag{111} ピークはいずれも純粋な Ag ピークと比べて Pd との合金化により高角度側にシフトしており、シフト量は 60 分の場合の方が 20 分と比べて大きい。このシフト量から AgPd 合金コア部分の Ag: Pd 原子比をベガード則を用いて計算したところ合成時間 20 分, 1 時間で、それぞれ Ag: Pd=96:4, 66:34 であった。このことから、マイクロ波の加熱時間が長くなると AgPd@Pd のコア部分の合金化が進むことが確認された。ガスクロマトグラフィーを用いた、30 分間での水素生成量の比較では、20 分間加熱した試料を用いた場合に 1 時間加熱した試料よりも多くの水素が検出された。この結果より、AgPd@Pd 粒子中の合金化の抑制によって水素生成量が向上することが示唆された。本発表では、さらに X 線電子分光(XPS)による解析なども行い、合金化の割合と触媒機能の相関について詳細な解析結果を報告したい。

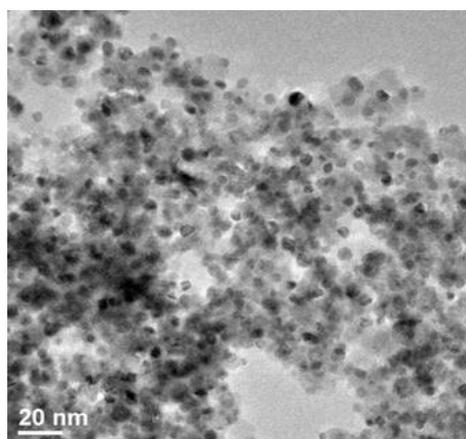


図 1. マイクロ波加熱(出力 150 W) 20 分で合成した AgPd@Pd/TiO₂ 触媒の TEM 像。

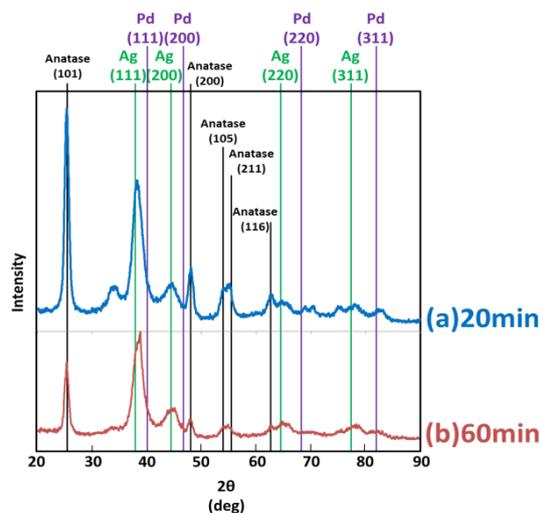


図 2. マイクロ波加熱(出力 150 W) (a) 20 分と (b) 60 分で合成した AgPd@Pd/TiO₂ 触媒の XRD パターン。

[まとめ]本研究では、溶媒として水を用いることで水素の生成量が増加することを見出した。さらに、微粒子の合金化を防ぐためのマイクロ波加熱条件の最適化を行うことができた。

[参考文献]

[1] K. Tedsree, T. Li, S. Jones, C. W. A. Chan et al., *Nat. Nanotech.*, 6 (2011) 302.

[2] M. Hattori, H. Einaga, T. Daio, M. Tsuji, *Nat. Commun.*, submitted for publication.

パラジウムのレーザー誘起微粒子化におけるモリブデンイオン共存効果

(原子力機構¹、阪大院理²)○佐伯盛久¹、田口富嗣¹、岩撫暁生¹、松村大樹¹、中島信昭^{1,2}、大場弘則¹

Coexistence effect of molybdenum ion in the laser-induced particle formation of palladium

(JAEA¹, OCU²) OM. Saeki¹, T. Taguchi¹, A. Iwanade¹, D. Matsumura¹, N. Nakashima^{1,2}, H. Ohba¹

【序】パラジウム Pd などの白金族金属イオン水溶液に紫外レーザーを照射すると光還元反応が起こり、還元によって電荷的に中性化した金属は凝集して微粒子化する。我々はこのレーザー誘起微粒子化反応を利用した元素分離法を考案し、放射性廃液から白金族金属イオンを効率的に微粒子化して分離する方法を研究してきた[1]。ところで、通常、レーザー誘起微粒子化反応を起こすためには、白金族金属イオン水溶液に犠牲剤として多量のアルコールを添加する必要がある。しかし、放射性廃液にアルコールを添加すると反応性の高いラジカルが大量に発生し、予期せぬ反応が起こる可能性がある。今回我々は、(1)添加アルコール濃度を 1%まで減らしても、Pd²⁺イオン水溶液にモリブデン負イオン MoO₄²⁻を加えれば効率的にレーザー誘起微粒子化反応を進行させることができ、(2)その反応効率が照射パルスレーザーの繰返し周波数に依存して変化することを見出したので、報告する。

【実験】1 vol%EtOH を含む 0.5 M-HNO₃ 溶液に、4 mM-Pd²⁺ (1) および 4 mM-Pd²⁺ & 20 mM-MoO₄²⁻ (2) を溶かした試料を調製し、それぞれ 1.8 mL 採取して分光用石英セルに入れた。次に、繰返し 10 Hz および 30kHz の 355 nm ナノ秒パルスレーザー(出力 1.4W/cm²)を試料溶液全体に当たるように照射し、レーザー誘起微粒子化により生成する微粒子をフィルター(孔径 0.2 μm)で回収した。微粒子回収後の試料溶液に残存する Pd および Mo イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)で定量し、次の式で定義した回収効率を求めた。

$$\text{回収効率(\%)} = \frac{\text{初期金属イオン濃度} - \text{残存イオン濃度}}{\text{初期金属イオン濃度}} \quad (1)$$

回収した微粒子は X 線回折(XRD)および電子顕微鏡(TEM)で分析し、結晶性、粒径、形状を調べた。そして、10 Hz および 30kHz パルスレーザー照射時における Pd 微粒子の回収効率や粒径を比較した。

【結果と考察】まず MoO₄²⁻イオンの添加効果を調べるため、試料 1, 2 に繰返し 10 Hz のパルスレーザーを照射した時の回収効率の時間変化を比較した。その結果、Pd²⁺イオンだけの試料 1 に 20 分間レーザー照射しても Pd(●)は全く回収されないが(Fig. 1a)、MoO₄²⁻が共存する試料 2 では照射直後から Pd が回収され始め、20 分間後には >80% の Pd を微粒子として回収できた(Fig. 1b)。また、Mo 回収効率(○)はレーザー照射 20 分後でも 0% のまま変化しなかった。この比較により、MoO₄²⁻イオンは Pd のレーザー微粒子化反応を促進するものの、それ自身は微粒子化せず、Pd だけが選択的に微粒子化する

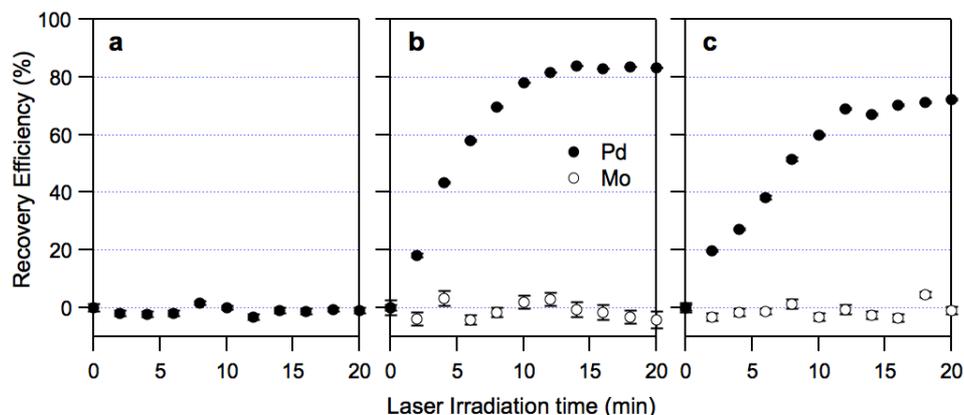


Fig. 1 Dependence of recovery efficiency of Pd and Mo in irradiation of (a) a 10-Hz laser to sample 1, (b) a 10-Hz laser to sample 2, and (c) a 30-kHz laser to sample 2.

ることがわかった。このメカニズムについては今後明らかにする予定である。

一方、繰返し 30 kHz のパルスレーザーを試料 **2** に照射した場合 (Fig. 1c)、照射 20 分後における Pd 回収効率は 70%程度であった。10Hz パルスレーザー照射時には >80%の Pd が回収されたことより (Fig. 1b)、照射強度一定の場合、レーザーの繰返し周波数が低い方が回収効率が高くなることがわかった。

Fig. 2a および 2b は、10 Hz および 30 kHz パルスレーザー照射時に回収した Pd 微粒子の XRD パターンであり、データベース[2]をよく再現している。30 kHz パルスレーザー照射により生成した Pd 微粒子の回折ピーク幅は、10 Hz パルスレーザー照射の時よりも広がっており、これは生成した微粒子の粒径がより小さくなっていることを示唆している。微粒子の粒径 D は、回折角 θ 、バンド幅 β 、X線 ($\text{CuK}\alpha_1$) の波長 λ を用いて Scherrer の式

$$D = \frac{0.891 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

より見積もれる。式(2)を用いて Fig. 2 を解析した結果、生成した Pd 微粒子の粒径は 10 Hz パルス照射時で 1.21 μm 、30 kHz パルス照射時で 0.04 μm と計算され、レーザーの繰返しを 30 kHz から 10 Hz まで下げると生成する Pd 微粒子の粒径が 30 倍になることがわかった。

10 Hz および 30 kHz パルスレーザー照射時に回収した Pd 微粒子の TEM 像を Fig. 3a-3d に示す。10 Hz パルス照射時には球状の Pd 微粒子が多く生成しており (Fig. 3a)、

高倍率の TEM 像 (Fig. 3b) から、XRD でも見積もったように、サブミクロンサイズまで成長していることが確認できる。一方、30 kHz パルス照射時には Pd は Fig. 3c のような金属泊として回収され、これは Fig. 3d に示すように粒径 <10 nm の Pd ナノ微粒子の凝集体であることがわかった。

上述したように、10 Hz パルス照射時には光還元を引き続いて起こる凝集反応により Pd 微粒子がサブミクロンサイズまで成長するのに対し、30 kHz パルス照射時には微粒子は <10 nm までしか成長しない。今回の実験では Pd 微粒子を孔径 0.2 μm のフィルターで回収しており、10 Hz パルス照射で生成するものは 1 次粒子の状態でも回収できるが、30 kHz パルス照射時に生成する 1 次粒子は非常に小さく、凝集して 2 次粒子を形成しないと回収できない。このような微粒子成長プロセスの違いが、回収効率に反映されたものと考えられる (Fig. 1b および 1c)。

[1] 佐伯ら、日本化学会第 92 春季年会講演要旨 1 H3-38

[2] NIMS 物質・材料データベース <http://crystdb.nims.go.jp/>

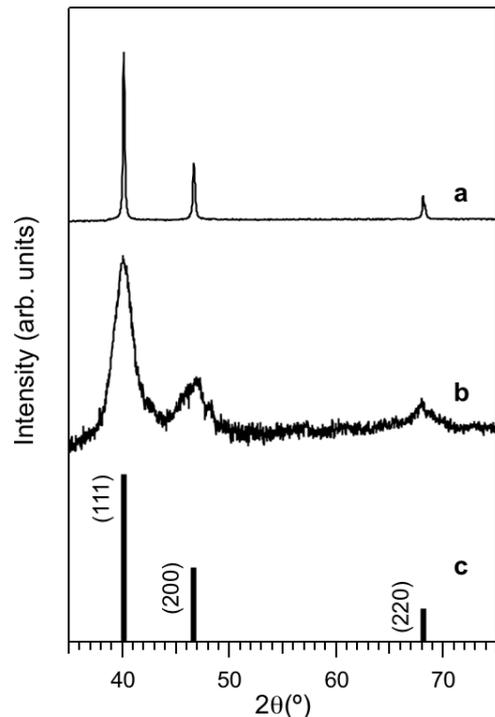


Fig. 2 XRD pattern of the Pd particles recovered after irradiation of (a) a 10 Hz laser and (b) a 30 kHz laser. (c) Typical diffraction pattern of Pd metal.[2] Number in the parenthesis indicates Miller index.

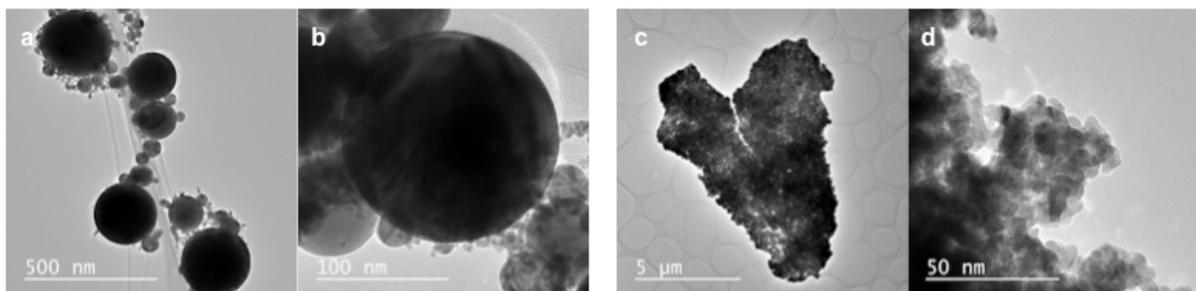


Fig. 3 TEM images of the Pd particles that were recovered after irradiation of the 10 Hz laser (a and b) and after that of the 30 kHz laser (c and d).

水素圧力下 *in situ* 固体 NMR 測定による パラジウムナノ粒子の水素吸蔵状態の研究

(京大院理¹、JST-CREST²、阪府大院理³)

○出倉駿¹、小林浩和^{1,2}、池田龍一^{1,2}、前里光彦¹、久保田佳基³、北川宏^{1,2}

Study on the state of absorbed hydrogen inside palladium nanoparticles by *in situ* solid-state NMR under controlled hydrogen gas pressure

(Graduate School of Science, Kyoto Univ.¹, JST-CREST²,

Graduate School of Science, Osaka Pref. Univ.³)

○Shun Dekura¹, Hirokazu Kobayashi^{1,2}, Ryuichi Ikeda^{1,2}, Mitsuhiro Maesato¹,
Yoshiki Kubota³, Hiroshi Kitagawa^{1,2}

【緒言】パラジウム(Pd)は水素化触媒や水素の貯蔵・精製・同位体分離など幅広い分野で研究が行われている重要な元素である。Pd に水素圧力を加えていくと金属表面で解離した水素原子が金属格子中に侵入して Pd と水素の固溶相(α 相; Pd + H)を形成し、さらに圧力を加えていくと水素化物相(β 相; Pd-H)に一次相転移することが知られている。(図 1)⁽¹⁾しかしながら、現在まで Pd と水素の相互作用に関する研究は水素化物相に関するものが殆どであり、固溶相及び二相共存相について系統的に調べた研究例は無い。近年、Pd をナノ粒子化した際、 α 相から β 相への相転移挙動が不明瞭になることが報告されている。⁽²⁾ 固体核磁気共鳴分光(NMR)測定は吸蔵された水素の微視的な状態に加え、水素のダイナミクスを通して母体の電子状態を観察できるため、水素吸蔵メカニズムを明らかにするための最適なプローブであると考えられる。そこで本研究では、水素圧力下 *in situ* 固体 NMR 測定により、バルクの Pd の格子内部に吸蔵された水素の固溶状態をはじめ、ナノ粒子内の水素吸蔵状態を詳細に調べることを目的とした。

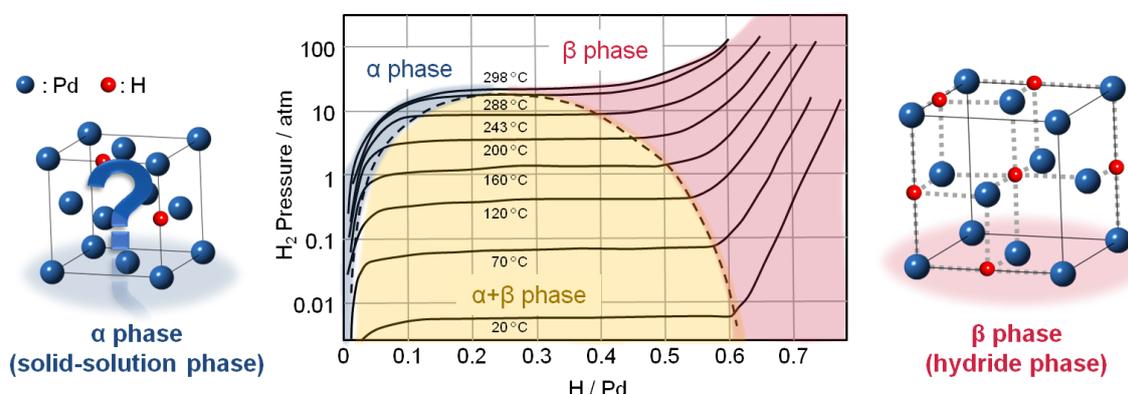


図 1. 水素圧力の変化に伴う Pd の水素吸蔵量の変化と相挙動⁽¹⁾

【実験】測定には、バルク試料として粉末の Pd を、ナノサイズの試料として液相法で合成した平均粒径が 2 nm 程度の Pd ナノ粒子を用いた。水素圧力に対する吸蔵量の変化を調べるために水素

圧力-組成等温 (PCT) 曲線を測定した。(BELSORP-max, BEL JAPAN Co., Ltd.) また、水素圧力下 *in situ* 粉末 X 線回折測定 (SPRing-8 BL02B2) により、水素の固溶に伴う Pd 格子の微視的な構造変化を調べた。さらに水素圧力下 *in situ* 固体 NMR 測定 (AVANCE II⁺400NMR spectrometer, Bruker Biospin K.K.) により、Pd に固溶された水素の状態を検討した。

【結果と考察】 303 K において PCT 曲線の測定を行った結果、バルクの Pd においては水素の吸蔵・放出過程において、それぞれ約 3 kPa、約 1 kPa で α 相と β 相の二相共存領域に対応する圧力プラトーが観測された。これらの圧力以下では、 α 相として水素が Pd 格子内部に固溶していることを示している。一方、Pd ナノ粒子においてはバルクに比べ、明瞭な圧力プラトーは観測されなかった。また、脱着側では真空下においても完全に水素を放出しておらず、不可逆的な水素吸蔵・放出挙動を示した。水素圧力下 *in situ* 粉末 X 線回折測定結果から、バルク Pd の α 相では水素の固溶に伴って Pd 格子が僅かに膨張している

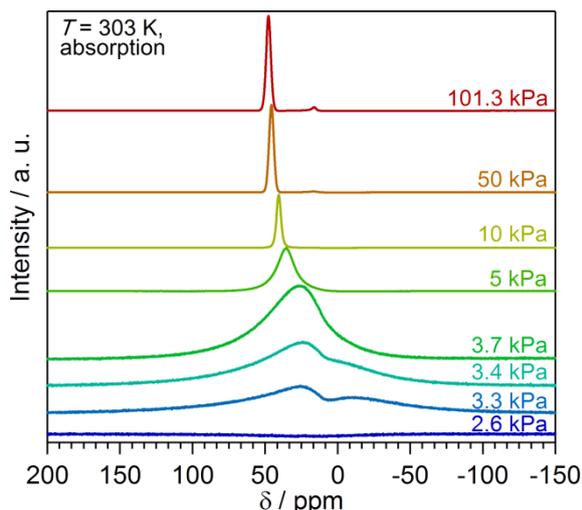


図 2. バルク Pd の水素圧力下 *in situ* 固体 ¹H NMR スペクトル

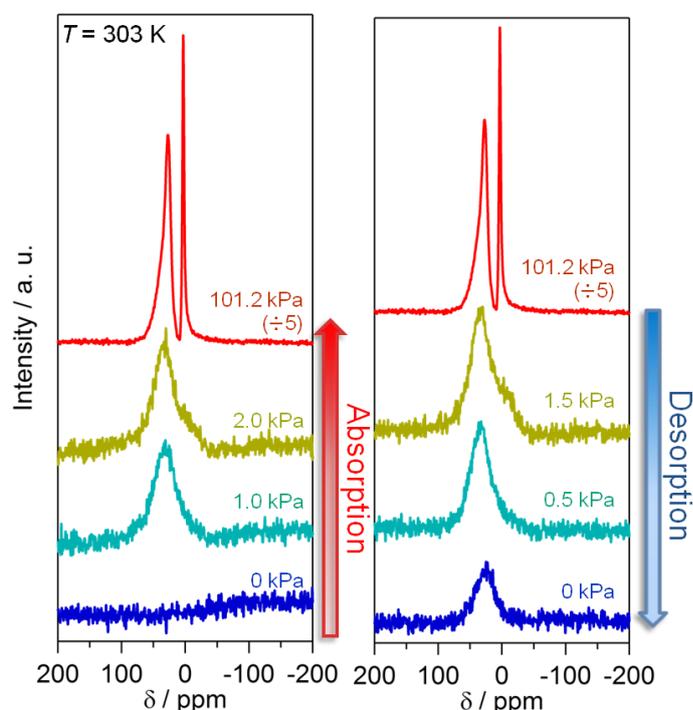


図 3. Pd ナノ粒子の水素圧力下 *in situ* 固体 ²H NMR スペクトル

ことがわかった。さらに、バルク Pd の水素圧力下 *in situ* 固体 NMR 測定結果 (図 2) から、3~5 kPa において 2 つのブロードなシグナルが相転移に伴い β 相のものと思われる単一のシグナルになっていき、 α 相の水素の NMR スペクトルを初めて報告された。一方、Pd ナノ粒子の固体 NMR 測定を行った結果 (図 3)、ナノ粒子においてはバルクよりも低圧で β 相となっており、また脱着側では同様の β 相由来と考えられるシグナルが真空下でも観測された。これらの結果から、Pd のサイズを減少させると水素化物相がより安定化されていることが示唆された。

(1) H. Frieske and E. Wicke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **77**, 48 (1973)

(2) M. Yamauchi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 3294 (2008)

半導体-金属ハイブリッドナノ構造体のホットキャリア緩和と
超高速キャリア移動ダイナミクス

(関西学院大院・理工¹, 青山学院大・理工², 奈良先端大・物質³)

○奥畑智貴¹, 小林洋一², 野々口斐之³, 河合壯³, 玉井尚登¹

Hot Carrier Relaxation and Ultrafast Carrier Transfer Dynamics of
Semiconductor-metal Hybrid Nanostructures

(Kwansei Gakuin Univ. ¹, Aoyama Gakuin Univ. ², Nara Inst. Sci. Tech. ³)

○Tomoki Okuhata¹, Yoichi Kobayashi², Yoshiyuki Nonoguchi³, Tsuyoshi Kawai³,
Naoto Tamai¹

【序】近年、半導体-金属ハイブリッドナノ構造体(HNs)は効率的な電荷分離から光エネルギー変換や光触媒の分野において注目されている。過去に CdSe-Au HNs において、CdSe ナノロッド(NRs)のバンド端状態や高励起状態から Au ナノ粒子(NPs)への電子移動が解析されている[1]。一方、CdSe などの半導体ナノ結晶において、励起子を 3 次元的に閉じ込めた量子ドットや、1 次元的に異方成長させた NRs、および原子層レベルで厚みを制御したコロイド状ナノプレート(NPLs)のような次元性の異なるナノ結晶の合成法が確立されている[2]。しかし、種々の形状を持つ半導体ナノ結晶に Au NPs を接合した HNs における電子移動過程を時間分解分光を用いて解析し、電子移動に対する半導体ナノ結晶の次元性の効果を明らかにした報告はない。本研究では、合成した CdSe NPLs を用いて CdSe-Au HNs を初めて合成し、バンド端、および高励起状態からの電子移動(ホット電子移動)を解析すると共に、量子閉じ込めの異なる CdSe NRs に Au NPs を接合した HNs と比較した。また CdSe NPLs にアクセプター分子を作用させた系で、過渡吸収測定と発光寿命測定を行い、NPLs からアクセプター分子への電荷分離過程も解析したので報告する。

【実験】ビスミリスチン酸カドミウムとセレン粉末を用いてコロイド状 CdSe NPLs を合成した[2]。合成した CdSe NPLs のトルエン分散液に対して、Au 前駆体溶液を加えて CdSe-Au HNs を合成した。また、CdSe NPLs のクロロホルム分散液に対して、電子と正孔のアクセプター分子として methyl viologen(MV)、phenothiazine(PTZ)をそれぞれ加えた。合成したサンプルの構造解析は、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。また、Ti:Sapphire レーザーの第二高調波を励起光として用い、フェムト秒過渡吸収測定と発光寿命測定を行った。

【結果と考察】合成した CdSe NPLs と CdSe-Au HNs の TEM 像を図 1 に示す。TEM 像の解析結果から、合成した CdSe NPLs のサイズは 20.8×5.7 nm であった。また、CdSe-Au HNs の TEM 像から、Au NPs の粒径は 1.1 ± 0.2 nm であった。CdSe NPLs と CdSe-Au HNs の吸収スペクトルを図 2 に示す。どちらのサンプルにおいても価電

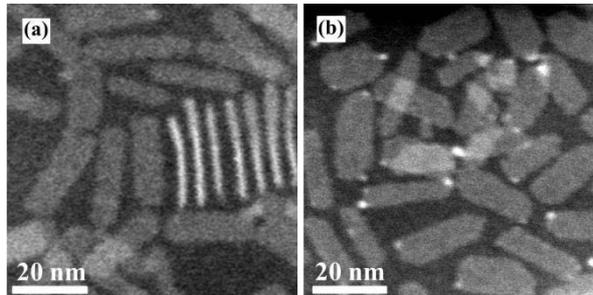


図 1 : CdSe NPLs (a)と CdSe-Au HNs (b)の TEM 像

子帯の heavy-hole、および light-hole から伝導帯への遷移に対応する吸収ピークが観測された。また、CdSe NPLs の発光スペクトルには、511 nm にピークを持つ鋭い励起子発光が観測され、その発光量子収率は 35%であった。一方、CdSe-Au HNs では励起子発光の顕著な消光が観測された。これは、CdSe NPLs から Au NPs へのキャリア移動によるものであると考えられる。

可視領域での CdSe NPLs の過渡吸収スペクトルには、定常光の吸収ピークに対応する波長にブリーチピークが観測された。また、近赤外領域の過渡吸収スペクトルにおいて正の吸収が観測された。この系に電子および正孔のアクセプター分子を加えた系での過渡吸収測定と発光寿命測定の解析結果から、CdSe NPLs の可視および近赤外領域の過渡吸収スペクトルピークは、伝導帯に励起された電子の寄与が支配的であることが明らかになった。可視領域における CdSe-Au HNs の過渡吸収スペクトルにも CdSe NPLs と同様のブリーチピークが観測された。CdSe NPLs と CdSe-Au HNs における heavy-hole 由来のブリーチピークのダイナミクスを図 3 に示す。

CdSe-Au HNs では、CdSe NPLs から Au NPs への電子移動に由来すると考えられる 1 ps 程度の早い緩和成分が観測された。また、CdSe NPLs と CdSe-Au HNs における heavy-hole 由来のブリーチピークのライズ成分と収率の比較から、今回合成した CdSe-Au HNs では、CdSe NPLs から Au NPs へのホット電子移動は起こっていないことが示唆された。一方、Au NPs を接合した 2 次元量子閉じ込めの CdSe NRs では、バンド端状態間の遷移に対応するブリーチのライズ成分と収率の比較から、ホット電子移動が観測されている。CdSe NPLs では量子閉じ込めが 1 次元方向のみであり、ホット電子移動が観測されなかったのは、閉じ込めの減少に伴い CdSe NPLs の高励起状態と Au NPs の電子状態とのカップリングが小さくなったためであると考えられる。

CdSe NPLs のサイズや層数、および Au NPs の粒径と電子移動ダイナミクスとの相関についても報告する予定である。

参考文献

- [1] G. Sagarzazu, K. Inoue, M. Saruyama, M. Sakamoto, T. Teranishi, S. Masuo, N. Tamai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 2141-2152.
- [2] S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, Al. L. Efros, *Nat. Mater.* **2011**, 10, 936-941.

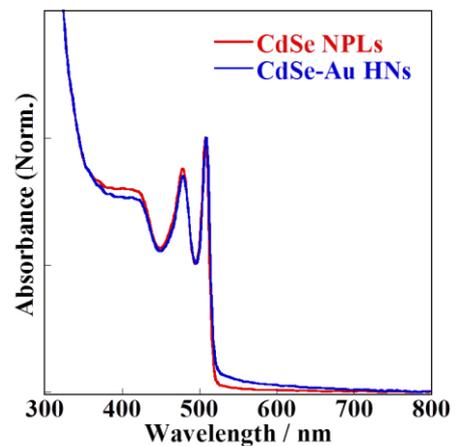


図 2 : CdSe NPLs と CdSe-Au HNs の吸収スペクトル

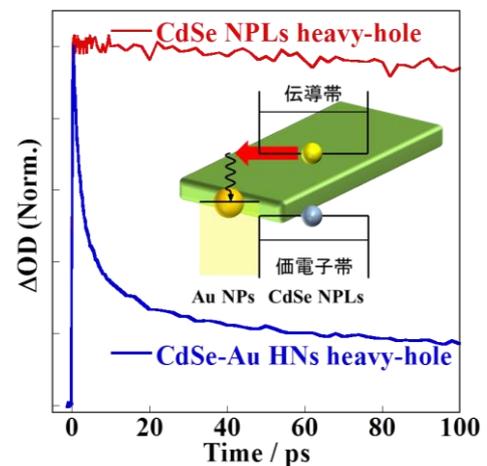


図 3 : CdSe NPLs と CdSe-Au HNs の heavy-hole 由来のブリーチダイナミクス