

## 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/TiO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, 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 AgNO<sub>3</sub> 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<sup>+</sup>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<sup>+</sup> 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

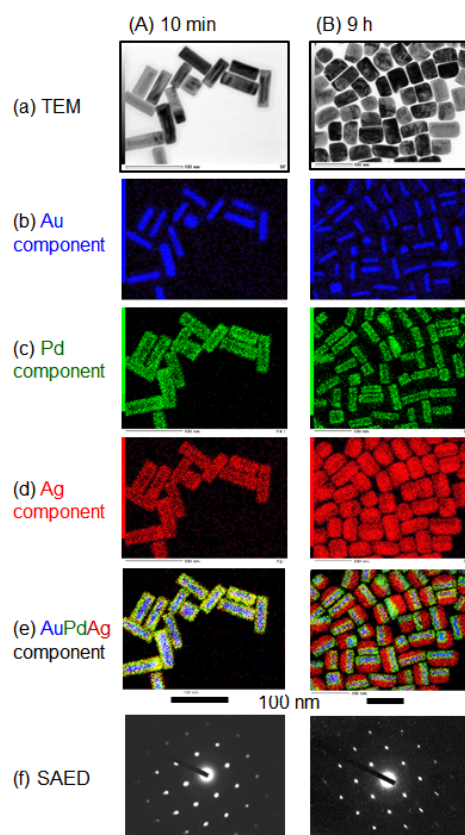


Fig. 1. 反応時間(A)10分, (B)9時間で合成した Au@PdAg, Au@PdAg@Ag ナノロッドの TEM, TEM-EDS, SAED 像

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。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。

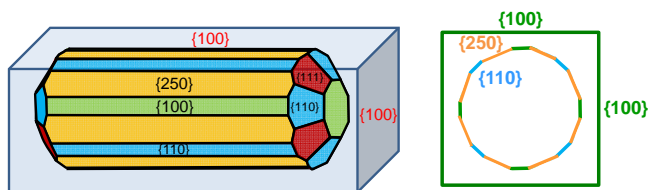


Fig. 2. Au@Pd ナノロッドの構造

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<sup>+</sup>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/TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> を合成した。次にマイクロ波 2 段階加熱により TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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<sup>1,2</sup>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 Ag<sub>82</sub>Pd<sub>18</sub>@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(<sup>2</sup>P<sub>5/2,3/2</sub>)ピークは TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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。

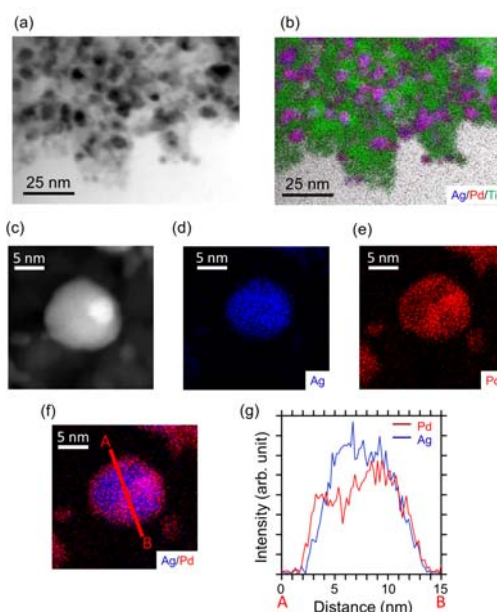


Fig. 3. AgPd@Pd/TiO<sub>2</sub> 微粒子の TEM-EDS 像とライン分析

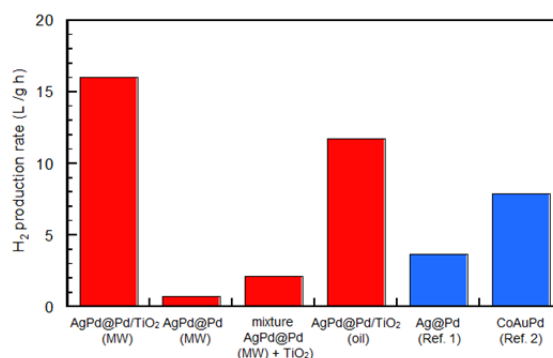


Fig. 4. Ag-Pd 系コアシェル、CoAuPd 合金触媒の室温でのギ酸分解による H<sub>2</sub> 発生速度

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