19a-S9-9

マイクロ波液中プラズマ法による Au/Pd 合金ナノ粒子の合成

Synthesis of Au/Pd alloy nanoparticles by a microwave-induced plasma in liquid

北大院工 [1], 名大院工 [2]　○白井　宏明 [1],　石田洋平 [1],　米澤 徹 [1],　徳永　智春 [2], Hokkaido Univ.[1], Nagoya Univ.[2] ○Hiroaki Shirai[1], Yohei Ishida[1], Tetsu Yonezawa[1], Tomoharu Tokunaga[2]
E-mail: sheva7@ec.hokudai.ac.jp

【緒言】金属をナノサイズ化すると、高い比表面積をもち、古くから触媒として利用されている。白金族の金属は有機合成触媒・燃料電池触媒によく利用される。さらには、複数の元素を 1 つのナノ粒子に含む合金ナノ粒子は、ナノ粒子の電子相互作用や表面構造の変化が期待され、より高活性・高選択性触媒としても期待される。これまで、我々はマイクロ波液中プラズマ法で、さまざまな金属ナノ粒子を大気圧下で迅速かつ容易に合成できることを示してきた。また、その際、前駆体となる金属塩の仕込み比を変化させてさまざまな合金組成を有するナノ粒子を制御して合成できる可能性がある。そこで本研究ではマイクロ波液中プラズマ法による Au/Pd 合金ナノ粒子の合成と組成制御を試みた。

【実験方法】塩化金(Ⅲ)酸と塩化パラジウム(Ⅱ)酸をそれぞれ水 250 mL 中に溶解し、それぞれの溶液に 50 wt%水酸化ナトリウム水溶液を少量加えて pH を 11 に調整して一晩撹拌した。その二つの液の金属濃度を 2.0 mM、金属モル比(Au : Pd)を、(a)0 : 10、(b)2 : 8、(c)4 : 6、(d)6 : 4、(e)8 : 2、(f)10 : 0 に調整した。二つの液を混合し、保護剤として α-チオグリセロールを 5.0 mmol(433 μL)加え、再び pH を 11 に調整した後、さらに 30～60 分間撹拌した。その後、自作のプラズマ装置の反応容器内に導入し、18 分間プラズマ照射を行った。得られたナノ粒子の測定には TEM、XRD、XPS、STEM-EDS、STEM-HAADF を用いた。

【結果・考察】図 1 に Au : Pd＝6 : 4 のモル比で合成したナノ粒子試料（試料 c）の TEM 像を示す。粒子径 2～3 nm のナノ粒子が得られた。また、どの組成比で合成した場合もほとんど同様の TEM 像が得られた。試料の X 線回折パターンからは、単独金属結晶が存在していることが示唆されたが、Au、Pd のピークの間にもややブロードなピークが観察され、固溶体合金部も生成していることが示唆された。そこで、STEM-EDS による元素マッピングを行った。図 2 に Au : Pd＝4 : 6 のモル比で合成したナノ粒子試料（試料 d）の EDS 元素マッピングを示す。Au、Pd の EDS シグナルは試料全域に見られたが、その分布が一様ではなく、部分的な合金化が支持される。さらに、HAADF-STEM 像を観察した結果、原子を個々に示す明瞭なドット状のコントラストが確認でき、その隣り合うドットのコントラストに強度差が見られた。これは Au、Pd が隣り合っていることを示す。よって部分的ではあるが、合金化したナノ粒子が存在することを明らかとした。

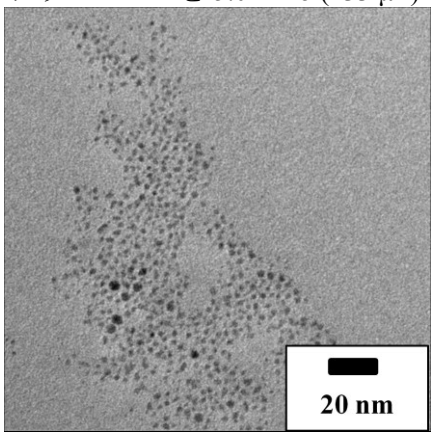

図 1. TEM image of Sample (d)

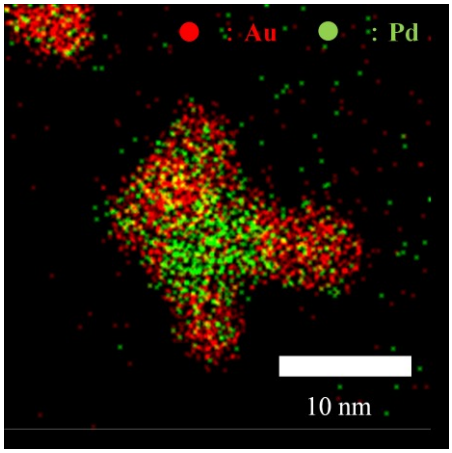

図 2. Elemental mapping of Sample (c)

© 2014 年　応用物理学会