

新規形状白金ナノ微粒子の合成と異方性成長機構

(九大先導研¹⁾, 中国ナノ科学技術センター²⁾) ○辻 正治¹⁾, 引野幸枝¹⁾, Peng Jiang^{1,2)}

【序】白金ナノ微粒子は、さらなる触媒の高活性化を目指して、形状やサイズを選別した合成に関する研究が活発に行われている。最近 Herricks ら¹⁾はエチレングリコール(EG)中 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を NaNO_3 と PVP の存在下で加熱するとテトラポッドやオクタヘドラル状の異方性 Pt ナノ微粒子が合成可能なことを見出している。本研究では同様の試薬を用いて Herricks らとは異なる実験条件で合成した結果、彼らの結晶構造の帰属に一部誤りがあること、また彼らの実験では観測されていない新規形状の Pt ナノ微粒子の合成に成功したので報告する。²⁾

【実験】EG 中 PVP(40 k)と NaNO_3 を攪拌溶解し 160°C に保持した後、EG に溶解させた $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を素早く添加し、さらに 30 分間その温度で保持した。 NaNO_3 と $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 濃度を、それぞれ 55/10, 27.5/5, 13.75/2.5, 11/2 mM に減少させ、生成物の変化を TEM, HRTEM, XRD, UV-Vis により観察した。

【結果と考察】 $\text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の濃度を変化させて合成した Pt ナノ微粒子の TEM 画像を Fig. 1 に示す。濃度を 55/10, 27.5/5, 13.75/2.5 mM と減少させるにつれて Pt 微粒子が球状から 8 面体を経て針状結晶へと変化する傾向が認められたが 11/2 mM になると異方性成長は抑制され、粒径が小さい 8 面体結晶が得られた。多くの条件で三角形の Pt 粒子が観測された。Herricks ら¹⁾はこの三角形の Pt 粒子をテトラポッドに帰属していたが、HRTEM を様々な角度から観測した結果(Fig. 2)、平面プレート状であることが判明した。また、濃度 27.5/5 において、これまで報告例のない Pt ペンタポッド

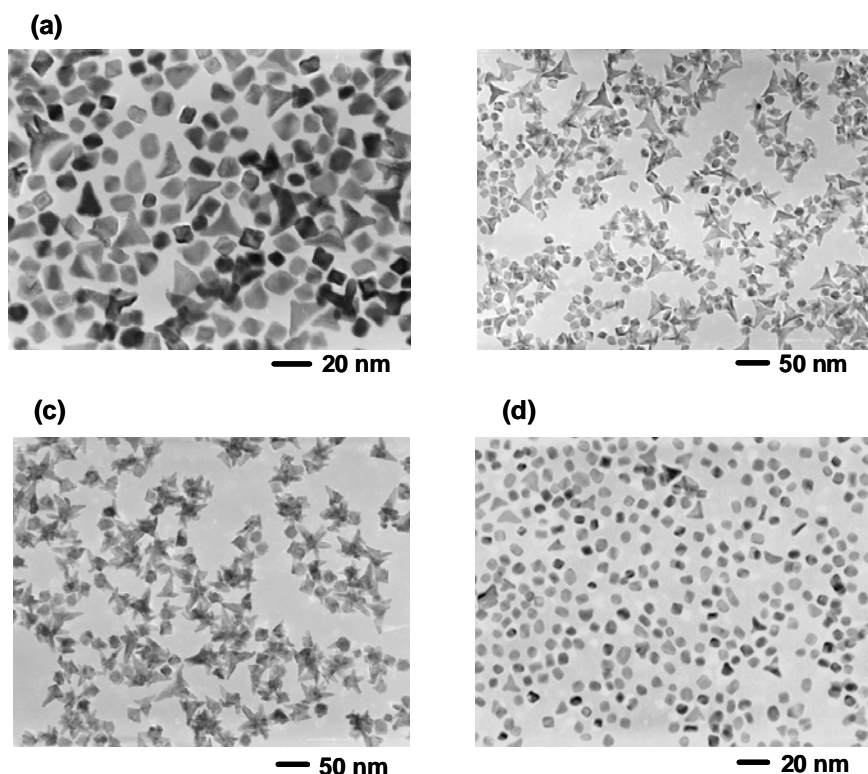


Fig. 1. Pt particle obtained at $\text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ concentrations of (a) 55/10, (b) 27.5/5, (c) 13.75/2.5 and (d) 11/2 mM

ドを見出した(Fig. 3)。HRTEM 画像解析から、Pt デカヘドロン微粒子の先端が異方性成長して生成したものと結論した。Herricks ら¹⁾はオクタヘドロン粒子が異方性成長し、オクタポッド微粒子が成長することを見出しているが、本研究では $\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 濃度を下げることにより、オクタポッド微粒子がさらに異方性成長し、針状結晶が生成することを見出した。(Fig. 1(c))

Fig. 1-3 に示す全てのマルチポッド Pt 微粒子は、Fig. 4 にペンタポッドとオクタポッドの場合を例示するように PVP と NaNO_3 の双方の効果により Pt 微結晶が $\langle 112 \rangle$ 方向に異方性成長した結果、生成すると結論した。

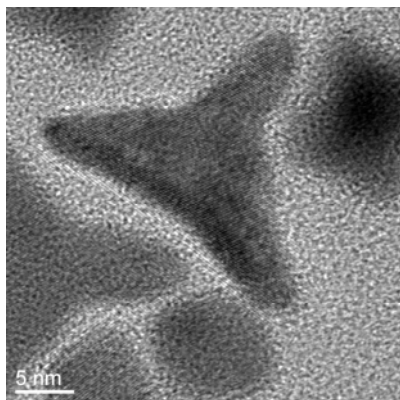


Fig. 2. HRTEM of Pt tri-pod

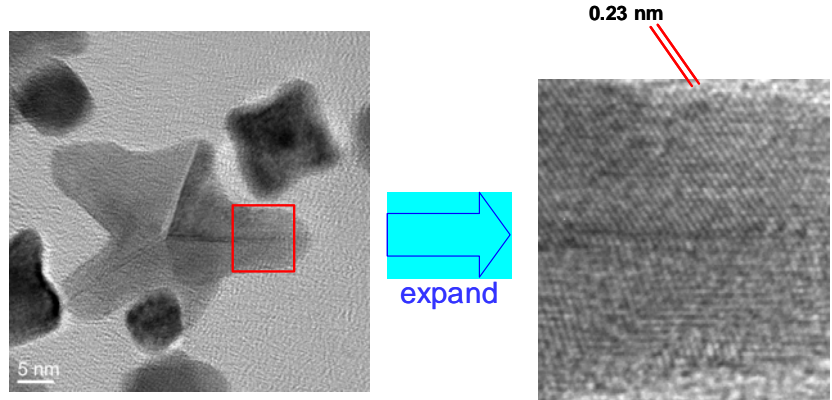


Fig. 3. HRTEM of Pt penta-pod

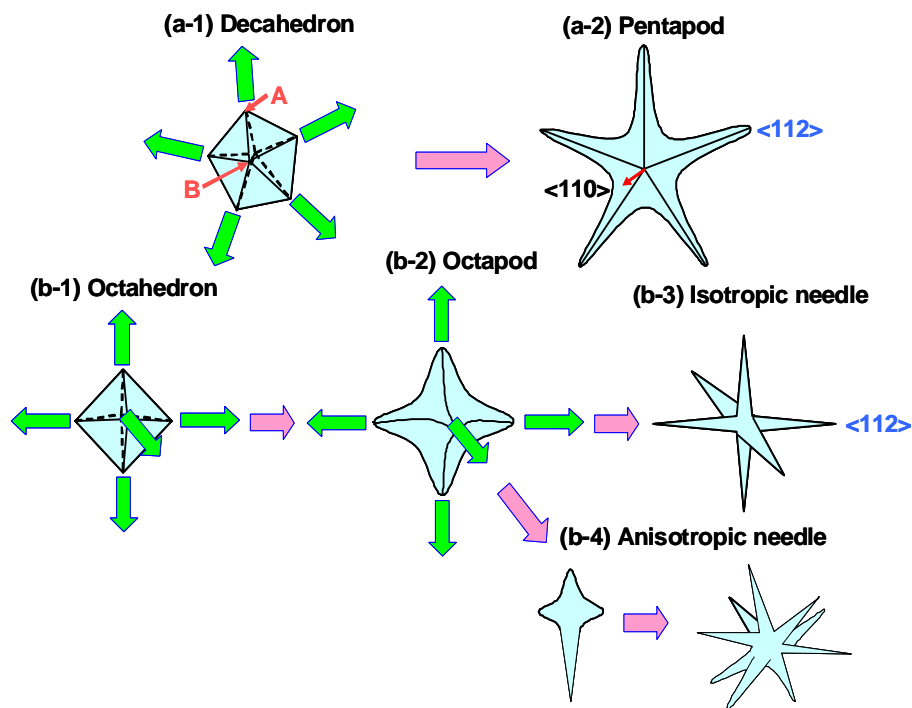


Fig. 4. Crystal growth of (a) penta-pod and (b) octa-pod and needle type Pt particles.

1) T. Herricks, J. Chen, Y. Xia, *Nano Lett.*, **4**, 2367 (2004).

2) M. Tsuji, P. Jiang, S. Hikino, et al., *Colloids & Surfaces A*, **317**, 23 (2008).