

1P027

ガルバニック置換反応による AgPt 合金ナノプリズムの合成とその生成機構
(近大・産業理工¹, 九大・統合新領域² 九大・先導研³) ○濱崎 実香¹, 矢島 淳彦²,
服部 雅史³, 河津 博文¹, 辻 正治^{2,3}

The synthesis and formation mechanism of AgPt alloy nanoprisms
by galvanic replacement reaction

(Department of Biological and Environmental Chemistry, School of Humanity-oriented
Science and Technology, Kinki Univ.¹, Department of Applied Science for Electronics and
Materials, Interdisciplinary Graduate School of Engineering Science, Kyusyu Univ.², Institute
for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ.³)

○Mika Hamasaki¹, Atsuhiko Yajima², Masashi Hattori³, Hirofumi Kawazumi¹,
Masaharu Tsuji^{2,3}

【研究背景】

貴金属のナノ微粒子は、量子サイズ効果によりバルク状態にはない特異的な光学的、化学的、電気的特性を有しており、新規触媒やバイオセンサーとしての応用が期待されている。その中でも、ナノフレームと呼ばれるナノサイズの中空構造は、微粒子単体とは異なる諸物性を有しており、注目を集めている。金属ナノ微粒子の特性はサイズ、形状、組成など様々なファクターに依存しているが、新規組成、形状の合金ナノプリズムを作製できると、従来にない特性を有した微粒子が得られる可能性が高い。

我々の研究室では、これまでトライアングル状のナノ微粒子である銀(Ag)ナノプリズムを種材料とし、Ag と金(Au)、パラジウム(Pd)塩化物間でのガルバニック置換反応を応用した中空のトライアングル形状を有する AgAu ナノフレームおよび AgPd ナノフレームの合成について研究している。今回の研究では、新たにプラチナ(Pt)を材料とした新規トライアングル状 AgPt 合金ナノフレームの合成を目指した。得られた半中空状の AgPt 合金ナノプリズムの組成と生成機構について検討した結果を報告する。

【実験方法】

まず、Ag ナノプリズムを合成した。室温下において純粋 24.9 mL に硝酸銀(AgNO₃)水溶液(2 mM、2.5 mL)、クエン酸ナトリウム水溶液(150 mM、0.3 mL)、ポリビニルピロリドン水溶液(3.5 mM、0.3 mL)、過酸化水素水(H₂O₂)(30%、0.055 mL)、水酸化ホウ素酸ナトリウム(NaBH₄)水溶液(100 mM、0.14 mL)を順番に混合し、Ag ナノプリズム懸濁液を合成した。合成した Ag ナノプリズム懸濁液に六塩化白金酸(H₂PtCl₆)水溶液(1 mM)を Ag:Pt のモル比が 10:3 となるように混合し、オイルバスを用いて加熱攪拌を行い、AgPt 合金ナノプリズムを合成した。加熱温度は 100 °C、50 °C、常温の 3 種類で試みた。合成した AgPt 懸濁液を透過型電子顕微鏡(TEM)用銅グリッド上で乾燥させ、合成時に残留した Ag や AgCl を溶解するために、塩化ナトリウム(NaCl)飽和水溶液中にグリッドごと浸漬させ、洗浄した。

合成中の生成物の時間変化に伴う吸収スペクトルの時間変化を紫外可視近赤外分光計(UV-Vis)で解析するとともに、生成物のサイズ、形状、組成の変化を TEM、エネルギー分散型 X 線分析

装置(TEM-EDS)で解析した。

[結果と考察]

100 °Cにおいて合成した際の UV-Vis によるプリズムの時間変化を追跡した結果を図 1 に示す。図から明らかなように、プリズム特有の 600 nm 付近の特徴的な吸収ピークが加熱時間が長くなるにつれてレッドシフトするとともにブロードになり、消失していくことが確認された。なお、同様のスペクトル変化は合成温度が常温や 50°Cにおいても観察された。

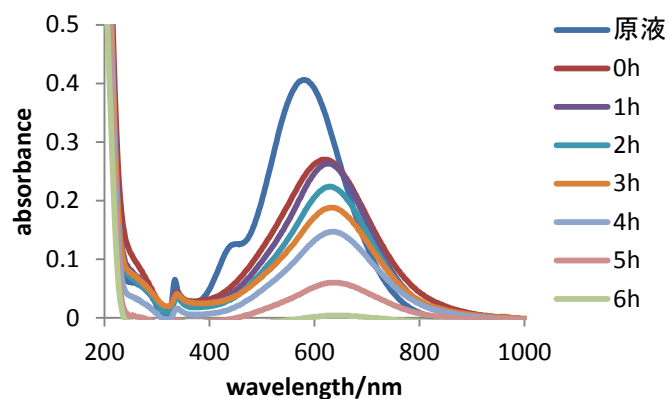


図 1.100 °C加熱攪拌の UV-Vis スペクトル

生成物の TEM、TEM-EDS による解析結果を図 2 に示す。図 2.a)から、今

回の合成条件で三角形板状の Ag プリズムが得られたことが確認された。また、図 2.b)より NaCl 飽和水溶液洗浄後、合成した AgPt 合金はフレーム部が破断したトライアングル構造を有することが確認された。この破断部は反応温度を下げるにつれて少なくなり、常温ではよりフレームに近い形状が得られた。また、図 2.d)の EDS による元素分布から、フレーム部で AgPt 合金化していること、プリズム中の Pt 含有量は約 90%であることがわかった。

これらの結果から、Pt の還元力は強く、ガルバニック置換反応(1)による、Ag の Pt による置換反応が進行し、破断したフレーム状の AgPt 合金ナノプリズムが得られたと推測される。

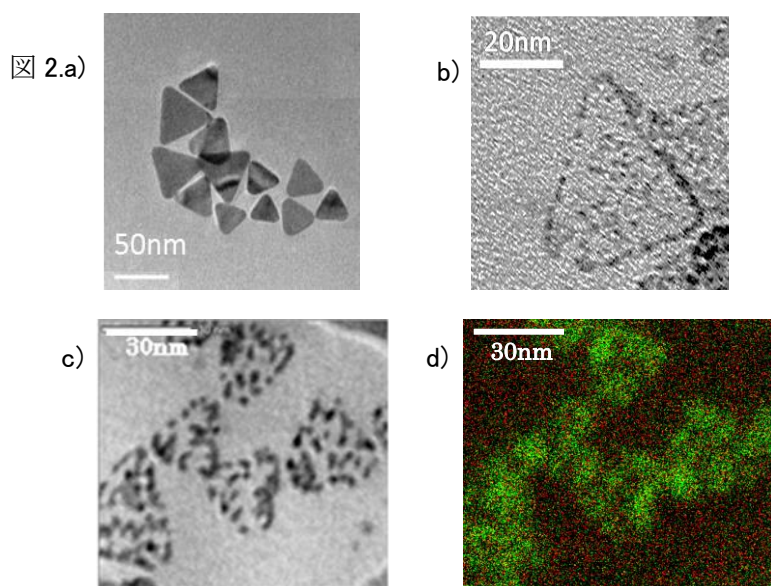
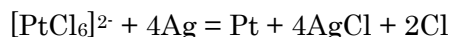


図 2.

- a) Ag プリズム TEM 像.
- b) 常温攪拌し、NaCl 飽和水溶液洗浄後の AgPt 合金ナノプリズムの TEM 像 .
- c) 常温攪拌し、NaCl 飽和水溶液洗浄後の AgPt 合金ナノプリズムの TEM 像.
- d) c)の EDS 像 (Ag を赤、Pt 緑で示す).