

金ナノロッド溶解による新規ロッド状ロジウムナノフレームの合成

(九大院・総理工¹, 九大先導研²) ○中島 幸範¹, 服部 真史², 辻 正治^{1,2}

Fabrication of Rh nanoframes by dissolution of Au nanorods

(Department of Applied Science for Electronics and Materials, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu Univ.¹, Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ.²) ○Yukinori Nakashima¹, Masashi Hattori², and Masaharu Tsuji^{1,2}

【序】

金属ナノ微粒子は、粒子のサイズ・形状・組成を制御することで、量子サイズ効果の発現によりバルク状態の金属とは、異なるユニークな特性を示すことが知られている。その中でも、白金族のプラチナ (Pt)・パラジウム (Pd)・ロジウム (Rh) のナノ微粒子は、自動車・工場等から出される人体・環境に悪影響な有毒成分である窒素酸化物、炭化水素、一酸化炭素の浄化触媒として盛んに研究されている。しかし、白金族金属は埋蔵量が非常に少なく、今後価格の高騰や、供給不足が懸念されており、使用金属量の低減が求められている。この問題の解決手段の一つとして、ナノフレームと呼ばれる中空構造が注目されている。ナノフレームは、中実構造に比べ使用金属量が少なく、また比表面積も大きくなるため触媒活性の向上が期待できる (図 1)。従来、ナノフレームの作製法には、ガルバニック置換反応が用いられている。この反応では、酸化還元電位の低い金属をコア、酸化還元電位の高い金属をシェルとしたコアシェルナノ粒子を合成する際に、電位の高いシェル金属が電位の低いコア金属から電子を奪うことで、コアの金属が溶出しナノフレーム構造を形成する。そのため、ガルバニック置換反応での中空粒子の形成は、酸化還元電位に依存し、作製できる金属種に制限がある。白金族の中でも、Pt・Pd の 2 つは、比較的酸化還元電位が高いため、ガルバニック置換反応を利用できるが、Rh は酸化還元電位が低いため、ナノフレームの合成は困難である。本研究では、ナノフレーム形成が困難である Rh に着目し、第 1 段階で Au ナノロッドをコア、Rh をシェルとする Au@Rh ナノ微粒子を合成し、第 2 段階でコアの Au ナノロッドを酸化的エッチングにより溶解させるといった新規ロッド状ロジウムナノフレームの合成を試みた結果を報告する。

【実験】

第 1 段階の Au@Rh ナノ微粒子合成は、Au ナノロッド水溶液 (大日本塗料製) に保護剤として臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB)、還元剤としてアスコルビン酸を加

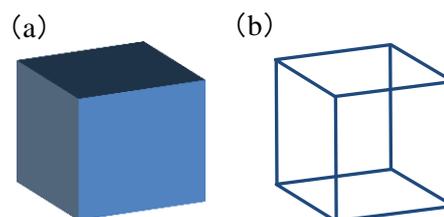


図 1. (a) 中実構造のナノ粒子、
(b) 中空構造のナノフレーム。

え、塩化ロジウム (RhCl₃) 水溶液を Au と Rh が mol 比 1 : 5 となるように混合し、オイルバスを用いて 90°C で 3 時間加熱・還元して合成した。第 2 段階の Rh フレーム合成は、合成した Au@Rh ナノ微粒子のコア部にある Au をハロゲンイオンを用いて酸化的エッチングにより溶解させるため、5% HCl を添加して、90°C で 12 時間加熱を行った。微粒子の構造と組成の評価は、透過型電子顕微鏡 (TEM) と、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) を用いて行った。

【結果と考察】

図 2(a), (b) に第 1 段階で合成した Au@Rh ナノ微粒子の TEM, TEM-EDS 像を示す。表面に凹凸が多い形状をとっており、EDS の結果から、ナノ微粒子の中心部に Au、側面部に Rh の元素が集中して分布している。このことから Au コア Rh シェルのナノ微粒子の合成が確認できる。

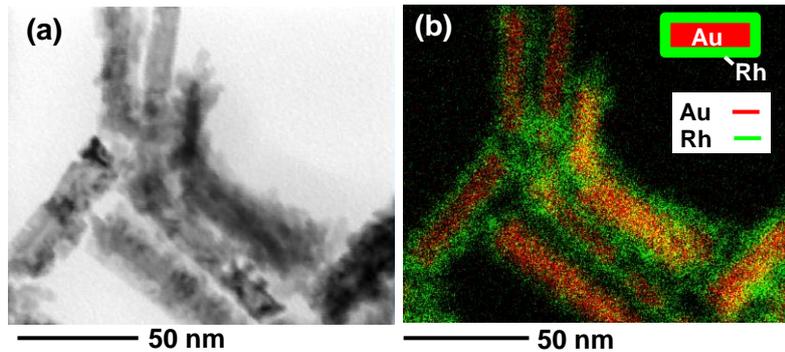


図 2. Au@Rh ナノ粒子の(a) TEM と(b) TEM-EDS による観察結果。

また、合成した Au@Rh ナノ微粒子の Rh シェルは、層状成長ではなく、複数の核が成長する島状成長で成長したことが考えられる。次に、第 2 段階の HCl 添加後の TEM, TEM-EDS 像を図 3(a), (b) に示す。図 3(a) から、ナノ微粒子の中心部が空洞になっていることが分かる。また、EDS の結果から、元素比率が

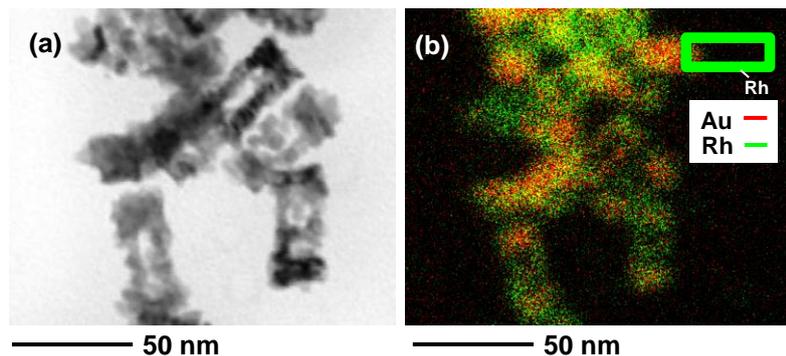


図 3. Rh ナノフレームの(a) TEM と(b) TEM-EDS による観察結果。

Au : Rh ≒ 1 : 9 で構成される Rh ナノフレームが生成していることが確認された。生成機構としては、図 4 に示すように Au@Rh ナノ微粒子表面部の凹凸部の欠陥から酸素、塩化物イオン、水素イオンが侵入し、コア部分の Au が徐々に溶解され、最終的に、Rh を主成分とするナノフレームの形成に至ったと考えられる。

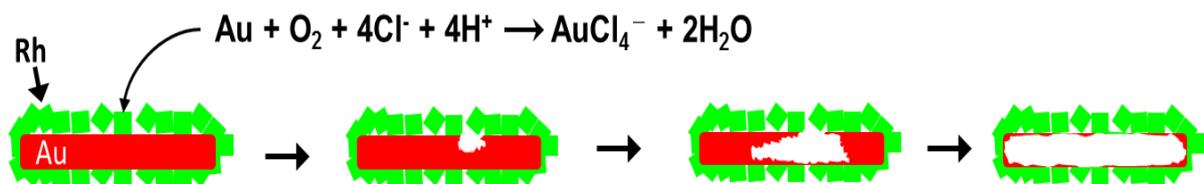


図 4. Rh ナノフレームの生成機構。