

ガルバニック置換反応による Ag-Pt 三角ナノフレイムの合成と生成機構

(近大・産業理工¹, 九大院・統合新領域² 九大・先端研³)

○原田 堅伍¹, 濱崎 実香¹, 矢島 淳彦², 服部 真史³, 河津 博文¹, 辻 正治^{2,3}

Synthesis of Ag-Pt nanoflake by galvanic replacement reaction and its growth mechanism
(Department of Biological and Environmental Chemistry, School of Humanity-oriented Science and

Technology, Kinki Univ.¹, Department of Graduate School of Integrated Frontier Sciences,

Kyusyu Univ.², Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ.³)

○Kengo Harada¹, Mika Hamasaki¹, Atsuhiko Yajima², Masashi Hattori³,

Hirofumi Kawazumi¹, Masaharu Tsuji^{2,3}

【研究背景】

金属(Au や Ag など)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、ナノフレイムと呼ばれるナノサイズの中空構造は、微粒子単体には見られない物性を有しており、注目を集めている。金属ナノ微粒子の特性は組成、形状、サイズなど様々なファクターに依存するが、新規組成、形状のナノフレイムが作製できれば、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。

我々は、これまでトライアングル状の Ag ナノプリズムを種材料とし、Ag と Au、Pd 塩化物間でのガルバニック置換反応により中空のトライアングル形状を有する Ag-Au ナノフレイムおよび Ag-Pd ナノフレイムの合成について研究してきた。¹⁾本研究では、新たに Pt を材料とし、新規中空トライアングル状の Ag-Pt ナノフレイムの合成を目指した。²⁾

【実験方法】

室温水中で AgNO₃、クエン酸、H₂O₂、PVP、NaBH₄ を混合し、Ag ナノプリズムコロイド溶液を合成した。合成したコロイド溶液に H₂PtCl₆ 水溶液をモル比で Ag:Pt=10:1 または 10:3 となるように混合した 2 種類の溶液を、100℃、50℃、常温でそれぞれ加熱攪拌し、Ag-Pt ナノフレイムの合成を行った。ハロゲンである塩素を含まない(C₅H₇O₂)₂Pt 水溶液を用いた合成も行った。

得られた生成物の吸収スペクトルの時間変化を紫外可視近赤外分光計で解析するとともに、生成物のサイズ、形状、組成を透過型電子顕微鏡(TEM)、エネルギー分散型 X 線分析装置(TEM-EDS)、X 線回析装置(XRD)で解析した。

【結果・考察】

Ag:Pt のモル比が 10:1 の混合溶液を 36 時間常温で攪拌して得られた Ag-Pt ナノフレイム(Fig. 1(a))では、Ag の残量が多く、プリズムの形状が残ったままであった。そこで、Ag のみを溶解するために

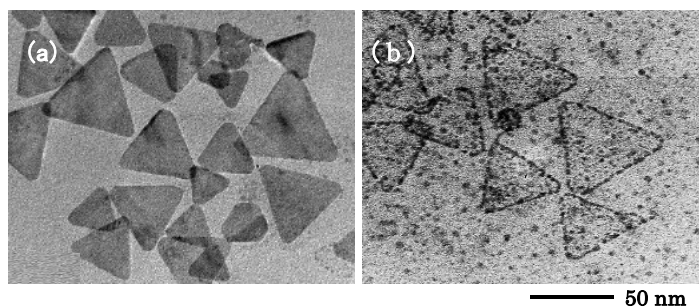


Fig. 1. Ag-Pt ナノフレイムの TEM 観察像.

(a)NaCl 洗浄前, (b)NaCl 洗浄後

NaCl 飽和水溶液を用いた洗浄を行うと、フレーム部分の Ag-Pt 合金以外の Ag が流出し、微粒子状の Ag-Pt がフレーム上に並んで形成された構造を得ることに成功した(Fig 1(b))。また、NaCl 洗浄前後の Ag-Pt 微粒子の EDS 分析結果より、フレーム中の Pt/Ag 元素比は洗浄前後で 15% から 97%(Fig 2)に上昇していることがわかった。合成時間を長くすることで、さらに Pt/Ag 比は増加していき、最終的に Pt が全て Ag と置換してフレーム構造が破壊されることも確認された。

Ag ナノプリズムと Ag-Pt ナノフレーム(NaCl 洗浄前後)の XRD 解析を行い、Ag ナノプリズム中において Ag-Pt 合金が形成される場所の推定を行った(Fig. 3)。Ag ナノプリズムや NaCl 洗浄前の XRD パターンには、Ag{111}面の強いピークとその両端に Ag の hcp 面のピークが観測された。一方、NaCl 飽和水溶液による洗浄後の Ag-Pt ナノフレームでは、Ag{111}面のピークが大きく減少する一方で、hcp 面のピークはほとんど減少せずに残っていることがわかった。

これらの結果より、NaCl 洗浄によって合金化されていない Ag{111}双晶面中の Ag が溶解される一方で、Fig. 3 に示すように Ag{111}, {100}面に挟まれた hcp 面においてガルバニック置換反応により Ag-Pt の合金化が優先的に起こり、NaCl 洗浄による溶解が生じずに hcp 面が薄いフレームとして残存することが示唆された。

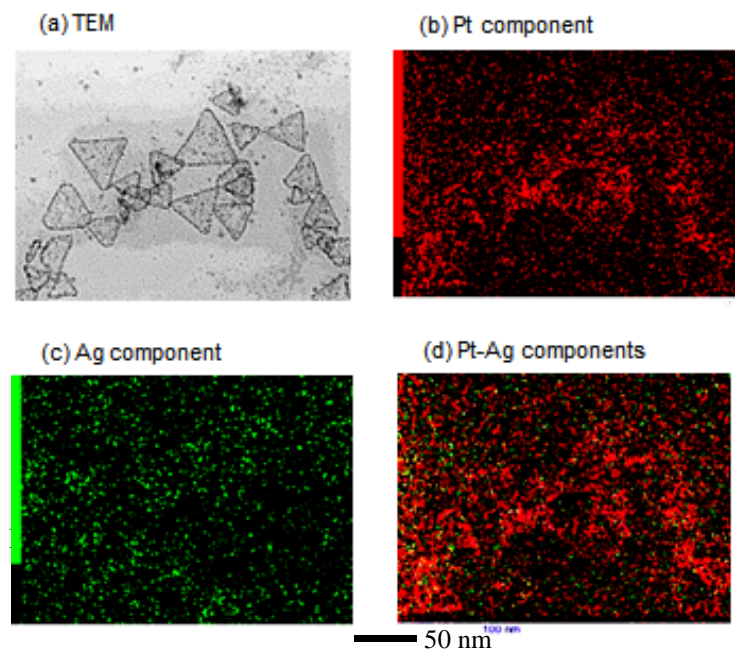


Fig. 2. NaCl 洗浄後の Ag-Pt ナノフレームの TEM, TEM-EDS 像

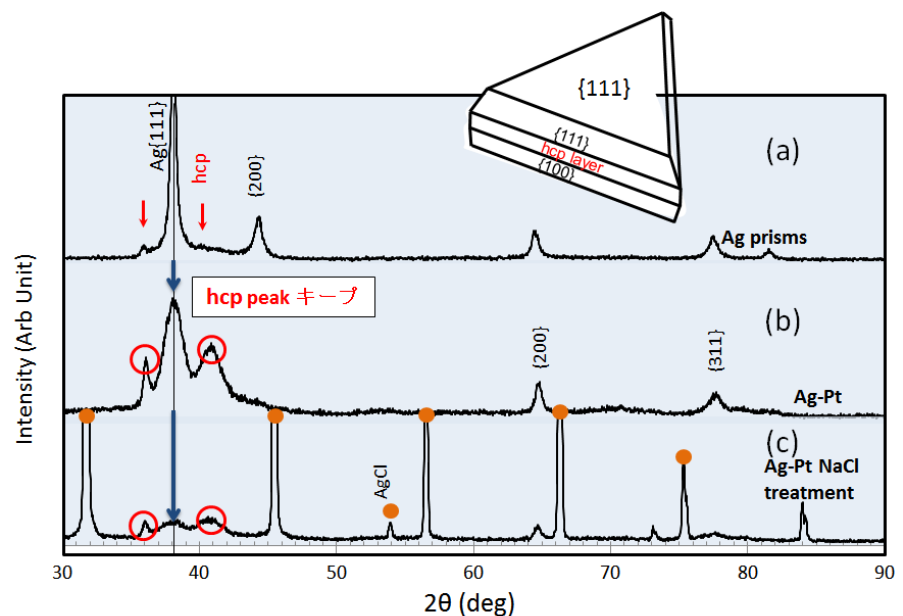


Fig. 3. (a)Ag プリズム, (b)NaCl 洗浄前, (c)NaCl 洗浄後の Ag-Pt ナノフレームの XRD パターン. (c)の●ピークは AgCl

- 1) M. Tsuji, M. Kidera, A. Yajima, H. Kawazumi et al., *CrystEngComm*, **16**, 2684 (2014).
- 2) M. Tsuji, M. Hamasaki, A. Yajima, H. Kawazumi et al., *Mater. Lett.*, **121**, 113 (2014).