

ガルバニック置換反応による AgPd 二元系ナノフレームの合成

(九州大院・統合新¹、九州大院・総理工²、九州大学・先導研³、近畿大学・産業理工⁴)

○矢島淳彦¹、木寺孝文²、服部真史³、河津博文⁴、辻正治^{1,2,3}

Synthesis of Ag-Pd alloy triangular nanoframes by galvanic replacement reactions

(Graduate School of Integrated Frontier Sciences, Kyushu Univ¹,

Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu Univ²,

Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ³,

Graduate School of Humanity-Oriented Science and Engineering, Kinki Univ⁴)

○Yajima Atsuhiko¹, Kidera Takafumi², Hattori Masashi³, Kawazumi Hirofumi⁴,

Tsuji Masaharu^{1,2,3}

【序】

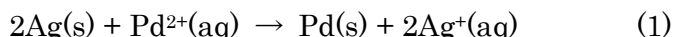
産業の発展に欠かすことのできない白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)といった白金族は、埋蔵量が少ないことから、価格の高騰や供給不足が懸念されている。そのため、白金族の使用量を低減するための研究が盛んに行われている。このような研究のなかでも特に、2種類の金属からなる貴金属ナノ粒子であるバイメタリックナノ粒子は、貴金属使用量の低減のみでなく、新規特性の付与の面から注目されている。

本研究室では、白金族である Pd と比較的安価な Ag による合金の形成(組成制御)に加え、形状をフレーム状にすることによる表面積の増大とそれに伴う触媒性能の向上(形状制御)により、Pd 使用量を低減した新規 Ag-Pd 合金ナノ微粒子触媒の合成に取り組んでいる。

本研究では、三角板状銀ナノ粒子(Ag ナノプリズム)を種材料に、Ag と Pd²⁺間で反応させることによってトライアングル状の銀-パラジウム合金ナノフレームの合成に成功したので報告をする^[1]。

【実験】

Ag-Pd 合金ナノフレームは、Ag と Pd²⁺イオンとのガルバニック置換反応(1)を利用して合成した。



種材料である Ag ナノプリズムの分散液に、モル比 Ag : Pd = 1 : 0.3 となるように、四塩化パラジウム酸水溶液を添加し、100℃で 360 分加熱を行った。その後、得られた生成物を飽和 NaCl 溶液により洗浄することで、余分な残留 Ag を除去し、Ag-Pd 合金ナノフレームを合成した。得られた微

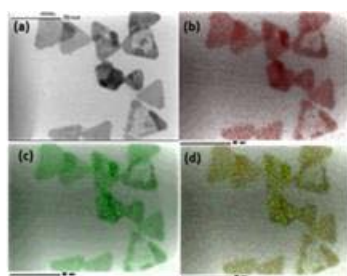


図1. NaCl未洗浄 TEMとTEM-EDSによる観察結果
(a):TEM、(b):Ag成分、(c):Pd成分、(d):Ag-Pd成分

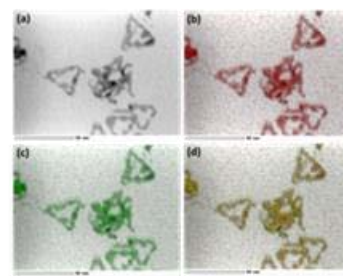


図2. NaCl洗浄 TEMとTEM-EDSによる観察結果
(a):TEM、(b):Ag成分、(c):Pd成分、(d):Ag-Pd成分

粒子の構造を透過型電子顕微鏡 (TEM), エネルギー分散型蛍光 X 線分析 (TEM-EDS), XRD により解析した。

【結果と考察】

図 1、2 は NaCl 溶液による洗浄前後の生成物の TEM、TEM-EDS 像である。これらの結果より、NaCl 溶液洗浄を行うことで、粒子の中央部が溶出し、フレーム構造が形成されたことが分かる。NaCl 溶液洗浄によって Ag は溶解するが、Ag と Pd の合金は溶解せずに残留することから、Ag-Pd 合金はナノ微粒子の側面のみで形成されていることが示唆される。また、TEM-EDS による原子量解析より、洗浄前の Ag と Pd の比率は、Ag: Pd = 79: 21 であったのに対し、洗浄後は Ag: Pd = 43: 57 と変化した。これは粒子中央部の Ag が、NaCl 溶液洗浄によって溶出したことによるものである。また、NaCl 洗浄前後の Ag-Pd 合金ナノフレームの XRD 測定から (図 3, 図 4)、Ag プリズムが側面に六方最密構造 (hcp 層) を有しており、そこが Pd^{2+} と選択的に置換反応後 Ag-Pd 合金を形成することが示唆された。以上の結果から、Ag-Pd 二元系ナノフレームの生成機構を考察した (図 5)。まず、Ag プリズムの側面の hcp 層上で Pd^{2+} が選択的に置換反応し、Ag-Pd 合金が形成される。続いて、Ag と AgCl が Cl⁻ によるエッチングを受け、 Ag^+ や AgCl_2^- となって溶出する。最終的に、Ag-Pd 合金から成るフレーム部は残存し、Ag-Pd 二元系ナノフレーム粒子が形成される。

【まとめ】

ガルバニック置換反応と NaCl 洗浄を併用することにより Ag-Pd 合金ナノフレームの合成に成功した。NaCl 洗浄前後の XRD 回折パターンの変化からプリズムからフレームへの構造変化には、プリズム中央に存在する欠陥 hcp 層が関与していることが明らかになった。

【参考文献】

[1] M. Tsuji, A. Yajima, *et al.*, *CrystEngComm*, 2014, **15**, 7668.

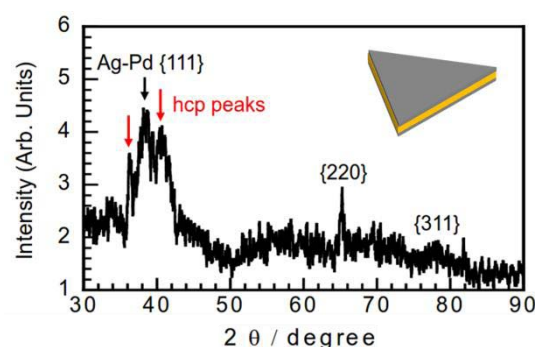


図3. NaCl未洗浄 XRD Ag-Pdナノプリズム

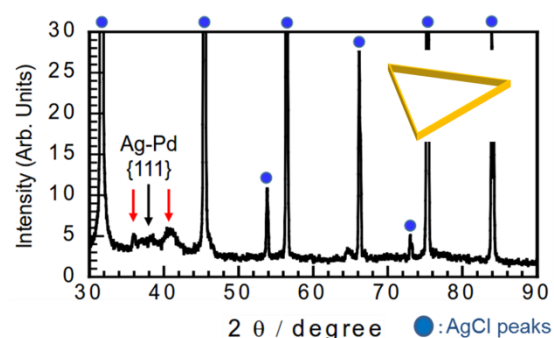


図4. NaCl洗浄 XRD Ag-Pdナノフレーム

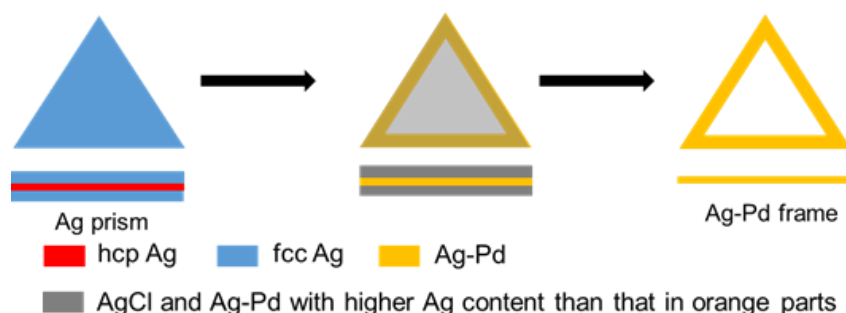


図5. Ag-Pd二元系ナノフレーム粒子の生成機構