

Rh, Pt ナノロッドフレームの合成と生成機構

(九大・炭セ¹, 九大院・総理工², 九大院・統合新領域³, 九大・先導研⁴)○辻 正治¹, 中島幸範², 矢島淳彦³, 服部真史⁴

Synthesis of Rh and Pt nanorod frames and their growth mechanisms

(¹Int. Education and Research Center of Carbon Resources, ²Graduate School of Eng. Sci., ³Graduate School of Integrated Frontier Sci., ⁴Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University)○Masaharu Tsuji¹, Yukinori Nakashima², Atsuhiko Yajima³, Masashi Hattori⁴

【研究背景】

Rh, Pt 等の白金族ナノ微粒子は、環境浄化触媒として広く使用されている。しかし、白金族金属は埋蔵量が少なく、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、比表面積が大きなナノフレームと呼ばれる骨組み状の中空構造が注目されている。従来、ナノフレームの作製法には、ガルバニック置換 (GR) 反応が用いられている。通常、形状制御が容易な Ag ナノ粒子をテンプレートとした GR 反応が中空構造の作製に使用されているが、Rh は酸化還元電位が低いため、GR 法による Rh ナノフレームの合成は困難である。本研究では、第 1 段階で Au ナノロッドをコア、Rh をシェルとする Au@Rh ナノロッドを合成し、第 2 段階でハロゲンイオンを用いた酸化的エッチングによりコアの Au ナノロッドを溶解させるという GR 法に代わる新規手法によりロッド状 Rh ナノフレームの合成を試みた。¹⁾発表では同様の方法で合成した Pt ナノフレームについても報告する。

【実験方法】

第 1 段階の Au@Rh ナノロッド合成は、15 ml の蒸留水中に 1.5×10^{-7} mol の Au ナノロッド (大日本塗料)、 9.0×10^{-5} mol の臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB)、 7.5×10^{-7} mol の塩化ロジウム (RhCl_3) を加え、オイルバスを用いて 95°C まで加熱した後、還元剤として 7.5 mM のアスコルビン酸を 0.033 ml/min で 4 ml 加えながら 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、第一段階で合成した Au@Rh ナノロッド分散液に、5% HCl 水溶液 6ml を添加して、 90°C で 12 時間加熱を行った。

【結果と考察】

図 1a1-d1 に第 1 段階で合成した Au@Rh ナノロッドの透過型電子顕微鏡 (TEM)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) による観察像を示す。図 1 より、ナノ

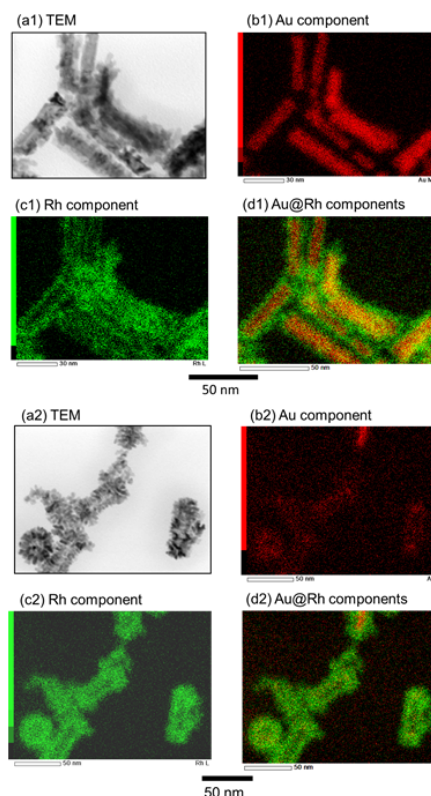


図 1. (a1-d1) Au@Rh ナノロッドの TEM, TEM-EDS 像, (a2-d2) Rh ナノフレームの TEM, TEM-EDS 像

ッドの中心部に Au, 側面部に Rh の元素が集中して分布していることから、Au@Rh ナノロッドの合成が確認できる。また、合成した Au@Rh ナノロッドの Rh シェルは表面に凹凸の多い形状であり、複数の Rh ナノ微粒子が繋がってシェル構造を形成していることが分かる。次に、第 2 段階の HCl 添加後の TEM、TEM-EDS 像を図 1a2-1d2 に示す。図から、ナノ微粒子の中心部が空洞になっており、フレーム構造が形成されていることが分かる。また、TEM-EDS の解析結果より、このフレーム構造の元素比率は Au : Rh ≒ 1 : 9 であり、ほぼ Rh で構成されたナノフレームを形成していることを確認した。また、様々な入射角度で生成物を TEM 観察した結果 (図 2)、入射角 0° では Rh ナノフレームの辺が 2 辺のみ確認されたが、入射角 40° では、3 辺確認できた。このことから、合成したナノフレームの構造は図 3 に示すような直方体の辺のみから成る構造が示唆された。図 4 に示す XRD 回折図において Au@Rh の Rh シェル成分には格子歪に起因するピークシフトとブロードニングが観測された。Rh シェルの歪は Au 溶解後、Rh フレームが形成された後は解消されることが示唆された。これらの結果から、コア部分の Au と高次の不安定な側面上の歪を有する Rh シェルは、Au@Rh ナノロッド表面部の間隙から Cl⁻, H⁺, O₂ が侵入し、溶解されるのに対して、低次の面上のエッジ部分の Rh シェルは溶解せず、Rh ナノフレームが形成されると考えられる (図 3)。

【まとめ】

本研究では、通常の GR 反応の適用が困難な Rh のナノフレームの新規合成法として Au@Rh ナノ微粒子から Au のみを溶解する新規合成法の開発に成功した。同様の手法で Pt ナノフレームも合成できた。本手法は、これまでは合成困難であった新規金属ナノフレームの合成法として応用が期待される。

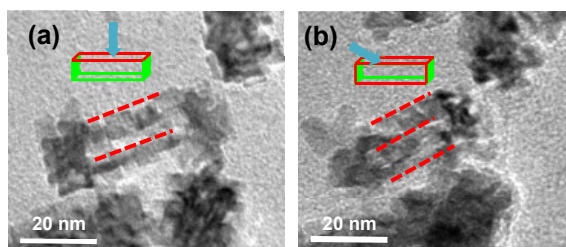


図 2. 入射角 (a) 0°, (b) 40° で測定した Rh ナノフレームの TEM 像。

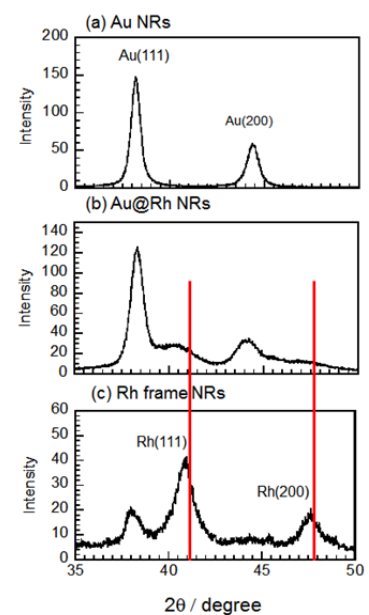


図 4. Au NRs, Au@Rh NRs, Rh フレームの XRD パターン 赤線は Rh の標準ピーク位置

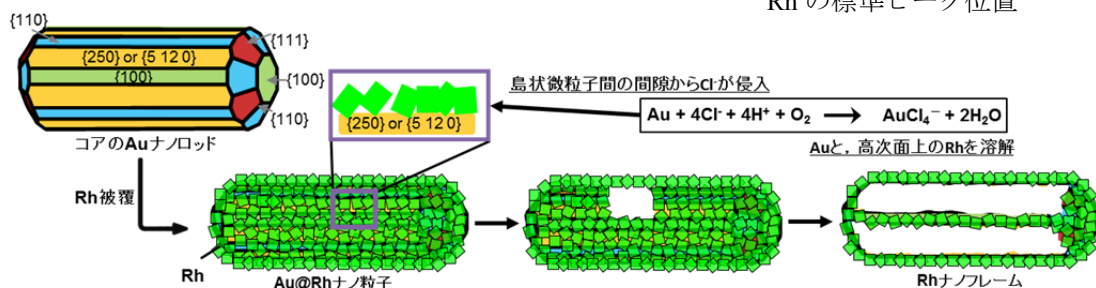


図 3. Rh ナノフレームの生成機構。

- 1) M. Tsuji, Y. Nakashima, et al., *CrstEngComm*, **14**, in press (2015).