

4P065

水熱条件でのナノプロセッシングによる金-白金合金ナノ粒子の合成

¹千葉大院理, ²宇都宮大院工

○鈴木拓也¹, 伊藤圭実¹, 藪田夏美², 上原伸夫², 森田剛¹

Synthesis of Au-Pt alloy nanoparticles by nanoprocessing under hydrothermal conditions

○Takuya Suzuki¹, Yoshimi Ito¹, Natsumi Sonoda², Nobuo Uehara², Takeshi Morita¹

¹ Graduate School of Science, Chiba University, Japan

² Department of Material and Environmental Chemistry, Graduate School of Engineering, Utsunomiya University, Japan

【Abstract】

We synthesized Au-Pt alloy nanoparticles under hydrothermal conditions using phase transition of thermoresponsive polymer instead of chemical reduction of Au (III) and Pt (IV) ions. If a mixture of Au and Pt nanoclusters coated with thermoresponsive polymers is heated, aggregates are formed due to dehydration of the polymer. As a result, Au and Pt nanoclusters grew up to be Au-Pt alloy nanoparticles. Since the products had the peak around 260 nm in UV-vis absorption spectrum, it turned out that they were Au-Pt alloy nanoparticles, whose structure was determined to be solid solution. We characterized the products by transmission electron microscope (TEM), scanning transmission electron microscope (STEM) and energy dispersive X-ray spectrometry (EDS). TEM images verified the products had size of 10~30 nm and STEM-EDS clarified composition ratio of Au and Pt. It is concluded that Au-Pt alloy nanoparticles can be synthesized utilizing the present method under hydrothermal conditions without the needing chemical reduction process

【序】

金属ナノ粒子はバルクと異なる光学的性質や触媒能を示し、現在その利用が進んでいる。例えば、金ナノ粒子はその光学的性質を活かして古くから着色料として用いられてきた。また、白金ナノ粒子はその触媒活性が工業的によく利用されてきた。その金属ナノ粒子の新たな合成法として、分散-凝集状態の転移をもつ熱応答性高分子を用い、ナノクラスターを粒径 10~100 nm のナノ粒子に融合成長させる手法が開発された。これはナノプロセッシングと呼ばれ、^[1]その融合成長過程について解明が進められた。^[2]一方、合金ナノ粒子を合成する手法は多数報告されているが、他の手法とは異なり、この手法は化学的還元を必要としない。そのため種々の元素を組み合わせた合金ナノ粒子を合成でき、その合金組成を自在に制御できる可能性がある。本研究では、金-白金合金ナノ粒子を合成し、その構造や合金組成を制御することを目的としている。

【方法 (実験・理論)】

Au ナノクラスター溶液、Pt ナノクラスター溶液、熱応答性高分子(p-NIPAM)の混合溶液を調製し、下記の①、②の反応容器で加熱した。

①耐圧容器 (容量約 20 mL)

上記の混合溶液を耐圧容器に注ぎ、90, 150 および 200 °C で 1 時間加熱した。その際にポンプを用いて圧力を調節し 2 MPa 前後で保った。1 時間後、溶液の温度が 50 °C 程度になるまで放冷したのち、水冷して反応を終了させた。

②ステンレス製チューブ

ステンレス製のチューブをあらかじめ 200, 250, 300 °C に加熱しておき、ポンプを用い

て上記の混合溶液をチューブに流した。その際にバルブを用いて圧力を 10 MPa 前後に保った。流速 0.4 mL/min で 20 分間流したのち、水冷して反応を終了させた。また、紫外可視吸収スペクトル、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、走査型電子顕微鏡(STEM)観察、およびエネルギー分散型 X 線分析(EDS)によって合成したナノ粒子を評価した。

【結果・考察】

①耐圧容器

Fig. 1(①)に 200 °C で 1 時間加熱した金-白金合金ナノ粒子の UV-vis スペクトルを示す。260 nm にピークをもつことから、固溶体型の合金ナノ粒子が合成されたとわかる。

[1] Fig. 2 に 200°C で 1 時間加熱した金-白金合金ナノ粒子の STEM 像を示し、Fig. 3 に Fig. 2 中の白枠の部分における EDS スペクトルを示す。L 線のピークによる解析から組成比は(Au:Pt)=(2.55:1)であった。

②ステンレス製チューブ

Fig. 1(②)に 200 °C で合成した金-白金合金ナノ粒子の UV-vis スペクトルを示す。①と同様に固溶体型の合金ナノ粒子だが、ピークがシャープであることからより均一であるとわかる。Fig. 4 に合金ナノ粒子の TEM 像を示す。凝集体を形成していることがわかる。

今回の実験はあらかじめ金と白金のナノクラスター溶液を混合したのちに加熱しているが、これらのナノクラスター溶液を混合すると約 30 分で金が自発的に融合成長を始めることがわかっている。①では 200 °C に達するまでに約 1 時間かかることから、200 °C になる前に反応が進行してしまい、均一な合金にならなかったと考えられる。②はチューブを通し瞬時に目的温度まで上げているので、均一な合金になったと考えられる。しかし、Fig. 4 を見ると完全な粒子とは言えず、凝集体を形成しているため、今後はチューブを長くしたり、流速を小さくしたりするなど、加熱時間を延ばしていく必要がある。また、今後は②で合成した合金ナノ粒子についても、EDS 測定し、その組成比を求めていくとともに、より組成比の制御された合金ナノ粒子の合成を目指していく。

【参考文献】

- [1] N.Uehara, M.Fujita, T.Simizu, *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, 359, 142-147.
- [2] T. Morita, K. Kurihara, O. Yoshida, H. Imamura, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, N. Uehara, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 13602-13608.
- [3] T Nakamura, Y Herbani, S Sato, *Materials Letters*, **2011**, 65, 804-807

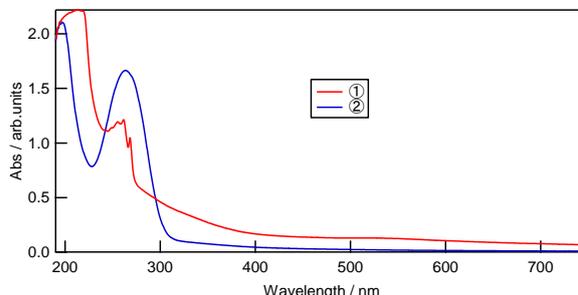


Fig. 1 UV-vis spectrum of Au-Pt alloy nanoparticle

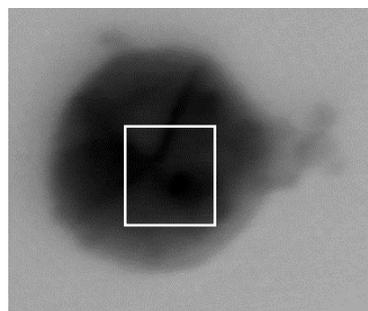


Fig. 2 STEM image of Au-Pt alloy nanoparticle

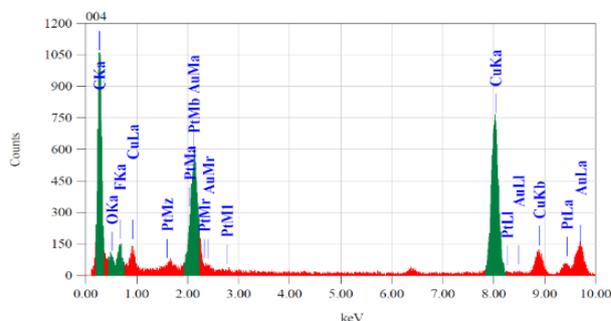


Fig. 3 EDS spectrum of Au-Pt alloy nanoparticle

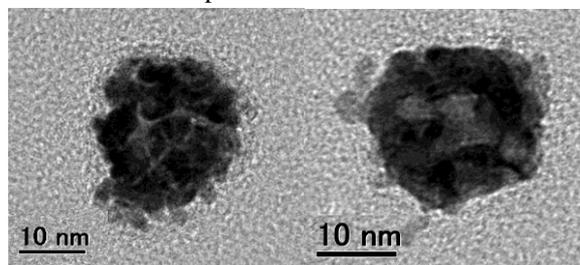


Fig. 4 TEM image of Au-Pt alloy nanoparticle