

4P062

熱応答性高分子を用いた水熱条件での金-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, 上原伸夫², 森田剛¹

Synthesis of Au-Pt alloy nanoparticles with thermoresponsive polymer under hydrothermal conditions

○Takuya Suzuki¹, 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. Heat treatment of a mixture of Au and Pt nanoclusters conjugated with thermoresponsive polymer led to formation of Au-Pt alloy nanoparticles due to dehydration of the polymer. Since the products had the peak around 260 nm in UV-vis absorption spectrum, structure of the synthesized Au-Pt alloy nanoparticles 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 the size of 10~30 nm and STEM-EDS clarified composition ratio of Au and Pt. It is concluded that Au-Pt alloy nanoparticles are synthesized utilizing the present method under hydrothermal conditions without any chemical reduction processes.

【序】

金属ナノ粒子はバルクと異なる光学的性質や触媒活性を示し、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材として用いられてきた。また、白金ナノ粒子は比表面積の増加に伴う触媒活性の向上により工業用触媒として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、本手法は合金を合成する段階において化学的還元を必要としないため、金属ごとに異なる酸化還元電位は合金構造には影響しない。また、ナノクラスターの混合溶液の調製により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、その粒径や合金組成、形状を制御することを目的としている。

【方法 (実験・理論)】

①Au ナノクラスター溶液の調製

四塩化金酸四水和物にテトラエチレングリコールを加えたのち、水素化ホウ素ナトリウムを加え 25 °C で 6 時間攪拌した。その後得られた溶液をシリカゲルカラムに通して粒径約 2 nm の Au ナノクラスター溶液を得た。

②Pt ナノクラスター溶液の調製

六塩化白金酸六水和物にクエン酸三ナトリウムを加え 100 °C で 2 時間還流し、粒径約 2 nm の Pt ナノクラスター溶液を得た。

③合金ナノ粒子の合成

①、②で合成した各ナノクラスター溶液と熱応答性高分子(p-NIPAM)の混合溶液を調製し、沸騰を防ぐため圧力を 2 MPa 程度に保ったまま 100~200 °C の種々の温度で加熱した。その後溶液の温度が 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。また、紫外可視(UV-vis)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】

Fig. 1 に a) 加熱前、b) 100 °C で 1 時間加熱、c) 200 °C で 1 時間加熱した混合溶液の UV-vis スペクトルを示す。b) は 550 nm にピークをもつことから 100 °C では金のみが融合成長したと分かる。また c) は 550 nm にピークをもたず、260 nm のみにピークをもつことから、200 °C では固溶体型の合金ナノ粒子が合成されたと分かる。^[3] 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(左図)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。

ナノ粒子の合成法でよく用いられる手法として還元法が挙げられるが、還元法で合金を合成する場合、酸化還元電位の違いにより還元されやすい金属が優先して還元されるため、合金構造は一般的にコアシェルやクラスターインクラスターとなる。本手法では合金合成の段階で化学的還元を用いず、高分子の分散-凝集転移を利用しながら各金属元素の融点近くまで加熱することで、固溶体構造をもつ合金が合成されたと考えられる。

現時点では固溶体構造をもつ金-白金合金ナノ粒子の合成には成功したが、その組成比や粒径には大きな分散が見られた。さらに Fig. 2(右図)から分かる粒子形状の不均一さにも課題を残している。また、加熱温度や加熱時間、高分子濃度が合成されるナノ粒子に大きな影響を及ぼすことが先行研究から分かっているため^[2]、今後は上記を中心に様々なパラメータが合金ナノ粒子に与える影響を考察し、合金ナノ粒子の精度向上を目指していく。

【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.

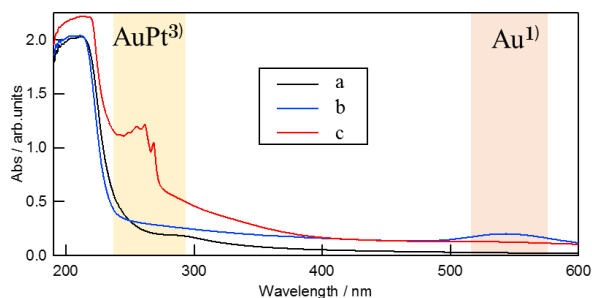


Fig. 1. UV-vis spectra of samples. a) a mixture of Au and Pt nanoclusters conjugated with thermoresponsive polymer before heating. b) a mixture after heating up to 100 °C. c) a mixture after heating up to 200 °C.

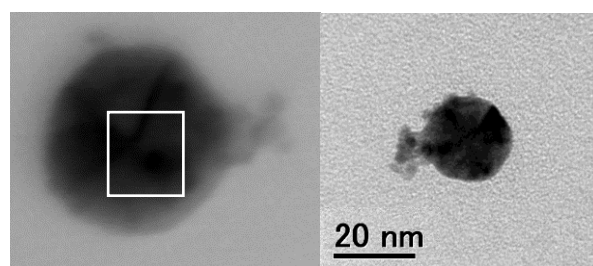


Fig. 2.(The left-hand side) STEM image of Au-Pt alloy nanoparticle. (The right-hand side) TEM image of Au-Pt alloy nanoparticle.

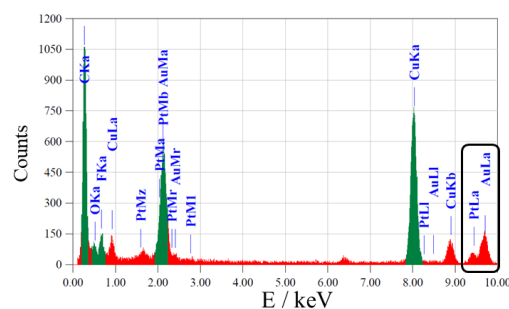


Fig. 3.EDS spectrum of Au-Pt alloy nanoparticle.