銅ナノ粒子-ゼオライト複合体を利用したガルバニック置換反応に よる合金ナノ粒子の合成

(中央大学大学院¹・中央大学²) ○高岡 健太¹・岩月 晴頌²・坂根 駿也²・田中 秀樹²

Synthesis of alloy nanoparticles by galvanic replacement reaction using copper nanoparticle-zeolite composite (¹Graduate School of Science and engineering, Chuo University, ²Faculty of Science and Engineering, Chuo University) OKenta Takaoka, ¹ Harunobu Iwatsuki, ² Shunya Sakane, ² Hideki Tanaka²

Metal nanoparticles can be alloyed with specific metals to improve catalytic activities or obtaining chemical stability. Especially, copper nanoparticles (Cu NPs), which are expected to be an alternative to noble metal NPs, have been alloyed because Cu NPs are prone to an unstable state. Our group has synthesized Cu NPs in zeolite pores. In this study, we aimed to synthesize CuPt NPs through Cu NPs formed in zeolite pores by using galvanic displacement reaction. Cu NPs were synthesized in the zeolite pores by photoreduction of Cu²⁺ adsorbed on the zeolite. Potassium tetrachloro platinum(II) acid was added to this dispersion and CuPt NPs were synthesized by galvanic substitution reaction. The structure of the alloy NPs was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX). XRD pattern showed new diffraction peaks suggesting the alloying of Pt and Cu appeared. SEM-EDX observations showed that Cu and Pt elements were detected on the whole zeolite, suggesting that the alloying was carried out in the pores. In addition, CuPt NPs exhibited higher catalytic activity for benzyl alcohol oxidation compared to Cu NPs.

Keywords: Zeolite; Photoreduction; Galvanic replacement; Alloy nanoparticles

金属ナノ粒子は、特定の金属との合金化により触媒活性の向上や優れた化学的安定性を得ることができる。特に、貴金属ナノ粒子の代替として期待される銅ナノ粒子 (CuNP) は不安定な酸化状態になりやすく、合金化による対策がなされてきた。これまで、我々はゼオライト細孔内に CuNP を合成してきた。本研究では、ゼオライト細孔内に合成した CuNP に対して、ガルバニック置換反応を用いて細孔内へ CuPtNP を合成することを目的とした。

ゼオライトに吸着させた Cu^{2+} を光還元することで、ゼオライト細孔内に Cu NP を合成した。この分散液にテトラクロロ白金(II)酸カリウムを添加し、ガルバニック置換反応により CuPt NP を合成した。X 線回折法 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を用いて合金 NP の構造を評価した。

XRD パターンより、Pt と Cu の合金化を示す回折ピークが新たに出現した $^{1)}$ 。 SEMEDX 観察により、ゼオライト全体に Cu と Pt の元素が検出され、細孔内での合金化を示唆する結果となった。また、ベンジルアルコールの酸化反応に対して触媒反応を調べると、CuPt NP は Cu NP と比較して触媒活性が向上する結果が得られた。

1) A. Sarkar, et al., J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 4725-4732.