

Pd-P ナノ粒子の元素選択的置換反応における合金化機構の解明

(京大化研) ○佐藤 良太・関口 雄平・高畑 遼・松本 憲志・寺西 利治

Alloying Mechanism in Element-Selective Replacement Reactions of Pd-P Nanoparticles
(*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Ryota Sato, Yuhei Sekiguchi, Ryo Takahata, Kenshi Matsumoto, Toshiharu Teranishi

We have discovered a unique alloying phenomenon in metallic compound nanoparticles consisting of Pd and P. As a result of this alloying reaction, various Pd-based alloy nanoparticles that retain the size and uniformity of Pd-P seed nanoparticles are formed by element-selective replacement of P with various metallic elements. In this presentation, we will report the results of detailed analysis of this liquid phase alloying process by using in situ X-ray absorption spectroscopy (XAS) and discuss the uniqueness, versatility, and usefulness of the elucidated alloying mechanism.

Keywords: *Inorganic Nanoparticle, Ordered Alloy (Intermetallic Compound), Liquid Phase Synthesis, Alloying Mechanism, In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy*

ナノ粒子の合金化は物性を制御するための代表的な手段である。粒径、形状、組成などの一次構造の精密制御が可能な、特定の合金種に限定されない高汎用性の合金化手法を確立することは、物性解明や材料創製において極めて有用となる。我々はこれまでに新たな合金化現象としてパラジウム-リン (Pd-P) 合金ナノ粒子における元素選択的置換反応を見出しており、この新奇合金化現象を応用することによって、出発物質である Pd-P ナノ粒子の単分散性や形態を保持した種々の Pd 基合金 (Pd-M: M = Sn, Co, In, Cd, Fe, Zn, Mn) ナノ粒子の仮晶合成に成功している (図)。

本反応における合金化機構を詳細に解明するために、X線吸収分光法 (XAS) による合金化過程の液相 in situ 解析を試みたところ、Pd-P ナノ粒子と In 前駆体が反応し Pd₃In 相を経て B2-PdIn ナノ粒子が形成する過程を追跡することに成功した。興味深いことに、Pd₃In 相が形成される温度は、Pd ナノ粒子を種粒子として同条件で反応させた場合よりも大幅に低下しており、種粒子中に P が含まれる有意性的一端が示された。加えて、ex situ での STEM-EDX 分析では、合金化の初期段階において粒子内への In の拡散と粒子外への P の排斥が同時に進行している様子が観察されたことから、P と In の元素選択的置換反応の駆動力が両原子間におけるガルバニック的な相互作用であることが強く示唆された。

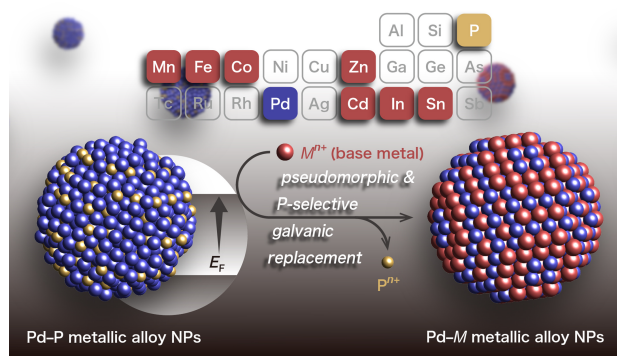


図. Pd-P 合金ナノ粒子の元素選択的置換反応による Pd 基合金ナノ粒子の仮晶合成