

研究ノート

液中プラズマ法による白金／アルミナ複合ナノ粒子の作製

行木啓記*¹、阿部祥忠*¹

Preparation of Platinum/Alumina Composite Nanoparticle by Solution Plasma Processing

Hirofumi NAMEKI*¹ and Yoshitada ABE*¹Industrial Research Center*¹

液中プラズマ法により、白金／アルミナナノ複合粒子の合成法の開発を行った。遠心分離にて得られた固形成分について、X線回折および透過型電子顕微鏡で分析を行ったところ、白金粒子およびアルミナ粒子の複合化を確認することができた。この複合体においては、白金の粒径は数十～100nmであった。触媒性能を有する複合体を合成するためには、複合体中での白金の粒径がより小さくなるよう、合成条件を最適化する必要がある。

1. はじめに

白金／アルミナナノ複合材料は、各種触媒等に広く用いられている。この複合粒子は、含浸法¹⁾、共沈法²⁾³⁾または粉末添加法⁴⁾⁵⁾により合成されている。これら方法では、複数の工程で複合粒子を合成しており、より能率的な製造法の開発が課題の一つとなっている。

一方、液中プラズマ技術を利用した場合、電極に白金を用い溶液中にアルミナの原料となる物質を溶解させてプラズマ処理を行えば、目的とする複合体が1段階で合成できる可能性があり、当該技術分野への貢献に寄与できることとなる。

本研究では、この方法により複合ナノ粒子の合成を行うことを目的とした。

2. 実験方法

今回用いたナノ粒子製造装置の構成を図1に示す。合成時の出力のパルス幅は2μs、また繰り返し周波数は20kHzに設定した。

反応セル中に、1M-硝酸アルミニウム水溶液を入れ、白金電極を用いて前述条件下にて1時間プラズマ放電処理を行った(指示電圧80～120V)。

得られたナノ粒子試料の評価は、プラズマ処理後の溶液の遠心分離で得た固形成分について、X線回折(XRD)を測定し結晶相の同定を行った。ナノ粒子の直接観察には透過型電子顕微鏡(TEM)を用い、その際には溶液の一部をそのまま採取、測定用メッシュに滴下し乾燥させたものを観察に供した。

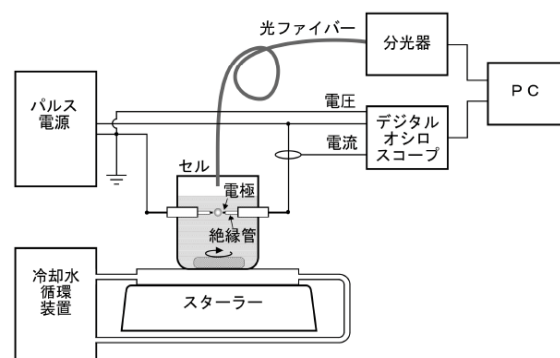


図1 ナノ粒子製造装置の概略図

3. 実験結果及び考察

図2に得られたXRDパターンを示す。これより、固形成分が白金金属およびアルミナ相であると同定され、これら物質の生成が確認できた。

図3にTEM像および同一視野でのエネルギー分散型元素分析(EDS)二次元マッピングを示した。図3(a)は通常の透過像であり、200nm程度の大きさを有する大きな核となる粒子に、数十～100nm程度の小さな粒子が2つ、さらには細かな粒子が付着している状態が観察された。この大粒子はTEM像の輝度が比較的高く、小粒子はそれが低いことから、前者は軽元素系、後者は重元素系の化合物と推定された。試料全体として、小さな粒子は単独ではなく、大きい粒子の表面上に存在している。これは、両者間に何らかの相互作用が働いて、大粒子に小粒子が付着したと推定される。

図3(b)、(c)、(d)はそれぞれ白金、アルミニウム、酸

*1 産業技術センター 環境材料室

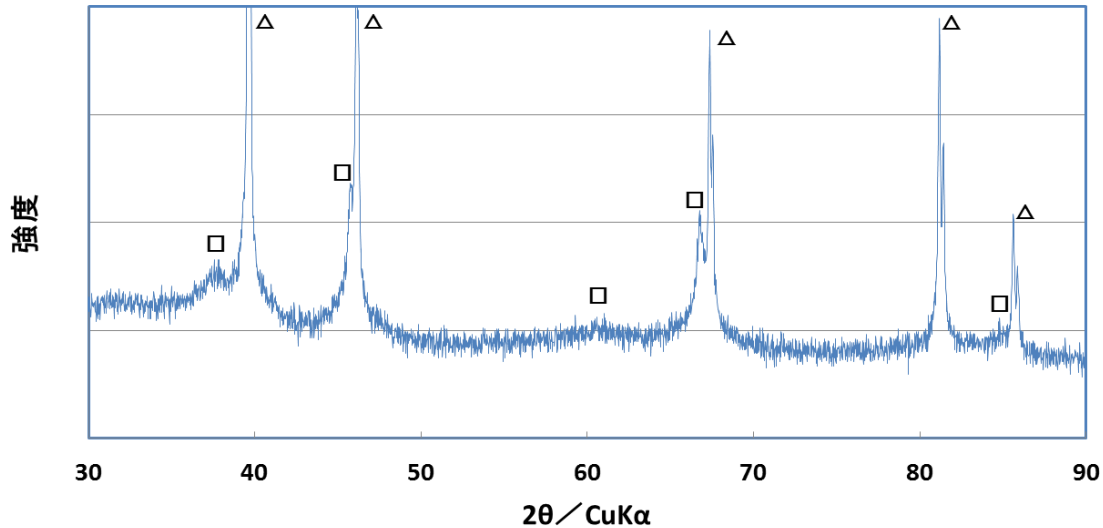


図2 プラズマ処理溶液の遠心分離処理での固形成分のX線回折パターン

△：白金 □：γ-アルミナ

素の図3(a)に対応した二次元濃度分布を示しており、白い細かな点が集まった領域に対象元素が存在していることを示す。図3(b)において、白い点の集まっている領域は、図3(a)の小さな粒子部分と一致している。これより、図3(a)における小さな粒子部分は白金が含まれていることが示された。また図3(c)および(d)より、輝度の低い大きな粒子はアルミニウムと酸素で構成されており、小さい粒子部分にはアルミナおよび酸素は含まれていないことがわかった。

これらの結果とXRDの結果(図2)と併せると、大きな粒子はγ-アルミナで、小さな粒子は白金であると

考えられる。また、前述のとおり白金粒子はアルミナ粒子上に存在しており、両粒子は複合化されていることが推定される。

ただ、得られた白金のサイズは100nm程度と大きく、触媒として一般的に用いられている粒子の粒径は1~20nmであることから、触媒用途等の応用面を考慮すると、複合体中の白金の粒径をより小さくするよう合成条件の最適化を行う必要がある。

4. 結び

液中プラズマ法により、白金/アルミナナノ複合粒子の合成法開発を行った。得られた試料のXRDおよびTEM観察により複合体生成を確認した。複合体での白金は、粒径が数十~100nm程度であった。今後、一般的な触媒性能有する複合体を合成するためには、白金の粒径を小さくする対策が必要である。

付記

本研究は、平成23年度愛知ナノテクものづくりクラスター成果活用促進事業での成果の一部である。

また、TEM像観察に御協力して頂いた名古屋大学の趙教授に感謝の意を表します。

文献

- 1) 特開昭 63-116741、特開平 5-277375
- 2) 特開平 5-286722、特開平 6-063403
- 3) 特開平 6-114264、特開平 5-270823
- 4) 特開昭 60-110334、特開平 5-270823
- 5) 特開平 4-55315

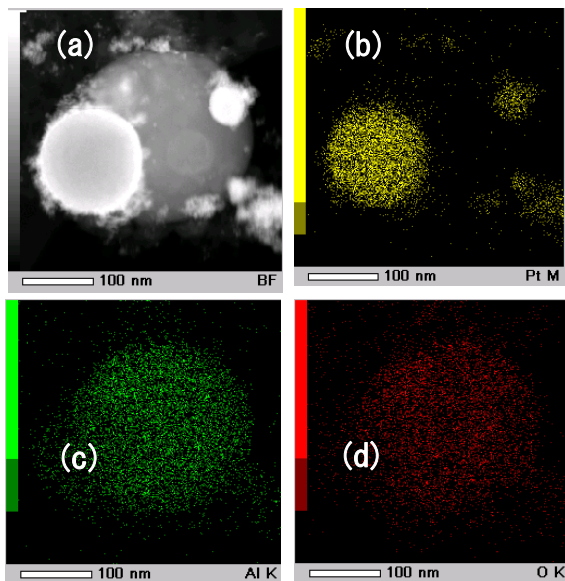


図3 プラズマ処理溶液の遠心分離処理での固形成分のTEM像、および元素マッピングによる濃度分布
(a)TEM像 (b)白金濃度分布
(c)アルミニウム濃度分布 (d)酸素濃度分布