

研究ノート

液中プラズマ法で合成した金/酸化チタン複合ナノ粒子

村井崇章*1、行木啓記*1、杉本貴紀*2

One Step Synthesis of Nano-sized Gold/Titanium Dioxide Complex by Solution Plasma Processing

Takaaki MURAI*1, Hirofumi NAMEKI*1 and Takanori SUGIMOTO*2

Industrial Research Center *1 Research Support Department *2

液中プラズマ法を応用することで、金ナノ粒子と酸化チタンの複合粒子を合成する方法を開発した。電解質を変えて合成条件を検討し、紫外可視分光分析を行って解析した結果、金ナノ粒子の粒径制御ができることがわかった。また、電解質に硫酸チタニルを用いて合成した際の生成物について、X線回折と透過型電子顕微鏡観察を行った結果、金と酸化チタンの同時合成、ならびに金ナノ粒子と酸化チタンの複合粒子の生成を確認した。

1. はじめに

金属ナノ粒子は、その触媒能の高さ、比表面積の大きさといった特徴から、自動車産業をはじめとした様々な分野で利用されている材料である。中でも、金ナノ粒子は、近年触媒としての機能を見出され、非常に注目を集めている。また、白金よりも安価であり、レアメタル使用量削減という点からも、有力な代替材料として期待されている。そのため、金ナノ粒子の触媒材料としての研究開発は今後さらに盛んになることが予想され、高い技術移転の可能性が示唆されている。これらの金属ナノ粒子触媒は、金属酸化物などと複合させた形で実際は利用される。現在、金属ナノ粒子の合成から金属酸化物との複合化まで多段階にわたってしまうことが、低コスト化に向けて解決すべき課題のひとつとなっている。

当センターの液中プラズマ技術では、溶液中のプラズマ放電により電極材料由来の金属ナノ粒子と電解質由来の金属酸化物ナノ粒子の二種類の生成物を得られる¹⁾。これらを同時に合成する条件を整えることで、それぞれの粒子を複合化させることが期待できる。本研究では、この液中プラズマ法を応用することで、金属ナノ粒子と金属酸化物の合成ならびに複合化を同時に行い、単行程で金ナノ粒子/金属酸化物の複合粒子を合成する方法について検討した。

2. 実験方法

図1に液中プラズマ発生装置の構成を示す。電極材料として金を用い、電極同士を反応セル中で対向するように設置した。反応セル中に金属塩の溶液を加え、スター

ラーによって攪拌しながら、パルス電源の印加電圧を上げていき、電極間でプラズマを発生させた。

本研究では、チタンの金属塩として、硫酸チタニル($\text{TiOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (キシダ化学(株)、試験研究用)を用い、濃度が0.1 Mとなるよう調整した。電極として金の線(ニラコ製 $\phi 1.0 \text{ mm}$ 99.95%)を用いた。電極間距離は、シッケネスゲージにより0.5 mmになるよう調整した。金電極は反応が進むにつれて摩耗していくため、適宜反応を止め、電極間距離が0.5 mmになるよう調整した。パルス電源((株)栗田製作所、MPS-R06K01C-WP1)は、電圧は100V、パルス幅は2 μ 秒、周波数は20 kHzに設定し、60分間放電を行った。

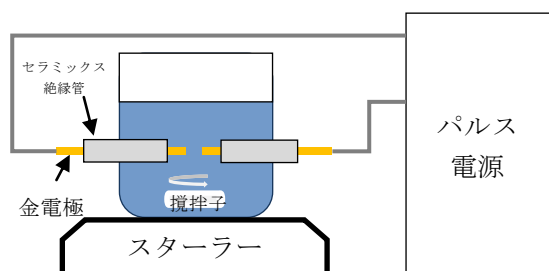


図1 液中プラズマ発生装置構成

反応後の溶液について、デカンテーションにより上澄みを除いた後、遠心分離にかけ沈殿物を回収した。未反応物を除くために、純水で数回洗浄した後に固体を回収し、乾燥させることで青紫色の固体を得た。

3. 実験結果および考察

初めに金のナノ粒子合成条件の検討を行った。電解質

としてそれぞれ硝酸、塩化ナトリウム、アンモニアを加えた溶液を調整し、金ナノ粒子を合成した。表 1 に得られた金ナノ粒子溶液の結果を示す。

表 1 電解質の違いによる金ナノ粒子溶液の違い

電解質	硝酸	塩化ナトリウム	アンモニア
溶液の色	黄色	赤色	青紫色
組成(XRD)	金	金	金

加えた電解質によって溶液の外観が全く異なっているが、X 線回折の結果から生成物はすべて金であった。ナノ粒子溶液の吸収波長がナノ粒子の粒径に依存して変化することが報告されていることから²⁾、これらの溶液の紫外可視分光スペクトル測定を行った結果を図 2 に示す。

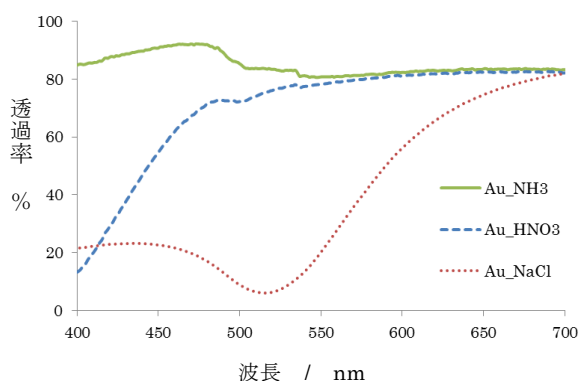


図 2 金ナノ粒子溶液の紫外・可視分光スペクトル

電解質の違いによるスペクトルの変化から、表 1 の外観の違いは吸収波長の変化によるもので、それらは生成した金ナノ粒子の粒径の違いにより生じたものであると推測される。これらの結果から、液中プラズマ法により生成する金ナノ粒子は、電解質を変えることにより粒径を制御できると考えられる。

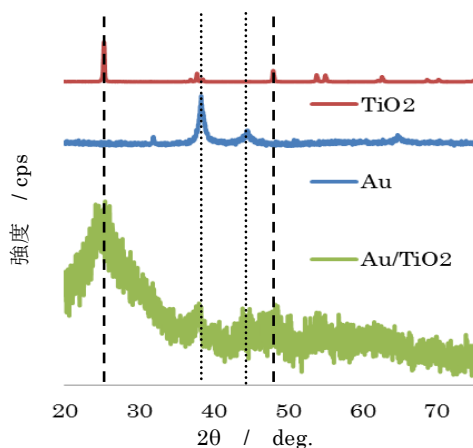


図 3 金/酸化チタン生成物の X 線回折パターン

図 3 に今回の同時合成法により得られた生成物の X 線回折スペクトルを示す。上から、酸化チタン、金、金/酸化チタン生成物のスペクトルを示している。金/酸化チタン生成物のピークが金、酸化チタンのそれぞれのピークと一致することから、液中プラズマ法により同時に金と酸化チタンが合成されていることが確認できた。次に、金と酸化チタンが複合化しているのか、混在しているのかを判断するため、透過型電子顕微鏡観察を行った。

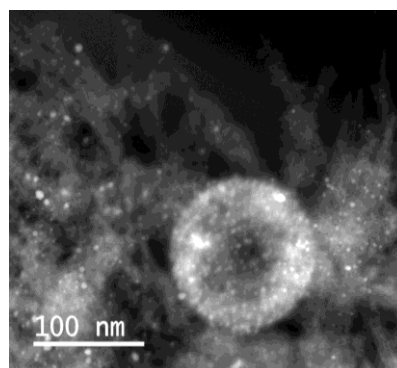


図 4 金/酸化チタンの透過型電子顕微鏡写真

図 4 に同時合成法による生成物の透過型電子顕微鏡観察の結果を示す。生成した金/酸化チタンの暗視野像を示しており、元素分析の結果から、輝度が強い部分が金ナノ粒子を、輝度が弱い部分が酸化チタンを示していることが分かった。また、酸化チタンは幅 50nm 程度の柱状の粒子と直径 100nm 程度の球状粒子で構成されており、その酸化チタンの部位に、直径 5nm 以下の金のナノ粒子が広く分布した状態であることが確認できた。以上の結果から、今回の同時合成法により得られた生成物は、金ナノ粒子が酸化チタン上に偏在し、複合化された粒子として合成されたものであることがわかった。

4. 結び

液中プラズマ法による金/酸化チタン複合粒子の単行程合成法の検討を行った。金ナノ粒子の粒径が、電解質を変えることで調整可能であることを確認した。同時合成で得られた生成物の X 線回折スペクトル、透過型電子顕微鏡観察の結果から、液中プラズマ法によってナノ粒子の合成と複合化が同時に可能であることを確認できた。

文献

- 1) 行木, 阿部: あいち産業科学技術総合センター報告, **1**, 36 (2012)
- 2) Vincenzo Amendola and Moreno Meneghetti. : *J. Phys. Chem. C.*, **113**, 4277(2009)