

## 研究ノート

## 液中プラズマ法による白金ナノ粒子分散溶液の合成

行木啓記\*1

Preparation of Platinum NanoParticle Dispersion  
by Solution Plasma Processing

Hirofumi NAMEKI\*1

Industrial Research Center\*1

液中プラズマ法を用い、排ガス浄化触媒や電池電極材料への工業材料へ応用されている白金ナノ粒子分散溶液の合成を試みた。溶媒として水のみを用いた場合では白金粒子が完全に凝集したため、エタノールを添加しプラズマ放電を行った後精製処理を行ったところ、白金粒子の分散溶液が得られた。この方法では添加剤が不要であることから、白金ナノ粒子の上記用途などへの展開において添加剤の除去工程が不要となり、それらに係る材料の製造の合理化も期待できる。

## 1. はじめに

白金ナノ粒子は金、銀などの金属ナノ粒子、あるいはアルミナ、チタニアなどの酸化物ナノ粒子の中においても反応活性が高く、排ガス浄化触媒、電池電極材料に利用されており、工業材料として重要な位置づけにある。

この白金ナノ粒子に関しては、著者らは液中プラズマ法により、白金/カーボンあるいは白金/アルミナといった、担体に担持した複合ナノ粒子として合成してきた<sup>1)2)</sup>。この開発技術は、粒子生成と複合化を同時に行うことで合理的生産方法ではあったが、合成パラメータがやや複雑であり、粒度分布等を細かく制御することに難があった。

今回、合成される粒子の性状を細かく制御する技術を確立させるため、複合体ではなく系を単純化し、白金単独のナノ粒子高分散溶液を合成することとした。

## 2. 実験方法

試料合成は、溶液 180mL 中に 1mm φ の白金電極を対向させ、電極間にパルス電圧を印可しプラズマ放電を行った。出力のパルス幅は 2 μs、周波数は 20 kHz とした。pH 調整用としては市販濃硝酸または濃アンモニア水を用い、全量 180mL に対し 1mL 加え、放電時間は 1 時間とした。

粒子の評価については主として透過型電子顕微鏡 (TEM) (日本電子(株)製 JEM-2100F) を用いた。また、粒子の分離については超遠心分離機 (日立工機(株)製 HimacCS50NFX) を用い、加速度 289,000G で 10 分処理した (白金で粒子径 5nm 以上、カーボンで約 15nm

以上の粒子が沈降する条件)。

## 3. 実験結果及び考察

溶媒として水のみを用い、酸あるいはアルカリ添加の溶液の放電処理においては、放電状態では茶色透明液となるが、放電停止後静置すると速やかに粒子が凝集・沈殿し、無色透明の液相と黒っぽい沈殿物に分離した。これは白金粒子の凝集を示し、銀等の他金属粒子とは異なる結果である<sup>3)</sup>。

以前著者らの行った白金/カーボン複合粒子の合成において、白金は凝集することなくカーボン上に担持されていたが、その時は水-エタノール-トルエン混合溶液を用いていた<sup>1)</sup>。トルエンはカーボンの生成に関与していると考えられるので<sup>1)</sup>、分散を促すと考えられるエタノールを水と混合し、その溶液にて放電処理を行った。

この場合も、放電処理後固形物が沈殿したが、上澄みは水単独系 (酸あるいはアルカリ添加) のような無色透明ではなく、茶褐色透明溶液であった。

この場合の上澄みを分取、試料ホルダーに滴下し TEM 観察を行った。得られた観察像を **図 1** に示す。コントラストの濃い数 nm 程度の粒子が多数観察され、それらはある程度集まってはいるものの個々には隙間があり、完全に凝集した状態ではなかった。さらには、この集めた粒子は、コントラストの薄い何らかの塊状組織中 (あるいは表面) で分散していた。

この試料の X 線回折からは結晶相として金属白金のみが観察されることから、出発原料を考慮すると、コントラストの濃い粒子は白金で、コントラストの薄い塊状

\*1 産業技術センター 環境材料室 (現三河繊維技術センター 製品開発室)

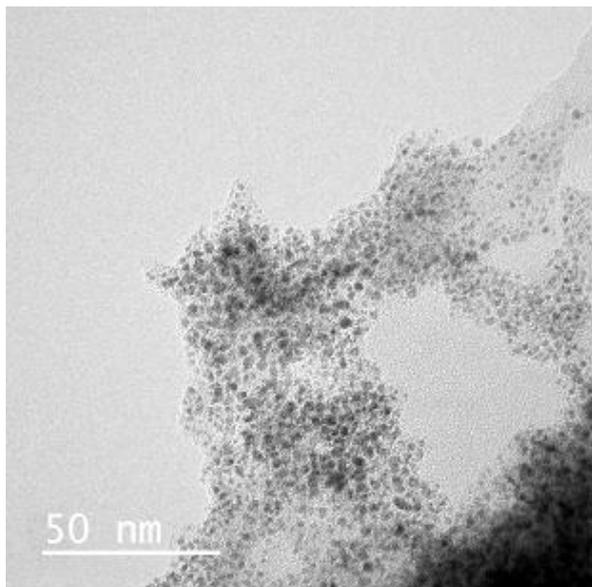


図1 水/エタノール溶液、白金電極放電生成物 TEM 像

組織はエタノール由来の生成物と考えられる。

この上澄み溶液の生成物を詳しく調べるため、項目2.で示した条件にて超遠心分離処理を行い、そこで生成した沈殿成分をさらに除いた溶液中の生成物の TEM 観察像を図2に示す。また、観察像より得られた粒度分布を図3に示す。平均粒子径は 2.08nm であった。粒子は集まった状態で観察されているが、元の溶液は超遠心分離後も透明であるから、これら粒子は溶液中では分散していると考えられる。生成物の EDX 分析を行ったところ、粒子はほぼ白金粒子のみであった。

超遠心分離の前では白金粒子が塊状組織に包まれた

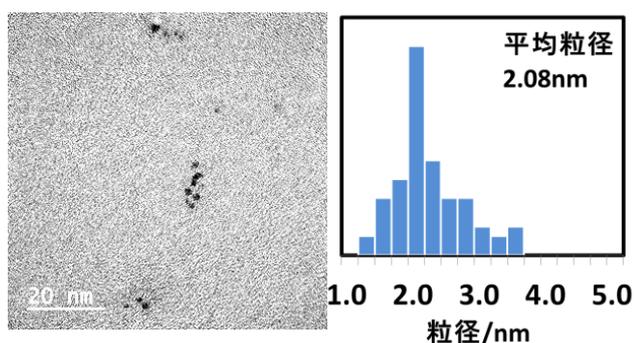


図2 超遠心分離溶液中生成物 TEM 像

図3 粒度分布

(表面に付着した)状態で観察されたが、分離後では白金粒子のみが観察された。よってこの透明溶液中で白金が塊状組織に包まれた状態(付着した状態)であるとは考えにくく、白金粒子とエタノール由来生成物とは別々に分散していると考えられる。このエタノール由来生成物については、超遠心分離を行うことにより沈降したこ

とから、溶液中に溶解している状態ではなく、塊状(粒子)として溶液中で分散していると考えられる。

以上に示す本系の合成法において、白金粒子単独の分散水溶液を得ることができた。この溶液は液中プラズマ法での特長である添加剤不要の分散系である。このような水系溶液での白金粒子単独の添加剤なしでの分散は困難であるが、他では東北大学による報告がある<sup>4)</sup>。これによると、本系と同様の水-エタノールを溶媒とし酸化白金を分散させマイクロ波を照射することにより合成している。得られた粒子の粒径は数 nm と<sup>4)</sup>、本系とほぼ同じ大きさである。高密度エネルギー反応場という条件は共通であるから、エタノールの存在が均一分散に係る何らかの働きがあると推定される。

いずれにせよ、添加剤なしのナノ粒子分散液は、各種用途への展開において添加剤除去工程が不要となることから、関連材料の製造の合理化も図られることとなり、産業応用に役立つと期待できる。

#### 4. 結び

液中プラズマ法を用い、排ガス浄化触媒、電池電極材料に応用されている白金ナノ粒子高分散溶液の合成を試みた。溶媒として水のみを用いた場合には白金粒子が完全に凝集したため、溶液にエタノールを添加してプラズマ放電を行い、得られた溶液の超遠心分離処理を行ったところ、白金単独の粒子分散溶液が得られた。この粒子分散溶液合成法においては添加剤が不要であることから、上記用途への展開においての製造の合理化も期待できる。

#### 謝辞

試料の TEM 観察でご協力いただいた、共同研究支援部 杉本貴紀氏に感謝します。

#### 付記

本研究は、JST 研究成果展開事業スーパークラスタープログラムで実施した成果の一部である。

#### 文献

- 1) 行木, 阿部, 濱口, 吉元, 光松: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **2**, 12(2013)
- 2) 阿部, 村井, 行木, 鈴木, 濱口, 杉本: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **3**, 32(2014)
- 3) 行木, 中西: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **1**, 38(2012)
- 4) 特許第4872083号