

液中放電プラズマによる Pt-Pd 複合ナノ粒子の合成と組成比及び分散安定性の制御

(東理大院総化) ○高桑穂貴 赤池健太 菅野健太 伴野元洋 由井宏治

【緒言】多種多様な複合金属触媒が、希少金属使用量の削減及び活性向上の観点から開発されている。しかし、一般的に複合ナノ粒子は高温状態で異種金属同士を加熱しながら還元して合成するため、単一金属ナノ粒子の作製に比べて金属同士の溶融が進み、粒子径が増大してしまう問題点があった。一方、溶液中に対向させた電極間に高電圧を印加することで形成される液中放電プラズマは、新規ナノ材料合成反応場として期待を集めており、我々は金電極間の放電により保護剤なしで安定に分散し、平均粒径が約 3 nm 程度に制御された金ナノ粒子の合成に成功している。しかし複合ナノ粒子の合成はその組成比制御の難しさから研究が立ち遅れていた。本研究では電極から基材となる金属を、溶液側から希少金属を供給し、液中放電プラズマ反応場で複合化することでこの問題の解決を試みた。具体的には代表的な Pt-Pd 複合ナノ粒子を選び、粒子の作製及び分散安定性を制御することを目的とした。

【実験】パルス電源（周波数: 25 kHz, パルス幅: 2 μ s）を用い、1 mM H_2PtCl_6 及び 3 mM NaOH 水溶液中で二本の Pd 電極間（距離: 300 μm ）に放電プラズマを形成した。この場合、電極からスパッタリングされた Pd 原子とプラズマ中の活性種である $\cdot\text{H}$ により還元された Pt 原子とが反応場で溶融し合うことで複合ナノ粒子が生成することを想定した。

【結果と考察】反応の結果、保護剤なしで分散安定するナノ粒子の合成に成功した。生成粒子の TEM 像と EDX スペクトルを Fig. 1 に示す。TEM 像から粒子径が 2.6 ± 1.7 nm と見積もられた。また EDX スペクトルから各粒子で Pt と Pd のピークが同時に検出されており、複合ナノ粒子の生成を確認することが出来た。 ζ 電位を測定したところ -43.8 ± 4.1 mV であり、表面は負に強く帯電していることが分かった。この機構としてプラズマ中の活性種である $\cdot\text{OH}$ が反応場に析出したナノ粒子表面を修飾し、プロトンを解離することで静電反発力を生み出しているものと考えている。続いて、電極間距離と ζ 電位の依存性測定の結果を Fig. 2 に示す。電極間距離を小さくすると ζ 電位の上昇が確認できた。これは、電極間距離を小さくするほど $\cdot\text{OH}$ との衝突回数が増加し、表面 OH 基の密度が増加することを示していると考えられる。以上本研究により保護剤無しでも安定に分散する粒子径数 nm の微小な Pt/Pd 複合ナノ粒子の合成及び粒子の分散安定性の制御に成功し、新たな複合金属ナノ粒子の合成法を提案することが出来たと考えられる。特に従来法で作られたものは粒径が 5–15 nm 程度であり、これを分散安定した状態で数 nm のものが作ることができたことで、比表面積・省資源の観点からも意義が大きいといえる。

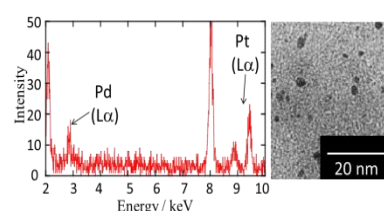


Fig. 1 TEM image and EDX spectrum of the PtPd nanoparticles.

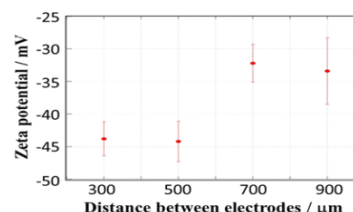


Fig. 2 Zeta potential of the aqueous Pt-Pd colloids with varying distance between electrodes.

Synthesis of the Pt-Pd Nanoparticles by Discharge Plasma in Solution and the Control of their Composition and Dispersion Stability

H.TAKAKUWA, K.KAKAIKE, K.KANNO, M.BANNO and H.YUI (Tokyo Univ. of Science, yui@rs.kagu.tus.ac.jp)

We have successfully synthesized Pt-Pd nanoparticles by discharge plasma with Pd electrodes in H_2PtCl_6 aqueous solution. The nanoparticles exhibit high dispersion stability without adding any stabilizers. In addition, the diameter of the nanoparticles is 2.6 ± 1.7 nm, which is smaller than the particles synthesized with traditional methods. Therefore, the nanoparticles produced by our method are expected to be more effective catalysts. Furthermore, the dispersion stability of the nanoparticles are controllable by changing the distance between electrodes.. We proposed a new method for the synthesis of composite nanoparticles.