

L113

マイクロミキサーを用いた Pt ナノ粒子の合成と形状制御

(京大工) ○(正) 渡邊 哲・(学) 藤本航平・(正) 前 一廣・(正) 宮原 稔*

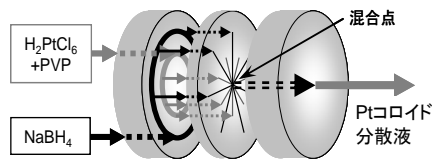
【緒言】

プラチナは、高い融点と耐食性を示すことから、触媒として自動車排ガスの浄化装置や燃料電池への利用が盛んである。その際には、プラチナをナノ粒子化することが触媒活性を高める上で重要となる。これは、比表面積を大きくするだけでなく、金属粒子をナノサイズまで小さくすることでバルクでは見られない触媒能を引き出すことが可能となるためである。こうしたナノ粒子の合成において、粒径と形状が制御された単分散な粒子を迅速に合成することが求められるが、これまで報告されている多くの方法は、時間のかかるバッチ方式での合成が一般的で、連続合成という観点からの検討が欠けているように思われる。

そこで本研究ではマイクロミキサーを用いて、粒径と形状が制御された単分散プラチナナノ粒子の連続合成を試みると共に、その反応過程における粒子生成機構に関しても併せて検討を行った。

【実験方法】

金属塩として H_2PtCl_6 を用い、還元剤には迅速な反応を目指すべく還元力の強い $NaBH_4$ を、また保護剤として Polyvinylpyrrolidone(PVP; 分子量 1万, 130万)を用いた。粒子合成は、PVPを添加した H_2PtCl_6 水溶液と $NaBH_4$ 水溶液を、恒温槽に浸したマイクロミキサーで急速に混合することにより行った。恒温槽の温度によって、反応温度を変化させた。本研究で用いたのは中心衝突型マイクロミキサー¹⁾(Fig.1)で、混合操作に流体の衝突によるせん断力を利用して迅速な混合が可能となり、均一な反応場を形成することができる。

Fig.1 マイクロミキサーの概略図¹⁾

混合と同時に還元反応が進行し、出口流体としてPtナノコロイド分散液が得られた。実験は一定温度の条件下で、 $[H_2PtCl_6] = 0.39$ mmol/lを固定し、モノマーユニットでのPVPとPtイオンのモル比と、 $NaBH_4$ とPtイオンのモル比を変化させて行なった。得られた粒子はTEMを用いて粒子径および形状を観察した。

【結果と考察】

1. Pt粒子の合成

本実験で得られたPt粒子の代表例をFig.2に示す。粒径が 2.4 ± 0.3 nmのシャープな粒度分布を有する球状に近い粒子が、良好な分散状態で形成されている。報告例のあるアルコール還元によるバッチ式の製法(数hr)²⁾と比較しても、平均粒径、標準偏差とも同程度の水準にあり、本手法は、迅速な連続合成を実現できていることから、Pt粒子合成法として非常に有効で

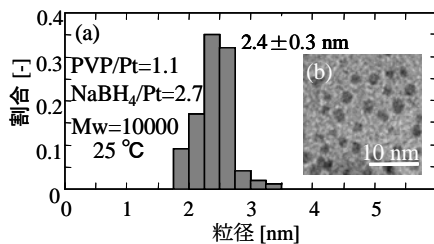


Fig.2 (a)粒度分布(b)TEM像

あると言える。

2. 温度依存性

反応温度が粒子形成に与える影響をFig.3に示す。反応温度が上がるにつれて、標準偏差はほぼ0.4 nmに保ったまま、粒径がおよそ2.5 nmから3.5 nmへと約1 nm増加していることが分かる。これは、イオンなどの熱運動が活発になり、粒子成長速度が、PVPのPt粒子表面への吸着速度に対し相対的に速くなったためだと考えられる。一方で、四面体粒子の割合も同様に増加した。これは、高温条件では $NaBH_4$ の一部が分解してしまい還元速度(核生成速度)が遅くなったため速度論的な影響が顕在化し、{111}面で囲まれた四面体形状³⁾の核の割合が増加したためだと考えられる。この結果より、粒径は主に粒子成長速度に依存し、粒子の形状は主に核生成速度に依存すると考えられる。また温度を変化させても標準偏差が変化していないことから、核生成がまず瞬間的に起こりその後均一に成長するという、核生成と粒子成長の分離が実現できていることが示唆される。

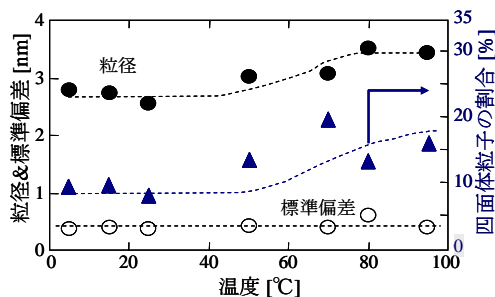


Fig.3 温度依存性

3. $NaBH_4$ 量の影響

還元速度の影響を確かめるために80°Cで $NaBH_4$ の量を変化させ、粒径および形状への影響の検討を行なった。 $NaBH_4$ を減少させると、粒径は変化しなかったが、四面体粒子の割合が増加した。このことからやはり還元速度(核生成速度)が粒子の形状を決定する重要な因子であることが確認できた。

【結言】

中心衝突型マイクロミキサーを用いて単分散なPtナノ粒子の連続合成に成功した。また、このマイクロミキサーを用いることで、単分散な粒子を合成するのに不可欠な核生成段階と粒子成長段階の分離の実現に成功した。粒子生成は、Ptイオンの還元速度(核生成速度)と粒子の成長速度、およびPVPのPt粒子表面への吸着速度とのバランスによって決まり、それらを変化させることで粒径と形状を制御できるということが明らかとなった。

【謝辞】

本研究は、NEDO「革新的マイクロ反応場利用部材技術開発」プロジェクトの支援を受けて行なわれた。ここに記して謝意を表す。

【参考文献】

- 1) H. Nagasawa, N. Aoki, and K. Mae, *Chem. Eng. Technol.* **28**, 324 (2005)
- 2) T. Teranishi, M. Hosoe, T. Tanaka, and M. Miyake, *J. Phys. Chem. B* **103**, 3818(2001)
- 3) J. M. Petroski, Z. L. Wang, T. C. Green, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **102** 3316(1998)

* E-mail: miyahara@cheme.kyoto-u.ac.jp