

## L121

## 親水性ナノ粒子・ナノカプセルの合成と触媒への応用

(九大院工)(学)田中 啓之・(正)松根 英樹・(正)竹中 壮・○(正)岸田 昌浩\*

【緒言】コロイド法を用いると、液相中の金属ナノ粒子は水中・油中を問わずに合成することができるが、最近では環境への配慮などから水中におけるナノ粒子合成が再び注目されている。また、ナノ粒子の機能を向上させるために、二種類以上の成分を含む複合ナノ粒子を合成することの重要性も増してきている。例えば触媒分野においては複数金属種からなるナノ粒子触媒は極めて重要なものである。しかし、水中において二元金属ナノ粒子を合成する研究例は充分ではない。特に、貴金属と卑金属からなる二元ナノ粒子に関する研究例は非常に少ない。本研究では、水中において貴金属ナノ粒子へ卑な第二成分金属を複合化する検討を行った。主金属と第二成分金属には白金(Pt)とセリウム(Ce)をそれぞれ用いた。

【実験】Ptナノ粒子合成法には米澤ら<sup>1)</sup>の手法を用いた。すなわち、塩化白金酸水溶液にメルカプトプロピオン酸を加えて水素化ホウ素ナトリウムで還元することにより、親水性のPtコロイドを得た。その溶液にポリビニルアルコール(重合度500, PVA)を添加した後、その溶液を硝酸セリウム水溶液中に滴下して両溶液を混合した。こうしてPtナノ粒子にCeカチオンが吸着した二元金属ナノ粒子を得た。

得られたコロイド溶液をTEM観察するとともに、コロイド溶液に $\alpha$ -アルミナを加え、コロイドをアルミナ表面に吸着させ、蛍光X線分析を行った。

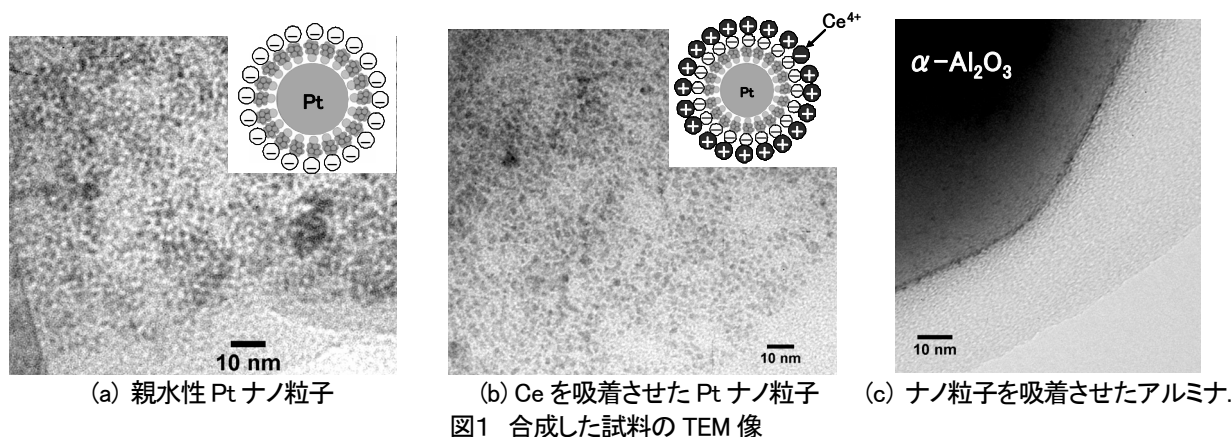
【結果と考察】合成したPtナノ粒子のTEM像を図1(a)に示す。Pt粒子径は2-3nmであり、粒子径分布は極めてシャープであった。このPt表面にはメルカプトプロピオン酸のチオール基が吸着しており、コロイド外表面にはカルボキシル基が存在する。pH $\geq$ 5ではカルボキシル基が解離して負に帯電しているため粒子同士の反発は強く、乾燥後の試料を再度水に添加しても乾燥前と同様に良く分散した。しかし、pH $\leq$ 4に調整するとただちに凝集し沈殿が生じた。次に、このコロイド溶液に硝酸Ceを添加してみたところ、Ce/Pt=1/3 (pH=5.7)の比までCeを加えると凝集を引き起こした。

そこで、別の保護剤としてPVAを用いてPtとCeの複合化について検討した。pH, PVA添加量およびCe添加量を変化させてみた結果、PVAを約200g/lまで加えた場合に、Ce/Pt=100の比まで分散状態を保ったままCeを添加できることがわかった。こうして得られたCe吸着Ptナノ粒子のTEM像を図1(b)に示す。TEMではCeが吸着したことによる変化は認められなかったが、凝集を起こしていないことは確認できた。次に、CeがPtナノ粒子に吸着していることを確認するためコロイドの帯電性を調べた。帯電性の定量評価は行っていないが、Ce添加前後のPtコロイド溶液を長鎖第4級アンモニウム塩のヘキサン溶液と接触させたところ、Ce添加前のPtコロイドはすべてヘキサン相に抽出されたのに対して、Ce添加後のPtコロイドはヘキサン相へ全く抽出されなかった。この結果は、Ceの添加によってPtコロイドの帯電状態が負から正に変化したことを示唆している。すなわち、図1(a)(b)のモデル図のように、CeカチオンがPtコロイドに吸着して帯電性が変化したと考えられる。こうして複合化されたPtとCeの組成比を調べるため、 $\alpha$ -アルミナ上にコロイドを吸着させて分析を行った。TEMで観察した結果を図1(c)に示すが、アルミナ表面に凝集物は認められず、均一に分散して固定化されていた。次に、Ceカチオンのみをアルミナに吸着させた試料をコントロールとして、Pt-Ceコロイドを吸着させた試料の組成を蛍光X線で分析した結果、コロイド中のCe/Ptモル比 $\approx$ 約1/2であることがわかった。Pt粒子の表面にCeが単層で吸着しているとする、このモル比は妥当な値と言える。

以上のように、CeとPtを複合化させた親水性ナノ粒子を合成することに成功した。

【参考文献】1) T.Yonezawa *et al. Langmuir*, 17, 4701 (2001).

\* kishida@chem-eng.kyushu-u.ac.jp



(a) 親水性 Pt ナノ粒子

(b) Ce を吸着させた Pt ナノ粒子

(c) ナノ粒子を吸着させたアルミナ。

図1 合成した試料の TEM 像