

平成 22 年 6 月 22 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008-2009
 課題番号：20760482
 研究課題名（和文）
 固-液界面での酸化還元反応を利用した高分散貴金属微粒子触媒担持法の開発
 研究課題名（英文）
 Synthesis of Highly-Dispersed Noble Metal Nanoparticles by Electrochemical Reaction between Solid-Liquid Interface
 研究代表者
 小林 靖之（KOBAYASHI YASUYUKI）
 地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員
 研究者番号：00416330

研究成果の概要（和文）：本研究では、固体-液体界面での酸化還元反応を利用して、ナノサイズの貴金属触媒を素材上に高密度・高分散に直接担持し、新規触媒担持法を開発することを目的とする。貴金属微粒子触媒の前駆体となる銀ナノ粒子の基板への高密度吸着法の開発、および酸化還元反応を利用した二元系貴金属触媒の調整とその触媒活性について評価した。本手法により調整したナノサイズの合金触媒は、単一金属の触媒よりも高活性な触媒として機能することが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

Highly-dispersed noble metal nanoparticles on substrates were synthesized by electrochemical reaction between solid-liquid interfaces on silver nanoparticles as a template. Conformation change of cationic polyelectrolyte in aqueous solution enhanced absorbed amount of silver nanoparticles. Bimetallic Pd-Ag catalyst was prepared through a galvanic displacement reaction between Ag particles and Na_2PdCl_4 solution. Using Pd-Ag catalyst, c-axis orientated chemically-deposited zinc oxide with fine grain was obtained.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成20年度	1,300,000	390,000	1,690,000
平成21年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,300,000	690,000	2,990,000

研究分野：無機材料化学，電気化学

科研費の分科・細目：材料工学 構造・機能材料

キーワード：ナノ粒子，触媒，電気化学

1. 研究開始当初の背景

現在，白金を始めとした貴金属触媒は，燃料電池，廃水処理や VOC 除去などの触媒と

して注目を集めている。ナノサイズの貴金属微触媒をカーボンや酸化チタンなどの各種材料へ担持する場合には，一般に貴金属含有

溶液へ浸漬後、還元雰囲気中で加熱することにより作製される（含浸法）が、反応の制御が困難、貴金属使用量が多いなどの課題が多く残り、新たな担持法の確立が望まれる。ナノサイズの貴金属触媒を材料上の表面のみに高分散かつ高密度担持することができれば、これらの問題を解決できるとともに、新規な貴金属触媒担持法を提案することができる。

申請者らは次世代プリント配線板への無電解銅めっき用触媒として新規銀ナノ粒子触媒プロセスを提案した。ホルムアルデヒド酸化触媒であるナノサイズの銀ナノ粒子を作製し、各種樹脂基板上へ交互吸着法を応用して高密度・高分散させ、高活性触媒として実用レベルにまで達することを見出している。この銀ナノ粒子を触媒単体でも非常に高活性ではあるが、表面にナノサイズの貴金属粒子を担持できれば更なる高活性化が期待でき、無電解めっき用触媒のみにとどまらず、燃料電池触媒や光触媒への展開が大いに期待できる。

2. 研究の目的

固体-液体界面での酸化還元反応を利用して、ナノサイズの貴金属触媒を素材上に高密度・高分散に直接担持し、新規触媒担持法を開発することを目的とする。

従来の貴金属触媒担持法では、素材上に吸着した貴金属イオン種を加熱還元あるいは水溶液中の化学還元で作製しており、ナノレベルでの反応制御が困難なことが多い。

本法では、

(1) 高分子電解質を用いた交互吸着法により素材表面の電位を制御

(2) 貴金属還元性のある Ag ナノ粒子を高密度に表面へ吸着

(3) 酸化還元反応による高分散・高密度なナノサイズ貴金属粒子を作製
を組み合わせることによって、触媒の新規作製法を見出すとともに、得られた触媒の活性評価を行う。

3. 研究の方法

高密度・高分散な貴金属触媒担持法の探索および触媒活性評価のため以下の実験をおこなった。

(1) 貴金属還元体である SnO₂ 被覆 Ag ナノ粒子および Sn(II)コロイドの高吸着条件探索

カチオン性あるいはアニオン性高分子電解質を用いた交互吸着法によりナノ粒子およびコロイドの高密度吸着を行った。従来法では吸着は可能であるが、均一かつ高密度に吸着させることは難しい。ここでは、マイナスの電荷を持つ Ag ナノ粒子あるいはコロイドを、直鎖状四級アンモニウム塩系カチオン

性高分子電解質の形状制御（直線状→コイル状）により高密度吸着の実現を図った。

(2) 固-液体界面の酸化還元を利用する貴金属触媒合成

材料表面に固定された金属 Ag および Sn(II)コロイドと Au, Pt, Pd, Ru など貴金属イオンを接触させ、標準電極電位の差を利用して表面にナノサイズの貴金属合金を析出させた。貴金属イオン含有溶液のイオン濃度、配位子の選択による反応速度制御、担持手順の選択等により析出貴金属ナノ粒子の分散性・粒子径制御を行った。

(3) 触媒活性評価

触媒活性評価の一つとして、溶液からの化学析出法による酸化亜鉛薄膜の結晶配向性制御を行った。Ag を含有する種々の貴金属二元系合金による高活性な触媒を作製し、高配向性の酸化亜鉛薄膜を作製した。

4. 研究成果

(1) 種々の貴金属触媒を作製するためには、基板表面へ銀ナノ粒子を高密度かつ高分散状態で固定することが必要である。銀ナノ粒子を固定化するための基板表面処理法として直鎖上のカチオン性高分子電解質であるジメチルアリルトリメチルアンモニウムクロライド (PDPA) を用い、溶液中における高分子電解質のコンフォメーションを制御した。種々の無機アニオンを高分子水溶液に添加すると、銀ナノ粒子の吸着量が変化することを見出した。特に硝酸イオンを添加した場合には吸着量が 2 倍に増加した (図 1)。ガラス基板上に銀ナノ粒子が吸着した試料の断面 TEM 観察の結果、銀ナノ粒子は高密度に吸着していることが明らかとなった (図 2)。

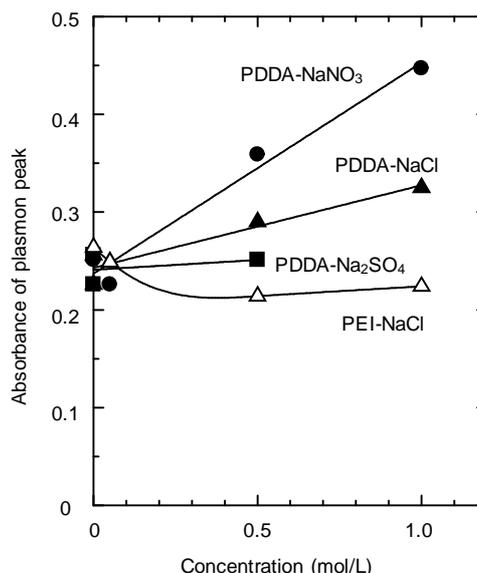


図1 銀ナノ粒子のプラズモン強度の添加イオン濃度依存性

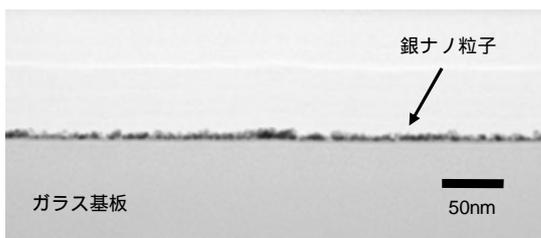


図2 ガラス基板に吸着した銀ナノ粒子の断面TEM写真

また、この手法は種々のナノ粒子やコロイド粒子にも適用可能な方法であることがわかった。

(2) 固定化した銀ナノ粒子を、各種貴金属イオンに接触させると、標準電極電位の差による電気化学反応により、銀がイオンとして溶出し、同時に貴金属イオンが金属として析出する。この反応により、金・白金・パラジウムと銀を含んだ二元系合金を作製することができた。SEM, TEM, XPS などの各種分析の結果から、貴金属は単体金属として析出するのではなく、ナノサイズの貴金属と銀との二元系合金として存在することがわかった。ガラス基板表面に担持した銀-パラジウム二元系合金の断面TEM写真を図3に示す。



図3 ガラス基板に吸着した銀-パラジウム二元系合金粒子の断面TEM写真

(3) 本手法により作製した貴金属合金触媒の触媒活性評価の一つとして、各種触媒を用いた化学析出法による酸化亜鉛薄膜の形成をおこなった。貴金属触媒の種類により ZnO 膜の配向性および結晶の大きさに違いが見られた。従来工業的に使用されてきた Pd 触媒では配向性が認められず、大きな結晶粒子が析出する (図4 (a))。一方、Pd-Ag 触媒では、c 軸配向性が認められ、微細な結晶粒子が析出することがわかった (図4 (b))。また、断面観察から従来の触媒では基板/ZnO 膜界面に欠陥が多数見られるが、Pd-Ag 触媒では界面に欠陥は認められず、緻密な皮膜が得られた。これらの違いは、Pd 単体触媒に比べて Pd-Ag 合金触媒が高活性であるため、結晶成長初期に均一な反応が起こったためと考え

られる。

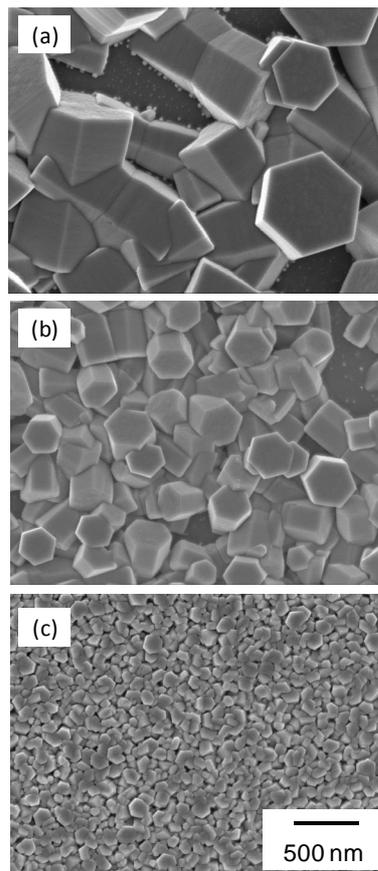


図4 (a)銀, (b)パラジウム, (c)銀-パラジウム二元系触媒を用いた場合の化学析出酸化亜鉛皮膜の析出形態の違い

このように固-液界面での酸化還元反応を利用することにより、熱処理を施すことなくナノサイズの合金触媒を形成でき、かつ高活性な触媒を作製することができた。本手法は熱処理を必要としないプロセスであることから、高分子基材をはじめとした種々の素材上への触媒担持法として活用できるものと思われる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① Y. Fujiwara, Y. Kobayashi, T. Sugaya, A. Koishikawa, Y. Hoshiyama, H. Miyake, Adsorption Promotion of Ag Nanoparticle Using Cationic Surfactants and Polyelectrolytes for Electroless Cu Plating Catalysts, *J. Electrochem. Soc.*, 査読有, Vol.157, D211-D216, 2010

- ② 藤原 裕, 小林靖之, 実装基板のための銀ナノ粒子を用いた高信頼性表面処理技術, 第 16 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集, 査読無, Vol. 16, 105-110, 2010
- ③ 小林靖之, 藤原裕, 無電解めっき用銀ナノ粒子触媒の構造評価と吸着挙動, ファインケミカル, 査読無, Vol. 38, 27-35, 2009
- ④ Y. Yoshida, S. Sukigara, K. Takata, Y. Kobayashi, Y. Fujiwara, Proc. 38th Textile Research Symposium, 査読無, Vol. 38, 247-249, 2009
- ⑤ 小林靖之, 藤原 裕, スズ(II)ークエン酸錯イオン還元法により作製した銀コロイド溶液の構造評価, 科学と工業, 査読無, Vol. 82, 461-466, 2008

[学会発表] (計 7 件)

- ① 小林靖之, 高橋久弥, 古宇田光, 藤原裕, Growth of c-axis Orientation ZnO Film by Chemical Deposition using Pd-Ag Bimetallic Catalyst, 216th ECS Meeting, 2009 年 10 月 6 日, オーストリア センターウィーン (オーストリア)
- ② 小林靖之, 藤原 裕, 化学溶液析出法による ZnO 薄膜の初期析出におよぼす触媒の影響, 第 11 回関西表面技術フォーラム, 2009 年 12 月 2 日, 甲南大学 (神戸市)
- ③ 吉田陽一郎, 鋤柄佐千子, 高田耕平, 小林靖之, 藤原裕, 高分子ナノファイバーへの銀ナノ粒子の吸着, 第 11 回関西表面技術フォーラム, 2009 年 12 月 1 日, 甲南大学 (神戸市)
- ④ 小林靖之, Ag-Pd 二元系合金触媒を用いた化学析出酸化亜鉛薄膜の結晶配向性制御, KYMFES 第 122 回例会, 2009 年 10 月 15 日, 大阪市立工業研究所 (大阪)
- ⑤ 小石川敦史, 藤原裕, 小林靖之, 星山康洋, 三宅秀和, Initial Stage of Electroless Cu Plating onto Ag-nanoparticle Catalyzed Polymer Substrates, The 60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2009 年 8 月 18 日, 北京大学 (中国)
- ⑥ 小林靖之, 高橋久弥, 古宇田光, 藤原 裕, Adsorption enhancement of Pd and Ag colloidal catalysts for electroless Cu deposition using cationic polyelectrolytes, PRIME meeting of the electrochemical society, 2008 年 10 月 14 日, ヒルトンハワイアンビレッジ, ハワイ (アメリカ)
- ⑦ 小林靖之, 高橋久弥, 品川勉, 古宇田光, 藤原 裕, 貴金属二元系触媒を用いた化学

析出酸化亜鉛薄膜の結晶配向性制御, 表面技術協会第 119 回講演大会, 2009 年 3 月 16 日, 山梨大学 (甲府市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 靖之 (KOBAYASHI YASUYUKI)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号 : 00416330