

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560936

研究課題名(和文) 局所高密度還元反応場を利用した金属ナノ触媒の創製に関する研究

研究課題名(英文) Study on synthesis of nano-sized metal catalysts using localized high-density reduction fields

研究代表者

箱田 照幸 (HAKODA, Teruyuki)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号：70354933

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：触媒材料開発で重要な開発要素である貴金属ナノ粒子の生成について、その生成方法の一つである放射線還元法において、水溶液の極表面層のみにエネルギーを付与できる100 keV以下の低エネルギー電子線を線源として初めて適用し、水溶液組成や照射条件等を精密に制御することにより、MeV級の高エネルギー放射線と同等な貴金属ナノ粒子の生成効果が得られることを見出した。また、セラミック多孔質基板等の極表面層のみに貴金属ナノ粒子を直接生成、固定できること、さらに触媒反応性を有することを実証し、低エネルギー電子線が形成する局所高密度還元反応場を用いた貴金属ナノ粒子触媒の開発に係る技術指針の取得に成功した。

研究成果の概要(英文)：Reduction of noble metal ions and subsequent production of noble metal particles in a solution has been performed as a radiation-induced reduction (RIR) method using high energy ionizing radiation for the synthesis of nano-sized catalyst particles. In the present study, low energy EBs have been studied for the production of such nano-sized noble metal catalysts in the whole solution and on the surface of catalyst substrates.

As a result, nano-sized platinum particles were produced in whole solution, which contains PtCl₄²⁻ ions and ethanol, using even low energy EBs and were observed to have catalytic activity. Moreover, when porous alumina substrates, impregnated with such solution, was irradiated EBs, platinum particles were exclusively produced on the surface of the alumina substrates. The platinum particles had catalytic activity. The obtained results suggest that low energy EBs can be applied to the production of nano-sized noble metal catalysts as new application of RIP method.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒・化学プロセス ナノ材料 放射線・X線・粒子線 放射線還元

1. 研究開始当初の背景

機能性材料の代表として位置付けられる様々な触媒材料の開発において、反応速度や反応効率の向上、さらには使用金属量の低減の観点から、ナノサイズの貴金属粒子の創製及び基材への固定化が重要な開発要素となっている。この貴金属ナノ粒子は、様々な化学的、物理的手法を用いて調製されているが、その手法の一つとして放射線を用いた貴金属イオンの還元析出法(放射線還元法)がある。

この手法は、化学的手法で使用されている還元試薬を用いることなく、また加熱操作を一切行うことなく、放射線照射で溶媒中に生じた二次電子や水素原子等により、最短で数秒間以内で貴金属イオンを還元して、不溶性の貴金属原子ナノ粒子として析出・固定化するものである(文献 1、2)。さらに放射線により付与されるエネルギーの密度を高くすることで金属ナノ粒子の微細化、また電気陰性度の異なる複数の貴金属イオンから均一な組成の貴金属合金ナノ粒子を形成する(文献 3)など、貴金属ナノ粒子の作製及びこれを担持した触媒作製法として大きな可能性を有している。

しかしながら、放射線還元法では、酸化剤となる酸素を水溶液内から照射前に予め除去する操作や、触媒を固定する基材に透過性の高い放射線エネルギーが吸収されて損失することにより貴金属イオンの還元性能が低下する問題点があり、これらを解決する技術が必要となる。また、ガンマ線や高エネルギー電子線を発生する大型の照射施設も必要になることから、触媒材料の開発分野では、その応用技術の普及が進展してこなかった。

我々は、これまでに加速エネルギーが 100 keV 以下の小型の低エネルギー電子加速器の開発、及びこれを放射線源とした有害ガス分子の分解反応の研究を実施してきた。このような小型の加速器により発生させた低エネルギー電子は、物質中での移動距離が短く、局所領域への高密度なエネルギー付与が可能となる。例えば加速エネルギー 100 keV の電子線による照射では、水中の 300 μm の深さにその全エネルギーを付与することができる。

そこで、低エネルギー電子線が有する照射効果を考慮し、実際に、貴金属イオンとして塩化白金酸(IV)イオンを含む水溶液への照射を行った結果、水溶液の極表層で溶存酸素量を上回る高濃度の還元種による反応場が形成され、溶存酸素を除去することなく 1 次粒径が 2~5 nm と極めて微細な白金粒子を生成できることを確認した。

2. 研究の目的

このような低エネルギー電子線により局

所領域に付与される極めて強い還元作用を、触媒基材表面に塗布した極薄の貴金属塩水溶液に適用すれば、従来実施されてきた放射線還元法に比べ、その還元性能を低下させる溶存酸素や触媒基材による電子線のエネルギー吸収損失の影響を受けることなく貴金属ナノ粒子を触媒基材表面に極めて短時間で形成することができると考えた。

そこで、本研究では、燃料電池の電極触媒や燃焼触媒などとして様々な分野で応用され、その使用量の低減が求められている白金について塩化白金酸(IV)を溶解した水溶液をその表面に塗布した多孔質セラミックス等に、数十 keV の電子線を照射し、基板材料表面に白金粒子の生成を試みる。また、生成した粒子について、構造解析等を行うとともに、数種の触媒化学反応を利用した触媒活性の定量を行い、触媒性能の有無を明らかにすることにより、低エネルギー電子線が形成する局所高密度還元反応場で生成する金属ナノ粒子触媒の開発に必要な指針を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

これまでに加速エネルギーが 100 keV 以下の電子線を用いた放射線還元法により金属粒子の生成に関する報告例がなく、貴金属粒子の生成挙動が不明であることから、基礎的物性データの取得を目的とし、初めに、低エネルギー電子線を塩化白金酸(IV)水溶液表面に照射した際の白金粒子の生成、その触媒性能について調べる。また、塩化白金酸水溶液をアルミナ基板に塗布し、その後電子線照射した際の白金粒子の生成等についても調べた。

(1) 塩化白金酸水溶液への電子線照射効果

試料水溶液として、塩化白金酸(IV)イオン濃度が 0.5 mmol / L、OH ラジカル捕捉剤であるエタノール濃度が 5~20 v% の水溶液を調製した。また、予め水溶液中の溶存酸素を除去は行わず、主として溶液と接触するガス空間の酸素を除去するために、図 1 に示すように、表面近傍に高純度窒素ガスを流通させながら、低エネルギー電子線を照射できるシステムを構築した。この照射システムを用いて、試料水溶液(10 mL)への線量が 2~6 kGy (照射時間; 20~60 秒)となるように加速エネルギー 55 keV の電子線を照射した。

電子線照射後、試料水溶液中に生成した粒子を電子顕微鏡(TEM)観察用のメッシュ基板に掬い取り固定し、その形態を TEM 等により観察した。また、試料水溶液中の生成粒子をフィルターで除去した後に、残存塩化白金酸イオン濃度を原子吸光法で測定し、塩化白金酸イオンの還元率を得た。

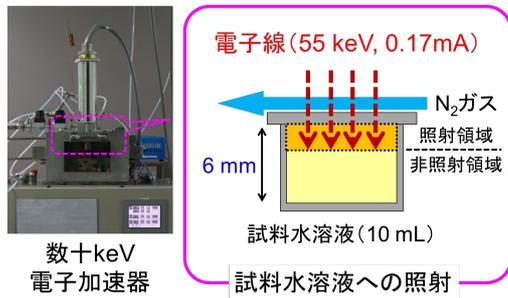


図1 数十 keV 電子加速器の写真 (左図) と貴金属イオン水溶液照射システムの概略 (右図)

(2) アルミナ基板等に塗布した塩化白金酸水溶液への電子線照射効果

産業応用されている触媒と同等の触媒量の白金をアルミナ基板等の表面のみに析出するためには、塩化白金酸 (IV イオン濃度を数十 mmol/L とする必要がある。一方、塩化白金酸イオン濃度が高すぎると、塩化白金酸イオンがゼロ価の白金原子まで還元できない。そこで、エタノール濃度を 10 v% に固定し、基板表面に析出する白金量が最大となる塩化白金酸イオン濃度、電子線照射時間等を調べた。

また、得られた最適条件を用いて、表面に塩化白金酸イオン水溶液を塗布したアルミナ基板に数十 keV の電子線を照射した際に生成した白金粒子の触媒活性について、一酸化炭素 (CO) から二酸化炭素 (CO₂) への触媒反応を指標として調べた。

4. 研究成果

(1) 塩化白金酸水溶液への電子線照射効果

薄黄色の試料水溶液への電子線照射の結果、図 2 に示すように試料水溶液全体が黒色化し、また線量の増加に伴って塩化白金酸 (IV) イオンの還元率が最大 82% まで増加した。このことから、表面から約 20 μm の表層のみにエネルギー付与する加速エネルギーが 55 keV の電子線を用いても、数十秒の照射時間内で試料水溶液が対流して、従来の数 MeV の電子線照射と同様に水溶液全体の Pt イオンが還元され白金粒子が生成することが分かった。

次に、塩化白金酸イオンの還元率が最大となるエタノール濃度条件を調べた結果、いずれの線量でも 10 v% において最大の還元率を示した。また、このエタノール濃度における線量に対する生成白金粒子の TEM による形態観察結果から、白金粒子の一次粒径は 2~5 nm であり、線量の増加に伴い一部の粒子は凝集して数十~数百 nm に粗大化することが分かった (図 3 参照)。

さらに、水素原子との反応により青く着色する三酸化タンゲステン (WO₃) 粉体を、予め試料水溶液に添加し、攪拌しながら電子線照射を行った結果、WO₃ 粉体上に白金ナノ粒子が

付着し、1 v% の水素に対してこの粉体が青く着色し、さらに空气中酸素との反応により元の色に戻ることを確認した。

以上のことから、低エネルギー電子線照射により、水素解離及び酸化作用を有した Pt ナノ触媒粒子を生成できることを見出した。

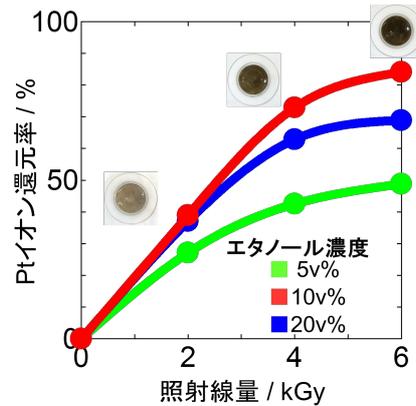


図2 電子線照射による塩化白金酸イオンの還元率

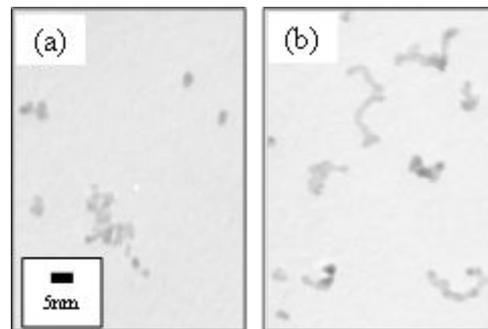


図3 10 v% のエタノールを含む塩化白金水溶液中に生成した白金粒子の TEM 観察結果 (a: 2 kGy, b: 6 kGy)。

(2) アルミナ基板等に塗布した塩化白金酸水溶液への電子線照射効果

多孔質性や表面の親水性など異なる性質を有する基板について、その表面に塩化白金酸 (IV) 水溶液を塗布した際における、電子線照射による表面への白金粒子の生成 (黒色化) を調べた。その結果、基板表面に白金粒子を析出・固定化するためには、基板が親水性を有し、さらに水溶液が基板の内部に速やかに浸透する程度の多孔質性を有することが必要であり、検討した基板の中ではアルミナ多孔質基板が最適であることを見出した。一方、浸透性を有しない基板は、表面に偏って存在する液相中で白金粒子が凝集し粗大化し、さらに水の蒸発に伴い粗大化した白金粒子がさらに偏析することにより、基板表面に全体が均一に黒色化できなかった。

そこで、アルミナ基板について、10 v% のエタノールと 1~20 mmol/L の塩化白金酸を

含む水溶液を表面に浸透させたアルミナ基板に 20 秒間電子線照射した結果、図 4 に示すように、塩化白金酸濃度が 10 mmol/L において黒色量が最大となり、この条件がアルミナ基板表面に最大量の白金を析出させる条件であることを見出した。

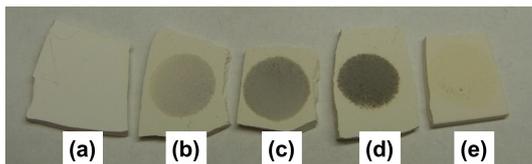


図 4 異なる塩化白金酸濃度に対する黒色化（白金粒子の生成）の様子, 塩化白金酸濃度 (a):0、(b):1、(c):5、(d):10、(e):20 mmol/L

また、照射時間を 3~20 秒まで変化し、電子線を照射した結果、照射時間の増加に伴い黒色化が進み、20 秒程度で飽和することが分かった。以上のことから、10 mmol/L の塩化白金酸イオンと 10 v%のエタノールを含む水溶液を塗布水溶液として、また照射時間 20 秒を最適な照射時間として決定した。

次に、アルミナ基板上の黒色部分を X 線光電子分光法により分析し、白金の化学状態を調べた。その結果、白金の 4f に相当する結合エネルギー領域に、Al 2p に相当するピークと Pt 4f に相当するピークが観察され、波形分離の結果から、白金の 70%程度がゼロ価であることが推察された。さらに、アルゴンイオンによるスputタでアルミナ多孔質表面を削りながら、白金の化学状態を調べた結果、アルミナ表面から 300 nm の深さ以上で白金がほとんど存在しておらず、白金はアルミナの極表層に存在していることが分かった。以上のことから、塩化白金酸水溶液を塗布したアルミナ多孔質基板に電子線照射した際に、極表層で白金粒子が析出するとともに水分も蒸発し、アルミナの下層部分から塩化白金酸水溶液が供給されて極表層のみで白金粒子が生成、析出し、この結果、白金が極表層のみに存在することが推察された。

さらに、白金粒子が表面に析出したアルミナ基板を内径 6 mm のガラス管内部に固定して、そのガラス管に 100 ppmv の一酸化炭素 (CO) を含む空気を 50 mL/min で流通させながら、アルミナ基板温度を室温から 200 °C まで昇温させた。アルミナ基板通過後の残存 CO 濃度や触媒反応により生成した二酸化炭素 (CO₂) 濃度を測定した結果、一般的な白金触媒生成法である含浸焼成法で作製した白金触媒と同じ温度の、150 °C 程度から CO₂ が生成し始め電子線還元法で生成した白金粒子が触媒作用を有することを確認した (図 6 参照)。

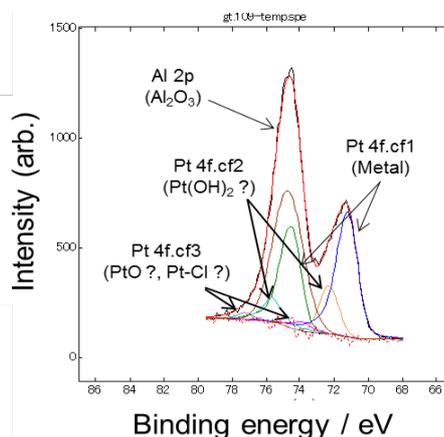


図 5 X 線光電子分光ナロースペクトル (Pt4f)

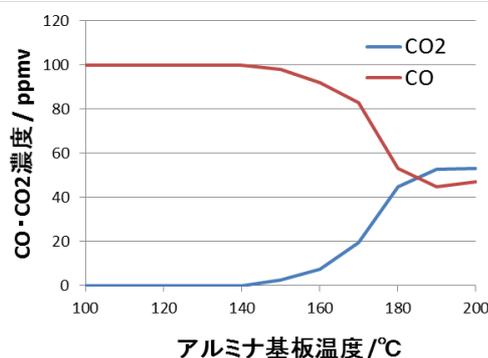


図 6 アルミナ基板表面に電子線還元法により生成させた白金成分の触媒反応 (CO の酸化による CO₂ の生成)

以上の結果から、低エネルギー電子線照射による多孔質基板の極表層への白金などの貴金属触媒粒子の生成、分散固定に成功し、さらにそれらを制御できることを見出し、低エネルギー電子線を用いた新たな触媒作製技術の可能性を大きく拓いた。

引用文献

- 1) J. Belloni, M. Mostafavi 他、New J. Chem. 22 1239-1255 (1998)
- 2) J. H. Sohn, L. Q. Pham 他、Radiat. Phys. Chem. 79 1149-1153 (2010)
- 3) X. Zhang, Y. Ye 他、Radiat. Phys. Chem. 79 1058-1062 (2010)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- T. Hakoda, S. Yamamoto, H. Aritani, M. Yoshikawa, Production of Nano-sized Platinum-particle Films Using Low Energy Electron Beams, JAEA-Review, 査読無, 2013-59, 2013, 127
 T. Hakoda, Y. Isozumi, S. Yamamoto,

H. Aritani, M. Yoshikawa, Production of Platinum Nanoparticles Using a Few Tens keV Electron Beams, JAEA-Review, 査読無、2012、121

T. Hakoda, H. Igarashi, Y. Isozumi, S. Yamamoto, H. Aritani, M. Yoshikawa, Gasochromic Property of Dehydrogenation-catalyst Loaded Tungsten Trioxide, J. Phys. Chem. Solids, 査読有、74、2013、200 - 204、DOI 10.1016/j.jpcs.2012.09.007

五十住幸大、箱田照幸、山本春也、有谷博文、吉川正人、低エネルギー電子線を用いた白金ナノ粒子の生成と触媒反応への応用、RADIOISOTOPES、査読有、61、2012、289 - 296

〔学会発表〕(計8件)

加藤翔、八巻哲也、山本春也、箱田照幸、イオン注入法による燃料電池用白金ナノ粒子触媒の作製、日本原子力学会関東・甲越支部第12回若手研究発表討論会、2013年11月8日、東京工業大学(東京)

箱田照幸、山本春也、下山巖、吉川正人、有谷博文、低エネルギー電子線を用いた白金ナノ粒子膜の生成、第8回高崎量子応用研究シンポジウム、2013年10月10-11日、高崎シティーギャラリー(高崎市)

箱田照幸、山本春也、下山巖、有谷博文、吉川正人、数十keV電子線還元法により作製した白金ナノ粒子膜の触媒性能、第37回静電気学会全国大会、2013年9月10-11日、千葉大学(千葉市)

小林知洋、池田時浩、萩原清、山崎康規、箱田照幸、八巻哲也、液相中プロトン照射による金属微粒子生成、第60回応用物理学会春季学術講演会、2013年3月27-30日、同志社大学京田辺キャンパス(京田辺市)

箱田照幸、山本春也、吉川正人、五十住幸大、有谷博文、数十keV電子線を用いた白金ナノ粒子の生成及び触媒反応への応用、第7回高崎量子応用シンポジウム、2012年10月11-12日、高崎シティーギャラリー(高崎市)

箱田照幸、山本春也、下山巖、有谷博文、吉川正人、低エネルギー電子線を用いた白金ナノ平面構造の生成、第36回静電気学会全国大会、2012年9月13-14日、八戸工業大学(八戸市)

箱田照幸、五十住幸大、山本春也、有谷博文、吉川正人、数十keV電子線を用いた白金ナノ粒子の生成及び触媒反応への応用、第14回放射線プロセスシンポジウム、2012年6月28-29日、東京大学(東京)

五十住幸大、箱田照幸、山本春也、有谷博文、吉川正人、低エネルギー電子線を用いた白金ナノ粒子の生成、日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会、2011年12月10日、群馬大学工学部桐生キャンパス(桐生市)

用いた白金ナノ粒子の生成、日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会、2011年12月10日、群馬大学工学部桐生キャンパス(桐生市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計1件)

名称：貴金属粒子膜、貴金属粒子膜構成材及び検知素子、並びにその製造方法

発明者：箱田照幸、山本春也、吉川正人

権利者：箱田照幸、山本春也、吉川正人

種類：特許

番号：特願2012-056087

出願年月日：2012年3月13日

国内外の別：国内

取得状況(計0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

箱田 照幸 (HAKODA, Teruyuki)

独立行政法人日本原子力研究開発機構

原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号：70354933

研究者番号：70354933

(2) 連携研究者

山本 春也 (YAMAMOTO, Syunya)

独立行政法人日本原子力研究開発機構

原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号：70354941

研究者番号：70354941

(3) 連携研究者

吉村 公男 (YOSHIMURA, Kimio)

独立行政法人日本原子力研究開発機構

原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・博士研究員

研究者番号：40549672

研究者番号：40549672

(4) 連携研究者

有谷 博文 (ARITANI, Hirofumi)

埼玉工業大学 工学部・准教授

研究者番号：40303929

研究者番号：40303929