超臨界 CO₂ 中堆積法を利用した活性炭表面への Pt ナノ粒子担持

秋本 竜昇^a, 渡邊 満洋^{b,*}, 近藤 英一^b

^a山梨大学 大学院医学工学総合教育部 (〒 400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11)

^b山梨大学 大学院医学工学総合研究部 (〒 400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11)

Preparation of Activated-Carbon-Supported Platinum Nanoparticles using Supercritical Fluid Chemical Deposition

Tatsunori AKIMOTO^a, Mitsuhiro WATANABE^{b,*} and Eiichi KONDOH^b

^aDepartment of Education, Graduate School of Medicine and Engineering, University of Yamanashi(4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400-8511)

^bInterdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering, University of Yamanashi(4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400-8511)

Platinum nanoparticle-supported activated carbon (Ketjenblack) was prepared in supercritical carbon dioxide solutions through hydrogen reduction reactions of bis-hexafluoroacetylacetonate-platinum (II). The dependence of temperature and reaction time on the particle size distribution was investigated, especially for particles smaller than 5 nm. Marked agglomeration of platinum was observed when the deposition temperature was high. Platinum nucleation took place mainly from 30 min to 60 min of the reaction time. Agglomeration and coarsening occurred mainly from 60 min to 90 min of the reaction time. The total volume of the platinum particles increased with increasing deposition temperature and reaction time.

Keywords : Nanoparticle, Supercritical Carbon Dioxide, Carbon, Platinum

1. 緒 言

金属ナノ粒子は光学材料や磁性材料, 導電材料として応用されている工業上有益な材料である^{1,2)}。その中でも固体高分子型燃料電池の触媒としての利用は大いに注目されており, 効率よく Pt 系金属ナノ粒子をカーボン表面上に担持させるための手法は, 形状や組織の制御を含めて様々検討されている^{3,4)}。ナノ粒子の生成手法は, ブレークダウン法(主に粉砕法などの物理法)とビルドアップ法(主に液相合成などの化学法)の2種類に大別され^{5,6)}, 原理的にはビルドアップ法のほうが微細化は容易であると考えられる。

本研究では, 化学法の一つである超臨界流体中堆積法を利用した Pt ナノ粒子の生成挙動について検討を行った。超臨界流体とは, 物質がその熱力学的臨界点以上になった状態である。気体に近い拡散性と液体に近い密度を併せ持つため高い物質輸送能を持ち, ナノ粒子生成に適用すれば, 担体表面に効率的に金属錯体を分散させることが可能であると考えられる。粒子の核生成密度は過飽和度に依存するが, 超臨界流体は密度が高く, また揺らぎもあるので, 担体表面での高い核生成密度も期待できる。

超臨界 H₂O 流体や超臨界 CO₂ 流体を使用した金属ナノ粒子生成については, これまで様々な研究報告がある。たとえば Nejad らや Arita らは, 超臨界 H₂O 流体を用いて La 酸化物粒子や Fe 粒子の生成を行い, 50 ~ 75 nm 程度のナノ粒子

を得ることに成功している^{7,8)}。しかし, H₂O の臨界点は 647 K, 22.06 MPa であり⁹⁾, 超臨界流体状態にするためには高温高压が必要である。一方, CO₂ の臨界点は 304 K, 7.38 MPa であり⁹⁾, H₂O に比べて容易に超臨界流体状態を得ることができる。

超臨界 CO₂ をナノ粒子生成に用いる場合には, 一般に金属錯体を溶解し反応させる。その際に不純物などを抽出, 除去できることから粒子の高純度化が可能である¹⁰⁾。Pt ナノ粒子の生成については, 超臨界 CO₂ 中に溶解した金属錯体 (Pt(acac)₂, PtMe₂(cod) など) を原料としたカーボンブラック表面への担持が報告されている^{11,12)}。

一般的に粒径が小さくなるほど比表面積が増加することから, 触媒効果と粒径は密接な関係がある。したがって, 超臨界 CO₂ 中堆積法を用いて担持する粒子の径を制御する上で, 粒子の生成および成長挙動の解明は大変重要である。そこで本研究では超臨界 CO₂ 中堆積法を使用し, Pt ナノ粒子の生成挙動ならびに成長挙動を調査したので報告する。

2. 実験方法

2. 1 実験装置

図 1 に本研究で用いたバッチ式超臨界流体中堆積装置の構成を示す。排気を行わない完全密封系であり, 反応容器, 加熱用マントルヒータ, 圧力調節用排圧弁, H₂ ボンベ, CO₂ ボンベ, CO₂ 送液ポンプで構成したものである¹³⁾。また, 使用した反応容器はステンレス製で内容量は 2.1 × 10⁻³ dm³ である。実験手順は以下の通りである, まず, 反応容器内に担

* E-mail : mitsuhirow@yamanashi.ac.jp

体と原料である金属錯体を、還元剤となる H_2 とともに封入した。その後、268 K まで冷却し、液体化させた CO_2 を送液ポンプで反応容器内に送り、 CO_2 の臨界圧力 (7.38 MPa) 以上まで加圧した。反応容器内をマントルヒータで所定の温度まで昇温し、反応容器内を超臨界流体状態にし、送液ポンプを

用いて設定圧力を維持し、所定の時間保持した。

2. 2 粒子担持条件

表 1 に実験条件を示す。担体にはカーボンブラックの一種であり、高い比表面積を有するケッチェンブラック (以下、KB)、金属錯体には $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ を使用した。KB ならびに $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ の重量はそれぞれ 0.5 mg、1.0 mg である。電子天秤の標準偏差は 0.1 mg であるが、十分に安定するまで保持し秤量した。粒子担持実験では、堆積温度を 393 ~ 453 K の範囲で、保持時間を 30 ~ 90 min の範囲で変化させた。 H_2 圧力ならびに反応容器内圧力はそれぞれ 0.7 MPa、10 MPa 一定とした。粒子担持後の試料は、透過型電子顕微鏡 (以下、TEM) を使用して観察し、KB 上に担持された Pt 粒子を評価した。TEM 観察用試料は、超音波分散を用いて作製した。

3. 結果および考察

3. 1 堆積温度依存性

全ての実験条件で KB 表面に Pt 粒子を担持させることに成功した。図 2 (a) ~ (c) に、393 ~ 453 K のそれぞれの温度で 60 min 保持して得られた Pt 粒子 /KB の TEM 像を、また図 2 (d) ~ (f) にそれぞれの TEM 像から測定した Pt 粒子の粒径分布を示す。粒径分布図において横軸は Pt 粒子の直径、縦軸は $1 \mu\text{m}^2$ あたりの Pt 粒子の密度である。柱の上部に実際の粒子密度値も示した。また、差し込み図には、0 ~ 5 nm の範囲の詳細な粒径分布を示した。

TEM 像内の矢印で示した黒色の粒子が担持された Pt 粒子である。粒子はエネルギー分散型分光器で元素特定をし、Pt であることが認められた。また、担持実験終了後全ての条件

Fig. 1 Experimental setup.

Table 1 Experimental conditions.

KB weight [mg]	0.5
Pt(hfac) ₂ weight [mg]	1.0
Deposition temperature [K]	393 ~ 453
Deposition time [min]	30 ~ 90
Hydrogen partial pressure [MPa]	0.7
Total pressure [MPa]	10

Fig. 2 TEM-bright-field images of Pt/KB (a-c) and Pt particle size distributions (d-f). (a), (d) 393 K. (b), (e) 423 K. (c), (f) 453 K.

で金属錯体の残留物が確認できなかったため、金属錯体は全て反応したと考えられる。TEM 観察用試料は超音波分散を用いて作製したが、KB 表面上に Pt 粒子を明瞭に観察することができたため、KB に対して Pt 粒子は良好な密着性を有していると考えられる。

粒径分布図から明らかなように、5 nm 径未満の粒子の密度が最も大きく、これは全ての条件で同じであった。5 nm 径未満の粒子密度分布の温度依存性について詳細に見ると、堆積温度 393 K で得られた試料では、Pt 粒子の密度は低かった(図 2 (a))。423 K で得られた試料では 393 K で得られた試料に比べて 5 nm 径未満の粒子が比較的均一に分散して担持した。また、453 K で得られた試料では 5 nm 径未満の粒子の密度が減少した。また、粒子の担持位置に偏りが生じ、担持した粒子の直径にばらつきも発生した。

次に担持した粒子全体に注目する。表 2 にそれぞれの温度で担持した粒子の全体積、全粒子密度、平均粒径を示す。この表からわかるように、温度上昇にともなって担持した Pt 粒子の平均粒径が増大した。393 ~ 423 K の堆積温度領域では温度上昇にともない全粒子密度が増加し、その一方、423 ~ 453 K の反応温度の領域では全粒子密度が減少した。

以上の挙動を、Pt 生成の反応の速度と生成した Pt 粒子の合体・凝集の競合による観点から考察してみる。

後に示すように、Pt(hfac)₂ の反応速度は堆積温度と濃度に対して正相関する。したがって、堆積温度が低温(393 K, (a))の場合では、反応速度が低いため粒子密度が少なかったと考えられる。堆積温度の上昇にともなって反応速度が上昇するため、423 K で得られた粒子密度は 393 K で得られた粒子密度よりも増加したといえる。一方、423 ~ 453 K の反応温度域における粒子密度の減少ならびに粒径の増加は、堆積温度上昇にともない不安定な比較的小さな粒子から Pt 原子が脱離し、より安定である比較的粗大な粒子への収容が活発になったためと考えられる。これによって 5 nm 径未満の粒子の減少ならびに比較的粗大な粒子の成長が起こり、粒子の平均粒径が増大したと考えられる。

Pt 生成反応速度に関する考察の検証のため、温度に対する Pt の体積増加速度(担持した全 Pt 粒子の体積 / 保持時間)のアレニウスプロットを作成した(図 3)。粒子形状を真球と考え、粒子サイズと粒子密度から全体積を求め、これを保持時間である 60 min で除することによって 1 min あたりの KB 表面における Pt の体積増加速度を見積もった。温度範囲は 393 ~ 453 K である。これらのプロットを基に一次近似した直線を図中に示す。このアレニウスプロットから活性化エネルギーを見積もると 63.8 kJ/mol であった。

Yoda らは Pd(acac)₂ を使用した際の、超臨界流体を利用した

金属堆積における活性化エネルギーは 49 ~ 62 kJ/mol であると報告している¹⁴⁾。また、我々は、Cu(hfac)₂ を原料として使用し、超臨界 CO₂ 中堆積法を用いて Si 基板上に Cu を成膜させた際の活性化エネルギーは 40.5 kJ/mol であることを報告している¹⁵⁾。このように、本研究で得られた高い活性化エネルギーは妥当なものである。つまり、系は評価範囲内では反応律速であり、CO₂ 中から成長表面への原料供給などは律速になっておらず、前記の反応速度に関する考察は妥当であると考えられる。

3. 2 保持時間依存性

図 4 (a) ~ (c) に堆積温度を 423 K 一定とし、30 ~ 90 min 保持して得られた Pt 粒子 / KB の TEM 像を、図 4 (d) ~ (f) にそれぞれの TEM 像から測定した Pt 粒子の粒径分布を示す。また、TEM 像から求めた粒子の全体積、全粒子密度、平均粒径を表 3 に示す。

それぞれの TEM 像を比較すると、保持時間が 30 min で得られた試料に比べ、60 min で得られた試料では粒子密度が増加し、比較的均一に担持していることがわかった。また、90 min で得られた試料では 10 nm 程度の粗大な粒子が増加していることがわかった。

粒径分布を比較すると、保持時間 30 ~ 60 min において、粒径が 5 nm 径以上の比較的粗大な粒子の密度はほとんど変化しないにもかかわらず、5 nm 径未満の粒子の密度が劇的に増加していることが明らかになった。さらに、詳細な粒径解析によって、粒径が 5 nm 径未満の粒子の中でも主に 2 nm 径未満の粒子が増加していることも明らかになった。

以上の結果から、30 ~ 60 min の保持時間範囲では、Pt 粒子の新たな核生成とすでに生成した粒子の粗大化が同時に進行しているものと考えた。30 min では、反応時間が短いた

Fig. 3 Arrhenius plot of the Pt deposition rate. The deposition rates were estimated from the particle size distributions.

Table 2 Temperature dependences of volume, particle density, and mean diameter of total Pt nanoparticles.

Deposition temperature [K]	Volume [nm ³ /μm ²]	Particle density [number/μm ²]	Mean diameter [nm]
393	4.2 × 10 ⁴	5.6 × 10 ³	1.0
423	3.8 × 10 ⁵	9.5 × 10 ³	1.4
453	5.4 × 10 ⁵	6.9 × 10 ³	1.8

Table 3 Time dependences of volume, particle density, and mean diameter of total Pt nanoparticles.

Deposition time [min]	Volume [nm ³ /μm ²]	Particle density [number/μm ²]	Mean diameter [nm]
30	2.5 × 10 ⁵	4.1 × 10 ³	1.8
60	3.8 × 10 ⁵	9.5 × 10 ³	1.4
90	6.2 × 10 ⁵	4.9 × 10 ³	2.7

Fig. 4 TEM-bright-field images of Pt/KB (a-c) and Pt particle size distributions (d-f).
(a), (d) 30 min. (b), (e) 60 min. (c), (f) 90 min.

め核生成数が少なく、粒子密度が低い。60 min では、保持時間の増加にともない新たな核生成が進み、5 nm 径未満の粒子の密度が増加し、30 min に比べて均一に粒子担持がなされたと考えられる。しかし、さらに保持時間を長くすると(60 min 以上)逆に粒子密度は減少した。このとき、主に5 nm 径未満の粒子の密度が減少し、5 nm 径以上の粒子の密度が増加していた。Pt 粒子の全体積は保持時間の増加にともない増加しているので(表 3)、60 min 以上の保持時間範囲では核生成はほぼ完了しており、その後は不安定な比較的小さな粒子からの Pt 原子の脱離と比較的大きな粒子への再収容が進行し、Pt 粒子の成長がなされたと考えられる。

4. 結 言

Pt(hfac)₃ を原料とした超臨界 CO₂ 中堆積法を用いて、KB 上に Pt ナノ粒子の担持を行い、Pt 粒子の堆積温度や保持時間依存性を調べた。その結果、以下のことがわかった。

- (1) 温度上昇にともない KB 上の Pt 粒子の全体積が増加し、平均粒径も増大した。393 ~ 423 K の堆積温度領域では 5 nm 径未満の粒子の密度が増加し、423 ~ 453 K の堆積温度領域では 5 nm 径未満の粒子の密度が減少した。393 ~ 423 K では反応温度の上昇にともなって核生成密度が増加するが、423 ~ 453 K においては粒子の合体が顕著になったためであると考えられる。
- (2) 保持時間の増加にともない KB 上の Pt 粒子の全体積は増加した。60 min 未満の保持時間範囲では時間とともに 5 nm 径未満の粒子の密度が増加した。また、60 min 以上では 5 nm 径未満の粒子が減少し、逆に 5 nm 径以

上の粒子が増加した。30 ~ 60 min では核生成が支配的であり、60 min 以降は大きな粒子への合体が支配的であったためと理解できる。

(Received November 1, 2011 ; Accepted March 27, 2012)

文 献

- 1) 細川益男, 野城 清; ナノパーティクル・テクノロジー(日刊工業新聞社, 2003).
- 2) H. Nakamura, Y. Yamaguchi, M. Miyazaki, H. Maeda, M. Uehara, P. Mulvaney; *Chem. Commun.*, 2844 (2002).
- 3) M. Eguchi, S. Yamamoto, M. Kikuchi, K. Uno, Y. Kobayashi, M. Nishitani-Gamo, T. Ando; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **62**, 179 (2011).
- 4) 木村佳文, 原田雅史; 高圧力の科学と技術, **20**, 11 (2010).
- 5) 米沢 徹; 現代コロイド・界面化学基礎講座要旨, **23**, 1 (2004).
- 6) M. Naito, H. Abe, K. Nogi; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **56**, 748 (2005).
- 7) S. J. Nejad, H. Abolghasemi, M. A. Moosavian, A. Golzary, M. G. Maragheh; *J. Supercritical Fluids*, **52**, 292 (2010).
- 8) T. Arita, H. Hitaka, K. Minami, T. Naka, T. Adschiri; *J. Supercritical Fluids*, **57**, 183 (2011).
- 9) E. Kondoh; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **57**, 695 (2006).
- 10) 鈴木章吾; 超臨界流体技術の開発と応用, p.47 (コロナ社, 2008).
- 11) B. Cangul, L. C. Zhang, M. Aindow, C. Erkey; *J. Supercritical Fluids*, **50**, 82 (2009).
- 12) Y. Zhang, C. Erkey; *J. Supercritical Fluids*, **38**, 252 (2006).
- 13) 玉井 架, 松原正弘, 李 佳龍, 松村道雄, 近藤英一; 第119回講演大会講演要旨集, p. 90 (表面技術協会, 2009).
- 14) S. Yoda, Y. Takebayashi, T. Furuya, K. Otake; *Proc. 8th Int. Symp. Supercritical Fluids*, PB2, 29 (2006).
- 15) E. Kondoh; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 3928 (2004).