

報告番号	甲 第 11455 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 液中プラズマ法による金ナノ粒子形成過程の  
解明と金/酸化チタン光触媒材料への応用

氏 名 水谷 剛士

### 論 文 内 容 の 要 旨

今日、ナノ粒子はその反応性の高さから触媒の分野で大きく活躍している。これはナノ粒子がバルクと比べ大きな比表面積(単位体積あたりの表面積)を持っているために反応性が高いこと、量子サイズ効果によりバルクとは異なる電子構造を有するために特異な反応性を示すことなどがその理由である。現在、工業的なナノ粒子の作製は粒径を制御しつつ大量生産が可能な溶液還元法で行われることが多い。しかしながら、この手法は金属イオンを含む溶液にさまざまな溶液を混ぜ合わせナノ粒子を作製するため、不純物が混入し触媒活性が低下してしまうという問題点を持っている。

このような中で、溶液中での放電プラズマによってナノ粒子を作製する液中プラズマ法という新しい作製法が提案されている。この液中プラズマ法には、主に二種類の手法に分類できる。一つはプラズマによって発生するラジカルを用いて溶液中の金属イオンを還元してナノ粒子を得る手法であり、もう一つは放電に用いる電極から直接ナノ粒子を得る手法である。後者の手法では、作製の原材料に金属イオンを用いないため溶液中に対イオンが存在せず、純度の高いナノ粒子を得ることが可能であり、特に触媒材料への応用が期待できる。しかし現状では、この手法でナノ粒子を作製したという報告はあるが、粒子の形成メカニズムは未解明であり、また粒子径の制御も可能となっていない。

本研究ではこの液中プラズマ法による電極からのナノ粒子の形成メカニズムを明らかにすることで、粒子径および生成量の制御を可能とし、また得られた結果をもとに光触媒材料の開発および評価を行う。液中プラズマによるナノ粒子の作製は、不均一核形成を経由するため、粒径を制御するためには放電中のナノ粒子の粒径や濃度変化

を制御する必要があると考える。透過電子顕微鏡(TEM)や誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)を用いれば、直接的に粒径や濃度を測定することが可能であるが、経時変化をその場計測するのは難しい。そこで本研究では、金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴による可視光の吸収に着目し、その吸光スペクトルの変化から間接的に溶液中に含まれる金ナノ粒子の粒子径や濃度を評価した。作製時の可視光吸収スペクトルをその場観察可能な装置を組み上げ、様々な条件下で作製される金ナノ粒子の粒径および濃度を調べることで、形成メカニズムの提案を行った。

得られた知見を基に、光触媒材料として金担持酸化チタンの作製を行った。この材料は金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴を利用して、可視光で光触媒反応が進むことがわかっている。従来法である含侵法や光析出法といった手法では担持量と粒径の両方を制御した試料を作製するのは難しい。また溶液還元法といった金ナノ粒子のコロイドを用いる手法では、原材料として塩化金酸を用いるため溶液中の塩素によって成長が進み 10 nm 以下の粒径の小さな金ナノ粒子を作製するのは困難である。そこで液中プラズマ法で作製した粒径の異なる金ナノ粒子を酸化チタンに同量担持し、その触媒活性を評価することで粒径の効果を明らかにすることを試みた。

## 第 1 章 序論

第 1 章では本研究の背景と目的に関して述べる。現在提案されているナノ粒子の作製手法を述べた上で、本研究で対象としている液中プラズマ法の有する潜在的な優位性と、触媒材料作製への応用における課題を挙げる。その課題を解決するために金ナノ粒子が適する理由について述べ、さらに金ナノ粒子を用いた触媒として金担持酸化チタン光触媒について述べる。以上の内容を包括した、本研究における目的と意義、本論文の構成に関して記述する。

## 第 2 章 実験手法

第 2 章では本研究で用いた実験手法の概要を述べる。まず液中プラズマ法による電極母材からのナノ粒子作製の条件について記述する。次に作製した試料の分析に用いた分光学的測定として、金ナノ粒子の濃度測定に用いた誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)、作製時の粒径および濃度評価に用いた紫外・可視分光分析(UV-Vis)、プラズマ中のラジカルを評価するのに用いたプラズマ発光分析、作製した触媒材料の化学状態分析に用いた X 線光電子分光法(XPS)と吸収端近傍 X 線吸収微細構造法(XAFS)について述べる。また電子顕微鏡として、ナノ粒子の観察に用いた透過電子顕微鏡(TEM)とプラズマ放電用の電極表面の観察に用いた走査型電子顕微鏡(SEM)について述べ、光触媒活性評価に用いたガスクロマトグラフィーについて記述する。

### 第3章 電解質が液中プラズマで作製した金ナノ粒子の分散性に与える影響

第3章では液中プラズマで作製した金ナノ粒子の分散性に与える影響について記述する。溶液中でプラズマ放電を発生させるためには、溶液に電気伝導度を持たせるために電解質の添加が必要である。用いる電解質を決定するために、塩酸および塩化ナトリウム、水酸化ナトリウムの三種類の溶液中での金ナノ粒子の作製を行い、*in-situ* UV-Vis 測定によってその粒子径の変化を調べた。その結果、塩酸溶液中では形成した金ナノ粒子が溶解していくことが明らかとなった。また、塩化ナトリウム溶液中では形成した金ナノ粒子が時間とともに成長していき、水酸化ナトリウム溶液中ではそのような成長は起こらないことがわかった。塩化ナトリウム溶液中で金ナノ粒子が成長していく理由を明らかにするために、TEM 測定によって粒子径分布の変化を調べた。その結果、時間の経過に伴い溶液中の小さな粒子が溶解し、大きな粒子が成長していくオストワルト成長が起きていることを見出した。

### 第4章 金ナノ粒子の粒子径制御と粒子形成メカニズムの提案

第4章では *in-situ* UV-Vis 測定を用いて明らかにした金ナノ粒子の形成過程に関して記述する。第3章の結果から、プラズマによって形成された金ナノ粒子が最も影響を受けにくい水酸化ナトリウムを電解質として選択した。金ナノ粒子作製時の各種パラメータを変化させた際の粒子径および濃度、プラズマの発光、オシロスコープの波形について測定した。得られた結果から、金ナノ粒子の粒子径が電極間の距離と電解質の濃度の二つの要素で決定することを明らかにした。また電極の金の放出はイオンによるスパッタではなく、放電時のジュール熱による電極の溶解が原因であることが分かった。これらの結果から、金ナノ粒子形成のメカニズムを提案した。

### 第5章 第1章 金ナノ粒子/酸化チタン複合材料の作製と光触媒活性評価

第5章では液中プラズマ法で作製した金ナノ粒子と酸化チタンを組み合わせた光触媒材料の作製とその光触媒活性について述べる。まず作製した金ナノ粒子を酸化チタン上に担持する方法の検証を行った。塩析を利用して酸化チタン上に金ナノ粒子を担持することを考え、添加しても金ナノ粒子の分散性を損なわない物質の選定を行った。結果としてクエン酸が適していることを見出し、クエン酸を用いて金ナノ粒子を酸化チタン上に担持を行った。担持する金ナノ粒子の平均粒径が7 nmの試料と4 nmの試料の二種類を作製し、それぞれの可視光による光触媒活性をギ酸の分解反応で評価した。担持している金の量で規格化すると、平均粒径4 nmの試料の光触媒活性が高かったことから、ギ酸分解に関しては粒径の小さい金ナノ粒子が高い触媒活性を示すことが分かった。次に、液中プラズマを酸化チタンの原材料となるゲル溶液に適用し、金ナノ粒子を含有した酸化チタン材料を作製した。この試料では金ナノ粒子の周囲の

誘電率の影響で、担持試料とは異なる波長の光を吸収した。この試料についても可視光による光触媒活性を評価したところ、反応の促進が確認された。

## 第6章 総論

第6章では本論文を総括し今後の展望について述べる。本研究では液中プラズマ法による電極からの金ナノ粒子形成のメカニズムを提案し、3~7 nm の範囲であれば粒径を制御しての作製が可能となった。その知見を基に粒子径・濃度を制御した金ナノ粒子溶液を作製し、酸化チタンに担持もしくは含有させることで光触媒材料を作製しその触媒活性の評価を行った。

本研究では金ナノ粒子に焦点をあてたが、液中プラズマは他の金属元素にも適用可能である。その際に得られる粒径のパラメータに対する粒径変化の傾向は、金ナノ粒子の場合と同様の傾向になると考えられる。すなわち、本研究は液中プラズマによる電極からのナノ粒子作製に関して、粒径制御の指針を与えるものである。