

機能性ナノ材料の基礎物性と構造の TEM 観察

[研究代表者] 糸井弘行 (工学部応用化学科)

[共同研究者] 紅谷篤史、東 相吾 ((株)豊田中央研究所)

研究成果の概要

本研究では、活性炭の有するナノ細孔空間を利用することによって、粒径の制御された Ir ナノ粒子の活性炭細孔内への高分散化を検討した。金属ナノ粒子は粒径が小さいほど単位重量あたりの金属の表面積が増加するが、同時に単位表面積あたりの触媒活性や選択性も向上することが報告されている。これらの相乗効果によって、金属ナノ粒子の粒径を小さくすることで大幅に金属の使用量を削減することができる。しかしながら、燃料電池触媒をはじめとする電極触媒の担体として用いられるカーボンブラックなどの炭素材料は、金属ナノ粒子との相互作用が小さいために、微小化に伴う金属ナノ粒子の不安定化によって金属ナノ粒子が凝集しやすく触媒活性が低下しやすい。一方で本研究では金属ナノ粒子を活性炭の細孔内で生成させるために、金属ナノ粒子同士の凝集を防ぐことができる。

本研究手法では有機溶媒を一切用いない気相法により、はじめに有機イリジウム錯体を活性炭に吸着させる。そして得られた活性炭/有機イリジウム錯体複合体を熱処理することにより、容易に活性炭/Ir ナノ粒子複合体が得られる。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察結果から、活性炭の細孔内に Ir ナノ粒子が高分散していることが確認できたが、しかし TEM 観察では活性炭に吸着した有機 Ir 錯体全てが熱処理によって分解し、Ir ナノ粒子に変化しているかまでは判断できない。そこで我々は、得られた試料の X 線吸収スペクトル分析を行い、分解した錯体と未分解の錯体の定量分析が可能であることを明らかにした。本研究手法は、有機溶媒や合成後の試料の洗浄操作が全く不要な操作であるにもかかわらず、ナノレベルの構造制御を可能とした極めて有用な手法である。本研究で得られた研究成果は、白金を用いる燃料電池触媒などの電極触媒の高性能化や金属使用量の削減に大いに貢献できるものと期待できる。本研究に関する論文は、*New Journal of Chemistry* (2019, **43**, 17927) に受理された。

研究分野: 触媒、エネルギー貯蔵・変換材料、キャパシタ、水素貯蔵

キーワード: 金属ナノ粒子、触媒、透過電子顕微鏡、X 線吸収スペクトル測定

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は、触媒や電子材料、センサーなどの様々な分野で研究されている。特に白金やイリジウム、ロジウムなどの貴金属は、触媒として高い活性と選択性を備えているため、触媒材料として工業的にも利用されている。金属ナノ粒子は粒径を小さくすることで単位重量あたりの表面積が増加するため、用いる金属の使用量を大幅に削減することができる。さらに金属ナノ粒子の微小化は、金属の単位表面積あたりの触媒活性を増加させるため、表面積の増加と単位表面積あたりの高活性化による相乗効果が期待できる。

金属ナノ粒子を触媒として用いる場合、金属ナノ粒子

は熱的・機械的に安定なシリカやアルミナなどの金属酸化物に担持されて用いられる。これらの金属担持触媒は、有機金属錯体よりも比較的安価な無機金属錯体を液相で還元し、金属ナノ粒子として担持して合成されることが一般的である。金属酸化物以外にも、導電性や化学的安定性を有するカーボンブラックなどの炭素材料も触媒炭担体として用いられる。これらの炭素材料を用いた金属ナノ粒子触媒は、燃料電池の実用化に向けて盛んに研究されてきた。炭素材料にはフラーレンやカーボンナノチューブ、グラフェンをはじめとする様々な構造が存在する。これらのナノ炭素材料に対して、高表面積と強い吸着力を有する活性炭は工業的に古くから用いられ

てきた。これは活性炭の有するナノサイズの細孔空間によるものであるが、この制限された空間に注目し、我々は高性能なデバイスの作製に向けて取り組んできた。

2. 研究の目的

本研究では、有機イリジウム錯体を用いることで、活性炭へのイリジウムナノ粒子の高分散化を検討し、X線吸収スペクトルによる構造評価を行った。有機金属錯体は、無機金属錯体と比較して高い蒸気圧と熱処理によって分解されやすい性質を有する。これらの性質を利用し、活性炭に気相で有機イリジウム錯体を吸着させ、得られた活性炭/有機イリジウム錯体を熱処理することで、活性炭細孔内でイリジウムナノ粒子を高分散化できると考えた。この合成手法は有機溶媒や得られた試料の精製操作などが一切不要であるため、環境負荷の極めて小さな合成手法である。また、用いる炭素担体には高価なナノ炭素材料ではなく、一般的に市販されている安価な活性炭が使用できることも、本研究の最大の特徴である。

3. 研究の方法

事前に減圧加熱乾燥によって吸着水を取り除いた活性炭 (MSC30、関西熱化学株式会社) の重量を測定し、活性炭重量に対して所定量の有機イリジウム錯体 ((1,5-cyclooctadiene)-Z5-indenyl iridium(I): IrIndCOD) を量り取って活性炭と混合した。この混合試料をガラス製のアンプル管に加えて減圧下で封じ、作製した封管を 100 °C で 24 時間保持することで、活性炭に有機イリジウム錯体を吸着させた。さらにこのアンプル管をマッフル炉にて 400 °C で 3 時間保持し、吸着した錯体の熱処理還元を行った。

得られた試料は、あいちシンクロトロン光センターのビームライン (BL11S) にて X 線吸収スペクトル測定を行った。測定は透過法により、5 keV - 25 keV のエネルギー範囲にて試料の Ir L₃ スペクトルを得た。試料の透過型電子顕微鏡観察は、総合技術研究所の透過型電子顕微鏡 (JEM-2100Plus, JEOL) にて加速電圧 200 kV で行った。

4. 研究成果

図 1 に、得られた試料の TEM 写真を示す。図 1a は

活性炭の TEM 写真である。一方で図 1b の AC/IrIndCOD (10%) は、錯体を活性炭に吸着させただけの試料であり、試料中の活性炭とイリジウムの重量比は 9 : 1 である。この試料中には IrIndCOD が重量パーセントで 19% にもなるが、試料中には凝集物が一切確認されないことから、活性炭に錯体が高分散していることが分かる。図 1c と d は、錯体を活性炭に吸着させた後に熱処理還元した試料であり、試料中の活性炭とイリジウムの重量比は 99.5 : 0.5 と 9 : 1 である。この重量比にかかわらず、試料全体に 4 nm 以下の粒子が確認できる。イリジウムの重量比が大きい試料ではより多くのナノ粒子が確認できるが、活性炭の細孔径が 4 nm 以下であるため、ナノ粒子の粒径が活性炭の細孔径以下に制限されていることが分かる。

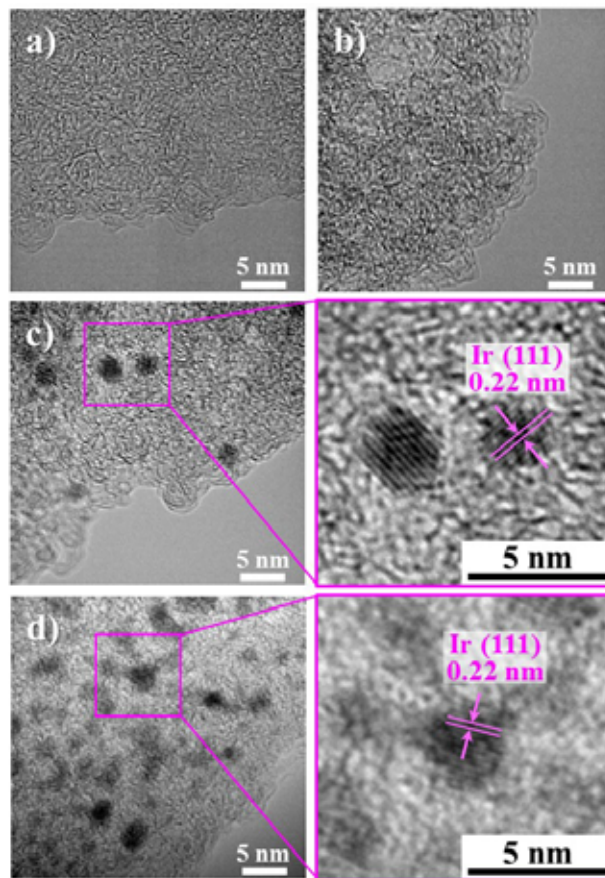


図 1 得られた試料の TEM 写真 : (a) 活性炭、(b) AC/IrIndCOD (10%)、(c) AC/Ir (0.5%)、(d) AC/Ir (10%)。

図 2 に、合成した試料の X 線吸収スペクトルを示す。尚、比較試料として、合成に用いた IrIndCOD とイリジウム金属 (Ir)、酸化イリジウム (IrO₂) の結果も共に示

す。また、実線で示した各試料のプロットは、フィッティングによる計算結果である。図中の比較試料の結果が示すように、イリジウムの酸化数によってピークの位置が異なることから、得られた試料のスペクトルをピークフィッティングし、イリジウムがどのような状態で存在しているかを定量的に計算した。その結果、Ir が 0.5% の試料では錯体が完全に分解しており、それ以外の試料においては錯体が分解せずに存在していることが分かった。しかし仮に錯体が完全に分解していなくても、熱処理時間を延ばすことで錯体の分解が進み、4 nm 以下のナノ粒子の数が増加することを TEM 観察から確認している。

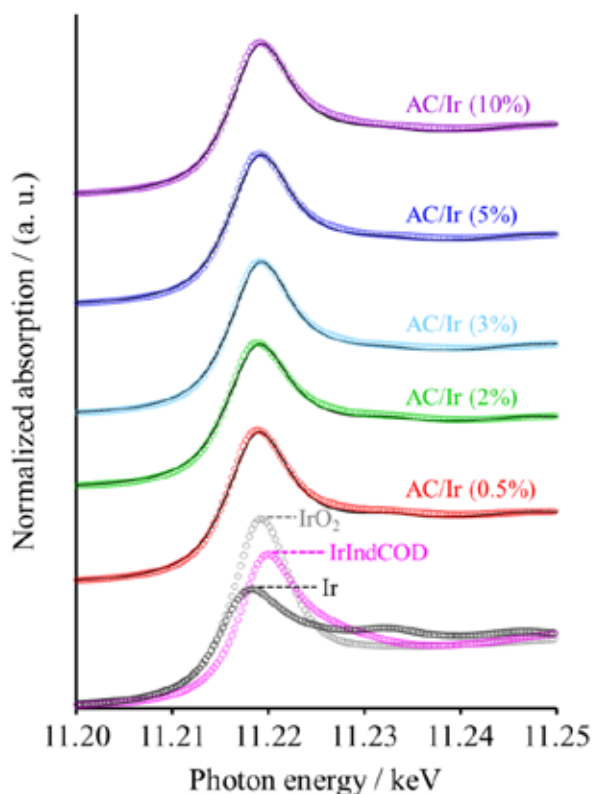


図2 X線吸収スペクトル測定結果

以上の結果から、活性炭に吸着した有機イリジウム錯体が高分散して存在しているために、TEM 観察では確認できないことが分かった。したがって熱処理後の試料に錯体が残存しているかを TEM 観察から判断することは困難である。しかし X 線吸収スペクトル測定による分析結果から、存在するイリジウム種の定量評価が可能であることが分かった。X 線吸収スペクトル測定を用いた金属種の定量評価は触媒活性を定量的に議論するた

めには極めて重要であり、従来の TEM 観察だけでは未分解の錯体の確認が困難であることを裏付ける結果を得ることができた。

本研究手法は、用いる有機金属錯体全てを活性炭に吸着させることができるうえ、有機溶媒や得られた試料の洗浄操作などが一切不要である環境負荷の極めて小さい合成手法である。さらに従来の TEM 観察による試料評価では未分解の錯体を確認することは困難であるが、X 線吸収スペクトルを用いることにより、複合化された金属種の定量分析が可能であることを明らかにすることができた。したがって本研究の提案する手法は、金属ナノ粒子の微小化と安定な高分散化にとって有用な手法であることを示すことができた。

5. 本研究に関する発表

【投稿】

(1) Hiroyuki Itoi, Takashi Tachikawa, Ryutaro Suzuki, Hideyuki Hasegawa, Hiroyuki Iwata, Yoshimi Ohzawa, Atsushi Beniya, Shougo Higashi, “A dry chemical method for dispersing Ir nanoparticles in the pores of activated carbon and their X - ray absorption spectroscopy analysis” , *New Journal of Chemistry*, 43, pp.17927–17931, 2019 年

【口頭発表】

(1) 鈴木隆太郎、糸井弘行、岩田博之、紅谷篤史、東相吾、大澤善美、“気相法を用いた活性炭細孔内部への金属ナノ粒子の高分散化とその X 線吸収スペクトル解析”、第 46 回炭素材料学会年会、岡山大学、2019 年