

構造・形態制御による機能性無機材料の合成

Structural and Morphological Approach to the Synthesis of Functional Inorganic Materials

大学院理工学研究科物質科学部門 小林 秀彦

Department of Applied Chemistry

Hidehiko KOBAYASHI

はじめに

最近のナノサイエンス分野の進展は革新的であるが、中でも材料科学と材料技術はナノスケールの研究に大きく貢献している。特に、既存の材料もナノテクノロジーによって新規な特性が付与されることで新材料化できる可能性が見出されつつある。このような現状を踏まえて、我々の研究室では無機材料のマイクロおよびマクロレベルでの構造・形態制御による新素材化を検討してきた。

無機材料のマイクロレベルでの構造・形態制御として、結晶構造内のナノ空間を利用する方法と高分子化合物の形成するマトリックス空間を利用する方法を研究してきた。前者では、ゼオライト関連化合物の一つであるポルーサイト($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$)を、後者では高分散な金属ナノ粒子とそれらの複合化(合金化)を研究対象に選んだ。一方、無機材料のマクロレベルでの構造・形態制御としては、有機化合物を利用する前駆体の形態制御によるセラミックス微粉末の低温合成法と無機物質の分散・凝集を利用する塗布・熱分解による表面形態制御を研究してきた。前者では非酸化物セラミックスである炭化ホウ素を、後者では工業電解用の金属および金属酸化物被覆電極を研究対象とした。

ここでは、上述した無機材料のマイクロおよびマクロレベルでの構造・形態制御による新素材化における研究対象について、個々の研究に対する考え方を中心に研究内容を紹介する。

1 無機材料のマイクロレベルでの構造・形態制御

1.1 結晶構造内のナノ空間を利用したポルーサイト化合物の熱膨張挙動の制御

ゼオライト関連化合物の一つであるポルーサイト($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$)は低熱膨張性をもつことが知られている。このポルーサイトは、熱に対する高寸法精度と安定性、高耐熱衝撃性などの優れた性質を有しているため、熱的性質を利用する分野において非常に魅力のある物質の一つである。ポルーサイトは、室温以上で立方晶(空間群 Ia-3d)であり、熱膨張に対する軸異方性がなく、473-773K の限られた範囲であるが骨格構造を形成している SiO_4 と AlO_4 各四面体の回転と結合角度の変化によりゼロ熱膨張挙動を示すため、高耐熱性で繰り返し使用に強い材料として期待できる。この耐熱衝撃性は、工業材料の観点から材料の信頼性と寿命予測において不可欠である。

ポルーサイトの魅力は、①結晶構造内に熱的に安定な SiO_4 と AlO_4 四面体の3次元骨格構造をもっていること、②ゼオライトと同様に結晶構造内にナノオーダーの空間を多数もっていること、③構成成分の化学組成を比較的任意に制御できることである。我々の研究室では、ポルーサイトの熱膨張特性が Fig.1 に示す結晶構造内の骨格構造と空間の影響を受けていると考え、骨格構造を形成する SiO_4 と AlO_4 四面体の組成および単位格子内に存在する16個のWサイト(大きい空間)とそれよりも小さい48個のSサイト(24cと24d)の空

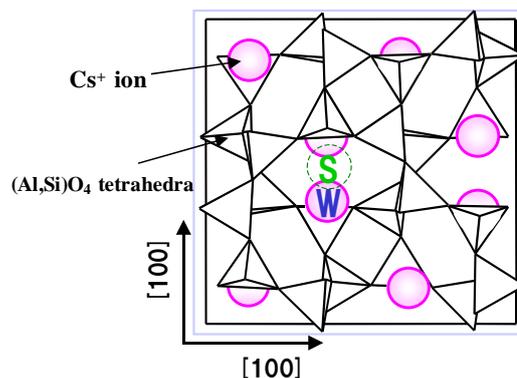


Fig.1 The lower half of the cell structure of pollucite.

間に着目し、これらの空間にアルカリ金属原子を自在に配列できるソフト骨格構造を形成させた種々の組成を有するポルーサイト化合物(Cs-不足型ポルーサイト: $\text{Cs}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_6$, Na-導入型ポルーサイト: $\text{Cs}_{10}\text{Na}_x\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_6$, Na-置換型ポルーサイト: $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{AlSi}_2\text{O}_6$)を多段階焼成法を用いて合成し、それらの熱膨張特性を高温 XRD により RT-1173K の範囲で詳細に調査・解析した。

(1)合成した立方晶系ポルーサイト化合物の熱膨張特性

合成した立方晶系ポルーサイト化合物:Cs-不足型ポルーサイト($\text{Cs}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_6$), Na-導入型ポルーサイト($\text{Cs}_{10}\text{Na}_x\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_6$)および Na-置換型ポルーサイト($\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{AlSi}_2\text{O}_6$)の熱膨張特性として、以下のような成果が得られた。なお、熱膨張挙動を解析するためにポルーサイト結晶構造における外部骨格カチオン(Cs^+ イオン, Na^+ イオン)の組成に影響を受ける格子内空隙率ならびに電荷補償によって変化する $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比をパラメーターに用いた。また、これらのパラメーターとすべての組成で等方的な熱膨張を示す 473-1173K の範囲での平均熱膨張係数(以下 CTE)も用いた。

1) Cs-不足型ポルーサイトの熱膨張特性

熱膨張率は Cs^+ イオン量の減少とともに小さくなる傾向を示し、特に化学量論型に特有な室温(RT)から 473K の範囲の高熱膨張特性が抑制されるため、RT から 1173K まで直線的な挙動を示した。

Cs 不足型ポルーサイトの CTE は、空隙率および $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比のいずれに対しても相関関係が得られた。したがって、これら 2つのパラメーターが Cs-不足型ポルーサイトの熱膨張特性に影響を与えている。

2) Na-導入型ポルーサイトの熱膨張特性

Na-導入型ポルーサイト: $\text{Cs}_{10}\text{Na}_x\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_6$ は、 Cs^+ イオン量を変化させずに $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比を変えることができる。この際には、 AlO_4 四面体の電荷補償として結晶構造内の S サイトに優先的に配位する Na^+ イオンを導入することで、ポルーサイトの構造変化を抑えた。この熱膨張挙動は、化学量論型ポルーサイト $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ と同様に RT から 473K までの急激な熱膨張と 473K 以上での緩やかな熱膨張の 2 段階に大別された。全体的には明らかに高熱膨張化していた。また、 Na^+ イオンを導入すると 473K 以上の熱膨張率がやや大きくなる傾向も示した。

Na-導入型ポルーサイトの CTE は Cs-不足型ポルーサイトと同様に、 $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比ならびに空隙率に対して相関関係が得られた。Na-導入型ポルーサイトの格子定数は、組成に関係なくほぼ一致したため、格子内空隙率は S サイトの Na^+ イオン量で一義的に決まることになる。また、 Na^+ イオンの導入は、不足型と同様に $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比の変化を伴うことになる。これらを考慮すると、Na-過剰型ポルーサイトの CTE は主に $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比に支配されていると考えられる。

3) Na-置換型ポルーサイトの熱膨張特性

熱膨張挙動は、Na 置換量に伴って 473K 以上の熱膨張率が小さくなる傾向を示すグループと Na 置換量に関係なくテンプレート($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$)とほぼ同じ熱膨張率を示すグループに分けられた。このような熱膨張挙動の相違は、ポルーサイト化合物の組成に対する結晶構造内の空間割合(空隙率)および骨格構造を形成する SiO_4 と AlO_4 四面体の組成およびその配列の影響を受けていると推察できた。

Na-置換型ポルーサイトの CTE は、結晶構造内の空隙率に対して相関関係を示すグループと一定値を示すグループに分類できた。Na-置換型ポルーサイトでは、 $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比を固定して Cs^+ イオンを Na^+ イオンに置換することで空隙率を増加させているため、前者のグループは熱膨張係数の支配因子が主として空隙率であり、後者のグループは主に $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比である。

(2) 合成した立方晶系ポルーサイト化合物内のカチオン(Cs⁺, Na⁺)の配列

合成したすべての立方晶系ポルーサイト化合物の CTE と Al/(Si+Al)比の関係を Fig.2 にまとめて示す. Cs-不足型ポルーサイト(○印)と一定のCTEを示したNa-置換型ポルーサイト(△印)のデータは同一直線上に並んでいる. Na-導入型ポルーサイト(●印)は Al/(Si+Al)比で相関できるが, Cs-不足型ポルーサイトのデータとは相関関係が得られなかった. また低熱膨張化した Na-置換型ポルーサイト(▲印)の CTE も Al/(Si+Al)比で相関できなかった. これらの結果から, 合成したポルーサイト化合物の CTE は基本的には Al/(Si+Al)比に支配されているが, 単位格子内の空隙率の影響も受けており, 特に Na⁺イオンが共存する化合物では Na⁺イオンと Cs⁺イオンの配列を考慮する必要がある.

合成した各ポルーサイト化合物における外部骨格カチオン(Cs⁺, Na⁺)の配列イメージを Fig.3(a)-(e)に示す. 化学量論型ポルーサイト CsAlSi₂O₆では, Fig.3(a)のように単位格子中に存在する 16 個の W サイトがすべて Cs⁺イオンで占有されている. また S サイトは 2 つのWサイトに隣接して単位格子中に 24 個存在する. Cs-不足型の Cs_{1-x}Al_{1-x}Si_{2+x}O₆では, Cs⁺イオンの減少に対して Fig.3(b)のように空の W サイトが新たに生じる. Na-導入型の Cs₁₀Na_xAl_{1+x}Si_{2-x}O₆では W サイトがすべて Cs⁺イオンで満たされているため, Na⁺イオンは Cs⁺イオンに隣接する S サイトに配位する(Fig.3(c)). Na-置換型の Cs_{1-x}Na_xAlSi₂O₆では, Cs⁺イオンをNa⁺イオンで置換した割合に応じて W サイトが空になるが, Na⁺イオンはそのイオン半径から S サイトを占めることになる.

以上のような結晶構造内での Cs⁺イオンと Na⁺イオンの配列を考慮すると, 低熱膨張性を示す Na-置換型ポルーサイト中の Na⁺イオンは図 3(d)のように Na-導入型と同様に Cs⁺イオンに隣接する S サイトに配置し, 一方 Cs⁺イオンの減少に伴い生じる空の W サイトは Cs-不足型ポルーサイトの場合と同様となる. この W サイトの空間が低熱膨張化に寄与する. これに対して, 一定の熱膨張係数を示す Na-置換型ポルーサイト中の Na⁺イオンは, 空になった W サイト近傍の S サイトに

位置することでサイト内を容易に拡散できるため, 隣接する W サイトに影響を与える. このWサイトの空間は低熱膨張化に寄与しないため, テンプレートと同じ CTE を示したと推察した.

推測した外部骨格カチオン(Cs⁺, Na⁺)の配列モデルと Al/(Si+Al)比を基本に, Na⁺イオンと Cs⁺イオンの配列を考慮した(1+(S site occupancy/W site occupancy))を指数項に加えた[Al/(Si+Al)](1+(S site occupancy/W site occupancy))を新規にパラメーターとして導入して, 合成した立方晶系ポルーサイト化合物(Cs-不足型ポルーサイト, Na-導入型ポルーサイト, Na-置換型ポルーサイト)の熱膨張係数の定量化を試みた. その結果を Fig.4 に示す. 合成したすべてのポルーサイト化合物の CTE(473-1173K)に対して良好な相関関係(R²=0.9931)が得られた. 合成した立方晶系ポルーサイト化合物の CTE(473-1173K)は結晶構造内の Al/(Si+Al)比, 空隙率, Cs⁺イオンと Na⁺

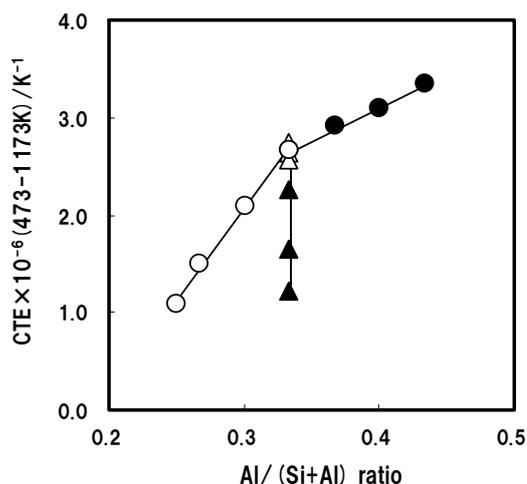


Fig.2 CTE(473-1173K) of the Cs-deficient pollucite(○), Na-introduced pollucite(●), Na-substituted pollucite with low thermal expansion(▲) and Na-substituted pollucite with template thermal expansion(△) as a function of the Al/(Si+Al) ratio.

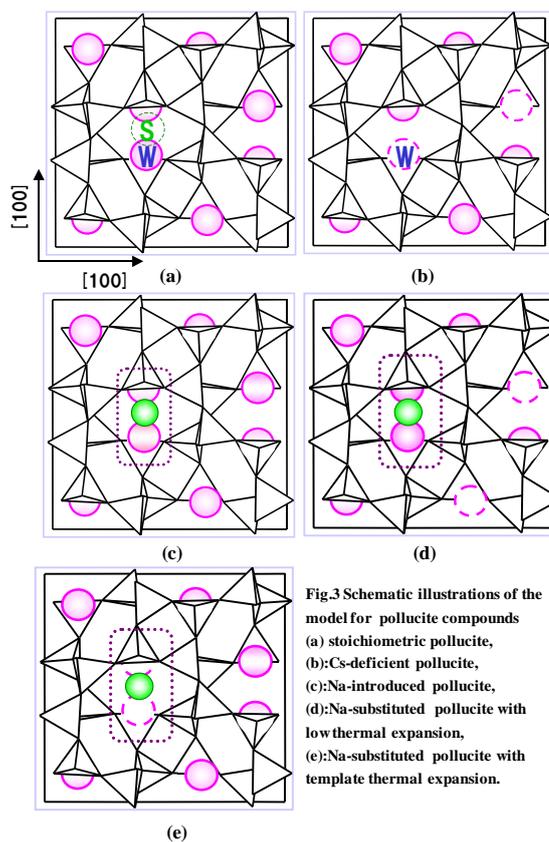


Fig.3 Schematic illustrations of the model for pollucite compounds (a) stoichiometric pollucite, (b):Cs-deficient pollucite, (c):Na-introduced pollucite, (d):Na-substituted pollucite with low thermal expansion, (e):Na-substituted pollucite with template thermal expansion.

イオンの配列の影響を受けており、これらの因子を考慮した新規なパラメーターとして $[Al/(Si+Al)](1+(S \text{ site occupancy}/W \text{ site occupancy}))$ を導入することで合成したすべてのポルーサイト化合物の CTE が相関できた。したがって、立方晶系ポルーサイト化合物の熱膨張は、ナノ空間を利用してアルカリ金属イオンの配列を制御することで予測できることになる。

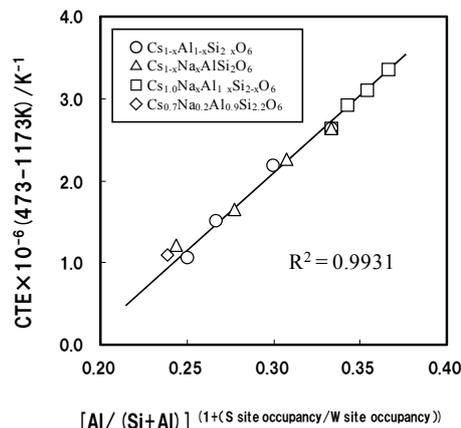


Fig. 4 Relationship between new parameter : $[Al/(Si+Al)]^{(1+Na/Cs)}$ and CTE for various pollucite compounds

1.2 高分子化合物の形成するマトリックス空間を利用した高分散金属ナノ粒子の合成

ナノテクノロジーの展開をボトムアップ型ナノテクノロジーの視点から眺めると、多様な応用展開が期待される金属ナノ粒子は、その大きさがナノオーダーとなることで性能の向上や新規な機能を発現している。この応用展開を可能とするためには、多様な用途に速効性のあるオーダーメイドな金属ナノ粒子が不可欠であり、特に、①ナノ粒子が工業的な役割を果たすためには、入手の容易さが決定的に重要となる。②高純度で球状であり、サイズ、構造および組成が広い範囲で制御された単分散ナノ粒子の合成技術の開発が急がれている。その中でも貴金属触媒は、もっとも古くからあるナノテクノロジーであり、石油化学の発展を支える中核的触媒として 20 世紀後半から本格的に用いられており、化学工業のみならず、自動車排ガス浄化、ガスセンサー、固体高分子型燃料電池などに広く利用されている。

一般的なボトムアップ法による金属ナノ粒子の合成では、有機分子で構成される保護配位子シェル(殻)として、アミン類、ホスフィン類、チオール類などが用いられる。これらの配位分子は、単分散性ナノ粒子の合成において速度論的機能、サイズ制御機能および溶解性を付与する重要な役割をもち、粒子が凝集してバルク材料になるのを防ぎ、ナノ粒子の最終サイズを制御している。我々の研究室では、金属コロイド粒子の合成手法であるナノ粒子金属コロイドを分散媒中で安定化させる方法と、凝集を阻止するための保護層を形成させる方法に、真空蒸発法を組み合わせることで作製した簡便かつ高収率なナノ粒子製造手法としての活性液面連続真空蒸着装置を用いて、白金、金、銀、ニッケル、銅および銀/銅、銀/ニッケル複合のシングルナノサイズのナノ粒子金属コロイドの合成と、合成した複数のシングルナノサイズのナノ粒子金属コロイド溶液をマイクロ波照射することにより合金ナノ粒子化することを試みた。

(1) 合成した単一ナノ粒子金属コロイドの形態

合成した Ag ナノ粒子コロイド中のナノ粒子の形態は、TEM 観察(Fig.5)から、球状で 3nm~7nm の粒子径をもつ分散性の良い粒子であり、結晶格子像が明確に確認できたので結晶性の Ag ナノ粒子であった。同様な手法で合成した Pt, Au, Cu および Ni ナノ粒子コロイド中の各ナノ粒子の形態も、シングルナノの粒子径をもつ結晶性の良い 3nm~5nm の球状粒子であった。

我々が用いたナノ粒子金属コロイドの合成手法は、粒子径および形状の制御された結晶性の良い単分散でシングルナノサイズのナノ粒子金属コロイドの合成に十分に使用できることが分かった。この合成手法は、生成したナノ粒子金属コロイドを分散媒中で安定化でき、同時に凝集を阻止するための保護層が容易に形成できるために、合成した各ナノ粒子金属コロイドのサイズ、構造および組成を制御できるものと、TEM 観察結果から推察できた。

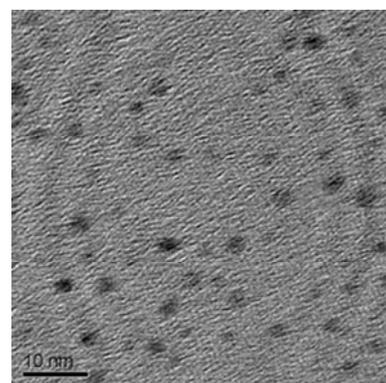


Fig. 5 Transmission electron microscopy (TEM) image of Ag nanosized particle

(2) 合成した複合ナノ粒子金属コロイドの形態

単一ナノ粒子金属コロイドの合成と同様に、真空蒸発法により Ag/Cu 複合ナノ粒子金属コロイドを合成した (Fig.6). 合成した Ag/Cu 複合ナノ粒子の粒径分布は狭く、形状も球形であった. これらの金属ナノ粒子の複合状態を評価するために、EDX による Ag 元素のマッピング画像 (Fig.7) と Cu 元素のマッピング画像 (Fig.8) を作成した. TEM で観察された粒子の元素マッピング画像から、同一場所に Ag と Cu が存在していることが分かった. そこで、Ag/Cu 複合ナノ粒子の構造を定性的に調べるために、個々の Ag/Cu 複合ナノ粒子に対して EDS による表面元素分析を行った. その結果、Ag/Cu 複合ナノ粒子表面には Ag のみが存在しており、Cu の存在は確認できなかった.

これらの知見から、合成した Ag/Cu 複合ナノ粒子は中心部分に Cu が存在し、その表面を Ag が被覆している Cu コア-Ag シェル構造を形成していると推測した. このコア-シェル構造は酸化されやすい Cu ナノ粒子の表面を比較的酸化されにくい Ag ナノ粒子で被覆しているため、Ag/Cu 複合ナノ粒子は安定性に優れると判断できた. 我々が実施したナノ粒子金属コロイドの合成手法と真空蒸発法を組み合わせる操作を用いると、コア-シェル構造をもつ複合ナノ粒子金属コロイドが合成できることを見出した.

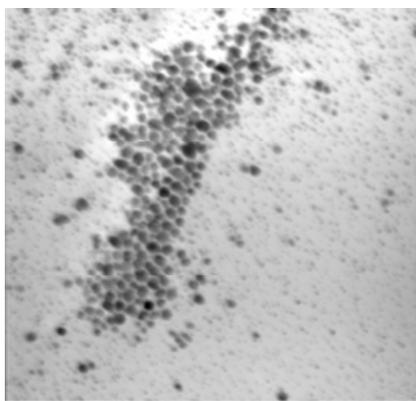


Fig. 6 Transmission electron microscopy (TEM) image of Ag/Cu nanosized particles

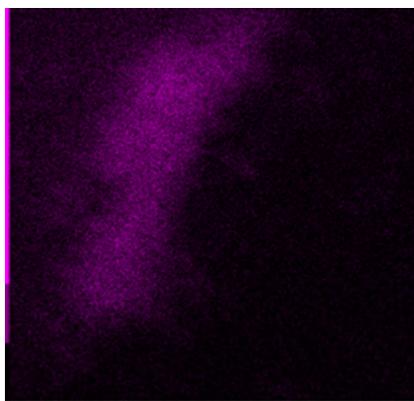


Fig. 7 Energy dispersive X-ray (EDX) image of the distribution of Ag on Ag/Cu nanosized particles

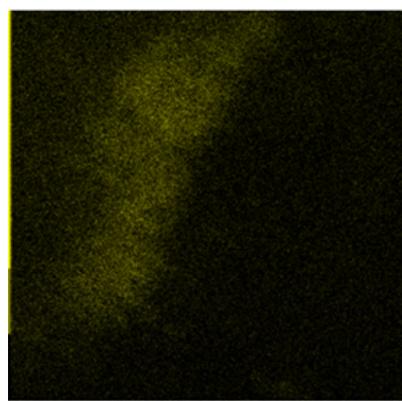


Fig. 8 Energy dispersive X-ray (EDX) image of the distribution of Cu on Ag/Cu nanosized particles

(3) 合成したニッケル-コバルト (Ni-Co) 合金ナノ粒子の形態制御

合成した Ni ナノ粒子コロイド (球形で、平均粒子径 2.3nm) および Co ナノ粒子コロイド (球形で、平均粒子径は 2.1nm) 溶液にマイクロ波照射すると、照射時間の増加とともに粒子径が増大する傾向が見られ、それぞれのシングルナノサイズ粒子径を制御できる可能性を見出した.

この粒子径制御を利用して Ni-Co 合金ナノ粒子を合成したところ、合金粒子の構成金属である Ni と Co ナノ粒子の粒子径はマイクロ波照射により増大していた. TEM で観察された粒子の Ni と Co の分布状態を調べるために、Fig.9 に示す TEM 写真の範囲を元素マッピングした. Ni のマッピング画像を Fig.10 に、Co のマッピング画像を Fig.11 にそれぞれ示す. 元素マッピングの結果、Ni と Co が同一の箇所が存在していることが分かった. この事実を確認するために、Fig.9 に示した TEM 写真内の粒子を任意に 10 個選び、それらに含まれる Co と Ni の比率を EDS により調べた. その結果、いずれの粒子も Co-過剰組成の Ni-Co 合金ナノ粒子であった.

真空蒸発法により合成したシングルナノサイズの Ni および Co ナノコロイド溶液をマイクロ波照射することで、それぞれの粒子径を制御でき、Ni と Co ナノコロイド混合溶液をマイクロ波照射することで、容易に Ni-Co 合金ナノ粒子コロイドが合成できた.

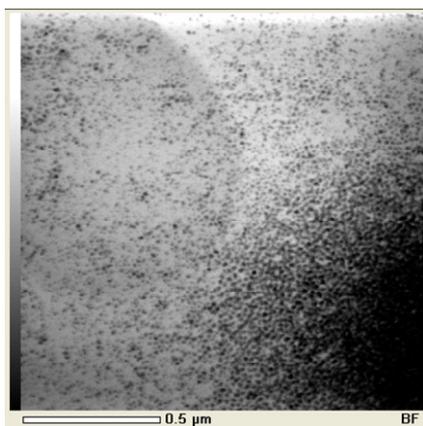


Fig. 9 Transmission electron microscopy (TEM) image of Ni+Co nano particles. Microwave: 30 min.

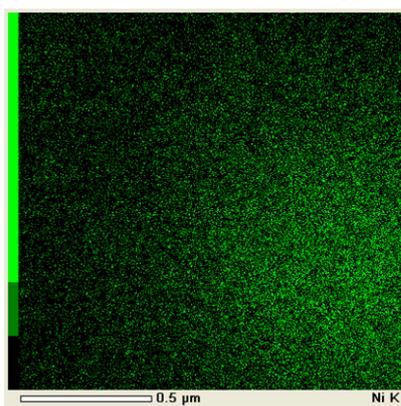


Fig. 10 Energy dispersive X-ray (EDX) image of the distribution of Ni on Ni+Co nano particles.

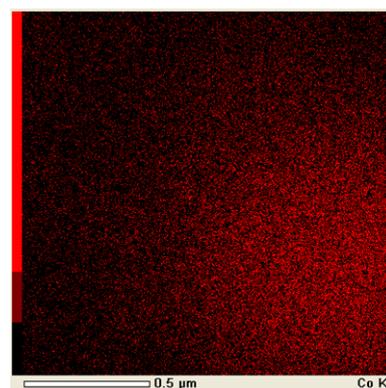


Fig. 11 Energy dispersive X-ray (EDX) image of the distribution of Co on Ni+Co nano particles.

2 無機材料のマクロレベルでの構造・形態制御

2.1 マクロレベルでの形態制御を利用した炭化ホウ素(B₄C)の低温合成

炭化ホウ素(B₄C)は機械的、化学的、物理的および電氣的に優れた非酸化物セラミックスで、切削工具、耐摩耗材料、熱電変換材料、中性子吸収材料などに用いられる非常に重要な工業用セラミックス材料である。このB₄C粉末の一般的な製法としては、酸化ホウ素(B₂O₃)の炭素熱還元法(2B₂O₃+7C→B₄C+6CO)が工業的に最も多く用いられる。この方法の利点は、原料が安価かつ取り扱いやすい物質で、低コストである。その一方で、合成温度が約2000°Cと高温であるという問題がある。

これを解決するために、近年、有機分子を前駆体として用いる手法が注目されてきている。この前駆体法の特長は分子レベルで均一な分散を実現でき、さらに系内の拡散速度が向上することから従来の方法と比べて低温での合成が可能であるという点である。このB₄C粉末の合成における前駆体法は主に2つに分類される。一つはボラン系の有機分子を用いてB-C結合を有する前駆体を調製する方法であり、例えば、ポリビニルペンタボラン前駆体から1000°Cの低温で非晶質のB₄C粉末の合成に成功している。もう一つは、複数のヒドロキシ基を持つ有機分子(ポリオール)とホウ酸とのエステル結合(B-O-C結合)を利用する方法である。この方法はB-C結合を有するボラン系前駆体とは異なり、有機分子を炭素源とした炭素熱還元法に位置づけできる。そのため、ボラン系の前駆体と比べて1400~1600°Cの合成温度を必要とするものの、原料であるホウ酸とポリオールは安価で安全な物質であるため、より工業的な大量合成に適した方法である。

これまで、ポリオールとしてクエン酸やグリセリン、さらには高分子であるポリビニルアルコール(PVA)などが検討されてきたが、いずれの場合も残留フリーカーボンの除去が困難であり、単一相粉末の合成には成功していないか、あるいは、前駆体構造の形成は確認できるものの結晶性のB₄C粉末の合成には成功していない。

我々の研究室では、ポリオールとホウ酸とのエステル結合(B-O-C結合)を利用したマクロレベルでの高分子(有機)前駆体の形態を制御することで、有機前駆体を用いたB₄C粉末の低温合成をさらに発展させることができると期待している。この前駆体の形態制御の魅力としては、①大気中での熱処理により不要成分の除去と炭素骨格の形成、②ナノオーダーでのホウ素と炭素成分の高分散化による接触面積の増加、③秩序的な前駆体構造の形成による反応の均質化、が挙げられる。

そこで、炭素源のポリオールとしてPVAを、ホウ素源としてホウ酸を用いたB₄C粉末の合成において、PVA-ホウ酸の縮合物であるエステル結合(B-O-C結合)をもつ前駆体の形態を制御した後、新規に大気下での熱分解過程を導入し、過剰な有機分子とエステル結合中の酸素を効果的に除去することで、フリーカーボンをほとんど含まない結晶性B₄C粉末の合成温度の低温化を目指した。

調製したPVA-ホウ酸の縮合物には、TG測定からPVAに比べて耐熱性の向上が認められ、またFT-IR測定

からは B-O-C 結合の存在が確認でき、ホウ酸エステル結合が十分に形成していることがわかった。この縮合物を熱分解させた前駆体粉末を温水洗浄して B_2O_3 を除去することで、前駆体粉末で構成成分が形成する微細な形態を検討した。SEM 観察による代表的な形態を Fig.12 に示す。この SEM 像は炭素骨格の形態を反映しており、球状の孔が表面に均一に分散していた。このことから、前駆体粉末は B_2O_3 の粒子が炭素マトリクス中にナノメートルオーダーで均一に分散した構造を形成していることがわかる。

この形態をもつ前駆体粉末を Ar ガス流通下で焼成したところ、 B_4C の生成開始温度は 1100°C であった (Fig.13)。この温度は、一般的な有機前駆体からの炭素熱還元法における合成温度 ($1400\sim 1600^\circ\text{C}$) に比べて非常に低い温度である。また、 1100°C 、 1150°C 焼成では焼成時間 2h と 5h とで B_4C の生成割合に相違が認められ、低温領域ではその生成反応に時間依存性があることがわかった。最終的に、 1100°C - 20h の焼成で残留フリーカーボンのない単一相の結晶性 B_4C 粉末が合成できた。

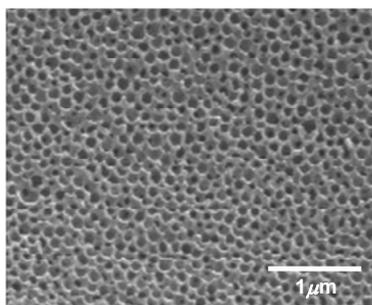


Fig.12 SEM image of precursor powder pyrolyzed at 250°C for 2 h then 600°C for 2 h in air after removal of B_2O_3 by washing in hot water.

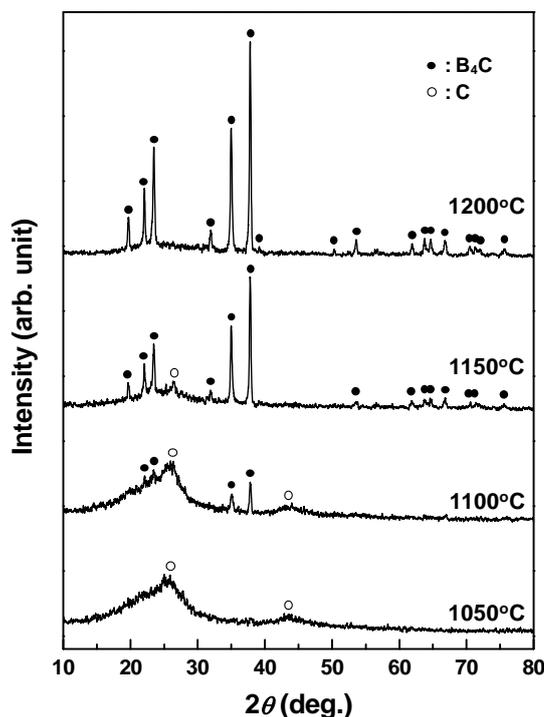


Fig.13 XRD patterns of products by heat treatment at $1050\text{--}1200^\circ\text{C}$ for 2 h in Ar flow.

2.2 無機物質の分散と凝集を利用した被覆電極の表面形態の制御

工業電解用の貴金属および貴金属酸化物被覆電極の被覆層は電極触媒のみで構成されることは稀であり、多くの場合において 2 および 3 成分で構成されている。これらの成分は電極触媒と基体保護物質に大別される。前者は電極反応の高選択性の観点から、後者は被覆電極の耐久性の向上、表面積の向上および表面形態の改善などの観点から、それぞれの目的に応じて検討されている。また、貴金属被覆電極の表面形態は電極の表面積および耐久性を左右する一因であり、その改善法として基体保護物質の探索、塗布溶液の調製法などが検討されている。

貴金属被覆電極作製法の一つである塗布・熱分解法においては、基体表面に担持させる電極触媒の分散状態および表面形態制御が塗布溶液の調製や熱分解操作により可能であるという魅力がある。これらを自在に制御できれば、電極反応場の擬 3 次元化や多成分で高選択性をもつ電極触媒層の構築が期待できる。

我々の研究室では既に、塗布(H_2PtCl_6 溶液)・熱分解法を用いて Fig.14 に示すような Pt 粒子の連結したユニークな多孔質ネットワーク構造をもち、被覆層内にクラックの存在しない Pt/Ti 被覆電極を作製している。そこで、被覆電極の耐久性の向上を図るために基体保護物質に非晶質 SiO_2 を選択し、 H_2PtCl_6 溶液と SiO_2 ゼルの組合せを用いて表面形態の制御されたクラックの存在しない多孔質な (Pt, SiO_2)/Ti 被覆電極を作製した。また、Fig.14 に示したような Pt 粒子の連結したユニークな多孔質ネットワーク構造に被覆層内の導電経路としての役割をもたせ、これに電極触媒としての IrO_2 を Pt の多孔質ネットワーク構造上に高分散に担持させることで、高表面積で表面形態の制御された (IrO_2 ,Pt)/Ti 被覆電極を作製した。なお、作製した被覆電極の電極特性の評価には 1.0M H_2SO_4 溶液中で得られたサイクリックボルタモグラム (CV 曲線) 中の Pt の電気化学反応における吸着水素電気量、水素脱離電気量および Pt-O の還元電気量を用いた。

(1) 表面形態の制御された(Pt,SiO₂)/Ti 被覆電極の電極特性

作製した(Pt,SiO₂)/Ti 被覆電極表面の SEM 写真を Fig.15 に示す. 200°Cで 10 分間の熱分解操作を Pt 担持量に応じて繰り返し, 最後に 300°Cで 10 分間熱分解することで, Pt/Ti 被覆電極の表面形態を維持したままで SiO₂ を高分散担持できた. (Pt,SiO₂)/Ti 被覆電極の Pt 表面積を増大させるのに, 少量の SiO₂ 粒子の担持が Pt 粒子の立体化を促進していることがわかった. しかしながら, SiO₂ 担持量が多くなると担持された Pt 粒子表面上に SiO₂ 粒子が担持されるため Pt 表面積は小さくなってしまった.

また, SiO₂ 粒子の担持による原子状の吸着水素は, Pt 担持量の多いものほど SiO₂ 担持量の増加に伴い増加する方向にシフトしていた. さらに, Pt 粒子表面上に吸着している原子状の水素の SiO₂ 粒子表面への移動(スピルオーバー現象)は電極触媒としての Pt の機能を回復させるため, 見かけの Pt 担持量の増加分は Pt 担持量 1.0,1.2, 1.6mg に対してそれぞれ 0.8,1.0,1.2mg と非常に大きくなった.

作製した(Pt,SiO₂)/Ti 被覆電極の電極特性の評価に用いた Pt-O の還元電気量と吸着水素のスピルオーバー現象が, 被覆電極表面上での Pt 粒子と SiO₂ 粒子の担持状態(表面形態)を把握するのに有効であることがわかった.

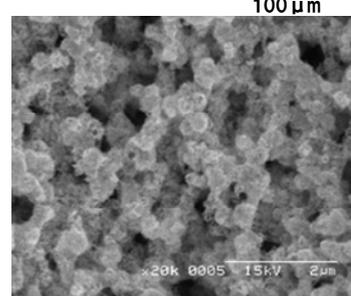
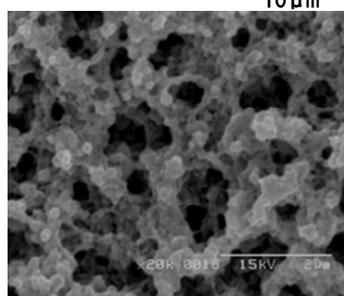
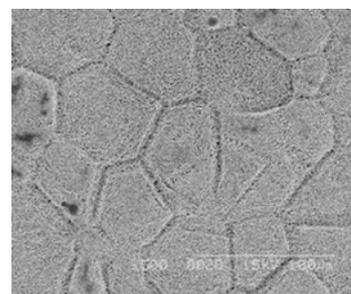
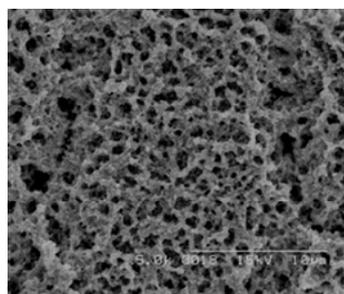


Fig.14 Surface morphology of Pt/Ti electrode

Fig.15 Surface morphology of (Pt, SiO₂)/Ti electrode

(2) 表面形態の制御された(IrO₂,Pt)/Ti 被覆電極の電極特性

作製した(IrO₂,Pt)/Ti 被覆電極表面の SEM 写真を Fig.16 に示す. 350°C, 10 分間の熱分解と 500°Cで 20 分間の 2 段階熱分解を導入して作製した (IrO₂,Pt)/Ti 被覆電極の表面形態は, Pt/Ti 基体に形成させた Pt 粒子の連結した立体的な 3 次元の多孔質ネットワーク構造を維持したまま, この表面に IrO₂ 微粒子が高分散に担持されていることが分かった. 作製した (IrO₂,Pt)/Ti 被覆電極の CV 曲線から, 担持させた IrO₂ の表面電荷量の増大は 2 段階の熱分解による IrO₂ 粒子の微細化に起因するところが大きいと推測した.

おわりに

我々の研究室では既存の無機材料のマイクロおよびマクロレベルでの構造・形態制御による新素材化の研究を続けている. ゼオライト関連化合物の一つであるポルーサイト(CsAlSi₂O₆)の結晶構造内のナノ空間を利用する研究では, 16 個の W サイト(大きい空間)とそれよりも小さい 48 個の S サイト(24c と 24d)の空間にアルカリ金属原子を自在に配列できるソフト骨格構造形成法を開発し, 合成した化合物の熱膨張係数の支配因子を明らかにすることで, アルミノシリケート化合物を用いた低熱膨張材料の開発に具体的な設計指針と方向性を与えることが本研究の全体構想である.

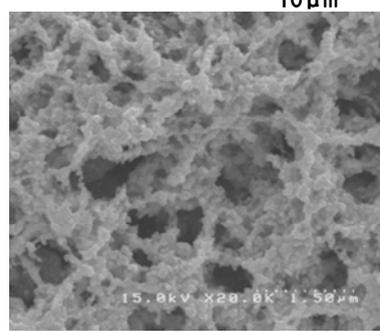
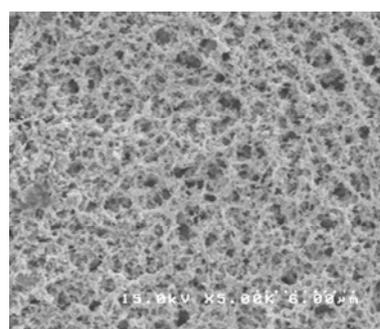


Fig.16 Surface morphology of IrO₂,Pt /Ti electrode

また、高分子化合物の形成するマトリックス空間を利用する高分散な金属ナノ粒子とそれらの複合化(合金化)の研究では、コアシェル構造型の複合ナノ粒子コロイドの合成手法を確立することがゴールである。

さらに、有機化合物を利用する前駆体の形態制御によるセラミックス微粉末の低温合成の研究では、軽元素であるホウ素(B)、炭素(C)および窒素(N)で構成される非酸化物セラミックスの合成法の開発を目指している。そして、無機物質の分散・凝集を利用する塗布・熱分解による表面形態制御の研究では、高耐久性と高機能性を兼ね備えた工業電解用の金属および金属酸化物被覆電極の開発を目標にしている。

最後に、上述した研究には科学分析支援センターの多くの機器を利用させていただいているので、この場をお借りしてお礼を申し上げます。今後とも、同センターのより一層の機器とシステムの充実を願っております。