

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：83906

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560816

研究課題名(和文)複合化ナノ空間セラミックスの創製

研究課題名(英文)Processing of structural controlled ceramics with Nanospace

研究代表者

幾原 裕美(Ikuhara, Yumi)

一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・研究員

研究者番号：80450849

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：前駆体溶液を用いて代表的な多孔性材料であるマイクロポーラスシリカと金属酸化物微粒子の複合体の合成手法を検討した。出発前駆体、溶媒、反応温度を精密に制御して調製し得られた前駆体の熱分解挙動、分子構造変化を解析した。この結果に基づいて焼成して得られた複合化ナノ空間セラミックス試料について、結晶構造解析、微細構造解析、ガス吸着特性評価を行い、吸着サイトの特定化について考察した。さらに、金属粒子分散シリカを用いてカーボンマイクロコイルの作製に成功し、カーボンマイクロコイルの成長機構について考察した。

研究成果の概要(英文)：Synthesis of microporous silica containing uniformly dispersed metal oxide nanoparticles using precursor solution method has been studied and the transformation of the Si-M-O precursor into the composite powder was investigated systematically to determine the formation mechanism of the composite ceramics with nanospace. The relationship between the microstructure of the obtained composite and the gas adsorption property was investigated. Further, it is found that the composites catalytically induce to grow the carbon micro coil and the formation mechanism of the carbon micro coil was studied by transmission electron microscopy.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 無機材料・物性

キーワード：結晶構造 組織制御 ナノ粒子 前駆体 電子顕微鏡 シリカ 金属酸化物

1. 研究開始当初の背景

ナノ空間セラミックス材料は、そのセラミックスの骨格構造から形成されるナノ空間、細孔を制御することが可能であり、また、耐熱性、耐圧性、耐薬品性に優れることから、ガス分離材料、触媒担体等環境・エネルギーの分野で必須の材料である。近年、火力発電所、鉄鋼プラント、化学プラントでの燃焼排ガスから高効率に CO₂ を分離回収および利用する技術を構築することが、地球温暖化問題が高まる中、必要となっている。これに、ナノ空間セラミックス材料を利用することで、高温での CO₂ 分離回収への高効率化、および省エネルギー化が期待できる。中でも、シリカに代表されるミクロポーラスセラミックス材料は、0.5nm 以下の細孔ネットワークから構築されているため、高温でのガス吸着材料およびガス分離膜の候補材料として有力であることが確認されている。さらに、その細孔構造を制御し、種々の化合物と複合化することで、新規な機能を有した材料の開発が待望されている。ガスの吸着特性を向上させるためには、ガス親和性材料との複合化が必要となる。その場合合成法により、シリカマトリックス内に水素親和性の高い Ni ナノ粒子を分散させることで、高い水素選択特性を持つ分離膜を開発した。高温において、Ni 金属単体の場合は、金属表面に強く吸着した水素は脱離しない、いわゆる不可逆な水素吸着特性を示す。これに対して、シリカと複合化させた Ni ナノ粒子分散シリカの場合、シリカ-Ni 複合体に吸着した水素は、500 の高温において可逆的に吸着脱離することを確認した。さらに、この可逆吸着水素が、分離膜の水素選択透過特性に大きく寄与することを見出してきている。シリカ等の多孔質材料マトリックス、および、複合化元素種の組み合わせを選択・設計することで、ガスの選択あるいは分離ができる化学親和性ナノ空間複合セラミックス材料を形成できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、化学的手法を用いることにより、アモルファスシリカ等のミクロポーラス材料に、金属あるいは、金属酸化物ナノ粒子が分散した複合化ナノ空間セラミックス材料を創製することである。合成手法を確立するため、出発前駆体、溶媒、反応温度を精密に制御して調製し得られた前駆体の熱分解挙動、分子構造変換、結晶化挙動を解析する。さらに、複合化材料の微細構造解析するために、透過電子顕微鏡による観察技術を構築し、原子レベルでの構造解析を行う。

得られた複合化試料の応用として、水素や、二酸化炭素などのガス吸着特性を評価し、吸着メカニズムについて検討する。さらに、ナノ分散した Ni を触媒としたカーボンマイクロコイルの形成挙動、カーボンマイクロコイルの電子顕微鏡による構造解析を行う。

3. 研究の方法

種々の塩基性金属を含む出発有機前駆体等を用いて、その場作成法を進める際、出発前駆体、溶媒、pH、反応温度を精密に制御して調製する。金属硝酸塩、金属酢酸塩等とテトラエトキシシランを、溶媒中で加水分解、重合反応させ得られた前駆体溶液を熱処理することにより前駆体粉末を合成する。前駆体粉末の熱分解挙動を TG-DTA、質量スペクトル測定で解析することで、前駆体の反応挙動を調べる。さらに、FT-IR により分子構造変化を調べることで、複合化ナノ空間セラミックス材料形成挙動を詳細に検討する。また、各焼成温度での結晶性を X 線回折法により測定することで、微粒子の析出条件を把握する。作製した複合体試料のナノ粒子の分散性、原子構造、元素組成を、局所組成分析 (エネルギー分散型 X 線分光法)、高分解能透過電子顕微鏡法 (HRTEM) および、高角度環状暗視野走査型透過電子顕微鏡法 (HAADF-STEM) を用いて計測・評価する。また、各種ガスの吸着挙動は、多段階の圧力制御による定容法ガス吸着測定装置を用いて、各温度での二酸化炭素の吸着量の圧力依存性を調べた。吸着ガスには、不可逆吸着ガスと可逆吸着ガスがあり、前者は、一定温度で、低圧側から高圧側へ導入ガスを一度吸着すると低圧に戻しても脱離しない強い吸着を示すのに対し、後者は、圧力変化により、吸着脱離可能なガスと定義できる。

4. 研究成果

前駆体溶液によるその場形成法を用いてミクロポーラスシリカと金属酸化物微粒子の複合体の合成手法を検討した。出発前駆体、溶媒、pH、反応温度を精密に制御して調製し得られた前駆体の熱分解挙動を、分子構造変化を解析した。Si-M-O 前駆体の TG-DTA 測定により、各金属元素および金属元素の添加濃度によりピーク挙動が異なることがわかった。この結果に基づいて焼成して得られた複合化ナノ空間セラミックス試料について、結晶構造解析、微細構造解析を行った結果、金属種、および金属添加濃度により、複合化する金属酸化物あるいは、金属粒子の粒子径が大きく異なることが分かった。複合化ナノ空間セラミックス試料の水素、および二酸化炭素ガス吸着特性評価を行い、可逆吸着サイトについて検討した。

また、ナノ金属微粒子を析出した材料系における走査透過電子顕微鏡解析手法を確立した。化学溶液法で作製した In₂O₃ ナノ粒子膜表面に数 nm の Au、Pd、Pt ナノ結晶を製膜した試料を、走査透過型電子顕微鏡により微細組織を観察した結果、In₂O₃ ナノ粒子膜に分散した Au ナノ粒子では安定面である (111) のファセット構造が観察できた。また、各種ガスセンサー特性を評価した結果、水素には、Pd 添加系、CO には、Pt 系、H₂S には、Au 系を添加した試料がそれぞれ特性が向上した。

ことが明らかになった。

以上のように、化学合成法を駆使することにより、複合化微細組織制御を行うことで、特徴的な構造と機能発現の相関性の構築が期待できる。

一方、複合化ナノ空間セラミックスとして合成に成功したニッケル粒子分散シリカを用いてカーボンマイクロコイルを作製することに成功し、その微細構造解析を行った結果、ニッケル粒子径によりカーボンコイル径の制御が可能となった。

そこで、ニッケル微粒子を触媒粒子としてCVD法で作製したカーボンマイクロコイル(CMC)について透過型電子顕微鏡で微細構造解析を行い、CMCの形成メカニズムについて検討した。CMCの成長先端部分を樹脂に包埋し、集束イオンビーム(FIB)法を用いて、触媒粒子の断面形状を特定化するために、三次元解析を行い、また、FIB法で切り出した触媒粒子の断面試料について、透過電子顕微鏡観察(TEM)を行った。コイル先端部分にNi元素が分析され、これが触媒粒子であり、Tip-growth型の成長先端が観測された。CMC先端に存在する触媒の断面構造のFIBによる三次元解析およびTEMによる微細構造解析を行った結果、触媒粒子は、fcc-Niから、R-3C構造をもつNi₃Cへ構造変化していること、また、ファセット構造を有していることが明らかとなった。さらに、CMC断面組織についても3回対称のドメインを有していることから、炭化ニッケルがCMCの優先方位成長に大きくかかわっていることが判明した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

- 1) Y. H. Ikuhara, T. Saito, S. Takahashi, Y. Sasaki and T. Hirayama, "Synthesis and microstructural analysis of homogeneously dispersed nickel nanoparticles in amorphous silica", J. Am. Ceram. Soc., 95, 524-529 (2012).
- 2) K. Yao, D. Caruntu, B. Cao, R. Huang, Y. H. Ikuhara, C. J. O'Connora and W. Zhou, "Towards one key to one lock: catalyst modified indium oxide nanoparticle thin film sensor array for selective gas detection", J. Mater. Chem., 22, 7308-7313 (2012).
- 3) K. Fukunaga, Y. H. Ikuhara, R. Yoshida, S. Motojima, Y. Ikuhara, "Microscopic observation of carbon micro coil", Advanced Microscopy and Theoretical Calculations Letters, 4, 238-239 (2014).
- 4) N. Moitra, A. Matsushima, T. Kamei, K. Kanamori, Y. H. Ikuhara, X. Gao, K. Takeda, Y. Zhu, K. Nakanishi and T. Shimada, "A new hierarchically porous Pd@HSQ monolithic

catalyst for Mizoroki-Heck cross-coupling reactions", New J. Chem., 38, 1144-1149 (2014).

〔学会発表〕(計11件)

- 1) Y. H. Ikuhara, T. Saito, Y. Sasaki, S. Takahashi, T. Hirayama, "Synthesis and microstructural analysis of metal - nanoparticle dispersed amorphous silica", 2012 MRS Fall Meeting (Materials Research Society), Hynes Convention Center, 2012年11月30日
- 2) 福永啓一, 幾原裕美, 元島栖二, 幾原雄一, "カーボンマイクロコイルの構造的特徴", 日本顕微鏡学会第67回学術講演会, 福岡国際会議場, 2011年5月15日~18日.
- 3) 幾原裕美, 福永啓一, 元島栖二, 幾原雄一, "カーボンマイクロコイルの微細構造解析", 第24回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 北海道大学, 2011年9月7日~10日.
- 4) 福永啓一, 幾原裕美, 元島栖二, 幾原雄一, "カーボンマイクロコイル先端触媒の微細構造解析", 日本顕微鏡学会第68回学術講演会, つくば国際会議場, 2012年5月13日~16日.
- 5) 幾原裕美, 福永啓一, 元島栖二, 幾原雄一, "カーボンマイクロコイルの構造解析", 日本セラミックス協会第25回秋期シンポジウム, 名古屋大学, 2012年9月19日-21日.
- 6) 福永啓一, 幾原裕美, 元島栖二, 幾原雄一, "カーボンマイクロコイルの微細構造解析", 日本顕微鏡学会第69回学術講演会, H 阪急エキスポパーク, 2013年5月20日~22日.
- 7) 福永啓一, 幾原裕美, 元島栖二, 幾原雄一, "カーボンマイクロコイルの微細構造解析", 第57回シンポジウム 日本顕微鏡学会, ウィンク愛知, 2013年11月15日~16日.
- 8) 福永啓一, 幾原裕美, 吉田竜視, 元島栖二, 幾原雄一, "カーボンマイクロコイルのらせん構造メカニズムの検討", 日本金属学会 2014年春季大会, 東京理科大学, 2014年3月21日~23日.
- 9) K. Fukunaga, Y. H. Ikuhara, R. Yoshida, S. Motojima, Y. Ikuhara, "Microscopic observation of carbon micro coil", The 4th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations, アクトシティ浜松, 2014年5月8日~10日.
- 10) 福永啓一, 幾原裕美, 吉田竜視, 元島

栖二，幾原雄一，“カーボンマイクロコイルの微細構造解析”，日本顕微鏡学会第70回学術講演会，幕張メッセ国際会議場，2014年5月11日～13日。

11) 小出剛之，小林正典，川西美里，幾原裕美，金属ドーピングシリカ多孔質複合体の合成と構造解析，日本機械学会，東京電機大学 2014年9月7日～10日。

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

6. 研究組織

研究代表者

一般財団法人ファインセラミックスセンター 主任研究員 幾原裕美

研究者番号：80450849