

[17008]

高エネルギーイオンビームを用いた機能性融合ナノ材料の形成 II

乾式還元法による on-site 金属ナノ粒子形成への展開

Formation of functional hybrid nano-materials by high energy ion beam II;

Fabrication of metal nanoparticles by on-site reduction via dry processing

佃諭志^{#,A)}, 関修平^{B)}, 杉本雅樹^{C)},

Satoshi Tsukuda^{#,A)}, Shu Seki^{A)}, Masaki Sugimoto^{B)}

^{A)} Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

^{B)} Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University

^{C)} Quantum Beam Science Directorate, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology

Abstract

A one-pot synthesis of palladium nanoparticles (Pd NPs) supported on polycarbosilane (PCS) nanowires, which also served as reducing agents, was conducted using wet and dry processing methods. Relatively small Pd NPs with diameters of approximately 2 nm and narrow size distributions were directly formed along the nanowires without aggregation owing to the on-site reduction of Pd ions. In particular, the supported Pd NPs prepared from Pd(II) acetylacetonate vapor through dry processing at a temperature of 180 °C exhibited a higher number density as compared with that of the Pd NPs fabricated through wet processing. In addition, the catalytic activity of the obtained Pd/PCS nanowires for the oxidation of CO was evaluated up to 200 °C. The CO molecules were completely converted to CO₂ in the presence of Pd/PCS nanowires even at temperatures below 120 °C.

Keyword: hybrid nanowires, polycarbosilane, Pd nanoparticles, ion beam

1. はじめに

「単一粒子ナノ加工法」(Single Particle Nanofabrication Technique: SPNT)は、高エネルギーイオンビーム、特に単一のイオンを利用した高分子のナノワイヤー、ナノロッドなどの1次元ナノ構造体を作製するのに非常に特化した技術である^[1-3]。長さ、太さ、数密度を簡便に制御可能であり、サイズ制御された「均質」なナノワイヤーを作製可能である。均質でサイズ制御された架橋高分子ナノワイヤーを大面積で形成することにより、材料表面の高比表面積化も可能とする放射線利用技術であり、触媒の担体としても非常に有用である。本研究では、単一粒子ナノ加工法により作製した高分子ナノワイヤーをPdナノ粒子の担持体として使用した複合触媒繊維材料の作製を行った。高分子ナノワイヤーの担持体としての利用は、高比表面積化だけではなく、母材となる高分子ナノワイヤー自身が、「保護基」として作用するため、触媒粒子の性能低下を引き起こす凝集を防ぎ、Pdナノ粒子が、高密度・高分散状態で保持できる。しかし、一般に高分子は、熱に対する耐性が低く、特にナノサイズ化した状態では、熱の影響を顕著に受け、収縮や分解を起こすため、高温での応用に際し、高分子ナノワイヤーの低い耐熱性が問題となる。そこで、母材高分子として注目したのが、ポリカルボシラン(PCS)である。PCSは、SiとCから構成された骨格構造を持ち、シリコンカーバイド(SiC)の前駆体としても使用されている。他の高分子に比べ圧倒的な高温安定性を有しており、実際に、単一粒子ナノ加工法を利用して作製したPCS

ナノワイヤーが、1000 °C以上の高温においてもその形状を維持することを報告している^[4]。ナノワイヤー上へのPdナノ粒子の形成は、前駆体Pdイオンから還元反応を介してPdナノ粒子をワイヤー上に直接形成する「湿式還元法」と「乾式還元法」により行った。またCOからCO₂への酸化反応に対する触媒特性の評価を行った。

2. 実験

2.1 PCSナノワイヤーの形成

PCSをtolueneに10 wt%で溶解させた後、スピコート法を用いてSi基板上にPCS薄膜を作製した。この薄膜に量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所において、AVFサイクロトロン加速器を利用し490 MeV Osイオンビームを真空中で均一照射(フルーエンス 1.0×10^9 , 1.0×10^{10} 及び 3.0×10^{10} ions cm⁻²)した。照射後、tolueneに10分間浸し未架橋部を除去する現像処理を行い、PCSナノワイヤーを基板上に単離した。乾燥後AFMにより直接観察を行った。

2.2 湿式還元法によるPd/PCSナノワイヤー形成

Pdナノ粒子の前駆体としてPd(II) acetate (Pd(OAc)₂)をtolueneに4.5 mMで溶かした後、単一粒子ナノ加工法により作製したPCSナノワイヤーを、Pd(OAc)₂を含む溶液中に6 h浸漬した。その後、tolueneでリンス処理を行い未反応物質の除去を行った後、室温で乾燥させた。PCS上に形成したPdナノ粒子の観察は、TEMを用いて行い、TEM画像

[17008]

より、粒径・粒度分布を決定した。

2.3 乾式還元法による Pd/PCS ナノワイヤー形成

表面に PCS ナノワイヤーを作製した Si 基板と Pd(II) acetylacetonate ($\text{Pd}(\text{acac})_2$) 10mg をフラスコ内に入れ、窒素雰囲気化でオイルバスにより 180 °C に加熱した。180 °C の加熱により昇華した $\text{Pd}(\text{acac})_2$ と PCS ナノワイヤーを 30 分間反応させ、Pd ナノ粒子を PCS ナノワイヤー上に形成した。乾式還元法で形成した Pd ナノ粒子の観察は 2.2 項と同様に TEM を用いて行った。

2.4 CO 酸化触媒特性評価

乾式還元法により作製した Pd/PCS ナノワイヤーの触媒特性を CO の酸化反応により評価した。Pd/PCS ナノワイヤーをガラスチューブに封入し、そのガラスチューブをガスラインと繋げてドライオープン中に設置した。CO, O₂, N₂ の混合ガスを 50 mL/min (5.0 mL/min CO, 10.0 mL/min O₂, 35.0 mL/min N₂) で流し、200 °C まで加熱を行った。排出された CO と CO₂ を FT-IR により定量し、CO から CO₂ への転換率を算出した。

3. 結果と考察

湿式還元法により作製した Pd/PCS ナノワイヤーの TEM 像を図 1 に示す。PCS ナノワイヤー上に平均

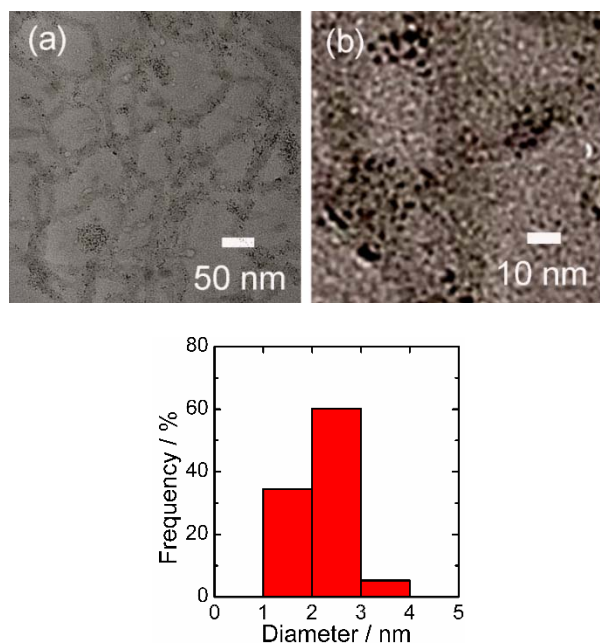


Figure 1. (a, b) TEM images of the Pd/PCS nanowires prepared through wet processing. The PCS nanowires were formed under Os ion beam irradiation at a fluence of 1.0×10^9 ions/cm² and a beam kinetic energy of 490 MeV. (c) Size distribution of the Pd NPs fabricated on the PCS nanowires.

粒径 2.1 nm の Pd ナノ粒子が凝集せずに担持されている。本手法では、保護剤や還元剤を加えずに PCS ナノワイヤー上に直接 Pd ナノ粒子を形成することに成功している。これは、PCS のもつ Si-H 基が非常に強い還元剤として作用するため、溶液中で PCS ナノワイヤーと接触した Pd イオンがその場で還元し Pd ナノ粒子化することによって形成されたと示唆される。

図 2 には、昇華性の $\text{Pd}(\text{acac})_2$ を前駆体とし、ガス化した前駆体を Pd ナノワイヤー上で還元し、ナノ粒子化する乾式還元法により作製した Pd/PCS ナノワイヤーの TEM 像を示した。PCS ナノワイヤーに沿って均一に、かつ分散状態で Pd ナノ粒子が担持された。図 1 で示した湿式還元法により作製した Pd/PCS ナノワイヤー上の Pd ナノ粒子は、不均一な分布をしており、100 nm あたりの粒子数は 22 個/100nm と数密度は低い。これに対し、乾式還元法で作製した場合は、数密度 60 個/100 nm と非常に高く、高密度に担持されている。また、2-3 nm の粒子が 70% 以上である非常に狭い粒度分布で Pd ナノ粒子が形成されており、高い粒径の制御も達成されている。図 4 に乾式還元法で Pd ナノ粒子を形成する前後の PCS ナノワイヤーの FT-IR スペクトルを示す。2100 cm⁻¹ の Si-H stretching が Pd/PCS ナノワイヤーではほぼ消失していることから、Si-H 基がガス化した状態の前駆体から Pd イオンを還元していることが示唆される。これ

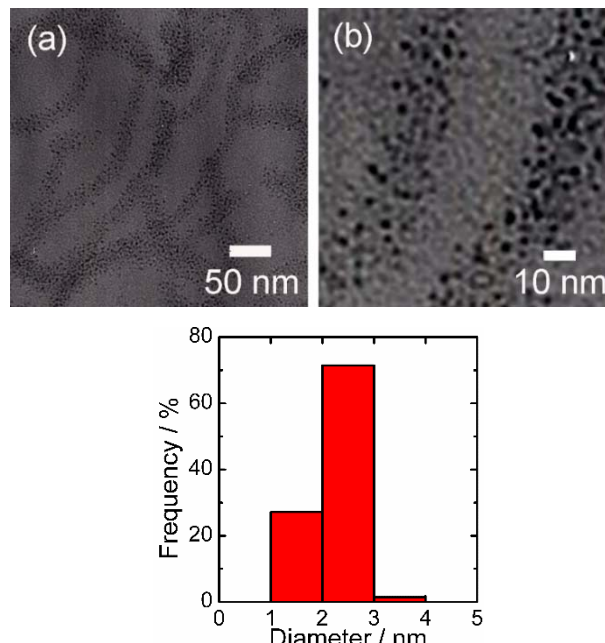


Figure 2. (a, b) TEM images of the Pd/PCS nanowires prepared through dry processing. The PCS nanowires were formed under Os ion beam irradiation at a fluence of 1.0×10^9 ions/cm² and a beam kinetic energy of 490 MeV. (c) Size distribution of the Pd NPs fabricated on the PCS nanowires.

[17008]

らの結果から、PCS ナノワイヤー上に多数存在する Si-H 基を還元サイトとした粒子合成が進行するため、ワイヤー上に沿った広範囲で均質な粒子形成反応が起きる。さらに内部の 3 次元架橋網目構造により過度な成長が抑制されるためサイズが小さいナノ粒子が均一に、お互いが凝集せず、高密度に担持されたナノワイヤー状複合触媒を得ることを可能としている。

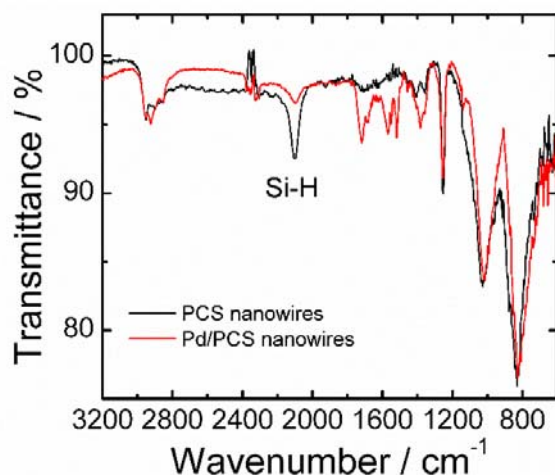


Figure 3. FT-IR spectra of the PCS and Pd/PCS nanowires. The PCS nanowires were formed under Os ion beam irradiation at a fluence of 5.0×10^{10} ions/cm² and a beam kinetic energy of 490 MeV. The Pd NPs on the PCS nanowires were produced through dry processing.

次に、乾式還元法を利用して作製した Pd/PCS 複合ナノワイヤーの触媒特性を CO の酸化反応で評価した。Si 基板に Pd/PCS ナノワイヤーを作製したサンプルをガラス管に入れ、CO、O₂、N₂ の混合ガスを流しながら、温度を ~ 200 °C の範囲で制御し、アウトガスである CO、CO₂ のモニタリングを FT-IR で定量的に行い、CO から CO₂ の転化率を算出した。図 4 に示すように、Pd ナノ粒子を担持していない PCS ナノワイヤーでは、CO の酸化反応は、起こらず、 ~ 200 °C までの温度範囲で CO から CO₂ への転換率は、ほぼ 0% であった。これに対し、Pd/PCS ナノワイヤーでは、一度目の測定で 100 °C 付近から急激に CO₂ が検出され始め、150 °C では完全に CO₂ に酸化され、複合ナノワイヤーが触媒として機能していることが示された。また、2 度目、3 度目の繰り返し測定では、CO から CO₂ への 100% の転換は、より低い温度 (120 °C) で起きた。これは、乾式還元法により作製した後、前処理を行っていないため、一度目の測定の際には吸着していた未反応の前駆体や水分が除去され、2 度目以降での触媒特性が向上したと示唆される。ま

た通常、高分子との触媒粒子のコンポジット、特に、分散性を高めるため保護剤として高分子を利用した場合、表面に付着した保護剤が、活性な触媒表面を覆ってしまうため、活性が低くなり、保護剤を除去する加熱処理等が必要となる。本研究で用いた Pd/PCS ナノワイヤーの場合、120 °C で転化率が 100 % に達し、高分子を担持体として用いたにもかかわらず、低い温度から活性を示す。凝集を抑制するための保護剤を用いず、ワイヤー上で直接粒子合成を行ったため、活性な表面が露出した状態で存在していることが示唆される。また、担持された粒子のサイズも触媒活性に影響し、粒径が小さくなるほどより低い温度で CO の浄化反応が開始される。本研究の乾式法で作製された Pd ナノ粒子は平均粒径が約 2 nm と非常に小さく、分散性も高いため、低い温度で触媒活性を示した要因であると考えられる。

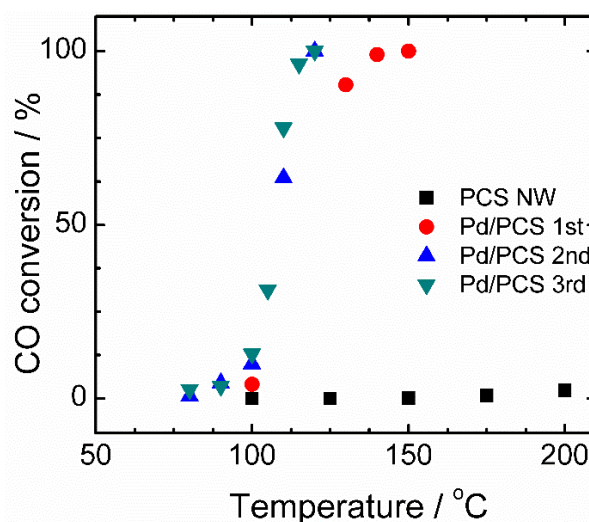


Figure 4. CO conversion to CO₂ in the presence of PCS and Pd/PCS nanowires. The PCS nanowires were formed under Os ion beam irradiation at a fluence of 3.0×10^{10} ions/cm² and beam kinetic energy of 490 MeV. The Pd NPs on the PCS nanowires were produced through dry processing.

4. まとめ

イオンビームの特性である線エネルギー付与を巧みに利用した単一粒子ナノ加工法のより、PCS 等の高分子を容易にナノワイヤー状に加工し、材料表面を高比表面積化することができる。また、PCS ナノワイヤーをテンプレートとした金属ナノ粒子合成では、ナノワイヤー自身が担持体としての役割担うと共に、側鎖基である Si-H 基を起点とした還元サイトとしても作用することからナノワイヤー上での on-site 還元、粒子直接形成を可能とする。特に乾式還元法では、ナノ粒子を高密度・高分散状態で保持したナノワイ

[17008]

ヤーとの複合化を達成することができた。従来の担持体と比較して、触媒粒子を高密度、分散状態で担持することができ、高い触媒活性を示す。一方で、高分子の低い耐熱性から高温化での応用に制限があったが、高温耐熱性を有する PCS ナノワイヤーを担持体として選択することによりこの問題を解決可能であり、CO の酸化触媒のみならず、高温環境下での有機ハイドライドの脱水素、水素化反応等にも適用できることと期待できる。また、担持触媒として Pd ナノ粒子以外にも、Pt やその合金などの組み合わせも現在研究を進めている。

参考文献

- [1] S. Seki, K. Maeda, S. Tagawa, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Morita and H. Shibata, *Adv. Mater.*, 13, 2001, 1663-1665.
- [2] S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto and S. Tagawa, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 2005, 233119.
- [3] M. Omichi, A. Asano, S. Tsukuda, K. Takano, M. Sugimoto, A. Saeiki, D. Sakamaki, A. Onoda, T. Hayashi and S. Seki, *Nature Communications*, 5, 2014, 3718.
- [4] S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto, S. Tagawa and S.-I. Tanaka, *J. Ceram. Proc. Res.*, 2008, 9, 466–469.2016, 54, 1950-1956.