噴霧熱分解法による SiO₂ 被覆 Pd 粒子の合成と粒子構造の形成機構

車 声雷・桜井 修・安田拓夫*・篠崎和夫・水谷惟恭

東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

*住友金属鉱山(株), 198 東京都青梅市末広町 1-6-1

Preparation and Formation Mechanism of Silica-Encapsulated Palladium Particles by Spray Pyrolysis

Shenglei CHE, Osamu SAKURAI, Takuo YASUDA*, Kazuo SHINOZAKI and Nobuyasu MIZUTANI

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152

*Sumitomo Metal and Mining Co., Ltd., 1-6-1, Suehiro-cho, Ome-shi, Tokyo 198

Silica-encapsulated palladium particles were formed from a palladium nitrate solution containing ultrafine SiO₂ particles by ultrasonic spray pyrolysis. The mechanism of the formation of the encapsulated particles was investigated. A precursor particle formed below 700°C in the drying stage was composed of the homogeneous mixture of the nano-sized SiO₂ and PdO·xH₂O particles. When PdO is decomposed above 700°C, metallic palladium particles are formed in the matrix of silica. Because of the high surface free energy, the metallic palladium particles coagulate and condense to the composite particle interior. As a result of the relocation within the composite particle, SiO₂ is forced out of the particle towards the surface to form a silica-encapsulated palladium particle. [Received September 24, 1996; Accepted December 11, 1996]

Key-words : Microcapsule powder, Spray pyrolysis, Intraparticle sintering, Palladium, Silica

1. 緒 言

コア粒子と表面被覆層からなるマイクロカプセル粒子は新たな機能を付加した粉体材料である。特にアモルファス SiO₂ による被覆が広く研究されており、粒子の表面に SiO₂ を被覆することにより粒子の凝集や焼結を制御し、低い焼結温度で高密度の焼結体を作製した報告がある^{1),2)}。今までマイクロカプセル粒子はほとんどの場合一度作った粒子に被覆をする段階的方法により製造され、直接合成の例は非常に少ない。Crane らは CVD 法で表面に SiO₂ 層を付加した Ag 粒子を合成した³⁾。最近では, Selvaraj らは噴霧熱分解法の乾燥段階での溶質の析出を制御して Al₂O₃ 担持 Pt ナノコンポジット粒子を合成した⁴⁾。著者らは噴霧熱分解法で SiO₂ 超微粒子を分散した Pd 塩の水溶液を用いて、粒子内部での物質再配列によって SiO₂ 被覆 Pd 粒子を合成する方法を見いだした。本論文では合成したカプセル粒子の構造とその形成機構を報告する。

2. 実験方法

2.1 合成原料

Pd の原料は Pd(NO₃)₂ (東洋化学工業製) を用い、SiO₂ の原料は火炎中加水分解法で合成した SiO₂ 超微粒子 (純度 99.9%, 和光純薬工業製) を用いた。SiO₂ 超微粒子を Pd に対して 1 mass% と 10 mass% の割合で 0.5 mol·dm⁻³ の Pd(NO₃)₂ 水溶液中に混合し、超音波で分散させて出発溶液を調製した。原料に用いた SiO₂ 粒子は粒径 20 nm 前後の球状であり、実測した比表面積は 184.7 m²·g⁻¹ である。XRD 分析により SiO₂ 粒子は非晶質であり、TG-DTA 測定より空气中 1200°C まで熱の出入りと重量変化はほとんどないことが分かった。

2.2 SiO₂ 被覆 Pd 粒子の合成と評価

合成装置と方法はこれまで報告したもの^{5),6)}と同じで、超音波噴霧部、乾燥炉、熱分解炉、結晶化炉と回収部からなっている。三つの電気炉の温度はそれぞれ 300°C, 600°C, 1400°C に設定した。合成した粒子の形態は電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM; 日立製作所製, S-800) で観察した。また、粒子をエポキシ樹脂に包埋してミクロトーム (Reichert-Nissei 製,

Ultracut N) で 50~80 nm の厚さの薄片に切り、透過型電子顕微鏡 (TEM; 日本電子製, JEM-200CX) で粒子の内部構造を観察し、付属のエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS; Philips 製, EDAX-PV9900) で組成分析を行った。粒子の比表面積は BET 法 (Micromeritics 製, Flowsorb II) で測定した。粒子の熱分析 (TG-DTA; 理学電機製, TAS-200) は窒素中で 20 K·min⁻¹ の加熱速度で行った。

2.3 粒子構造変化の観察

粒子構造の形成機構を調べるために、乾燥炉 (300°C) と熱分解炉 (600°C) のみを通すことによって生成した酸化物粒子を収集し、それを熱処理して粒子形態の変化を調べた。同一粒子の繰り返し観察は少量の粒子を表面に附着させたアルミナ基板を窒素中 800°C で繰り返し加熱し、XRD による構成相の分析及び SEM による同一視野の観察を繰り返すことによって行った。この方法により同一粒子の形態変化が追跡できるので、写真から個々の粒子の粒径変化を測定した。また、これとは別に 2 g 前後の粒子を窒素中 800~1050°C で加熱し、生成した粒子をミクロトームで薄片化し、粒子内部構造の変化過程を調べた。いずれの場合も所定の温度に設定した石英管に試料を入れ、所定の時間保持後、試料を石英管から引き出して空冷を行った。昇降温に要した時間は約 2 min であった。

3. 結果と考察

3.1 合成したカプセル粒子の構造

図 1 に 10 mass% SiO₂ を添加して合成した被覆 Pd 粒子の SEM 写真と粒子の薄片の TEM 写真を示す。SiO₂ 無添加の Pd 粒子では表面は非常に平滑である⁶⁾のと比較すると、SEM 写真から合成粒子の表面に凹凸があり、SiO₂ 超微粒子で覆われていることが分かる。粒子の薄片の TEM 写真にはコントラストの著しく異なる二相が観察された。TEM-EDS 分析より、透明に見える表面部には Si 元素が、粒子内部の不透明な部分には Pd が検出された。電子線回折により表面部は非晶質を示すブロードなリングパターンが、Pd の部分は立方晶を示す回折パターンが認められた。試料の XRD パターンには立方晶

Fig. 1. Electron micrographs of the silica-encapsulated palladium powder doped with 10 mass% SiO_2 . (a) SEM of as-prepared particles, (b) TEM of a microtomed section.

Pd の鋭いピークのみが認められ、 SiO_2 に帰属されるピークは現れなかった。

以上の結果から、 SiO_2 を 10 mass% 添加した場合に結晶性の高い Pd 粒子のコアと、厚さがほぼ均一な SiO_2 表面層からなるマイクロカプセル粒子が生成することが分かる。計算では添加量が 10 mass% と 1 mass% の場合、 SiO_2 の体積分率はそれぞれ約 35% と 5.2% で、 $0.5 \mu\text{m}$ の球状 Pd 粒子表面にはそれぞれ 46 nm と 4.6 nm の被覆層が形成できる。粒子内部構造の観察では SiO_2 層がポーラスなので少し厚めに見えるが、添加量が 1 mass% の場合 SiO_2 による被覆は不完全で Pd が表面にまで露出することが観察された。また、EDS 分析と電子線回折により、 SiO_2 超微粒子が集まった表面層の中に少量の細かい球状 Pd 超微粒子が混入することもあったが、逆に SiO_2 が内部の Pd 粒子中に存在することはなかった。

3.2 熱処理による粒子形態変化の繰り返し観察

乾燥炉 (300°C) と熱分解炉 (600°C) のみを通すことによって生成した酸化物粒子を 800°C で繰り返し加熱した。加熱時間による同一粒子の形態変化を図 2 に示す。同時に行った繰り返し XRD 分析により、無添加の場合⁶⁾と同様に PdO は約 1 h の加熱で完全に Pd に分解することが分かった。図 2 の SEM 写真から、未処理の酸化物粒子は表面に細かい凹凸のある粒子で、粒子表面も内部も濃淡が同じであるが、加熱されると粒子の表面部がやや黒く、透明度が高くなり、逆に内部が白くなっていくことが観察される。これは表面層に密度の低い SiO_2 微粒子が集まり、内部に密度の高い Pd が生成していることを示唆する。60 min 加熱すると、図 2 (d) に示したように

Fig. 3. Changes of the particle sizes with the holding time at 800°C in nitrogen.

粒子表面に厚さ数十ナノメートル程度の低密度の SiO_2 層が形成していることが分かる。また、粒子によってその挙動に多少差があるが、特に小さい粒子では短時間で SEM の濃淡がはっきりする二層構造を形成した。

繰り返し観察の SEM 写真から測った粒子の粒径はすべて同様な変化を示したので、その平均値の変化を図 3 に示す。図の中に未処理の試料と 800°C まで昇温加熱し、 800°C での保持時間がゼロの試料のデータも記した。無添加の場合には熱処理の初期において PdO の分解による大きな収縮が観察されたが、 SiO_2 を 10% 添加した場合には収縮はほとんどないことが分かる。これは SiO_2 が焼結しないので、それからなる複合粒子のマトリックスはほとんど収縮しないことによると考えられる。一方、保持時間 10 min 前後において無添加の場合と同様に粒子の微小な膨張が観察された。この膨張は急速に焼結する Pd 粒子の内部にとじ込められた少量の PdO の分解によるものと考えられる⁶⁾ので、粒子内で Pd が焼結していたことが分かる。

3.3 粒子内部構造の変化過程

3.2 節の繰り返し観察に用いた試料と同じ酸化物粒子を窒素中種々の温度で 60 min 熱処理した粒子の薄片の TEM 写真を図 4 に示す。熱処理前の粒子 (図 4 (a)) は SiO_2 無添加の場合⁶⁾と同様に多孔質な構造で、これが粒子全体にわたっていた。また、TEM-EDS 分析により、Si 及び Pd 元素の濃度は粒子中どこでも同一であり、偏析がないことが確認された。 800°C まで加熱すると (図 4 (b))、金属 Pd の丸い結晶粒子が SiO_2 粒子のマトリックス中に均一に分散した構造になる。更に 900°C (図 4 (c)) では Pd 超微粒子同士が合体して複合粒子

Fig. 2. SEM photographs showing the morphological change on heating for the particles prepared at $T_1=300^\circ\text{C}$ and $T_2=600^\circ\text{C}$ and doped with 10 mass% SiO_2 . (a) prior to heating, and after keeping at 800°C for (b) 1 min, (c) 10 min and (d) 60 min.

Fig. 4. TEM photographs of the microtomed sections showing the structure change on heating for the powder prepared at $T_1=300^\circ\text{C}$ and $T_2=600^\circ\text{C}$ and doped with 10 mass% SiO_2 . (a) prior to heating, and after heating for 1h at (b) 800°C , (c) 900°C and (d) 1000°C .

の中心部に集まり、それまで均一に分散していた SiO_2 が複合粒子の表面に排出され、表面 SiO_2 層と内部 Pd の部分からなる粒子構造が形成されることが分かった。 1000°C (図 4 (d)) で 60 min 熱処理すると、ほとんどの複合粒子では SiO_2 が表面へ移動し、1 個～数個の単結晶粒からなる Pd のコアが中央部に生成した。この複合粒子では、表面層の SiO_2 の部分に Pd の超微粒子がほとんど見られなく、複合粒子中心部の Pd のコアも直接合成したものより球状に近い傾向が観察された。

3.4 カプセル構造の形成機構

以上の結果により、粒子構造の形成は以下の過程を経て起きるものと推定した。 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ の加水分解及び水の蒸発などによって 700°C 以下で生成した酸化物粒子は $\text{PdO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と SiO_2 のナノサイズ微粒子の均一な混合物からなっている。 700°C 以上になると PdO が分解し、生成した Pd 超微粒子が SiO_2 の超微粒子からなるマトリックスに分散した状態で析出する。この温度は Pd の焼結温度 (約 300°C) よりかなり高いので、生成した Pd 超微粒子が合体しながら成長し、粒子の中央に集まることによって Pd だけのコアを形成する。一方、 SiO_2 は焼結しない⁷⁾ので、粒子のマトリックスはほとんど収縮せず、複合粒子の粒径は変化しない。Pd の焼結が更に進むと、複合粒子内部での再配列によって中心部にあった SiO_2 も粒子表面に押し出され、 SiO_2 の表面層と Pd のコアからなるカプセル粒子が形成されると考えられる。

カプセル粒子が安定に存在する条件は、表面層よりコアの物質の表面自由エネルギーが高いことであると指摘されている³⁾。これはコアの物質が凝集して表面積を最小にすることの駆動力であり、被覆層がその表面に広がる条件でもある⁸⁾。 SiO_2 のマトリックス中に分散した状態で生成した Pd は非常に大きな表面積を持つので、エネルギー的には不安定であり、焼結によって表面自由エネルギーを最小にする駆動力が非常に大きい。その結果、粒子内部に物質の再配列により Pd のコアと SiO_2 の表面層からなるカプセル粒子が形成されたと考えられる。このような物質移動の現象は金属-酸化物の微粒子の混合体の焼結過程でもしばしば観察されている⁹⁾。特に金属薄膜の場合、不純物の表面偏析は非常に短時間で完了している¹⁰⁾。本研究の場合では複合粒子の粒径はこの温度で物質移動の可能な範囲に

あるので、 SiO_2 が Pd の粒界などに分散した粒子構造ではなく、短時間で二相が完全に分離してカプセル構造が形成されたものと考えられる。

4. まとめ

噴霧熱分解用の Pd 塩溶液に SiO_2 超微粒子を添加すると、高温で粒子内の再配列によって SiO_2 被覆 Pd 金属粒子が生成することを見いだした。 700°C 以下で生成した酸化物粒子は SiO_2 と $\text{PdO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の均一な混合物であり、 700°C 以上で PdO が分解すると SiO_2 超微粒子からなるマトリックスに均一に分散した状態で Pd が生成される。表面自由エネルギーを最小にするために Pd が焼結により粒子中央部に集まるとともに、粒子内の再配列によって SiO_2 が粒子の表面に排出され、カプセル粒子を形成することを明らかにした。

謝 辞 本研究の一部は平成 7 年度文部省科学研究費補助金 (試験研究 (B) 課題番号 07555203) の成果である。ここに感謝致します。

文 献

- 1) A. M. Homola, M. R. Lorenz, H. Sussner and S. L. Rice, *J. Appl. Phys.*, **61**, 3898 (1987).
- 2) M. D. Sacks, N. Bozkurt and G. W. Scheiffele, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2428-37 (1991).
- 3) R. A. Crane, L. C. Chao and R. P. Andres, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 368* (1995) pp. 127-32.
- 4) U. Selvaraj, S. C. Zhang, C. S. Nordahl and G. L. Messing, *Proceedings of 1996 Joint Japan-US Workshop on Nanoparticle Synthesis and Applications* (in press), Tsukuba, Oct. 28-Nov. 1, 1996.
- 5) S. Che, O. Sakurai, H. Funakubo, K. Shinozaki and N. Mizutani, *J. Mater. Res.*, **12**, No. 2 (1997) 印刷中.
- 6) S. Che, O. Sakurai, A. Saiiki, H. Funakubo, K. Shinozaki and N. Mizutani, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, [4] (1997) 掲載予定.
- 7) S. Shibata, *J. Non-Cryst. Solids*, **178**, 272-83 (1994).
- 8) 化学工学協会編, “特殊粉体技術”, 丸善 (1975) pp. 85-109.
- 9) 新見義朗, 是川 宏, 岩津 修, 粉体及び粉末冶金, **34**, 264-68 (1987).
- 10) 吉武道子, 吉原一紘, 金属材料技術研究所研究報告集, **15**, 151-62 (1994).