研 究

イオン交換樹脂からの超微粒子金属化合物高分散—炭素多孔質複合材料の調製—
—硬度及び磁気特性—阪田 祐作^{☆1}, 武藤 明德^{☆1}, Md. Azhar Uddin^{☆1}, 谷原 学^{☆1}, 張野 和正^{☆1},
高田 潤^{☆1}, 草野 圭弘^{☆2}^{☆1}岡山大学工学部精密応用化学科, 〒700-8530 岡山市津島中3-1-1.^{☆2}倉敷芸術科学大学芸術学部工芸学科, 〒712-8505 倉敷市連島町西之浦2640.Preparation of porous carbon composite with highly dispersed ultra fine metal compound from
metal ion exchanged resin—Hardness and magnetic properties—Yusaku Sakata^{☆1}, Akinori Muto^{☆1}, Md. Azhar Uddin^{☆1}, Manabu Tanihara^{☆1}, Kazumasa Harino^{☆1},
Jun Takada^{☆1} and Yoshihiro Kusano^{☆2}^{☆1}Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama 700-8530. ^{☆2}Department of Applied Art, College of the Arts, Kurashiki University of Science and the Arts, 2640 Nishinoura Tsurajimacho, Kurashiki 712-8505.

Received April 9, 1998

SYNOPSIS

Porous carbon composites with highly dispersed ultrafine metal compounds (carbide, or nitride of Fe, Mo, W) were prepared by carbothermal reduction from metal ion exchanged resin. All the carbonized samples maintained their original spherical shape but their diameters shrunk to 60–80% of their initial sizes. Metal compounds in the carbonized sample were dispersed in the carbon matrix, and their particle diameters were 2–30nm. Some of the carbonized samples displayed a weak needle trace or the trace gradually diminished within one minute during the vickers hardness measurement suggesting that the composite had elasticity. All the composites prepared from Fe³⁺ adsorbed chelate resin showed strong magnetic properties. Residual magnetization was confirmed only in the carbonized sample which was prepared by heating to 800°C in N₂ and cooled rapidly.

KEY WORDS

metal ion exchanged carbothermal reduction, hard ultrafine particle, metal compound-meso porous carbon composite, elasticity, residual magnetization

1 緒 言

導電性多孔質構造体としての炭素と金属化合物を複合させた材料は、両者の特長を合わせ持つ優れた特性を示し、構造体のほか、触媒¹⁾、吸着材料²⁾など多くの応用例がある。しかし、これらは金属化合物および炭素質がナノレベルで制御された例は少なく、制御されていてもその調製法が複雑であるなど、材料としての高機能化および製造プロセスの点で検討の余地が多い。我々はイオン交換樹脂³⁾あるいはおが屑⁴⁾に金属イオンを吸着させ還元雰囲気中で炭化処理するという簡便な方法で、ナノ金属化合物微粒子が細孔構造の制御された多孔質炭素マトリックスに高分散した金属化合物—多孔質炭素複合材を合成できることを見いだした。これらのナノ金属化合物高分散炭素複合材は、触媒活性な金属化合物微粒子が、炭素表面に埋め込まれているために、これまでに見られない優れた触媒特性を示す^{5,6)}ことも明らかにした。金属化合物がナノレベルにまで微粒化されると、量子サイズ効果にもとづく新しい機能が発現することが指摘^{8,9)}されている。本複合材のようにナノ微粒子が細孔制御

された炭素によって囲まれると、新しい現象の発現が期待できる。

本研究では、金属化合物に高硬度材料として知られる金属炭化物および窒化物などを炭素多孔体中に高分散したナノ微粒子状に調製し、金属(タングステン、モリブデン、鉄)化合物高分散—炭素多孔体複合材の創製を試みたところ、特異な硬度および磁気特性を示したので報告する。

2 実験方法

2.1 試料の調製

炭材として市販の強塩基性陰イオン交換樹脂(三菱化学製PA312L)およびキレート樹脂(同CR11)を用いた。イオン交換樹脂をカラムに充填し、常法のコンディショニングの後、所定の金属イオンを含む水溶液を流通接触させ、イオン交換吸着させた。これを室温で一昼夜自然乾燥後、さらに110°C、12時間乾燥した後に熱処理した。熱処理にはガスの雰囲気、流量および温度を厳密に制御できる環状電気炉を使用した。ガスシリン

ダーから $5\text{ml}\cdot\text{s}^{-1}$ の流量の雰囲気ガスを電気炉内に供給し、炉内温度を毎分 5°C で昇温させて所定の上限温度 $400\sim 900^\circ\text{C}$ に達した後、それぞれ 3 時間保持してイオン交換樹脂を炭化処理した。

2.2 物性評価

得られた炭化物中の結晶状の金属化合物種は粉末 X 線回折法 (XRD, 島津製作所製 XRD-3A) で確認し、その結晶子径を Scherrer の式¹⁰⁾ ($K=1.0$ と仮定) を用いて算出した。炭化物中の金属化合物の質量基準含有量は、炭化物を熱天秤 (島津製作所製, TG-30) で灰化 (酸化物化) 処理し、燃焼残さ収率と灰化物の XRD 分析により求めた。炭化物の比表面積および比細孔容積は、ガス吸着精密測定解析装置 (日本ベル社製, Belsorp28 SP) により求めた。また、必要に応じて SEM (日本電子データム社製, JSM-6300) 観察および EDAX 法による金属元素の面分析を実施した。調製した複合材の硬度は、マイクロビッカース法 (明石製作所製, MVK-G2) により測定した。飽和磁化および残留磁化は振動試料式磁気特性測定装置 (東栄工業製, VSM-5) を用いて測定した。

3 結果と考察

調製した炭化物は CR-Fe 系 3 種 (No.1-3), PA-Mo 系 3 種

(No.4-6) ならびに PA-W 系 6 種 (No.7-12) の合計 12 種で、これらの調製温度、収率、金属 (Fe, Mo, W) 含有率、XRD により確認された金属化合物、結晶子径などをまとめて Table 1 に示した。

3.1 炭化物の形態観察

いずれの炭化物も、原料のイオン交換樹脂 (球) の形状を保持したが、粒径は元の大きさの約 60–80% に収縮した。一例としてキレート樹脂 CR11 に Fe^{3+} をイオン交換吸着させたものの 800°C での炭化物 (a) と、強塩基性陰イオン交換樹脂 PA312L に MoO_4^{2-} イオンを吸着させたものの 900°C での炭化物 (b) についての SEM 観察像ならびに EDAX 分析の結果を Fig.1 に示した。Fig.1 の (a) に示した CR-Fe 系の炭化物は球形を保持したが、表面に細かいクラックが多数見られ、これを 10,000 倍に拡大すると表面に概略 $0.5\mu\text{m}$ 孔が見られた。Fe 原子について EDAX 分析すると、Fe 原子の存在を示す光点が視野全体に散在し、Fe 化合物が炭素多孔体全体に様に分散していることを確認した。(b) に示した PA-Mo 系炭化物は、(a) と異なり炭化物表面にクラックは見られず一様に細かい孔があるように見えた。これも拡大して Mo 原子について EDAX 分析したところ、(a) と同様に光点が分散し Mo 化合物が炭素質中に高分散していることがわかった。PA-W 系炭化物の場合も上記

Table 1 Preparation conditions and characteristics of carbonized material.

No.	MIER sample ^{a)}	Heat temp. ^{b)} [$^\circ\text{C}$]	Yield [g/g-dry MIER]	Metal atom content [g/g-Composite]	XRD Metal Compound ^{f)}	Crystalline diameter ^{g)} [nm]	Vickers micro hardness ^{h)} [kgf/mm ²]
1	CR-Fe ³⁺	400 ^{c)}	0.39	0.22	FeO	6.3	10
2	CR-Fe ³⁺	600 ^{c)}	0.31	0.27	Fe, Fe ₃ C	20, 32	150
3	CR-Fe ³⁺	800 ^{c)}	0.29	0.29	Fe, Fe ₃ C, Gr	19, 26	70
4	PA-MoO ₄ ²⁻	400 ^{c)}	0.45	0.35	no peak	—	◎
5	PA-MoO ₄ ²⁻	600 ^{c)}	0.41	0.39	Mo ₂ C	1.9	●
6	PA-MoO ₄ ²⁻	900 ^{c)}	0.36	0.44	Mo ₂ C	2.8	●
7	PA-WO ₄ ²⁻	400 ^{c)}	0.45	0.51	W ₁₈ O ₄₉	16	◎
8	PA-WO ₄ ²⁻	600 ^{c)}	0.49	0.51	W ₁₈ O ₄₉	16	●
9	PA-WO ₄ ²⁻	900 ^{c)}	0.37	0.59	W ₂ C, WC	12, 12	400
10	PA-WO ₄ ²⁻	700 ^{c)}	0.45	0.55	W ₁₈ O ₄₉	16	520
11	PA-WO ₄ ²⁻	700 ^{d)}	0.42	0.54	W	11	190
12	PA-WO ₄ ²⁻	700 ^{e)}	0.42	0.51	β -WN	6.1	280

Gr=Graphite, a) Metal ion exchanged resin (Precursor); CR=CR11 and PA=PA312L. b) Heat-treated with $50^\circ\text{C}/\text{min}$ to $T_m[^\circ\text{C}]$ and hold for 3h in a stream of N_2 (c), NH_3 (30%)– N_2 mixture(d) or NH_3 (15%)– H_2 (42%)– N_2 mixture(e). f) Metal compound identified by XRD analysis. g)

Calculated by the Scherrer's equation (parameter $K=1$). h) Analysis impossible :

● only syringe craw print, ◎ pressed concave diminish within 60 seconds.

Fig.1 SEM image and EDAX analysis of carbonized samples; a) CR-Fe³⁺, 800°C, (No.3 in Table 1), b) PA312L-MoO₄²⁻, 900°C, (No.6 in Table 1).

と同様にタングステン化合物が炭素多孔質中に高分散していた³⁾.

3.2 炭化条件と諸特性

既述の通り Table 1 に示した炭化物複合複合体は、全て所定上限温度で3時間の炭化処理をしたものである。CR11 に Fe³⁺ イオンを交換吸着させ、400°C で熱処理すると Fe³⁺ イオンは FeO に変化したことが炭化物の XRD パターンより判明した (Fig.2-a)。鉄の酸化物の標準生成自由エネルギー図 (Fig.3)¹¹⁾ によると、この温度領域では FeO より Fe₂O₃ の方が熱力学的に安定であるが、本研究では不安定な FeO が生成したことになる。

超微粒子を調製した場合、調製条件により不安定種が得られることが CdS に場合について報告^{12,13)} されている。このような現象は超微粒子は表面積/体積の比が大きく、微粒子表面 (界面) 状態が微粒子全体の結晶構造に影響を及ぼすためであるとされている¹⁴⁾。炭化温度 600°C 以上では、Fe³⁺ イオンは金属鉄 Fe 及び Fe₃C に変化した (Fig.2-b)。特に 800°C では XRD ピークより炭素質の一部がグラファイト化していることが示唆された (Fig.2-c)。Ni²⁺ イオンをイオン交換して得られた CR-Ni 系⁴⁾ の場合と同様に、Fe がグラファイト化触媒として働いていると考えられる。

MoO₄²⁻ イオンを吸着させた陰イオン交換樹脂の 400°C 炭化物は、XRD の反射ピークを確認することができなかったが、600°C 以上の炭化処理ではモリブデンは炭化物 (Mo₂C) として確認された。

Fig.2 XRD patterns of carbonized materials from CR-Fe³⁺, (No.1-3).

Fig.3 Standard free energy and temperature diagram for the formation of iron oxides.

Fig.4 XRD patterns of carbonized materials from PA-MoO₄²⁻.

WO₄²⁻イオンを吸着させた樹脂を窒素気流中で炭化処理すると、400°Cおよび600°Cで酸化物(No.7-8, W₁₈O₄₉), 900°Cで炭化物(No.9, W₂C, WC)が微粒子状で得られた。通常、モリブデンおよびタングステンの炭化物は、各々の金属粉末と炭素を水素気流中で1500°C以上の高温加熱操作により調製されている。本方法は従来の調製法と比べ、極めて低温で金属炭化物を得ることが可能であることを示すものである。タングステンの場合、炭化時のガス雰囲気を変えることによって、生成する金属化合物を制御することができる(No.10-12)。700°Cで炭化した場合、窒素中では酸化タングステン(No.10, W₁₈O₄₉)であったが、アンモニア-窒素混合ガス中で処理す

ば金属タングステン(No.11)が、また水素-アンモニア-窒素混合ガス中では窒化タングステン(No.12, β-WN)が得られた。

3.3 炭化物の硬度測定

マイクロビッカース硬度計を用いて各炭化物のビッカース硬度H_v [kgf/mm²]を測定した。通常この測定法ではダイヤモンドの圧子による菱形の圧子痕が測定試料表面に残って見られるはずであるが、本研究で調製した金属化合物-炭素多孔体複合材料ではCR-Feの800°Cの炭化物(No.3)を除いて明確な正方形の圧子痕は見られなかった。Fig.5に測定時の圧子痕を観察した例を示す。PA-WO₄²⁻およびPA-MoO₄²⁻の400°C炭化物は炭化物断面につけられた圧子痕は数秒から1分以内に徐々に消滅し、非常に弱い十字の痕跡を残すのみとなり、圧子痕を測定することができなかった。PA-WO₄²⁻およびPA-MoO₄²⁻の600°C炭化物ならびにPA-MoO₄²⁻の900°C炭化物は、圧子によると思われる十字型の非常に弱い痕跡が見られた。これは先の400°C炭化物に比べさらに迅速に圧子痕が消滅したものと考えられた。比較として市販の活性炭を同様にして硬度測定を試みたが、圧子が炭素質を碎き不定形な圧子痕を残すのみであった。これらの結果より、金属化合物-炭素多孔体複合材は、圧子痕を消滅させるような特異な弾性をもつことがわかった。PA-WO₄²⁻の900°C炭化物の場合には、典型的な正方形の圧子痕が粒子断面に残り、その大きさを計測してマイクロビッカース硬度として400kgf/mm²を得た。この値は鋼材として中程度の硬さである。その他、700°C以上の高温での炭化物中にタングステン化合物が生成する場合も、圧子

Fig.5 Syringe caw behavior of vickers micro hardness measurement for the carbonized sample.

Table 2 Magnetic properties of carbonized sample including Fe Compounds.

No.	Carbonization Temp. T [°C] [hr]	Gas	Yield [g/g-dry MIER]	XRD	Crystalline diameter [nm]	Fe atom content [g/g- Composite]	Saturation magnetization [emu/g-Fe]	Remanent magnetization [emu/g-Fe]
13	400 0	N ₂	0.61	no peak	-	0.14	33	0.0
14	500 0	N ₂	0.34	FeO	14	0.24	49	0.02
15	600 0	N ₂	0.31	Fe ₃ C	26	0.27	117	0.1
16	700 0	N ₂	0.26	Fe ₃ C	27	0.32	141	0.34
17	800 0	N ₂	0.26	Fe ₃ C,Gr	26	0.32	124	10.1
18	900 0	N ₂	0.28	Fe,Fe ₃ C,Gr	26, 25, 4.1	0.30	159	0.37
1	400 3	N ₂	0.39	FeO	6.3	0.22	45	0.03
2	600 3	N ₂	0.31	Fe,Fe ₃ C	20, 32	0.27	135	0.32
3	800 3	N ₂	0.29	Fe,Fe ₃ C,Gr	19, 26, 6.0	0.29	139	0.38
19	400 1	CO ₂	0.36	Fe ₃ O ₄	14	0.23	37	0.05
20	600 1	CO ₂	0.35	Fe ₃ O ₄	15	0.24	93	0.50
21	800 1	CO ₂	0.12	Fe ₃ O ₄	19	0.72	114	0.16

Gr = Graphite

痕から硬度を測定することができたが、その硬度は各金属化合物自身の値よりも小さかった。

圧子痕が明確に試料に残る、あるいは消滅する挙動の理由は現在不明であるが、金属化合物-炭素多孔体複合体に固有の現象と思われる。今後は金属化合物の種類、微粒子径および炭素質との接合の様子などがこのような硬度・弾性特性に及ぼす影響を明らかにすることが重要であると思われる。

3.4 炭化物の磁気特性

CR11にFe³⁺イオンを吸着させて炭化調製した複合材は、いずれも強磁性を示していた。振動試料式磁気測定装置で測定した室温における飽和磁気および残留磁化をTable 2にまとめた。表中には炭化温度が0時間、すなわち、室温から毎分5°Cで昇温し所定温度に達したらすぐに加熱を止め室温まで急冷した場合(No.13-19)と、所定温度に達した後に3時間保持した場合(Table 1, NO.1-3)、および熱処理雰囲気ガス流をCO₂にして、炭化と同時に賦活した場合(No.19-21)の結果も示した。また、磁化曲線の例として試料No.13, 15, 17および18の炭化物の測定結果をFig.6に示した。

N₂気流中で炭化した場合、400°Cの場合を除いて炭化時間によらず同じ鉄化合物が得られ、単位質量あたりの磁化容量は、炭化温度が所定温度まで達してすぐやめた場合(No.13-19)では炭化温度が高いほど大きくなった。所定温度で3時間保持した場合、600°C(No.2)と800°C(No.3)ではほぼ同じであった。CO₂気流中で加熱処理した場合には、Fe³⁺イオンはすべて酸化物Fe₃O₄に変換された。この場合は600°Cと800°Cで

Fig.6 Magnetization curve of the carbonized samples (No.13, 15, 17, 18).

得た炭化物の中に含まれる鉄原子の単位質量あたりの飽和磁気はほぼ同じであった。

残留磁場は、N₂中で800°Cでまで加熱し、すぐ冷却した場合のみに残留磁場が確認されたがその他の炭化物にはほとんど見られなかった。残留磁化(すなわち保持磁力)が大きいということは磁気異方性が大きいことを意味し、その原因として1)金属化合物の粒子形状が球形からはずれる、2)複合材に歪みが生じている、3)複合材内に析出物が存在する、などが挙げられるが、今後の検討が必要である。

4 ま と め

本研究では、金属化合物に高硬度材料として知られる金属炭化物および窒化物などを炭素多孔体中に高分散したナノ微粒子状に調製し、金属化合物高分散—炭素多孔体複合材の創製を試み以下の知見を得た。

- (1) いずれの炭化物も、原料のイオン交換樹脂(球)の形状を保持したが、粒径は元の大きさの約60–80%に収縮した。
- (2) 金属イオンは粒径2–30nmの結晶性の金属、酸化物、炭化物および窒化物として確認され、炭素多孔質中に高分散していた。
- (3) 各炭化物のビッカース硬度 H_v [kgf/mm²]を測定した。PA-WO₄²⁻およびPA-MoO₄²⁻の400°C炭化物は炭化物断面につけられた圧子痕は数秒から1分以内に徐々に消滅した。PA-WO₄²⁻およびPA-MoO₄²⁻の600°C炭化物ならびにPA-MoO₄²⁻の900°C炭化物は圧子によると思われる十字型の非常に弱い痕跡が見られ、金属化合物—炭素多孔体複合材は、圧子痕を消滅させるような特異な弾性をもつことがわかった。
- (4) CR11にFe³⁺イオンを吸着させて炭化調製した複合材は、いずれも強磁性を示していた。残留磁場は、N₂中で800°Cでまで加熱し、すぐ冷却した場合のみに残留磁場が確認されたがその他の炭化物にはほとんど見られなかった。

謝 辞

本論文の執筆および振動試料式磁気測定装置による磁化特性の測定あたり、岡山大学工学部、藤井達生、中西 真の両博士にご助言をいただいた。感謝の意を表します。また、本研究の研究費の一部は、文部省科学研究費補助金基盤研究(B)(2)課題番号08455375による。謝意を表します。

文 献

- 1) 真田雄三、鈴木基之、藤元 薫: 新版活性炭, 講談社, (1992) 150-167.
- 2) 尾崎純一、大谷朝男: "活性炭素繊維の高機能化", 表面, 21 (1997)535-543.
- 3) Y.Sakata, A.Muto, Md.Azhar Uddin and K.Harino: "Modified carbothermal reduction for the synthesis of ultrafine particle tungsten compounds dispersed in a microporous carbon matrix." J. materials chem., 6(1996)1241-1243.
- 4) 阪田祐作, 武藤明德, Md.Azhar Uddin, 張野和正, 塩田匡史: 化学工学シンポジウムシリーズ56, "イオン交換樹脂を前駆体とする金属化合物高分散炭素多孔体の合成", 化学工学会, (1997)168-173.
- 5) Y.Sakata, A.Muto, Md.Azhar Uddin and K.Harino: Key Technologies and Application of Advanced Materials, "Preparation and Catalytic properties of highly dispersed ultrafine particle metal compounds in carbon matrix", ed. by Yoon-Bong Hahn and Ki-ju Kim, Korea Institute of Chemical Engineers, (1996)35-42.
- 6) 阪田祐作, Md.Azhar Uddin, 武藤明德, 張野和正, 谷原 学, 関本博允, 堀内 昭: 化学工学シンポジウムシリーズ56, "微粒子金属化合物高分散炭素多孔体の触媒特性", (1997) 174-179.
- 7) Y.Sakata and Md. Azhar Uddin: "Carbon-supported well-dispersed Cu-ZnO catalysts prepared from sawdust impregnated with [Cu(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂] solution: catalytic activity in CO₂ hydrogenation to methanol", Microporous Materials, 9(1997) 183-187.
- 8) Y.Wang and N.Herron: "Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties", J. Phys. Chem., 95(1991)525-532.
- 9) L.Brus: "Electric wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory", J. Phys. Chem, 90(1986)2555-2560.
- 10) 触媒学会編: 触媒講座3—固体のキャラクタリゼーション, 講談社, (1985)120.
- 11) 日本金属学会編: 改訂3版 金属データブック, 丸善, (1993) 96.
- 12) R.J.Bandaranayake, G.W.Wen, J.Y.Lin, H.X.Jiang and C. M.Sorensen: "Structure phase behavior in II–VI semiconductor nanoparticle", Appl. Phys. Lett., 67(1995)831-833.
- 13) L.E.Brus, J.A.Hakless and F.H.Stillinger: "Theoretical metastability of semiconductor crystallites in high-pressure phases, with application to β -Tin structure silicon", J. Am. Chem. Soc., 118(1996)4834-4838.
- 14) C.B.Murray, D.J.Norris and M.G.Bawendi: "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites", J. Am. Chem. Soc., 115(1993) 8706-8715.