水酸化カリウムを用いた白金超微粒子分散・ 高比表面積炭素の調製

児玉昌也・本田英昌

(平成8年8月24日受理)

Preparation of Ultrafine Platinum Dispersed Carbon Having High Spacefic Surface Area Using Potassium Hydroxide

Masaya Kodama and Hidemasa Honda

Inorganic Composite Materials Department, Kyushu National Industrial Research Institute
Shuku-machi, Tosu, 841, Japan

In order to simply prepare metal dispersed activated carbon, a soluble anisotropic pitch containing 10wt % of platinum acetylacetonate complex as a precursor for metal particles was heat-treated in the presence of a large excess of potassium hydroxide (KOH). The heat treatment with KOH at 700-900 °C enabled us to obtain highly activated carbon having more than 2000m²/g of BET specific surface area. The platinum particles pyrolytically appeared from the complex finely dispersed in activated carbon matrix. Besides their particle size was less than 10nm in diameter, which means that the particles somewhat aggregated compared with those obtained after regular heat treatment without KOH at the corresponding temperature. To prevent the particles from aggregation, rapidly heating such as 50 °C/min was effective, thereby, the particle size was able to controlled less than 3nm in diameter.

KEYWORDS : *Ultrafine platinum particles, Mesophase pitch, Activation and potassium hydroxide*

1. 緒 言

活性炭を調製するための賦活処理には種々の方法が存在する。その中でも、水酸化カリウム (KOH) 等のアルカリを用いた薬品賦活法では、窒素を用いたBET法で求められた比表面積値が、黒鉛シートの理論値である2630m²/gをはるかに越える値を示す活性炭が得られることが報告されている^{1)・3)}。この製造法の特徴は、炭素原料と同量～数倍の重量 (細孔容積相当とも言われる) のKOHを用いることにある。これらの混合物を不活性ガス雰囲気中で熱処理するこ

とで、上述のような比表面積・細孔容積ともに極めて大きい活性炭を得ることが可能である。最近では、このようにして得られた高比表面積活性炭の微細構造についての詳細な検討が、X線回折・TEM等の測定手段を用いて、精力的に行われてきている⁴⁾。

一方、安田らは種々の有機金属錯体をピッチに混合し、1000 °Cに加熱することにより超微粒子金属が分散した炭素材を得ている^{5)・6)}。その後筆者らは、溶媒可溶性メソフェーズピッチに金属錯体を添加し、これを熱処理することにより、炭素マトリックス中に微小な金属粒子が分散した金属超微粒子分散炭素が調製できることを報告している⁷⁾。これは炭素源であるメソフェーズピッチと金属粒子源であ

る有機金属錯体を予め溶媒中で完全に混合した後、溶媒を除去してピッチ中に金属錯体が非常に均一に分散した混合物を得るもので、この混合物の熱処理により容易に金属分散炭素が調製できる。そして、錯体の均一分散性とメソフェーズピッチの高炭素化収率の相乗効果の結果として金属粒子の凝集が抑制され、他の手法では得ることが難しい良好な分散状態の金属分散炭素が得られる。この方法によれば、用いる金属錯体の種類と組み合わせを変えることで、任意の金属あるいは合金をnmオーダーの超微粒子として炭素中に均一分散させる事が可能である。

本研究では、金属超微粒子分散炭素のマトリックス部分の賦活を目的として、KOHによる賦活と熱分解による金属超微粒子析出を同時に行うことにより、白金超微粒子分散・高比表面積炭素の調製を試みた結果について報告する。

なお、KOH賦活炭素がしばしば示す巨大な比表面積値については、表面積算出の根拠としているBET吸着式が実際に成り立っているかどうか疑わしく、得られた値が真の単分子吸着によるものと断定することができない。したがって窒素吸着からBET式を用いて得られた値を、白石らにならって“有効比表面積”⁴⁾として本報告でも用いる。

2. 実 験

炭素原料としてメトラー軟化点約300℃の石炭系メソフェーズピッチ (C=92.2, H=3.5, N=2.6 and O_{diff}=1.7wt%)、また、金属源として白金アセチルアセトネート錯体 (Pt (C₅H₇O₂)₂ : Pt (acac) と略) を用いた。ピッチとPt (acac) を10 : 1の重量比でとり、これにキノリンを加えて80℃で攪拌・溶解し完全に混合した後、減圧蒸留でキノリンを除去し、錯体成分がピッチ中に均一に分散した錯体/ピッチ混合物 (Pt (acac) /MP) を得た。このPt (acac) /MPに4倍重量のKOH粉末を加え、昇温速度5℃/min・各所定温度で60分保持の条件で窒素気流中に熱処理を行った。熱処理後の試料は、洗浄液が中性を示すまでイオン交換水で十分に洗浄してから乾燥した。得られた試料の評価はTEM (Transmission Electron Microscope, 透過型電子顕微鏡)、粉末X線回折および77Kにおける窒素ガス吸着を用いて行った。

3. 結果および考察

最初に、KOHのメソフェーズピッチに対する賦活効果を調べるために、メソフェーズピッチのみを各温度で賦活処理した。得られた試料の窒素吸着実験を行った結果、処理温度が500～900℃の範囲ではっきりと賦活効果が見られた。これらの試料の有効比表面積は1000～3000m²/gを示し、特に700～900℃処理の場合に2000m²/g以上の高比表面積値を示すことがわかった。尚、1000℃処理の場合は収率が

極端に低下した。さらに、この試料は洗浄時に水に触れると発火しことから、炭素とカリウムが反応して活性なカリウム-炭素化合物が一部生成したのではないかと推察された。

次に、500～900℃の各温度で処理された試料のX線回折を測定したところ、700℃以上で(002)ピークが顕著に減少し、炭素の積層構造の崩壊が示唆された。この結果は有効比表面積値が700℃以上で急激に増加する傾向と一致していた。

KOHを用いたこの賦活処理は、フェノール樹脂・木質系なども含め、各種の炭素材料に対して有効であるとされている。特にメソカーボンマイクロビーズ (Meso-Carbon MicroBeads : MCMB) には非常に効果的で、賦活条件によっては有効比表面積が4000～5000m²/gに達することが報告されている⁴⁾。これは、KOHの特殊な賦活メカニズムに加え、縮合多環芳香族の平面分子が積層したラメラ構造がその一因であると解釈されている⁸⁾。本研究で用いたメソフェーズピッチは、構造的にはMCMBと類似の積層構造を有しており、先述のように2000m²/gを超える有効比表面積が測定されたことから、KOHによる高い賦活効果が同様に発揮されたものと考えられる。しかしながら、本研究における賦活処理では、MCMBで報告されているような極度に大きい(4000m²/g以上)比表面積値は得られなかった。この原因は処理条件の相違 (例えば400℃付近での脱水処理を行っていないなど、処理条件の最適化を検討していない) によるところが大きいと推察される。一方、原料炭素であるMCMBとメソフェーズピッチの化学組成・構造等の相違が及ぼす影響については、その有無を含めて現状では明らかではない。

以上の知見に基づき、予め調製したPt (acac) /MPを4倍重量のKOHとともに、700℃で熱処理した。得られた試料のTEM像をPhoto 1に示す。白金粒子 (写真上黒点) が超微粒子として炭素中に良好に分散している様子がわかる。白金の粒子径はおおむね10nm以下である。また、マトリックス炭素部分に濃淡が観察されることから、試料が賦活を受け細孔構造が発達している様子がうかがえる。この試料の有効比表面積は3200m²/gに達し、窒素の吸着等温線から求めたt_g-プロットカーブより、直径1nm付近の細孔が非常に発達していることが示唆された。このように、Pt (acac) /MP系においても、KOHが強力な賦活剤として有効に作用することで、金属析出と炭素の賦活が同時に行え、白金超微粒子分散・高比表面積炭素の調製が一回の熱処理で達成可能であることが判明した。

賦活を行わず (KOHを添加せず) に同様の条件でPt (acac) /MPを熱処理した場合に、分散している白金の粒子径は約2nm以下と非常に微小であった。加えてFig.1に示すように、X線回折により観察される白金のピーク (図中★印) を比較した場合、賦活試料の方がよりシャープであ

Photo 1 Transmission electron micrograph of platinum dispersed carbon activated with KOH at 700 °C.

Fig.1 X-ray diffraction profiles of platinum dispersed carbons heat-treated at 700 °C (★: diffractions due to Pt) .

り、金属結晶の成長が示されている。したがって、賦活処理を同時に行った場合には、白金の粒子径が増大する傾向があることが明らかである。これはマトリックス炭素部分が賦活を受けることで細孔が発達し、密度が低下したことで金属の凝集が促進されたためと考えられる。均一な分散状態を得るためには、この白金粒子の成長をできるだけ抑制することが必要である。そこで、熱処理時の昇温速度を大きくして賦活を行った結果、昇温速度50 °C/min・保持時間0の条件で処理した場合には、800 °C処理後においても白金の粒子径が約3nmに抑えられることがTEM観察より判明した。このように、より微小な白金を分散させるためには、急速昇温が有効であると考えられる。

Fig.2 Changes in effective specific surface area of platinum dispersed carbons activated with KOH at temperatures between 500 and 1000 °C.

続いてFig.2に熱処理温度と有効比表面積の関係を示す。600 °C程度の熱処理でも通常の活性炭と同等またはそれ以上の表面積が得られるが、冒頭で述べたメソフェーズピッチ単味の場合と同様に、700 ~ 900 °Cの条件で、2000m²/g以上の有効比表面積を持つ試料が調製可能である。分散金属の粒子径の増大を考え合わせると700 ~ 800 °C処理が、良好な分散性と十分な賦活効果が得られる点で最も効果的であると言える。

以上のように、白金錯体添加メソフェーズピッチのKOH賦活処理により、白金超微粒子分散・高比表面積炭素が得られることが判明した。また、分散金属の粒子径を抑える手段として、急速昇温が有効であることがわかった。今後、得られた試料の白金分散活性炭としての機能（特に白金超微粒子の活性の検証を含めた触媒効果）を検討する必要がある。

文 献

- 1) H. Marsh and D. Crawford, *Carbon* **20** (1982) 412.
- 2) A. N. Wennerberg and T. M. O'Grady, *US Patent* 4082694.
- 3) 音羽利郎, 科学と工業 **64** (1990) 331.
- 4) 白石 稔, 吉沢徳子, 大川勝美, 前田豊広, 炭素 **1992** [No.155] 295.
- 5) S. Miyanaga, H. Yasuda, A. Hiwara and A. Nakamura, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A27** (1990) 1347
- 6) H. Yasuda, A. Hiwara, A. Nakamura and H. Sakai, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1** (1991) 239.
- 7) 児玉昌也, 江角邦男, 本田英昌, 第20回炭素材料学会年会, 沼津, 1993.12.1-3, 1A13.
- 8) 松村雄次, 化学と工業 **43** (1990) 102.