

二酸化炭素発生の抑制に寄与する複酸化物ナノ粒子の合成

Synthesis of the nano-particles of double oxides that contribute to the suppression of CO₂ generation

代表研究者： 武蔵工業大学工学部環境エネルギー工学科 准教授 江場宏美

Musashi institute of Technology, Faculty of Engineering, Environmental Energy Engineering,
Associate professor, Hiromi Eba.

急速な経済・産業の発展に伴うエネルギー消費量の増大によって、二酸化炭素の大気中への排出量が増加し、その温室効果のゆえに地球規模での深刻な環境問題に発展している。この問題を解決する手段として次のような材料の開発が有効であると考えている。①二酸化炭素の環境への排出を抑制するための二酸化炭素吸収材料、②二酸化炭素を発生しないエネルギー源である燃料電池の効率を向上させる電極材料、そして③燃料電池の燃料となる水素を水の光分解によって製造する光触媒である。これらの材料としては、いずれも複酸化物が有望と見込まれているが、いずれも微粒子となることによって、その性能の向上が期待される。先ごろ申請者は簡便にナノ粒子が作製できる合成法を開発した。そこで本研究では、上記合成法に、複数の物質を同時に合成できるコンビナトリアル材料合成法の導入も進めて、上記3種類の材料の合成に効率的に取り組み、高性能の材料を開発する。

Rapid development of economy and industry has inevitably brought significant increase in the amount of energy consumption, resulting in serious environmental problems, including so-called greenhouse effect due to the emission of carbon dioxide. To solve this problem, it is crucial to develop novel materials, which can contribute to the following aims: (1) absorbing carbon dioxide at factories and power stations before going out to the environment, (2) promoting the efficiency of fuel cell which is a new energy sources free from carbon dioxide, and (3) producing hydrogen as fuel from water by photodegradation. Recent materials research indicates that some kinds of double oxides are good candidates for the above functions, and in particular, the ultra-fine particles are extremely promising. The applicant is an expert of the synthesis of such materials, and recently succeeded in finding a very efficient method for preparing the nanosized particles. In the present program, to find a novel material to be used for improving human environment much more efficiently, the technique will be upgraded by combining with a combinatorial material synthesis procedure.

1. 研究目的

新しい無機材料を探索し開発するための効率的な手法として、近年コンビナトリアル材料開発法が利用されるようになった。小さい基板上に、化学組成や加熱温度などの条件を変えて複数の試料を平行に合成することで、従来と比べてはるかに短い時間で多種類の生成物を得られる利点がある。ただ、この方法を用いると合成は確かに効率的になるが、生成物の評価となると必ずしも楽ではないという問題がある。既存の評価手段の多くは一つ一つの試料を個別に分析するものであるため複数試料を同時に扱うことはできず、試料数が多いとき

にはそれだけ長い時間を解析に要することになる。蛍光X線法やX線回折法などのX線分析法は物質・材料における組成や結晶構造、また状態に関する重要な情報を与え、コンビナトリアル基板のスクリーニングにも威力を発揮するが、ここにも同様の問題がある。従来、これらのX線分析法は均一な組成の均質な試料に対して利用されるものであり、試料内に分布が存在する場合にはそのまま分析することはできないため、X線や電子線の微小ビームを用いて試料上をスキャンさせながら、一点一点分析して元素分布などを調べるマッピング法が用いられてきた。したがってコンビナトリアル

基板の分析においても、放射光を集光した X線マイクロビームを用いたり、X線管にポリキャピラリ光学系を組み合わせたりすることで、一点一点スキャンしながら蛍光 X線分析を行う試みがなされている。確かにこれらの方法によってコンビナトリアル材料の評価はできるが、決して効率的とは言いがたく、特に放射光を利用する場合には限られたビームタイムを考えると扱えるコンビナトリアル基板の数は限定され、汎用の材料開発手段になるとは考えにくい。このような背景のもと我々は、スキャンを行わない投影型の X線イメージングを用いて、コンビナトリアル基板の迅速評価を試みた。このイメージング法は、基板上の元素の種類や濃度の空間的な分布の画像を、0.1～数秒という従来と比べて格段に短い時間で得ることができる新しい技術であり、コンビナトリアル試料の観察に利用すると複数試料の同時分析が可能となる。このコンビナトリアルイメージング法を複酸化物ナノ粒子の合成研究に活用することとした。ここでは、スピネル型酸化物 $ZnGa_2O_4$ の合成を行った結果についてのみ報告する。 $ZnGa_2O_4$ は、紫外線照射により水を水素と酸素とに分解することのできる新しい光触媒の一種である。光触媒の性能向上のためには、酸化還元反応の行われる触媒表面の面積を大きくする意味から、微粒子を作ることが一つの有効な手段である。そこで微粒子の合成条件をコンビナトリアル法によって検討した。目的の生成物が得られているかを確認するため、蛍光 XAFS (X線吸収微細構造) イメージング法を用いて各試料の化学状態の比較を行った。

2. 研究経過

$ZnGa_2O_4$ は低温での塩の熱分解により合成した。1M $Zn(NO_3)_2$ と 1M $Ga(NO_3)_3$ の各水溶液を 1:2 の容積比で混合した原料溶液を、 $15 \times 15 \text{ mm}^2$ アルミナ基板上に $2 \mu\text{l}$ ずつ $3 \times 3 = 9$ 点滴下し、それぞれを $110 \sim 350^\circ\text{C}$ の 9 通りの異なる温度で 10 分間加熱しコンビナトリアル基板とした。

この基板についての投影型蛍光 X線イメージング実験を高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 放射光科学研究施設 (PF) のビームライン BL-16A1 において行った。マルチポールウィグラーからの高輝度放射光を単色化し、 $0.6 \text{ mm (V)} \times 20 \text{ mm (H)}$ のスリットを通してから基板に微小角で入射して試料全体を照らした。発生した蛍光 X線を、X

線を入射するための隙間がわずかに残る程度に基板に近接させて配置した CCD カメラ (浜松ホトニクス製 C4880-50、 1024×1024 画素) によって観察することでイメージを得た。CCD カメラには、素子の手前にコリメータとして、チャンネル径 $6 \mu\text{m}\phi$ 、開口率 (チャンネル面積のプレート面積全体に占める割合) 60%、厚さ 1mm の合成石英製マイクロチャンネルプレートを内蔵してある。X線吸収微細構造 (XAFS) を調べるため、入射 X線のエネルギーを亜鉛およびガリウムの K吸収端近傍で低エネルギー側から高エネルギー側の EXAFS (広域 X線吸収微細構造) 領域までスキャンしながら、各エネルギーにおける画像を撮像し、複数枚の連続画像を得た。ここでは、1 回の撮像は露光時間 2 秒で行い、各エネルギーにおいて撮像を 3 回繰り返して画素値を足し合わせることで、測定精度の向上を図った。これらの画像をデータ処理することで、各試料について同時に蛍光 XAFS を得た。

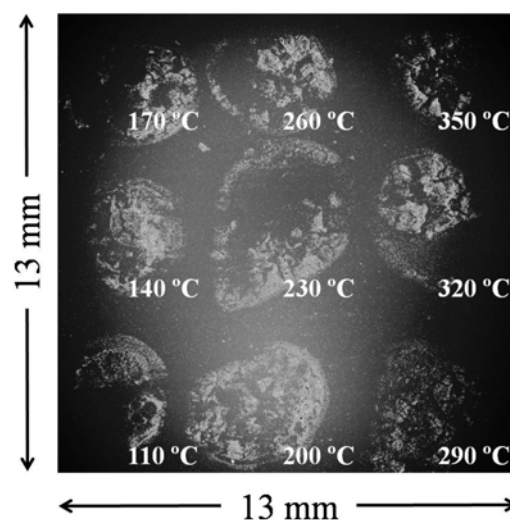


Fig. 1 Zn-K XRF image (1024×1024 pixels) of $ZnGa_2O_4$ combinatorial substrate by 5 sec exposure at the incident energy 9.67KeV. The nine samples treated at different temperatures are shown.

3. 研究成果

入射 X線エネルギー 9.67 keV (亜鉛の K 吸収端直上) のときに撮像時間 5 秒で得られた 1024×1024 画素の画像が Fig.1 である。亜鉛の蛍光 X線による像であり、白い部分

のX線強度が最も強く、暗い部分は強度が弱い。基板上の9試料の配置そのままに、亜鉛の分布が観察されている(9個の大きなスポット状)。亜鉛K吸収端前後の各々のエネルギーにおいて得られた画像について、各試料(9試料)の蛍光X線強度を各試料スポットの像を構成する画素の画素値を積算することで求め、この強度をエネルギー軸に対してプロットすることで、各試料についての蛍光XAFSが得られた。つまり各々の試料についてスポット内全体の平均的スペクトルを求めたことになる。

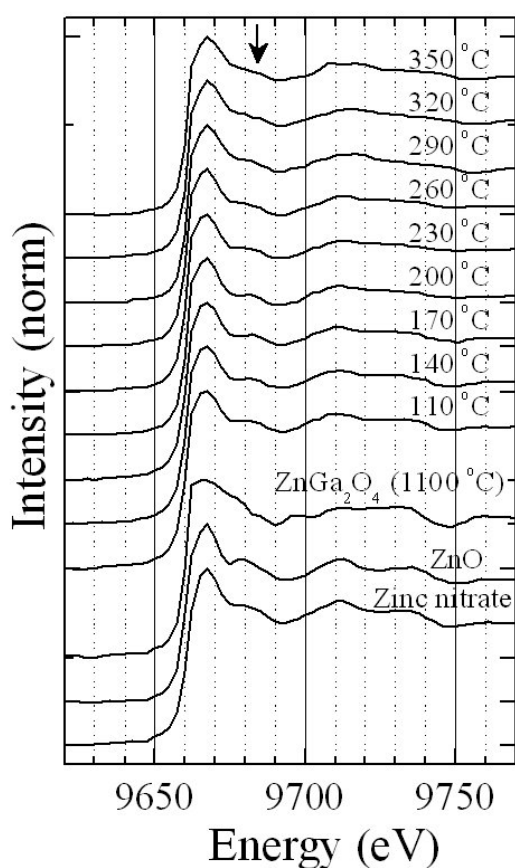


Fig. 2 Fluorescence XAFS of the samples on the combinatorial substrate, which obtained from the sequential images around Zn-K edge. The spectra were normalized in order that the peak tops equal 1. The arrow indicates the peak observed in nitrate, the intensity of which is gradually decreased with increased temperature.

Fig.2 に、亜鉛の XANES 領域のスペクトルを示した。これは 60 点のエネルギーステップより構成されており、60×3 枚=180 枚の画像を処理して得られたものである。これら全画像の撮像には、モノクロメータの走査に要する時間も含めて、開始から終了まで 10 分少々しか掛からなかった。Fig.2 は、吸収端前の信号強度をバックグラウンド(散乱X線や CCD の暗電流)として減算し、吸収端前後でのジャンプが 1 となるように規格化して描いている。また Fig.2 中には、参照試料として 1100°C での高温固相反応によって得られた ZnGa₂O₄ と、Zn(NO₃)₂ 水溶液を室温で乾燥させた試料、および ZnO の XAFS も示してある。ZnGa₂O₄ では、Zn はスピネル型構造の A サイト、四面体型 4 配位位置にある。ZnO は Zn(NO₃)₂・6H₂O を 300°C 程度まで加熱したときに、結晶水と NO_x の脱離によって生成するもので、ウルツ鉱型構造であるので、これも Zn は O によって四面体型 4 配位されている。Zn(NO₃)₂ 水溶液の乾燥試料は、粉末 X 線回折によって確かめたところ主に Zn(NO₃)(OH)・H₂O が析出しており、Zn(NO₃)₂ の水和物(二、四、六水和物が知られている)も混ざっていると思われるが、いずれにしろ Zn 周りは O の八面体型 6 配位である(この参照試料をここでは硝酸亜鉛と呼ぶことにする)。亜鉛および他の多くの遷移金属において、第一近接の陰イオンが八面体型 6 配位をするときに K 吸収端のホワイトライン(第 1 ピーク)が強く、四面体型 4 配位をするときには相対的に弱くなることが知られている。Fig.2 から、6 配位の硝酸亜鉛のホワイトライン(9665eV 付近)が、4 配位の ZnGa₂O₄ より切り立っているように見える。しかしながら、同じく 4 配位の ZnO のホワイトラインと比較すると両者の間にそれほどの差は出ていない。これは基板上に作製した試料の厚さが理想よりも厚く、蛍光 X 線法であるための X 線の自己吸収による強度の歪みが存在し、この影響が試料ごとに異なるためと考えられ、試料間でのライン(ピーク)強度を用いた配位数の議論・比較は困難と思われた。一方で、ホワイトラインのすぐ高エネルギー側にある第 2 ピークにも構造的情報が含まれている。これは多重散乱によるものであり、中心の Zn から見てより遠くの構造を反映し、第 2 近接の金属イオンの数が多いほど強くなり、また Zn からの距離が遠くなるほどエネルギーがホワイトラインに接近す

ると報告されている。Fig.2 ではこれは 9680eV 付近に、硝酸亜鉛では肩のように、ZnO ではピーク状に観察されている。一方、ZnGa₂O₄ ではこのような形状は見られない。ZnO と ZnGa₂O₄ の第 2 近接はいずれも金属イオンの 12 配位であるが、後者 (Ga による対称的 12 配位) のほうが前者 (Zn による歪んだ 12 配位) よりも距離が遠いため、ホワイトラインと重なって、ホワイトラインが高エネルギー側に緩やかな勾配で裾を引くように太く観測されていると予想される。

参照試料の XANES とコンビナトリアル試料のそれとを比較すると、まず 110°C の試料はスペクトル全体が硝酸亜鉛とよく似た形状をしており、ホワイトラインの高エネルギー側に肩も見られる。スペクトルの形状は、加熱温度上昇とともに徐々に変化していくが、特に 230°C 付近から温度とともに肩が次第に小さくなっていき、ホワイトラインの高エネルギー側から続く緩やかな勾配が変わる (Fig.2 中の矢印)。350°C におけるスペクトル形状を ZnGa₂O₄ のものと比較しても全体的には一致はしていないので、ZnGa₂O₄ が生成しているとは判断しづらいが、少なくとも加熱による何かしらの変化が起きていることはわかる。これは硝酸亜鉛の分解と考えられ、分解後に生成する酸化物としては、肩の消失から ZnO (上述のとおり硝酸亜鉛が単独で熱分解されるとき生成物である) ではないことが明らかで、したがってガリウムが化合した酸化物になっていると予想できる。

以上の結果を踏まえて低温熱分解における生成物を同定するために、原料溶液を 350°C で加熱した試料と、230°C において加熱した試料について XRD パターンを調べた。加熱時間を長くするとよりシャープな回折ラインとなり、それぞれの温度において 2 時間加熱して得られた試料ではいずれも結晶相は ZnGa₂O₄ のみであり、単相の酸化物が得られているように見えた。またブロードな回折線からナノ粒子の生成が示唆された。したがって 230°C 程度の低温度での硝酸塩の熱分解によって ZnGa₂O₄ の微粒子を合成できることが確認できた。

230°C 以上で ZnGa₂O₄ は生成するものの、コンビナトリアル試料の XANES の形状が 1100°C の高温固相合成による ZnGa₂O₄ のそれと一致しなかった理由としては、コンビナトリアル試料では加熱時間が 10 分と短

かったために硝酸塩の未分解成分が共存しており、ZnGa₂O₄ とそれらとの重ね合わせのスペクトルが得られたためと考えられる。また XRD パターン中においても、ZnGa₂O₄ 以外の結晶相は見られなかったもののアモルファス状の成分が重なっている可能性はある。したがって純粋な ZnGa₂O₄ を得るにはさらに工夫 (硝酸塩の完全分解または、未分解成分の除去など) がいるそうだが、いずれにしろこれらの温度の加熱で ZnGa₂O₄ が生成することは確認できた。

本実験によって合成された ZnGa₂O₄ 微粒子には光触媒活性が確認された。350°C において合成した試料を用い、RuO₂ 微粒子を担持して純水中に懸濁させ、Hg-Xe ランプからの紫外光を照射することで触媒的水分解による水素生成が観測された。

4. 今後の課題と発展

以上のとおり、高速な投影型の蛍光 X 線イメージング法を用いることで、コンビナトリアル基板上の複数試料の評価を短時間で同時に行うことができた。230°C 程度の低温度での硝酸塩の熱分解が確認され、ZnGa₂O₄ 微粒子の生成が確かめられた。今後は合成条件を変えながら生成物の評価を行い、光触媒活性のさらなる向上を目指していく予定である。

本実験のコンビナトリアル基板一枚あたりの試料数は 9 試料と、コンビナトリアル法と呼ぶにはかなり少ない。より試料数の多い基板や、連続的にパラメータを変化させた基板を用意できれば、一度にもっと多くの試料の評価ができることになる。試料同時分析の可能性を開いた本研究には意義があると考えている。

5. 発表論文リスト

- 1) 江場宏美, 桜井健次; 「高速蛍光 X 線イメージング法による ZnGa₂O₄ コンビナトリアル試料の迅速評価」, X 線分析の進歩, vol.38, 2007, p121-130.
- 2) H.Eba and K.Sakurai; “Rapid combinatorial screening by synchrotron X-ray imaging”, Appl. Surf. Sci., vol.252, No.7, 2006, p2608-2614.
- 3) H.Eba and K.Sakurai; “Combinatorial Fluorescence XAFS Imaging of Manganese Complex Oxides”, Chemistry Letters, vol.34, No.6, 2005, p872-873.