

# 6 自己組織化カーボン微粒子構造体の電子線トモグラフィー観察

田辺栄司, 森 貴宏\*, Ratna Balgis\*\*, 荻 崇\*\*, 奥山喜久夫\*\*

## 3D microstructure observation of self-organized macroporous carbon

TANABE Eishi, MORI Takahiro\*, Ratna Balgis\*\*, OGI Takashi\*\* and OKUYAMA Kikuo\*\*

Self-organized macro porous carbon was synthesized via spray pyrolysis of phenolic resin and polystyrene latex (PSL). The influence of  $\zeta$  potential of PSL on macro porous structure was observed by transmission electron microscope. Tomography images showed that positive  $\zeta$  potential synthesized porous structure and negative  $\zeta$  potential synthesized hollow structure.

キーワード：触媒担体, カーボン, 自己組織化,  $\zeta$  電位, TEM, 電子線トモグラフィー

## 1 緒 言

高効率な固体高分子膜形燃料電池 (PEFC) の電極触媒担体を作製するため, 噴霧熱分解法<sup>1,2)</sup>によって, フェノール樹脂を原料とした, 空孔を持つサブミクロンサイズのカーボン微粒子構造体を作製し, その空孔の立体構造を解析した。アモルファスシリカナノ粒子を原料とし, 溶媒蒸発法によって作製されたシリカ二次粒子構造体<sup>3)</sup>では, テンプレート材のポリスチレンラテックス (PSL) の $\zeta$  電位によって, 空孔形態が変化することが知られている。本研究ではフェノール樹脂を原料として, 気流中での熱分解及び焼成によって形成されたカーボン微粒子構造体での,  $\zeta$  電位と空孔形態の関係を解明するため, 透過電子顕微鏡 (TEM) 及びそれを使用した電子線トモグラフィー法による三次元微細形態観察を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 試料

カーボンの原料となるフェノール樹脂とテンプレート材の PSL を超純水に加え, 超音波噴霧器で窒素気流中に噴霧し, 電気炉で 150°C→300°C→700°Cと段階的に加熱することで, 液滴の蒸発→熱分解→焼成のプロセスによりカーボン微粒子構造体を作製した。PSL は空孔形成の消失中子として機能し, 噴霧中で熱分解する。

PSL の $\zeta$  電位と粒子径は, 重合開始剤の種類, 濃度及び重合温度によって制御した。Potassium persulfate (KPS) を重合開始剤として使用した $\zeta$  電位-39.8mV・平均粒子径 230nm の PSL と, 2,2-Azobis dihydrochloride (AIBA) を使用した $\zeta$  電位+53.1mV・平均粒子径 231nm の PSL を作製した。各 PSL の SEM 像を図 1 に示す。

\* 広島大学大学院工学研究科院生

\*\* 広島大学大学院工学研究院

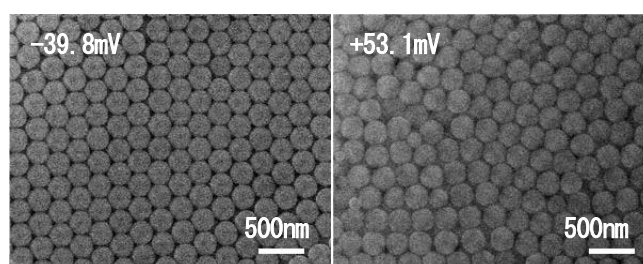


図 1 テンプレート材として使用した PSL の SEM 像

### 2.2 観察方法

低倍 TEM 像, 高分解能電子顕微鏡像及び電子線トモグラフィー撮影には日本電子(株)製 JEM-3000F 透過電子顕微鏡 (加速電圧 297kV) とそれに付属した Orius SC200 マルチスキャン CCD カメラ (2,048×2,048 画素) を使用した。連続傾斜像撮影, 三次元像再構成及び立体表示ソフトウェアはそれぞれ(株)システムインフロンティア製の Recorder, Composer 及び Visualizer-Kai を使用した。連続傾斜像は結晶性コントラストを低減するため, 対物絞りは開放し, 撮影間隔は 1° ステップで,  $\zeta$  電位-38.9mV は直接倍率 1 万 2 千倍で 137 枚, +53.1mV は 1 万倍で 136 枚撮影した。また, 三次元再構成では計算量とノイズ低減のため 2x2x2boxel の Binning を行い, Simultaneous Interactive Reconstruction Technique (SIRT) 法で 80 回の繰り返し再構成計算を行った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 粒子径及び結晶性

図 2 (a)・(b) に直接倍率 1 万倍の低倍 TEM 像を, (c)・(d) に 20 万倍の高分解能像を, (c)・(d) の右上には高分解能像の FFT 像を示す。

各 $\zeta$  電位とも構造体の粒子径は 130nm~1.1 $\mu$ m の範囲で幅広く分布し, ほぼ球形をしていた。また, 250~

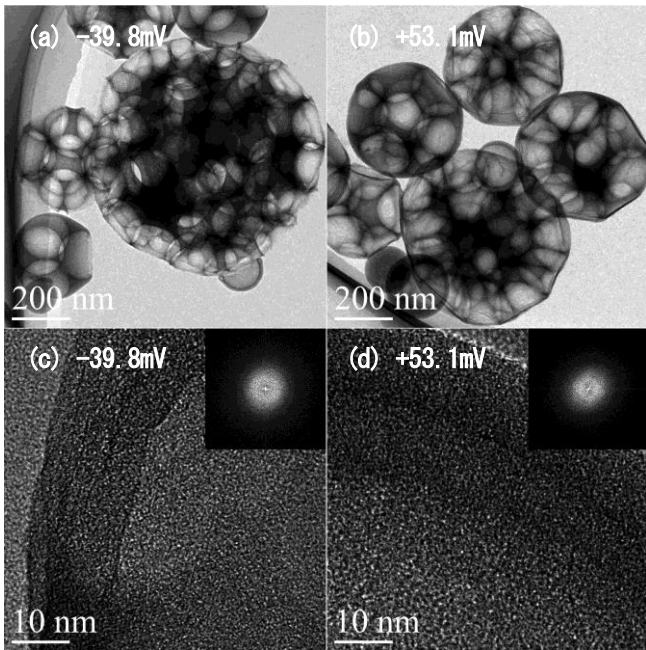


図2 低倍 TEM 像と高分解能電子顕微鏡像

300nm を境界に、より小さい構造体は中実または単孔であるのに対し、より大きい構造体には複数の空孔が存在し、空孔径は 150~180nm であった。いずれの高分解能像でも格子像は見られず、FFT 像にも回折環やスポットが無いことから、アモルファスであることが分かった。

### 3.2 三次元微細構造

図3 (a)~(c)に電位-39.8mV、(d)~(f)に+53.1mVの電子線トモグラフィー法で三次元再構成した断層像を示す。(b)・(e)が微粒子構造体の最大直径付近の断層像に、(a)・(d)がその下100層目に、(c)・(f)がその上100層目に対応している。また、図4に同一再構成のVolume Rendering (VR) 像を示す。

断層像では、電位-39.8mVの空孔は球状をしており、微粒子構造体の表面に接している空孔は表面に開口し、さらに構造体内部で隣接した空孔の多くも相互につなが

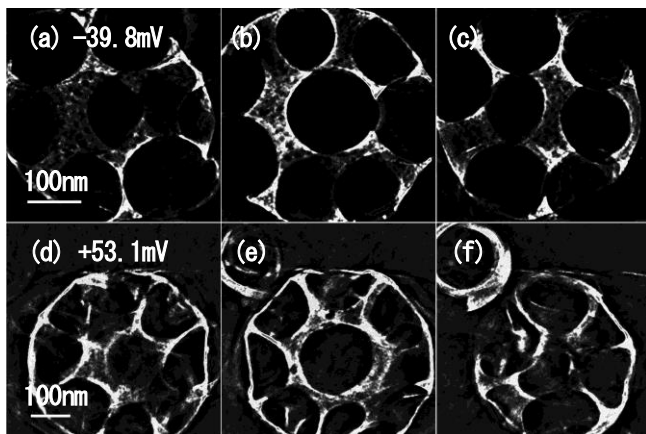


図3 電子線トモグラフィーの断層像表示

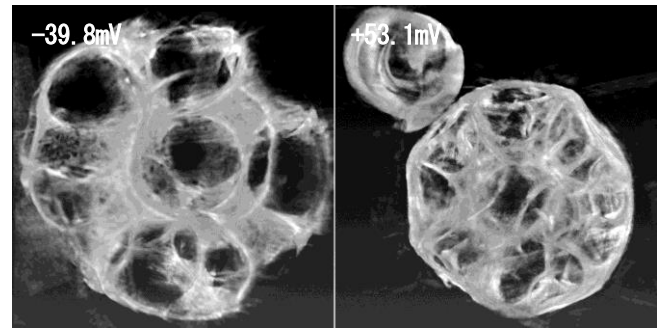


図4 電子線トモグラフィーのVR表示

っていることが分かる。一方、+53.1mVの空孔は直径約400nmの構造体中央の空孔と直径約160nmの単孔構造体の空孔は球状であるものの、表面に接している空孔は頂点の丸い円錐状の形態をしており、表面にほとんど開口していないことが分かる。空孔同士の隔壁に欠損部分の見られる箇所もあるが、-38.9mVに比べると、相互につながっているものは少ない。VR像でも同様に、-38.9mVでは表面に開口した空孔が見られるのに対し、+53.1mV空孔の真上の表面が凹んではいるものの、開口はしていないことが分かる。

これらと電位の差異によって生じる空孔形態の違いは、噴霧時の液滴中において、負に帯電しているフェノール樹脂とPSLの間で生じた静電引力及び反発力が原因となっていると考えられる。

## 4 まとめ

フェノール樹脂をカーボン原料、PSLをテンプレート材として噴霧熱分解法によって作製されたカーボン微粒子構造体の空孔形態は、PSLの電位が-38.9mVの場合は表面に開口した多孔質 (porous)、+53.1mVの場合は表面の閉じた中空 (hollow) であることが確認された。特に多孔質の場合、内部の空孔も表面に開口した空孔に連結しており、白金等の貴金属シングルナノ粒子を担持する電極触媒担体として優れた特性が期待される。

また、ナノ粒子の作製と溶媒蒸発法による自己組織化という二段階のプロセスを経なくても、噴霧熱分解法の一段階のプロセスだけで、微粒子構造体の空孔形態の制御が可能であることが示された。

## 文 献

- 1) Ogi et al : ADV. Powder. Technol. 25 (2014), 3
- 2) Balgis et al : ACS Appl. Mater. Inter. 5 (2013), 11944
- 3) 奥山他 : 粉碎, 55 (2015), 3