

令和 3 年 5 月 14 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04820

研究課題名（和文）金属系ナノ粒子の均一担持に向けたガス拡散を制御した新規CVD技術の開発

研究課題名（英文）CVD Technique for Homogeneous Deposition of Metal Oxide Nanoparticles by Controlling Gas Diffusion

研究代表者

岩村 振一郎（Iwamura, Shinichiroh）

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：10706873

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、金属または金属酸化物のナノ粒子を多孔質担体内部に均一に担持させる気相プロセスの制御技術の確立を目指した。多孔質担体内部での原料ガスの拡散状態を計算することで、従来より小さな細孔へのTiO<sub>2</sub>ナノ粒子の均一な担持や反応効率の向上に成功した。さらに、本プロセスは高いスケールアップ性を有することやSnO<sub>2</sub>など多様な金属酸化物ナノ粒子の担持に使用できる可能性を実証することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属や金属酸化物を多孔質担体に担持させた材料は触媒や電極材料に広く用いることができる。しかし、多孔質な担体内部に均一に担持させるためには高コストなプロセスや高価な原料が必要になることが多い。本研究で開発する気相担持プロセスは簡便な装置で実施可能であり、多様な材料を製造可能であることに加え、工業化に向けた大型化も可能であることが明らかとなった。このため、これまで製造面から実用化が困難であった新規機能性材料の実用化に本技術が活用できることが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, the controllability of a chemical vapor deposition process for homogeneous deposition of metal or metal oxide nanoparticles in a porous substrate was improved. Optimization of the process condition based on the estimation of diffusion state of the source gas enables homogeneous deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the substrate with relatively small pores and improvement of reaction efficiency. Furthermore, it has been also demonstrated that the process possesses a high potential for large-scale production and can be used for the deposition of various metal-oxide nanoparticles, such as SnO<sub>2</sub>.

研究分野：化学工学

キーワード：反応プロセス ナノ材料 エネルギーデバイス 炭素材料 化学気相析出法 多孔質材料 ナノ粒子担持

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属・金属酸化物は触媒活性や電気化学的活性を示すものが数多く知られており、活性やハンドリング性の向上に向けて、ナノ粒子化して高表面積な担体に担持することが有効である。特に、担体に炭素など導電性物質を用いることで導電パスが確保され、電極用途への利用も可能となる。様々なナノ粒子の担持方法が報告されているが、ナノ粒子分散液もしくは金属錯体などのナノ粒子前駆体溶液を担体ナノ構造内に導入後に乾燥(反応)させることにより担持することが一般的である。ナノ粒子分散液を原料に用いると簡便に担持可能であるが、均一な担持は難しく、担体ナノ構造よりも大きな粒子は担持できない。前駆体溶液を用いる場合は比較的均一に担持可能であるが、担持量に制限があり、原料に応じた繊細な反応条件の設定が必要である。このため、あらゆる金属・金属酸化物(金属系)ナノ粒子を簡便かつ均一に担持することは困難であるため、より多様な担持材料の利用に向けて新たな担持プロセスの開発が必要である。

### 2. 研究の目的

本研究では金属系ナノ粒子の担持方法として化学気相析出(CVD)法に着目した。熱分解により金属ナノ粒子が形成される原料を用いた CVD 法は簡便かつスケールアップ可能であることが期待できるが、ガス化可能な金属前駆体は限られている。また、ガス化可能な金属前駆体も気相での安定性は低いことが一般的で、多孔体の内部に十分に拡散する前に分解・析出してしまふ。この問題を解決するために、研究代表者らは減圧液パルス(VLP)-CVD 法を開発した。この手法は脱気状態の高温の反応管に原料を液パルス状に導入することで実施され、瞬時にガス化して生じる高濃度ガスが脱気状態の細孔内へ円滑に拡散する。導入したガスは細孔内で熱分解して金属もしくは金属酸化物ナノ粒子が析出し、余剰ガスは速やかに脱気されるため担体外表面への析出は最小限に留められる。この技術はこれまで主にマクロ孔性炭素に TiO<sub>2</sub> を担持する検討のみにとどまっており、詳細な検討を行うことで、TiO<sub>2</sub> に限らず様々な金属系ナノ粒子を任意の細孔やナノ構造内への担持への活用も期待できる。

そこで、本研究では VLP-CVD 法の利用の拡大に向けて、微細細孔内部への担持に向けたガス拡散状態の検討、担持効率とスケールアップ性や TiO<sub>2</sub> 以外の物質の担持に向けた検討を行った。

### 3. 研究の方法

本研究を実施するにあたり、図 1 に示す装置を製作し、VLP-CVD 法による試料作製を行った。本装置は容易に入手可能な電気炉、石英製反応管、真空ポンプ、原料導入部から構成されており、比較的安価で製作可能である。また、原料導入部は主に図 1a に示した電磁バルブとシリンジを組み合わせることで減圧状態の反応管内と大気圧との圧力差により導入する機構を用いた。これに加えて、原料の導入量を精密に制御するために、図 1b に示した一定量を正確に導入できるプランジャーポンプを用いた装置も使用した。これらの装置を用いて、多孔質炭素を設置した反応管を減圧状態にした後に所定の温度に加熱し、一定間隔を開けて少量の原料溶液を液パルス状に導入するサイクルを繰り返すことにより VLP-CVD 法を行った。

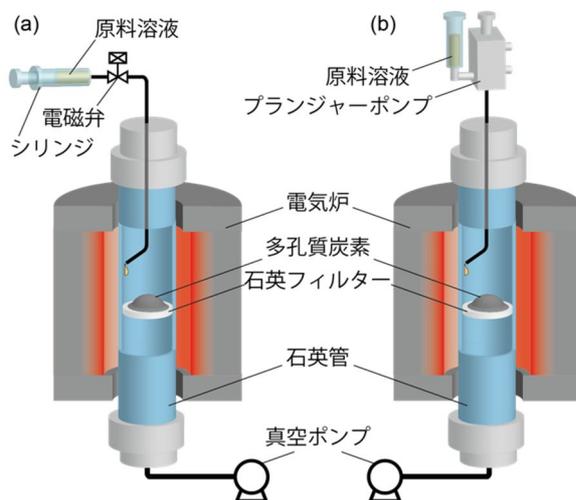


図 1 VLP-CVD 装置の概要図 (a:従来型、b:微量導入用に改造後)

### 4. 研究成果

#### (1) 微細細孔内部への担持に向けたガス拡散状態の検討

VLP-CVD 法では液パルス状に導入された原料がガス化して生じる高濃度の蒸気が担体粒子間隙および粒子内部に流動・拡散し、熱分解することにより細孔内にナノ粒子が析出する。この

際に担体粒子内部での原料ガスの濃度変化を見積もることで、担体構造に応じた最適な条件を見出せることが期待できる。そこで導入した原料蒸気の反応管内での流れを Hagen-Poiseuille 式より計算したところ、使用した担体粒子間の空隙に蒸気が満たされるまでわずか 0.001 秒となった。一般的な連続流通式の CVD の場合、反応管入り口から担体粒子の粒子間に満たされるまで 0.8 秒は要することに加え、ガス濃度も低いいため粒子内への拡散速度も VLP-CVD よりも小さいと考えられる。VLP-CVD 法の場合、この間に進行する原料の熱分解を防ぐことができることに加え、未反応物を反応管外へ円滑に排出することが可能であるため、目的物質を内部へ均一に担持することが可能となっていると考えられる。

VLP-CVD 法の活用範囲拡大に向けて、原料導入後に分子拡散と Knudsen 拡散による担体粒子内部における原料ガス濃度の変化を計算した。図 2 に細孔サイズの異なる担体粒子内部の原料ガス濃度の変化を計算した結果を示す。ここから、粒子径が 150  $\mu\text{m}$  の担体粒子の場合、細孔径が 30 nm より大きい担体はわずか 0.5 s で中心部まで原料ガスが拡散しているが、5 nm 以下の担体では表面から 40  $\mu\text{m}$  程度までしか拡散が完了していない。1 s まで時間が経過すると今回の実験系では反応管内の原料ガス濃度が明確に低下するため、高濃度の原料ガスを活用するためにはこれ以下の時間で担体中心部まで拡散が完了していることが望ましいと考えられる。

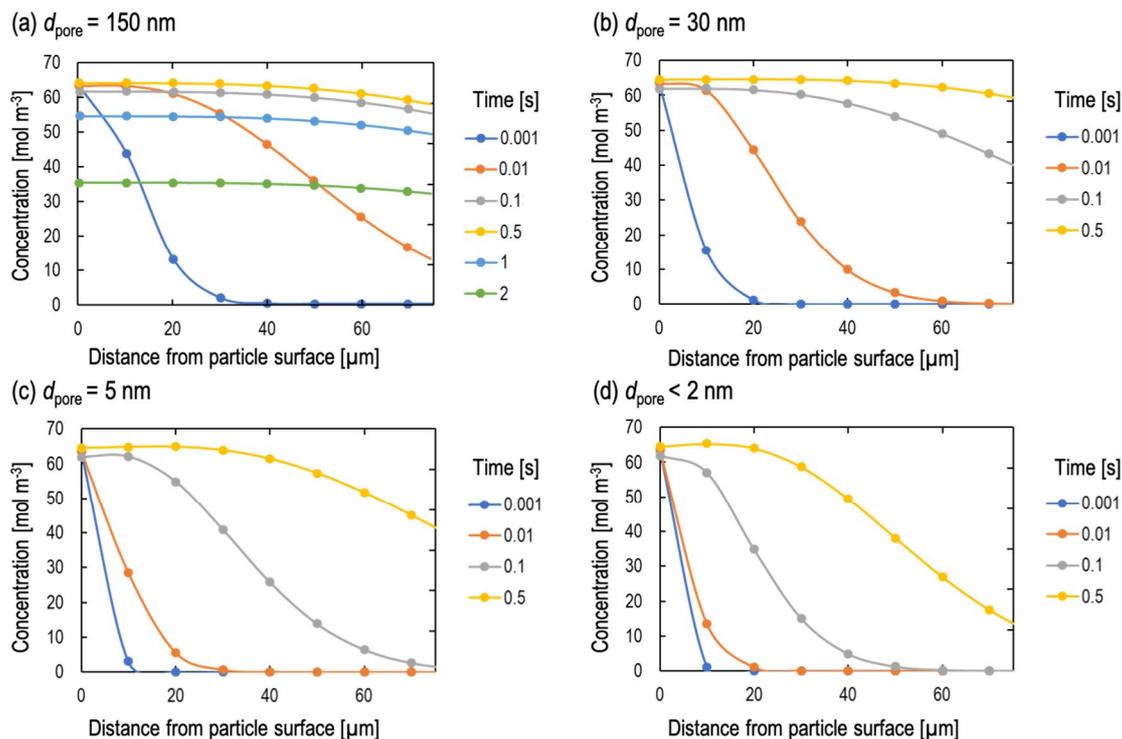


図 2 細孔サイズの異なる多孔質炭素を担体を用いた場合の VLP-CVD 法での粒子内の原料ガス濃度の時間変化 (担体の細孔径( $d_{\text{pore}}$ ): (a)150 nm、(b)30 nm、(c)5 nm、(d)2 nm 未満)

上記の結果より、細孔径が 5 nm 以下の担体を用いるためには 0.5 s 以下でも原料ガスの拡散が完了するように拡散距離を 40  $\mu\text{m}$  以下にすることが有効と考えられる。そこで、粒子径が 80  $\mu\text{m}$  以下になるよう粉碎した担体粒子を用いて VLP-CVD による TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の担持を行った。図 3 に粉碎前後の担体に VLP-CVD を行った試料の XRD パターンを示す。ここから、細孔径が 30 nm と 5 nm の担体いずれの場合も未粉碎の場合はルチル相のピークが見られ、担体粒子外表面近傍に凝集したことにより相転移しやすかったことが示唆される。これに対して、粉碎した担体を用いた場合はいずれの場合もルチル相のピークは見られず、アナターゼ相のブロードなピークのみが観察された。このことから、粉碎することにより原料ガスが担体粒子中心部まで円滑に拡散することが可能となった結果、粒子全体に均一に担持したため、ルチル相へ相転移しにくい小粒子径のアナターゼ粒子として担持したものと考えられる。

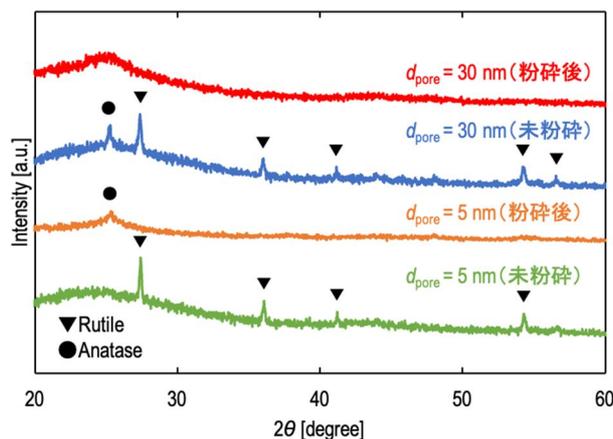


図3 粉碎前後の細孔サイズの異なる多孔質炭素担体に VLP-CVD 法で  $\text{TiO}_2$  を担持させた試料の XRD パターン

細孔径の小さな担体にも微細なアナターゼ結晶の均一な担持に成功したため、これらの複合材料のメチレンブルーの回分式分解反応による光触媒特性評価を行った。図 4 に示した結果より、未粉碎でも中心部まで  $\text{TiO}_2$  の均一な担持が可能な細孔径 150 nm の担体には粉碎による効果は見られなかったが、細孔径 30 nm と 5 nm の担体を用いた場合は粉碎することにより試料の光触媒活性が向上していることが明らかとなった。この結果より、細孔サイズに関わらず同様の光触媒活性が得られることから、担体内部の拡散性と反応物の吸着効果を目的に応じて変更することが可能となったといえる。一方、細孔径が 2 nm 以下の担体の場合は粉碎により光触媒活性の向上は見られるが、他の担体と比べ、活性が低い。このため、細孔径を 2 nm よりも小さな担体を有効に活用するためには、担体をさらに微細に粉碎する、もしくは実験装置の圧力制御条件を変更する必要があると言える。

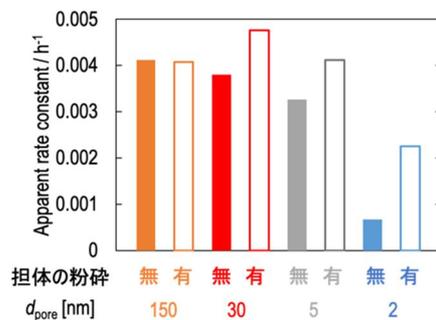


図4 粉碎前後の細孔サイズの異なる多孔質炭素担体に VLP-CVD 法で  $\text{TiO}_2$  を担持させた試料の光触媒反応における反応速度定数

## (2)VLP-CVD 法の担持効率とスケールアップ性

これまで VLP-CVD 法に用いていた実験装置(図 1a)では大気圧下にある液体の原料と減圧状態の反応管の間の圧力差を推進力として、接続したバルブの開閉時間により導入量を制御していた。この方式は簡便であるという利点がある一方、50  $\mu\text{L}$  未満の導入量を精度良く制御することは困難である。前述した反応管内での原料ガス濃度の変化から考えると、50  $\mu\text{L}$  の原料導入量では反応効率はかなり低いと考えられるため、担持効率向上のためには原料導入量を低減する検討が必要である。そこで、実験装置を図 1b に示すように原料導入機構をプランジャーポンプに変更することで 10  $\mu\text{L}$  の導入量まで正確に制御することを可能とした。また、反応温度の制御に用いていた電気炉の種類を実験条件により最適な加熱方式に選択できるようにすることで、 $\text{TiO}_2$  の担持に最適な温度を高精度で制御することを可能にした。これら新規実験装置を用いることで、 $\text{TiO}_2$  源であるチタニウムテトライソプロポキシド(TTIP)の導入量を従来の 50  $\mu\text{L}/\text{pulse}$  から 10  $\mu\text{L}/\text{pulse}$  の 1/5 まで減らした場合でも、従来の約 60%の  $\text{TiO}_2$  が担持していた。この場合の原料に含まれる Ti の担持効率は約 14%と、気相反応としては非常に高効率であることが判明した。

VLP-CVD 法は原料の担持効率と同様に、スケールアップ性に優れていることが期待できる。従来は縦型の管状炉の中心部に 1 cm ほどの高さまで担体粉末を充填しており、TTIP の導入量を 50  $\mu\text{L}/\text{pulse}$  とした場合の Ti 担持効率は 4.7%であった。そこで、電気炉の均一加熱領域限界である 10 cm の高さまで担体粒子を充填した反応管を用いた検討を行った。TTIP の導入量を 50  $\mu\text{L}/\text{pulse}$  で統一した実験の結果を表 1 に示す。検討の結果より、担体量を増やすに伴い担持効率が大幅に上昇することに加え、充填した担体の上部や下部に関わらず、 $\text{TiO}_2$  は担体全体に均一に担持されていることが判明した。この結果より VLP-CVD 法は担体粒子間に瞬時に原料

が行き渡るといった特徴から担体充填量の担持状態への影響は小さく、スケールアップ性が高いことが明らかとなった。このため、さらに大型な反応器と加熱炉を用いた場合でも高効率で均一な担持が可能であることが期待できる。

表 1 反応管内の担体重量とその時の TiO<sub>2</sub> 担持量および収率

担体重量[mg]	担体厚み[cm]	TiO <sub>2</sub> 担持量[wt%]	収率[%]
100	1	39	4.7
500	5	42	27
1000	10	40	47

### (3)VLP-CVD 法の多様な金属種の担持

VLP-CVD 法の特徴は原料ガスの流動と拡散による効果であるため、金属源物質を変更しても同様な微小なナノ粒子の均一担持効果が得られることが期待できる。そこで、液パルスで導入する原料をスズイソプロポキシドとして、同様の実験を行った。図 5 に示した試料の TEM 観察結果より、マクロ孔性炭素の細孔内に約 6 nm の SnO<sub>2</sub> ナノ粒子が均一に担持されていることが判明した。この結果より、金属源の揮発性や分解性に応じた反応温度など実験条件の最適化を行う事で、本プロセスはさまざまな金属系ナノ粒子の担持に活用できる可能性が明らかとなった。

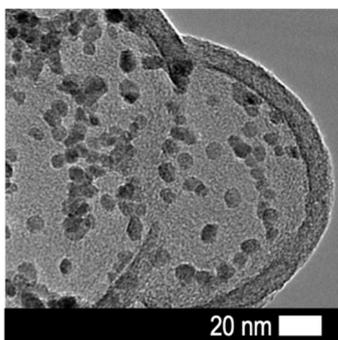


図 5 スズイソプロポキシドを原料としてマクロ孔性炭素を担体とした VLP-CVD 法により得られた試料の TEM 像

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Iwamura Shinichiroh, Motohashi Shota, Mukai Shin R.	4. 巻 10
2. 論文標題 Development of an efficient CVD technique to prepare TiO <sub>2</sub> /porous-carbon nanocomposites for high rate lithium-ion capacitors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 38196 ~ 38204
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra07590f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Shinichiroh Iwamura, Ryotaro Umezu, Kenta Onishi, Shin R. Mukai	4. 巻 3
2. 論文標題 Optimal Porous Structure of MnO <sub>2</sub> /C Composites for Supercapacitors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Korean Journal of Materials Research	6. 最初と最後の頁 115 ~ 121
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3740/MRSK.2021.31.3.115	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Iwamura Shinichiroh, Fujita Kazuki, Iwashiro Ryo, Mukai Shin R.	4. 巻 14
2. 論文標題 Efficient preparation of TiO <sub>2</sub> /C nanocomposite for electrode material through the liquid pulse injection technique	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Today Communications	6. 最初と最後の頁 15 ~ 21
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtcomm.2017.12.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mori Takeshi, Iwamura Shinichiroh, Ogino Isao, Mukai Shin R.	4. 巻 214
2. 論文標題 Cost-effective synthesis of activated carbons with high surface areas for electrodes of non-aqueous electric double layer capacitors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 174 ~ 180
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.seppur.2018.04.022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 岩村 振一郎、向井 紳	4. 巻 63
2. 論文標題 液バルスインジェクション法によるTiO <sub>2</sub> /炭素ナノ粒子の効率的製造プロセスの開発	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ケミカルエンジニアリング	6. 最初と最後の頁 491-496
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 岩村 振一郎
2. 発表標題 炭素材料内部への無機物質の効率的ナノ微細担持技術の開発
3. 学会等名 化学工学会 第51回秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shinichiroh Iwamura, Ryotaro Umedu, Shin R. Mukai
2. 発表標題 Improvement of Supercapacitor Performance of MnO <sub>2</sub> /porous-carbon Nanocomposites by Tuning Pore Size of Porous Carbon Substrates
3. 学会等名 The 14th International Conference on Multi-functional Materials and Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 熊谷 瞳、本橋 翔太、岩村 振一郎、向井 紳
2. 発表標題 多孔体内部への無機ナノ粒子気相担持手法の高効率化
3. 学会等名 第30回化学工学・粉体研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shinichiroh Iwamura, Shota Motohashi, Shin R. Mukai
2. 発表標題 Development of a CVD-based Technique for Homogeneous Deposition of TiO <sub>2</sub> Nanoparticles inside the Pores of a Porous Carbon Substrate
3. 学会等名 CARBON2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shinichiroh Iwamura, Shota Motohashi, Shin R. Mukai
2. 発表標題 Efficient production of TiO <sub>2</sub> /porous carbon nanocomposites through the vacuum liquid pulse chemical vapor deposition technique
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shinichiroh Iwamura, Syuhei Kusunoki, Shin R. Mukai
2. 発表標題 Preparation of nano-fibrous porous carbons from SiC/CNF nanocomposite via Cl <sub>2</sub> treatment
3. 学会等名 The Fifth International Symposium on Innovative Materials and Processes in Energy Systems (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩村 振一郎、楠 脩平、向井 紳
2. 発表標題 SiC/CNF ナノ複合体への塩素処理によるナノファイバー状多孔質炭素の開発
3. 学会等名 第33回 日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊月 勝信、岩村 振一郎、荻野 勲、向井 紳
2. 発表標題 新規電析法による多孔質炭素内部への無機物質担持
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 楠 脩平、岩村 振一郎、向井 紳
2. 発表標題 SiC/CNFナノ複合体を前駆体したキャパシタ用多孔質炭素の作製
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩村振一郎、本橋翔大、向井紳
2. 発表標題 多孔質炭素への金属酸化ナノ粒子の均一担持に向けた気相プロセスの開発
3. 学会等名 炭素材料第117委員会 第332回研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shota Motohashi, Shinichiroh Iwamura, S. R. Mukai
2. 発表標題 TiO <sub>2</sub> /Porous Carbon Nanocomposites Produced through the Vacuum Liquid Pulse CVD Technique for Supercapacitor Electrodes
3. 学会等名 PBAST-8 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩村 振一郎、本橋 翔大、向井 紳
2. 発表標題 VLP-CVDを用いた種々の多孔体へのTiO <sub>2</sub> ナノ粒子の均一担持
3. 学会等名 化学工学会 第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩村 振一郎、本橋 翔大、向井 紳
2. 発表標題 種々の多孔体へのTiO <sub>2</sub> ナノ粒子の均一担持に向けた新規CVDプロセスの開発
3. 学会等名 化学工学会室蘭大会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩村 振一郎、本橋 翔大、向井 紳
2. 発表標題 VLP-CVDによる細孔構造の異なる多孔質炭素への TiO <sub>2</sub> ナノ粒子の担持と光触媒への応用
3. 学会等名 第32回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩村 振一郎、本橋 翔大、藤田 和樹、向井 紳
2. 発表標題 Development of Efficient CVD Techniques for Producing Carbon/Metal-oxide Nanocomposites
3. 学会等名 第45回炭素材料学会年会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 本橋 翔大、岩村 振一郎、向井 紳
2. 発表標題 新規CVD法による多孔質炭素へのTiO <sub>2</sub> の均一担持と応用評価
3. 学会等名 第45回炭素材料学会年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 岩村 振一郎、向井 紳、他	4. 発行年 2018年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 707
3. 書名 リチウムイオン電池における 高容量化・高電圧化技術と安全対策	

〔産業財産権〕

〔その他〕

北海道大学大学院 工学研究院 応用化学部門 化学工学分野 材料化学工学研究室 <a href="https://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/mde/">https://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/mde/</a>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------