

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04832

研究課題名(和文) 液相での原子層堆積(ALD)技術による固体触媒の界面機能制御

研究課題名(英文) Controlling function of solid catalysts by Atomic Layer Deposition (ALD) technique in the liquid phase

研究代表者

荻原 仁志(Ogihara, Hitoshi)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：60452009

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：液相での原子層堆積法技術を用いた機能性材料の開発を行った。金属前駆体を含む溶液にナノカーボンを浸漬し、溶媒を除去すると、金属前駆体がナノカーボン表面にナノスケールで堆積した。例えば、オルトケイ酸エチルを前駆体に用いると数 nm程度のシリカ層が得られた。液相での原子層堆積技術を「前駆体集積法」と命名して、本法による酸化物ナノ材料合成を展開した。その結果、極めて簡便なプロセスでLaCoO<sub>3</sub>ナノ粒子が合成できることを見出し、さらに得られたLaCoO<sub>3</sub>ナノ粒子が水電解のアノード触媒として高活性であることを明らかにした。また、前駆体集積法が様々な複合酸化物ナノ粒子合成に適用できる可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、触媒を含む固体材料表面にナノサイズの酸化物をコーティングする手法を開発し、これを応用して複合酸化物ナノ粒子の合成を達成した。(複合)酸化物ナノ物質は触媒分野のみならず、幅広い応用範囲をもつ材料である。これまでに(複合)酸化物ナノ粒子を合成する様々な液相法が開発されているが、化学反応に依拠しているため、異分野研究者が活用することが難しかった。前駆体集積法は簡便・安価・安全なプロセスで、特殊な装置は不要である。異分野研究者でも合成できるため、化学分野のみならず応用物理(キャパシタなど)や環境処理(吸着剤利用など)の異分野にまで波及するような、学際研究への展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：Functional materials were developed using the atomic layer deposition technique in the liquid phase. A solution containing metal precursors was dropped into nanocarbon powders and the solvent was removed, metal precursors are deposited on the nanocarbon surface on a nanoscale. For example, when tetraethyl orthosilicate was used as a precursor, a silica layer of several nanometers was obtained.

We named this liquid-phase atomic layer deposition method the "precursor accumulation method" and developed the synthesis of oxide nanomaterials by this method. We found that LaCoO<sub>3</sub> nanoparticles can be synthesized by an extremely simple process and that the obtained LaCoO<sub>3</sub> nanoparticles are highly active as an anode catalyst for water electrolysis. The results also suggest that the precursor accumulation method may be applicable to the synthesis of various mixed-metal oxide nanoparticles.

研究分野：触媒化学

キーワード：酸化物ナノレイヤー 複合酸化物ナノ粒子 ナノカーボン 金属前駆体 電極触媒

### 1. 研究開始当初の背景

原子層堆積 (Atomic Layer Deposition; ALD) 法が固体表面の修飾技術として注目を集めている。たとえば、担持触媒に原子層を堆積すると、触媒表面への多孔性付与、触媒の耐コーキング性向上、予期せぬ触媒活性の発現が見出されている (Z. Gao and Y. Qin, Acc. Chem. Res., 2017, 50, 2309)。ALD 法では前駆体を基材表面に吸着後、水蒸気で前駆体を加水分解して酸化層を作る (図 1 上)。この手法は精密な堆積技術であるが、真空プロセスのためコストや規模拡大に課題がある。

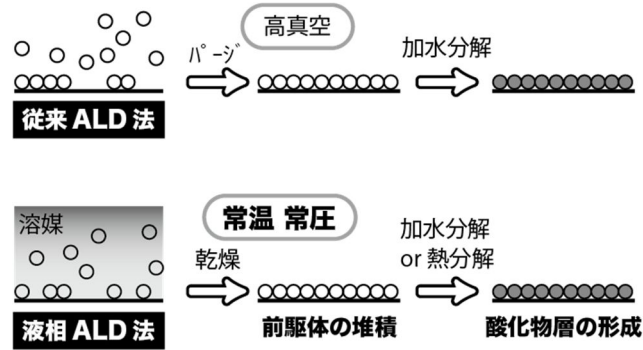


図1 (上) 従来 ALD 法と (下) 液相 ALD 法 .

真空 ALD プロセスに代わる「液相での酸化層堆積技術」として、ゾルゲル法が挙げられる。ただし、ゾルゲル法で堆積できる酸化物の種類に限りがある。例えば触媒化学的に興味をもたれる複合酸化層を、ゾルゲル法で形成することは難しい。

申請者はゾルゲル法と異なるアプローチで、「液相での酸化層堆積」の新しい手法を発見している (Chem. Mater., 2006, 18, 4981)。ここでは、前駆体溶液を染みこませた粉体を乾燥するだけで、固体表面に酸化層が生成する (図 1 下)。溶媒乾燥がきっかけとなって前駆体が固体表面に吸着し、つづく加水分解あるいは熱分解により酸化層を得る本法は、常圧での液相 ALD 法と見なせる。

### 2. 研究の目的

本研究では、液相 ALD 法が固体触媒の機能制御技術になると考え、液相 ALD 法による固体触媒への酸化層堆積技術の確立を目指した。具体的には、液相 ALD 法により固体触媒へ酸化層を堆積させ、「触媒粒子周縁部への酸化層堆積」によるシンタリングの抑制を検討した。さらに、液相 ALD の特長を活かして、酸化ナノ粒子触媒合成の新しい方法論を提示することも研究の目的とした。

### 3. 研究の方法

前駆体集積法による単一酸化ナノレイヤーおよび  $\text{LaCoO}_3$  ナノ粒子合成の詳細は論文にて発表済みである (H. Ogihara et al., Langmuir, 2020, 36, 2829; H. Ogihara et al., RSC Advances, 2021, 11, 20313)。

以下に合成法の概略を示す。ナノカーボン (カーボンナノファイバーやカーボンブラック) に前駆体溶液 (四塩化ケイ素 ( $\text{SiCl}_4$ ), オルトケイ酸エチル (TEOS) あるいは金属硝酸塩を含む溶液) を滴下する (図 2a)。溶液を乾燥すると、前駆体がナノカーボン表面に堆積する (図 2b, c)。加水分解あるいは空気焼成を行うことによりナノカーボン上で酸化ナノレイヤーが形成される (図 2d)。より高温での空気焼成でナノカーボンを除去すると、酸化ナノチューブやナノ粒子が生成する (図 2e)。合成した酸化物の電極触媒活性は、三極式セルによる水の酸化反応で評価した。

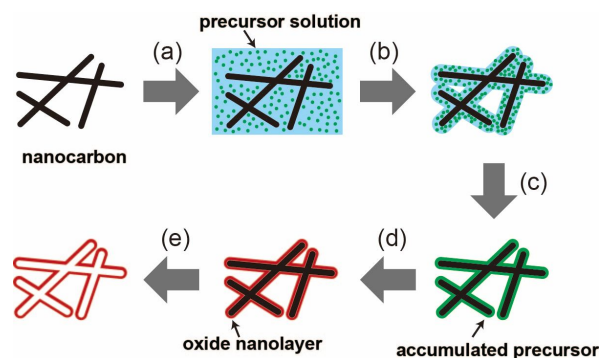


図2 前駆体集積法による酸化ナノ材料の合成スキーム .

## 4. 研究成果

### (1) シリカナノレイヤーの合成とその触媒利用

研究初年度では基礎的な知見を得ることを目的として、ナノカーボンへ  $\text{SiO}_2$  ナノレイヤーの被覆を検討した。前駆体として  $\text{SiCl}_4$  を用い、溶媒の種類を検討したところ、溶媒の種類によって、 $\text{SiO}_2$  層の形成過程が大きく変化した。溶媒の極性等によってナノカーボンへの濡れ性が変化したために、 $\text{SiO}_2$  層の堆積挙動に影響を与えたと考えられる。

液相での原子層堆積法では、溶媒と前駆体を含む溶液をナノカーボンに浸漬し、溶媒乾燥によって前駆体をナノカーボン表面へ集積する。 $\text{SiCl}_4$  のように加水分解性が高い物質は、ナノカーボン表面に吸着した後に空気中の水蒸気によって直ちに加水分解され、酸化層を形成する。しかし、このメカニズムでは加水分解しやすい前駆体しか酸化層を形成できないが、 $\text{SiCl}_4$  は腐食性が強く、さらに加水分解時に有害な塩化水素を発生するため、好ましい前駆体とはいえない。そこで、より安全な前駆体として TEOS を  $\text{SiO}_2$  層の前駆体を用いた。

TEOS は加水分解性が低いため  $\text{SiCl}_4$  と同じプロセスではシリカ層を形成しなかったが、ナノカーボンを  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  で処理することにより、シリカナノレイヤーの構築に成功した(図3)。無処理のナノカーボンを用いた場合にシリカ層がほとんど堆積しなかったことから、ナノカーボンに導入された酸性官能基が、ナノカーボン表面における TEOS の加水分解を促進したと考えられる。走査型透過電子顕微鏡(STEM)により、シリカ層の厚さは数ナノメートルであることが示された(図4)。シリカ層の細孔径分布解析の結果、3~5nm のナノ細孔が存在することが示唆された。TEOS 分子はこのナノ細孔を通して官能基にアクセスすることができるため、前駆体集積法の回数が増えるほどシリカナノレイヤー層が増加することがわかった。これらの得られた成果は国際学術誌に発表した(H. Ogihara et. al., Langmuir, 2020, 36, 2829)。

開発した技術を用いて金属ナノ粒子を担持した CNF をシリカナノレイヤーで被覆したところ、金属ナノ粒子がシリカ層で保護されることにより、金属ナノ粒子の熱的な凝集(シンタリング)が抑制されることがわかった。この触媒は有機分子の水素化反応に活性を示したことから、シリカ層で保護された金属ナノ粒子はその触媒活性点を失うことなく、シンタリング耐性だけが改善したことが示唆された。

### (2) 複合酸化物ナノ粒子( $\text{LaCoO}_3$ )の合成

本プロセスを「前駆体集積法」と命名し、これを複合酸化物ナノ粒子合成へと展開した。複合酸化物は磁性や誘電性などで特異な性質を示すことから、多岐にわたる分野で注目を集める材料である。触媒分野においても、さまざまな反応に高活性を示すことが知られている。古典的かつ単純なペロブスカイト合成法は固相法である。しかし固相法では、イオンの固体間相互拡散を誘起するために高温焼成が必要となる。その結果、生成するペロブスカイトは焼結し、比表面積が著しく低くなり、触媒利用には適さない。

本研究ではナノカーボン表面への前駆体の集積過程を利用して、複合酸化物ナノ粒子の合成を試みた。すなわち、異種の金属前駆体をナノカーボンに混合状態で堆積できれば、低温焼成

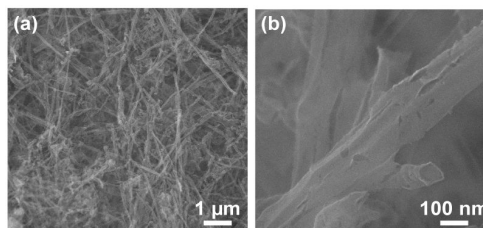


図3 TEOS を前駆体を用いて合成したシリカナノチューブの SEM 像 (Langmuir, 2020, 36, 2829)。

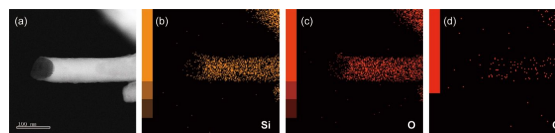


図4 シリカナノチューブの STEM 像および EDX マッピング (Langmuir, 2020, 36, 2829)。

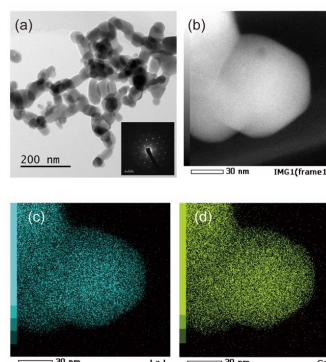


図5  $\text{LaCoO}_3$  ナノ粒子の TEM 像および EDX マッピング (RSC Advances, 2021, 11, 20313)。

により複合酸化物ナノ粒子が合成できるのではないかと考えた。実際に、ペロブスカイト型複合酸化物である  $\text{LaCoO}_3$  の合成を試みたところ、金属硝酸塩のエタノール溶液をカーボンブラックに滴下、乾燥、焼成するだけのシンプルなプロセスで  $\text{LaCoO}_3$  ナノ粒子が合成できた(図5)。

さらに、ナノカーボンの種類、とくにカーボン表面の化学種が  $\text{LaCoO}_3$  ナノ粒子合成に強い影響を与えることを明らかにした。カーボン表面に硫黄などの不純物を含むとオキシ硫酸塩が生成したことから、 $\text{LaCoO}_3$  合成では不純物が少ないナノカーボンを利用することが重要である。金属硝酸塩と市販の炭素のみを原料とする本プロセスは、既存法と比較して極めてシンプルな  $\text{LaCoO}_3$  ナノ粒子合成法である。合成した  $\text{LaCoO}_3$  ナノ粒子は水電解のアノード電極として高性能を発揮し、従来の高性能触媒に匹敵する活性を示した(図6)。ここで得られた成果は学術論文として成果発表した(H. Ogihara et. al., RSC Advances, 2021, 11, 20313)。

以上、本研究を通して、ナノカーボンと液相の界面を反応場として、各種前駆体をナノカーボン表面に原子レベルで堆積する技術を確立できた。シリカのようにナノレイヤーを形成しやすい物質のみならず、 $\text{LaCoO}_3$  のようにナノサイズ化が容易ではない複合酸化物さえも、前駆体の物理的/化学的性質やナノカーボン表面状態に着目することで「液相での原子層堆積プロセス」によりナノ粒子化できる。得られた酸化物粒子は固体触媒として優れた機能をもつことを明らかにした。前駆体集積法はさまざまな複合酸化物のナノ粒子を合成できる可能性を示しており、今後の研究では、多岐にわたる複合酸化物ナノ粒子の合成および高機能触媒への展開を行う。

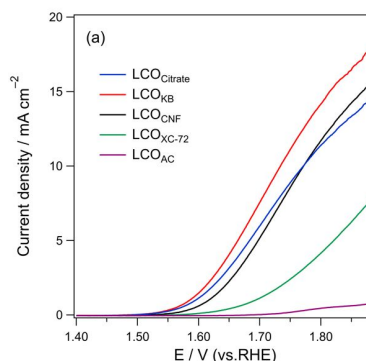


図6  $\text{LaCoO}_3$  ナノ粒子上での酸素発生反応.  $\text{LCO}_{\text{Citrate}}$  は従来法(クエン酸法)で合成した  $\text{LaCoO}_3$ , その他は前駆体集積法で合成した  $\text{LaCoO}_3$  (添え字は用いたナノカーボンの種類).(RSC Advances, 2021, 11, 20313)

(H. Ogihara et. al., RSC Advances, 2021, 11, 20313)。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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 Aoi Sakamaki, Hitoshi Ogihara, Miru Yoshida-Hirahara, Hideki Kurokawa	4. 巻 11
2. 論文標題 Precursor accumulation on nanocarbons for the synthesis of LaCoO <sub>3</sub> nanoparticles as electrocatalysts for oxygen evolution reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 20313-20321
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1RA03762E	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 Hitoshi Ogihara, Norihiro Usui, Miru Yoshida-Hirahara, Hideki Kurokawa	4. 巻 36
2. 論文標題 Coating of Silica Nanolayers on Carbon Nanofibers via the Precursor Accumulation Method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 2829-2836
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.0c00083	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 Mai Higuchi, Mizuri Yaguchi, Miru Yoshida-Hirahara, Hitoshi Ogihara, Hideki Kurokawa	4. 巻 12
2. 論文標題 Facile synthesis of nanostructured perovskites by precursor accumulation on nanocarbons	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 6186-6191
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1RA08357K	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 Mizuri Yaguchi, Miru Yoshida-Hirahara, Hitoshi Ogihara, Hideki Kurokawa	4. 巻 46
2. 論文標題 Simple Solution Route to Synthesize NiFe Oxide/Nanocarbon Composite Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 9312-9321
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2NJ00947A	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 Aoi Sakamaki, Miru Yoshida-Hirahara, Hitoshi Ogihara, Hideki Kurokawa	4. 巻 38
2. 論文標題 One-Step Synthesis of Highly Active NiFe Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 5525-5531
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.2c00097	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 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 矢口美寿里・樋口まい・平原実留・荻原仁志・黒川秀樹
2. 発表標題 前駆体集積法によるペロブスカイト型酸化物ナノ粒子の汎用的合成法の開発
3. 学会等名 126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 樋口まい, 平原実留, 荻原仁志, 黒川秀樹
2. 発表標題 液相での酸化物コーティング技術を利用したペロブスカイト型酸化物の新規合成法の開発
3. 学会等名 第68回石油学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 酒巻 葵, 平原実留, 荻原仁志, 黒川秀樹
2. 発表標題 液相での酸化物集積プロセスによるペロブスカイト型酸化物ナノ粒子の合成と触媒への応用
3. 学会等名 第68回石油学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 酒巻葵, 平原実留, 荻原仁志, 黒川秀樹
2. 発表標題 酸化物集積プロセスによって合成したペロブスカイト型酸化物の酸素発生反応への応用
3. 学会等名 第8回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 樋口まい, 矢口美寿里, 荻原仁志, 黒川秀樹
2. 発表標題 液相における前駆体集積法を用いたペロブスカイト型酸化物新規合成法の開発
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 酒巻葵, 荻原仁志, 黒川秀樹
2. 発表標題 前駆体集積法を用いたLaCoO <sub>3</sub> ナノ粒子の合成と酸素発生反応への応用
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 臼井啓皓, 荻原仁志, 黒川秀樹
2. 発表標題 液相での酸化物層堆積プロセスによるPtナノ粒子のシタリング抑制
3. 学会等名 第23回JPIJS若手研究者のためのポスターセッション
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 キン子涵, 平原実留, 荻原仁志, 黒川秀樹
2. 発表標題 酸化ニッケルのOER活性に対する鉄処理の影響
3. 学会等名 第25回石油学会JPIJSポスターセッション
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢口美寿里, 平原実留, 荻原仁志, 黒川秀樹
2. 発表標題 ナノカーボン上に形成したNi-Fe系酸化物の酸素発生反応活性
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福田亮子, 矢口美寿里, 平原実留, 荻原仁志, 黒川秀樹
2. 発表標題 ペロブスカイトナノ粒子触媒によるグリセロール電解酸化
3. 学会等名 第26回石油学会JPIJSポスターセッション
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------