

機関番号：14301

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360358

研究課題名 (和文) ナノリアクターによる特異な構造を有するナノ材料の創製

研究課題名 (英文) Preparation of nanomaterials having unique microstructure by using nanoreactor

研究代表者

河瀬 元明 (KAWASE MOTOAKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60231271

研究成果の概要 (和文)：ナノ材料は大きな比表面積やバルク固体とは異なる表面状態、量子効果などにより期待を集めているが、本研究では、従来材料と同じ構造のままサイズのみをナノメートルレベルとするのではなく、多孔質担体の細孔を反応場とする新しい概念の反応器＝ナノリアクターを用いた合成によって、従来法では合成されていない特異な構造をもつナノ材料を創製することを目指した。反応原料をあらかじめ担体催行中に吸着させ、迅速熱分解または気相加水分解反応を利用して反応を開始させることで、ナノメートルサイズのカーボンならびにチタニア、バナジウム、白金、酸化ロジウムを高収率かつ高密度、高分散に合成することに成功した。

研究成果の概要 (英文)：Nanomaterials draw much attention owing to extremely high specific surface area as well as surface properties and quantum effects unlike bulk materials. Immobilized metal (oxides) nanoparticles on porous carriers were prepared by flash pyrolysis and gas-phase hydrolysis by using the carrier pores as a kind of nanoreactor. Reactant vapor was adsorbed on the carrier and then formed the product upon rapid heating or exposure to water vapor. With this facile method, titania, vanadia, rhodium (oxide), and platinum (oxide) nanostructures were successfully prepared at high yields, high loadings, and good dispersion in the carrier material.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
2009年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
総計	13,500,000	4,050,000	17,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：ナノリアクター、チタニア、ロジウム、ナノカーボン、ナノ粒子、迅速昇温、熱分解、細孔

1. 研究開始当初の背景

多孔質担体のナノ細孔内で反応を行うことによって、通常反応場では得られない特異な物質を合成できるのではないかとこの着想から、制限空間内での迅速昇温による機能性ナノ材料合成に関する研究を開始するに至った。

通常気相合成法では反応する前に原料が蒸発散逸してしまいナノ材料が得られな

いような場合でも、原料をナノ空間に閉じ込めて反応させることにより高い収率でナノ材料を合成できると期待される。しかし、閉塞したナノ空間では原料の供給が困難だけでなく、反応副生物が除去できないことから所望の材料を合成することができない。そこで多孔質担体中のナノ細孔を反応器(ナノリアクター)として用いる方法を考案した。図1に示すように揮発性反応原料をナノ細孔

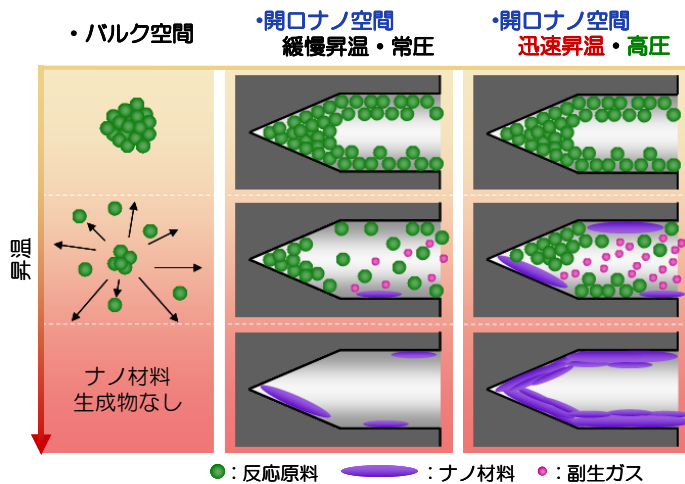


図 1. ナノリアクターの概念

中に充填し、高圧下で迅速に昇温すれば、原料が細孔外へ拡散流出する前に反応を起こさせることができ、細孔内に高密度にナノ材料を生成させることができるのではないかと考えた。ナノ細孔と迅速昇温を組み合わせた方法は他に例がない独創的なものである。

2. 研究の目的

本研究では新規なナノ粒子合成法によって、従来にはない特異な構造をもつナノ材料を創製することを目的とした。ナノ材料は大きな比表面積やバルク固体とは異なる表面状態、量子効果などにより期待を集めているが、従来材料と同じ構造のままサイズのみをナノメートルレベルとするのではなく、我々が提案した新しい概念の反応場であるナノリアクターでの合成によって、従来法では合成されていない特異な構造をもつナノ材料を創製することを目指した。カーボンならびにチタニアなどの金属酸化物、白金やロジウムなどの金属をターゲット物質とし、反応としては熱分解反応と加水分解反応を利用した。

ナノ空間内では、原料分子サイズと壁までの距離が同オーダーとなるため、化学反応自体がマクロ空間とは異なる。ここに本研究の特徴がある。ナノリアクターは細孔という制限空間内での非定常現象を利用するが、このような反応操作は従来なく、まったく新規な反応技術である。

3. 研究の方法

(1) 迅速熱分解反応を利用したナノマテリアル合成

活性炭を減圧脱気したのち、反応原料蒸気を吸着させ、キューリーポイントパイロライザー(迅速誘導加熱装置)内で約 3000 K/s で 500~1100 °C まで迅速昇温することによって熱分解反応を起こさせ、アントラセンからのナノカーボンの合成、チタニウムテトライソプロポキシドからのチタニアナノ粒子の

合成、ロジウム(I)ジカルボニルアセチルアセトナートからのロジウムナノ粒子の合成を行った。

(2) 気相加水分解反応を利用したナノマテリアル合成

均一細孔担体(メソポーラスカーボン OMC、メソポーラスシリカ SBA-16)を合成して単体とし、気相加水分解反応を利用してナノ粒子合成を行った。

メソポーラスシリカは、界面活性剤の Pluronic F127, P123 と Si 源である TEOS を用いて、35 °C でエージング後、130 °C、8 時間の水熱処理を行い、 AlCl_3 と空气中、550 °C で 1 時間焼成して作製した。メソポーラスシリカを鋳型として、フルフリルアルコールを含浸させ 350 °C で硬化後フッ酸でシリカを除去することによりメソポーラスカーボンを合成した。

(3) ナノカーボンの電気二重層キャパシター電極への適用

合成したナノカーボンと導電材のカーボンブラック、バインダーの PTFE を重量比 8:1:1 で混練したものを錠剤成型機を用いて直径 13 mm のタブレット状に成型して、電極を作製した。

比較のために、他の方法で作製したナノカーボンであるナノスフィア、バルク材料である活性炭、メソポーラスカーボン、活性炭素繊維を電極とした実験も行った。

KOH 賦活活性炭はフェノール樹脂と KOH 水溶液を混合し、800 °C で 1 時間賦活することによって作製した。このとき、加える KOH と樹脂の重量比を 0.3~3 で変化させ異なった比表面積と細孔分布を持つ活性炭を作製した。

メソポーラスカーボンは Tae-Wan Kim らの方法を用いて作製した。

カーボンナノスフィアはイオン交換樹脂に Ni イオンをイオン交換により担持したのち、1100 °C まで高速に昇温・熱分解することによって合成した。またこれを水蒸気賦活により 80% 賦活した試料も作製した。

高密度活性炭素繊維(HDACF)は不融化繊維を加圧しながら 400 °C まで昇温して成型し、その後水蒸気賦活により 30% 賦活することによって作製した。成型する際の繊維の充填量を変えることで密度の異なる電極を作製した。

これらの電極を電解液である 1 mol/L EMIBF₄ プロピレンカーボネート溶液 2 cm³ とともにセル中に入れ、キャパシター性能の評価を行った。セパレータはガラス濾紙、セルは 2 極式セル(宝泉 HS セル)を用いた。キャパシターの性能評価は定電流充放電測定(北

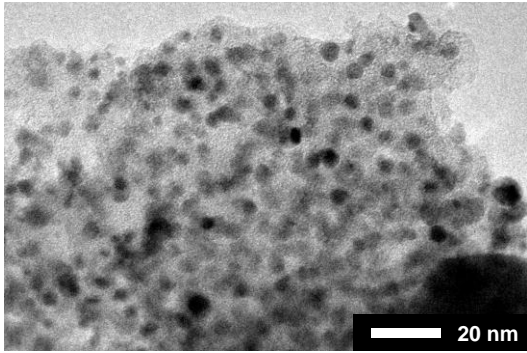


図 2. チタニアナノ粒子の TEM 写真

斗電工 HJ1001SM8A) によって行った。

4. 研究成果

(1) 迅速熱分解反応を利用したナノマテリアル合成

市販の活性炭の細孔を反応場として用いて、アントラセンからのナノカーボンの合成、チタニウムテトライソプロポキシドからのチタニアナノ粒子の合成、ロジウム(I)ジカルボニルアセチルアセトネートからのロジウムナノ粒子の合成を行った。いずれの反応系でも図 2 の TEM 写真のような 5 nm 以下のナノ粒子が担体細孔内に高収率で得られた。良好な分散で高密度に分布した生成物であった。

カーボンの場合、ナノリアクターなしでは 20~100 nm のカーボンブラックしか得られないが、ナノリアクター中では 2 nm 程度のグラフェンシートが 2~3 層重なったナノカーボンが得られた。昇温速度が速いほど高い収率でナノカーボンが得られた。このナノカーボンは酸素との反応性が非常に高かった。

チタニアの場合では、図 3 に示すように反応温度の上昇とともに収率が増加し 764°C では 50% を超える収率が得られた。比較のために緩速昇温実験を行ったところ収率は 30% 程度であった。迅速に昇温することにより、原料が細孔外へ散逸する前に反応させること

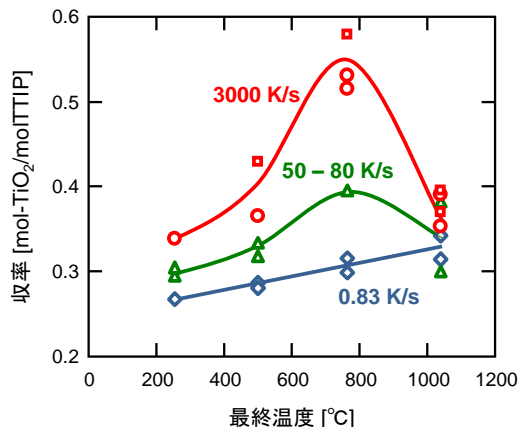


図 3. チタニアナノ粒子の収率に与える昇温速度と最終温度の影響

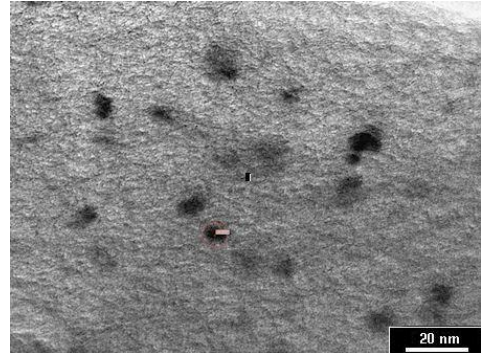


図 4. 酸化ロジウムナノ粒子の TEM 写真

に成功し、ナノ材料が合成されたといえる。さらに高温まで迅速昇温すると収率は低下した。これは副生する気体によって原料が細孔から排出されるためと考えられる。

ロジウム合成の場合には、酸化物が得られた。764 °C で 73 % という非常に高い最大収率が得られたが、図 4 に示すように、粒子サイズは 4~15 nm 程度と比較的分布が大きかった。

このように、ナノリアクターはカーボン、酸化物、金属という種々のナノ粒子の合成に有効であった。

(2) 気相加水分解反応を利用したナノマテリアル合成

迅速熱分解によるナノ粒子合成は高温プロセスであるが、加水分解反応は低温でも十分な速度をもつ。プロセスを低温化すること、反応と生成物の成長とを区別して検討することを試みた。

市販活性炭だけでなく、多孔質担体として、均一細孔担体 (メソポーラスカーボン OMC、メソポーラスシリカ SBA-16) の合成を行った。反応原料の吸着量は多孔質担体に対してアセチルアセトネートで 4~9 wt%、アルコキシドで 10~136 wt% であった。加水分解によって図 5 に示すような生成物が得られた。得られた金属酸化物の担持量と加水分解収率を表 1 に示す。イソプロポキシドと AC の組み合わせでは 12~19% の担持量が得られた。また、収率が 100% とならないのは、一部の原料が反応前に脱離したことを意味する。

白金については金属ナノ粒子が得られ、チタニア、バナジウムについては量論組成の酸化物ナノ粒子が、ロジウムについては不定比の酸化物ナノ粒子が得られた。

原料について比較すると、TTM, TTIP, VOTIP, PtAA からは金属酸化物が得られたが、RhDCAA からは金属と酸化物の混合物が得られた。XPS では酸化物の明瞭なピークが認められ、TEM 観察で一部に結晶が認められたが、XRD ではピークは認められなかった。

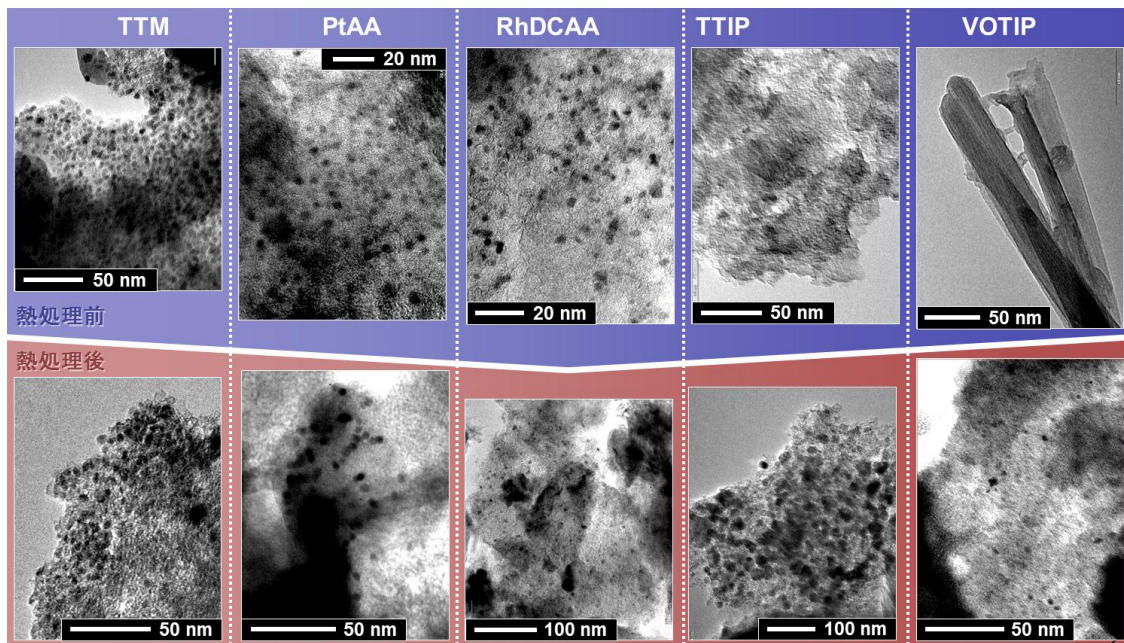


図 5. 加水分解反応を利用して合成したナノマテリアル

表 1. 加水分解生成物の担持量と加水分解収率

原料 担体	TTIP OMC	TTIP AC	TTM AC	VOTIP AC	RhDCAA AC	PtAA AC
担持量 [g/g]	0.030	0.122	0.027	0.191	0.082	0.018
収率 [mol/mol]	0.41	0.67	0.58	0.92	0.95	0.75

TTIP: $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, TTM: $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$,

VOTIP: $\text{OV}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$, RhDCAA: $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$,

PtAA: $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$

反応性の低い TTM では 5 nm 程度の均一なナノ粒子が多量に生成し、反応性が高い原料ほど粒子数は減少し、TTIP、VOTIP では粒子状の生成物は認められず、膜状の生成物が認められた。図 5 の下側には加水分解生成物を熱処理した後の TEM 像を示しているが、TTIP、VOTIP からの生成物が粒子化していることがわかる。また、熱処理後のサンプルでは明瞭な XRD パターンが観察され、熱処理によって、結晶化と結晶成長が起こるといえる。

このように加水分解反応を利用して低温で金属酸化物を生成させることにより、反応と熱の効果を分離して検討した結果、金属酸化物の生成は反応によるものであり、ナノ粒子の生成は熱によるものであることが明らかとなった。

カーボンについては、ナノリアクター中では 2 nm 程度のグラフェンシートが 2~3 層重なったナノカーボンが得られており、この電極材料への応用について検討するため、キャパシターへの加工を行った。

(3) ナノカーボンの電気二重層キャパシター電極への適用

図 6 に各炭素材料から作製したキャパシタ

ーの静電容量を示す。KOH 賦活法では、賦活時の KOH と樹脂の重量比を大きくするほど大きな比表面積、静電容量を持つ活性炭を作製ことができ、KOH 賦活活性炭は小電流領域では他の炭素材料を大幅に上回る静電容量が得られた。

KOH 賦活活性炭と比較して、メソポーラスカーボンやカーボンナノスフィアでは、電流密度増大による静電容量の減少が少ない。これは、図 2 に示すように、これらの炭素にはメソ孔が多くイオンの移動が容易であるためと考えられる。特にナノスフィアにおいてはほぼ一定の静電容量を維持していることから、大電流領域では 10 nm 以上の大きなメソ孔の存在が重要なのではないかと思います。

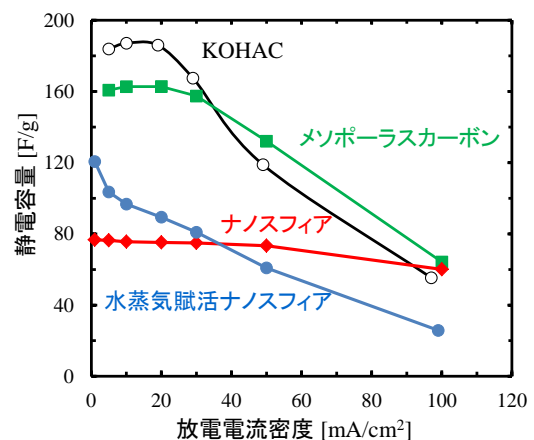


図 6. 各種炭素材料で作製したキャパシター電極の静電容量とレート特性

る。

HDACF電極は単位質量あたりの静電容量は小さいが、成型する際に繊維の充填量を増やして高密度化することができるため、単位体積あたりの静電容量で比較すると、電極密度が0.77 g/cm³のものは小電流領域においてKOH賦活活性炭を上回った。

KOH賦活活性炭は放電電流密度が小さい領域では静電容量が大きい、電流密度増大に伴う容量の減少率が大きかった。特にKOH / 樹脂 = 0.5で調製した小細孔径の活性炭でこの傾向が顕著であり、電流密度100 mA/cm²では減少率が77%にも達した。径0.7 nm以下の細孔ではイオンの拡散抵抗が非常に大きいと考えられる。

従来用いられている活性炭電極に比べ、ナノカーボン電極を用いたキャパシターの方が大電流領域での静電容量低下が少なく、速度性能に優れることが分かった。高密度活性炭素繊維電極は活性炭電極とナノカーボン電極の間の速度性能を示した。これはメソ孔の発達した炭素材の方が速度性能がよいことを示している。

最後に、ナノリアクターの工業的応用には迅速昇温の方法が課題となるが、反応温度に保った高温部に試料を落下させる方式により十分な昇温速度が達成できることを確認した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① Gerlach Ingmar, Kawase Motoaki, Miura Kouichi, In-situ preparation of supported precious metal and metal oxide nanoparticles by nanoreactor flash pyrolysis, Microporous and Mesoporous Materials, 有, 122(1-3), 2009, 79-86
- ② Gerlach Ingmar, Kawase Motoaki, Miura Kouichi, Preparation of nanosized metal (oxides) by gas phase hydrolysis using mesoporous materials as nanoreactors, Journal of Nanoparticle Research, 有, 11(8), 2009, 2049-2059

[学会発表] (計2件)

- ① 河瀬 元明・山森 智史・三浦 孝一、炭素電極の構造、厚さと電気二重層キャパシターの充放電特性、化学工学会第76年会、平成23年3月24日、小金井・東京農工大学
- ② 河瀬 元明・Gerlach I.・三浦 孝一、ナノ細孔内での加水分解反応による金属、

金属酸化物ナノ粒子の合成、化学工学会
第42回秋季大会、平成22年9月8日、
京都・同志社大学

[その他]

ホームページ等

<http://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/handle/2433/87732>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河瀬 元明 (KAWASE MOTOAKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60231271

(2) 研究分担者

蘆田 隆一 (ASHIDA RYUICHI)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：80402965

三浦 孝一 (MIURA KOICHI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40111942