

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289223

研究課題名(和文) レーザー照射活性場を援用した回転CVDによるナノ構造制御触媒材料の開発

研究課題名(英文) Development of nano-structure controlled catalyst by laser assisted and rotary CVD

研究代表者

後藤 孝 (GOTO, Takashi)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：60125549

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、レーザーCVD法と回転CVD法を用いることで、担体および触媒粒子の双方のナノ構造を制御し、高活性なNi系触媒を創出することを目的とした。レーザーCVDによりAl₂O₃(ガンマ相)担体膜を合成し、サブミクロン以下の微細なカリフラワー組織が高い成膜速度で形成した。Niナノ触媒粒子は回転CVD法により合成し、8 nm程度のNiナノ粒子を粒子径が80 nmの微細なAl₂O₃粉末やメソポーラスシリカに担持することに成功した。これら回転CVD法で作製したNi-Al₂O₃およびNi-メソポーラスシリカ触媒は、メタノール・水蒸気改質反応で従来よりも2-3倍高いH₂ガス生成量を示した。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to synthesize highly active Ni nano-particle catalysts by controlling nanostructures of the catalyst and support materials by using laser and rotary chemical vapor deposition (CVD) techniques. Gamma-phase Al₂O₃ support film was prepared at high deposition rate by laser CVD, forming cauliflower-like morphology composed of nano-sized fine grains with high specific surface area. Ni nano-particles 8 nm in size were deposited on fine Al₂O₃ particles 80 nm in size and mesoporous silica powders by rotary CVD. The Ni-nano-particle precipitated Al₂O₃ and mesoporous silica catalysts exhibited two to three orders of magnitude higher hydrogen production rates by the steam methane reforming reaction than those of typical Ni-based catalysts.

研究分野：無機材料・物性

キーワード：回転CVD レーザーCVD 触媒 微細組織 ニッケル アルミナ メソポーラスシリカ

1. 研究開始当初の背景

今日の触媒が担う役割は、自動車や化学工業の排気浄化、水素精製、光触媒、燃料電池、石油精製など多岐に渡り、材料選定や構造設計もまた多岐に渡る。一方、触媒の微細化および高分散担持プロセスは共通の重要技術課題である。近年、ナノ粒子特有の触媒活性挙動が明らかになりつつあり、担体はサブミクロン以下の多孔質構造体が注目されている。このように触媒材料を高機能化するためには、ナノスケールの組織・構造制御が必要となる。研究代表者らはこれまでに、数多くの機能性材料を化学気相析出 (CVD) により合成し、多彩な構造と各種特性を報告してきた。最近では、大口径レーザー活性場を導入した独自の CVD コーティングプロセス (レーザーCVD) を提案し、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CeO_2 や TiO_2 などの多様な機能性セラミックス膜に特異なナノ構造を発現させ、それらナノ構造に由来する特有の性能を明らかにしてきた。このようなナノ組織は触媒の担体材料として極めて有望であり、本手法により担体材料として注目される $\gamma-Al_2O_3$ のナノ組織制御に着眼した。一方、触媒ナノ粒子は、粒子や多孔質体など三次元的に広がりを持つ基材上に担持する必要がある。CVD は原料を気相で運び、回り込み特性に優れることから、従来の溶液プロセスでは制御の難しい高密度・高分散化を狙うことができる。このためには、基材粒子を浮遊・流動させて、気相/固相界面を確保する必要がある。研究代表者らは、反応管の回転機構により基材の流動状態を作り出し、サブミクロン粒子表面へのコーティングプロセスを提案してきた (回転CVD)。この回転CVDを用いることで、粉体や多孔質担体に Ni などの触媒ナノ粒子を担持でき、高機能の触媒システムを創出できると着想した。

2. 研究の目的

本研究は、レーザーCVD法と回転CVD法を用いることで、担体および触媒粒子の双方のナノ構造を制御し、高活性な触媒システムを創出することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究で用いたレーザーCVDと回転CVD装置の概略図を図1に示す。レーザーCVD(図1(a))による $\gamma-Al_2O_3$ の合成では $Al(acac)_3$ を原料に用いた。原料蒸気をArキャリアガスによりCVD反応炉に導入し、別経路で導入した O_2 ガスとともにホットステージ上に設置したYSZ基材上に輸送した。基材表面にはNd:YAG(波長:1064 nm)、InGaAs半導体(波長:808 nm)、 CO_2 (波長:10.6 μm)レーザーを照射し、 $\gamma-Al_2O_3$ 膜が成膜された。このときの成膜温度は基材裏面に設置した熱電対で測定した。CVD炉内の圧力は200–800Paであり、成膜時間は0.6 ksとした。

回転CVD(図1(b))によるNiナノ粒子の合成では、ニッケロセン($NiCp_2$)を原料に用い

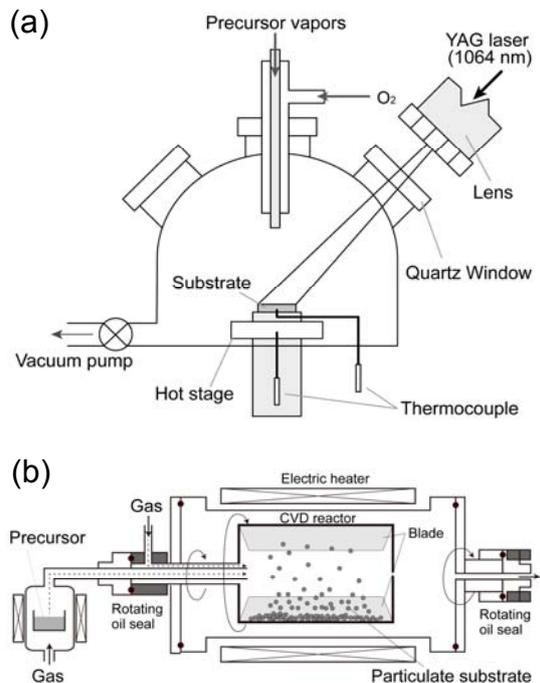


図1: レーザーCVD(a)と回転CVD(b)装置の概略図。

た。 Al_2O_3 、メソポーラスシリカおよびゼオライトを基材粉末とした。原料蒸気をArキャリアガスにより回転式の反応管に輸送した。基材粉末は回転式反応管中で攪拌・流動し、電気炉により加熱した。

得られた $\gamma-Al_2O_3$ およびNi粒子の形成相はX線回折法(XRD; θ -2 θ , Ultima IV, リガク)により同定した。微細組織は走査型電子顕微鏡(SEM; S-3400、日立ハイテクフィールドイング)および透過型電子顕微鏡(TEM; 2100-HR、日本電子)を用いて観察した。

4. 研究成果

(1) レーザーCVD法による高比表面積の特異組織を持つ担体の気相成長

成膜温度882 Kおよび炉内圧力800 Paで合成した $\gamma-Al_2O_3$ 膜の表面SEM像と断面TEM明視野像を図2に示す。表面組織はカリフラワー状組織であり、微細なグレインで形成された(図2(a))。断面TEM像では、100 nm以下の微細な組織が形成され、同時にナノサブミクロンの空隙を形成することが分かった(図2(b))。 $\gamma-Al_2O_3$ 膜の成膜速度は8–27 μm^{-1} であった。

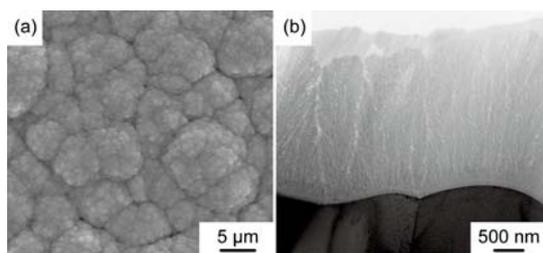


図2: レーザーCVDにより合成した $\gamma-Al_2O_3$ 膜の表面SEM像(a)と断面TEM明視野像(b)。

(2) 回転 CVD 法による Ni 触媒ナノ粒子の高分散担持と触媒性能

回転 CVD 法により Ni ナノ粒子を担持した平均粒径が 80 nm の Al_2O_3 粉体の TEM 明視野像を図 3 に示す (成膜時間は 1 時間)。Ni の量は、 Al_2O_3 の粒子径の増加とともに減少し、 Al_2O_3 担体の粒子径を 80 から 150 nm に増加させると Ni 量は 6.6 から 2.4 mass% に減少した。生成した Ni ナノ粒子の粒子径は ~ 10 nm であった。これまで気相法を用いた Al_2O_3 粉体への Ni 粒子の担持に関する研究では、流動床 CVD (FBCVD) でも NiCl_2 を原料として 250 μm の Al_2O_3 に Ni 粒子を担持した報告例がある (引用文献①)。FBCVD で取り扱える基材粉体の粒子径は 100 μm 程度である一方、本研究の回転 CVD ではこれまでの報告の中で最も微細な Al_2O_3 粉体 (80 nm 径) に Ni ナノ粒子 (8 nm 径) を担持することに成功した。

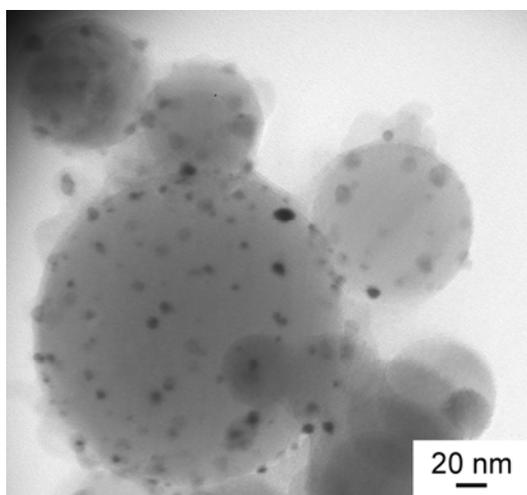


図 3 : 回転 CVD により Ni ナノ粒子を担持した Al_2O_3 粉末の TEM 明視野像。

メソポーラスシリカは原料のニックロセン分子よりも十分大きな細孔を有する。回転 CVD により Ni ナノ粒子を担持した細孔径 7.1 nm のメソポーラスシリカの TEM 明視野像を図 4 に示す。図 4(a) は回転 CVD 処理前のメソポーラスシリカであり、縞状の構造が観察され、縞の間隔がメソ孔の径に対応する。回転 CVD により Ni ナノ粒子を析出させたメソポーラス粉体では、縞状のメソ孔と多くの Ni ナノ粒子 (黒色のコントラスト: 粒子径 ~ 5 nm) が形成した (図 4(b))。この Ni ナノ粒子を担持したメソポーラスシリカでは低角 X 線回折図形の低角 ($2\theta \sim 1^\circ$) のピークの強度低下と低角側へのシフトがみられた。これは、Ni ナノ粒子がメソ細孔の内部にも析出したことを示す。

回転 CVD により Ni ナノ粒子を担持した Al_2O_3 粉体、メソポーラスシリカ粉体、ゼオライト粉体および既往報告の典型的な Ni 系触媒のメタノール・水蒸気改質反応による H_2 ガスの生成量の比較を図 5 に示す (引用文献②-④)。回転 CVD により作製した Ni- Al_2O_3

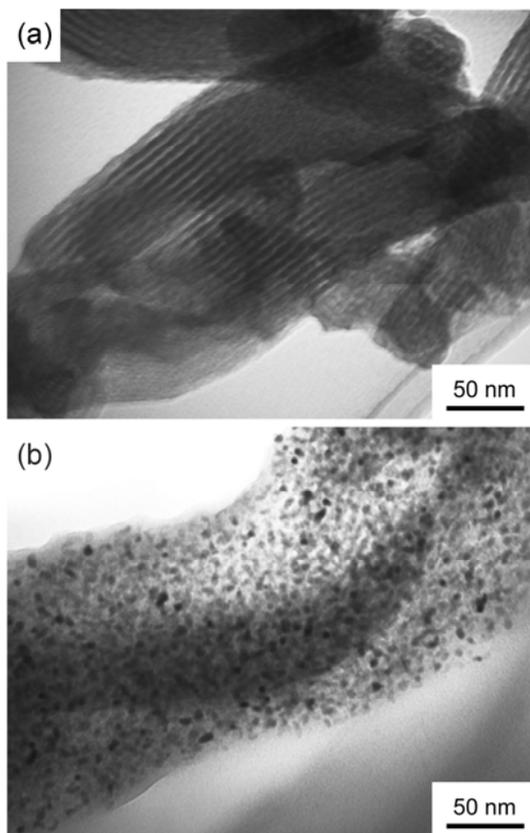


図 4 : 回転 CVD により Ni ナノ粒子を担持したメソポーラスシリカの TEM 明視野像。(a): CVD 処理前、(b): CVD 処理後

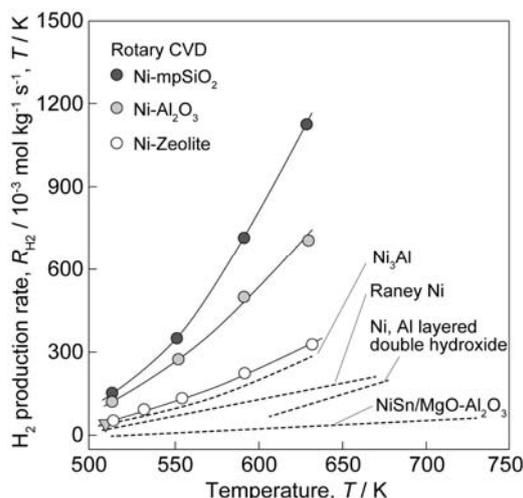


図 5 : Ni 系触媒のメタノール・水蒸気改質反応による H_2 ガスの生成量の温度依存性。回転 CVD で作製した Ni ナノ粒子を担持した Al_2O_3 (Ni- Al_2O_3)、メソポーラスシリカ (Ni-mpSiO₂) およびゼオライト (Ni-Zeolite) 触媒と既往報告値 (引用文献②-④) との比較。

触媒は Raney Ni に比べて 2-3 倍の H_2 が生成し、高い触媒活性を示した。本研究の Ni- Al_2O_3 触媒 (Ni 径および Al_2O_3 径はそれぞれ 8 nm および 80 nm) の比表面積は $2.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であるが、これは、既往報告の NiSn/Mg- Al_2O_3 の 50-200 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ よりも低い値であり、表面積

が低くとも H₂ ガスの生成量は高かった。ゼオライトは規則的なマイクロ孔を有し、触媒の担体として広く用いられる。本研究で作製した Ni-ゼオライト触媒では、Ni 触媒が細孔内部ではなくゼオライト粒子表面に析出したため、H₂ 生成量は Ni-Al₂O₃ 触媒よりも低くなるものと考えられる。一方、Ni-メソポーラスシリカ触媒では、Ni ナノ粒子が細孔内部にも担持できるために従来の Ni 系触媒に比べて極めて高い H₂ 生成量を示した。

<引用文献>

- ① C.-C. Chen, S.-W. Chen, Nickel and copper deposition on Al₂O₃ and SiC particulates by using the chemical vapour deposition–fluidized bed reactor technique, *J. Mater. Sci.*, 32 巻、1997、4429–4435.
- ② Y. Xu, S. Kameoka, K. Kishida, M. Demura, A. Tsai, T. Hirano, Catalytic properties of alkali-leached Ni₃Al for hydrogen production from methanol, *Intermetallics*, 13 巻、2005、151–155.
- ③ C. Qi, J.C. Amphlett, B.A. Peppley, K. (Na)-promoted Ni, Al layered double hydroxide catalysts for the steam reforming of methanol, *J. Power Sources*, 171 巻、2007、842–849.
- ④ J. Zhang, R. Tu, T. Goto, Hydrogen production by methanol steam reforming on NiSn/MgO–Al₂O₃ catalysts: the role of MgO addition, *Appl. Catal. A-Gen.*, 392 巻、2011、184–191.

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 15 件)

- ① 後藤 孝, 回転 CVD によるニッケル触媒の開発, 粉体工学会誌, 53 巻、2016 年、90–97. DOI: 10.4164/sptj.53.90
- ② L.F. Xu, A. Ito, T. Goto, High-speed deposition of tetragonal-ZrO₂-dispersed SiO₂ nanocomposite films by laser chemical vapor deposition, *Materials Letters*, 査読有、154 巻、2015 年、85–89. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.04.065
- ③ M. Gao, A. Ito, T. Goto, Preparation of γ -Al₂O₃ films by laser chemical vapor deposition, *Applied Surface Science*, 査読有、340 巻、2015 年、160–165. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.02.196
- ④ J. Zhang, T. Goto, Fabrication of Al₂O₃-Cu Nanocomposites Using Rotary Chemical Vapor Deposition and Spark Plasma Sintering, *Journal of Nanomaterials*, 2015 巻、査読有、2015 年、790316 DOI: 10.1155/2015/790361
- ⑤ R. Tu, P. Zhu, S. Zhang, P. Xu, L. Zhang, H. Hanekawa, T. Goto, Comparison of CVD-deposited Ni and dry-blended Ni powder as sintering aids for TiN powder, *Journal of the European Ceramic Society*, 査読有、340 巻、

2014 年、1955–1961.

DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.12.050

⑥ R. Tu, P. Zhu, S. Zhang, P. Xu, L. Zhang, H. Hanekawa, T. Goto, Spark plasma sintering of Al₂O₃-Ni nanocomposites using Ni nanoparticles produced by rotary chemical vapour deposition, *Journal of the European Ceramic Society*, 査読有、34 巻、2014 年、435–441.

DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.12.050

⑦ A. Ito, T. Sato, T. Goto, Transparent anatase and rutile TiO₂ films grown by laser chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 査読有、551 巻、2014 年、37–41.

DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.014

⑧ A. Ito, Y. You, T. Ichikawa, K. Tsuda, T. Goto, Preparation of Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposite films by laser chemical vapour deposition, *Journal of the European Ceramic Society*, 査読有、34 巻、2014 年、155–159.

DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.014

⑨ P. Zhao, A. Ito, T. Goto, Preparation of (100) CeO₂ and (110) YBa₂Cu₃O_{7- δ} films by laser chemical vapor deposition, *Ceramics International*, 査読有、40 巻、2014 年、605–609.

DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.06.041

⑩ Z. He, H. Katsui, R. Tu, T. Goto, Surface Modification of Silicon Carbide Powder with Silica Coating by Rotary Chemical Vapor Deposition, *Key Engineering Materials*, 査読有、616 巻、2014 年、232–236.

DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.616.232

⑪ P. Zhao, A. Ito, T. Goto, Surface Modification of Silicon Carbide Powder with Silica Coating by Rotary Chemical Vapor Deposition, *Surface and Coatings Technology*, 査読有、235 巻、2013 年、273–276.

DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.07.048

⑫ J. Zhang, R. Tu, T. Goto, Precipitation of Ni and NiO nanoparticle catalysts on zeolite and mesoporous silica by rotary chemical vapor deposition, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 査読有、121 巻、2013 年、891–894.

DOI: 10.2109/jcersj2.121.891

⑬ Y. You, A. Ito, T. Goto, Highly (001)-oriented α -Al₂O₃ films prepared by laser chemical vapor deposition, *Materials Letters*, 査読有、106 巻、2013 年、11–13.

DOI: 10.1016/j.matlet.2013.04.113

⑭ D. Guo, A. Ito, T. Goto, R. Tu, C. Wang, Q. Shen, L. Zhang, Preparation of rutile TiO₂ thin films by laser chemical vapor deposition method, *Materials Letters*, 査読有、2 巻、2013 年、162–166.

DOI: 10.1007/s40145-013-0056-y

⑮ D. Guo, A. Ito, T. Goto, R. Tu, C. Wang, Q. Shen, L. Zhang, Preparation of TiO₂ thick film by laser chemical vapor deposition method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 査読有、24 巻、2013 年、1758–1763.

DOI: 10.1007/s10854-012-1008-y

〔学会発表〕（計9件）

- ① T. Goto, Nano-catalyst by Chemical Vapor Depositio, Kuwait International Nanotechnology Conference and Exhibition (KINCE-2016)、2016年2月9–11日、クウェート (Kuwait City)
- ② T. Goto、Thick Ceramic Coating by Laser-Plasma Hybrid CVD、40th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC16)、2016年1月24–29日、US (Daytona Beach)
- ③ T. Goto、Ceramics Coating by Laser CVD、First International Symposium on Structural Materials for Innovation、2015年2月26–27日、International House of Japan (東京港区)
- ④ T. Goto、Preparation of Catalytic Films by Laser CVD、Congreso Nacional de Fotosíntesis Artificial、2015年2月26–27日、メキシコ (Cocoyoc)
- ⑤ T. Goto、A new laser CVD for high-speed thick coating、The 3rd Russia-Japan workshop “Problems of advanced materials”、2013年10月8–10日、ロシア (Novosibirsk)
- ⑥ T. Goto、High-speed deposition of highly oriented films by laser enhanced MOCVD、EMN East Meeting、2013年9月7–10日、中国 (Beijing)
- ⑦ H. Katsui, J. Zhang, T. Goto、Catalytic nickel nanoparticle on ceramic powders by rotary CVD、3rd Asia-Arab Sustainable Energy Form、2013年5月6–8日、弘前大学 (青森県弘前市)

6. 研究組織

(1)研究代表者

後藤 孝 (GOTO, Takashi)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号：60125549

(2)研究分担者

伊藤 暁彦 (ITO, Akihiko)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：20451635

且井 宏和 (KATSUI, Hirokazu)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：70610202