

# 液相法によるナノ粒子表面への 金属酸化物のナノコーティング

大野 智也\*

## 1. はじめに

ナノ粒子は、電子材料、光学材料、触媒材料など多くの分野で利用される材料形状であり、ナノ粒子の合成方法、特性評価方法などについて様々な研究成果が報告されている<sup>(1)(2)</sup>。このようなナノ粒子のさらなる特性向上のための手法として、薄膜の積層構造で利用されているようなナノレベルでの複合化が考えられている<sup>(3)(4)</sup>。しかしながら、この技術をナノ粒子形状のままの複合化に応用すると、それぞれの粒子の凝集、分散そして付着の制御が必要となり、ナノレベルでの均一な複合化が非常に困難となる。そのためナノ粒子形状での複合化は、粒子同士ではなく粒子表面への他材料のナノコーティングが必要となる。

ナノ粒子への他材料のコーティングは、これまで液相法を中心とする研究例が報告されている<sup>(5)(6)</sup>。本稿では、このようなコーティングの例として、シリカ単分散粒子表面へのチタニアのコーティングを紹介する<sup>(7)-(9)</sup>。またこれまでのコーティングに関する研究報告例では、複合金属酸化物のコーティングを対象とした実施例はほとんどない。しかし、例えば電子材料などで使用する酸化物材料は、誘電体であればチタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )であったり、酸化物導電体であれば( $\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ であったりと、その多くは複合金属酸化物である。そのため複合金属酸化物をコーティングすることが可能となれば、その用途は劇的に広がり、新たな材料を提案する事が可能となる。そこで本稿では、チタニアのシリカ粒子表面へのコーティングの実施例以外に、複合金属酸化物の中から、電子材料および触媒材料として注目されているチタン酸バリウムを、有機粒子にコーティングした実施例についても示す<sup>(10)-(12)</sup>。

## 2. 不均一核生成を利用したチタニアのコーティング

ナノ粒子の合成方法は、固相法・液相法・気相法による様々な手法が提案されているが、固相法の場合はジェットミルなどを使用した特殊な粉碎プロセスを必要とし、また気相法ではコストパフォーマンスに課題が残る。そのため多くの場合、液相法によりナノ粒子は合成される。一般的に液相法では、過飽和溶液を作製し液相全体で均一核生成を起こすことで結晶核(粒子核)を生成する。そして、その後の核成長プロセス(粒成長プロセス)により、目的とするナノ粒子を得る。この時、核生成段階と核成長段階を分離する事で、粒子径が均一な単分散ナノ粒子の合成も可能である。しかし均一核生成に基づく一般的なナノ粒子合成のメカニズムでは、溶液の全領域において均一に粒子が生成してしまうため、本稿で目的とする粒子表面に他材料をコーティングする場合、この考え方を利用することは出来ない。すなわち粒子表面にのみ選択的に他材料を析出させるためには、不均一核生成を利用する必要がある。このような不均一核生成を利用する手法として加水分解速度を制御したゾルゲル法や液相析出法がある。本稿では、これらの中から液相析出法を用いたコーティング手法を例として紹介する。液相析出法は薄膜作製技術として提案され、平坦な基板表面で不均一核生成を起こさせ、材料を基板上に析出させる手法である。しかし曲率を有した材料に対して本手法を適用する場合、コーティングを行う元となる粒子(コア粒子)表面に、コーティング剤の液相析出が可能化学種(例えば水酸基など)を存在させる必要がある。この工夫により、平坦な基板と同様に粒子表面上へも、不均一核生成を介して金属酸化物を析出させる事が可能、すなわち粒子表面への均一なコーティングが期待できる<sup>(13)(14)</sup>。一般的

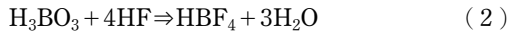
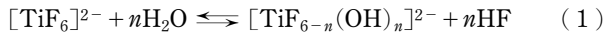
\* 北見工業大学工学部地球環境工学科；教授(〒090-8507 北見市公園町165)

Metal Oxide Nano-coating on the Surface of Nano-particles by Chemical Solution Deposition; Tomoya Ohno (Kitami Institute of Technology, Kitami)

Keywords: nano-coating, nano-particle, chemical solution deposition, metal oxide, complex metal oxide, ceramic, catalyst

2018年6月1日受理[doi:10.2320/materia.57.471]

な濡れ性を利用したコーティング手法の場合、曲率を持つコア材料にコーティングを行うと、重力などの影響によりコーティング層の膜厚が不均一になる事が多いが、本手法の場合は化学的にコア粒子表面から他材料を析出させるため、このような問題は発生しない。また液相析出法によるコーティングの場合、コア粒子表面に親水基が存在していれば、金属酸化物セラミックス粒子だけではなく、カーボン粒子や有機粒子に対しても均一なコーティングが可能である。液相析出法における反応メカニズムについて、チタニアを例に示す。



液相析出法では、出発原料としてフッ化物系の材料を選択することが多く、チタニアのコーティングの場合では、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウムを使用する。ここで式(1)は平衡反応であるため、粒子表面に析出させる $[\text{TiF}_{6-n}(\text{OH})_n]^{2-}$ を液相内で作製するためには、式(1)を右方向に進行させる必要がある。そのためフッ素捕集剤としてホウ酸を添加する事で、系内のHFを消費させ(式(2))、目的とする前駆体成分( $[\text{TiF}_{6-n}(\text{OH})_n]^{2-}$ )を作製する。チタニアの前駆体である $[\text{TiF}_{6-n}(\text{OH})_n]^{2-}$ はOH基を有しているため、ナノ粒子表面の親水基と反応することが可能であり、これにより粒子表面に選択的にチタニアを析出させる事ができる。すなわち前駆体成分のOH基と粒子表面の親水基(OH基など)が、脱水重縮合反応により結合し、コア粒子表面にチタニアの結晶核が生成し、その後核成長するため、曲率を持つ材料に対しても均一なコーティングが可能となる。

図1にシリカ粒子表面にチタニアをコーティングした際の、チタニアの出発原料の投入量による、チタニアのコーティング層の膜厚への影響を示す。本稿では、チタニアの出発原料の投入量を、コア粒子となるシリカ粒子のSi元素のモル量に対する、出発原料中のTi元素のモル比( $[\text{Ti}]/[\text{Si}]$ )として定義した。また $[\text{Ti}]/[\text{Si}] = 0.1$ および $1.0$ の際の $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 粒子のTEM (Transmission Electron Microscope, 透過型電子顕微鏡)観察像を併せて示す。液相析出法をナノ粒子へのコーティング手法として採用する場合、前述した理由

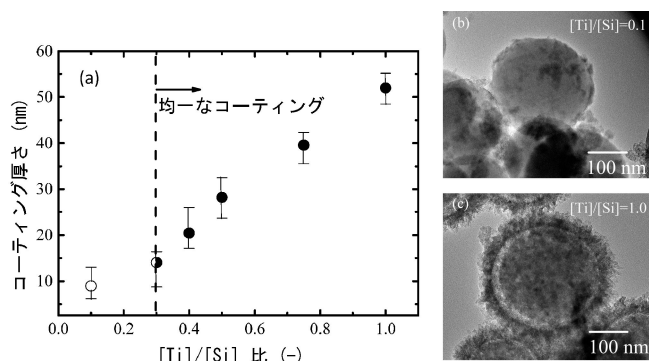


図1 (a)コーティング剤の投入量によるコーティング層の膜厚への影響および、(b)  $[\text{Ti}]/[\text{Si}] = 0.1$ 、(c)  $[\text{Ti}]/[\text{Si}] = 1.0$ の際の $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 粒子のTEM観察像。

およびTEM観察像からも明らかなように、曲率を持つ材料に対しても、基板など平坦な材料に対するコーティングと同様に、均一なコーティング層を得る事が出来た。しかし均一にコーティングするために必要な量のチタニア前駆体が前駆体溶液中に十分存在しない場合、 $[\text{Ti}]/[\text{Si}] = 0.1$ のTEM観察像でも示されるように、粒子表面に点在してチタニアが析出する。しかし均一にコーティングするために十分な量のチタニア前駆体成分が溶液中に存在する場合、チタニアの出発原料の投入量によりコーティング層の膜厚を制御する事が可能であり、比較的自由に、設計どおりのハイブリッド粒子を作製する事が出来る<sup>(7)</sup>。

また液相析出法は平衡反応の制御によるコーティング技術であるため、液相析出時の反応温度および反応時間はチタニアの析出量に影響する。そのためチタニアのコーティング層の膜厚は、これらのプロセスパラメーターによっても制御できる。例えば、投入するヘキサフルオロチタン酸アンモニウムを一定量にした状態でチタニアをコーティングする際の、反応時間と反応温度の違いによるチタニアのコーティング層の膜厚への影響を図2および図3に示す。図2より、投入したチタン源の量が一定の場合でも、反応温度が変化すると

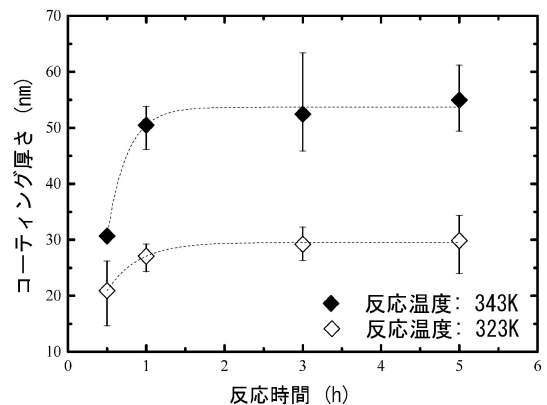


図2 反応時間による析出したチタニアコーティング層の膜厚への影響。

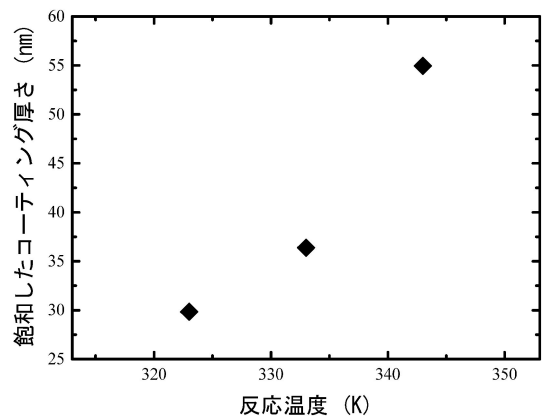


図3 反応温度の違いによるチタニアコーティング層の飽和膜厚への影響。

コーティング層の膜厚も異なる事が確認出来る。しかし反応温度が異なる場合でも、反応時間1時間程度でコーティング層の膜厚は一定となった。すなわち、液相析出法によりチタニアをコーティングする際、コーティングに必要な時間は反応温度に関わらず1時間程度であることが推測出来る。さらに図3で示すように、反応温度の違いによる飽和膜厚への影響を調査したところ、反応温度を上昇させることで膜厚が増加する。すなわち、効率の良い粒子表面へのコーティングが実施可能となることが分かった。しかし溶媒の沸点近傍まで反応温度を上げた場合、溶媒の蒸発が進行し前駆体溶液濃度自体が変化してしまうことで、目的どおりのコーティングが得られなかった。そのため還流管を使用し沸点以上での反応が可能な実験装置を採用しない場合、前駆体溶液の沸点よりも20~30度低い温度でコーティング反応を実施する条件が、均一なコーティング層を得るために最適であった<sup>(9)</sup>。

一般的な液相法によりチタニアを作製する場合、チタニアの前駆体成分を焼成することで結晶化させる。しかし液相析出法によりチタニアをコーティングする場合、焼成を行わずに結晶化したチタニア(アナターゼ型)を、粒子表面に析出させることが可能であった。そのため、理論的には析出した段階でチタニアとしての特性を使用できる。しかしその結晶性は低く、コーティング層内に残留しているアモルファス相の影響、またコーティング層中に水分を多く含むため、焼成し結晶化させたチタニアと同様の特性は発現しない。そのため実際にチタニアとしての特性を使用するためには、作製したTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>粒子を焼成し、残留するアモルファス相の結晶化および水成分の除去を行ない、コーティング層のチタニアの結晶性を向上させる必要がある。そして焼成温度を変化させる事でチタニアの結晶子径は変化し、図4に示すように、高温で焼成するとコーティング層の膜厚とチタニアの結晶子径は一致する。すなわち焼成条件を最適化すれば、コーティングしたチタニアの結晶子径の制御を、チタニアコーティング層の膜厚により制御することも可能である。

また、粒子表面にコーティングした材料の特性は、一般的なバルク体の特性とは大きく異なる。基板上に材料を薄膜化した場合、その薄膜の諸特性は基板との界面の影響や基板か

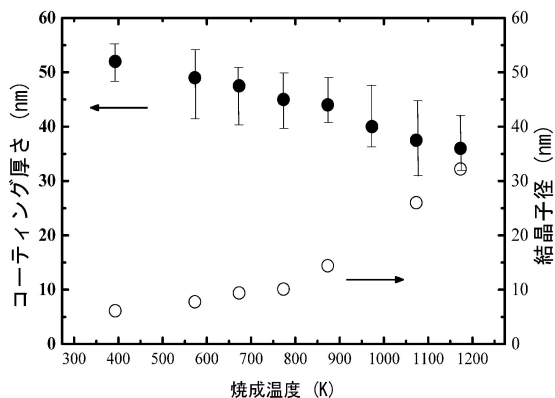


図4 焼成温度によるチタニアコーティング層の膜厚およびチタニア結晶子径への影響。

らの拘束力により、バルク体の特性とは大きく異なる事が広く知られている。すなわち粒子表面に材料をコーティングした場合でも、薄膜と同様にコア粒子からの影響を大きく受けることが想定できる。図5にチタニア粒子および、TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>粒子の焼成温度の違いによる結晶構造への影響を示す。液相合成したアモルファス状態のチタニア前駆体を結晶化させる場合、低温で焼成した場合はアナターゼ構造をとるが、高温で焼成した場合はルチル構造となる。すなわち図5(b)で示すように、液相合成したチタニア前駆体は、焼成温度を873 K以上になるとアナターゼ相以外にルチル相の存在が確認され、焼成温度1173 Kではルチル単相となった。これに対してTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>の場合では(図5(a)), 1373 Kで焼成を行なった場合でもアナターゼ単相となっており、アナターゼ相の温度に対する安定性が非常に高い事を示している。これは粒子表面に析出したチタニア(アナターゼ相)がコア粒子であるシリカ粒子表面のシラノール基と化学結合を作っており、チタニアがコア粒子から拘束されているため、ルチル相への結晶相転移が起こらなかった事が考えられる。コア材料からの拘束により、コーティングした材料の結晶相転移温度が上昇する現象は、薄膜材料において報告されている<sup>(15)</sup>。本稿で紹介したシリカ粒子にチタニアをコーティングした場合でも、平坦な基板上にコーティングを行なった薄膜と同様の現象が起こったと考えられる。またコア粒子との化学的な結合については、以下に述べるようにバンドギャップエネルギーからも類推することができる。

図6に、作製したTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>粒子の吸収端より算出したバンドギャップの、TiO<sub>2</sub>バルク体のバンドギャップからのブルーシフト量を示す。チタニアの結晶子径が臨界径(critical size)以下の場合、量子サイズ効果によってバンドギャップはブルーシフトすることがAnpo等により報告されており、結晶子径の違いによるブルーシフト量の変化が示されている<sup>(16)</sup>。しかし図6で示すように、TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>粒子におけるチタニアの結晶子径によるバンドギャップのブルーシフト量では、Anpo等が報告している以上のブルーシフト量が観測された。またGartner等は、TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>複合体のバルク体を作製し、そのバンドギャップを測定したところ、Ti-O-Si結合の影響によりバンドギャップがブルーシフトすることを報告しており、そのシフト量は0.13 eV程度であると示している<sup>(17)</sup>。この報告を参考にして、今回のTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>粒子の

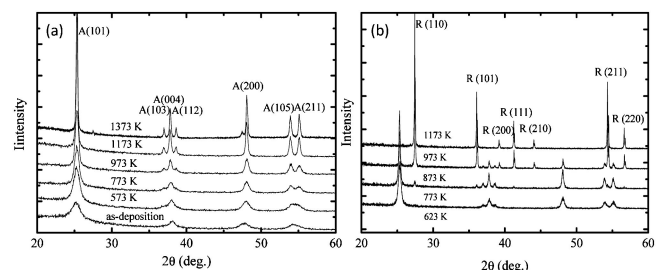


図5 焼成温度の違いによるチタニア結晶相への影響。(a)TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>粒子、(b)TiO<sub>2</sub>粒子。

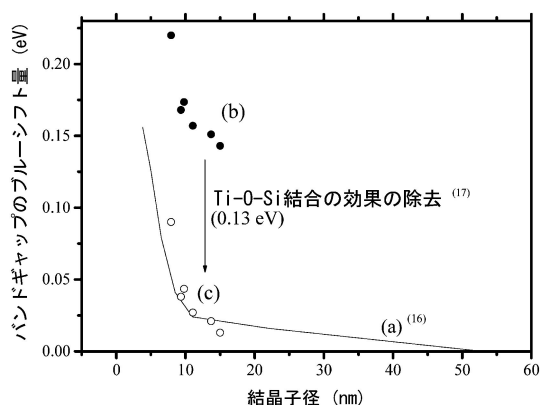


図6 コーティングしたチタニア結晶子径の違いによるバンドギャップエネルギーのブルーシフト量への影響. (a)  $\text{TiO}_2$  の報告値, (b)  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  粒子の測定値, (c)  $\text{Ti-O-Si}$  の効果によるブルーシフト量を除いた  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  粒子の測定値.

バンドギャップのブルーシフトが、量子サイズ効果以外に  $\text{Ti-O-Si}$  結合による効果 (0.13 eV) があると想定すると、Anpo 等の量子サイズ効果によるブルーシフト量と今回の結果はほぼ一致することが確認出来た. すなわち液相析出法によりチタニアをコア粒子にコーティングした場合、コーティング材料のみの特性が得られるのではなく、コア粒子とコーティング材料間の化学結合の影響を大きく受けることが示された.

### 3. 固相法の考え方を取り入れた複合金属酸化物のコーティング

緒言で述べたように、近年多くの産業分野では複合金属酸化物が材料として用いられており、ナノ粒子形状での複合金属酸化物との複合化、すなわち複合金属酸化物のコーティング技術の開発が強く求められている. そこで本稿では、前項で示した液相析出法によるチタニアのコーティング技術を利用した、チタン酸バリウムのコーティングについて紹介する. チタン酸バリウムのような二種類以上の金属元素を含む複合金属酸化物をコーティングする場合、ダブルアルコキシドのような目的組成どおりの金属元素を含む前駆体を液相合成して、それをコーティングする事で目的を達成できる. しかしダブルアルコキシドを合成するためには、出発原料となる二種類以上の金属アルコキシドの加水分解速度をそれぞれ厳密に制御する必要があり、このような複合金属酸化物の前駆体溶液の分子設計には様々なノウハウを必要とする. そのため本稿では、比較的容易に実施可能な、固相法の考え方を取り入れたコーティング手法、すなわち熱拡散を利用した複合金属酸化物のコーティングについて示す<sup>(10)-(12)</sup>. この手法は、複合金属酸化物の合成に必要な金属成分を個別にコーティングし、焼成によりそれぞれの金属成分を熱拡散させて複合金属酸化物をコーティングするため、溶液内で目的組成

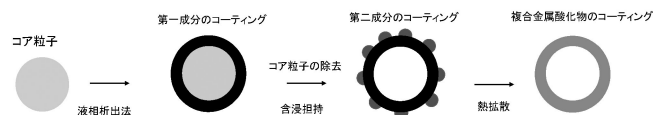


図7 テンプレート粒子への複合金属酸化物ナノコーティングを利用した中空粒子合成の模式図.

の前駆体を合成するという厳密な意味での液相法の考え方は少し異なる.

本稿ではこの手法の実施例として、テンプレート粒子を利用したチタン酸バリウム中空粒子の合成例を紹介する. すなわち図7の模式図で示すように、有機粒子表面に液相析出法を用いてチタニアをコーティングした後に、有機粒子を熱分解しチタニアの中空粒子を作製する. そしてバリウム成分を、触媒分野で一般的に用いられる含浸担持法によりチタニア中空粒子表面に付着させ、熱処理時の熱拡散を利用してチタン酸バリウム中空粒子を作製した. また作製したチタン酸バリウム中空粒子の使用法の一例として、この材料を水素製造プロセスであるメタン水蒸気改質プロセスに、触媒材料として適用した例を紹介する.

最終的な材料形態を中空粒子とするため、今回使用するコア粒子は、前項で紹介したシリカ粒子ではなく、テンプレートとして熱分解可能な有機粒子を用いた. そこで、乳化重合により容易に有機ナノ粒子の合成が可能なポリスチレン (PS) を、コア粒子の材料として選択した. しかしスチレンのみをモノマーとして乳化重合し PS 粒子を作製する場合、作製した PS 粒子表面には、チタニアの液相析出を可能とする親水基が存在しない. そのため粒子表面に親水基を付与するため、N-ヒドロキシルメチルアクリルアミド (HMAM) をモノマーとして選択し、スチレンと同時に乳化重合を行なった. 更に作製した PS 粒子にヘキサノールを含浸させる事で、液相析出法に適用可能な、最表面に十分な量の親水基を持つ有機コア粒子を合成した (模式図: 図8)<sup>(18)</sup>. 図9に  $\text{TiO}_2\text{-PS}$  ハイブリッド粒子、623 K での熱処理により PS コア粒子を除去した  $\text{TiO}_2$  中空粒子、873 K での熱処理により PS コア粒子を除去した  $\text{TiO}_2$  中空粒子の TEM 観察像を示す. 図9より、有機粒子に対しても表面改質により親水基を粒子表面に導入することで、シリカナノ粒子の場合と同様にチタニアのコーティングが可能であることを確認した. また PS は 623 K 程度の熱処理で容易に熱分解可能である事が広く知られているため、コア粒子を除去するため 623 K で熱処理を行なったところ、PS 粒子が一部残留している様子も確認出来たが、ほとんどの粒子において中空化した形状が得られた. また、より完全に PS 粒子を除去するため 873 K で熱処理した試料では、図9で示すように、623 K で熱処理した試料よりもチタニアの結晶成長が進み、チタニア層が比較的大きなチタニア結晶で構成されたチタニア中空粒子を得ることが出来た.

次に、ここで得られたチタニア中空粒子に対して、バリウ

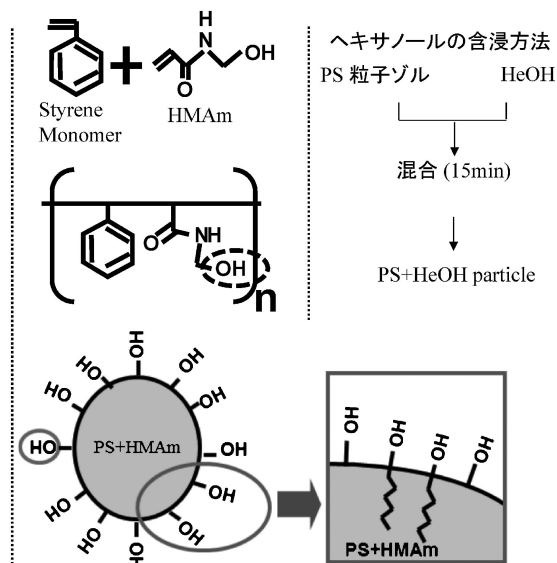


図8 親水基を表面に持つPS粒子合成の模式図。

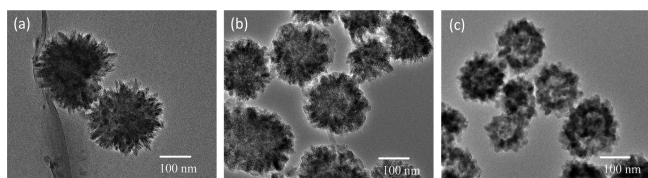


図9 異なる温度でテンプレート粒子を除去したTiO<sub>2</sub>中空粒子および除去前のTiO<sub>2</sub>-PS粒子のTEM観察像。(a)TiO<sub>2</sub>-PS粒子、(b)623 Kで熱処理したチタニア中空粒子、(c)873 Kで熱処理したチタニア中空粒子。

ムエトキシドをエタノール溶媒に溶解させたバリウム前駆体溶液を用いて、バリウム成分をチタニア中空粒子表面に含浸担持した。そしてその後、バリウム成分の熱拡散が期待できる1073 Kで焼成し、目的とするチタン酸バリウム中空粒子を作製した。図10に、それぞれ異なる熱処理条件で作製したチタニア中空粒子のXRD(X-ray diffraction, X線回折)パターンおよび、それらのチタニア中空粒子を用いて作製したチタン酸バリウム中空粒子のXRDパターンを示す。図10(b)より熱処理623 Kで作製したチタニア中空粒子を用いた場合、水洗除去可能なBaF<sub>2</sub>の存在が一部確認出来るものの、ペロブスカイト相のチタン酸バリウムを示すXRDパターンが得られた。これに対して873 Kで熱処理したチタニア中空粒子を用いた場合、BaF<sub>2</sub>およびチタン酸バリウム以外に、Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>、炭酸バリウム、チタニアの結晶相の存在を示すピークが検出された。この理由は、前駆体となったチタニア中空粒子を構成するチタニアの結晶子径の違いによるものである。図10(a)より、チタニア中空粒子を作製するための熱処理温度を上昇させることで、それぞれのピークの半値幅が狭くなる、すなわちチタニアの結晶子径が増加していることが確認できる。これは図9のTEM観察像からも明らかである。本稿で紹介する技術は、バリウム成分を粒子表面に含浸

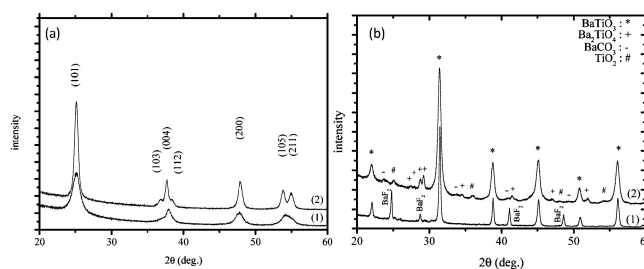


図10 (a)異なる温度((1): 623 K, (2): 873 K)で熱処理したチタニア中空粒子のXRDパターンと、(b)それらのチタニア中空粒子を用いて作製したBaTiO<sub>3</sub>中空粒子のXRDパターン。

担持させ、熱拡散によりチタン酸バリウムを合成する固相法の考え方に基づく手法である。そのためチタニアの結晶子径が増加すると、チタン酸バリウムの作製に必要な拡散距離が長くなり、目的生成物を作製するためには、より高温での熱処理が必要となる。ここで、今回の熱処理温度は1073 Kであり、一般的な固相法での焼成温度と比較して低温であった。そのため、チタニアの結晶子径が大きな873 Kで熱処理したチタニア中空粒子を用いた場合、粒子表面に存在する含浸担持させたバリウム成分が、チタニア中空粒子のチタニア層全体に拡散できなかったと考えられる。そのためバリウム成分の偏析が発生し、目的とするチタン酸バリウム以外にも、バリウムリッチであるBa<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>、バリウムが拡散されなかった領域のチタニア、反応に使用されなかったバリウムが変化した炭酸バリウムが混在した結果となった。またいずれのチタニア中空粒子を出発原料として用いた場合でも、BaF<sub>2</sub>の生成が確認出来た。これは、チタニアをコーティングする際に使用したヘキサフルオロチタン酸アンモニウムのフッ素成分がチタニア層に残留しており、これがバリウム源と優先的に反応して生成したと考えられる。しかしBaF<sub>2</sub>は水溶性の材料であるため、水洗により除去可能であり、最終的にペロブスカイト単相のチタン酸バリウム中空粒子の作製が可能であった<sup>(12)</sup>。

さらに含浸担持させるバリウム成分の最適な添加量を評価するため、コーティングしたチタニアのモル量に対してバリウム添加量のモル比を変化させ、チタン酸バリウム中空粒子を合成した。得られた中空粒子のXRDパターンを図11に示す。[Ba]/[TiO<sub>2</sub>]=0.9では、チタニアに対してBa添加量が少なかったため、チタンリッチ相であるBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が析出していることを確認した。これに対して[Ba]/[TiO<sub>2</sub>]=1.1では、バリウムリッチ相の存在は確認できず、ペロブスカイト単相となっていることを確認した。図11は、後述する水洗浄および酸洗浄後のチタン酸バリウム中空粒子のXRDパターンであるため、[Ba]/[TiO<sub>2</sub>]=1.1の条件では、過剰なバリウム源が炭酸バリウムとして析出していると考えられるが、酸洗浄により除去されたため、バリウム添加量が過剰な条件でもペロブスカイト単相のチタン酸バリウム中空粒子が得られたと考えられる。

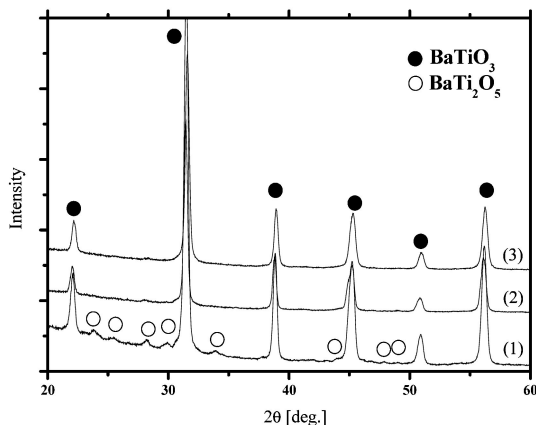


図11 バリウム添加量を変化させて作製したチタン酸バリウム中空粒子のXRDパターン(1)[Ba]/[TiO<sub>2</sub>]=0.9, (2)[Ba]/[TiO<sub>2</sub>]=1.0, (3)[Ba]/[TiO<sub>2</sub>]=1.1.

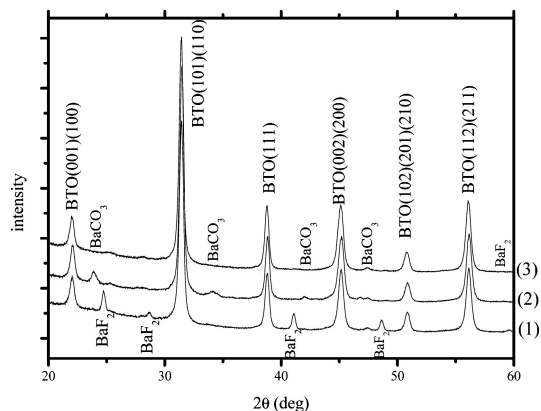


図13 [Ba]/[TiO<sub>2</sub>]=1.0の条件で作製したチタン酸バリウム中空粒子の水洗浄および酸洗浄による結晶相への影響(1): as-deposition, (2): 水洗浄のみ, (3): 水洗浄+酸洗浄.

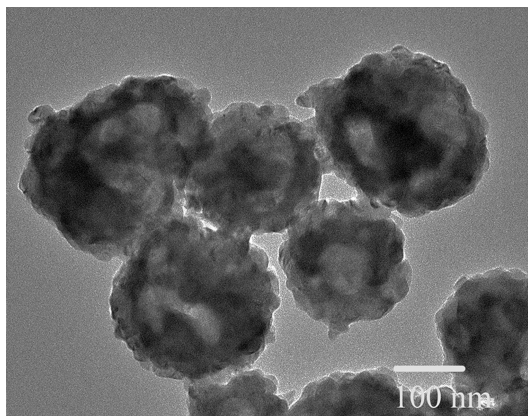


図12 水洗浄および酸洗浄を行なったチタン酸バリウム中空粒子のTEM観察像.

図11の[Ba]/[TiO<sub>2</sub>]=1.0の条件で作製したチタン酸バリウム中空粒子のTEM観察結果および作製後の水洗浄および酸洗浄の効果を、図12および図13に示す<sup>(11)</sup>。図12より、粒子径200~300 nm程度のチタン酸バリウム中空粒子が得られたことが確認できた。また図13より、水洗浄によりBaF<sub>2</sub>の除去が可能であること、またBaF<sub>2</sub>に覆われていたと考えられる僅かな量のBaCO<sub>3</sub>も酸洗浄により除去可能であり、最終的にペロブスカイト単相のチタン酸バリウムのXRDパターンが得られた。すなわち固相法の考え方を取り入れたコーティング技術により、熱分解可能な有機粒子をコア粒子として用いる事で、複合金属酸化物であるチタン酸バリウムの中空粒子が得られる事を確認した。

#### 4. チタン酸バリウム中空粒子の使用例

中空粒子形状の材料は、通常の粒子に比べて表面積が大きくなるため、触媒材料のように大きな表面積を必要とする材料としての応用が期待されている。特に、本稿で紹介したチ

タン酸バリウムのようなペロブスカイト型酸化物の場合、固相法で作製した粒子では比較的平坦な表面を持っているため、その表面積は4 m<sup>2</sup>/g以下と非常に小さい事が知られており、実用触媒として使用する事が難しい。しかし近年、水素製造を目的とした炭化水素の水蒸気改質プロセスに対して、ペロブスカイト型酸化物が触媒担体として非常に有効であることが報告されている。これは、ペロブスカイト型酸化物の格子酸素が動きやすい事を利用して、反応プロセス中に触媒表面に析出する炭素成分を、格子酸素の移動によって酸化させ除去可能であるため、長寿命触媒としての可能性が示されたためである<sup>(19)-(21)</sup>。

また炭化水素の水蒸気改質プロセスでは、メタン水蒸気改質プロセスに対して実用化されているNi/アルミナ触媒のように、金属成分(Ni)を金属酸化物粒子(アルミナ)表面に含浸担持させた触媒材料が使用されている。アルミナ粒子は酸化物粒子の中では比較的表面积が大きく、また含浸担持させたNi金属成分も粒径5 nm以下となり、非常に高い分散性を維持した状態で担持される(図14(a))。しかしペロブスカイト型酸化物は前述したように、比較的平坦な表面を持つため、金属成分を含浸担持させると、図14(b)で示すように金属成分は数10 nmの塊として担持され、金属成分の分散性は低下する。すなわち、長寿命触媒としての可能性は示されているが、表面積および金属成分の分散性の観点から、ペロブスカイト型酸化物粒子の高表面積化が求められていた。

前項で紹介したチタン酸バリウム中空粒子の表面積は、窒素吸着法で表面積を測定したところ13 m<sup>2</sup>/gと、固相法により作製したチタン酸バリウム粒子の報告値の約3倍の値を示すことを確認した<sup>(12)</sup>。そのため、これまでペロブスカイト型酸化物触媒の課題であった表面積の問題を解決できると考え、作製したチタン酸バリウム中空粒子をメタン水蒸気改質プロセスの触媒として適用した例を紹介する。

作製したチタン酸バリウム中空粒子に金属触媒成分であるNiを含浸担持させるため、硝酸ニッケルを水に溶解させた

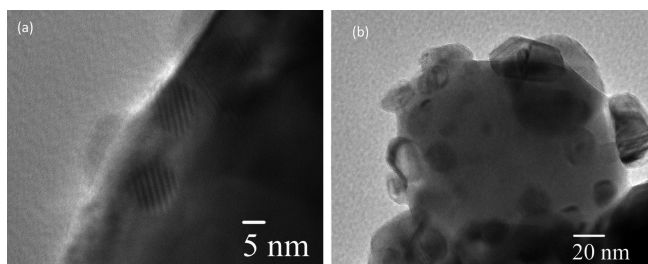
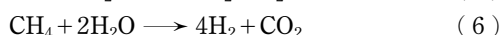
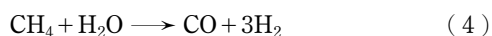


図14 金属触媒成分 Ni をコア粒子に含浸担持した粒子の TEM 観察像 (a) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Ni/BaTiO<sub>3</sub>.

Ni 前駆体溶液中に、作製したチタン酸バリウム中空粒子を分散させ、343 K の条件でゆるやかに蒸発乾固させることで、チタン酸バリウム中空粒子表面に Ni 金属前駆体を含浸担持した。そして 773 K にて空气中で焼成する事で、チタン酸バリウム粒子表面に NiO を生成した。その後水素還元処理により目的とする Ni/チタン酸バリウム触媒を得た。この際、Ni 金属触媒成分の担持量により触媒特性は大きく変化する。今回は他研究グループが報告している固相合成したチタン酸バリウム触媒粒子の触媒活性と比較するため、Ni 担持量を同一の 10 wt.% とした。またメタン水蒸気改質プロセス条件についても、他グループの報告値と比較するため、報告と同一のプロセス条件で測定を実施した。すなわち固定床流通式反応装置を用いて、触媒重量 0.05 g、メタンガス流速 11.32 mL/min、[H<sub>2</sub>O]/[CH<sub>4</sub>]=2.0、反応温度を 1073 K とした。メタン転化率は式(3)を用いて計算し、触媒活性の評価を行なった。

$$\left[ 1 - \frac{C_{\text{CH}_4}}{C_{\text{CH}_4} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{CO}}} \right] \times 100 (\%) \quad (3)$$

ここで C<sub>CH<sub>4</sub></sub>, C<sub>CO<sub>2</sub></sub>, C<sub>CO</sub> は、それぞれ反応プロセス後のガス中のメタン、二酸化炭素、一酸化炭素のモル比を示している。メタンの水蒸気改質プロセスは式(4)の水蒸気改質反応と、式(5)の水蒸気シフト反応により進行するため、一般的には式(6)として示される。



そのため、式(3)を用いてメタン転化率を計算する事で、作製した触媒の触媒活性を評価する事が出来る<sup>(19)</sup>。

図15にチタン酸バリウム中空粒子を触媒として用いた場合の、メタン水蒸気改質プロセスにおけるメタン転化率の経時変化および、固相法により作製したチタン酸バリウム触媒を使用した場合の報告値を示す。Ni 金属触媒の担持量、そして反応プロセス条件を統一して触媒特性の評価を実施しているため、チタン酸バリウム粒子の表面積の違いによる触媒特性への影響を図15で確認することができる。Urasaki 等の報告では、固相法で作製したチタン酸バリウム粒子の表面積は非常に小さいため、このプロセス条件ではメタン転化率は 10% 以下になることを示している<sup>(19)</sup>。しかし中空粒子化しチタン酸バリウム粒子の表面積を増加させることで、同じ材

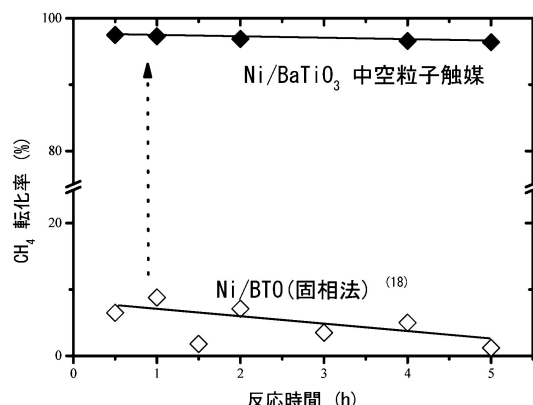


図15 Ni/BaTiO<sub>3</sub> 中空粒子および Ni/BaTiO<sub>3</sub> (報告値) のメタン水蒸気改質プロセスにおけるメタン転化率の経時変化。

料を触媒材料として用いても、メタン転化率は反応 5 時間後においても 96.4% と非常に高い水準を維持した。本プロセス条件の平衡転化率は 99.2% であるため、ほぼ平衡転化率に等しい触媒活性が得られたと考えられる。すなわちコーティング技術を利用した中空粒子化により、表面積の課題を解決する事ができ、材料が本来もつ高い特性を発揮する事が出来たと結論づけた。

## 5. まとめ

ナノ粒子表面への酸化物材料のコーティングは、液相法における不均一核生成を利用することで達成できる。そして、コーティング反応の条件を制御することでコーティング厚さを制御でき、焼成条件によりコーティングした材料の結晶子径の制御が可能である。また粒子表面にコーティングした材料の諸特性は、バルク体で報告されている特性とは異なり、母粒子との界面の影響や、薄膜の場合と同様に母粒子からの拘束力の影響を受ける。

さらに固相法の考え方を取り入れることで、複合金属酸化物材料の粒子表面へのコーティングも可能であり、熱分解可能な有機粒子などにコーティングを実施することで、最終的に中空形状の粒子の作製も可能であった。固相法の考え方を利用して複合金属酸化物を粒子表面にコーティングする場合、熱処理時の拡散距離は非常に重要な因子であり、拡散距離を短くすることが可能となるような材料設計、すなわちコア粒子にコーティングした第一成分の材料の結晶子径を小さくする必要がある。

本稿では、コーティングを利用した材料を触媒材料として適用した例を紹介したが、本技術はナノレベルで粒子表面へのコーティングが可能な手法であるため、コーティング剤とコア粒子の種類を変更することで、光学材料や電子材料など様々な分野への応用も期待できる。またコア粒子の保護膜を、酸化物コーティングにより作製することも可能であり、本技術の適用範囲は非常に広い。このような背景から、今後

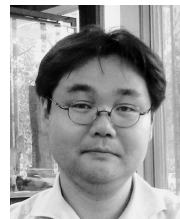
ナノ粒子表面へのコーティング技術の更なる発展が期待される。

本研究の一部は JSPS 科研費15K17894, ホソカワ粉体工学振興財団, 日揮・実吉奨学会, スズキ財団の助成を受けたものです。ここに謝意を表します。

### 文 献

- (1) A. B. Dani and K. Okuyama: *Adv. Powder Technol.*, **22**(2011), 1-19.
- (2) N. Wakiya, M. Yamasaki, T. Adachi, A. Inukai, N. Sakamoto, D. S. Fu, O. Sakurai, K. Shinozaki and H. Suzuki: *Mater. Sci. Eng. B*, **173**(2010), 195-198.
- (3) F. Magnus, T. Warnatz, G. K. Palsson, A. Devishvili, V. Ukleev, J. Palisaitis, P. O. Å. Persson and B. Hjørvarsson: *Phys. Rev. B*, **97**(2018), 174424.
- (4) T. Ohno, H. Yanagida, K. Maekawa, T. Arai, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, S. Satoh and T. Matsuda: *Thin Solid Films*, **585**(2015), 91-94.
- (5) H. Suzuki, K. Yamaguchi and H. Miyazaki: *Composites Sci. Technol.*, **67**(2007), 3487-3490.
- (6) C. Takai, F. Kawajiri and M. Fuji: *Colloids and Surface A*, **463**(2014), 78-84.
- (7) T. Ohno, K. Numakura, H. Itoh, H. Suzuki and T. Matsuda: *Mater. Lett.*, **63**(2009), 1737-1739.
- (8) T. Ohno, S. Tagawa, H. Itoh, H. Suzuki and T. Matsuda: *Mater. Chem. Phys.*, **113**(2009), 119-123.
- (9) T. Ohno, K. Numakura, H. Itoh, H. Suzuki and T. Matsuda: *Adv. Powder Technol.*, **22**(2011), 390-395.
- (10) T. Ohno, K. Numakura, H. Suzuki and T. Matsuda: *Mater. Chem. Phys.*, **134**(2012), 514-517.
- (11) T. Ohno, T. Sugiwa, S. Watanabe, H. Suzuki and T. Matsuda:

- J. Ceram. Soc. Jpn., **121**(2013), 80-83.
- (12) 大野智也, 増田哲大, 杉浦知幸, 渡邊眞次, 松田 剛, 坂元尚紀, 脇谷尚樹, 鈴木久男: *粉体工学会誌*, **51**(2014), 337-342.
- (13) S. Deki, N. Yoshida, Y. Hiroe, K. Akamatsu, M. Mizuhata and A. Kajinami: *Solid State Ionics* **151**(2002), 1-9.
- (14) S. Deki, A. B. Béléké, Y. Kotani and M. Mizuhata: *Mater. Chem. Phys.*, **123**(2010), 614-619.
- (15) K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reocje, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L. Q. Chen, D. G. Schlom, C. B. Eom: *Science*, **306**(2004), 1005-1009.
- (16) M. Anpo, T. Shima, S. Kodama and Y. Kubokawa: *J. Phys. Chem.*, **91**(1987), 4305-4310.
- (17) M. Gärtner, V. Dremov, P. Müller and H. Kisch: *Chem. Phys. Chem.*, **6**(2005), 714-718.
- (18) S. Watanabe, R. Ikeda, H. Kitagawa, N. Nurata and Y. Masuda: *Macromol. Chem. Phys.*, **201**(2000), 896-901.
- (19) K. Urasaki, Y. Sekine, S. Kawabe, E. Kikuchi and M. Matsukata: *Apl. Catal. A*, **286**(2005), 23-29.
- (20) K. Urasaki, K. Tokunaga, Y. Sekine, E. Kikuchi and M. Matsukata: *Chem. Lett.*, **34**(2005), 668-669.
- (21) K. Urasaki, K. Tokunaga, Y. Sekine, M. Matsukata and E. Kikuchi: *Catal. Commun.*, **9**(2008), 600-604.



大野智也

★★

2004年 3月 静岡大学大学院理工学研究科 博士後期課程修了

2005年 4月 北見工業大学機能材料工学科 助手

2011年 4月 北見工業大学マテリアル工学科 准教授

2017年 4月より現職

専門分野: 液相合成・粉体工学・圧電体薄膜・触媒材料

◎液相合成による粒子複合化技術の開発に従事。  
粉体工学的手法を用いたナノ粒子のハンドリング技術や応用を中心に活動。

★★