

補助事業番号 2024M-388

補助事業名 2024年度 燃焼場を用いた多様な複合微粒子デザイン基盤の構築 補助事業

補助事業者名 東京科学大学 工学院機械系 長澤剛

1 研究の概要

本研究は緻密な構造制御が可能かつ簡便な機能性微粒子作製プロセスとして、原料元素を含む前駆体混合溶液を微粒化し、火炎中にて粒子合成を行う火炎合成法(火炎式噴霧熱分解法)に着目する。本研究では火炎合成における合成条件・粒子構造・粒子機能を統一して整理し、目的に合わせたナノ粒子の自在なデザインを可能にする基盤技術を確立することを目指している。その中で、特に本事業においては、異なる二つの燃焼方式にてPt/CeO₂触媒粒子を合成し、粒子構造ならびに排ガス浄化活性を比較した。また、同一の燃焼方式にてあらたにNi/CeO₂を合成し、同条件にて作製したPt/CeO₂粒子と構造を比較した。

2 研究の目的と背景

機能性ナノ粒子は固体触媒や電池電極材料、エレクトロニクス材料、発光材料など、様々な用途への応用が期待され、幅広く研究開発が進められている。ナノ粒子の物性・機能はそのサイズ、形状、組成、結晶性、内部の元素分布、表面構造に大きく影響を受けるため、製造段階ではこれらを緻密に制御することが要求される。一般的な合成法である沈殿法や含浸法等のウェットプロセスの場合、粒子構造の緻密な制御を行う際に各工程が複雑化・多段化する問題がある。そのため、構造制御性が高く、かつ簡便な機能性微粒子作製プロセスの開発が望まれている。その解決法として本研究は火炎中にて粒子合成を行う火炎式噴霧熱分解法(FSP)に着目する。FSPにおける粒子構造決定因子として火炎、前駆体供給法、元素に大別し、これらが合成粒子の構造と機能に与える影響を統合的に調べることにより、様々な材料、構造の粒子を作製する基盤技術を構築することを目的とする。

上記研究目的の中で、本事業においては特に燃焼方式および元素の違いに着目した実験を行った。前者に関しては、前駆体含有水滴を超音波振動子によって微粒化し、バーナ火炎中へと供給するネブライザ型と、前駆体溶液を含む液体燃料を噴霧燃焼させるスプレーノズル型の2つの装置を用い、Pt/CeO₂粒子を合成した。また後者に関しては、ネブライザ型の火炎合成装置を用いてPt/CeO₂とNi/CeO₂を作製し、元素の違いが粒子構造に与える影響を調査した。

3 研究内容

(1) 燃焼方式の違いが粒子構造に与える影響

図1に本研究にて使用する火炎合成装置を示す。図1(a)は前駆体を水に溶かし、霧化して火炎中へと投入する手法であり、もう一つは前駆体を燃料に混ぜ、二流体ノズルにて微粒化し、前駆体を含む溶液自身が周囲酸素と混合されて燃焼(噴霧燃焼)する手法である。ここでは前者をネブライザ型、後者をスプレーノズル型と呼んでいる。本研究ではこれまで取り組んできたネブライ

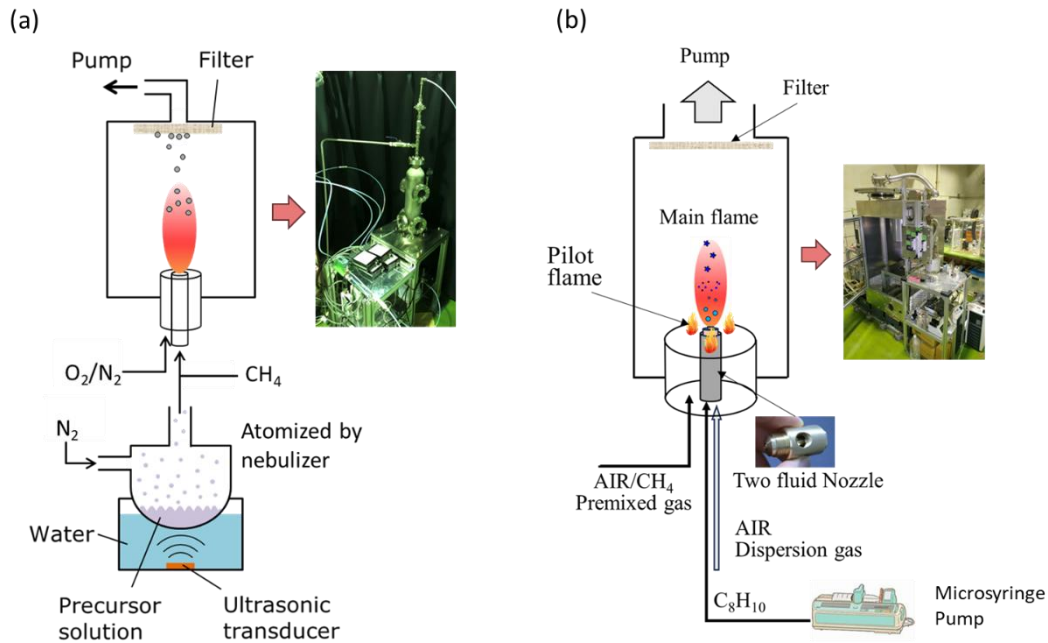


図1 (a) ネブライザ型火炎合成装置. (b) スプレーノズル型火炎合成装置.

ザ型に加えて、新たにスプレーノズル型の装置を構築し、両手法にて合成したPt/CeO₂触媒の構造およびCO酸化特性を比較した。スプレーノズル型の場合、前駆体自身が液体燃料の一部として燃焼するため、水滴が火炎中へ投入されるネブライザ型と比較して、最大1000 K程度高温にて合成が行われる。また、前駆体をスプレーにて供給することから、ネブライザと比較して10倍程度合成量を増加させることが出来る。

図2にネブライザ型およびスプレーノズル型火炎合成装置にて作製したPt/CeO₂粒子のSEM画像を示す。ネブライザ型においては、供給ガスの酸素濃度を変化させることにより、最高火炎温度 T_{max} が1560 K, 1790 K, 2030 Kとなる3条件において実験を行った。スプレーノズル型においては最高火炎温度2340 Kの1条件にて実験を行った。ネブライザ型の場合、いずれの条件においても数百nmの球状CeO₂粒子と数nmの微細なCeO₂粒子が観察され、火炎温度が高いほど微細な粒子が、低いほど球状粒子が支配的になることが分かる。一方スプレーノズル型の場合、ネブライザ型にて見られた数百nmの球状粒子は観察されず、主に微細な粒子が生成している。またこれらの微細粒子が凝集し、焼結体となっている部分も散見される。また、これらの粒子の比表面積は、ネブライザ型については火炎温度の上昇と共に向上した一方、スプレーノズル型は火炎温度2030 Kのネブライザ型と比較して比表面積は減少した。高温火炎においては微細な粒子の生成が促進される一方、高温排ガス中における粒子の凝集が進行し、スプレーノズル型では比表面積が減少したと考えられる。Pt分散度については火炎温度の上昇と共に増加し、スプレーノズル型の粒子が最も高い値となった。またCO酸化性能についても、スプレーノズル型の粒子が最も良好な結果を示した。

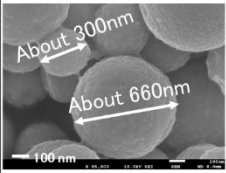
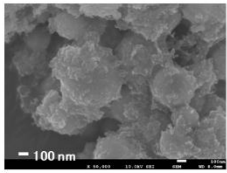
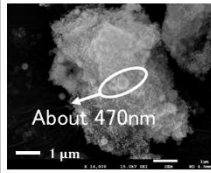
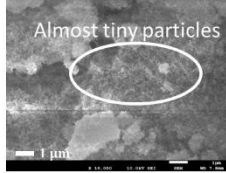
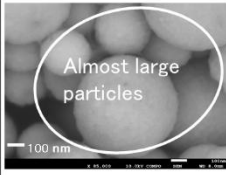
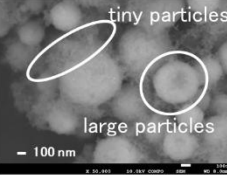
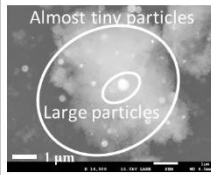
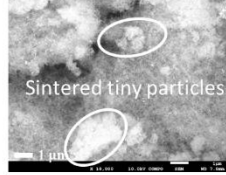
Experimental conditions	ネブライザ型 Low Temperature ($T_{\max} = 1560 \text{ K}$)	ネブライザ型 Middle Temperature ($T_{\max} = 1790 \text{ K}$)	ネブライザ型 High Temperature ($T_{\max} = 2030 \text{ K}$)	スプレーノズル型 ($T_{\max} = 2340 \text{ K}$)
SEM Secondary electrons (二次電子像)				
SEM Backscattered electrons (反射電子像)				

図2 ネブライザ型(3条件)およびスプレーノズル型(1条件)によって合成したPt/CeO₂粒子のSEM画像.

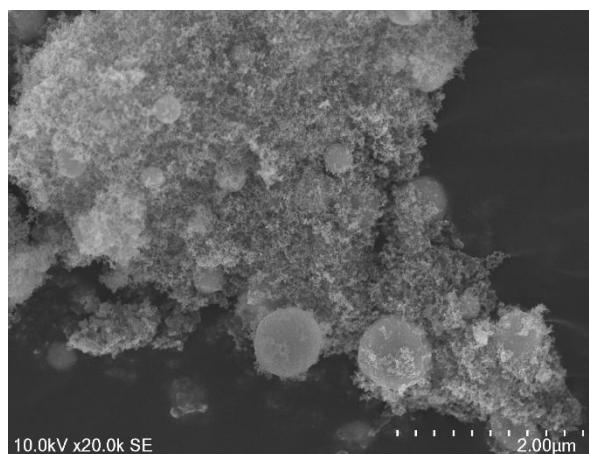


図3 ネブライザ型火炎合成装置($T_{\max} = 2030 \text{ K}$)によって合成したNi/CeO₂粒子のSEM画像.

(2) 元素の違いが粒子構造に与える影響

同一火炎条件にて、構成元素の違いが粒子構造に与える影響を調べるため、ネブライザ型の $T_{\max} = 2030 \text{ K}$ において、メタネーション触媒等に利用されるNi/CeO₂粒子を合成し、同条件にて合成したPt/CeO₂と比較した。なお、NiおよびPtの担持量はどちらもCeO₂に対して5 wt%としている。図3は合成したNi/CeO₂粒子のSEM画像である。図2のネブライザ型・ $T_{\max} = 2030 \text{ K}$ のPt/CeO₂と同様、球状粒子と微細粒子が混在している。一方、Ni/CeO₂の方が球状粒子は多く観察され、BET比表面積もPt/CeO₂の半分程度となっている。このことより、前駆体液滴に含まれる元素によって

粒子形成メカニズムが影響を受ける可能性が示唆される。一つの可能性として、前駆体が含まれることにより、液滴の蒸発挙動が変化し、これが含有元素によっても影響を受けることが考えられる。Ptの場合、Niと比較して液滴の急峻な蒸発が促進され、微細な粒子が多く生成した可能性が考えられる。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究では火炎を用いた粒子合成手法である火炎式噴霧熱分解法を用い、目的に合わせたナノ粒子の自在なデザインを可能にする基盤技術を構築することを目指している。本研究が実用化されることにより、ワンステップの簡便な手法による複合ナノ粒子の自在なデザインが可能になり、固体触媒や燃料電池・バッテリー用電極材料、エレクトロニクス材料、発光材料など、幅広い分野におけるシンプルなナノ粒子製造技術として活用される可能性がある。火炎合成は比較的小規模な設備で複雑な粒子を連続合成できる特徴を有する。本手法は、将来的には多様化する社会ニーズに対応可能な新材料合成技術として、産業界に幅広く導入されることが期待される。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

申請者はこれまで、火炎合成によるナノ粒子の構造制御技術の開発、およびこれを用いた高性能な担持金属触媒微粒子の合成を目指す研究を推進してきた。本研究においては、これまでのネブライザ型火炎合成装置に加えて、新たにスプレーノズル型合成装置を構築し、これを用いた高機能触媒粒子合成の可能性を示すことが出来た。また同一火炎条件にて2種類の元素についての火炎合成を行い、これまで中心的に調べてきた火炎条件だけでなく、構成元素が粒子構造に影響を与えることが明らかとなった。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

- ○長澤 剛, 峯岸 直也, 李 佩周, 小酒 英範, “燃焼場を利用した高活性・高耐久な担持金属触媒粒子の合成に関する研究”, 第61回日本伝熱シンポジウム講演論文集, B332, 公益社団法人 日本伝熱学会, May 2024.
- ○中村 真季, 岡田 公誠, 長澤 剛, “火炎式噴霧熱分解によるメタネーション用触媒の合成と構造評価”, 第135回触媒討論会, 1P63, 一般社団法人触媒学会, Mar. 2025.
- Peizhou Li, ○Tsuyoshi Nagasawa, Hidenori Kosaka, ”Research on the synthesis of Pt/CeO₂ nanoparticles by diffusion combustion”, HTSJ International Heat Transfer Symposium, IIOS7-3-03, May 2025.

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

本報告書を研究者ホームページに掲載

(<https://sites.google.com/view/nagasawa-website/achievements?authuser=0>)

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 東京科学大学工学院(トウキョウコウギョウダイガクコウガクイン)

住 所: 〒152-8550

東京都目黒区大岡山2-12-1

担 当 者: 准教授 長澤剛(ナガサワツヨシ)

担 当 部 署: 機械系 長澤研究室(キカイケイ ナガサワケンキュウシツ)

E - m a i l: nagasawa.t.ab@m.titech.ac.jp

U R L: <https://www.nagasawalab-te.com/>