

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 25 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2015

課題番号：15K14180

研究課題名(和文)空間露出した高温安定化ナノ粒子複合材の新規組織制御プロセスの研究

研究課題名(英文) Study on process of controlled novel microstructure in high temperature stable nanoparticle composite sintered for nanospace

研究代表者

小澤 正邦(OZAWA, MASAKUNI)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

研究者番号：30252315

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：空間に露出したナノ粒子が自発的に組織形成するセラミックス複合材の生成原理を解明しこれを触媒用担体とする技術を検討することを目的とした。環境浄化材料への応用において実用性の高い組成系で固相反応と焼結現象の組み合わせ1000 以上でも安定なナノ粒子を含む多孔質を形成すべく各種の実験により検討した。新たに制御できたナノ複合組織ではナノ粒子の複合酸化物が析出した状態で存在した。これらナノ粒子はガス相と接触できかつ1000～1300 程度の高温化で安定な組織を有しており、環境浄化へ応用できる触媒担体等としての可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：The thermally induced microstructure changes of alumina based nanocomposite was examined for the purpose of nanoparticles, dispersed and sintered for free space, which is important for catalytic application. The modified aluminas were heated in the temperature range of 1000-1300 °C, and characterized by surface area measurement, X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and transmission electron microscope (TEM). The solid state reaction of lanthanum oxide with matrix alumina lead to form complex oxide nanoparticles as the secondary particles of alumina. The relationship among phase development, surface structure and sintering phenomena will be discussed.

研究分野：無機材料プロセス 環境触媒

キーワード：多孔質 自己組織化 焼結 ナノ粒子 環境浄化 アルミナ 複合材料 ランタン

1. 研究開始当初の背景

大気環境浄化・保全用セラミックスにはその素材の特徴を生かした新規開発への期待がある。産業上オンサイト浄化技術では、排気に対して高速流条件での浄化性能、耐久性、耐熱性をもつ部品化しやすい多孔質セラミックスを必要とする。このような触媒材では、高温でそのナノ状態を保持しなければ、実用上の浄化触媒として広く使用できない。一般に微粒子のシンタリングや粒子粗大化は、粒径が小さくなるほど促進される。また、温度上昇とともに急速に促進され、数百度程度でナノ粒子状態を維持するのは困難となり、1000 程度の高温で 10nm 程度のナノ粒子を安定に保持することは難しいとされる。

2. 研究の目的

ナノ粒子の特異性を活かした材料の機能化については、近年、研究開発が盛んに行われている。しかし、環境浄化や高温ガス耐久材に活かそうとする燃焼用や高温排気浄化触媒材料の開発では、ナノ粒子を空間に露出した形態で、反応で使用温度域である 1000 程度でも安定に存在させる必要がある。一般にこのようなナノ粒子触媒材の作製工程は、いったん形成した多孔質組織に含浸等を操作により、導入することが行われ、その後の高温焼成で、ナノ粒子が焼結をおこし、期待された性質が失われることが多い。

そこで本研究では、従来難しいとされた 1000 付近でも安定なナノ粒子を保持した触媒担体の創製を目指した検討を行った。とくに、本研究が見出した、空間に露出したナノ粒子が自発的に組織形成するセラミックス複合材の生成原理を追求して、その現象解明と組織制御の有用性を示すことをすることを目的とした。さらに、焼成時に自発的に多孔質を形成するプロセスを開発し、部品に向けての加工性を改善する可能性のある環境浄化材料での応用可能な素材開発を目指した。

3. 研究の方法

触媒機能を有するナノ粒子を複合化した触媒材料の研究では、その多くは低温でナノ粒子を合成し利用するのがふつうであるのに対して、本研究では新たな方法を用いた。その特徴は、自己形成する多孔質材であり、特定の複合粒子を原料にして焼結すると、造孔剤なしで多孔質が自己形成する現象を利用した。

特定組成の原料を 1000~1300 で焼成し、同時に起こる自己組織形成過程で作製した一連の試料を作成する。原料はあらかじめ成形し、そのまま焼結させるが、さらに高温で、焼結時に自己形成される多孔質材の内部組織の形成が可能な条件等を見出すように研究した。同時に、焼結改善と高強度

化、さらには耐熱鋼等の基材成分である部材に本触媒成分を付与によるような機能化に関する検討も追求した。

4. 研究成果

実用性の高いアルミナ系で、固相反応と焼結現象の組み合わせで、1000~1300 で希土類添加アルミナの固相反応とナノ複合微粒子、さらに複合多孔質へ変化する微細構造の形成過程を明らかにした。本研究では、とくにランタン添加アルミナ系で見出された自己組織形成現象を詳細に追跡した。固相反応機構解明のための高温処理後の X 線回折、また複合組織制御解析に電子顕微鏡を用いて新たに見出されたナノ複合組織は、アルミナ組織内の 10~20 ナノメートルの複合酸化物が析出したもので、ガス相と接触でき、1000 程度の高温化で安定な組織を有していた。図 1 にその観察例を示す。多孔質アルミナマトリックス内に白い LaAlO₃ 相がナノ粒子として存在している。アルミナとアルミナ系複合酸化物がナノ粒子状態で混合する組織は 1000~1200 でも安定である材料となる。電子顕微鏡像からは 10~20nm の複合酸化物がアルミナマトリックスに分散した材料となっていることがわかる。走査電子顕微鏡写真では、2 次電子像は形態を、また反射電子像は重金属成分を多く含む領域を示すので、これらの材料はランタン組成を高分散する。

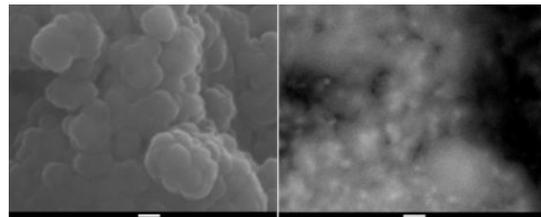


図 1 ナノ粒子複合組織をもつセラミックス多孔質材の微細構造（走査型電子顕微鏡像，左が 2 次電子像，右が反射電子像。白色バーは 100nm を示す）：多孔質アルミナマトリックス内に、反射電子像で白く見える LaAlO₃ 相がナノ粒子として分散している。

さらに、本材は 1200 付近までの高温での安定性を保持していることが特徴であることがわかった。1000 熱処理では La 添加量の増加にともない比表面積が低下した。無添加試料が約 100m²/g であるのに対して 0.1mol%La 添加試料では 96 m²/g、10mol%La 添加試料では 55 m²/g まで低下した。一方、1200 熱処理では、顕著な La 添加の向上効果が現れ、1200 では無添加試料の比表面積が 46m²/g まで大きく低下したのに対して、わずかに 0.1mol% の La 添加によりこのような急激な比表面積低下が抑制されて、0.3~1.5mol%La 添加試料では約 80m²/g の高比表面積を保持した。しかし、さらに La 添加量

が増加すると比表面積は次第に小さくなり10mol%La 添加試料では約 50 m²/g であった。比表面積の点で最適値ではないが、反応にをともなう複合化形成してもなお本研究で得られた 1200 焼成ナノ粒子材の比表面積は 50m²/g 以上であった。触媒担体とするのにも十分であり、担体に触媒機能が付与させることが可能になる組織を持ち合わせた材料と創製できた。

ナノ粒子は、このような高温下で高い表面積を保持した状態で分散していることは難しいと考えられてきたが、この系の安定性向上の研究によりナノ複合粒子状態でその状態を維持することができた。本材料では、ナノ粒子の分散と高い比表面積、さらに高温安定性を保持するため燃焼触媒のような熱的に厳しい条件で使用される排気浄化触媒の担体材料として期待できる。

また、一般にこのようなナノ粒子触媒材の作製工程は、いったん形成した多孔質組織に含浸等を操作により、導入することが行われるが、本例では一段の焼成でこのようなナノ粒子/多孔質が生成することに特徴がある。材料プロセスとしてセラミックスの焼結現象を活かした点に利点があると考えている。

本研究では、高温での排ガス浄化等触媒活性の保持が期待できる複合酸化物（ペロフスカイト相）を保持した多孔質（成形・焼結体）を、自己組織現象を通じて一段で作製できるため、セラミックスフィルターの加工性の観点からの利点を有する。さらに、排気処理等の実用には、高温でナノ粒子が安定であることが重要であるが、ナノ粒子を多孔質マトリックスに添加しただけでは高温でシンタリングをおこすためその熱的安定性が保たれない。すなわち、本研究では、1000 以上の高温で自発的にナノ粒子を生成させることができた。

また、部材応用的な観点から発展した検討として、このような現象の利用が耐熱性フェライト鋼上の触媒用アルミナコート層の熱安定性の改善にも役立つ可能性を見出した。

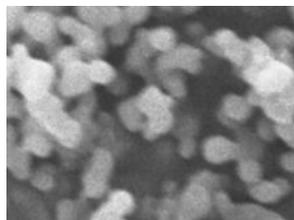


図2 耐熱鋼表面にコート形成したアルミナ複合体層

図2は、耐熱鋼とアルミナ層の界面の電子顕微鏡像（アルミナ側を強制剥離した後）であり、上記組織が耐熱鋼表面の酸化層と結合して安定な組織が形成されている。このようなナノ粒子含有アルミナは金属基体

上にも形成できることを示唆する結果である。

このように複合酸化物ナノ粒子を、固相反応を伴う焼結現象によって自発的に多孔質複合体の中に組織形成（空間に露出して析出）する組織制御とその成形プロセスを研究した結果、ナノ粒子が自発形成する多孔質複合材料の作製及び組織制御の可能性を見出した。具体的には、1000~1300 でアルミニウム酸化物系の素材を用いればその固相反応とナノ複合微粒子現象、さらに複合多孔質へ変化する微細構造の形成過程によって、自己再生型触媒を含む環境浄化用フィルターとしての応用可能性を見出した。1000 以上の高温で自発的にナノ粒子を生成させ、利用するといった観点はこれまでにないものであり、環境浄化へ応用できるセラミックス、とくに排気浄化触媒担体・フィルター等として利用できる可能性がある。

一部の試料をVOV除去触媒試験に供したところ良好な浄化性能を示しており、今後、応用面から展開が期待できる成果が得られた。

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0件)

〔学会発表〕(計5件)

[1] Masakuni Ozawa, Takahiro Noguchi, Masaaki Haneda, " Total oxidation of toluene and thermal stability of lanthanum alumina based composite catalyst ", The 15th Korea-Japan Symposium on Catalysis, May 26-28, 2015, Busan, Korea

[2] Masakuni Ozawa, Takahiro Noguchi, Masaaki Haneda, " Nanostructural development and oxidation catalysis over metal oxides supported on Lanthanum modified alumina composite ", 9th international conference on f-elements, Oxford, Sept. 6-9, 2015, Oxford, UK

[3] Masakuni Ozawa, Tomohiko Inagaki, " Surface modification and phase development of -alumina nanoparticles with rare earths ", The 10th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, Sept. 13-16, 2015, Manchester, UK

[4] 小澤正邦, 荒木健一 「耐熱性フェライト鋼上の触媒用アルミナコート層の熱

安定性」日本金属学会 2016 春期大会 2016
年 3 月 23-24 日 東京

[5] 小澤正邦, 西尾吉豊 「空間露した
高温安定化ナノ粒子複合触媒の耐熱性」 日
本化学会 2016 春季年会 2016 年 3 月 25-27 日
京都

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小澤 正邦 (OZAWA, Masakuni)
名古屋大学 未来材料・システム研究所・教
授
研究者番号: 3 0 2 5 2 3 1 5

(2) 研究分担者 なし
()

研究者番号:

(3) 連携研究者 なし
()

研究者番号: