

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H05888・19K21068

研究課題名(和文) 火炎式噴霧熱分解を用いた複合ナノ粒子構造制御による担持金属触媒の高分散・高耐久化

研究課題名(英文) Flame spray pyrolysis of stable composite nanoparticles with high surface area for metal supported catalysts

研究代表者

長澤 剛 (Nagasawa, Tsuyoshi)

東京工業大学・工学院・助教

研究者番号：80824010

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：燃料電池の電極や燃料改質・排ガス浄化用触媒として広く使用される担持金属触媒においては、小さな金属粒子サイズと高い分散状態を長時間維持できる構造の開発が強く望まれる。本研究では、燃焼合成によって金属が担体マトリックスに固定化された複合ナノ粒子を作製し、金属粒子の凝集を防ぎつつ高い比表面積・分散状態を有する触媒構造を実現することを目的とする。二重管構造の拡散火炎バーナーを有する燃焼合成装置を製作し、前駆体溶液は超音波振動によって霧化してバーナー火炎中に供給する構造とした。本装置を用いて白金/セリアナノ粒子の合成を行い、3次元構造を含む詳細な構造解析を実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

工業的に広く用いられる担持金属触媒においては、貴金属の凝集を防ぐことは大きな課題である。現在は凝集による性能劣化を見越して過剰な貴金属を使用することで対応しており、資源有効利用とコストの両面から問題となっている。本研究課題では燃焼合成によって従来よりも耐凝集性の高い構造を有する触媒粒子を作製することを目指している。また燃焼合成で得られる特異な構造を触媒の安定性向上に利用するという今回のアプローチは、燃焼による材料合成の分野において新しい視点であり、学術的意義を有する。

研究成果の概要(英文)：For automotive exhaust after-treatment catalyst, precious metal agglomeration and following deterioration of catalytic conversion efficiency is one of the big problems. In order to stabilize metal phase and prevent agglomeration, here we aim to fabricate composite nanoparticles consisting of precious metal and oxide phases by combustion synthesis method. For particle fabrication, combustion synthesis apparatus with coaxial flow diffusion flame burner with double tube structure was constructed. In CH₄/O₂ diffusion flame, chemical precursor solution atomized by ultrasonic vibrator is supplied with N₂. By using the constructed equipment, Pt/CeO₂ nanoparticles were synthesized. From a mixture solution of Ce and Pt precursors, 5wt% -Pt/CeO₂ nanoparticles with CeO₂ diameter of around 100 nm and Pt of around 10 nm were synthesized. In addition, 3D-structure observation of Pt/CeO₂ particles by TEM tomography shows that Pt particles are embedded on CeO₂ surface or included inside CeO₂ particles.

研究分野：熱工学

キーワード：燃焼合成 ナノ粒子 構造制御 担持金属触媒 熱流体工学

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

エネルギー使用量や CO₂ 排出量の増加が問題となる中で、燃料電池による高効率な発電システムの実現や、水素を始めとする燃料の改質・製造プロセスの高度化への要求が年々高まっている。また年々厳しくなる自動車排ガス規制への対応から、燃焼後の排ガス浄化システムもその重要度を増している。これら燃料電池の電極や燃料改質・排ガス浄化用の触媒としては、カーボンや酸化物の担体に白金やパラジウム、ニッケル等の金属粒子を担持した構造が広く用いられる。このような担持金属触媒においては、金属粒子サイズをできるだけ小さくすることで比表面積を増やし、反応サイトの増加及び貴金属使用量の低減が図られる。一方でシングル~数十 nm の金属粒子は触媒使用時に凝集が進み、比表面積の低下及び性能の劣化を招くことが知られている (Zhang et al., *J. Power Sources* 273, 62 (2015))。このため、小さな粒子サイズ、高い分散状態を長期間維持できる構造を有する担持金属触媒の開発が強く望まれている。

2. 研究の目的

上述のような背景を踏まえ、本研究では粒子の凝集が起きにくい、高い安定性を有する構造の担持金属触媒を作製することを目的とする。図 1(a)に一般的な担持金属触媒の構造を、(b)に本研究で作製を目指す構造を示す。(a)のように金属ナノ粒子を単体で分散させた場合には、粒子同士の凝集が容易に進行する。そこで本研究では(b)に示すように、金属と担体材料から成るコンポジット状のナノ粒子を作製したのち、これを担体上に焼結・固定化することを考える。担体材料部分がマトリックスとなって金属粒子を固定化することで、凝集を防ぎつつ高い比表面積・分散状態を実現することが可能となる。

図 1(b)に示すような粒子を作製する手法として、本研究ではバーナー火炎を用いた燃焼合成法に着目する。燃焼合成はワンステップで高純度粒子の大量生産が可能であり、また火炎温度、燃料や前駆体の供給流量などの操作量を適切に制御することで様々な構造を有する粒子を作成できる可能性を有する。本研究では原料として前駆体溶液を用いる燃焼合成装置を新たに製作し、これを用いて貴金属/酸化ナノ粒子を合成し、耐凝集性の高い粒子構造を実現することを目的とする。

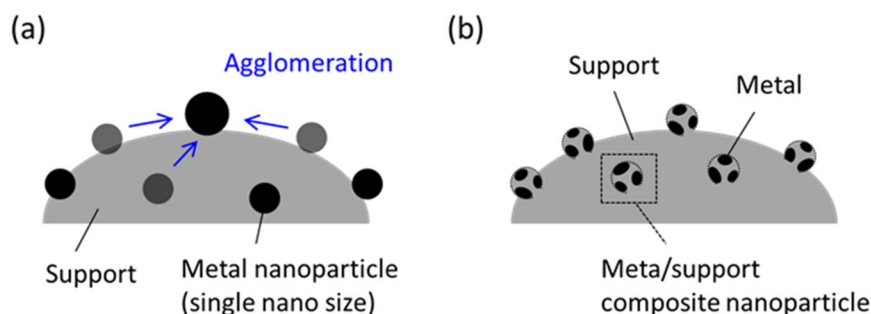


図 1 (a)一般的な担持金属触媒の構造と(b)本研究で提案する構造

3. 研究の方法

まず始めに、図 2 に示すように燃焼合成装置の設計・製作を行った。燃焼室内に二重管構造の同軸拡散バーナーが設置されており、バーナーへの供給ガスの流量はマスフローコントローラにより成分ごとに独立に制御される。使用するガスの成分は窒素、酸素、メタンである。二重管の外管には酸素と窒素の混合気を供給する。内管には超音波振動子で霧化された前駆体溶液を窒素と共に供給し、メタンと混合させたうえで燃焼室へと導入する。燃焼室内のバーナー火炎にて生成された粒子の一部はポンプにてサンプリング流路へと導入され、グラスファイバーフィルターによって捕集される。これを電子顕微鏡で観察することにより、粒子構造を評価した。

4. 研究成果

まず製作した燃焼合成装置のバーナー特性を調べるため、火炎観察実験を行った。火炎には前駆体を含まない水ミストを供給し、等量比 $\phi=0.21$ にて窒素希釈率 X を変化させたところ、 $X=1.95$ の場合が最も火炎の色が均一かつ安定性も高かったため、本条件の火炎を以後の粒子合成時に用いることとした。

次に本装置を用い、セリアおよび白金/セリアナノ粒子の燃焼合成を行った。Ce 前駆体として $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、Pt 前駆体として $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$ を用いた。白金/セリアナノ粒子の合成の際はこれらの前駆体をあらかじめ均一に混合した上で霧化し、バーナー火炎へと供給した。FE-SEM の観察結果より、Ce 前駆体濃度を 5.0×10^{-2} mol/L としてセリアを合成したところ、粒子同士が凝集・焼結し、大きな塊として観察された。そこで濃度を $1/10$ の 5.0×10^{-3} mol/L としたところ、粒径 100 nm 程の独立した粒子が得られることが明らかとなった。しかし本条件においては粒子状でない物質もファイバー上に多数観察されており、前駆体濃度が低い場合、本合成条件においては粒子成

長の進行が十分ではない可能性も考えられる．これに関しては，今後詳細な検討が必要である．なお得られた粒子の構造に関しては，ラマン分光より CeO_2 としての結晶構造を有することが確認された．

白金/セリアナノ粒子の場合は Ce 前駆体濃度を $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ とし，これに Pt/CeO_2 が 5wt% となるように白金前駆体を追加して燃焼合成を行った．図 3(a), (b) にそれぞれ合成した白金/セリアナノ粒子の FE-SEM 像および TEM 像を示す．図 3(a) より，直径 100 nm 程度のセリア粒子上に存在する直径 10 nm 程度の白金粒子が白い点として鮮明に確認できる．しかしこの図では 1 個のセリア粒子上に白金粒子が 2 個程度しか確認できない．これは CeO_2 と Pt の密度 (7.22 と 21.45 g/cm^3) と照らし合わせると白金担持量約 0.2wt% に相当し，合成条件である 5wt% よりも非常に低い．一方(b)の TEM 像においては，1 個のセリア粒子上に直径 3~20 nm 程度の白金粒子が 8~15 個程度と，SEM 像と比較して多くの白金粒子が確認される．透過像である TEM では SEM 像と比較して多くの白金が観察されたことから， CeO_2 粒子内に内包された Pt 粒子が透過された像として観察された可能性が考えられる．しかしこれを確かめるためには，粒子の 3 次元的な構造を調べる必要がある．

そこで複数の角度から同一粒子の TEM 像を取得し，3 次元画像として再構築する TEM トモグラフィーを実施した．得られた立体像及び断面スライス像より， Pt は CeO_2 表面上には存在せず表面近くで一部埋め込まれている，あるいは CeO_2 に内包されていることが明らかとなった．今後，前駆体供給方法や火炎条件など，燃焼合成プロセスを改良していくことで，より貴金属比表面積を確保しつつ，構造安定性に優れた触媒粒子が作製可能になると期待される．

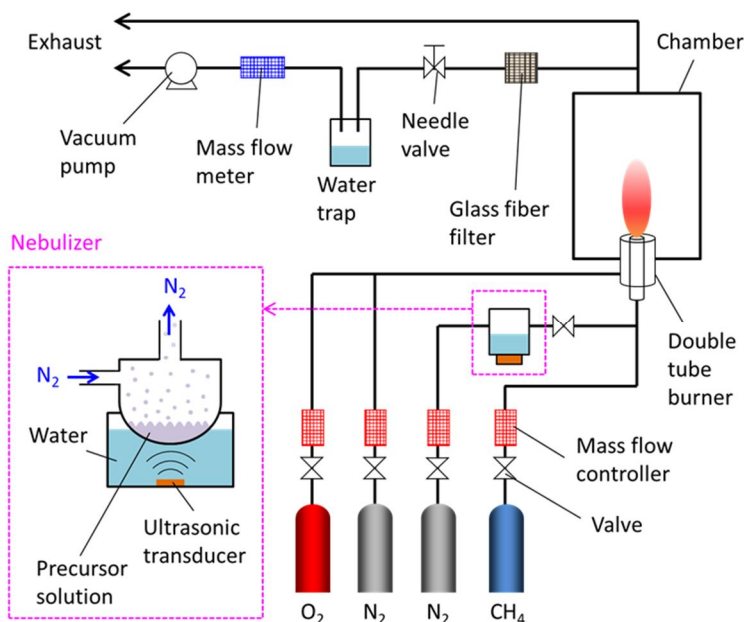


図 2 本研究で製作した燃焼合成装置

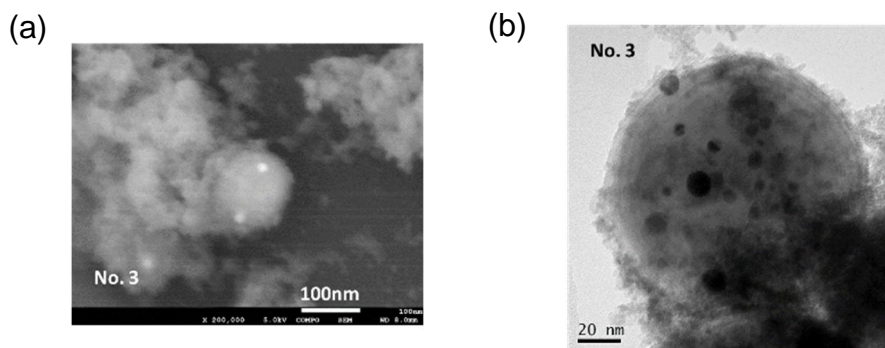


図 3 燃焼合成で作製した白金/セリアナノ粒子の(a)FE-SEM および(b)TEM 像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 松本 魁, 長澤 剛, 佐藤 進, 小酒 英範
2. 発表標題 燃焼合成による白金/セリアナノ粒子の構造制御に関する研究
3. 学会等名 第57回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tsuyoshi Nagasawa, Kai Matsumoto, Susumu Sato, Hidenori Kosaka
2. 発表標題 Study on Structural Control of Metal/Oxide Nanoparticles by Combustion Synthesis Method
3. 学会等名 The Second Pacific Rim Thermal Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ http://www.ec.ctrl.titech.ac.jp/japanese/index.html
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----