

令和 5 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14665

研究課題名（和文）燃焼合成によるナノ粒子三次元構造制御技術の確立と担持金属触媒への応用

研究課題名（英文）Control of three-dimensional structure of nanoparticles by combustion synthesis and its application to supported metal catalysis

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） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では担持金属触媒の粒子構造制御手法として気相燃焼合成法に着目し、白金/セリアをモデル系として様々な条件においてナノ粒子合成を実施した。前駆体溶液を超音波振動で霧化して拡散バーナ火炎中へと供給するタイプの燃焼合成装置を用い（火炎噴霧熱分解法）、火炎温度および前駆体濃度が白金/セリアナノ粒子の構造に与える影響を調査した。その結果、合成粒子は直径100nm程度の球状のセリア粒子と、10nm以下の微細なセリア粒子から構成され、高温になるほど微細粒子の生成が支配的であることが分かった。またTEMを用いてセリア構造や白金位置の詳細な観察を行い、これらの結果をもとに火炎中の粒子生成機構を考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、火炎式噴霧熱分解における貴金属/酸化物粒子構造の形成機構の理解が進んだことにより、担持金属触媒として最適な構造を得るためのバーナー設計、前駆体選定、実験条件設定などの最適化へとつなげていくことが出来る。火炎式噴霧熱分解により、簡易なワンステップで高耐久と高活性を両立する微粒子構造の合成が実現できれば、これまでの多段階かつ複雑なウェットプロセスに代わる新たな微粒子触媒作製プロセス技術として発展していく可能性を有する。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focused on combustion synthesis as a method for controlling the particle structure of supported metal catalysts, and performed nanoparticle synthesis under various conditions using Pt/CeO<sub>2</sub> as a model system. The precursor solution was atomized by ultrasonic vibration and fed into a diffusion burner flame (flame spray pyrolysis), and the effects of flame temperature and precursor concentration on the structure of Pt/CeO<sub>2</sub> nanoparticles were investigated. The results showed that the synthesized particles consisted of spherical ceria particles of about 100 nm in diameter and fine ceria particles of 10 nm or less, and that the formation of fine particles was more dominant at higher temperature. Detailed observations of the ceria structure and platinum positions were made using TEM, and the particle formation mechanism in the flame was discussed based on the above results.

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

### 1. 研究開始当初の背景

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はその重要度を増している。また、水素やアンモニアといった新たなエネルギーキャリアの導入も見据え、種々の燃料の改質・製造プロセス高度化への要求も年々高まっている。これら排ガス浄化システムや燃料改質用の触媒としては、酸化物等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。担持金属触媒においては、金属粒子サイズを可能な限り小さくすることで比表面積を増やし、反応サイトの増加およ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、比表面積の低下および性能の劣化を招く。このため現在は、凝集による性能劣化分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（小川他, 自動車技術会春季大会予稿集, 20175299, 2017）、資源有効利用とコストの両面から問題となっている。以上より、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

本研究では多様な構造の粒子が作製可能な手法として燃焼合成に着目し、これを用いて貴金属粒子の凝集を抑制しつつ高い比表面積を有する、最適な担持金属触媒構造を実現することを目的とする。前駆体溶液を超音波振動で霧化して拡散バーナ火炎中へと供給するタイプの燃焼合成装置を用い（火炎式噴霧熱分解法）、白金/セリアをモデル系として様々な条件においてナノ粒子合成を実施し、粒子構造制御因子の解明と貴金属の凝集を抑制しつつ高い比表面積を有する最適な触媒構造の実現を目指す。

### 3. 研究の方法

本研究では図 1 に示す火炎式噴霧熱分解装置を用いて粒子合成実験を行った。燃焼室内に二重管構造の同軸拡散バーナが設置されており、バーナ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。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、メタンと合流させたうえで燃焼室へと導入する。燃焼室内のバーナ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。得られた粒子の構造は XRD、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) にて評価するとともに、粒子の比表面積と白金分散度を BET3 点法および CO パルス吸着法によって測定した。実験条件としては内管のメタン流量、窒素流量、および外管の総流量は固定し、外管の窒素と酸素の比率を変化させることで火炎温度を変化させた。本研究では全体の酸素体積分率  $F_{O_2} = 0.29, 0.44, 0.76$  の 3 条件で白金/セリア粒子の合成を実施した。バーナ火炎の数値シミュレーションより、各条件の最高火炎温度は 1556 K ( $F_{O_2} = 0.29$ ), 1785 K ( $F_{O_2} = 0.44$ ), 2026 K ( $F_{O_2} = 0.76$ ) である。前駆体溶液は Ce と Pt の前駆体が Pt/CeO<sub>2</sub> = 5wt% となる比率にて均一に混合した水溶液を使用し、Ce 前駆体濃度は  $5.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1}$  mol/L の範囲で実験を行った。

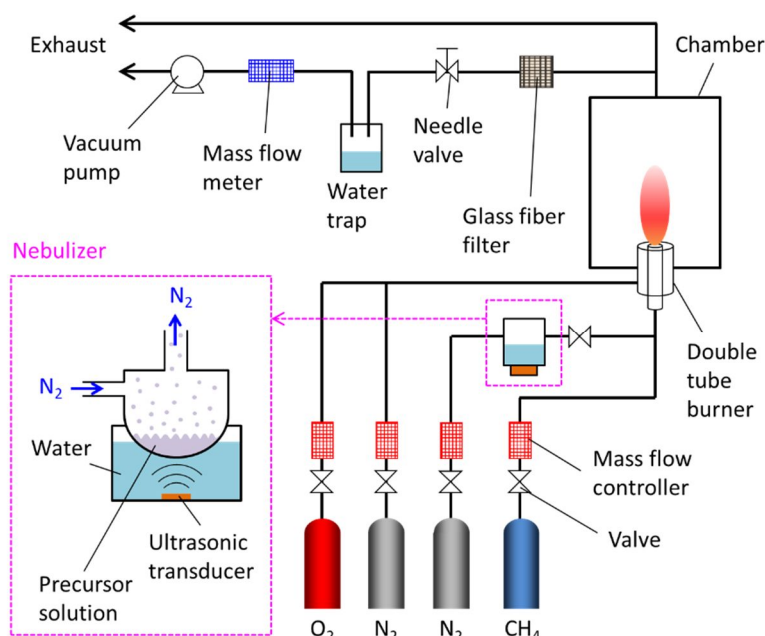


図 1 火炎式噴霧熱分解装置

#### 4. 研究成果

図2にCe前駆体濃度 =  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L,  $F_{O_2} = 0.29, 0.44, 0.76$  の3条件にて合成されたPt/CeO<sub>2</sub>粒子のSEM写真を示す. 各SEM像には $F_{O_2}$ の値と共に, 対応する最高火炎温度も示している. 本図より, いずれの条件においても合成粒子は直径100 nm程度の球状のセリア粒子と, 10 nm以下の微細なセリア粒子から構成され, 高温になるほど微細粒子の生成が支配的であることが分かる. また白金粒子については, 球状セリア粒子上に10 nm程度のサイズで担持されていることが確認できる. SEM像からは, 微細粒子上には白金は明確に確認されない. また火炎温度一定(1785 K)で前駆体濃度を变化させたところ, 濃度の減少に伴って球状セリアの粒径は減少する一方, 球状セリアに担持された白金の粒径は大きく影響を受けないことが明らかとなった.

次に図3(a)に種々の条件で得られたPt/CeO<sub>2</sub>粒子のTEM画像を示す. No.1~3はCe前駆体濃度 =  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L,  $F_{O_2} = 0.76, 0.29, 0.44$ である. またNo.4はCe前駆体濃度 =  $5.0 \times 10^{-2}$  mol/L,  $F_{O_2} = 0.44$ の条件にて合成したものである. No.1の最高火炎温度2026 Kにて合成された微細なセリア粒子上には, TEM観察からも明確な白金の存在は確認されない. しかし同位置にてEDS分析を行ったところ, 全体的に白金の信号が検出された. これは, 微細セリア粒子上にはシングルナノ~原子レベルの白金が高分散に担持されていることを示している. またNo.2,3の球状セリア粒子内には10 nm程度の白金が分散担持されていることが確認される. TEMトモグラフィを用いた立体構造観察より, これらの白金粒子はセリア粒子内部または表面に埋め込まれる形で担持されていることが明らかになっている. これらに加え, 低温においては多結晶構造を有するセリア粒子が多く確認され(No.2), 高前駆体濃度においては中空セリア粒子が生成されることも確認された(No.4).

以上の結果をもとに, 図3(b)に示すように粒子生成機構の考察を行った. 火炎式噴霧熱分解におけるPt/CeO<sub>2</sub>粒子の生成には気相反応による粒子生成ルートと液滴からの生成ルートの大きく2つが存在し, 前者の場合は微細な粒子が, 後者の場合は球状の比較的大きい粒子が生成されていると考えられる. また後者のルートの場合, 温度や前駆体濃度に応じて, その内部構造が多結晶や中空へと変化していると考えられる.

ここまでは主に火炎が粒子構造に与える影響を基礎的に調べてきた. 一方実用面を考えた場合, 高比表面積, 貴金属高分散性が要求される触媒粒子としては, 一般に粒径は小さい方が有利となる. そこで上記の結果より微細な粒子が得られる高温火炎( $F_{O_2} = 0.76$ )を用い, 粒子捕集効率の向上および捕集時間の短縮のために流路を改良し, 前駆体濃度を $1.0 \times 10^{-1}$  mol/Lまで増加させた上で, Pt/CeO<sub>2</sub>粒子の合成を行った. 得られた粒子のBET比表面積は112.4 m<sup>2</sup>/g, COパルス吸着法による白金比表面積は2.4 m<sup>2</sup>/g(白金分散度19.7%)であった.

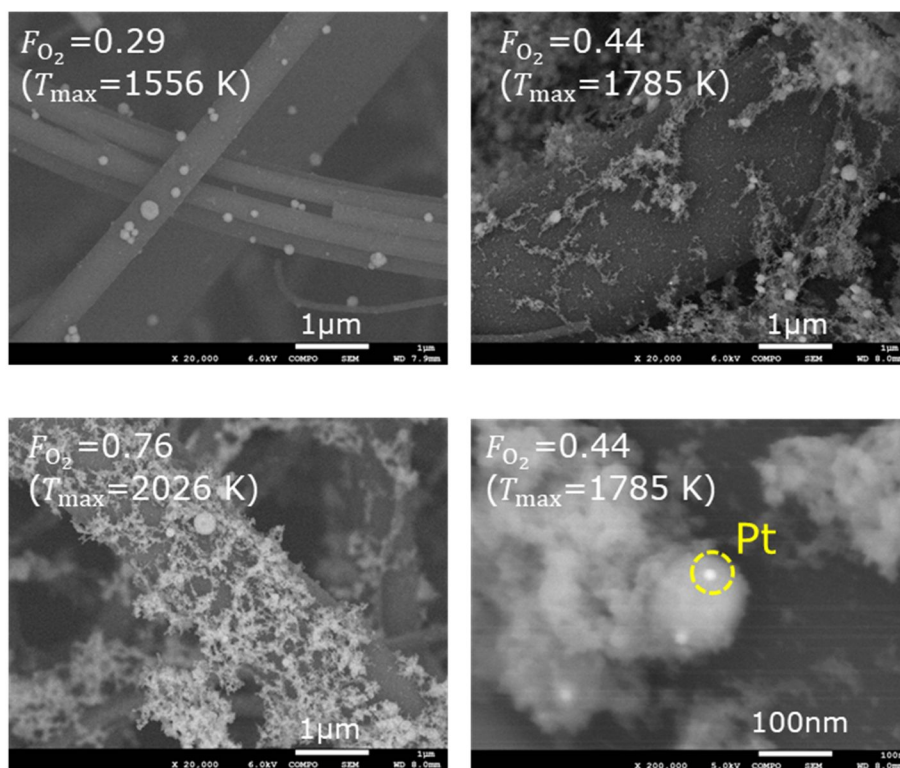


図2 Ce前駆体濃度 =  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/Lにて合成されたPt/CeO<sub>2</sub>粒子のSEM写真

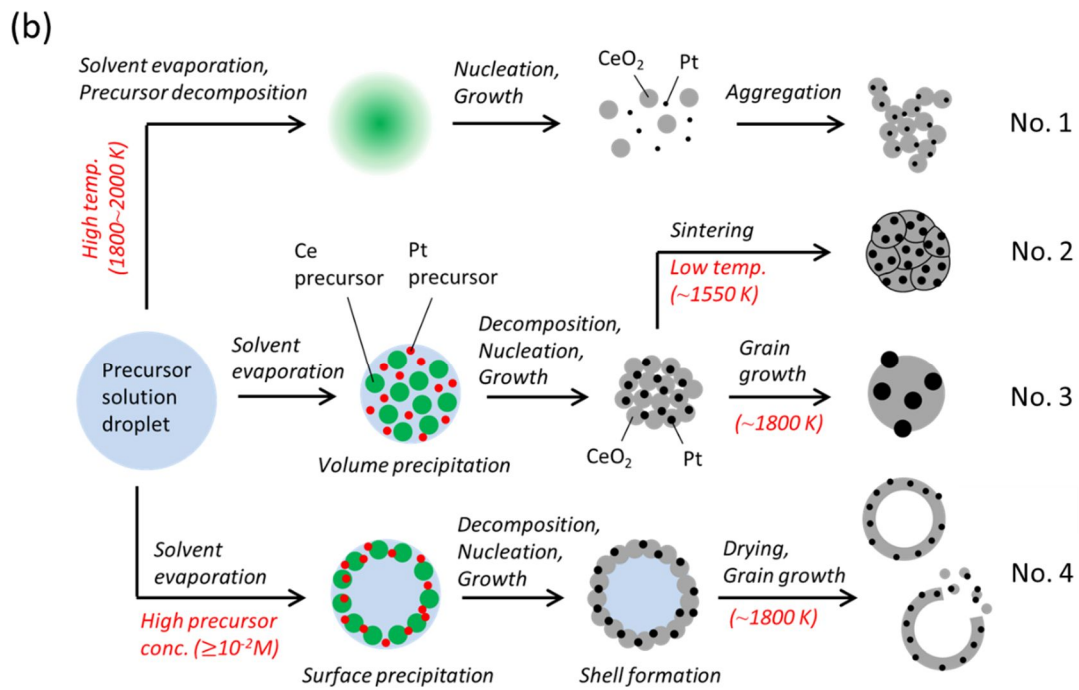
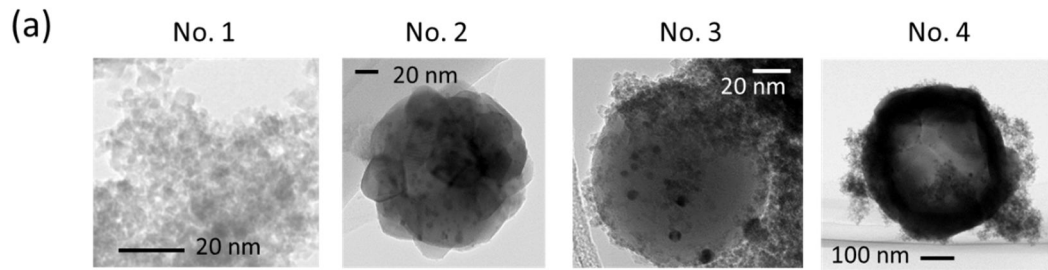


図3 (a) 燃焼合成した Pt/CeO<sub>2</sub> 粒子の TEM 写真 . No.1 ~ 3 は Ce 前駆体濃度 =  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L ,  $F_{O_2} = 0.76, 0.29, 0.44$  である . No. 4 は Ce 前駆体濃度 =  $5.0 \times 10^{-2}$  mol/L ,  $F_{O_2} = 0.44$  の条件 . (b) 実験結果から考察した Pt/CeO<sub>2</sub> 粒子生成メカニズム .



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tsuyoshi Nagasawa, Kai Matsumoto, Naoya Minegishi, Hidenori Kosaka	4. 巻 35
2. 論文標題 Structural Characterization of Ceria-Supported Pt Nanoparticles by Flame-Assisted Spray Pyrolysis Using a Burner Diffusion Flame	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Energy and Fuels	6. 最初と最後の頁 12380-12391
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.energyfuels.1c01296	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 峯岸 直也, 長澤 剛, 小酒 英範
2. 発表標題 構造観察とバーナ火炎数値解析による白金/セリアナノ粒子燃焼合成過程の考察
3. 学会等名 第59回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tsuyoshi Nagasawa, Kai Matsumoto, Naoya Minegishi, Susumu Sato, Hidenori Kosaka
2. 発表標題 Structural Characterization of Ceria-supported Pt Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis
3. 学会等名 The 2nd Asian Conference on Thermal Sciences（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長澤 剛, 峯岸 直也, 小酒 英範
2. 発表標題 火炎式噴霧熱分解による白金/セリアナノ粒子の合成と構造評価
3. 学会等名 第59回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本 魁, 長澤 剛, 佐藤 進, 小酒 英範
2. 発表標題 パーナ拡散火炎を用いた燃焼合成による白金/セリアナノ粒子の構造評価
3. 学会等名 第58回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究代表者ウェブサイト <a href="https://sites.google.com/view/nagasawa-website">https://sites.google.com/view/nagasawa-website</a>
--

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------