

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：32606

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550024

研究課題名(和文) オンデマンド液滴から合成した単一粒子触媒の反応性計測

研究課題名(英文) Reactivity of single-particle catalyst synthesized from on-demand droplet

研究代表者

河野 淳也 (Kohno, Jun-ya)

学習院大学・理学部・准教授

研究者番号：90557753

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、気相中に合成した粉末触媒1粒の反応性を評価することによるハイスループット触媒評価の実現である。そのために液滴のトラップ反応装置を開発し、触媒の単一粒子合成を行う。反応熱による触媒粒子の温度上昇を利用して、その反応性を単一粒子のまま評価する方法を作り出す。その端緒として本研究では、装置開発と要素技術の確立を行った。要素技術として、液滴への電荷付与、荷電液滴と生成粒子の気相トラップ、CO₂レーザーによる粒子の加熱と放射強度測定を実現し、それらを組み合わせた装置を設計・制作した。一方、触媒粒子の合成には、光泳動効果による粒子位置ドリフトの抑制が必要であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：This study aims to develop a high speed screening method of catalysts. We developed an apparatus for evaluation of a single particle catalyst trapped in the gas phase synthesized from an on-demand liquid droplet. Temperature rise is taken as a measure of the reactivity of the catalyst, which is the consequence of the heat of reaction. In the present study, an apparatus of the single-particle trap is developed based on component techniques such as charging of the droplet, gas-phase trap of the droplet, and the subsequent particle, and measurement of infrared radiation from the CO₂-laser heated particle, which are also developed in the present study. We found that the particle drifts in a trap by irradiation of the CO₂ laser. This drift is interpreted by a photophoresis, which is a result of an inhomogeneous heating of the particle.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：液滴トラップ 単一粒子触媒 反応性評価

1. 研究開始当初の背景

元素資源の枯渇に対応するための代替資源の探査が喫緊の課題となっている。本研究は、安価で入手の容易な物質から、希少元素を用いた現行の触媒と同等以上の性能を持つ触媒を作り出すことを目的とする。そのために、気相クラスター実験技術を用い、多成分からなる触媒の性能をハイスループットに測定する新しい技術を開発する。バルクでは全く触媒活性のない金が、ナノ粒子であれば高い反応性を持つという発見は、クラスター科学分野の研究者に触媒への興味を強く持たせるきっかけとなった。その理由は、微粒子とバルクの性質がまったく異なる系が、原子数による物質の物性の変化を議論するクラスター科学における格好の研究材料だからである。今日では、質量分析の方法を利用して、数種類の金属元素からなり、構成原子の個数を厳密に制御した気相金属クラスターの触媒活性が議論されている。しかし、気相クラスターは実用触媒とはまったく異なる化学形態であるため、実用触媒の評価法としては疑問が残る。

本研究では、液滴原料から粉末触媒の1粒を精密に合成し、その反応性を直接測定することによって、測定のスループットを飛躍的に高める。触媒の活性測定の代表的方法においては、粉末触媒を用い、反応生成物の収量とその時間変化から触媒としての特性を評価する。しかし、この方法は触媒調製と評価に多くの時間がかかるため、多成分系の解析にはハイスループットの反応性解析法が必要となる。ハイスループット測定の先行研究としては、基板上に展開した触媒の面分析の例がある。この研究では、担体成分からなる基板の上に組成の異なる金属を並べ、反応による温度上昇を反応性の指標として測定する。この手法によれば、多数の多成分触媒の反応性を同時に測定することが可能ではあるが、基板を用いているために実際に用いられる触媒と表面構造が異なるという欠点がある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、実用粉末触媒の1粒を気相クラスター技術の応用により合成し、その反応性を評価することによって、ハイスループットの実用触媒評価を実現することである。具体的には、位置、速度を完全に制御した液滴（オンデマンド液滴）のトラップ反応装置を開発し、多成分の金属を含む酸化物担持触媒の単一粒子合成を行う。その触媒の反応性を単一粒子のまま評価し、触媒金属組成と反応性の関係を網羅的に測定する。反応性評価には、反応熱による触媒粒子の温度上昇を利用した手法を新たに作り出す。そのための実験手法を考案し、必要な装置の設計・開発、および要素技術の確立を行う。

3. 研究の方法

本研究においては、新しい触媒合成とその評価法を提案する。そのために開発した実験装置について以下に述べる。

単一粒子触媒トラップ反応装置の概略図を図1に示す。装置は、圧電素子駆動の液滴ノズル、イオン化電極、静電トラップにより構成した。それぞれは微動XYZステージに取り付けられており、位置を微調整することができる。まず、ノズルとその直下の電極（イオン化電極）の間に電圧を印可し、液滴に電荷を付与した。電荷の付与された液滴はトラップ部に導き、電極に高周波電圧を印加してトラップした。トラップ内で液滴から溶媒を蒸発させることにより、液滴に溶解している固体成分を微粒子化してトラップを行った。反応気体を導入して実験を行うため、ノズル部、トラップ部を含めて装置は気密設計とした。また、合成した微粒子の加熱、反応温度観測を行うため、それぞれCO₂レーザー入射・出口と放射温度測定のための窓を配置した。レーザーおよび温度測定のための放射である遠赤外線透過させるため、これらの窓の材料には赤外線透過材料であるZnSを用いた。

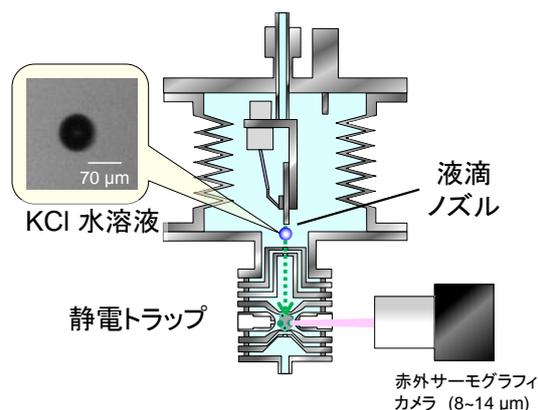


図1 単一粒子触媒トラップ反応装置

装置の光学配置を図2に示す。トラップ微粒子の加熱のため、CO₂レーザー (Access Laser L25, 25W) を用いた。CO₂レーザーの位置調整のため、Ge板を用いてYAGレーザーを同軸上に照射できるようにした。CO₂レーザーは非放物面ミラーにより反射トラップ内に導入し、トラップ粒子に集光して照射した。粒子の位置は顕微鏡レンズを通してCCDカメラで観測した。また、微粒子からの放射は、Geレンズを通してサーモグラフィカメラに導き、画像として観測した。サーモグラフィカメラに高強度のCO₂レーザーの散乱光が入るとカメラが破損してしまうため、放射温度測定のためのGe光学系にはノッチフィルターを配置してCO₂レーザー光の侵入を防いだ。

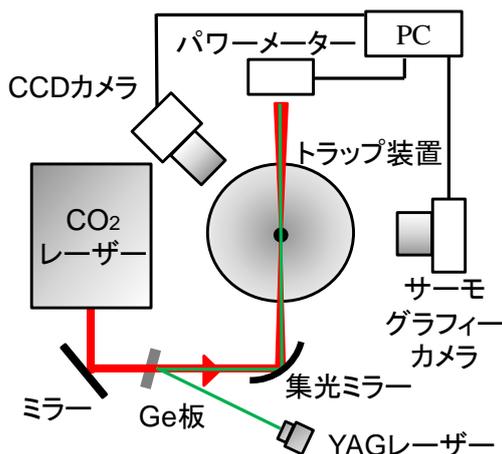


図2 単一粒子触媒トラップ反応装置の光学配置

4. 研究成果

(1) 液滴への電荷付与

ノズル直下に電極を配置し、電圧を印可しながら液滴を生成させることによって、その反対極性の電荷を液滴に付与できることを見出した。

電荷の付与を確認するために行った実験の方法を図3に示す。イオン化電極に300Vの電圧を印可し、その下部に設置した偏向電極による液滴の飛翔方向の変化を観測した。

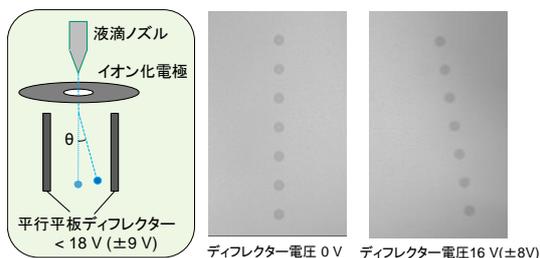


図3 液滴への電荷付与とその確認

液滴の飛翔は空気抵抗によって等速度運動となっているので、その飛翔方向から液滴にかかる静電気力と重力の比が計算できる。その静電気力から液滴に付与される電荷量を求めた結果を図4に示す。液滴の電荷は、イオン化電極に与えられた電圧と反対極性であった。このことから、イオン化電極の作る電場に誘起された電荷の偏りが液滴上の電荷として付与されることがわかった。

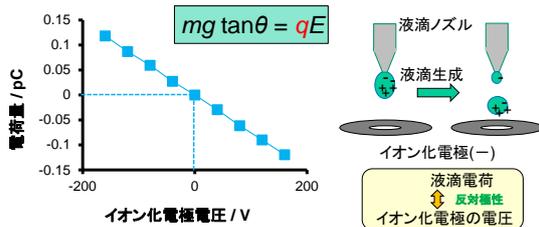


図4 液滴の電荷量と電荷付与機構

(2) 液滴のトラップ

試料溶液として10% NaCl水溶液を用い、液滴およびそこから生成するNaCl粒子のトラップを行った。溶解性の高いNaCl水溶液を試料として用いたのは、ノズルつまりなどを避けるためである。液滴ノズルから、直径約70 μmの液滴を生成した。荷電液滴とそこから生成する触媒微粒子は、リング電極への高周波電圧(40~500 Hz, 1~4 kV)の印加により気相中にトラップした。液滴からNaCl微粒子を生成する過程では、徐々に溶媒が失われて質量が減少する。当初の予想では、溶媒である水の蒸発に時間がかかるものと考えられたので、CO₂レーザー照射により溶媒蒸発を行う予定であった。しかし、液滴径が小さいために蒸発速度が大きく、レーザー照射なしでも数秒程度で蒸発が完了することがわかった。一方、蒸発に伴う質量の低下により、最適なRF電圧の周波数がトラップ中に変化することがわかった。このとき、安定にトラップできる周波数条件が変化してしまうため、リング電極の周波数を溶媒の蒸発にあわせて変化させて安定なトラップを実現した。また、粒子は重力のためにトラップの中心よりも下の位置にトラップされてしまうため、エンドキャップ電極に電圧(0~18 V)を印加することで、粒子のトラップ位置を中央に合わせた。トラップした粒子は、顕微鏡レンズを通してCCDカメラにより観測した。トラップしたNaCl微粒子の顕微画像を図5に示す。微粒子は、液滴サイズとNaCl濃度から計算される大きさであった。

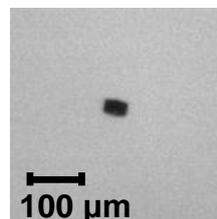


図5 トラップしたNaCl微粒子の顕微画像

(3) トラップ粒子の加熱と放射強度測定

トラップした粒子にCO₂レーザーを照射して加熱した。用いたCO₂レーザーは連続発振レーザーであるが、ゲート信号の入力により発振時間が制御可能であり、ゲート信号がオンのときにのみレーザー光を出力することができる。本研究では、この機能を用いてCO₂レーザー照射を止めた後の粒子の温度変化を測定した。

トラップ粒子の加熱と放射強度測定の時間スキームを示す。まず、トラップ粒子にCO₂レーザーを10~100 ms照射し、粒子を加熱した。その後CO₂レーザーの照射を止めると、粒子は周囲の気体による対流および放射によるエネルギー散逸によって冷却していく。一定の冷却時間(0~100 ms)冷却したのちにサーモグラフィカメラにトリガーを入力して粒子からの放射画像を観測する。サー

モグラフィカメラは図6に示す放射積分強度を出力する。

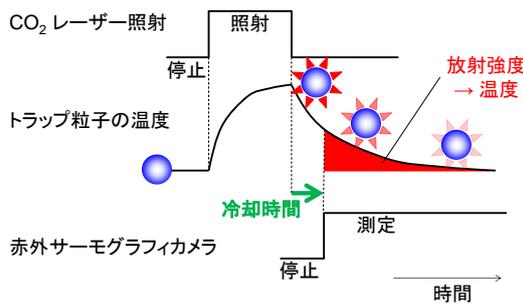


図6 粒子温度の測定スキーム

トラップした NaCl 粒子のサーモグラフィカメラによる画像を図7に示す。サーモグラフィ画像は CCD カメラにより得られる粒子径よりも大きな領域から観測された。これは、サーモグラフィカメラの測定波長が 8-14 μm であるため、解像度がそれよりも大きくなってしまったためだと考えられる。一方、冷却時間の増加とともに粒子からの放射強度が減少しており、本手法により粒子の温度変化が観測できていることがわかった。

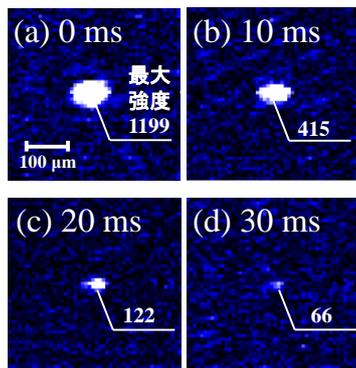


図7 液滴から合成し、トラップした NaCl 粒子への CO₂ レーザー照射後の放射画像。冷却時間は (a), (b), (c), (d) に対して 0, 10, 20, 30 ms。

粒子のサーモグラフィ画像強度の最大値を粒子の放射強度と考えた。強度の最大値の冷却時間依存性を図8に示す。最大値は冷却時間とともに指数関数的に減少することがわかった。このことから、サーモグラフィ画像の最大値が粒子温度に比例していることが推測できる。

同様の測定を、CO₂ レーザー照射時間を変えながら行った結果を図9に示す。照射時間の増加とともに粒子からの放射強度が増加していることから、粒子が CO₂ レーザーを吸収して温度が上昇していることがわかる。一方、照射時間が変化しても、冷却時間に対する減少の時定数が変化しないことがわかった。このことは、冷却速度が周囲との温度差で決まっていることを示しており、図8、9にみら

れる指数関数的な減少が熱の散逸による温度低下であることを裏付ける。

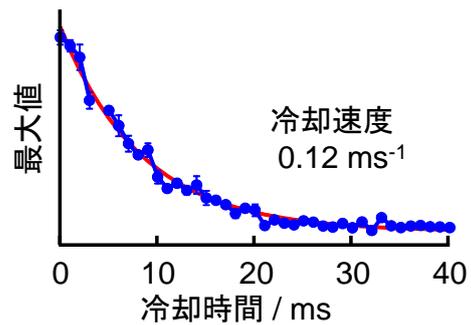


図8 CO₂ レーザー加熱粒子から得られるサーモグラフィ画像の最大値の冷却時間依存性

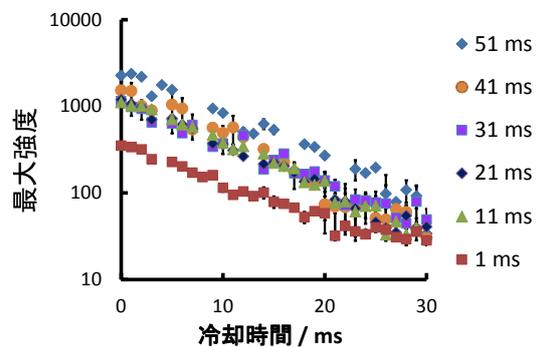


図9 CO₂ レーザー加熱粒子から得られるサーモグラフィ画像の最大値の冷却時間依存性の CO₂ レーザー照射時間に対する変化

(4) トラップ粒子の光泳動

NaCl 粒子に対する CO₂ レーザー照射によって粒子を加熱できることがわかった。そこで、一般の物質への展開を考え、粒子が CO₂ レーザー波長の光を吸収する場合についての検討を進めた。試料として、CO₂ レーザーの吸収の少ない KCl と CO₂ レーザーの波長に吸収極大をもつ K₂SO₃ を用いた。

KCl 粒子、K₂SO₃ 粒子をトラップし、CO₂ レーザーを照射しているときの微粒子の CCD 兼備画像を図10に示す。一方、K₂SO₃ 粒子の場合、CO₂ レーザーを照射すると、トラップ粒子の位置がレーザーの進行方向にずれることがわかった。試料として KCl 微粒子を用いた場合、微粒子の加熱、冷却過程をサーモグラフィカメラによって観測できることを確認した。したがって、図10の条件でも KCl 微粒子に CO₂ レーザーは照射されている。

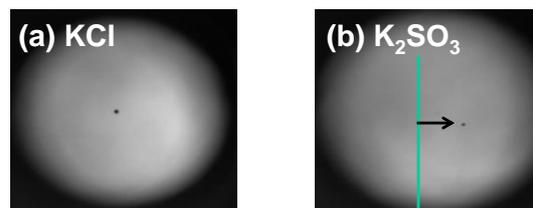


図10 (a) KCl 粒子, (b) K₂SO₃ のトラップ粒子に CO₂ レーザーを照射して得られる顕微画像

解析・考察の結果、この現象は光泳動効果によるものであることがわかった。つまり、レーザー光を吸収する粒子の場合、粒子の片面のみが強く加熱されて温度勾配を生じる。この温度勾配により周囲の空気に流れが生じ、微粒子に力が働くというものである。触媒微粒子のレーザー加熱と放射温度測定においては、この光泳動現象は妨害となるため、粒子の両側にレーザー光を照射するなどの改善が必要であることがわかった。

本研究により、液滴から生成する微粒子の気相トラップとレーザー照射による温度変化の観測ができるようになった。また、一般の物質への展開には、レーザー照射方法を工夫して光泳動効果を抑える工夫が必要であることがわかった。

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)

[学会発表] (計2件)

- ① 東浦 哲, 河野 淳也, 液滴から生成する単一粒子触媒のトラップ反応装置の開発, 分子科学討論会, 京都, 2013年
- ② 河野 淳也, Analytical Application of Small Liquid Droplets: From Droplet-Beam Laser-Ablation Mass Spectrometry to Single-Particle Catalyst, 4th International Conference And Exhibition on Analytical & Bioanalytical Techniques, Las Vegas, USA, 2013.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河野 淳也 (KOHNO, Jun-ya)

学習院大学・理学部化学科・准教授

研究者番号: 90557753