

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420155

研究課題名(和文) 噴霧燃焼法を利用したコアシェル酸化物微粒子の新規合成手法の構築

研究課題名(英文) Novel Synthesis Method of Core Shell Oxide Particles by Flame Spray Pyrolysis

研究代表者

横森 剛 (Yokomori, Takeshi)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・准教授

研究者番号：90453539

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、噴霧燃焼法によりSiO₂シェルと種々のコアからなるコアシェル粒子の合成について、その合成可否と合成条件の特定、粒子がコアシェル構造化するメカニズムについて検討を行った。結果として、合成条件によって様々な構造の粒子が合成され、特に高温の火炎温度かつ特定の前駆物質濃度条件においてコアシェル粒子が形成されることが分かった。また、EDX及びXRD分析結果から、コアは前駆物質起源の複合酸化物、シェルはSiO₂となっていることがわかった。合成メカニズムとしては、相平衡図の検討から、コアおよびシェル物質が合成過程において不混和により2液に分離することが理由であると推察される。

研究成果の概要(英文)：The motivation of this research is to figure out the possibility to synthesize core shell particles by using the flame spray pyrolysis and clarify the formation mechanism of those core shell particles. Many structural particles were produced under various synthesis conditions, especially the ideal core shell structure was obtained under the high flame temperature and the certain concentration of the precursor solution. According to EDX and XRD analysis of the core shell particles, core is composed of complex oxide from precursor solutes, and shell is composed of SiO₂. Based on the phase diagram, it is inferred that the formation of core shell structure was caused by the separation of each component at the liquid phase state in the synthesis route.

研究分野：燃焼工学

キーワード：燃焼合成 粒子合成 噴霧燃焼法 コアシェル粒子

1. 研究開始当初の背景

コアシェル粒子とは核(コア)となる粒子を別の組成の物質で被覆(シェルコーティング)した複層構造粒子のことであり、粒子をコアシェル構造化することでコア粒子の無毒化、親水化、高耐久化など、粒子の機能性を格段に高めることが可能となる。

従来、コアシェル粒子の合成手法としては、主に液相合成法や化学気相成長法が利用されている。しかし、これらの合成法は多段階プロセスによって成されており、装置設備や手順が複雑であること、また、場合によっては合成に長時間を要することなど、合成の簡便性・生産性の面から技術的に課題が多いと言える。

一方、申請者は近年、噴霧燃焼法による粒子合成について研究を実施し、様々な粒子の合成を行っている。ここで噴霧燃焼法とは、合成対象粒子の前駆物質溶液を噴霧液滴化して高温の気体燃焼反応場(火炎)中を通過させ、液滴溶媒の蒸発、前駆物質の分解・変性反応、粒子結晶化を瞬時にワンステッププロセスで行うものであり、簡便な装置設備・手順で短時間に合成が行えるというメリットを持つ。本申請課題はこの特徴に加えて、ある特定の物質間では異なる融点及び溶融時に各々の物質が分離しやすい特性(不混和性)を有することから、噴霧用溶液中にコア及びシェルの前駆物質を混合しておくのみで、高温な火炎内で粒子の溶融・結晶化が起こる際に自発的な分離が生じ、結果としてコアシェル構造が形成されるのではないかとこの観点をもとに着想に至っている。なお、申請者は昨年度、この着想をもとに試験的に合成を実施し、一部コアシェル粒子の創製に成功している。しかし現状ではこの合成に成功したという段階であり、コア及びシェルの種類、合成中の火炎温度や前駆物質濃度等の合成条件はもとより、本合成プロセスでの物理的メカニズムについてもその詳細を把握しておらず、本合成手法の確立までには至っていないことからさらなる研究の実施が必要である。

2. 研究の目的

本申請課題は、近年、様々な機能性を有する粒子として注目度の高いコアシェル粒子について、噴霧燃焼法を利用した新規合成手法の開発・確立を目指すものである。本合成法は、従来のコアシェル粒子合成法の概念・プロセスと大きく異なり、高温燃焼場におけるコアシェル物質間での自発的な分離性を利用することで短時間かつワンステップで簡便にその合成が可能となる手法である。本申請課題では、この噴霧燃焼法による各種コアシェル粒子合成の実証と合成プロセス中でのコアシェル構造化メカニズムの解明、また、その知見をもとにした合成条件の確立・最適化を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

本研究で使用した実験装置を図1に示す。実験装置は主に噴霧装置、燃焼室、捕集部で構成されている。噴霧装置には超音波式噴霧装置(1.7 MHz)を採用し、前駆物質溶液液滴が、噴霧装置によって噴霧化された後に N_2/CH_4 の混合ガスによって燃焼室に供給される。燃焼室には同軸二重円管バーナ(内管径: 7 mm, 外管径: 15 mm)が設置されており、内管には燃料ガスと希釈ガスとなる N_2/CH_4 、外管には酸化剤となる O_2 をそれぞれ供給し、バーナ出口で拡散火炎が形成される。火炎を通過した前駆物質噴霧液滴は目的となる粒子として合成される。合成された粒子は、捕集部の下流側に設置した真空ポンプによって燃焼ガスと共に吸引され、捕集部における石英繊維フィルター(Whatman, QM-A)によって分離・捕集が行われる。

今回、合成対象とする粒子として、コアには各種対象物質(Sr系, Zr系, Ce系酸化物)、シェルはSi系酸化物を想定し、前駆物質溶液には、純水中に $Sr(NO_3)_2$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (和光純薬工業)のいずれかを溶解させ、同時に各溶液中に直径4~6 nmのシリカコロイド(日産化学工業, スノーテックス OXS)を分散させた混合溶液を使用した。なお、各溶液中の前駆物質濃度は、適宜変化させ、合成条件の成否について検討を行った。また、火炎温度についても、 N_2 希釈率が体積比で Q_{N_2}/Q_{CH_4} を変化させることで、制御を行った。なお各 N_2 希釈率における断熱火炎温度 T_{ad} は平衡計算により見積もった。

合成・捕集された粒子は、透過型電子顕微鏡(TEM, FEI:TECNAI-F20)を用いて粒子形状や粒子構造、粒子径等の解析・測定、TEMに搭載されているエネルギー分散型X線分析(EDX, X-MaxN 80T)によって合成された粒子中に含まれる元素分析、およびX線回折(XRD, D8 ADVANCE)によって結晶構造の分析を行った。

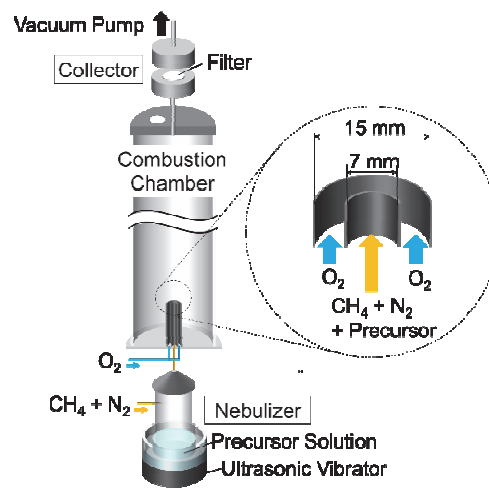


図1 実験装置概略図

4. 研究成果

(1) Sr 系酸化物における合成粒子

図2に前駆物質として Sr(NO₃)₂ とシリカコロイドを用いた場合に得られた粒子像を示す。尚、本研究では、組成情報を大きく反映した像を得ることができる高角散乱環状暗視野法(HAADF)を利用した TEM 画像を用いた。断熱火炎温度 T_{ad}, 前駆物質の溶液中でのモル比 N_{Si}/N_{Sr} を変化させることで、三種類の粒子構造, すなわち不均質, 真球コアとシェル, 均質構造を持った粒子が得られた。また, 各実験条件で得られた粒子の構造を表1に示す。断熱火炎温度 T_{ad} が低い条件では, 全ての前駆物質モル比で不均質粒子が得られた。一方, 断熱火炎温度 T_{ad} が 2926 K 以上では不均質以外の構造を持つ粒子が得られ, 特に前駆物質モル比 N_{Si}/N_{Sr} = 4 の場合, 均質なコアかつ均一厚さのシェル構造を持つ, 真球なコアシェル粒子が得られた。さらに, TEM 画像から分かるように, これらの粒子以外にも極めて微小なナノサイズの粒子も観察された。

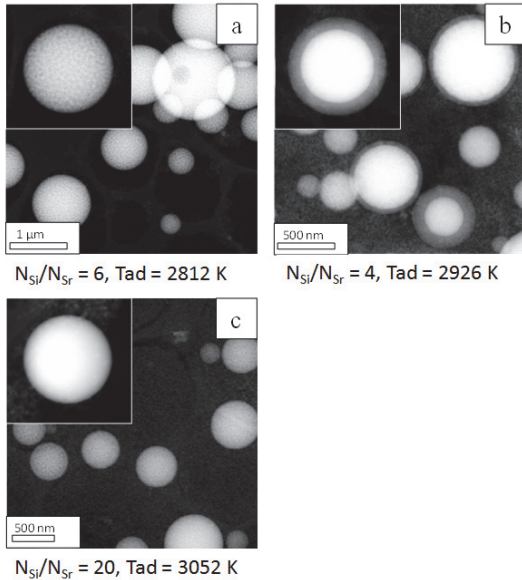


図2 Sr系酸化物において合成された粒子

表1 Sr系酸化物での合成条件と粒子構造

Molar ratio N _{Si} /N _{Sr}	T _{ad} = 2703 K Q _{N₂} /Q _{CH₄} = 3	T _{ad} = 2812 K Q _{N₂} /Q _{CH₄} = 2	T _{ad} = 2926 K Q _{N₂} /Q _{CH₄} = 1	T _{ad} = 3052 K Q _{N₂} /Q _{CH₄} = 0
4	A	A	B, C	B, C
6	A	A	A, B	B
9	A	A	A, B	B
20	A	A	A, B	A, B

A: 不均質粒子, B: 均質粒子, C: 真球コアシェル粒子

図3には, 合成されたコアシェル粒子のEDX分析結果を示す。この結果より, コアは Sr, Si, O 元素からなり, 一方, シェルの組成は Si と O 元素から構成されている様子がわかる。また図4には, 同粒子に対する XRD 結果を示す。この結果において, 回折ピークは SrSiO₃ と SiO₂ との参照ピークと一致する。

したがって, コアは SrSiO₃, シェルは SiO₂ であるコアシェル粒子が形成されたものと考えられる。

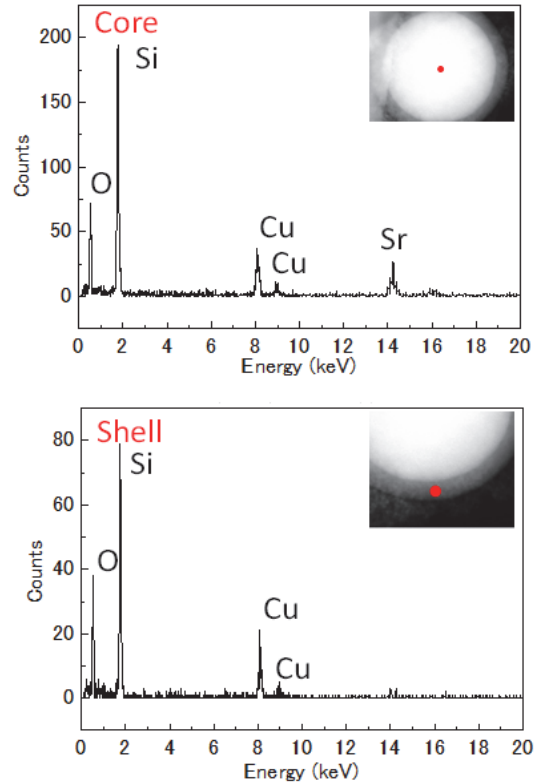


図3 Sr系酸化物コアシェル粒子のEDX結果

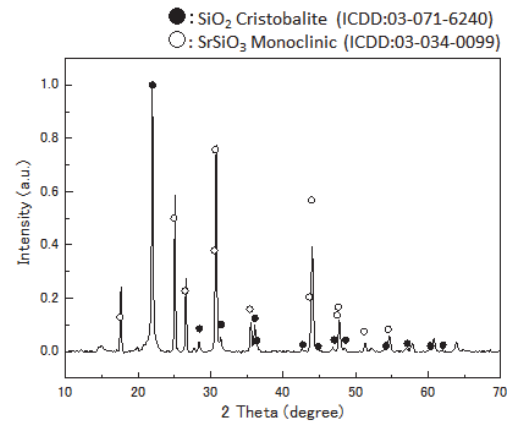


図4 Sr系酸化物コアシェル粒子のXRDパターン

(2) Zr 系酸化物における合成粒子

前駆物質として ZrO(NO₃)₂ · 2H₂O とシリカコロイドを用いた場合に得られた粒子のTEM像を図5に示す。また, 各実験条件で得られたそれぞれの粒子構造を表2に示す。断熱火炎温度 T_{ad} が低く, かつ前駆物質モル比 N_{Si}/N_{Zr} も低い条件では, 不均質粒子が得られ, 一方, 同温度条件下で前駆物質モル比が高い場合には完全に均質な粒子が得られた。また, 断熱火炎温度 T_{ad} が高い条件では, 前駆物質モル比が低い場合にはコアが一部シェルで覆われた粒子が観察され, 一方, 前駆物質モル比が高い場合にはコアは不均質であるも

このコアシェル構造を持つ粒子が得られた。さらに、前述と同様に、これら粒子以外にもナノサイズの粒子も存在している様子が観察された。また、EDX および XRD 分析を実施した結果、コアシェル構造となった粒子においては、コアは Zr-Si-O 系の酸化物、シェルは SiO₂ で構成されていることがわかり、SiO₂ で被覆されたコアシェル粒子が得られていることが明らかとなった。

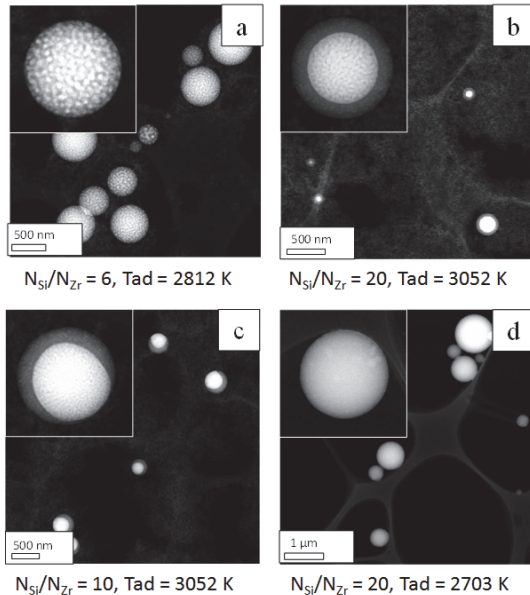


図 5 Zr 系酸化物において合成された粒子

表 2 Zr 系酸化物での合成条件と粒子構造

Molar ratio N _{Si} /N _{Zr}	T _{ad} = 2703 K Q _{N₂} /Q _{CH₄} = 3	T _{ad} = 2812 K Q _{N₂} /Q _{CH₄} = 2	T _{ad} = 2926 K Q _{N₂} /Q _{CH₄} = 1	T _{ad} = 3052 K Q _{N₂} /Q _{CH₄} = 0
4	A	A, D	D	B, C
6	A	A	C, D	B
9	A	A	A, B	B
20	B	B	A, B	A, B

A: 不均質粒子, B: 均質粒子, C: 不均質なコアとシェル
D: コアが一部シェルで被覆

(3) Ce 系酸化物における合成粒子

前駆物質として Ce(NO₃)₃ · 6H₂O とシリカコロイドを用いた場合に得られた粒子の TEM 像を図 6 に示す。また、表 3 には各合成条件下で得られた粒子構造を示す。これらの結果から、前駆物質モル比が N_{Si}/N_{Ce} = 1 と低い条件では、単一の均質粒子、および粒子内部においてコアとシェルに完全には分離せず不完全な分離状態のままの内部構造を持つ粒子が観察された。一方、前駆物質モル比が N_{Si}/N_{Ce} = 3~5 の範囲においては、コアとシェルが分離した真球のコアシェル粒子が得られ、さらに断熱火炎温度 T_{ad} が高い方がよりコアシェル粒子が得られ易いことがわかった。また、N_{Si}/N_{Ce} = 9 においては、コアとシェルには分離せず、内部が不均質な球形粒子が得られた。さらに、本合成においても、

ナノサイズの粒子も同時に現れていることが観察された。

図 7 に、コアシェル構造として得られた粒子に対して、EDX 解析から各元素についてマッピング処理を行った結果を示す。図 7 から、コアは Ce, Si, O の組成、シェルは Si, O の組成で構成されている様子がわかる。また、別途実施した XRD 分析結果からは、CeO₂、および SiO₂ の結晶構造が観察されたことから、コアは CeO₂ と SiO₂ の複合結晶、シェルは SiO₂ にて構成されているものと考えられる。

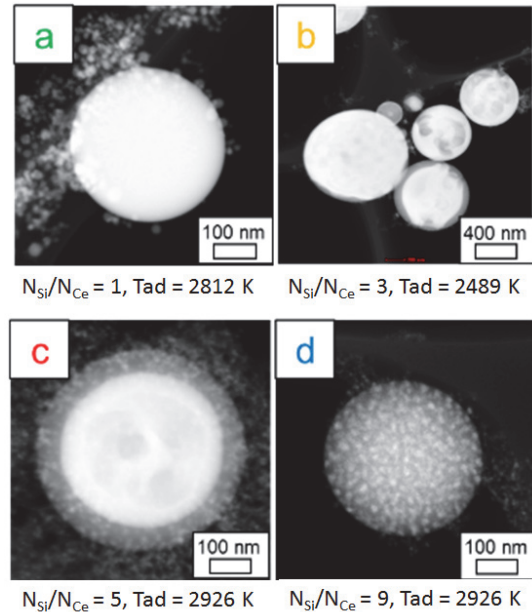


図 6 Ce 系酸化物において合成された粒子

表 3 Ce 系酸化物での合成条件と粒子構造

Molar ratio N _{Si} /N _{Ce}	T _{ad} = 2595 K Q _{N₂} /Q _{CH₄} = 4	T _{ad} = 2703 K Q _{N₂} /Q _{CH₄} = 3	T _{ad} = 2812 K Q _{N₂} /Q _{CH₄} = 2	T _{ad} = 2926 K Q _{N₂} /Q _{CH₄} = 1
1	A, B	A, B	A, B	A, B
3	C	C	C	A, C
5	C	C, D	A, C	A, C, D
9	D	D	D	D

A: 不完全分離粒子, B: 均質粒子, C: 真球コアシェル粒子
D: 不均質粒子

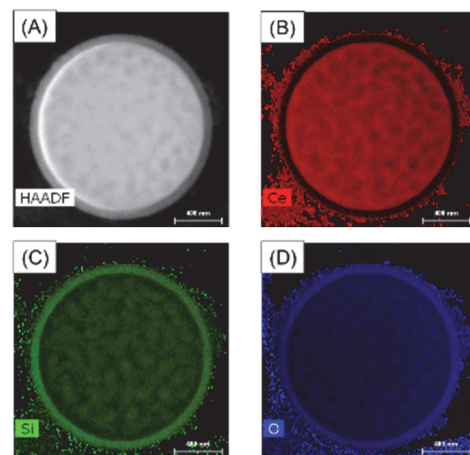


図 7 Ce 系酸化物コアシェル粒子の EDX マッピング解析結果

(4) 噴霧燃焼法におけるコアシェル粒子合成のメカニズム

上述のように、本研究で対象とした噴霧燃焼法において、各種構造を持つ粒子が合成され、特定の合成条件においてはコアシェル粒子が合成されることが明らかとなった。そこで、この合成メカニズムについて考察する。ここで、そのメカニズムを説明するに当たり、その典型例として Sr 系酸化物における場合を取り上げる。図 8 は SrO-SiO₂ の 2 物質系における相平衡図であり、この相平衡条件から合成過程について検討する。なお、図中の赤線は、今回の合成条件における前駆物質モル比 N_{Si}/N_{Sr} と相平衡図のモル比が対応する位置を示している。合成過程中、前駆物質噴霧液滴は火炎帯に近づくにつれ温度が上昇し、溶媒の蒸発、前駆物質の分解・酸化反応を経て酸化物となる。更に、温度が上昇すると酸化物及び SiO₂ は融解し、液体となる。この際、ある温度条件および液体中の各元素のある組成比率条件においては、相平衡図中にあるような Two Liquid の領域を経る。この領域では、液体は 2 種類の液体となり相互に混ざり合わない性質（不混和）を有する状態となる。従って、合成過程にこの領域を経た場合には、2 種類の液体は徐々に分離し、さらに表面張力等の関係からコアとシェル各々の構造の元となる配置に分離が進む。ここで、火炎温度が低い条件では、合成過程の液滴が高温に晒される時間が短いため、2 つの液体が十分に分離しないまま冷却・凝固し、不均質なコアを持つ粒子が合成される。一方、火炎温度が高い条件では分離が完了した後に冷却・凝固するため、均質なコアおよび均等な厚さを持つシェルによって構成されるコアシェル粒子が合成される。また、火炎温度が高い条件においては、その温度が SiO₂ の沸点を越える状態となるため、粒子中の一部の SiO₂ は蒸発して一度気体状態となる。その後、冷却過程において SiO₂ は微粒子として成長するため、結果としてナノサイズの微粒子同時に得られたものと考えられる。

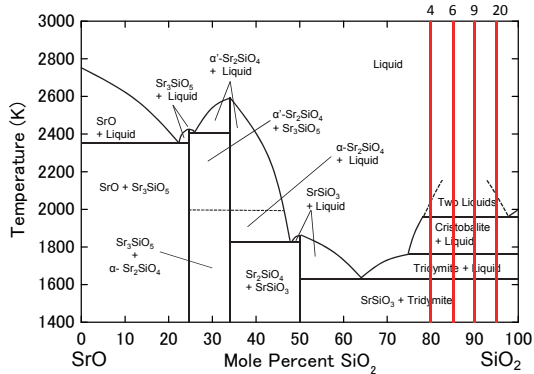


図 8 SrO-SiO₂ 酸化物系における相平衡図

以上のメカニズムについては、他の酸化物合成試験においても同様に考察することが

できるため、コアシェル粒子の合成には、相平衡図中に存在する 2 種液体の不混和条件領域を経る必要があると考えられる。

(5) 合成過程検討のための微粒子生成数値シミュレーション

上述のように、基本的にコアシェル等の各粒子の合成メカニズムについては、合成過程での二液不混和条件によるコア・シェル物質の分離で説明が可能であると考えられるが、一方で、別途観察されたナノサイズ微粒子の生成により、それら微粒子がシェル層として対象粒子表面に堆積した可能性も否定できず、その場合には上述の合成メカニズムを再考する必要がある。そこで本研究では、追加課題として、燃焼合成法において前駆物質が気相状態から微粒子物質として成長する様子を数値シミュレーションによって模擬し、合成粒子のシェル層形成に影響を与えるか否かについて検討を行うこととした。ただし、残念ながら当研究期間中では、微粒子の気相成長・堆積によるシェル層形成までのシミュレーションを実施するまでに至らず、微粒子の気相成長までをシミュレーションにて実現する解析コードを作成するに留まった。そこで以下には、現在までに開発が行えたシミュレーションの概略について記載する。

微粒子の気相成長過程に関するシミュレーションには、微粒子の粒度分布関数を有限個のノードに離散化することで、微粒子の成長過程を追うことのできる Conditional quadrature method of moment (CQMOM)を採用した。この解析コード中には、微粒子の核生成、衝突・凝集、焼結がモデルとして組み込んであり、微粒子の物理的な成長の過程を詳細に模擬している。

図 9 は、気相状態となった前駆物質の濃度に対して、 Q_{N_2}/Q_{CH_4} 、すなわち火炎温度を変化させた場合に生成された粒子径の結果である。なお、同様の条件における実際の実験から得られた微粒子径も同図に示してある。この結果から、今回作成した微粒子成長のシミュレーション解析コードは実験結果を良く模擬しているものと考えられる。従って、この解析コードをさらに発展させることで、前駆物質の気相状態を介しての微粒子生成、

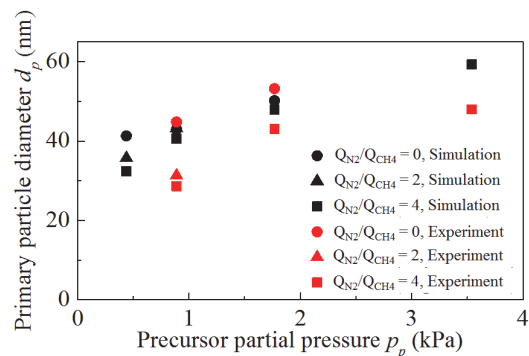


図 9 CQMOM による微粒子成長シミュレーションから得られた微粒子径

また、それら微粒子のコアシェル粒子表面への堆積に起因するシェル層形成について検討が可能となるものと期待され、今後も引き続き研究を実施していく予定である。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計8件)

- ① 瀧川晃太郎, 松下春樹, 横森剛, CQMOMを用いた気相燃焼ナノ粒子合成の数値シミュレーションとその実験的検討, 日本機械学会関東支部第23期総会・講演会, 2017年3月16日, 東京理科大学(東京都・葛飾区)
- ② 松下春樹, 瀧川晃太郎, 横森剛, 気相燃焼ナノ粒子合成法における粒子成長のCQMOMを用いた数値シミュレーション, 第25回微粒化シンポジウム, 2016年12月19日, 富山国際会議場(富山県・富山市)
- ③ Y. Ogawa, T. Yokomori, CeO₂/SiO₂ Core-shell Particles Synthesized by Flame Spray Pyrolysis, 36th International Symposium on Combustion, Work-in-Progress, 2016年7月31日, Seoul (Korea)
- ④ H. Matsushita, K. Takahashi, T. Yokomori, Formation Mechanism of Y₂O₃ Nanoparticle in Vapor-Phase Flame Synthesis, 36th International Symposium on Combustion, Work-in-Progress, 2016年7月31日, Seoul (Korea)
- ⑤ 横森剛, 気体燃焼を利用した機能性微粒子の合成, 第24回微粒化シンポジウム, ラウンドテーブルセッション, 2015年12月17日, 神戸大学(兵庫県・神戸市)
- ⑥ 小川裕太, 横森剛, 噴霧燃焼法を用いたコアシェル粒子の合成, 第53回燃焼シンポジウム, 2015年11月16日, つくば国際会議場(茨城県・つくば市)
- ⑦ 小川裕太, 楠拓朗, 横森剛, 二段火炎を導入したコアシェル粒子噴霧燃焼合成法の開発, 日本機械学会関東学生会第54回学生員卒業研究発表会, 2015年3月20日, 横浜国立大学(神奈川県・横浜市)
- ⑧ T. Kusunoki, H. Hasegawa, T. Ueda, T. Yokomori, Synthesis of SrSiO₃-SiO₂ and ZrO₂-SiO₂ Core-shell Particles by Flame Spray Pyrolysis, 35th International Symposium on Combustion, Work-in-Progress, 2014年8月3日, San Francisco (USA)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横森 剛 (YOKOMORI, Takeshi)
慶應義塾大学・理工学部・准教授