

TED Plaza

火炎合成による担持金属触媒の創成と構造制御



長澤 剛

東京科学大学 准教授
工学院機械系
nagasawa.t.1752@m.isct.ac.jp

1. はじめに

固体触媒（不均一系触媒）は水蒸気改質やメタネーションなどの燃料改質・製造，自動車排ガス浄化システム，燃料電池電極，化成品合成など，現代社会の様々な場面で広く利用されている．年々高まる高効率なエネルギー・物質変換や環境負荷低減技術への要求から，高活性・長寿命・低コストを両立する固体触媒の創出およびその量産技術の開発は今後益々重要となる．固体触媒としては，酸化物などの担体表面に金属ナノ粒子が分散担持された構造（担持金属触媒）が広く用いられる．担持金属触媒には高い比表面積や金属分散性，骨格構造安定性や耐凝集性，適切なガス透過性などが要求され，電気化学反応を伴う場合はイオン・電子輸送パスのネットワーク構造も重要となる．このため，目的の性能を実現するためには，担体および金属の粒子径，凝集構造，粒子同士の接合，金属と酸化物の接合，活性点原子構造などを緻密に設計・制御することが求められる．担持金属触媒の作製には，沈殿法等による微粒子生成や含浸法による金属の担持などのウェットプロセスが広く用いられる．しかしウェットプロセスは一般に溶液混合・沈殿，塗布，含浸，乾燥，焼結等の複数行程を含み，緻密な粒子構造制御を行う場合には各工程が複雑化・多段化し，それに伴って大量の廃棄化学物質を排出することにもなり，コストと環境負荷が増加するという問題がある．また基本的にバッチ式のウェットプロセスは，生産性の低さが量産化に向けてのハードルになりやすい（Zhang, et al., 2024）．このため，緻密な構造制御が可能かつ簡便な触媒微粒子作製プロセスの開発が望まれている．

そこで筆者らは多様な構造の触媒微粒子を作製する簡便な手法として，火炎合成（火炎式噴霧

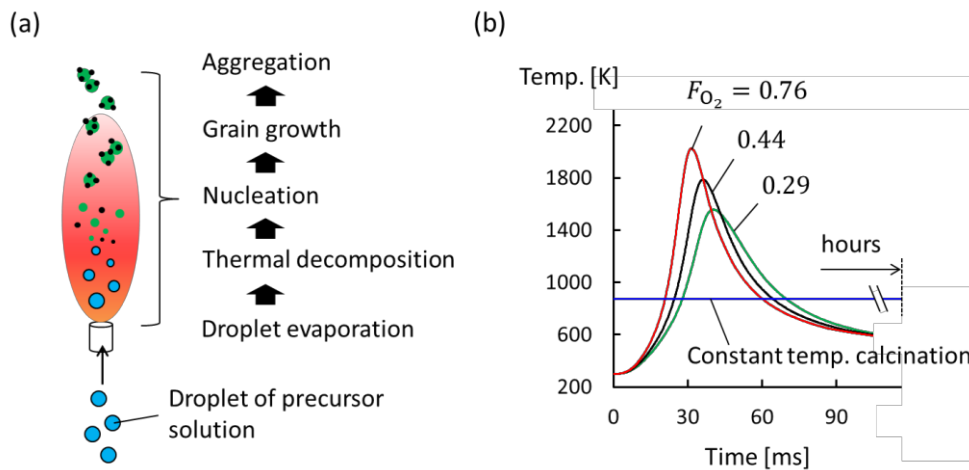


Fig. 1 (a) Flame spray pyrolysis of nanoparticles. (b) Examples of temperature history in flame synthesis.

熱分解法：Flame spray pyrolysis (FSP) に着目している。本手法においては図 1(a)に示すように、原料元素を含む前駆体溶液を微粒化して火炎中へ供給することにより、前駆体の蒸発、熱分解、核生成、粒成長、凝集等が進行し、固体粒子が生成される。一段階の連続合成プロセスのため、ウェットプロセスと比較して短時間で高純度な材料を大量に合成可能であり、また前駆体の種類や供給法、燃焼条件によって様々な構造の微粒子が生成されることが報告されている (Teoh, et al., 2010)。図 1(b)には数値計算により得られた、バーナ拡散火炎を通過する粒子の温度履歴の例を示している (Nagasawa, et al., 2021)。火炎中の急峻な温度勾配により、約 30~50 ms の間に加熱と冷却が行われ、その最高温度は供給酸素割合 F_{O_2} によって 1500~2000 K の範囲で変化する。一般的な含浸法における 1000 K 以下・数時間の焼成プロセスと比較して、高温かつ急激な温勾変化が生じる合成場のため、準安定相などのウェットプロセスでは得にくい特殊な構造の粒子も作製可能である (Pokhrel, et al., 2013)。

このように、ウェットプロセスと比較していくつかのメリットや特徴を有する FSP であるが、合成条件と粒子構造の関係には未解明な点が多く、緻密な構造制御を実現するには課題が残る。これはひとえに、FSP が数 10 ms オーダーの時間内に液滴蒸発~凝集 (図 1(a)) に至る様々な物理化学過程が進行する、複雑なマルチスケール現象であることに起因する。筆者らは現在、FSP を用いた微粒子構造制御技術の確立と、これを用いた高い反応活性と良好な構造安定性を両立する担持金属触媒構造の実現を目指す研究に取り組んでいる。本報では筆者らがこれまでに実施した、バーナ拡散火炎を用いた白金/セリアナノ粒子の合成および排ガス浄化触媒への適用 (Nagasawa, et al., 2021, Minegishi, et al., 2024) について概説する。

2. 白金/セリアナノ粒子の合成と粒子構造

本研究で使用する火炎式噴霧熱分解装置を図 2 に示す。燃焼室内に二重管構造 (内管内径 5.6 mm, 外管内径 20 mm) の同軸拡散バーナを設置しており、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。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 (2.4 MHz) 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くて燃焼室へと導入する。レーザー回折により測定したバーナ出口付近の平均液滴直径は約 4.3 μm である。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。吸引ポンプ手前には、吸引空気量を測定するためのマスフローメータと燃

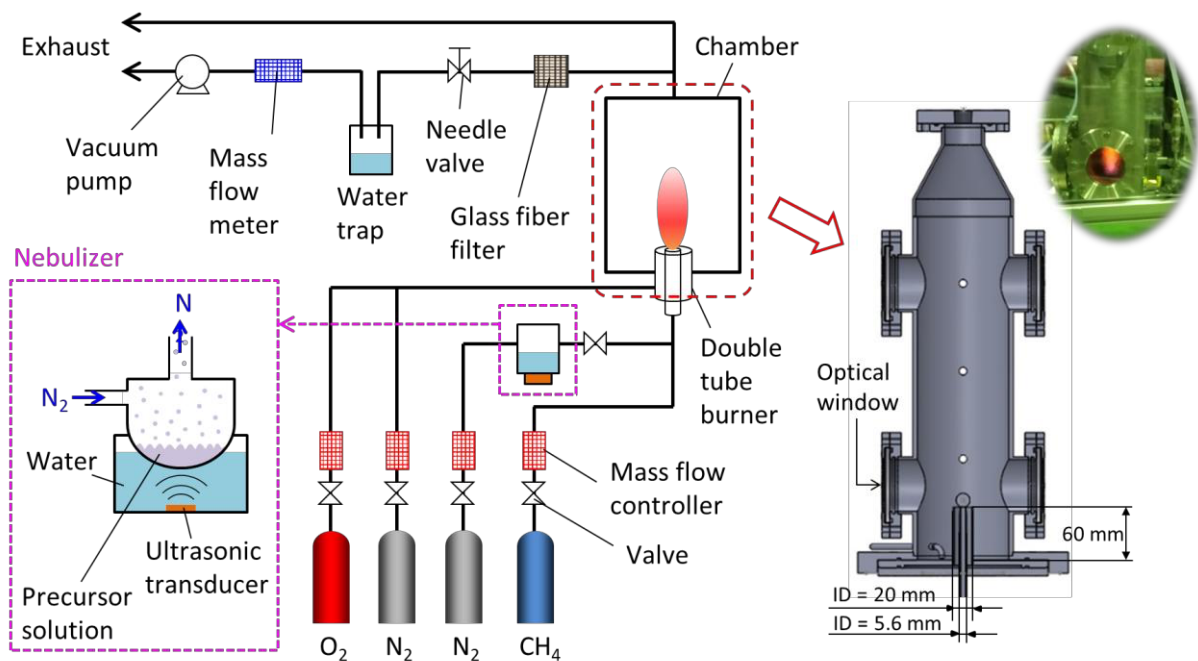


Fig. 2 Apparatus for flame-assisted spray pyrolysis (FASP). (Nagasawa, et al., 2021)

焼生成水を除去するためのウォータートラップが設置されている。排気サンプリング流路の粒子捕集フィルター後段に設置したニードルバルブにより、サンプリング流路に吸引するガス流量を調整する。なお燃焼室には、火炎観察及び光学計測のための石英ガラス製の可視化窓が複数設置されており、図 2 には火炎写真の一例も示している。ここでは前駆体溶液として Ce 前駆体と Pt 前駆体を均一に混合した水溶液を用い、白金/セリア (Pt/CeO₂) ナノ粒子の合成を行った。Ce 前駆体の濃度を $5.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ mol/L の範囲で変化させ、また合成後の CeO₂ に対する Pt の質量割合は 5% となるように調整した。火炎条件については、内管の各ガス流量はメタン 0.31 L/min, 窒素 1.3 L/min の一定とし、外管は総流量を 5 L/min に固定し、酸素と窒素の流量比率を変えることで、供給ガス中の酸素割合 F_{O_2} を 0.29, 0.44, 0.76 と変化させた 3 通りの実験を行った。バーナ火炎の数値シミュレーションから算出された、各条件における火炎中心軸上の最高温度 T_f はそれぞれ 1556 K, 1785 K, 2026 K であり (図 1(b)), 以降はこの温度によって合成条件を表現する。なお、FSP には液体燃料を前駆体を使用するものも多いが、今回のように水溶液を前駆体に用いる等、前駆体由来の発熱量が全発熱量の 50% に満たない場合、正確には Flame-assisted spray pyrolysis (FASP) に分類される (Teoh, et al., 2010)。本報においても以降は FASP と表記する。

図 3 に火炎温度と前駆体濃度が Pt/CeO₂ ナノ粒子構造に与える影響をまとめたものを示す。いずれの条件においても数百 nm の球状 CeO₂ 粒子と数 nm の微細な CeO₂ 粒子が混在する様子 (バイモーダル構造) が観察され、同一前駆体濃度で火炎温度を変化させた場合、火炎温度が高いほど数 nm の微細な粒子が、低いほど数百 nm の球状粒子が支配的になることが分かる。粒子の XRD 解析からもこのバイモーダル構造は確認され、火炎温度が 1556 K から 2026 K に増加するに従い、球状粒子に含まれる大きなサイズの結晶子の質量割合は 80% 程度から 20% 以下に減少する。球状 CeO₂ 粒子には 10 nm 程度の Pt 粒子が担持されているが、これは TEM トモグラフィーによる立体構造観察によって CeO₂ 粒子の内部または表面に埋め込まれた構造になっていることが明らかになった。またこの Pt 粒子の粒径は、火炎温度の上昇と共に増加する。一方微細な CeO₂ 粒子状には TEM からは Pt が確認されないが、EDS 分析によって微細な CeO₂ 上からは Pt のシグナルが検出されている。このことから、微細な CeO₂ 粒子上には 1 nm ~ 原子レベルの Pt が高分散に担持されていると考えられる。また火炎温度 1785 K において、前駆体濃度が増加するにつれ、球状 CeO₂ 粒子のサイズが大きくなっていることが分かる。球状 CeO₂ 粒子の多くは多結晶構造であり、その結晶子サイズは火炎温度の上昇と共に増加する。これらに加え、前駆体濃度が高くなると、内部が空洞になった中空 CeO₂ 粒子も観察された。このように、2 種類の前駆体を均一混合した液滴をバーナ火炎に供給するという単純な系においても、火炎温度と前駆体濃度を変化させることにより、多様な構造の Pt/CeO₂ ナノ粒子が生成される。

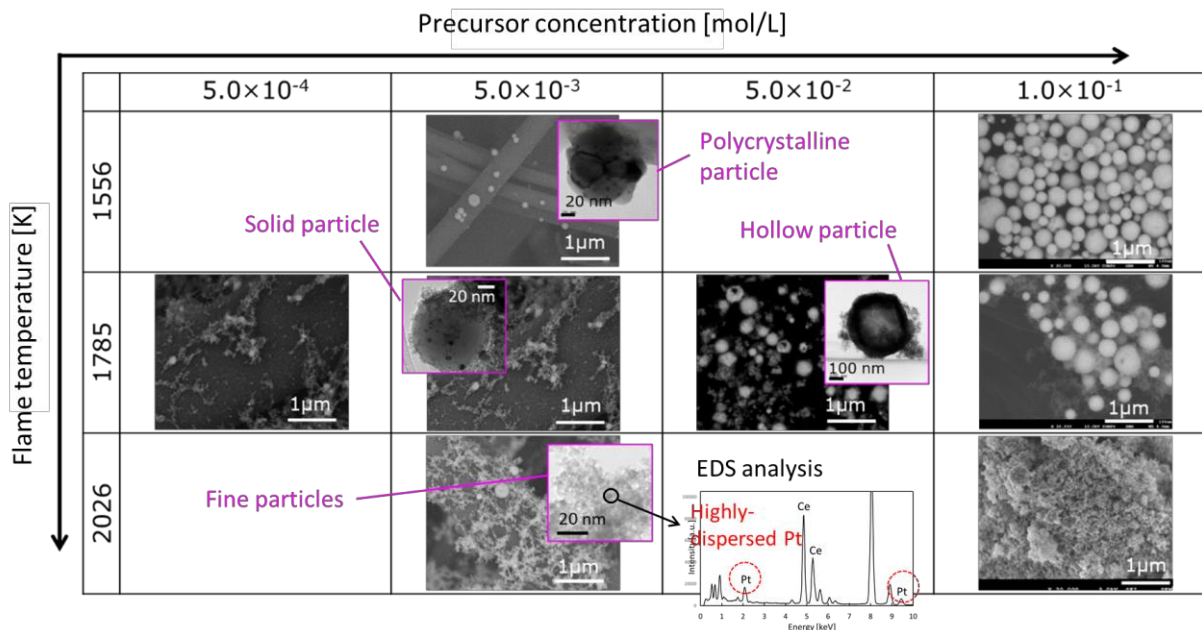


Fig. 3 Effect of flame temperature and precursor concentration on Pt/CeO₂ nanoparticles structure made by FASP. (Summarized from Nagasawa, et al., 2021 and Minegishi, et al., 2024)

3. 粒子生成メカニズムに関する考察

図3に示す粒子構造観察結果や詳細な構造解析結果, およびこれまでに提案されている FSP における単相粒子形成メカニズム (Strobel and Pratsinis, 2007 など) を基に, 筆者らが考察した FASP による Pt/CeO₂ 粒子の形成メカニズムを図4に示す. 今回の実験では大きく分けて数百 nm の球状 CeO₂ 粒子と数 nm の微細な CeO₂ 粒子が得られているが, 前者は液滴の蒸発に伴って 1 個の液滴内にて前駆体が析出し, 熱分解・核生成・粒成長等を経て 1 個の粒子が生成される Droplet-to-particle と呼ばれるルートであり, 後者は高温雰囲気中にてガス化した前駆体から核生成・粒成長を経て多数の微細な粒子が生成される Gas-to-particle と呼ばれるルートを経ていると考えられる. 火炎温度が高く, また温度上昇が急峻なケースにおいては, Ce および Pt 前駆体のガス化や液滴の微小爆発が促進され, Gas-to-particle が進行しやすい. その結果, 図3に示すように, 火炎温度の増加と共に微細粒子の生成が支配的になったものと考えられる. また Droplet-to-particle においては, 火炎温度が高いほど粒子内における粒成長が進行し, 粒子内の CeO₂ 結晶子サイズが増加すると共に, Pt 同士の凝集も進行し, Pt 粒径も増加する. このルートの場合, 球状 CeO₂ 粒子のサイズは基本的に液滴径と前駆体濃度に依存する. これらに加え, Droplet-to-particle においては前駆体濃度が高い場合, 水の蒸発とそれに続く表面の前駆体濃度の上昇により, 表面に前駆体が沈殿する場合がある (表面沈殿). これが起これると, 液滴表面にシェルが形成され, 内部が空洞になった中空粒子・破砕中空粒子の生成に繋がるものと考えられる.

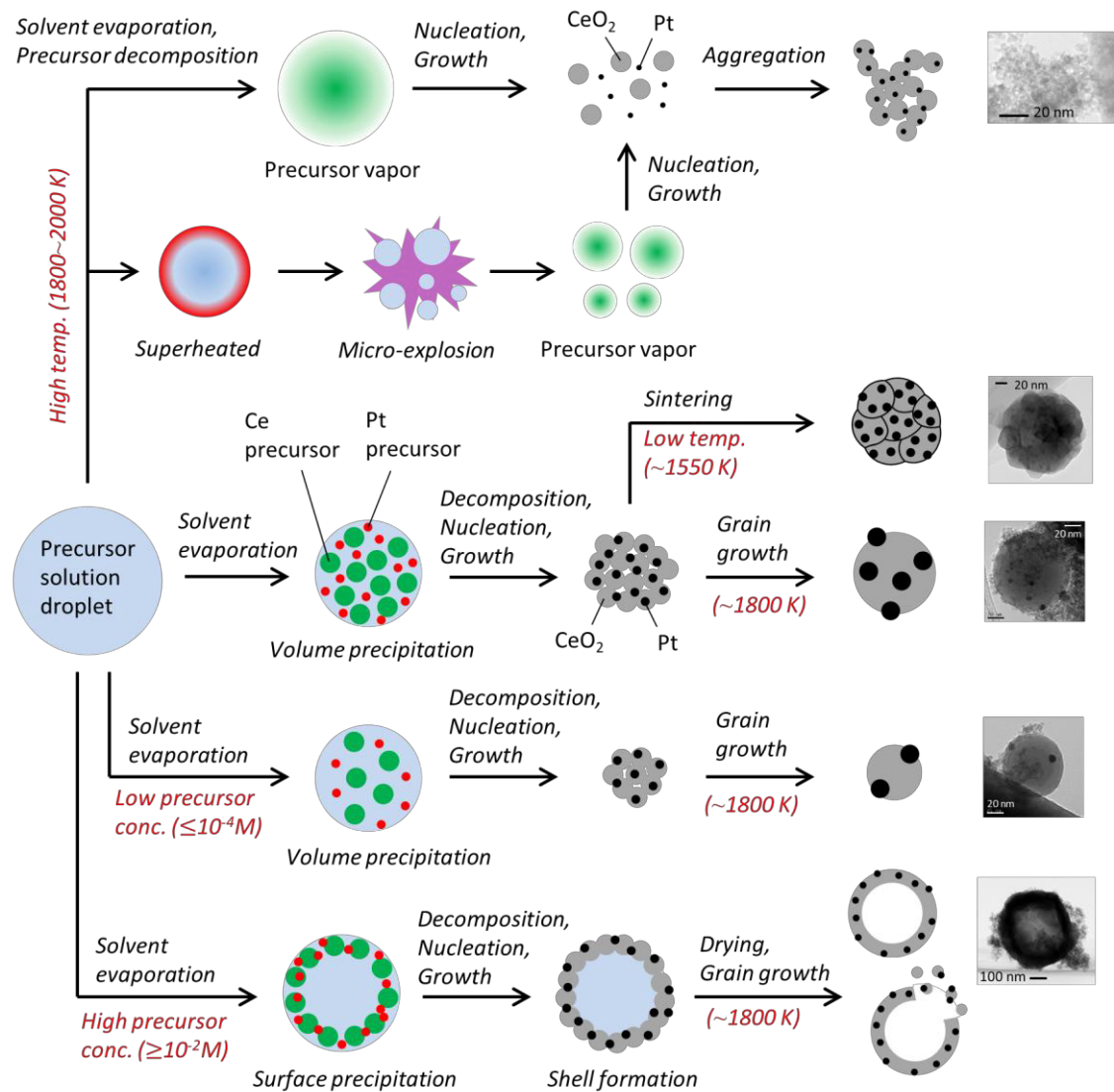


Fig. 4 Schematic of Pt/CeO₂ particle formation mechanisms by FASP. Maximum temperature range in each route is also shown. (Nagasawa, et al., 2021)

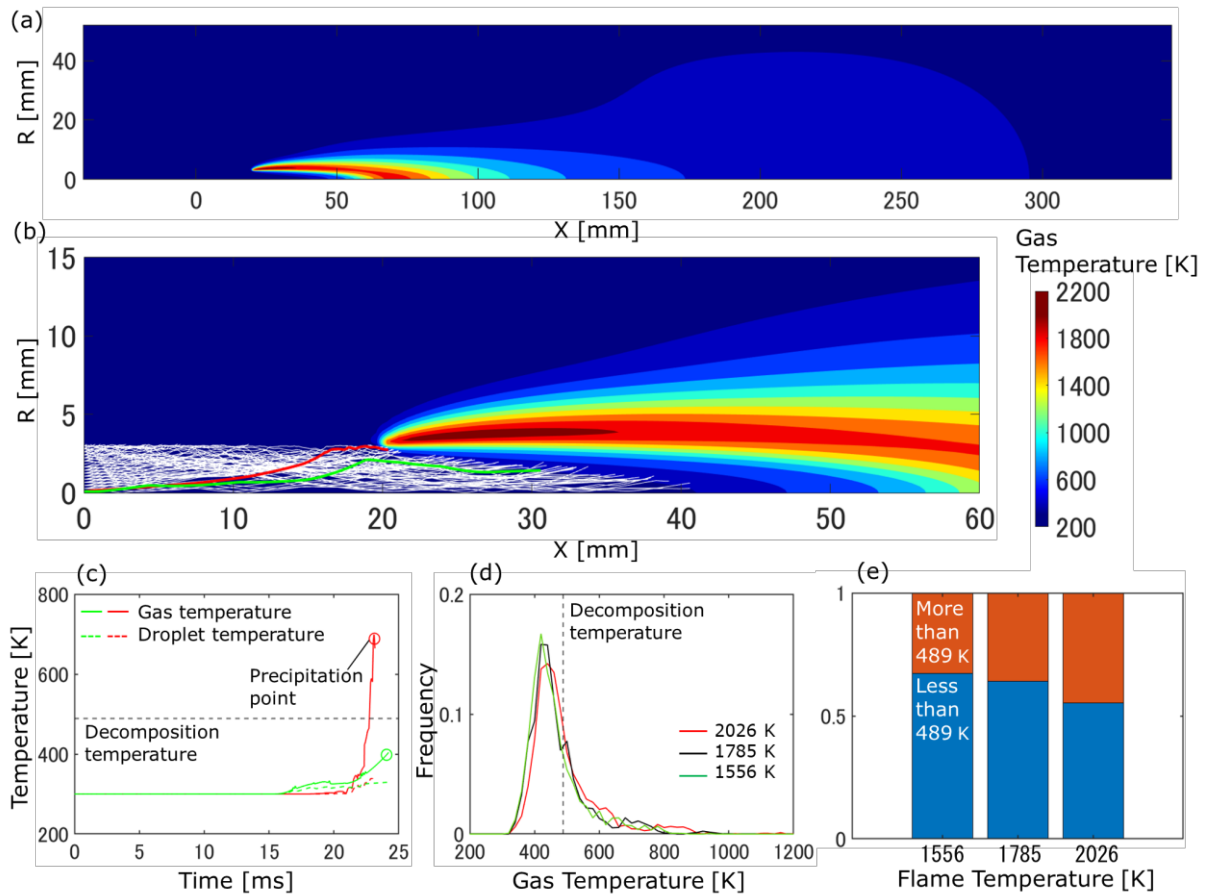


Fig. 5 Numerical simulation of droplet evaporation in a burner flame. (a) Temperature contour plot at $T_f = 2026$ K. (b) Magnified images of (a) and several trajectories of droplets denoted by white lines. (c) The gas temperature and the droplet temperature history for the two droplets shown in red and green in (b). (d) The frequency distribution for the characteristic temperature. (e) The percentage of droplets with the characteristic temperature above and below the decomposition temperature. (Minegishi, et al., 2024)

図 4 は実験結果の傾向から考えられる定性的なメカニズムを表現したものであるが、より詳細に粒子生成過程を議論し、実験の傾向を分析するために、実験と同様のバーナ拡散火炎における液滴蒸発の数値シミュレーションを実施した。はじめに RANS によるバーナ拡散火炎のシミュレーションにて定常的な温度・濃度場を取得した後、内管の複数箇所から液滴を噴射し、それらの蒸発過程を計算した。液滴の運動は抗力係数と乱流液滴分散のための離散ランダムウォークアルゴリズムを用いて記述し、液滴間の相互作用は無視した。シミュレーションは実験と同条件である $T_f = 1556$ K, 1785 K, 2026 K の 3 条件について実施した。図 5(a) は $T_f = 2026$ K における温度コンター図であり、その拡大図である図 5(b)中に液滴のいくつかの軌跡を白線にて示す。各軌跡は液滴の蒸発が完了した時点で途切れている。また図 5(c)には、図 5(b)中の赤と緑で示された 2 つの液滴について、液滴温度と液滴表面における気相温度履歴を示している。前駆体液滴の蒸発が進むと液滴内に前駆体が析出するが、その際に液滴表面の気相温度が熱分解温度以下では溶媒がさらに蒸発することで Droplet-to-particle が進行し、熱分解温度以上では析出した前駆体が熱分解することで Gas-to-particle が進行すると考えられている (Narasu, et al., 2021)。ここでは液滴の蒸発が進み、液滴内の硝酸セリウムが飽和濃度に達する時刻における液滴表面の気相温度が粒子生成ルートを決める特性温度と考える。特性温度が硝酸セリウムの熱分解温度以上の場合は Gas-to-particle (図 5(c)の赤線のケース)、熱分解温度未満の場合は Droplet-to-particle (図 5(c)の緑線のケース) が進行すると単純に仮定し、各火炎温度において 2 つの生成ルートが起こる割合を調査した。条件ごとに、特性温度を全液滴について算出し、頻度分布として示したのが図 5(d)である。この頻度分布は、液滴が発射された径方向位置における流体相の体積流量に比例する重み付けを行った上で算出している。図 5(e)には、特性温度が硝酸セリウムの熱分解温度以上の液滴

と熱分解温度未満の液滴の割合を示している。火炎温度が 1556 K から 2026 K に上昇するにつれて、図 5(d)の頻度分布が高温側にずれ、特性温度が熱分解温度以下である液滴が 67%から 55%へと減少している。実験においては、火炎温度の増加に伴って XRD から求まる球状粒子の質量割合が 86.3%から 15.8%へ減少しており、図 5(e)は定性的には実験結果の傾向を再現できている。一方で定量的には実験の方が数値計算よりも質量割合の急峻な温度依存性を示している。この要因の一つとして、本数値計算においては純水の蒸発として取り扱っているのに対し、実験における前駆体溶液の蒸発挙動は純水と異なる可能性が考えられ、今後詳細に検討する必要がある。

4. 火炎式噴霧熱分解による白金/セリアノ粒子の CO 酸化特性

合成した粒子のうち Ce 前駆体濃度 1.0×10^{-1} mol/L の粒子について、BET 比表面積、CO 吸着による貴金属分散度の評価を行ったところ、表 1 に示すように両者とも火炎温度の増加と共に明確に増加することが明らかとなった。これは図 3 から明らかなように、火炎温度の上昇に伴う微細粒子の増加が大きく寄与している。次に、自動車排ガス浄化触媒としての応用を見据え、FASP により合成した Pt/CeO₂ を用いた CO 酸化試験の結果を図 6(a)に示す。T_f = 1556 K で合成された粒子を用いた場合、ライトオフ温度は約 413 K であり、513 K で CO 転化率が 100%に到達している。一方 T_f = 1785 K と 2026 K で合成された粒子の場合、ライトオフ温度は約 313 K、CO 転化率は 390 K 付近で 100%に到達しており、低温合成粒子と比較して CO 酸化活性が大きく向上している。高温合成粒子の CO 転化率が 100%に達する温度 (T₁₀₀) は 378 K であるが、中温合成粒子の T₁₀₀は 403 K と少し高い。火炎温度が高くなるほど比表面積と Pt 分散度が増加し、CO 酸化活性も向上していると考えられる。

次に T_f = 2026 K の粒子と従来の含浸法にて作製した粒子の CO 酸化活性および耐熱性を比較した。その結果、加熱劣化後 (大気中、1223 K にて 25 時間の加熱処理) における燃焼合成粒子の Pt 分散度は含浸法と比較して 10 倍程大きく、含浸法よりも高い耐熱劣化性能を示していることが明らかとなった。図 6(b)にて加熱劣化前後の FASP 粒子と含浸法粒子の CO 酸化試験結果の比較を示す。加熱劣化前については、特に 378 K 以下の温度域において含浸法粒子の方が良好な CO

Table 1 Specific surface area and Pt dispersion of Pt/CeO₂ synthesized by FASP and impregnation method. (Minegishi, et al., 2024)

	FASP (1556 K)	FASP (1785 K)	FASP (2026 K)	FASP (2026 K), degraded	Impregnation	Impregnation, degraded
BET surface area [m ² /g]	7.97	40.6	112	8.44	49.0	4.00
Pt dispersion [%]	4.67	11.5	20.6	1.79	18.5	0.152

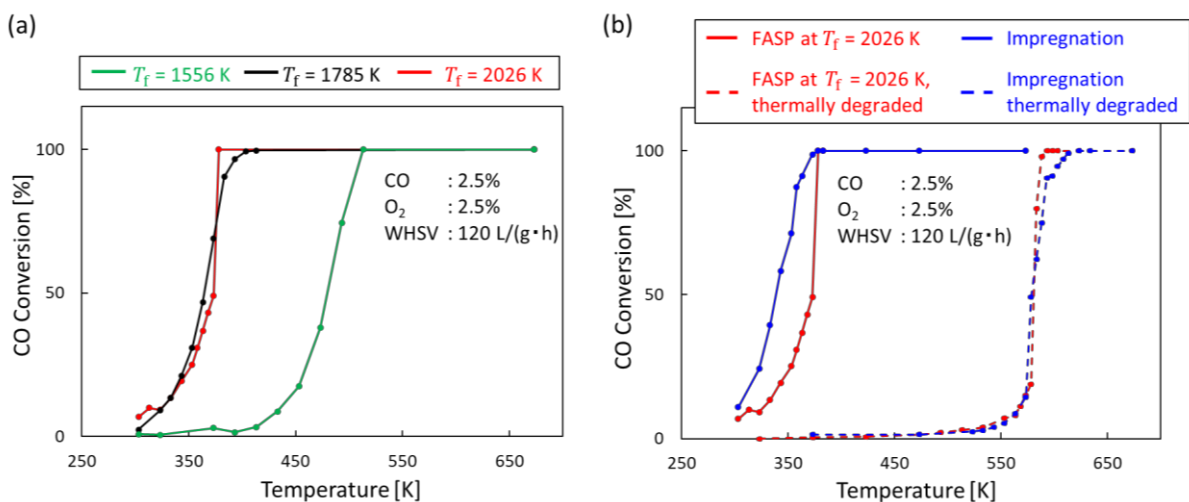


Fig. 6 (a) CO conversion curve of fresh Pt/CeO₂ synthesized by FASP. (b) CO conversion curve of Pt/CeO₂ synthesized by FASP and impregnation method before and after thermal degradation. (Minegishi, et al., 2024)

酸化活性を示している。加熱劣化前の両者の Pt 分散度は同程度である一方、含浸法粒子の方が Pt 粒径は大きく、その結果、低温の CO 酸化の触媒回転頻度 (TOF : Turnover Frequency) が高くなっていると考えられる (Liu, et al., 2014)。加熱劣化後の CO 酸化活性は両者で同程度であるが、転化率が 100%付近においては FASP 粒子の方が含浸法と比較して高い CO 酸化活性を示している。加熱劣化後においても含浸法と比較して多くの Pt 活性点が残っており、その影響が CO 酸化にも表れたものと考えられる。

5. おわりに

本稿では、簡便かつ高い構造制御性を有するナノ粒子合成プロセスとして期待される火炎式噴霧熱分解法に着目し、本手法を用いた白金/セリアナノ粒子の合成と排ガス浄化触媒への適用事例について概説した。今回紹介した 2 種類の前駆体を均一混合した液滴をバーナ火炎に供給するという単純な系においても、火炎温度と前駆体濃度を変化させることにより、多様な構造の Pt/CeO₂ ナノ粒子が生成される。また合成条件を調整することにより、比表面積および金属分散度の増加と CO 酸化活性の向上を実現できる。一方で、火炎中における粒子生成メカニズムについては不明点が多く、本手法を用いたナノ粒子の構造制御技術を発展させていく上では、実験と数値計算の両面から火炎中における粒子生成に関わる複雑な物理化学現象を明らかにしていく必要がある。今後も実用材料の合成と粒子生成機構解明の両輪にて研究を進め、本稿で紹介した担持金属触媒に限らず、火炎合成による様々な機能性微粒子創出の可能性を開拓していきたいと考えている。

謝 辞

本研究は主に JSPS 科研費 19K21068, 20K14665, 23K22684, および自動車用内燃機関技術研究組合 (AICE) の支援を受けて実施されました。また東京科学大学の小酒英範教授、峯岸直也氏 (博士課程学生) をはじめとする共同研究者の皆様に謝意を表します。

文献

- Liu, H-H., Wang, Y., Jia, A-P., Wang, S-Y., Luo, M-F., Lu, J-Q., Oxygen vacancy promoted CO oxidation over Pt/CeO₂ catalysts: A reaction at Pt-CeO₂ interface, *Applied Surface Science*, Vol. 314 (2014), pp.725-734.
- Minegishi, N., Li, P., Nagasawa, T., Kosaka, H., Effect of flame temperature on structure and CO oxidation properties of Pt/CeO₂ catalyst by flame-assisted spray pyrolysis, *Applications in Energy and Combustion Science*, Vol. 20 (2024), 100303.
- Nagasawa, T., Matsumoto, K., Minegishi, N., Kosaka, H., Structural Characterization of Ceria-Supported Pt Nanoparticles by Flame-Assisted Spray Pyrolysis Using a Burner Diffusion Flame, *Energy and Fuels*, Vol. 35 (2021), pp.12380-12391.
- Narasu, P., Keller, A., Kohns, M., Hasse, H., Gutheil, E., Numerical study of the evaporation and thermal decomposition of a single iron(III) nitrate nonahydrate/ethanol droplet, *International Journal of Thermal Sciences*, Vol. 170 (2021), 107133.
- Pokhrel, S., Nel, A.E., Mädler, L., Custom-Designed Nanomaterial Libraries for Testing Metal Oxide Toxicity, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 46, No. 3 (2013), pp.632-641.
- Strobel, R. and Pratsinis, S.E., Flame aerosol synthesis of smart nanostructured materials, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 17 (2007), pp.4743-4756.
- Teoh, W.Y., Amal, R., Mädler, L., Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication, *Nanoscale*, Vol. 2 (2010), pp.1324-1347.
- Zhang, H., Goh, B.H.H., Chong, C.T., Zhang, Y., Lee, C.T., Gao, Y., Tian, B., Tran, M-V., Yasin, M.F.M., Ng, J-H., A review of flame aerosol synthesis technology for the synthesis of nanoparticles and functional energy materials, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 336 (2024), 124774.