

報告番号	※甲	第3418号
------	----	--------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Studies on Preparation of Functional Fine Metal-oxide
 Particles by Spray Pyrolysis Techniques
 (噴霧熱分解法による機能性金属酸化物微粒子の
 製造に関する工学的研究)

氏 名 出口 清一

論 文 内 容 の 要 旨

新しい素材開発は、産業技術発展の根幹として常に関心が寄せられるテーマの一つであり、特に半導体、触媒、ファインセラミックスに代表される機能性材料は、現在の高度文明社会にとって必要不可欠である。機能性材料と呼ばれる材料の例として、微粒子材料があげられる。一般に物質を微粒化すると表面原子の割合が増加するなどの構造的変化に加えて、量子サイズ効果、化学結合効果、表面効果ならびに体積効果の影響により、バルク材料では見られない有為な特性が現れる場合があり、これまでに組成ならびに幾何学特性の異なる様々な微粒子が開発され、磁気レコーディング材料、ガスセンサー、コンデンサー、各種触媒などの形で実用化されてきた。中でも半導体光触媒微粒子による人工光合成・分解反応は、グルコースからのアミノ酸製造、二酸化炭素の還元、公害物質の分解、本多・藤島効果として知られる水の光分解などが可能であり、次世代エネルギー開発の観点からも重要な要素技術の一つである。

上記材料に代表される多成分系微粒子材料の製造法として、これまでに生成工程、出発原料などの異なる様々な手法が提案され実用化が図られてきた。その内噴霧熱分解法は、1)生成微粒子中成分の均一性に優れる、2)純度が高く偏析が少ない、3)プロセスが簡便である、4)一段操作による連続製造が可能、5)生成微粒子の粒径分布が狭いなど数多くの優れた特徴を有する。しかし、本手法の微粒子生成機構が複雑で未解明な点が多く残されていることと、微粒子製造速度が低いことから機能性材料製造法としての実用例は比較的少ない。本研究では、半導体光触媒など機能性微粒子材料製造法としての噴霧熱分解法の応用の可能性を調べるとともに、本法における微粒子生成機構を検討した。また微粒子製造効率の向上を目的として循環流

動層および流動層を噴霧熱分解法に応用し、それら各手法における粒子生成機構を実験的に検討した。

1. 噴霧熱分解法によるmetal-metal oxide微粒子製造

半導体光触媒微粒子に電極となる金属担持を行うことで、その触媒活性を飛躍的に向上させ得る場合があることが確認された。これまでに、含浸法、混練法などにより光触媒微粒子への金属担持がされその触媒活性が調べられてきたが、再現性の高い結果は得られていない。そこで、金属担持された金属酸化物半導体微粒子の一段操作による製造を目的として、反応部が不活性(窒素)および還元(窒素・水素)雰囲気調整された噴霧熱分解法により微粒子製造を行った。出発原料には酸化物が半導体物質であるマンガン、コバルトならびにニッケルの酢酸塩と二アンモニウム硫酸塩の混合水溶液を用いた。これら全ての金属塩が1075Kまでに熱重量変化を終了することから、噴霧熱分解反応部温度は1075K一定で微粒子製造を行った。また、噴霧熱分解法により製造した微粒子の組成と、金属塩粉体混合物の1075Kにおける熱分解生成物質との相関性についてもあわせて検討を行った。製造した微粒子の電子顕微鏡観察を行ったところ、各金属塩混合水溶液から不活性ならびに還元雰囲気において製造した微粒子は類似した形状を呈しており、粒度分布ならびに平均粒子径についても反応部雰囲気の影響をほとんど受けないことから、噴霧熱分解法の反応部雰囲気は生成微粒子の幾何学特性に影響を及ぼさないことが確認できた。製造した微粒子のX線回折より、生成微粒子の組成ならびに結晶構造は反応部雰囲気と噴霧溶液組成の操作により変化することが確認できた。噴霧熱分解法により生成される微粒子の組成、結晶構造などの特性は、出発原料である金属塩粉体混合物の熱分解生成物のそれらとは異なる場合が多かった。反応部雰囲気調整された噴霧熱分解法が、光触媒として有効とされる金属担持型金属酸化物半導体微粒子の製造のみならず、さらに複雑組成の微粒子製造法として適用可能であることが示された。

2. 噴霧熱分解法におけるTiO₂微粒子生成機構

噴霧熱分解法においては、噴霧液滴乾燥、結晶水脱離ならびに熱分解の3つの連続する工程を経て微粒子が生成されるが、これら各工程が粒子生成機構に及ぼす影響については明らかにされていない。ここでは、反応部を乾燥部、結晶水脱離部、第一熱分解部ならびに第二熱分解部の4つの部分に分割した噴霧熱分解法により、水光分解用触媒として有望視されているチタニア微粒子製造を行った。出発原料として用いた硫酸チタニルの熱分解特性より各反応部温度を設定し、キャリアーガス流量を変化させて実験を行った。反応管内よ

り捕集した微粒子の平均粒子径ならびに粒度分布の推移から、特に乾燥工程と結晶水脱離工程における噴霧液滴の乾燥状態が微粒子生成機構に及ぼす影響について検討した。電子顕微鏡観察により、生成される微粒子は真球形を呈していることが確認できた。熱分解反応の進行とともに管内粒子の粒径は減少し、実験条件によっては粒径分布が二分される形状を呈する場合があることが観察され、熱分解工程において熱応力ならびに金属塩中揮発成分の生成に起因する粒子分裂が起こる可能性が高いことがわかった。チタニア微粒子生成機構は、乾燥部ならびに結晶水脱離部において噴霧液滴が完全に乾燥される場合と乾燥されない場合との二つに分類されることが明らかとなった。乾燥部ならびに結晶水脱離部における噴霧液滴の乾燥が不完全な場合、熱分解工程における急激な乾燥もしくは結晶水の脱離により粒子が分裂すると考えられる。

3. 循環流動層噴霧熱分解法によるNiO粒子製造

噴霧熱分解法において生成微粒子の粒径を減少させるには噴霧液滴径を小さく溶液濃度を低くすることが有効であるが、これは微粒子製造効率の低下につながる。製造効率の向上のために噴霧量を増加させると、気相における液滴および粒子の凝集により微細粒子の製造が不可能となる。ここでは、優れた熱伝達性能ならびに特異な粒子流動特性を有する循環流動層の手法を噴霧熱分解法に応用し、酢酸ニッケル水溶液の噴霧により酸化ニッケル微粒子ならびに酸化ニッケルにより被覆された循環粒子の製造を行った。実験は循環粒子径ならびに噴霧溶液濃度を変化させて行い、生成粒子特性から本法の粒子生成機構を検討した。酢酸ニッケル水溶液噴霧後の層内粒子組成比より噴霧導入されたニッケル化合物は循環粒子により効果的に捕獲され、系内を循環することがわかった。循環粒子径が増加するにしたがい、酸化ニッケル粒子の生成量ならびに粒径ともに増加した。循環粒子は、粒径の減少とともにニッケル化合物により被覆され易くなることが実験的に確認された。噴霧溶液濃度は生成微粒子径にほとんど影響を及ぼさないことから、本システムにおいて酸化ニッケル粒子はライザー内粒子の相互作用により生成されると考えられ、微粒子製造効率向上のためには溶液濃度の増加が有効であることが確認された。

4. 流動層噴霧熱分解法によるZrO₂微粒子製造

循環流動層の手法を噴霧熱分解法に応用することで粒子製造効率を向上できたが、ライザー内の粒子密度が小さく衝突などに代表される粒子相互作用が少ないことから、生成粒子の粒径は10から100 μm と比較的大きかった。ここでは、層内における粒子相互作用が活発な流動層の手法を応用した噴霧熱分解法により、オキシ塩化ジルコ

ニウム水溶液から水光分解用触媒として注目されるジルコニア微粒子製造を行った。実験は、流動層操作条件ならびに噴霧溶液濃度を変化させて行い、これら操作条件がサイクロンにおいて捕集した微粒子の粒径分布ならびに組成に及ぼす影響を調べた。オキシ塩化ジルコニウム水溶液の導入により流動 SiO_2 粒子が分裂し生成 ZrO_2 微粒子に混入することが確認されたが、製造条件によっては99.5wt%という高い純度が得られ SiO_2 粒子の混入量は微量であることが確認された。流動粒子の層高は生成微粒子の粒径分布に影響を及ぼさないが、ガス流速の増加により層内粒子の流動が活発化され生成微粒子の粒径が減少することがわかった。通常噴霧熱分解法では噴霧溶液濃度の減少とともに生成粒子径は減少するが、本流動層噴霧熱分解法では噴霧溶液濃度の減少により生成される ZrO_2 微粒子の粒径は増加した。これらより、流動層噴霧熱分解法を比較的細かな流動粒子、高い噴霧溶液濃度ならびに高ガス流速で操作することにより、高純度かつサブミクロンオーダーの微粒子を製造することが可能であることを実験的に明らかにした。

噴霧熱分解法の実応用のために、粒子製造効率の向上と粒子生成機構に関する基礎的知見を得ることを目的として上記検討を行った。本手法の半導体光触媒など機能性微粒子材料製造法への応用の可能性が示されたものの、生成微粒子の性能などについては今後の検討課題として残されている。