

中テーマ名： 1-2：微粒子形態制御ならびに多機能複合微粒子調製技術の開発

中テーマリーダー(所属、役職、氏名)

同志社大学、教授、稲葉 稔

研究従事者(所属、役職、氏名)

コア研究室 松沢幸一、高津淑人、稲葉 稔、同志社大学 稲葉 稔、山田裕久、福島智子、伊藤寛志、田中一輝、藤本忠志、白川善幸、山中真也、北山 明、伊藤将紘、田仲未奈

研究の概要、新規性及び目標

①研究の概要

液相中でのサブミクロンからナノサイズの微粒子の形成は、分子が集合して固相が析出するいわゆる核生成過程と、この核が分子を取り込む成長過程やいくつかの核が集まる凝集過程をたどる。本中テーマでは、液相中での微粒子合成過程やその反応場を制御することにより、粒径および形状の制御された微粒子や微細構造が高次に制御された複合粒子の合成法の開発により微粒子の高機能化を目指した研究を進めてきた。フェーズⅡより、応用分野として燃料電池触媒、リチウムイオン電池材料、光機能材料、バイオディーゼルの燃料製造用固体塩基触媒に的を絞り、これらの用途に向けた特性改善、低コスト化に寄与する微粒子合成技術の確立を目指した。

②研究の独自性・新規性

これまで微粒子の性質として主として微粒子の組成ならびに粒子サイズの効果に着目されてきた。ところが、これらに加えて高機能発現のためには微粒子の形態、凝集体の形状、複合粒子の微細構造が重要であることを認識し、液相中での微粒子生成過程を根本から理解、制御することにより、用いる用途に適した微粒子の形態、凝集体の形状、複合粒子の微細構造が制御された高機能性微粒子合成法を開発することに本研究の特徴がある。

③研究の目標(フェーズ毎に数値目標等をあげ、具体的に)

フェーズⅠ：

粒子析出反応や粒子成長・凝集過程を制御あるいは特異的な反応場を利用して、様々な粒子径制御法、形態制御法、微粒子複合法を検討し、その制御機構を明らかにする。

フェーズⅡ：

フェーズⅠで開発した粒子径制御法、形態制御法、微粒子複合法をさらに発展させ、燃料電池触媒、リチウムイオン電池材料、光機能材料、バイオディーゼルの燃料製造用固体塩基触媒の特性改善、低コスト化に寄与する微粒子合成技術の確立を目指す。

研究の進め方及び進捗状況(目標と対比して)

液相中での多種多様な微粒子(金属ナノ粒子、半導体ナノ粒子、セラミックスナノ粒子、セラミックス/金属複合粒子)の合成方法に関して、①燃料電池材料微粒子制御技術、②高機能性金属酸化物ナノ複合粒子の調製、③高性能環境触媒用複合微粒子開発の3つの小テーマで研究を進め、①では燃料電池触媒、②では燃料電池触媒、リチウムイオン電池材料、光機能性材料、③ではバイオディーゼルの燃料製造用固体塩基触媒への応用を目指した。進捗状況は小テーマ毎に異なるが、おおむねフェーズⅡの目標を達成している。

主な成果

具体的な成果内容：

①燃料電池材料微粒子制御技術

・添加物、キャッピングポリマー添加量の最適化により正四面体、Cuboctahedral 構造を有する形状制御白金ナノ粒子の作製法を確立し、表面原子構造が制御されたナノ粒子は多結晶体よりも高い燃料電池触媒活性を有することを示した。

・ハロゲン化物としてマンガン、マグネシウム、銅などの各系を用いた場合の晶癖を調べ、新しい形状の粒子を作製できた。また、貧溶媒を用いたときの粒子形変化を系統的に調べその影響を理解した。被覆型複合粒子の作製をシミュレーションで支援し、試作した晶析装置で複合粒子ならびに中空粒子を作製した。

②高機能性金属酸化物ナノ複合粒子の調製

・噴霧熱分解法によりプロトン伝導性酸化物(BCS)と Ni 金属の固体酸化物形アノードサーメット用複合微粒子を合成することができた。原料溶液濃度や添加する酸の種類を変化させることにより、中空コアシェル型および中実均質型の構造を有する複合微粒子を合成する手法を確立した。

・リチウムイオン電池正極材料として、結晶性 LiFePO_4 粉末の特性向上に向けた微粒化を実現すべく沈殿生成、焼成条件を詳細検討し初期性能にて理論容量の95%以上を実現することが出来た。サイクル性能向上のため、さらにカーボンコートを適用することによって、サイクル性能の向上が確認出来た。

・スズ、およびシリコン蒸着膜を剥離・粉砕し、リチウムイオン電池負極用鱗片状微粒子を作製することが出来た。スズ鱗片状微粒子では負極特性としては満足できるレベルにはなく、初期充電容量とサイクル特性はトレードオフの関係にあることが確認できた。また、シリコン系はスズ系よりも優れた負極特性を示すことが確認できた。

・Ag 並びにチタニア被覆板状アルミナに関して重要となる光輝性に関する因子を抽出し、その因子に関するデータ収集を主に実施した。 TiO_2 及び Ag ナノ被覆粒子径や被覆膜厚の変化により光輝性が変化する事が確認出来た。また、板状アルミナの粒子厚みを薄くする事により光輝性を強く発現することが出来た。

③高性能環境触媒用複合微粒子開発

・表面の炭酸化や水和を極力防止することによって、酸化カルシウムをバイオディーゼル燃料用固体塩基触媒に利用できることを見出した。酸化カルシウムの触媒作用を解明し、実用的な触媒の開発に成功した。また、使用済み天ぷら油をバイオディーゼル燃料化するための検討を行い、酸化カルシウムの劣化を防止するための適切な前処理操作を見出した。さらに、バイオディーゼル燃料に含まれる不純物を除去する方法についても検討を進めた。

・高速せん断流れ場を利用する CaCO_3 ナノ複合粒子生成実験装置を作製し、各種無機粒子を核の粒子として周りを CaCO_3 で被覆した複合粒子の試作を行いその応用検討を行った。また、バイオディーゼル油(BDF)合成用触媒に用途を設定し、 CaCO_3 粒子の形態ならびに形状の触媒特性への影響を調べ、BDF 合成用触媒の最適な製造プロセス確立のための検討を進めた。

・ $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 微粒子触媒を用いた BDF 合成条件を検討し、1 時間以内での反応完結の達成、反応系に溶出する触媒量の EU 規格を達成、反応系に溶出した Ca 成分を、陽イオン交換樹脂カラムに通すことで完全除去し、BDF 中に溶解する微量グリセリンを、吸着素材を用いて除去できることなどを達成した。

特許件数：11件

論文数：28件

口頭発表件数：79件

研究成果に関する評価

1 国内外における水準との対比

機能性ナノ粒子の開発は国内外で広く進められているが、本プロジェクトのような大規模な産学協力体制で研究を進めている例は少ない。液相を用いる微粒子合成法は多種多様であり、またその用途も多様であるため、多様な系で液相中での微粒子生成過程を基礎的、理論的に解明し、実際の微粒子の形態、凝集体の形状、複合粒子の微細構造の制御方法を開発していくことが重要であり、このようなプロジェクトは他に例を見ない。

2 実用化に向けた波及効果

本研究では、燃料電池触媒、リチウムイオン電池材料、光機能性材料、バイオディーゼル燃料製造用固体塩基触媒への応用に的を絞って、粒径および形状の制御された微粒子や微細構造が高次に制御された複合粒子の合成法の開発を行ってきた。開発した技術の実用化によって、燃料電池、リチウムイオン電池、光機能性材料、バイオディーゼル燃料製造プロセスの特性改善、低コスト化が可能になり、省エネルギーや炭酸ガス排出削減などに対して大きな寄与となる。

残された課題と対応方針について

進捗状況はテーマによって異なるが、おおむね実用化が期待される微粒子合成技術の確立ができたものの、得られた技術および微粒子の実用化にはまだ結びついていない。今後は、本研究で得られた成果をもとに、微粒子量産化技術の確立、製造装置試作、試験販売などを通して、実用化を目指す。なお、燃料電池触媒、リチウムイオン電池材料、バイオディーゼル燃料製造用触媒開発に関しては、知的クラスター創成事業(第Ⅱ期)「京都環境ナノクラスター」の中で、発展的に実用化に向けた研究を進める。

	J S T負担分 (百万円)							地域負担分 (百万円)							合 計
	15 年度	16 年度	17 年度	18 年度	19 年度	20 年度	小計	15 年度	16 年度	17 年度	18 年度	19 年度	20 年度	小計	
人件費															
設備費															
その他研究費 (消耗品費、 材料費等)															
旅費															
その他															
小 計															
代表的な設備名と仕様 [既存 (事業開始前) の設備含む] J S T負担による設備： ①ドラフトチャンバー、②複合ナノ粒子製造装置、③雰囲気電気炉、④高速冷却遠心機、⑤ガスクロマトグラフ、⑥炭素計、⑦クセノンランプ照射装置 地域負担による設備： ① 回転リングディスク装置、②ポテンショスタット、③ガス循環精製装置付きグローブボックス															