

平成 21 年 6 月 12 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560766

研究課題名（和文） 噴霧反応場を用いたナノ粒子の製造プロセスの開発

研究課題名（英文） Process development of a nanoparticles synthesis by spray reaction

研究代表者

LENGGORO WULED

東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・特任准教授

研究者番号：10304403

研究成果の概要：

高結晶性を有し、化学量論比が精密に制御されたナノ粒子（サイズが 100nm）を高速で合成できる新規噴霧熱分解法を開発した。この方法の特徴は、原料液体とともに可燃性物質を添加する手法である。結晶促進および凝集抑制効果を持ち、残留物の残らない方法を考案し、反応場であるマイクロ液滴の中における結晶成長を制御および促進するために、サブマイクロレベルの伝熱を考慮した火炎を用いたプロセスを開発した。粒子合成する条件と最適となる粒子の微粒化過程との関連を明らかにした。

交付額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| 2007 年度 | 2,600,000 | 780,000 | 3,380,000 |
| 2008 年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、反応工学・プロセスシステム

キーワード：微粒子、液滴、火炎、燃焼、蛍光体、数値計算

1. 研究開始当初の背景

粒径が数百ナノメートル以下の粒子（以下微粒子）は、デバイス・素子中にコーティングまたはコンポジット化によって複合化させることで、機能材料として様々な分野に使われている。微粒子を基板材料として用いるデバイスの高効率化を実現するためには、粒子の大きさが揃っており、高純度で、組成および結晶構造が良く制御されている必要がある。微粒子の合成法としては、ゾルゲル法、逆ミセル法などの液相法や、電気炉加熱法、

レーザー法、プラズマ法などの気相合成法（エアロゾルプロセス）が挙げられるが、大きさの揃った、高純度で、結晶性の高い微粒子を高速で製造できる技術は、現在のところ確立されていない。

2. 研究の目的

蛍光体材料 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce) 粒子や積層型セラミックスコンデンサー用材料 $BaTiO_3$ 粒子のような多成分系酸化物材料は、工業的に固相反応法により合成される。しかし、分

級や粉碎を含む多数の回分型工程を要する従来の固相反応法では、1ミクロン以下の粒径をもつ粒子（粉末）を製造するのが難しいことから、新しい微粒子合成法の開発が現在でも重要な研究課題となっている。なかでも、回分型ではなく、ワンステップの連続型合成プロセスにすることで、高効率で、球状および凝集が少ない微粒子を合成しやすいとされている。

固相反応法に代わる新しい微粒子の合成プロセスとして期待される方法が、噴霧熱分解法を含む噴霧法（液滴 粒子転換プロセス）である。これまでに、噴霧法を応用した、（洗浄が必要な）溶融塩添加型噴霧法および減圧型噴霧法により、数 nm から数 10nm の酸化物、金属、硫化物粒子の合成が可能であることが報告されている。本研究では、洗浄工程も圧力場も必要としない、新規噴霧法を用いた粒子合成プロセスの開発を目的とした。

3. 研究の方法

まずは火炎を高温場とした新規噴霧熱分解装置を設計および作製を行った。その装置を用いて、次世代照明装置である白色 LED にも使用される蛍光体材料の $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 粒子の合成を行った。通常の噴霧熱分解法では、サイズが数ミクロンの噴霧液滴からサブミクロンの凝集粒子（二次粒子）が生成される。しかし、本研究では同じ数ミクロンの液滴および同じ原料溶液濃度から出発したにもかかわらず、数十ナノメートルの粒子（一次粒子）が生成されることを確認した。一つの液滴が複数の粒子に転換されたことになる。高温場に導入されたミクロン液滴中では、主に溶媒の蒸発、固化、溶質拡散などが生じるが、原料に添加された可燃性物質（尿素など）のガス化により、固化の過程では一次粒子が二次粒子に凝集されずに、生成粒子が一次粒子の状態のまま捕集できた。また捕集した粒子を用いた成型体を作成し、それらの蛍光特性を評価したところ、可燃性物質（尿素など）が凝集抑制効果を持つだけでなく、結晶促進にも働くことがわかった。

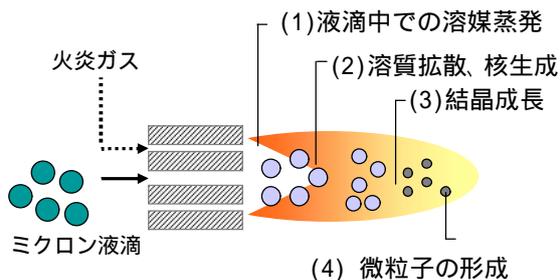


図1. 火炎型噴霧熱分解法

4. 研究成果

エアロゾルプロセスでは、噴霧法のように液滴 粒子転換プロセスの他に、CVD（Chemical Vapor Deposition）法のようなガス - 粒子転換プロセスがある。粒子製造プロセスとしての噴霧法およびCVD法の熱源としてはこれまで管状型電気炉がよく用いられている。また、火炎を熱源として用いるCVD法は、古くからカーボンブラック粒子の製造法として用いられている。一方、これまでの火炎型CVD法では、例えばチタン酸バリウム（ $BaTiO_3$ ）のような多成分系粒子の合成が難しかったが、水溶液原料（酢酸バリウムとチタンテトライソプロポキッド）の噴霧から出発した火炎型噴霧熱分解法（図1）により $BaTiO_3$ 微粒子が合成できた。

狭い粒子径分布の幅を持つ粒子を合成するには高温場・反応場である火炎の温度分布の制御が重要であり、火炎燃料ガスの流量を含む操作パラメータを精密に制御することによって、合成粒子の平均粒子径を、20nm から70nm の範囲で制御できる（図2）。従来の電気炉に比べて、高い温度場が得られやすい火炎を熱源として用いると、立方晶と六方晶を有する $BaTiO_3$ 粒子が形成された。この手法では、優れた電気特性（比較的高い誘電率）をもつ $BaTiO_3$ 粒子が合成できる。

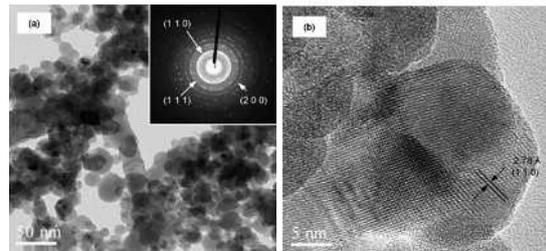


図2. 火炎型噴霧法で合成された立方相 $BaTiO_3$ 粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像および制限視野電子線回折 (SAED) 像 (左図)。出発原料濃度: 0.1 mol/L。

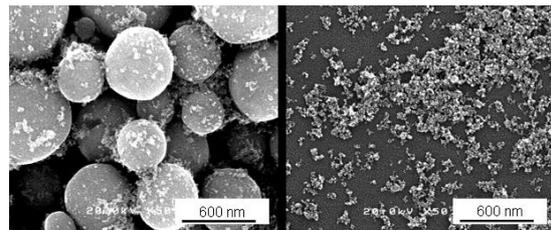


図3. YAG 粒子の電子顕微鏡写真: (左) 従来の噴霧法、(右) 尿素添加噴霧法

火炎からの外部熱源の他に、噴霧するミクロン液滴内部からの熱が発生するような合成プロセスでは、噴霧される前の出発原料（硝酸金属物等）に尿素を添加する。尿素は気相中の液滴内で熱分解し、液滴内の熱源または燃料として機能すると考えられる。例えば、低温では合成が難しいとされる $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) 相をもつ粒子の合成において、外部加熱のみの場合は YAG 相ではないミクロン粒子が形成されるが、外部加熱と内部加熱を同時に行うことで YAG 相が形成できる。さらに、操作条件を変化させれば、二次粒子が解粒し、平均径数 10nm の一次粒子となる (図 3)。

一般的には発光材料(蛍光材料)において、結晶子径および粒子径と発光強度を含めた発光特性との関係は明らかになっていない。特にサブミクロンの粒子径範囲においてはほとんど研究されておらず、精密に制御されたナノ材料サンプルが作成できていないのが原因である。代表的なドープ型蛍光材料である $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粒子を対象として、結晶子径と粒子径を独立させるような噴霧熱分解法の実験も本研究で考案された。

例えば、図 4 のような合成粒子に対して、高倍率走査型・透過型電子顕微鏡や制限視野電子回折等を行うことで、結晶子径および粒子径と量子効率を含む発光特性との関係を調べることができ、特に、粒子状膜のフォトルミネッセンス (PL) は、サンプル粒子の結晶子径、粒子径、粒子の化学的表面状態、および粒子内の発光中心 (希土類イオン等) の分布、に非常に依存することが示された。さらに、一例として、サブミクロンで多結晶の $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 微粒子の場合をみると、結晶子径と粒子径は、大きくなるほど発光強度と量子効率が高くなり、それぞれ結晶子径 40nm および粒子径 500nm が最適な値であることが実験的に証明された。特に、粒子径は 500nm 以上ではサンプル材料の発光強度が変わらないことから、結晶子径 (一次粒子) の方が粒子径 (二次粒子) よりもより重要なパラメータであることが明らかとなった。

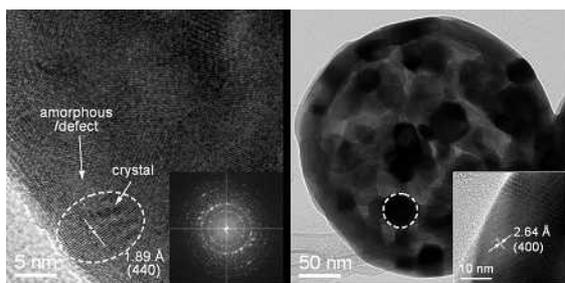


図 4 . 高倍率電子顕微鏡画像と SAED 解析パターン、(左) 粒子径 538 nm、結晶子径 10.4 nm ; (右) 粒子径 532 nm、結晶子径 42.8 nm

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)

[雑誌論文](計 7 件)

Wuled Lenggoro, 噴霧法を用いた粒子プロセスにおけるナノ材料の機能化, 粉碎, 52, 43-47 (2009) 査読無

飯島 志行, Wuled Lenggoro, 神谷 秀博, 査読無電子分野における粉体技術, 化学装置, 5, 43-48 (2009) 査読無

W.N.Wang, A.Purwanto, I.W.Lenggoro, K.Okuyama, H.Chang, H.D.Jang: Investigation on the Correlations between Droplet and Particle Size Distribution in Ultrasonic Spray Pyrolysis, Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(5), 1650-1659 (2008) 査読有

A. Purwanto, W.N. Wang, T. Ogi, I.W. Lenggoro, E. Tanabe, K. Okuyama: High Luminance YAG:Ce Nanoparticles Fabricated from Urea Added Aqueous Precursor by Flame Process, Journal of Alloys and Compounds, 463(1-2), 350-357 (2008) 査読有

Wuled Lenggoro, 噴霧法における微粒子材料の結晶化と機能化, 化学工学, 72 (2) 149 - 153 (2008), 査読無

A. Purwanto, W. N. Wang, I. W. Lenggoro, K. Okuyama: Formation of BaTiO₃ nanoparticles from an aqueous precursor by flame assisted spray pyrolysis, Journal of the European Ceramic Society, 27(16):4489-4497 (2007) 査読有

W. Widiyastuti, W. N. Wang, I. W. Lenggoro, F. Iskandar, K. Okuyama: Simulation and Experimental Study of Spray Pyrolysis of Polydispersed Droplets, Journal of Materials Research, 22(7), 1888-1898 (2007) 査読有

[学会発表](計 6 件)

飯島志行, 佐藤信寛, W. Lenggoro, 神谷秀博, BaTiO₃ 高分子複合体設計のための粒子表面改質, 第 21 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2008 年 9 月 17 日 (福岡県)

W. Lenggoro, 噴霧法によるナノ粒子の合成および計測技術, 神奈川県産業技術センター平成 19 年度第 2 回超微粒子・ナノ材料フォーラム, 2008 年 2 月 29 日 (神奈川県)

W. Lenggoro, Morphology and size control in multicomponent particle formation by spray methods, 16th Nisshin Engineering Particle Technology International Symposium, 2007 年 12 月 9 日 (宮城県)

A. Purwanto, W.-N. Wang, W. Lenggoro, K. Okuyama, Direct preparation and

characterization of BaTiO₃ nanoparticles from flame assisted spray pyrolysis, 3rd Asian Particle Technology Symposium, 2007年9月3日(中国・北京)

W.-N. Wang, W. Widiyastuti, T. Ogi, A. Purwanto, I.W. Lenggoro, and K.Okuyama, Effects of Crystallite/Particle Sizes on Luminescent Properties of Submicron Spray Pyrolyzed Phosphor Powders, 3rd Asian Particle Technology Symposium, 2007年9月3日(中国・北京)

W. Widiyastuti, W.-N. Wang, A. Purwanto, W. Lenggoro, F. Iskandar, K. Okuyama: Comprehensive analysis of particle formation from polydispersed droplets by spray pyrolysis method: Experiment and simulation, 3rd Asian Particle Technology Symposium, 2007年9月3日(中国・北京)

〔図書〕(計2件)

W. N. Wang, W. Lenggoro, K. Okuyama, American Scientific: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Second Edition, 2009(印刷中)

神谷秀博、大原智、W. Lenggoro, 日刊工業新聞:究極の粉をつくる一次世代モノづくり発展の鍵, 2008, 3-20

6. 研究組織

(1)研究代表者

LENGGORO, WULED

東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・特任准教授

研究者番号: 10304403

(2)研究分担者

奥山 喜久夫

広島大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 00101197

(3)連携研究者

なし