

平成22年5月1日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20760516  
 研究課題名（和文） 新規噴霧熱分解法によるナノ粒子の合成とポーラス構造体粒子の製造  
 研究課題名（英文） Preparation of nanoparticles and porous structure particles by a new spray pyrolysis method  
 研究代表者  
 フェリー イスカンダル（Ferry Iskandar）  
 広島大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号：00452607

## 研究成果の概要（和文）：

(1) 新規噴霧熱分解装置を開発し、シリカまたは酸化チタンバリウムなどナノ粒子合成に成功した。(2) 合成されたナノ粒子の特性と合成条件との関連を実験的および理論的に検討した。(3) 合成されたナノ粒子の特性に対してポリマーや界面活性剤または燃料などの添加材の影響を明らかにした。(4) 粒子径とポーラス径が制御可能なポーラスシリカおよびポーラス酸化チタン微粒子を合成することができた。(5) 自己組織化による微粒子の構造形成への最適操作条件を実験的および理論的に検討した。(6) 合成された酸化チタンポーラス微粒子の光触媒特性を評価した。

## 研究成果の概要（英文）：

1) Silica and barium titanate nanoparticles have been successfully prepared by a new developed spray pyrolysis method. 2) Effect of preparation conditions on the prepared nanoparticles properties has been investigated experimentally and theoretically. 3) Effect of additive materials into the prepared sample properties has been revealed. 4) Silica and titania porous particles with controlled particle and porous sizes have been successfully prepared. 5) Effect of preparation conditions on the prepared porous particles has been investigated experimentally and theoretically. 6) Photocatalytic of the titania porous particles were examined.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：ナノ粒子、ナノ構造体、化学工学、ナノ材料、材料加工

## 1. 研究開始当初の背景

大きさが1ナノメートルから100ナノメートルまでのナノ粒子材料は、セラミックス材

料、電子材料、触媒材料、医薬品材料などとしてキーとなる材料であるが、大きさが揃っており、高純度で、組成および結晶構造がよ

く制御されている必要がある。さらに、ナノ粒子をナノ構造体として利用するには、ナノ粒子の自己組織化によるナノ構造体の形成技術が重要となる。最近では、サイズを調整でき、大きさが揃って、しかも、高結晶性で化学量論比の高いナノ粒子を高速で合成できるフラックス塩を添加した新規噴霧熱分解法が紹介され、国の内外で大きく注目されている。

ナノ粒子の合成法には、液相合成法および気相合成法が挙げられるが、大きさが揃った、高純度で、結晶性の高いナノ粒子を高速で製造できるプロセスの開発は、現在も重要な研究課題である。本研究で検討する噴霧熱分解法は従来の噴霧熱分解法とは大きく異なり、結晶を促進させるフラックス塩と燃料、凝集を抑制させるポリマーおよび界面活性剤などを、金属硝酸塩、硫酸塩などに加え、これを噴霧液として用いる。フラックス塩やポリマーなどの添加により、噴霧熱分解法の初期過程で形成されたナノ粒子の核生成および結晶成長が制御され、生成されたナノ粒子の凝集が抑制され、洗浄するとフラックス塩が溶解しナノ粒子が製造できることが期待される。また、製造される粒子が、液滴のサイズおよび量に依存しないために、ナノ粒子の大量および高速合成が可能であり、焼成や再加熱のようなさらなる熱処理は必要なく、ワンステッププロセスで、製造時間が数秒と非常に短いということも大きな特徴である。

一方、ナノ粒子を高機能化する一つの方法として、ポーラス材料が挙げられる。ポーラス材料の製造に関して、これまで報告されている方法では、回分操作で多くの手順を必要とし、長時間を要するために工業的応用が極めて困難であり、しかも形態が微粒子でないために機能性材料への応用が容易でなかったため、製造方法がシンプルかつ短時間で、マクロポーラスな構造をもつ微粒子の連続製造プロセスの開発が望まれていた。

研究代表者は、これまでにナノ粒子のコロイド溶液にポリマー粒子を混合し、これを噴霧乾燥し、自己組織化によりメソスケールで規則的なポアを持つナノ粒子のポーラス構造体の微粒子の製造にはじめて成功した (Iskandar ら、Nano Lett., 1, 231, 2001)。この研究は、論文として発表後すぐに Science 誌 (Science, 292, 1611, 2001) にハイライト研究として紹介されており、非常にオリジナリティの高い研究といえる。本法を用いて、さらなる高機能のナノ粒子からなるポーラス材料を製造し、その応用の展開ができると期待される。

## 2. 研究の目的

本研究では、大きさが揃って、しかも、高結晶性で化学量論比の高いナノ粒子を高速

で合成できる新規噴霧熱分解法を開発し、その合成されたナノ粒子を用い、今まで開発した噴霧乾燥法による規則的なポアを持つナノ粒子のポーラス構造体の微粒子の製造を行うことを目的とした。

## 3. 研究の方法

上記に示すように本研究では、新規噴霧熱分解法を開発し、大きさが揃って、しかも高結晶性で化学量論比の高いナノ粒子を合成する。その後、合成されたナノ粒子を原料にして、今まで開発した噴霧乾燥法による規則的なポアを持つナノ粒子のポーラス構造体の微粒子の製造を行う。詳細について以下のように記述する。

ナノ粒子を合成するために、本研究では、(1) まず5段で温度分布が精密に制御できる噴霧熱分解装置を製作する。この装置で、噴霧装置として大容量の液滴が発生できる強力な超音波噴霧装置または二流体ノズルを用いる。(2) 製造された噴霧熱分解装置を用いて、単純酸化物系、複合酸化物系のナノ粒子/塩の複合体微粒子の合成実験を行い、ナノ粒子捕集装置によりナノ粒子を捕集する。噴霧熱分解法を用いてナノ粒子を合成するため、一般的な液相または固相プロセスと比較して、不純物が少なく、結晶性が高く、高機能性材料を得ることができる。(3) ナノ粒子および塩の複合体微粒子を洗浄して、ナノ粒子を分離し、得られたナノ粒子の TEM もしくは SEM によるサイズ、分布および結晶性、化学組成などの特性がどのように、操作条件、フラックス塩の種類、ポリマーの影響、ブリーカーの種類により変化をするかを明らかにする。(4) 電気炉内の流れ、温度の変化を数値計算により解析する。さらに、液滴内の溶質の濃度変化を表す拡散方程式を解き、噴霧熱分解中の液滴内の溶質の濃度変化を求め、最適な条件を明らかにする。(5) フラックス塩、ポリマー、界面活性剤または燃料を添加して、種々のナノ粒子を合成する。原料にフラックス塩のほかにポリマー、界面活性剤および燃料材料を添加することによって、ナノ粒子をより簡易に合成することが考えられる。(6) 合成した粒子を用いて、成型体を作成し、光学特性、蛍光特性、電気特性、熱伝導特性などの特性を評価する。この結果から、特性が最適となるナノ粒子の特性を明らかにする。(7) 噴霧熱分解法によるナノ粒子の合成メカニズムを実験的に検討し、大きさが揃ったナノ粒子が合成できる条件を明らかにする。

一方、ポーラス構造体の微粒子の製造には、本研究では、粒子径の異なるナノ粒子とポリマー粒子の混合溶液を作成し、このコロイド溶液を噴霧して液滴化させた後に、この液滴を低温下で乾燥させて、ナノ粒子を大きなポ

リマー粒子の周りに自己組織化により沈着させる。その後、温度を上昇させて大きなポリマー粒子を加熱・熱分解させて、マクロポーラス微粒子を製造する。このプロセスは、従来の方法に比べて非常にシンプルであり、しかも自己組織化を利用しているため短時間での微粒子の製造が可能である。そのため、本研究ではまず(1)噴霧乾燥装置を製作し、大きさが100ナノメートル以下の単純酸化物のナノ粒子とポリスチレンのナノ粒子を混合させて、噴霧液とし、これを超音波噴霧装置で噴霧し、液滴を管状炉に導入し、噴霧乾燥実験を行い、自己組織化によるマクロポーラス単純酸化物微粒子を合成する。本法で合成したナノ粒子を用いたポーラス微粒子を合成すると、高機能性ポーラス微粒子を合成することが可能で、幅広い分野で応用が期待できる。(2)電気炉の温度分布、単純酸化物とポリスチレンのナノ粒子のサイズおよび混合割合を変化させて、自己組織化による微粒子の構造形成への操作条件の影響を検討する。(3)ナノ粒子のサスペンションの乾燥による自己組織化現象を表す基礎方程式を導出し、これを数値シミュレーションおよび解析的に解くことを検討する。(4)ナノ粒子のサスペンションの乾燥による自己組織化現象を表すモデル的な近似式を解析的に解き、実験結果と比較し、自己組織化の速度パラメータを求める。(5)粒子の種類を単純酸化物から複合単価物に変化させて、それぞれのナノ粒子からなるマクロポーラス微粒子を製造し、その特性を評価する。(6)マクロポーラス単純酸化物微粒子を界面活性剤の溶液に浮遊させて、粒子の流体抵抗を計測し、吸入薬剤への応用を検討する。(7)自己組織化によるマクロポーラス微粒子の製造の実験結果と数値計算および解析解との比較検討を行う。

#### 4. 研究成果

ナノ粒子を合成する研究項目では、以下のような成果を得た。(1)二流体ノズルの噴霧器で温度分布が精密に制御できる噴霧熱分解装置を開発し、本装置によるシリカおよび酸化チタンバリウムナノ粒子を合成した。(2)得られたナノ粒子のTEMもしくはSEMによるサイズ、分布および結晶性、化学組成などの特性がどのように、操作条件、フラックス塩の種類、ポリマーの影響、プリカーサーの種類により変化をするかを実験的および理論的に明らかにした。(3)フラックス塩、ポリマー、界面活性剤または燃料を添加して、種々のナノ粒子を合成する。原料にフラックス塩のほかにポリマー、界面活性剤および燃料材料を添加することによって、ナノ粒子をより簡易に合成し、誘電率の特性を評価した。

一方、ポーラス構造体の微粒子の開発の研

究項目では以下のような成果を得た。(1)噴霧乾燥法により自己組織化によるマクロポーラスシリカと酸化チタン微粒子を合成することができた。(2)電気炉の温度分布、酸化物ナノ粒子とポリスチレン粒子のサイズおよび混合比を変化させ、自己組織化による微粒子の構造形成への最適操作条件を実験的および理論的に検討した。(3)合成された酸化チタンポーラス微粒子の光触媒特性を評価した。(4)マクロポーラス単純酸化物微粒子を界面活性剤の溶液に浮遊させて、粒子の流体抵抗を計測し、吸入薬剤への応用を検討した。

#### 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)

1. Nandiyanto, A. B. D., N. Hagura, F. Iskandar and K. Okuyama: Design of a Highly Ordered and Uniform Porous Structure with Multisized Pores in Film and Particle form using a Template-driven Self-Assembly Technique, *Acta Mater.*, 58(1), 282-289 (2010) 査読有

2. Ogi, T., D. Hidayat, F. Iskandar, A. Purwanto and K. Okuyama: Direct synthesis of highly crystalline transparent conducting oxide nanoparticles by low pressure spray pyrolysis, *Adv. Powder Technol.*, 20(2), 203-209 (2009) 査読有

3. Nandiyanto, A. B. D., F. Iskandar and K. Okuyama: Macroporous Anatase Titania Particle: Aerosol Self-Assembly Fabrication with Photocatalytic Performance, *Chem. Eng. J.*, 152, 293-296 (2009) 査読有

4. Nandiyanto, A. B. D., Y. Kaihatsu, F. Iskandar and K. Okuyama: Rapid Synthesis of a BN/CNT Composite Particle via Spray Routes using Ferrocene/Ethanol as a Catalyst/Carbon Source, *Mater. Lett.*, 63(21), 1847-1850 (2009). 査読有

5. Hagura, N., A. B. D. Nandiyanto, F. Iskandar and K. Okuyama: A Role of Template Surface Charge in the Preparation of Porous and Hollow Particle Using a Spray-drying Method, *Chem. Lett.*, 38(11), 1076-1077 (2009). 査読有

6. Nandiyanto, A. B. D., F. Iskandar and

K. Okuyama: Nano-sized Polymer Particle-Facilitated Preparation of Mesoporous Silica Particles Using a Spray Method, Chem. Lett., 37, 1040-1041 (2008). 査読有

7. Terashi, Y., A. Purwanto, W.N. Wang, F. Iskandar, K. Okuyama: Role of Urea Addition in the Preparation of Tetragonal BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles Using Flame Assisted Spray Pyrolysis, J. Eur. Ceram. Soc. 28, 2573-2580 (2008). 査読有

[学会発表] (計2件)

1. Nandiyanto A. B. D., F. Iskandar, K. Okuyama: Tunable Nanometer Pore Size of Silica Nanoparticles with Controllable Outer Diameters、化学工学会第41回秋季大会、広島大学 東広島キャンパス、2009/9/16-18

2. F. Iskandar, and K. Okuyama: "Strategies for Particle Design using Spray Method", International Aerosol Symposium 2008, Kanazawa, Japan, 2008 (Invited Speaker). 2008/8/21-22

[図書] (計1件)

1. 奥山喜久夫、Ferry Iskandar、21世紀の吸入療法、274-278、(株)仙台気道研究所 (2008)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

フェリー イスカンダル (Ferry Iskandar)  
広島大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：00452607

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：