

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2017

課題番号：26709061

研究課題名(和文) 微粒子の精密ナノ構造化による高機能・省資源化技術の構築

研究課題名(英文) Development of the high-performance and resources saving technology by precisely controlled nanostructured particles

研究代表者

荻 崇(Ogi, Takashi)

広島大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30508809

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、資源・エネルギーの有効利用を目指して、機能性材料のナノ構造化とその制御に取り組んだ。その結果、以下の成果を得た。1) ポーラス構造を持つカーボン粒子の合成と高い電極触媒特性、2) 中空構造をもつカーボン粒子の合成とCO₂の選択的吸着特性、3) ポーラス構造をもつ酸化タンゲステン粒子の合成と高い光触媒特性、4) 中空構造を持つシリカ粒子の合成と高い断熱特性、5) コアシェル構造を持つカーボンシリカ粒子の合成と高いキャパシタ特性、6) 亜酸化チタンナノ粒子の合成と導電性および光触媒特性の評価など。

この研究期間(4年)中にSCI論文43報、書籍9編、解説10報を発表することができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated synthesis and control of nanostructured particle of functional materials for the effective use of useful resources and energy. We successfully achieved the following subjects.

1) Synthesis of porous structured carbon particle and their high electro-catalytic properties. 2) Synthesis of hollow structured carbon particle and their selective CO₂ adsorption. 3) Synthesis of porous structured tungsten oxide particle and their photocatalytic properties. 4) Synthesis of hollow structured silica particle and their high insulative properties. 5) Synthesis of core shell structured carbon silica particle and their excellent capacitor characteristics. 6) Synthesis of nano-sized Magneli phases titanium oxide and their high conductive and photocatalytic properties. etc.

We published 43 SCI papers, 9 book chapters, and 10 reviews in this 4 years.

研究分野：化学工学

キーワード：ナノ構造体 噴霧法 液相法 ポーラス微粒子 光触媒 電極触媒 低屈折率材 断熱材

1. 研究開始当初の背景

レアメタルの輸出規制、価格高騰に伴い、レアメタルを用いた材料の省資源化が求められている。すなわち、高価な資源を削減しつつ、機能を向上できる新規材料の創製や既存材料におけるレアメタルの有効利用技術の開発が大変重要となっている。申請者はこれまでに触媒、蛍光体、電極触媒、磁性体に用いられるナノ粒子材料の合成を実施すると共に、コロイドの表面電位の制御と自己組織化技術を用いて、様々な構造を持つ微粒子材料の設計を行ってきた。これらのナノ粒子構造体は、ミクロンサイズでハンドリングが容易でありながら、高比表面積、低密度、低屈折率などの特長を持つことが分かっており、機能性材料の省資源化と高機能化を同時に実現できる可能性を秘めている。しかしながら、ナノ構造体の取り組みは、これまで酸化物系の材料に留まっており、レアメタルを用いた材料において、その使用量削減の観点から、構造化と材料特性の相関を詳細に検討した研究は報告されていない。

2. 研究の目的

本研究では、ナノ・微粒子工学に基づき、微粒子材料の精密なナノ構造化により、資源・エネルギーを有効利用した機能性材料の開発を目的とする。すなわち、1)液相法(噴霧法、液相沈殿法)によるナノ粒子材料の合成技術と自己組織化技術の融合により、精密に構造が制御されたナノ構造体材料を合成し、2)光触媒、電極触媒、蛍光体、磁性体などのレアメタルを用いる機能性材料において、高価な資源の使用量を最小限に抑えつつ、機能を最大限に発揮できる微粒子構造体の設計指針を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究は(1)新規ナノ構造体合成装置の作製、エアロゾルの一般動力学方程式の数値計算、ナノ粒子分散液の作製を検討し、その後で(2)各種材料のナノ構造化(ポラス、中空、モスアイ、コアシェル)と光触媒、蛍光体、電極触媒、磁性体における性能評価を行った。材料ごとに分散特性や求められる構造が異なるため、まず装置作製、分散液作製を行い、それ以降に光触媒、蛍光体、電極触媒、磁性体材料の構造化と性能評価を実施した。具体的な実験方法は以下に示す。

4. 研究成果

ここでは、主要な研究成果について記載する。

4.1. 噴霧熱分解法によるカーボン微粒子構造体の合成および電極触媒特性の評価

本研究では、代替の炭素源として親水基を多く含む樹脂、特に安価であり汎用樹脂中で高い残炭率を有するフェノール樹脂を用いてカーボン微粒子の構造化を検討した。さらに担体の構造が触媒性能へ与える影響を検討するため、合成したカーボン微粒子に白金を担持させ Pt/C 触媒とし、燃料電池のカソード電極触媒としての特性を評価した。

図1にカーボン微粒子合成装置および合成

メカニズムの概略を示す。カーボン微粒子は窒素雰囲気での噴霧熱分解法によって合成した。まず原料溶液をフェノール樹脂と超純水を混合して調製した。そして、超音波噴霧器により原料溶液を液滴化し、キャリアガスである窒素ガスにより、電気炉内へ輸送した。炉内で液滴を加熱することにより溶媒の蒸発、フェノール樹脂の熱分解反応を経てカーボン微粒子を合成した。また、ポラスカーボン微粒子(Porous C)の合成については、一定温度で焼失するポリスチレンラテックス(PSL)粒子を原料溶液に添加することで行った。合成したカーボン微粒子に白金を担持する方法として、マイクロ波加熱による還元法を用いた。分散剤および還元剤の役割を有するエチレングリコール(EG)中にカーボン微粒子、塩化白金酸を分散後、マイクロ波により加熱することで白金を還元した。その後EGの洗浄プロセスを経てPt/C触媒を得た。

ポア径の異なる Porous C に白金を 15wt% (カーボン量に対する白金量) 担持した結果を図2に示す。SEM および TEM 画像より、150 nm の PSL を用いた場合は、白金が凝集した状態で担持され、360 nm の PSL を用いた場合は、白金ナノ粒子自体は小さいが一部凝集していることが確認された。この理由として、ポア径が小さすぎると白金担持時の白金イオンの流動状態が悪くなり、大きすぎると白金をナノ粒子として担持するのに必要な有効的な比表面積が小さくなったためだと考えられる。実際に CV 測定により、白金の電気化学的有効比表面積(ECSA)を算出すると、用いた PSL の粒子径が 150 nm の場合は 50 m²/gPt、230 nm の場合は 102 m²/gPt、360 nm の場合は 65 m²/gPt となった。

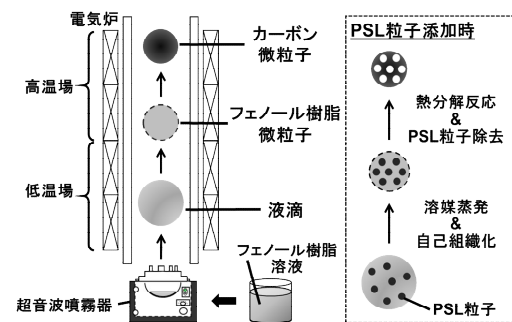


図1 カーボン微粒子合成装置および合成メカニズムの概略図

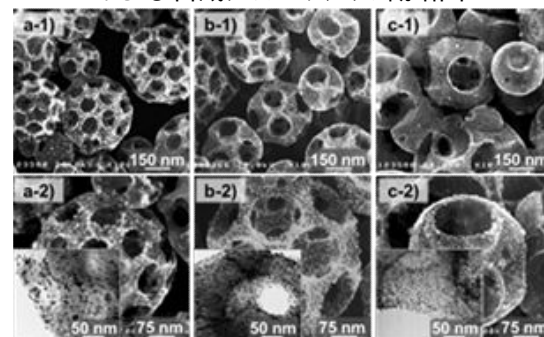


図2 Pt/Porous CのSEMおよびTEM画像
PSL粒子径 a) 150 nm, b) 230 nm, c) 360 nm

有効的な比表面積を大きくするため、230 nm の PSL に加え、さらに小さい PSL を添加して Multi C の合成を検討した。小さい方の PSL の粒子径を 40、90、120 nm と変化させて合成した Multi C の合成結果を図 3 に示す。また、窒素ガス吸着・脱着測定により求められた比表面積の結果を表 1 に示す。有効的な比表面積が最も高くなった Multi90 C に Porous C と同様に白金を 15、30、40 wt% 担持した結果を図 4 に示す。SEM および TEM 画像より、Porous C の場合と比べて、白金の凝集がわずかに抑制されていることが分かる。また、白金担持量 15、40 wt% の Pt/Porous C および Pt/Multi90 C の CV 測定結果(図 5)より ECSA を比較すると、15 wt% の場合は、Pt/Multi90 C は $96 \text{ m}^2/\text{gPt}$ と Pt/Porous C とほぼ同等の値を示したが、40 wt% の場合には $70 \text{ m}^2/\text{gPt}$ と Pt/Porous C の 1.5 倍以上高い値を示した。

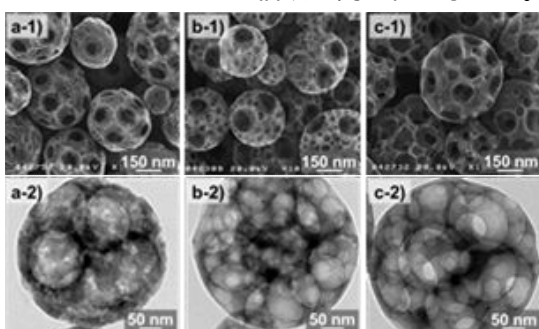


図 3 Multi C の SEM および TEM 画像, PSL 粒子径 230nm および a) 40nm, b) 90nm, c) 120nm

表 1 Multi C の窒素吸着・脱着測定結果

Sample	S_{BET} [m^2/g]	S_t^* [m^2/g]
Porous C	69.9	41.3
Multi40 C	132.2	89.2
Multi90 C	138.5	90.8
Multi120 C	61.1	47.4

S_t^* : t 法によるマイクロ孔を除いた有効的な比表面積

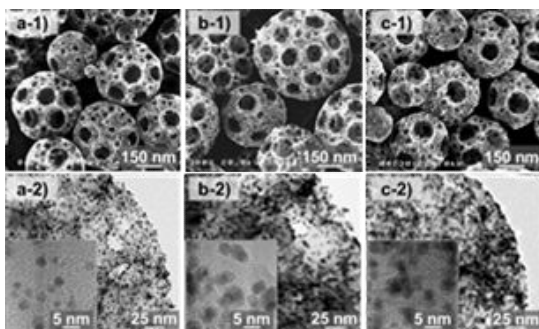


図 4 Pt/Multi90 C の SEM および TEM 画像
白金担持量 a) 15wt%, b) 30wt%, c) 40wt%

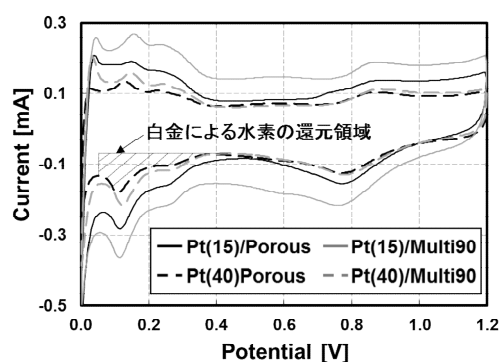


図 5 Pt/Porous C および Pt/Multi90 C の CV 測定結果 (掃引速度: 50 mV/s サイクル回数: 50 回)

4.2. 中空構造を持つシリカ微粒子の合成と透明断熱フィルムへの応用

中空シリカ粒子は優れた低屈折率や断熱特性を有することから、反射防止フィルム、断熱材などに応用されている。シリカの原料として、TEOS(Tetraethyl orthosilicate)が多く用いられているが、本研究では加水分解速度が非常に速く構造化が困難と考えられる TMOS(Tetramethyl orthosilicate)を用いて、シリカ構造体粒子の合成を検討した。

中空粒子の合成は、テンプレートを利用した液相法を用いた。テンプレート材料としては PSL 粒子を選定し、スチレンの重合反応によって、粒合成した。次に、反応容器内で PSL と溶媒を攪拌し、シリカ原料の TMOS を加え、PSL とシリカの 2 粒子間の静電的な引力により PSL とシリカのコンポジット粒子を合成した。このコンポジット粒子から PSL 粒子を 550 で 30 分間、加熱除去することで、中空シリカ粒子を合成した。また、合成した粉末の中空シリカ粒子をポリエチレンサルホン中に分散させ、バーコーターによりフィルムを作製し、断熱特性を評価した。

溶媒が水系の合成では TMOS の加水分解速度が速く、ナノ粒子の生成がメインとなり中空シリカ粒子が合成されなかった。そこで、TMOS 加水分解時の副生成物であるメタノールを添加し、加水分解速度の調整を検討した。図 6 に溶媒中にメタノールを添加し、メタノール濃度を変化させて合成した中空シリカ粒子の SEM 写真を示す。メタノール濃度が 30wt%、50wt% では中空シリカは生成されなかったが、75wt%、90wt% の高いメタノール濃度で中空シリカ粒子が生成されることが明らかとなった。これはメタノール濃度の増加により TMOS の反応速度が抑えられ、テンプレート粒子表面での不均一核生成が支配的に生じたためだと考えられる。

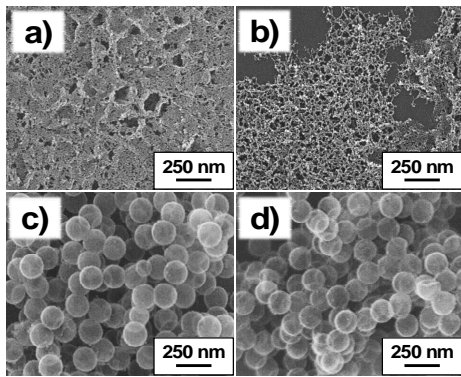


図6 溶媒中のメタノール濃度の影響
メタノール濃度 [wt%]: a) 30, b) 50, c) 75, d) 90

図7にPSL粒子径を変化させて合成した中空シリカ粒子のSEM写真とTEM写真を示す。PSL粒子径を変化させることで中空シリカの粒子径を40 nmから400 nmの範囲で制御することが可能となった。中空シリカ粒子を合成した結果、透明なナノコンポジットフィルム(シリカ濃度: 2.5 wt%、膜厚 35 μm)が得られ、熱伝導度を測定した結果、0.03 W/(m \cdot K)であり、ポリマーのみの場合(0.09 W/(m \cdot K))と比較して高い断熱特性を示すことが明らかとなった。

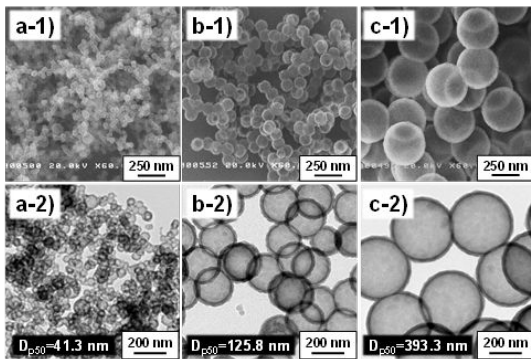


図7 中空シリカ粒子の粒子径制御
テンプレート粒子径 [nm]: a) 41, b) 126, c) 393

4.3. 中空構造を持つ窒化炭素微粒子の合成とCO₂吸収特性評価

本研究では、窒素ドーパ量の多いカーボン粒子を合成するために、既往の研究の3-アミノフェノールより窒素含有量の多いメチル化メラミンを用いて中空構造の窒化炭素微粒子を合成し、CO₂の吸着特性を評価した。目的の粒子合成にマイクロ波加熱装置を用いた。まず、樹脂粒子の合成のために、メチル化メラミン、溶媒として超純水、反応開始剤としてAIBA(2,2-Azobis dihydrochloride)テンプレート材料としてPSLを用いて攪拌し、30 $^{\circ}$ Cで30分間混合した。その後、マイクロ波加熱装置によって90 $^{\circ}$ Cで1時間反応させた。樹脂粒子を、乾燥、洗浄した後、窒素雰囲気下550 $^{\circ}$ Cで3時間焼成することで中空カーボン粒子を合成した。

PSL量を固定し、メチル化メラミンの量を変化させて粒子合成を行った結果、メチル化

メラミン(g)/PSL(g)=16の場合に単分散かつ球形の粒子が合成された。次にPSLサイズの影響について検討した結果を図8に示す。PSLサイズが100 nmの場合は、焼成時の収縮率が大きいため、中空部が一部しか残らなかった。そこで、220 nmのPSLを用いることで、中空部が維持できていることが分かった。メチル化メラミンから合成した窒化炭素微粒子のXPS測定した結果、合成した窒化炭素粒子の窒素含有量は約37%と非常に多くの窒素が含まれていることがわかり、そのうちの60%がピリディニックNの結合状態であることが分かった。この結合状態はCO₂の選択吸着においてルイス塩基の役割をするため、有効であることが知られている。図9にCO₂、N₂、O₂ガスの25 $^{\circ}$ Cでの吸着特性を評価した。CO₂ガスの吸着量はN₂、O₂ガスの吸着量の約10倍を示しておりCO₂の選択吸着が示された。

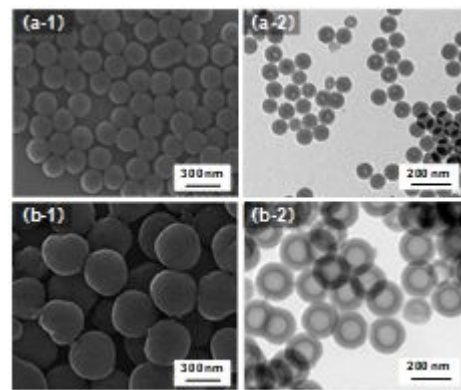


図8 PSLサイズを変化させて合成した粒子
PSL=100 nm、(a-1) 焼成前 (a-2) 焼成後
PSL=220 nm、(a-1) 焼成前 (a-2) 焼成後

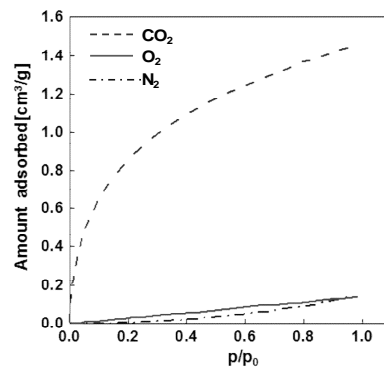


図9. CO₂、N₂、O₂ガスの25 $^{\circ}$ Cでの吸着特性

5. 主な発表論文等

- [雑誌論文](計19件)
1. A.F. Arif, Y. Kobayashi, E. M. Schneider, S. C Hess, R. Balgis, T. Izawa, H. Iwasaki, S. Taniguchi, T. Ogi, K. Okuyama, W. J. Stark: Selective Low-energy Carbon Dioxide Adsorption using Monodisperse Nitrogen-rich Hollow Carbon Submicron Spheres, *Langmuir*, 34(1), 30-35, (2018). DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b01353 査読有
 2. R. Balgis, W. Widiyastuti, T. Ogi, K. Okuyama: Enhanced electrocatalytic

- activity of Pt/3D hierarchical bimodal macroporous carbon nanospheres, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (28), 23792-23799 (2017), DOI: 10.1021/acsami.7b05873 査読有
3. E. M. Schneider, S. Taniguchi, Y. Kobayashi, S. C. Hess, R. Balgis, T. Ogi, K. Okuyama, W. J. Stark: Efficient recycling of polylactic acid nanoparticle templates for the synthesis of hollow silica spheres, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(6), 4941-4947 (2017). DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b00338 査読有
 4. R. Balgis, L. Gradon, L. Ernawati, T. Ogi, K. Okuyama: Controlled Surface Topography of Particle Nanostructures by Spray Drying Process, *AIChE Journal*, 63(5), 1503-1511 (2017). DOI: 10.1002/aic.15682 査読有
 5. L. Ernawati, R. Balgis, T. Ogi, K. Okuyama: Tunable Synthesis of Mesoporous Silica Particle with a Unique Radially Oriented Pore Structures from Tetramethyl Orthosilicate via Oil-Water Emulsion Process, *Langmuir*, 33(3), 783-790 (2017). DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b04023 査読有
 6. T. Ogi, Q. Li, S. Horie, A. Tameka, T. Iwaki, K. Okuyama: High-purity core-shell $\text{-Fe}_{16}\text{N}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles synthesized from -hematite for rare-earth-free magnet applications, *Advanced Powder Technology*, 27(6), 2520-2525 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2016.09.017> 査読有
 7. A.F. Arif, Y. Chikuchi, R. Balgis, T. Ogi, K. Okuyama: Synthesis of nitrogen-functionalized macroporous carbon particles via spray pyrolysis of melamine-resin, *RSC Advances*, 6, 83421-83428 (2016). DOI: 10.1039/C6RA15217A 査読有
 8. O.Arutanti, A. F. Arif, R. Balgis, T. Ogi, F. Iskandar, K. Okuyama: Tailored synthesis of macroporous Pt/ WO_3 photocatalyst with nanoaggregates via flame assisted spray pyrolysis, *AIChE Journal*, 62(11), 3864-3873 (2016). DOI: 10.1002/aic.15349 査読有
 9. F. Arif, Y. Kobayashi, R. Balgis, T. Ogi, H. Iwasaki, K. Okuyama: Rapid microwave-assisted synthesis of nitrogen-functionalized hollow carbon spheres with high monodispersity, *Carbon*, 107, 11-19 (2016). doi:10.1016/j.carbon.2016.05.048. 査読有
 10. C. W. Kartikowati, A. Suhendi, R. Zulhijah, T. Ogi, T. Iwaki, K. Okuyama: Effect of Magnetic Field Strength on the Alignment of $\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ Nanoparticle Films, *Nanoscale*, 8, 2648-2655, (2016). DOI: 10.1039/C5NR07859H 査読有
 11. L. Ernawati, T. Ogi, R. Balgis, K. Okuyama, M. Stucki, S. C. Hess, W.J. Stark: Hollow Silica as an Optically Transparent and Thermally Insulating Polymer Additive, *Langmuir*, 32(1), 338-345 (2016). DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b04063 査読有
 12. T. Ogi, R. Zulhijah, T. Iwaki, K. Okuyama: Recent progress in nanoparticle dispersion using bead mill, *KONA Powder and Particle Journal*, 34, 3-23 (2017). Doi:10.14356/kona.2017004 査読有
 13. R. Balgis, A. F. Arif, T. Mori, T. Ogi, K. Okuyama, and G. M. Anilkumar: Morphology-Dependent Electrocatalytic Activity of Nanostructured Pt/C Particles from Hybrid Aerosol-Colloid Process, *AIChE Journal*, 62(2), 440-450 (2016). DOI: 10.1002/aic.15059 査読有
 14. S. Okazaki, K. Hamai, A. F. Arif, T. Ogi, and K. Okuyama: Facile synthesis of spherical carbon composite particles via a dry granulation process, *Carbon*, 94, 439-447 (2015). doi:10.1016/j.carbon.2015.07.014 査読有
 15. A.F. Arif, R. Balgis, T. Ogi, T. Mori and K. Okuyama: Experimental and Theoretical Approach to Evaluation of Nanostructured Carbon Particles Derived from Phenolic Resin via Spray Pyrolysis, *Chemical Engineering Journal*, 271, 79-86(2015), doi:10.1016/j.cej.2015.02.078 査読有
 16. O.Arutanti, A. B. D. Nandiyanto, T. Ogi, T.O. Kim, and K. Okuyama: Influences of Porous Structurization and Pt Addition on the Improvement of Photocatalytic Performance of WO_3 Particles, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(5), 3009-3017 (2015)., DOI: 10.1021/am507935j 査読有
 17. R. Balgis, T. Ogi, A.F. Arif, G. Anilkumar, T. Mori, and K. Okuyama: Morphology control of hierarchical porous carbon particles from phenolic resin and polystyrene latex template via aerosol process, *Carbon*, 84,

- 281-289 (2015). DOI:
10.1016/j.carbon.2014.12.010 査読有
18. R. Balgis, T. Ogi, W.N. Wang, G. Anilkumar, S. Sago, and K. Okuyama: Aerosol Synthesis of Self-Organized Nanostructured Hollow and Porous Carbon Particles using a Dual Polymer System, *Langmuir* 30, 11257-11262 (2014). DOI:
10.1021/la502545d 査読有
 19. A.B. D. Nandiyanto, A. Suhendi, T. Ogi, R. Uemoto, and K. Okuyama: Size- and Charge-controllable Polystyrene Spheres for Templates in the Preparation of Porous Silica Particles with Tunable Internal Hole Configurations, *Chemical Engineering Journal*, 256, 421-430 (2014). DOI:
10.1016/j.cej.2014.07.005 査読有
- 〔学会発表〕(計7件)
1. 荻 崇, Arif Aditya Farhan, Febrigia Ghana Rinaldi, マグネリ相 TiO_x ナノ粒子の合成と導電性評価, 化学工学会第83年会 (2018/3/13 関西大学)
 2. T. Ogi, Synthesis and Functionalization of Nanostructured Fine Particle for Sustainable Chemistry and Engineering, The 7th Nanoscience and Nanotechnology Symposium 2017 (2017/10/24 Bandung, Indonesia)
 3. 荻 崇, 省資源・省エネ化へ向けた機能性ナノ材料の開発, 材料化学システム工学討論会 2017 (2017/8/29 広島)
 4. 荻 崇, Aditya Farhan Arif, Ratna Balgis, 奥山喜久夫, 中空構造を持つ窒化炭素微粒子の合成と特性評価, 化学工学会第82年会 (2017/3/8 芝浦工業大学)
 5. T. Ogi, L. Ernawati, R. Balgis, K. Okuyama: Synthesis of hollow nanostructured silica particle and their application for optically transparent and thermally insulating polymer, KICChE-SCEJ joint symposium I, (2016/10/20 Daejeon, Korea)
 6. 荻 崇, Lusi Ernawati, Ratna Balgis, 奥山 喜久夫, Wendelin J. Stark: 中空構造を持つシリカ微粒子の合成と透明断熱フィルムへの応用, 化学工学会第81年会 (2016/3/14 関西大学)
 7. 荻 崇, 微粒子の精密ナノ構造化による高機能・省資源化技術の開発, 第46回 Continuing Education シリーズ講習会「多様なものづくりを支える微粒子・微粉体工学の基礎と展開」(2015/11/30 東京大学)
- 〔図書〕(計5件)
1. 荻 崇, シーエムシー出版, 中空微粒子の合成と応用, 2016/11/24 発刊,

- pp77-85.
2. 荻 崇, 奥山喜久夫, 技術情報協会, 吸着・分離材料の設計、性能評価と新しい応用, 2015/10 /30 発刊, pp49-58
 3. 荻 崇, 奥山喜久夫, テクノシステム出版, 粉体・ナノ粒子の創製と製造・処理技術 - 基礎物性からプロセス設計の実務トラブル処理まで, 2014/11/13, pp7-13, 95-101, 207-217

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 2 件)
- 名称: 三酸化タングステンの製造方法
発明者: 荻 崇, 中倉修平
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2018-026128
出願年月日: 平成 29 年 2 月 16 日
国内外の別: 国内

- 名称: 複合タングステン酸化物粒子の製造方法
発明者: 荻 崇, 中倉修平
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2018-026129
出願年月日: 平成 29 年 2 月 16 日
国内外の別: 国内

〔その他〕

- ホームページ等
<https://takashiogi.amebaownd.com/>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
荻 崇 (OGI TAKASHI)
広島大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 30508809
- (4) 研究協力者
奥山 喜久夫 (OKUYAMA KIKUO)
広島大学・大学院工学研究科・研究員
田辺栄司 (EIHSI TANABE)
広島県立総合技術研究所・西部工業技術センター・生産技術アカデミー・主任研究員
Wendelin J. Stark (WENDELIN J. STARK)
スイス連邦工科大学・生物化学工学研究科・教授