

令和 2 年 6 月 24 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06903

研究課題名（和文）ナノ粒子構造体の気中加熱による結晶成長促進と多成分系機能材料の合成

研究課題名（英文）Enhancement of Crystal Growth by Heating Nanoparticle Structures in Air and Synthesis of Multicomponent Functional Materials

研究代表者

レンゴロ ウレット（Lenggoro, Wuled）

東京農工大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：10304403

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の主なアプローチとしては、原料である懸濁液（コロイド、液相中に浮遊するナノ粒子）から気中に浮遊（エアロゾル化）させた液滴群を高温場に導入して、任意の粒子構造体を形成する。乾燥・加熱過程で生成される粒子構造体の性状の解析を行い、省資源化・省エネルギー化（操作温度の低下）を目指した。

エアロゾルの挙動と乾燥・加熱過程で生成される粒子構造体の性状の解析を行い、原料の性状の重要性を明らかにした。また既存のコロイド粒子を用いたナノ粒子構造化だけではなく、独自のナノ粒子合成手法の開発にも取り組んだ。加熱プロセスの操作回数および温度の低下により、省エネルギー型の新規プロセスが実現された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多成分系酸化物粒子の多くは固相反応法で製造されている。固相反応法では主に数 μm 以上の原料粉末を機械的に混合しながら超高温処理（1000 以上）を施す。大きな（数10 μm 以上）酸化物の塊が形成される。幅広く応用がある目的の粒子径（1 μm 以下）を得るために、合成粉末の塊を粉砕するが、粉砕工程では材料の品質低下が生じる。

固相反応法で困難である1 μm 以下の微粒子の製造を対象にし、本研究では原料として懸濁液に着目した。液体を気中に浮遊させた液滴群を高温場に導入して、粒子構造体の形成を詳細に解析した。原料の性状の重要性を明らかにし、加熱操作の回数および温度の低下により、省エネ型の新規プロセスが実現された。

研究成果の概要（英文）：The main approach in this study is to introduce droplets suspended in air (aerosolization) from a colloidal suspension as a raw material into a high temperature field to form an arbitrary particle structure. We analyzed the properties of the particle structures generated in the drying and heating processes, and aimed to save resources and energy (decrease in operating temperature).

The behaviors of the aerosols and the property of the nanoparticle structures formed in the drying and heating process were analyzed, and the importance of the property of the raw material was clarified. In addition to the existing colloidal particles, we have also developed an original method for nanoparticle synthesis. A new energy-saving process has been realized by reducing the number of operations and temperature of the heating process.

研究分野：プロセス工学

キーワード：微粒子 粉末 コロイド エアロゾル 噴霧 加熱 省エネルギー化 省資源化

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、多成分系酸化粒子の多くは固相反応法で製造されている。固相反応法では主に、数 μm から数 $10\mu\text{m}$ オーダーの酸化物や炭化物の原料粉末を機械的に混合してペレット状にした後、固相反応を起こすための数時間の高温処理(1000°C~1700°C)を施す。高温場における化学反応等により、物理的に粒子間の焼結が生じ、原料粒子より大きな(数 $10\mu\text{m}$ ~数 $100\mu\text{m}$)多成分系酸化粉末の塊が形成される(図1)。その上で、幅広く応用がある目的の粒子径(1 μm 以下)を得るために、得られた粉末の塊をさらに粉砕する。この粉砕工程では、材料のアモルファス化(品質低下)がしばしば報告される。このように、固相反応法では粉砕工程を経ているため、1 μm 以下の粒子の製造が困難、不純物を含んでしまうという問題がある。

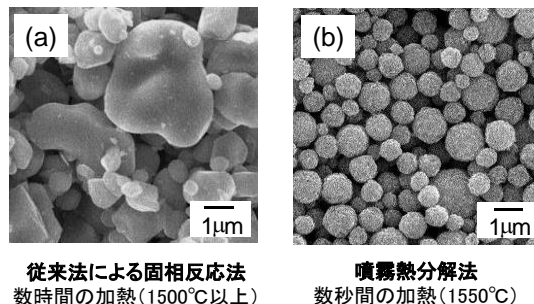


図1. 異なる合成法による得られた多成分系金属酸化物の粒子 (a, b は同じ化学組成)

2. 研究の目的

本研究では、原料である懸濁液(コロイド、液相中に浮遊するナノ粒子)から気中に浮遊(エアロゾル化)させた液滴群を高温場に導入して、任意の粒子構造体を形成する。乾燥・加熱過程で生成される粒子構造体の性状の解析を行い、省資源化・省エネルギー化(操作温度の低下)を目指す、原料の性状と粒子構造体の性状の関係を調べる。

3. 研究の方法

当初は原料として市販品の懸濁液(ナノ粒子)を用いて粒子構造体の合成実験を行ったが、その後より精密に原料の成分を制御する必要があると判断したため、懸濁液(ナノ粒子)の新規合成等の新たな原料の調製する手法の開発にも取り組んだ。

気中に浮遊しながらの熱分解・化学反応の工程において、まずナノ粒子構造体は蒸発(乾燥)または加熱により形成される。このナノ粒子の自己組織化等を利用し、エアロゾルの状態にある数 μm 以下の液滴の溶媒が蒸発することに伴いナノ粒子の構造化が形成される(図2)。粒子構造体は、固体基板(表面)に集積させて分析(形態、結晶性、光学特性等)を行い、原料のナノ粒子の粒子径分布と粒子構造体の形態との関連性を調べた。主な実験方法は以下の通りである。

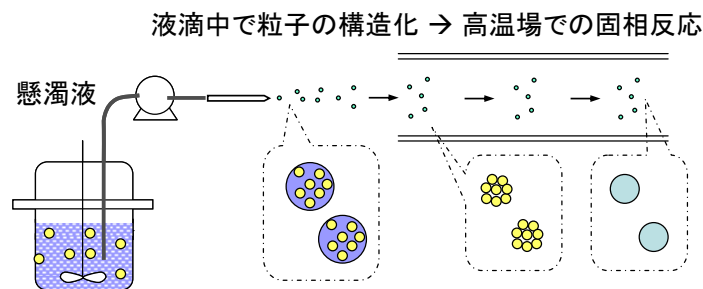


図2 懸濁液(ナノ粒子)のエアロゾル化と粒子の構造化プロセス

<原料の調製> 固体ナノ粒子を用いない粒子構造体の合成を試みた。金属塩溶液を気中にミスト(数 μm の液滴群、噴霧)として分散し、高温場における熱分解(または化学反応)により金属酸化物微粒子(またはナノ粒子)を合成した。高温場として通常のチューブ炉(管状炉)ではなく、高温平板を用いた。酸化亜鉛(ZnO)をモデル材料とした。噴霧ノズルと高温平板との距離を変えながら、酢酸亜鉛溶液を数ミクロンの液滴として噴霧および加熱を行い ZnO を合成した。高温場の周辺の熱流体数値シミュレーション(市販の有限要素法形ソフト COMSOL Multiphysics)を行い、合成される粒子のサイズと形態に及ぼす熱対流の影響を調べた。

<エアロゾル化による粒子の構造化>

液中に浮遊するナノ粒子を気中に浮遊(分散)させることができる静電噴霧法を新たに開発した。モデル材料は高温場(火炎法)で合成された非常に高品質のシリカ(SiO_2)ナノ粒子とした。液中のシリカナノ粒子のゼータ電位(表面電位、表面電荷)は一般的に負であるが、協力企業から正のゼータ電位のシリカのサンプルも調製していただいた。その結果、「正」または「負」帯電が可能な静電噴霧と「正」「負」のゼータ電位とのサンプルの組み合わせが可能となった(図

3)。噴霧法と乾燥（または加熱）工程により生成された粒子構造体を基板に集積した後に、主にサイズと形態（電子顕微鏡）の観察および光学特性（紫外・可視・近赤外分光法）の解析を行った。

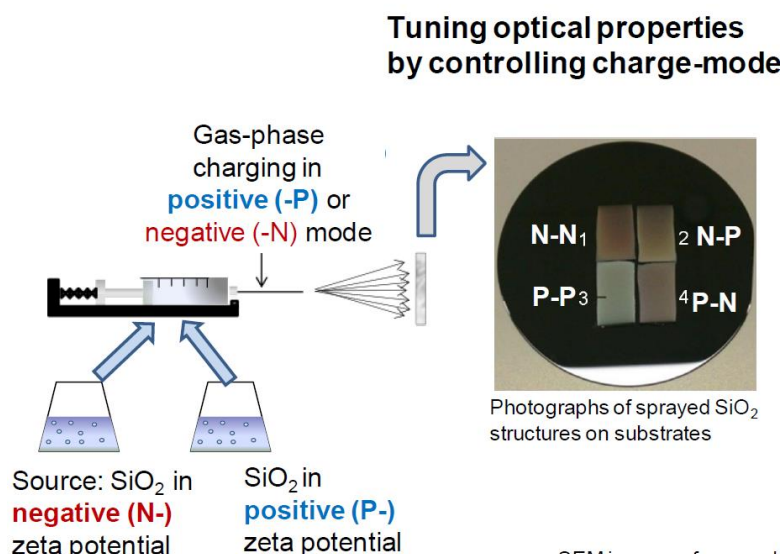


図3 「正」または「負」帯電が可能な静電噴霧と「正」「負」のゼータ電位を有するコロイドナノ粒子との組み合わせ

<エアロゾル液滴群の挙動と粒子構造化> 数百 nm（サブミクロン）の微粒子の懸濁液を調製し、常温で（数 μm サイズの液滴の中）気中分散させ、40 $^{\circ}\text{C}$ 以上の平板に沈着（集積）させる循環型流れのシステムを作製した。液滴群の流動状態を数値シミュレーション（COMSOL Multiphysics）により調べた。減圧型分析法である電子顕微鏡ではなく、常圧型分析の蛍光顕微鏡法を用いて、堆積した粒子を観察した。

ナノ粒子構造体を解析するために、基板表面に粒子構造体を集積させてから電子顕微鏡等を利用するが、基板表面の性状がどのように（集積する）構造体のサイズと形態に影響するかを調べる必要があった。帯電の影響が少なく、より大きな（数 μm オーダー）液滴径を発生する超音波噴霧装置を用いた。

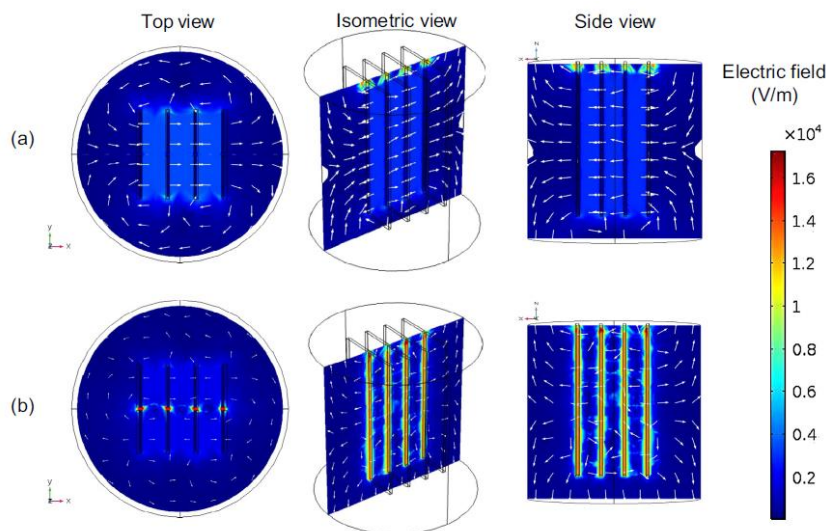


図4 ナノ粒子合成装置内の電極構成および25V印加時の電界シミュレーションの結果：(a) 従来の配置、(b) 交互モノポール (AM) 配置。

<粒子の合成> 制御される粒子構造体を形成するには、市販のものではなく、原料（ナノ粒子）について情報（添加剤等）の詳細がわかるナノ粒子懸濁液を精密に調製する必要がある。新たに合成する液相プロセスを検討し、省資源性を考慮した電気化学法に着目した。原料にもなる金属電極の配置を検討し、環境に優しい水中ナノ粒子の製造法を試みた。流体と電場の数値シミュレーション（図4）を行い、操作条件と合成されるナノ粒子のサイズや形態との関係を調べた。

4. 研究成果

<粒子構造体の性状に及ぼす原料の性状と供給法の影響>

コロイドナノ粒子を用いない金属塩溶液からの酸化物金属（モデル：ZnO）粒子構造体の合成を試みた。角度45度で高温平板に向けて酢酸亜鉛溶液の噴霧（数ミクロンの液滴）を行った。集積した粒子構造体および熱流体数値シミュレーションからは、熱対流の影響と流体の不安定性の存在が明らかになった。粒子構造体のサイズ・形態と平板温度分布による動的状態との相関を解析したところ、噴霧ノズルと平板の間の距離を変化させると予想外の微細なナノスケールの粒子構造体が形成された（図5）。2ステップ加熱法（150°Cで噴霧と450°C1時間の再加熱）と比較して、1ステップ加熱法（450°C噴霧）を使用した方が、高い結晶性の構造体が形成できており、プロセスの省エネルギー化が確認された（1）。

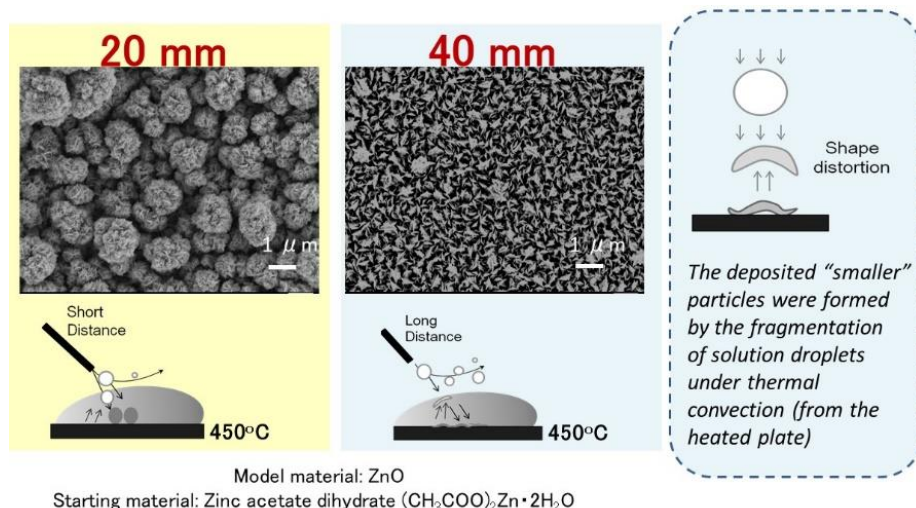


図5 噴霧ノズルと高温平板の間の距離を変化させた時に合成された微粒子（右図は熱対流による液滴の変形（その後、破壊）のメカニズム）

<エアロゾルの挙動と粒子構造化>

サブミクロン（数百 nm）の蛍光コアシェル型シリカ系粒子の懸濁液を常温で気中分散し、40°Cの基板に集積させるエアロゾル流システムを提案した。一般に常温から高温への微粒子の移動は難しいとされる。エアロゾル粒子の沈降の流動状態を数値シミュレーションにより調べた。蛍光顕微鏡法を用いて、堆積した粒子を観察した。出発原料の懸濁液濃度の変化による凝集粒子のサイズの変化は、見かけの（蛍光）サイズ分布の変化との相関が見出された。真空イメージング分析（電子顕微鏡法 SEM など）を使用しなくても、サブミクロン粒子の輸送と集積の解析に提案した方法が適用できることがわかった。

また集積における粒子の帯電の影響が少なく、より大きな（数μmオーダー）液滴径を発生する超音波噴霧装置を用いた。ナノ粒子構造体を解析するために、固体基板に構造体を集積させてから電子顕微鏡等を利用するが、基板の性状がどのように（集積する）構造体の形態等に影響を及ぼすかという点について検討が必要である。単一の金属基板上に異なる親水性レベルを有する領域を調製した。ナノ構造体における水の影響が重要であると考え、低圧型分析法（電子顕微鏡）と常圧型分析法（ラマン分光法、蛍光 X 線）を用いた。高い親水性の領域の表面においては、やや“Wet”な構造体の集積が多い。やや“Dry”な構造体の場合、低い親水性の領域に多く集積する。基板に到達（集積）する前の過程での浮遊構造体中の「含水率」が果たす役割が大きいことがわかった（2）。

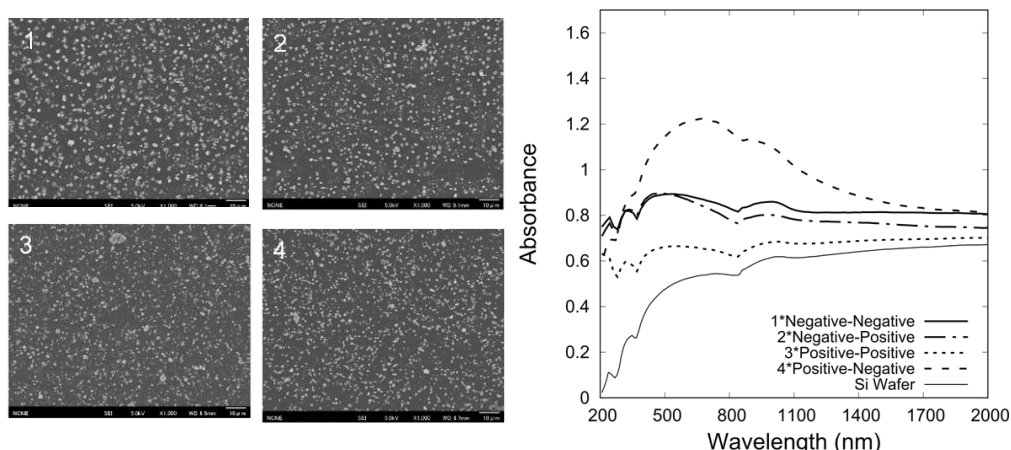


図6 基板に集積した粒子構造体の電子顕微鏡写真（左）と光学特性（右）

開発した静電噴霧法を用いて、コロイド（モデル：SiO₂）ナノ粒子の構造体を形成しながら、気中分散の状態に粒子構造体を形成させた。粒子構造体を目的の基板に集積してから解析を行った。シリカのゼータ電位は一般的に負であるが、企業と協力して、正のゼータ電位のサンプルも入手した。その結果、「正」または「負」帯電が可能な静電噴霧との多様な組み合わせが可能となった。基板に集積した粒子構造体に対して、紫外・可視・近赤外分光法を用いた。正・負、正・正、負・正、負・負と4つの組み合わせによる構造体は、それぞれ異なる光学特性を有することが確認された（図 6）。また、コロイド表面電荷と気中の液滴の帯電形態との間に粒子形態に強い相関があることを明らかにした。粒子の物理的と光学的特性を調整する静電噴霧法の能力が実証できた(3)。

<液相ナノ粒子の合成>

新たにナノ粒子を合成する液相プロセスを検討し、省資源を考慮した電気化学法に着目した。原料にもなる電極配置(Fe)を改善したところ、水中でのマグネタイトナノ粒子の製造に成功した。従来の電極配置と交互型(Alternating monopolar, AM)の2種類の配置パターンを試みた。従来法に比べてAM型ではナノ粒子の生成速度が約30倍となった。得られた粒子サイズは、従来法が28~88 nmであるに対して、AM型では20~25 nmのシャープな範囲となり、高純度の粒子も合成できた（図 7）。流体と電場の数値シミュレーションにより、電界が集中する位置がこの結果の鍵となったことを確認した。また操作条件を変えるだけでAM型では球形以外の粒子も合成できた(4)。

粒子合成時の電圧の影響

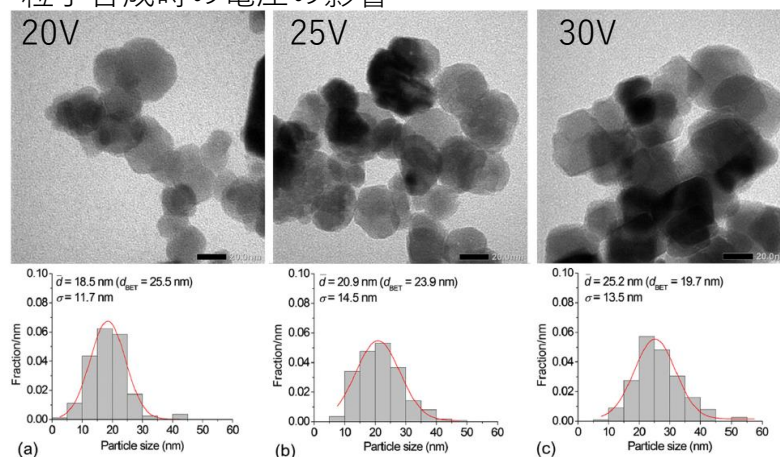


図 7 交互型電極配置により合成されたナノ粒子：操作電圧の影響

本研究では、エアロゾルの挙動と形成された粒子構造体に対して解析を行い、原料の性状の重要性を明らかにした。また既存のコロイド粒子を用いたナノ粒子構造化だけでなく、独自のナノ粒子合成手法の開発にも取り組んだ。加熱プロセスの操作回数および温度の低下により、省エネルギー型の新規プロセスが実現された。

<引用文献>

- (1) Decomposition of solution droplets under the influence of thermal convection over a heated horizontal plate: F. Faizal, M. Wada, S. Koike, I.W. Lenggoro; *Advanced Powder Technology* 29 (3), 441-449 (2018)
- (2) Deposition of ultrasonic nebulized aerosols onto a hydrophilic surface: K. Kusdianto, M. Gen, M. Wada, S. Winardi, I.W. Lenggoro; *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences* 16 (3), 258-263 (2020)
- (3) Particulate structures produced by electrospays of colloidal silica suspensions in both negative and positive zeta potentials: F. Faizal, S. Saallah, I.W. Lenggoro; *Advanced Powder Technology* 29 (7), 1771-1777 (2018)
- (4) High-throughput production of magnetite nanoparticles prepared by the monopolar arrangement of iron electrodes in water: P. Nurlilasari, W. Widiyastuti, H. Setyawan, F. Faizal, M. Wada, I.W. Lenggoro; *Chemical Engineering Science* 201, 112-120 (2019)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 F. Faizal, S. Saallah, A. Takagi, I. W. Lenggoro	4. 巻 33
2. 論文標題 The deposition of submicron fluorescent aerosol particles by a closed-loop flow system	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 エアロゾル研究	6. 最初と最後の頁 102 ~ 107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11203/jar.33.102	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 F. Faizal, M.P. Khairunnisa, S. Yokote, I. W. Lenggoro	4. 巻 18
2. 論文標題 Carbonaceous Nanoparticle Layers Prepared using Candle Soot by Direct- and Spray-based Depositions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Aerosol and Air Quality Research	6. 最初と最後の頁 856-865
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4209/aaqr.2017.10.0426	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 F. Faizal, M. Wada, S. Koike, I. Wuled Lenggoro	4. 巻 29
2. 論文標題 Decomposition of solution droplets under the influence of thermal convection over a heated horizontal plate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advanced Powder Technology	6. 最初と最後の頁 441-449
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.appt.2017.10.026	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 F. Faizal, S. Saallah, I. Wuled Lenggoro	4. 巻 29
2. 論文標題 Particulate structures produced by electrosprays of colloidal silica suspensions in both negative and positive zeta potentials	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advanced Powder Technology	6. 最初と最後の頁 1771-1777
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.appt.2018.03.015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Kusdianto, M. Gen, M. Wada, S. Winardi, I. W. Lenggoro	4. 巻 16
2. 論文標題 Deposition of ultrasonic nebulized aerosols onto a hydrophilic surface	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 258-263
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11113/mjfas.v16n3.1608	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 P. Nurlilasari, W. Widiyastuti, H. Setyawan, F. Faizal, M. Wada, I. W. Lenggoro	4. 巻 201
2. 論文標題 High-throughput production of magnetite nanoparticles prepared by the monopolar arrangement of iron electrodes in water	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Science	6. 最初と最後の頁 112-120
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ces.2019.02.027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

[学会発表] 計4件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 M. A. Fathihah, M. P. Khairunnisa, M. Rashid, J. NorRuwaida, M. Dewika, Y. Ito, I. W. Lenggoro
2. 発表標題 Development of Low-Cost and User-Friendly Sustainable Portable Particulate Air Sensor
3. 学会等名 International Conference on Process Engineering and Advanced Materials (ICPEAM2018, Kuala Lumpur, Malaysia) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 F. Faizal, M. Wada, S. Koike, I. Wuled Lenggoro
2. 発表標題 Effect of Buoyancy on Thermal Decomposition of Solution Droplets over a Heated Horizontal Plate
3. 学会等名 7th Asian Particle Technology Symposium (Taoyuan, Taiwan) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 T. Hasegawa, W. Lenggoro
2. 発表標題 The effect of hydrophobic particles on evaporation rate in a solar steam generation system
3. 学会等名 26th Regional Symposium on Chemical Engineering (Kuala Lumpur) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 土屋岳弘, 高橋卓真, 吉田典弘, Wuled Lenggoro
2. 発表標題 沈殿法による酸化亜鉛粉末の合成とその溶解挙動
3. 学会等名 化学工学会第85年会 (大阪府)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 21st Century Nanoscience - A Handbook (Bioinspired Systems and Methods (Volume Seven))	4. 発行年 2020年
2. 出版社 CRC Press (Taylor & Francis)	5. 総ページ数 10
3. 書名 S. Sallah and W. Lenggoro	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 膜の製造方法	発明者 ウレットレンゴロ, フェリファイザル	権利者 国立大学法人東 京農工大学, 日 本アエロジル株
産業財産権の種類、番号 特許、2018-020507	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

Google Scholar (Wuled Lenggoro)
<http://goo.gl/TcJY6t>
<https://researchmap.jp/wlenggoro>
<https://empatlab.wordpress.com/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----