

研究種目：基盤研究（A）  
 研究期間：2006～2009  
 課題番号：18206079  
 研究課題名（和文） 静電紡糸法によるナノ粒子分散ポリマーナノファイバーの合成と応用  
 研究課題名（英文） Preparation of nanocomposite polymer nanofiber using electrospinning method and its applications  
 研究代表者  
 奥山 喜久夫（OKUYAMA KIKUO）  
 広島大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号：00101197

## 研究成果の概要（和文）：

(1) 静電紡糸法において、ファイバーから粒子の転移を実験的に明らかにし、スケーリング則で整理した。(2) 静電紡糸法におけるPID制御法を確立し、均一なファイバーの作成を可能にした。(3) 各種の金属酸化物ナノ粒子を、溶剤もしくは高分子のモノマー溶液中に分散させ、静電紡糸法により、ナノ粒子を含むポリマーコンポジットファイバーを合成した。(4) 製造され機能性ナノファイバーのフィルターとしての粒子の捕集特性を評価した。(5) 導電性ファイバーおよび蛍光性ファイバーを合成し、蛍光・電池材料としての応用展開を検討した。

## 研究成果の概要（英文）：

1) Transient phenomena from polymer fiber to particles in electrospinning method has been experimentally studied and arranged by scaling law. 2) PID controlling method has been introduced into electrospinning method to obtain the uniform diameter of fiber. 3) Polymer composite fiber with different kind of metal oxide nanoparticles has been synthesized by electrospinning method. 4) Filter performance of prepared nanofibers has been examined using aerosol technique. 5) Conductive and phosphor fibers have been synthesized and their application to phosphor and battery material has been investigated.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	19,600,000	5,880,000	25,480,000
2007年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2008年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2009年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
年度			
総計	38,600,000	11,580,000	50,180,000

## 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・ナノファイバー・静電噴霧法・フィルター・コンポジット材料

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 静電紡糸法によるポリマーファイバーの合成法は、1995年ごろから研究が盛んにな

り、ポリマーだけでなくセラミックスのファイバーの合成に適用できることが報告されていた。しかしながら、研究の多くはナノフ

ファイバーの材料への応用に関する研究が殆どで、ファイバーの特性がどのように静電紡糸条件、噴霧溶液の物性に依存するかは殆ど検討されていなかった。特に、噴霧溶液の粘度が低下するとファイバーから粒子に変化するが、この転移現象がどのように変化するかは検討されていない研究課題であった。

(2) 静電噴霧法によるナノファイバーのサイズを均一に制御することは応用において大変重要なことであるが、静電紡糸法におけるファイバー制御法に関する報告はなかった。

(3) 静電紡糸法を利用したナノ粒子分散ポリマーコンポジットファイバーの製造に関する研究は国内外で報告されていなかった。

(4) 静電紡糸法では、100 ナノメートル以下のナノファイバーの製造は報告されておらず、ナノファイバーからなるフィルターにより気相浮遊微粒子（エアロゾル粒子）の捕集がそのように行われるかは、興味深い研究課題であった。

(5) 蛍光体のナノ粒子を用いたファイバーについては、白色 LED への応用性が高いので興味深い研究課題であった。

## 2. 研究の目的

静電紡糸法によるポリマーファイバーの合成および応用を以下のように研究した。

(1) 静電紡糸法におけるファイバーから粒子の遷移現象を明らかにし、無次元数を用いたスケーリング則を明らかにする。

(2) 静電紡糸法においてこれまでまったく試みられていない制御法を検討し、ファイバー径の揃ったフィルターを合成する手法を確立する。

(3) 気相および液相合成法により合成された大きさの揃った各種ナノ粒子を用いて機能性ナノファイバー創製プロセスを、まずナノ粒子を溶剤もしくは高分子のモノマー溶液中に分散させ、このナノ粒子分散液から静電紡糸法によりナノ粒子を含むポリマーコンポジットであるナノファイバーを合成する。

(4) 機能性ナノファイバーを組合せてモデル製品としてナノファイバーユニット（ナノコンポジットフィルター）を作製し、気相分散微粒子（エアロゾル粒子）の捕集用ポリマーフィルターや蛍光・光学材料としての応用展開を検討する。

## 3. 研究の方法

(1) 静電紡糸法による各種モノマーおよびポリマー溶液を用いてファイバーの作製を行い、ポリマーファイバーからポリマー粒子に転移する条件を、静電紡糸条件、噴霧溶液の物性と関連して検討する。

(2) 静電噴霧法においてこれまで全く試みられていない制御法を開発するために、噴霧管に印加する電圧、捕集板に流れる電流を検出

し、これらの値を制御することによるファイバー径の制御を検討する。

(3) 粒子径の揃った結晶性の高い各種ナノ粒子を、噴霧火炎法を中心に気相および液相合成法により、Au、Ag、Pt、FePt、FeCoなどの金属、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce (YAG)、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu (BAM)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Euなどの酸化物やGaN、ZnS:Mnなどの非酸化物で、合成条件の適切な選択のもとで合成する。

(4) 製造されたナノ粒子を、30 μm以下の超微細媒体を用いる新規媒体攪拌型ビーズミルにより、モノマー溶液もしくは溶剤中に分散させ、ナノ粒子高分散化スラリー溶液を調製する。

(5) ナノ粒子が分散した溶液を用いる静電紡糸プロセスでは、ナノ粒子スラリーを帯電した微細ノズルに送り、ファイバー化と同時に重合させる静電紡糸法技術開発を行い、ナノ粒子が分散したPAN（ポリアクリロニトリル）、PVA（ポリビニルアルコール）などのポリマーコンポジットナノファイバーを製造する。

(6) 製造されたナノファイバーの特性を制御してフィルターとし、空気浄化用のフィルターとしての適用性および白色LED用蛍光ナノコンポジット材料への応用を明らかにする。

このように、本研究ではナノ粒子が分散した溶剤およびポリマー系の溶液の静電紡糸技術開発をプロセスおよび現象面から総合的に評価・解析し、各種の機能性ナノ粒子材料をポリマーファイバー中に均一分散させる新規ポリマーナノコンポジット材料創製、および技術展開製品として分離操作・高機能材料へ応用するプロセス工学の構築を目指す。

## 4. 研究成果

(1) 各種のモノマーおよびポリマー溶液の粘度、表面張力、電気伝導度などの物性を計測し、静電紡糸法により製造されるファイバーの形態と比較整したところ、無次元数を用いたスケーリング則による現象が説明できることがはじめて明らかになった。

(2) 静電紡糸法において生成させるファイバーのサイズを詳細に制御できる制御法として、静電紡糸時にファイバー捕集板に流れる電流を計測し、この値が一定になるようにPID制御法を確立した。この制御の有効性は、制御が有無しでの繊維径のばらつきが大きく改善することより明らかにされた。

(3) 気相および液相合成法により様々な金属（Ag）や酸化物（SiO<sub>2</sub>、(YAG:Ce)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu、BaTiO<sub>3</sub>など）や非酸化物（BN、AlCNOなど）の機能性のナノ粒子の合成に成功した。

(4) 製造されたナノ粒子を30 μm以下の超微細媒体の利用が可能な新規媒体攪拌型ビーズミルにより、モノマー溶液もしくは溶剤中に分散させ、ナノ粒子高分散スラリー溶液を調製した。そのナノ粒子高分散スラリー溶液

を用いる静電紡糸プロセスでは、ナノ粒子スラリーを帯電した微細ノズルに送り、ファイバー化と同時に重合させる静電紡糸法についての技術開発を行い、ナノ粒子が分散したポリマーコンポジットナノファイバーの製造に成功した。

(5) 目的粒子を生成することが可能な原料溶液をモノマー中に加え静電紡糸して、ナノ粒子を in-situ で合成するナノファイバーの製造についても検討した。具体的な材料としては、インジウムオキไซด์酸化物 (透明導電性材料)、 $Y_2O_3:Eu$  (蛍光材料) のナノ粒子を含むポリマー (PVP および PVA 溶液など) を静電紡糸し、加熱処理を行うことでファイバー内のポリマー成分を除去し、透明導電性ファイバーおよび蛍光体ファイバーを合成した。

(6) 製造されたナノファイバーの特性を制御することでフィルターを作製し、空気浄化用フィルターとしての適応性を検討した。

## 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 54 件)

- ① Takeda, M., E. Tanabe, T. Iwaki, A. Yabuki, K. Okuyama: Importance of dispersibility of  $TiO_2$  in preparation of  $TiO_2$ -dispersed microspheres by Shirasu porous glass (SPG) membrane emulsification, *Adv. Powder Technol.*, 20(4), 361-365 (2009), 査読有
- ② Joni, I M., A. Purwanto, F. Iskandar and K. Okuyama: Dispersion stability enhancement of titania nanoparticles in organic solvent using a bead mill process, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(15), 6916-6922 (2009), 査読有
- ③ Yun, K. M., A. B. Suryamas, C. Hirakawa, F. Iskandar, K. Okuyama: A new physical route to produce monodispersed microsphere nanoparticle-polymer composites, *Langmuir*, 25(18), 11038-11042 (2009), 査読有
- ④ Takeda, M., E. Tanabe, T. Iwaki, A. Yabuki and K. Okuyama: Preparation of Nanocomposite Microspheres Containing High Concentration of  $TiO_2$  Nanoparticles via Bead Mill Dispersion in Organic Solvent, *Chemistry Letters*, 38(5), 448-449 (2009), 査読有
- ⑤ Widiyandari, H., M. M. Munir, F. Iskandar and K. Okuyama: Morphology-controlled synthesis of chromia-titania nanofibers via electrospinning followed by annealing, *Mater. Chem. Phys.*, 116(1), 169-174 (2009), 査読有
- ⑥ Munir, M. M., F. Iskandar, Khairurrijal and K. Okuyama: High performance electrospinning system for fabricating highly uniform polymer nanofibers, *Rev. Sci. Instrum.*, 80, 026106 (2009), 査読有
- ⑦ Widiyastuti, W., A. Purwanto, W. N. Wang, F. Iskandar, H. Setyawan, and K. Okuyama: Nanoparticle Formation through Solid-Fed Flame Synthesis: Experiment and Modeling, *AIChE J.*, 55(4), 885-895 (2009), 査読有
- ⑧ Ogi, T., Y. Kaihatsu, F. Iskandar, E. Tanabe and K. Okuyama: Synthesis of nanocrystalline GaN from  $Ga_2O_3$  nanoparticles derived from salt-assisted spray pyrolysis, *Adv. Powder Technol.*, 20(1), 29-34 (2009), 査読有
- ⑨ Munir, M. M., F. Iskandar, Khairurrijal and K. Okuyama: A constant-current electrospinning system for production of high quality nanofibers, *Rev. Sci. Instrum.*, 79(12), 093904 (2008), 査読有
- ⑩ Munir, M. M., H. Widiyandari, F. Iskandar and K. Okuyama: Patterned indium tin oxide nanofiber films and its electrical and optical performance, *Nanotechnology*, 19, 375601 (2008), 査読有
- ⑪ Inkyo, M., Y. Tokunaga, T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C. J. Hogan and K. Okuyama: Beads Mill-Assisted Synthesis of Poly Methyl Methacrylate (PMMA)- $TiO_2$  Nanoparticle Composites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 2597-2604 (2008), 査読有
- ⑫ Munir, M. M., F. Iskandar, K. M. Yun, K. Okuyama and M. Abdullah: Optical and electrical properties of indium tin oxide nanofibers prepared by electrospinning, *Nanotechnology*, 19, 145603 (2008), 査読有
- ⑬ Wuled Lenggoro, 奥山喜久夫: 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(3), 149-153 (2008), 査読無
- ⑭ Munir, M. M., K. M. Yun, F. Iskandar, A. Yabuki and K. Okuyama: Heating Profile Effect on Morphology, Crystallinity and Photoluminescent Properties of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  Phosphor Nanofibers Prepared Using an Electrospinning Method, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (10 A), 6705-6709 (2007), 査

- 読有
- ⑮ Yun, K. M., C. J. Hogan, Y. Matsubayashi, M. Kawabe, F. Iskandar and K. Okuyama: Nanoparticle Filtration by Electrospun Polymer Fibers, Chem. Eng. Sci., 62(17), 4751-4759 (2007), 査読有
- ⑯ Widiyandari, H., C. J. Hogan Jr., K. M. Yun, F. Iskandar, P. Biswas and K. Okuyama: Production of Narrow Size Distribution Polymer-Pigment Nanoparticle Composites via Electrohydrodynamic Atomization, Macromol. Mater. Eng., 292, 495-502 (2007), 査読有
- ⑰ Wang, W. N, S. G. Kim, I. W. Lenggoro and K. Okuyama: Polymer-assisted Annealing of Spray-pyrolyzed Powders for Formation of Luminescent Particles with Submicron and Nanometer sizes, J. Am. Ceram. Soc., 90(2), 425-432 (2007), 査読有
- ⑱ I nkyo, M., T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C. J. Hogan Jr. and K. Okuyama: Experimental Investigation of Nanoparticle Dispersion by Beads Milling with Centrifugal Bead Separation, J. Colloid Interface Sci., 304 (2), 535-540 (2006), 査読有
- ⑲ Okuyama, K., M. Abdullah, I. W. Lenggoro and F. Iskandar: Preparation of Functional Nanostructured Particles by Spray Drying-A Review, Adv. Powder Technol., 17(6), 587-611 (2006), 査読有

[学会発表] (計 20 件)

- ① Kimyoung Yun, “Preparation of Monodisperse Poly(methyl methacrylate)-titania Nanocomposite Particles by Electro Spray Method”, MRS fall meeting 2009, 2009 年 11 月 30 日-12 月 4 日, Boston, USA
- ② 西脇卓也、「ビーズミルプロセスによる有機溶媒中での酸化チタンナノ粒子の分散」、化学工学会第 41 回秋季大会、2009 年 9 月 16 日、広島大学
- ③ 平川千佳、「静電噴霧法による単分散な PMMA-ナノ TiO<sub>2</sub> コンポジット微粒子の合成」、化学工学会第 41 回秋季大会、2009 年 9 月 16 日、広島大学
- ④ Ferry Iskandar、「パルス燃焼噴霧熱分解法による ZnO ナノ粒子の合成」、化学工学会第 41 回秋季大会、2009 年 9 月 16 日、広島大学
- ⑤ 奥山喜久夫、「気相反応による粒子生成とモデリング」、化学工学会第 41 回秋季大

- 会、2009 年 9 月 17 日、広島大学
- ⑥ 包理、「ナノ繊維層エアフィルタの捕集性能における内部構造の影響」、第 25 回エアロゾル科学・技術研究討論会、2008 年 8 月 20 日、金沢大学
- ⑦ Ferry Iskandar、「ナノ繊維層エアフィルタの捕集性能における内部構造の影響」、第 26 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、2008 年 4 月 15 日、東京
- ⑧ Kikuo Okuyama, “Preparation of Polyacrylonitrile fibers by electrospinning and evaluation as filter media for nanoparticles”, The 5<sup>th</sup> Asian Aerosol Conference, 2007 年 8 月 28 日, 台湾 (高雄)
- ⑨ Kikuo Okuyama, “Synthesis of Nanoparticles and Nanocomposites for Industrial Application”, 2007 Spring Conference on the Korean Institute of Metals and Materials, 2007 年 4 月 26 日, 韓国 (Changwon)
- ⑩ 奥山喜久夫、「静電紡糸法によるナノ粒子捕集用エアフィルタの製造及びその特性評価」、第 25 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、2007 年 4 月 13 日、東京

[図書] (計 4 件)

- ① 奥山喜久夫、他、NTS、自己組織化ハンドブック、108-112 (2009)
- ② Ferry Iskandar、他、エレクトロニクス・光学材料用途におけるナノ粒子の表面処理、分散凝集制御と活用術、207-217 (2008)
- ③ 奥山喜久夫、他、CNC、ナノ蛍光体の開発と応用、65-74 (2007)
- ④ 奥山喜久夫、他、CMC、ナノマテリアルの技術、20-25 (2007)

[産業財産権]

○取得状況 (計 1 件)

名称: 「繊維状体及びこれを利用した蛍光体」  
発明者: 奥山喜久夫、矢吹彰広、フェリー・イスカダール、尹基明

権利者: 同上

種類: 特許権

番号: 特願 2007-078882 号

取得年月日: 2007 年 3 月 26 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥山 喜久夫 (OKUYAMA KIKUO)

広島大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 00101197

(2) 研究分担者

Ferry Iskandar (FERRY ISKANDAR)  
広島大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：00452607  
(H19～H21)

島田 学 (SHIMADA MANABU)  
広島大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：70178953  
(H18～H19)

Wuled Lenggoro (WULED LENGGORO)  
東京農業大学・大学院共生科学技術研究  
院・特任准教授  
研究者番号：10304403  
(H18～H19)

矢吹 彰広 (YABUKI AKIHIRO)  
広島大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：70284164  
(H19～H19；研究分担者)  
(H20～H21；連携研究者)