

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2014

課題番号：22246099

研究課題名(和文)高機能化ナノ粒子材料の合成・分散技術の開発とナノ複合材料への展開

研究課題名(英文)Functional nanoparticle materials synthesis and dispersion for nanocomposite materials

研究代表者

奥山 喜久夫(Okuyama, Kikuo)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・特任教授

研究者番号：00101197

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、1)減圧場での噴霧熱分解法による透明導電性ナノ粒子およびBCNO蛍光体粒子の合成、2)エアロゾルの一般動力学方程式による減圧下での液滴からのナノ粒子の生成の数値計算、3)火炎噴霧法による酸化タンゲステン系ナノ粒子の合成と光触媒特性、4)二軸駆動型ビーズミル装置による酸化チタンナノ粒子分散液の作製、5)ビーズミル分散液の着色の解決、6)噴霧乾燥法によるポーラス酸化タンゲステン微粒子の合成と光触媒特性、7)噴霧熱分解法による白金担持ポーラスカーボン微粒子の合成と電極触媒評価をについて検討し、それぞれ各種の製造条件や材料の結晶性や純度が特性に及ぼす影響について明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this research, 1) Synthesis of highly crystalline transparent conducting oxide (ITO, AZO, GZO, IZO) and BCNO nanoparticles by low pressure spray pyrolysis 2) Droplet generation and nanoparticle formation in low-pressure spray pyrolysis, 3) Pt/WO<sub>3</sub> nanocatalysts for efficient pollutant degradation using visible light irradiation, 4) Dispersion of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with a dual-axis beads-mill 5) Synthesis of a colorless suspension using surface modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles, 6) Synthesis of spherical macroporous WO<sub>3</sub> particles via spray pyrolysis and their high photocatalytic performance, 7) Ultrahigh oxygen reduction activity of Pt/nitrogen-doped porous carbon microspheres prepared via spray-drying has been investigated. In all researches, effects of process parameter and particle performance such as crystal structure and purity on the material characterization were evaluated.

研究分野：微粒子工学

キーワード：ナノ粒子材料 薄膜・微粒子形成操作 エアロゾル 噴霧法 分散 機能性材料

## 1. 研究開始当初の背景

申請者らは気相合成法および液相合成法により、各種のナノ粒子材料を合成する新規合成プロセスを開発し、過去5年間に約100報の論文を報告してきた。その結果、現在種々のナノ粒子材料を、蛍光体材料、透明導電材料などの機能材料として利用する際、以下のことが研究課題となっている。(奥山ら: 金属, 78, 12(2008))。(1)液相合成法により、均一径のナノ粒子が合成できるが、不純物の残存と結晶性が不十分であり、加熱処理をするとナノ粒子が粗大化する。(2)気相合成法では、純度および結晶性は高いが、凝集および焼結により広い分布を持つナノ粒子の凝集粒子が製造される。(3)ナノ粒子の凝集粒子を分散するには、ジルコニアの超微細ビーズによる媒体攪拌型ビーズミル分散機が有用であるが、ナノ粒子とビーズの分離が困難になること、また、ビーズの運動によりナノ粒子の表面が摩耗されて、コンタミと共にナノ粒子の機能が著しく低下する。(Inkyoら: Ind. Eng. Chem. Res. 47, 2597(2008))。(4)ビーズミルによりナノ粒子分散溶液を得るためには、多量の分散剤が必要となり、ポリマーコンポジットにした場合、性能の向上が達成できない。(5)ナノ粒子の健康安全性が問題となっており、合成・応用が限定される可能性がある。

申請者らは、one-step 合成プロセスである噴霧熱分解法を一連の研究として報告しており、操作条件を大気圧から 30torr 程度の密閉減圧下で操作することにより、高結晶・高純度で焼結が生じていないナノ粒子材料が密閉系で安全に合成できることを報告した。(Hidayatら: Mater. Sci. Eng. B, 151, 231(2008))。一方、ビーズミル分散機によるナノ粒子凝集体の分散において、粗大ビーズでは、ナノ粒子へのダメージが大きい。ため、破碎による結晶構造が変化する。また、微細ビーズを用いると、ナノ粒子の分散後、ビーズとナノ粒子の分離が困難となるため、分散と分離を独立に制御するビーズミル分散機の開発が重要な研究課題となった。これらナノ粒子材料の合成、分散および機能化に関する研究は、申請者らの研究が世界をリードしている。さらに、ナノ粒子分散スラリーの噴霧乾燥法によるポーラス状、中空状、ナノ粒子分散ポリマー粒子の合成についても、これまで多くの研究論文を報告している。(Iskandarら: Adv. Mater. 19, 1408(2007))。

以上のような背景から、ナノ粒子材料がキー材料となるためには、健康安全に配慮したナノ粒子材料の合成・分散と機能化のためのプロセス技術の開発が大変重要な研究課題となっている。(奥山ら: クリーンテクノロジー, 18, 30(2008))。

## 2. 研究の目的

本研究では、1)各種のナノ粒子材料を減圧下における噴霧熱分解法により密閉系で合成、ナノ粒子の表面を修飾し、このナノ粒子の生成メカニズムを実験および理論的に検討する。2)新規二軸媒体攪拌型ビーズミル分散機を用いて、ナノ粒子からなる凝集粒子の分散、粗大粒子の粉碎、ナノ粒子の表面修飾による安定化手法を実験および理論的に検討する。3)ナノ粒子分散スラリー溶液を噴霧乾燥法およびコーティング法によりポーラス、中空、コンポジット微粒子および薄膜を合成し、機能材料としての特性を明らかにする。

## 3. 研究の方法

本研究は、(1)減圧下での噴霧熱分解法による蛍光体材料、透明導電材料、光学材料などに応用できる各種のナノ粒子材料の合成実験、(2)減圧下での液滴からのナノ粒子の生成をエアロゾルの一般動力学方程式の数値計算による評価、(3)二軸の媒体攪拌型ビーズミル分散機によるナノ粒子凝集体の分散実験を行い、ナノ粒子が分散した水溶液、高分子モノマー溶液、もしくは溶剤溶液を調整、(4)ビーズの運動を離散要素法(DEM)により、凝集粒子の分散と破碎による挙動を population balance 式による評価、(5)ナノ粒子分散溶液の噴霧乾燥法などによりポーラス状、中空状、ポリマーコンポジットの微粒子および薄膜を製造、(6)製造された蛍光体材料の白色LEDへの応用、導電性ポリマー材料、高屈折ポリマー材料としての応用に最適なナノ粒子構造体の評価、に大きく分けられる。実験方法の詳細については、研究成果に示す。

## 4. 研究成果

本研究では、減圧場での噴霧熱分解法による透明導電性ナノ粒子およびBCNO 蛍光体粒子の合成、エアロゾルの一般動力学方程式による減圧下での液滴からのナノ粒子の生成の数値計算、火炎噴霧法による酸化タングステン系ナノ粒子の合成と光触媒特性、リチウム系微粒子の合成と電池特性、二軸駆動型ビーズミル装置による酸化チタンナノ粒子分散液の作製、ビーズミル分散液の着色の解決、噴霧乾燥法によるポーラス酸化タングステン微粒子の合成と光触媒特性、噴霧熱分解法による白金担持ポーラスカーボン微粒子およびポーラス炭化チタン微粒子の合成と電極触媒評価を実施した。以下に主な成果について示す。

### (1) 減圧場での噴霧熱分解法による透明導電性ナノ粒子の合成

透明導電性ナノ粒子は、ガラス基板等に薄膜化され、ディスプレイ、太陽電池などの透

明電極に使用されており、本研究では結晶性の高い各種透明導電性ナノ粒子を減圧噴霧熱分解法により、ワンステップで合成することを検討した。例えば、酸化インジウム (ITO) の場合、まず、 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  原料溶液を、二流体ノズルを用いてガラスフィルタ上へ噴霧する。実験系は真空ポンプにより減圧にされているため溶液はキャリアガスと共に加熱反応炉へ導入される。反応炉内では溶媒の蒸発、熱分解反応により粒子が生成し、静電捕集器により捕集した。

Fig. 1 に、合成濃度を 0.2M、合成温度を  $800^\circ\text{C}$  として製造した場合の HR-TEM 写真 (a) 及び XRD 測定結果 (b) を示す。製造した粒子は平均粒子径が約 9.5nm、幾何標準偏差が 1.26 の粒子であった。また TEM 写真の拡大写真と XRD 測定結果より、得られた粒子は高い結晶性を持つ ITO ナノ粒子である事が確認された。このプロセスを利用して、原料種、初期濃度、操作温度、操作圧力を変化させることで、Fig. 2 示すように、各種の透明導電性ナノ粒子材料の合成が可能となった。

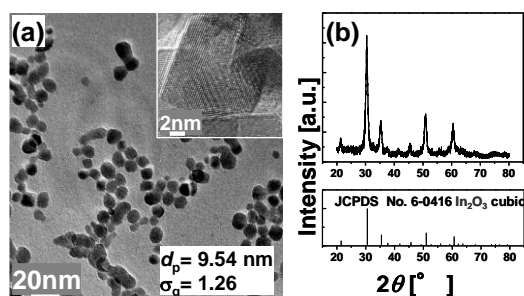


Fig. 1 減圧噴霧熱分解法により製造した ITO 粒子の (a) TEM 写真及び (b) XRD 結果

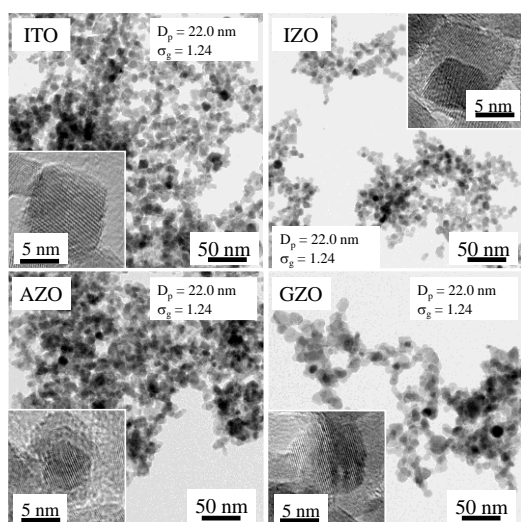


Fig. 2 減圧噴霧熱分解法によって合成された透明導電性ナノ粒子材料

## (2) 火炎噴霧熱分解法による白金担持酸化タングステンナノ粒子の合成と光触媒特性

光触媒の中でも酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ ) は、太陽光エネルギーの半分以上を占める可視光下で応答するため、効率が良く、さらに室内での使用が可能な物質として注目を集めている。本研究では、火炎噴霧熱分解法により、白金担持酸化タングステン ( $\text{Pt}/\text{WO}_3$ ) ナノ粒子の合成を検討した。原料としては、 $\text{WO}_3$  源としてタングステン酸アンモニウム五水和物、Pt 源として塩化白金酸六水和物、溶媒として超純水をそれぞれ用いて、所定の濃度に調整した溶液を用いた。原料溶液は超音波噴霧器により霧化されキャリアガスにより反応器に輸送された。反応器内にはメタンガスを 0.5 L/min、酸素を 1.3 L/min をそれぞれ供給した。合成した  $\text{Pt}/\text{WO}_3$  ナノ粒子はバグフィルターで捕集した。合成した  $\text{Pt}/\text{WO}_3$  ナノ粒子について光触媒特性評価を行うために、被試験有機物である赤色染料アマランス水溶液の経過時間に対する濃度変化を求めた。合成したナノ粒子をアマランス水溶液に加え、ソーラーシステムによる擬太陽光下でのアマランス濃度変化を光の透過率を用いて評価した。

Fig. 3 に Pt の添加量を変化させて合成した際の SEM 写真を示す。SEM 写真より全ての粒子において平均粒子径が 24-30 nm であり、Pt の添加量による粒子径への影響はほとんどないことが観察された。また、XRD 測定結果より、合成された粒子は  $\text{WO}_3$  の結晶構造を持ち、Pt のピークは微量であるため検出されないことが確認された。

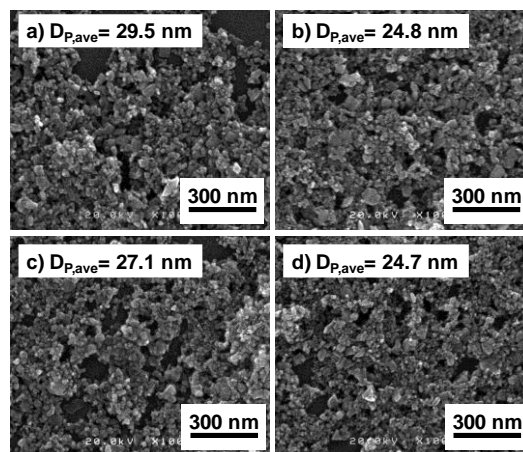


Fig. 3 火炎噴霧熱分解法により製造した  $\text{Pt}/\text{WO}_3$  ナノ粒子; Pt 濃度: a) 0.0, b) 0.12, c) 0.15, d) 0.20wt%

Fig. 4 に各 Pt 添加量の  $\text{Pt}/\text{WO}_3$  ナノ粒子におけるアマランスの時間に対する濃度変化を示す。 $\text{WO}_3$  ナノ粒子のみの試料に比べ、Pt を添加することにより光分解作用が顕著に増加し、Pt 添加量が 0-0.12wt% までは、Pt の増加に伴い光分解性能が増加した。しかし、Pt の添加量をさらに増大させると分解性能

が低下した。これは Pt の添加による再結合の抑止と、格子欠陥の増加の2つの要因のつり合いにより、最適な Pt 添加量が存在するためと考えられる。光析出法ではPtを1.0wt%添加した場合に最も高い特性を示したのに対して火炎噴霧熱分解法では0.12wt%と低いPt添加量で最も高い特性を示すことが明らかとなった。

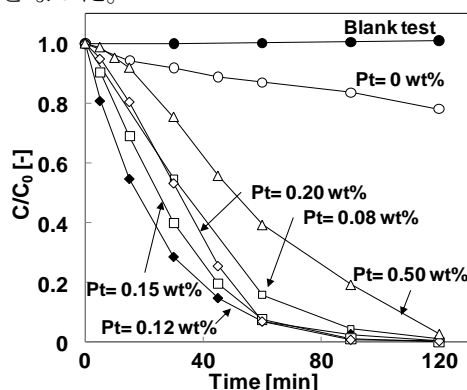


Fig. 4 火炎噴霧熱分解法により製造したPt/WO<sub>3</sub>ナノ粒子の光触媒特性

### (3) 二軸駆動型ビーズミル装置による酸化チタンナノ粒子分散液の作製

ビーズとスラリーを遠心力により分離するためのセパレーターと、ビーズを撹拌するためのロータピンをそれぞれ別駆動するようにした二軸式ビーズミルを用いて、チタニアナノ粒子をモデル粒子として、ビーズ径を0.05 mm、周速を3、6、9、12 m/sに設定し分散実験を行った。動的光散乱法による粒度分布測定では、周速が6 m/s以下で再凝集しないことが確認された (Fig. 5)。再凝集しないサンプルでは透明性の高い分散スラリーが得られた。ゼータ電位測定では、分散が進むとゼータ電位の絶対値が大きくなり、凝集するとゼータ電位の絶対値が小さくなる傾向が確認された。また Fig. 6 に示すように、TEM 像による観察では、凝集せずに分散する粒子は、殆ど一次粒子は破碎されずに分散しており、逆に凝集傾向の条件では一次粒子は破碎され、表面処理されていないチタニアの表面が現れることにより凝集傾向となることが確認された。また、一次粒子を破碎して再凝集したチタニアナノ粒子でも、適切な分散剤を加え、適切な分散条件で再分散を行えば、原料の一次粒子より微細な粒子の分散した、より透明な分散スラリーが得られることが確認された。

また、ビーズミルプロセスを用いて、窒素がドーパされた酸化チタンナノ粒子を有機溶剤 (ジグリム) に分散させることで、Fig. 7 に示すように、透明で無着色のスラリーが得られた。この分散スラリーを評価した結果、酸化チタン粒子にドーパされた窒素元素が、分散剤との吸着を促進させ、ナノ粒子の分散

性が向上したことでスラリーの光透過性が改善したと考えられる。

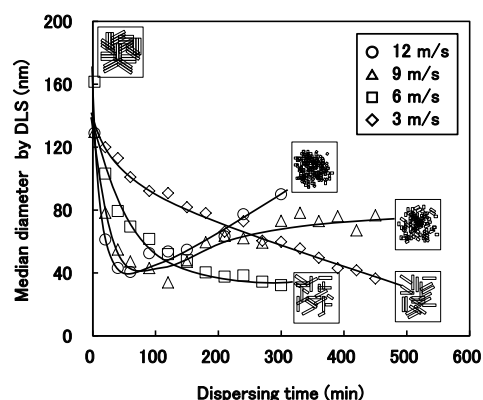


Fig. 5 ビーズミル処理時間と酸化チタンナノ粒子の粒子径の関係 (周速の影響)

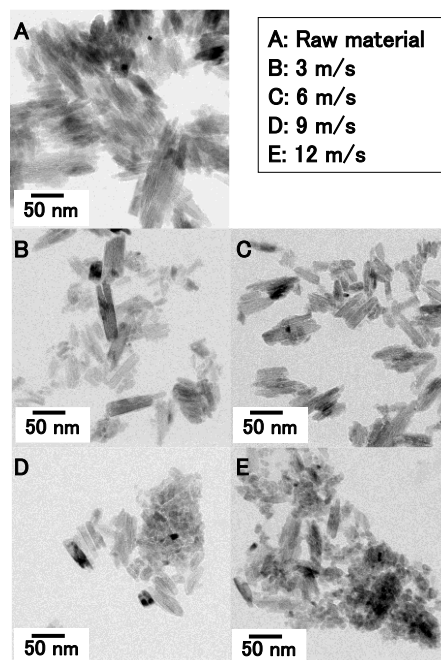


Fig. 6 ビーズミルにより分散された酸化チタンナノ粒子のTEM観察結果 (周速の影響)

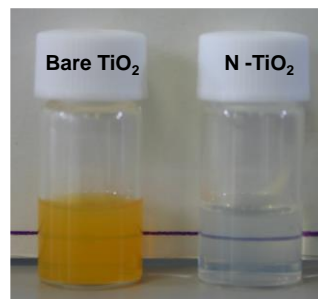


Fig. 7 ビーズミルにより作製された通常の酸化チタンナノ粒子と窒素ドーパナ酸化チタンナノ粒子の概観

#### (4) 自己組織化を利用した噴霧熱分解法による白金担持カーボンナノ構造体の合成

固体高分子膜型燃料電池は数十 nm の中実カーボンナノ粒子に担持された白金が触媒として用いられているが、担体として、更に比表面積の大きいポーラス構造を持つカーボン微粒子を用いることで、反応ガス・白金・カーボンの接触界面積が大きくなり、触媒性能の向上が期待できる。そこで、本研究では、微粒子を連続かつ迅速に合成できる噴霧熱分解法とナノ粒子の自己組織化現象の利用により、白金が担持されたポーラス構造を持つカーボン微粒子(Pt/C<sub>Porous</sub>)を合成し、燃料電池としての触媒性能を評価した。

出発溶液はカーボン粒子 40 nm、ポリスチレンラテックス(PSL)粒子 300 nm、塩化白金酸を超純水中で混合し、アンモニア水により所定の pH に調整した。この出発溶液を二流体ノズルにより噴霧し、180 °Cに加熱された空気を用いて、液滴の溶媒蒸発、ナノ粒子の自己組織化、塩化白金酸の熱分解を行いカーボンナノ粒子と PSL のコンポジット粒子を合成した。合成されたコンポジット粒子は、窒素雰囲気下で 700 °C、30 分間焼成することで PSL 粒子の除去と白金原料を完全に還元することで Pt/C<sub>Porous</sub> を合成した。本研究では、白金の仕込み量はカーボンに対して 25wt%とした。合成した粒子は、燃料電池の電極触媒として電気化学的表面積(ECSA)、質量活性(Mass activity)、比活性(SA)および耐久性を評価した。また電極触媒性能については、市販の触媒粒子(Com. Pt/C)と比較を行った。

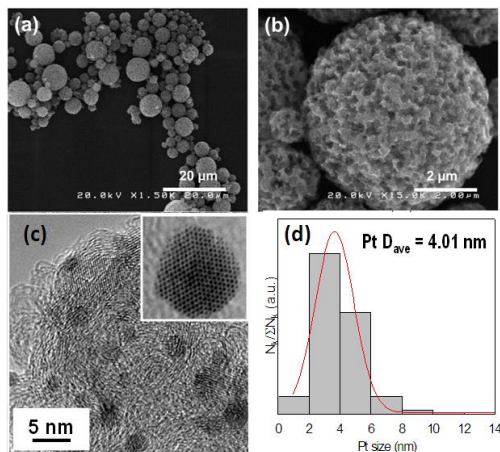


Fig. 8 噴霧熱分解法により合成された Pt/C<sub>Porous</sub> の粒子性状

噴霧法により合成された Pt/C<sub>Porous</sub> 微粒子(pH=8.4)の電子顕微鏡写真と白金の粒度分布測定結果を Fig. 8 に示す。Fig. 8(a, b)より合成された粒子が、粒子径が約 3.0 μm の球形でポーラス構造を持つことが分かる。さらに Fig. 8(c, d)より加熱後のサンプルの表面には、4 nm 程度の白金ナノ粒子が比較的分

散した状態で析出していることが確認された。また得られた微粒子の XRD 解析より、アンモニア水を添加したサンプルは白金の結晶構造のみが確認され、酸化白金のピークは検出されなかった。Fig. 9 に出発溶液の pH を変化させて合成した Pt/C<sub>Porous</sub> および市販の触媒粒子(Com. Pt/C)の電極触媒性能を示す。測定結果より、Pt/C<sub>Porous</sub> 粒子の Mass activity は、564 mA/mg-Pt であり、市販の触媒(Com. Pt/C)の 220 mA/mg-Pt と比べて 2.5 倍高い結果が得られた。

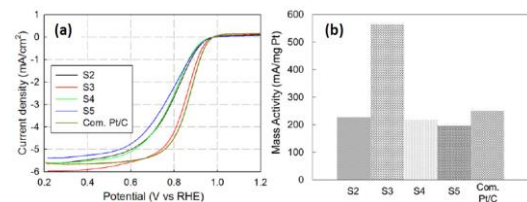


Fig. 9 Pt/C<sub>Porous</sub>、市販触媒(Com. Pt/C)の電極触媒性能 (a) ORR 測定結果, (b) Mass activity 算出結果 (pH は S2=2.2, S3=8.4, S4=10.3, S5=12.8)

#### 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 84 件)

- ① O. Arutanti, A. B. D. Nandiyanto, T. Ogi, F. Iskandar, T. O. Kim, K. Okuyama: Synthesis of Composite WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Flame-assisted Spray Pyrolysis and Their Photocatalytic Activity, Journal of Alloys and Compounds, 59(5), 121-126 (2014), 査読有, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.12.218
- ② R Balgis, G. M. Anilkumar, S. Sago, T. Ogi, K. Okuyama: Ultrahigh oxygen reduction activity of Pt/nitrogen-doped porous carbon microspheres prepared via spray-drying, Journal of Power Sources, 229(1), 58-64 (2013), 査読有, doi:10.1016/j.jpowsour.2012.11.143
- ③ T. Ogi, N. Tajima, R. Balgis, H. Setyawan, K. Okuyama: Influence of formic acid on electrochemical properties of high-porosity Pt/TiN nanoparticle aggregates, AIChE Journal, 59(8), 2753-2760 (2013), 査読有, doi: 10.1002/aic
- ④ A. B. D. Nandiyanto, O. Arutanti, A. Suhendi, T. Ogi, F. Iskandar, T. O. Kim, K. Okuyama: Synthesis of Spherical Macroporous WO<sub>3</sub> Particles and Their High Photocatalytic Performance, Chemical Engineering Science, 101(20),

- 523-532 (2013), 査読有, doi: 10.1016/j.ces.2013.06.049
- ⑤ 田原 隆志, 院去 貢, 今城 祐二, 荻 崇, 奥山 喜久夫: 2軸式ビーズミルによるチタニアナノ粒子の分散, 凝集および再分散過程における粒子特性の変化, 化学工学論文集, 39 (5), 426-432 (2013), 査読有, doi: 10.1252/kakoronbunshu.39.426
- ⑥ H. Widiyandari, A. Purwanto, R. Balgis, T. Ogi, K. Okuyama: CuO/WO<sub>3</sub> and Pt/WO<sub>3</sub> nanocatalysts for efficient pollutant degradation using visible light irradiation, Chemical Engineering Journal, 180(15), 323-329, (2012), 査読有, doi: 10.1016/j.cej.2011.10.095
- ⑦ R. Balgis, G. M. Anilkumar, S. Sago, T. Ogi, K. Okuyama: Nanostructured design of electrocatalyst support materials for high-performance PEM fuel cells applications, Journal of Power Sources, 203, 26-33, (2012), 査読有, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.11.064
- ⑧ A. Purwanto, H. Widiyandari, T. Ogi, K. Okuyama: Role of particle size for platinum-loaded tungsten oxide nanoparticles during dye photodegradation under solar-simulated irradiation, Catalysis Communications, 12, 525-529, (2011), 査読有, doi: 10.1016/j.catcom.2010.11.020
- ⑨ W. Widiyastuti, R. Balgis, F. Iskandar, K. Okuyama: Nanoparticle Formation in Spray Pyrolysis under Low-Pressure Conditions, Chemical Engineering Science, 65(5), 1846-1854 (2010), 査読有, doi: 10.1016/j.ces.2009.11.026

[学会発表] (計59件)

- ① Osi arutanti, Asep Bayu Dani Nandiyanto, 荻 崇, 奥山喜久夫, "Effect of morphology and crystal structure of WO<sub>3</sub> on photocatalytic activity", 化学工学会第79年会, 2014年3月18日, 岐阜大学(岐阜)
- ② 荻 崇, 「ナノ粒子ハンドリングプロセスの開発に関する研究」, 2013年度 秋期研究発表会, 2013年10月8日, 大阪南港ATC(大阪)
- ③ 荻 崇, 木崎原 裕, I Made Joni, 岩木 貫, 奥山 喜久夫, 「酸化チタンの表面改質による無色透明ナノ粒子分散液の作製」, 第48回技術討論会, 2013年6月13日-14日, メルパルク京都(京都)
- ④ 荻 崇, 奥山 喜久夫, 「ナノ粒子材料への期待と応用」, 第三回京都SMI産学公連

セミナー, 2012年6月26日, 品川京大東京オフィス(東京)

- ⑤ 荻 崇, Agus Purwanto, 奥山 喜久夫, 「火炎噴霧法による酸化タンゲステン光触媒粒子の合成と性能特性」, 第29回空気が清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, 2012年6月5日, 早稲田大学(東京)
- ⑥ 奥山 喜久夫, 「New Strategies on the Development of Nanoparticles Technology」, 第4回Nanoscience and Nanotechnology国際シンポジウム(招待講演), 2011年9月24日, Bali (Indonesia)

[図書] (計12件)

- ① 荻 崇, 奥山 喜久夫, シーエムシー出版, ブルーゲル法の最新応用と展望(分担執筆)第3章形態制御, 第6節液相合成法によるナノ粒子, 150-160 (2014)
- ② 荻 崇, 岩木 貫, 奥山 喜久夫, 技術情報協会, エレクトロニクス用途におけるコンポジット材料の混練・コンパウンド技術と分散・界面制御フィルター活用技術、配合条件、装置の選定・使い方、分析・評価技術(分担執筆), 第1章 透明性コンポジット材料の混練・コンパウンド技術と条件設定, 第9節 ナノ粒子の分散・コーティングによるポリマーコンポジットの創製, 751-759, (2013)
- ③ 荻 崇, 奥山 喜久夫, 技術情報協会, 「熱・光・水・汚れ・傷」による透明樹脂の劣化・変色対策とその評価(分担執筆), 第4章(泥・指紋などの)汚れ, 曇り, 加水分解などによる劣化対策とその評価について, 第5節ビーズミルを用いたナノ粒子分散液の作製と着色への対策 214-219 (2012)
- ④ M. M. Munir, T. Ogi, K. Okuyama, Elsevier, Application 45, in Nanoparticle Technology Handbook (second edition), Nanoparticle synthesis, dispersion, and functionalization for industrial application, 608-612, (2012)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥山 喜久夫 (OKUYAMA KIKUO)  
広島大学・大学院工学研究院・特任教授  
研究者番号: 00101197

(2) 研究分担者

荻 崇 (TAKASHI OGI)  
広島大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 30508809