

噴霧法を用いた粒子プロセスにおけるナノ材料の機能化 Functionalization of Nanomaterials by Particle Processing Using Spray Methods

Wuled LENGGORO, Ph.D.^{a)}, Agus PURWANTO^{b)}, Widiyastuti^{b)}, Wei-Ning WANG, Ph.D.^{c)}
奥山喜久夫 (Kikuo OKUYAMA, Ph.D.^{d)})

- a) 東京農工大学 特任准教授 Associate Professor, Tokyo University of Agriculture and Technology
b) 広島大学 博士課程学生 Ph.D. candidate, Hiroshima University
c) 広島大学 博士研究員 Postdoctoral Fellow, Hiroshima University
d) 広島大学 教授 Professor, Hiroshima University

蛍光体材料 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce) 粒子や積層型セラミックスコンデンサー用材料 $BaTiO_3$ 粒子のような多成分系酸化物材料は、工業的に固相反応法により合成される。次世代照明素子である白色 LED に YAG:Ce 蛍光体粒子を応用する場合、理論的には粒径が数ミクロンの YAG:Ce 粒子より 100nm 以下のナノ粒子の方が高い機能および性能を実現できると指摘されている。その理由は、可視光の波長が 200 から 900nm オーダーであるため、素子中に数 10nm の蛍光体粒子を用いた方が光散乱が非常に少なくなる。つまり、省エネルギー型照明素子の開発にはナノ粒子材料が鍵となる。 $BaTiO_3$ 粒子の場合も、現在は $BaCO_3$ と TiO_2 を原料とした固相反応法で製造されている。このように従来の固相反応法ではナノ粒子の合成が難しいことから、新しいナノ粒子合成法の開発が現在でも重要な研究課題となっている。また、回分型よりワンステップで連続型合成プロセスにすると、高効率で、球状およ

び凝集が少ない粒子を合成しやすいとされている。

固相反応法に代わる新しい微粒子・ナノ粒子の合成プロセスとして期待される方法が、噴霧熱分解法を含む噴霧法である。噴霧法を応用した、静電噴霧法、熔融塩添加型噴霧法、減圧型噴霧法により数 nm から数 10nm の多成分系酸化物、金属、硫化物粒子の合成が可能であることが報告されている^{1,2)}。本講演では、著者らが新しく開発した噴霧法を紹介し、粒子合成プロセスにおけるナノ材料の機能化を述べる。

【火炎型熱源の利用】これまでの CVD 型火炎法では多成分系材料である $BaTiO_3$ 粒子が合成できなかったが、水溶液原料（酢酸バリウムとチタンテトライソプロポキシド）を用いた火炎式噴霧熱分解法（図 1）により $BaTiO_3$ ナノ粒子が合成できた³⁾。狭い粒子径分布の幅を持つ粒子を合成するには火炎の温度が重要であり、火炎燃料ガスの流量を含む操作パラメーターを精密に制御することによって、合成粒子の平均粒子径を、20nm から

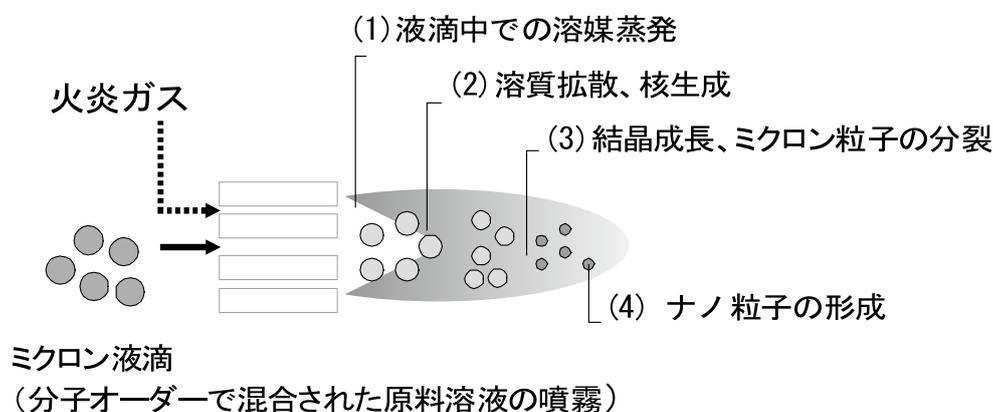


図 1 火炎型噴霧熱分解法

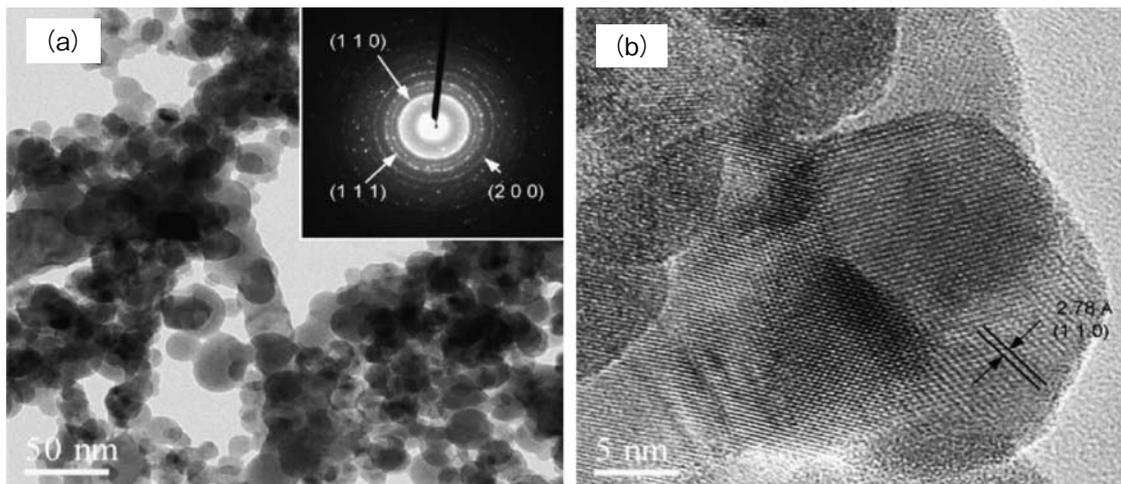


図2 火炎型噴霧法で合成された立方相 BaTiO₃ 粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像および制限視野電子線回折 (SAED) 像 (左図). 出発原料濃度: 0.1 mol/L

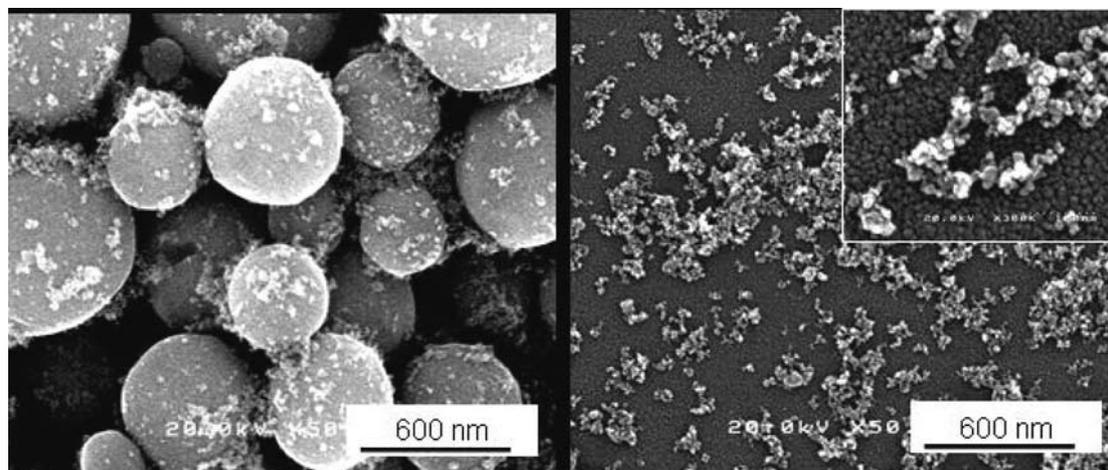


図3 YAG 粒子の電子顕微鏡写真: (左) 従来の噴霧法, (右) 尿素添加噴霧法

70nm の範囲で制御できる (図2)。高い操作温度においては、立方晶と六方晶が形成される。この手法では、比較的高い誘電率をもつ粒子が合成できる。

【ミクロン液滴内部の加熱】火炎からの外部熱源の他に、噴霧するミクロン液滴内部からの熱が発生するような合成プロセスが提案されている⁴⁾。このプロセスでは、噴霧される前の出発原料 (硝酸金属物等) に尿素を添加する。尿素は気相中の液滴内で熱分解し、液滴内の熱源として機能すると考えられる。例えば、低温では合成が難しいとされる YAG 相をもつ粒子の合成において、外部加熱のみの場合はミクロン粒子が形成されるが、外部加熱と内部加熱を同時に行うことで YAG 相をもつナノ粒子 (平均径 50nm) が形成される (図3)。

【パルス衝撃波による液滴の乾燥】噴霧される液滴にパルス衝撃波を照射することで、比較的短い時間に液滴が乾燥し、その後の気中加熱による熱分解過程を

経て、ワンステップでナノ粒子を合成できるプロセスが開発された⁵⁾。このプロセスを用いて、低い熱分解温度をもつ ZnO と高い熱分解温度をもつ Gd₂O₃:Eu³⁺ 粒子を合成した。ZnO は平均粒子径が 20 から 40nm で合成できたが (図4)、赤色発光材料である Gd₂O₃:Eu³⁺ ではサブミクロンで非球形粒子が合成された。パルス衝撃波により形成される変動環境において液滴を比較的短時間に乾燥させることが、ナノ粒子および非球形粒子を形成した原因だと考えられる (図5)。通常の噴霧熱分解法の操作温度より低い操作温度でも同じ結晶性をもつ粒子が合成できていることから、パルス衝撃波を用いた手法が熱に弱い結晶材料の合成に向いているといえる。

【結晶子径と粒子径を独立させる合成プロセス】一般的には発光材料 (蛍光材料) において、結晶子径および粒子径と蛍光強度を含めた発光特性との関係は明

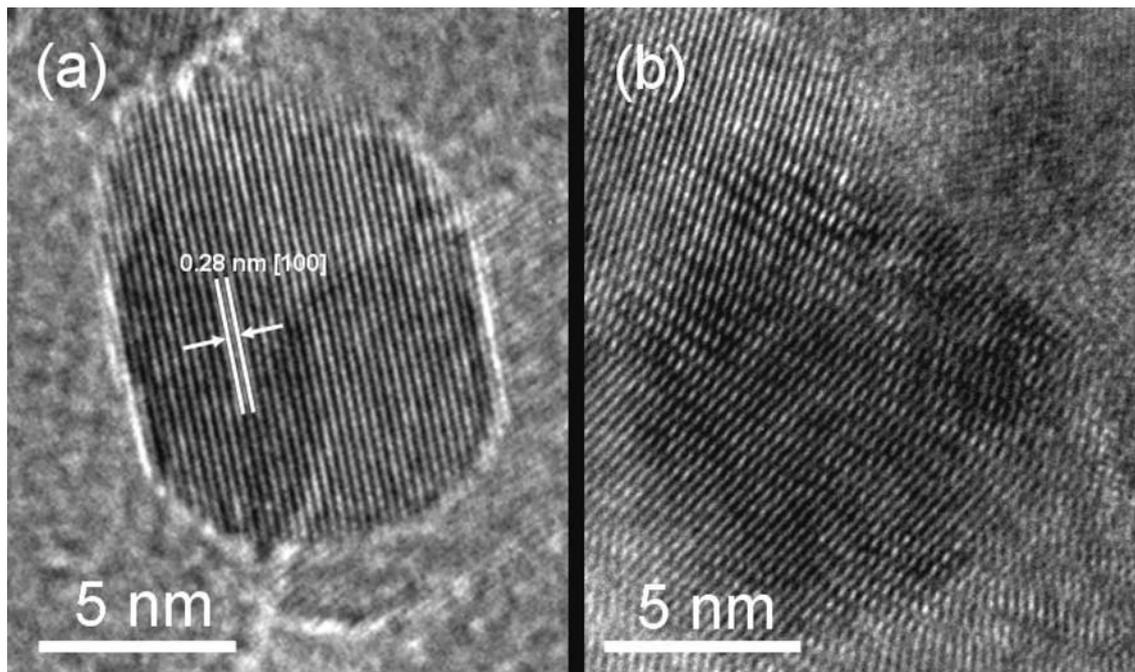


図4 合成 ZnO 粒子高倍率透過型電子顕微鏡の画像, (左) パルス型, (右) 噴霧熱分解法500°C

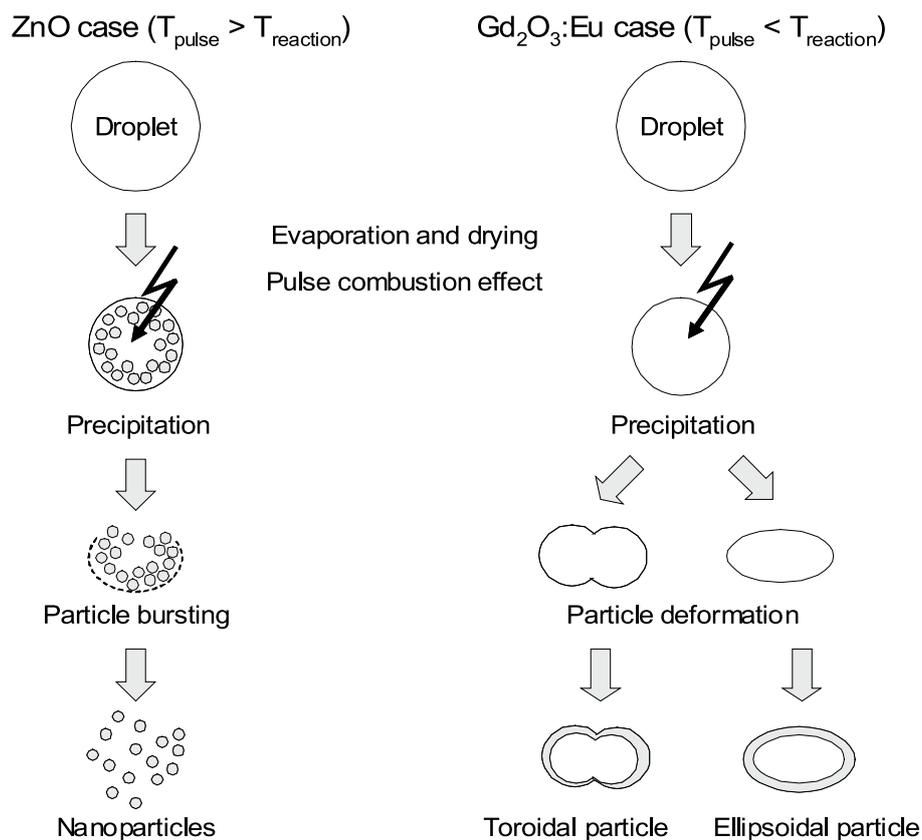


図5 パルス衝撃波・噴霧熱分解プロセスにおける ZnO および $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粒子の合成

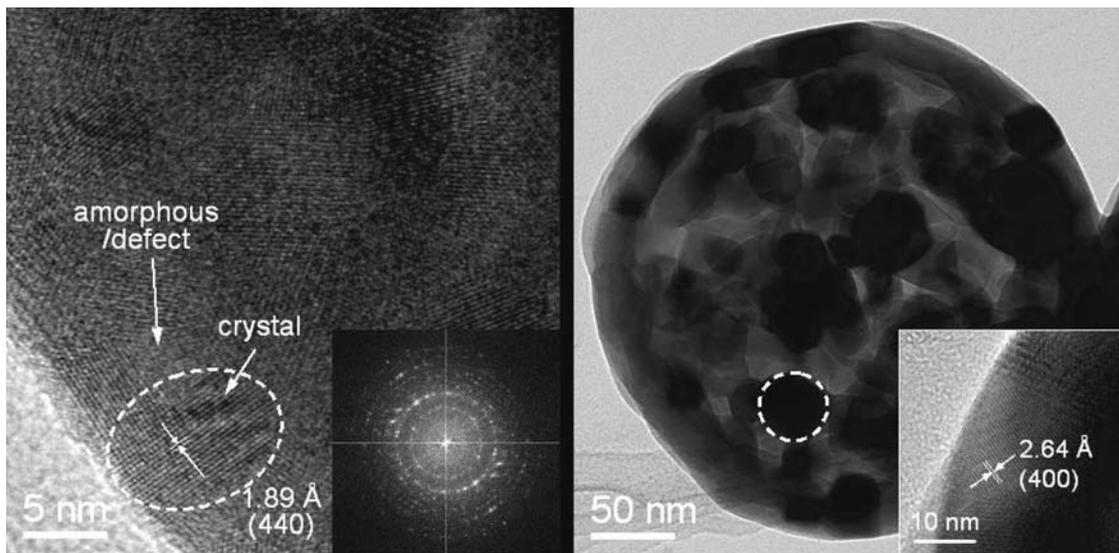


図6 高倍率電子顕微鏡画像と SAED 解析パターン,
 (左) 粒子径 538 nm, 結晶子径 10.4 nm ; (右) 粒子径 532 nm, 結晶子径42.8nm

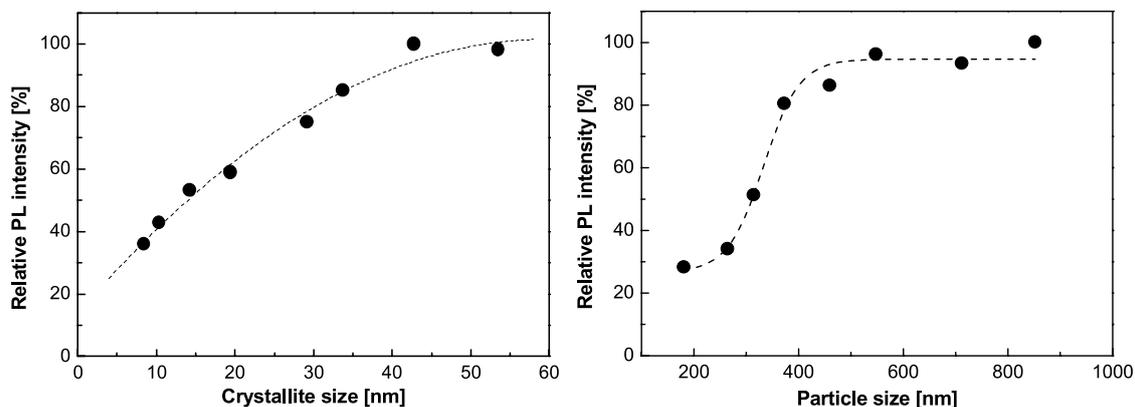


図7 結晶子径 (左) および粒子径 (右) と蛍光強度との関係

らかになっていない。特にサブミクロンの粒子径範囲においてはほとんど研究されておらず、精密に制御されたナノ材料サンプルが作成できていないのが原因である。代表的なドーブ型蛍光材料である $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 粒子を対象として、結晶子径と粒子径を独立させるような噴霧熱分解法の実験を考案した⁶⁾。高倍率走査型・透過型電子顕微鏡や制限視野電子回折等を行うことで、結晶子径および粒子径と量子効率を含む蛍光特性との関係を調べた(図6)。特にフォトルミネッセンス(PL)は、サンプルの結晶子径、粒子径、粒子の(化学的)表面状態、および蛍光体粒子内のドーブ(Eu イオン)の分布、に非常に依存することが明らかになった。サブミクロンで多結晶 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 粒子の場合、結晶子径および粒子径がそれぞれ40nmと500nmがそれぞれ最適な値であることが実験的に証明された(図7)。結晶子径と粒子径は、大きくなる

ほどPL強度と量子効率が高くなり、結晶子径の方がより重要なパラメータである。

参考文献

- 1) K. Okuyama and I. W. Lenggoro, *Chem. Eng. Sci.*, 58 [3-6] 537-547 (2003).
- 2) W. Lenggoro and K. Okuyama, in *Handbook of Luminescence, Display Materials and Devices*, American Scientific, 327-359 (2003).
- 3) A. Purwanto et al., *J. Alloys Comp.*, 463 [1-2] 350-357 (2008).
- 4) A. Purwanto et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 4489-4497 (2007).
- 5) W. Widiyastuti et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 90 [12] 3779-3785 (2007).
- 6) W. N. Wang et al., *Chem. Mater.*, 19, 1723-1730

(2007).

Captions

Fig.1 Flame-assisted spray pyrolysis (FASP) method

Fig.2 TEM image and a selective area electron diffraction (SAED) pattern of FASP-made barium titanate particles (Starting solution is 0.1 mol/L)

Fig.3 FE-SEM images of YAG particles prepared by conventional spray method (Left), and fuel/urea-added spray method (Right)

Fig.4 TEM image of ZnO particles prepared by pulse

type spray (Left) and conventional spray pyrolysis (Right)

Fig.5 Particle formation of ZnO and $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ during pulse-(shockwave) assisted spray pyrolysis

Fig.6 TEM images and SAED pattern of particles with size of 538 nm and crystalline size (CS) of 10.4 (Left) and particle size of 532 nm and CS of 42.8 nm (Right), respectively.

Fig.7 Relationships between photoluminescence intensity versus crystalline size (Left) and particle size (Right)