

ANNUAL REPORT
OF
HOSOKAWA POWDER
TECHNOLOGY FOUNDATION

No. 13 2005

年 報

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

Hirakata-Shi Osaka 573-1132 Japan.



設立の趣旨

衣・食・住や医療など、我々の日常生活で身近に氾濫しているいろいろな製品に、又、未来に向けて開発されようとしている新素材における高純度化、微細加工等の技術、さらには、世界的規模において問題視されている環境破壊、特に大気汚染に対する防止等、あらゆる産業分野に粉体技術は重要な役割を果たしております。粉体工学は、これら粉体技術を基礎的に研究し、開発する学問分野であります。

私は、私の父が大正5年4月に創業致しました細川鉄工所（現ホソカワミクロン株式会社）の経営を引き継ぎ、この粉体に関するあらゆる技術を具体化し、粉体技術を通して産業界に着実にその地位を築いてまいりましたが、その間、各方面から多くの学術研究上のご支援をいただきました。粉体技術に対する社会のニーズは、ますます大きく、また高度化し、その基礎となる粉体工学の重要性もますます高くなっています。私といたしましては、いささかの私財を学術振興、特に粉体工学を通して社会に少しでも還元できればと望むものであります。

以上の趣旨から、わが国ならびに世界の粉体工学に対する研究助成を主目的とし、合せて粉体工学に関連する優れた研究成果に対する褒賞、国際交流に対する援助、研究発表・シンポジウムなどの開催およびその援助等の諸事業を目的とする財団法人ホソカワ粉体工学振興財団を設立し、粉体工学ならびにその周辺学術の研究の発展に寄与しようとするものであります。

学術振興のもたらす社会への貢献は、人類のみならず、人類をとりまく美しい豊かな自然界にとっても、よりよい環境に導いてくれるものと確信するものであります。粉体一筋に歩んできたホソカワミクロン(株)75年の記念すべき節目にあたり本財団を設立でき、この財団によるあらゆる事業が粉体工学振興のための一つの契機となり、大きな飛躍となればこれに優る幸いはありません。

（設立 平成3年12月20日）

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

理事長 細 川 益 男

目 次

「平成17年度助成金・援助金贈呈式」理事長挨拶……………理事長 細川益男 ……	1
1. 事業内容と実施状況の概要 ……	2
2. 役員等名簿 ……	6
3. 平成17年度助成・顕彰事業……………	7
4. 研究成果等報告（概要）……………	12
成果報告目次 ……	12
4-1 研究助成成果報告……………	15
4-2 海外渡航者援助成果報告……………	131
4-3 研究者育成のための助成成果報告……………	133
4-4 シンポジウム等の開催援助成果報告……………	143

● 財団の贈呈式における理事長挨拶*



当財団は「粉体工学の振興」を目的とする非常にユニークな財団と言えるかと思います。と申しますのは、当財団は、「粉体工学」という特化した学問分野に限定して、その発展に貢献しようとしているからであります。本日お集まりいただいた皆様方は、まさに、この「粉体工学」の分野の中から特に選ばれた方々であります。

この「粉体工学の分野」のここ数年における研究の状況を見ますと、従来のプロセッシング主体からナノ粒子材料の方へシフトしている傾向があります。このことは、当財団の研究助成の応募された研究テーマにもはっきりと現れており、全体の約4割がナノ粒子に関するものでした。このような傾向は、粉体工学研究者の増加を促し、ここ数年の研究助成の応募者数は一昨年の76件に比べて昨年は101件、本年は120件と、国立大学の法人化による外部資金導入の必要性和相俟って、飛躍的な増加をもたらしたものと思われ、今年は、特に研究助成の公募は5倍、公募事業全体を見ても4倍の激戦でした。

これに対して、当財団の研究助成等の事業を支える資金は、私どもが出しました、13億円の基本財産の運用収益によって賄われていますが、1年前と比べて経済状態が好転したことと、基本財産の運用に工夫を加えたことが功を奏しまして、5月の公募時にアナウンスさせていただきました額より、トータルで600万円増額することができました。これにより、お一人当たり、研究助成の場合、当初の助成予定額に比べて、お一人当たり30万から40万円増額させていただくことが可能となりました。さらに今年から、助成事業拡大基金を設置しまして、この基金を使って、やや規模の大きな研究課題に対して助成を行う「拡大研究助成」という種目を暫定的に設け、今年度は3件4名の方に贈呈することにしました。

ここで、この機会をお借りし、当財団の活動内容を簡単にご紹介させていただきます。当財団は、本日ご出席の皆様への研究助成等の事業のほかに、自主事業というのがありまして、毎年9月頃に開催しております「粉体工学に関する講演討論会」や、いまお手元にお配りしています、粉体工学に関しては今や国際的にきわめて評価の高い英文学術雑誌である「KONA」誌を毎年この時期に発行しています。これら当財団の活動を歴史的に見ますと、助成事業は、財団発足以来で14年目、講演討論会は遡ること39年の長きにわたり、またKONA誌は23年を数えるなど、財団発足以前からも、粉体技術談話会を通じて、粉体工学の発展のために活発な活動を行なっていました。これも多くの先生方のご尽力の賜物であり、この場を借りて厚く御礼申し上げますとともに、これからも変わらぬご支援をお願い申し上げます。

このようにして、厳正かつ公正な審査を経て、本日、助成金、援助金、褒賞金をお受けになる皆様、ならびに理事会で推薦された、特別枠で助成金を受けられる皆様方に、心からお慶びを申し上げます。

最後になりますが、皆様方が当財団の助成金等を十分に活用されまして、立派なご研究の成果を挙げられますことをお祈りいたしまして、私の挨拶とさせていただきます。

理事長 細川 益男
(ホソカワミクロン株式会社)
(代表取締役社長)

* 財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団 平成17年度助成金・援助金贈呈式での理事長挨拶より抜粋



1. 事業内容と実施状況の概要

1-1 事業内容の概要

当財団は粉体工学の振興を目的として6種の助成・褒賞事業と2種の自主事業を実施しております。その概要は下記の通りです。

I. 助成・褒賞事業

事業種目	援助等の対象
研 究 助 成	粉体工学，粉体科学に関する研究のための助成。
K O N A 賞	粉体に関する研究に従事し，優れた研究業績を挙げた個人又はグループへの褒賞。
学会・シンポジウム等の開催援助	粉体工学に関する学会，シンポジウム等の開催費に対する援助。学協会，大学等の主催者に援助。
海外渡航費の援助	粉体工学に関する研究発表等のための海外への渡航費の援助。
研究者育成の援助	粉体工学に関する研究に従事する大学院学生のための研究学習費の援助。
出版物刊行の援助	粉体工学に関する出版物刊行の援助。

尚，上記の助成等の公募期間は5月下旬から7月20日まで，採否の決定時期は11月下旬，助成金等の贈呈は翌年の1月となります。

II. その他の事業（財団自主事業）

事業の種類	事業内容の概要
粉体工学に関する講演討論会の開催	粉体工学に関する重要テーマについての研究者・技術者による講演と討論の会。 年1回，東京・大阪で隔年開催。 定員約200名，1部招待，公開。
粉体工学に関する英文学術誌KONAの発行	粉体工学に関する国際的学術誌。 年1回発行，内容はレビュー及び研究論文約20報を含む。（約200ページ）発行部数1000部，世界の学者，研究者，図書館へ無償で配布。 ホームページ（ http://www.kona.or.jp ）に掲載。

上記の諸事業は，事業年度ごとに理事会，評議員会の審議承認を得て行います。本年度の事業内容の詳細は各事業種目について**3.**に記載しております。

1-2 実施状況の概要

I. 助成・褒賞事業の実施状況

初年度以来の年次別助成等事業の実施状況は下記の通りです。

(単位：千円)

平成 年度	研究助成			KONA賞			海外渡航者援助			シンポジウム等開催援助		
	応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択	
		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額
H 4	69	20	25,000	1	1	1,000	10	6	1,800	6	3	7,000
H 5	86	31	20,400	8	1	1,000	8	6	1,800	3	3	6,500
H 6	70	25	13,800	3	1	1,000	10	5	1,500	5	3	5,000
H 7	88	27	15,280	5	1	1,000	11	5	1,500	1	1	200
H 8	84	27	15,000	3	1	1,000	8	5	1,500	(応募せず)		
H 9	57	29	18,000	5	2	2,000	8	5	1,500	0	0	0
H10	66	25	17,800	5	2	2,000	7	3	900	0	0	0
H11	64	21	18,000	4	2	2,000	9	4	1,200	4	2	1,500
H12	79	23	17,900	4	2	2,000	11	5	1,500	2	2	1,500
H13	61	31	18,900	10	1	1,000	12	5	1,500	1	1	1,000
H14	68	24	18,300	3	1	1,000	7	4	1,200	4	2	2,000
H15	76	24	18,200	7	1	1,000	6	4	1,200	1	1	1,000
H16	101	25	17,200	5	2	2,000	10	3	900	2	2	1,000
H17	120	24	23,000	5	1	1,000	(応募せず)			5	2	2,000

平成 年度	研究者育成の助成			出版物刊行援助			特別枠		拡大研究助成		合 計		
	応募 件数	採 択		応募 件数	採 択						応募 件数	採 択	
		件数	件数		助成金額	件数	件数	助成金額	件数	助成金額		件数	件数
H 4	8	5	1,000	1	1	10,000					95	36	46,800
H 5	15	5	1,000	2	2	10,065					122	48	40,765
H 6	19	6	1,200	1	1	8,000					108	41	30,500
H 7	19	7	1,400	0	0	0					124	41	19,380
H 8	20	7	1,400	(公募せず)							115	40	18,900
H 9	16	6	1,200	(公募せず)							86	42	22,700
H10	16	9	1,800	(公募せず)							94	39	22,500
H11	22	6	1,200	(公募せず)							103	35	23,900
H12	26	7	1,400	(公募せず)			7	3,900			129	46	28,200
H13	19	8	1,600	(公募せず)			7	3,000			110	53	27,000
H14	19	8	1,600	(公募せず)			4	4,000			115	43	28,100
H15	16	9	1,800	(公募せず)			4	4,100			110	43	27,300
H16	27	7	1,400	(公募せず)			5	3,100			150	44	26,600
H17	26	11	3,300	(公募せず)			6	3,800	3	15,000	165	47	48,100

◎平成17年度 助成金・援助金贈呈

日 時：平成18年 1 月25日

場 所：(株)ホソカワ粉体技術研究所 技術開発センター



平成17年度 助成金・援助金贈呈式記念写真

Ⅱ．自主事業の実施状況の概要

平成 年度	粉体工学に関する講演討論会					KONA誌の発行			
	回数	討論会テーマ	講演数	出席者	経費	号数	総頁数	発行部数	経費
H 7	第29回	粉体プロセスにおける安全・健康問題	5	232	336 ^万	No.13	240	2300	773 ^万
H 8	第30回	先端機能性材料の製造プロセス	5	144	255 ^万	No.14	200	2300	749 ^万
H 9	第31回	環境保全技術と粉体工学	6	142	375 ^万	No.15	254	2200	750 ^万
H10	第32回	最近の造粒と粒子設計－医療品／食品製造プロセスを中心として－	6	210	463 ^万	No.16	256	2200	819 ^万
H11	第33回	新産業創出のための粉体工学	6	246	414 ^万	No.17	250	2200	744 ^万
H12	第34回	I T産業における粉体工学	8	283	513 ^万	No.18	248	2200	716 ^万
H13	第35回	ナノ粒子材料への期待	7	184	375 ^万	No.19	283	2200	799 ^万
H14	第36回	ナノ粒子の産業界への展開	6	208	416 ^万	No.20	276	2200	792 ^万
H15	第37回	ナノパーティクル・テクノロジー	6	227	510 ^万	No.21	246	1300	1300 ^万
H16	第38回	ナノ構造制御による粉体産業の発展をめざして	6	160	450 ^万	No.22	211	700	866 ^万
H17	第39回	ここまで来たナノ粒子の実用化	7	205	538 ^万	No.23	224	1000	1100 ^万 (予算)

◎第39回粉体工学に関する講演討論会の開催

テーマ：ここまで来たナノ粒子の実用化

日 時：2005年8月29日(月)

場 所：千里阪急ホテル

(セッション1) 司 会 大阪大学 辻 裕

講演 1 (KONA賞受賞記念講演)

「粉体シミュレーションによる機能性微粒子材料の設計」

同志社大学 日 高 重 助

講演 2 (KONA賞受賞記念講演)

「粉末プロセッシングによる新材料の創製」

東北大学 花 田 修 治

(セッション2) 司 会 大阪大学 野城 清

講演 3 「ナノ粒子の合成と機能化、実用化に向けて：NEDOのナノ粒子プロジェクトの研究成果」

広島大学 奥 山 喜久夫

講演 4 「カーボンナノチューブ添加による高機能セラミックスの開発」 横浜国立大学 米 屋 勝 利

講演 5 「ナノ粒子プロセスを適用した固体酸化物形燃料電池低温作動スタック開発に向けて」

(株)ホソカワ粉体技術研究所 福 井 武 久

(セッション3) 司 会 大阪大学 内藤 牧男

講演 6 「ナノ粒子コンポジットによる高機能材料の開発」

ライオン株式会社 戸 堀 悦 雄

講演 7 「ナノ粒子デザインによる化粧品、育毛剤開発などへの展開」

(株)ホソカワ粉体技術研究所 辻 本 広 行

(本講演討論会の企画は粉体技術談話会に委託された。)

◎粉体工学に関する英文誌KONA No.23の発行

KONA誌の編集は粉体技術談話会に委託され、粉体技術談話会はKONA編集委員会を組織して編集に当たった。この委員会は下部組織としてアジア、ヨーロッパ、アメリカに各ブロックの編集委員会を設け、それぞれの地域より優れた粉体関係の論文(レビュー、研究報告)を集め、これを編集して年1回、KONA誌として出版している。本年度(2005)はKONA No.23として平成17年12月27日に発行された。

掲載論文数は18編で、内訳はアジアブロックから7篇、ヨーロッパブロックから6篇、アメリカブロックから5篇が寄稿されている。

本年は1000部を世界中の粉体関係の研究者、図書館、大学等に寄贈し高い評価を得ている。

なお、No.20以降は全記事を、<http://www.kona.or.jp> で無料で閲覧することができる。



2. 役員等名簿（平成18年3月 現在）

理 常 理	事 務 理	長 事 事	細	川	益	男	ホソカワミクロン(株) 代表取締役社長
			江	見		準	金沢大学名誉教授
			大	塚	昭	信	名城大学名誉教授
			川	島	嘉	明	愛知学院大学教授
			向	阪	保	雄	(株)ホソカワ粉体技術研究所代表取締役社長
			新	宮	秀	夫	(財)若狭湾エネルギー研究センター所長
			鈴	木	昭	明	(株)ホソカワ粉体技術研究所監査役
			辻			裕	大阪大学教授
			外	山	茂	樹	名古屋大学名誉教授
			野	城		清	大阪大学教授
監 評	議	事 員	細	川	悦	男	前ホソカワミクロン(株) 監査役
			増	田	弘	昭	京都大学教授
			渡	辺	龍	三	東北大学名誉教授
			湯	浅	光	章	あずさ監査法人代表社員
			柏	原	康	夫	(株)京都銀行頭取
			荒	川	正	文	元京都工芸繊維大学教授
			井	上	明	久	東北大学副学長（教授）
			井	上	外	志雄	東京大学名誉教授
			尾	池	和	夫	京都大学総長
			大	島	敏	男	姫路工業大学名誉教授
選 考 委 員			神	田	良	照	山形大学教授
			佐	藤	宗	武	元大阪府立大学教授
			杉	本	益	規	富山大学名誉教授
			仙	名		保	慶應義塾大学教授
			椿		淳	一郎	名古屋大学教授
			東	谷		公	京都大学教授
			福	森	義	信	神戸学院大学教授
			日	高	重	助	同志社大学教授
			堀	尾	正	靱	東京農工大学教授
			宮	原	秀	夫	大阪大学総長
			山	本	英	夫	創価大学教授
			湯		晋	一	九州工業大学名誉教授
			阿	尻	雅	文	東北大学教授
			小豆	島		明	横浜国立大学教授
			奥	山	喜	久夫	広島大学教授
			神	谷	秀	博	東京農工大学教授
			川	崎		亮	東北大学教授
			齋	藤	文	良	東北大学教授
			高	橋		実	名古屋工業大学副学長（教授）
			竹	内	洋	文	岐阜薬科大学教授
			田	中	敏	嗣	大阪大学教授
			内	藤	牧	男	大阪大学教授
			松	坂	修	二	京都大学助教授
			三	浦	秀	士	九州大学教授
			森		康	維	同志社大学教授



3. 平成17年度助成・顕彰事業

3-1 平成17年度 KONA賞（賞状および副賞として各100万円）

No.	氏 名	所 属	業 績 の 表 題
1	福 森 義 信	神戸学院大学 薬学部（教授）	流動層法による医薬品微量子製剤の機能化と癌治療用製剤への応用

◎受賞理由

流動層法による医薬品微粒子製剤の機能化と癌治療用製剤への応用

福森氏がこの研究を開始した20年前、薬物徐放化製剤の製法は流動層湿式スプレー法によるものであり、 $200\mu\text{m}$ 以上の粗粒子に対してのみ実用化されていたが、同氏はドラフトチューブ付噴流層を用いて、 $20\mu\text{m}$ 以下の粒子コーティング技術確立した。ここに至るまでの研究内容は多岐にわたっており、

- 1) シミュレーションによる凝集現象の解析
- 2) 操作の最適化
- 3) 装置の改良
- 4) スケールアップによる大型機の開発
- 5) 凝集抑制効果を持つ添加剤と処方の開発
- 6) 薬物溶出制御用添加剤と処方の開発
- 7) 低凝集性の新規・高分子ナノ粒子水系分散剤や新規処方の開発
- 8) 微細造粒技術の開発
- 9) 高密度球形結晶粒の開発

などの研究を通じて、今日の流動層微粒子コーティング技術の広範な実用化・工業化の基盤を築いた。

同氏は、これらの研究の中で、流動層による微粒子機能化技術を、高度な特殊機能を有する製剤に応用している。これらの代表的なものを挙げると、

- 1) 膜のナノ構造制御による温度応答性薬物放出微粒子
- 2) 多層構造化による温度応答性薬物放出微粒子
- 3) 生体内適合性・分解性のタンパク徐放化微粒子製剤
- 4) 難溶性薬物ナノ粒子を再分散するマイクロ粒子製剤
- 5) 長時間遅延放出特性を有する大腸へのペプチド送達用マイクロ粒子
- 6) 注射用機能性微粒子製剤

などである。

さらに同氏の研究で特筆すべきことは、研究の初期段階から、この技術を癌治療用製剤の開発にも応用してきたことである。すなわち、癌化学塞栓療法用の短時間遅延放出能を有する自己分散型マイクロカプセルの製剤設計から、癌ガドリニウム中性子捕捉療法用のマイクロカプセル、脂質ナノ粒子分散系製剤、キトサンナノ粒子の開発へと発展させ、本治療法が生体内で有効であることを初めて示した。

以上の研究はいずれも高い独創性を有するだけでなく、粉体工学の生物・医学領域への展開に大きなインパクトを与えるものであり、今日では多くの共同研究が福森氏と粉体工学研究者の間で行われている。選考委員会は、これらの業績は KONA賞にふさわしいきわめて価値の高いものであると判断した。

3-2 平成17年度 研究助成（29名 総額2,650万円）

No.	氏 名	所 属	研 究 課 題
1	川 下 将 一	京都大学大学院工学 研究科附属イオン工学 実験施設（講師）	骨類似ナノアパタイトをコーティングした高分子微小 球の創製
2	安 達 信 泰	名古屋工業大学(つくり領 域)セラミックス基盤工学 研究センター（助教授）	スラリーを用いたフェライト多孔体電波吸収体の合成
3	金 子 賢 治	九州大学大学院工学 研究院材料工学部門 （助教授）	ナノ粒子結合界面の構造制御による燃料電池の高性能 化
4	田之上 健一郎	山口大学工学部 機械工学科（講師）	粒子の壁面接触・帯電のミクロ-マクロ解析法の開発
5	今 中 信 人	大阪大学大学院 工学研究科応用科学専攻 （教授）	環境に優しい新しいナノ顔料微粒子の開発
6	野 口 祐 二	東京大学先端科学技術 研究センター（講師）	ナノ粒子を用いた非鉛圧電セラミックスの開発
7	竹 中 弘 祐	大阪大学接合科学 研究所（研究員）	直射型気相成長ナノ粒子ビーム源を用いたナノ粒子製 膜
8	小 俣 孝 久	大阪大学大学院工学 研究科マテリアル生産 科学専攻（助教授）	酸化物固体電解質ナノ複合粒子の合成と低温焼結
9	福 井 国 博	広島大学大学院工学 研究科物質化学システム 専攻（助教授）	一般廃棄物焼却灰からの高プロトン電導性材料の創成
10	真 島 一 彦	富山大学工学部 物質生命システム工学科 （教授）	異方性を有する硬・軟ナノコンポジット磁石粉末の合 成
11	押 谷 潤	岡山大学大学院自然科学 研究科機能分子化学専攻 （助教授）	W/Oマイクロエマルション内のナノ空間束縛水の特異 性
12	山 本 量 一	京都大学大学院工学 研究科化学工学専攻 （助教授）	微粒子分散系の大規模シミュレーションの実現
13	鳥 本 司	名古屋大学大学院工学研 究科結晶材料工学専攻 （教授）	半導体ナノ粒子を用いる白色 LED 用発光材料の開発
14	池 田 裕 子	京都工芸繊維大学 工芸学部物質工学科 （助手）	天然ゴム中ナノシリカ粒子の精密 in situ 創製

15	中 戸 晃 之	東京農工大学大学院 共生科学技術研究部 先端生物システム学部門 (助教授)	チタン酸化物ナノシート液晶の配向制御と光触媒機能
16	桐 原 聡 秀	大阪大学接合科学 研究所 (助教授)	ナノセラミック粒子を用いたミリ波制御用フォトニッ クフラクタルの作製
17	内 田 博 久	信州大学工学部 物質工学科応用物理化学 講座 (助教授)	超臨界急速膨張法による有機ナノ粒子創製技術の開発
18	徳 満 和 人	東京大学生産技術 研究所物質・環境系 (助手)	キャビテーション装置の高効率化とナノ粒子形成への 適用
19	兵 頭 健 生	長崎大学工学部 材料工学科 (助手)	中空・複合バイオマテリアルのメカノプロセッシング
20	江 原 真 司	九州大学大学院総合 理工学研究院エネルギー 理工学部門 (助手)	進行波中の微小物体に作用する音響放射力の測定
21	黒 田 泰 重	岡山大学大学院自然科学 研究科物質基礎科学 (教授)	ナノサイズ規則空間をもつTiO ₂ 試料への可視光応答性 賦与
22	小 山 宗 孝	京都大学国際融合 創造センター創造部門 (助教授)	金属ナノキューブの化学調製法の確立と応用展開
23	天 尾 豊	大分大学工学部 応用化学科 (助教授)	水の光分解のための葉緑素担持金属微粒子の創製
24	山 内 健	新潟大学大学院自然科学 研究科材料生産システム (助教授)	熱応答性ナノ粒子の集積化による電子デバイスの開発
25	桑 野 和 善	九州大学大学院 医学研究院附属胸部 疾患研究施設 (助教授)	PLGA NSによる肺線維症に対する遺伝子治療
26	大 原 智	東北大学多元物質科学 研究所 (助手)	DNA構造相転移を用いたハイブリッドナノ粒子の創製
27	市 川 秀 喜	神戸学院大学 薬学部製剤学 (講師)	ナノ粒子噴霧被覆法による低侵襲局所注入型DDSの開 発
28	野 村 義 宏	東京農工大学農学部 硬蛋白質利用研究施設 (助教授)	サメ皮由来コラーゲンの骨密度改善効果
29	山 本 浩 充	岐阜薬科大学 薬学部 (助手)	アンチセンス医薬品用ナノドラッグキャリアの粒子設 計

3-3 平成17年度 拡大研究助成（3名 総額1,500万円）

No.	氏 名	所 属	発 表 学 会
1	野 城 清	大阪大学接合科学 研究所（所長）	金属ガラス・無機材料接合技術開発プロジェクト研究
2	高 橋 実	名古屋工業大学 セラミックス基盤工学 研究センター（副学長）	粉体工学に関する研究資産の事業化の推進
3	増 田 弘 昭 東 谷 公	京都大学大学院 工学研究科（教授） 京都大学大学院 工学研究科（教授）	微粒子ハンドリングにおける静電制御とその応用

3-4 平成17年度 研究者育成のための助成（11名 総額330万円）

No.	氏 名	所 属	研 究 テ ー マ
1	東 條 孝 俊	東北大学大学院 環境科学研究科環境科学 専攻（博後2年）	複合酸化物のメカノケミカル合成と反応機構解明
2	富 樫 貴 成	東北大学大学院工学 研究科化学工学専攻 （博後2年）	人工タンパク質によるナノ粉体ファクトリーの創製
3	谷 口 純	大阪大学大学院 基礎工学研究科システム 創成専攻（博後2年）	拡散光子密度波による高散乱媒質の成分分析
4	長 田 稔 子	九州大学大学院工学 府知能機械システム専攻 （博後2年）	MIMマイクロプロセッシング技術の構築
5	高 井 千 加	名古屋工業大学大学院 工学研究科（博後2年）	表面改質に基づいた新規粒子分散操作法と評価
6	佐々木 隆 史	東北大学大学院 工学研究科化学工学専攻 （博後2年）	革新的DDS用ハイブリッドナノ粒子の超臨界水熱合成
7	西 浦 泰 介	同志社大学大学院 工学研究科工業化学専攻 （博後1年）	粒子層乾燥過程における粒子構造形成シミュレーション
8	門 田 和 紀	同志社大学大学院 工学研究科工業化学専攻 （博後2年）	新規機能性微粒子材料創製のための粒子形態制御法
9	田 中 洋 介	大阪大学大学院 工学研究科機械工学専攻 （博後1年）	バーガース渦と固体粒子の相互作用の3次元測定

10	中 野 浩 士	岐阜薬科大学大学院 薬学研究科製剤学専攻 (博後1年)	リポソームの表面修飾とその生体相互作用の評価
11	平 澤 英 之	愛媛大学大学院 理工学研究科物質工学 専攻 (博後1年)	交流磁場中で著しく発熱する新規フェライトの微粒子化

3-5 平成17年度 シンポジウム等の開催援助 (3名 総額230万円)

No.	氏 名	所 属	主催機関名	シンポジウム等の名称	会 期
1	野 城 清	大阪大学接合科学研究所(所長)	大阪大学接合科学研究所	第2回材料の高機能化に向けた界面の評価ならびに制御, 新ガラス金属, 無機材料の接合技術に関する国際会議	H18.9.6~ H18.9.9
2	新 原 皓 一	長岡技術科学大学 極限エネルギー密度工学研究センター (センター長)	新しいナノテク複合材料のプロセッシングと関連技術に関する国際シンポジウム組織委員会	新しいナノテク複合材料のプロセッシングと関連技術に関する国際シンポジウム	H18.2.1~ H18.2.2
3	阿 尻 雅 文	東北大学多元物質科学研究所 (教授)	ISHR & ICSTR (2006) ジョイント国際シンポジウム実行委員会	「第8回水熱反応・第7回ソルボサーマル反応ジョイント国際シンポジウム」	H18.8.6~ H18.8.9



4. 研究成果等報告（概要）

4-1 研究助成成果報告（概要）目 次

No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
01129	鈴 木 久 男	静岡大学工学部 物質工学科 教授	CSD法による環境調和型ナノ複合粒子の合成	15
02109	山 本 浩 充	岐阜薬科大学 薬学部 助手	遺伝子デリバリーを目的としたナノ粒子キャリア の設計	17
02112	伊 藤 彰 近	岐阜薬科大学 講師	光感应性メソポーラスシリカによる能動的DDS の開発	26
02117	山 村 方 人	九州工業大学工学部 助教授	重層液膜界面の粒子によるはじき核成長の抑制	30
03101	塩 井 章 久	山形大学工学部 物質化学工学科 助教授	ゲル中の反応拡散を利用した構造的微粒子の分別 製造	35
03102	勝 山 茂	大阪大学 助教授	溶液プロセスによるナノコンポジット熱電材料の 作製	40
03103	新 戸 浩 幸	京都大学大学院 工学研究科 助手	ナノ・ミクロンスケールの濡れ性と表面間力	46
03105	波 多 聰	九州大学大学院 総合理工学研究院 助手	多相組織化によるTiAl系ナノ結晶粉体の創製	51
03106	不動寺 浩	物質・材料研究機構 材料研究所 機能融合材 料グループ 主任研究員	マイクロ鋳型によるナノ粒子のマイクロパターニ ング	56
03107	古 谷 克 司	豊田工業大学工学部 助教授	粉末混入加工液中の放電を利用した潤滑面形成法	63
03110	藤 正 督	名古屋工業大学セラミッ クス基盤工学研究セン ター 助教授	キャピラリー電気浸透流を用いた粒子マニピュ レーション法の開発	69
03113	中 村 崇	東北大学多元物質科学 研究所 教 授	有機溶媒の超音波アーク放電による炭素微粒子の 製造	73
03114	中 村 卓	明治大学農学部 助教授	表面コーティング構造化された食品用でん粉粉体 の開発	80
03115	佐 藤 和 久	大阪大学産業科学研究所 助手	鉄白金ナノ粒子の極微構造観察と規則相低温合成	84

No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
03116	山 田 淳 夫	東京工業大学大学院 総合理工学研究科 助教授	ナノ複合型強イオン性リチウム吸蔵新物質の探索	89
03118	松 田 厚 範	豊橋技術科学大学 物質工学系 助教授	ゾルゲル無機—有機ハイブリッド微粒子の作製と マイクロ周期配列	93
03119	栗 原 清 二	熊本大学工学部 物質生命化学科 助教授	ナノ粒子リソグラフィープロセスの開発とその応 用	101
03120	高 野 剛 浩	東北工業大学工学部 情報通信工学科 教授	微少量粉体の定量供給装置の開発研究	106
03121	三ツ石 方 也	東北大学 多元物質科学 研究所 助教授	金属ナノ粒子を用いた積層型光電変換素子の開発	111
03123	尾 坂 明 義	岡山大学大学院 自然科学研究科 教授	アバタイトの自己組織型格子制御と生理活物質の 吸着制御	117
03125	宮 本 欽 生	大阪大学接合科学研究所 教授	カーボンナノチューブへのSiC被覆とその応用	122
03127	松 田 元 秀	岡山大学 助教授	微粒子泳動電着による低温作動SOFC用電解質の 開発	127

4-2 海外渡航者援助成果報告（概要）目 次

No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
04401	福 井 国 博	広島大学大学院 工学研究科物質化学 システム専攻 助教授	Selective Synthesis of Phillipsite from Fly Ash and Rice Husk Ash Prepared by Hydrothermal Treatment	131
04403	瀧 川 順 庸	大阪府立大学 大学院工学研究科 助教授	チタニア添加により促進されたジルコニアの超塑 性接合	132

4-3 研究者育成のための助成成果報告（概要）目 次

No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
03505	盧 金 鳳	東北大学 多元物質科学研究所 博士課程3年次	メカノケミカル法による機能性材料の合成とその特性評価	133
04501	畠 山 義 治	東北大学 多元物質科学研究所	生命分子の自己組織化を利用した3次元配列	134
04503	川 内 義一郎	東北大学大学院 環境科学研究科	リン酸カルシウム高機能スキャホールドの創製	136
04504	山 本 徹 也	京都大学大学院 工学研究科化学工学専攻	高分子微粒子の核生成・成長過程のAFM観察	137
04505	門 田 和 紀	同志社大学 大学院工学研究科	結晶析出粒子の形態制御法に関する研究	138
04506	李 惠 文	広島大学大学院工学研究 科物質化学システム専攻	LDMA-FCEを用いたサブミクロンエアロゾル粒子計測システムの開発	139
04507	岡 田 祥 夫	姫路工業大学大学院 工学研究科 物質系工学 専攻 博士後期課程3年	プロトン導電性酸化物微粒子を用いた高温水素分離膜の開発	141

4-4 シンポジウム等の開催援助成果報告

No.	報 告 者	所 属	シンポジウム等の名称	頁
04001	金 岡 千嘉男	独立行政法人国立高等専 門学校機構石川工業高等 専門学校 校長	第6回高温場でのガス精製に関する国際会議	143
04002	中 嶋 英 雄	ポーラス金属及び発泡金 属国際会議組織委員会委 員長大阪大学産業科学研 究所 教授	ポーラス金属及び発泡金属国際会議	148
04003	新 原 皓 一	長岡技術科大学 極限エネルギー密度工学 研究センター長	The International Symposium on Hybrid Nano Materials Toward Future Industries (HNMI 2006)	150

CSD 法による環境調和型ナノ複合粒子の合成

Preparation of Environmentally Harmonic Nano-hybrid Particles by CSD

01129

研究代表者 静岡大学工学部物質工学科 教授 鈴木 久 男 Hisao Suzuki

Monodispersed VO_2 - SiO_2 nanohybrid particles were obtained by reducing V_2O_5 - SiO_2 nanohybrid particles. V_2O_5 - SiO_2 nanohybrid particles were prepared by coating a nanolayer of V_2O_5 onto monodispersed SiO_2 particles from modified vanadium alkoxide and monodispersed SiO_2 particles mixture sol, followed by the annealing at 350°C for 2 h in air. As a result, monodispersed SiO_2 particles were effectively coated by using acetic acid anhydride as a chelating reagent, and VO_2 - SiO_2 monodispersed nanohybrid particles were successfully prepared by annealing the V_2O_5 - SiO_2 nanohybrid particles up to 500°C for 2h in H_2/Ar atmosphere. EPMA analysis also exhibited the uniform vanadium distribution on the monodispersed SiO_2 particles, showing the homogeneous coating of VO_2 nanolayer onto the monodispersed SiO_2 particles.

研究目的

VO_2 (二酸化バナジウム) は 68°C で金属半導体転移を起こすことが知られている。この転移温度 T_c 以下では半導体の性質を持つのにに対し、 T_c 以上ではルチル型で金属的な性質を示す。この特性を利用して、環境調和型の調光フィルム、すなわち低温で赤外線を透過し高温で赤外線を反射できるスマートウィンドウの作製が可能となると期待される。実用的な観点から 68°C という T_c は高すぎるが、タングステンなどをドーピングすることでその転移温度を制御できる。本研究では、スマートウィンドウに応用するために、ナノサイズの微粒子 SiO_2 の表面に VO_2 をコーティングさせること (ハイブリッド化) によってナノ粒子化させ、高い可視光透過率と自己検知型温度制御の両立を目指す。この目的のために、 SiO_2 - VO_2 ハイブリッドナノ粒子を調製し、分散状態を制御することを試みた。

研究成果の概要

本研究では、 VO_2 - SiO_2 ハイブリッドナノ粒子の粒径制御、及び VO_2 前駆体粒子の周囲に付着した有機物を燃焼させることによる新規の VO_2 合成法を試みた。そして、ハイブリッドナノ粒子を光透過性樹脂中へ分散させることにより、実際にコンポジットフィルムを作製し、サーモクロミック特性を調査した。以下に本研究の結果を総括し、今後の課題について述べる。

研究結果

I. 新規 VO_2 - SiO_2 環境調和型ナノ複合粒子の合成法

VO_2 粒子合成の際、周囲に付着した 2-メトキシエタノールをその場燃焼させることにより VO_2 が合成できる (その場燃焼法)。ハイブリッドナノ粒子において、有機物の燃焼による VO_2 の合成では、結晶性

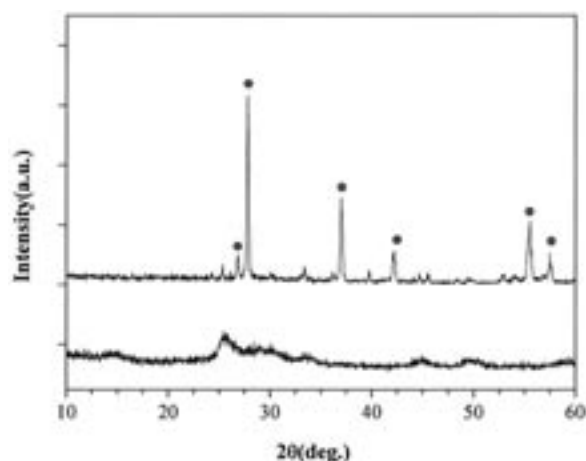


Fig.1 XRD patterns for the as-prepared and 600 °C annealed VO₂-SiO₂ nano-hybrid particles.

が悪い VO₂ となるが、その後不活性雰囲気下、600°C で焼成することにより、結晶性の良い VO₂ が得られた。(Fig.1) 有機物の燃焼により得られた VO₂ ハイブリッドナノ粒子は、DSC 測定においてははっきりと相転移が確認された。

II. サーモクロミック特性

環境調和型の生分解性ポリマーであるポリ乳酸 (PLA) フィルム中にハイブリッドナノ粒子を分散することによって複合ナノ粒子/PLA コンポジットフィルムの作製が可能であった。コンポジットフィルムの透過率は屈折率、分散粒子のサイズ、粒子の分散性などにより決定される。ハイブリッドナノ粒子をコンポジットフィルムにすることにより、IR 測定で大きな ($\Delta I = 12.8\%$) サーモクロミック特性が得られた (Fig.2)。サーモクロミック特性は、分散状態、体積分率や粒子間隙の制御により向上させることが可能である。

今後の研究の見通し

本研究で作製したハイブリッドナノ粒子 (Rv=1.0) において、 $\Delta I = 12.8\%$ というサーモクロミック特性

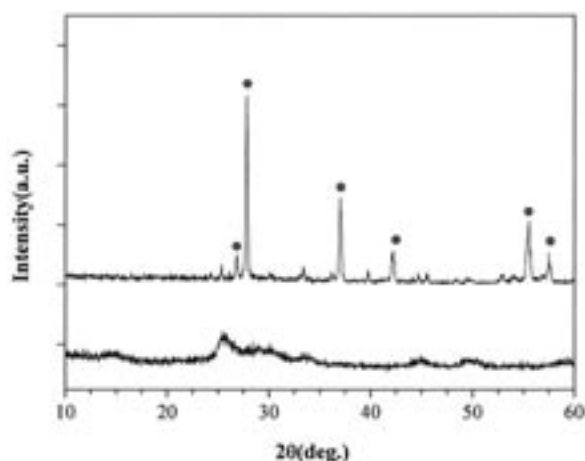


Fig.2 IR spectra for the nano-hybrid film of VO₂-SiO₂/PLA.

を得ることができた。スマートウィンドウに応用するに当たって、無機ナノ粒子を如何にプラスチックフィルム中に均一分散するかが一番の問題点である。

本研究で作製したハイブリッドナノ粒子は、吸引ろ過→燃焼→焼成の過程により粒子が凝集してしまっている。可視光透過率を良くするためには少なくとも 100nm 以下、できれば 50nm 程度の粒径の粒子が求められる。一次粒子径は数十 nm サイズの制御が可能であることから、吸引ろ過→燃焼→焼成のそれぞれの過程で凝集を制御する必要がある。本研究では吸引ろ過によって粒子を得たが、分散剤を添加し、かつスプレードライなどによって凝集制御することが望ましい。凝集制御によって、単分散、あるいはそれに近いサイズの粒子を得ることができれば、さらに分散性も向上し、大きなサーモクロミック特性と可視光透過率を得ることが可能であると期待される。

本助成金による発表論文

- (1) Hisao Suzuki, Hidetoshi Miyazaki, Takeshi Fujiwara, Noriyuki Yamamoto, Toshitaka Ota, and Minoru Takahashi, "VO₂-SiO₂ Nanohybrid Particles by Nanocoating on Monodispersed SiO₂ Particles", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 112 [5], S994-S996 (2004)

遺伝子デリバリーを目的としたナノ粒子キャリアの設計

Particulate Design of Submicron Polymeric Particle for Gene Delivery

02109

研究代表者 岐阜薬科大学 薬学部 助手 山 本 浩 充 Hiromitsu Yamamoto
共同研究者 岐阜薬科大学 薬学部 教授 川 島 嘉 明 Yoshiaki Kawashima
共同研究者 岐阜薬科大学 薬学部 坂 井 剛 志 Takeshi Sakai

Purpose: For gene therapy, development of non-viral vectors delivered more efficiently and safely into cell has long been awaited. We have successfully prepared poly (D,L-lactide-glycolide) nanospheres (PLGA NSs) for peptide delivery to improve drug absorption through the mucous membrane by modifying the surface of NSs with chitosan. The aim of this study is to establish the preparation method of pDNA loading PLGA NSs to improve loading efficiency and to enhance their cellular uptake and gene expression.

Methods: pDNA (pCMV-Luciferase) loaded PLGA NSs were prepared by emulsion solvent diffusion method. For the preparation of chitosan coated PLGA NSs (CS-PLGA NSs), chitosan-PVA mixed solution was used as the dispersing phase during evaporation process. Particle size and zeta potential of NSs were measured by a laser scattering method and zeta master (Zetasizer 3000HS, Malvern Inc.). pDNA loading efficiency into NS and release behavior of pDNA from NSs were investigated. In vitro transfection tests were performed with human lung adenocarcinoma cells (A549 cells) by luciferase assay system. In vitro cellular uptake tests of NS were performed with A549 cells by using 6-coumarin labeled NSs.

Results: The particle size of NSs was c.a. 250nm. Plasmid DNA could be dispersed in polymeric organic solution. Loading efficiency into nanosphere was increased by forming ion complex with cationic material (DOTAP or chitosan). CS-PLGA NSs had a positive charge, while PLGA NSs being negatively charged, suggesting that the NSs were coated successfully with chitosan. pDNA loading efficiency was increased by coating with chitosan. CS-PLGA NSs showed higher cellular uptake of NSs with A549 cells than uncoated NSs. The transfection efficiency of CS-PLGA NSs was higher than PLGA NSs. This result might be caused by higher cellular uptake ability of CS-PLGA NSs due to electrostatic interaction.

研究目的

遺伝子治療は、従来の低分子、タンパク質医薬品では治療できないような難治性疾患に対して大きな治療効果を発揮すると期待されている。しかし、遺伝子自

体が生体内において不安定で、細胞内への導入効率が低いなど、細胞への遺伝子導入において多くの問題が存在しており、リポソームやナノスフェア(NS)などの遺伝子キャリアの利用が検討されている。当研究室ではこれまでに、ペプチドの経粘膜投与用担体とし

てポリ乳酸・グリコール酸 (PLGA) を基剤とした NS の開発を行ってきた。さらに、その表面をキトサン修飾することにより、粘膜付着性など機能性向上を図ってきた。キトサンは遺伝子送達、発現量の向上も報告されている。本研究では、キトサンで表面修飾することにより、細胞内取り込み、遺伝子発現量向上を目指した遺伝子送達用 PLGA NS 粒子の設計を企図した。

研究成果の概要

1. pDNA封入PLGAナノスフェアの調製

水中エマルション溶媒拡散法では、ポリマー・薬物溶液として、それぞれの良溶媒を両物質が溶解できるような、適当な比率に混合して用いる。PLGA はジクロロメタンやクロロホルム、アセトンなどには溶解するが、エタノールや水などへの溶解度は極めて低い。通常、エマルション溶媒拡散法による PLGA NS の調製には、水への拡散性などの観点から、アセトンが用いられる。一方、本研究において封入を試みる pDNA は、緩衝液には溶解するが、有機溶媒中では溶解できない。すなわち、PLGA の良溶媒であるアセトンは pDNA に対しては貧溶媒として、また、pDNA の良溶媒である緩衝液は PLGA に対しては貧溶媒として働く。PLGA 溶液を pDNA 溶液に加えたところ、Fig.1 に示すように、脱水和によると思われる pDNA の析出が認められた。pDNA 溶液の比率を増加させると、PLGA の溶解度が低下し、PLGA の析出も認められるようになった。

PLGA が溶解し、pDNA は析出している状態で、

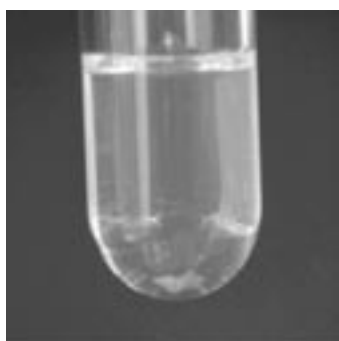


Fig.1 Inner phase added pDNA sol. in the process of pDNA loaded PLGA NS preparation by emulsion solvent diffusion method

NS の調製を試みたところ、Table 1 に示すように、粒子径 208.8nm の粒子が得られたが、粒子内への pDNA 封入率は 0.3% と極めて低く、ほとんどの pDNA が PVA 水溶液中に漏出してしまいうことが明らかになった。

Table1 Characterization of pDNA loaded PLGA NS prepared by emulsion solvent diffusion method

	Particle size (nm)	Zeta potential (mV)	Loading efficiency (%)
pDNA loaded PLGA NS	208.8	-33.4	0.3

1.1 内相へのカチオン性脂質添加が粒子物性に及ぼす影響

pDNA は、カチオン性物質と容易にイオンコンプレックスを形成し、不溶性複合体を形成することが知られている。複合体の形成に伴い、電荷の中和、立体的構造の変化などにより溶媒への親和性なども変化するものと考えられる。そこで、pDNA の析出抑制、NS 内への封入率向上を目的として、pDNA とカチオン性脂質である DOTAP との複合体を形成させ、粒子調製時の内相中へ添加し、粒子調製を試みた。

複合体を形成させることにより、pDNA の析出は認められなくなり (Fig.2-b), 得られた PLGA NS の封入率も向上した (Table 2)。これは、複合体を粒子調製に用いることにより、pDNA の強い負電荷が中和され、有機溶媒への親和性、分散性が向上したこと、さらに、脂質の疎水性アルキル鎖が PLGA と疎水的に相互作用し効率よくポリマーマトリックス内に封入できたためと考えられた。また、得られた粒子のゼー

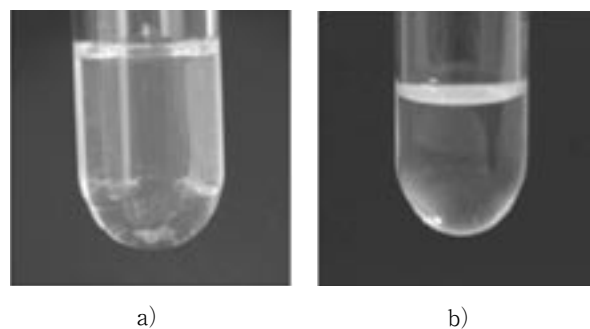
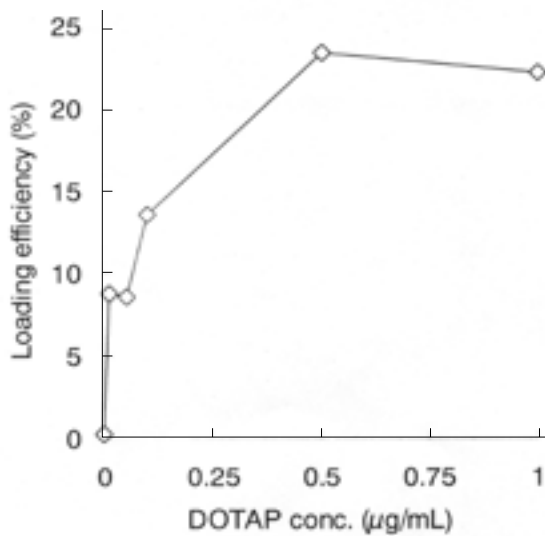


Fig.2 Effect of DOTAP/pDNA complex on PLGA NS preparation by emulsion solvent diffusion method a) Inner phase added pDNA sol. b) Inner phase added DOTAP/pDNA complex

Table 2 Effect of adding cationic lipid on PLGA NS prepared by emulsion solvent diffusion method

	DOTAP conc. ($\mu\text{g/mL}$)	Particle size (nm)	Zeta potential (mV)
Complex loaded PLGA NS	0	208.8	-33.4
	0.01	338.9	-27.7
	0.05	283.4	-30.9
	0.1	304.5	-25.6
	0.5	301.0	-22.8
	1	298.8	-26.6
DOTAP/pDNA complex	0.1	280.1	41.5

**Fig.3** Effect of DOTAP concentration on loading efficiency of DOTAP/pDNA complex loaded PLGA NS

タ電位は負の値をしめし、DOTAP 複合体は粒子表面ではなく、NS 内部に封入されていることが確認された。

複合体に用いる DOTAP 濃度を変化させ、粒子物性に及ぼす影響を検討 (Table 2, Fig.3) したところ、DOTAP を高濃度で添加、複合化させることにより pDNA 封入率が向上した。これは、DOTAP を多量

に添加することにより、DOTAP/pDNA 複合体の疎水性が増大し、PLGA との相互作用が強くなったためと考えられた。

1.2 キトサンとのコンプレックスを利用した PLGA ナノスフェアへのプラスミド DNA の封入

DOTAP と同様に pDNA と静電的に複合体を形成するキトサンを用いて、粒子調製を行い、封入率向上を図った。得られた粒子の物性を Table 3 に示した。キトサン/pDNA 複合体とすることにより pDNA は PLGA 溶液中で析出しなくなった (Fig.4)。また、DOTAP 複合体と同様に、NS への pDNA のキトサン濃度を変化させて NS の調製を試みたところ、キトサン濃度が上昇すると内相中に析出物が認められるようになり、pDNA 封入率も低下した (Fig.5)。アセトンは、キトサンに対して貧溶媒であり、キトサン濃度の増加によってフリーのキトサン分子が増加し、アセトン中に析出してきたものと考えられた。また、キトサン濃度が増加すると、pDNA 中のリン酸基数に対するキトサン分子内のアミノ基数が過剰となり、複合体の水溶性が増大したためと考えられた。

1.3 キトサン修飾が pDNA 封入率に及ぼす影響

NS の細胞内取込の増加を期待し、水中エマルジョン溶媒拡散法による pDNA 複合体封入 PLGA NS 調製の際の外相に、PVA-キトサン混液を使用し、

Table 3 Effect of CS/pDNA complex on PLGA NS prepared by emulsion solvent diffusion method

	CS conc. (%)	Particle size (nm)	Zeta potential (mV)
Complex loaded PLGA NS	0.00	208.8	-33.4
	0.01	237.2	-23.5
	0.02	249.6	-22.7
	0.04	250.8	-19.6
	0.10	252.6	-21.2
CS/pDNA complex	0.20	203.8	21.6

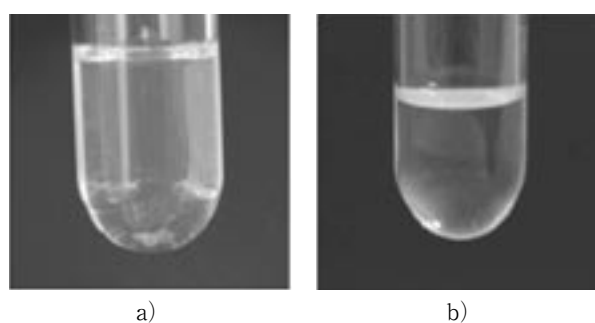


Fig.4 Effect of CS/pDNA complex on PLGA NS prepared by emulsion solvent diffusion method
a) Inner phase added pDNA sol. b) Inner phase added CS/pDNA complex

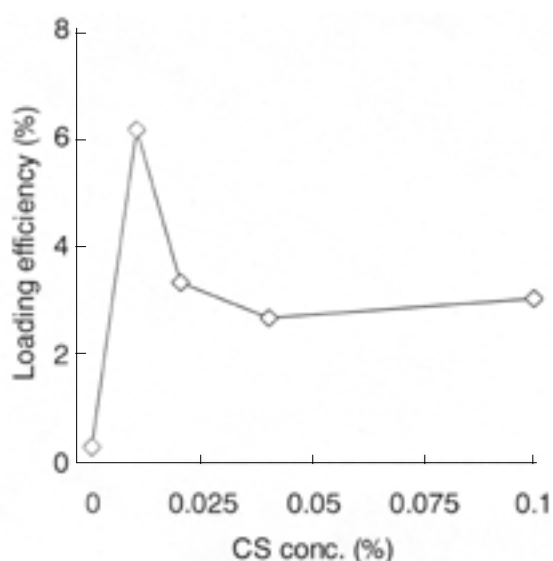


Fig.5 Effect of chitosan concentration on loading efficiency of CS/pDNA complex loaded PLGA NS

PLGA NSの粒子表面の修飾を試みた (Table 4, Fig.6)。

DOTAP 複合体, キトサン複合体のいずれの複合体を封入した NS においても, キトサン溶液を外水相として用いて調製した NS のゼータ電位は正の値を示し, 粒子表面がキトサンで修飾されていることが確認

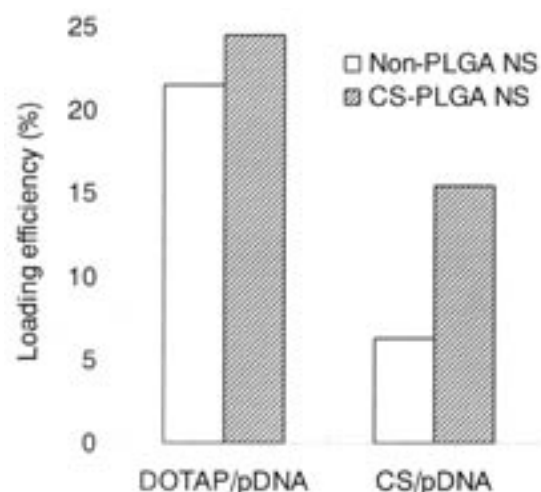


Fig.6 Effect of chitosan coating on loading efficiency of pDNA complex loaded PLGA NS

された。さらに, 粒子径も増加傾向を示した。これは, 粒子表面がキトサンで修飾されることによりポリマー層が形成されたためと考えられた。また, キトサン修飾を行った粒子の pDNA 封入率は, 未修飾粒子に比べ, 高い値を示した。これは, 良溶媒を滴下後, 形成されるエマルション滴表面に吸着したキトサンが, 外水相への漏出を抑制したためと考えられた。

2. ヒト肺上皮癌細胞 (A549細胞) を用いた pDNA封入PLGAナノスフェアのin vitro評価

ヒト上皮癌細胞である A549 細胞を用いて, pDNA を封入した PLGA NS の取り込み実験, 遺伝子発現効率評価, 及び細胞毒性について評価をした。

2.1 共焦点レーザー走査顕微鏡を用いた視覚的評価

1000nm, 400nm, 200nm に粒子径を制御した蛍光標識 PLGA NS の細胞内取り込み実験を行い, 共焦点レーザー走査顕微鏡による視覚的評価を行った (Fig.7,8)。細胞のアクチンを TRITC-phalloidin (赤) で染色し, 観察を行った。

いずれの粒子径においても, 細胞内に蛍光が観察さ

Table 4 Effect of chitosan coating on particle size and zeta potential of pDNA complex loaded PLGA NS

	complex	Particle size (nm)	Zeta potential (mV)
Non-PLGA NS	DOTAP/pDNA	283.4	-30.9
	CS/pDNA	237.2	-23.5
CS-PLGA NS	DOTAP/pDNA	325.5	2.5
	CS/pDNA	302.5	4.5

れ、粒子が細胞内に取り込まれていることが確認された (Fig.7)。また、蛍光の強度は、粒子径の小さい粒子ほど強く、小さな粒子ほど細胞内へ取り込まれやすいことが示唆された。

粒子表面をキトサンで修飾した場合も同様の傾向となり、細胞内へ粒子が取り込まれていることが観察された (Fig.8)。また、その蛍光は、未修飾の場合より強く、キトサン修飾を施すことにより細胞内への取り込みが促進されることが示唆された。これは、キトサン修飾 PLGA NS が、正のゼータ電位を有し、負に帯電している細胞表面との間に静電的相互作用が生ま

れ、細胞表面へ集積し、より多くの粒子が細胞内へ取り込まれたためと考えられた。

2.2 ナノスフェア濃度が細胞内取り込みに及ぼす影響

細胞内取り込み実験後、細胞を溶解し、蛍光マーカーである 6-クマリンを抽出することにより定量的な粒子の細胞内取り込みの評価を行った。粒子には粒子径 400nm の未修飾 PLGA NS を用い、粒子懸濁液添加後のインキュベート時間を 4 時間とした。

細胞培養液中の粒子濃度を变化させたときの細胞内取り込み量変化を Fig.9 に示す。これにより、粒子濃

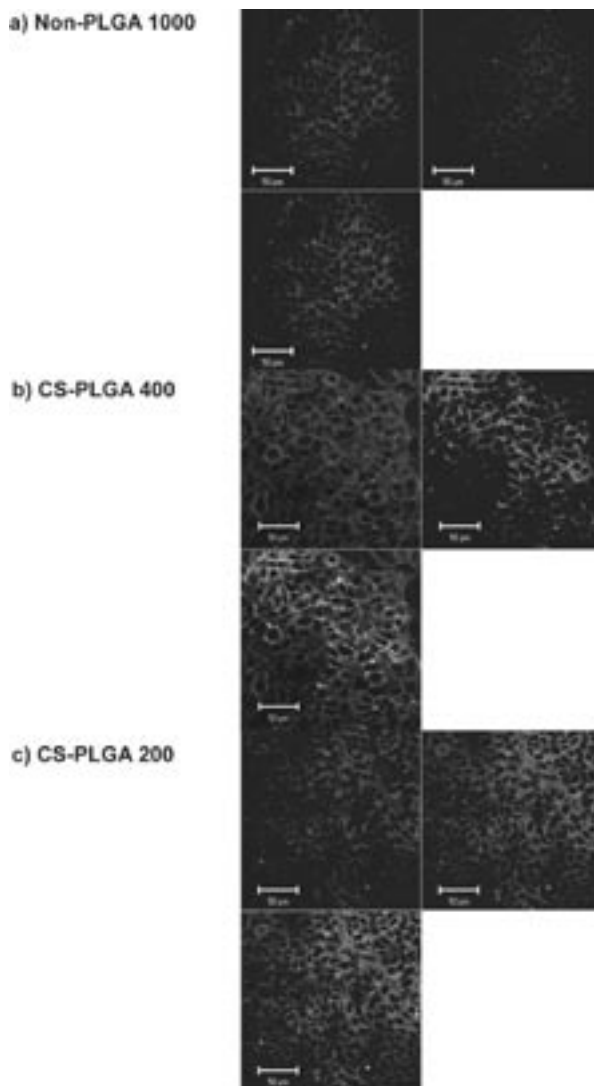


Fig.7 Confocal laser microscopic images of A549 cell incubated with Non-PLGA NS
 a) Non-PLGA 1000 (926nm, -32.5mV)
 b) Non-PLGA 400 (435nm, -32.6mV)
 c) Non-PLGA 200 (215nm, -29.6mV)
 Green; PLGA NS containing 6-coumarin Red; Cellular actin

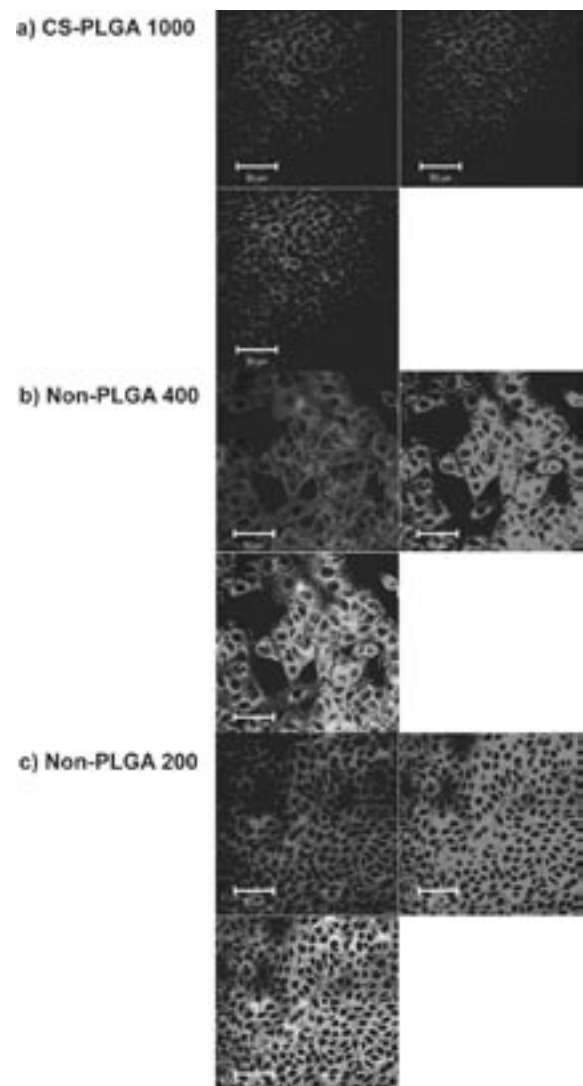


Fig.8 Confocal laser microscopic images of A549 cell incubated with CS-PLGA NS
 a) CS-PLGA 1000 (1116nm, -3.4mV)
 b) CS-PLGA 400 (458nm, -4.2mV)
 c) CS-PLGA 200 (245nm, -3.8mV)
 Green; PLGA NS containing 6-coumarin Red; Cellular actin

度が500 $\mu\text{g/mL}$ 以下の範囲では、濃度上昇に伴い細胞内取り込み量は上昇した。しかし、濃度が500 $\mu\text{g/mL}$ 以上では、その取り込み量の上昇はみられず、細胞内取り込みが飽和に達した。これにより、細胞内への粒子の取り込みは、膜を透過した単純拡散ではなく、受動拡散により取り込まれていることが示唆された。

2.3 ナノスフェア添加時間が細胞内取り込みに及ぼす影響

NS懸濁液添加後のインキュベート時間が細胞内取り込みに及ぼす影響について検討した。

NS懸濁液添加時間を1時間、4時間、12時間と延長させるに伴い、細胞内取り込み量も増加傾向を示した。これは、細胞と粒子の接触時間の延長に伴い細胞

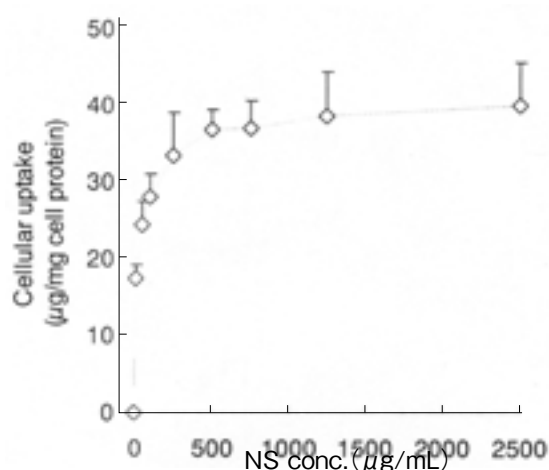


Fig.9 Effect of particle concentration on cellular uptake with A549 cell

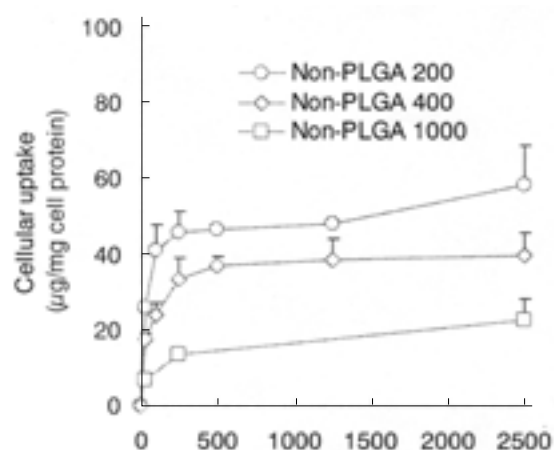


Fig.10 Effect of particle size on cellular uptake with A549 cell

Non-PLGA 200; 215.4nm, -27.5mV, Non-PLGA 400; 382.6nm, -36.4mV
Non-PLGA 1000; 926.3nm, -26.5mV

内への取り込み量も増加したためと考えられ、これにより、細胞内への取り込みは一過性のものではなく、経時的に取り込まれ細胞内に蓄積されていることが明らかとなった。

2.4 ナノスフェアの粒子径が細胞内取り込みに及ぼす影響

共焦点レーザー走査顕微鏡による取り込み評価では、粒子径の減少に伴い細胞内の蛍光の強さが強くなる傾向が見られた。そこで、1000nm, 400nm, 200nmと異なる粒子径の未修飾 PLGA NSを用いて粒子径が取り込み量に及ぼす影響について定量的な評価を行った (Fig.10)。

共焦点レーザー顕微鏡での結果と同様に、粒子径の異なるいずれの粒子においても、細胞内への取り込みが確認され、その取り込み量は、濃度依存적であることが明らかとなった。また、高濃度域では、細胞内取り込みには飽和が見られた。

また、粒子径が小さいほど、高い取り込み量を示し、飽和取り込み量も高い値を示した。これにより、より微細な粒子を用いることにより効率よく粒子を細胞内へ取り込ませることができるとも明らかとなった。

2.5 キトサンによる表面修飾が細胞内取り込みに及ぼす影響

キトサン修飾することにより粒子表面が正電荷を有するようになり、細胞表面と強い相互作用し、細胞内取り込みに影響を及ぼすことが考えられる。そこで、キトサンによる表面修飾が細胞内取り込みに及ぼす影響について検討した (Fig. 11)。

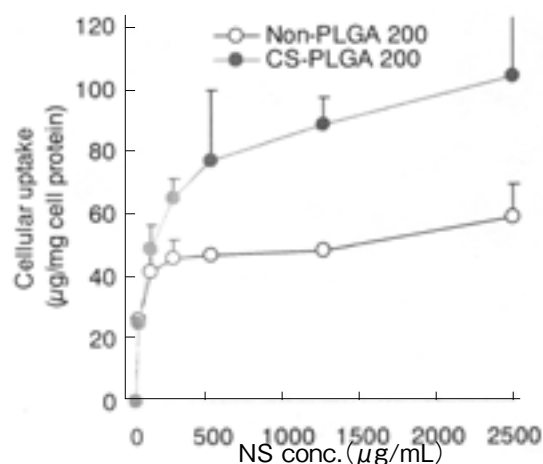


Fig.11 Effect of chitosan coating on cellular uptake with A549 cell

Non-PLGA 200; 215.4nm, -27.5mV
CS-PLGA 200; 253.2nm, -3.2mV

キトサン修飾を施すことにより、未修飾 NS に比べ、細胞内取り込み量は向上した。この取り込み量向上効果は、粒子径に関係なく認められた。これは、キトサンで表面修飾することにより、細胞表面への粒子が集積し、取り込み量が向上したものと考えられた。また、粒子径が小さい粒子ほど向上効果は、顕著に表れた。微粒子などの細胞への取り込みはエンドサイトーシスを介するとの報告が多数されているが、より微細な粒子ほど、エンドソームに取り込まれやすい。このため粒子径の小さい粒子で顕著に取り込み量向上効果が現れたものと考えられた。

3. A549細胞を用いたpDNA封入PLGAナノスフェア遺伝子発現効率評価

モデル遺伝子として用いている pCMV-Luciferase は、ホタルルシフェラーゼをコードした遺伝子が組み込まれており、核内へ導入されると翻訳され、ルシフェラーゼが産出される。ルシフェラーゼに基質を添加することにより蛍光を発するため微量濃度でも検出できることからリポーター遺伝子として知られている。そこで本節では、発光現象を定量的に評価し、これを発現効率として各遺伝子キャリアの遺伝子発現効率評価を行った。

3.1 ナノスフェアが遺伝子発現効率に及ぼす影響

1 μ g の未封入の pDNA 溶液を培養液に添加した系では、その発現は低い値を示した (Fig.12)。これは、

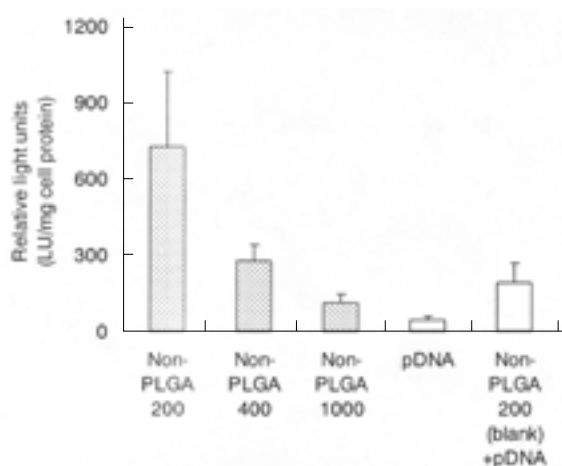


Fig.12 Transfection efficiency of pDNA loaded PLGA NS with A549 cell

Non-PLGA 200; 223.5nm, -27.8mV,
Non-PLGA 400; 452.3nm, -32.2mV
Non-PLGA 1000; 1030.5nm, -28.8mV

pDNA が高い負電荷を有し、細胞内への取り込みが低いこと、また、取り込まれても酵素に対して不安定であり、エンドソーム、リソソームにおいて分解を受けるためと考えられた。その一方で、同量の pDNA を内封した PLGA NS では、高い発現効率を示した。これは、粒子に内封された pDNA が粒子の状態で細胞内に取り込まれ、エンドソーム、リソソームにおける pDNA の分解を抑制したためと考えられた。また、粒子径の異なる粒子を用いた場合、その遺伝子発現は、粒子径が小さいものほど高い発現効率を示した。これは前節に示したように、粒子径が小さい粒子ほど、細胞内取り込みが高く、より多くの pDNA を細胞内に送達できたためと考えられた。

3.2 キトサンによる表面修飾が遺伝子発現効率に及ぼす影響

キトサン修飾を施すことにより未修飾 PLGA NS に比べ、いずれの粒子径においても高い遺伝子発現効率を示した (Fig.13)。これは、細胞内取り込み評価と同様、キトサン修飾によって粒子の細胞内取り込みを促進され、遺伝子発現効率の向上に寄与したものと考えられた。

3.3 遺伝子発現の時間的推移

pDNA を内封した遺伝子キャリアは、pDNA を放出して遺伝子発現が始まると考えられ、キャリアの細胞内取り込み、遺伝子発現、たんぱく質産生の各ステップにタイムラグが生じると考えられる。pDNA の NS からの溶出は徐放性を示す。そこで、遺伝子キャ

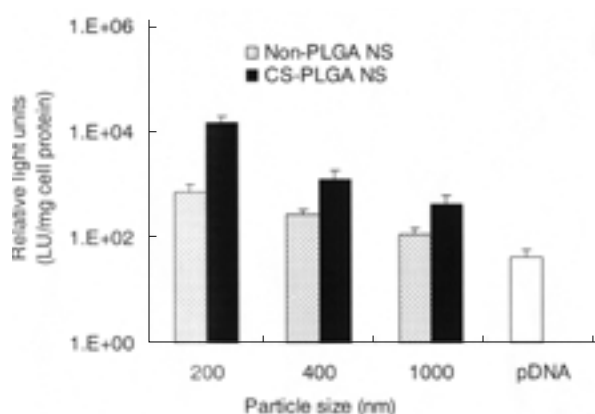


Fig.13 Effect of chitosan coating on transfection efficiency of pDNA loaded PLGA NS with A549 cell

CS-PLGA 200; 272.8nm, -3.5mV
CS-PLGA 400; 477.6nm, -4.5mV
CS-PLGA 1000; 1154.4nm, -3.4mV

Table 5 Particle size and zeta potential of pDNA loaded PLGA NS

	Particle size (nm)	Zeta potential (mV)
Non-DOTAP/pDNA loaded PLGA NS	286.6	-25.8
CS-DOTAP/pDNA loaded PLGA NS	354.6	4.8
Non-CS/pDNA loaded PLGA NS	302.2	-28.4
CS-CS/pDNA loaded PLGA NS	322.4	3.8
pDNA/CS-PLGA NS complex	475.6	3.2
DOTAP/pDNA complex	280.2	42.6

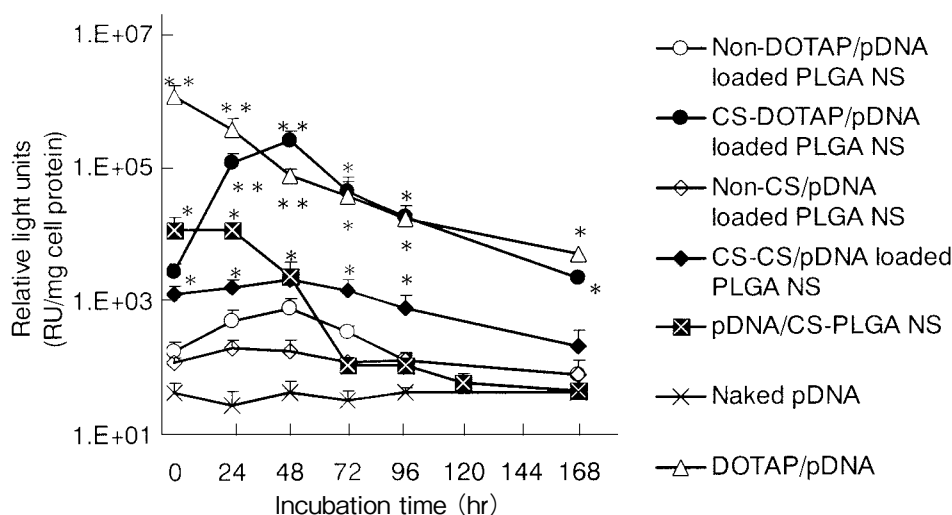


Fig.14 Effect of incubation time on transfection efficiency of pDNA loaded PLGA NS with A549 cell

* P < 0.05%, ** P < 0.01%; significantly different from pDNA

リアを細胞内へ取り込ませた後に、粒子を含まない培養液に取り換え、インキュベート中に産生されてくるルシフェラーゼの活性について経時的に測定した。用いたサンプルの粒子物性を Table 5 に示した。なお、サンプルの細胞への粒子取り込み時間は48時間として行った。

結果を Fig.14 に示す。DOTAP/pDNA 複合体では、初期に高いルシフェラーゼ活性を示したが、その後、徐々に低下していった。これは、初期に取り込まれた pDNA に基づいた一過性の発現が起こり、その後、細胞内で pDNA の分解及び多量に発現したルシフェラーゼが徐々に分解、消失したためと考えられた。これに対し、DOTAP/pDNA 複合体を内封したキトサン修飾 PLGA NS では、ルシフェラーゼ活性のピークが48時間後となり、遺伝子発現が持続的に生じていることが明らかとなった。これは、細胞内に取り込まれた PLGA NS から、pDNA が徐々に放出されたためと考えられた。しかし、CS/pDNA 複合体を封入したキトサン修飾 PLGA NS では、一定のルシフェアラ

ーゼ活性を維持したが、DOTAP/pDNA 複合体を封入した NS に比べ低い活性を示した。これは、高分子であるキトサンと複合体を形成させているため PLGA からの pDNA の放出が遅いためと推察された。未修飾 PLGA NS は、キトサン修飾 PLGA NS に比べ、ルシフェラーゼ活性が低い値を示した。これは、キトサン修飾を施していないため、粒子および pDNA の細胞内へ取り込まれる量が少なく、活性を向上できなかったためと考えられた。また、キトサン修飾 PLGA NS 表面に pDNA を吸着させた pDNA/CS-PLGA NS 複合体は、DOTAP 複合体と同様に、初期に高い活性を示し、その後、活性は低下した。これは、pDNA が粒子表面に存在するためリリースが早く、活性を維持できなかったものと推察された。

4. pDNA封入PLGAナノスフェアのin vivo評価—肺における遺伝子発現効率評価—

pDNA 溶液、DOTAP/pDNA 複合体封入 PLGA NS 懸濁液、pDNA/DOTAP 複合体懸濁液をマウスに

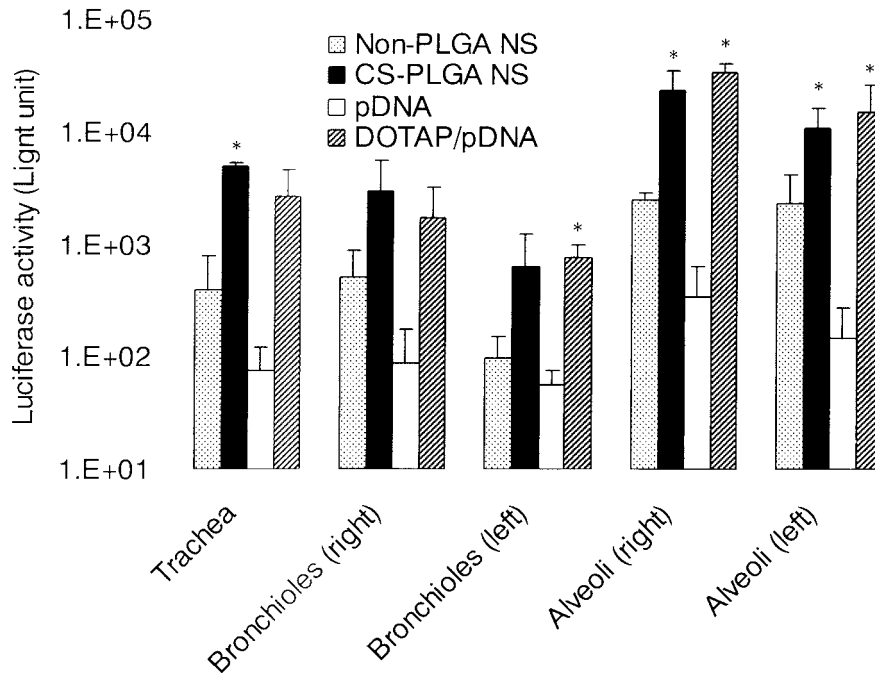


Fig.15 Transfection efficiency of pDNA loaded PLGA NS *in vivo*
Dose; 5 μ g pDNA, Animal; ICR mice (6 week), Route; Intratracheally administration
* P < 0.05%; significantly different from pDNA

経気管支投与した。投与 24 時間後における気管、気管支、肺胞でのルシフェラーゼ活性を測定した。

経気管支投与後の遺伝子発現効率を Fig.15 に示す。pDNA 溶液投与では、各組織における遺伝子発現効率は低い値を示した。これに対し、PLGA NS に内封することにより、各組織における遺伝子発現効率は向上した。また、粒子表面をキトサンで修飾することにより、遺伝子発現効果はさらに向上した。この結果は、*in vitro* 評価での結果と同様に、細胞内への粒子の取り込み量の増加に起因すると考えられた。また、DOTAP/pDNA 複合体も高い遺伝子発現効率を示した。各サンプルとも遺伝子発現効率の組織間での差はあまり見られなかったが、投与方法として懸濁液を気管から注入しているため、全組織均等にサンプルが接触し、遺伝子が導入されたと考えられる。この組織間での遺伝子発現効率については、粉末化、エアロゾル化など投与形態に依存していると推察される。

総括

以上の結果より、粒子表面をキトサンで修飾することにより、細胞内取り込み、遺伝子発現効率を向上させることができ、より生体に適合した遺伝子キャリア

の調製が可能であることが示された。

今後の研究の見通し

遺伝子を用いた治療は、標的遺伝子の mRNA に相補的なオリゴヌクレオチド (OND) を細胞へ投与し、当該遺伝子の発現のみを特異的に抑制しうるアンチセンス法が注目を集め、今後大きく発展していくことが予想されている。本研究では、プラスミド DNA の細胞送達に着目した NS の設計であったが、得られた成果は、プラスミド DNA に限らず、今後の高分子 NS を用いた遺伝子送達の基盤となりうる非常に重要な技術である。今後、本手法を応用し、アンチセンスオリゴヌクレオチドや siRNA を封入した NS を開発し、遺伝子治療への貢献度の高い粒子の設計を行っていき

最後に、本研究の一部は財団法人ホソカワ粉体工学振興財団によることを記し、感謝の意を表する。

光感応性メソポーラスシリカによる能動的 DDS の開発

Development of Photo-triggered Drug Delivery System with Mesoporous Silica

02112

研究代表者 岐阜薬科大学 講師 伊 藤 彰 近 Akichika Itoh

Recently, it has become easy to obtain medication without regular hospital visits as out-patients or previous hospitalization. This is mainly due to the development of the drug delivery system (DDS). However, to cope with the aging society in Japan, further investigation is necessary to establish a highly effective DDS. Against this background, an important project is to develop new materials which constitute such medication. Mesoporous silicas, which possess uniform pores to incorporate medicines are noted as new materials in a wide range of research fields. In this context, I have studied development of a photo-triggered drug release system with mesoporous silica through photo-decarboxylation.

研究目的

最近、従来は通院或いは入院しなければ受けることができなかった医薬品の投与を在宅で簡単に行うことができるようになってきた。この事実は DDS (Drug Delivery System) に関する研究の発展に負うところが多く、今後のさらなる高齢化社会に向けての医療、

特に在宅医療には DDS に関する精力的な研究が不可欠であることを意味している。その中で高効率な DDS 構築のためには少量で大量の医薬品を封入することができる担体の開発も重要な研究課題である。そのような背景において我々はメソポーラスシリカの特性について精密有機合成の視点から種々検討を行ってきた。代表的なメソポーラスシリカの合成法を Fig.1 に示し

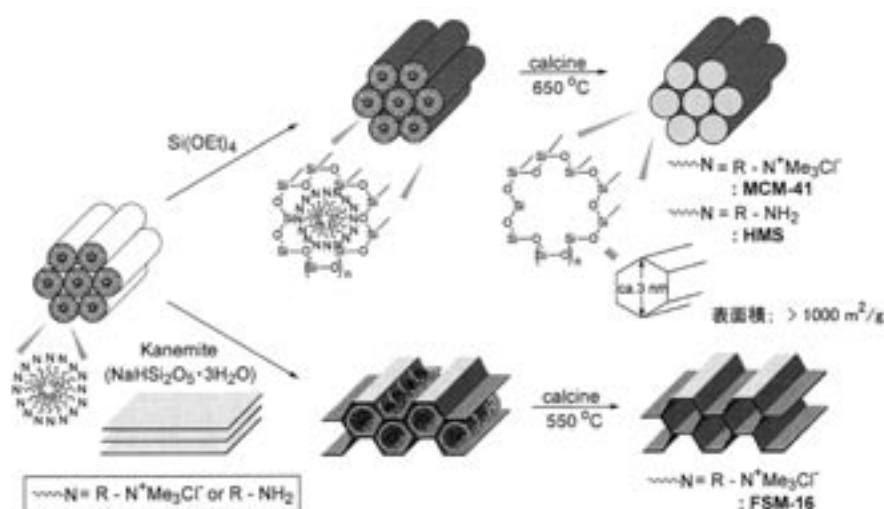
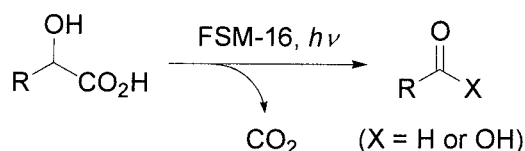


Fig.1 メソポーラスシリカ合成の概念図

たが、一般にメソポーラスシリカは界面活性剤のミセルをテンプレートとした膨大な数の均一な細孔を有し、その比表面積も $1000\text{m}^2/\text{g}$ に達することが大きな特徴である。これはとりもなおさず大量の医薬品をその細孔内に封入可能であることを意味しており、反応触媒のみならず DDS 材料としても大変興味深い。一方 DDS 材料からの医薬品等の放出は、生体内のいわゆる患部において包括されている医薬品全てを放出することが理想である。ところが、今回注目しているメソポーラスシリカは、大量の医薬品分子をその細孔内に取り込むことができても、細孔径がナノレベルの極小空間であるため、それらをスムーズに放出することができるかどうかについては議論の余地がある。そこで研究代表者が見出したメソポーラスシリカの化学的特性を利用し、細孔内に封入される医薬品に工夫をし医薬品分子自らが細孔から飛び出すような“能動的 DDS”の開発を目指した。

研究成果の概要

研究代表者はメソポーラスシリカの精密有機合成への応用に関する研究の中で、メソポーラスシリカの一つである FSM-16¹⁾ が紫外光照射下ベンジル位における各種酸化反応を促進することを既に見出している。その中の一つに α -ヒドロキシカルボン酸や α -アミノ酸等に対する酸化的光脱炭酸反応がある (Scheme 1)。^{2,3)}



Scheme 1

本反応は重金属を用いる従来法に比較して環境負荷低減型のプロセスであり有機合成の観点からも興味深い。研究代表者は同時に発生する CO_2 ガスの利用を模索してきた。その過程において、 CO_2 生成による圧力増加の効果を容易に観察できるように、陽極酸化アルミナ板 1 上に FSM-16 と同様のメソポーラスシリカ 3 を作成した。そして、基質にベンジル酸を用い 3 に吸着させて本脱炭酸反応を行ったところ、細孔内に取り込まれた化合物が細孔から吹き出した形跡が観察された (Fig. 2)。これは細孔内で脱炭酸反応が進行し、生じた CO_2 が FSM-16 細孔内の反応生成物を

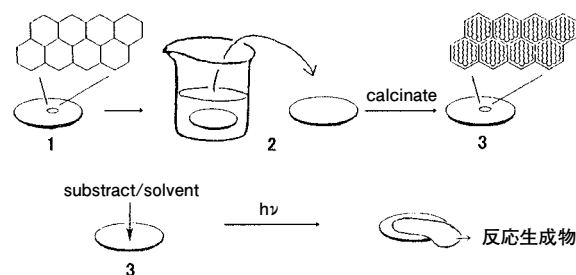


Fig.2 CO_2 発生に伴う細孔からの反応生成物の放出

押し出したものと考えられる。

この結果より、研究代表者は酸化的光脱炭酸反応により発生する CO_2 ガスを利用し、細孔内に封入された化学物質（医薬品分子）をガス圧で細孔内から外部へリリースできるようなシステムが構築できないかと考えた。そこで、本研究では

- [1] 基質分子をメソ多孔体の細孔に取り込む前に、入手容易な α -ヒドロキシカルボン酸或いは α -アミノ酸を細孔内にあらかじめ内封しておく (Fig.3(a))
 - [2] 基質分子の末端に α -ヒドロキシカルボン酸或いは α -アミノ酸残基を導入する (Fig.3(b))
- という 2 通りの方法により、 CO_2 のガス圧を利用するメソ多孔体を用いた光感応性リリースシステムの開発を検討することにした。

まず、メソポーラスシリカとしては、合成が容易な FSM-16 を材料に用いることにした。FSM-16 は文献の方法に従い合成した。¹⁾ その FSM-16 に、 CO_2 発生源として N 末端を *t*-butoxycarbonyl (Boc) 基で保護したアミノ酸を封入した。N-Boc-Arginine, N-Boc-Asparagine, N-Boc-Lysine を各々封入した FSM-16

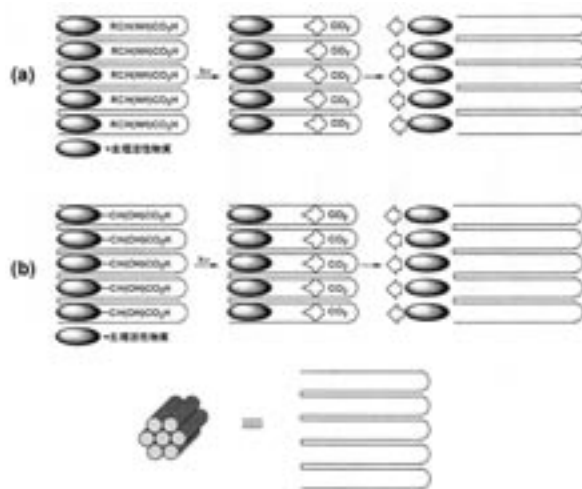


Fig.3 CO_2 によるリリースシステムの概念図

の窒素吸着法による細孔分布曲線を Fig.4 に示す。いずれの場合も、封入前の FSM-16 と比較して、平均細孔径ならびに細孔容積が小さくなっていることから、これらのアミノ酸が細孔内に封入されたものと考えることができる。

そこで次に、各々のアミノ酸を吸着させた FSM-16 を、蒸留水或いは酢酸エチル中での攪拌、さらには紫外光照射下での溶出状況について検討を行った。まず *N*-Boc-Lysine を封入した FSM-16 については、封入時と蒸留水で 12 時間溶出した後の細孔分布曲線を比較することにより、ある程度の *N*-Boc-Lysine が溶出されたことが分かった。しかしながら、この後さらに 48 時間蒸留水中で溶出後、紫外光照射を 12 時間行っても、その細孔分布曲線にはほとんど変化が見られなかった (Fig.5)。これは、光照射を行っても、細孔か

ら *N*-Boc-Lysine が放出されないことを意味しており、*N*-Boc-Lysine は今回の目的には適していないことが分かった。

N-Boc-Arginine についても、*N*-Boc-Lysine と同様に、蒸留水による溶出効果は観察できたものの、光照射による更なる *N*-Boc-Arginine の放出は観察できなかった (Fig.6)。

一方、*N*-Boc-Asparagine については、蒸留水ならびに酢酸エチルによる溶出が観察されず、むしろ細孔がより塞がってしまったような細孔分布曲線を示した。しかしながら、光照射下では、細孔容積が *N*-Boc-Asparagine 封入シリカより大きくなっており、*N*-Boc-Asparagine の放出が起こったものと考えられる (Fig.7)。

そこで、*N*-Boc-Asparagine が今回の研究目的に使

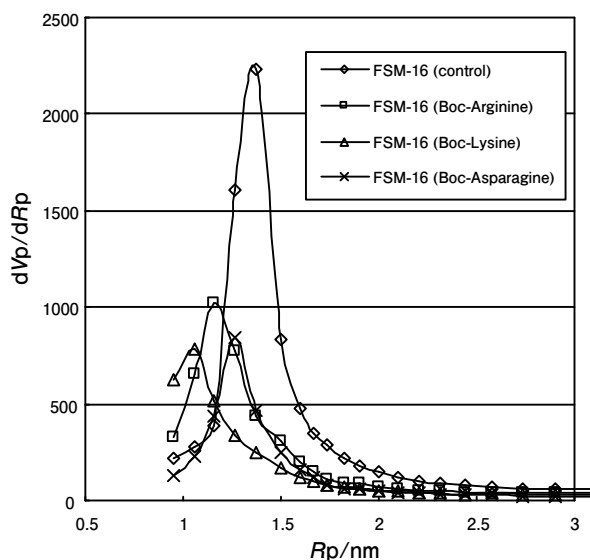


Fig.4 各種アミノ酸封入 FSM-16 の細孔分布曲線

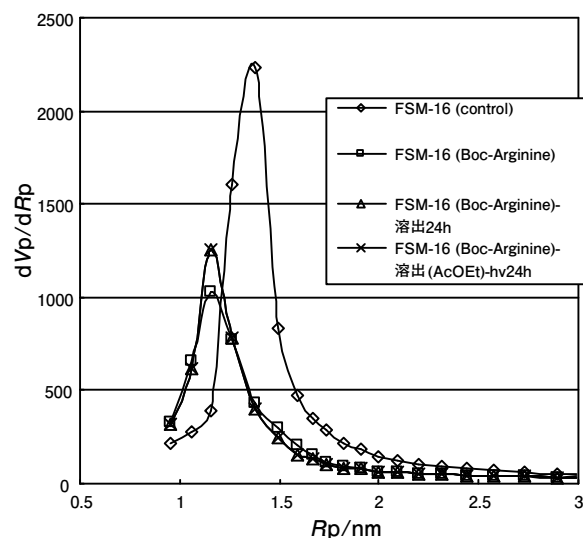


Fig.6 FSM-16 からの *N*-Boc-Arginine の溶出検討

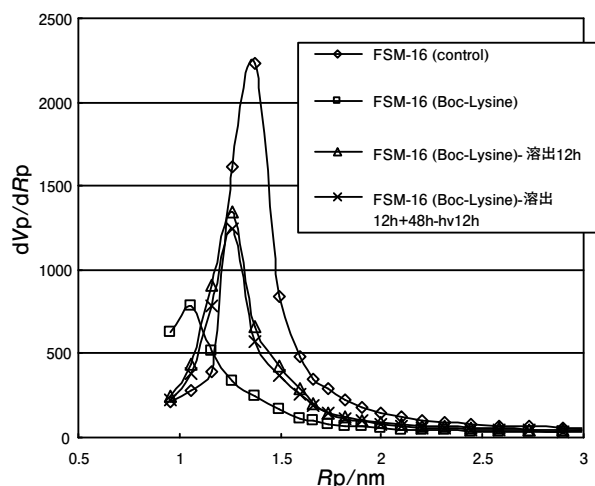


Fig.5 FSM-16 からの *N*-Boc-Lysine の溶出検討

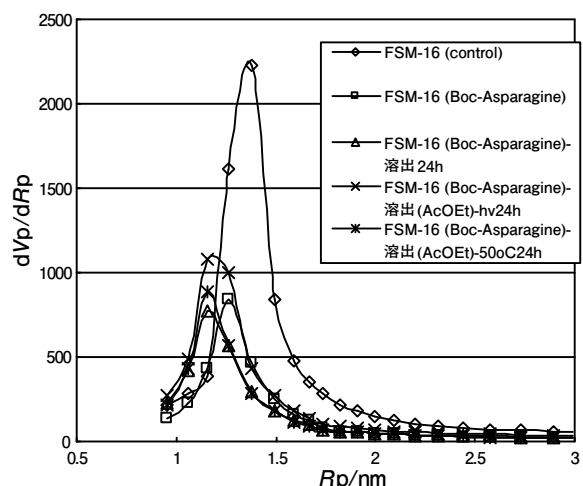


Fig.7 FSM-16 からの *N*-Boc-Asparagine の溶出検討

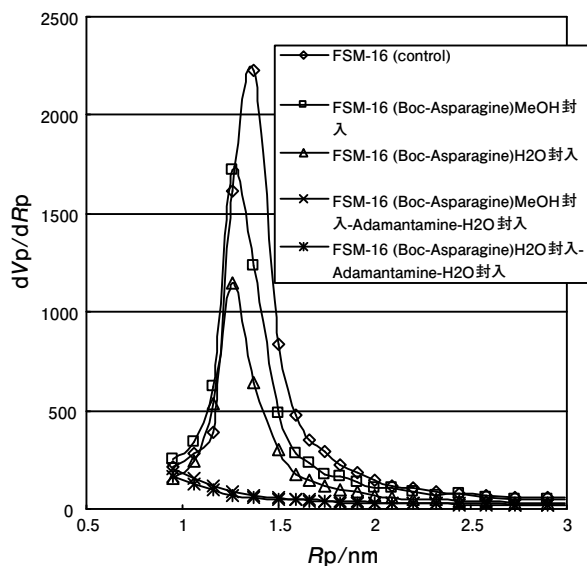


Fig. 8 FSM-16 への 1-adamantanamine の封入

用可能と考え、N-Boc-Asparagine を FSM-16 中に最初に封入、その後比較的大きな基質分子を封入して、その溶出挙動を検討することにした。後から封入する大きな分子としては、アダマンタン誘導体を選び、まず 1-adamantanamine について検討を行った。その結果、1-adamantanamine は FSM-16 に非常に効率的に封入されることが分かった (Fig. 8)。

そこで、この封入体を、蒸留水中での攪拌ならびに光照射に付し溶出検討を行ったが、Fig. 9 に示したように、残念ながら 1-adamantanamine の有意な放出を観察することはできなかった。この原因については不明な部分が多いが、アダマンタミンが塩基性を有しており、N-Boc-Asparagine 或いは FSM-16 の細孔壁に存在するシラノール基と強力な水素結合を形成するためと考えている。一方、塩基性をほとんど有しない 1-adamantanol についても同様の検討を行ったが、この場合は細孔内に上手く封入することができなかった。

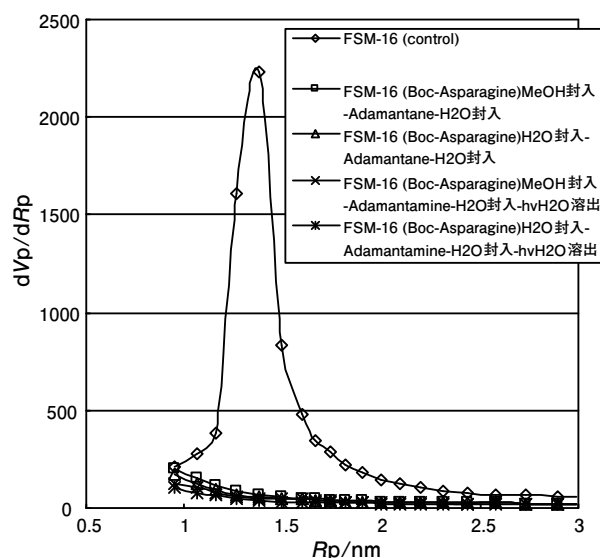


Fig. 9 FSM-16 からの 1-adamantanamine の溶出

今後の研究の見通し

現在のところまだ納得のいく結果を得ていないが、研究方針で示したように、今後メソポーラスシリカに α -ヒドロキシカルボン酸を導入した基質分子を取り込み、紫外光さらには可視光の照射による能動的 DDS の開発を目指す予定である。

引用文献

- 1) (a) Inagaki, S.; Koiwai, A.; Suzuki, N.; Fukushima, Y.; Kuroda, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1449. (b) Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Kuroda, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 680.
- 2) Itoh, A.; Kodama, T.; Inagaki, S.; Masaki, Y. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 331.
- 3) Itoh, A.; Kodama, T.; Inagaki, S.; Masaki, Y. *Chem. Lett.* **2000**, 542.

重層液膜界面の粒子によるはじき核成長の抑制

Postponed Dewetting in Two-layer Particle Dispersion Coatings

02117

研究代表者 九州工業大学工学部 助教授 山 村 方 人 Masato Yamamura

共同研究者 九州工業大学工学部 教 授 鹿 毛 浩 之 Hiroyuki Kage

The effect of particle addition on the de-wetting at a liquid/liquid interface was observed by optical microscopy. Evaporative organic solvent film was coated on an immiscible silicone oil to form two-layer thin liquid coatings. As the solvent evaporates, the solvent film became thinner, spontaneously ruptured and promoted the de-wetting at the solvent/oil interface. The spherical silica particles with a diameter of 5.4 microns were dispersed in the upper solvent layer at a particular range of particle concentrations. The experimental results revealed that the onset time of de-wetting significantly increases as increasing particle concentrations in the upper liquid layer, i.e., the liquid layer was stabilized by the particle addition. In contrast to the suppressed de-wetting in a single dispersion layer (Barnes,2000), the suppression in our two liquid layers was induced by slower growth of fluctuation at the liquid/liquid interface, rather than the meniscus self-pinning at particle/liquid/solid interface.

研究目的

“はじき” (de-wetting) は、薄膜コーティングでしばしば見られる不安定現象であり、固体上にある液体薄膜表面と固体表面との間の conjoining force に起因する。この現象は一般に、1) 薄膜表面ゆらぎの成長、2) ピンホール状のはじき核の形成、3) はじき核の成長という連続した過程から成り立っており、前者の2つは分子間力が支配的なナノスケールの現象であるのに対して、後者は流体に働く力が重要なマクロスケールの現象である。更に、はじき核の成長には薄膜の力学物性に依り、慣性支配、粘性支配、弾性支配の3つのモードが存在し、モードによって成長速度が大きく異なることが知られている。このためはじきは、薄膜の表面物性や操作条件に依存した、複雑で多様な様相を示す。はじき現象を解明することは、異なる空間スケールに跨る物理を理解するという学術的な興味に

加えて、膜厚が均一なコーティングを得るという産業上の要求を満たすためにも、きわめて重要である。

粒子を含まない均一液体におけるはじき現象は、古くから多くの研究対象とされてきた。例えば Sharma & Ruckenstein(1986) は、表面ゆらぎの安定性解析を行い、固体上に塗布された液膜のはじき開始時間を、ゆらぎ振幅、膜厚、ハマーカー定数、液体粘度などの関数として解析的に記述している。また Reiter(1992) らはガラス転移温度以上における単層ポリマー薄膜の、Shenoy(2002) はガラス転移温度以下における単層弾性薄膜の、Martin ら (1994) は液膜の上に広がる異なる液膜液膜のはじき核成長速度をそれぞれ測定し、簡単な物理モデルを提出している。また Schwartz ら (2001) は、乾燥を伴う薄膜のはじきパターンについて、潤滑近似に基づく理論モデルと実験とがよく一致することを報告している。

これに対して粒子分散液のはじき現象は、粒子を含

まない場合とは異なる複雑な挙動を示す。Barnes ら (2000) は、直径 20-50nm のフラーレン粒子を体積率 0.01 % 程度で単層ポリマー膜中に分散させると、Reiter (1992) が報告したようなはじき現象はみられず、表面凹凸のない薄膜が得られることを報告した。これは、粒子-基材間に強い液架橋力によって、メニスカスが固定化され、はじき核の成長が抑制されるためと考えられている。Barnes らの実験は、特にナノ粒子でその抑制効果が顕著に現れることを示している。

本研究では、上層に粒子分散液を、下層に粒子を含まない液を用いた、粒子分散重層液膜におけるはじき現象について検討することを目的とした。特にはじき現象の初期段階である界面ゆらぎの成長とはじき核形成に着目し、はじき開始時間に与える粒子添加の効果を実験的に調べた。その結果、粒子添加によって液液界面のゆらぎ成長が抑制され、はじき核形成が遅れることが明らかとなった。

研究内容および成果

概要

2 層以上の液体薄膜を重ね合わせる技術は、光学・触媒・磁気記録特性を有する機能性薄膜の創製方法として重要である。例えばインクジェット用紙では、紙基材の上にインク吸収層を塗布したのち、上層として粒子分散液を塗布することで、粒子がパッキングした光沢層を最表面に設けている。この上下層の液液界面は常にある熱ゆらぎを待つ。下層の厚みがある臨界値以下になると、上下層界面と固体基板間のファンデルワールス力や静電引力によってこのゆらぎが発達し、

上層が下層を押しつけて基板上に広がったはじき核が形成される。このはじき核形成はしばしば、重層薄膜としての機能を損なう要因となる。そこで本研究では、はじき防止の指針を得ることを目的とし、上層に粒子分散液を、下層に粒子を含まない液を用いた粒子分散重層液膜における、はじき現象の可視化とはじき開始時間の測定を行った。その結果、次のことがわかった。

- 1) 直径数ミクロンの固体粒子を上層に低濃度分散させると、はじき開始時間は増加する。すなわち粒子添加によってはじき現象は抑制される。
- 2) ある臨界濃度よりも高濃度で粒子を分散させると、はじき開始時間が逆に減少する。すなわち粒子添加によってはじき現象は促進される。
- 3) 下層粘度を増加させると、はじき開始時間は増加し、粒子添加によるはじき抑制効果はより大きくなる。
- 4) 重層液膜におけるはじき現象を抑制するには、下層粘度を増加させること、上層に分散させる粒子濃度を臨界濃度よりも低く保つことが重要である。

実験装置および方法

実験装置の概略図を Fig.1 に示す。はじき現象を上面および側面から観察するために、40mm × 40mm × 5 mm の 5 面透明パイレックスガラスセルを作成し用いた。実験操作は次の通りである。まず水平に保ったセル内にシリコンオイル（信越製）を一定量滴下し、数時間から数十時間の間放置することで、一定膜厚 h_0 [μm] を有する平滑なシリコンオイル層を形成した。シリコンオイル層の初期膜厚は滴下量を変化させることで $h_0 = 100 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲で、粘度は分子量の

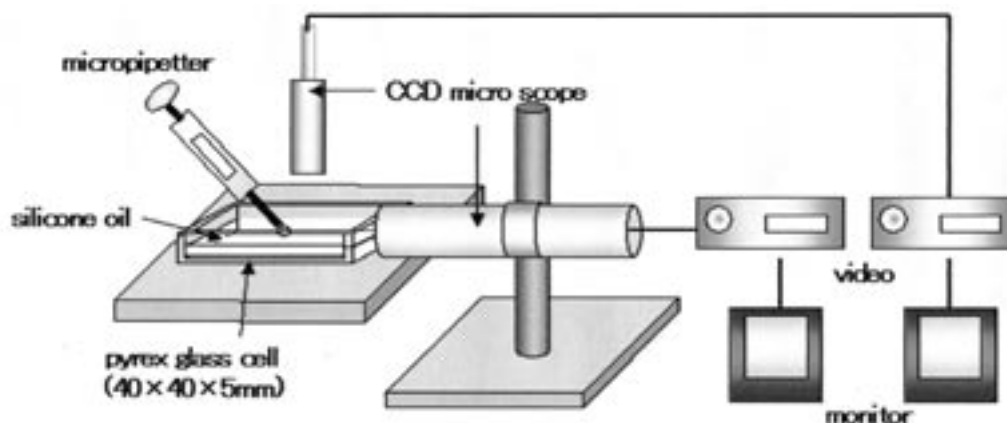


Fig.1 実験装置

異なるシリコンオイルを用いることで $\mu = 0.11 \sim 10.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲で、それぞれ変化させた。次いで一定体積 $1 \sim 10 \mu\text{L}$ の粒子分散液滴を、電子ピペッター（バイオヒット製 e-PET）を用いてシリコンオイル層上に塗布した。粒子分散液滴を塗布する際の人為的な振動などは、はじき開始時間に大きな影響を及ぼす。そこで本実験では、i) 電子ピペッターを垂直方向から約 30° 傾斜させたままその先端をシリコンオイル表面まで近づけ、ii) ピペッターから液を吐出し先端に液滴を形成させたのち、iii) 液滴をシリコンオイル表面に静かに乗せる、という操作によって所定の液量を持つ液滴を塗布した。シリコンオイル / 空気 / 液滴の 3 相界面における界面張力差（拡張係数）は負であるので、塗布された液滴はレンズ状の形状を保ったまま、シリコンオイル層内を下方へゆっくりと沈降し、上層に粒子分散液滴を、下層にごく薄いシリコンオイル層を持つ重層薄膜が形成された。さらに時間が経過すると、液滴直下のシリコンオイル層は自発的に破裂し、はじき核が形成・成長した。このはじき核形成の様子を、ガラスセルの上面および側面から 2 台の CCD カメラ（Keyence VH-5900）を用いて可視化するとともに、塗布操作からオイル層の破裂が開始されるまでの時間を測定し、はじき開始時間 t_b と定義した。本実験のような自発的是はじき現象では、はじき開始時間はシリコンオイルやガラスセル表面の状態に強く依存する。そこで本実験では、毎実験ごとにシリコンオイル層を塗布しオイル層上に残存する液滴成分の影響を排除した。さらに実験終了後のガラスセルを、まずヘキサンで残留シリコンオイルを洗い流し、キムワイプを用いてふき取り、再度ヘキサンで細かな塵を除去し、室温で乾燥させた後、次の実験に使用した。分散粒子には、直径 $5.4 \mu\text{m}$ のシリカ球表面に炭素で黒く着色したもの（触媒化成製）を用いた。粒子径の標準偏差は $0.08 \mu\text{m}$ ではほぼ単分散かつ球形である。液滴にはエタノール、メタノール、フタル酸ジメチル（いずれも和光純薬製）、または蒸留水を用いた。これらの液密度は粒子の平均密度よりも小さく、充分時間が経過したのちの液滴下部には、沈降した粒子層が観察された。

結果および考察

エタノール液滴中に濃度 0.1 g/cm^3 でシリカ粒子を分散させた場合について、側面から可視化したはじき

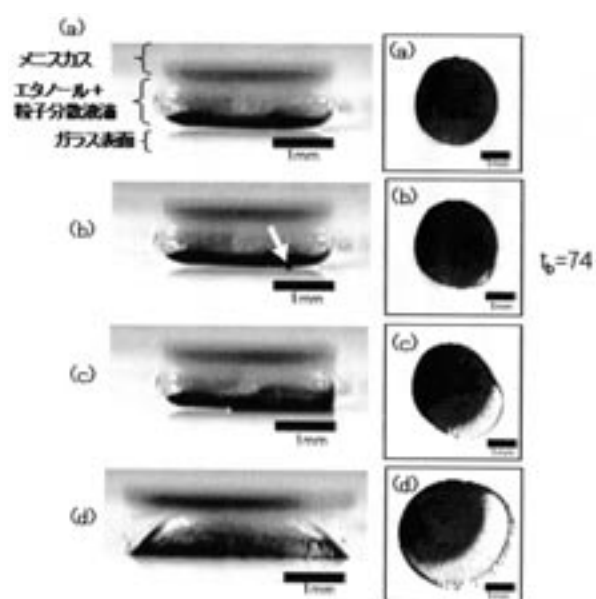


Fig.2 (左) 側面から観察したはじき開始の様子。

(a) はじき開始直前 (b) はじき核の形成

(c) はじき核の成長 (d) はじき核成長の終了

Fig.3 (右) 同液滴を上面から観察したはじき開始の様子。

核形成・成長の一例を Fig.2a ~ d に、同液滴を上から可視化した画像を Fig.3a ~ d にそれぞれ示す。分散粒子分散液滴は写真中央に位置している。Fig.2a ははじき核が形成される直前の状態を示しており、液滴下面とガラスセル表面との間に、厚み $20 \mu\text{m}$ 以下の薄いシリコンオイル層が存在している。液滴下部の黒い部分は重力沈降したシリカ粒子である。また写真上部および下部に見られる黒い影はそれぞれ、ガラスセル内壁に存在するシリコンオイルのメニスカス、および、ガラス表面に映った液滴の反射像である。約 1 秒後、Fig.2b 中の矢印部分でガラス表面への液滴の接触が生じ、はじき核が形成された。形成されたはじき核は時間の経過と共に成長し、液滴がガラス表面を覆う濡れ現象が進行した (Fig.2c)。はじき核成長が終了した後の画像を Fig.2d に示す。Fig.2d より液滴とガラス表面との間にシリコンオイル層が確認できないこと、Fig.2a と比較して液滴 / シリコンオイル / ガラス接触線における接触角は小さくなり、液滴の形状が大きく異なっていることなどがわかる。さらに時間が経過しても再び Fig.2a の状態に戻ることはなかった。同条件で実験を繰り返したところ、はじき核の形成は必ずしも定まった位置で生じるのではなく、実験毎に形成箇所が異なることがわかった。これは、はじき核形成が界面のランダムな熱ゆらぎに起因していること

を示唆している。

Fig.2a-d に示す実験では、はじき開始時間は $t_b = 74\text{s}$ 、はじき開始からはじき現象が終了するまでの時間は約 4s であった。一方、液滴が粒子を含まない場合、同様のはじき現象が観察されたものののはじき開始時間は 45s であり、粒子分散液滴におけるそれとは大きく異なることがわかった。では分散粒子の存在によって、はじき開始時間はどのように変化するのであろうか。Fig.4 に、様々な粒子濃度におけるはじき開始時間の測定結果を示す。はじき開始時間は2つの領域に大別される。低濃度領域Ⅰでは、粒子濃度の増加に従ってのはじき開始時間 t_b は増加した。これに対してある臨界濃度以上の高い濃度領域Ⅱでは、粒子濃度の増加とともにのはじき開始時間が減少し、粒子濃度 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ では粒子を含まない場合よりもより早い時間にはじき核が形成された。これらの事実から、粒子を添加することによってはじき開始は抑制されるが、臨界濃度以

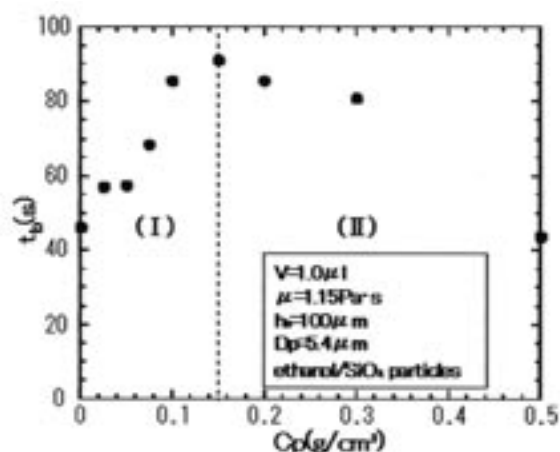


Fig.4 はじき核開始時間に与える粒子濃度の影響

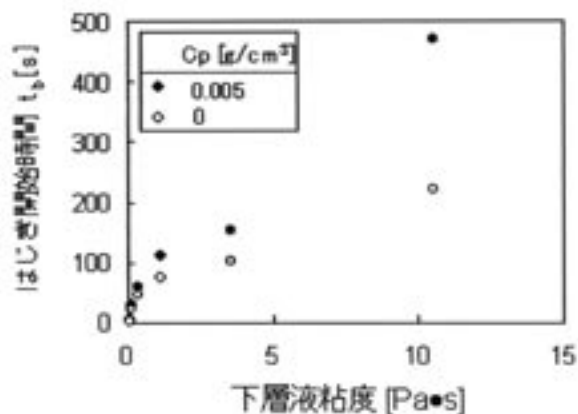


Fig.5 はじき核開始時間に与える下層液（シリコンオイル）粘度の影響

上では逆にはじき促進効果が現れることがわかった。Barnes ら (2000) によれば、粒子-基材間に強い液架橋力が作用すると、メニスカスが固定化されはじき核の成長が抑制される。これに対して本実験では、はじき核が形成されるよりも前の過程において、はじき開始が抑制されることを示しており、Barnes らのモデルとは大きく異なる。さらに、本実験で見られたような高粒子濃度領域におけるはじき開始促進効果は、Barnes らをはじめとする過去の実験では報告されていない。

次に、低粒子濃度領域におけるはじき開始抑制効果に着目し、はじき開始時間に与える下層粘度の影響を検討した。測定結果の一例を Fig.5 に示す。図中の○は粒子を含まない場合、●はシリカ粒子を低濃度分散させた場合のはじき開始時間を、それぞれシリコンオイル粘度に対して示している。Fig.5 から、下層粘度が増加するにつれてはじき開始時間は長くなることがわかる。これは下層粘度が増加すると粘性抵抗によって界面ゆらぎの成長が抑えられ、薄膜がより安定化されるためであり、液液界面のゆらぎ成長に対して下層の粘性抵抗が無視できないことを示している。さらに Fig.5 より、いずれの粘度においても粒子添加によってはじき開始時間は増加すること、この粒子添加によるはじき開始時間の増加量は、下層粘度が増加するにつれて大きくなることがわかる。以上の事実から、重層液膜におけるはじき開始を抑制するには、臨界濃度よりも小さな粒子濃度を持つ上層を、粘度の高い下層に塗布すればよいことが明らかとなった。

今後の研究の見通し

本研究の成果として、重層液膜におけるはじき現象が、粒子添加によって大きな影響を受けることが明らかとなった。特に粒子濃度を増加するにつれて、はじき開始が抑制される領域と促進される領域の2つのモードが現れることは本研究で得られた新しい知見である。しかしながら、その詳細な機構は明らかではなく、この2つのモードが切り替わる臨界粒子濃度を予測できる理論も存在しない。もし粒子の重力沈降による液液界面付近の粒子堆積が、はじき開始抑制または促進の要因であるならば、本実験で用いた粒子と真空中でのハマーカ一定数が等しく密度の異なる粒子を用いることで、そのメカニズムに光を当てることができるものと考えられる。

また本実験で用いた粒子の直径は $5.4\mu\text{m}$ であり、粒子のブラウン運動の空間スケールは薄膜厚みに対して非常に小さい。これに対して近年の多くの多層薄膜製品は $10\text{nm} \sim 100\text{nm}$ スケールの粒子を含むことが多く、ブラウン運動が界面ゆらぎに与える影響を無視できないものと考えられる。特に本研究のような液液界面におけるゆらぎを取り扱う場合、界面張力は気液表面張力と比べて1桁以上小さいので、バルク液体間の相互作用による界面安定化効果は小さく、粒子運動がゆらぎ成長に大きな効果を持つであろう。今後ナノ粒子分散系における多層薄膜界面のゆらぎ成長機構が明らかとなることが期待される。

参考文献

- 1) Barnes, K.A., Karim, A., Douglas, J. F., Nakatani, A. I., Gruell, H., Amis, E. J., "Suppression of dewetting in nanoparticle-filled polymer films", *Macromolecules*, **33**, 4177-4185(2000)
- 2) Martin, P., Guguin, A., Brochard-Wyart, F., "Bursting of a liquid film on a liquid substrate", *Europhysics Letters*, **28**(6), 421-426(1994)
- 3) Reiter, G., "Dewetting of thin polymer films", *Physical Review Letters*, **68**, 75-78(1992)
Schwartz, L. W., Roy, R. V., Eley, R., R., Petrash, S., "Dewetting patterns in a drying liquid film", *Journal of Colloid and Interface Science*, **234**, 363-374(2001)
- 4) Shenoy, V., Sharma, A., "Dewetting of glassy polymer films", *Physical Review Letters*, **88**, 236101-1-236101-4 (2002)
- 5) Sharma, A., Ruckenstein, E., "An analytical nonlinear theory of thin film rupture and its application to wetting films", *Journal of Colloid and Interface Science*, **113**, 456-479(1986)

ゲル中の反応拡散を利用した構造型微粒子の分別製造

Formation of Structured Particles Based on Reaction-Diffusion Kinetics in Gel

03101

研究代表者	山形大学工学部物質化学工学科 助教授	塩 井 章 久	Akihisa Shioi
共同研究者	山形大学 大学院理工学研究科博士後期課程	張 延 林	Zhang Yanlin
共同研究者	山形大学 大学院理工学研究科博士前期課程	佐 藤 千 織	Chiori Satoh
共同研究者	日本学術振興会 特別研究員 博士(工学)	伴 貴 彦	Takahiko Ban

Oscillatory zoning of solid solution of $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$ was investigated in gelatin. Then, Ba^{2+} and Sr^{2+} diffused into gelatin, and SO_4^{2-} also diffused from opposite side. Periodic change of molar ratio $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$, which was firstly found out by Putnis et al. (1992) in silica gel, was well reproduced. However, we were able to obtain fine-structured particles which are quite different from those in silica gel. We investigated effects of gelation time and gelatin concentration on the structure and chemical inhomogeneity of particles. Experiments with 16% and 24%-gelatin gave results that core portion of solid solution was composed of BaSO_4 , which was different from the results in silica gel. Furthermore, we were able to make various kinds of particles with novel structures by controlling gelation time and gelatin concentration. For example, different structures of particles were successfully formed in separated zone in gelatin. As another, white turbid zones containing particles were clearly separated by a transparent gel. These particles were formed spontaneously without special operations. This was achieved by a reaction-diffusion mechanism. Gelation time and gelatin concentration controlled the diffusion rate mainly, which induced dramatic change in particle growth process in gel. On the basis of these findings, we discussed the mechanism of particle growth in this system.

研究目的

溶液中の化学反応を利用して微粒子を作成する場合、核形成、粒子成長、凝集などを経て、最終的な構造と大きさをもった粒子を得ることができる。一方、同じ微粒子形成反応をゲル中で進行させれば、ゲルの性質やゲルへの反応物質の供給方法などを工夫することで、多様な構造や化学組成分布をもった微粒子（構造型微粒子）を得ることができることが知られつつある。ゲル中では、溶液の対流が抑制されているため、

粒子の生成、成長過程が物質の拡散によって制御される。この結果、オストワルトライプニングや粒子表面への反応成分の拡散速度の時間変動などが、粒子形成を直接的に支配することが、この原因であると推定されている。この結果ゲル内では、特定サイズの粒子の不安定化あるいは自己触媒の増殖、また、特定サイズの微粒子がゲルの特定部分に分散状態を保ったまま集合する、などの非線形動力学機構が作用し、形態や内部の化学組成分布が秩序だった微粒子（構造型微粒子）の群を得ることができる。秩序だった化学組成分布が

自発的に発生する oscillatory zoning や、特定サイズの微粒子が自己集合し巨視的パターンを描く、リーゼ GANG 現象などは、既によく知られている。

特定の構造をもった微粒子群がゲルの特定の部分に集合して形成される、という現象は、粒子製造への応用の観点から注目できるが、現段階の知見では、ゲル内の同一部分から取り出した微粒子群に、異なる形態や内部構造をもった微粒子群が混在するという場合が普通である。さらに、制御すべき実験パラメータが十分にわかっていないため、同じ実験を行っても異なる構造をもった微粒子が得られるなどの場合も存在する。しかし、このような微粒子形成の機構を解明し、ゲル内の特定の巨視的部分に特定の形態や内部構造をもった微粒子だけが自己集合している、という状態を実現できれば、これは、従来の多段階の構造的微粒子作成法に比べて、操作が単純であるという点、また、一度に多様な微粒子を作り分けることができるなど、アイデアそのものが全く新規であるという点において、大変興味深い。本申請課題では、申請者がこれまで得てきた予備的研究結果をもとに、反応物質の拡散過程と、ゲルの性質を制御することにより、“形態が多様で内部の化学組成分布も秩序だった構造的微粒子を、一度のプロセスで異なる場所に作り分ける”，というアイデアを実現することを目的としている。

研究成果の概要

今回、対象としては $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$ 、および $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ を用いた。これは、これらの物質が、鉱物学的知見が豊富な固溶体であって、とくに前者は、oscillatory zoning 現象の研究報告が存在し、上記の目的に沿った研究を行うための好例であるからである。実験方法は、物質系によらずに共通である。

Fig.1 に示すようなガラス製の U 字管に 80℃ のゼラチン水溶液を注ぎ、25℃ に保ってゲル化させる。このゲルの両側に、それぞれ、所定の電解質を含んだ水溶液を設置する。これらの電解質は、ゲル中を拡散し、ゲル内部で粒子を形成する。この粒子をゲルから取り出し洗浄した後、走査型電子顕微鏡 SEM、x 線表面分析 EDS を用いて観察した。 $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$ 系の研究では、片側に BaCl_2 、 SrCl_2 の混合水溶液を、反対側に、 Na_2SO_4 水溶液を用いた。一方、 $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ 系の研究では、片側に CaCl_2 、 MgCl_2 の混合水溶液を、反対側に、 Na_2CO_3 水溶液を用いた。本報告書では、紙数

の関係で、 $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$ 系についての知見について報告する。

結果

Fig.2 左には、溶液を注いでから 9 日後に観測される粒子生長帯を示している。粒子が、ゲル中の I と II の二つ位置で次第に生長している。粒子生長帯 I、II の間は、透明なゲルであった。この二つの粒子生長帯は幅が狭く、強く白濁している。

9 日目の粒子を電子顕微鏡で観察したところ、粒子生長帯 I 中の粒子は、基本的に球体であり、粒子の表面には、1 個の割れ目が存在した。その粒子断面の EDS 写真を観察したところ、Ba/Sr の組成に非一様性が存在することがわかった。すなわち、中心部には、相対的にストロンチウムが多く、周縁部には、相対的にバリウムが多い。粒子生長帯 II 中の粒子は、長さ約 10 μm の細長い円柱体が集まって球体を構成しており、主にストロンチウムからなっていた。また、生長

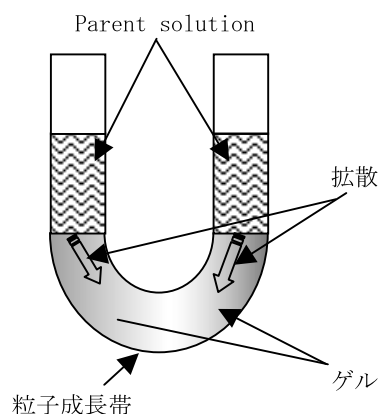


Fig.1 実験装置図

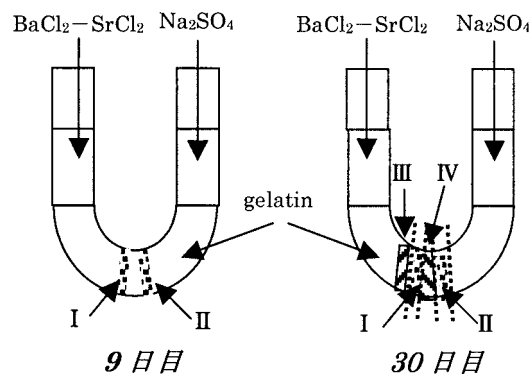


Fig.2 ゼラチン 12wt%中の粒子成長帯略図。左図が 9 日目の粒子成長帯で、右図が 30 日目の粒子成長帯である。

帯Ⅱ中に形成される粒子には、組成分布の非一様性は、ほとんど存在しなかった。

粒子形成反応時間が長くなると、Fig.2 左に示す 2 本の粒子生長帯は、反応時間とともに広くなり、30 日目になると、Fig.2 右に示すように、遂には一体となる。一体となった粒子生長帯を 4 分割して、Fig.2 右に示すように、粒子生長帯Ⅲ、Ⅰ、Ⅳ、Ⅱと呼ぶことにする。Fig.2 右に示すⅠとⅡは、9 日後には、既に粒子が形成されていた場所、即ち、それぞれ左図のⅠとⅡの位置に対応している。それぞれの場所での粒子を取り出し、電子顕微鏡で観察したところ、反応時間とともに、同じ場所の粒子でも、その形が、Fig.3 に示すように変化していることがわかった。

Fig.2 右のⅠでの粒子は、30 日後には、1 個の割れ目をもつ球体から Fig.3.1 に示すような粒子の形に変化した。放射状の構造が、粒子の中心部位で、互いにつながっており、周縁部では、丸味をおびている。その粒子の EDS 写真を観察したところ、粒子の中心部

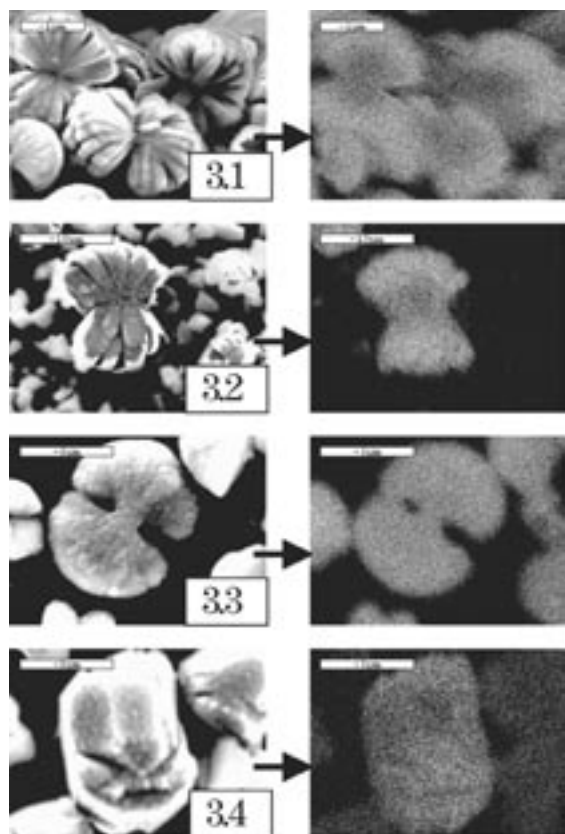


Fig.3 12wt%のゲル中 30 日目の粒子

3.1 が、位置Ⅰ中の粒子の SEM 写真(左)と粒子断面の EDS 写真(右)である。同様に、3.2 が位置Ⅱ、3.3 が位置Ⅲ、3.4 が位置Ⅳ中の粒子の SEM 写真と粒子断面の EDS 写真である。EDS 写真の白い部分には Ba が多く、暗い部分には Sr が多い。

と縁では、Ba と Sr の組成分布が異なることがわかった。EDS 分析結果は、中心部では、周縁部と比較して相対的にストロンチウムが多く、周縁部には、相対的にバリウムが多いことを示している。これは、反応時間 9 日でⅠに形成される粒子と同じ傾向である。

Fig.2 右に示す位置Ⅱに含まれる粒子は、細長い円柱体が集まった構造から、Fig.3.2 に示すような、位置Ⅰの粒子の形とよく似た形態に変化している。その粒子の EDS 写真を観察したところ、粒子の中心部と周縁部では、Ba と Sr の組成分布が異なり、位置Ⅰの粒子とよく似た構造をしていることがわかった。しかし、この粒子の形や構造は、同じ位置において 9 日目に形成される粒子とは、全く異なった形をしている。Fig.2 右の位置Ⅲに生長した粒子は、9 日後には、まだ形成されていなかったものであり、比較的新しい粒子である。粒子は、Fig.3.3 に示すように、扁平な落花生状をしている。その粒子表面の EDS 写真を観察したところ、粒子の表面の化学組成は、ほぼ均一である。

Fig.2 右に示す位置Ⅳに含まれる粒子の形は、Fig.3.4 に示すように、不規則的な多面体である。EDS 写真を観察したところ、粒子の表面は、均一な組成をもっていることがわかった。EDS 分析結果では、バリウムが殆ど検出せず、ストロンチウムが多いことがわかった。

なお、粒子形成帯ⅠとⅡでは、粒子生長時間が長い 30 日後の粒子は、9 日後の粒子に比べて、粒子のサイズが小さくなっており、粒子の溶解と再構成が発生していることがわかる。

Fig.4 に示すのは、高いゼラチン濃度 (16wt%, 24wt%) のゲル中に生長した粒子生長帯のスケッチで

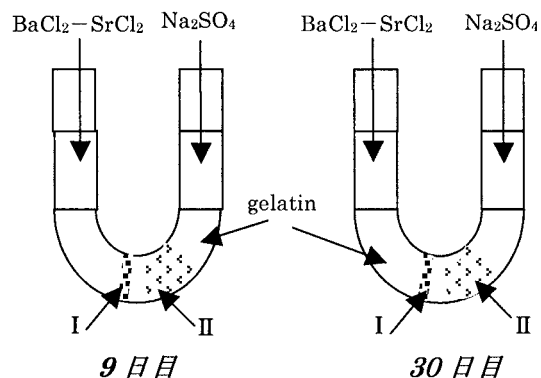


Fig.4 ゲル(16, 24wt%)中の粒子成長帯略図
左図が 9 日目の粒子成長帯で、右図が 30 日目の粒子成長帯である。

ある。Fig.4 左に示すように、電解質水溶液を注いだ後 9 日目に、二本の粒子生長帯が形成されるのが観察された。I に示す粒子生長帯の幅は、ゼラチン濃度に殆ど依存しないが、Fig.4 の II に示す粒子生長帯は、不鮮明で非常に広がっていた。なお、ゼラチン濃度が高い場合、9 日目と 30 日目で、粒子生長帯に外見上の変化は殆ど見られなかった。

異なるゼラチン濃度 (16wt%, 24wt%) において、Fig.4 右に示す位置 I に生長した粒子を SEM で観察した結果を Fig.5 に示す。これらの粒子の形態は、ゼラチン濃度 12wt% のゲル中の 5 日目に生長した粒子に似ていた。これらの粒子の断面を分析したところ、Fig.5 右に示すような、秩序だった非一様な組成を有する粒子であることがわかった。その組成分布は、12wt% の場合に生長した粒子と異なり、中心部にバリウムが多くなっている。なお、中心部のゾーンが、落花生状の形をしている。

Fig.5 右の II に生長した粒子は、Fig.6 に示すような 2 種類の形態の粒子を含むことがわかった。これらの粒子に見られる、表面に円柱状組織が多く存在する特徴は、ストロンチウムが多いときに現れる。EDS 分析結果では、左に示す粒子では、右に示す粒子と比較して相対的に、表面にバリウムがやや多いことがわかった。高い濃度のゼラチン内 (16wt%, 24wt%) で生長した粒子は、30 日目になっても、12wt% のゼラチン内のときのように、粒子が小さくなることはなく、時間とともに巨大化していた。

考 察

Putnis ら¹⁾ は、 SrSO_4 の過飽和臨界値が BaSO_4 より小さいと報告している。この場合、もし、 Ba^{2+} イオンの拡散係数が Sr^{2+} の拡散係数より小さいが、あるいは同じ場合、 SrSO_4 を主成分とした粒子がまず形成され、その結果、中心部に SrSO_4 の多い粒子が形成される。しかし、 Ba^{2+} イオンの拡散係数が Sr^{2+} の拡散係数より大きい場合には、最初に、ゲルの中央部で、 SO_4^{2-} イオンと反応するのが Ba^{2+} イオンとなるため、中心部には BaSO_4 が多くなる。Putnis らが用いたシリカゲルや、ゲル化時間が短いゼラチンを用いたとき²⁾、 Ba^{2+} と Sr^{2+} の拡散係数に大きな相違がなく、粒子形成は過飽和臨界値で支配され、中心部に SrSO_4 の多い粒子が形成されるものと考えられる。

ゲル化時間が短い時には、ゲル化時間が長い場合に比べて、ゲルを構成するネットワークの生長が不十分であって、イオンがゲル中に拡散する速度が大きくなるとすれば、 Ba^{2+} イオンが、生長帯 I の位置で SO_4^{2-} イオンと反応している間に、 Sr^{2+} イオンが生長帯 I よりもかなり離れた位置まで拡散することができ、そこで、多量の SO_4^{2-} イオンと反応し、生長帯 II の位置で SrSO_4 の新しい核が形成するものと考えられる。この結果、Fig.2 左に示すように、ゲルに 2 本の粒子生長帯が生長すると考えられる。その過程において、 Ba^{2+} イオンが生長帯 I の位置で殆ど消費されるため、生長帯 II 中には、 SrSO_4 だけを主成分とした粒子が形成されると考えられる。

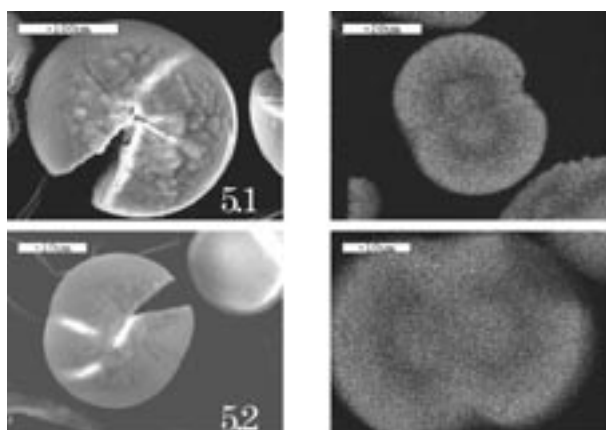


Fig.5 ゼラチン濃度が高いゲル中の位置 I 中に生長した粒子の SEM 写真と EDS 写真。5.1 が、16wt% のゲル中の粒子で、5.2 が、24wt% のゲル中の粒子である。EDS 写真は、白い部分は Ba が多く、暗い部分は Sr が多い。

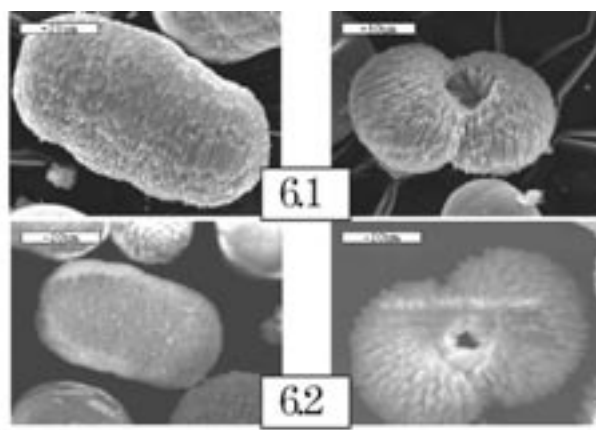


Fig.6 ゼラチン濃度が高いゲル中の位置 II 中に生長した粒子の SEM 写真。6.1 が、16wt% のゲル中の粒子で、6.2 が、24wt% のゲル中の粒子である。

ゼラチンの濃度が、12wt%である場合、電解質水溶液を注いだ9日後の段階では、Fig.2に示すように、粒子が位置Ⅰに続いて、位置Ⅱに形成され、そこで、硫酸イオンが大量に消費されるため、Ⅱより左側では、 SO_4^{2-} イオンの濃度が急激に減少する。このため、それまで粒子生長帯Ⅰに供給されていた SO_4^{2-} イオンが、粒子生長帯Ⅱ形成後には、著しく減少する。この結果、生長帯Ⅰで形成されていた粒子は、ゲル中に再溶解しFig.3に示すような粒子に変化するものと考えられる。この結果、Fig.2の右図に示すような一つのゾーンの中でも、それぞれ粒子生長のステージが異なる4つの領域が存在していることになり、この結果、Figs.2, 3に示すような不連続な粒子構造の分布が発生する。一方、ゼラチンの濃度が、16wt%あるいは24wt%のとき、イオンの拡散が遅いため、 SrSO_4 を主成分とする粒子が位置Ⅱに集中することない。(Fig.4)このとき、粒子成長帯Ⅱの幅が広くなるため、異なる位置のイオン濃度の相違が大きくなり、Fig.6に示すような、2種類の形態の粒子が明瞭な区画なく形成される。

今回の研究で、ゲル化時間、ゼラチンの濃度が変わると、粒子の形態や組成分布は、予想以上に劇的に変化することがわかった。これらは、主として、ゲルのイオン拡散係数に対する影響が、イオン種によって異なっている、という点に起因していると考えられる。ゲル中で反応拡散の原理を用いて、秩序だった非一様な組成を有する構造的微粒子を作製する場合には、これについての知見を得ることが重要である。

今後の研究の見通し

本研究では、ゲル中の反応拡散プロセスで形成される固溶体の自己組織化構造が、ゲル中のイオンの拡散速度、とくに、そのイオン種による相違によって、本質的な影響を受けることが示唆された。我々は、この仮説が正しいことを、 $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ 固溶体を用いた研究で確認している段階である。 $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ 固溶体を用いた研究では、ゲルの化学的性質や物理的な特性がイオン毎に拡散速度を変えることと、元素組成を変化させたときの固溶体の構造が、ある組成比で不連続に変化することの2種類の効果が組み合わさって、oscillatory zoningのような化学組成の不連続変化が発生することを、解明しつつある。今後は、反応拡散系による構造形成についての上記機構が、物質によらない普遍的なものなのか、あるいは、物質の個性が、この機構をどのように修飾するのかについて、研究を進める。最終的には、天然鉱物やバイオミネラルだけではない、工学的な利用性の高い粒子系に対する本原理の適用性について、研究を行う。

[参考文献]

- 1) Putnis, A., L. Fernandez-Diaz and M. Prieto; "Experimentally Produced Oscillatory Zoning in the $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$ Solid Solution," *Nature*, **358**, 743-745 (1992)
- 2) Shioi, A., Y. L. Zhang; "Some Characteristics in Particle Growth in Gel and Oscillatory Zoning," *Chem. Eng of Jap.*, **37** 650-656 (2004)

溶液プロセスによるナノコンポジット熱電材料の作製

Synthesis of Nano-composite Thermoelectric Materials by Solution Process

03102

研究代表者 大阪大学 助教授 勝 山 茂 Shigeru Katsuyama

γ - $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ is well known as a candidate of high performance thermoelectric materials. γ - $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ -Ag composite was obtained by sintering the powders prepared by the citric acid complex (CAC) method. The observation by the scanning electron microscope (SEM) indicated that in this composite fine Ag particles were dispersed in $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ matrix. The addition of Ag was effective for the reduction of the electrical resistivity (ρ) of γ - $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$. The composite with small amounts of Ag shows moderate Seebeck coefficient (S) and thermal conductivity (κ), but with increasing Ag content they became unfavorable values to the thermoelectric performance. The maximum $ZT(=S^2T/(\rho \times \kappa))$ of 1.22 was obtained at 950K in the sample with 10 wt.% Ag. We have also consolidated $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ powders by the hydrothermal hot-pressing (HHP) technique. The measurement by the X-ray diffraction and the observation by SEM indicated that the sintered $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ceramics with the plate-like grains aligned along the pressed plane can be obtained, and the larger pressing pressure and higher treating temperature in the HHP process are favorable to obtaining the samples with high orientation. The relative density of the samples also increases with increasing pressure and temperature in the HHP process. The Seebeck coefficient and electrical resistivity of the samples treated by HHP are generally smaller than those of the sample untreated by HHP. As a result, the power factor (S^2/ρ) of the sample treated by HHP under 523K and 200MPa is slightly larger than that of the sample untreated by HHP.

研究目的

エネルギー・環境問題への関心の高まりから、近年熱電変換材料が注目されている。熱電変換材料とはゼーベック効果やペルチェ効果を利用して熱エネルギーと電気エネルギーを相互に直接変換できる材料であり、これを利用したエネルギーシステムは、小型軽量である、メンテナンスフリーである、クリーンである（動作時に環境を汚さない）などの優れた特長を持っているが、現在のところ普及している他のエネルギーシステムに比べてエネルギー変換効率および出力が低

いのが現状である。

熱電変換材料の性能は性能指数 $Z(=S^2/(\rho \times \kappa))$ で示される。ここで S はゼーベック係数、 ρ は電気抵抗率、 κ は熱伝導率である。また、 Z に動作温度 T (絶対温度) を乗じた ZT は無次元性能指数と呼ばれる。 Z および ZT が大きいほど熱電変換材料としての性能は高いことになるが、そのためには S が大きく、 ρ および κ が小さいことが必要である。これらの物性値は物質のキャリア密度と密接な関係がある。キャリア密度の大きい物質は一般に ρ が小さいが、 S の絶対値も小さくなる。また、熱伝導率 κ はキャリアが熱を

運ぶ成分 κ_{car} と、格子振動（フォノン）が熱を運ぶ成分 κ_{ph} から成っているが、このうち κ_{car} はキャリア密度の影響を受け、キャリア密度の大きい物質では一般に κ_{car} は大きくなる。それに対し、 κ_{ph} は直接的にはキャリア密度の影響を受けない。フォノンは結晶中の原子空孔や原子配列の乱れ、置換原子、結晶粒界や析出不純物によって散乱されるため、 κ_{ph} はこれら微細構造の影響を強く受ける。一方で、 ρ もまた、材料の結晶粒の大きさやその配列の仕方によって影響を受ける。従って、熱電変換材料の性能向上には、キャリア密度を最適な値にすることにより適度な S と ρ を保ちつつ、材料の微細構造制御を行うことにより κ_{ph} および ρ をいかにして小さくするかが重要となる。本研究では、錯体重合法、クエン酸錯体法、水熱ホットプレス法といった溶液化学的手法を用いて熱電変換材料の微細構造制御を行い、熱電変換材料の性能の向上を目指すことを目的とした。

研究成果の概要

1. 緒言

本研究では、 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($1 < x < 2$) を研究対象物質として選んだ。この物質は、酸化物としては比較的大きなゼーベック係数と小さな電気抵抗率を持ち、高性能の熱電変換材料となる可能性があるものとして期待されている。Fig.1 に $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ の結晶構造を示す。この物質は稜を共有した CoO_6 八面体を作る CoO_2 層と Na 原子層が交互に積み重なった層状構造を持ち、その構造から予想されるように物性の結晶異方性が大き

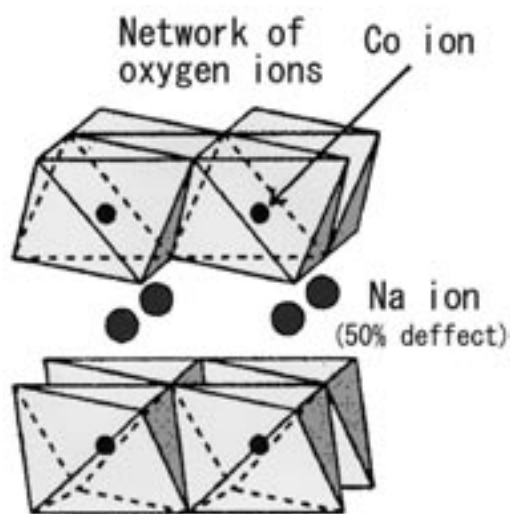


Fig.1 Crystal Structure of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$.

く、単結晶による物性測定では、 c 軸方向の電気抵抗率が ab 面内に比べて 10 倍以上であることが報告されている。従って、熱電変換材料としてのこの物質の性能向上には結晶粒の配向性制御が不可欠である。また、熱伝導率が他の熱電変換材料に比べてやや大きい傾向がある。

本研究では、クエン酸錯体法、水熱ホットプレス法といった溶液化学プロセスを用いて結晶粒径、結晶粒配向性、添加物の分散状態などを制御した $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 焼結体の作製とその物性の測定を行った。クエン酸錯体法は、安定な金属—クエン酸錯体を出発原料として、その大気中での煤焼による錯体の分解および酸化を行うことにより均質な酸化物粉末を得る方法である。水熱ホットプレス法は、加圧下における水熱反応により、均質で堅固な固化成形体を得る方法である。本研究ではこれらの方法により、材料の微細組織制御を行った。以下に、クエン酸錯体法により Ag 粒子を $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ マトリックス中に微細分散させたコンポジット焼結体を作製した結果およびクエン酸錯体法と水熱ホットプレス法を組み合わせることにより $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ の結晶粒配向性を制御した結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 Ag 分散 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 焼結体の作製および物性の評価

クエン酸を溶かした水溶液に酢酸ナトリウム CH_3COONa と酢酸コバルト水和物 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を $\text{Na}_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$ の組成となるように加え、さらに所定量の硝酸銀 AgNO_3 (Ag として $\text{Na}_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$ に対して 5 ~ 20 重量 %) を加えて 433K で 1 時間加熱し、金属—クエン酸錯体を形成させた。溶液は徐々に温度を上げて水分を蒸発させて凝縮させ、最終的に 723K で加熱して微粉末前駆体とし、酸素気流中 1073K で 20 時間煤焼して有機物を完全に分解除去して酸化物微粉末を得た。得られた粉末は室温において 560MPa で圧粉成形した後、大気中 1153K で 20 時間焼結させた。この焼結体試料について X 線回折による相同定、SEM による組織観察、直流四端子法によるゼーベック係数、電気抵抗率の測定、レーザーフラッシュ法による熱伝導率の測定を行った。

2.2 配向性制御した $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 焼結体の作製および物性の評価

2.1 と同様の方法で作製した $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 粉末 (Ag は含まず) に 15 重量 % の水を加えてよく練り合わせた

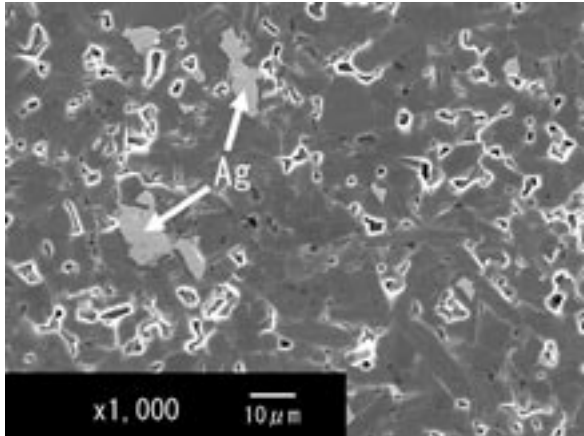


Fig.2 SEM photograph for $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ -Ag composite with 10wt.% Ag.

後、水熱ホットプレス用のステンレス製オートクレーブに充填し、圧力 100 ~ 200MPa、温度 473 ~ 523K で 1 時間熱処理を行った。処理後の成形体は大気中 1153K で 20 時間加熱して焼結体を得た。また、比較のため水熱ホットプレス処理を加えず、 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 粉末を室温で圧粉成形した後、大気中で焼結させた試料も作製した。得られた焼結体試料について、2.1 と同様の方法で相の同定、熱電特性の評価を行った。なお、測定装置の都合上、ゼーバック係数および電気抵抗率の測定方向と熱伝導率の測定方法が異なっている。後述するように本研究で得られたような配向性を制御した結晶異方性の大きな焼結体試料では測定方向により物性値の値が大きく異なるため、本研究では熱伝導率を含まない出力因子 $P (=S^2/\rho)$ によって熱電特性の評価を行った。

3. 結果と考察

3.1 Ag分散 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 焼結体の同定と熱電特性

焼結体試料の X 線回折パターンは γ - $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 相と Ag の 2 相から成り、Ag 添加量の増加に伴い Ag の回折ピーク強度は強くなる傾向が見られた。Fig.2 に Ag を 10 重量 % 添加した焼結体試料の断面の SEM 写真を示す。 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ マトリックス中に Ag が粒径 3 ~ 10 μm の粒子となって分散している様子が観察される。このようにやや Ag 粒子の凝集が見られるものの、クエン酸錯体法は Ag 粒子が分散した $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ -Ag コンポジット焼結体を作製するのに有効であることがわかった。

Fig.3(a), (b) はそれぞれ焼結体試料のゼーバック

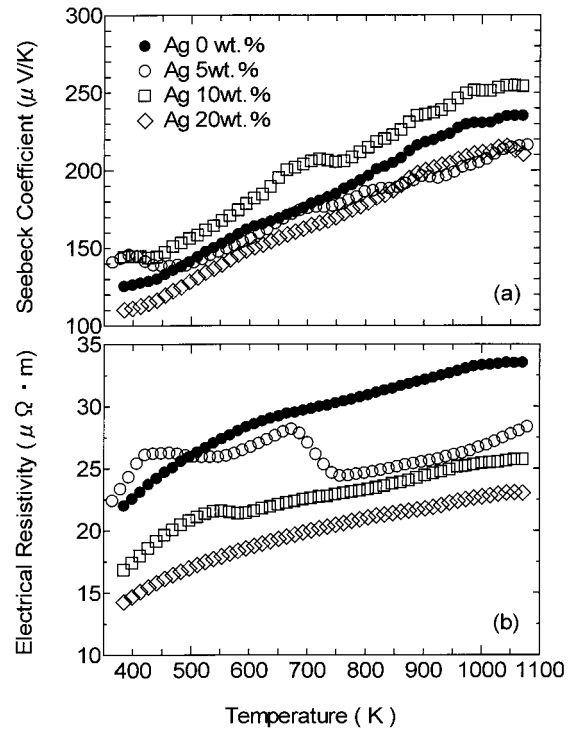


Fig.3 Temperature and Ag content dependence of (a) Seebeck coefficient and (b) electrical resistivity for $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ -Ag composite.

係数と電気抵抗率の温度および Ag 添加量依存性を示したものである。ゼーバック係数は Ag 添加量の多い試料で若干無添加試料に比べて減少する傾向が見られた。電気抵抗率は Ag 添加量の増加に伴い減少した。このように Ag 添加は $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ の電気抵抗率低減に有効であることがわかった。

Fig.4 は焼結体試料の熱伝導率の温度および Ag 添

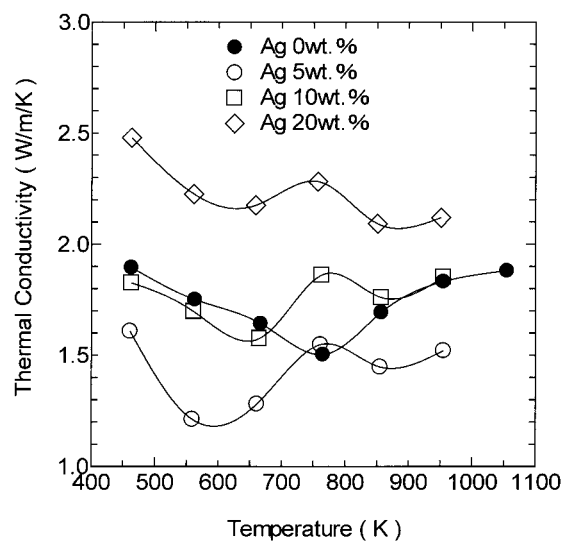


Fig.4 Temperature and Ag content dependence of thermal conductivity for $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ -Ag composite.

加量依存性を示したものである。Ag5重量%添加の試料では無添加の試料に比べて熱伝導率は若干減少したものの、添加量の増加に伴い熱伝導率は増大した。これはAg添加量の少ない試料では、 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ マトリックス中に分散したAg粒子がフォノンの散乱中心として働き、熱伝導率の低減に寄与したものの、Ag添加量の多い試料では、Agの熱を伝えやすい物性が強く働き、コンポジット体の熱伝導率が上昇したものと考えられる。

Fig.5に無次元性能指数 ZT の温度およびAg添加量依存性を示す。 ZT は5ないし10重量%のAgを添加した試料において全温度域で無添加試料の値を上回り、Agを10重量%加えた試料で約950Kにおいて最大1.22の ZT が得られた。

3.2 配向性制御した $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 焼結体の同定と熱電特性

1073Kで焼後の粉末のX線回折パターンは、 $\gamma\text{-Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 相のみから成っており、不純物相は見られなかった。水熱ホットプレス処理を加えた後、焼結させた試料も $\gamma\text{-Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 相単相であったが、(002)や(004)などのピークの強度がやや強くなる傾向が見られた。X線回折において、X線は試料のプレス面に入射されるため、このことは焼結体の各粒子のc軸方向が優先的にプレス方向を向いていることを示唆している。

Fig.6に、焼結体試料の断面のSEM写真を示す。(a)はプレス面方向の断面（プレス方向に対しては垂直）であり、(b)はプレス面に垂直方向の断面である

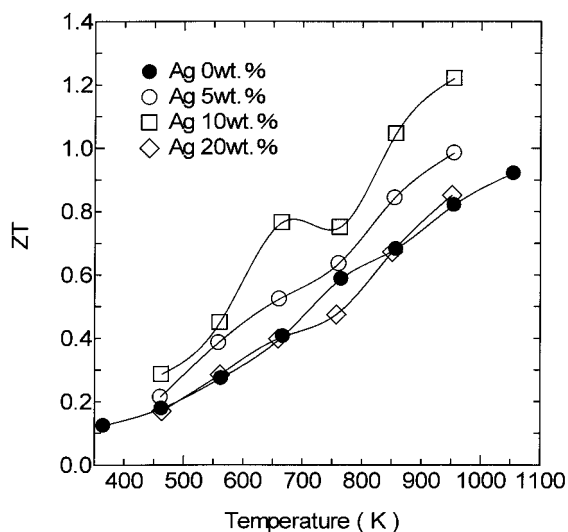


Fig.5 Temperature and Ag content dependence of ZT for $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ -Ag composite.

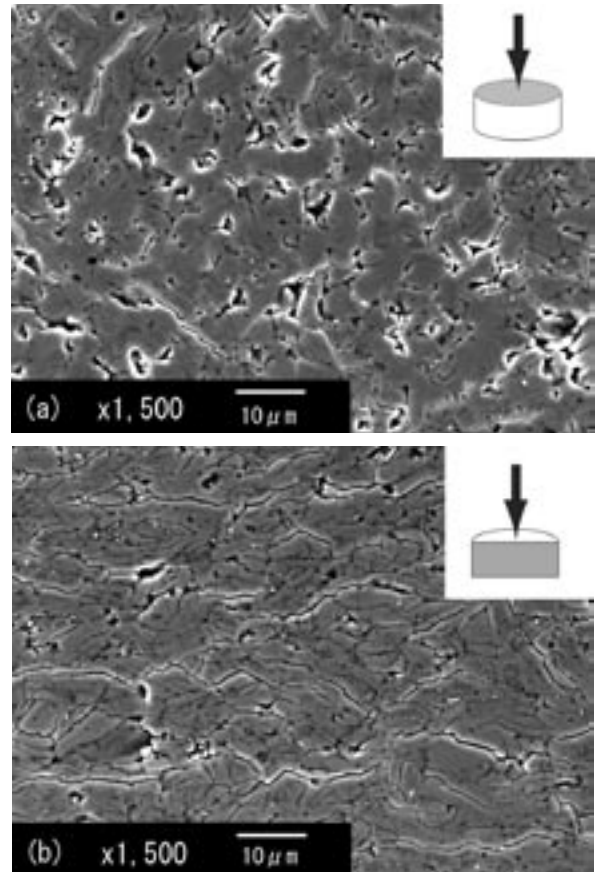


Fig.6 SEM photographs for $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ -Ag prepared by the CAC and HHP methods. (a) shows the cross-section along the pressed plane, while (b) shows the cross-section perpendicular to the pressed plane.

(Fig.6挿入図参照)。水熱ホットプレスの条件は473K、200MPaである。写真からわかるように、結晶粒の形は扁平であり、 $\gamma\text{-Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ の結晶構造を反映している。また、扁平な結晶粒がプレス面に沿って配向している様子が(b)からわかる。この結果は、クエン酸錯体法と水熱ホットプレス法という溶液プロセスを組み合わせた方法が、結晶粒の配向性の制御に非常に有効であることを示している。

結晶粒の配向性の評価は、X線回折パターンからロットゲリング因子 $f = (P - P_0) / (1 - P_0)$ によって評価することができる。c軸配向性を評価したい場合、各試料の P は(00 l)面からの回折ピーク強度 $I(00l)$ の和 $\Sigma I(00l)$ と(hkl)面からの回折ピーク強度の和 $\Sigma I(hkl)$ の比 $\Sigma I(00l) / \Sigma I(hkl)$ によって定義される。また、 P_0 は全く配向性のない試料の P である。完全にc軸配向した試料の場合、ロットゲリング因子 f は1になる。水熱ホットプレス処理していない試料および様々な条件で水熱ホットプレスした試料の f および

Table 1 Calculated Lotgering factor f and relative density D/D_0 for the HHP-untreated and HHP-treated $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ prepared under various conditions.

	HHP-untreated	HHP-treated		
		473K, 100MPa	473K, 200MPa	523K, 200MPa
f	0.74	0.61	0.81	0.87
D/D_0 (%)	95.6	93.9	97.4	99.1

相対密度 D/D_0 を Table 1 に示す (D はアルキメデス法で測定した試料の密度, D_0 は X 線回折データから計算により得られた理論密度)。表からわかるように, f の値は水熱ホットプレス温度および圧力の上昇に伴い大きくなる傾向がある。523K, 200MPa で処理した試料の f は 0.87 であり, 水熱ホットプレス処理を施していない試料に比べても大きくなっている。また, 密度は 99% 以上であり, ほぼ真密度に近い焼結体が得られているのがわかる。クエン酸錯体法と水熱ホットプレス法を組み合わせる方法が, 結晶粒の配向性の制御だけでなく, 緻密な焼結体試料を作製するのにも有効であることが明らかとなった。

Fig.7(a), (b) はそれぞれ焼結体試料のゼーベック係数と電気抵抗率の温度依存性を示したものである。測定はプレス面方向について行った。ゼーベック係数と電気抵抗率は温度の上昇に伴い増加する金属的な振

る舞いを示している。473K, 100MPa で水熱ホットプレス処理した試料のゼーベック係数は無処理の試料よりも小さくなっているが, 処理温度および圧力が大きくなるに伴いゼーベック係数は大きくなり, 523K, 200MPa で処理したものではほぼ同程度になっている。水熱ホットプレス処理した試料が必ずしも大きなゼーベック係数と小さな電気抵抗率を示さない理由として, 処理中における試料からの Na の損失が考えられる。一般的に $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ では x が小さい試料の方が電気抵抗率は小さいが, ゼーベック係数も小さくなることが報告されている。水熱ホットプレス処理はかなり厳しい条件下における反応であるため, 処理中において $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ が一部分解し, Na が流失してしまう可能性がある。実際, SEM 観察において $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ が分解して生じたと思われる Co_3O_4 の析出物がごくわずかではあるが観察された。それでも, 水熱ホットプレス温度, 圧力の高い試料においてはゼーベック係数が大きくなり, 一方, 電気抵抗率が小さくなる現象が見られるのは, 焼結体試料の結晶粒配向性と密度の上昇によるものと考えられる。

Fig.8 に焼結体試料の出力因子 $P=S^2/\rho$ を求めた結果を示す。523K, 200MPa で水熱ホットプレス処理

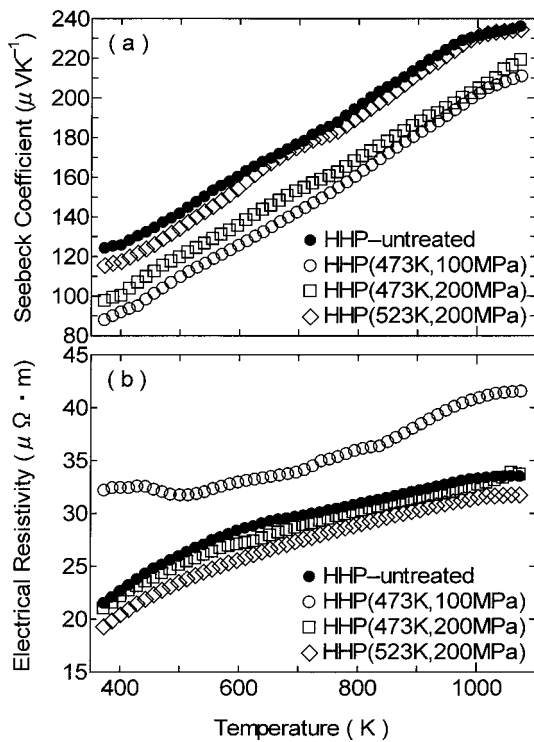


Fig.7 Temperature dependence of the (a) Seebeck coefficient and (b) electrical resistivity for the HHP-untreated and HHP-treated $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ under various conditions.

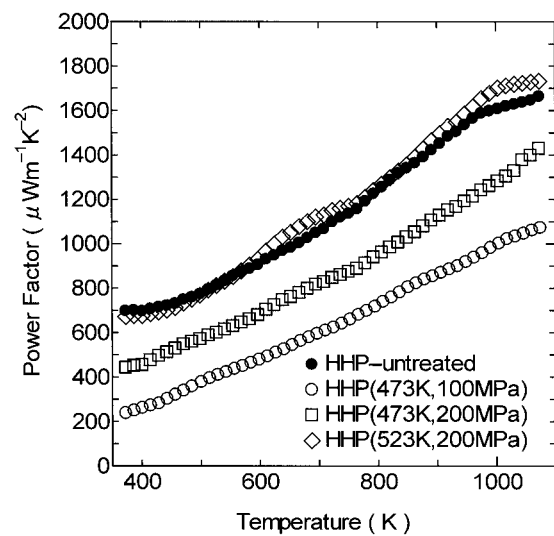


Fig.8 Temperature dependence of the power factor for the HHP-untreated and HHP-treated $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ under various composite.

した試料の出力因子は無処理のものに比べ若干大きくなったが、一般的には水熱ホットプレス処理した試料の方が小さい値を示した。

4. まとめ

本研究では、 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 焼結体の作製にクエン酸錯体法と水熱ホットプレス法という溶液化学プロセスを適用し、添加物微粒子の分散状態、結晶粒配向状態を制御することによって熱電変換材料としての性能の向上を目指した。

Ag を添加した試料では、クエン酸錯体法により Ag が $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ マトリックス中に微細に分散した $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ -Ag コンポジット焼結体を作製することができた。添加量に依存するものの、Ag 添加は電気抵抗率と熱伝導率の低減に有効であり、Ag を 10 重量 % 加えた試料で約 950K において最大約 1.22 の無次元性能指数 ZT が得られた。

クエン酸錯体法と水熱ホットプレス法を組み合わせた試料では、c 面がプレス面に高度に配向した緻密な焼結体試料を作製することができた。配向性の向上により水熱ホットプレスした試料ではプレス面において電気抵抗率の減少が見られ、523K、200MPa で水熱ホットプレス処理した試料の出力因子 P は無処理のものを若干上回った。

今後の研究の見通し

今回作製した $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ -Ag コンポジット焼結体では、Ag 粒子の凝集が見られ、当初目指した添加物粒子のナノレベルでのマトリックス中への分散は実現することができなかった。フォノンの散乱頻度は異相界面密度に比例すると考えられるため、添加物粒子が小さいほど熱伝導率の低減が期待できる。今後、熱処理条件の検討、またクエン酸錯体法以外の方法の適用などにより、Ag 粒子の分散状態を制御したいと考えている。また、水熱ホットプレス法を用いた研究では、熱処理条件を検討してさらに配向性の高い焼結体試料を作製したいと考えている。また、現在の装置ではプレス方向に厚さのある焼結体試料を作製することが難しく、ゼーベック係数および電気抵抗率の測定方向と同じ方向で熱伝導率測定が可能な焼結体試料を作製することができなかった。今後、装置の改良を含めて、ゼーベック係数および電気抵抗率の測定方向と同じ方向での熱伝導率を測定し、 ZT の評価を行いたいと考えている。

本助成金による発表論文

S.Katsuyama, A.Kishida and M.Ito, "Synthesis of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ by the Hydrothermal Hot-pressing and its Thermoelectric Properties", *J. Alloys and Compounds* (2006) in press.

ナノ・ミクロンスケールの濡れ性と表面間力

Wettability and Surface Forces on Nano- and Micro-meter Scales

03103

研究代表者 京都大学大学院工学研究科 助手 新 戸 浩 幸 Hiroyuki Shinto

While the wettability of solid surfaces and pores (adsorption and capillary condensation) is relatively well understood, the force between wetted bodies is still largely elusive. Detailed understanding and exact description of the force between solid surfaces both in vacuum or dry air and in capillary condensed fluids have been a central subject not only in colloid and interface science, but also particle technology and tribology. Deep knowledge of the adhesion phenomena is important, from an industrial point of view, in the process of particulate products such as ceramics, catalysis, and pharmaceuticals, in the manipulation of microdevices and micromachines, and in many operations (e.g., particle filter, fluidized bed, and painting and particulate coating).

In this study, the wettability of solid surfaces and the surface force were investigated computationally by Monte Carlo (MC) and Lattice Boltzmann (LB) simulations and experimentally by atomic force microscopy (AFM).

研究目的

近年、各種ナノ材料やナノ粒子、ナノセンサー、マイクロマシン、マイクロリアクターなどの製造・操作が盛んに行われるようになるにつれ、ナノメートル (nm) からマイクロメートル (μm) オーダ領域における表面界面での濡れ挙動および付着力・摩擦力の正確な理解とその精密な制御手法の確立が、益々求められるようになった。

固体粒子の多くは、蒸気雰囲気や蒸気分子 (例えば、空気中では水分子) を吸着するため、その表面上には nm オーダの濡れ膜が形成される。これら 2 つの固体粒子どうしが近づくと、或る表面間距離 (数十 nm 以下) において空隙中の分子集団が気液相転移し、液体メニスカスを形成するため、その二粒子間には強い引力的相互作用力が働き、最終的には粒子どうしは付着する。通常、メニスカスの Laplace 圧の

寄与のみを考慮した Laplace-Kelvin モデルによって付着力が記述されているが、このモデルは実験結果を説明するには不十分であると言わざるを得ない。実際、ほとんどの粒子は完全な剛体ではないこと、またその表面は完全な平滑・均質面ではないことなどによる寄与を考慮する必要がある。このように、実際の粒子の付着には多くの支配因子が絡むため、一般にその機構は単純ではなく、そのモデル化はおろか実験結果の統一的な解釈すら困難であるのが現状である。

本研究では、nm から μm オーダ領域における蒸気中の付着現象について、固体表面の不均質性、凹凸度に注目しながら、付着機構の解明を目指す。具体的には、

1. シミュレーション手法を発展・駆使して理想実験系を解析する
2. コロイドプローブ AFM により粒子・基板間の付着力を測定する

という二本柱で研究を進めてゆく。

研究成果の概要

1. 理想系のシミュレーション解析

1.1 モンテカルロ (MC) 法—ナノ界面—

我々は、固体表面が平滑・均質な剛体と見なせる場合について、表面の濡れと表面間付着力との関連性を見出した¹⁾。そこでは、ナノ粒子と固体平板は表面原子が平均的に塗りつぶされた形でモデル化されていた。しかし、実際の固体表面は粗く、その化学的組成は均一ではなく、また完全な剛体ではないため、ナノ粒子と固体平板とを「多数の原子の集合体」としてモデル化することにより、固体表面の凹凸度、不均質性、変形性を表現する必要がある。本研究では、MC シミュレーションにより、アルゴン蒸気中におけるフラーレン C_{60} 粒子間相互作用力の解析を行い、毛管誘起相分離現象とそれに伴う表面間架橋力について検討を行った^{7),8)}。

GCMC 法に基づく分子シミュレーションを、図 1 のセルで行った。蒸気分子として、Lennard-Jones 関数で表現されたアルゴン (サイズパラメータ σ_{Ar} 、エネルギーパラメータ ϵ_{Ar}) を用いた。ナノ粒子として、フラーレン C_{60} (半径 R) を用いた。フラーレン 2 個を表面間距離が D になるよう固定し、所定の温度と化学ポテンシャル (= 相対蒸気圧 p/p_{sat}) の下で、表面間力 F を算出した。

異なる相対蒸気圧におけるフラーレン間の相互作用曲線を図 2 に示す。いずれの相対蒸気圧においても、

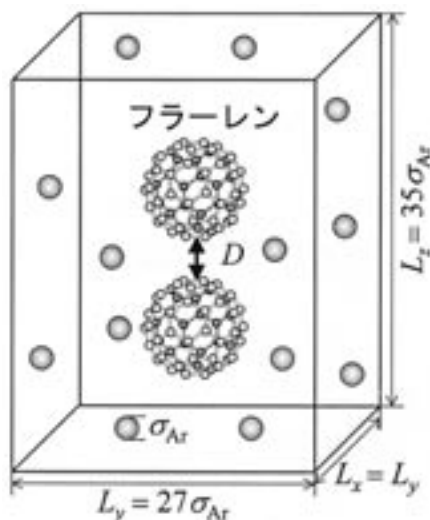


図 1 MC シミュレーションのセル

フラーレン同士がある距離まで接近すると、フラーレン間に引力が生じている。相対圧が高くなるにつれて、引力の発生地点は遠くなっている。この引力は、アルゴン分子がフラーレン間に毛管凝縮したことによる表面間液架橋力である。図 2a と図 2b とを比較すると、 $D/\sigma_{Ar} > 1.5$ では液架橋力が支配的で、近距離 $D/\sigma_{Ar} < 1.5$ ではフラーレン間の直接相互作用力が支配的であることがわかる。

いずれの相対蒸気圧でも、距離 $D/\sigma_{Ar} \approx 2$ において液架橋引力が最大となる (図 2b)。図 3 に、この液架橋引力の最大値を相対蒸気圧に対してプロットした。相対蒸気圧が高くなるにつれて、この液架橋引力は、増加して蒸気圧 0.5 で極大値を示した後、徐々に

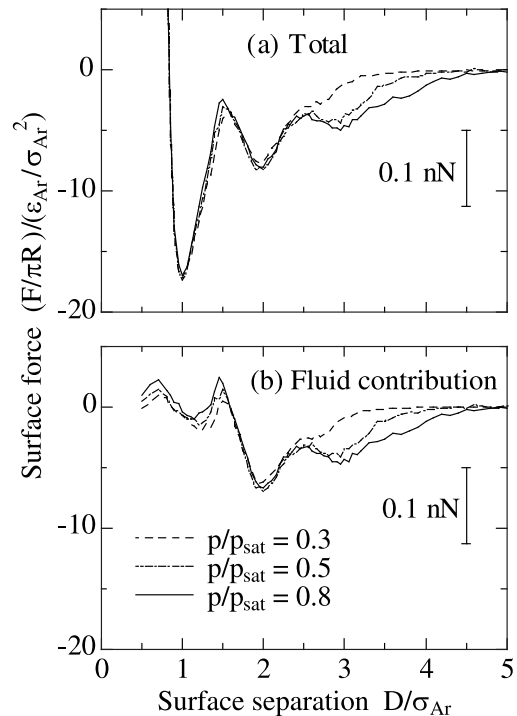


図 2 ナノ粒子 C_{60} 間の相互作用力曲線

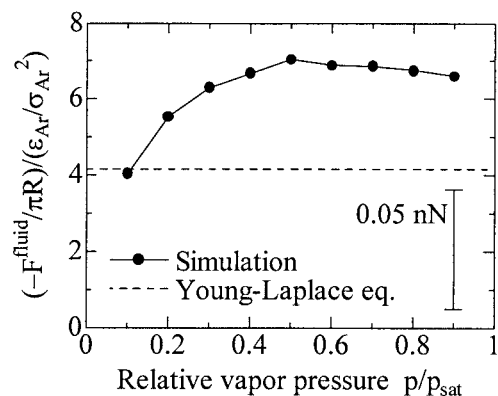


図 3 液架橋力の相対蒸気圧依存性

減少している。なお、一般的に良く用いられている Young-Laplace 式は、本系のようなナノメートルスケールで生じる液架橋引力を過小評価していることに注意されたい。

一方、総和力（＝直接相互作用力＋液架橋力）は、距離 $D/\sigma_{Ar} \approx 1$ で最大引力すなわち付着力を示すが（図 2 a）、付着力は相対蒸気圧に依存せずほぼ一定であった。これは、本系では液架橋力に比べて直接相互作用力が極端に強いためである。

1.2 格子ボルツマン（LB）法—マイクロ界面—

分子シミュレーションでは追跡することのできない時空間オーダの現象を、気液二相系 LB 法により追跡する。本手法においては、上述の分子シミュレーションで用いたモデルと同じように、マイクロ粒子と固体平板とを「多数の格子の集合体」としてモデル化すれば、固体表面の凹凸度および不均質性を擬似的に表現できる²⁾。

$512\Delta x \times 256\Delta x$ の格子に分割したシミュレーションセルを用いて、直径 $d=129\Delta x$ の完全親水性粒子を中心間距離が r となるようにそれぞれ固定した。粒子表面には厚さ $5\Delta x$ の液相密度 ρ_L を、それ以外の領域には気相密度 ρ_V を設定した。セル境界には疎水性の壁を設定し、境界条件として粒子－流体間および壁－流体間に halfway bounce-back, no-slip 条件を適用した。粒子中心間距離 r を変化させて、力学的平衡状態における二粒子間に働く力および液架橋の有無について調べた^{3),4)}。

図 4 に二粒子間の相互作用力曲線を、図 5 に密度分布のスナップショットをそれぞれ示す。粒子どうしが十分に離れているとき ($D > 13\Delta x$) には二粒子間に力はほとんど働かない。しかし、二粒子が $D=13\Delta x$ まで接近すると急激に強い引力が働き始め、その力は距離が近づくにつれて大きくなる。この引力は、液架

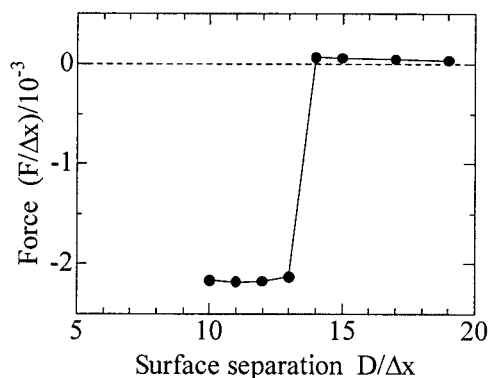


図 4 マイクロ粒子間の相互作用力曲線

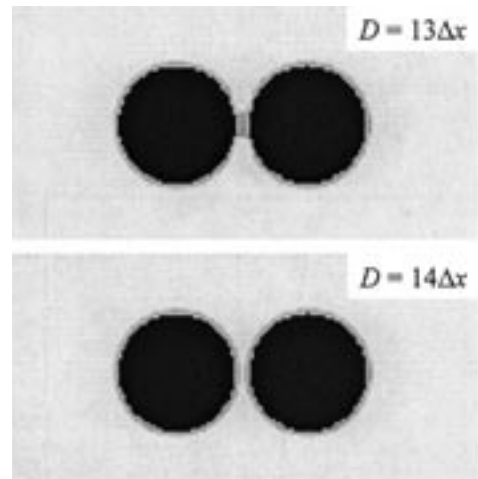


図 5 スナップショット

橋による力だと考えられる。実際、図 5 を見ると、 $D=13\Delta x$ では確かに粒子間に液架橋が形成されているが、 $D=14\Delta x$ では架橋が形成されていない。なお、 $D=14\Delta x$ に至るまで弱い斥力が働いているのは、粒子が近づくにつれて粒子間に存在する気相が押し出されるためである。この結果は、既報のシミュレーション結果とも一致している。またある距離から急激に強い引力が働きだし、その力が下に凸の形で大きくなっていくことも既存の結果とよく合っている。これらの結果からも、本研究で提案した計算方法の妥当性が示唆される。

なお、本研究で用いた気液二相系 LB 法は、気体と液体とが共存し熱力学的平衡状態にある系を想定している。このため、本手法では液体の成分が気相中に飽和している系しかモデル化できない、という問題点がある。

2. 現実系の実験的測定

2.1 実験方法

カーボン粒子は、日本カーボン社製の ICB 系ニカビーズ（粒径 $5 \sim 20\mu\text{m}$ ）を使用した。グラファイト平板は、Digital Instruments 社製の Highly Oriented Pyrolytic Graphite Grade-ZYH を使用した。液体エタノールは、キシダ化学社製の純度 99.5% のものを使用した。窒素ガスは、京都帝酸社製の高純度窒素ガス（純度 99.99%）を使用した。

実験装置の概略を図 6 に示す。AFM として Molecular Imaging 社製の Pico SPM を用いた。AFM の測定部位はチャンバーにより密閉される。チャンバー内には、

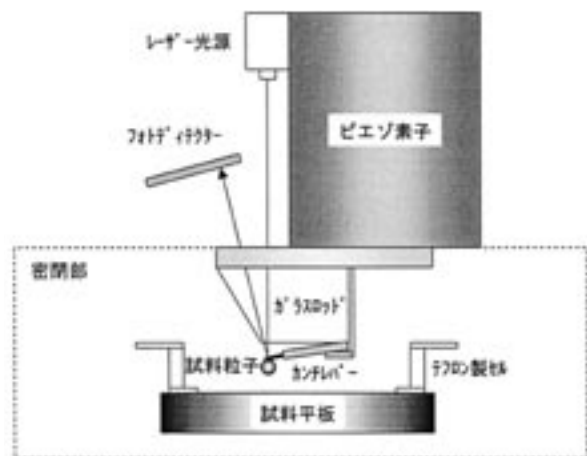


図6 実験装置の概略図

高純度窒素ガス（乾きガス）またはエタノール蒸気が含まれた窒素ガス（湿りガス）を流入させた。この湿りガス中のエタノール蒸気量は、25℃においてエタノール蒸気を飽和させた窒素ガスと、乾き窒素ガスとの混合比を変化させることにより調整した。

2.2 結果と考察

押し付け力が一定のとき、接触時間を 0.01 ～ 20s の間で変化させても、接触時間変化に伴う付着力の大きな変化は見られなかった。しかし、走査速度を固定し、押し付け力を変化させたところ、押し付け力を小さくすると付着力が大きくなることが観測された。後者の挙動は、例外なく観測されたが、液相中の付着力が一般的に示す挙動と正反対である。これは、今後の検討課題である。以下では、押し付け力が約 4000nN のときのデータを示す。

エタノール蒸気の混合比を増加させた時、混合比を減少させた時ともに、放置時間 30 分以上では、多少のばらつきがあるものの、付着力はほぼ一定であった。すなわち、放置時間 30 分で系は十分に平衡状態に達したと思われるので、放置時間 30 ～ 60 分の付着力を全部平均した。異なる混合比（≒ 相対蒸気圧）におけるカーボン粒子－平板間の付着力を図 7 に示す。混合比増加時の付着力は、混合比が 0.2 までほぼ一定であり、混合比がそれ以上になると増加し始めた。すなわち、混合比 0.2 以下では粒子－平板間に液架橋が形成されず、混合比 0.4 以上では液架橋が形成されたと思われる。また、同じ混合比でも、混合比減少時の付着力の方が混合比増加時の付着力よりも大きくなった。これは、ひとたび粒子表面および平板表面にエタノール液膜が形成されると、混合比が減少しても、その液膜の薄膜化は起こりにくい、あるいは時間を要するた

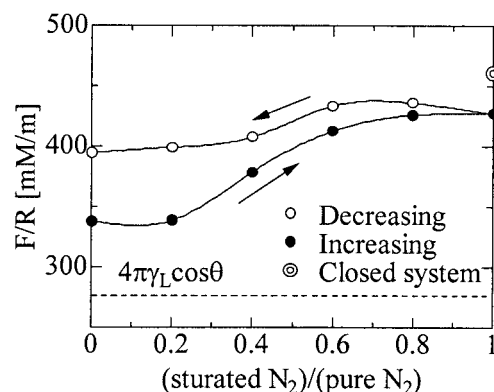


図7 カーボン粒子－グラファイト平板間の付着力とエタノール蒸気混合比の関係

めと思われる。

窒素ガスを流さずに、エタノール液体の入った容器をチャンバーの中に置き、エタノールが飽和するまで十分長時間（90 分）放置してから付着力を測定した（図 7 中の閉鎖系）。この飽和蒸気圧下における付着力は、混合比 1 における付着力を大きく上回ったため、混合比を 1 にしても、チャンバー内の相対蒸気圧は 1 に達していなかったものと思われる。

しかしながら、付着力の実験結果（図 7）と MC シミュレーション結果（図 3）は、空間スケールが 3 桁も異なる（前者は μm 、後者は nm ）にもかかわらず、同じ挙動を示していることは注目に値する。

今後の研究の見通し

本研究では、蒸気中の固体表面間相互作用力を理解するため、MC 法と LB 法に基づくシミュレーション、環境制御型のコロイドプローブ AFM を開発・実現化したが、時間の制約上、ごく限られた系だけしか解析・測定できなかった。今後、表面物性、表面の濡れ、表面間付着力の三者の関連性を探るためには、より多くの系のシミュレーション解析および AFM 測定が不可欠である。最終的には、これらの結果を総括して、蒸気中での固体表面間の付着現象を記述する上で、重要かつ有効なパラメータを抽出し、付着力の正確かつ簡便な予測手法を構築することが、工学的に重要となろう。

参考論文

- 1) H. Shinto, K. Uranishi, M. Miyahara, and K. Higashitani, "Wetting-Induced Interaction between Rigid Nanoparticle and Plate: A Monte Carlo Study", *J. Chem. Phys.*, **116**(10), 9500-9509 (2002).
- 2) D. Iwahara, H. Shinto, M. Miyahara, and K. Higashitani, "Liquid Drops on Homogeneous and Chemically Heterogeneous Surfaces: A Two-Dimensional Lattice Boltzmann Study", *Langmuir*, **19**(21), 9086-9093 (2003).

発表論文

- 3) H. Shinto, D. Komiyama, and K. Higashitani, "Lateral Capillary Forces between Solid Bodies on Liquid Surface: A Lattice Boltzmann Study", *Langmuir*, in press.
- 4) H. Shinto, D. Komiyama, and K. Higashitani, "Lattice Boltzmann Study of Capillary Forces between Particles", in preparation for publication.

学会発表

- 5) H. Shinto, D. Iwahara, M. Miyahara, K. Higashitani, "Lattice Boltzmann Simulations of Liquid Drops on Solid Surfaces", *Joint Meeting: International Conference of Molecular Simulation (ICMS) and Computational Science Workshop 2004 (CSW2004)*, Tsukuba, Japan, January 2004.
- 6) D. Komiyama, H. Shinto, M. Miyahara, K. Higashitani, "Lattice Boltzmann Study of Lateral Capillary Forces between Solid Bodies", *Joint Meeting: International Conference of Molecular Simulation (ICMS) and Computational Science Workshop 2004 (CSW2004)*, Tsukuba, Japan, January 2004.
- 7) 澤 輝, 新戸浩幸, 宮原 稔, 東谷 公, 「表面構造を考慮したナノ粒子間の液架橋力の分子シミュレーション解析」, 化学工学会第69年会, 大阪府立大学, 2004年4月.
- 8) 新戸浩幸, 澤 輝, 東谷 公, 「蒸気中のナノ粒子間相互作用力のGCMC計算」, 第18回分子シミュレーション討論会, 京都大学百周年時計台記念館, 2004年12月.

多相組織化による TiAl 系ナノ結晶粉体の創製

Fabrication of TiAl-based Nanocrystalline Powders Using Polyphase Microstructure Formation Process

03105

研究代表者 九州大学大学院総合理工学研究院 助手 波 多 聡 Satoshi HATA

Phase transformation processes and thermal stability of nanocrystalline microstructures in TiAl-based alloy powders have been studied. $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{45}\text{Mo}_5$ (at.%) alloy powders prepared by a plasma rotating electrode process were ball-milled for 96 h. The as-milled powders are composed of nanocrystalline grains of α (hcp-A3) or β (bcc-A2) phase smaller than 50 nm in diameter. In very early stages of annealing at 873-1373 K, the milled powders transform into an equilibrium three-phase state of $\alpha_2(D0_{19}) + \beta_2(B2) + \gamma(L1_0)$, followed by the formation of the γ phase from the α (or α_2) phase. The annealed powders have an equiaxed grain structure and exhibit a small increase in grain size after the heat treatment. This result indicates that the coexistence of fine α_2 , β_2 and γ grains with the different crystal structures and compositions significantly retards the grain coarsening in the annealing processes.

研究目的

粉体化技術は金属間化合物のように脆性の著しい金属材料の成型プロセスに有効な技術である。金属材料を粉体化すると、一般にバルク材に比べて組織が微細化し、元素添加などで組織の微細度をさらに高めることにより、超塑性に代表される魅力的な材料機能が発現することが知られている。本研究では、「材料の多相組織化」という着想を TiAl 系合金粉体の微細組織制御に適用し、簡便で効果的な粉体組織のナノサイズ化技術を確立することを目的とする。

研究成果の概要

1. 背景

TiAl 合金は化学量論組成において fcc 系 $L1_0$ 型 γ -TiAl と hcp 系 $D0_{19}$ 型 α_2 -Ti₃Al の 2 相共存状態をとる。バルク体では ($\alpha_2 + \gamma$) ラメラ組織となるのに

対して、ボールミリング(BM)法やメカニカルアロイング(MA)法で作製した合金粉体の場合には等軸粒組織となることが知られている。従来、この等軸粒組織の微細化とその熱的安定性を図る目的で、有機助剤添加による炭化物の粒界析出などが試みられたが^{1, 2)}、その効果は必ずしも十分なものではなく、ナノサイズの等軸粒組織化技術の確立には至っていない。一方、TiAl 系材料の組織制御では Nb や Mo といった bcc 系 β 相安定化元素を添加して ($\alpha_2 + \gamma$) から ($\alpha_2 + \beta + \gamma$) へと 3 相化し、適切な熱処理により力学特性等の改善が図られている³⁾。本研究では、このように出現相を増やすことで組織制御の幅が広がることに注目し、TiAl 系合金粉体の結晶粒微細化に及ぼす多相組織化の効果を調べた。

2. 方法

プラズマ回転電極法 (PREP)⁴⁻⁷⁾ で作製した平均粒径 0.4 mm の $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{45}\text{Mo}_5$ (at.%) 合金粉末⁸⁾ と直径 8

mm の SUS304 ステンレス球を、1 : 50 の重量比で容積 500ml のステンレス製ポットに入れ、Ar ガス雰囲気とした。遊星ボールミル装置を用いて 1500rpm の回転数で 345.6ks (96h) の BM 処理を施した。これにより、ステンレス球とポットは Ti-Al-Mo 合金層でコーティングされた状態となった。ポット内の試料粉末を取り除き、1 回目と同じ条件で再び BM 処理を行った。回収された粉末から粒径 $150\mu\text{m}$ 以下のものを選別し、種々の熱処理を施した。それぞれの BM 粉末について、粉末 X 線回折実験および透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。TEM 観察用薄膜試料は、粉末を樹脂止めした後、機械研磨、Ar イオン研磨により作製した。

3. 結果および考察

3.1 ボールミリング処理によるナノ結晶粉体の作製

Fig.1 に、BM 処理前の PREP 粉末 (a) および BM 処理を施した粉末 (b) の X 線回折プロフィールを示す。BM 処理前 (a) には α (または α_2) および β (または B2 型 β_2) 相に対応する回折ピークが見られる。TEM 観察⁸⁾ より、これらは主に規則化した α_2 と β_2 による回折ピークであることが判明している。BM 処理を加えると (b)、これらの回折ピークは消え、 $2\theta = 39\text{--}41^\circ$ 付近に極大値をもつブロードなプロフィールとなる。この BM 処理粉末の TEM 観察結果を Fig. 2 に示す。回折図形 Fig. 2(b) からは α および β 不規

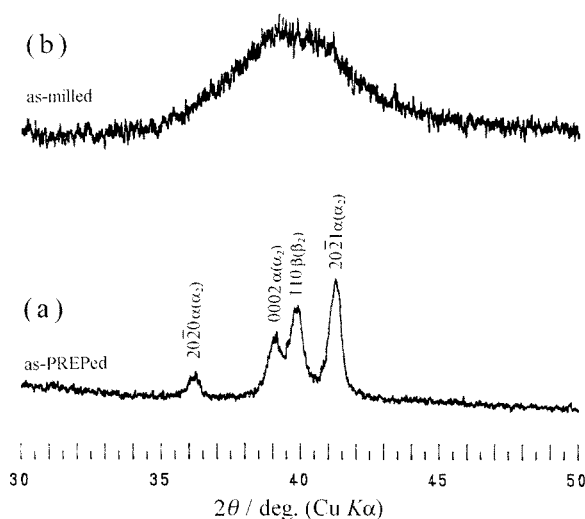


Fig.1 X-ray diffraction patterns of PREP Ti₅₀Al₄₅Mo₅ alloy powders before ball milling (a) and after ball milling for 345.6ks (b).

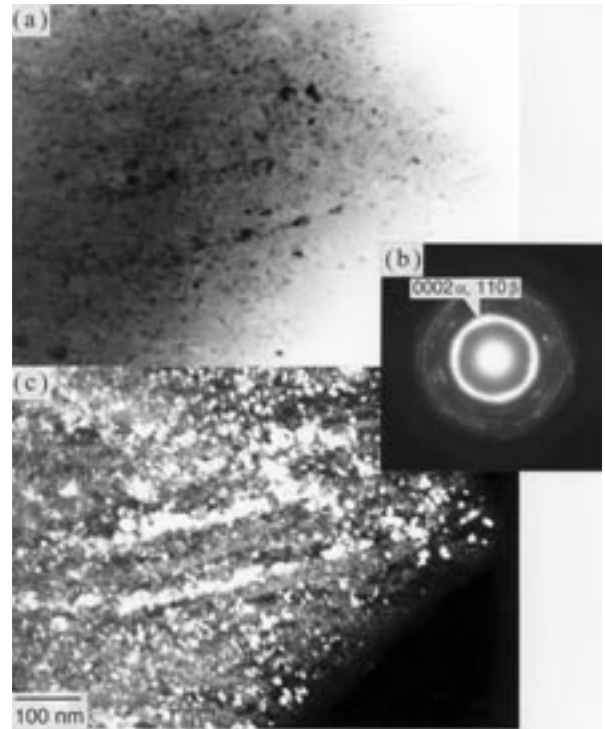


Fig.2 TEM micrographs of as-milled Ti₅₀Al₄₅Mo₅ alloy powders. (a) A bright-field image, (b) a diffraction pattern and (c) a dark-field image using the 0002 α and 110 β diffraction intensities indicated by the arrowhead in (b).

則相の回折強度が同定された。0002 α と 110 β 反射で結像した暗視野像 Fig. 2(c) には、粒径 50nm 以下のナノ結晶組織が観察されている。このような超微細粒組織は、粒径 400-1000nm の PREP 粉末の組織⁸⁾とは大きく異なるものである。以上のように、PREP で作製した Ti₅₀Al₄₅Mo₅ 合金粉末に BM 処理を施すと、ナノ結晶組織化と不規則化反応 ($\alpha_2 + \beta_2 \rightarrow \alpha + \beta$) が起こることがわかった。

3.2 ナノ結晶粉体の相変態過程

Fig.2 の BM 処理粉末に 973K の熱処理を施したときの X 線回折プロフィールの変化を Fig.3 に示す。わずか 0.3ks (5min) の熱処理で $2\theta = 39\text{--}41^\circ$ 付近に 3 つの明瞭な回折ピーク、0002 α (α_2) (または 111 γ), 110 β (β_2), 2021 α (α_2) が現れている。これらの回折ピークの高さは熱処理時間と共に増加するが、回折ピークの幅は 259.2ks (72h) という長時間熱処理でもわずかに減少するのみである。これは、後述するように、熱処理による結晶粒粗大化がほとんど起こっていないことを意味している。002 γ と 200 γ の回折強度が熱処理時間に伴い増加しているのに対して、0002 α (α_2)/111 γ と 110 β (β_2) の回折強度比はほとんど一定となっている。

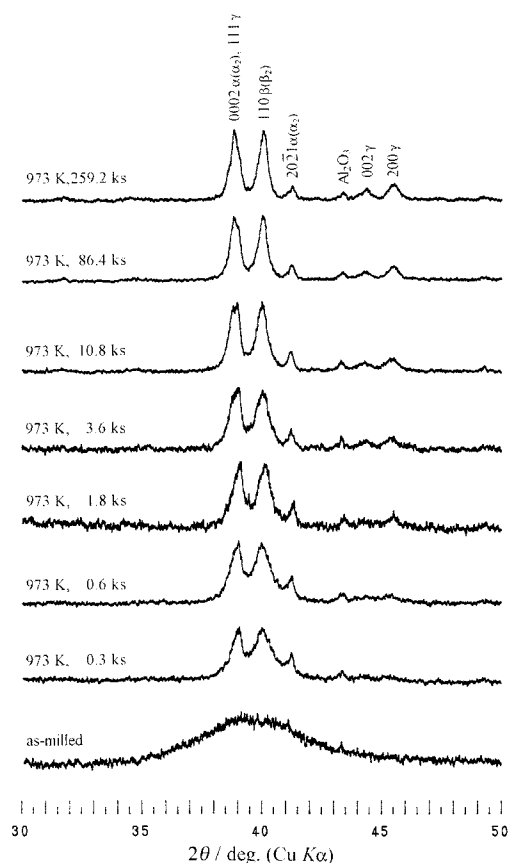


Fig.3 X-ray diffraction patterns of the ball milled $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{45}\text{Mo}_5$ alloy powders as a function of annealing time at 973 K.

これは、 γ 相が α (または α_2) 相から形成されていることを示唆している。各回折ピークの積分強度から求められる最終的な α (α_2), β (β_2), γ 相の体積比率はおよそ 2 : 2 : 1 となった。 $2\theta = 43.5^\circ$ 付近には Al_2O_3 の回折ピークが現れている。これは BM 処理後の清浄な粉末表面から大気中の酸素が混入して Al_2O_3 が形成されたものと思われる。

973K で 0.3ks の熱処理を施した BM 処理粉末の TEM 観察結果を Fig.4 に示す。明視野像 (a) より、平均粒径や粒子形態は熱処理前 (Fig.2) からほとんど変化していない。したがって、as-milled 材から 0.3ks 熱処理材への X 線回折プロファイルの急激な変化 (Fig.3) は BM 処理で導入された歪の緩和と再結晶によるものと解釈される。電子回折図形 Fig.4(b) には γ 相の 200 反射が現れており、この反射で結像した暗視野像 Fig.4(c) は粉末中に均一生成した γ ナノ結晶を示している。すなわち、973K で 0.3ks の熱処理を施した BM 粉末は既に α (α_2) + β (β_2) + γ の 3 相平衡状態にある。このように相変態がきわめて急速に進んだ原因として、BM 処理による多量の歪が変態の

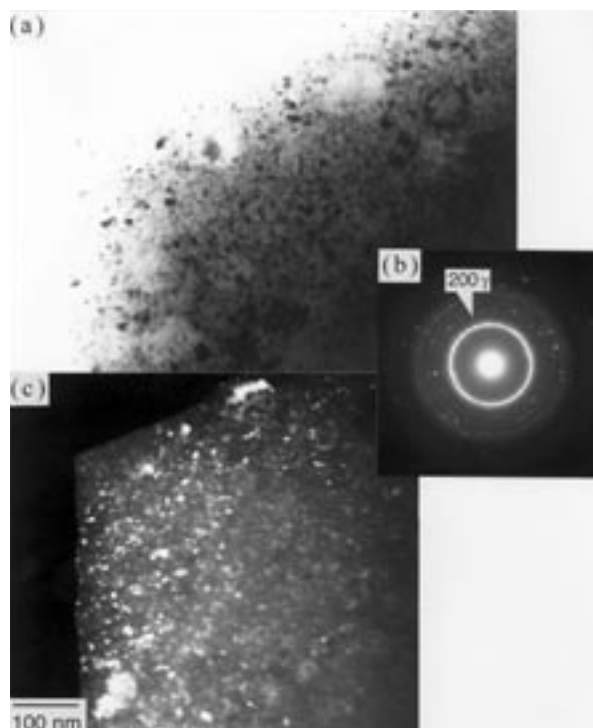


Fig.4 TEM micrographs of the ball milled $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{45}\text{Mo}_5$ powders after annealing at 973 K for 0.3 ks. (a) A bright field image, (b) a diffraction pattern and (c) a dark-field image using the 200 $_{\gamma}$ diffraction intensity indicated by the arrowhead in (b).

大きな駆動力となっていることや、ナノ結晶組織中の結晶粒界が拡散経路となり変態に要する拡散距離がきわめて短くなったことが考えられる。

同様の X 線回折実験および TEM 観察を種々の熱処理試料について実施し、Fig.5 に示すような TTT 図 (time-temperature-transformation diagram) を得た。熱処理温度が低いほど、 γ 相生成までの潜伏期間が長

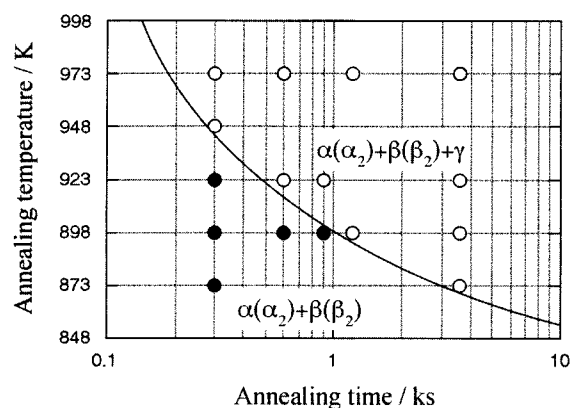


Fig.5 Time-temperature-transformation diagram of the formation of γ phase at 873-973 K determined by X-ray diffraction and TEM observation.

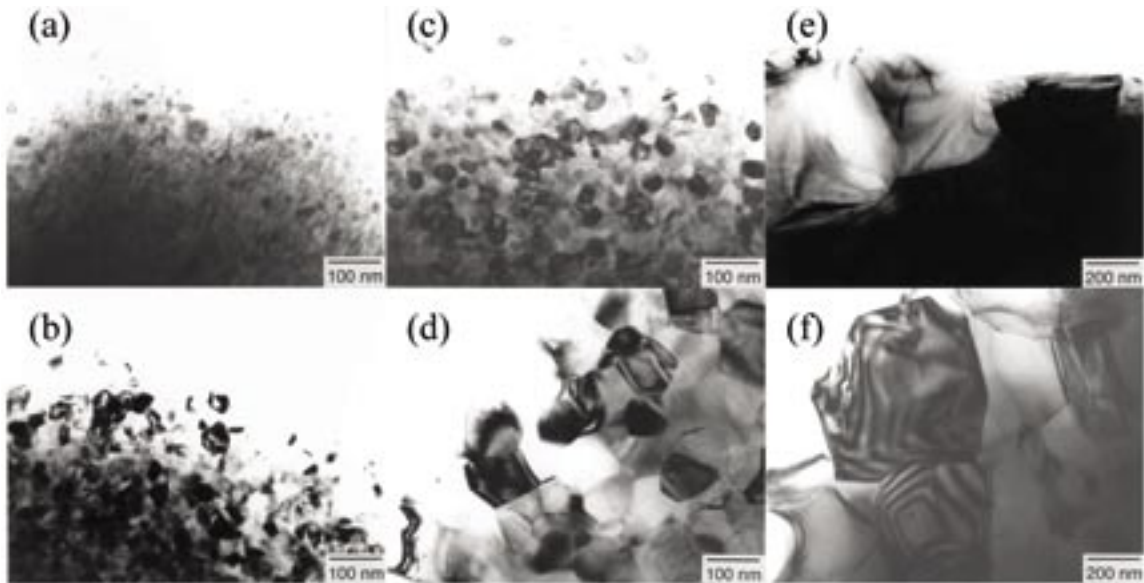


Fig.6 Bright-field TEM images of the ball-milled $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{45}\text{Mo}_5$ alloy powders annealed at 973 K for 0.6 ks (a) and 604.8 ks (b), at 1173 K for 0.6 ks (c) and 604.8 ks (d), and at 1373 K for 0.6 ks (e) and 86.4 ks (f).

くなっている。 γ 相への変態開始線は曲線形状となることから、 γ 相への変態は拡散律速な熱活性化過程といえる。同様の相変態過程は2元系 Ti-Al 合金粉末でも報告されており、 γ 相形成は非整合結晶界面での $\alpha \rightarrow \gamma$ マッシブ変態によるものと解釈されている^{1,2)}。

3.3 多相化したナノ結晶組織の熱的安定性

種々の温度で熱処理した BM 処理粉末の TEM 明視野像を Fig.6 に示す。熱処理条件にかかわらず、全ての試料は粒径 $1\mu\text{m}$ 未満の等軸粒組織を有している。電子回折図形およびエネルギー分散 X 線分光 (EDX) スペクトルから、これらの等軸結晶粒は α_2 、 β_2 および γ 相と同定された。注目すべきことに、この $(\alpha_2 + \beta_2 + \gamma)$ ナノ結晶組織は長時間熱処理してもほとんど粗大化していない。たとえば、1173K で 604.8ks (7 日間) 熱処理した試料 (d) の平均粒径はおよそ 100 nm であり、この値は従来報告されている有機助剤添加 TiAl 粉体^{1,2)} の平均粒径の半分以下である。本結果は、Mo 添加による多相組織化が TiAl 系合金粉末のナノ結晶組織の熱的安定性向上にきわめて有効であることを示すものである。

Mo 添加で得られる $(\alpha_2 + \beta_2 + \gamma)$ 3 相組織が $(\alpha_2 + \gamma)$ 2 相組織に比べて結晶粒が微細で、高温域でも粗大化しにくい理由は Fig.7 の模式図から直感的に理解できる。 α_2 、 β_2 、 γ 等軸粒が互いに同程度の粒子サイズと体積分率で分散した 3 相平衡組織が一旦形成すると (Fig.7 の右図)、同一相が接触・合体する箇所は 2 相状態 (Fig.7 の左図) に比べて少なく、結果と

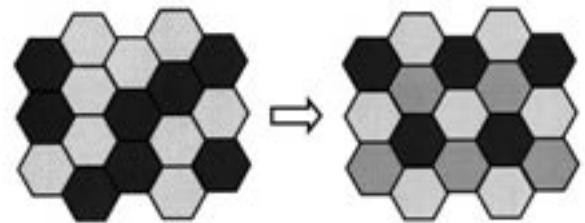


Fig.7 Schematic illustrations of equiaxed grain structures composed of two ($\alpha_2 + \gamma$; left) and three phases ($\alpha_2 + \beta_2 + \gamma$; right). The differences in gray scale denote different phases.

して結晶粒の粗大化が進行しにくくなる。一方、粒界ピン止め効果をねらった粒界析出物 (炭化物、窒化物など) の場合には、析出物のサイズと体積比は通常 α_2 、 γ 粒子に比べて小さいために、多相化組織といえども同一相が接触・合体する箇所は多くなり、Mo 添加時に比べて結晶粒微細化効果は小さいものとなる。

今後の研究の見通し

bcc- β (β_2) 安定化元素である Mo を添加して $(\alpha_2 + \beta_2 + \gamma)$ に多相組織化することにより、 1000°C 以上の高温でもナノ～サブミクロンサイズの等軸粒組織を有する TiAl 系合金粉末を作製することに成功した。ナノ結晶粉末の相変態は粒界拡散の影響で速やかに進行するため、バルク材に比べてきわめて短時間で熱平衡状態に達する。この性質を利用すると、たとえば低温域であらかじめ $(\alpha_2 + \beta_2 + \gamma)$ 3 相組織とした後に高

温保持することによって、多相組織化による粒成長抑制効果はより顕著となる可能性がある。このようなナノ組織制御技術は、TiAl系に限らず広く合金粉体のナノ結晶組織化に応用できるものと期待される。

参考文献

- 1) K. Ameyama, O. Okada, K. Hirai and N. Nakabo: *Mater. Trans., JIM*, **36** (1995), 269.
- 2) T. Fujii, S. Sodeoka and K. Ameyama: *Keikinzoku*, **47** (1996), 329.
- 3) T. Tetsui, K. Shindo, S. Kobayashi and M. Takeyama: *Intermetallics*, **11** (2003), 299.
- 4) C. McCullough, J. J. Valencia, C. G. Levi and R. Mehrabian: *Mater. Sci. Eng.*, **A124** (1990), 83.
- 5) M. Nishida, T. Tateyama, R. Tomoshige, K. Morita and A. Chiba: *Scripta Metall. Mater.*, **27** (1992), 335-340.
- 6) M. Nishida, Y. Morizono, T. Kai, J. Sugimoto, A. Chiba and R. Kumagae: *Mater. Trans., JIM*, **38** (1997), 334.
- 7) R. Kumagae: *Materia Japan*, **37** (1998), 488.
- 8) S. Hata, T. Hashimoto, N. Kuwano and K. Oki: *J. Phase Equilibria*, **22** (2001), 386.

マイクロ鋳型によるナノ粒子のマイクロパターニング

Micro Ceramic Pattern with Nano-sized Particles Using a Micro Mold

03106

研究代表者 物質・材料研究機構 材料研究所 機能融合材料グループ
主任研究員 不動寺 浩 Hiroshi Fudouzi

共同研究者 物質・材料研究機構 材料研究所 機能融合材料グループ
非常勤職員 今 須 淳 子 Jyunko Imasu

共同研究者 物質・材料研究機構 材料研究所 微粒子プロセスグループ
ディレクター 目 義 雄 Yoshio Sakka

Micro molding in capillaries (MIMIC) is promising a bottom up approach to fabricate micro-pattern using nano-sized ceramic particles. In this report, we have recently achieved two techniques for MIMIC process. One is a replication of PDMS micro-mold without using a master mold made of silicone wafer. The technique provides cost effective PDMS molds using duplicated from polymer master molds. The other is a new MIMIC technique to fabricate ceramic striped pattern with nano particles assisted by infiltrative liquid. For example, striped patterns with lines of $10\mu\text{m}$ in width were constructed using about 30 nm SnO_2 . The line length of the patterns reached up to 2 mm by infiltrating the step of 5 times repeat. This new idea improved the issues in fabricating ceramic patterns with long length in conventional MIMIC process. At the moment, we are making master molds made of silicone wafer using lithography technique. We will promote the investigation on MIMIC process for nano-sized particles suspension in a comprehensive and systematic fashion.

研究目的

ナノ粒子を基板上の特定の位置に集積し2次元の微細構造を制御する微粒子集積体に高い関心が寄せられている。工業的にセラミックスのパターニングを形成できる新プロセスを開発する。ゾル・ゲル法や気相法によって作製したセラミック前駆体薄膜に鋳型を押しつけ機械的に変形させるエンボス法や紫外線や電子ビームを用いて露光する方法,あるいは自己組織化膜をパターニングして,溶液から析出させる方法など多くの方法が提案されている。しかし,実際に必要とされ

ているセラミックスのパターニングは微細加工されたセンサーやアクチュエーターあるいはマイクロデバイスなどのMEMSやマイクロデバイスなどの用途が大きく,これらのニーズに対応していくことがより重要でないと思われる。このような厚膜系のパターニングでは数ミクロン程度の厚さで数ミクロンから数十ミクロンの線幅で,シリコンウエファー等のフラットな基板上の任意の位置にセラミックパターンを作製することを目的としている。また,インクジェットプリンティング法,ガスデポジション法などの新しいパターニングプロセスが開発されている。これらは少量多品

種の加工技術に適しているものの、短時間に大量のセラミックスパターンを作製するプロセスには適していない。また、粒子堆積による成形プロセスのため精緻な形状を有するセラミックパターンを形成する点も課題である。

著者らはより簡便にかつ低コストでナノ粒子を集積パターンニングが行えるマイクロモールドキャピラリー (Micro-molding in capillary, MIMIC) 法に注目した。この MIMIC 法はハーバード大学の G.M. Whitesides とその共同研究者によって提案・開発されたソフトリソグラフィーの 1 つである^{1) 2)}。図 1 に示すようにマイクロメーターサイズのシリコンエラストマー (PDMS) 製のマイクロモールドを鋳型として平滑な基板上に接着させる。鋳型と基板の間にはマイクロレベルの隙間のパターンが形成される。マイクロモールドの入り口に粒子サスペンションの液滴を置くとキャピラリー現象によりサスペンションは内部へ浸入する。マイクロモールド内部をサスペンション粒子で充填させることで粒子パターンを形成する技術である。

ソフトリソグラフィーの工学的なアドバンテージとして PDMS マイクロモールドが 1 つのマスターモールドから複製できることである。MIMIC 法では鋳型であるマイクロモールドを容易に複製できるため低コストで大量生産が可能である。これは粒子パターンニングの類似技術であるインクジェット法やガスデポジション法 (ノズルを操作し粒子パターンを 1 つ 1 つ描画

作製するため多種少量生産に向いている) にはない大きな特長と言える。

この MIMIC 法をセラミックプロセスへ展開したのは ETH の L.J. Gauckler とその共同研究者らである³⁾。セラミックのコロイドプロセスの専門家であるこの研究グループはソフトリソグラフィー技術を最初にこの分野へ導入した。酸化スズを利用したマイクロガスセンサーなどの試作も行っており、MIMIC 法が厚膜系のセラミックパターンニングに有望なプロセスであることを示した。しかし、工学的に利用されるにはより汎用技術へと改良する必要がある、多くの課題を解決する必要がある。このような状況の中、著者らはナノ粒子を簡便にかつ低コストでパターンニング可能な MIMIC プロセスに注目し、本財団の援助のもとで研究を開始することができた。

研究成果の概要

本研究助成により達成できた主要な研究成果は“シリコンマスターによる PDMS モールドとその複製技術の開発”及び“親和性溶媒アシストによる MIMIC プロセス法の開発”の 2 つである。前者はシリコン製のマスターモールドを必要としない PDMS モールドの複製技術であり、後者は MIMIC 法の粒子パターンニングを改善した新プロセスの提案である。以下に各成果の詳細を記述する。

1. シリコンマスターによる PDMS モールドとその複製技術の開発

半導体リソグラフィー技術を用いてシリコンウエファー上に目的とするマイクロモールドの鋳型となるマスターモールドを作製することができる。しかし、このマスターモールドは研究の初期段階で所属する研究機構の内部において作製することができなかった。そこで、著者は以前より共同研究で進行のあったワシントン大学化学科の Younan Xia 教授に支援をお願いし、同研究室が保有しているマスターモールドを利用することができた。

PDMS モールドの作製スキームを図 2 左に示した。シリコンウエファー製のマスターモールドの表面をアセトン、界面活性剤、純水の順番で洗浄し、窒素ガスをブローすることで基板を乾燥させた。鋳型となるマスターモールドの表面を清浄にした後、マスターモー

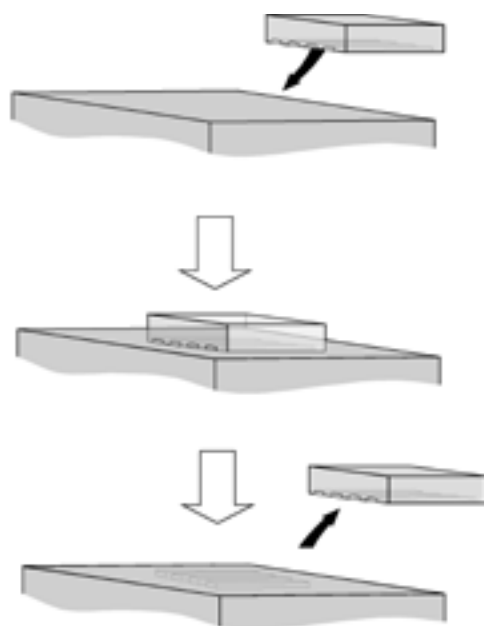


図 1 マイクロモールドキャピラリー法 (MIMIC) の原理

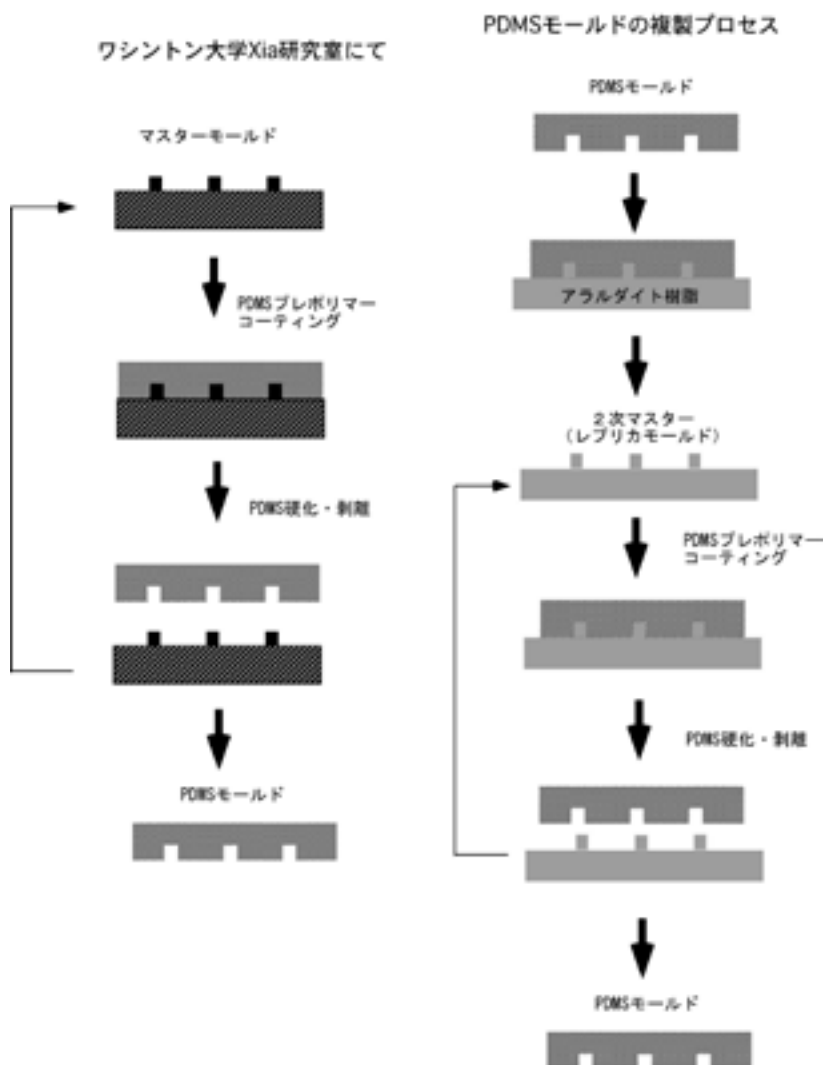


図2 PDMS モールドの作製及び2次PDMS モールドの複製プロセス

ルドをシャーレの中に置いた。PDMS エラストマーの前駆体ポリマー (Sylgard 184, Dow Corning, Inc.) をシャーレ内に流し込んだ。Sylgard 184 はエラストマーの骨格を形成するビニル (A) とビニル基と重合するクロスリンカー (B) を 10 : 1 の重量比で混合し、攪拌棒で 3 分程度かき混ぜた。室温で半日、さらに 50℃ の恒温庫で 3 時間静置した。重合によって硬化することでシリコンエラストマーが形成される。このエラストマーをマスターモールドより剥離させ、さらに数センチメートルの適切な大きさに剃刀の刃で切り分けることで MIMIC 用の PDMS マイクロモールドとした。典型的な PDMS マイクロモールドを図 3 A に示す。表面に形成された凹凸によって干渉色が発色している。異なるマスターモールドにより複数種類の PDMS マイクロモールドを作製し、それらを国内に持ち帰った。MIMIC 法に適した PDMS モールドを顕

微鏡による観察で選択した。その一例を図 3 の B に示す。約 26 μm の周期で幅 9.55 μm 、深さ 2.14 μm の帯状の溝を形成した。

著者らはこの PDMS モールドを鋳型としてレプリカを作製することを検討した。その複製プロセスを図 2 右側のフローに示した。2 液混合型の室温硬化型のエポキシ樹脂 (アラルダイト、あるいはセメダインハイスーパー⁵⁾) をガラス基板上に薄くコートした。そのコート層に PDMS マイクロモールドを軽い圧力を加えた状態で固定した。エポキシ樹脂が硬化した後、PDMS マイクロモールドを取り外すとエポキシ樹脂表面に PDMS モールドの反転パターン、つまり最初のシリコンマスターモールドの表面形状が転写される。このエポキシのモールドを 2 次マスターとして、この鋳型から PDMS モールドを作製することにした。

図中に示したように2次マスターを繰り返し利用することで複数のPDMS モールドを作製することが可能となった。

図3にそれぞれの段階での鋳型の状態を共焦点顕微鏡（レーザーテック社）によって観察した。B（オリジナルのPDMS モールド）とD（レプリカのPDMS モールド）を比較した結果、線幅は両者とも同じ $9.55\mu\text{m}$ であるのに対し、深さはオリジナルの $2.14\mu\text{m}$ からレプリカの $1.76\mu\text{m}$ と約18%も減少した。この溝の深さの減少はエポキシモールドに転写する段階に顕著に起こった。このエポキシに転写した段階(図3C)で転写パターンの凸部の高さは $1.81\mu\text{m}$ であった。

B→Cの過程でモールドの段差が約15%も減少したことが分かった。レプリカモールドを使用する際、深さ方向の段差が縮小する点を考慮する必要がある。

作製したレプリカPDMS モールドをMIMICプロセスに適用した。サスペンションにはナノ粒子として2.00gの酸化スズ（NanoTek社製、平均粒径約26nm）を15mlのエタノールに超音波照射分散させたものを使用した。図4Aに示すようにシリコンウエハー基板上にPDMS モールドを配置し、圧力を加えモールドと基板を密着した。その後、サスペンションを片方のキャピラリーの入り口から内部に滲入させた。サスペンションはモールドの溝全体に滲入しなか

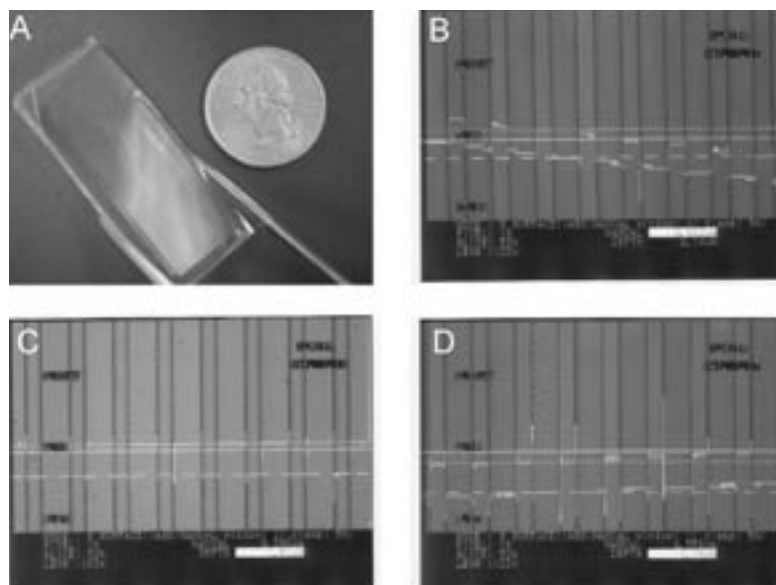


図3 マイクロモールドとそのレプリカ作製

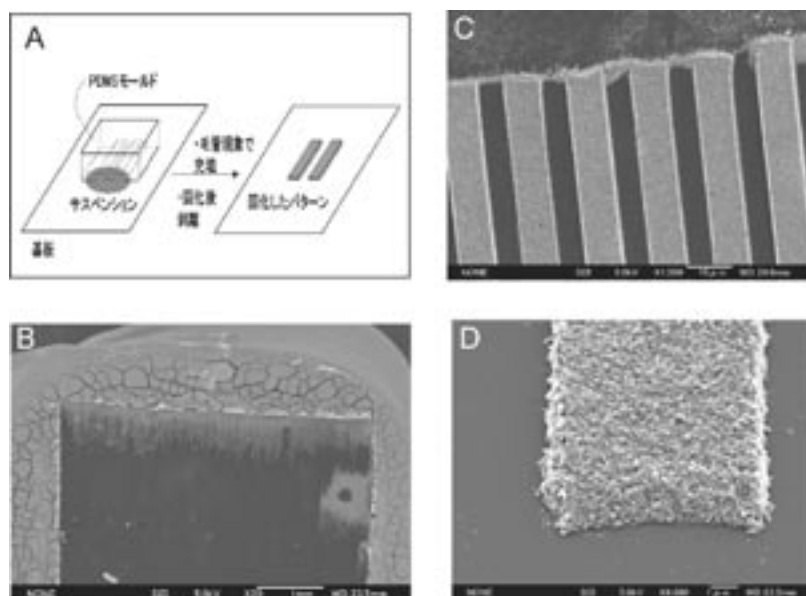


図4 従来型のMIMICプロセスによるナノ粒子パターンニング

ったが入り口から 0.5mm ほどの長さの粒子パターンが形成された。図 B と C にその走査電子顕微鏡像を示す。B より滲入できなかったサスペンションが PDMS モールドの外側を囲む状態で広がり最終的に粒子堆積を形成した。サスペンションを効率的に利用するためにはこの現象を防ぐことが必要となる。C および D の写真よりナノ粒子がモールドの溝のみに集積されていることが明瞭に示されている。この時点における課題としてサスペンションが奥深くまで滲入しないことであった。この課題は MIMIC プロセス研究の初期段階より存在し、真空による吸引や PDMS モールドの表面親水化、サスペンション粒子の粘度調整などの試みが行われている。真空吸引は良好な結果を示しているが操作が煩雑となる。親水性の表面改質では、著者らも実際に検討したがプラズマ改質処理によって PDMS モールド表面に亀裂などを引き起こした。最後の粒子分散のためのサスペンション調整はコロイドプロセスのアプローチとして常套手段であるが、ナノ粒子以外に第 3 成分として高分子改質剤を導入するなど用途によって後処理を必要とする。著者らは次節に記載したような新しいプロセスに成功した。

2. 親和性溶媒アシストによる MIMIC プロセス法の開発

図 5 に親和性溶媒を用いたサスペンションがモールド内部に押し込まれる仕組みについて説明する。なお、親和性溶媒として PDMS エラストマーと溶解度パラメータの値がほぼ同じで、かつ揮発性のシリコン

オイル（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社、SH200 オイル、0.65 cSt）を使用した。図 5 A の左の図に示すように PDMS モールドの片方の入り口より注入したサスペンションはある距離以上は滲入しなくなる。そこに、中央に図に示したようにシリコンオイルを入り口に置くと、シリコンオイルがモールド内部に滲入する。シリコンオイルとサスペンションは 2 液間に界面を形成し、シリコンオイルの滲入によりサスペンションがモールド内部に押し込まれる。これは PDMS モールドと両液体の表面エネルギーの違いに起因し、シリコンオイルがエタノールよりモールド内部に滲入したほうがエネルギー的に安定になるからである。その結果、図 A の右に示したようにサスペンションの位置がモールド内部に移動する。ここで使用したシリコンオイルは PDMS モールドに拡散し、さらに PDMS モールドの表面より揮発する。図 5 の B 及び C の走査電子顕微鏡写真はモールド内部に押し込まれたサスペンションから溶媒を蒸発させた後、モールド内部に堆積した粒子を観察している。この結果より親和性溶媒のアシストにより PDMS モールド内部まで粒子を押し込むことが可能であることが分かった。図 5 A の右図に示すようにシリコンオイルの揮発によって押し込まれたサスペンションとモールドの右端の間に空間が形成された。

この親和性溶媒のアシストを利用して MIMIC プロセス法の改良を行った。図 6 にこの新しい方法によって形成した粒子パターンを示す。この実験には使用した PDMS モールドの溝の形状は幅 $9.5\mu\text{m}$ 、高さ $1.5\mu\text{m}$ で長さが約 2 mm のストライプ状のラインであっ

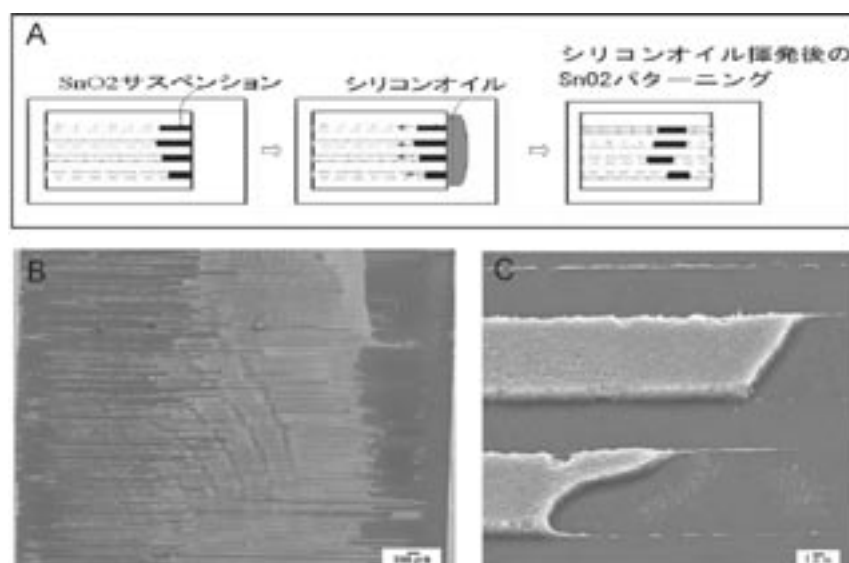


図 5 マイクロモールド中のサスペンション粒子のマニピュレーションとその結果

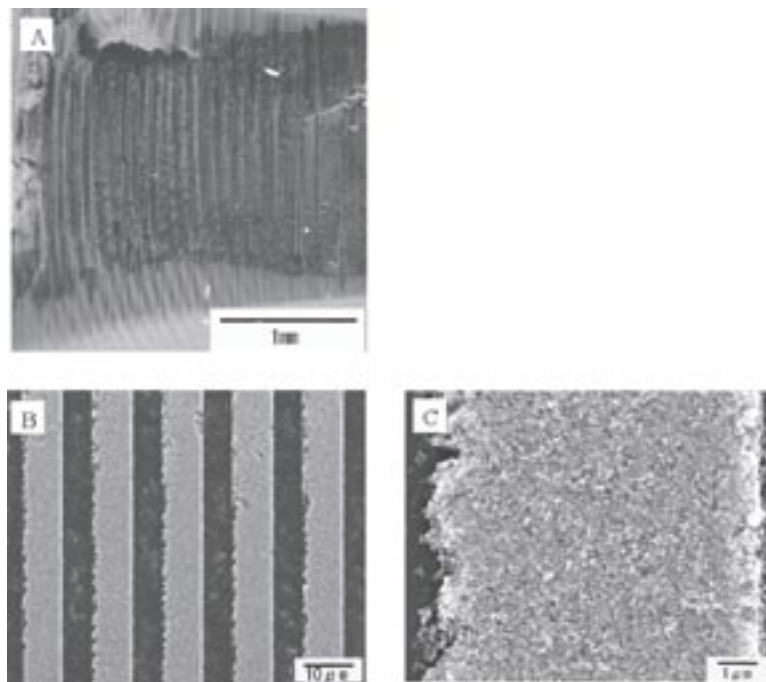


図6 新 MIMIC プロセスによるナノ粒子パターンニング

た。最初に毛管現象でパターンニングするサスペンションを滲入させた。このサスペンションが乾燥・固化しないうちにシリコンオイルを溝の入り口に滴下した。サスペンションの溶媒であるエタノールと比べシリコンオイルはPDMS モールドとの親和性が高いので、より強い浸透力でモールド内部に滲入する。その結果、サスペンションはモールドの奥まで押し込まれる。図5で説明したようにモールド内部に浸入したシリコンオイルは溝の壁面からPDMS 内部に浸透しモールド外壁から大気中に揮発する。そのため、モールドの入り口付近に空間ができる。そこに、サスペンションを滲入させ再び同じ操作を繰り返した。サスペンションは更にモールドの奥深くまで滲入し、モールド全体をサスペンションで満たすことが可能となる。図6Aに示したようなmmサイズの長さを持つ粒子パターンを作製することが可能となった。

今後の研究の見通し

申請段階で著者らは図7に示すマスターモールドの要素技術の開発も計画し、いくつかの実験を行った。しかし、リソグラフィー施設を利用しないでマスターモールドを作製することはできなかった。そこで、研究プロジェクトの途中で外部の研究室が所有するマスターモールドを借りてPDMS モールドを作製する計

画へ修正した。この計画変更に基づきワシントン大学化学科の Xia 研究室においてPDMS モールドの作製を行った。

今後、研究を進めていく上で目的にあったマスターモールドを作製する必要がある。幸いにも著者の研究機関において半導体リソグラフィー施設が完成し、マス

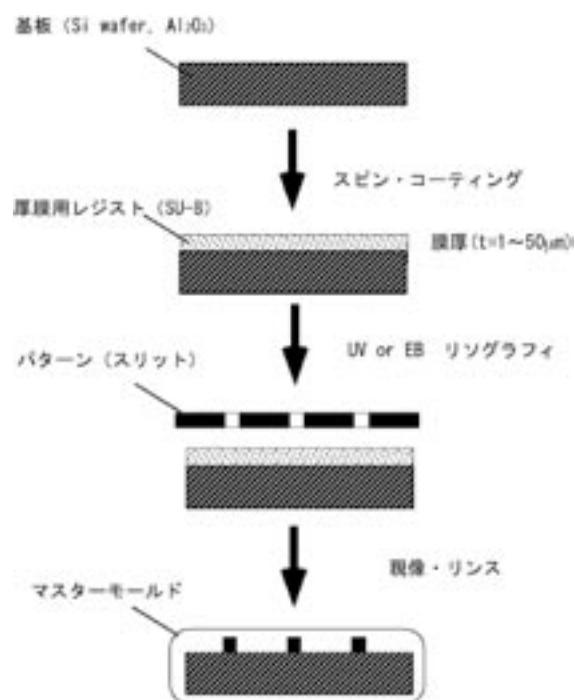


図7 マスターモールドの作製プロセス

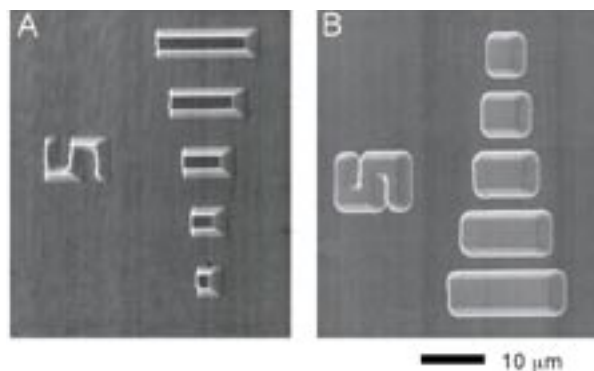


図8 シリコンマスターモルドの試作 (A:ポジ型, B:ネガ型)

ターモルド作製が可能となった。そこで、研究期間の終盤になってシリコン製のマスターモルドの作製にとりかかった。

図7ではレジストに厚膜用のSU-8を想定していたが、実際には標準的なポジ型レジストであるOFPR-800（東京応化製）を使用した。標準的なリソグラフィー行程を利用して試作したシリコンモルドの走査電子顕微鏡像を図8に示した。凹凸パターンとして標準サンプル用のフォトマスクを使用した。クリーンルーム内で3インチのシリコンウエファー基板にレジストコート、フォトマスク露光、現像・リンス、プラズマエッチング、プラズマアッシャーの各工程を経ることでシリコン基板上に段差が約 $3\mu\text{m}$ のマスターモルドを作製することができた。パターンの線幅は $10\mu\text{m}$ 以下まで作製することができ、ワシントン大学で使用したシリコンモルドと同レベルの作製が可能であることを確認した。

現在、MIMICプロセスに適したフォトマスクを設計し、マスターモルドの作製を行っている。貴財団の研究補助助成によりMIMIC法によるナノ粒子のパターニングの形成技術を開始し、申請計画で提案した3つの要素技術（マスターモルド作製、PDMSモルド作製、MIMICによるナノ粒子のパターニング）の確立を行うことができた。今後はMIMICプロセスの大面積化や粒子集積パターンをデバイスとしての特性評価（本研究で現在使用している SnO_2 粒子を用いた高感度ガスセンサーの開発）へと研究を展開していく予定である。

謝 辞

PDMSマイクロモルドの作製において米国ワシントン大学化学科教授のYounan Xia教授にご協力頂きました。また、図7で示したシリコンモルドの作製は物質・材料研究機構のナノマテリアル研究所ナノ量子ファンドリーの前眞一氏のご協力のもとで作製しました。関係者各位のご協力に対し紙面をお借りして感謝の意を表します。

研究成果の公表（投稿予定を含む）

1. 今須淳子, 不動寺浩, 目義雄 “PDMS マイクロモルドの毛管現象によるパターニング”, 粉体工学会春季研究発表会, 2005.5.25
2. 今須淳子, 不動寺浩, 目義雄 “毛管現象を利用したマイクロスケールの粒子パターニング”, 平成17年度日本材料科学会学術講演会 2005.6.3
3. J. Imasu, H. Fudouzi, Y. Sakka, “Striped Ceramic Micro Patterns Fabricated by Infiltrative Liquid-Assisted Micromolding in Capillaries”, The 1st Asia-Oceania Ceramic Federation, 2005.9.27 - 2005.9.29
4. H. Fudouzi, J. Imasu, Y. Sakka, “Replication of PDMS molds for cost effective MIMIC Process”, (エポキシモルドによるPDMSモルドの複製に関する論文) 投稿予定
5. J. Imasu, H. Fudouzi, Y. Sakka, “Striped Ceramic Micro Patterns Fabricated by Infiltrative Liquid-Assisted Micromolding in Capillaries”, (親和溶媒アシストMIMICに関する論文) 投稿予定

引用文献

- 1) Kim E., Xia Y.N., Whitesides G.M., Nature. 376, 581, (1995)
- 2) Kim E., Xia Y.N., Whitesides G.M., Am. Chem. Soc. 118, 5722 (1996)
- 3) Heule M., Schell J., Gauckler L.J., J. Am. Ceram. Soc., 86, 407, (2003)

粉末混入加工液中の放電を利用した潤滑面形成法

Fabrication of Lubricant Layer by Electrical Discharge Machining with Powder Suspended in Working Fluid

03107

研究代表者 豊田工業大学工学部 助教授 古 谷 克 司 Katsushi Furutani

Solid lubricants, such as molybdenum disulfide (MoS_2), gold, silver or polytetrafluoroethylene (PTFE) are often used on the sliding parts exposed in the space environment. When MoS_2 powder is mixed in the working oil, MoS_2 layer can be deposited on stainless steel during the finishing electrical discharge machining (EDM) process. The deposition process must be clear to improve the endurance of the lubricant layer. When the electric field was applied between the electrodes, MoS_2 powder reciprocated. Eventually, the powder was concentrated on the positive electrode side. Therefore, the positive polarity is preferable for the tool electrode. Then, the influence of the working oil flow was investigated by rotating a copper disk electrode. MoS_2 was observed on steel under all conditions. The reciprocating friction test in air was carried out to investigate the influence of machining time and measured point of the deposited layer. The lubrication duration was decreased with an increase of the rotation speed of the electrode. Because the lubrication duration was saturated over 30 min, the deposited MoS_2 was removed during deposition in the case of machining for a long time. The influence of the thermal properties of the specimen was also investigated. MoS_2 could be deposited on the metals with lower melting point than MoS_2 .

研究目的

近年、宇宙環境において使用可能な自律機械への要求が高まりつつある。たとえば、1998年から建設が始まった国際宇宙ステーションにおいて、日本は暴露実験モジュール (JEM) を備えており、そこでさまざまな実験が計画されている。実験対象を操作するためには、宇宙環境内で動作可能なマニピュレータが必要となる。それを実現するために解決すべき問題の一つが、関節部などのしゅう動部の潤滑である。宇宙環境に暴露される機器のしゅう動部では、蒸発損失や宇宙放射線による劣化が問題となるため固体潤滑剤が用いられることも多い。たとえば、二硫化モリブデン (MoS_2)、金、銀、鉛などの軟質金属や PTFE など

ある。通常環境下では、潤滑油やグリースに混合する、複合材とする、被膜を形成するという方法がとられる。宇宙環境への暴露試験のためには MoS_2 スパッタ膜を形成し用いた例がある。スパッタリングでは、被処理材全体が加熱されるため、熱ひずみが発生したり、寸法が制限される場合がある。

一方、研究代表者らはこれまでに形彫放電加工によって電極材料を被加工物表面に移行堆積して母材とは異なる機能層をその表面上に形成する方法について研究を行ってきた。粉末混入放電加工液を用いた放電加工法では、圧粉体電極を用いずにタングステンカーバイドなどの堆積加工することに成功した。また、それまでは硬質膜の形成のみを対象としていたが、固体潤滑剤である二硫化モリブデンを放電加工液に混入する

ことにより、潤滑層を形成するとともに表面粗さの改善が同時に可能であることを見出した。しかし、最適加工条件が十分に明らかになっておらず、一般に用いられるスパッタリングや焼成法との性能比較をする必要がある。

そこで本研究は、二硫化モリブデン粉末を混入した放電加工法で、要求される形状に強固で均質な潤滑性機能表層を付与することを目的とした。

提案する液中放電表面処理法では、材料表面が局部的に高温になるが全体の温度は上昇しないため、他のPVDやCVDなどの処理法におけるように熱変形を生じない。そのため、高精度が要求される金属による構造体へのセラミックス被覆など新しい表面処理技術として期待が高いだけでなく、処理部位を限定できるため複雑な形状に対する処理も可能となる。

研究成果の概要

1. 極間の粉末挙動の観察

極間の加工くずの挙動が放電加工特性に大きな影響を与えることが報告されている。そのため、ビデオマ

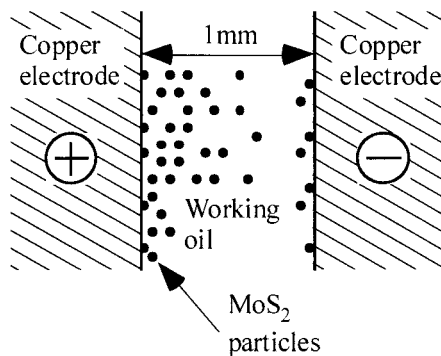


図1 二硫化モリブデン粉末挙動の観察

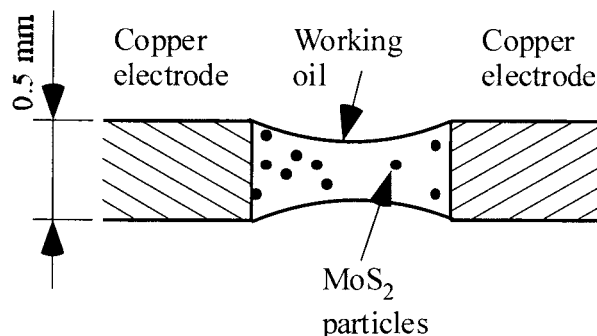


図2 油膜を利用した粉末挙動の観察

イクロスコプを用いて平行電極間における MoS_2 粉末の挙動を観察した。

図1に示すように、長さ30mm、厚さ5mmの2枚の銅電極を、エポキシ系接着剤でシャーレの底に平行に固定した。極間距離は1mmとした。粒径 $100\mu\text{m}$ 以下の MoS_2 粉末を混入した加工液 EDF-K（新日本石油製）をシャーレに注ぎ、300Vの直流電圧を極間に印加した。 MoS_2 粒子は極間で往復運動をしながら徐々に陽極に集まる傾向が見られた。しかし、重力の影響により2分程度でほとんどの粉末がシャーレの底に沈降した。

そこで、図2に示すように、長さ5mm、厚さ0.5mmの銅電極の間に表面張力で加工液の膜を張り、その中に MoS_2 の粉末を入れて挙動を観察した。極間距離は1mm、極間電圧は300Vとした。この場合も陽極に MoS_2 が集まった。また、凝集した粉末が陰極側へ伸びる柱状化現象も観察された。

以上のことより、工作物表面の MoS_2 濃度を増加させるためには、工作物の極性を正にすればよいと言える。

2. 各種金属に対する MoS_2 粉末混入放電加工

MoS_2 潤滑層を形成するのに支配的な物性値を検討するため、各種金属へ潤滑層形成を試みた。

放電加工機には形彫放電加工機を用いた。粉末を混入した加工槽の加工液 EDF-K はポンプを用いて $3.17 \times 10^{-4} \text{m}^3/\text{s}$ で循環させた。加工槽の寸法は $150 \times 150 \times 300 \text{mm}$ で $6 \times 10^{-3} \text{m}^3$ の加工液で満たした。加工条件は表1とした。

通常の放電（除去）加工で影響を与えるとされる融点と熱伝導率で形成の可否を整理した結果を図3に示す。 μ は融点と熱伝導率の積で、この値が大きいほど

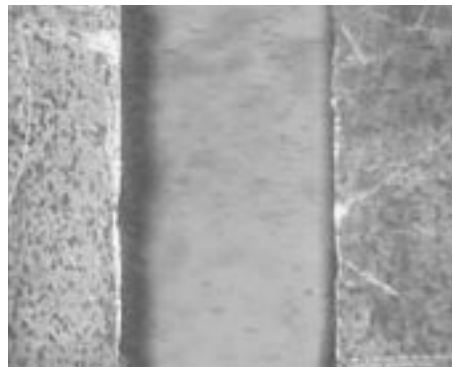


表1 MoS₂ 粉末混入放電加工条件

Electrode polarity	Negative
Electrode	Cu ϕ 16 mm
Discharge current	2 A
Pulse duration	2 μ s
Pulse interval	8 μ s
Open gap voltage	320 V
Jump height	0.8 mm
Jump time	1 s

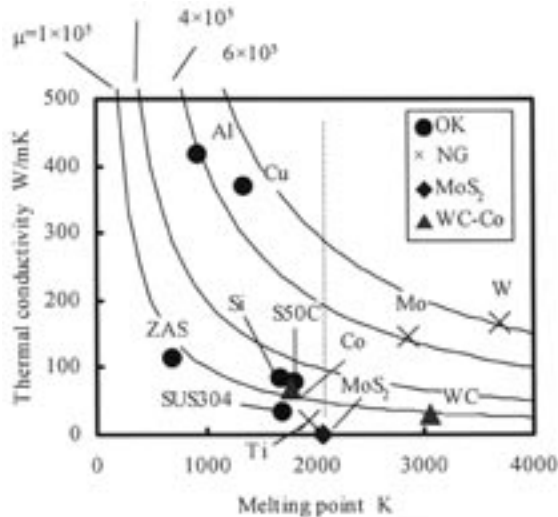


図3 熱的物性値が堆積特性に与える影響

加工されにくい傾向がある。X線回折でMoS₂が検出されたものを●、検出されなかったものを×で示す。WC-Co焼結体ではMoS₂が検出された。しかし、焼結体であるため、WCとCoのどちらかもしくは両方が堆積に寄与するのかが明確でない。そのため、WCとCoの個々の物性値を▲で示した。MoS₂は熱伝導率が小さいため、横軸上になる。融点がMoS₂より高いか、ほぼ同じ物質ではMoS₂は観察されなかった。これは、被加工物の表面が放電による熱で熔融したときに、その熱でMoS₂が分解・消失してしまったためであると考えられる。融点の低い被加工物では、それが熔融したときにMoS₂が入り込み、付着したと考えられる。また、形成される潤滑層は数 μ m程度と非常に薄いため、熱伝導率の影響を大きく受けなかったと考えられる。潤滑限界回数は、加工時間が30分を超えると飽和した。

3. 付着プロセスの推定

以上の結果から考えられる付着プロセスを図4に示

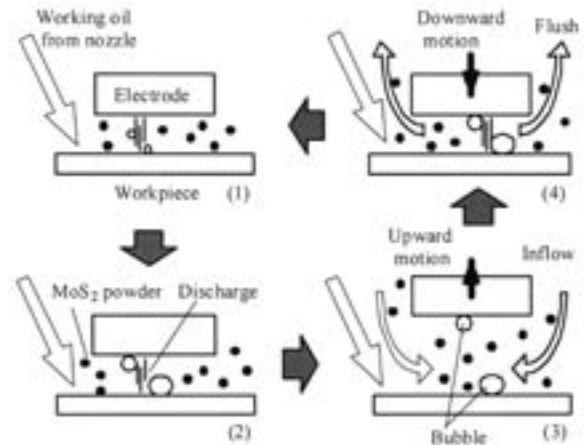


図4 付着プロセス

す。放電加工を安定化するために、電極はサーボ動作により上下動するほか、ジャンプ動作も加えた。

まず(1)で電極が被加工物に近づいた状態で放電が起きると泡が発生し、(2)のように成長する。放電の継続中は極間が狭く、泡は排出されることはない。ノズルにより供給される加工液は極間に十分供給されることはないため、電極周縁部の方がMoS₂の濃度が高くなり、付着量が多くなる。(3)のジャンプ動作時には極間が広がるため、周囲から加工液が流入するとともにノズルからも供給される。この流れにより、上流側および中心部分の粉末濃度が増加するとともに、泡は下流へ流される。再び(4)で極間が狭くなるとときに加工液は排出される。一般に同じ物質では、液体の状態より気体の状態の方が熱伝導率が低いため、残った泡の近傍で放電が発生した場合には、加工液による冷却効果が期待できなくなる。そのため放電点近傍の温度が高くなり、MoS₂は消失・分解しやすくなる。これが繰り返されることにより、中央部と上流側の方がMoS₂の付着が進むと考えられる。

このように、粉末濃度の場所による不均一と、泡による冷却効果の低下がばらつきの原因になっている可能性がある。

4. 回転電極の適用

4.1 実験方法

丸棒状の銅電極を用いて行なうMoS₂粉末混入放電加工により形成した潤滑層は、加工面の場所により潤滑性能が異なることが明らかになっている。これは、極間全面において粉末濃度が異なるためであると考えられる。また、粉末濃度が高いと考えられる吐出口側

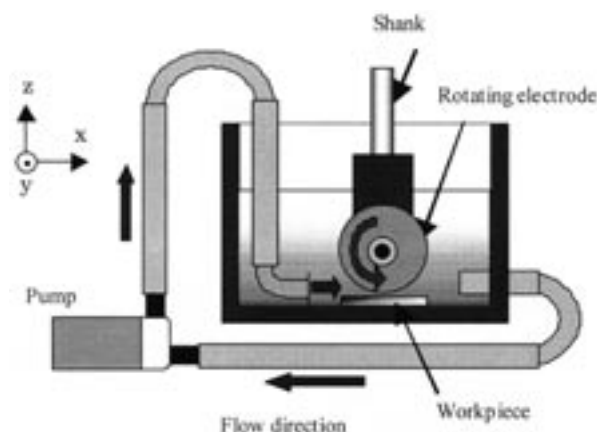


図5 回転電極を用いた実験装置

では、 MoS_2 の付着が多く確認され潤滑性能も他の箇所と比べ良好であった。回転電極を用いると、加工液が極間にかきこまれ MoS_2 粒子が極間に入りやすくなると考えられる。

回転電極の軸はボールベアリングで固定することで、振れを 900min^{-1} で $8.5\mu\text{m}$ 以下に抑えた。電極は $\phi 250\text{mm} \times 12\text{mm}$ の銅円板を使用した。この電極をDCモータで回転させ、回転数はタコジェネレータにより読み取った。実験装置の構成図を図5に示す。試料は $30 \times 30 \times 5\text{mm}$ のSUS304で、表面を最大高さ粗さ $0.3\mu\text{mRz}$ となるように研磨した。

摩擦試験のために自作した往復摩擦試験機では、テーブルに固定した試料をクランク機構により往復運動させ、処理面と銅球（SUS2）をしょう動させた。そのとき銅球に働く摩擦力をそれを保持するはりのたわみから検出して摩擦力を測定した。押し付け力は銅球を支持するピストンにおもりを取り付けることで変更できる。摩擦試験の条件を表2に示す。

4.2 実験

表1の加工条件で粉末混入放電加工を行なった。電極の回転数は0, 100, 200, 400, 900min^{-1} として加

表2 大気中における摩擦試験条件

Cycle time of reciprocating motion	1 s
Stroke	6.5mm
Ambient temperature	18-28°C
Humidity	13-16%
Ball diameter	7.9mm
Vertical load	0.22N

工を行なった。摩擦試験をするため広い加工面が必要となる。そこで、最初z方向に加工した後、z方向にサーボをかけながら電極をx方向に15mm加工した。各回転数の放電加工の時間が約1時間になるように設定した。放電加工を行なった試料は、アセトンで浸し超音波洗浄を10分間行ない、その後エタノールで拭いた。

図6に加工面の写真を示す。同図(a)の加工面の丸で囲まれた箇所には放電集中が見られた。同図(c)の加工面ではx方向に最大でうねり平均深さは $0.5\mu\text{m}$ 、間隔は5mmであった。回転数と表面粗さの関係を図7に示す。加工面の粗さは加工面の中央部5か所の調査を行なった。回転数による表面粗さの関係において大きな変化は見られなかった。加工面のX線回折解析を行なった。電極の回転数を 200min^{-1} とした場合の例を図8に示す。この結果より、加工面に MoS_2 が付着していた。また、電極材料であるCuのピークは検出されなかった。

次に各試料の加工面の中央部に対して摩擦試験を3か所ずつ行なった。摩擦係数が0.3を超えると急激に摩擦係数が増加するので、このときの往復回数を潤滑限界回数と定義した。各回転数と潤滑回数の例を図9に、電極の回転数と潤滑限界回数の関係を図10に示す。これより、潤滑限界回数は回転数を増加させると減少する傾向があることが分かった。回転しない場合には、絶縁が回復するまでに放電が発生する異常放電

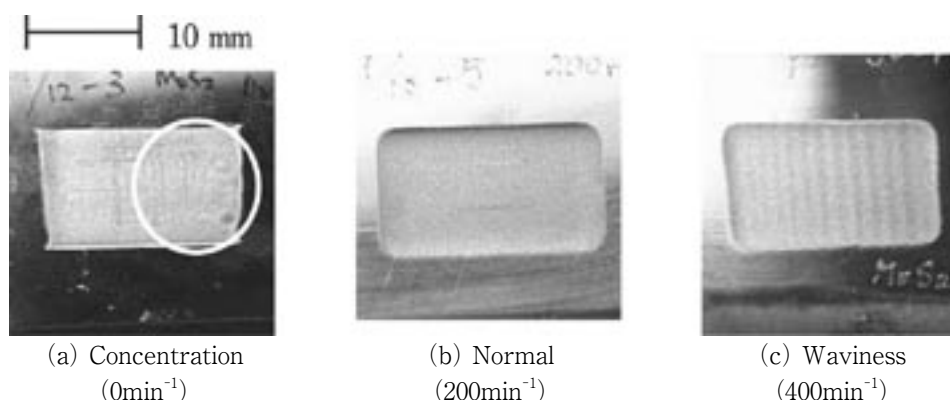


図6 加工結果の例

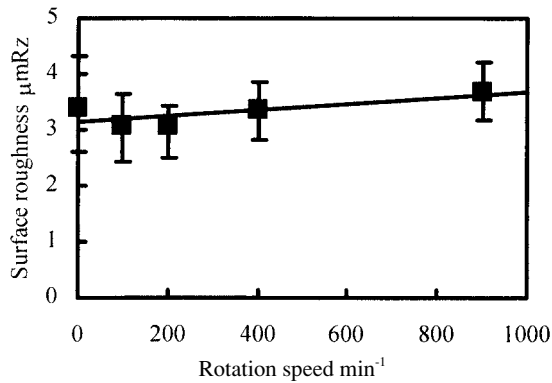


図7 表面粗さと回転数の関係

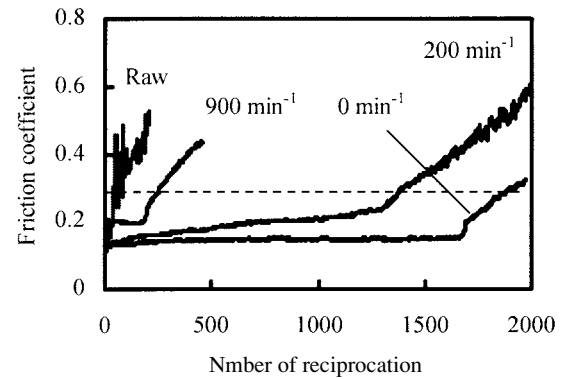


図9 摩擦試験における摩擦係数の変化

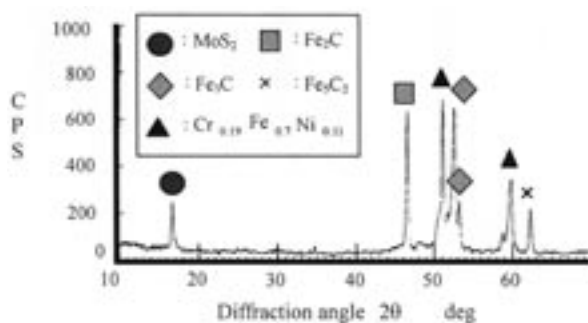


図8 加工面のX線回折

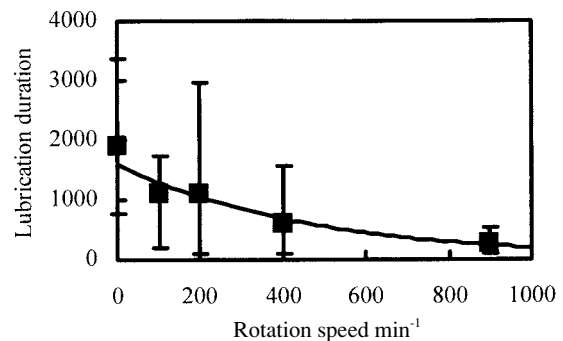


図10 潤滑限界回数と回転数の関係

が観察された。回転数が 900min^{-1} の場合には、異常放電は観察されなかったが、心ぶれにより電極が被加工物に接触して短絡する状態が観察されることがあった。回転させない電極と被加工物の距離は実測で心ぶれ量より大きい $50\mu\text{m}$ 程度であるが、回転電極を取り付けた放電加工機主軸上下動の周波数が低いため、いったん短絡すると表面が削り取られ、潤滑層が形成されにくかったと考えられる。しかし、回転させない場合には異常放電が発生し、これは表面粗さを低下させる原因になるため、避ける必要がある。

5. まとめ

MoS_2 粉末混入放電加工による潤滑層形成プロセスを解明するために加工現象を観察した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) MoS_2 粉末は、電界を印加すると電極間で往復運動した後、陽極に集まった。また、電極間で柱状になる現象も観察された。
- (2) 堆積可能な材料の物性値を比較した結果、融点が MoS_2 より低い材料には堆積可能であることが明らかになった。

- (3) 回転電極の回転数を増加させると、潤滑限界回数は減少した。しかし、放電集中を避けるためには電極を回転させた方がよかった。

今後の研究の見通し

上記の結果より、加工液の流れが少ないほうが粉末濃度が高くなり、その結果潤滑特性が向上すると考えられる。したがって、そのため、回転電極以外の細線電極による加工を試みる必要がある。堆積特性の改善のためには、被処理材表面の前処理や堆積を促進するような物質を加工液に添加することも有効であると考えられる。また、他の粉末を用いて堆積実験を行うことにより、粉末や被処理材の物性値が体積特性に与える影響が明らかになると考えられる。

今回は大気中のみの摩擦試験を行ったが、今後は真空中でも摩擦試験を行い、潤滑特性を明らかにする予定である。

論文・学会発表

- 1) Katsushi Furutani: "Electrical conditions of electrical discharge machining with powder suspended in working oil for titanium carbide accretion process", Proceedings of International Conference on Precision Engineering 2003/04, Singapore, pp. 532-538, p. 545, 2004
- 2) 古谷克司, 清水要祐: 「粉末混入放電加工による仕上げ面および潤滑面の同時形成 (第2報) —状態の観察による付着プロセスの推定—」, 精密工学会誌, 70, 5, pp. 683-688, 2004
- 3) 佐藤公道, 古谷克司, 三枝嘉孝: 「粉末混入放電加工による仕上げ面および潤滑面の同時形成 (第4報) 回転電極の適用」, 2004年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, pp. 375-376, 2004
- 4) 佐藤公道, 古谷克司, 三枝嘉孝: 「粉末混入放電加工における堆積メカニズムの解析—放電エネルギーと加工時間の関係—」, 電気加工学会全国大会 (2004) 講演論文集, pp. 49-52, 2004
- 5) 佐藤公道, 古谷克司, 三枝嘉孝: 「Ti粉末混入放電加工における堆積メカニズムの解析」, 2005年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, pp. 1331-1332, 2005

キャピラリー電気浸透流を用いた 粒子マニピュレーション法の開発

Development of Particle Manipulation Method Using Capillary Electro-osmotic Flow

03110

研究代表者 名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター

助教授 藤 正 督 Masayoshi Fuji

共同研究者 名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター

教授 高 橋 実 Minoru Takahashi

The technology to assemble particles as a method of the technique for making material in recent years attracts attention. The particle assembly technology is the technique to fabricate a new functional material and device by assembling two or three dimensional periodic structures with particles such as metals, oxides, and polymers.

It is expected that the material which has a multifunction and an intelligent function in the future can be made by assembling the particle with various functions arbitrarily.

The purpose of this study is a new technical development of the particle array with the capillary electro-osmosis used for the microanalysis method. We would like to apply the capillary electro-osmosis, which is actively researched in the field of chemical analysis, as a new technology for making materials. The under mentioned merit exists when this method is applied to the material processing. An indispensable device is only a power supply. It is easy to control a quantitative particle transport which uses the electro-osmotic flow by setting an electric experiment condition. The particle can also be arranged to the non-conducting material because the electro-osmotic flow is used. The composition of the cathode or anode side solution can be changed arbitrarily and independently. This is one of methods with which the contradicted requirement of dispersion and the flocculation is satisfied at the same time. Chemical or physical condition that the particle coheres can be set on the solution side which the particle extracts. On the other hand, the condition of dispersing particles can be set on the solution side where the particle is supplied. In this paper, the particle was arranged at an arbitrary position on the substrate by using the advantages of the capillary electro-osmotic methods; especially an indispensable condition to achieve a minute array was investigated.

研究目的

本法はキャピラリーの微細さを利用する点と、電気浸透流による粒子移送の制御を特徴としている。これらを活かし基板上の任意の位置にマイクロオーダーで

粒子配列を行うことを目的とした。特に、微細な粒子配列を達成するために不可欠なスラリー pH, 粒子濃度, 分散・凝集条件など条件の調査を中心に行った。具体的には、粒径 $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の SiO_2 粒子用いて、陽極溶液に使用する未凝集スラリーを調整する。本法

は粒子およびキャピラリーの表面チャージの制御、すなわちスラリー pH 制御が重要である。各種分散剤を検討することで、狙った pH での未凝集スラリーを調製する方法を検討した。一方、陰極溶液には水、HCl、ポリマー水溶液、を用いガラス基板への凝集付着が即座に起こる条件を検討した。これらは現有するゼータ電位計および粒度分布計を併用し検討した。

研究成果の概要

1. 緒言

今日、次世代の材料創製法として粒子集積化技術が注目を集めている。粒子集積化とは、金属、金属酸化物、高分子等の粒子により2次元もしくは3次的に周期構造を組み立てることにより新たな機能を持つ材料やデバイスを作製する技術である。具体的には、粒子を一個ずつ任意の位置に配置するといったマニピュレーション的な技術¹⁾や、一度に大量の粒子をパターン状に集積する自己組織膜を利用した手法²⁾があり、他にも様々な方法が試みられている。電子素子から多様な集積回路を設計するように、様々な機能を持つ粉体粒子を任意に集積させることで、将来的に多機能・インテリジェント機能を有する材料が作製可能であると期待されている。例としては、粒子集積パターンを利用した半導体デバイスの開発や、近年脚光を浴びているフォトリソグラフィの作製法として応用されている。本研究では微量分析法に用いられるキャピラリー電気泳動を利用した新規粒子配置・配列技術を提案する。本手法はキャピラリーの微細さを利用する点と、電気浸透流による粒子移送の制御を特徴としている。これらを活かし基板上の任意の位置にマイクロオーダーで粒子配列を行うことを目的とし、微細な配列を達成するために不可欠な条件を調査した。

2. 実験

粒子配列には Fig.1 に示したような一般的なキャピラリー電気泳動装置を利用した。なお、高圧電源は HCZE-30PN0.25 (松定プレジジョン)、UV 検出器は CE-1570 Intelligent UV/VIS Detector (日本分光)、またフューズドシリカキャピラリー (ジーエルサイエンス) は、長さ 50cm、内径 25 μ m の管を使用した。本実験では陽極側の泳動液を SiO₂ 粒子の懸濁液とし

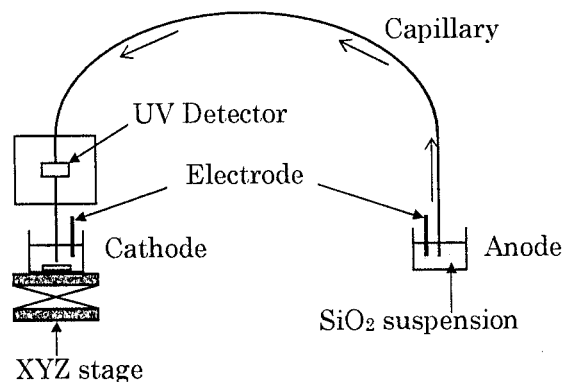


Fig.1 Capillary electrophoresis apparatus for particles arrangement.

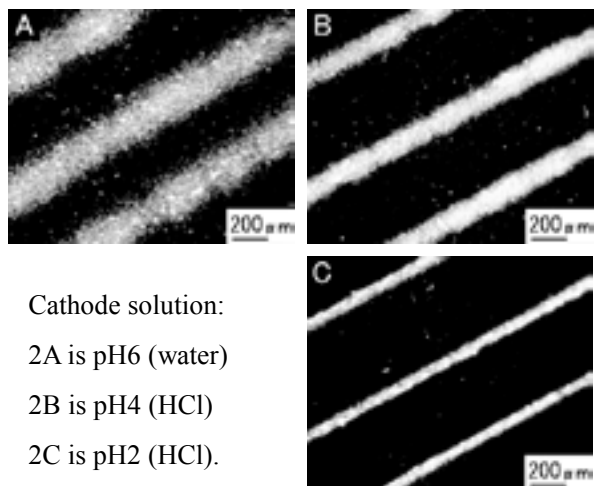
た。電圧を印加した際に生じる陰極方向への電気浸透流により SiO₂ 懸濁液をキャピラリー中に導き、陰極側まで移送した。キャピラリーから流出した粒子を XYZ ステージに設置した陰極溶液中の基板上に付着させた。この際、ステージ移動を制御し任意の粒子配列パターンを作製した。粒径 1.2 μ m、5.1 μ m の SiO₂ 粒子 (触媒化成工業) 用いて、それぞれ 2.2wt%、10wt% の懸濁水を調整し、陽極溶液に使用した。陰極溶液には水、HCl、ポリマー水溶液、基板は Si、Al を用いた。微細な配列が可能な条件を調査するため、キャピラリー内径、SiO₂ 粒子径、陰極溶液、基板、基板-キャピラリー間の距離、印加電圧、ステージ移動速度等を変化させ、光学顕微鏡、SEM を用いて作製した粒子配列を比較した。なお、基板-キャピラリー間距離は 50 μ m とし、配列を行った。

3. 結果および考察

微細な粒子配列の作製において特に重要と考えられる条件について以下に示す。

3.1 陰極溶液及び基板

本研究ではキャピラリーを介して移送した SiO₂ 懸濁液を、陰極側で適当な溶液中に放出し、基板上に粒子を配列する。この溶液の性質と基板の素材により、粒子の分散・凝集、基板への付着をコントロールできると考えた。はじめに、水中で作製した Si 基板上の粒子配列を Fig.2A に示す。陰極に水 (約 pH6) を用いた場合、作製した線状配列は僅かな時間の経過と共に拡散・崩壊した。ここで陰極溶液の pH 変化に対する配列状況を調査するため、陰極溶液に HCl を加え、配列を比較した (Fig.2B, 2C)。pH4、pH2 と pH を低くするに伴い、粒子は安定し、作製直後の微細な線状



Cathode solution:

2A is pH6 (water)

2B is pH4 (HCl)

2C is pH2 (HCl).

Fig.2 Optical micrograph of the arranged silica particles with a diameter of $1.2\mu\text{m}$, fabricated on silicon substrate in various cathode solutions. (Arrangement condition: Voltage was 3kV, Stage movement speed was $100\mu\text{m/s}$).

配列が維持された。液中における基板への粒子の配列には、粒子間の凝集力、基板-粒子間の付着力が強く影響を及ぼす。Si 基板を用いた場合、高 pH 域では表面のマイナスチャージによって粒子間、基板-粒子間共に反発を示し、粒子は拡散した。これに対し低 pH 域では表面電荷が抑制されるので、凝集・付着力が高まるため、粒子は付着安定化し配列直後の微細な形状を維持したと考察された。さらに表面電荷のタイプが異なる Al 基板を用いた場合にも、同様に低 pH 域で配列幅の微細化が認められた。以上のように Si, Al のどちらの基板を用いても、陰極のみ低 pH 溶液を用いることで、微細な配列が可能となることがわかった。

蒸留水中での配列における粒子の拡散は、水の対流や僅かな振動が一因であると考えられる。そこで溶液の粘性向上の目的で、陰極溶液中にポリマーを添加し、配列状況を調査した。ポリマーにはポリアクリリックアシッド水溶液 5wt% (pH2.4) を用いた。その結果、粒子は安定に付着し、線幅 $20 \sim 30\mu\text{m}$ 程度の微細な配列が作製できた (Fig.3A, 3B)。これは既に述べた低 pH による影響に加え、粘性の向上による溶液の振動・対流の抑制により正確な線状配列が達成されたと考えられる。さらにポリアクリリックアシッドの SiO_2 に対する相互作用も高い凝集性に影響したものと考察された。

3.2 キャピラリー内径と粒子径

粒径 $5.1\mu\text{m}$ の SiO_2 により作製した粒子配列を Fig.4A, 4B に示す。 $1.2\mu\text{m}$ 粒子を用いた時と同程度の

線幅 ($20 \sim 40\mu\text{m}$) の配列を作製でき、また任意の粒径を持つ SiO_2 で構成することが可能であった。また、これら内径 $25\mu\text{m}$ のキャピラリーを用いて粒子配列を作製した結果、ほぼ内径に対応した線幅の配列を作製できることが確認された (Fig.3, 4)。

4. 結論

- 1) キャピラリー電気泳動を応用することにより、簡易な手法で数十ミクロンオーダー幅の SiO_2 粒子配列を作製することができた。また線幅等の配列スケールはキャピラリーの内径によりコントロールでき、さらに任意の粒径を持つ SiO_2 で構成することが可能であった。
- 2) 微細な配列の作製には、陰極溶液の低 pH、高粘性等の条件が必要とされ、粒子間の凝集と粒子-基板間の付着の制御が不可欠であった。

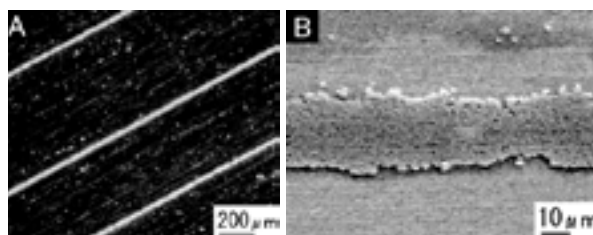


Fig.3 (A) Optical micrograph of the arranged silica particles with a diameter of $1.2\mu\text{m}$, fabricated on aluminum substrate in poly(acrylic acid) solution. (B) SEM image of the arranged particles as shown in (A). The sample of (B) was dried up after removing polymer solution. (Arrangement condition: Voltage was 3kV, Stage movement speed was $100\mu\text{m/s}$).

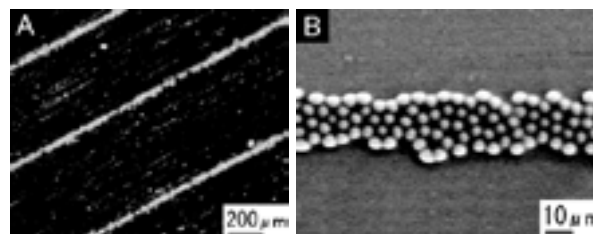


Fig.4 (A) Optical micrograph of the arranged silica particles with a diameter of $5.1\mu\text{m}$, fabricated on aluminum substrate in poly(acrylic acid) solution. (B) SEM image of the arranged particles as shown in (A). The sample of (B) was dried up after removing polymer solution. (Arrangement condition: Voltage was 6kV, Stage movement speed was $150\mu\text{m/s}$).

3) 正確な配列パターンの作製には、印加電圧とステージ移動速度の適切な制御が要求された。

今後の研究の見通し

電子素子から多様な集積回路を設計するように、様々な機能を持つ粉体粒子を任意に集積させることで、多機能・インテリジェント機能を有する材料が作製可能であると期待されている。例としては、粒子集積パターンを利用した半導体デバイスの開発や、近年脚光を浴びているフォトニック結晶の作製法として応用されている。現在、AFMにより一粒一粒を集積する方法や一度に大量の粒子をパターン状に集積する方法が提案されているが、これらの中間的な量をコントロールでき、安価で、かつパターンニングなどの前処理を必要としない粒子配列技術が必要とされている。一方、分析化学の世界では高価なマイクロカラムを用いたHPLCに変わる分析法としてキャピラリー電気泳動法が脚光をあびている。これは測定に用いる試料が微量でかつ高価なクロマトカラムの代わりに使い捨てキャピラリーを用いるものである。原理は両端に電位差があるキャピラリー内に発生する電気浸透流を用いイオンの移動度の差から分離分析をするものである。

本法はこの浸透流に粒子を輸送させ出口付近で適切に成形させ、非常に簡便な粒子配列技術とした。また、電気制御である為、コントロールが容易で種々のパターンを描きやすいことが示された。物質輸送は電気仕掛けであるが、電気泳動の様に基板が導電性である必要はなく、多くの素材に対する材料創製法として応用可能であることが示された。また、電気浸透流を利用するだけなので、どんな物質でも運べる、理論的にはイオン、分子、粒子あるいはこれらの混合物が素材として使える。これによって、単一素材からなる材料だけではなく、複合材料やハイブリッド材料を一段階のプロセスで成形可能であり多次元機能材料の有力なプロセス技術となりうる。各種センサー、デバイス、アクチュエータ、マイクロマシンをはじめ新しい創薬法への応用も可能であり、新規市場開拓の基盤技術として大いに期待できる。

参考文献

- 1) M. Egashira, T. Konno, M. Shinya, *J. Intell. Matl. Sys & Struct.*, 7, 267 (1996).
- 2) Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 37, 551 (1998).

有機溶媒の超音波アーク放電による炭素微粒子の製造

Synthesis of Carbon Nanomaterials in Organic Solutions by an Electric Plasma Discharge in Ultrasonic Cavitation Field

03113

研究代表者 東北大学多元物質科学研究所 教授 中 村 崇 Takashi Nakamura
共同研究者 東北大学多元物質科学研究所 助手 柴 田 悦 郎 Etsuro Shibata

A newly-developed method permits an electric plasma discharge to occur with relatively low electric power in insulating organic solutions due to the presence of an ultrasonic cavitation. A stable electric plasma could be generated in an ultrasonic cavitation field containing a thousand tiny activated bubbles, in which the electric conductivity could be improved due to formed radicals and free electrons, using copper electrodes and a titanium ultrasonic horn. This method allowed us to synthesize pyrolytic amorphous carbon nanoparticles smaller than about 30 nm in diameter from benzene liquid. In addition, we synthesized TiC nanoparticles about 50–150 nm in size, and copper nanoparticles smaller than 10 nm, which were encapsulated in multilayered graphite cages. Finally, we used GC-MS and MALDI-TOF-MS to observe and analyze the polymerized compounds and the degree of polymerization of the benzene liquid after the plasma treatment.

研究目的

フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノカプセルなどナノカーボン製造方法の主なものとしては、アーク放電法¹⁻⁵⁾、レーザー蒸発法⁶⁻⁸⁾およびCVD法⁹⁻¹³⁾が挙げられる。どれも、高価な装置を必要とした気相プロセスである。著者らは、ナノカーボン材料の新規合成法として、絶縁性の有機溶媒中の超音波キャビテーション場で放電プラズマを生起させるプロセスを開発した。

超音波プロセスは、従来から溶液中での微粒子の合成に利用されてきた¹⁶⁾。超音波の照射により生成する超音波キャビテーション場では無数の微細気泡の圧壊により、「ホットスポット」と呼ばれる局所的に非常に高温かつ高压の領域が生成する¹⁷⁻¹⁹⁾。有機溶媒の場合では、このホットスポットで生成した分子ラジカルおよび遊離電子により電気伝導性が向上すると考え

られる。このラジカル等を含む活性化された多数の微細気泡の存在により、液体ベンゼンなどの絶縁性の溶媒中においても、超音波キャビテーション場では、低電力で放電プラズマを安定して生起させることができる^{20, 29)}。

本研究では、この新規合成法により、液体ベンゼン中でグラファイト層に内包されたTiC微粒子およびCu微粒子（カーボンナノカプセル）ならびにアモルファスカーボン微粒子を作製した。生成したカーボンナノカプセルおよびアモルファス状カーボン微粒子の形態観察および構造解析を透過型電子顕微鏡（TEM）により行った。また、アモルファスカーボン微粒子の構造解析はラマン分光計でも行った。実験後の液体ベンゼンに関しては、含有される有機化合物の同定ならびに重合度をガスクロマトグラフ質量分析（GC-MS）およびマトリックス支援レーザーイオン化飛行時間型質量分析（MALDI TOF-MS）を用いて分析した。

研究成果の概要

1. 実験方法

実験方法の詳細を以下に示す。まず、ガラス容器に入れた 100ml の液体ベンゼン（和光，S 級）に、直径 18mm のチタン製超音波ホーンを挿入後、ガラス容器を氷浴で冷却し、テフロン製の蓋で密封した。Ar ガスを容器内に流通させ、不活性雰囲気にした。超音波の照射は超音波ホモジナイザー（日本精機製作所，600W，20kHz，US-600NCVP）を用いた。図 1 に示すように、直径 2 mm の純銅製の電極二本を互いに 1 mm 離し、ガラス容器内の超音波ホーンの直下に挿入した。電極とホーン先端の距離は、ガラス容器下の Z 軸精度ステージにより調節し、その間の抵抗を測定することで接触してないことを確認した。超音波照射しながら、直流定電圧電源ユニット（A&D，AD-8735）を用いて、電極間の電圧を直流 55V に維持した。電源ユニットの電流の上限設定は、1.58A とした。超音波照射を伴わないと、直流電圧 55V では放電プラズマは発生しなかった。図 1 の写真のように超音波照射を伴うと、ホーン下の超音波キャビテーション場で放電プラズマが安定的に発生した。放電プラズマが発生しているときは、電極間の電流が電源ユニットの電流上限よりも高くなり、瞬間的に電圧が低下する。そのため、放電は間欠的に起きる。電極および超音波ホーン下面の摩耗（金属の蒸発）により放電プラズマが発生しにくくなった場合は、Z 軸精度ステージを用いて電極の位置をホーン先端の近づけた。実験時間は約 1 時間とした。

合成したカーボンナノカプセルおよびアモルファス

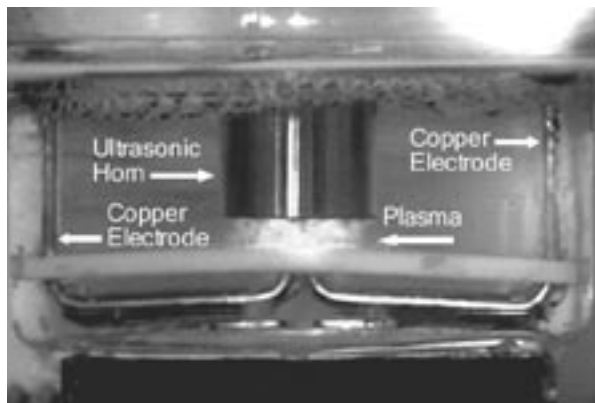


図 1 液体ベンゼン中の超音波キャビテーション場における放電プラズマの写真

カーボン微粒子の形態観察および構造解析は、300kV 透過電子顕微鏡（JEM-3010）により行った。観察用サンプルはカーボン微粒子が分散した実験後の液体ベンゼンをマイクログリッドに滴下することにより作製した。カーボンナノカプセルの内包微粒子の構造解析は電子線制限視野回折図形（SAED）ならびに高分解画 TEM 像の高速フーリエ変換（FFT）で得られるデジタル回折図形により行った。複雑な回折図形の解析では、Cu，Ti，TiC および 75%Ti-25%Cu 合金の標準試料の回折図形と比較することにより、結晶構造の同定を行った。

ラマン分光分析（T6400 Dilor-Jobin Yvon-Spex spectrometer）に用いた試料の採取は、343K で真空ロータリーエバポレータを用いて行った。約 1 時間の実験で、液体ベンゼンから約 30mg のカーボン粉末を得た。ラマン分光分析は、室温で、波長 514.5 nm の Ar イオンレーザーを用いて行った。比較のため、合成グラファイト粉末（1～2 μm ，Aldrich）および合成単結晶ダイヤモンド粉末（1 μm ，Aldrich）のラマンスペクトルも測定した。含有金属の発光による直線バックグラウンドはラマンスペクトルから差し引いた。

実験後の液体ベンゼンは、ガスクロマトグラフ質量分析計（Hewlett-Packard 6890/5973）により分析した。用いたキャピラリーカラムは、HP-5MS である。個々の有機化合物の同定は、NIST リファレンスライブラリにある標準化合物の質量スペクトルとの比較を基に行った。また、実験後の液体ベンゼン中に含有される化合物の重合度の分析は MALDI-TOF-MS を用いて行った。測定条件は、陽イオンを検出する反射モードである。マトリックスは 10mg/ml の 2，5-ジヒドロキシ安息香酸（DHB）のアセトニトリル溶液（和光，S 級）を用いた。マトリックスとサンプルの容積混合比は約 1：1 とした。

2. 実験結果

液体ベンゼンから合成したアモルファスカーボン微粒子の形態観察を透過電子顕微鏡（TEM）で行った。低倍率では、図 2(a) に示すようにカーボン微粒子の凝集体を観察された。図 2(b) は、図 2(a) の一部の拡大画像を示している。写真画像のコントラストから、カーボン微粒子は直径約 30nm 未満であることが判断できる。図 2(c) は、カーボン微粒子の高分解 TEM

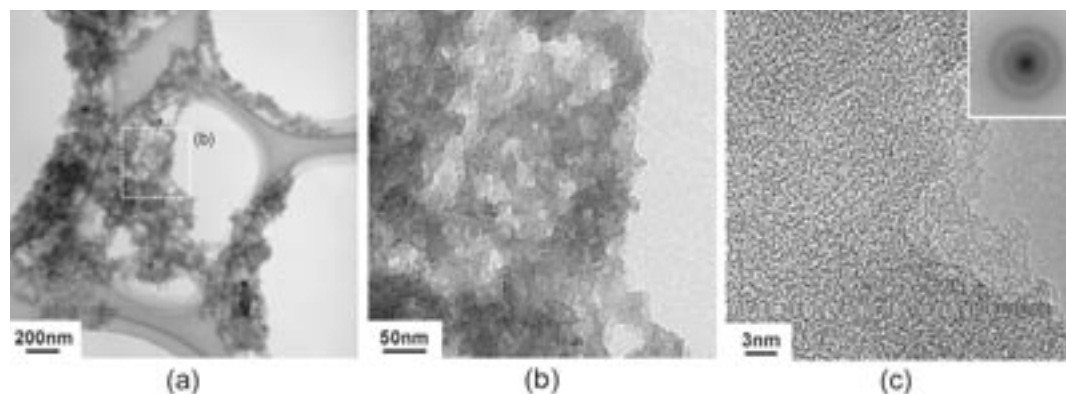


図2 アモルファスカーボン微粒子の透過電子顕微鏡写真 (a) 低倍率写真；(b) (a) の拡大像；(c) (a) の縁部分の高分解 TEM 像および制限視野回折図形

(HRTEM) 像を示しており、アモルファス状の非常に不規則な構造が明らかとなっている。このアモルファスカーボン微粒子の制限視野回折図形も図2(c)に同時に示している。これは不鮮明なハローのグラファイトリングから成り、本研究で得られたカーボン微粒子がアモルファスカーボンの一種であることを示している。

図3は、液体ベンゼンから得られたカーボン微粒子のラマンスペクトルを示している。比較のために図中には合成グラファイト粉末と合成単結晶ダイヤモンド粉末のラマンスペクトルを示している。実験で得られたカーボン微粒子のスペクトルに対しては、ガウシア

ンフィッティングがなされている。グラファイト構造に乱れが生じると、 1580cm^{-1} のラマンバンドの他に 1360cm^{-1} および 1620cm^{-1} にラマンバンドが見られるようになる。構造の乱れが大きくなるとともに 1360cm^{-1} および 1620cm^{-1} のバンドの 1580cm^{-1} のバンドに対する相対強度が増し、ピークの形状は全体的にブロードになることが知られている。 1360cm^{-1} および 1620cm^{-1} のバンドは構造の乱れに起因し、これらのバンドは、グラファイト本来の G バンド (1581cm^{-1}) に対して、D バンド (1360cm^{-1}) および D' バンド (1620cm^{-1}) と略称される。図3のグラファイト粉末のスペクトルでは G バンドの鋭いピーク、ダイヤモンド粉末では D バンドの鋭いピークが見られる。実験で得られたカーボン微粒子のスペクトルでは、G バンドのピークと D バンドのピークが同時に見られ、それらの形状は相当になだらかである。これは、実験で得られたカーボン微粒子の構造が乱れたアモルファス状であることを示している。

表1は、実験で得られたカーボン微粒子のラマンスペクトルのフィッティング結果ならびにアセチレンを用いたプラズマ CVD によるダイヤモンドライクカーボン (DLC) フィルムのラマンスペクトル²²⁾、グラファイト粉末を遊星ミルでの 1000 時間粉碎処理することにより生成したアモルファスカーボンのラマンスペクトルの結果²¹⁾を示している。実験で得られたカーボン微粒子のラマンスペクトルは、グラファイト粉末を 1000 時間遊星ミルで粉碎して作成したアモルファスカーボンのスペクトルとほぼ同じである²¹⁾。プラズマ CVD 法で作成した DLC フィルムのラマンスペクトルは、実験で得られたカーボン微粒子のスペクトルとは異なり、D バンドがよりなだらかな幅広いピークを示している²²⁾。実験で得られたカーボン微粒

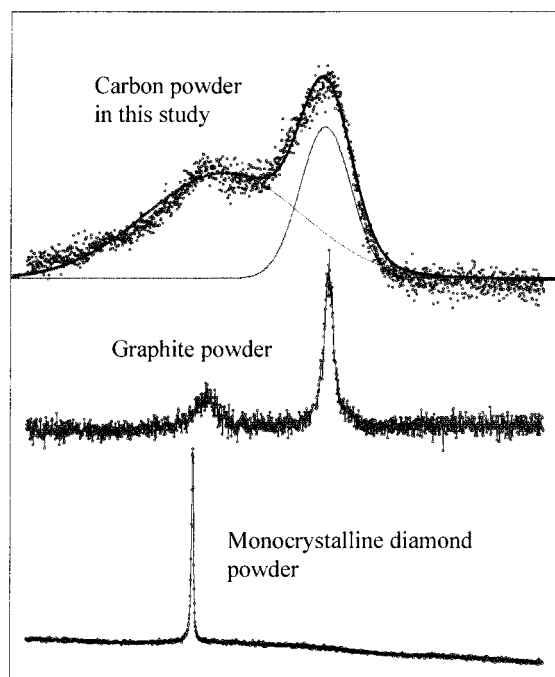


図3 実験で得られたカーボン微粒子ならびに他のカーボン材料のラマン分光スペクトル

表1 実験で得られたカーボン微粒子ならびに他のカーボン材料のラマンス分光分析結果

Samples	Raman peak position (cm ⁻¹)		Raman FWHM ^c (cm ⁻¹)		I_D/I_G ^d
	D-band	G-band	D-band	G-band	
Carbon Powder in this study	1387	1573	337.7	109.1	0.75
Synthetic graphite powder	1359	1581	47.4	24.2	0.23
Synthetic diamond powder	1331	—	5.3	—	—
DLC film ^a	1378	1541	376.7	157.3	0.56
Amorphous carbon (milled graphite) ^b	1390	1586	351.9	126.4	1.38

^a Diamond-like amorphous carbon film prepared by the plasma CVD method using C₂H₂²²⁾.

^b Graphite mechanically milled by stainless ball for 1000 h (amorphous carbon)²¹⁾.

^c Full width half maximum (FWHM).

^d Intensity ratio of D-band to G-band.

子はアモルファス構造ではあるが、DLC フィルムほど乱れた構造ではない。これは恐らく、本実験での放電プラズマでは、ベンゼン分子のカーボン六角構造がわずかに残ったためと考えられる。

液体ベンゼン中でチタン製超音波ホーンおよび銅製電極を用いて生成したカーボンナノカプセルを透過電子顕微鏡 (TEM) で観察した。図 4(a) および (b) に示すように、グラファイト層に内包された径約 50 ～ 150nm の微粒子 (カーボンナノカプセル) が観察された。図 4(b) に示されるグラファイト層間の幅は約 0.34nm で、グラファイト (002) 面の格子間隔に近い値である。このカーボンナノカプセルの制限視野回折図形を図 4(c) に示す。この回折図形は結晶状の内包微粒子からのスポットと粒子周囲の生地部分のアモルファスカーボンからのリングで構成されている。

図 4(c) の回折スポットから内包微粒子が TiC であることが確認される。他には、グラファイト層のスポットが見られる。TiC 微粒子は、超音波ホーンの表面から蒸発した Ti と熱分解カーボンとの反応によって

生成されたと考えられる。カーボンナノカプセルのグラファイト層は、カーボンを溶解した熔融状態の Ti の冷却段階で、過飽和のカーボンの析出により形成されたと考えられる。一般的に、磁性材料などの金属微粒子の表面を覆っているグラファイト層は、酸化を防ぐ効果がある²³⁾。本研究で得られたカーボンナノカプセルの大きさと形状は、一般的なアーク放電法で合成された鉄族金属 (Fe, Ni, Co) のカーボンナノカプセルに類似していた^{4,5)}。また、図 5(a) に示すように、グラファイト層に内包された径 10nm 未満の金属微粒子も観察された。このカーボンナノカプセルの大きさと形状は、真空中でのニッケルとグラファイトのマグネトロンスパッタリングによって合成されたカーボンナノカプセルと類似している²⁴⁾。しかし、本研究のナノカプセルはやや不規則な形である。この差は、カーボンナノカプセルの合成法に由来していると考えられる。

粒子径 10nm 未満のカーボンナノカプセルの内包金属微粒子を同定するために高速フーリエ変換 (FFT)

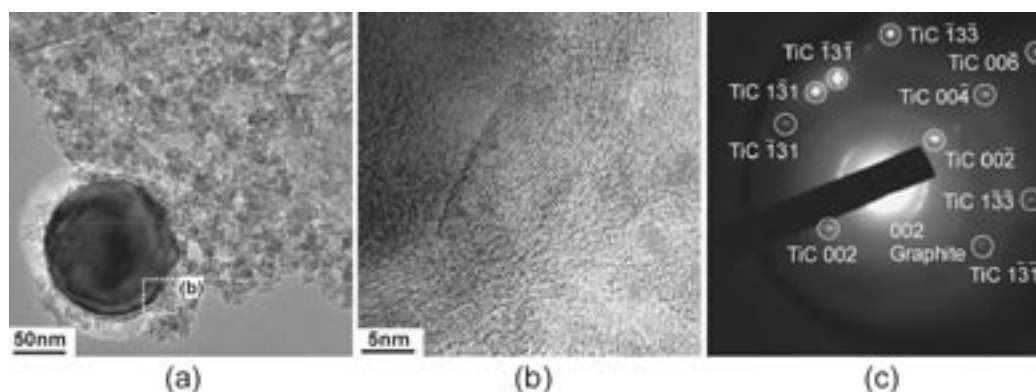


図4 TiC 微粒子内包カーボンナノカプセルの透過電子顕微鏡写真：(a) 低倍率写真；(b) (a) のカーボンナノカプセルの縁部分の高分解写真；(c) (b) の制限視野回折図形

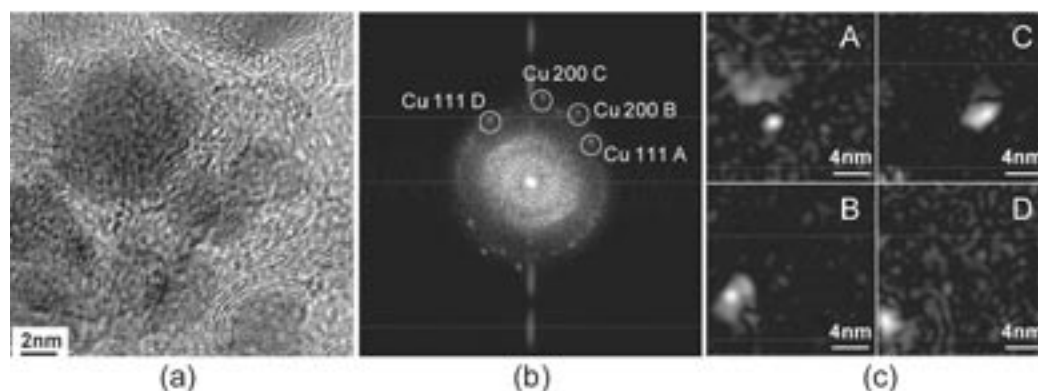


図5 径10nm未満のカーボンカーボンナノカプセルの透過電子顕微鏡写真：(a) 高分解像；(b) (a) のフーリエ変換によるデジタル回折図形；(c) (b) の回折スポットの逆フーリエ変換像

を行った。図5(a)の高分解TEM像のフーリエ変換によるデジタル回折図形を図5(b)に示す。図5(b)のスポットのほとんどは、Cu(111)とCu(200)に起因する。これらの微粒子は銅電極からの蒸発によって生成したと考えられる。デジタル回折図形中のCuのスポット(A～D)の逆フーリエ変換像(白色)は、図5(c)に示すように、カーボンナノカプセルの内包金属微粒子の位置に対応していることがわかる。図5(c)では、微粒子の一部のみが、白く画像化されているが、これはおそらく、粉末サンプルのため微粒子同士が重なり、解像度が落ちたためと考えられる。いずれにしても、このようにフーリエ変換のデジタル回折像からこれら径10nm未満のカーボンナノカプセルの内包金属微粒子が主にCuであることがわかる。

TiC微粒子とCu微粒子の大きさの違いに関しては、Tiは容易にTiCへと炭化されるので、その反応量分が大きくなったと考えられる。本研究の方法では、任意の金属微粒子を内封したカーボンナノカプセルの合成が超音波ホーンの先端および電極の金属を選択することで可能である。特に、炭化物を生成する鉄系金属(Fe, Co, Ni)に関しては、容易にカーボンナノカプセルが生成すると考えられる。内包微粒子が炭化物の場合でも、熱処理を施すことにより内包微粒子を金属微粒子に変換可能と考えられる。

2.1 実験後の液体サンプルのGC-MSおよびMALDI-TOF-MS分析

実験後の液体ベンゼンは黄色に変色し、何らかの重合が起こったことが示唆された。図6に、実験後の液

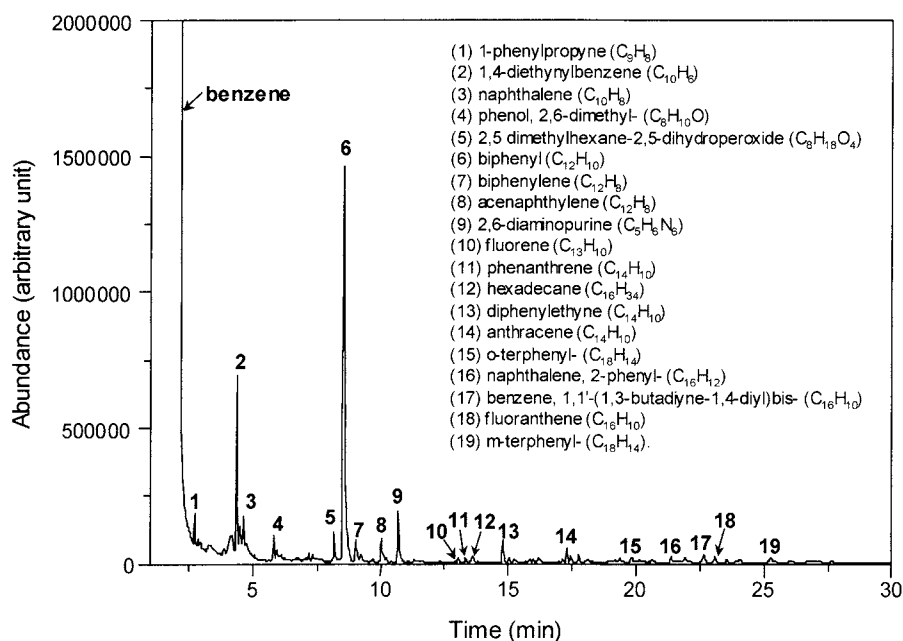


図6 実験後の液体ベンゼンのGC-MSスペクトル

体ベンゼンに関して、分子量 230 未満の GC-MS スペクトルを示しているが、多種の有機化合物が存在していることがわかる。主に生成した化合物はビフェニル ($C_{12}H_{10}$) および 1,4- ジエチニルベンゼン ($C_{10}H_6$) であった。他にも、多環芳香族が低濃度で確認された。また、少量のフェノール、2,6- ジメチル- ($C_8H_{10}O$)、2,5- ジメチルヘキサ-2,5- ジヒドロペルオキシド ($C_8H_{18}O_4$)、および 2,6- ジアミノプリン ($C_5H_6N_6$) が存在したが、これは溶液に混入した空気よるものと考えられる。実験後の液体ベンゼンに見られる多環芳香族の種類は、液体トルエン中のレーザー照射^{25,26)} やアーク放電²⁷⁾ によって生成した化合物と良く一致している。液体ベンゼン中で超音波照射のみを 1 時間行った Katoh ら²⁸⁾ も、液体ベンゼンが黄色に変化することを報告している。超音波照射処理のみであるため多環芳香族の生成は本研究よりも少量であった。

図 6 の GC-MS スペクトルより、プラズマ中のベンゼン分子は、フェニル、アルカン、H および C のラジカルに分解したと考えられる。周囲の液体により急冷され、これらのラジカルが、カーボン微粒子や多環芳香族などのより安定な化合物を形成したと考えられる。例えば、ビフェニルの生成は、おそらく、プラズマ中の高温場でベンゼンの C-H 結合が解離することで形成された 2 つのフェニルラジカルの結合によるものと考えられる。

実験後の液体ベンゼン中に高分子ポリマーが存在するか否かを検討するため、MALDI-TOF-MS による

分析を行った。結果を図 7 に示す。図 7 に示したスペクトルから、分子量が 664, 856, 1200, および 1372 前後の高分子化合物が生成していることがわかる。図 7 中の挿入図に示すように、分子量 900 前後のスペクトルピーク間の距離が分子量 14 であることがわかる。これは CH_2 のフラグメントに対応し、これが縮合してポリマー化したことが示唆される。このように、プラズマにより、ベンゼンの高分子重合反応がナノカーボン微粒子の生成と並行して進んでいたことがわかる。

3. 結言

ナノカーボン材料の作製方法として、有機溶媒中の超音波キャピテーション場で安定して放電プラズマを生起させる新規プロセスを開発した。本研究では、液体ベンゼンを用い、この新規プロセスで、アモルファスカーボン微粒子ならびに粒子径 50 から 150nm の TiC 微粒子内包カーボンナノカプセル、粒子径 10nm 以下の Cu 微粒子内包カーボンナノカプセルを作製した。本方法により、電極ならびに超音波ホーン先端の金属を選択することにより、任意の金属を内包したカーボンナノカプセルの作製できる可能性が示された。実験後の液体ベンゼンの GC-MS 分析により、生成した主要な低分子量化合物はビフェニル ($C_{12}H_{10}$) ならびに 1,4- ジエチニルベンゼン ($C_{10}H_6$) であった。また、MALDI-TOF-MS による分析により、分子量が 664,

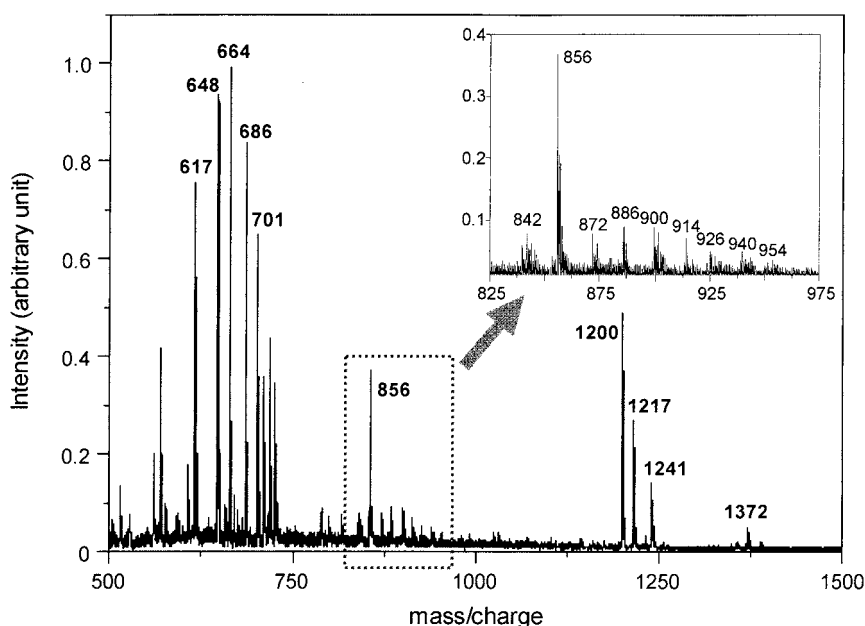


図 7 実験後の液体ベンゼンの MALDI-TOF-MS スペクトル

856, 1200, および 1372 前後の高分子化合物が生成しており, 高分子重合反応がナノカーボン微粒子の生成と並行して進んでいたことがわかった。

今後の研究の見通し

鉄金属ならびにコバルト金属内包のカーボンナノカプセルを本プロセスにより作製する。有機溶媒はエタノールを用いる。純鉄製ならびにコバルト製電極と超音波ホーンチップを用いて作製する。生成するカーボンナノカプセルの内包粒子のほとんどが炭化鉄であるため金属鉄に還元分解する必要がある。Ar または Ar-3%H₂ 雰囲気での熱処理 (300℃ ~ 800℃, 1h ~ 3h) する。その際, 粒径が粗大化せず, かつ形状が球状を保ちつつ金属に還元する最適条件を明らかにする。作製したカーボンナノカプセルの磁性を測定し, 今後の磁性材料やドラッグデリバリー磁性キャリアへの応用を模索する。

参考文献

- 1) W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* 347 (1990) 354-358.
- 2) S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56-58.
- 3) C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, *Nature* 388 (1997) 756-758.
- 4) Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya, Y. Nishina, *J. Phys. Chem. Solids* 54 (1993) 1849-1860.
- 5) Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, S. Yamamuro, K. Wakoh, A. Kasuya, Y. Nishina, *Chem. Phys. Lett.* 212 (1993) 379-383.
- 6) H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162-163.
- 7) T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 243 (1995) 49-54.
- 8) Y. Zhang, S. Iijima, *Phil. Mag. Lett.* 78 (1998), 139-144.
- 9) W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zhou, R.A. Zhao, G. Wang, *Science* 274 (1996) 1701-1703.
- 10) Z.W. Pan, S.S. Xie, B.H. Chang, C.Y. Wang, L. Lu, W. Liu, W.Y. Zhou, W.Z. Li, L.X. Qian, *Nature* 394 (1998) 631-632.
- 11) M. Terrones, N. Grobert, J.P. Zhang, H. Terrones, J. Olivares, W.K. Hsu, J.P. Hare, A.K. Cheetham, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *Chem. Phys. Lett.* 285 (1998) 299-305.
- 12) J.C. Angus, C. Hayman, *Science* 241 (1988) 913-921.
- 13) D.L. Pappas, K.L. Saenger, J. Bruley, W. Krakow, J.J. Cuomo, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 5675-5684.
- 14) P. Gerhard, S. Löffler, K.-H. Homann, *Chem. Phys. Lett.* 137 (1987) 306-310.
- 15) J.B. Howard, J.T. McKinnon, Y. Makarovskiy, A.L. Lafleur, E.M. Johnson, *Nature* 352 (1991) 139-141.
- 16) T.J. Mason (Ed.), *Advances in sonochemistry*, vol. 3, JAI Press, 1999.
- 17) E.A. Neppiras, *Phys. Rep.* 61 (1980) 159-251.
- 18) Y.T. Didenko, W.B. McNamara III, K.S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 5817-5818.
- 19) W.B. McNamara III, Y.T. Didenko, K.S. Suslick, *Nature* 401 (1999) 772-775.
- 20) E. Shibata, R. Sergiienko, H. Suwa, T. Nakamura, *Carbon* 42 (2004) 885-888.
- 21) K. Niwase, T. Tanaka, Y. Kakimoto, K.N. Ishihara, P.H. Shingu, *Mater. Trans., JIM* 36 (1995) 282-288.
- 22) M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, *Solid State Commun.* 66 (1988) 1177-1180.
- 23) X.L. Dong, Z. D. Zhang, S.R. Jin, W.M. Sun, X.G. Zhao, Z.J. Li, Y.C. Chuang, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 1782-1790.
- 24) O. Mamezaki, H. Adachi, S. Tomita, M. Fujii, S. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 6680-6683.
- 25) J. Pola, M. Urbanová, Z. Bastl, Z. Plzák, J. Šubrt, V. Vorlíček, I. Gregora, C. Crowley, R. Taylor, *Carbon* 35 (1997) 605-611.
- 26) R. Katoh, H. Yokoi, S. Usuba, Y. Kakudate, S. Fujiwara, *Chem. Phys. Lett.* 291 (1998) 305-310.
- 27) M.T. Beck, Z. Dinya, S. Keki, *Tetrahedron* 48 (1992) 4919-4928.
- 28) R. Katoh, E. Yanase, H. Yokoi, S. Usuda, Y. Kakudate, S. Fujiwara, *Ultrasonic Sonochemistry* 5 (1998) 37-38.
- 29) R. Sergiienko, E. Shibata, H. Suwa, T. Nakamura, Z. Akase, Y. Murakami, D. Shindo, *Ultrasonic Sonochemistry*, in press.

表面コーティング構造化された食品用でん粉粉体の開発

Development of Food-Starch Granules Structured with Surface Coating

03114

研究代表者 明治大学農学部 助教授 中 村 卓 Takashi NAKAMURA

We have developed a new production process for food-starch granules structured with surface coating. This process consists of two ideas, modifying with food materials and under the dry condition keeping with starch powder. We investigated the utilization of gellan-gum as a food material and the application of Agro Master (manufactured by Hosokawa Micron Corporation) as a dry-modifying machine. The surface microstructures of the modified starches were observed under an atomic force microscopy (AFM) to analyze the coating of starch granules. The starch surface treated with gellan-gum was a smooth structure and not the same as native starch surface, which showed a rough protruding structure, 5-20 nm height and 50—150 nm diameter. The gelatinization properties of the starch treated with gellan-gum and then Ca-cation were analyzed. The swelling power and the soluble-sugar value were decreased with modifying combination of gellan-gum and then Ca-cation. These results indicate that the starch modified by structuring with surface coating shows the lower swelling and solubility of the granule during gelatinization.

研究目的

でん粉は直径約 10 ～ 60 μ m 程度の粒からなる代表的な粉体食品素材である。食品用途ででん粉を使用する際の欠点として、加熱調理した際に口の中でまとわり付くような糊っぽい食感を示す性質が挙げられる。糊っぽくない食感を示すでん粉素材があればさらに食品用途が広がり、より高品質の加工食品を提供できる。そこで、加熱糊化した際に糊っぽくない食感を示すような新規加工でん粉の開発を目標に研究を進めている。研究の方向性として以下の 2 点に焦点を当てている。①食品素材であるので化学薬品を使用せずより安全性の高い食品素材方法を目指す。②環境負荷のできるだけ少ない方法を目指す。

糊っぽい食感はやでん粉粒が糊化時に膨潤崩壊し内部よりアミロースが溶出するために起こると考えられて

いる。その防止のためにでん粉粒表面をコーティングし不溶性（固定化）マトリクスを形成させる（すなわち構造化させる）ことにより糊化時にでん粉粒の膨潤崩壊を抑制できるのではないかという構想に至った。

具体的には、食品粉体素材としての安全性の観点から、現在使われているでん粉以外の食品素材をコーティング原料とする。これは、化工でん粉のような化学薬品を使わないので、より安全性が期待される。また、均一にでん粉粒表面をコーティング構造化することを目標として、ホソカワミクロン社製アグロマスターを用いる。これは乾式に近い粉体加工法であるので、スラリー湿式反応のような高 BOD 廃水の処理や高度乾燥の必要が無い。つまり、環境負荷の低減の観点からも、廃水処理という付帯設備が無く、エネルギーコスト的にも環境にやさしい反応プロセスである。

本研究は、食品素材によりでん粉粒表面のナノスケ

ール領域を均一コーティング構造化することにより、でん粉の糊化特性を制御するという新たなでん粉粉体加工法の開発の契機になると期待される。

研究成果の概要

はじめに

食品用途で、でん粉を使用する際の欠点として、加熱調理した際に口の中でまとわり付くような糊っぽい食感を示す性質が挙げられる。それを改善するため糊化膨潤を抑制する加工ででん粉が種々作られた。しかし、それらのほとんどは化学薬品処理が行われており、そのため製品への化学薬品の残留が懸念される。また、これらの加工ででん粉はスラリー湿式反応で製造されており廃水が出るなど環境面の問題があげられる。そこで、環境負荷の少ない乾式に近い物理的手法を用い、食品素材であり Ca カチオンの存在下、不溶性の強固なゲルを形成するジェランガムをでん粉粒表面にコーティングし、でん粉を改質することを目的とした。

方 法

加工方法のスキームを図 1 に示した。流体運動型粒子加工装置としてアグロマスター（AGM-MINI-PJ,

ホソカワミクロン社製）を用いた。集塵逆洗エアーク・パルスジェット圧・スプレー圧は各 0.6MPa で、機内圧 10Pa、風量 5 m³/min、ローター回転数 1000rpm で運転した。タピオカでん粉（J-オイルミルより入手）に可溶化したジェランガム（大日本製薬製）を 0～0.4%（対でん粉固形分）噴霧添加した。続いて、乳酸 Ca 溶液を噴霧添加し不溶化処理を施した。その後乾燥、粉砕しサンプルとした。

でん粉粒の表面は原子間力顕微鏡（AFM：Nano Scope III a, Digital Instruments 社製）を用いてタッピングモードで観察した。このサンプルより 1 % でん粉スラリーを作製し、100℃で加熱後遠心分離（10000rpm, 4℃, 20 分間）し膨潤度を測定した。さらに得られた上清からフェノール・硫酸法により可溶性糖分の溶出を測定した。

結果及び考察

図 2 は未加工、ジェランガム添加、ジェランガム添加後更に Ca 添加したでん粉の AFM による観察像を示している。未加工のでん粉粒の表面は粗い構造をしているのに対しジェランガムを添加したでん粉粒は滑らかな表面構造をしていた。更に、でん粉粒表面の凹凸構造を測定した結果を図 3 に示した。未加工でん粉

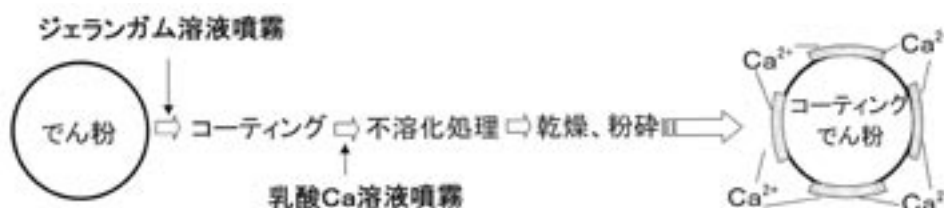


図 1 加工スキーム

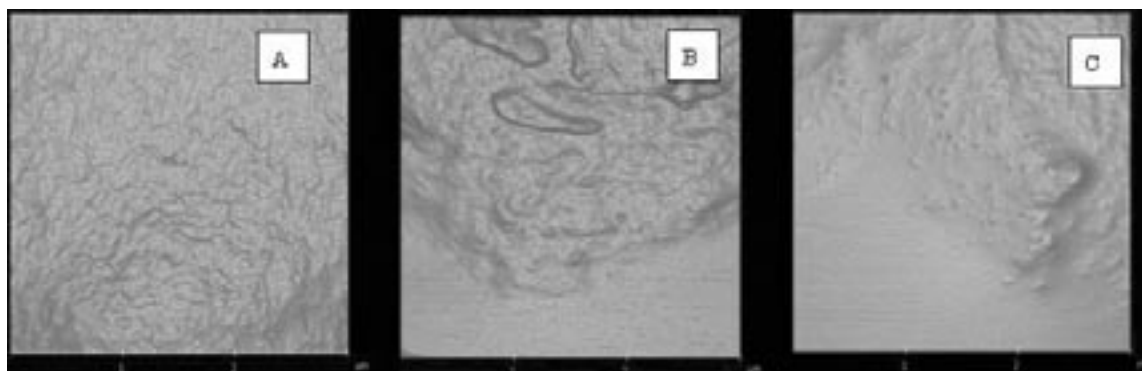


図 2 AFM によるでん粉粒表面の観察像

A : 未加工 B : Gellan 添加 C : Gellan+Ca 添加

X,Y : 3μm Z : 1μm Height&Illuminate 合成像（真上からの視点で画像化）

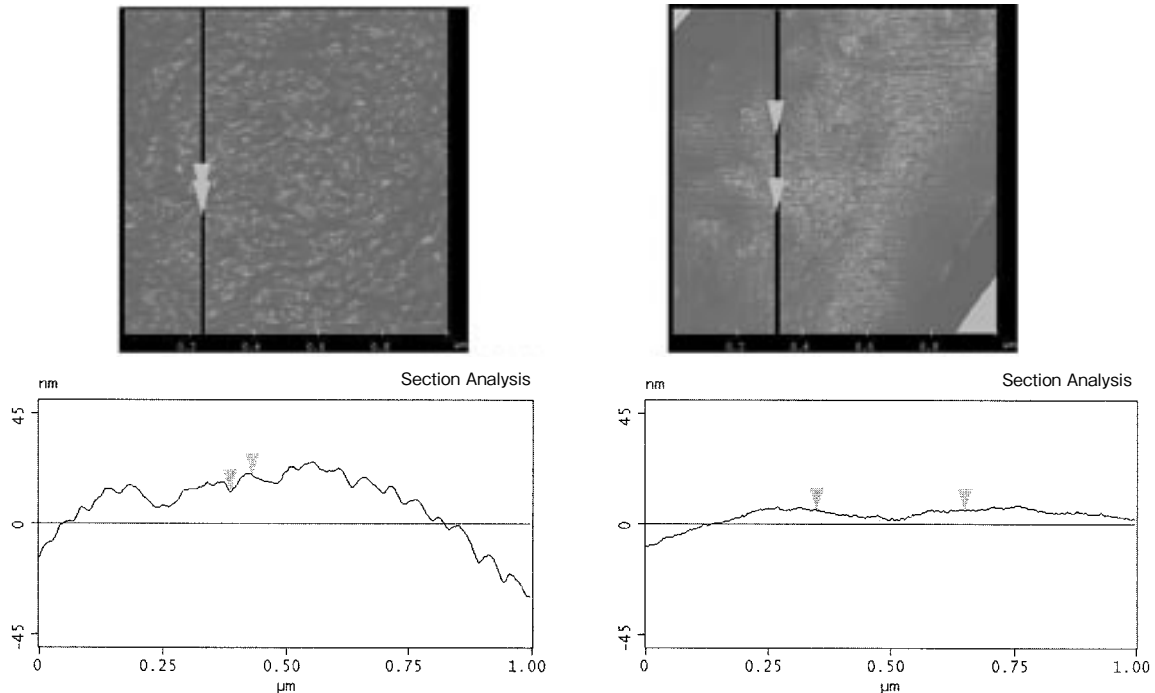


図3 AFMによるでん粉粒表面の凹凸測定

左：未加工 右：Gellan+Ca 添加

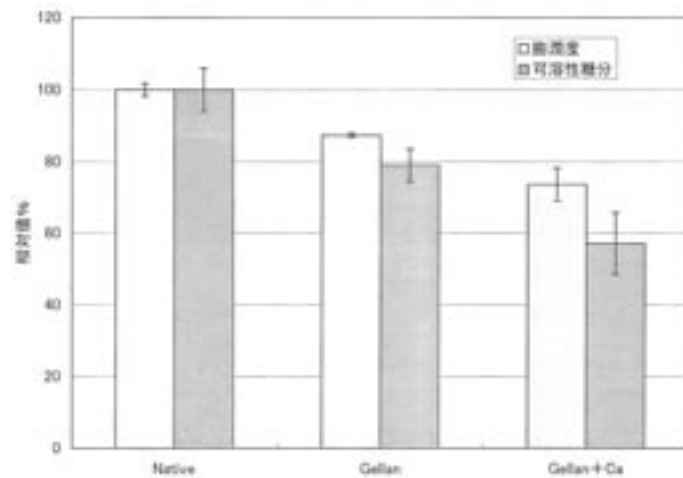
上：X,Y:1 μ m Z:100nm Height&Illuminate 合成像 下：Section Analysis

図4 加工による膨潤度と可溶性糖分の変化

では、高さ約5～20nm 直径50-150nmの凹凸が観察されたが、ジェランガムを添加したものでは観察されず平滑であった。

以上の結果は、ジェランガムを噴霧添加することによりでん粉粒表面をコーティングし、でん粉本来の凹凸構造が埋まったと考えられる。

次に、でん粉の糊化特性について調べた。図4は各条件で加工されたでん粉の膨潤度及び可溶性糖分の溶出について未加工を100%とした相対値で示している。膨潤度、可溶性糖分何れも場合も、ジェランガム

を添加することにより値が小さくなった。さらに、ジェランガムに加えCaを添加することにより値が小さくなった。

また、でん粉粒の糊化挙動を加熱しながら光学顕微鏡で観察したところ、膨潤度が低いものでは糊化したでん粉粒の大きさが小さかった。

ジェランガムとCaを噴霧添加することによりでん粉粒の加熱膨潤を抑制し、糊化特性を変化させることができた。

以上の結果より、でん粉にジェランガムを噴霧添加

することにより表面構造が変化した。これによりジェランガムがでん粉粒表面にコーティングされていると考えられる。さらにCaを添加することによりでん粉粒表面でジェランガムが不溶固定化され、でん粉粒の膨潤及び可溶性糖分のでん粉粒からの溶出が抑制されたためペースト粘度が低下したのではないかと考えられる。

本研究では、でん粉粒表面のナノスケール領域をコーティング構造化することにより、でん粉の糊化特性を制御することができた。

今後の研究の見通し

でん粉粒のコーティング加工に用いる食品素材とし

て、ここではジェランガム（Ca）を用いた。ジェランガムは、Caイオンの存在下で再加熱しても再融解しない熱不溶のゲルを形成する数少ない多糖類である。でん粉を食品で用いる際には、水の存在下で加熱調理される。そのため、熱により融解するものをコーティング基材に用いても、加熱調理時にでん粉粒表面から外れてしまい、でん粉粒の糊化膨潤を抑制できず、コーティングの効果が見られない。今回、でん粉粒表面を水不溶性の成分でコーティングすることにより、加熱糊化時のでん粉粒の膨潤と可溶性糖質溶出を抑制することができることが明らかとなった。

今後はこのコンセプトの延長線上で、他の食品素材、例えばタンパク質等を用いて新たな複合でん粉の可能性を追求していきたい。

鉄白金ナノ粒子の極微構造観察と規則相低温合成

Structural Characterization and Low Temperature Synthesis of FePt Nanoparticles

03115

研究代表者 大阪大学産業科学研究所 助手 佐藤 和久 Kazuhisa Sato

Two-dimensionally dispersed $L1_0$ -FePt nanoparticles as small as 12nm with orientation was fabricated by electron-beam evaporation and post-deposition annealing at 873K. After a prolonged annealing at 873K for 86.4ks, the increase of coercivity was almost saturated and coercivity reached 5.5kOe at 300K, which is very small compared to the values reported on FePt nanoparticles with larger particle sizes. Long-range order parameter of the fabricated nanoparticles was determined by electron diffraction at 200kV taking the multiple scattering into consideration. Obtained order parameter remained 0.55 for the nanoparticles with an axial ratio c/a of 0.961 ± 0.003 . The low degree of order is thought to be responsible for the small coercivity in spite of the long-time annealing as high a temperature as 873 K. In order to enhance the $L1_0$ phase formation under the lower annealing temperature, effect of Cu addition on the atomic ordering of FePt nanoparticles were examined. As a result, a low temperature synthesis of isolated and oriented $L1_0$ -FePtCu nanoparticles with high-density dispersion has been achieved by conventional rf-magnetron sputtering technique with a single crystal NaCl substrate. Hard magnetic $L1_0$ -type ordered phase with a coercivity of about 1.4 kOe was directly formed at low substrate temperature as low as 613 K without any post-deposition annealing. Hard magnetic properties were sensitive to Pt concentration. It is considered that additive Cu replaces the Fe-site in the $L1_0$ -FePtCu phase.

研究目的

パソコンのハードディスクなどに代表される磁気記録媒体の記録密度は年々増加しており、今世紀初頭には 100Gbit/in² を超える記録密度が必要とされるという予測がある。しかしながら従来用いられてきた連続磁性薄膜は現在これ以上の高記録密度化が困難な段階に達している。そこで現行の磁気記録媒体に代わる、新しい超高密度磁気記録材料創製が望まれる。記録密度上昇には記録単位の小形化、すなわち磁性体結晶粒の微細化が不可欠であるが、同時に自発磁化の熱揺らぎによる記録データの不鮮明化や消失を排除すること

が必要である。すなわち磁気異方性の大きな物質を用いて微細結晶粒を作製する必要がある。また現行の連続磁性膜では結晶粒間での交換相互作用による磁化反転ノイズを避けることができず、磁気記録単位の微細化には限界がある。しかし、磁気記録単位を孤立化させることで粒子間の交換相互作用を断ち切れればさらなる高記録密度化が可能となる。著者らは電子ビーム蒸着法を用いて Fe と Pt を逐次蒸着することにより 10nm サイズの FePt 規則合金ナノ粒子を作製し、その構造形態と磁気的性質について調べてきた。これらナノ粒子は単結晶基板上に方位配向しており、かつ 2 次元的に分散（粒子間距離 5 nm 程度）している。ナ

ノ構造の制御による粒子の磁氣的孤立化、高い残留磁化比、大きな保磁力といった磁気記録媒体に要求される諸性質の向上もさることながら、本質的に FePt 合金の示す硬質磁性はその規則構造に起因するため、まず規則化過程を解明することが望まれる。そこで、現在、FePt ナノ粒子の高分解能電子顕微鏡観察、ナノビーム電子回折、ナノビーム EDS 組成分析を行い、規則化過程での構造変化とマクロな磁気測定結果とを対比させつつ両者の相関について研究を進めている。しかしながら現在測定されている保磁力の最大値は室温で約 10kOe であり、単磁区微粒子の理論から予想される値より熱擾乱を考慮しても一桁以上小さな値にとどまっている。巨大な保磁力は大きな結晶磁気異方性によるものであり、磁気異方性の発現は規則構造に由来する。しかしながらこれまでナノ粒子において精密に規則度を測定した例は無い。一方、規則相形成には 873K 以上での熱処理が必要であるが、FePt ナノ粒子分散膜の磁気記録媒体への応用を考えると約 600K 以下での規則相形成が望まれている。そこで本研究では、電子回折法と多重散乱を考慮した回折強度計算による FePt ナノ粒子規則度測定と L1₀ 型規則相の低温合成を目的とした。

研究成果の概要

1. 電子回折による FePt ナノ粒子規則度測定

FePt ナノ粒子の結晶磁気異方性の大きさは合金の長範囲規則度に依存しており、磁性制御の観点から規則度の定量評価が望まれる。規則度は通常、X 線回折により規則格子反射と基本格子反射強度との比から測定される。しかしながら、粒径 10nm 程度で単結晶基板上に 2 次元分散した L1₀ 型 FePt ナノ粒子の規則格子反射を X 線回折法により高精度に定量評価することは難しい。そこで本研究では、X 線と比較して約 1 万倍散乱能の大きい電子線を用いた規則度測定を試みた。電子回折では強度解析に際し電子の多重散乱を考慮する必要がある。また、強度解析に際し、試料厚さ、合金組成、格子定数などを知る必要がある。これら全てのパラメータは電子顕微鏡を用いて決定した。以下に順を追ってこれら規則度測定手法の詳細と測定結果を述べる。

規則度測定に用いた試料は平均粒径 12nm の Fe-56at%Pt ナノ粒子分散膜であり、製膜後 873K にて

86.4ks の熱処理を行った試料である。対応した MgO 基板に製膜した試料において、室温で 5.5kOe の保磁力が得られている。これら試料は大気中劈開した単結晶 NaCl と単結晶 MgO (001) を蒸着基板として用い、Pt, Fe, Al₂O₃ の順に逐次蒸着することにより作製した。このとき Pt ナノ粒子が続いて蒸着される Fe ナノ粒子の核生成サイトとして働き、Fe と Pt との間には $\langle 100 \rangle_{\text{Fe}} \parallel \langle 100 \rangle_{\text{Pt}}$, $\{011\}_{\text{Fe}} \parallel \{010\}_{\text{Pt}}$ の結晶方位関係が見られる。蒸着中の基板保持温度は 673K である。以前の研究から、蒸着直後の段階では Fe/Pt ナノ複合粒子が形成され、蒸着後の 773K 以上の温度での熱処理により L1₀ 型規則構造が形成されることが判明している。制限視野電子回折 (SAED) 図形は透過電子顕微鏡 (TEM, JEM-2010, 200kV) を用いて観察し、イメージングプレートを用いてデジタル記録した。このとき、 $[11\bar{6}]$ 入射にて $hh0$ 系統反射を励起させることにより、回折強度の試料厚さ依存性を単純化した。合金組成の分析は 300kV-TEM (JEM-3000F) に搭載したエネルギー分散型 X 線分光装置を用いて行った。平均組成は Fe-56at%Pt である。このとき特性 X 線の積分強度統計誤差は 0.1% 程度である。平均試料厚さは断面 TEM 観察結果から 7nm と見積もった。電子回折強度計算はマルチスライス法を用いて行った。計算に際し空間周波数成分は 30nm^{-1} まで取り込み、また、投影ポテンシャルの虚数項は実数項の 10% として吸収を考慮した。計算に必要な格子定数は規則度測定に用いた FePt ナノ粒子分散膜を用いて SAED 図形から測定した。このとき、 $a = 0.386\text{ nm}$, $c = 0.371\text{ nm}$, 軸比 $c/a = 0.961 \pm 0.003$ であり、カメラ長は Pt 多結晶薄膜を標準試料として校正した。Debye-Waller 因子 (温度因子) はバルクでの報告値を用いた。強度計算に用いたパラメータを表 1 に示す。

図 1 は計算により求めた回折強度比 I_{110}/I_{220} の規則度依存性を表すグラフに実測回折強度比を記入した図である。図中、実線で示した曲線はバルクの温度因子を用いた場合の結果、破線は $B=0.01\text{nm}^2$ を用いた場合の結果であり、点線は SAED 図形から測定した回折強度比 I_{110}/I_{220} を示す。グラフの交点から規則度は $S=0.55$ (バルクの温度因子使用), $S = 0.53$ ($B=0.01\text{nm}^2$ 使用) と求められ、温度因子増加により規則度が僅かに減少することが判明した。

これまで粒径 2-3nm 程度の Pd や Cu, Cr 粒子について温度因子の大幅な増加が報告されているが、Fe, Pt の実測例は無い。図 1 に示す様に温度因子の増大

表1 FePt 規則合金のマルチスライス計算に用いたパラメータ

Alloy	Fe-Pt
Composition	56at%Pt
Space Group	P4/mmm
Lattice constant	a = 0.386, c = 0.371nm
Temperature factor (B)	0.003, 0.01nm ²
Accelerating Voltage	200kV
Absorption (Imaginary Potential)	10% of Real Potential
Spatial Frequency Limit	30nm ⁻¹
Slice thickness	0.1nm
Zone Axis	[116], [001]

は規則度の低下を生じ、特に規則度が高い領域においてこの傾向が顕著である。本研究では $B=0.01\text{nm}^2$ という非常に大きい値を用いた（破線）が、規則度低下は3.6%であった。より正確な規則度測定には温度因子の粒径依存性解明が望まれる。以上の規則度測定結果から、873K-86.4ksの熱処理にも関わらず室温での保磁力が高々5.5kOeに留まっていた起源として、比較的低い規則度にその起源があることが判明した。L1₀型FePt規則合金において、結晶磁気異方性定数 (K_u) は規則度 (S) の平方に比例するとされている。そこで、結晶磁気異方性定数と規則度との相関について検討した。まず、結晶磁気異方性定数は粒子のランダム配向を仮定して Pfeiffer の式を用いて推算した。このとき飽和磁化の値は製膜モニターにて測定した平均蒸着厚さから推算した。得られた結果を表2に示す。

表2を見ると、FePtナノ粒子における K_u 推算値はバルク合金における K_u 報告値と規則度の平方との積とオーダー的によく一致していることがわかる。したがってさらに大きい保磁力を発現させるためには規則度を高くする必要があると言える。しかしながら、873K以上での熱処理は応用上の観点からは望ましくない。そこで、より低温熱処理条件下にて規則相形成

表2 K_u と S との相関

平均規則度 S	0.55
バルク合金での K_u 報告値	$6.6 \times 10^6 \text{J/m}^3$
$K_u \times S^2$	$2.0 \times 10^6 \text{J/m}^3$
ナノ粒子 K_u 推算値	$1.4 \times 10^6 \text{J/m}^3$

を促進する手法について検討した結果を次節に示す。

2. 第3元素添加による規則相低温合成

これまで、FePt薄膜において規則化温度低減に関する多くの試みが報告されており、特にCu, Ag等第3元素添加が効果的であることが知られているが、ナノ粒子への適用例は極めて少ない。また、従来の研究において、配向成長、低温合成、微細化等それぞれの項目について検討した報告例はあるが、上記条件を全て満たす試料合成法は未だ見つかっていない。そこで本研究ではL1₀型薄膜において規則相低温合成に対する顕著な効果が知られている固溶型CuをFePtナノ粒子に添加し、低温規則化並びに形成されるナノ粒子形態について研究を行った。添加したCu濃度は約10at%とした。このとき規則相の低温合成とともに高密度分散した微細なナノ粒子組織形成を試みた。製膜後の熱処理過程でのナノ粒子の凝集・粗大化を抑制するためには製膜段階で規則相を形成しておく必要があると言える。そこで電子ビーム蒸着と比較して製膜速度が約5倍速いRFマグネトロンスパッタ法を用いて、FePtCuナノ粒子高密度分散組織形成を試みた。製膜時の基板保持温度をパラメータとして、高密度L1₀型FePtナノ粒子配向分散膜形成について検討したところ、基板温度613Kにて10nmサイズのFePtCuナノ粒子が $10^{11}\text{--}10^{12}\text{cm}^{-2}$ のオーダーで高密度に分散した組織が得られた。この粒子密度は電子ビーム蒸着で形

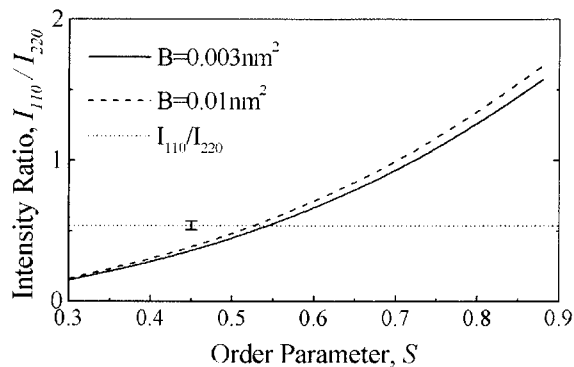


図1 回折強度比の規則度依存性と実測強度比との関係。

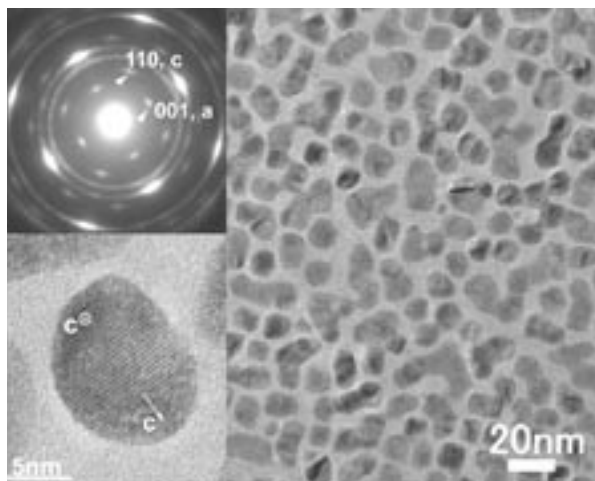


図2 Fe₃₇Pt₅₂Cu₁₁ ナノ粒子高密度配向分散膜の TEM 像と対応した SAED 図形ならびに高分解能 TEM 像。指数の c, a はそれぞれ c 軸垂直、面内配向した領域からの回折斑点であることを示す。

成された組織と比較して一桁高い。結晶配向はわずかに回折環が見られるものの概ね (001) 配向していた。図2に TEM 観察結果を示す。高分解能観察の結果、ナノ粒子内に二つ以上のバリエーション構造が形成されている粒子が見られたが、その形態は逐次蒸着法により形成された微細ドメイン構造とは異なっていた。

Pt-rich な合金組成から、添加した Cu は L1₀ 構造中にて Fe サイトを置換していると考えられる。Fe-Cu, Pt-Cu 合金において、Cu 添加により融点が低下することから FePt 合金においても Cu 添加により融点が低下すると考えられる。融点低下により相対的に熱平衡空孔濃度が増加し拡散係数が大きくなることにより低温での規則相形成が促進されているものと考えられる。Fe-Pt-Cu 薄膜においても同様の低温規則化機構が指摘されている。

図3に FePtCu ナノ粒子分散膜の磁化曲線を示す。製膜後の熱処理無しで室温で 1.4 kOe, 10 K にて 5.3 kOe という大きな保磁力が得られた。本手法では 613 K という低温にて製膜時間 60 sec という短時間で方位配向・高密度分散し、高保磁力を示す FePtCu ナノ粒子を形成することができ、これまでに無い画期的な結果であると言える。ナノビーム EDS を用いた個々のナノ粒子における合金組成分析の結果、合金組成分布は非常に小さくほぼ平均組成と一致していた。製膜時間、基板温度を種々変化させたが、現在のところ最も大きな保磁力は図3に示した試料において得られた。このとき製膜時間が短くなるに連れて粒子サイズ

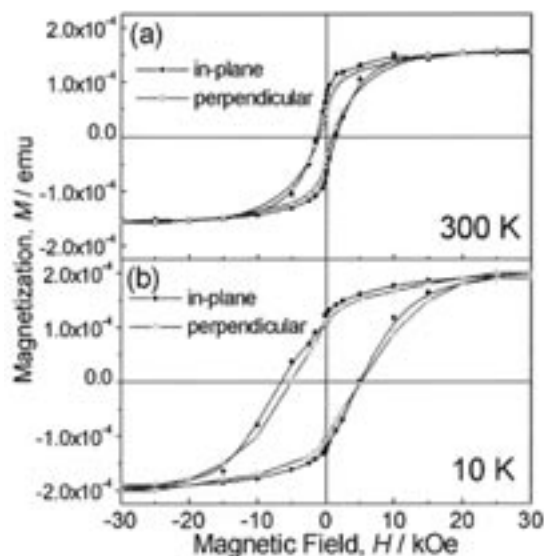


図3 FePtCu ナノ粒子高密度分散膜にて得られた磁化曲線。(a)300K、(b)10K にて測定。熱処理はしていない。磁化容易軸である L1₀ 構造の c 軸は膜面内ならびに膜面垂直両方向に配向していたことから、磁化曲線においても面内・面直両方向にほぼ同程度のオーダーの保磁力が得られ、かつその形状もよく似ていると考えられる。

が低下し、保磁力は急激に減少した。このとき、粒径減少に伴う保磁力の減少は室温のみならず 10 K においても見られたことから、粒径減少に伴い規則度が低下していると考えられる。規則度の低下は結晶磁気異方性の低下につながる。また、残留磁化比は 10 K では粒径に依らずほぼ約 0.5 であったが、300 K での値は粒径減少とともに大幅に減少し、平均粒径 5 nm の試料では 0.01 程度であった。粒径低下に伴い磁化の熱擾乱の影響が顕著に現れており、粒径減少に伴う規則度減少を示唆している。そこで本手法にて作製したスパッタ膜の規則度をさらに高めるべく、製膜後に 673 K にて熱処理したところ、ナノ粒子組織の合体・成長が生じた。電子ビーム蒸着で製膜した場合にはこのような凝集は見られなかったことから、凝集抑制という観点からは Pt 種結晶ナノ粒子を用いる逐次蒸着法の意義があると言える。今後、Cu 濃度の最適値を探索するとともに、低温エピタキシャル成長を達成しつつナノ粒子組織の凝集を抑制した組織形成方法を検討していく必要がある。

今後の研究の見通し

本研究ではまず、電子回折強度測定と多重散乱を考

慮した回折強度計算により 12nm サイズの $L1_0$ -FePt ナノ粒子の平均規則度を測定する新しい手法を提案し、測定結果を示した。この手法は X 線回折による回折強度定量評価が困難な非常に微細な体積を有する規則合金ナノ粒子試料の規則度評価に適している。この手法をナノビーム電子回折法に適用し、個々のナノ粒子規則度測定を現在進めている。今後、(1) 規則度の粒径依存性、(2) 規則化の限界粒径、(3) これに伴う高保磁力限界、(4) 規則度と結晶磁気異方性定数の関係、などの研究が必要であり、より高い精度のナノ粒子構造の解析、形態観察などが要求される。より正確な規則度測定には温度因子の粒径依存性解明が望ま

れる。非常に微細な粒径を有する FePt ナノ粒子の規則化過程とその高分解能 TEM 観察についても、現在研究を進めている。

一方、規則相低温合成に関して本研究では方位配向 $L1_0$ -FePtCu ナノ粒子高密度分散膜を 613K という低温にて形成することができたが、添加した Cu は Fe サイトを置換していると考えられ磁氣的性質への影響が懸念される。したがって Cu 濃度の最適値を探索し Cu 添加量を減少させること、より低温での規則相形成の可能性、Cu 添加による飽和磁化、磁気異方性定数の変化について検討する必要がある。

ナノ複合型強イオン性リチウム吸蔵新物質の探索

Exploring Novel Nano-composite Strong Ionic Compounds for Lithium Storage

03116

研究代表者 東京工業大学大学院総合理工学研究科

助教授 山 田 淳 夫 Atsuo Yamada

Strong electron localization in ionic crystal has hindered their application to the electrochemical devices as lithium batteries. However, recent advances in nano-composite formation with conductive phase have opened the door to examine hitherto-unexplored materials as electrode applications. Lithium iron phosphate, LiFePO_4 is a good example of this. As a result of some screening of fluolides, oxyfluolides, and silicates, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ were found to show electrochemical activities for reversible lithium intercalation.

研究目的

脱化石燃料の技術として、太陽光や風力等の自然エネルギー有効利用システムを考える上で、変動するソースからの電力を一時貯蔵し、必要な際に安定に取り出すための高機能大型蓄電池が不可欠である。また、燃料電池システムにおける補助電源としても、高機能大型蓄電池への期待は極めて大きい。種々の蓄電池システムの中で、飛び抜けて高いエネルギー密度と繰り返し使用耐性を有しているのはリチウムイオン電池であるが、現在その用途の殆どは小型携帯機器に限定されている。大型用途に要求される大幅な低コスト化や高度な高安全性、高信頼性が現状技術では実現できていないことに起因するが、その本質的原因は正極材料の構成要素とその化学的安定性に帰着される。

本研究においては、これらの問題を回避可能な高機能超低コスト正極材料を開発することで、リチウム蓄電池の様々な大型用途への本格展開を可能にし、脱化石燃料エネルギーシステム開発を促進・加速することを最終目的とした。これまで、イオン性化合物におい

ては遷移金属位置に強く電子が局在するため導電性に乏しく、電極材料としては不適とされてきた。しかし、導電性材料とのコンポジット化をナノ領域まで追い込んでいくと、電気化学活性が急激に出現する例が多数報告され、 LiFePO_4 のようにこれが一気に実用レベルにまで達するという例も報告されている。

これにより、これまで埋没していた絶縁性強イオン性金属化合物を電気化学的に活性なインターカレーションホスト材料の候補として位置づけ、探索するという研究の方向性が浮かびあがる。本研究では、フッ化物系や珪酸塩系を中心に電極機能抽出を目的とした幅広い材料探索を行った。その結果、鉄やマンガンのフッ化物ではほぼ理論容量に達する電極特性が得られたのに加え、 Li_2MSiO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) において高電圧領域での電極活性を確認した。 $\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}$ についてはこれまで報告例のない新規現象であり、 $\text{M}=\text{Fe}$ についても室温動作を実証した例はこれまでにない。以下に、一連の珪酸塩化合物の合成と評価の結果について報告する。

研究成果の概要

1. 結晶構造

Li_xMSiO_4 ($M=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) の結晶構造を図1に示す。 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ では、すべてのカチオンが同じ向きの4面体サイト (T^+ 位置) を全て占有する $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 構造を有するのに対して、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ は Fe, Si が T^+ 位置の半分を占め、リチウムが T^- 位置の半分を占有する $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 構造となる。また、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ はすべての配位4面体が頂点共有するのに対して、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ではリチウムの四面体が他の四面体と稜共有する。

Li_2MSiO_4 系において特徴的なのは、オリビン型 LiMPO_4 では殆ど見られない陽イオン不規則配列を持つ

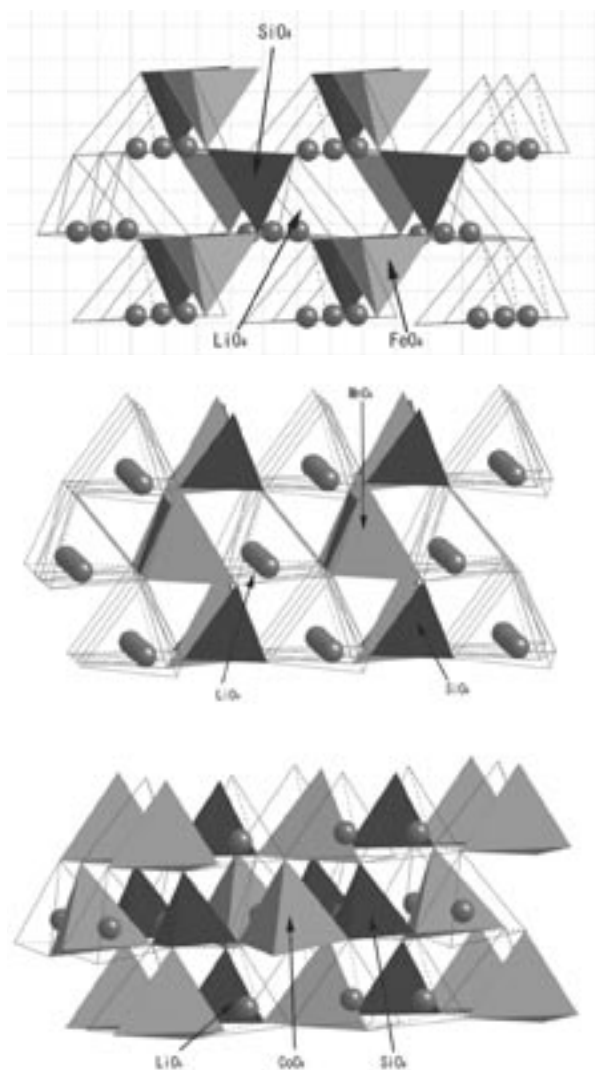


図1 上から $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ の結晶構造

つことである。これは特に $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ において顕著に現れることが知られており、その詳細がX線回折図形の特定のピークのプロードニング現象に基づいて既に調べられている。また、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ においても相当量の Li と Mn の位置交換が起こっていることが報告されている。このような陽イオン不規則配列が、 Li_2MSiO_4 系において一般的に生ずる現象であるならば、これを制御することで電極機能の向上に展開できる可能性もある。そこで本研究においては、低コスト実用材としての可能性を秘める Li_2MSiO_4 ($M=\text{Fe}, \text{Mn}$) と構造化学的に特徴的な振る舞いを示す $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ を平行して扱うことにした。

2. 実験

(1) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の合成

出発原料として、 Li_2SiO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を化学量論比になるように秤量し、遊星型ボールミルを用いて混合した。その後、管状炉にてアルゴン雰囲気下 350°C で3h 仮焼を行い、これに導電助剤としてのケッチェンブラック (KB) を最終生成物において5% 残留するように加え、アルゴン雰囲気下で 700°C , 5h 本焼成を行い目的の化合物を得た。

(2) $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ の合成

出発原料として、 Li_2SiO_3 , CoC_2O_4 をそれぞれ化学量論比になるように秤量し、遊星型ボールミルを用いて混合した。その後、管状炉にて空気雰囲気下 600°C , 3h 仮焼を行った後、 850°C , 3h 本焼成を行い目的の化合物を得た。

(3) $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の合成

出発原料として、 Li_2SiO_3 , MnC_2O_4 をそれぞれ化学量論比になるように秤量し、遊星型ボールミルを用いて混合した。その後、管状炉にてアルゴン雰囲気下 750°C , 10h 焼成を行なった。

(4) 試料の評価

得られた試料の同定を行うため粉末X線回折測定を行った。X線回折測定装置は、ロータフレックス RU-200B ((株)RIGAKU) を使用した。X線源はモノクロメータで単色化された $\text{CuK}\alpha$ 線を使用し、管電圧、管電流を 50kV , 180mA とし、 2θ を 10° から 80° まで 0.03° 間隔でデータ収集を行った。粒子の形状、粒形また粒径の分布等粒子の形態の評価には電界放出走査型電子顕微鏡 S-4800 ((株)日立製作所) を使用した。

(5) 電極特性評価

電極特性評価には 2032 型コインセル (宝泉 (株)) を用いた。各正極活物質に対し結着剤 polyvinylidene fluoride (PVDF) 粉末 ((株) 呉羽化学) を重量比率 8 : 2 で秤量し、溶媒に N-methylpyrroliden (NMP) (和光純薬工業 (株)) を適量加え混合し、均一に活物質を分散させたペーストを作製した。正極側の集電体として厚さ 0.1mm のアルミ箔 ((株) ニラコ) を使用し、活物質を含んだペーストを 50 μ m のドクターブレードを用いて塗布した。溶媒を蒸発させるため 120 $^{\circ}$ C の乾燥機で乾燥させた。電極を 16mm ϕ で打ち抜き、試料が集電体からはがれないように 60MPa で単軸プレス機にて圧着した。集電性を向上させるため塗布電極と正極カンの間に 16mm ϕ のアルミ製メッシュを挟み、40MPa でプレスしこれらを一体化させた。負極には 12mm ϕ で打ち抜いた金属リチウム (本城金属 (株)) を使用し、セパレータは 17mm ϕ で切り抜いた多孔質なポリプロピレンフィルムを使用した。電解液はエチレンカーボネート (EC) とジエチレンカーボネート (DEC) を体積比 7 : 3 で混合した溶媒に支持電解質として LiPF₆ を 1 mol dm⁻³ の濃度で溶解したものを使用した。電池の作製はアルゴン雰囲気グローブボックス内にて行った。

3. 結果と考察

(1) X 線回折

図 2 に示した通り、M=Fe, Mn, Co すべての場合において、目的物質である Li₂MSiO₄ が主相として得られていることがわかる。しかしながら、完全な単相合成には至っておらず不純物ピークが認められる。例えば、18 $^{\circ}$ および 27 $^{\circ}$ 付近のピークは Li₂SiO₃ に対応するもので、遷移金属種によらず観測されている。また、32 $^{\circ}$ および 62 $^{\circ}$ 付近のピークは同定できないピークである。Li₂FeSiO₄ では、45 $^{\circ}$ 付近に還元により生成したと思われる Fe のピークが確認できる。Li₂CoSiO₄ は XRD パターンにおいて、指数 (h, k, l) において k が奇数のピークについてブロードニングが選択的に生じていることがわかる。このことは、b 軸方向に沿って Co と Li の位置交換が起きることで、双晶形成を伴う一次元不規則配列を生ずることを示唆している。

(2) 粒子形態

SEM 観察の結果、Li₂MnSiO₄ の粒子の粒径が 60nm 程度と一番小さいことがわかった。これは、原料調整

時にカーบอนを均一に混合したことによる粒成長抑制効果によるものと思われる。Li₂FeSiO₄ の平均粒径は 200nm 程度であり、仮焼成後にカーบอนを混合したことである程度は粒成長抑制が実現されている。空気中での単独焼成でないと生成しない Li₂CoSiO₄ はさらに粒子が大きくなり、約 500nm 程の一次粒子が数 μ m オーダーの凝集体を形成している。今後、導電助剤の還元効果、粒子成長抑制効果を十分に加味しつつ、電極としての最大パフォーマンスを引き出すための合成条件・電極合財作製条件を検討する必要がある。

(3) 充放電特性

図 3 に、今回の検討で得られた Li₂MSiO₄ (M=Fe, Mn, Co) の充放電特性を示す。M=Mn, Co の場合、明確なプラトーは確認できなかったものの可逆的な充放電は可能であった。Li₂MnSiO₄, Li₂CoSiO₄ についての充放電特性自体これまでに報告がなく、これが最初

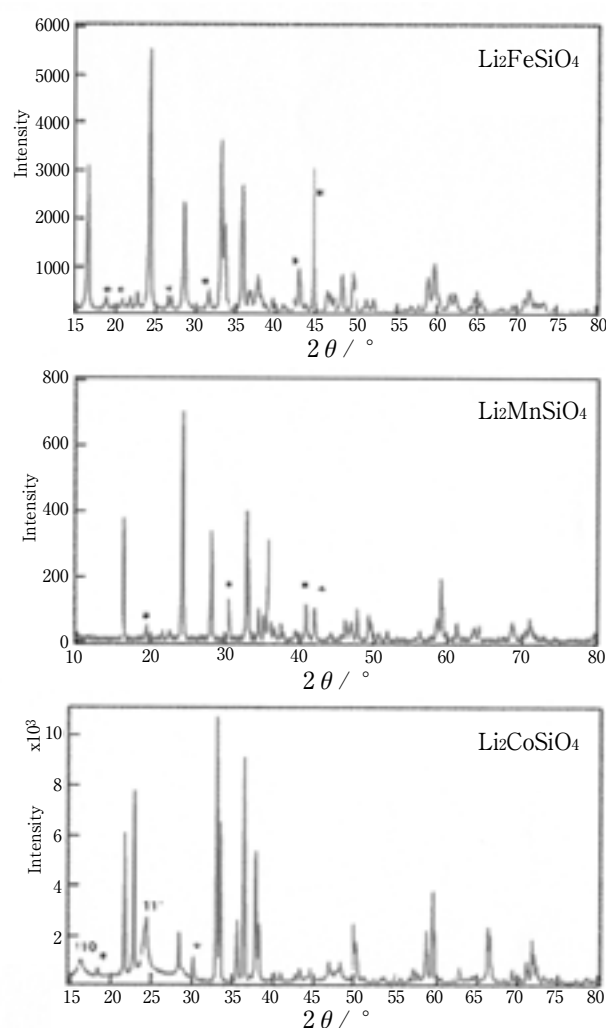


図 2 合成した Li₂FeSiO₄, Li₂MnSiO₄, Li₂CoSiO₄ の X 線回折図形。* は不純物ピーク

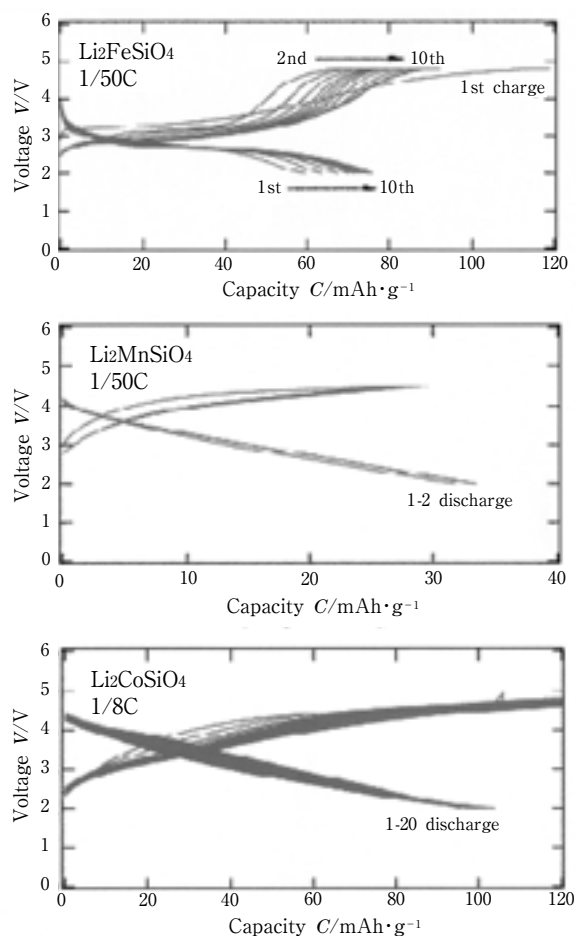


図3 合成した $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ の充放電特性

の実証例である。電位の平坦性については、 $M=\text{Mn}, \text{Co}$ においては陽イオン不規則配列が存在し、電極電位が連続的に分布し易いことから、局所的な構造の乱れに起因して勾配が生じている可能性もある。容量は $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ で 80mAh/g 程度、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ で 30mAh/g 程度、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ で 100mAh/g 程度である。最も粒径が小さく、さらにカーボンを前駆体に混ぜ込んで最

も高い複合効率が実現されているはずの LiMnSiO_4 が 30mAh/g と低い容量しか示さないのは、本質的に材料自体の活性がかなり低いことを示唆する。逆に、粒径の大きさが $>500\text{nm}$ とかなり大きく、導電助剤も荒く混ぜ込んだだけの相当に不利な状況にあるにもかかわらず、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ においては 100mAh/g 以上の高容量が得られており、今後の最適化による飛躍的改善の余地が残されている。放電時の初期変曲点から判断すると、発生電位の序列は $\text{Co} > \text{Mn} > \text{Fe}$ となり、オリビン型化合物や逆スピネル型化合物等でも見られる $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ の一般的傾向を躊躇している。

今後の研究の見通し

一般的に $\gamma, \beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 構造は幅広い固溶体を形成することが知られており、また超イオン伝導体の母体構造としても知られていることから、今回得られた結果をベースにさらに幅広い材料探索への展開が可能と考える。リチウム電池の正極材料の場合、遷移金属やリチウム他元素置換は反応電子数の減少やリチウム拡散の阻害といった負の側面を常に考慮しなくてはならない。これに対し、ポリアニオンを形成するカウンターカチオンの修飾は電極反応に関する電子やイオンに対して何ら直接的な阻害要因とはならない一方で、インダクティブ効果、ランダムネス、格子欠陥や過剰キャリアの導入によって電位形状、相関係、さらには電極活性といった因子を比較的自由に制御可能である。また、リチウムと遷移金属の不規則配列が導入されやすい系であることから、これを高度に制御することによって電極活性が飛躍的に向上するかもしれない。このように多様性と可能性に富んだ物質群の中から、今後実用性をかね揃えた新材料が出現することを期待したい。

ゾルゲル無機—有機ハイブリッド微粒子の 作製とマイクロ周期配列

Preparation of Sol-Gel Derived Inorganic — Organic Hybrid Particles and Their Periodic Arrangement

03118

研究代表者 豊橋技術科学大学 物質工学系 助教授 松 田 厚 範 Atsunori Matsuda

Preparation of monodisperse inorganic-organic hybrid particles and their periodic arrangement on substrates are very attractive research topics in recent years. In this study, phenylsilsesquioxane ($\text{PhSiO}_{3/2}$) and phenylsilsesquioxane-titania ($\text{PhSiO}_{3/2}\text{-TiO}_2$) particles were synthesized by the sol-gel process from phenyltriethoxysilane and titanium tetra-*n*-butoxide. Monodisperse, spherical $\text{PhSiO}_{3/2}$ and $\text{PhSiO}_{3/2}\text{-TiO}_2$ particles were obtainable by varying the mole ratios of ethanol as solvent, hydrochloric acid for hydrolysis and ammonia water for polycondensation. $\text{PhSiO}_{3/2}$ particles softened and sintered by a heat treatment at higher temperatures than the glass transition temperature at around 150°C. FT-IR spectra showed that $\text{PhSiO}_{3/2}$ and TiO_2 components were homogeneously hybridized in the $\text{PhSiO}_{3/2}\text{-TiO}_2$ particles through Si-O-Ti bonds. The refractive index of the particles was monotonically increased from 1.57 to 1.62 with an increase in TiO_2 content. The $\text{PhSiO}_{3/2}\text{-TiO}_2$ particles were electrophoretically deposited on indium tin oxide (ITO)-coated glass substrates to form opaque, thick films. The deposited 95 $\text{PhSiO}_{3/2}$:5 TiO_2 films became transparent with a heat treatment at 400°C because of the thermal sintering of the particles.

Pregrooved substrates were useful to linearly array the monodisperse particles on the pregrooves in a short time, which was achieved by the ascending liquid flow on the substrate and the attractive capillary force between the particles. SiO_2 microparticles were successfully closed-packed by sandwiching the colloidal suspension between the barriers using a newly developed setup for particle arrangement. $\text{PhSiO}_{3/2}$ particles were selectively deposited onto the hydrophilic areas of the hydrophobic-hydrophilic patterned ITO substrates by electrophoresis. The films composed of aggregates of $\text{PhSiO}_{3/2}$ particles became transparent with morphological changes from aggregates of particles to a continuous phase after a heat treatment. After the heat treatment at 200°C, convexly shaped $\text{PhSiO}_{3/2}$ micropatterns were formed on the hydrophilic region of the pattern. These patterning techniques have a wide variety of applications such as fabrication of micro-optical components.

研究目的

物性や形状を制御した機能性微粒子の作製とその集積化プロセスは、将来の光機能素子、化学センサなどを構築する上で重要な技術である。機能性微粒子の作製方法には、機械的手法、気相法、液相法などがある

が、液相法の一つであるゾル-ゲル法によれば、ガラス、セラミックスに加えて、無機-有機複合体微粒子を作製することができる。われわれはこれまでに、ゾル-ゲル法を用いて、ケイ素原子に有機官能基Rが1つ直接共有結合した三官能オルガノアルコキシシラン(RSi(OR')_3)を加水分解、重縮合させることによりボ

リシルセスキオキサン ($\text{RSiO}_{3/2}$) 球状微粒子が調製できることを見出している。さらに、得られた微粒子を含む溶液中に直流電場を印加し、電極基板上に微粒子を泳動電着することにより、通常のディップコーティングやスピンコーティングでは作製が困難な、膜厚数ミクロン以上の厚膜を基板に形成し、これを透明化することにも成功している¹⁻⁶⁾。

本研究課題では、以下の3つの項目について検討を行った。

- ①ゾル-ゲル法により種々の無機-有機ハイブリッド球状微粒子を調製し、その光学的・熱的性質の制御を試みる。
- ②得られる機能性無機-有機ハイブリッド微粒子の粒径と粒径分布の制御について検討を行う。
- ③粒径制御した微粒子を配列させ、基板にマイクロ高次構造を構築するための基礎検討を行う。

研究成果の概要

1. ゾル-ゲル法による単分散フェニルシルセスキオキサン微粒子の作製

ケイ素原子に有機官能基Rが1つ直接共有結合した三官能オルガノアルコキシシラン (RSi(OR')_3) を加水分解、重縮合させることにより調製されるポリオルガノシルセスキオキサン ($\text{RSiO}_{3/2}$) 微粒子は、分子レベルでの無機-有機複合体である。種々の $\text{RSiO}_{3/2}$ 粒子の中で、ポリフェニルシルセスキオキサン ($\text{PhSiO}_{3/2}$) 微粒子は、熱処理によって軟化、融着する。また、ベンゼン環の π 電子の効果により高屈折率を有する。 $\text{PhSiO}_{3/2}$ 微粒子を電気泳動電着法に応用した場

合には、導電性基板上に粒子の堆積厚膜が作製され、さらに堆積した粒子を熱処理により融着させることによって透明化することもできる。本課題では、単分散フェニルシルセスキオキサン微粒子の作製について検討を行った。

フェニルトリエトキシシラン (PhSi(OEt)_3) のエタノール溶液に、種々の濃度の希塩酸 (0.005 ~ 0.01 mass%) を加え、室温で30分間加水分解を行った。次に、アンモニア水 (0.4 ~ 10 mass%) を加えることで $\text{PhSiO}_{3/2}$ 微粒子のサスペンションを調製した。溶液組成はモル比 $\text{PhSi(OEt)}_3 : \text{H}_2\text{O (in HCl solution)} : \text{H}_2\text{O (in NH}_4\text{OH solution)} : \text{EtOH} = 1 : x : y : z$ を変えて粒子を作製した。サスペンションの溶媒を室温で蒸発させることにより、 $\text{PhSiO}_{3/2}$ 微粒子を得た。

作製した $\text{PhSiO}_{3/2}$ 粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を Fig. 1 に示す。溶液のモル比を $\text{PhSi(OEt)}_3 : \text{H}_2\text{O (0.01 mass\% HCl)} : \text{H}_2\text{O (4 mass\% NH}_3\text{)} : \text{EtOH} = 1 : 40 : 70 : z$ として、溶媒のエタノールのモル比 z の値を変えた。(a) は $z = 6.25$, (b) は $z = 25$ の結果を示している。いずれの場合も、平均粒径は約 $1.5 \mu\text{m}$ であるが、(b) は (a) に比べて粒径のばらつきが非常に小さいことがわかる。

溶液のモル比を $\text{PhSi(OEt)}_3 : \text{H}_2\text{O (0.01 mass\% HCl)} : \text{H}_2\text{O (4 mass\% NH}_3\text{)} : \text{EtOH} = 1 : x : 70 : 25$ として、希塩酸に含まれる水のモル比 x を4から40の範囲で変化させた場合には、 x の値が大きくなるほど粒径は小さくなり、単分散性も向上することがわかった。一方、 $\text{PhSi(OEt)}_3 : \text{H}_2\text{O (0.01 mass\% HCl)} : \text{H}_2\text{O (4 mass\% NH}_3\text{)} : \text{EtOH} = 1 : 40 : y : 25$ として、アンモニア水に含まれる水のモル比 y を40から100の範囲で変化させた場合には、粒径は約 $1.5 \mu\text{m}$ で大きな変

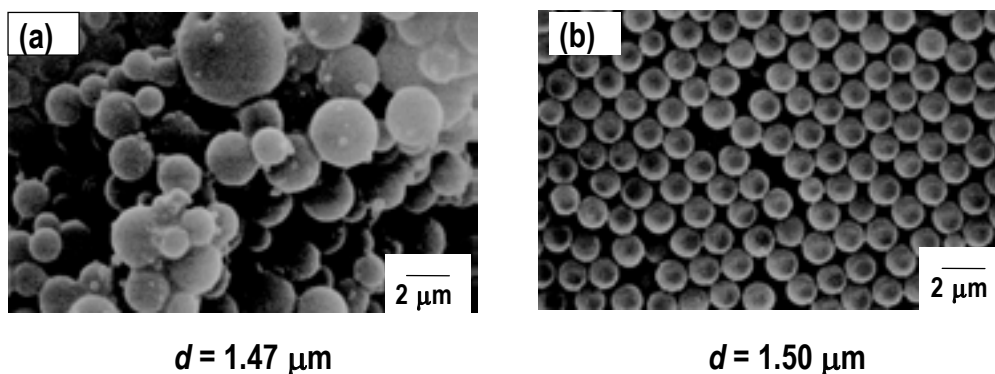


Fig.1 SEM images of $\text{PhSiO}_{3/2}$ particles prepared by changing the mole ratio of $\text{PhSi(OEt)}_3 : \text{H}_2\text{O (0.01 mass\% HCl)} : \text{H}_2\text{O (4 mass\% NH}_3\text{)} : \text{EtOH} = 1 : 40 : 70n : z$; (a) and (b) are for $z = 6.25$ and 25 , respectively.

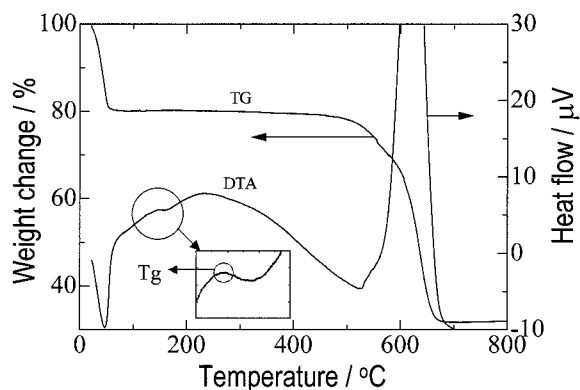


Fig.2 DTA and TG curves of $\text{PhSiO}_{3/2}$ particles.

化はないが、 y の値が大きくなるほど単分散性は向上することが明らかとなった。また、 HCl および NH_3 濃度は、高くなるほど単分散性が向上することが確認された。

$\text{PhSiO}_{3/2}$ 粒子の示差熱・熱重量分析 (DTA・TG) の結果を Fig.2 に示す。100℃以下の重量減少を伴う吸熱ピークは、溶媒や吸着水の蒸発によるものである。また、フェニル基の燃焼による大きな重量減少に伴う発熱ピークが520℃付近から認められる。700℃まで昇温したときの重量減少は約68%であった。一方、DTA 曲線において150℃付近に小さな吸熱ピークが明瞭に観測される。これは、 $\text{PhSiO}_{3/2}$ 粒子のガラス転移によるものであると考えられる。

以上のことより、調製条件を選択することにより単分散性の高い $\text{PhSiO}_{3/2}$ 粒子が作製できることが実証された。得られた $\text{PhSiO}_{3/2}$ 粒子は150℃以上で熱軟化し、500℃程度まで熱的に安定であると推察される。

2. 単分散フェニルシルセスキオキサン—チタニア系微粒子の作製と特性評価

これまでに、ゾル—ゲル法で作製した微粒子を直流電場により泳動させ導電性基板上に堆積させるゾル—ゲル電気泳動電着法を用いることで、ゾル—ゲル法で一般に用いられるコーティング法では困難な厚膜の作製ができることを報告している。また、調製条件を選択することによって、熱軟化性と高屈折率を有する単分散 $\text{PhSiO}_{3/2}$ 微粒子を作製できることを実証した。本実施項目では、高屈折率、機能性色素との親和性という観点からフェニルシルセスキオキサンにチタニアを複合化させた $\text{PhSiO}_{3/2}$ - TiO_2 系微粒子を作製し、その粒径制御、および電気泳動電着法を用いた厚膜の作製

について検討を行った。

希塩酸中で加水分解した $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ とテトラブトキシチタン ($\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4$) を混合して均一溶液とし、そこにアンモニア水を加えることで $\text{PhSiO}_{3/2}$ - TiO_2 系微粒子を調製した。界面活性剤としてオクタエチレングリコールドデシルエーテル (OEGDE) を加えた。電気泳動電着では導電性基板上に ITO コートガラス基板を使用し、印加電圧や通電時間を変えて成膜を行った。

OEGDE の添加により、得られる微粒子の単分散性が向上することを見出した。Fig.3 に、溶液の全量に対して OEGDE を 0.01mass% 添加することにより得られた $80\text{PhSiO}_{3/2} \cdot 20\text{TiO}_2$ 微粒子 (モル%) の SEM 写真を示す。得られた微粒子がほぼ単分散 (平均粒径 $2.06 \mu\text{m}$) であることがわかった。 TiO_2 含量 0 ~ 30mol% の範囲で球状粒子が得られ、EDX 分析と IR 測定の結果から、ほぼ仕込みどおり TiO_2 が導入された Si-O-Ti 結合を有するハイブリッド微粒子であることが示唆された。

マッチングオイルを用いて求めた $\text{PhSiO}_{3/2}$ - TiO_2 系微粒子の屈折率の組成依存性を Fig. 4 に示す。 TiO_2

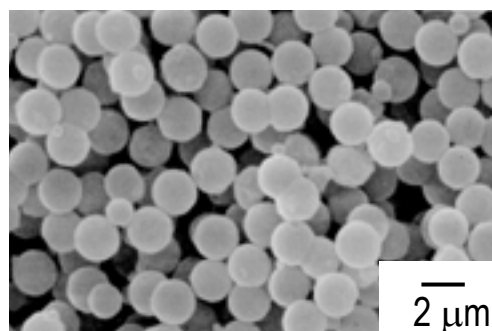


Fig.3 SEM photographs of $0.8 \text{PhSiO}_{3/2} \cdot 0.2\text{TiO}_2$ particles.

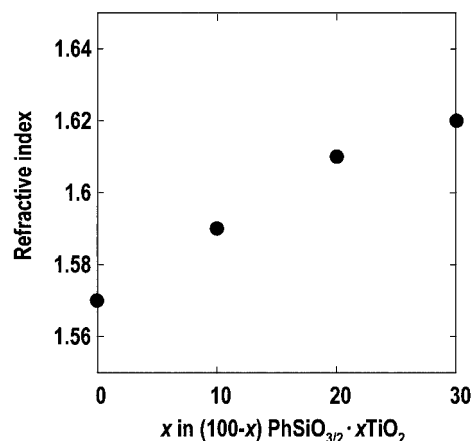


Fig.4 Composition dependence of refractive index for $(100-x) \text{PhSiO}_{3/2} \cdot x\text{TiO}_2$ particles.

含量の増大に伴い屈折率が増大し、30mol%で1.62に達することがわかる。また、得られた微粒子を電気泳動堆積することで、基板上に厚さ数十 μm の厚膜を作製することができた。 TiO_2 含量5mol%以下の場合には、400 $^{\circ}\text{C}$ 程度の熱処理で粒子が軟化・融着し、堆積厚膜が透明化することと、単位面積当たりの膜の重量は印加電圧の増大に伴い増加することがわかった。

これより、 $\text{PhSiO}_{3/2}$ 粒子に TiO_2 を導入することで高屈折率有する単分散 $\text{PhSiO}_{3/2}$ - TiO_2 系微粒子を作製することに成功した。得られた粒子は、ほぼ仕込みどおり TiO_2 が導入されたSi-O-Ti結合を有するハイブリッド微粒子であり、電気泳動電着法に应用することによって厚膜が導電性基板上に形成できることがわかった。

3. 濡れ性を利用した単分散微粒子の溝付き基板へのマイクロ周期配列

光学的あるいは熱的性質や形状の制御された機能性微粒子を、基板上に堆積・配列させる手法が、次世代の光機能素子や化学センサなどを構築するための基盤技術として注目されている。ゾル-ゲル法によれば金属酸化物や無機-有機複合体の機能性微粒子を液相から作製することが可能である。本実施項目では、ゾル-ゲル法により作製したシリカ系単分散球状微粒子を基板上に最密充填させる、あるいは周期配列させるための基礎検討を行った。

混合比を変化させた水-エタノール系溶液中に、単

分散 SiO_2 粒子あるいは $\text{PhSiO}_{3/2}$ 微粒子を投入し、サスペンションを調製した。サスペンションのpHおよび液面に対する基板角度を変化させ、粒子の分散性と基板上を溶液と粒子が上昇する速度を調節した。サスペンション中に基板の一端を浸し、溶液の上昇がほぼ停止した後基板を常温で乾燥させることにより粒子の最密充填を試みた。樹脂製あるいはガラス製溝付き基板を用いて、粒子の周期配列の可能性について検討を行った。プロセスの概略と溝付き基板への粒子配列の様子をFig.5に示す。

一例として、エタノール溶媒を用い、幅40 μm 、深さ15 μm のV型溝付き基板（ポリメチルペンテン製）を用いることにより周期配列させた SiO_2 粒子（10 μm ）の光学顕微鏡写真をFig.6に示す。単分散球状微粒子が溝に対して直線状に隙間なく配列している。また、それぞれの SiO_2 粒子に集光スポットが観察されるこ

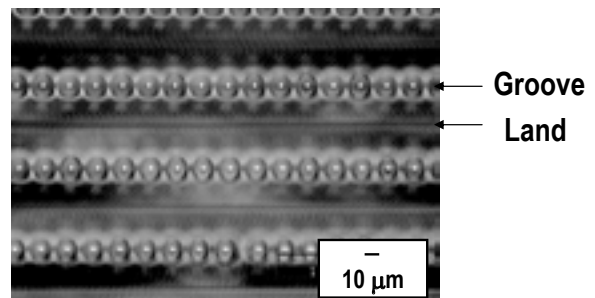


Fig.6 Optical microscope photograph of monodisperse SiO_2 particles which were aligned on the V-shape pregrooved polymer substrate using an ascending liquid flow.

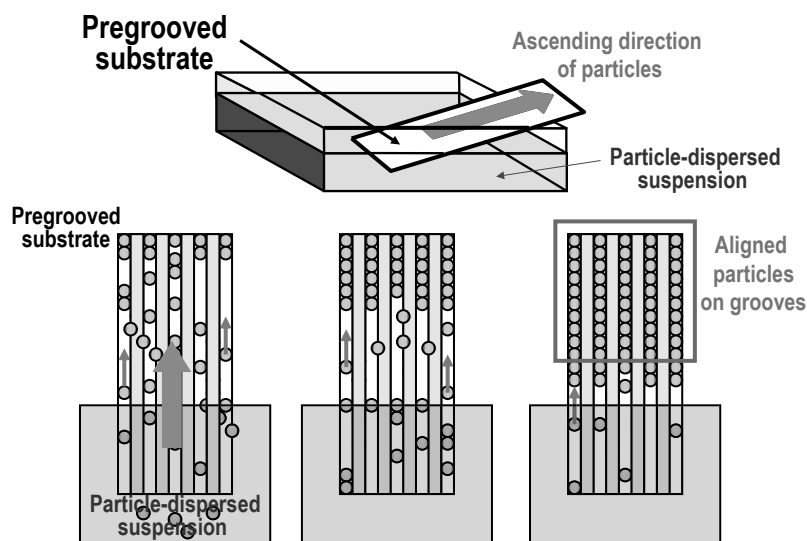


Fig.5 Schematic illustration of particle alignment on pregrooved substrates using an ascending liquid flow and an attractive capillary force between the particles.

とからボールレンズアレイとして機能していることがわかる。さらに、溝付基板を用いることにより、粒子の高速配列が可能になることも明らかとなった。溝の効果により基板を上昇するサスペンションの見かけの接触角が小さくなったことが有効に作用していると考えている。

液体の基板への濡れ性を駆動力として、溝付き基板を用いて単分散シリカ系微粒子を周期的に配列する手法を考案した。得られた単分散球状粒子配列基板が、ボールレンズアレイとして機能する可能性を見出した。

4. 機械的な外力を用いた単分散微粒子の稠密配列

単分散微粒子の周期配列に関して多くの研究が行われている。特に液架橋力を利用した粒子自己配列は、簡便かつ容易な手法であるため広く検討されている。しかしながら局所的な領域では規則配列が可能である反面、広範囲で見た場合、線欠陥を界面とした複数のクラスター領域が形成されてしまう。本実施項目では、この線欠陥を除去するために、液架橋力に加え機械的な外力を加える試験装置を開発した。また、粒子配列過程を「その場」観察するための装置と、広領域にわたる粒子周期配列手法について検討した。

粒子の稠密配列は市販のLB膜作製装置(KSV Instruments社製 Minitrough 2)を改造して行った。装置の概略をFig.7に示す。装置はステージとバリアから構成されており、バリアは一定速度でステージ上を移動できる。またバリアの傾き θ は任意に変化させることができる。配列に用いた粒子は観察が容易な単

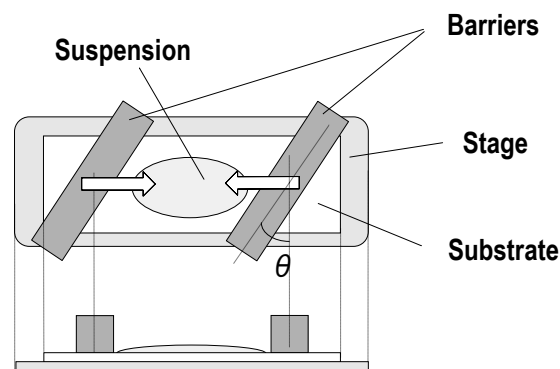


Fig.7 Newly developed setup for particle arrangement by sandwiching the colloidal suspension between the barriers.

分散シリカ微粒子(平均粒径 $15.6\mu\text{m}$)である。粒子濃度が2wt%になるようにサスペンションを調製した。溶媒の組成は重量比で水:エタノール:アンモニア水(4 mass%) = 3:3:2とした。基板としてソーダ石灰ガラスを使用し、溶媒の横方向への流出を防ぐため基板両側に撥水剤を塗布した。

ステージ中央に基板をセットし初期バリア間距離を30mmとし基板中央にサスペンション0.3mlを滴下後、十分に展開したことを確認した後にバリアを中央方向へ0.1mm/minの速度で移動させた。この際の粒子の動きを基板上部に配置した光学顕微鏡で観察した。

配列過程の一例をFig.8に示す。ここでバリア移動方向は図中矢印で示しており、バリア角度 θ は 30° である。配列操作の初期(a)では、液架橋力によって粒子の動きは活発であり稠密化が進んでいるものの点線で示すような不連続界面が多く含まれ、クラスターが形成されている。ここに機械的外力(変位)を加えた場合、バリア間距離が狭くなるにしたがい、界面間

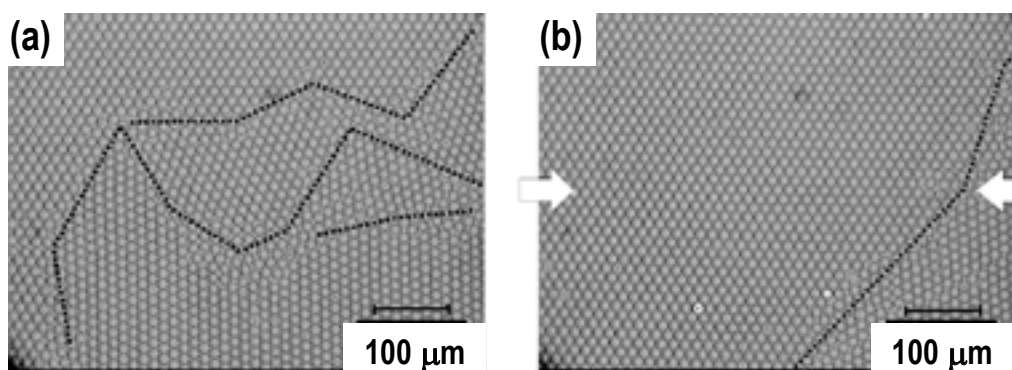


Fig.8 In situ observed optical microscope photographs of monodisperse microparticles on a glass substrate during sandwiching the colloidal suspension between the barriers. (a) is at the beginning and (b) for the ending.

の再配列が進み線欠陥が消滅していく様子 (b) が観察された。この結果から機械的外力を加えることで、液架橋力のみでは達成することが困難な広範囲における粒子稠密配列を、短時間に達成できると判断した。

5. 親水—撥水パターンと電気泳動堆積を用いたマイクロパターンング

PhSiO_{3/2} 粒子堆積厚膜は、粒子による光散乱のため不透明であるが、これを熱処理すると球状粒子の集合体から粒子界面のない均一組織へと変化するため、最終的に透明な厚膜を得ることができる。本実施項目では、ゾル—ゲル電気泳動電着法において、撥水—親水パターンを形成した ITO 基板を電極として用い、親水部のみに PhSiO_{3/2} 微粒子堆積厚膜を作製し、その後熱処理することで、親水部のみに膨らみ形状を有する透明な PhSiO_{3/2} 微細パターンを作製した。

ITO 基板にチタニア薄膜、および撥水性を有するヘプタデカフルオロデシルトリメトキシラン薄膜をコートし、この基板にフォトマスクを介して紫外光照射を行うことで、撥水—親水パターンを作製した。この撥水—親水パターンを形成させた ITO 基板を PhSiO_{3/2} 微粒子のサスペンションに浸漬して電気泳動電着を行い、熱処理することで親水部のみに膨らみ形状を有するフェニルシルセスキオキサン微細パターンを作製した。

撥水—親水パターンを形成させた ITO 基板を用いて電気泳動電着を行うことで、親水部のみに選択的に PhSiO_{3/2} 粒子を堆積させることができた。Fig.9 に撥水—親水パターン上に堆積した PhSiO_{3/2} 粒子の熱処

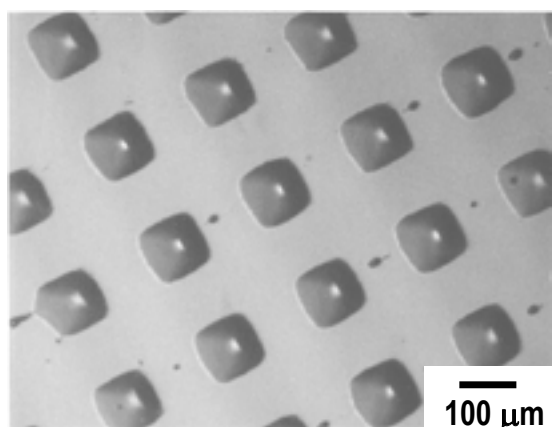


Fig.9 Optical microscope photograph of convexly shaped PhSiO_{3/2} microlens array formed on a hydrophobic-hydrophilic pattern.

理後の光学顕微鏡写真を示す。熱処理前は不透明な厚膜であったが、熱処理することで透明な均一組織へと変化し、親水部のみに高さ 10 μm 以上の微細パターンを作製することができた。平板マイクロレンズアレイなどとしての応用が期待できる。

今後の研究の見通し

回折格子、マイクロレンズ、光導波路などのオプティクス分野、非線形光学材料、色素レーザー、フォトニクス結晶などのフォトニクス分野、あるいは薬物輸送や生体材料などバイオ関連分野において、無機—有機ハイブリッド膜および微粒子の作製と応用に関する研究が非常に精力的に行われている。また、物性や形状の制御された機能性微粒子を、ソフトケミカルプロセスにより配列させ、基板上にマイクロ周期構造を形成する手法は、次世代デバイスを構築するための基礎技術として、近年、国内外の関心が非常に高い。本研究で実施した、①粒子のケミカルデザイン、②粒径および分布の制御、③粒子配列によるマイクロ周期構造の構築方法の提案は、無機—有機ハイブリッド粒子を分子レベルで独自にデザインすることによって高い機能性を発現させる点と、ソフトケミカルな手法により粒子を大面積基板上に配列させるための基本技術を開発することを目指す点に大きな特徴があると考ええる。

本研究によって、単分散 PhSiO_{3/2} 微粒子や単分散 PhSiO_{3/2}-TiO₂ 系微粒子を作製できることが実証された。また、得られた微粒子は、高屈折率を有し、組成によって熱軟化・融着特性を制御できることが明らかとなった。今回提案した液体の濡れ性と溝付き基板を用いて基板上に微粒子を周期配列させる技術や一定速度でバリアを移動して外力を作用させて基板上に粒子を稠密配列させる技術は、基本的な粒子配列手法になりえるものである。粒子が周期的に配列した基板や粒子が熱融着した撥水—親水パターン上の膨らみパターンは、マイクロオプティクス分野などへの応用が期待される。

今後、種々の金属酸化物とポリシルセスキオキサンを複合化したハイブリッド微粒子や多層構造あるいは中空構造などユニークな構造を有する微粒子などの合成と機能開発を発展的に行なう。また、大面積基板への適用を視野にいて、より欠陥の少ない粒子周期配列を短時間で実現するための手法を探索する。PhSiO_{3/2} をベースとする粒子の熱融着を利用した粒子

配列マイクロパターンの固定化や得られた周期配列構造体の光学特性評価などを行なう予定である。

参考文献

- 1) K. Katagiri, K. Hasegawa, A. Matsuda, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2501 (1998).
- 2) A. Matsuda, T. Sasaki, K. Hasegawa, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **108**, 830 (2000).
- 3) A. Matsuda, T. Sasaki, K. Hasegawa, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 755 (2001).
- 4) A. Matsuda, T. Sasaki, T. Tanaka, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **23**, 247 (2002).
- 5) T. Sasaki, A. Matsuda, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **110**, 1005 (2002).
- 6) A. Matsuda, T. Tanaka, K. Tadanaga, T. Minami and M. Tatsumisago, *J. Mater. Sci.*, **39**, 903 (2004).

本助成金による主な発表論文

I 原著論文

1. K. Shimoike, A. Matsuda, H. Muto and M. Sakai, "Synthesis of Monodispersed Inorganic-Organic Hybrid Particles from Phenyltriethoxysilane", *Key Engineering Materials*, **317/318**, 677-682 (2006).
2. A. Matsuda, Y. Higashi, K. Tadanaga, T. Minami and M. Tatsumisago, "Electrophoretic Deposition of Sol-Gel Derived V_2O_5 Microparticles and Application to Cathode for Lithium Secondary Batteries", *Key Engineering Materials*, **314**, 107-114 (2006).
3. K. Tadanaga, K. Takahashi, M. Tatsumisago and A. Matsuda, "Micropatterning of Phenylsilsesquioxane Thick Films by the Electrophoretic Sol-Gel Deposition Process Using ITO Substrates with Hydrophobic-Hydrophilic Patterned Surface", *Key Engineering Materials*, **314**, 159-166 (2006).
4. A. Matsuda, K. Shimoike, K. Katagiri, H. Muto and M. Sakai, "Periodic Alignment of Sol-Gel Derived, Monodisperse Phenylsilsesquioxane Particles on a Pregrooved Substrate", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 投稿中
5. K. Takahashi, A. Matsuda, K. Tadanga, A. Hayashi and M. Tatsumisago, "Characterization and Electrophoretic Deposition of Poly(phenylsilsesquioxane)-Titania Hybrid Particles by Sol-Gel Method", *Journal of the American Ceramic Society*, 投稿中
6. A. Matsuda, Y. Higashi, K. Tadanga and M. Tatsumisago, "Hot-Water Treatment of Sol-Gel Derived SiO_2 - TiO_2 Microparticles and Application to Electrophoretic

Deposition for Thick Films", *Journal of Materials Science*, 投稿中

II 学会等講演発表

1. 松田厚範・高橋賢司・忠永清治・辰巳砂昌弘, "ゾル-ゲル法により作製した単分散フェニルシルセスキオキサン-チタニア系微粒子の特性評価" 日本化学会春季年会講演予稿集, 2B6-42, p.124 (2003.3.28-21).
2. 東 勇吾・松田厚範・小暮敏博・忠永清治・南 努・辰巳砂昌弘 "ゾル-ゲル法で作製した SiO_2 - TiO_2 微粒子の温水処理と電気泳動電着厚膜への応用" 日本セラミックス協会年会講演予稿集, 1B13, p.17 (2003.3.22-24).
3. 下池和徳・松田厚範・武藤浩行・逆井基次 "ゾル-ゲル法により作製したシリカ系単分散球状微粒子の溝付き基板上へのマイクロ周期配列" 平成 15 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会講演要旨集, A6, p.30 (2003.12.5).
4. 高橋賢司・松田厚範・忠永清治・辰巳砂昌弘 "ゾル-ゲル法によるフェニルシルセスキオキサン-チタニア系微粒子の作製と特性評価" 京都窯業基礎科学懇談会講演予稿集, 13, p.6 (2004.3.16).
5. 武藤浩行・下池和徳・松田厚範・逆井基次 "液流と液架橋力によるシリカ単分散粒子の溝付き基板上への周期配列" 第 3 回セラミックス外部場多次元化プロセス研究討論会講演予稿集 [7], pp.17-18 (2004.3.22).
6. 下池和徳・武藤浩行・松田厚範・逆井基次 "PhSiO_{3/2} 単分散微粒子の作製と周期配列" 日本セラミックス協会東海支部第 29 回東海若手セラミスト懇話会 2004 年夏季セミナー, P28(C) p.49 (2004.5.27-28).
7. 高橋賢司・忠永清治・松田厚範・辰巳砂昌弘 "ゾル-ゲル電気泳動電着法による撥水-親水パターンを形成した基板上へのフェニルシルセスキオキサン微細パターンの作製" 日本セラミックス協会第 17 回秋季シンポジウム講演予稿集, 1G15, p.126 (2004.9.17-19).
8. 高橋賢司・忠永清治・林 晃敏・辰巳砂昌弘・松田厚範 "Fabrication of Phenylsilsesquioxane Micropattern by the Electrophoretic Sol-Gel Deposition Method Using a Hydrophobic-Hydrophilic Patterned Surface" XX International Congress on Glass, Abstracts, O-11-014, p.208, Kyoto, (2004.9.27-10.1).
9. 下池和徳・松田厚範・武藤浩行・逆井基次 "Synthesis of Monodispersed Inorganic-Organic Particles from Phenyltriethoxysilane" The 3rd International Symposium on the Science and Engineering Ceramics, Abstracts NM-P-23, pp.94-95, Osaka, (2004.10.31-11.3).
10. 高橋賢司・松田厚範・忠永清治・辰巳砂昌弘 "親水-撥水パターンを利用したゾル-ゲル電気泳動電着法によるフェニルシルセスキオキサンのマイクロパターニング" 第 45 回ガラスおよびフォトリソ材料討論会講演要旨集, pp.64-65 F-1 (2004.11.25-26).
11. 木股幸司・松田厚範・武藤浩行・逆井基次 "機械的な

- 外部力を用いた単分散シリカ微粒子の稠密配列”平成16年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会講演要旨集, C24, p.82 (2004.12.3).
12. 下池和徳・松田厚範・武藤浩行・逆井基次 “フェニルシルセスキオキサン単分散微粒子の作製と周期配列” 日本化学会第85春季年会 (2005) 講演予稿集, 2H4-06, p.434 (2005.3.26-29).
 13. 松田厚範・武藤浩行・下池和徳・逆井基次 “Synthesis of Monodisperse Phenylsilsesquioxane Particles and Periodic Alignment on a Pregrooved Substrate” 2005 International Symposium on Glass in Connection with the Annual Meeting of the International Commission on Glass (ISG / ICG' 2005), Extended Abstracts P-45 pp.1-2, Shanghai, China (2005.4.10-14,).
 14. 高橋賢司・忠永清治・松田厚範・辰巳砂昌弘 “ゾルーゲル電気泳動電着法による透明厚膜の作製と微細パターンニング” 日本ゾルーゲル学会第3回討論会講演予稿集, 一般講演 2, p.34 (2005.8.4-5).
 15. 高橋賢司・忠永清治・林 晃敏・松田厚範・辰巳砂昌弘 “ゾルーゲル法により作製したポリシルセスキオキサン微粒子の熱的特性” 日本セラミックス協会第18回秋季シンポジウム講演予稿集, 1Q23, p.385 (2005.9.27-29).

ナノ粒子リソグラフィプロセスの開発とその応用

Preparation of Photoreactive Nano-spheres and their Patterning Properties

03119

研究代表者 熊本大学工学部物質生命化学科・助教授 栗原 清 二 Seiji Kurihara

Photonic crystals having a three dimensional periodic structure have attracted much attention from both fundamental and practical points of view, because of their unique properties in controlling the propagation of light. One of the promising techniques for fabricating three-dimensional photonic crystals is preparation of self-assembled colloidal crystal. In this study, we prepared two kinds of colloidal crystalline systems having photochemically patterning ability and investigated their patterning properties: one is colloidal spheres containing cinnamic moieties, and the other is silica colloidal crystals containing photocurable resin. The photochemically patterning ability was identified for both systems.

研究目的

インターネットや携帯情報端末の発展に伴い、より大容量の情報をより高速で伝達・処理する技術の必要度が高まっています。このためには、光回線や光回路といった情報処理の全光化が一つの鍵となるが、そのためには、デバイスの性能向上とともに、コスト性も考えなければならない重要な問題である。そのような背景にあって、高分子光回路は、その加工性や低コスト性から大変有望であると考えられる。

光を精密に制御しうる材料として現在最も有望なもののひとつにフォトニック結晶がある。フォトニック結晶とは複数の誘電率の異なる物質を周期的に積み重ねた周期構造体のことである。この周期構造体は、誘電体の積層の次元によって1次元、2次元、3次元フォトニック結晶と呼ばれ、その周期構造性や誘電率に応じたバンドギャップを形成し、この性質を利用することで、ゼロ閾値レーザーや無損失鋭角導波路の実現などといった究極的な光の有効利用や精密制御が原理的に可能となる。

本研究においては、このような強い光閉じこめ効果

を示すフォトニック結晶構造を有する高分子光配線、光回路の開発を目指して、周期構造体の微細加工に関する2つの方法について検討を行った。ひとつは、光反応性微粒子の合成とその積層体の構築、光反応による微細加工性の検討であり、もうひとつは、あらかじめ作製しておいたフォトニック結晶とフォトレジストとの複合体を用いた微細加工性に関する検討である。

研究成果の概要

1. 光架橋性を有する微粒子の合成とその性質

一括露光による周期構造体のパターンニングが可能となれば、簡便に微細加工が可能となる。また非線形反応等を利用することで、3次元的な加工も可能となる。そこで、まずその原理を検証する目的で、紫外光照射により2量化あるいは架橋反応することが知られている桂皮酸基およびエピスルフィド基(図1)を導入した微粒子の合成とその光反応性および溶解性変化について検討した。

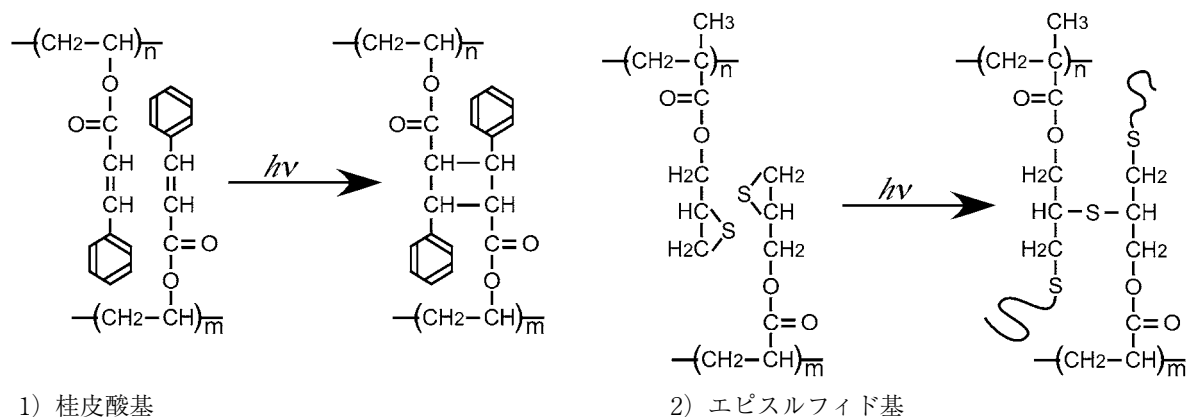


図1 ポリ桂皮酸とポリ3-エピチオプロピルメタクリレート(PETMA)の光反応

1.1 光架橋性微粒子の合成

微粒子の合成にはソープフリー乳化重合法を用い、エピスルフィド基を有するモノマーETMAの単独重合、およびスチレン(St)と桂皮酸ビニル(Vci)の共重合(モノマー仕込み比, 9:1, 8:2, 7:3, 5:5)による微粒子の合成を行った(図1)。重合開始剤には、スチレン等のソープフリー乳化重合等によく用いられる過硫酸カリウムを用いた。重合後、微粒子は遠心分離-水再分散で精製し、最後に純水に分散させた。

重合条件(重合温度、濃度、攪拌速度等)を種々検討したが、ETMAからは全く微粒子を得ることができなかった。St-Vci共重合においては、仕込み比9:1, 8:2, 7:3からは比較的粒径の均一な微粒子が得られたが、5:5からはサイズのバラツキの大きな微粒子しか得ることができなかった。図2に得られた微粒子(St-Vci, 仕込み比7:3)の電子顕微鏡写真と粒径の測定結果を示す。粒径測定から平均粒径は約200nmほどであることがわかる。共重合体の分散水溶液から水を蒸発させることで周期構造体の作製を試みたが、今回合成した微粒子からはブラッグ回折を示すほどの規則正しい周期構造体を得ることが出来な

った。その理由として、図2の写真からもわかるように、粒子どうしが融着していることと、粒径のバラツキが $\pm 26\text{nm}$ 程度あり、周期構造体を作製するためには単分散性がまだ不十分であったためと思われる。

1.2 光パターニングの検討

合成した微粒子からは周期構造体を得ることは出来なかったが、光反応による微粒子構造体のパターニングの可能性について検討した。作製したSt-Vci(7:3)共重合微粒子(実際の桂皮酸基の導入量は25モル%程度であった)に高圧水銀灯を用いて紫外光照射した時の、その前後における吸収スペクトルと赤外スペクトルの変化が図3である。吸収スペクトルにおいて光照射により300nm近傍の吸収バンドが低下していること、および桂皮酸基の炭素-炭素2重結合に相当する赤外スペクトルの 1640cm^{-1} 近傍のバンド強度の低下から、桂皮酸基導入量が25モル%程度の共重合体微粒子においても紫外光照射により桂皮酸分子間の2量化反応が起こっていることがわかった。

次に、この2量化反応により微粒子積層体の溶解性変化が起こるのかどうかを確かめた。St-Vci(7:3)共重合微粒子の分散水溶液をガラス基盤上で乾燥させ

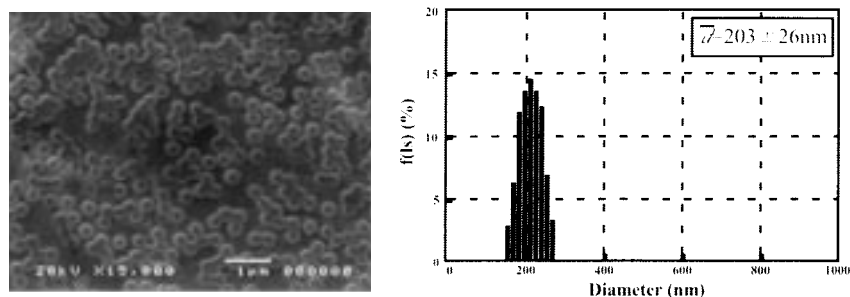


図2 St-Vci(7:3)微粒子のSEM写真と粒径分布

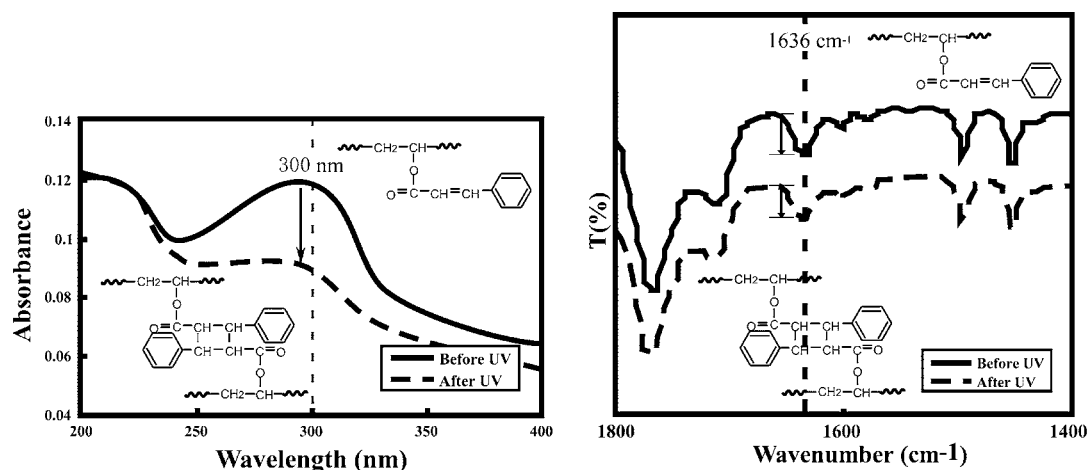


図3 紫外光照射前後の光架橋生微粒子の吸収スペクトル（左）と赤外吸収スペクトル（右）

ることで微粒子積層体を作製した。作製した積層体の右半分に紫外光を照射した後に、ジメチルスルフォキシドで現像することで、その溶解性変化を確かめた。現像後の電子顕微鏡写真（図4）からわかるように、積層体が右半分のみに残存していることがわかる。紫外光照射による分子間2量化反応が起こり、溶解性が低下したためと思われる。しかしながら、写真からも明らかなように、光未照射部と照射部の境目は明瞭ではなかった。ケイ皮酸基の導入量あるいは反応性が十分ではなく、その結果、十分な溶解性変化を引き起こすことができなかったことが原因の一つとして考えられる。また、今回の系では、微粒子間同士を結合するほどの高い光反応性を持っていなかったために、単に積層しただけの微粒子が有機溶媒中に浸漬されること

で、微粒子間どうしの接着性が低下し、積層構造の崩壊が起こったのではないかと考えられる。したがって、ここで検討したような光架橋性微粒子をパターンニングするには、微粒子内部の溶解性変化とともに、微粒子間の接着性や結合性を考慮した材料設計、あるいはプロセスが必要になると思われる。

2. 光反応性逆オパール構造体の作製とその性質

前述したように桂皮酸基を導入した微粒子積層体では、微粒子間を強く結合するほどの2量化反応は起こっておらず、光照射、現像により積層体が崩れてしまうことが明らかとなった。そこで、微粒子自身に光反

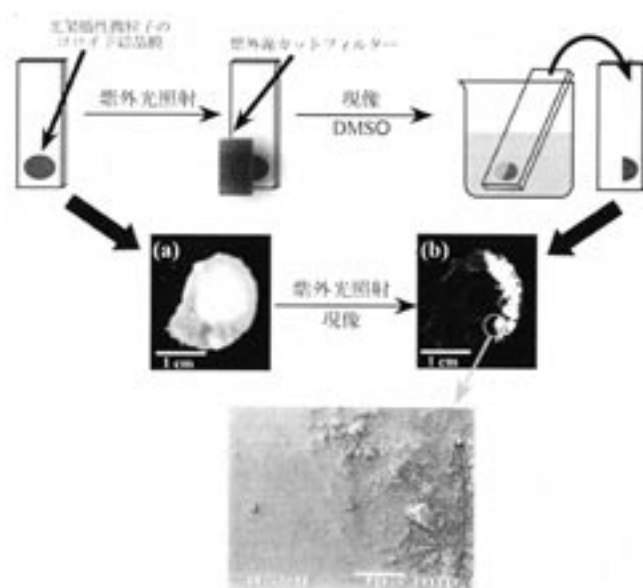


図4 右側のみに紫外光照射時のSt-Vci(7:3)微粒子の現像による溶解性変化

応性を付与するのではなく、微粒子間空隙にフォトレジストを充填した複合体を作製し、そのフォトリソグラフィプロセスを検討した。

2.1 シリカオパール膜の作製とフォトレジストの充填

粒径が300 nmのシリカ微粒子を用いて、濃度が1 vol%になるようにシリカ微粒子をエタノールに分散させた。その溶液に予め親水化処理を施したガラス基板を垂直に入れ、温度が25℃の乾燥機中でエタノールを約3日間かけて乾燥させることで、図5に示すようなシリカ微粒子からなる周期構造体（シリカオパール膜）を得た。このシリカオパール膜の微粒子同士の接着性、更に微粒子とガラス基板との接着性を向上させるために、約300℃の電気炉で2時間焼成した後の反射スペクトル測定の結果を図6に示す。得られたオパール膜の格子間隔およびシリカ微粒子の充填率はそれぞれ308nm, 0.60であった。

得られたシリカオパール膜を用い、その空隙にノボラック樹脂フォトレジスト（AZエレクトロニックマテリアルズ社製）を充填させた。溶媒としてPropylene

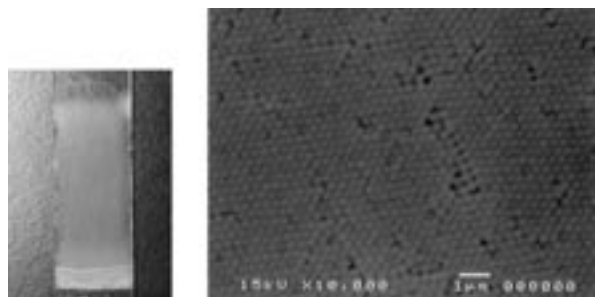


図5 粒径300nmのシリカ微粒子から作製したオパール膜

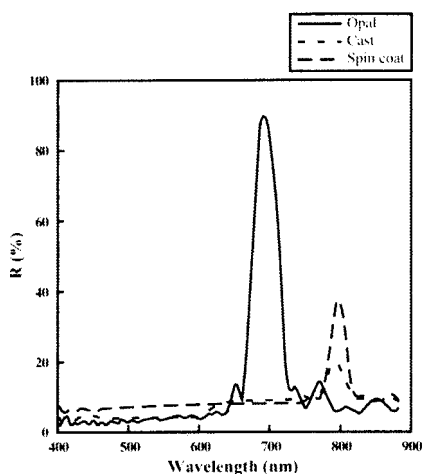


図6 シリカオパール膜へのフェノールノボラック樹脂の充填

glycol mono methyl ether acetate (PGMEA)を用い、シリカオパール膜上にフォトレジストのPGMEA溶液を単にキャストする方法と、スピンコーティングする方法を試みた。複合膜を作製後、100℃、90秒でプレベークした後のスペクトル（図6）から、キャスト法に比べてスピンコーティング法で作製した膜の反射バンドがシャープ、かつその反射強度が大きく、良好な周期構造性複合体を形成していることがわかった。回転することで、フォトレジストが均一にオパール膜中に拡散し、溶媒が適度に速く乾燥するのに対して、キャスト法では溶媒がゆっくり蒸発するために乾燥過程でレジスト樹脂がオパール膜の構造を若干乱しているのではないと思われる。

2.2 光パターニングの検討

周期構造性の良好なスピンコーティング法で作製した複合体を用い、そのフォトリソグラフィプロセスを検討した。ここで用いているフォトレジストは光照射部分のアルカリ溶解性が向上するポジ型である。作製したオパール膜の左半面のみに高圧水銀灯で紫外光を30秒間照射し、アルカリ現像、純水でのリンス後、乾燥させた。この時の、光未照射部、照射部の反射スペクトルを図7に示す。点線で示した光照射・現像した部分のスペクトルがフォトレジスト充填前のシリカオパール膜のスペクトル（図6）と良い一致をしていることから、光照射部分では、アルカリ現像、リンスによりレジスト樹脂がほぼ完全に除去できることがわかった。

更に、このようにして得たポジ型パターニングを施した複合膜の写真が図8である。写真では若干見づらいが、光未照射部は樹脂が一様に充填されている。一

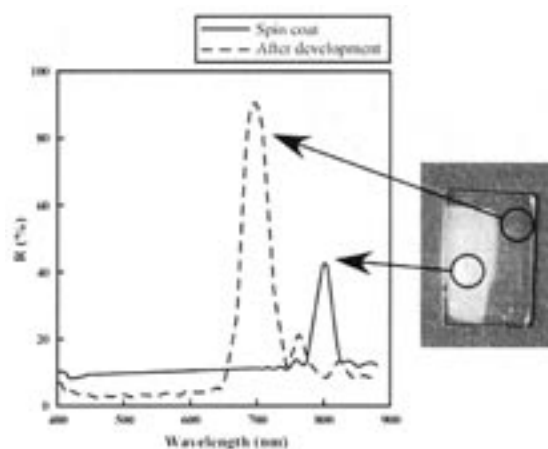


図7 ノボラック樹脂を充填したシリカオパール膜の光照射・現像処理

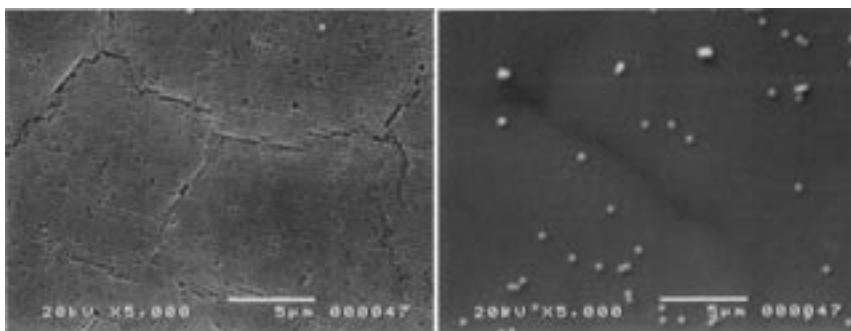


図8 光照射部分（左）と未照射部分（右）

方光照射部は、現像、リンスにより樹脂が除かれ、シリカ微粒子だけとなっていることがわかった。光未照射部分の反射スペクトルからも周期構造体の構造が完全に維持していることがわかった。

以上のことから、微粒子とフォトレジスト樹脂の複合体を用いることで、微粒子だけからなる系よりも強度の強い光応答性周期構造体を構築できることと、フォトリソグラフィープロセスを利用することで、簡単に光パターニングができることが明らかとなった。

今後の研究の見通し

本研究では、光の超精密制御材料として極めて有望であるフォトニック結晶に注目し、特別な装置も必要としない簡便な方法である自己組織化法によるフォトニック結晶の作製とその光パターニングについて述べた。

光反応性を付与した微粒子については、現像処理等により微粒子積層体の崩壊が起こることから、微粒子間同士の接着性を向上させることが必要であることがわかったが、今回は微粒子の合成を含めて、そこまでの検討には至らなかった。

一方、シリカオパール膜にフォトレジスト樹脂を充填した複合系においては、光パターニングの可能性が示唆された。フォトリソグラフィープロセスやその後の処理プロセスにより樹脂やシリカオパールを容易に除去できることから、この部分を欠陥として用いるだけでなく、別の粒子や材料等を複合化させることも可能であることがわかった。

しかしながら、微粒子の自己組織化によるフォトニック結晶の作製法は簡便な方法ではあるが、無欠陥の周期構造体を得ることは現在のレベルでは困難のようである。より欠陥の少ない周期構造体の作製法やその評価方法の早急な確立が重要である。

発表論文

- 1) M. Moritsugu, T. Ogata, S. Kurihara and T. Nonaka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **443**, 117 (2005).
- 2) S.-N. Kim, M. Moritsugu, T. Ogata, T. Nonaka and S. Kurihara, *Cryst. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **443**, 127 (2005).
- 3) M. Moritsugu, S. Kubo, S.-N. Kim, T. Ogata, H. Segawa, T. Nonaka, O. Sato, S. Kurihara, Photo-tunable polymer liquid crystal/SiO₂ composite photonic crystal, (投稿中)
- 4) 森次正樹・緒方智成・栗原清二・野中敬正, 「高分子液晶微粒子/高分子複合膜の調製とその性質」, 第52回高分子学会年次大会, 2003年, 5月
- 5) 森次正樹・緒方智成・栗原清二・野中敬正, 「高分子液晶微粒子/高分子複合膜の合成と性質」, 第40回化学関連支部合同九州大会, 2003年, 7月
- 6) 森次正樹・緒方智成・栗原清二・野中敬正, 「高分子液晶微粒子/高分子複合膜の製造と特性」, 2003年液晶討論会, 2003年, 10月
- 7) 森次正樹・緒方智成・栗原清二・野中敬正, 「光反応性高分子微粒子の合成とフォトニック結晶への応用」, 九州産学フォーラム, 2003年, 11月
- 8) 栗原清二, 森次正樹, 野中敬正, 「光架橋性・光応答性周期構造体の作製とその性質」, *高分子加工*, **54**, 20 (2005).

微少量粉体の定量供給装置の開発研究

Study on Powder-Supplying Device Using a Piezoelectric Disk

03120

研究代表者 東北工業大学工学部情報通信工学科

教授 高野 剛 浩 Takehiro Takano

共同研究者 東北工業大学工学部情報通信工学科

研究員 田村 英 樹 Hideki Tamura

(現山形大学工学部電気電子工学科助手)

共同研究者 山形大学工学部電気電子工学科

教授 富川 義 朗 Yoshiro Tomikawa

A powder-supplying device using the bending vibration mode of a piezoelectric disk with a two-step cylindrical projection at its center is described. The device has simple structure by which powder on the surface of the vibrator flows out the tip of the projection. Two degeneration modes of B_{11} vibration of the disk were considered.

The structure of the vibrator and the vibration mode by FEM are shown. Two kinds of powder were tested in the study, one is fly-ash ($D_{p50}=15\mu\text{m}$), the others are several kinds of white fused alumina and their powder-supplying characteristics were measured. The results show that the device can supply the powder composed of its particle size smaller than the size of $10\mu\text{m}$ at flow rate of less than 1mg/s .

研究目的

現在、医薬品や食料品、電子部品をはじめとする様々な分野で粉体を利用されている。この中で粉体成形や粉末の添加などでは、成形品の小型化や添加物の高精度化が近年急速に進んでおり、高精度な粉体移送、粉体供給方法の開発が強く望まれている。

筆者らは超音波伝送体として伝搬損失の多い材料を用いることにより、終端で吸収素子を用いることなく伝送体に屈曲進行波が励振できること、さらにこの屈曲進行波を利用する粉体移送デバイスを提案し、このデバイスが少量の粉体の定量的な移送・供給に有効に活用できることを報告してきた¹⁾²⁾。しかしながらこ

の方法では、一般的に粒径が小さい場合には、パイプへの粉体の取り込みや粉体供給の定量性などに問題があった。

微少量粉体の供給・移送を目的として超音波振動を利用した報告はいくつか見られる³⁾⁴⁾。その一つはランジュバン型振動子を用い、水を介してガラス管を振動させて粉体を落下供給させる方法であり、数 μ 程度の粒径の粉体まで精度良く供給できることが報告されているが、その装置は大きくまた高入力が必要である⁴⁾。そこで我々は超音波振動を直接粉体に与え、落下供給させる方法に着目した⁵⁾。

本研究では振動子として、その中央部に2段の突起を持つ圧電円板振動子を用いた構成について検討し

た。円板の非対称な屈曲振動によって、突起の先端部に励振される振動によって粉体を振り落とす構造となっている。実際には2つの縮退する屈曲モードによって生じる、先端部の楕円運動を利用することでより安定な供給ができることを実験的に確かめた^{6),7)}。粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の粉体を 1mg/s 程度の流量で安定に供給できることが確認された。

研究成果の概要

1. 振動子の構造と振動モード

振動子はジュラルミン製でFig.1に示すように、円板の中心に大小2段の円筒状の突起を持ち、周辺は薄肉部分を介して図のように固定している。振動子の外径は 40mm 、外周部分の厚さが約 3mm で、中心方向に向かって図のように多少テーパを付けている。駆動用の圧電セラミックス（厚さ 1mm 、外径 40mm 、内径 14mm ）は振動子の下部に、直交する2つの面垂直

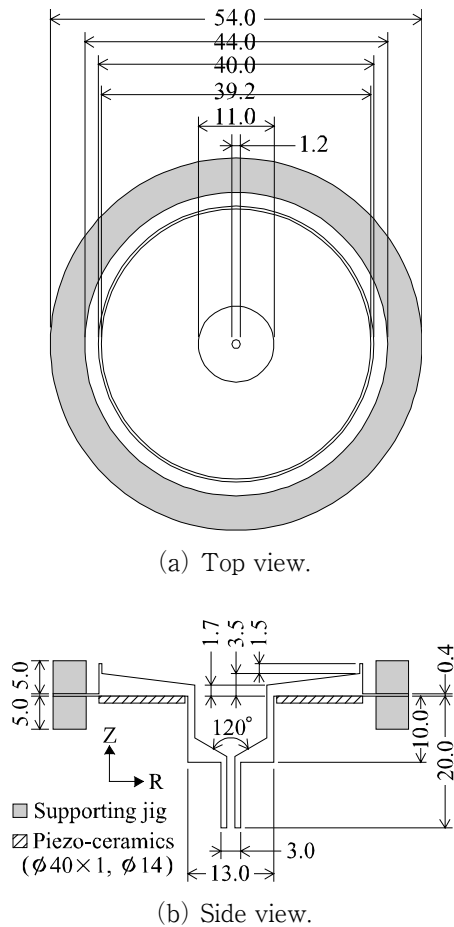


Fig.1 Piezoelectric disk with two-step cylindrical projection.

振動 B_{11} モード（1：節円数，1：節直径数）が励振できるよう分割分極され接着されている⁸⁾。中段部の底部にもテーパをつけているが、これは振動子の上部と同様に振動子の中央部に粉体が集まり易くするためである。実験では中段部突起の寸法の異なる3種類の振動子を用いて、その粉体移送特性を比較検討している。Table 1に使用した振動子の寸法を示している。ここで、a, bはそれぞれ中段部の内径、外径、cは細管部の内径、dはセラミックスの内径である。

Table 1 Dimensions of the disk vibrator.

	a [mm]	b [mm]	c [mm]	d [mm]
振動子 1	11	13	1.2	14
振動子 2	11	13	1.5	14

Fig.2に試作した振動子の写真を示している。裏面の圧電セラミックスは、図のように4分割され対角の電極を対として 90° 位相差の入力で駆動される。

円板の面垂直振動 B_{11} モードにはFig.3に示すように直交する2つのモードが存在する。これらのモードを 90° 位相の異なる信号で駆動すると、モード回転が生じることは良く知られている。実験では、このモード回転によって発生する細管部の楕円運動を利用して、その先端から粉体を落下供給している。この理由は、単一の共振モードを利用する場合よりも、モード回転を利用した場合の方が、安定に粉体が供給されたからである⁹⁾。なお、振動子1での B_{11} モードの共振周波数は約 43kHz である。

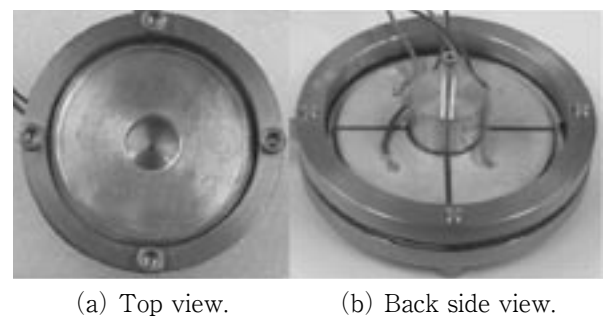


Fig.2 Piezoelectric disk vibrator with two step projection.

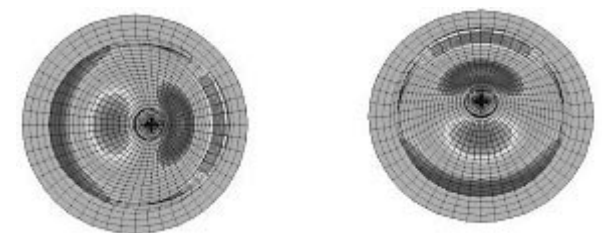


Fig.3 Degeneration modes of B_{11} vibration mode.

2. 振動子の有限要素法解析と振動測定

有限要素法解析プログラム (Piezo Plus) を用いて振動子 1 の振動解析を行い、各部の振動の様子を調べた。Fig.4 (a), (b) にその結果を示している。同図 (a) は振動子の側面から見たモード図で、(b) は振動子断面のモード図であり、中段部から細管部内部の動きがよく分かる。

Fig.5 に振動子上部より見た、振動子表面の振動モードの測定を示している。測定にはレーザドップラー振動計を用い、白黒を強調するために色を反転し、コントラストを強調して示している。節円、節直径が 1 本ずつ観測され、Fig.3 に示した FEM 解析の結果と良く対応している。

Fig.6 に振動子突起部の振動測定の測定値を示している。測定は回転モードを励振した状態で同図中に示すように細管部の先端から中段部まで測定した。最終点は、両部の境界から約 3 mm 中段部に入ったところである。Fig.6 から分かるように細管部は、先端から



(a) Side view.



(b) Cross section view.

Fig.4 Vibration mode of the trial vibrator.

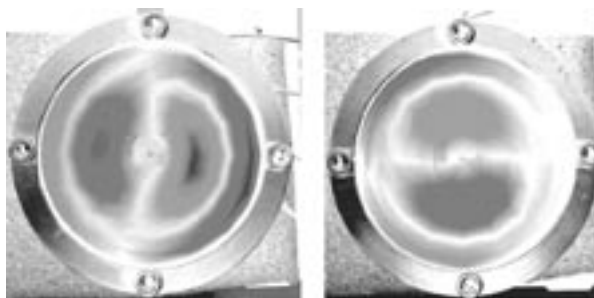


Fig.5 B₁₁ vibration modes of the vibrator by LDV.

4 mm 付近に節点を持っている。これは Fig.7 のレーザドップラー振動計の測定からも明らかで、中段部も含めて粉体供給特性への影響について、今後検討を加える予定である。

2 相駆動による細管部先端の楕円運動の軌跡を Fig.8 に示した。縦、横軸とも同じスケールであり、先端部は円形の運動をしていることがわかる。

3. 粉体供給特性

回転モードを利用する構成は、突起部の直線運動を利用する構成に比べて安定に動作する¹⁰⁾。Fig.9 に細管部先端から吐出される粉体の写真を示した。このよ

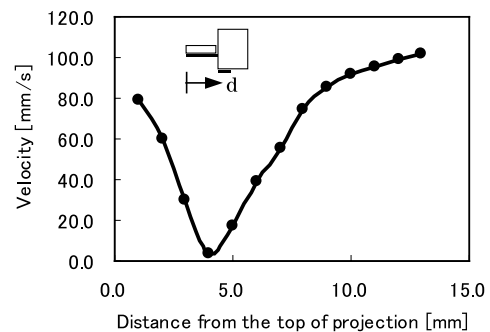


Fig.6 Vibration velocity at the two step projection.

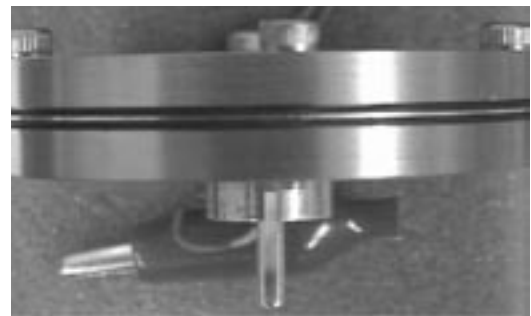


Fig.7 Vibration velocity by LDV at the two step projection.

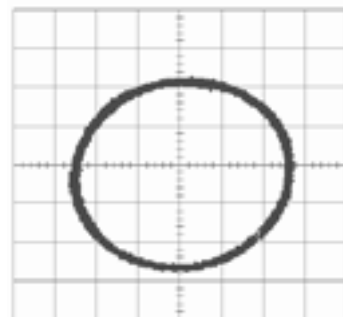


Fig.8 Elliptical motion of vibration velocity of the top of the two step projection.

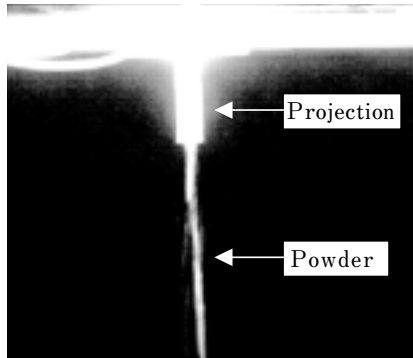


Fig.9 Picture of powder flow from the hole at the tip of projection.



Fig.10 Picture of powder dropped on the moving paper.

うに粉体は連続的に吐出されるが、多少の濃淡も観測される。Fig.10には吐出した粉体の様子を示している。これは細管部の下に帯状の紙を敷き、その紙を一定速度（8 mm/s）で移動して、粉体の吐出の様子を観察したものである。振動子1でアルミナ No.1（平均粒径 $2\mu\text{m}$ ）を用いたものであるが、ムラなく安定に吐出されているのが分かる。

粉体供給特性を Fig.11 ~ Fig.15 に示す。Fig.11 ~ Fig.13 の測定は、振動子上に粉体を充填した状態で、10 ~ 30 秒間入力電力を印加し、供給される粉体の毎秒当たりの平均重量を求めたものである。いずれの場合も3回の測定をプロットしているが、バラツキは少なく、1 mg/s 前後の微量粉体の供給が可能であることを示している。

Figs.11,12 は、細管部の内径がそれぞれ 1.2mm,

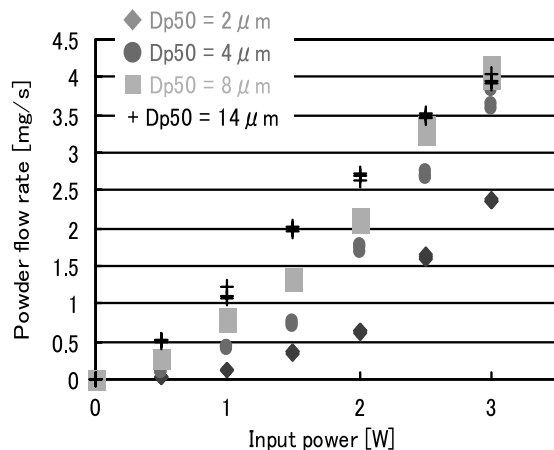


Fig.11 Powder flow rate of the device using the vibrator 1 ($c=1.2\text{mm}$, powder : alumina).

1.5mm の振動子の測定値で、いずれの場合も粒径が大きくなると、供給量は入力電力に対して直線的に増加する。また入力電力が大きくなるとバラツキも大きくなるが、これは測定中の動作点の変動が影響を与えているものと考えている。

細管部の内径 $c=1.2\text{mm}$ の振動子を用いた時のフライアッシュの測定値を Fig.13 に示す。フライアッシュの平均粒径は $15\mu\text{m}$ と大きいですが、流量はアルミナ No.1 の 1/2 程度である。粉体の粒子形状や粒径分布など様々な要因があると思われるが、この場合はそれぞれの粉体の粒子密度の違い（アルミナ： $3.9 \sim 4.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，フライアッシュ： $2.0 \sim 2.3\text{g}/\text{cm}^3$ ）が最も影響を与えているものと考えられる。

Figs.14,15 には、供給時間に対する吐出された粉体の重量を示している。それぞれ入力電圧が 1 V, 2 V の場合であり、1 秒間隔で 20 秒間測定し、3 回の測定値をプロットしている。多少のバラツキはあるが、流量は入力電圧に対して直線的に増加し、2 つのグラフ

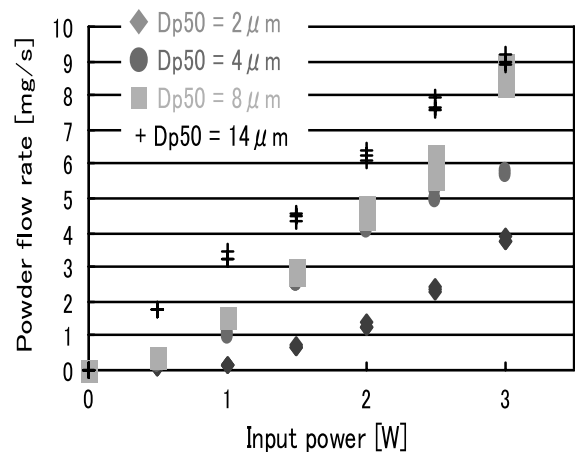


Fig.12 Powder flow rate of the device using the vibrator 2 ($c=1.5\text{mm}$, powder : alumina).

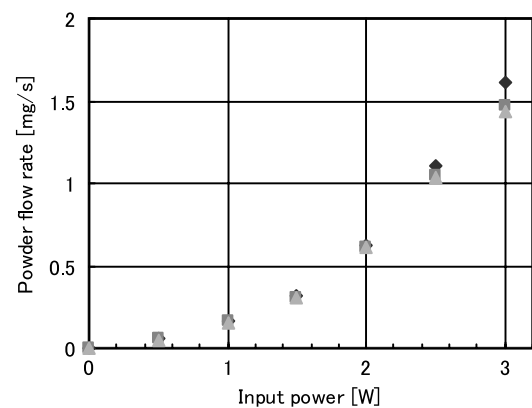


Fig.13 Powder flow rate of the device using the vibrator 1 ($c=1.2\text{mm}$, fly-ash).

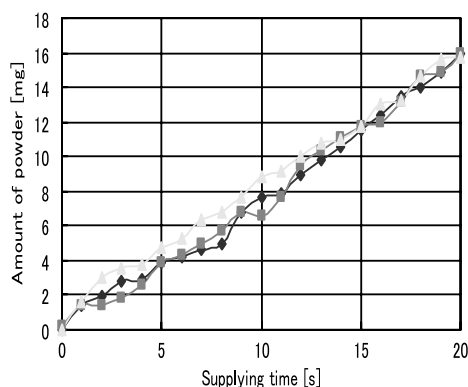


Fig.14 Amount of powder vs supplying time (Input 1V, powder : alumina No.3).

を比較すると流量差は約 1.6 倍となっている。Fig.15 では、入力を加えた瞬間の吐出量が多いが、これは細管部に充填されている粉体が、急激な入力によって纏まって排出されるためと思われる。

4. まとめ

中央部に 2 段の突起を持つ圧電円板振動子を用いた粉体供給デバイスについて報告した。粉体として、JIS の標準粉体である白色溶融アルミナとフライアッシュを用いて、粉体の粒径や粉質と供給量の関係について、実験的な検討を加えた。使用した振動子が 2 種類のみであるが、この方法は粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の粉体を、 1mg/s 程度の微量粉体の定量供給に有効に利用できることを明らかにした。振動子形状の影響など、今後さらに改善を加えたい。さらに従来提案している減衰屈曲進行波を利用する移送デバイスとの組み合わせによる微量粉体の定量移送・供給デバイスなども試みてみたい。

今後の研究の見通し

中央部に 2 段の突起を持つ圧電円板振動子を用いた、微量粉体の定量供給デバイスについて、その構成と粉体供給特性について検討した。試料として標準粉体である白色溶融アルミナを用いた場合の供給特性は、 1mg/s 程度の微量粉体を安定に供給できることが確かめられたが、振動子形状による影響など今後さらに検討する必要がある。

より精度高めるためには、粉体流量センサを開発し、流量制御を行うことが求められている。今回の研究対象として駆動・制御まで含めており、粉体流量センサ

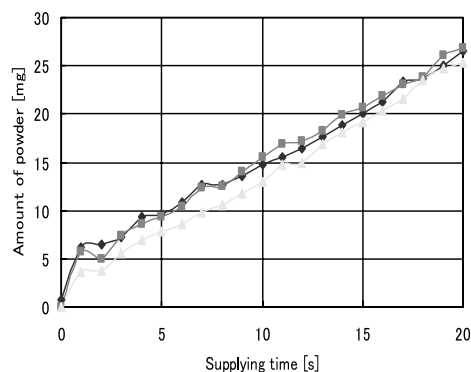


Fig.15 Amount of powder vs supplying time (Input 2V, powder : alumina No.3).

として振動子への負荷効果の利用などいくつかの方法を試みたが、感度の良い安定なセンサを実現することはできなかった。今後与えられた大きな課題として残っている。

さらに、駆動系を簡易化するために単相駆動によるモード回転を実現し、それによる粉体供給を試みたところ、定量性の問題などはあるが粉体供給が可能であることを確かめた。制御を考える場合は、単相駆動が有効なので、適応性なども含めて検討する予定である。

参考文献

- 1) T.Takano et al., Jpn.J.Appl.Phys., Vol.30, Suppl.30-1, pp.200-202 (1991).
- 2) T.Takano, Y.Tomikawa, Smart Mater. Structure, Vol.7, No.3, pp.38-42 (1997-6).
- 3) 山田他：日本音響学会誌，50 巻 5 号，pp.369-373 (1994-05)。
- 4) Matsusaka et al., Advance Powder Technology, Vol.6, No.4, pp.283-293 (1995)。
- 5) 高野，富川他：日本音学会 2001 春季講論集，pp.909-910 (2001-3)。
- 6) 高野，富川他：VS Tech '03 講演論文集，pp.62-65, (2003)。
- 7) T.Takano, Y.Tomikawa et al., Proc. of 2002 IEEE US Symposium, pp.657-660 (2002)。
- 8) 鈴木他：日本音響学会誌，58 巻 7 号，pp.398-405, (2002-07)。
- 9) 高野，富川他：日本音学会 2004 春季講論集，pp.879-880 (2004 -3)。

本研究助成による学会発表

- 1) 高野，田村他：電子情報通信学会超音波研究会技術報告，US2004-55, pp.43-48 (2004-9)。
- 2) 高野，田村他：日本音学会 2004 秋季講論集，pp.1177-1178 (2004-9)。

金属ナノ粒子を用いた積層型光電変換素子の開発

Preparation of Multilayered Photoelectric Conversion System with Metal Nanoparticle

03121

研究代表者 東北大学 多元物質科学研究所 助教授 三ツ石 方 也 Masaya Mitsuishi

Hybrid nanoassemblies with metal nanoparticle monolayer and polymer nanosheets containing ruthenium (II) tris(2,2'-bipyridine) derivative ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) were fabricated by the Langmuir-Blodgett technique and immersion method. Metal nanoparticles, gold and silver nanoparticles, were immobilized onto polymer Langmuir-Blodgett films containing amino end group (p(DDA/DADOO)) through immersion into a metal nanoparticle aqueous solution. This allows monolayer formation of metal nanoparticles which were uniformly distributed on polymer LB films. Emission intensity from the ruthenium complex was enhanced approximately four-fold in the presence of silver nanoparticles. Besides effective photocurrent generation was achieved by p(DDA/Ru)-Ag hybrid assembly system. Localized surface plasmon of the silver nanoparticle effectively excites ruthenium complex, while the excited ruthenium complexes were quenched by gold nanoparticles. This is due to the spectroscopic properties of metal nanoparticles immobilized on the polymer LB films; strong absorption band of silver nanoparticle arrays were overlapped with absorption band of ruthenium complex, and that of gold nanoparticle arrays were superimposed on the emission band of ruthenium complex. These findings suggest that spectroscopic optimization for the combination of photo- and electro-functional molecules and metal nanoparticles are of important in order to utilize localized surface plasmon electromagnetic field more efficiently.

研究目的

本研究は、金、銀などの金属ナノ粒子と光機能性分子を有する高分子材料をナノメートルサイズで複合したハイブリッドナノ集積体をITO電極上に積層型として集積し、その集積体による光電流発生を通して高効率なナノハイブリッド光電変換素子の開発および重要な役割を担うであろう金属ナノ粒子の表面プラズモンの役割を明らかにすることを目的としたものである。

水面上に形成される両親媒性の単分子膜を固体基板上に一層ずつ積層して作製する分子レベルの超薄膜は

ランブミュアー・プロジェクト (LB 膜) と呼ばれ、分子レベルの超薄膜が得られることから「分子素子」、「バイオ素子」などの概念とも符合し、機能性有機超薄膜として注目されている。アルキルアクリルアミドを基本骨格とした両親媒性高分子は厚さわずか1 nmの凝縮単分子膜を形成することができる。共重合法を用いることにより光機能性分子が1 nm厚のナノ空間に均一に分散され、高秩序に組織化された超薄膜を得ることができる。さらに様々な機能団を任意の順序で積層することができるため、例えばエネルギー移動や電子移動の光励起素過程を任意にかつ厳密に制御出来るだけでなく、二次元超薄膜を利用したベクトルの方

向制御が出来る点が大きな特徴である。

最近注目されている金や銀の金属ナノ粒子の表面には粒子固有の表面プラズモンが発生する。例えば、銀では約 400nm 付近に、金では約 500nm 付近のいずれも可視光領域に吸収が見られる。しかしながらこのような非常に興味深い現象を機能性という観点から研究している報告例は非常にまれである。一つにはいかにして金属ナノ粒子と光・電子機能性分子の配列を制御するかが大きな問題となっていると思われる。例えば従来のスピンコート法では、様々な物質を巨視的に混合することは出来ても、光電子移動やエネルギー移動などナノメートルスケールでの位置制御が必要になってくると目標達成は不可能であると思われる。金属ナノ粒子と光機能性分子をテラメイドに配列することにより、ハイブリッドナノ集積体中でのフォトンや電子を介した相互作用に対する量子効果が期待されるだけでなく、様々な応用が期待できる。そこで本研究では金属ナノ粒子表面でのルテニウム錯体などの光機能性分子の励起種を LB 法により積層型で組み合わせることにより、表面プラズモンによる高効率励起可能な光電変換素子の開発を目指した。

研究成果の概要

1. はじめに

金、銀などの貴金属からなるナノ粒子は、量子閉じ込め効果、表面プラズモン共鳴、触媒活性など、バルクではみられないユニークな性質を示すため、近年非常に注目されている物質である。表面プラズモンは、入射された光電場により、金属ナノ粒子内の自由電子が集団的に振動することによって発生する表面電磁波である。この光は金属ナノ薄膜上で発生する表面プラズモンとは異なり、金属表面から粒子径に相当する空間にのみ存在する閉じ込め波である。金属ナノ薄膜を用いた系ではプリズムなどの光学的な工夫を必要とするのに対し、金属ナノ粒子では、可視光領域を直接入射するだけで、金属ナノ粒子表面に表面プラズモンを励起することができる。表面プラズモンは金属ナノ粒子内の自由電子の集団振動であり、金、銀いずれも可視光領域に非常に大きな吸収帯となってあらわれることが特徴である。金属ナノ粒子表面にのみ存在し、しかも自由電子の集団振動によりもたらされる電磁波であるため、金属ナノ粒子周囲の誘電率の変化に非常に

敏感である。誘電率の変化とともに表面プラズモン共鳴の条件も変わり、その結果吸収スペクトルに変化をもたらす。このような現象を利用して、金属ナノ粒子の表面プラズモンによる吸収変化を利用したバイオセンシングへの応用に関する研究が各方面で検討されている。

金属ナノ粒子表面に発生する表面プラズモンのもう一つの大きな特徴は入射された光電場が飛躍的に増幅されている点である。この現象はラマン散乱や蛍光増強などに利用されているものと同等である。遠隔場 (far field) として入ってきた入射光が金属ナノ粒子に吸収され、表面プラズモンを誘起することで、金属ナノ粒子表面近傍にのみ発生する近接場 (near field) 光を生み出す。この際、金属ナノ粒子表面では金属ナノ粒子内の自由電子の集団振動により、入射光電場が増大し、金属ナノ粒子表面から離れるに従って指数関数的に減衰するエバネッセント波となっている。このエバネッセント波は金属ナノ粒子表面から粒子径に相当する距離範囲内に及んでいることが知られており、この範囲内に分子が存在すると、通常の入射光に比べ、格段に励起確率が上昇する。金属ナノ粒子表面に局在化された表面プラズモン場を有効に利用するためには、いかにして機能分子を組織化するかが非常に重要となっている。我々はクエン酸を用いた還元法により作製した金ナノ粒子を特別な表面修飾することなしに使用し、高分子超薄膜による金属ナノ粒子の配列制御に成功している。この方法では、ピリジル基やアミノ基を有する高分子超薄膜を LB 法によりコートした基板を金属ナノ粒子水溶液中に数時間浸漬することで静電相互作用を利用した金属ナノ粒子の固定化が行える。走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、高分子超薄膜表面には金属ナノ粒子が一様に分散された単粒子層が形成することが明らかとなった。金属ナノ粒子が吸着することによる被覆率は高分子超薄膜中のカチオン性基の導入率に大きく依存し、いずれの表面においても金属ナノ粒子は平面に一様に分散していることが明らかとなった。このような金属ナノ粒子層と光・電子機能性を示すルテニウム錯体を有する高分子超薄膜を組みあわせることで、積層型光電変換素子の開発を試みた。

2. 実験

クエン酸を用いた還元法により金、銀ナノ粒子を作

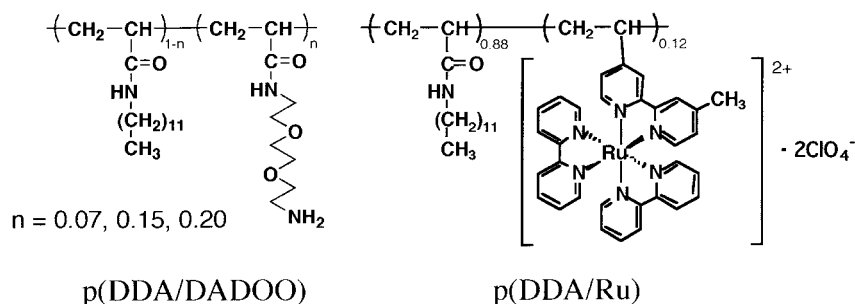


Fig.1 用いた高分子材料の化学構造

製した。得られた金属ナノ粒子の粒径は走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察することで評価した。金属ナノ粒子を固定化するために、アミノ基を末端とするモノマー (DADOO, *N*-2-(2-(2-aminoethoxy) ethoxy) ethylacrylamide) と *N*-dodecylacrylamide (DDA) の共重合体 p(DDA/DADOO) をラジカル共重合法と高分子反応により作製した (Fig.1)。得られた共重合体はアクリロニトリルを貧溶媒とした再沈殿により 2 回精製した。p(DDA/DADOO) のクロロホルム溶液を調製し、Langmuir-Blodgett トラフを用いて、表面圧—面積等温線を測定した。また、octadecyltrichlorosilane により疎水処理されたガラスやシリコンなどの固体基板上に垂直浸漬法により所定層累積した。それぞれ、温度、表面圧を 20℃, 35mN/m として累積を行った。さらに基板を金属ナノ粒子水溶液中に所定時間浸漬し、金属ナノ粒子の固定化を行った。浸漬後、純水でリンスし、SEM, UV-Vis 吸収スペクトルにより吸着

挙動を評価した。

光・電子機能性高分子超薄膜としてルテニウム錯体を有する共重合体 p(DDA/Ru) (Fig. 1) を 15℃, 35 mN/m の条件で所定層積層した。光電流応答測定は 3 極型の電気化学セルを使用し、作用極として ITO 電極、参照極として飽和カロメル電極 (SCE), 対極として白金線を用いた。支持電解質には NaClO₄ (1.0M) を、犠牲試薬にはトリエタノールアミン (0.6M) を用いた。光照射には 500W Xe ランプを用いた。p(DDA/Ru) および金属ナノ粒子層を ITO 電極上に積層し、干渉フィルターを通した可視光照射により光電流応答を評価した。

3. 結果と考察

Fig.2 に高分子超薄膜上に固定化された銀ナノ粒子の SEM 像を示す。テンプレートとして p(DDA/

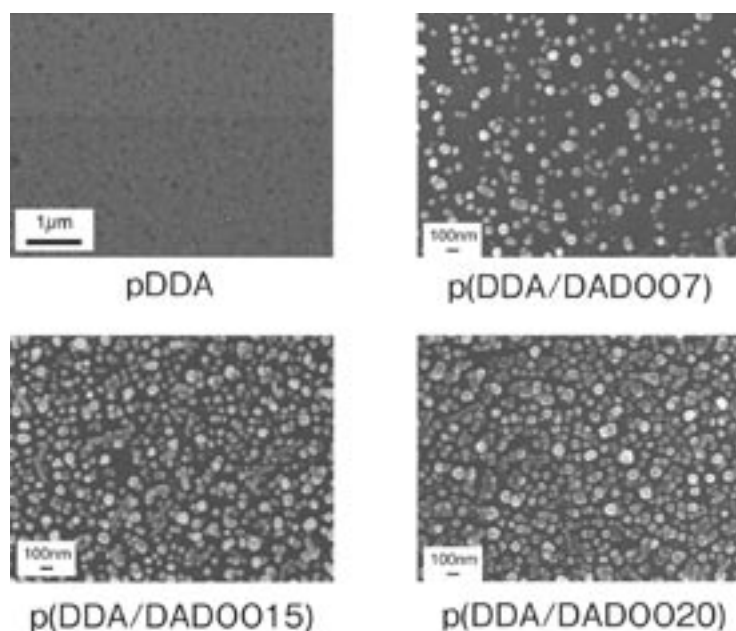


Fig.2 p(DDA/DADOO)LB 膜 (2 層) により固定化された銀ナノ粒子の SEM 像 (数字は DADOO 基の導入率を表す)

DADOO)LB 膜 (2 層) を用いている。DADOO 基の導入率によって銀ナノ粒子の吸着量が制御でき、銀ナノ粒子が単粒子層として二次元平面内に均一に分散していることが明らかである。同様な結果は金ナノ粒子の場合でも得られた。

金ナノ粒子、銀ナノ粒子を固定した基板の吸収スペクトルを Fig.3 に示す。テンプレートとして p(DDA/DADOO15) (15 は DADOO のモル分率) を使用している。金ナノ粒子では 600nm を、銀ナノ粒子では 400nm を中心とした大きな吸収が見られる。使用した金ナノ粒子と銀ナノ粒子の粒径はそれぞれ 30 nm と 60 nm であった。いずれも金属ナノ粒子表面に発生する表面プラズモンの吸収に由来する。Fig.3 には p(DDA/Ru)LB 膜の吸収と発光スペクトルを示している。銀ナノ粒子の表面プラズモン吸収はおもに p(DDA/Ru)LB 膜の吸収帯と重なっているのに対し、金ナノ粒子の表面プラズモン吸収は p(DDA/Ru)LB 膜の発光帯と重なっていることが分かる。

続いて、p(DDA/Ru)LB 膜と金属ナノ粒子層の組み合わせを検討した。p(DDA/Ru)LB 膜を 2 層積層し、金、銀ナノ粒子と組み合わせたハイブリッドナノ集積体を作製した。それぞれの発光スペクトルを Fig.4 に示す。比較として p(DDA/Ru)LB 膜のみのものを示す。p(DDA/Ru)LB 膜のみの発光スペクトルと比較して、金ナノ粒子を組み合わせたものでは p(DDA/Ru)LB 膜の発光強度は減少し、銀ナノ粒子と組み合わせた場合では p(DDA/Ru)LB 膜の発光強度が増加することが分かった。現在のところ、約 4 倍の増強が得られている。これは、励起されたルテニウ

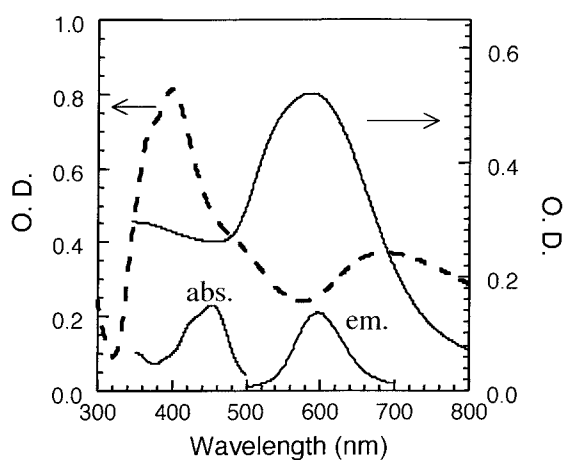


Fig.3 固定化された金属ナノ粒子の吸収スペクトルと p(DDA/Ru)LB 膜の吸収・発光スペクトル (発光スペクトルは 460nm 励起)

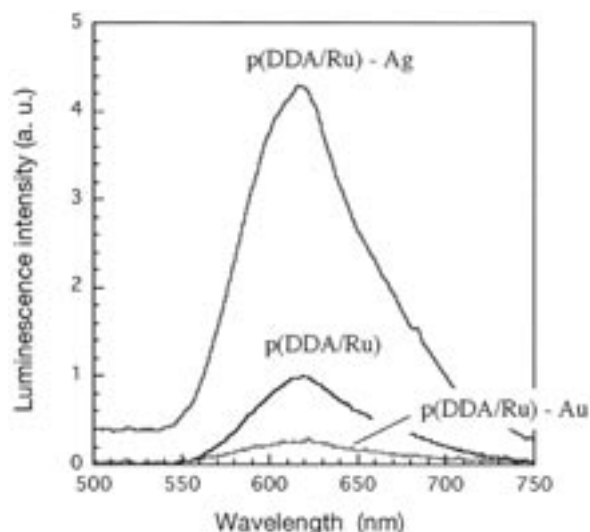


Fig.4 p(DDA/Ru)LB 膜 2 層の各ハイブリッドナノ集積体における発光スペクトル (励起波長 460 nm)

ム錯体に対し、金ナノ粒子が消光剤として効いていると考えられる。p(DDA/Ru)LB 膜の発光スペクトルと金ナノ粒子の吸収帯が重なることから、エネルギー移動が考えられる。実際、p(DDA/Ru)LB 膜と金ナノ粒子層間に pDDALB 膜をスペーサーとして発光スペクトルを測定したところ、20 nm まで消光の影響を受けていることが分かり、Forster 型のエネルギー移動消光が示唆された。銀ナノ粒子の場合、p(DDA/Ru)LB 膜の吸収帯とほぼ同じところに表面プラズモン吸収があり、銀ナノ粒子の表面に発生する表面プラズモンにより効率的に励起される結果、発光増強が得られたと考えられる。

さらに積層型光電変換素子の構築を行った。ITO 電極表面に p(DDA/Ru)LB 膜を 1 層積層し、その上に p(DDA/DADOO)LB 膜を 2 層積層した。そして金属ナノ粒子水溶液に浸漬することで金属ナノ粒子を固定化し、積層型ハイブリッドナノ集積体を ITO 電極上に作製した。Fig.5 に結果を示す。発光挙動と同様に p(DDA/Ru)-Ag では光電流が約 7 倍増幅することが明らかとなった。この場合、トリエタノールアミンを犠牲試薬として用いており、安定なアノード電流が得られている。

4. 結言

LB 法により作製される高分子超薄膜を用いて、金属ナノ粒子層と光・電子機能性高分子超薄膜を組みあ

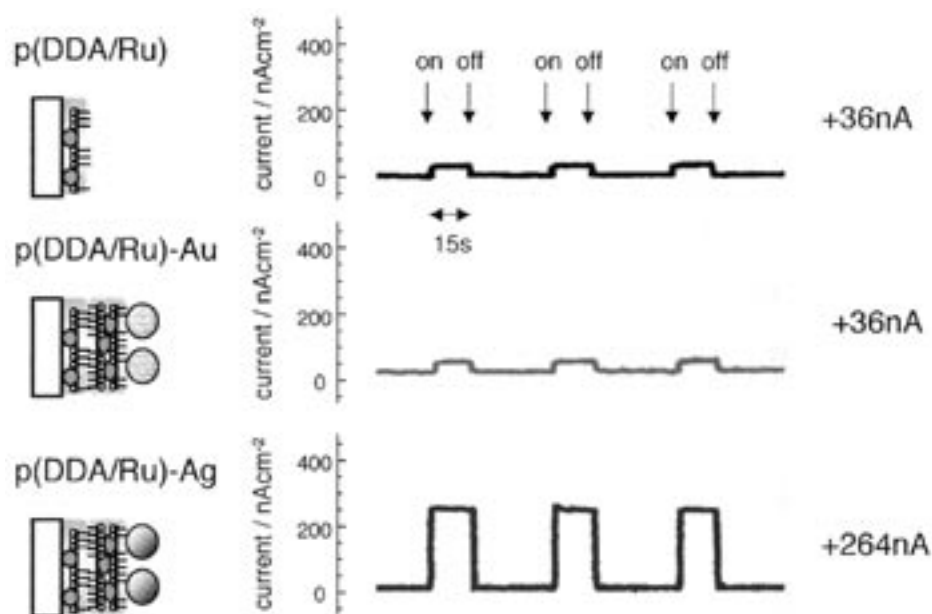


Fig.5 ITO 電極上のハイブリッドナノ集積体による光電流応答 (照射光強度 53mW, 0.0V vs. SCE)

わせたハイブリッドナノ集積体を構築した。銀ナノ粒子とルテニウム錯体を含む高分子超薄膜系で金属ナノ粒子表面に発生する表面プラズモンによる発光増強、光電流増幅が達成された。表面プラズモン吸収とルテニウム錯体の吸収、発光特性の組み合わせが光・電子機能発現に重要であることが分かった。

今後の研究の見通し

本研究では、金属ナノ粒子を高分子超薄膜で固定化し、ルテニウム錯体を有する高分子超薄膜と積層することで、表面プラズモン場を利用した光電変換素子の開発に取り組んだ。特に銀ナノ粒子とルテニウム錯体を組みあわせた系で、高効率な発光増幅や光電流増幅が可能であることが示された。積層構造や粒子径などを詳細に検討することで、発光効率や光電流増幅の最適化が行える。金属ナノ粒子表面に発生する表面プラズモンは様々な形で利用することが可能である。例えば、発光増幅、光電変換機能、さらには非線形光学効果などがあげられる。Langmuir-Blodgett (LB) 法では機能性分子を自在にナノメートルスケールで積層することが可能である。表面プラズモンが発生する数十ナノメートルオーダーの空間に、LB 法により作製されるナノ組織体を組みあわせることで、光励起プロセスであるエネルギー移動や電子移動を利用した光・電子機能デバイスへと展開することが期待される。

参考文献

- 1) 宮下徳治, 三ツ石方也, 「高分子ナノシートを基盤とする分子系ナノデバイス」, 未来材料, **3** (1), 30-35 (2003)
- 2) Hiroyuki Tanaka, Masaya Mitsuishi, Tokuji Miyashita "Tailored-Control of Gold Nanoparticle Adsorption onto Polymer Nanosheets", Langmuir, **19**, 3103-3105 (2003)

学会発表

- 1) 田中宏幸, 三ツ石方也, 宮下徳治, 「高分子ナノシートを用いた銀ナノ粒子-Ru 錯体ハイブリッド集積体の構築」, 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸 (2004. 5. 25-2004. 5. 27)
- 2) 田中宏幸, 三ツ石方也, 宮下徳治, 「高分子ナノシートを用いたルテニウム錯体-金属ナノ粒子ハイブリッド集積体の構築」, 第 57 回コロイドおよび界面化学討論, 小野田 (2004. 9. 9-2004. 9. 11)
- 3) 三ツ石方也, 「高分子ナノシートと金属ナノ粒子によるハイブリッドナノ集積体の構築」, 第 1 回ナノテクノロジーセンター研究会~ナノ材料形成・ナノデバイス評価技術~, 茨木 (2004. 11. 15 -2004. 11. 16)
- 4) 三ツ石方也, 「界面を利用した高分子ナノシートの光機能化」, 第 32 回東北地区高分子若手研究会夏季ゼミナール, 日本, 岩手 (2004. 8. 25-2004. 8. 27)
- 5) 三ツ石方也, 田中宏幸, 宮下徳治, 「金属ナノ粒子と高分子ナノシートからなるハイブリッドナノ集積体」, 第 15 回日本 MRS 学術シンポジウム, 東京 (2004.

12. 23 -2004. 12. 24)

論文

- 6) Masaya Mitsuishi, Hiroyuki Tanaka, Tokuji Miyashita, "Preparation of Hybrid Nanoassemblies with Metal Nanoparticle and Polymer Nanosheets" 2004 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience "Photochemistry and Nanotechnology, Korea (2004. 11. 20-2004. 11. 23)
- 7) Hiroyuki Tanaka, Masaya Mitsuishi, Tokuji Miyashita, "Construction of Hybrid Nanoassemblies with Ruthenium Complex and Metal Nanoparticles Using Polymer Nanosheets", 11th International SPACC-CSJ Symposium, Osaka (2004. 11. 19-2004. 11. 21)

- 1) M. Mitsuishi, H. Tanaka, T. Miyashita, "Fabrication and Spectroscopic Properties of Hybrid Nanoassemblies Consisting of Metal Nanoparticles and Polymer Nanosheets", *Trans. MRS-J.*, in press.
- 2) H. Tanaka, M. Mitsuishi, T. Miyashita, "Luminescence Enhancement of Ruthenium Complexes in Polymer Nanosheet by Surface Plasmon Resonance of Metal Nanoparticle", *Chem. Lett.*, submitted.

アパタイトの自己組織型格子制御と生理活物質の吸着制御

Self-organized Lattice Control of Hydroxyapatite and Adsorption Property of Bioactive Substance

03123

研究代表者 岡山大学大学院自然科学研究科 教授 尾 坂 明 義 Akiyoshi Osaka
共同研究者 岡山大学大学院自然科学研究科 助教授 早 川 聡 Satoshi Hayakawa
共同研究者 岡山大学大学院自然科学研究科 助手 都 留 寛 治 Kanji Tsuru

We prepared nano-crystalline Zn-containing hydroxyapatite (ZnHAp) by the wet-chemical method and examined the selective adsorption of essential proteins, taking bovine serum albumin (BSA) and pathogenic protein such as β_2 -microglobulin (β_2 -MG) as model proteins. Transmission electron microscopy observation and X-Ray diffraction analysis indicated that the increase of Zn content led to smaller crystallites and their specific surface area of ZnHAp increased with increasing the Zn content. Furthermore, the amounts of BSA adsorption on ZnHAp particles decreased with increasing the Zn content in spite of the increase in the specific surface area. It is thus concluded that nano-crystalline ZnHAp had a high selective adsorption property in regard to β_2 -MG.

研究目的

ヒドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; HAp) は、骨の主要な無機構成要素であり、整形外科や歯科の臨床において人工骨、補綴材料として使用されている。タンパク質を分離するアフィニティークロマトグラフィ用のカラム充填剤としても使用されている。我々は、血液浄化療法における血液中の病因タンパク質を除去する吸着剤として、ナノ結晶性の HAp に注目している。これまでに、炭酸含有ヒドロキシアパタイトが血液適合性と病因タンパク質 (β_2 -ミクログロブリン; β_2 -MG) に対する選択的な吸着特性を示すことを明らかにした。HAp 結晶格子内の P- サイトと OH- サイトが炭酸イオンで置換され、炭酸イオン含有量が大きいほど、 β_2 -ミクログロブリン (β_2 -MG) に対する高選択的な吸着特性を示した。このことから、HAp 構成要素イオン (Ca^{2+} , PO_4^{3-} , OH^-) の一部を別のイオン種で置換することによって病因タンパク質

(β_2 -MG) に対する吸着特性をさらに向上できる可能性がある。(β_2 - ミクログロブリン; β_2 -MG は、慢性腎不全の透析患者の透析アミロイドーシス症候群の原因物質とされている。)

そこで本研究では、HAp の格子構造の構成要素イオンを置換可能として知られている陽イオンの中から、ヒト骨と血漿中の重要な微量元素の 1 つである亜鉛イオン (Zn^{2+}) を選択した。ナノ結晶性の Zn イオンを含有するアパタイト様のリン酸カルシウム (ZnHAp) を湿式の化学プロセスによって調製した。病因タンパク質の典型例としての β_2 -MG と、必須タンパク質としての牛血清アルブミン (BSA) を含む混合タンパク質生理食塩水中に ZnHAp を浸漬し、各タンパク質の吸着量の定量結果に基づいて病因タンパク質に対する吸着除去能を評価した。X 線回折 (XRD)、表面積測定 (SSA)、走査型電子顕微鏡 (TEM)、ゼータ電位測定と固体 ^{31}P 核磁気共鳴分光法 (MAS-NMR) によって ZnHAp の構造・物性のキ

ャラクタリゼーションを行った。

研究成果の概要

1. 実験

Ca/P(=5/3) の化学量論モル比率の HAp を、硝酸カルシウム四水和物 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ナカライテスク社) と、リン酸水素二アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, ナカライテスク社) により湿式法によって調製した。 Zn^{2+} が 0 から 6mass% までの範囲で HAp 格子構造に取り込まれるように、硝酸亜鉛六水化物 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ナカライテスク社) を硝酸カルシウム水溶液中に溶かした。 NH_4OH で pH10 にしたリン酸水素二アンモニウム水溶液を 60℃ の条件下で所定量の Zn イオンを含有する硝酸カルシウム水溶液に一定の流速で滴下した後、24 時間保持した。析出したリン酸カルシウムを遠心分離機で分離し、蒸留水で洗浄し、24 時間 100℃ で乾燥した。Zn 含有量に基づき、Zn を含有するリン酸カルシウム粉末は、nZnHAp (n=1 ~ 6; mass%) として表記した。

結晶相は、粉末 X 線回折 (XRD) (RINT2500, RIGAKU) で確認した。乾燥後のリン酸カルシウム粉末の N_2 吸着等温線は N_2 ガス吸着実験 (GEMINI2370 Micromeritics, SHIMADZU) によって得た。比表面積 (SSA) と 2-30nm の範囲の細孔径分布は、BET 法と BJH 法によって導出した。サンプル粉末の pH7.4 のゼータ電位は、ZETASIZER (ZETASIZER 3000HSA, MALVERN) で測定した。サンプルの粒子形態は、透過型電子顕微鏡 (TEM) (JEM2010, JEOL) で観察した。サンプル粉末の組成は、高周波誘導結合型プラズマ (ICP) 発光分光法 (ICPS-7500, SHIMADZU) によって分析した。リン原子周囲の局所的化学構造は、固体 ^{31}P 核磁気共鳴 (MAS-NMR) 分光法によって調べた。 ^{31}P MAS-NMR スペクトルは 7.05T (テスラ) のバリアン UNITY INOVA300 FT-NMR 分光計により測定した。サンプルは、直径 7mm の窒化ケイ素サンプル・チューブに入れ、MAS 回転速度は 6kHz であった。共鳴周波数 121.4MHz でパルス長は 3.5 μs , ^{31}P NMR 化学シフトは ppm で表記し、外部の参照 (0ppm) として、85% の H_3PO_4 を用いた。比較としてリン酸三カルシウム ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; $\beta\text{-TCP}$, ナカライテスク社), モネタイト (CaHPO_4 ; DCPA, アルドリッチ, USA) とブルッシャイト ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; DCPD, ナカラ

イテスク社) の ^{31}P MAS-NMR スペクトルも測定した。

タンパク質吸着特性は、生理食塩水の中に牛血清アルブミン (BSA) と β_2 -ミクログロブリン (β_2 -MG) を溶解し、35mg/mL 濃度の BSA と 15 $\mu\text{g/mL}$ 濃度の β_2 -MG の混合タンパク質溶液を調製した。混合タンパク質溶液の pH は、トリスバッファーで pH7.4 に調整した。リン酸カルシウム粉末 (0.1g) を、混合タンパク質溶液の 1.0mL に浸漬して 6 時間接触させた。約 420nm と 630nm の光吸収に基づいて、BSA と β_2 -MG の吸着率は、以下の式に基づき導出した：

$$C_{6h}/C_{0h} = A_{6h}/A_{0h},$$

ここで、C はタンパク質濃度、A は 420 と 630nm の吸光度を表す。

2. 結果

Fig.1 は 24 時間 100℃ で乾燥後の HAp と 1-6ZnHAp の XRD パターンを示す。全てのピークは、ヒドロキシアパタイト (JCPDS : 9-432) に帰属された。ZnHAp の結晶性が HAp より低く、Zn 含有量の増加により結晶性が低下した。

Table 1 は原子比を示す。(Ca+Zn)/P 比は化学量論組成に基づく Ca/P 比の 1.67 より小さいことから、HAp 格子構造中のカルシウムサイトに欠損があることがわかる。

Fig.2 の ^{31}P MAS-NMR スペクトルは、HAp と

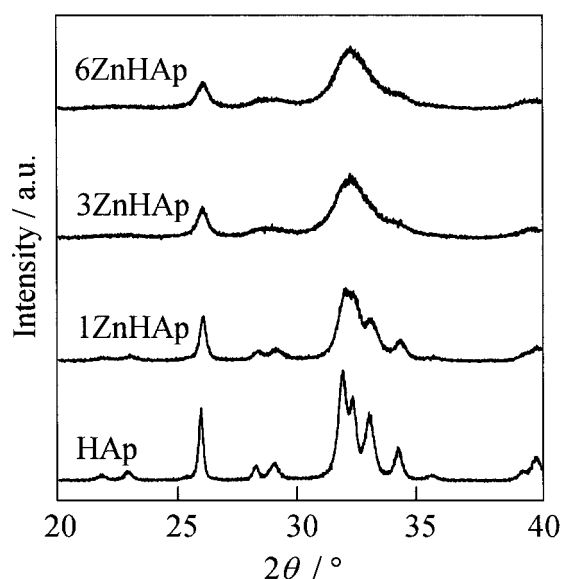
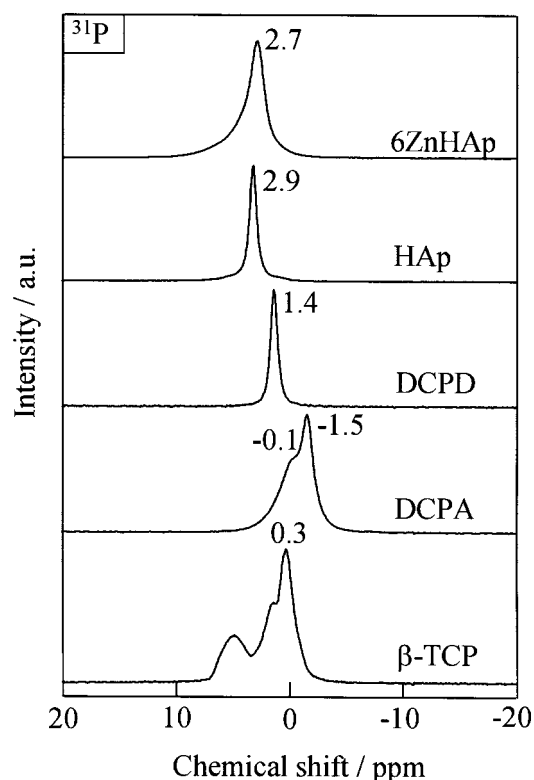
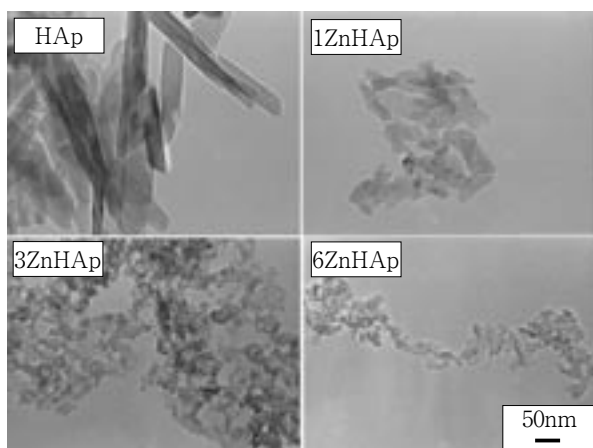


Fig.1 XRD patterns for Zn-containing hydroxyapatite dried at 100℃ for 24h.

Table 1 Ca/P ratio of Zn-containing hydroxyapatite as dried at 100°C for 24 h.

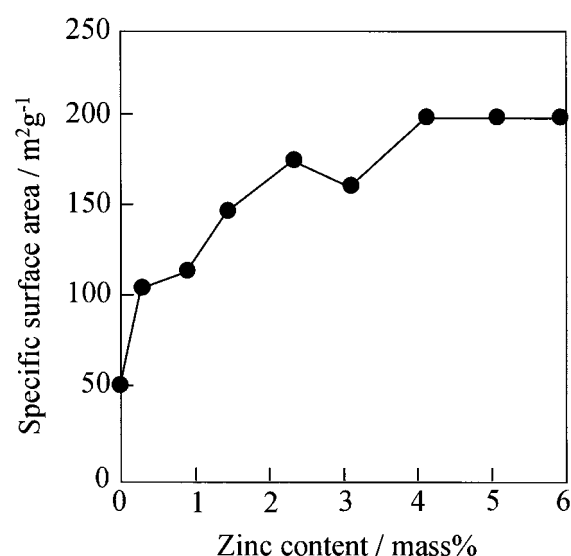
Name	Ca/P	Zn/P	(Ca+Zn)/P
HAp	1.59	0.00	1.59
1ZnHAp	1.49	0.02	1.51
2ZnHAp	1.47	0.03	1.50
3ZnHAp	1.40	0.05	1.45
6ZnHAp	1.30	0.13	1.43

**Fig.2** ^{31}P MAS-NMR spectra of Zn-containing hydroxyapatite as dried at 100°C for 24h together with those of various calcium phosphates.**Fig.3** TEM micrographs of HAp and ZnHAp as dried at 100°C for 24h.

6ZnHAp 粉で P 原子周囲の局所的な化学構造の違いを示す。他の ZnHAp 粉も 6ZnHAp に類似したスペクトルを与えた。比較のために、 β -TCP, DCPA, DCPD も参照した。6ZnHAp スペクトルは 2.7-2.9ppm (オルトリン酸イオン PO_4^{3-} に帰属される) は、HAp で見られるように PO_4^{3-} に一致した。6ZnHAp と他の ZnHAp ピークが HAp と比べて幅広かった点に注意すると、ZnHAp の低い結晶性を示した Fig.1 の XRD 測定の結果と良く一致している。この結果は、得られたサンプルが若干の Ca^{2+} サイト欠損型アパタイト格子構造であり、カルシウムサイトの一部を Zn が置換した HAp であることを示している。

Fig.3 は、24 時間 100°C で乾燥後の HAp と ZnHAp の TEM 顕微鏡写真を示す。HAp の平均粒径はおよそ 100nm であった、Zn 含有量の増加によって ZnHAp の平均粒径は減少した。6ZnHAp の粒径は、20nm 未満であった。

Fig.4 は、24 時間 100°C で乾燥後の HAp と ZnHAp の比表面積 (SSA) を示す。HAp の SSA は $50\text{m}^2\text{g}^{-1}$ であった、しかし、Zn の導入により 4-6ZnHAp で $220\text{m}^2\text{g}^{-1}$ まで増加した。SSA が粒径の減少で増加したので、Fig.4 で示される結果は TEM 観察の結果と良く一致している。Fig.5 は、 N_2 吸着等温線に基づく BJH 法から求めた細孔径分布を示す。Fig.3 の TEM 顕微鏡写真によると、ZnHAp の一次粒子自体は多孔性ではない。したがって、細孔は二次粒子の中に存在することを意味する。2-30nm の範囲の細孔孔容積は、Zn の導入により増加した。特に、0-3ZnHAp は

**Fig.4** Specific surface area of Zn-containing hydroxyapatite as dried at 100°C for 24 h.

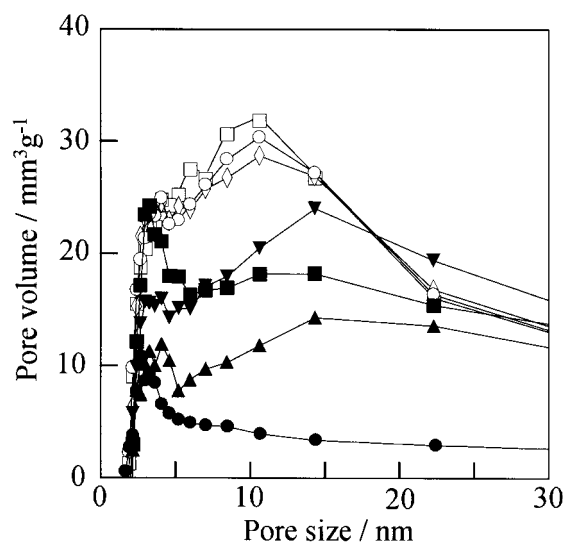


Fig.5 Pore size distributions of Zn-containing hydroxyapatite as dried at 100°C for 24h.

●: HAp ▲: 1ZnHAp ■: 2ZnHAp ▼: 3ZnHAp
○: 4ZnHAp ◇: 5ZnHAp □: 6ZnHAp

2-30nm の孔径範囲に顕著な細孔容積ピークをもたないが、4-6ZnHAp の細孔径分布は 10nm でピークに達した。このように、10nm の孔径範囲の細孔容積は、亜鉛含有量が 4mass% を上回ったとき、ZnHAp が 10nm のサイズでより多くの孔をもつことを示している。

Fig.6 は、HAp と ZnHAp 粉末によって吸着される BSA の吸着率と β_2 -MG の吸着率を示す。それが Zn 含有量で 2mass% で 90% 以上に達するまで、サンプルに吸着される β_2 -MG は増加した。一方、BSA 吸着は複雑なプロファイルを示した。BSA 吸着率は

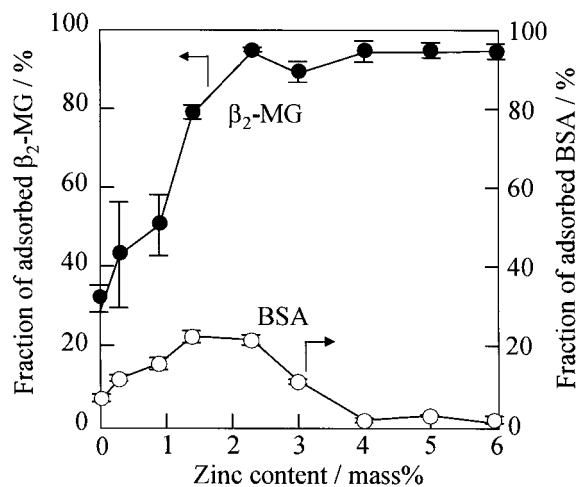


Fig.6 Fraction of BSA and β_2 -MG adsorbed on Zn-containing hydroxyapatite as a function of Zn content.

2mass% まで増加して、4mass% まで減少した。4mass% 以上の Zn 導入では ZnHAp によってほとんど吸着されなかった。したがって、4mass% Zn を含んだ ZnHAp が β_2 -MG に対する最も高い選択的吸着特性をもつと結論される。

3. 考察

タンパク質吸着量が比表面積、表面電荷密度と細孔径分布に依存する。粒子の表面電荷が吸着性タンパク質の電荷に合致したとき、表面積は支配的な要因である。また、タンパク質の大きさが二次粒子内の細孔径に合致して孔内にトラップされる場合には、タンパク質と孔のサイズの関係は重要である。吸着されたタンパク質量または単位表面積あたりの吸着量は、Fig.7 には、サンプルの単位面積あたりに吸着する β_2 -MG と BSA の吸着量を Zn 含有量の関数として示した。

ZnHAp の β_2 -MG 吸着量はおよそ $2.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ であった。これに対して、BSA 吸着量のプロファイルは逆 J 文字型であった。1.5mass% で最大値に達し、Zn 含有量の結果として 4mass% でほとんど無に減少している。BSA と β_2 -MG の等電点は、それぞれ pH4.2-4.8, pH5.6-5.7 で、pH7.4 の条件下では両方とも酸性タンパク質である。したがって、pH7.4 の血漿中では、 β_2 -MG は負に荷電する。このことは、これらのタンパク質が正に荷電する表面に吸着することを示唆する。静電相互作用モデルに基づけば、pH7.4 で正に荷電するので 1-4ZnHAp の表面はそれらのタンパク質の吸着に好都合でなければならない。一方、pH7.4 で負に荷電するので 5-6ZnHAp の表面がタンパク質吸

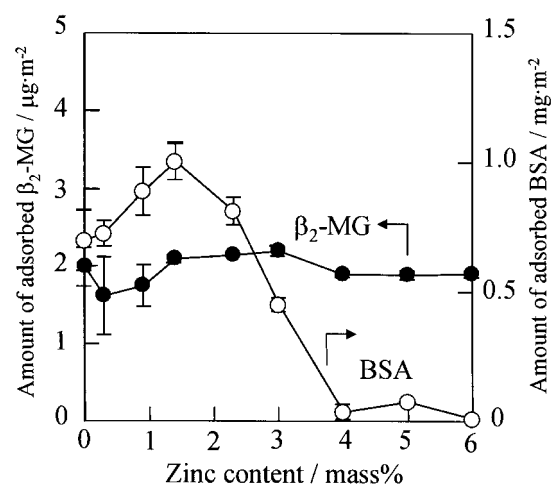


Fig.7 Amount of BSA and β_2 -MG adsorbed on Zn-containing hydroxyapatite as a function of Zn content.

着にとって好ましくない、それでも、2-4mass% 亜鉛含有量の範囲の ZnHAp では BSA 吸着量は、突然に減少する傾向が観察された。この結果は静電相互作用モデルでは解釈できない。

細孔径は、タンパク質の吸着を支配するもう一つの鍵となる要因である。より大きな一次粒子を含んでいる粉末の場合、100nm 程度の HAp 粒子 (Fig.3) のような、固体粒子のランダムなパッキングを考慮するとき、孔径がナノまたはメソ・スケールになることはありえない。つまり、100nm の粒子が孔をつくるために凝集するとすれば、孔径が BSA や β_2 -MG のタンパク質の大きさに相当しない。実際に、Fig.5 でも HAp が 2-30nm の孔径範囲に顕著なピークをもたなかった。対照的に、約 20nm (Fig.3) の一次粒子が凝集するとき、メソ孔が与えられなければならない。実際に、Fig.5 には 4-6ZnHAp 粉末ではメソ孔 (約 10nm) の存在が示されている。細孔径分布において 10nm でピークを示す。Fig.3 には 4-6ZnHAp 粉が一次粒子の大きさにおいて 20nm 未満であることを示す。このように、粉末のメソ孔は、凝集した一次粒子間の隙間と考える。BSA の大きさ ($4 \times 4 \times 16$ nm) は、メソ孔のサイズより大きい、4-6ZnHAp のメソ孔では BSA を吸着することができなかった、そして、このように、BSA 吸着に有効な表面積はメソ孔の形成によって減少したと考えられる。しかし、 β_2 -MG の大きさ ($4.5 \times 2.5 \times 2$ nm) は小さいので、 β_2 -MG は 4-6ZnHAp 粉のメソ孔でも簡単にトラップされた。

吸着特性を向上するための材料設計指針を確立する予定である。

本研究助成による論文及び口頭発表

- 1) E. Fujii, M. Ohkubo, S. Hayakawa, K. Tsuru, A. Osaka, K. Kawabata, C. Bonhomme, F. Babonneau, "Selective protein adsorption property and characterization of nano-crystalline zinc-containing hydroxyapatite," *Acta Biomaterialia*, 2, pp. 69-74 (2006).
- 2) K. Ando, M. Ohkubo, S. Hayakawa, K. Tsuru, A. Osaka, E. Fujii, K. Kawabata, C. Bonhomme, F. Babonneau, "Synthesis and structural characterization of nanoapatite ceramics powders for biomedical applications," presented at Pacific Rim 6 (The 6th International Symposiums of Pacific Rim Ceramic Societies), Hawaii, September 11-16, 2005.
- 3) S. Hayakawa, K. Ohnishi, K. Tsuru, A. Osaka, E. Fujii, K. Kawabata, F. Babboneau, C. Bonhomme, "Selective Protein Adsorption Property and Structure of Nano-Crystalline Hydroxy-carbonate Apatite", *Key Engineering Materials*, Vols. 309-311 (May 2006), pp. 503-506.
- 4) A. Osaka, E. Fujii, K. Kawabata, H. Yoshimatsu, S. Hayakawa, K. Tsuru, C. Bonhomme, F. Babonneau, "Hydroxyapatite Hybridized with Metal Oxides for Biomedical Applications", 30th International Conference and Exposition on Advance Ceramics & Composites, Jan. 22-27, 2006, Cocoa Beach, FL, USA.

今後の研究の見通し

アパタイト格子中のカルシウムサイトに亜鉛イオンを部分置換することによって、病因物質とされる β_2 -MG に対する高選択的な吸着性が発現した。この原因は、合成時に添加した亜鉛イオンの影響により形成するアパタイト一次粒子径の減少に伴う表面自由エネルギーと表面電荷の変化による BSA に対する吸着特性の低下、カルシウムサイトを置換する亜鉛イオンの分布状態と β_2 -MG の相互作用、粒子間隙間による細孔構造などの多くの因子が影響すると考えられる。この高選択的なタンパク質吸着特性の本質的な原因解明のために、アパタイト結晶子径の影響を少なくするため、結晶子径の整ったヒドロキシアパタイト粒子に対して亜鉛イオンの部分置換を行い、亜鉛イオンの部分置換量と β_2 -MG の吸着特性の詳細を検討し、選択

カーボンナノチューブへの SiC 被覆とその応用

SiC Coating on Carbon Nanotubes and Its Applications

03125

研究代表者 大阪大学接合科学研究所 教授 宮 本 欽 生 Yoshinari Miyamoto

共同研究者 大阪大学接合科学研究所

大学院博士後期課程 森 貞 好 昭 Yoshiaki Morisada

A new SiC coating method on multi-walled carbon nanotubes has been developed by using the reaction between SiO vapor and carbon at 1250°C ~ 1450°C in vacuum. The growth mechanism of SiC layer was clarified. The SiC coating improved significantly the oxidation resistance of carbon nanotubes. SiC-coated carbon nanotubes were applied as reinforcements to wear resistant materials. Dense SiC-coated carbon nanotubes reinforced SiC composites were successfully fabricated by spark plasma sintering. These composites showed superior mechanical properties.

研究目的

カーボン原子間の化学結合には sp , sp^2 , そして sp^3 の3種の混成軌道が存在し、これが他に類を見ないカーボン材料の多種多様性を創出している¹⁾。近年ではフラーレン、カーボンナノチューブといったニューカーボン材料が発見され^{2),3)}、カーボンは材料研究における世界的ブームの中心に位置しているといっても過言ではない。

しかしながら、全てのカーボン材料は酸化反応という極めて本質的な問題点を共有している。特に微細なカーボンナノチューブに均一な被覆を施すことは極めて困難である。これら微細カーボン材料への SiC 被覆が可能になれば、その効果は耐酸化特性の改善に留まらない。多層カーボンナノチューブは極めて高い強度を有することから各種マトリックスの強化材として期待されているが、その滑らかな表面形状からマトリックスとの密着性に乏しく、思うような成果が得られていない⁴⁾。SiC 被膜は溶融金属からカーボンナノチューブを保護し、表面形状を制御することも可能であり、

このような問題点を克服する可能性を秘めている。本研究は SiO ガスを用いて多層カーボンナノチューブを蒸焼きにする簡便な SiC 被覆法を新たに開発し、カーボンナノチューブのより広い応用を目指している。

研究内容および成果

1. ナノ SiC 被覆法

カーボン材料への SiC 被覆法としては各種 CVD 法、転換法、シラン系ポリマーの熱分解を利用した方法等が存在するが、それぞれ欠点を有している。CVD 法は制御すべき因子が多い上、危険を伴う。転換法はカーボン材料を SiC に転換する手法である為、カーボンナノチューブ等の微細カーボン材料には不向きである。ポリマーを用いた手法も微細カーボン材料への均一被覆には適しておらず、コスト面からも実用的ではない。本法は転換法と CVD 法の特徴を取入れた簡便な新規 SiC 被覆手法である。Fig. 1 に示すように、アルミナ坩堝の下部に SiO 顆粒を配置し、その上にカ

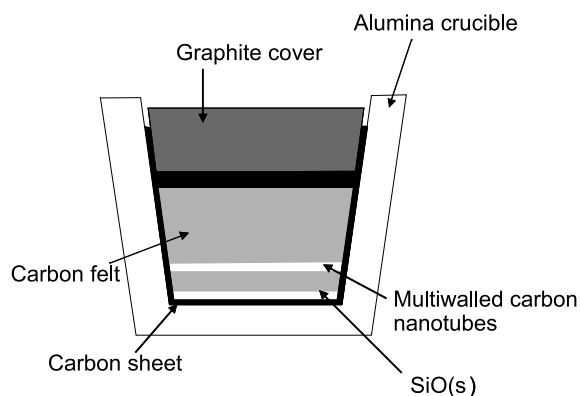


Fig.1 Assembly for the SiC coating of diamond particles.

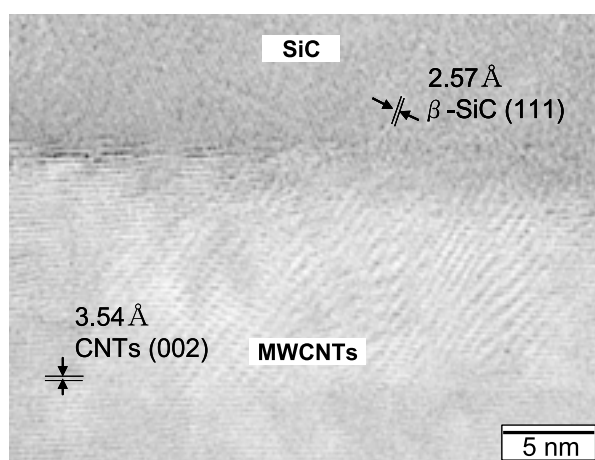


Fig.2 TEM photograph of the SiC-coated MWCNTs treated at 1350 °C for 15 min with carbon source.

ーボンフェルトを介して多層カーボンナノチューブを挿入する。これを目的の被覆温度で熱処理するだけでSiC被覆が達成される。坩堝上部はカーボンフェルト、カーボンシートで密閉され、SiOガスを初めとする各種生成ガスを一定時間坩堝内に滞留させる設計になっ

ている。Fig. 2のHR-TEM写真に示すように、カーボンナノチューブの(002)面と β -SiCの(111)面が明瞭に観察され、SiC被覆が達成されていることが確認できる。

2. ナノSiC被膜生成機構

Fig. 3に1350℃で15分間の被覆処理を施したSiC被覆カーボンナノチューブのSEM写真を示す。(a)は前述の坩堝内配置で被覆処理を行ったもの、(b)はカーボンフェルト、カーボンシートを使用せず、坩堝内にSiO顆粒と多層カーボンナノチューブのみを配置して被覆処理を行ったものである。SiC被覆カーボンナノチューブの表面形状が明らかに異なっており、(b)のサンプル表面は(a)のものと比較して滑らかである。この表面形状の差異はSiC被膜の生成機構が異なることを示している。また、Fig. 4に示すXRDパターンにおいても明瞭な違いが見られる。(b)のサンプルでは被覆温度の上昇に伴い、カーボンナノチューブに起因するピークの強度が低下しており、1450℃を超えるとほぼ完全にSiC化されSiCナノロッドになっている。これに対し、(a)のサンプルについては被覆温度の上昇に伴い、 β -SiCのピーク強度が増加しているにもかかわらず、カーボンナノチューブのピーク強度に大きな変化はない。つまり、(a)においてはSiC被膜がカーボンナノチューブの内部方向に生成するのではなく、カーボンナノチューブ上に生成しているものと考えられる。

以上の結果から、次のようなSiC被膜生成機構が考えられる。SiC被膜生成の初期において、SiOガスと多層カーボンナノチューブの表面が反応することで薄いSiC層が形成される。

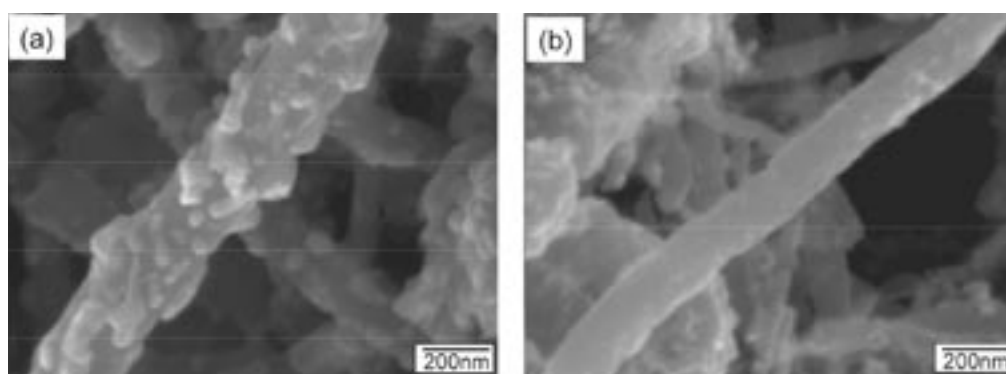


Fig.3 SEM photographs of the SiC-coated MWCNTs treated with carbon source (a) and without carbon source (b) at 1350℃ for 15min.

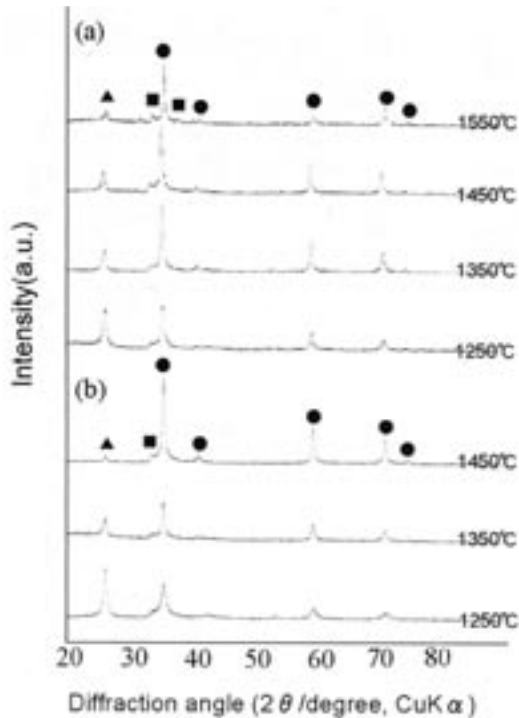


Fig.4 XRD patterns of the SiC-coated MWCNTs treated with carbon source (a) and without carbon source (b) at various temperatures for 30 min. ▲ : MWCNTs ● : β -SiC ■ : α -SiC

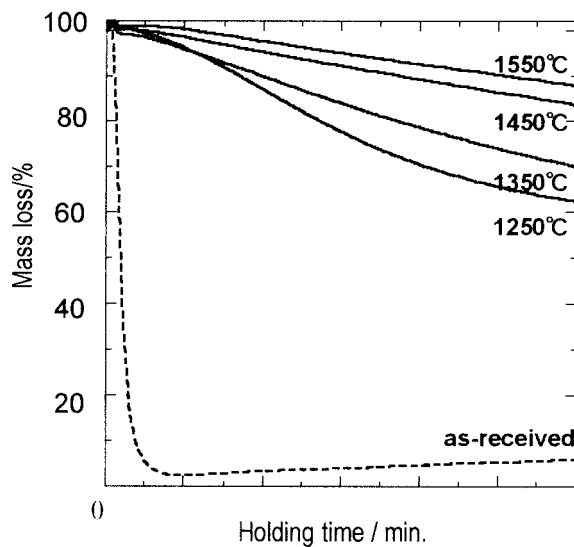
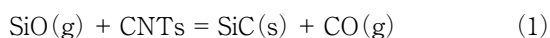
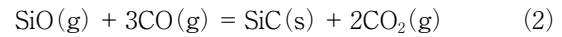


Fig.5 TG curves for the SiC-coated MWCNTs heated at 650 °C in air. The coating was conducted at various temperatures from 1250°C to 1550°C.

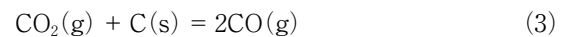


これは一般的な転換法による SiC 生成と同様の反応である。坩堝内にカーボンフェルト、カーボンシート

等の十分な炭素源が存在しない場合、この反応が継続的に進行することになる。これに対し、本被覆法においては以下の反応で主に SiC が生成しているものと思われる。



CO ガスは反応 (1) に加え、カーボンシート等と SiO ガスとの反応によっても生成される。また、反応 (2) によって生成される CO_2 ガスは坩堝内に存在する過剰の炭素源と反応することで、更に CO ガスを供給すると共に反応 (2) の進行を促進する (反応 (3))。カーボンナノチューブ自身も炭素源として働く為、(b) のサンプルにおいても若干の SiC 粒の析出は起こるが、基本的には反応 (1) によって SiC 被膜が形成される。



このように、本法は転換法と CVD 法が融合した被覆手法であり、非常に簡便な上、極めて微細なカーボン材料に対して効果的な被覆法である。初期の反応で形成される薄い SiC 被膜も重要な役割を有しており、SiC 粒子が析出する良好な下地となるのみでなく、SiC とカーボン材料の組成的な差異を傾斜組織によって緩和することで SiC 被膜の密着性を向上させる。

3. ナノ SiC 被覆カーボンナノチューブの耐酸化特性

Fig. 5 に空气中、650°C におけるカーボンナノチューブ及び SiC 被覆カーボンナノチューブの質量変化を示す。SiC 被覆による酸化耐久性の向上は明らかである。カーボンナノチューブが約 5 分間で完全に酸化されているのに対し、1550°C で被覆処理をしたカーボンナノチューブは 60 分保持後も約 90% の質量が残存している。より高い温度での被覆処理がより大きな酸化耐久性の向上を示しているが、これは被膜の緻密化によるものであると考えられる。SiC 被覆の効果は SEM 観察においても明瞭に現れている。カーボンナノチューブ先端のキャップは容易に酸化されることが知られており⁵⁾、10 秒間の酸化で完全に消失していた。また、側面においても酸化反応の進行がうかがえる。一方、SiC 被覆を施した場合は 60 分後もキャップが

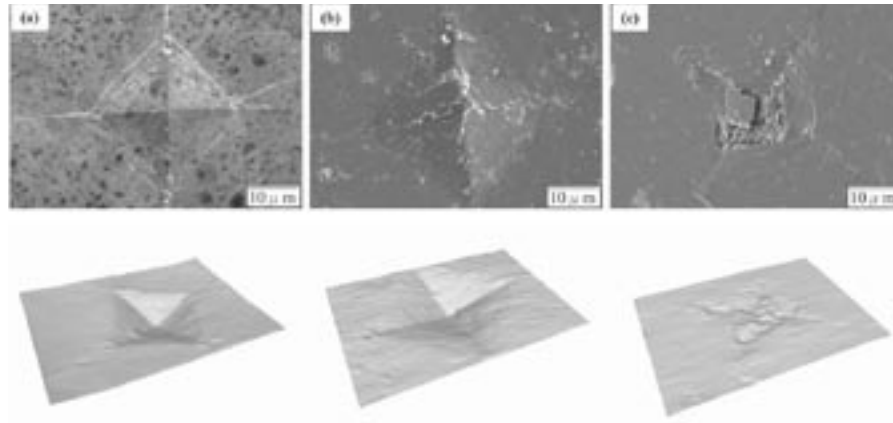


Fig.6 SEM and 3D images of the indentation: (a) monolithic SiC, (b) MWCNTs/SiC composite, (c) SiC-coated MWCNTs/SiC composite.

Table 1 Effect of test load on the microhardness and fracture toughness.

Materials	Microhardness (GPa)		Fracture toughness (MPa·m ^{1/2})	
	<9.8N>	<19.6N>	<9.8N>	<19.6N>
Monolithic SiC vol%	26.1	25.5	4.0	4.8
MWCNTs (5 vol%)/SiC	20.5	25.8	4.4	4.6
SiC coated MWCNTs (5 vol%)/SiC	34.3	30.6	7.1	5.4

残存しており、処理前後でその形状に大きな変化は見られていない。

4. ナノSiC被覆カーボンナノチューブ/SiC複合材料

カーボンナノチューブをセラミックス基複合材料の強化材として用いる試みは多数なされているが、期待されているほどの効果が得られていないのが実状である。その原因の一つであるカーボンナノチューブ/マトリックス間の密着性の低さをSiC被覆によって改善することが可能である。特にマトリックスをSiCとした場合に顕著な効果が現れる。Fig. 6にSPSにより1800℃で高密度焼結したSiC単体、カーボンナノチューブ/SiC複合材料、SiC被覆カーボンナノチューブ/SiC複合材料におけるビッカース圧痕のSEM及び3Dイメージを示す。なお、圧入加重は19.6N、カーボンナノチューブ、SiC被覆カーボンナノチューブの添加量はそれぞれ3vol%である。SiC単体のビッカース圧痕は非常にシャープで、ダイヤモンド圧子の形状をそのまま反映している。これに対し、SiC被覆カーボンナノチューブ/SiC複合材料のビッカース圧痕は不明瞭であり、加重除去後の弾性回復が推測される。

これはカーボンナノチューブとSiCマトリックスの密着性向上がもたらした結果である。未被覆のカーボンナノチューブを分散させた場合には大きな効果は見られない。圧入加重9.8Nで測定したビッカース硬度及び破壊靱性値をTable 1に示す。ビッカース硬度及び破壊靱性値へのSiC被覆カーボンナノチューブ添加の効果は明らかであり、わずか5vol%の添加量でそれぞれ34.3GPa、7.1MPa·m^{1/2}に達している。

今後の研究の見通し

非常に簡便な手法を用いてカーボンナノチューブに代表される微細なカーボン材料に均一なSiC被覆を施すことが可能であることを示した。SiC被覆は各種マトリックスの強化材としてのカーボンナノチューブの有効性のみならず、カーボンナノチューブ単体での利用分野も拡大し得る。また、SiC被膜表面を酸化してシリカ被膜にしてやることも可能である。カーボンナノチューブはダイヤモンドを凌ぐ熱伝導率を有しているとも言われており、極めて高い熱伝導率と電気絶縁性を共有する材料の創製も興味深い。

参考文献

- 1) 稲垣道夫, 菱山幸寿, ニューカーボン材料 (1994).
- 2) H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985).
- 3) S. Iijima, *Nature*, **352**, 56 (1991).
- 4) E.T. Thostensona, Z. Renb, T.W. Choua, *Composites Science and Technology*, **61**, 1899-1912 (2001).
- 5) Y. Saito, R. Mizushima, and K. Hata, *Surface Science*, **499**, 119-123 (2002).

本助成金による主な発表論文

- 1) Y.Morisada, M. Maeda, T.Shibayanagi and Y.Miyamoto, "SiC coating on MWCNTs", *J.Ceram. Soc. Jpn., Suppl.* 112-1, PacRim5 Special Issue, 112, S51-S53 (2004).
- 2) Y.Morisada, M. Maeda, T.Shibayanagi and Y.Miyamoto, "SiC Coating on Multi-walled Carbon nanotubes and Its Oxidation Resistance", *J.Am. Ceram.Soc.*, **87**, 804-08 (2004).
- 3) Y.Morisada and Y.Miyamoto, "SiC-coated Carbon Nanotubes and Their Application as Reinforcements for Cemented Carbides", *Mat. Sci. & Eng. A*, **381**, 58-62 (2004).
- 4) Y.Morisada, Y.Takaura, K.Hirota, O.Yamaguchi and Y.Miyamoto, "Mechanical Properties of SiC Composites Incorporated SiC-coated Multi-walled Carbon Nanotubes", *J.Am.Ceram.Soc.*, to have been submitted.

微粒子泳動電着による低温作動 SOFC 用電解質の開発

Fabrication of Electrolyte for Low-temperature SOFC by Electrophoretic Deposition of Ceramic Fine Powders

03127

研究代表者 岡山大学 助教授 松 田 元 秀 Motohide Matsuda

In order to fabricate dense yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte films supported by NiO-YSZ anode substrates, electrophoretic deposition (EPD) was used. For the EPD, graphite films with thickness below $1\mu\text{m}$ were pre-coated on the surface of a non-conducting porous NiO-YSZ composite substrate. YSZ green films were formed in quality on the reverse sides, which did not have the graphite layers. The green films were transformed into dense bodies with thickness of $5\text{--}10\mu\text{m}$ after being co-fired with the substrates. A single cell was constructed on the ca. $5\mu\text{m}$ thick dense YSZ films supported on the anode substrates. In the single cell, $\text{La}(\text{Sr})\text{Co}(\text{Fe})\text{O}_3$ was used as the cathode. It was observed that maximum output densities of ~ 0.19 , ~ 0.61 and ~ 1.02 W/cm^2 were attained at 600, 700 and 800 $^{\circ}\text{C}$, respectively.

研究目的

地球環境問題の解決に向け、クリーンエネルギーの開発は急務である。酸素と水素の反応から生まれる化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる燃料電池は、21世紀における有用なクリーンエネルギー発電デバイスとして注目されている。これまでに幾つかのタイプの燃料電池が提案され、すでにリン酸型燃料電池は実用化に至っている。一方、固体酸化物を電解質とする固体酸化物燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC) は燃料電池の中で高い発電効率を示すことで知られ、その実用化が多いに期待されている。しかしながら、作動温度が 1000°C 程度と高いため、システム構成材に制限が多く、また電解質—電極界面での反応による性能劣化等の問題が指摘され、実用化が遅れているのが実状である。問題解決に向けた研究開発が進められている一方、より低温で作動する SOFC の開発が最近注目されている。

一方、低温作動型 SOFC の実現に向けては構成部

材の高性能化が必須となる。これは、既存の SOFC を低温で作動させると、電解質のオーム損の増大と電極活性の低下が顕著になり、十分な発電特性を得ることができないことによる。そのため、電解質においては材料の膜化が必要となり、それに伴ってセルの構造は電極支持型となるため、電解質の膜作製は電極基板上でのプロセッシングによって行わなければならない。

以上を背景とし、本研究では、低温作動型 SOFC 用電解質膜の新しい製造法を提案し、その有用性を実証することを目的とした。

研究成果の概要

1. はじめに

近年の SOFC の研究開発においては、電池構成材料の耐久性やコストの観点などから作動温度の低温化が望まれている。そのため、電解質の薄膜化や電極材

の改善が必要不可欠となり、様々な検討がなされている。我々の研究グループでは電解質の薄膜化手法として電気泳動堆積 (Electrophoretic Deposition : EPD) 法に注目している。EPD 法とは、セラミックス粒子を溶媒中に分散させ、その懸濁液中に電極を浸漬、電場を印加することにより、セラミックス粒子を電極基板上に直接堆積させる方法である。EPD 法の主な特徴としては、(1) 簡単な装置で膜作製が行えること、(2) 膜厚制御が容易であること、(3) 複雑な形 (堆積させる電極の形) に成形が可能であることなどが挙げられる。

これまでに我々の研究グループは、EPD 法を用いて $50\mu\text{m}$ 程度の膜厚をもつ $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3(\text{LSGM})$ 自立膜の作製に成功し、その LSGM 膜上に電極材を焼付けたセルを作ったところ、 600°C で $0.34\text{W}/\text{cm}^2$ 、 700°C で $0.50\text{W}/\text{cm}^2$ という優れた発電特性を観測している¹⁾。またこれとは別に、電極材の EPD 堆積も行い、 $150\mu\text{m}$ 程度の厚さからなる膜型セルの作製にも成功し、その有用性を確認している。以下では、EPD 法を用いて、NiO-YSZ ポーラス基板上での YSZ 膜の作製ならびに得られた電解質薄膜試料の発電性能評価を行った検討結果を報告する。

2. 実験

本研究を進める上で問題となった点は、アノード基板の導電性の低さであった。EPD 法は、粒子の堆積プロセスと同時に、電極反応が起こる必要がある。そのため電極には通常導電性が求められる。一方我々は、アノード基板が多孔質で溶媒の浸透性に優れている点に着目し、図 1 に示すように基板の裏面に導電性物質を配置する方法を考案した。すなわち、泳動粒子はアノード基板の表面上で堰き止め、EPD プロセスの電極反応をアノード基板の裏面に配置した導電性物質表面上で起こさせ製膜を行うものである。現在我々はこの方法を Direct-EPD 法と呼び、その有用性を明示している。

YSZ の電気泳動および膜の作製と評価

堆積基板には、ドクターブレード法によって作製された厚さ 1mm 、直径 $\phi 18\text{mm}$ のポーラスな NiO-YSZ 基板を使用した。懸濁液には、エタノール中に YSZ 粒子 (TZ-8Y) を所定の割合で超音波分散させたものを用い、 $400\sim 900\text{ V}$ の定電位を 30 秒程度印加することによって、NiO-YSZ 基板上への YSZ 粒子の

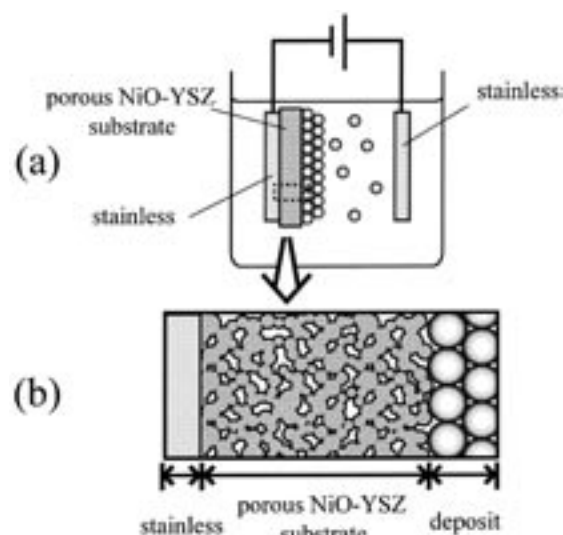


図 1 本実験における (a) 堆積基板および電極のセッティングと (b) 堆積の様子の概略図

Direct-EPD を行った。なお電極間距離は 10mm 一定とした。得られた YSZ グリーンフィルムは NiO-YSZ 基板とともに 1400°C で 2 h 共焼成された。

得られた膜の微構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察評価され、また膜の厚さは SEM 観察結果から見積もられた。

セルの作製と評価

単セルを作製するために、カソード材料として $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ を用意し、ポリエチレングリコールと混ぜることによってペーストを作製した。得られたカソード材ペーストを、YSZ 電解質膜上にスクリーンプリントし、所定の条件で焼き付けることによって単セルを作製した。

得られたセルの微構造は SEM により評価された。また、セルの発電特性は、半自作の SOFC 発電特性評価装置を用いて測定された。評価は、アノード側に 3% 加湿水素を、カソード側に乾燥空気をそれぞれ導入して、 $600\sim 800^\circ\text{C}$ の温度で、外部から電流を印加した時のセル端子電圧を測定することによって行われた。

3. 結果と考察

本実験では、YSZ 粒子はカソード電極側に泳動し、カソード電極基板上に堆積した。これは、YSZ 粒子が懸濁液中で正に帯電していることを意味する。以前の報告によれば、アルコール中に置かれた YSZ 粒子は、アルコール中に不純物として存在する水の解離に

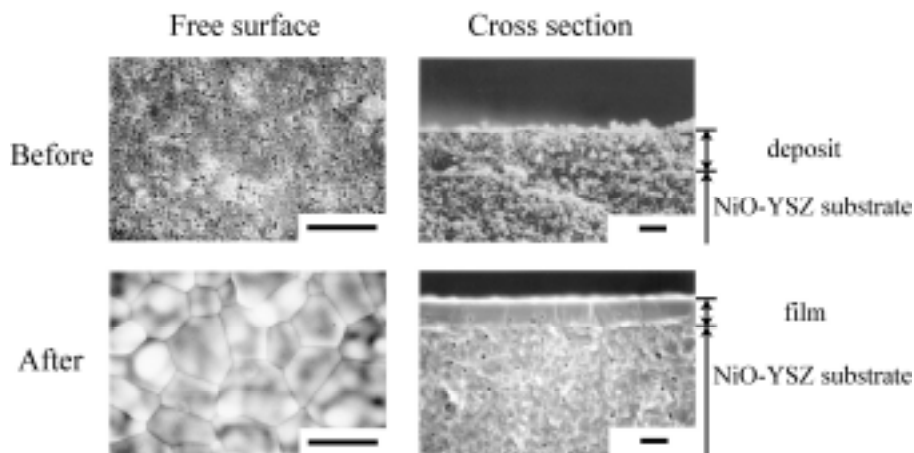


図2 Direct-EPD によって作製された YSZ 膜の焼成前後での SEM 写真

よって生成したプロトンの影響で、正に帯電することが指摘されている。

図2に、Direct-EPD 法によって NiO-YSZ ポーラス基板の上に製膜された YSZ 膜の共焼成前後での SEM 像を示す。製膜条件は、印加電圧は 400V で、電圧印加時間は 30sec である。共焼成前の膜の断面の SEM 写真から、出発原料に用いた YSZ 粒子が緻密に堆積されている様子がわかる。その膜厚はおおよそ $8\mu\text{m}$ 程度であった。共焼成前の膜の表面および断面を SEM で観察の結果、クラック等は見られず、製膜された膜の表面も比較的フラットであることがわかった。一方、共焼成後の膜では、粒成長が観察され、その共焼成膜はピンホールが無い緻密体であることがわかった。また、膜の厚さは $5\mu\text{m}$ 程度となり、基板との密着性もよいことがわかった。

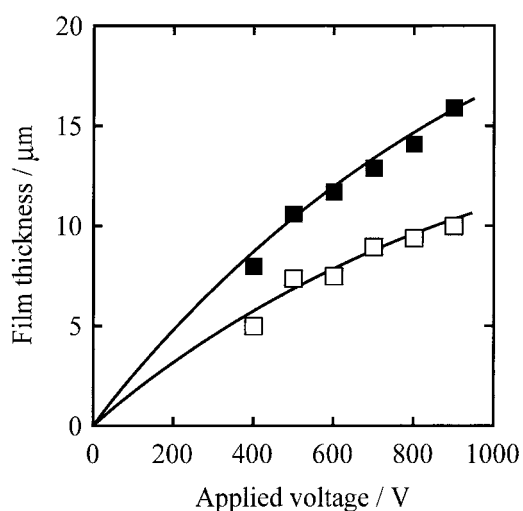


図3 Direct-EPD によって作製された YSZ 膜における膜厚の印加電圧依存性
(■: 焼成前、□: 焼成後)

図3に、Direct-EPD によって得られた膜の厚さの印加電圧依存性を示す。電圧の印加は 30sec 一定とした。本研究で製膜されたグリーン膜の厚さは $8 \sim 16\mu\text{m}$ 程度であり、その膜厚は共焼成後に約 37% 程度減少することがわかった。また、共焼成後の膜の微構造を SEM で観察した結果、全ての膜は大いに緻密化していることがわかった。膜厚の印加電圧依存性は直線的でなく、これはデボされた膜の抵抗が大きく、懸濁液中での電圧降下が大きくなってしまったためと考えられる。

図4は、厚さ $5\mu\text{m}$ 程度の緻密な YSZ 膜を用いて作製された単セルの発電特性結果を示す。開回路電圧は、 600°C で 1.131V、 700°C で 1.112V、 800°C で 1.094V であった。これらの値は理論起電力の値とほぼ同程度であり、作製膜がガスリークがない緻密体であること

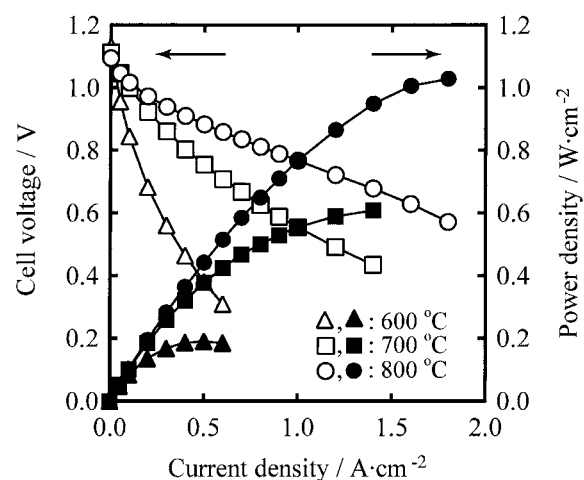


図4 膜厚 $5\mu\text{m}$ 程度の緻密な YSZ 膜を用いて作製された単セルの発電特性

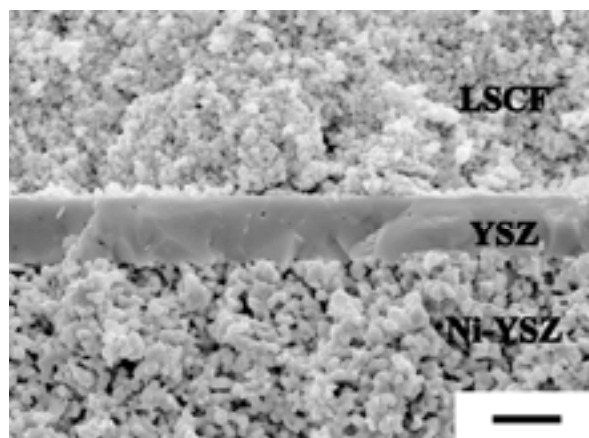


図5 発電特性測定後の単セルのSEM写真

が立証された。各印加電流と得られた起電力値から見積もられたセルの最大出力密度は、600℃で0.19W/cm²、700℃で0.61W/cm²、800℃で1.02W/cm²であった。これらは、厚さ50μm程度のLSGM膜を用いて作製された単セルの発電特性値より高い値であっ

た。このように、本研究で作製されたセルが優れた発電特性を示した要因としては電解質膜の厚さの減少にあると考えられる。

図5は、発電特性測定後のセルのSEM写真を示す。測定後も、電解質膜は緻密体のままであり、また電極との密着性も良好である様子が見受けられる。

今後の研究の見通し

以上述べたように、NiO-YSZ アノード基板の多孔性を利用した電気泳動堆積法により、YSZ 粒子を短時間かつ均一に堆積させ、緻密なYSZ電解質膜が作製できることがわかった。得られたYSZ電解質膜は、厚さ5μm程度と非常に薄く、かつ十分緻密であり、高出力SOFCの開発を進めていく上で非常に有用であることがわかった。今後は、本研究で提案した膜作製法をより実用化的な立場から検討するために、より大きなセルの作製に応用したいと考えている。

Selective Synthesis of Phillipsite from Fly Ash and Rice Husk Ash Prepared by Hydrothermal Treatment

04401

発表学会名 7th World Congress of Chemical Engineering
開催場所 Glasgow, Scotland
発表月日 2005年7月13日（7月10～14日開催）
発表者 広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻 助教授 福井 国博

発表の概要

筆者は「Clean Processes II」の「Contact Forum」における口頭発表とポスターセッションを行った。その内容は以下に示す通りである。

火力発電所から排出されるフライアッシュを水熱処理することでフィリップサイトを合成するという再利用法が提案されている。しかし、その収率・純度の低さなどが工業化を妨げている。そこで、筆者はフライアッシュと籾殻焼却灰から高純度のフィリップサイトを合成するプロセスを新規に提案した。この手法は多段抽出を利用した方法であり、純度 90% 以上のフィリップサイトをこれまでよりも約 50% 高い収率で合成することに成功した。また、高い収率でフィリップサイトを得るために求められる条件についても明らかにすることができた。

学会の概要

2005 年 7 月 10 ～ 13 日の日程で第 7 回化学工学世界会議が英国のグラスゴーにて開催された。本会議は 4 年に 1 度開催されており、第 1 回は 1976 年にアムステルダムで開催され、次の開催は 2009 年カナダのモントリオールとアナウンスされている。本会議の直前にロンドンで同時多発テロが起こったため、講演



会議が行われた会場（SECC）

のキャンセルが多発するのではと危惧されたが、その影響は小さく非常に盛会であった。

化学工学の世界会議ということで、そのテーマも幅広く、30 件の基調講演に 700 件以上の口頭発表が行われ、いずれの会場も熱心な討論が行われていた。また、英国のアン王女を招いての基調講演も催され、会場から溢れんばかりの聴衆であった。アン王女来賓時は物々しい警備であり、テロの余波の影響を感じさせられる場面もあった。

最後に、上記の世界会議で有意義な時間を持つことができたことをホソカワ粉体工学振興財団ならびに関係者の方々に深く感謝の意を表します。

チタニア添加により促進されたジルコニアの 超塑性接合

04403

発表学会名 The Minerals, Metals & Materials Society Annual Meeting & Exhibition (TMS2005)
開催場所 San Francisco, California, USA
発表月日 2005年2月16日
発表者 大阪府立大学大学院工学研究科 助教授 瀧川 順 庸

発表の概要

人工歯冠材料として実用化がなされつつあるジルコニアセラミックスに対して、チタニアを添加した材料を中間材として用いることにより、従来よりも100～150℃低い温度において高強度かつ高寸法精度の超塑性接合が実現可能である。この接合においては、接合部のみが変形し、接合する母材の寸法はほとんど変化しないことが特徴である。また、接合の際の中間材の初期密度を制御することにより、超塑性鍛造現象を利用し接合後の結晶粒径を微細に保つことが可能であり、より高強度な接合体の実現が可能である。

本講演はセラミックスの超塑性技術の新規な応用に関する講演であり、今後の超塑性研究の方向を示唆できたもので、聴衆の注目を集めた。また、本講演は質の高い学術的な講演内容でもあり、多くの関心を集めることができた。開催者からも、非常に内容のある示唆に富んだ講演内容であったとの評価を得ることができた。

学会の概要

本学会は、アメリカで毎年開催され、134回を数える歴史の長い材料に関する代表的な国際会議である。今回は、San Francisco (CA; USA)で開催され、2月13～17日の5日間開催された。会議は41部屋において材料に関する様々な分野が議論される、非常に大きなものである。世界各国から著名な研究者が数多く参加する学会であり、発表を通しての情報交換は極めて意義深いものである。また、様々な分野の発表がおこなわれるため、研究のトレンドや将来に向けての研究指針を見定めるには有益な学会である。

メカノケミカル法による機能性材料の 合成とその特性評価

03505

助 成 対 象 者 盧 金 鳳 東北大学多元物質科学研究所 博士課程3年

研究の直接の指導者 齋 藤 文 良 東北大学多元物質科学研究所 教授

研究背景と成果の概要

TiO₂ や ZnO のような金属酸化物はバンドギャップが大きく、紫外光にしか応答しない。これまで、より広い波長域での光、すなわち可視光も利用可能にするために、バンドギャップを低下させる材料が種々検討されてきた。これまで開発された材料の多くは高温加熱法によるものであるが、もちろん、その光触媒特性は優れているが、製造プロセスが複雑であり、したがって、コストが課題となっていた。

本研究は、メカノケミカル (MC) 法による ZnO への N ドーピングによるバンドギャップの低減化を目指した手法提案であり、合成産物粉体の可視光応答性について検討したものである。この手法の特徴は、簡単な合成法であること (低コスト)、ドーピング量の制御が可能であるなどにある。すなわち、ZnO 母剤には和光製試薬を用い、また、ドーピング剤として尿素を用いた。実験は、尿素を ZnO 試薬粉末に 1 %、2 %、5 %、10 % 添加し、それぞれの混合物 3g を遊星ミル (P-7、ドイツ製、ZnO₂ 製ボール (直径 15mm、7 個) とポット (容量 50ml) により 700rpm の回転速度で所定時間 MC 処理した。その後、処理試料を 400℃ で熱処理し、N ドーピング ZnO を調整した。調整試料の特性評価は、X 線回折 (XRD)、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR)、ラマン分光光度計 (Raman) によって行った。また、光吸収特性は紫外可視分光光度計で測定した。

ZnO に 5 % 尿素を添加し、粉碎処理した産物の XRD ピークは 10 分処理で急激に低下し、処理時間の延長と共に暫時低下し続け、ピーク幅も広がっていくことがわかった。また、この産物試料の XRD ピークが低角度へシフトしていくことも観察できる。これらの結果より、ミリングによって N と ZnO との間に新

しい結合が生成したものと予想される。次に、尿素添加量を変化させた MC 処理産物を 400℃ で熱処理し、残渣試料を XRD で測定・評価した。その結果、ZnO 単独の MC 処理産物を基準とすると、混合物への MC 処理では、XRD のピーク位置が高角度側へシフトしており、さらに尿素の添加量の増加とともに、ピーク位置の高角度側へのシフトが顕著になることがわかった。また、尿素添加量を一定にし、MC 処理時間による熱処理産物の XRD のピーク位置も時間の延長と共に高角度側へシフトしていくことが分かった。ZnO 試料に尿素を 5 % 添加した混合物を MC 処理し、400℃ で加熱処理した産物のラマンスペクトルを測定した。手動 15 分間処理産物では、N 関連ピークが全く観察できないことから、ZnO に N はドーピングできなかったものと考えられる。一方、10 分間 MC 処理した試料では、N に関連する 273cm⁻¹、580cm⁻¹ のピークが現れ、60 分間処理ではこれらピークの強度が高くなることがわかった。ZnO と 5 % 含有尿素との MC 処理産物と、その後の 400℃ 熱処理産物の光吸収結果によると、ZnO 原料に比べ、手動処理試料のスペクトルはあまり変化が見られない。これに対して、MC 処理物では、処理時間が長いほど光吸収の度合いも大きくなることがわかった。これは上記のような MC 処理によって、ZnO への N ドーピングがある程度達成でき、産物のバンドギャップが狭くなり、より長波長の光を吸収できることを意味することが確認できた。

学会発表

盧 金鳳、張 其武、齋藤 文良：“メカノケミカル法による ZnO への N ドーピングとその特性評価”，第 42 回粉体に関する討論会，2004 年 9 月（岐阜市）

生命分子の自己組織化を利用した3次元配列

04501

助 成 対 象 者 畠 山 義 治 東北大学多元物質科学研究所

研究の直接の指導者 阿 尻 雅 文 東北大学多元物質科学研究所 教 授

研究成果の概要

近年、DNAの塩基配列を人工的に設計することにより、塩基の相補的結合性を利用して様々な幾何学模様を作製できることが報告されている。しかしその研究は、ナノ材料を配置するためのテンプレートとしてDNA構造を利用するという観点が含まれていない。また工業的な利用のために必要な、DNA構造体の構造制御や速度論的な検討が欠落している。そこで本研究では、Fig.1に示す井形の単位格子からなる二種類のDNA構造体（網目状 Fig.1A とはしご状 Fig.1B）をテンプレートとして作製した。そして、ナノ材料の機能を活かしたナノデバイスの創製に重要である1) テンプレートの設計と構造制御、2) テンプレート上へのナノ材料の配置・配列、3) テンプレートのメタル化、の三点について検討を行った。これにより、

DNA構造体をテンプレートとしたナノデバイス創製プロセスの基礎構築を目的とした。

本研究における成果は以下に示す3つである。

1. 僅かな温度と時間の操作により、編目状DNA構造の広がる領域を制御することに成功した。
2. はしご状DNA構造上に、金ナノ粒子を設計どおり配置することに成功した (Fig.2)。
3. λ -DNAをテンプレートとしたDNA-パラジウム (Pd) のナノ複合体を作製し、DNA-Pdナノ複合体が高感度水素センサーとして利用できる可能性を見出した。

以下に実験結果の詳細を示す。

相補的な2本鎖のDNAは塩基配列に依存した温度 (T_m 値) で解離・結合が的確に起こり、二重螺旋の形成とともに260nmの吸光度が減少する。これを利

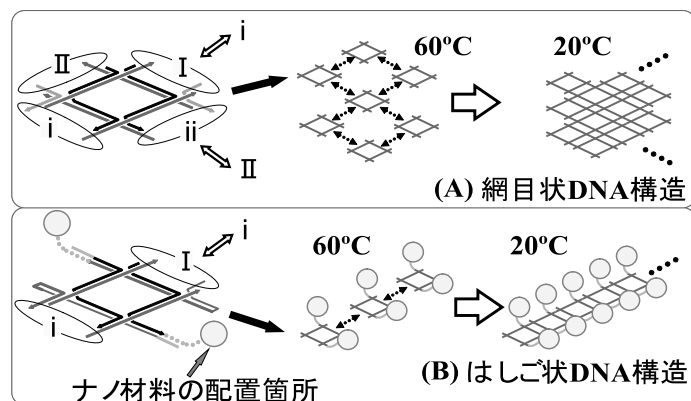


Fig.1 DNA高次構造の設計図

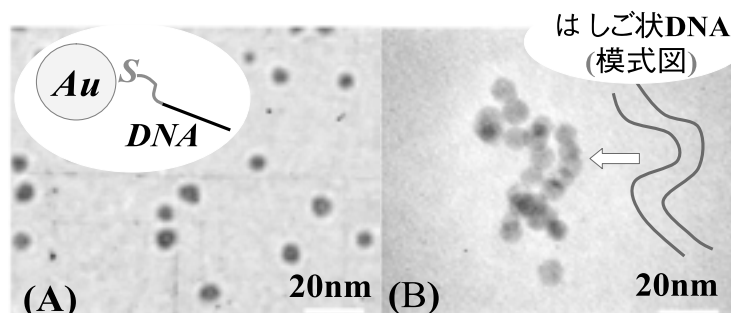


Fig.2 はしご状 DNA 構造上へ設計通りに配列した金ナノ粒子の TEM 画像

用し、温度を変化させて網目状 DNA 構造の形成機構を追跡した。その結果、網目状 DNA 構造は二段階の過程（単位格子の生成と単位格子同士の連結）を経て形成することがわかった。また分子間力顕微鏡（AFM）の観察から、温度と時間の制御により、網目状 DNA 構造の広がる領域を制御できる可能性を示した。

次に、はしご状 DNA の端に金ナノ粒子を配列させ透過型電子顕微鏡（TEM）による観察を行った。その結果、単鎖 DNA を修飾した金ナノ粒子は均一に分散していたが（Fig.2A）、これと相補的な単鎖 DNA を端に持つはしご状 DNA 構造を加えることによって、金ナノ粒子が二列に配列した（Fig.2B）。これにより、DNA 構造上へ設計通りにナノ粒子を配置・配列できる可能性を示唆できた。

次いで、テンプレートとなる DNA のモデルとして λ -DNA を用いて、 λ -DNA 上に Pd ナノ粒子を析出

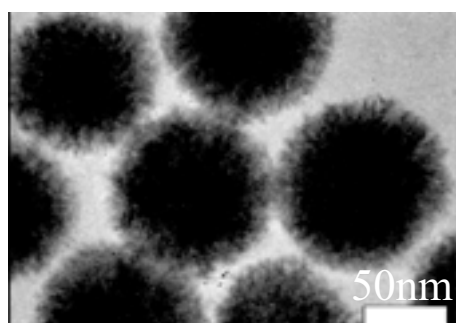


Fig.3 λ -DNA-Pd ナノ複合体の TEM 画像

させ独特な球状構造（Fig.3）を形成させた。さらに、電極間に λ -DNA-Pd のナノ複合体を固定化して窒素・1% 水素雰囲気下における λ -DNA-Pd 間に流れる電気特性の変化を測定した。その結果、 λ -DNA-Pd ナノ複合体を用いることで、Pd が水素を吸収した際に示す体積膨張を利用した新規原理の水素センサーを作成できる可能性を示した。

学会発表

- 1) 畠山義治, 川代文彦, 梅津光央, 大原智, 高見誠一, 阿尻雅 “DNA-Pd ナノ自己組織化体を用いた高感度水素センサー”, ナノ学会第3回大会
- 2) 畠山義治, 梅津光央, 川代文彦, 大原智, 高見誠一, 阿尻雅文 “高分子電解質としての DNA 特性を利用したナノハイブリッド材料の創製”, 東北大学バイオサイエンスシンポジウム
- 3) 畠山義治, 梅津光央, 川代文彦, 大原智, 高見誠一, 阿尻雅文 “高分子電解質としての DNA 特性を利用したナノハイブリッド材料の創製”, 多元ナノ材料研究センターシンポジウム
- 4) Yoshiharu Hatakeyama, Mitsuo Umetsu, Masahiro Minami, Satoshi Ohara, Seiichi Takami, Tadafumi Adschiri “Assembly of Nanoparticles on Artificial DNA Conformation”, 7th world congress of chemical engineering
- 5) 畠山義治, 川代文彦, 梅津光央, 大原智, 高見誠一, 名嘉節, 阿尻雅文 “高感度水素センサーを目指した DNA-Pd 自己組織化ナノ材料の合成”, 平成 17 年度化学系学協会東北大会

リン酸カルシウム高機能スキャホールドの創製

04503

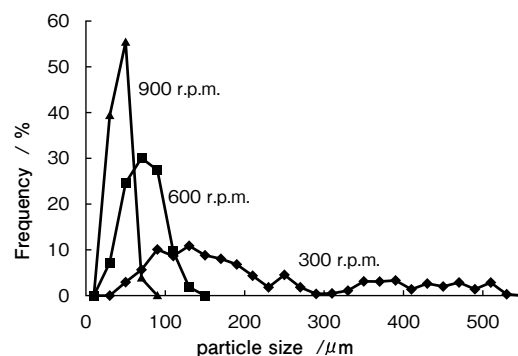
助 成 対 象 者 川 内 義一郎 東北大学大学院 環境科学研究科

研究の直接の指導者 井 奥 洪 二 東北大学大学院 環境科学研究科 助教授

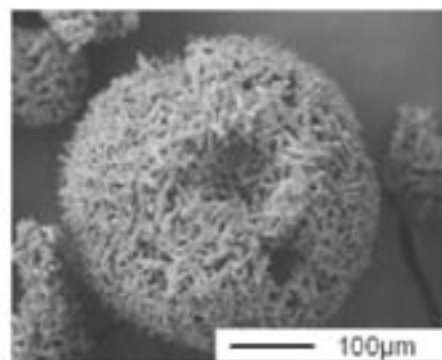
研究成果の概要

リン酸カルシウムセラミックスである HAp (ハイドロキシアパタイト; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) は生体材料や吸着剤として幅広く用いられている。さらなる高機能化を目指すには構成する HAp の結晶面と Ca/P (モル比, 化学量論組成では $\text{Ca}/\text{P}=1.67$) を制御する必要があるが, 現行のセラミックス製造法では焼結過程を必要とするため, 熱分解 ($\text{Ca}/\text{P} \neq 1.67$ では熱的に不安定) が避けられず結晶面を制御することはできない。そこで水熱反応を用いることにより焼結過程を必要としない HAp の合成法を確立した。非化学量論組成 ($\text{Ca}/\text{P} \neq 1.67$) の利用および結晶面を制御することでリン酸カルシウムの高機能化を行った。

本研究では, 水和硬化性を有する α -TCP (α 型リン酸三カルシウム; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) を用いて, これを水熱処理することによって c 軸方向に結晶成長した柱状 HAp を得ることができ, 非化学量論組成の HAp であった。 α -TCP への形状付与としてゼラチンをバインダーとして用いて α -TCP に形状を付与した。ゼラチンは加熱状態から冷却することによって, ゲル化することが知られている。そこで, α -TCP を含むゼラチンスラリーを加温攪拌する植物油に滴下し, 攪拌スピードで粒径をコントロールして攪拌を維持しながら, 冷却することで粒径をコントロールした。加熱によってバインダーを除去し, 水熱処理して得られた HAp 顆粒は多孔性が高く, 吸着性のコントロール寄与する結晶面の分布を制御することができた。



攪拌スピードと得られた粒子径の関係



攪拌スピードと得られた粒子径の関係

これらの顆粒は医用材料として, 幅広く用いることができると考えられる。

学会発表

川内 義一郎, 石田 秀輝, 井奥 洪二, 「非焼結法で作製したハイドロキシアパタイト多孔体の評価」, 日本セラミックス協会 第 18 回秋季シンポジウム (2005.9.27-30)

高分子微粒子の核生成・成長過程のAFM観察

04504

助 成 対 象 者 山 本 徹 也 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻

研究の直接の指導者 東 谷 公 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 教 授

研究成果の概要

高分子微粒子は、バルク材料の原料として大量に利用されている一方で、イムノラテックス、薬剤カプセル材料や高精度スペース材のような高機能材料としても利用されている。また近年、諸材料のナノ化に伴い、必要とされる微粒子も、超微粒化、単分散性、粒径、表面物性などの精密な制御が求められるようになってきた。このような精度良い制御を可能にするには、高分子微粒子の核生成・成長過程を正確に知る必要がある。しかし、従来の殆どの研究では、電子顕微鏡、動的光散乱装置などによる30nm以上の粒径成長や粒子数変化などの実験、並びに消費されたモノマーなど量論関係から核生成・成長過程を推論しており、核生成・成長機構の詳細はいまだ推定の域を出ていない。そこで、本研究では分子オーダーの解像度をもつ原子間力顕微鏡（AFM）を用いて、in-situ に高分子微粒子の核生成過程から成長過程を観察し、その機構を明らかにすることを目的とした。

高分子微粒子の調製方法は、核生成・成長過程の本質に焦点を当てるため、できるだけシンプルな系であるソープフリー重合法を用いている。AFMで観察するには、原子オーダーで平滑な表面が必要であり、一般には劈開直後の負帯電のマイカ表面が用いられる。広く用いられている開始剤KPS（過硫酸カリウム）では負電荷をもつ粒子が生成するため、マイカ表面に吸着させることが困難である。そこで開始剤としてカチオン性のV-50を用い、生成する粒子、ミセル、高分子、低分子に開始剤分解切片由来の正電荷を与えることで、反応過程の各段階での粒子、ミセル、高分子、低分子をマイカ表面へ静電的に吸着させ、その分子オーダーAFM像の観察を行った。

ポリスチレン粒子の核生成・成長過程について検討

したところ、核生成過程については、分子量1000程度の生成高分子が10個程度自己集合することによってサイズ1～2 nmの微粒子核を形成することを明らかにした。その後の成長過程においては、ホモ凝集、膨潤・硬化過程の存在を明らかにした。また、生成粒子のみならずバルクの重合生成物にも注目し、重合反応・粒子核発生が継続的に起こっていることを明らかにした。これらの微小粒子が既存の成長粒子表面にヘテロ凝集機構により付着し、粒子を成長させることを明らかにした。この機構は、従来La Mer diagramでは理解不能であった開始剤濃度の増加と共に最終粒径が増大する現象のメカニズムを明らかにするものであり、工学的に意義深い成果であると考えられる。

発表論文

- 1) T. Yamamoto, T. Fukushima, Y. Kanda, and K. Higashitani, "Molecular-Scale Observation of the Surface of Polystyrene Particles by AFM" *J. Colloid Interface Sci.*, **292**, 392-396 (2005).
- 2) T. Yamamoto, M. Nakayama, Y. Kanda, and Ko Higashitani, "Growth Mechanism of Soap-Free Polymerization of Styrene investigated by AFM" *J. Colloid Interface Sci.*, in press.

学会発表

- 1) T. Yamamoto, Y. Kanda, and K. Higashitani, "Soap-Free Emulsion Polymerization of MMA investigated by Atomic Force Microscopy", 2nd International Symposium on Polymeric Microspheres, Fukui, Japan (2005).
- 2) 山本徹也, 神田陽一, 東谷 公, "高分子微粒子の核生成・成長過程の分子レベル観察" 第58回コロイドおよび界面化学討論会, 宇都宮, 2005年9月

結晶析出粒子の形態制御法に関する研究

04505

助 成 対 象 者 門 田 和 紀 同志社大学大学院工学研究科

研究の直接の指導者 日 高 重 助 同志社大学 工学部 教授

研究成果の概要

粉体特性の中でも粒子形状は、粉体の流動性や反応性を決定する重要な因子である。この粒子形状を制御するために結晶析出過程を利用して粒子の形態形成を制御する方法が広く利用されている。しかしながら、溶液中での結晶析出における形態形成機構が非常に複雑であるために、未だに形態制御は経験的知見に依存している。

そこで、簡単な構造の塩化ナトリウム結晶を用いて溶液中での形態形成のメカニズムについて、微視的観点からの考察が可能である分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて検討を行った。

両サイドに結晶を、中央部に過飽和水溶液を配置して計算を行った。結晶の片方の界面にはキンクやステップを配置させ、結晶析出に及ぼす界面の影響について調べた。さらに中央の溶液部分の濃度を 6.25mol/l, 7.29mol/l と変化させ過飽和度の違いによる結晶析出粒子形態形成への影響についても調べた。まず各結晶表面について考えると、表面形状がフラットな結晶表面であるとき、結晶成長がほとんど進まなかった。それに比べて、ステップやキンクを作製した結晶表面はフラットな結晶表面よりも成長が進んだ。特に 7.29mol/l の場合は明らかに表面が粗い状態の方フラットな表面に比べて、結晶成長が進行した。すなわち粗い結晶表面の方が平滑な結晶表面に比べ、成長が進みやすいことが本シミュレーション結果からも確認することができた。また 6.25mol/l のとき、特に結晶表面にステップとキンクが存在するタイプでは 400ps 付近で成長速度が急に大きくなる。これははじめ結晶表面上でマイグレーションしていた溶質イオンが結晶表面のキンクの部分に組み込まれ、その後新たに結晶表面上に溶液中の溶質分子が補給されるためである。つ

まり結晶成長が起こるためにはまず結晶表面近傍に溶質分子が近づき、その溶質イオンが結晶表面をマイグレーションし、キンクやステップで取り込まれることが分かった。さらに濃度が高いときの方が結晶成長速度が高くなるのは、結晶表面近傍でクラスターが生成しそれが成長単位として付着するためであることが分かった。つまり本研究の計算結果から過飽和度が高いほど付着成長が進行し、界面が粗くなってより結晶成長が進み樹枝状結晶などのような結晶が形成が起こることが分かったことから意義深い成果であると考えられる。

学会発表

- 1) 門田和紀, 和田真由子, 下坂厚子, 白川善幸, 日高重助, “MD シミュレーションによる結晶析出粒子の形態形成機構に関する検討”, 第 70 回年会化学工学会, 名古屋大学, 2005 年 3 月
- 2) 谷田智嗣, 門田和紀, 下坂厚子, 白川善幸, 日高重助, “液-液界面を利用する結晶析出粒子の形状制御に関する検討”, 第 70 回年会化学工学会, 名古屋大学, 2005 年 3 月
- 3) Kazunori Kadota, Mayuko Wada, Atsuko Shimosaka, Yoshiyuki Shirakawa and Jusuke Hidaka, “Molecular Dynamics Simulation of NaCl crystallization for particulate morphology control”, 7th World Congress of Chemical Engineering (Glasgow).
- 4) 山本武伸, 門田和紀, 下坂厚子, 白川善幸, 日高重助, 高津淑人, “紡錘状炭酸カルシウムの形態形成機構”, 第 37 回秋季大会化学工学会, 岡山大学, 2005 年 9 月
- 5) 山本武伸, 門田和紀, 下坂厚子, 白川善幸, 日高重助, 高津淑人, “MC シミュレーションによる紡錘状炭酸カルシウムの形態形成に関する検討”, 秋季粉体工学会, コスモスクエア, 2005 年 11 月

LDMA-FCE を用いたサブミクロンエアロゾル粒子計測システムの開発

Development of an LDMA-FCE System for the Measurement of Submicron Aerosol Particles

04506

助 成 対 象 者 李 惠 文 広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻

博士課程後期 3 年

研究の直接の指導者 奥 山 喜久夫 広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻 教 授

研究成果の概要

数百ナノメートルの大きさをもつサブミクロン粒子は様々な化学元素を含んでおり、大気中において比較的長い滞留時間を持ち、また、肺の肺胞領域にまで達することができるため、地球の気候と人間の健康に重大な影響を及ぼす。したがって、サブミクロンサイズの粒子計測は重要であるといえる。そこで本研究では、サブミクロンエアロゾル粒子の粒度分布の迅速かつ詳細な計測を可能にするために、DMA (Differential Mobility Analyzer) を用いた計測手法の検討を行った。現在、DMA により電氣的に分級された粒子を計数するための装置として、CNC (Condensation Nucleus Counter) が主に利用され、エアロゾル粒子計測法と

して DMA-CNC システムが確立されている。しかしながら、サブミクロン粒子計測の場合、DMA-CNC システムには、いくつかの欠点がある。まず、DMA に関しては、計測可能な粒子径の範囲が狭いため、大気環境中に多く存在するサブミクロン粒子を分級することが出来ない。次に CNC に関しては、一台あたりのコストが高く、また温度や圧力などの操作環境に制限がある、などが挙げられる。

明星らは Long Differential Mobility Analyzer (LDMA) を開発することで計測可能な粒子径の範囲を拡張した。LDMA の分級部の長さは通常使用される TSI DMA 3081 よりも約 16 cm 長い。一方、荷電粒子の帯電量を測定し粒子個数濃度を計測する Faraday Cup Electrometer (FCE) は、比較的単純な構造で、また

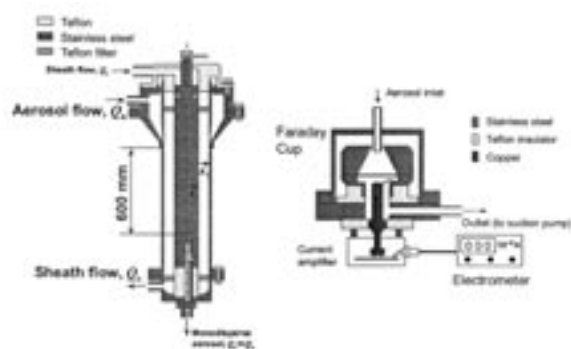


Fig.1 Structure of LDMA (Long Differential Mobility Analyzer) and FCE (Faraday Cup Electrometer).

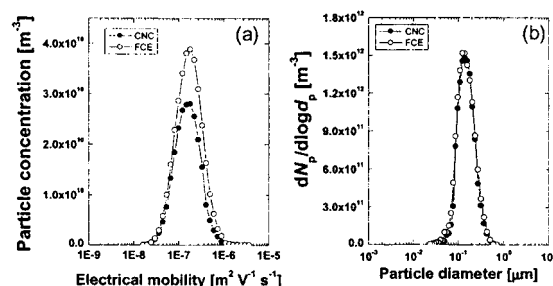


Fig.2 Electrical mobility (a) and particle size (b) distributions obtained with the LDMA-FCE and LDMA-CNC system: peak diameter of SiO_2 polydisperse particles.

CNC よりも安価で操作環境に関する制約が少ないという特長を有している。そこで我々は LDMA と FCE を組み合わせたサブミクロンエアロゾル粒子計測システムの開発を行い、そのシステムの性能を実験的に検討した。Fig.1 に、本研究で使⽤した LDMA と FCE の概要を示す。

この研究では LDMA の分級性能ならびに LDMA-FCE システムによる粒度分布計測を行い、FCE 用のデータリダクションプロセスを改良した結果、得られたサブミクロン粒子の粒度分布と従来の LDMA-CNC システムで計測した分布が一致した (Fig.2) ことで、LDMA-FCE システムがサブミクロン粒子の計測に適用できることを実証した。

この研究で得られた結果は、大気環境や産業分野における粒子計測技術への応⽤が期待される。得られた成果は以下の雑誌や会議にて発表した。

発表論文

- 1) Shimada, M, H. M. Lee, C. S. Kim, H. Koyama, T. Myojo and K. Okuyama, "Development of an LDMA-FCE system for the measurement of submicron aerosol particles", *Journal of Chemical Engineering of Japan* **38** (1), 34-44 (2005)
- 2) Lee, H. M., M. Shimada, and K. Okuyama, "LDMA-FCE System for Measurement of Submicron Particles", Proceedings of 4th Asian Aerosol Conference (AAC-2005), Mumbai, India, Dec. 13-16, 2005 (No. A-30)
- 3) Sasakura, H., M. Shimada, H. M. Lee, K. Okuyama, T. Myojo, and H. Koyama, "Development of an LDMA-FCE system for the Measurement of Submicron Aerosol Particles", Extended Abstract Book of the 22nd Symposium of Japan Association of Aerosol Science and Technology, Osaka, Japan, Jul. 28-30, 2005 (No. H05)

プロトン導電性酸化物微粒子を用いた 高温水素分離膜の開発

04507

助 成 対 象 者 岡 田 祥 夫 姫路工業大学大学院工学研究科

物質系工学専攻 博士後期課程3年

研究の直接の指導者 矢 澤 哲 夫 兵庫県立大学大学院工学研究科 物質系工学専攻 教 授

研究成果の概要

BaCeO₃, BaZrO₃, SrCeO₃等を母体とし, Ce⁴⁺, Zr⁴⁺の一部を価数の異なるカチオン (Yb³⁺, Y³⁺, Gd³⁺ など) で置換したペロブスカイト型酸化物は, 高温 (773 K 以上) かつ水素源の存在する雰囲気で良好なプロトン導電性を示すことが知られており, 固体電解質材料として種々の高温水素デバイスへの利用が期待されている。近年, これら材料を用いた高温水素分離膜の開発が盛んに試みられている。

通常この種のプロトン導電体は水素雰囲気において純粋なプロトン導電性 (プロトン輸率≒1) を示す。材料単体でプロトンとして水素分離を行うには電子導電性に乏しいため, 水素発生側で消費される電子が不足となり, 外部回路を用いて水素発生側で電子を補う必要がある。このため電極抵抗やモジュールの煩雑さなどが大きな問題となっている。材料単独で水素をプロトンの形で透過させるためには, それ自身にプロトンと電子の両方が流れなければならない。しかしながら, 優れた電子導電性を有するプロトン-電子混合導電体は未だ開発されていない。本研究ではプロトン導電性

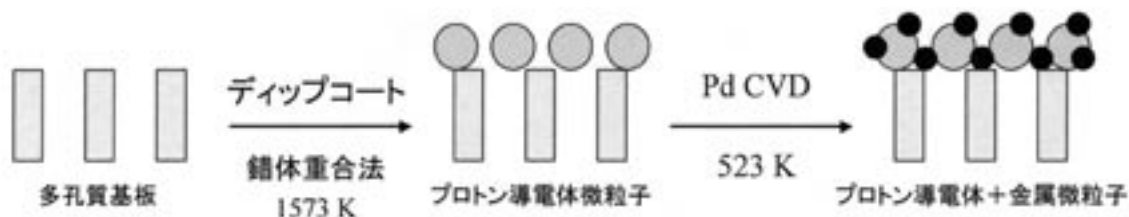
酸化物微粒子と金属微粒子を高分散させたプロトン-電子混合導電体による水素分離膜を開発した。作製した膜は 873 K において水素透過速度 P_{H_2} が 3.4×10^{-7} [cm³(STP)/cm²・s・cmHg] であり, 窒素に対する水素の分離比 (P_{H_2}/P_{N_2}) は約 5.6 であった。

学会発表

- 1) 岡田祥夫, 嶺重 温, 小舟正文, 矢澤哲夫, 「電子導電性を有する BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}膜の水素分離」膜シンポジウム 2004.
- 2) 岡田祥夫, 小林桃子, 嶺重 温, 小舟正文, 矢澤哲夫, 「電子-プロトン導電性サーメットの水素分離膜への応用」第 31 回固体イオニクス討論会.

論文発表

Sachio Okada, Atsushi Mineshige, Takeyuki Kikuchi, Masafumi Kobune and Tetsuo Yazawa, "Hydrogen Separation Membrane Using Fine Particles of High Temperature Proton-Conductive Oxide and Palladium", Submitted for publication to *Thin Solid Films*.



微粒子膜の作製工程

第6回高温場でのガス精製に関する国際会議

開催期間：2005年10月20～22日

開催場所：大阪コスモスクエア国際研修センター

04001

報告者 独立行政法人国立高等専門学校機構

石川工業高等専門学校 校長 金岡 千嘉男

開催の目的

本会議は、ガス精製が困難な 300℃ 以上の温度域での集塵、ガス精製関連技術に関して、基礎研究から実証、商用レベルでの試験研究まで集中的に討議することを第一の目的とし、さらに、廃棄物、バイオマスなど石炭以外の燃料のガス化、燃焼における高温ガス精製、ガス化ガス中の有害成分の除去と水素分離、微量有害成分の排出挙動と制御、PM2.5/10 など浮遊性粒子状有害物質の排出挙動と抑制を加え、300℃ という温度の下限値を意識しない、新たな環境保全のための領域に踏み込んだ総合的シンポジウムへの発展を試みた。

シンポジウム等の規模、参加者数、内容等：

発表論文数：招待講演 18 件、一般講演：94 件
合計 112 件

参加者数：海外 18 カ国 75 名、国内 100 名
合計 175 名

成果の概要

1. 本会議の歴史と開催までの経緯

本国際シンポジウムは、3 年に一度、高温場でのガス精製、特に高温集塵技術とその関連分野に関わる世界の研究者が一同に会して開催される国際会議である。1986 年に英国・Surry 大学で開催された後、1993 年に第二回が同大学で、1996 年、1999 年にドイツ

Karlsruhe 大学、前回、第五回は 2002 年に米国ウェストバージニア州モーガントウンにある米国エネルギー省（DOE）の国立エネルギー研究所（National Energy Technology Laboratory, NETL）で開催された。日本からは、報告者が第三回から実行委員会に、第四回からは東京農工大神谷秀博教授が実行委員となった。

第 4 回の Karlsruhe 大学で開催された実行委員会で、5 回目以降を欧州以外で開催することになった。開催国ドイツは米国を、英国開催の際の実行委員長・Birmingham 大学 Seville 教授は日本を推薦し、両国が開催候補となり、審議の結果、第 5 回を米国、第 6 回を日本で開催することで合意し、前回米国大会で正式に日本開催が決定された。

2. 本会議の目的と Session 構成

本会議は、電気集塵機やバグフィルターなど既存の集塵技術では信頼性の高い集塵、ガス精製が困難な 300℃ 以上の温度域での集塵、ガス精製関連技術に関して、基礎研究から実証、商用レベルでの試験研究まで集中的に討議することを第一の目的に開催された。特に 1990 年代には、欧米や日本で石炭加圧流動層燃焼（Pressurized Fluidized Bed Combustion, PFBC）の後段にセラミックスフィルターを用いた高温集塵装置を設置し、高温・高圧の燃焼ガスから飛灰を除去しガスタービンを駆動することで蒸気タービンと合わせて高効率発電を行うシステムが盛んに研究された。わが国でも 71MW の実証試験等が行われ、石炭ガス化

炉など他の高効率発電システムにもセラミックスフィルターや移動層などの高温対応集塵装置が開発された。前回まではこうした石炭等の化石燃料のエネルギー高効率利用を目的とした高温集塵技術をメインに基礎から実証、商用レベルの先端の研究開発動向の産官学を交えた世界的な交流、討議の唯一の場として開催されてきた。この高温集塵を組み合わせた高効率発電は、多数の要素技術、プロセスからなり、集塵技術のみならず、粒子・流体混相挙動、灰粒子の物理化学的挙動、捕集・払い落とした粒子の流動性、粉体ハンドリングなど粉体工学に関連深い様々なテーマが関連している。

今回 6 回目を迎えた本会議では、以下の 4 つの Session を設けた。(表 1 参照)

Session 1 従来の石炭火力における大規模高効率発

電に加え、廃棄物、バイオマスなど石炭以外の燃料のガス化、燃焼における高温ガス精製

1-1 フィルター材料(名工大) 藤 正督

1-2 集塵特性(ホソカワ粉体技術研究所) 福井武久、

(電力中央研究所) 伊藤茂男

1-3 粒子物性(中部大) 二宮善彦

1-4 プラント等の運転試験(電源開発) 笹津浩司

Session 2 燃料電池など Advanced power generation system 用燃料としての石炭、バイオマス等のガス化ガス中の有害成分の除去と水素分離など。

(電力中央研究所) 牧野尚夫、白井裕三

Session 3 微量有害成分の排出挙動とその制御 (「第 6 回横浜微量成分研究 6th Yokohama

表 1 本国際会議の Time table

Oct. 20, Thursday		Oct. 21, Friday		Oct. 22, Saturday	
9:00	Opening Session Plenary Lecture Y. Sasaki Plenary Lecture F. Sarofim	9:00	Plenary Lecture Y. Goto Plenary Lecture T.F. Wall	8:30	Keynote Lecture S.W. Lee Oral Session 4-2 PM2.5/PM10: Stationary
	Short Break		Short Break		Oral Session 2A Absorption and catalytic reaction
10:30	Plenary Lecture G. Kasper Plenary Lecture H. Moritomi	10:10	Keynote Lecture S. Kubo	9:20	Poster Session Room 216 Session 4-2: PM2.5/PM10:Stationary sources Session 2A: Absorption and catalytic reaction
		10:30	Keynote Lecture V. Specchia		
		10:50	Keynote Lecture K. Ohno	10:40	Oral Session 1-1 Filter media material
11:30	Lunch	11:10	Oral Session 4-1 PM2.5/PM10: Mobile sources		Keynote Lecture Y. Otsuka
13:00	Keynote Lecture H. Kamiya Oral Session 1-2A Particle and dust removal	11:35	Poster Session Room 216 Session 4-1: PM2.5/PM10: Mobile sources such as diesel Session 1-3: Particulate behavior	11:10	Keynote Lecture J. Isaksson Oral Session 1-4 Operating experiences
	Oral Session 3A Mercury and other trace elements				Oral Session 2B Absorption and catalytic reaction
14:00	Poster Session Room 216 Session 1-2A: Particle and dust removal Session 3A: Mercury and other trace elements	12:55	Lunch	12:15	Poster Session Room 216 Session 1-1&1-4: Filter media material Session 2B: Absorption and catalytic reaction
15:20	Oral Session 1-2B Particle and dust removal	14:00	POWTEX OSAKA 2005 Tour (INTEX OSAKA)	13:35	Closing Ceremony
	Keynote Lecture Y. C. Seo Oral Session 3B Mercury and other trace elements			13:45	Lunch
16:25	Poster Session Room 216 Session 1-2B: Particle and dust removal Session 3B: Mercury and other trace elements				
17:45		18:00	Conference Dinner (Hotel Seagull, Tempozan)		

Trace Element Workshop, 2005, 代表：
岐阜大学守富寛教授」との特別合同セッ
ション（豊橋技科大）成瀬一郎

Session 4 PM2.5/10 など浮遊性粒子状有害物質の排
出挙動とその抑制

4-1 デイゼル車など移動発生源（産総研）小渕 存

4-2 工場，廃棄物焼却場等の固定発生源（産総研）
小暮信之

このうち Session 3 及び 4 は，従来の Hot gas cleaning
で設けていた 300℃ という温度の下限値は意識しない
で，新たな環境保全のための “warm gas cleaning”
を Key word とし，新しい領域に踏み込んだ総合的シ
ンポジウムへの発展を試みた。

3. 会議の概要

会議は，2005 年 10 月 20 日～22 日，大阪コスモス
クエア国際研修センターで開催された。発表論文数
は招待講演 18 件，一般講演 94 件，合計 112 件，海外
18 カ国 75 名，国内 100 名の合計 175 名の参加者を得た。
前回米国大会は，講演数 70 数件，参加者 120 名強で
あり，講演数，参加者数ともに大幅に増加した。会議
と同時に発刊された講演論文集「Advanced Gas
Cleaning Technology」(ISBN4-915245-61-6) には各
論文 2 名の査読を経て 96 件の論文が掲載された。ま
た，同時開催の日本粉体工業協会主催大阪粉体工業展
(10 月 18～21 日インテックス大阪にて開催) に，「高
温ガス精製」特別ゾーンを設け，本会議参加企業，公
的機関，大学など約 20 件の展示が行われた。

会議前日の 19 日は，Pre-conference tour として北
九州市若松区にある電源開発(株)の石炭ガス化プラント
の見学会が行われた。このツアー参加者が大阪に戻ら
れた 19 時から Welcome reception が同センター 1 階
食堂で開催され，約 100 名の参加で終始和やかな懇談



写真1 Welcome reception にて、講演される織田氏
（写真左）を紹介



写真2 初日午前の開会式、及び Plenary lecture の
会場

風景が見られた。また，元旭硝子(株)の織田紀之氏の特
別講演をお願いした（写真1）。同氏は長年，石炭加
圧流動層燃焼（PFBC）用セラミックスフィルター高
温集塵システムの開発を，電源開発(株)北九州若松発電
所での実証試験等を通じて推進してきた。本システム
の開発に多大な苦勞とその中で築いた豊かな人間関係を
紹介いただいた。

翌 20 日から 22 日の三日間にわたった今回の会議の
タイムテーブルを表 2 に示した。写真 2 のように 20

表 2 各 Session chair（敬称略）

Session 1-1 Filter media material	(名 工 大)	藤 正督
Session 1-2 Particle and dust removal	(ホソカワ粉体技術研究所)	福井 武久
	(電力中央研究所)	伊藤 茂男
Session 1-3 Particulate behavior	(中 部 大)	二宮 正彦
Session 1-4 Operating experiences	(電 源 開 発)	笹津 浩司
Session 2	(電力中央研究所)	牧野尚夫, 白井裕三
Session 3	(豊橋技科大)	成瀬 一郎
Session 4-1 Mobile source	(産 総 研)	小渕 存
Session 4-2 Stationary source	(産 総 研)	小暮 信之



写真3 ポスター会場で熱心に討議する講演者、参加者

日9時より同センター講堂にて Opening ceremony が行われ、開会挨拶の後、深田智久電力中央研究所専務理事、ドイツ開催時の議長 G. Kasper カールスルーエ大学教授から祝辞を頂戴した。Plenary lecture は、佐々木宜彦 NEDO 理事、米国ユタ大学 A. Sarofim 教授、前述の G.Kasper 教授、そして今回特別共同セッションとなった微量成分研究会代表の岐阜大守富寛教授の4件の講演が行われた。午前中の Plenary lecture は同時通訳付で行われ、参加者にも好評であった。

午後からのセッションは、2会場に分かれ、Session 1 の高温集塵関係、Session 3 の微量成分に関する講演がスタートした。各セッションの最初に招待講演者による Key note lecture が行われた。その後の一般講演は、各講演者が自身の研究概要を一件当たり5分間でまず口頭説明した。各セッション10件程度の発表の後、ポスター会場に移動し、口頭発表を終えた講演者の研究について一箇所の会場でポスターセッションを80分間行った。この発表形式は英国開催からずっと行われているが、写真3に示すように熱心な討議が行われ、今回初参加の方を含め概ね好評であった。特に、最終日の最後のセッションでも参加者が減らず、真剣な討議が続くのもメリットのひとつである。

この日の夕方には、各国代表が集まった次回開催地の決定を主議題とする実行委員会が開催され、2008年にオーストラリアでの開催が決定した。

第2日目の Plenary lecture は、今回から新たに加わったディーゼル車など移動発生源及び工場等の固定発生源からの浮遊性微粒子状物質（SPM）の生成・排出特性とその計測法に関して、交通環境安全研究所の後藤雄一氏と次回開催議長のオーストラリア・ニューキャッスル大学の T. Wall 教授にそれぞれ講演いただいた。その後、移動発生源からのPMに関する



写真4 細川益男社長（右）の音頭による乾杯

Session 4-1 と炉等の高温場での粒子挙動に関する Session 1-3 が前日と同様の形式で開催された。第2日目の午後は、この日が最終日となる大阪粉体工業展会場へのツアーということでセッションを持たず、高温ガス精製展示ゾーンへ海外参加者をご案内した。

夕方には会場を天保山にあるホテルシーガルに移し、電力中央研究所・牧野尚夫氏の司会による Conference dinner を開催した。粉体工学会会長の増田弘昭京都大学教授、日本粉体工業技術協会理事の江見準金沢大学名誉教授、Sarofim 教授にご挨拶いただいた後、細川益男ホソカワミクロン社長の乾杯の音頭で夕食会は着席形式で開催した。（写真4）この夕食会のセレモニーとして、本会議で発刊した論文集に掲載された93報の論文の中から選ばれた Best paper award の表彰式（写真5）が行われた。受賞者は、各論文の2名の査読者の評価点に基づき各 Session の Organizer が推薦した約10件の候補論文の中から選定した。また、本会議の開催にあたり最も貢献があった東京農工大学塚田まゆみ博士に貢献賞が贈呈され



写真5 ベスト論文賞受賞者の一人、イタリアナポリ大学 Salatino 教授（左）の受賞風景

た。

夕食会のレセプションとして、東京農工大学堀尾正
靱教授に一言いただいた後、電力中央研究所牧野氏、
同野田直希氏の作詞・振り付けによる YMCA の替え
歌、「GCHT」などが披露され参加者も交え振り付け
を楽しんだ。最後に、次回主催者に決まったオースト
ラリア Wall 教授の挨拶で盛況のうちに夕食会は終了
した。

最終日は、固定発生源からの P M 排出に関する
Session 4-2 及び燃料電池用の燃料ガス精製をテーマ
とした Session 2 が持たれた。口頭発表の後、Closing
セレモニーを行い、昼食後にポスターセッションを行
う変則的なスケジュールに変更したが、最後のポスター
セッションも多く参加者が残り、予定時間をオー
バーして議論が行われた。Closing セレモニーでは、
ポスター賞 4 件の受賞者を発表、中国 Huazhong 大学
Xu 教授及び本会議副議長の電力中央研究所・瀬間徹
氏のご挨拶で締めくくった。

4. おわりに

前回米国大会を上回る講演、参加者を集め、海外出
席者のグループに「何か必要なことがあったら遠慮な
く」と声を掛けたところ、“I will say only one word.
Congratulation, this successful conference” と言われ
たことが特に印象に残った。次回議長の T. Wall 教授
とも、今回の PM や微量成分等新しい Session を次回
も継続しながら、IEA など海外の諸機関が継続的に
開催している国際シンポとの連携なども議論した。ま
た、中国なども開催に意欲を示しており、今後も引き
続き同会議の発展が期待される。

最後に、本会議の準備、運営の全てをとりまとめて
いただいた東京農工大学・神谷秀博教授に感謝します。
また、運営委員、組織委員をはじめ、本会議の成功の
ために御協力賜った方々に感謝致します。

ポーラス金属及び発泡金属国際会議

開催期間：2005年9月21日～23日

開催場所：国立京都国際会館

04002

報告者 ポーラス金属及び発泡金属国際会議組織委員会委員長

大阪大学産業科学研究所 教授 中嶋 英雄

開催の目的

本国際会議は、ポーラス金属、発泡金属、セル構造体、焼結金属などのような多孔質金属材料が軽量化構造物、衝撃吸収材、吸音材、フィルター、各種機械部材、医療器具などへの応用を目指して年々、注目される状況を背景に、それらの製造方法や物性、応用開発に至るまでを総合的に討論することを目的として企画された。

21世紀に入り材料に対する要求は益々高度化している。特に、環境材料、医療材料、エネルギー材料などの要求が高まる状況下で、ポーラス材料に対する期待は大きいものがある。そのキーポイントとなるものはポーラス金属の新規な製造方法、ポーラス金属の新規な物性の探索とその機構解明、さらには、ポーラス金属を用いた応用製品化などである。本国際会議の過去の参加者数をもてまわけるように、この分野の研究者、技術者の関心は年々、急速に増加している。この急成長を遂げているポーラス金属の研究成果を世界中の研究者が一同に介して研究交流し、議論することは

きわめて重要であり、この国際会議が歴史的に見ても最も広く認知された会議である。

今回は2003年のベルリン会議を継続させるためにわが国で開催されるものである。

国際会議の規模、参加者数、内容、成果の概要等

本国際会議の登録参加者数は244名であった。内訳は、海外より104名、国内参加者140名であり、参加国数で20カ国であった。海外104名のうち韓国、中国からの参加者は20名で、残りの84名の大部分は欧州、米国・カナダからで、主催者側の予想に反して欧米からの参加者が多数に上ったのは望外の喜びであった。参加者の所属別では、大学・研究所（大学院生を含む）が184名、企業からの参加者が60名であり、素材メーカー、電機、機械メーカーからの参加者が多かった。特に、ドイツと日本の自動車メーカー各社が参加したことは注目に値する。



本国際会議のロゴマーク



開会式における組織委員会委員長中嶋の挨拶

本国際会議の3日間の期間中に、11件の招待講演が主会場で行なわれ、54件の一般講演口頭発表が2会場に分かれて行なわれた。第1日目の夕方から夜にかけてポスターセッションが設けられ90件の発表が行なわれた。すべての発表のうちキャンセルはポスターの2件のみであり、参加者の真剣さが伺われた。受け付けでは、参加者全員に本国際会議のロゴマークを印刷したコンファレンスバッグ、組織委員会委員長の研究室で作製したロータス型ポーラス金属を埋め込んだ手作りのキーホルダーを配布し、参加者に喜ばれた。また、バンケットでは舞妓による京舞を見せ、ロータス型ポーラス金属に類似の蓮根料理や、発泡金属に類似のカルメ屋台を設けて参加者へのサービスにも配慮した。

国際会議の発表内容を総括すると、発泡金属の発泡生成過程を直接観察して生成機構を解明した研究や発泡アルミニウムの自動車への衝撃材、工作機械、宇宙航空機などへの応用、ロータス型ポーラス金属の製法、医療材料への応用などが注目されていた。また、企業の展示コーナーも設けられ、発泡金属、ロータス金属製品が展示され、製品化が益々進んでいる様子が理解できた。この国際会議を通じて、多くの参加者にはポーラス金属が単なる材料科学の対象ではなく、実用新金属として着々と実績を挙げている様子がわかり、今後の更なる発展が期待されることを感じた人も多かったと思う。次回は2007年カナダ・モントリオールで開催されることが決まった。

貴財団からの援助に厚く御礼申し上げます。



参加者全員の集合写真

The International Symposium on Hybrid Nano Materials Toward Future Industries (HNM 2006)

開催期間：平成18年2月3日～5日

開催場所：長岡技術科学大学

04003

報告者 長岡技術科学大学教授 極限エネルギー密度工学研究センター長 新原 皓 一

開催の目的

本国際会議は、長岡技術科学大学と大阪大学産業科学研究所の21世紀COEプロジェクトの合同会議(The Joint 21st Century COE Symposium between Nagaoka University of Technology and ISIR, Osaka University)、日本学術振興会(JSPS)と韓国科学技術振興会(KOSEF)に支援された拠点大学方式の大型国際共同研究プロジェクト(CUP)の第13回国際シンポジウム(The 13th International Seminar on Core University Program between Japan and Korea)と長岡技術科学大学極限エネルギー密度工学研究センターの新しいナノテク複合材料のプロセッシングと関連技術に関する国際シンポジウム(The International Symposium on Novel Processing and Related Technology for New Nanotechnology Composite Materials)の合同会議として開催された。

この合同国際会議の主目的は、表題からも明らかのように、無機(セラミックス)、有機(高分子)、金属、半導体、バイオ分野のナノテク材料を対象に、この分野で開発された新しいコンセプトの基に、マイクロ・ナノ・分子・原子レベルで複合化・融合化されたハイブリッド材料の現状を認識し、将来を洞察することにおいた。これに加え、開発されたナノテク材料技術の産業応用が重要な目的になっていることが、本合同国際会議の最大の特徴である。

組織委員会の構成

名誉委員長は、長岡技術科学大学長小島陽教授と副

学長西口郁三教授にお願いし、委員長には、大阪大学産業科学研究所と長岡技術科学大学の両21世紀COEプログラムに関係しており、平成11年～16年度の6年間、コーディネーターとして拠点大学方式の日韓国際共同研究プロジェクト(CUP)をリードし、また長岡技術科学大学附属極限エネルギー密度工学研究センター(EDI)のセンター長でもある新原皓一教授が務めた。また、組織委員会には日本のみでなく、韓国、中国、台湾、インド、オーストラリア、米国、フランス、英国、ドイツ、ポーランド、フィンランド、スロバキア、スロベニア等からも、本国際会議が扱う材料分野の専門家に参加していただいた。組織委員会の詳細は表1に示した。

シンポジウムの規模、参加者数

最初は100～150名規模の国際シンポジウムが企画されていたが、世界中の多くの人々の賛同を得て、新潟県長岡市において最も豪雪が予想される2月始めに開催されたにも関わらず、256名の参加者を得た。日本からは、鹿児島大学、佐賀大学、長崎大学、九州大学、大阪府立大学、大阪大学、京都工芸繊維大学、京都大学、名古屋大学、名古屋工業大学、東京工業大学、東京大学、横浜国立大学、早稲田大学、長岡技術科学大学、新潟大学、物質・材料研究機構、産業技術総合技術研究所、東北大学等、並びに15以上の日本を代表する企業等から192名の参加者が、外国からは韓国、中国、台湾、インド、オーストラリア、米国、フィンランド、ポーランド、スロベニア、スロバキア、ルーマニア等から67名が参加した。また、米国、韓国、

表1 HNM2006 の組織委員会

International Symposium on Hybrid Nano Materials Toward Future Industries (HNM 2006)

The Joint 21st Century COE Symposium of Nagaoka University of Technology and ISIR, Osaka University
in conjunction with
The 13th International Seminar on Core University Program between Japan and Korea and
The International Symposium on Novel Processing and Related Technology for New Nanotechnology Composite
Materials

SYMPOSIUM PERIOD
February 3(Fri) - 5(Sun), 2006

LOCATION
Nagaoka University of Technology

SCOPE OF SYMPOSIUM

Sponsored and organized by the 21st Century COE Program of both Nagaoka University of Technology and ISIR, Osaka University, the International Symposium on Hybrid Nano Materials Toward Future Industries (**HNM 2006**) will be held in Nagaoka from February 3rd to 5th, 2006, in conjunction with The 13th International Seminar on Core University Program between Japan and Korea supported by JSPS and KOSEF) and The International Symposium on Novel Processing and Related Technology for New Nanotechnology Composite Materials by Extreme Energy Density Research Institute, Nagaoka University of Technology. The purpose of this joint symposium is to bring together state-of-the-art developments on all aspects related to processing and properties of advanced nano materials including ceramics, hybrids and composites. This symposium will be focused on the industrialization of above mentioned new materials that is essential for the sustainable future society.

ORGANIZING COMMITTEE

Honorable Chairs:

Y. Kojima, Nagaoka University of Technology, Japan

Chair:

K. Niihara, Nagaoka University of Technology, Japan

Co-chairs:

Y. Hirotsu, Osaka University, Japan

K. Ishizaki, Nagaoka University of Technology, Japan

S. Kamado, Nagaoka University of Technology, Japan

I. Nishiguchi, Nagaoka University of Technology, Japan

M. Takata, Nagaoka University of Technology, Japan

T. Sekino, Osaka University, Japan

K.-B. Shim, Hanyang University, Korea

Members:

W. Clegg, Cambridge University, UK

H. Hahn, Darmstadt Technical University, Germany

Y. Hirata, Kagoshima University, Japan

Y. Ikuhara, University of Tokyo, Japan

T. Ishikawa, Ube Industries, LTD, Japan

Y. Isono, Nagaoka University of Technology

J. Hojo, Kyushu University, Japan

Y. Kagawa, University of Tokyo, Japan

T. Kasuga, Nagoya Institute of Technology, Japan

M. Kawahara, Hosokawa Powder Tech. Res. Center, Japan

M. Kimura, Nagaoka University of Technology, Japan

H. Kobayashi, Osaka University, Japan

T. Kobayashi, Nagaoka University of Technology, Japan

T. Komatsu, Nagaoka University of Technology, Japan

S.-W. Lee, SunMoon University, Korea

J. -B. Li, Tsinghua University, China

J. -F. Li, Tsinghua University, China

H.T. Lin, Ork Ridge National Laboratory, USA

K. Maruyama, Nagaoka University of Technology, Japan

K. Matsumaru, Nagaoka University of Technology, Japan

Secretariat:

Hisayuki Suematsu, Nagaoka University of Technology, Japan

Tsuneo Suzuki, Nagaoka University of Technology, Japan

T. Maruyama, Nagaoka University of Technology, Japan

M. Mutoh, Nagaoka University of Technology, Japan

M. Nanko, Nagaoka University of Technology, Japan

Y. Miyashita, Nagaoka University of Technology, Japan

Y. Nosaka, Nagaoka University of Technology, Japan

H. Ono, Nagaoka University of Technology, Japan

T. Ohji, AIST, Nagoya, Japan

H. Saito, Nagaoka University of Technology, Japan

H. Sakai, NGK Insulator, Co. LTD, Japan

H. Suematsu, Nagaoka University of Technology, Japan

D.-W. Shin, Gyeongsang National University, Korea

J. P. Singh, Argonne National Laboratory, USA

M. Singh, NASA Lewis, USA

M. Takeda, Nagaoka University of Technology, Japan

W.-H. Tuan, National Taiwan University, Taiwan

Y. Uchiyama, Nagasaki University, Japan

K. Uematsu, Nagaoka University of Technology, Japan

Y. Ukyo, Toyota Research Center, Japan

K. Watari, AIST, Nagoya, Japan

T. Yokoyama, Hosokawa Powder Tech. Res. Center, Japan

Tadachika Nakayama, Nagaoka University of Tech. Japan

Koji Matsumaru, Nagaoka University of Technology, Japan

表2 HNMの参加者人数

	参加者（登録者）	当日参加者	帯同者	参加者合計
COE関係	88（1）	8	0	96（1）
EDI関係	61（8）	4	0	65（8）
CUP関係	88（49）	1	（9）	98（58）
合 計	237	13	（9）	259（67）

（ ）：外国からの参加者数

台湾、オーストラリアから8組の同伴者（妻、子供）の参加があり、一様に日本の、長岡の素晴らしさを賞賛していた。この事実は、本国際会議が学術面以外にも大きな貢献をしたことを示している。

シンポジウムの成果

初日の2月3日（金）の午後3:30から登録を開始し、6:30から歓迎レセプションを開催した。参加者は、200名以上に及び西口郁三名誉委員長の挨拶の後、2時間30分に渡り翌日からのシンポジウムに関して意見交換すると共に、今後の国際共同研究に関して活発な話し合いがなされた。天気予報では、大寒気団が近づいており、外国からの飛行機便の新潟空港への到着に関して問題が生じることが心配されたが、参加者の強い熱意によるのか、天候が荒れることなく全てがスムーズに進んだ。

2日目の2月4日（土）は、参加者は宿泊していたホテルから3台のバスで会場の長岡技術科学大学に移動し、9:30から長岡技術科学大学長で名誉委員長の小島陽教授の開会の挨拶の後に、午前中は大阪大学と長岡技術科学大学の21世紀COEプログラムに関連した発表があった。12:00～14:00には昼食を取りながらの119件のポスター発表があった。午後の14:00からは2つの会場に分かれ、21世紀COEプログラムの中で無機及び高分子系多孔体、ガラス、金属系のハイブリッド材料に関する発表があり、熱心な意見交換が行われた。更に、16:30からはCUP及びEDIに関係した、“Hybrid Nanocomposites”と“Hybrid Nano Materials”のセッションで招待講演および一般講演があり、初日の発表は予定を30分以上遅れ、17:40ごろに終了した。

発表会場の熱気は、18:30から開催されたバンケット会場まで持ち込まれた。バンケットでは、長岡技術科学大学長の挨拶、韓国セラミックス協会会長、大阪大学産業科学研究所副所長の挨拶の後に、参加女性軍による鏡割りの後は、新潟大学および近郷の酒どころからの差し入れの銘酒を片手に、250名以上の参加

者が本音で活発な意見交換を行った。バンケットの最後に、ポスター賞の授賞式があり、COE関係からの受賞者4人（大学院生）、CUP及びEDI関係からの受賞者5人に参加者全員から賞賛の声が響き渡った。

5日（日）は、9:00から2会場において、“Nano Biomaterials”, “Hybrid Environment Materials”, “Hybrid New Energy Materials”, “Hybrid Nano Coating”, “Nanostructured Materials”, “Multifunctional Materials”, “Hybrid Nano Materials II”, “New Processing & Nano Particles I”, “New Processing & Nano Particles II”のセッションで合計43件の招待講演及び一般講演が行われ（表3参照）、各発表に関して熱心な討論があり、またこの分野の将来展望に関して真摯な意見交換があった。

30分遅れの閉会の挨拶においては、再開を約束すると共に、今回の会議で提出された論文は、査読委員会による査読の後に、Journal of Advanced Materials Technology誌に論文として出版されることが報告された。

なお、会議の終了後に特に外国からの参加者から、内容のある素晴らしいシンポジウムであり、多くのことを得ることが出来たとの、例えば“I should like to thank you very much for your kindness and for having given me opportunity to attend HNM 2006.

I really enjoyed the conference and I was sincerely impressed by high level of the lectures. I enjoyed meeting with important personalities in the nanoscience; for me it was outstanding interesting, and useful. It was obvious from the number of participants and their value that the conference was a great success. I am looking forward to learning the results of your future research activity in the field of material science.”の様な内容のメールが届いている事を申し添えたい。

謝 辞

本国際シンポジウムは、財団法人ホソカワ粉体工学振興財団、日本学術振興会、韓国科学技術振興会、並びに長岡技術科学大学の支援のもとに開催され、多大な成果を得ることが出来たことを記し、ここに深く感謝いたします。

表3 HNM2006における講演の構成と時間割

Friday, February 3, 2006							
18:30-20:30 Welcome Party at Nagaoka Grand Hotel							
Saturday, February 4, 2006							
Room A				<			

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No 13 2005 年報

2006年5月発行

発 行 所 財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1丁目9番地

TEL. 072(867)1686

FAX. 072(867)1658

印 刷 所 (株)NPCコーポレーション

〒530-0043 大阪市北区天満1丁目9番19号

TEL. 06(6351)7271
