ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No. 15 2007

年 報

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

Hirakata-Shi Osaka 573-1132 Japan.



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、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、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19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.	役員等名簿
3.	平成19年度助成・顕彰事業
4.	研究成果等報告(概要)
	成果報告目次
	4-1 研究助成成果報告15
	4-2 研究者育成のための助成成果報告 127
	4-3 シンポジウム等の開催援助成果報告





本日は当財団の平成19年度の贈呈式に,ご多用の中,また,遠方 より,多数の皆様のご出席を賜りまして,誠にありがとうございま す。厚くお礼を申し上げます。本日,助成金・援助金・褒賞金をお 受けになる皆様,ならびに,理事会で推薦され特別枠での助成金を 受けられる皆様に,ここに,心からお慶びの意を表したいと存じま す。今日は皆様を昨年9月に完成したホソカワミクロン本社のこの 新社屋にお迎えでき,大変うれしく思っております。

当財団の設立許可は平成3年12月でありますので,設立から17年 経ちました。この17年の間に粉体工学がカバーする範囲は大きな広 がりを見せました。それを反映して,助成に応募する方々も多岐に

渡ってまいりました。これは粉体工学という学問領域が発展している証拠であり、喜ばしい現象と 思っております。

毎年, 贈呈式では財団の事業内容を簡単に説明しておりますが, 今年もまた, その例に従って述 べさせていただきます。設立以来現在までに, 多くの方々に研究助成を行ってまいりましたので, 当財団が助成事業を行っていることは, 粉体工学に携わる方々の間ではよく知られていると思いま す。財団では助成以外に自主事業と称して, 2つの事業を行っております。1つは粉体工学に関す る講演討論会を主催すること, もう1つは国際ジャーナルKONAの発行です。粉体工学に関する講 演討論会は例年, 8月末か9月初めに開催しております。KONA誌は, 年1回の発行で12月末に 発行されます。受賞者の皆様にはKONAの最新号をお配りしております。KONA誌の論文は財団 のホームページにおいても公開されています。助成事業, 自主事業に加えまして粉体技術談話会と いう組織が主催するホソカワ粉体工学シンポジウムの支援なども行っております。さらに昨年は, Nano Particle Technology Handbookの出版も支援いたしました。

以上のように財団の事業は多岐にわたっておりますが、その活動の資金は、13億円の基本財産の 運用収益によって賄われております。これに関しても今のところ、順調に運用できており、その結 果、多くの方々に助成することが可能となっております。どの賞にも多数の応募があり、選考委員 会には大変なご苦労をお掛けしているところであります。

最後になりますが,皆様がた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致しまして,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19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7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。
ホソカワ研究奨励賞	粉体工学に関する優れた若手研究者に対する褒賞
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緩助。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180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250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。

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)

ज् य ती		研究助成	戓	KONA賞			海外渡航者援助			シンポジウム等開催援助		
十成	応募	採	択	応募	採	択	応募	採	択	応募	採	択
千戊	件数	件数	助成金額	件数	件数	助成金額	件数	件数	助成金額	件数	件数	助成金額
Η4	69	20	25,000	1	1	1,000	10	6	1,800	6	3	7,000
Н5	86	31	20,400	8	1	1,000	8	6	1,800	3	3	6,500
Н6	70	25	13,800	3	1	1,000	10	5	1,500	5	3	5,000
Η 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	((公募せー	ず)
Н9	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		(公募せ	ず)	5	2	2,000
H18	112	23	23,800	4	1	1,000		(公募せ	ず)	2	2	1,500
H19	137	23	21,900	1	1	1,000		(公募せ	ず)	5	2	1,500

ज्य ती	研究者育成の助成			出版物刊行援助			H=	性见地		廿十研究时代		\$	計
十成年度	応募	採	択	応募	採択		15,0017		1公人1	听光明成	応募	採	択
千皮	件数	件数	助成金額	件数	件数	助成金額	件数	助成金額	件数	助成金額	件数	件数	助成金額
Η4	8	5	1,000	1	1	10,000					95	36	46,800
Н5	15	5	1,000	2	2	10,065					122	48	40,765
Н6	19	6	1,200	1	1	8,000					108	41	30,500
Η 7	19	7	1,400	0	0	0					124	41	19,380
H 8	20	7	1,400		(公募せ	す)					115	40	18,900
Н9	16	6	1,200		(公募せ	(す)					86	42	22,700
H10	16	9	1,800		(公募せ	(す)					94	39	22,500
H11	22	6	1,200		(公募せ	(す)					103	35	23,900
H12	26	7	1,400		(公募せ	す)	7	3,900			129	46	28,200
H13	19	8	1,600		(公募せ	(す)	7	3,000			110	53	27,000
H14	19	8	1,600		(公募せ	(す)	4	4,000			115	43	28,100
H15	16	9	1,800	ホソフ	カワ研究	毛奨励賞	4	4,100			110	43	27,300
H16	27	7	1,400	応募	· 涛 採 択			3,100			150	44	26,600
H17	26	11	3,300	件数	件数	助成金額	6	3,800	3	15,000	165	47	48,100
H18	16	11	3,300	9	3	1,500	3	3,000	2	10,000	148	45	44,100
H19	22	10	3,000	11	3	1,500	3	3,000	1	5,000	180	43	36,900

◎平成19年度 助成金・援助金贈呈

日 時:平成20年1月24日場 所:ホソカワミクロン株式会社



平成19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		粉体工学に関する講演討論会		KONA	誌の発行				
年度	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
Η7	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
Н9	第31回	環境保全技術と粉体工学	6	142	375 ^万	No.15	254	2200	750 ^万
H 10	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	IT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
H 15	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^{75}
H 16	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	1007^{75}
H18	第40回	ナノテク実用化の鍵を握るナノ粒子の制御 と応用	6	174	532万	No.24	252	1000	1309万
H 19	第41回	ナノパーティクル・テクノロジー:新市場 開拓と参入	6	167	438 ^万	No.25	303	1000	1200 ^万 (予算)

◎第41回粉体工学に関する講演討論会の開催

テーマ:ナノパーティクルテクノロジー;新市場開拓と参入

- 日 時:2007年9月11日 (火)
- 場 所:千里阪急ホテル
- (セッション1) 司 会 同志社大学 日高 重助
 講演1(KONA賞受賞記念講演)
 「ナノ粒子材料の合成・分散・機能化技術と実用化への課題」
 広島大学 奥 山 喜久夫
 講演2 「メカノケミカル法の可能性~ナノ粒子設計と資源の高付加価値化を中心に~」
 東北大学 齋 藤 文 良

(セッション2) 司 会 岐阜薬科大学 竹内 洋文

 講演3
 「ソルーションプラズマによるナノ微粒子合成と界面制御」
 名古屋大学 高 井 治

 講演4
 「顔料ナノ粒子の実用化と課題」
 戸田工業株式会社 林 一 之

 (セッション3)
 司 会 九州工業大学 鹿毛 浩之

講演5 「電子材料へのナノ粒子材料の実用化と課題」 松下電工株式会社 余 田 浩 好 講演6 「PLGAナノ粒子によるスカルプケア,スキンケア技術と商品開発」

株式会社ホソカワ粉体技術研究所 辻 本 広 行

◎粉体工学に関する英文誌KONA No.25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った。 この委員会はアジア,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(2007) はKONA No.25として平成19年12月25日に発行された。

掲載論文数は22編で、内訳はアジアブロックから6篇、ヨーロッパブロックから9篇、アメリカブロックから 7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20年3月 現在)

理	事	長	細 川	益	男	ホソカワミクロン(株) 代表取締役社長
常	務理	事	辻		裕	大阪大学名誉教授
理		事	江見	Ł	進	金沢大学名誉教授
		-	川屋	鳥 嘉	明	愛知学院大学教授
			向 队	え 保	雄	(株)ホソカワ粉体技術研究所代表取締役社長
			新貨	了 秀	夫	(財)若狭湾エネルギー研究センター所長
			鈴オ	く昭	明	元(株)ホソカワ粉体技術研究所監査役
			外山	」茂	樹	名古屋大学名誉教授
			野坊	戓	清	大阪大学教授
			東名	}	公	京都大学教授
			細川	一悦	男	元ホソカワミクロン(株) 社長
			増 日	日弘	昭	京都大学名誉教授
			渡边	り 龍	\equiv	東北大学名誉教授
監		事	湯	も 光	章	あずさ監査法人顧問
			柏厦	亰 康	夫	(株)京都銀行頭取
評	議	員	荒川	正	文	元京都工芸繊維大学教授
			井」	: 明	久	東北大学総長
			井」	二 外	志雄	東京大学名誉教授
			尾光	也和	夫	京都大学総長
			大島	易 敏	男	姫路工業大学名誉教授
			奥山	」喜	久夫	広島大学教授
			神日	目良	照	山形大学名誉教授
			齋唐	反 文	良	東北大学教授
			佐菔	[宗	武	元大阪府立大学教授
			杉本	5 益	規	富山大学名誉教授
			仙名	7	保	慶應義塾大学教授
			高橋	寄	実	名古屋工業大学理事
			椿	淳	一郎	名古屋大学教授
			福希	¥ 義	信	神戸学院大学教授
			日高	哥 重	助	同志社大学教授
			堀月	E E	靭	東京農工大学教授
			驚日	日 清		大阪大学総長
			山名	× 英	夫	創価大学学長
		_	湯	背		九州工業大学名誉教授
選	考委	員	阿月	1 推	文	東北大学教授
			小豆園		明	横浜国立大学教授
			阿台	り修い	美	次城大字教授
			天 名	子 舌	生	金沢大字教授
			鹿 キ	こ 浩	Z	九州上美大字教授
			伸行	齐	博	果 只 晨 上 大 字 教 授 末 出 上 光 批 赵
			川川	寸 一 17夕	觉	果北大学教授
			不日		利	名古屋上美大字教授
			۲Ţ ۲	小 件	又	收早渠科大字教授 1.551.551.451.551.551.551.551.551.551.55
			日日	-	一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一	入败 天 字教授 十匹十 <u>一</u> 数短
			内服	₹ 7	另	入
			바 귀	- - h/z	汉一	八败府卫八子轵反 吉邦十兴准教授
			なった	X 修 皆 禾	 	不即八子(H秋)又 五川十兴教授
			二作	日 労 由	工	1011八子 秋 一 二 七 十 一 数 極
			木木	尿	不 庄	四心性八子轵抆



3-1	平成19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	齋藤	文 良	東北大学多元物質科学 研究所(所長)	メカノケミストリーの基礎と工学的応用に関する 研究

◎受賞理由

メカノケミストリーの基礎と工学的応用に関する研究

齋藤文良氏は、1972年山形大学助手着任以来,粉砕の基礎研究や高粘度液や異相系攪拌混合の研究を推進したが、1989年の東北大学への移動後は,粉砕に伴って発現するメカノケミストリーの基礎と応用の研究を積極的に展開している。その多くは、天然ならびに人工資源まで、無機から有機物質までの広い範囲にわたっている。多くの基礎研究成果を工学的応用研究へと展開し、多くの機能性物質のメカノケミカル(MC)合成例や、新しい資源処理プロセスを提案している。その手法は、大別して次の3つに分けられる。

- 1) 粉砕による固相反応による機能性粉末物質の合成
- 2)粉砕による無定形化あるいは固相反応達成とその後の簡単な化学的・物理的処理による有価物分離・回収
- 3) DEMシミュレーションを利用した粉砕とメカノケミカル効果の最適化操作条件の決定

1)の研究では、機能性複合酸化物のメカノケミカル(MC)直接合成やTiO₂などの酸化物への微量な 非金属元素のMCドーピングによる触媒合成などの研究がある。

2)の研究では、天然鉱物やスクラップ材料の無定形化とその後の酸液による常温抽出の研究や、三波 長型廃蛍光管からのレアメタルの選択分離回収法の提案研究がある。特に後者の研究では、NEDOプロジェ クト(平成9~11年度)に採択され、成果を挙げたが、その結果が評価され、平成11年資源素材学会論文 賞を受賞している。粉砕による物質の結晶構造変化(無定形化など)とその後の水あるいは酸液による化 学的処理による有価物抽出・回収の新プロセス提案研究では、工業化し、現在稼働中と建設中の例がある。 また、MC固相反応を利用した例として、セレスタイトなどの硫酸塩と固体アルカリとから容易に炭酸塩 を得る鉱石処理プロセスの提案研究や、PVCなどのハロゲン含有樹脂のCaOなどの無機物質による脱塩 素・脱ハロゲン化反応と水洗処理による樹脂の高付加価値化の研究など、MC固相反応とその後の簡単な 化学的・物理的処理との組み合わせによる新しい資源処理プロセスを提案した多くの研究がある。

3)の研究では、粉砕やMC処理プロセスの最適化を目指し、粉砕機(MC反応機)内の媒体運動を DEMシミュレーション法によって解明する研究を推進し、媒体の運動エネルギーがMC効果に対して重要 な要素であることを見出し、最適な操作条件の選定やスケールアップ法を提案した研究があり、関連する 工業分野に有用な情報を提供している。

齋藤文良氏は、これまでの研究活動と研究業績は、受賞者として相応しく、このたびKONA賞に選ばれた。

3-2	平成19年度	シンポジウム等の開催援助	(2名	総額150万円)
-----	--------	--------------	-----	----------

No.	氏	名	所属	シンポジウム等の名称
1	大 島	広 行	東京理科大学薬学部(教授)	第5回「環境汚染におけるコロイド界面現象と界面科学の取組み」(The 5th Int. Conf. INTERGACES AGAINST POLLUTION 2008)
2	米 屋	勝利	横浜国立大学大学院環境 情報研究院(特任教授)	第2回サイアロン及び関連非酸化物セラミックス国際会 議(2 nd International Symposium on SiALONs and Non-Oxides)

3-3 平成19年度 研究助成(26名 総額2,490万円)

No.	氏	名	所属	研 究 テ ー マ
1	飴 山	惠	立命館大学理工学部機械 工学科(教授)	粉末傾斜加工・焼結法によるハイブリッド構造材の開発
2	梅田	純 子	大阪大学接合科学研究所 (特任研究員)	カーボンナノチューブによる粉体表面均質被覆法と応用
3	梅津	理恵	東北大学多元物質科学研 究所新産業創造物質基盤 技術研究センター(助教)	微粒子化Ni-Co-Mn-Snメタ磁性形状記憶合金の磁性と 応用
4	江頭	健輔	九州大学大学院医学研究 院循環器内科(准教授)	ナノ粒子電着コーティングステントの創製と臨床応用
5	大 西	啓	星薬科大学医療薬剤学薬 剤学製剤学(准教授)	免疫賦活成分含有キトサンナノ粒子の調製と薬効評価
6	長田	稔子	九州大学大学院工学研究 院知能機械システム部門 (助教)	マイクロ金属粉末射出成形品の高機能化に関する研究
7	Ш 🗆	寿裕	大阪大学大学院工学研究 科機械工学専攻(助教)	液添加時の粗大粒子流動層の流動促進メカニズムの解明
8	神鳥	和彦	大阪教育大学教育学部理 科教育講座(教授)	ポジティブ性アパタイト粒子調製とタンパク質吸着特性
9	木田	徹也	九州大学大学院総合理工 学研究院物質理工学専攻 (准教授)	貴金属/酸化物ヘテロ接合型ナノ粒子の調整
10	北本	二仁 孝	東京工業大学大学院総合 理工学研究科物質科学創 造専攻(准教授)	Fe-Ptナノ粒子の物性と表面保護剤による表面効果
11	小西	智也	 阿南工業高等専門学校地 域連携テクノセンター (特別研究准教授) 	近赤外域発光希土類含有無機蛍光体粉末の発光特性

	r	1			
12	笹井宏明	大阪大学産業科学研究所 (教授)	機能性ナノ粒子の効率的調整法の開発		
13	末 廣 隆 之	東北大学多元物質科学研 究所分子プロセス制御研 究分野(助教)	白色LED用窒化物蛍光体の微粒子プロセス開発		
14	田中諭	長岡技術科学大学物質材 料系(助教)	粒子複合分散技術を用いた高磁場配向機能性セラミッ クスの開発		
15	谷口泉	東京工業大学大学院理工 学研究科化学工学専攻 (准教授)	粉体技術を用いたLiMnPO4の電子導電性の改善		
16	田原耕平	愛知学院大学薬学部製剤 学教室(助教)	優れた細胞膜侵入性を有する遺伝子ナノキャリアの設計		
17	手嶋勝弥	信州大学工学部環境機能 工学科(助教)	アップコンバージョン発光ナノ結晶の環境調和型合成		
18	中里 勉	群馬大学大学院工学研究 科環境プロセス工学専攻 (助教)	触媒被覆層をもつメタン部分酸化触媒粒子の流動層合成		
19	中 村 俊 博	群馬大学大学院工学研究 科電気電子工学専攻(助 教)	多孔質シリコン微粒子の創成と応用に関する研究		
20	南 口 誠	長岡技術科学大学工学部 機械系(准教授)	ナノ複合化技術を活用したMg合金削屑のリサイクル		
21	西迫貴志	東京工業大学精密工学研 究所高機能化システム部 門(助教)	マイクロ流路デバイスを用いた単分散ポリマー微粒子 の高次形状制御		
22	伴貴彦	同志社大学工学部物質化 学工学科(助教)	濃縮帯のダイナミクスによる構造性微粒子の分別製造		
23	Ferry Iskandar	広島大学工学研究科物質 化学システム専攻(助教)	薬剤搬送システム用のポーラス構造体微粒子の合成開発		
24	藤 井 秀 司	大阪工業大学工学部応用 化学科高分子材料化学 (講師)	高分子微粒子を利用する多孔質炭素材料の新規創出法		
25	武藤浩行	豊橋技術科学大学物質工 学系(助教)	交互吸着法による高分散ナノ複合粒子の作製と高機能 セラミックスの創製		
26	渡 邉 哲	京都大学大学院工学研究 科化学工学専攻(助教)	2成分コロイド粒子系を用いた規則配列過程の現象解明		

3-4 平成19年度 拡大研究助成(1名 総額500万円)

No.	氏名	所属	助 成 テ ー マ
1	井上明久	東北大学(教授)	東北大学における研究環境整備

3-5 平成19年度 ホソカワ研究奨励賞(3名 総額150万円)

No.	氏	名	所属	研 究 テ ー マ
1	市 川	秀 喜	神戸学院大学薬学部製剤 学研究室(准教授)	気中懸濁被覆法によるDDS用微粒子製剤の機能化
2	加納	純也	東北大学多元物質科学研 究所(講師)	シミュレーションによる粉体機器と操作の革新的設計法
3	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 (准教授)	焼却飛灰からの機能性材料の創成とその応用

3-6 平成19年度 研究者育成のための助成(10名 総額300万円)

No.	氏	名	所属	研 究 テ ー マ
1	稲嶺	育恵	名古屋大学大学院工学研 究科物質制御工学専攻(博 士後期課程2年)	粒子の分散・凝集に及ぼす高分子電解質の影響
2	岩下:	拓哉	京都大学大学院工学研究 科化学工学専攻(博士後 期課程2年)	微粒子分散系の構造形成と流動シミュレーション
3	WIDIYAS	STUTI	広島大学大学院工学研究 科物質化学システム専攻 (博士後期課程2年)	噴霧法による微粒子生成機構の実験的および数値的解析
4	荻	崇	広島大学大学院工学研究 科物質化学システム専攻 (博士後期課程2年)	液相法による新規酸窒化物蛍光体粒子の合成
5	權	翰 相	東北大学大学院工学研究 科材料システム工学専攻 (博士後期課程2年)	Al-カーボンナノチューブ複合材料の作製
6	高階:	志 保	岡山大学大学院自然科学 研究科機能分子化学専攻 (博士後期課程2年)	W/Oマイクロエマルションのサイズと安定性の制御
7	平野	篤	筑波大学大学院数理物質 科学研究科電子·物理工 学専攻(博士前期課程2年)	生体機能性カーボンナノ粒子の創製

8	山月	〕 真	也	同志社大学大学院工学研 究科工業化学専攻(博士 後期課程1年)	不均一核生成を利用する複合粒子の調製に関する研究
9	尹	基	明	広島大学大学院工学研究 科物質化学システム専攻 (博士後期課程1年)	機能性微粒子を用いた複合材料の創製及び構造化
10	渡 递	-mitt-]	取員	九州大学大学院総合理工 学府物質理工学専攻(博 士後期課程2年)	ペロブスカイト型酸化物を用いた非対称型酸素分離膜の開 発



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 研究テーマ		頁				
04124	加納	純	也	東北大学多元物質科学研 究所(助手)	実験とシミュレーションの融合による攪拌ミルの 最適化		
05101	川下	将	_	東北大学特定領域研究推 進支援センター(准教授)	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	22	
05103	金子	取員	治	九州大学大学院工学研究 院材料工学部門(准教授)	透過型電子顕微鏡による酸化セリウムナノ粒子の 3次元形態解析	30	
05104	田之上	健-	一郎	山口大学大学院理工学研 究科機械工学専攻(准教 授)	粒子の壁面接触・帯電のミクロ—マクロ解析法の 開発	34	
05106	野 口	祐	<u> </u>	東京大学先端科学技術研 究センター(准教授)	ナノ粒子を用いた非鉛圧電セラミックスの開発	39	
05107	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	46	
05108	小俣	孝	久	大阪大学大学院工学研究 科(准教授)	酸化物固体電解質ナノ複合粒子の合成と焼結	51	
05109	福井	E	博	広島大学大学院工学研究 科物質化学システム専攻 (准教授)	ー般廃棄物焼却灰からの高プロトン電導性材料の 創成	58	
05111	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 (准教授)	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	62	
05112	山本		_	京都大学大学院工学研究 科化学工学専攻(准教授)	微粒子分散系の大規模シミュレーションの実現	67	
05115	中 戸	晃	之	東京農工大学大学院共生 科学技術研究院(准教授)	チタン酸化物ナノシート液晶の配向制御と光触媒 機能	72	
05119	兵 頭	健	生	長崎大学工学部材料工学 科(助教)	中空・複合バイオマテリアルのメカノプロセッシ ング	77	
05120	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	82	
05122	小山	宗	孝	京都大学大学院工学研究 科(准教授)	金属ナノキューブの化学調製法の確立と応用展開	89	

05123	天	尾		豊	大分大学工学部(准教授)	水の光分解のための葉緑素担持金属微粒子の創製	96
05127	市	Л	秀	書	神戸学院大学薬学部(准 教授)	ナノ粒子噴霧被覆法による低侵襲局所注入型 DDSの開発	101
06104	山	本	真	平	京都大学化学研究所(特 別教育研究助教)	異方性ぬれ現象によるL1 ₀ -FePtナノ粒子の配列	109
06105	野	村	俊	之	大阪府立大学大学院 工 学研究科(准教授)	微生物コロイドの固体界面への付着メカニズムの 解明	114
06111	威	中		均	宇宙航空研究開発機構 · 宇宙科学研究本部宇宙輸 送工学研究系(教授)	粉体を推進剤とする高性能宇宙推進器の研究	118
06116	向	井		紳	北海道大学大学院工学研 究科(教授)	配向成長氷晶を利用したナノ粒子マイクロ成型体 の創製	121

4-2 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 テ ー マ	頁
06501	西 浦 泰 介	同志社大学大学院工学研 究科工業化学専攻(博士 後期課程2年)	微粒子懸濁液乾燥過程での粒子層形成シミュレー ション	127
06502	中田明良	神戸大学大学院自然科学 研究科(博士後期課程2 年)	液相析出法による新規ナノ材料の創製	129
06504	山岡慶祐	大阪大学大学院工学研究 科マテリアル生産科学専 攻(博士後期課程1年)	機能性微粒子を含有した薄膜の作製と光デバイス 応用	131
06505	森 下 雅 嗣	大阪大学大学院基礎工学 研究科物質創成専攻化学 工学領域(博士後期課程 2年)	有機-無機ハイブリッド型光触媒による選択的物 質変換	134
06506	アグス プルワント	広島大学大学院工学研究 科物質化学システム専攻 (博士後期課程3年)	蛍光体ナノ粒子の噴霧火炎合成とシミュレーショ ン	136
06507	加藤康広	東京大学大学院工学系研 究科先端学際工学専攻 (博士後期課程3年)	神経電極用DDS微粒子の固着方法の開発と検討	138
06508	王 群英	中部大学大学院工学研究 科応用化学専攻(博士後 期課程2年)	石炭燃焼から排出される粒子状微量有害物質の挙 動解析	140

06509	新 生 恭 幸	同志社大学大学院工学研 究科工業化学専攻(博士 後期課程2年)	硫化亜鉛ナノ粒子の作製と光学材料への応用	142
06510	田中大士	岡山大学大学院自然科学 研究科(博士後期課程2 年)	NiMCM-41中のNi種および酸サイトの状態解析	144
06513	ノア フィトラー アブ バカール	東京農工大学大学院生物 システム応用科学府(博 士後期課程1年)	圧力スイング造粒法を拡張した医薬品粉体の造粒	146

4-3 シンポジウム等の開催援助成果報告 目 次

No.	報告者	所属	シンポジウム等の名称	頁
06001	江口浩一	京都大学大学院工学研究 科(教授)	第10回SOFC国際シンポジウム(SOFC-X)10th International Symposium on SolidOxide Fuel Cells	149
07001	米 屋 勝 利	横浜国立大学(特任教授)	第2回サイアロン及び関連非酸化物セラミックス 国際会議(2 nd International Symposium on SiALONs and Non-Oxides)	150

実験とシミュレーションの融合による攪拌ミルの最適化

Optimization of stirred mills by a fusion of experiment and computer simulation

04124

研究者 東北大学多元物質科学研究所 助 手加納純也 Junya Kano

The DEM (Discrete Element Method) technique for simulating the grinding media motion in a wet stirred mill has been developed. Additional parameters related to the flow of slurry inside a grinding chamber have been introduced to the standard DEM code. The grinding beads motion was simulated and compared with real motion recorded with a video camera. From the beads motion the specific impact energy of the beads was calculated and compared with the grinding rate constant of a gibbsite powder sample obtained experimentally. It was shown that the correlation between experimental and simulated data makes possible to predict the grinding performance of the mill for given conditions on the base of the computer simulation.

研究目的

はじめに

最近,ナノ粒子まで粉砕あるいは分散が可能である 媒体撹拌ミルが注目を浴びている(図1)。水に分散 させた砕料を,媒体(ビーズ)が入った容器に装入し, 媒体を運動させることにより,その衝突によって粉 砕・分散させる機構となっている。媒体撹拌ミルを用



図1 媒体撹拌ミル

いると10nmの近くまで分散が可能であるという報告 もある¹⁾。

媒体撹拌ミルの粉砕・分散性能は、媒体の大きさと その分布、媒体の充填量、撹拌棒の形状とその回転数 などに依存する。しかしながら、現在撹拌ミルの性能 評価は、実験に頼っているのが現状であり、また媒体 撹拌ミルの設計は、経験と勘に立脚するところが大き く、膨大な時間と労力を費やしている。このような現 状になっている最大の元凶は、粉砕過程における粒子 径を予測する方法が確立されていないことである。そ こで、著者らは、コンピュータシミュレーションを用 いて、粉砕過程の粒子径を予測する手法を提案してき た²⁻²¹⁾。本研究では、媒体撹拌ミルによる粉砕過程で の粒子径を予測する方法を構築する。

1. 媒体撹拌ミルのシミュレーション

媒体撹拌ミルのシミュレーションには,離散要素法 (DEM(Discrete Element Method))²²⁾を使用した。離 散要素法は粉体シミュレーション法としてもっとも信 頼性が高い方法であり、これまでにも、傾斜樋²³⁾、流 動層²⁴⁾, 貯層内粉体の流動現象²⁵⁾に適用され, 成果を 収めている。ボールミル粉砕にもすでに適用され、粒 子径の予測が可能になってきた⁷⁻²⁰⁾。離散要素法は, 媒体(ボール,ビーズ)一個一個の運動を追跡し,媒 体全体の運動をシミュレーションする方法であり、媒 体の不連続な動きまでよく表現することが可能であ る。離散要素法シミュレーションの粉砕機への適用は これまでにも多くなされてきたが26-28)が、いずれも媒 体の動きをシミュレーションするにとどまっており、 粉砕過程での粒子径を予測するまでには至らなかっ た。そこで著者らは、粉砕を支配しているのは媒体の 動きであり、その媒体の動きが明確になれば粉砕過程 の粒子径は予測可能になるものと考えた。この考えに 基づき、シミュレーションから媒体の動きの代表値と して衝突エネルギーを計算したところ、この衝突エネ ルギーは粉砕過程の粒子径変化速度(粉砕速度)とよ く相関することを見いだした7-200。その相関関係を利 用すれば、粉砕過程の粒子径を予測することが可能で ある。この方法を媒体撹拌ミルに適用する方法につい て述べる。

1.1 離散要素法シミュレーションモデル

離散要素法の基本的な計算の流れは,次の通りであ る。

- (1) 一つの媒体に着目し、それに接触している媒体 との接触力を計算する。
- (2)(1)の計算をすべて媒体に対して接触力を計 算する。
- (3) ニュートンの第二法則により全媒体の加速度を 求め、それを数値積分して速度を計算する。
- (4) さらに速度を積分して、変位を求め、全媒体を

移動させる。

(5)(1)に戻り、これを繰り返す。

(1)の接触力は図2に示すシミュレーションモデルによって計算する。シミュレーションモデルは,垂 直方向と接線方向に分かれており,垂直方向にはバネ とダッシュポットが,接線方向にはそれらに加え,ス ライダーが入っている。バネは媒体の弾性的性質,ダ ッシュポットは非弾性的性質,スライダーは摩擦をそ れぞれ表している。

詳しい計算方法に関しては,粉体シミュレーション 入門²⁹⁾を参考にされたい。

1.2 湿式シミュレーション

媒体撹拌ミルに離散要素法シミュレーションを適用 するに当たって、考慮しなければならないことが一つ ある。それは、媒体撹拌ミルに装入されるスラリーの 存在である。スラリーの存在を考慮する方法として、 二つの方法が考えられる。一つは、媒体の動きは離散 要素法で、スラリーの動きは、有限要素法でシミュレ ーションし,カップリングさせる方法,もう一つは, 媒体の動きは離散要素法で、スラリーの動きは、モデ ル化して離散要素法シミュレーションに組み込む方法 である。離散要素法は、前述しているように媒体一個 一個を計算する方法であり、計算負荷がきわめて大き い方法である。それにさらに有限要素法を加えると計 算負荷が膨大になることが予想される。そこで著者ら は、なるべく計算負荷を増やさないように、かつ簡便 にできるように、後者を採用した。後者の採用に当た っては、スラリーの存在をモデル化する必要がある。 スラリーが存在することによって媒体に与える影響は 二つ考えられる。一つは浮力、もう一つは流体抵抗で ある。浮力を離散要素法に導入することはきわめて簡



単であり,接触力の計算時に浮力も加えることで対処 できる。

$$F_B = V_B \rho_s \tag{1}$$

一方、流体抵抗FDは次式で表すことができる。

$$F_D = C_d A \rho_s \frac{u_r^2}{2} \tag{2}$$

 C_d は抵抗係数,Aは投影断面積, ρ_s は媒体密度, u_r は 流体と媒体の相対速度である。なお,抵抗係数 C_d は次 式で表される。

$$C_d = \frac{23.5}{\text{Re}} + \frac{4.6}{\sqrt{\text{Re}}} + 0.3 \tag{3}$$

$$\operatorname{Re} = \frac{d_B |\boldsymbol{u}_r| \boldsymbol{\rho}_s}{\alpha} \tag{4}$$

この二つのパラメータを離散要素法シミュレーション に導入した。

2. 媒体撹拌ミル内媒体運動の観察と粉砕実験

浮力,流体抵抗を導入した離散要素法シミュレーションの妥当性を確認するために,媒体撹拌ミルの粉砕 容器を透明なものに置き換え,その内部の媒体の運動 をビデオカメラで撮影した。媒体撹拌ミルには, NETZSCH(ドイツ)社製のMiniZetaを使用した。そ



の概略を図3に示す。粉砕容器(Φ85×80mm)なら びに撹拌棒(Φ50mm)は水平に設置されている。媒 体としては、ジルコニア製のビーズを使用した。

粉砕実験にも同じ媒体撹拌ミルを使用した。ただし, 粉砕容器はステンレススチール製のものを使用した。 砕料は住友化学製の水酸化アルミニウムを使用し,そ の平均粒子径は56.8mmである。スラリー濃度は5wt% とした。所定時間粉砕後,粒子径は,日機装社製のマ クロトラックにて測定した。

3. 結果ならびに考察

3.1 媒体撹拌ミルシミュレーションの妥当性

シミュレーションを行うに当たって,決定しなけれ ばならないことが二つある。一つは媒体の摩擦係数で あり,もう一つは,式(2)で必要となるスラリーの流動 速度である。スラリーの流動速度は,次式で与えた³⁰⁾。

$$\frac{d}{dr}\left[\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\boldsymbol{v}_{\theta}\right)\right] = 0 \tag{5}$$

rは中心からの距離である。

一方, 摩擦係数は, 撹拌棒の回転数600rpmにおいて, ビーズの速度が実験値と一致するように決定した。粒 子間摩擦係数は0.2. 粒子と粉砕容器との摩擦係数は 0.25と決定した。このときのビーズの動きを図4に示 す。図(a),(c)は実験,(b),(d)はシミュレーションで ある。(a),(b)は、粉砕容器の正面から観察してもの、 (c),(d)は粉砕容器の下部から観察した様子である。 図(a),(b)を見ると、実験でもシミュレーションでも、 中心にフリースペースが観察され、基本的なビーズの 動きは類似していることがわかる。さらに詳しく検討 するために、測定ライン上のビーズの速度分布を図5 に示す。図(a)は粉砕容器正面の速度分布であり、中 心からの距離を横軸にとっている。(b)は下部から観 察したときの速度分布である。図(a)を見ると、実験、 シミュレーションともに、粉砕容器中心部の方が速度 が大きく、かつ直線的に増加している。撹拌棒の速度 を大きくすると、全体的にビーズの速度も大きくなる。 その増加割合は撹拌棒がある中心部ほど大きい。実験 とシミュレーションから得られた速度分布を比較する と、全体的にシミュレーションの方が大きくなってい るが、その傾向は非常によく一致しているといえる。 一方,図(b)では、正面、背面の壁付近では、ビーズ の速度は小さく、それ以外ではほぼ一定の速度になっ



a and c-real motion, b and d-simulation.





Velocity of the beads in wet conditions observed from the bottom view (d_B =2 mm). a- ront view, b-bottom view.

ていることがわかる。撹拌棒の速度を大きくすると, 全体的にビーズ速度も大きくなることがわかる。実験 とシミュレーションから得られた速度分布を比較する と、若干正面付近で差異が見られるが、回転数 600rpmでも1200rpmでもほぼ一致していることがわ かる。

したがって,離散要素法に浮力ならびに流体抵抗を 導入することにより、スラリーが存在するときにビー ズの動きも再現できることがわかる。

3.2 粉砕速度とビーズの動きの関係



図6 粉砕過程における粒子径変化 Normalized 50% particle size for various values of the rotational speed of the agitator $N(d_B=2 \text{ mm})$.



図7 ビーズ径が粉砕過程の粒子径変化におよぼす影響 Normalized 50% particle size for different bead diameters (*N*=1200 rpm).

粉砕の進行は、ビーズの動きに依存している。とい うことは、ビーズの動きがわかれば、粉砕の進行(粉 砕速度)も予測が可能になるはずである。このコンセ プトの妥当性を検証するために,実際に粉砕実験を行 った。図6に撹拌棒の回転速度をパラメータとし粒子 径と粉砕時間の関係を示す。粉砕開始後、急激に粒子 径は小さくなり、その後は徐々に小さくなる。回転数 を大きくすると粒子径はより速く小さくなることがわ かる。図7にビーズ径をパラメータとして粒子径と粉 砕時間の関係を示す。回転数を変化させた場合と同様, 粉砕開始後,急激に粒子径は小さくなり,その後は徐々 に減少していく。ビーズ径が大きくなると、粉砕初期 での粒子径は小さくなるが、その後徐々にその傾向は 反転し, ビーズ径が小さい方が, 粒子径が小さくなる。 これらの粉砕の過程を評価するために、次式でその過 程を近似した。



図8 回転速度と粉砕速度定数の関係 Grinding rate constant as a function of the rotational speed of the agitator.





$$\frac{D_{l} - D_{l}}{D_{0} - D_{l}} = \exp\left(-K_{P}t^{0.25}\right)$$
(6)

tは粉砕時間, D_t は粉砕時間 t のときの粒子径, D_i は 粉砕限界時の粒子径, D_0 は粉砕前の粒子径, K_P は粉 砕速度定数である。この式で近似した曲線を図 5,6 に示した。実験値と近似曲線はほぼ一致しており,式 (6)での近似が妥当であるといえる。またKP以外は既 知であり, K_P はこの近似をすることによって求める ことができる。 K_P の値が大きくなると,粉砕が速く 進行することを意味している。

図8に上記で求めた粉砕速度定数K_Pと回転速度Nの 関係を示す。回転数が大きくなるにしたがって,粉砕 速度定数は大きくなる。また大きいビーズを使用した 方が粉砕速度定数は大きいことがわかる。

一方,シミュレーションからはビーズ関係する様々 な情報を得ることができる。たとえば,速度,運動エ



and the grinding rate constant.

ネルギー,接触力など多くの情報を空間的にも時間的 にも得ることが可能である。粉砕速度を支配するもの とは,ビーズのどんな情報であろうか。一つは,ビー ズの衝突回数は関与していると考えられる。もう一つ として,ビーズが衝突するときの速度も関係している と考えられる。そこで,下記に示す衝突エネルギー E_wを定義した。

$$E_{w} = \frac{\sum \frac{1}{2} m v_{j}^{2}}{W \cdot t_{w}}$$
⁽⁷⁾

mはビーズの質量, v_jはビーズ間あるいはビーズ壁間 衝突時の相対速度, Wは砕料質量, t_sはシミュレーシ ョン時間である。媒体撹拌ミルのシミュレーションを 行い, 衝突エネルギーを計算した。図9に衝突エネル ギーと回転速度の関係を示す。回転速度が大きくなる にしたがって, 衝突エネルギーも増加している。ビー ズ径が小さくなると, 衝突エネルギーも小さくなるこ とがわかる。これは, ビーズが小さくなると, 接触点 が増加し, エネルギー散逸が大きくなるために, 衝突 エネルギーが減少したものと考えられる。

3.3 粒子径ならびに粒子径分布の予測

図9(シミュレーション)と図8(粉砕実験)を比 べると比較的よく似た傾向にあることがわかる。そこ で、シミュレーションから得られる衝突エネルギーと 実験から得られる粉砕速度定数の関係を図10に示す。 衝突エネルギーと粉砕速度定数には相関があることが わかる。衝突エネルギーが1×10⁴J以上では、両者に 直線関係が認められる。この結果は、シミュレーショ ンによって、衝突エネルギーを求めれば、衝突エネル



図11 粉砕過程の予測 Predicted particle size of the sample ground for various periods of time ($d_B=2$ mm, N=1200 rpm).

ギーと粉砕速度定数の関係を利用して,粉砕過程にお ける粒子径変化を予測することができることを示して いる。そこで,この関係を利用して,回転速度 1200rpm,ビーズ径2mmのときの粒子径変化を予測 した(図11)。粉砕過程における予測の手順は下記の 通りである。

- 予測したい条件でシミュレーションを行い、衝 突エネルギーを計算する。
- (2)図10の関係を利用して、粉砕速度定数を読み取る。
- (3)(2)で求めた粉砕速度定数を式(6)に代入する。

図11には50%径だけでなく,10%径,90%径を示した。いずれも実験値と一致しており,予測が可能であることが実証できた。実験値と一致しているのは,50%径だけでなく,10%径,90%径でも認められる。これは,粒子径分布の変化も予測可能であることを示している。

まとめ

離散要素法に浮力,流体抵抗を導入することによっ て,湿式粉砕である媒体撹拌ミル内における,ビーズ 運動のシミュレーションが可能であることを示した。 このシミュレーションから計算される衝突エネルギー は、実験から得られる粉砕速度定数とよく相関し、こ の関係を用いると粒子径のみならず粒子径分布も予測 可能であることがわかった。 参考文献

- 日本粉体工業技術協会編,先端粉砕技術とその応用, NGT, 201 (2005).
- Dariusz Gudin, Junya Kano, Fumio Saito: Journal of Chemical Engineering, Japan, in press.
- Dariusz Gudin, Junya Kano and Fumio Saito: Advanced Powder Technology, in press.
- 4) Hiroshi MIO, Junya KANO, Fumio SAITO and Mitsuhiro ITO: Journal of MMIJ, 123, 97-102 (2007).
- 5) Dariusz Gudin, Junya Kano and Fumio Saito: SOZAIKEN IHO, 62, 46-52 (2006).
- Dariusz Gudin, Junya Kano, Fumio Saito: AIChE Journal, 52, 3421-3426 (2006).
- 7) Hiroshi Mio, Junya Kano, Fumio Saito, Kantaro Kaneko: Int. J. Miner. Process., 74S, S85-S92(2004).
- Hiroshi Mio, Junya Kano and Fumio Saito: Chemical Engineering Science, 59, 5909-5916 (2004).
- Hiroto MORI, Hiroshi MIO, Junya KANO and Fumio SAITO: Powder Technology, 143-144, 230-239 (2004).
- 10) 三尾 浩,加納純也,齋藤文良:東北大学多元物質科 学研究所素材工学研究彙報,59,10-16 (2003).
- Hiroshi Mio, Junya Kano, Fumio Saito and Kantaro Kaneko: Materials Science & Engineering A, 332, 75-80 (2002).
- J. KANO, H. MIO, F. SAITO and M. MIYAZAKI: Minerals Engineering, 14, 1213-1223 (2001).
- Junya Kano, Hideaki Yabune, Hiroshi Mio and Fumio Saito: Advanced Powder Technology., 12, 207-214 (2001).
- Junya Kano, Hiroshi Mio and Fumio Saito, AIChE Journal, 46,1694-1697 (2000).
- Junya Kano, Miyuki Miyazaki and Fumio Saito: Advanced Powder Technol., 11,333-342 (2000).
- Junya Kano, Hiroshi Mio, Fumio Saito and Mitsuo Tanjo: J. Chem. Eng., Japan, 32, 747-751 (1999).
- 17) 宮崎 幸,神谷昌岳,永井隆,加納純也,齋藤文良:
 粉体工学会誌, 36, 462-467 (1999).

- Junya Kano, Hiroshi Mio and Fumio Saito: J. Chem. Eng., Japan, 32, 445-448 (1999).
- Miyuki Miyazaki, Junya Kano and Fumio Saito: J. Chem. Eng., Japan, 32, 257-261 (1999).
- Junya Kano and Fumio Saito: J. Chem. Eng., Japan, 31,1014-1015 (1998).
- Junya Kano and Fumio Saito: Powder Technology, 98, 166-170(1998).
- 22) Cundall P. A. and O. D. L. Strack: Geotechnique, 29, 47-65 (1979).
- 23)加納純也,下坂厚子,日高重助:粉砕工学会誌,30, 188-193 (1993).
- T. Kawaguchi, T. Tanaka and Y. Tsuji: Powder Technology, 96, 129-138 (1998).
- 25) 日高重助,加納純也,下坂厚子:化学工学論文集,20, 397-404 (1994).
- 26) B. K. Mishra and R. K. Rajamani: KONA, 8, 92-98 (1990).
- 27) H. Ryu, H. Hashimoto, F. Saito and R. Watanabe: MMIJ, Japan,108, 549-555 (1992).
- 28) T. Yokoyama, K. Tamura and G. Jimbo: Kagaku-Kogaku Ronbunshu, 17, 1026-1033 (1991).
- 29) 粉体工学会編,粉体シミュレーション入門,産業図書 (1998).
- Kou S., Transport Phenomena and Materials Processing, John Wiley and Sons, Inc., 63.

本研究による発表論文

- Dariusz Gudin, Junya Kano, Fumio Saito: "Simulation of the beads movement by DEM in relation to wet grinding phenomena", *AIChE Journal*, 52, 3421-3426 (2006).
- Dariusz Gudin, Junya Kano and Fumio Saito: "Application of the DEM in Simulation of the Media Motion in a Wet Bead Mill", *SOZAIKEN IHO*, 62, 46-52 (2006).

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

Preparation of polymeric microspheres coated with bone-like nanoapatite

05101

研究者 東北大学特定領域研究推進支援センター 准教授 川 下 将 一 Masakazu Kawashita

Bioactive polymeric microspheres can be produced by coating with a calcium silicate solution and the subsequent soaking in a simulated body fluid (SBF). Such combination should allow for the development of bioactive microspheres for several applications in the medical field including tissue engineering. Four types of polymeric microspheres with different sizes were used: (i) ethylenevinyl alcohol co-polymer (20-30 μ m), (ii) polyamide 12 with 10% of hematite (100mm), (iii) polyamide 12 (10-30 μ m) and (iv) polyamide 12 (300 μ m). These microspheres were soaked in a calcium silicate solution at 36.5oC for different periods of time under several conditions. Afterwards, they were dried in air at 60 and 100oC for 24 hrs. Then, the samples were soaked in SBF for 1, 3 and 7 days. Fourier transformed infrared spectroscopy, thin-film X-ray diffraction, and scanning electron microscopy showed that after the calcium silicate treatment and the subsequent soaking in SBF, the microspheres successfully formed a apatite layer on their surfaces in SBF within 7 days due to the formation of silanol (Si-OH) groups effective for apatite formation.

研究目的

表面に骨類似アパタイト層を被覆した高分子微小球 は、ドラッグデリバリーシステム(DDS)における 薬物担体や注射器で注入可能な骨セメントのフィラー などとしてきわめて有用である。しかし、高分子微小 球の表面に均一な骨類似アパタイトを形成させる手法 は、国内外を問わず、未だ確立されていない。一方、 水酸アパタイトのみからなる球状粒子が既に提案され ているが、その比重がやや大きいため、用途が限定さ れる。また、水酸アパタイトの組成や構造は生体骨中 のアパタイトのそれらと若干異なるので、より生体親 和性に優れた表面を有する微小球が求められている。 そこで、本研究は、種々の高分子微小球の表面にカル シウムシリケート(CS; CaO-SiO₂)のゲル層を均一 に被覆し、これをヒトの体液とほぼ等しい無機イオン 濃度を有する擬似体液(SBF)に浸漬する手法により、 表面にナノサイズの骨類似アパタイトが均一に被覆さ れた高分子微小球を創製することを目的とする。

研究成果の概要

1. 緒言

水酸アパタイトは, 骨や歯の無機成分であり¹⁻³⁾, しばしば骨修復材料や骨伝導材料として用いられてい る⁴⁾。その優れた生体親和性¹⁻³⁾と硬組織や軟組織と の適合性⁵⁾により, 水酸アパタイトは, この数十年間, 様々な形状で用いられてきた。また, 骨とアパタイト との界面を詳細に解析すると, 同界面は生体骨のリモ デリング部位で見られるセメント線と形状的に似通っ ていることが明らかとなった⁶⁾。以上のように,その 優れた骨伝導材料としての物理化学的特性および生物 学特性のため,最近では,水酸アパタイトだけでなく, バイオガラス[®],三リン酸カルシウムなどといったリ ン酸カルシウム系セラミック材料を薬剤徐放システム へ応用する可能性が検討され始めてきた⁷⁾。

骨修復分野においては、これらのリン酸カルシウム 系セラミック材料は、通常、粉状あるいはバルク体と して用いられる⁸⁾。粉状のセラミック材料は、複雑な 形状の骨欠損部に埋入できるという利点を有するが、 骨組織の成長が始まるより以前での埋入部位からの逸 脱や、逸脱に伴う目的部位への治療薬剤の不到達とい った問題点もある^{8.9)}。また、バルク体では、複雑形 状の骨欠損部への充填が困難であるという問題点があ る¹⁰⁾。これらの問題点を解消するには、骨伝導を示し つつ、その場での治療薬剤の溶出をも実現する新たな 材料を見出す必要がある。

一方,高分子微小球は,抗がん剤,生理活性物質, 抗生物質,抗菌剤等の担体として様々な医療分野で用 いられている¹¹⁾。さらに,骨修復の分野で高分子微小 球を用いれば,同微小球は患部に注入可能な生体材料 を設計する上で有用であると期待される¹²⁾。また,強 磁性体を含む高分子微小球は,交流磁場の元に置かれ ると発熱するので,体内深部のがんの温熱療法に有用 であると期待される。このような新規な微小球を設計 するには,微小球の表面を適当な官能基等により修飾 する必要がある。さらに,生体骨と骨伝導材料表面と の強固な結合も必要である。もし高分子微小球の表面 をアパタイト層でコートすることができれば,同微小 球は骨伝導を示しつつ,薬剤の徐放性をも併せ示すと 期待される。

これまでに、高分子表面に形成されたシラノール (Si-OH) 基が、ヒトの体液とほぼ等しい無機イオン 濃度を有する擬似体液(SBF)中でアパタイトの核形 成を誘起することが既に明らかになっている¹³⁻¹⁵⁾。ま た、シランカップリング処理後、カルシウムシリケー ト(CS; CaO-SiO₂)溶液処理したエチレン-ビニルア ルコール共重合体(EVOH)をSBFに浸漬すると、その表面に骨類似アパタイト層が形成されることが明らかとなっている^{16,17)}。しかし、生体活性な高分子微小球を得るには至っていない。そこで本研究では、高分子微小球をCS溶液に浸漬し、さらにこれをSBFに浸漬する方法により、骨伝導を示しつつ、薬剤の徐放性をも併せ示す生体活性微小球を得ることを試みた。

2. 実験方法

2.1 高分子微小球

本研究では、以下のような、異なった粒径を有する 4種類の高分子微小球を用いた。

- (1)粒径の20~30µmのエチレン-ビニルアルコール共
 重合体微小球 (EVOH)
- (2)粒径100mmの、ヘマタイト(Fe₂O₃)を10%含む ポリアミド12微小球(Fe₂O₃-PA100)
- (3) 粒径10~30 µ mのポリアミド12微小球 (PA10-30)
- (4)粒径300μmのポリアミド12微小球(PA300)
- 2.2 カルシウムシリケート (CS) 溶液処理

テトラエトキシシラン (TEOS: Si($\mathbb{C}_{2}H_{5}$)₄), 超純 水 (H₂O), エタノール (C₂H₅OH), 1.0 M-塩酸 (HCl) および塩化カルシウム (CaCl₂) を氷浴中で10分間混 合し, CS溶液を作製した。CS溶液は, **表1**に示すよ うな2種類のモル比のものを作製した。

条件 I では、2.1の種々の高分子微小球を36.5℃の CS-1溶液に毎分120回転の速度で2時間浸漬し、条件 Ⅱでは、168時間前に作製しておいたCS-2に高分子微 小球を毎分120ストロークの速度で5分間浸漬した。 その後、試料をろ過し、60および100℃で24時間乾燥 させた。

2.3 擬似体液 (SBF) への浸漬

2.2で得られた微小球をヒトの体液とほぼ等しい無 機イオン濃度(Na⁺142.0, K⁺5.0, Ca²⁺2.5, Mg²⁺1.5, Cl⁻ 147.8, HCO₃⁻4.2, HPO₄²⁻1.0, SO₄²⁻0.5mM)を有する, 36.5℃の擬似体液(SBF)20mL中に置き,毎分120ス トロークの速度で7日間までの種々の期間浸漬した。 その後,試料をSBFから取り出し,蒸留水で洗浄し,

表1 カルシウムシリケート (CS) 溶液の組成 (モル比)

作製条件	TEOS	H_2O	C ₂ H ₅ OH	HCl	$CaCl_2$
条件 I	1.0	4.0	4.0	0.014	0.20
条件Ⅱ	1.0	2.0	1.0	0.014	0.20

クリーンベンチ内で乾燥させた。

2.4 構造解析

2.3のCS処理前後の高分子微小球表面の構造変化を, エネルギー分散型X線分析装置(EDS)付走査型電子 顕微鏡(SEM),薄膜X線回折(TF-XRD)およびフ ーリエ変換赤外全反射分光法により調べた。また,試 料浸漬に伴うSBFの元素濃度変化を高周波誘導結合プ ラズマ発光分析法(ICP)により調べた。

3. 結果

3.1 CS処理による微小球の表面構造変化

図1に条件IおよびⅡでCS処理した微小球のFT-IRスペクトルを示す。いずれの条件の場合も、CS層 がコートされていることが分かる。CS処理後、シリ カゲルに特有の水酸(OH)基およびシラノール(Si-OH) 基に加え、シロキサン(Si-O-Si)結合に帰属される ピークも観察された。これは、TEOSが加水分解およ び重縮合してそれぞれSi-OH基およびSi-O-Siネット ワークを形成したためと考えられる。Si-O-Siおよび Si-OHのピーク強度は、条件Iよりも条件IIの方が大 きくなった。Si-O-Si結合の増加は、コーティング層 の高い気孔率に関係していると考えられる¹⁸⁻²⁰⁾。さら に、3336cm⁻¹から3360cm⁻¹付近に見られるOH基のピ ーク強度についても、条件Iよりも条件IIの方が大き くなった(データは省略)。これは、TEOSが完全に 加水分解され、Si-OH基を形成したためと考えられる。

3.2 SBF浸漬による微小球の表面構造変化

図2に、条件 I あるいは II でCS処理後、SBFに7 日間浸漬した種々の高分子微小球表面のTF-XRDパ ターンを示す。何れの試料の場合も、CS処理によっ ては微小球の表面構造は変化せず、未処理と同様の







図3 条件 I あるいは II でCS処理後, SBFに種々の期間浸漬したPA-300のSEM-EDSプロファイル



図4 条件 I あるいは II でCS処理後, SBFに種々の期間浸漬したFe₂O₃-PA100のSEM-EDSプロファイル



図5 条件IあるいはIIでCS処理後,SBFに種々の期間浸漬したEVOH(a)あるいはPA10-30(b)のSEM10-EDSプロファイル

TF-XRDパターンが観察された。また, Fe₂O₃-PA100 においては, CS処理後にはヘマタイトに帰属される ピークは観察されなくなった。これは, 微小球表面が 完全にCS層で覆われたためである。SBFに7日間浸 漬した微小球のTF-XRDパターンでは, 何れのCS処 理条件の場合も,アパタイトに帰属されるピークが観 察された。

図3~5に,条件 I あるいは II でCS処理後,SBF に浸漬した種々の高分子のSEM写真およびEDSスペ クトルを示す。CS処理後,微小球表面に平滑な層が 形成されていることが分かる。図1および図3~5に 示したFT-IRおよびEDS測定の結果によれば、この層 はカルシウムシリケートであると考えられる。また、 条件IIで作製したCS層は膜厚で多孔構造を有してい た。条件IIでCS処理した場合は、何れの微小球も、 図3~5に示すように、SBF浸漬1日以内に微細な針 状結晶からなるアパタイト層を形成した。しかし、条 件IでCS処理した微小球については、図3(a)に示す ように、PA-300だけが、SBF浸漬3日以内にその表 面にアパタイト層を形成した。このアパタイト形成能 の違いは、条件IおよびIIでの、CS溶液の加水分解 および重縮合の進行度の違いによるものと考えられ る。

条件 I でCS処理したPA-300は,SBF浸漬3日以内 にその表面にアパタイト層を形成したが,図2(a)の TF-XRDパターンから推察されるように,このアパ タイト層は薄く,緻密ではなかった。Fe₂O₃-PA100に ついては,図4(a)に示すように,SBF浸漬7日後に もアパタイトは形成されなかった。一方,条件IIで CS処理したPA-300,Fe₂O₃-PA100,EVOHおよび PA10-30は,図3(b),4(b),5(a)および5(b)に示す ように,SBF浸漬1日以内にその表面に緻密なアパタ イトを形成した。また,PA10-30微小球表面に形成さ れたアパタイトは,他の微小球表面に形成されたアパ タイトに比べて,あまり緻密ではなかった。さらに, EVOH表面に形成されたアパタイト層は緻密であった が,CS処理およびSBF浸漬による微小球の凝集が顕 著に見られた。

EDS測定によれば、**図3**(a)に示すように、条件 I でCS処理後、SBFに3日間浸漬したPA-300の表面に はカルシウムやリンに帰属されるEDSピークが検出さ れた。条件 I あるいは II でCS処理したFe₂O₃-PAでは 鉄に帰属されるEDSピークが検出され,このことは図 2 (c)に示したTF-XRD測定の結果と矛盾しない。条 件 II でCS処理した微小球では,カルシウムとリンの 顕著なピークが観察された。また,図3(b),4(b), 5(a) 及び5(b)に示すように,条件 II でCS処理した他 の微小球では,EDS測定により,SBF浸漬わずか1日 後にもカルシウムとリンのピークが確認され,SBF浸 漬期間が長くなるにつれ,これらのピーク強度は著し く高くなった。しかし,条件 II でCS処理したPA10-30 では,SBF浸漬1日後にカルシウムとリンのEDSピー クは検出されたものの,それらの強度は浸漬7日後に も増大しなかった。

以上のEDSおよびFT-IR測定の結果から、表面にカ ルシウムイオンおよびSi-OH基を多量に有するCS層 が何れの微小球上にも形成されたことが分かった。ま た、ケイ素のEDSピーク強度は、条件Iよりも条件II でCS処理した微小球の方が大きかった。

図6に、条件IあるいはIIでCS処理した種々の微 小球からSBF中に溶出したカルシウム、リンおよびケ イ素の濃度を示す。条件IおよびIIで処理したPAお よびFe₂O₃含有PA微小球において、カルシウム濃度は 浸漬初期に増大し、その後減少したが、リン濃度は浸 漬期間が長くなるにつれ、徐々に減少した。カルシウ ム濃度の上昇は試料表面からのカルシウムイオンの溶 出によるものであり、その後のカルシウムおよびリン 濃度の減少はアパタイトの核形成および成長によるも のである。また、何れの試料の場合も、ケイ素濃度の 上昇が観察された。これは、CS層からのケイ素の溶



図6 条件 I あるいはⅡでCS処理した種々の高分子微小球の浸漬によるSBFのカルシウム、リンお よびケイ素の濃度変化

出によるものであり、ケイ素溶出の結果、アパタイト の核形成に有効なSi-OH基が試料表面に形成する。シ リカゲルあるいはカルシウムシリケートゲルの溶解は シリカの水和反応により生じる^{14,15)}ので、試料表面に 形成されるSi-OH基の量は、SBFへのシリカの溶出速 度によって説明される。

4. 考察

図2~5に示すように、条件IIでCS溶液処理した 微小球はSBF中で1日以内にアパタイトを形成した。 しかし、図6に示すように、これらの微小球表面では SBF浸漬初期のうちに多量のリンイオンが消費される ので、そのアパタイト層はきわめて薄く、浸漬期間が 長くなっても膜厚はあまり増大しなかった。

図1に示すように、アパタイトの核形成に有効な Si-OH基の数は、CS溶液のH₂O/TEOS比に関わらず、 ほぼ一定であったが、CS溶液のH₂O/TEOS比が減少 すると、ゲル化時間が短くなると考えられる²⁶⁾。従っ て,条件ⅡのCS溶液は高い粘度を有し,結果として 均一なCS層が微小球表面に形成されたと考えられる。 さらに、高いゲル化速度が多孔構造を与える²⁷⁾ので、 図3および4に示したように、条件IIで得られたCS 層は条件Iよりも多孔質な構造を有している。これら の結果は、条件IIにおいてSi-O-Siピークの強度が高 かったという, FT-IR測定の結果(図1(a)および (b))と矛盾しない。アパタイトの核形成に関しては. シリカゲルの多孔構造が好ましいことが既に明らかに なっている^{22,23,28)}。もし気孔が核形成サイトになるの であれば、気孔内部のイオン濃度は表面のイオン濃度 よりも高く、不均一核形成に要する過飽和な状態が気 孔内部においてより達成されやすくなる²⁸⁾。以上より、 条件Ⅱで作製したCS層では,条件Ⅰで形成したCS層 よりも、アパタイトの核形成に要する期間が短くなっ たと考えられる。ICPの結果から,条件IIで作製した CS層からのSiの溶出量は、条件 I で作製したCS層か らのそれよりも高かった。これらの結果は、試料表面 での多量のSi-OH基の形成以外に、形成プロセスに依 存して変化するCS層の構造がアパタイト形成能に影 響を及ぼしていることを示唆している。コーティング 層の形状特性に起因する核形成サイトの数や気孔内へ のイオンの拡散は核形成速度を制御するパラメータで ある28)ので、多孔構造はアパタイト核の形成の誘導 期間を短縮し得ると考えられる。

CS層を形成させた微小球をSBFに浸漬すると、CS 層からカルシウムイオンが溶出し、CS層表面にSi-OH基が形成されると同時に、溶出したカルシウムイ オンが周囲の液のアパタイトに対する過飽和度を高め る。Si-OH基はアパタイトの核形成を誘起し、カルシ ウムイオン溶出により高められた過飽和度はアパタイ トの核形成を促進する。SBFはアパタイトに対して既 に過飽和な状態にあるので、一旦アパタイトに対して既 に過飽和な状態にあるので、一旦アパタイトに対して既 に過飽和な状態にあるので、一旦アパタイトに対して既 に過飽和な状態にあるので、一旦アパタイトに対して既 に過飽和な状態にあるので、一旦アパタイトに対して既 に過飽和な状態にあるので、一旦アパタイトに対して既 に過飽和な状態にあるので、一旦アパタイトに対して既 に過飽和な状態にあるので、一旦アパタイトに対して既 に過飽和な状態にあるので、一旦アパタイトに対して に 過飽和な状態にあるので、一旦アパタイトに対して に うちず成を促進する。SBFはアパタイトに対して に うちず成本がで、 の たびからカルシウム に たびりンの濃度変化 別定の結果(図6)から示唆される。このようにして 得られた高分子微小球は、 骨修復分野だけでなく、 骨 感染症を予防・治療する抗生物質の担体などとしても 有用であると期待される。

5. まとめ

高分子微小球をH₂O/TEOS比が2/1のカルシウムシ リケート溶液で処理した後,SBF浸漬に1日間浸漬す れば,同微小球表面に骨類似アパタイト層を均一にコ ートできることが分かった。また、本方法によれば、 その表面にカルシウムイオンとSi-OH基を多量に有す る、多孔質なカルシウムシリケート層が形成されるこ とが分かった。このようにして得られた、高いアパタ イト形成能を有する高分子微小球は、骨修復および骨 再生分野において有用であると期待される。

今後の研究の見通し

本研究により,高分子微小球に骨類似アパタイトを コートする手法に関する基礎的知見が得られた。しか し,一部の高分子微小球においては,カルシウムシリ ケート処理および擬似体液浸漬中に微小球の凝集が生 じた。今後,カルシウムシリケート処理および擬似体 液浸漬プロセスを更に改良することにより,単分散の 骨類似アパタイト被覆高分子微小球を得る条件を見出 すことが必要である。このような製造プロセスの改良 により所望の骨類似アパタイトコート高分子微小球が 得られれば,同微小球の骨修復材料としての有効性を 動物実験等により確かめることも必要であると思われ る。

参考文献

- H. Aoki. Science and medical applications of hydroxyapatite. Tokyo: Takayama Press System Centre Co., Inc; 1991.
- A. S. Posner, The mineral of bone. Clin Orthop Rel Res 1985; 200: 87-99.
- H. Suh, Recent advances in biomaterials. Yonsei Med J 1998; 39: 87-96.
- L. L. Hench, Biomaterials: a forecast for the future. Biomaterials 1998; 19: 1419-23.
- 5) K. A. Gross and C. C. Berndt, Thermal prCessing of hydroxyapatite for coating production. J Biomed Mater Res 1998; 39: 580-7.
- 6) J. E. Davies and N. Baldan, Scanning electron microscopy of the bone-bioactive implant interface. J Biomed Mater Res 1997; 36: 429-40.
- 7) P. K. Bajpai and H. A. Benghuzzi, Ceramic systems for long-term delivery of chemicals and biologicals. J Biomed Mater Res 1988; 22: 1245-66.
- 8) M. Sivakumar and K. Panduranga Rao, Preparation, characterization and in vitro release of gentamicin from coralline hydroxyapatite-gelatin composite microspheres. Biomaterials 2002; 23: 3175-81.
- 9) C. V. Ragel and M. Vallet-Regi, In vitro bioactivity and gentamicin release from glass-polymer-antibiotic composites. J Biomed Mater Res 2000; 51: 424-9.
- M. Sivakumar, I. Manjubala and K. P. Rao, Preparation, characterization and in-vitro release of gentamicin from coralline hydroxyapatite-chitosan composite microspheres. Carbo Polym 2002; 49: 281-288.
- 11) L. Nobs, F. Buchegger, R. Gurny and E. Allemann, Surface modification of poly(lactic acid) nanoparticles by covalent attachment of thiol groups by means of three methods. Int J Pharm 2003; 250: 327-337.
- 12) T. J. Wu, H. H. Huang, C. W. Lan, C. H. Lin, F. Y. Hsu and Y. J. Wang, Studies on the microspheres comprised of reconstituted collagen and hydroxyapatite. Biomaterials 2004; 25: 651-8.
- 13) T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi and T. Yamamuro, Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W. J Biomed Mater Res 1990; 24: 721-34.
- 14) P. Li, C. Ohtsuki, T. Kokubo, K. Nakanishi, N. Soga, T. Nakamura and T. Yamamuro, Pr°Cess of Formation of Bone-Like Apatite Layer on Silica-Gel. J Mater Sci: Mater Med 1993; 4: 127-131.
- 15) P. Li, X. Ye, I. Kangasniemi, J. M. de Blieck-Hogervorst, C. P. Klein and K. de Groot, In vivo

calcium phosphate formation induced by sol-gelprepared silica. J Biomed Mater Res 1995; 29: 325-8.

- 16) A. Oyane, M. Kawashita, T. Kokubo, M. Minoda, T. Miyamoto and T. Nakamura, Bonelike apatite formation on ethylene-vinyl alcohol copolymer modified with a silane coupling agent and titania solution. J Ceram S°C Japan 2002; 110: 248-254.
- 17) A. Oyane, M. Minoda, T. Miyamoto, R. Takahashi, K. Nakanishi, H. M. Kim, T. Kokubo and T. Nakamura, Apatite formation on ethylene-vinyl alcohol copolymer modified with silanol groups. J Biomed Mater Res 1999; 47: 367-73.
- 18) R. M. Almeida, T. A. Guiton and C. G. Pantano, Characterization of silica gels by infrared reflection spectroscopy. J Non-Cryst Solids 1990; 121: 193.
- A. Fidalgo and L. M. Ilharco, The defect structure of sol-gel-derived silica/polytetrahydrofuran hybrid films by FTIR. J Non-Cryst Solids 2001; 283: 144-154.
- 20) A. Fidalgo and L. M. Ilharco, Thickness, morphology and structure of sol-gel hybrid films: I - The role of the precursor solution's aging. J Sol-Gel Sci Tech 2003; 26: 363-367.
- 21) S. B. Cho, T. Kokubo, K. Nakanishi, N. Soga, C. Ohtsuki, T. Nakamura, T. Kitsugi and T. Yamamuro, Dependence of apatite formation on silica gel on its structure: effect of heat treatment. J Am Ceram S°C 1995; 78: 1769-1774.
- 22) S. B. Cho, F. Miyaji, T. Kokubo, K. Nakanishi, N. Soga and T. Nakamura, Apatite formation on silica gel in simulated body fluid: effects of structural modification with solvent-exchange. J Mater Sci Mater Med 1998; 9: 279-84.
- 23) S. B. Cho, K. Nakanishi, T. Kokubo, N. Soga, C. Ohtsuki and T. Nakamura, Apatite formation on silica gel in simulated body fluid: its dependence on structures of silica gels prepared in different media. J Biomed Mater Res 1996; 33: 145-51.
- 24) P. Li, K. Nakanishi, T. Kokubo and K. de Groot, Induction and morphology of hydroxyapatite, precipitated from metastable simulated body fluids on sol-gel prepared silica. Biomaterials 1993; 14: 963-8.
- 25) P. J. Li, C. Ohtsuki, T. Kokubo, K. Nakanishi, N. Soga, T. Nakamura and T. Yamamuro, Apatite Formation Induced by Silica-Gel in a Simulated Body-Fluid. Journal of the American Ceramic S °C iety 1992; 75: 2094-2097.
- 26) C. J. Brinker and G. W. Scherer. Sol-Gel Science ? The Physcis and Chemistry of Sol-Gel Pr °C essing. San Diego: Academic Press, Inc.; 1990.

- 27) E. F. Vansant, P. Van Der Voort and K. C. Vrancken. Characterization and chemical modification of the silica surface. Amsterdam: Elsevier; 1995.
- 28) M. M. Pereira, A. E. Clark and L. L. Hench, Effect of texture on the rate of hydroxyapatite formation on gel-silica surface. J Am Ceram S °C 1995; 78: 2463-2468.
- 29) H.-M. Kim, Bioactive ceramics: challenges and perspectives. J Ceram S[°]C Japan 2001; 109: S49-S57.

発表論文

- I. B. Leonor, F. Balas, M. Kawashita, R. L. Reis, T. Kokubo and T. Nakamura, Biomimetic apatite formation on different polymeric microspheres modified with calcium silicate solutions. Key Eng. Mater., 309-311, 279-282 (2006).
- 2) I. B. Leonor, F. Balas, M. Kawashita, R. L. Reis, T. Kokubo and T. Nakamura, Apatite deposition on polymeric microspheres treated with calcium silicate solution in simulated body fluid. J Biomed Mater Res, submitted.

透過型電子顕微鏡による酸化セリウムナノ粒子の 3次元形態解析

Three-dimensional morphological characterization of CeO₂ nanoparticles by transmission electron microscopy

05103

研究者 九州大学大学院工学研究院材料工学部門

准教授 金 子 賢 治 Kenji Kaneko

Colloidal cerium oxide (CeO_2) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis were characterized by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and threedimensional electron tomography (3D-ET). The HRTEM images showed that the CeO₂ particles were slightly truncated revealing |220| facets. 3D-ET revealed that the CeO₂ nanoparticles exposed predominantly |200| cubic facets. The nanoparticles were truncated at the corners exposing |111|octahedral facets and at the edges |220| dodecahedral facets. Furthermore, 3D-ET revealed the presence of some tetragonal-shaped CeO₂ nanoparticles.

研究目的

固体酸化物形燃料電池 (Solid oxide fuel cell: SOFC) は高いエネルギー変換効率と環境適合性を持 つことから、今世紀の新しい低公害の電力発電として 注目を集めている¹⁻⁴⁾。SOFCの実用化のために,酸 素イオン導電性酸化物として固体電解質に利用されて いる酸化セリウム(CeO2)の合成法に関心が寄せら れている⁵⁾。また、CeO₂は様々な電極触媒に用いら れており, 電極触媒やメタノールから水素を直接生成 させる時の触媒等としても利用されている。触媒活性 を向上させるためには、①高い比表面積、②高い触媒 活性を有する表面、を持つナノ結晶を作製することが 重要となる⁶⁻⁸⁾。CeO₂は格子定数が0.543nmとなり, 蛍石構造を有していことから、すべての面が {111} に囲まれている正八面体が再安定な形状となる。しか し、触媒活性の観点からは低次な {111} や {220}, {200} の中で一番エネルギー的に不安定な {200} に囲まれ ている立方体状が好ましい。

CeO₂ナノ結晶の作製法として, 沈殿法⁹⁾や尿素分

解法¹⁰, 燃焼法¹¹, 熱分解法¹², 噴霧熱分解法¹³, マ イクロエマルジョン法¹⁴⁾ や電気化学的合成¹⁵⁾ などが 過去に報告されている。これらの手法により作製され たCeO₂ナノ粒子は正八面体をとる傾向が強いため, 最近では, 表面修飾により形態をコントロールする水 熱合成法による方法がナノ結晶の作製に用いられつつ ある¹⁶⁾。

2. 実験方法

2.1 試料作成

CeO₂ナノ粒子作製の過程としては,最初に0.1mol/1 のCe(NO₃)₃ 100mlに0.3mol/1のNaOHを100ml加え, 6時間混合することによりCeO₂ナノ結晶の前駆体を 作製した。その後,遠心分離機を用いて前駆体のみを 取り出し,蒸留水を用い数回洗浄を行った。そして, 前駆体を耐圧容器の中に入れ,CeO₂ナノ結晶の成長 に異方性をもたせるためにデカン酸を0.05-1.00g加え, 温度を400℃に上げ,10分間,水熱合成反応を行い, 室温で水に入れた。反応が終わった後,ヘキサンを3 ml加えて有機物が配位しているナノ粒子を抽出させ, 溶解度を低下させる働きがあるエタノールを10ml加 えることによってCeO₂ナノ結晶を沈殿させ,遠心分 離機により目的物を取り出した。そして,得られた CeO₂ナノ結晶を有機溶媒であるテトラヒドロフラン (THF)に再溶解させ,完全に分散させた。TEM観 察用試料は,THFに分散しているCeO₂ナノ結晶をマ イクログリッド上に垂らし,乾燥させたものを用いた。

2.2 TEM観察

今回, 超臨界水熱合成法で得られたCeO₂ナノ粒子の構造と形態の解析を高分解能電子顕微鏡(HRTEM) と3次元電子線トモグラフィ法(3D-ET)を用いて 行った。また, CeO₂ナノ粒子の表面の終端を調査す るため, イメージシミュレーションを行った。

CeO₂ナノ結晶の構造と形態の解析は、球面収差補 正装置を搭載したTEM (TITAN80-300,FEI, The Netherlands)を用い加速電圧300kVで行った。3 D-ET観察はTEM内で高傾斜が可能な試料ホルダー (E. A. Fischione Instruments Inc., U.S.A.)とHAADF 検出器と走査機能を備えたTEM (TECNAI-F20, FEI, The Netherlands)を用いて加速電圧200kVで行った。 3 D-ETのデータ取得は電子線に対して単軸に試料を 傾斜させて行った。-70°から74°まで連続的に2° 毎で試料を傾斜しHAADF-STEM像の撮影を行い, 計73枚の写真を取得した。特に高角度に散乱された電 子はHAADF検出器で集められ、その信号強度はおお よそ Z^2 に比例する (Zは原子番号)ことから,



図1 低倍によるTEM観察像

HAADF-STEM像は別名Zコントラスト像と呼ばれて いる。取得した傾斜像は, Inspect 3 D (FEI, The Netherlands)を用い相互相関関数により空間的にア ライメントを行い, SIRTにより再構築を行った。再 構築された像の可視化には, AMIRA4.0を用いた。

HRTEM像のシミュレーションはJEMSを用いて行った。ブロッホ波とマルチスライスシミュレーション の両方に対して,電子線方向に垂直な面のナノ粒子の アスペクト比は1と想定した。シミュレーションする 構造の厚さと幅は同じである。シミュレーションで用 いる全てのTEMパラメータは実験で用いたパラメー タと同じものである。

3. 結果および考察

図1は、非晶質カーボン上に分散した典型的な CeO₂ナノ粒子のTEM像を示している。結晶は主に [001] 方向に配向しており,格子縞は {200} 面に対応している。多くのCeO₂ナノ粒子の見掛けのアスペ クト比は1に近い値である。しかし、幾つかのナノ粒 子は [110] 方向に配向しているためか、若しくはナ ノ粒子の形態が直方体であるためか、見掛け上のアス ペクト比は1.4となっている。

HRTEM像(図2a)からはCeO₂ナノ粒子の表面の {001} が平滑であり,正方形の角が切り落とされてい る(つまり立方体の辺が切り落とされている)箇所で は、{220} 面が形成されていることが分かる。ブロッ ホ波とマルチスライスシミュレーションによるイメー



図2 球面収差補正電顕により取得した高分解能像(図 中にシミュレーション像も含む)

ジシミュレーションの結果(図2b)はHRTEM像と 非常に良く一致し, CeO₂の(200)表面がCe原子で終 端していることが判明した。

従来のTEM法によるCeO₂ナノ結晶の2次元観察像 (図1)からは、正方形の角の切り落とされている箇 所を正確に判断することは不可能である。しかし、3 次元再構築像の結果(図3)からは隅に $\{111\}$ 面が 存在することが確認された。

CeO₂ナノ結晶の形態は、HRTEM像より、エッジ に {220} 面が形成され図4 (a-c) に示される形状を 予測することは可能であるが、最終的には、図5の形 状であることが判明した。

CeO₂はCeの二元酸化物であり、蛍石構造をとり、 1個のCe⁴⁺カチオンを8個の最隣接O²⁻アニオンが立 方体の隅に配置されるように囲み、O²⁻アニオンは4 つのCe⁴⁺が作る4面体に囲まれている。CeO₂ナノ結 晶の場合には、有機配位子が配位エントロピーを増加 させ、立方体に [220] 面と [111] 面を形成させる要 因となると考えられ、この結果CeO₂ナノ結晶は水熱 合成法により核から成長し [220] 面と [111] 面を持 つ立方体や直方体が多く作製されることが推測され る。

4. 結論

高分解能像からはセリア粒子が {200} 面と {220} 面からなることが、3次元再構築像からは {200} 面 と {111} 面からなることが判った。これらの結果を踏まえ、セリア粒子は切頂立方八面体(もしくは切頂 直方八面体)で有ると考えられる。

材料の特性と構造のナノスケール解析は、ナノテク ノロジーやナノサイエンスの分野で極めて重要な役割 を果たしている。これまでに、2次元のTEM像によ るナノスケール材料の解析を行った論文が多く投稿さ れてきているが、2次元像からは真の3次元形態を正 確に反映することは出来ず、3次元的な物理的性質と 関連付けることは困難であった。よって、3次元のナ ノスケール材料の解析には2次元情報と3次元情報の 双方が重要である。

参考文献

 Inaba, H.; Tagawa, H. Solid State Ionics 1996, 83, 1-16.



図3 3次元再構築像



図4 高分解能像から予測されるナノ粒子の形状



図5 指数付けした面方位像
- Arai, H.; Kunisaki, T.; Shimizu, Y.; Seiyama, T. Solid State Ionics 1986, 20, 241-248.
- Yahiro, H.; Eguchi, K.; Arai, H. Solid State Ionics 1989, 36, 71-75.
- Mogensen, M.; M. Sammes, N.; *Tompett, G. A. Solid State Ionics* 2000, 129, 63–94.
- Mo, L.; Zheng, X.; Yeh, C-T. Chem. Commun. 2004, 1426-1427.
- Sayle, T. X. T.; Parker, S. C.; Catlow, C. R. A. Surf. Sci. 1994, 316, 329-336.
- Yu, J. C.; Zhang, L.; Lin, J. J. Colloid Interface Sci. 2003, 260, 240-243.
- Wang, Z. L.; Feng, X. D. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 13563-13566.
- Fierro, J. L. G.; Mendioroz, S.; Olivan, A. M. J. Colloid Interface Sci. 1984, 100, 303–310.

- Matijevic, E.; Hsu, W. P. J. Colloid Interface Sci. 1987, 118, 506-523.
- Varma, H. K.; Mukundan, P.; Warrier, K. G. K.; Damodaran, A. D. J. Mater. Sci. Lett. 1990, 9, 377-379.
- Guillou, N.; Auffredic, J. P.; Loue "r, D. J. Solid State Chem. 1995, 115, 295-298.
- Okuyama, K.; Lenggoro, I. W. Chem. Eng. Sci. 2003, 58, 537-547.
- 14) Masui, T.; Fujiwara, K.; Machida, K.; Adachi, G.; Sakata, T.; Mori, H. Chem. Mater. 1997, 9, 2197-2204.
- 15) Zhou, Y.; Phillips, R. J.; Switzer, J. A. J. Am. Ceram. Soc. 1995, 78, 981-985.
- 16) Zhang, J.; Ohara, S.; Umetsu, M.; Naka, T.; Hatakeyama, Y.; Adschiri, T. Adv. Mater., 2007, 19, 203-206.

粒子の壁面接触・帯電のミクローマクロ解析法の開発

Development of micro-macro analytical method for particle impact on a wall and impact charge

05104

代表者 山口大学大学院理工学研究科機械工学専攻 准教授 田之上 健一郎 Ken-ichiro Tanoue

Numerical simulation of impact of particles on a tubular wall in turbulent air flow has been conducted. It is found that the impact velocity normalized by the friction velocity decreased with the particle- Schmidt number. However, for larger Shmidt number, the impact velocity could not be expressed by the Schmidt number because the motion of particle depends not only on the turbulent diffusion but also on the inertia. The total impact velocity, V_{total} , increases with the air velocity, u_0 , and can be expressed by $V_{\text{total}} = k u_0^{1.1}$. The result agrees qualitatively with Masda's experimental data of the impact charge. The distribution of the total impact velocity agrees qualitatively with the experimental charge distribution.

研究目的

粉体粒子の静電気力をもちいるハンドリングのひと つとして,静電粉体塗装があげられ,溶剤を用いない 環境に優しい塗装法として注目を浴びている。この場 合,微粒子に何らかの手法で電荷を帯びさせること(帯 電)が必要である。粒子の帯電法のなかで,摩擦帯電 法が上げられる。これは,湿度などの環境条件,でも, 環境条件,とくに湿度に依存し,さらに,粒子の接触 面積,粒子と壁面との接触電位差などにも強く依存し, ハンドリングを難しくしている。さらに,粒子衝突時 に生じるコンタミネーション,粒子の衝突時の運動(水 平成分,垂直成分),初期電荷などによっても,粒子 の帯電は変化する。

しかし,ハンドリングとして粒子の帯電を利用する 場合,上述した事象を総括的に判断し,最適で安定な 粒子の帯電条件を模索する必要がある。本研究では, 著者らがこれまでに行ってきた詳細な実験データを基 に,乱流拡散を考慮した,粒子の壁面との接触および 帯電に関する数値解析コードを開発し, 粒子の帯電を 利用したプロセスの合理的な装置設計指針を提案する ことを目的とする。

1. はじめに

近年, Volatile Organic Compounds (VOC) 問題を 解決する塗装法として,接触帯電式粉体塗装が注目さ れており,自動車部品,鉄道,事務用製品など一部の 厚塗り塗装に利用されている。しかし,接触帯電式粉 体塗装において,粒子数層分といったような薄塗り塗 装を必要とする場合,粒子群は広い帯電量分布を持つ ことが予想されるため,制御が困難となっている。増 田らは,これまでに粒子径分布と帯電量分布を同時に 測定することのできるE-Spartアナライザーを用い て,空気流速,粒子径などの各操作条件における帯電 量分布の変化について検討している¹⁾。その結果,管 内衝突帯電操作において,帯電量分布は正側あるいは 負側に単に平行移動するのではなく,分布は広がる傾 向を示した。この原因について実験的に検討すること は非常に困難である。

したがって,各種粉体操作条件が衝突帯電におよぼ す影響を解析するためには,数値シミュレーションが 有効であるといえる。これまでに,粒子—流体相互作 用の同時解析に関しては,辻・田中ら,湯ら,日高ら, 堀尾らによって開発され,離散要素法を中心として, 様々な分野で成功を収めている。さらに,粒子の粉砕 条件については,斉藤・加納らの研究グループによっ て詳細に検討されている。しかし,粒子の帯電に関す る数値解析に関しては,ほとんど行われておらず,国 内では,筆者ら,綿野らの論文のみである。

本研究では,管内固気二相流乱流中における粒子の 壁面衝突速度が粒子径,空気流速によってどのように 変化するかを調べ,粒子の乱流拡散係数と衝突速度と の関係について調べた。さらに,衝突帯電実験との比 較を行った。

2. 計算方法

流体は非圧縮性乱流とし、有限体積法を用いて基礎 方程式群の離散化を行ない, SIMPLE法にもとづいて 流体の速度・圧力を求めた。乱流モデルには低レイノ ルズ型 k-εモデルを用いた。なお,計算空間は管半 径 (0.5D) × 長さ(D)の円管とした。初期条件として, 一様な流速u0, 一様な乱流エネルギー E0, 一様な粘 性散逸率 ε₀を与え,連続の式を満足させながら周期 境界条件を用いて完全発達解を得た。メッシュは40× 30の不等間隔メッシュ ($\Delta r_{\min} = 0.003D$, $\Delta z = 0.04D$) を用いた。粒子の軌跡,速度は粒子の運動方程式を□ 4次のRKG法で解くことにより決定した。粒子濃度 は希薄とし、粒子同士の接触はないとした。流路壁面 では弾性反発すると仮定した。流路中央では, 鏡面反 射するとした。また、気流の変動速度は、モンテカル 口法によって求めた³⁾。粒子は、0.47D< r <0.5D, z = 0.1Dの位置からランダムに投入した。

3. 結果及び考察

3.1 粒子軌跡

Fig.1に、 $D_p=30 \mu m$ とした場合の壁近傍における 粒子軌跡を示した。Re=10000の場合、乱流拡散によ って壁面へ到達した粒子は、衝突・飛散を繰り返しな がら下流へ向かうことがわかる。乱流拡散によって中



Fig. 1 Dependence of particle trajectories on Re in turbulent air flow. $(D_p = 30 \text{ mm})$



Fig. 2 Dependence of particle trajectories on particle size in turbulent air flow. (Re = 14000)



Fig. 3 Relationship between average impact number and *Re*.

心軸側へ移動した粒子は大きなうねりを伴いながら下 流へ向かうことがわかる。一方, Re=2000の場合, Re=1000の場合と同じ投入位置であるにもかかわら ず, 乱流拡散の影響を強く受け, 激しい振動を伴いな がら下流へ向かうことがわかる。

Fig. 2 に, *Re*=14000とした場合の壁近傍における 粒子軌跡を示した。 D_p =10mmの場合,いずれの投入 粒子についても、乱流拡散によって激しく振動し、出 口へ向かうことがわかる。一方、 D_p =100mmの場合, おおきなうねりを伴うものの、 D_p =10mmでみられた 激しい振動は消滅することがわかる。

3.2 壁面への衝突回数および衝突速度

Fig.3に,壁面への平均衝突回数のRe依存性を示した。いずれの粒子径の場合も,Reが大きくなるにつれ, 衝突回数は単調に減少することがわかる。また,D_pが大きくなるほど,衝突回数は小さくなることがわかる。

壁面衝突速度の平均値(= v_{pav}/U_0)のRe依存性を Fig. 4 に示した。 D_p =10mmおよび D_p =20mmのとき、 Reが大きくなるほど衝突速度は大きくなった。一方、 $D_p \ge 50 \mu$ mでは、衝突速度は、Reとともに増加し、 ある一定値に漸近する事が分かった。これは、粒子径 がおおきくなると、慣性力がおおきくなり、乱流拡散 の影響を受けにくくなるためであると思われる。

3.3 粒子シュミット数による衝突速度の評価

粒子軌跡から見かけの粒子拡散係数をもとめ、粒子 衝突速度との相関について調べた。Fig.5 にRe=14000, $D_p=10 \mu$ mで初期位置 r=0.475D, z=0.1Dから 投入した場合の粒子軌跡を示す。見かけの粒子拡散係 数 (D_{app}) は、次式で示すように、初期投入位置から の粒子位置との変動量の2乗を粒子が出口まで到達す るのにかかった時間 (τ) で算出した。

$$D_{app} = \frac{\sum_{i=1}^{i \max} \left(\Delta r_i\right)^2}{\tau} \tag{1}$$



Fig. 4 Relationship between average impact velocity and *Re*.



Fig. 5 Concept design for estimation of apparent particle-diffusion coefficient.



Fig. 6 Relationship between dimensionless impact velocity and particle-schmidt number.

この値を投入粒子数(20000個)で平均し,粒子シュ ミット数(Sc_p = $\mu / \rho D_{ap, pav}$)を求め,衝突速度の評 価を行った。Fig.6は、摩擦速度で無次元化した壁面 衝突速度($v_p^+ = v_{pav} / u^*$)の粒子シュミット数依存性を 示す。これより、粒子シュミット数が大きくなるにつ れ、壁面衝突速度が減少し、同時に衝突速度の変動幅 も大きくなることがわかる。これは、シュミット数が 小さい、つまり、乱流拡散の影響が大きい場合は、あ る衝突速度に収束するものの、シュミット数が大きい 場合は、乱流拡散と粒子の慣性が競合し、一意に決ま らないためであると考えられる。

3.4 本計算結果と実験結果と比較

前節までの数値計算結果と増田らによる粒子の帯電 実験結果との比較を行った。増田らによれば,粒子の 帯電量(電荷移動量)は,(2)式で表される。

$$\frac{\Delta q}{m_p} = \frac{I}{W} = k \frac{v_{\text{p,norm}}}{D_p} \Delta n \tag{2}$$

ここで、 $\Delta q/m_p$: 粒子 1 個当たりの電荷移動量 (C/kg), I/W: 質量流量W(kg/s) あたりの壁面に発生する電流 I(A=C/s), $v_{p,norm}$: 粒子の壁に対する衝突速度の垂直成分 (m/s), D_p : 粒子径(m), Δn : 衝突回数 (-), k:比例定数 (Cs/kg) であり、衝突する材質によって変化する定数である。

数値計算では、粒子軌跡がFig.7aのようになると き、それぞれの衝突速度は、Fig.7bのようになる。 式2中の衝突速度は、衝突回数当たりで平均化される ことになるので、衝突回数と衝突速度の関係は、



Fig. 7 Calculation model for impact charge of particles.

$$v_{p}\Delta n = v_{p}\Delta n$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^{\Delta n} v_{p,i}}{\Delta n} \Delta n$$

$$= V_{p,total}$$
(3)

のようにすべての衝突速度の和(総衝突速度)となる。 すなわち,計算で求まる帯電量は次のように表される。

$$\therefore \frac{\Delta q}{m_p} = \frac{I}{W} = k \frac{V_{p,total}}{D_p} \tag{4}$$

この操作をすべての投入粒子に施すと,平均帯電量は, (5)式で表される。

$$\therefore \frac{\overline{\Delta q}}{m_p} = \frac{\overline{I}}{W} = k \frac{\overline{V_{\text{p,total}}}}{D_p} \tag{5}$$

$$\mathbb{ZZC}, \quad \overline{V_{p,\text{total}}} = \frac{1}{N_{\text{In}}} \sum_{J=1}^{N_{\text{In}}} \sum_{i=1}^{\Delta n(J)} v_{p,i}(J)$$

Fig.8に計算で得られた総衝突速度の平均値と実験 で得られた平均帯電量とを比較したものを示す。なお、 粒子径は、どちらの場合も $D_p \approx 50 \mu m$ である。図より、 総衝突速度は、空気流速に対して、

$$\overline{V_{p,\text{total}}} \propto u_0^{-1.1} \tag{6}$$

で表された。一方, 衝突帯電量は,

$$\frac{I}{W} \propto u_0^{1.1} \tag{7}$$



Fig. 8 Comparison of experimental impact charge with calculated total impact velocity.

で表された。この実験データは、同じ材質(シリカ粒 子,鉄パイプ)を用いており、比例定数は一定である。 したがって、本計算結果は、衝突帯電量の実験結果と 定性的に一致することがわかる。

Fig.9に実験で得られた帯電量分布と計算で得られ た総衝突速度分布とを比較したものを示す。実験結果 は、正規分布が単純に平行移動した形状ではなく、粒 子の帯電の方向(この場合は、負帯電)に広がる、偏 った形状を示す(偏差を持つ)ことがわかる。空気流 速が大きくなるにつれ、平均値およびその偏差は大き くなることがわかる。これに対し、数値計算結果は、 空気流速が大きくなるにつれ、平均総衝突速度および その偏差は大きくなるにつれ、平均総衝突速度および その偏差は大きくなり、実験結果と定性的に一致する。 しかし、本計算では、帯電は、一方向(例えば、この 実験に対しては、負帯電の方向)で生じると仮定して いる。従って、正負にまたがった帯電量分布を再現す ることが出来ない。

この原因については,実験において,管との衝突前 に生じたものなのか,衝突後に生じたものなのか,今 後実験を通じて詳細に検討する予定である。

4. まとめ

円管内乱流中で生じる粒子の壁面衝突について,数 値計算を行い,次のような結論が得られた。

 摩擦速度で無次元化された衝突速度は、粒子シュ ミット数が大きくなるほど、減少することがわか った。しかし、粒子シュミット数が大きい場合は、 乱流拡散と慣性力とが競合するため、一意に表現 できないことが示された。
 2)総衝突速度の空気流速依存性は、帯電実験における空気流速依存性と定性的に一致し、

$$\overline{V_{p,\text{total}}} \propto u_0^{-1.1}$$

で表現できることがわかった。

3)総衝突速度分布の空気流速依存性は、帯電量分布 の空気流速依存性と定性的に一致した。しかし、 帯電量分布の符号については、今後、実験を通し て検討することが必要である。

参考文献

- 1) 増田ら:1999年度春期研究発表会講演論文集,粉体工 学会, P. 53 (1999).
- 2) J. S. Shirolkar, C. F. M. Coimbra and M. Queiroz McQuay, Fundamentals aspects of modeling turbulent particle dispersion in dilute flows, Prog. Energy Combust. Sci. 22 (1996).
- 3) Masuda, H. and K. Iinoya, *Electrification of a particle by Impact on Inclined Metal Plates*, AIChE J., 24 (1978).

ナノ粒子を用いた非鉛圧電セラミックスの開発

Development of lead-free piezoelectric ceramics using nanosized particles.

東京大学先端科学技術研究センター								
准教授	野	\square	祐	<u> </u>	Yuji Noguchi			
東京大学先端科学技術研究センター								
産学連携研究員	鈴	木	宗	泰	Muneyasu Suzuki			
	東京大学先端科学技術研究センター 准教授 東京大学先端科学技術研究センター 産学連携研究員	東京大学先端科学技術研究センター 准教授 野 東京大学先端科学技術研究センター 産学連携研究員 鈴	 東京大学先端科学技術研究センター 東京大学先端科学技術研究センター 産学連携研究員 鈴 木 	 東京大学先端科学技術研究センター 産学連携研究員 鈴 木 宗 	 東京大学先端科学技術研究センター 東京大学先端科学技術研究センター 産学連携研究員 鈴 木 宗 泰 			

The authors have succeeded in developing the highly polarization-axis oriented piezoelectric ceramics with superlattice structure by electrophoretic deposition (EPD) method under a strong magnetic field. Although this material has a small anisotropy of the crystal magnetic properties, the use of a magnetic field of 12T enables us to obtain the highly oriented ferroelectric ceramics. The increase in the grain size of the powder used for EPD resulted in a higher degree of orientation of the sintered ceramics, which is attributed to a higher rotation moment of larger grains. The highly polarization-axis oriented ceramics exhibited superior ferroelectric properties with a large remanent polarization of 26 μ C/cm² and a piezoelectric strain without hysteresis.

研究目的

近年,地球環境の悪化が急速に進行する中で,より 高機能かつ環境負荷が小さい圧電セラミックスの開発 が急務であり,緊急な課題として認識されている。様々 な電子機器に搭載されているチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT)セラミックスは,有害な鉛を含んでいるにも 関わらず,代替可能な強誘電体が無いという理由で, 現在もなお使われ続けている。固相反応法などの既存 の合成技術に立脚した非鉛圧電セラミックスの開発で は限界があることから,ナノスケールでの微細構造を 制御した新規な材料開発技術が強く望まれている。本 研究は,ナノ粒子を用いた強磁場中での電気泳動堆積 (EPD)法により,分極軸に大きく配向した高性能非 鉛圧電セラミックスを作製し,実証試験を行うことを 目的とした。

研究成果の概要

様々な電子機器に搭載されているPZTは,有害な鉛 を含んでいるにも関わらず,代替可能な強誘電体が無 いという理由で,現在もなお使われ続けている。ドー ピングや固溶体の形成など,既存の科学技術に立脚し た材料設計の延長では限界があることから,局所構造 制御を基盤とする新たな材料設計による非鉛強誘電体 の創製が強く望まれている。

本申請者は,層状強誘電体の新規な材料設計指針を 確立することを目的として,主にBiを含む層状構造強 誘電体(図1)の研究を行ってきた。

・Bi層状構造強誘電体

ビスマス層状構造強誘電体 (Bismuth Layer-Structured Ferroelectrics : BLSFs) は、一般式 (Bi_2O_2) ($A_{m-1}B_mO_{3m+1}$)で表され、酸化ビスマス層 (Bi_2O_2)とペ



図1 ビスマス層状構造強誘電体の結晶構造。Bi₂O₂ 層とペロブスカイト層が交互に積層して結晶格 子を形成。1層のペロブスカイト層に含まれる BO₆八面体の数をmで表す。本研究では、二種 類の層状強誘電体から構成される自然長格子強 誘電体(図(d))を研究対象とする。

ロブスカイト層($A_{m-1}B_mO_{3m+1}$)が交互に積み重なった 自然超格子構造をもつ(図1参照)。Aサイトには比 較的イオン半径の大きいBi, Sr, Ba等が入るのに対し, Bサイトにはイオン半径が小さいカチオンTi, Ta, Nb等が位置する。また, mはペロブスカイト層にお ける酸素八面体の数を示し, mが1から5までの BLSFがある。自発分極(P_s)は主にa軸方向に発現 する。mが奇数のBLSFでは, a軸方向だけでなくc軸方向にも P_s が現れる。^{1.2)}

本研究で対象とする自然超格子構造をの強誘電体 は、図1(d)に示すように、mが異なる2種類のBLSF が交互に積層した構造をもつ。これまでにm = 1-2, 2-3, 3-4の自然超格子構造のセラミックスが合成さ れ,^{3,4)}構造や物性に関する研究がなされている³⁻⁶⁾ 我々は、Bi₄Ti₃O₁₂(BiT, m=3)とBaBi₄Ti₄O₁₅(BBTi, m=4)から成る超格子化合物(BiT-BBTi)^{7,8)}に着目 した。BiTは、P_sは大きいものの、絶縁性を得るのが 難しい材料である⁹⁻¹¹⁾。一方、BBTiはP_sは比較的小 さいが良好な絶縁性を示し、室温での誘電率が高いこ とで注目されている¹²⁾。

・BiT-BBTi単結晶の構造,誘電特性,リーク電流特 性

図2(a)にBiT-BBTi単結晶の(00*l*)面のX線回折パ ターンを示す。*m*= 3-4 の超格子構造に起因する00*l* 回折線を確認した。図2(b)に透過型電子顕微鏡写真 を示す。*m*= 3-4 の周期構造が明瞭に観察された。一



方で、m=3-4の周期構造の乱れ(m=3の層が連続した積層欠陥m = -3-4-3-3-4-3-や、m=4の層とm=3の層とが繋がる積層欠陥)も見られた。組成分析の結果、得られた単結晶はBa欠損・Bi過剰組成($Ba_{0.75}Bi_{8.32}Ti_7O_x$)であった。この不定比性は、次式で示すように、過剰な Bi^{3+} が Ba^{2+} を置換し、電荷中性条件を満足するためにAサイト空孔(□)が生成していることを示唆している(組成式は, $Ba_{1-y}\Box_{y/3}Bi_{8+2y/3}$ Ti₇O₂₇)^{7.8,13)}。

図3にBiT-BBTi単結晶の誘電率の温度依存性を示 す。BiT-BBTiのキュリー温度(TC)は約540℃であり, BiT(約675℃)およびBBTi(約410℃)の中間温度 付近にあった。超格子構造において、単体のTCの中 間温度において両層とも同時に強誘電相転移するとい うこの結果は、BiT層とBBTi層の強誘電的相互作用 が強いことを示唆している。



図4 単結晶の分極ヒステリシス特性(25℃)

・BiT-BBTi単結晶における巨大分極の発現

図4に a 軸方向における強誘電ヒステリシスルー プを示す。BiT-BBTi結晶において 62μ C/cm²という 大きなP,が得られた。現在までのところ,このP,値は 鉛を含まないペロブスカイト型結晶で最も大きい。ま た,BiT-BBTi結晶の抗電界(Ec)は120kV/cmであっ た。ここでBiT-BBTiを構成するBiT結晶およびBBTi 結晶のP,は、それぞれ約46 μ C/cm²および15 μ C/cm² であった^{7,8)}。BiT-BBTi結晶で単体よりも大きなP, が得られたことは、超格子構造内におけるBiT層と BBTi層の強誘電的相互作用が、強誘電性歪みの増大 に重要な役割を果たしていることを示している。

・高温用圧電インジェクタ用材料の選定

本研究で開発したBiT-BBTi強誘電体の温度特性を 調査した結果,TCが540℃と高く,高温用<u>インジェク</u> <u>タ材料として有望</u>であることが判明した(図3参照)。 また,高温における圧電安定性に重要な抗電界(Ec, 図4参照)は100 kV/cm程度(PZTの約5倍から10倍) と大きく,低損失の圧電歪み特性が得られることが期 待される。ここでは,自然超格子構造を持つBiT-BBTiを選択し,強磁場電気泳動堆積によるセラミッ クス配向化による圧電性の向上を目指した。

研究開発の内容

<u> 強磁場電気泳動堆積による粒子配向化技術^{14,15)}</u>

・強磁場印加による粒子の回転

ー般に、磁性元素を含まないセラミックスは反磁性 を示し、磁場の影響を受けない非磁性体として認識さ れている。スピンが空間的に配列した強磁性体に比べ、 反磁性体の磁化率は非常に小さいものの、10⁻⁷程度の 値をとる。市場に出回っている永久磁石(0.1T程度) ではほとんど応答しない反磁性体でも,超伝導マグネ ットにより発生した桁違いに大きい10T級の強磁場中 では,磁気異方性に由来する顕著な力が働く。この反 磁性粒子に働く力は,磁場エネルギーが磁束密度の2 乗に比例することに由来し,10Tの磁場は0.1Tの10⁴倍 の磁気エネルギー空間を提供する。強磁場空間を利用 することで,磁化率の小さいセラミックスでも,その 磁気異方性を利用した材料設計や微細構造設計が可能 となる。

正方晶や斜方晶の結晶構造をもつセラミックスで は、その結晶異方性に起因した磁気異方性(Dc)が 存在する。Dcと磁場(B)との相互作用により、粒子 には次式で示す磁気トルク(T)が発生する。

$$T = -\frac{\Delta\chi VB^2}{2\mu_0}\sin 2\theta \tag{1}$$

ここで、Vは粒子の体積、μ₀は真空の透磁率、θは 粒子の磁化容易軸と磁場印加方向とがなす角度であ る。Δχが小さい反磁性体に働くTは、強磁場を用い たとしてもそれほど大きな値ではない。通常の反磁性 体粉末を固めた成形体に、10T程度の強磁場を印加し ても、粒子を配向させる程のTをは得られない。近年、 粒子同士の相互作用が弱く粘性が小さいサスペンショ ンをコロイドプロセスにより作製することで、粒子が 回転しやすい環境を構築し、磁場印加による粒子配向 が達成されている。本研究で対象とするBLSFは、重 元素のBiを含むため密度が高く、サスペンションの作 製が重要なキーポイントとなる。ここでは、物質材料 研究機構の目グループとの共同研究により、粒子同士 の分散および反発力を制御することで、BiT-BBTi粉 末の安定なサスペンションの作製に成功している。



図5 低対称性結晶構造をもつ粒子が磁場中にある時 に働くトルクと粒子の回転

・コロイドプロセスによる粒子配向環境の構築

粉末を成形して均一な微細構造を持つセラミックス を作製する手法として、コロイドプロセスが有効であ ることが知られている。コロイドプロセスでは、液相 中に粒子を均一に分散させることで、粉末の凝集を抑 制したサスペンションを利用する。液相中に粒子を分 散させる方法としては、pHの調整により粒子の表面 電位を増加させて静電反発力を高める方法などが用い られている。粒子同士の相互作用が強くて凝集してい ると、個々の粒子の回転が阻害され、磁場印加による 粒子の配列が妨げられる。コロイドプロセスにより粒 子を均一に分散することで、個々の粒子に効率よくト ルクTが働くことで、磁場による粒子配向が可能とな り、圧電特性の飛躍的な向上が期待される。

・電気泳動堆積(EPD)法による粒子堆積技術

外部から非接触で作用する電場を利用した粒子の堆 積技術の一つに、電気泳動堆積法(ElectroPhoretic Deposition: EPD) が挙げられる。この方法は、コロ イド粒子を水系・非水系溶媒中に分散させたサスペン ションに一対の電極を挿入し、外部電場を加えること で、一方の電極に帯電粒子を移動(電気泳動)させて 粒子を堆積する粉体形成技術である。EPD法は溶媒 中で帯電した粒子を外部磁場の作用により移動させ て、電極基板へ堆積させる手法である。スリップキャ ストなどの、堆積した着肉層自身がフィルターとなり 粒子間空隙を溶媒が移動する脱溶媒過程が律速となる 成形法とは異なり、粒子自身が移動する速度が極めて 速く微粒子の成形に適した方法である。基板との密着 度が高く、厚さの制御や三次元的な凹凸のある基板へ の堆積にも適している。また、近年では傾斜組成材料 などの新規なセラミックスコンポジットの作製方法と しても注目されている。

通常のEPD法では、水の電気分解で発生するガス の巻き込みによる堆積体の多孔化を防ぐために非水系 溶媒が選択される。しかし、コストが安い、環境負荷 が少ない、分散制御の容易さなどの利点から水系溶媒 でのEPDの可能性が検討され、水系溶媒でもEPD法 により緻密な成形体を作製できる手法が打越らにより 見いだされている。¹⁶⁾

・強磁場中の電気泳動堆積(EPD)法による配向体の作製

強磁場中でのEPDにおいて, 溶媒中に分散した粒



図6 強磁場電気泳動堆積法によるBiT-BBi超格子強誘電体セラミックスの分極軸配向。12Tの強磁場中で粒子(固相法により作製:粒径2μm)を堆積することで、分極軸(a軸)配向セラミックスの作製に成功。EPD後の堆積体におけるa軸配向度は7%程度であったのに対し、熱処理時の粒成長により配向度は68%まで向上

子の配向方位を磁場により固定した状態で,電場を重 畳印加することにより,基板に対する結晶配向方位の 制御を行う(図6)。超格子強誘電体の自発分極は, 主にa軸方向に発現する。この単結晶はc軸方向に比 ベa軸方向で大きな強誘電性と圧電性を示す(図1参 照)。従って,セラミックスを構成する結晶粒子のa 軸を一方向にそろえる結晶配向化により,圧電歪み特 性が飛躍的に向上することが期待される。一般に,層 状結晶の配向化は容易ではなく,配向セラミックスの 作製が本研究における最大の課題であると言える。

本研究では、物質材料研究機構(NIMS)の目グル ープとの共同研究で、強磁場中での電気泳動堆積「強 磁場電気泳動堆積法|により、強誘電体セラミックス の分極軸配向化に成功した(図7参照)。従来の配向 プロセスである反応性テンプレート法では、面内の結 晶軸(a軸とb軸)がランダムなc軸配向セラミック スしか得られない。このため, a軸方向に発現する強 誘電性を最大限に活用することはできない。一方、本 プロセスは、結晶の磁気異方性を利用する結晶軸配向 化技術であるため、c軸方向だけでなく面内のa軸方 向も揃った高配向セラミックスの作製を可能とする方 法である。原料粉末のナノ粒子化(ホソカワミクロン (株と共同)やコロイド条件の最適化により、100%配 向した擬似単結晶セラミックスの作製を目標としてい る。プロセス条件を確立し、他の超格子材料へ展開す ることで、良好な圧電歪み特性の発現が期待される。



図7 ナノ粒子から得られたBiT-BBTi配向セラミッ クスのXRDパラーン。右の温度は、ナノ粒子 の仮焼成温度。仮焼成温度の上昇に伴い粉末の 粒径が増大。EPD時の粒径が大きい程、配向 性の高いセラミックスが得られた

実験

粒子径が異なるBiT-BBTi粉末を用いて配向試料の 作製を行った。固相法により平均粒径が約1.5 μ mと 2 μ mの粉末を合成した。BaCO₃(99.99%), Bi₂O₃ (99.99%), TiO₂(99.99%)を化学量論比に対してBiが% 過剰になるように秤量・混合後, 1100℃で10時間焼成 することで, BiT-BBTi粉末を得た。ホソカワ粉体技 術研究所㈱製のBiT-BBTi微粉体(平均粒子100nmの ナノ粒子)を600℃, 700℃, 800℃, 850℃で1時間仮 焼成して粒子径が1 μ m以下の粉末を得た。

強磁場中でのEPD法によりBiT-BBTi配向堆積体を 作製した。BiT-BBTi粉末とエタノールを混合後,分 散媒を加えてスターラーと超音波分散機で攪拌し,コ ロイド溶液を作製した。この溶液を12Tの強磁場中に 置き,200Vの電圧を印加してEPDを行った。電極基 板として2cm平方のパラジウム板を用いて,陽極を 上に,負極を下に配置した(電極間隔は2cm)。鉛直 下方向へ1mm程度粒子を堆積させた。堆積体は室温 で数日間乾燥させた後,1130℃で1時間本焼成するこ とで,相対密度95%以上の高密度配向セラミックスを 得た。X線回折により構造・配向度を評価した。厚さ が0.1~0.2mm程度になるまで研磨した後に,電極と してAuスパッタを設けて,強誘電ヒステリシス及び 圧電特性を評価した。

結果および考察

強磁場EPD法による配向セラミックスの作製

12Tの磁場中でEPDした堆積体は、200の強度比が 無配向粉体に比べ大きく、若干のa軸配向性が観測さ れた。Lotgering法で見積もったEPD堆積体のa軸配向 度fは7%であった: $(f=(p-p_0)/(1-p_0), p=\Sigma I(hk_0)/\Sigma I(hk_1), p_0$ はランダム配向のp)。この堆積体を1130 で1h焼成したセラミックス(図7上)では、更に強い a軸配向が観測され、そのa軸配向度fは68%であった。

図8にホソカワ粉体技術研究所㈱製BiT-BBTi粉体 から作製した配向試料(1130℃で1h焼成)のXRDパ ターンを示す。ナノ粉末の仮焼成温度が高いサンプル ほど、セラミックスの配向度は高くなった。配向セラ ミックスの破断面SEM観察像を図9に示す。EPD時



図8 EPDに用いた粉末と配向セラミックスの電子 顕微鏡。粉末の仮焼成温度が高く粒径が大きい 程,セラミックスの配向性が高くなった



図9 EPDに用いた粉末の粒径と焼結体の配向度の 関係

-43 -



図10 BiT-BBTiセラミックスの強誘電ヒステルシス (厚さ方向)

の粉末粒径が大きくなる程,セラミックスの配向性が 高くなる傾向が観察された。そこで,固相法で作製し た粒径2.0mmの粉末を用いてEPDすることで,良好な 配向セラミックスが得られた。図10にEPD法で使用 したBiT-BBTi粉末の粒子径とセラミックスの配向度 の関係を示す。粉体粒径が大きくなる程,セラミック スの配向度は増加した。(1)式で示すように,EPD時 の粒子体積(V)が大きくなる程,粒子に働く回転トル ク(T)が大きくなり,良好な配向セラミックスが得 られたと考えられる。

粒子配向メカニズム

BiT-BBTiにおいて、磁化容易軸はa軸であり、 $\Delta \chi > \Delta \chi_{a(b)} - \Delta \chi_{c} (\Delta \chi_{a} > \Delta \chi_{b})$ となった結果、強 磁場EPD法によりa軸配向が得られたと考えられる。 BiT-BBTiの分極軸はa軸であることから、強磁場 EPD法により分極軸配向セラミックスが得られるこ とが明らかになった。BiT-BBTiの $\Delta \chi$ は、BiTと同 等の1×10⁻⁸程度¹⁶⁾と予想される。 $\Delta \chi$ が非常に小さ いにもかかわらずa軸に配向するのは、B²項が非常に 大きく、結果としてTが粒子回転に寄与する程度の値 になったためと推察される。

粒子が配向するステップとして、①強磁場によるト ルクで配向した粒子が堆積し、②焼結過程の粒成長に おいて、配向した粒子が周りの他の粒子を取り込みな がら粒成長することが分かった。強磁場中でEPDし た堆積体が、本焼成での焼結を経ることで配向度が大 きく向上する現象は、打越らがα-Al₂O₃の系でも報告 している¹⁷⁾。BiT-BBTiの系においても、EPD時の粒



図11 電界誘起歪み特性。PZTでは圧電歪みが大きいものの,圧電歪みにヒステリシスが観測された。 BiT-BBTi配向セラミックス(配向度68%)では、無ヒステリシスの良好な圧電歪み特性が得られた

子配向だけでなく焼結時の粒成長も,分極軸(a軸) 配向に重要な役割を果たすことが明らかになった。

強誘電・圧電特性評価

図11に固相法で作製した配向セラミックス(配向度 68%)の強誘電ヒステリシスループを示す(室温)。電 界Eは板状試料の厚さ方向(a(b)軸方向)へ印加した。 ランダム配向試料($P_r=14 \mu C/cm^2$,抗電界(E_c)= 112kV/cm)に比べ,配向セラミックスで大きな $P_r(26 \mu C/cm^2)$ と小さな $E_c(88kV/cm)$ が得られた。 BiT-BBTi単結晶において,a軸方向で52 $\mu/cm^2 OP_r$ が観測されている^{7.8)}。配向セラミックスで得られた 大きな P_r は,a軸配向に起因する。また,配向セラミ ックスにおける小さな E_c は,a軸配向により180°ドメ イン壁反転に寄与する実効電界が大きくなったため, 分極反転が低電界で起こっていることを示す。a軸配 向は, P_r の向上だけでなく E_c の低下(低電界での分極 スイッチング)にも有効であることが明らかになった。

強誘電・圧電特性評価

図12に電界-圧電歪み特性を示す。図(a)はPZTセ ラミックス,図(b)はBiT-BBTi配向セラミックス(配 向度68%)の特性である。PZTセラミックスに比べ, BiT-BBTiセラミックスの圧電歪みは小さいものの, 200kV/cmの電界印加時に0.05%の歪みを示した。こ の結果から得られた圧電歪み定数d₃₃は30pm/V程度で あった。

一方,非常に興味深い結果として,BiT-BBTiセラ ミックスにおいて、PZTで観測された歪みのヒステリ シスはほとんど見られなかったことが挙げられる。こ の歪み特性におけるヒステリシスは、アクチュエータ 作動時にエネルギー損失として熱になり、高周波数で の駆動時にデバイスの温度上昇をもたらす。このヒス テリシスが大きくなると、熱散逸と圧電歪み回復に要 する時間が長くなり、インジェクタの高速応答性を阻 害する。従って、高温作動および高速応答を同時に実 現するには、圧電歪み特性が低損失であることが必須 となる。PZTセラミックスでは大きな圧電歪みが観測 されるものの、圧電歪み特性に大きなヒステリシスが あるため、高速応答性と高温作動に問題がある。 (K,Na)Nb₃セラミックでも同様なヒステリシスが観測 されるため、PZTと同様の課題を克服するのは難し い。一方, 超格子構造を持つBiT-BBTiセラミックス は、非常にヒステリシスが小さく直線性の良い圧電歪 み特性を示す。低エネルギー損失で高速応答用圧電材 料として超格子セラミックスは有望であることが実証 された。

まとめ

強磁場中でのEPD法により, a軸方向に大きく配向 したBiT-BBTiセラミックスの作製に成功した。BiT- BBTiの結晶磁気異方性は非常に小さい(~1×10⁸)と 予想されるが,超電導マグネットにより発生させた 12Tという強磁場により,磁場配向が可能になったと 考えられる。仮焼成温度を変えることにより,粒径を 制御した粉体を用いて強磁場EPD法を行った。EPD 時の粒径が大きい試料ほど配向度が高い傾向を示し た。これは,体積が大きい粒子ほど強磁場によるトル クを大きく受ける為と考えられる。a軸配向した試料 のセラミックスは、ランダム配向試料よりも良好な強 誘電特性を示し、BLSFセラミックスでは著しく大き い $P_r(26 \mu C/cm^2)$ が得られた。また、圧電歪み特性 を評価した結果、非常に直線性の高い歪み特性が得ら れた。

今後の展望と課題

強磁場EPD法により作製したBiT-BBTi配向セラミ ックスにおいて、ヒステリシスのない良好な圧電歪み 特性が得られたものの、歪み量が小さいという課題が 顕在化した。この歪み量が小さいという課題の克服に は、1.強磁場EPDの条件や焼成条件の検討による配 向度の向上、2.BiT-BBTiの超格子構造の制御が有効 であると考えられる。今後は、これらEPD条件の検 討や超格子構造制御に加え、磁性元素を含む新規な超 格子強誘電体を研究対象にし、高温用圧電インジェク タ材料の研究を行う予定である。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、東大先端研の宮山教授と鈴木助手には有益なご助言を頂いた。

強磁場EPD法では物質材料研究機構の目研究員,打越研 究員,鈴木研究員に多大なるご指導を賜った。本研究は東 大先端研の小林氏・奥村氏とともに得られた成果である。 ここに謝意を記す。

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

Direct Deposition of nanoparticles films using nanoparticle beam source

05107

研究者 大阪大学接合科学研究所研究員 竹 中 弘 祐 Kosuke Takenaka

We have performed modification of yttrium iron oxide nanoparticle films in high-density RF plasmas sustained at high operating gas pressure. Experiments for argon plasma showed phase separation which occurred by oxygen deficiency and no phase transformation to YIG. Modification by adding Ar gas to oxygen gas resulted in significant structure change. These results suggest that the plasma sustained for argon/oxygen mixture gas have enough enthalpy for phase transformation to YIG. The addition of oxygen in Ar plasmas is effective for suppression of phase separation and enhancement of phase transformation to YIG.

研究目的

直径が1~10nm程度のナノ粒子は、その大きさに 起因して、量子サイズ効果、超常磁性、超塑性を始め とした極めて多様な物性を有する。このナノ粒子を、 機能性を備えたマトリックス材に分散させて、ナノ粒 子とマトリックスの相互作用を利用した新しい機能性 ナノコンポジットの創成が注目されており、すでにナ ノSi粒子分散太陽電池や透明磁性体ナノ粒子分散膜な どの研究が盛んに行われている。

機能性ナノコンポジットの性能を決定するにおいて 極めて重要な要素であるナノ粒子の物理的特性は,ナ ノ粒子のサイズだけではなく組成や結晶性,界面状態 に大きく影響を受ける。そのために,ナノ粒子の生成, および機能性ナノコンポジットの作製に際し,それら を精密に制御する必要がある。

本研究では,高圧力領域において生成した高周波誘 導結合プラズマを用いて,ナノ粒子の急速加熱・急速 冷却を行うことにより,ナノ粒子の組成・結晶性の制 御を行うと同時に,添加ガスを変えることにより所望 の表面処理が可能なナノ粒子ビーム源の開発,および 上記のビーム源を用いてナノ粒子を直接基板へ堆積す ることが可能なナノ粒子直接製膜プロセスの開発を行 うことを目的とする。

研究成果の概要

1. はじめに

酸化物系セラミックス材料は、高温での耐熱性保護 材や光デバイス,各種センサーへの応用が可能であり、 次世代の機能性材料として大いに注目されている¹⁻⁵⁾。 なかでも、イットリウム鉄ガーネット(Yttrium Iron Garnet: YIG)は、可視光領域での光磁気効果を利用し た機能性材料として、大容量情報記録媒体や、光情報 処理機器におけるアイソレータなどへの応用が進めら れている^{6.7)}。特に、YIGのナノ粒子を分散させたナ ノコンポジット材は、磁性体の特性を有し、なおかつ 高い光透過性を持つため、透明かつ10mm程度の磁性 膜が必要な、次世代のテラバイト級大容量情報記録技 術であるホログラフィック体積記録の情報記録媒体材 料として期待されている。 しかしながら、粒径が数nmから100nm程度のYIG ナノ粒子は、分子間力に伴う凝集が顕著になるうえ、 YIGナノ粒子自身が有する磁性による磁性凝集によ り、分散性よく基板上に堆積させることは難しい。そ のため、一般的にYIGナノ粒子膜の形成では、顕著な 磁性を発現しない低温相のイットリウム鉄酸化物ナノ 粒子の堆積膜を形成した後、高温で加熱処理を行いガ ーネット構造へ相転換させる方法が用いられている。 しかしながら、この方法では、熱に弱い材料を基材と して使用できないうえ、高温で処理することでナノ粒 子が粗大化するため、ナノ粒子の粒径を維持すること が困難であるという問題がある。これらの問題を解決 すべく、粒子加熱による粒の粗大化の抑制と相構造制 御が同時にできる加熱処理法と、低温での厚膜堆積法 の開発が渇望されている。

これらの問題を解決するために、本研究では、高圧 力領域において生成した高密度RF誘導結合型プラズ マを用いてナノ粒子を改質し、直接基板に堆積する技 術の開発を行った。

本報告では、高圧力領域において生成した高周波誘 導結合プラズマを用いた、ナノ粒子の組成・結晶性の 制御と所望の表面処理が可能なナノ粒子ビーム源の開 発、およびそのビーム源を用いてナノ粒子を直接基板 へ堆積することが可能なナノ粒子直接製膜プロセスの 開発を行うことを念頭に、まず高周波誘導結合プラズ マのイットリウム鉄酸化物ナノ粒子の改質における妥 当性を検討するため、イットリウム鉄酸化物ナノ粒子 を予めシリコン基板に電気泳動法により堆積し、その 基板にプラズマを照射することにより、イットリウム 鉄酸化物ナノ粒子の相構造の変化を観察した。さらに、 イットリウム鉄酸化物ナノ粒子薄膜の相構造の変化に 対する放電ガス種の影響を調べた。

2. 実験

2.1 イットリウム鉄酸化物ナノ粒子薄膜の堆積

イットリウム鉄酸化物ナノ粒子薄膜は,電気泳動堆 積法を用いてSi基板上に堆積した。図1に電気泳動堆 積装置の概略を示す。YIGの前駆体として六方晶構造 を持つイットリウム鉄酸化物ナノ粒子(ホソカワミク ロン株式会社:平均粒径30nm)を用いた。分散液は分 散媒としてエタノールを用い,ナノ粒子が5wt.%とし て調製した。陰極に製膜用電極としてSi基板を,陽極 にPtを用いた。電極への印加電圧は10V,通電時間は



Nanoparticle

Fig. 1 Schematic diagram of electrophoretic deposition system.



Fig. 2 Cross-section SEM image of Y₃Fe₅O₁₂ films deposited by electrophoretic deposition.

10分で製膜を行った。製膜後の試料の断面形状を走査 型電子顕微鏡(SEM: ELIONIX ERA-8800FE)により 観察した。図2に,堆積したイットリウム鉄酸化物ナ ノ粒子薄膜の断面SEM画像を示す。膜厚は約3μm であった。

2.2 高密度プラズマを用いたイットリウム鉄ナノ酸 化物粒子薄膜改質

図3にイットリウム鉄ナノ酸化物粒子薄膜改質で用いた,誘導結合プラズマ装置の概略図を示す。銅製コイルアンテナをアルミナ製放電管(外径17mm,内径13mm)の周りに設置した。アンテナには周波数13.56MHzの高周波電力を,整合回路を通して600W



Fig. 3 Schematic diagram of chamber.

まで供給した。放電ガスとしてアルゴン,またはアル ゴン・酸素混合ガスが用いた。これらのガスを放電管 の上流より供給し,圧力を26.6Paに維持した。イット リウム鉄酸化物ナノ粒子薄膜を堆積したSi基板は,銅 製アンテナコイルの下流側20mmに設置した。

プラズマ密度は、アンテナの接地側から下流 150mmに設置したラングミュアプローブを用いて測 定した。イットリウム鉄酸化物ナノ粒子薄膜の結晶構 造はX 線回折装置(XRD: JEOL JDX-3530M)で測定 した。

3. 実験結果

イットリウム鉄酸化物ナノ粒子薄膜の改質に用いる 誘導結合プラズマの特性を調べるために、アンテナか ら下流150mmでのプラズマ密度を測定した。図4に アルゴンプラズマにおけるプラズマ密度の高周波電力 依存性の結果を示す。プラズマ密度は、高周波電力の 増加にともない上昇し、下流領域で10¹⁰-10¹¹cm⁻³に達



Fig. 4 RF power dependence of plasma density for argon plasmas at pressure of 26.6 Pa.



Fig. 5 XRD patterns of $Y_3Fe_5O_{12}$ films exposed by Ar plasmas.

した。

この高密度プラズマによるナノ粒子の改質特性を検 討するため、イットリウム鉄酸化物ナノ粒子薄膜へプ ラズマを照射し、その相構造の変化を観察した。図5 に高周波電力600Wで生成したアルゴンプラズマを10 秒間照射したイットリウム鉄酸化物ナノ粒子薄膜の XRDパターンを示す。このXRDパターンからはYIG のピークは観測されず、斜方晶やFe₂O₃、Y₂O₃、Fe へ の相分離が確認された。Fe相の存在から、イットリウ ム鉄酸化物ナノ粒子薄膜の酸素欠損が示唆される。こ のイットリウム鉄酸化物の相分離と酸素欠損は、プラ ズマ中の酸素の有無に起因していると考えられる。

そこで、相分離抑制のために、アルゴンガスに酸素 を添加して生成したプラズマを用いたイットリウム鉄 酸化物ナノ粒子薄膜の改質を行った。図6にアルゴ ン・酸素混合プラズマを10秒間照射したイットリウム 鉄酸化物ナノ粒子薄膜のXRDパターンを示す。この XRDパターンから、YIGの明確なピークを確認でき る。またFe₂O₃, Y₂O₃やFe 相への相分離も起こって いないことがわかる。この結果から、アルゴンへの酸 素の添加が、相分離の抑制とYIGへの相変換の促進に 効果があることがわかる。さらに、この相構造の変化 から、本装置を用いて生成したプラズマがYIGへの相 変換に十分なエンタルピーを有することが明らかにな った。しかしながら、このXRDパターンからは、斜方 晶のピークも確認された。斜方晶のピークの存在は, 10秒間のプラズマ照射の間に、ナノ粒子が1800度以上 の高温に加熱されて溶解し、再び結晶化してできたも



Fig. 6 XRD patterns of $Y_3Fe_5O_{12}$ films exposed by plasmas sustained for $Ar + O_2(1,3,6\%)$.



Fig. 7 XRD patterns of Y₃Fe₅O₁₂ films exposed by plasmas sustained for 5-15s.

のと推察される^{8,9)}。

そこで、プラズマ照射時間に対する相構造の変化を 調べるために、プラズマ照射時間を5秒から15秒まで 変化させて、その相構造の変化を観察した。図7に、 照射後のXRDの結果を示す。5秒間のプラズマ照射 でYIGへの相変換が確認された。また、照射時間7秒 以上の結果では、高温相である斜方晶やYIGの明確な ピークが見られた。この結果から、わずか5秒間のプ ラズマ照射により、イットリウム鉄酸化物をYIGに相 変換可能な温度まで加熱できることが明らかになっ た。

今後の研究の見通し

本研究では、気相中でナノ粒子を改質し直接基板に 堆積することを念頭に、ナノ粒子の改質に対する高密 度プラズマの妥当性を検討するために、イットリウム 鉄酸化物ナノ粒子を予め基板に堆積し、そのナノ粒子 膜にプラズマを照射し構造の変化を調べた。その結果、 高密度プラズマがYIGへの相変換に十分なエンタルピ ーを有すること、また、YIGへの相変換にはプラズマ 中への酸素添加が不可欠であることが明らかとなっ た。

今後は,ナノ粒子を気相中へ直接,分散性良く導入 する技術,さらには,機能性ナノコンポジット形成の ためのナノ粒子のエネルギーを制御して基板に照射す る技術の開発を進める予定である。

参考文献

- X. Z. Guo, B. G. Ravi, P. S. Devi, J.C. Hanson, J. Margolies, R. J. Gambino, J. B. Parise, and S. Sampath, *J. Magn. Magn. Mater.*, 295, 145-54 (2005).
- 2) G. J. Chen, H. M. Lee, Y. S. Chang, Y. J. Lin and Y. L. Chai, J. Alloys Compounds, 388, 297-302 (2005).
- 3) T. V. Dolgova, A. A. Fedyanin, O. A. Aktsipetrov, K. Nishimura, H. Uchida, M. Inoue, J. Appl. Phys., 95, 7330-32 (2004).
- 4) S. Durcok, E. Pollert, Z. Šimša, J.-T. Hsu, Y.-J. Tsou, *Mat. Chem. Phys.*, 45, 124-29 (1996).
- 5) S. Higuchi, Y. Furukawa, S. Takekawa, O. Kamada, K. Kitamura, K. Uyeda, *Sens Actuators*, A 105, 293-96 (2003).
- 6) S. Taketomi, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, J. Magn. Magn. Mater., 222, 54-64 (2000).
- 7) R.D. Sáncheza, C.A. Ramosa, J. Rivasb, P. Vaqueiroc, M.A. López-Quintela, *Physica B*, 354, 104-107 (2004).
- 8) H.J.Van Hook, J. Ameri. Ceram. Soc. 45, 162-65 (1962).
- 9) K. Nagashio, K. Kuribayashi, Acta Materialia, 50, 1973-81 (2002).

本助成金による主な発表論文

 <u>K. Takenaka</u>, H. Nakayama, Y. Setsuhara, H. Abe and K. Nogi, "Modification of nanoparticle films with inductively-coupled high-pressure RF plasmas", Transactions of the Materials Research Society of Japan (Accepted).

学会等講演発表

- 中山 浩明,竹中 弘祐,節原 裕一,阿部 浩也,野城 清"高気圧誘導結合プラズマを用いた気相中でのナ ノ粒子改質(II)" 第67回応用物理学会学術講演会, 2006年8月29日-9月1日,立命館大学びわこ・くさつ キャンパス.
- 2. Yuichi Setsuhara, Hiroaki Nakayama, Kosuke Takenaka, Hiroya Abe and Kiyoshi Nogi, "Modifications of Oxide Nanoparticles with Highdensity RF Plasmas", The Second International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials, and Joining Technology for New Metallic Glasses and Inorganic Materials (ICCCI2006), September 6-9, 2006, Kurashiki, Japan.

- 3. Hiroaki Nakayama, Yoichi Sakawa, Kosuke Takenaka, Hiroya Abe, Kiyoshi Nogi, Yuichi Setsuhara, "Modifications of Nano-Sized Oxide Particles by High-Density RF Plasmas", Tenth International Conference on Plasma Surface Engineering, September 10-15, 2006, Garmisch-Partenkirchen, Germany.
- 4.節原裕一,中山浩明,竹中弘祐,阿部浩也,野城清, "高気圧誘導結合プラズマを用いたナノ粒子膜の改 質",第17回日本MRS学術シンポジウム,2006年12月 8日-10日,日本大学理工学部駿河台キャンパス.
- 5. 節原 裕一,中山 浩明,竹中 弘祐,阿部 浩也,野城 清,"高気圧誘導結合RFプラズマを用いたイットリウ ム鉄ガーネットナノ粒子薄膜の相構造制御",The第24 回プラズマプロセシング研究会,2006年1月29日-31日, 千里ライフサイエンスセンター,大阪.

酸化物固体電解質ナノ複合粒子の合成と焼結

Synthesis of composite nanoparticles of oxide solid electrolytes and their sintering

05108

研究者 大阪大学大学院工学研究科 准教授 小 俣 孝 久 Takahisa Omata

The synthesis of $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ core/shell nanocrystals (NCs), which are CeO_2 NCs overcoated by a thin ZrO_2 layer, has been studied together with CeO_2 , Sm_2O_3 and Gd_2O_3 doped CeO_2 and ZrO_2 NCs by a hot-surfactant colloidal method. Colloidal oleylamine solutions of the CeO_2 , and doped CeO_2 NCs with an approximately 2.0 nm diameter and ZrO_2 NCs with a 2.5~3.5 nm diameter were respectively synthesized by the thermolysis of metallic acetylacetonates and the nonhydrolytic solgel reaction of $\text{Zr}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ and ZrCl_4 . The $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ core/shell NCs have been successfully synthesized by the addition of CeO_2 NCs as seed crystals to the ZrO_2 source solution and its reaction at 300 \square . The core/shell nanostructure, which consists of a 2.4 nm diameter CeO_2 -core and 1.2 nm thick ZrO_2 -shell, was determined by its XRD and HREM results.

The synthesis of Y_2O_3 -stabilized zirconia was attempted by the following procedure: Zirconium isopropoxide, zirconium chloride and yttrium isopropoxide were dissolved in oleylamine at 60 \square for a hour. The Y-concentration of the starting solution were varied as 10, 20, 30 at% and then the solutions were heated at 340 \square for 2 h under Ar atmosphere. The products were transparent and colloidal solutions. Average particle sizes of the product powders extracted from the solutions were ranged in 2.0~2.6nm diameter. The lattice parameter, calculated from XRD patterns, increased with the analytical concentration of Y in the obtained powders. Based on these results, it was concluded that the YSZ nanocrystals were successfully synthesized. The grain growth behavior of the obtained YSZ nanocrystals was also investigated. Distinct grain growth was not observed below 800 \square ; steep grain growth occurred above 850 \square . The low temperature sintering at 600 \square of the YSZ nanocrystals using SPS technique was attempted, however, the resulting compact showed 69% of the theoretical density. Further study was needed in order to obtain the high density sample with several nm in grain size.

研究目的

エネルギー資源の有効利用と地球環境の保護のため,燃料電池システムの普及が望まれている。燃料電池システムの中でもY₂O₃安定化ZrO₂(YSZ)を電解質としたシステムは,運転温度が800~1000℃と高く天 然ガスなどの炭化水素系の燃料が使えるという利点を 有する。その一方で,動作温度が高いため起動に時間 がかかる、システム全体コストが高くなるなどの課題 を抱えている。300~500℃で運転できるシステムが開 発されれば、それは、炭化水素系の燃料を使用しつつ、 優れた起動性と低コストを併せ持ち、燃料電池システ ムの普及を促進することが可能となる。そのようなシ ステムには、300~500℃で0.1Scm⁻¹以上の導電率を有 する固体電解質材料が必須となる。本研究では, ZrO₂やCeO₂をベースにした実績と信頼性が高い材料 を用い,それらを数nmのレベルで複合化し,低温で 焼結することにより,500℃以下で0.1Scm⁻¹の酸化物 イオン導電率を有する固体電解質材料を開発すること を目的としている。

研究成果の概要

コアーシェル型CeO₂-ZrO₂複合ナノ結晶 の作製

1.1 はじめに

最近, nmオーダーの結晶からなるYSZやSm₂O₃あ るいはGd₂O₃をドープしたCeO₂(SDC,GDC)固体電解 質は, μmサイズの結晶からなるそれに比べ, O²⁻導 電率が10~100倍高いという現象が注目を集めている。 このような結晶のナノサイズ化によるイオン導電率の 増大は,低温動作固体酸化物型燃料電池へのアプロー チとして期待できる。導電率の向上は、バルク内部よ りも導電率が高い粒界もしくは粒界近傍の領域が、ナ ノサイズ化により高密度に含まれるようになったた め、と定性的には解釈されている。本研究では、Fig. 1に示すようなナノメートルオーダーでのSDCあるい はGDCとYSZの複合体により、ナノ結晶とそれらの 界面に起因する高い酸化物イオン伝導を実現しつつ、 CeO。系電解質の欠点である還元雰囲気下での電子伝 導の発現が抑制された,高性能な電解質を作り出すこ とを目指し、CeO2ナノ結晶をコアとしその表面を ZrO₂ナノ結晶で被覆したコア/シェル型複合ナノ結晶 の合成を試みた。

1.2 実験方法

CeO₂系ナノ結晶は、高沸点有機溶媒中でのアセチ



Fig.1 Schematic illustration of the fast oxide ion conductor utilizing nano-interfaces and its basic building block of GDC/YSZ or SDC/YSZ core/ shell nanocrystal.

ルアセトナト塩の熱分解により合成した。 CeO_2 の場 合は0.06mmolの $Ce(acac)_3 \cdot nH_2O \varepsilon$, SDCやGDCの場 合 は0.06mmol の $Ce(acac)_3 \cdot nH_2O \varepsilon$ 0.015mmol の Sm $(acac)_3 \cdot nH_2O \delta$ るいはGd $(acac)_3 \cdot nH_2O \varepsilon$ 3mLのオ レイルアミンに溶解し、200~240℃、30min、アルゴ ン雰囲気下で加熱した。

ZrO₂ナノ結晶は、ジルコニウムイソプロポキシド と塩化ジルコニウムとによる非水溶媒系のゾルゲル法 で合成した。ジルコニウムテトライソプロポキシドイ ソプロパノール錯体(77.5mg)とZrCl₄(58.3mg)を3mL のオレイルアミンに溶解し、それを300~340℃、30~ 60min、アルゴン雰囲気下で加熱した。

コア/シェル型CeO₂/ZrO₂複合ナノ結晶は、CeO₂ナ ノ結晶を種結晶として分散したZrO₂原料溶液を、300 ℃、60min、アルゴン雰囲気下で加熱することにより 作製した。各種ナノ結晶のコロイド溶液は、室温に冷 却後アルコールを添加し、生成物を凝集させ遠心分離 により回収した。XRDにより生成相を同定し、平均 粒径の算出した。X線小角散乱(SAXS)により、粒径 分布を求め平均粒径を算出した。ナノ結晶の質および 粒径をHREMで観察した。

1.3 結果と考察

1.3.1 CeO₂ナノ結晶

Fig. 2 (a) (b) に200℃ および240℃, 10minで合成し たCeO₂ナノ結晶のXRDをそれぞれ示す。HREM像を



Fig. 2 XRD profiles of the CeO₂ and doped CeO₂ NCs synthesized by thermolysis of metallic acetylacetonates. *D* in the figure is the average crystal size evaluated from the Debye-Scherrer equation using 220-diffraction.



Fig. 3 (a) Volume distribution of the particle size evaluated from the SAXS for the CeO₂ NCs synthesized at 200°C for 10min. D_{ave} and D_{max} indicate the average diameter and maximum distribution diameter, respectively. (b) HREM images of the CeO₂ NCs synthesized at 200°C for 10min.

示す。全ての回折線は蛍石型CeO₂のそれで指数付け でき、生成物はCeO₂と同定された。220回折線から見 積もった平均粒径は200℃で2.1nm、240℃で2.2nmで あり、僅かではあるが反応温度の増加とともに粒径は 増大した。Fig. 3 (a) にSAXSにより求めた、200℃、 10minで合成したCeO₂ナノ結晶の粒度分布を示す。平 均粒径は2.5nmで1.5~3.5nmの範囲の非常にシャープ な粒度分布であった。Fig. 3 (b) に同じ試料のHREM 像を示す。粒径約2.5nmのナノ結晶が観察された。

Fig. 2 (c)および(**d**)にSDCおよびGDCナノ結晶の XRDをそれぞれ示す。全ての回折線は蛍石型のCeO₂ に指数付けできた。より詳細な解析によっても、 Sm₂O₃やGd₂O₃の析出は認められず、生成物がSDCや GDCの単相であることが示された。1000~1600nmの 波長域に観測されるSm³⁺イオンの⁶H_{5/2}→⁶F状態への f-f遷移の光吸収からも、生成物はSDCであることが 示唆された。

1.3.2 ZrO₂ナノ結晶

Fig. 4 に300℃および340℃で合成したZrO₂ナノ結晶 のXRDを示す。全ての回折線は正方晶もしくは立方 晶のZrO₂のそれで指数付けでき,生成物がZrO₂の単



Fig. 4 XRD profiles of the ZrO₂ NCs synthesized from $Zr[OCH(CH_3)_2]_4$ and $ZrCl_4$. D in the figure is the average crystal size evaluated from the Debye-Scherrer equation using the diffraction at $2\theta \sim 20^{\circ}$

相であることが示された。粒径が小さいために回折線 はブロードであり、XRDでは正方晶か立方晶か区別 はできなかった。HREM像のFourier変換により求め た電子線回折像から、それらは立方晶と正方晶の混合 物であることが示された。2 θ ~30°の回折線から求め た平均粒径は、2.5nmから3.5nmへと反応温度と反応 時間の増加とともに増大した。SAXSにより求めた平 均粒径はXRDより見積もったそれとほぼ一致した (Fig. 5 (a))。粒度分布は、例えば平均粒径3.2nmの 300℃、30minで合成した試料では、2~5 nmの範囲 にあり、CeO₂ナノ結晶よりも若干分布が広いものの シャープであった。Fig. 5 (b)に340℃、30minで合成 したZrO₂ナノ結晶のHREM像を示す。粒径約3.5nmの ナノ結晶が観察された。

1.3.3 コア/シェル型 CeO₂/ZrO₂ナノ結晶

Fig. 6 (a) にCeO₂ナノ結晶を種結晶としてコロイド 分散させたZrO₂原料溶液の加熱により得られた試料 のXRDをZrO₂ナノ結晶(**Fig. 6 (b**)), CeO₂ナノ結晶 (**Fig. 6 (c**)), ZrO₂とCeO₂のナノ結晶の混合物(**Fig. 6** (**d**))のそれとともに示す。回折線は、ZrO₂とほぼ同 じ角度に現れた。しかし、それらはZrO₂ナノ結晶に 比べブロードであった。EDXによれば、生成相の組 成はCe 10at.%-Zr 90at.%であったが、同様な組成の



Fig. 5 (a) Volume distribution of the particle size evaluated from the SAXS for the ZrO₂ NCs synthesized at 300°C for 30 min (solid line), at 340°C for 30min (dashed line), and at 340°C for 60min (dotted line). D_{ave} and D_{max} indicate the average diameter and maximum distribution diameter, respectively. (b) HREM images of the ZrO₂ NCs synthesized at 340°C for 30min.



Fig. 6 XRD profiles of (a) the CeO₂/ZrO₂ core/shell NCs, (b) the ZrO₂ NCs synthesized at 300°C for 60min, (c) the seed CeO₂ NCs synthesized at 200 °C for 30min, and (d) the mixed powder of CeO₂ and ZrO₂ NCs, whose atomic mixing ratio is approximately X_{CeO2}: X_{ZrO2}=0.1 : 0.9. ZrO_2 と CeO_2 のナノ結晶の混合物では、二つの相の回 折線が明瞭に区別され観測でき(Fig. 6 (d))、コア/シ ェル型 CeO_2/ZrO_2 の原料溶液からの生成相が ZrO_2 と CeO_2 の単なる混合物ではないことを示した。Fig. 7 に 生成物のHREM像を種結晶の CeO_2 ナノ結晶のそれと ともに示す。生成物の粒径は約4.8nmであった。粒径 4.8nmの ZrO_2 ナノ結晶が生成したのなら、XRDの回折 線はFig. 6 (a)よりもシャープになる。種結晶 CeO_2 の 粒径が約2.4nmであったこと考慮すると、生成物は表 面を厚さ約1.2nmの ZrO_2 で覆われた、粒径約2.4nmの CeO_2 ナノ結晶、すなわち、コア/シェル型 CeO_2/ZrO_2 ナノ結晶であると結論した。

1.4 まとめ

コア/シェル型複合ナノ結晶の構成要素となるCeO₂, SDC, GDC, ZrO₂の各ナノ結晶,およびそれらの合成 方法を応用しコア/シェル型CeO₂/ZrO₂複合ナノ結晶 の合成に成功した。YSZナノ結晶の合成方法と,各種 ナノ結晶の粒成長を抑制した焼結方法などを検討し, 高イオン導電性固体電解質の作製を目指す。

2. YSZナノ結晶の合成とその緻密化の検討

2.1 はじめに

前節で述べたコア/シェル型の複合ナノ結晶を実現 するには、先に得られたCeO₂系ナノ結晶をコロイド



Fig. 7 HREM images of (a) seed CeO_2 NCs, and (b) CeO_2/ZrO_2 core/shell NCs.

分散できる原料溶液を出発としてYSZを合成する方法 を開発しなければならない。本節では、先に述べた ZrO₂ナノ結晶と同様な方法によるYSZナノ結晶の合 成を試み、得られたYSZナノ結晶の粒成長挙動とSPS 法による焼結に関する検討について述べる。

2.2 実験方法

オレイルアミンを溶媒および界面活性剤とし、ジル コニウムイソプロポキシドイソプロパノール錯体(Zr [OCH(CH₃)₂]₄・(CH₃)₂CHOH), 塩化ジルコニウム (ZrCl₄) およびイットリウムイソプロポキシド (Y [OCH(CH₃)₂]₃) との脱ハロゲン化アルキル反応によ りYSZナノ結晶を合成した。Y濃度が0,10,20,30at% になるように調整し前記の原料を60℃で1時間撹拌溶 解し、遠心分離した後の上澄み液を出発溶液とした。 出発溶液をアルゴンでバブリングしながら340℃で2 時間反応した。反応後の溶液にメタノール、ブタノー ルを加えてナノ結晶を回収し、アセトンなどを用いて 洗浄して粉末を得た。得られた粉末のXRDとICPから 生成した相とその組成を決定し、コロイド溶液のX線 小角散乱(SAXS)から粒径分布を見積もった。YSZナ ノ結晶の粉末を酸素中の各種温度で加熱後XRDから その粒径を求め、YSZナノ結晶の粒成長挙動を調べた。 超硬製ダイスを用い、SPS法によりYSZナノ結晶の緻 密化を試みた。

2.3 結果と考察

反応後の溶液は、いずれも透明なコロイド溶液であ った。回収した粉末のXRDパターンをFig.8に示す。 回折線はブロードであるが、その全てが正方晶または 立方晶の蛍石構造で指数付けでき(Fig.8中には立方 晶での指数を示す), 生成物が立方晶もしくは正方晶 のジルコニアナノ結晶であることが示された。Yの濃 度が10,20,30 at%の出発反応溶液から得られた粉末 中のYの濃度はICPで分析した結果,それぞれ7,13, 22 at%であり、生成物中のYの濃度を原料溶液の組成 により制御できることが示された。220回折線から求 めた立方晶の格子定数のYの濃度に対するプロットを Fig.9に示す。格子定数はY量の増加と共に増大し、 ZrO2中にY2O3が固溶したYSZナノ結晶が生成してい ることが示唆された。図ではバルク結晶よりも得られ たナノ結晶の格子定数が大きいことがみてとれる。こ れは、粒径の減少に伴い増加する表面エネルギーの緩 和によるものであり、多くのナノ結晶で同様な現象が 観測されている。Fig.10に得られたYSZナノ結晶の SAXSから見積もった粒径分布を示す。得られた平均



Fig. 8 XRD profiles of the YSZ, $(Zr1-xYx)O_2-\delta$, NCs synthesized by the non-hydrolytic sol-gel route using $Zr[OCH(CH_3)_2]_4$, $Y[OCH(CH_3)_2]_3$ and $ZrCl_4$ as starting materials. The calculated XRD profile of the cubic ZrO_2 is also shown as a comparison. The Y-concentration, x, is the value evaluated by ICP-AES analysis. *d* in the figure is the average crystal size evaluated from the Debye-Scherrer' s equation using the diffraction at 2θ from 20 to 80 degree. The diffraction indicated by an asterisk for ZrO_2 is attributable to that of the monoclinic baddelyite phase. The other diffractions are attributable to the cubic or tetragonal fluorite phase.



Fig. 9 Lattice parameter of YSZ NCs as a function of the Y-concentration, x in $(Zr_{1-x}Y_x)O_{2-\delta}$. Closed dots show the lattice parameter for the bulk samples. For the bulk samples of the tetragonal form with x=0.037, 0.065, 0.1 and 0.16, the plots show pseudo-cubic lattice parameter calculated from $(V \times 2)^{1/3}$, in which V is the lattice volume in the tetragonal lattice.

粒径はFig.8に示したシェラーの式から見積もった平 均粒径とほぼ一致し, SAXSの解析結果は妥当である ことを示された。平均粒径(dame)は2.0~2.6nmで、い ずれのナノ結晶も平均粒径±1.5nmに全ての粒子が分 布した。ラマンスペクトル(Fig.11)から, 生成物は正 方晶の蛍石構造のYSZナノ結晶であることが示され た。以上から、ジルコニウムイソプロポキシドおよび 塩化物とイットリウムイソプロポキシドを原料とした 脱アルキルハライド反応で、大きさ2.0~2.6nmのYSZ ナノ結晶を合成できたと結論した。Fig.12に各種温度 で加熱したZrO2およびYSZナノ結晶の結晶子径を示 す。ZrO₂ナノ結晶では500℃以上で急激に粒成長した のに対し、YSZナノ結晶では800℃以下ではほとんど 粒成長せず5nm以下のサイズが保たれた。これらよ り、800℃以下の低温で焼結できれば、シングルナノ メートルの粒径のYSZナノ結晶からなる緻密体が作製 できると示唆された。Fig.13はSPS法により緻密化を 試みた(Zr_{0.85}Y_{0.15})O_{2-d}ナノ結晶のSEM像を示す。XRD から求めた処理後の結晶子径は5.3nmであり粒成長は 生じていなかった。しかし, SEM像で見られるよう に緻密化している部分とそうでない部分、大きな亀裂 が生じている部分などが混在し、不均質であった。焼 結体の密度は理論密度の70%程度で、この条件では緻 密な焼結体は作製できなかった。

2.4 まとめ

ジルコニウム,イットリウムのアルコキシドおよび ハロゲン化物を出発とした脱ハロゲン化アルキル法で YSZナノ結晶を合成できた。YSZの粒成長は800℃以 上で急激に生じることから,800℃以下の低温で緻密



Fig.10 Number distribution of the particle size evaluated from the SAXS of YSZ, $(Zr_{1-x}Y_x)O_{2-\delta}$, NCs. d_{ave} and d_{max} indicate the average and maximum distribution diameters, respectively.



Fig.11 Raman spectra of as-synthesized NCs with x=0, 0.07 and 0.15. The bands indicated by m and t are the bands attributable to the monoclinic baddelyite and tetragonal fluorite forms, respectively. The bands indicated by asterisks should be attributable to the organic compounds adsorbed on the NCs surfaces. The excitation laser with 785 nm wavelength was used in order to avoid detecting of the photoluminescence from the organic compounds.



Fig.12 Average grain size of the ZrO_2 and $(Zr_{085}Y_{015})O_{2^-\delta}$ powders as a function of the heating temperature. The average grain size was evaluated from the XRD broadening using Debye-Scherrer's equation.



Fig.13 SEM image of the $(Zr_{085}Y_{015})O_{2-\delta}$ sinter prepared by SPS technique at 600°C under 400 MPa.

化できればYSZナノ結晶やコア/シェル型SDC/YSZ複 合ナノ結晶からなるバルク体が得られることが示され た。これまでに行ったSPS法による焼結条件下では, 緻密なYSZナノ結晶のバルク体は得られなかった。今 後焼結条件を詳細に検討し,図1に示した高性能固体 電解質を実現したい。

発表論文

- "Synthesis of CeO₂, ZrO₂ Nanocrystals and Core-Shell-Type Nanocomposites", <u>T. Omata</u>, S. Sasai, Y. Goto, M. Ueda and S. Otsuka-Yao-Matsuo, J. Electrochem. Soc. 153, A2269-A2273 (2006).
- "Colloidal Synthesis of Nanocrystals of CeO₂ and ZrO₂ Based Solid Electrolytes" <u>T. Omata</u>, S. Sasai, Y. Goto and S. Otsuka-Yao-Matsuo, Proc. 16th Iketani Conference, Masuko Symposium, pp. 75-82 (2006).
- 3) "Nanocrystals of Zirconia and Ceria Based Solid Electrolytes; Syntheses and Properties", <u>T. Omata</u>, Y. Goto and S. Otsuka-Yao-Matsuo, Science and Technology of Advanced Materials, 8, 524-530 (2007).

著 書

「ナノイオニクス―最新技術とその展望―」,シーエムシ ー出版,(第2章)(ISBN 978-4-88231-947-4)(2008).

口頭発表

- 「CeO₂, ZrO₂をベースとした複合ナノ結晶の合成とキャラクタリゼーション」、後藤 裕治、小俣 孝久、松尾 伸也、第32回固体イオニクス討論会 (2006.11).
- 2) "Colloidal Synthesis of Nanocrystals of CeO_2 and ZrO_2 Based Solid Electrolytes", T. Omata, S. Sasai, Y. Goto, and S. Otsuka-Yao-Matsuo, $16^{\rm th}$ Iketani Conference (2006.11).
- 3) "Chemical Synthesis of Nanocrystals involved in the SOFC", T. Omata, Y. Goto, K. Taniguchi and S. Otsuka-Yao-Matsuo, The 5th Petite Workshop on Defect Chemical Nature of Advanced Materials (2006.11).
- 4)「非水溶媒を用いたYSZナノ結晶の液相合成とその緻密化」、後藤裕治、小俣孝久、松尾伸也、第33回固体 イオニクス討論会(2007.12).

ー般廃棄物焼却灰からの高プロトン電導性材料の創成

Synthesis of Fast Proton Conductor from Waste Incineration Ash

05109

研究代表者	広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻							
	准教授	1	福	井	玉	博	Kunihiro Fukui	
共同研究者	広島大学大学院工学研究科物質化学シス	テ・	ム専攻	攵				
	教授	Ī	吉	\blacksquare	英	人	Hideto Yoshida	

Waste incineration fly ash could be successfully recycled into calcium phosphate hydrogel, a type of fast proton conductor. Various properties of the intermediate and calcium phosphate hydrogel from incineration fly ash were characterized and compared with those from calcium carbonate reagent. It was found that the intermediate from the incineration ash, calcium phosphate glass has lower strength than that from calcium carbonate reagent.

The electrical conductivity of amorphous and crystallized hydrogel obtained from any raw material increases exponentially with increasing temperature. However, the amorphous hydrogel from incineration ash shows higher electrical conductivity than that from the reagent. On the other hand, the crystallized hydrogel from incineration ash has lower electrical conductivity and lower crystallinity than that from the reagent. Moreover, the difference in electrical conductivity between these crystallized hydrogels decreases with temperature. These experimental results suggest that the incineration fly ash is a useful calcium source for the synthesis of calcium phosphate hydrogel.

研究目的

廃棄物焼却場等から排出される一般廃棄物焼却灰の 排出量は増加の一途を辿っており,年間700万トンを 越え,今後も増加することが予測されている。この焼 却飛灰には様々な重金属やダイオキシン類が含まれて いるため,キレート処理やセメント固化などの処理を 行った後に,最終処分場に埋立てられている。しかし, 処分場の不足や重金属の溶出がもたらす土壌汚染など が社会問題となっている。また,平成12年には「循環 型社会形成推進基本法」が制定され,「循環型社会形 成推進基本計画」が平成15年に閣議決定されるなど, 「3R (Reduce, Reuse, Recycle)」の推進が重要な社会 的要請になってきていることからも,一般廃棄物焼却 飛灰の再資源化法の開発は重要かつ急務の検討課題で あると言える。廃棄物焼却場では,廃棄物の焼却の際 に塩化水素やダイオキシンの発生を抑制するために水 酸化カルシウムや酸化カルシウムを大量に添加してい るので,一般廃棄物焼却飛灰の主成分はカルシウムと なっている。一般廃棄物焼却飛灰は主にセメントに再 利用されているほか,ゼオライト,トバモライトへの 再利用などが報告されている。

一方,リン酸カルシウムハイドロゲルは加工が容易 で固体高分子に比べ耐熱性が高く,高いプロトン電導 性を有することからナフィオンなどの固体高分子に代 わる燃料電池の電導膜などへの利用が検討されてお り, 電気二重層キャパシタや水素センサーなどへの応 用も期待されている。

そこで、本研究は焼却飛灰を高プロトン電導性材料 の一種であるリン酸カルシウムハイドロゲルへ再資源 化し、今後その需要が増大すると考えられる燃料電池 などの新規デバイスに応用することを提案するもので あり、廃棄物処理問題と水素社会の到来の促進を目指 すものである。



実験方法

原料粉体として使用した焼却飛灰の性状をTable 1 に示す。焼却飛灰の主成分はカルシウムであり,カリ ウム,ケイ素,アルミニウム,亜鉛などの金属元素が 含有されていることがわかる。

原料焼却飛灰5.0gに85wt%リン酸試薬を3.4-13.6 cm³添加し、これを1200℃の炉内で30分間溶融反応さ せ、室温まで急冷させることで中間生成物であるリン 酸カルシウムガラスを作製した。さらに、リン酸カル シウムガラスを予粉砕し、ステンレス製ボールミルで 粉砕した。このようにして作製されたリン酸カルシウ ムガラス粉末2.0gに純水2.0cm³を添加し、35℃、相対 湿度95%の条件下で48時間静置することで非晶質のリ ン酸カルシウムハイドロゲルを得た。さらに、この非 晶質リン酸カルシウムハイドロゲルを90℃の水蒸気に 6時間暴露する結晶化処理を行った。

リン酸カルシウムガラス粉末などの粒子径はレーザ ー回折散乱式粒度分布測定機(Horiba LA-920) によ って測定した。成分分析はEDX (Shimadzu EDX-800) で測定し,結晶構造測定にはXRD (Rigaku RINT-2000) を使用した。また、リン酸カルシウムハイドロゲルの 電導率は交流4端子法によってケミカルインピーダン スメータ (Hioki 3532-80) でインピーダンスを測定 することで算出した。

Table 1	Properties	of	tested	incine	eration	ash
---------	------------	----	--------	--------	---------	-----

	Ca	[wt%]	66.8
Component	Κ	[wt%]	8.0
	Si	[wt%]	6.1
	Al	[wt%]	5.8
	S	[wt%]	4.9
	Zn	[wt%]	3.0
	Other	rs [wt%]	13.9
Median diameter [µm]			60.0



Fig. 1 XRD peak charts of incineration fly ash and intermediate from phosphoric acid and incineration fly ash ((a) phosphoric acid = 3.4 cm³, (b) phosphoric acid = 6.8 cm³).

実験結果と考察

Fig. 1 に原料焼却飛灰5.0gにリン酸を3.4cm³, 68 cm³添加して作製した中間生成物および原料焼却飛灰 のXRDピークチャートを示す。原料焼却飛灰には KCl, SiCl₄などの塩化物とCaCO₃のピークが見られる のに対し,リン酸添加量が3.4cm³の場合,リン酸が過 少であるためにCaOなどの酸化物とCa₂P₂O₇, Ca(PO₃)₂などのリン酸化合物が生成している。それ に対し,リン酸添加量が6.8cm³の場合,ピークは全く 観察されず中間生成物はアモルファスとなりガラス化 していることがわかる。このことから,焼却飛灰を原 料に使用してもリン酸カルシウムガラスを合成できる ことが確認できた。

また,リン酸添加量が5.1cm³以下では中間生成物が ガラス化しないことが確認されたので,以降のは原料 焼却飛灰5.0gに対しリン酸6.8cm³を添加してリン酸カ ルシウムガラスを作製した。

ステンレス製ボールミルでリン酸カルシウムガラス を粉砕した時の粉砕時間と中位径の関係をFig.2に示 す。焼却飛灰,炭酸カルシウム試薬いずれから作製し たリン酸カルシウムガラスも粉砕時間が増加するにつ れて,その中位径は減少し,その後,ほぼ一定となっ ている。しかし,その定常値は焼却飛灰から作製した リン酸カルシウムガラスの方が小さくなっており,炭 酸カルシウム試薬から作製したリン酸カルシウムガラ スよりも機械的強度が低下していると予想される。リ



Fig. 2 Change in median diameter of calcium phosphate glass powder with pulverization time of calcium phosphate glass powder.

ン酸カルシウムガラスはカルシウムイオンによってリ ン酸塩鎖が連結される構造となっていると考えられて いる。焼却飛灰から作製したリン酸カルシウムガラス にはSi, K, Alなどの金属成分が含有されており,カ ルシウムイオンの代わりにイオン半径の異なるこれら 金属イオンがリン酸塩鎖を連結している部分があると 考えられる。このためにガラス内に歪みが残留し,機 械的な強度が低下したと考えられる。このことから, 焼却飛灰を原料とすることで粉砕に要するエネルギー を低減できると予想される。

次に、非晶質リン酸カルシウムハイドロゲルおよび 結晶化させたリン酸カルシウムハイドロゲルの特性に ついて検討する。まず、リン酸カルシウムハイドロゲ ルの水分保持力を測定した。すなわち、作製したリン 酸カルシウムハイドロゲルを37℃.相対湿度25%の環 境下で乾燥させ、その含水率変化を計測した。その結 果をFig.3に示す。非晶質ゲルの場合、乾燥開始から 6時間までの定率乾燥期間では含水率変化に原料によ る差異は見られない。しかし、平衡含水率は焼却飛灰 を原料とした場合の方が高くなっている。一方、結晶 化させたゲルの場合,乾燥開始から4時間までの定率 乾燥期間でも含水率の低下速度は焼却飛灰を原料とし た場合の方が小さく、また、平衡含水率も高くなって いる。以上のことから、焼却飛灰から作製したリン酸 カルシウムハイドロゲルの方が高い水分保持力を有す ると言える。ハイドロゲル中の水分はリン酸塩鎖と金 属元素間の結合を切断し、リン酸塩鎖中のOやリン酸 塩鎖にキレート化した金属元素との電気的引力によっ



Fig. 3 Change in moisture content with drying time for amorphous and crystallized calcium phosphate hydrogel from CaCO₃ and incineration fly ash.



Fig. 4 Conductivity of amorphous and crystallized calcium phosphate hydrogel as a function of temperature.

て保持されている考えられる。焼却飛灰から作製され たリン酸カルシウムハイドロゲルにはカルシウムより も大きなイオン価数を持つAlなどが含まれており, 金属元素と水との電気的引力が大きくなっていると考 えられる。このために,焼却飛灰から作製したリン酸 カルシウムハイドロゲルの方が高い水分保持力を有す ると考えられる。

非晶質および結晶化させたリン酸カルシウムハイド ロゲルについて電導率の温度依存性を測定した結果を Fig.4に示す。いずれの場合も電導率は温度に対して 指数的に増加していることがわかる。また,非晶質ゲ ルでは焼却飛灰を原料としたハイドロゲルの方が高い 電導率を示すのに対し,結晶化させたゲルでは炭酸カ ルシウム試薬から作製したハイドロゲルの方が電導率



Fig. 5 XRD peak charts of crystallized calcium phosphate hydrogel synthesized from CaCO₃ and incineration fly ash.

は高くなっている。さらに, 焼却飛灰から作製した結 晶化ゲルの電導率の増加勾配は炭酸カルシウム試薬か ら作製した結晶化ゲルのそれよりも高く, 両者の電導 率の差異は温度が上昇するに従って小さくなることが わかる。このことから比較的温度の高い条件でリン酸 カルシウムハイドロゲルを使用する場合, 焼却飛灰か ら作製したハイドロゲルで純水試薬から作製したハイ ドロゲルを代替することも可能であることが示唆され る。

Fig. 5 に結晶化させたリン酸カルシウムハイドロゲ ルのXRDピークチャートを示す。焼却飛灰,炭酸カ ルシウム試薬いずれを原料とした場合もCa(H₂PO₄)・ H₂Oのピークが観察される。しかし,そのピーク強度 は炭酸カルシウム試薬から作製した結晶化ゲルの方が 焼却飛灰から作製した結晶化ゲルより強くなってい る。このために,炭酸カルシウム試薬から作製した結 晶化ハイドロゲルの方が高い電導率を示したと考えら れる。また,焼却飛灰から作製した結晶化ゲルの結晶 性が低いのは,焼却飛灰に含まれる金属成分が結晶化 を阻害したためであると考えられる。

結言

- カルシウム含有率66.8 %の焼却飛灰からリン酸カ ルシウムガラス,非晶質および結晶質のリン酸カ ルシウムハイドロゲルを合成できる。
- 2)焼却飛灰から作製したリン酸カルシウムガラスの 方が炭酸カルシウム試薬から作製したリン酸カル シウムガラスよりも機械的強度が小さい。
- 3)炭酸カルシウム試薬から作製した結晶性リン酸カ ルシウムハイドロゲルの方が焼却飛灰から作製し たそれよりも高い結晶性を有し、このために高い 電導率を示す。
- 4)炭酸カルシウム試薬を原料とした場合と焼却飛灰 を原料とした場合の結晶性リン酸カルシウムハイ ドロゲルの電導率の差異は温度が上昇するにつれ て減少する。

謝辞

本研究に助成頂いた側ホソカワ粉体工学振興財団に心か らお礼申し上げます.

発表論文と学会発表

- 1)焼却飛灰及び家畜骨粉の高プロトン電導性材料への再 資源化とその利用 木戸口聡,有満直樹,福井国博,山 本徹也,吉田英人 化学工学会山口大会 2007.11.22.
- 2)焼却灰からの高プロトン電導性材料粉体の合成と利用 福井国博,木戸口聡,有満直樹,山本徹也,吉田英人 化学工学会第72年会(京都)2007.3.19-21.
- 3)一般廃棄物焼却灰からの高プロトン電導性材料の創製 木戸口聡,有満直樹,福井国博,山本徹也,吉田英人 第44回粉体に関する討論会(北九州)2006.9.20-22.
- 4) 一般廃棄物焼却飛灰のリン酸カルシウムハイドロゲルへの再資源化 福井国博,木戸口聡,有満直樹,山本徹 也,吉田英人 化学工学論文集 in Press.

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

Peculiar properties of nano water pool of W/O microemulsions

05111

研究者 岡山大学大学院自然科学研究科機能分子化学専攻 准教授 押 谷 潤 Jun Oshitani

W/O microemulsions prepared with sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT) have been used to form nano particles. Properties of the particles such as the shape and size are different from those of the particles formed with aqueous solutions. One of the possible causes of the properties is peculiar properties of the water pool of W/O microemulsions. However, the relationship between the properties of the water pool and those of the particles has not been investigated. In this study, as a first step to clarify the relationship, the peculiar properties of the water pool were investigated as a function of the size of the water pool. Light water (normal water) and heavy water were used to prepare the W/O microemulsions. Polarity, supercooling point and hydrogen bonding of the water pool and bulk water (light and heavy) were measured using fluorescent probe 1-anilino-8-naphthalene sulfonate (ANS), differential scanning calorimeter (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) respectively. It was found that polarity, spurcooling point and hydrogen bonding of the water pool are lower than those of bulk water. When light water is used to prepare W/O microemulsions, those properties are uniform at the size > 7nm, whereas they gradually become lower at the size < 7nm. In the case of heavy water, such a transition of the properties are observed at the size < 5 nm. These peculiar properties may be due to the interaction between sulfonate groups of AOT and water molecules at the interface of W/O microemulsions.

研究目的

W/Oマイクロエマルションのミクロ構造をテンプ レートとして用いたナノ微粒子生成が世界的に研究さ れている。水溶液系のみからなるバルクでの生成では 得られない形状,サイズおよび結晶性などの特異的な 粒子物性を生み出す点で,興味深い反応場であると言 える。このような特徴を生成微粒子に与える要因の1 つとして,W/Oマイクロエマルション内水相の特異 性が挙げられる。ナノ空間に束縛されたこれらの水は, バルクとは異なる性質を持つことが報告されている が、内水相のサイズを詳細に変化させての検討はされ ていないほか、それらの特異性と生成微粒子物性の関 係については不明である。そこで、本研究では、これ らを関連付ける第一段階として、内水相のサイズと極 性、凝固点および水素結合性との関係を調べ、バルク 水での値と比較することでその特異性を明らかにする ことを目的とした。

研究成果の概要

1. 緒言

近年、ナノ粒子はドラッグデリバリーシステムや癌 診断への応用が期待されている。また、工業のみなら ず、我々の身の回りではナノ粒子を含む化粧品がすで に実用化されるなど,幅広い分野で注目されており, 盛んに研究開発が行われている。これはナノ粒子が mmオーダー以上の一般の粒子と異なる特性を持つた めである。このナノ粒子を合成する方法の1つとして, W/O (Water in oil) マイクロエマルション法がある。 W/Oマイクロエマルションとは界面活性剤を用いて 油相中に微小水相(water pool)を分散させたもので ある。粒子が生成する反応溶液をwater poolとするエ マルションをそれぞれ用意し、混合・攪拌することで water poolが合一・分散を繰り返し、微小粒子合成が 可能となる。この方法では反応場であるwater poolサ イズが数nm~数十nmと小さいことや、エマルション が鋳型となるテンプレート効果により、ナノサイズか つ通常のバルク水溶液の反応では得られない形状の粒 子が生成できるという報告がされている¹⁻³⁾。また、 water pool内のpHがバルクの水溶液と異なるなど⁴⁾, water poolの特異性も報告されており、反応場である water poolの特異性が粒子の特異性を発現させる原因 になっていることが予想される。しかし、様々なサイ ズでのwater poolの特異物性と粒子の特異物性とを関 連付けた報告はされていないため、本研究ではこれら を関連付ける第一段階として, water poolサイズを 様々に変化させ、粒子物性に影響を与える可能性のあ るwater poolの極性と凝固点,水素結合性を検討した。 water poolサイズに関しては,動的光散乱法(Dynamic lighting scattering以下DLS) によりW/Oマイクロエ マルションのストークス径を測定し、水を含まない逆 ミセルのサイズを差し引くことで求めた。water pool の極性は直接測定することは出来ないため、極性によ って 蛍 光 ピーク 波 長 が 変 化 す る1-Anilino-8naphthalene Sulfonate (以下ANS)を蛍光プローブと して添加し,極性を間接的に測定した。さらに極性変 化の原因はwater pool内の水の水素結合性に起因する と考え、水素結合性の異なる軽水と重水を用いて上記 の極性測定以外に示差走査熱量測定(Differential scanning calorimeter 以下DSC) によるwater poolの 凝固点測定やフーリエ変換赤外分光(Fourier

transform infrared spectroscopy 以下FT-IR) による O-H伸縮振動の吸収ピーク測定によってwater pool内 の水素結合性を多面的に検討した。

2. 実験方法

W/Oマイクロエマルションの調製には、油相とし てイソオクタン, 界面活性剤として微粒子合成によく 用いられるSodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT) を用いた。AOTの構造式を**Fig.1**に示す。 water poolには超純水(軽水)もしくは重水を用いた。 まず、界面活性剤を含む有機相としてAOT 0.1mol/L イソオクタン溶液を10ml用意し, water poolとして所 定量の水を加えてハンドシェイクで1分間攪拌を行っ た。このとき加える水の量は、一般的にW/Oマイク ロエマルションの大きさの指標として用いられるw₀= $[H_2O]/[surfactant] が 2 ~30 (2間隔), 40, 50,$ 60, 70の19個となるよう決定した。攪拌後, W/Oマ イクロエマルションが安定になるまで静置するため20 ℃のインキュベーター内で24時間放置した。また、蛍 光測定に用いるW/Oマイクロエマルションはwater $poolに1.0 \times 10^{-4} mol/LとなるようにANSを含ませた。$ このようにして調製したW/Oマイクロエマルション を対象に動的光散乱法(DLS)を用いた粒径アナライ ザー (FPAR-1000, 大塚電子) を用いて, サイズを 測定した。本装置から得られるサイズは, water pool とそれを囲む界面活性剤を併せたW/Oマイクロエマ ルションのストークス径であるため、真空乾燥した AOTをイソオクタンに0.1mol/L溶解して得られた逆 ミセルのストークス径(3.3nm)を得られた値から差 し引くことでwater poolのみのサイズの概算値を得 て,これをwater poolサイズとした。分光蛍光光度計 (F-2500, HITACHI) を用いてANSの蛍光スペクト ルを測定し(励起波長370nm), 蛍光波長を求めた。 20℃から-90℃にW/Oマイクロエマルションを冷却す る過程での固液相変化に伴う発熱ピークをDSC (Pyris



Fig. 1 Structure of the AOT molecule.

1 Perkin Elmer) により測定し, water poolの過冷却 温度を測定すると共に, FT-IR (Nicolet4700 Thermo Electron) によりwater poolのOH伸縮振動ピークを 測定した。なお, 重水で調整したエマルションは w_0 2 8で相分離を起こしたため, 上層を各測定の対象とし て用いた。

3. 結果と考察

Fig.2に w_0 に対するwater poolサイズの結果を示す。 重水で調製されたW/Oマイクロエマルションは w_0 ≥ 30では相分離を起こして測定不可能であったためこれ 以降の検討から除外した。 w_0 ≤30では軽水・重水での 差は見られず,w0の増加とともにwater poolサイズ は増加する結果となった。また、 w_0 ≤20ではwater poolサイズがシングルナノになっていることからも非 常に小さいことがわかる。次に、**Fig.3**に得られたサ イズに対する蛍光ピーク波長のグラフを示す。すべて のサイズにおいてバルクの水(軽水:515nm,重水:



Fig. 2 Dependence of water pool size on w_0 .



Fig. 3 Dependences of fluorescence wavelength on water pool size for H₂O and D₂O.

520nm)よりも短波長となっており極性が低下してい ることが確認された。また、7nm以上では波長は約 490nmで一定となっており、これはアセトン60%水溶 液の極性と同程度であることが確認された。また、7 nm以下ではwater poolサイズの減少によってさらに 極性が低下していることが明らかとなった。重水で調 製されたW/Oマイクロエマルションの極性も低下し、 軽水で調製されたW/Oマイクロエマルションと同様 の変化傾向を示したが、変曲点が5nmであり、軽水で 調製されたW/Oマイクロエマルションの変曲点より 小さくなることが確認できた。続いて、Fig.4にwater poolサイズに対してFT-IRのスペクトルピーク波数を 示す。すべてのサイズでバルクの水(軽水: 3404cm⁻¹, 重水: 2502cm⁻¹) よりも高波数となり水素 結合力が低下していることが確認された。また、蛍光 測定と同様に7nmを変曲点とした変化傾向も確認で き、重水で調製されたW/Oマイクロエマルションの 変曲点が7nmから5nmに変化していることも確認さ れた。続いて、Fig.5にwater poolサイズに対する凝固



Fig. 4 Dependences of wave number on water pool size for H₂O and D₂O.



Fig. 5 Dependences of freezing point on water pool size for H₂O and D₂O.

点の結果を示す。すべてのサイズでバルクの水(軽水: -21.8℃,重水:-11.3℃)よりも凝固点が低下してお り水素結合力が低下していることが確認された。また, 蛍光測定・FT-IR測定と同様に7nmを変曲点とした 変化傾向が確認でき,やはり重水で調製されたW/O マイクロエマルションの変曲点が7nmから5nmに変 化していることも確認された。

4.考察

まず,変曲点(軽水:7nm,重水:5nm)以上の W/Oマイクロエマルション内water poolがバルク,つ まり通常の物性と異なったのは、以下に示す「サイズ 効果」によるためではないかと考えた。そのイメージ 図をFig.6に示す。通常のバルクの水はそれぞれが水 素結合によりつながっており水素結合ネットワークの ようなものが形成されていると考えられる。これに対 して, W/Oマイクロエマルション内のwater poolは数 nm~数十nmと非常に狭い空間であるため、水構造が 変化し、水分子の自由度が低く、運動性も抑制されて いのではないかと考えられる。その結果、水素結合角 に歪みを生じる等して水素結合が低下したのではない かと推察できる。また、そこに蛍光試薬であるANS が存在すると、通常、励起光を照射された蛍光試薬は 励起によりさらに分極し、溶媒和分子を再配置しよう とする。バルクでは水素結合ネットワークを解して再 配置が次々と伝播していくため、大きなエネルギーを



Fig. 6 Schematic drawing of hydrogen bond of bulk water and water pool.

消費し,エネルギーの低い長波長の蛍光を放出するが, Water poolは水素結合ネットワークが不完全なためバ ルクほど再配置が伝播せず,エネルギーを消費しない ため,エネルギーの高い短波長の蛍光を放出したと考 えられる。

続いて、変曲点以下で水素結合力がさらに低下し、 同様に極性もさらに低下する変化については、変曲点 以上よりさらに水構造が変化していることが考えられ るため、FT-IRスペクトルをさらに詳しく解析した。 AOT/イソオクタン系エマルション内の水に関して は、FT-IRにより盛んに研究されており、FT-IRスペ クトルを分割するという手法により、以下の4種類の 水に分類されるという報告がなされている⁵⁾。 ①Water pool中心付近の自由水。

②AOTの対イオンであるNa⁺に水和した水。
 ③AOTの親水基であるSO₃⁻と相互作用した水。
 ④AOTの炭素鎖にトラップされた水。

この分類と対応するwater poolの図をFig.7に示す。 そこで本研究でもFT-IRスペクトルを既報と同様に4 つのガウスピークに分割し、そのピーク面積割合から water poolの水の割合を求めた。Water poolサイズに 対する面積割合の結果をFig.8に示す。界面の親水基 であるSO₃「基と相互作用した水が7nm以下で急激に 増加しており、代わりに中心付近の水やNa⁺と水和し た水が減少していることがわかる。これから変曲点以 下では界面と相互作用した水が徐々に支配的となって いることが推測される。界面にあるSO₃「基は水和構造 破壊的な性質をもっており、界面と相互作用した水分 子同士の水素結合を切断すると考えられ、これが水素 結合力低下を引き起こし、極性低下したと考えられる。 またサイズが小さくなるほど界面の影響を受ける水分



Fig. 7 Schematic drawing of assortm of water pool.



Fig. 8 Dependence of area ratio on water pool size.

子の層が中心部分にまで及ぶと考えられるため,サイ ズが小さくなるにつれて徐々に極性が低下した事と合 致する。また,重水で調製されたW/Oマイクロエマ ルションの変曲点が軽水の変曲点より小さなサイズに なったことについては,重水は水素結合力が強いため, 水和構造破壊性を持ったスSO3 基が近づいてきても水 素結合が切れにくく,これを切るためにはより界面が 近付く,つまりサイズが小さくなる必要があると考え た。この重水による変曲点変化の結果も界面と水との 相互作用を示す重要な結果であるといえる。

5. 結 言

本研究では、W/Oマイクロエマルション内water poolの極性と水構造について蛍光測定等を用いて検討 を行ったところ、サイズ効果による水構造変化によっ て水素結合角の歪み等が生じ、水素結合力の低下が引 き起こされた。また、これに伴う極性の低下が示唆さ れた。また、変曲点以上ではサイズ効果による一定の 極性低下を示すのに対して、変曲点以下ではサイズ効 果に加えて界面のSO₃ 基と水との相互作用によってさ らなる極性低下が示唆された。また、W/Oマイクロ エマルションによる粒子合成の報告ではw₀=10~30の 条件が多く、これはサイズに置き換えると**Fig.9**に示



す斜線部の範囲であるため変曲点付近で粒子合成を行っていることになる。変曲点前後での極性の違いが粒 子物性に影響を及ぼすことも考えられ、本実験からは、 今後、water poolの特異物性と粒子物性との関連性を 明らかにする上で非常に有用な知見が得られたと考え ている。

参考文献

- 1) M. Li, and S. Mann, *Langmuir*, **16**, 7088-7094 (2000).
- 2) A. Filankembo, S. Giorgio, I. Lisiecki and M. Pileni, J. Phys. Chem B, 107, 7492-7500 (2003).
- 3) I. Lisiecki, J. Phys. Chem B, 109, 12231-12244 (2005).
- 4) M. Hasegawa, Langmuir, 17, 1426-1431 (2001).
- 5) G. -W. Zhou, G. -Z. Li and W. -J. Chen, *Langmuir*, **18**, 4566-4571 (2002).

学会発表

- (篠原将浩, 押谷潤, 後藤邦彰: "W/Oマイクロエマル ション内water poolの固液相転移と水構造の検討", 粉体工学会春期研究発表会講演論文集 (2006), pp.37-38.
- 2) 篠原将浩,吉田幹生,後藤邦彰,押谷潤:"AOT系 W/Oマイクロエマルションの水相量増加に伴うサイ ズの特異的変化の支配要因",粉体工学会秋期研究発 表会(2007), pp.21-22.

微粒子分散系の大規模シミュレーションの実現

Toward Large-Scale Simulations of Dispersions of Small Particles

05112

研究代表者	京都大学大学院工学研究科化学工学専攻							
	准教授	山	本	量		Ryoichi Yamamoto		
共同研究者	京都大学大学院工学研究科化学工学	的事攻						
	博士後期課程2年	岩	下	拓	哉	Takuya Iwashita		

We have developed a unique method for direct numerical simulations (DNS) of dense colloidal dispersions. This method enables us to compute the time evolutions of colloidal particles, ions, and host fluids simultaneously by solving Newton, advection-diffusion, and Navier-Stokes equations so that the electro-hydrodynamic couplings can be fully taken into account. The electrophoretic mobilities of charged spherical particles are calculated in several situations. The comparisons with approximation theories show quantitative agreements for dilute dispersions without any empirical parameters; however, our simulation predicts notable deviations in the case of dense dispersions. Recently, our DNS code was modified to take into account the effect of Brownian motions of the particles. The new code has been applied to several cases where coupling between hydrodynamic interaction and the thermal fluctuation becomes important. Striking examples include chain formations of likely charged particles due to the application of external electric fields and dynamics of chain conformations fluctuating in host fluids. We also observed clear tendency of the shear thickening behavior when we apply shear flow to dense colloidal dispersions. The origin of the thickening will be studied in future.

研究目的

本研究で対象とする微粒子分散系の場合,溶媒を構成する分子の大きさや運動の時間スケールは微粒子の それらより何桁も小さく,シミュレーションのスケー ルを前者にあわせると意味のある結果を得るまでには 天文学的な計算時間が必要になる。逆に微粒子の方に スケールをあわせると,今度は現実と乖離した仮想的 なモデルを用いざるを得ず,実際の物質との対応が希 薄になる。このようなマルチスケールの階層性こそが 微粒子分散系のシミュレーションを困難にしている最 大の要因であり、この問題を克服した新しいシミュレ ーション法の開発が望まれている。そこで我々はハイ ブリッド型分子動力学法を提唱し、開発を行っている。 これまでの基礎研究の成果を踏まえ、本研究により、 より大規模・高精度のシミュレーションを実現し、微 粒子分散系の研究の発展を目指す。

研究成果の概要

1. 序論

シミュレーションの立場から見た微粒子分散系の特 殊性は、まず系の緩和時間の長さにある。代表的なコ ロイド分散系では、粒子の運動だけでなく周囲の流体 やイオン雰囲気による長距離相互作用のために大規模 な協調運動が起こり、微視的な時間スケール(~10⁻¹⁰ 秒)とはかけ離れた10²~10³秒にも達する緩和時間を 示す。コロイド分散系の長時間緩和現象は通常の分子 動力学シミュレーション等で解ける時間範囲(~10⁶ 秒)からかけ離れているので、有効な粗視化モデルが 構築され、メソシミュレーションの手法が発達した。

本稿ではまず,最近我々が開発したメソスケールの シミュレーション手法と,濃厚なコロイド系へのその 手法の応用について紹介する。具体的に扱う問題は, 代表的なソフトマターでありながらこれまで理論的な 解析の難しかった荷電コロイド系の電気泳動現象であ る。さらに,最近最も価格比性能の高いマルチコア CPUを使用したシミュレーションプログラムの並列 化についても取り組んでいる。

2. 計算方法

微粒子・コロイド分散系のシミュレーションを行う 場合、周りにある溶媒やイオンの自由度を何らかの形 であらわに取り扱うか、それをあきらめて微粒子のみ で閉じたモデルに還元するかの選択がある。後者の場 合,数値的には簡単であるがモデルの妥当性に問題が 残る。前者がより正確なのは言うまでもないが、すべ ての自由度をミクロな粒子として取り扱うことは、残 念ながら世界最速のスーパーコンピュータをもってし ても実現不可能である。コロイドだけを粒子として. 溶媒を連続体として扱うハイブリッドなモデル化がこ のような場合に有効である。溶媒の自由度は完全に消 去するのではなく、連続体として粗視化したメソスケ ールの変数として取り扱う。この場合、コロイド粒子 と溶媒の相互作用を粒子界面での境界条件として与え ると数値計算の効率が悪く、多粒子分散系の数値計算 が不可能となる。

これまでにも流体粒子法¹⁾などのユニークな解決策 が提案されているが,我々はコロイド粒子と溶媒の界 面に滑らかなプロファイル(Smoothed Profile)を用 いて連続的に取り扱うという単純なアイディアでこの 困難を回避できることを示した。液晶溶媒に分散した 多数の粒子を対象とした世界で初めてのシミュレーシ ョン²⁾や,流体力学相互作用を正確に計算する手法 の開発³⁾に成功している。我々の方法は適応の範囲 が大変広く,水中の生体分子や界面が関与する問題, 機能性材料開発,マイクロ流体デバイスやマイクロラ ボ等の諸問題への応用が可能である。このようなメソ スケールの移動現象では流体のレイノルズ数が小さい ために,いわゆる乱流の効果は無視することが可能で ある。逆に熱や物質の拡散の効果が大きくなり,イオ ンの分布や分子の配向など溶媒の内部自由度の影響も 重要になる。多彩な現象が報告されているが,理解は 進んでおらずシミュレーションによる解析が有効であ る。

最近行った拡張では、ナノ・マイクロスケールで無 視することができない熱揺らぎの効果を粒子へのラン ダム力として導入した。これによりブラウン運動と粒 子間の流体力学相互作用を同時に正しく考慮すること が可能となり、本シミュレーション手法で解析可能な 系はさらに広がっている。

3. 結果と考察

電解質溶液中を電気泳動するコロイド粒子系への応 用結果を図1,図2に示す。このシミュレーションで は、コロイド粒子、イオンの濃度場、溶媒の流動場の



図1 荷電コロイド粒子の電気泳動の直接シミュレー ションの概要


図2 コロイド粒子分散系の電気泳動速度に対する体 積分率依存性。濃厚な領域では異なる粒子の電 気二重層の重なりが顕著になり,簡単なモデル 計算の結果から大きくずれる

3つの自由度をそれぞれの第一原理に基づいて扱って いる⁴⁾。印加する外部電場が弱いときには泳動速度 も遅く,イオンはコロイド粒子の周りにほぼ等方的に 分布しているが(図1),外部電場が大きくなると泳 動速度は早くなり,外部電場の効果と溶媒との摩擦の 2つの効果により,イオンの分布は彗星が尾を引くよ うに非等方的になる。これによって生じる外部電場と 電気泳動速度との非線形性について詳細な解析を行な った。また,世界で初めて多粒子電気泳動の定量的な シミュレーションに成功した(図2)。ここで用いた シミュレーションプログラムは、フリーウエアとして WEBで公開されている $^{5)}$ 。

最近では流体中に分散した微粒子のブラウン運動を 考慮するための拡張を行なった。その結果を図3に示 す⁶⁾。イオンのない微粒子と溶媒だけの単純な系で計 算を行い,自己速度相関関数の計算を行った。ここで 注目すべきは長時間領域での挙動であり,通常のラン ジュバン方程式から求まる指数減衰ではなく,流体を 介した運動量輸送の効果に由来する f^{3/2}というべき則 で減衰する長時間テイルを示している。今回の拡張に よりブラウン運動と流体力学相互作用を正確に考慮し たシミュレーションを実現でき,両者の競合が重要な 役割を果たす微粒子分散系の幅広い問題への適用が可 能になった。

最後にシミュレーションプログラムの並列化につい て述べる。これまでのプログラムでは単一のCPUで の実行を念頭に置いていたため、取り扱える粒子の数 は最大で数百個程度であった。粒子の沈降や凝集など の問題をシミュレーションするには、より多くの粒子 数を扱う必要がある。最近インテル社などから相次い で発売されたマルチコアアーキテクチャーのCPUは 他の高性能CPUに比べて圧倒的に価格比性能に優れ ており、大規模シミュレーションを行なうための実行 環境として申し分ない。本研究では、これまでの単一 CPUのプログラムを基にして、シミュレーションの 並列化に取り組んだ。その結果、1 CPUに4コアあ るXeonプロセッサーを2 個用いることで、単一CPU



図3 左:コロイド粒子の並進運動の自己速度相関関数。長時間側で流体力学的な挙動が 正しく再現されている。右:溶媒中で熱的に揺らいでいるコロイド粒子のスナップ ショット。矢印は溶媒の流速ベクトルであり、粒子の熱運動よって揺らいでいる



図:分子動力学法とコロイドシミュレーションの接続 図4 荷電コロイド系のマルチスケールシミュレーションの概念図

ている。8コアCPUなど更なるマルチコア化が計画 されているので、今後より大規模な微粒子分散系のシ ミュレーションに取り組むことが可能な状況となって いる。

今後の研究の見通し

ここまでのシミュレーションでは、ミクロ階層を統 計力学的な近似理論を用いてメソ階層に吸収してい る。しかしながら、このような近似理論による取り扱 いが難しい問題も多い。例えば多価イオンを含む電解 質溶液ではイオン強結合の状態が容易に実現し、強く 相関した個々のイオンによりコロイド粒子間の相互作 用も大きな影響を受ける。場合によっては同一符号の 電荷を持つコロイド粒子間に静電引力が働くといった 奇妙な現象が起こるが、このような場合に有効な近似 理論はない。

我々は、メソ階層のシミュレーションにミクロな分 子動力学シミュレーションを接続することによって、 この問題を根本から解決しようと考えている。図4の 様に自由度をイオンとコロイド・ホスト流体に分割 し、それぞれミクロとメソでモデルを与えることで統 計力学的に矛盾のない独自の手法の開発に着手してい る⁷⁾。

参考文献

- H. Tanaka and T. Araki, Phys. Rev. Lett. 85, 1338 (2000); H. Kodama, K. Takeshita, T. Araki, and H. Tanaka, J Phys.; Condens. Matt. 16, L115 (2004).
- 2) R. Yamamoto, Phys. Rev. Lett. 87, 075502 (2001); R. Yamamoto, Y. Nakayama, and K. Kim, J. Phys.; Condens. Matt. 16, S1945 (2004).
- 3) Y. Nakayama and R. Yamamoto, Phys. Rev. E 71, 036707 (2005); Y. Nakayama, K. Kim, and R. Yamamoto, cond-mat/0601322.
- 4) K. Kim, Y. Nakayama, and R. Yamamoto, Phys. Rev. Lett. 96, 208302 (2006).
- 5)荷電コロイド分散系シミュレータ:KAPSEL, http://www-tph.cheme.kyoto-u.ac.jp/kapsel/
- 6) T. Iwashita, Y. Nakayama, and R. Yamamoto, 準備中.
- JST-CREST「ソフトマターの多階層/相互接続シミ ユレーション」、http://multiscale.jp/

学会発表等

- 岩下拓哉,名嘉山祥也,山本量一,"微粒子分散系の直 接数値シミュレーション [P]",ソフトマター第2回 公開シンポジウム(名古屋)2008/01/07-08.
- Takuya Iwashita, Yasuya Nakayama and Ryoichi Yamamoto, "The velocity autocorrelation function of a Brownian particle by direct numerical simulation: Generalized Langevin equation and Long time tail [P]", Symposium on the 50th Anniversary of the Alder transition kanazawa, 2007/11/29-30.
- 3. 岩下拓哉,名嘉山祥也,山本量一,"ニュートン流体中

に分散したブラウン粒子に対する付加質量の影響 [P]",日本機械学会 第20回計算力学講演会 CMD2007 (京都市) 2007/11/26-28.

- 4. 岩下拓哉, 名嘉山祥也, 山本量一, "非圧縮性ニュート ン流体中に分散したブラウン粒子に対する直接数値計 算手法 [P]", 第1回ソフトマター物理若手勉強会(広 島県) 2007/08/27-29.
- 5. 岩下拓哉, 名嘉山祥也, 山本量一, "新しい直接数値計 算法による高分子鎖の緩和ダイナミクス", 第12回高 分子計算機科学討論会(滋賀県) 2007/08/9-10.
- 6. Ryoichi Yamamoto, Takuya Iwashita, Kang Kim, and Yasuya Nakayama, "Direct Numerical Simulations of Colloidal Dispersions under External Fields", The YITP workshop on "New Frontiers in Colloidal Physics: A Bridge between Micro- and Macroscpic Concepts in Soft Matter" (Kyoto, Japan) 2007/07/25-27.
- Ryoichi Yamamoto, Takuya Iwashita, Kang Kim, and Yasuya Nakayama, "Direct Numerical Simulations of Colloidal Dispersions under External Fields" [P], Soft, Complex, and Biological Matter Conference (SOCOBIM-2007): Satellite Conference of IUPAP Statphys 23 (Terrasini, Sicily, Italy) 2007/07/15-19.
- 4. 山本量一"外場下のコロイド分散系の直接数値計算"
 [P],科研費特定領域研究「非平衡ソフトマター物理学の創成:メソスコピック系の構造とダイナミクス」
 第2回領域研究会(米沢市)2007/06/21-23.
- 9. 岩下拓哉,山本量一,"ブラウン運動を考慮したナノス ケール微粒子系の新しい直接数値計算手法",粉体工 学会2007春季研究発表会(東京都)2007/05/22-23.
- 岩下拓哉,山本量一,名嘉山祥也,"流体力学相互作用 を考慮したブラウン運動する微粒子の直接数値計算"
 [P],日本レオロジー学会2007第34回年会(京都市) 2007/05/14-15.
- 11. 岩下拓哉,山本量一,名嘉山祥也,"流体力学相互作用 を考慮した高分子鎖のダイナミクス",日本物理学会 2007春季大会(鹿児島市)2007/03/18-21.
- 12. 山本量一, 岩下拓哉, 名嘉山祥也, "熱揺らぎと流体力 学相互作用を考慮した微粒子分散系のシミュレーショ ン", 化学工学会第72年会(京都市) 2007/03/19.
- 山本量一, "ソフトマターのマルチスケールシミュレ ーションを目指して"[招待講演], 第5回北大シミュ レーションサロン(HSS)ワークショップ(札幌市) 2007/03/16.
- 14. 岩下拓哉,山本量一,名嘉山祥也,"熱揺らぎと流体力 学相互作用を考慮した高分子鎖の緩和シミュレーショ ン",ソフトマター第一回公開シンポジウム(東京) 2007/03/15-16.

15. 山本量一, "ソフトマターの計算機シミュレーション" [特別セッション招待講演],東京大学物性研究所短期 研究会「計算物性科学におけるスーパーコンピュータ 利用の現状と展望」(千葉県柏市) 2006/12/12.

発表論文

- Ryoichi Yamamoto, Kim kang, and Yasuya Nakayama, Strict simulations of non-equilibrium dynamics of colloids, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 311, 42-47 (2007).
- Ryoichi Yamamoto, Kim kang, and Yasuya Nakayama, KAPSEL: Kyoto Advanced Particle Simulator for ELectrohydrodynamics-Toward Direct Numerical Simulations of Colloidal Dispersions-, KONA, 24, 167-182 (2006).
- Kang Kim, Yasuya Nakayama and Ryoichi Yamamoto, Direct Numerical Simulations of Electrophoresis, Phys. Rev. Lett., 96, 208302 (2006).
- 4. Kang Kim, Yasuya Nakayama and Ryoichi Yamamoto, Simulating electrohydrodynamics in charged colloidal dispersions: A smoothed profile method, AIP Conference Proceedings, 832, 251-256 (2006).
- 5. Yasuya Nakayama, Kang Kim and Ryoichi Yamamoto, Hydrodynamic effects in colloidal dispersions studied by a new efficient direct simulation, AIP Conference Proceedings, 832, 245-250 (2006).
- 6. 山本量一 荷電コロイド分散系の計算機シミュレーション セラミックス, 43, 77-86 (2008).
- 7.山本量一 コロイド系のハイブリッドシミュレーション 高分子, 56, 1001 (2007).
- 8. 山本量一, 米谷慎, 奥薗透, 福田順一 液晶の計算機シミュレーション 液晶, 11, 259-266 (2007).
- 9. 名嘉山祥也,金鋼,山本量一 コロイド分散系の直接数値シミュレーション ケミカルエンジニヤリング,52,340-345 (2007).
- 名嘉山祥也,金鋼,山本量一
 Smoothed Profile 法によるコロイド系の直接数値シミ ユレーション 粉体工学会誌,44,191-197 (2007).
- 金鋼,名嘉山祥也,山本量一 荷電コロイド分散系の直接数値シミュレーション — KAPSELの原理と操作一 粉体工学会誌,44,28-36 (2007).

チタン酸化物ナノシート液晶の配向制御と光触媒機能

Orientational control and photocatalytic properties of liquid crystals composed of titanium oxide nanosheets

05115

研究者東京農工大学大学院共生科学技術研究院

准教授 中 戸 晃 之 Teruyuki Nakato

Liquid crystals composed of colloidally dispersed inorganic nanosheets were prepared by exfoliation of layered titanium and niobium oxides, and orientation of the nanosheets was controlled. Dispersed state of the nanosheets in the liquid crystalline colloids prepared from $K_4Nb_6O_{17}$ was irreversibly modified with concentrating the colloid, the modification which was monitored at different hierarchies: molecular to sub-mm level. A cationic porphyrin was added to the colloid as a spectroscopic probe, and its spectral profile successfully detected the modification of the dispersed state; the spectral response indicated alteration of molecular-level environment given by the nanosheets. Macroscopic observations with fluorescence optical microscopy and TEM showed buckling and aggregation of the nanosheets upon the concentration, indicating macroscopic change of the dispersed state of nanosheets. Moreover, macroscopic ordering of the nanosheets was aligned with external forces. Nanosheets were successfully aligned homeotropically on various substrates at cm level. This alignment was transformed to homogeneous under an external AC electric field. On the other hand, the colloidally dispersed nanosheets exhibited photocatalytic activity that is an intrinsic property of the titanium and niobium oxides. The nanosheet colloids generated hydrogen under UV irradiation. Sacrificial hole scavengers were unnecessary for the hydrogen generation because propylammonium ions used as the exfoliating reagent were present near the nanosheets to work as the hole scavenger.

研究目的

層状の結晶構造をもち光触媒機能を有するチタン・ ニオブ酸化物を剥離させた超薄層の液晶(以下「ナノ シート液晶」と呼ぶ)を調製し,液晶の配向秩序を制 御する。次に,得られたナノシート液晶を利用して, 特徴的な光触媒機能を発現させる。研究の新規性は, (i)無機異方性微粒子を液晶状態で利用する新しい 機能物質系を提案すること,(ii)光触媒活性をもつ チタン・ニオブ酸化物の剥離によって新規な液晶光触 媒を開発すること―にある。これまでの無機材料開発 が結晶の堅牢な構造と精密な原子配置をどう活用する かの考え方で行われてきたのに対し、本研究では、剛 直な無機結晶を柔軟でゆらぎのある秩序構造(液晶) へ変換するという,逆の発想による機能発現をめざす。

層状物質を剥離させて得られるナノシートが液晶性 を示すことは、粘土コロイドの性質の一つとして1930 年代から知られていたが、現代科学の視点で再発見さ れたのは2001年にフランスのグループによってであ る。その意味で、新規性の非常に高い物質系であると

Sample	Nanosheet content /mol-Nb ₆ O ₁₇ ⁴⁻ dm ⁻³	Preparation procedure
1	2.5×10^{-3}	Starting unconcentrated colloid including H ₂ TMPyP
		$(H_2 TMPyP/Nb_6O_{17} \approx 5 \times 10^{-3})$
2a	4.8×10^{-2}	Concentrating 1
2b	2.5×10^{-3}	Re-diluting 2a with water
3a	1.8×10^{-1}	Concentrating 1
3b	2.5×10^{-3}	Re-diluting 3a with water
4	2.5×10^{-3}	Concentrating a dilute colloid of 2.5×10^{-3} mol-
		$Nb_6O_{17}^{4-}$ dm ⁻³ excluding H ₂ TMPyP to 2.8×10^{-1}
		mol-Nb ₆ O_{17}^{4-} dm ⁻³ , adding H ₂ TMPyP
		$(H_2 TMPyP/Nb_6O_{17} \approx 5 \times 10^{-3})$, and then re-diluting
5	2.5×10^{-3}	Adding KCl to 1 up to 1.2×10^{-3} mol dm ⁻³

 Table 1
 Liquid crystalline nanosheet colloids prepared in the present study.

言える。我々は、2002年にチタン・ニオブ酸化物ナノ シートの液晶性を発見し、以後、我々とフランスの2 グループのみが継続的な研究を行っている。しかもこ れまでの研究は、基礎研究が中心であり、ナノシート 液晶の材料応用はほとんど開拓されていない。ナノシ ート液晶が光触媒の研究で用いられた例もない。

本研究では、このような背景にもとづき、チタン・ ニオブ酸化物ナノシートの用途開拓の第一歩として、 液晶の特徴を生かすための配向制御技術を検討すると ともに、チタン・ニオブ酸化物の特性である光触媒機 能が、ナノシート液晶の状態でどのような特徴をもっ て発現するかを調べた。ナノシート液晶の配向秩序制 御法として、ナノシートの部分凝集や外部電場印加を 検討した。また、ナノシート液晶の光触媒機能として、 水からの光触媒的水素発生を試みた。

研究成果の概要

チタン・ニオブ酸化物ナノシート液晶の 部分凝集

チタン・ニオブ酸化物ナノシート液晶は,層状のチ タン・ニオブ酸化物を剥離させて得られる超薄層(ナ ノシート)が,水に分散して形成する,リオトロピッ ク液晶である。コロイド分散したナノシートがエント ロピー効果によって配向し,液晶性を示す。ナノシー トは負電荷を帯びており,そのコロイドである液晶は 熱力学的準安定相である。したがってナノシートの分 散状態は,試料調製履歴の違い(例えば洗浄の程度) などによって変わり得る。換言すれば,系の条件を微 妙に変えることで,液晶の配向秩序を変化させられる だろう。本研究では,この考えにもとづき,液晶を加 熱濃縮することで,ナノシートの部分凝集を誘起し, その分散状態を変化させらることを試みた。

層状酸化物K₄Nb₆O₁₇を水中で剥離させ、ナノシート がコロイド分散した液晶を調製した。このコロイド液 晶に、電解質であり分光プローブとしても働くカチオ ン性ポルフィリン(以下H₂TMPyPと表記)を加え。 さらに353 Kでの加熱による濃縮と再希釈とを2通り の条件で行った。H₂TMPyPの添加を加熱濃縮後に行 った試料、および加熱濃縮に変えて電解質を添加した 試料も調製した。調製した試料の一覧をTable 1に示 す。得られた試料に対して、蛍光顕微鏡およびTEM 観察によってナノシートのマクロな状態を、ポルフィ リンの分光学的検討からミクロな状態を、それぞれ調 べ、液晶の加熱濃縮がナノシートの分散状態に及ぼす 影響を検討した。

加熱濃縮により、ナノシートの分散状態に変化が生 じた。Fig.1に各試料の可視吸収スペクトルを示す。 420nm付近に出現するH₂TMPyPのSoret帯吸収の形状 が、試料によって異なっている。未濃縮の試料(sample 1) は水溶液中のH₂TMPyPと同様のスペクトル形状 を示す(Fig. 1b)が、加熱濃縮された試料(samples 2a, 3a) は分裂した吸収帯を示した (Fig. 1c, e)。 吸収帯の分裂は、濃縮された試料を元の濃度まで再希 釈した試料 (samples 2b, 3b) でも維持されている (Fig. 1d, f)。吸収プロファイルの変化は、H₂TMPyP 周囲のミクロ環境が加熱濃縮によって変化し、その変 化が不可逆的である, すなわち再希釈後も記憶されて いることを意味する。加熱濃縮によるH2TMPyPのミ クロ環境の変化については、H₂TMPyPを加熱濃縮後 に加えた試料(sample 4)のスペクトルが示唆を与 えた。この試料は、未濃縮試料と同じSoret帯の吸収 プロファイルを示し (Fig. 1g), この結果から, 濃縮



Fig. 1 Visible absorption spectra of (a) H_2TMPyP aqueous solution $(1.3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$, (b) sample 1 (starting unconcentrated nanosheet colloid), (c) sample 2a (moderately concentrated nanosheet colloid), (d) sample 2b (re-diluted sample 2a), (e) sample 3a (highly concentrated nanosheet colloid), (f) sample 3b (re-diluted sample 3a), (g) sample 4 (nanosheet colloid where H_2TMPyP was added after concentration), and (h) sample 5 (electrolyte-added nanosheet colloid).

によって、H₂TMPyPのアクセスできない閉塞空間が 形成されると考えられる。濃縮前にH₂TMPyPを加え た場合は、H₂TMPyPは閉塞空間にトラップされ、そ のミクロ環境を反映してスペクトル形状が変化する。 濃縮後に加えた場合は、閉塞空間内部に侵入できない ので、スペクトルは変化しない。閉塞空間は、加熱濃 縮過程でナノシートが変形、凝集して形成されるもの と予想される。

この予想は、試料のmmレベル観察によって裏付け られた。Fig.2に、未濃縮試料(sample 1)と濃縮 試料(sample 3 a)の蛍光顕微鏡像を比較して示す。 未濃縮試料では、H₂TMPyP由来の蛍光が一様に観察 される(Fig.2a,視野が一様に明るく見える)。これ に対し濃縮試料では、蛍光が観察される部分とそうで ない部分とが見られる(Fig.2b,視野中に明部と暗 部がまだらに見られる)。両試料とも、H₂TMPyPが すべてナノシートに吸着していることは、遠心分離後 の上澄みにH₂TMPyPが存在しないことで確認してい る。したがって濃縮試料では、ナノシートは凝集し、 ドメインを形成していると考えられる。また、ナノシ



Fig. 2 Fluorescence microscope images of (a) sample 1 (starting unconcentrated nanosheet colloid) and (b) sample 3a (highly concentrated and rediluted nanosheet colloid).



Fig. 3 TEM images of the niobate nanosheets recovered from (a) sample 1 (starting unconcentrated nanosheet colloid) and (b) sample 3a (concentrated nanosheet colloid).

ートのTEM像をFig.3に示す。未濃縮試料中のナノ シートが薄片状の形態をとり互いに独立して観察され るのに対し,濃縮試料中のナノシートは折れ曲がった 形状で凝集して存在している。以上より,ナノシート 液晶を濃縮すると,シートが凝集,変形し,ドメイン を形成することが結論された。

このような加熱濃縮によるナノシートの形態の変化 は、電解質効果によるものである。ナノシート液晶に 対して加熱濃縮に代えて電解質を添加したところ、得 られた試料(sample 5)は、加熱濃縮処理を行った 試料と同様の吸収スペクトルを示した(Fig.1h)。ナ ノシートは荷電粒子であるので、電解質共存下では電 気二重層が遮蔽され凝集する。我々の実験結果は、同 様の状況が液晶の加熱濃縮によっても発生したことを 示している。



Fig. 4 Schematic illustration of the microscopic event which the niobate nanosheets experience. The colloidally dispersed nanosheets are crumpled and partly aggregated with concentrating the sample. H₂TMPyP molecules that are electrostatically bound to the nanosheets are confined in the internal microvoids formed by wrinkling the nanosheets.

以上より,ナノシート液晶の加熱濃縮による変化は, 模式的にFig.4のように描くことができる。未濃縮の 液晶中では,ナノシートは薄片状の形態を保ってコロ イド分散している。加熱濃縮を行うと,ナノシートは 湾曲し,または折れ曲がり,凝集する。このとき,凝 集したナノシートどうしの間に空隙が生じる。ナノシ ートがH₂TMPyPを巻き込んで変形,集合することに より,H₂TMPyPを巻き込んで変形,集合することに より,H₂TMPyPは凝集したナノシートの内部空間に 固定化される。H₂TMPyPは、ナノシートと反対符号 の電荷をもつイオン種であるので,その周囲にナノシ ートを引き寄せ,凝集を促進する役割を果たしている と考えられる。

2. チタン・ニオブ酸化物ナノシート液晶の電 場による配向制御

ナノシート液晶の外場によるマクロ配向制御として、K₄Nb₆O₁₇剥離ナノシートの液晶について、基板と 電場による配向制御を行い、液晶の光学応答から配向 変化を検討した。ナノシート液晶をITOセルに封入し て、交流電場を印加した。ITO基板は配向膜やラビン グによって、表面状態を変化させた。電気光学応答と して複屈折を観察し、液晶の配向変化を検討した。

電場を印加しないとき、ナノシートは基板に対して 垂直に配向した。配向膜には、親疎水性の異なる、 SiO₂, TiO₂, Al₂O₃とポリイミドを用いた。しかし、 いずれの場合でもナノシートは垂直配向した。また、 膜にラビング処理を施しても同様であった。これらの ことからナノシートは、基板の種類にかかわらず垂直 (ホメオトロピック) 配向することが分かった。

Fig.5に,垂直配向させたナノシートを初期状態と して,交流電場を印加したときの,液晶の配向変化を 示す。液晶は,初期状態では、メソゲンであるナノシ ートが基板に垂直に配向しているため,複屈折を示さ



Fig. 5 Alignment change of the liquid crystalline nanosheet colloid monitored by transmittance under an external AC electric field.

ない。この試料に電場を印加すると複屈折は徐々に大 きくなり、ナノシートの配向が基板に平行な配向へと 変化していることを示す。変化は数分の時間スケール で起こり、完全な平行配向は得られなかった。また、 電場を停止すると垂直配向への緩和が起こった。しか し完全には初期状態に戻らず、一部のドメインは平行 配向を維持し続けた。これらの配向変化の原因は、ナ ノシートのサイズが大きい(mmレベル)ためである と考えられる。

ナノシートコロイドによる水からの光触媒 的水素発生

ナノシート液晶を利用した光触媒反応を探索する第 一段階として、K₄Nb₆O₁₇の剥離ナノシートのコロイド を用いて、水の光分解に対する活性を調べた。液晶性 を示すナノシートのコロイドに紫外光を照射し、ガス クロマトグラフを用いて水素発生量を測定した。

Fig. 6 に種々の光触媒懸濁液からの紫外光照射にと もなう水素発生量を示す。比較として示したTiO₂(JRC TIO-4) やK₄Nb₆O₁₇の懸濁液が,犠牲剤の添加なしで は水素発生をほとんど示さなかったのに対し,ナノシ ートのコロイドは,犠牲剤を添加しないでも水素を発 生した。メタノールを犠牲剤としてコロイドに加え, 同様の光照射実験を行ったところ,ナノシートのコロ イドの水素発生量は,メタノールがない場合とあまり 変わらなかったものの,TiO₂,K₄Nb₆O₁₇にメタノー ルを添加した系よりも高い活性を示した。これらの結 果より,チタン・ニオブ酸化物の剥離ナノシートのコ ロイドが,元の層状結晶と同様の光触媒作用を示すこ とを確認した。



Fig. 6 Hydrogen evolution from the nanosheet colloid and suspensions of $K_4Nb_6O_{17}$ and TiO_2 upon UV irradiation.

今後の研究の見通し

本研究ではまず, ナノシートが荷電粒子であること を利用して, 電解質効果によって形態や分散状態の変 化を誘起できることを示した。この結果は, 液晶の内 発的な配向制御へと展開できる。このとき, ポルフィ リンのような機能性有機色素を系に共存させてナノシ ートの状態変化に巻き込ませることで, 色素を特異な ミクロ環境に置くことができる。これは, 液晶中のナ ノシートが機能分子の"ソフトマトリクス"となり得 ることを示す。ナノシートが提供するミクロ環境で, 色素がどのような光物理あるいは光化学挙動を示すか が,今後の検討課題となる。さらに,色素の光機能を 組み込んだ多機能性ナノシート液晶への展開も期待さ れる。

また, 基板や外部電場を利用した, 液晶のマクロ配 向の制御にも成功した。これは, ナノシート液晶の外 場による配向制御に初めて成功したもので, 今後のナ ノシート液晶の応用展開に大きく貢献し得る成果であ ると考えている。本研究ではさらに, チタン・ニオブ 酸化物のナノシート液晶が, 元の層状結晶と同様に, 半導体光触媒活性を有することを示した。今後は, 配 向制御と光触媒作用とに関する要素的知見を集積さ せ, マクロ配向を規制した液晶場での光触媒反応を開 拓してゆきたい。

発表論文

T. Nakato and J. Sugawara, "Colloidal State of Exfoliated Oxide Nanosheets of Layered Niobate Characterized with a Molecular-level Spectroscopic Technique and Macroscopic Observations", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2007, 80, 2451-2456.

学会発表

T. Nakato, J. Sugawara, Y. Yamashita, and S. Hashimoto, "Liquid Crystals of Oxide Nanosheets Prepared by Exfoliation of Layered Niobates and Titanates", Int. Symp. on Zeolites and Microporous Crystals 2006 (ZMPC 2006), August 31, 2006 (Yonago, Japan).

中空・複合バイオマテリアルのメカノプロセッシング

Mechano-processing of hollow and/or composite bio-materials

05119

研究代表者	長崎大学工学部材料工学科	助	教	兵	頭	健	生	Takeo Hyodo
共同研究者	長崎大学工学部材料工学科	教	授	江	頭		誠	Makoto Egashira
	長崎大学工学部材料工学科	教	授	清	水	康	博	Yasuhiro Shimizu
	長崎大学大学院生産科学研究	宅科						
	博士征	发期副	果程	神	谷	和	孝	Kazutaka Kamitan

Core/shell microspheres (core : polymethylmethacrylate (PMMA, ca. 90 μ m in diameter), shell : hydroxyapatite (HA) mixed with a small amount of fumed silica) could be prepared by employing a mechanofusion system. The shell thickness and surface roughness of hollow microspheres, which were obtained by heat-treatment (1200°C in air) of the core/shell microspheres, could be controlled by adjusting the mixing ratio of HA-based powders and PMMA microspheres in the raw materials. A mixture of the core/shell composites and a HA sol was subjected to firing at 1200°C in air to prepare porous HA bodies. The amount of protein adsorbed increased with an increase in pore volume of the porous HA bodies.

研究目的

これまで、我々の研究グループでは、メカノフュー ジョンシステムなどのメカノプロセッシング技術を用 いて各種セラミック中空粒子を開発してきた^{1~4)}。こ の手法では、ポリマー球状微粒子(テンプレート、粒 径:1~100µm)の表面にセラミック微粉末を均一に コーティングすることによりコア(ポリマー球状微粒 子)/シェル(セラミック微粉末)複合粒子を作製した のち、ポリマーを急速熱分解することにより、セラミ ック中空粒子が得られる。そのため、中空粒子の大き さはポリマー球状微粒子の粒径に大きく依存し、噴霧 熱分解法などにより得られた中空粒子^{5.6)}に比べて、 その粒径を精密に制御することができる。また、その 機械的強度は、他に報告されている同じオーダーの大 きさのセラミック球状粒子に比べて非常に大きい⁴⁾。 そこで我々は、この中空粒子作製技術を応用すること により、骨代替セラミック材料を開発することができ ると考えた。本研究では、ヒドロキシアパタイト(HA) をセラミック源とし、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 球状微粒子をテンプレートとしてメカノフ ュージョンプロセスによりコア (PMMA) /シェル (HA) 複合粒子を作製するとともに、その熱分解よ りHA中空粒子を得ることを目的とした。また、それ らを利用して、生体組織が侵入可能な連結開気孔を有 するHA多孔体を形成するとともに、その物理的特性 やタンパク質吸着特性をメカノフュージョンプロセス を利用せずに作製したHA多孔体と比較した。

実験方法

Ca (NO₃)₂×4H₂O (1.67mol dm⁻³) およびP₂O₅ (0.5mol dm⁻³) をエタノールに溶解・混合し室温で撹拌

(10min) したのち、恒温槽中で保持(60℃, 4h) す ることにより、標準ヒドロキシアパタイト(HA)ゾ ルを得た。このHAゾルを乾燥(80℃, 24h)させ、 焼成(700℃, 2h)することによりHA粉末を得た。 次に、得られたHA粉末(4~6g)とPMMA球状微 粒子(7.5g, 綜研化学製, MR-90G, 平均粒径:約 90µm) およびシリカ (0.4g, Aldrich製, ヒュームド シリカ)をメカノフュージョン処理(ホソカワミクロ ン株式会社製AM-15F, 回転速度:1000rpm, インナ --回転壁間距離:1.0mm, 処理時間:30~90min) により複合化した。実際に使用したメカノフュージョ ンシステムの写真を図1に示す。インナーピースと高 速回転するチャンバーの壁との間で、PMMA球面に HAと少量のシリカが圧密複合コーティングされ、ス クレーバーで掻きだされる。また同時に、HAおよび シリカの凝集状態がときほぐされることが期待でき る。得られた複合粒子は、空気流通下の高速昇温炉中 で熱処理(1200℃, 2h)してPMMAの熱分解(400 ℃付近)とセラミックスの焼結処理を行うことにより, HA中空粒子を得た。なお、得られた複合粒子および 中空粒子を、それぞれc-HA(n-m)およびh-HA(n-m) (cまたはh: compositeまたはhollowを意味する, n: HAの添加量 (g), m:メカノフュージョン処理時間 (min)) と表記する。

バルク多孔体は、複合粒子c-HA(4-90)あるい はc-HA(6-90)をHAブルと適量混合し(c-HA (n-90):HAブル=2.5:2.0(重量比)),加圧成形・乾 燥(80℃,24h)することにより得られたHA・ PMMA成型体を、1200℃で2h焼成することにより作 製した。場合により、高濃度HAブル(Ca(NO₃)₂×



図1 メカノフュージョンシステム内部の粉末処理部分 (作動時は密閉されてチャンバーが高速回転)

4H₂O: 2.08mol dm⁻³, P₂O₅: 0.63mol dm⁻³) あるいは 低濃度HAゾル (Ca(NO₃)₂×4H₂O: 0.84mol dm⁻³, P₂O₅: 0.25mol dm⁻³) も利用した。得られた試料は, それぞれHA(4-90) PBあるいはHA(6-90) PB(A) (PB: 多孔体を意味する, A:使用したHAゾルの種 類(H(高濃度HAゾル), S(標準HAゾル), L(低 濃度HAゾル))) と表記する。比較として,複合粒子 の代わりにPMMA球状微粒子そのものを用いて作製 した多孔体 (PMMA-PB(A)) も得た。

得られた試料は、走査型電子顕微鏡(SEM、日立 製作所製S-2250N)により微細構造を観察するととも に、水銀圧入法(マイクロメリティックス社製 AutoPore IV)により細孔分布を評価した。さらに、 HA多孔質体のタンパク質吸着特性を評価した。すな わち、HA多孔体をウシ血清アルブミン(BSA)のリ ン酸緩衝生理食塩水溶液(60ml dm⁻³)に浸漬し、一 定時間後、Bradford法⁷⁾によりBSA吸着量を測定した。

結果と考察

1. HA中空粒子

まず、メカノフュージョンプロセスを利用して得ら れたHA被覆PMMA複合粒子のSEM写真を図2に示 す。メカノフュージョン処理時間が長くなるとともに、 複合体粒子表面の凹凸は小さくなった。これは、処理 の初期段階ではHAの大きな凝集塊状物がそのままコ ーティングされていたものの、メカノフュージョン処 理による圧縮・せん断応力により凝集状態が破壊され 平滑化されたためと考えられる。さらに、処理時間の 長い試料においてHA添加量を少なくしたところ、表 面の凸凹がかなりなくなり、比較的均一にHAおよび シリカがPMMA表面にコーティングされていること が確認できた(図2(d))。ただし、中空粒子を得る 場合には、ある程度のコーティング量が必要であるこ とがわかった。図3に, c-HA (n-90) 試料を熱処理 して得られたHA中空粒子(h-HA (n-90))のSEM写 真を示す。HA添加量の多いh-HA(6-90)の場合で は焼成後にほとんど割れは観察できず、完全な中空粒 子として得られたのに対して、h-HA(4-90)では 酸化物壁の厚さが薄いために中空構造が崩壊してしま った。このように、本手法により中空粒子を得るため には、PMMA球状微粒子の表面に比較的厚めの酸化 物コーティングが必要であることがわかった。



図2 メカノフュージョン処理により得られたHA被覆 PMMA複合粒子(c-HA (n-m))のSEM写真



図3 熱処理により得られたHA中空粒子 (h-HA (n-90)) のSEM写真

2. HA多孔体

複合粒子表面が比較的平滑であった90分間メカノフ ユージョン処理試料(c-HA(n-90), n=4,6)と HAゾルを利用して2種類のHA(n-90)PB(S)を 作製した。その結果,SEM写真(図4)で確認でき るように、メカノフュージョン処理によりコーティン

グされた中空形状を維持した多孔質体が得られ, 双方 にあまり微細構造の違いは見られなかった。一方、メ カノフュージョン処理を施さずにHAゾルとPMMAの みで作製したPMMA-PB(S)は、HA(n-90)PB(S) に比べるとHA壁厚が非常に薄いこと、PMMA微粒子 の形状に依存する球状細孔間を連結する細孔がはっき りと確認できることなど、多くの違いが確認できた。 また、数値としては示すことができないが、明らかに HA (n-90) PB (S) のほうがPMMA-PB (S) に比 べて高い機械的強度を示した。そこで、その細孔構造 を水銀圧入法により調査した。その結果, 図5に示す とおり、PMMA-PB(S)の細孔はよく発達しており、 中心細孔は約60umで非常に大きな細孔容積(9.83cm³ g⁻¹) を示したのに対して、メカノフュージョン処理 した複合粒子を利用して作製した2つの多孔質体は, ともに約30µmの中心細孔と小さい細孔容積(1.53お よび1.83cm³ g⁻¹)を示した。そこで、さらに微細構造 の改善を図るために、多孔体調製時に用いるゾル濃度 が多孔体の形態に及ぼす影響を調査した。得られた試 料のSEM観察結果からは、あまり大きな微細構造の 違いは見られなかったが、水銀圧入法で細孔分布や細 孔容量を調べた結果、図6に示すように変化した。す なわち, HA (4-90) PB (A) の場合, HAゾル濃度 を変えても中心細孔径に違いは見られないが、細孔容 積はHAゾル濃度を低下するとともに徐々に小さくな るのに対して、表面積は逆に増加する傾向を示した。 これは、メカノフュージョン処理して得られた複合粒 子の間隙にHAゾルが添加される際に、すべての細孔 にHAゾルが均一に中空粒子表面に修飾されるわけで はなく、充填されている間隙とほとんど充填されてい



図4 HA多孔質体の表面および断面のSEM写真



ない間隙が存在するためと考えられる。一方, PMMA-PB(A)においては,表面積はHAゾル濃度 の低下とともに増加するのに対して,細孔容積はA=S が最も大きく,中心細孔径もA=Sで一番大きな値(約 60µm)を示した。この試料はメカノフュージョン処 理していないため,低濃度HAゾルを利用するだけで は多孔質体のセラミック壁の機械的強度が十分ではな く,水銀を圧入する際に容易に破壊されたため, PMMA-PB(L)がPMMA-PB(S)に比べて小さい 細孔容量を示したものと考えられる。

これらの6試料について、タンパク質の吸着特性を 評価した。試験を開始して5分後および30分後のタン パク質吸着量の変化を表面積および細孔容積に対して 図7にまとめた。表面積とタンパク質吸着量との間に は関連性が全くないのに対して、細孔容積が増加する とともにタンパク質吸着量が増加することが確認でき た。このことから、タンパク質吸着量を増やすために は、表面積を大きくするばかりでなく、それを有効に 活用できる大きな細孔容量が必要であることがわかっ た。さらに、HA(4-90)PB(A)は、PMMA-PB(A) に比べて直線の傾きが大きい。HA(4-90)PB(A) の細孔容積が小さいことも一因と考えられるものの、 メカノフュージョンを活用した多孔質体作製法を最適 化してHA(4-90)PB(A)の細孔容積を大きくす



 図7 HA (4-90) PB (A) およびPMMA-PB (B) の タンパク質吸着量(実験開始後5分あるいは30分) の(a)表面積および(b)細孔容積に対する変化 ることができれば、PMMA-PB(A)よりもタンパク 質吸着量が増加する可能性があると期待できる。

結論および今後の展望

メカノフュージョンプロセスを利用して様々なHA 材料を作製する技術を構築した。まず,HA粉末と PMMA球状微粒子をメカノフュージョン処理するこ とにより,HAがPMMA表面に比較的均一にコーティ ングできた複合粒子を作製できることがわかった。ま た,それを焼成することによりHA中空粒子が得られ ること,その表面性状や壁厚はメカノフュージョン処 理時間やその際のHAとPMMAの混合比により,それ ぞれ制御できることがわかった。さらに,この複合粒 子を利用することにより,比較的しっかりとしたHA 壁を有する多孔質体が得られることを確認した。今後 は、メカノフュージョンプロセスをさらに精密に制御 することにより複合粒子のHA被覆状態をより均一化 し、より良質な中空粒子や多孔質体を開発していく所 存である。

参考文献

- T. Kato, H. Ushijima, M. Katsumata, T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira, "Preparation of Core/Shell Microspheres of Polymethylmethacrylate/Alumina by Mechanofusion as a Precursor of Hollow Alumina Microspheres", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **376**, pp. 101-106 (2002).
- T. Kato, H. Ushijima, M. Katsumata, T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira, "Fabrication of Hollow Alumina Microspheres via Core/Shell Structure of Polymehylmethacrylate/Alumina Prepared by Mechanofusion", J. Mater. Sci., 37, pp. 2317-2321 (2002).

- T. Kato, H. Ushijima, M. Katsumata, T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira, "Effect of Core Materials on the Formation of Hollow Alumina Microspheres by Mechanofusion Process", J.Am. Ceram. Soc., 87, pp. 60-67 (2004).
- S. Kimura, T. Kato, T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira, "Electromagnetic Wave Absorption Properties of Carbonyl Iron-Ferrite/PMMA Composites Fabricated by Hybridization Method", *J. Mag. Mag. Mater.*, 312, pp. 181-186 (2007).
- T. Kato, M. Tashiro, K. Sugimura, T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira, "Preparation of Hollow Alumina Microspheres by Ultrasonic Spray Pyrolysis", *J. Ceram. Soc.* Jpn., **110**, pp. 146-148 (2002).
- T. Hyodo, M. Murakami, Y. Shimizu and M. Egashira, "Preparation of Hollow Alumina Microspheres by Microwave-induced Plasma Pyrolysis of Atomized Precursor Solution", J. Eur. Ceram. Soc., 25, pp 3563-3572 (2005).
- G. Wei, P. X. Ma, "Structure and properties of nanohydroxyapatite/polymer composite scaffolds for bone tissue engineering", *Biomater.*, 25, pp. 4749-4757 (2004).

発表論文 学会発表等

- K. Kamitani, T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira, "Fabrication of Porous Hydroxyapatite-based Hollow Microspheres by Employing Core/Shell Composites of PMMA/Hydroxyapatite and Sol-gel Process", The 9th Joint Symposium of Nagasaki University and Cheju National University on Science and Technology (JSST 2006), pp. 165-168, June 4-6, Nagasaki, Japan (2006).
- 神谷和孝, 兵頭健生, 清水康博, 江頭 誠, "ヒドロ キシアパタイト中空粒子のメカノプロセッシング", 日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム, 甲府, p. 324 (2006).

進行波中の微小物体に作用する音響放射力の測定

Measurement of acoustic radiation force acting on small particles in a progressive wave

05120

研究者 九州大学大学院総合理工学研究院 助 手 江 原 真 司 Shinji Ebara

Nowadays according to developments of micromachine, biotechnology and micro-fabrication technology, manipulation of small objects has become more and more recognized as an important technology. Manipulation technology using an acoustic radiation force by ultrasound has a number of advantages such that wide handling range is available, and has been studied by many researchers. However, for small objects with the size of μ m order which are considered to be remarkably influenced by viscosity of the surrounding fluid and are the target of the recent micromanipulation, little studies have been carried out to date. There still remain several questions how viscosity of the surrounding fluid, elasticity of the object influence the acoustic radiation force.

In this study, measurements are made for acoustic radiation force acting on small particles in a progressive wave with a frequency of 400 kHz which is not plane. In order to see the influence of elasticity of the particles, three kinds of material with different properties are used and the experiment is made in the condition of ka « 1, where k is the wave number of sound waves and a is the radius of a particle on which the radiation force is exerted. It is well known that acoustic field interacts not only with objects as the acoustic radiation force but with the surrounding fluid through which the sound is carried to cause acoustic streaming. A small particle in the acoustic field is affected by the radiation force and the streaming. Acoustic streaming is numerically calculated and its effect is attempted to be eliminate in the experiment.

From experimental results, it is found that the acoustic streaming couldn't be neglect to estimate the acoustic radiation force and very larger forces were exerted on small particles than some theories of the radiation force.

研究目的

音場中の物体に働く力,音響放射力を積極的に利用 する試みは数多く行われており,音波浮揚や微粒子の 凝集,分離や濾過など幅広い分野に応用されている。 また,近年のマイクロマシンやバイオテクノロジー, 微細加工技術の発展に伴って,微少物体の操作はます ます重要な技術として認識されてきている。µmオー ダーの微少領域では微細な埃が大きな障害物として作 用するため、また細胞などの壊れ易い生体物質を扱う ためにはクリーンな非接触によるマニピュレーション が必要になる。超音波による音響放射力を用いたマニ ピュレーションは、操作範囲が広いなどの利点があり、 多くの研究が行われている。しかし、周囲流体の粘性 が多大な影響を及ぼすと考えられる、近年のマイクロ マニピュレーションで対象とするようなμmオーダー の微少物体に対しては未だ十分な研究はなされている とは言えない。また素過程である音響放射力への流体 の粘性の影響も解明されてはいない。今までの理論研 究のほとんどは非粘性流体を対象として扱ってきた。 平面進行波, 定在波音場中の剛体球に作用する音響放 射力を取り扱った King の理論¹⁾が代表的な研究とし て挙げられる。この理論は実験とよく一致することが 知られているが、ほとんどが物体の大きさが音波の波 長より大きい場合 $ka \gg 1$ (k; 音波の波数, a; 物体 の半径)である。また物体の大きさが音波により生じ る粘性境界層 $\delta_v = \sqrt{2\nu/\omega}$ (ν ; 流体の動粘度, ω ; 音波の角周波数)に較べて大きい場合もKingらの理 論に従うが、物体が粘性境界層のオーダーまで小さく なると理論からのずれが生じることが報告されてい る²⁾。粘性の影響を考慮した研究としては、Doinikov の理論解析³⁾ があるが実験的な検証は未だ十分ではな く、その妥当性を確かめるまでには至っていない。ま たこれらの理論では固体の弾性は考慮されておらず、 弾性振動の影響が大きい水中での音響放射力を考えた 場合には固体の弾性の影響も無視できないと考えられ る。

このように、微少物体に働く音響放射力の研究はい まだ十分とはいえず、流体の持つ粘性や物体の弾性、 音場の特性が放射力にどう影響を及ぼすかは、まだ不 明な点が多い。本研究では流体の粘性や弾性の音響放 射力への影響を見るため物性の異なる3つの粒子を用 い、 $ka \ll 1$ の条件で実験を行った。また音場はその 中にある物体に音響放射力として作用するだけでな く、媒質にも作用し音響流を発生させる。従って音場 中にある物体は放射力だけでなく音響流の影響も受け ることになる。実験では音場中にある微小粒子の運動 から音響放射力の大きさを算出するが、音響流の有無 やその大きさは数値解析を行うことで見積り、その影

研究成果の概要

1. 実験および数値計算方法

1.1 音響放射力の測定実験方法

図1に実験装置の概略を示す。水槽は650mm× 350mm×300mmのアクリル製で,音波の反射を防ぐ ため内側には吸音材を張り巡らしている。使用した音 源は共振周波数400kHz,直径20mmの圧電セラミク ス製振動子で、直径30mmの塩ビパイプ中にシリコン ゴムで固定している。振動子の駆動にはファンクショ ンジェネレータを用い、振幅1Vの連続正弦波をパワ ーアンプで増幅して振動子に印加する。アンプによる 増幅率は50倍である。音圧の測定には直径1.2mmのニ ードル型PVDFハイドロフォンを用いる。ハイドロフ ォンはX-Y-Zステージに取り付けられており、PCに て位置を制御し、その出力信号はデジタルオシロスコ ープを介してパソコンに取り込まれ、音圧値に変換さ れる。

実験ではアクリル、シリカ、銅の3種類の粒子を用 いる。表1に粒子及び水の物性値を示す。水槽内の静 止流体中にゆっくり供給された粒子は始め垂直下方に 沈降するが、音響放射力を受けその軌跡は曲線を描く。 スリット光を水槽の図1右側より照射し、音軸(x軸) を含む面内の粒子のみ観測する。粒子の半径とそれに 作用する音響放射力は、音軸付近での粒子の運動をビ デオカメラで撮影し、その画像を解析することで得ら れる。音場中を速度uで運動する粒子に働く力は、音 響放射力F_a、粘性抵抗F_v、重力F_gで、音響放射力 は音軸方向に作用すると仮定する。粒子の運動が定常

表1 実験に用いた粒子のデータ

物質	比重 [-]	音響インピー ダンス[kg/m ² s]	压縮率 [Pa ⁻¹]
アクリル	1.19	3.09×10^{6}	2.32×10^{-10}
シリカ	2.20	1.31×10^{7}	2.72×10^{-11}
銅	8.96	$4.26{\times}10^{7}$	7.26×10^{-10}
水	1.0	$1.47{\times}10^{6}$	4.59×10^{-10}



図1 音響放射力測定実験装置概略

状態では $\mathbf{F}_a + \mathbf{F}_v + \mathbf{F}_g = 0 \ge \alpha b$, \mathbf{F}_v , \mathbf{F}_g はそれ ぞれ $\mathbf{F}_v = -\frac{1}{2}\rho_0 \mathbf{u} |\mathbf{u}| \pi a^2 C_d$, $\mathbf{F}_g = \frac{4}{3}\pi a^3 (\rho_s - \rho_0) \mathbf{g}$ で 与えられる。ここで ρ_s は粒子の密度, \mathbf{g} は重力加速 度 で ある。 効力 係 数 に Stokes の 抵 抗 法 則, $C_d = 24/Re (Re = 2a |\mathbf{u}|/\nu) \varepsilon 適用する \ge$, 音軸 \ge 粒 子速度ベクトルのなす角を $\theta \ge$ し次の関係が成り立 つ。

$$F = |\boldsymbol{F}_a| = |\boldsymbol{F}_v|\cos\theta, \quad |\boldsymbol{F}_g| = |\boldsymbol{F}_v|\sin\theta \quad (1)$$

この式より, 粒子の速度が分かれば粒子半径, 音響 放射力を求めることができる。

平面進行波中の剛体球が受ける音響放射力の大きさ Fは、理論的に次式で与えられる。

$$F = \pi a^2 \left(\frac{I}{c_0}\right) Y_P \tag{2}$$

ここでIは音響インテンシティ,YPは音響放射力関数である。Kingは非粘性流体を仮定し, λ を粒子と流体の密度比 (ρ_0/ρ_s)としたときに $ka \ll 1$ では Y_p が以下のように表わされることを報告している。

$$Y_P = 4 (ka)^4 \frac{1}{(2+\lambda)^2} \left\{ 1 + \frac{2}{9} (1-\lambda)^2 \right\}$$
(3)

Doinikovは流体の粘性を考慮した理論展開より、(ka $\ll 1 \ll k_v a$ ($k_v = \delta_v^{-1}$)の場合に以下の式を導いている。

$$Y_P = 12 \left\{ \left(\frac{1-\lambda}{2+\lambda} \right)^2 - \frac{2+12\lambda - 21\lambda^2 + 7\lambda^3}{(2+\lambda)^3} \frac{\delta_v}{a} \right\}$$
 (4)
 $\times (ka) \frac{\delta_v}{a}$

これらの式より, 粒子を剛体とした場合に作用する 音響放射力の大きさを算出する。

1.2 音響流の数値解析方法

流体中に音圧の大きい音波を放射すると音波の進行 方向に媒質の流れ,音響流が観測される。前述の実験 では自由落下させた粒子の軌跡が音響放射力で湾曲す る運動を観測し,その運動から粒子に作用する放射力 を算出している。そのため仮に音響流が生じていて粒 子がその流れに乗って運動してしまうと,放射力の見 積りに誤差が生じてしまう。そのため実験で発生して いる音響流の大きさを見積もる必要があるが水中の粒 子の運動を観測するだけでは音響流,音響放射力を 別々に測定することは非常に困難である。そこで本研 究では、音響流の発生の有無およびその大きさを数値 計算より検証する。本数値計算では、音響流の駆動力 である音圧の分布をKZKの式^{4,5)}より算出し、求めた 音圧をRudenko-Soluyanらの式⁶⁾を用いてNavier-Stokesの式に用いることのできる外力の形に変換した のち、運動方程式を解くことで流体の流れを算出する。

KZKの式は散逸のある系での超音波の伝播を記述 する放物型の非線形偏微分方程式で、以下のように記 述される。KZKの式は音源近傍の近距離場の精密な 音場解析には向かないが遠距離場に近づくにつれ精度 は良くなり、近年では非線形音波ビームのモデル式と して多用されている。

$$\nabla_{\perp}^2 p - \frac{2}{c_0} \frac{\partial^2 p}{\partial z \partial t'} + \frac{b}{\rho_0 c_0^4} \frac{\partial^3 p}{\partial t'^3} = -\frac{\beta}{\rho_0 c_0^4} \frac{\partial^2 p^2}{\partial t'^2} \tag{5}$$

ここで、 ∇_{\perp}^{2} は音軸に垂直な径方向面内の2次元ラ プラシアン、p、 c_{0} 、 ρ_{0} はそれぞれ音圧、微小振幅時の 音速、平衡状態での流体密度である。bは音波吸収に 関する物質定数、 β は媒質の非線形パラメータ、 $t' = t - z/c_{0}$ は遅れ時間となっており、左辺第1項が 径方向への波の広がりを、また第3項が散逸を、右辺 の項が非線型性を示している。本数値計算では円形音 源(振動子面)による軸対象音場と仮定し、差分法に よるAanonsenの計算法⁷⁾を用い音場を求める。

音響流の支配方程式は、非圧縮性Navier-Stokesの 式に音波による駆動力**f**を加えた下記で与えられる。

$$\frac{\partial \boldsymbol{v}_0}{\partial t} + (\boldsymbol{v}_0 \cdot \nabla) \, \boldsymbol{v}_0 - \nu \Delta \boldsymbol{v}_0 = -\frac{\nabla p_f}{\rho_0} + \boldsymbol{f} \tag{6}$$

ここで v_0 は流体速度の時間平均つまり音響流による速度, p_f は流体の平均圧力である。外力fは Rudenko-Soluyanにより導出されたものを松田⁸⁾らに よって簡略化した,次式を用いる。

$$\boldsymbol{f} = -\frac{\omega^2}{2\rho_0^2 c_0^4} \left(\zeta + \frac{4\eta}{3}\right) p_{pk} \boldsymbol{v}_{apk} \tag{7}$$

ここで ζ , η は流体の体積粘性係数, ずり粘性係数で ある。 p_{pk} , $v_{a\,pk}$ はそれぞれ音圧振幅および粒子速度振 幅で, 超音波領域では $v_{az} \simeq p/\rho_0 c_0$ の関係が成り立つ。 この関係を用いるとz方向の駆動力は以下のようにな る。

$$f_z = \frac{\omega^2}{2\rho_0^3 c_0^5} \left(\zeta + \frac{4\eta}{3}\right) p_{pk}^2 = \frac{\alpha}{(\rho_0 c_0)^2} p_{pk}^2 \tag{8}$$

ここで用いられている α は超音波の吸収係数で, $\alpha = (\zeta + 4\eta/3)\omega^2/(2\rho_0c_0^3)$ で定義される。本研究では 前述のKZKの式で求めた音圧により式(8)を用いて, 音響流の駆動力となる振動子の軸方向の外力 f_z を求 める。またr方向の外力に関しては、z方向のものより 十分小さく無視できるため、本研究ではr方向への外 力を考慮しない。計算体系は2次元円柱座標とし、 SIMPLE法により流れ場を解く。

2. 結果および考察

2.1 音響流の計算結果

まず音響流の計算結果を示す。表2はKZKの式を 用いて音場を計算する際の,計算パラメータである。 KZKの式では境界条件として振動子表面の音圧分布 を入れて音場を求める。図2は実験で用いた振動子表 面近傍の音圧分布であり,振動子の中心付近および外 周にピークを持つ分布になっている。計算ではこの実 験値を軸対称分布で近似して与え,音場を求めた。

図3に音軸上の音場の値を,計算結果と実験値を比 較して示す。図の横軸は音源からの距離である。音源 面から距離10mm付近に大きなピークが1つあるだけ で、あとは全体に渡って緩やかに変化していることが 分かる。音源に近い場所では実験と計算の違いが大き くなっているが、これは音源面上の音圧分布の違いに よるものと考えられる。図4は音軸上の音響流の速度 の大きさである。音響流の最大値は、音圧が最大値を とる位置である振動子から距離10mmではなく、距離約 50mmの位置でとり、その値は1.2mm/sとなっている。 図5に音場および音響流の2次元空間分布を示す。音 響流は音軸近傍でのみ顕著に現れ、音軸から外れると 急激にその値が小さくなることが分かる。

振動子半径	10 mm				
周波数	400 kHz				
水中の音速	1466 m/s				
吸収係数	$5.02 \times 10^{-3} \text{ Np/m}$				
非線形パラメータ	3.5				
水の密度	999 kg/m ³				

表2 音場の計算パラメータ

2.2 音響放射力の実験結果

図6に音響放射力(および音響流)が作用して運動 している粒子の軌跡の例を示す。図は銅粒子の場合で, 0.7秒ごとの位置を示している。すべての粒子に対し て,粒子を投下する位置は音場の変化が比較的なだら





図5 音圧および音響流の2次元分布



図6 粒子の落下軌跡

かな領域, x=40mm付近とした (図3参照)。

実験では水中を沈降する粒子の運動を観察し,その 水平方向速度から音響放射力の大きさを算出するが, 音響流が生じている場合は両者が同時に粒子に作用す る。図7に全ての粒子に対する水平方向速度を示す。 図ではアクリルとシリカの速度分布が横方向のライン をいくつか形成しているが,これはビデオカメラや画 像解析を行なったパソコンソフトの画素数の限界によ るもので,特別な傾向を表しているとは考えらない。 この図からアクリルとシリカでは異なる物性ではある



がkaに関わらずどちらも約0.5mm/sと似たような速度 分布を得た。音響流の数値計算では、今回実験を行な った振動子面より40mm付近では1.2mm/sの流速を得 ている。仮に数値計算で得たような1.2mm/sの音響流 が発生しているとすると、半径20µmのアクリル、半 径20µmのシリカ、半径50µmの銅粒子が流れに追随す るまでの緩和時間を流体の抗力から概算するとそれぞ れ2×10-1ms, 7.5×10-1ms, 10msとなり, 沈降速 度を考慮しても瞬時に流れに追随すると考えられる。 このため、実験で得たアクリル・シリカの速度は音響 流の流れに追随するまでの加速段階であるとは考えに くい。このことより、アクリル・シリカに対しては音 響流が音響放射力よりも支配的に働いていたと考え、 音響流の速度が0.5mm/sであり音響流の数値計算から は流速を正確に求めることはできなかったと結論付け られる。音響流を正確に再現できなかった理由として、 実験と同じ音場を模擬出来なかったことが挙げられ る。実験で用いた振動子は、図2にも示したように振 動子面上で音圧が均一ではなかった。実験の音場を再 現するために,振動面上に音圧分布を持たせて数値計 算を行い, 音軸上では似た様な分布を得てはいたが, 音圧分布を2次元的、もしくは3次元的に見た時、音 圧分布が異なり正しい流速分布を得ることが出来なか ったのではないかと考えられる。

アクリル,シリカに対しては音響流が支配的である と考えられるが、銅粒子に関しては音軸方向に 20mm/sと他の粒子と比べかなり速い速度となってお り、これは音響流ではなく明らかに音響放射力が作用 した結果であると考えられる。そこで以下では銅粒子 の実験結果に対して音響放射力の考察を行なってい く。図8に銅粒子の場合の音響放射力関数とkaの関



図8 銅粒子に対する音響放射力関数

係を、実験値と理論値を比較して示す。流体の粘性を 考慮したDoinikovの理論値は、粘性を考慮しないKing の理論値よりも一桁以上大きくなるが、実験値はその Doinikovの値よりも更に一桁以上大きくなっている。 これは銅粒子の持つ弾性の影響か、もしくは今回の実 験では2次元的な平面音場を形成することが出来なか ったため、音場内に分布ができてしまいその為に平面 波の理論であるDoinikovの理論とは異なる結果を得た のではないかと考えられる。

次に音響放射力がアクリル・シリカに対しては非常 に弱く、銅粒子に対してのみとても強く働いた理由に ついて考察を行なう。Gor'kov⁹⁾は平面進行波とそれ 以外の任意の進行波では音響放射力が全く異なること を指摘しており、平面進行波でない場合は平均の運動 エネルギー密度K_Eとポテンシャルエネルギー密度T_E の勾配が放射力に効いてくる、と報告している。 K_E, T_Eがほぼ等しく全エネルギー密度の1/2だとする と音響放射力Fは次式で表される。

$$F = \frac{V}{2} \left\{ D - (1 - \gamma) \right\} \nabla \left(\frac{I}{c_0} \right)$$
(9)

ここでVは粒子の体積, $D = 3(1 - \lambda)/(2 + \lambda)$, γ は 粒子と流体の圧縮比の比である。式中の比例定数 $D - (1 - \gamma)$ がアクリル、シリカに対しては負、銅に 対しては正となり、アクリル、シリカと銅とでは音響 放射力に対して明らかに異なる傾向が現われることを 示唆している。この理論を用いても今回の実験結果を 説明することは出来ないが、この理論や今回の実験か らも粒子の持つ様々な物性の中で、圧縮比が音響放射 力に大きな影響を与えているのではないかと予測され る。

今後の研究の見通し

本研究では測定結果から音響流と音響放射力を完全 に分離することが出来なかったが、音響放射力には粒 子の物性である圧縮比が影響すると考えられる結果を 得た。粒子の物性がどのように音響放射力に影響する かを明らかにするために、今後様々な物性をもつ粒子 を用いデータを取得する必要がある。また、音響放射 力を正確に求めるためには音響流の影響を正確に見積 もる必要があるが、音響流はその流れが発達するまで にある程度の距離を要するので、流体は通さないが音 波は透過する膜を音源と投下粒子との間に設置するこ とで,音響流の影響を排除した実験が可能であると考 えられる。もしくは音響流計測実験を行い音響流の大 きさを実験的に明らかにすることで、音響放射力測定 実験から流れの影響を排除することができると考えら れる。数cm/s程度の音響流を計測するにはトレーサ ー粒子を用いて流れを可視化する手法が適している が、トレーサー粒子も音響流と放射力の影響を受ける。 しかし放射力は粒子の大きさの2乗に比例するが音響 流による流体抗力は1乗に比例するため、粒子を小さ くすることで音響放射力の影響を無視できると考えら れる。

参考文献

- 1) L. V. King, "On the acoustic radiation pressure on sphere, "Proc. R. Soc. Lond. A 147, 212-240 (1934).
- 2) K. Yasuda and T. Kamakura, "Acoustic radiation force on micrometer-size particles," Appl. Phys. Lett. 77, 1771-1773 (1997).
- 3) A. A. Doinikov, "Acoustic radiation pressure on a rigid sphere in a viscous fluid," Proc. R. Soc. Lond. A 447 447-466 (1994).
- 4) E. A. Zabolotskaya and R.V.Khokhlov, "Quasi-plane waves in the nonlinear acoustics of confined beams," Sov.Phys.Acoust. 15, 35-40 (1969).
- 5) V. P. Kuznetsov" Equations of nonlinear acoustics, "Sov. Phy. Acoust. 16, 467-470 (1971).
- 6) O. V. Rudenko and S. I. Souyan, "Theoretical Foundations of Nonlinear Acoustics", Chap. 8, 187-190, Consultant Bureau, New York (1992).
- 7) S.I. Aanonsen, "Numerical computation of the nearfield of a finite amplitude sound beam", Rep.73, Department of Mathematics, University of Bergen, Bergen, Norway (1983).
- 8) 松田和久,鎌倉友男,熊本芳朗, "ガウス収束ビーム

から発生する音響流の理論考察", 音響学会誌 50, 997-1005 (1994).

 L. P. Gor' kov, On the Forces Acting on a Small Particle in an Acoustical Field in an Ideal Fluid, Sov. Phy. - Dokl., vol. 6, 773-775 (1962).

学会発表

第51回 音波と物性討論会,「水中進行波内の微小粒子に作用する音響放射力の測定」,江原真司,浅野崇, 横峯健彦,清水昭比古,電子情報通信学会技術報告 vol.106 No.295pp.19-22 (10月 福岡)。

金属ナノキューブの化学調製法の確立と応用展開

Development of chemical synthetic methods of metal nanocubes and their applications

05122

研究者 京都大学大学院工学研究科 准教授 小 山 宗 孝 Munetaka Oyama

In this project, wet chemical approaches for synthesizing metal nanocubes were investigated together with their applications. As one of the typical results, a facile synthetic method of monodisperse 85-nm Pd nanocubes in aqueous solution at room temperature was developed. By using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a capping reagent and reducing K2PdCl6 by ascorbic acid, the formation of 85-nm Pd nanocubes was clearly confirmed by observing the images with a field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). After the dispersion into pure water and the casting on the glassy carbon surfaces, Pd nanocubes were found to assemble to form the two-dimensional square array presumably due to the effect of CTAB. In addition, after just allowing the Pd nanocubes lie onto a smooth glassy carbon surface in solution, a flat and continuous structure of assembled Pd nanocubes could be formed on the glassy carbon surface. As the second example, we demonstrated a facile method for the preparation of the Pd nanobricks which comprised of atomic-step defects on the nanocrystals surface for the first time. By simply controlling the reaction parameters including the CTAB to hexamethylenetetramine (HMT) ratio and the ascorbic acid concentration, large scale Pd nanobricks structure could be prepared. These new structures should find extensively used in catalysis, surface-enhanced Raman scattering, magnetic and opto-electronics, due to their unique shapes and surface structure. Furthermore, some trials were performed for wet chemical preparation of Cu₂O nanocubes. While suitable conditions to form Cu₂O nanocubes were established, sphere and star-shaped Cu₂O nanocubes were formed depending on the synthetic conditions. These results imply the possibilities of wet chemical approaches to control the shapes of metal nanoparticles by just changing the synthetic conditions.

研究目的

ナノメートルサイズの金属微粒子は,バルク金属と は異なる光学的・電気的・磁気的性質や触媒特性を有 するため,近年,様々な分野で新規機能性材料として 大きな注目を集めている。ナノ粒子というと一般的に は球状のものが想起されるが,ナノサイズでは特定の 面方位の安定化による構造成長が顕在し、反応条件に よっては、ロッド・プレート・正方体・直方体・正八 面体などのナノ粒子が調製できる場合がある。しかし、 これらナノメートルサイズでの構造形成に関しては、 種々の報告はあるものの調製法は未だ限られている。 そのため、現段階では、特定の構造成長が可能になる 条件を広く探索することも重要な課題である。 本研究では,特にナノメートルサイズの正方体(= ナノキューブ)に着目し,その構造成長条件や生成機 構に関する知見を得る目的で検討を行った。具体的に は,ボトムアップ的化学調製の可能性を明示する意味 で,常温水溶液中での金属イオンの還元反応という汎 用的条件に限定し,金属ナノキューブを調製できる条 件の探索を行った。また,ナノキューブや類似の構造 体が調製できた系に対しては,ナノキューブの生成機 構の解明や応用展開についても検討した。

研究成果の概要

1. パラジウムナノキューブの化学調製

近年,金属や半導体のナノ粒子の形状を制御して合 成する試みが盛んに行われている。その中でもナノキ ューブといわれる正方体ナノ粒子の生成は,構造成長 の過程で特定の構造成長や面方位の安定化の結果とし て起こるものであり,規定された表面を反応などに利 用できることから応用面でも興味深い。本研究では, まず,室温溶液中での簡便な化学調製法によるパラジ ウムナノキューブの調製に関して検討した。

これまで金属ナノキューブに関しては、白金・銀・ パラジウムを対象に検討が行われているが、形成され るキューブの大きさは金属や作製法によって異なる。 Xiaらのグループは加熱処理を行うポリオール法によ って、30-130nmの銀ナノキューブの調製法を報告し ている。また、同様の方法をパラジウムナノキューブ の調製に応用すると、8,25,50nmのナノキューブが 調製できる。しかし、50nmより大きなパラジウムナ ノキューブの調製に関してはこれまで報告はなく、調 製法もポリオール法が唯一のものであった。そのため, 形状を規定した上でのサイズ制御やその形成過程を考 えるためには,別の条件でのパラジウムナノキューブ の生成条件を明らかにして総合的な知見を得ることが 重要である。そこで本研究では,常温水溶液中のアス コルビン酸によるパラジウムイオンの還元という比較 的マイルドな条件下でのパラジウムナノキューブの調 製について検討した。

具体的な調製法としては、水溶液中にK₂PdCl₆を溶 解し、臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB) 共存下でアスコルビン酸を用いて還元を行った。その 後、反応溶液に水酸化ナトリウムを加え24時間放置し たのち、遠心分離することによりパラジウムナノキュ ーブの沈殿が得られた。沈殿したナノ粒子の形状観測 は、沈殿を純水中に再分散させてグラッシーカーボン プレート上に適下・蒸発乾固させたのち、高分解能の 走査電子権顕微鏡(FE-SEM)を用いて行った。

図1に、今回の方法で調製したパラジウムナノキュ ーブのFE-SEM像を示す。化学還元後に一定時間放 置するという簡便な方法を用い、また、分離も遠心沈 降しただけの沈殿をそのまま観測した結果であるが、 一辺の大きさが約85nmとサイズが非常に揃ったパラ ジウムナノキューブが容易に調製できることがわかっ た。これまでのポリオール法と比較すると、常温で大 きなサイズの粒子が調製できたのが今回の方法の特徴 である。また、厳密な形状としては、完全な正方体で はなく、各頂点が一部切り取られたような truncated cubesであった。

CTAB共存下のナノキューブ形成は,これまでは銀 および酸化銅に関してしか知られておらず,パラジウ ムナノキューブの生成に応用できることが,今回初め



図1 調製したパラジウムナノキューブのFE-SEM像 溶液中で生成したナノキューブを,遠心沈降後に純水に分散,グラッシーカーボン表面にキャスト,乾固したものを対象に異なった領域・倍率で測定



図2 調製したパラジウムナノキューブのFE-SEM像 溶液中で生成したナノキューブがグラッシーカーボン表面に自然沈降したものを対象に異 なった領域・倍率で測定

て明らかになった。図1Bで見られるようなキューブ の並び方,すなわち,キューブが互い違いに並ぶので はなく面同士が合わさって接合した配列は,銀ナノキ ューブをCTAB共存下で調製した場合にも見られる特 徴である。そのため,今回のパラジウムナノキューブ の生成や配列にもCTABが大きく影響しているものと 考えられる。これを実証するために,純水中での分散 と遠心沈降を繰り返して観測を行ったところ,4回目 以降はキューブの周期配列は観測されなかった。この ことからも面に配位したCTABが周期配列の原因であ ることが示唆される。

CTABによる集積化を検証する目的で、調製溶液を入れた容器の底にグラッシーカーボン基板を置いて、 そこに自然沈降したパラジウムナノキューブのFE-SEM像を観測した。その結果を図2に示す。この図 からわかるように、島状の高低差のあるような部分は ほとんど見られず、平坦な表面層が形成されているこ とがわかった。そのため、遠心沈降や電場などの特別 な外力がない条件下でも、CTABの影響によって平滑 な集積構造が形成されることがわかった。このSEM 像を観測する際には、表面を純水で軽く洗浄したが、 純水を強く流すとパラジウムナノキューブは剥がれて しまった。そのため、基板との間の固着力は非常に弱 いものと考えられる。

生成したパラジウムナノキューブに関しては, XRDや可視吸収測定によっても、その生成を確認し た。特に、可視吸収測定では、85nmという大きさを 反映したプラズモンピークが 420nmに観測できた。

以上のパラジウムナノキューブの形成結果は,種々 条件での検討をもとに決定した最適条件下で得られた ものであるが,成長するナノ構造の形状は各種濃度条 件によって微妙に変化した。例えば,CTABが共存し ない条件ではナノキューブは生成せず,濃度が条件以 外では最適条件の倍または二分の一の場合は,ともに 20nm以下のナノキューブの生成しか見られなかった。 また,水酸化ナトリウムの濃度もナノキューブの生成 には重要であり最適濃度付近以外ではナノキューブの 生成は見られなかった。



図3 パラジウムナノキューブの成長構造の時間変化 反応開始後,(A)1時間,(B)12時間経過後に生成したパラジウムナノ粒子のFE-SEM像

今回のキューブ生成においては、化学調製のため24 時間溶液を静置したが、その構造成長過程を観測する ために生成構造の時間変化についても観測を試みた。 しかし、あまり短時間では結晶が沈殿として得られず、 測定できた1時間後の観測結果では、すでに大きさは 50nm程度まで構造成長していた。しかし興味深い特 徴として、この段階では形状はキューブではなく、む しろ球形に近いものであった。その後、4時間、12時 間後の観測では、大きさはあまり変化しないものの 徐々にキューブの生成が進んでいる様子が見られた。 図3に反応開始後1時間と12時間後のパラジウムナノ 粒子のFE-SEM像を示す。

そのため、今回のCTAB共存下でのパラジウムナノ キューブの生成は、酸化銅などで報告されている一定 方位の構造成長による星型ナノ粒子の生成を経るよう なものとは異なった機構で進行する物と考えられる。

最後に, 生成したパラジウムナノキューブの応用と して, 電気化学測定を試みた。しかしながら, 現在の ところ今回のナノキューブに関しては, 導電体表面に 強固に固定して試験液に剥離しないような状態は作製 できていない。応用展開においては, 作製したナノ構 造体の固定化が大きな問題点であり重要な課題であ る。

2. パラジウムナノブロックの化学調製

1で述べたように、金属ナノキューブの化学調製に 関しては、これまでに白金・銀・パラジウム・酸化銅 などについて報告があるが,生成するキューブの特性 として,正方体の各面は一定面方位を有し原子レベル で平滑なものばかりであった。そのような面方位を生 かすと特定の用途が考えられるが,一方で,触媒など の応用においては,平滑な面よりもむしろ原子レベル でステップや欠陥を持つような構造も反応活性を高め る観点からは有望である。

本研究では、パラジウムナノキューブの化学調製に ついて種々検討する過程で、多くの原子レベルでのス テップや不整合などを有するレンガのような直方体構 造(以下,これをナノブロックと称する)を生成する 方法を見出した。

具体的には、パラジウムナノキューブの場合と同様 に、常温水溶液中にK2PdCl6を溶解しアスコルビン酸 を用いて還元するのであるが、その際CTABに加えて ヘキサメチレンテトラミン(HMT)を共存させるこ とによりパラジウムナノブロックの生成が可能になっ た。

図4A,Bに, CTAB:HMTを3:1の濃度比で共存 させた場合に調製できたパラジウムナノブロックの FE-SEM像を示す。図からわかるように,ナノキュ ーブとは表面像の異なるブロック上のナノ構造が観測 できた。この際,ナノブロックの割合は生成物の約7 割程度であり,共生成物として図4Bにあるようにナ ノキューブの生成もみられた。XRD測定の結果から, 生成したナノブロックは全て単体のパラジウムであ り,酸化物などは生成しないことがわかった。また, その短軸長は20-60nm,長軸長は80-500nmの範囲



- 図4 調製したパラジウムナノブロックのFE-SEM像
- (A) ナノブロックが主に生成した部分と(B) ナ ノキューブが共存した部分のFE-SEM像
- (C-E)高分解能で測定したパラジウムナノブロ ックのFE-SEM像
- スケールバーは100nmを示す

で変化した。図4C-Eは、高分解能で測定したFE-SEM像であるが、特にD,Eに矢印で示すように原子レベルでのステップ構造が見られた。

調製したパラジウムナノブロックに関して透過型電 子顕微鏡(TEM)測定を行った結果を図5に示す。 ナノブロックを構成する原子の配列が明瞭に観測で き,特に図5Dでは,原子レベルでの不整合が観測で きた。

パラジウムナノブロックを調製する条件に関して は、CTAB:HMTが3:1の場合が最適であったが、 この比が3:1より大きい場合や小さい場合には、ナ ノブロックの生成よりもむしろナノキューブが主に生 成するようになった。また、CTAB:HMT比の制御 に加えて、CTABの濃度はパラジウムイオンの還元速 度を制御し生成するナノ構造体の大きさや表面形状に 影響を与えるので、75mM程度が最適であることがわ かった。そのほかにも、HMT、アスコルビン酸、水 酸化ナトリウム濃度についても、パラジウムナノブロ ックが生成する最適条件の決定と、調製される構造の 濃度変化による違いを観測した。一例として、HMT 濃度の変化による構造変化を図6に示す。

以上のように、保護剤となる有機分子を一定の濃度 比で共存させることにより、これまで報告されている ナノキューブとは異なる原子配列を持つパラジウムナ ノブロックが調製が可能になった。表面の平滑性の違 いは、多く存在するステップ構造などの原子配列の不 整合によるものと考えられるが、このような特性は反 応活性を向上することが期待できるので、触媒などの 応用面で興味深い。しかしながら、その機能を実証す るために更なる検討が必要である。



- 図5 調製したパラジウムナノブロックのTEM 像
- (A, C) パラジウムナノブロックと
 (B, D) その一部を高分解能で測定したTEM像
 スケールバーは(A, C) 50nm, (B, D) 2nm

 図6 HMT濃度による調製したパラジウムナノ 構造の変化
 HMT濃度

 (A) 0mM, (B) 10mM, (C) 25mM, (D) 50mM
 スケールバーは100nmを示す

3. 酸化銅ナノキューブの化学調製

銀・パラジウムなどの金属と並んで、半導体である 酸化銅に関しても液相反応でのナノキューブの調製が これまでに報告されている。ポリオール法などでの加 熱反応では 20-200nmのナノキューブが生成されて いるのに対して、常温でのCTAB共存下アスコルビン 酸による還元法では200-450nmのキューブ生成が報 告されおり、その形成過程に関しても検討がなされて いる。

本研究では,酸化銅ナノキューブに関しても,広く 形成条件を探索してナノキューブの構造形成を行っ た。その結果,アスコルビン酸による水溶液中での銅 イオンの還元反応においても,溶液中にクエン酸イオ ンを保護剤として共存させるだけで,大きさの揃った ナノキューブが生成することがわかった。また,その 際,銅イオンのほかに溶液に加えるクエン酸,水酸化 ナトリウム,アスコルビン酸の濃度や順序によって, 溶液中でナノキューブや,異なった構造のナノ粒子が 生成することがわかった。その結果を図7に示す。

ナノキューブの形成という観点からは,図7A-Dに 示すようにキューブの大きさを100nmから1□m程度 まで変化させ調製することができた。しかし,サイズ が1□mを越えると,それ以上の大きさには成長せず 図7C,Dにあるようにキューブの各面で新たな構造成 長が進行する様子が観測された。また,図7E,Fのよ うなナノ構造体は,キューブ構造の形成の際に中間体 として生成することも報告されているが,今回の検討 では最終生成物としてのみ観測された。

酸化銅ナノキューブに関しては、その形成や応用に 関して更に検討する必要がある。



図7 種々の条件で調製した酸化銅のナノ粒子

今後の研究の見通し

本研究では、まずパラジウムに関して、常温水溶液 中CTAB共存下の還元反応によって一定の大きさのナ ノキューブが容易に化学調製できることを明らかにし た。また、CTABとHMTを共存させた場合には、こ れまであまり報告されていないブロック状のナノ構造 体が調製できることがわかった。

ナノキューブに関しては,一定の面方位が表面に存 在するという単結晶的な特性を活かせば,触媒や電極 材料としての展開が期待できる。また,ナノブロック に関してもステップ構造から反応活性の高さが期待で きるため,応用展開においても有望であろう。

しかし,本研究でも電極表面修飾に調製したナノ構 造体を利用すべくだいぶ検討を行ったが,ナノ構造体 の表面への固定化法の確立に至っておらず,応用の可 能性を明示するまでには至らなかった。

ナノ材料に関しては、その生成が報告される段階か ら、それが何に利用できるかが重要視される段階に移 行しているので、応用の可能性に関しては更に検討を 進めたいと考えている。

発表論文

- Gang Chang, Munetaka Oyama and Kazuyuki Hirao, "Facile synthesis of monodisperse palladium nanocubes and the characteristics of self-assembly", *Acta Materialia*, 55, 3453 - 3456 (2007).
- 2) Akrajas Ali Umar and Munetaka Oyama, "Synthesis of palladium nanobricks with atomic-step defects", *Crystal Growth & Design*, submitted.
- 3) Munetaka Oyama "Attachment and Growth of Metal Nanoparticles on Indium Tin Oxide Surfaces", *Transactions of the Materials Research Society of* Japan, 32, 281 – 286 (2006).

学会発表

- 1)小山宗孝,「金属ナノ粒子の構造成長による界面の機 能化」,日本分析化学会第55年会,2006年9月,大阪.
- 2)小山宗孝,「酸化インジウムスズ表面での金属ナノ粒子の固定化と構造成長」,第17回日本MRS学術シンポジウム,2006年12月,東京.
- 小山宗孝,「金属ナノ粒子固定化酸化インジウムスズ 電極の作製と応用」,電気化学会第74回大会,2007年 3月,野田.
- 4) Munetaka Oyama, "Wet Chemical Preparation of Metal Nanoparticle-Attached Materials", ISESCO International Workshop and Conference on Nanotechnology (IWCN2007), June 2007, Kuala Lumpur, Malaysia.

水の光分解のための葉緑素担持金属微粒子の創製

Development of Chlorophyll Immobilized Metal Nano-particle for Water Photolysis

05123

研究者 大分大学工学部 准教授 天尾 豊 Yutaka Amao

To develop the water photolysis into hydrogen and oxygen gases, photoinduced hydrogen production with the system consisting of photosynthesis dye molecule. Mg chlorophyll- α (MgChl- α) from *Spinach* as a visible light photosensitizer, NADH, methylviologen (MV²⁺) and platinum nano-particle in trimethyl alkyl bromide (CH₃(CH₂)_nN(CH₃)₃⁺. Br⁻; n=8, 12 and 14) micellar media was investigated. Consequently, the effective MV²⁺ photoreduction and hydrogen production systems were accomplished using MgChl- α in CH₃(CH₂)₁₄N(CH₃)₃⁺. Br⁻ micellar media.

研究目的

太陽光エネルギーを利用して水を分解し水素及び酸 素を獲得することは、太陽光や水を原料としたエネル ギー獲得システムとして極めて重要な研究である。太 陽光のもっとも有効的な利用法は、緑色植物や光合成 細菌中で行なわれている光合成反応である。光合成反 応は葉緑素が関与する光捕集機能と水を電子源とする 酸化反応を利用して高エネルギー物質を生み出すもの である。そこで本研究では、水素発生機能を有する金 属ナノ微粒子と緑色植物に含まれる葉緑素とを共役さ せた複合機能材料を創製し、これを用いた太陽光によ る水の光完全分解反応系を構築することを目的とす る。本研究で構築される葉緑素担持金属ナノ微粒子は、 将来的には水を燃料として光エネルギーを駆動力とし た水素生産システムにつながるものである。従来の金 属酸化物を中心とした水の光分解触媒では可視光の短 波長側の光を利用できるにとどまっているが、本提案 研究で構築される複合材料は、ナノスケールで設計さ れ、可視光領域の光を有効に利用できる機能性ナノマ テリアルである。

研究成果の概要

1. はじめに

太陽光のエネルギー利用が注目されている。太陽光 を有効に利用するためには化学エネルギーに変換し貯 蔵する必要がある。水の電気分解のように太陽光を利 用し,水を光分解し,酸素と水素とを獲得することが できれば、太陽光エネルギーの利用法の一つとして有 望なものになる。これまでに水の光分解反応に関する 研究が進められてきている。特に太陽光のエネルギー 分布の大きい可視光を利用した水の光分解反応は注目 されている。有機色素の光増感作用を利用した水の光 分解反応は、図1に示すように2つの電子伝達体(C1 およびC2), 光増感剤(P)および酸素発生用, 水素 発生用触媒からなるものである。しかしながら、図1 に示すような有効的な水の光分解反応は達成されてい ない。そこで、水素発生系と酸素発生系とを分け、そ れぞれの系についての研究がなされている。水素発生 系については、様々な有機色素を光増感剤として用い た反応系に関する研究が進んでいる。有機色素の中で も水溶性の亜鉛ポルフィリンは高い光増感活性を有し



ており,可視光を利用した水素生産反応に広く用いら れている。

一方クロロフィルは緑色植物に含まれる葉緑素であ り、光合成において光捕集および光誘起電子移動反応 に関与している。クロロフィル-aは図2に示すよう な化学構造であり、その紫外可視吸収スペクトルは波 長420(ソーレ帯)および660 nm(Q帯)付近に極大 吸収波長を有するものである。つまりクロロフィル -aを太陽光に含まれる可視光増感剤として用い、白 金微粒子などの触媒と組み合わせることで水の光分解 系が構築できる。

本研究では、光合成反応を応用した水の燃料化材料 の創成を目的とし、図1に示す水の分解反応を達成す るための材料構築を目指すものである。具体的には界 面活性剤を利用してクロロフィル-aを中心にもつミ セルを形成させ、その表面に水素発生用触媒である白 金微粒子や酸素発生用触媒である酸化ルテニウム微粒 子を担持した水の燃料化材料を調製する。本研究では、 主に水素発生反応に焦点をあてて、メチレン鎖長の異 なる陽イオン型界面活性剤、臭化アルキルアンモニウ ム (CH₃(CH₂)_nN(CH₃)₃⁺. Br⁻ n=8, 12, および14; 化 学構造を図3に示す)で形成されるミセルの疎水部に クロロフィル-aを導入し、電子供与体としてNADH、 電子伝達体としてメチルビオローゲン (MV²⁺) およ



図2 MgChl-aの化学構造(左)とメタノール溶液 の紫外・可視吸収スペクトル(右)



図3 陽イオン型界面活性剤臭化アルキルアンモニウ ムの化学構造. n=8, 12, 14

び白金微粒子を加えた光水素発生反応について検討し た。

2. 実験

2.1 試薬

臭化アルキルアンモニウム CH₃(CH₂)_nN(CH₃)₃⁺. Br⁻(臭化デシルトリメチルアンモニウムn=8,臭化 テトラデシルトリメチルアンモニウムn=12,臭化へ キサデシルトリメチルアンモニウムn=14,NADHお よび二塩化メチルビオローゲン(MV²⁺)は東京化成 から,ホウレン草由来のクロロフィル-aはジュンテ ックから購入し,そのまま用いた。クエン酸三ナトリ ウム二水和物,ヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物は 関東化学から購入しそのまま用いた。

2.2 白金微粒子の調製

白金微粒子はヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物をク エン酸三ナトリウム二水和物によって還元することで 以下のように調製した。丸底三口フラスコ内に480ml の蒸留水を加え、マントルヒーターを用いて1時間沸 騰させた。ヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物0.030g (0.058mmol)を蒸留水に溶解し、30mlの塩化白金酸 水溶液(0.38g-Pt/L)を調製し、フラスコ内に加え再び 30分間沸騰させた。クエン酸三ナトリウム二水和物 0.60gを蒸留水に溶解し、60mlのクエン酸ナトリウム 水溶液(1wt%)を調製し、フラスコ内に添加し、4 時間還流した。使用した全ての器具は、使用する前に 硝酸を用いて洗浄した。調製した白金微粒子の濃度は 分光光度計を用い、400nmにおける吸光度とモル吸光 係数($\varepsilon = 2.3 \times 10^{3} M^{-1} cm^{-1}$)から求めた。また白金微粒 子の活性量はジチオン酸ナトリウムで還元した MV^{2+} のリン酸水素カリウム緩衝液 (pH7)に1.0mlの白金 微粒子を添加し水素発生量を測定した。白金微粒子 1 unit は1分間に1 μ molの水素を発生するものと定義 した。

2.3 クロロフィル-aを含むCH₃(CH₂)_nN(CH₃)³⁺. Br⁻ ミセル溶液の調製

クロロフィル-*a*を含むCH₃(CH₂)_nN(CH₃)³⁺. Br⁻ミセル溶液は以下のように調製した。クロロフィル-*a* (0.4mg, 0.44 μ mol)を200mM CH₃(CH₂)_nN(CH₃)₃⁺. Br⁻を含む50mMリン酸水素カリウム緩衝液 (pH7) 10mlに可溶化し、クロロフィル-*a*を含むCH₃(CH₂)_nN(CH₃)₃⁺. Br⁻ミセル溶液とした。

2.4 メチルビオローゲン(MV²⁺)の光還元反応

NADH (2.0mM), メチルビオローゲン(0.4mM)及 び上記で調製したクロロフィル-a (9 μ M))を含む CH₃(CH₂)_nN(CH₃)₃⁺. Br. ミセル溶液を50mlのリン酸 水素カリウム緩衝液 (pH 7) に溶解した。溶液を十 分に凍結脱気した後, 200Wタングステンランプを用 いて光照射することで反応を開始した。還元型メチル ビオローゲン (MV⁺)の生成量は波長605nmにおけ る吸光度とモル吸光係数 ($\epsilon = 1.1 \times 10^4$ M⁻¹cm⁻¹)を用 いて求めた。

2.5 光水素生産反応

上記2.4で述べた反応溶液に白金微粒子(4.9units) を加え、十分に凍結脱気した後、気相をアルゴン置換 した。200Wタングステンランプを用いて光照射する ことで反応を開始し、30分毎に気相を100µ1採取し、 発生した水素をガスクロマトグラフにより定量した。 ガスクロマトグラフの測定条件は以下のとおりであ る。充填剤:活性炭,カラム:ステンレスカラム, 検出器:TCD,キャリアーガス:窒素、キャリアー ガスの流量:24ml/min、カラム温度:80℃、検出器 温度:80℃

結果および考察

3.1 MV²⁺の光還元反応

図4にはNADH(2.0mM), MV²⁺(0.4mM)及び上記 で調製したMgChl-a(9µM) を含むCH₃(CH₂)_n N(CH₃)₃⁺. Br⁻ミセルを溶解した50mlのリン酸水素カ リウム緩衝液(pH7)に200Wタングステンランプを



 図4 NADH (2.0mM), MV²⁺ (0.4mM)及びMgChl-a (9µM) を含むCH₃(CH₂)_nN⁺(CH₃)₃. Br⁻ミセル を溶解した50mlのリン酸水素カリウム緩衝液 (pH7) に200Wタングステンランプを用いて 光照射した場合のMV²⁺光還元反応の経時変化

用いて光照射した場合のMV²⁺光還元反応の経時変化 を示している。MgChl-aをCH₃(CH₂)₈N(CH₃)₃⁺. Br⁻ のミセル中に導入した場合以外では、いずれの場合も MV²⁺光還元反応が進行していることがわかる。また MV²⁺光還元反応速度は、MgChl-aの可溶化に用いた 界面活性剤のメチレン鎖長(n)に依存していることが 分かった。特にメチレン鎖長が一番長いn=14の CH₃(CH₂)₁₄N(CH₃)₃⁺. Br⁻を用いた場合では、光照射 60分後のMV⁺の生成量およびMV²⁺還元率が最も高 く、また反応初速度も大きくなることが分かった(□)。 一方,メチレン鎖長がもっとも短い $CH_3(CH_2)_8$ N(CH₃)₃⁺. Br⁻を用いた場合では, MV²⁺の光還元反応 が進行しなかった (○)。この原因として、メチレン 鎖長の短い界面活性剤では、形成されるミセルサイズ と疎水部が小さいため、ミセル中に取り込まれた MgChl-a分子同士の相互作用が強く、光増感活性が 低下したことが考えられる。

3.2 光水素生産反応

上記3.1で述べたようにMgChl-aを含むCH₃(CH₂)_n N(CH₃)₃⁺. Br⁻ミセルの光増感作用を利用することに よってMV²⁺の光還元反応が進行することが分かった。 そこで、上記の系に水素発生用触媒である白金微粒子 を加え、可視光照射による水素生産反応を試みた。

図5にはNADH (2.0mM), MV²⁺(0.4mM), 白金微 粒子(4.9units)上記で調製したMgChl-a (9 µ M) を



 図5 NADH(2.0mM)、MV²⁺(0.4mM)、MgChl-a(9 µM)を含むCH₃(CH₂)_nN⁺(CH₃)₃. Br⁻ミセル及 び白金微粒子(4.9units)を溶解した50mlのリ ン酸水素カリウム緩衝液(pH7)に200Wタン グステンランプを用いて光照射した場合の水素 生産反応の経時変化

含むCH₃(CH₂)_nN(CH₃)₃⁺. Br⁻ミセルを溶解した50ml のリン酸水素カリウム緩衝液(pH7)に200Wタング ステンランプを用いて光照射した場合の水素発生量の 経時変化を示している。MV²⁺光還元反応と同様, MgChl-*a*をCH₃(CH₂)₈N(CH₃)₃⁺. Br⁻のミセル中に導 入した場合以外では、いずれの場合も水素生産反応が 進行していることがわかる。またMV²⁺光還元反応と 同様水素生産反応速度は、MgChl-aの可溶化に用い た界面活性剤のメチレン鎖長(n)に依存していること が分かった。特にメチレン鎖長が一番長いn=14の CH₃(CH₂)₁₄N(CH₃)₃⁺. Br⁻を用いた場合では, 光照射 120分後の水素生産量が最も高く、また反応初速度も 大きくなることが分かった。一方、メチレン鎖長がも っとも短いCH₃(CH₂)₈N(CH₃)₃⁺. Br⁻を用いた場合で は、MV²⁺の光還元反応と同様水素生産反応が進行し なかった。また, MV²⁺の光還元反応の初速度が速い ほど水素生産速度も速くなることが分かった。

4. 結論

本研究では、界面活性剤を利用してMgChl-aを中 心にもつミセルを形成させ、その表面に水素発生用触 媒である白金微粒子や酸素発生用触媒である酸化ルテ ニウム微粒子を担持した水の燃料化材料を調製するこ とを最終目標として、主に水素発生反応に焦点をあて て、メチレン鎖長の異なる陽イオン型界面活性剤、臭 化アルキルアンモニウム $(CH_3(CH_2)_nN(CH_3)_3^+$. Br⁻ n=8, 12, および14) で形成されるミセルの疎水部に MgChl-*a*を導入し、電子供与体としてNADH、電子 伝達体としてMV²⁺および白金微粒子を加えた光水素 発生反応について検討した。その結果、MgChl-*a*の 光増感作用を利用したMV²⁺の光還元反応及び水素生 産反応は、用いた界面活性剤CH₃(CH₂)_nN(CH₃)₃⁺. Br⁻ のアルキル鎖長(n) に依存することが分かった。さ らに、最もアルキル鎖長が長いCH₃(CH₂)₁₄N(CH₃)₃⁺. Br⁻を用いることによってMV²⁺の光還元反応及び水素 生産反応の収率が向上することが分かった.

しかしながら、今回は水の酸化触媒の担持に関する 研究まで進まなかったため水の完全光分解反応までは 至らなかった.水の酸化触媒の候補である葉緑体につ いて、緑色植物から抽出した葉緑体のもつ光酸素発生 活性が低下してしまうため、活性を維持することを目 的とした実験をさらに進める必要があると考えてい る.

今後の研究の見通し

本研究では、光エネルギーによって水を酸素と水素 に分解し分離することで燃料化するナノマテリアルの 創製を目指し、水の酸化機能を有する葉緑体・葉緑素 と水素発生触媒活性を持つ金属ナノ微粒子とをナノス ケールで組織化した新規光機能性材料を構築するもの であり、将来的には水を燃料として光エネルギーを駆 動力とした水素生産システムにつながるものである。 従来の金属酸化物を中心とした水の光分解触媒では可 視光の短波長側の光を利用できるにとどまっている が、本提案研究で構築した葉緑素-金属微粒子化学共 役体は、ナノスケールで設計され、可視光領域の光を 有効に利用できる機能性ナノマテリアルである。本研 究で提案した「水の光分解のための葉緑素担持金属微 粒子の創製しは来るべき水素エネルギー時代の対応策 として新しいエネルギー創製技術への発展が期待でき るものである。

参考文献

- J. Kiwi, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Struct.* Bonding. 49(1982) 37.
- 2) J.R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G.Porter, M.C.

Richoux, Coord. Chem. Rev. 44 (1982) 83.

- 3) I. Okura, S. Aono, A. Yamada, J. Phys. Chem. 89 (1985) 1593.
- 4) I. Okura, Coord. Chem. Rev. 68 (1985) 53.
- J. Kiwi, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 7214.
- 6) P.A. Brugger, P. Cuendet, M Grätzel, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 2923.
- 7) I. Okura, *Biochimie*, **68** (1986) 189.
- 8) H. Scheer (1991) Chlorophylls CRC Press, London.
- 9) T. Watanabe, K. Honda, J. Phys. Chem. 86 (1982) 2617.

発表論文

Yutaka Amao, Yuko Maki and Yoshiko Fuchino, *Photochemical Photobiological Science*, 2008, 投稿中.

ナノ粒子噴霧被覆法による低侵襲局所注入型DDSの開発

Less Invasive, Locally Injectable Drug Delivery Systems Fabricated by Nanodispersion Spray-Coating Technology

05127

研究者 神戸学院大学 薬学部 准教授 市 川 秀 喜 Hideki Ichikawa

The ultimate goal of the present study is to develop less invasive, locally injectable microdevices as a prolonged-release depot for peptide- or protein-based drugs. In order to fabricate such devices, a biodegradable coating material and nanoporous spherical core particles with high density and biocompatibility applicable for spouted bed spray coating were prepared; hydroxyapatite (HAp) and chitosan were selected for the sources of those materials.

HAp slurry was prepared by ball-milling of HAp powders with distilled water and dispersant for 4h. The slurry was spray-dried and the resultant products were sintered at various temperature. The spray-dried HAp microparticles showed porous and spherical shape. The pore size was dependent on the sintering temperature. The protein absorption study of HAp microparticles was carried out using bovine serum albumin (BSA) as a model protein-drug. The results demonstrated that The Hap microparticles possessed the adsorption capacity of BSA around 6 mass% at least.

Chitosan nanoparticles (CNPs) were prepared by a novel aqueous neutralization-precipitation technique as a biodegradable coating material. In a typical formulation, the CNPs with 300-400 nm in size were obtained. Using the CNPs thus prepared, microencapsulation of BSA-layered CaCO₃ core particles $(63-75\,\mu\,\text{m})$ was carried out using a spouted-bed spray-coating process to evaluate the coating performance of the CNPs. The mass median diameter of microcapsules and the %fraction of agglomerates were 96 μ m and below 5%, respectively, indicating that the CNPs have a low agglomeration tendency. It was found on the SEM observation that the microcapsules had a smooth surface without any post-thermal curing, indicating a good film-formability. In vitro release studies revealed that BSA was released from the microcapsules in a prolonged manner over a week in phosphate buffered saline (pH 7.4); no burst effect in the initial release period was observed when the feed weight percent of CNPs was 50 wt%.

研究目的

ペプチドやタンパク性のバイオ医薬品の開発が進め られる中で、例えば酢酸リュープロレリン注射液に代 表されるように、これら薬物の有効性を増大させるた めの注射型徐放性微粒子製剤の開発には根強いニーズ がある。注射型徐放性微粒子製剤の利点としては、副 作用の低減だけでなく、徐放化による薬効の持続によ って頻回注射による苦痛を減少することで患者の QOL(クォリティ・オブ・ライフ)を向上できるこ となどがある。しかし従来、この種の微粒子製剤の製 造は液相法が主流であり、これは高度な界面現象を利 用するため薬物の物理化学的性質の影響を受けやす く、あるひとつの医薬品に特化した形での処方設計や 生産製造設備を必要とする。従って、製剤設計の自由 度が低く、そのため、必ずしも汎用性のある技術には なっておらず, 事実, 現在までに上市された製品は数 例を数えるに過ぎない。一方、従来の注射器に換わる 低侵襲性の投与法の開発も進んでおり、すでに溶液タ イプの注射剤に対しては針無注射器¹⁾(例えば、 ChimaJETRなど)が上市されている。また、最近で は数十µmの粒子を高圧で皮膚に打ち込み皮下に浸透 させる高圧ジェット型針無注射器 (Needle-free Powder Jet Injector)の技術が実用化されようとして いる²⁾。後者の技術は、徐放性微粒子製剤の自己注射 型投与を可能にすると目され、注目を集めているが、 そこに適用する薬物含有徐放性微粒子には、その粒子 径や粒子構造の柔軟かつ広範な制御性が要求されるた め、従来の液相法では実現が極めて困難である。

こうした背景から,筆者の研究グループは,上記の ようなバイオ医薬品の注射型徐放性微粒子製剤にまつ わる課題に対して,その基盤となるマテリアルの創製, 粒子設計,製法に関する包括的検討を進めてきている。 そこに求められる主な要件は,1)バイオ医薬品を高 含量で安定に保持できる,2)生体侵襲性の低い高圧 ジェット型Needle-free Powder Injectorによる皮下投 与が可能な高比重で20-70µmの粒子サイズを有する³⁾, 3)徐放性と生体適合性を有する,4)従来技術から の転用が可能で汎用性のある製法で調製される,など である。これらを考慮してデザインした最終剤形イメ ージの模式図をFig.1に示す。その製法としては筆者

らが独自に開発した気中懸濁状態の微細核粒子表面へ の水系ナノ粒子分散液の噴霧 - 積層 - 成膜化プロセス である"ナノ粒子噴霧被覆法^{4.5)}"を採用した。これは、 従来汎用されてきた液相をベースとする物理化学的粒 子製造技術ではきわめて困難であったキャリアのサイ ズや機能を広範囲で柔軟に調節する粒子構造制御性に 優れるため、多種多様なバイオ医薬品への適用が可能 な普遍性の高い製法であるからである。現状の課題は、 1~3)を可能にするマテリアルデザインにある。そ こで本研究では、その基礎的検討を行った。具体的に は、高比重で生体適合性とイオン交換能を有するヒド ロキシアパタイト (HAp) と生分解性を有するキト サンを選択し、タンパクを包含するデポとしての HAp多孔性球形微細核粒子の調製と、これに徐放性 を付与するためのコーティング剤としてナノ粒子化し たキトサンからなる水系分散剤の調製を試みた。

研究の概要

多孔性ヒドロキシアパタイト球形核粒子の調製と評価

1.1 はじめに

ヒドロキシアパタイト(HAp)は構造式Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ で示される生体硬組織の主要成分であり,優れた生体 親和性を示す無機物質である。古くから,インプラン トなどの生体硬組織代替材料としての研究が多くなさ れ,人工歯や人工骨材料として既に実用化されている。 ナノ粒子噴霧被覆法による徐放性微粒子製剤の製造の



Porous micro-sized core particles

 Biodegradable polymeric nanoparticles as a membrane for prolonged-release
 Protein-based drugs

Fig.1 Proposed Structure of Porous Micro-sized Core Particles Coated with Biodegradable Polymeric Nanoparticles as a Subcutaneously Injectable Device for Controlled-Delivery of Protein Drugs. ための核粒子素材としては、コーティング時の定常的 な粒子の循環流動が確保できるように高比重であるこ とが望ましく、また皮下注入型製剤とするには生体適 合性・消失性を有し、さらに薬物を高含量で保持でき ることが求められる。HApは比重が約3と高く、生 体材料として実用化されていることから分かるよう に、優れた生体適合性を有している⁶⁾。また、イオン 交換能を有することから、種々のタンパクを吸着し、 それらを高含量で保持できることが期待できる⁷⁾。タ ンパクの高含量保持にはHAp自体の吸着特性だけで なく、核粒子を多孔性にするなどの粒子構造の制御も 重要である。

以上のことから,HApからなる多孔性球形核粒子 を調製する目的で,HApスラリーの噴霧乾燥とその 後の焼結操作から構成される製造プロセスの検討を行 った。さらに,HApの多孔性球形粒子のタンパク吸 着特性を評価した。

1.2 実験方法

多孔性HAp核粒子の調製は次の手順で行った。ま ず、蒸留水にポリカルボン酸アンモニウム塩系分散剤 (セレナD-305、中京油脂(株))を5または2w/v% となるように添加し、そこへHAp粉末(球形HAp、 太平化学産業(株))を30または20v/v%となるように 加え、ボールミル(ナイロンボール径10 mm^{ϕ}、ポリ エチレンポット容積5L)で4時間処理を行うことに よりHApスラリーを調製した。回転円盤型スプレー ドライヤー(ホソカワ粉体技術研究所)によって、吸 気温度161℃、排気温度95℃、円盤回転数10000 rpm、送液速度103mL/minの条件にて上記HApスラ リーを噴霧乾燥した。得られたHAp噴霧乾燥粒子を 焼結炉に入れ、脱分散剤処理(500℃、4時間)を施し、 引き続いて700~1000℃の範囲で2時間焼成処理を行 うことによりHAp核粒子を得た。

モデルバイオ医薬品として牛血清アルブミン (BSA, Nacalai Tesque)を選択し、HAp粒子のタン パク質保持特性を評価した。 $200 \mu g/mL oBSA 水溶$ 液 6 mLをガラス製遠心管にとり、精秤したHAp核粒 子 (20mg)を加え、150times/minの速度で往復水平 振とうさせながら37℃でインキュベートした。所定時 間後に、試験液 5 mLを採取し、0.45 μ mのフィルタ ーを通した。得られた濾液の既知量について、BCA protein assay kitを用いて濾液中のBSA濃度を求め、 吸着前後の試験液中BSA濃度差からBSA吸着量($\mu g/$ mg HAp)を算出した。

1.3 結果と考察

一般に、無機材料のスラリーの噴霧乾燥による粒子 製造には、スラリーのレオロジー特性やスラリー中の 粒子分散状態が深く関係する。これらは主にHApの 粒子物性に依存する。そこで、本研究では、材料の HApについて購入品そのものとこれを仮焼して一次 凝集体とした2種類を用い、噴霧乾燥粒子とした際の 粒子構造特性やタンパク吸着特性を比較検討すること にした。未仮焼HAp(平均粒子径169nm)を1000℃ で6時間の仮焼することによって平均粒子径は 1127nmまで増大し、仮焼前の約7倍大きな粒子径を 有するHAp粒子を得ることができた。次にこれらの スラリーのレオロジー特性を評価したところ、未仮焼 HApではHAp固体濃度30vol%, 分散剤濃度5wt%, 仮焼HApではHAp固体濃度20vol%,分散剤濃度2 wt%としたときに最も低粘度で分散性の良好なスラリ ーとなることが分かった。

未仮焼HApのスラリーを噴霧乾燥した。その結果, チャンバーへの付着もほとんどなく,89%の収率で 噴霧乾燥粒子を得ることが可能であった。比較的シャ ープな粒度分布を有しており,平均粒子径(ふるい下 積算50%径)は47µmであった。噴霧乾燥粒子から分 散剤を除去する目的で500℃,4時間焼成処理をした。 この脱分散剤処理後,さらに700~1000℃にて2時間 それぞれ焼成を行った。Fig.2のSEM写真に示すよう に,噴霧乾燥粒子は球形であったが,中空でほぼ全て の粒子にへそ型の孔が形成されていた。粒子表面には HApの一次粒子が密に集合しており,焼成温度が上 昇するにつれHApの一次粒子間の空隙が埋まり,900 ℃以上では焼結の進行に伴う100nm程度の小孔が形成 されている様子が観察された。焼成温度1000℃ではほ ぼ空隙がない状態までになった。

次に, 仮焼HApスラリーを同じく噴霧乾燥して粒 子の調製を行った。製品収率は87%であった。調製し た噴霧乾燥粒子の粒度分布は比較的シャープであった が, 平均粒子径は57 µmとなり, 未仮焼HApを用いた 場合に比べて平均粒子径はやや大きくなった。 仮焼 HApを用いたスラリーの粘度が未仮焼HApのそれよ りも高かったことから, 噴霧乾燥時の液滴径が増大し た可能性があり, これが噴霧乾燥粒子の粒子径増大に 反映しているものと推察された。Fig. 3 にSEM観察の 結果を示す。焼成操作の有無にかかわらず, いずれの 粒子にも小孔が多数見られるが, 小孔のサイズは焼成 に伴うHAp一次粒子の融着によってやや大きくなっ



Pre-sintered only Sintered at 700°C Sintered at 800°C Sintered at 900°C Sintered at 1000°C

Fig.2 SEM Photographs of Particles Obtained by Spray-Drying of Intact HAp Slurry and Subsequent Sintering at Different Temperatures for 2h Followed by Pre-Sintering at 500°C for 4h.

ているように見受けられる。また、未仮焼HApスラ リーを用いた場合に比べて、小孔のサイズは総じて大 きく、これは仮焼によってHApを一次凝集体とする ことにより噴霧乾燥における粒子生成過程で二次凝集 体の凝集が起こる際に凝集体間には100~200nm程度 の空隙が存在し、それが噴霧乾燥粒子の小孔になった ものと考えられる。また、焼成した噴霧乾燥粒子は中 実の構造を有していることが観察された(Fig.3中 央)。

調製した中空型および中実型のHAp噴霧乾燥粒子 について、BSAの吸着実験を行った。結果をFig.4に 示す。粒子の焼成温度に応じてBSAの吸着挙動に違 いが現れ、焼成温度900℃までは吸着量、吸着速度が 増加し、1000℃では吸着量が低下した。最もBSA吸 着量が多かった900℃の焼成粒子には、それ以外の焼 成粒子にはみられないおよそ100nmの小孔が形成され ており、BSAの分子サイズは10nm前後であることか らみてBSAの粒子中への浸透が起こりやすいことが 速度的にも量的にも優れた吸着特性を示す原因と推察 される。従って、100nmの小孔をさらに増やし、中実 な粒子であれば吸着量のさらなる増加が期待できる。

仮焼したHApを用いることによって中実型の粒子 が得られたことから、同じくBSA吸着実験を行った (Fig. 4)。1050℃で焼成した中実型粒子は中空型粒子 に比べて明らかに速い吸着速度と高い吸着量を示し た。BSAの吸着量は12時間以上でほぼ一定となり, 12時間におけるBSA吸着率は中実粒子に対して最高 6 wt% と推定され,これは試験液中のBSAをほぼ全 て吸着する量に相当した。このように中実型粒子が BSAの吸着性に富むのは,粒子が100~200nmの小孔 を多数有していること,さらに,中実構造を有するた め中空粒子よりもBSAの吸着サイトが増加している ことに起因するものと推察される。

0.2 µm

2. 生分解型徐放性膜剤としてのキトサンナノ 粒子の水系中和析出法による調製

2.1 はじめに

キチンはカニやエビの外骨格,菌類など多くの生物 に含まれている天然多糖類であり,地球上ではセルロ ースについで多く,最後のバイオマスとして注目を集 めている⁸⁾。キチン,あるいはその脱アセチル化物で あるキトサンは,多様な特性,特に抗菌性,保湿性, 増粘性,生体適合性に加え種々の生理活性を有するこ とからその研究報告例は多岐に渡り,医療分野での研 究も少なくない。特にキトサンは,アミノ基を有する ことから誘導体化し易く,酸溶媒に溶解するためキチ ンよりも扱いやすい点で優れている。

DDS分野ではドラッグキャリアーとしてのキトサ ン・ナノ・マイクロスフェアーの研究が多数なされて きたが、その調製法は有機溶媒や架橋剤などの添加剤


Fig.3 SEM Photographs of Particles Obtained by Spray-Drying of Pre-sintered-HAp Slurry(A) and Subsequent Sintering at 1050°C for 4h(B).





を要する液相法によるものが大半である⁹⁾。これらの 使用は環境問題,さらにはキトサン本来の優れた機 能・特性を失う可能性がある。従って,そうした溶剤 や架橋剤の使用を必要としない新規なナノ粒子調製法 の開発が望まれる。このような状況に対し,本研究で は完全水系での非架橋型キトサンナノ粒子の調製法の 開発を試み,さらにそのコーティング膜としての性能 評価を行った。

2.2 実験方法

キトサンナノ粒子 (CNPs) はFig.5 に示した水系 中和析出法により調製した。本法は、キトサンが中性 ~アルカリにおいて不溶となる性質を利用して、水系 酸性溶媒に溶解したキトサンを高濃度アルカリ水溶液 に加えてキトサンを速やかに中和析出させることを原



Fig.5 Preparation Procedure of CNPs by Aqueous Neutralization-Precipitation Technique.

理とする新規な手法である。キトサンは大日精化工業 株式会社からの3タイプ(844D-VL,92D-VL,99D-VL) の供与品を用いた。これらは同一分子量(50000)で, 脱アセチル化度(DD)が異なる。処方は,過去の知 見をもとに,クエン酸濃度を10%,NaOH水溶液濃度 を3Nとし,また有機酸としてクエン酸を選択した。 キトサン溶液の濃度は、クエン酸水溶液にキトサンが 十分溶解可能なキトサン濃度として2w/v%とした。

調製したキトサンナノ粒子の希薄水分散液を10分間 超音波処理した後,動的光散乱式粒度分布測定装置 (LB-500, HORIBA)により粒子径を測定した。同試 料について,そのゼータ電位をレーザードップラー型 ゼータ電位計(ZETASIZER 3000 HSA)により室温 にて測定した。

CNPsのコーティング操作性および薬物放出に対す るコーティング膜の透過バリアー能を評価する目的 で、炭酸カルシウム(63-75 µm, 40g) ヘモデルバイ オ医薬品BSA (10w/v%水溶液50mL) をレイヤリン グして製した薬物含有粒子を用いたモデル系で, CNPs水分散液(2.5w/w%, 800g)をナノ粒子噴霧被 覆法(GM140型ドラフトチューブ付き噴流層コーテ イング装置,不二パウダル)によりスプレーコーティ ングしてマイクロカプセル化した構造を形成するシン プルなプロセスにて検討を行った。放出試験は、日本 薬局方パドル法に準じ,パドル回転数200rpm, 37℃ で行った。試験液はダルベッコリン酸緩衝液(pH 7.4, 500mL)を使用した。試験に供するマイクロカ プセルは室温で12時間減圧乾燥のみ施したものを用い た。放出試験液中のBSA濃度はmicro BCA assav kit (PIERCE) にて測定した。

2.3 結果と考察

脱アセチル化度の異なるキトサンを用いて調製した CNPsの収率,粒子径およびゼータ電位をTable1に 示す。収率はいずれも90%以上と高い結果となった。 ロスの主な原因は洗浄(遠心分離)操作中のデカンテ ーションであった。いずれのタイプのキトサンを用い ても平均粒子径300-400nmの範囲でCNPsが得られた (Table1)。一方,ゼータ電位は13~17mVの範囲で 正の値を示し,これはキトサンが有する遊離アミノ基 の性質を反映しているものと考えられる。

Table 1. Characteristics of CNPs.

1.2						
Chitosan		Degree of deacetylation (DD)	Mass median diameter	Zeta potential	Yield	
Ì	84.4D-VL	84.4%	322 nm	15.7 mV	92%	
	92D-VL	92%	375 nm	13.4 mV	93%	
	99D-VL	99%	399 nm	16.9 mV	90%	

DD=84.4%または99%のCNPsを用いて調製した BSA含有マイクロカプセルの収率はそれぞれ88,83 %と比較的高い値であった。粒度分布はいずれもシャ ープで,DD=84.4%およびDD=99%の平均粒子径はそ れぞれ96µm,97µmであり,凝集率はそれぞれ4.7% (DD=84.4%),2.6% (DD=99%)と低いものであった。 得られたマイクロカプセルをSEM観察した結果,DD の相違による粒子形状や表面の平滑度の相違は見かけ 上認められなかった。また,いずれのマイクロカプセ ルも減圧乾燥のみを施し,加熱キュアリングは施して いないが,比較的よく成膜が進行している様子が伺え た。一般に,ラテックスタイプに代表される分散系コ ーティング剤の成膜プロセスには,主に温度と水が重 要な役割を演じる。特に水は,分散粒子の密なパッキ



Fig. 6 Release of BSA from Microcapsules Prepared with CNPs(DD=84.4%) Each value represents the mean ±S.D. (n=3).

ングをもたらし、また分散粒子が高分子である場合に はその可塑化作用が高分子粒子の変形や融着を促すた め、成膜が促進される。キトサンは水不溶であるが、 分子内に水素結合性のアミノ基を多数有することから 親水性の性質を有する。そうした親水的性質に由来す る水分保持特性やゲル化特性が良好なフィルム形成性 につながるものと推察される。こうした加熱キュアリ ング不要の成膜特性は、熱に敏感な性質を有するタン パク性薬物に対しては有用な性質と考えられる。

DD=84.4%および99%のCNPsを用いて製したマイ クロカプセルからのBSA放出挙動を調べた結果、そ れぞれのマイクロカプセルからのBSAの放出はCNPs のコーティング量に強く依存して抑制される傾向を示 した。特にコーティングレベル50%のマイクロカプセ ルでは、初期バーストはほとんど見られず、DDにほ ぼ関係なくBSA放出の顕著な抑制が見られた。

DD=84.4%のCNPsを用いて製したコーティングレベル50%のマイクロカプセルについて、長期の放出試験を行った結果をFig.6に示す。1週間に渡り徐々に BSAが放出されることが分かり、1週間後の放出量 は約60%となった。このようにキトサンから形成され る膜は分子量6万程度の薬物に対して拡散障壁として 働くことが示された。

3. まとめ

HApから構築される球形多孔性核粒子の調製とそのタンパク吸着特性,ならびに水系中和析出法による CNPsの調製とその徐放性膜剤への応用についての検 討を行った。得られた結果をまとめると,

- 1 次粒子径169nmのHApスラリーの噴霧乾燥に よって平均径47µmの多孔性球形粒子が得られ、 これは中空構造でへそ型の大きな孔を有してい た。これに対し、HApを仮焼して平均径1127nm の凝集体とした場合、そのスラリーの噴霧乾燥に よっても平均径57µmの若干大きな多孔性球形粒 子が調製でき、これは中実構造を有することが分 かった。両者とも焼成操作によって100~200nm の小孔が生成し、この傾向は中実型粒子において 顕著であった。
- 2)中空型および中実型粒子についてタンパク吸着実験を行った結果、中空型粒子では900℃で焼成した場合に最も高い吸着量が得られた。一方、中実型粒子は中空型粒子に比べてより速やかでかつ量的にも高いBSA吸着特性示すことが明らかとなった。
- 3)水系中和析出法によって平均径300-400nm程度の 粒子径をもつキトサンナノ粒子が調製できた。キ トサンの脱アセチル化度と生成するCNPsの粒子 径やゼータ電位との間には、明確な相関は見られ なかった。
- 4)キトサンナノ粒子の水系分散剤はコーティング操 作時における凝集傾向が低く,加熱キュアリング 不要の優れた成膜性を有し,BSAのような高分 子物質に対して強い核酸障壁を形成できることが 分った。

今後の研究の見通し

本研究では、低侵襲性生体皮下送達型デポ製剤への 応用を指向した生分解性マテリアルの開発を試みた。 多孔性HAp粒子は6wt%のタンパクを吸着できるこ とが分かったが、実用的にはこれを20wt%程度まで引 き上げる必要があり、HApのタンパク吸着サイトの 分子組成デザインや細孔構造制御による最適化を図り たい。また、キトサンナノ粒子については、BSAに 対しては優れた徐放化能を示すコーティング剤として の有用性を確認できたが、分子量数千~2万程度を有 する典型的なバイオ医薬品への適用性、in vivoにおけ る徐放特性、分解・消失性に関する検討など、いまだ 多くの克服すべき課題が残されている。これらについ ての基礎的検討を積み重ねて、最終的にはナノ粒子噴 霧被覆法によってFig.1に示す剤形の調製に資するマ テリアルへとつなげたいと考えている。

謝 辞

HAp粒子の開発研究にご協力いただいた,大阪大学接合 科学研究所の内藤牧男教授,阿部浩也准教授,佐藤和好助 教に,この場をお借りして厚くお礼申し上げます。

参考文献

- Chaubal M.Y., J. Pharm. Sci. Tech., Japan, 64, 300-301 (2004).
- 2) Maa Y., et al., Pharm. Res., 21, 515-523 (2004).
- Burkoth T.L., et al., Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Sys., 16, 331-384 (1999).
- 4) Ichikawa H., et al., Chem. Pharm. Bull., 42, 1308-1313 (1994).
- 5) Ichikawa H., et al., Int. J. Pharm., 216, 67-76 (2001).
- Mizushima Y., et al., J. Control. Release, 110, 260-265 (2006).
- 7) Kawasaki T., et al., J. Chromatogr., 515, 91-123 (1990).
- Singla A.K., Chawla M., J. Pharm. Pharmacol., 53, 1047-67 (2001).
- 9) Agnihotri S.A., et al., J. Control. Release, 100, 5-28 (2004).

本助成に関連する主な発表論文など

- Ichikawa H., Fukumori Y., Design of Nanohydrogel-Incorporated Microcapsules for Appropriate Controlled-Release of Peptide Drugs, *YAKUGAKU ZASSHI*, 127, 813-823 (2007).
- Boonsongrti Y., Sato K., Kondo A., Abe H., Naito M., Yoshimura M., Ichikawa H., Fukumori Y., Encapsulation of Protein-Loaded Hydroxyapatite Granules with Poly(lactic-co-glycolic acid), *J. Ceram. Soc. Japan*, 115, 745-747 (2007).
- Boonsongrti Y., Abe H., Sato K., Naito M., Yoshimura M., Ichikawa H., Fukumori Y., Controlled Release of Bovine Serum Albumin from Hydroxyapatite Microspheres for Protein Delivery System, *Mater. Sci. Eng. B*, 148, 162-165 (2008).

異方性ぬれ現象によるL1₀-FePtナノ粒子の配列

Controlled assembling of $L1_0$ -FePt nanoparticles assisted by anisotropic wetting

06104

研究者 京都大学化学研究所 特別教育研究助教 山 本 真 平 Shinpei Yamamoto

A novel microfabrication method for $L1_0$ -FePt nanoparticles ultrathin films that utilizes fluoroalkylsilane monolayer patterned substrates was developed. A line-patterned high wettability contrast surface which consists of lyophobic fluoroalkylsilane and lyophilic Si-OH phases was prepared via the local photodecomposition of the fluoroalkylsilane monolayer. Due to high wetting contrast between these phases, anisotropic condensing behavior of the solution was observed. Xylene solutions of the $L1_0$ -FePt nanoparticles were used to coat the patterned surface. The $L1_0$ -FePt nanoparticles ultrathin films were selectively formed on the lyophilic areas.

研究目的

L1₀規則構造を有するFePt (*L*1₀-FePt) は,現行の 磁気記録材料であるCoCr系合金の10倍以上も高い磁 気異方性定数*K*_u(約7X10⁷erg/cc)を有することから, 1個のナノ粒子が1bitの情報を担う超テラビット領 域の磁気記録媒体が作製可能であると期待されてい る。本研究では,磁気記録媒体作製の要素技術の1つ であるナノ粒子を基板上で規則配列させる技術の開発 を目指す。より具体的には,低コストかつスケールア ップに適したウエットプロセスの一種である異方性ぬ れ現象の利用により,大きさ6nm程度の*L*1₀-FePtナ ノ粒子を基板上に規則配列させる技術を開発すること である。

研究結果の概要

研究の背景

高度情報化・ユビキタスネットワーク社会の実現の ためには、低コスト・大容量・低消費電力・小型軽量 な記録媒体の開発が不可欠であり、磁気ディスク装置 (HDD) はその最有力候補である。1 Tbit/inch²を大 きく超えるHDDの高密度化は、従来の大規模データ ストレージ市場に加えて、ポータブルメディア用の超 小型記録装置等のまったく新しい市場をもたらす可能 性がある。現行の磁気記録媒体はCoCr系合金のグラ ニュラー膜方式が主流である。しかし、熱揺らぎ問題 により1 Tbit/inch²を超える高密度化は極めて困難で あると予想されており、停滞した現状を打開する革新 的な新技術の開発が強く望まれている。

 $L1_0$ 規則構造を有するFePtはCoCr系合金の約10倍以 上も高い K_u (約7X10⁷erg/cc)を有することが知ら れており,直径3nmの $L1_0$ -FePtナノ粒子1個に1bit の情報を記録させることが原理的には可能である (100Tbit/inch²程度に相当)。それゆえ,大きさが均 一で磁気特性の優れた $L1_0$ -FePtナノ粒子を,磁化容 易軸を揃えて基板上で規則的に配列させることができ れば,1Tbit/inch²を超える高密度化への道は一気に 開かれると期待されている。しかし,優れた磁気特性 を得るためには高温での熱処理による充分な結晶化が 必要であり,通常は,熱処理時に粒子の凝集・粗大化



Fig.1 異方性ぬれ現象によるL1₀-FePtナノ粒子配列の模式図

が起こるため高い結晶化度とサイズの均一性を両立で きない。また、基板上でL1₀-FePtナノ粒子を規則的 に配列させうる有効な技術は開発されていない。

最近,研究代表者は,SiO₂ナノリアクター法と呼ぶ 全く新しい合成技術を開発し,大きさが均一で充分に 結晶化したL1₀-FePtナノ粒子を各種溶媒に安定に分 散した状態で取り出すことに,世界で初めて成功した。 本研究では,1Tbit/inch²以上の記録密度を有する磁 気記録媒体作製のための基礎技術の確立を目的とし て,低コストかつスケールアップに適したウエットプ ロセスー種である異方性ぬれ現象の利用により,L1₀-FePtナノ粒子を基板上に規則配列させる技術を開発 することを試みた(Fig.1)。エネルギー消費が多い現 在のデバイス作製技術(スパッタ成膜技術等)の延長 ではなく、ウエットプロセスの省エネルギー性を活か した新しいデバイス作製技術の開発を行うことは、エ ネルギー戦略を考える上でも極めて重要である。

2. 異方性ぬれ現象

表面自由エネルギーの異なる部分からなるパターン 上に置かれた液滴は、「異方性ぬれ現象」と呼ばれる 異方的なぬれ挙動を示すことが知られており、古くか ら研究されてきた¹⁻⁹⁾。例えば、平滑な基板表面に表 面自由エネルギーが高い部分と低い部分が存在してい る場合は、表面自由エネルギーの高い部分に液滴が凝 縮することが知られている。このような液滴移動の駆 動力(F)は表面自由エネルギー(ぬれ性)の違いに 起因するものであり、以下のように表すことができる。

$F = \gamma_l (\cos \theta_a - \cos \theta_r)$

ここで、 γ_l は液体の表面張力であり、 θ_a および θ_r は、 表面自由エネルギーの高い部分および低い部分におけ る液滴の接触角である(Fig.2参照)。 $\theta_a \ge \theta_r$ の差が大 きいほど駆動力が大きくなり、より完全に異方性ぬれ が進行することが分かる。それゆえ,異方性ぬれ現象 を用いてナノ粒子をパターン上に規則配列させるため には,表面自由エネルギーの差ができるだけ大きいパ ターン化表面を作製することが重要となる。

3. 実験

3.1 L1₀-FePtナノ粒子合成

実験に使用したL1₀-FePtナノ粒子は、既報に従っ て調製した^{10, 11)}。原料となるfcc-FePtナノ粒子は、 Sunらの方法¹²⁾を用いて合成し、その表面をFanらの 方法¹³⁾ を用いてSiO₂で被覆した。続いて, H₂(5%) /Ar (95%)の還元雰囲気下,900℃で1時間熱処理 を行うことによりL1a構造を形成させた。最後に、得 られたSiO₂被覆化L1₀-FePtナノ粒子,水酸化ナトリ ウム水溶液、臭化トリメチルヘキサデシルアンモニウ ム,およびクロロホルムを用いた不均一系反応により, SiO2被膜を溶解・除去しクロロホルムに分散したL10-FePtナノ粒子を得た。得られたLl₀-FePtナノ粒子の 平均粒径は5.6nm, サイズ分布は19%であった。組成 はFespPt4sである。室温における保磁力は約1.9Tであ った。作製されたナノ粒子の形態観察は、透過型電子 顕微鏡 (TEM, JEM-1010D, JEOL) により行った。 組成分析にはエネルギー分散型X線分析装置 (JED2140, JEOL) を用いた。試料の磁気特性は, SQUID (MPMS-XL, Quantum Design) により評価 した。



Fig.2 パターン化表面上に置かれた液滴の模式図

3.2 パターン化基板作製

高表面自由エネルギー部と低表面自由エネルギー部 からなるパターン化基板の作製は、気相化学吸着法 (CVA法) によりシリコンウエハ上に形成されたフル オロアルキルシラン単分子膜に対して、真空紫外 (VUV) 光を用いた光リソグラフィーを行うことによ り形成した⁹⁾(Fig.3参照)。具体的な作製手順を以下 に示す。まず初めに、[2-パーフルオロヘキシル]エ チルトリメトキシシラン($CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, FHETMS)およびシリコンウエハを窒素雰囲気下で 耐圧容器中に封入し、373Kに保持したオーブン中で 3時間反応させた。反応後に基板を耐圧容器から取り 出し、エタノールで洗浄し、室温で減圧乾燥すること により、FHETMS単分子膜で被覆されたシリコンウ エハを得た。続いて、FHETMS単分子膜で被覆され たシリコンウエハに対して、ライン状の線幅10mmの スペースを有するフォトマスクを介してVUV光(波





Fig.3 VUVリソグラフィーの模式図

長172nm)を照射した。使用したフォトマスクのライ ン/スペース比は1/1である。VUV光の照射により有 機分子中のC-C結合が切断されために、VUV光照射 部分ではFHETMS分子が分解・除去され、Si-OH基 が表面に露出する。Si-OH部分およびFHETMS部分 の表面自由エネルギーは、それぞれ14mJ/m²および 76mJ/m²程度と大きく異なっていることが報告されて いる⁹⁾。以上のプロセスにより、表面自由エネルギー が大きく異なる2成分からなるパターン化表面を作製 することができる。作製されたSi-OH/FHETMSライ ン状パターンの形態観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM, VE-8800, KEYENCE) により行った。

3.3 異方性ぬれによるナノ粒子配列

3.1で作製されたクロロホルムに分散したL1₀-FePtナ ノ粒子を遠心分離により回収し,2X10⁻²wt%の濃度で キシレンに分散させた溶液を作製した。また,作製さ れた溶液を所定の割合で希釈することにより濃度の異 なる展開溶液を調製した。得られた展開溶液の微小液 滴(1ml)を,マイクロシリンジを用いてパターン 化基板上に滴下することにより,異方性ぬれ現象を利 用したナノ粒子の配列を試みた。作製されたナノ粒子 配列体の形態観察は,SEMにより行った。

4. 結果及び考察

Fig.4にキシレンに分散したL1₀-FePtナノ粒子の TEM像を示す。粒子は凝集することなく安定な分散 状態を保っていることが分かる。その平均粒径は 5.6nm,サイズ分布は19%であり,原料であるクロロ ホルムに分散したL1₀-FePtナノ粒子の値と等しい。 また,室温で測定されたL1₀-FePtナノ粒子のキシレ



Fig.4 キシレンに分散したL1₀-FePtナノ粒子のTEM像

ン分散液の磁化曲線は超常磁性に類似した形状を示し た。溶液中でFePtナノ粒子は自由に動くことができ るため、外部磁場の存在下では、磁気モーメントが外 部磁場と平行になるように回転すると考えられる。ま た、キシレン溶液の粘度は小さいため、微粒子が運動 するタイムスケールは磁化測定より充分に早い。その ため、L10-FePtナノ粒子自体は大きな保磁力を有し ているものの.分散液全体として考えれば超常磁性的 な性質を示すと考えられる。以上の結果から、水溶液 やクロロホルムに分散したL1₀-FePtナノ粒子の場合 と同様に^{10, 11)}, キシレン溶液に分散したL1₀-FePtナノ 粒子の磁化容易軸も外部磁場により配向させることが 可能であることが分かった。この結果は、外部磁場の 存在下で異方性ぬれ現象を用いたナノ粒子配列を行う ことにより、L1₀-FePtナノ粒子の配列制御のみなら ず磁化容易軸の配向制御も同時に行うことが可能であ ることを示唆している。

SEMを用いた像観察により、作製されたSi-OH/ FHETMSパターン化表面の形状を評価した(Fig.5)。 明暗のコントラストを有するライン状パターンが形成 されていることが分かる。明るい部分はSi-OH部分で あり、暗い部分はFHETMS部分に対応する。パター ン化表面のSi-OH/FHETMS比(幅の比)は0.8程度で あり、使用したフォトマスクのライン/スペース比(= 1)よりも小さい事が分かった。FHETMS単分子膜 へのフォトマスクの密着が不充分であったため、 VUV光の照射時にライン部分へVUV光が拡散し、Si-OH部分が増加したためと考えられる。

希釈していない展開溶液(2X10⁻²wt%)を,Si-OH/ FHETMSパターン化表面上に滴下することにより作製 されたナノ粒子配列体のSEM像をFig.6に示す。大きさ 1-2mm程度の範囲で明るい灰色および黒色からなるラ イン状パターンが形成されており、更にその外側が暗 い灰色および黒色からなるライン状パターンで囲まれ ていることが分かる。Fig.6(b) に示すSEM像は、それ らの3成分の界面領域を観察した像であり、L1₀-FePt ナノ粒子部分(明るい灰色部分),Si-OH部分(暗い灰 色部分)、およびFHETMS単分子膜部分(黒色部分) を明確に区別することができる。またFig.6 (b) から, L1₀-FePtナノ粒子部分はSi-OHライン上に形成されて いることが分かる。Si-OH/FHETMSパターン化表面 上に滴下された展開溶液が異方性ぬれ現象によって高 表面自由エネルギー部分(Si-OH部分)に選択的に移 動し、続いて溶媒の蒸発が起こることにより、L1₀- FePtナノ粒子がSi-OH部分のみに配列された構造が形成されたと考えられる。Fig.6(c)はL1₀-FePtナノ粒子/FHETMSライン状構造部分をより高倍率で観察した像であり、両成分間に明瞭な界面が形成されていることが分かる。しかし、Fig.6(d)に示すように、L1₀-FePtナノ粒子がFHETMS単分子膜部分にはみ出している部分(図中の赤丸部分)も観察されており、展開溶液中のナノ粒子濃度が高すぎることが示唆された。

 $L1_0$ -FePtナノ粒子濃度を更に低くした展開溶液 (2X10⁻³, 1X10⁻³, および5X10⁻⁴wt%)を用いて, ナ ノ粒子配列体の作製を行った。Fig.7に作製されたナ ノ粒子配列体のSEM像を示す。いずれの濃度におい ても大きさ1-2mm程度の範囲でライン状パターンが 形成されていることが分かる。Fig.8に $L1_0$ -FePtナノ 粒子/FHETMSライン状構造部分をより高倍率で観察 した像を示す。ナノ粒濃度が高い溶液で作製した試料 (2X10⁻², 2X10⁻³, および1X10⁻³wt%)ではFHETMS 単分子膜部分に $L1_0$ -FePtナノ粒子が存在しているこ とが確認できる。しかし, ナノ粒濃度が一番低い溶液 (5X10⁻⁴wt%)で作製した試料では、FHETMS単分子



Fig.5 Si-OH/FHETMSパターンのSEM像



Fig.6 ナノ粒子配列体のSEM像



Fig.7 様々なL1₀-FePtナノ粒子濃度の展開溶液を用いて 作製されたナノ粒子配列体のSEM像(低倍率)(a) 2 X10⁻²wt%, (b) 2 X10⁻³wt%, (c) 1 X10⁻²wt%, お よび(d) 5 X10⁻⁴wt%



Fig.8 様々なL1₀-FePtナノ粒子濃度の展開溶液を用いて 作製されたナノ粒子配列体のSEM像(高倍率)(a) 2 X10²wt%, (b) 2 X10⁻³wt%, (c) 1 X10²wt%, お よび(d) 5 X10⁻⁴wt%

膜部分にL1₀-FePtナノ粒子がほとんど存在しておら ず,L1₀-FePtナノ粒子部分とFHETMS部分が明確に 分かれたライン構造が形成されていることが分かる。

5. 結論

低コストかつスケールアップに適したウエットプロ セスの一種である異方性ぬれ現象の利用により、大き さ6nm程度の*L*1₀-FePtナノ粒子を基板上に規則配列 させる技術を開発することを目的として研究を行い、 以下のことを明らかにした。

 VUVリソグラフィーにより調製したSi-OH/ FHETMSパターン化基板上で、L1₀-FePtナノ粒子を 含むキシレン溶液を異方性ぬれさせてやることによ り、*L*1₀-FePtナノ粒子を10mm程度の周期のライン構造に配列させることが可能である。

2. 大面積にわたる明確なライン構造が形成されるためには、展開溶液中の $L1_0$ -FePtナノ粒子濃度の最適化が必要である。今回の実験では、展開溶液の濃度が 5×10^{-4} wt%である時に、 $L1_0$ -FePtナノ粒子部分とFHETMS部分が明確に分かれたライン構造が形成された。

今後の研究の見通し

研究助成をして頂いたこの一年間の研究で, 異方性 ぬれ現象を用いたナノ粒子の配列に関する大まかな理 解を得ることができ, 今後の研究指針を決定する上で 極めて重要な一年間であったと考えている。今後は, 本研究で得られた知見に基づいて, 外部磁場の存在下 で同様の実験を行うことにより, 磁化容易軸の配向制 御を行いたいと考えている。

参考文献

- Naidich, Y. V.; Vorrovich, R. P.; Zabuga, V. V. J. Colloid Interface Sci. 1995, 174, 104-111.
- Drelich, J.; Miller, J. D.; Whitesides, G. M. Langmuir 1996, 12, 1913-1922.
- Kawai, A.; Okada, A. J. Adhes. Soc. Jpn. 1998, 34, 22-25.
- Oner, D.; McCarthy, T. J. Langmuir 2000, 16, 7777-7782.
- Yoshimitsu, Z.; Nakajima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. *Langmuir* 2002, 18, 5818-5822.
- Neumann, A. W.; Good, R. J. J. Colloid Interface Sci. 1972, 38, 341-358.
- Boruvka, L.; Neumann, A. W. J. Colloid Interface Sci. 1978, 65, 315–330.
- 8) Schwartz, L. W.; Garoff, S. Langmuir 1985, 1, 219-230.
- Morita, M.; Koga, T.; Otuka, H.; Takahara, A. Langmuir 2005, 21, 911-918
- Yamamoto, S.; Morimoto, Y.; Ono, T.; Takano, M. Appl. Phys. Lett. 2005, 87, 032503.
- Yamamoto, S.; Morimoto, Y.; Tamada, Y.; Takahashi,
 Y. K.; Hino, T.; Ono, T.; Takano, M. *Chem. Mater.*,
 2006, 18, 5385-5388
- 12) Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. *Science* **2000**, 287, 1989.
- 13) Fan, H.; Yang, K.; Boye, D. M.; Sigmon, T.; Malloy, K. J.; Xu, H.; López, G. P.; Brinker, C. J. *Science* **2004**, 304, 567.

微生物コロイドの固体界面への付着メカニズムの解明

Elucidation of microbial adhesion to solid surface

06105

研究者 大阪府立大学大学院 工学研究科

准教授 野 村 俊 之 Toshiyuki Nomura

Microbial adhesion to solid surface is known to play an important role in a wide variety of situations. In this study, the early stage of microbial adhesion to solid surface was investigated using the lactic acid bacterium. Microbial cells were washed using the sterile NaCl aqueous solution to remove the extracellular polymeric substances (EPS). The washed and intact cells were used for the experiments. Two types of beads were used as support materials: untreated silica (NTsilica) and AmP-silica with amino groups. The surface propeties of NT-silica and AmP-silica are negative/hydrophilic and positive/hydrophilic at the neutral pH, respectively. The surface potential and surface tension of microbial cells were analyzed by the measurements of electrophoretic mobility and contact angle. The percentage of cells adhering to support materials was calculated using the absorbance of microbial suspension before and after mixing. As a result, the percentage of cells adhering to AmP-silica was higher than to NT-silica. The percentage of cells adhering to AmP-silica decreased with an increase in the ionic strength. In contrast, the result of NT-silica was a tendency opposite to that of AmP-silica. These results could be explained by the extended DLVO theory using measured physico-chemical properties. Moreover, although there were slightly differences in the physico-chemical properties between washed and intact cells, the percentage of intact cells adhering was higher than that of washed cells. This result indicated that the EPS promoted the adhesion of the microbial cell to solid surface. Furthermore, the system to measure the adhesion force between the microbial cell and solid surface was constructed. As a result, it was found that the adhesion forces of the cell to slide glass at the ionic strength 5 mM was ca 3.4 pN.

研究目的

微生物の付着現象は、環境浄化、有価物生産、バイ オリーチングなどにおいて積極的に利用されている一 方で、食品汚染、医療器具汚染、金属腐食、配管の目 詰まりなど、トラブルの原因になることも多い。この ような微生物の付着現象は、身の回り、自然界、工場 などにおいて多種多様に存在する界面、特に水が関係 する界面において頻繁に観察されるにも関わらず,そ の詳細なメカニズムは明らかとなっていないのが現状 である。したがって,微生物の表面性状(帯電性,濡 れ性など)を知り,微生物の界面への付着メカニズム を明らかにすれば,工業,農業,医学などのあらゆる 分野において,付着微生物の利用もしくは駆除,微生 物の付着予防に役立つことが期待できる。

本研究では、乳酸菌をモデル微生物として担体への

付着実験を行い, 微生物が産生する細胞外ポリマーが 付着に及ぼす影響を調べた。また, 菌体と担体の表面 性状を測定し, 拡張DLVO理論を用いて乳酸菌の担体 への付着現象について検討を行った。さらに, 平行平 板流れ場において, スライドガラス上に付着した乳酸 菌に分散液を供給することにより, ガラス表面からの 脱着過程を光学顕微鏡下で直接観察し, 菌体の付着力 を評価した。

研究成果の概要

1. 実験方法

1.1 実験に用いた試料

実験に用いた微生物は、粒径約1mmの鞭毛を持た ない非運動性球菌の乳酸菌(*Lactococcus lactis* JCM 5805株)である。前培養した菌体は、遠心分離により 集菌し、生理食塩水で3回洗浄して細胞外ポリマーを 取り除いた洗浄菌体と、そのままの未洗浄菌体を用い た。担体には、粒径約100mmの球状シリカ(NTシリカ) と、NTシリカにアミノ基を導入した正帯電シリカ (AmPシリカ)を用いた。

1.2 表面性状評価

菌体および担体の表面電位は、電気泳動移動度の測 定結果からOhshimaの式¹⁾とSmoluchowskiの式を用 いて見積もった。また、フィルター上に集菌させた菌 体層と、シリカ粒子を圧密したペレットを試料として、 液滴法により接触角を測定した²⁾。液滴には純水、ホ ルムアミド、a-ブロモナフタレンを用い、得られた接 触角よりYoung-Dupréの式を用いて各種表面張力を 見積もった。

1.3 付着実験

イオン強度を調整したNaCl水溶液に初期吸光度A₀ が約0.2になるように菌体を分散した懸濁液5.0mlに担 体10mgを加えて120rpmで撹拌した。1時間経過後, 3分間静置して担体を沈降させてから懸濁液の吸光度 A_t を測定し、これらの結果より菌体の担体への付着率 $F[\%] \delta F = (1 - A_t / A_0) \times 100$ として評価した。

1.4 付着力測定

微生物の付着力測定システムは、流量を制御して液 を送り出すマイクロシリンジポンプ、動画をキャプチ ャーするためのCCDカメラを接続した倒立型位相差 顕微鏡、およびキャプチャーした動画を用いて画像解 析を行うPCなどから構成される。まず、長さ60mm ×幅10mm×高さ0.127mmの流路をもつ平行平板流れ 場(Parallel plate flow chamber; PPFC)内にイオン 強度5mol/m³のNaCl水溶液に乳酸菌を分散した懸濁 液を満たし、3時間静置して菌体をスライドガラス表 面に付着させた。次に、マイクロシリンジポンプによ りPPFCに分散液を供給し、付着した菌体の脱着過程 を顕微鏡により観察した。

2. 実験結果及び考察

菌体および担体の表面特性をTable1に示す。これ より,洗浄および未洗浄の乳酸菌の表面特性に大きな 違いは見られなかった。また,乳酸菌は負帯電コロイ ドであることがわかった。一方,NTシリカは負帯電, アミノ基を導入したAmPシリカは正帯電であること が確認された。さらに,菌体および担体の全表面エネ ルギーはそれぞれ40mJ/m²以上であることから,全て 親水性であることも分かった。

菌体懸濁液のイオン強度を変えたときのシリカ担体 への乳酸菌の付着率をFig.1に示す。菌体付着率は, 洗浄,未洗浄にかかわらずAmPシリカの方がNTシリ カよりも高いことがわかった。なお,洗浄菌体のNT シリカへの付着率は,洗浄菌体同士の自己凝集とほぼ 同じであることからほとんど付着していない。これは, 菌体 – AmPシリカ間には静電引力,菌体 – NTシリカ 間には静電斥力が働くためである。また,イオン強度 が増加すると菌体付着率は,NTシリカでは増加, AmPシリカでは減少することも分かった。これは,

 Table 1
 Surface physico-chemical properties of L.lactisand support silica.

Cell		Surface por	tential [mV]	Conta	ct angle	e [deg]	Surface tension [mJ/m ²]				
Support	5 mM	10 mM	20 mM	40 mM	$\theta \ ^{Wa*}$	$\theta \; {}^{Fo*}$	θ^{Br^*}	$\gamma^{\rm LW}$	γ^+	γ^{-}	γ^{AB}	γ^{Total}
Washed cell	-54.2	-38.7	-25.2	-14.8	17.1	37.3	30.7	38.6	0.021	67.2	2.39	41.0
Intact cell			-24.1	14.0	12.5	22.4	32.8	37.7	0.925	<u> </u>	_14.6	52.3
NT-silica	-25.2	-21.3	-17.4	-14.6	12.1	16.4	20.5	41.9	0.666	55.7	12.2	54.1
AmP-silica	14.2	13.7	12.7	10.8	19.6	30.5	23.9	40.8	0.158	59.0	6.10	46.9

*Wa: Water, Fo:Formamide, Br: α-Bromonaphtalene



Fig. 1 Microbial adhesion (open symbols for washed cell; closed symbols for intact cell; ○ for NTsilica; □ for AmP-silica; ◇ for co-adhesion).



Fig. 2 Extended DLVO potential curve detween washed cell and NT-silica.

イオン強度が増加すると、菌体、担体ともに表面電位 の絶対値は小さくなるため、菌体 – 担体間の静電相互 作用が減少するためである。さらに、各シリカへの菌 体付着率は、未洗浄菌体の方が洗浄菌体よりも高いこ とも分かった。これは、未洗浄菌体には細胞外ポリマ ーが付着しており、この細胞外ポリマーの曲率は菌体 自身に比べて明らかに小さいため、ポテンシャル障壁 を越えて担体に付着できるためと推察される。

拡張DLVO理論³⁾を用いて洗浄菌体とNTシリカ, AmPシリカ間の全相互作用エネルギーを各イオン強 度について計算した結果をそれぞれFig.2とFig.3に



Fig. 3 Extended DLVO potential curve detween washed cell and AmP-silica.



Fig. 4 Relationship between residual cell ratio and drag force.

示す。菌体-NTシリカ間の全相互作用エネルギーは 正の値となるため、菌体はNTシリカ表面に付着でき ないと予測される。一方、菌体-AmPシリカ間の全 相互作用エネルギーには、担体の表面近傍に極小値が 存在することから、菌体はAmPシリカ表面に可逆的 に付着し易いと予測される。また、イオン強度が増加 すると極小値が減少するため、菌体の付着率は減少す ることも予測される。拡張DLVO理論に基づいたこれ らの予測結果は菌体の付着実験結果の傾向とおおよそ 一致していた。

スライドガラスに付着した乳酸菌の残存率と流体力

学的抗力の関係をFig. 4 に示す。なお、菌体に作用す る流体力学的抗力は、球形粒子に作用する壁面せん断 応力から見積もった。菌体の残存率は、抗力の増加と ともに減少することが確認された。また、スライドガ ラスに付着した菌体の50%が脱離するときの抗力を付 着力の代表値とすると3.4 pN程度であることが分かっ た。

3. 結言

乳酸菌をモデル微生物として,菌体の担体への付着 現象について検討した結果,洗浄菌体の付着現象は拡 張DLVO理論を用いて予測できることを示した。また, 微生物が産生した細胞外ポリマーが存在すると,微生 物の付着が促進されることが分かった。さらに,微生 物の付着力を直接測定するためのシステムを構築し た。その結果,乳酸菌のスライドガラス表面における 付着力は3.4 pN程度であることが分かった。

今後の研究の見通し

本研究では,鞭毛を持たない非運動性の乳酸菌を用 いて,微生物の付着現象について検討を行った。現在 は,新たに構築した微生物の付着力測定システムにつ いて詳細な検討を進めると共に,鞭毛を持つ運動性の 大腸菌をモデル微生物として,微生物の付着現象を検 討中である。

コロイド科学で対象とされる固体粒子と微生物粒子 の大きな違いは、微生物が『生きたコロイド』である という点である。今後、固体粒子にはない微生物特有 の特徴を考慮して、微生物の界面への付着メカニズム の解明をさらに進めると共に、微生物の付着現象を工 学的に利用できるような「バイオインターフェース」 の創製を目指したいと考えている。

引用文献

- H. Ohshima, Adv. Colloid Interface Sci., 62, 189-235 (1995).
- P. K. Sharma, and K. Hanumantha Rao, Colloids and Surfaces B, 29, 21-38 (2003).
- C. J. van Oss, Colloids and Surfaces B, 5, 91-110 (1995).

本研究助成による学会発表

- T. Nomura: "Adhesion and Coagulation Phenomena in Biocolloids and its Application", Researcher Exchanges with Univ. of Leeds / Univ. of Cambridge (Leeds, UK, September, 2007).
- 2) T. Nomura, H. Narahara and Y. Konishi: "Investigation on Early Stage of Microbial Adhesion using the Extended DLVO Theory", 8th UK Particle Technology Forum 2007 (Cambridge, UK, September, 2007).
- 街原久哉,野村俊之,小西康裕: "微生物の付着現象に おける細胞外ポリマーの役割",第39回化学工学会秋 季大会(9月,札幌),研究発表講演要旨集,30F040.
- 4) 楢原久哉,野村俊之,小西康裕: "乳酸菌を用いた微生物の付着現象に関する検討",2007年度粉体工学会秋期研究発表会(10月,大阪),講演論文集,27-28.
- 5) 野村俊之,小西康裕: "バイオ技術はどない? 一微生物の付着制御—", APPIE産学官連携フェア2007 (10月,大阪),講演論文集, 27.

粉体を推進剤とする高性能宇宙推進器の研究

Experimental Study on Powder Propellant Thrusters for Space Application

06111

研究者 宇宙航空研究開発機構 · 宇宙科学研究本部 宇宙輸送工学研究系 教授 國 中

均 Hitoshi Kuninaka

An entirely new idea of using powdered material as propellant is suggested for the space propulsion system. Since powdered propellant does not need any high pressure system and temperature control for storage in spacecraft, it is very manageable propellant especially for small satellites and deep space probes. Moreover, although powdered propellant is one kind of solid propellant, it has controllability of propellant supply. The thruster we suggest consists of the propellant supply part using electrostatic adsorption and electromagnetic acceleration part. First we performed a fundamental experiment about electrostatic adsorption and showed the usefulness of this propellant supply system. Second, we made an experimental pulsed plasma thruster and compared some performances of thruster using solid propellant and powdered propellant. The thrust measurement instrument was newly developed in order to detect the impulse bit, average thrust and propellant consumption rate simultaneously.

研究の目的

1. 目的および背景

小型宇宙機に搭載されるマイクロスラスタは, 冗長 系の少なさからより信頼性の高いもの, つまり単純な 構造のものが望まれる。こと推進剤に注目して考える と,気体や液体推進剤は高圧に保持する必要があり, また保温の必要があるという構造的複雑さを持ってい る。そのため固体推進剤を用いたパルス型プラズマス ラスタなどはその単純な構造から注目されているが, このような固体推進剤は推進剤の供給が自由にできな いという難点が存在し,ゆえに推力の安定供給,高精 度制御,長寿命化という点で困難がある。そこでわれ われが提案するのが,粉体推進剤という新たな推進剤 形式である。粉体は高圧系を必要とせずに高密度を保 ち温度補償の必要がない。また,一様供給が可能であ れば,固体推進剤の持つ推力の安定供給,寿命の問題 も解決する。本研究の目的は,固体表面に対する粉体 の静電吸着を利用した推進剤供給方式の確立と,粉体 推進剤を用いることにより,パルス型プラズマスラス タに,従来のように固体推進剤を用いたときにどのよ うな現象の相違があるのかを確認することである。

2. 粉体推進の概要

粉体推進の概念図を図1に示す。粉体推進剤ははじ め容器に入っており,高圧電源により正に帯電する。 帯電した粉体は静電的に絶縁体ローラへと引き付けら れ,その外側表面に吸着する。この際,粉体の全部ま たは一部が強磁性体である場合,マグネットローラを 用いて吸着の過程を補助することができる。粉体推進



剤ははじめ容器に入っており,高圧電源により正に帯 電する。帯電した粉体は静電的に絶縁体ローラへと引 き付けられ,その外側表面に吸着する。吸着した粉体 は,絶縁体ローラの回転によって加速部に送られ,そ こでパルス型電磁加速により加速され,推力を得る。

3. 静電吸着基礎実験

上記のような推進剤供給システムを構築するため に、まず粉体の固体表面に対する静電吸着に関する基 礎的な実験を行った。簡単のため、絶縁体ローラの変 わりに絶縁体円盤を用いた。粉体容器の上部にはメッ シュ電極があり、高圧電源によって+10kVにバイアス させた。粉体容器上端と円板下面との間隔を1mmに 固定して、一分間印加後の円板の質量増加を電子天秤 で測定した。また、吸着後電位差を除いて一定時間放 置し, 吸着後の剥離状況を確認した。円板の材質はポ リカーボネイト、アクリル、塩化ビニルで、どれも厚 さ1mm, 直径120mmのCDタイプの円板である。こ れらの円板の中心から半径50mm付近に粉体を吸着さ せた。使用した粉体は主に、トナー(粒径約 10 µm), テフロン(粒径約0.25 µm)である。いずれ の粉体も、24時間後も吸着量の98%以上が残留してお り、保存性はよいといえる。

4. 粉体推進剤パルス型プラズマスラスタ

パルス型プラズマスラスタ(PPT)は、先に述べた とおり、単純な構造のためにマイクロスラスタとして の注目度が高い電磁加速器である。その写真を概念図 を図2と3に示す。従来のPPTは、主に固体のテフロ



Rogowski coil

図2 製作したPPT



図3 PPTの回路

ンを推進剤とし、二枚の電極ではさむ形になっている。 陽極・陰極間には高電圧が印加され、キャパシタにエ ネルギーが蓄えられる。スパークプラグに高電圧のパ ルスを与えることでスパークプラグと陰極の間にトリ ガ放電を起こし、それをきっかけとして陽極・陰極間 の主放電が誘起される。初めは推進剤の表面を電流が 流れる沿面放電であるが、そのときの熱により推進剤 は昇華し、更なる放電により電離・プラズマ化する。 主放電は数百kHzという高周波で起こるので、大電流 により自己誘起磁場が形成される。この自己誘起磁場 と主放電電流の相互作用により、プラズマにはローレ ンツ力が推進剤表面から離れる向きに働き、加速され る。PPTの推進剤を粉体にすることで、次のようなメ リットが考えられる。まず、固体推進剤PPTが持ち合 わせる弱点の一つとして、形状の自由がきかないこと が挙げられる。最も一般的な形の平行平板電極型PPT の場合、推進剤の形状は直方体に限られる。そのため、 推進剤消費量が大きくなればなるほど、長い直方体の

推進剤を用意する必要がある。粉体推進剤を用いるこ とでこのような問題は解消できる。また、平行平板電 極型PPTの場合、推進剤が表面から削れていくためバ ネで押し出していくしくみになっていることが多い が、推進剤の表面は放電を繰り返すたびに変形してい くため、その影響で推進器としての性能が変化してし まう。これに対し粉体推進剤を用い、一様供給と放電 を繰り返すことで、常に推進剤表面が同じ状態で加速 を続けることができると思われる。固体テフロン、セ ラミック塗布の粉体テフロン、多孔体塗布の粉体テフ ロンの500ショットのインパルスビットと圧力増加の 履歴を計測した。実験条件は充電エネルギ3Jである。 インパルスビット, 圧力上昇値ともに, 固体と粉体で 大きな差は見られない。セラミックに塗布した粉体の 場合,比推力が固体テフロンに比べ2割程度に低下し てしまうことがわかった。ただし、圧力上昇の計測結 果から昇華量は大差ないので、昇華しなかった推進剤 の割合が多いと考えられる。多孔体に薄く塗布するこ とでこの問題が解決した。

参考文献

- 斉藤健史,國中均,「超小型衛星への応用を目指した 粉体推進の研究,第50回宇宙科学技術連合講演会, 2006年11月.
- 2) 斉藤健史, 國中均,「超小型宇宙機用粉体推進の開発」, 平成18年度宇宙輸送シンポジウム, 2007年1月.
- 3) Saito, T., Koizumi, H., and Kuninaka, H., "Development of the Powdered Propellant Propulsion," 43rd AIAA/ ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, July 2007.
- 4) Saito, T., Koizumi, H., and Kuninaka, H., "Pulsed Plasma Thruster Using Powdered Propellant," 30th International Electric Propulsion Conference, Sep. 2007.
- 5) 斉藤健史,小泉宏之,國中均,「粉体を推進剤とした パルス型プラズマスラスタに関する実験的研究」,第 51回宇宙科学連合講演会,2007年11月.
- 6)斉藤健史,小泉宏之,國中均,「粉体推進剤パルス型 プラズマスラスタの高精度推力測定」,平成19年度宇 宙輸送シンポジウム,2008年1月.

配向成長氷晶を利用したナノ粒子マイクロ成型体の創製

Micromolding of Nanoparticles Using Unidirectionally Formed Ice Crystals

06116

研究者 北海道大学大学院工学研究科教授向井 紳 Shin Mukai

The handling of nanoparticles is quite difficult, and still remains as a challenging topic for researchers as well as engineers. One method to enable fairly easy handling of this material is to mold it into microstructures which can be easily handled. Nanoparticles can be molded quite easily to have a spherical morphology. However, if the resulting spheres are large, the diffusion paths within them will tend to become long, and therefore generally, it will become very difficult to utilize the unique properties of the nanoparticles included within them. On the other hand, if the resulting spheres are small, a severe pressure drop will occur when fluids are passed through a column packed with them. Therefore, it is necessary to develop a method to mold such nanoparticles to have a morphology which has short diffusion paths, and which do not cause significant pressure drops during usage.

One ideal morphology is a microfiber which has a diameter in the μ m range. Another ideal morphology is a monolithic microhoneycomb having channels which sizes are also in the μ m range. However, it is very difficult, if not impossible, to mold nanoparticles to have such morphologies using conventional methods.

Recently in our laboratory, we found that silica hydrogels can be molded into fibers or into a monolithic microhoneycomb by freezing them unidirectionally. As ice crystals which grow within the hydrogels during freezing act as the template, we named this method the ice templating method. In this work, we applied this method to silica hydrogels including nanoparticles. We found that the nanoparticles could be molded into microfibers and monolithic microhoneycombs using this newly developed freezing method. The properties of the obtained microstructures were also investigated in detail.

研究目的

ナノ粒子は,特異で非常に優れた特性を発現する可 能性があるため,その製造や利用に関する研究は精力 的に行われている。これらの粒子を比較的大きなスケ ールのプロセスで利用するためには,そのままではハ ンドリング性が悪いため,利用しやすい形状に成型す る必要がある。しかし粒子状など単純な形状に成型し た場合にはナノ粒子固有の特性が失われる場合が多 い。そこで,成型後も機能を比較的維持できる繊維状 やマイクロハニカム状といった形状にナノ粒子を成型 する技術の確立が急務である。

申請者らはこれまでに湿潤ゲルを一方向に凍結した 際に材料中に自発的に微細な氷晶が配向成長し,これ がテンプレートとなってゲルが繊維状やマイクロハニ カム状に成型されることを見出した。そこで、本研究 ではこの技術をナノ粒子を高濃度分散させた湿潤ゲル に適用し、繊維状やマイクロハニカム状のナノ粒子成 型体の創製を目的に実施した。

研究成果の概要

1. 背景

ナノ粒子は、容積に対する表面積の比が大きく、外 表面の曲率が極めて高いため、同材料のバルク体では 見られない特異で優れた機能を発現する場合が多い。 しかし小さいが故にそのハンドリングは一般的に難し く、その優れた機能を効率よく活用するのは非常に困 難である。大きなスケールのプロセスでは、現状では ほとんど利用できていないと言っても過言ではない。 そこでナノ粒子を利用しやすい形状に成型する技術の 確立が急務と考えられる。

ナノ粒子を成型し、その機能を十分に活用するため には、まずは成型体内の拡散距離を短く保つ必要があ る。さらに、その成型体がモノリス体として得られる 場合でも,成型体をカラムに充填して使用する場合で も流体を通過させた時に生じる圧力損失を低く抑える 必要がある。一般的な成型体のモルフォロジーとして 粒子を挙げることができる。複数のナノ粒子を、さら に大きな粒子となるように成型する場合には、粒子径 を小さくして拡散距離を短くすることが可能である が、これをカラムに充填して流体を通過させると大き な圧力損失を引き起こすこととなる。逆に、圧力損失 を小さくしようと粒子径を大きくすると、成型体内の 拡散距離が長くなり、ナノ粒子が本来有している機能 を最大限に発揮することが困難となる。つまり粒子の ような一般的なモルフォロジーでは、短い拡散距離と 低い圧力損失とはトレードオフの関係にある。

理想的な成型体のモルフォロジーとして,まずは径 がµmオーダーの繊維状モルフォロジーが考えられる。 繊維状の成型体では,内部の拡散距離はその径によっ て決まり,またそれらを短繊維としてそれぞれがラン ダムな方向を向くようにカラムに充填すれば成型体間 に流路が確保され,流体を通過させた際に生じる圧力 損失を低く抑えることが可能となる。一方,µmオー ダーの開口径を有し,数µm以下の厚みの壁によって 形成されるマイクロハニカム状のモノリス体も,内部 の拡散距離が短く,流体を通過させた際に生じる圧力 損失が低いため,理想的なモルフォロジーの一つとし て考えることができる。しかし,従来の技術ではナノ 粒子をµmオーダーの径を持つように成型するのは困 難である。また,現在の押出し法等の成型技術で製造 可能なハニカムの最小開口径はせいぜい数百µmであ り,ハニカムを構成する壁の厚みも非常に厚い。

申請者らはこれまでに湿潤ゲルを一方向に凍結した 際に材料中に自発的に微細な氷晶が配向成長し,これ がテンプレートとなってゲルが繊維状やマイクロハニ カム状に成型されることを見出した¹⁾⁻⁵⁾。本研究は, 氷晶がテンプレートであることから氷晶テンプレート 法と名付けたこの手法をナノ粒子を分散固定化させた 湿潤ゲルに適用し,シリカゲルと同様な繊維状やマイ クロハニカム状のナノ粒子成型体を創製することを目 的に実施した。

2. 研究内容

本研究で開発を目指す成型体では、シリカゲルが実 質的なバインダーとなる。そこで、成型を試みるナノ 粒子にはシリカゲルと同組成のハイシリカゲルゼオラ イト(以下USYと略記)の微粒子を用いた。USYは 吸着能そして触媒能を有し、種々の分野で利用可能な 機能性材料である。

バインダーとなるシリカゾルは種々の原料から作製 可能であるが、今回は安価な水ガラスを原料に、イオ ン交換法を用いて作製した。まず水ガラスを所定の SiO₂濃度(*C*_s mol·l⁻¹)となるように純水で希釈し、 陽イオン交換樹脂を用いて得られた水溶液中のNa⁺を H⁺と交換した。この操作と、必要に応じてNH₃水溶液 を加えることによってゾルのpHを調整し、そのゲル 化時間をコントロールした。pH調整直後のシリカゾ ルに規定量のナノ粒子(*x*[*g*-USY(*g*-SiO₂)⁻¹])を混 合し、超音波を照射することによりナノ粒子をその中 に均一に分散させた。

調製したシリカゾルとナノ粒子の混合スラリーをチ ユーブ状のセルに充填し,適度にエージングを行うこ とによりその硬さを調整した。その後,定速モーター により,一定温度に保たれた冷媒中に挿入することで 一方向に凍結した。このようにして試料を完全に凍結 させ,冷媒中に一定時間保持した後に解凍した。

得られた試料は湿潤状態では特異なナノ構造を有す るものの,これを熱風乾燥等の一般的な方法で乾燥す ると収縮が起き,ナノ構造が損なわれる場合が多い。 そこで,構造保持のために試料の乾燥には凍結乾燥を 用いた。凍結乾燥を用いても乾燥中に試料は乾燥除去 される成分の表面張力の影響を少なからず受ける。解 凍後の試料は水を多く含んでいるが,水は表面張力が 大きいため,その影響を極力小さくするために乾燥操 作に入る前に試料中の水をt-ブチルアルコールに置換 した。

得られた試料の特性解析については、まず走査型電 子顕微鏡(SEM)で直接観察し、それらのハニカム 開口径、繊維径等のµmスケールの構造の大きさを測 定した。ミクロ孔、メソ孔等の特性に関しては、試料 の窒素吸脱着等温線を測定し、BET法により求めた BET表面積により評価した。また、混合したナノ粒 子が、その構造を保ち、機能を維持しているかどうか を確認するためにX線回折装置(XRD)により試料の 回折パターンを測定した。また、マイクロハニカム状 の試料に関しては、流路方向の圧縮強度をロードセル を用いて測定した。

3. 結果と考察

当研究室では氷晶テンプレート法によりシリカゲル の成型体を作製する際に,最終的に得られるシリカゲ ルのモルフォロジーは凍結前の前駆体の硬さにより変 化することを見出している。前駆体はシリカゾルから 作製するが,反応の進行に伴い粘度が増大したゾルは やがてゲル化し,ゲル化後も反応が進行するため,反 応の進行の度合いに応じて硬さが異なってくる。よっ て前駆体の硬さは,エージング時間を変えることでコ ントロール可能となる。現在までの研究により,マイ クロハニカム状のモノリス体を得るためには,ゲル化 直前のゾルやゲル化直後のゲルを前駆体として利用す る必要があることが分かっている。一方,マイクロ繊 維を得るためには,ゲル化後の前駆体を十分エージン グする必要があることも分かっている。そこで,ナノ 粒子を含有するシリカゲルでも同様な手法により,そ のモルフォロジーが制御できるかどうかについて調べ てみた。

まずはエージング時間が異なるナノ粒子を含有する 前駆体を凍結してみた。このようにして得られた代表 的なUSY含有シリカゲルのSEM写真をFig.1に示す。 期待していたように,ナノ粒子を含まない場合と同様, 凍結前のエージング時間に応じて得られる試料のモル フォロジーが変化することが確認できた。ゲル化前後 のタイミングで凍結を行うとマイクロハニカム状のモ ノリス体が,ゲル化後に十分にエージングを行った状 態で凍結を行うと繊維が得られた。

USYの含有割合について検討したところ、繊維状の成型体を作製するためには含有割合xを0.2g-USY (g-SiO₂)⁻¹程度に抑える必要があることが分かった。 xの値をこれ以上に増やすと非常に短いアスペクト比 の繊維状成型体しか得られない。しかし、マイクロハ ニカム状の成型体は、1.2g-USY(g-SiO₂)⁻¹程度の比較 的高い割合でも作製可能であることが分かった。 **Fig.2**にxの値を変化させて作製したマイクロハニカム 状成型体のSEM写真を示す。xの値が0.4g-USY (g-SiO₂)⁻¹程度までは、USYを含まないシリカゲルと ほとんど同じようなモルフォロジーが確認できる。x の値をさらに大きくすると、USYの分散状態が若干 悪い部分も確認できるようになるが、マイクロハニカ ム状のモルフォロジーは維持していることが確認でき る。



マイクロハニカム状モノリス体のマクロ孔相当の開

Fig.1 SEM Images of Silica Including USY (x=0.6g (g-SiO2)-1) (Left) Monolithic Microhoneycomb (Aged for 2 h after Gelation and Frozen) (Right) Fibers (Aged for 50 h after Gelation and Frozen).



Fig.2 SEM Images of Monolithic Microhoneycombs of Silica Including USY with Various *x*[g (g-SiO₂)⁻¹] Values.

口のサイズは数10µm程度であり,これらのマクロ孔 がモノリス体を貫通していることは、インクの水溶液 を試料内を通過するように流通させることで確認し た。流通後のモノリス体は比較的均一に着色しており、 試料内の偏流が少ないことが示唆される。ハニカムを 形成する壁は比較的均一な構造を有しており、ナノ粒 子がシリカゲルのネットワークに取り込まれているも のと考えられる。繊維状の試料に関しても、ナノ粒子 がシリカゲルのネットワークに取り込まれた構造が確 認でき、USYの含有割合xが高くない場合には繊維自 身のアスペクト比も比較的高かった。よって、最初の 目標であった繊維状、マイクロハニカム状の成型体の 作製に成功したことになる。

ナノ粒子を成型する場合に、その機能が極力損なわ れないように注意しなければならない。USYの機能 のほとんどは、その細孔構造に由来しているため、シ リカゲルに包含した際にシリカにより細孔閉塞が起き て、USYがその機能を失うことが懸念される。そこで、 得られたUSY含有シリカゲルの細孔特性を調べてみ た。Fig.3そしてTable 1にそれぞれ典型的なUSY含有 シリカゲルの吸着等温線、そして等温線から求めた各 試料のBET表面積を示す。氷晶テンプレートで作製 したシリカゲルは通常のものと異なり、ミクロ孔が発 達している。よって、非常に大きなBET表面積を有 する。一方、USYは結晶構造に由来するミクロ孔に 加え、微結晶の粒界に存在すると考えられるメソ孔も ある程度発達している。USY含有シリカゲルは、そ



Fig.3 Nitrogen Adsorption Isotherms of Typical Monolithic Microhoneycombs of Silica Including USY Measured at 77 K.

Table 1BET Surface Areas (S_BET) of Typical
Monolithic Microhoneycombs of Silica
Including USY.

x/g-USY $(g$ -SiO ₂) ⁻¹	S_{BET}/m^2g^{-1}
x = 0 (SiO ₂ gel)	1386
x = 0.4	948
x = 0.8	834
$x = \infty$ (USY)	639

れに含まれるUSYの割合から予想される形状の等温 線を示し、包含量から予想される表面積も有している。 よってシリカゲル中への分散により、USYの細孔が 閉塞していないことが確認できた。 ナノ粒子の機能はその結晶構造等のナノ構造に由来 する。そこでシリカゲル内に分散させた際に、USY 粒子がその構造を維持しているかどうかをXRDによ り確認した。Fig.4に典型的なUSY含有シリカゲルの XRD回折パターンを示す。いずれの試料にもUSYの 特徴ピークが確認でき、凍結などの一連の操作により 成型してもUSYはその結晶構造を維持していること が確認できた。細孔特性の評価結果と合わせて考える と、分散されたUSYはその機能を維持しているもの と考えられる。

マイクロハニカム状モノリス体は、それが利用可能 な様々の用途において最大のパフォーマンスが発揮で きるように、それぞれの用途に応じて開口径が制御で きるのが理想である。そこで、続いてマイクロハニカ ム状モノリス体の開口径の制御を試みた。マクロ孔相 当のこれらの開口はテンプレートとなっている氷晶の 痕跡であるため、氷晶のサイズをコントロールするこ とで、この開口のサイズは制御できるものと考えられ る。水を含む混合液を凍結する際に生成する氷晶の大 きさは凍結速度に依存する。一般に急速に凍結を行う と, 生成する氷晶は小さくなる傾向にある。そこで, 同一条件で作製したシリカゲル湿潤ゲルを凍結速度, つまり冷媒への挿入速度を変化させて一方向凍結し, 得られたマイクロハニカムの平均開口径を求めた。こ れを挿入速度の逆数に対してプロットした図をFig.5 に示す。予想していたように平均開口径は挿入速度を 大きくすると小さくなった。開口径は挿入速度の逆数 にほぼ比例して変化し、凍結条件を変化させるだけで 得られるマイクロハニカムの開口径は比較的精密にコ ントロールできることが明らかとなった。

氷晶テンプレート法で得られるシリカゲルのマイク ロハニカム状モノリス体は、µmオーダーの厚さの壁 から形成されており、見かけ密度も非常に低い。しか し、その割には強度を有しているとみなすことができ る。これはその特異なマイクロハニカム構造に由来す ると考えられる。しかし、これにナノ粒子を加えた場 合、シリカのネットワーク構造の密度が低下するため、 強度の低下が懸念される。そこで、種々のSiO2濃度で 作製したシリカゾルに異なる割合でUSYを添加し, これらを凍結して得られたマイクロハニカム状モノリ ス体の圧縮強度がどのように変化するかを調べてみ た。その結果をFig.6に示す。シリカ濃度C。が低い原 料を用いて作製したモノリス体は、単位体積中に存在 する固体分が少ないため、見かけ密度が低く、強度も 低い。このような条件で作製した試料に関しては, USY添加による若干の強度の低下が確認できる。一 方,濃度C。が比較的高い条件で作製した試料は,圧縮 強度がもともと高く, USYを構造内に導入しても圧 縮強度は損なわれないことが確認できた。

以上の研究を通じて、開発した氷晶テンプレート法 をUSYのナノ粒子が分散されたシリカ湿潤ゲルに適 用することで、マイクロハニカム状や繊維状のナノ粒 子成型体を作製可能であることが実証できた。成型さ れたUSY粒子はそのナノ構造を維持しており、機能 がほとんど損なわれていないものと考えられる。また、 マイクロハニカム状の成型体は直状流路が発達してお



Fig.4 XRD Patterns of Typical Monolithic Microhoneycombs of Silica Including USY.



Fig.5 Relationship between the Average Macropore Size of Monoliths and Freezing Rate v.



Fig.6 Compression Strengths of Typical Monolithic Microhoneycombs of Silica Including USY.

り,強度も維持していることが確認できた。今回は USYをモデルナノ粒子に,シリカゲルを実質的なバ インダーのモデル物質に利用したが,この手法は様々 なナノ粒子とゲルの組み合わせに適用可能であると考 えられる。よって氷晶テンプレート法はナノ粒子成型 体の汎用的な製造法として利用できるものと考えられ る。

今後の研究の見通し

今回得られたマイクロハニカム状のモノリス体は 10µm程度の直線的なマクロ孔が内部に発達している という特異な構造を有するため,流体を通過させた時 の抵抗は低いと考えられる。事実,流通実験において, 液体を特に加圧しなくても,重力によりモノリス体を 簡単に通過する。一方で,ハニカムを形成する壁の厚 みは1µm程度であるため,材料内の拡散距離がナノ 粒子並みに短い。圧力損失と拡散距離は通常の材料で はトレードオフの関係にあり,通常いずれかを優先さ せるか,若しくは中庸を取るかの方法が取られるが, いずれにしても材料を効率的に利用しているとは言い がたい。しかし,今回開発したモノリス体は,圧力損 失を大きくすることなく,拡散距離を短くすることが 可能な構造を有し,このような得意な構造の中にナノ 粒子が分散されているため,ナノ粒子はその機能を最 大限に発現できるものと考えられる。

今後はまず,種々のナノ粒子とゲルの組み合わせに 氷晶テンプレートを適用することで,ナノ粒子成型体 を作製し,氷晶テンプレート法の高い汎用性を実証し ていく予定にしている。また,特異なモルフォロジー から期待される利点を活かすことができる用途のため に成型体を試作し,その性能を評価していく予定にし ている。

参考文献

- Shin R. Mukai, Hirotomo Nishihara and Hajime Tamon "Formation of Monolithic Silica Gel Microhoneycombs (SMHs) Using Pseudosteady State Growth of Microstructural Ice Crystals". *Chem. Commun.*, 874-875 (2004).
- Hirotomo Nishihara, Shin R. Mukai and Hajime Tamon "Preparation of Resorcinol-Formaldehyde Carbon Cryogel Microhoneycombs" *Carbon*, 42, 899-901 (2004).
- 3) Shin R. Mukai, Hirotomo Nishihara, Seiji Shichi and Hajime Tamon "Preparation of Porous TiO₂ Cryogel Fibers through Unidirectional Freezing of Hydrogel Followed by Freeze-drying" *Chem. Mater.*, 16, 4987-4991 (2004).
- 4) Shin R. Mukai, Hirotomo Nishihara, Takashi Yoshida, Ken-ichi Taniguchi and Hajime Tamon "Morphology of Resorcinol-Formaldehyde Gels Obtained through Ice-templating" *Carbon*, **43**, 1563-1565 (2005).
- 5) Hirotomo Nishihara, Shin R. Mukai, Yusuke Fujii, Teruoki Tago, Takao Masuda and Hajime Tamon "Preparation of Monolithic SiO₂-Al₂O₃ Cryogels with Inter-Connected Macropores through Ice Templating" J. Mater. Chem., 16, 3231-3236 (2006).

学会発表

小野寺和房,村田真哉,向井紳「氷晶テンプレート法により作製したマイクロハニカム状ナノ粒子成型体の構造制 御」,化学工学会第39回秋季大会(2007),M202.

微粒子懸濁液乾燥過程での粒子層形成シミュレーション

06501

助	成	対	象	者	西	浦	泰	介	同志社大学大学院工学研究科工業化学専攻		
									博士後期課程2年		
研ያ	名の道	11日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日	の指導	尊者	日	高	重	助	同志社大学大学院工学研究科工業化学専攻	教	授

研究成果の概要

微粒子の配列による構造色の発現あるいはフォトニ ック材料や各種エネルギー変換材料などにみるように 微粒子の特徴を利用した新機能性材料の創製が非常に 盛んになり、それにともなって微粒子の配列・構造化 などの新しい微粒子プロセシング技術の開発が求めら れている。

微粒子材料のプロセシングでは、付着・凝集性の強 い微粒子群を液相中に分散して、その懸濁液を乾燥さ せることで微粒子を構造化させる。そのため、微粒子 は流体との相互作用により複雑な挙動を示し、その粒 子挙動を任意に制御して微粒子材料の新機能発現に最 適な粒子構造を形成させるためには、シミュレーショ ンを利用した粒子 – 流体現象の正確な理解に基づく高 度で、精密なプロセス設計が必要である。しかし固体 粒子と液相、気相の3相が関与する微粒子懸濁液の乾 燥挙動に対して詳しい知見を与え、乾燥プロセス設計 に有用な情報を提供するシミュレーション法はまだ見 当たらない。

そこで本研究では、乾燥過程での粒子挙動および流 体流れの観察と時々刻々と変化する粒子間および粒子 -流体間の相互作用力について詳細な検討を可能にす る微粒子懸濁液の乾燥シミュレーション法の開発を行 った。粒子個々の挙動はDEM(Discrete Element Method)により計算し、気-液二相流体流れは直交格 子を用いて計算負荷を抑えながらも従来の差分法より も遥かに精度良く気液二相流体流れを計算することが 可能なCIP(Cubic Interpolated Propagat-

ion)法を用いた。粒子 – 流体間および粒子表面 – 気液 界面間の相互作用力は直接数値計算法により厳密に計 算した。

Fig. 1 (a)に示すように, 粒子径が0.5µmの粒子を 液膜内に7個配置して乾燥シミュレーションを行った。 乾燥挙動を**Fig. 1 (b)**に示す。粒子と液体との接触角 は0radとし, 超親水性の粒子を想定した。乾燥が進







Fig. 2 Capillary rise of pore fluid in particle layer.



Fig. 3 Forces acting between particles.

むにつれて粒子同士が接近し,密な構造を形成するこ とが確認できた。

Fig. 2 は乾燥途中である1.2 µsにおける垂直断面図 を表している。粒子表面が超親水性であるために,粒 子間隙で液体の毛管上昇が起きている。このような微 粒子の自己組織化挙動をさらに微視的に明らかにする ために,粒子間に働く流体力学的相互作用力と横毛管 力を調べた。その経時変化をFig. 3 に示す。力の負号 は粒子間に吸引力として働くときは負,反発力のとき は正の値で表わしている。乾燥が進むにつれて横毛管 力が強くなり,より一層粒子同士が近づこうとする。 その一方で,粒子間隙に存在する液体の効果によって 流体力も増加し,粒子同士が近づくのを妨げている。 以上より,乾燥によって微粒子の構造形成を促進する ためには表面張力が大きく粘性の小さな液体を用いる ことが有効である。

本手法により液体の蒸発にともなう微粒子の自己組 織化挙動と粒子間隙に生じる液体の毛管上昇を再現 し、その挙動に及ぼす毛管力と流体力の影響について 詳細な情報を得ることが可能になった。さらに本手法 は粒子個々に働く流体力と表面張力による力を厳密に 計算しているため、粒子の移流集積現象に対しても詳 しい検討を可能にし、乾燥操作によって粒子個々の挙 動を制御するための有用な知見を与える。

学会発表

- 田辺浩之,西浦泰介,下坂厚子,白川善幸,日高重助, "噴霧微粒子けん濁液滴の乾燥過程における顆粒内粒 子構造形成挙動",化学工学会第72回年会,京都, 2007年3月.
- 2) 宮崎重人,西浦泰介,下坂厚子,白川善幸,日高重助, "顆粒内粒子構造の形成挙動に及ぼすスラリー液滴乾 燥条件の影響",粉体工学会春期研究発表会,東京, 2007年5月.
- 3)西浦泰介,下坂厚子,白川善幸,日高重助,"粒子-流体混相シミュレーションによる微粒子懸濁液乾燥挙 動の解析",粉体工学会夏期シンポジウム,京都2007 年8月.
- 4) 宮崎重人,西浦泰介,下坂厚子,白川善幸,日高重助, "微粒子懸濁液滴の顆粒形成挙動シミュレーション", 第45回粉体に関する討論会,岡山,2007年11月.
- 5) 宮崎重人, 西浦泰介, 下坂厚子, 白川善幸, 日高重助, "微粒子分散液滴の乾燥過程における粒子構造形成シ ミュレーション", 日本機械学会第20回計算力学講演 会, 京都, 2007年11月.

液相析出法による新規ナノ材料の創製

06502

助成対象者 中 H 明 良 神戸大学大学院自然科学研究科 博士後期課程2年 成 研究の直接の指導者 来 人 神戸大学工学部 教 授 出

成果の概要

我々はこれまでに新規ナノセラミックス製膜法であ る液相析出(LPD)法を提案してきた。LPD反応系は以 下に示すような2種類の平衡反応系で構成されている と理論的に考えられており、常温・常圧下で協同的に 反応が進行する。

①金属フッ化物錯体と水との配位子交換反応;

 $MF_{x}^{(x-2n)-} + nH_{2}O \Leftrightarrow MO_{n} + HF$ (*M*; 金属元素) ②上記配位子交換反応を促進するフッ素イオン補足 反応; $H_3BO_3 + HF \Leftrightarrow HBF_4 + H_2O$

つまりLPD反応とは①式における金属フッ化物錯 体 (MF_x^{(x-2n)-}) が加水分解することにより, 金属酸化 物(MOn)が自発的に不均一核形成・成長する反応 系であると言える。この析出反応は固液界面上の不均 一場において非常に高い選択性を示すことから、任意 の種類・形状の固体表面に対しても均質膜の製膜が可 能であり、さらには微細空孔への析出充填をも可能と している。このような特長は世界的にも波及効果が大 きく、現在までにLPD法に関連する多数の報告がなさ れており、従来手法とは一線を画すボトムアッププロ セスとして広く認知されるようになった。

本研究では、LPD反応溶液内に親水性分子を共存さ せ局所的な不均一場を形成することにより, LPD析出 反応に対する影響を検討した。水と任意の割合で混合 可能なポリエチレングリコール(PEG)をLPD反応溶 液に溶存させることにより、常温反応にもかかわらず 結晶性が高いアナターゼ型TiO2シングルナノ粒子の







形成が観察された(Fig.1)。また、粒子サイズや収率 はPEGの重合ユニットであるエチレンオキシド(EO) 濃度のみに依存することが明らかとなった。これは PEGの水和に伴ってTiO₂核形成時における過飽和度 に影響を与えた結果であると考えられる。また当手法 を用いることにより、様々な金属酸化物ナノ粒子の合 成にも成功しており、ワンステップ常温反応によるナ ノ粒子の迅速大量合成を可能とする興味深い手法とな った(Fig.2)。

次に上記EO基を親水基とする界面活性剤を用いて 逆ミセル反応場を構築した。逆ミセル(RM)は非極性 溶媒中において水をはじめとする極性溶媒を直径10 nm未満のナノプールとして保持可能な局所場である。 PEG反応系と同様に反応開始直後よりナノ粒子が凝集 することなく単分散で形成していることが観察され た。さらに、逆ミセル径の減少に伴ってナノ粒子径が 縮小するとともに,結晶構造がアナターゼ型TiO₂か ら単斜晶型TiO₂(TiO₂(B))へと連続的に変化すること が明らかとなった。TiO₂(B)は上述のPEG反応系と同 [H₂O]/[EO] 条件下においても観察されない結晶相 であり,RM制限場特有の効果であると考えられる。 このことは逆ミセルナノプールサイズがアナターゼ型 TiO₂の臨界結晶核サイズよりも小さい条件では,よ り臨界核サイズの小さいTiO₂(B)がナノ空間内にお ける安定相として析出したものと結論づけている。

学会発表

中田明良,水畑穣,出来成人,ナノ制限空間におけるLPD 反応の特異性,第60回コロイドおよび界面化学討論会,松 本,9・2007(ポスター賞受賞)他,国際学会1件,国内学 会5件発表.

機能性微粒子を含有した薄膜の作製と光デバイス応用

06504

助成対象者山岡慶祐

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 博士後期課程1年

研究の直接の指導者 藤 原 康 文

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 教 授

成果の概要

高度情報化社会の進展には、光通信の大容量・高速 化やディスプレイの大面積・薄型化などを実現する新 規光機能デバイスの開発が不可欠である。本研究では, 透明酸化物薄膜を母体とし、希土類元素酸化物の微粒 子を不純物として添加した新規光機能材料の創出に取 り組む。さらに、機能性透明酸化物薄膜を用いた半導 体/絶縁体/導電体の複合構造をプラスチック基板上 に低温で形成する技術を構築し、透明かつフレキシブ ルな光デバイスの創製を目指す。これまでに、絶縁性 母体となるシリコン系酸化膜をプラズマ化学気相堆積 (プラズマCVD) 法で室温作製することに成功し、炭 化水素基の添加による絶縁特性の向上を達成してい る。本稿では、半導体母体として酸化亜鉛(ZnO)薄 膜に着目し、プラズマCVD法による高品質薄膜結晶 成長と、新しい不純物添加技術の開発に取り組んだ成 果ついて報告する。

化学気相堆積(CVD)法は,純度の高い高品質薄 膜の作製とヘテロ構造の形成が可能で,プロセスの大 面積化が容易といった長所を持ち,高機能光デバイス の産業応用に適した薄膜作製手法である。CVD法で は薄膜を構成する元素を気体として供給するため,そ れぞれの元素で気化し易い化合物原料が必要となる。 ところが,希土類元素を添加するための原料は高価か つ種類が限定的で,全ての希土類元素を網羅した材料 探索が難しい。そこで本研究では、原料の気化を必要 とせず不純物元素添加が可能な「スパッタリング併用 プラズマCVD法」を開発した。本手法では、プラズ マCVDによるZnO成長中に、プラズマによる金属タ ーゲットのスパッタリングを利用してターゲット元素 を添加し、不純物添加ZnO薄膜を作製する。以下に、 無添加ZnO薄膜と、不純物添加の最初の試みとしてス テンレスのスパッタリングにより作製した遷移金属添 加ZnO薄膜の特性について述べる。

図1に無添加ZnO薄膜のX線回折(XRD)パターン を示す。34.4°にZnO(002)の回折ピークが見られ, c



図1 無添加ZnO薄膜のX線回折パターン。挿入図は フォトルミネッセンススペクトル



図2 (a), (b)無添加および(c)-(f)遷移金属添加ZnO薄膜のSEM像。(a) as-grown, (b) 800℃熱処理後, (c) as-grown, (d) 600℃熱処理後, (e) 700℃熱処理後, (f) 800℃熱処理後。スケールは(a)-(e)で1μm, (f)で2mm

軸方向に配向したウルツ鉱構造のZnOが形成されてい ることが分かる。膜厚が約200nmであるにもかかわら ず,ZnO(002)ピークはサファイア基板の(006)ピーク に匹敵する強度を有しており,c軸配向度の高いZnO 結晶であることを示唆している。図1挿入図に77Kで 測定したフォトルミネッセンススペクトルを示す。 370nm付近に見られる鋭い発光ピークは励起子の再結 合に起因する。一方,650nm付近を頂点とする可視域 のブロードなピークは欠陥準位を介した再結合による ものと考えられる。励起子再結合による明瞭な発光ピ ークが観測され,その強度が可視域のピークに比べて 非常に強いことからも,欠陥の少ない高品質ZnO結晶 であることが伺える。

遷移金属添加ZnO薄膜に対してXRD測定を行った ところ、無添加ZnOに比べてZnO(002)ピークが0.03° 低角度側にシフトした。このことは、Feを始めとす る遷移金属元素が膜中に取り込まれ、ZnOの格子定数 が増加したことを示唆している。また、遷移金属添加 ZnOに酸素雰囲気中で熱処理を行ったところ、特徴的 な表面構造の変化が現れた。図2に熱処理前後におけ る無添加および遷移金属添加ZnOの表面SEM像を示 す。無添加ZnOでは,as-grownと熱処理後で表面構 造が殆ど変化せず,直径40-80 nmの粒状構造が見ら れる。これに対し,遷移金属添加ZnOでは700°Cで 表面に直径約50 nmの微粒子が析出し,800°Cではワ イヤ状あるいはチューブ状のナノ構造の形成が認めら れる。このとき,XRDパターンの(002)ピークが遷移 金属添加ZnOと無添加ZnOとで殆ど一致しており,遷 移金属微粒子が表面に析出してZnOナノ構造が形成さ れたと考えられる。

以上のように、本研究ではスパッタリング併用プラ ズマCVD法を開発し、高品質ZnO薄膜および遷移金 属添加ZnO薄膜の作製に成功した。今後、本手法を応 用して、機能性希土類元素酸化物の微粒子を含有した 新規ZnO系光機能薄膜の創出に取り組む予定である。

原著論文

 K. Yamaoka, N. Okada, Y. Yoshizako, Y. Terai, and Y. Fujiwara, "Effect of plasma gases on insulating properties of low-temperature-deposited SiOCH films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition", Japanese Journal of Applied Physics **46**(4B), pp. 1997-2000 (2007).

- 2) K. Yamaoka, Y. Terai, N. Okada, T. Yamaguchi, Y. Yoshizako, and Y. Fujiwara, "Low-temperature deposition of amorphous carbon films for surface passivation of carbon-doped silicon oxide", Advanced Materials Research 26-28, pp. 645-648 (2007).
- 3) K. Yamaoka, Y. Terai, T. Yamaguchi, and Y. Fujiwara, "Growth of transition-metal-doped ZnO films by plasma-enhanced CVD combined with RF sputtering", Physica Status Solidi (c) (2008).[印刷中]

学会発表

- 山岡慶祐,岡田直道,吉迫裕司,寺井慶和,藤原康文, "Si 系酸化膜の室温成膜に及ぼすプラズマ発生ガス種の影響",第24回プラズマプロセシング研究会(SPP-24), B2-04,千里ライフサイエンスセンター,2007年1月29日.
- 2)山岡慶祐,岡田直道,山口高史,吉追裕司,寺井慶和,藤 原康文,"高絶縁性アモルファスカーボンの低温成長 と表面保護膜への応用",第54回応用物理学会関係連 合講演会(2007年春季),27p-M-18,青山学院大学, 2007年3月27日.

- 3)山岡慶祐,岡田直道,山口高史,吉迫裕司,寺井慶和,藤 原 康 文,"Low-temperature deposition of highlyinsulating a-C:H films by plasma-enhanced chemical vapor deposition",第26回電子材料シンポジウム,I3, ラフォーレ琵琶湖,2007年7月5日.
- 4)山岡慶祐,山口高史,寺井慶和,藤原康文,"スパッタ併用プラズマCVD法による高品質ZnO系薄膜の作製", 第68回応用物理学会学術講演会(2007年秋季), 7a-ZQ-21,北海道工業大学,9月7日(2007).
- 5) K. Yamoaka, Y. Terai, T. Yamaguchi, and Y. Fujiwara, "Effects of RF power on impurity-doped zinc oxide films by plasma-enhanced chemical vapor deposition", The 34th International Symposium on Compound Semiconductors (iscs2007), ThE P8, Kyoto, Japan, October 18, 2007.
- 6) K. Yamaoka, Y. Terai, N. Okada, T. Yamaguchi, Y. Yoshizako, and Y. Fujiwara, "Low temperature deposition of amorphous carbon films for surface passivation of carbon-doped silicon oxide" The Sixth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM6), P2-011, Jeju Island, Korea, November 8, 2007.

有機―無機ハイブリッド型光触媒による選択的物質変換

06505

助 成 対 象 者 森 下 雅 嗣 大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻化学工学領域 博士後期課程2年

研究の直接の指導者 平 井 隆 之 大阪大学太陽エネルギー化学研究センター 教 授

研究成果の概要

TiO₂粒子を含有するメソポーラスシリカの外表面 に疎水性のオクタデシル基を修飾した光触媒OD/Ti-MPSを合成した。本触媒は,溶媒の極性を変えるこ とにより,触媒粒子の溶媒への分散性あるいは表面オ クタデシル基の状態を制御できる。これにより,細孔 内に存在するTiO₂粒子への基質のアクセスが制御さ れ,特異な光触媒活性を発現することを明らかにした。

1. 緒 言

有機種と無機種を複合させたハイブリッド材料の合成は近年注目を集めており,吸着剤や触媒として優れた機能を発現することが明らかにされているが,光触媒への応用はほとんど行われていない。本研究では,ハイブリッド型光触媒材料の機能発現を目的とした検討を進めている。本研究では,TiO₂粒子を含有するメソポーラスシリカの外表面に疎水性のオクタデシル(OD)基を修飾した光触媒OD/Ti-MPSを合成した(Scheme 1)。本触媒を用いて,酸素存在下におけるフェノールの光酸化反応を行ったところ,本触媒は,溶媒の極性の変化にともない,特異な光触媒活性を発現することを見出した。

2. 実 験

溶媒には,水(pH6)とアセトニトリル(MeCN) の混合溶媒を用いた。反応は,フェノールを溶解させ た混合溶媒(10mL)に触媒(30mg)を懸濁させ,分



Fig. 1 (a) Floated fraction of OD(x)/Ti-MPS particles in solution and (b) change in phenol conversion during photoirradiation with O₂ (2h) as a function of MeCN concentration (○, x=0; ◆, x=0.02; ▲, x=0.06; △, x=0.10; ●, x=0.49; ■, x= 0.75).



Scheme 1 Reaction mechanism of OD(x)/Ti-MPS catalysts.

子状酸素(一気圧)の存在下,高圧水銀灯により光照 射(λ > 320nm, 2 h)することにより行った。

3. 結果と考察

OD量の異なる6種類のOD(*x*)/Ti-MPS[*x*(mmol/ g):触媒1g中に含まれるOD基の物質量]を合成した。 水に触媒を加えると, *x* =0.06-0.75の触媒は, いずれ も水溶液表面に浮く(Fig.1a)。これは, OD基の修 飾にともなう粒子表面の疎水性の増加による。この状 態では, フェノールの転化率はほぼゼロとなる(Fig. 1b)。一方, *x* =0, 0.02の触媒は表面疎水性が低いため, 水中によく分散する。そのため高い転化率が得られる。 *x* =0, 0.02以外の触媒で活性が見られない原因は,

Scheme 1Aのように、粒子が溶液中に分散しないため、細孔内のTiO₂粒子へのフェノールのアクセスが抑制されるためである。

一方,水より極性の低いMeCNを加えていくと,x =0.06-0.75触媒は溶液中に分散し始める。これは、溶 液の極性の減少によりOD基の溶解度が高くなるため である。この時、OD基の修飾量の少ない触媒ほど少 量のMeCNの添加でも溶液中へよく分散する。この際、 Fig. 1 bに示すように、いずれの触媒でも溶液中への 分散度が高くなるとともに、フェノールの転化率は大 きく増加し始めることが分かる。これは、Scheme 1Bのように触媒粒子の溶液への分散により、フェノ ールの細孔内への拡散が促進されるためである。一方、 x = 0, 0.02の触媒では、MeCN量の増加にともない転 化率は徐々に減少する。これは、酸化剤源である水の 減少に起因する。

さらに、MeCN量が50vol%以上になると、x = 0の 触媒活性は大きく増加し始める。これは、分子状酸素 を酸化剤とする反応が進行し始めるためである。とこ ろが、x=0以外の触媒では、活性は大きく減少する。 ESR測定から、MeCN量が50vol%以上の範囲では、基 質分子の細孔内への拡散が大きく抑制されていること が分かった。これは、溶液の極性が減少したことで OD基の溶解度が増加し, Scheme 1Cに示すように, OD基がバルク溶液に向けて大きく伸び, 基質の細孔 内への拡散を抑制するためと考えられる。上述のよう に本研究では、表面をOD基で修飾した簡単な構造の 光触媒粒子が、溶液の極性の変化にともなう粒子の分 散性および疎水基の構造変化により触媒活性を制御す る極めて特異的な機能を発現することを見出した。現 在,本研究で得られた成果について投稿準備中である。 また. The 1st International Global COE Symposium on Bio-Environmental Chemistry (GCOEBEC-1, 2008年1月、ホテル阪急エキスポパーク、ポスター発 表)で発表しており、第101回触媒討論会(2008年3月、 タワーホール船堀、ポスター発表)でも発表する。

蛍光体ナノ粒子の噴霧火炎合成とシミュレーション

06506

助成対象者 アグスプルワント

広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻 博士後期課程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

火炎噴霧熱分解法を通じて、様々蛍光体ナノ粒子を 合成した、例えば Y_2O_3 : Eu^{3+} , $Y_3Al_5O_{12}$: Ce^{3+} (YAG: Ce)、と BaTiO₃. 結果詳細は以下の通りである。

- 火炎噴霧熱分解法により、Y₃Al₅O₁₂: Ce³⁺(YAG: Ce³⁺)系の複合酸化物の蛍光体微粒子(粒子径が 数百nm)を合成して、その蛍光特性を調べた。 YAG: Ce3+は白い発光ダイオード(LED)の開 発のために大変重要な材料である。火炎噴霧熱分 解法で合成されたYAG粒子は、火炎中での液滴 から合成されたために、組成のずれがなく、非常 に性能の高い機能をもっていることが明らかとな り、固相法により製造された市販のYAG: Ce³⁺粒 子(粒子径が3~5μm)に匹敵する蛍光強度を示 した。
- 2. さらに、火炎噴霧熱分解法により酸化物系のナノ 粒子を合成するために、プリカーサに尿素を添加 した新規合成プロセスを提案して検討した。モデ ルの材料として、YAG: Ce3+を研究の対象とし て実験を行った。その結果、プリカーサ中に尿素 を添加する手法が効果的であることを明らかとな った。尿素は高い温度で分解し、多量のガスと反 応熱を放出する。このガスおよび反応熱の放出に より、ナノ粒子が生成されるとともに、ナノ粒子 の結晶性が高くなることが明らかになった。
- 火炎噴霧熱分解法によるナノ粒子の合成技術をス ケールアップするために、噴霧法を超音波噴霧法

から二流体ノズルを用いた噴霧法に変えた。モデ ルの材料として Y_2O_3 : Eu^{3+} の蛍光体微粒子にし た。その結果、二流体ノズルを用いても Y_2O_3 : $Eu^{3+}+ノ粒子が、1時間当たり、数グラム(従来$ の装置の10倍以上の量)を合成することが可能となり、工業的にも使用できるプロセスであることが明らかとなった。

4. さらに、BaTiO₃(チタン酸バリウム)のような 複合酸化物ナノ粒子を火炎噴霧熱分解法により合 成し、BaTiO₃の誘電特性を向上させるために、 次のような新しいナノ粒子の製造技術を提案し た。A)チタン酸バリウムナノ粒子の結晶特性を あげるために、キャリアガス中の酸素濃度を高く し、火炎の温度を出来るだけ高くした。B)プリ カーサを超音波で噴霧させて、火炎バーナに供給 する際に、メタンガスの流速を高くし、火炎の温 度を高くし、これによりナノ粒子の製造が可能と なった。

学会概要

Direct Preparation and Characterization of BaTiO₃ Nanoparticles from Flame Assisted Spray Pyrolysis Agus Purwanto, Wei-Ning Wang, I. Wuled Lenggoro and Kikuo Okuyama (The 3rd Asian Particle Technology Symposium, Beijing China, P9, Sept. 3-5,

2007)

Summary : In this report, we present the preparation of $BaTiO_3$ nanoparticles using flame assisted spray pyrolysis (FASP) in a single-step process. The particle size can be controlled over a wide range (from about 23 to 71 nm) by means of concentration variation. The application of barium acetate and titanium tetra-isopropoxite produced pure particles without any inorganic impurities. The as-prepared $BaTiO_3$ nanoparticles have cubic structure and show high dielectric constant (2578.1 to 3611.8) at room temperature. Thus, $BaTiO_3$ prepared from FASP will be useful for ceramic capacitors fabrication.

研究成果

- Agus Purwanto, Wei-Ning Wang, Takashi Ogi, I. Wuled Lenggoro, Eishi Tanabe and Kikuo Okuyama, High Luminance YAG:Ce Nanoparticles Fabricated from Urea Added Aqueous Precursor by Flame Process, J. Alloys Compd., 2008, in-press.
- Wei-Ning Wang, Agus Purwanto, I. Wuled Lenggoro, Kikuo Okuyama, Hankwon Chang, and Hee Dong Jang, Investigation on the Correlations between Droplet and Particle Size Distribution in Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, in-press.
- W. Widiyastuti, Wei-Ning Wang, Agus Purwanto,
 I. Wuled Lenggoro, and Kikuo Okuyama, A Pulse Combustion-Spray Pyrolysis Process for the Preparation of Nano- and Submicron-Sized Oxide Particles, J. Am. Ceram. Soc., 90 (12), pp. 3779-3785, 2007.

- 4. Agus Purwanto, Wei-Ning Wang, I. Wuled Lenggoro and Kikuo Okuyama, Formation of BaTiO₃ Nanoparticles from an Aqueous Precursor by Flame-Assisted Spray Pyrolysis, J. Eur. Ceram. Soc., 27,16, pp. 4489-4497, 2007.
- Agus Purwanto, Wei-Ning Wang, I. Wuled Lenggoro, Kikuo Okuyama, Formation and Luminescence Enhancement of Agglomerate-Free YAG:Ce³⁺ Submicrometer Particles by Flame Assisted Spray Pyrolysis, *J. Electrochem.* Soc., 154, 3, pp. J91-J96, 2007.
- Agus Purwanto, I. Wuled Lenggoro, Hankwon Chang, and Kikuo Okuyama, Preparation of Submicron and Nanometer-Sized Particles of Y₂O₃:Eu³⁺ by Flame Spray Pyrolysis using Ultrasonic and Two-Fluid Atomizers, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 39, 1, pp. 68-76, 2006.

学会発表

- Agus Purwanto, Wei-Ning Wang, I. Wuled Lenggoro and Kikuo Okuyama, Direct Preparation and Characterization of BaTiO₃ Nanoparticles from Flame Assisted Spray Pyrolysis, The 3rd Asian Particle Technology Symposium, Beijing China, P9, Sept. 3-5, 2007.
- 2. Agus Purwanto, Takashi Ozaki, I. Wuled Lenggoro and Kikuo Okuyama, Formation of Non-Aggregated and high-Crystalline Fine Particles in Flame-Spray Process (火炎噴霧法による非凝集・高結晶酸化物微 粒子の生成), 23th Symposium on Aerosol Science & Technology, Fukuoka, Japan, G10, pp 253-254, Aug. 8-10, 2006.

神経電極用DDS微粒子の固着方法の開発と検討

06507

助成対象者加藤康広 東京大学大学院工学系研究科先端学際工学専攻博士後期課程3年

成果の概要

脳の機能回復や代替を目指したブレイン・マシンイ ンタフェースなどの研究が最近急速に進むなか,生涯 にわたって脳と機械を直接繋ぐことができるような神 経電極の開発がより注目されるようになった。しかし ながら,従来の神経電極では刺入と留置による脳への 損傷などから,長期間の神経活動計測が困難であった。 そこで,脳損傷を軽減または回復させるために,神経 電極にドラッグデリバリーシステム (DDS) を組み 合わせることを本研究の目標とし,生分解性ポリマー を用いたDDSマイクロスフィアの作製と神経電極へ の固着方法の検討を行った。

包埋する薬剤は、損傷した脳組織を回復できるとさ れる神経栄養因子(NGF: Nerve Growth Factor),生分 解性ポリマーとして、1ヶ月程度の生分解速度を有す る50/50 poly (DL-lactide-co-glycolide) (50/50 DLPLG)をそれぞれ用いた。また、様々なDDSの中で、 生分解性ポリマーを用いたマイクロスフィアを使用し た利点として、次のような点が挙げられる。(1)神 経電極周囲の患部に直接薬剤を投与できる。(2)担 体となる生分解性ポリマーを変えることで、急性期か ら慢性期初期にわたって薬剤を投与できる。(3)複 数の薬剤が包埋されたマイクロスフィアを混合するこ とで、異なる期間に薬剤を投与できる。(4)神経電 極に設置可能な微粒子の大きさに調整可能である。次 に、神経電極へのマイクロスフィアの固着方法だが、 マイクロスフィアをディッピングして神経電極に固着 させるといった従来の手法は、神経電極の体積を大き くし、脳への侵襲度を高めていた。そこで、マイクロ スフィアを神経電極に薄く均一に固着する方法とし て、超音波噴霧法、エレクトロスプレイ、静電ガン、 静電流動堆積を検討した。

以下に結果を述べる。溶媒蒸発法を用いて、50/50 DLPLGにNGFを包埋したマイクロスフィアを作製し た。SEMにより撮像したマイクロスフィアの写真を 図1に示した。SEM画像が示すように、NGFマイク ロスフィアの粒子径が10 [µm] から30 [µm] と、神 経電極に固着させるに十分に小さい粒子径に調整でき た。また、NGF-ELISAを用いてマイクロスフィアか ら徐放されたNGFを定量し、図2に結果を示した。 図2から1週間にわたり、おおよそ5 [ng/ml](平 均値5.545 [ng/ml])とNGFがゆっくり安定して徐放 することが確かめられた。

マイクロスフィアから徐放されたNGFの活性は, ラット副腎褐色細胞腫細胞(PC12)を用いて確かめ, 図3に示した。無血清下において8日間インキュベー



 図1 作製されたNGFが包埋されたマイクロスフィ アのSEM画像。NGFマイクロスフィアの粒子
 径が10 [µm] から30 [µm] と、神経電極に固 着させるに十分に小さい粒子径に調整できた トした。マイクロスフィアにNGFが包埋されていな い図3左図では、PC12の神経化は見受けられないが、 マイクロスフィアにNGFが包埋された図3右図では、 PC12の神経化、Neuritesの伸展と増加を観察でき、 徐放されたNGFの活性の保持を確かめられた。

最後に,超音波噴霧法,エレクトロスプレイ,静電 ガン,静電流動堆積によるマイクロスフィアの神経電 極への固着方法を検討し,その結果を表1に示す。従 来手法であるディッピングによる固着方法とは違い, どの手法も十分に固着することができなかった。今後, 超音波噴霧法と静電流動堆積を今回の結果を踏まえて 改良し,再試行したい。 本研究では、DDS技術を組み合わせた神経電極の 実現を目指して、DDSマイクロスフィアの作製と神 経電極への固着方法の検討を行った。マイクロスフィ アの新たな固着方法の確立には至らなかったが、作製 したマイクロスフィアは、神経電極に設置可能な30 [µm] 以下となる粒径に調整でき、またマイクロスフ ィアから徐放されたNGFの活性保持と安定した徐放 が可能であることを示した。今後は本研究をさらに進 めるとともに、DDS用微粒子を含めた様々な粉体技 術を、神経工学や再生医療へとさらに広い粉体の応用 とその発展に尽力をつくしたい。



図2 マイクロスフィア徐放されたNGFの徐放量 凍結乾燥された200 [mg] NGFマイクロスフ ィアをリン酸緩衝生理食塩水に浸漬し,37度で 一定時間インキュベートした後,遠心分離して 抽出した上澄みをNGF-ELISAを用いてNGFの 徐放量を測定した結果



図3 無血清下において8日間インキュベートし、マ イクロスフィアから徐放されたNGFの活性を PC12細胞にて確かめた写真。左図:コントロー ル(マイクロスフィアにNGFが包埋されてい ない)。右図:NGFが包埋されたマイクロスフィ アをまかれたディッシュ。左図では、PC12の 神経化はみられないが、右図ではPC12の神経 化、Neuritesの伸展と増加を観察できる

検討方法	結果
招辛油喷雾斗	超音波噴霧器(OMRON)の圧電セラミックでは、粘性の高いマイクロスフィ
但日似頃務仏	アを十分に霧化する超音波エネルギー作り出せず、ほとんど固着しなかった。
エレクトロスプレイ	薬剤の温度耐性が噴霧時に耐えられず、固着方法として不適格であった。
	ガン作動に必要なマイクロスフィア量が不足し(一度の吹き付けに500g以上必
静電ガン	要), 噴霧できなかった。神経電極に必要なマイクロスフィアは微量で十分で
	あり、本手法は効率が悪く不適格であった。
热雪法乱推结	マイクロスフィアが大気から湿気を含み、粘度が高くなってほとんど噴霧でき
时 电机助冲 []	なかった。より乾燥したマイクロスフィアの維持が必要。

表1 神経電極へのマイクロスフィアの固着方法の検討方法と結果

石炭燃焼から排出される 粒子状微量有害物質の挙動解析

06508

助成対象者 王 群 英 中部大学大学院工学研究科応用化学専攻 博士後期課程2年 研究の直接の指導者 二 宮 善彦 中部大学 教 授

成果の概要

微粉砕された石炭を高温で燃焼したときに発生する 10μm以下の粒子状浮遊物質(PM10)の挙動を,石 炭中に含まれる鉱物粒子の変化過程から検討した。石 炭には5~20wt%の鉱物粒子が含まれており,微粉砕 したときに石炭有機物に取り囲まれたIncluded鉱物粒 子,および有機物とは分離し鉱物単体として存在する Excluded鉱物粒子とに分かれる。石炭燃焼において Included鉱物粒子とに分かれる。石炭燃焼において Included鉱物は有機物の燃焼に伴い高い温度の還元雰 囲気に曝されるため,鉱物粒子の凝集・合体ならびに 蒸発がおこりやすく,一方,Excluded鉱物は熱衝撃 により分裂しやすくなると考えた反応モデルにより, 粒子状浮遊物質の発生挙動を明らかにした。

(1) 微粉炭燃焼から発生する粒子状浮遊物質のうち,

 $1~10\mu$ mの粒子生成と石炭鉱物との関係について 1μ m以上の粒子は、主に石炭中に内包されている Al-Si系の鉱物(Included minerals)が高温履歴を経 て生成するルートであるが、石炭中に内包されている 共存元素、特にFe、Caを含む鉱物、ならびに単体分 離しているFe、Ca含有鉱物(Excluded minerals)が 燃焼時にAl-Si系の粘土鉱物(Included minerals)と 凝集・合体することによって、粒径が大きくなること を見いだした。

(2) 微粉炭燃焼から発生する粒子状浮遊物質のうち、 1µm以下の粒子生成と石炭鉱物との関係

石炭と有機的に結合しているSi, Al, Ca, Fe, Na, Kなどの元素およびIncluded mineralsが高温環境 下で蒸発し,冷却時に気相析出して1µm以下の微粒 子を生成する。共存するS, Pなどの陰イオンにより 析出する化合物の形態が変わり,さらに,燃焼温度が 高いほどPM発生量が増加することなどを明らかにし た。

(3) 2種類の性質の異なる石炭を混合して燃焼するメ リット

Ca含有率の高い石炭とSi-Alの多い石炭とを混合し て燃焼することにより、PM₁およびPM₁₋₁₀発生量の低 減効果が顕著であることを見いだした。PMの発生量 が低減する理由として、Ca元素の混入により灰分粒 子がSi-Al-Ca-Fe系の融液を比較的に低い温度で生成 し、その結果、粒子表面に融液が存在してPM粒子が 捕捉されやすくなるためと推測している。

学術論文に投稿中

Qunying Wang, Lian Zhang, A. Sato, Y. Ninomiya, T.Yamashita, Effects of coal blending on the reduction of PM10 during high-temperature combustion 1.Mineral transformations, Fuelに投稿中.

国際会議で発表

Qunying Wang,Lian Zhang,Atsushi Sato,Yoshihiko Ninomiya and Toru Yamashita, Reduction of the emission
of PM10 through combustion of coal blends, 2007 International Conference on Coal Science and Technology, Nottingham, UK (2007.8).

国内会議で発表

王 群英・徐 書音・伊藤 智仁・佐藤 厚・二宮 善彦・山下 亨, 混炭燃焼によるPM2.5の低減に関する研究,化学工学会 第39回秋季大会,北海道(2007.9).

王 群英,張 立安,佐藤 厚,二宮 善彦,山下 亭,混炭燃 焼におけるPM₁₀の発生予測 – 石炭鉱物の分裂・合体モデ ルの開発 – ,第44回石炭科学会議,秋田(2007.10).

硫化亜鉛ナノ粒子の作製と光学材料への応用

06509

助 成 対 象 者 新 生 恭 幸 同志社大学大学院工学研究科工業化学専攻 博士後期課程2年 研究の直接の指導者 森 康 維 同志社大学大学院工学研究科工業化学専攻 教 授

成果の概要

ナノ粒子(NPs)はバルク体に比べて比表面積が大 きく、表面に露出している元素の割合が大きくなる。 そのため表面欠陥量が増大し、励起子の失活が起きや すい。またナノサイズになると、量子サイズ効果によ り励起波長に対する吸光度に違いが生じ、発光色が変 化する。すなわち、NPsの光学特性にとって粒子径が 重要な変数となる。本研究ではZnS:Mn NPsのコロイ ド溶液を合成し、分級することで、粒子径と光学特性 の関係について検討を行った。

1. 実験方法

2.1 ZnS:Mn NPsの作製

酢酸亜鉛と酢酸マンガン,1-チオグリセロールをN, N-ジメチルホルムアミドに溶解させた後,水酸化ナ トリウムを添加し,窒素脱気を行いながら1時間撹拌 した。硫化ナトリウムを溶解させた水溶液をシリンジ で一気に添加し,100℃で還流を30分間行った。

2.2 ZnS:Mn NPsの分級

作製したZnS:Mn NPsコロイド溶液をローターリー エバポレーターで濃縮した。この溶液に2-プロパノ ールを滴下し、わずかに白濁したら超音波洗浄機に浸 漬しながら撹拌を行った。白濁は遠心分離を行い回収 した。残った溶液で同様の操作を沈殿が得られなくな るまで行った。回収された沈殿物は一晩真空乾燥させ た。得られた粉末を超純水に再分散させて光学特性の 測定を行った。

2. 実験結果および考察

Fig. 1にas-prepared粉末のXRDパターンを示す。 広角側のスペクトルはZnSのバルクのウルツ鉱型の回 折パターンをSherrerの式に適用して, 粒子径を2







Fig. 2 UV-vis absorbance and PL spectra of asprepared ZnS:Mn NPs.

-142 -



Fig.3 Particle diameter calculated by EMA equation and maximum PL intensity from doped Mn²⁺.

nmとしたときの計算パターンと一致した。また、小 角側のピークをBraggの式に適用したところ, 1.8 nm と算出された。広角側の結晶子径と良い一致をしてい ることから、合成された粒子は単結晶粒子であるとい える。Fig. 2にas-prepared試料の吸収と蛍光スペクト ルを示す。蛍光スペクトルの360 nm付近のブロード なピークは母体のZnS粒子の欠陥準位からの発光であ る。また, 587 nmの発光はドープされたMn²⁺からの 発光である。吸収スペクトルの立ち上がりから粒子の バンドギャップエネルギー(Eg)を算出し,有効質 量近似式(EMA式)に適用することで粒子径を算出 した。得られた粒子径は2.08 nmであった。Fig. 3に分 級された試料のEMA式から求めた粒子径とMn²⁺から の蛍光強度を示す。分級回数が増えると小粒子が回収 されることがわかる。また, as-prepared試料の粒子 径は構成している粒子径分布の中でも、ほぼ最大の粒 子径であることがわかる。初めに回収された粒子の蛍 光強度が最も大きく, as-prepared試料の約7倍の強 度であった。

3. 結言

合成されたナノ粒子を貧溶媒であるアルコールを添加していくことで大きい粒子から回収できた。asprepared試料の吸光スペクトルから求めた粒子径は、 構成している粒子の内で、ほぼ最大の粒子径を求めて いることがわかった。このことから、粒径分布の狭い 試料でしかEMA式を適用できないといえる。また、 最初に回収された粒子が最も蛍光強度が大きいことか ら、一回の分級操作で、高性能な材料のみを回収でき ることがわかった。

学会発表

- 新生恭幸,広岡穣,土屋活美,森康維,"半導体ナノ粒子の分級方法の確立",化学工学会第72回年会, 京都,2007年3月.
- 3)新生恭幸,森康維, "分級されたマンガンドープ型硫 化亜鉛ナノ粒子の光学特性",第42回技術討論会,東京, 2007年6月.
- 3) Yasuyuki Arao, Katsumi Tsuchiya, Yasushige Mori, "Optical properties of manganese-doped zinc sulfide nanoparticles classified by size", Beijing, September, 2007.

NiMCM-41中のNi種および酸サイトの状態解析

06510

助成対象者 田 中 大 士 岡山大学大学院自然科学研究科 博士後期課程2年 研究の直接の指導者 黒 田 泰 重 岡山大学大学院自然科学研究科 教 授

成果の概要

均一な細孔径を有するMCM-41にニッケルイオン を担持した触媒(NiMCM-41)が,エチレンの二量 化反応および反応条件制御によりエチレンのプロピレ ンへの選択的転換反応に活性を示すという注目すべき 結果が最近報告されている。しかし,この触媒の活性 サイトであると考えられるニッケル種および酸サイト の状態についての情報はほとんど得られていない。本 研究では,NiMCM-41中のニッケル種の状態解析を 行った。さらに,NiMCM-41の示す酸性質の発現メ カニズムについて検討した。

異なる細孔径を有するNiMCM-41のエチレン重合 反応に対する活性を調べたところ、細孔径の大きさに 依存して反応に対する活性が大きく異なることを見出 した。すなわち、より小さな細孔径(約2nm)を有 するNiMCM-41が最も高い活性を示し、細孔径が大 きくなるにつれ、その活性が低下することがわかった。 また, MCM-41中に担持されたニッケルイオンは MCM-41の細孔壁上に層状の2:1 nickel phyllosilicate 様の構造を形成していることがわかった。拡散反射, X線吸収端微細構造およびCOとNOをプローブ分子と して用いた赤外線吸収(IR)スペクトルの結果から、 NiMCM-41中には細孔径の大きさに依存して、配位 不飽和な三配位のNi²⁺イオンの形成量が異なることを 見出した。すなわち、より小さな細孔径(約2nm) を有するNiMCM-41中には三配位のNi²⁺イオンが高い 割合で形成される。これは、MCM-41の細孔壁上に 形成された2:1 nickel phyllosilicate様の構造が円筒 状の細孔内の曲率に依存した歪みにより理想的な平面 状の構造を維持しにくくなるために、真空熱処理過程 において2:1 nickel phyllosilicate中のNi²⁺イオンとし て理想的な六配位の構造より配位不飽和度の高い三配 位の配位環境を有するNi²⁺イオンが形成されやすくな ると考えられる。通常のシリカは6員環骨格から構成 されているが、本研究ではNiMCM-41について5員 環骨格に由来したIRバンドを観測した。この結果を もとに、三配位のNi²⁺イオンがMCM-41のシリカ骨格 を形成する5員環内に形成されると仮定して細孔径の 違いによる細孔壁の曲率を考慮すると、より小さな細 孔径をもつMCM-41内において5員環の折れ曲がり 方が大きくなることで三配位のNi²⁺イオンが形成され やすくなると解釈できる。また、この三配位のNi²⁺イ オンがエチレンの重合反応の活性サイトとなると結論 付けた。酸サイトに関して、ニッケルイオンが担持し ていないMCM-41の5員環内に極めて弱い酸点であ るシラノール基が密集した状態で存在することが, NiMCM-41の酸性質の発現に寄与していると考えら れる。

発表論文

- A. Itadani, M. Tanaka, Y. Kuroda, M. Nagao, "New insight into N2 adsorption and ion-exchange features of CuMFI with different Si/Al ratios", *New J. Chem.* 2007, 31, 1681–1690.
- 2) A. Itadani, M. Tanaka, T. Mori, M. Nagao, H.

Kobayashi, Y. Kuroda , "A new strategy for the improvement of the N_2 adsorption properties of copper-ion-exchanged MFI-type zeolite at room temperature", *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 12011-12023.

- 3) A. Itadani, M. Tanaka, T. Abe, H. Taguchi, M. Nagao, "Al-pillared montmorillonite clay-minerals: Lowpressure CO adsorption at room temperature", J. Colloid Interface Sci. 2007, 313, 747–750.
- 4) M. Tanaka, A. Itadani, T. Abe, H. Taguchi, M. Nagao, "Observation of characteristic IR band assignable to dimerized copper ions in montmorillonite", *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 308, 285–288.

学会発表

 M. Tanaka, A. Itadani, T. Mori, Y. Kuroda, M. Nagao, "Analysis of the state of Ni species supported on MCM-41 mesoporous materials: Effect of preparation method", Second International Symposium "Advanced micro- and mesoporous materials", Varna (Bulgaria), September, 2007.

圧力スイング造粒法を拡張した医薬品粉体の造粒

06513

助 成 対 象 者 ノア フィトラー アブ バーカル 東京農工大学大学院生物システム応用科学府 博士後期課程1年

研究の直接の指導者 堀 尾 正 靭 東京農工大学大学院生物システム応用科学府 教 授

成果の概要

In pharmaceutical granulation it is required to realize the particle design to optimize the drug dosage forms. Obtaining fine spherical granules of uniform particle size less than 500mm for easy handling and dispensing drug has been difficult with the conventional spray granulation which gives hard granules of mm order.

To cope with this problem, a special type of dry granulation named pressure swing granulation (PSG) has been developed by applying cyclic fluidization and compaction utilizing the spontaneous agglomerating nature of fine cohesive powders successfully producing soft and narrow size distribution of granules of 500mm order. However, the PSG granules' strength has been in most cases insufficient, i.e. too soft for pharmaceutical applications such as coating and tabletting.

To increase the granule strength as desired, twostage PSG granulation was conducted by introducing melt granulation. In the first stage, dry granulation of lactose and polyethylene glycol (PEG) particles was conducted in PSG at ambient temperature. Then, melt granulation was applied in the second stage at 80°C which was above the PEG melting point by introducing hot fluidizing air. With these simple and neat processing steps, PSG in fluidized bed was made furthermore effective in producing narrow size granules less than 500mm with high tensile strength as in the results shown in **Fig 1 and 2**. The product granules are also smooth and spherical as depicted in the SEM image in **Fig.3**. These advantages are important to meet the current pharmaceutical industries demands.



Fig. 1 Granule size distribution of the product granules with melt granulation.





 \blacklozenge Lactose and PEG-melt granulation



Fig. 3 SEM image of product granules.

Conferences

- Noor Fitrah Abu Bakar and Masayuki Horio, Core Granules of Lactose-PEG Particles for Pharmaceutical Application. Asian Particle Technology Symposium (APT) 2007, Beijing, China.
- Noor Fitrah Abu Bakar and Masayuki Horio, An Effective Production of Core Granules for Pharmaceutical Application. Malaysia-Japan Symposium of Advanced Technology (MJSAT) 2007, Kuala Lumpur, Malaysia.

第 10 回 SOFC 国際シンポジウム (SOFC-X)

10th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells

開催期間:平成19年6月3日~平成19年6月8日 **開催場所**:奈良県新公会堂/奈良市春日野町101



報告者 京都大学大学院工学研究科教授江口浩一

開催の目的

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は作動温度が高く, 燃料適応性も高いことから高効率エネルギー変換シス テムとし期待されており,日本,アメリカ,ヨーロッ パにおいて開発研究が活発に行われている。SOFCの 実用化のためには,世界的な規模の研究・技術開発に 関する情報の交換を行い,それらを基に研究開発を推 進することが重要と考えられる。本シンポジウムでは SOFCの開発状況・実証試験に関する世界の最新情報 を始め,関連材料およびシステムの研究・開発など, SOFC開発に関連した広範な分野において活発な討論 が期待される。特に本電池システムは,種々のセラミ ックスを電池の主構成材料とすることから,粉体から の材料設計が電池性能へ及ぼす影響は非常に大きく, 開発において重要な意味を持っている。

シンポジウム等の規模、参加者数、内容等

参加者数 572人(国内 309人,国外 263人) 参加国数 30か国 内容 固体酸化物形燃料電池に関する国際会議

成果の概要

次世代の高効率エネルギー変換システムとして期待 されている固体酸化物形燃料電池(SOFC)の発展に 寄与するために、第10回SOFC国際シンポジウム (SOFC-X)を開催した。本シンポジウムの主催団体は (社)電気化学会SOFC研究会およびThe Electrochemical Society. Inc.(米国)である。当初の予想を上回る人が 各国から参加(合計572名,30ヶ国)し盛会であった。 SOFCの開発状況・実証試験に関する世界の最新情報 を始め、関連材料およびシステムの研究・開発など、 SOFC開発に関連した広範な分野において、計303件 (招待講演3件, 口頭発表105件, ポスター発表195件) の講演が行われ活発な議論が展開された。今後の研究 開発の促進が期待される。また、企業展示の実施、ウ エルカムレセプションおよびバンケットを開催し、参 加者同士の交流を深めた。本シンポジウムには各研究 機関に所属する学生や若手研究者も参加しており、今 後の開発を担う人材の教育や育成にも貢献できたと考 えている。

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLIGY FOUNDATION

No 15 2007 年報

2008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