ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No. 16 2008

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20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20年度助成・顕彰事業8
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 103
	4-3 シンポジウム等の開催援助成果報告

財団の贈呈式における理事長挨拶*



本日は当財団の平成20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 は皆様をホソカワミクロン本社の社屋にお迎えでき,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18年 経ちました。この18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,本日ご列席の皆様方の研究分 野も当初に比べますと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。 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。

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。KONA誌については昨年夏にうれしい知らせがあ りました。と申しますのはKONA誌がやっとweb of scienceに登録され、impact factorがつくこと になったことです。

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。

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) 会長

*財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団 平成20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, 平成21年度は公募を停止いたします。

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)

ᇴᆤ	研究助成			KONA賞			海外渡航者援助			シンポジウム等開催援助		
十成年度	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	26,000	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
Η6	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	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
H20	128	18	13,500	3	1	1,000	((公募せ	ず)	4	3	1,000

ᇴᇥ	研究	尼者育成	えの助成	出	出版物刊行援助			5	++	工学时代	合		計
千成	応募	採	択	応募	採	択	भ₹	ታ <i>ከ</i> ባለት	1公人1	听光明成	応募	採	択
牛皮	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
Η6	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	+ず)					115	40	18,900
Н9	16	6	1,200	(公募せず)							86	42	22,700
H10	16	9	1,800	(公募せず)							94	39	22,500
H11	22	6	1,200		(公募せ	+ず)					103	35	23,900
H12	26	7	1,400		(公募せ	+ず)	7	3,900			129	46	28,200
H13	19	8	1,600		(公募せ	+ず)	7	3,000			110	53	27,000
H14	19	8	1,600		(公募せ	(す)	4	4,000			115	43	28,100
H15	16	9	1,800	ホソフ	カワ研乳	宅奨励賞	4	4,100			110	43	27,300
H16	27	7	1,400	応募	採	択	5	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
H20	19	10	3,000	8	2	1,000	2	1,100	0	0	164	36	20,600

◎平成20年度 助成金・援助金贈呈

日 時:平成21年1月29日

場 所:ホソカワミクロン株式会社



平成20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
Η 7	第29回	粉体プロセスにおける安全・健康問題	5	232	336 ^万	No.13	240	2300	773 ^万
H 8	第30回	先端機能性材料の製造プロセス	5	144	255^{57}	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^{77}	No.17	250	2200	744^{57}
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
H15	第37回	ナノパーティクル・テクノロジー	6	227	510 ^万	No.21	246	1300	1300^{77}
H16	第38回	ナノ構造制御による粉体産業の発展をめざして	6	160	450 ^万	No.22	211	700	866 ^万
H17	第39回	ここまで来たナノ粒子の実用化	7	205	538 ^万	No.23	224	1000	1007万
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	1146万
H20	第42回	ナノパーティクル・テクノロジー:応用・ 実用化への新展開	6	126	340 ^万	No.26	282	1000	1100 ^万 (予算)

◎第42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;応用・実用化への新展開
- 日 時:2008年9月1日(月)
- 場 所:東京ガーデンパレス
- (セッション1) 司 会 広島大学 教授 奥山 喜久夫
 - 講演1 (KONA賞受賞記念講演)

「メカノケミストリーによるナノテクチャレンジ」

東北大学多元物質科学研究所 所長 齋 藤 文 良

講演2 「LiCoO₂ナノ粒子の合成とリチウム二次電池への応用展開」

九州大学先導物質化学研究所 教授 山 木 準 一

(セッション2) 司 会 大阪大学接合科学研究所 所長 野城 清 講演3 「セラミックナノ中空粒子の合成と環境低負荷材料への展開」 正 督

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター 教授 藤

- 講演4 「生体適合性高分子ナノデコイによる画期的医薬品・医療機器創生を目指して」
 - 大阪大学大学院医学系研究科 教授 森 下 竜 一
- (セッション3) 司 会 大阪大学接合科学研究所 教授 内藤 牧男
- 講演5 「高機能ナノ粒子設計によるペーパーライク電子ディスプレイの開発」

(株)ブリヂストン中央研究所 ユニットリーダー 高 木 光 治

講演6 「化学気相合成法による複合酸化物ナノ粒子の量産化と機能材料への応用」

(株)ホソカワ粉体技術研究所 渡 辺 晃

◎粉体工学に関する英文誌KONA No.26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(2008) はKONA No.26として平成20年12月25日に発行された。

掲載論文数は19編で、内訳はアジアブロックから5篇、ヨーロッパブロックから7篇、アメリカブロックから 9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21年3月 現在)

理	事	長	細 川	益 男	ホソカワミクロン(株) 会長
常	務理	事	辻	裕	大阪大学名誉教授
理		事	江 見	進	金沢大学名誉教授
			川 島	嘉 明	愛知学院大学教授
			向 阪	保雄	(株)ホソカワ粉体技術研究所代表取締役社長
			新 宮	秀夫	(財)若狭湾エネルギー研究センター所長
			鈴木	昭 明	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 城	清	大阪大学教授
			東 谷	公	京都大学教授
			宮 田	清巳	ホソカワミクロン(株) 代表取締役社長
			増 田	弘 昭	京都大学名誉教授
監		事	國 分	紀一	國分公認会計士事務所所長
			柏 原	康夫	(株)京都銀行頭取
評	議	員	小豆島	明	横浜国立大学教授
			荒川	正 文	元京都工芸繊維大学教授
			井 上	明 久	東北大学総長
			井 上	外志雄	東京大学名誉教授
			大 島	敏 男	姫路工業大学名誉教授
			奥 山	喜久夫	広島大学教授
			神 田	良 照	山形大学名誉教授
			齋藤	文 良	東北大学教授
			佐藤	宗 武	元大阪府立大学教授
			杉 本	益規	富山大学名誉教授
			仙 名	保	慶應義塾大学名誉教授
			高 橋	実	名古屋工業大学理事
			椿	淳一郎	名古屋大学教授
			福 森	義 信	神戸学院大学教授
			日高	重 助	同志社大学教授
			鷲 田	清 一	大阪大学総長
			山本	英 夫	創価大学学長
			湯	晋 一	九州工業大学名誉教授
選	考委	員	阿 尻	雅 文	東北大学教授
			阿 部	修実	茨城大学教授
			大 谷	吉 生	金沢大学教授
			鹿 毛	浩 之	九州工業大学教授
			金村	聖志	首都大学東京教授
			神谷	秀博	東京農工大学教授
			川崎	亮	東北大学教授
			木下	隆利	名古屋工業大学教授
			竹内	洋文	岐阜薬科大学教授
			田中	敏 嗣	大阪大学教授
			内藤	牧男	大阪大学教授
			中平	敦	大阪府立大学教授
			松坂	修二	京都大学准教授
			三浦	秀士	九州大学教授
			森	康 維	同志社大学教授



3-1	平成20年度	KONA賞(1名	賞状および副賞として100万円)

No.	氏	名	所属	業績の表題
1	高橋	実	名古屋工業大学(理事 ・副学長)	セラミックス粉体成形の基礎的解明と材料創製への 展開

◎受賞理由

高橋 実氏は、国内におけるセラミックス研究の重要拠点である名古屋工業大学において30年以上に亘 り、粉体成形を中心としたセラミックスプロセッシングの研究に従事してきた。セラミックス粉体成形は、 セラミックス産業にとって極めて重要な基本技術であるにも関わらず、生産現場では経験と勘のみに頼っ た工程管理がなされており、成形プロセスの科学的解明及び学問的体系化が遅れていた。高橋氏は、粉体 工学、レオロジー、界面科学的手法を駆使し、セラミックス粉体成形における様々な問題を造粒、混合、 乾燥などの関連操作プロセスとの関係において明らかにした。これらの横断的かつ体系的なアプローチに よる研究成果は、成形のみならず広くセラミックスプロセッシングの基礎科学としての確立に著しく寄与 し、国際的に見ても氏が当該分野の代表的研究者であることは多くの招待講演や著名な国際学術雑誌掲載 論文などの優れた研究業績からも窺われる。

高橋氏の業績は研究面のみならず,産業界への寄与の面からも高く評価される。氏は長年に亘りコーデ イネータを務めてきた(社)日本粉体工業技術協会の混合成形分科会などを通じて,生産現場における粉 体成形技術の底上げにも精力的に取り組んできた。

3-2	平成20年度	シンポジウム等の開催援助	(3名	総額100万円)
-----	--------	--------------	-----	----------

No.	氏	;	1	Ś	所属	シンポジウム等の名称
1	Л	島	嘉	明	愛知学院大学薬学部(教授)	第17回マイクロカプセルに関する国際シンポジウム 17th International Symposium Microencapsulation
2	齋	藤	隆	之	静岡大学創造科学技術 大学院(教授)	第3回国際プロセス・トモグラフィー・ワークショップ 3nd International Workshop on Process Tomography (IWPT-3)
3	野	城		清	大阪大学接合科学研究所 (所長・教授)	第3回先進材料の界面制御と評価,ならびに金属ガラス の接合技術に関する国際会議 The Third International Conference on the Characterization and Control of Interface for High Quality Advanced Materials, and Joining Technology for New Metallic Glasses and Inorganic Materials

3-3 平成20年度 研究助成(20名 総額1,460万円)

No.	氏	名	所属	研 究 テ ー マ
1	礒部	雅晴	名古屋工業大学 創成シミュレーション 工学専攻(助教)	粉体系における新しい振動応答理論と大規模計算
2	伊福	伸 介	鳥取大学大学院 工学研究科化学・生物応 用工学専攻(講師)	バイオナノファイバーを鋳型とした金属ナノ粒子の創製
3	今 井	久 志	大阪大学接合科学研究所 複合化機構学分野 (特任研究員)	CNT単分散高熱伝導性銅基複合材料による Thermal Management の試み
4	江口	美 佳	茨城大学工学部 生体分子機能工学科 (講師)	垂直配向カーボンナノチューブを用いた燃料電池
5	小 川	誠	早稲田大学・教育・総合 科学学術院地球科学教室 (教授)	マイクロ流体デバイスを利用した機能性ハイブリッドナ ノ粒子の合成
6	甲斐	敬 美	鹿児島大学工学部 応用化学工学科(教授)	アトマイズ法で製造した金属ガラス粉体の触媒への応用
7	神田	英 輝	(財)電力中央研究所エネルギー技術研究所(主任研究員)	超難処理PCB汚染ヘドロ粒子の浄化メカニズム解明
8	佐藤	和 好	大阪大学接合科学研究所 (助教)	ナノハイブリッド粒子の合成に基づく三次元機能界面の 創成
9	新 戸	浩 幸	京都大学大学院 工学研究科化学工学専攻 (助教)	界面活性粒子/液/液分散系の大規模シミュレーション

10	多湖輝興	北海道大学大学院工学研 究科有機プロセス工学専 攻化学工学講座(准教授)	テンプレートフリーゼオライトナノクリスタル合成法
11	辻 拓也	大阪大学大学院 工学研究科機械工学専攻 (助教)	高濃度粒子を含む流れ場中に添加された物体の挙動予測
12	堤井君元	九州大学大学院 総合理工学研究院融合創 造理工学部門(准教授)	ダイヤモンドナノ粒子分散膜の熱・電気特性制御と応用
13	中 野 貴 由	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)	Ti合金粉末電子線造形法による生体インプラント開発
14	仲村龍介	大阪大学産業科学研究所 (助教)	鉄ナノ粒子の酸化によるナノポーラス構造の創出と制御
15	西川敦	大阪大学大学院 工学研究科マテリアル生 産科学専攻(助教)	窒化物半導体ナノ粒子による希土類高効率発光の実現
16	前之園信也	北陸先端科学技術大学院 大学マテリアルサイエン ス研究科(准教授)	ZnOナノ粒子インクの作製と電子デバイスへの応用
17	McNamee Cathy Elizabeth	信州大学ファイバーナノ テク国際若手研究者育成 拠点界面化学専攻(助教)	溶液中の表面ラフネスの付着力・摩擦力への影響
18	柳田剛	大阪大学産業科学研究所 極微プロセス研究分野 (助教)	ナノ転写法による機能性酸化物棒状ナノ粒子の配列制御
19	山田基宏	豊橋技術科学大学 工学部接合加工学(助教)	ナノ結晶セラミックス粉末の衝突偏平挙動の解明
20	横山久範	岐阜県セラミックス研究 所(主任専門研究員)	ノズルレスインクジェット印刷による材料のナノ・マイ クロ構造制御に関する研究

3-4 平成20年度 ホソカワ研究奨励賞(2名 総額100万円)

No.	氏 名		所属	助 成 テ ー マ
1	野村俊云	之	大阪府立大学大学院 工学研究科化学工学分野 (准教授)	微生物のコロイド的挙動の解明とその応用
2	不動寺	浩	(独)物質材料研究機構 光材料センター (主幹研究員)	ボトムアップによる微粒子集積プロセスと高機能材料

No.	氏名	所属	研 究 テ ー マ
1	赤司雅俊	同志社大学大学院 工学研究科工業化学専攻 (博後1年)	高機能材料プロセス精密設計シミュレーションの開発
2	Asep Bayu Dani Nandiyanto	広島大学大学院 工学研究科物質化学シス テム専攻(博後1年)	Morphological control in inorganic nanostructured material
3	加藤丈明	名古屋工業大学大学院 工学研究科未来材料創成 工学専攻(博後1年)	その場固化成形法を用いた導電体の作製と応用
4	姜 賢 求	九州大学大学院 工学研究科知能機械シス テム専攻(博後1年)	レーザ焼結によるスマート粉体加工技術の構築
5	佐 藤 新 吾	北海道大学大学院 工学研究科材料科学専攻 (博後2年)	新規攪拌技術を用いた微細粉体巻き込み促進法の開発
6	Darmawan Hidayat	広島大学大学院工学研究 科物質化学システム専攻 (博2年)	Preparation of transparent conducting oxide nanoparticles under a low pressure condition of spray pyrolysis
7	塚 本 友 康	中部大学大学院 応用生物学研究科応用生 物学専攻(博後2年)	スルホベタイン型官能基を有する高保水性ポリマの開発
8	山内紀子	東北大学大学院 工学研究科化学工学専攻 (博後2年)	単分散有機・無機複合粒子の水相合成法の開発
9	山中真也	同志社大学大学院 工学研究科工業化学専攻 (博後2年)	粒子表面不均一核生成現象に関する基礎的研究
10	山本久嗣	金沢大学大学院自然科学 研究科物質科学専攻 (博後1年)	気相反応法による酸化亜鉛結晶成長の制御と応用

3-5 平成20年度 研究者育成のための助成(10名 総額300万円)



— 研究成果等報告 (概要)

No. 報告者 所 属 研 究テーマ 頁 大阪大学接合科学研究所 ナノセラミック粒子を用いたミリ波制御用フォト 秀 桐原聡 15 05116 (准教授) ニックフラクタルの作製 愛知学院大学薬学部(准 アンチセンス医薬品用ナノドラッグキャリアの粒 山本浩 21 05129 充 教授) 子設計 宇都宮大学大学院工学研 超臨界抽出法を用いた微細孔ゼオライト粒子膜の 史 30 06102 佐藤 剛 究科物質環境化学専攻 合成 (助教) 大阪府立大学大学院工学 ナノ粒子分散高分子薄膜の塗膜欠陥形成過程の精 06107 塚 田 隆 夫 35 研究科 密解析 奈良先端科学技術大学院 コアシェル構造ナノ粒子を用いた無鉛PTC素子 武 田 博 明 大学物質創成科学研究科 40 06108 の開発 (助教) 富山大学大学院理工学研 固体酸化物形燃料電池における電極微構造の最適 利 06110 森 英 46 究部(教授) 化 京都大学大学院工学研究 脱硝触媒内の流れと微小粒子の挙動が劣化に及ぼ 科機械理工学専攻(准教 黒瀬良 53 06113 ____ す影響 授) 東京工業大学大学院理工 野 村 竜 司 学研究科物性物理学専攻 エアロジェル中でのヘリウム結晶化過程の可視化 06114 58 (助教) 島根大学総合理工学部物 酵素反応を利用したカルシウムアパタイト粒子の 田中秀 63 06115 和 質科学科(准教授) 合成 名古屋工業大学大学院工 06117 井 門 康 司 学研究科ながれ領域(准 MAGIC研磨剤製作過程の数値解析 68 教授) 東北大学大学院工学研究 熱ほふく流を応用した真空容器内ダスト回収技術 06120 結 城 和 久 科量子エネルギー工学専 73 の開発 攻(講師) 滋賀県立大学工学部材料 06121 輿 健 夫 ボロンナイトライドナノ粒子の合成及び磁気特性 79 科学科(教授) 慶応義塾大学理工学部応 マルチバイオイメージング用ナノ粒子プローブの 84 06122 磯部徹彦 用化学科(准教授) 開発 東北大学大学院工学研究 生体分子添加ZnO粒子インクジェットパターニン 06124 梅 津 光 央 88 科(准教授) ゲ

4-1 研究助成成果報告 (概要) 目 次

07109	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	92
07113	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	97

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
07502	Widiyastuti	広島大学大学院工学研究 科物質化学システム専攻 (博後3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	103
07503	萩 崇	広島大学大学院工学研究 科物質化学システム(専 博2年)	液相法による新規酸窒化物蛍光体粒子の合成	105
07504	岩 下 拓 哉	京都大学大学院工学研究 科化学工学専攻(博後2 年)	微粒子分散系の構造形成と流動シミュレーション	106
07505	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 (博後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	108
07506	稲 嶺 育 恵	名古屋大学大学院工学研 究科博士課程後期課程 (博後2年)	粒子の分散・凝集に及ぼす高分子電解質の影響	110
07507	山中真也	同志社大学大学院工学研 究科工業化学専攻(博後 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	112
07509	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(博前2年)	生体機能性カーボンナノ粒子の創成	114
07510	權輸相	東北大学大学院工学研究 科材料システム工学専攻 (博後3年)	Al-カーボンナノチューブ複合材料の作製	117
07511	尹 基明	広島大学大学院工学研究 科物質化学システム(博 2年)	機能性微粒子を用いた複合材料の創製及び構造化	119

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	研 究 テ ー マ	頁
07002	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)	121

ナノセラミック粒子を用いたミリ波制御用フォトニックフラクタルの作製

Fabrication of Photonic Fractals for Millimeter Wave Control by Using Ceramic Nanoparticles

05116

研究代表者 大阪大学接合科学研究所

准教授 桐 原 聡 秀 Soshu Kirihara

Photonic crystals and fractals with three-dimensional dielectric structures were fabricated in order to control millimeter waves effectively by using micro-stereolithography of rapid prototyping. The photonic crystals with a diamond structure composed of alumina lattice were fabricated. The micrometer order periodic structures exhibit perfect band gaps in terahertz frequency range. The photonic fractals with the self-similar structure of dielectric medium can localize electromagnetic wave energy. Menger-sponge fractal structures composed of alumina were also fabricated. In the micro-sterereolithography process, the photo sensitive resin paste with nanosized alumina particles dispersion was spread on a substrate with 10 μ m in layer thickness by moving a knife edge, and two-dimensional images of UV ray were exposed by using DMD (Digital Micro-mirror Device) with 2 μ m in part accuracy. Through the layer by layer stacking process, micrometer order threedimensional structures were formed. Dense alumina structures were obtained by dewaxing and successive sintering in an air atmosphere. The electromagnetic wave properties of these samples were measured by using a terahertz spectroscopy device. The propagation and localization behavior of THz waves in photonic crystals and fractals composed of alumina will be reported. In near future, millimeter wave in a terahertz frequency range will be expected to apply for various types of novel sensors which can detect gun powders, drugs, bacteria in foods, micro cracks in electric devices, cancer cells in human skin and other physical, chemical and living events. To control millimeter waves in terahertz frequency range, micrometer order electromagnetic devices of photonic crystals and fractals for cavities, filters and antennas would be used.

研究の目的

フォトニッククリスタルは誘電体の周期的なパター ンを有し,配列に見合った波長の電磁波を回折させて 完全反射する。一方,フォトニックフラクタルは誘電 体の自己相似的なパターンを有し,構造に見合った波 長の電磁波を内部に共振させて閉じ込める。本助成研 究では,アルミナ製ナノ粒子を光硬化性の液体樹脂に 分散したスラリーを用いて、CAD/CAMプロセスの 光造形法によりマイクロメータオーダの複合材料を自 由成型し,脱脂・焼結プロセスを経ることでフルセラ ミックスの構造体を作製しようと考えた。制御を目指 す電磁波は、ミリ波領域におけるテラヘルツ波であり、 光と電波の中間波長域に属している。高度情報通信の 担い手としてはもちろん、薬物や爆発物の検知など次 世代セキュリティーシステムへ応用が期待される未踏 の電磁波である。

研究成果の概要

本研究では、CAD/CAMプロセスの光造形法を用 いて導電体や誘電体の3次元構造を形成し、電磁波を 空間的に効率良く制御するという発想を基盤に、新し い形態の機能材料として注目を集めているフォトニッ ククリスタルやフラクタルの開発を行った。フォトニ ッククリスタルは誘電体の周期的なパターンを有し, ブラッグ回折により電磁波を完全反射する機能材料で ある。光や高周波の電磁波を効率よく制御できるとさ れており、国内外において活発な研究が進められてき た。一方、フォトニックフラクタルは導電体または誘 電体の自己相似的なパターンを有し、共振により電磁 波エネルギーを局在させる機能材料である。我々の研 究グループによってその効果が実証されたことが発端 となり、電磁波の制御素子として応用するべく、研究 開発を進めてきた。光造形法を活用した研究の成果と しては、マイクロメータオーダの構造形成に成功して おり、ミリ波領域の電磁波において、次世代の技術と して高い関心を集めているテラヘルツ波の制御に取り 組んでいる。このテラヘルツ波は光の直進効果と電波 の回折効果を併せて示すため、次世代ユビキタス社会 を支える短距離用の高速情報通信を担う周波数帯とし て大いに注目を集めている。さらに、テラヘルツ波を 用いたセンシング技術は、電子回路やマイクロチップ などにおける欠陥を自動的に識別し、故障の早期発見 やICカードの偽造防止などに有効であるとされてい る。またこの領域の電磁波は生体材料に対する親和性 が高いことが知られており、食品中に生息するバクテ リアの検知や皮膚癌の早期発見などにも効果を発揮す ると言われている。さらに、麻薬や爆薬など危険で有 害な有機物の吸収ピークがこの電磁波帯域に存在する ことから、空港などのセキュリティーシステムへの導 入も検討されている。マイクロメータオーダの誘電体 構造形成によるテラヘルツ波制御は、高度情報通信の 確立を包含した次世代の安心・安全社会を構築する重 要なキーテクノロジーとなりうると考えられる。本報 告では、マイクロ光造形の基本原理や材料作製の過程 について詳細を述べるとともに、特にアルミナ製のフ ォトニッククリスタルおよびフラクタルを用いたテラ ヘルツ波の制御について得られた成果を報告する。

現在までに自動制御の加工機械を用いた金属やセラ

ミックス材料の3次元成型法が数多く考案されてき た。特に近年におけるコンピューター制御技術の発展 に伴い, CAD/CAM (Computer Aided Design / Computer Aided Manufacturing) プロセスの高精度 化が図られ、様々なナノ・マイクロレベルでの加工装 置が実現するに至っている。その一つである光造形法 は高分子製の3次元構造を高速作製する手法である。 従来は工業製品の試作モデルの成型に用いられてきた が、我々の研究グループでは高分子媒質にセラミック ス製のナノ粒子を分散させることで、導電体や誘電体 の3次元構造を自在に造形する新技術として確立し た。本自由造形システムはCAD/CAMプロセスを用 いてマイクロメータオーダの3次元成型を実現できる 装置である。造形の概要を図1に示し、工程を順に述 べる。紫外線照射により硬化する液体樹脂をナイフエ ッジでガラス基板上に約 10 µm 厚で塗布し, 波長 405nmの紫外光をDMD (Digital Micro-Mirror Device)に導入してマイクロパターニングを行うの が基本工程である。DMDは20mm角のチップに約80 万個の微小なミラーを有し、それらを圧電素子で個別 に稼動させることで像を結ぶMEMSデバイスである。 一般にはPCプロジェクターの光学系に用いられてい る。マイクロ光造形では対物レンズを用いて露光パタ ーンを絞り込み,約2 µmの解像度を実現させている。 この紫外線露光により樹脂表面に任意形状の薄い2次 元硬化層を形成し,再び樹脂を塗布する積層工程を 次々と繰り返すことで複雑形状の3次元モデルを精密 に作製する。光硬化性樹脂にセラミック製のナノ粒子 を分散させて造形を行うことも可能である。セラミッ クス造形プロセスの確立においては、光硬化性樹脂に セラミックス製のナノ粒子を40~50vol%程度分散さ せると、チクソ性と呼ばれる特殊なレオロジー特性が 現れることに注目した。このスラリーは外部から力を



かけている間は流動性を示し、外力がなくなり静止さ せられた状態では流動性が低下し固化する特性を示 す。粉体粒子を分散した樹脂ペーストを平板上にノズ ルから供給し、流動性のある状態でナイフエッジによ り平らに塗りならす。その後、樹脂には外力が加わら ないので薄膜状の形状を保持する。DMDを用いた紫 外線露光のマイクロパターン描画により2次元硬化層 を形成し、積層工程を繰り返すことで、 セラミックス 粒子が高濃度に分散した高分子材料の3次元構造を得 ることができる。本研究では、アクリル系の光硬化性 樹脂に平均粒径170nmのアルミナ粒子を40vol%分散 したスラリーを用いて、マイクロメーターダの3次元 構造を寸法精度±5µmで形成することに成功した。 得られたサンプルを前駆体とし、アルゴン雰囲気中で 脱脂・焼結処理を施すことで、緻密なセラミックス製 構造体へと転換することにも成功している。

マイクロ光造形法を用いて作製したアルミナ粒子を 分散したアクリル製のフォトニッククリスタルおよび フラクタルの光学顕微鏡写真を図2に示す。フォトニ ッククリスタルはダイヤモンド型の格子構造を有して おり、マイクロメータオーダの誘電体格子が3次元に 展開することで周期構造が形成されている。結晶構造 の格子定数は375mmであり、全体として6×6×6個の ユニットセルで構成されている。格子の太さに対する 長さの割合であるアスペクト比は1.5に設定した。一



- 図2 アルミナ製ナノ粒子分散型アクリル製構造体 (a) ダイヤモンド型フォトニッククリスタル,
- (b) メンジャースポンジ型フォトニックフラクタル

方、フォトニックフラクタルはメンジャースポンジ構 造を有しており、立方体の面中心に複数種類の各孔が 3方向に貫通することでマイクロメータオーダの自己 相似構造が形成されている。一辺が1.08mmの立方体 に対して角孔の一辺が360, 120, 40 µmであり, 寸法比 がそれぞれ1/3, 1/32, 1/33に対応している。3段階の 自己相似性を有している第3ステージのフラクタル構 造である。実験では、これらの光造形サンプルをアル ゴン雰囲気中にて600℃-2hsの脱脂処理および1500℃ -2hsの焼結処理を施した。得られたセラミックス製構 造体を図3に示す。熱処理による歪みや割れなど変形 は見られず、マイクロメータオーダの3次元構造が精 密に実現されている。熱処理に伴う線収縮は24%程度 であり相対密度は98.5%であった。走査型電子顕微鏡 により断面組織を観察したところ、アルミナ粒子の焼 結が十分進んでおり、緻密な組織が得られていること が分かった。

セラミックス製マイクロ構造体の電磁波特性はテラ ヘルツ時間領域分光装置(先端赤外社製: J-Spec2001)を用いて測定した。また,有限要素法の 一種であるTLM(Transmission Line Modeling)法 を用いた電磁波シミュレーションにより,構造体内部 および周辺における電磁波の伝播挙動を解析し測定結 果と比較した。アルミナ製フォトニック結晶において, 方位 Γ -X <100>, Γ -K <110>, Γ -L <111>方向に対



- 図3 アルミナ製マイクロ構造体
- (a) ダイヤモンド型フォトニッククリスタル.
- (b) メンジャースポンジ型フォトニックフラクタル

する電磁波の透過スペクトルを測定したところ,周波 数0.375~0.525THz付近において透過率の減衰と位相 のシフトが観察され,フォトニックバンドギャップの 形成が確認された。平面波展開法によって得られた電 磁バンド図と比較すると,図4に示すように実験値と 理論値の良い一致が得られており,あらゆる結晶方位 に共通な完全バンドギャップの形成も見られた。平面 波展開法とは,誘電体の周期構造における電磁波回折 をあらゆる方位について数値計算する手法であり,フ ォトニック結晶の電磁バンド構造を理論的に作成でき る手法である。このような電磁波特性を示すダイヤモ ンド型フォトニック結晶に対して,図5に示すような 鏡面対称型の双晶関係を形成し,完全な結晶構造に面



図4 ダイヤモンド型フォトニック結晶の電磁バンド 構造



図5 アルミナ製ダイヤモンド型フォトニック結晶の 双晶構造

状の欠陥を導入したところ、図6に示すようにバンド ギャップ中の周波数0.415THzにおいて、透過を許容 する局在モードが形成された。ピーク周波数における 電場強度の分布をTLMシミュレーションにより解析 すると、図7に示すように双晶面における電磁波エネ ルギーの集中が確認された。入射した周波数 0.414THzの電磁波は、バンドギャップの形成により 結晶構造中を伝播することができないが、双晶界面付 近では周期構造が乱されており、面欠陥が形成されて いるため、この領域でのみ共振が起こり振動が許され ていることが分かる。このような現象は電磁波エネル ギーの局在と呼ばれる。両側を完全結晶で挟まれてい るために多重反射が生じ、振動エネルギーが増幅され ることで結晶構造から外部への発振が起こり、バンド ギャップ中に透過を許容する局在モードが形成された と考えられる。フォトニック結晶の周期構造における 誘電体格子の幾何学的な双晶関係が電磁波局在を生じ させうることが示され、テラヘルツ波の波長選択素子



図6 双晶構造を有するアルミナ製ダイヤモンド型フ ォトニック結晶のテラヘルツ波特性



図7 双晶構造を有するダイヤモンド型フォトニック 結晶における電界分布

や発振器への応用にも期待が持てる結果が得られた。 続いて、アルミナ製フォトニックフラクタルに対する テラヘルツ波の透過スペクトルを図8に示す。周波数 0.289THzにおいて、透過率の急激な減衰が生じてい る。構造体を形成していているアルミナの誘電体損失 は、この周波数領域において0.01以下であり、材料に よる電磁波吸収が生じているとは考えにくい。減衰ピ ークの周波数における電界強度分布をTLMシミュレ ーションにより解析すると、図9に示すようにフラク タル構造内部の誘電体領域において、電磁波の共振が 起こりエネルギーの集中が生じているのが分かる。セ ラミックス製フォトニックフラクタルにより電磁波の 局在が生じ、内部で振動を繰り返す過程において全方 位にエネルギーが散乱するため、結果として透過率の 減衰が観察されると考えられる。これまで我々の研究 グループにより、様々な寸法および誘電率を有するメ ンジャースポンジ型のフォトニックフラクタルが作製 され、電磁波の局在波長を見積もる実験式が提案され ている。自己相似性を有するフラクタル構造は、非整 数の構造次元を有しており(1)式で示されるフラク タル次元がその値となる。メンジャースポンジ型のフ ォトニックフラクタル対して閉じ込め効果が生じる電 磁波の波長は、構造体の寸法と有効誘電率を用いて (2)式で表されることが分かった。有効誘電率は(3) 式のように複合側を用いて計算される。さらに媒質の 体積率はフラクタル幾何学を反映した(4)式から得 られることが分かっており、このことからも電磁波の 局在とフラクタル構造の関連性が示唆されている。ア ルミナ製メンジャースポンジ構造に対して、以上の関 係式を適用すると、局在周波数は0.279THzと見積も られ、実測結果と良い一致を示すため、一連の研究結



図8 アルミナ製メンジャースポンジ型フラクタル構 造のテラヘルツ波特性



果との整合性が確認された。フォトニックフラクタル の誘電体自己相似構造によって,電磁波エネルギーの 集中が示されたことから,テラヘルツ波の受信素子へ の応用が期待できる結果となった。

今後の研究の見通し

本研究では、セラミックス製フォトニックフラクタ ルおよびフォトニッククリスタルを作製し、ミリ波領 域の電磁波の中で近年注目を集めるテラヘルツ波の伝 播特性や共振挙動について研究を行った。マイクロ光 造形法によりアルミナ製ナノ粒子を分散した高分子材 料を用いて微細な3次元構造体を形成し、脱脂および 焼結処理を施すことで、フルセラミックス構造へと転 換することにも成功した。アルミナ製フォトニックク リスタルでは、ダイヤモンド型の格子構造が精密に実 現されており、テラヘルツ波領域におけるバンドギャ ップの形成も確認された。誘電体の3次元格子による 電磁波の回折効果が発現した結果であり、効率の良い 電磁波の制御構造として応用が期待できる。双晶型の ダイヤモンド構造は電磁波長選択型の共振器および発 振器としてのデバイス化が目標である。一方、アルミ ナ製フォトニックフラクタルの作製では、メンジャー スポンジ型の自己相似構造がマイクロメータオーダで 実現された。電磁気シミュレーションにより、内部に 電磁波を強く共振させることも確認されている。微小 なフォトニックフラクタルを配列させてアレイ構造を 形成し、テラヘルツ波を効率良く受信するなどの工夫 を行えば、新しい形態の平面アンテナへの応用などが 期待できる。今後はセラミック製フォトニックフラク タルおよびクリスタルの発現する電磁波の受信および 発振特性を積極的に活用した、テラヘルツ波制御デバ イスの試作などに取り組んで行きたいと考えている。

本研究に関する発表論文・学会発表等

<査読付論文>

- E. Semouchkina, Y. Miyamoto, <u>S. Kirihara,</u> G. Semouchkina, M. Lanagan, "Analysis of Electromagnetic Response of 3-D Dielectric Fractals of Menger Sponge Type", IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 55 (2007) 1305-1313.
- 2) W. Chen, S. Kirihara, Y. Miyamoto, "Fabrication and

Measurement of Micro Three-Dimensional Photonic Crystals of SiO_2 Ceramic for Terahertz Wave Applications", Journal of the American Ceramic Society, 90 (2007) 2078-2081.

- 3) <u>S. Kirihara,</u> M. W. Takeda, K. Sakoda, K. Honda, Y. Miyamoto, "Strong Localization of Microwave in Photonic Fractals with Menger-sponge Structure Journal of European Ceramic Society", 26 (2006) 1861-1864.
- 4) H. Mori, <u>S. Kirihara</u>, M. W. Takeda, K. Sakoda, Y. Miyamoto, "Fabrication of Three-dimensional Ceramic Photonic Crystals and their Electromagnetic Properties", Journal of European Ceramic Society 26 (2006) 2195-2198.
- 5) Z. Liu, <u>S. Kirihara</u>, Y. Miyamoto, D. Zhang, "Microwave Absorption in Photonic Crystals Composed of SiC/Resin with a Diamond Structure", Journal of the American Ceramic Society, 89 (2006) 2492-2495.
- 6) Y. Miyamoto, <u>S. Kirihara</u>, M. W. Takeda, "Localization of Electromagnetic Wave in 3D Periodic and Fractal Structure", Chemistry Letters, 35 (2006) 342-347.
- <図 書>
- 1) <u>桐原聡秀</u>,宮本欽生:「フォトニック結晶技術の応用」, シーエムシー出版, (2007) 80-90.
- 相原聡秀,宮本欽生:「新機能微粒子材料の開発とプロセス技術」、シーエムシー出版、(2006) 243-257.
- 3) <u>桐原聡秀</u>, 宮本欽生:「ナノパーティクルテクノロジ ーハンドブック」, 日刊工業新聞社, (2006) 355-358.

<招待講演>

- S. Kirihara, Y. Miyamoto, "Electromagnetic Properties of Ceramic Photonic Fractals and Crystals", International Workshop on Advanced Ceramics, Nagoya (2006) 10/30-11/2.
- 相原聡秀,宮本欽生:「光造形法によるセラミック製 フォトニックフラクタルおよびクリスタルの創製」, 第19回日本セラミックス協会秋季シンポジウム,山梨 (2006) 9/19-21
- 3) <u>S. Kirihara</u>, Y. Miyamoto, "Emission Control of Electromagnetic Wave by Using Diamond Photonic Crystals with Lattice Spacing", International Conferences on Modern Materials & Technologies, Sicily (2006) 6/4-9.

アンチセンス医薬品用ナノドラッグキャリアの粒子設計

05129

研究代表者	愛知学院大学・薬学部	准孝	牧授	山	本	浩	充	Hiromitsu Yamamoto
共同研究者	愛知学院大学・薬学部	助	教	\square	原	耕	平	Kohei Tahara
共同研究者	愛知学院大学・薬学部	教	授	Ш	島	嘉	明	Yoshiaki Kawashima

Recently, many nonviral vectors modified with cationic lipids, cationic polymers, etc. for facilitating gene therapy have been reported. However, those nonviral vectors with cationic materials require improved stability, longer duration of gene expression, and reduced cytotoxicity. We found that nucleic acid, which was not dispersed in the organic solvent, could be dispersed by forming a complex with cationic lipid. Using this phenomenon, polynucleic acids for gene therapy (plasmid DNA, antisense oligonucleotide, small interfering RNA, etc.) can be encapsulated into the matrix of the biodegradable polymer particles which is poly-lactic-glycolic acid (PLGA) with the emulsion solvent diffusion method. The advantages of this preparation method are its simple process and avoidance of an ultrasonication process for submicronization of particles. Furthermore, by modification of nanoparticulate surface by chitosan or TweenR 80 (polysorbate 80), the nanospheres show better cellular uptake and different gene therapeutic effects compared with conventional vectors due to their improved adherence to cells and sustained release of polynucleic acid in the cells. In conclusion, surface modified PLGA nanospheres can possibly be applied in nonviral vectors for gene therapy.

研究目的

種々の疾病の原因が遺伝子レベルで明らかにされる のに伴って、治療法も対症療法や酵素補充療法などの タンパク質レベルの制御から、メッセンジャーRNA (mRNA)やDNAレベルでの制御を目的とした遺伝子 の治療へと進歩しようとしている。

遺伝子治療法の成功の鍵を握るのは,治療用遺伝子 を標的細胞へ送り込むベクター技術であり,ベクター には,細胞を傷つけることなく,効率よく目的遺伝子 を標的の細胞内に直接導入できる能力が要求される。 遺伝子導入効率の高いベクターとして,ウイルス性ベ クターが研究されているが,ウイルス特有の細胞への 感染能力を利用しているため,ベクター中から増殖能 力を有するウイルスゲノムを完全に除外する保証が得 られないこと,ウイルス由来タンパクの発現に起因す る免疫反応が惹起すること,導入遺伝子を含むウイル スゲノムを染色体に組み込む際に他の遺伝子発現に影 響を与える可能性があることなどの欠点が指摘されて いる。また,米国において臨床試験中に死者が出たり, 白血病様症状を呈したりしたこともあり,現在では, 臨床への応用が厳しく制限されている。

このため、より安全性が高く、汎用性に優れる非ウ イルスベクターの開発が強く望まれている。非ウイル スベクターは、人工的な基剤を遺伝子キャリアとして 用いるため、ウイルスベクター特有の感染性を有しな いという利点を有している。遺伝子キャリアには、カ チオン性のリポソームやリピッドエマルションといっ た脂質分散系の利用(リポプレックス)や静電気的相 互作用によりカチオン性ポリマーとDNAから形成さ れる複合体の利用 (ポリプレックス). ポリマー内に DNAを封入したマイクロスフェア, ナノスフェアな どのポリマー微粒子の利用が挙げられる。これらキャ リアを用いることで、DNAの血中での安定性を確保 し、更に分子修飾を施すことにより、体内動態や細胞 内動態を制御する試みも報告されている。一方、非ウ イルスベクターの欠点として、ウイルスベクターに比 べて遺伝子導入効率が低く、非分裂期細胞における遺 伝子発現がほとんど不可能なことから、これらを克服 すべく、非ウイルスベクターの開発研究が盛んに進め られている。

また近年では、癌遺伝子のように変異によってその 機能が異常に亢進する場合や異常なタンパク質が産生 されて生じる疾病などには、疾病関連因子のmRNA を選択的にブロックまたは切断するアンチセンスオリ ゴヌクレオチド、デコイオリゴ核酸、リボザイムや、 siRNA (small interfering RNA) などのオリゴ核酸に よる遺伝子治療が有効であると考えられている。特に 3'側に2塩基長い21塩基程度の2本鎖RNAである siRNAの遺伝子発現抑制活性は、アンチセンスDNA やリボザイムと比較すると、100~1,000倍強いと言わ れており、2001年にTuschlらが報告して以来、オリ ゴ核酸を使った遺伝子発現制御による疾患治療の可能 性が大きく広がった。上述した非ウイルスベクターは これらオリゴ核酸の細胞内導入においても有効である ことが多数報告されている。

我々は、これまでに、ペプチド性医薬品の薬物キャ リアとして生体適合性、生体内分解性に優れた乳酸・ グリコール酸共重合体(PLGA)を用いたサブミクロ ンサイズのナノスフェアの開発に成功し、種々の検討 を行ってきた。さらに、ナノスフェアの粒子表面をキ トサンで修飾することにより、粘膜付着性、粘膜侵入 性が向上し、ペプチド性医薬品の吸収量の増大、薬理 効果の持続化が可能となることが明らかとなった。

本研究では、遺伝子の細胞内取り込み及び発現効率 の向上を目的とし、遺伝子キャリアとしてPLGAナノ スフェアを用い, さらにその粒子表面をポリマーで修 飾した, 遺伝子送達用非ウイルスベクターの開発を試 みた。

研究成果の概要

1. 実験方法

アンチセンスオリゴ核酸封入PLGAナノスフェアの調製

2%PVA溶液25mLと0.1%のキトサンを溶解した 100mM酢酸緩衝液 (pH4.4, 25mL) または2% Tween80溶液を等量混合し,外相とした。この外相 中に,700rpmで撹拌下 (スリーワンモーター1200G, HEIDON),100mgのPLGAをアセトン2mL中に溶解 したポリマー溶液とアンチセンス核酸溶液との混合溶 液を,ペリスタポンプ (PERISTA1200G,アトー) を用いて滴下した (2mL/min)。得られた懸濁液中に 残存する修飾に用いられなかったポリマーを取り除く ため,ナノスフェアを遠心分離 (20,000rpm,4℃, 10min)した。得られたペレットをMilliQ水 10mLに 再懸濁し,凍結乾燥保護剤として任意の濃度のマンニ トール溶液を10mL加え,24時間凍結乾燥 (EYELA, FD-81型,東京理化器械)した。

1.2 PLGAナノスフェアのオリゴ核酸封入率測定

調製したオリゴ核酸封入PLGAナノスフェア10mg に、アセトニトリル1mLを加え、タッチミキサー (3min)を用いて溶解させた。さらにこの中に、SDS を0.1%含む酢酸緩衝液(pH4.4) 0.5mLを加え、再び タッチミキサーにて分散させた。遠心分離 (15,000rpm、4℃,10min)し、採取した上澄み中の オリゴ核酸を、OliGreen ssDNA Quantitation kit (Molecular Probes)を用いて蛍光光度計(F-3010, 日立製作所)により定量した(励起波長:500nm、蛍 光波長:525 nm)。

1.3 PLGAナノスフェアからのsiRNA放出試験

Cy3標識siRNA封入PLGAナノスフェア10mgをPBS (pH7.4, オートクレーブ滅菌済) 5 mLに分散させた。 恒温水浴 (TAIYO incubator M-100D, TAITEC) 中にて振とう (37°C, 60strokes/min) し,経時的に 500 μ Lずつサンプリングし,遠心分離 (20,000rpm, 4℃, 10min) し,上清中のCy3の蛍光強度を蛍光光 度計(F-3010,日立製作所)により定量した(励起 波長:550 nm,蛍光波長:565nm)。

1.4 A549細胞におけるオリゴ核酸の細胞内取り込み 実験

A549細胞を1×10⁵cells/mLで播種する。CO₂インキ ユベーター(37℃, 5%CO₂)内で24時間培養後, A549細胞が70%コンフルエントになったところで, 培養液を吸引除去し, 無血清DMEMに分散させた各 種オリゴ核酸封入PLGAナノスフェアおよびCy3標識 siRNA封入蛍光標識PLGAナノスフェアを添加した。 添加4時間後に吸引除去し,冷却したPBSで洗浄(3回) し,視覚的又は定量的評価実験に供した。

1.5 共焦点レーザー顕微鏡による細胞内取り込みの 視覚的評価

A549細胞をLab-Tek II chamber slideに1×10⁶ cells/ mLで播種後,1.4に準じて細胞内取り込み実験を行っ た。細胞を洗浄後,細胞を固定化するため4%ホルム アルデヒド(0.4mL/slide)を添加し,静置した(4C, 10min)。PBSで3回洗浄後,SlowFadeR Gold antifade reagent (インビトロジェン)を添加し,共焦点レー ザー走査顕微鏡 (LSM510, ZEISS社)を用いて観察 した。

1.6 オリゴ核酸の細胞内取り込み定量法

1.4に準じた細胞取り込み実験後,NaOH (1N) 200 μ Lを加え、15分間静置し、細胞を溶解した。細 胞溶解液に200 μ Lの0.1%のSDSを含むPBS溶液を添 加し、1時間振とう後、アンチセンスオリゴDNAは マイクロプレートリーダー(CytoFluorTM2350, MILLIPORE)による蛍光強度測定によって、siRNA はフルオロイメージアナライザー(FLA-5100, FUJIFILM)により得られたイメージを、Multi Gauge Ver3.0(FUJIFILM)で数値解析し、定量に用 いた。また、細胞溶解液を100 μ L分取し、不溶性物 質を遠心分離(14,000rpm、4℃、10min)した後、 BCA protein assay kit(Pierce)を用いて細胞タンパ ク量を測定し、単位タンパク量に対する細胞内取り込 み量を算出した。

1.7 細胞増殖抑制評価法(MTS法)

細胞増殖抑制試験を, CellTiter 96 AQueous One

Solution Reagent (Promega)を用いて行った。96穴 プレートに1×106cells/mLのA549細胞を播種する。 24時間後,A549細胞が70%コンフルエントになった ところで,培養ディッシュから細胞培養液を吸引除去 し,サンプルを懸濁させた無血清DMEMを添加した。 4時間インキュベートした後,オリゴ核酸サンプルを 吸引除去した。さらにDMEMを添加して24時間イン キュベートした後,細胞培養液0.1mLとMTS試薬 20µLを96穴プレートに加えた。1時間後,マイクロ プレートリーダー (CORONA electric) にて492nmの 吸光度を測定した。サンプルを投与していない細胞の 吸光度を基に,細胞生存率を算出した。

2. 結果と考察

アンチセンスDNA及びsiRNA封入PLGAナノス フェアの調製

我々はこれまでに、カチオン性脂質であるDOTAP と複合体を形成させることで核酸を有機溶媒中に分子 状に分散させることに成功し、これにより核酸の分解 を引き起こす様な高剪断力を必要としない水中エマル ション溶媒拡散法で、pDNAを封入したPLGAナノス フェアを調製できることを明らかにしてきた¹⁾。

オリゴ核酸やsiRNAは,pDNAと比べ分子量が著し く小さく,物理化学的に非常に不安定である。そこで, これらアンチセンス核酸について,pDNAと同様に, 水中エマルション溶媒拡散法を用にてPLGAナノスフ ェア内に封入可能かどうか,また,どの様な因子が封 入効率に影響を及ぼすのかについて検討した。

カチオン性物質との複合体を形成させず,オリゴ核 酸単独でエマルション溶媒拡散法により粒子調製を行 ったところ,pDNAの場合と同様に封入率は1%以下 となり,ほとんど封入することができなかった。オリ ゴ核酸は水溶性のアニオン性高分子であるため, PLGAとの相互作用が弱く,ほとんどのオリゴ核酸が 外水相中に漏出したと考えられた。pDNAでの検討で 見いだしたカチオン性脂質であるDOTAPと複合体を 形成させる手法により,アンチセンスDNA及び siRNAのPLGAナノスフェアへの封入率は向上し,ア ンチセンスDNA,siRNAの封入率はそれぞれ55.5, 34.3%となった。これは,複合体を粒子調製に用いる ことにより,オリゴ核酸の強い負電荷が中和されると ともに,疎水性が強くなることで,有機溶媒中での親 和性,分散性が向上したこと,PLGAとの疎水的な相 互作用が働くこと等により、効率よくポリマーマトリ ックス内に封入できたためと考えられた。また得られ た粒子のゼータ電位は負の値を示し、DOTAP複合体 は粒子表面にはなく、ナノスフェア内部に封入されて いることが確認された。

2.1.1 表面修飾オリゴ核酸封入PLGAナノスフェアの 調製

ナノスフェアの表面を機能性物質で修飾することに より、ナノスフェアに新たな機能を賦与することがで きる。そこで、水中エマルション溶媒拡散法によるア ンチセンスDNA及びsiRNA封入PLGAナノスフェア 調製の際の外相にPVA-キトサン,及びPVA-Tween80混合水溶液を使用してナノスフェアを修飾 し、得られたPLGAナノスフェアの粒子物性を評価し た。アンチセンスDNA及びsiRNAはいずれも、キト サン溶液を用いて調製したナノスフェアのゼータ電位 は正の値を示し、 粒子表面がキトサンで修飾されてい ることが確認された。さらに、粒子径も未修飾ナノス フェアに比べ増大する傾向を示した。これは、粒子表 面がキトサンで修飾されることによりポリマー層が形 成されたためと考えられた。また、キトサン修飾を行 った粒子の封入率は、未修飾粒子に比べ、高い値を示 した。これは、良溶媒を滴下後、形成されるエマルシ ョン滴表面に吸着したキトサンが、オリゴ核酸の外水 相への漏出を抑制したためと考えられた。

一方, Tween 80で表面修飾したオリゴ核酸封入 PLGAナノスフェアは, 未修飾のものと比べ, 封入率 が低下する傾向が見られた。外水相に界面活性剤であ るTween80を添加することにより, 疎水化したオリ ゴ核酸のPVA-Tween80水溶液中での溶解度が上昇 し, オリゴ核酸の外水相中への漏出が増加したためと 考えられた。

2.1.2 カチオン性物質の濃度が粒子物性に及ぼす影響

カチオン性脂質であるDOTAPとオリゴ核酸の比率 を変えると、複合体の電荷、ならびに疎水性(脂溶性) が変化し、粒子物性ならびに封入率に影響を及ぼすと 考えられる。そこで、複合体におけるDOTAP量の割 合を変化させ、複合体自体の物性評価及び、複合体を 封入したPLGAナノスフェアの物性に及ぼす影響を検 討した。

カチオン性脂質とオリゴ核酸の比率を変えたアンチ

センスDNA及びsiRNA/DOTAP複合体を用いて調製 したPLGAナノスフェアの粒子径, ゼータ電位を**Fig.1** に示す。DOTAPのアミノ基の窒素とDNAのリン酸 基との比(N/P比)が1以上の時, すなわちDOTAP/ AS-ODN複合体の重量比が2.3以上, DOTAP/siRNA 複合体の重量比が2.1以上の時, ゼータ電位が正の値 にシフトした。これはオリゴ核酸のリン酸基と相互作 用していない, DOTAP由来のフリーなアミノ基の数 が増加したためと考えられた。また今回得られたオリ ゴ核酸を封入したPLGAナノスフェアの粒子径は約 300nmで, 複合体の粒子径が約200nmであることから, 高分子マトリックス中に複合体は1から2個封入され ていることが示唆された。

また封入率は、DOTAPを高濃度で添加して複合化 させることにより、増加した(Fig. 1)。これは DOTAP/オリゴ核酸複合体の疎水性が増大し、PLGA との相互作用が強まったためと考えられた。





2.1.3 カチオン性物質の種類が粒子物性に及ぼす影響

オリゴ核酸をカチオン性脂質であるDOTAPと複合 体を形成させることで、PLGAナノスフェアへの封入 率が向上することを明らかにした。DOTAPのアルキ ル鎖はC17と長く脂溶性が高い。一定のN/P比におけ るpDNA、AS-ODN、siRNAの封入率を比較すると、 サイズの小さいsiRNAが最も高い封入率であった。 DOTAPよりもアルキル鎖の短いカチオン性脂質を用 いれば、複合体のサイズが小さくなり、封入率が向上 することが期待される。そこで、オリゴ核酸として siRNAを用い、DOTAPよりもアルキル鎖の短い DDABを用いてオリゴ核酸封入PLGAナノスフェアの 調製を行い、カチオン性脂質のアルキル鎖長が粒子物 性に及ぼす影響を検討した。Fig. 2に本項でカチオン 脂質として用いたDOTAP、DDABの構造を示す。 アルキル鎖長は短いものの,DDAB/siRNA複合体の粒子径,ゼータ電位は,DOTAP複合体の場合とほ ぼ同じであった(Fig. 3)。しかしDDABを用いた際 のsiRNAのPLGAナノスフェアへの封入率はカチオン 性物質を用いずに粒子調製した場合とほぼ同じ値であ り,ほとんどsiRNAを封入することができなかった (Fig. 4)。DDABを用いた場合にsiRNAを粒子内部に 封入することが出来なかった原因を明らかにするた め,エチジウムブロマイド蛍光消失法を用いて,カチ オン性リポソームと,オリゴ核酸の凝集の程度を比較 することを試みた(Fig. 5)。

siRNAとDOTAPの複合体は、DDABと比較して、 いずれのN/P比においても、低い蛍光強度を示したこ とから、DOTAP複合体のほうがsiRNAとよりコンパ クトに凝集していることが明らかとなった。DDABと siRNA複合体は凝集の程度が低いため、複合体を有機 溶媒へ添加すると複合体が弛緩、または解離してしま

a) DDAB



b) DOTAP



Fig. 2 Structure of cationic lipid.

- a) Didodecyldimethyl ammonium bromide (DDAB)
- b) N- [1-(2,3-Dioleoyloxy)propyl] -N, N, N-trimethyl ammonium chloride (DOTAP)



Fig. 3 Particle size and zeta potential of cationic lipid/oligonucleotide complex.



Fig. 4 Effect of Cationic lipid/siRNA weight ratio on encapsulation efficiency of PLGA NS.





* The value of 100% is attributed to the fluorescence siRNA with EtBr

Relative fluorescence (%) =
Pluorescence of siRNA solution
x100

い, siRNAの外水相中への漏出が増加したこと, さら にアルキル鎖長が短く水相に分配しやすくなったこと により, siRNAのナノスフェアへの封入率が低下した と考えられた。

2.2 PLGAナノスフェアからの核酸放出挙動

微粒子からの薬物放出挙動は,内封した薬物の有効 性を高める上でも重要である。そこで,ナノスフェア からの核酸放出挙動について評価した。

2.2.1 オリゴ核酸封入PLGAナノスフェアからのオリ ゴ核酸放出挙動

siRNAを封入した未修飾PLGAナノスフェアを用い

て、その放出挙動を調べた。試験液には、pH7.4 リン 酸緩衝液(37℃)を用いた(Fig. 6)。いずれの粒子に おいても、初期バーストがみられた後、徐々にsiRNA が放出された。これは、粒子表面近傍に存在する siRNAが、初期バーストとして放出され、粒子径の減 少により比表面積が増大したことに起因すると考えら れた。初期バーストに続く徐放部は、内部に存在する siRNAが時間の経過と共に拡散し放出されたと考えら れる。siRNAをキトサン修飾PLGAナノスフェア表面 に吸着させたsiRNA/NS複合体では、90%以上の siRNAが24時間以内放出され、放出制御ができていな かった。siRNAを高分子マトリックス内部に封入する ことで、このような初期バーストを抑制することがで きた。またキトサン修飾ナノスフェアの初期バースト の割合は、前項で示したpDNAの放出挙動と同様に、 未修飾PLGAナノスフェアに比べ抑制された。これは、 キトサン修飾したsiRNA封入PLGAナノスフェアで も、粒子表面のキトサンが、粒子表面に吸着あるいは 粒子表面近傍に内封されているsiRNAと相互作用する ことで、バーストが抑制できたと考えられた。

A549細胞を用いたアンチセンスオリゴヌクレオ チド及びsiRNA封入PLGAナノスフェアのin vitro 評価

アンチセンスDNAやsiRNAは,目的の遺伝子と相 補的な配列を持ち,その遺伝子の発現を抑止する。こ の遺伝子発現を効率良く抑制できれば,多くの疾患の 治療に適応可能である。そこで,A549細胞を用いて,





アンチセンスDNA及びsiRNAを封入したPLGAナノ スフェアの細胞内取り込み実験,細胞増殖抑制効果, タンパク質産生抑制効果について評価を行った。

2.3.1 アンチセンスDNA封入PLGAナノスフェアのin vitro評価

2.3.1.1 共焦点レーザー走査顕微鏡を用いた細胞内取 り込みの視覚的評価

FITC標識アンチセンスDNAを封入したPLGAナノ スフェアの細胞内取り込みを,共焦点レーザー走査顕 微鏡を用いて視覚的に評価した(Fig.7)。カチオン性 脂質などと複合化していないNaked AS-ODNでも細 胞内に蛍光は観察されたが,蛍光強度は非常に弱く, 微量しか細胞内に移行していなかった。AS-ODNは 物理化学的にはアニオン性の水溶性高分子であり,ア ニオン性の水溶性高分子は細胞膜透過性が著しく低 く,さらに細胞内外に豊富に存在するDNase,RNase といった核酸分解酵素(ヌクレアーゼ)によって容易 に分解される。このため,Naked AS-ODNの細胞内



Fig. 7 Confocal laser microscopic images of A549 cells incubated with different FITC labeled AS-ODN preparations for 4 h Green; FITC labeled AS-ODN. への取り込み量が低かったと考えられる。またFITC の細胞内の蛍光強度は、未修飾の粒子より、キトサン 修飾PLGAナノスフェアのほうが強く、キトサン修飾 を施すことにより細胞内への取り込みが促進されるこ とが示唆された。これは、キトサン修飾PLGAナノス フェアが、正のゼータ電位を有し、負に帯電している 細胞表面との間に静電気的相互作用が生まれ、細胞表 面へ集積し、より多くの粒子が細胞内へ取り込まれた ためと考えられた。DOTAP/AS-ODN複合体もキト サン修飾PLGAナノスフェアと同様、正のゼータ電位 を有するため、複合体が細胞表面へ吸着しやすくなり、 強い蛍光強度が観察された。

2.3.1.2 アンチセンスオリゴヌクレオチドの細胞内取 り込みの定量的評価

細胞内に取り込まれたFITC標識AS-ODNを定量 し、PLGAナノスフェアによるAS-ODNの細胞内送達 性について評価した。AS-ODN添加後の細胞培養時 間は、共焦点レーザー顕微鏡観察と同様に4時間とし た。

細胞培養液中のAS-ODN濃度を変化させた時の, 細胞内取り込み量変化をFig.8に示す。いずれの粒子 においても,細胞への添加濃度上昇に伴い,AS-ODNの細胞内取り込み量は,上昇した。また前項の 結果と同様に,未修飾よりもキトサン修飾を施した PLGAナノスフェア内に封入したAS-ODNのほうが, より細胞内に取り込まれていることが定量的にも示さ れた。



Fig. 8 Cellular uptake of the different FITC labeled AS-ODN preparations on A549 cells.

- 2.3.2 siRNA封入PLGAナノスフェアのin vitro評価
- 2.3.2.1 共焦点レーザー顕微鏡を用いた細胞内取り込 みの視覚的評価

粒子の蛍光マーカーである6-クマリンとCy3標識したsiRNAを共にPLGAナノスフェア内に同時に封入して細胞内取り込み実験を行い,siRNAと粒子の取り込み挙動を,共焦点レーザー走査顕微鏡を用いて視覚的に評価した。(Fig. 9)。比較に用いた粒子は,未修飾 PLGAナノスフェア,キトサン修飾PLGAナノスフェ ア,siRNAを粒子表面に吸着させたsiRNA/キトサン 修飾PLGAナノスフェア複合体の3種類である。また, siRNA最終濃度が50nMとなるように細胞にナノスフ ェアを投与し,4時間インキュベートした培養細胞を, 観察用試料とした。

Cy3-siRNAと、6-クマリン、即ちナノスフェアの 両蛍光が、いずれのナノスフェアを投与した細胞にお いても同じ場所に観察されることから、siRNAは PLGAナノスフェアに封入された状態で細胞内に取り 込まれていることが明らかとなった。また、Cy3の蛍 光は、未修飾のナノスフェアよりも、キトサン修飾 PLGAナノスフェアの方で明るく観察され、キトサン 修飾したナノスフェアを用いることにより、粒子自身 の取り込み量が増加し、siRNAをより効率良く細胞内



Fig. 9 Confocal laser microscopic images of A549 cells incubated with different Cy3 labeled siRNA preparations for 4 h. Green; 6-coumarin Red; Cy3 labeled siRNA

へ送達することができた。

2.3.3 siRNAの細胞内取り込みの定量的評価

siRNAの細胞内取り込みについて定量的な評価を行った。インキュベート時間は粒子並びにsiRNA添加後4時間とした。

細胞培養液中のsiRNA濃度を変化させた時の,細胞 内取り込み量変化をFig. 10に示す。いずれの粒子にお いても,細胞への添加濃度上昇に伴い,siRNAの細胞 内取り込み量は,上昇した。また前項の結果と同様に, 未修飾よりもキトサン修飾を施したPLGAナノスフェ ア内に封入したsiRNAのほうが,より細胞内に取り込 まれていることが定量的にも示された。しかし, 25nM以上では,siRNAの取り込み量がプラトーに達 していた。これは,第1章にて明らかにしたように, キトサン修飾ナノスフェアの細胞内取り込み量が濃度 の上昇に伴って飽和することに起因すると考えられ る。





2.4 ウエスタンブロット法によるタンパク質産生抑 制評価

RNA干渉(RNAi)を誘導して標的遺伝子の発現の みを特異的に抑制しうるsiRNAは,従来のアンチセン ス法に比べて,標的mRNAを切断する効率が高く, 低濃度で効果が得られ,また配列を比較的容易に選択 できることから,最も盛んに研究がなされ,医薬品と しての開発も始まっている。

そこでsiRNAを封入したPLGAナノスフェアを用い て、細胞内取り込み、細胞増殖抑制効果、タンパク質 産生抑制効果について評価し、その有用性に関して検 討した。

PLGAナノスフェア内に封入したsiRNAによる目的 タンパク質のノックダウンを、ウエスタンブロット法 を用いて定量的に評価した(Fig. 11)。ターゲット遺 伝子はPKC-aとした。DOTAP/siRNA複合体や siRNAを粒子表面に吸着させたsiRNA/NS複合体は初 期に強いタンパク産生抑制効果を示したのに対し,キ トサン修飾PLGAナノスフェアでは,他の系とは異な ったパターンを示し,5日後にピークが現れた。これ はキトサン修飾PLGAナノスフェアが細胞内に取り込 まれた後,持続的に細胞内においてsiRNAを放出し, 長期間mRNAを分解したためと考えられた。また siRNAを表面に吸着させたキトサン修飾PLGAナノス フェアでは持続的な効果は認められなかった。



Fig. 11 Effect of the different siRNA preparations on the expression of PKC- *a* in A549 cells.

2.5 MTSアッセイによるナノ粒子の細胞毒性評価

薬物担体として用いるナノ粒子は、生体内に投与す るため、高い安全性が保証されなければならないが、 用いられる基材や添加剤の種類、調製条件などによっ ては毒性を示すことが問題視される。例えば、サブミ クロンオーダーのTiO₂粒子を量子効果が期待される ナノオーダーまで微細化すると、比表面積の増加など の効果により極めて高い機能性を発揮し、新たな応用 展開が期待されている。反面TiO₂はこれまで低毒性 とされてきたが、ナノ粒子化によって細胞毒性が発現 するとの報告もなされるようになった。また、コア粒 子の基剤は安全性が高い材料であっても、表面修飾法 などにより表面特性が変わることで毒性が表れること も懸念される。そこで、MTS試験を用い、細胞毒性 評価を行った。

2.5.1 表面修飾剤溶液の細胞毒性評価

キトサンのようなカチオン性物質や,Tween 80の ような界面活性剤は,稀に高い細胞親和性などに由来 する細胞毒性を示す場合がある。そこで,今回PLGA ナノスフェアの表面修飾剤として用いたキトサン, Tween 80の水溶液を用いて,その細胞毒性について 評価を行った(Fig. 12)。いずれの表面修飾剤におい ても、0.05%の低濃度で細胞毒性評価を行った場合、 毒性は認められなかったが、0.05%以上の濃度では細 胞生存率は60%以下となり強い細胞毒性が観察され た。これらの結果から、キトサンやTween 80を生体 に投与する際、極力低濃度で使用する必要性が示唆さ れた。



Fig. 12 Effect of chitosan and Tween 80 concentration on cytotoxicity with A549 cells.

2.5.2 表面修飾PLGAナノスフェアの細胞毒性評価

キトサン修飾及びTween 80修飾PLGAナノスフェ アについての細胞毒性評価を行った。

表面修飾PLGAナノスフェアが細胞毒性に与える影響を検討した結果をFig. 13に示す。Fig. 12において, キトサンやTween 80水溶液は強い細胞毒性を示すこ とが明らかとなったが,これらのポリマーを表面修飾 剤として用いた表面修飾PLGAナノスフェアにおいて は,細胞毒性は認められなかった。粒子調製時の外水 相にキトサンやTween 80のような表面修飾剤を添加 するが,未封入の薬物を除去する遠心分離操作によっ てその大部分は除去され,粒子表面に吸着している表 面修飾剤が細胞内取り込み向上などナノスフェアの機 能を高めることとなる。キトサンやTween 80では, 粒子表面に残存する量が細胞生存率には影響しない程



Fig. 13 Cytotoxicity of surface modified PLGA NSwith A549 cells.

度の非常に少ない量でも粒子の細胞内取り込みを向上 させうることが示唆された。

3. まとめ

以上の結果から, エマルション溶媒拡散法を適用す ることにより, 遺伝子を不安定化するような製造プロ セスを必要とせずに, 高分子マトリックス中に種々の アンチセンス核酸(アンチセンスオリゴヌクレオチド, siRNA)を高効率に封入することに成功した。さらに 粒子表面を機能性ポリマーで修飾することにより, 細 胞内送達, 細胞内動態を制御することが可能であった。 この粒子は放出制御機能を有することから, これまで の非ウイルスベクターとは異なるパターンの作用を示 し, さらに安全性も高く, 核酸医薬の新たな展開を期 待させるものである。

参考文献

 Tahara K, Yamamoto H, Takeuchi H, Kawashima Y., Development of gene delivery system using PLGA nanospheres, Yakugaku Zasshi. 127,1541-1548 (2007).

超臨界抽出法を用いた微細孔ゼオライト粒子膜の合成

Synthesis of micropore zeolite membranes with supercritical extraction method

06102

研究代表者 宇都宮大学大学院工学研究科物質環境化学専攻 助教佐藤 剛 史 Takafumi Sato

Synthesis of zeolite membrane was examined by the supercritical extraction method that is the template of zeolite being extracted with supercritical methanol and carbon dioxide mixtures. At first, ZSM-5 particles were synthesized with supercritical extraction method. The shape of zeolite particles remained itself after the supercritical extraction with methanol-carbon dioxide mixtures, whereas the particle was broken after the supercritical methanol only. The template was extracted above 250 °C with supercritical methanol-carbon dioxide mixture while no template was extracted with supercritical carbon dioxide carbon dioxide only, which means that the extraction of template was promoted with polar solvent such as methanol in addition to carbon dioxide. Next, ZSM-5/Silicalite composite membrane was synthesized by the supercritical extraction method with methanol-carbon dioxide mixtures. The hydrogen permeated through the membrane whose extraction temperature was above 200 °C. The increase in extraction temperature increased the permeance. The permeance was significantly lower than the membrane obtained with calcinations of template. Further, the permeance of n-butane and isobutene for the membrane obtained with supercritical extraction method was different from those obtained with calcination of template. The supercritical extraction method for zeolite membrane achieved the formation of membrane containing a lot of template and this membrane shows distinctive properties such as permeance which was different from the membrane obtained with calcination of template.

研究目的

触媒膜を用いた膜反応プロセスは,化合物の選択的 膜透過を利用して分子レベルでの反応制御を行い,目 的生成物を選択的に製造する新たな高効率・高選択性 の化学反応プロセスである。現在,触媒膜の一つとし てゼオライト膜の開発が進められている。ゼオライト は,分子サイズに近いアルミノケイ酸骨格からなる細 孔を有しており,分子ふるい機能を持つことで知られ ている。 例えばその一種であるZSM-5は、細孔径がベンゼ ン環程度の0.54nmであり、p-キシレンが透過する一 方,o-,m-キシレンが透過しにくい特徴を持つ。 ZSM-5膜にてキシレン異性化反応を行うと、反応サ イトは細孔内に限定され、粒子状のゼオライトに比べ て高い生成物選択性が得られる。

ここで,ステンレス等の多孔質支持体上へゼオライト膜を製膜する際の一般的手法を説明する(図1)。 まず,支持体をシリカ・アルミナゲルに浸し,この状態で200℃程度での水熱処理を行い,支持体上に結晶



図1 一般的なゼオライト膜合成手法(シリカライト 膜)

を析出させ膜とする。この際、(C₃H₇)₄N-OH(TPAOH) 等のかさ高い有機塩基(テンプレート)をゲル中に混 在させ、この周囲での骨格成長を促し細孔形状を規定 する。水熱合成後、ゼオライト細孔はテンプレートに よって占有されている。そこで、約500℃にてテンプ レートを焼成・除去することでゼオライトに細孔を形 成する。

しかし, ゼオライトの熱膨張係数は350付近で急激 に増大し,支持体の熱膨張係数との相違が大きくなる。 そのため, 膜合成時にはテンプレート焼成過程でゼオ ライト骨格の膨張が生じる。膜によっては, 結晶粒界 に空隙・ピンポール・クラック等の構造欠陥が発生す ることがあり, 膜の分離能が低下する可能性が指摘さ れている。

超臨界流体は臨界温度・圧力以上である高密度流体 であり、気体よりも高い溶解力、液体よりも高い物質 移動速度を有している。未焼成ゼオライト膜からのテ ンプレート抽出に超臨界流体を用いることで、ゼオラ イト細孔内に溶媒が拡散・浸透・テンプレートの抽出 が生じる。これにより、焼成よりも低温にてテンプレ ートの除去が可能となり、温度変化にともなう構造欠 陥発生が抑制され、微細孔ゼオライト膜が合成できる ものと考えた。実際、ZSM-5よりも細孔径が比較的大 きなゼオライトに関しては、超臨界流体を用いたテン プレート抽出が可能であることが報告されている^{1),2)}。 しかし、基本的な触媒であるZSM-5からの抽出、さ らにゼオライト膜作成に超臨界流体を適用した例は報 告されていない。

本研究では、テンプレート未処理ZSM-5粉末の超 臨界抽出を行い、焼成法よりも低温でのテンプレート 抽出を試みる。次に、テンプレート未処理ZSM-5/シ リカライト複合膜の超臨界抽出を行い、超臨界抽出法 で合成した膜の特性を評価する。



1. 実験

1.1 ゼオライト膜合成方法

多孔質ステンレス支持体上にシリカライトと ZSM-5を二重に製膜した。これは、ステンレス支持 体とシリカライトの親和性が高く、一旦シリカライト 膜を作成した後に、シリカライトと親和性の高い ZSM-5で製膜することで、緻密なZSM-5膜が作成で きるという考えに基づくものである。

図2にゼオライト膜合成方法概略を示す。まず,所 定量の水,NaOH,コロイダルシリカ,Al(NO₃)₃・ 9H₂O,テンプレートTPABr,Seeding gel(水57.7g+ NaOH0.005g + TPABr 16g + TEOS 34.7g)を混合・ 攪拌し,Si/Al比120としたZSM-5合成溶液と,上記の 合成溶液にAl(NO₃)₃・9H₂Oを加えないシリカライト 合成溶液を調製した。

支持体として、予め硝酸で表面を酸化処理した管状 の多孔質ステンレス(Swagelok, 平均細孔径5mm,) を用いた。まず,支持体を合成溶液に吸引含浸・洗浄 した。乾燥後,種結晶(シリカライト)を付着させた。 次に、シリカライト合成溶液を用い、オートクレーブ 中にて180℃,48時間の水熱合成を2回行った。以上 の作業の後、ZSM-5溶液を用いて同様の合成を行っ た。この合成を、室温・差圧0.1MPaにて窒素が膜を 透過しなくなるまで繰り返し行うことで、テンプレー ト未処理ZSM-5/シリカライト複合膜を作成した。ま た、ZSM-5膜合成時に、オートクレーブ内に沈殿し た粉体をZSM-5粉体とし、抽出等の実験に用いた。



図2 ゼオライト膜合成方法概略

1.2 超臨界抽出

抽出実験に先立ち、メタノール、アセトン、シクロ ヘキサンを用い、テンプレート(TPABr)の溶解試 験を行った。その結果、TPABrはメタノールに良く 溶解し、アセトンに多少溶解し、シクロヘキサンには ほとんど溶解しなかった。この結果は、TPABrの溶 解に溶媒の極性が大きく影響することを示している。 そこで、抽出溶媒には無極性溶媒である二酸化炭素に メタノールを加えた、超臨界二酸化炭素-メタノール 混合溶媒を用いることとした。

図3に示す超臨界抽出装置を用い、テンプレート未 処理ZSM-5粉体の超臨界二酸化炭素・メタノール混 合溶媒による抽出を行った。まず、抽出器にZSM-5 粉体を導入した。オーブンが所定温度に到達後、二酸 化炭素とメタノールを所定流量にて抽出器に導入し た。系内圧力は背圧弁により所定圧力に制御した。所 定時間抽出後、メタノール供給を停止し、オーブン温 度を下げた。その後、大気圧に解放した。これとは別 に、作成したZSM-5/シリカライト複合膜に対しても 超臨界メタノールー二酸化炭素混合溶媒による抽出を 行った。この場合、図3に示す実験装置の抽出器の代 わりに複合膜を内包したSwagelok部品(フィルター) を接続して、同様の抽出を行った。なお、本研究の抽 出条件はすべて均一相となる温度・圧力条件に設定し て行った³⁾。

1.3 粉体・膜の評価

抽出後のZSM-5粉体は秤量し,TG測定を行った。 測定条件は,アルゴン気流下にて室温から800℃まで 10K/minの昇温速度とした。また,抽出後の粉体につ いて,XRD測定とSEM観察を行った。抽出後の膜は,



気体透過測定装置を用いた差圧法により気体透過特性 を評価した。図4に気体透過特性評価装置を示す。作 製した膜を測定ラインに接続して電気炉中に静置し た。背圧弁を用いて膜の片側を所定圧力に設定すると, 膜を透過しなかった気体は背圧弁を通過する。この時 に膜を透過した気体の流量を石鹸膜流量計で測定し た。気体透過量の検出限界は0.1cc/minである。気体 透過性能は, Permeance [mol/ (m²s Pa)] =透過ガ ス流量 [mol/s]/(膜表面積 [m²] 差圧 [Pa]) にて評 価した。

2. 結果と考察

2.1 ZSM-5粉体の超臨界抽出

抽出条件は、メタノール:二酸化炭素モル流量比= 1:1,抽出温度は50-300℃,抽出圧力20MPa,抽 出時間1hとした。この他に二酸化炭素のみ、メタノ ールのみを流通させた実験も行った。

表1に抽出条件と抽出液性状の関係を示す。超臨界



図4 気体透過特性評価装置

丰 1

- · ·		
~	1400 14	長日のため様で

抽出条件と抽出液性状の関係

温度 [℃]	Methanol/CO ₂ 比	抽出液の様子				
50						
100						
200	0.5					
250	0.5	抽田祝か透明で、形状を維持し た抽出が可能				
275						
300						
50	CO2のみ					
250		抽出液が白濁しており(5 µm フ				
300	Methanol のみ	ィルターを通過)、ゼオライト				
ļ		粒子が流出				
二酸化炭素-メタノール混合溶媒や超臨界二酸化炭素 のみの抽出の場合には、回収液体が透明であり、粒子 が溶け出すようなことは無かった。これに対し、メタ ノールのみを流した場合、回収粉体重量が著しく減少 すると共に,回収液体も白く濁っていた。背圧弁前に, 背圧弁保護のため孔径0.5µmのフィルターを設置し ており、これより細かいゼオライト粒子が分散・流出 したと考える。

図5に、回収粉体のTG測定結果の一部を示す。未 処理試料は、温度400℃前後でテンプレートの揮発・ 分解により重量が急速に減少している。したがって, 被抽出物のTG測定の際には、重量減少が小さいほど テンプレートの除去が進行していることを示す。超臨 界二酸化炭素のみのTG測定結果は、未処理試料とほ ぼ同様であった。これは、テンプレートがほとんど抽 出されていなかったことを示している。これに対し、 超臨界メタノールのみの300℃における抽出結果は、 重量減少が存在するためテンプレートの抽出が進行し ていると推察されるが、前述のようにゼオライト粒子 が壊れているため、膜からの抽出には適していないも のと考える。

超臨界二酸化炭素-メタノール混合溶媒での抽出で は、抽出温度250℃以下では重量減少曲線が未処理試 料とほぼ同様であり、テンプレートがほとんど除去さ れていない。抽出温度275℃では、重量減少の度合い が若干小さくなり、抽出温度300℃では、未処理試料 に比べて重量減少の度合いが半分程度になった。以上 の結果は、テンプレート抽出には温度の影響が大きく、 250℃以上の条件が必要であることを示している。抽 出温度300℃での結果を見ると、超臨界二酸化炭素-メタノール混合溶媒よりメタノールのみの方が. 抽出 効果が高くなっていた。

抽出後の粉体について, SEM, XRD測定を行った。 メタノール:二酸化炭素モル流量比=1:1,抽出温



図5 ZSM-5粉体のTG 分析結果

度300℃,抽出圧力20 MPa,抽出時間 1 hにて超臨界 抽出をしたZSM-5粒子について、図6に粉体表面の SEM像, 図7にXRDチャートを示す。超臨界抽出後 の粉体は通常のゼオライトと同様の形状であった。ま た, XRDチャートは, ZSM-5ゼオライト由来のピー ク(〇印)の存在を示しており、ゼオライト骨格が形 成されていると考える。

2.2 ZSM-5/シリカライト複合膜の超臨界抽出

多孔質ステンレス上に作成した未処理シリカライト /ZSM-5複合膜に対して超臨界メタノールー二酸化炭 素混合溶媒抽出を行い, テンプレートの除去を試みた。 抽出条件は、圧力10MPa、メタノール/二酸化炭素モ ル流量比=0.6で2hとした。

表2に抽出温度と気体透過性の関係を示す。気体に は、窒素、アルゴン、水素、二酸化炭素、 isobutane, n-butaneを用い, 膜間の差圧は, 最大0.1 MPaとした。透過実験での気体流量の測定限界であ



図 6 ZSM-5粉体のSEM像



図7 ZSM-5粉体のXRDチャート

抽片	出温度 [℃]	気体透過性
50		×(全気体透過せず)
75		Х
100)	×
125		×
150)	×
175		×
200)	△(水素のみ透過)
225	;	△(n-butane のみが透過
		せず)
250)	○全気体透過

る,0.1cc/min以上透過した場合に、気体が透過する ものとして評価した。テンプレートが充填されている 状態では、膜は全ての気体に対して気体透過性を示さ ない。抽出温度175℃以下では、気体が透過しておらず、 テンプレートが除去されていない。抽出温度200℃を 越えると徐々に気体が透過し始める。抽出温度200℃ では、最も分子径が小さく透過しやすい水素のみが透 過した。抽出温度225℃では比較的分子径が大きい n-butaneのみが透過せず、他の気体はすべて透過し た。抽出温度250℃では、全ての気体が透過した。こ れらの結果は、超臨界メタノールー二酸化炭素混合溶 媒では、通常400℃前後で生じるZSM-5からのテンプ レート除去が225℃程度の低い温度でも生じているこ とを示している。

次に, 膜の透過特性についてより詳細に検討した。 図8に, 225℃で超臨界メタノールー二酸化炭素混合 溶媒による抽出を行った膜のPermeanceの温度依存性 を示す。本処理法で得られた膜は,通常のテンプレー ト焼成により得られたゼオライト膜よりもPermeance が1/50程度小さい。これは,かなりの量のテンプレー トが残存しているため、細孔量が少ないことに起因し ていると考える。また、温度200℃以下の本領域では、 本領域ではPermeanceは温度によらずほぼ一定であ り、透過量はH₂ >> N₂ > CO₂, Ar > isobutaneの順に 大きくなった。分子量が最も小さい水素が最も高い透 過性であることは、通常のゼオライト膜と同様の傾向 であり⁴⁾, テンプレートの除去により細孔が形成され、 膜が分子ふるい機能を示していると考える。

さらに、通常のZSM-5膜ではn-butaneが分子がか さ高いisobutaneよりも高い透過特性を示すが、本膜 では逆の傾向となっている。超臨界抽出ではテンプレ ートの不完全除去が可能であるため、かなりの量のテ ンプレートが残存した膜を作製することができる。そ のため、通常の膜とは異なった透過特性を示す膜を作 製できる可能性がある。

引用文献

- 1) R. Griken et al., Langmuir, 19, 3966 (2003).
- 2) X.-B. Lu et al., Ind. Eng. Chem. Res., 42, 653 (2003).
- 3) E. Brunner et al., J. Chem. Thermodynamics, 19, 273 (1987).
- 4) J.-S. Min, Y. Kiyozumi, N. Itoh, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 80 (2003).

本研究に関連した学会発表

T. Sato, A. Kumagai, N. Itoh, "A catalytic ZSM-5 membrane sandwiched with silicalite-1 layers for highly selective toluene disproportionation", ICIM (International Conferences on Inorganic Membranes) 10, Tokyo, JAPAN, 2008.8予定

ナノ粒子分散高分子薄膜の塗膜欠陥形成過程の精密解析

Investigation for defect formation in nanoparticles/ polymer composite thin films coated on a solid surface

06107

研究代表者 大阪府:

大阪府立大学大学院工学研究科

教授塚田隆夫 Takao Tsukada

In this work, dewetting of inorganic nanoparticles/polymer composite thin films, which are notable materials in various fields, has been investigated experimentally. Here, CeO_2 nanoparticles surface-modified with oleic acid and polystyrene (PS) were used as nanoparticles and polymer, respectively. The CeO_2 nanoparticles were synthesized by organic-ligand-assisted supercritical hydrothermal synthesis by Adschiri et al., and consequently, can be sufficiently dispersed in organic solvent and polymers. In experiment, a PS thin film with CeO_2 nanoparticles spun-coated onto a silicon substrate was heated at 393 K, and then dewetting phenomena of the thin film was observed using an optical microscope. As a result, the dewetting was suppressed by adding 0.4 wt % CeO_2 nanoparticles with respect to PS, and was perfectly inhibited with 1 wt% CeO_2 nanoparticles. However, addition of 5 wt% nanoparticles causes reoccurrence of dewetting in PS thin films. The interaction energy of polymer thin films with and without nanoparticles was estimated to consider the reason of inhibition of dewetting in the polymer thin film with nanoparticles.

1. 研究目的

無機ナノ粒子/高分子コンポジット材料は,電気・ 電子材料,光機能材料,太陽電池,ガスセンサー,耐 熱性・高弾性率材料など,バルク材料とは異なるナノ 粒子のサイズ効果や界面効果,さらには高分子の透明 性,絶縁性,易加工性などを利用した新しい機能性材 料として注目され,様々な組み合わせによる材料開発 及びこれを利用したデバイス開発が近年盛んに行われ ており,材料ナノテクノロジーの代表的研究ターゲッ トである。しかし,この技術を産業レベルにまで展開 するためには,ナノ粒子の高分子中への安定な分散技 術,欠陥の無いナノ粒子/高分子コンポジット薄膜形 成(塗布)技術や保持技術の確立など解決すべき多く の課題が残されている。例えば,キャスト法等による 基板上への薄膜塗布時あるいは塗布後の加熱プロセス 等において発生するdewetting(撥水)現象,薄膜塗 布時のレベリング不足に伴う筋ムラ,段ムラ(膜表面 の凹凸形状)の形成といった代表的な高分子薄膜の欠 陥形成に対して,膜中のナノ粒子の空間分布(分散・ 凝集構造)がどのような影響を与えるかについては, ほとんど情報が無いのが現状である。工業的視点に立 っと,無欠陥の薄膜を高速かつ大面積で基板に塗布し, そして長時間これを保持することが必要となるが,そ のためにはナノ粒子を分散した高分子薄膜の欠陥形成 過程を正確に把握し,さらには欠陥制御法を確立する ことが必要不可欠である。

最近,阿尻ら1,2,3)は,超臨界水熱合成法を 利用し,有機溶媒に対して良好な分散性を示す無機ナ ノ粒子の合成技術を開発した。合成ナノ粒子は有機単 分子層を表面修飾したナノ粒子であることから,有機 溶媒へ安定に分散させることができる。言うまでもな く,この技術はナノ粒子の高分子中への安定な分散技 術としても適用でき,コンポジット薄膜の産業レベル での展開に向けて必要不可欠な高分子中への安定なナ ノ粒子分散技術として期待できる。

本研究の最終目的は、阿尻らにより開発された超臨 界水熱合成法により合成された無機ナノ粒子を利用し たナノ粒子/高分子コンポジット薄膜のデバイス化を 視野に入れ、ナノ粒子/高分子コンポジット薄膜の dewetting現象の詳細を明らかにし、コンポジット薄 膜の欠陥制御指針の確立に資することである。本研究 では、その第一段階として、シリコン基板に塗布した コンポジット薄膜のアニーリング操作に伴う dewetting現象の発生・成長過程のその場観察を行い、 dewetting現象に及ぼすナノ粒子の存在の影響を実験 的に検討した。

2. 研究成果の概要

2.1 実験方法

本研究で対象とした無機ナノ粒子/高分子コンポジ ット薄膜は、CeO₂ナノ粒子/ポリスチレン(PS) コン ポジット薄膜である。コンポジット薄膜を作成するに 当り、まず1wt%PS(分子量:2000)/トルエン溶液 にナノ粒子を添加し、これを0.10mmのフィルターに てろ過することにより異物を除去する。その後、この 溶液をクラス100のクリーンベンチ内でスピンコーテ ィング法(回転数:4500rpm)にてシリコン基板(2.3 cm×2.3cm。表面に約2nmの酸化皮膜を有する)上 に塗布し、さらに24時間303Kで乾燥することにより コンポジット薄膜試料を作成した。なお、シリコン基 板には、予めピラニア溶液にて有機物を除去するなど 十分洗浄したものを使用した。また、本研究で対象と したコンポジット薄膜内のCeO₂ナノ粒子含有率は, 0.4, 1及び5wt% であり, エリプソメトリーにより 測定された膜厚はいずれの場合も25.5±1.2nmであっ た。

以上の方法でCeO₂ナノ粒子/PSコンポジット薄膜を 塗布したシリコン基板を, Fig. 1に示すように393Kに 制御されたホットプレート上に設置し, コンポジット 薄膜上に発生するdewetting現象の経時変化を薄膜上



Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

部から光学顕微鏡(オリンパスlMM010)により観察 した。

本研究で使用した無機ナノ粒子は、阿尻ら^{1.2.3)} により超臨界水熱合成法を利用して合成された平均粒 子径10 nm以下のキュービック状CeO₂ナノ粒子であ り、有機単分子層(本研究:オレイン酸)で表面修飾 することにより、有機溶媒に安定に分散させることが できる。また、近年フラーレンナノ粒子を添加するこ とによりdewetting現象が抑制されることが報告され ており⁴⁾、本研究では比較のために1~3 nmのフラ ーレンナノ粒子(ALDRICH製)についても検討した。

2.3 結果及び考察

Fig. 2は、シリコン基板に塗布したナノ粒子無添加のPS薄膜を393Kで加熱した際のdewetting挙動の経時変化を示したものである。なお、Fig. 2(d) 及び以降の図中にあるスケールバーは10mmを示し、いずれの





図の倍率も同じである。加熱開始65秒後には, すでに dewettingによりPS薄膜内に孔が形成され, 時間とと もにこれが成長・合体を繰り返し, 最終的にPS薄膜 が分裂し, 基板上にPSの付着滴が形成することがわ かる (**Fig. 2**(d) 参照)。

本研究対象であるCeO₂ナノ粒子/PSコンポジット薄 膜のdewetting現象を検討する前に、本実験手法(基 板の洗浄法、ナノ粒子の取扱法等)の妥当性を検討す るために、既往の研究⁴⁾に倣いフラーレンナノ粒子 を添加したPS薄膜のdewetting現象に関する実験を行 った。その結果、フラーレンナノ粒子を0.4wt%添加 するとdewettingは著しく抑制され、さらに1wt%以 上では393Kで長時間加熱してもdewettingが全く発生 しないことが分かった。以上のフラーレンナノ粒子を 添加することによるPS薄膜のdewetting現象の抑制効 果は、既往の実験結果⁴⁾と同じであり、前述した本 研究の実験手法が妥当であることが示唆された。

Fig. 3は、オレイン酸で表面修飾したCeO₂ナノ粒子 を約0.4wt%添加したPS薄膜の393Kにおける dewetting現象の経時変化を示す。図のように、 dewettingによるPS薄膜への孔の形成及び成長は見ら れるが、Fig. 2の無添加の場合に比べ、その発生頻度 は著しく低く、少なくとも本研究の観察時間内では孔 の合体、そしてPS薄膜の滴化に至ることは無かった。 Fig. 4は、CeO₂ナノ粒子を約1wt%添加したPS薄膜 の加熱開始43分後の様子を示す。図のように、ナノ粒 子を1wt%添加した場合にはdewettingによる孔の形 成・成長は生じなかった。さらに、ナノ粒子を5wt %添加すると、PS薄膜中には再びdewettingによる孔







Fig. 4 Optical micrographs showing dewetting of PS films with 1 wt% CeO₂ nanoparticels onto silicon substrates annealed at 393 K for 43 min.

が形成され、成長・合体をくり返し、最終的にシリコ ン基板上に付着滴が形成された。しかし、Fig. 5に示 すように、この場合のdewetting挙動は、高い確率で 無添加の場合(Fig. 2)とは明らかに異なる挙動を示 した。以上の結果を纏めると、CeO₂ナノ粒子を含ま ないPS薄膜はdewettingを生じるが、CeO₂ナノ粒子/ PSコンポジット薄膜の場合は、ナノ粒子の含有率の 増加に伴いdewettingは抑制され、1wt%で完全に消 失する。しかし、ナノ粒子含有率が5wt%に増加す ると再びdewettingが発生することが分かった。

ここで、CeO₂ナノ粒子の含有率1wt%以下で見ら れるCeO₂ナノ粒子/PSコンポジット薄膜のdewetting 現象抑制効果に関し考察を試みる。dewetting現象に 影響を及ぼす因子には、(1)薄膜の粘度,(2)薄膜の 表面張力及び(3)基板/薄膜間相互作用が挙げられる。 まず,ナノ粒子の添加による薄膜の粘度上昇を考える。 粘度上昇はdewetting速度の低下を引き起こす。Fig. 6 は、(a) PS薄膜と(b) 0.4wt%CeO₂ナノ粒子/PSコン ポジット薄膜のdewettingにより形成された孔の直径 の経時変化を示したものである。データはばらついて







Fig. 6 Relation between annealing time and diameter of holes formed by dewetting in PS thin films with and without nanoparticles.

はいるものの、両者のdewetting速度には大きな違い は見られず、本研究の条件範囲ではナノ粒子の添加に より薄膜の粘度が変化したとは考え難い。なお、粘度 上昇はdewetting速度の低下をもたらすが, Fig. 3, 4 に示すdewettingの発生頻度の増減には寄与しないも のと考えられる。次に、ナノ粒子の添加による表面張 力変化を考える。ここでは、PS薄膜及びコンポジッ ト薄膜の表面に水滴を形成し、両者の水滴の接触角の 測定結果に基づき表面張力変化の確認を試みたが、本 研究の条件範囲ではその違いを認めることはできなか った。そこで、(3)の基板/薄膜間相互作用に関する 検討を行った。ここでは、(a)ナノ粒子無添加PS薄膜、 (b) ナノ粒子がシリコン基板表面に偏析したPS薄膜 (以下の計算では、ナノ粒子がCeO2層としてシリコン 基板上に存在すると仮定), (c) ナノ粒子が完全に分 散したPS薄膜に関し, van der Waals相互作用エネル ギーを次式に従い計算した5)。

$$V_{d} = \frac{A_{SiO2} - A_{Si}}{12\pi \left(d_{SiO2} + d_{p} + d\right)^{2}} + \frac{A_{p} - A_{SiO2}}{12\pi \left(d_{p} + d\right)^{2}} - \frac{A_{p}}{12\pi d^{2}}$$
(3)

ここで、3層からなる薄膜のハマカー定数A132は、

$$A_{132} = \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}\right) \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}\right) + \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \\ \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{\sqrt{n_1^2 + n_3^2}\sqrt{n_2^2 + n_3^2} \left\{\sqrt{n_1^2 + n_3^2} + \sqrt{n_2^2 + n_3^2}\right\}}$$
(4)

より与えられる。式(3)中, A_{Si}, A_{SiO2}, A_p はそれぞ れ空気/PS/Si層,空気/PS/SiO₂層及び空気/PS/CeO₂ 層のハマカー定数に相当する。また,式(3),(4)中 の d_{SiO2}, d_p, d はSiO₂, CeO₂及びPS層の厚さであり, h, k_B, n_i, T, e_i, n_e はそれぞれ,プランク定数,ボルツマン 定数,*i*層の屈折率,温度,*i*層の誘電率,主電子吸 収振動数である。(a)~(c)の場合の相互作用エ ネルギー曲線を**Fig.**7に示した。図より(b)のよう にCeO₂ナノ粒子が基板表面に偏析すると仮定すると,



Fig. 7 Interface potential as a function of film thickness.

相互作用エネルギーの膜厚依存性が逆転し、 dewettingが発生しない(完全な濡れ)状態となる。 前述したフラーレンナノ粒子を添加することによる dewetting抑制効果の原因として、基板表面に偏析し たナノ粒子のピン止め効果が指摘されているが⁴⁾、本 研究で用いたCeO₂ナノ粒子においても基板への偏析 現象がdewettingの抑制に対し寄与している可能性が 考えられる。しかし、ナノ粒子の含有率の増加(5 wt%)に伴うdewettingの再現の原因も含め、本研究 で対象としたCeO₂ナノ粒子/PSコンポジット薄膜の dewetting挙動に関しては解明すべき多くの点が残さ れているのが現状である。

3. 今後の研究の見通し

本研究では、超臨界水熱合成法により合成された有 機単分子層で表面修飾されたCeO₂ナノ粒子を含む高 分子コンポジット薄膜のdewetting現象のその場観察 を行い、dewettingに及ぼすCeO₂ナノ粒子の存在の影 響に関して検討を行った。結果として、ある含有率の 範囲においてはナノ粒子の添加によりdewettingが抑 制されることが明らかになった。しかし、dewetting の発生・成長のメカニズムについては多くの不明な点 が残されたため、今後は以下のような課題を課し、研 究を進めて行きたいと考えている。

- Dewetting現象に及ぼすナノ粒子のサイズ,含有率(高濃度で)及び表面修飾有機分子の種類の影響に関する検討
- 2)ポリマー中のナノ粒子の空間分布の実験及び理論の両側面からの解明
- 3)1)及び2)に基づくナノ粒子/高分子コンポジ ット薄膜のdewetting現象のメカニズムの解明並 びにその定量的評価

-38-

参考文献

- T. Mousavand, S. Takami, M. Umetsu, S. Ohara and T. Adschiri, *J. Mater. Sci.*, 41, 1445-1448 (2006).
- 2) T. Mousavand, J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka and T. Adschiri, J. Nanoparticle Research, 9, 1067-1071 (2007).
- 3) J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama and T. Adschiri, *Advanced Materials*, 19, 203-206 (2007).
- 4) K. A. Barnes, A. Karim, J.F. Douglas, A.I. Nakatani,
 H. Gruell and E. J. Aims, *Macromolecules*, 33,

4177-4185 (2000).

5) R. S. Krishnan, M.E. Mackay, P.M. Duxbury, C. J. Hawker, S. Asokan, M. S. Wong, R. Goyette and Thiyagarajan, J. Phys.: Condns. Matter, 19, 356003 (2007).

謝 辞

本研究を遂行するに当たり,東北大学多元物質科学研究所の阿尻雅文教授には,CeO₂ナノ粒子を提供いただくとともに,多くの有益なご助言をいただいた。ここに,謝意を記す。

コアシェル構造ナノ粒子を用いた無鉛PTC素子の開発

Synthesis of lead-free PTC thermistor materials using fine powders with core-shell structure

06108

研究代表者	奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科						
	助教	武	田	博	明	Hiroaki Takeda	
共同研究者	奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科						
	外国人特别研究員	向		平	華	Ping-Hua Xiang	

BaTiO₃- (Bi_{1/2}Na_{1/2}) TiO₃ (BT-BNT) positive temperature coefficient of resistivity (PTC) ceramics were successfully prepared by a wet-chemistry route. With 2 mol% BNT addition, the obtained BT-BNT ceramics had semiconductivity and exhibited a PTC behavior at about 155°C. The onset temperature of the PTC effect increased to 165°C for the 4 mol% BNT added samples. Room-temperature resistivity rRT increased with the content of BNT added and the ceramics changed from a semiconductor to an insulator, which was consistent with the variation of the microstructure. The temperature of resistivity anomaly in BT-BNT ceramics also increased with increasing BNT content. A small amount of manganese (Mn) dopant was found to improve the PTCR effect in the BT-BNT system. The possible mechanism underlying the PTCR effect in BT-BNT ceramics was proposed. We also observed PTC effect on the ceramics sintered in a N_2 flow with low O₂ concentration. With the addition of BNT, the samples exhibit resistivity jumps of 10³-10⁵ starting at 190-210°C. X-ray diffraction results indicate that the BNT phase and BT phase formed a solid solution during sintering. An electrically heterogeneous structure, consisting of the grain interiors, outer grain shells, and grain boundaries, is revealed by the complex impedance analyses. The observed dc resistivity jump is attributed to the rapid resistivity rise in both grain boundaries and grain shells.

研究目的

PTCとはPositive Temperature Coefficient of resistivityの略で、温度上昇に伴い、ある温度で電気 抵抗が急激に上昇する現象で、この特性を利用して外 部に制御回路を必要としないインテリジェントなヒー タとして応用されている。現用のヒータ素子材料は主 にキュリー点 $T_c=130$ ℃を有するチタン酸バリウム (BaTiO₃)を半導体化させたセラミックスであるが、 高温で作動するヒータ用にはチタン酸鉛 (T_c =490 \mathbb{C}) を固溶させている。研究代表者はこのPTCセラミッ クスの無鉛化を試み,これまで170 \mathbb{C} 付近で作動しカ ーヒータ素子として有望な材料Ba_{1.x} (Bi_{1.2}Na_{1.2}) _xTiO₃ (BBNT)を見出した。本研究では同材料をコ アシェル構造の粒子として合成し、それを用いて、よ り高温で作動するPTCセラミックスを開発する。本 研究は代替材料がなく、目をつぶらざるを得なかった 鉛含有電子部品の撤廃を促すことにつながり、生態的 見地、公害防止の面から重要である。

研究成果の概要

1. はじめに

前述のようにPTCサーミスタの主原料はキュリー 点T_c=130℃を有するチタン酸バリウム(BaTiO₃,以 降BT) セラミックスであり、La³⁺, Y³⁺, Nb⁵⁺などの 異種原子価元素の添加(原子価制御)もしくは低酸素 濃度雰囲気での焼結により半導体化することができ る。またBa²⁺やTi⁴⁺の同価数であるSr²⁺, Sn⁴⁺, Pb²⁺な どを置換することにより、Tcを変化させることがで きる。現用の130℃以上の高温で動作するPTCサーミ スタはBTのBa²⁺を一部Pb²⁺(鉛)で置換することに よりT.を上昇させている。また、これまでPb以外に は高温動作可能な元素は見つかっておらず、この鉛は ヒータ動作温度を高くする(T_cを上昇させる)ため に不可欠であるとされていた。しかし近年、環境や人 体に影響を及ぼす有害物質を排除する動きが高まって きている。例えば、産業廃棄に関しての問題があり、 この鉛系PTCサーミスタを利用した電子機器が不法 投棄された場合、酸性雨により溶け出した鉛の人体や 環境への影響が懸念されている。そのような背景もあ り, 2003年3月にWEEE&RoHS指令が制定・公布さ れ,2006年7月から、有害金属・有害物質(鉛,水銀, カドミウム, 六価クロム, PBB-ポリ臭化ビフェニル など)を含む電化製品をヨーロッパに輸出することが 禁止された。現在のところ、代替品がないなどの理由 から電子材料の鉛はそれらの規制から除外されてい る。しかし、含鉛系高温動作型PTCサーミスタと同 等もしくはそれ以上の特性を持つ環境調和無鉛PTC サーミスタ材料を開発することにより、電子材料の無 鉛化が促進されると考えられる。このような背景のも と、無鉛系高温動作型PTCサーミスタの開発は必須 である。

研究代表者は①BTと同構造(ペロブスカイト型構造)を有すること、②130℃より高温に T_c を持つことを条件に新材料の探索を行った。その結果、(Bi_{1/2}Na_{1/2}) TiO₃、(Bi_{1/2}K_{1/2}) TiO₃をBTに固溶させたセラミックスで半導体化に成功し、PTC特性の発現を確認している¹⁾。両材料とも置換量の増加に伴って、 T_c の上昇が見られた。特に(Bi_{1/2}Na_{1/2}) TiO₃を置換したBal-x (Bi_{1/2}Na_{1/2}) xTiO₃ (BBNT100*x*) セラミックスにおい て、PTC素子の主な評価である動作温度*T*_s, 室温抵 抗率 ρ_{RT} ,抵抗率温度係数 a^{2} の3つパラメータにつ いて評価を行ったところ、BBNT5にて*T*_s=156℃、 ρ_{RT} =160Ω cm, a = 9%/℃のPTC特性を得て、無鉛 PTCサーミスタが実用可能であることを示した³⁾。本 材料は既にカーヒータ素子として有望であるとして、 量産化に向けた開発研究が進められている⁴⁾。本研究 ではヘアドライヤ・ホットプレート・洗濯乾燥機等の 家電用ヒータ素子へ展開できる、動作温度220℃以上 の高いスイッチング温度(*T*_s)を有するBT-BNT系 半導体セラミックスの作製を目指した。

2. 実験方法

セラミックス材料の作製プロセスとして2種類を選 択した。一つはBaTiO₃(BT) 粒子をコアとして, $(Bi_{1/2}Na_{1/2})$ TiO₃ (BNT) をコーティングさせたコア シェル構造粒子を原料粉体として用いる方法である。 もう一つは通常の作製方法で、BaCO₃ (4N), TiO₂ (4N), Bi₂O₃ (3N), Na₂CO₃ (4N)の各粉末を使用し, 所望の組成で秤量した後に仮焼を行い、この仮焼粉末 を原料として用いる方法である。以降、この二つのプ ロセスで得られるセラミックスを区別するため. (1-x mol%) BTのコアに対してx mol%BNTをコーティン グさせたコアシェル構造由来の焼結体をBT-xBNTsg とし、通常の作製プロセスで得られる焼結体はBNT 置換量が大きいためBa_{1-x}(Bi_{1/2}Na_{1/2})_xTiO₃を参照して BT-xBNTとする。BT-xBNTsgの作製方法としてま ずコアであるBTを固相反応法により作製した。出発 原料としてBaCO₃(4N), TiO₂(4N)の粉末を準備し, モル比1:1で秤量する。秤量した粉末をアセトン中 にて湿式混合し、十分に乾燥させた後、800℃で2時間、 900℃で2時間,1050℃で2時間の条件で仮焼を行い、 粉砕し、粉末を得た。この粉末をBi₂O₃, Na₂CO₃なら びにTi (O-n-C₄H₉)₄が溶けた酢酸溶液や硝酸溶液に 浸すことにより、BNT相をコーティングさせた。こ のコアシェル構造粉末を用いて一軸加圧成型でペレッ トを作製し、1070-1300℃で2時間保持することで焼 結を行った。BT-xBNTは各粉末を秤量した後に、上 記のBTと同じ仮焼過程を経て、仮焼粉末にバインダ として2wt%のPVAを添加し粉砕,造粒を行い原料 粉末の作製を行った。この粉末を用いて一軸加圧成型 でペレットを作製し、1070-1300℃で2時間保持する

ことで焼結を行った。作製したセラミックスは表面を 研磨し、アルキメデス法により密度を測定した。また、 オーム性接触を示すAg系ペーストの焼付けもしくは In-Ga液体塗布により試料に電極を施し、誘電率、強 誘電性、抵抗率温度特性の各評価を行った。試料作製 途中には粉末X線回折(XRD)による相同定、走査 型電子顕微鏡(SEM)による粉体ならびにセラミッ クスの微細構造観察、エネルギー分散型X線分光法 (EDS) もしくはX線マイクロアナライザ(EPMA) による化学分析も行っている。PTC特性が現れたセ ラミックスについては電気伝導特性を評価するため、 複素インピーダンス解析を行った。

3. 結果と考察

 3.1 コアシェル構造由来BT-xBNTsgセラミックスの 諸特性

図1に700℃で2h仮焼したBT-BNTsg粉体のSEM 写真を示す。形状の異なる2種類の粒子が観察され、 1mmサイズの大きい粒子(図中A)と、それを取り 囲むように100 nmサイズの微細粒子(図中B)が存 在している。EDSによる化学分析により、大きい粒子 からはBaとTiのみ、微細粒子からBi, Na、Tiのみが 検出された(図2)。また、XRDにより両粒子共にペ ロブスカイト構造を示すことがわかった。以上より、 大きい粒子はBTであり、それを取り囲むようにして コーティングされた粒子がBNTであり、目的とする コアシェル構造を有する粒子の作製に成功した。

図3は大気中にて焼結したBT-4BNTsgセラミック スの表面で、グレインは平均サイズ~2μmである。 XRDより、作製したBT-BNTsg試料は全てペロブス



図1 700oCで2h仮焼したBT-BNTsg粉体のSEM像



図2 図1中のA点(a)およびB点(b)における EDSスペクトル



図3 BT-4BNTsgセラミックス表面のSEM像

カイト構造単相からなることが分かった。また,EDS による化学分析から各グレイン,グレインの中心と周 辺部における化学組成の違いは見られなかった。この ことから,焼結過程でシェルのBNT相がコアのBT相 に拡散し,均一なペロブスカイト型構造の固溶体が形 成され,同時にコアシェル構造が消失することが分か



図4 各BT-BNTsgセラミックスの抵抗-温度特 性:(a) BT-2BNTsg,(b) BT-4BNTsg,(c) BT-6BNTsg

った。

このように得られたBT-BNTsgセラミックスに対 して抵抗率温度特性を評価した。図4にシェルの BNT量が異なるBT-BNTsgの抵抗率の温度依存性, 表1にPTC特性のまとめを示す。図に示すようにBT- 表1 BT-BNTsgセラミックスのPTC特性のまとめ

Samples	7. (°C)	Par (G-cm)	Pean/Pein		
BT-2BNTsg	155	1.5×10^{1}	8.6×10^9		
BT-2BNTsg-004Mn	154	8.5×10^{1}	2.1×10^{9}		
BT-4BNTsg	164	2.2×10^9	3.0×10^9		
BT-4BNTsg-604Ma	167	3.0×10^{2}	2.2×10^{5}		

2BNTsgおよびBT-4BNTsgにおいて、それぞれ半導 体化が生じPTC特性が発現した。また、マンガン(Mn) を添加することにより、その変化率が大きくなる。動 作温度TsはBT-2BNTsgおよびBT-4BNTsgにおいて それぞれ155℃, 165℃となり, BTよりも高いことが 示され、130℃以上の高温で動作するPTCセラミック スの作製に成功した。一方, BT-6BNTsgの室温抵抗 率 $\rho_{\rm RT}$ は10⁹ Ω cm程度であり、半導体化は生じていな い。ここで、研究代表者らの以前の報告1.3-4)と次節 で述べる通常の作製プロセスでは、このBT-BNT系 はN₂気流で還元雰囲気とした条件で焼結させること によりPTC特性が現れる。本実験で行ったBT-BNTsg試料では、大気中で焼結するだけで半導体化 し且つPTC特性が出現する。この原因について、次 のように考えた。一般に、ビスマスはBi³⁺の状態をと り、BT中のBa²⁺を一部置換してdonorの役割をし、 BTがPTC特性を示すことが知られている⁵⁾。本研究 では、 $(Bi_{1/2}Na_{1/2})^{2+}$ でBa²⁺を置換させてT_cを上昇させ るため、Bi³⁺とNa⁺をモル比1:1で混合したBNT相 を作製している。焼結後の試料はペロブスカイト単相 であったが、コア部のBTとシェルのBNTが固溶体を 形成する際,完全に反応せず一部のBi³⁺がBa²⁺を置換 したと考えられる。もしくは、Bi³⁺とNa⁺は高温で揮 発性元素であるため、その蒸発速度の違いから過剰の Bi³⁺が生成した可能性もある。しかし、EDSでは過剰 Bi³⁺の存在や、そのBi³⁺が生じることにより生成する と考えられるNaやTiがrichに存在する相などが検出 されなかった。PTC特性を示すためのBi³⁺ドナー量は 0.3mol%程度で微量であり⁵⁾, この量はEDSでは検出 限界を超えている。更なる検討が要求される。

3.2 BT-_xBNTセラミックスの電気的特性

PTC材料の主成分であるBTは室温下で正方晶系で あり,BNTは稜面体晶系である。そこでBNT置換量 による構造変化を見るために、大気中焼結で作製した BT-xBNTセラミックスを粉砕しXRD測定を行った。 図5はBT-0.3BNTセラミックスの焼結粉砕後と仮焼 粉末のXRDプロファイルである。仮焼粉末ではBT相



 図5 BT-0.3BNTセラミックスの焼結粉砕後(上) と仮焼粉末(下)のXRDパターン.挿入図は BNT置換量(x)による格子定数変化

とBNT相に分離しているが, 焼結後は固溶体を形成 し, BNT置換量(x) が0.3までBTと同じ正方晶を示 すことがわかった。また, BNT置換量(x) が大きく なるにつれて, 格子定数はa 軸が僅かに減少する。こ れはBa²⁺に対してイオン半径の小さいNa⁺やBi³⁺が置 換しているためであり⁶⁾, このことは各BT-xBNTセ ラミックスがそれぞれ固溶体を形成していることを証 明している。

BT-BNT系ではN₂雰囲気での焼結が半導体化手法 として有効である^{1.3-4)}。そこで,BT-*x*BNTセラミッ クスをN₂気流中で作製したところ,本研究で対象と したBNT置換量がx = 0.3まで,半導体化かつPTC特 性を示した。特にBT-0.1BNTとBT-0.2BNTの各試料 で明瞭なPTC特性を示した(**図**6)。図よりBNT置換 量の増加に伴い動作温度 T_s も上昇し,BT-0.2BNTセ ラミックスで210℃を示した。またBNT置換量の増加 に伴い室温抵抗率 ρ_{RT} が上昇し,BT-0.3BNTセラミッ クスでは10⁴Ωcmを示した。今後,H₂ガス導入による 積極的な還元雰囲気下で焼結することにより,より BNT置換量が大きい組成でも半導体化しPTC特性を 得ることができると考えられる。

BT-BNT系で動作温度 T_s が210℃を示すPTCセラミ ックスの作製に成功したが、同セラミックスでキュリ ー温度(T_c)の上昇を確認するため誘電率温度特性 評価を行った。**図7**に大気中で作製したBT-*x*BNTセ ラミックスの誘電率温度特性を示す。図よりBNT置 換量が増加するに従い、誘電率温度特性より得られる 誘電率のピークはシャープさを失い、ブロードなピー クが得られるようになった。また、置換量の増加に伴



図6 N₂気流中で作製したBT-*x*BNTセラミックスの 抵抗率温度特性. 挿入図はBTのもの.



図7 大気中で作製したBT-*x*BNTセラミックスの誘 電率温度特性

い誘電率ピーク温度は上昇し,BT-0.2BNTの組成で 210℃を越すことが分かった。以上のことから,BT-BNT系でBNT置換量の増加と共に*T*。も上昇すること が示された。

このBT-BNT系で得られるPTC現象の起源を解明 するため、抵抗特性を評価できるよう複素インピーダ ンス解析を行った。図8に半導体化させたBT, BT-0.1BNT, BT-0.2BNTセラミックスの220℃における 典型的なインピーダンススペクトル(Cole-coleプロ ット)⁷⁾を示す。周波数に対するインピーダンスと モジュラスの虚数成分(Z^{*}, M^{*} vs logf)のスペクト ルプロットから、C^{*}プロットのフィッティングを行っ た。そのフィッティング結果から、粒内部(R_g)、粒 界周辺 (R_s), 粒界 (R_{sb}) における抵抗率温度特性結 果が得られる (**図8**の挿入図)。その結果より, 粒内 部では温度に対して抵抗率は減少し T_s 付近でも上昇 が見られず, 一方, 周辺部を含む粒界でPTC特性を 示すことが分かった。これらの傾向はBT系PTCセラ ミックスと同じであり⁷⁻⁸, BT-BNT系の電気伝導機 構はBTのものと同一であることが示された。

今後の研究の見通し

本研究は無鉛PTCサーミスタの開発を目的に,BT と高*T*。を有するBNTとの固溶体セラミックスを2つ の過程で作製し,共にTcを上昇させることに成功し た。さらに,半導体化を試み,PTC特性が発現させ る作製条件を見出した。現在まで動作温度*T*。が210 ℃ であるBT-BNT系半導体セラミックスが作製でき, 家電用ヒータ素子へ展開が見込めることが明らかとな った。今後,研究を推進することで,居住空間から鉛 を排除できる無鉛PTC素子の実用化に近づけられる と考える。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり,奈良先端大物質創成の塩嵜 忠教授,西田貴司助教には有意義な助言および議論をいた だいた。ここに謝意を記す。

参考文献

- T. Shiosaki, H. Takeda, T. Sato, R. Goto, T. Nishida, Extend. Abst. 12th US-Japan Sem. Dielectric and Piezoelectric Ceram. (2005) 365.
- 2) O. Saburi and K. Wakino, *IEEE Trans. Compon. Parts* CP-10 (1963) 53.
- 3) H. Takeda, W. Aoto, T. Shiosaki, Appl. Phys. Lett. 87

(2005) 102104.

- T. Shimada, K. Touji, Y. Katsuyama, H. Takeda, T. Shiosaki, *J. Euro. Ceram. Soc.* 27 (2007) 3877.
- 5) P. Padmini, T. R. N. Kutty, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 5 (1994) 203.
- 6) R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A47 (1976) 751.
- D. C. Sinclair, A. R. West, J. Appl. Phys. 66 (1989) 3580.
- B. C. Sinclair, A. R. West, J. Mater. Sci. 29 (1994) 6061.

本研究に関する発表論文

- P.-H. Xiang, <u>H. Takeda</u>, T. Shiosaki, "Complex impedance analyses of high Tc BaTiO3-based Pbfree *PTCR ceramics*", *Proc. Inter. Symp. Appl. Ferro. XVI* (2007) pp.815-817.
- 2) P.-H. Xiang, <u>H. Takeda</u>, T. Shiosaki, "Positive temperature coefficient of resistivity effect of semiconducting BaTiO₃- (Bi_{1/2}Na_{1/2}) TiO₃ ceramics prepared by a wet-chemistry route", *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) pp.6995-6998.
- 3) P.-H. Xiang, <u>H. Takeda</u>, T. Shiosaki, "High T_c lead-free BaTiO₃- (Bi_{1/2}Na_{1/2}) TiO₃ positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) ceramics with electrically heterogeneous structure", Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 162904-1-3.
- 4) T. Shiosaki, P.-H. Xiang, <u>H. Takeda</u>, H. Harinaka, Y. Hoshi, T. Kinoshita, T. Nishida, K. Uchiyama, "PTC properties of (Bi_{1/2}A_{1/2}) -modified BaTiO₃ (A=Na, K) semiconducting ceramics", *Extend. Abst. 13th US-Japan Sem. Dielectric and Piezoelectric Ceram.* (2007) pp.185-188.
- 5) P.-H. Xiang, <u>H. Takeda</u>, T. Shiosaki, "Characterization of manganese-doped BaTiO₃- (Bi_{1/2}Na_{1/2}) TiO₃ positive temperature coefficient of resistivity ceramics using impedance spectroscopy", *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 064102-1-6.



図8 N₂気流中で作製した(a) BT,(b) BT-0.1BNT,(c) BT-0.2BNTセラミックスのインピーダンススペクトル.挿入図は各セラミックスの粒内部(R_g),粒界周辺(R_s),粒界(R_{gb})における抵抗率温度特性

固体酸化物形燃料電池における電極微構造の最適化

Development of a Geometrical Model for Optimizing Porous Anode Microstructure of Solid Oxide Fuel Cells

06110

研究代表者 愛知工科大学工学部 教 授 森 英 利* Hidetoshi Mori (*現在 富山大学大学院 理工学研究部 教授)

A geometrical model has been developed to optimize the microstructure of porous composite anode electrodes of solid oxide fuel cells. The model takes into account the coordination number theory applied to a random packing of binary particle mixture, together with the percolation theory introduced to provide percolation paths for electrons and ions. The predictions confirm that the effective triple-phase-boundary (TPB) index deduced from a geometric analysis depends on the pore size as well as the characteristic parameters including particle radius ratio, contact angle and composition ratio. The influence of pore size on the effective TPB index is particularly conspicuous, suggesting that the pore size optimization should improve the effective TPB index significantly. The model has also been applied to estimate polarization performance of Ni/YSZ anode electrode, taking into account the electrochemical reaction according to the Butler-Volmer equation along the TPB active sites as well as electronic, ionic, and gas transport phenomena. The calculations confirm that the polarization distribution along the anode becomes uniform with an increase in the anode thickness when the electric/ionic particle size ratio is unity. When the anode thickness is larger than is required, a large part of the electrode does not supply any electrical current. When the anode thickness is smaller than $20\,\mu m$, in contrast, the result of partial hydrogen pressure distribution indicates that neglecting the mass transfer phenomena in the anode micro-pores would provide an analytical solution of the Butler-Volmer form.

研究目的

固体酸化物型燃料電池の性能は,三相界面における 電荷移動速度,有効伝導度,および電極細孔内でのガ ス拡散速度に起因する各種の分極特性に支配され,こ れら分極特性は電極の微細構造に大きく影響される。 本研究では,アノード極の分極特性向上に焦点を絞り, その微細構造の最適な設計指針を得ることを目的とす る。アノード極で起こる現象は,(1)三相界面への固 体電解質からの酸素イオンの移動,および細孔を通し ての燃料ガスの移動,(2)三相界面での電気化学反応, (3)反応で生じた電子の外部負荷への移動,および反応生成物の電極外部への排出,に要約される。そのため本研究では,まず電子と酸素イオンの移動を考慮した電子伝導体とイオン伝導体粒子のパーコレーション構造をモデル化し,さらに燃料ガス成分の細孔内拡散および三相界面での反応モデルを構築し,電極特性を理論的に解析する。

研究成果の概要

1.緒言

固体酸化物形燃料電池のアノード極には、電気化学 反応の活性サイト向上の観点よりNi/YSZ多孔質電極 が多く使用されている^{1.2)}。一般に多孔質電極の分極 特性は、その内部微構造に大きく依存するため、電子、 酸素イオン、燃料H₂と反応生成物H₂Oをそれぞれ輸送 する媒体としてのNi、YSZおよび空隙の三相構造を適 切に設計することが必要である。これら三相が介する 界面は三相界面(TPB: <u>Triple-Phase-Boundary</u>)と 呼ばれ、それぞれが輸送する活性種に対して輸送経路 が連続した場合に限り、電気化学反応の活性サイトに なりうる(Fig. 1参照)。したがってアノード極で進行 する酸化反応の速度はTPB長さに強く依存すること となり、TPB長さの制御が工学上の検討課題となっ ている^{3.4)}。

多孔質Ni/YSZ系アノード電極が本質的には二成分 系粒子のランダム充填で形成されることを考慮すれ ば、TPB長さは充填の微構造に依存することになる。 したがって適切な微構造モデルによってTPB長さを 支配する粒子サイズおよびその比,各成分の体積分率, 空隙率,細孔径,接触角などのパラメータを粉体工学 的視点より解析する必要があるが,これらに関する研 究は極めて少ないといえる⁵⁾。一方TPB長さのみなら ず、TPB近傍の領域も,H₂分子の吸着や表面拡散な どの機構によって反応速度に影響を及ぼすことが実証 されており⁶⁾,これらを考慮した微構造モデルの構築 が必要となる。そこで本研究では、二成分系粒子のラ ンダム充填を用いた幾何学的微構造モデルを提案し、



Fig. 1 Scheme of solid oxide fuel cell porous anode composed of electronic and ionic conducting particles, and possible path for hydrogen oxidation on the electrochemically active site. TPB長さに代わる指標として有効TPB indexを導出し た。この幾何学的モデルは電子やイオンの浸透経路を 確率的に表現する浸透理論および各成分の配位数理論 を考慮しており、とくに有効TPB indexに及ぼす粒子 サイズやその比、各成分の体積分率、空隙率、細孔径 などの幾何学的パラメータの影響を容易に考察するこ とができる。

アノード極内で起こる現象は、(1) 電解質からYSZ 粒子を介しての反応サイトまでの酸素イオンの輸送お よび空隙を経由するアノード表面から反応サイトまで の反応成分H2の輸送,(2)反応サイトでの電気化学 反応(酸化反応)、ならびに(3)反応サイトから集電 板までのNi粒子を介しての電子の輸送および反応サ イトからアノード表面までの空隙を経由する反応生成 物HoOの輸送、に集約される。したがって、これらの 現象はアノードが本質的に電子伝導体粒子(ここでは Ni)とイオン伝導体粒子(ここではYSZ)およびH2や H₂Oが適切に輸送される細孔のモデル構成に基づいて 定式化することが可能である。本研究では、電子、イ オン、ガス成分の輸送およびTPB活性サイトに沿っ て起こる電気化学反応の機構にButler-Volmerの関係 式を適用し、Ni/YSZ系アノードの分極特性を詳細に 考察した。

2. 幾何学モデルと有効TPB index

Fig. 1のような二成分系粒子のランダム充填により アノード極が構成されていると考え,以下ではすべて 単位体積あたりのパラメータを使用する。ここでは有 効TPB indexを,TPB長さと電解質界面から集電板ま で各成分がパーコレートしている浸透クラスターに属 する粒子表面積の両者に依存するとして,次式で定義 することとする⁷⁾。

$$L_{\rm TPB} \propto (2\pi r_{\rm el} \sin \theta) N_{\rm TPB} A_{\rm p}$$
 (1)

ここで r_{el} はel-粒子(電子伝導体粒子)径, θ はel-粒 子とio-粒子(イオン伝導体粒子)との接触角, A_{p} は 浸透クラスターに属する粒子の表面積,また N_{TPB} は単 位体積あたりに存在するTPB数で

$$N_{\rm TPB} = n_{\rm t} n_{\rm el} n_{\rm io} \frac{z_{\rm el} z_{\rm io}}{z} p_{\rm el} p_{\rm io} \tag{2}$$

で与えられる。式中の n_t は全粒子数,z(=6)は平 均配位数, z_{el} (または z_{io})はel-粒子(またはio-粒子) の平均配位数, p_{el} (または p_{io})はel-粒子(またはio粒子)が浸透クラスターを形成する確率を表している。 焼成によって接触点で消失する各粒子の表面積を考慮 すれば、A_nは

$$A_{\rm p} = 4\pi r_{\rm el}^2 n_{\rm t} \left(n_{\rm el} p_{\rm el} + \alpha^2 n_{\rm io} p_{\rm io} \right) - 2\pi r_{\rm el}^2 n_{\rm t} \times \left\{ \left(1 - \cos\theta \right) n_{\rm el} z_{\rm el} p_{\rm el} + \alpha^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\sin^2\theta}{\alpha^2}} \right) n_{\rm io} z_{\rm io} p_{\rm io} \right\}$$
(3)

で与えられる。ここで $a = r_{io} / r_{el}$ である。

第三の相である空隙に関しては、二成分系粒子と同様にある半径r_pの球形空隙が充填されていると考え、 その総表面積が全粒子の総表面積に等しいと仮定すれば、Eq. (1) は最終的に次式で与えられる^{5.7)}。

 $L_{\rm TPB} \propto (2\pi r_{\rm el}\sin\theta) N_{\rm TPB} A_{\rm p}$

$$= \sin \theta \frac{\frac{3(1-\varepsilon)}{r_{\rm el}} \left(\frac{k_1}{k_2}\right) - \frac{3\varepsilon}{r_{\rm p}}}{k_3 r_{\rm el}} n_{\rm el} n_{\rm io} \frac{z_{\rm el} z_{\rm io}}{z}$$

$$\times p_{\rm el} p_{\rm io} \frac{3\varepsilon}{r_{\rm p}} \left(\frac{2k_4 - k_5}{2k_1 - k_3}\right)$$

$$(4)$$

ここで

$$k_{1} = n_{\rm el} + \alpha^{2} n_{\rm io}$$

$$k_{2} = n_{\rm el} + \alpha^{3} n_{\rm io}$$

$$k_{3} = (1 - \cos\theta) n_{\rm el} z_{\rm el} + \alpha^{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\sin^{2}\theta}{\alpha^{2}}} \right) n_{\rm io} z_{\rm io}$$

$$k_{4} = n_{\rm el} p_{\rm el} + \alpha^{2} n_{\rm io} p_{\rm io}$$

$$k_{5} = (1 - \cos\theta) n_{\rm el} z_{\rm el} p_{\rm el} + \alpha^{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\sin^{2}\theta}{\alpha^{2}}} \right) n_{\rm io} z_{\rm io} p_{\rm i}$$

$$k_{5} = (1 - \cos\theta) n_{\rm el} z_{\rm el} p_{\rm el} + \alpha^{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\sin^{2}\theta}{\alpha^{2}}} \right) n_{\rm io} z_{\rm io} p_{\rm i}$$

である。

Fig. 2には理論的に算出された浸透限界を, 粒径比 *a* と各成分の体積分率f_{el}およびf_{io}との関係として示し た。実線は各成分が浸透クラスターを形成する限界の 体積分率を表しており,両実線で囲まれた領域でのみ, 両成分が同時に浸透クラスターを形成することが可能 となる。図中のデータは限界値を求めた文献値⁸⁾で あり,理論値とのよい一致が確認できる。

 $r_{\rm el} = 0.1 \,\mu{\rm m}, \ \theta = 5^{\circ}, \ \varepsilon = 0.4$ の場合の有効TPB index LTPB, 粒径比a, el-粒子体積分率felの関係を **Fig. 3**に示す。図より $L_{\rm TPB}$ はaが減少するにつれて大 きく増加し,浸透確率p = 0 で $L_{\rm TPB} = 0$ が確認され る。またp = 0以外では各a値で最大値が存在して おり,例えばa = 1の場合は $f_{\rm el} = f_{\rm io} = 0.5$ で最大とな る。



Fig. 2 Composition of the percolation thresholds of el- and io-particles as a function of the particles radius ratio.



Fig. 3 Relationship between the effective TPB index vs. the volume fraction of el-particles and the particle radius ratio when the elparticle radius, porosity, and contact angle are set at $0.1 \,\mu$ m, 0.4, and 5°.

有効TPB indexと細孔径 r_p との関係を考察するため、 $r_{el} = 0.1 \,\mu$ m、 $\theta = 5^{\circ}$ 、 $f_{el} = f_{io} = 0.5$ の場合の計算例を**Fig. 4**に示す。この条件下で両成分が浸透クラスターを形成するのは**Fig. 2**よりa = 0.417 - 2.40である。 L_{TPB} はrpの減少に伴って指数関数的に増加し、最



Fig. 4 Relationship between the effective TPB index vs. pore size and the particle radius ratio when the volume fraction of el- and io-particles are $f_{\rm el} = f_{\rm io} = 0.5$, and the other parameters are the same as shown in Fig. 3.

大値を示したあと急激な減少に転ずる傾向がみられ る。図の条件下ではa = 0.722, $r_p = 0.112 \mu m$ のとき, L_{TPB} は最大となっている。いくつかのa値に対して L_{TPB} と r_p の依存性を調べた結果を**Fig. 5**に示した。 L_{TPB} を最大にする細孔径はaの増加に伴って少しずつ 増加する傾向が確認される。最適な細孔径 r_p^{opt} は

$$\frac{\partial \left(L_{\rm TPB} \right)}{\partial r_{\rm p}} = 0 \tag{6}$$

より

$$r_{\rm p} = \frac{2\varepsilon}{1-\varepsilon} \left(\frac{k_2}{k_1}\right) r_{\rm el} \tag{7}$$

となり、例えば $\varepsilon = 0.4$ 、 $f_{el} = f_{io} = 0.5 \varepsilon$ 代入すれば $r_p^{opt}/r_{el} = 1.78$ (a = 2)、1.33 (a = 1)、1.12 (a = 0.722)、0.89 (a = 0.5) を得ることができる。図より $r_p < r_p^{opt}$ では急激に L_{TPB} が減少しており、これに比し て減少割合が緩やかな $r_p > r_p^{opt}$ 側に細孔径を制御する 方が、電極の設計上より安全策であるといえる。



Fig. 5 Dependency of the pore size on the effective TPB index, calculated in correspondence to the various *a* values; the optimal pore size to maximize the effective TPB index exists for each *a* value.

$$(L_{\rm TPB})_{\rm opt} = \frac{9\sin\theta}{4k_3} \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^2 \frac{(1-\varepsilon)^2}{r_{\rm el}^3} n_{\rm el} n_{\rm io} \frac{z_{\rm el} z_{\rm io}}{z} \times p_{\rm el} p_{\rm io} \left(\frac{2k_4 - k_5}{2k_1 - k_3}\right)$$
(8)

で表される。細孔径の制御が有効TPB indexに大きな 影響を及ぼすことを確かめるために, Eq. (1) と Eq. (8) の比較を**Fig. 6**に示す。細孔径の最適化によ って L_{TPB} が大きく改善され, またその増加割合も a 値 に大きく依存していることが分かる。

3. Ni/YSZ系アノード電極の分極特性

前項で考察した二成分系粒子のランダム充填に基づ く三相界面モデルを用いて電流密度や過電圧などの予 測を行い,電極空隙率や電極構成粒子サイズ比やその



Fig. 6 Dependency of the pore size optimization on the effective TPB index, calculated in correspondence to the various *a* values.

-49-

構成比,粒子接触角度の影響を検討した。有効三相界 面における電気化学反応は、単純な一段階での電荷移 動反応が律速段階となる場合の電位 – 電流の関係を表 すButler-Volmer式で記述され、また電極細孔内への 反応ガス(水素)および反応生成物(水)は等モル相 互拡散すると仮定すれば、定常状態における過電圧を 解析する式として最終的に

$$\frac{d^2\eta}{dx^2} = \left(\rho_{el} + \rho_{io}\right) s_t i_0 \left\{ \frac{p_{H_2}}{p_{H_2}^*} \exp\left(\beta \frac{n_e F \eta}{RT}\right) - \frac{p_a - p_{H_2}}{p_a - p_{H_2}^*} \exp\left(-\left(1 - \beta\right) \frac{n_e F \eta}{RT}\right) \right\}$$

$$\frac{dp_{H_2}}{dx} = -\frac{RT}{2F} \frac{i_{el}}{\left(1 - \frac{p_{H_2}}{p_a}\right) D_{H_2} + \left(\frac{p_{H_3}}{p_a}\right) D_{H_2O}} \tag{9}$$

$$\frac{di_{el}}{dx} = -s_t i_0 \left\{ \frac{p_{H_2}}{p_{H_2}^*} \exp\left(\beta \frac{n_e F \eta}{RT}\right) - \frac{p_a - p_{H_2}}{p_a - p_{H_2}^*} \exp\left(-\left(1 - \beta\right) \frac{n_e F \eta}{RT}\right) \right\}$$

が得られる(導出の詳細は文献-9参照)。ここで i_{el} は 電子の輸送に起因する電流密度, s_i は単位体積あたり の有効接触面積, i_n は単位面積当たりに移動する電流 密度, i_0 は交換電流密度, η は過電圧,FはFaraday 定数, n_e は反応によって移動する電子の数,Dは拡散 係数,*は反応温度における平衡濃度を表し, β は移 動係数で0.5と仮定する。これらの連立方程式を境界 条件

$$(L_{\rm TPB})_{\rm opt} = \frac{9\sin\theta}{4k_3} \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^2 \frac{(1-\varepsilon)^2}{r_{\rm el}^3} n_{\rm el} n_{\rm io} \frac{z_{\rm el} z_{\rm io}}{z} \times p_{\rm el} p_{\rm io} \left(\frac{2k_4-k_5}{2k_1-k_3}\right)$$
(10)

の基で解けば、電極内での過電圧分布や電流密度分布、 水素分圧分布などが予測できる。なお拡散係数には、 相互拡散とKnudsen拡散に基づく有効拡散係数を使用 した^{10, 11)}。

Fig. 7には、電極厚さを変化させた場合の電極内過 電圧分布の計算例 ($r_{el} = 0.1 \, \mu \, \text{m}, \ \theta = 15^{\circ}$)を示した。



Fig. 7 Distribution of the polarization along the anode (particle size r_{el}=0.1 μm, hydrogen humidified at 25°C, i.e. H₂ : H₂O=96.83:3.17).

ここで $\zeta = x/la$ は集電板からの無次元距離を表し, また雰囲気は大気圧下,1000℃で,H₂:H₂O = 96.83:3.17として計算した。電極厚さが薄いほど η 分 布は一様になる傾向が認められ,逆に厚くなると全体 に過電圧分布が低く,YSZ側付近で分布曲線の傾きが 大きくなる傾向が確認できる。さらに電極厚みが 150 μ mの場合には,電極の約6割が電流を供給しな いことも確認される。同様な条件下で計算した水素分 圧の分布結果をFig.8に示したが,電極厚さが大きく なるほど圧力低下が大きくなる傾向が確認でき,また 粒径比が変化しても圧力分布に与える影響は小さいと いう結果が得られている。

Fig. 9には電流密度の分布を示した。すべての曲線 分布が初期値 $i_{el} = 5000$ A/m²に始まり, YSZ側で $i_{el} = 0$ A/m²に収束する様子が確認できる。電極厚さlaが 小さいときはほぼ直線的に変化して $i_{el} = 0$ A/m²まで 到達するが, l_a が大きくなるほどくの増加に伴って 徐々に減少率が大きくなることがわかる。 $l_a = 10$ およ



Fig. 8 Distribution of the partial H₂ pressure along the anode (particle size $r_{\rm el}$ =0.1 μ m, hydrogen humidified at 25°C, i.e. H₂ : H₂O=96.83:3.17).



Fig. 9 Distribution of electronic current density along the anode (particle size r_{el}=0.1 μm, hydrogen humidified at 25°C, i.e. H₂: H₂O=96.83: 3.17).

び150 μ mにおける $a = 1 \ge 1/2$ の曲線形状はほぼ一 致しており、粒径比が変わっても電流密度分布に与え る影響は小さいといえる。

種々な粒子径および粒径比 a を変化させて計算した 結果を,全過電圧 η_t と粒子径の関係として点綴した図 を**Fig. 10**に示す。ここで η_t は

 $\eta_{\rm t} = (V_{\rm el}^* - V_{\rm io}^*) - (V_{\rm el(x = 0)} - V_{\rm io(x = l_{\rm a})}) = \eta(l_{\rm a}) - \eta(0)$

(11)

で与えられ、さらに電極全体としての抵抗も $R = \eta_t/i_t$ より推算できる。図の計算では、接触角 $\theta = 5^\circ$ および15°とした。図よりa = 1の場合、粒子径の減少に伴い η_t が減少する傾向を示しており、過電圧の粒子径依存性が強いことが確認されるが、電極を最適化する、すなわち η_t を最小とするような粒子径は存在しないことがわかる。また**Fig. 11**にはNi/YSZ電極の特性として、電気抵抗の逆数1/Rと電極厚みとの関係を点



Fig. 10 Influence of el-particle radius on the overall electrode polarization in the case of H₂ fuel (hydrogen humidified at 25°C, i. e. H₂: H₂O=96.83:3.17).



Fig. 11 Reciprocal electrode resistance 1/R is plotted as a function of the anode thickness $(r_{\rm el}=r_{\rm io}=0.1 \,\mu{\rm m}, \,\theta=15^\circ).$

綴した。図より1/Rは l_a に対して最大値を示す傾向が みられ、電子伝導体粒子の体積分率 $f_{el} = 0.37$ 、電極厚 $\lambda l_a = 60 \mu m$ のとき、最適特性値として $1/R = 9.4 \times 10^4 \text{S/m}^2$ が得られた。

固体酸化物形燃料電池は高温で操作されることに起因して、他のタイプの燃料電池には無い多くの特徴を 有している。その一つに燃料がH₂に限らず、COなど の可燃性ガスも利用できることが挙げられる。そこで 供給燃料をH₂からCOに置き換えて同様な計算を行い、 過電圧の粒子径依存性について調べた結果を**Fig. 12** に示した。図では粒径比a = 1の場合には水素とほと んど変わらない傾向を見ることができるが、1/2の場 合には $r_{el} = 0.1 \mu$ m近傍で過電圧が最小となる粒子径 の存在が明確に確認される。H₂燃料とCO燃料の大き な違いは拡散係数にあるため、細孔内における拡散挙 動の違い、細孔径と拡散係数の関係を燃料系に対して 適切な細孔径の存在していることが推測される。

4. まとめ

二成分系粒子のランダム充填で構成された多孔質電 極で形成する三相界面TPBを適切に評価するため、 各成分の浸透クラスターに属するTPB長さおよび粒 子表面積の両者に依存する有効TPB indexを定義し、 このindexの粒子径や粒子径比、各成分体積分率、接 触角などの各種パラメータ依存性を明らかにした。そ の結果、(1)粒子径比の減少に伴ってindexは増加し、 最大値を与える組成比は接触角に依存して変化する、 (2)最適な細孔径は粒子径比が増加するにつれて大き くなる傾向がみられ、最適径として $r_p^{opt}/r_{el} = 1.78$ (a= 2)、1.33 (a = 1)、1.12 (a = 0.722)、0.89 (a = 1



Fig. 12 Influence of el-particle radius on the overall electrode polarization in the case of CO fuel (carbon oxide humidified at 25° C, i.e. CO: H₂O=96.83: 3.17).

0.5) がえられた,(3) 細孔径の最適化が有効TPB
 indexの向上には重要で,とくにa =1近傍で顕著である,ことなどが明らかとなった。

また三相界面での電気化学反応がButler-Volmerの 関係式で与えられるとしてNi/YSZ系電極の性能予測 を行い,(1) a = 1の場合,電極厚みが増加するにつ れて過電圧分布は一様な分布に近づく,(2)必要以上 の厚みの電極では,電流を供給しない部分が増加する, また(3)電極としての抵抗の逆数は電極厚みに対し て最大値を示し,電子伝導体粒子体積分率 $f_{el} = 0.37$, 電極厚み $l_a = 60 \, \mu$ m のとき,最適特性値として $1/R = 9.4 \times 10^4$ S/m²が得られる,ことなどが明らかとなった。

今後の研究の見通し

燃料電池の電極微構造を,粉体工学的考察により理 論解析した例はほとんどないため,本研究で得られた 理論解析の手法およびシミュレーション結果は,分極 特性向上を目的とした電極微構造の最適化に,その設 計上の重要な指針を与えることができる。また固体酸 化物形燃料電池の電極は,現在,電子伝導体およびイ オン伝導体粒子の粒子径や成分比などの重要な因子を 試行錯誤的に求めているが,本研究の遂行によって, 二成分がパーコレーション構造を形成する条件が理論 的に明らかとなり,さらに電極特性も反応機構の理論 解析によって明らかとなり,最適化された電極の設計 が可能になったといえる。

燃料系の違いにより最適な粒子径の存在が予測され たため、今後は各種燃料系における最適化された電極 構成粒子サイズ、細孔径、電極厚みの予測を行い、実 験によって得られているNi/YSZ系電極特性との比較 を行う予定である。

参考文献

- Brown, M., S. Primdahl and M. Mogensen, Structure/ performance relations for Ni/yttria-stabilized zilconia anodes for solid oxide fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 475-485 (2000).
- 2) Jiang, S.P., P.J. Callus and S.P.S. Badwal, Fabrication and performance of Ni/3 mol % Y₂O₃-ZrO₂ cermet anodes for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, **132**, 1-14 (2000).
- 3) Chan, S.H. and Z.T. Xia, Anode micro model of solid

oxide fuel cell, J. Electrochem. Soc., 148, A388-A394 (2001).

- 4) Xia, Z.T., S.H. Chan and K.A. Khor, An improved anode micro model of SOFC, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7, A63-A65 (2004).
- 5) Deng, X. and A. Petric, Geometrical modeling of the triple-phase-boundary in solid oxide fuel cells, J. Power Sources, 140, 297-303 (2005).
- 6) Williford, R. E., L. A. Chick, G. D. Maupin, S. P. Simner and J. W. Stevenson, Diffusion Limitations in Porous Anodes of SOFCs, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1067-A1072 (2003).
- 7) Mori, H., N. Nonaka, M. Mizuno, H. Abe and M. Naito, Development of a Geometrical Model for Optimizing Porous Anode Microstructure of Solid Oxide Fuel Cells, J. Chem. Eng. Japan, 41 (4), 246-253 (2008).
- 8) Costamagna, P., M. Panizza, G. Cerisola and A. Barbucci, Effect of Composition on the Performance of Cermet Electrodes -Experimental and Theoretical Approach-, *Electrochim. Acta*, 47, 1079-1089 (2002).
- 9) Mori, H. and Y. Watanabe, Micro-model and Performance of Ni/YSZ Anodes for Solid Oxide Fuel Cells, *Bull. Aichi Univ. Technol.*, 5, 1-11 (2008).
- Hines A.L. and R.N. Maddox, Mass Transfer: Fundamentals and Applications, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ (1985).
- Sahimi, M., Applications of Percolation Theory, Taylor and Francis, London (1994).

発表論文

- Mori, H., N. Nonaka, M. Mizuno, H. Abe and M. Naito, Development of a Geometrical Model for Optimizing Porous Anode Microstructure of Solid Oxide Fuel Cells, J. Chem. Eng. Japan, 41 (4), 246-253 (2008).
- 2) Mori, H. and Y. Watanabe, Micro-model and Performance of Ni/YSZ Anodes for Solid Oxide Fuel Cells, *Bull. Aichi Univ. Technol.*, 5, 1-11 (2008).

学会発表

 Abe. J., T. Sano, T. Yamamoto, M. Mizuno, H. Mori and M. Naito, Influence of Porous Anode Microstructure on the Polarization Characteristics of Solid Oxide Fuel Cell, 2nd International Symposium on Smart Processing Technology (Nov. 27-28, 2007 Osaka Japan), Extended paper on "Smart Processing Technology", 2, 289-292 (2008).

脱硝触媒内の流れと微小粒子の挙動が劣化に及ぼす影響

Effect of Flow and Particle Behavior in De-NOx Catalyst on Degradation

06113

研究代表者 京都大学大学院工学研究科 准教授 黒 瀬 良 一 Ryoichi Kurose

Effect of flow behavior in a honeycomb rectangular tube of a de-NOx catalyst on the adhesion of particles to the wall is studied in terms of a direct numerical simulation (DNS). The results show that the adhesion of particles to the wall is strongly affected by the turbulent-laminar- transition flow behavior and is enhanced by the turbulence in the upstream region near the inlet. This agrees well with the previous experimental observation, in which the degradation of the catalyst appeared in the region near the inlet. The adhesion of particles is found to be enhanced not only by the stronger turbulence but also by the larger particles. In the downstream region, the adhesion on the wall near the rectangular edges is suppressed, since the turbulent-laminar transition progresses from these regions.

研究目的

火力発電技術において、窒素酸化物(NOx)の排 出抑制は環境保全上、最も重要な課題の一つである。 現在の火力発電所では、NOx低減対策として、燃焼 時に生成するNOxを抑制する低NOx燃焼技術と、排 ガス中のNOxを触媒を用いてNHaと反応させ分解する 選択触媒還元式の脱硝装置が併用されている。しかし, 選択触媒還元式の脱硝装置においては、長時間の利用 により触媒が劣化し, 脱硝性能が低下する問題が生じ ており、発電コスト低減の観点から触媒の寿命延伸や 最適な再生方法の確立が強く望まれている。一般に, 触媒の劣化要因としては、脱硝触媒のシンタリングに よるものや, 排ガス中の灰や未燃分からなる微小粒子 が触媒反応面に付着することに起因する被覆によるも のなどが挙げられるが、その劣化メカニズムはあまり 明らかにされておらず、触媒の交換や再生のための水 洗などの時期は経験に依り決定されているのが実情で ある。

このような状況の下,最近,報告者ら¹⁾は,実験 室レベルの脱硝触媒性能試験装置を用いた実験により 触媒の被覆が脱硝性能に及ぼす影響を評価すると共 に,触媒内流れの直接数値計算(Direct Numerical Simulation, DNS)により触媒内の流れ挙動が被覆の 特性に及ぼす影響について検討を行った。この結果, ハニカム型脱硝触媒の被覆は主に触媒の入口部で生 じ,この部分の劣化が触媒全体の劣化特性を支配して いることが明らかになった。また,ハニカム管内の流 れは乱流から層流へと遷移し,被覆が顕著な触媒入口 部は乱流域であることが確認された。しかし,触媒内 流れ中における微小粒子挙動の評価が困難であるた め,乱流が被覆の原因となる粒子付着を促進する詳細 なメカニズムまでは検討できなかった。

そこで、本研究では、触媒内の流れとその中を輸送 される微小粒子の挙動をDNSにより再現することに より、被覆の原因となる粒子の壁面への付着特性に及 ぼす流れ挙動の影響について検討を行った。

研究成果の概要

1. 計算方法

計算領域の概略図を**Fig.1**に示す。本研究では,典型的な脱硝触媒用ハニカム内の1つの角柱管(辺長さ *L*=6 mm)の上流領域を対象とする。計算領域は主流,

鉛直,スパン方向に,それぞれ 0≤x≤60mm, 0≤

 $y \le 6 \text{ mm}, 0 \le z \le 6 \text{ mm}$ であり、Lで無次元化す れば、 $0 \le x/L \le 10, 0 \le y/L \le 1, 0 \le z/L \le 1$ と なる。

流れ場の支配方程式は以下の連続の式および Navier-Stokes方程式で与えられる。

$$\frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0$$
(1)
$$\frac{\partial U_i}{\partial x_i} + \frac{\partial U_j U_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\nu \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \right)$$
(2)

ここで, U_iは速度, Pは圧力, ρは密度, νは動粘 度である。本計算では, ハニカム中に存在する粒子は 十分に希薄であるとし, 粒子が流体に及ぼす影響を無 視する。

一方, 粒子の運動は, 計算領域中に存在するすべて の粒子をラグランジュ的に追跡する。粒子の密度は流 体の密度よりかなり大きいので, 周囲流体から受ける 力は, 抗力のみとし, 他の力(重力, 揚力, 圧力勾配, 付加質量, バセット)を無視する^{2,3)}。粒子の位置お よび速度の方程式は次式で与えられる⁴⁾。

$$\frac{dx_{p,j}}{dt} = U_{p,j} \tag{3}$$

$$\frac{dU_{p,j}}{dt} = \frac{1}{\tau_p} \left(U_j - U_{p,j} \right) \Phi \tag{4}$$

ここで, $x_{p,j}$ はj番目の粒子位置, $U_{p,j}$ はj番目の粒 子速度である。また, τ_p は粒子の緩和時間であり,

$$\tau_p = \frac{d_p^2 \rho_p}{18\mu} \tag{5}$$

となる。ここで、 d_p は粒子径、 ρ_p は粒子密度、 μ は 流体の粘度である。また、式(4)中の Φ は、

$$\Phi = 1 + \frac{3}{16} \operatorname{Re}_{p} \quad for \ \operatorname{Re}_{p} \le 0.01$$

= 1 + 0.1315 \text{Re}_{p}^{(0.82 - 0.05w)} (6)
for 0.01 \le \text{Re}_{p} \le 20

で与える⁵⁾。式(6)中において、 $w = \log_{10} \operatorname{Re}_p$ であり、 Re_b は粒子と流体の相対速度基準のレイノルズ数、

$$\operatorname{Re}_{p} = \frac{\rho |U_{j} - U_{p,j}| d_{p}}{\mu}$$

$$\tag{7}$$

である。

流れ場の計算に関して、計算座標系には直交座標系 を用い、計算格子には等間隔のスタッガード格子を配 置した。計算格子数をx方向に400, y方向に128, z方 向に128とした。支配方程式(式(1),(2))を離散化 し、Fractional Step法により解を求めた。離散化につ いては、対流項および粘性項共に保存性のある二次精 度の中心差分法を用いた。計算領域入口から主流方向 距離1.5 mmまでの側面境界条件をスリップ条件とし、 それより下流側にはノンスリップ条件を与えた。また、 出口条件には対流型の境界条件を用いた。実機のデー タを基に¹⁾、バルク速度(U_m =4.0m/s)、ハニカム径(L= 6 mm)および温度350 ℃の空気の動粘度(ν =5.67 ×10⁻⁵m²/s)を基準としたレイノルズ数Reを約420に 設定した。

投入する粒子としては、典型的な微粉炭燃焼におい て生成される石炭灰粒子を想定した。全て球形と仮定 し、粒子密度を $\rho_p=2200 \text{kg/m}^3$ とした。また、粒径は、 石炭灰の積算ふるい上残留率のほぼ70%に対応する8 μ m、もしくは30%に対応する30 μ mとした。粒子は、 x=1.5mm(ハニカム径基準の無次元値で0.25)の位置 から2.6×10⁵個/秒の量でy-z断面一様に投入し、壁面 に達した位置で付着するものと仮定した。初期の粒子 速度は粒子中心位置での流体速度を補間することによ り与えた。粒子の時間進行(式(3),(4))は2次精 度のルンゲ・クッタ法により計算した。また、ハニカ ム中に存在する粒子は希薄であるため、粒子同士の衝 突を無視した。

一般に,流れは, Re=2300を境に, それ以下で層流, 以上で乱流となるため, ハニカムの管内流れは, 本来 層流となるはずである。しかし, 実機内では, Fig. 1 に示すように触媒入口前の流路径が大きいため, 流体 は乱流状態でハニカム内に流れ込む¹⁾。そこで,前報¹⁾ では, この乱流を再現するため, 上流側に乱流生成格 子¹⁾を仮想的に設置して計算を行った。これに対して, 本研究では, より理想的な乱流を生成するために, 計 算領域の流入面である *x* = 0 の境界条件として, 別途 事前に作成した発達等方性乱流場⁶⁾の速度データベ ースを利用する手法を採用した。本データベースを作 成する際に対象とした乱流場は一辺 6 mmの立方体領 域内の高レイノルズ数 (Re>4000) を有する乱流場で あり、計算格子数を128³とした。この計算は、領域入 口での乱流強度 $\overline{u^2}/U_m^2$ が0.048と0.012の計 2 ケースに 対して行った。

今回DNS計算を行ったケースおよび条件を**Table 1** に示す。



Fig. 1 Schematic of computational domain.

 Table 1
 Cases and numerical conditions

Case	Inlet Turbulent	Particle			
	Intensity [-]	Diameter [μ m]			
RUN 1	0.048	8			
RUN 2	0.012	8			
RUN 3	0.048	30			

2. 計算結果および考察

Fig. 2に、領域入口での乱流強度が異なる2ケース (RUN1およびRUN2)のx/L=0.25、1.0におけるy-z断 面の速度ベクトル分布を示す。x/L=0.25の図から、角 柱管入口部において、RUN1の方がRUN2よりも強い 乱流が存在することがわかる。また、RUN1、RUN2 共にx/L=1.0の下流位置では乱流が弱くなっており、 流れ状態が乱流から層流へと変化する、いわゆる層流 遷移現象が再現できていることが確認できる。現在ま でに層流遷移の詳細なメカニズムは解明されていない が、x/L=1.0の位置における壁近傍領域の乱れがほと んど存在しないことから(特に、四隅においてその傾 向は顕著)、乱流は壁面近傍から減衰し、その減衰挙 動が中心部へと伝播して層流に至ることが示唆され る。



Fig. 2 Variation of velocity field.

Fig. 3に, z/L=0における, 主流および鉛直方向速 度変動強度 ($\overline{u^2}$ および $\overline{v^2}$) の鉛直 (y) 方向分布を 示す。y/L=0の位置がハニカム角柱管の中心部に対応 し, y/L=0.5の位置が壁面に対応する。角柱管入口部 で与えられた主流および鉛直方向の速度乱流強度は, RUN1, RUN2共に下流に行くに従って単調に減少し, RUN1ではx/L=3.0付近において, またRUN2ではx/L=1.0付近において, ほとんど全領域にわたって零にな ることがわかる。

また、 $\overline{v^2}$ が角柱管の中心部においてピーク値を示 すのに対して、 $\overline{u^2}$ は壁面近傍領域でピーク値を示す 傾向が見られる。これは、**Fig.** 4に示した主流方向流 速(\overline{U})の鉛直(y)方向分布の変移から、角柱管入 口面の一様な流速分布が層流の速度分布に変移する過 程において壁近傍領域で強いせん断力を受け、それが $\overline{u^2}$ の生成に強く寄与するためであると考えられる。 また図から、RUN1とRUN2の \overline{U} は、初期で与えられ た乱流強度は異なるものの、ほぼ一致しながら変移す ることもわかる。

Fig. 5に,角柱管中心部 (y/L = z/L = 0) における 主流および鉛直方向速度変動のパワースペクトル分布 (E_u および E_v) を示す (RUN1, x/L = 0.25, 1.0, 3.0, 5.0)。図からわかるように,双方のパワースペクトル は下流に行くにつれて全周波数領域で一様に減少す



Fig. 3 Variation of streamwise and vertical turbulent intensities.





Fig. 4 Variation of mean streamwise velocity.

Fig. 5 Power spectra of streamwise and vertical turbulent intensities.

る。これは,層流遷移が,全スケールの乱れを一様に 抑制しながら進行することを意味する。

ハニカム角柱管の流れ挙動がその中を移動する粒子 の壁面付着特性に及ぼす影響を定量的に評価するた め、角柱管中心部における乱流エネルギー (I_t) と粒 子の下面 (y/L = -0.5 ox - 2 m) 壁付着量 (n_p) の主 流 (x) 方向分布を**Fig. 6**に示す。ここで、乱流エネル ギー (I_t) は各主流(x),鉛直(y),およびスパン(z) 方向の 速度変動の二乗の和 $(I_t = 0.5 (u^2 + v^2 + w^2) / U_m^2)$ で表され、この値が大きいほどハニカム内の乱流が強 いことを意味する。乱流エネルギーの図から、 I_t は、 前述した乱流 – 層流遷移の影響によって、上流で大き く、下流に行くにつれて急激に減少して零に近づくこ とがわかる。また、初期で与えられた乱流強度の影響 により、RUN1の方がRUN2よりも上流域では大きな 値をもつ。

一方, 粒子の下面壁付着量分布から, Itと同様, n, も上流で大きく、下流に行くにつれて急激に減少し一 定値に漸近する傾向があることがわかる。また、Itが 零に近づく位置とn,が一定値に漸近する位置は, $1 \le x/L \le 2$ の間にあり良く一致する。このことは, 粒子の壁面への付着挙動が流れの乱流 - 層流遷移挙動 に大きく影響を受けていることを示している。著者ら は前報¹⁾において、実際の使用済み脱硝触媒の被覆 が顕著な入口部の領域と数値シミュレーションにより 得られた乱流が持続する領域の長さがほぼ一致したこ とから,総合的に判断して,乱流が被覆を促進する傾 向があることを示唆した。一般に、被覆は微小粒子が 触媒内壁面に付着することに起因して生じると考えら れる。従って、今回の数値シミュレーション結果は、 著者らの従来の予測を支持するものである。乱流が被 覆を促進する理由としては、乱流変動が粒子の触媒表 面への接触頻度を促進するためであると考えられる。

また、上流域に着目すると、 n_p は、粒径が同一の場 合(8 μ m)には初期の乱流強度が強いRUN1の方が 弱いRUN2よりもわずかに高い値を示すが、粒径が異 なる場合には大粒径(30μ m)のRUN3が小粒径の RUN1やRUN2に比べて大幅に増大することがわかる。 これは、粒径が小さな粒子は流れに追随しやすいため 壁面近傍ではほとんど移動しなくなるが、大きな粒子 は慣性の影響により壁近傍の弱い流れを貫通し壁面に 容易に到達するためであると考えられる⁷⁾。

粒子の壁面への付着挙動をさらに詳しく検討するため、粒子の下面 $(y/L = -0.5 \sigma x - z \pi)$ 壁付着量 (n_b)

のスパン(z) 方向分布の変移をFig. 7に示す。なお, z/L=0の位置がハニカム角柱管の中心部に対応し, z/ L=0.5の位置が壁面に対応する。は,上流域ではほぼ 一様で壁面に満遍なく付着するが,下流に行くにつれ てz/L=0.5の壁面近傍において付着が減少する,つま り,全体的に見れば角柱管の四隅付近壁面への粒子付 着が減少する傾向が見られる。前述したように,乱流 は下流に行くにつれて層流へと遷移するが,その層流 化は四隅付近において最も顕著である(Fig. 2)。従っ て,この傾向は,この領域における粒子の運動が抑制 され,壁面への接触,付着も減少するために生じると 考えられる。



Fig. 6 Streamwise distributions of particle number density on the wall.



Fig. 7 Variation of spanwise distribution of particle number density on the wall.

今後の見通し

今後,実際の触媒表面反応を考慮した計算を実施す ることにより,触媒の劣化メカニズムの詳細解明を目 指す。

引用文献

- Kurose, R., H. Makino, H. Shimada and K. Hikino: "Effect of flow behavior on degradation of de-NOx catalyst", *JIE Journal*, 85, 471-474 (2006).
- 2) Kurose, R. and S. Komori: "Drag and lift forces on a rotating sphere in a linear shear flow", *Journal of Fluid Mechanics*, **384**, 183-206 (1999).
- 3) Kurose, R., O. Desjardins, M. Nakamura, F. Akamatsu and H. Pitsch: "Numerical simulations of spray flames", CTR Annual Research Briefs, Center for Turbulence Research, NASA Ames/Stanford University, 269-280 (2004).
- 4) Kurose, R. and H. Makino: "Large eddy simulation of a solid-fuel jet flame", *Combustion and Flame*, 135, 1-16 (2003).
- 5) Glaze, D. J. and S. H. Frankel: "Effect of dispersion characteristics on particle temperature in an idealized nonpremixed reacting jet", *International Journal of Multiphase Flow*, **26**, 609- 633 (2000).
- 6) Michioka, T.: "Development of large eddy simulations of turbulent flows with a chemical reaction", *PhD theses, Dept. Mech. Engng, Kyoto University,* 2001.
- 7) Michioka, T., R. Kurose, K. Sada and H. Makino: "Direct numerical simulation of a particle-laden mixing layer with a chemical reaction", *International Journal of Multiphase Flow*, **31**, 843-866 (2005).

本助成金による発表論文

K. Tanno, S.-M. Hwang, H. Makino, R. Kurose, S. Komori and H. Shimada, "Effect of turbulent-laminar flow transition on degradation of de-NOx catalyst", In Proc. of 7th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperatures (GCHT-7), Shoal Bay Resort, Newcastle, Australia, 2008, to appear.

エアロジェル中でのヘリウム結晶化過程の可視化

Visualization of He crystallization process in aerogel

06114

研究代表者	東京工業大学大学院理工学研究科物性物理学専攻						
	助	教	野	村	竜	司	Ryuji Nomura
共同研究者	東京工業大学大学院理工学研究科物性物理学専攻						
	教	授	奥	\mathbb{H}	雄		Yuichi Okuda

Freezing of a fluid in small pores is a common phenomenon often seen in a natural environment. Water remains in a liquid phase even below 0 Celsius when contained in a fine soil and freezes into ice at lower temperatures. However, this is sometimes a very complicated phenomenon and consists of several slow processes other than crystallization, such as a viscous fluid flow in pores and diffusion of latent heat. These hide inherent features of the crystallization in a quenched disorder by introduced by pores. Using low temperature 4He in the superfluid and the solid phases causes the flow in the pores to be fast enough to reveal the nature of crystallization dynamics. As a porous material for the experiment we use silica-aerogels. Aerogel consists of silica beads in a few nm size. Aerogel has a very large open volume and its porosity is very high, ranging from 90 to 99.5% in volume. It introduces a quenched disorder to the phase transition of 4He within it. We can alter the strength of the disorder broadly by choosing the porosity of the aerogel. Aerogel is very transparent with a low dielectric constant and suitable for visualizing the dynamics within it. Here we report a novel dynamical transition of the crystallization of 4He in pores. The crystalsuperfluid interface advances via creep at high temperatures and via avalanches at low temperatures. The transition temperature is higher at a higher interface velocity and lower in higher porosity aerogels. The transition is due to competition between thermal fluctuations and disorder for the crystallization process.

研究目的

多孔質中では物質の相図が変化し、例えば水が0℃ でも凍らないなどの現象が起こる。このような共存条 件の変化という静的な現象は比較的良く調べられてい るが、結晶が多孔質中でどのように成長するかなどの 非平衡動力学は良く分かっていない。我々はシリカエ アロジェルという透明な多孔質中で、超流動へリウム 4から成長する固体ヘリウムの結晶化過程を直接に可 視化することによって調べた。一般に結晶化が進行す るには、結晶の核生成、界面の進行、物質や潜熱の輸 送、界面の濡れやピンニングなど複雑な過程が影響す る。ヘリウムを用いた研究の最大の利点は、粘性の無 い超流動状態での実験が可能であることにある。エア ロジェル中での粘性流の影響を除去した実験が可能に なり、結晶化の進行に本質的にかかわる現象を分離し て観測できると思われる。

研究成果の概要

1. はじめに

土中の水分が氷点下でも凍らないなど多孔質中での 相転移にかかわる現象は身近に存在する¹⁾。霜柱は一 例であり,寒冷地では道路や建物に大きなダメージを 与えることで知られている。このほかにもトンネル工 事に使用する凍結工法や食品の冷凍解凍技術など,多 孔質中の結晶化に関わる技術の産業利用の例は多い。 しかしよく制御した環境でこの様な実験を行うことは 簡単でなく,その物理的基礎についての理解は十分に なされていない。

極低温での超流動ヘリウムを用いた実験を行えば, 穴の中を流れる液体の粘性に関わる過程を無視でき る。結晶化過程に本質的に関わる現象を調べることが 可能になる^{2.3,4)}。ヘリウム4を用いる利点は①不純 物が全く存在しない,②極低温での精密実験が可能, ③液体を超流動状態にすることにより粘性の寄与を分 離した実験が可能,④バルクの気体,液体,固体の性 質が既に高精度で測定されている等であり,非平衡動 力学の基礎的研究を行うには格好の素材である。

また多孔質として我々はシリカエアロジェルという 物質を用いた^{5.6.7)}。エアロジェルは90~99.5%という 非常に大きな空孔率を持った透明な物質で,ナノメー トル域でフラクタル的構造を持っているのが特徴であ る。バイコールガラスなどの他の多孔質物質と比べて 透明度が非常に高いため,その中で進行する相転移を 直接観察するのに適している。エアロジェルは相転移 に対する乱れの影響を調べるために,広く利用されて いる^{8.9,1011,12,13}。

ヘリウムの結晶成長様式が,高温では滑らかに進行 し,低温では雪崩を伴って間欠的に進行するというこ とを見出した¹⁴⁾。これは多孔質による乱れと,熱揺ら ぎの競合による動的相転移に対応すると考えられる。

2. 実験方法

最低温度60mKまで冷却可能な3He-4He希釈冷凍器 を用いて冷却を行った。この冷凍器および試料セルに は、室温部からの光学観測が可能な窓が付いている。 後方から平行光で試料を照射し、透過光を観測した(シ ャドーグラフ法)。これにより密度差の小さいヘリウ ムの液体固体界面を可視化することができた。

試料セルとしては、一定温度で固体の成長が出来る ようにポメランチュク型の体積可変セルを用いた。図 1aのように、断面積の違うベローズでつながれた高 圧セル(A)と低圧セル(B)からなり、結晶は高圧 セル内で成長させる。高圧セルの体積は低圧セル内の 液体ヘリウムの圧力で制御できる。高圧セルの圧力は 壁に直接設置された静電容量型の圧力計で測定した。 低圧セルの圧力は室温部のガス操作系に設置し、加圧 速度はニードルバルブで制御した。Cが高圧セルの底 に配置されたシリカエアロジェルである。実験では空 孔率90、96、99.5%の3種類のエアロジェルを使用し た。

実験の初期状態として、系をバルクの融解曲線上に 置く。エアロジェルの外側では、固液が共存している が、出来るだけその固体を大きく成長させる。このと きはエアロジェル中では超流動液体のみが存在する。 エアロジェル中では融解圧がバルクより数気圧上昇し ているからである^{15,16)}。ここから低圧セルで加圧して いき、エアロジェルの外側を全て固体にし、融解圧以 上に加圧していく。空孔率90%のエアロジェルでは、 バルクの融解圧より、2気圧ほど加圧したところで、 エアロジェル中に固体が現れはじめた。図1bがエア ロジェル中での結晶化の様子である。右上から固液界 面が進行しているのが見える。エアロジェルを固体が 満たせば、圧力を下げて初期状態に戻した。このよう な成長過程を、温度と加圧速度(非平衡度)を変化さ せて観測した。





3. 実験結果

図2aは高温(850mK)において、空孔率90%のエ アロジェル中で進行する界面の位置を3秒ごとに示し ている。界面の形状は不規則であるが、ほぼ一定の速 度で内部へ進行しているのが分かる。高温ではこのよ うに界面が一定速度で滑らかに進行した(クリープ)。

しかし650mKを境として低温では界面の進行は間 欠的になった。界面の一部分が非常に速く雪崩的に数 100μm進んで止まり、次に別の領域が雪崩を起こし ということを繰り返して,全体として界面が進行した。 図2bが低温(420mK)における観測結果で、一つず つの雪崩の領域を示したものである。また図2cがそ のときの雪崩が起こった時間を表す。雪崩は数秒の間 隔をおいて起こった。また雪崩の起こる位置には、空 間的相関は無いように見えた。

界面の長時間での平均速度は、加圧速度にほぼ比例 し、数10~数100 µ m/sであった。これに対し雪崩中 の界面の速度は非常に速かった。高速の界面の運動を 追うため、高速度カメラで観測したところ、1~ 40cm/sもの速さで進行していた。雪崩継続時間は 10msのオーダーであった。界面の平均の進行速度と 比較して,雪崩中は4桁も速く動いた。

またこの成長様式変化の転移温度は、セルの加圧速 度が大きいほど高温にシフトした。大きな加圧速度で は、雪崩に相関が表れた。すなわち、一つの雪崩が隣 接した雪崩を誘起するということを繰り返し、 チェー ン状に連なった雪崩が見られた。

図3aは、空孔率90%のエアロジェル中での結晶成 長様式の動的相図である。横軸は温度であり、縦軸は 界面の平均速度を表す。丸印が滑らかな成長(クリー プ)をしたことを示す。四角印が雪崩的成長をしたこ とを示す。三角印は、両者の中間的成長である。高温 ではクリープ、低温で雪崩ということが分かる。また 成長速度が大きいと、転移温度が600mKから800mK まで上昇しているのが分かる。

中間的成長を示す温度域では狭く、またそこではク リープと雪崩が空間的に共存していた。転移温度に近 づくにつれて、徐々に雪崩が大きくなるというような 振る舞いは見えなかった。雪崩はいわば突如として現 れた。この動的相転移は、 一次転移のような不連続転 移のように思われる。

図3b, cはそれぞれ空孔率96, 99.5%のエアロジェル の動的相図である。96%のエアロジェルでは転移温度 が500mKほどで、90%と比較して少し低下した。ま た中間領域の幅が広がった。99.5%のエアロジェルで は、実験の最低温度150mKまでクリープのみを示し、



0.20



雪崩的な成長は見られなかった。

4.考察

へリウム固液界面においては,液体が壁を濡らすこ とが知られている。このためエアロジェルを構成する ナノサイズのシリカ微粒子は,ヘリウム固液界面に対 してミクロで空間的に不規則なポテンシャルを及ぼす と考えられる。結晶成長は,この不規則ポテンシャル によるピン止め力を振り切って進行しなければならな い。以下のように,実験結果は定性的には説明可能と 思われる。

高温では熱揺らぎにより、ミクロなスケールのピン 止め力を乗り越えることが出来るので、結晶成長が滑 らかに進行した。マクロには滑らかに進行したように 見えるが、ミクロな雪崩の連続で成長していると思わ れる。熱揺らぎの小さい低温では、界面がピン止め力 につかまり動けない。しかし、加圧は時間的に一定の 割合で進めるために、歪みはどんどんと蓄積される。 このひずみの蓄積により、ピン止めのエネルギーバリ アーが減少していく。ある臨界歪みまで加圧されると、 バリアーが消滅し、マクロな雪崩的結晶化が進行する。 この結晶化により、局所的に歪みが緩和し、新たに大 きなバリアーが復活する。この様な不安定化を局所的 に繰り返しながら、全体として界面が進行すると思わ れる。

速い加圧速度では、この切り替わりが、より高温で 可能となるため転移温度が上昇したのであろう。また 高い空孔率のエアロジェルでは、不規則ポテンシャル が弱いと思われる。より低温まで熱揺らぎによる成長 が可能であるため、転移温度が下がったと考えられる。

定性的には理解可能であるが,この考えでは転移が 不連続になる理由は説明できない。むしろクロスオー バー的な連続転移になるほうが自然な気がする。粘性 が無視できる状況での,結晶成長に対する空間的乱れ の影響の理論的取り組みが進むことを願いたい。

参考文献

- J. G. Dash, A.W. Rempel, and J. S. Wettlaufer, Rev. Mod. Phys. **78**, 695 (2006).
- S. Balibar, H. Alles, and A.Y. Parshin, Rev. Mod. Phys. 77, 317 (2005).
- 3) M. Hiroi, T. Mizusaki, T. Tsuneto, A. Hirai, and K. Eguchi, Phys. Rev. B 40, 6581 (1989).

- 4) T. Mizusaki, R. Nomura, and M. Hiroi, J. Low Temp. Phys. **149**, 143 (2007).
- 5) J.V. Porto and J. M. Parpia, Phys. Rev. B 59, 14583 (1999).
- 6) T. M. Haard, G. Gervais, R. Nomura, and W. P. Halperin, Physica (Amsterdam) 284B, 289 (2000).
- 7) F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus, Phys. Rev. E 68, 061504 (2003).
- 8) T. Herman, J. Day, and J. Beamish, Phys. Rev. B 72, 184202 (2005).
- 9) T. Lambert, C. Gabay, L. Puech, and P. E. Wolf, J. Low Temp. Phys. **134**, 293 (2004).
- J. Yoon, D. Sergatskov, J. Ma, N. Mulders and M. H. W. Chan, Phys. Rev. Lett. **80**, 1461 (1998).
- W. Miyashita, K. Yoneyama, R. Nomura, and Y. Okuda, J. Phys. Chem. Solids 66, 1509 (2005).
- 12) R. Nomura, W. Miyashita, K. Yoneyama, and Y. Okuda, Phys. Rev. E 73, 032601 (2006).
- A. Osawa, H. Kato, T. Mimori, R. Nomura, and Y. Okuda, J. Low Temp. Phys. **150**, 499 (2008).
- 14) R. Nomura, A. Osawa, T. Mimori, K. Ueno, H. Kato and Y. Okuda, Phys. Rev. Lett. **101**, 175703 (2008)
- 15) E. D. Adams, Y. H. Tang, K. Uhlig, and G. E. Haas, J. Low Temp. Phys. 66, 85 (1987).
- 16) K. Yamamoto, Y. Shibayama, and K. Shirahama, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 013601 (2007).

発表論文

- Competition between thermal fluctuations and disorder in the crystallization of ⁴He in aerogel R. Nomura, A. Osawa, T. Mimori, K. Ueno, H. Kato and Y. Okuda Phys. Rev. Lett. **101**, 175703 (2008).
- 2) Crystallization of 4He in Aerogels A. Osawa, H. Kato, T. Mimori, R. Nomura and Y. Okuda J. Low Temp. Phys. **150**, 499-504 (2008).

学会発表

 上野健一,大澤藍子,三森智宏,野村竜司,奥田雄一 エアロジェル中での4Heの固化に見られる動的相転移 (口頭発表)
 日本物理学会2008年秋季大会,岩手大学上田キャンパ

ス 2008年9月22日。

2) R. Nomura, A. Osawa, T. Mimori, K. Ueno, H. Kato and Y. Okuda Transition between Creep and Avalanche for Crystallization of 4He in Aerogels (poster) ULT2008; Frontiers of Low Temperature Physics, Royal Holloway University of London, England 2008/08/14.

- 3) Y. Okuda, H. Kato, A. Osawa, T. Mimori and R. Nomura Avalanche Crystal Growth of Solid 4He in Aerogel (oral) International Symposium on Physics of New Quantum Phases in Superclean Materials Nagaragawa Convention Center, Gifu, Japan 2007/10/20.
- 4) Y. Okuda, H. Kato, A. Osawa and R. Nomura Dynamical phase transition of 4He crystals in aerogels (invited talk) 19th symposium on modern chemical physics Tuapse guest house, Moscow University, Russia 2007/09/22.
- 5)大澤藍子,三森智宏,野村竜司,奥田雄一エアロジェ ル中における4Heの固化III(口頭発表)日本物理学会 第62回年会,北海道大学.2007年9月24日
- 6) R. Nomura, A. Osawa, T. Mimori, H. Kato and Y.

Okuda Avalanche growth of 4He crystals in aerogels (oral) The International Conference on Science of Friction, Irago View Hotel, Irago, Aichi, Japan 2007/9/12.

- 7) R. Nomura, A. Osawa, H. Kato, T. Mimori and Y. Okuda Crystallization of 4He in Aerogels (poster) International symposium on quantum fluids and solids Kazan State University, Kazan, Russia 2007/08/04.
- 8) Ryuji Nomura, Haruko Kato, Aiko Osawa and Yuichi Okuda Dynamical Phase Transition of 4He Crystals in Aerogels (oral) Physics of Supersolids and Related Topics Keio University, Japan 2007/4/3.

酵素反応を利用したカルシウムアパタイト粒子の合成

Synthesis of Calcium Apatite Particles using the Enzyme Reaction

06115

研究代表者 島根大学総合理工学部物質科学科

准教授 田 中 秀 和 Hidekazu Tanaka

Layered calcium phenyl phosphate $(Ca(C_6H_5PO_4)_{0.92}(HPO_4)_{0.08}Ca\cdot 1.3H_2O: CaPP)$, which is composed of a multilayer alternating bimolecular layer of phenyl groups and amorphous calcium phosphate phase, was treated in aqueous media including an enzyme such as alkaline phosphatase (ALP) at pH = 9.6 and 37° C for 1 - 48 h. The CaPP was transformed into amorphous calcium phosphate with the same Ca/P molar ratio of calcium hydroxyapatite $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2; Hap)$ by treating for 1 h. The formed amorphous material possessed no phenyl groups. Furthermore, the plate-like CaPP particles were vanished and the rod-like particles due to amorphous calcium phosphate with ca. 43nm in length and ca. 8nm in width were generated. These facts suggested that all the phenyl phosphates in CaPP were hydrolyzed to generate inorganic phosphate species such as PO₄³⁻. The low crystalline Hap nano-particles with irregular shape were produced at 3 h. Then, the molar ratio Ca/P of the product was 1.68, almost corresponding to 1.67 of the theoretical ratio of Hap. The crystallinity of Hap was increased by elongating the treating period up to 6 h and then almost constant. The yielded Hap was rod-like particles with ca. 100nm in length and ca. 10nm in width. On the other hand, when the CaPP particles were treated in aqueous media in the absence of ALP, the CaPP was dissolved and the formation of Hap was not recognized. From these results, it can be presumed that the layered CaPP was dissolved, hydrolyzed and recrystallized to Hap nano-particles by using the ALP. This phase transformation of CaPP in Hap with ALP resembled to the formation mechanism of Hap in animal organism.

研究目的

アパタイトはカルシウムヒドロキシアパタイト ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$: Hap) に代表される塩基性金属リン酸塩の一種である。Hapは歯や骨のような生体内硬 組織の主成分で、生体親和性が高く、人工歯、人工骨 などに応用されている^{1,2)}。また、工業材料としては、 HPLC用吸着剤、酸塩基触媒、イオン交換体などに利 用されている^{1,2)}。一方、有機リン酸エステルは生体 の主構成物質の一つで、細胞膜を構成するリン脂質二 重膜、DNAやRNAの主成分のヌクレオシド、生体活 動のエネルギー源であるアデノシン三リン酸など多く 存在する。これらの一部は生体内でアルカリホスホタ ーゼ (ALP) やアシッドホスホターゼ (ACP) など の有機リン酸エステル加水分解酵素により、加水分解 すると知られている。生体内でのHapの生成機構は、 基質小胞内でCa²⁺、OH⁻および有機リン酸エステルの 加水分解により生成したPO₄³⁻の反応と考えられてい る^{1.2)}。しかし、生体温度下でこれらのイオンから人 工的にHapを合成すると、得られるHapはナノサイズ の微粒子で、結晶性も生体内Hapより低い。そこで、 我々はCa²⁺とアルキルあるいはフェニルリン酸イオン から有機基の2分子層と非晶質リン酸カルシウム相か らなる層状有機リン酸カルシウムを合成し、これを用 いたHapの合成について検討してきた³⁻⁵⁾。その結果、 層状フェニルリン酸カルシウム((C₆H₅PO₄)₀₉₂(HPO₄) $_{008}$ Ca·1.3H₂O: CaPP)を水溶液中、pH=5-7、85℃で 処理すると、層間のフェニルリン酸は加水分解し、高 結晶の針状Hap粒子(平均長軸長1.5mm、平均短軸長 0.25mm)が生成した⁵⁾。しかし、生体温度下では CaPPは加水分解せず、Hapは生成しなかった。

そこで、本研究では生体内に存在する有機リン酸エ ステルの加水分解酵素の一つであるALPを用い、生 体温度下でのCaPPの加水分解によるHapの合成につ いて検討した。

研究成果の概要

1. 実験方法

1.1 CaPPの合成

実験に用いたCaPPは既報⁵⁾に従い,湿式法で合成した。Ca(OH)₂(8.85mmol)を脱炭酸・脱イオン水450mlに 溶解し, 0.106mmol/dm3フェニルリン酸(C₆H₅PO₄H₂) 水溶液50.0mlを加えた。生成物を37℃で24時間熟成後, ろ過,洗浄し,50℃で24時間乾燥した。

1.2 CaPPを用いたHapの合成

調製したCaPP粒子1.20mmol(470.0mg)を蒸留水 210.0mlに加え、室温で撹拌・分散した。この懸濁液に 牛の腸粘膜から精製したALP(Biozyme Laboratories 社製:最活性pH=9.6)1.0-250.0mgの水溶液210mlを 加え、さらに懸濁液のpHを1.0mol/dm3 NH3水で9.6 に調整した。これを37℃で48時間、インキュベーター 内で処理した。得られた生成物はろ過、洗浄し、50℃ で24時間乾燥した。

1.3 測定

粉末X線回折(XRD)測定は,理学Rint-2100SLで 行った。測定条件は管電圧30kV,管電流16mAで, CuKa線を用いた。TEM観察は,Topcon EM-002Bで 行った。IR測定は,日本分光FTIR660を用い,KBr法 で行った。CaおよびP含有量はSeiko SPS-1200A誘導 結合プラズマ発光分析(ICP-AES)で,炭素含有量 はYanagimoto MT-6 CHNコーダーで求めた。窒素吸 着等温線はQuantachrome Autosorb 1-Cで測定した。

2. 実験結果および考察

2.1 CaPPの加水分解に及ぼすALP添加量の影響

Fig. 1にALP存在下, 37℃で48時間処理したCaPP のXRDパターンを示す。CaPPのXRDパターンには2q $=6.6^{\circ}(d=1.33nm), 13.3^{\circ}(d=0.66nm), 20.0^{\circ}(0.44nm),$ 26.8°(0.32nm)に回折ピークが現れ、これらの面間 隔比は約1:1/2:1/3:1/4になることから、層状化合物と 認められた。ALP 0mg下でCaPPを処理したところ, 得られた物質のXRDパターンはCaPPと一致し、構造 変化は見られなかった。また、処理後の物質の量は Fig. 2のように6.3mgで、出発CaPP量(470.0mg)と 比べ大幅に減少した。よって、CaPPの大部分は処理 により溶解したとわかった。処理溶液にALPを1.0mg 添加したところ、生成物の収量は81.4mgと大幅に増 加し、そのXRDパターンにはCaPPの回折ピークは全 く見られず、2q=25.8°、32.1°、39.6°、49.7°にHapの回 折ピークが現れた。よって、CaPPはALP存在下で溶 解・加水分解し、Hapに再結晶化すると示唆される。 ALP添加量が増加してもHapの回折強度に大きな変化 は見られなかったが、収量はALP添加量10.0mgまで 増加し、それ以降ではほぼ一定になった。

Fig. 3にALP存在下で処理したCaPPのIRスペクト ルを示す。CaPPのスペクトルには3603,3567cm⁻¹に OH基の伸縮振動帯,1595,1493cm⁻¹にフェニル基の 環伸縮振動帯,1215,1112,1028cm⁻¹にフェニルリン酸



Fig. 1 XRD patterns of CaPP treated with different ALP amounts at 37°C.



Fig. 2 Plots of yield of the products as a function of additive amount of ALP.



Fig. 3 IR spectra of CaPP treated with different ALP amounts at 37℃.

のP-O伸縮振動帯が現れた。ALPを1.0mg添加すると, CaPPの吸収帯は消失し,3566cm⁻¹にOH⁻伸縮振動帯, 1097,1036cm⁻¹にPO₄³⁻のP-O伸縮振動帯,570,510cm⁻¹ にP-O変角振動帯が現れた。これらのことから,フェ ニルリン酸はALPにより完全に加水分解したと示唆 される。ALP添加量が増加しても生成したHapのIRス ペクトルには大きな変化は認められなかった。

Fig. 4にALP存在下で処理したCaPPのモル比Ca/P およびフェニル基/Pを示す。CaPPのCa/P比は1.0で あった。ALP 0mgではCa/P比に変化は認められなっ かったが、1.0mg添加すると1.68と急激に増加した。



Fig. 4 Plots of (□) molar ratio Ca/P and (○) phenyl groups/P against additive amount of ALP.

ALP添加量が増加してもCa/P比に大きな変化は認め られず,Hapの理論組成から求めたCa/P=1.67とほぼ 一致し,ほぼ化学量論的と明らかになった。一方, CaPPのフェニル基/Pは0.92であったが,ALPを1.0mg 以上添加すると,ほぼゼロになり,フェニル基は完全 に加水分解したとわかった。これらは,XRDおよび IRの結果と一致する。

Fig. 5にALP存在下で処理したCaPPのTEM写真を 示す。CaPPは0.5-1.5µmの板状粒子の凝集体で, 窒 素吸着等温線から求めた比表面積は4m²/gであった。 ALPを1.0mg添加すると, 粒子の凝集状態に大きな変 化は認められなかったが, 一次粒子は板状から棒状に 変化し, 同時に比表面積は198m²/gと大幅に増加した。 XRDの結果から, 生成した棒状粒子はHapとわかっ た。ALP添加量が増加してもHapの一次粒子形態およ び凝集状態に大きな変化は見られなかった。

以上の結果から、Hapは以下のように生成すると示



Fig. 5 TEM pictures of CaPP and CaPP treated with different ALP amounts at 37°C.

唆される。CaPPは式(1)のように溶解する。 ((C₆H₅PO₄)₀₉₂(HPO₄)₀₀₈Ca·1.3H₂O → $0.92C_6H_5PO_4^{2^-} + 0.08HPO_4^{2^-} + Ca^{2^+} + 1.3H_2O$

(溶解) (1)

フェニルリン酸イオンは式(2)のようにALPと反応 し、ALP-フェニルリン酸イオン中間体を形成した後、 リン酸イオン、フェノキシドイオン、ALPに加水分 解する。反応後のALPは未反応のフェニルリン酸イ オンを加水分解し、触媒的な働きをする。そのため、 ALPを1.0mg添加するだけでフェニルリン酸は完全に 加水分解する。

 $C_6H_5PO_4^{2-} + H_2O + ALP \rightarrow ALP - C_6H_5PO_4^{2-} + H_2O \rightarrow PO_4^{3-} + C_6H_5O^- + 2H^+ + ALP$

(加水分解) (2) 式(1)で生成したリン酸水素イオンは式(3)のよう にリン酸イオンとプロトンになる。

 $HPO_4^{2^-} \rightarrow PO_4^{3^-} + H^+$ (3) 式 (1) — (3) で生成した Ca^{2^+} , $PO_4^{3^-}$ および水溶液 中のOH が反応し,式 (4) のようにHapが生成する。

 $10\mathrm{Ca}^{2+} + 6\mathrm{PO}_4^{3-} + 2\mathrm{OH}^{-} \rightarrow$

 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2(Hap) \tag{4}$

2.2 Hapの生成過程

ALP存在下でのHapの生成過程を調べるため、 CaPPをALP添加量10.0mg、37℃、pH=9.6で種々の 時間処理した。**Fig. 6**に各処理時間で得られた物質の XRDパターンを示す。1時間処理すると、CaPPの回 折ピークは大幅に減少し、同時に2 θ =25-35°に非 晶質相によるハローおよび2 θ =29.4°に回折ピーク が現れた。このピークの帰属は現在のところ明らかに なっていない。CaPPの回折ピークは3時間処理する



Fig. 6 XRD patterns of the products at different treating periods. The additive amount of ALP was 10.0mg.

と消失し、同時に2 θ = 25.8°、32.1°にHapのピークが わずかに現れた。6時間処理後には、ハローは消失し、 Hapの回折強度は増加した。これらのことから、 CaPPは6時間で加水分解し、Hapが再結晶化すると 示唆される。さらに、12時間以降では、Hapの回折強 度に大きな変化は認められなかった。

Fig. 7に各処理時間で生成した物質のIRスペクトル を示す。CaPPを1時間処理するとOH基帯、フェニル 基帯およびフェニルリン酸のP-O伸縮帯はほぼ消失 し、同時に1053cm⁻¹にPO₄³⁻のP-O伸縮帯、582cm⁻¹に P-O変角振動帯が現れた。また、モル比Ca/Pは1.0か ら1.68に増加し、フェニル基/P比は0.92から0.17に減 少した。これらのことから、CaPPを1時間処理すると、 HapのCa/P比に近い非晶質リン酸カルシウムが生成 すると考えられる。3時間処理するとIRスペクトル、 モル比Ca/Pに変化はほとんど見られなかったが、フ ェニル基/P比は0.02に減少し、フェニル基はほぼ加水 分解したと明らかになった。さらに6時間後には、 3566cm⁻¹にOH⁻伸縮帯、1097、1036cm⁻¹にP-O伸縮帯、 601、560cm⁻¹にP-O変角帯が現れ、Hapのスペクトル とほぼ一致した。

Fig. 8に各処理時間で得られた物質のTEM写真を示 す。CaPPは板状粒子であったが、1時間処理すると 長軸長約43nm,短軸長約8nmの米粒状粒子が現れた。 3時間後には米粒状粒子はほとんど認められなくな り、約36nmの不定形粒子が現れた。XRDおよびIR測 定から、これらはHapの前駆帯の非晶質リン酸カルシ ウム粒子と示唆される。さらに6時間以上処理すると、 不定形粒子は消失し、同時に長軸長約100nm、短軸長 約10nmの棒状Hap粒子が現れた。



Fig. 7 IR spectra of the products at different treating periods. The amount of ALP additive was 10.0mg.



200 1111

Fig. 8 TEM pictures of the products at different treating periods. The additive amount of ALP was 10.0mg.

3. 今後の研究の見通し

これまでの擬生体条件下でのHapの合成では,SBF (Simulated Body Fluid)溶液を用いた研究が中心で あった。それは、生体内でのHapの生成機構は、 Ca^{2+} ,OH および有機リン酸イオンから生成したPO₄³⁻ の無機イオン反応と考えられているためである。しか し、このような反応で人工的に合成したHapは生体内 Hapと大きく異なる。したがって、生体内では従来と は異なる機構でHapは生成する可能性がある。そこで 酵素による加水分解反応を用いたCaPPからのHap粒 子の合成について検討したところ,以下の知見を得た。 (1)ALP存在下、生体温度(37℃)、pH = 9.6で CaPPを処理すると、CaPPの溶解、ALPによるフェニ ルリン酸の加水分解およびHapナノ粒子の再結晶化が 起こる。

 (2) ALP 1.0mgで1.20mmol (470mg)のCaPPを加 水分解することができる。これは、ALPが触媒的な 働きをするためと示唆される。

(3) HapはALP存在下でCaPPを6時間処理すると生成する。

本研究で得られたHapは生体内Hapと比べ,結晶性 は低く,粒子サイズは小さいため、生体反応の完全な 再現には十分至っていない。しかし、生体内では本研 究で提案した機構でもHapは生成する可能性があると 考えられる。また、生体内には酵素だけでなく、様々 な無機および有機物質が存在する。したがって、Hap の生成に対するこれらの関連についても詳細に調べる ことで、生体内でのHapの生成機構がより明らかにな ると思われる。

謝 辞

本研究の実施にあたり,ICP測定でご協力頂いた大 阪教育大学教育学部 神鳥和彦教授に厚く御礼申し上 げます。また,TEM観察についてご指導頂いた,島 根大学 総合科学研究支援センターの米山綱雄氏に深 く感謝します。

参考文献

- J. C. Elliott, Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- 2) R. Z. LeGeros, Hydroxyapatites and Related Materials, CRC Press, London, 1994.
- 3) H. Tanaka, T. Watanabe, M. Chikazawa, K. Kandori,
 T. Ishikawa, *Colloids Surf. A*, **139**, 341-349 (1998).
- H. Tanaka, K. Oomori, R. Hino, J. Colloid Interface Sci., 273, 685-689 (2004).
- 5) H. Tanaka, K. Ibaraki, M. Uemura, R. Hino, K. Kandori, T. Ishikawa, *Mater. Res. Bull.*, **42**, 1364-1373 (2007).

発表論文

 H. Tanaka, K. Taniguchi, Synthesis, Structure and Phase Transformation of Layered Iron Phenyl Phosphate, *Colloids Surf. A*, **20**, 165-170 (2009).

MAGIC研磨剤製作過程の数値解析

Numerical Simulation of MAGIC Abrasive Production

06117

研究代表者 名古屋工業大学大学院工学研究科ながれ領域 准教授 井 門 康 司 Yasushi Ido

MAGIC (MAGnetic Intelligent Compound) is a solidified magnetorheological fluid containing both magnetic particles and nonmagnetic abrasive particles of micron size. In order to produce the effective MAGIC abrasive for polishing, it is important to know how abrasive particles distribute in MAGIC fluids under applied magnetic field. The influences of the volume fractions of particles, diameter ratio of abrasive particles to magnetic particles and shape of magnetic particles on the microstructure formation of particles in MAGIC are examined. In our study, numerical simulations of the particle method are performed to investigate micro-scale structure of particles in MAGIC. In this report, we show the effects of diameter ratio of abrasive particles to that of magnetic particles on the microstructure formation. As the magnetic particles form chain clusters, the abrasive particles are rearranged in the field direction. In order to arrange nonmagnetic particles in the magnetic field direction, the diameter of nonmagnetic abrasive particles should be slightly smaller than the diameter of magnetic particles.

研究目的

MAGIC (MAGnetic Intelligent Compound) 研磨 剤は,MR流体に磁場を印加すると強磁性体粒子が溶 媒中で鎖状クラスターを形成することを利用するもの で,非磁性体である砥粒をミクロンサイズの強磁性体 粒子とともに入れた溶媒に磁場をかけて整列させて作 製される。MAGIC研磨では砥粒がきれいに整列して いるほど微細かつ効率的な研磨が可能になると考えら れるため,数値解析によって強磁性体粒子や砥粒の種 類,形状,サイズおよび濃度などが砥粒の整列状態に 与える効果・影響を明らかにする。これによって,効 率的かつ実用的なMAGIC研磨剤の開発を促進するこ とを目的とする。なお,これらの条件を変えて実験を 行うことは非常に手間,時間,費用を要するものであ り,数値解析によって明らかにし,必要に応じて実験 を行う方が効率的である。

研究成果の概要

1. はじめに

磁気配向性複合体(MAGIC: Magnetic Intelligent Compound)研磨剤はその製作過程において,MR流 体に外部磁場を印加することによって形成される強磁 性体粒子(以下MR粒子)のクラスター構造¹⁻²⁾を利 用している³⁻⁵⁾。加温し液状化した樹脂系結合剤中に MR粒子と強磁性を有さない研磨砥粒(以下砥粒)を 混入する。この液体を型に流し込み,外部磁場を保持 したまま冷却固化させることによって製作される。 MAGIC研磨剤製作過程において,研磨剤内部で粒子 が形成する構造を決定する物理条件として,MR粒子
および砥粒の体積濃度割合,各粒子の形状,直径(比) などが考えられる。本稿では,MR粒子に対する砥粒 の直径比を変化させた場合に,研磨剤内部で粒子によ って形成されるマイクロ構造について粒子法を用いた 解析結果の一部を報告する。

2. 解析モデルおよび計算手法

図1に解析モデルを示す。 L_x , L_y , L_z はそれぞれx, y, z方向の基本計算領域の大きさを表し、MR粒子直 径に対し、いずれも10倍とした。また、各軸方向に対 し、周期境界条件を適用する。一様定常磁場をz軸方 向に印加した際のMR粒子、砥粒それぞれの配向状態 を解析する。初期状態はMR粒子、砥粒ともにランダ ムに配置した。流体が粒子から受ける力を無視し、周 囲流体は静止しているものとする。本報告では、印加 磁場強度、MR粒子の直径を一定とし、砥粒の径、全 体の体積濃度, MR粒子と砥粒の体積濃度割合を変化 させて解析を行う。なお、本研究では浮力、重力、微 視的な流体力学的相互作用などを無視しているが、最 終的な粒子の配向状態を解析することから、本質的な 部分は本計算手法によって検討できるものと考えられ る。粒子数は、粒子体積濃度が32%でMR粒子と砥粒 の直径比が1の場合で600個である。

本解析で用いる運動方程式,角運動量方程式を以下 に示す。ただし,添字のiはi番目の粒子の物理量であ ることを表す。

$$m_i \frac{d^2 \boldsymbol{r}_i}{dt^2} = \boldsymbol{F}_i - \frac{k_B T}{D_i^t} \frac{d \boldsymbol{r}_i}{dt}$$
(1)

$$I_i \frac{d\boldsymbol{\Omega}_i}{dt} = \boldsymbol{T}_i - \frac{k_B T}{D_i^r} \boldsymbol{\Omega}_i \tag{2}$$

ここで、 m_i は粒子の質量、 r_i は粒子の位置ベクトル、

 F_i は粒子に作用する外力, k_B はボルツマン定数, Tは温度, $D_i^t = k_B T / 3\pi \eta \sigma_i$ は並進拡散係数, I_i は慣 性モーメント, Ω_i は角速度, T_i は粒子に作用する トルク, $D_i^r = k_B T / \pi \eta \sigma_i$ は回転拡散係数であり, σ_i は粒子径である。また, MR粒子に作用する力, ト ルク,および砥粒に作用する力をそれぞれ以下に示す。

$$\boldsymbol{F}_{i} = \sum_{j(\neq i)} \boldsymbol{F}_{ij}^{M} + \sum_{j(\neq i)} \boldsymbol{F}_{ij}^{rep} + \sum_{k} \boldsymbol{F}_{ik}^{rep}$$
(3)

$$\boldsymbol{T}_{i} = \sum_{j(\neq i)} \boldsymbol{T}_{ij}^{M} + \boldsymbol{T}_{i}^{field}$$
(4)

$$\boldsymbol{F}_{k} = \sum_{i} \boldsymbol{F}_{ik}^{rep} + \sum_{l(\neq k)} \boldsymbol{F}_{kl}^{rep}$$
(5)

ここで、添字i, jはMR粒子、添え字k, lは砥粒を示し、 F_{ij}^{M} は磁気双極子相互作用力、 F_{ik}^{rep} は粒子間斥力、 T_{ij}^{M} は磁気双極子相互作用トルク、 T_{i}^{field} は外部磁 場による磁気トルクである。磁気双極子相互作用力は、

$$F^{M}_{ij} = \frac{3}{4\pi\mu_0 r^4_{ij}}$$

$$A = \frac{288\rho\sigma_{mag}^2}{\mu_0\eta^2} \left(\frac{\mu - \mu_0}{\mu + 2\mu_0}B\right)^2 \ (12)$$

となり、パラメータA は粘性力に対する磁気双極子 相互作用力の比を表す。ただし、Bは磁束密度である。 本計算では $A = 10^4$ としている。本解析では、タイム ステップ $\Delta t^* = 10^{-7}$ として式(10)と(11)を、 Euler法を用いて時間進行させる。

3. 計算結果および検討

全粒子の体積濃度を ϕ_{all} , MR粒子, 砥粒の体積濃 度をそれぞれ ϕ_{mag} , ϕ_{non} とする。本報告では, 全 粒子の体積濃度, MR粒子の粒子径を固定し, 砥粒の 径を変化させた場合 (ϕ_{mag}/ϕ_{all} についても変化させ る)について数値解析を行った。MR粒子の径に対す る砥粒の径の比 $\sigma_{non}/\sigma_{mag}$ を0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.5 および2.0と変化させて解析を行った。また, 全粒子 の体積濃度に対するMR粒子の体積濃度も併せて変化 させた。ただし σ_{mag} , σ_{non} はそれぞれMR粒子およ び砥粒の直径である。

z 軸正方向から見た粒子の配向状態図を図2に示 す。図2において、濃色の粒子がMR粒子、淡色の粒 子が砥粒を表している。図2において、上から下に行 くにしたがってMR粒子径に対する砥粒の径の比が大 きくなっている。また左から右に行くにしたがって MR粒子の体積濃度割合が大きくなっている。図2よ り、磁場を印加するとMR粒子は印加磁場方向にクラ スターを形成していることがわかる。MR粒子の体積 濃度割合 $\phi_{mag}/\phi_{all} = 0.25$ の場合、MR粒子は複数の 孤立した鎖状クラスターを形成しているのに対し, ϕ_{mag}/ϕ_{all} がある程度以上の大きさになると、磁場方 向に対して直交する方向についても凝集(壁構造を形 成) する傾向が見られる。すなわち、MR粒子につい て砥粒の径に関係なく、 ϕ_{mag}/ϕ_{all} が小さい場合には 孤立した鎖状クラスターを形成し、 ϕ_{mag}/ϕ_{all} が大き くなるにつれ、クラスター同士が凝集し、壁構造を形 成する傾向が表れる。砥粒もMR粒子の鎖状クラスタ ー形成に誘導されるようにして印加磁場方向に整列し ている様子が確認された。ただし、砥粒の径がMR粒 子の径と同等の場合には、印加磁場方向に整列、もし くは壁構造を形成しているが、砥粒の径がMR粒子の それに比べて大きくなり過ぎると、領域内x-y平面内 での分布が変化せず, 砥粒を印加磁場方向に整列させ ることが困難となることがわかる。



図2 z軸方向から見た粒子分布図。濃色:MR粒子, 淡色:砥粒

MR粒子および砥粒の鎖状クラスター形成状態を定 量的に評価する。鎖状クラスター形成度を計る指標と して次の接触係数C,を定義する。接触係数は図3に示 すように, 接触判定距離rcを設定し, 中心間距離がこ の範囲にある粒子を接触しているものと判断する。こ のうち磁場方向に一列に並びうる範囲内に存在する粒 子との接触点の数を求める。判定距離を長くすれば磁 場方向の接触範囲を規定する角度 θ (図3参照) は小 さくなる。このとき接触係数Cvを,磁場方向に接触し ている粒子の接触点総数をすべての粒子が鎖状クラス ターを形成している場合の総接触点数で割ったものと して定義する。したがって、すべての粒子が鎖状クラ スターを形成している場合,接触係数C_vは1となる。 図4に接触係数を示す。接触判定距離は、図4(1) のMR粒子の場合には粒子径の1.1倍,図4(2)の砥 粒の場合には粒子径の1.5倍とした。ただしMR粒子の 場合,接触判定距離を1.1より大きくしても結果はほ とんど変わらない。図4より、全粒子の体積分率に依 らずMR粒子、砥粒ともに磁場の印加により、磁場印 加方向に粒子が再配列されることが確認できた、すな



図3 接触係数の定義の説明図



 図4 MR粒子の体積濃度割合による磁場印加前後の 接触係数値の変化。1は初期状態、2は定常状 態での値。粒子系の比 σ_{non}/σ_{mag} はそれぞれ (a) 0.5, (b) 0.8, (c) 1.0, (d) 1.2, (e) 1.5お よび (f) 2.0

わち一様磁場を印加することにより粒子は磁場方向に 再配列され, 鎖状クラスターの形成が進む。図4より, 砥粒を磁場方向に再配列する場合, 砥粒の径はMR粒 子の径よりも若干小さい方が良いことがわかる。

4. まとめ

粒子法により,一様定常磁場下におけるMAGIC研 磨剤内部でのMR粒子と砥粒の配向特性の数値解析を 行った。その結果,MR粒子の配向状態は, ϕ_{mag}/ϕ_{all} が増加するにつれ,鎖状クラスター同士が印加磁場の 垂直方向に凝集し,壁構造,網の目構造を形成する傾 向が見られる。また,このMR粒子による壁構造形成 は砥粒の径には依存しないことが確認できた。磁場方 向への粒子の再配列について定量的な評価を行った結 果,砥粒については、印加磁場によって鎖状クラスタ ーや壁構造を形成するMR粒子に誘導されるように印 加磁場方向へ整列しているが、砥粒の粒子径がMR粒 子の粒子径と比較して蛇管小さく、あまり差がない場 合の方が、印加磁場方向に砥粒が整列する傾向が強い ことが明らかとなった。

参考文献

- 小山,北上,藤田,島田,西山,日本機械学会2000年 度年次大会講演論文集,Ⅳ, p.273,2000.
- 2) S.Melle,O. G. Calderon, M. A. Rubio and G. G. Fuller, *Physical Review E*, Vol.68, 041503,2003.
- 3) N. Umehara, I. Shibata and K. Edamura, Journal of Intelligent Material Systems and Structures, Vol.10, pp.620-623, 1999.
- 4) 梅原, 萩原, 柴田, 枝村, 砥粒加工学会誌, Vol.45, No.9, pp.431-436, 2001.
- 5) N. Umehara, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.252, pp.341-343, 2002.
- M.Moheibi, N.Jamasbi and J.Liu, *Physical Review E*, pp.5407-5413, 1996.
- H. V. Ly, F. Teitich, M. R. Jolly, H. T. Banks and K. Ito, S *Journal of Computational Physics*, pp.160-177, 1999.
- 8) G. L. Gulley and R. Tao, International Journal of Modern Physics B, Vol.15, Nos. 6&7, pp.851-858, 2001.
- 9)日本化学会、コロイド科学Ⅰ、東京化学同人、1995.

主な発表論文:

- (1) 井門康司・稲垣貴文・梅原徳次
 「MAGIC砥石製作過程の数値解析(球形粒子体積分率の粒子分布への影響)」
 日本AEM学会誌,第15巻,第3号(2007), pp.341-347.
- (2) Yasushi Ido and Takafumi Inagaki
 "Numerical Simulation of Structure Formation of Magnetic Particles and Nonmagnetic Particles in MAGIC Fluid under Steady Magnetic Field"
 Complex Systems, AIP Proceedings, Vol.982 (2008), pp.598-605.
- (3) Yasushi Ido, Takafumi Inagaki and Noritsugu Umehara
 "Numerical Simulations of Distribution of Magnetic and Nonmagnetic Particles in MAGIC Fluids" Magnetohydrodynamics, Vol.44, No.1 (2008), pp.83-91.
- (4) Yasushi Ido and Takafumi Inagaki"Computer Simulation of Distributions and Structure"

Formations of Magnetic Spherocylinder Particles and Nonmagnetic Sphere Particles in MAGIC Fluid under Steady Magnetic Field"

Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, in press.

主な口頭発表

- 井門康司,稲垣貴文
 「MAGIC砥石製作過程の数値解析(磁性体粒子と非磁 性体粒子の直径が異なる場合)」
 第19回電磁力関連のダイナミクスシンポジウム,早稲 田大学,5月16~18 (2007).
- 2) Yasushi Ido, Takafumi Inagaki and Noritsugu Umehara

"Numerical Simulations of Distributions of Magnetic and Nonmagnetic Particles in MAGIC Fluids"

The 11th International Conference on Magnetic

Fluids, Kosice, Slovakia, Jul.23-27 (2007).

- 3) Yasushi Ido and Takafumi Inagaki
 "Computer Simulation of Distributions and Structure Formations of Magnetic Spherocylinder Particles and Nonmagnetic Sphere Particles in MAGIC Fluid under Steady Magnetic Field" The 5th Japanese-Mediterranean Workshop on Applied Electromagnetic Engineering for Magnetic, Superconducting and Nano Materials, Larnaca, Cyprus, Sep.16-19 (2007).
 4) Yasushi Ido and Takafumi Inagaki
 - "Numerical Simulations of Structure Formaion of Magnetic Particles and Nonmagnetic Particles in MAGIC Fluids Under Steady Magnetic Field" The 4th International Conference on Flow Dynamics, Sendai, Japan, Sep.26-28 (2007).

熱ほふく流を応用した真空容器内ダスト回収技術の開発

Development of dust collecting technique in a vacuum vessel by use of thermal creep flow

06120

研究代表者 東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻 講 師 結 城 和 久 Yuki Kazuhisa

In order to develop dust collecting technique in a vacuum vessel, characteristics of thermal creep flow is numerically evaluated by DSMC method first. The results clarify both creeping velocity profiles on a plane wall with temperature gradient and the optimum regime of Kn number for the dust collection. As the second step, dust collecting experiments under vacuum conditions are performed to verify the numerical predictions, and the some developments needed for the dust collection are suggested, including the prediction of drag forces acting on a spherical particle in a rarefied gas by using the velocity profiles obtained by the numerical simulation.

研究目的

将来のエネルギー源として期待されている核融合炉 の開発が、実験炉であるITERの建設地決定に伴い急 速に加速している。一方、その保全技術に関する研究 も盛んに実施されており、特に核融合炉真空容器内に おいてスパッタリングやプラズマディスラプションに よって発生する放射化ダストの効率的回収技術の開発 は急務とされるR&D項目の一つである。本研究では、 炉内の真空状態を維持したまま外部からのプラズマ対 向壁の温度コントロールのみによって希薄気体系固有 の現象である熱ほふく流を壁面上に発生させ、壁面に 堆積するダストを回収する方法を始めて提案し、その 実現可能性について数値計算および実験によって検証 するものである。

研究成果の概要

1. 緒言

大気中に浮遊するエアロゾルや管路中に存在する微 小ダストの回収は、SPM (Suspended Particulate Matter)による人体への影響,管路閉塞,伝熱面付 着時の熱抵抗増加などとも関連し非常に重要な課題で ある。一般に、浮遊した微粒子に対してはフィルター による収集や電気泳動を用いた回収システムが汎用さ れており、粒子サイズにも依存するが非常に高い回収 効率を得ることが出来る。これに対し、固体壁に数十 ミクロン以下の粒子が付着・堆積する場合、粒子に作 用する力は自重よりもファンデルワールス力による粒 子 - 固体間の付着力が支配的となるため回収が困難と なる場合が多い。粒子集積化技術の発展に伴い、固体 壁上で粒子を直接的にハンドリングする技術も飛躍的 に向上しているが¹⁾、一方で、真空環境での微粒子操 作技術の開発が強く望まれている。例えばプラズマ CVDでは、加工時に生成されるサブミクロンクラス のダストがプラズマに対する不純物となることが問題 となっており、加工時に清浄な面を保つ技術が強く望 まれている。また核融合炉真空容器内では、スパッタ リングやプラズマディスラプションによってプラズマ 対向壁からサブミクロン~ミクロンクラスの放射化ダ ストの発生が予測されており、その回収がプラズマ状 態の維持と安全管理上で重要な課題となっている²⁾。 これら真空下における堆積微粒子の回収法として、一 旦、大気圧環境に戻した状態でマニュピレータを炉内 に搬入し、静電回収やブラッシングなどによって実施 される場合が殆どであるが、稼働率の低下を考えると 経済性の観点で問題が残る。すなわち、真空環境下に おける堆積微粒子を真空容器外部から間接的に回収す ることが出来れば、核融合発電の経済性を向上する保 全技術として今後の発展が十分に期待できる。

このような背景のもと本研究では、気体の希薄化効 果の一種である熱ほふく流を応用したサブミクロンオ ーダまでの間接的微粒子回収法を新たに提案し、 DSMC法を用いた数値計算と検証実験によりその可能 性について評価する。

2. 熱ほふく流によるダスト掃引と回収の原理

熱ほふく流とは、希薄気体中に温度勾配を有する固体面がある場合に、壁面の低温側から高温側に沿って流れる希薄化固有の流れであり、自然対流をも凌ぐ流れを形成することもSoneにより明らかにされている³⁾。これまで、Aoki, Sone, Ohwadaら^{4.5)}, Rosner, Papadopoulosは⁶⁾, Boltzmann方程式の線形化解析により熱ほふく流の流動特性を評価し、またFukuiらは、超微小すきま浮上機構として熱ほふく流の有効性を示している^{7.8)}。この希薄系固有の特異な流れをダスト回収に応用する発想は、著者らの熱泳動による真空中ダストの回収実験中にダスト粒子が壁面に沿って転がりながら移動する現象の確認に端を発している⁹⁾。

熱ほふく流を利用した真空環境内微粒子の回収原理 は、図1に示すように、微粒子が付着堆積する固体面 に沿って外部から温度勾配を形成し、誘起される熱ほ ふく流により微粒子を一定方向に掃引させ回収すると いう極めて簡単なものである。本回収システムでは、 壁面に対する垂直方向の従来回収法に対して水平方向 の掃引であるため、ファンデルワールスによる付着力 の影響を軽減できることも特徴的である。本システム の有効性として,

- (1)真空内部での直接的操作を必要とせず、かつ真空度を大気圧まで戻すこと無くダスト回収が可能である。
- (2) 原理が簡単であるため装置自体を複雑化する必要がない。
- (3)壁面近傍の速度勾配が連続流の場合と逆方向に なるため、粒子に作用するサフマン揚力等により ダストが飛散しない。

などが挙げられる。特に(1)に関しては核融合炉の 経済性の観点から非常に有効である。特に,この手法 によってダストを一定部に収集することにより,従来 から提案されている静電気や熱泳動等を用いた回収方 法とのカップリングも容易となる。



3. DSMC法による熱ほふく流の数値シミュ レーション

希薄気体系における熱流動現象を厳密にシミュレー トするためには、Boltzmann方程式の確率解法である DSMC法の採用が望ましい。対象としている熱ほふく 流は、先述のようにAoki, Soneらの他にSugiyamaら¹⁰⁾ によっても評価されているが、その詳細な発生条件や 壁面近傍、特に壁からの距離が平均自由行程(*λ*)ほ どのクヌッセン層内での速度分布については未明な部 分も多く、粒子掃引のための駆動力をパラメトリック かつ定量的に評価することができない。従って本研究 では、先ず、熱ほふく流の発生条件と詳細な速度分布 をDSMC法により評価し、壁面上に存在するダスト回 収の最適な希薄度条件について検討する。

図2に計算体系を示す。計算は2次元定常DSMC法 により実行し,速度分布関数を代表させるシミュレー ション分子として剛体球分子モデルを採用する。幅L, 高さHの平行平板領域に対し,下壁面 (y=0)を熱ほ ふく流が発生する温度勾配面とする。x=0での温度を TH, x=Lでの温度をTLとし,0 < x < Lでは線形な温度 勾配を与える $(T_H > T_L)$ 。y=Hでの壁面温度は T_L と一 定である。

計算条件となるクヌッセン数はKn=λ/Lで定義さ れ、連続領域から自由分子領域までの中間領域におい て計算を実施する (0.01≤Kn<10)。温度比T_H/T_Lは 3.0, アスペクト比H/Lは1.0である。壁近傍の速度分 布をより正確に再現するため、計算領域は200×200の セルに分割され、統計的な揺らぎを抑えるため、それ ぞれのセルに100個のシミュレーション分子を配置し て計算を開始する(総サンプル分子数4.000.000個)。 このとき各分子には初期条件として温度TLのMaxwell 速度分布を仮定する。分離の原理に従い、タイムステ ップごとに各セルでの分子間衝突及び分子の空間移動 を計算する。分子間衝突の判定法には最大衝突数法を 採用する。又、本計算では熱ほふく流形成に対する希 薄度の影響を評価することが目的であるため、分子が 空間移動する際に左右境界に達したものには対称条件 となる鏡面反射モデルを、上下壁面に達した分子は壁 面温度依存の拡散反射モデルを用いてそれぞれ反射さ せた。各計算条件におけるタイムステップおよび定常 流達成後の平均量算出のためのサンプリング時間は計 算条件に依存する。



4. 計算結果 (熱ほふく流の希薄度依存性)

図3に各Kn数に対して誘起される熱ほふく流のベクトル図を示す。これより、すべり領域(0.01<Kn<0.1) ではKn数の上昇、すなわち希薄度が増加するに伴い より強い熱ほふく流が温度勾配面上で発生し、計算領 域内で一つの循環渦が形成されている。一方、遷移領 域(0.1<Kn<10)では、Kn数の増加に伴い熱ほふく 流が減衰し、最終的には循環渦が消滅して温度勾配面 上のみに弱い流れが存在していることが確認できる。 凡例の速度値が最大値0.025として統一されているが、 この値は温度T_LのMaxwell速度分布における最確速度 で規格化されたものであるため、連続領域と自由分子 領域の中間領域で非常に強い流れが形成されているこ とは明らかである。特に、すべり領域の0.5<Kn<1.0 の希薄度域では、安定した強い流れが温度勾配面上に 形成されている。

図4,5は、それぞれすべり領域と遷移域における x=L/2でのx方向流速分布を表している。希薄度の増 加に伴い壁面での速度スリップが顕著になることが確 認できるが、Kn=0.07~0.1ではそれほどの変化は見ら れない。連続領域に近いKn=0.01において、既に速度 スリップが発生しているのは、最終的に形成される温 度勾配面上の流れ場がKn=0.01よりも若干大きいため である。また、速度の最大値は温度勾配面上では無く、 平板間隔の10%領域内に形成されており、特にKn数 が0.07程度で最も速い熱ほふく流が誘起されている。 この希薄度条件での速度分布に注目すると、先述の速 度の最大値が壁から平均自由行程ほどのクヌッセン層 内で形成されていることが確認できる。この層内は分 子の粒子性が顕著となる領域であるが、DSMC法のセ ル形成においてセル幅を平均自由行程と同程度に設定 した場合には再現することができない。また、すべり 領域後半の希薄度領域において、最大速度となる壁垂 直方向位置が、速度すべりと同様にKn数にほぼ依存 しないのも特徴的である。一方、遷移領域ではこの特 徴的な速度分布がKn=0.5程度で消失している。また 希薄度が増加するほど熱ほふく流が減衰していること が定量的にも良く理解できるが、分子間衝突に対して 壁面の存在が強く影響するKn=1.0においても熱ほふ く流が残存しているのは興味深い。

これらの知見を総括すると,熱ほふく流はすべり領 域の後半領域(0.5<Kn<0.1)で強く誘起される一方, 速度スリップを含む壁面垂直方向の速度分布に関して は劇的な変化が無いと言える。

5. 熱ほふく流による堆積ダストの回収予測

前節における数値計算の予測を検証するため、フラ ッシング蒸発実験装置¹¹⁾を利用してガラスビーズ粒 子の回収実験を実施した。長さL=0.1m×幅0.03m×



図3 熱ほふく流に対する希薄度の影響

厚さ0.001mのガラス板の下面端にセラミックヒータ を装荷して温度勾配(T_{H} =100℃, T_{C} =20℃)を発生さ せ、ガラス板上中心部に球状のガラスビーズを配置し て回収実験を実施した。粒子のサイズは10mmと 100mmである。実験では真空容器内圧力をパラメー タとし、大気圧環境から装置の最大真空度である 100Pa程度まで実施した。しかしながら、結果として ガラスビーズの回収を確認することができなかった。 以下,その原因と今後の可能性について検討する。

まず図6は炉内真空度 [Pa] と空気のクヌッセン 数の関係を表したグラフである。これにより,容器内 の圧力が100PaではKn数が1.0×10⁻³の連続領域であ り,熱ほふく流が発生していない可能性が考えられる。 本実験体系における中間領域(0.01<Kn<1)を達成



するために必要な圧力は $6.7 \times 10^{-2} \sim 6.7$ Paであるため, 今後真空度を更に上げた体系での回収実験を実施する 必要がある。更に本実験での温度比T_H/T_cは1.27であ るため、数値計算で模擬したような強い温度勾配を再 現できなかったことも原因として考えられる。

そこで, 前節の数値計算から得られた速度場を実験

条件へ反映させ、中間領域における粒子回収の可能性 を評価した。図7は熱ほふく流によって粒子に作用す る抗力と自重の比を表している。粒子への抗力を計算 する際, 平板間の媒質気体を空気, 有効直径3.7×10⁻¹⁰ m, 重さ4.8×10⁻²⁶ kgの剛体球分子とし, 粒子に作用 する抗力Fdragとして希薄度全域で適用可能な Beresnevらの式¹²⁾を採用した。壁面上に堆積するダ ストに作用する抗力を評価するため、抗力算出の流速 条件として壁面での速度滑りを与えた。更に、温度勾 配として核融合炉環境での冷却媒体と考えられる液体 窒素77Kを基準に温度勾配を与えた。従って高温側の 温度は231[K]である。これにより粒子サイズ1,10, 100 µ mのガラスビーズに対し, Kn=0.1近傍で抗力が 最大値となっていることが確認できる。更に、1μm と10µmの粒子に対しては、Kn=0.1における抗力と 自重の比がそれぞれ10⁴, 10²オーダとなっており十分 に回収能力があることが予測できる。実際の核融合炉 の圧力条件は10⁻³~10⁻² Paのオーダであり、図6から この領域はKn≥10の自由分子領域となるが、圧力を 1桁大気圧側へ上げるだけで熱ほふく流発生の圧力領 域となるため、熱ほふく流を応用した炉内堆積ダスト 回収は実現可能であると言える。



図7 熱ほふく流によって粒子に作用する抗力と自重 の比

6. 結言及び今後の課題

本研究では,核融合炉真空容器内に付着堆積するダ ストの回収法として熱ほふく流を応用することを提案 し,その数値的検証を行った。以下に得られた知見に ついてまとめる。

(1) 熱ほふく流は、滑り領域(0.01<Kn<0.1)で希薄

度の増加に伴って強くなり,希薄度Kn=0.07付近 で最も強く誘起される。一方,遷移域(0.01<Kn<10) では次第に減衰するが,分子間衝突に対して壁面 の存在が強く影響するKn=1.0においても存在す る。

- (2)熱ほふく流が最も強く発生するKn=0.07付近に おける壁近傍の速度分布は、クヌッセン層内にて ピークを有する流動構造である。
- (3)実際の核融合炉における圧力条件で、ダストの 回収性能について評価したところ、炉内の圧力を 1桁大気圧側へ戻すだけで堆積ダストの回収が実 現可能であることを明らかにした。

以上より,熱ほふく流を利用した真空容器内の堆積 ダスト回収の原理が実証されたと言える。本回収シス テムの定量的な見通しを得るためにも,更に低圧力環 境での粒子回収実験を実施し,数値的予測との比較検 討を実施することが不可欠である。

参考文献

- 1)物質・材料研究機構 粒子アセンブル研究会, 粒子集積 化技術の世界, 工業調査会, 2001.
- J. Charuau, H. Djerassi, First experiment on erosion dust measurement in a Tokamak, Fusion technology, pp. 743-747, 1988.
- 3) Y. Sone, Physics of fluids, Asimple demonstration of a rarefied gas flow induced over a plane with a temperature gradient, A3(5), pp. 997-998, 1991.
- 4) K. Aoki, Y. Sone, Y. Waniguchi, A rarefied gas flow induced by a temperature field: Numerical analysis of the flow between two coaxial elliptic cylinders with different uniform temperature, Computers Math. Applic., vol. 35, no. 1/2, pp.15-28, 1998.
- 5) T. Ohwada, Y. Sone, K. Aoki, Numerical analysis of the shear and thermal creep flows of a rarefied gas over a plane wall on the basis of the linearized Boltzmann equation for hard-sphere molecules, Physics of fluids, A1(9), pp. 1588-1599, 1989.
- 6) D. H. Papadopoulos, D. E. Rosner, Encloser gas flows driven by non-isothermal walls, Pysics of fluids, 7(11), pp.2535-2537, 1995.
- 7) S. Fukui, R. Kaneko, Novel micro levitation mechanism utilizing a thermal creep flow, Proceedings of the 1993 JSME international conference on advanced mechatronics, pp.499-503, 1993.
- 8) S. Fukui, R. Kaneko, Estimation of micro levitation

forces caused by thermal creep flow, Proceedings of JSME international conference on fluid engineering, pp.64-68, 1997.

- 9)結城和久,鳥飼哲哉,日下部智之,清水昭比古,横峯健 彦,功刀資彰,秋葉真人,熱泳動力を用いた核融合炉内 放射化ダスト回収法の可能性,日本原子力学会誌,40, 4, pp. 323-328,1998.
- 10) K. Sugiyama, M. Miyata, R. Ishiguro, T. Enoto, Flow induced by temperature gradient along wall in rarefied gas container, JSME international journal, Series B, vol. 39, no. 2, pp.376-380, 1996.
- 柴田勇木,水田智士,結城和久,橋爪秀俊,戸田三朗,真 空雰囲気中の水の蒸発に関する基礎研究,第37回日本 伝熱シンポジウム講演論文集,B312, pp.701-702,2000.
- S. A. Beresnev, V. G. Chernyak, G. A. Fomyagin, Motion of a spherical particle in a rarefied gas: Part
 Drag and thermal polarization, Journal of fluid mechanics, vol. 219, pp. 405-421, 1990.

なお、本研究の成果はANS (American Nuclear Society) のJournalであるFusion Science and Technologyへ投稿予 定(平成21年4月)である。

ボロンナイトライドナノ粒子の合成及び磁気特性

Synthesis and magnetic property of boron nitride nanoparticles

06121

研究代表者	滋賀県立大学工学部材料科	学種	₽					
		教	授	奥		健	夫	Takeo Oku
共同研究者	東九州大学大学院工学研究	記院核	1料コ	二学部	門			
		助	教	成	\mathbb{H}		人	Ichihito Narita
共同研究者	大阪大学産業科学研究所							
	博士前	前期副	₹程	小	井	成	弘	Naruhiro Koi
共同研究者	大阪大学産業科学研究所							
		教	授	菅	沼	克	昭	Katsuaki Suganuma

Boron nitride (BN) nanocapsules encaging Fe or Co nanoparticles were synthesized by using Fe_4N/B or Co $(NH_3)_6Cl_3/KBH_4$ powders as raw materials, respectively. The Fe_4N was reduced to a-Fe during annealing at 1000 °C for several hours with flowing 100 sccm N2 gas, and the reaction was predicted by Ellingham diagram. Co nanoparticles with BN layers were also produced by annealing the powders at 1000 °C in nitrogen atmosphere. These BN nanocapsules with magnetic nanoparticles exhibited soft magnetic characteristics and good oxidation resistance.

BN nanotubes, nanohorns and nanocoils were also synthesized by annealing Fe₄N and B powders. Especially, Fe-filled BN nanotubes, bamboo-type and cup-stacked type BN nanotubes were produced. Formation mechanism and nanostructures were investigated by high-resolution electron microscopy, high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, electron diffraction, energy dispersive X-ray spectroscopy and molecular mechanics calculations.

研究目的

フェライトを代表とするセラミックス軟磁性材料 が、自動車からモバイル機器に至るまで多数の分野で 利用されているが、デバイス機器の高周波化により、 発熱による磁気特性の低下(鉄損)が問題視されてき た。特に、渦電流に起因する鉄損は、使用する周波数 の2乗に比例して増加する性質があるため高周波域で 使用される磁性体には高抵抗化が必要である。また、 高い透磁率を得るためにはFe, Co, Ni等は非酸化物で あることが望ましい。一方, ボロンナイトライド(窒 化ホウ素:BN)物質の特徴として, 絶縁体であり, 耐熱性, 熱伝導性に優れ, 他の物質との反応性が低い ということが挙げられる。したがって, ボロンナイト ライド物質によりメタル磁性ナノ粒子を保護すれば, 従来よりも高抵抗, 高透磁率, 耐酸化性にすぐれた磁 性材料が合成できると考えられる。

一般的なボロンナイトライド物質の合成法として

は、ボロンと窒素ガスとの直接反応(> 1200℃)また はホウ素酸化物の炭素による還元(> 1800℃)が挙げ られるが、いずれも非常に高い合成温度を必要とする。 また、後者の方法は試料中に酸素が存在するため、目 的のメタル磁性粉を得る方法としては適さない。

このような中,当グループが発案した小型アーク溶 解炉を用いたボロンナイトライドケージクラスターの 合成により,各種ボロンナイトライドナノ物質の合成 に適した金属触媒を見つけ出すことに成功している。 現在さらに本研究提案の方法により,ボロンナイトラ イドナノ物質の簡易大量合成法を試み,優れた磁気特 性を得ることを試みている。出発原料に酸素を含まな いので,非酸化の状態で磁性金属粒子をBN物質中に 分散できるのが大きな特徴である。

ボロンナイトライド (BN) ケージクラスター (Eg= ~5eV) はCケージクラスター (Eg=0~1.7eV) より もバンドギャップが広く,耐熱性に優れたデバイス材 料として期待されている。しかし,ボロンナイトライ ドケージクラスターでは多量合成法及び単離法が確立 されておらず,研究は困難なものとされてきた。本研 究の目的は、メタル磁性粒子とボロンナイトライド物 質からなるナノコンポジット材料の合成・構造解析・ 磁気特性評価である。

研究成果の概要

1. ボロンナイトライドナノ物質の合成

本研究では、特にMBH₄ (M= Li, Na, K) 粉末とア ンミン錯体 (Co(NH₃)₆Cl₃, Ni(NH₃)₆Cl₃) 粉末とを熱 処理することによって、メタルボロンナイトライド磁 性粉を合成する方法、およびボロン粉末と鉄窒化物 Fe₄Nを熱処理する合成法を提案した。本方法は、出 発原料に酸素を含まないので、非酸化の状態で磁性金 属粒子をボロンナイトライド物質中に分散できると考 えた。また、ロケット燃料としても使用されるMBH₄ 粉末をホウ素源として使用したことにより、1000℃ 以下でのボロンナイトライド物質の合成も可能である と思われる。

実験内容としては、Fe₄N及びB粉末と混合し、窒素 雰囲気中で1000℃まで熱処理を行い、ボロンナイトラ イドナノ物質を合成した。また、KBH₄粉末とCo(NH₃) ₆Cl₃粉末とを用いた熱処理により、コバルト/ボロンナ イトライド磁性粉を合成した。混合粉末をアルミナボ ート上に乗せ、管状炉を用いて加熱処理を行った。加 熱時は、試料の飛散が起こらない程度にN₂ガスを流 し、ホウ素原子が高温時には雰囲気ガスとも反応でき るようにした。得られる粉末については、KCl等の水 溶性不純物が残存すると思われるのでこれらを水洗に て除去した。

その後,X線回折装置と高分解能電子顕微鏡とを用 いて,組成と形状とに関して調べた。高分解能電子顕 微鏡像よりメタルボロンナイトライド磁性粉の合成が 確認できた場合,磁性粒子の平均粒径を求め,熱処理 条件(昇温速度,保持温度)と粒径との相関を検討し た。

磁気特性に関しては、VSM装置を使用した測定を 行った。Herzerらにより、磁性体の粒径が小さくな ると保持力が大きくなることが報告されている。本研 究で合成される試料についても、保持力と磁性粒子径 との相関について調べた。また、PCT試験による耐 酸化性の検討も行った。

Feナノ粒子・ワイヤ内包ボロンナイトラ イドナノ物質

Fe内包BNケージ物質を合成するために, Fe₄NとB との混合粉末を窒素ガス気流下で熱処理した。熱処理 した粉末試料のX線回折より, Fe₄Nがa-Feに還元さ れ,酸化していないことを確認した (Fig. 1 (a))。半 値幅より求めたa-Feの粒径は約30 nmである。 HREM観察では,a-Fe内包BNナノカプセル及び竹 型BNナノチューブが合成されたことを確認した (Fig. 1 (b,c))。

Fe内包BNナノチューブのTEM像をFig. 2 (a) に示 す。Fig. 2 (b) は、Fe内包BNナノチューブのEDXス ペクトルである。ボロン、窒素の原子比率がB: N=46.5:53.5であることからBNの形成が確かめられ た。またFeの強いピーク(0.70 eV)とHREMグリッ ドから生じたCuのピークも検出された。Fig. 2 (c)、 (d) はそれぞれ (a) の高倍率像と電子回折パターン である。電子回折パターンからBNの(002) 面とbcc 構造を持つ a -Feの(112) 面の強いピークが観察さ れた。また入射ビームは a -Feの[111] 軸方向に平 行である。Fig. 2(e,f) は、画像処理後の高分解能像 であり、a -Fe内包BNナノチューブの格子縞が示さ れている。BNナノチューブ軸はa -Feの[110] 方向 と平行であり、a -Feが[110] 軸方向に成長してい



Fig. 1 (a) X-ray diffraction pattern of Fe₄N/B samples annealed at 1000°C for 1 h. TEM images of (a) Fe nanocapsules coated with BN layers, (b) bamboo-type BN nanotubes with Fe nanoparticles.

ることを示している。ナノワイヤを被っているチュー ブの層間は0.34nmであり、これはBNの(002)面の 間隔に一致している。

VSMによる磁気測定を行った結果をFig. 3に示す。



Fig. 3 Hysteresis loop of BN nanocapsules encaging Fe nanoparticles.

飽和磁化値(M_s)と保持力(H_c)は、それぞれ174.9 emu/gと19.0 Oeであり、バルクの鉄の80%と88%に 相当する値が得られた。PC試験(条件:120℃、 12h、湿度100%、1 atom)を実施した後に、再度 VSM測定を行い、耐食・耐酸化性を検討した結果、 減磁率は約14%であった。本研究では、 $Fe_4N: B=7:$ 3の試料が耐酸化性・耐食性に優れていた。出発材料 である Fe_4N の重量が増えれば、合成される試料は高 い M_s 値を示すが、耐酸化性と耐食性を考慮すると適 量のB粉末が必要になる。



Fig. 2 (a) TEM image of Fe-filled BN nanotube. (b) EDX spectrum of Fe-filled BN nanotube. (c) Enlarged image of (a). (d) Electron-diffraction pattern obtained from (c). (e) Filtered HREM image of the nanotube. (f) Enlarge image of square in (e).

竹型BNナノチューブの形成では,Feナノ粒子に固 溶したBとNが表面で反応してBN層を形成していると 考えられる。しかし,BN層とFeナノ粒子は反応性に 乏しく,形成したBN層とFeナノ粒子との間で剥離が 起こる。その後も同様の反応が繰り返され,最終的に 竹型BNナノチューブが形成されたと考えられる。

Coナノ粒子内包ボロンナイトライドケージ物質

Co内包BNケージ物質を合成するために金属錯体で ある $[Co(NH_3)_6]$ $Cl_3 \geq KBH_4$ 粉末を窒素ガス気流下で 熱処理した。熱処理した粉末試料のX線回折では、 fcc-Coの回折ピークを検出し、酸化していないことを 確認した (Fig. 4 (a))。半値幅より求めたfcc-Coナノ 粒子の平均粒径は約40 nmである。HREM観察では、 fcc-Co内包BNナノカプセル及びBNナノケージの合成 を確認した。Fig. 4 (b,c) にfcc-Co内包BNナノカプ セルのTEM像を示す。

Fig. 5には、VSMによる磁気測定を行った結果を示 している。飽和磁化値(M_s)と保持力(H_c)は、そ れぞれ74.5 emu/gと88.0 Oeである。PC試験(条件: 120℃, 12h, 湿度100%, 1atom)を実施した後に、





Fig. 4 (a) X-ray diffraction pattern of Co (NH₃)₆Cl₃/ KBH₄ samples annealed at 700-1000°C for 2 h. TEM images of (b) BN nanocapsules encaging fcc-Co nanoparticles and (c) enlarged image of the BN nanocapsules with Co.



Fig. 5 Hysteresis loop of BN nanocapsules encaging Co nanoparticles.

再度VSM測定を行い,耐酸化性・耐食性を検討した 結果,1000℃で熱処理することにより,BN層形成に よる耐酸化性・耐食性の効果がみられた。

金属錯体を用いたCo内包BNナノカプセルの合成で は、200℃付近から [Co(NH₃)₆] Cl₃が分解し、KBH₄ との反応が始まる。Coの凝集とともにBN前駆体がCo ナノ粒子の周りに形成される。この状態で、700℃付 近まで加熱されることにより、Co内包BNナノカプセ ルが形成されたと考えられる。また、BNナノケージは、 副生成物であるKClが700℃付近で揮発した結果生じ たものと考えられる。



本研究の方法は、熱力学的にも安定な方法であり、 BNケージ物質材料設計指針としても適している。そ して実際に、非酸化メタル磁性体を内包できることを 明らかにし、酸化・浸食による磁化低下の抑制を達成 することができた。BNケージ物質が絶縁体であるこ とから、磁心、電波吸収体として高周波機器中での利 用も期待できる。

ケージ物質は、ナノテクノロジーの分野で最も注目 を集めている低次元ナノ材料である。フラーレンは、 ガン治療薬、ナノ潤滑剤、塗料、化粧としての応用が 期待されている。カーボンナノチューブもまた、半導 体、ガス貯蔵材料、SPM探針、電子放出材、電池材料、 ナノコンポジット材料として期待されている。今後は ボロンナイトライドケージ物質に関する基礎研究及び 応用も展開していくものと考えられる。そして、Cケ ージ物質との融合により、・BCN原子で構成される最 軽量かつ高性能のデバイス材料の開発が期待される。

発表論文・学会発表等

T. Oku, N. Koi, I. Narita, K. Suganuma and M. Nishijima. Formation and atomic structures of boron nitride nanotubes with cup-stacked and Fe nanowire encapsulated structures.

Materials Transactions 48 (2007) 722-729.

Formation and atomic structure of boron nitride nanotubes with a cup-stacked structure.

T. Oku, N. Koi, K. Suganuma, R. V. Belosludov and Y. Kawazoe.

Solid State Communications 143 (2007) 331-336.

- Electronic and optical properties of boron nitride nanotubes.
- T. Oku, N. Koi and K. Suganuma.
- J. Phys. Chem. 69 (2008) 1228-1231.
- T. Oku, N. Koi, K. Suganuma, R. V. Belosludov and Y. Kawazoe.
- Atomic structures and properties of boron nitride nanohorn-tubes.
- 14th International Symposium on Intercalation Compounds, (Seoul, Korea, June 11 (12) -15, 2007) Abstracts P. 127.

マルチバイオイメージング用ナノ粒子プローブの開発

Preparation of Nanoparticle Probes for Multimodal Bio-imaging

06122

研究代表者 慶應義塾大学理工学部応用化学科

准教授 磯 部 徹 彦 Tetsuhiko Isobe

The nanoparticles of solid solutions between $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) and $Gd_3Al_5O_{12}$ (GAG) are synthesized from yttrium acetate tetrahydrate, gadolinium acetate tetrahydrate and aluminum isopropoxide at different Y/Gd atomic ratios in 1,4-butanediol by autoclave treatment at 300°C for 2 h, i.e., by the glycothermal reaction. On the other hand, Yb³⁺ doped Y₃Al₅O₁₂ (YAG:Yb³⁺) nanoparticles are prepared from yttrium acetate tetrahydrate, ytterbium acetate tetrahydrate and aluminum isopropoxide in 1,4-butanediol by autoclave treatment at 300°C for 2 h. Moreover, Gd-YAG and Gd-YAG:Yb³⁺ nanoparticles are prepared from the mixture of gadolinium acetate tetrahydrate and either YAG or YAG:Yb³⁺ colloidal solution by the same autoclave treatment as YAG:Yb³⁺. Properties of structure, near infrared photoluminescence and magnetic resonance contrast enhancement are characterized for as-prepared nanoparticles. The solid solutions between YAG and GAG work as T₂ contrast agent for magnetic resonance imaging, while Gd-YAG works as T₁ and T₂ contrast agents. Gd-YAG:Yb³⁺ nanoparticles work as T₁ and T₂ contrast agents like Gd-YAG nanoparticles, and show near infrared emission at 1030 nm due to the f-f transition of Yb³⁺ under the 940 nm excitation using near infrared laser diode.

研究目的

蛍光体のナノサイズ化によって、今までのミクロン サイズの蛍光体では利用されなかった応用分野が開拓 されている。そのひとつが生化学分野への応用である。 CdSe/ZnS量子ドットのような紫外光励起・可視光発 光の蛍光体や、近赤外領域で励起や発光を行うナノ蛍 光体を生体分子検出用蛍光プローブとして検討してい る。近赤外領域は「生体の窓」と呼ばれており、生体 組織による吸収が少ないため、自家蛍光を抑制して検 出感度を向上させることができる¹⁻²⁾。波長600~1200 nmの生体の光吸収が少ない領域を利用する近赤外蛍 光画像法は大きな期待のある画像法のひとつである。 このような近赤外蛍光画像法に利用できるナノ粒子と して、CdSe/ZnSよりもエネルギーギャップの小さな CdTe_xSe_{1-x}/CdS³⁾、シリカ被覆して近赤外蛍光を発 するランタノイド(Ln)イオンをドープしたLaF₃: Ln²⁾、アップコンバージョンを利用したNaYF₄:Yb, Er⁴⁾やLuPO₄:Yb,Tm⁵⁾などが研究されている。そ の他、ナノダイヤモンド⁶⁾やSiナノ粒子⁷⁾も近赤外発 光蛍光粒子として検討されている。

一方,磁気共鳴画像法はプロトン(¹H)の磁気モ ーメントの緩和を測定して画像化を行う非侵襲の断層 撮影法である。常磁性Gd³⁺イオンや超常磁性ナノ粒子 は磁気共鳴造影剤として利用されている。磁気共鳴画 像(MRI)で得られる解像度はmm程度であり,より 詳細に観察するためには他の画像法と組み合わせるこ とが有効である。このような複数の画像法を組み合わ せるイメージングは、マルチモーダルイメージングと 呼ばれる。例えば、蛍光と磁気共鳴(MR)の両者の イメージングを用いる場合に、ひとつの試薬(プロー ブ)を用いて観察すると相補的な画像を得ることがで きる⁸⁾。そのようなプローブとして、ナノ蛍光体に MRの機能を付与することが検討され始めている。例 えば、量子ドットとGd錯体との組み合わせ⁹⁾⁻¹³⁾や、 蛍光を付与したGd化合物ナノ粒子が検討されている ¹⁴⁾。蛍光とMRの両者によって組織の情報を取得する 方法は、X線や放射性元素を用いない安全性の高い方 法である。

本研究では、近赤外蛍光および磁気共鳴(MR)造 影能の二つの機能を併せ持つガーネット型構造を有す るナノ粒子の作製を検討した。まず、MR造影能を有 する母体を得るために、T₁造影剤として広く利用さ れているGd³⁺を含んだナノ粒子として(i)Y₃Al₅O₁₂ (YAG)およびGd₃Al₅O₁₂(GAG)の全率固溶体((GY) AG)のナノ粒子、および(ii)予め作製したYAGナ ノ粒子にGd³⁺を添加して作製したナノ粒子(Gd-YAG) を作製し、それらのMR造影能を比較検討した。さら に、(iii)Yb³⁺をドープしたYAG(YAG:Yb³⁺)ナノ 粒子にGd³⁺を添加して作製したナノ粒子(Gd-YAG: Yb³⁺)に関するMR造影能および近赤外蛍光を検討し た。このほかに、Gd₃Ga₅O₁₂(GGG)およびGd₃Ga₅O₁₂: Yb³⁺(GGG:Yb³⁺)についても検討した。



Fig. 1 SEM images of (GY) AG, YAG and Gd-YAG.

1. 実験方法

研究成果の概要

1.1 (GY) AG固溶体ナノ粒子の作製

酢酸イットリウム4水和物(酢酸Y),酢酸ガドリ ニウム4水和物(酢酸Gd)(Gd/(Y+Gd)=0-100%), アルミニウムイソプロポキシド(AIP)を1.4-ブタン ジオール(1.4-BD)に投入し、オートクレーブにセ ットした。300 rpmで攪拌しながら室温から300℃ま で90 minで昇温し、2h保持した。室温まで空冷した コロイド溶液を、95%メタノール変性アルコールによ り遠心洗浄を行い、50℃で1 day乾燥させ粉末状の (GY) AGナノ粒子を得た。

1.2 Gd-YAG (Gd-YAG:Yb3+) ナノ粒子の作製

酢酸Yまたは酢酸Yと酢酸イッテルビウム4水和物 (酢酸Yb)(Y:Yb=95:5)とAIPを1.4-BDに投入し, 同様の操作によりYAG(またはYAG:Yb³⁺)コロイ ド溶液を得た。これに酢酸Gdと1.4-BDを加え再度オ ートクレーブ処理し,前述と同様の洗浄・乾燥を行う ことでGd-YAG(またはGd-YAG:Yb³⁺)ナノ粒子を 得た。

1.3 GGGおよびGGG:Yb3+

1.1に記載されたグリコサーマル法とほぼ同じ手法 で合成を実施した。なお、原料には、酢酸Gd、酢酸 Ybおよびガリウムアセチルアセトナートを用いた。

2. 結果および考察

2.1 (GY) AG固溶体ナノ粒子

Fig. 1に(GY)AG(Gd25%)ナノ粒子およびGAG (Gd100%)ナノ粒子のSEM像を示す。それぞれの画 像から算出した数平均粒子径は64.6±11.8 nmおよび 125.1±19.7 nmであった。両試料のX線回折ピークは 単相のガーネット構造に帰属された。また,**Fig. 2**に 示すように,(GY)AG固溶体ではGd濃度の増加に伴 い第一強線である(420)ピークは低角度側にシフト した。これはY³⁺よりもイオン半径の大きなGd³⁺の含 有量が増加することによって面間隔が増大したことに 起因する。



Fig. 2 X-ray diffraction profiles of solid-solution between YAG and GAG at different Gd concentrations.

Fig. 3にアガロースゲルに分散させたナノ粒子の MR造影画像を示す。T₂(陰性)画像ではGdの含有濃 度に関わらず,粒子濃度が増大するに従って,画像は より暗くなった。しかし,T₁(陽性)画像では,粒 子濃度が増大するに従い像が暗くなるという,従来の Gd錯体のT₁造影剤とは逆の傾向を示した。これには 粒子中のGd含有量に応じた次の2つの原因が考えら れる。①Gd含有量が低濃度の場合,粒子表面に存在 するGdが僅かであり,水分子の¹Hと粒子表面Gd³⁺と の双極子-双極子相互作用による磁気緩和が不十分で ある。②Gd含有量が高濃度の場合,(GdY)AG固溶 体ナノ粒子の磁化率効果が大きく,T₂緩和の影響を 大きく受けて正常なT₁造影が行えなかった。

2.2 Gd-YAG (Gd-YAG:Yb³⁺) ナノ粒子

Fig. 1にYAGナノ粒子およびGd-YAGナノ粒子の SEM像を示す。それぞれ粒径は56.0±10.0 nmおよび 55.5±7.2 nmであり,両者の粒径の差異は見られない。 両試料のX線回折ピークは単相のガーネット構造に帰 属でき,Gdを後添加したことによる副生成物の生成 は確認されなかった。また,第一強線である(420) ピークは,Gd添加により低角度側にシフトした。こ れはイオン半径の大きなGd³⁺がY³⁺と置換固溶し,面 間隔が増大したためと考えられる。

Fig. 4にアガロースゲルに分散させたGd-YAGナノ 粒子のMR造影画像を示す。これよりGd-YAGナノ粒



Fig. 3 MR images of (GY) AG.



Fig. 4 MR images of Gd-YAG.

子はT₁およびT₂造影剤として機能することが確認さ れ、単位Gd濃度あたりの緩和能R₁, R²はそれぞれ R₁=6.6 mM⁻¹s⁻¹, R₂=56.0 mM⁻¹s⁻¹であった。(GdY)AG 固溶体ナノ粒子の場合と異なり、Gd-YAGナノ粒子が T₁造影剤として機能した理由は次のように考えられ る。Gd-YAG では、GdがYとイオン交換して固溶で きるのは粒子表面近傍だけである。このため、表面近 傍でのGd³⁺-¹H間の双極子-双極子相互作用が十分に 行われ、またGd含有量が少ないため磁化率効果が小 さいのでT₂緩和の影響が抑制され、その結果、T₁造 影が正常に示されたものと考えられる。またGd-YAG:Yb³⁺ナノ粒子についても同様にT₁およびT₂造 影能が確認され、Fig. 5に示すように、波長940nmの 近赤外レーザーで励起すると、Yb³⁺の²F_{5/2}→²F_{7/2}遷移 による波長1030 nmをピークとする近赤外蛍光が観測



Fig. 5 Near IR photoluminescence spectrum of Gd-YAG:Yb³⁺under the excitation by the laser diode ($\lambda = 940$ nm).

された。また, GGGおよびGGG: Yb³⁺ナノ粒子に関 しても, Gd-YAG: Yb³⁺ナノ粒子と同様の結果が得ら れた。

3. 結論

グリコサーマル法により(GY)AG固溶体ナノ粒子 およびGd-YAGナノ粒子を作製した。前者はT₂造影 剤,後者はT₁造影剤として機能した。また、Gd-YAG:Yb³⁺ナノ粒子はT₁造影剤として機能すると同 時に,近赤外励起によりYb³⁺の²F_{5/2}→²F_{7/2}遷移による 近赤外発光を示し、デュアルモーダルイメージングに 応用できることが示された。

今後の研究の見通し

Gd-YAG:Yb³⁺およびGGG:Yb³⁺ナノ粒子がマル チモーダルイメージング用プローブとして機能するこ とが確認されたので、今後さらにMRI画像の特性や近 赤外蛍光特性を向上させるための合成方法の改善策を 検討していく。さらに、生体分子イメージングのモデ ル実験を実施することを検討していく。

参考文献

1) V. Ntziachristos, J. Ripoll, L. V. Wang and R.

Weissleder, Nature Biotech. 23, 313 (2005).

- 2) S. Sivakumar, P. R. Diamente and F. C. J. M. van Veggel, Chem. Eur. J., 12, 5878 (2006).
- 3) W. Jiang, A. Singhal, J. Zheng, C. Wang and W.C.W. Chan, Chem. Mater, 18, 4845 (2006).
- 4) G. Yi, H. Lu, S. Zhao, Y. Ge, W. Yang, D. Chen and L.-H. Guo, Nano Lett., 4, 2191 (2004).
- 5) S. Heer, O. Lehmann, M. Haase and H.-U. Gudel, Angew. Chem. Int. Ed., 42, 3179 (2003).
- 6) S.-J. Yu, M.-W. Kang, H.-C. Chang K.-M. Chen, and Y.-C. Yu, J. Am. Chem. Soc., 127, 17604 (2005).
- 7) 佐藤慶介, 平栗健二, 舟久保昭夫, 福井康裕, 樋上哲哉, 第54回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集 No.3, 28p-ZK-15, p.1524 (2007).
- 8) W. J. Rieter, J. S. Kim, K. M. L. Taylor, H. An, W. Lin, T. Tarrant and W. Lin, Angew. Chem. Int. Ed. 46, 3680 (2007).
- 9) H. Yang, S. Santra, G. A. Walter and P. H. Holloway, Adv. Mater. 18, 2890 (2006).
- 10) L. Prinzen, R. J. J. H. M. Miserus, A. Dirksen, T.M. Hackeng, N. Deckers, N. J. Bitsch, R. T. A. Megens, K. Douma, J. W. Heemskerk, M. E. Koo, P. M. Frederik, D. W. Slaaf, M. A. M. J. van Zandvoort and C. P. M. Reutelingsperger, Nano Lett. 7, 93 (2007).
- R. Bakalova, Z. Zhelev, I. Aoki, H. Ohba, Y. Imai and I. Kanno, Anal. Chem., 78, 5925 (2006).
- 12) W. J. M. Mulder, R. Koole, R. J. Brandwijk, G. Storm, P. T. K. Chin, G. J. Strijkers, C. de Mello Donega, K. Nicolay and A. W. Griffioen, Nano Lett. 6, 1 (2006).
- 13) W.-B. Tan and Y. Zang, Adv. Mater. 17, 2375 (2005).
- 14) J. L. Bridot, A. C. Faure, S. Laurent, C. Riviere, C. Billotey, B. Hiba, M. Janier, V. Josserand, J. L. Coll, L. V. Elst, R. Muller, S. Roux, P. Perriat and O. Tillement, J. Am. Chem. Soc. 129, 5076 (2007).

学会発表

- Ryo Asakura, Hiroshi Sakane, Kunihiro Noda, Tetsuhiko Isobe, Masahito Morita, Toshiro Inubushi, "Fluorescent and magnetic resonance imaging by rare earth doped nanoparticles with garnet structure", 2007 MRS fall meeting (2007年11月, Boston)
- 2) 坂根宏志,朝倉亮,磯部徹彦,森田将史,犬伏俊郎, "近赤外蛍光・MRデュアルイメージング用Gd-YAG: Yb³⁺ナノ粒子に関する研究",第25回希土類討論会プ ログラム(2008年5月,東京).

生体分子添加ZnO粒子インクジェットパターニング

Material-binding peptide utilization for the Inkjet patterning of ZnO particles

06124

研究代表者 東北大学大学院工学研究科 准教授 梅 津 光 央 Mitsuo Umetsu

Recent advance in biotechnology enables us to find the peptides with the affinity for nonbiological materials and with the function of mineralizing inorganic materials. The use of the functional peptides is attracting a growing interest for bottom-up fabrication approaches of nanoscale devise. Zinc oxide (ZnO), a semiconductor with a wide direct band gap, possess unique optical, acoustic, and electronic properties, so that it is one of most widely studied metal oxides for solar cells, sensors, ultra violet nanolaser, blue light-emitting diode and so on. This wide variety of applications requires various fabrications of morphologically and functionally distinct ZnO nanostructures. In this report, we describe the immobilization of ZnO using an artificial peptide with affinity for ZnO at room temperature, and further, we showed, using ZnO-binding peptide and ant-PHB antibody fragments, that strong spontaneous immobilization using biomolecular recognition enabled stepwise stacking of inorganic particles on PHB-coated plates only by mixing operation in neutral solutions at room temperature. We show the potential of recombinant anti-material peptides and antibody fragments for the bottom-up stacking procedures using Inkjet patterning.

研究目的

多機能セラミックスである酸化亜鉛(ZnO)ナノ粒 子を用いたフラットパネルディスプレイ等のデバイス 創製には、粒子の自在なパターニングが必要である。 従来の方法である、スパッタリング法などによる製膜 プロセスは、高価な真空装置が必要であるだけでなく、 加熱処理を要するため、「ナノ粒子の劣化を招く」、「基 板は耐熱性の材質に限る」等の問題があり、低温で種々 の機能を持つZnOパターンを得る新技術が熱望されて いる。そこで我々は、近年開発されつつあるインクジ ェット方式でのナノ粒子の塗布技術に、異種間材料間 でインターフェース分子として連結させることができ る分子を作成することによって、加熱を要することな く強固にZnOナノ粒子を基板へ結合させパターニング させ得ると考えた。

本研究では,酸化亜鉛へ特異的に結合する機能を持 つバイオ分子を作製し,無機基盤やプラスチック基板 へ酸化亜鉛を積層化する研究を行った。

研究成果の概要

試験管内コンビナトリアル的手法を用いた酸化亜鉛結合陽性ペプチドの検索

ファージ提示法は生体外選択系であり,非生体材料 を抗原とする場合には非常に有用な目的ペプチド・蛋 白質選択系である。基本的操作は,まず,ランダムな アミノ酸配列をそれぞれ提示しているファージ集団の ライブラリー水溶液にゲスト分子(無機材料)を加え, 取り出した無機材料から表面に結合しているファージ を解離する。一度のスクリーニング操作では,非特異 的に結合しているファージもいるので,一度大腸菌に 感染させ,ファージの数を増幅させて,もう一度無機 材料との結合操作を行う。この際のファージ増幅では, ライブラリーの規模は増加しないので,数回スクリー ニング操作を繰り返すと,ライブラリーの規模は減少 し,無機材料へ親和性のあるペプチドを持つファージ のみが濃縮されていく。そして最終的に,残存したフ ァージの遺伝子を取り出し解析することにより,結合 陽性ペプチドを検出することができる。

本研究では,酸化亜鉛結合性ペプチドを選択するた めに,住友大阪セメント製ZnO(d = 15~35nm)を抗 原として,ファージ提示法による生体外選択を行った。 その結果,3回目のスクリーニング操作において,導 入したファージ数に対する酸化亜鉛結合陽性ファージ 数が急激に300倍増加し,それら酸化亜鉛結合陽性フ ァージから提示ペプチド配列を解析したところ,5種 のペプチド配列のみ同定され,ライブラリー規模の濃 縮が達成された。**表1**にファージ提示法により選択さ れた酸化亜鉛結合陽性ペプチドを示す。

2. 酸化亜鉛結合陽性ペプチドの結合評価

2.1 タイターチェックを利用した結合評価

酸化亜鉛結合陽性ペプチドZnO-1, ZnO-2, ZnO-3, ZnO-4, ZnO-5を提示したファージをそれぞれモノク ローナルで増幅,精製した。ファージ個数を1×10¹¹ [pfu] に調製し、住友大阪セメント製酸化亜鉛粒子(d =15~35nm)と中で混合させ、ファージを酸化亜鉛 粒子に固定化した。このとき投入したファージの総数 をInputとした。その後、遠心により上清を除去し、 界面活性剤を用いて1回洗浄を行った。洗浄後、遠心 により酸化亜鉛粒子を回収し、粒子に結合したファー ジを酸溶出させ、溶出したファージの個体数をプラー クアッセイにより求めた。ここで、溶出したファージ の個体数をOutputとした。最終的にそれぞれのペプ チド配列についてInputに対するOutputの比をとり、 結合活性を評価した (図1)。なお, ネガティブコン トロールとして、HAP-1提示モノクローナルファー ジについても同様の操作を行った。

図2に,それぞれのペプチドを提示したファージの Output / Inputを示す。**図2**より,ペプチドZnO-1を 提示したファージのOutput / Inputが最も大きく,そ



図1 酸化亜鉛結合陽性ペプチド提示ファージを用い た結合評価法

の他の酸化亜鉛結合陽性ペプチド提示ファージも、ペプチドHAP-1を提示したファージのOutput / Inputと比較し、10倍以上大きかった。以上より、5種類の酸化亜鉛結合陽性ペプチドZnO-1、ZnO-2、ZnO-3、ZnO-4、ZnO-5は全て、酸化亜鉛に対して結合活性を持つといえる。

2.2 緑色蛍光蛋白質融合ペプチドを用いた結合評価

各々の酸化亜鉛結合陽性ペプチドに対して、緑色蛍 光蛋白質(GFP)の末端にそれを融合し、GFP蛍光量 を定量することにより、結合活性を評価した。その結 果、すべてのペプチドが酸化亜鉛のみに結合性を示し たが、その解離定数は、ZnO-1,3,4ペプチドが100nM 程度、ZnO-2,5ペプチドが1~10µMと、の結合活性 の違いがあった。アミノ酸残基配列を比較してみると、 各グループ間で相同性はみられなかったが、等電点で 比較してみると、結合が強いZnO-1,3,4ペプチドは、 酸化亜鉛表面の等電点8.5~9と同じ8.6~8.9付近と類



図2 酸化亜鉛結合陽性ペプチドの結合活性評価

似性が見られ,より強く結合するペプチドは,単なる 静電的相互作用で結合しているのではないことがわか る。

次に, ZnO-1ペプチドに対して材料選択性を評価し た。酸化亜鉛,酸化鉄,酸化アルミナ,酸化すず,ジ ルコニアに対して評価したところ,ZnO-1ペプチドは 酸化亜鉛のみに結合し,強い材料特異性を持っている ことがわかった。また,酸化亜鉛結合陽性ペプチドの 結晶面選択性も評価した。棒状構造をしている酸化亜 鉛粉末にGFP融合酸化亜鉛結合陽性ペプチドを加えた 場合,酸化亜鉛表面の全体的にGFP蛍光が観測された。 しかし,その蛍光強度を見てみると,末端部分の101 面からの蛍光が強く現れていることがわかった。この ことから,今回選択された酸化亜鉛結合陽性ペプチド は,101面に優先的に結合することが示唆された。

3. 金基板への酸化亜鉛結合性ペプチドを用 いた蛍光性酸化亜鉛粒子の選択的固定化

酸化亜鉛結合陽性ペプチドを基板上へ固定化するこ とによって、 室温・中性水溶液中で酸化亜鉛のみの選 択的固定化を行った。ペプチドの固定化は、ZnO-1ペ プチド末端にチオール基を側鎖に持つシステインを導 入し,金-チオール結合を利用して金蒸着されたポリ ポロピレンプレートに固定化した。そして、未処理プ レートとペプチド固定プレートを蛍光性酸化亜鉛粒子 が分散した水溶液中に各々浸し、紫外光を照射して酸 化亜鉛固定化を検出した。その結果、ペプチド固定化 プレートにのみ酸化亜鉛由来の緑色蛍光が観測され, 酸化亜鉛を基板上へ固定化することに成功しているこ とがわかる (図3)。また,他の無機材料への結合も 評価するために、ペプチドが固定化されている金プレ ートを、 蛍光特性を持つ硫化亜鉛と酸化ユウロピウム 粒子懸濁液に浸したところ、金プレート上に各々の粒 子由来の蛍光を観測することができなく、今回選択さ れたZnO-1ペプチドが「ZnO」という組成を特異的に 認識していることが示された。これは、熱や極限環境 に弱い有機基板へペプチドをインクジェット等でパタ ーニングすれば、室温・中性水溶液条件下で速やかに 酸化亜鉛粒子をパターニングできることを示唆してい る。

4.酸化亜鉛結合性ペプチドと水酸化亜鉛ゾ ルとの相互作用

酸化亜鉛以外に,水酸化亜鉛のゾル状態に,酸化亜



- 図3 金薄膜上に固定化されたペプチドへの蛍光性酸 化亜鉛粒子のパターニング
 - (a) ペプチド未固定の金薄膜をZnO粒子懸濁 液に浸したもの
 - (b) (c) (d) ペプチドを固定化した金薄膜を ZnO (b), ZnS (c), Eu₂O₃ (d) 懸濁液に 浸したもの

鉛結合性ペプチドを添加することによって水酸化亜鉛 に対するペプチドの結合活性評価を試みた。ZnO-1ペ プチド添加直後からゾルは急速に沈降し、1日後には ペプチドを添加していないものに比べゾル沈降濃縮相 の体積が半分以下になり、3日経過後には容器底部に 粒子状の酸化亜鉛の沈殿が観測された。これより, ZnO-1ペプチドは、水酸化亜鉛とも相互作用すること がわかった。さらに、ペプチドに求核性を付与するた めにC末端にシステインを追加したZnO-1'ペプチド を添加したところ、水酸化亜鉛ゾルの沈降濃縮と共に 酸化亜鉛の合成が確認された。この沈降濃縮も酸化亜 鉛の合成も、ペプチドを構成しているアミノ酸を添加 しても起こらなかった。これから、アミノ酸が、シス テイン付与酸化亜鉛結合ペプチドのアミノ酸配列に並 ぶことによって、初めて酸化亜鉛合成機能が生まれ、 室温の環境で酸化亜鉛が合成されることがわかった。 これより、ZnO-1'ペプチドを基板ヘインクジェット 等を用いてパターニング固定化しておき、水酸化亜鉛 ゾル溶液を展開すれば、ペプチドパターニングに沿っ て酸化亜鉛が積層化する新規な技術を提案できると考 えている。

5. プラスチック基板への酸化亜鉛粒子の積

層化

プラスチック表面に酸化亜鉛微粒子を自発的に積層 化させるために、これまで我々が取得している、生分 解性プラスチック(PHB)結合性抗体断片(抗PHB 抗体Fv)と酸化亜鉛結合性ペプチド(ZnO-1ペプチド) を利用し、図4のように、金表面に薄膜化したPHB 表面へ、ビオチン化抗PHB抗体Fv、アビチン修飾量子 ドット、ビオチン化ZnO-1ペプチド、蛍光性酸化亜鉛 微粒子を展開することによって、無機ナノ粒子の積層 化を行った。

5.1 抗PHB抗体Fvを用いた量子ドット固定化

まず初めに,抗PHB抗体Fvを用いた量子ドット固 定化を評価するために,ビオチン-アビジン相互作用 によりQD表面に抗PHB抗体Fvを均一に配向させて固 定化した。そして,表面プラズモン共鳴(SPR)を用 いて,金表面にスピンコートされたPHB薄膜に対す るFv貞司量子ドットの吸着特性を評価した。その結 果,量子ドットが濃度依存的にPHB膜へ結合してい る事が分かった(図5)。また,抗体のみを添加した



図4 抗PHB抗体Fv,酸化亜鉛結合性ペプチドを介 した,プラスチック基板への酸化亜鉛粒子の積 層化実験



図5 PHB薄膜上への抗PHB抗体Fv-量子ドット複合 体の相互作用に関するSPRシグナル

ものと比べると、解離層においても解離が見られない ことから、抗体の多価効果によってQDが強固にPHB 膜に固定化されたことが確認された。

次に,まず初めに,PHB膜上ヘビオチン化抗PHB 抗体Fvだけを展開し,その後にアビチン修飾量子ド ットを添加することで抗体を介したQDのPHB膜への 結合を評価した(図6)。その結果,他段階でのFv, 量子ドット固定化が観測され,本実験で行う多段階で の生体分子-無機粒子積層化が可能であることが示唆 された。



図6 抗PHB抗体Fv,量子ドットを段階的に展開した時のPHB薄膜コーティング金基板のSPRシグナル

5.2 抗PHB抗体Fv, ZnO-1ペプチドを介した量子ド ット・酸化亜鉛粒子の積層化

5.1の実験により成功した、PHB膜上への段階的量 子ドット固定化を発展させ、その後さらに、ビオチン 化ZnO-1ペプチド、蛍光性酸化亜鉛微粒子を展開させ ることによって、量子ドットの上にさらに酸化亜鉛微 粒子を積層化させた(図4)。その結果、抗PHB抗体 FvとZnO-1ペプチドを用いない場合は、量子ドット、 酸化亜鉛ともに積層化されていないが、それらを用い たものは、不均一であるが、量子ドットと酸化亜鉛粒 子が積層化させていった(図7)。これらより、我々 のバイオ分子が、混合操作のみで他段階の無機粒子の 積層化に応用できることがわかった。



図7 抗PHB抗体Fv,酸化亜鉛結合性ペプチドを介した,プラスチック基板への酸化亜鉛粒子の積 層化

粉末傾斜加工・焼結法によるハイブリッド構造材の開発

Development of Hybrid Structured Material by Gradient Powder Processing

07109

研究代表者 立命館大学理工学部教授 飴山 惠 Kei Ameyama

Grain refinement is well known to influence the mechanical properties of materials, especially the strength characteristics. The promising method for grain refinement is a SPD process and it produces the homogenized nano grain material which exhibits very high strength and limited ductility. Recently the grain refinement technique by the SPD in powder metallurgy (PM) field has received much attention. The SPD-PM process is one of new processes combining mechanical milling (MM) or alloying (MA), heat treatment and sintering processes. Microstructure of the SPD-PM materials is easily controlled by the MM condition, and hence we can intentionally make a heterogeneous microstructure. In the present study, SUS316L stainless steel, commercially pure titanium and pure copper powders are applied to the SPD-PM process. These MM powders are sintered by Hot Roll Sintering (HRS), and the SPD-PM materials demonstrate a heterogeneous microstructure and high strength and advanced plastic strain. The microstructure of materials consists of a shell and core hybrid microstructure, that is, a shell structure with nano grains and a core structure with work-hardened coarse grains. In case of the SUS316L stainless steel, the shell area has an (austenite + sigma) nano duplex structure and the core area in the work-hardened structure has an austenite phase. All of the materials fabricated by these processes demonstrate not only superior strength but also enough elongation. The mechanical properties are strongly influenced by the shell / core microstructure. The nano / meso hybrid microstructure by these processes has been proved to be very effective to improve mechanical properties.

1. 研究目的

結晶粒微細化強化法によるナノオーダーからサブミ クロンオーダーの均一な超微細結晶粒組織を有する材 料では,高強度ではあるが,塑性不安定のため必ずし も大きな延性を得られないことが報告されてい る¹⁻³⁾。そこで,高強度な超微細結晶粒組織と高延性 を有する粗大結晶粒組織を組み合わせたハイブリッド 構造を持つ組織制御方法を考案した。このような組織 は,高強度と高延性の両立を期待できる。本研究では, SUS316Lステンレス鋼に対して、メカニカルミリング 法(Mechanical Milling: MM) および熱間圧延焼結法 (Hot Roll Sintering: HRS)を用いた超微細結晶粒組 織と通常結晶粒組織を組み合せたハイブリッド微細構 造に組織制御し、その機械的特性の比較・検討を行っ た。

2. 実験方法

2.1 MM処理

本研究では、山陽特殊鋼製のガスアトマイズ法によ り作製したSUS316L鋼粉末を用いた。ZOZ製攪拌型ボ ールミル シモロイヤーCM01(以後、アトライター) を使用してMM(メカニカルミリング)処理をおこな った。このアトライターはミル容器内のボールを強制 的に撹拌する高エネルギーミルの一種で、試料に極め て大きな機械的エネルギーを与えることができる。撹 拌軸は水平軸を持つ横型であり、垂直に取り付けられ ている縦型を改良したものである。本研究では、240 秒間250rpm、60秒間200rpmの繰り返しによるサイク ル操業によりMM処理をおこなった。ミル容器に粉末 を充填した後、アルゴン置換をおこなった。なお、詳 細なMM条件はTable 1に示す。

2.2 HRS (熱間圧延粉末焼結法)

粉末の焼結には、熱間圧延粉末焼結法HRS(Hot Roll Sintering)によりおこなった。パイプに粉末を つめて真空封止したのち、そのパイプを熱間圧延する ことにより粉末を焼結する方法がHRSである。この HRSの主な利点として、HIP装置やSPS(Spark Plasma Sintering)装置などの専用の焼結装置を利用 せずに短時間で簡便なプロセスにより焼結体(HRS材) の作製が可能となることである。以下に、HRSの詳細 な手順(Fig. 1)を記す。

- 軟鋼製パイプ(内径10mm,厚さ1mm,長さ 25mm)にTable 1の条件で作製したMM粉末20g を入れ,真空封止をする。(Fig. 1(a))
- ② 真空封止したパイプに対して(㈱田中化学機械製自動制御式マッフル炉AMFH-1型を用い1173Kまで加熱し(㈱)大東精機製圧延機DBR100Aを用いて熱



Fig. 1 Schematic illustration of HRS process.

Γ	able	1	MM	conditions
---	------	---	----	------------

Powder	Weight	200g			
Ball	Composition	SUS304			
	Diameter	5.0mm			
	Weight	1600g			
Weight ratio (Ball: Powder)		8:1			
Rotation speed		250rpm×240s 200rpm×60s			
MM time		36ks 108ks 180ks			
Atmosphere		Ar			

間圧延を5回繰り返すことにより焼結する。(Fig. 1(b))

2.3 熱処理

HRS材の微細組織制御による特性の変化を調べるために,HRS材をAr雰囲気中で1073K,1173K,1273K の各温度で1.8ks,3.6ks,7.2ksの熱処理(HT:Heat Treatment)をおこなった。このときの熱履歴を**Fig.2** に示す。

3. 結果および考察

3.1 HRS材の微細組織

Fig. 3にMM前の粉末の概観とMM粉末の断面の走 査型電子顕微鏡写真示す。MM粉末は粉末表面付近の



Fig. 2 Heat history.



Fig. 3 SEM micrographs of powder (a) as atomize (appearance), (b) after MM180ks (cross section).

シェル領域と内部のコア領域においてことなる微細組 織を有している。このような構造を、シェル・コア構 造と呼ぶ。

Fig. 4は90%HRS材を各方向から観察した光学顕微 鏡写真を組み合わせたものである。RDを方向に粉末 が扁平になっていることが確認できる。また,いずれ の方向からもシェル・コア構造を維持していることが 確認できる。

Fig. 5に90%HRS材の透過型電子顕微鏡写真を示 す。**Fig. 5**より,90%HRS材はシェル領域とコア領域 が混在した微細組織構造になっていることがわかる。 シェル領域は結晶粒径が50nm~100nm程度のナノ等 軸粒組織であることが確認でき,さらに電子線回折の 解析結果より($\gamma + \sigma$)の2相組織であり,大角粒組 織であることがわかった。また,コア領域では結晶粒 径が200nm~1 μ m程度のメゾ結晶粒組織であり,電



Fig. 4 Cubic OM micrograph of 90% HRS.



1 COLO DOGINA

Fig. 5

子線回折像の解析により γ 相で構成されていることが わかった。以上のことから、90%HRS材はシェル領域 が($\gamma + \sigma$) Nano-Duplex組織であり、コア領域が γ 相を中心としたメゾ結晶粒組織である。HRS材の微細 組織は、このような2種類の組織が混在したハイブリ ッド微細組織である。

Fig. 6にSUS316L鋼のMM/HRSによる微細組織変化 の模式図を示す。まず、SUS316L鋼粉末にMMを施す と、表面付近に加工改質相を有したシェル・コア構造 を形成する。このシェル領域はナノ結晶粒径を持つ (α+γ) Nano-Duplex組織であり、コア領域はメゾ 結晶粒径の y 単相の結晶粒組織である⁴⁾。このような 複合構造を持つMM粉末をHRS法により焼結を行う と、シェル領域は結晶粒径50~100nm程度の($\gamma + \sigma$) Nano-Duplex組織、コア領域は結晶粒径1µm以下程 度のγメゾ結晶粒組織となり、ナノ・メゾ ハイブリ ッド組織を有した焼結体を作製することができる。 HRS時において、シェル領域ではα相が核生成サイト になりσ相が生成する。このσ相のピンニング効果に より y 結晶粒が粒は成長を抑制され、最終的に (γ + σ) Nano-Duplex組織が形成されると考えられ る。また、コア領域内では加熱により、メゾ結晶粒の y メゾ結晶粒組織が形成すると考えられる。さらに, これらのHRS材に短時間の熱処理を施すとハイブリッ ド構造を維持する。より高温長時間になるとシェル領 域が減少するが領域内の結晶粒径が50~100nm程度の $(\gamma + \sigma)$ Nano-Duplex組織とコア領域では結晶粒径 3~4 µm程度微細組織のハイブリッド構造に変化す る。これはσ相の析出のピークが1273K-3.6ks付近に あり⁵⁾,その温度付近までは σ 相が増加し、粒成長を 抑制し、それ以上の高温長時間になるとピンニング効 果が減少し, 粒成長したとためと考えられる。しかし, 高温長時間後の熱処理後のコア領域の結晶粒径は3~ $5 \mu m 程度と一般金属材料の数十<math>\mu m h h h h h m h$ 比較して、非常に微細である。

3.2 HRS材の機械的特性

Fig. 7はSUS316LのMM10時間, MM30時間, MM50 時間の粉末のHRS材を1073K, 1173K, 1273Kの各温 度で熱処理したときの引張強度と伸びの関係を示した ものである。熱処理を施したHRS材のプロットは, 通 常加工材 (Bulk, 90%H.R., 90%C.R.)よりも, 高強度・ 高延性側にシフトしていることがわかる。プロットの 分布からMM時間によって大別することができる。と



Fig. 6 Schematic illustration of grain refinement by MM/HRSand HT process.



Fig. 7 Relationship between UTS and elongation of 90%HRS and Conventional SUS316L steels.

くに高強度を示しているのがMM50時間で,Bulk材を 冷間圧延したもの(90%C.R)よりも高強度でありな がら,およそ3倍程度の延性が得られる結果となった。 また,MM10時間のHRS材は高延性を示しており,最 も高延性なものはBulk材を熱間圧延したもの(90% H.R.)と比較して,1.2倍程度の高強度でありながら2 倍もの延性が得られる。MM30時間のHRS材はMM10 時間のものとMM50時間のものの中間的な性質を示し ている。このようにMMによる加工時間が長い方が高 強度であることがわかる。つぎに影響を与えるのが熱 処理温度である。MM時間によって多少の差はあるが, 1273K,1173K,1073Kの順に熱処理温度が低いほう が高強度を示している。最後に影響を与えているのが 熱処理時間である。熱処理時間が短くなるにつれ,強 度が高くなっているのがわかる。

以上より,MM時間,熱処理温度および,熱処理時 間の各パラメータを調整することでHSR材の微細組織 をコントロールでき,機械特性が改善できることが明 らかとなった。これらの組織制御により用途に応じた 機械特性を満足する材料を自由に作製できる可能性が 示された。また今後,HRS材の作製条件を詳細に検討 することにより,いっそうの高強度・高延性が期待で きる。

4. 結言

SUS316Lステンレス鋼粉末にMM処理を施し、その MM粉末をHRSにより焼結し、さらに焼結体に熱処理 を施した。この焼結体について組織観察、機械的特性 の比較・検討をおこなった結果、以下のことが明らか になった。

- ・SUS316L鋼粉末はMMにより表面に加工改質相を形成し、シェル・コア構造を有する。
- ・MM粉末のHRS焼結体は、 $y \times J$ 結晶粒組織を核と して、その周りを $(y + \sigma)$ Nano-Duplex組織が張 りめぐらされたハイブリッド微細組織構造を持つ。
- ・HRS材に熱処理を施すと、MM処理による加工時間 が長い方が高強度を示し、また熱処理温度が低く時 間が短い方が高強度を示す。
- ・MM時間,熱処理温度および,熱処理時間の各パラ メータを調整することでHSR材の機械特性が変化さ せることが可能である。

参考文献

- 1) 日本材料学会:「機械材料学」, (2000).
- 2) 富士明良:工業材料入門, (1998).

- 3) 日刊工業新聞社:ステンレス鋼便覧 第3版,(1995).
- 4)藤原弘,井尚志, 飴山恵:鉄と鋼, 91 (2005) 11, 839.

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

Synthesis of Positively Charged Calcium Hydroxyapatite Nano-Crystals and Their Adsorption Behavior of Proteins

07113

研究代表者 大阪教育大学教育学部理科教育講座 教 授 神 鳥 和 彦

Positively charged calcium hydroxyapatite $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2; Hap]$ nano-crystals were prepared by using β -alanine and clarified the adsorption affinity of these surface amide functionalized Hap nanocrystals to proteins. Colloidal surface amide functionalized Hap nano-crystals were prepared by wet method in the presence of various amounts of β -alanine by changing molar ratio of β -alanine/Ca $(\beta/\text{Ca ratio})$ in the solution. The rod-like nano-crystals were lengthened with addition of β -alanine though their width did not vary; carboxyl groups of β -alanine are strongly coordinated to Ca²⁺ ions exposed on ac and/or bc faces to inhibit particle growth to a- and/or β -axis directions and enhance the particle growth along to the c-axis. No difference can be recognized on the crystal structure among the synthesized Hap nano-crystals by XRD measurements. However, the large difference was recognized by TG-DTA and FTIR measurements. Those measurements reveled that β -alanine is incorporated on the β -alanine-Hap nano-crystal surface up to the β /Ca ratio of 1.0, though they are absent in the nano-crystals synthesized at β /Ca ratio \geq 2.0. The zeta potential (zp) of β -alanine-Hap nano-crystals prepared at β /Ca =0.4 and 1.0 of those incorporating β -alanine exhibited positive charge at pH \leq 5.9. The saturated amounts of adsorbed BSA for the positively charged β -alanine-Hap nano-crystals were increased 2.3~2.4-fold by their electrostatic attraction force between positively charged β -alanine-Hap nano-crystals and negatively charged BSA molecules. We were able to control the adsorption affinity of Hap nano-crystal by changing their surface charge.

研究目的

カルシウムヒドロキシアパタイト $[Ca_{10}(PO_4)_6$ (OH)₂; Hap] は,脊椎動物の骨歯主体構成物(生体 アパタイト)として,極めて重要な物質である。Hap は生体アパタイトの主成分を成す物質であり,生体親 和性の高い材料として近年注目を集めており,人工骨・ 人工歯根・触媒等幅広い分野で利用されている^{1.2)}。 しかしながら,応用面では実用化の域に入ったものの, タンパク質の吸着現象をアパタイト吸着剤の種類,表 面性状,表面電荷,粒子形態,粒子サイズ等々の観点 から系統的かつ基礎的に取り扱った研究は少ない4~100。

我々は、これまでに様々な組成・大きさ・カチオン に対するリンのモル比を有する種々のHap粒子を調製 し、これらの粒子へ酸性・中性・塩基性タンパク質と して代表的な牛血清アルブミン・ミオグロビンならび にイムノガンマグロブリン・リゾチームの吸着に関す る基礎的研究を続けてきた^{11~19}。なかでも、Hapは酸 性タンパク質の血清アルブミンに対する吸着性が高い ものの、塩基性タンパク質であるリゾチームに対する 吸着性能は非常に弱いことが分かっている。

今回はβ-アラニンを添加した系でHapを調製し,

ポジティブな表面電荷を有し,今まで以上に牛血清ア ルブミンとの高い吸着親和性を有する粒子の開発を目 指す。

これまでに、ポジティブな表面電荷を有するHap粒 子が開発されたという報告例はない。もしそのような 粒子が合成できると、酸性タンパク質と塩基性タンパ ク質を完全に分離できるHPLCカラムが開発できる ものと期待される。

研究成果の概要

1. はじめに

私共の研究室では、これまでに様々な種類のカルシ ウムヒドロキシアパタイト [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂; Hap] 粒子を合成し、様々なタンパク質の吸着挙動について 検討してきた。一方、Hapのもつ生体親和性を制御す るために、無機及び有機物質による表面改質に関する 研究も行ってきた。Hap粒子の表面特性は、タンパク 質の吸着性に対して強い影響を及ぼすが、

Hap粒子表面をよりポジティブにできれば, 酸性タンパク質である牛血清アルブミン (BSA)は静電気的に吸着しやすくなるもの と期待できる。そこで今回,Hap粒子表面に β-アラニンを導入し,Hap表面にアミノ基 が配向したポジティブ性Hap粒子の調製を試 みた。また,調製した粒子のタンパク質吸着 特性についても検討を行った。

2. 実験方法

Hap粒子は、従来のCa(OH)₂とH₃PO₄の中 和反応による湿式法で調製した。ここで、 β -アラニンはあらかじめリン酸水溶液中に 溶解させておいた。 β -アラニン濃度は β -ア ラニン/Caのモル比(以下 β /Caと記す)とし て 0~10.0と変化させた。キャラクタリゼイ シ ョ ン は、TEM、XRD、in-situ FTIR、 TG-DTA、CHN 分 析、BET、ICP-AES、 pH測定、Zeta電位により行った。タンパク 質吸着は、濃度調整したタンパク質溶液を 100mgのHap粒子が入った遠沈管中に加え、 超音波分散させた後、15℃で48h回転混合す ることによって行った。遠心分離後の上澄み 溶液中のタンパク質濃度は, ミクロビウレット法で測 定した。

実験結果と考察

3.1 β-アラニン存在下で得られたHap粒子の特徴

得られたHap粒子の透過型電子顕微鏡写真をFig. 1 に示した。このように,得られたHap粒子は全て非多 孔質性の棒状粒子であったが, β /Caによって粒子の 表面特性に違いが見られた。 β /Ca \leq 1.0では,粒子表 面に β -アラニンの存在が確認され, β /Caの増加と 共に粒子の長軸も長くなった。しかしながら, β /Ca \geq 2.0では粒子表面に β -アラニンは取り込まれず,粒 子長もほぼ一定となった。Table 1 には得られたHap 粒子のCa/P比,比表面積ならびにCHN元素分析で測 定した β -アラニンの残存量をまとめた。Ca/P比は, 全ての粒子が化学量論比1.67以下のCa欠損型であった が, β /Ca \leq 1.0の粒子では比較的高い値を示し,それ 以上の粒子では低下した。つまり, β /Ca=1.0までの

β/Ca ratio



500 nm

超音波分散させた後, 15℃で48h回転混合す Fig. 1 TEM pictures of Hap nano-crystals produced at various ることによって行った。遠心分離後の上澄み β/Ca ratios.

β/Ca ratio	Ca/P atomic ratio	specific surface area (m ² /g)	amounts of β -alanine in particles (wt.%) ^{a)}
0	1.63	95.2	0
0.4	1.63	82.4	0.98
1.0	1.64	91.3	0.91
2.0	1.61	105.5	0
4.0	1.58	106.5	0
10.0	1.58	124.2	0

Table 1 Preparation conditions and properties og β -alanine-Hap nano-crystals

a) measured by CHN elemental analysis



Fig. 2 XRD patterns of Hap nano-crystals produced at various β /Ca ratios.

粒子は、**Fig. 2**に示したXRDパターンで明らかなよう にXRDでは結晶性の違いは見られなかったものの、 結晶性は若干高くなっているものと考えられる。一方、 **Fig. 3**にin-situ FTIRスペクトルを示した。 β /Ca比 が0.4と1.0の試料では2900~3000cm⁻¹にC-H伸縮振動 が現れ、 β -アラニンが表面に取り込まれているのが 分かる。これに対して、全ての粒子においてFTIRス



Fig. 3 FTIR spectra of Hap nano-crystals produced at various β /Ca ratios.

ペクトルの3600~3700cm⁻¹に現れる表面P-OH基に帰 属されるピークには変化が見られない。このことから, β /Ca=0.4と1.0で生成した粒子は, Fig. 4 に示したよ うに表面に露出したCa原子上に β -アラニンのカルボ キシル基が配位していることが示唆された。以上の結 果より, β -アラニンは β /Ca=1.0で最もHap粒子表 面に導入されるという最適濃度が存在することが分か った。また、 β -アラニンはac及びbc面のCa原子に配 位してa又はb軸方向への成長を抑制するのに対し, c 軸方向への成長を促進するため、粒子の長さが長くな ったものと考えられる。

H₃PO₄酸性溶液中では, β-アラニンは正に帯電し ている。中和反応によりHap粒子が生成する際,溶液 中ではOHの影響でpHが上昇すると共に, β-アラニ ンはプロトンを引き抜かれて負に帯電し,粒子のCサ イトに結合すると考えられる。β/Ca=1.0においては,



Fig. 4 Illustration of surface amide functionalized Hap nano-crystal.

全ての β -アラニン分子が負に帯電するため、粒子表 面への取り込み量が最大となるが、それ以上 β -アラ ニンを加えると、 β -アラニン1分子当りのOH数が 低下し、 β -アラニンは負に帯電できなくなるため、 β /Ca \geq 2.0では β -アラニンは粒子表面に取り込まれ なくなったものと考えられる。

3.2 β-アラニン導入Hap粒子の表面電位

各Hap粒子のゼータ電位を, pHを変化させて測定 したところ, **Fig. 5** に示すように β /Ca=1.0までは, よりポジティブな値を示した。これは,表面に配位し ている β -アラニンのアミノ基のプロトネーションの ためと考えられる。しかし, β /Ca \geq 2.0では, β -ア ラニンが粒子表面に存在しないため,すべてネガティ ブな値を示した。このように,ポジティブな表面電位 を示すHap粒子は, β /Ca \leq 1.0, pH5.9の条件で得る ことができた。

β-アラニン導入Hap粒子へのタンパク質吸着挙動

次に、粒子がポジティブな表面電位を示すpH5.9に おいて、各Hap粒子へのBSA吸着実験を行った。ここ で、pH5.9は酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液系を用いた。 各粒子に対するBSAの吸着等温線をFig.6に、また鉋 和吸着量の β /Ca比依存性をFig.7に示した。いずれ の粒子の吸着等温線もLangmuir型を示したが、 β /Ca =1.0のHap粒子は、未処理のものより約2.4倍も飽和 吸着量が増加した。これは、当初期待したように、ポ ジティブに帯電したHap粒子と負に帯電したBSAとの



Fig. 5 Plots of zeta potential of Hap nano-crystals produced at various β /Ca ratios as a function of pH.



Fig. 6 Adsorption isotherms of BSA onto Hap nano-crystals produced at various β/Ca ratios as a function of pH.
β/Ca ratio : (○) 0, (□) 0.4, (●) 1.0, (▲) 2.0, (×) 4.0, (▼) 10.0.

間の静電的引力によるものであると考えられる。この ように、Hap粒子表面へのβ-アラニンの導入により、 BSAの吸着量を増大させることに成功した。

4. まとめ

Hap粒子を, β -アラニン存在下Ca(OH)₂とH₃PO₄の



Fig. 7 Plots of saturated amounts of adsorbed BSA as a function of β /Ca ratio.

中和反応による湿式法で調製した。 β -アラニンとCa のモル比(β /Ca)を1.0にした際、最も多く β -アラ ニンがHap粒子表面に導入されることが分かった。ゼ ータ電位は β /Ca=1.0までは、表面に配位した β -ア ラニンのアミノ基のプロトネーションのためによりポ ジティブな値を示した。よりポジティブな表面電位を 示すHap粒子に対してBSAは高い吸着親和性を示し、 その吸着量を大きく増大させることに成功した。

今後の研究の見通し

ポジティブな表面電位を示すHap粒子は, β/Ca= 1.0までしか作成することができなかった。これから は、シランカップリング剤などを用いて、さらに大き なポジティブ電位を示すHap粒子の合成に取り組む予 定である。

参考文献

- 1) Gray, J. J.; Curr. Opin. Struc. Biol., 2004, 14, 110-115.
- Ahn, E.S.; Gleason, N. J.; Nakahira, A.; Ying, J. Y. Nano Lett. 2001, 1, 149-155.
- 3) Kawasaki, T.; Takahashi, S.; Ikeda, K. *Eur J. Biochem.* 1985, 152, 361-371.
- 4)
- Kawasaki, T.; Niikura, M.; Takahashi, S.; Kobayashi, W. *Biochem. Int.* **1986**, 13, 969-982.
- 6) Kawasaki, T.; Ikeda, K.; Takahashi, S.; Kuboki, Y. Eur J. Biochem. 1986, 155, 249-257.
- 7)
- Shaw, W. J.; Campbell, A. A.; Paine, M. L.; Snead, M. L. J. Biol. Chem. 2004, 279, 40263-40266.
- 9) Tiselius, A.; Hjertén, S.; Levin, Ö. Acrh. Biochem. Phys. 1956, 65, 132-155.
- Thomann, J. M.; Mura, M. J.; Behr, S.; Aptel, J. D.; Schmitt, A.; Bres E. F.; Voegel, J. C. *Colloids Surf.* 1989, 40, 293–305.
- Chen, X.; Wang, Q.; Shen, J.; Pan, H.; Wu, T. J. Phys. Chem., C 2007, 111, 1284-1290.
 Kandori, K.; Sawai, S.; Yamamoto, Y.; Saito, H.; Ishikawa, T. Colloids Surf., 1992, 68, 283-289.
- Kandori, K.; Yamamoto, Y.; Saito, H.; Ishikawa, T. Colloids Surf., A 1993, 80, 287-291.
- Kandori, K.; Saito, M.; Saito, H.; Yasukawa, A.; Ishikawa, T. *Colloids Surf.*, A 1995, 94, 225-230.
- 14) Kandori, K.; Saito, M.; Takebe, T.; Yasukawa, A.; Ishikawa, T. J. Colloid Interface Sci. 1995, 174, 124-129.
- 15) Kandori, K.; Shimizu, T.; Yasukawa, A.; Ishikawa, T. *Colloids Surf.*, B 1995, 5, 81-87.
- 16) Kandori, K.; Fudo, A.; Ishikawa, T. Phys. Chem. Chem. Phys. 2000, 2, 2015–2020.
- Kandori, K.; Fudo, A; Ishikawa, T. Colloids Surf., B 2002, 24, 145-153.
- 18) Kandori, K.; Masunari, A.; Ishikawa, T. Calcif. Tissue Int. 2005, 76, 194–206.
- Kandori, K.; Murata, K.; Ishikawa, T. *Langmuir*, 2007, 23, 2064–2070.

論文発表

K. Kandori, S. Oda, M. Fukusumi and Y. Morisada, Synthesis of positively charged calcium hydroxyapatite nano-crystals and their adsorption behavior of proteins, J. Phys. Chem. (submitted for publication).

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

07502

助成対象者 Widiyastuti

広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻 博士課程後期3年

研究指導者 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

成果の概要

エアロゾルプロセスによる微粒子材料の合成は,高 い生産性,高純度,短い反応時間,連続プロセスとい った特徴があり,広く利用されている。目的の微粒子 材料を得るためには,エアロゾルプロセスにおける粒 子の形成過程を理解することが必要である。本研究で はでは,エアロゾルプロセスによるナノ粒子および 微粒子の形態と特性を制御するために,噴霧熱分解法, パルス燃焼噴霧熱分解法と火炎合成法について,操作 条件による微粒子特性の変化の実験結果を系統的に得 た。一方,エアロゾルプロセスにおける粒子生成の基 礎式を数値計算により解き,得られた計算結果を実験 結果と比較し,エアロゾルプロセスによる粒子生成を 系統的に検討した。

- ・噴霧熱分解法によるジルコニア粒子の合成実験を 行い,操作条件により,密な粒子,中空粒子,破 砕粒子が生成されることを実験的に明らかにし た。さらに,これらの実験結果を説明するために, 液滴の蒸発,固体反応による粒子形態の変化を, 液滴周りの伝熱,物質移動および固相の化学反応 の基礎式を連立して数値計算した。得られた計算 結果は,粒子の形態に関する実験結果とよく一致 した。
- 2) さらに、噴霧熱分解法により合成されたGd₂O₃: Eu³⁺ シリカコンポジット粒子の蛍光特性を実験

的に検討した。プリカーサー溶液にコロイダルシ リカナノ粒子を添加して合成されたGd₂O₃: Eu³⁺ 蛍光体の特性を調べたところ、シリカナノ粒子の 添加はGd₂O₃: Eu³⁺コンポジット蛍光体粒子のサ イズ、形態、結晶性および蛍光特性(PL)に大 きく影響することが確認された。

- 3)噴霧熱分解法における蛍光体粒子の特性制御を詳細に調べるために、Y₂O₃:Eu³⁺粒子の結晶子径および粒子径の蛍光特性への影響を調べた。その結果、蛍光体の粒子径と結晶子径の増加に伴い蛍光特性が大きく増加することが明らかとなった。
- 4)パルス燃焼噴霧熱分解法により合成されるナノ粒子の形態制御について検討した。この方法により、 平均径で20nmから40nmまでの酸化亜鉛ナノ粒子が合成されることが確認された。このようにナノ 粒子が形成されるのは、パルス燃焼で発生する衝撃波の変動圧力によることが明らかとなった。
- 5)火炎合成法によるナノ粒子の製造を検討した。先 駆体として固体のシリカ粉末を選定し、火炎中で の蒸発によるシリカ蒸気からの核形成、凝集によ りナノ粒子が合成された。このシリカの蒸発から のナノ粒子の合成を、エアロゾルの一般的な動力 学方程式(GDE)の数値計算により明らかにした。 メタンガス流量およびキャリヤガス流量により火 炎の温度が大きく変化し、これがナノ粒子の合成 に大きく影響することが、実験および理論の両面



☑ 1 Particle formation illustration of solid-fed flame synthesis.

より明らかになった(図1)。

研究成果

- W. Widiyastuti, Wei-Ning Wang, I. Wuled Lenggoro, Ferry Iskandar, and Kikuo Okuyama, "Simulation and Experimental Study of Spray Pyrolysis of Polydispersed Droplets", *Journal of Materials Research*, 22(7), 1888-1898 (2007).
- 2) Wei-Ning Wang, W. Widiyastuti, I. Wuled Lenggoro, Tae Oh Kim, and Kikuo Okuyama, "Photoluminescence Optimization of Luminescent Nanocomposites Fabricated by Spray Pyrolysis of a Colloid-Solution Precursor", *Journal of the Electrochemical Society*, 154(4), J121-J128 (2007).
- Wei-Ning Wang, W. Widiyastuti, Takashi Ogi, I. Wuled Lenggoro, and Kikuo Okuyama, "Correlations between Crystallite/Particle Size and Photoluminescence Properties of Submicrometer Phosphors", *Chemistry of Materials*, 19(7), 1723-1730 (2007).
- 4) 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", *Journal of the American*

Ceramic Society, 90 (12), 3779-3785 (2007).

5) W. Widiyastuti, Agus Purwanto, Wei-Ning Wang, Ferry Iskandar, Heru Setyawan, and Kikuo Okuyama, "Nanoparticle Formation through Solid-Fed Flame Synthesis: Experiment and Modeling", accepted to AIChE Journal (2008).

学会発表

- W. Widiyastuti, Agus Purwanto, Ferry Iskandar and Kikuo Okuyama, Modeling and Experimental Study of Solid-Fed Aerosol Synthesis for Nanoparticle Production, 25th Symposium on Aerosol Science & Technology, Kanazawa, Japan, C08, pp 253-254, Aug. 20-22, 2008.
- 2) W. Widiyastuti, Wei-Ning Wang, Agus Purwanto, I. Wuled Lenggoro, Ferry Iskandar, and Kikuo Okuyama, "Comprehensive Analysis of Particle Formation from Poly-Dispersed Droplets by Spray Pyrolysis Method: Experiment and Simulation", The 3rd Asian Particle Technology Symposium, Beijing China, B12, September 3-5, 2007.
- 3) Wei-Ning Wang, W. Widiyastuti, Takashi Ogi, Agus Purwanto, I. Wuled Lenggoro, and Kikuo Okuyama, "Effects of Crystallite/Particle Size on Luminescence Properties of Submicron Spray Pyrolyzed Phosphor Powders", The 3rd Asian Particle Technology Symposium, Beijing China, A11, September 3-5, 2007.
液相法による新規酸窒化物蛍光体粒子の合成

07503

助 成 対 象 者 荻 崇 広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻 博士課程2年(当時)

研究指導者 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

成果の概要

現在, 白色LED等に使用される新しい蛍光体材料 として酸窒化物蛍光体が注目を浴びている。しかし報 告されている酸窒化物蛍光体の合成には, 高温, 高圧 な条件が必要であり, さらに, 原料に賦活剤として高 コストな希土類を使用することが必要である。そこで 本研究では, 低温, 常圧, 安い原料で合成可能な, こ れまでにない酸窒化物蛍光体の開発について検討し

た。その結果、本研究では可視光領域でフ ルカラー発光するBCNO元素からなる新規 酸窒化物蛍光体粒子の合成に成功した。こ のBCNO微粒子は、ホウ酸と尿素とポリマ - (ポリエチレングリコール:PEG)を混 合した原料溶液を加熱することによって合 成可能であり,酸窒化物系の材料としては 比較的低温(800°C)でかつ安価な安い原 料を使用している。また原料溶液に添加す るポリマーの量を増加させることで、発光 ピークが長波長側にシフトする傾向がある ことが明らかとなった。これは、添加した ポリマー中の炭素成分CがBN構造中のN元 素と置換されることによって、物質自身が 有するバンドギャップが変化するためであ り、本研究では、ポリマーの添加量、合成 温度, 合成時間の最適化を行なうことによ り,発光領域を,387nmから571nmまで制御が可能と なった(図参照)。また外部量子効率を測定したところ, 青~緑領域で発光する場合は,70~80%の高い効率を 持つことが確認された。さらに,緑領域で発光する BCNO微粒子は,460nmの励起光を用いて場合でも発 光現象が確認された。これは,白色LEDに応用され る微粒子として期待できると考えられる。これらの結 果は,国際技術雑誌Advanced Materials (2008年, 印刷中)に掲載される予定である。



図 可視光領域でフルカラー発光する新規酸窒化物蛍光体BCNO

微粒子分散系の構造形成と流動シミュレーション

07504

助 成 対 象 者 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 **研 究 指 導 者** 東 谷 公

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 名誉教授

成果の概要

微粒子分散系とは,液体中(溶媒)に微粒子が分散 した系であり,食品・塗料・顔料・化粧品・スラリー など我々の日常生活の中で容易に見出すことができ る。それらの用途および製造・加工プロセスにおいて 流動挙動の把握が重要であるが,その動的な振る舞い はかなり複雑である.特に,濃厚な微粒子分散系では 粘度のような流動特性が体積分率やずり速度に強く依 存し,非ニュートン挙動を示す.微粒子分散系におけ るレオロジー研究の中心的課題は,この巨視的な流動 特性の振る舞いと微視的な内部構造の間の関係を明ら かにすることである。

我々は、微粒子分散系の挙動の正確なシミュレーシ ョンを可能とする直接数値計算手法を提案した.この 手法は、微粒子の境界を滑らかな関数で表す Smoothed Profile Method(SPM)を基礎とし、微粒子 はニュートンの運動方程式に従う微粒子として、周り の溶媒はナヴィエ・ストークス方程式に従う速度場と して記述する。熱揺らぎは、微粒子に対する揺動力と して導入し、ずり流動は、溶媒に対する外力として導 入した。

シミュレーションは、3次元系におけるずり流動下 の単分散球状粒子系(半径 a)で行った。微粒子間に働 く直接相互作用は、粒子の重なりを防ぐ反発力のみで ある。Fig.1は、ずり流動下の微粒子分散系のシミュ レーションの図である。我々の手法では、微粒子分散 系のずり応力を計算することが可能であり、Fig. 2 (a)は各微粒子の体積分率に対する定常ずり粘度のペ クレ数依存性を示している。ここでペクレ数は、 Pe= y a²/Dと定義し、y はずり速度、Dは粒子の熱拡 散係数である。低い体積分率において、粘度はペクレ 数に対してほぼ一定のニュートン流体のように振る舞



Fig. 1 Snapshot of concentrated dispersions under shear.



Fig. 2 Peclet number dependence on the shear viscosity for several volume fractions.

う。一方,体積分率が高くなるにつれて,粘度の挙動 はペクレ数に依存して非ニュートン的になる。Fig.2 (b)は高ペクレ数領域での粘度の挙動を示している。 粒子レイノルズ数がちょうど1になる付近において、 ペクレ数の増加に伴う粘度の上昇(シアシックニング) を明らかにした。

学会発表

岩下拓哉,名嘉山祥也、山本量一,"流体力学的相互作用 と熱揺らぎを考慮した微粒子分散系の非線形レオロジー", 粉体工学会2008秋季研究発表会(東京都)2008/10/30-31

投稿論文

Takuya Iwashita, Yasuya Nakayama, and Ryoichi Yamamoto, "Velocity autocorrelation function of fluctuating particles in incompressible fluids, -Toward direct numerical simulation of particle dispersions-", Progress of Theoretical Physics Supplement, in press.

W/O マイクロエマルションのサイズと安定性の制御

07505

助成対象者 高階 志保
 岡山大学大学院自然科学研究科 博士後期課程2年
 研究指導者 押谷 潤

岡山大学大学院 自然科学研究科 准教授

研究の概要

1. 緒 言

界面活性剤にAOTを用いたW/Oマイクロエマルシ ョンは、その特異な疎水基構造のため数nm~数十nm の微少な水滴を容易に生成できることが知られてい る。この特徴をいかした様々な工学的利用への応用が 期待される。しかし、わずかな条件変化でサイズの大 幅な変化や相分離が引き起こされる。エマルションの 応用利用にあたって、安定した分散状態を保つことや、 希望するサイズに制御することは不可欠である。これ らの制御にはエマルションの界面の安定化が重要だと 考えられる。対イオンによる親水基同士の静電反発抑 制効果がその支配要因の一つであると考えられるが、 詳細な報告はなされていない。本研究では、親水基と の相互作用力の違いが予備実験により確認されている H⁺とNa⁺を対イオンとするH-AOTとNa-AOTを混合 したエマルションを調製し、サイズや相分離を調べた。 またFT-IRのスペクトル測定からW/Oマイクロエマ ルション中の水や界面活性剤の状態の推測を試みた。

2. 実験方法

市販のNa-AOTをイオン交換処理してH-AOTを得た。濃度0.1mol/lのNa-AOTとH-AOTのイソオクタ

ン溶液をそれぞれ調製し、全界面活性剤中のNa-AOT の割合 $X_{\text{Na-AOT}}$ が0~1になるように混合した。各混 合割合の溶液に、エマルションのサイズ指標として一 般的な $w_0 = [\pi]/([界面活性剤])$ が10となるように超 純水を加えて30秒撹拌し、エマルションを調製した。 攪拌終了から10分後、粒径アナライザー(FPAR-1000, 大塚電子)を用いてエマルションサイズを、FT-IR (Nicolet4700, Thermo Electron)を用いて赤外吸収ス ペクトルを測定した。測定は調整した全溶液量8 ml の内、上から5 mlを取り出して行ったため、相分離 した場合は上相のみを取り出して測定している。

3. 結果と考察

Fig.1に,赤外外吸収スペクトルの $X_{\text{Na-AOT}}$ =1.0の 強度を用いて規格化した水のO-H結合伸縮振動の強度 I_{water} とAOTのSO₃⁻基のS=O結合伸縮振動の強度 I_{AOT} を示す。点線は目視で確認した相分離の境界線で, $X_{\text{Na-AOT}} \ge 0.48$ が一相領域, $X_{\text{Na-AOT}} < 0.48$ が相分離領域 であることを示す。境界線を境に $X_{\text{Na-AOT}}$ の減少に従 って I_{water} , I_{AOT} 共に急激に減少しており,相分離に伴 って上相中の水と界面活性剤が下相に移動したことが 判明した。 $X_{\text{Na-AOT}} \le 0.30$ では強度は一定の値を取り, 界面活性剤と水はどちらも完全に分離せず少量が上相 に残ること,その量は界面活性剤の方が水より多いこ とも示された。**Fig.2**に $X_{\text{Na-AOT}}$ に対するサイズの変化



Fig. 1 Absorbance intensities of OH stretching vibration band Iwater and symmetric sulfonate stretching vibration band I_{SO3} -standardized by those at X_{Na-AOT} =1.0 as a function of X_{Na-AOT} .

を示す。相分離しない $X_{Na-AOTT} \ge 0.48$ では X_{Na-AOT} の減 少に伴ってサイズが増加した。H⁺の方がNa⁺より親水 基との相互作用が弱いため、 X_{Na-AOT} が減少すると相 互作用が弱くなり界面の反発が増加し、サイズが増加 したと考えられる。さらに X_{Na-AOT} が減少して親水基 間の反発を抑え切れなくなった点で相分離したと考え られる。サイズが減少した0.48> X_{Na-AOT} >0.30の範囲は I_{water} , I_{AOT} が減少した範囲と重なる。より少量の水と AOTでW/Oマイクロエマルションを作るためサイズ が減少したと考えられる。 $X_{Na-AOTT} \le 0.30$ ではサイズ が1000nmに巨大化したが、Fig.1 よりこの範囲の溶 液中に水とAOTはほとんど含まれていないことが分 かる。そのため、このサイズはW/Oマイクロエマル ション調製時に発生した気泡のサイズであると考えら れる。

以上の結果から、対イオンを変えて反発抑制効果の 強さを変化させるとエマルションの相境界とサイズを 制御できることが示された。この結果を利用し、現在 は対イオンの静電遮蔽効果を制御することで高濃度の 電解質を含有したW/Oマイクロエマルションを形成 させる研究にも取り組んでいる。

発表論文

S. Takashina, M. Yoshida, K. Gotoh and J. Oshitani, "Phase behavior and size variation of AOT-based W/O microemulsions by substituting $\rm H^+$ for Na^+ as the



Fig. 2 Size measured as the hydrodynamic diameter by DLS as a function of $X_{\text{Na-AOT}}$ -

counterion", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **325**, 52, (2008).

学会発表

- 高階志保, "対イオンによるAOT系W/Oマイクロエ マルションの相挙動とサイズ制御", 第19回 九州地区 若手ケミカルエンジニア討論会, 阿蘇プラザホテル(熊 本県), P35, 2008年7月25日.
- 2)高階志保,吉田幹生,後藤邦彰,押谷潤,"H-AOT を利用した高濃度アルカリ金属含有W/Oマイクロエ マルションの調製",第2回 化学工学会 中四国若手 CE合宿,アルカディア・ビレッジ(広島県),PS21, 2008年8月23日.
- 高階志保,吉田幹生,後藤邦彰,押谷潤, "界面活性 剤対イオンによるAOT系W/Oマイクロエマルション の相境界とサイズ制御",第61回 コロイドおよび界 面化学討論会,九州大学(福岡県),2D11,2008年9 月8日.
- 4)高階志保,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相挙動に及ぼすアルカ リ金属イオンの影響",2008年度 粉体工学会 秋期研 究発表会,幕張メッセ(千葉県),一般-10,2008年10 月31日.
- 5) S. Takashina, M. Yoshida, K. Gotoh and J. Oshitani, "Influence of Counterion Exchange on the Phase Behavior and Size of AOT-based W/O Microemulsions", Core-To-Core Program Young Researchers Meeting 2008 in Germany, Erlangen-Mainz, University of Erlangen, p.15, 2008年12月14日.

粒子の分散・凝集に及ぼす高分子電解質の影響

07506

助成対象者 稲嶺 育 恵
 名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程 2年
 研究指導者 椿 淳一郎
 名古屋大学大学院工学研究科 教 授

研究概要

緒言

セラミックス成形プロセスにおいては、スラリー調 製時に微粒子の分散・凝集状態を制御するために高 分子電解質などの分散剤を添加するのが一般的であ る。過去の様々な研究から、高分子電解質添加量によ って、粒子が強い凝集力で枝状に連なった網目構造を 作る系、粒子が一様に分散している系、粒子間の凝集 力が弱いため塊状小凝集体を形成する系があると報告 されている。このような粒子の集合状態を決定する重 要な因子の一つは、粒子に対する高分子電解質の吸着 量であると考えられる。本研究室では幅広い粒子濃度. 高分子電解質添加量で吸着量測定実験を行ってきた が、吸着量が平衡時の上澄み中の高分子電解質濃度に 依存するという一般の物理吸着とは異なり、吸着量は 粒子濃度によらず単位粒子質量あたりの高分子電解質 添加量のみに依存するという結果が得られた(Fig.1)。 そこで、このような吸着現象が起こるメカニズムを解 明し、粒子の集合状態を制御することを目的とした。

実験方法

試料粉体には易焼結アルミナ(住友化学, AES-11E, 平均粒子径0.48µm, 密度3.96g・cm⁻³), 高分子 電解質にはポリカルボン酸アンモニウム(中京油脂製, セルナD-305),分散媒として蒸留水を用いた。調製 したスラリーをポリエチレン製ポットに入れ1hボー ルミル混合した後,10min真空脱泡を行い,1min超 音波バス中で攪拌した。2 day静置し,高分子電解質 を吸着させた後,粒子を沈降させスラリーの上澄みを 除去した。そこに除去した上澄みと等量の蒸留水ない し水酸化ナトリウム水溶液を加え,再度超音波バス中 で10min攪拌し,沈降した粒子を再分散させた。その 後2 day静置し,上澄みを除去して再び蒸留水ないし



水酸化ナトリウム水溶液を加え,10min超音波バス中 で攪拌する,という作業を繰り返した。除去した上澄 み中の高分子電解質量(平衡濃度)をラボ用TOC分 析装置(東レエンジニアリング,TOC-650)を用い て測定し,高分子電解質の吸着量および希釈,pH変 化にともなう脱着量をもとめた。粒子濃度は10vol%, 分散剤添加量は1.6mg·g⁻¹Al₂O₃とした。

実験結果及び考察

素留水を用いて溶液を希釈した結果,上澄み中の高 分子電解質濃度は低下するが,見かけ吸着量に変化は なく,一定の値となった。そこで,水酸化ナトリウム 水溶液を用いて溶液を希釈し,上澄み中の高分子電解 質濃度とともにスラリーのpHを変化させて実験を行 った。その結果をFig.2に示す。上澄みを除去し,水 酸化ナトリウム水溶液を加える毎に上澄み中の高分子 電解質濃度が下がり,スラリーのpHが大きくなって いくが,吸着量は変化しないという結果が得られた。 以上より,スラリー中では粒子と分散剤は不可逆的に 強く吸着していると考えられる。

学会発表

 I. Inamine, T. Hida, K. Suzuki, T. Mori and J. Tsubaki
 "Adsorption Behavior of Polyelectrolyte on Ceramic Particles", 10th International Conference on Ceramic Processing Science (ICCPS-10), Inuyama, Japan (2008).



Fig.2 スラリーのpH変化にともなう吸着量の変化

- 2) 稲嶺育恵, 樋田貴文, 鈴木一勝, 森 隆昌, 椿 淳一郎;
 "高分子電解質の吸着が粒子集合状態に及ぼす影響", 粉体工学会第44回夏期シンポジウム(2008).
- 3) T. Mori, T. Hida, K. Suzuki, I. Inamine, T. Kiguchi, and J. Tsubaki : "Adsorption Behavior of Polyelectrolyte onto Alumina Particles and its Effect on the Particles' Dispersion State", 10th Australia-Japan Colloid and Interface Science Symposium, Adelaide, Australia (2009).
- 本口崇彦,稲嶺育恵,佐藤根大士,森隆昌,椿淳一郎.
 (日本特殊陶業)大塚洋美: "分散剤吸着形態に関する 実験的考察",日本セラミックス協会2009年年会 (2009).

不均一核生成を利用する複合粒子の調製に関する研究

07507

助成対象者山中真也 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 研究指導者日高重助

同志社大学大学院工学研究科工業化学専攻 教 授

成果の概要

異なる組成を有する粒子を融合させる粒子複合化 は、単一成分では得られない新機能を持つ粒子を得る ことができ、それを使った材料の高機能化に大きな期 待が寄せられている。材料の高機能化において重要な ことは、所定の特性を持つ個々の粉体粒子を精緻に複 合化・構造化させ、それを材料の構成単位とすること である。

所望の特性を有する複合微粒子を調製する方法の一 つに晶析法がある。晶析の特徴は、被覆形態を高度に 制御した複合粒子の調整ができることである。加えて、 この方法はメカノケミカルや気相合成など他の複合化 法と比較して, 微粒子間の多様な組み合わせも可能で ある。しかし晶析は、複合化プロセスの制御が複雑で ある。例えばコア粒子にナノ粒子を被覆する場合,不 均一結晶核は結晶,溶液,基板(コア粒子)3者間の 相互作用で系の自由エネルギーが減少するように発生 する。したがって、同じ組み合わせでもプロセスによ って3者間の相互作用力の釣り合いにより、析出形態 や被覆状態が多様に変化するため、目的の構造を得る には多くの経験的試行を要する。これは晶析法を用い た複合化が、原子分子レベルにおける不均一核生成を 基本とするビルドアッププロセスであるにもかかわら ず、その発生機構は充分に理解されていないからであ る。

過飽和溶液中で発生するクラスターは、結晶核の形 成や結晶成長の基本単位となることが知られており、 過飽和溶液中の溶質分子の濃度揺らぎに起因する。し たがって、不均一核生成現象を理解し、界面を設計あ るいは効果的に利用するためには、分子レベルでの微 視的な観点から界面における溶液構造やクラスターの 挙動を検討する必要がある。そこで本研究では、分子 動力学シミュレーションを用いて、典型的なfcc金属 基板と接触した塩化ナトリウム過飽和溶液中で形成す るクラスターについて検討した。

各金属基板における、過飽和溶液中で形成した塩化 ナトリウムクラスター数の経時変化をFig.1に示す。 Pt. Al基板においてクラスターは生成と崩壊を繰り 返しながら、全溶質イオンの約30%がクラスターとな っている。一方Ni, Cu基板では計算開始後0.25nsまで にクラスターは消滅していることが分かる。先に述べ たように、クラスターの形成は過飽和溶液中における 局所的な濃度ゆらぎに起因する。したがって、金属基 板と水や溶質イオンとの相互作用力が、溶液の構造や 拡散挙動に大きな影響をおよぼすと考えられる。そこ で、各時間における平均二乗変位からEinsteinの式を 用いて溶液の自己拡散係数を求めた。Fig.2に示すよ うに各イオンと水の拡散係数は、クラスターを形成す るPt, Al系よりも, 形成しないNi, Cu系の方が明ら かに大きい。すなわち、界面において金属基板の構造 に起因した水和構造の乱れが、溶液全体の構造や溶質



Fig. 1 Time dependence of the number of clusters $(\bigcirc; Pt, \bigcirc; Al, \land; Ni, \land; Cu)$

イオンの拡散に影響したと考えられる。

発表論文

- 山中真也,高津淑人,下坂厚子,白川善幸,日高重助,"不 均一核生成を利用した機能性材料の開発",微粒化, 17(59),125-132 (2008).
- 北山明,山中真也,門田和紀,下坂厚子,白川善幸,日高 重助,"液-液界面を析出場とする結晶粒子の作製",微 粒化,17(59),133-140 (2008).
- 3) Shinya Yamanaka, Nobuhiro Ito, Atsuko Shimosaka, Yoshiyuki Shirakawa, Jusuke Hidaka, "AFM investigation for the Initial Growth Processes of Calcium Carbonate on Hydrophilic and Hydrophobic Substrate", Cryst. Growth & Des., submitted.
- 4) Shinya Yamanaka, Atsuko Shimosaka, Yoshiyuki Shirakawa, Jusuke Hidaka, "Molecular Dynamics Simulations of the Formation for NaCl Cluster at the Interface between the Supersaturated Solution and the Substrate", J Nanoparticle Res., submitted.



Fig. 2 Diffusion coefficient of solution with various metals (□; Na⁺, □; Cl⁻, ; □, ; □, H₂O)

学会発表

- 山中真也,下坂厚子,白川善幸,日高重助,"分子動力学法による白金表面上の塩化ナトリウム水溶液挙動の解析",粉体工学会春期研究発表会,京都,2008年5月.
- 2) Shinya Yamanaka, Atsuko Shimosaka, Yoshiyuki Shirakawa, Jusuke Hidaka, "Crystal growth and heterogeneous nucleation of CaCO₃ on some substrates", The 17th International Symposium on Industrial Crystallization", The Netherlands, September 2008.
- 3)山中真也,下坂厚子,白川善幸,日高重助,"NaCl過飽和 溶液-基板界面におけるクラスター形成の分子動力学 シミュレーション",化学工学会第40回秋季大会,仙 台,2008年9月.
- 4) Shinya Yamanaka, Atsuko Shimosaka, Yoshiyuki Shirakawa, Jusuke Hidaka, "Polarization of solvent molecules on some metal surfaces", 6th Joint Symposium between Chonnam National University and Doshisha University, Kyotanabe, October 2008.
- 5)山中真也, 下坂厚子, 白川善幸, 日高重助, "塩化ナトリ ウムクラスター形成挙動に及ぼす基板表面における水 和力の影響", 粉体工学会秋期研究発表会, 幕張, 2008 年10月.

生体機能性カーボンナノ粒子の創成

07509

助成対象者 平野 篤
 筑波大学大学院数理物質科学研究科 博士前期課程2年
 研究指導者 白木 賢太郎

筑波大学大学院 数理物質科学研究科 准教授

成果の概要

カーボンナノチューブ(CNTs)やフラーレンなどの カーボンナノ粒子は新しい物理的・化学的性質をもっ た素材として近年様々な分野で応用されつつある。特 にCNTsは1991年の発見以来、その強靭さや熱・電気 的特性のために多くの基礎研究が行われてきた。しか しながら、CNTsの難水溶性が応用への障壁となっ ている。カーボンナノチューブ同士の非共有結合的 な相互作用(van der Waals interaction, p-p stacking, hydrophobic interaction)がその主因である。この問 題を打開するために、CNTsへ修飾処理を施して溶媒 へ分散させる手法が考案されてきた。中でも非共有結 合的な修飾はCNTsの電気的・光学的特性を損なわな いため注目されている。これまでにさまざまな化合物 を利用した単層カーボンナノチューブ(SWNTs)の水 溶液中での分散・分離法が非共有結合的修飾法として 発展してきた。代表的な化合物として、アミンなどの 低分子化合物, 合成ポリマー, 界面活性剤, リン脂質, ー本鎖DNA.ペプチドおよびタンパク質などが挙げ られる。特にタンパク質は生物学的な活性を持つため, タンパク質を分散剤として利用してSWNTsへ十分に 結合させることができれば、生体機能性カーボンナノ チューブの創成につながる。これまでにタンパク質を 使ったSWNTsの分散が試されてきているが、SWNTs 間の疎水性相互作用による会合を十分に防ぐことがで

きないため、タンパク質とSWNTsの結合量には限界 があった。そこで、本研究でSWNTs間の疎水性相互 作用の低下が期待されるアルコールをタンパク質溶液 へ添加してSWNTsの分散性を評価したところ、タン パク質の構造安定性を損なわない低濃度のアルコール 添加がSWNTsの分散性の向上に有益であることが明 らかになった。本手法はCNTsだけでなくフラーレン などの生体機能性粒子の創成にも応用される可能性を 秘めている。

<方法>

アルコール存在下でのSWNTSの分散

SWNTsを0.25Mのアルコールを含有した1.0mg/ml のタンパク質溶液に次の方法で分散させた。50mMク エン酸・リン酸バッファー, 0.25Mのアルコール, 1.0mg/mlのタンパク質を含有した10mlの溶液(pH 3.4 およびpH 6.5)へ十分量のSWNTsを混入させ,攪拌後 に30分間20℃で超音波処理した。その後, 25℃で30分 間40,000gで遠心分離させ,上澄み液の吸光度を 600nmで測定した。使用したアルコールは1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP), 2,2,2-トリ フルオロエタノール(TFE), n-ブタノール(BuOH), エタノール(EtOH),メタノール(MeOH)である。ま た,使用したタンパク質はペプシン,ヘモグロビン, リゾチームである。



Fig. 1 Effect of alcohols on the dispersion of SWNTs in aqueous solution containing pepsin at pH 6.5 (A), hemoglobin at pH 3.4 (B), and lysozyme at pH 3.4 (C). Absorbance of SWNTs with protein in aqueous solution at 600 nm was measured in the presence or absence of various alcohols.



Fig. 2 pH Dependence of the dispersion of SWNTs in aqueous silution containing pepsin (A), hemoglobin (B), and lysozyme (C). HCI and NaOH were added to the SWNTs solution with HFIP (closed circles), TFE (open circles), BuOH (closed squares), EtOH (open Squares), MeOH (closed triangles) or no alcohol (closes). Plots with asterisks denote no addition of HCI or NaOH.

分散のpH依存性

上記1.1と同様の方法で用意したSWNTs分散溶液1.5 mlへ0-2.25M HClもしくはNaOHを0.175ml添加して pHを変えた。その後18,000gで遠心分離し上澄み液の 吸光度を600nmで測定した。

<結果>

アルコール存在下でのSWNTsの分散

Fig. 1 にペプシン (pH 6.5), ヘモグロビン (pH 3.4), リゾチーム (pH 3.4)を含有したSWNTs分散液の 600 nmの吸光度を示した。疎水性の高いアルコール であるHFIPやTFEを添加すると, SWNTsの分散性 が飛躍的に向上した。また直鎖のアルコールを添加す

ると,SWNTsの分散性はBtOH > EtOH > MtOHと いう順番であった。これらの結果から分散性の向上は 溶媒の疎水性の増加に起因すると考えられる。

分散のpH依存性

本実験で用いた3種類のタンパク質はそれぞれ異なった等電点をもつ(ペプシン, pI~1; ヘモグロビン, pI ~6.5; リゾチーム, pI~11)。そこで, 溶液のpHと分 散性の関係を調べたところ, タンパク質の等電点付近 でのみ分散性が失われた(Fig. 2)。したがって, タン パク質の電荷の正負に関わらず, 静電反発力が SWNTsの分散性に寄与していることが示唆された。 このようにタンパク質を利用することでSWNTsの分 散を容易に制御することが可能であった。

<結論>

本研究ではSWNTsを分散させるために3種類のタ ンパク質を使用した。タンパク質溶液へのアルコール の添加によるSWNTs分散性の向上は、SWNTs間の疎 水性相互作用の低下に起因することが示唆された。ま た使用したタンパク質はそれぞれ異なった等電点をも つため、SWNTs分散のpH依存性はタンパク質の種類 によって変化した。このようにアルコールを添加して SWNTsの分散性を向上させることで、SWNTsとタン パク質の結合量を増加させることが期待され、生体機 能性ナノ素材としての応用が期待される。また、溶媒 の疎水性を増加させるという本手法の特性上、同様な 手法をSWNTsだけでなくその他のCNTsやフラーレンにも適用できると想定される。今後,酵素活性と分散効果をもった異種のタンパク質をカーボンナノ粒子に結合させる手法を確立できれば,本手法は生体内などの様々な溶媒環境に適用できる安定な生体機能性カーボンナノ粒子の創成に適用されるだろう。

特願2008-207851

Atsushi Hirano, Yutaka Maeda, Takeshi Akasaka, and Kentaro Shiraki. Improvement in dispersion of single-walled carbon nanotube by using proteins. 2008年度第46回日本生物物理学会年会. 2008年12月 3 日-5日, 福岡

Al-カーボンナノチューブ複合材料の作製

07510

相 助 成 対 權 翰 者 東北大学大学院工学研究科 博士後期課程3年 亮 究 川 﨑 研 指 道 者 東北大学大学院工学研究科 教 授

成果の概要

Carbon nanotubes (CNTs) has strong van der Waals force and tends to agglomerate and because of this, it couldn't be homogeneously dispersed throughout the matrix. There are few cases of success in fabricating MMC (Metal Matrix Composites) reinforced by CNTs. Here, we propose an alternative fabrication process for Al-CNT composites using spark plasma sintering (SPS) and hot extrusion from CNTs mixed Al powder prepared by a nano scale dispersion (NSD) method. The SPS is employed with the aim of densifying the insinterable mixed powders by utilizing its characteristic sintering principle. Then the microstructural orientation in the sintered compact is enhanced by the hot extrusion. In the present work, the Al-CNT mixture powder was prepared by Nano-Scale Dispersion (NSD) method. The contents of CNTs in composites were 1 and 5 vol. %. The obtained Al-CNT mixture powder was sintered in a f15mm carbon mold under a pressure of 50MPa using a spark plasma sintering device (SPS-S515) made by Sumitomo Coal Mining Co. Ltd. The sintering temperature was $600^\circ C$, and the heating rate and holding time were fixed at 40° C / min and 20min, respectively. The microstructure of composite was observed using optical microscope, field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The tensile tests for three test pieces in every volume fraction were carried out with a universal testing machine (AUTOGRAPH AG-I 50 kN, Shimadzu Co. Ltd. Japan).The results reveal the importance and implications of processing CNTs reinforced metal matrix composite. **Fig.1** shows the CNTs with the diameter of 10~30nm were homogeneously and well dispersed on aluminum powder surface. **Fig. 2** shows the stress versus strain curve of the extruded Al-CNT composites, compared



Fig. 1 Morphology of the Al-CNT mixed powder.



Fig. 2 Stress-strain curves of Al-CNT composites.

to extruded pure Al obtained with the same processes. The extruded composites exhibited a tensile strength of around 200MPa, which was 400% that of the extruded pure Al.

Conferences

- Hansang Kwon, Daisuke Yokoo and Akira Kawasaki: Mechanical Characterizations of Carbon Nanotubes Reinforced Aluminum Composite, The Japan Institute of Metal, Tokyo, 2008 Spring.
- 2) Hansang Kwon, Daisuke Yokoo and Akira Kawasaki: Strengthening in Carbon Nanotubes Reinforced Aluminum Matrix Composites, The 8th Joint Symposium on Materials Science and Engineering for the 21st Century, KOREA, 2008, Autumn.
- 3) Hansang Kwon, Daisuke Yokoo and Akira Kawasaki Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Composites, The Iron and Steel institution of JAPAN, Kumamoto 2008, Autumn.

機能性微粒子を用いた複合材料の創製及び構造化

07511

助成対象者 尹 基明 広島大学大学院工学研究科物質科学システム専攻博士課程2年生 研究指導者 奥山 喜久夫

広島大学大学院工学研究科物質科学システム専攻 教 授

成果の概要

大きさが数十ナノメートル以下のナノ粒子は、様々 な分野で次世代新規技術開発へのキーとなる材料であ るが、このナノ粒子を機能化可能なレベルまで展開さ せるためにはナノ粒子の構造化やポリマー中に分散さ せたポリマーコンポジット材料の開発が重要である。 本研究では、ナノ粒子が分散した溶剤およびポリマー 系の溶液の静電噴霧・静電紡糸技術開発をプロセスお よび現象面から総合的に評価・解析し、その応用につ いて検討を行った。

まず、ポリマー溶液を用いた極細ファイバーの製造 について検討を行った。大きさが数百nmの繊維はそ の単位体積あたりの表面積が大きいことから、エアフ ィルター材料として、有望であることと考えられる。 ナノ粒子を用いて実測した結果、既存をエアフィルタ ー用ろ材を上回る性能を示した。次に、機能性粒子を 用いて導電性ナノファイバーの製造について検討を行 った。いわゆる透明導電性材料であるITOを、静電紡 糸法を用いてナノファイバー化することができた。ま た、静電紡糸法における操作条件を制御することで、 ナノファイバーの繊維径や厚みを制御できることや ITO膜の導電性及び光透過性が制御できることが分か った。

また,本研究ではイオン発生装置についても検討を 行った。一般にエアロゾル粒子の荷電は両極イオンに よる拡散荷電, つまりイオンと粒子の衝突により, 粒 子を荷電させる方法が用いられており, このような方 法は, 静電噴霧・紡糸法による高帯電粒子や繊維の制 御のための中和装置としても応用できる。しかし, こ れまでの荷電・中和装置は放射線源を使用することた めの危険性や発生できるイオンの濃度が低いなどの問 題点があった。そこで本研究では軟X線装置に着目し, 実用化に向けて検討を行った。軟X線装置から発生す るイオン及び粒子荷電性能を実測した結果, 軟X線装 置の運転条件を制御することで, エアロゾルナノ粒子 を荷電するのに十分なイオンが発生できることが確認 できた。これらの結果を用いることで, 軟X線荷電装 置は, 放射線源を用いた荷電装置に変わる新たな荷電 装置として今後の応用が期待される。

研究成果

Munir M.M., Iskandar F., Yun K.M., Okuyama K. and Abdullah M. (2008) Optical and Electrical Properties of Indium Tin Oxide Nanofibers Prepared by Electrospinning, *Nanotechnology*. 19: 145603

学会発表

1) Yun K.M., Lee S.Y., Iskandar F., Okuyama K., Tajima N. Ion Generation and Bipolar Charging Characterization by Soft X-ray Photoionizer. 25th Symposium on Aerosol Sci. and Tech. in Conjunction with International Aerosol Symposium 2008, Kanazawa, Japan, August 20-22, 2008.

- 2) Lee H., Kim J.C., Niinuma H., Yun K.M., Munir M.M., Iskandar F., Okuyama K. Effect of Internal Structures of Electrospun Nanofiberous Filter on the Nanoparticle Collection Performance. 25th Symposium on Aerosol Sci. and Tech. in Conjunction with International Aerosol Symposium 2008, Kanazawa, Japan, August 20-22, 2008.
- 3) Yun K.M., Lee S.Y., Iskandar F., Okuyama K., Tajima N. Bipolar Charging Characterization of Soft X-ray Photoionizer for Aerosol Measurement. 26th Annual Tech. Meeting on Air Cleaning and Contamination Control, Tokyo, Japan, April 15-16, 2008.
- 4) Lee H., Kim J.C., Niinuma H., Yun K.M., Munir M.M., Iskandar F., Okuyama K. Effect of Internal Structures of Electrospun Nanofiberous Filter on the Nanoparticle Collection Performance. 26th Annual Tech. Meeting on Air Cleaning and Contamination Control, Tokyo, Japan, April 15-16, 2008.

国際会議"Interface Against Pollution2008"の招聘から開催まで On the invitation and preparation for IAP2008

07002

報告者 東京理科大学薬学部 大島 広行

IAP 環境の要素は水・土・大気に大別される。しか し、いずれにおいても汚染対策技術の基礎にはコロイ ド界面科学が密接に関与する。Interfaces Against Pollution (以下IAP) は、この点を基軸にコロイド界 面科学の環境面への展開をめざして実施されてきた国 際会議である。第1回は、1997年にオランダ・ワーへ ニンゲンで開催された。初回の参加者(約200名)の 所属構成は基礎的な界面科学と土壌,地質,水処理, 生態系、地下水、資源工学、原子力などの応用分野で あり、両者の交流により、実務的視点から求められる コロイド界面科学の学際的フォーラムの構築をめざし ている。IAPは、その後、ほぼ隔年の割合でハンガリ ー、ドイツ、スペインで各国独自に組織される委員会 が外部の国際委員会から委任される形で開催されてき た。前回のグラナダ会議では、日本からの参加者が全 体の15%に達し、それらを背景に2008年の日本開催が 満場一致で決定された。

IAP国内委員会 IAP2008の実施を担う国内組織委員 会を東京理科大学薬学部教授大島広行委員長のもと, 執行部,国内学術委員,同実行委員を組織した。IAP の運営母体(主催)はIAP2008国内委員会とし,分野 間の交流を図る目的から,既存の学協会からは中立独 立の存在とすると同時に,関連学協会に広く協賛を呼 びかけた。

IAP2008, Kyoto会議の目標と目的 日本においては

IAPの関連分野が,理学,工学,農学など極めて広範 に分散し,個々には長い伝統と高い水準を有していて も,お互いの交流は十分なされていないために学術分 野としての力を発揮するまでには至っていない。2008 年の京都会議では,この現状を返上し,界面科学に基 礎を置く環境技術の工学的基礎の展開の方向性を明示 することによって,日本的特徴を生かした情報発信を 目指した。この目標に対し,以下に目的を定めその準 備を行った。

(1)世代間と分野間の交流:コロイド界面科学の蓄積を歴史的レベルから整理し,界面科学および化学工 学,農業工学,資源工学,土壌学,衛生工学,原子力, 触媒化学,微生物など関連する様々な分野の研究者で 問題点の所在についての共通認識を形成し,多角的な 討議を行う。また,討議では工学的要請が強いコロイ ド界面の不均一な場における非平衡性な動的扱いを強 調する。

(2)日本の地域性:戦後の経済成長を担った技術立 国としての日本の産業上の特徴と,火山灰土などに代 表される自然立地上の特徴をコロイド界面科学の立場 から意識化する。特に環境との関係において粘土,腐 植物質,炭,微生物など自然素材を積極的に取り入れ た議論を模索し,さらにその混合系,ソフトマターと しての扱いを討議に盛り込む。また,IAPはこれまで, ヨーロッパを中心に行われてきたが,アジアで行う利 点と重要性として,中国,台湾,韓国などの近隣諸国 に参加を促す。

以上の視点から本会議のプログラムを,プレナリー講 演,キーノート講演,一般講演,ポスターから構成し, また,本会議に向け各分野ごとにテーマを設定したプ レセミナー(計8回)を関係者の協力のもと企画した。

プレセミナー 特徴ある準備活動の一環としてIAPプ レセミナーを計8回実施した。セミナー全体としては, 基礎から応用に向かう構成にした。

- (1)「細孔における吸着特性」2007.3.10東京理科大学総合研究機構界面部門シンポジウム
- (2)「環境汚染と吸着現象」2007. 6. 7京都大学 時 計台記念館 IAP国内委員会シンポジム
- (3)「微生物活動と界面コロイド現象」2007.8.25筑 波大学 総合研究棟A サマースクール
 「土・水・生命環境とコロイド界面現象」
- (4)「農業土木とコロイド界面科学」2007. 8. 28-30島根大学 農業土木学会大会講演会企画セッ

ション

- (5)「細孔における輸送特性」2007.9.20 信州大学 第60回コロイドおよび界面化学討論会一般 シンポジウム
- (6)「腐植物質の生物生産・土壌汚染に関わる機能 解明への界面・コロイド科学的アプローチ」
 2007.11.9弘前大学 第23回日本腐植物質学
 会講演会テーマ講演
- (7)「ナノゲル多孔質体の界面および移動現象と環境」2007.11.19東京理科大学 森戸記念館(東京都神楽坂) 日本油化学会オレオナノサイエンス部会シンポジウム
- (8)「界面動電現象と環境」2008.2.16筑波大学総合 研究棟A IAP国内委員会シンポジウム

ABSTRACT投稿状況 3月25日で,アブストラクトの 投稿を締め切ったが,概数で国内130,海外70(22カ国) の投稿を数えた。特に中国からの積極的参加が目立った。

国際研究集会の実施内容および成果に関する報告

(1) 実施内容

主 催:IAP2008国内委員会。IAP2008国内委員会は,執行部 (開催代表 大島広行 (東京理科大学),副代 表 大井節男 (農村工学研究所),副代表実施責任者 足立泰久 (筑波大学),総務 石黒宗秀 (岡山大学),会 計 中石克哉 (茨城大学),会計監査 長崎晋也 (東京大学)),および 国内学術委員会 (13件),国内実行委 員会 (40件) によって構成される。

開催地:京都府京都市京都大学時計台記念館 海外からの主な招待者:Luuk Koopal (Wageningen 大学), Michal Borkovec (Geneva 大学), Menachem Elimelech (Yale 大学), Nataliya Mishchuk (Ukraina 科学アカデ ミー), William Ducker (Melbourne大学), Jerome Duval (Nancy 大学), Erwin Klumpp (Jurich 研究センター), Arie de Keizer (Wageningen 大学国内の主な招待者:金子克美(千葉大学), 土井正男(東京大学)

討議内容:IAP2008の目的は環境問題や環境汚染対策の技術的基礎に界面科学があることを多角的に討議し, 200年に渡るコロイド界面科学の到達点と21世紀における展開の方向性を明示することにある。この目的を達成 するために本会議は、2日目以降を3部構成とし、それぞれの討議題目を、第1部「細孔と界面における吸着現 象の基礎と応用」、第2部「コロイド界面間相互作用と環境」、第3部「環境面におけるソフトマター」とし、午 前中は基調講演とキーノート講演、午後はそれに対応する応用的内容を4つのセッションに分け実施した。

日程:

6月1日(日曜日)

16:30 開会式 (挨拶 大島広行委員長)

16:40 基調講演 オランダ Wageningen 大学Luuk Koopal 教授 HUMICS, SPECIAL COMPONENTS

17:10 岡山大学 森重教授 Capillary Condensation in Ordered Mesoporous Materials 17:30 中国 エコ環境科学センター He 教授 Mirco-interface Processes and Application in the Transformation and Control of Environmental Pollutants 18:00 Welcome mixer (挨拶 土井教授,金子教授,東谷教授,Waite教授,Borkoveck教授) 6月2日(月曜日) 第1部「細孔と界面における吸着現象の基礎と応用」 9:00 基調講演 千葉大学 金子教授 Structure of ions and molecules confined in carbon nanospaces 9:30 京都大学 宮原教授 Phase Behavior of Simple Fluid confined in Nanospace— Finding Phase Diagram and Exploring into MOF Nanospace -9:50 米国 Yale 大学 Elimelech 教授 Antibacterial Effects of Carbon Nanotubes 10:10 京都大学 多門教授 Control of Morphology and Nanostructure of Carbon Cryogels 10:30 東京工業大学 山口教授 Micro pore filling membranes and their unique performances~from Bioinspired materials to polymer electrolyte fuel cells \sim 10:50~ 11:10 休憩 11:10 広島大学 吉岡教授 Gas permeation properties through ultra microporous inorganic membranes 11:30 京都大学 江口教授 Reversible NOx Sorption-Desorption on Pt/mixed oxides 11:50 広島大学 犬丸教授 Mesoporous silica-based composite materials as molecular selective photocatalysts for purification of water 12:10 米国 New MIxico 鉱山工業大学 Bowman教授 Surfactant-Modified Zeolite and Its Application to Treatment of Oilfield Wastewaters 6月2日 $14:00 \sim 17:00$ A-session (生物界面) 立命館大学 森崎教授 Consideration about Bacterial Attachment as Soft Colloidal Particles 他 7件 B-session (環境面における吸着と細孔拡散) 信州大学 飯山准教授 The Direct Determination of Intermolecular Structure of Pollutants in Micropor Using in situ X-Ray Diffraction 他7件 E-session (環境触媒) 東京大学 小倉教授 K-doped Microporous Tectoaluminosilicate for Soot Combustion 他7件 F-session (土壌汚染と界面科学) 九州大学 笹木准教授 SPECIATION OF ARSENIC IN TREATMENT OF GROUNDWATERS SPIKED WITH ARSENITE USING PERMEABLE REACTIVE MATERIALS 他7件 $17:30 \sim 20:30$ ポスターセッション (113件) 6月3日 (火曜日), 第2部「コロイド界面間相互作用と環境」 9:00 基調講演 スイスジュネーブ大学 Michal BORKOVEC教授Colloid Stability: Sixty Years after Verwey and Overbeek 9:30 ウクライナ科学アカデミー Nataliya MISHCHUK 教授 The state of interface and nearest layers of water and its influence on interparticle interaction 9:50 オーストラリア メルボルン大学 William DUCKER, Lubrication Forces in Squeeze Films 10:10 京都大学 東谷教授 Molecular-scale Structure on Surfaces and their Interaction, Adhesion and

Friction in Solutions

$10:30\sim$	
10:50 休憩	
10:50 東北大学 栗原教授 Polyelectrolytes at Solid-Liquid Interface Studied by Surface Fo	orces
Measurement	
11:10 件古屋工業大学 堀 准教授 Bacterial adhesion and cell surface structure	
11:30 産業技術総合研究所 大井 主任研究員 Ion-sieve Adsorbents for Selective Removal of M	Iinor
Ions from Aqueous Solutions	
11:50 オーストラリア New south Wales 大学 Waite教授 Generation of the superoxide radical ani	on at
biological interfaces and impact on iron acquisition by aquatic organisms	
6月3日 14:40~17:40	
A-session (環境有機コロイド界面)	
アルゼンチン Bahia Blanca 大学 Avena准教授 Consideration about Bacterial Attachment as	Soft
Colloidal Particles 他7件	
B-session (コロイド分散系と環境)	
中国 エコ環境科学センター Ge 教授 Distinct mechanisms of particle aggregation induced by alun	ı and
PACI: Floc structure and DLVO evaluation 他5件	
E-session (環境修復技術における界面科学)	
產業技術研究所 片岡 研究員 Synthesis of Mesoporous Carbon Thin Films 他7件	
F-session (環境に配慮した生産プロセス)	
フランス 国立環境産業技術院 D. Sharrier 研究員 Thermodynamic and kinetic processes at	coal
interface for CO ₂ geological storage 他7件	
$18:00 \sim 20:30$	
Cultural Events & Banquet	
6月4日 (水曜日)第3部「環境面におけるソフトマター」	
9:00 基調講演 東京大学 土井教授 Electrokinetic Boundary Condition Compatible with the Ons	ager
Reciprocal Relation in the Thin Double Layer Approximation	
9:30 京都大学 山本准教授 Direct Numerical Simulations for Electrokinetics of Colloids	
9:50 フランス Nancy大学 Monitoring the electrochemical reactivity of pyrite/humics/electr	olyte
solution interface by electrokinetics of the second kind	
10:10 広島大学 都留教授 Permeation and diffusion through nanoporous inorganic membranes	
10:50 東京上美大字 谷岡教授 TRANSPORT PHENOMENA ACROSS MEMBRANES IN SOLUTI	JN
11:10 東京理科大学 大島教授 Effective viscosity of a suspension of soft particles	
11:30 北海道大学 江开教授 Fractal Materials and Their Functional Properties	1 1
11.50 オランダ リーベーンケン大学 Arie de KEIZER 准教技 Antifouling surfaces obtaine	d by
adsorption of complex coacervate core micelles	
12.10 泉京理科大学 阎升准教授 Sugar-Based Gemini Surfactants	
6日4日 14:00~16:40	
0月4日 14·00~10·40 A-session (東面と 時に おける 移動 明象)	
丘庫県立大学 福田教授 Interaction of a small molecule with polyisoprope surface studied by mole	culor
デザボエハナ 通田秋江 interaction of a small molecule with polyisophene surface studied by mole simulations 他6件	cuidí
Simulations IE 0 IT	

B-session (コロイド促進型化学物質輸送) ドイツ ユーリッヒ研究センター Klumpp准教授 Transport und deposition of Pseudomonas fluorescens in porous media: Role of the cell 他6件 E-session (土壤環境とコロイド) ハンガリー セゲト大学 Tombacz 教授 Surface charge heterogeneity of 1:1 and 2:1 type clay particles in aqueous suspension 他6件 F-session (土壤汚染) カザフスタン Aidarova教授 THE EFFICIENT PURIFICATION OF OIL-CONTAMINATED SOIL BY SURFACTANT 他6件 16:45~17:00 閉会式

(2)成果

環境問題は様々な分野で議論されているが,IAPの目的はその工学的な技術の基礎に界面科学が深く関わって おり,そのことを各分野からの代表的研究者の参加のもとオープンに議論することによって,界面科学や周辺の 移動現象が技術的基礎として極めて重要であることを体系的に認識することである。IAP2008においては当初の この目的は海外からの60件を超える参加者と国内20以上の学協会にまたがる参加者の討議によって達成されたも のと判断される。特に,純粋な理学的な界面化学者だけでなく,様々な鉱工業生産に関わる研究者技術者,さら には農学や自然環境に携わる研究者が,一同に会しその共通認識を持てたことは,将来につながる大きな成果と なった。また,今回IAPを初めてアジア地域で実施したが,特に環境汚染が重要な国家的課題と認識されている 中国から大勢の参加者があったことは注目値する。得られた成果は日本の技術戦略として反映していく価値のあ るものと判断できる。以上については,最終日に本会議の結論となるスローガンとして

From Interface Against Pollution to Interface for People

に集約された。

個別的な成果としては、第1部では、移動現象やコロイド界面の性質を大きく左右する細孔構造と吸着現象に ついて、触媒作用の立場などから飛躍的に理論的解釈の進んでいる気相中の吸着の考え方と、土壌汚染などで実 務的に重視される液相中の界面移動現象や吸着のモデル化について討議し、物理的適合性の高い吸着モデルの必 要性や効率的な界面物性の制御法について議論がなされた。第2部では、凝集分散などコロイド界面と環境問題 との関連性を様々な分野の例(土壌、水環境、微生物)を引き合いに出しながら討議した結果、環境中における 物質動態など、自然現象を理解するツールとして、コロイド界面科学の有効性が再認識された。さらに第3部で は界面動電現象やレオロジーなど工学的物性論の側面へ討議を発展させ、さらに第1部、第2部の討議が総括さ れた。このことより、本質的に不均一かつ非平衡な場を対象とした動力学的解析を必要とする環境問題に関連す るコロイド界面科学の発展の道筋が明らかとなった。

IAP2008において討議された内容は、環境関連の応用分野においてコロイド界面科学の有効性の実証するもの であり、相互に関連して様々な発展の道筋が示される。工学的にはコロイド界面科学を基軸にナノテク、バイオ、 環境をリンクさせ実用性の高い学際的基礎科学の創成をもたらし、国策レベルの環境の課題に対しても重要なヒ ントを与える成果になったと判断する。

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLIGY FOUNDATION

No 16 2008 年報

2009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