

ANNUAL REPORT
OF
HOSOKAWA POWDER
TECHNOLOGY FOUNDATION

No. 17 2009

年 報

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

Hirakata-Shi Osaka 573-1132 Japan.



設立の趣旨

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

私は、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

設立者 細 川 益 男

目 次

巻頭言	常務理事 辻 裕	1
1. 事業内容と実施状況の概要		2
2. 役員等名簿		6
3. 研究成果等報告（概要）		7
成果報告目次		7
3-1 研究助成成果報告		11
3-2 研究者育成のための助成成果報告		171
3-3 シンポジウム等の開催援助成果報告		185



故 細川益男氏

平成22年3月31日、当財団の細川益男理事長がご逝去されました。享年85歳、まさに巨星墮つの感がぬぐえません。ホソカワミクロングループを粉体技術分野における世界ナンバーワン企業に育てた業績により業界では国の内外で知らぬ人はいません。筆者は立場上、細川理事長の足跡を容易に辿ることができる環境にいます。そこで感嘆する事は、氏はホソカワグループが大きく成長するずっと前の段階から、粉体工学を会社を支える学問の柱として認識し、広い視野からその進展のために多大の貢献をしたことです。日本が高度経済成長をし始める1957年（昭和32年）には「粉碎誌」の創刊号が発行されています。もちろん当時の会社名はホソカワミクロンではなく、細川鉄工所でありましたし、細川益男氏自身も30台前半の若き専務取締役でした。「粉碎誌」の創刊号は会社の技術紹介になっていますが、2号以降は、研究者の論文や解説が掲載される学術誌的な面が打ち出されています。1968年（昭和43年）には「粉体工学に関する講演討論会」の初回が開催されています。これも粉体工学の振興を願っての研究集会でした。「粉体工学に関する講演討論会」を企画するグループとして「粉体技術談話会」が組織されたのもこの頃です。「粉体技術談話会」は粉体工学や粉体科学に携わる大学の研究者で構成されています。「粉碎誌」も「粉体工学に関する講演討論会」も今日に至るまで途切れることなく続いています。これら2つの事業を続けているだけで十分に社会貢献を果たしていますが、多くの日本企業が驚いたのは、1983年（昭和58年）に英文の論文集「KONA」を刊行したことです。当時の状況を考えると、大企業とは言えない日本の粉体機械の1メーカーが英文の論文集を世に出す事は極めて稀有なことと思われます。KONA誌発行の当初の目的には、日本の優れた研究を世界に紹介することにはありましたが、やがて、アジア、アメリカ、ヨーロッパの3箇所に編集委員会が組織され、世界的に見てもユニークな編集体制が敷かれています。現在では世界の各ブロックからバランスよく論文が投稿されています。そして1991年（平成3年）にはホソカワ粉体工学振興財団が設立されました。当財団の基本財産の大半は氏からの提供です。当財団の設立の主目的は粉体工学の研究に携わる研究者に対する研究助成です。当財団は設立後22年を経ましたが、この助成を受けた研究者は膨大な数に達しています。以上、粉体工学の進展に寄与する全ての事業は、細川理事長の強力なリーダーシップによるものであることはいうまでもありません。一般社会ではマチカネ軍団の馬主としてもよく知られていますが、本業ではM&Aのような言葉が日本で流布するはるか昔に、M&Aを実施し、業界の耳目を集めました。そのような面と学問を重視する面を併せ持つ人物は、凡人の尺度では測ることができません。社員の方々には非常に厳しい社長であったと聞いていますが、我々財団を世話する者に対しては、いつも気さくで優しく、威圧感を与えるようなことはありませんでした。業績の多様性と共に、人物としても奥深い側面をお持ちであったことがわかります。今はただご冥福を祈るだけです。

ホソカワ粉体工学振興財団

常務理事 辻 裕



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援助。学協会，大学等の主催者に援助。
海外渡航費の援助	粉体工学に関する研究発表等のための海外への渡航費の援助。
研究者育成の援助	粉体工学に関する研究に従事する大学院学生のための研究学習費の援助。
出版物刊行の援助	粉体工学に関する出版物刊行の援助。

尚，平成22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150名，1部招待，公開。
粉体工学に関する英文 学 術 誌 K O N A 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600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)

平成 年度	研究助成			KONA賞			海外渡航者援助			シンポジウム等開催援助		
	応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択	
		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額
H 4	69	20	26,000	1	1	1,000	10	6	1,800	6	3	7,000
H 5	86	31	20,400	8	1	1,000	8	6	1,800	3	3	6,500
H 6	70	25	13,800	3	1	1,000	10	5	1,500	5	3	5,000
H 7	88	27	15,280	5	1	1,000	11	5	1,500	1	1	200
H 8	84	27	15,000	3	1	1,000	8	5	1,500	(公募せず)		
H 9	57	29	18,000	5	2	2,000	8	5	1,500	0	0	0
H10	66	25	17,800	5	2	2,000	7	3	900	0	0	0
H11	64	21	18,000	4	2	2,000	9	4	1,200	4	2	1,500
H12	79	23	17,900	4	2	2,000	11	5	1,500	2	2	1,500
H13	61	31	18,900	10	1	1,000	12	5	1,500	1	1	1,000
H14	68	24	18,300	3	1	1,000	7	4	1,200	4	2	2,000
H15	76	24	18,200	7	1	1,000	6	4	1,200	1	1	1,000
H16	101	25	17,200	5	2	2,000	10	3	900	2	2	1,000
H17	120	24	23,000	5	1	1,000	(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
H21	公 募 せ ず											

平成 年度	研究者育成の助成			出版物刊行援助			特別枠		拡大研究助成		合 計		
	応募 件数	採 択		応募 件数	採 択						応募 件数	採 択	
		件数	件数		助成金額	件数	件数	助成金額	件数	件数		助成金額	
H 4	8	5	1,000	1	1	10,000					95	36	46,800
H 5	15	5	1,000	2	2	10,065					122	48	40,765
H 6	19	6	1,200	1	1	8,000					108	41	30,500
H 7	19	7	1,400	0	0	0					124	41	19,380
H 8	20	7	1,400	(公募せず)							115	40	18,900
H 9	16	6	1,200	(公募せず)							86	42	22,700
H10	16	9	1,800	(公募せず)							94	39	22,500
H11	22	6	1,200	(公募せず)							103	35	23,900
H12	26	7	1,400	(公募せず)			7	3,900			129	46	28,200
H13	19	8	1,600	(公募せず)			7	3,000			110	53	27,000
H14	19	8	1,600	(公募せず)			4	4,000			115	43	28,100
H15	16	9	1,800	ホソカワ研究奨励賞			4	4,100			110	43	27,300
H16	27	7	1,400	応募 件数	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
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
H21	公 募 せ ず												

Ⅱ．自主事業の実施状況の概要

平成 年度	粉体工学に関する講演討論会					KONA誌の発行			
	回数	討論会テーマ	講演数	出席者	経費	号数	総頁数	発行部数	経費
H 7	第29回	粉体プロセスにおける安全・健康問題	5	232	336 ^万	No.13	240	2300	773 ^万
H 8	第30回	先端機能性材料の製造プロセス	5	144	255 ^万	No.14	200	2300	749 ^万
H 9	第31回	環境保全技術と粉体工学	6	142	375 ^万	No.15	254	2200	750 ^万
H10	第32回	最近の造粒と粒子設計－医療品／食品製造プロセスを中心として－	6	210	463 ^万	No.16	256	2200	819 ^万
H11	第33回	新産業創出のための粉体工学	6	246	414 ^万	No.17	250	2200	744 ^万
H12	第34回	I T産業における粉体工学	8	283	513 ^万	No.18	248	2200	716 ^万
H13	第35回	ナノ粒子材料への期待	7	184	375 ^万	No.19	283	2200	799 ^万
H14	第36回	ナノ粒子の産業界への展開	6	208	416 ^万	No.20	276	2200	792 ^万
H15	第37回	ナノパーティクル・テクノロジー	6	227	510 ^万	No.21	246	1300	1300 ^万
H16	第38回	ナノ構造制御による粉体産業の発展をめざして	6	160	450 ^万	No.22	211	700	866 ^万
H17	第39回	ここまで来たナノ粒子の実用化	7	205	538 ^万	No.23	224	1000	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
H19	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	804 ^万
H21	第43回	ナノテクノロジーによる粉体の機能化と新材料開発	6	160	350 ^万 (予算)	No.27	248	600	650 ^万 (予算)

◎第43回粉体工学に関する講演討論会

テーマ：ナノテクノロジーによる粉体の機能化と新材料開発

日 時：2009年8月28日（金）

場 所：千里阪急ホテル（大阪府豊中市新千里東町）

（セッション1）司 会 同志社大学 教授 日高 重助

講演1（KONA賞受賞記念講演）

「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」

名古屋工業大学 理事・副学長 高 橋 実

講演2 「テラーメイド無機ナノマテリアルの創製と液中分散制御」

大阪大学接合科学研究所 准教授 大 原 智

（セッション2）司 会 神戸学院大学 薬学部長 福森 義信

講演3 「リチウム電池の電極構造と特性」

(株)豊田中央研究所 シニアフェロー 右 京 良 雄

講演4 「窒化ホウ素系ナノチューブの創製と新規なナノ複合材料の応用可能性」

帝人(株) 新素材開発室長 桑 原 広 明

（セッション3）司 会 大阪大学 教授 内藤 牧男

講演5 「粉体の構造制御による“おいしさ”の向上をめざして」

太陽化学(株) 代表取締役副社長 山 崎 義 樹

講演6 「ナノ・微粒子設計によるDDS製剤、医療デバイス等への応用」

ホソカワミクロン(株) 辻 本 広 行

◎粉体工学に関する英文誌KONA No.27の発行

KONA誌の編集は粉体技術談話会に委託され、粉体技術談話会はKONA編集委員会を組織して編集に当たった。この委員会はアジア、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（2009）はKONA No.27として平成21年12月25日に発行された。

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

本年は600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 常 理	事 務 理	長 事 事	細	川	益	男	ホソカワミクロン(株) 会長
			辻	見		裕	大阪大学名誉教授
監	議	事 員	江	島	嘉	明	金沢大学名誉教授
			川	阪	保	雄	愛知学院大学教授
評	議	員	向	宮	秀	夫	大阪府立大学名誉教授
			新	木	昭	明	京都大学名誉教授
選	考	委 員	鈴	山	茂	樹	元(株)ホソカワ粉体技術研究所監査役
			外	城		清	名古屋大学名誉教授
理	事	務	野	谷		公	ホソカワミクロン(株) 取締役（大阪大学名誉教授）
			東	田	清	巳	京都大学教授
事	務	理	宮	川	弘	昭	ホソカワミクロン(株) 代表取締役社長
			増	分	悦	男	京都大学名誉教授
監	議	事 員	細	原	紀	一	ホソカワミクロン(株) 相談役
			國	柏	康	夫	國分公認会計士事務所所長
評	議	員	小	島		明	(株)京都銀行頭取
			豆	川	正	文	横浜国立大学教授
選	考	委 員	荒	上	明	久	元京都工芸繊維大学教授
			井	上	外	志	東北大学総長
理	事	務	井	島	敏	男	東京大学名誉教授
			大	山	喜	久	姫路工業大学名誉教授
事	務	理	奥	田	良	照	広島大学教授
			神	藤	文	良	山形大学名誉教授
監	議	事 員	齋	藤	宗	武	東北大学教授
			佐	本	益	規	元大阪府立大学教授
評	議	員	杉	名		保	富山大学名誉教授
			仙	橋		実	慶應義塾大学名誉教授
選	考	委 員	高		淳	一郎	名古屋工業大学副学長
			椿	森	義	信	名古屋大学教授
理	事	務	福	高	重	助	神戸学院大学教授
			日	田	清	一	同志社大学教授
監	議	事 員	鷺	本	英	夫	大阪大学総長
			山		晋	一	創価大学学長
評	議	員	湯	尻	雅	文	九州工業大学名誉教授
			阿	部	修	実	東北大学教授
選	考	委 員	阿	谷	吉	生	茨城大学教授
			大	毛	浩	之	金沢大学教授
理	事	務	鹿	村	聖	志	九州工業大学教授
			金	谷	秀	博	首都大学東京教授
監	議	事 員	神	崎		亮	東京農工大学教授
			川	下	隆	利	東北大学教授
評	議	員	木	内	洋	文	名古屋工業大学教授
			竹	中	敏	嗣	岐阜薬科大学教授
選	考	委 員	田	藤	牧	男	大阪大学教授
			内	平	敦	敦	大阪大学教授
理	事	務	中	坂	修	二	大阪府立大学教授
			松	浦	秀	士	京都大学准教授
監	議	事 員	三		康	維	九州大学教授
			森				同志社大学教授



3. 研究成果等報告（概要）

3-1 研究助成成果報告（概要） 目 次

No.	報 告 者	所 属	研 究 テ ー マ	頁
05118	徳満 和人	東京大学生産技術研究所 物質・環境系（助手）	キャピテーション装置の高効率化とナノ粒子形成への適用	11
06101	辰巳 敬	東京工業大学資源化学研究所（教授）	らせん状メソ細孔を有するシリカ微粒子の合成と応用	17
06106	富永 昌人	熊本大学大学院自然科学研究科複合新領域科学専攻（博後2年）	カーボンナノ素材と酵素との電子移動反応に及ぼすカーボン表面官能基の効果	21
06109	蟹江 澄志	東北大学多元物質科学研究所（助手）	超濃厚有機溶媒ゲルを用いた形状異方性をもつ単分散ナノ粒子の合成	26
06118	増原 陽人	東北大学多元物質科学研究所（助手）	形態制御可能な単分散C ₆₀ ナノ結晶の創製	31
06119	二宮 善彦	中部大学工学部応用化学科（教授）	ナノ捕捉剤による固体燃焼炉からの環境汚染物質の低減	37
06123	中島 章	東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻（助教授）	金属酸化物粉末と超音波のハイブリッド水処理技術	43
06126	西川 宏	大阪大学接合科学研究所（助手）	導電性ペースト用ナノ粒子分散金属粉体の設計と評価	51
07102	梅田 純子	大阪大学接合科学研究所（特任研究員）	カーボンナノチューブによる粉体表面均質被覆法と応用	55
07103	手嶋 勝弥	信州大学工学部環境機能工学科（助教）	アップコンバージョン発光ナノ結晶の環境調和型育成	61
07104	末廣 隆之	東北大学多元物質科学研究所分子プロセス制御研究分野（助教）	白色LED用窒化物蛍光体の微粒子プロセス開発	67
07105	笹井 宏明	大阪大学産業科学研究所（教授）	機能性ナノ粒子の効率的調整法の開発	71
07108	田中 諭	長岡技術科学大学物質材料系（助教）	粒子複合分散技術を用いた高磁場配向機能性セラミックスの開発	79
07110	中里 勉	鹿児島大学工学部応用化学工学科（准教授）	触媒被覆層をもつメタン部分酸化触媒粒子の流動層合成	85

07111	小西 智也	阿南工業高等専門学校地域連携テクノセンター	噴霧乾燥法による近赤外励起希土類添加LaOCIナノ蛍光体の作製	91
07112	藤井 秀司	大阪工業大学工学部応用化学科高分子材料化学(講師)	高分子微粒子を利用する多孔質炭素材料の新規創出法	97
07114	中村 俊博	群馬大学大学院工学研究科電気電子工学専攻(助教)	多孔質シリコン微粒子の創成と応用に関する研究	103
07116	西迫 貴志	東京工業大学精密工学研究所高機能化システム部門(助教)	マイクロ流体デバイスを用いた単分散ポリマー微粒子の高次形状制御	110
07118	木田 徹也	九州大学大学院総合理工学研究院物質理工学専攻(准教授)	貴金属/酸化物ヘテロ接合型ナノ粒子の調製とガスセンサへの応用	116
07120	北本 仁孝	東京工業大学大学院総合理工学研究科物質科学創造専攻(准教授)	Fe-Ptナノ粒子の物性と表面保護剤による表面効果	122
07121	伴 貴彦	同志社大学工学部物質化学工学科(助教)	濃縮帯のダイナミクスによる構造的微粒子の分別製造	129
07122	川口 寿裕	大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻(助教)	液添加時の粗大粒子流動層の流動促進メカニズムの解明	135
07123	梅津 理恵	東北大学多元物質科学研究所新産業創造物質基盤技術研究センター(助教)	微粒子化Ni-Co-Mn-Snメタ磁性形状記憶合金の磁性と応用	141
07124	南口 誠	長岡技術科学大学工学部機械系(准教授)	ナノ複合化技術を活用したMg合金切削屑のリサイクル	146
07125	田原 耕平	愛知学院大学薬学部製剤学教室(助教)	優れた細胞膜侵入性を有する遺伝子ナノキャリアの設計	152
07126	江頭 健輔	九州大学大学院医学研究院循環器内科(准教授)	ブタ冠動脈モデルを用いた生体吸収性PLGAナノ粒子電着コーティングステントの有効性と安全性	159
08119	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	165

3-2 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
07501	渡 邊 賢	九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻（博後2年）	ペロブスカイト型酸化物を用いた非対称型酸素分離膜の開発	171
08501	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	173
08505	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	175
08506	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	178
08508	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	180
08510	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	182

3-3 シンポジウム等の開催援助成果報告 目 次

No.	報 告 者	所 属	シンポジウム名称	頁
08001	桐 原 聡秀	大阪大学接合科学研究所（准教授）	International Conference on the Characterization and Control of Interface for High Quality Advanced Materials, and Joining Technology for New Metallic Glasses and Inorganic Materials	185
08002	武 居 昌宏	日本大学理工学部（教授）	International Workshop on Process Tomography (IWPT-3)	187
08003	山 本 浩充	愛知学院大学薬学部（准教授）	17th International Symposium Microencapsulation	188

3-1 研究助成成果報告

キャビテーション装置の高効率化とナノ粒子形成への適用

Advancement of cavitation apparatus and its application to fabrication of nanoparticle

05118

研究代表者 東京大学生産技術研究所 助教 徳 満 和 人 Kazuto Tokumitsu

The cavitation damage is known in a field of hydromechanics, e.g., propeller and water plane are damaged when they are moving in a fluid at a high speed. This damage is usually caused by the shock wave which is generated by the collapse of cavities, and has been regarded as the negative phenomena. But the new development of cavitation has been beginning in these days, i.e., the positive applications of its mechanical and thermal effects. Mechanism of cavitation is as, quick decompression of fluid → generation and growth of cavity → turn to contraction → collapse and vanish → rebounding, and shock temperature of several thousands of degree are generated for micro- or picoseconds at the last stage, therefore these two significant features of shock wave and shock temp. would be considered to industrial applications.

Shock wave by cavitation, in particular, can be appropriated to pulverize powder, where powder is self-fractured by shock wave, so it is called as “*Media-less & Contamination-free Method*”. We report the application of this method to powder handling.

研究目的

本研究は、流体を微細なノズルから噴射した時に発生するキャビテーションの衝撃波効果（極微細真空泡の破壊効果）を利用して、ナノメートルレベルの微粒子（懸濁液）を製造する装置を考案することを目指している。

キャビテーションの効果は、キャビティの発生→成長→縮小→崩壊→リバウンドによって発生する数千気圧の衝撃波を利用して粉碎や乳化を行うものである。同効果の発現には、①キャビティの密度、②噴流中央部の未反応領域の低減、③キャビティの消滅位置の3点がポイントである。同現象の特異な効果は以前から知られていたが、工業的な利用はノズル型ウォータージェット装置が開発されてからであろう。しかし、近年に至るまでその性能に進展はなく、徒に高圧処理や

処理回数を競うのみである。本研究では、マルチオリフィスやマイクロオリフィス、試料噴射室を検討してキャビテーションの効果を最大限に発揮させ、装置メーカーの次世代機種の開発をアシストしたい。

研究成果の概要

1. 緒言

キャビテーションを想定する場合、船舶のスクリューを思い浮かべて貰えばよい。船尾に立つと泡だっているのが見える。この時、大きな気泡（バブル）は海面上に浮上するが、小さな気泡は海中で消滅する。この消滅する小さな気泡がキャビティであり、キャビティに係わる現象をキャビテーションと云う。図1に、スクリューと二次元翼でのキャビテーションを示し

た。こうした微小気泡は、発生→成長→反転縮小→崩壊消滅→リバウンドの過程を経て、最後のリバウンドの段階で衝撃波と衝撃温度を発生する。近年注目されているマイクロ・ナノバブルは、液内に滞留する平衡な微小気泡であり、衝撃波や衝撃温度を発生することはない。キャビテーションは、キャビティの発生方法によって異なる分野で研究されており、図2に示したように、機械的な方法と化学的な方法に大別される。この中、化学的なキャビテーションの一つである超音波キャビテーションは洗浄や分散などにも使用され材料を扱う者に普段のものであろう。機械的なキャビテーションの中でスクリューキャビテーションやポンプキャビテーションでは、損傷や異常振動の原因として負の効果として働くため、これを低減する研究がなされてきた。新参の手法であるノズルジェットキャビテーションは逆に、負の効果とされてきたこの衝撃波を粉体の破碎に転用しようというものである。これによって、破碎メディアを使った従来の粉碎法とは異なり、メディアレス&コンタミネーションフリーな粉碎や懸濁液の連続生産が可能となる。

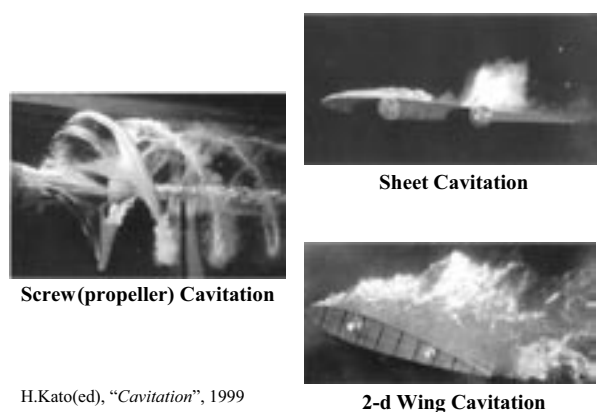


図1

Cavitation

Chemical → *Sonochemistry*
Ultrasonic Cavitation
Laser Cavitation

Mechanical → *Screw Cavitation*
Pump Cavitation
Water-jet Cavitation

図2

図3に単一開放型噴射ノズルを有する旧型機の模式図を示した。加圧は、油圧ポンプまたはプランジャーポンプで行われる。図では右側から母原料液を吸引し左側から排出するが、流体は注入孔と排出孔で2度開放されて急減圧されキャビティを発生させることになる。この時、送り速度一定で制御すると設定圧力に到達するのに時間が要り、正味の設定圧での排出量が少なくなるので、再現性の良い処理を行うには圧力センサーを設置して定圧処理することが望ましい。ともあれ、こうした単純な操作によって本当にキャビティは発生しているのだろうか。図4に高速ビデオの映像を示した。写真左側が噴射ノズルであり、右側に見える白い雲がキャビテーションクラウドと呼ばれるものである。この“雲”は液面に浮上することなく、消滅する。図5と図6、図7、図8に、チタニア粉とジルコニア粉、ヘマタイト粉、銅フタロシアニン粉を処理した結果を示した。2～3秒の処理で、凡そ数十分の1に微細化されることが分かる。この微細化は破碎メディアを用いた微細化とは異なり、回折角度や半値巾などのX線回折の結果に変化をもたらさないという特徴

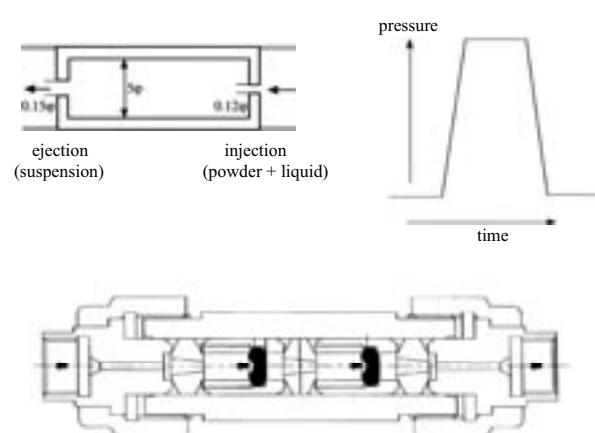


図3

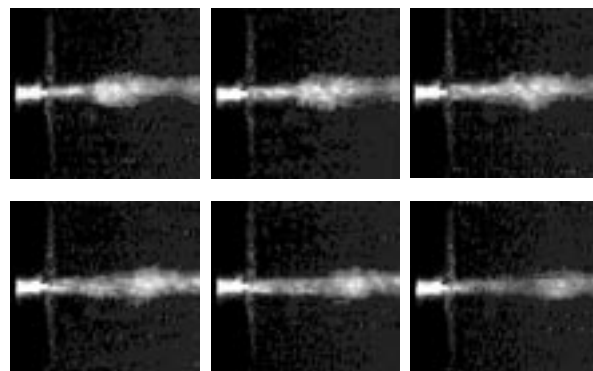


図4

をもっている（図9）。では、どのような粉碎機構なのであろうか？図10に、キャビテーション処理後のジルコニア粉の電顕像を示したが、（1）粉体は数十ナノメートルの粒子が連結しており、（2）破断した粒子およびその界面と残存した連結粒子があり、（3）粒子は変形や格子欠陥の導入がなく偏開的であること、（4）

単一粒子への微細化に達しておらず処理が不十分なことが分かる。モデル実験として、図11にテトラボッド状酸化亜鉛の結果を示した。母原料粉はウニのような形をしているが、処理後はその中心部ネックで破砕し針状の粉に変わる。この場合、針状化によって沈降抵抗が少なくなるので、微細化したにも拘らず処理後の

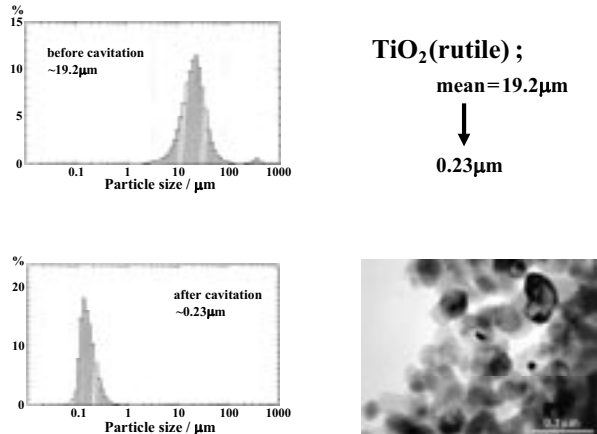


図 5

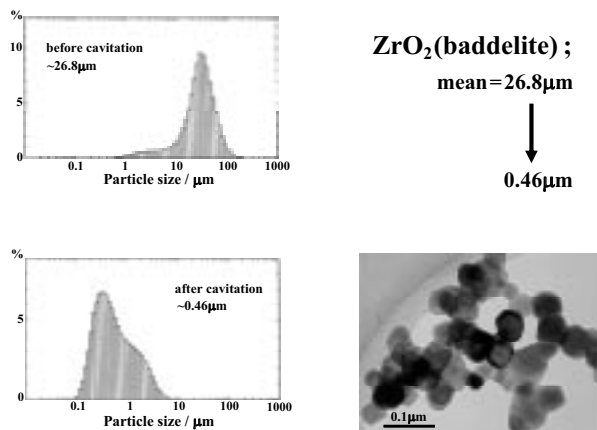


図 6

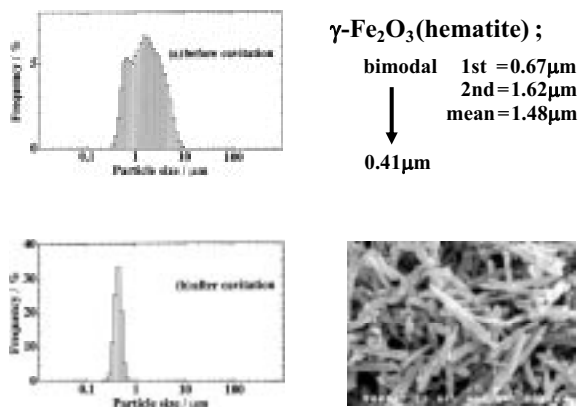


図 7

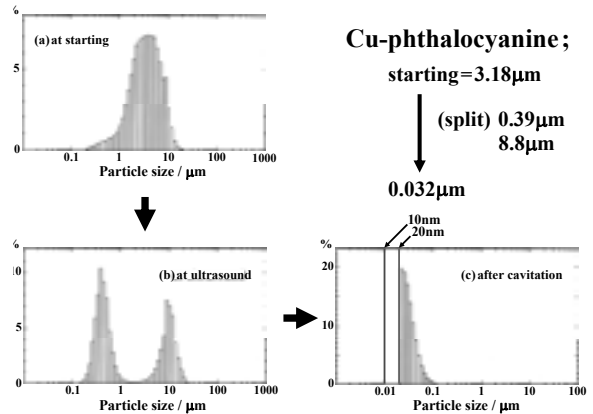


図 8

XRD by Cavitation

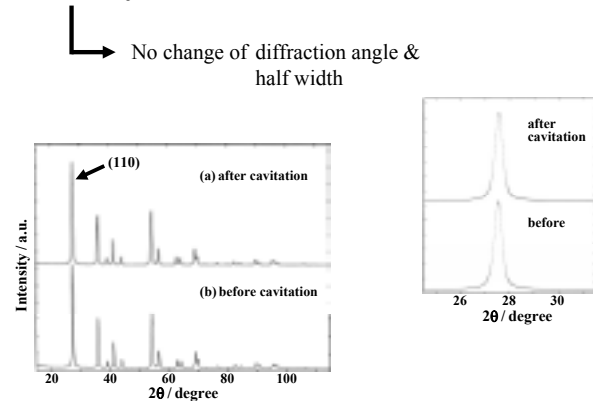


図 9

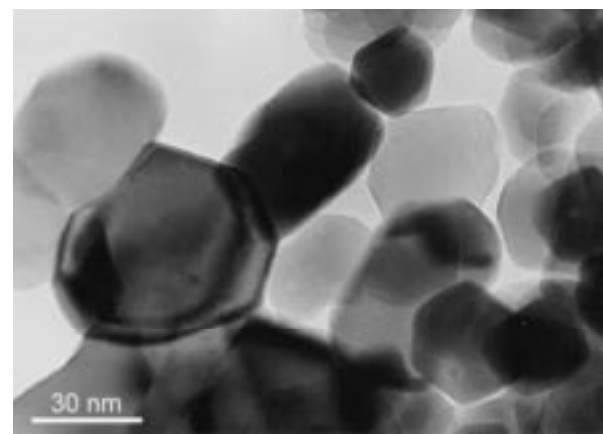

TiO₂ after water-jet cavitation

図10

方が沈降速度は早い。他に球形粉や破碎粉を試みたが、ネックのない粉では微細化は顕著ではなかった。図12に、キャビテーション法による粉体の微細化の模式図を示した。衝撃波を受けた粉体は応力集中部として働く粒子間のネック部で優先的に破壊し、ネック部が急峻なほど効果が大きくなり、また、微細化した個々の粒子は結晶構造などの変化がないので母原料粉の特性を損なうことはない。飛行機や潜水艦の近傍で爆弾や爆雷が破裂すると直接当たらなくても、その衝撃波によって、例えば胴体と翼の接続部が破壊して空中分解することに類似している。従って、応力集中箇所がない球形粉では衝撃波は通過波となり、微細化は顕著ではなくなる。また、たとえ微細化しても、その最小サイズは一次粒子の大きさが限界であり、キャビテーションによる微細化能力は母原料粉の形状に依存し、同一試料であってもその形状によって得られる結果は異なってくる。このように、同手法は、一部のメーカーが広報するような、全ての試料に対してオールマイティな手法ではない。微細化処理を行う場合、処理前に原料粉の形状を電顕等で観察すると良いだろう。試料の応力集中箇所の状況を知ることによって、この手法が適しているか否か、その限界がどの程度か、また、その粉体の処理には他の手法、例えばボールミルなどの方が適しているかを判断できる。但し後者では、粒子の変形や格子欠陥の導入、結晶構造の変化があり、それに伴って粉体の初期特性が変化する可能性があることを考慮していなくてはならない。このように、超を極めたキャビテーション装置を考える場合は、同手法による微細化の特徴と限界を知った上で進める必要がある。

さて、キャビテーション法による粉体の微細化は、

キャビティ自体の効果ではなく、キャビティが崩壊するときに発生する衝撃波によるものであった。従って粉砕効果を高めるためには、衝撃波の効果を最大化すればよく、ステップは以下の4点に集約される。

- (1) キャビティの発生数を増加する。
- (2) キャビティと粉体を近接させる。
- (3) 衝撃波を大きくする。
- (4) 衝撃波を十分に利用する。

キャビティの発生数を増加するには、例えば単一開放型噴射孔では噴射孔の数を増やせばよく、2噴射孔であれば2倍、3孔であれば3倍となると思って差し支えない。ただし、噴射流量が増加するため噴射圧を維持するにはプランジャーポンプであれば送り速度をかなり大きくしなければならず、実際の問題としては所定の圧が立ち難くなる。従って、マルチ噴射孔を採用する場合は、噴射孔径を小さくして流量の増加（噴射圧の低下）を防ぐ必要がある。例えば3噴射孔では、噴射孔径を凡そ6/10にすることになる。次いで、衝撃波は距離とともに減衰するので、キャビティと粉体を近接させなければならない。これは、同一体積中のキャビティ数、言い換えるとキャビティの密度を増加させることになり、発生数が同じ場合はキャビティが分布している領域の体積を減少させなければならない。従って、噴射試料室の容積、即ち試料室径を小さくする必要がある。衝撃圧の増加については、装置で制御することはできず、粉砕試料の混合媒体（液相）の問題になる。キャビティには、真空胞と蒸気胞、ガス胞の3つがあり、この中真空胞は、その縮小崩壊によって完全に消滅する理想的な気泡であり、発生する衝撃波は最も高い。液相中の溶存ガスがゼロで、気化温度が高い場合に相当する。しかし、現実の液相は有限の温度で気化するので（水では常圧下で100℃）、キャビ

Where is fractured ? by Cavi.

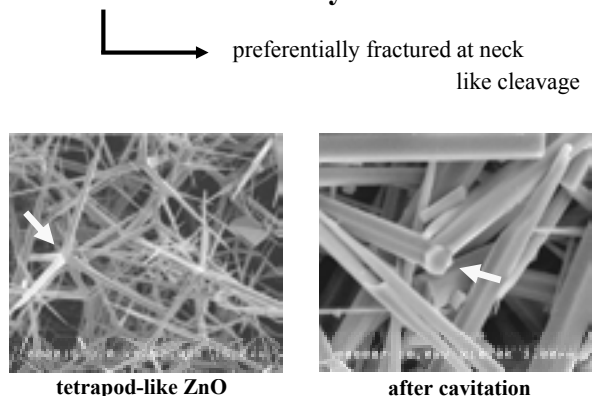


図11

Where is easily fractured ? by Cavi.

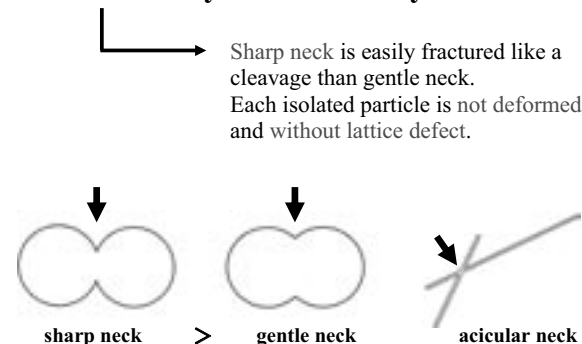


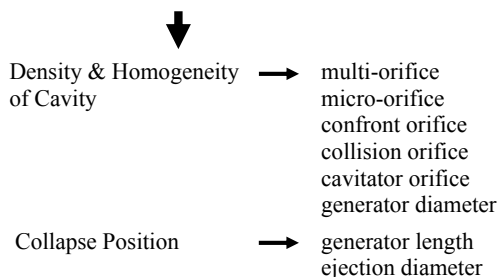
図12

ティの中には液相が気化したガス分子が内包され、その縮小崩壊がゴム鞠の圧縮ようになって完全に消滅することはなく、発生する衝撃波が低下する。蒸気圧の高い液相を用いると改善されるが、これはユーザーの問題であり、装置の条件ではない。最後のガス泡は、液相に溶存しているガス分子が気化してキャビティに内包されるものであり、蒸気泡と同様に理想的な縮小崩壊が起こらず、衝撃波が低下する。事前に脱気処理を行ってからキャビテーション処理に進むことが望ましいが、これもやはりユーザーの問題であり、装置側の問題ではない。このように、どのようなキャビティが発生するであれ、装置の改善によって衝撃波の大きさを制御することは実効的ではない。最後の「衝撃波を十分に利用する」ことは、思いのほか大切である。噴射に伴ってキャビティが発生することは図4で理解された。しかし、粉体の破碎を行う主体はキャビティ自体ではなく、衝撃波であることに留意しなければならない。キャビティが発生して“雲”が観察されたとしても、これだけでは衝撃波効果は得ることはできず、消滅崩壊しては初めて同効果が誘起される。この発生から崩壊消滅→リバウンドに至るあいだ、液相は高速で流れているので消滅位置は発生位置よりも遠方になることから、試料噴射室の長さは消滅位置を十分に含むものでなければならない。勿論、この消滅位置は流速すなわち、噴射圧によって変化する。

図13に装置開発の指針をまとめた。国内に数社ある装置メーカーでは徒に超高压噴射を競う向きがあるが、同手法を粉体の微細化に利用するのに必要なことは、超高压噴射自体ではないことが強調される。“高压”噴射はキャビティを発生させる手段に過ぎず、それ自体が目的ではない。100MPaもあれば十分である。実

< Points for Advanced Apparatus >

Density / Homogeneity / Collapse position



!!! not the ultra-high pressured jet

図13

際の噴射孔の形状には、特許の関係もあって様々なものが提案されているが、上述の条件を満たすものであれば何れでもかまわない。例えば、筆者が使用している噴射孔の一つを図14に示した。この例では、注入噴射孔は $0.06\phi \times 3$ 孔、排出噴射孔は $1.5\phi \times 1$ であり、試料噴射室の長さは300mmである。

ノズルジェット型のキャビテーション法を粉体の微細化に利用する研究はこれではほぼ終了であり、機会があれば生産用の標準プロトタイプを作製してみたい。筆者の次のステップは、同手法のもう一つの効果である衝撃温度の実効的な発現である。図15にキャビテーションの効果を示した。粉体の微細化以外に分散や乳化などにも効果があるが、衝撃温度を発現することができれば、キャビティの崩壊位置の近傍に制限された局所反応場を実現できることになる。数千度といわれる衝撃温度の利用は非常に魅惑的であり、この研究を開始した十年ほど前から微細化と並行して取り組んできたが、研究だけならいざ知らず、実効的という意味で

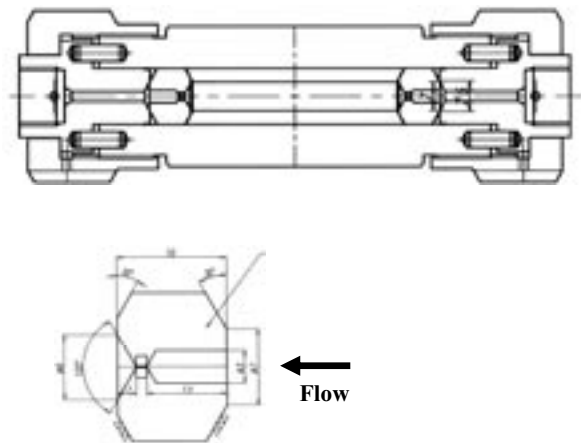


図14

Characteristic of Cavitation ;

Mechanical operation transforms to shock wave and heat for micro- or pico second around cavities.

Rapid Decompression

Generation & Collapse of Cavity

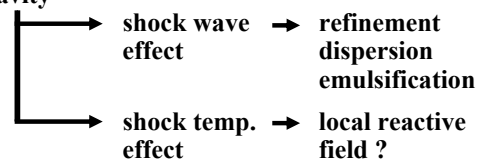


図15

は未だ不十分な結果しか得られていない。どこかにまだ問題点が残されているのだろう。温度効果をも実効的に発現できる“超を極めた装置”を目指して、今後とも検討を進めることになる。なお、当報告書の図表における粒子サイズ分布は動的光散乱法による結果であり、粒子サイズの直視によるものではない。懸濁液内における粒子凝集体に相当するものであり、単分散させる必要があるが、分散は別の技術であり他の機会に譲りたい。

本助成に関する文献

- 1) K.Tokumitsu : Application of Water-Jet Cavitation to Material Engineering, Int. Work. on the Impact Processing in Designing Functional Materials, Coating and Nanocomposites, 2008, 15-22.
- 2) 徳満和人：ウォータージェットキャビテーション法による粉体の微細化，ナノ社会受容クラスター研究会資料, 2008.

らせん状メソ細孔を有するシリカ微粒子の合成と応用

Synthesis and application of silica particles having helical mesopores

06101

研究代表者 東京工業大学資源化学研究所 教授 辰 巳 敬 Takashi Tatsumi

We have developed the method for synthesizing mesoporous silica having helical channels by using anionic surfactants based on amino acids. During this research, we have established a simple and novel liquid-phase method for preparing uniform-sized silica nanospheres (SNSs) 8–400 nm in size. The SNSs were synthesized through hydrolysis and condensation reactions of TEOS in the emulsion system containing TEOS, water and basic amino acids such as lysine and arginine under weakly basic conditions (pH 9–10). After the reaction, uniform-sized SNSs were stably dispersed in homogeneous solutions without any precipitation. Interestingly, the arrangement of these SNSs into a cubic closed packed (ccp) structure was achieved simply by solvent evaporation. Thus formed SNSs can be categorized into well-ordered mesoporous silicas because they have three-dimensional, interparticle voids with high uniformity.

The size of the product silica spheres was affected by two factors, the proportion of the seed-solution and the ethanol / water ratio of the solvent. Thus uniform-sized silica nanospheres with the diameter ranging from 8 to 400 nm were successfully obtained. By adding a surfactant to the reactant solution, silica spheres with mesopores inside were also synthesized. Carbon replicas with well-ordered mesostructure were synthesized by using the array of silica nanospheres of diverse sizes as a template. The pore size of the carbon structure was easily regulated by varying the size of silica spheres. The pores were uniform in size and spherical; each of the spherical pores was also three-dimensionally interconnected to neighboring pores through small holes, which were attributed to the contact points between closely-packed silica spheres. Furthermore, by using the porous carbon replica as a template, transition metal oxides having three-dimensional mesopores were prepared. Some of the metal oxides were crystallized with the mesoporous structure retained.

研究の目的

シリカは工業的に特に重要な化合物であり、工業的にも触媒担体や分離剤、吸着剤などとして様々な分野で利用されている。シリカ粒子の合成の歴史は古く、1925年にJ. G. Vailによりコロイダルシリカが合成されて以来、IlerやAlexanderらにより多面的に研究された^{1, 2)}。その後多くの研究者によりシリカ粒子の製造

法、物性、用途開発が行われてきている³⁾。現在、工業的に用いられるシリカ粒子の主な合成法としては、四塩化ケイ素の熱分解によるアエロジル合成のような気相合成法以外に安価な水ガラスを原料とする方法や、シリコンアルコキシドの加水分解といった液相合成法などがある。気相合成法では粒径の単分散性が比較的悪く、また合成中に不可逆な凝集を起こすことが多い。水ガラスを原料とする液相合成法では、液中に

安定化イオンである塩素やナトリウムが多く含まれており、メタルコンタミの原因となるという欠点がある。

1968年のStöberらが報告したシリカ粒子の合成方法（以下Stöber法）以降、非晶質シリカ粒子の合成が容易にできるようになった。Stöber法は⁴⁾、シリカ源であるアルコキシシラン（例えばオルトケイ酸テトラエチル、TEOS）の加水分解・重縮合反応を、水・エタノール、アンモニア水溶液中で進行させ球状シリカ粒子を得るものである。反応物の各濃度を変化させることで得られるシリカ粒子の粒径を50nmから1 μmの間で制御可能である⁵⁾。

均一なサイズの球状シリカナノ粒子は触媒担体や吸着剤のみならず、写真乳剤、光学フィルター、医薬、クロマトグラフィー、センサー、スタビライザー、コーティング剤、光滑剤、粘着剤、研磨剤等、利用範囲は拡大が続いている。均一な大きさのシリカ粒子の合成法としては上述したStöber法が一般的である。Stöber法によって合成できる均一な大きさのシリカ粒子は粒径が100-300nmであり、100nm以下の領域では粒子サイズの均一性が低下する。より精密なデバイス・機能性材料設計を実現する為にも、100nmより小さい均一なサイズのシリカ粒子の必要性は増している⁶⁾。しかしながら、そのようなシリカ粒子の合成手法は確立されておらず、新規合成法の開発が求められていた。

我々のグループは、塩基性アミノ酸を溶解させた水溶液中でテトラエトキシシラン（TEOS）の加水分解・縮重合反応を行うことで、12nm程度の単分散球状シリカ粒子の調製に成功している⁷⁾。これらの粒子を3次元的に規則的に配列させたコロイド結晶の調製も可能である⁷⁻⁹⁾。単分散シリカナノ粒子が規則的に集積している為、粒子間に均一なメソ細孔が存在している。故に、このコロイド結晶は多孔質シリカともいえる。また、このコロイド結晶の構造が転写された逆オパール型構造を有するカーボンレプリカの合成にも成功している。従来の界面活性剤などを鋳型として合成さ

れる粒子内メソ細孔を有する多孔体とは異なり、我々が開発した単分散シリカナノ粒子のコロイド結晶は、均一な粒子間細孔を有する新しいタイプの多孔体であり、先に開発したらせん状細孔をもつシリカと同様に、触媒担体、吸着剤、鋳型、フィラー、研磨剤、ドラッグデリバリーなどに応用が期待できる。このような研究背景を基に、①単分散シリカ粒子の粒径制御、②単分散シリカ粒子薄膜の調製、③単分散シリカ粒子を鋳型とした多孔質金属酸化物の調製、④粒子自身の多孔体化などを目的に研究を行っている。

研究成果の概要

①単分散シリカナノ粒子の粒径制御

シリカ粒子が分散した溶液に、TEOSを導入して粒子成長を促進させるシード法による粒径制御に着目している。最初に加える14nmのシリカナノ粒子の分散液量と後半に加えるTEOSの割合を変化させた。その結果、直径15~300nm程度のシリカ粒子を得ることに成功した（Fig.2）。本法で合成した粒子は単分散性に優れ、かつ規則的に配列しているコロイド結晶である。特に粒径が250nm以上のものは規則性の周期が可視光領域に達しており、フォトニック結晶としての用途が期待できる。さらに、用いるシードの大きさや再成長時の溶液の組成を検討した結果、最大700nmの単分散シリカ粒子の調製に成功した。

このようにして調製した単分散シリカナノ粒子のコロイド結晶を鋳型にしたカーボンレプリカの調製にも成功した¹⁰⁾。このような多孔質カーボンを電極材料として応用することに取り組んでいる¹¹⁾。

②単分散シリカナノ粒子薄膜の調製

これまでに、単分散シリカナノ粒子の薄膜化に取り組んだ。本研究では、①で調製した単分散シリカナノ粒子の分散液を用いることで、様々な大きさの単分散シリカナノ粒子薄膜の調製を実施した。例として、約

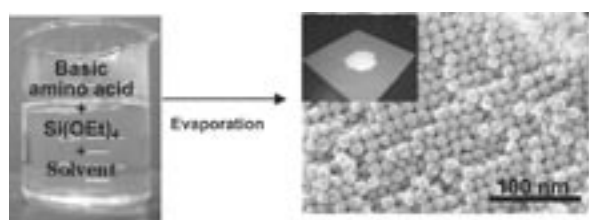


Fig.1 Well-ordered silica nanospheres.

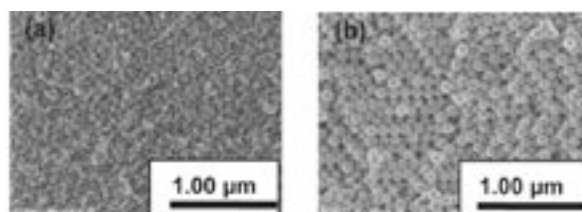


Fig.2 FE-SEM images of the silica nanospheres (a) 15 and (b) 63 nm in size.

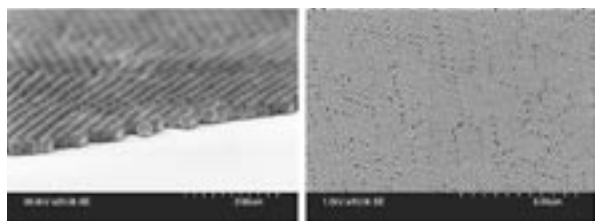


Fig.3 SEM cross section (left) and top-view (right) images of the thin film of the silica nanospheres 300 nm in size.

300nmの単分散シリカ粒子の分散液に対し、リフティング速度0.001mm/secでディップコートしたサンプルのSEM像を**Fig.3**に示す。300nmの単分散シリカナノ粒子が広範囲に渡って一層でコーティングされていることが分かる。リフティング速度をより速くすることで層数（膜厚）を増やすことが可能である。

③単分散シリカ粒子を鋳型とした多孔質金属酸化物の調製

高い比表面積と制御されたナノ空間を有する多孔質金属酸化物は、構成成分に由来する特異な物性を有するため、触媒・吸着剤としてだけでなく、機能性材料としての応用が期待される。しかしながら、規則性の高い多孔質金属酸化物の合成は困難である。これまでに、単分散シリカ粒子のコロイド結晶体を鋳型に用いて合成したカーボンレプリカをさらに鋳型に用い、三次元細孔を有する酸化タンタルや酸化ニオブの調製に成功した。本研究では、単分散シリカ粒子のコロイド結晶体を鋳型に用い、三次元細孔を有する金属酸化物の調製について検討を行った。

例として、酸化コバルトの調製手順、結果を以下に述べる。原料には、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用い、これを20nmの単分散シリカ粒子のコロイド結晶体に含浸・乾燥・熱処理し $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 複合体を得た。得られた複合体を2M NaOH水溶液を用いて洗浄しシリカを除去し、最終生成物（ Co_3O_4 ）を得た。SEM観察により、最終生成物は15nm程度の細孔が三次元的に規則的に存在していることを確認できた（**Fig.4(a)**）。生成物の低角度領域のXRDパターンより Co_3O_4 はメソ規則性を有していることが分かった。BET比表面積は $141 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ であった。またシリカ粒子の粒子径を制御することで Co_3O_4 の細孔径を制御することも可能である（**Fig.4(b)**）。この手法により、酸化コバルト以外にも酸化セリウム、酸化クロムなどの調製に成功した。

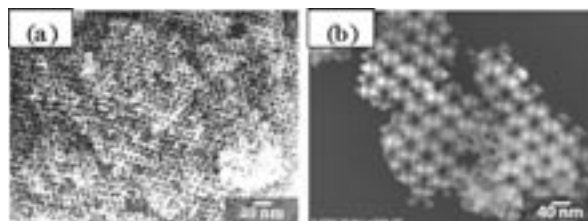


Fig.4 SEM images of the mesoporous Co_3O_4 (Route 1) by using parent SiO_2 spheres with sizes of (a) 20 nm and (b) 50 nm.

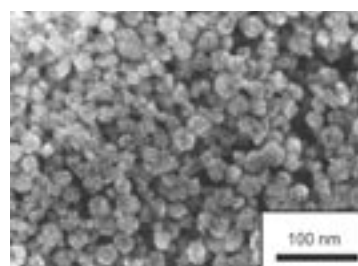


Fig.5 SEM image of Ti-containing mesoporous silica nanospheres

④メソポーラスシリカナノ粒子の合成

粒子サイズが100nm以下のメソポーラスシリカ触媒は、従来の数 μm サイズの粒子に比べ、分子の拡散性が向上し、高い触媒活性が得られると期待されている。これまでに、シリカ粒子の合成溶液に界面活性剤分子を導入し、直径20nmの球状メソポーラスシリカナノ粒子の調製に成功している。今回、このメソポーラスシリカナノ粒子に酸化触媒の活性点となるTiを導入することに成功した（**Fig.5**）。また、このTi含有メソポーラスシリカナノ粒子は、従来の数 μm サイズの触媒と比較してオレフィンの酸化反応に対し高い触媒活性を示した。

今後の研究の見通し

塩基性アミノ酸を用いた規則性シリカナノ粒子の合成技術はまだ新しく、今後の展開が期待され、また多様な分野で応用されていくものと考えられる。規則性シリカナノ粒子の一次粒子の制御に加え、高次レベルでのサイズ・形態制御も重要である。シリカ以外の金属酸化物や遷移金属酸化物、有機-無機ハイブリッド系など多様な組成で規則性ナノ粒子の調製技術の開発も興味を持たれる。具体的には、有機-無機複合型単分散ナノ粒子の調製、単分散シリカ粒子薄膜の粒子径ならびに膜厚制御、電子デバイス分野や電極分野での

応用, 単分散シリカ粒子あるいはそのカーボンレプリカを鋳型に用いた多孔質複合酸化物の調製, メソポーラスシリカナノ粒子の粒子径ならびに細孔径制御, さらに有機シランによる表面修飾や金属の導入による機能化などに取り組んでいく予定である。

参考文献

- 1) R. K. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley, New York (1978).
- 2) 作花 清夫, ゴル-ゲル法の科学, アグネ承風社 (1988).
- 3) C. J. Brinker, J. Non-Cryst. Solids 100, 31 (1988).
- 4) W. Stöber and A. J. Fink, Colloid Interface Sci. 26, 62 (1968).
- 5) E. Matijevic, Langmuir 10, 8 (1994).
- 6) K. Nozawa, H. Gailhanou, L. Raison, P. Panizza, H. Ushiki, E. Sellier, J. P. Delville and M. H. Delville, Langmuir 21, 1516 (2005).
- 7) (a) T. Tatsumi, T. Yokoi, PCT Int. Appl., WO 2006/095845 (2006). (b) 横井 俊之, 辰巳 敬, 特許出願2005-067665.
- 8) T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, T. Tatsumi, J. Am. Chem. Soc., 128, 13664-13665 (2006).
- 9) T. Yokoi, M. Iwama, R. Watanabe, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, J. N. Kondo, T. Okubo, T. Tatsumi, Stud. Surf. Sci. Catal., 170B, 1774-1780 (2007).
- 10) T. Yokoi, R. Watanabe, S. Ohta, J. N. Kondo, T. Okubo, T. Tatsumi, Preparation of three-dimensionally interconnected ordered mesoporous

carbons by using novel silica nanospheres as template", Proceedings of the 5th International Symposium "Nanoporous Materials", World Scientific, 275-282 (2008).

- 11) T. Kobayashi, Y. Imade, D. Shishihara, K. Homma, K. Nagao, R. Watanabe, T. Yokoi, A. Yamada, R. Kanno, T. Tatsumi, "All solid-state battery with sulfur electrode and thio-LISICON electrolyte", J. Power Sources, 182, 621-625 (2008).

主な学会発表

- 1) T. Tatsumi, T. Yokoi, J. N. Kondo, R. Watanabe, S. Ohta, T. Karouji, E. Kobayashi, Invited lecture, "Preparation and Application of Mesoporous Well-Ordered Array of Silica Spheres", International Mesoporous Materials Symposium (IMMS), Namur, Belgium, September 8-11, 2008.
- 2) T. Yokoi, J. Wakabayashi, Y. Otsuka, W. Fan, M. Iwama, R. Watanabe K. Aramaki, T. Okubo, T. Tatsumi, Oral presentation, "Formation Mechanism of Well-Ordered Silica Nanospheres Assisted by Basic Amino Acids", 14th International catalysis conference, Seoul, July 13-18, 2008.
- 3) T. Yokoi, R. Watanabe, S. Ohta, J. N. Kondo, T. Okubo, T. Tatsumi, Oral presentation, "Preparation of three-dimensionally interconnected ordered mesoporous carbons by using novel silica nanospheres as template", 5th International Symposium "Nanoporous Materials-5", Vancouver, Canada, May 25-28, (2008).

カーボンナノ素材と酵素との電子移動反応に及ぼす カーボン表面官能基の効果

Effect of functional groups at carbon nano-structured materials on
electron transfer reaction of enzymes

06106

研究代表者 熊本大学大学院自然科学研究科 助教 富永昌人 Masato Tominaga

Bilirubin oxidase (BOD) contains multi active center copper sites (type 1, 2 and 3) and catalyzes the oxidation of bilirubin to biliverdin (at the type 1 site) with the concomitant four-electron reduction of dioxygen to water (at type 2-3 sites). BOD electron transfer reaction investigations at carbon electrodes are attractive studies, not only from the point of view for the basic understanding of multi-copper protein reactions, but also for the application of dioxygen biocathodes for biofuel cells operating near neutral pH solutions. Several studies on the mediated electrochemistry of BOD using monomeric and redox polymer mediators have been reported. Recently, the direct electron transfer reaction of BOD at carbon electrodes under anaerobic and aerobic conditions has been reported. In the present study, we investigated electrode reactions of BOD adsorbed on carbon black (CB). CB has an advantage for large surface area-to-volume ratios. Heterogeneous electron transfer rate constants (k°) between BOD and CB were evaluated by analyzing steady-state catalytic voltammograms under aerobic conditions. We found that k° values improved with the use of UV-ozone treated CB.

研究目的

カーボンブラックやカーボンナノチューブ、フラーレンなどのカーボンナノ素材は、そのナノ形態に起因する多様な特性を有している。また、カーボン素材の表面には種々の官能基を導入可能であることから、そのナノ形態特性の多様性と合わせて様々な表面特性を付与することができる。カーボン素材は生体分子との適合性も比較的良好なことから、各種酵素センサー作製のための酵素固定化基板として用いられてきた。特に、近年では環境・エネルギー問題から、バイオ燃料電池に対する関心が急速に高まっている。酵素反応をベースとしたバイオ燃料電池は、生体と同様の穏和な条件での電池構築が可能であることから安全性が高く、また種々の酵素の組み合わせから燃料の多様性が期待さ

れ、エネルギー変換効率も高い。一方、無機触媒を用いた燃料電池と比較して、バイオ燃料電池は大出力や長期安定性などの解決すべき問題もあるものの、上記のような優れた特性を活かした特定の用途に有用であると考えられる。また、酵素は一般的に高価であるが、電極界面に吸着した酵素の直接電子移動反応を前提に考えると、単分子層で電極界面上にある実際の酵素量は極めて少ない。従って、酵素固定化電極を構成するパーツのコストに対する酵素のその割合は極めて小さい。しかしながら、これは理想的な酵素の直接電子移動反応を前提に考えた場合であり、実際の酵素の直接電子移動反応は理想からはほど遠く、電極上に固定化された酵素全体に対して電極反応に関与している酵素は極微量に過ぎない。翻ると、電極と電子移動反応が可能な酵素の割合を若干上げるだけで、その性能を飛

躍的に向上できる可能性がある。特に、カーボンブラック等のような電極比表面積が極めて大きくかつコスト的にも優れたナノカーボン素材の界面構築を、酵素反応との直接電子移動反応のために最適化することは基礎研究のみならず、応用分野においても極めて重要である。本研究テーマでは、カーボンブラックの表面官能基を制御し、これらのカーボン表面に吸着した酵素の電子移動反応速度を評価した。

研究成果の概要

1. 実験方法

酵素にはMP Biochemicals社から購入した*Myrothcium*由来のビリルビンオキシダーゼ (Bilirubin Oxidase, BOD=52,000)をそのまま用いた。BODは、ビリルビンをビリベルジンに酸化し、酸素を水に還元する酵素である¹⁾。BODは分光学的特性の異なったType1 (blue copper) center, Type2 (normal copper) center, Type3 (coupled binuclear copper) centerに分類される計4個の銅イオンを有するマルチ銅オキシダーゼに属する。Type 2 (T2)とType 3 (T3)は、T2/T3クラスターと呼ばれる三核の銅クラスターを形成しており、Type1 (T1)サイトから約13 Åの距離を分子内で輸送された電子を利用して酸素を4電子還元し、2分子の水へと変換する役割を担っている (Fig.1)¹⁻³⁾。

本研究に使用したカーボンブラックの透過型電子顕微鏡写真をFig.2に示す。BOD修飾カーボン電極は下記のように作製した。5 mg/mLのカーボンブラック (CB, 東海カーボン株式会社)を含むDMF分散溶液を

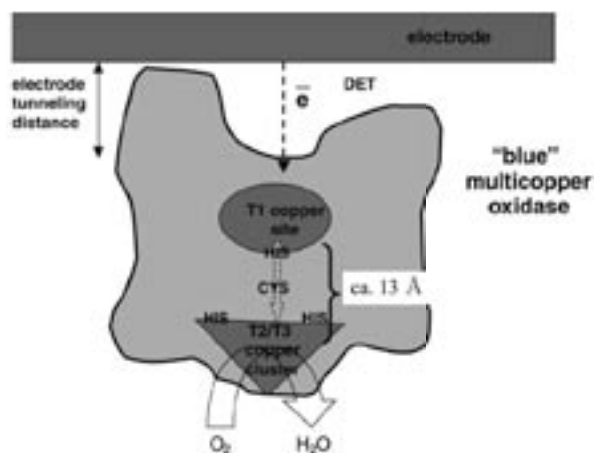


Fig.1 Proposed scheme for electroreduction of oxygen at an electrode with adsorbed multicopper oxidase.

グラッシーカーボン電極(GCE)上に50μLキャストし、乾燥させた(CB/GCE)。その後、CB/GCE上に40units/μLのBODを含むリン酸緩衝液80μlをCB/GCE上にキャストした(BOD-CB/GCE)。電気化学測定は、リン酸緩衝液中 (pH6.8, 0.05M), 電位掃引速度 5 mV/sで行った。

CB表面の洗浄・酸化処理を行うため、アイグラフィックス株式会社のUVオゾン洗浄装置を用いた。また、CBの化学的酸化処理は次のように行った。フラスコ中にカーボンブラック (CB)を100mg入れ、硫酸溶液を50ml加え、3時間80℃のウォーターバスで加熱した。その後、吸引濾過器を用いて吸引濾過を行い、ミリQ水で十分に洗浄した。その後、処理したCBをデシケーターに入れ、エバポレーターを用いて4時間真空乾燥を行った。CB表面にアミノ基を導入するため、アンモニアガス雰囲気下でプラズマ処理を行った。

2. 結果および考察

2.1 CB電極上でのBODによる酸素還元

BODは、プラスチックフォームドカーボン (PFC)などの炭素基板電極上での直接電子移動反応が報告されている^{4, 5)}。板状に比べて大きな表面積を有する粒子状のカーボンブラックを修飾した電極を用いることで、BODを用いた酸素還元酵素センサやバイオ燃料電池の高出力化が期待される。そこで、φ28nmの粒子サイズを持つカーボンブラック (CB)を用いて検討を行なった。BODを修飾したカーボンブラック修飾電極 (CB/GCE)を用いてpH6.8の0.05Mリン酸バッファー (P.B.)中で、掃引速度 5 mV/sで0.60V→0V→0.60VにおいてCV測定を行った。Fig.3に酸素雰囲気下および窒素雰囲気下におけるBOD修飾CB/GCEの

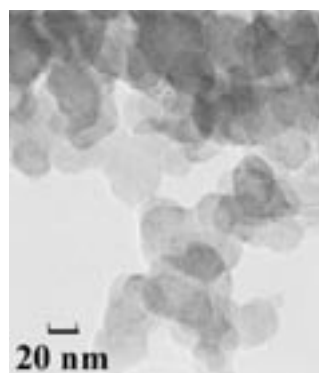


Fig.2 Transmission electron microscope (TEM) image of CB.

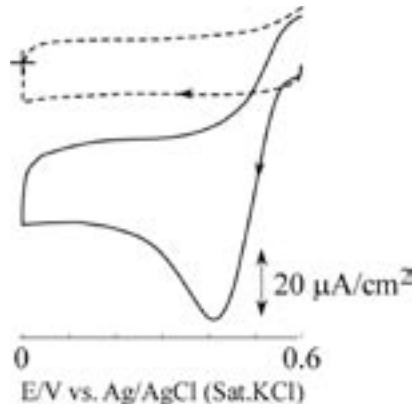


Fig.3 Cyclic voltammograms of O_2 reduction at BOD immobilized CB/CF/GCE at scan rate of 5 mVs^{-1} .

ボルタモグラムを示す。酸素雰囲気下において0.55V付近から還元波が観察された(Fig.3実線)。アルゴン雰囲気下(Fig.3破線)ではこのような還元波は観測されないことから、BODによる酸素の触媒還元波であることが確認された。

2.2 BODの電子移動反応速度解析

BODの電子移動反応解析は次のような式を用いて行った。均一溶液中でのBODと電極間との直接電子移動反応は(1)式で示される^{5,6)}。また k_f 、および k_b は、Butler-Volmer型の(2)(3)式によって得られる。

$$I = \frac{nFk_c \Gamma_t}{1 + k_c/k_f + k_b/k_f} \quad \cdots (1)$$

The Butler-Volmer type equations

$$k_f = k^\circ \exp[-\alpha(nF/RT)(E - E^\circ)] \quad \cdots (2)$$

$$k_b = k^\circ \exp[(1 - \alpha)(nF/RT)(E - E^\circ)] \quad \cdots (3)$$

この解析式に、リニアスウィープボルタンメトリー測定より得られた各電位における電流密度を代入して、非線形二乗法を用いてフィッティングすることでBODと電極間との電子移動速度定数(k°)および電極表面の活性酵素濃度(Γ_t)、移動係数(α)を求めた。このとき、 n はBODのT1銅の電子数($= 1$)、および F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は温度、 E° はT1銅の標準酸化還元電位($= 0.460\text{V}$)である。

電極を回転数400rpmで回転させて、リン酸緩衝液中(pH6.8, 0.05M)で電位掃引速度 5 mV/s で電気化学測定を行った。アルゴン雰囲気下でのボルタモグラム

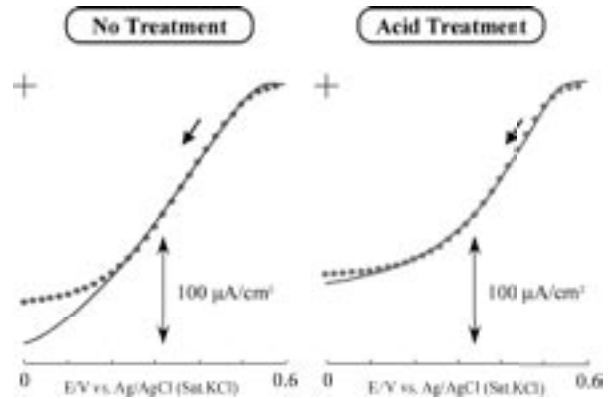


Fig.4 Background-current corrected steady-state linear sweep voltammograms recorded at BOD-CB (No treatment)/GCE and BOD-CB(acid treatment)/GCE. The open circles represent the regression curves based on Eqs. (1)-(3) with the parameters.

をバックグラウンド(BG)とし、酸素雰囲気下でのボルタモグラムからこのBGを差し引いた(Fig.4 実線)。このBODによる酸素触媒還元波を式(1)に基づくシミュレーション解析したところ(Fig.4 破線)、BODとCB電極間の電子移動速度定数(k°) $\cong 70 (\pm 10) \text{ s}^{-1}$ 、電極表面の活性酵素濃度(Γ_t) $\cong 7.5 (\pm 0.5) \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ を得た。CBの表面を化学酸化処理を施した、CB修飾電極を用いて同様に解析したところ(Fig.4)、 $k^\circ = 130 (\pm 10) \text{ s}^{-1}$ 、 $\Gamma_t \cong 7.8 (\pm 0.8) \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ を得た。電極表面の活性酵素濃度(Γ_t)は、両電極ともほぼ同じ値となった。一方で、電子移動速度定数(k°)は未処理のCB電極と比べ、酸処理を行った電極は約2 倍の値となった。

2.3 UV-オゾン処理CB電極を用いたBODの電子移動反応速度解析

UV-オゾン処理は、酸素に紫外線照射することで、オゾンが発生させ、CB表面を酸化することができる。CB表面への酸化処理の程度を変化させやすいことから、UV-ozone処理装置を用いて検討を行った。CB/GCEにUV-オゾン処理を1分間施した。このCB/GCEの直接電子移動反応解析のシミュレーション結果をFig.5に示す。このとき、酵素-電極間の電子移動速度定数(k°) $= 130 (\pm 10) \text{ s}^{-1}$ 、電極表面の活性酵素濃度(Γ_t) $= 8.0 (\pm 0.5) \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ を得た。

UV-オゾン処理の処理時間(0 ~10分間)の検討結果を行った。その結果、 k° 値は表面処理を3分間施し

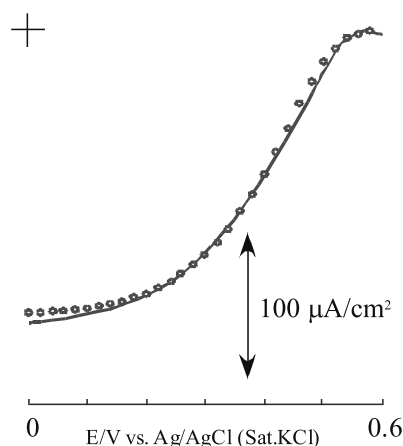


Fig.5 Background-current corrected steady-state linear sweep voltammograms recorded at BOD-CB (UV-ozone treatment for 1 min)/GCE. The open circles represent the regression curves based on Eqs. (1)-(3) with the parameters.

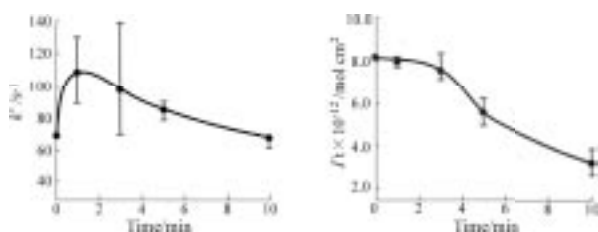


Fig.6 Change in k° and Γt value as a function of UV-ozone treatment.

た電極が最高値 ($k^\circ \cong 140 \text{ s}^{-1}$) を示した (Fig.6)。一方、 Γt 値は処理時間 3 分以降から徐々に減少した。

2.4 アンモニアプラズマ処理CB電極を用いたBODの電子移動反応速度解析

炭素表面には、Fig.7に示すような様々なカーボン酸化物を有することが報告されている⁶⁾。炭素電極表面にはプラスチャージを持つ官能基は存在しない。そこで、アンモニアプラズマ処理を施すことにより、炭素電極表面にプラスチャージを持つ官能基の導入を試みた。プラスチャージを持つ官能基がBODとの直接電子移動反応に及ぼす影響について検討した。またBODの等電点はpH4.1であることから¹⁾、リン酸バッファー溶液中ではマイナスチャージを帯びていると考えられる。プラスチャージを持つ官能基の導入により、電極表面の活性酵素濃度 (Γt) の増加を期待した。

まずアンモニアプラズマ処理を行ったCBをXPSで

評価し、処理後の電極においてN(1s)由来のピークが確認できた。またC(1s)由来のピークにおいては、窒素および酸素との結合した炭素原子由来のピークが確認でき、窒素を含むアミノ基等の官能基が導入されたことが示された。

アンモニアプラズマ処理を30秒間施したCB修飾電極を用いて、他のCB電極と同様の方法で解析したところ (Fig.8)、電子移動速度定数 (k°) = $40 (\pm 10) \text{ s}^{-1}$ 、電極表面の活性酵素濃度 (Γt) = $4.0 (\pm 2.0) \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ を得た。 k° 値および Γt 値ともに、未処理のCB電極と比べて低い値を示した。アンモニアプラズマ処理の処理時間 (0~60秒間) の検討を行った (Fig.9)。その結果、電子移動速度定数 (k°) および電極表面の活性酵素濃度 (Γt) とともに、処理後すぐに低下し、一定の値に落ち着くことが確認された。

電極表面の活性酵素濃度 (Γt) は、アンモニアプラズマ処理を施すことで低下した。BODはリン酸緩衝溶液中において全体的にマイナスチャージを帯びているが、局所的にプラスチャージやマイナスチャージを

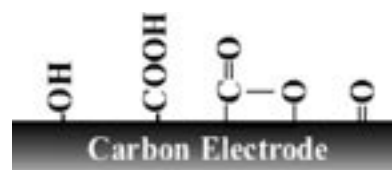


Fig.7 Image for functional groups of BOD.

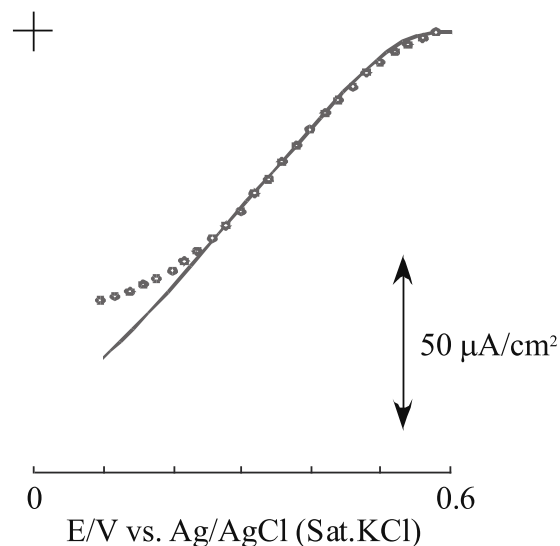


Fig.8 Background-current corrected steady-state linear sweep voltammograms recorded at BOD-CB (NH_3 -Plasma treatment for 30s)/GCE. The open circles represent the regression curves based on Eqs.(1)-(3) with the parameters.

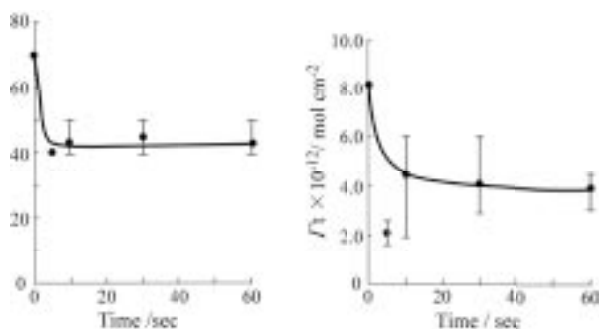


Fig.9 Change in k° and Γt value as a function of NH_3 -plasma treatment time.



Fig.10 Adsorption image of BOD by the electrostatic interaction between BOD and the carbon electrode surface.

持っている。プラスチャージを有する電極表面では、静電的相互作用により電子移動反応が不可能な配向で吸着している酵素の割合が高いと考えられる (Fig.10)。

3. まとめ

官能基がリッチなPFC電極やHOPG(Edge面)電極は、官能基をほとんど持たないHOPG(Basal面)電極やGC電極に比べて電子移動速度定数(k°)が高いことが報告されていた。本研究においても、表面酸化処理を行ったCB電極は、未処理のCB電極に比べて高い電子移動速度定数(k°)を得た。またアンモニアプラズマ処理CB電極では、 k° 値が低下したことから、カーボン酸化物またはマイナスチャージを帯びた官能基が電子移動速度定数を増加させることが示された。

今後の研究の見通し

今回の研究では、CB表面の官能基の重要性を示すことができたが、その定量的評価には至らなかった。今後、カーボン電極界面の官能基の表面濃度の定量的分析と種々の酵素との電子移動反応を検証していく必

要がある。

参考文献

- 1) T. Sakurai, K. Kataoka, *Chemical Record.*, 7, 220 (2007).
- 2) K. Kataoka, R. Kitagawa, M. Inoue, D. Naruse, T. Sakurai, H.-W. Huang, *Biochemistry*, 44, 7004 (2005).
- 3) S. Shleev, J. Tkaca, A. Christenson, T. Ruzgasa A. I. Yaropolovb, J. W. Whittakerd, L. Gorton, *Biosens. Bioelectron.*, 20, 2517 (2005).
- 4) S. Shleev, A. E. Kasmi, T. Ruzgas, L. Gorton, *Electrochem. Commun.*, 6, 934 (2004).
- 5) S. Tsujimura, T. Nakagawa, K. Kano, T. Ikeda, *Electrochemistry*, 72, 437 (2004).
- 6) T. Ikeda, D. Kobayashi, F. Matsushita, T. Sagara, K. Niki, *J. Electroanal. Chem.*, 361 221 (1996).

発表論文

- M. Tominaga, S. Kaneko, S. Nomura, S. Sakamoto, H. Yamaguchi, T. Nishimura, I. Taniguchi, "Catalytic Current Based on Direct Electron Transfer Reactions of Enzymes Immobilized onto Carbon Nanotubes", *ECS Transactions — Honolulu, HI*, in press.
- M. Tominaga, S. Nomura, I. Taniguchi, "Bioelectrocatalytic Current Based on Direct Heterogeneous Electron Transfer Reaction of Glucose Oxidase Adsorbed onto Multi-Walled Carbon Nanotubes Synthesized on Platinum Electrode Surfaces", *Electrochem. Commun.*, 10 (6) (2008) 888-890.
- M. Tominaga, C. Shirakihara, I. Taniguchi, "Direct Heterogeneous Electron Transfer Reactions and Molecular Orientation of Fructose Dehydrogenase Adsorbed onto Pyrolytic Graphite Electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, 610 (1) (2007) 1-8.

国際会議

- Masato Tominaga, "Enzyme Sensors Based on Direct Electron Transfer Reactions at Carbon Nanotubes Synthesized on an Electrode Surface", Abstract of The 10th World Congress on Biosensors, Biosensors 2008, O-11 (2008).
- Masato Tominaga, Toshifumi Nishimura, Shingo Sakamoto, Hiroyuki Yamaguchi, Isao Taniguchi, "Catalytic Current Based on Direct Electron Transfer Reactions of Enzymes Immobilized onto Carbon Nanotubes", Extended Abstracts for 214th ECS Meeting of The Electrochemical Society, 1429 (2008).

超濃厚有機溶媒ゲルを用いた形状異方性をもつ 単分散ナノ粒子の合成

Preparation of monodispersed nanoparticles using
highly condensed physical gels in organic solvents

06109

研究代表者 東北大学多元物質科学研究所 准教授 蟹江 澄志 Kiyoshi Kanie

研究の目的

本研究では、有機溶媒ゲルを鍵とした単分散ナノ粒子の合成およびそのサイズ・形態制御を目的としている。申請者らはこれまでに、金属水酸化物からなる水系超濃厚ゲルを出発物質として用いる“ゲル-ゾル法”を開発してきた。本手法では、前駆体ゲルの働きにより、核形成期と結晶成長期との明確な分離が達成され、サイズ・形態が厳密に制御された単分散微粒子が得られる。しかしながら“ゲル-ゾル法”は水系に限られ、工業化への拡張においては様々な克服すべき問題が存在する。特に、反応温度を水の沸点以上とするための十分な耐圧対策が必須となる。そこで本研究では、有機溶媒、特に高沸点あるいは不揮発性有機溶媒に着目し、耐圧装置を一切必要とすることなく単分散微粒子を大量に合成する新規手法の探索を行う。超濃厚系で単分散ナノ粒子を常圧条件で合成できれば、その手法

の工業プロセスへの展開はきわめて現実的なものとなる。具体的に本研究では、有機溶媒中における酸化物ナノ粒子の合成法開拓として、透明導電膜材料として注目されている酸化インジウムスズナノ粒子に着目し、その合成法の開発を行った。

研究成果の概要

1. 実験法

実験方法の概要をFig.1に示す。エチレングリコール (EG) に、塩化インジウム四水和物 ($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) および塩化スズ五水和物 ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) をそれぞれ $\text{In}^{3+} = 0.50\text{M}$, $\text{Sn}^{4+} = 0.050\text{M}$ となるように溶解させ、In-Sn EG溶液を調製した。次いで、水酸化ナトリウム (NaOH) をEGに溶解させ、NaOH EG溶

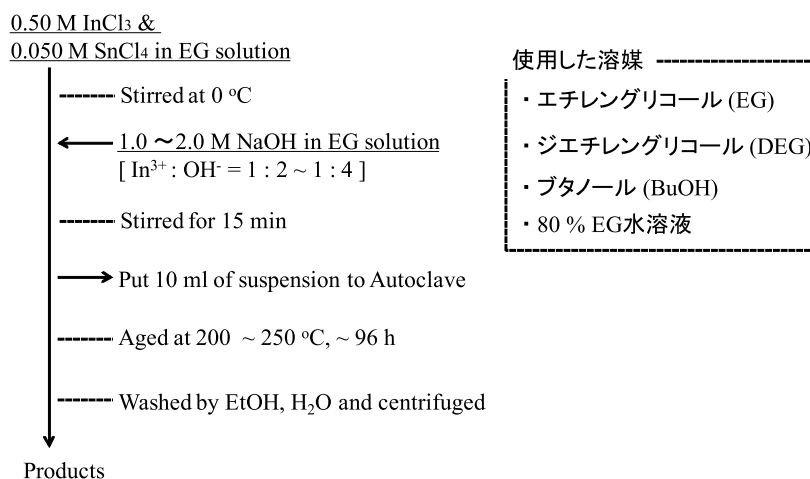


Fig.1 ソルボサーマル法の概要

液を調製した。調製したIn-Sn EG溶液をフラスコに入れ、氷冷・攪拌下にあるこの溶液にNaOH EG溶液を等量滴下し、15分間攪拌することで反応溶液($[\text{In}^{3+}]_{\text{total}} = 0.25\text{M}$)を調製した。この反応溶液をオートクレーブに10mL入れ、所定温度にある電気炉にて加熱した。所定時間終了後オートクレーブを取り出し、流水にて急冷した。得られた生成物に対して、エタノールおよびイオン交換水による洗浄および遠心分離による固液分離を数回繰り返すことで洗浄を行った。

粒子サイズ・形態制御の観点から、以下の項目について検討を行った。溶媒にはEG、ジエチレングリコール (DEG)、ブチルアルコール (BuOH) および80%EG-20%水混合溶液(20% H_2O EG)を用いた。また、反応温度を200–250℃まで変え、反応時間を0–72hまで変えて実験を行った。さらに、NaOH濃度を変えることで OH^- と In^{3+} の比($\text{OH}^-/\text{In}^{3+}$)を2–4まで変えて合成を行った。

2. 濃厚系におけるITO粒子合成

初期In濃度を0.25Mと濃厚系にして、溶媒をEG, DEG, BuOHおよび80%EG-20%水混合溶液の4種類を用いて合成を行った。合成条件は $\text{OH}^-/\text{In}^{3+} = 3$, 250℃, 12hとした。Fig.2に得られた生成物のXRDパターンを示す。XRDパターンから、EG, DEGを溶媒とした場合にのみ In_2O_3 の単相が生成し、BuOHでは In_2O_3 と InOOH の混相、80%EG水溶液では InOOH がそ

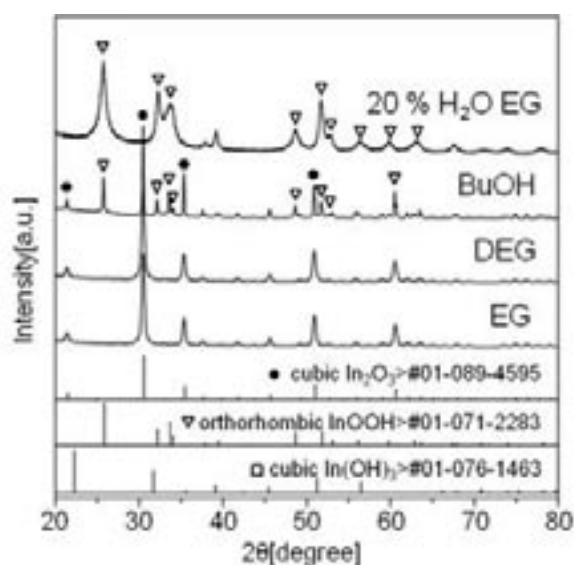


Fig.2 各溶媒系で合成した生成物のXRDパターン。
下から順にEG, DEG, BuOH

れぞれ生成することが分かった。これらの結果から、 H_2O は In_2O_3 の生成過程を阻害すると考えられ、 H_2O の少ない環境で合成することで In_2O_3 を生成できるといえる。BuOHを溶媒とした際に In_2O_3 と InOOH の混相が得られたのは、含有 H_2O 量が多かったことが要因ではないかと考えている。また、EGあるいはDEG系で得られた粒子は全て濃い青色をしており (Fig.2), グリコールの還元性により酸素欠陥が生成していることが示唆された。

Fig.3に種々の溶媒で合成した粒子のTEM像を示す。粒子のサイズ、形態はDEGを溶媒とした場合のみ30nm程度とやや大きく、立方体に近い形態であった。他の溶媒では10–20nm程度の不定形であった。以上の結果から、0.1M以上の濃厚系においても、本ソルボサーマル法を用いることでITOを単相で得ることが可能となることが明らかとなった。また、ITOが単相で形成するEGを本実験系として選択した。

3. ITO粒子の形態制御

合成時の温度が粒子形態にどのような影響を与えるかを検討するために、200, 220, および250℃の3つの異なる温度で粒子合成を行った。以下の実験ではEGを溶媒として扱った。また、温度以外の合成条件は、 $\text{OH}^-/\text{In}^{3+} = 3$, 反応時間12hおよび24hに固定した。Fig.3にXRDパターン, Fig.4にTEM像を示す。XRD

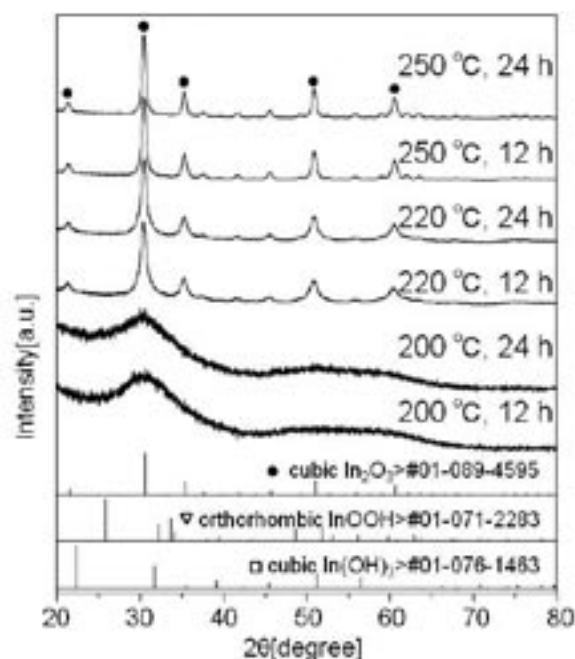


Fig.3 各合成温度で合成した生成物のXRDパターン

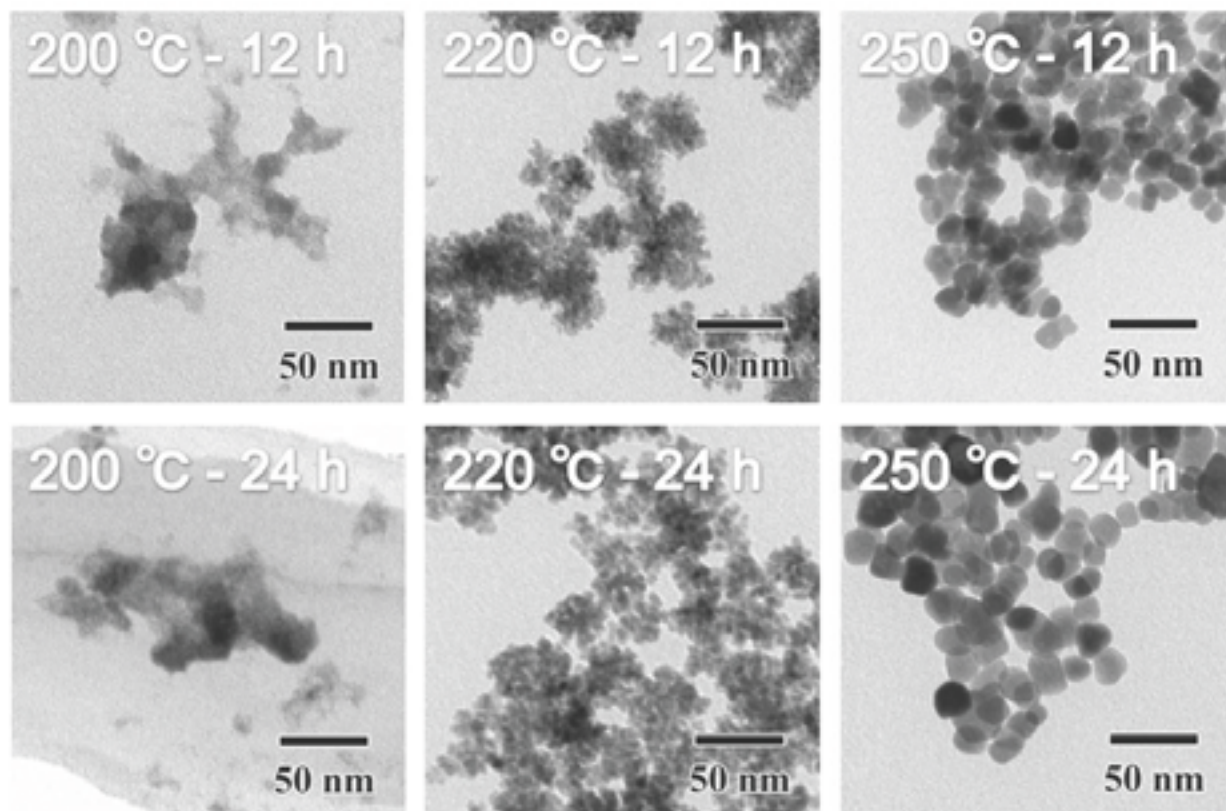


Fig.4 各合成温度で合成した生成物のTEM像

パターンから、200℃では結晶性の低い In_2O_3 が生成し、結晶性 $\text{In}(\text{OH})_3$ は生成していないことが分かった。220℃以上では In_2O_3 の単相が生成した。TEM像を見ると、200℃ではゲル状物質が生成し、220℃以上では不定形の粒子が生成していることが分かる。また、220℃以上では温度が高いほど粒子サイズが大きくなっていることが分かる。250℃、24hの条件で合成した粒子の結晶子径をScherrer式により計算した。最大強度である 30° 付近のピークに対し計算したところ19.7nmとなり、これはTEM像の粒子径とほぼ一致することから、この粒子は単結晶であると考ええる。以上のことから、反応温度を高くすることで高結晶粒子を得ることが可能となることが分かった。

次いで、250℃で反応時間を0–96hまで変えて粒子合成を行い、成長時間の粒子形態に与える影響について検討した。実験条件は、250℃、 $\text{OH}^-/\text{In}^{3+} = 3$ である。各時間において得られた生成物のXRDパターンをFig.5に示す。 In-Sn EG溶液と NaOH EG溶液の2液を混合した段階(0h)および加熱1h後の生成物は、アモルファスであることが分かる。加熱後3h経過すると、結晶性の立方晶 In_2O_3 相が形成されることが分かった。各時間にて得た生成物のTEM像をFig.6に示

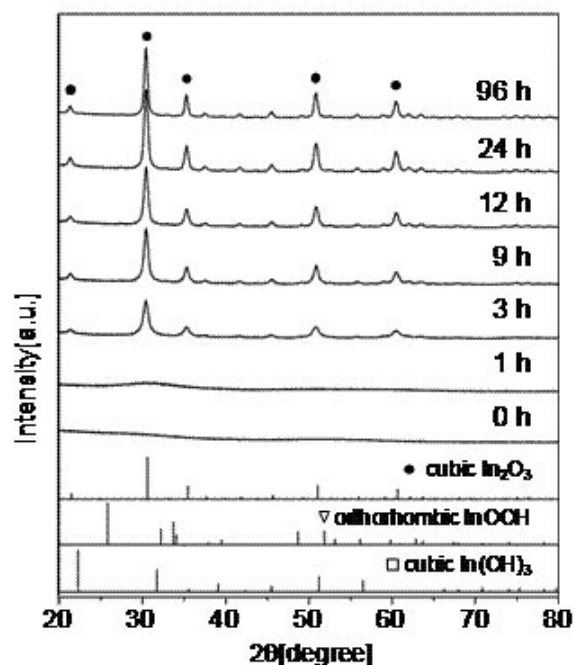


Fig.5 各合成時間に得た生成物のXRDパターン

す。加熱時間0–1hではゲル状物質が生成していることが分かった。この不定形物質から、3h程度で結晶性 In_2O_3 粒子が生成し、その後時間が経過するにつれ

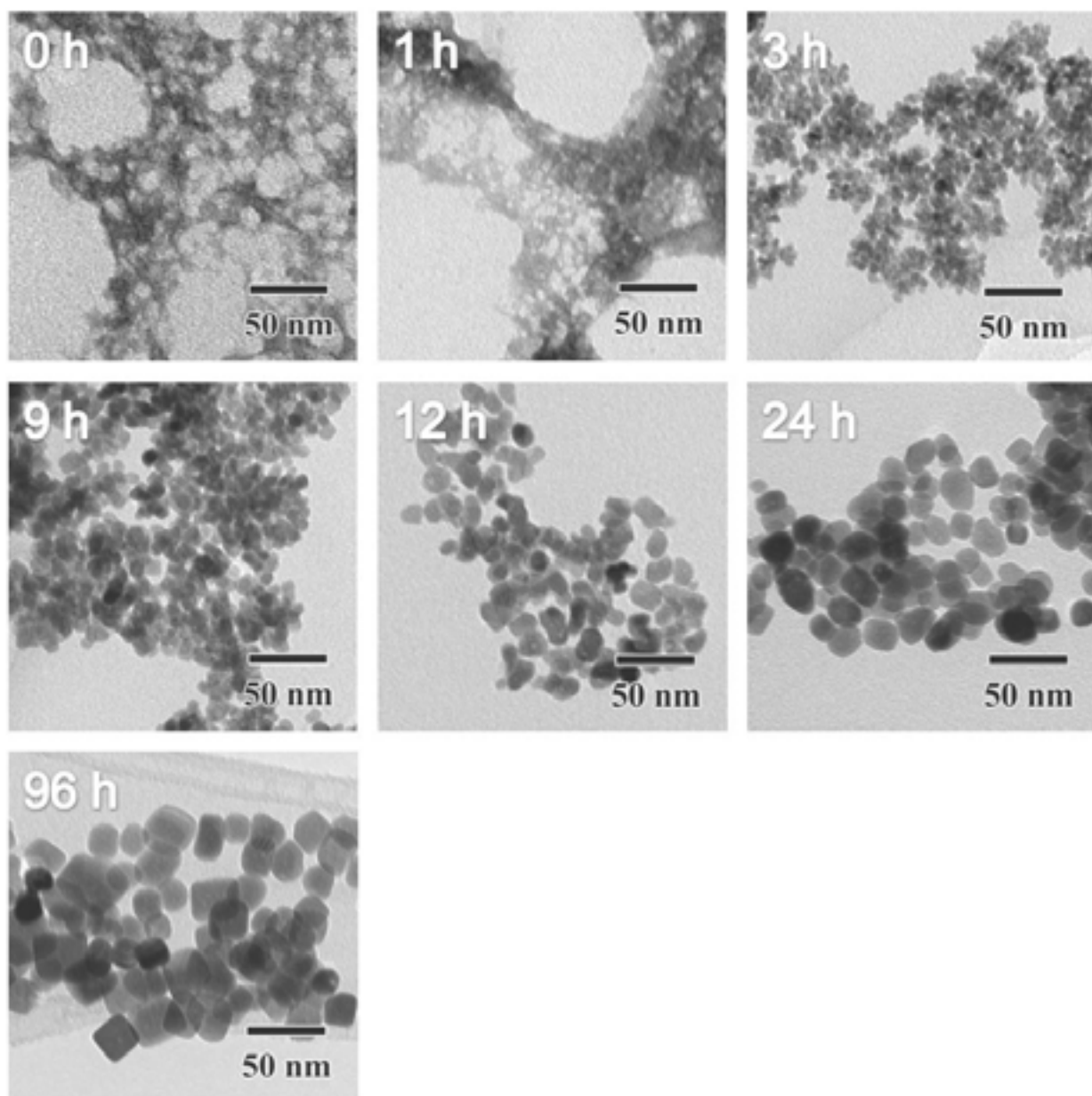


Fig.6 各合成時間に得た生成物のTEM像

で粒子径が増加することが分かった。Scherrer式により3h以降に得た粒子の結晶子径を求めたところ、15.9 (3h), 17.5 (9h), 18.6 (12h), 19.7 (24h), 22.4 (96h) nmであった。これらの値はTEM像の見かけの粒子径とほぼ一致しており、時間が経過するにつれ、単結晶の粒子が成長することが分かった。合成時間96hでは、立方体状の粒子もみられた。合成時間を長くすることで各面の成長速度の差が顕著となり、晶癖が現れてきたと考える。

4. ITO粒子サイズ制御

最後に $\text{In}^{3+}/\text{OH}^-$ 比を変えることによる粒子サイズ制御について検討を行った。反応溶液中のNaOH濃度を1.0M($\text{In}^{3+}:\text{OH}^- = 1:2$), 2.0M($\text{In}^{3+}:\text{OH}^- = 1:4$)として合成し、1.5M($\text{In}^{3+}:\text{OH}^- = 1:4$)で合成したものと比較した。合成温度は250℃、時間は12hあるいは96hとした。各 $\text{In}^{3+}/\text{OH}^-$ 比にて得た生成物に対してXRD測定を行った結果、 $\text{In}^{3+}/\text{OH}^-$ 比や合成時間に関わらず In_2O_3 が単相で形成されることが分かった。

Fig.7にTEM像を示す。NaOH濃度大きくなるにつ

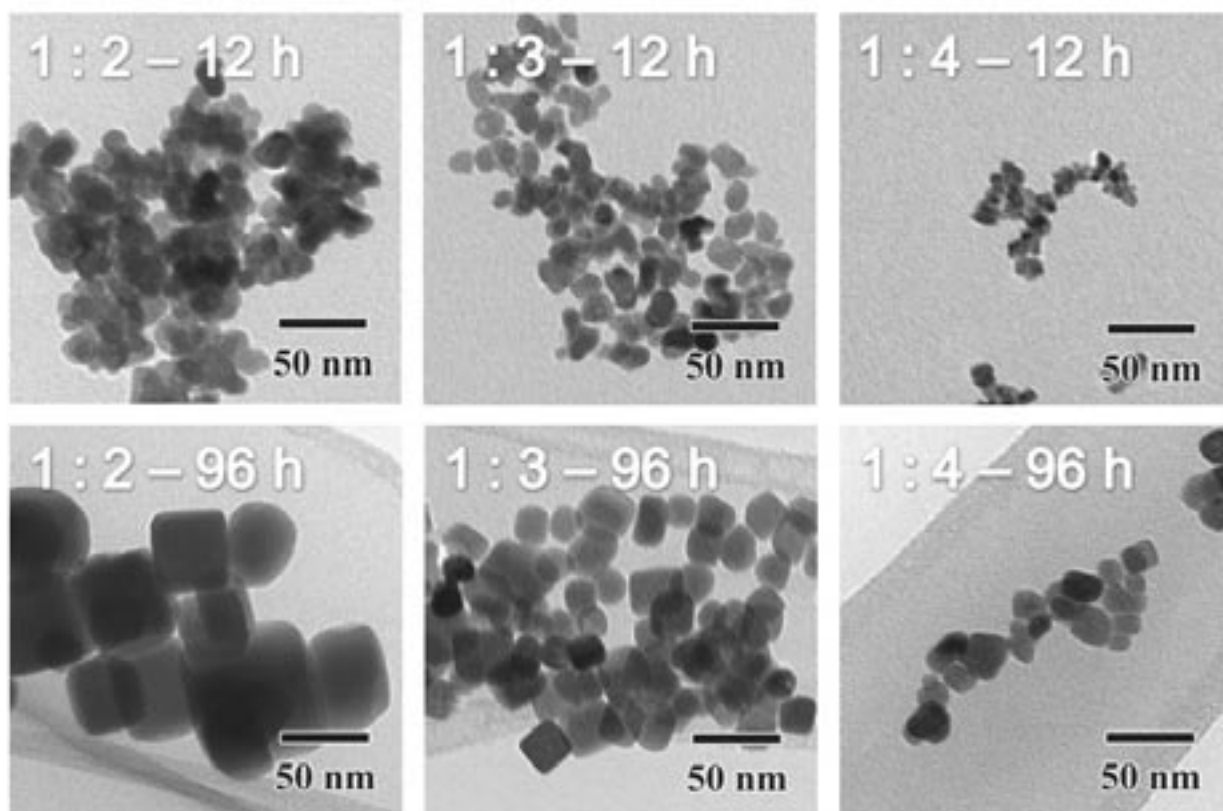


Fig.7 各 $\text{In}^{3+}:\text{OH}^-$ にて合成された粒子のTEM像

れて、形成された粒子のサイズは10, 30, 50nmと小さくなった。このようにNaOH濃度が上昇するにつれて粒子径が減少した要因を以下のように考察する。 In_2O_3 形成機構を、初めにできたアモルファス $\text{In}(\text{OH})_3$ が溶解し、それを溶質として酸化物が形成され则认为。この場合、初期 OH^- 濃度に依存して、アモルファス $\text{In}(\text{OH})_3$ つまり溶質濃度が変化する。そのため OH^- 濃度が高い時は、生成する酸化物の核数も増大するので粒子サイズが小さくなったと考えている。また粒子形態については、 $\text{In}^{3+}/\text{OH}^-$ 比によらずいずれの場合も立方体状をしていた。特に、 $\text{In}^{3+}:\text{OH}^- = 1:2$ の条件で作製した粒子は、サイズ50nm程度で、明確な立方体の晶癖を有していた。

5. まとめ

エチレングリコール (EG) を溶媒をとしたソルボサーマル法により、0.1M以上の濃厚条件でITOナノ粒子を単相で合成することが可能となった。また、反応温度や時間を変えることでその形態を立方体状に制御することができた。さらに、反応溶液中の $\text{In}^{3+}/\text{OH}^-$ 比を変えることで、粒径を10~50nmまでの自由な制御を達成した。以上より、有機溶媒中での濃厚系におけるITOナノ粒子の一段階合成およびそのサイズ・形態制御法を確立した。

形態制御可能な単分散 C_{60} ナノ結晶の創製

Fabrication of shape-controlled and size-monodispersed C_{60} nanocrystals

06118

研究代表者 東北大学多元物質科学研究所 助教 増 原 陽 人 Akito Masuhara

The preparation of fullerene fine crystals with uniform size and shape would permit the control of their specific electronic energy levels and the fabrication of materials with completely new properties. To this end, we have successfully fabricated, for the first time, shape- and size controlled C_{60} nanocrystals using a reprecipitation method developed in our laboratory. The C_{60} nanocrystals obtained were clearly monodisperse and came in an interesting diversity of shapes such as spherical, rodlike, fibrous, disk, and octahedral. We were able to selectively control these sizes and shapes by simply changing the combination of solvents used and the reprecipitation conditions.

研究の目的

ナノ構造を制御したナノ科学の進歩は目覚ましく材料面でその発展を支えているのは無機(金属・半導体)ナノ粒子、カーボンナノチューブや C_{60} である。ナノ材料の牽引役である無機ナノ粒子は、ナノ構造に由来した新機能を示すことが明らかとなっているが、有機ナノ材料を用いた新機能の発現に関して、未だ無機物に比べてインパクトのあるものが少ないのが現状である。その一つの要因として挙げられる無機・半導体ナノ粒子において達成されているサイズの単分散化や形状制御は、有機ナノ結晶で成功した例はほぼ皆無である。加えて、フラーレンは特異な分子形状と電子・光物性を持つ¹⁻⁴⁾ため、エレクトロニクスや太陽電池など多様な分野への応用が期待されている。しかしながら、フラーレンの新たな物性・機能の発現を目的としたフラーレンナノ結晶の研究は、非常に興味が持たれているにも拘わらず、ほとんど着手されていない。すなわち、作製手法自体が確立されていないのが最大の要因である。

研究成果の概要

1. はじめに

数少ないフラーレンナノ結晶の先行研究例として、ウェットプロセスとドライプロセスによる作製例がある。

ウェットプロセスでは、笠井らによって超臨界法によるサイズ約50nm、球状の C_{60} ナノ結晶の作製が報告されている^{5, 6)}。また、実験が簡便であり有名な方法である液-液界面析出法による C_{60} ナノウィスカーの作製⁷⁾は、宮澤らにより見いだされている。さらに近年では、中西らによる C_{60} 分子誘導体の自己集合による多彩な形状のフラーレンナノ結晶の作製⁸⁾が注目されている。ごく最近では、中国内のいくつかのグループにより C_{60} ロッドやチューブの作製に関して多くの報告⁹⁾もされつつある。

一方、ドライプロセスによるフラーレンナノ結晶の作製に目を向けてみると、Baoらは、六角板状 C_{60} ナノ結晶の作製を報告している¹⁰⁾。また、Shinらはvapor-evaporation solid processによってHOPG基板上で、

C₆₀マイクロディスクの作製を報告している¹¹⁾。

これまでに報告されたフラーレンナノ結晶の作製方法において、それぞれ長所・短所は存在するが、共通することは、いずれの作製法においても、得られるフラーレンナノ結晶のサイズ、形状を制御することが極めて難しい。

本研究では、当研究室で開発した「再沈法」¹²⁾を改良した「SP (solvent-participated) 再沈法」を用いて、フラーレン (特にC₆₀) マイクロ結晶の作製に着手、成功した。このSP再沈法により得たC₆₀ナノ結晶の殆どは、良溶媒を含む溶媒和結晶であり、分散溶媒がC₆₀ナノ結晶の形態へ大きな影響を与えと考えられる。そこで、分散溶媒がC₆₀ナノ結晶の形態及び相構造へ及ぼす影響を同時に検討した。

2. 実験と実験結果

2.1. 再沈法によるC₆₀ナノ結晶の作製¹³⁻¹⁵⁾

C₆₀ナノ結晶作製時、再沈法における注入濃度を変えると、そのサイズと形状が大きく変化する²⁰⁾。注入濃度の増加に伴いC₆₀ナノ結晶のサイズは明らかに減少し、濃度2mMまでは、主としてファイバー状のものが作製できるが、一部で0.5mMや1mMといった低濃度領域において作製を行った場合、分岐構造を有するファイバー状C₆₀ナノ結晶の生成が同時に起こる (Fig.1)。この分岐部分の長さはほぼ一定で、六角柱構造であり、ほぼ中心部分からの分岐形成がFig.1より確認できる。Fig.2にFig.1示した分岐構造に対応す



Fig.1 Typical SEM images of multibranch C₆₀ fine crystals. The concentration of C₆₀ solution is the 1 mM. (a) shows images of nonbranched C₆₀ fine crystals, i.e., rodlike C₆₀ fine crystals, for reference.

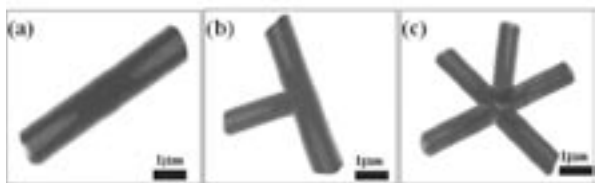


Fig.2 TEM images of C₆₀ fine crystals, corresponding to those in Figs.1 (a) - 2 (c).

るTEM像を示す。どの分岐構造においてもその分岐部分の端に中空構造を有し、その中空構造は貫通しておらず、中心部分に近づくにつれてその内径が小さくなる傾向を確認した。また分岐数の増加に伴い、その中空構造の内径も小さくなった。このような中空構造は、核形成後生成されるC₆₀種結晶表面におけるエッジ部分と中央部分からの結晶成長速度の違いによるものであると推測している。一方濃度2mM以上では、ロッド状から球形へと形状が変化し、そのサイズは、1.5mmから最終的に数10nm程度にまで微小化が可能であった。また、C₆₀ナノ結晶サイズの低下に伴いサイズ及び形状の単分散性は著しく向上した。

一方で、再沈法における溶液の注入量もC₆₀ナノ結晶のサイズ、形状に大きく影響を及ぼす。一定濃度 (3mM) の溶液を用いて注入量を変化させた場合、注入量100μlで、ロッド状ナノ結晶が得られ (Fig.3(a)), 300μlの場合、中空なロッド状ナノ結晶を得た (Fig.3(b))。これら中空構造のTEM像を確認したところ、ここでもこの中空構造は、端から端まで貫通しておらず両端にのみ存在することを同時に確認した (Fig.3(b)挿入図)。また、500μlの場合、バンドル構造で新規な中空状ナノ結晶が得られ (Fig.3(c)), 1000μlの場合では、同じバンドル状構造であるが注入量500μlで得られたナノ結晶よりもサイズの小さい物が得られた (Fig.3(d))。これら実験結果は、非常に

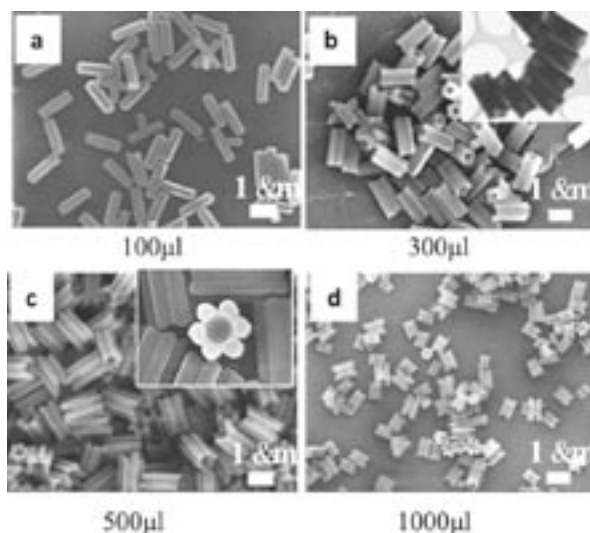


Fig.3 SEM images of C₆₀ fine crystals prepared by the reprecipitation method using *m*-xylene (good solvent) and 2-propanol (poor solvent). The injected amounts of the *m*-xylene solution (2mM) of C₆₀ are (a) 100, (b) 300, (c) 500, and (d) 1000μl.

再現性が高く、数10回の実験におけるC₆₀ナノ結晶の形状とサイズは常に同じであり、さらに各条件で得られるサイズ分布も極めて単分散であった。

また、再沈後における育成温度（保持温度）もC₆₀ナノ結晶のサイズ、形状に大きな影響を与えることも同時に見いだした。

2.2. C₆₀ナノ結晶の内部構造¹⁵⁾

再沈法により得た様々な形状、サイズのC₆₀ナノ結晶内部構造について次に述べる。はじめに述べたが、溶液から成長させたフラーレンバルク結晶が、溶媒分子を含んで結晶成長し、最終的に“溶媒和結晶”を形成する。またそのモル比はC₆₀:*m*-xylene = 3:2¹⁶⁾や1:1¹⁷⁾であると報告されている。ここで得られた様々な形状を有するC₆₀ナノ結晶をFT-IR, TGA, XRDなどで測定した結果、再沈法により得られたC₆₀ナノ結晶もモル比C₆₀:*m*-xylene = 3:2でそのナノ結晶内部に良溶媒である*m*-xyleneが含有していることが判明した。また、各測定から得られた値は、作製条件によりC₆₀ナノ結晶の形状が大きく変わっても、内部に含まれる*m*-xyleneの比率は常に一定であり、hexagonal構造であることを明示していた。実際著者は、再沈法における多くの良溶媒・貧溶媒の組み合わせを用いて多岐に渡る形状のC₆₀ナノ結晶を作製し、それらナノ結晶内部の構造評価を行ったが、*m*-xylene・2-propanol（良溶媒・貧溶媒）の組み合わせだけでなく、他の良溶媒・貧溶媒の組み合わせにおいても、その組み合わせが同じ場合には、形状が大きく変わっても内部に含まれるC₆₀と良溶媒のモル比、内部結晶構造は同じであることがわかった。

2.3. 様々な形状をもつフラーレンナノ結晶¹⁵⁾

再沈法における良溶媒・貧溶媒の組み合わせが最終的に得られるC₆₀ナノ結晶の形状に大きな影響を及ぼす一例をFig.4に示す。具体的な作製条件である濃度や溶媒の組み合わせなど詳しくは、Figure Captionを参照して頂きたいが、球状構造 (Fig.4(a)), ファイバー状 (Fig.4(b)), フラワー状 (Fig.4(c), (d)), 星状 (Fig.4(e)), 六角板状 (Fig.4(f)), ナノボール (Fig.4(g)), 12面体 (Fig.4(h)), そしてベルト状 (Fig.4(i)) などが得られている。

3. 考察

C₆₀ナノ結晶の生成プロセス¹⁵⁾

再沈法によるフラーレンナノ結晶の想定生成プロセスを考える。

再沈法では、これまでのフラーレンナノ結晶作製法とは異なり、良溶媒と貧溶媒の量比が大きく異なり、さらには再沈後の急激な良溶媒と貧溶媒の混和により、一気に過飽和状態から均一な核形成が行われる。これに良溶媒分子とフラーレン分子との相互作用が加わることによって、単分散なフラーレンナノ結晶が作製できると考える。

次にC₆₀ナノ結晶の形状を形成するプロセスについて考察する。まず*m*-xylene・2-propanolを用いた系において1次元構造のナノ結晶生成プロセスに限定すると、単分散なC₆₀シード結晶からの結晶成長方向は、その高い異方性により[001]面に限定されており、1次元方向にのみ結晶成長すると考えられる^{18, 19)}。またC₆₀シード結晶のエッジも高い界面エネルギーをもつため、C₆₀分子は界面エネルギーを減少させるために容易にエッジに吸着すると考えられる。このことにより、ファイバーやロッド状C₆₀ナノ結晶の断面において、中心部分とエッジ部分で、濃度勾配が形成される。つまり、濃度減少が断面の中心部分で起こり、最終的に得られるC₆₀ナノ結晶が、同じ1次元構造でありながら、ロッド状や中空状さらには、新規な中空をもつバンドル状構造になると推測できる。このような断面の中心部分における濃度減少は、すでに無機微粒子の分野で数多くの報告があり¹⁹⁻²¹⁾、本研究の場合も当てはまる可能性が高い。また、溶媒分子が結晶に取り込まれていることから明らかなように、フラーレンと良溶媒分子は強く相互作用している。フラーレンは(中でも特にC₆₀, C₇₀)は)等方的な分子であり、またその形も球状もしくは球状に近く、またで比較的大きいため、それら分子自身のみでの結晶を形成すると、必ず分子間は点接点となる。このため、分子表面は十分に安定化されず、良溶媒分子をバインダーとして取り込むことで安定化している可能性がある。このような良溶媒分子の存在が良溶媒分子が形状決定に積極的に関与する一つの要素となっていると現在筆者は考えている。

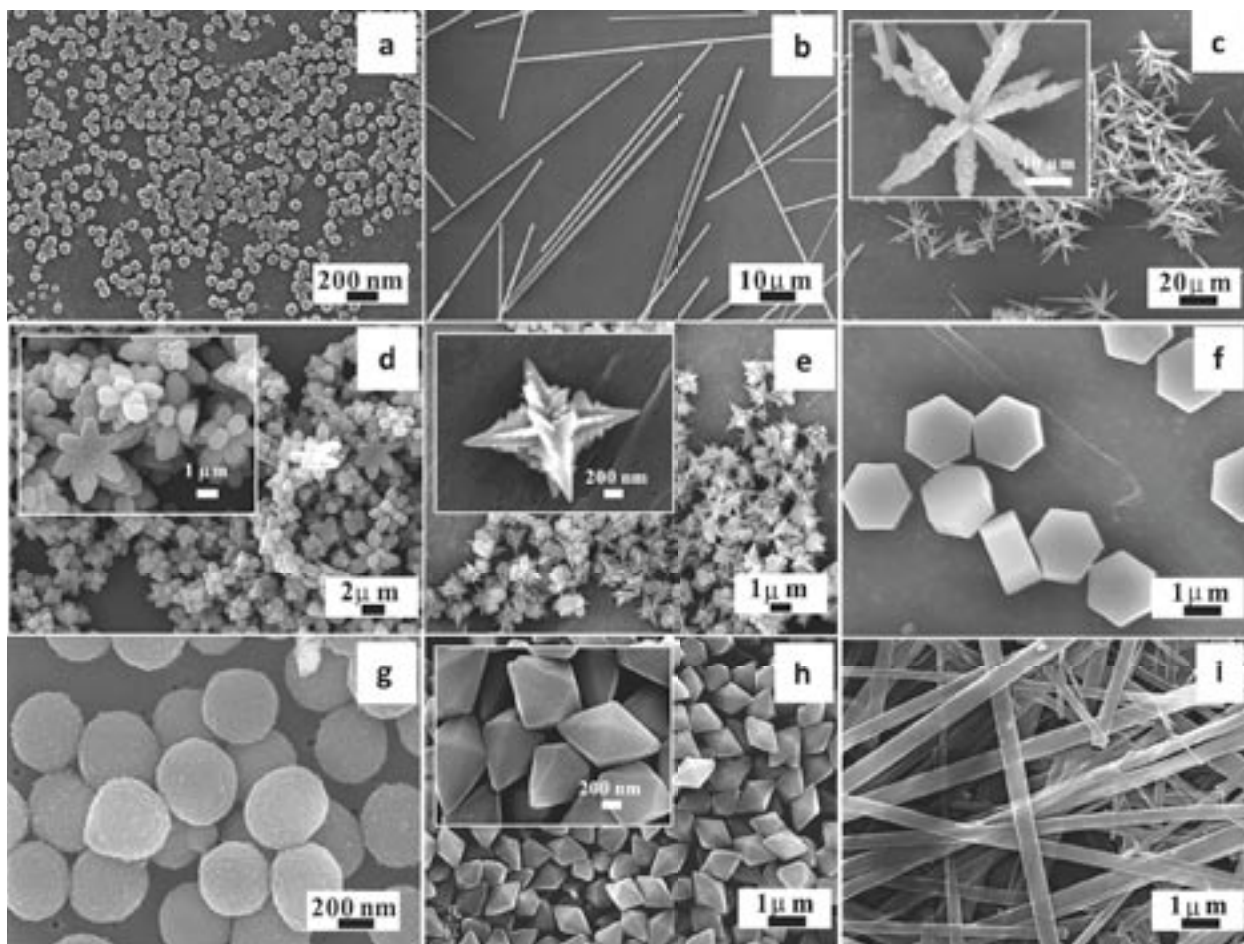


Fig.4 Novel and unique shape of C_{60} fine crystals prepared by the reprecipitation method. (a) spherical structure formed from *m*-xylene (good solvent) solution (1mM, 200 μ l) injected into 2-propanol (10ml, poor solvent) at 353K and aging at room temperature, (b) long fibers from *m*-xylene (3mM, 200 μ l, good solvent) / 2-butanol (10ml, poor solvent) with injection and aging at 273K, (c) flowers from *o*-xylene (3mM, 200 μ l, good solvent) / 2-butanol (10ml, poor solvent) with injection and aging at room temperature, (d) flowers from *p*-xylene (0.3mM, 200 μ l, good solvent) / ethanol (10ml, poor solvent) with injection and aging at room temperature, (e) stars from toluene (1mM, 500 μ l, good solvent) / 2-propanol (10ml, poor solvent) with injection and aging at room temperature, (f) hexagonal plates from *p*-xylene (3mM, 200 μ l, good solvent) / 1-propanol (10ml, poor solvent) with injection and aging at room temperature, (g) nano-balls from pyridine (0.3mM, 200 μ l, good solvent) / ethanol (10ml, poor solvent) with injection and aging at room temperature, (h) nano-bipyramids from CS_2 (0.3mM, 200 μ l, good solvent) / 2-propanol (10ml, poor solvent) with injection and aging at room temperature, and (i) micro-belts from CS_2 (0.3mM, 600 μ l, good solvent) / 2-butanol (10ml, poor solvent) with injection and aging at room temperature.

今後の研究の見通し

これまでの単純な再沈法では、達成し得なかったナノ結晶の形態制御及びサイズの単分散化が C_{60} 分子と溶媒分子の分子間相互作用を利用することで可能となった。これらの事実は、再沈法におけるナノ結晶化対象化合物とその良溶媒分子との相互作用を利用すれば、フラーレン以外の分子でもそのナノ結晶の形状やサイズが再沈法に於いて制御できる可能性を秘めている。

と考える。ここでの成果を利用し、現在、これまでにない機能性フラーレンナノ結晶の作製着手に至っている。

参考文献

- 1) W. Andreoni, The physics of fullerene-based and fullerene-related materials series, Physics and chemistry of materials with low-dimensional

- structures, 23 (2000) Kluwer Academic, Dordrecht.
- 2) M. Akada, T. Hirai, J. Takeuchi, T. Yamamoto, R. Kumashiro, and K. Tanigaki, Superconducting phase sequence in RxC_{60} fullerides ($R=Sm$ and Yb), *Phys. Rev. B* **73** 094509 (2006).
- 3) H. Ohashi, K. Tanigaki, R. Kumashiro, S. Sugihara, S. Hiroshiba, S. Kimura, K. Kato, and M. Takata, Low-glancing-angle x-ray diffraction study on the relationship between crystallinity and properties of C_{60} field effect transistor, *Appl. Phys. Lett.* **84** 520-522 (2004).
- 4) F. Yang, and S. R. Forrest, Low-glancing-angle x-ray diffraction study on the relationship between crystallinity and properties of C_{60} field effect transistor., *Adv. Mater.* **18** 2018-2022 (2006).
- 5) H. Kasai, S. Okazaki, T. Hanada, S. Okada, H. Oikawa, T. Adschiri, K. Arai, K. Yase, and H. Nakanishi, Preparation of C_{60} microcrystals using high-temperature and high-pressure liquid crystallization method, *Chem. Lett.* 1392-1393 (2000).
- 6) B. Li, X. T. Tao, H. Kasai, H. Oikawa, and H. Nakanishi, Size control for fullerene C_{60} nanocrystals during the high temperature and high pressure fluid crystallization process, *Mater. Lett.* **61** 1738-1741 (2007).
- 7) M. Sathish, K. Miyazawa, and T. Sasaki, Nanoporous fullerene nanowhiskers, *Chem. Mater.* **19** 2398-2400 (2007).
- 8) T. Nakanishi, J. Wang, H. Möhwald, D. G. Kurth, T. Michinobu, M. Takeuchi, and K. Ariga, Supramolecular shape shifter: polymorphs of self-organized fullerene assemblies, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9**(1) 550-556 (2009).
- 9) H. X. Ji, J. S. Hu, Q. X. Tang, W. G. Song, C. R. Wang, W. P. Hu, L. J. Wan, and S. T. Lee, Controllable preparation of submicrometer single-crystal C_{60} rods and tubes through concentration depletion at the surfaces of seeds, *J. Phys. Chem. C* **111**(28) 10498-10502 (2007).
- 10) A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, M. M. Ling, S. Liu, R. J. Tseng, C. Reese, M. E. Roberts, Y. Yang, F. Wudl, and Z. Bao, Patterning organic single-crystal transistor arrays, *Nature*, **444** 913-917 (2006).
- 11) H. S. Shin, S. M. Yoon, Q. Tang, B. Chon, T. Joo, and H. C. Choi, Highly Selective synthesis of C_{60} disks on graphite substrate by a vapor-solid process, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 693-696.
- 12) H. Kasai, H. S. Nalwa, H. Oikawa, S. Okada, H. Matsuda, N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mukoh, and H. Nakanishi, A novel preparation method of organic microcrystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** L1132-L1134 (1992).
- 13) Z. Tan, A. Masuhara, H. Kasai, H. Nakanishi, and H. Oikawa, Multibranched C_{60} micro/nanocrystals fabricated by reprecipitation method, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 1426-1428 (2008).
- 14) A. Masuhara, Z. Tan, H. Kasai, H. Nakanishi, and H. Oikawa, Fabrication and characterization of size- and shape-controlled C_{60} nano/microcrystals by solvent-induced reprecipitation process (SIRP), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1054 (2008) FF11-09.
- 15) A. Masuhara, Z. Tan, H. Kasai, H. Nakanishi, and H. Oikawa, Fullerene fine crystals of unique shapes and controlled size, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2009) in press.
- 16) M. V. Korobov, E. B. Stukalin, A. L. Mirakyan, I. S. Neretin, Y. L. Slovokhotov, A. V. Dzyabchenko, A. I. Ancharov, and B. P. Torochko, New solid solvates of C_{60} and C_{70} fullerenes: The relationship between structures and lattice energies, *Carbon*, **41** 2743-2755 (2003).
- 17) L. Wang, B. Liu, S. Yu, M. Yao, D. Liu, Y. Hou, T. Cui, G. Zou, B. Sundqvist, H. You, D. Zhang, and D. Ma, Highly enhanced luminescence from single-crystalline C_{60} 1 *m*-xylene nanorods, *Chem. Mater.* **18** (2006) 4190-4194.
- 18) R. Alargova, G. S. Deguchi, and K. Tsuji, Stable colloidal dispersions of fullerenes in polar organic solvents, *J. Am. Chem. Soc.* **123** 10460-10467 (2001).
- 19) B. Mayers, and Y. N. Xia, Formation of Tellurium nanotubes through concentration depletion at the surface of seeds, *Adv. Mater.* **14** 279-282 (2002).
- 20) E. Matijevic, Uniform inorganic colloid dispersions. achievements and challenges, *Langmuir*, **10** 8-16 (1994).
- 21) J. Aizenberg, A. J. Black and G. M. Whitesides, Engineering the microenvironment of crystals nucleation and growth using micropatterned polymers, *Proc. Am. Chem. Soc. PMSE* **81** 2-3 (1999).

発表論文

1. Z. Tan, A. Masuhara, H. Kasai, H. Nakanishi, and H. Oikawa, Multibranched C_{60} micro/nanocrystals fabricated by reprecipitation method, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 1426-1428 (2008).
2. A. Masuhara, Z. Tan, H. Kasai, H. Nakanishi, and H. Oikawa, Fabrication and characterization of size- and shape-controlled C_{60} nano/microcrystals by solvent-induced reprecipitation process (SIRP), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1054 (2008) FF11-09.

3. A. Masuhara, Z. Tan, H. Kasai, H. Nakanishi, and H. Oikawa, Fullerene fine crystals of unique shapes and controlled size, Jpn. J. Appl. Phys. (2009) in press.

学会発表

1. “サイクリックフラーレンナノ結晶の創製” 接合科学研究所研究集会（招待講演）.

2. “形態制御可能な単分散フラーレンマイクロ結晶の作製とその相変換構造” 第61回コロイドおよび界面化学討論会（ポスター発表：ポスター賞受賞）.
3. “C₆₀マイクロ結晶を用いたハイブリッドナノ結晶の作製” 2008日本化学会春季年会（依頼講演）.

ナノ捕捉剤による固体燃焼炉からの環境汚染物質の低減

Evaluation of nanosized additives for environmental pollutant reduction during solid fuel combustion

06119

研究代表者 中部大学工学部応用化学科 教授 二 宮 善 彦 Yoshihiko Ninomiya

This paper aims to evaluate the nanosized additives to coal on the emission/reduction of particulate matter (PM) during coal combustion. Five pulverized coals with different mineralogical properties were investigated. Each of them was mixed with Ca-based, Mg-based and calcium acetate based additives, and combusted at 1450°C in a lab-scale drop tube furnace (DTF). The results indicate that the additives tested here has a pronounced impact on particle size distribution of PM and the morphologies of individual ash particles. For all of the coals tested here, the addition of the additives increased the coarse ash fraction and substantially reduced the amount of ash particles smaller than 2.5 μm (PM_{2.5}). This is because the Ca- based and Mg-based additives are able to reduce the slag viscosity, which promote the coalescence among sub-micrometer mineral particles. The effect of the additives on PM_{2.5} reduction also depends upon the properties of the original minerals present in the coal. The particle size distributions and concentrations of PM₁₀ were also compared to that predicted by an advanced coalescence and fragmentation model developed here. The comparisons indicate that the model can satisfactorily predict ash formation and properties, taking into account both coalescence of included minerals and fragmentation of excluded minerals at high temperature.

研究目的

大気環境汚染物質のうち、燃焼により発生する浮遊粒子状物質は、我が国をはじめ世界各国における共通の取り組み課題である。欧米の大都市における疫学調査結果から、PM_{2.5}は生体に及ぼす影響が大きく、人為的発生源である移動発生源ならびに固定発生源からの低減の必要性が指摘されている。米国では、現在、PM₁₀およびPM_{2.5}の大気濃度規制値が示されている。日本では、10 μm 以下の浮遊粒子状物質の環境規制値があり、さらに微小粒子に関する規制は検討中である。

欧米における疫学調査の結果から、今後、注視すべき汚染物質であるため、その低減技術の開発が急務となっている。

微粉炭燃焼設備においては、燃焼炉から発生した無機粒子の中には、電気集塵器や排煙脱硫装置を通り抜け、煙突から排出される微粒子が存在する。電気集塵器は1 μm 程度の粒子の捕集効率があまり高くなく、この大きさの粒子の発生を抑える必要がある。当研究室では混炭燃焼によって発生粒子の粒径制御の可能性について検討し、Includedおよびexcluded鉱物の中で、カルシウムや鉄の含有率が高い鉱物粒子が灰の付着凝

集に関与することを見だし、カルシウムや鉄の含有率の異なる石炭の混炭によってPMを低減できる可能性を報告した¹⁾。本研究では、この効果を積極的に利用するため、燃焼時にナノオーダーのCaO、MgO粒子(あるいはガス状物質)を生成する有機酸系添加剤、並びにバイオマス系原料を主とした酢酸塩からなる添加剤を作製し、微粉炭に加えて発生粒子の粒径制御、すなわち、発生する粒子の粒径を大きくさせ、電気集塵器において集塵効率の低い粒子(2.5 μ m前後)の量を減らすことを目的に基礎的な検討を行った。また、PM低減量を予測するため、燃焼時に添加剤の添加によりIncluded鉱物の表面に粘着性が発生し、粒子同士の合体がおこりやすいと考えたCoalescence & Fragmentation モデルを開発し、モンテカルロ法により計算を行い、実験結果と比較した結果も報告する。

研究成果の概要

1. 実験装置および方法

本研究では、豪州炭、インドネシア炭、中国炭の5種類の石炭(A～E)を粒径100 μ m以下に粉碎したものを使用した。表1に石炭の工業分析値および灰分の

化学組成を示す。添加剤として、CaおよびMgを含む有機酸系添加剤を使用し、添加剤の有効成分を酸化物換算で、石炭灰に対してそれぞれ5%となるように添加した。また、岐阜県赤坂から産出される石灰石を使用し、粒径1mm前後に粉碎後、常温で1時間木酢液に溶解して作製した。石灰石はほぼ木酢液に溶解し、乾燥物をXRDで測定した酢酸カルシウムのピークと未反応の炭酸カルシウムが測定された。また、熱天秤で重量変化を測定したところ、400℃前後に酢酸カルシウムの分解が観測された。また、800℃前後に炭酸カルシウムの小さな分解ピークも測定された。本実験では、この有機酸カルシウムを添加剤として、A、C、Eの3種類の石炭に添加してPMの低減効果を検討した。

燃焼実験には実験室規模の内径50mm ϕ 、長さ2mのドロップチューブファーネス(以下DTFと表示)を使用した。DTFは、試料供給部(ボールフィーダーおよび水冷式同軸バーナー)、反応加熱部、水冷式サンプリングプローブから構成されている。1次空気はボールフィーダーに供給され、微粉石炭と同伴してバーナーの中心部に供給している。2次空気は予熱器で約500℃に加熱した後、バーナー環状部に供給し、炉内のバーナー先端部で1次空気と合流する構造とな

表1 石炭の工業分析値および灰分の化学組成

	炭種	A	B	C	D	E
	wt%	豪州	豪州	インドネシア	インドネシア	中国
工業分析	水分	6.0	2.1	8.5	7.3	6.0
	灰分	14.0	10.2	12.3	2.8	7.3
	揮発分	40.2	36.8	31.2	48.1	33.1
	固定炭素	39.8	50.9	47.9	41.8	53.6

wt%	A	B	C	D	E
SiO ₂	66.6	61.7	53.0	46.2	40.4
Al ₂ O ₃	25.2	22.4	22.8	27.2	29.3
TiO ₂	1.74	0.81	1.17	0.61	1.36
Fe ₂ O ₃	1.94	3.26	11.43	10.4	6.19
CaO	2.44	3.47	2.6	4.41	12.1
MgO	0.9	2.43	2.07	4.98	2.36
Na ₂ O	0.74	2.12	0.35	0.78	0.54
K ₂ O	0.17	1.47	0.58	2.43	0.29
P ₂ O ₅	0.04	0.10	0.65	0.78	0.24
SO ₃	1.25	1.31	2.58	0.54	4.05

っている。炉内のガスの流れは層流である。供給ガスとして空気を使用した。試料石炭の供給速度は $0.25 \pm 0.3 \text{ g/min}$ 、反応ガスの滞留時間は約2.5秒に設定した。サンプリングプローブは水冷構造となっており、プローブ先端部に窒素ガス供給孔があり、捕集粒子を窒素ガスによって急速に冷却した。図1に実験装置の概略を示す。石炭燃焼における電気炉の設定温度は 1450°C とした。

DTFより発生した燃焼灰は、水冷式サンプリングプローブで捕集した後、2個のサイクロンで粗粒子を分離した。サイクロンで分離捕集されなかった $10\mu\text{m}$ 以下の粒子は、低圧カスケードインパクトで風力分級した。サイクロンで約 $3\mu\text{m}$ に粒径カットした後、Low Pressure Impactor（粒径範囲： $0.03 \sim 12\mu\text{m}$ ）で13段に風力分級して捕集した。捕集時に使用するフィルター材質として石英あるいはテフロンを使用した。捕集粒子の元素分析には蛍光X線分析装置、その粒子形状分析にはSEM-EDSを使用した。またCCSEMを使用して粒子の化合物形態を測定した。

2. 結果および考察

1) 添加剤の種類と添加量の影響

2種類の添加剤をA, B, D炭に加え、燃焼実験後のPMの測定結果を表2に示す。表の左には mg/g-ash 基準の結果、右には原炭を基準にしたときの発生比を示す。各条件での実験を数回行い、PM発生量はこれらの平均とした。ここで、 PM_1 は、石炭中の鉱物あたりの $1\mu\text{m}$ 以下の粒子状浮遊物質発生量、 $\text{PM}_{2.5}$ は $2.5\mu\text{m}$ 以下の粒子状浮遊物質発生量、 PM_{10} は $10\mu\text{m}$ 以下の粒子状浮遊物質発生量を示す。原炭の単独燃焼のPM発

生量に比べ、カルシウム系およびマグネシウム系の添加剤を加えると、ほとんどの石炭の PM_1 、 $\text{PM}_{2.5}$ が減少した。 $\text{PM}_{2.5}$ の減少率はマグネシウム系で11～65%、カルシウム系で2～15%になった。

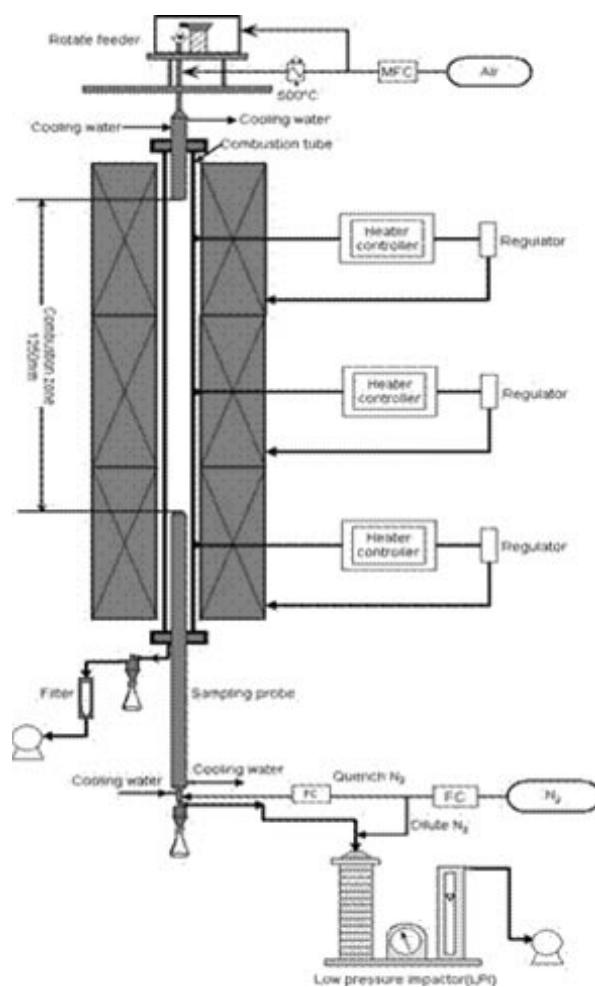


図1 流通式燃焼実験装置 (DTF)

表2 A, B, D炭および添加剤を加えた石炭の燃焼実験で測定されたPM発生量

石炭の鉱物あたりの PM 発生量 (mg/g-ash)

mg/g-ash	PM_1	$\text{PM}_{2.5}$	PM_{10}
A	8.1	16.8	257.0
A+Ca additive	7.4	14.2	244.6
A+Mg additive	8.8	13.5	222.3
B	4.6	22.0	248.3
B+Ca additive	4.0	18.6	237.3
B+Mg additive	2.0	7.7	230.5
D	29.9	79.3	391.5
D+Ca additive	18.1	78.0	353.3
D+Mg additive	15.6	70.7	649.0

原炭を基準にしたとき PM 発生比

PM_1	$\text{PM}_{2.5}$	PM_{10}
—	—	—
0.90	0.85	0.95
1.08	0.80	0.87
—	—	—
0.86	0.85	0.96
0.44	0.35	0.93
—	—	—
0.61	0.98	0.90
0.52	0.89	1.66

表3 A, C, E炭および有機酸カルシウム添加剤を加えたときのPM発生量

石炭の鉱物あたりのPM発生量 (mg/g-ash)

mg/g-ash	PM ₁	PM _{2.5}	PM ₁₀
A	8.1	16.8	257.0
A+木酢Ca	8.9	19.3	92.8
C	8.4	20.2	453.5
C+木酢Ca	2.5	4.5	475.7
E	14.7	23.7	481.4
E+木酢Ca	35.2	61.6	486.1

原炭を基準にしたときPM発生比

PM ₁	PM _{2.5}	PM ₁₀
—	—	—
1.09	1.15	0.36
—	—	—
0.29	0.22	1.05
—	—	—
2.40	2.60	1.01

2) 木酢液から作製した添加剤によるPMの低減効果

次に、A, C, E炭に木酢液から作製した有機酸カルシウムをCa/S = 2となるように添加した燃焼試験を行い、得られた結果を表3に示す。PM₁の低減に対してはC炭が最もよく、予想に反してA炭およびE炭の低減効果が認められなかった。なお、A炭に対してPM₁₀の高い低減効果が認められた。E炭に対して添加剤の効果が認められなかった理由として、原炭灰分中のCaOおよびMgO含有率が高いため、添加剤を加えずとも燃焼時に鉱物粒子が溶融・球形化してしまい、添加剤のバインダー効果が発揮できなかったためと考えられる。図2には、E炭単独燃焼、E炭+木酢Ca燃焼、A炭+Ca燃焼およびC炭+木酢Ca燃焼で採取されたPM粒子（フライアッシュ粒子）のSEM写真を示す。E炭の単独燃焼では球形のフライアッシュ粒子が多く存在し、一方、E炭+木酢Ca燃焼では、木酢Caからのカルシウムの微粒子がフライアッシュ粒子表面に析出しており、粒子同士の凝集・合体があまりおこっていないことが確認された。A炭+CaS-2およびC炭+木

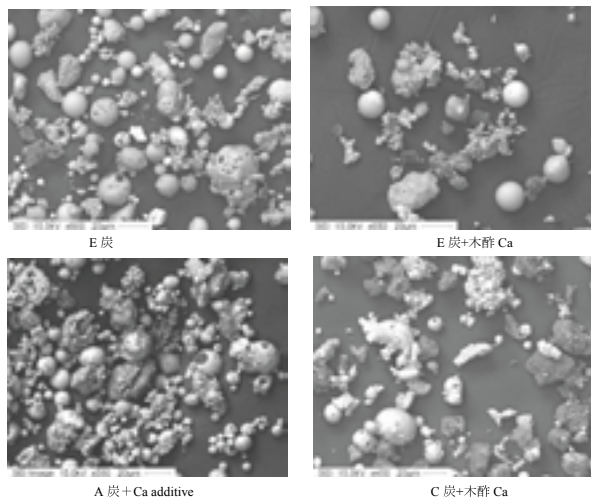


図2 低圧カスケードインパクターで採取されたPM粒子（フライアッシュ粒子）のSEM写真

酢Caの場合では、溶融した灰粒子同士の凝集・合体粒子が多数観察され、添加剤が凝集・合体のバインダー的な役目を果たしていることが確認された。

3) シミュレーションモデルによるPM発生量の推定

モデルの概要を図3に示す。石炭のCCSEMの結果をもとに石炭に内包された鉱物（Included鉱物）は燃焼時に添加剤をバインダーとして反応し粒子同士の合体がおこりやすく、単体分離鉱物（Excluded鉱物）は分裂するというモデルである。本モデルの中でIncluded鉱物の合体の平均個数 λ （分布はポアソン分布）は、理論的に求めることができないため、添加剤の燃焼実験データからカーブフィッティングで決定することにした。図4には燃焼温度1450℃で、実験結果

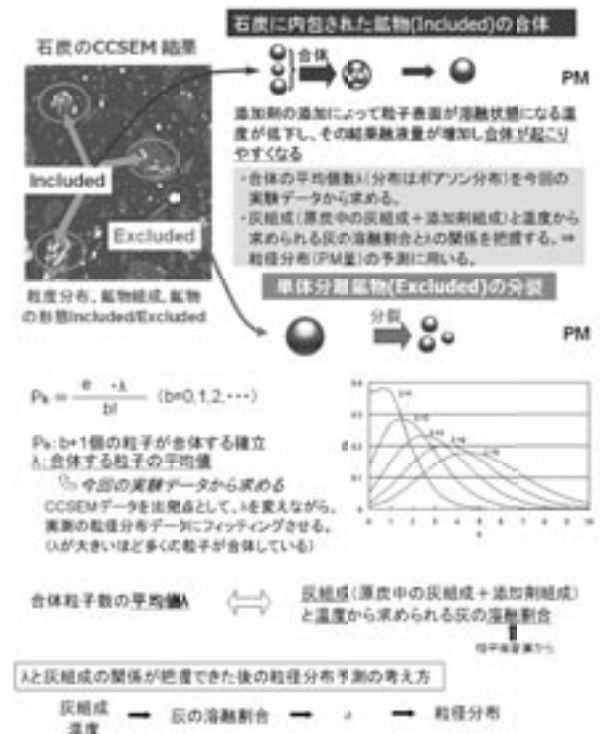


図3 シミュレーションモデルの概要

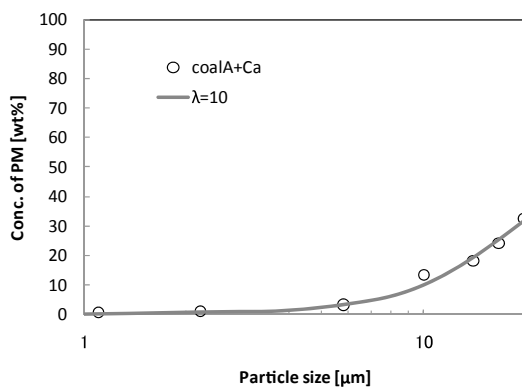
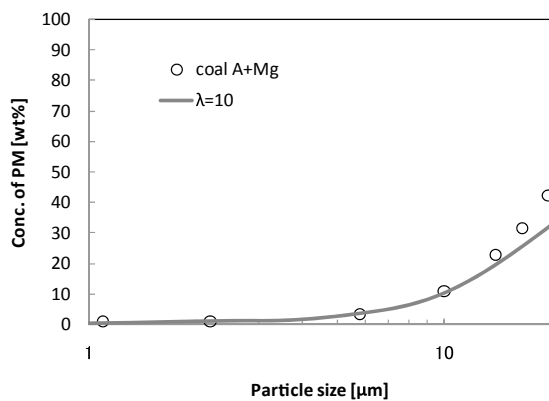
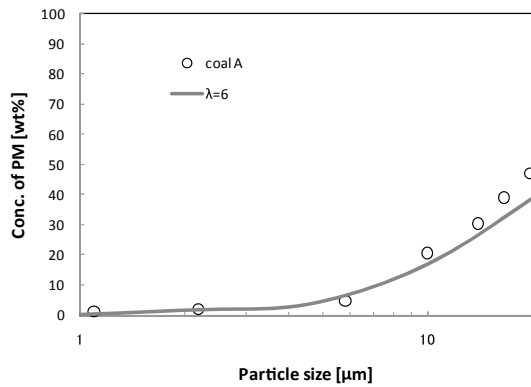


図4 PM発生に対する最適なIncluded鉱物粒子の合体係数 λ

を説明する最適なIncluded 鉱物粒子の合体係数 λ の値の一例を示す。今回の計算では乱数を利用したRandom Coalescence-Fragmentationモデルを採用しているため、同じ条件で計算しても計算結果は必ずしも同じとはならず、 $\pm 3 \sim 5 \%$ の誤差を有している。これらの結果からわかるように、Included鉱物の合体が促進すると λ の値が大きくなる傾向にある。

図5には、スラグ粘度と λ との関係を示す。スラグ

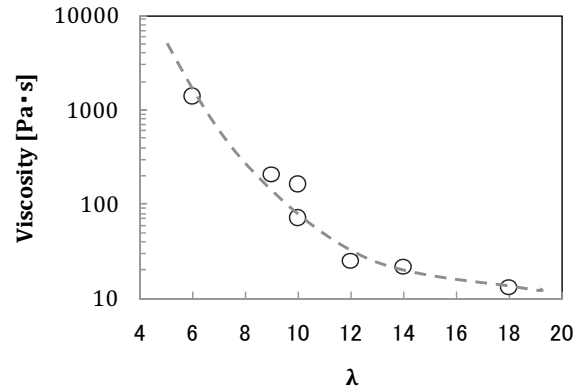


図5 スラグ粘度と λ との関係

粘度はG. J. Browningらの下記の粘度推算式から算出した²⁾。

粘度 η [Pa·s]は、

$$\log(\eta / (T - T_s)) = 14788 / (T - T_s) - 10.931$$

ここで、

$$T_s = 306.63 \ln(A) - 574.31$$

$$A = (3.19\text{Si}^{4+} + 0.855\text{Al}^{3+} + 1.6\text{K}^+) /$$

$$(0.93\text{Ca}^{2+} + 1.50\text{Fe}^{n+} + 1.21\text{Mg}^{2+} + 0.69\text{Na}^+ + 1.35\text{Mn}^{n+} + 1.47\text{Ti}^{4+} + 1.91\text{S}^{2-})$$

$$\text{Si}^{4+} + \text{Al}^{3+} + \text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{n+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Mn}^{n+} + \text{Ti}^{4+} + \text{S}^{2-} = 1$$

A～D炭にそれぞれにおいて、スラグ粘度と λ の間には良好な相関が認められ、炭種を選択するとスラグ粘度の推算からPM生成量を予測できる可能性があることが明らかになった

3. 結論

石炭中の鉱物組成の異なる5種類の石炭に対して、燃焼時にナノオーダーのCaO、MgO粒子（あるいはガス状物質）を生成する有機酸系添加剤、並びにバイオマス系原料を主とした酢酸塩からなる添加剤を加え、PMの低減試験を実施した。石炭灰中に含まれるCaOおよびMgOの比較的小さい石炭に対しては、PM₁およびPM_{2.5}を2～65%低減できることを確認した。しかし、石炭灰中にCaOおよびMgOが高濃度で含まれる石炭では添加剤の効果があまり認められず、逆にPM₁が増加する場合も認められ、石炭鉱物に依存することが明らかになった。また、比較的に原炭灰中のCaOおよびMgO含有率の低い石炭に対しては、木酢液から作製した有機酸カルシウム添加剤によってPM

の低減を達成できることも明らかになった。

PM低減量を予測するため、燃焼時に添加剤の添加によりIncluded鉱物の表面に粘着性が発生し、粒子同士の合体がおこりやすいと考えたCoalescence & Fragmentationモデルを開発した。A～D炭において、スラグ粘度とIncluded鉱物粒子の燃焼時の合体係数 λ との間には良好な相関が認められ、炭種を選択するとスラグ粘度推算からPM生成量を予測できる可能性があることが明らかになった。

引用文献

- 1) Q.Wang, L.Zhang, A.Sato, Y. Ninomiya and T.Yamashita, Effects of coal blending on the reduction of PM10 during high-temperature combustion 1. Mineral transformations. Fuel, 87(13-14), 2997-3005 (2008).
- 2) G. J. Browning, G. W. Bryant, H. J. Hurst, J. A. Lucas,

and T. F. Wall, ,An Empirical Method for the Prediction of Coal Ash Slag Viscosity, Energy & Fuels, 17, 731-737 (2003).

発表論文, 学会発表等

- 1) Y. Ninomiya, Q. Wang, S. Xu, K. Mizuno and I. Awaya, Effect of Additives on the Reduction of PM2.5 Emissions during Pulverized Coal Combustion, Energy & Fuels, 23(7), 3412-3417 (2009).
- 2) 二宮善彦, 王群英, 徐書音, 水野勝治, 栗谷功石炭燃焼からのPM2.5の低減に及ぼす添加剤の効果, 第45回石炭科学会議 (2008.10).
- 3) Y. Ninomiya, Q. Wang, S. Xu, K. Mizuno and I. Awaya, Effect of Chemical Additives on the Reduction of PM2.5 Emissions during Pulverized Coal Combustion, Impacts of Fuel Quality on Power Production & Environment (Banff, Canada, 2008.10).

金属酸化物粉末と超音波のハイブリッド水処理技術

Water purification by hybridization of metal oxide powder and ultrasonication

06123

研究代表者 東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻

准教授 中 島 章 Akira Nakajima

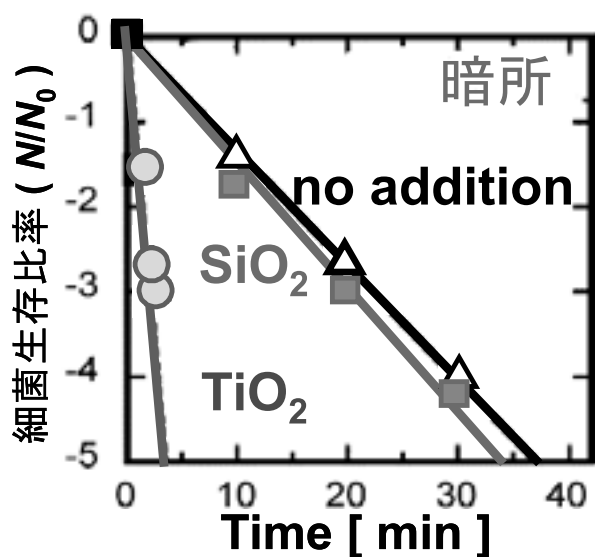
Effects of TiO_2 powder addition on sonochemical destruction of 1,4-dioxane in water were investigated through comparison of SiO_2 powders with similar specific surface area. Addition of TiO_2 is more effective for decomposition of 1,4-dioxane in water than is SiO_2 . Contribution of photocatalytic destruction through sonoluminescence is not dominant to the effectiveness of TiO_2 for acceleration of sonochemical reactions. Temperature changes of water or suspension during sonolysis suggest that an endothermic process exists in the TiO_2 -added water. Regarding sonication of TiO_2 -added water in the present study, thermally excited holes will be generated. Intrinsic oxygen vacancy in TiO_2 surface also plays an important role for high decomposition efficiency by producing cavitations. Both ultrasonication energy consumed in water and destruction efficiency of 1,4-dioxane were increased by the addition of reduced TiO_2 powder.

研究の目的

水中への超音波照射は、促進酸化処理技術（AOT：Advanced Oxidation Technology）の1つであり、キャピテーション効果による高温・高圧状態の形成や、それに伴うOHラジカルや過酸化水素など高い酸化力を有する化学種の生成により、有機物を効果的に分解・除去でき、水質浄化技術として知られている。

近年、超音波照射の際に水に TiO_2 や SiO_2 などの粉を添加することで有機物の分解効率が向上することが示され、その原因として粉の表面がキャピテーション気泡の核生成サイトになるためとの考え方を提示された。これまでに提示された種々の関連実験の結果から、この考え方は信用に値すると思われる。

一方ごく最近、抗菌作用において他の酸化物の添加に比べて TiO_2 が特に有効であることが、金沢大学の清水や、東北大学の久保らにより、実験的に検証され



た。（右図，M. Kubo et al., *Biotechnology Progress*, 21, 897 (2005) より引用。横軸が超音波照射時間，縦

軸が菌の生存比率)

この機構については以下の4つの可能性が指摘されている。

- ①ソノルミネッセンスによる光触媒効果 (Ogi et al., *Ultrasonics* 40, 649 (2002))
- ②TiO₂の表面での活性種の安定性の増大 (Lawless et al., *J. Phys. Chem.* 95, 5166 (1991))
- ③キャビテーションによる酸化チタンの熱励起 (Mizuguchi et al., *J. Appl. Phys.*, 96, 3514 (2004))
- ④表面欠陥濃度の違いによるキャビテーション気泡の核生成サイトとしての有効性の違い

しかしながら、どの機構が支配的なのか、現在まで明確になっていなかった。またこれまで酸化チタンのこの性質を物質科学の視点から検討された例は皆無である。

この現象は実用面では、滅菌について特に明確な効果が認められていることから、一部の医療や公衆衛生の現場から興味をもたれている。しかしながら機構解明が遅れていたため、技術の価値を正しく認識できず、実用化が遅れているのが現状である。

本研究では近年、水質汚染物質としてその対策が求められているジオキサンをプローブとして用い、超音波照射効果におけるTiO₂の添加機構を検討すると共に、この技術を用いた高効率の水処理を実現するための粉の検討を行った。ジオキサンは光触媒反応で分解される場合と、超音波で分解される場合とでは異なった反応パスを経由することが知られており、この物質を用いることでプロセスへの光触媒効果の大きさを見積もることができる。

本研究では、

- a) ソノルミネッセンスの光量測定
 - b) キャビテーション作用による水温上昇の精密測定
 - c) TiO₂を水素還元し、意図的に表面に欠陥を導入した粉を用いた際の水温上昇と分解活性の評価
 - d) OHラジカル補足剤(アクリルアミド)の添加による水温上昇と分解活性の変化の比較
- 等の検討を行った。

研究成果の概要

酸化チタン(TiO₂)が水中で超音波と共存することにより有機物の分解を促進するという報告はいくつか存在するが、どのような機構が主体となってこのような効果が得られるのか、という点については明確に

なっていない。我々は、水質汚染物質として近年、その対策が求められている1,4-dioxan(以下単にジオキサンと記述する。)をプローブとして用い、超音波照射における酸化チタンの添加効果を検討すると共に、その機構について考察を試みた。ジオキサンを用いた理由は、光触媒反応と超音波照射で、分解スキームが異なることが知られているためである。

比表面積がほぼ同じ酸化チタンとシリカ(SiO₂)の粉末を用い、ジオキサンの超音波分解における添加効果を検証したところ、酸化チタンの添加はシリカの添加に比べ、高い反応効率が得られることが明らかになった。本実験系では、これらの粉末を添加しない場合に比べ、シリカの添加で約30%、酸化チタンの添加では150%、反応速度定数が増加した。しかしながらこの実験過程で、ジオキサンの光触媒分解で発生する代表的な反応中間体であるethylene glycol diformate(EGDF)はまったく検出されなかった。

次に、酸化チタンを添加した際のキャビテーションの増加を、ソノルミネッセンスによる発光を計測することで評価した。検出光子量は純水にジオキサンを添加すると5%、純水に酸化チタンを添加すると29%増加した。しかしながらこの実験から得られた光子量は、酸化チタンの励起波長である380nmを想定しても、たかだか10⁻¹¹W/cm²オーダーであり、室内蛍光灯レベルの紫外線強度(10⁻⁴W/cm²オーダー)と比較してもはるかに小さいことが判った。先の分解実験においてEGDFが検出されなかった事実と考え合わせると、少なくともこの実験系での酸化チタンの優位性は、ソノルミネッセンスによる光触媒作用に帰結することは困難と判断された。

次に、超音波照射下における純水の温度上昇を、酸化チタンとシリカの添加の有無で検討した。この際、事前に酸化チタン粉末を水素気流中で500℃で還元処理した粉末も作製し、同様の実験を行った。水素還元した酸化チタンはややグレーがかかった色をしていたが、還元処理後も比表面積は処理前と比べてほとんど変わらなかった。水温の初期上昇率から計算された超音波のエネルギーは、粉末未添加の純水では6.4W、シリカを添加した場合は7.0W、酸化チタンを添加した場合は4.2Wとなった。この結果は、酸化チタン添加系においては、何らかの吸熱過程が存在することを示唆しており、Mizuguchiらが述べている酸化チタンの熱励起が関与している可能性が考えられた。

一方、水素熱処理により作製した還元酸化チタン粉

末を添加した場合は、水温上昇が大幅に加速され、この系では超音波のエネルギーは10.5Wであった。このことは表面の酸素欠陥濃度がキャビテーションの発生量と結びついている可能性を示唆していると考えられた。この還元酸化チタンを用いてジオキサンの分解実験を行ったところ、反応速度定数は酸化チタン添加系での値の1.6倍になった。

また分解実験の際にOHラジカルの捕捉剤であるアクリルアミドを添加した場合は、分解活性は低下したが、その程度は酸化チタンとシリカとではほぼ同程度であった。このことから、Lawlessらが指摘するような酸化チタン表面上でのラジカルの長寿命化が、酸化チタンのソノケミカル反応の促進に寄与する可能性は低いと考えられた。

以上の知見を基に総合的に考えると、今回の実験条件下において酸化チタン添加系がソノケミカル反応を促進する理由として、酸化チタンの熱励起と、intrinsicな酸素欠陥に起因すると思われるキャビテーションの核生成効果は可能性が高いと判断できる。同様の結果は酸化亜鉛でも得られつつあり、各種の不定比酸化物の添加効果の比較を表面欠陥と関連付けて進める必要があると思われる。

[以下は超音波テクノ誌19, 46-50 (2007) より抜粋]

1. はじめに

水中への超音波照射は、キャビテーション効果による高温・高圧状態の形成や、それに伴うOHラジカルや過酸化水素など高い酸化力を有する化学種の生成により、有機物を効果的に分解・除去でき、水質浄化技術の1つとして広く知られている¹⁻³⁾。近年、超音波照射の際に水に酸化チタン(TiO_2)やシリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)などの粉末を添加することにより有機物の分解効率が向上することが報告されている⁴⁻⁷⁾。粉の表面はキャビテーション気泡の核生成サイトになることが知られており^{8,9)}、この効果により、有機物の分解効率が向上するとの考え方が提示されている⁶⁾。

2. 超音波分解における酸化チタン粉末の作用機構

一方ごく最近、これら酸化物の中でも酸化チタンの

添加が、他の酸化物に比べて特に有効であるとの報告がなされるようになった。Shimizuらは、殺菌作用において酸化チタンの添加がアルミナの添加に比べて有効であることを報告しており¹⁰⁾、Kuboらも酸化チタンとシリカを比較して同様の結果を得ている¹¹⁾。しかしながらその理由については現在のところ明確になっていない。

酸化チタンはアナターゼ、ルチル、ブルッカイトの3つの多形を有する酸化物半導体である。骨格は TiO_6 八面体が連結したもので、価電子帯を形成するのは主に酸素の2p軌道であり、伝導帯を形成するのはチタンの3d軌道である。バンドギャップは約3eVでルチルのバンドギャップはアナターゼに比べて上下に0.1eV程度小さい。酸化チタンにそのバンドギャップに相当する380nm以下の波長の紫外光を照射すると、電子励起により内部に電子とホールが生成する。この電子とホールは表面の水や酸素と反応して $\cdot\text{OH}$ 、 O_2^- 、 $\cdot\text{HO}_2$ などの各種ラジカルを生成し(ホールの一部は表面捕捉正孔としてそのまま表面に残留しているという説もある。また原子状酸素が発生しているとの説もある。)、これらのラジカルによりほとんどすべての有機物が分解される。この光触媒作用による強い酸化力は環境浄化への応用が様々な分野で検討されている¹²⁾。3つの多形のいずれも光触媒作用を示すが、多くの場合、高い反応表面積が得られやすいアナターゼが、この目的に使用されている。

Ogiらは酸化チタン粉末共存系でのフェノールの分解を、キャビテーション気泡の圧壊による発光現象の1つであるシングルバブルソノルミネッセンス(SBSL)と対応付け、超音波分解と光触媒効果により分解が促進したものと考察した。この発光は比較的強い紫外線強度が得られるが、実際の粉末懸濁系はマルチバブルソノルミネッセンス(MBSL)と考えられることから、酸化チタン粉末の添加においても同様の効果を見込めるかどうかは明確でない¹³⁾。Mizuguchiらは酸化チタンを添加したポリカーボネートの過熱過程での分解挙動を検討し、酸化チタンの半導体としての性質から、熱励起によるホールが分解に寄与した可能性を指摘している¹⁴⁾。キャビテーション周辺では温度が数千Kの達するとの報告があり¹⁵⁾、キャビテーションによる局所的な加熱効果も影響することが考えられる。水中への超音波照射はOHラジカルや過酸化水素を発生させることは広く知られているが、OHラジカルは酸化分解力が高いものの水中での寿命は概ね

msecオーダーと言われている。Lawlessらはpulse radiolysis法という方法で水中でOHラジカルを発生させると、これが酸化チタン表面でトラップされ、酸化チタン表面上でOHラジカルは $\{\text{TiO}_2 + \cdot\text{OH}\}$ といった形で準安定的になり、寿命が1～2桁長くなるという結果を報告している¹⁶⁾。このことは、酸化チタン表面が、酸化力の高い化学種をより長期間保持できる可能性を示唆している。また酸化チタンは代表的な不定比酸化物であり通常僅かながら酸素欠陥を含む¹⁷⁾。最高温相のルチルでは欠陥が連結したMagneli相と呼ばれる、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=4\sim10$) で表される相が存在することも知られている¹⁸⁾。酸素欠陥部位は、分極が大きくなるため極性ガスを吸着しやすく、それらがある程度クラスター的に存在すれば、キャビテーション気泡の核生成サイトとなる可能性も考えられる。

このように酸化チタンが水中で超音波と共存することにより有機物の分解を促進する可能性はいくつか存在するが、どの機構が主体であるか、という点については明確になっていない。我々は、水質汚染物質として近年、その対策が求められている1,4-dioxan（以下単にジオキサンと記述する。）をプローブとして用い、超音波照射効果における酸化チタンの添加効果を検討すると共に、その機構について考察を試みた。

3. ジオキサンの光触媒分解と超音波分解の違い

ジオキサンは図1のような化学構造を持つ有機溶剤で、工業用途で大量に使用されている。この溶剤は発癌性の疑いが持たれているが、物理的な性質が水と酷似しているため水と任意の割合で混合し（沸点：101℃、比重：1.03）通常の化学的、物理的处理によって水と分離することは困難な物質である。また生分解性を持たないため、いったん環境中に放出されると、長期間環境中に留まる。このため各種の促進酸化処理による分解が有望視されている。

ジオキサンに酸化チタン存在下で紫外線が照射されると図1(a)のような分解経路をたどることが報告されている^{19, 20)}。ジオキサンを水中で光触媒分解すると、まずethylene glycol diformate (EGDF) という物質が生成する。EGDFはその後ethylene glycol monoformate (EGMF)、グリコール酸を経て、最終的に炭酸ガスと水にまで分解されるが、この物質は酸化チタンにとって難分解性の中間体であり、EGDFの分解がジ

オキシサンの完全分解を律速する²⁰⁾。EGDFが酸化チタンにとって難分解性であるのは、酸化チタンへの吸着性が悪いためである。光触媒作用は表面反応であるので、吸着性が低い物質は難分解性になりやすい。EGDFの酸化チタンへの吸着は、酸化チタンをフッ素処理して固体酸性度を上げることで向上することが知られており²¹⁾、これはEGDFの二重結合の電子が吸引されるためと考察されている。

一方ジオキサンに超音波を照射した際の分解挙動はこれとは異なり、図1(b)のような経路で分解が進行する。ジオキサンはギ酸とホルムアルデヒド、グリコール酸を経て完全分解され²²⁾、この過程で特に難分解性物質は出現しない。このようにジオキサンは光触媒作用と超音波照射とで異なる分解経路をたどる。このことは我々も実験で確認している（図2）。従ってジオキサンをプローブとして用いることは、ソノケミカル反応に対する酸化チタンの促進効果が光触媒作用によるものかどうかを判断する手がかりとなると考えられる。

4. ジオキサンの超音波分解における酸化チタン粒子の添加効果に関する実験的検証

我々は比表面積がほぼ同じ ($10\text{m}^2/\text{g}$) 酸化チタン（石原産業、ST-41、結晶相：アナターゼ）とシリカ（東ソーシリカ、type5013）の粉末を用い、ジオキサンの

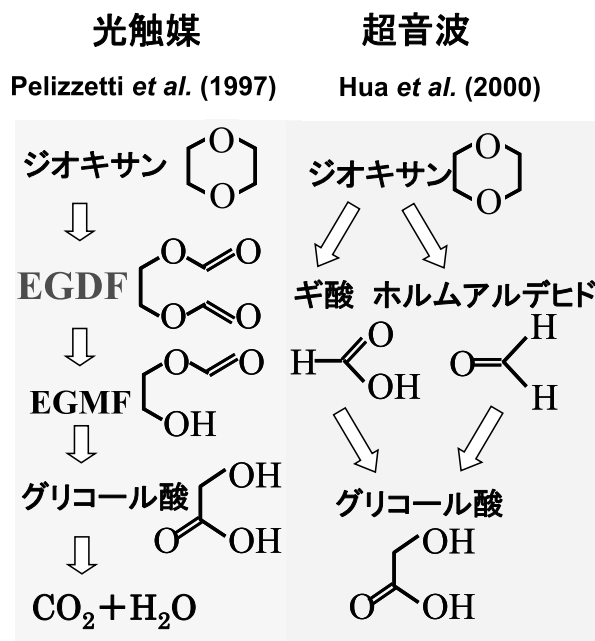


図1

超音波分解における添加効果を検証した。比表面積が同じ粉末を用いたのは、同重量添加した際に光触媒反応場やキャビテーション核生成サイトになる可能性がある、固-液界面の大きさを実験系において一定にするためである。実験開始前にアスピレータによる脱泡を行い、粉の表面の固-気界面は、固-液界面に置換してある。得られた結果を図3に示す。ジオキサン濃度は50ppmであり、粉末の添加量は20g/100ml solutionである。超音波照射は1秒毎のパルスで、20kHz、50Wの条件で行っている。反応過程で容器は外部から冷却し、液温は 23 ± 3 ℃に制御した。シリカ添加系は粉末未添加系に比べ、僅かに反応速度が上昇し、酸化チタン添加系はシリカ添加系に比べ更に大幅な反応効率の向上が見られた。1次の反応速度式を用いて反応速度定数を算出したところ、粉末未添加系に比べ、シリカの添加は約30%，酸化チタンの添加では150%，反応速度定数が増加していた。しかしながら

この実験過程で先に述べたEGDFはまったく検出されなかった。

次に我々は、この酸化チタンを添加した際に、キャビテーションがどの程度増加するのか検討するため、フотンカウンティングヘッド（浜松フotonクス、model H7360-01）を用いてソノルミネッセンスによる発光を計測することを試みた。この実験では酸化チタンの添加量を多くすると、粉による散乱が大きくなり、光強度が低下して計測が困難であったので、上記の分解実験の1/1000の濃度（0.02g/100ml）で実施した。純水にジオキサンを添加すると5%，純水に酸化チタンを添加すると29%，検出フoton量は増加した（図4）。このことから酸化チタンの添加によりキャビテーション量が増加することが確認できた。しかしながらこの実験から得られた光強度は、酸化チタンの励起波長である380nmを想定しても、ただか 10^{-11} mW/cm²オーダーであり、室内蛍光灯レベルの紫外線強度

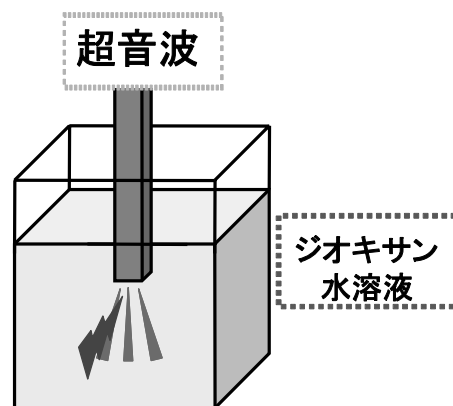
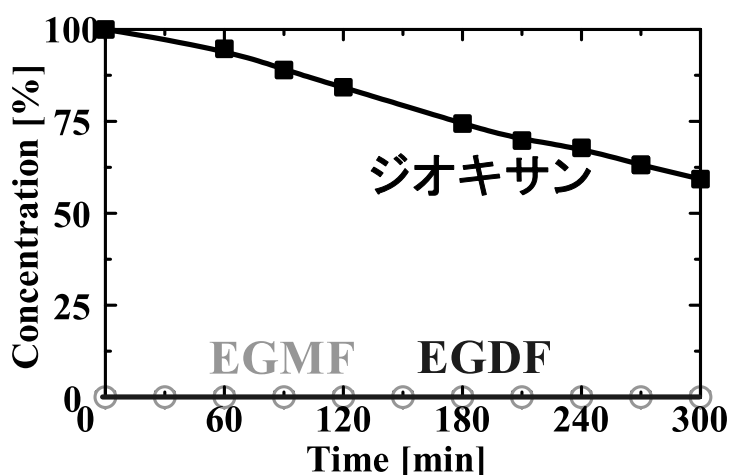
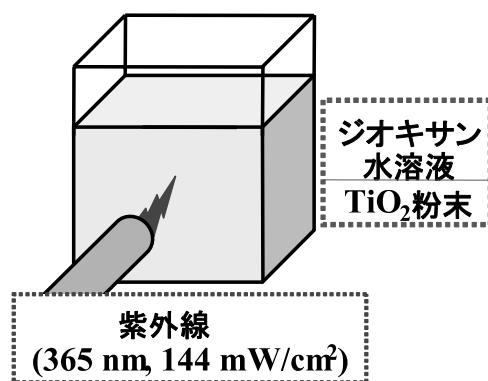
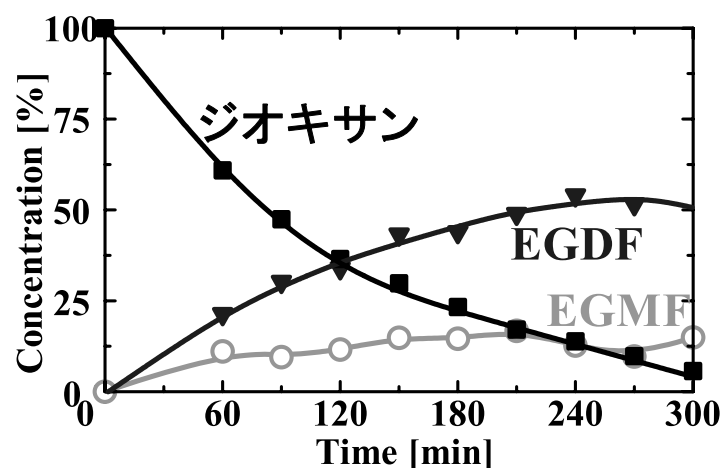


図2

(10^{-4} mW/cm²オーダー)と比較してもはるかに小さい。実際の分解実験の1/1000の濃度であるとしても、紫外線として検出される濃度は極僅かといわざるを得ない。先の分解実験においてEGDFが検出されなかった事実と考え合わせると、少なくともこの実験系での

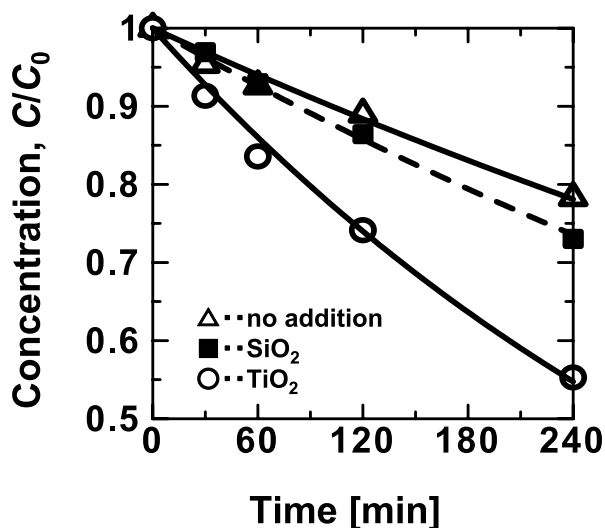


図 3

酸化チタンの優位性は、ソノルミネッセンスによる光触媒作用に帰結することは困難と判断できる。

そこで我々は外部からの冷却を止め、超音波照射下における純水の温度上昇を、酸化チタンとシリカの各粉末の添加の有無で検討した。この際、事前に酸化チタン粉末を水素気流中で500℃で還元処理した粉末も作製し、同様の実験を行った。添加条件や超音波照射前の脱泡条件は分解実験と同様である。水素還元した酸化チタンはややグレーがかかった色をしていたが、還元処理後も比表面積はほとんど変わらなかった(9m²/g)。結果を図5に示す。

水中で消費される超音波のエネルギーと温度上昇との間には以下のような関係式があることが知られている²³⁾。

$$W = (dT/dt)C_p w,$$

ここで dT/dt は水温上昇率、 C_p は比熱、 w は質量である。 SiO_2 、 TiO_2 、水の各比熱から、この各系での熱容量を計算し、初期の5分間での温度上昇から、この間に消費された超音波のエネルギーを計算すると、粉末未添加の純水系では6.4W、シリカ添加系(100g

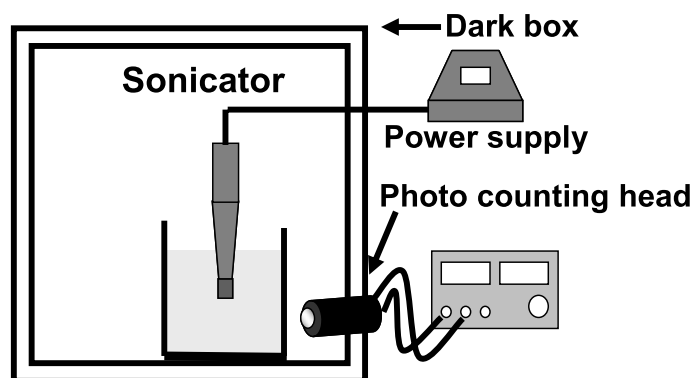
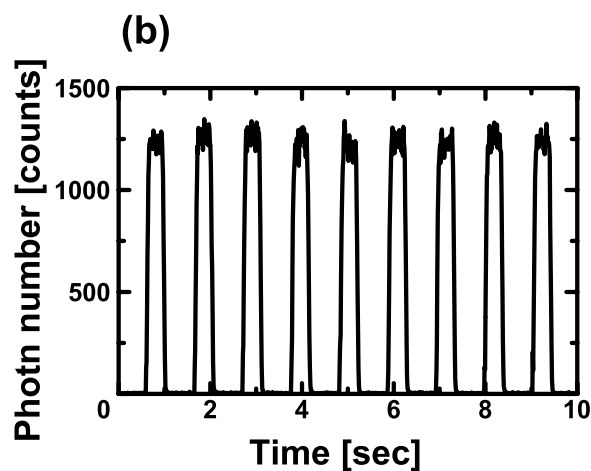
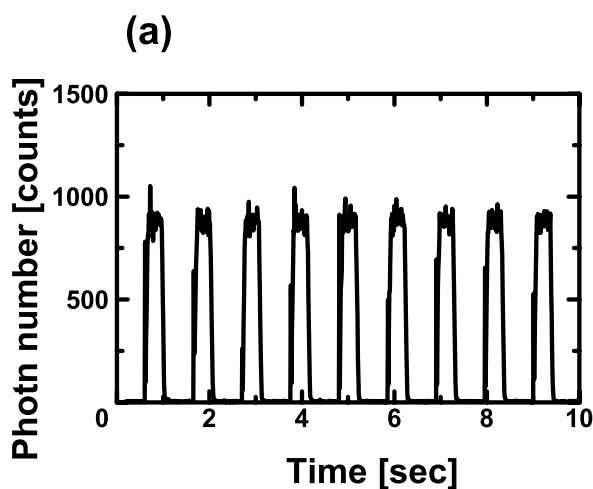


図 4

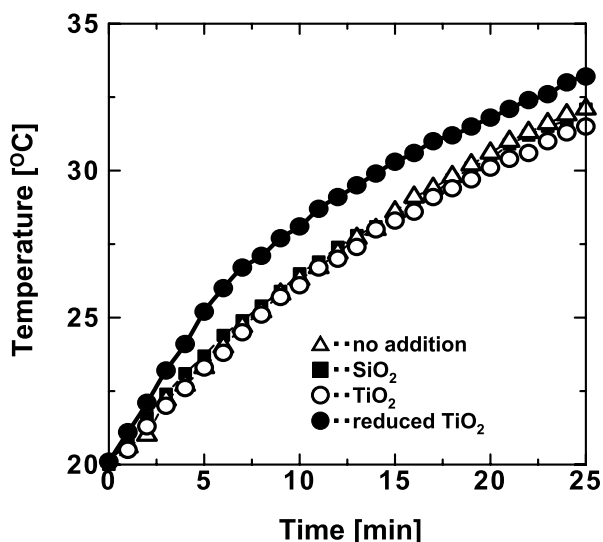


図 5

water + 20g SiO₂) では 7.0W, 酸化チタン添加系 (100g water + 20g TiO₂) では 4.2W となった。この結果は、酸化チタン添加系においては、何らかの吸熱過程が存在することを示唆しており、先に述べたように、Mizuguchi らの酸化チタンの熱励起が関与している可能性が考えられる。

特筆すべきことは水素還元処理により作製した酸化チタン粉末の添加系において水温上昇が大幅に加速されることで、この系では初期の 5 分間で消費された超音波のエネルギーは 10.5W であった。水素還元を行うことにより酸化チタンの表面でチタンが還元され、酸素欠陥濃度が増加する。色の変化はキャリアである電子の濃度増加を反映するものである。このことは表面の酸素欠陥濃度がキャビテーションの発生量と結びついていることを示している。この還元酸化チタンを用いて前記と同様の分解実験を行った結果を図 6 に示す。反応速度定数は酸化チタン添加系での値の 1.6 倍になり、反応効率が大幅に増加することが明らかになった。

Lawless らが提唱する OH ラジカルの酸化チタン表面での長寿命化の効果については、未だ十分な検証は出来ていないが、分解実験の際に OH ラジカル捕捉剤であるアクリルアミドを系に添加したところ、シリカ添加系、酸化チタン添加系とも反応速度定数がほぼ同じ割合で減少することは判っている。アクリルアミドのシリカや酸化チタンへの吸着はほとんどないことから、酸化チタン表面上で OH ラジカルが {TiO₂ + ·OH} といった形で準安定的に存在することが、酸化チタンのソノケミカル反応の促進に寄与しているとは

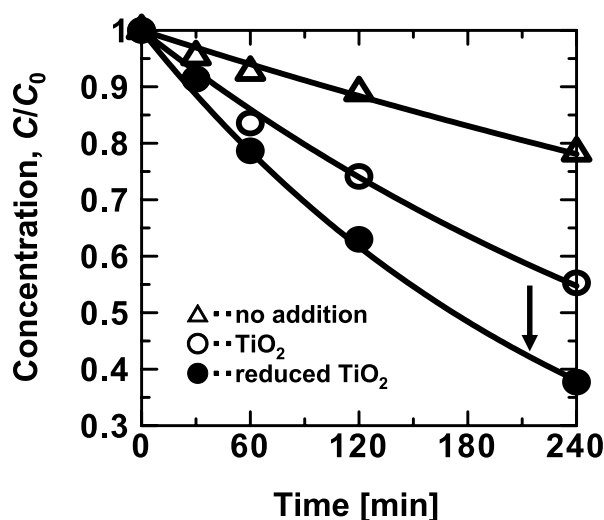


図 6

いまのところ考えづらい。この点については、更に詳しい調査が必要と思われる。

以上のような知見を基に総合的に考えると、今回の実験条件下において酸化チタン添加系がソノケミカル反応を促進する理由として、光触媒作用の寄与はほとんど無く、酸化チタンの熱励起と、intrinsic な酸素欠陥に起因すると思われるキャビテーションの核生成効果は可能性が高いと判断できる。現在のところ酸化チタンの欠陥構造はルチルに関しては様々な報告があるが、純粋なアナターゼにおける intrinsic な欠陥の報告は必ずしも多くない。酸化チタン添加の有効性をより詳細に検討するには、各種の不定比化合物や半導体と酸化チタンとの添加効果の比較を表面欠陥と関連付けて進める必要があろう。

5. おわりに

粉末の添加による超音波照射の促進効果は学術的に興味深いだけでなく、光触媒では対応できない暗所や生体内で、有害物の分解や抗菌、抗癌治療を行える可能性があり、産業上も重要である。この効果については周波数による違いも考えられ、今後の研究の進展に期待するところが大きい。従来は反応化学的視点からの検討が主体であったが、今後この技術が実用化にまで昇華するためには、この現象に関する物質科学の面からの研究も重要と思われる。作用機構とそれを支配する因子を明らかにし、本技術に対して最適な材料、オペレーション条件を確立するための知見が更に蓄積されることが望まれる。

今後の研究の見通し

粉末の添加による超音波照射の促進効果は、これまで光触媒では対応できなかった暗所や、生体内で、有害物の分解や抗菌、抗癌治療などを行える可能性があり、学術上興味深いだけでなく、産業上においても重要である。

この効果については周波数を初め、適用条件や物質（組成、欠陥構造、結晶構造、粒子径等）による効果の違いが考えられ、今後の研究の進展に期待するところが大きい。

現在、他の不定比化合物に関しても検討を展開しており、酸化亜鉛に関しては類似の傾向が得られつつある。しかしながら同じ n 型半導体であるチタン酸ストロンチウムでは、効果が得られていない。今後それらの結果を整理した上で、酸化物固体表面の欠陥構造と超音波の作用に関する理論体系と設計概念を構築していきたいと考えている。

謝 辞

ここで紹介した研究の一部は、財団法人ホソカワ粉体工学振興財団の助成を受けて行われた。ここに記して感謝の意を表する。

参考文献

- 1) M. R. Hoffmann, I. Hua, R. Hochemer, *Ultrason. Sonochem.* 3 (1996) S163.
- 2) J. Peller, O. Wierst, P. V. Kamat, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1926.
- 3) M. A. Beckett, I. Hua, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3944.
- 4) A. Keck, E. Gilbert, R. Köster, *Ultrasonics* 40 (2002) 661.
- 5) H. Sekiguchi, Y. Saita, *J. Chem. Eng. Jpn.* 34 (2001) 1045.
- 6) T. Tsujiuchi, *Materials Integration* 18 (2005) 7 [in Japanese].
- 7) M. Kubo, K. Matsuoka, A. Takahashi, N. Shibasaki-Kitakawa, T. Yonemoto, *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 263.
- 8) L. A. Crum, *Nature* 278 (1979) 148.
- 9) H. B. Marschall, K. A. Mørch, A. P. Keller, M. Kjeldsen, *Phys. Fluids* 15 (2003) 545.
- 10) M. F. Dadjour, C. Ogino, S. Matsumura, N. Shimizu, *Biochem. Eng. J.*, 25 (2005) 243.
- 11) M. Kubo, R. Onodera, N. Shibasaki-Kitakawa, K. Tsumoto, T. Yonemoto, *Biotech. Prog.* 21 (2005) 897.
- 12) 中島章, 金属, 75[3], 24-31 (2005).
- 13) H. Ogi, M. Hirao, M. Shimoyama, *Ultrasonics* 40 (2002) 649.
- 14) J. Mizuguchi, T. Shinbara, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 3514.
- 15) Y. T. Didenko, W. B. McNamara, K. S. Suslick, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 19783.
- 16) D. Lawless, N. Serpone, D. Meisel, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5166.
- 17) "Introduction to Ceramics" ed. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, A Wiley-Interscience Publication, New York, 1976, pp.158.
- 18) 「ファインセラミックス事典」ファインセラミックス事典編集委員会編, 技法堂出版, 1987, pp.307.
- 19) R.R. Hill, G.E. Jeffs, D.R. Roberts, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 108 (1997) 55.
- 20) V. Marino, P. Calza, C. Minero, E. Pelizzetti, M. Vincenti, *Chemosphere*, 35 (1997) 2675.
- 21) A. Nakajima, M. Tanaka, Y. Kameshima, and K. Okada, *J. Photochem. Photobiol. A*, 167, (2004) 75.
- 22) M. A. Beckett, I. Hua, *Environ. Sci. Tech.*, 34 (2000) 3944.
- 23) J. P. Lorimer, T. J. Mason, K. Fiddy, *Ultrasonics* 29 (1991) 338.

導電性ペースト用ナノ粒子分散金属粉体の設計と評価

Design and evaluation of metal powder with nano-particles for electrical conductive paste

06126

研究代表者 大阪大学接合科学研究所 准教授 西 川 宏 Hiroshi Nishikawa

Electrical conductive adhesives (ECAs) are being investigated for the use in microelectronics packaging as a lead-free solder substitute due to their advantages such as low bonding temperature and simple process. However, high resistivity and poor mechanical behavior may be the limiting factors for the development of ECAs. Conventional ECAs are composed of micro-sized filler metal and polymer matrix. Currently the conductivity of the ECA is considered to be generated by small contacts formed among the micro-sized particles during the curing process and by the tunneling effect. In this study, a new class of ECA, composed of nano-particles and micro-particles in epoxy resin, was designed and developed. Especially, the effect of the addition of nano-particles on the electrical resistivity of ECA was investigated and the configuration of nano-particles and micro-particles was observed by using scanning electron microscopy. As a result, it was found that, when nano-particles were added into the ECA filled with micro-particles, the addition of a small amount of nano-particles helps to get lower electrical resistivity of ECA. Namely, some nano-particles were aggregated and acted as bridges between micro-particles. Then the contact points between micro-particles and electrical path were increased and the electrical resistivity of ECA was eventually decreased.

研究の目的

近年の電気・電子機器においては、小型化・軽量化・高性能化が進んでおり、その進展速度には目覚ましいものがある。このようなエレクトロニクス製品の実装・組立工程においては、信頼性向上の観点から、はんだ付に代表される微細接合技術は欠くことの出来ない要素技術となっている。

またEUでの2006年7月のRoHS規制施行による接合材料の本格鉛フリー化から3年が経過し、鉛フリーはんだ実装技術は成熟期に入ってきたと言える。現在では、国内外でSn-Ag-Cu系の鉛フリーはんだが最も汎用的な鉛フリーはんだとして認知されているが、Sn-

Pb共晶はんだよりも融点が高いなどいくつかの問題点も残したままとなっている。その一方で、耐熱性の低い部品や液晶ディスプレイなど熱に弱いデバイス向けの接合用材料としては、鉛フリーはんだよりも低温で実装が可能な導電性接着剤が注目を集めている¹⁻⁵⁾。導電性接着剤は、主に高分子材料をベース樹脂とし、導電性フィラーを樹脂中に分散させた複合材料であるが、従来までのものははんだ材料に比べて、基板との接続信頼性や長期導電性確保の観点からは十分なものではなく、適用範囲がかなり限定されていることから、近年、より広範囲での使用を目的として信頼性向上に向けた検討がおこなわれている⁶⁻⁸⁾。また導電性フィラーには、マイクロサイズの銀粒子の採用がほとんど

であり、その含有量は多くの場合、経験的に決定されてきた。したがって本研究では、バルク金属よりも融点の低いナノ粒子を利用し、これまでにない導電性フィラーの設計をおこなうことで、ナノ粒子が与える影響を明確にしながら、導電性接着剤の特性向上を目指す。

研究成果の概要

1. 実験方法

本実験で試作した4種類の導電性接着剤の概要を表1に示す。金属フィラーの合計添加量を92mass%で一定とし、マイクロサイズの球形銀粒子（以下、マイクロAg粒子）とナノサイズの銀粒子（以下、ナノAg粒子）の混合割合を変化させた。使用した粒子の平均粒径は、マイクロAg粒子で3 μm 、ナノAg粒子で5 nm程度である。導電性接着剤Aの場合には、マイクロAg粒子のみであり、導電性接着剤B, C, Dの場合には、マイクロAg粒子を減量し、ナノAg粒子をそれぞれ2 mass%, 4 mass%, 8 mass%添加した。金属フィラー以外の条件については一定とし、ベース樹脂にはエポキシ系樹脂を使用した。

特に本実験においては、各導電性接着剤の導電性を体積抵抗により評価することとした。評価用試料としては、試作した接着剤を図1に示すようにFR-4基板上にメタルマスクを用いて一定の形状（25×5×0.2mm）に塗布し、オーブンで硬化させたものを用いた。硬化条件は、予備実験としておこなった示差走査熱量（DSC）測定の結果から、硬化温度200℃、硬化時間1hで一定とした。また体積抵抗は、直流4端子法により硬化後の試料の電気抵抗を測定した後、形状測定をおこない、体積抵抗を算出した。硬化後の導電性接着剤の表面外観や内部構造については、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察をおこなった。

Table 1 Ratio of micro- and nano-particles in conductive adhesives after curing

Conductive adhesive	Micro-particle (mass%)	Nano-particle (mass%)	Resin
A	92	0	Epoxy
B	90	2	
C	88	4	
D	84	8	

2. 実験結果及び考察

2.1 導電性接着剤の外観と粒子分布

各導電性接着剤の表面外観についてSEMを用いた観察をおこなった。得られた典型的な表面外観写真を図2に示す。導電性接着剤の硬化条件は、200℃、1hで一定である。硬化した後の導電性接着剤Aの場合には、金属フィラーがマイクロAg粒子のみであるが、粒子同士が密接しており、おおよそ密に詰まっていることがわかる。一方、導電性接着剤B, C, Dの場合には、ナノAg粒子が増える、すなわちマイクロAg粒子が減るにしたいが、金属フィラーの合計量は一定であるものの、マイクロAg粒子間に空隙が増える傾向にあることがわかる。マイクロAg粒子自体の減少量は数2～8 mass%の範囲であるが、マイクロAg粒子間の空隙は増加傾向にあり、マイクロ粒子の減少と空隙の増加には明確な関係がみられた。また特に導電性接着剤B, CのSEM写真からわかるように、マイクロAg粒子

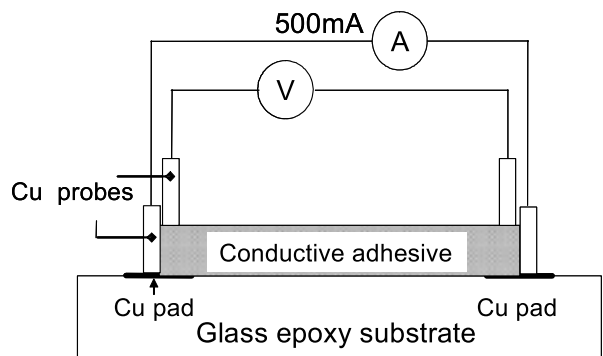


Fig.1 Schematic diagram of a test piece for four-point probe method.

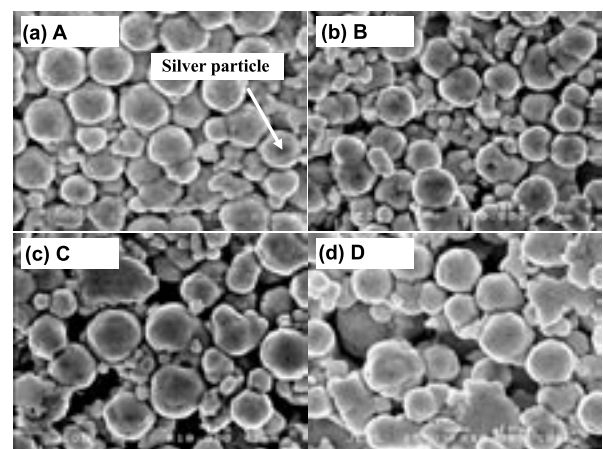


Fig.2 SEM images of surface morphology for conductive adhesives A-D after curing. (Curing temperature: 200℃, curing time: 1h)

間の空隙にはナノAg粒子が凝集したためにできたとあろう数百nmサイズの粒子が多数存在していた。しかしこのような凝集した粒子がマイクロ粒子間の空隙を埋めるには至っていない。以上のように、マイクロAg粒子とナノAg粒子の混合割合が数mass%程度変化するだけで、硬化後の導電性接着剤の表面外観は大きく変化することがわかり、導電性接着剤の導電性にもおおきな影響を与えていることが予想される。

ナノAg粒子の添加が導電性接着剤内部の粒子分布に与える影響を検討するために、マイクロAg粒子間を中心に詳細な観察をおこなった。各導電性接着剤について、典型的な粒子間の様子を図3に示す。図3(a)からわかるように導電性接着剤Aの場合、マイクロAg粒子間で接触しているところとギャップが形成されているところがそれぞれ観察された。図3(b)に示すナノAg粒子が2 mass%含有されている導電性接着剤Bの場合には、マイクロAg粒子表面にナノAg粒子が凝集している様子やナノAg粒子がマイクロAg粒子間のギャップ部分に凝集することにより、マイクロAg粒子同士がつながれているような様子が観察された。またナノAg粒子が4 mass%含有されている導電性接着剤Cの場合にも同様な様子がみられ、図3(c)に示すように、ナノAg粒子の凝集体により、比較的幅の広いマイクロAg粒子間でも橋架け構造が形成されていることがわかる。一方、導電性接着剤Dの場合には、図3(d)に示したようにマイクロAg粒子間の空隙が広いことから、マイクロAg粒子間をナノAg粒子の凝集体がつなぐような構造はあまり観察されず、ナノAg粒子が凝集しながらマイクロAg粒子表面に単に付着している様子が多くみられた。このようなこと

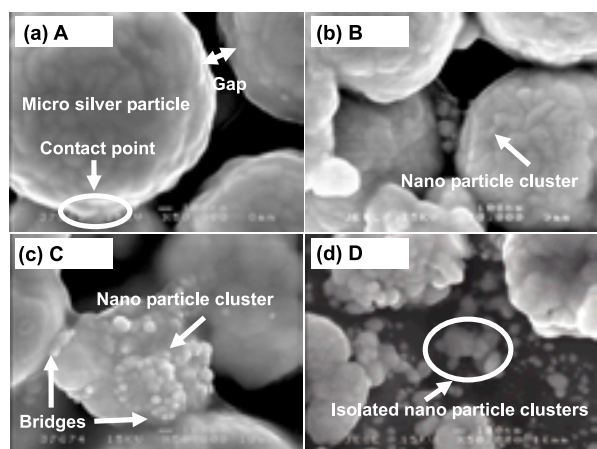


Fig.3 Enlarged internal morphology of conductive adhesives A-D.

から、ナノAg粒子添加が導電性接着剤内部の粒子分布に与える影響については、ナノAg粒子が適量添加されている場合にはマイクロAg粒子間を接続し良い効果が得られるものと考えられるが、マイクロAg粒子を減らし過ぎた場合、ナノ粒子の影響がみられなくなるものと考えられる。

図4に硬化直後の導電性接着剤A, B, C, Dの体積抵抗の測定結果を示す。図4は、ナノ粒子の割合と体積抵抗の関係について示している。マイクロAg粒子のみの導電性接着剤Aに比べて、ナノAg粒子が2 %含有されている導電性接着剤Bの場合には、体積抵抗は40%以上低下しており、ナノ粒子添加の良い効果が現れている。しかし、ナノAg粒子の割合が4 %, 8 %と増加するにしたがい、体積抵抗は増加に転じている。これらの原因は、図2, 図3の導電性接着剤の観察結果からもわかるように、ナノAg粒子の増加に伴って、マイクロAg粒子の量は減少することから、マイクロAg粒子間の空隙は増加傾向にあり、ナノAg粒子の凝集した数百nmサイズの粒子が存在するものの、マイクロ粒子間の空隙を埋める、またはマイクロ粒子間に橋架け構造を形成するには至らなかったためと考えられる。図5(a), (b)にそれぞれの状況のイメージ図を示す。図5(a)は、ナノ粒子がマイクロ粒子間のギャップ部分に凝集することにより、マイクロAg粒子同士がつながり、良好な電流パスが形成される場合であり、図5(b)は、マイクロAg粒子間の空隙が広く、マイクロ粒子間をナノAg粒子の凝集体がつなぐような構造とならない場合のイメージである。

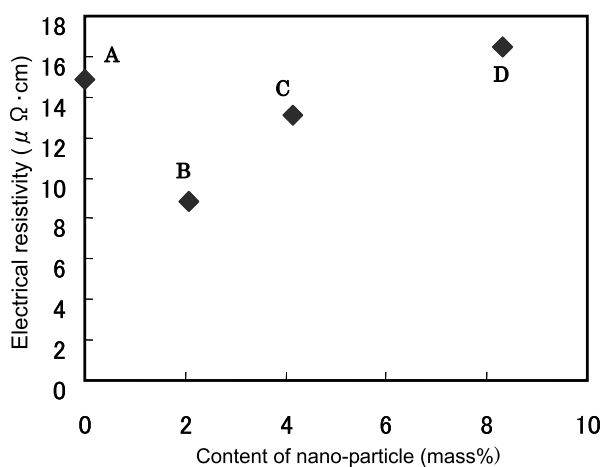


Fig.4 Relation of electrical resistance and silver nano-particle content.
(Total silver content: 92mass%, curing condition: 200°C, 1 h)

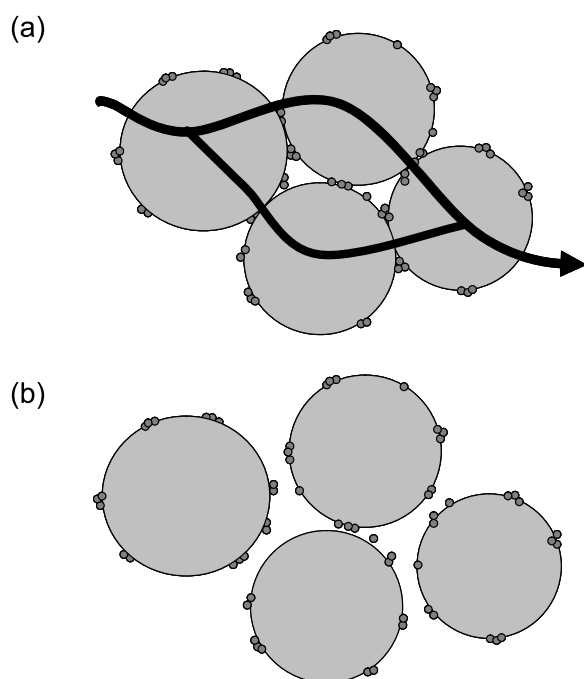


Fig.5 Scheme of role of nano-particles among the micro-particles in conductive adhesive.

従って、マイクロサイズの金属フィラー中に、適切な量のナノ粒子を添加した場合には、ナノ粒子がマイクロ粒子表面やマイクロ粒子間のギャップ部分に凝集することにより、マイクロ粒子同士をつなぐ役割を果たし、導電性接着剤全体の体積抵抗をより低下させることが可能であることが明らかになった。

今後の研究の見通し

本研究では、導電性接着剤の導電性フィラーとしてマイクロ粒子に代えて、数%のナノ粒子を添加し、導電性に与える影響について検討をおこなった結果、あ

る一定の成果は得られた。しかし、このような方法は、上手くマイクロ粒子の間にナノ粒子が集合することなどが必要であり、効果を発揮するには添加の方法などが難しく、効率も良くないと考えられる。今後は、マイクロ粒子表面に事前にナノ粒子を付着させるなど、より確実かつ効率的にナノ粒子の効果を発揮できる手法について研究をおこなっていく予定である。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、大阪大学接合科学研究所の竹本正教授には有意義なご助言、議論をいただいた。ここに謝意を記す。

参考文献

- 1) J. Liu: International Journal of Adhesion & Adhesives, 16(1996), pp.285-287.
- 2) K. Suzuki, O. Suzuki and M. Komagata: IEEE transactions on components, packaging, and manufacturing technology-Part A, 21(1998), pp.252-258
- 3) D. Lu and C.P.Wong: International Journal of Adhesion & Adhesives, 20(2000), pp.189-193.
- 4) M. G. Perichaud, J. Y. Deletage, H. Fremont, Y. Danto and C. Faure: Microelectronics Reliability, 40(2000), pp.1227-1234.
- 5) W.J. Jeong, H. Nishikawa, H. Gotoh and T. Tadashi: Materials Transactions, 46 (2005), pp.704-708.
- 6) H. K. Kim and F. G. Shi: Micro: Microelectronics Journal, 32 (2001), pp.315-321.
- 7) H. Jiang, K-S. Moon, J. Lu and C.P. Wong: Journal of Electronic Materials, 34 (2005), pp.1432-1439.
- 8) F.M. Coughlan and H.J. Lewis: Journal of Electronic Materials, 35 (2006), pp.912-921.

カーボンナノチューブによる粉体表面均質被覆法と応用

Composite powders coated with un-bundled CNTs and their application

07102

研究代表者 大阪大学接合科学研究所 特任研究員 梅 田 純 子 Umeda Junko

In this study, the advanced coating process of un-bundled CNTs on metal powders has been established by using surfactant solutions containing CNTs. When applying the process to sponge titanium powders to prepare the CNT-Ti composite ones, the extruded titanium composite reinforced with CNTs and in-situ formed TiC nano-particles showed extremely high tensile strength and reasonable ductility.

研究目的

これまでにカーボンナノチューブ（CNT）の高強度・高剛性、高熱伝導性、水素吸蔵能といった優れた物理的特性を利用した素形材の複合化機能設計が試みられているが、ナノ構造に起因した炭素原子間のファンデルワールス力によるCNTの凝集現象が材料欠陥となり、逆にCNT分散素形材の特性低下を招く。そこで本研究では、上記の凝集現象を解消すべく、界面活性剤の両親媒性を利用して溶液中にCNTを単体状態で分離・分散させるプロセスを開発し、金属粉体表面へのCNT被覆による複合化機能設計を構築する。その適用例として、CNT単分散によるチタン粉体固化材の強化機構の解明、ならびに多孔質シリカ粒子へのCNT被覆とマグネシウム粉体との複合化による摩擦摺動現象の解析を行う。

研究成果の概要

1. CNT凝集体緩和の必要性和単分散化

CNTは既存の炭素系物質の特性を超越した優れた熱・電気および力学特性¹⁾を有した日本発の新素材²⁾

であることから、国内でも製造方法に関する研究開発に加え、その特性・機能の利用に関して幅広い分野での研究が盛んに進められている³⁾。なかでも、CNTと樹脂あるいは金属との複合化による機能転写に関する研究が精力的に行われているが、本研究が対象とするCNT分散金属基複合材料の創製においても、CNTの易凝集性が極めて大きな問題となる。例えば、一般的な溶解・ casting プロセスにおけるCNTの複合化に関して、両者の比重差による分離（不完全分散）や酸化による性能劣化などの問題がある。ゆえに、大半が金属粉体を出発原料とする粉末冶金法の利用が基本である⁴⁻¹²⁾。なかでも比較的簡便な分散方法として、回転ボールミルや遊星ボールミルなど機械的な粉砕加工法を用いた金属粉末へのCNTの均一分散化¹³⁾が試みられている。しかしながら、長時間の粉砕加工に伴うCNTの損傷や不純物の混入に加え、本来のCNTの凝集体形成の要因である最表面炭素原子間のvan der Waals引力によって混合処理後に再凝集現象を誘発する。その結果、CNTの優れた機能・特性を金属素形材に転写する以前に、凝集部による材料欠陥を伴うといった問題がある。したがって、複合化プロセスによってCNTの持つ本来の特性を付与するには、凝集体を解消してCNTを1本ずつ独立した状態（＝単分散

化)で金属粉体と混合する必要がある。つまり、根幹原因となるvan der Waals引力の解消を如何にして実現するかが本研究の最大の課題といえる。このような考えに基づいた研究として、例えば、CNTと金属イオンとの間で単分子レベルにまで均一化する方法¹⁴⁾やフッ化水素酸処理によりCNT表面を化学修飾して上記の引力を減少する方法⁷⁾、さらには金属粉末とCNTのスラリー混合体の熱分解による金属粉末中へのCNTの均一分散¹¹⁾など、様々な複合化技術に関する研究が行われている。しかしながら、いずれのプロセスにおいてもCNT凝集体の完全な消滅は困難であり、結果として理論値に相当する著しい特性向上には至っていない。

そこで、本研究では、北海道大学・古月文志教授の指導の下、水分散プロセスを基本とした両性イオン界面活性剤の両親媒性(親水性・疎水性)を利用したCNTの孤立単分散化技術の検討を行った。ここでは、陽イオンと陰イオン間での引力が上記のCNT間で作用するvan der Waals引力を超えることと、CNTが疎水性(親油性)を有することに着目し、両性イオン界面活性剤によるCNT表面の化学的修飾プロセスを検討した。具体的には、Fig.1に示すように親油性を有する界面活性剤のTail部が水溶液中でCNTと結合し、親水性のHead部がそれと対向配列する。その際、Head部が $+/ -$ の電荷を有することで静電気引力が作用し、凝集状態にあるCNT(bundled CNTs)が分離される。その結果、CNTの凝集体は解消され、CNTが1本ずつ存在する、いわゆる孤立単分散状態(unbundled CNTs)が形成される。

一例として、約1%濃度の界面活性剤を含む蒸留水に多層CNTを重量比で1%混合した際の分散状態を

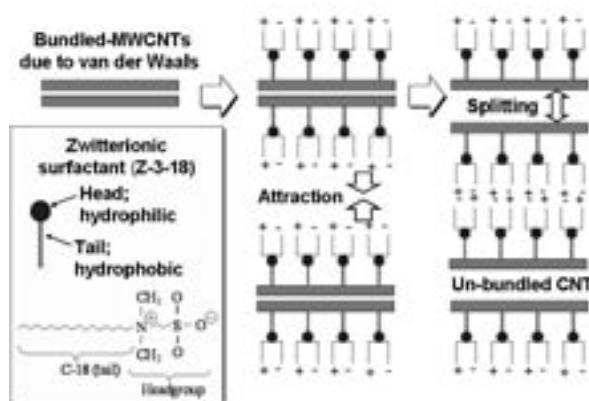


Fig.1 Schematic illustration of splitting bundled CNTs by using surfactant solutions.

原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope; AFM)を用いて観察した結果をFig.2に示す。ろ紙上で乾燥した後に観察したことで濃化したCNT同士は近接しているものの、凝集状態にあったCNTは1本ずつに解れた状態となり、単分散状態を形成していることがわかる。

そこで、本プロセスを用いて金属粉体表面を単分散CNTによって被覆することを試みた。対象とする金属粉末として、比較的粗粒なスポンジ純チタン粉末(粒径1~3mm)を準備し、またCNTとしてはベルギー・ナノシル社製多層チューブ(直径9~11nm, 全長1~2μm)を用いた。CNT単分散水溶液は3-(N,N-ジメチルステアリルアンモニオ)プロパンスルホネートを主成分とする両性イオン界面活性剤を含む水溶液中に上記の多層CNTを3mass%添加し、超音波振動によりCNTの攪拌・均一分散処理を施した。この水溶液中に上記のチタン粉末を300s浸漬するが、その過程でCNTは金属粉末表面に転移する。そして水切りした試料粉末を恒温槽内で大気乾燥することで粉末表面に付着する水分を蒸発・除去した。その状態での粉末表面でのCNTの分散状態を観察した結果の一例をFig.3に示す。CNTは凝集体を形成することなく、1本ずつが独立して表面に存在していることが確認できる。よって、両性イオン界面活性剤によるCNT単分散水溶液を用いた粉体表面へのCNTの均一被覆は有効な手法といえる。

ただし、CNTの単分散化に必須となる界面活性剤は、固形皮膜として金属粉末表面に残存する。通常、金属粉末を冶金的に結合・固化するには、金属元素の固相拡散現象を利用した焼結法を利用するが、このよ

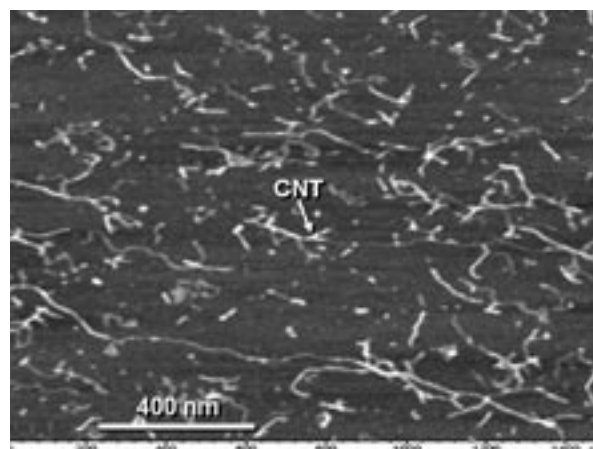


Fig.2 Atomic force microscopy observation on unbundled CNTs via wet process.

うな高分子固形皮膜は金属粉末間の原子拡散を阻害し、粉末3重点での空隙（欠陥）形成を容易とする。また粉末間での固相拡散の促進に際しては、高温にて加熱保持するが、その過程で高分子膜の熱分解時に発生するガスが材料内部に空隙を形成し、粉体同士の結合強度の低下を誘発する。したがって、粉末の焼結固化に際して表面に存在する高分子皮膜を完全に分解・除去する必要がある。そこで、示差熱量・熱重量測定装置（TG-DTA）を用いて皮膜の熱分解挙動を評価した。金属粉末に対してCNTを含む界面活性剤の固形皮膜と、界面活性剤皮膜のみをコーティングした試料を調査した。アルゴンガス雰囲気（流量10ml/min.）で昇温速度10℃/min.の割合にて常温から700℃まで加熱した際の各試料の重量変化をFig.4に示す。界面活性剤を含むことでいずれも250℃付近から重量減少を示し、約440℃で一定重量に達する。この結果は固形皮膜の熱分解に対応しており、440℃以上で熱分解が完了することを示唆している。また熱分解に伴い発生するガスは界面活性剤の主元素であるC,H,Oから構成されていることから還元雰囲気での熱処理がより有効であると考えられる。そこで、界面活性剤の固形皮膜を対象にAr-20% H_2 混合ガス雰囲気下での熱処理（550℃×3.6ks）前後における試料中の全炭素含有量をICP発光分光分析により調査した。その結果、熱処理前では全炭素量0.013mass%に対して還元雰囲気での熱処理後では0.003mass%にまで減少しており、温度および雰囲気を管理することで界面活性剤の高分子皮膜を完全に熱分解できる。一方、酸化雰囲気において熱処理を施した場合、CNTの先端部が球状構造を呈する

と同時に、針状部分においては長手方向に対して円周状の凹凸が確認され、酸化による幾何学的な変化（変質）を誘発した。よって、高分子膜の熱分解に際しては、上述した還元雰囲気あるいは真空雰囲気の適用が望ましい。

2. 無機粉体と単分散CNTとの複合化

先ず、上述したスポンジチタン粉末表面をCNTで被覆した複合粉体を焼結固化した際の力学特性に関する調査結果を以下に述べる。スポンジチタンは純チタン粉末を製造する際に使用する原料であり、精錬工程を経て不純物を除去する。ゆえに、極めて安価な材料であるものの、塩素（Cl）やシリコン（Si）、鉄（Fe）などの不純物を1～2 mass%程度含み、精錬後の純チタンに比べてその強度は50～60%程度となる。よって、本研究では、このような安価な原料に微量のCNTを複合化することでその特性を顕著に向上できれば、機能と経済性を両立できる新たなチタン材料の創製が可能であると考えた。実験手順として、水溶液中のCNT含有量を1 mass%および3 mass%とした分散液を準備し、各水溶液にスポンジチタン粉末を浸漬することでCNT被覆量が異なる複合粉体を作製した。それぞれのCNT-Ti複合粉体を内径φ42mmの黒鉛型に充填し、放電プラズマ焼結装置にて 1×10^{-4} Pa以下の真空度で焼結温度800℃、圧力30MPa、保持時間1.8ksにて焼結を施した。CNT分散チタン基焼結体について赤外線ゴールドイメージ炉を用いてアルゴンガス雰囲気中で1000℃にて300s加熱保持した後、直ちに

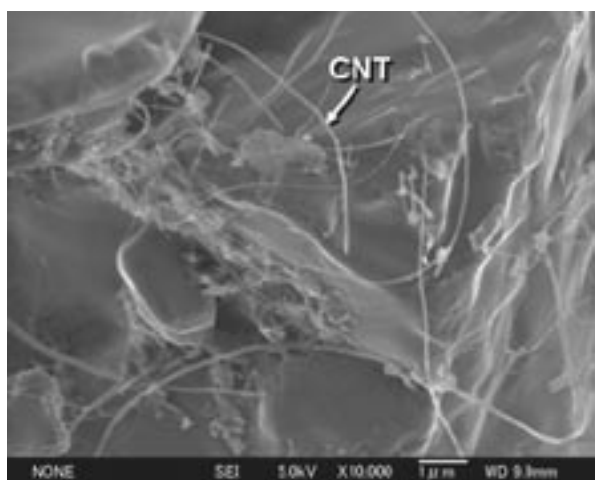


Fig.3 SEM observation on sponge titanium powder coated with un-bundled CNTs.

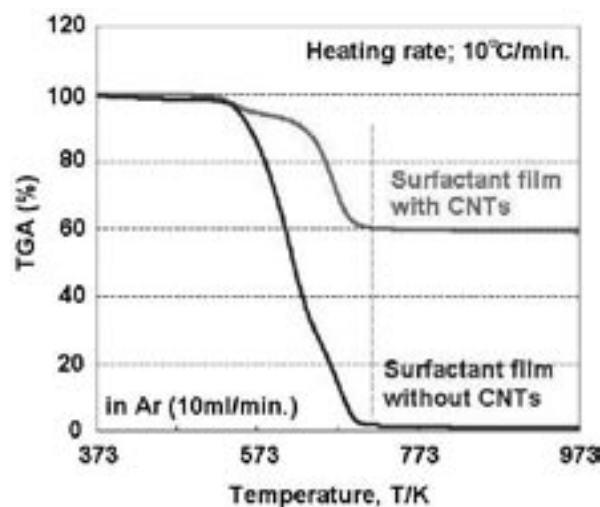


Fig.4 TGA results of metal powder coated with surfactant films and those containing CNTs.

熱間押出固化（押出比37）を行った。押出材に関してXRDによる相同定および常温引張試験を行い、力学特性を評価すると共に破断面のSEM観察により強化機構を考察した。まず、Fig.5に引張試験における応力-歪曲線を示す。定量分析により測定した押出材中の全炭素量をCNT含有量として同図中に示した。CNTを含まないスポンジチタン粉末の焼結押出材は、最大引張強度が358MPaとなり、従来から報告されている値と一致した。これに対して0.04mass%のCNTを含むことでその値は491MPaとなり、更にCNT含有量が0.64mass%の場合には603MPaに達した。同様に構造材料の設計に際して重要な0.2%耐力値（降伏強度）においても、CNT無添加材（0%）に対して2倍以上にまで向上することを確認した。0.64mass% CNTを含む引張試験片における微小領域での破断面観察結果をFig.6に示す。CNT単体も観察されるが、焼結過程で合成した直径200~300nmの炭化チタニウム（TiC）微粒子が存在しており、その周辺に放射状にCNTが確認される。このような組織形態を有することで、引張試験での応力負荷状態においてTiC粒子がCNTとTi素地の間での応力を伝達する役割を担う結果、前述のような高強度特性が発現したと考えられる。

次に、CNTのベアリング効果¹⁵⁾を利用した金属基複合材料の摩擦摺動特性に関する調査結果を以下に述べる。ここでは、多孔質構造を有する粉砕由来の非晶質シリカ粒子¹⁶⁾を担持体とし、この内部ならびに表面にCNTを浸透・被覆した複合粉体を準備し、マグ

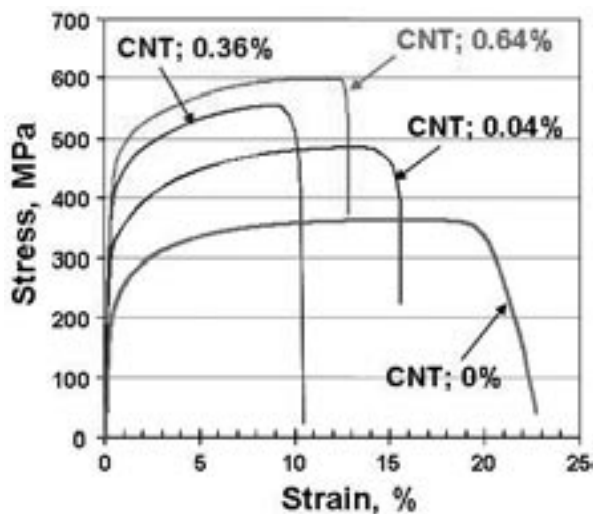


Fig.5 Stress-strain curves of extruded titanium composites reinforced with CNTs and TiC nano-particles.

ネシウム粉末との複合化によりCNT/SiO₂粒子分散マグネシウム基複合焼結材料を作製する。その摩擦摺動特性に及ぼすCNT含有量の影響を調査した。多孔質シリカ粒子（平均粒径12.6μm, 比表面積187m²/g）を準備し、これを濃度1 mass%のCNT分散水溶液に浸漬した後、80℃にて大気乾燥してCNT-SiO₂複合粉体を作製した。粉砕由来シリカは鉱物シリカと異なり、表面に-OH基を有しており、水溶液中で大きな負のゼータ電位（-61.8mV/pH=8.28）を示す。この電位特性により表面に+/-の電荷を有するCNTはシリカの表面のみならず内部にまで浸透し、安定かつ均一に付着するものと考えられる。SEMによる複合粉体の外観ならびに表面観察結果をFig.7に示す。

CNTは再凝集することなく、単分散状態でSiO₂粒子間に存在する。このようにして得られた複合粉体と純マグネシウム（Mg）粉末粒子（純度98.8%, 平均粒径182μm）を混合するが、ここでは複合粉体の配合比率を全体の0, 5, 10mass%の3水準とした。各混合粉末を常温にて圧縮成形して直径45mmの圧粉体を作

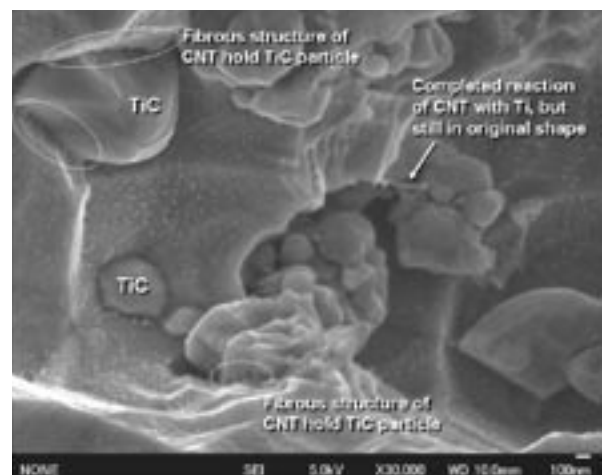


Fig.6 SEM observation on extruded titanium composites reinforced with 0.64mass% CNTs fabricated via wet process.

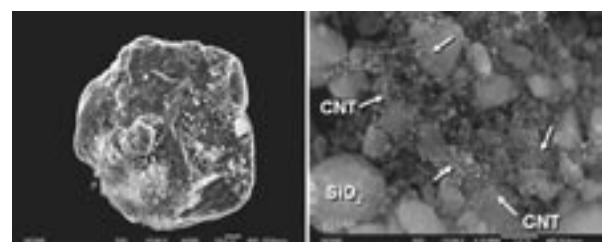


Fig.7 Granulated amorphous and porous silica particles coated with un-bundled CNTs via surfactant solution dispersion process (CNT-SiO₂ hybrid particles).

製し、放電プラズマ焼結により550℃にて焼結・緻密化した。なお、示差熱量分析結果よりSiO₂粒子は450℃付近からMgとの固相反応が生じ、硬質なマグネシウムシリサイドMg₂Siを生成する¹⁷⁾。得られた焼結体のXRDによる相同定結果をFig.8に示す。

CNT-SiO₂複合粉体の含有量が増加するにつれてMg₂Siのピーク強度比は増大しており、上記の固相反応の進行によるものである。その際に生成する酸化マグネシウムMgOの回折ピークも同様に増大する。なおXRDパターンからCNTとの反応による炭化ケイ素SiCの合成は確認されておらずCNTとして存在すると考える。

得られたMg基複合焼結体から摩耗試験用ディスク試料を採取し、相手材としてSUS304鋼材製ボール（直径1.9mm）を準備した。大気中にて押付け荷重を0.5N、滑り速度55mm/s（回転直径35mm、回転数30rpm）とし、33m摺動する過程での摩擦係数の変化および試験後の摩耗量を調査した。先ず、Fig.9に摩擦係数の推移を示す。CNT-SiO₂複合粉体の配合量の増加、すなわちMg基複合焼結体中のCNT含有量の増加に伴い、図中に示すように摩擦係数 μ は低下しており、またその変動幅は減少していることがわかる。試験後の摺動面についてSEMを用いて観察を行った結果、例えば、10mass%の複合粉体を配合した試料においてFig.10に見るように、硬質なMg₂Si/MgO合成粒子の周囲に単分散状態のCNTが均一に存在している。前者による耐摩耗性の付与と、CNTのベアリング効果による滑り性向上の相乗効果によって前述した摩擦係数の低下ならびに安定化が進行したと考えられる。

また焼結体側の摩耗量ならびに摩擦係数との相関性

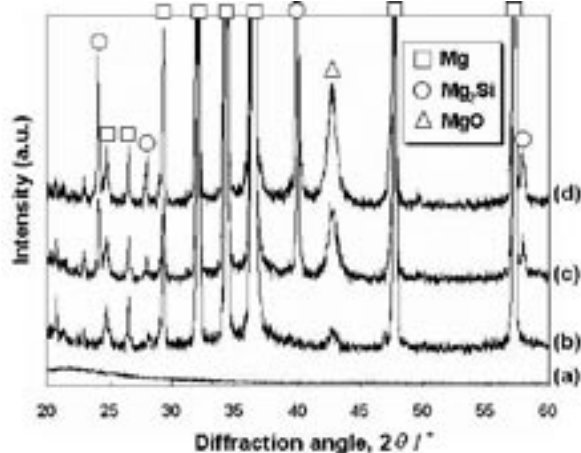


Fig.8 XRD profiles of raw silica particles and sintered Mg-CNT/SiO₂ composite materials.

に関しては、Fig.11に示すようにCNT-SiO₂複合粉体の配合比率が増加することで、摩耗量は摩擦係数と同様に著しく減少しており、上述したCNTのベアリン

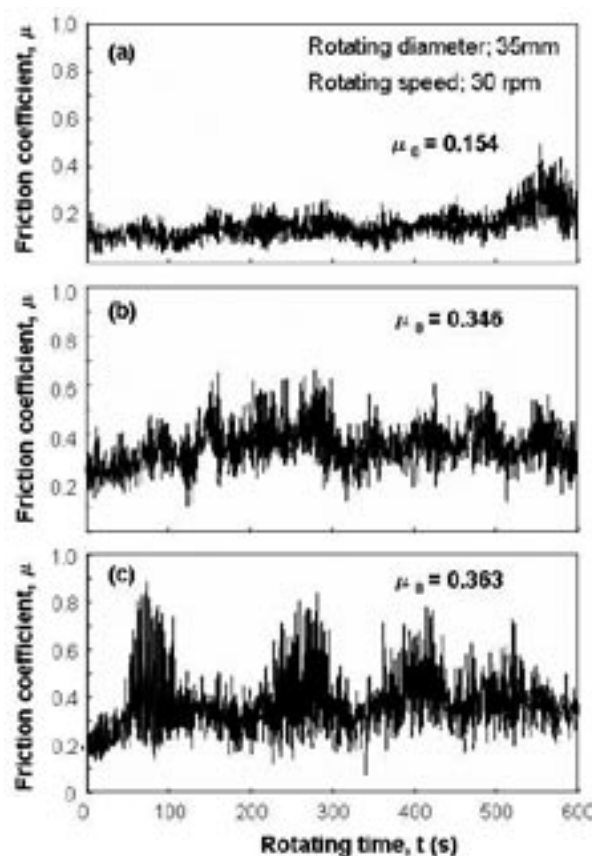


Fig.9 Changes of the friction coefficient (μ) of sintered magnesium materials including CNT-SiO₂ composite particles of 10 mass% (a), 5 mass% (b) and 0 mass% (c), which are used as disc specimen, when employing a SUS304 stainless steel ball as counter material in the dry wear test.

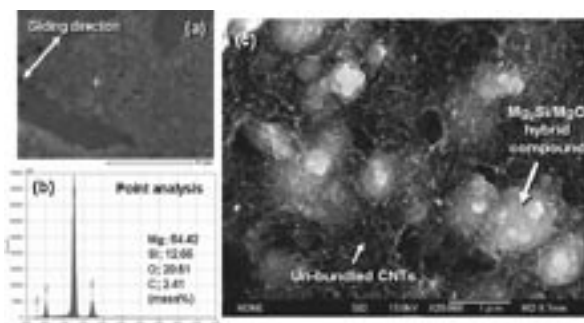


Fig.10 SEM-EDS analysis result on primary particle boundaries, where synthesized Mg₂Si and MgO compounds exist, of sliding surface of sintered magnesium composite with reinforcement of 10 mass% after wear test.

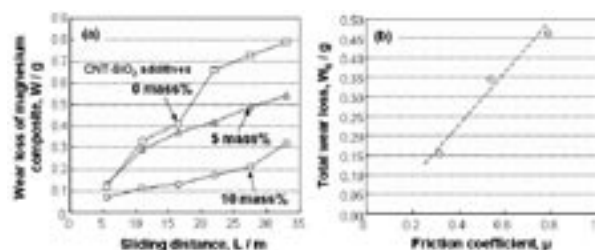


Fig.11 Dependence of wear loss of magnesium composites on sliding distance (a), and relationship between total wear loss and mean friction coefficient (b).

グ効果によるアブレッシブ摩耗現象の緩和が支配的となり、優れた摩擦摺動特性を発現したものとする。

3. 総括

優れた性能を有するカーボンナノチューブを金属材料と複合化し、その機能を転写する際の課題であるCNTの凝集解消に対して、本研究では両性イオン界面活性剤を用いた水溶液中での単分散化プロセスを活用し、対象とする金属粉体表面への均一被覆処理を検討した。その結果、安価なスポンジチタン粉末では、0.6mass%程度のCNT添加により引張強度が約2倍に到達すること、また多孔質シリカへCNTを担持した後にマグネシウム粉末と複合化することでその焼結材において摩擦係数の低位・安定化が可能であることをそれぞれ明らかにした。以上の結果は、粉体プロセス制御を基本に、CNTが有する優れた特性・機能を損なうことなく複合材料を創製できる可能性を示唆しており、他の工業用金属材料をはじめ、有機材料も含めた今後の更なる展開を図る予定である。

参考文献

- 1) K. Enomoto, S. Kitakata, T. Yasuhara, N. Ohtake: Applied Physics Letters, 88, 153115 (2006).
- 2) S. Iijima: Nature, 354 (1991) 56058.
- 3) 齋藤弥八, 坂東俊治: カーボンナノチューブの基礎, コロナ社 (1998).
- 4) R. George, K.T. Kashyap, R. Rahul, S. Yamdagni: Scripta Materialia 53 (2005) 1159—1163.
- 5) T. Kuzumaki, T. Hayashi, K. Miyazawa, H. Ichinose, K. Ito, Y. Ishida: Materials Transactions, 39 (1998) 574.
- 6) C.L. Xu, B.Q. Wei, R.Z. Ma, J. Liang, X.K. Ma, D.H. Wu: Carbon, 37 (1999) 855.
- 7) K. T. Kim, J. Eckert, S. B. Menzel, T. Gemming, S. H. Hong: Applied Physics Letters, 92 (2008) 121901.
- 8) K. T. Kim, S. I. Cha, S. H. Hong, S. H. Hong, Materials Science and Engineering A430 (2006) 27.
- 9) J. Yang, R. Schaller, Mater. Sci. Eng. A 370 (2004) 512.
- 10) E. Carreno-Morelli, J. Yang, E. Couteau, K. Hernadi, J.W. Seo, C. Bonjour, L. Forro, R. Schaller, Phys. Stat. Sol. 201 (2004) R53.
- 11) C.S. Goh, J. Wei, L.C. Lee, M. Gupta, Mater. Sci. Eng. A 423 (2006) 153-156.
- 12) C.S. Goh, J. Wei, L.C. Lee, M. Gupta, Nanotechnology 17 (2006) 7.
- 13) Y. Shimizu, S. Miki, T. Soga, Itoh, H. Todoroki, T. Hosono, K. Sakaki, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endo, S. Morimoto, A. Koide: Scripta Materialia, 58 (2008) 267-270.
- 14) S.I. Cha, K.T. Kim, S.N. Arshad, C.B. Mo, S.H. Hong: Advanced Materials (John Wiley & Sons, Germany), 17, 11 (2005) 1377-1381.
- 15) H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature 318 (1985) 162-3.
- 16) J. Umeda, K. Kondoh, Y. Michiura, Materials Transactions, 48 (2007) 3095-3100.
- 17) K. Kondoh, H. Oginuma, A. Kimura, S. Matsukawa, and T. Aizawa, Materials Transactions, 44 (2003) 981-985.

発表・論文など

Junko Umeda, Katsuyoshi Kondoh, Hisashi Imai, and Bunshi Fugetsu, Tribological property of magnesium composite reinforced with in-situ formed Mg₂Si/MgO and carbon nanotubes, Transaction of JWRI, No.38, Vol.2 (2009) (in press).

謝 辞

本研究は、財団法人ホソカワ粉体工学振興財団・研究助成によるものであり、また本研究を遂行するにあたり、北海道大学・古月文志教授、大阪大学・近藤勝義教授、同大学・工学系研究科博士後期課程学生 Thotsaphon Threrujirapapong に多大な協力を頂いた。ここに謝意を表す。

アップコンバージョン発光ナノ結晶の環境調和型育成

Environmentally friendly growth of functional nanocrystals with upconversion fluorescence

07103

研究代表者 信州大学工学部環境機能工学科 助教 手嶋 勝 弥 Teshima Katsuya

Highly crystalline, NaYF_4 and $\text{NaYF}_4:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}$) crystals with upconversion fluorescence were successfully grown by the cooling of the solo NaF at a growth temperature of 1100°C . The basic forms of NaYF_4 and $\text{NaYF}_4:\text{Ln}$ crystals were a sphere and hexagonal cube, respectively. The crystal system, form and size were affected by cooling rate. In addition, the upconversion fluorescence property of the grown $\text{NaYF}_4:\text{Ln}$ crystals was also dependent on the cooling rate, that is, the crystal system, and type of dopant. The red, green and blue upconversion fluorescence of $\text{NaYF}_4:\text{Ln}$ crystals were clearly observed under 980 nm laser irradiation by a two- or three-photon upconversion process. The upconversion fluorescence of $\text{NaYF}_4:\text{Ln}$ crystals was successfully controlled by changing the cooling rate and type of dopant. Furthermore, the $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ crystals were successfully grown using a mixed NaF-KF flux cooling method at a growth temperature of 800°C .

研究の目的

ナノ粒子を作製するプロセスは、液相法や気相法を中心に多岐にわたる。非酸化物系ナノ粒子は、酸化物系に比べ、発光特性をはじめとする各種特性が格段に良い。そのため、非酸化物系ナノ粒子の需要は年々高まっている。しかし、非酸化物系ナノ粒子を作製する場合、多段階の作製ステップが必要であり、環境有害試薬の使用をはじめ、作製に関する環境負荷が小さいとは決して言えない。特に、アップコンバージョン発光ナノ粒子の場合、想定される主応用分野が表示デバイス(例えばディスプレイやセンシングなど)関連分野であり、安価・安全に量産できることが事業分野確立の焦点となる。本研究の最終目標は、アップコンバージョン発光特性の優れた非酸化物系ナノ結晶の新規環境調和型作製プロセスを確立し、ナノ結晶を社会に広く普及することである。特に本申請研究では、雰囲気制御などを全く必要としないネイチャーミメティック

フラックス法による、フッ化物系アップコンバージョン発光ナノ結晶の作製と応用に関する基礎研究に注力する。通常、フッ化物を作製する場合、その作製環境は厳密に制御しなければならず、ガス置換装置などの特殊装置が要求される。しかし、申請者が確立したネイチャーミメティックフラックス法は、大気雰囲気下でフッ化物を作製できる、他に例を見ないきわめてオリジナルな高い方法である。

研究成果の概要

1. はじめに

高効率な発光を示すナノ粒子は、光学分野をはじめとするさまざまな分野で期待されている。特に、近赤外光などの低エネルギー光を吸収し、可視光を発光するようなアップコンバージョン発光特性を示す蛍光体に対する期待が大きい。バイオマーカーやセンシング

デバイスの場合、高エネルギー光を照射することができず、アップコンバージョン発光粒子が要求される。大量作製できる酸化物蛍光体の場合、ナノ粒子発光が弱い場合、上記応用に不向きである。しかし、本研究で提案する非酸化物系ナノ結晶は高輝度発光を達成でき、環境に調和したプロセスできわめて安価・大量作製できるため、性能や汎用性の観点からも社会に大きく貢献できる。本研究では特に、以下に記述する3項目にしたがってナノ粒子作製を遂行した。

- 1) シングルプロセスにて、大気圧雰囲気下で、高結晶性の NaYF_4 ナノ結晶を育成する。結晶の一部を構成する NaF をフラックス(溶媒)に用い、大気雰囲気下で酸素を遮断した結晶育成を実施する。 NaF は結晶の一部を構成するセルフフラックスでもあり、不純物の混入も防げる。
- 2) ドーパントである希土類元素種を制御し、アップコンバージョン発光ナノ結晶をフルカラーでそろえる。 Yb 、 Er や Tm などの希土類元素を添加し、各元素の結晶中濃度を変化させることで、赤、緑および青色発光するナノ結晶を育成する。
- 3) ナノ結晶の各種特性への影響因子を調査し、特性を向上すべく、育成の最適化に努める。結晶核の発生を推進する、あるいは個々の核成長を抑制することで、結晶のナノサイズ化を目指す。微細化することで、バイオ分野をはじめとする微小領域での応用が可能になる。

2. 実験方法

$\text{NaYF}_4:\text{Ln}$ 結晶の育成には、 NaF (和光純薬工業製、純度99.9%)、 KF (和光純薬工業製、純度99.9%)、 YF_3 (キャノンオプトロン製)、 YbF_3 (和光純薬製、純度99.5%)、 ErF_3 (和光純薬製、純度99.5%)、 TmF_3 (和光純薬工業製、純度99.9%) および ScF_3 (和光純薬工業製、純度99.9%) を用いた。ドーパントは $\text{Y}:\text{Yb}:\text{Ln}=78:20:2$ ($\text{Ln}=\text{Er}$ or Tm ; mol比) となるように調整した。溶質 (NaF と YF_3) とフラックス (NaF) からなる調合物を乾式混合した後、容量 30cm^3 の白金るつばに充填し、ふたして電気炉に設置した。 $45^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ の速度で $800\sim 1100^\circ\text{C}$ まで加熱し、その温度で10時間保持した。その後、所定の速度で 500°C まで冷却し、以後室温まで放冷した。固化したフラックスを温水中で溶解除去し、生成した結晶を取り出した。ホスト結晶の育成条件を確立した後、ドーパントを添加した条

件での結晶育成も試みた。また、低温での結晶育成と結晶の小型化をめざし、 NaF-KF 混合フラックスおよび ScF_3 (ドーパント)を用いた。基本的な実験手順は、 NaF 単独フラックスと同様である。

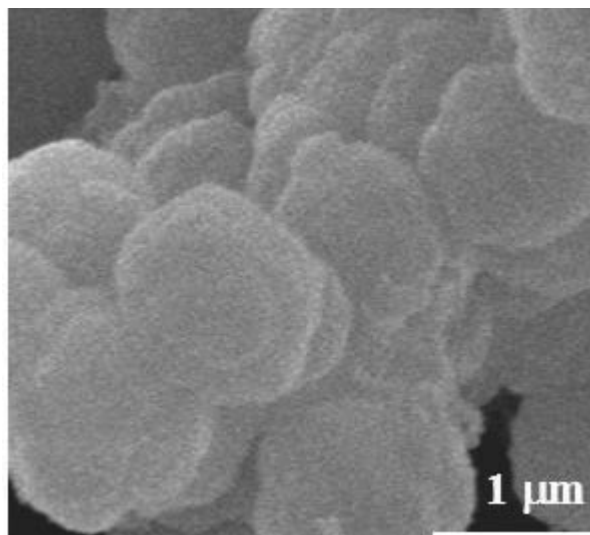
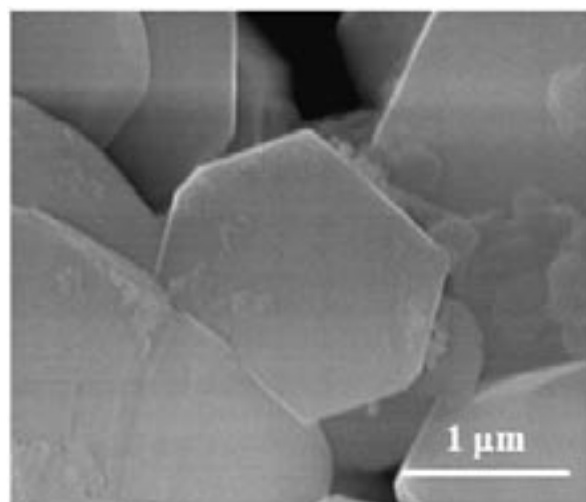
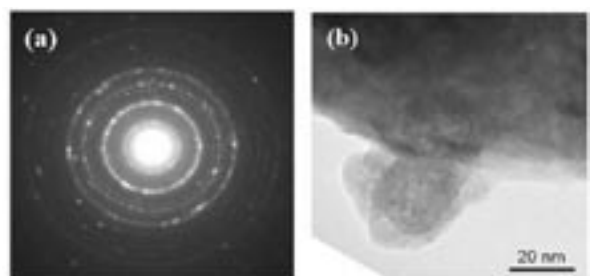
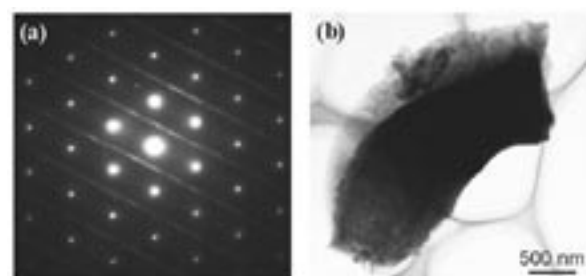
生成した結晶を走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子, JSM-7000Fあるいは日立製作所, S-4100) を用いて観察した。また、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折 (XRD, 島津製作所, XRD-6000) 法により結晶相を同定し、エネルギー分散型X線分光 (EDS, 日本電子, JSM-7000F) 法を用いて結晶中の元素分布を調べた。

NaYF_4 、 $\text{NaYF}_4:\text{Er}$ 、 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ および $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ 、 Er 結晶の赤外可視光 (IR-VIS) 拡散反射スペクトルを紫外可視赤外分光光度計 (島津製作所, UV-3150) により測定した。結晶の近赤外励起発光の観察には、波長 980nm の赤外レーザー (株)高知豊中技研製、出力 10mW 以上) を用いた。 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ 、 Er 結晶および $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ 、 Tm 結晶の室温での蛍光スペクトルは、分光蛍光光度計を用いて、励起波長 980nm において測定した。 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ 、 Er および $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ 、 Tm 結晶のドーパント含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) 装置 (VARIAN, Vista-PRO) により測定した。結晶を適宜サンプリング後、硫酸中で加圧分解し、超純水で 25ml にメスアップしてサンプル溶液を作製し、この溶液を分析した。

3. 結果と考察

NaF フラックス冷却法により、無色透明の NaYF_4 結晶を育成できた。 NaYF_4 結晶の一例を図1に示す。一部球晶が観察されたが、きわめて無数の結晶が凝集している様子が観察された。凝集体を形成する個々の結晶は、 $1\sim$ 数 μm 程度であった。一方、ドーパントを添加した $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ 、 Er 結晶の一例を図2に示す。結晶面の発達したバルク状結晶が観察された。ドーパントを加えた結晶でも凝集体を形成する様子が観察された。このように、ドーパント添加が結晶形状に影響を及ぼすことがわかった。

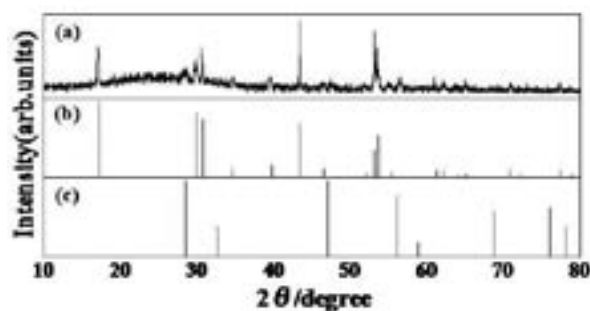
育成した NaYF_4 結晶 (図3) および $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ 、 Er 結晶 (図4) のTEM像から、 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ 、 Er 結晶が NaYF_4 結晶よりも高い結晶性をもつことがわかった。これは、 Y^{3+} のイオン半径 ($1.21\text{\AA}$) が Yb^{3+} ($1.18\text{\AA}$) や Er^{3+} ($1.20\text{\AA}$) よりもわずかに大きいためと考えられる。また、EDS分析により $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ 、 Er 結晶表面の元素分布を調査した結果、 Na 、 Y 、 F および Yb の均

Fig.1 NaFフラックス育成した NaYF_4 結晶Fig.2 NaFフラックス育成した $\text{NaYF}_4\text{:Yb, Er}$ 結晶Fig.3 NaFフラックス育成した NaYF_4 結晶のTEM像
(a)制限視野電子回析像, (b)明視野像Fig.4 NaFフラックス育成した $\text{NaYF}_4\text{:Yb, Er}$ 結晶のTEM像
(a)制限視野電子回析像, (b)明視野像

一な分布が観察された。しかし、Erは初期濃度が低いため検出されなかった。

生成した NaYF_4 結晶のXRDパターンを図5に示す。得られた NaYF_4 結晶のXRDパターンは、六方晶 NaYF_4 および立方晶 NaYF_4 のICDD PDFとよく一致した。六方晶 NaYF_4 は 691°C で立方晶に転移する。 NaF の融点は 990°C であり、 NaYF_4 の転移温度よりもはるかに高温であるため、一度生成した六方晶 NaYF_4 が冷却の段階で一部立方晶に転移したために、六方晶と立方晶が混在したと考えられる。YbおよびErを共ドーブしたときに生成した結晶のXRDパターンを図6に示す。六方晶および立方晶 NaYF_4 とよく一致することがわかった(YbやErをドーブしたXRDパターンの文献値が存在しないため、 NaYF_4 を利用)。 1100°C の高温溶液を $5^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ あるいは $200^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ で冷却すると、六方晶 NaYF_4 結晶が優先して生成した。一方、水冷(約 $120000^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$)時には、立方晶 NaYF_4 結晶が優先的に生成した。

また、結晶のナノサイズ化を目指した実験を行った。

Fig.5 NaFフラックス育成した NaYF_4 結晶のXRDパターン
(a)微細化した結晶, (b)六方晶 NaYF_4 ICDD PDF, (c)立方晶 NaYF_4 ICDD PDF

保持温度を 1100°C から 800°C に低下し、 $5^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ あるいは約 $120000^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ (水冷)で冷却した際に得られた NaYF_4 結晶を図7に示す(低温育成を実現するために、 NaF-KF 混合フラックスを使用)。冷却速度の増加とともに、結晶サイズは減少した。 $5^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ で冷却したときの平均サイズは、約 560nm であったが、

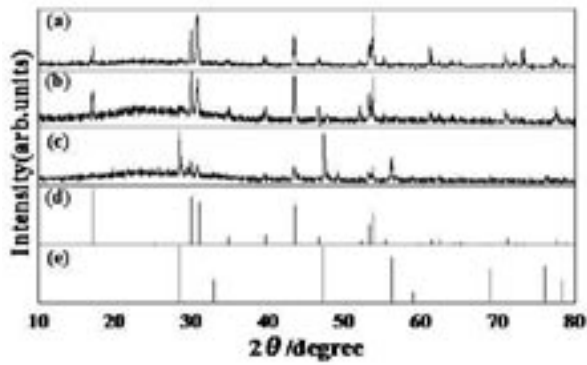


Fig.6 NaFフラックス育成したNaYF₄:Yb, Er結晶のXRDパターン

(a) 冷却速度5°C·h⁻¹, (b) 冷却速度200°C·h⁻¹,
(c) 水冷, (d) 六方晶NaYF₄ICDD PDF,
(e) 立方晶NaYF₄ICDD PDF

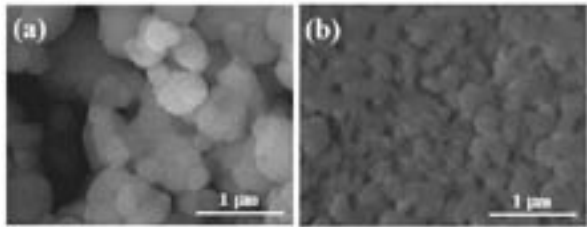


Fig.7 NaF-KF混合フラックスから育成したNaYF₄結晶 (a) 冷却速度200°C·h⁻¹および(b) 水冷

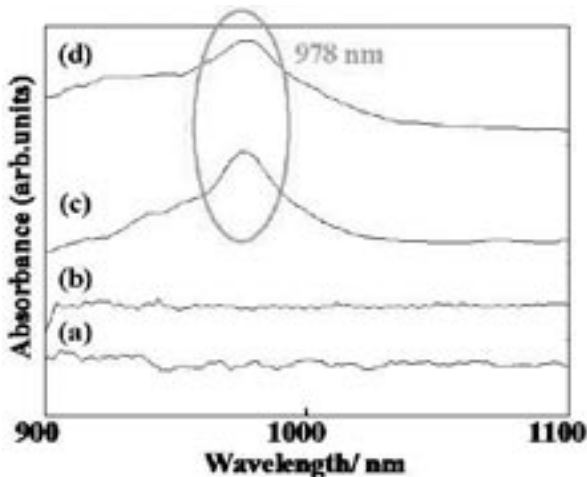


Fig.8 NaYF₄:Ln結晶の拡散反射スペクトル
(a)NaYF₄結晶, (b)NaYF₄:Er結晶,
(c)NaYF₄:Yb結晶および
(d)NaYF₄:Yb, Er結晶

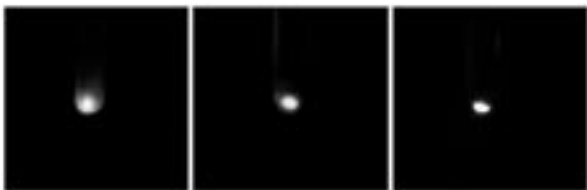


Fig.9 NaYF₄:Ln結晶のアップコンバージョン発光

水冷育成すると平均230nm程度まで小型化できた。これは、冷却速度を増加することで、結晶成長を抑制できたためと考えられる。さらに、ドープメントとしてSc³⁺を添加すると、平均サイズは130nmまで減少した。

NaYF₄:Ln結晶のIR-VIS拡散反射スペクトルを図8に示す。NaYF₄およびNaYF₄:Er結晶のスペクトルはブロードであり、近赤外域に吸収は見られなかった。一方、NaYF₄:YbおよびNaYF₄:Yb, Er結晶のスペクトルには、978nmを中心とした大きな吸収が観察された。これはYb³⁺に起因する吸収であると考えられる。この結果、Yb³⁺をドープしたNaYF₄結晶は近赤外光を吸収することがわかった。

980nmレーザー光照射下において、NaYF₄:Ln結晶が赤色、緑色あるいは青色発光する様子を図9に示す。NaYF₄:Yb, Er結晶は、育成条件に依存して赤色あるいは緑色発光した。緑色発光と言われているY:Yb:Er=78:20:2(モル比)の出発組成で結晶育成すると、ゆっくりとした速度の場合、緑色発光する結晶が得られたのに対し、水冷(きわめて速い冷却)では赤色発光する結晶が得られた。冷却速度が遅いとき、六方晶NaYF₄:Ln結晶が選択的に生成したのに対し、水冷では立方晶が選択的に生成した。得られる結晶系が変化したため、ドープメント同士の原子間距離が変化し、異なる発光を示したと考えられる。また、NaYF₄:Yb, Tm結晶の場合は、冷却速度によらず青色に発光した。

ここで、NaYF₄:Ln結晶のアップコンバージョン発光について考察する。励起波長980nmによる緑色発光NaYF₄:Yb, Er結晶の蛍光スペクトルを図10に示す。NaYF₄:Yb, Er結晶の蛍光スペクトルからは、Er³⁺の²H_{11/2}から⁴I_{15/2}への遷移、⁴S_{3/2}から⁴I_{15/2}への遷移および⁴F_{9/2}から⁴I_{15/2}への遷移に起因する521nm, 541nmおよび655nmの3つの発光ピークが観測された。特に、緑色発光する結晶では、⁴S_{3/2}から⁴I_{15/2}への遷移に起因するピークが強く観測された。赤色発光するNaYF₄:Yb, Er結晶では、⁴F_{9/2}から⁴I_{15/2}への遷移に起因するピークが最も強く観測された(図11)。一方、NaYF₄:Yb, Tm結晶の蛍光スペクトル(図12)からは、Tm³⁺の¹G_{3/4}から³H₆への遷移に基づく474nmの発光ピークが観測された。これらのYb³⁺, Er³⁺およびTm³⁺における赤外-可視光変換機構(アップコンバージョン機構)を図13に示す。NaYF₄:Yb, Er結晶において、まず、増感剤として働くYb³⁺が980nm光子を吸収して²F_{7/2}から²F_{5/2}へ励起する。そしてYb³⁺からEr³⁺への2段階あるいは3段階のエネルギー伝達を経て、Er³⁺の

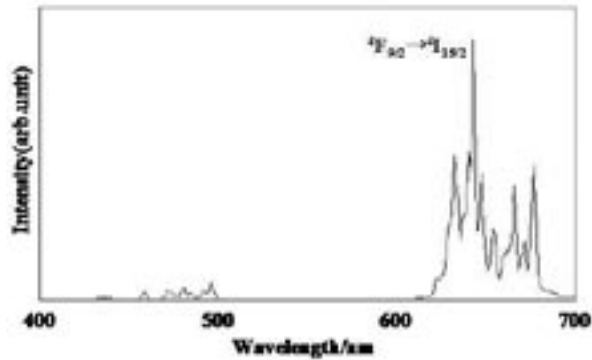


Fig.10 緑色発光するNaYF₄:Yb, Er結晶のアップコンバージョン発光スペクトル (980nm近赤外光励起)

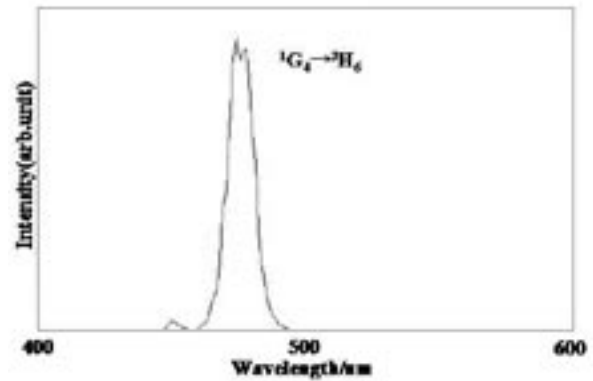


Fig.12 青色発光するNaYF₄:Yb, Er結晶のアップコンバージョン発光スペクトル (980nm近赤外光励起)

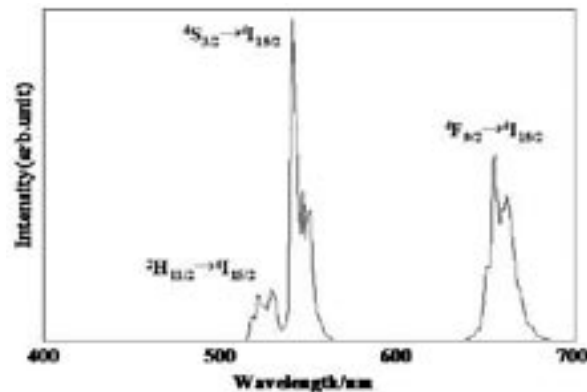


Fig.11 赤色発光するNaYF₄:Yb, Er結晶のアップコンバージョン発光スペクトル (980nm近赤外光励起)

$^4F_{7/2}$ へ励起する。 $^4F_{7/2}$ 状態の励起電子は、無放射遷移過程を経て $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ あるいは $^4F_{9/2}$ へ遷移する。そして、それぞれの準位から、 $^4I_{15/2}$ 基底状態へ転移する際に可視発光が観察される。NaYF₄:Yb, Tm結晶では、980nm光子を吸収したYb³⁺が、 $^2F_{7/2}$ から $^2F_{5/2}$ へ励起し、3段階のエネルギー伝達によりTm³⁺の 1G_4 へ励起する。そして、 1G_4 から 3H_6 への遷移の際に、青色発光が観測される。

4. まとめ

NaFフラックス冷却法により、無色透明のNaYF₄およびNaYF₄:Ln (Ln = Yb, Er, Tm) 結晶を育成した。育成したNaYF₄結晶には、六方晶と立方晶が混在した。NaYF₄結晶は球状を、NaYF₄:Yb, Er (Tm) 結晶は結晶面の発達したバルク状を基本形状とした。いずれも、多数の結晶が強固に凝集していた。また、NaYF₄:Yb,

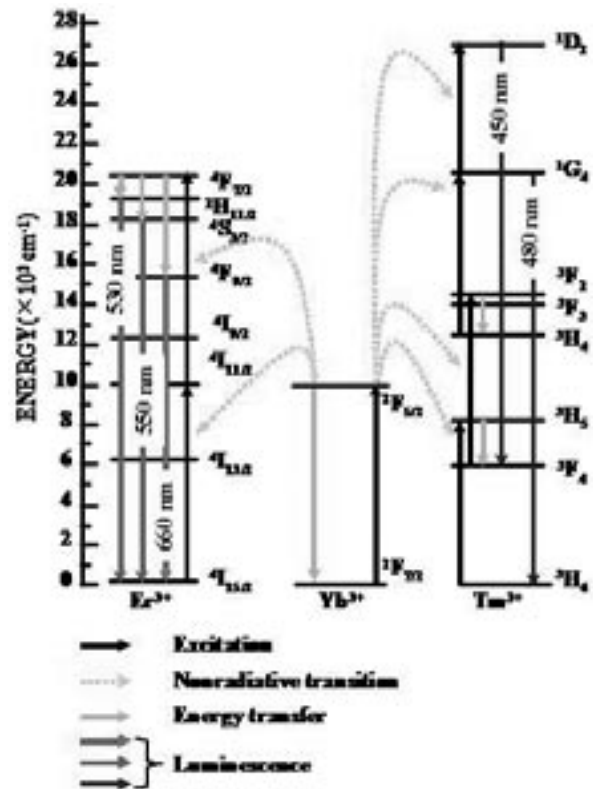


Fig.13 NaYF₄:Ln結晶のアップコンバージョン発光機構

Er結晶は、結晶育成時の冷却速度が遅いときには六方晶系となり、速いときには立方晶系となることがわかった。この結晶系の違いは、結晶の発光色に影響を及ぼした。育成したNaYF₄:Yb, Er結晶に980nmの近赤外光を照射すると、その結晶系に依存して、緑色あるいは赤色の発光を示した。また、NaYF₄:Yb, Tm結晶は、冷却速度に関わらず青色発光した。NaYF₄:Ln結晶の蛍光スペクトル (励起波長980nm) を測定したところ、赤色発光するNaYF₄:Yb, Er結晶では、

Er^{3+} の $^4\text{F}_{9/2}$ から $^4\text{I}_{15/2}$ への遷移に起因するピークが最も強く観測された。緑色発光する $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Er 結晶では, Er^{3+} の $^4\text{S}_{3/2}$ から $^4\text{I}_{15/2}$ への遷移に起因するピークが強く観測された。青色発光する $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Tm 結晶では, Tm^{3+} の $^1\text{G}_{3/4}$ から $^3\text{H}_6$ への遷移に基づく474nmの発光ピークが観測された。このように, きわめて良好なアップコンバージョン発光を示すナノ結晶を大気雰囲気下で育成することに成功した。

謝 辞

本研究は, 平成19年度財団法人ホソカワ粉体工学振興財団の援助のもと遂行された。ここに記して謝意を表する。

発 表

$\text{NaYF}_4:\text{Ln}$ 結晶のフラックス育成と近赤外励起発光; 敷根延隆, 手嶋勝弥, 湯蓋邦夫, 鈴木孝臣, 穴戸統悦, 大石修治; 日本セラミックス協会2008年年会

白色LED用窒化物蛍光体の微粒子プロセス開発

Development of fine-powder processing route for nitride phosphors for white LEDs

07104

研究代表者 東北大学多元物質科学研究所 助教 末 廣 隆 之 Takayuki Suehiro

In the last few years, highly covalent Si_3N_4 -based oxynitrides (SiAlONs) have been developed as an important family of phosphor host materials due to their great potentials for white LED applications. Generally, SiAlON-based nitride phosphors are synthesized by the reaction sintering of Si_3N_4 , AlN, and other constituent metal oxide or nitride raw powders under pressured N_2 atmosphere at $\sim 1600\text{--}2000^\circ\text{C}$, followed by the postsynthesis grinding step to pulverize crude reaction products. This obvious low manufacturability is a major obstacle to their widespread use in LED applications, triggering the intense investigations for developing more sophisticated processing techniques.

In this regard, the present authors have developed the gas-reduction—nitridation (GRN) method, which enables direct synthesis of fine SiAlON powders from the multicomponent oxide system by using an $\text{NH}_3\text{—CH}_4$ gas mixture as a reduction—nitridation agent. The Ca- α -SiAlON powder produced by the GRN is characterized by high phase purity, nonaggregated fine particle morphology, and very low impurity absorption throughout emissive regions, all of which meet the demands for phosphor applications.

研究目的

次世代の一般照明光源と目される白色LEDの普及実用化には可視光励起特性に加えて高エネルギー密度の励起源照射に対する耐久性を備えた波長変換用微粒子蛍光体の開発が求められている。近年、高効率な可視光励起特性と優れた耐久性を特長とする窒化物系蛍光体の開発に高い関心が集まっているが、現状において確立していない多元系窒化物微粒子の直接合成技術の創出が実用化への鍵となっている。本研究では代表者らにより開発されたガス還元窒化法（GRN）を用いることにより、 $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ 複合系から白色

LED用黄色蛍光体Ca- α -SiAlON:Eu²⁺微粒子の直接合成を行うプロセスを確立した。

研究成果の概要

2.1 GRNによるCa- α -SiAlON微粒子合成条件の最適化

BET粒子径 $0.23\mu\text{m}$ の非晶質 SiO_2 粉末を出発原料に用い、目標組成を $\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_{9.6}\text{Al}_{2.4}\text{O}_{0.8}\text{N}_{15.2}$ とした $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ 系複合粒子を共沈法により調製した（図1）。反応ガスとして $\text{NH}_3\text{—}1.5\text{vol}\% \text{CH}_4$ を用い、合成

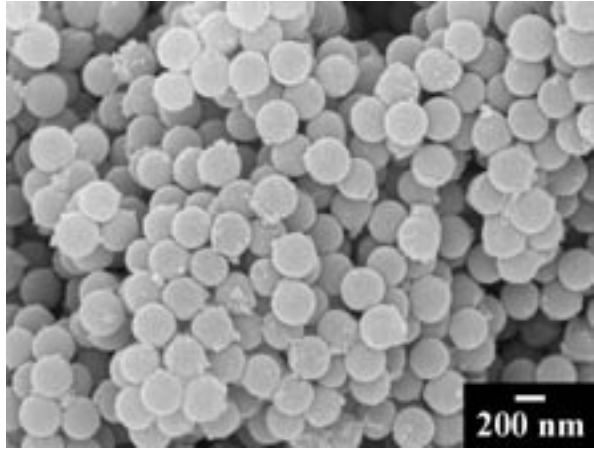


図1 Ca—Si—Al—O原料粉末のFESEM写真

温度1400—1500℃、保持時間0.5—4hの範囲でGRN合成を行った。表1に1500℃—2hの一定条件で昇温速度を750—200℃/hの範囲で変化させてGRN合成を行った結果を示す。いずれの条件においてもほぼ完全な窒化が達成されるが、昇温速度の速い試料では β -SiAlON相の含有（～30wt%）と比表面積の低下が顕著となることが分かる。対照的に200℃/hの昇温条件では、 α 相含有量～92%、粒径0.21 μm の高純度微粒子が得られた。これらの結果は昇温時におけるCaO—Al₂O₃—SiO₂系の過剰な液相生成を抑制することにより、競合する β 相の生成と粒子の粗大化の抑制が可能となることを示している。

以上の知見に基づき昇温速度200℃/hの一定条件の下、合成温度の最適化を行った結果を表2に示す。これらの好適合成条件により相純度～90%、平均粒径0.19—0.35 μm のCa- α -SiAlON微粒子が得られた。完全窒化に要する反応時間は1425℃における4hから1500℃の0.5hまで減少した。高温短時間条件による焼成は粒子の微細化に有効であるが、残留炭素量は増加

表1 種々の昇温速度で1500℃—2hのGRNにより得られた合成粉末の特性

sample	heating rate (°C/h)	phase assemblage	$\Delta W_{\text{obs}}/\Delta W_{\text{theor}}$	S_{BET} (m^2/g)	D_{BET} (μm)
C1	500	α' (70.7%), β' (29.3%)	1.01	4.61	0.46
C2	750	α' (69.8%), β' (30.2%)	1.05	1.63	1.14
C3	300	α' (85.4%), β' (14.6%)	1.03	5.89	0.32
C4	200	α' (91.7%), AlN (4.7%), β' (3.6%)	1.04	8.84	0.21

表2 昇温速度200℃/hで最適化された合成条件による粉末の各種特性

sample	reaction conditions	α' content (wt%)	x	$\Delta W_{\text{obs}}/\Delta W_{\text{theor}}$	S_{BET} (m^2/g)	D_{BET} (μm)	carbon content (wt%)
C5	1400 °C, 4 h	89.6	0.57(1)	0.96	6.50	0.28	0.06(1)
C6	1425 °C, 4 h	89.6	0.47(1)	1.00	5.35	0.35	0.09(1)
C7	1450 °C, 1 h	90.7	0.44(1)	0.98	10.23	0.18	0.11(1)
C8	1500 °C, 0.5 h	91.9	0.50(1)	1.03	9.57	0.19	0.53(1)

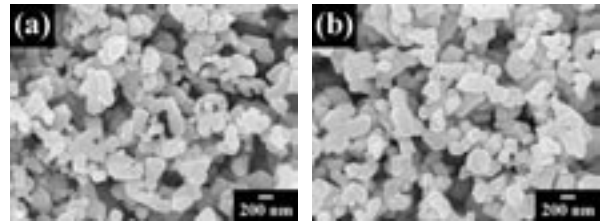
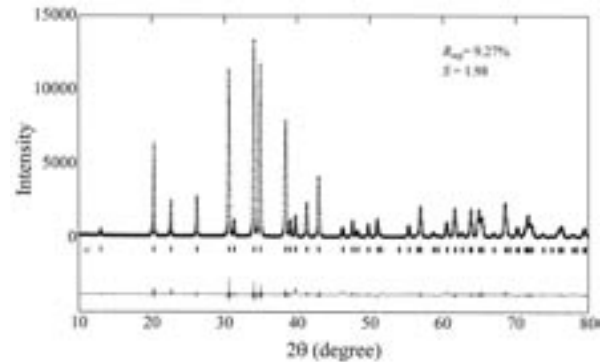


図2 (a) 1425℃—4h (C6) および (b) 1500℃—0.5h (C8) の合成条件により得られた粉末のFESEM写真

図3 1425℃—4hの焼成後N₂中1700℃—4hのポストアニールを行った合成粉末 (C6R) のXRDパターン

する傾向となった。またX線リートベルト解析により見積もられた α -SiAlON格子中へのCaの実際の固溶量 (x 値) はas preparedの状態で目標組成の0.8に対し0.44—0.57程度であった。図2に最適化した条件により合成された粉末C6およびC8の粒子形態を示す。分散性のよい0.2—0.3 μm の均一な1次粒子から構成されることが確認された。

表3に上記の合成粉末C6, C8をN₂雰囲気中1700℃—4hの条件でポストアニールした試料 (C6R, C8R) の特性、および図3に試料C6RのX線回折パターンを

表3 1700℃—4hのポストアニール後の合成粉末の特性

sample	phase assemblage	x	S_{BET} (m^2/g)	D_{BET} (μm)
C6R	α' (single phase)	0.816 (10)	0.712	2.59
C8R	α' (99.1%), AlN (0.9%)	0.797 (9)	0.999	1.84

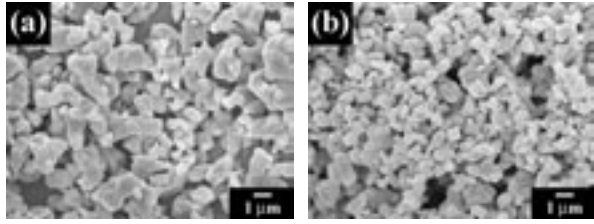


図4 ポストアニール後の合成粉末のFESEM写真:
(a)試料C6Rおよび(b)試料C8R

示す。Caの完全な固溶により α -SiAlON単相化が達成され、結晶性が向上することが確認される。図4のFESEM観察結果に示す様に、ポストアニールにより粒径は1.8—2.6 μm 前後に成長するが、良好な分散性は維持された。

GRNにより合成したCa- α -SiAlON粉末の特徴として、残留炭素分による可視光吸収が極めて低いことが挙げられる。図5にGRNによる合成粉末C5—C8、および反応焼結法、炭素還元窒化法(CRN)により合成した比較試料(炭素量は各々0.01(1)および1.00(1)wt%)の紫外—可視拡散反射スペクトルの測定結果を示す。GRNによる合成粉末の反射率は~85—96%と高く、アルミナ管状炉を用いてカーボンフリーな条件下で合成した反応焼結試料に匹敵する値となり、また不純物炭素量に直接依存していることが分かる。CRNによる合成では、通常の酸化脱炭処理のみでGRNに匹敵する不純物吸収の少ない白色粉末を得ることは出来ない。

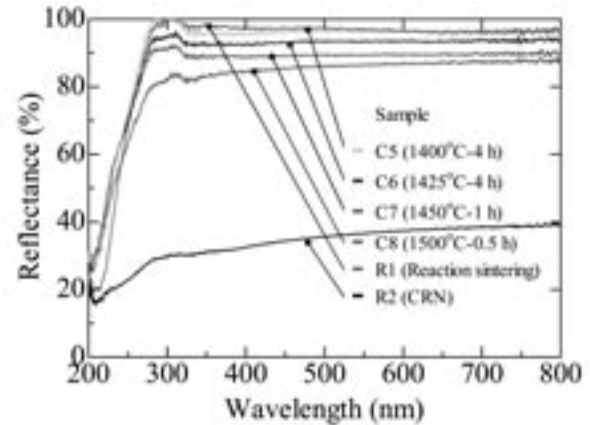


図5 GRNにより合成したCa- α -SiAlON粉末の紫外—可視拡散反射スペクトル

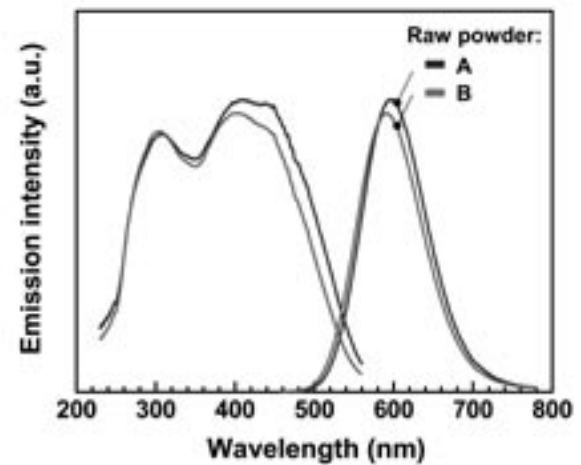


図6 1700°CのPSA処理により得られた合成粉末($y=0.050$)のPLスペクトル

2.2 Postsynthesis Activation (PSA) による 蛍光体化プロセスの開発

GRNにより得た α -SiAlON微粒子を出発原料として用い、これに発光イオンを液相添加し N_2 雰囲気中でポストアニールを行う自由度の高い蛍光体化プロセスを新規に考案した。粉末合成条件の確立したホストに対し任意の条件で発光イオンを付活出来るため、各種のM- α -SiAlON:Eu²⁺, Ce³⁺, Yb²⁺の他にも β -SiAlON:Eu²⁺等の合成に応用が可能である。

上記GRN合成の結果により得た粉末C6(以下粉末Aと表記)および粉末C8(以下粉末B)の2種類の出発原料を純水に超音波分散することによりコロイド溶液とし、目標組成を $\text{Ca}_{0.8}\text{Eu}_y\text{Si}_{9.6}\text{Al}_{2.4}\text{O}_{0.8-2y}\text{N}_{15.2+2y}$ ($y=0.010\text{—}0.075$)とする所定量のEu(NO₃)₃を添加した。これを乾燥して得た粉末を N_2 中1550—1750°Cの温度範囲で4h焼成することによりPSA処理を行った。図

6に2種類の合成粉末を1700°CでPSA処理して得られたCa- α -SiAlON:Eu²⁺ ($y=0.050$)のPLスペクトルの測定結果を示す。GRN—PSAによる合成粉末は従来の反応焼結法による試料と同様の特性を示し、本ホストでは不活性雰囲気下のプロセッシングにおいてもEu²⁺が安定となることが分かる。表4に上記2種類の合成粉末の各種特性を、同一条件で合成したundoped試料の特性と共に示した。Eu²⁺付活試料は共に α -SiAlON

表4 1700°CのPSA処理により得られた合成粉末のBET粒子径、窒素および酸素含有量

Raw powder used	y	S_{BET} (m ² /g)	D_{BET} (μm)	C_{N} (wt %)	C_{O} (wt %)
A	0	0.71	2.59	35.7(1)	2.77(2)
A	0.050	0.67	2.75	35.0(1)	2.38(1)
B	0	1.00	1.84	35.8(2)	2.41(1)
B	0.050	0.98	1.87	35.4(1)	2.45(1)

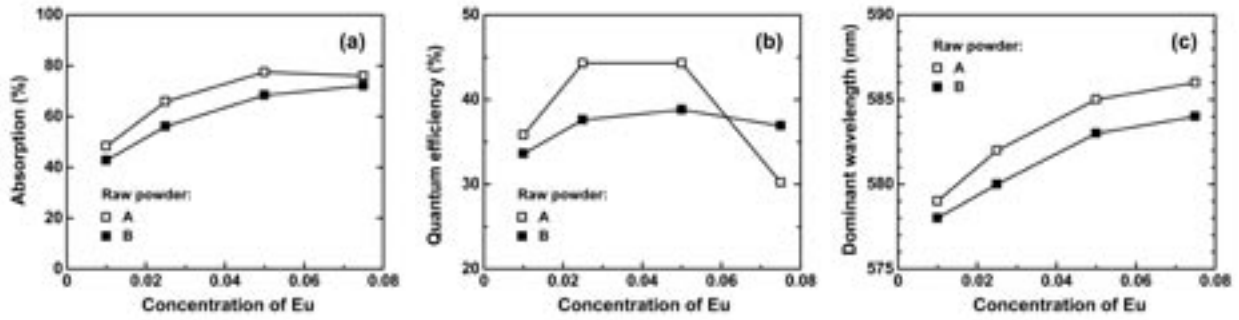


図7 2種類の出発原料から1700℃のPSA処理により得られた合成粉末の(a)吸収率, (b)外部量子効率, および(c)主波長値のEu添加濃度依存性

単相となり, 粒径および不純物酸素量はPSA処理による影響を殆ど受けないことが確認された。

図7に2種類の原料粉末から合成されたCa- α -SiAlON:Eu²⁺の450nm励起下における吸収率 (α), 外部量子効率 (QE_{ext}) および主波長値 (λ_d) のEu添加濃度依存性を示す。Eu²⁺の4f—5d直接励起に基づく吸収率はEu添加濃度の上昇と共に単調に増大し, 粉末Aから合成された試料が一貫して高い値を示した。一方, 外部量子効率は粉末Bを用いた試料の緩慢な変化に対し, 粉末Aでは $y=0.050$ — 0.075 の範囲で濃度消光の徴候を示した。主波長値はEu添加濃度の増大に伴いレッドシフトし, 吸収率と同様の傾向, 即ち粉末Aから合成された試料が一貫して高い値を示す結果となった。これらの結果は2種類の原料粉末中の炭素含有量の差違(表2)に由来するものと推察され, 炭素量の低い粉末Aでは粒成長の促進により α -SiAlON格子中へのEu²⁺の固溶がより高い濃度で達成されているものと考えられる。原料粉末Aから合成された, 最も発光効率の高い組成 ($y=0.025$) の外部量子効率は励起波長385, 405, 420nmにおいてそれぞれ55.2%, 53.6%および52.0%に達した。

表5に種々のPSA温度により粉末Bから合成されたCa- α -SiAlON:Eu²⁺ ($y=0.050$) の粒径とPL特性をまとめた。1550—1750℃の全てのPSA条件で α -SiAlON単相が得られることが確認された。PSA温度の上昇に

表5 種々のPSA温度で得られた合成粉末($y=0.050$)の粒径およびPL特性

PSA temperature (°C)	D_{BET} (μm)	α (%)	QE _{int} (%)	QE _{ext} (%)	λ_d (nm)
1550	0.87	49.6	49.3	24.5	582
1600	1.41	59.1	63.5	37.6	582
1700	1.87	68.4	56.8	38.8	583
1750	2.35	68.6	57.8	39.7	583

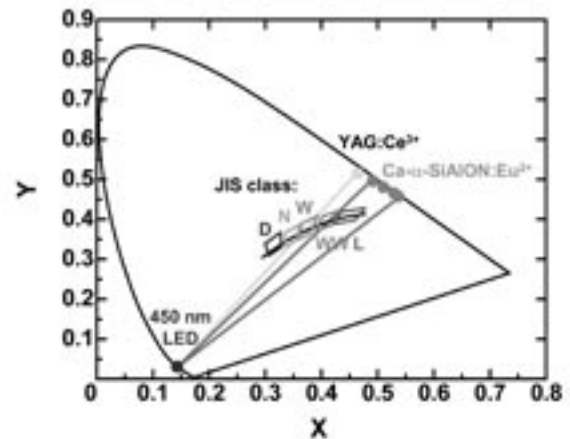


図8 PSAにより得られた合成粉末($y=0.010$ — 0.075)の450nm励起下におけるCIE 1931色度

伴う吸収率の増大は, 主波長値の変化が僅かであることから判断される様に主として粒径の増大に由来するものと考えられる。一方, 内部量子効率は1600℃で最大値を示すことにより外部量子効率は1600—1750℃のプロセス温度範囲ではほぼ飽和する結果となり, 2 μm 以下の微細な粒子径で最大値の95%程度の発光効率を得られることが示された。

図8にPSA温度1700℃で粉末Bから合成された試料 ($y=0.010$ — 0.075) のCIE 1931色度座標値を示す。PSAプロセスにより単一のホスト組成に対してEu付活濃度を変化させるのみで, 450nm青色LEDとの組み合わせによりJIS温白色から電球色をカバーする広範な黄色発光の実現が可能となることが確認された。

発表論文

T. Suehiro, N. Hirotsaki, R.-J. Xie, K. Sakuma, M. Mitomo, M. Ibukiyama, and S. Yamada, *Appl. Phys. Lett.* 92, 191904 (2008).

機能性ナノ粒子の効率的調製法の開発

Development of an efficient method for
the preparation of functionalized nano-particles

07105

研究代表者 大阪大学産業科学研究所 教授 笹井 宏 明 Sasai, Hiroaki

共同研究者 大阪大学産業科学研究所 准教授 滝 澤 忍 Takizawa, Shinobu

Immobilization of asymmetric catalysts has been achieved utilizing the spherical nano-particles that function like dendrimer. Asymmetric catalysts such as Al-Li-bis(binaphthoxide), Ga-Na-bis(binaphthoxide) and μ -oxodititanium complexes were successfully introduced on the surface of either micelle-derived polymer (MDP) or monolayer-protected metal cluster (MPC). In addition, utilizing metal-bridged polymers, a simple and efficient method for the immobilization of catalyst without the need for a polymer support has also been realized. The Immobilized catalysts thus obtained displayed high activity affording the corresponding products with high enantiomeric excesses.

研究目的

ごく少量の不斉源から大量の光学活性体を供給できる触媒的不斉合成法は、医薬品開発における光学活性体の必要性のみならず、環境調和型プロセス開発の観点からも重要である。不斉触媒を固定化すると、反応終了後の触媒の回収・再利用が簡便な操作で可能となるばかりでなく、生成物の精製も容易となることから、その有用性はさらに高まる。不斉配位子をポリスチレン等の固相ヘランダムに導入するのが固定化の一般的な手法である。しかし、ポリスチレンなどの既存のポリマーを固相として用いた場合、ポリマーの膨潤により結合部位がポリマー内部に取り込まれ、少量の触媒しか担持できない、あるいは触媒活性部位がポリマー内部に埋没してしまい、均一系触媒と比べ活性の低下

が見られることが多い。

我々はすでに、BINOL担持デンドリマーの合成に成功し、その表層で不斉触媒を構築すると、回収・再利用可能となることを見いだしている¹⁾。しかし、構造が高度に規制されたBINOL担持デンドリマーを用いると、実験結果の解析が容易であるものの、デンドリマーの合成には多段階の反応を必要とする。そこで、デンドリマー類似の構造を持つナノ粒子を簡便に合成し、不斉触媒の固定化に応用することとした。

導入を検討する不斉触媒としては、以前開発した Al-Li-bis(binaphthoxide)触媒^{2a)} (ALB) および Ga-Na-bis(binaphthoxide)触媒^{2b)} (GaSB) を中心に検討した。これらは、複数の構成要素を持つ触媒 (Multicomponent Asymmetric Catalysts; MACs) に分類でき、通常の方法では触媒を構成する複数のBINOLユニットの相対

配置を制御してポリマー上に導入できない。ALBは、2-cyclohexen-1-one (1)とdibenzyl malonate (2)との不斉マイケル反応において、付加体3を最高99% eeで与える(図1)。

1. 球状ナノ粒子を活用する固定化

1.1 球状ミセル派生ポリマーの表層利用³⁾

分子内に親水性および疎水性基を有する界面活性剤は、水中で臨界ミセル濃度(critical micellar concentration: CMC)以上ではミセルを形成する。ミセルは、比較的弱い結合である疎水性相互作用で集合しているため、形成と崩壊を繰り返している。不斉配位子を界面活性モノマーへと導き、ミセルを形成したその集合体を重合反応により不可逆的に固定化すれば、表層に不斉配位子を固定化したデンドリマー類似球状高分子が簡単に合成できると考えた(図2, method A)。

BINOL配位子を球状ポリマーの表面に固定化するために、BINOL部位をリン酸塩誘導体に変換することで親水性部位を構築し、疎水性部位の末端にメタクリル酸を導入した界面活性モノマー4を合成した。一般に、嵩高い親水性基を持つ一本鎖の界面活性剤は、球状ミセルを形成しやすい。界面活性モノマー4は、親水性部位に嵩高いBINOLを有しているため、重合による固定化の際にも、球状を維持しやすいと期待した。モノマー4は水およびメタノールに可溶であり、quinaldine blue chloride水溶液を用いる色素滴定法により、界面活性を確認した(CMC: 9.0mM at 25°C)⁴⁾。

この界面活性モノマー4の光ラジカル重合反応を行った結果、triethylborane, potassium peroxodisulfateあるいは、2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenoneを用いた場合に重合反応が効率的に進行することを見出した。中でも10 mol%のtriethyl boraneを重合開始剤として、0°Cで反応を行った場合、8時間で反応は完結し、水に不溶、THFおよび塩化メチレンに可溶なmicelle-derived polymer (MDP-Ia)を白色固体として得た。25°CでのSEC-MALS解析からMDP-Iaは $M_w = 1.88 \times 10^5$, PDI = 1.81, 粒径6.7nmの球状ポリマーであり、STM観察では約5nmの球状粒子であることを確認した(図3)。

次に、親水性部位であるBINOLのリン酸塩部位の除去を試みた。MDP-Iaに還元剤として LiAlH_4 を加え15時間攪拌後、水を加え反応を停止した後、メタノールからポリマーを再沈し、遠心分離により白色固体

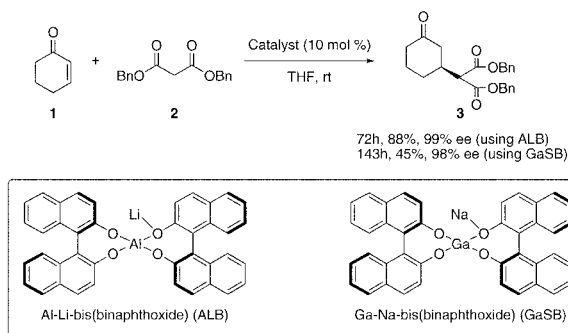


Fig.1 Structure of ALB and GaSB and their application in enantioselective Michael reaction.

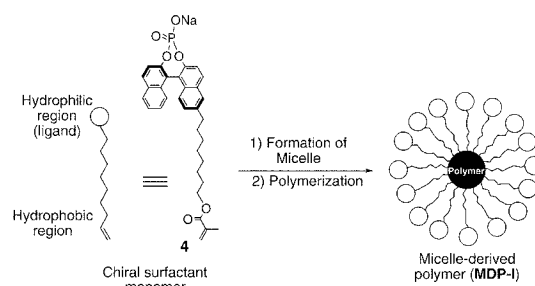


Fig.2 Polymerization of chiral surfactant monomer under micellar system (method A).

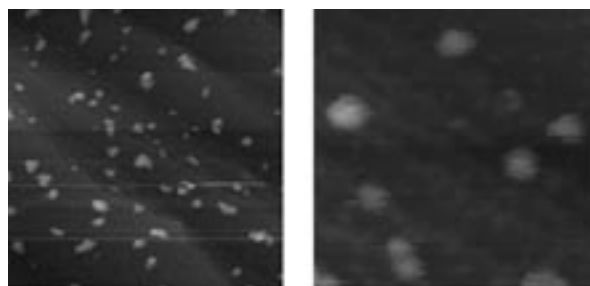
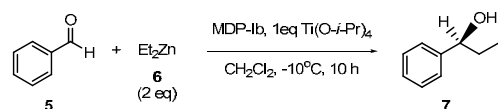


Fig.3 STM images of MDP-Ia: (a) 200 × 200 nm and (b) 30 × 30 nm.

MDP-Ibを単離した。MDP-Iaは、エステル結合を有しており、 LiAlH_4 還元による分解が危惧されたものの、 LiAlH_4 還元処理後のポリマー洗液の $^1\text{H-NMR}$, IR解析では、芳香族化合物由来のピークが観測されなかったことから、エステル部位の分解は起きていないことを確認した。合成したMDP-Ibの機能は、固定化触媒の活性確認によく用いられるチタン触媒によるbenzaldehyde (5)とdiethyl zinc (6)との不斉アルキル化反応により評価した⁵⁾。しかし、MDP-Ibから固定化チタン触媒を調製して不斉アルキル化反応に適用しても、化学収率および不斉収率は低かった(表1, entries 1 and 2)。詳細なIR解析の結果から、上記の

Table 1 Catalytic asymmetric alkylation using micelle derived spherical polymer-supported Ti-BINOLate complex.

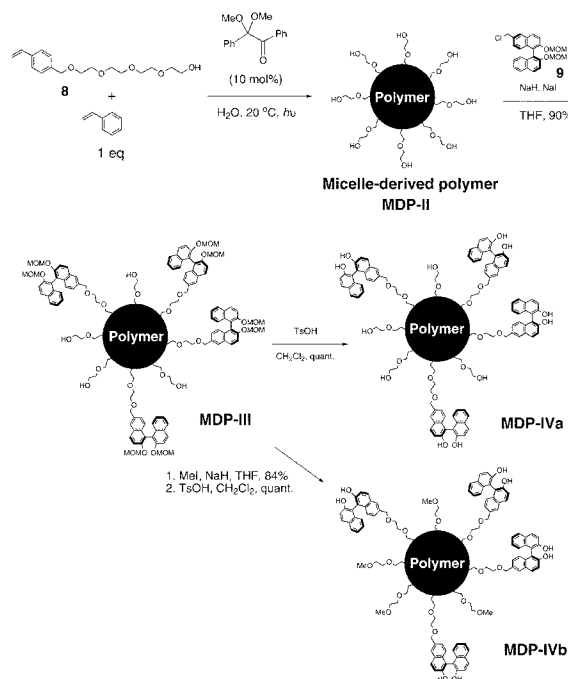


entry	mol% of MDP-Ib ^a	yield (%) ^b	ee (%)
1	10	28	38
2	20	36	63
3	BINOL (10)	91	89

^a As a monomeric ligand. ^b Determined by ¹H NMR

LiAlH₄還元条件ではBINOLのリン酸塩部位が完全には除去できず、そのためチタン触媒の形成が困難となり低活性であったと予想された。しかしながら長時間LiAlH₄で処理するとMDP-Iaのエステル部位が分解し、他の還元剤(NaBH₄またはLiBH₄)ではリン酸塩部位は除去できなかった。

そこで、先に球状粒子を構築し、BINOL配位子を後から導入するmethod BによるBINOL担持球状粒子の合成を検討した(スキーム1)。モノマー 8 (cmc: 6.0mM at 25°C)⁶⁾とスチレンの1対1の懸濁水中、2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone存在下、光重合

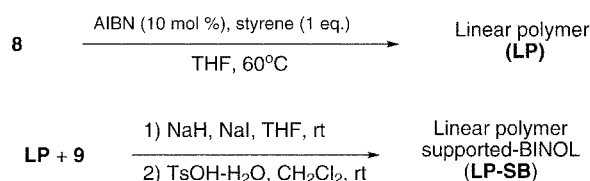


Scheme 1 Copolymerization of 8 with styrene in water and introduction of 9 onto the surface of MDP-II (method B).

反応を行ったところ、水に不溶なmicelle-derived polymer (MDP-II)を白色固体として得た。MDP-IIはSEC-MALSおよびSTM解析から球状高分子であることを確認した($M_w = 2.84 \times 10^4$, PDI = 2.85, diameter = 3.2 nm as determined by SEC-MALS at 25°C and STM analysis)。

MDP-IIはTHFに可溶であり¹H NMR解析から8とスチレンの重合比は1対1であった。MDP-IIにBINOL誘導体9を導入してMDP-IIIを得た。MDP-IIIへの9の導入効率は¹H NMR解析より90%であった。導入したBINOLのMOM基を脱保護してMDP-IVaを得た。またMDP-IIIの未反応のヒドロキシ基をメチル基で保護した後、MOM基を脱保護しMDP-IVbを調製した。MDP-IVのBINOL担持量は¹H NMR解析の結果、それぞれMDP-IVa: 1.32mmol/g, MDP-IVb: 1.31mmol/gであった。尚、THF溶媒中で8とスチレンとを1対1で共重合して得られるlinear polymer (LP) (スキーム2)の9の担持量は0.025mmol/gであり、MDP-IIへの9の高い導入効率は、ポリマー表層にヒドロキシ基が露出していることが要因と考えられる。

次に、MDP-IVの固定化触媒としての機能を5と6との不斉アルキル化反応で評価した。塩化メチレン溶液にTi(O-*i*-Pr)₄を添加すると不斉チタン錯体が赤褐色固体とし得られた。これを精製することなく不斉触媒として用いたところ、MDP-IVa (9 mol%)を配位子とした場合、7が51% yield, 76% eeで得られた(表2, entry 1)。一方、メチル基で保護したMDP-IVb (9 mol%)を配位子として用いると若干の化学収率および不斉収率の向上が見られ(entry 2), MDP-IVb (18 mol%)とTi(O-*i*-Pr)₄を2当量用いた場合には、7が96% yield, 84% eeで得られた(entry 4)。LP-SBから調製した固定化チタン触媒は低活性なことから(entry 5), MDP派生固定化触媒の高活性の理由は、触媒活性部位のほとんどが球状ポリマー表層に露出しているためと考えている。尚、MDP-IVbから固定化ALB触媒を調製した場合、1と2との不斉マイケル反応では、ラセミ体3を与える結果となり、本手法では、



Scheme 2 Linear polymer-supported BINOL.

Table 2 Catalytic asymmetric alkylation using micelle derived spherical polymer-supported Ti-BINOLate complex.

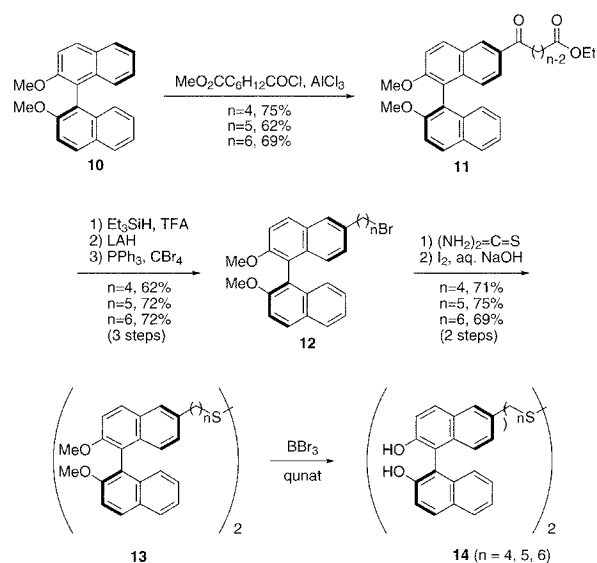
entry	Ligand (mol %)	Ligand, Ti(O- <i>i</i> -Pr) ₄ CH ₂ Cl ₂ , -10°C, 10 h		7	yield ^b (%)	ee (%)
		5	6 (2 eq)			
1	MDP-IVa (9) ^a		1.0 eq.		51	76
2	MDP-IVb (9) ^a		1.0 eq.		60	81
3	MDP-IVb (18) ^a		1.0 eq.		quant	79
4	MDP-IVb (18) ^a		2.0 eq.		96	84
5	LP-SB (18) ^a		1.0 eq.		50	25
6	BINOL (9)		1.0 eq.		quant	89

^a As a monomeric ligand. ^b Determined by ¹H NMR.

BINOLの相対配置を制御することは困難であることが明らかとなった。

1.2 金属クラスターの表層利用³⁾

チオールやジスルフィド存在下、金クラスターを調製するとクラスター表層にチオール分子が自己集合した monolayer-protected metal clusters (MPCs) が得られる⁷⁾。ジスルフィドの両末端にBINOL配位子を導入し、その存在下で金クラスターを調製すれば、表層にBINOLの相対配置が制御された固相が得られると考えた。まずはスキーム3に示す炭素鎖4~6の長さのリンカーを有するdisulfide 14を合成した。14のtoluene溶液中、2当量の塩化金酸および(C₈H₁₇)₄NBr存在下、NaBH₄を加えたところ、BINOL担持MPC 15をトルエ



Scheme 3 Preparation of disulfide 14.

ンに不溶な紫色固体として得た(図4)。元素分析の結果からそれぞれのBINOL配位子の担持量は、15a: 1.30mmol/g, 15b: 1.28mmol/g, 15c: 1.26mmol/gであり、スパーサーの長さによる担持量の変化はほとんど見られなかった。尚、MPC-15bは、TEM解析から直径5 nm以下の球状粒子であることを確認している(図4)。

先のMDPと同様、まずは5と6との不斉アルキル化反応を用いて固定化触媒としての機能を評価した。MPC-15の塩化メチレン懸濁液にTi(O-*i*-Pr)₄を添加し、固定化不斉チタン触媒とした。反応の結果、スパーサーの長さにより不斉収率に差が見られ、MPC-15b (n = 5)を用いた場合に、7を98% yield, 86% eeで得た(表3, entry 2)。本結果は、MDPを固相に用いた場合よりも、触媒活性は高く(表2, entries 1-5)、均一系チタン触媒の活性と同等であった(表2, entry 6)。これは、チオール分子の金表面への自己組織化によりBINOL配位子が適当に配置され、さらに

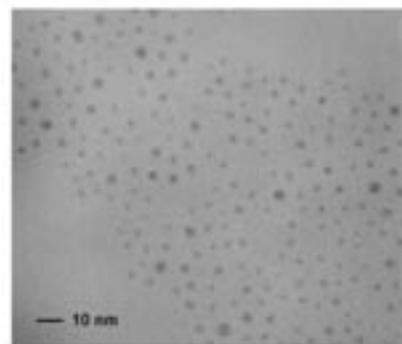
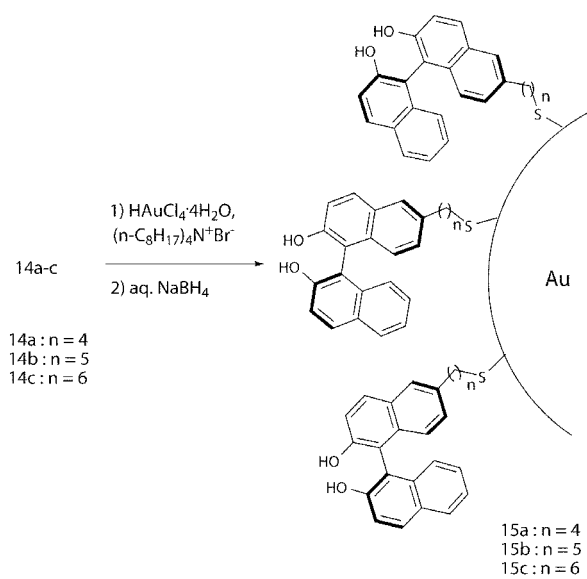


Fig.4 MPC-supported BINOL (MPC-15) and TEM image of MPC-15b.

Table 3 Catalytic asymmetric alkylation using Au-MPC-supported Ti-BINOLate complex.

$5 + 6 \xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2, -10^\circ\text{C}]{\text{MPC, Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4} 7$						
entry	MPC ^a (mol %)	n ^b	Et ₂ Zn (eq.)	time (h)	yield ^c (%)	Ee (%)
1	15a (10)	4	2	7	92	80
2	15b (10)	5	2	7	98 ^d	86
3	15c (10)	6	2	7	95	72
4	15b (5)	5	2	7	95	80
5	15b (10)	5	1	16	33	73
6	15b (10)	5	3	1	95	84

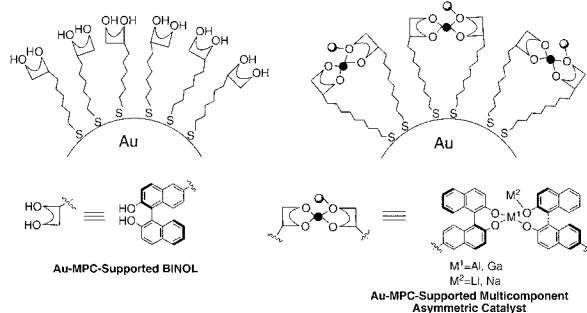
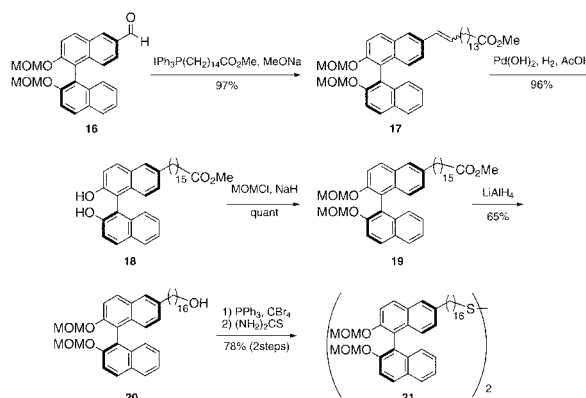
^aAs a monomeric ligand. ^bLengths of alkyl chains asspacers. ^cDetermined by ¹H NMR. ^dIsolated yield.

Fig.5 Au MPC-supported multicomponent asymmetric catalysts.

そのほとんどが金クラスター表層に露出して固定化されたためと考えられる。次にMPC-15bから固定化ALB触媒の調製を検討した(図5)。

しかしながら1と2との不斉マイケル反応において、3の不斉収率は7% eeと低かった。これはスパーサーの長さが短いためにALB触媒のような錯体構造を金表面上で構築できないためと考えられる。そこでスパーサーの長さがn = 16のジスルフィド21を合成して(スキーム4), 長鎖のスパーサーを介してのBINOL配位子の金表面への固定化を試みた。

合成した21を用いてMPC-22を調製した(図6)。元素分析の結果からMPC-22の21の担持量は1.09mmol/gであった。21の導入後, MOM基を脱保護してBINOL担持MPC-23とした。尚, MPC-23は, TEM解析から5 nm以下の球状ナノ粒子であることを確認している。次にMPC-23にGaCl₃とNaO-t-Buを添加して, 固定化GaSB触媒を調製し, 1と2との不斉マイケル反応に適用した(表4)。その結果, 炭素鎖16のスパーサーを



Scheme 4 Synthesis of disulfide 21.

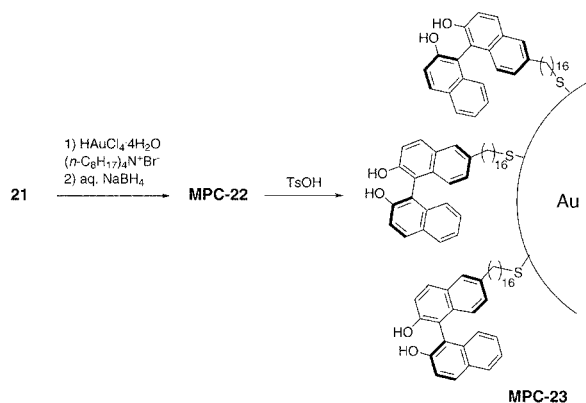


Fig.6 Preparation of Au-MPC-supported BINOL 22 and 23.

有するBINOL担持MPC-23から調製した固定化GaSB触媒は, 高い不斉誘起能を示し, entry 4に示す条件下において, 3を98% eeで与えた。尚, 21のMOM基を先に脱保護してMPCを調製した場合, TEM観察では, 200nm以上の凝集体が観測され, その固定化GaSB触媒はラセミ体の3を与えた。

2. 金属架橋型高分子触媒³⁾

BINOLが連結した配位子6,6'-bi(BINOL)⁸(24)にLiAlH₄を添加すると, 不溶性の金属架橋型高分子(Al-bridged polymer)が生成し, 固相担体を全く必要としないALBの新規固定化法になると期待できる(図7)。金属架橋型高分子の金属イオンは高分子構造の要と不斉触媒における活性中心の2つの機能を有する。実際, 6,6'-bi(BINOL)のTHF溶液は均一系であるものの, 室温下でLiAlH₄を加えると, THFに不溶な白色沈殿が形成した。この白色沈殿を1と2との不斉マイケル反応の触媒に用いたところ96% eeで付加体3が得られた(表5 entry 1)。次に, 触媒再利用を検討したとこ

Table 4 Asymmetric Michael reaction using Au MPC-supported GaSB.

1 + 2		MPC-23 (20 mol%) ^a , GaCl ₃ , NaOt-Bu			3
		THF, rt, 72h			
entry	GaCl ₃	NaOt-Bu	yield ^b	ee	
	(mol %)	(mol %)	(%)	(%)	
1	15	65	44	85	
2	15	75	58	97	
3	15	85	67	88	
4	20	85	67	98	
5	20	95	89	69	
6	25	95	87	70	

^a As a monomeric ligand. ^b Isolated yield.

Table 5 Asymmetric Michael reaction catalyzed by Al-bridged polymer.

1 + 2		LiAlH ₄ (0.2eq), <i>n</i> -BuLi(0.1eq) Bi(BINOL) 24 or Bis(BINOL) 25 (0.2eq)			3
		THF, MS 4A, rt			
entry	ligand	time	yield	ee	
		(h)	(%)	(%)	
1	24	48	86	96	
2	24 (1 st use)	72	88	96	
3	24 (2 nd use)	98	86	87	
4	24 (3 rd use)	98	74	85	
5	24 (4 th use)	98	60	77	
6	24 (5 th use)	98	59	77	
7	25a	48	94	6	
8	25b	48	69	17	
9	25c	48	89	88	

ろ、Ar雰囲気下、徐々に活性は低下するものの5回の再利用においても77% eeとまずまずの選択性を示した(entries 2-6)。再利用時の洗液に連結BINOL配位子が確認できないことから、触媒活性の低下は、リチウム金属の触媒からの溶出が原因の一つと考えられる。

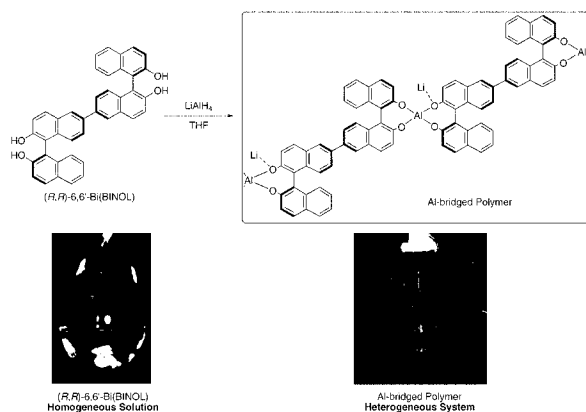
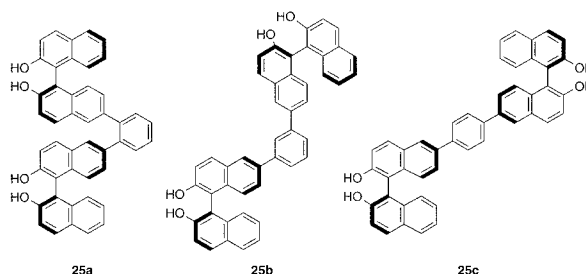
Fig.7 Self-organization of 6,6'-bi(BINOL) with LiAlH₄ to form Al-bridged polymer.

Fig.8 Bis (BINOL) derivatives.

また、芳香環をスパーサーに有するbis(BINOL)配位子**25** (図8)を合成して、活性を比較したところ、オルト連結配位子**25a**、メタ連結配位子**25b**は活性が低く(entries 7 and 8)、パラ連結配位子**25c**では88% eeと高い不斉収率で付加体**3**が得られた(entry 9)。これは、**25a**や**25b**の非直線系連結配位子では、一部ALB錯体の構造をとるものの、最終的には凝集体となるのに対し、6,6'-bi(BINOL)や**25c**の直線系連結配位子ではALB錯体の構造を保持して規則性のある高分子錯体を形成するためと考えられる。

合成した金属架橋型高分子触媒の解析を試みたものの、有機溶媒に不溶なため困難であった。そこでSTMを用いるポリマーの可視化を行った。Bi(BINOL) **24**の高希釈溶液にLiAlH₄を加え、均一溶液を調製してすぐにSTM観察したところ、9量体に相当する高分子構造と考えられる約10 nmの集合体を確認した(図9)。高希釈条件で得られた均一溶液は、48時間後には、不均一溶液となり、不均一溶液の上澄みをSTMで観察しても高分子は全く確認できなかった。また不均一溶液の上澄みは、1と2との不斉マイケル反応において触媒活性を示さず、不溶性固体を触媒に用いると**3**が91% eeで得られたことから活性本体は、

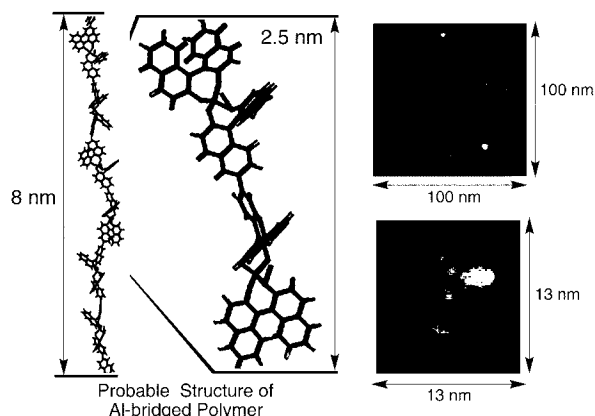


Fig.9 STM image of Al-bridged polymer.

不溶性高分子の表層部位と考えられる。

金属架橋型高分子触媒の汎用性を明らかにするために、 μ -oxodititanium金属架橋型高分子触媒 (Ti-bridged polymer) を調製し、26と27との不斉カルボニル-エン反応における活性および再利用を検討した (表6)。Bi(BINOL) 24のトルエン溶液にTi(O-*i*-Pr)₄と水を加えると、赤褐色の沈殿を生成した。これをエーテル洗浄し乾燥後、不斉カルボニル-エン反応に用いると、88% yield, 88% eeで目的の付加体28が得られ

Table 6 Application and reuse of Ti-bridged polymer in asymmetric carbonyl-ene reaction.

cycle	time (h)	yield (%) ^a	ee (%)
1	98	88	88
2	98	72	92
3	98	71	89
4	147	88	88
5	147	66	88

^a Isolated yield

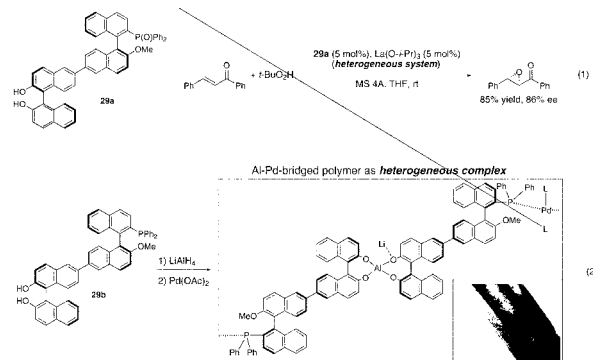


Fig.10 La-bridged polymer and Al-Pd-bridged polymer.

た (entry 1)。Ti-bridged polymerは湿気や酸素に安定で、空気雰囲気下で取り扱うことができ5回の再利用においても高い不斉収率で付加体28を与えることが明らかとなった (entries 2-5)。

他の金属架橋型高分子触媒としては、BINOL-MOPO連結配位子29aとLa(O-*i*-Pr)₃から調製したLa-bridged polymerが不斉エポキシ化反応に有効であることを見出している (図10, 式1)⁹⁾。また、BINOL-MOP連結配位子29bは、LiAlH₄を加えることでBINOL部位がALB錯体を形成し、続くPd(OAc)₂の添加により2つのMOP部位がPdと錯形成することで、赤褐色の不均一系錯体Al-Pd-bridged polymerを与えることが明らかとなっている (式2)⁹⁾。

3. まとめ

近年、レアメタルの枯渇が懸念されるようになり、省資源につながる固定化触媒の重要性が、ますます高まると予想されている。我々の固定化不斉触媒研究が、社会のニーズに応え、触媒化学の発展に貢献できるよう今後も精進していきたい。

STMによるナノ粒子の観察でお世話になりました大阪大学産業科学研究所・川合知二教授、田中裕行博士、触媒等の機器分析でお世話になりました大阪大学産業科学研究所総合解析センターのスタッフの方々に深謝いたします。

参考文献

- 1) T. Arai, T. Sekiguti, Y. Iizuka, S. Takizawa, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, H. Sasai, *Tetrahedron: Asymmetry*, **13**, 2083 (2002).

- 2) T. Arai, H. Sasai, K. Aoe, K. Okamura, T. Date, M. Shibasaki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 104 (1996); b) T. Arai, Y. M. A. Yamada, N. Yamamoto, H. Sasai, M. Shibasaki, *Chem. Eur. J.*, **2**, 1368 (1996); c) M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1236 (1997).
- 3) a) S. Takizawa, M. L. Patil, K. Marubayashi, H. Sasai, *Tetrahedron*, **63**, 1193 (2007). b) S. Takizawa, T. Arai, H. Sasai, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **67**, 194 (2009).
- 4) T. Nakagawa, K. Miti, S. Kuriyama, *Nippon Kagaku Zasshi*, **77**, 1684 (1956).
- 5) a) R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 49 (1991); b) K. Soai, S. Niwa, *Chem. Rev.*, **92**, 833 (1992); c) L. Pu, H.-B. Yu, *Chem. Rev.*, **101**, 757 (2001).
- 6) a) A. Kros, M. Gerritsen, J. Murk, J. A. Jansen, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 468 (2001); b) K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2039 (1977).
- 7) a) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **801** (1994); b) H. Li, Y.-Y. Luk, M. Mrksich, *Langmuir*, **15**, 4957 (1999); c) F. Ono, S. Kanemasa, J. Tanaka, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 7623 (2005).
- 8) L. Ma, P. S. White, W. Lin, *J. Org. Chem.*, **67**, 7577 (2002).
- 9) S. Takizawa, N. Inoue, H. Sasai, unpublished results.

粒子複合分散技術を用いた 高磁場配向機能性セラミックスの開発

Development of crystal-oriented functional ceramics through
magnetic orientation method and subsequent reaction sintering

07108

研究代表者 長岡技術科学大学産学融合トップランナー養成センター

特任准教授 田 中 諭 Satoshi Tanaka

共同研究者 長岡技術科学大学工学部物質・材料系

教授 植 松 敬 三 Keizo Uematsu

We have applied a high magnetic field to fabricate functional ceramics with textured structure. Bismuth titanate ceramics families, which are candidate for piezoelectric materials, were prepared through well-dispersed slurry preparation, orientation in a high magnetic field, and subsequent reaction sintering. a- and b- axis oriented bismuth titanate ceramics $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ had been prepared by a high magnetic field. In this study, the crystal oriented bismuth titanate families $\text{MBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (M=Ca, Sr, Ba) ceramics was fabricated by using oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ particle and reaction sintering. The $\text{MBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (M=Ca, Sr, Ba), which has high coercive electric field and high piezoelectric properties, has been expected for application use. Bismuth titanate particles with about $1\mu\text{m}$ were used as host material. Reacted additives were perovskite titanate materials MTiO_3 (M=Ca, Sr, Ba). Well-dispersed slurry was prepared by mixing bismuth titanate powders and other titanate powders. The slurry was poured into a mold and set in a magnetic field 10Tesla until drying. Bismuth titanate particles in the slurry were highly oriented in a magnetic field, that is, the dried powder compact was consist of highly oriented bismuth titanate particle $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and random MTiO_3 (M=Ca, Sr, Ba) particles. The crystal oriented $\text{MBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (M=Ca, Sr, Ba) ceramics with a,b-axis orientation were successfully produced after sintering. We examined the reaction sintering process between oriented bismuth titanate particle $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and random MTiO_3 (M=Ca, Sr, Ba) particle. Influence of particle size ratio of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and MTiO_3 was discussed on the reaction and microstructure of $\text{MBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (M=Ca, Sr, Ba) ceramics.

研究目的

超伝導磁石を用いた高磁場空間で作製した酸化ビス

マス粒子配向体に、アルカリ土類金属酸化物を添加させて反応焼結を起こし、非鉛系の高性能圧電セラミックスとする技術を開発する。酸化ビスマス粒子は磁場

中での配向効果が高く、また、他の粒子との反応も容易におこる。そこで本研究では、酸化ビスマス粒子と他の金属酸化物からなる複数物質の混合分散スラリーを磁場中に静置して、金属酸化物添加粒子配向酸化ビスマスの成形体を作製し、焼結時に、金属酸化物と酸化ビスマスとの反応焼結により、粒子配向金属添加ビスマス層状化合物とすることを目的とする。粒子複合分散技術を取り入れた磁場成形、および反応焼結技術により、高い配向体構造を維持し、かつ高密度の圧電セラミックスが得られることが期待される。

研究成果の概要

1. 緒言

機能特性向上の手法として、結晶配向は有効である。圧電体分野では、非鉛化および高性能化を目指して、その代替セラミックスの開発がおこなわれている。ビスマス系層状化合物は有力な候補材料である。そのままでは、特性にやや劣るため、配向化やさらに物質を添加する研究が試みられている。配向についてはこれまで、板状に近い粒子を合成して、ドクターブレードや、焼結時にプレスをかけるホットフォージなどにより、配向が報告されている。ただし、結晶面でのやすい面を配向させても、ビスマス系層状化合物では、粉体合成時にc面が出やすく、上記手法では、c面が平行に積層化されたような構造となる。さらに特性発現方向も、c面とは垂直なa、b軸方向であるため、このままでは、その後の積層デバイス化には不利であった。

超伝導磁石を用いた10テスラ級の高磁場中では、それまで非磁性とみなされていた弱磁性粒子もそれぞれの磁気異方性 (10^{-6}) により、配向性を示す。我々は高磁場成形プロセスを開発し、アルミナを端緒として、これまでに、酸化亜鉛、酸化チタンなどの配向セラミックス開発を報告した。これまで我々は、これを高磁場配向する手法をビスマス系層状化合物粉に適用し、a,b軸配向ビスマス系層状化合物の合成に成功した。次に、抗電界に優れる配向 $\text{MBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ に対しても高磁場によりそれぞれの粒子のa-b軸に配向させた。ただし、配向 $\text{MBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の焼結では、異方性粒成長が顕著であり、緻密化が課題として残った。

そこで本研究では、チタン酸ビスマス比較的等軸形

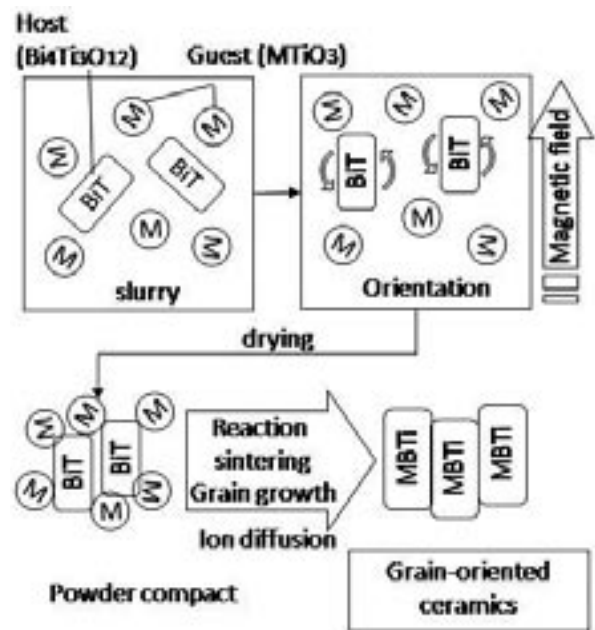


Fig.1 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を磁場配向母材とする反応焼結プロセスの概念図

状が得やすく配向性も良好な $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ をテンプレートとして利用し、アルカリ土類金属のペロブスカイト酸化物、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 あるいは BaTiO_3 と反応焼結させて、高配向緻密化 $\text{MBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を得ることを目的とした。反応焼結では、反応後も $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の構造が残る、かつ、十分緻密化することが期待される (Fig.1)。本研究では、配向時における粒子サイズの影響や、Ca, Sr, Ba間での比較検討を行い、配向 $\text{MBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 形成での金属イオンの影響についても考察した。

2. 実験方法

2.1 拡散実験

反応性を比較検討するために、それぞれの焼結体を接合させた拡散の実験を行った。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BiT) 粉の大きさは $1.0\mu\text{m}$ 程度である。 BaTiO_3 (BT) 粉は $0.3\mu\text{m}$ のものをを用いた。 CaTiO_3 は $0.4\mu\text{m}$ を粉砕して用意した。 SrTiO_3 では、 $0.3\mu\text{m}$ を用いた。成形は一軸加圧で100MPaで作製し、焼結させた。焼結条件はBiTは1150度2時間保持、BTは1400度2時間保持、CTは1400度2時間保持、STは1600度2時間保持とした。両者を研磨後、張り合わせて、1100度24時間保持の条件で拡散実験を行った。接合部を研磨して表面の影響を取り除いた後、エネルギー分散型蛍光X線分析 (JSM-6060A, 日本電子(株)製) による元素分析を行った。

2.2 反応焼結

原料としては、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BiT) 粉, それと等モルの CaTiO_3 (CT), SrTiO_3 (ST), BaTiO_3 (BT) 粉をそれぞれ用いた。BiT粉の粒径は $1.0\mu\text{m}$ とした。他方, CaTiO_3 では $0.4\mu\text{m}$, SrTiO_3 では $0.1\text{--}0.5\mu\text{m}$, BaTiO_3 粉では, 0.3 および $0.5\mu\text{m}$ のものを用いた。これらを水と分散剤を用いて混合し, 30vol%のスラリーを調製した。これを10テスラの磁場中で乾燥成形し, 200MPaで静水間等方圧プレス成形後, 900度から1200度の温度で焼結させた。焼結体の評価は配向をXRDで, 微構造を走査電子顕微鏡で評価した。配向度の評価には, Lotgering factorを用いた。密度をアルキメデス法で求めた。

作製したセラミックスの圧電特性の評価も行なった。分極を190度で15分間, 2.5kV/mm 電圧を印加して行なった。圧電特性を d_{33} メータを用いて評価した。

3 結果と考察

3.1 拡散実験

Fig.2-Fig.4に接合部研磨後の接合側面のSEM観察結果を示す。二種の多結晶体が接合していることが観察された。BiT-BT系では, 界面付近に新たな反応相

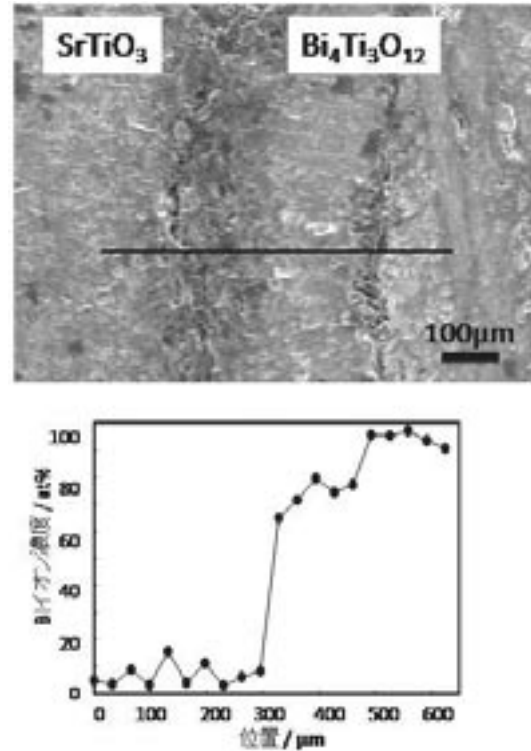


Fig.3 SrTiO_3 - $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 拡散対の微構造写真(a), 及び, 元素分析結果(b)

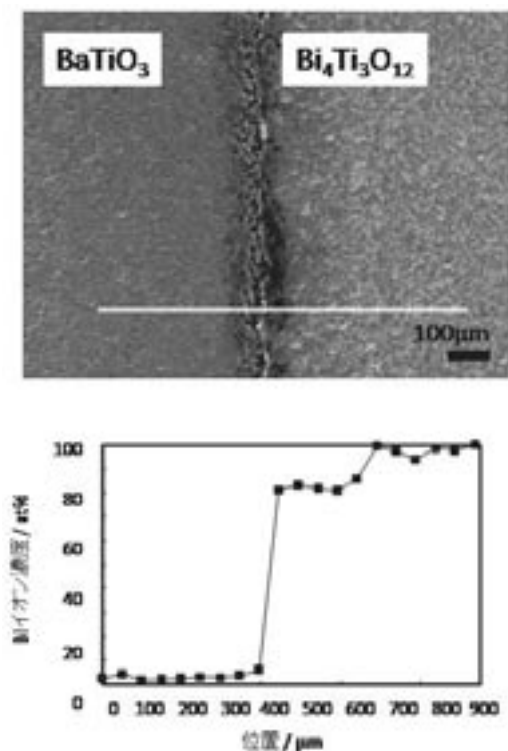


Fig.2 BaTiO_3 - $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 拡散対の微構造写真(a), 及び, 元素分析結果(b)

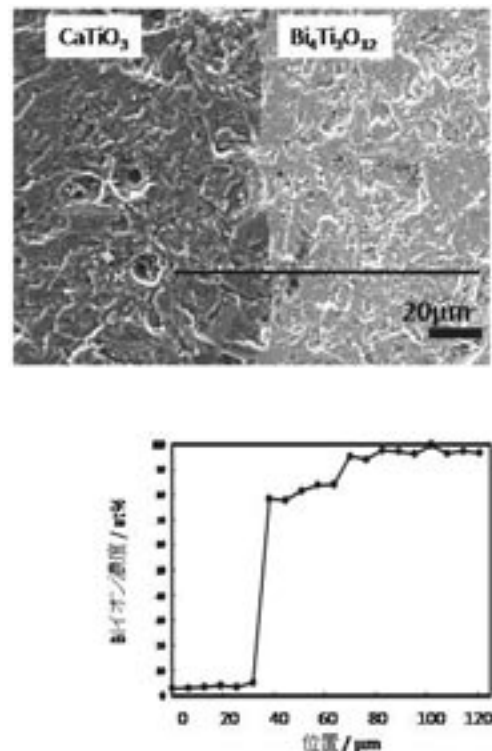


Fig.4 CaTiO_3 - $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 拡散対の微構造写真(a), 及び, 元素分析結果(b)

が300 μm 形成された。両者では、接合界面付近に粗大な粒子が形成された。BiT-ST系では、界面付近に新たな反応相が150 μm 形成された。BiT-CT系では、界面の接合は見られるものの、反応相形成は顕著ではなかった。EDSの結果より、BiT-BT系ではBiT側への300 μm のBaの拡散、BiT-ST系ではBiT側への150 μm のSrの拡散、ST側へのBiの拡散がみられた。BiT-CT系ではCa相が40 μm 拡散したことがわかった。

これらの結果より、BiT-BT系、BiT-ST系ともに、拡散後の反応相の厚さが厚いことから、液相の発生が起こることが示唆された。特に反応相中へのBiTからのBiの拡散により、 Bi_2O_3 （融点840度）あるいはそれに類する相が形成されることで一時的に液相が形成され、これを介して反応が急激に進んだものと推測された。一方、BiT-CT系では、液相はみられず、固相での反応が進行したため、反応相の厚さも他よりも小さいことが推測された。

Ca, Sr, Baのそれぞれ反応焼結に及ぼす影響に関しては、BiT-Ba系、BiT-ST系では反応焼結が進みやすく、BiT-CT系では、反応が進みにくいことが示された。反応焼結を速やかにおこさせる点では、Ba, Sr系は適していると判断される。ただし、BiT側での反応相の発達は、配向構造の維持には相応しくない。これらの系において、速やかな反応を保ちつつ、配向BiTの構造を維持するためには、添加側の粒子径の制御が重要であるといえる。Ca系では、配向構造の維持の観点では優れるが、反応が進みにくいため、単相

化が起こるかどうか課題となる。

3.2 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の反応焼結

Fig.5に成形体のXRDを示す。両相の結晶相がみられ、BiT相の配向が確認された。成形体でのBiTの配向度は凡そ0.4程度である。

Fig.6に焼結体のXRDを示す。1000度では配向度は約0.5程度に上昇した。さらに焼結を進めると反応が起こり、1100度ではSBTi相単体となることが確認された。1100度以上でのSBTiの配向度はSTの粒径に依存し、STの粒径が0.1 μm のとき、配向度は0.88に達し、相対密度も約97%となった。STの粒径が0.3, 0.5 μm のときは、配向度は0.5から0.6程度で増加しなかった。

BiTをテンプレートとして、STを反応焼結させる系において、配向構造を維持しつつ、緻密化を達成するためには、STの粒径を約1/10程度にする必要があることがわかった。拡散実験では、BiT側にSrが拡散が顕著に起こるものの、ST側へのBiも起こる。反応焼結時に、SrがBiT側へ拡散し、トポタクティックに反応が進むことで、成形体の配向が維持される。このとき、Biの拡散がおこることで、配向構造は崩れてしまう。従って、STの粒子径がBiTの約1/10程度にすると、SrはBiT中に拡散し配向構造を維持、同時にBiTの配向の崩れは最小限に抑えられるのである。高温での粒成長を経由して、配向粒子を中心に配向構造はより発達する（Fig.7）。逆に、STの粒子径が大きくなると、無配向SBTi相の割合が多くなる。1200度での粒成長

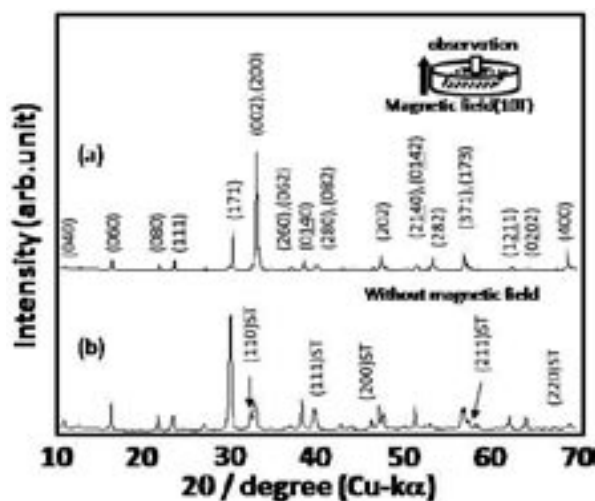


Fig.5 $\text{SrTiO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 配向成形体のXRD
(a)磁場有り, (b)磁場なし

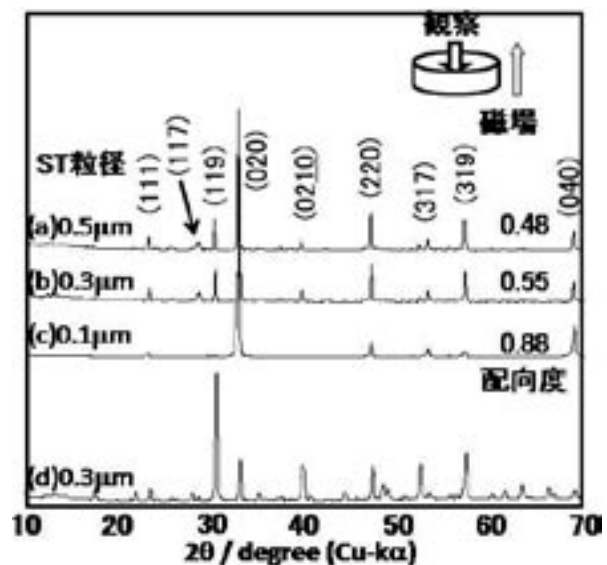


Fig.6 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 焼結体（1200度 2 時間）のXRD
(a)ST0.5 μm , (b)0.3 μm , (c)0.1 μm ,
(d)0.3 μm (a)-(c)磁場有り, (d)磁場なし

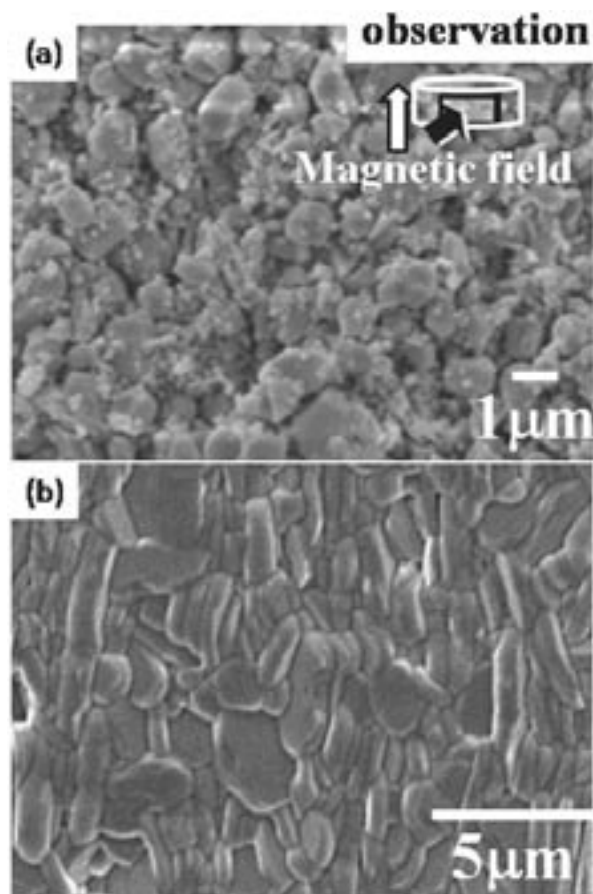


Fig.7 成形体($\text{SrTiO}_3+\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)と焼結体($\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)
微構造写真(a)成形体, (b)焼結体

が起こっても、無配向粒子を種に成長した場合は、配向構造は促進されない。

10T中で作製したSBTiセラミックスの圧電定数は41pC/Nとなり、磁場無で作製した試料の圧電定数19pC/Nの約2倍の値となった。

3.3 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の反応焼結

Fig.8に成形体のXRDを示す。STと同様に、両相の結晶相がみられ、BiT相の配向が確認された。成形体でのBiTのLotgering factorは凡そ0.4程度である。

Fig.9に焼結体のXRDを示す。BTの場合は、0.3μmと0.5μmともに配向が発達し、それらの間に違いは見られなかった。1130度2時間で焼結させたとき、200, 020配向体が得られ、配向度は0.82となった。

拡散実験では、BaのBiT側への拡散は極めて早い結果となった。すなわち、ST系とは異なり、BaのBiTへの拡散が優位に起こり、配向が崩れずに反応が進んだといえる。

Fig.10に、BiTと BaTiO_3 の反応の様子を観察した結

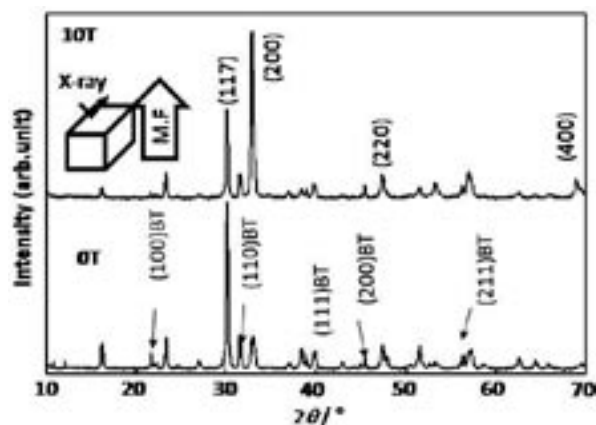


Fig.8 $\text{BaTiO}_3+\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 配向成形体のXRD
(a)磁場有り, (b)磁場なし

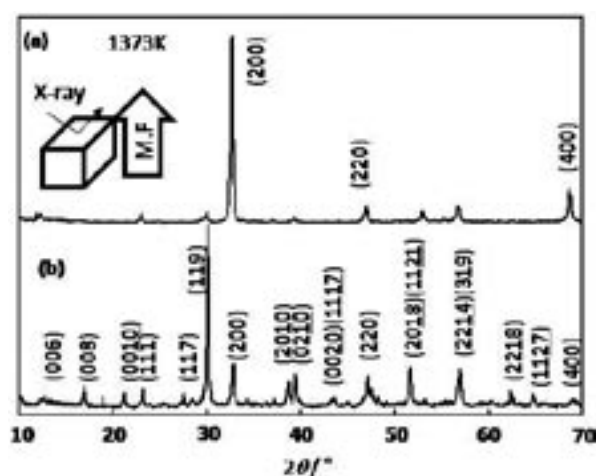


Fig.9 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 配向焼結体のXRD
(a)磁場有り, (b)磁場なし

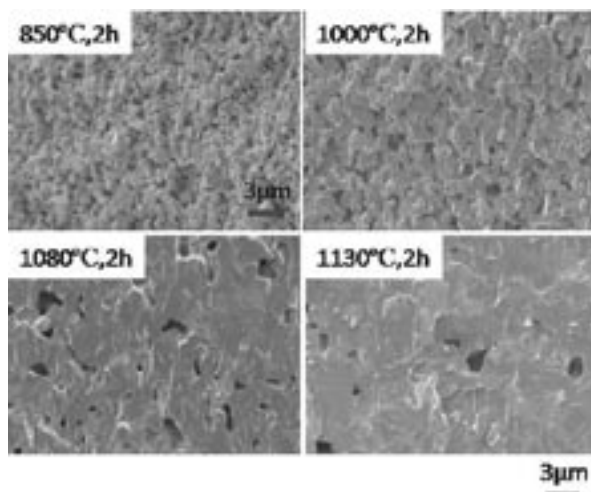


Fig.10 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 配向焼結体の構造変化

果を閉めず。 BaTiO_3 を用いたときの反応焼結を追跡した。BTの粒径が0.5μmで、反応温度は900度から1130度である。850度では、ほぼ成形体と同様な構造

体である。1000度では、ほぼ粒子が配向した微構造が観察された。さらに高温の1100度では、粒子の配向構造は観察されるものの粒子径状に変化が見られた。1080度では粒子に角がみられたが、1100度では見られなくなった。さらに高温では微構造が緻密化され、配向構造の発達もみられた。相対密度93%である。

Ba系では反応はSr系と同様にトポタクティックに進行することが確認された。反応は1000度では、ほぼ終了すると推測される。ただし、1080度での粒形の変化は、何らかのあらたな液相形成の可能性があった。

10T中で作製したBBTiセラミックスの圧電定数は22pC/Nとなり、磁場無で作製した試料の圧電定数11pC/Nの約2倍の値となった。

3.4 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の反応焼結

添加物に CaTiO_3 （遊星ミルで4時間）用いたときの反応焼結を調べた。BiTと CaTiO_3 の混合体では10Tでの配向度は0.69と高い値となった。1150度焼結後も0.86と配向構造が良く発達した。(Fig.11)。焼結時の反応は1100度付近ではほぼ終了となり、配向構造も維持された。1200度では配向度が0.88まで上がったが、密度が85%に減少し、同定できないピークも多く見られた。これは新たな液相形成も予測された。

4. まとめ

BiTをテンプレートとして、BT, ST, CTを反応焼結させた検討では、以下のことがわかった。BiTは磁場中で配向し、添加物は高温でBiTとトポタクティックに反応が進み、配向構造はいずれの系でも維持され、配向BBTi, SBTi, およびCBTiが得られた。磁場配向と反応焼結により、BBTi, SBTiにおいて高い配向と、

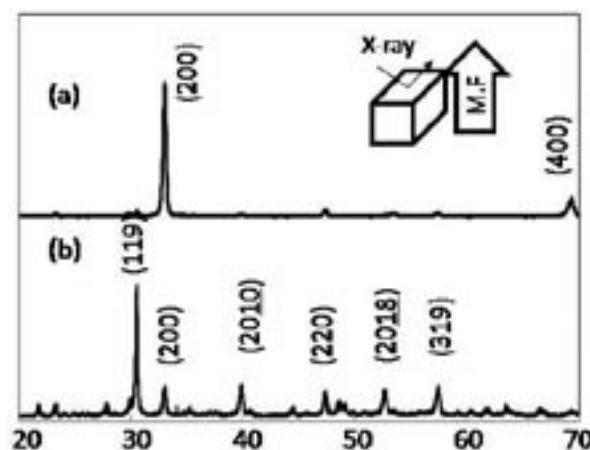


Fig.11 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 配向焼結体のXRD

(a)磁場有り, (b)磁場なし

高い密度が達成された。圧電定数も配向により無配向の約2倍となった。

反応についてみると、拡散実験の結果から、BaのBiTへの拡散が最も速く、反応相は主としてBiT側で形成された。この拡散の速さと構造からは、BaおよびSr系では液相形成がこれを促進していると示唆された。Ca系では固相での反応が起こった。

反応焼結過程では、BiT-BTでは反応焼結後もそのまま保持されるが、BiT-STでは配向構造が乱れる系も存在した。全ての系で反応後もBiTの配向構造を維持させるためには、添加側の粒子径をより小さくすることが有効である。BT系の添加の系において、反応焼結および高温での配向構造発達過程を検討した。反応焼結は900度付近で開始し、1000度ではほぼ反応が終わる。高温では配向構造が発達するも途中で一時的に密度が低下した。1100度以上で再び緻密化が進行した。このとき液相の形成が示された。

触媒被覆層をもつメタン部分酸化触媒粒子の流動層合成

Fluidized bed synthesis of particles covered with catalyst layer for partial oxidation of methane

07110

研究代表者 鹿児島大学大学院理工学研究科化学生命・化学工学専攻

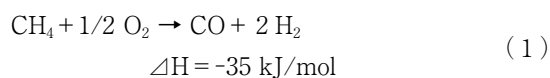
准教授 中 里 勉 Tsutomu Nakazato

High-temperature fluidized-bed coating on alumina balls of 300- μ m was carried out to produce particles covered with Ni-calcium hydroxyapatite (Ni-HAp) catalyst layer for partial oxidation of methane. The attrition durability of the catalyst-coated particles was investigated by a cold-model fluidization method. The catalytic partial oxidation of methane (POM) was demonstrated at 1073K in a fluidized bed reactor, where the catalyst-coated particles were fluidized by the reactant gas mixture. The effect of Ni loading (2.5wt.% and 12.4wt.% of the catalyst layer), superficial gas velocity on the CH_4 conversion and H_2 yield was investigated. The results clarified that the coating efficiency was improved by decreasing the superficial gas velocity. The catalyst particles produced in the present work had fair attrition durability, showing 5wt% loss of catalyst layer after 48h fluidization at 0.60m/s. The CH_4 conversion increased with decreasing superficial gas velocity, reaching more than 95% at 0.18m/s irrespective of Ni loading of Ni-HAp catalyst used in the present work. An optimum superficial gas velocity was found, at which the CO selectivity and the H_2 selectivity were both high.

研究目的

地球環境汚染防止の観点から天然ガスの高度有効利用、中でも液体燃料化技術（GTL）に期待が寄せられている。GTLにおいて、天然ガスの改質を行う合成ガス製造部では、メタン水蒸気改質反応が現在工業化されている。しかしこの反応は大きな吸熱反応であり、平衡転化率を上げるために1000℃付近の非常に高い温度で操業されているのが現状である。

一方、(1)式で示されるメタンの部分酸化反応は中程度の発熱反応であり、F-T合成やメタノール合成に有利な組成の合成ガス（ H_2/CO モル比2）が得られるリフォーミング反応である。



この反応を高温（1500℃）にて行なう無触媒部分酸化法が既に実用化されているが、より低温で反応を進行させる接触部分酸化法、特に安価なNiを触媒とするプロセスの開発が望まれている。

Niは炭素析出を最も起こしやすい金属触媒である。しかし近年、カルシウム水酸アパタイト（ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、以下HApと称す）とNiとを複合化させた触媒がメタン部分酸化反応において炭素析出の少ない低温活性型Ni触媒となる事が報告された^{1), 2)}。この触媒の特徴はHApのもつ塩基性が炭素析出の抑制に少なからず効果を持つこと、またHApへのNiのイオン交換担持が可能であることである。しかし反応器を視野

に入れた触媒粒子設計，特に熱伝導度向上のための流動層の利用をターゲットとした触媒粒子設計に関する検討はほとんどない。

本研究では，上述の開発視点に立脚した流動層での利用に適するNi-HAp複合化触媒粒子の合成プロセスの開発を目的とした。我々はこれまでにHAp粒子の流動層合成プロセスに関する研究を行い，スラリー原料よりも溶液原料を用いた方が媒体粒子（母粒子）にHApが高濃度に保持される事を見出した³⁾。この現象を利用し，高温場での流動層コーティングの試みとして，本研究ではNi-HAp複合化触媒をコーティング層とする触媒粒子を合成した。そして合成した触媒粒子の粉化耐久性，ならびにNi担持量や流動化条件が及ぼすメタン部分酸化反応への影響について検討した。

研究成果の概要

1. 実験及び方法

1.1 原料溶液の調製

本研究では，1M硝酸カルシウム水溶液，0.6Mリン酸二水素アンモニウム水溶液をそれぞれ300mL調製した。後者に硝酸ニッケル六水和物を所定量溶解させた。これに前者を少量ずつ加えていき，発生した沈殿を少量の濃硝酸で溶解させ，Ni含有量の異なる2種類のNi-HAp原料溶液（Ni/Caモル比=0.5/10および2.5/10）を調製した。

1.2 Ni-HAp複合化触媒被覆粒子の合成

アルミナボール（密度3600kg/m³，平均粒径300μm，最小流動化速度 $U_{mf}=0.12\text{m/s}$ at 293K， 0.05m/s at 1073K in air）を媒体粒子とし，内径0.040mの石英ガラス製反応管に静止層高で0.037m（充填量100g）充填した。次に乾燥空気を流動化ガスとし，媒体粒子を1073Kにて所定の空塔基準ガス速度（0.40-0.80m/s）で流動化した。この高温場の流動層へ塔頂部より原料溶液を100mL/hで滴下供給し，アルミナボールへのNi-HAp複合化触媒層のコーティングを行った。滴下溶液量は450gでそのうち触媒成分は20gである。

母粒子にコーティングされず反応管からガスと共に飛び出す生成物微粒子をパイレックスガラス製小型サイクロンにて捕集した。排ガス中の水蒸気をコールドトラップにより捕集し，その後のガス中の窒素酸化物を水酸化ナトリウムによって中和した。

原料溶液の滴下終了後，反応管を充分に空冷して触

Table 1 Component of catalyst layer on medium particles

Catalyst ID	Ni/Ca ratio [—]	Ni content [wt%]
Ni0.5-HAp	0.5/10	2.8
Ni2.5-HAp	2.5/10	12.8

媒被覆粒子を回収し，重量を測定してコーティング率を計算した。なお，Ni/Caモル比が0.5/10および2.5/10の原料溶液より得られる触媒層をここではNi0.5-HApおよびNi2.5-HApと表記する。Table 1に触媒被覆粒子の触媒層部の組成を示す。

1.3 触媒成分の化学形態の確認

強固に被覆されたNi-HAp複合化触媒被覆粒子の被覆層のみを剥離させて化学形態を分析するのは困難であった。そこで流動層コーティング操作終了後に層内に残存しているNi-HAp複合化触媒粒子を目開き250μmの篩いにかけて250μmアンダーの微粒子のXRD分析をRINT2100（理学電機）にて行った。分析条件は管球CuKα線，電圧32kV，電流20mA，測定角20~55°，スキンスピード1.000°/minとした。

1.4 粉化耐久試験

合成した触媒被覆粒子を内径0.025mで管上部が内径0.040mに拡大された全長0.80mの石英反応管に40g（静止層高約0.04m）充填した。静電気による石英反応管への粉化触媒の付着を抑制するため，加湿器で湿度約65%，温度約26℃に調整した加湿空気を流動化ガスとして，空塔基準ガス速度を0.60m/sにて粉化耐久試験を行った。粉化により飛散してくる剥離微粒子を円筒ろ紙型フィルタにて全量回収し，触媒層粉化損失率の経時変化を調べた。

1.5 流動層メタン部分酸化反応試験

Ni-HAp複合化触媒被覆粒子による流動層メタン部分酸化反応試験には粉化耐久試験で使用した石英反応管を用い，合成ガス中の水分はコールドトラップで，また粉化微粒子はパイレックスガラス製サイクロンで回収した。

まず反応管に触媒被覆粒子を40g（静止層高0.04m）充填し，アルゴンガスを流しながら流動層内を1073Kまで加熱した後，メタンと酸素の混合ガス（CH₄/O₂モル比2.0）に切り替えた。各空塔基準ガス速度（0.18，0.36，0.63，0.90m/s）にて反応ガスを0min，30min流通後の出口ガスをガスパックにて採取し，2種類のTCD検出器付きガスクロマトグラフィーでガス組成を調べ，メタン転化率，水素収率を計算した。

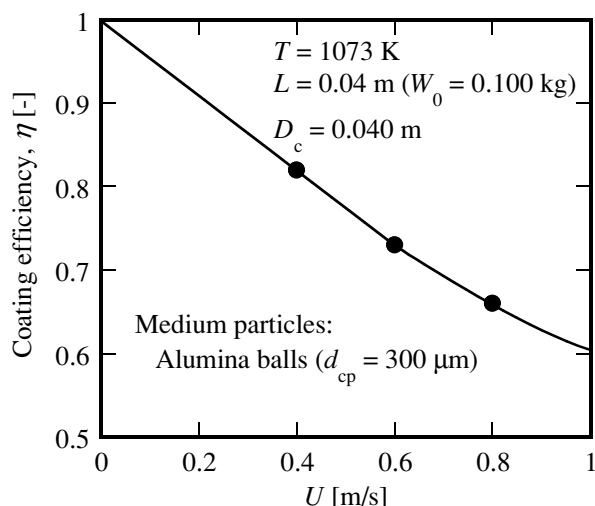


Fig. 1 Effect of superficial gas velocity on HAp coating efficiency

2. 結果および考察

2.1 予備試験におけるHAp被覆率

予備試験としてNiを含有しない原料溶液を用い、1073Kにて様々な空塔基準ガス速度で流動層コーティングを行った場合のコーティング率を調べた。結果をFig. 1に示す。コーティング率は空塔基準ガス速度の減少に伴い増加した。アルミナボールの最小流動化速度は0.05m/sであるため、空塔基準ガス速度が0.40m/sの場合の流動化強度 (U/U_{mf}) は8となる。この空塔基準ガス速度を流動化が維持できるコーティングの最適条件と考え、Ni-HAp複合化触媒被覆粒子を合成した。

コーティング層（触媒層）の厚さは空隙がないと仮定した場合理論上20 μm程度となるが、実際合成した触媒被覆粒子のコーティング層厚さは不均一である事が目視観察から確認された。

2.2 触媒成分の化学形態

流動層コーティング操作終了後に層内に残存しているNi-HAp複合化触媒粒子のXRD分析結果をFig. 2に示す。Ni0.5-HAp, Ni2.5-HApの両者とも水酸アパタイト (HAp) の明瞭なピークが確認されたものの、NiOについては前者は後者に比べてピークが非常に小さかった。このことから、Ni0.5-HApはNi2.5-HApに比べNi成分の超微粒子がHApの表面により微分散した形で作製されたものと考えられた。

2.3 Ni-HAp複合化触媒被覆粒子の粉化耐久性

合成したNi-HAp複合化触媒被覆粒子の触媒層粉化損失率の経時変化をFig. 3に示す。Ni2.5-HAp, Ni0.5-

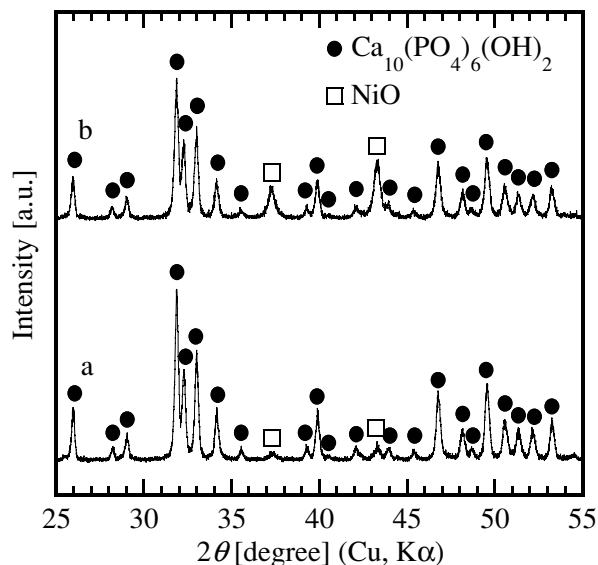


Fig. 2 XRD patterns of (a) Ni0.5-HAp and (b) Ni2.5-HAp

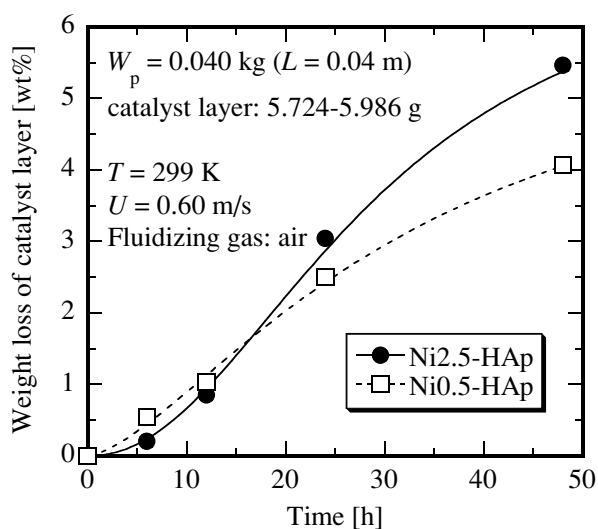


Fig. 3 Weight loss of catalyst layer during fluidization

HApの48h後の触媒層粉化損失率は、それぞれ5.5%、4.0%であった。ブランク試験として、同様の条件でアルミナボールのみの粉化耐久性試験を行ったところ、48hで粉化損失率は2%程度であった。このことから、本研究において合成したNi-HAp複合化被覆触媒粒子は比較的十分な耐摩耗性を持っているものと考えた。

2.4 流動層メタン部分酸化反応

合成したNi-HAp複合化触媒被覆粒子を用いて、1073Kにて流動層メタン部分酸化反応を行った場合のメタン転化率に及ぼす空塔基準ガス速度の影響をFig.

4に示す。パラメータはNi含有量ならびに反応ガス流通時間である。空塔基準ガス速度の増加はメタン転化率の減少を引き起こした。この原因としては、気泡の発生頻度がガス流速の増加とともに増加し、反応ガスと触媒粒子との接触頻度が低下したこと、また触媒粒子の流動層を反応ガスが通過する空間時間が減少したことに起因していると考えられる。

空塔基準ガス速度が高い場合にはNi含有量の違いによるCH₄転化率の差が生じる。Ni2.5-HApとNi0.5-HApとを比較した場合、空塔基準ガス速度が0.18m/sから0.90m/sへ増加でCH₄転化率の差が1%から9%へと拡大した。反応ガス流通時間の増加によってもCH₄転化率の低下がより顕著に引き起こされた。

Ni2.5-HAp触媒の場合、空塔基準ガス速度0.90m/sで反応ガス流通時間0.5h後にはサイクロンに粉化剥離粒子が0.5g回収された。これは充填した触媒粒子の触媒被覆層の1割弱に相当する。

触媒粒子の活性を評価するため、ガスの流れが押し出し流れであるとしてNiの質量基準の反応速度を解析した。結果をFig. 5に示す。Ni0.5-HApの方がNi2.5-HApに比べて単位Ni質量当たりのメタン部分酸化活性が高かった。このことから、Ni0.5-HApはNi2.5-HApに比べ還元活性化後のNiがより高活性な超微粒子の状態が存在している事が示唆された。

本研究では、メタン部分酸化反応試験のガス分析において、COとO₂の定量値の信頼性が低かった。また、

H₂Oの定量は困難なため行わなかった。そこで、(1)式の主反応の他に以下の反応



も複合的に起きているものと考え、酸素の完全消費を前提条件としてCO量、H₂O量、炭素析出量を物質収支から計算によって求めた。

Fig. 6にNi2.5-HApを用いた場合のメタン部分酸化反応試験におけるCO選択率ならびにH₂選択率を示す。反応ガス流通時間0.5h後のCO選択率、H₂選択率は一

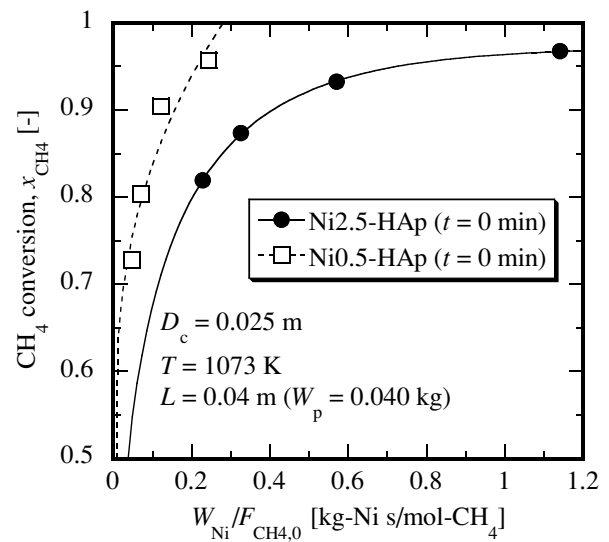


Fig. 5 POM reaction rate based on unit mass of Ni

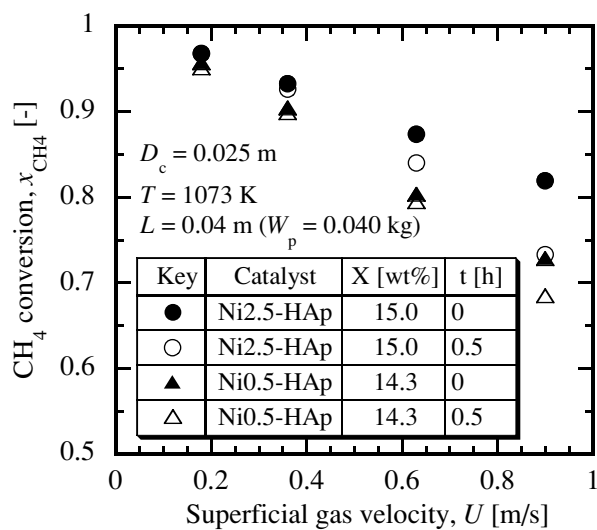


Fig. 4 Effect of superficial gas velocity on CH₄ conversion with time on stream as a parameter

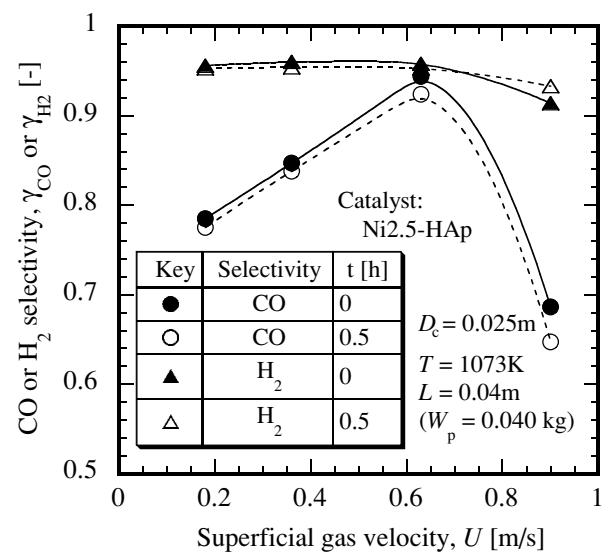


Fig. 6 Effect of superficial gas velocity on CO selectivity and H₂ selectivity with time on stream as a parameter

部を除き若干の減少傾向が確認された。

反応ガス流通初期のCO選択率は空塔基準ガス速度が0.63m/sで最大値94.4%となった。一方、H₂選択率は空塔基準ガス速度が0.63m/sまではほぼ一定の95%を維持し0.63m/s以上で若干減少に転じた。

空塔基準ガス速度が大きい場合、ガスと触媒被覆粒子との接触効率が悪くなる。その結果、(1)式のメタンの部分酸化反応に加えて(2)式の完全燃焼反応の割合が高くなる。CO選択率およびH₂収率が高ガス流速下で減少したのは以上の事が原因と考えられる。

一方、空塔基準ガス速度が0.63m/sより低い場合にはCO選択率が減少した。本研究では反応器出口のCO量を物質収支から計算によって求めている。実際、(4)式のメタン分解の選択率が(2)式の完全燃焼の選択率よりも高く計算されていたため、空塔基準ガス速度が低い場合は(4)式の反応によって炭素が触媒粒子の表面に析出してくるものと考えられる。析出してきた炭素は流動化によって剥離し飛散するが、粒子径が小さくその付着性ゆえに層内にむしろ蓄積され、触媒劣化を引き起こす可能性が考えられる。従って、運転にあたっては空塔基準ガス速度を適切に選択する必要があると思われる。

触媒の耐久性を評価するため、空塔基準ガス速度0.36m/sにおけるCH₄転化率の経時変化を20hまで調査した。結果をFig. 7に示す。ガスの流通時間の増加とともに触媒活性の低下が確認された。10h後に流通ガスをO₂のみに切り替えたところ、CO₂の発生が確認さ

れ触媒活性が復活した。しかし再び反応ガスに切り替えて試験を継続したところ触媒活性の低下が引き続き観察された。10h後のO₂吹き込み時に触媒活性が初期の状態まで復活しなかったことから、不可逆な要因として触媒被覆層の摩耗による損失が考えられた。

3. 結言および今後の課題

Ni-水酸アパタイト触媒を被覆層として母粒子のアルミナボール（平均粒径300μm）に高温場で流動層コーティングにより合成した。この触媒被覆層をもつ粒子のコーティング効率、耐摩耗性、流動層メタン部分酸化反応特性を調査した結果、以下の知見を得た。

- 1) コーティング効率は運転ガス流速の低下とともに増加した。
- 2) 合成された触媒被覆型粒子は比較的低ガス流速下で粉化耐久性があり、0.60m/s、48hの運転で触媒層粉化損失は5wt%であった。
- 3) CH₄転化率は空塔基準ガス流速の増加とともに低下した。
- 4) Ni0.5-HAp触媒はNi2.5-HAp触媒に比べて、Ni単位質量あたりのメタン部分酸化活性が高かった。
- 5) CO選択率およびH₂選択率がともに高くなる空塔基準ガス速度が存在した。

今後の課題として、触媒寿命を評価するにあたりさらに長時間の反応試験を行う必要がある。またコーティング層の不均一性の改善や粉化耐久性の向上など、粒子設計上の課題をクリアする必要がある。さらに被覆層をもたない触媒成分単独粒子についても検討を行い、様々な反応器へ適用して運転成績を比較し、最適な粒子設計条件を検討していく必要がある。

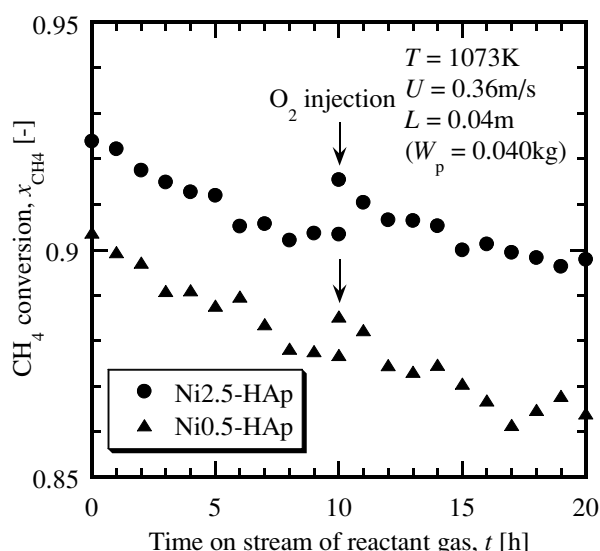


Fig. 7 Effect of time on stream of reactant gas on CH₄ conversion

使用記号

d_{cp}	= particle size of medium particles	[μm]
D_c	= column diameter	[m]
$F_{CH_4,0}$	= mass flow rate of CH ₄	[mol-CH ₄ /s]
L	= static bed height	[m]
t	= time on stream of reactant gas	[h]
T	= bed temperature	[K]
U	= superficial gas velocity	[m/s]
U_{mf}	= minimum fluidization velocity	[m/s]
W_0	= initial weight of medium particles	[kg]

W_{Ni}	= mass of Ni content in fluidized bed	[kg]
W_{p}	= weight of catalyst-coated particles	[kg]
x_{CH_4}	= CH_4 conversion	[—]

Greek letters

γ_{CO}	= CO selectivity	[—]
γ_{H_2}	= H_2 selectivity	[—]
η	= coating efficiency	[—]

参考文献

- 1) Jun, J. H., K. S. Jeong, T.-J. Lee, S. J. Kong, T. H. Lim, S.-W. Nam, S.-A. Hong and K. J. Yoon, "Nickel-Calcium Phosphate/Hydroxyapatite Catalysts for Partial Oxidation of Methane to Syngas: Effect of Composition", *Korean J. Chem. Eng.*, **21**, 140-146 (2004).

- 2) Jun, J. H., T.-J. Lee, T. H. Lim, S.-W. Nam, S.-A. Hong and K. J. Yoon; "Nickel-calcium phosphate/hydroxyapatite catalysts for partial oxidation of methane to syngas: characterization and activation", *J. Catal.*, **221**, 178-190 (2004).
- 3) 中里勉, 津久井伸一, 中川紳好; "粗粒子流動場を利用した水酸アパタイト微粒子の連続製造", 日本セラミックス協会2006年年会, 3D05, 駒場 (2006).

学会発表

- 1) 中里勉, 坂本匠, 野田玲治, 中川紳好, 甲斐敬美; "触媒被覆型粒子の流動層メタン部分酸化活性", 化学工学会第40回秋季大会, S117, 東北大学 (2008.9.24).
- 2) 中里勉, 坂本匠, 野田玲治, 中川紳好, 甲斐敬美; "Ni-水酸アパタイト被覆層を持つメタン部分酸化触媒粒子の流動層合成", 第14回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム, 吹田, 大阪 (2008.12.12).

噴霧乾燥法による近赤外励起希土類添加LaOCl ナノ蛍光体の作製

Fabrication of rare-earth-doped LaOCl nanophosphors by using spray dryer

07111

研究代表者 阿南工業高等専門学校 准教授 小 西 智 也 Tomoya Konishi

Fluorescence bioimaging is a technique to visualize biological phenomena both in vivo and in vitro by specific adsorption of fluorescence probes to target organic tissues. One of the most serious problems in the fluorescence bioimaging is the limitation of observation time due to color-fading of the organic fluorescence probes and damages on the bio system, both of which are caused by the excitation of ultraviolet irradiation. This problem will be solved by using upconversion emission of rare-earth doped inorganic nanophosphors under infrared excitation. For the practical application of inorganic phosphors by using upconversion emission of doped rare earth, it is essential to choose an appropriate matrix with a low maximum phonon energy for efficient emissions and practical chemical durability. It is also important to prepare the phosphors in small particle-sizes with nanometer-order to probe micrometer-order cells. Lanthanum oxyhalides (LaOCl), as an intermediate host between oxides and halides, have both moderate phonon energy and chemical durability. LaOCl nanoparticles containing trivalent erbium ions (Er^{3+}) are prepared through a self-hydrolysis process of hydrated chlorides of lanthanum (LaCl_3) and erbium. However, this process costs much time $\sim 12\text{h}$ to dry LaCl_3 aqueous solution. In this study, the acceleration of this process was demonstrated by using a spray dryer. The powder prepared by spray drying of Er^{3+} doped LaCl_3 aqueous solution was calcined at 700°C in air and nitrogen (N_2) atmospheres. The samples after calcination were evaluated by fluorescence emission, X-ray diffraction, and dynamic laser scattering. X-ray diffraction measurement showed that the sample after calcination in a N_2 atmosphere contained LaOCl nanoparticles in LaCl_3 matrix. Dynamic laser scattering measurement showed that the average particle size of LaOCl was about 600 nm. The Er^{3+} doped LaOCl nanoparticles showed visible upconversion emission around 500 and 660 nm after calcination under excitation at 980 nm. It was shown that rare-earth doped LaOCl nano phosphor was prepared by spray drying followed by calcination in a N_2 atmosphere.

研究目的

生体内の物質の移動を始めとする諸現象を可視化する
蛍光バイオイメージングは、バイオ・メディカル分

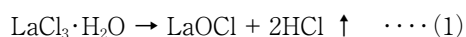
野のキーテクノロジーの一つである¹⁾。従来の蛍光バイオイメージングは、紫外光を可視光へと変換し観察を行う方法であるが、紫外光を用いることで、有機色素が退色し、生体組織にダメージを与えてしまい、数分程度の短時間の観察しか行えないという問題がある。そこで、近赤外光を用いたアップコンバージョン(UC)という現象に着目した。UCは、近赤外光を可視光に変換することができ、セラミックスにドーパされた希土類イオンに特異的な現象である。たとえば Er^{3+} イオンは、980nmの近赤外光励起により550nm付近および670nm付近に可視光を発光する。近赤外光を励起光に用いることにより、細胞が破壊されず長時間の観察が可能となり、紫外光に比べて散乱されにくいいため生体組織深部の観察が可能となる。高効率アップコンバージョン発光のためには、最大フォノンエネルギーが小さく、化学的耐久性のあるホストセラミックスの選択が必要となる³⁾。ここでは、低フォノンエネルギーで化学的耐久性のある LaOCl に着目した⁴⁾。これを蛍光バイオイメージング用の蛍光プローブとして応用するためには、希土類添加 LaOCl ナノ蛍光体を作製し、標的認識性をもつ生体機能性ポリマーで表面修飾を行えばよい^{5,6)}。

本研究は、噴霧乾燥を応用し、希土類添加 LaOCl ナノ蛍光体を工業的に効率よく作製するための検討を目的とする。

研究成果の概要

1. はじめに

希土類添加 LaOCl 蛍光体は、 LaCl_3 水和物の自己加水分解反応を用いることで容易作製可能である。 Er^{3+} などの希土類イオンを賦活した LaCl_3 水和物を400℃以上で加熱すると、(1)式に示すように LaCl_3 と自身の水和水が加水分解反応を起こし、 LaOCl が生成する⁷⁾。



この方法は容易であるが、水溶液の乾燥や熱処理に12h以上かかり、大量生産も困難である。しかし、この処理を噴霧乾燥法と組み合わせることにより、大幅な時間短縮や生産量の向上が見込まれると考えられる。

他の噴霧乾燥によるナノ粒子作製研究では、ノズルの改良によりなるべく小さい液滴を噴霧し、直接ナノサイズの粉体を造粒するアプローチが主である。本研

究は、従来の噴霧乾燥の技術でマイクロサイズの粉体を造粒すると同時に、その内部に目的のナノ粒子を析出させようとする点で異なる。すなわちFig.1に示すように、希土類イオンで賦活した LaCl_3 水溶液を噴霧乾燥することにより、 $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ マイクロ粉体内に LaOCl ナノ粒子が析出することが期待される。 LaCl_3 は水溶性であり、 LaOCl は難水溶性であるので、造粒された粉体を水などの溶媒に入れるだけで、 LaOCl ナノ粒子分散溶液が容易に得られると考えられる。

しかし、現行の噴霧乾燥機では乾燥温度が300℃以下、乾燥時間が数十秒以内と限られており、この条件でどのような粉体が得られるのかは不明である。本研究では、希土類添加 LaOCl ナノ粒子作製プロセスのスケールアップを目的として、希土類添加 LaCl_3 水溶液を噴霧乾燥した場合に得られる粉体について検討を行った。さらに、得られた希土類添加 LaOCl ナノ蛍光体を様々な溶媒に分散させた場合の表面状態および発光特性の変化についても検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料作製方法

試薬級の $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ秤量し、0.5mol/lの LaCl_3 水溶液、0.02mol/lの ErCl_3 水溶液をそれぞれ作製した。 La^{3+} と Er^{3+} のモル比が100:0.1となるようにそれらを混合することで、0.1mol%の Er^{3+} で賦活した0.5mol/l LaCl_3 水溶液を500ml作製し、噴霧乾燥用の原料溶液とした。

噴霧乾燥機は、藤崎電気株式会社製マイクロミストドライヤMDL-050Bを用いて行った。この装置は四流

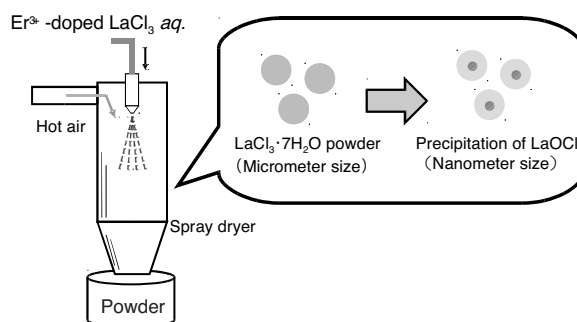


Fig.1 Schematic illustration of precipitation of LaOCl nanophosphors in LaCl_3 powder particles by using spray drying.

体ノズル（エアー用2本，原料溶液用に2本）を有しており，径が10 μ m以下の液滴を噴霧できるのが特徴である。液滴の作製条件として，原料溶液の供給量を各ノズル5 ml/min，エアー供給量各ノズル60NL/minとした。液滴乾燥条件として，乾燥空気の入入口温度を250 $^{\circ}$ C，給気風量を1 m²/minとした。また，このときの乾燥空気の出口温度は130～140 $^{\circ}$ Cであった。作製された粉体は装置下部の捕集びんに集められた。

噴霧乾燥によって得られた粉体はアルミナ製燃焼ボートに入れ，必要に応じて大気雰囲気中，窒素雰囲気中で700 $^{\circ}$ C / 0.5hの熱処理を行った。大気雰囲気中熱処理には市販のマッフル炉を用いた。窒素雰囲気中熱処理では，雰囲気制御可能な横置き管状炉を用い，一度真空引きし，窒素ガスを流しながら行った。熱処理前後で粉末X線回折測定を行い，ナノ粒子析出状態を評価した。

得られた試料を，分散剤として0.1%ヘキサメタリン酸ナトリウムを溶解した水溶液に入れ，ナノ粒子を分散させた。超音波洗浄，遠心分離を3回繰り返すことで，溶媒から未反応のLaCl₃を取り除き，Er³⁺添加LaOClナノ粒子分散水溶液を得た。この状態で動的レーザー散乱法による粒度分布測定を行った。

この分散溶液からEr³⁺添加LaOClナノ粒子のみを分離し，乾燥させて蛍光スペクトル測定用の試料とした。

Er³⁺添加LaOClナノ粒子を蒸留水・エタノール（EtOH）・ジメチルホルムアミド（DMF）・テトラヒドロキシフラン（THF）の溶媒に分散させ，密閉ネジ口管中で120 $^{\circ}$ C / 12hの加熱を行った。これを濾過・乾燥し，得られた粉体について赤外拡散反射スペクトルを測定し，溶媒との反応によるナノ粒子表面の水酸化について検討した。さらにアップコンバージョン発光スペクトルを測定し，発光の変化についても検討した。

2.2 試料分析方法

噴霧乾燥後，熱処理後の試料について，結晶相を同定するために粉末X線回折測定を，アップコンバージョン発光特性を測定するために蛍光スペクトル測定を行った。またナノ粒子分散溶液の粒度分布測定を行った。

粉末X線回折測定装置は株式会社リガク製RINT2000を用い，管球電圧30kV，管球電流14mAで測定を行った。LaCl₃含有量が多い場合は潮解性があるため，必要に応じて，試料ホルダーの粉体試料周辺に真空グリースを塗布し，食品用ラップフィルム（ポ

リ塩化ビニリデン）をかぶせることで防湿を行った。

アップコンバージョン発光スペクトルは蛍光分光光度計（日立ハイテック製F-7000）を用いて測定した。励起光として，cwレーザーダイオード（L9418-04 1W 浜松ホトニクス）による波長980nmの近赤外レーザー光を装置外部から導入した。レーザーダイオードの駆動には，レーザーダイオードコントローラ（Thorlabs製LDC 210C）および温度コントローラ（Thorlabs製TED 200C）を用いた。また，蛍光スペクトルを測定するにあたり，試料粉末はラミネートでパッキングを施した。

ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に分散させたナノ粒子の粒度分布測定は動的レーザー光散乱法により行った。測定装置には日機装株式会社製マイクロトラック（9340UPA）を用い，常温にて測定を行った。

赤外拡散反射スペクトルは，試料をKBrで希釈し，フーリエ変換赤外分光光度系（日本分光株式会社製FT/IR-4200）を用いて窒素雰囲気下で測定した。

3. 結果および考察

3.1 X線回折測定

噴霧乾燥後，熱処理後の試料のX線回折測定結果をFig.2に示す。31 $^{\circ}$ 付近の大きなピークは防湿用のラップによるものである。

噴霧乾燥後の試料では同定されないピークも多数あるものの，弱いながらもLaOClの回折が得られた。LaCl₃の不定水和物母相，水酸化物に加えて，LaOClも生成していることがうかがえる。噴霧乾燥によって脱水が促進され，自己加水分解反応がより進行したものと考えられる。

噴霧乾燥によって得られた粉体を窒素雰囲気中で加熱処理を行うことにより，LaOClのピークがより顕著に表れた。加熱により自己加水分解反応がさらに進行し，水酸化物前駆体からLaOClが生成したためであると考えられる。またLaCl₃の回折ピークも観測されたことから，試料全体がLaOClになってしまったのではなく，脱水されたLaCl₃母相中にLaOClが分散している状態であると考えられる。

一方，大気雰囲気中で加熱処理を行った場合でもLaOClピークが顕著に表れた。ラップによる回折ピーク強度を基準として比較すると，窒素雰囲気中で加熱した場合より強いLaOCl回折強度が得られた。さらに，LaCl₃の回折がほとんど消失したことから，試料の大

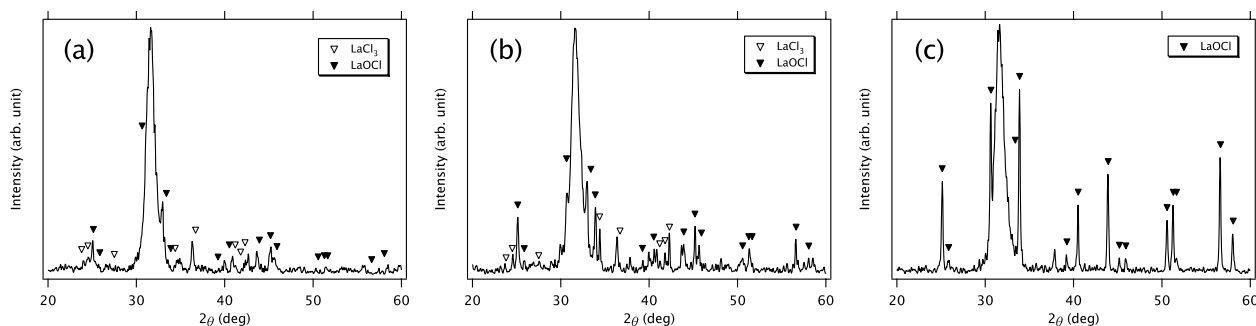


Fig.2 Powder X-ray diffraction patterns of powder samples as-prepared by spray-drying of Er^{3+} -doped LaCl_3 aqueous solution (a) and those after calcination at 700°C in nitrogen atmosphere (b) and in air (c).

部分が LaOCl になってしまったと考えられる。これは、 LaCl_3 不定水和物母相も脱水されるとともに、(2)式で示すような大気中の酸素との反応がおこり、 LaOCl が生成したものと考えられる。



窒素雰囲気中で焼成した場合は、このような酸素との直接反応による LaOCl 生成は起こらない。

3.2 蛍光スペクトル測定

噴霧乾燥後の試料に500mWの980nm近赤外レーザーを照射したところ、可視域におけるアップコンバージョン発光は観測できなかったが、大気雰囲気中で焼成後、窒素雰囲気中で焼成後の試料では目視による観測が可能であった。水中への溶出により、 LaCl_3 母相を水洗・除去し、遠心分離によって得られた Er^{3+} 添加 LaOCl 粉末のアップコンバージョン発光スペクトル測定結果をFig.3に示す。

噴霧乾燥直後の段階ではX線回折測定により、水和

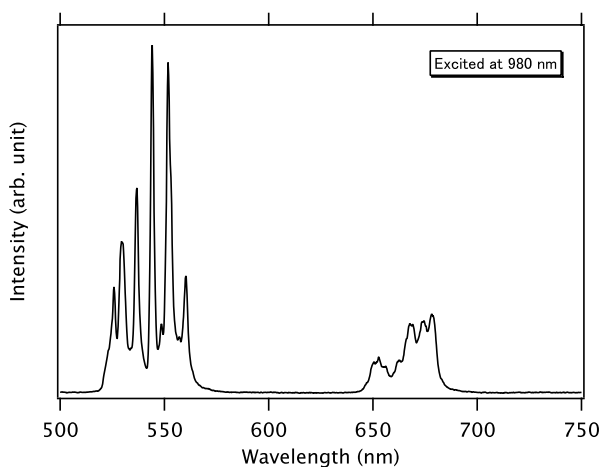


Fig.3 Upconversion luminescence spectrum under excitation with 980-nm LD of Er^{3+} -doped LaOCl .

水や水酸化物多く残留していることが示唆された。水酸基が残っていると、励起状態の Er^{3+} のエネルギーが水酸基の伸縮振動エネルギーに分配されやすく、輻射緩和速度より非輻射緩和速度のほうが大きくなってしまふ。さらに、第一励起状態の蛍光寿命が小さくなり励起状態吸収が起きにくくなる。これらの要因により噴霧乾燥直後ではアップコンバージョン発光が観測されなかったと考えられる。

3.3 水中に分散させた LaOCl ナノ粒子の粒度分布測定

噴霧乾燥後、大気雰囲気中で焼成した粉体試料および窒素雰囲気中で焼成した粉体試料をそれぞれ0.1%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に入れると、 LaCl_3 母相のみが溶解し、 Er^{3+} 添加 LaOCl ナノ粒子は溶出されるため、白濁した。0.1%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用いて超音波洗浄・遠心分離を繰り返すことで水溶液中の LaCl_3 を取り除くと、 Er^{3+} 添加 LaOCl ナノ粒子分散水溶液が得られる。このときの粒度分布を動的レーザー光散乱法によって測定した結果をFig.4に示す。

窒素雰囲気中 700°C で焼成した粉体で作製したナノ粒子分散溶液では平均粒径が約600nm、大気雰囲気中 700°C で焼成した粉体で作製したナノ粒子分散溶液では平均粒径が約2000nmであった。窒素雰囲気中で焼成した試料のほうが平均粒径が小さかったのは、X線回折測定の結果とあわせると LaOCl 粒子は LaCl_3 母相中に析出した前駆体のみから生成したと考えられ、粒成長が抑えられたためであると考えられる。一方、大気雰囲気中で焼成した試料は、母相が酸素と反応することによっても LaOCl が生成がされるため、粒径が大きくなってしまったと考えられる。

これにより、窒素雰囲気中で焼成することは LaOCl の粒径をナノサイズに抑えることに有効であることが

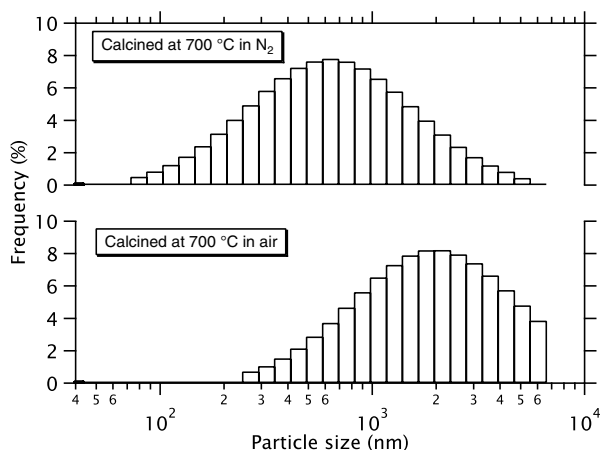


Fig.4 Particle size distribution of Er^{3+} -doped LaOCl phosphor dispersed in 0.1% $(\text{NaPO}_3)_6$ aqueous solution. Spray-dried powders were calcined at 700°C in nitrogen atmosphere (a) and in air (b) before immersing in solution.

わかった。また、窒素雰囲気中で焼成した試料でも溶液中に分散した段階で凝集したことも考えられる。これを防ぐためには、界面活性剤やポリマーをあらかじめ溶液中に混ぜておくことなどの処理が必要である。

粉末X線回折測定結果、蛍光スペクトル測定結果、粒度分布測定結果を総合して考察すると、噴霧乾燥により、以下のプロセスが生じていると考えられる。

まず、 LaCl_3 水溶液を噴霧乾燥することにより、 LaCl_3 不定水和物の粉体得られる。粉体内部には、LaOCl前駆体としての水酸化物が析出しているが、噴霧乾燥の加熱により、一部LaOClが生成している。これを窒素雰囲気中で700°C / 0.5hの焼成を行うことにより、水酸化物前駆体をLaOClナノ粒子とすることが

できる。一方、大気雰囲気中で焼成を行ってしまうと、 LaCl_3 母相も酸素と反応することでLaOClを生成してしまう。その結果、LaOCl粒子の平均粒径が2000nmまで増大してしまい、試料のほとんどの部分がLaOClになってしまう。すなわち、LaOClナノ粒子を作製するためには、 LaCl_3 水溶液を噴霧乾燥して得られる粉体を窒素中で焼成する必要がある。

3.5 溶媒との反応による Er^{3+} 添加LaOClナノ粒子表面状態の変化

Er^{3+} 添加LaOClナノ粒子を種々の溶媒中で加熱処理を行い、濾過・乾燥後に測定した赤外拡散反射スペクトルをFig.5に示す。溶媒に蒸留水を用いた場合には、 3600cm^{-1} 付近に水酸基の伸縮振動による吸収が増大した。他の溶媒と比較して分子の小さい H_2O が表面細孔に入り込んだ可能性もあるため、さらに乾燥空気中で120°C / 12hの加熱を行ったが、スペクトル上に変化は現れなかった。そのため、蒸留水中加熱による 3600cm^{-1} 付近の吸収の増大は、蒸留水によりナノ粒子の表面が水酸化された結果であると考えられる。一方、溶媒にEtOH・DMF・THFを用いた場合には、水酸基による吸収の顕著な増大はみられなかった。

溶媒中加熱後の粉末について、980nm励起によるアップコンバージョン発光スペクトルの測定結果をFig.6に示す。EtOH・DMF・THF中で加熱処理を行った粉末からは明瞭な発光が確認されたが、蒸留水中で加熱処理を行った場合には発光は観測されなかった。これは、蒸留水により粒子の表面が水酸化された結果、 Er^{3+} の励起エネルギーが水酸基の伸縮振動エネ

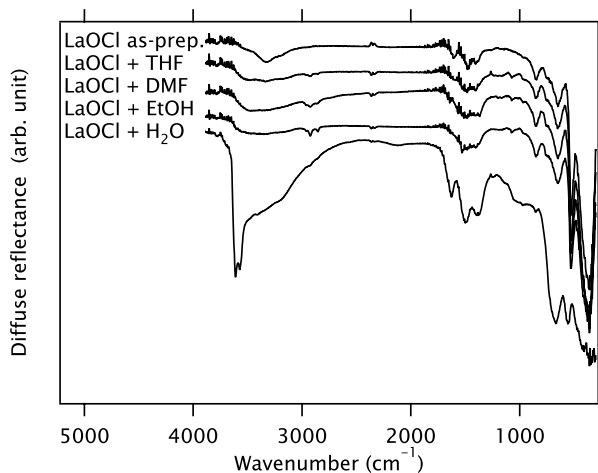


Fig.5 Infrared diffuse reflectance spectra of Er^{3+} -doped LaOCl samples as-prepared and those after heating at 120°C in various solvents.

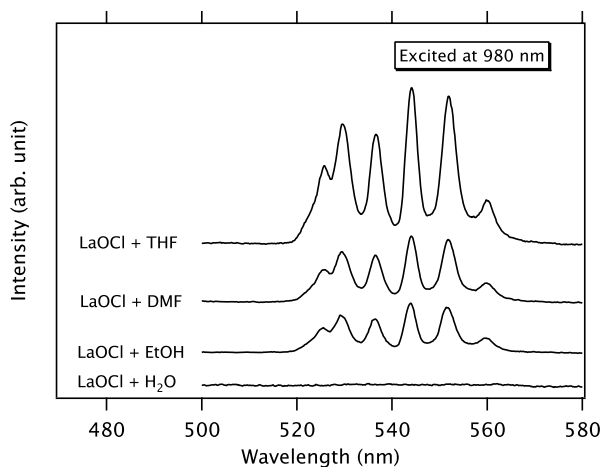


Fig.6

ルギーへ分配されるようになり、非輻射緩和速度が増大したためであると考えられる。

以上より、 Er^{3+} 添加LaOClナノ粒子の表面を機能的なポリマー等で修飾するための溶媒としてEtOH・DMF・THFが適していると考えられる。

4. まとめ

Er^{3+} で賦活した LaCl_3 水溶液を噴霧乾燥し、窒素中で熱処理することにより、 LaCl_3 母相中に Er^{3+} 添加LaOClナノ粒子が分散した粉体が得られることがわかった。 LaCl_3 母相のみを溶媒に溶解させることで、平均粒径が600nm程度の Er^{3+} 添加LaOClナノ粒子分散溶液が得られた。この溶液から得られた Er^{3+} 添加LaOClナノ蛍光体からは980nm励起により、可視域に明瞭なアップコンバージョン発光が観測された。これにより、噴霧乾燥により Er^{3+} 添加LaOClナノ蛍光体を容易に作製できることがわかった。機能的なポリマーによる表面修飾を想定して、 Er^{3+} 添加LaOClナノ蛍光体を種々の溶媒中で120℃ / 12hの加熱処理を行い、濾過・乾燥させた。蒸留水中で加熱した場合は表面が水酸化され、アップコンバージョン発光は観測されなくなった。一方、EtOH・DMF・THF中で加熱処理を行った場合では、表面の顕著な水酸化は確認されず、アップコンバージョン発光が観測された。

今後の研究の見通し

噴霧乾燥を応用することにより、希土類添加LaOClナノ粒子作製プロセスの時間短縮・スケールアップを図ることができることがわかった。今後、目的に応じてYOC系やGdOC系など、他のランタノイド酸塩化合物についても拡張する予定である。また、噴霧乾燥と窒素中熱処理によって得られた粉体から、溶媒によってLaOClナノ粒子を溶出・分散した場合の平均粒径は

600nmであった。しかし、この時点ですでに凝集してしまった結果であり、析出時点ではより小さい粒径であった可能性も大である。溶出の時点での凝集を防ぐための手法を検討する予定である。

参考文献

- 1) N. Okamoto, Y. Nukada, K. Tezuka, K. Ohashi, K. Mizuno and T. Tsuji, *Int'l Immunology*, **16** [10] 1515 (2004).
- 2) B. A. Holm, E. J. Bergey, T. De, D. J. Rodman, R. Kapoor, L. Levy, C. S. Friend, and P. N. Prasad, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **374**, 589 (2002).
- 3) K. Soga, W. Wang, R. E. Riman, J. B. Brown, and K. R. Mikeska, *J. Appl. Phys.* **93**, 2946 (2003).
- 4) J. Hölsä, E. Kestilä, K. Koski, H. Rahiala, J. Alloys Compd., **225** 193 (1995).
- 5) T. Konishi, M. Yamada, K. Soga, D. Matsuura, Y. Nagasaki, *J. Photopolymer Sci. Tech.*, **19**(2) 145 (2006).
- 6) T. Konishi, K. Shimizu, Y. Saito, K. Soga, *J. Photopolymer Sci. Tech.*, **20**(1) 11 (2007).
- 7) T. Konishi, M. Shimizu, Y. Kameyama, K. Soga, *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics* **18** 183 (2007).

学会発表

- 1) 小西 智也・市田 晃士・曾我 公平:「噴霧乾燥によるLaOCl前駆体ナノ粒子の作製」“日本セラミックス協会2010年年会で講演予定”。
- 2) 山下 翔, 釜野 勝, 上原 信知, 小西 智也, 塚本 史郎, 正木 和夫, 曾我 公平:「蛍光バイオイメージングへ向けた固相中析出反応によるナノ蛍光体の作製」“レーザー学会学術講演会第29回年次大会 講演予稿集”(E311pII02), p. 137, 徳島市, Jan 10-12 (2009).
- 3) 小西 智也, 山下 翔, 松下 瞳, 釜野 勝, 上原 信知, 塚本 史郎, 正木 和夫, 曾我 公平:「蛍光バイオイメージングへ向けた固相中析出反応によるナノ蛍光体の作製」“第27回固体・表面光化学討論会”(P15), p. 99-100, 徳島市, Nov 22-23 (2008).

高分子微粒子を利用する多孔質炭素材料の新規創出法

Synthesis of porous carbon materials utilizing polymer particles

07112

研究代表者 大阪工業大学工学部応用化学科高分子材料化学研究室

講師 藤井秀司 Syuji Fujii

A series of colloidally stable near-monodisperse polyacrylonitrile (PAN) latex particles with a submicrometer diameter were synthesized by either dispersion or emulsion polymerization and examined for their performance in the preparation of highly stable latex foams. Poly(*N*-vinylpyrrolidone) was used as a colloidal stabilizer, which adsorbed at PAN particle surface. The PAN particles were extensively characterized using scanning electron microscopy, fourier transform infrared spectroscopy, and dynamic light scattering method. Submicrometer-sized PAN latex particles were invariably adsorbed at air-water interface and stabilized foams generated by simple hand-shaking or using a foam column, with no additives (*e.g.*, surfactant, salt, or cosolvent) being required to induce latex destabilization. The foams stabilized with the PAN particles could keep their 3 dimensional porous structures even after drying. Scanning electron microscopy studies indicate near close-packed PAN particles within the dried foam, which suggests high colloid stability for the PAN particles prior to their adsorption at the air-water interface. Annealing the particulate foams up to 1000°C under nitrogen atmosphere led to black-colored materials. Thermogravimetry and fourier transform infrared spectroscopy studies and scanning electron microscopy observation confirmed that porous carbon materials were successfully synthesized from the PAN latex-stabilized particulate foam. This particulate foam-based method should be advantageous because only particles, water and air are required, and production on an industrial scale is much more likely compared to a template-based synthetic route. Potential applications for these porous carbon materials include catalyst supports and novel electronic and optical devices.

研究目的

泡は、浮遊選鉱、食品工業、化粧品工業など一般工業分野において広範に利用されている。一般に、泡は低分子界面活性剤、または高分子界面活性剤が空気-水界面に吸着し、界面自由エネルギーを低下させることから安定化されている。このような分子レベルの界面活性剤に加え、微粒子が気液界面に吸着することに

より泡安定化剤として働くことが、1903年にRamsdenによって研究報告されている¹⁾。微粒子を界面活性剤として用いる研究はRamsdenの報告後、半世紀以上もの潜伏期を経て近年活発化している²⁾。

我々はこれまでに、分散重合、乳化重合により合成した単分散性の高いポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリブロモスチレンなどのラテックス粒子が、気液界面に吸着することにより泡が安定化し、また、

その泡の形状が乾燥後もほとんど変化しないことを報告している³⁾。この報告以降、粒子サイズ、粒子の表面極性と泡の安定性の相関関係の解明、および泡の材料化学分野への応用に関する一連の研究を行っている。

ところで、多孔質炭素材料は、大きい比表面積、高耐熱性を有すると同時に高い強度を持たせることが可能、極めて軽量であるなど多くの長所を持ち、ガス吸着、水処理、分子ふるいとして利用されている⁴⁾。炭素材料の作成方法の一つとして、ポリアクリロニトリル (PAN) の炭化法が挙げられ、この方法を利用したナノサイズからミリサイズまでの幅広い範囲で孔径が厳密に制御された多孔質炭素材料の合成研究が注目を集めている。しかし、現在のところ多孔質炭素材料の生成は鋳型を用いた方法がほとんどであり、テンプレートフリーでの合成方法の開発が望まれている。

本研究では、炭素前駆体であるPAN粒子を分散重合法、乳化重合法により合成し、次いでPAN粒子で安定化された泡を乾燥後、熱処理することにより、多孔質炭素材料のテンプレートフリー創出を試みた。

研究成果の概要

1. 実験方法

1.1 分散重合、及び乳化重合によるPAN粒子の作製

100mL丸底一口フラスコを反応容器とし、アルコール媒体 (1-ブタノール, 2-プロパノール, エタノール, またはメタノール) 中で、ポリビニルピロリドン (PNVP, 分子量360,000) を分散安定剤, アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤とし、窒素雰囲気, 70℃にて24時間アクリロニトリル (AN) の分散重合を行った (Table 1)。同様に、水媒体中で、PNVPを分散安定剤, 2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 (AIBA) を開始剤とし、ANの乳化重合を70℃にて24h行った (Table 1)。生成したPNVP安定化PAN (PNVP-PAN) 粒子を、それぞれ重合時に用いた媒体を用いて遠心洗浄を5回行った後、上澄みの表面張力が70mN/m以上になるまで蒸留水で媒体置換を行った。

1.2 PAN粒子の評価

生成PNVP-PAN粒子を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、数平均粒子径 (D_n)、多分散度 (D_w/D_n)

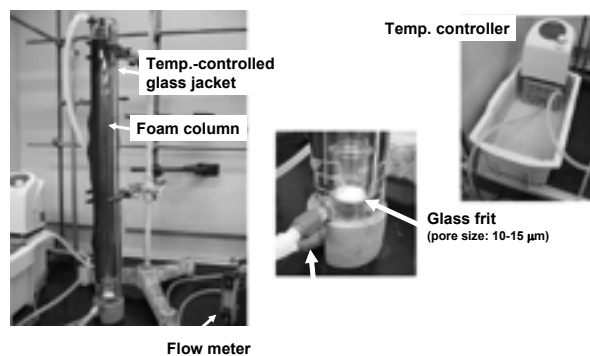


Fig. 1 フォームカラム

D_n) を求めた。流体力学的径 (D_z) は、動的光散乱法を用いて測定した。

1.3 PNVP-PAN粒子により安定化した泡の評価

固形分濃度10 wt%に調整したPNVP-PANラテックス粒子水分散体 5 mLを、タッチミキサー (TUBE MIXER TRIO TM-1F, ASONE) により1780 rpm/min, 5分間振とうすることにより、PAN粒子安定化泡を作成した。サンプル管内に生成した泡の高さを一定時間おきに測定することで、泡の安定性評価を行った。また、生成した泡を脱イオン水で希釈し、光学顕微鏡観察を行った。さらに、PNVP-PAN粒子安定化泡の起泡性および乾燥に対する安定性の評価を自作のフォームカラムを用いて行った (Fig. 1)。

1.4 新規多孔質炭素材料の創出

白金パンにPNVP-PANラテックス粒子で安定化した泡をのせ、自然乾燥した。その後、示差熱重量同時測定装置 (TG/DTA) を使用し窒素雰囲気下、温度上昇速度10℃/minで30から1000℃まで昇温し、1000℃にて4時間ホールドすることで熱処理を行った。また、熱処理後の多孔質材料を実体顕微鏡、光学顕微鏡、およびフーリエ変換型赤外分光 (FT-IR) を使用し、モルフォロジイ、化学組成について評価を行った。

2. 実験結果及び考察

2.1 PNVP-PAN粒子の評価

すべての分散重合、及び乳化重合系において凝集物のない分散安定なPNVP-PANラテックスが得られた。Table 1にはSEM写真から求めた数平均粒子径 (D_n)、多分散度 (D_w/D_n)、およびDLSより測定した流体力学的径 (D_z) を示した。比較的単分散性の高いサブミクロンメートルサイズの粒子の合成に成功したこと

Table. 1 径 (D_n), 多分散度 (D_w/D_n), およびDLSにより測定した流体力学的径 (D_z), 多分散度。

Acrylonitrile	(g)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
PNVP ^{a)}	(g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
AIBN	(g)	0.05	0.05	0.05	0.05	—
AIBA	(g)	—	—	—	—	0.05
1 Butanol	(mL)	50	—	—	—	—
2 Propanol	(mL)	—	50	—	—	—
Ethanol	(mL)	—	—	50	—	—
Methanol	(mL)	—	—	—	50	—
Water	(mL)	—	—	—	—	50
Number average diameter (D_n) ^{b)} (nm)		210	335	244	279	233
D_w/D_n		1.04	1.03	1.07	1.01	1.01
Hydrodynamic diameter (D_z) ^{c)} (nm)		379	496	386	314	504
Polydispersity index ^{b)}		0.070	0.176	0.075	0.086	0.122
Surface tension of Supernatant after washing (mN/m)		70.2	70.0	71.7	71.6	71.7

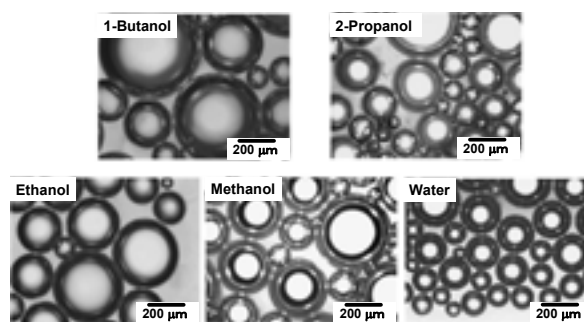
70℃, 24h, N₂, 200 rpm (magnetic stirrer bar)^{a)} M_r , 360K (Fluka Chemika) ^{b)} Measured by SEM ^{c)} Measured by DLS (Malvern nanosizer)

PNVP, Poly (N-vinylpyrrolidone) ; AIBN, 2, 2'-Azobisisobutyronitrile; AIBA, 2, 2'-Azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride

が明らかとなった。また、すべての系において流体力学的径の方が数平均粒子径より大きく測定された。これは、DLS測定は水分散状態で行われるため、PAN粒子表面に吸着したPNVP層が水和しているが、SEMでは乾燥試料を観察するため、PNVPがPAN粒子表面で脱水和した状態であるためであると考えられる。

2.2 PNVP-PAN粒子安定化泡の評価

アルコール媒体 (1-ブタノール, 2-プロパノール, エタノール, メタノール)で合成した粒子については、重合終了後のラテックスに対しハンドシェイクを行っても泡は観察されなかった。水媒体で合成したラテックスはハンドシェイクにより泡が得られた。次に、粒子に吸着せず溶媒に溶解しているPNVP, および開始剤分解副生物の除去を目的とし、遠心洗浄を5回行い、さらに上澄みの表面張力が70mN/m以上になるまで水への媒体置換を行った結果、すべての系でハンドシェイクにより安定な泡が生成した。**Fig. 2**には水媒体中に生成したPAN粒子安定化泡の光学顕微鏡写真を示した。すべての系において多分散な泡が生成しており、その泡のサイズ分布を実体顕微鏡写真と併せて評価した結果、1-ブタノール系: 12 μ m ~ 9 mm, 2-プロパノール系: 12 μ m ~ 15mm, エタノール系: 14 μ m ~ 12mm, メタノール系: 12 μ m ~ 11mm, 水系: 12 μ m ~ 5 mmであった。ハンドシェイクにより作成した泡を、スライドガラス上に乗せて自然乾燥させ、泡の形状変化を評価した。その結果、1-ブタノール系,

**Fig. 2** PNVP-PAN粒子により安定化した泡 (水分散体) の光学顕微鏡写真

2-プロパノール系では、乾燥後も3次元立体構造を維持し、ほとんど形状に変化が観察されず、エタノール系, メタノール系では、ひび割れが起こるものの泡の形状を維持していた。しかしながら、水系では泡は崩壊し、形状は維持されなかった。

次に、タッチミキサーを用いて一定振とう速度, 25℃の条件で作成したPNVP-PAN粒子安定化泡の起泡性, 湿潤状態での安定性を検討した。**Fig. 3**には、アルコール, または水媒体で合成した粒子を用いて行った起泡性, 及び泡の安定性評価の結果を示した。水媒体で合成した粒子の系では、振とう直後4 cmの泡が生成するが、その泡は5日後には完全に消泡した。一方、アルコール媒体で合成した粒子の系では、振とう直後5 cm以上泡が生成し、その泡は2週間以上安定であった。また、アルコール媒体で合成した粒子により安定化された泡に注目すると、起泡性, および安定

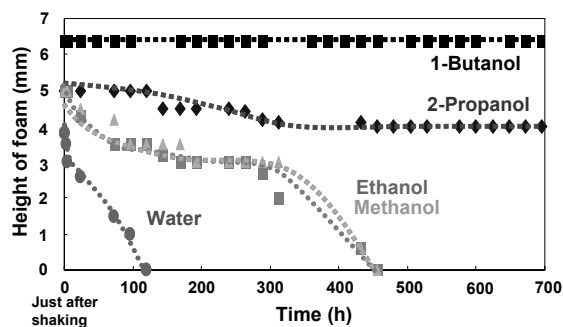


Fig. 3 PNVP-PAN粒子により安定化した泡の起泡性、および湿潤状態での安定性の評価

性の順位はともに1-ブタノール>2-プロパノール>エタノール>メタノールとなっており、1-ブタノール系、及び2-プロパノール系で合成したPAN粒子により安定化された泡については、1か月以上も安定であることが明らかとなった。以上の結果は、極性が低い重合媒体で合成した粒子の方が高い起泡性を示し、泡の安定性も高いことを意味している。粒子の気液界面での接触角が90度に近いほど、微粒子安定化泡の安定性が高くなることが一般的に知られており、本実験系においても重合媒体の極性の違いにより生成PNVP-PAN粒子表面の親疎水性が変化し、気液界面での接触角に影響を与えている可能性がある。そこで、重合媒体がPNVP-PAN粒子表面の水への濡れ性に与える影響を明らかにするため、生成粒子を乾燥後、加圧成型して作成したペレット上で水滴の接触角測定を行った。その結果、接触角は1-ブタノール、2-プロパノール（52度）>エタノール、メタノール（50度）>水（40度）となり、極性の低い媒体で合成した粒子の方が疎水性が高くなることが分かった。この接触角の違いは、粒子表面のPNVP吸着量、表面モルフォロジーの違いに起因するものと考えられる。以上の結果より、本研究では、極性の低い媒体を重合媒体として合成すると、PNVP-PAN粒子の気液界面における接触角が90度に近づき、起泡性、泡の安定性の向上につながったと考えられる。

次に、フォームカラムを使用し泡の作成温度（5℃、25℃、及び50℃）が気泡性、泡の安定性に与える影響について検討を行った。モデルサンプルとして1-ブタノール媒体で合成したPNVP-PAN粒子を用いた。5℃～50℃ではいずれの温度においてもフォームカラム内で泡が生成した（Fig. 4）が、5℃、25℃では、

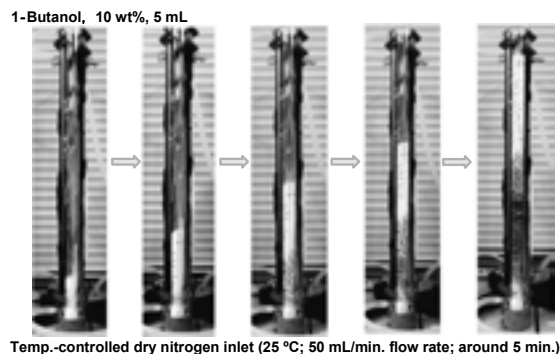


Fig. 4 フォームカラムによるPNVP-PAN粒子により安定化した泡の起泡性、安定性評価（1-Butanol系、25℃）

泡生成後、時間とともに泡は崩壊し、24時間後には完全に消失した。一方、50℃では乾燥後も安定に泡が存在した。目視観察を行ったところ、温度条件5、25℃では泡の乾燥に24時間以上を要し、湿潤状態で泡が崩壊してゆく様子が観察され、温度条件50℃では泡がフォームカラム内で生成していく段階で乾燥が始まり、乾燥した泡は安定に存在していることが明らかとなった。以上の結果より、泡の乾燥速度も泡の安定性を考える上で重要な因子であることを明らかとした。

2.3 多孔質炭素材料の創出

Fig. 5にPNVP-PAN粒子で安定化された泡の熱処理に伴う質量減少を示した。ニトリル基間での環化反応による縮合ピリジン環の生成、および分子間縮合反応によりシアニ化水素、窒素などがガスとして脱離することにより最終的に80%程度の重量減少が確認された。熱処理後、炭素材料と思われる黒色の物質が得られた。この黒色の物質、及び自然乾燥後の泡を実体顕微鏡を用いて観察した結果をFig. 6に示した。熱処理前後ともに多孔質構造を有することが確認できた。また、熱処理前後の孔の大きさを比較すると、熱処理に伴い泡は全体的に縮み、穴のサイズが元の3分の1程度になることが明らかとなった。Fig. 7には熱処理前後のPAN粒子で安定化された泡の表面のSEM写真を示した。熱処理前は独立したPAN粒子が観察されたが、熱処理後は粒子が融着したようなモルフォロジーに変化していた。また、熱処理後も多孔質である様子が観察された（Fig. 8）。熱処理前および熱処理後のPAN粒子安定化泡の断面を観察したところ、熱処理により断面の厚みが560 nmから130 nmへと薄くなっていることが観察された。これは、炭化反応過程で重量減少とともに体積収縮が起こったためと考えられる。

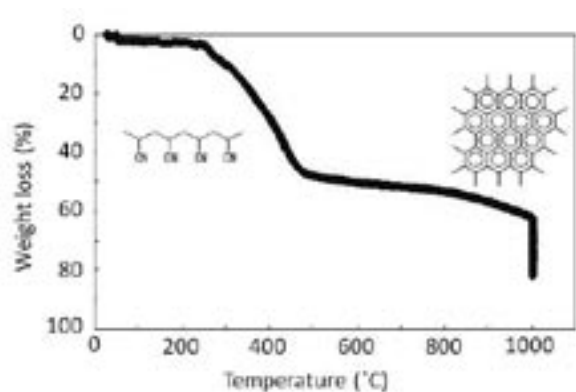


Fig. 5 TG/DTAによる熱処理に伴うPNVP-PAN粒子安定化泡の重量減少 (1-butanol系)

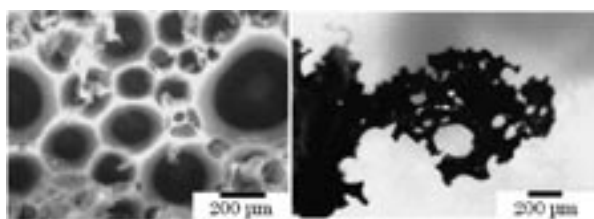


Fig. 6 熱処理前 (左), 及び熱処理後 (右) のPNVP-PAN粒子安定化泡の実体顕微鏡写真

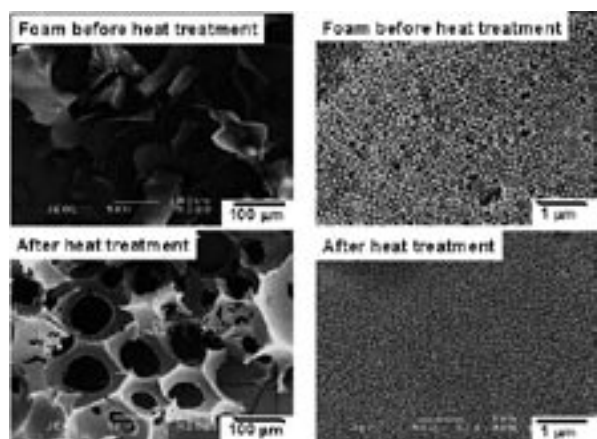


Fig. 7 熱処理前, 及び熱処理後のPNVP-PAN粒子安定化泡のSEM写真 (1-butanol系)

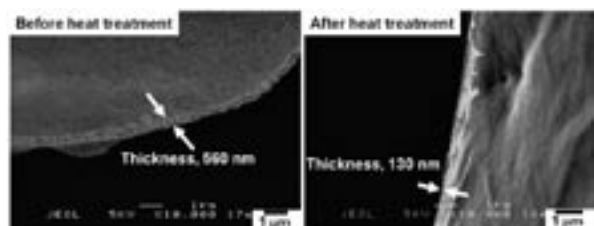


Fig. 8 熱処理前, 及び熱処理後のPNVP-PAN粒子安定化泡の断面のSEM写真 (1-butanol系)

PAN粒子, 及び熱処理後の泡のFT-IR測定を行った結果, PAN粒子には 2250 cm^{-1} 付近の $\text{C}\equiv\text{N}$ に帰属されるピークを含め, PANに特徴的な吸収が観察されたが, 熱処理後の泡には, 一般的な炭素材料と同様, 特徴的な吸収は見られなかった。この結果から, 熱処理により得られた多孔質な黒色物質は炭素リッチな物質であると考えられる。

以上の結果より, PAN粒子で安定化された泡からの多孔質炭素材料の創出に成功したと言える。

3. 今後の見通し

炭素前駆体であるPAN粒子を分散重合法, 乳化重合法により合成し, 次いでPAN粒子で安定化された泡を乾燥後, 熱処理することにより, 多孔質炭素材料のテンプレートフリー創出に成功した。テンプレートの作成, 除去を必要とせず, 水, 粒子, 空気のみ使用した方法であり, 環境適応型の多孔質炭素材料創出法といえる。今後, 生成炭素材料のガス吸着特性, 触媒担体としての利用可能性について検討していく予定である。

参考文献

- 1) W. Ramsden, *Proc. R. Soc. London* 72, 156 (1903).
- 2) (a) Binks, B. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 7, 21 (2002); (b) B. P. Bimks, T. S. Horazov ; *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*, Cambridge Univ. Press (2006).
- 3) (a) S. Fujii, A. J. Ryan, S. P. Armes, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 7882 (2006); (b) S. Fujii, P. D. Iddon, A. J. Ryan, S. P. Armes, *Langmuir* 22, 7512 (2006); (c) B. P. Binks, R. Murakami, S. P. Armes, S. Fujii, A. Schmid, *Langmuir*, 23, 8691 (2007); (d) S. L. Kettlewell, A. Schmid, S. Fujii, D. Dupin, S. P. Armes, *Langmuir*, 23, 11381 (2007).
- 4) M. M. Haley, R. R. Tykwinski (Edn.), *Carbon-rich compounds: From Molecules to Materials*, Wiley-VCH (2006).

本研究による発表論文

- 1) 微粒子安定化泡をプラットフォームとする新規多孔質炭素材料の創出 藤井秀司, 岡本昌之, 中村吉伸 日本接着学会関西支部第4回若手研究者の会 2008.12.3 [ベストポスター賞受賞].

- 2) 泡を利用する多孔質炭素材料の創出 藤井秀司, 中村吉伸 高分子学会関西支部 第54回高分子研究発表会 (神戸) 2008.7.18.
- 3) 微粒子安定化泡をプラットホームとする多孔質炭素材料の創出 藤井秀司, 岡本昌之, 中村吉伸 第58回高分子学会年次大会 2009.5.27-29.

多孔質シリコン微粒子の創成と応用に関する研究

Preparation of powdered porous silicon by stain etching method

07114

研究代表者 群馬大学大学院工学研究科電気電子工学専攻

助 教 中 村 俊 博 Nakamura Toshihiro

The effects of thermal oxidation on the photoluminescence (PL) properties of powdered porous silicon (PSi) are studied using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It is found that the PL intensity is steeply quenched after annealing at $\sim 300^{\circ}\text{C}$ and recovered at above $\sim 700^{\circ}\text{C}$. The XPS intensity of oxides formed on the PSi surface is also found to strongly depend on the annealing temperature. The comparison between the annealing temperature dependence of PL intensity and that of the oxide XPS intensity suggests that the formation of thin disordered SiO_2 layer accompanies the quenching of the PL intensity, and that the formation of thick high-quality SiO_2 layer results in the PL intensity recovery. These results indicate that the thickness and quality of SiO_2 layer play a crucial role in the PL properties of thermally oxidized PSi.

研究目的

代表的な半導体であるシリコンは間接遷移型の半導体であり、バルク結晶の場合、発光効率は非常に低い。また、室温でのエネルギーギャップが近赤外領域にあるために可視域における発光材料としてシリコンを用いることは難しいと考えられてきた。近年、エッチングにより表面及び内部を多孔質化したシリコン（多孔質シリコン）からの強い可視発光が観測され、シリコンの可視発光材料への応用が期待されている。この可視発光はナノ領域に閉じこめられた励起子の再結合に起因し、作製条件により発光波長を制御することができる。

通常、多孔質シリコンは、シリコンウェハをアルコール・HF水溶液中での陽極化成法や、硝酸などの酸化剤を用いたステインエッチング法などにより作製される。本研究では直径数マイクロメートルから数百ナノメートルのシリコン粉末を出発材料とした多孔質

シリコン微粒子の創成を試み、その光学特性を詳細に調べる。

研究成果の概要

1. はじめに

多孔質シリコンは通常、陽極化成法や、ステインエッチング法により作製される。これらの方法で作製された多孔質シリコンは、表面が水素終端されている。表面の水素に対する結合は非常に弱く、多孔質シリコンに光励起などを行うと容易に水素が離脱し、表面に非発光センターとなるような欠陥が生じる。このため、一般的に多孔質シリコンは光に対する耐久性が低い。この問題点を克服するための方法として、多孔質シリコンを熱アニール処理や陽極酸化により、酸化させる方法がある。多孔質シリコンの表面酸化により劇的な光耐久性の向上¹⁾や、発光量子効率の改善が報告さ

れている²⁾。

酸化された多孔質シリコンの表面状態については、光電子分光測定 (x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) を用いて詳細に調べられている。Münder³⁾らは、自然酸化及び、陽極酸化させた多孔質シリコンのSi 2pのXPSシグナルを異なる酸化状態のピークでフィッティングを行うことで解析した。その結果、自然酸化よりも、陽極酸化の方がより効率的にSiO₂層が形成されることを明らかにした。また、Malinovska⁴⁾らは、作製方法の異なる多孔質シリコンについて発光強度と表面の化学結合状態との相関について詳しく調べ、より高効率な発光を得るためには亜酸化物層の形成が重要であることを見出した。しかし、これまで、熱アニール処理を行った多孔質シリコンにおける、発光強度と表面の酸化状態との相関を明らかにした報告例はない。

本研究では、シリコン粉末のステインエッチングにより、多孔質シリコン微粒子を試みる。さらに、多孔質シリコン微粒子に熱処理を行い、発光特性の熱処理温度依存性を、発光測定、XPS測定を用いて調べる。

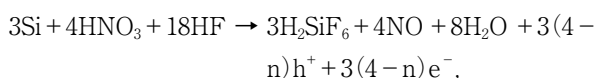
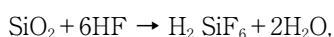
2. 実験方法

多孔質シリコン微粒子の作製は以下のような手順で行った。

- 弗化水素酸と脱イオン水をテフロン製の容器に入れ混ぜる。
- シリコン粉末を容器に入れる。
- 硝酸を少量ずつ加えながら混ぜる。
- 硝酸はHF : HNO₃ : H₂O = 4 : 1 : 20の体積比になるまで加える。
- エッチングした多孔質シリコン微粒子を濾紙上に取り、1日、自然乾燥させる。

エッチング時間は、1、5、20、60分とした。

エッチングでは次のような化学反応が起きていると考えられる。



h^+ はホールで、 e^- は電子である。シリコン原子がホールの捕獲、電子の注入、水素の放出の反応過程を辿ると考えられる。エッチング液中に含まれる硝酸で、

シリコン結晶の表面が化学酸化される。次に、この結晶表面の酸化膜 (SiO₂) がエッチング液中のHF成分で除去される。この過程が繰り返して進行することで、結晶表面に凹凸、すなわち多孔質層が形成される。

作製した試料に対して、赤外線ランプ加熱炉 (MILA-3000, ULVAC, Inc.) を用いてRapid thermal anneal法で熱処理 (アニール) を行った。アニール雰囲気は大気、アニール時間は30秒、アニール温度は100~1200℃の範囲で変化させた。試料である石英基板上に塗布した多孔質シリコン微粒子をカーボンサセプター上に配置し、サセプターの温度をK型 (クロメル-アルメル) 熱電対によりモニターした。

試料に対する評価方法として、発光測定、時間分解発光測定、XPS測定を行った。XPSスペクトルは、X線光源としてMgK α (1253.6 eV) を備えたULVAC-PHI Model 5600 spectrometerを用いて測定した。光電子の取り出し角は45°、主にSi 2pのシグナルの検出を行った。発光測定では、励起光として、He-Cdレーザー (Kimmon IK3302R-E) の325nmの発振線を用いた。また、時間分解発光測定では、neodymium-yttrium aluminum garnet (Nd : YAG) パルスレーザーの第3高調波、355nmの発振線を用いた。パルス幅は5 ns、繰り返し周波数は20Hzとした。検出器は、charge coupled devices (PIXIS : 100 and PI-MAX, Princeton Instrument) を備えた分光器を使用した。すべての測定は室温にて行った。

3. 実験結果と考察

Fig. 1はHF/HNO₃混合液中でステインエッチングした多孔質粉末を、トリクロロエチレン中に分散させ、カメラで撮影した試料の写真である。左からエッチング時間0分間 (シリコン粉末)、1分間、5分間、20

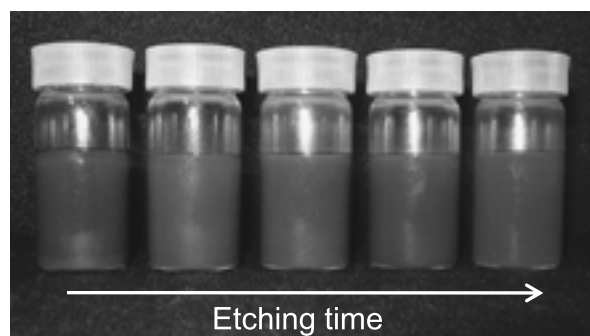


Fig. 1 Porous silicon powders in trichloroethylene for various etching times.

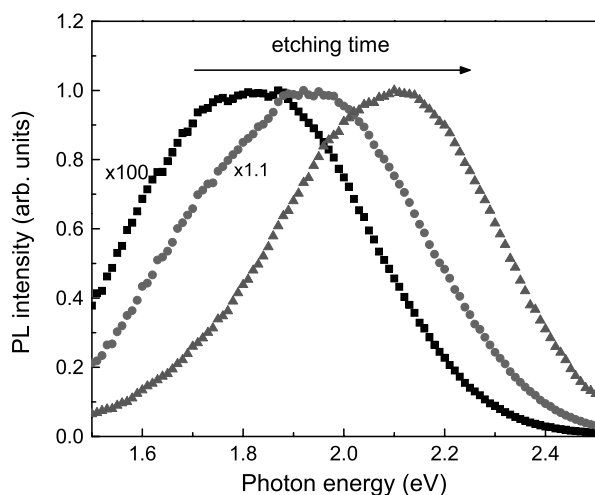


Fig. 2 PL spectra of the porous silicon powders for various etching times.

分間、60分間である。エッチング時間が長くなるにつれて、粉末の色が黒色から赤茶色へと変化していく様子がわかる。多孔質粉末の発光測定結果をFig. 2に示す。エッチング時間は5分間、20分間、60分間である。図より、エッチング時間の増加に伴って発光ピーク強度が強くなっていることがわかる。また、エッチング時間が増加するにつれて発光ピークエネルギーも大きくなっていく。

エッチング時間の増加に伴う発光強度の増加、及びブルーシフトは、エッチングによる孔のサイズ変化の影響と考えられる。エッチング時間が増加すると、孔のサイズが増加し、シリコンの結晶がナノメートルオーダーまで微細化する。微細化したシリコンの結晶では、量子サイズ効果によってバンドギャップの広がり、擬似的直接遷移による発光効率の増加が起きる。すなわち、実験で観測されたエッチング時間の増加に伴うスペクトルの変化は、量子サイズ効果に起因していると考えられる。以上の結果は、Limaye⁵⁾らによって報告された多孔質シリコン微粒子に関する結果と一致している。

アニールした多孔質シリコン微粒子の発光スペクトルのアニール温度依存性をFig. 3(a)に示す。図より、発光ピーク強度や、発光ピークエネルギーはアニール温度に強く依存していることがわかる。Fig. 3(b)に発光ピーク強度をアニール温度に対してプロットしたものを示す。発光ピーク強度は、300℃で急激に減少し、700℃から増加しはじめ、1000℃で最大値をとる。この発光ピーク強度のアニール温度依存性について、類似した結果が文献でも報告されている⁶⁾。発光ピーク

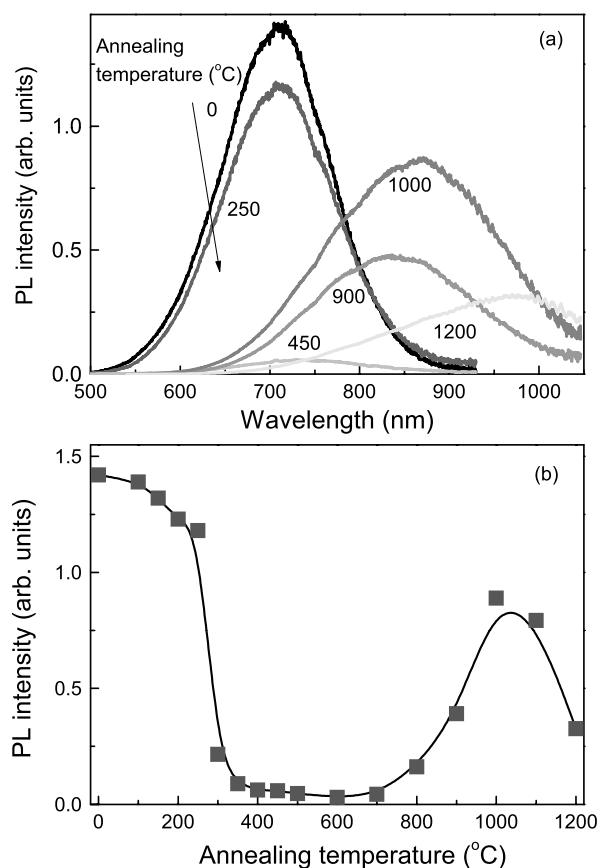


Fig. 3 (a) PL spectra of the porous silicon powders annealed at various temperatures. (b) PL peak intensity of thermally oxidized porous silicon as a function of annealing temperature (solid squares). Solid line represents guide to the eye.

強度の300℃での急激な減少は、表面に結合している水素原子に離脱によって形成された表面欠陥のためと考えられる。また、700℃からの発光ピーク強度の回復は、表面が酸素終端されることで、欠陥が減少したことに起因している。これら低温域アニールでの水素の離脱、及び、高温域での酸素の結合はフーリエ変換赤外分光測定によって確認されている⁶⁾。さらに、電子スピン共鳴測定から、欠陥密度の増加（減少）に伴って発光強度が減少（増加）するという、両者の強い相関が報告されている⁷⁾。また、発光ピークエネルギーに関しては、アニール温度が増加するにつれて、低エネルギー側にシフトしている。このレッドシフトのメカニズムについては不明な点が多い。

Fig. 4(a)に種々の温度で熱酸化させた多孔質シリコン微粒子のSi 2p領域でのXPSスペクトルを示す。熱酸化処理していない多孔質シリコン微粒子のSi 2pピークは99eV付近に観測された。103eV付近の弱いピ

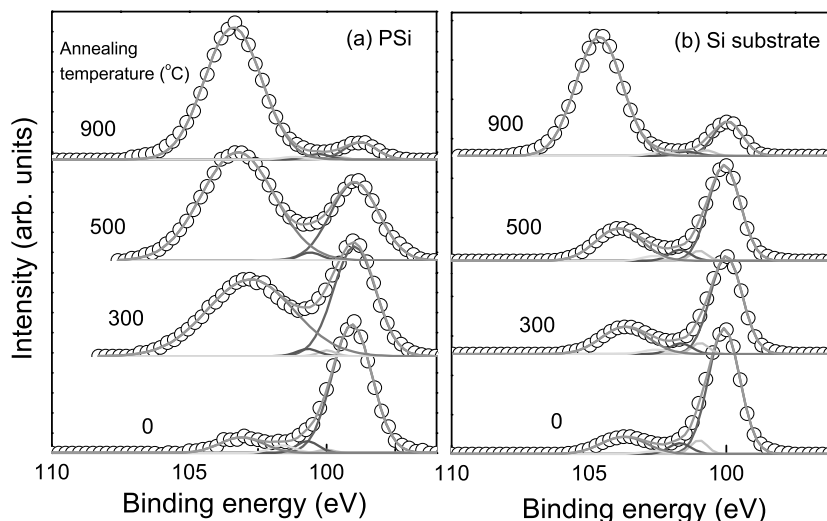


Fig. 4 XPS spectra in the Si 2p region of (a) thermally oxidized Porous silicon and (b) bulk Si (100) substrate annealed at various temperatures. Solid lines show fitted results as explained in the text.

ークは、SiO₂層や亜酸化物層からの光電子に一致している。図よりアニール温度の増加に伴って、酸化物層のピークは増加し、Siのピークが減少している様子がわかる。900℃ではSiのピークは完全に消失している。これらの結果は、アニール温度の増加に従って多孔質シリコン表面の酸化が進んでいることを示している。**Fig. 4(b)** には、リファレンスとして多孔質シリコンと同様の条件でアニールしたシリコン(100)基板のXPSスペクトルを示す。シリコン基板では、多孔質シリコンの結果に較べて、300~500℃付近での酸化物層の強度が弱い。これは、多孔質シリコン微粒子が、バルクシリコンに較べて低い温度で酸化物層が成長することを示している。

XPSスペクトルのより詳細な解析を行うために、文献⁸⁾を参考にしてスペクトルの解析を行った。シリコンの酸化状態には、3つの亜酸化物状態、Si⁺, Si²⁺, Si³⁺（それぞれ、シリコン原子に酸素原子1, 2, 3個が結合していることを表す）と、Si⁴⁺で表されるSiO₂状態がある。Si 2p領域の酸化物からのXPSのピークがこれら4つのピークで構成されていると仮定し、ガウシアン関数でフィッティングを行った。Si⁺, Si²⁺, Si³⁺に対する化学シフトのエネルギー位置は、Si(Si-Si)のピーク位置に対してそれぞれ1.0, 1.7, 2.6 eVとした。亜酸化物に対する半値全幅(full width at half maximum, FWHM)の値はそれぞれ、0.7, 0.9, 1.0 eVとした。SiとSiO₂(Si⁴⁺)の半値幅は、フィッティングパラメータとした。**Fig. 4**の実線でフィッティ

ングの結果を示す。図より、フィッティングが実験結果とよく一致していることがわかる。

Fig. 5に上で述べた手続きにより求めた(a)多孔質シリコン、(b)シリコン基板に対する、それぞれの酸化状態(Si⁺, Si²⁺, Si³⁺, Si⁴⁺)のXPS強度のアニール温度依存性を示す。強度は、Siのピークで規格化している。Si⁴⁺のFWHM値も併せてプロットした。熱酸化させた多孔質シリコン微粒子のSi⁴⁺の強度は、300℃付近から増加し始め、400~600℃で一旦飽和した後、増加している。シリコン基板では、700℃から単調に増加し始めている。図より、多孔質シリコンでは、複雑な酸化機構をもっていることがわかる。亜酸化物の強度は、両方で非常に弱く、アニール温度に対する依存性はほぼない。これは、亜酸化物の膜厚は、SiO₂の膜厚に較べて薄く、亜酸化物層はSiとSiO₂との境界に局在していることを示している。多孔質シリコンに対するSiO₂のFWHM値は、アニール温度に強く依存している。一方、シリコン基板ではSiO₂のFWHM値はすべてのアニール温度でほぼ一定で、その値も小さい。SiO₂のFWHMはSiO₂ネットワークの不均一性の程度を反映しているので、シリコン基板のSiO₂層は、多孔質シリコンのSiO₂層に較べて、均一性が高いと考えられる。多孔質シリコンでは、アニール温度が増加するにつれてSiO₂層の均一性は改善していると考えられる。

Fig. 3と**Fig. 5(a)**との比較から、発光ピーク強度とSiO₂のXPS強度に相関があることがわかる。図より、

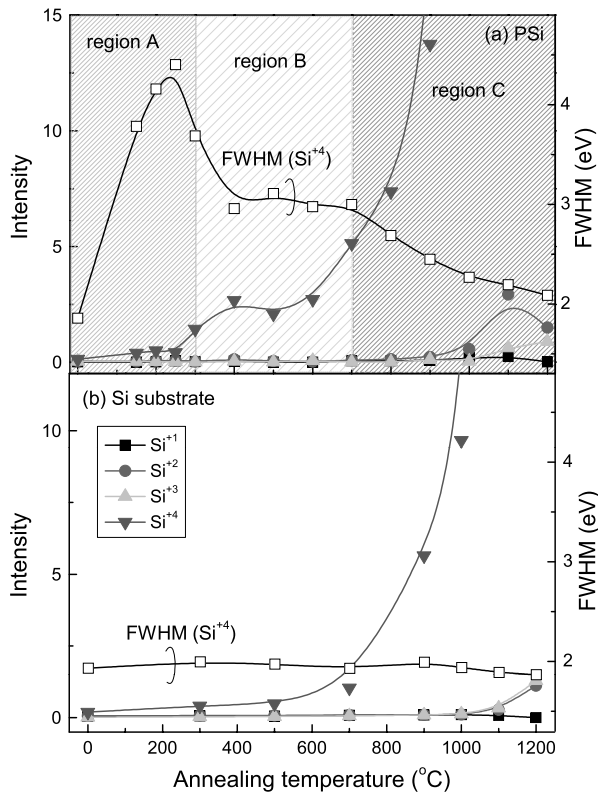


Fig. 5 XPS intensity of the different oxidation states normalized by the Si 2p core level intensity for (a) thermally oxidized porous silicon and (b) bulk Si (100) substrate (closed symbols, left axis). Open squares represent the FWHM values for the SiO₂ (Si⁺⁴) state (right axis).

これらを (i) 300°C以下 (region A), (ii) 300°Cから700°C (region B), (iii) 700°C以上 (region C) の、3つのアニール温度の領域にわけることができる。(i)の領域では、酸化物は形成されず、発光強度は変化しない。(ii)の領域では、不均一な酸化物層が形成し、発光ピーク強度の急激な減少が生じる。これは、不均一なSiO₂層とSiとの界面に非発光センターとなる欠陥が形成されたためと考えられる。(iii)の領域では、SiO₂の不均一性が改善し、発光ピーク強度が回復している。これは、非発光センターとなる欠陥に酸素が終端され非発光センターが減少したことによると考えられる。

SiO₂層のXPS強度 I_{ox} とSi層のXPS強度 I_{Si} から、下記の式により酸化物層の膜厚 t を見積もることができる。

$$t = \lambda_{ox} \cos \theta (I_{ox} \rho_{Si} \lambda_{Si} / I_{Si} \rho_{ox} \lambda_{ox} + 1) \quad (1)$$

ここで、 θ は取り出し角(45°)、 λ_{Si} と λ_{ox} はそれぞれ、SiとSiO₂のSi 2p光電子の非弾性平均自由行程を表し、

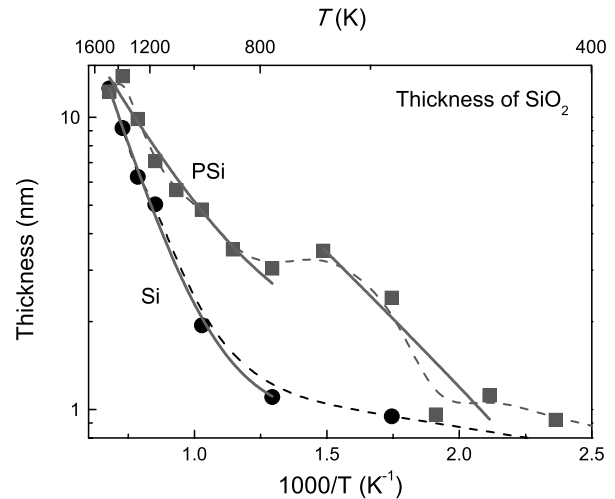


Fig. 6 Arrhenius plots of the SiO₂ layer thickness, determined from XPS spectra using Eq. (1), for porous silicon powder (solid squares) and bulk Si (100) substrate (solid circles) as a function of annealing temperature. Solid lines show fitted results as explained in the text. Dashed lines represent guide to the eye.

1.7, 3.6nmとした。また、 ρ_{Si} と ρ_{ox} はSiとSiO₂の密度を表し、 5.5×10^{22} , $2.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ とした。Fig. 6は式(1)より見積もった多孔質シリコンとシリコン基板に対するSiO₂の膜厚をアーレニウスプロットしたものを示す。多孔質シリコンの酸化には2つの異なる活性化エネルギーが存在することが報告されている⁹⁾。本研究においても、図より多孔質シリコン微粒子のSiO₂の膜厚は2段階に増加しているため、2つの異なる活性化エネルギーを持った酸化過程が存在すると考えられる。

酸化膜厚から活性化エネルギーをDeal-Grove¹⁰⁾のモデルにより見積もった。酸化物の成長機構は次の式によって表される。

$$x^2 + Ax = B(t + \tau) \quad (2)$$

ここで、 x と t は酸化物の膜厚、成長時間を表す。パラメータ A , B , t は温度に依存した成長のrate constantである。ここで、 $t \gg \tau$ と $t \gg A^2/4B$ を仮定すると酸化機構は次の式で表される。

$$x = \sqrt{B \cdot t} \quad (3)$$

ここで、rate constant B/A がアーレニウスの法則に従うなら、rate constantは

$$B = C \exp(-E_a/kT) \quad (4)$$

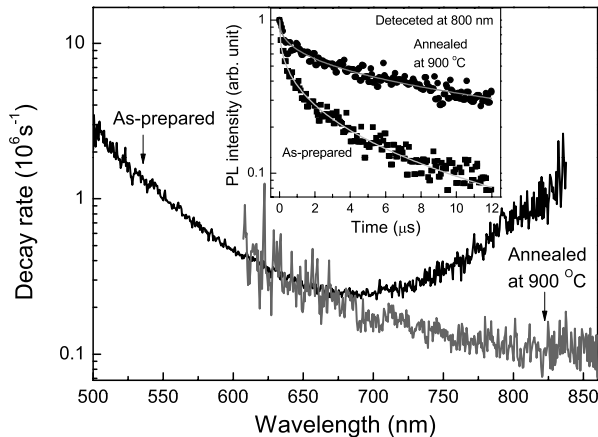


Fig. 7 PL decay rate of as-prepared and thermally oxidized porous silicon powders at 900°C as a function of emission wavelength. Inset shows the PL decay curves of as-prepared and thermally oxidized porous silicon powders detected at 800 nm.

と表される。 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 E_a は活性化エネルギーである。

活性化エネルギー E_a を見積もるために、式(3)、(4)を用いて、Fig. 6の結果をフィッティングした(図中、実線)。見積もった多孔質シリコンの活性化エネルギーは0.34, 0.64 eVとなった。これらの値は、バルクシリコン基板の値1.1 eVより小さい。多孔質シリコンにおける、酸化に対する高い反応性はナノ構造の物質特有の内部のストレスに起因している可能性がある。

発光の時間応答に対する熱酸化の効果について調べるために、時間分解発光測定を行った。その結果をFig. 7の挿入図に示す。検出波長は900nmとした。図より、熱酸化によって、発光寿命が長くなっていることがわかる。Fig. 7に、発光時間応答曲線を指数関数でフィッティングすることで見積もった発光遷移割合の波長依存性をプロットしたものを示す。650nm以下の領域では発光遷移割合は、波長が長くなるにつれて、減少している。この結果から、短波長領域では熱酸化による発光時間応答に対する影響はほとんどないと考えられる。

長波長領域(>650nm)では、熱酸化させることで発光遷移割合は減少している。さらに、発光遷移割合の波長依存性も大きく変化している。発光遷移割合の減少は、熱酸化によって非発光遷移割合が減少していることに起因していると考えられる。非発光遷移割合の減少は、表面欠陥が酸素によって効率よく終端され

ていることを示している。さらに、長波長領域での非発光遷移割合の減少は、Fig. 3で観測された発光スペクトルのレッドシフトに関連していると考えられる。

4. 結 論

本研究では、シリコン粉末を出発材料として、ステインエッチング法を用いた多孔質シリコン微粒子の作製に成功した。多孔質シリコン微粒子の発光強度とピークエネルギーはエッチング時間に強く依存していることがわかった。また、多孔質シリコン微粒子の発光特性に対する熱酸化の効果を詳細に調べた結果、500℃以下での熱酸化は発光強度の減少をもたらし、700℃以上での熱酸化により、発光強度の回復が生じることがわかった。表面の酸化状態を調べた結果、発光強度の回復には、表面に形成される酸化膜の膜質が重要であることを見出した。さらに、熱酸化により非発光センターを減少させることができ、多孔質シリコンの発光効率を改善させることが可能であることがわかった。

参考文献

- 1) B. Geloz *et al.*, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 2342.
- 2) B. Geloz *et al.*, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 031107.
- 3) H. Munder *et al.*, J.Lumin. 57 (1993) 223.
- 4) D. Dimova-Malinovska *et al.*, Solid State Commun. 99 (1996) 641.
- 5) S. Limaye *et al.*, Phys. Status Solidi A 204 (2007) 1297.
- 6) K. -H. Li, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 62 (1992) 3501.
- 7) B. K. Meyer *et al.*, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1930.
- 8) P. J. Grunthaner *et al.*, J. Appl. Phys. 61 (1987) 629.
- 9) J. Salonen *et al.*, J. Porous Mater. 7 (2000) 335.
- 10) B. E. Deal and A. S. Grove, J. Appl. Phys. 36 (1965) 3770.

本研究に関する発表論文

- [1] T. Nakamura, T. Ogawa, T. Kubota, S. Adachi and M. Fujii "Resonant energy transfer from porous silicon to iodine molecule" *ECS Transactions*, **16** (3) 267-276 (2008) .
- [2] T. Nakamura, T. Ogawa, S. Adachi and M. Fujii "Resonant energy transfer from silicon nanocrystals to iodine molecules" *Physical Review B* **79**, 075309-1-6 (2009) .

- [3] T. Takahashi, T. Nakamura, and S. Adachi "Blue-light emitting ZnSe random laser" *Optics Letters* **34**, 3923-3925 (2009).
- [4] T. Nakamura, T. Ogawa, N. Hosoya, and S. Adachi "Effects of thermal oxidation on the photoluminescence properties of porous silicon" *Journal of Luminescence* **130**, 682-687 (2010).

学会発表

- 1) 小川達也, 中村俊博, 窪田伴雄, 安達定雄, 藤井 稔 "ポーラスシリコンからヨウ素への共鳴エネルギー移動過程" 第55回応用物理学会学術講演会講演予稿集 (2008. 3).
- 2) 中村俊博, 小川達也, 細谷直貴, 安達定雄 "ポーラスシリコン粉末の発光特性に対する熱アニールによる酸化の効果" 第69回応用物理学会学術講演会講演予稿集 (2008. 9).
- 3) T. Nakamura, T. Ogawa, N. Hosoya, and S. Adachi "The effects of thermal annealing oxidation on the luminescent properties of porous silicon" XIV International Symposium on Small Particle and Inorganic Clusters, Valladolid, Spain (15-19 September, 2008).
- 4) T. Nakamura, T. Ogawa, T. Kubota, S. Adachi, and M. Fujii "Resonant energy transfer from porous silicon to iodine molecules" The Electrochemical Society 214th meeting, Honolulu, Hawaii, USA (12-17 October, 2008).
- 5) 高橋亨, 中村俊博, 安達定雄 "GaAs粉末からの誘導放射" 第70回応用物理学会学術講演会講演予稿集 (2009. 9).
- 6) 細谷直貴, 中村俊博, 安達定雄 "HF/AgNO₃混合溶液によるポーラスシリコン粉末の作製" 第70回応用物理学会学術講演会講演予稿集 (2009. 9).
- 7) T. Nakamura, T. Takahashi, and S. Adachi "Temperature dependent random lasing from GaAs powders" SPIE Photonics West, San Francisco, California (23-28 January, 2010).
- 8) T. Takahashi, T. Nakamura, and S. Adachi "Blue-emitting ZnSe random laser" SPIE Photonics West, San Francisco, California (23-28 January, 2010).

マイクロ流体デバイスを用いた 単分散ポリマー微粒子の高次形状制御

Microfluidic synthesis of monodisperse polymer microparticles with
tunable concave/concave shapes

07116

研究代表者 東京工業大学精密工学研究所 助教 西 迫 貴 志 Takasi Nisisako

We report a microfluidic technology for making biphasic emulsion droplets and shape-controlled nonspherical polymer microparticles. Microfluidic channels on a glass chip comprise a Y-junction so as to form a two-phase organic stream of polymerizable and non-polymerizable phases, and a T-junction to produce phase-separated droplets in a cross-flowing aqueous stream. The biphasic droplets at equilibrium formed a Janus configuration consistent with minimizing the interfacial free energies among the three liquid phases, according to the three spreading coefficients. The biphasic Janus droplets were highly monodisperse, e.g., with a mean droplet size of 119 μm and a coefficient of variation (CV) of 1.9%. Subsequent UV-initiated radical polymerization yielded monodisperse particles with controlled convex/concave structures, which were tunable through variation of the ratio of the flow rates between the two organic phases.

研究目的

非球状のポリマー微粒子は球状微粒子とは異なる諸特性（光応答性、レオロジー挙動、凝集性、etc.）を有しており、様々な分野で利用が検討されている^{1,2)}。例えば、フォトニック結晶³⁾や3次元的な電気回路⁴⁾を自己集積化によって作製するための素子としての利用例のほか、ディスプレイ用の光学フィルムの光拡散材⁵⁾、塗料⁶⁾、高密度パッキング⁷⁾への利用検討等が報告されている。さまざまな形状の非球状ポリマー微粒子の従来製法として、シード分散重合、シード乳化重合等のボトムアップ式の化学的合成手法が挙げられる^{8,9)}。こうした溶液プロセスは量産手法として適しているが、核形成と粒子成長を複雑な材料調製によって精密に制御する必要がある。また、ナノ・マイクロス

ケールにおける熱力学的条件により、使用できる原材料や実現できる非球形粒子のサイズ、形状が制限されている。

一方、微細加工技術の発展に伴い、サイズが1～数百 μm の微細な流路（マイクロ流路）を用いた各種微粒子の作製手法が近年盛んに研究されている¹⁰⁾。そうした中、均一サイズの非球形ポリマー微粒子の生成事例もいくつか報告されている。例えば、マイクロ流路の分岐構造を用いて光重合性モノマーのエマルション滴を生成し、流路内で変形した状態の液滴に対して紫外光を照射して硬化処理を行うことで、楕円体、棒状、ディスク状の微粒子が得られている^{11,12)}。また、マイクロ流路内を流動する光重合性モノマーに対して、フォトマスク¹³⁾やDigital Micromirror Device(DMD)¹⁴⁾を用いてフォトリソグラフィを行うことで、任意のパ

ターン形状のポリマー微粒子を得る手法も報告されている。これらの手法は密閉空間における光重合処理を必須とするのが特徴である。これに対し、開放空間における重合処理の可能な手法として、マイクロ流路で重合性モノマーと非重合性有機相が液滴内部で相分離した液滴（二相液滴）を生成し、懸濁重合処理によって半球状粒子を得る手法が報告されている^{15,16)}。開放空間における粒子調製には、流路内調製に比べて次のような利点がある：(1) 生成粒子による流路の詰まりが生じない。(2) マイクロ流路内では困難な熱重合法を利用可能。(3) マイクロ流路の断面サイズ、形状に影響されない形状の粒子形成が可能。(4) マイクロ流路内で重合反応の終了を待つ必要がなく、マイクロ流路の長さを必要最小限にでき、送液時に生じる圧力損失や流路の詰まりの危険性を低減できる。

これまでに筆者らは、マイクロ流路を用いて重合性モノマーと非重合性有機相からなる単分散二相Janus液滴を生成し、後の懸濁重合処理により、半球状粒子を得る手法を報告している¹⁷⁾。本手法ではまず、重合性モノマーと、このモノマーと親和性の低い非重合性の有機相を微細Y字路に供給して二相並行流を形成させる。この二相並行流は両脇から対称に流入する連続水相流によってせん断され、二相液滴が生成される(**Fig.1a**)。本研究課題ではこの手法をより発展させ、T字状のクロスフロー型のマイクロ流路(**Fig.1b**)を用いて同様の二相液滴、微粒子生成が行えるかの検証を行った¹⁸⁾。

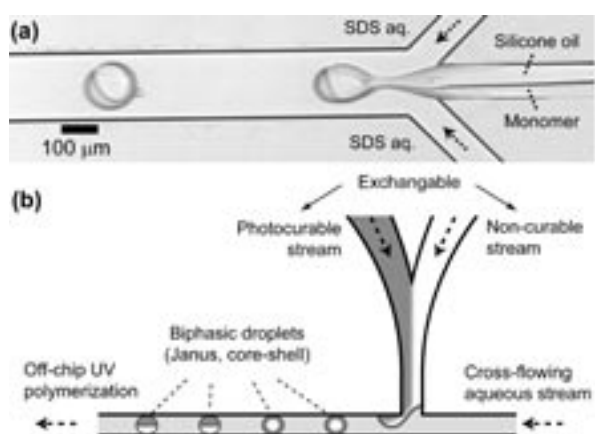


Fig.1 Two microfluidic geometries for producing biphasic emulsion droplets. (a) Formation of Janus droplets in a symmetric co-flowing geometry. (b) Schematic illustration of a cross-flowing system for producing biphasic droplets.

研究成果の概要

1. マイクロ流路デバイスの製作

有機相液滴の生成には、親水性表面を有し、且つ化学的耐性の強い流路が好ましいことから、微細溝の加工基板としてガラス（合成石英）を選択した。加工方法として、深堀反応性イオンエッチング (Deep Reactive Ion Etching, DRIE) あるいは機械加工を用い、幅100-200μm、深さ100μmの微細溝加工を行った。

DRIEによって加工した二相液滴生成用の微細溝の電子顕微鏡 (SEM) 写真ならびに顕微鏡写真を**Fig.2**に示す。微細溝は矩形断面を有しており、底面および側面は平滑であり、エッジにも欠けの無い高精度な加工が実現されていることを確認した。

機械加工法によって作製した微細溝のSEM写真を**Fig.3**に示す。工具として、単結晶ダイヤモンド刃を取り付けたエンドミル（刃部分の直径100μm）を使用した。微細溝の断面はDRIEによる加工と同様に矩形であったが、DRIEで加工した溝に比べてやや底面やエッジ部分に粗さが見られた。また、溝幅の測定を行ったところ、約115μmであり、工具径よりも約15%ほど幅が広がっていることがわかった。これは、加工時の工具の回転軸のぶれが原因であると考えられる。また工具の摩耗に伴い、加工溝の粗さが増大する傾向が見られた。

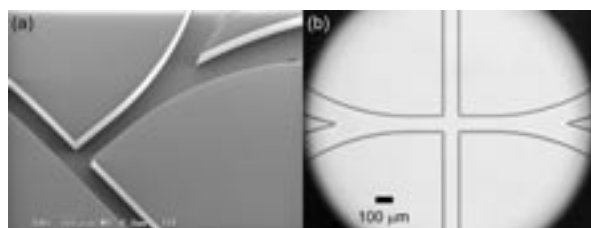


Fig.2 Microgrooves on a glass chip fabricated by deep reactive ion etching (DRIE). (a) A T-junction. (b) A cross-junction.

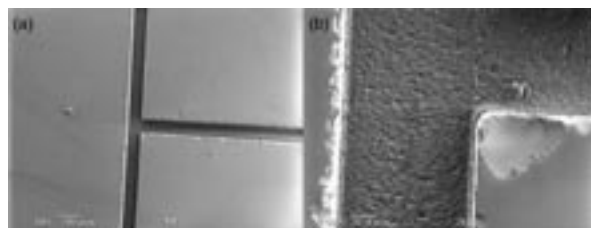


Fig.3 Microgrooves on a glass chip fabricated by mechanical machining. (a) A T-junction. (b) Magnified view of the T-junction.

以上の結果を踏まえ、後述の実験では主にDRIEで加工したマイクロ流路を使用した。微細溝を加工した基板に対して別のガラス平板を熱溶着することで溝の密封を行い、マイクロ流路デバイスを製作した。

2. 単分散二相Janus液滴の生成

T字 (Fig.2a) あるいは十字形状 (Fig.2b) のクロスフロー型マイクロ流路を用い、二相液滴の生成実験を行った。重合性有機相として光硬化性アクリルモノマー (1,6-hexanediol diacrylate, HDDA) を用い、非重合性有機相として10cStのシリコンオイルを用いた。連続相として、ドデシル硫酸ナトリウム (Sodium dodecyl sulfate, SDS) の0.3wt%水溶液を用いた。送液および流量制御にはシリンジポンプ (KDS200, Kd Scientific Inc.) を用い、マイクロ流路内の観察には正立型光学顕微鏡 (BX-51, オリンパス) と高速度ビデオカメラ (Fastcam 1024-PCI, フォトロン) を組み合わせて用いた。

T字路における二相液滴生成の様子をFig.4aに示す。高速度ビデオカメラを用いた観察により、二相液滴の生成が次の4段階を高速に繰り返すことで規則正

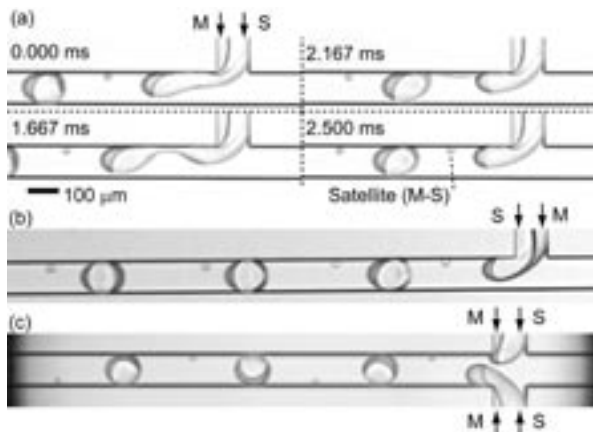


Fig.4 Formation of biphasic Janus droplets. (a) Four sequential images showing the formation of Janus droplets when the stream of silicone oil (S) is located upstream and the stream of the monomer (M) is located downstream of the cross-flowing aqueous stream. (b) Formation of Janus droplets when the positions of the two organic streams were exchanged, compared to (a). The breakup rate was approximately 200 drops s^{-1} . (c) Formation of Janus droplets from two opposed T-junctions. The flow rates are $Q_m = Q_s = 0.2 \text{ mL h}^{-1}$ ($0.1 \text{ mL h}^{-1} \times 2$), $Q_c = 2.0 \text{ mL h}^{-1}$.

しく連続的に行われることを確認した：(1) 有機二相並行流の先端部が連続相流中にて成長し、(2) それに伴いくびれが生じた後、(3) くびれ部分がさらに細く液糸状になり、(4) 液糸が断裂し、主滴とサテライト滴の生成に至る。なおこの際、液糸部位から生成されるサテライト滴 ($\sim 20 \mu\text{m}$) も主滴と同様に二相構造を有していた。なおこれらの現象は、2つの有機相流の位置を入れ替えた場合であっても同様であった (Fig.4b)。マイクロ流路デバイスとして十字路を用いた場合、二相液滴が2つのT字路から規則正しく交互に生成される様子を確認した (Fig.4c)。

連続相流量あるいは分散相流量を変化させることで、生成される二相液滴のサイズおよび生成レートを変化させることが可能であった。分散相流量を一定にして連続相流量を変化させた場合、サイズが $60\text{--}140 \mu\text{m}$ の範囲でCV値 (= 標準偏差 ÷ 平均) が4%未満の二相液滴を生成することができた (Fig.5)。またこの際の液滴の生成レートは毎秒数十個から数百個の範囲において変化した。なお、2つの有機相の位置を入れ

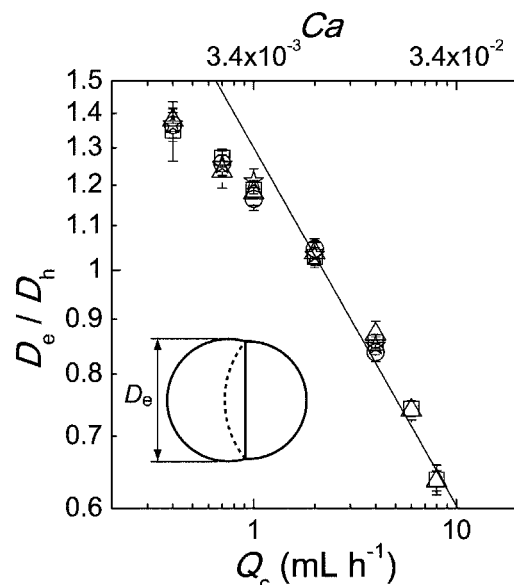


Fig.5 Effect of the cross-flowing stream on droplet size. Q_c versus D_e at two fixed values of Q_d ($= 0.2 \text{ mL h}^{-1}$ and 0.4 mL h^{-1}). Open triangles, open squares, open circles, and open stars represent Q_d and the positions of the two organic streams for which droplet sizes were measured, as shown in Fig. 4a and 4b, respectively. Error bars indicate the standard deviation of the measured droplet sizes. D_h is the hydraulic diameter of the orifice ($= 100 \mu\text{m}$). The solid line represents the scaling law $D_e/D_h \propto Q_c^{-1/3}$.

替えた場合であっても、流量と液滴サイズまたは生成レートの関係に大きな違いは見られなかった。

マイクロ流路の外部に取り出して静置した状態の二相液滴の顕微鏡写真をFig.6aに示す。主滴、サテライト滴ともに外形は雪だるま状の非球形であり、内部に曲面の境界面を有する二相Janus液滴であることを確認した。また、連続相に添加されている界面活性剤(SDS)の効果により、観察時にJanus液滴同士の合いはほとんど見られなかった。画像処理による主滴のサイズ計測を行ったところ、例えば平均径119 μm に対してCV値1.9% ($n = 79$, Fig.6b)といった値が得られ、十分に単分散であることを確認した。

二相液滴がどのような形状をとるかは、3つの液体(すなわち2つの分散相と1つの連続相)の間の3つの液液間界面張力の大きさに依存する(Fig.6c)。具体的には、3つの界面張力から計算される次式で表わされる3つの濡れ拡がり係数(Spreading parameter)の正負の組み合わせによって決まる：

$$S_i = \gamma_{jk} - (\gamma_{ij} + \gamma_{ki}),$$

ただし $i \neq j \neq k = 1, 2, 3$ (1)

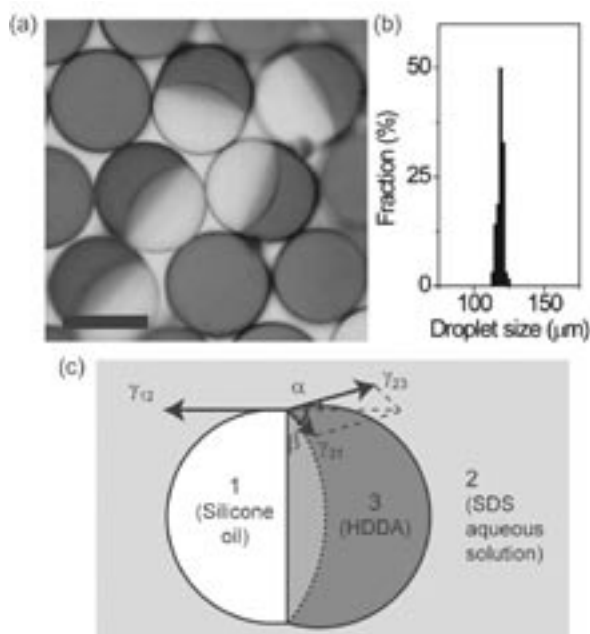


Fig.6 Biphasic Janus droplets at equilibrium. (a) A photomicrograph of the main Janus droplets. The dyed segments are the polymerizable HDDA phase. The scale bar is 100 μm . (b) Size distribution of the main droplets. (c) A 2D illustration of the balancing of the three interfacial tensions between the three phases.

ここで、 S_1 , S_2 , S_3 は濡れ拡がり係数、 γ_{12} , γ_{23} , γ_{31} はそれぞれ第1相と第2相、第2相と第3相、第3相と第1相の間の界面張力である。 $\gamma_{12} > \gamma_{23}$ となるように第1相と第3相を選んだ場合、3つの係数がとりうる正負の組み合わせは、次の3通りに限られる：① $S_1 < 0$, $S_2 < 0$, $S_3 > 0$ ；② $S_1 < 0$, $S_2 < 0$, $S_3 < 0$ ；③ $S_1 < 0$, $S_2 > 0$, $S_3 < 0$ 。①の場合は一方の分散相が他方の分散相を完全に包み込む状態 (complete engulfing, 即ちコアシェル状)、②の場合は2つの分散相が互いに部分的に接する状態 (partial engulfing, 即ちJanus状)、③の場合は、2つの分散相が互いに接触せず、独立した2つの液滴となる (non-engulfing)。しかしながら本研究で用いた液体の界面張力の測定値をもとに計算を行った結果、① $S_1 < 0$, $S_2 < 0$, $S_3 > 0$ となり、二相液滴がJanus状ではなく、コアシェル状を取ることを示した。この実験結果と計算結果の相違は、本研究で得られたJanus液滴においてモノマー相がシリコンオイル相を薄く覆っていることを示唆していると考えられるが、詳細の解明にはより厳密な検証が必要である。

3. 非球形ポリマー微粒子の調製

二相Janus液滴の重合処理により、非球形ポリマー微粒子の調製を行った。重合処理はマイクロ流路デバイスから連続的に排出される二相液滴の分散液に対して紫外線を照射することで行った。得られた微粒子をナイロン製のメッシュフィルタ (メッシュサイズ47 μm × 47 μm) を用いて洗浄し、サテライト滴由来の微粒子の除去を行った。

電子顕微鏡による微粒子のSEM画像をFig.7に示す。2つの有機相流量を等しく設定した場合は、得られた微粒子は二相液滴の形状を反映し、半球状であった (Fig.7a)。さらに2つの有機相流量の比を変化させることで二相液滴の形状を変化させ、結果として得られる微粒子の形状を大きく変化させることが可能であった (Figs.7b and c)。

今後の研究の見通し

本研究では、クロスフロー型のマイクロ流路デバイスを用いた二相エマルション液滴および非球形ポリマー微粒子の作製を行った。重合性モノマーと非重合性有機相が相分離した単分散二相Janus液滴を生成し、

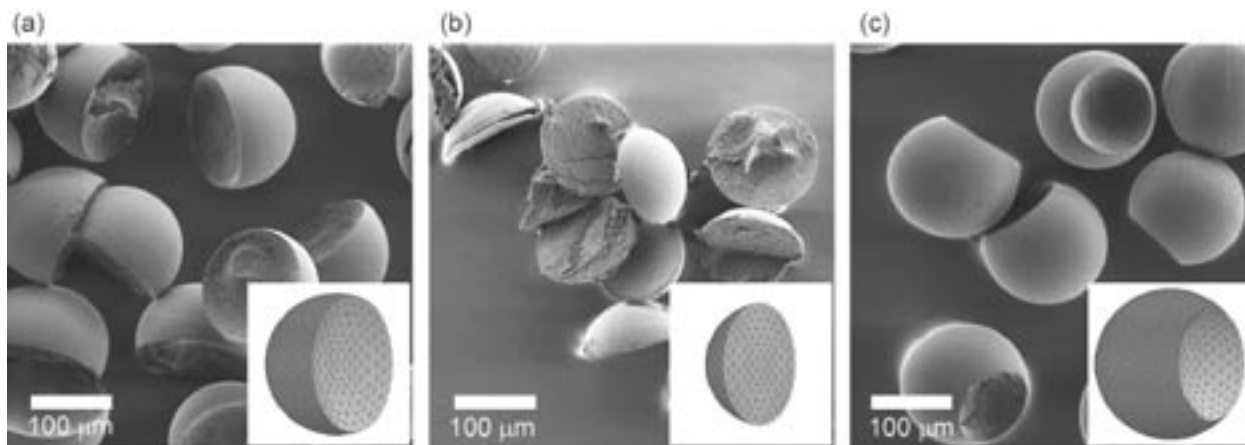


Fig.7 SEM images of nonspherical polymer microparticles produced at various flow-rate ratios between Q_m/Q_s and Q_s . (a) Hemispheres with a shallow concave surface at $Q_m/Q_s = 0.25/0.25$. (b) Thin, sliced particles at $Q_m/Q_s = 0.1/0.4$. (c) Spherical particles with a deep concave surface at $Q_m/Q_s = 0.4/0.1$. Here $Q_m + Q_s = 0.5 \text{ mL h}^{-1}$. The insets are estimated 3D shapes, based on numerical calculations of the three interfacial energies using Surface Evolver¹⁹⁾.

重合処理を介して、半球状ポリマー微粒子を得ることができた。また2つの有機相の流量比を変化させることにより、二相液滴内の体積比率を変化させ、得られる粒子の形状を変化させることが可能であった。さらに、非重合性有機相として、疎水性の強いフッ素系オイルを用いることで、シェル状粒子を得ることができた。

今後の課題の一つとして、液滴・微粒子サイズのさらなる微小化が挙げられる。生成する液滴のサイズはマイクロ流路断面のサイズに大きく依存することがわかっており、例えばサブミクロンオーダーのサイズの流路を用いることで同等サイズの液滴を生成することが可能である²⁰⁾。こうしたサイズの流路の加工自体は、現状の技術を用いて十分に可能である。問題は、流路を微小化に伴い生産量が著しく減少してしまうことであり、産業応用に見合う生産量を確保するための、より効率的なスケールアップ手法を模索する必要がある。我々の研究グループではマイクロ流路の多重並列化により数十～数百倍のスケールアップに成功しているが²¹⁾、今後さらなる生産量増大が求められると考えられる。別の課題としてより複雑な粒子形状の実現が挙げられるが、例えば我々は本稿で述べた手法をさらに発展させ、三相液滴を用いた微粒子生成法について研究を進めている。また、形状のみならずさまざまな物理、化学特性を微粒子に付与することができるのもマイクロ流路を用いた手法の特色である。今後も、マイクロ流路デバイスの特徴を生かし、有用で新しい機

能性微粒子の生成法を数多く提案していきたい。

参考文献

- 1) S. C. Glotzer, et al., *Nat. Mater.* 2007, 6, 557–562.
- 2) S. M. Yang, et al., *J. Mater. Chem.* 2008, 18, 2177–2190.
- 3) Y. Lu, et al., *Adv. Mater.* 2001, 13, 415–420.
- 4) D. H. Gracias, et al., *Science* 2000, 289, 1170–1172.
- 5) <http://www.tech-p.com/technology/form.html> (accessed Feb. 2010).
- 6) C. S. Chou, et al., *J. Coat. Technol.* 1987, 59, 93–102.
- 7) A. Donev, et al., *Science* 2004, 303, 990–993.
- 8) M. Okubo, et al., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1980, 18, 481–486.
- 9) M. Okubo, et al., *Colloid Polym. Sci.* 2005, 283, 793–798.
- 10) C. A. Serra, et al., *Chem. Eng. Technol.* 2008, 31, 1099–1115.
- 11) D. Dendukuri, et al., *Langmuir* 2004, 21, 2113–2116.
- 12) S. Xu, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 724–728.
- 13) D. Dendukuri, et al., *Nat. Mater.* 2006, 5, 365–369.
- 14) S. E. Chung, et al., *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, 041106.
- 15) Z. Nie, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 8058–8063.
- 16) N. Pannacci, et al., *Phys. Rev. Lett.* 2008, 101, 164502.
- 17) T. Nisisako, et al., *Adv. Mater.* 2007, 19, 1489–1493.
- 18) T. Nisisako, et al., *Microfluid. Nanofluid.* 2010, DOI: 10.1007/s10404-009-0559-06.
- 19) <http://www.susqu.edu/facstaff/b/brakke/evolver/evolver.html> (accessed Feb. 2010).

- 20) F. Malloggi, et al., *Langmuir* 2009, doi: 10.1021/la9028047.
21) T. Nisisako, et al., *Lab Chip* 2008, 8, 287-293.

査読付論文

1. T. Nisisako, T. Hatsuzawa, "A microfluidic cross-flowing emulsion generator for producing biphasic droplets and anisotropically shaped polymer particles", *Microfluid. Nanofluid.* DOI: 10.1007/s10404-009-0559-6.

学会発表

1. 西迫貴志, 初澤毅, 「マイクロ二相並行流の微粒化による単分散カプセル粒子の調製」, 化学工学会第41回秋季大会, B314, 広島大学, 2009年9月18日.
2. 安藤拓哉, 西迫貴志, 初澤毅, 「マイクロ流路を用いた両凹面型ポリマー微粒子の作製」, 2009年精密工学会秋季大会, 神戸大学, 2009年9月10日.
3. 西迫貴志, 「マイクロ流体技術による乳化操作と微粒子設計」, 第1回集積化MEMS技術研究ワークショップ

ブ, 2009年7月14日.

4. T. Nisisako, "Microfluidic droplet makers on a chip for design of novel particles", *The 2nd International Symposium on Advanced Particles (ISAP-2009)*, pp.23-24, Yokohama, Japan, 27-29 April 2009.
5. 西迫貴志, 初澤毅, 「マイクロ流路デバイスによる異形ポリマー微粒子の調製と形状制御」, 粉体工学会2008年度秋季大会, 幕張, 2008年10月30日.
6. T. Nisisako, "Microfluidic droplet generator for the synthesis of monodisperse polymeric microparticles", *Polymer Colloids: From Design to Biomedical and Industrial Applications*, p. 94, Prague, Czech Republic, 20-24 July 2008.
7. T. Nisisako, "Monodisperse anisotropic polymeric microparticles synthesized using a microfluidic droplet generator", *Particles 2008*, Orlando, Florida, USA, 10-13 May 2008.

特 許

1. 西迫貴志, 安藤拓哉, "非球形微粒子およびその製造方法", 特願2009-277011.

貴金属/酸化物ヘテロ接合型ナノ粒子の調製と ガスセンサへの応用

Preparation of metal-loaded oxide nanoparticles for gas sensor applications

07118

研究代表者 九州大学大学院総合理工学研究院 准教授 木 田 徹 也 Tetsuya Kida
共同研究者 九州大学大学院総合理工学研究院 教 授 島ノ江 憲 剛 Kengo Shimano
九州大学大学院総合理工学研究院 准教授 湯 浅 雅 賀 Masayoshi Yuasa
九州大学大学院総合理工学府

修士課程2年 倉 地 弘 幸 Hiroyuki Kurachi

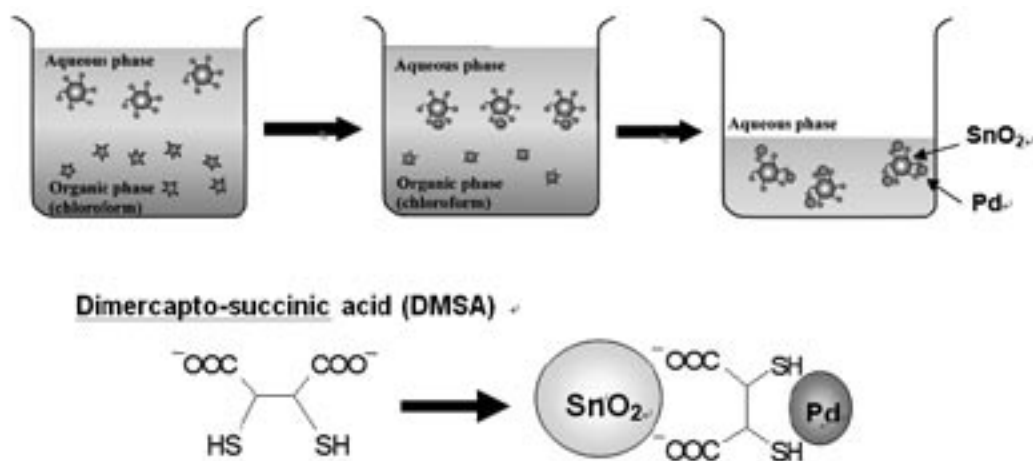
The deposition of Pd nanoparticles onto thiol-functionalized SnO₂ nanoparticles was carried out at the aqueous/organic liquid/liquid interface to prepare high-sensitive gas sensor materials. The method is based on the self-assembly deposition of Pd onto dimercaptosuccinic acid (DMSA)-functionalized SnO₂ nanoparticles prepared from a reaction of Na₂SnO₃ with HNO₃ at room temperature. Pd nanoparticles of 2-3 nm in toluene were prepared by thermal decomposition of a Pd complex at high temperature (120-150°C). The mixing of the two suspensions containing the SnO₂ nanoparticles and the Pd nanoparticles, respectively, produced Pd-loaded SnO₂ nanoparticles, as confirmed by TEM observations. Thick film-type device using the prepared Pd-loaded SnO₂ nanoparticles was fabricated and tested for its sensing properties. The fabricated sensor using the Pd-loaded SnO₂ nanoparticles exhibited high gas sensitivity to hydrogen in air.

研究目的

最近、トルエンやホルムアルデヒドといった揮発性有機化合物（VOC）による健康被害が大きく懸念されており、その濃度計測が強く望まれている。しかし、その環境基準値は例えばホルムアルデヒドで80ppbと非常に低く、計測には高価な分析機器を必要とする上操作も煩雑である。一方、酸化物半導体粒子を用いるガスセンサは、可燃性ガスを安価で簡易に検知できる優れたセンサであり、さらに酸化物の粒径をナノサイズ（5 nm）まで小さくすることで感度が大きく増大することが知られている^{1, 2)}。しかしながら、極低濃度のVOCの検知は、酸化物のナノ粒子化だけでは達成できず、酸化物ナノ粒子に増感剤として貴金属の担

持を行う必要がある^{3, 4)}。通常のマイクロサイズの酸化物粒子を用いたセンサにおいては、このような貴金属増感剤の担持はその有効性が明らかにされている。しかし、酸化物ナノ粒子に貴金属を担持するのは極めて難しく、異種類のナノ粒子同士を精密に接合する新しい手法の開発が必要である。

そこで本研究では、水相と有機相のそれぞれにナノ粒子を分散し、水／有機相界面において酸化物と貴金属の二つのナノ粒子を接合する手法を検討した。酸化物としては、ガスセンサ材料として広く使用されているSnO₂を用いて、ナノ粒子の表面を有機物の架橋分子で修飾し、架橋分子によりPdナノ粒子のSnO₂上への接合を試みた。本研究では、Fe₃O₄の表面改質に用いられている meso-2, 3-Dimercapto-succinic acid

図1 Pd-SnO₂ナノ粒子の調製スキーム

(DMSA) を架橋分子として用いた^{5, 6)}。さらに、水素とCOを被検ガスに用いて、調製したPd-SnO₂の基本的なセンサ感度を測定した。

研究成果の概要

1. 実験方法

1.1 SnO₂ナノ粒子の調製

200mLのNa₂SnO₃溶液(1M)を攪拌しながらHNO₃溶液(1M)に滴下し、SnO₂含水ゲルを調製した。最終的な溶液のpHは3であった。沈殿物を吸引ろ過と遠心分離(回転速度10000rpm, 時間10min, 5回)によって洗浄した。得られたゲルを120℃で乾燥し、SnO₂ナノ粒子を得た。

1.2 Pdナノ粒子の調製

Pdナノ粒子はHyeonらの報告を基に調製した⁷⁾。0.33mmolのPd(CH₃COO)₂またはPd(acac)₂をトリオクチルフォスフィンオキサイド(TOP)またはオレイルアミン10mLに溶解させ、120-300℃まで加熱した。N₂雰囲気下で30分間(120℃では4h)保持し、Pdナノ粒子を調製した。得られた黒色のゾル溶液にエタノールを50mL加え、遠心分離(10000rpm, 10min)を5回行い、Pdナノ粒子を回収した。Pdナノ粒子はトルエンに分散させた。

1.3 SnO₂へのPdナノ粒子の担持

1.1で調製したSnO₂ゲルを精製水に分散させ、溶液のpHを3または6に調整した。有機配位子としてDMSA(メソ-2, 3-ジメルカプトコハク酸)を精製水に加え、溶液のpHを3または6に調整した。両溶液を混合し、DMSAをSnO₂に吸着させた。余剰の

DMSAを取り除くため、SnO₂を遠心分離で洗浄し、精製水200mLに再度分散させた。このゾル溶液の上部に1.2で調製したPdゾル溶液を加え、24時間以上室温で攪拌し、トルエンを蒸発させPdをSnO₂に担持した(Pd仕込み担持量: 0.2mol%)。調製のスキームを図1に示す。

1.4 センサ測定

作製した厚膜型センサ素子の構造を図2に示す。アルミナ基板(9×13mm)に、スクリーン印刷によって櫛型Au電極を作製し、850℃で3h焼成した。調製したゾル溶液を120℃で乾燥させて得たPd/SnO₂粉末をメノウ乳鉢で粉碎し、ジエタノールアミンを重量比1:2で混合してペーストを調製した。このペーストを櫛型Au電極上にスクリーン印刷により塗布し、120℃で乾燥した。600℃で3h焼成し、センサ素子を作製した。

作製したセンサ素子を図3に示すセル中に設置し、合成乾燥空気あるいは被検ガスを含んだ合成空気を100cm³/minを流通させ、素子の抵抗値変化を測定した。素子のガス感度(S)は、図4にモデルとして示すように、合成空気中の抵抗値(R_{air})と、被検ガスを流通させた状態での抵抗値(R_{gas})との比(R_{air}/R_{gas})で定義した。電流-電圧測定にはデジタルマルチサモメーター(TR2114H)、インプットブロック(TR21143)及びオートランチャネルセレクタ(TR19901, いずれもADVANTEST製)を用いた。素子の電圧をGP-IBインターフェイスによりPCへ出力し、応答曲線の記録、感度の計算を行った。被検ガスにはH₂(200ppm)とCO(200ppm)を用い、250-450℃の作動温度範囲でセンサ特性を測定した。

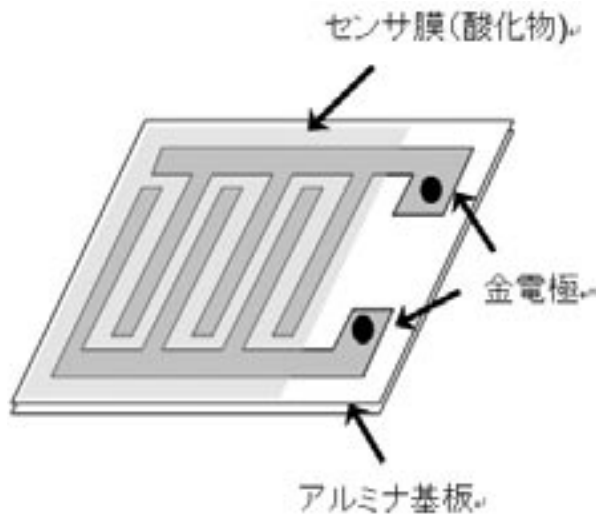


図2 作製した厚膜型センサ素子の構造

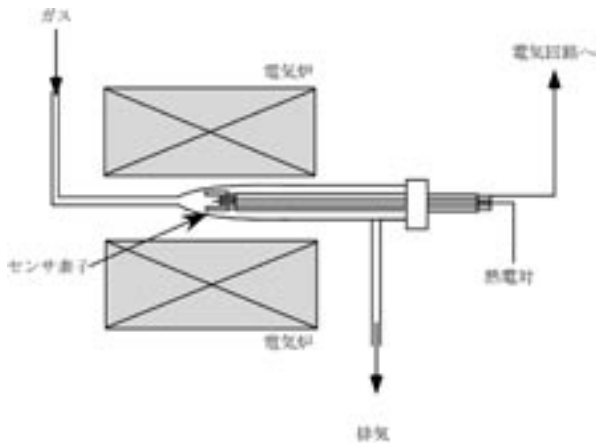


図3 測定用セルの構造

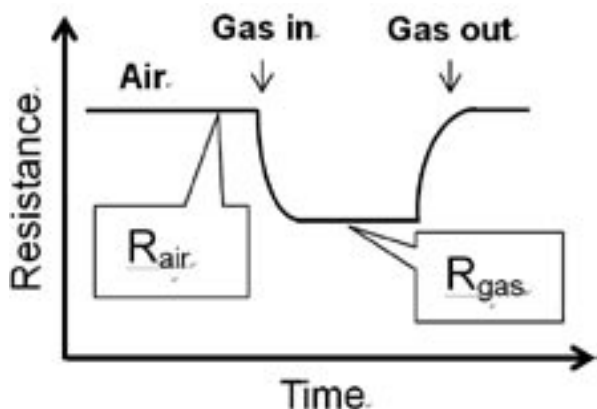
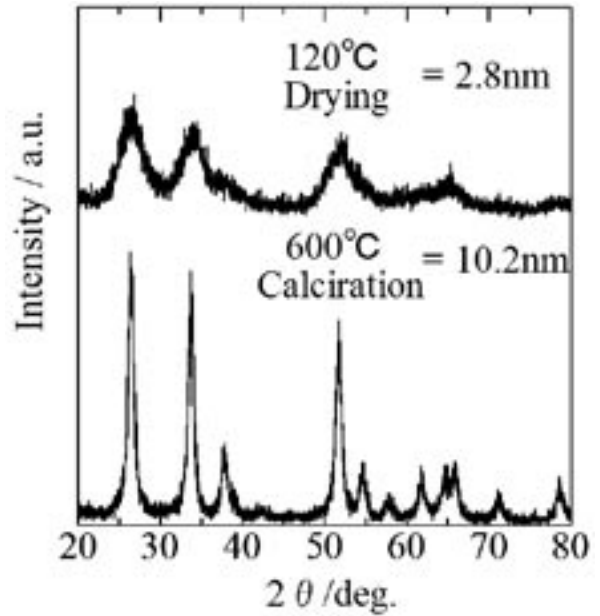


図4 センサの応答曲線のモデルとガス感度の定義

図5 Na_2SnO_3 と HNO_3 との反応により調製した SnO_2 のXRDパターン

2. 結果および考察

調製した SnO_2 の120°C乾燥後および600°C焼成後のXRDパターンを図5に示す。典型的な SnO_2 単一相(Cassiterite)のパターンが得られた。XRDパターンから算出した120°C乾燥粉末、600°C焼成粉末の結晶子径はそれぞれ2.8nm、10.2nmであった。

図6にPd(CH_3COO)₂のTOPO中での熱分解により調製したPdナノ粒子(加熱温度150°C)のXRDパターンを示す。XRDパターンより、Pdの生成が確認できた。他の条件で調製した場合も、Pdナノ粒子が得られた。XRDパターンから算出したPdの結晶子径は2.0nmであった。

図7と8に、それぞれ150°Cと200°Cで調製したPdナノ粒子のTEM明視野像を示す。150°Cの熱分解では、4-6nmのPdナノ粒子が得られた。さらに、熱分解温度を上げることで、Pdのサイズが5-7nmへと大きくなることがわかった。このように、加熱温度が低いほど粒子サイズは小さかったが、200°Cで調製した場合、より均一で単分散性の良好なPdナノ粒子が得られた。

図9にpH3で調製したPd担持 SnO_2 の高分解能TEM像を示す。結晶の格子縞から、約3.5nmのPdナノ粒子が5nmの SnO_2 ナノ粒子に担持されていることが確認できた。図10にpH6で調製したPd担持 SnO_2 の高分解能TEM像を示す。この場合も結晶の格子縞から、約

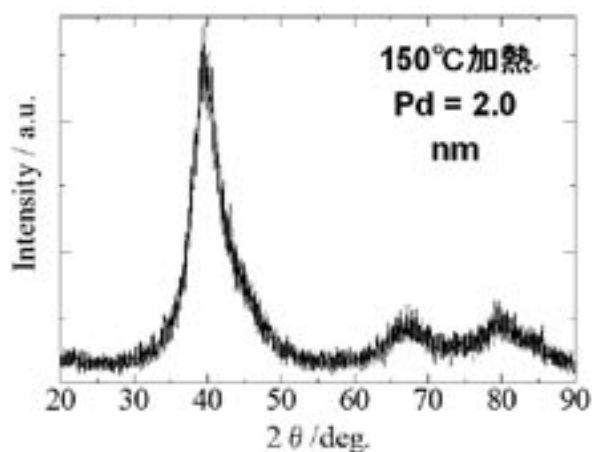


図6 Pd(CH₃COO)₂のTOPO中での熱分解により調製したPdナノ粒子のXRDパターン（加熱温度:150℃）

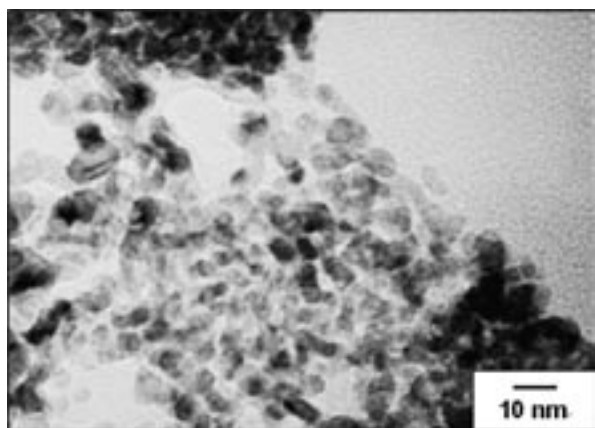


図7 Pdナノ粒子のTEM明視野像（加熱温度：150℃）

7 nmのPdナノ粒子が約9 nmのSnO₂ナノ粒子に担持されていることを確認した。pH6で調製した場合に比べ、pH3で調製したPd担持SnO₂は、600℃で焼成した場合、より粒子の凝集が抑えられていた。これはSnO₂の等電点がpH4以上であるため、pHを上げることで粒子の凝集が進むためと考えられる。また、DMSAのカルボキシル基のpK₁、pK₂がそれぞれ2.7、3.5であることから⁶⁾、pHが低い場合は、SnO₂にDMSAがより吸着し易くなり、PdのSnO₂上への分散性が良くなった可能性もある。

次に、Pd担持量を蛍光X線分析（XRF）により調べた。試料中のPd含有量は、pH3または6で調製した場合、それぞれ0.15と0.14mol%であることがわかった。これは、仕込み量（0.20mol%）に比べ若干低い値であるが、本方法でPdがSnO₂ナノ粒子上に分散性よく担持できることが確認できた。

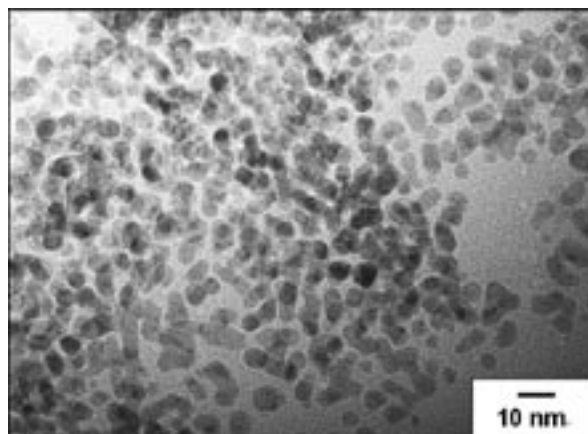


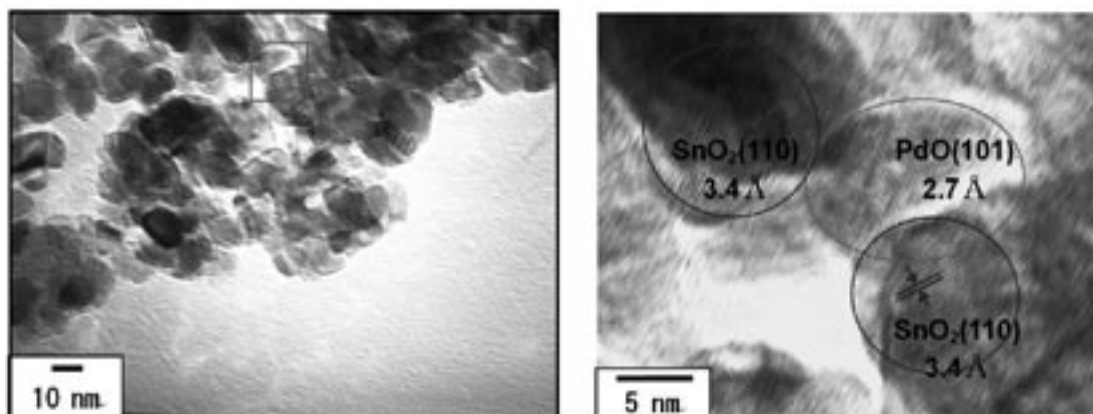
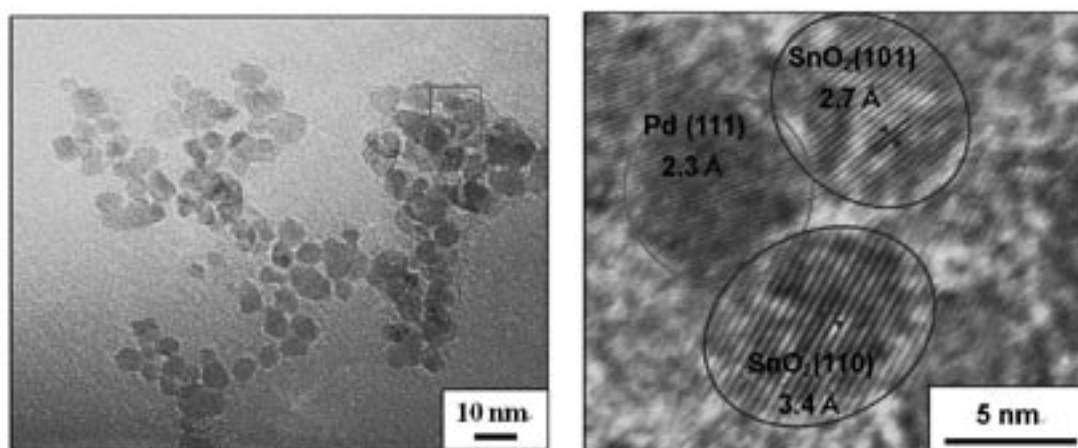
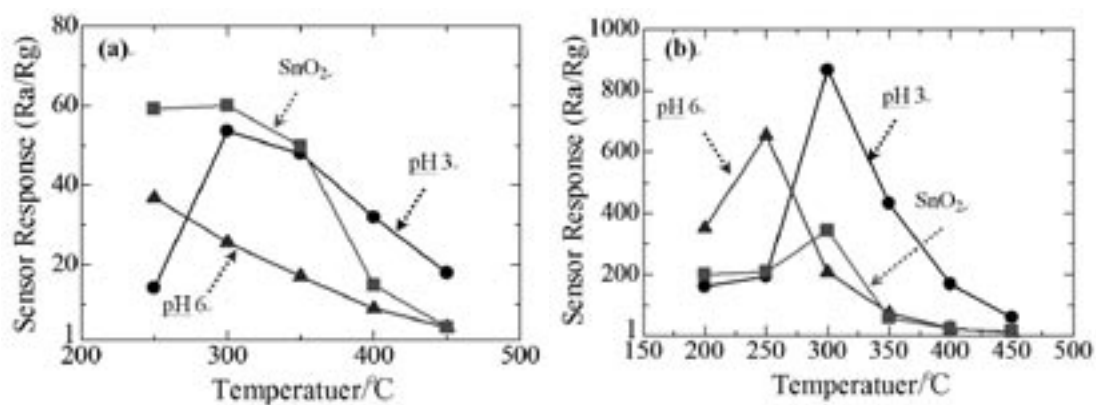
図8 Pdナノ粒子のTEM明視野像（加熱温度：200℃）

図11にPd担持SnO₂を用いた厚膜型センサの200ppm CO、200ppm H₂に対する感度の作動温度依存性を示す。SnO₂単独試料と比較するとPdをSnO₂担持した場合に、水素に対する感度が大きく増加した。特に、pH6と比べてpH3で調製した場合に、大きな感度上昇が見られ、水素に対して3桁以上の抵抗値変化が現れた。このような大きな抵抗値変化は、厚膜型のセンサでは他に例のないくらい高い値であり、非常に高感度なセンサである。これは、TEM観察からわかったように、pHを下げて調製することでPdの分散性が向上したためと考えられる。一方、COに対しては、大きな増感効果は見られなかった。この原因については不明だが、COは水素に比べ、分子サイズが大きいいため、膜の微細構造に大きく感度が左右された可能性が考えられる。

3. まとめ

DMSA（メソ-2, 3-ジメルカプトコハク酸）をSnO₂ナノ粒子に吸着させ、DMSAを架橋分子として、Pdナノ粒子をSnO₂ナノ粒子に接合させた。TEM観察の結果、ナノサイズのPdまたはPdOがSnO₂ナノ粒子に接合していることを確認した。調製したPd-SnO₂ナノ粒子は200ppmの低濃度水素に対して、1000倍程度の抵抗値変化を示した。

今後は調製したPd-SnO₂ナノ粒子の各種VOCガスに対する応答を検討する予定である。さらに、材料の調製条件をさらに最適化することで、ppbレベルの極低濃度ガスを検知できる超高感度ガスセンサの開発を目指す。

図9 Pd-SnO₂の高分解能TEM像 (600℃ 焼成粉末, pH 6 で担持)図10 Pd-SnO₂の高分解能TEM像 (600℃ 焼成粉末, pH 3 で担持)図11 Pd担持SnO₂の (a) 200ppm CO, (b) 200ppm H₂ガスに対する感度の作動温度依存性

参考文献

- 1) N. Yamazoe: Sens. Actuators B, Vol. 5 (1991), p. 7.
- 2) N. Yamazoe, G. Sakai and K. Shimanoe: Catalysis Surveys from Asia, Vol. 7 (2003), p.63.
- 3) S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, (1988) p. 1798.
- 4) S. Matsushima, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe: Chem. Lett., (1989), p. 1651.
- 5) W. Yantasee, C. L. Warner, T. Sangvanich, R. S. Addleman, T. G. Carter, R. J. Wiacek, G. E. Fryxell, C. Timchalk, M. G. Warner: Environ. Sci. Technol., Vol. 41 (2007), p.5114.
- 6) N. Fauconnier, J. N. Pons, J. Roger, A. Bee, J. Colloid

Inter. Sci.: Vol. 194 (1997), p. 427.

- 7) S.-W. Kim, J. Park, Y. Jang, Y. Chung, S. Hwang, T. Hyeon, Nano Lett., Vol. 3 (2003), pp 1289.

発表論文

- 1) Tetsuya Kida, Hiroyuki Kurachi, Masayoshi Yuasa, Kengo Shimano, Noboru Yamazoe, *Advanced Materials Research*, 47-50, 1506-1509 (2008).

Fe-Ptナノ粒子の物性と表面保護剤による表面効果

Surface effect of surfactant on properties of Fe-Pt nanoparticles

07120

研究代表者 東京工業大学・大学院総合理工学研究科物質科学創造専攻

准教授 北 本 仁 孝 Yoshitaka Kitamoto

Effects of surfactants on synthesis and properties of Fe-Pt nanoparticles were investigated in the present study. Fe-Pt nanoparticles were synthesized by a polyol method using Fe and Pt organic complexes in tetraethylene glycol. Whereas the addition of Poly (diaryldimethylammonium chloride) (PDDA) or poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) influenced the atomic ordering of Fe-Pt nanoparticles, that of oleic acid/oleylamine did not have an effect on the formation of ordered alloy Fe-Pt nanoparticles. Surfactant-coated silica microspheres were used for the growth of Fe-Pt nanoparticles on their surfaces to investigate preferential sites for nucleation of the Fe-Pt nanoparticles. Fe-Pt nanoparticles were selectively deposited only on surfactant-coated silica microspheres although Fe-Pt nanoparticles were formed in a solution without any surfactants. When Fe-Pt nanoparticles were synthesized with silica microspheres and a surfactant such as PDDA in a reaction solution, few Fe-Pt nanoparticles were observed on the silica microspheres. These results indicate that the nucleation of Fe-Pt nanoparticles commences selectively on surfactants such as PDDA, PVP, and oleic acid/oleylamine. In particular, polymer surfactants such as PDDA and PVP influenced the atomic ordering of Fe and Pt, leading to the formation of ferromagnetic nanoparticles at room temperature even though the particle size is less than 5 nm.

研究目的

本研究は、規則—不規則変態をする遷移金属—貴金属合金のFe-Ptナノ粒子の生成、構造と磁性に及ぼす表面保護剤の効果に関する知見を得ることを目的とする。表面保護剤の効果としては、ナノ粒子の生成に与えるものと、生成した粒子の保護剤として表面に配位して特性に影響するものとが考えられるので、その2つの観点から検討する。特にFe-Ptナノ粒子の生成に関しては規則合金化への影響などについても調査する。Fe-Pt合金は高い磁気異方性を有し、かつ高い化学的安定性を有するため、磁気記録媒体への応用が広

く検討されているが、ナノ粒子としてもバイオや医療への応用、さらにはFe-Pt粒子を触媒作用のある物質でコートすると、磁気誘導・集積可能な触媒担体としても利用可能である。

研究成果の概要

1. はじめに

ナノ粒子の生成にあたっては、通常、表面保護剤を粒子の分散のため、粒子径の制御のために用いる。FePtは規則—不規則変態をする合金であり、規則相

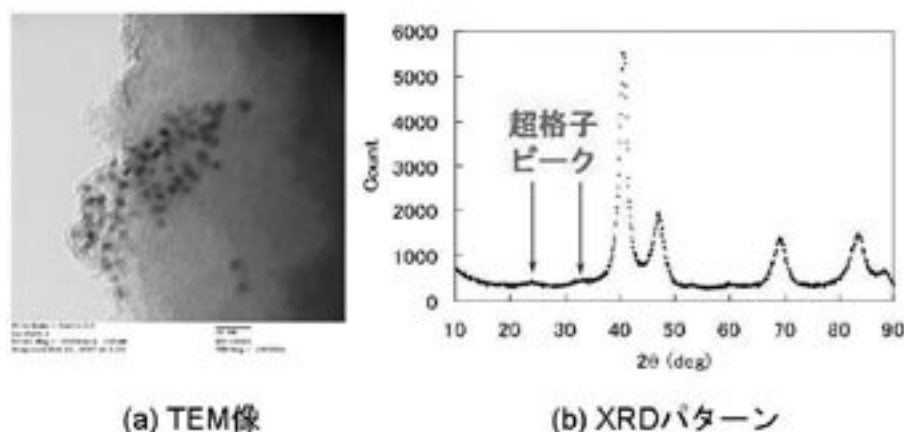


Fig. 1 Fe-Pt nanoparticles synthesized at 260°C using PVP. (a) TEM image and (b) XRD pattern.

は高い結晶磁気異方性から磁気記録媒体などへの応用が期待されている。FePtナノ粒子からなる粒子配列体を磁気記録媒体に用いるために、化学的合成によって規則合金を作製する研究をこれまでにこなってきたが、その中で高分子であるポリビニルピロリドン (PVP) を保護剤として用いたポリオール還元法によって、規則度は低いものの260°Cの反応温度で4–5 nmの粒子径の規則合金粒子を合成することに成功している (Fig. 1)¹⁾。一方で、オレイン酸などの低分子の界面活性剤を用いた合成の場合、同程度の反応温度ではほとんど規則合金化することはなく粒子径も3 nm程度以下で室温では超常磁性を示した。このように添加する表面保護剤が結晶構造にまで影響することは非常に興味深く、その粒子の形成に与える効果を調べるのは意義のあることである。本研究では、表面保護剤の効果としてナノ粒子の生成に与えるものと、生成した粒子の保護剤として表面に配位して特性に影響するものとを考慮し、用いる保護剤も高分子と低分子を用いて比較した。

2. 実験

Fe-Ptナノ粒子は、金属前駆体の $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ($\text{acac} = [\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3]^-$) と $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、溶媒でありかつ還元剤でもあるテトラエチレングリコール (TEG)、及び表面保護剤を三口フラスコに投入して攪拌後、アルゴンと水素の混合ガス雰囲気下で加熱して所定の反応温度に達した後、2時間反応させることにより合成し、Fe-Pt粒子が分散した黒色溶液を得た。基本的な合成手法は既報^{2), 3)}に記したとおりである。加熱を

止め、常温になるまで放置した後、透析によりTEGと水との間で溶媒交換を行ない、粒子の水分散溶液を濃縮することによって粒子分散液、あるいは溶媒を蒸発させて精製し粉末試料を得た。反応温度は230–260°Cであった。また用いた表面保護剤は、高分子ではポリビニルピロリドン (PVP) 以外に、カチオン性ポリマーであるポリ (塩化ジアリルジメチルアンモニウム) (PDPA) とアニオン性ポリマーであるポリ (スチレンスルホン酸ナトリウム) (PSS) を、低分子ではオレイン酸とオレイルアミンであった。

また、上記の合成では添加した表面保護剤はFe-Pt粒子表面を被覆すると考えられるが、このような分子が粒子成長の起点になっているとも推測できる。そこで、サブマイクロメートルサイズのシリカ微粒子をこれらの分子で被覆して (ただし、PSSはアニオン性でシリカ微粒子は負に帯電しており被覆することができないためこの被覆実験では用いていない)、上記の手法でFe-Pt粒子のシリカ粒子上への成長を試みた。また何も被覆していないシリカ粒子と表面保護剤の共存下でのFe-Pt粒子の生成・成長についても比較として検討を行なった。Fe-Ptナノ粒子の合成手法は上記で述べたとおりである。

作製した粒子の評価は加速電圧200 kVの透過型電子顕微鏡 (TEM) で粒子形態、X線回折 (XRD) で結晶構造を評価した。また、Physical Property Measurement System (Quantum Design社製PPMS) を用いて磁気特性、特に磁化率の温度依存性を評価した。XRDと磁気特性の評価では遠心分離によって沈殿物として得た粉末試料を用いた。磁気特性評価においては主に交流磁化率を評価したが、本報告に示す結

果は印加磁場10 Oeで周波数は10000Hzで測定したものである。

3. 結果と考察

まず、表面保護剤のFe-Pt粒子の特性に与える効果について整理すると、オレイン酸、オレイルアミンのような低分子では260℃以下の反応温度では規則合金化への寄与はXRDなどからは観測されなかったが、PVP、PDDAのような高分子では230–260℃で規則合金化に寄与することがわかった。また磁化率の温度依存性においてピーク値をとる温度(ブロッキング温度)は室温付近であり、低分子を用いた粒子の50K程度以下と比較すると大きな差がある。この結果は既報¹⁾と同様である。XRDによる回折ピーク角度の変化が見られること、粒子径が異なることから、高分子表面保護剤のFe-Pt粒子の生成における規則合金化の影響が極めて大きいことがわかる。

この表面保護剤の違いによるFe-Ptナノ粒子の特性の違いは上記で述べた生成に起因するものが大きいですが、生成後に表面を保護することによる粒子の電子状態に影響を与えることにも起因すると考えられる。上記の検討では、磁気特性の変化、すなわちブロッキング温度の上昇は規則合金化と粒子径の増加で十分に説明することができるため、生成に対する影響が極めて大きいと言える。

そこで、粒子生成に対する表面保護剤分子の影響を明確に調べるために、これまでに用いた表面保護剤で表面修飾したサブマイクロメートル・サイズのシリカ粒子上へのFe-Ptナノ粒子の成長とその特性を調べた。また、表面修飾していないシリカ粒子と表面保護剤とが共存する条件下、さらには表面保護剤を添加しないシリカ粒子のみでのFe-Ptナノ粒子合成実験を行ない、Fe-Ptナノ粒子の生成の起点がどこにあるのかを調べた。

シリカ粒子だけを添加してFe-Ptナノ粒子を合成した結果について述べる。**Fig. 2**はそのTEM像であるが、シリカ粒子上に数nmのFe-Pt粒子がまばらではあるが生成している一方で、Fe-Ptナノ粒子の凝集体も観察されている。この凝集体はシリカ粒子上ではなく溶液中で生成したFe-Ptナノ粒子が凝集したものと推測される。**Fig. 3**はFe-Pt粒子のXRDパターンと交流磁化率虚数部 χ'' の温度依存性である。ここで評価しているのは**Fig. 2**で観察したシリカ上のFe-Pt粒子とシ

リカ上に生成したのとは異なるFe-Pt粒子の凝集体の混合状態である。XRDの111回折ピークの半値幅からScherrer式を用いて評価した平均結晶子径は2.4nmであった。 χ'' の温度依存性から求めたブロッキング温度が約150Kであることとあわせて考えると、完全な不規則合金Fe-Ptで粒子径が2.4nm程度の場合ブロッキング温度は100K以下であるため、わずかではあるが規則相が混在していると推測される。

次に、表面保護剤を共存させてシリカ粒子上にFe-

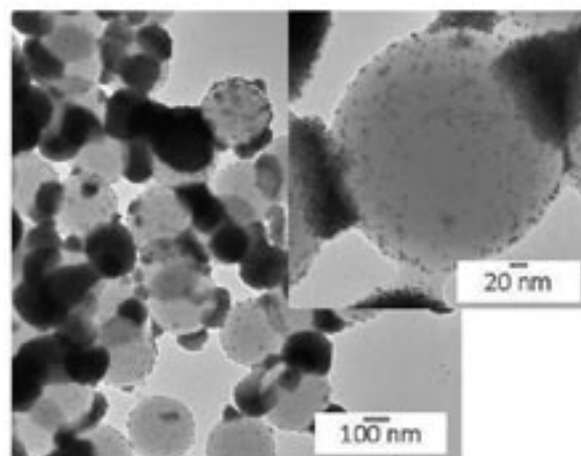


Fig. 2 TEM image of Fe-Pt nanoparticles synthesized with silica microparticles without surfactant.

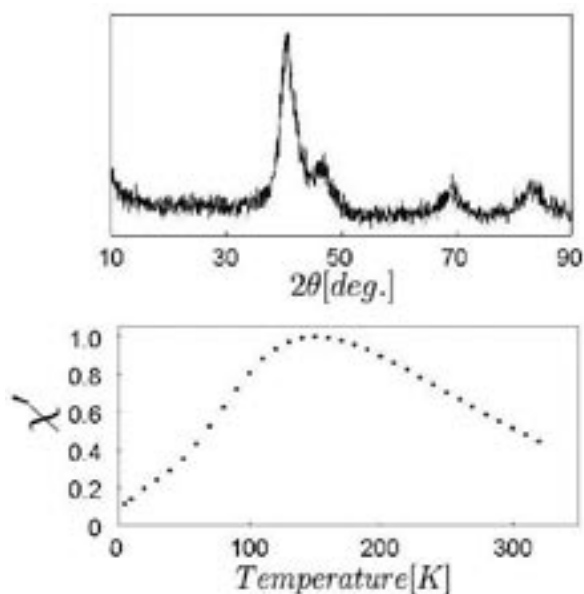


Fig. 3 (a) XRD pattern and (b) temperature dependence of magnetic susceptibility of Fe-Pt nanoparticles synthesized with silica microparticles without surfactant.

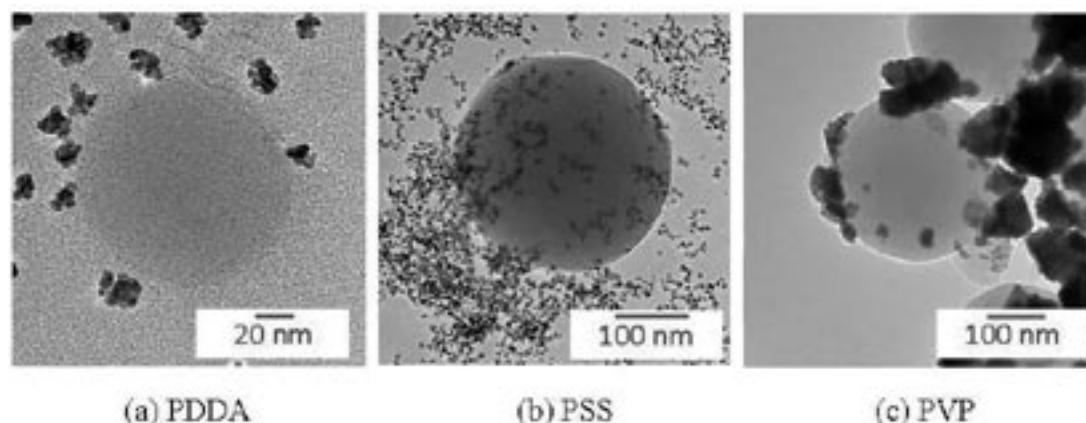


Fig. 4 TEM images of Fe-Pt nanoparticles synthesized with silica microparticles and surfactant of (a) PDDA, (b) PSS, and (c) PVP.

Ptナノ粒子がどのように成長するのかを調べた結果をFig. 4に示す。表面保護剤として用いたのは、カチオン性ポリマーであるポリ（塩化ジアリルジメチルアンモニウム）（PDDA）とアニオン性ポリマーであるポリ（スチレンスルホン酸ナトリウム）（PSS）、ポリビニルピロリドン（PVP）である。表面保護剤を添加しない場合と比較して言えることはシリカ粒子上でのFe-Ptナノ粒子の生成が極めて少ないことである。Fig. 4(b)のPSSの場合にはPDDAやPVPよりもFe-Ptナノ粒子生成が見られるが、シリカ上以外の部分でFe-Ptナノ粒子がより多く観察されている。シリカ粒子上以外で生成しているFe-Ptナノ粒子の形態はシリカ粒子を添加せずに、表面保護剤のみで合成した時のものとほとんど変わらない（ここでは図に示していない）。すなわち、PDDAでは4–5 nmの大きさのFe-Ptナノ粒子から形成された10–20 nmのクラスタを形成し（Fig. 4(a)）、PVPでは個々のFe-Pt粒子の見分けがつかないほどに凝集している（Fig. 4(c)）。また、磁気特性の面でもこの2つの表面保護剤に関しては規則合金化を推測させるブロッキング温度の上昇が見られる。結果は示さないが、オレイン酸とオレイルアミンを用いた低分子の系ではFig. 4に示すほど極端ではないものの、シリカ上にはわずかしきFe-Pt粒子が生成せずにシリカ粒子上以外で多数のFe-Pt粒子の生成が観察された。これらの結果から言えることはFe-Ptナノ粒子の生成はシリカ粒子よりも、PDDAなどのような有機分子、特に高分子を起点としているということである。そこで、これを検証するために、シリカ粒子をここで用いた表面保護剤分子などで被覆して、その上にFe-Ptナノ粒子を形成することを試みる。

用いた表面保護剤は低分子であるオレイン酸とオレイルアミンの組合せ、高分子のPDDA、PVPである。アニオン性ポリマーであるPSSはシリカ粒子が負のゼータ電位を有することから被覆するのには適さないと考え、ここでは検討対象としなかった。Fig. 5と6にオレイン酸とオレイルアミンの混合でシリカ表面を被覆した場合の結果を示す。Fig. 5のTEM像に示すように不均一ではあるが、2–3 nmの大きさのFe-Ptナノ粒子がシリカ粒子の全面を被覆していることがわかる。XRD（Fig. 6）の111回折ピークから評価した平均結晶子径は2.3 nmであり、TEM観察結果とよく一致する。交流磁化率実数部 χ' の温度依存性（Fig. 6）からブロッキング温度は約70Kであることがわかる。観察された粒子径とこのブロッキング温度から考えると、生成したFe-Ptナノ粒子は不規則合金であると推測される。一方、PDDAでシリカ粒子を被覆した場合の結果をFig. 7と8に示す。Fig. 7のTEM像に示すように、Fig. 5に示したオレイン酸とオレイルアミンの系と比較してFe-Pt粒子のシリカ粒子上での生成の均一性が向上し、わずかにクラスタ状のものが観察される程度である。シリカ粒子状に生成したFe-Ptナノ粒子の大きさは2–3 nmであった。Fig. 8に示すXRDパターンから評価したFe-Ptナノ粒子の平均結晶子径は2.4 nmで、オレイン酸とオレイルアミンの系とこれもほぼ同じであった。このように（均一性という点を除き）形態的に、また結晶子寸法としては表面保護剤による大きな違いは見られなかったが、Fig. 8に示す交流磁化率実数部 χ' の温度依存性からブロッキング温度が約250Kと大幅に増加していることがわかる。粒子径や結晶子径がほぼ同等であるにもかかわらず、ブロッ

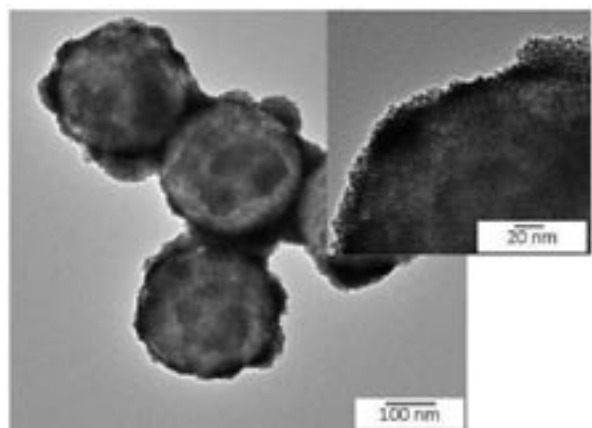


Fig. 5 TEM images of FePt nanoparticles synthesized on microparticles coated with surfactants of oleic acid and oleylamine.

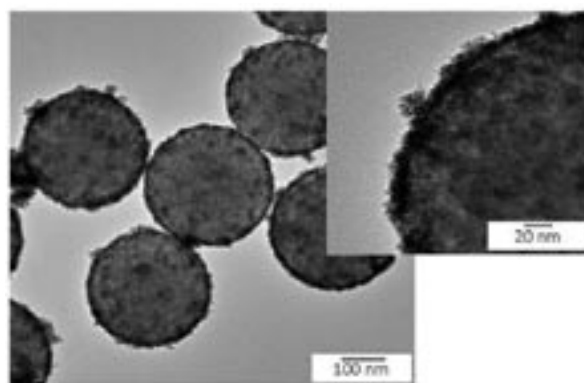


Fig. 7 TEM images of FePt nanoparticles synthesized on microparticles coated with surfactant of PDDA.

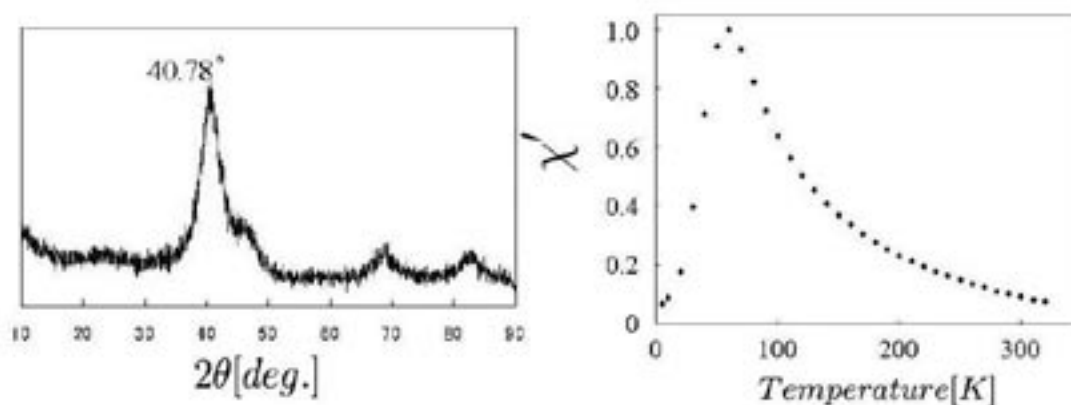


Fig. 6 (a) XRD pattern and (b) temperature dependence of magnetic susceptibility of Fe-Pt nanoparticles synthesized on silica microparticles with surfactants of oleic acid and oleylamine.

キング温度が異なるのはFe-Pt粒子の規則度が異なるからであり、PDDAを用いた系ではFe-Pt粒子は規則合金化しているということになる。

これらの結果をもとにFe-Ptナノ粒子生成における表面保護剤の役割について考察する。Fe-Ptナノ粒子形成に関しては、まず核が生成し、それが成長していくというモデルが考えられるが、Fig. 4に示すように高分子表面保護剤とシリカ粒子が共存する系ではシリカ上にはFe-Ptナノ粒子はほとんど生成せず、むしろ溶液中の表面保護剤分子上で核が生成して数nmの粒子へと成長しているようである。これを明確に実証したのは、Fig. 5-8に結果を示した表面保護剤分子で被覆したシリカ粒子上でのFe-Pt粒子の合成である。この場合、シリカ粒子上以外ではFe-Ptナノ粒子がほとんど観察されていなかったことから、シリカ粒子を

被覆する表面保護剤分子上でFe-Ptナノ粒子が生成していることが明らかにわかる。このFe-Ptナノ粒子の生成メカニズムについては次のように推測される。FeやPtの前駆体が表面保護剤分子に配位し、還元あるいは熱分解により原子として析出し凝集して核を形成し成長していく、あるいは析出したFe原子、Pt原子が表面保護剤分子に配位してそれらが凝集しながら核を形成し成長していくという、いずれにしても分子上でFe-Ptナノ粒子が成長するモデルである。一方で、溶液中で生成したFe-Ptナノ粒子が吸着するというモデルも考えられる。しかし、Fe-Ptナノ粒子間にはたらく相互作用により粒子同士が反発することを考慮すると、Fig. 5や7のように密にナノ粒子が吸着するのは困難であると考えられる。さらに、表面保護剤でシリカ粒子を被覆した実験において、オレイン酸+オレイ

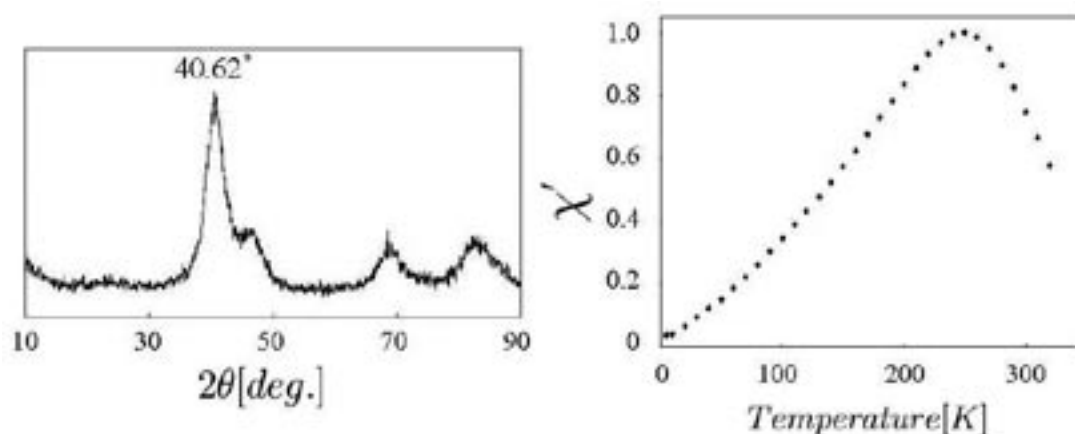


Fig. 8 (a) XRD pattern and (b) temperature dependence of magnetic susceptibility of Fe-Pt nanoparticles synthesized on silica microparticles with surfactant of PDDA.

ルアミンとPDDAとでは生成したFe-Ptナノ粒子の規則度が異なる，すなわち結晶構造が異なるという結果が得られており，溶液中で生成したのであればいずれの系においても同じ結晶構造の粒子が吸着するであろうと考えられるので，今回の結果では表面保護剤分子上でFe-Ptナノ粒子が生成したと考えるのが妥当である。ただし，低分子と高分子とで，生成するFe-Pt粒子の規則合金化の度合いが異なることの原因に関しては明確な回答は得られていない。

これまでは表面保護剤のFe-Ptナノ粒子生成に及ぼす影響という観点で考察を行ってきた。表面保護剤の効果として，生成したFe-Ptナノ粒子を覆う分子がFe-Ptナノ粒子の電子状態に影響を与えることも考えられる。PVPを表面保護剤としてFe-Ptナノ粒子を合成した2 - 4 nmの大きさの粒子に関して保磁力の温度依存性を測定したところ，約20Kを境に保磁力の大小関係が逆転する現象を見出した。すなわち，20K以上の温度では粒子径の増加とともに保磁力が増加する傾向であるのに対し，20K以下では粒子径の減少とともに保磁力が増加するというものである⁴⁾。磁化の熱緩和による保磁力の温度依存性を考えると，結晶構造が同じ場合は粒子径が大きいほうがいかなる温度でも保磁力が高くなる。Fe-Ptのように規則 - 不規則変態をする合金では規則度が結晶磁気異方性に影響を与えるが，このような温度依存性における逆転現象は起こりえない。またXRDの結果から用いたFe-Ptナノ粒子はすべて不規則合金であることがわかっている。そこで，粒子径が小さいほど影響の出てくるのが表面の効果であり，それに影響を与えるのが粒子を被覆する表

面保護剤分子である。この実験で用いたPVPとFe-Ptナノ粒子の吸着・配位・結合の状態によりFe-Pt粒子の表面の電子状態が変化し，磁化機構の温度依存性に特徴的な変化を与えたということも考えられる。しかし，これまでの検討からはその明確な証拠は得られていない。

4. まとめ

規則 - 不規則変態をするFe-Pt合金のナノ粒子における表面保護剤の効果として主に粒子生成に与える影響を検討した。その結果Fe-Ptナノ粒子は表面保護剤分子を起点として核生成し成長していくことを見出した。特に高分子であるPVPやPDDAではFe-Ptの規則合金化にも効果を発揮し，磁性の制御にも有用であることがわかった。また生成したFe-Ptナノ粒子を被覆することによる表面効果についても特徴的な磁気的挙動の温度依存性が見出された。本研究の中で行ったPVPやPDDA被覆したシリカ粒子上にFe-Ptナノ粒子を成長させたものについては，水酸化ナトリウム水溶液でシリカ粒子を溶解させると，ポリマーの球状ネットワークに磁性ナノ粒子が付着した磁性中空構造を作製することができる。これは医療用のドラッグ・デリバリー・システムや触媒などへの応用が期待されるので，今後は実用的な観点からも検討を進める予定である。

参考文献

- 1) Takashi Iwamoto, Kinya Matsumoto, Yoshitaka Kitamoto, Naoki Toshima, "Direct synthesis of fct-structured FePt nanoparticles at low temperature with assistance of poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)," Journal of Colloid and Interface Science, vol. 308, 564-567 (2007).
- 2) 北本仁孝, 何浄沙, 山崎陽太郎, "水溶性高分子で保護したFe-Ptナノ粒子の合成," J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, vol. 56, [9], 568-573 (2009).
- 3) Yoshitaka Kitamoto, Jing-Sha He, "Chemical Synthesis of FePt Nanoparticles with High Alternate Current Magnetic Susceptibility for Biomedical Applications," Electrochimica Acta, vol. 54, [25], 5969-5972 (2009).
- 4) Takashi Iwamoto, Yoshitaka Kitamoto, Naoki Toshima, "Anomalous magnetic behavior in FePt nanoparticles chemically synthesized with polymer protective agent," Physica B, vol. 404, 2080-2085 (2009).

濃縮帯のダイナミクスによる構造的微粒子の分別製造

Spontaneous classification of functional fine particles by
dynamics of the precipitation bands

07121

研究代表者	同志社大学理工学部	助教	伴 貴彦	Takahiko Ban
共同研究者	同志社大学理工学部	学生	世 良 亮 介	Ryosuke Sera
	同志社大学理工学部	学生	鈴木 克 幸	Katsuyuki Suzuki

When an outer electrolyte diffuses into a gel containing an inner electrolyte, rhythmic patterns of precipitate are formed, which is known as the Liesegang phenomenon. The patterns are static and stationary in the sense that the formed precipitation objects stay at the given position. Dynamically changing precipitation patterns can be formed if the complex formation of precipitate is possible. In this study, spontaneous appearance of traveling waves, spiral formation and chemical turbulence of precipitation bands is reported. The formation of spatiotemporal patterns allows us to spontaneous classification of fine particles because size distribution of particles varies with location. We investigated the effect of the inner electrolyte and gel concentrations on morphology of precipitation bands.

研究目的

貝殻などに見られる複雑な形態や、地層中に形成された周期的な化学組成分布を持った鉱物などは、自然界で長年の歳月をかけ物理・化学的に形成されている。その複雑な形態や構造を人工的に合成することは、新規な機能性微粒子の開発やパターン形成などの理論面においてさまざまな分野から注目され、数多くの研究がなされている。それらの結晶の作成方法の代表的なものに、ゲル中での反応拡散場を利用して作成する方法がある。金属塩を予め均一に溶解させたゲル中に、その金属イオンと反応する外部電解質を拡散させると、ゲルにより対流の抑制が働き、そのゲル中で反応が起こると、複雑な構造を持った微粒子の形成やその

微粒子の沈殿帯が空間的周期構造を形成されることが知られている。その形態はリーゼガングバンドや樹状パターンが一般的であり、一度生成した沈殿物が決められた位置に固定されているという意味において、そのパターンは静的で定常的なものである。もしその沈殿物が過剰な外部電化質と錯体を形成すると、動的なパターンの形成が可能となる。

近年Volfordらによって、微粒子沈殿帯の動的なパターン形成が報告された¹⁾。寒天ゲル中に金属塩を溶解させ、過剰なアルカリ溶液をゲル中に拡散させると、微粒子沈殿帯の生成・溶解が繰り返し起こり、二重らせん構造が幾重も形成されることが分かった。そのパターンの形成メカニズムの解明は、非平衡開放系における自己組織化の基礎研究において大きな意義もある

が、外場を用いずに一段階で構造的微粒子の作成および分別を行うことができる工業的な応用に繋がる可能性がある。本研究では、その応用研究の基盤となる、自己組織化された沈殿帯のパターン形成を支配する因子を探索するため、様々な条件で実験を行った。

研究成果の概要

実験方法

2～5wt%の寒天粉末（和光・特級）を50mLの超純水に入れ、80℃に熱したホットプレート上で、攪拌しながら溶解させた。その後溶液をホットプレートから外し、所定濃度の $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （和光・特級）を入れ、10～15分攪拌して完全に溶解させた。その混合溶液をペトリ皿（内径6 cm）もしくは試験管に10mL注ぎ、容器に蓋をして48時間室温で放置した。その後、10mLの2.5MNaOHをゲル上部に注ぎ、反応の様子を観察した。

実験結果

Alイオンは、NaOHと反応すると $\text{Al}(\text{OH})_3$ となり、微粒子を形成し沈殿する。その沈殿物と過剰なNaOHが反応すると、 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ との錯形成反応が起こり、沈殿物は再溶解する。溶液中でこの反応を行うと、化

学量論比にしたがって、沈殿もしくは溶解反応のどちらかが選択される。しかし対流を抑制した反応拡散場で同様な反応を行うと質的にまったく異なった現象が観察することができる。

0.01～0.04MのAlイオンを均一に溶解した寒天ゲルを試験管中でゲル化させ、そのゲル上部から2.5Mの水酸化物イオンを外部電解質として注ぎ、沈殿帯形成の経時変化を観察した。最初に細い沈殿帯が外部電解質の拡散方向に対して垂直方向に一層形成された（図1a, b）。時間の経過とともに、その沈殿帯が下方に伝播していく様子が観察された。上述したように、過剰の水酸化物イオンがゲル上方より拡散することにより、反応面の沈殿帯は再溶解し、その前面に新たな沈殿物が形成される。その沈殿帯の位置の経時変化を図1cに示す。沈殿帯の進行過程は拡散的であり、以下の式で実験結果を再現できる。

$$x^2 = 2Dt$$

ここで、 x [cm]は沈殿帯の位置を表し、 t [s]は経過時間、 D [cm^2/s]は実効的な拡散係数に相当する。計算した結果からAl濃度が0.01Mのとき $D = 11 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ 、Al濃度が0.02Mのとき $D = 9.0 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ 、Al濃度が0.04Mのとき $D = 7.0 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ であった。Al濃度の上昇に伴い実効的な拡散係数が減少した。

Alイオン濃度をさらに増加して実験を行うと、沈殿帯の伝播は観測されず、ゲルと溶液との接触面に形成した沈殿帯の幅が、そのまま拡散的に広がっていく

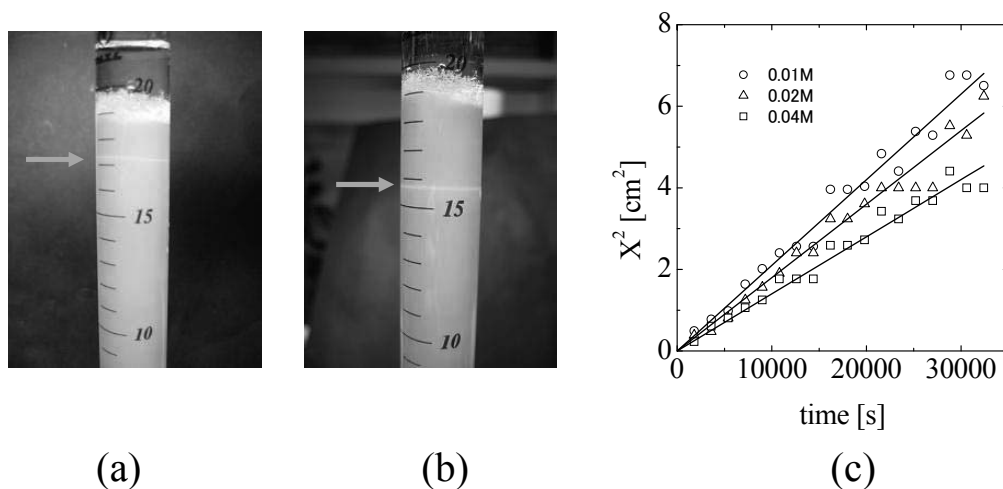


Fig.1 Propagation of precipitation band formed in a test tube. (a) 2 hour after starting the experiment; (b) 6 hour. (c) Time course of location of precipitation band at 0.01M(○), 0.02(△) and , 0.04M(□) of Al concentration.

様子が観測された。しかしながらAlイオン濃度が0.25Mを超えると、空間的に秩序的なパターンが観測された。大きく分けて四種類の沈殿帯の形成パターンがあることが分かった。ほぼ隙間なく沈殿帯が形成するパターン、層状に沈殿するパターン、らせん状に沈殿帯が形成するパターンと二重らせん構造のパターンである。図2には沈殿帯形成から約10日後の代表的なパターンをそれぞれ示す。リーゼガングバンドにはバンド形成間隔およびバンド幅に規則性があるが、本実験の層状パターンにはそのような規則性は観測されなかった。らせんパターンの場合、バンド間隔に等比級数的な変化が見られたため、リーゼガングバンドの空間規則と似ていたが、バンド幅に関しては境界がいまいで測定が困難であったため、比較ができなかった。二重らせんに関する規則性はあまり報告されていないが、リーゼガングバンドを形成する系においても観測されるため、同様の現象がおきている可能性がある。

ゲル中のAlイオン濃度と寒天濃度を変化させたときの沈殿帯パターンの相図を図3に示す。境界領域などでは、二つのパターンが入り混じったような形態も見られたが、図3には支配的なパターンを示してある。Alイオン濃度が低いと、隙間なく沈殿するパターンが見られ、濃度の上昇に伴い、層状パターン、らせん、二重らせんパターンと変化していった。沈殿帯のパターンは測定した範囲内では寒天濃度にほとんど依存しなかった。これらの沈殿帯は一度形成されると溶解することではなく、従来のリーゼガング現象と似ている。

これまでの実験は時間スケールが大きく、形成され

るパターンも空間的に一様な静的なパターンを主に扱ってきた。Volfordらは外部電解質をゲル上部に注いでから数分以内に、二次元的な時空間構造が形成されることを報告している¹⁾。その沈殿帯のパターンは以下のように変化する。曲率半径がほぼ等しい対向した二つのらせんが沈殿と溶解を繰り返しながら動径方向に成長する。曲率半径の連続的な変化により、らせん先端は内側に成長し、胴体部分は外側に拡張し、やがてその二つのらせん同士が衝突する。衝突した箇所の沈殿帯は消滅する。これらの特徴は、BZ反応に見られる化学波の特徴と類似している。衝突するときは、らせんの先端部同士ではなく胴体部分同士が衝突するため、衝突箇所かららせんの先端部までの沈殿帯部分が切断され、残りの部分からなる円環状の沈殿帯内部に取り残される。内部に取り残された部分は、新たに対向した二つのらせんに成長し、残りの胴体部分は外側にほぼ円環状に広がる。これが繰り返され、何重にも重なったハート型のようなパターンが形成される。つながった沈殿帯は外側に広がるにつれ、完全な円形に近づく。上述の試験管の実験で行った濃度範囲で調整したゲルを半径6 cmのペトリ皿に加えて実験を行ったところ、報告されているパターンとは異なる新たなパターンが形成されていることが分かった。

ペトリ皿で形成した沈殿帯の代表的なパターンを図4に示す。大きく分けて4種類のパターンが観測された。一時的に沈殿物の生成・溶解がゲル中のいたるところに見られ、その沈殿物の伝播は見られず、規則的

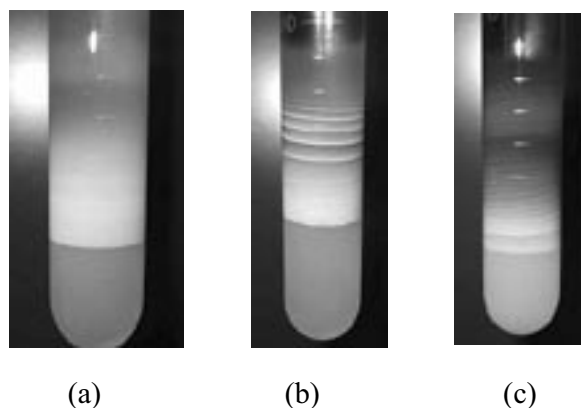


Fig.2 Patterns of precipitation bands formed in a test tube. (a) Stratification pattern at $\text{Al}^{3+}=0.28\text{M}$; gel=2wt%, (b) helix pattern at $\text{Al}^{3+}=0.32\text{M}$; gel=2wt%, (c) double helix at $\text{Al}^{3+}=0.34\text{M}$; gel=4wt%.

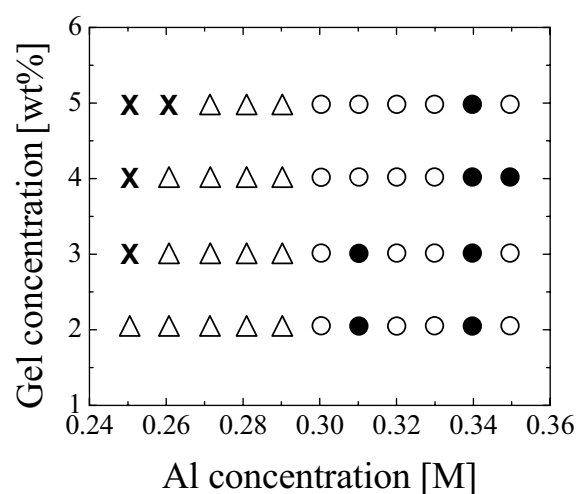


Fig.3 Morphological phase diagram of precipitation bands formed in a test tube. (X) homogeneous, (Δ) stratification, ($\circ$) helix, and ($\bullet$) double helix patterns.

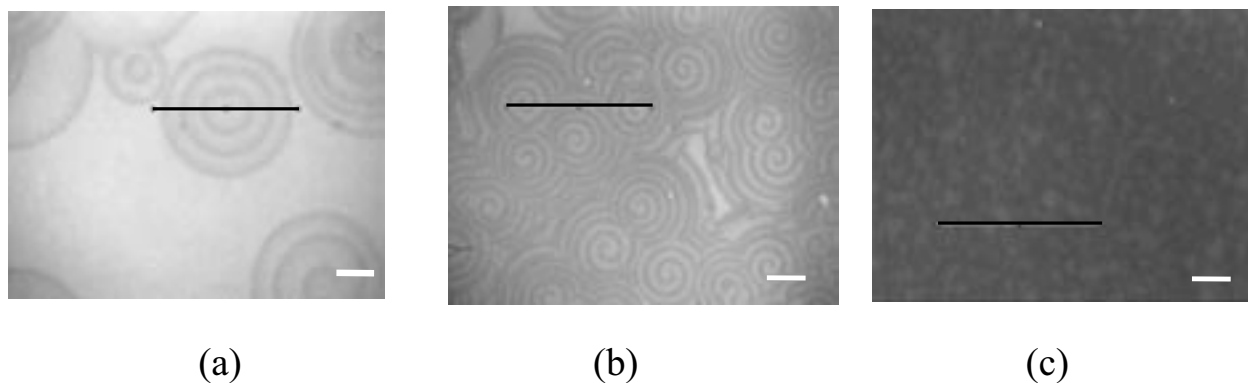


Fig.4 Patterns of precipitation bands formed in a Petri dish. (a) double spiral pattern 5 min after starting the experiment at $\text{Al}^{3+}=0.27\text{M}$; gel=2wt%, (b) spiral pattern 5 min at $\text{Al}^{3+}=0.32\text{M}$; gel=2wt%, (c) chemical turbulence 6 min at $\text{Al}^{3+}=0.35\text{M}$; gel=2wt%. The scale bars are 15mm. The red lines are measurement point corresponding to spatiotemporal plot in Fig. 5.

な模様として認識できないパターン（データは示していない）、Volfordらが報告した二重らせん構造（図4a）、今回新たに観測された渦巻き模様（図4b）と乱流構造（図4c）の4種類である。

渦巻き模様は、実験開始直後から形成されることなく、必ず二重らせん構造が非対称に成長することにより、形成される。二重らせん構造は、ほぼ同曲率の対向したらせんが同時に生成することにより、維持される。そのため、らせんが衝突して、らせんが切断されても、対称性が守られているため、残りの先端部は円環内部で新たな二重らせんへと成長することができる。ゲル中のAl濃度を変化させると、実験開始直後は対称的な二重らせんが形成されるが、何重と二重らせんが形成されるにつれて、曲率が少し異なった二重らせんが形成されるときがある。その場合、曲率が大きくならせんほど速く成長するため、曲率が小さくならせんの先端部分が曲率の大きくならせんの胴体部分への衝突が起きる。その後、衝突箇所かららせん先端部までの沈殿帯部分が切断され、その部分が内部に残り残され、両端の曲率が大きく異なっているため、渦巻き模様へと発展する。残りの胴体部分は円環状に変形し、外側に広がっていく。

今回新たに発見したもう一つの沈殿帯パターンに乱流型の模様がある。乱流構造は白金触媒上での気体の一酸化炭素の酸化反応²⁾やCSTRと組み合わせたBZ反応溶液中ですでに報告されており³⁾、化学反応が関与しているため化学乱流と呼ばれている。固相で化学乱流が観測されたのは本研究が初めてである。本実験で観測された化学乱流の成長過程は以下のとおりである。外部電解質溶液をゲル上部に注いだ直後にゲル全

体に沈殿物が生じた。その後沈殿物が溶解したと思われる透き通った部分がゲル全体のいたるところに観測された。その隙間によって生じた沈殿帯が伝播し、衝突と消滅を繰り返している様子が観測された。

それぞれの沈殿帯パターンの時空間プロットを図5に示す。測定した位置は図4の赤線に相当する。図5aと5bより、沈殿帯は生成直後では、ほぼ直線的に化学波のように伝播している様子が分かる。成長するにつれて、その伝播過程は拡散的に変化した。らせんの中心を観測したところ、その軌道はほぼ円軌道を描くが、一定の方向にドリフトしたり、蛇行運動を行った

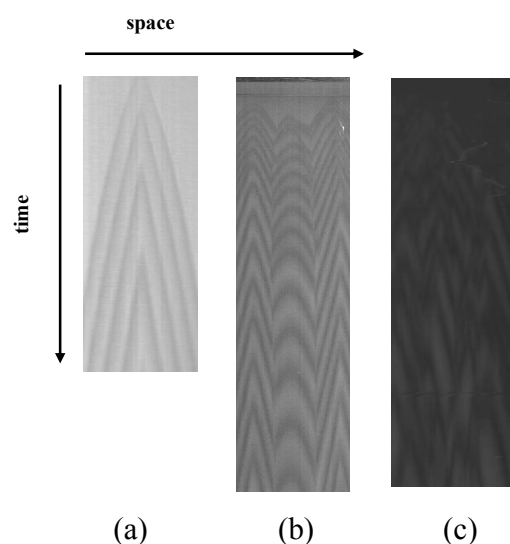


Fig.5 Spatiotemporal plot of precipitation bands formed in a Petri dish. The measurement point of (a), (b), and (c) corresponds to the red lines in Fig.4.

りすることが確認された。図5cに乱流状態の時空間プロットを示す。初期段階において一様に沈殿していた構造に、溶解した部分である隙間が生じ、その隙間が広がりながら伝播している様子が分かる。やがて隙間の間隔が広がり、パターンの特徴的長さが広がっていく様子が分かる。その隙間の発生位置が不規則なため、乱流構造に見える。

ゲル中のAlイオン濃度と寒天濃度を変化させたときの沈殿帯パターンの相図を図6に示す。渦巻き構造が発生する過程は、必ず二重らせん構造が最初に何重にも形成されたあとに見られるため、相図には支配的なパターンを示してある。Al濃度が低いときは規則的な時空間パターンは観測されず、濃度の上昇に伴い二重らせん構造が観測された。さらに濃度を増加させると、渦巻き構造が支配的になった。また濃度の増加に伴い、らせん中心の数密度の増加が確認された。

測定範囲において、最もAl濃度が高い領域や二重らせん構造と渦巻き構造の境界領域において、乱流構造が観測されることがあるなど、乱流構造の再現性は高くはなかった。しかし乱流構造は、すでに形成された二重らせんや渦巻き構造が崩壊して、発生するものではなく、また沈殿帯の発生する核の増大によるものでもなかった。

測定範囲においてゲルの濃度の変化は沈殿帯の形成

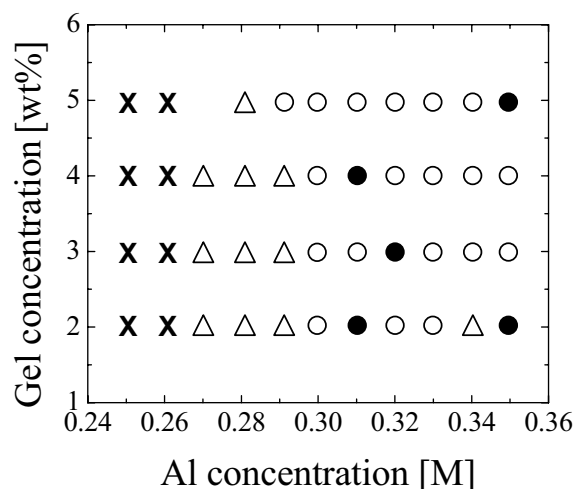


Fig.6 Morphological phase diagram of precipitation bands formed in a Petri dish. (X) no, (Δ) double spirals, ($\circ$) spiral patterns. Reproducibility of formation of chemical turbulence is not good. Occasionally, chemical turbulence can appear even under the conditions in which spiral forms. The closed key represents such a case.

パターンに影響を与えなかった。

考察

本研究では、BZ反応に見られるような、点から発生し波紋型に幾重も広がるターゲットパターンは観測されなかった。BZ反応では、らせん構造を実験的に形成するために、ターゲットパターンを人為的にレーザーやピンセットなどで傷つける必要があるが、本実験系では、二重らせんの対称性が自発的に崩れることにより、渦巻き構造が自発的に発生している。この発生過程は反応拡散場の不完全性によるものか、この反応系に内在している機構によるものかを断定することは慎重に行わなければいけないが、Al濃度の増加に伴って渦巻き構造の発生頻度が増している結果を踏まえると、少なからず後者の影響が支配的であるとみなすことができる。その場合の要因として、沈殿帯の発生核の増加に伴う、沈殿帯同士の相互作用やらせん中心の蛇行運動の影響が考えられる。

乱流構造の発生過程も既存の反応拡散場とは異なっている。BZ反応においては、らせんの先端部が円軌道を描く場合は、パターンは安定に成長するが、らせんの先端部が蛇行運動する場合は、らせん波の間隔に変化が生じ、ドップラー不安定性が発展していく⁴⁾。その結果、中心付近でらせんが崩壊し、そこから新たにらせんの先端が生じ、乱流構造へと変化する。本反応系でもらせん中心の蛇行運動は生じるが、その結果ドップラー不安定性の発生により、乱流構造へと遷移することはない。むしろこの不安定性は渦巻き構造の発生に寄与しているのかもしれない。本反応系では乱流構造は必ず一様に沈殿物が発生したその状態から、溶解した透明な部分がいたところで生成し、成長しながら伝播しているため、新たな不安定性の存在を示唆しているものと考えられる。

結言

寒天ゲル中にAlを均一に溶解させ、その上部からアルカリ溶液を注ぐと、水酸化アルミニウムの沈殿帯の規則的な時空間構造が形成されることがわかった。試験管中では、層状、らせんおよび二重らせんなどの空間的周期構造が観測された。ペトリ皿中では、時間的に変化する、二重らせん、渦巻き構造および化学乱流が観測された。乱流構造の発生過程は新規な機構に

基づいている可能性が示唆された。Volfordらは、沈殿帯の位置により構成する微粒子の粒子径が異なっていることを示唆しており¹⁾、このことにより微粒子の自発的な製造および分別の可能性が期待できる。

参考文献

- 1) Volford et al., *Langmuir*, vol. 23(2007)961.
- 2) G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 9977.
- 3) Ouyang et al., *Nature*, 379(1996)143.
- 4) Ouyang et al., *Phys. Rev. Lett.* 84(2000)1047.

謝 辞

ホソカワ粉体工学振興財団の研究助成により、実りある研究を行うことができ、また下記に示す研究講演発表を行う

ことができたことに関し、感謝の意を述べさせていただきます。また近い将来、この研究に関する詳細な学術論文を発表することによって、他の学術研究や産業に貢献できることが叶えられることを、この研究助成への恩返しと考えております。

学会発表

- 1) 伴 貴彦・世良 亮介・鈴木 克幸・塩井章久 “微粒子沈殿帯の動的なパターン形成” 化学工学会第74年会.
- 2) 伴 貴彦・鈴木 克幸・八野田 翔子・櫻井 理恵・塩井章久 “微粒子沈殿帯の動的ならせん模様および化学乱流” 化学工学会米沢大会2009.
- 3) 伴 貴彦・鈴木 克幸・八野田 翔子・櫻井 理恵・塩井章久 “微粒子沈殿帯が描く動的ならせん波形と化学乱流” 日本物理学会2009年秋季大会.

液添加時の粗大粒子流動層の流動促進メカニズムの解明

Mechanism of enhancement of particle motion in gas-fluidized beds with coarse particles by adding liquid

07122

研究代表者 大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻

准教授 川 口 寿 裕 Toshihiro Kawaguchi

DEM (Discrete Element Method) has been employed by many researchers to simulate the motion of granular particles. Additional forces, such as the fluid drag force, van der Waals force, liquid bridge force, electrostatic force, can be introduced easily in the DEM simulation. The DEM simulation has been combined with the CFD (Computational Fluid Dynamics) technique, and the DEM-CFD simulation has been applied to the fluidized bed by many researchers. Some researchers have taken account of the cohesive forces to simulate the small particles, such as A-particles or C-particles in the Geldart's classification. Recently, some research groups reported that the addition of the liquid in the fluidized bed with coarse particles enhances the particle motion. However, the mechanism is not understood yet. In the present study, a liquid transportation model is introduced in the DEM simulation to understand the mechanism of the enhancement of the particle motion in the fluidized bed by adding liquid.

研究目的

固体粒子の流れを数値解析する手法として、離散要素法¹⁾ (DEM: Discrete Element Method) が広く用いられている。DEMは粒子間の接触力をバネとダッシュポットでモデル化して与えるものであるが、流体力や付着力などの付加的な力についても、モデル化して与えさえすれば、容易にそれらを考慮した数値解析手法に拡張できる。また、CFD (Computational Fluid Dynamics) の手法とカップリングさせることで、流動層などの粒子系混相流の数値解析にも拡張されている²⁾。

流動層では、造粒やコーティングのプロセスにおいて、液を添加することがある。また、最近になって、数mm程度の粗大粒子からなる流動層に少量の液体を加えることで、粒子運動が著しく促進される現象が報

告されている³⁾。これは未知の物理現象という点で興味深いだけでなく、流動層装置稼働時の省動力化などの実用的な課題とも直結する。

流動層内の粒子流動は高濃度かつ高速の現象であるため、そのメカニズムの詳細を実験で調べることには限界がある。したがって、そのメカニズムの解明には、DEM-CFDシミュレーションが有力なツールとなり得る。DEMに液架橋の影響を考慮したモデルはすでに考案されている⁴⁾が、液を粒子層内に均一分散させ、定常状態を扱ったものが多く、液の輸送をモデル化したものは報告例が少ない。

本研究では、液添加時の粒子流動メカニズム解明のための数値解析手法の確立を目指し、DEMに液輸送モデルを組み込むことを試みる。

研究成果の概要

1. 数値解析手法

本研究において、粒子-粒子間および粒子-壁面間の接触力は通常のDEM¹⁾で与えるため、詳細は省略する。以下、液の輸送モデルについてのみ説明する。

まず、液が粒子や壁面に付着せず、浮遊しているときには、通常のDEM粒子として扱う。ただし、液量は微少として、浮遊時の液同士の衝突は無視する。液が粒子や壁面に付着すると、液は図1のように付着点近傍に広がる。ここで、液の自由界面の形状を球形と仮定すると、液の体積 ϕ と粒子半径 r_0 、接触角 θ および図1の広がり角 θ_1 の間に次式の関係を求めることができる。

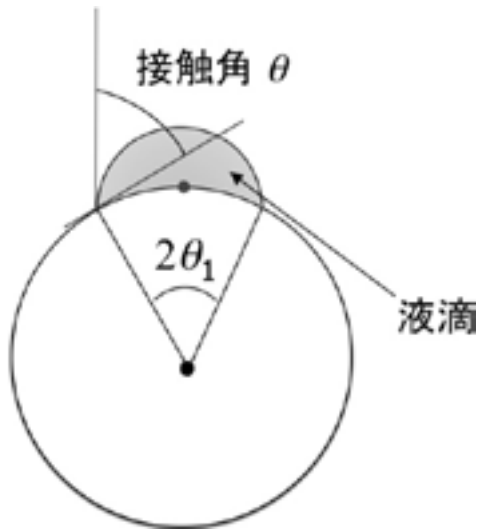


図1 粒子表面に付着した液滴の広がり

$$\phi = \pi r_0^3 \left(\frac{2}{3} X^3 - \frac{2}{3} + X^2 Y - X^2 \cos \theta_1 - Y \cos^2 \theta_1 + Y^2 \cos \theta_1 - \frac{1}{3} Y^{\frac{3}{2}} + \cos \theta_1 \right) \quad (1)$$

ここで、

$$X = \frac{\sin \theta_1}{\sin(\theta_1 + \theta)} \quad (2)$$

$$Y = \sqrt{1 + X^2 - 2X \cos \theta} \quad (3)$$

である。 r_0 、 θ は定数であるから、式(1)より、液体積 ϕ と広がり角 θ_1 の関係をあらかじめ数表にまとめておくことにより、与えられた液体積 ϕ における広がり角 θ_1 の値を一意に求めることができる。粒子および壁面に付着した液は、粒子および壁の表面上を滑らず、粒子および壁の並進および回転運動によってのみ移動するものとする。

次に、液が付着した粒子に別の粒子が接触したときの扱いについて説明する。その接触点が上述の広がり角 θ_1 内であれば、粒子間に図2に示すような液架橋を形成するものとする。このとき、付着力は毛管負圧と表面張力の和として、次式で与えられる⁵⁾。

$$f_L = \pi \gamma_0^2 \sin^2 \alpha \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) + 2 \pi \gamma_0 \sin \alpha \sin(\alpha + \theta) \quad (4)$$

ここで γ は液体の表面張力であり、 r_1 は液架橋の曲率半径、 r_2 は液架橋最狭部の半径である。また、 α は図2に示す角度である。液架橋形状を円弧で近似することにより、液の体積 ϕ 、粒子半径 r_0 、接触角 θ および粒子表面間距離 H から r_1 、 r_2 、 α を決定することがで

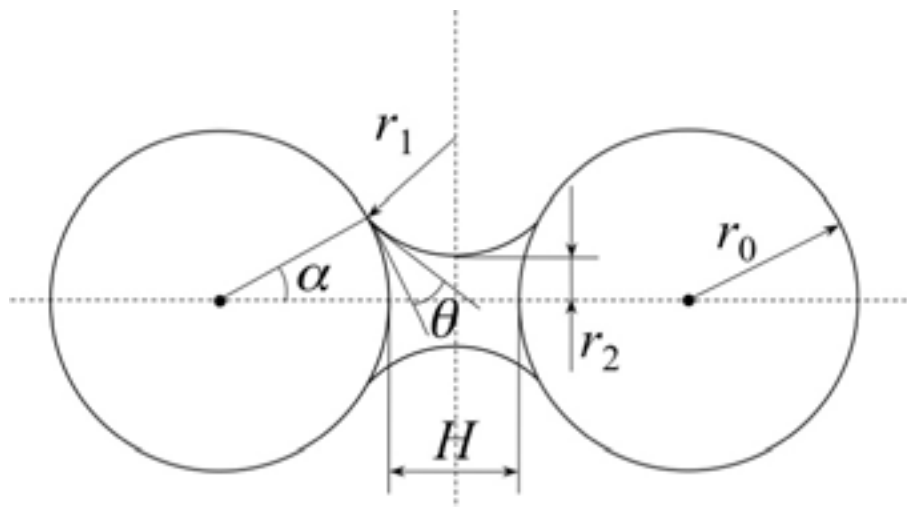


図2 粒子間に形成される液架橋

きる。

さらに、液体粘性による力として、法線方向および接線方向に以下の力が働くものとする。

法線方向⁶⁾

$$F_{vn} = 6\pi\mu r_0^2 v_n \frac{1}{H} \quad (5)$$

接線方向⁷⁾

$$F_{vt} = 6\pi\mu r_0 v_t \left(\frac{8}{15} \ln \frac{r_0}{H} + 0.9588 \right) \quad (6)$$

ここで、 μ は液体の粘性係数、 v_n は法線方向相対速度の大きさ、 v_t は接線方向相対速度の大きさである。接触点が複数の液の広がりが角 θ_1 内に存在するときは、それぞれの液に対して、式(4)～(6)の力を考慮し、その線形和による力を与えるものとする。

最後に、液架橋の破断条件について説明する。向坂ら⁸⁾は液架橋が形成可能な粒子表面間距離 $H_{\max}$ に関して、次式を導いた。

$$H_{\max} = r_2 \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - r_2}}{\sqrt{r_2}} \right) + \sqrt{1 - r_2} - 1 \quad (7)$$

本研究においては、粒子表面間距離が式(7)より大きくなったときには液架橋が破断すると判断する。液架橋が破断した場合、液体積は二等分されて2粒子に分配されるものとする。

2. 回転ドラム内粒子挙動への計算適用例

本モデルを回転ドラム内粒子挙動に適用した。直径50mm、厚さ30mmの回転ドラム内に、直径2.2mm、

密度2500kg/m³の球形粒子1757個を入れ、軸まわりに回転させた。ここに、直径0.2mm、密度1000 kg/m³、粘度1.002×10⁻³ Pa sの液滴をドラム中心から3秒間噴霧した。表面張力を0.0725N/mとし、接触角は10°とした。

図3に回転ドラム内粒子挙動の時系列スナップショットを示す。色は粒子に付着する液量を示しており、寒色ほど液量が多いことを意味する。ドラムの回転速度は30rpmである。図3(a)は液輸送モデルを導入していない、通常のDEMの結果であり、乾燥粒子の流動に対応する。図3(b)は前節で説明した液輸送モデルを導入した結果である(以後、湿潤粒子と呼ぶ)。図3(b)において、液量は粒子体積の5%とした。図3(a)の乾燥粒子の場合には、常に滑らかで定常的な粒子流動となっていた。これに対して、湿潤粒子の場合には、2秒経過したあたりから、粒子が凝集体を形成することにより、粒子群の滑らかな流動が妨げられる様子が確認できた。また、乾燥粒子の場合に比べ、湿潤粒子の場合には、粒子群の嵩が大きくなっていることが分かる。これは、液架橋の存在により、粒子同士が直接接触しなくても安定な構造を取り得るようになったことに起因している。さらに、粒子層の自由界面に着目すると、乾燥粒子ではS字状の形状となっているのに対し、湿潤粒子では、凝集体が形成されるようになってくると、界面形状が直線的なものへと変化していることが確認できる。

液量の変化に伴う、動的安息角の変化をプロットしたものを図4に示す。乾燥粒子の場合に比べて、湿潤粒子の場合に動的安息角がかなり大きくなっていることが確認できる。また、本計算条件の範囲内では、液

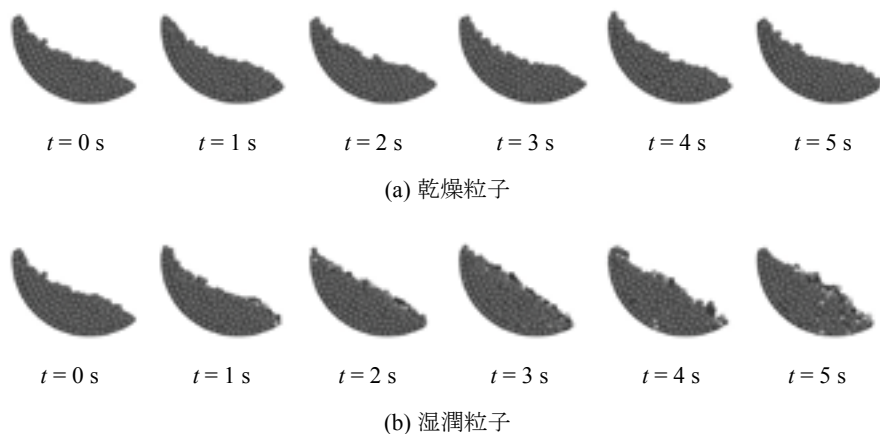


図3 回転ドラム内粒子流動

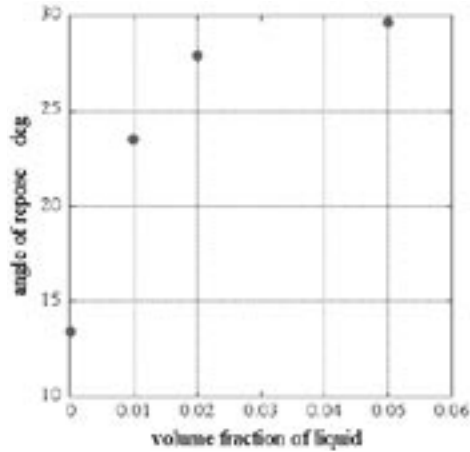


図4 液量の増加に伴う動的安息角の変化

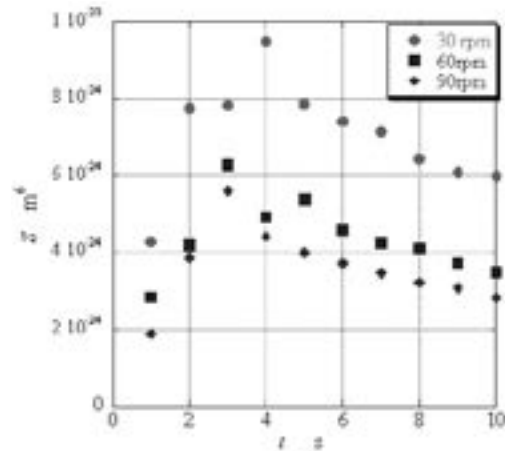


図6 パラメータSの経時変化

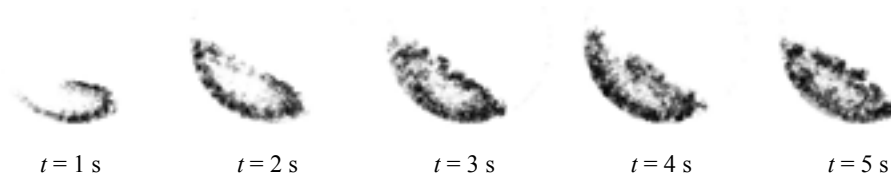


図5 液付着点の広がり

量の増加に伴い、動的安息角が単調に大きくなっていることが分かる。これらのことは、定性的にはあるが、既知の実験的事実と一致しており、本液輸送モデルの有効性を示すものと言える。

図5に液滴の付着点の経時変化を示す。液滴はまず粒子層自由界面に付着し、粒子層の剛体回転によって、粒子層周辺部へと輸送される。その後、次第に粒子層内部へも輸送され、液滴付着点が粒子層全体に行き渡っていく様子が確認できる。

液の広がりを定量的に評価するため、ドラム内の空間領域をセルで分割し、各セルに含まれる液滴体積 V_{ijk} を求めた。さらに、全液滴がドラム内の空間領域に均一に分配された場合のセル当たりの液滴体積を $V_{average}$ として、次式で定義されるパラメータを導入した。

$$S = \frac{\sum (V_{ijk} - V_{average})^2}{N} \quad (8)$$

ここで、 N は全セル数である。したがって、 S の値が小さいときには液滴がドラム内に均一に分散していることを意味し、逆に S の値が大きいときには液滴が偏って存在していることを意味する。ドラムの回転数を30, 60, 90rpmと変化させたときの S の値の時間変化

を図6に示す。いずれの回転数においても、 S の値は一旦増加した後、減少していることが分かる。 S の値が減少している領域を指数関数で近似し、そのべき数を調べると、30, 60, 90rpmに対して、それぞれ、 -4.52×10^{-25} , -4.56×10^{-25} , -4.70×10^{-25} であった。べきの絶対値が大きいほど、 S の値が早く減少する、すなわち、早く液が広がることを意味する。すなわち、本計算条件の範囲内では、回転速度が大きいほど、液が早く広がっていることを意味している。

3. 実験

本液輸送モデルの妥当性を確認するため、実験を行った。実験装置の概略を図7に示す。直径50mm、厚さ30mmの回転ドラムをモーターで回転させ、ドラム中心に開けた穴から注射器で液を注入した。液は紫外線に対して発光する液体塗料である。ブラックライトを照射すると液体塗料が発光するので、これをビデオカメラで撮影することにより、ドラム内での液の広がりを観察した。

回転数を30rpmとしたときのスナップショットの一例を図8に示す。図8では確認しづらいが、粒子は線で囲った領域に存在している。青白く発光している部

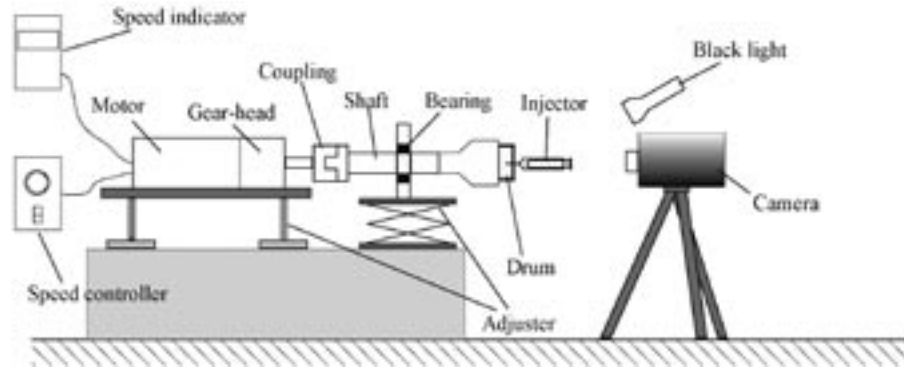


図7 実験装置

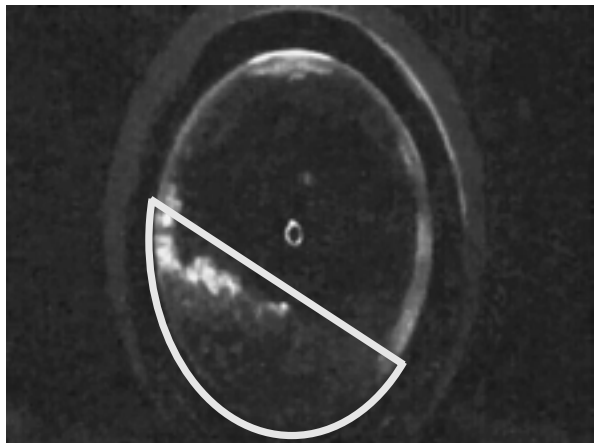


図8 実験結果（元画像）

分が液体塗料である。元画像を適当なしきい値で二値化し、時系列で並べたものを図9に示す。自由界面で付着した液が、まず周辺部へと輸送され、その後、次第に内部へと広がり、粒子層全体に行き渡る様子が確認できる。この点において、数値計算による結果と定性的に一致した。ただし、定量的な検討はできておらず、本液輸送モデルの妥当性の検証にまでは至っていない。

4. 流動層内粒子挙動への計算適用例

本液輸送モデルを2次元流動層内粒子流動に適用した例を図10に示す。幅150mmの容器内に直径1mmの球形粒子15000個を充填し、空塔速度2.2 m/sの空気で流動化させた。流動化開始より2秒経過後から直径0.5mmの液滴を容器上部中央から噴霧した。赤色の粒子は液が付着していることを示している。時間の経過とともに、粒子が凝集し、流動化しにくくなる様子が確認できる。

本計算はまだ2次元であり、実験と比較することが

できない。今後は計算を3次元に拡張し、本モデルの妥当性を検証する必要がある。

5. まとめ

粒子流や粒子系混相流のDEMシミュレーションに対して、液輸送モデルを提案し、そのモデルを適用した計算を行った。定性的にはあるが、本モデルの有効性を確認した。本モデルを基礎として、液を添加した粒子流や粒子系混相流の数値解析が発展することが期待される。また、液添加時の粗大粒子流動化促進メカニズムの解明にも役立つと期待できる。ただし、本モデルの定量的な検証はまだ不十分であり、今後、さらなる実験およびモデルの改良を進める必要がある。

参考文献

- 1) P.A.Cundall and O.D.L Strack, Geotechnique, 29, 47-65 (1979).
- 2) Y.Tsuji, T.Kawaguchi and T.Tanaka, Powder Technology, 77, 79-87 (1993).
- 3) Y.Nagahashi, D.H.Lee, J.R.Grace, N.Epstein, A.Yokogawa and Y.Asako, AIChE Journal, 49, 675-681 (2003).
- 4) 六車・田中・川竹・辻, 日本機械学会論文集B編, 64, 662-669 (1998).
- 5) W.Pietsch and H.Rumpf, Chemie Ingenieur Technik, 39, 885-893 (1967).
- 6) M.J.Adams and V.Perchard, Institute of Chemical Engineering Symposium, 91, 147-160 (1985).
- 7) A.J.Goldman, R.G.Cok and H.Brenner, Chemical Engineering Science, 22, 637-651 (1967).
- 8) 向坂・遠藤・西江, 化学工学論文集, 18, 942-948 (1992).

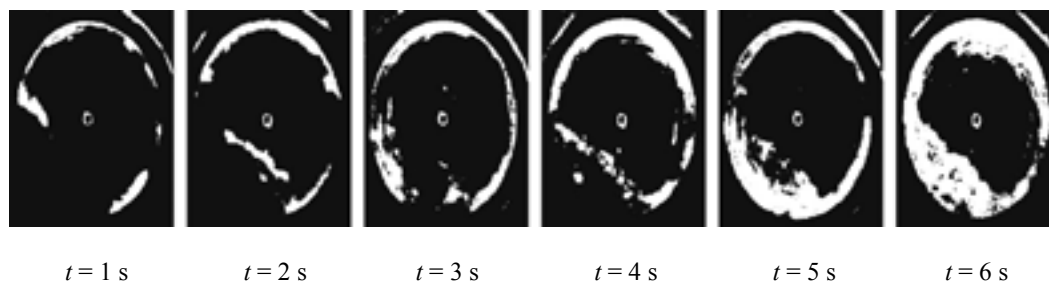


図9 実験結果（二値化画像）

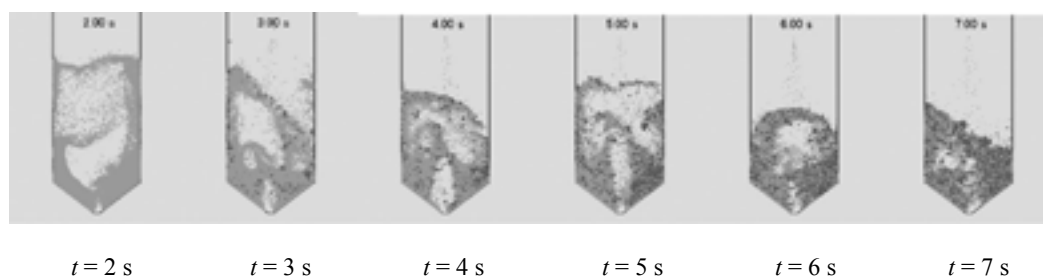


図10 流動層内粒子流動

微粒子化 Ni-Co-Mn-Sn メタ磁性形状記憶合金の磁性と応用

Magnetic properties and application of microparticulated Ni-Co-Mn-Sn metamagnetic shape memory alloy

07123

研究代表者 東北大学多元物質科学研究所 助教 梅 津 理 恵 Rie Y. Umetsu
共同研究者 東北大学多元物質科学研究所 教授 貝 沼 亮 介 Ryosuke Kainuma
東北大学大学院工学研究科 院 生 伊 藤 恒 平 Kouhei Ito

Ni-Mn- X ($X = \text{In, Sn and Sb}$) based ferromagnetic shape memory alloys have been intensively investigated. Because their martensitic transformation can be controlled not only by temperature but also magnetic field and stress, these alloys are thought to be good candidate for applicable materials. However, the polycrystalline specimens are difficult to use for the application because of the considerable brittleness. One of the methods to improve the brittleness is the powder metallurgy. In the present study, mechanical and magnetic properties of Ni-Co-Mn-Sn specimens fabricated by spark plasma sintering (SPS) were investigated.

$\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ (at.%) alloy was melted by high frequency induction and powders were obtained with using conventional nitrogen gas atomization. Powders with a diameter between 25 and 63 μm were selected, and specimens were obtained by SPS technique at 1073 or 1173 K for 15 min. The microstructures of the specimens were examined by optical microscopy. The magnetization was measured by a superconducting quantum interference device magnetometer. The mechanical properties were examined by compressive test.

Microstructural observation revealed that the sintering is hardly proceeded in the specimen sintered at 1073 K, on the other hand, sintering at 1173 K is sufficient to obtain a specimen with high density. From the magnetic measurements, change of the magnetization is observed associated to the martensitic transformation, in addition, the martensitic transformation temperature decreases about 21 K by applying the magnetic field of 7 T. For the stress-strain curve at room temperature, the fracture occurred at a strain of about 13% and a large plastic deformation of about 7.7% is obtained in the sintered specimen, while the fracture started at a low strain of about 1% for the polycrystalline bulk specimen with same composition. It can be said that the ductility was drastically improved without any large loss in the martensitic and magnetic properties.

研究目的

NiCoMnInおよびNiCoMnSn系新型メタ磁性形状記憶合金は、変態温度を磁場・応力印加により自在に制

御することが可能であることから、アクチュエーター等の高感度センサーなど様々な応用が期待される。しかしながら、これらの合金のバルク材は非常に脆く、実用材料としては不向きである。そこで、この

NiCoMnSn合金粉末において容易に単磁区構造が実現され、単結晶試料と同様な特性を示すことに注目し¹⁾、粉末を焼結させることで脆性を改善し、かつ磁気特性を損なわないような合金開発を行うことが本研究の目的である。

研究成果の概要

実験方法

NiCoMnSn合金の粉末から焼結体試料を作製し、組織観察、機械特性、磁気特性、ならびに形状記憶特性を調べた。試料は $\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ (at.%) のインゴットを高周波溶解により作製し、ガスアトマイズ法により粉末化した。そのうち、 $25\sim 63\ \mu\text{m}$ に分級した粉末を1173Kにて1日間熱処理し、放電プラズマ法により焼結した。焼結は1Paの真空下、外部応力は50MPa、焼結温度は1073Kまたは1173Kにて15分間行った。組織観察には光学顕微鏡を用い、組成分析は電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA)、機械特性は圧縮試験機、磁化測定はSQUID磁力計を用いて行った。また、磁歪は超伝導マグネットを用い、キャパシタンス法により測定を行った。

結果と考察

図1 (a) および (b) は $\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ 粉末試料を1073K、1173Kにおいて放電プラズマ法により焼結して得た試料の光学顕微鏡による組織を示す。1073Kにて焼結を行った試料 (a) に比べて、1173Kの試料 (b) のほうが緻密構造であることが判る。また、どちらの試料においても粒界、粒内に第2相が析出していることが確認された。EPMAを用いて組成分析を行ったところ、1173K焼結試料 (b) の場合、母相および析出相の組成はそれぞれ、 $\text{Ni}_{41.3}\text{Co}_{7.3}\text{Mn}_{38.7}\text{Sn}_{10.6}\text{C}_{2.1}$ 、 $\text{Ni}_{35.5}\text{Co}_{16.1}\text{Mn}_{38.4}\text{Sn}_{11.8}\text{C}_{8.2}$ であり、焼結の際に用いた黒鉛製のダイスより炭素が混入していることが判った。析出相の組成はCo濃度が高いのに対してSn濃度が低く、Ni-Mn-Sn三元系状態図の報告からfcc構造の γ 相であると考えられる。母相へ侵入拡散した炭素が γ 相安定化元素として作用し、 γ 相を析出させる要因になったのであろうと解釈できる。

図2 (a) に1173Kにおいて焼結を行った試料 (SPS) を、室温にて圧縮試験機を用いて測定した応力—ひずみ

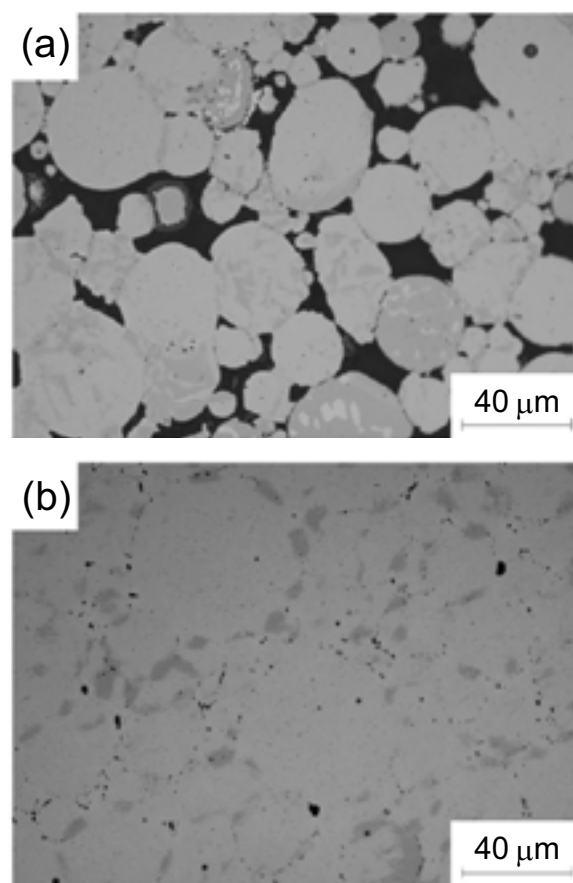


図1 1073K (a)、および1173K (b) において焼結を行った試料の光学顕微鏡による組織写真

み曲線を示す。内挿図は高周波溶解で作製した多結晶バルク体試料 (IM) の応力—ひずみ曲線である。測定に際して、まず約6%の応力を印加し、塑性域に達してから一旦応力を除荷し、再び印可したときの弾性域と平行な直線を破断点から引いて、その線と横軸の交点を塑性ひずみと定義した。それは、NiCoMnSn多結晶ではマルテンサイト状態で応力を印可した際に、マルチバリエーション状態からバリエーション再配列によりシングルバリエーション状態になる際に現れるプラトー領域が明確に現れないため、弾性変形域とプラトー領域の判別が困難であるからである³⁾。IM試料は脆性が高いため、一旦除荷する行程を省き、弾性域と平行な直線を破断点から引いて、その線と横軸の交点を塑性ひずみとして定義する。図2 (a) よりSPS試料では7.7%もの塑性変形を示すのに対し、IM試料では約1%のひずみを与えただけで粒界破壊による座屈を起こしていることが明らかである。つまり、焼結することで延性が著しく向上したといえる。これは、組織の緻密化、および延性の高い γ 相の析出、結晶粒の微細化

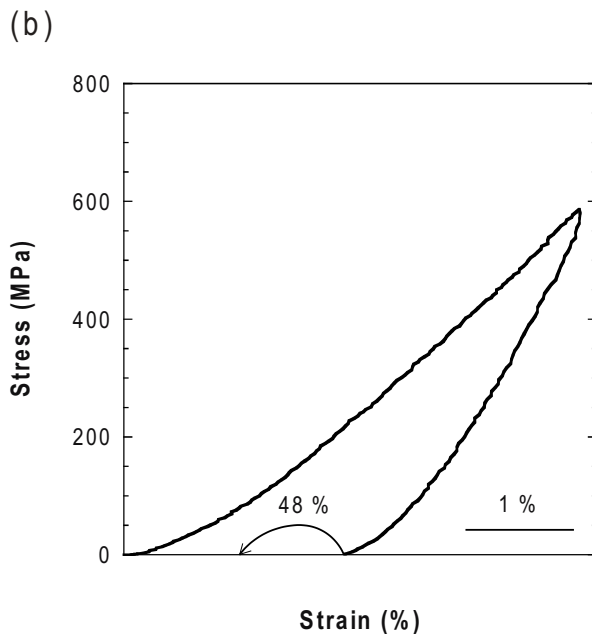
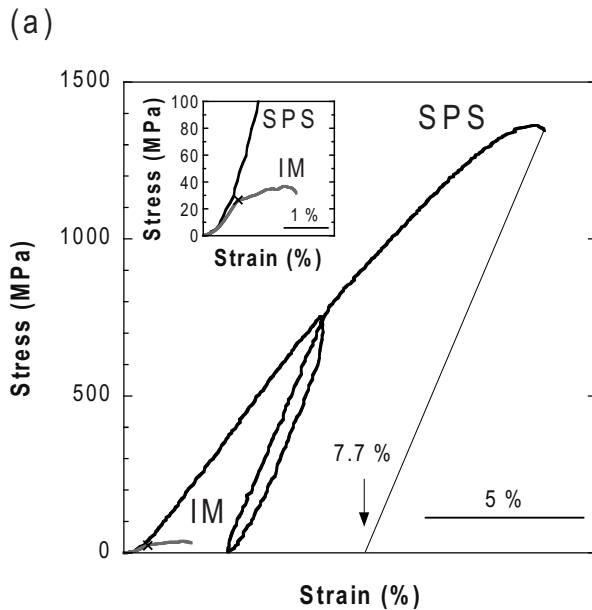


図2 (a) 室温における圧縮試験機による1173Kで焼結を行った試料 (SPS) の応力-ひずみ曲線。内挿図は高周波溶解で作製した多結晶バルク試料 (IM) の応力-ひずみ曲線。(b) 室温においてSPS試料に4.4%応力を印可した応力-ひずみ曲線。373Kまでの加熱による形状回復率を図中の矢印で示す。

に起因しているものと考えられる。

形状記憶特性を調べるために室温で測定を行った応力-ひずみ曲線を図2(b)に示す。先に述べたように、応力印加に因るバリエーションの再配列に起因したプラトー領域が明確に観測されてない。また、4.4%の応力印加による残留ひずみは約2.1%であることが判った。

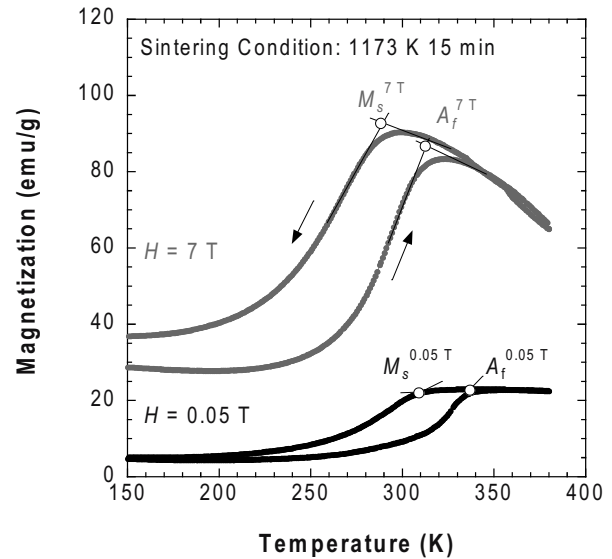


図3 1173Kで焼結を行ったNiCoMnSn試料の0.05, および7 Tの磁場中における熱磁化曲線。

この試料を加熱して形状回復によるひずみ量を測定したところ、2.1%の塑性ひずみのうち、1%のひずみが回復した。形状回復率は約48%であり、形状回復が不完全なのは γ 相の析出が影響していると思われる。

図3は $\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ を1173Kで焼結を行って得た試料において0.05, および7Tの磁場中で測定した熱磁化曲線を示す。図中の○印はマルテンサイト逆変態終了温度, A_f ならびにマルテンサイト変態開始温度, M_s である。0.05Tの磁場中では, $A_f=310$, $M_s=336$ Kであるのに対し, 7Tの磁場中では強磁性体の母相が安定化し, $A_f=290$, $M_s=313$ Kと約22K低下することが図より明らかである。

クラウス-クラペイロンの関係式 (1) よりマルテンサイト変態に伴う変態エントロピー量 ΔS は印加した磁場 (ΔH) とマルテンサイト変態温度のシフト量 ΔT より (2) 式で与えられる。

$$\frac{dH}{dT} = -\frac{\Delta S}{\Delta M} \quad (1)$$

$$\Delta S \approx -\left(\frac{\Delta M}{\Delta T}\right) \Delta H \quad (2)$$

強磁性母相と磁化の低いマルテンサイト相との磁化の差は、図より約65 emu/g であることから、この関係式 (2) より $\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ 焼結試料のマルテンサイト変態に伴う ΔS は約21.6 J/K·kg と求められる。 $\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ バルク体試料においてDSC測定から得た変態エントロピー量は約22.2 J/K·kg と報告されており⁴⁾、今回の焼結試料における熱磁化曲線から得た結果と非

常によく一致する。しかしながら、 $\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ 合金粉末の磁化測定の結果と比べた場合、マルテンサイト変態に伴う変態幅の増大、マルテンサイト相の磁化が増加するなど、特性が低下している。組織が緻密化したことでマルテンサイト変態時の内部応力が増加したこと、および γ 相の析出が起因していると考えられる。

上で議論したように、マルテンサイト変態温度は磁場印加により低下することから、マルテンサイト逆変態開始温度 A_s の直下で磁場を印可した場合、マルテンサイト逆変態が誘起されることが想定される。図4の内挿図は300Kにおける磁化曲線を示す。磁化は30emu/gより磁場印加に伴い増大し、7Tの磁場で約80emu/gまで増加した。図3の熱磁化曲線より母相の磁化の値は約100emu/gであることから、完全ではないものの、磁場印加により逆マルテンサイト変態が誘起し、母相へ変態したことが示唆される。なお、変態ヒステレシスが大きく、磁場を除荷した状態は母相が一部残留していると思われる。これらの現象に伴う形状回復の様子を調べるために、磁歪測定を行った。圧縮応力が印加され、残留ひずみ量が3.1%試料の試料を用いて310Kにて磁歪測定を行った結果を図4に示す。印加磁場方向は、圧縮応力印加方向と平行である。磁場を8Tまで印可したところ、0.56%のひずみが回復したことが確認された。形状回復率は18%であり、以前に報告されている単結晶に近い多結晶合金の結果と

比較すると低い値である⁴⁾。この原因としては、変態幅や変態ヒステレシスが大きいことや結晶粒が微細なことが考えられる。また、2サイクル目において約0.1%の可逆的な形状記憶効果、即ち二方向形状記憶効果が確認された。この効果は、多結晶合金の磁歪測定の結果でも確認されている⁴⁾。

まとめ

アクチュエーター等の高感度センサーなど様々な応用が期待される、Ni基新型メタ磁性形状記憶合金の脆性を克服するために、NiCoMnSn粉末合金を放電プラズマ法により焼結した試料を作製し、組織観察、機械特性、磁気特性、ならびに形状記憶特性を調べた。得られた結果を以下に要約する。

- (1) 1073Kと1173Kにて焼結を行った試料の組織観察結果より、焼結温度の高い方が組織の緻密化が促進された。また、黒鉛製のダイスによる炭素の拡散が原因と考えられる、第2相の析出が観察された。析出相はSn量が低いことからfcc構造の γ 相であると考えられる。
- (2) 磁化測定の結果より、マルテンサイト変態に伴う磁化の変化が観測され、7Tの磁場印加に伴い変態温度が約21K低下することが判った。しかしながら、合金粉末に比べて変態幅や変態ヒステレシスが增大し、マルテンサイト相における磁化の値が増加するなど、特性が低下することも確認された。
- (3) 機械特性は、溶解法によって作製した多結晶合金と比べて、延性が著しく向上することが判った。
- (4) 1173Kで焼結した試料において3.1%の予ひずみを与えて磁歪測定を行ったところ、0.56%のひずみが磁場誘起逆マルテンサイト変態に伴い回復することが判った。また、メタ磁性転移に起因する約0.1%の二方向形状記憶効果も確認された。

参考文献

- 1) K. to, W. Ito, R.Y. Umetsu, M. Nagasako, R. Kainuma, A. Fujita, K. Oikawa and K. Ishida, Mater. Trans., **49**, 1915 (2008).
- 2) 田村浩一 東北大学大学院工学研究科金属フロンティア専攻 修士論文 2005年

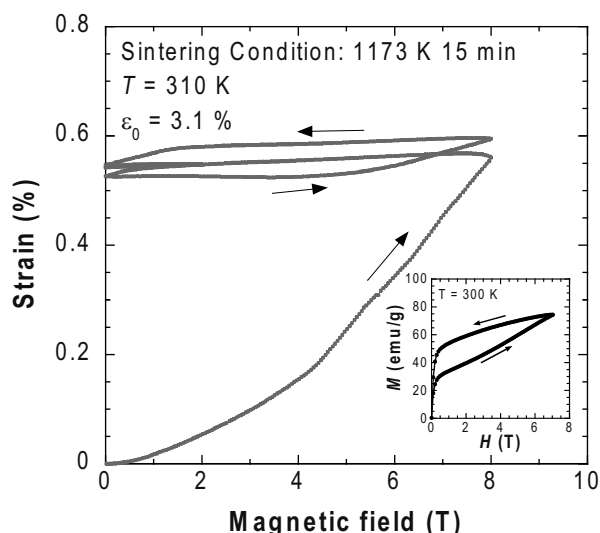


図4 1173Kで焼結を行ったNiCoMnSn試料の磁歪曲線。室温で圧縮応力を負荷し、残留ひずみが3.1%の状態の試料を310Kにて測定。印加磁場の方向は、応力印加方向と平行方向。内挿図はNiCoMnSn焼結試料の300Kにおける磁化曲線。

- 3) 今野陽介 東北大学大学院工学研究科金属フロンティア専攻 修士論文 2005年
- 4) R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, Y. Sutou, K. Oikawa, A. Fujita, and K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami and T. Kanomata, Appl. Phys. Lett., **88**, 192513 (2006).

ナノ複合化技術を活用したMg合金切削屑のリサイクル

Recycling of Mg alloy chip scraps by applying a nano-mixing technology

07124

研究代表者 長岡技術科学大学工学部機械系 准教授 南 口 誠 Makoto Nanko

Optimization of the recycling process of Mg alloy scrap chips to obtain superconducting MgB_2 via a nano-mixing technology was carried out. In the present process, the an attrition type mechanical milling process without a milling media was used to mix and grind AZ31 scrap chips with commercial B powder. Fine AZ31/B powder mixture can be fabricated via the mechanical milling process in vacuum. The milling process can also reduce the volume of the mixture up to a half of the mixture by the blending in a plastic bottle. An AZ31/boron mixture via the mechanical milling was successfully reacted completely to MgB_2 by heating at 700°C for 3 h in reduced-pressure Ar gas, 50% shorter in reaction time than the mixture by blending in a PE bottle. The powder-in-tube (PIT) technique for producing an MgB_2 coil can be conducted by using pulsed electric current sintering (PECS) with the recycled MgB_2 powder encapsulated in a stainless steel tube. Dense MgB_2 with less MgB_4 phase can be obtained by the PIT technique with PECS. The PIT process is also useful to suppress the evaporation of Mg from MgB_2 powder during sintering. Any significant reaction between stainless steel and MgB_2 was not observed.

研究目的

マグネシウム (Mg) 合金は、軽量かつ機械的強度にも優れていることから次世代軽量構造材料として注目されている。これまでは主として携帯電話やノートパソコンといったモバイル機器へ応用されていた。近年、Mg合金の鋳造方法や塑性加工の改善も進み、加工コストも低くなってきたことから、自動車や自動二輪といった輸送機器にも利用され始めている。

Mg合金を鋳造や塑性加工で製品に加工する場合でも切削加工は不可欠である。切削加工時に発生するMg合金の切削屑は燃焼しやすく、再溶解における酸化減量も少なくない。この場合、酸化防止のために六フッ化硫黄 (SF_6) ガスを使用するが、非常に高い温室効果を有するなどといった問題がある。加えて、切

削油など不純物を多く含む場合は産業廃棄物として廃棄されることも多い。特に切削屑が少量しか出ない中小企業ではリサイクルが経済的に見合わない場合も多い。一方、純Mg精錬には膨大な電気エネルギーと不純物除去作業を要するため多大なコストを必要である。こうした理由から、Mg切削屑のリサイクル方法の一つとして、低温処理が可能な固相リサイクルの検討が進められている¹⁻³⁾。

Mg合金切削屑の固相リサイクル技術として、主に合金材料あるいは機能性材料へのリサイクルが進められてきている。Mg合金切削屑をリサイクルする上では、付加価値の高い機能性材料が少量でも経済的に有益であると考えられる。そこで本研究では機能性材料の一つである二ホウ化マグネシウム (MgB_2) に着目した。これは超伝導材料であり、39Kにおいて超伝導

遷移を示す⁴⁾と報告されている。本研究グループでは、摩擦式機械的ミリング法とパルス通電焼結法を適用し、展性用Mg合金であるAZ31切削屑からMgB₂焼結体の作製に成功し、27Kにおいて超伝導遷移を確認している⁵⁾。しかし、Mg揮発による四ホウ化マグネシウム(MgB₄)の生成や超伝導体の応用から、Powder-In-Tube法による線材化・コイル化⁶⁾が有望である。

本研究に目的はMg合金切削屑の固相リサイクルとしてMgB₂の合成・焼結条件の最適化を試みる。加えて線材やコイルの適用を視野に入れ、パルス通電加圧焼結(PECS)を用いてMgB₂線材化へのリサイクルを行うとともに、バルク体との比較・検討する。

実験方法

作製実験の最適化

図1に本実験で用いたAZ31切削屑を示す。1 mm程度の大きさでカールした形状である。そのAZ31切削屑をエタノール、アセトンで超音波洗浄した後、AZ31中のMgと非晶質B粉末(株)レアメタリック社製、粒径0.8 μm、純度99.7%)がモル比で1:2になるよう計量した。混合はポリエチレン(PE)容器に混合粉末を入れて手で5 min間振った。その後、ホソカワミクロン製ナノキュアを用い、混合粉末をローター回転数4000rpmで20min真空下における摩擦式機械的ミリング(メカノフュージョン:MF)を行った。その粉碎混合粉末40gを1200rpm、真空下でさらに

60min混合粉碎した。それらの混合粉末を一軸プレス機によって成形体を作製し、真空ないし減圧Ar雰囲気中で温度と時間を変えてMgB₂合成を行った。本研究において、PE容器で混合後真空下で反応したものをSM1、同じくPE容器で混合後に減圧下で反応したSM2、メカノフュージョンした粉末を減圧下で反応させたものをSM3とした。

その後、作製したMgB₂粉末を乳鉢で粉碎し、パルス通電焼結法(Pulsed Electric Current Sintering, PECS)によりMgB₂焼結体を作製した。表1と2にMgB₂合成および焼結体の作製条件を示す。

得られた粉末はX線回折(X-ray diffraction, XRD)を用いて相同定を行った。XRDに関してはピーク強度からMgB₂の合成度合いを概算して、条件によって



図1 AZ31切削屑

表1 MgB₂合成条件

	MgB ₂ 合成条件評価			
表記	粉末	雰囲気	保持温度, °C	保持時間, h
SM1	手振り粉末	真空	500 600 700	500°C; 24 & 30h
SM2	手振り粉末	Ar 0.02 MPa		600,700°C; 3 ~ 24 h
SM3	MF粉末	Ar 0.02 MPa		

表2 MgB₂焼結体の作製条件

	焼結体作製			
表記	使用粉末	焼結温度, °C	焼結時間, min	加圧力, MPa
SM1	各SMの700 °C, 6 h	1000	5	25
SM2		1100		
SM3				

比較した。PECSで作製した焼結体についてはXRDによる相同定に加えて、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope, SEM）を用いた組織観察、トルエンを用いたアルキメデス法による密度および気孔率の測定を行った。

パルス通電焼結法によるPowder-In-Tube法の検討

AZ31切削屑とB粉末（株）レアメタリック社製、純度99.7%）をモル比1：2に混合した粉末をアニール処理（700℃，6h，Ar雰囲気中）で MgB_2 に合成した。ステンレス鋼管（SUS304製，外径5mm，内径3mm）を熱処理（900℃，12h，真空）したものを用いた。鋼管内に MgB_2 粉末を入れ、1h間，ロータリーポンプで真空引きした後，真空を引きながらスポット溶接で密閉した。 MgB_2 粉末を封入したステンレス鋼管を黒鉛型中に挿入しPECSを行い，Powder-In-Tube法による線材化を行った。線材のPECS条件は表3に示す。

試料評価として，X線回折（XRD）による相同定，走査型電子顕微鏡（SEM）による組織観察，およびトルエンを用いたアルキメデス法による密度および気孔率の測定を行った。

表3 Powder-In-Tube試料の作製条件

種類	温度	圧力	時間
バルク体	1000℃	25 MPa	5 min
線材			

実験結果および考察

メカノフュージョン法による粉碎

図2にメカノフュージョン法で混合粉碎した混合粉末とPE容器で混合したものの外観を示す。ともに20gの粉末であるが，メカノフュージョン法を施したものは体積が半分まで減少していることがわかる。本研究で用いたAZ31切削屑はカールした形状をしているので嵩が大きい。このことは，その保管や運搬に際して大きな問題である。また， MgB_2 の合成においてもAZ31とB粉末の接触が少なくなるので反応時間が長くなる恐れがある。今回，メカノフュージョン法においてもメカニカルアロイング的な効果はなかったが，嵩を効率的に減少できるという意味では効果が大きいといえる。

Abeら⁷⁾によれば，純粋なMg粉末とB粉末をメカノフュージョン法によりメカニカルアロイングすることで MgB_2 が合成することが可能である。この事実を考えると，本研究で使用したAZ31切削屑はその表面

に厚いMgO膜が存在し，メカノフュージョンプロセス中にB粉末とあまり接触が得られなかったものと考えられる。今回用いたAZ31切削屑は切削工程中に激しく酸化されていたものと考えられる。したがって，酸化量の少ない切削屑や大きい切削屑ではメカノフュージョンプロセス中にMg合金切削屑に新生面が発生しやすく，AZ31とBの接触も容易になり，その量も多くなるものと予想されるので，メカニカルアロイングされやすくなるといえよう。加えて，大きい切削屑ではさらに嵩が大きくなる可能性があるため，この点は非常に重要であるといえる。

作製条件の最適化

図3にメカノフュージョンした試料（SM3）の700℃のXRD結果を示す。保持時間3hからSM3ではほと

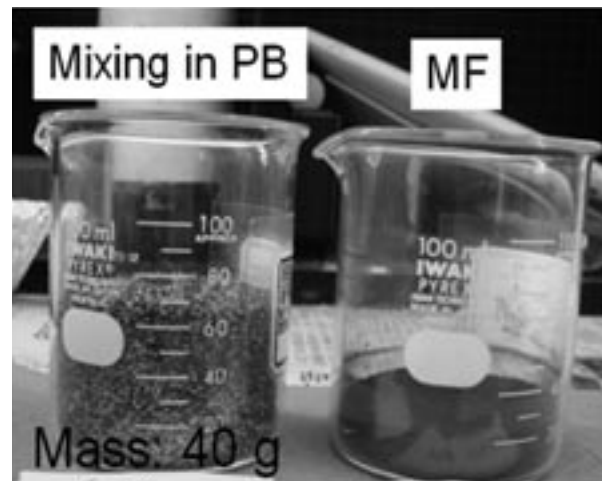


図2 メカノフュージョン後のAZ31切削屑／B粉末混合体の外観

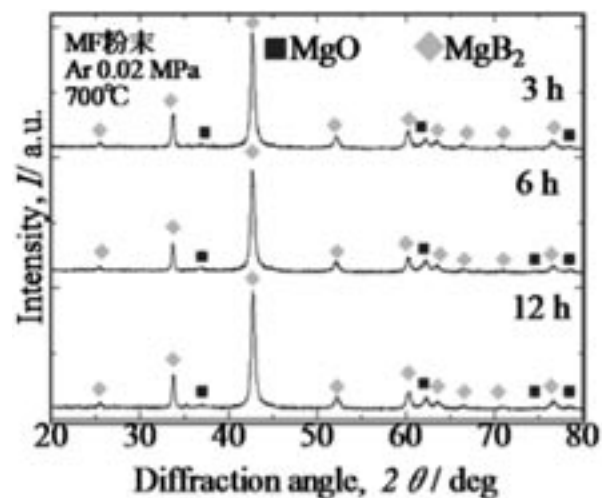


図3 MF混合して700℃で減圧Arガス下で反応した試料（SM1）の反応結果

んどMgB₂が主たる相になっていることがわかる。SM1, 2, 3の試料から、MgとMgB₂のピークに対するMgピークの割合を算出し、まとめたものを図4～6に示す。これらの図において、MgとMgB₂のピークに対するMgピークの割合をXとすると

$$X = \frac{\sum I_{Mg}}{\sum I_{Mg} + I_{MgB_2}} \times 100$$

となる。ここで I_{Mg} はMgのピーク強度、 I_{MgB_2} はMgB₂のピーク強度である。図中の数字はXの値である。図4～6から、最も早くMgを完全に消費してMgB₂に合成されるのは700℃、3hであった。図5に示すSM2の試料では、最も早くMgを完全に消費してMgB₂に合成されるのは700℃、6hであった。図6に示すSM3の試料では、最も速くMgを完全に消費してMgB₂に合成されるのは700℃、3hであった。これは単純にAZ31切削

屑とB粉末を混合した場合に比べて半分の処理時間に短縮できたと言える。メカノフュージョンにより反応工程を大幅に短縮することが可能であることが示された。また、真空雰囲気(SM1)のほうがAr雰囲気(SM2)よりも反応が速いことがわかる。これは真空雰囲気でMgが蒸発してSiと反応するためと考えられる。

次に焼結体の緻密化を検討する。図7に各試料の開気孔率を示す。温度の上昇とともに開気孔率が減少している。また図中のGrカバーはPECS中に試料をグラファイト(Gr)粉末で覆ってPECSした試料を示す。GrカバーはMg蒸発を抑制するものであったが、Mg蒸発にはあまり効果がなく、MgB₄の生成を押さえることはできなかった。しかし、今回の検討では、図7に示すようにGrカバーが緻密化に有効に働くことがわかった。これに関してはその理由が不明であり、詳

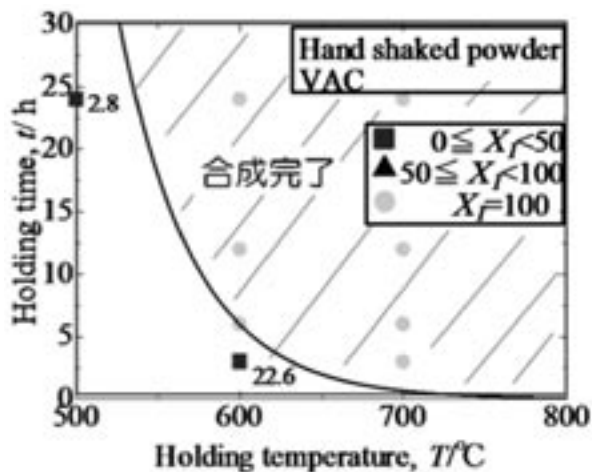


図4 PE容器で単純混合し真空中で反応した試料(SM1)の反応結果

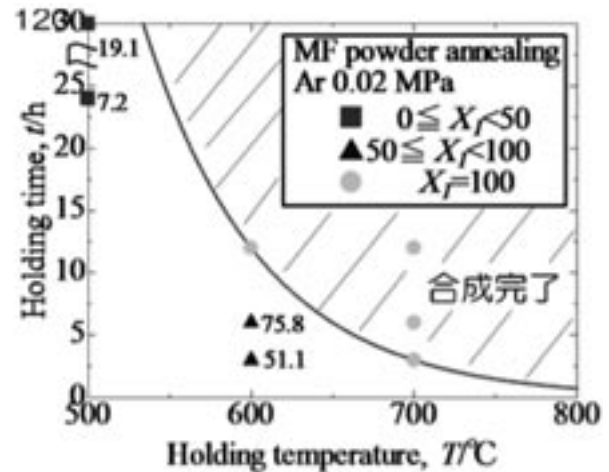


図6 MF混合し減圧Arガス下で反応した試料(SM1)の反応結果

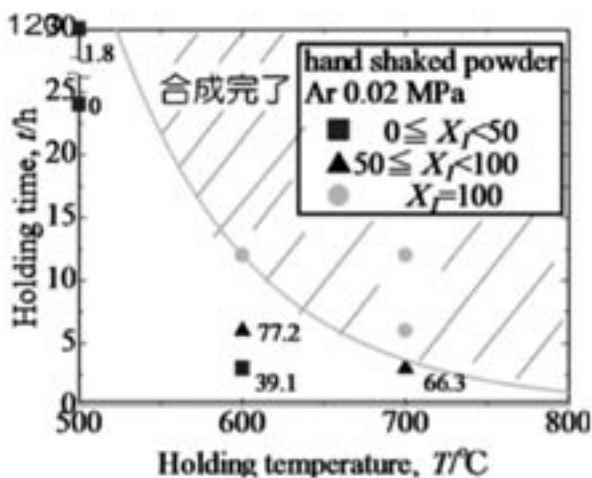


図5 PE容器で単純混合し減圧Arガス下で反応した試料(SM2)の反応結果

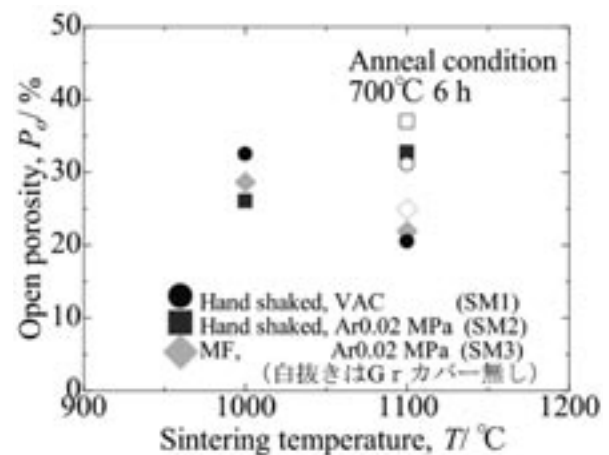


図7 焼結後の開気孔率

細な検討が必要である。

パルス通電焼結法によるPowder-In-Tube法の検討

図8にコイル状 MgB_2 線材の外観(a)とその断面(b)を示す。これを見るとステンレス鋼管と MgB_2 の間で目立った化学反応していないことがわかる。また、PECSを用いてコイル状線材を作製することができる。焼結前の状態からコイル形状はあまり変化していない。

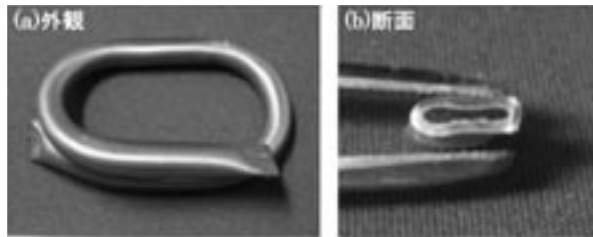


図8 ステンレス鋼管に封入した MgB_2 粉末焼結体の外観

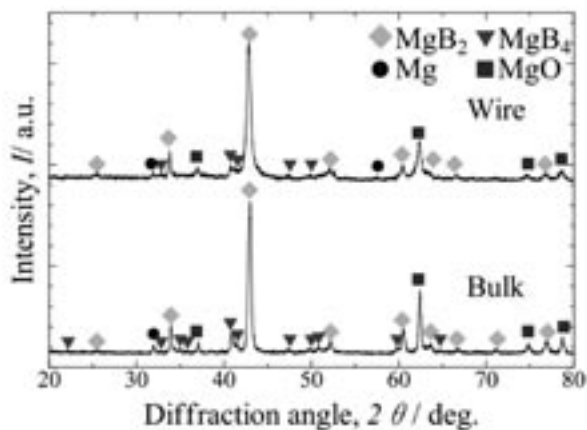


図9 バルク焼結とステンレス鋼管中で焼結した場合のXRD結果の比較

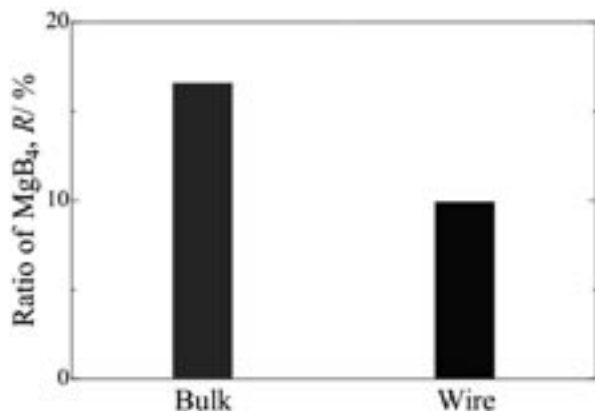


図10 バルク焼結とステンレス鋼管中で焼結した場合の MgB_4 比の比較

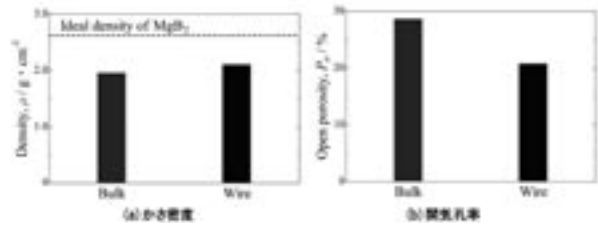


図11 バルク焼結とステンレス鋼管中で焼結した場合の密度と開気孔率の違い

図9と10にXRDにより相同定結果と MgB_4 割合の比較結果をそれぞれ示す。 Mg のピークが検出されている。これは焼結中、型に温度ムラがあるため、蒸発した Mg が、温度が低い場所で析出したものと考えられる。また、バルク体に比べて線材の方が MgB_4 生成量は抑えられている。これはステンレス管で密封されているために揮発した Mg が試料外へ拡散されないためと考えられる。

図11に密度測定結果の比較を示す。線材はおおむね密化している。これはステンレス鋼管の変形によって粉末に加圧しているよりも大きな圧力が加わったためと考えられる。また、密度測定結果からステンレス鋼管に詰める MgB_2 粉末の充填時に隙間が多く存在していると考えられる。

以上の結果より、ステンレス鋼管を使って MgB_2 粉末を封入し、PECSにより MgB_2 線材を得ることが可能であることがわかった。コイル状に成形したステンレス鋼管を用いれば超伝導コイルを作製することが可能である。

結言

Mg 合金切削屑の固相リサイクル法として、摩擦式機械的ミリングを利用した MgB_2 の合成・固化的を検討した。メカノフュージョンを利用して、B粉末との混合粉碎を行うことで、 MgB_2 の合成プロセスを 700°C 、3hで完了させることに成功した、通常の混合に比べて合成プロセスを半分に短縮できた。メカノフュージョン法は切削屑の嵩を減らすことができるため、 Mg 合金とB粉末の接触が改善されたものと考えられる。

パルス通電焼結法による MgB_2 の固化において、グラファイトカバーは Mg 蒸発抑制には効果的ではなかったが、緻密化への有効性が確認された。さらに高温で焼結することで理論密度に近い MgB_2 超伝導体が得られると考えられる。

また、ステンレス鋼管に反応した MgB_2 粉末を封入し、パルス通電焼結法により緻密化させながら線材化することに成功した。この方法ではステンレス鋼管に封入することで MgB_4 生成を抑制できた。また、ステンレス鋼管をコイル状にして固化することでコイル状線材の作製にも成功した。

謝 辞

本研究遂行に当たり、長岡技術科学大学鎌土重晴教授には Mg 切削屑の提供、同石崎幸三教授、松丸幸司特任准教授にパルス通電焼結装置に関して便宜を図って頂いた。また、大阪大学接合科学研究所内藤牧夫教授、阿部直也准教授、近藤光博士にはメカノフュージョン装置の利用に便宜を図って頂き、 MgB_2 合成に関する有益な助言を頂いた。この場を借りて感謝の意を表したい。

参考文献

- 1) 千野靖正, 馬渕守, “塑性加工を利用したマグネシウム合金のリサイクル技術—固体リサイクル—”, 塑性和加工, **44** (2003) 15-18.
- 2) 佐藤寿, 會田哲夫, 高辻則夫, 松木賢司, 室谷和雄, “Mg-Al-Zn系合金切削チップの熱間押出し性と形材表面性状”, 軽金属, **54** (2004) 14-18.
- 3) 近藤勝義, “マグネシウム合金の高機能化材料技術に関する実用化”, 軽合金, **54** (2004) 187-191.
- 4) J. Nagamatsu: “Superconductivity at 39K in magnesium diboride” Nature, **410** (2001) 2420-2422.
- 5) M.Nanko, D. Maruoka, H. Ozawa, S. Kamado, H. Abe, A. Kondo and M. Naito, “An upgrading recycle from Mg alloy chips toward superconducting MgB_2 via powder processing,” J. Ceram. Proc. Res. **10** (2009), s32-38.
- 6) G. Giovanni: The reactive liquid Mg infiltration process to produce large superconducting bulk MgB_2 manufacts, cryogenics **46**(2006), 237-242.
- 7) H. Abe, M. Naito, K. Nogi, M. Matsuda, M. Miyake, S. Ohara, A. Kondo and T. Fukui, “Low Temperature Formation of Superconducting MgB_2 Phase from Elements by Mechanical Milling” , Physica C, **391** (2003) 211-216.

優れた細胞膜侵入性を有する遺伝子ナノキャリアの設計

Development of nanocarrier for gene delivery to improve cellular uptake

07125

研究代表者 愛知学院大学薬学部 助教 田 原 耕 平 Kohei Tahara

We previously developed modified poly (D, L-lactide-co-glycolide) (PLGA) nanosphere (NS) prepared by an emulsion solvent diffusion (ESD) method as a gene delivery system. In this study, PLGA NS was modified by chitosan (CS) and polysorbate 80 (Tween 80, P80) to improve cellular uptake. We investigated cellular uptake, intracellular distribution and transfection efficiency of P80 modified PLGA NS for a plasmid DNA delivery system in A549 cells. Cellular uptake and transfection efficiency of P80-PLGA NS were greater than CS-PLGA NS. The uptake of unmodified and CS-PLGA NS was mediated, predominantly, by clathrin-mediated endocytosis. In contrast, specific endocytic pathway could not be determined on cellular uptake of P80-PLGA NS. Intracellular distribution of PLGA NS depended on the surface properties of PLGA NS. P80-PLGA NS did not show cytotoxicity for A549 cells. Thus, P80-PLGA NS could serve as an effective gene delivery system, and the surface properties of PLGA NS are key parameters for optimal intracellular uptake and distribution.

研究目的

我々は、生体内適合性・生分解性高分子であるポリ乳酸・グリコール酸（PLGA）を基材とするナノ粒子（ナノスフェア，NS）を，プラットフォームとし，これに種々の薬物を封入し，DDS（Drug Delivery System：薬物送達システム）への応用を試みてきた。これまでの検討において，ペプチド性薬物をPLGAナノスフェア内へ封入することにより，経肺や経口投与型の新しいDDSの開発に成功している。また，美白剤を封入した機能性ナノ化粧品の開発にも携わっている。さらに，siRNAなどの機能性核酸による治療を目指した遺伝子キャリアの開発を進めている。そのためには，水溶性高分子で酵素分解を受けやすい核酸を細

胞内へ効率的に導入するシステムが必要である。即ち，どのような物性をPLGAナノスフェアに賦与するかが鍵である。また，我々はすでに，粒子表面をカチオン性のキトサンや，界面活性剤などの表面改質剤で修飾することにより，粘膜付着性や細胞内への取り込み量の増加など，新たな機能が賦与され，薬物の吸収量が增大することを確認している。しかし，粒子表面を改質したPLGAナノ粒子は，細胞内への取り込み量が增大することが分かっているが，詳しい取り込みメカニズムは解明されていない。

そこで本研究では，表面修飾ナノ粒子が細胞内へ取り込まれるメカニズムを明らかにする共に，ナノ粒子の細胞内における挙動を詳細に解析する。そこで得られた知見を粒子設計にフィードバックし，より効果的

な遺伝子ナノキャリアの設計を行うことを目的とする。

研究成果の概要

1. 緒言

遺伝子（核酸）医薬治療は、遺伝子やオリゴヌクレオチドを用いて対象となる細胞へ導入し疾患を治療する方法であり、遺伝病や癌などの難治性疾患に対する新しい治療法として期待されている。核酸医薬の作用点は細胞内であるため、治療を達成するためには巨大分子である核酸を細胞内へ導入する必要がある。しかしながら、核酸は水溶性の負電荷高分子であるため、細胞膜を自由拡散により透過することは難しく、また生体内に多く存在する分解酵素などにより分解・変性しその機能を失活する。よって遺伝子治療を達成するためには、遺伝子を外部刺激から保護し、細胞内へ遺伝子を導入する運搬体（ベクター）を使用する必要がある。ベクターにはウイルスを用いる方法が最も細胞内への導入効率が高いが、癌化など予期できない副作用が報告されているため、ウイルスを用いない非ウイルスベクターの開発が強く望まれている¹⁾。

我々はこれまでに、生体内分解性・適合性ポリマーであるポリ乳酸・グリコール酸（PLGA）を基材とするサブミクロンサイズの生分解性微粒子（ナノスフェア、NS）中に、遺伝子を高効率に封入する技術を開発し、非ウイルスベクターとしての応用展開を目指してきた²⁾。さらに、PLGAナノスフェア表面をカチオン性ポリマーや界面活性剤を用いて表面修飾することで、より多くのナノスフェアがエンドサイトーシスにより細胞内に取り込まれ、遺伝子の細胞内導入量が向上することを見出している³⁾。しかしながら、ウイルスベクターと比較すると遺伝子発現効率は非常に劣り、更なる細胞内導入効率の改善が必要とされる。

ナノスフェアと共に細胞内に貪食された核酸医薬が、その機能を発揮するためには、エンドソーム小胞を脱出した後、細胞質へ移行し、ナノスフェアから核酸医薬がリリースされる必要がある⁴⁾。ナノスフェアと細胞の相互作用機構やナノスフェアの細胞内運命に影響を与えるファクターが分かれば、これらの情報をナノスフェア設計へフィードバックし、より効率的な遺伝子ベクターの開発が可能となる⁵⁾。そこで本研究では、ナノスフェアの表面特性が細胞内取り込みメカ

ニズム及び細胞内動態に及ぼす影響について評価し、優れた細胞内侵入性を有する遺伝子ナノキャリアの粒子設計を目指した。

2. 実験方法

2.1 水中エマルジョン溶媒拡散法によるPLGAナノスフェアの調製³⁾

100mgのPLGAと 1 mgの6-クマリン（粒子の蛍光マーカー）をアセトン 2 mL中に溶解し、エタノールを 1 mL加え、ポリマー溶液とした。これを、2 %ポリビニルアルコール（PVA）溶液50mL中に、攪拌下ペリスタポンプを用いて滴下した。得られた懸濁液中に残存するPVAを取り除くため、ナノスフェアを遠心分離（20,000rpm, 10min）した。ペレットを精製水で再懸濁した後、再度遠心分離（20,000rpm, 10min）を行った。最終的に得られたペレットを精製水10mLに再懸濁し、24時間凍結乾燥した。ナノスフェアへの表面修飾は、カチオン性の生分解性ポリマーであるキトサン（CS）及び界面活性剤であるTween 80（Polysorbate 80, P80）を用いた。キトサン修飾時には、2 %PVA溶液とキトサンを溶解した酢酸緩衝液（pH4.4）の混液を、Tween 80修飾時には、2 %PVA溶液と 2 %Tween 80溶液の混液を外相とした。PLGAナノスフェア懸濁液の粒子径及びゼータ電位はZetasizer (3000HSA, MALVERN)を用いて測定した。

2.2 MTS試験を用いた細胞毒性試験

培養細胞はヒト肺上皮癌細胞A549を用いた。一定濃度のA549細胞をプレートに播種後、コンフルエントになるまで培養した。培地を除去した後、無血清培地に懸濁したナノスフェアを添加することにより、培養細胞にナノスフェアを取り込ませた。MTS法に基づく CellTiter 96 AQueous One Solution Reagent（Promega）を用いて、毒性評価実験を行った。

2.3 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

ナノスフェア懸濁液をA549細胞に添加後、4 時間インキュベートし、サンプルを吸引除去した。細胞をPBSで3 回洗浄後、細胞を固定化するため 4 %パラホルムアルデヒドを添加し、室温で30分間静置した。固定化細胞に0.1% Triton X-100を添加し 5 分静置した。TRITC-phalloidin（Sigma）溶液により細胞のアクチ

ンを染色した後、共焦点レーザー走査顕微鏡 (LSM510, ZEISS社) により観察した。

2.4 ナノスフェアの細胞内取り込みメカニズム評価⁴⁾

ナノスフェア懸濁液と同時にエンドサイトーシス阻害剤をA549細胞に添加した。一定時間インキュベート後、細胞を溶解し、その溶解液をメタノール/クロロホルム混液 (1 : 1) に添加し、6-クマリン量を蛍光光度計で定量した。クラスリン介在型エンドサイトーシス阻害剤として高張スクロース溶液を、カベオラ介在型エンドサイトーシス阻害剤としてFilipin溶液 (1 µg/ml) を、マクロピノサイトーシス阻害剤として30µM Cytochalasin D溶液を用いた。

2.5 ナノスフェアの細胞内動態評価

ナノスフェアを取り込ませたA549細胞に、1 mLの0.1%プロナーゼ溶液を添加し、4℃で15分インキュベートした⁶⁾。その後100 µLのFBSを加えて、プロナーゼの反応を停止させた後、細胞を回収し、遠心分離 (500×g, 5分) を行った。上清0.5mLを3 mLのメタノール/クロロホルム混液 (1 : 1) に添加し、蛍光光度計により細胞表面に吸着している6-クマリン量を定量した。また、得られたペレットにProteoExtract[®] Subcellular Proteome Extraction Kit (メルク) を用いて細胞を分画し、各々の分画の6-クマリン量を定量した。

3. 実験結果及び考察

3.1 表面修飾PLGAナノスフェアの粒子物性

我々はこれまでにDDS用のドラッグキャリアの調

製法として水中エマルション溶媒拡散法の開発に成功し、微粒子キャリアの有用性について検討してきた。そこで、水中エマルション溶媒拡散法により、種々のポリマーで表面修飾したPLGAナノスフェアを調製し、その粒子物性を評価した (Table 1)。

調製時の外水相に粒子分散安定化剤としてPVA水溶液を用いて調製して得られたナノスフェア (未修飾, Non-PLGA NS) は、粒度分布が均一で、平均粒子径は約250nmであった。カチオン性ポリマーであるキトサンで表面修飾したPLGAナノスフェア (CS-PLGA NS) のゼータ電位は、未修飾の粒子と比べ、その値が正側にシフトし、キトサンで表面修飾されていることが確認された。さらに、粒子径も増加傾向を示した。これは、粒子表面がキトサンで修飾されることにより、ポリマー層が形成されたためと考えられた。外水相中にTween 80 (P80) 溶液を添加して粒子調製を行った粒子 (P80-PLGA NS) の場合、未修飾の粒子と比較しても、粒子径及びゼータ電位に大きな変化は見られず、これらの物性からではコーティングされていることは確認できなかった。

3.2 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、生細胞内においてテトラゾリウム塩がホルマザン産物に変換される変色反応を原理とするMTS試験を用い、細胞毒性評価を行った (Fig.1)。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。

Table.1 Physico-chemical properties of surface-modified PLGA NS

Modifier	Particle size (nm)		Zeta potential (mV)	Polydispersity
	Before freeze dry	After freeze dry		
Unmodified (Non)	251.2	254.5	-31.0	0.098
Chitosan (CS)	298.5	309.1	18.6	0.190
Tween 80 (P80)	247.4	248.1	-30.9	0.084

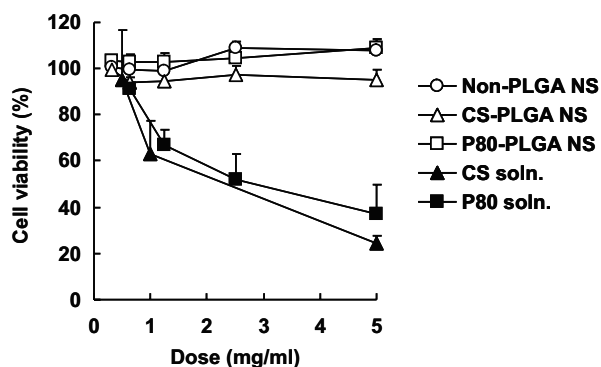


Fig.1 Cytotoxicities of the different PLGA NS formulations and surface modifier solutions for A549 cells. Cell viability of treated cells was determined by MTS assay. Symbols represent means $\pm$ SD (n = 6).

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。

PLGAは生体内分解性、適合性に優れているものの、細胞にとっては異物であり、毒性を示す可能性がある。そこで、これまでに調製されたキトサン修飾及び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。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。ナノスフェアへの表面修飾時には、外水相にキトサンやTween 80溶液を添加するが、遠心分離操作によってその大部分は除去される。PLGAナノスフェア表面に吸着しているキトサンやTween 80は、細胞生存率には影響しない程度の非常に少ない量であることが示唆された。

3.3 表面修飾PLGAナノスフェアの細胞内取り込み評価

粒子径がサブミクロンサイズになると、粒子が細胞内へ取り込まれることが多数報告されている。この時、粒子の取り込みには、その粒子表面特性が大きく影響する。そこで本節では、表面修飾したナノスフェアについて、6-クマリンで蛍光標識し、その細胞内取り込みについて共焦点レーザー走査顕微鏡により観察し、視覚的評価を行った (Fig.2)。なお、粒子添加後のインキュベーション時間は4時間とし、細胞のアクチンをTRITC-phalloidin (赤) で染色して観察を行った。いずれの粒子においても、細胞内に蛍光が観察され、粒子が細胞内に取り込まれていることが確認された。また蛍光の強度は、未修飾の粒子よりも表面修飾した

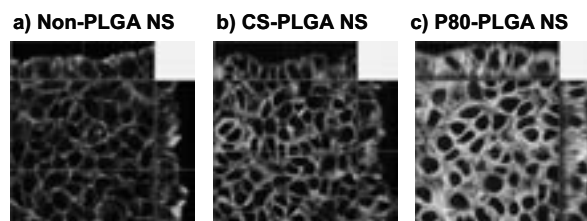


Fig.2 Confocal laser microscope images of A549 cells incubated with surface-modified PLGA NSs. After 4 h incubation with a suspension of 6-coumarin (green)-containing PLGA NSs at 37 °C, A549 cell actin was stained with Alexa Fluor® 488 conjugated phalloidin (red) and examined using a confocal microscope. (a) Non-PLGA NS; (b) CS-PLGA NS; (c) P80-PLGA NS.

粒子の方が強く、キトサンやTween 80で表面修飾を施すことによって細胞内への取り込みが促進されることが示唆された。特に、表面修飾剤としてTween 80を用いたナノスフェアを添加した細胞に最も強い蛍光が観察された。キトサン修飾ナノスフェアは正のゼータ電位を持つことから、負に帯電している細胞表面と静電的に相互作用したため細胞内への取り込み量が増大したと考えられた。Tween 80は界面活性剤であることから、Tween 80と接触した細胞膜にゆらぎが生じ、粒子が取り込まれやすくなったと考えられた。

次に各種エンドサイトーシス阻害剤を用い、ナノスフェアの表面特性が粒子の細胞内取り込み経路に及ぼす影響について検討した。結果をTable 2に示す。高張スクロース溶液で細胞内取り込み量が減少したことから、未修飾及びキトサン修飾のナノスフェアはクラスリン介在型エンドサイトーシスが主の経路であることが示された。Tween 80修飾ナノスフェアの細胞内取り込みは、今回使用したすべての阻害剤で、減少したことからエンドサイトーシス経路を特定できなかった。

3.4 PLGAナノスフェアと細胞表面との相互作用評価

細胞表面と強く相互作用している粒子を、細胞に損傷を与えず細胞表面に存在する膜タンパク質のみを除去することができるプロナーゼで処理することによって除去し、表面に吸着している粒子と細胞内に完全に取り込まれている粒子量を定量的に評価した (Fig.3)。細胞内に取り込まれている未修飾PLGAナノスフェア量は、細胞表面に吸着している粒子のおよそ2倍であった。また、サンプルを除去した後、細胞培養を継続

Table.2 Effects of incubation temperature and endocytosis inhibitors on uptake of PLGA NS into A549 cells. Two different temperatures (4 and 37 °C) were used to evaluate the uptake of surface-modified PLGA NS. Cellular uptake of PLGA NS by A549 cells in the presence of hypertonic growth medium (inhibitor of clathrin-mediated endocytosis), filipin (inhibitor of caveolae-mediated endocytosis), and cytochalasin D (inhibitor of macropinocytosis). Results are percentage of control (non-treated A549 cells). Results are the means $\pm$ SD (n = 3), ** p < 0.01, *p < 0.05, significantly different compared with control.

	37 °C (Non-treated)	4 °C	sucrose	Filipin	Cytochalasin D
Non-PLGA NS	100.0 $\pm$ 18.1	11.7 $\pm$ 1.4 **	66.3 $\pm$ 6.9 *	125.1 $\pm$ 6.6 *	97.1 $\pm$ 2.8
CS-PLGA NS	100.0 $\pm$ 8.2	21.6 $\pm$ 6.2 **	67.4 $\pm$ 3.4 **	113.0 $\pm$ 2.3 *	90.5 $\pm$ 15.9
P80-PLGA NS	100.0 $\pm$ 0.8	8.3 $\pm$ 1.7 **	20.5 $\pm$ 1.6 **	79.6 $\pm$ 3.6 **	17.2 $\pm$ 1.4 **

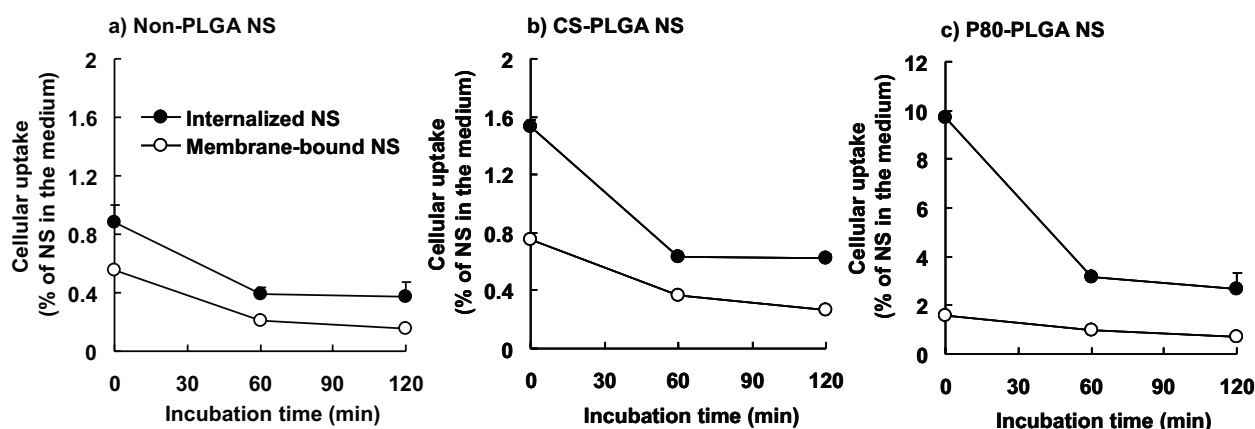


Fig.3 Time course of cell binding and uptake of surface modified PLGA NS by A549 cells. Different surface properties for (a) Non-PLGA NS, (b) CS-PLGA NS, (c) P80-PLGA NS. A549 cells were incubated with NS suspension for 30 min, washed, and incubated with fresh medium (0 min time point). Medium was removed and cells were washed and analyzed for NS cellular uptake levels at different time points (60 and 120 min). Results are percentages of all PLGA NS added in the system. Symbols represent means $\pm$ SD (n = 3).

すると、細胞表面に存在する粒子、細胞内に取り込まれた粒子はともに減少する傾向がみられた。細胞表面の粒子は時間の経過とともに細胞内へ取り込まれ、エンドソーム内の粒子はリソソーム中で分解されたか、もしくはリサイクリング経路により細胞外へ分泌されている可能性が示唆された。キトサン、Tween 80で表面修飾した粒子はいずれも、未修飾ナノスフェアに比べ、細胞表面に吸着している粒子量、細胞内に取り込まれた粒子量はともに増加し、特にTween 80修飾

ナノスフェアを投与した細胞で取り込み粒子量は最も増加した。また、サンプルを除去した後、細胞培養を継続すると、未修飾の場合と同様に、細胞表面に存在する粒子、細胞内に取り込まれた粒子はともに減少する傾向がみられた。またTween 80で表面修飾したナノスフェアでは、細胞表面に比べ、細胞内に取り込まれた粒子の割合が高い値を示した。

3.5 細胞分画法を用いた微粒子の細胞内挙動の解析

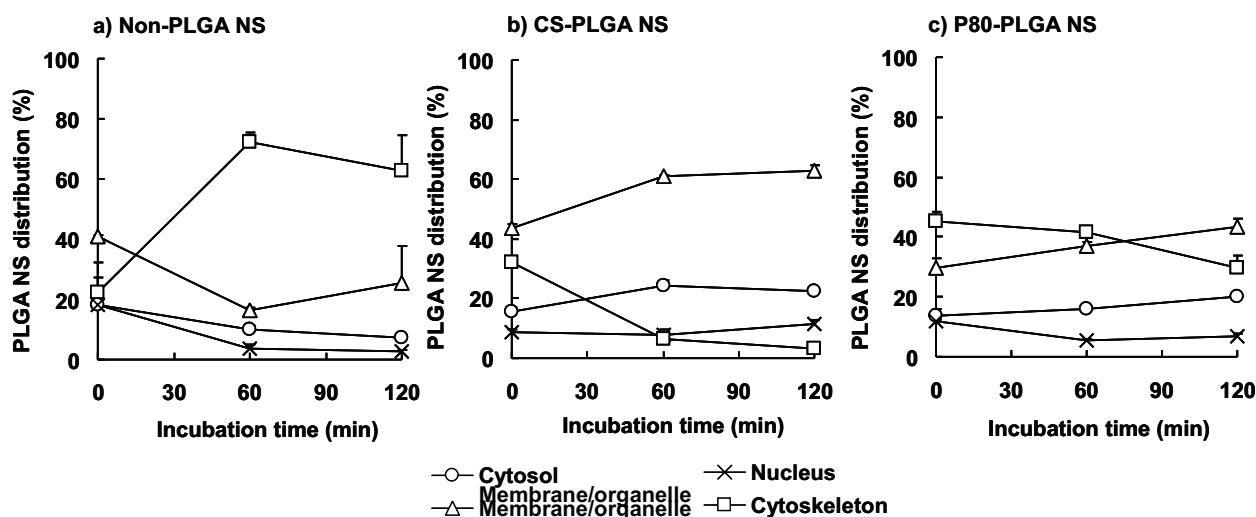


Fig.4 Time course of intracellular distribution of surface modified PLGA NS. Different surface properties for (a) Non-PLGA NS, (b) CS-PLGA NS, (c) P80-PLGA NS. A549 cells were incubated with NS suspension for 30 min, washed, and incubated with fresh medium (0 min time point). Medium was removed and cells were washed and analyzed for NS intracellular distribution at different time points (60 and 120 min). Symbols represent means $\pm$ SD (n = 3).

プロナーゼ処理を施したA549細胞を、細胞分画法を適用することにより、細胞器官を細胞質ゾル、膜・オルガネラ、核、細胞骨格の4分画に分離して粒子を定量することにより、PLGAナノスフェアの細胞内動態を経時的に評価した (Fig.4)。未修飾PLGAナノスフェアの細胞内分布は、時間の経過とともに、細胞骨格の割合が増加することがわかった。また、正に帯電しているキトサン修飾PLGAナノスフェアは、膜・オルガネラ分画に集積する傾向が見られた。これは、膜・オルガネラの負に帯電している脂質二重膜と正に荷電しているナノスフェア表面のキトサンが静電的な相互作用をしたためと考えられた。Tween 80で修飾したPLGAナノスフェアでは、未修飾やキトサン修飾粒子のように特定の分画に集積する傾向は見られなかった。以上の結果より粒子の表面特性を変化させることによって、細胞内における高分子ナノスフェアの挙動をコントロールすることが可能であることが示唆された。

今後の研究の見通し

本研究において、PLGAナノスフェアは、キトサンやTween 80で表面修飾することにより、細胞内への取り込み量が増大し、その細胞内取り込みメカニズム及び細胞内挙動は、粒子表面特性に大きく依存することが明らかとなった。カチオン性ポリマーであるキト

サンで表面修飾することにより、粒子・細胞間の静電的相互作用が働き、また、界面活性剤であるTween 80表面修飾することにより、複数のエンドサイトーシス経路が関与することにより、細胞内への取り込み量が向上すること可能性が示唆された。今後の検討としては、キトサンやTween 80のような機能の異なる2種類の表面修飾物質でコーティング (ハイブリッドコーティング) することを試み、細胞内への更なる遺伝子導入効率向上を目指していきたい。

参考文献

- 1) J. Smith, Y. Zhang, R. Niven, Toward development of a nonviral gene therapeutic, *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 26 (1997) 135-150.
- 2) Y. Kawashima, H. Yamamoto, H. Takeuchi, T. Hino, T. Niwa, Properties of a peptide containing DL-lactide/glycolide copolymer nanospheres prepared by novel emulsion solvent diffusion methods, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 45 (1998) 41-48.
- 3) K. Tahara, T. Sakai, H. Yamamoto, H. Takeuchi, Y. Kawashima, Establishing chitosan coated PLGA nanosphere platform loaded with wide variety of nucleic acid by complexation with cationic compound for gene deliver, *Int. J. Pharm.* 354 (2008) 210-216.
- 4) J. Panyam, V. Labhasetwar, Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue. *Adv Drug Deliv Rev.* 55 (2003) 329-347.

- 5) IA. Khalil, K. Kogure, H. Akita, H. Harashima, Uptake pathways and subsequent intracellular trafficking in nonviral gene delivery. *Pharmacol Rev.* 58 (2006) 32-45.
- 6) D. Eboue, R. Auger, C. Angiari, T. Le Doan, J.P. Tenu, Use of a simple fractionation method to evaluate binding, internalization and intracellular distribution of oligonucleotides in vascular smooth muscle cells. *Arch Physiol Biochem.* 111 (2003) 265-272.

発表論文

K. Tahara, H. Yamamoto, H. Takeuchi, N. Hirashima, and

Y. Kawashima. Improved cellular uptake of chitosan-modified PLGA nanospheres by A549 cells. *Int. J. Pharm.* 382 (2009) 198-204.

学会発表

- 1) 田原耕平, 山本浩充, 川島嘉明 PLGAナノスフェアの細胞内取り込みメカニズムと細胞内挙動の解析 日本薬剤学会第23年会 札幌コンベンションセンター 2008/5/20
- 2) 田原耕平, 山本浩充, 川島嘉明 薬物送達用生分解性ナノ粒子の細胞内侵入性とその安全性評価 秋期粉体工学会 幕張メッセ国際会議場 2008/10/30

ブタ冠動脈モデルを用いた生体吸収性PLGAナノ粒子 電着コーティングステントの有効性と安全性

Formulation of nanoparticle-eluting stents by a cationic electrodeposit coating technology: Efficient and safe nano-drug delivery via bioabsorbable polymeric nanoparticle-eluting stents in porcine coronary arteries

07126

研究代表者 九州大学大学院医学研究院循環器内科学

准教授 江 頭 健 輔 Kensuke Egashira

共同研究者 九州大学大学院医学研究院循環器内科学

特任講師 中 野 覚 Kaku Nakano

Background: The enthusiastic use of currently marketed drug-eluting stents presents a serious safety issue because of the associated increased risk of potentially fatal late thrombosis. Nanoparticle (NP)-mediated drug delivery systems (DDS) are poised to transform the development of innovative therapeutic devices. Therefore, we hypothesized that a bioabsorbable polymeric NP-eluting stent could provide a more safe and efficient DDS.

Methods and Results: We report the first successful formulation of an NP-eluting stent using a novel cation electrodeposit coating technology. NPs encapsulated with FITC were taken up stably and efficiently by cultured vascular smooth muscle cells. In a porcine coronary artery, FITC was observed in neointimal and medial layers until 4 weeks after implantation. The magnitudes of stent-induced injury, inflammation, endothelial recovery, and neointima formation were comparable between control and NP-eluting stent groups.

Conclusions: Therefore, this NP-eluting stent is an efficient and safe NP-mediated DDS that holds promise as a platform for innovative nano-devices targeting cardiovascular disease.

研究目的

経皮的冠動脈血行再建術は日本国内で年間15万例、世界的に年間150万例以上実施されている。その大部分8-9割はステント留置術である。通常のステント（ベアメタルステント）ではいったん拡張した血管内腔が再び狭くなり狭心症、急性心筋梗塞の再発を来す再狭窄が20-30%に生じることが問題であった。

この再狭窄の問題は免疫抑制剤シロリムスをコーティングした薬剤溶出ステントCypherや抗がん剤パクリタキセルをコーティングしたTaxusの開発成功によりほぼ解決されたかに思われた。実際、Cypherの臨床研究では再狭窄はベアメタルステントに比べ、劇的に改善することが知られている^{1, 2)}。しかし、ステントにコーティングされたこれらの薬剤はともに細胞周期の停止をターゲットとしているため、血管平滑筋細胞

だけでなく内皮細胞にも非特異的な抗増殖作用を有し、再内皮化の遅延、炎症、増殖およびフィブリン沈着の継続といった副作用、とくに晩期のステント内血栓症（Late in-Stent Thrombosis）を生ずることがVirmaniらのグループから報告されている^{3,4)}。また、BASKET-LATE（Basel Stent Cost-effectiveness Trial—Late Thrombotic Events）⁵⁾臨床試験ではCypherステント留置6から18ヶ月後の遠隔期にクロピドグレルの内服を中止した場合、心臓死、致死的心筋梗塞がベアメタルステントに比べて約3-4倍増加することが示された。

さらに、これらの薬剤をステントにコーティングするために用いられているポリマーは生体非適合性、生体非吸収性であり、体内に永久に残存する。ポリマーの残存はフィブリンの沈着、アレルギー反応、炎症の惹起、慢性化さらには晩期ステント内血栓症の発症に寄与すると考えられている³⁾。また、従来用いられてきたコーティングポリマーは脂溶性であり、脂溶性薬剤であるシロリムス、パクリタキセルなどの薬剤のコーティングには適しているが、水溶性である遺伝子や低分子化合物をコーティングするには適さない。従って、生体適合性かつ生体吸収性の薬物・遺伝子キャリアー、さらにはキャリアーのコーティングテクノロジーの開発が必要である。これらのことから現在市販されている薬剤溶出型ステントは医療機器として未完成の部分を持っている。したがって、まったく新しいテクノロジーを導入した次世代ステントの開発が強く望まれる。

近年、我々は生体吸収性、生体適合性に優れた高分子である乳酸・グリコール酸共重合体（co-poly-lactic acid/glycolic acid；PLGA）を「高分子球形晶析法（6）」によりナノ粒子化するとともに、ペプチドや遺伝子プラスミドなどを封入するカプセル化技術を開発した。PLGAは生体吸収性縫合糸の材料として30年以上臨床で使用されており、PLGAマイクロ粒子によるリユーブリン（酢酸リユーブプロレリン長期徐放型注射剤）の実績などからも生体内での安全性は保障されている。さらに、PLGAナノカプセル粒子は、ドラッグデリバリーシステム（DDS）として、薬物の酵素分解からの保護や薬物の放出制御などの通常の機能に加えて、生体膜付着性による組織滞留性の向上、それに起因する薬物の局所濃度の増大による薬物吸収の促進などの諸機能が既に示されている⁶⁾。

本研究では現行の薬物溶出ステントの臨床的問題、

技術的問題を克服するために以下の2点を目標とした：1）PLGAナノ粒子をステント表面上へ能動的にコーティングする技術の開発、2）ナノ粒子コーティングステントからのナノ粒子の血管組織、細胞へのデリバリー効率の評価。

研究成果の概要

材料と方法

水中エマルション溶媒拡散法によるFITC封入キットサン修飾PLGAナノ粒子の作製

ナノ粒子製造はホソカワミクロン株式会社との共同で行った。PLGA 2 gをアセトン20mLに溶解した後、エタノールに溶解したFITC100mgを10mL添加してポリマー溶液とした。これを40度で2 wt%のポリビニルアルコール（PVA）水溶液50mlを攪拌しつつ、4 mL/minの一定速度で滴下した。その後、アセトンとエタノールを留去して得られたPLGAナノ粒子懸濁液は遠心分離法（遠心加速度41000G）でPLGAナノ粒子の沈殿を回収し、精製水中で再懸濁させ、PLGA表面に吸着しなかった余剰PVAを除去した。ここに0.02wt%キットサン（片倉チッカリン製）水溶液50mLを添加し、1時間攪拌混合した後、-45度で凍結乾燥してFITC封入キットサン修飾PLGAナノ粒子を粉末化した。

培養ヒト冠動脈血管平滑筋細胞への取り込み

SMGM-2（プレートキットSmGM-2平滑筋細胞用増殖培地）に胎児ウシ血清を最終濃度が10%となるように添加して培養液とした。この培養液にてヒト冠動脈血管平滑筋細胞（ 1×10^5 cells/well）を、37度、5 %CO₂下で培養し、48時間後にFITC封入ナノ粒子懸濁液0.1mg/mL、0.25mg/mLおよび0.5mg/mLあるいはフリーのFITC25mg/mL（Sigma）を各ウェルあたり25uL添加した。添加後5分、15分、30分、60分、6時間および24時間後に倒立蛍光顕微鏡で観察して細胞への取り込み率を観察した。また、3次元観察を行うため、レーザー顕微鏡（オリンパス）を用いて細胞へのナノ粒子の取り込み状態を観察した。

ステントへの電着コーティング

FITC封入キットサン修飾PLGAナノ粒子（0.25wt%）懸濁液を作製し、長さ15mmステンレス製冠動脈ステ

ントをステント加工前の内径1.1mm, 外径1.3mmのパイプに通し, 陰極とした。陽極には炭素棒を配した。炭素棒が陽極, ステンレス製パイプが陰極となるように外部電源発生装置 (DC power supply, Nippon Stabilizer Co) および電流計を直列に接続し, 電流 5 mA定電圧を維持するよう電圧を調整し10分間通電した。得られたコーティングステントの表面を走査型電子顕微鏡で観察した。

溶出試験

ナノ粒子の溶出速度を測定するために試験管内溶出試験を行った。FITC封入キトサン修飾PLGAナノ粒子コーティングステント (N = 3) をTris-EDTA緩衝液に浸漬し放出されたFITC封入キトサン修飾PLGAナノ粒子の蛍光強度を経時的に測定した。

ブタ冠動脈へのFITC封入PLGAナノ粒子コーティングステントの留置

8頭のブタの冠動脈に12本のFITC封入PLGAナノ粒子コーティングステントを留置し, 7日後, 14日後, 28日後に剖検を行い, 組織内ナノ粒子の停留を確認した。全動物に対しステント留置の3日前よりバファリン330mgおよびパナルジン1日200mgを経口投与した。ステントを留置した冠動脈は10%中性緩衝ホルマリンにて固定しステントを横軸方向に分割し, 近位側はさらに縦方向に2分割して片方は新生内膜を外膜側から実体蛍光顕微鏡で観察した。もう片方はステントストラットを眼科用ピンセットで除去した後OCTコンパウンド (Tissue Tek) に包埋し凍結切片を作製した。遠位側はテクノビット8100樹脂に包埋し, 5 μ mの樹脂切片標本作製した。凍結切片はPBSで親水化した後, 水溶性封入剤 (Propidium Iodide (PI) 標識化合物配合Vectorshield) で封入し, 蛍光顕微鏡 (オリンパス) で観察した。樹脂包埋切片は乾燥後, 光学顕微鏡にて観察を行い, 炎症指数, 傷害指数をスコア化した。傷害および炎症指数は過去の報告に従い各ステントストラット毎に算出しその平均を算出した^{7,8)}。

統計解析

データはすべて平均 $\pm$ 標準誤差で示した。各データはPrism software program (GraphPad Software) を用いて解析を行った。傷害指数, 炎症指数の統計解析はノンパラメトリックMann-Whitney検定, 新生内膜

肥厚度はun-paired t検定にて行った。P値が0.05以下を統計学上の有意差とした。

結果

ナノ粒子の培養冠動脈血管平滑筋細胞への導入効率

培養ヒト冠動脈血管平滑筋細胞の蛍光色素封入ナノ粒子の取り込みを観察した。血清を加えた培養液に異なる濃度のPLGAナノ粒子 (0.1mg/mL, 0.25mg/mL および0.5mg/mL) を添加したところPLGAナノ粒子は60分以内に90%以上の細胞に取り込まれることが観察された (Fig.1)。また興味深いことに核周囲に集積している像が観察された。導入効率を経時的に観察したところ低濃度のナノ粒子であっても5分後には60%以上, 高濃度だと90%以上の細胞に取り込まれた (Fig.1)。また, 共焦点レーザー顕微鏡で三次元的に観察したところ確かに細胞内にナノ粒子が取り込まれていることを確認した (Fig.1C)。

試験管内溶出試験

実体顕微鏡および蛍光実体顕微鏡で観察したところFITC封入キトサン修飾ナノ粒子はステント表面に均一にコーティングされているのが認められた (Fig.2A)。さらに走査型電子顕微鏡によりナノ粒子コーティング後のステント表面を観察したところ, ステント表面にナノ粒子が均一にコーティングされており, 粒子の形態的異常は認められなかった (Fig.2B)。試験管内ナノ粒子溶出試験の結果, 約45%のナノ粒子が早期 (24時間以内) に放出されたがその後, 一定量が長期 (28日間) にわたり溶出されることが明らかとなった (Fig.2C)。また, 溶出したナノ粒子を含むTris-EDTA緩衝液を培養液中に加えたところ, ほとんどの細胞に短時間で取り込まれることが確認された (Data not shown)。

FITC封入ナノ粒子コーティングステントのブタ冠動脈留置後のナノ粒子の血管壁への導入評価

実体顕微鏡を用いて新生内膜を外膜側から実体蛍光顕微鏡で観察したところステント周囲に強い蛍光が認められた。一方, ステント留置部位末梢には蛍光はまったく認められなかった (Fig.3A)。7日目にはステントストラット周囲に集積したフィブリンおよび中膜に蛍光が認められ, 14日後, 28日後のステントストラット周囲に強い蛍光が認められたほか, 内膜直下, 中

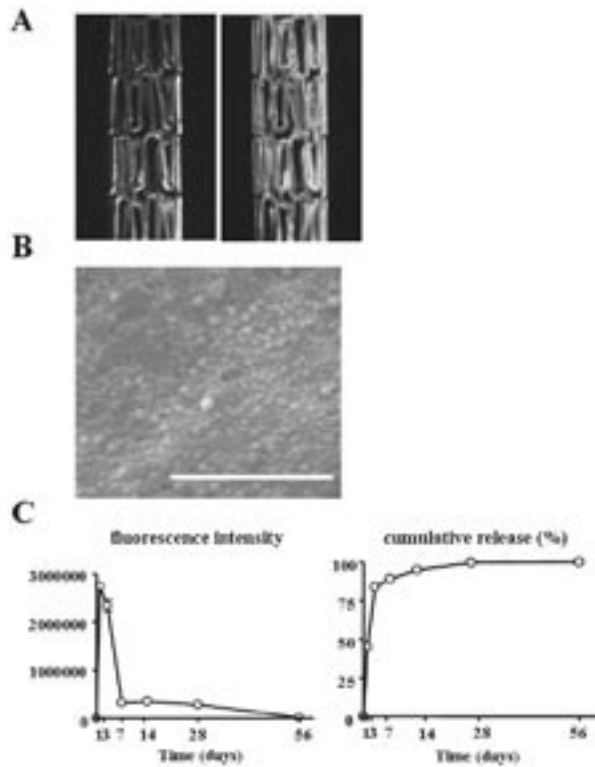


Fig.1 培養平滑筋細胞へのナノ粒子の取り込み
FITC封入ナノ粒子0.1mg/mL, 0.25mg/mLおよび0.5mg/mLあるいはフリーのFITC25mg/mL (Sigma) を各ウェルあたり25μL添加した。**A)** 6時間後の細胞への取り込みを観察したところ、90%以上の細胞にナノ粒子が取り込まれているのが認められた。また、ナノ粒子は核周囲に局在しているのが観察された。Bar = 200 μm。緑：FITC, 赤：PIで標識された核。**B)** 経時的に取り込み率を確認したところきわめて短時間5分以内に60%から90%の細胞にナノ粒子が取り込まれた。**C)** レーザー共焦点顕微鏡で三次元的に観察したところナノ粒子は細胞表面ではなく細胞内に取り込まれているのが認められた。Bar = 200 μm。緑：FITC, 赤：PIで標識された核。

膜にもナノ粒子に起因する蛍光が認められた (**Fig.3B**)。28日後の炎症指数はベアメタルステント、ナノ粒子コーティングステントでそれぞれ 1.53 ± 0.09 , 1.58 ± 0.16 であり、傷害指数は 1.84 ± 0.06 , 1.81 ± 0.03 でありいずれも2群間に差は認められなかった。また、新生内膜の肥厚度はベアメタルステント、FITC封入PLGAナノ粒子コーティングステントでそれぞれ 0.27 ± 0.10 , 0.32 ± 0.08 mm であり同程度であった (**Fig.4**)。

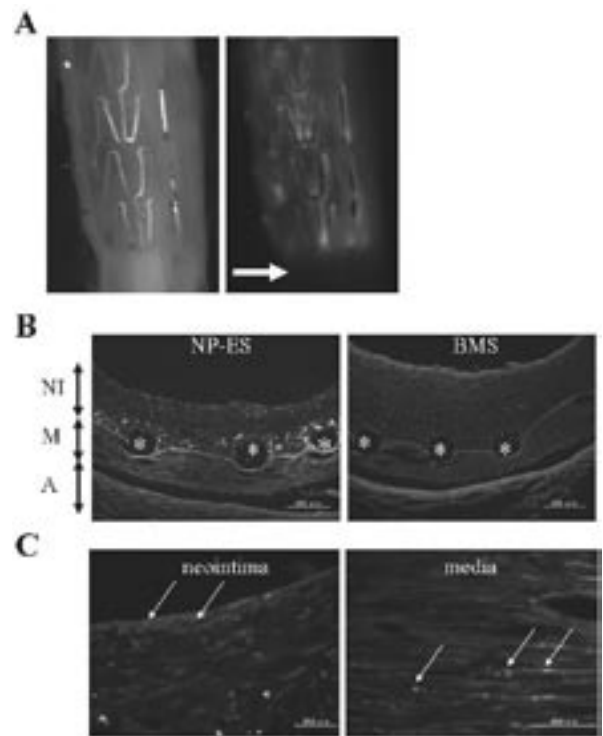


Fig.2 ナノ粒子のステントへのコーティングと試験管内リリース試験。

A) 実体顕微鏡像および走査型電子顕微鏡像。実体顕微鏡で観察するとステント全体に均一にFITC封入ナノ粒子がステント全体に均一にコーティングされている。電子顕微鏡で観察するとナノ粒子が形態を保ってステント表面にコーティングされているのが認められる。左：明視野像，中央：蛍光像，右：電子顕微鏡像。

B) コーティング後のステント表面の走査型電子顕微鏡像。ナノ粒子が形態を保ってステント表面にコーティングされている。

C) 溶出試験の結果。ナノ粒子は初期バースト後、ゆっくりと均一な速度で溶出する。

考察

我々はFITC封入PLGAナノ粒子を作製し、このナノ粒子を均一にステント表面にカチオン電着コーティングする技術を開発した。ステントコーティングのプロセスにおいてナノ粒子の形態と機能は温存されていた。培養ヒト冠動脈平滑筋細胞およびブタ冠動脈モデルを用いて、ステント表面から放出されたナノ粒子が極めて高率に血管壁細胞に導入され、しかも長時間停留することを明らかにした。今後、血管保護作用を有する薬剤封入ナノ粒子コーティングステントの効果を

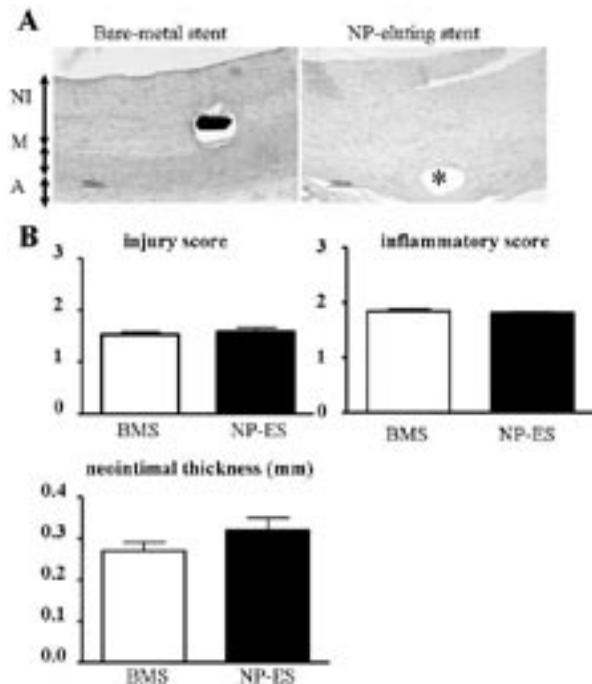


Fig.3 ステンツにコーティングしたナノ粒子は血管壁に長期間にわたり取り込まれる

FITC封入ナノ粒子コーティングステンツ留置後14日の血管壁へのナノ粒子の取り込み。A) 実体顕微鏡で観察するとステンツ留置血管は再内皮化されており、うっすらとステンツが組織を通じて観察される (左パネル)。蛍光を当てるとステンツストラツツ周囲に強い蛍光が認められるのに対しステンツ留置していない血管にはまったく認められない (矢印、右パネル)。B) 凍結切片を作製し血管の横断面を観察するとステンツストラツツ (*) 周囲に強い蛍光が認められた (左パネル)。一方、ベアメタルステンツを留置した血管では自家蛍光である弾性板以外蛍光は認められなかった (右)。Bar = 200 μ m。緑; FITC, 赤; PIで標識された核。C) 血管横断面の強拡大像。内皮直下 (左), 中膜組織 (右パネル) にもナノ粒子が観察された。Bar = 50 μ m。緑; FITC, 赤; PIで標識された核。NI; 新生内膜, M; 中膜, A; 外膜。

明らかにし、さらに、再狭窄治療のみならず急性心筋梗塞や脳卒中を引き起こす不安定化プラークに対する有効性を評価していく予定である。

ステンツ留置後に生ずる新生内膜の平滑筋細胞の遊走・増殖は留置後7-14日後より始まることが知られており、従来のコーティング技術では治療標的の発現に一致した治療因子の局所送達は困難と考えられてきた。本研究により、ステンツ留置後28日においてもコーティングステンツを介してFITCを新生内膜および

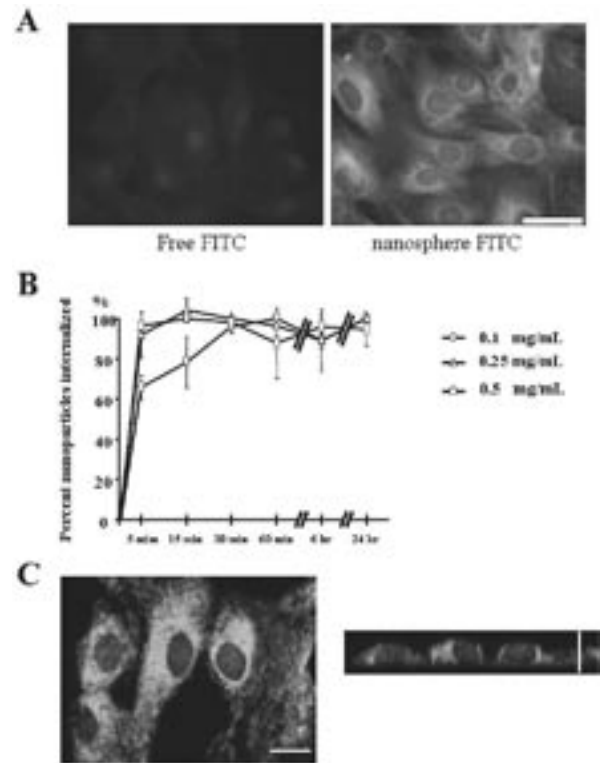


Fig.4 A) ステンツ留置28日後のHE染色像。ベアメタルステンツ (左), ナノ粒子コーティングステンツ (右)。Bar = 100 μ m。B) 傷害指数, 炎症指数および新生内膜肥厚度。各値は平均 $\pm$ 標準誤差。いずれも二群間で差は認められなかった。BMS; ベアメタルステンツ, NP-ES; ナノ粒子溶出ステンツ。NI; 新生内膜, M; 中膜, A; 外膜。

中膜平滑筋細胞内へ送達できることが明らかになった。この革新的なコーティング技術によってナノ粒子の細胞内分解時間の制御, 多層・多剤コーティングなどの可能性があり, 本成果の臨床的意義はきわめて大きい。

本基礎研究の成果を臨床応用へと推進していくにはまだいくつもの壁を乗り越えていく必要がある。第一に製造管理及び品質管理規則 (GMP) を遵守しナノ粒子の製造, コーティング, 最終的に使用されるデバイスを製造していく必要がある。第二にGLPに沿った前臨床試験を行い安全性, 有効性の確認のみならず, 物理学的特性, 化学的特性を明らかにしていく必要がある。さらには少数の患者による臨床治験など莫大な労力と研究開発費が必要である。それらの障壁を乗り越えるため, 産・官・学が一体となり, 日本国発のナノテックドラッグデリバリーシステム (DDS) ステンツの開発を進めていく必要があるだろう。

本稿を終えるにあたり、本研究をご支援いただいた財団法人ホソカワ粉体工学振興財団に深謝申し上げます。

〔参考文献〕

- 1) Babapulle MN, Eisenberg MJ. Coated stents for the prevention of restenosis: Part I. Circulation 2002; 106: 2734-40.
- 2) Babapulle MN, Eisenberg MJ. Coated stents for the prevention of restenosis: Part II. Circulation 2002; 106: 2859-66.
- 3) Virmani R, Guagliumi G, Farb A, et al. Localized hypersensitivity and late coronary thrombosis secondary to a sirolimus-eluting stent: should we be cautious? Circulation 2004; 109: 701-5.
- 4) Joner M, Finn AV, Farb A, et al. Pathology of drug-eluting stents in humans: delayed healing and late thrombotic risk. J Am Coll Cardiol 2006; 48: 193-202.
- 5) Pfisterer M. Late clinical events after clopidogrel discontinuation may limit the benefit of drug-eluting stent: an observation study of drug-eluting versus bare metal stents. Journal of the American College of Cardiology 2006; 48: 2584-2591.
- 6) Kawashima Y, Yamamoto H, Takeuchi H, Hino T, Niwa T. Properties of a peptide containing DL-lactide/glycolide copolymer nanospheres prepared by novel emulsion solvent diffusion methods. Eur J Pharm Biopharm 1998; 45: 41-8.
- 7) Schwartz RS, Huber KC, Murphy JG, et al. Restenosis and the proportional neointimal response to coronary artery injury: results in a porcine model. J Am Coll Cardiol 1992; 19: 267-74.
- 8) Kornowski R, Hong MK, Tio FO, Bramwell O, Wu H, Leon MB. In-stent restenosis: contributions of inflammatory responses and arterial injury to

neointimal hyperplasia. J Am Coll Cardiol 1998; 31: 224-30.

原著論文

Nakano K, Egashira K, Masuda S, Funakoshi K, Zhao G, Kimura S, Matoba T, Sueishi K, Endo Y, Kawashima Y, Hara K, Tsujimoto H, Tominaga R, Sunagawa K: Formulation of nanoparticle-eluting stents by a cationic electrodeposit coating technology: Efficient and safe nano-drug delivery via bioabsorbable polymeric nanoparticle-eluting stents in porcine coronary arteries. J Am Coll Cardiol: Cardiovascular Intervention. 2009; 2(4): 277-283.

国内学会発表

第40回日本動脈硬化学会総会・学術集会（平成20年7月10日，茨城）江頭健輔：生体吸収性ナノDDSステントによる革新的血管内ナノ医療の創製（Featured Session）.
第10回NTT西日本産業保健研究会（平成20年7月17日，福岡）江頭健輔：未来を拓く心血管ナノ医療 生体吸収性ナノDDSステントによる革新的低侵襲血管内ナノ医療の創製など（特別講演）.

国際学会発表等

The 2nd Oriental Congress of Cardiology (May 30, 2008, Shanghai) Egashira K: Drug-eluting stents: where are we and where we are going? (Special lecture)
The Annual Scientific Meeting of Taiwan Society of Lipids and Atherosclerosis 2008 and The 8th Taipei International Vascular Molecular Biology Symposium (Sep 20, 2008, Taipei) Egashira K: Impact of Nanotechnology on Innovation of Cardiovascular Medicine (Special Lecture).

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

Study of nano and micron structure control of the materials by
novel-free ink-jet printing

08119

研究代表者 岐阜県セラミックス研究所 研究開発部長 横 山 久 範 Hisanori Yokoyama
共同研究者 大阪大学接合科学研究所 教授 内 藤 牧 男 Makio Naito

Optimization of slurry for nozzle-free ink-jet forming was investigated. 10mass% aqueous slurry of colloidal silica was prepared, and the effect of the slurry characters on the droplet formation process and the printed characters was examined. Surface tension and apparent viscosity of the slurries had the influence on the droplet formation and the printed dot diameter, and the dot diameter decreased as the viscosity increases. Using the slurry with the phosphor powder (mean particle size: 1.8 μ m), the clear pattern was obtained by nozzle-free ink-jet forming.

研究目的

インクジェット印刷は、装置がシンプルで多色化が容易なため、低価格のプリンターとしてパーソナル分野に普及してきた。特に、プリンターの高精細化・高速化とデジタルカメラやインターネットなどデジタルメディアの普及により、カラー写真や年賀状などのプリンターとして広く利用されるに至っている。インクジェット印刷の特徴は、コンピュータ制御による迅速な印刷が可能、必要な部分のみを印刷し無駄がない、大面積化が可能、非接触印刷などであり、大型看板、オンデマンド捺染、段ボールや缶などへのマーキングなどの産業分野での応用も進んでいる。近年ではマスクングや真空蒸着などの複雑な工程を必要としないため、半導体やディスプレイ分野への展開も進んでいる。

これらの印刷の吐出方法としては、主にピエゾ方式とサーマル方式が使用されている¹⁾。ピエゾ方式はノズル中のピエゾ素子の圧電変化を利用した吐出方法

であり、サーマル方式は気泡（バブル）による体積変化を利用した吐出方法である。これらの吐出方法により、無機粉体スラリーを直接印刷し、様々な機能材のパターン・薄膜形成などが報告されている。しかし、これらの方法は10~50 μ mのノズル径から低粘性のスラリーを吐出させる方法であるため、顔料などの粉体を含むスラリーの場合、ノズル部やインク経路での粉体沈積によりノズル詰まりが発生することから、使用する粉体の粒子径は100nm以下に限定される²⁾。特に、比重の大きな無機粉体によるスラリーを用いた場合、沈降や凝集によりノズル詰まりが発生する可能性が高くなり、安定した吐出が課題となっている。

一方、ノズルを有しないインクジェット方法として超音波音響法がある^{3, 4)}。本方式は、超音波を集光させ集光部からスラリーを吐出させる方式でノズルフリーなインクジェット方式であるため、微小ノズルによる課題を克服できる技術として期待される。しかし、本方式による吐出試験は極めて少なく、最適なスラリー

一特性等が不明である。そこで、スラリー特性が吐出特性や描画特性に及ぼす影響について基礎的な検討を行った。さらに、ミクロンサイズの蛍光体粉体を利用し、ノズルフリーインクジェットによりパターン印刷を試みた。

研究成果の概要

1. 実験方法

スラリーにはコロイダルシリカスラリーZL（日産化学製：固形分20mass%）をイオン交換水で10mass%に希釈したスラリーを用いた。スラリーの粘度調整は、2mass%CMC水溶液を加えることにより調製し、スラリーの表面張力低減は湿潤剤SNウェット363（サンノブコ製）を添加した。Table.1に各スラリーの調製条

件を示す。スラリー特性として見掛け粘度を回転粘度計（Mars II：HAKKE製）によりC60/1コーンプレートローターを用いて温度20℃にて測定した。その際、ずり速度を 10s^{-1} から 1000s^{-1} の範囲で7点を選択し、各ずり速度での1分経過後の見掛け粘度を値として用いた。また、表面張力を表面張力計（ESB-V：協和科学製）にてウェルヘルミー法により測定した。

インクジェット装置には超音波音響法によるノズルフリーインクジェット装置ナノパレード（ホソカワミクロン製）により吐出試験を行った。Fig.1に装置及び吐出部の写真を、Fig.2に吐出の概念図を示す。本吐出方法は、音響波レンズ付きの集光式超音波発振子により超音波を集束させ、集束中心部から液滴を発生させ、基板上にインクジェット成形を行う方法である。当初、Fig.2(A)に示すように集束中の容器全体にスラリーを取り吐出試験を行った結果、スラリー濃度が高

Table.1 Slurry condition and slurry characteristics.

No.	Slurry concent. /mass%	Amount of 2%CMC /mass%	Amount of agent /mass%	Apparent viscosity /mPa·s (shear rate:100 $\cdot$ s)	Surface tension /mN/m
10A	10	0.0	0.05	1.4	59.9
10B	10	0.0	0.1	1.4	36.9
10C	10	0.0	0.15	1.6	32.7
10D	10	5.0	0.15	6.3	33.3
10E	10	6.0	0.15	9.5	32.4
10F	10	10.0	0.15	21.7	33.5

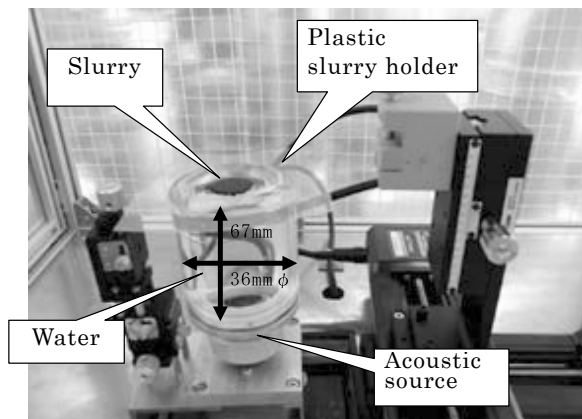


Fig.1 Photograph of delivery part of nozzle-free ink-jet forming system.

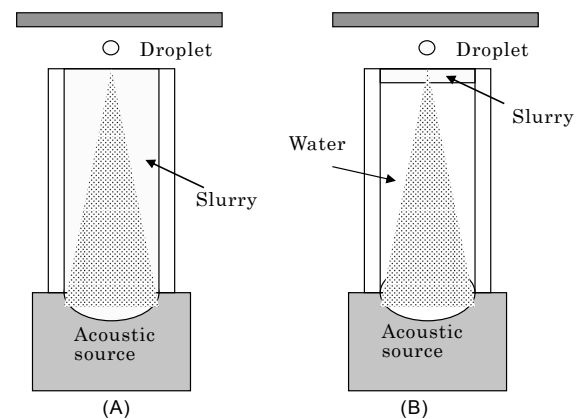


Fig.2 Schematic diagram of nozzle-free ink-jet forming system.

くなると超音波がスラリー中に拡散して吐出することができなかった。そのため、Fig.2(B)に示すように集束する部分は超音波吸収の少ない水とし、液滴が吐出する集束中心部のみにスラリーを分取する方式とした。吐出状態を観察するため、ハイスピードカメラ(EX-F1:カシオ計算機製)により1/300秒間隔でビデオ撮影を行った。吐出はスラリー面から30mm離れたインクジェット印刷用OHPフィルム及びガラス基板上にドットパターンを描画した。その際、同じ条件で場所を変えて5回吐出させ、描画されたドットの直径の平均値を求める方法により、吐出状態や描画パターンを評価した。超音波発信子には10.449MHz素子を用い、照射時間150~200msに変えて吐出試験を実施した。吐出したドットの直径はマイクロスコープ(VCR-FRM50LZ:オムロン製)により計測した。

ノズルフリーインクジェットの最大の特徴は、小さな径のノズルによるノズル詰まりの発生がないことである。そのため、本方式を用いることで、ノズルを有するインクジェットでは吐出不可能な大きな粒子径の粉体スラリーの吐出の可能性がある。そこで、蛍光粉体によりスラリー調製を行い、ノズルフリーインクジェット法によってパターンニングを試みた。用いた蛍光粉体は残光性のある蛍光粉体Green: NP-2830-01(日亜化学製)であり、溶媒にブタノールを使用し、スラリー濃度45mass%, 直径2mmのジルコニア製玉石を用いて3日間ボールミル混合・粉碎を行った。粉碎後の蛍光粉体の平均粒子径は約 $1.8\mu\text{m}$ であり、一部 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子の存在が確認された。本スラリーを7.5mass%に希釈し吐出試験に用いたことで、ブタノールを溶媒として使用した理由は、蛍光粉体は耐水性が低く、ボールミル混合・粉碎により粘性変化や溶解が予想されるためである。

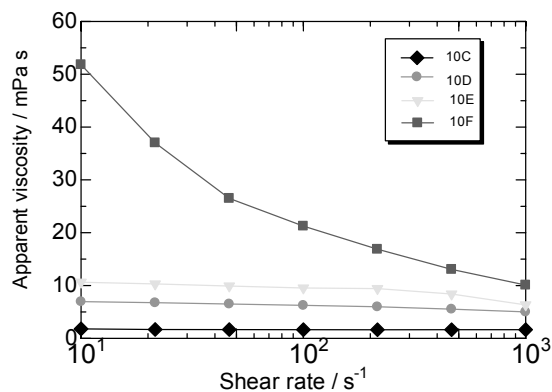


Fig.3 Shear stress and shear rate for colloidal silica slurries.

2. 実験結果及び考察

Table.1に使用したスラリーのスラリー特性を示す。また、Fig.3にシリカスラリーのずり速度と見掛け粘度の関係を示す。スラリー10A, 10B, 10Cを比較すると、湿潤剤添加量の増加により表面張力が低下した。一般に使用されているインクジェット用インクの表面張力は20~60mN/mであり¹⁾、いずれのスラリーもその範囲内であった。特に、湿潤剤を0.1mass%以上添加することで、表面張力は40mN/m以下と小さくなった。一方、CMC水溶液の添加によりスラリー粘度は増加した。Fig.3のずり速度と粘度の関係からCMC水溶液添加量が6 mass%以下のスラリーはほぼニュートン流動を示したが、CMC水溶液を10mass%添加したスラリー10Fは擬塑性流動を示し、粘度も高い値となった。一般的なインクジェット用インクの粘度は数 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ~10 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 前後の非常に低粘度スラリーが使用され、これらのスラリーはニュートン流動を示す場合が多い^{2, 5)}。本実験に使用したスラリーもスラリー10F以外は全て10 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下でニュートン流動であり、インクジェット用スラリーに適合したスラリーと考える。

Table.2に表面張力の異なる2種類のスラリーを用いて超音波照射時間200msでOHPフィルム上に描画したドット直径について、サンプル点数は5点であるが平均値及び標準偏差を示す。表面張力の小さなスラリー10Cはスラリー10Aに比べ、大きなドット直径となった。鈴木らはサーマル方式インクジェットノズルを用いて表面張力50~78mN/mの液体の吐出試験を評価し、表面張力が大きく低粘度なインクほど吐出速度が増加するとともに、吐出速度が速いほどドット直径が大きくなると報告している⁵⁾。この結果ではインクの表面張力だけでなく粘度の影響もあるため、Table.2に示す結果とは逆な傾向であった。一方、表面張力が極めて低い液体では主液滴が吐出した後形成される2次的な微小液滴(サテライト)の発生する割合が高くなることが指摘されている⁵⁾。そこでハイスピードカメラを用いて吐出状態を観察した。その結果、表面張力が低く照射出力が大きな場合、サテライトの発生

Table.2 Printed dot diameter of slurry 10A and 10C.

Slurry No.	Dot diameter/ mm	Standard deviation
10A	2.30	0.17
10C	2.55	0.14

が認められた。また、低表面張力のスラリー10Cでは、液面からの液滴の切れが良く、液滴が垂直に高くまで吐出している様子が観察されたことから、表面張力が小さなスラリーの方が液面からの液滴の切れが良好であり、その結果Table.2に示したようにドット直径が大きくなったものと考えられる。また、スラリー10Cの方が形成された液滴がより高くまで吐出できることもわかった。Fig.4にスラリー10Cの吐出状態の1/300s毎の連続写真を示す。液面が下部より山状に盛り上がった後、液滴が形成されることが確認できる。

Fig.5にスラリーの見掛け粘度（ずり速度 100s^{-1} ）と超音波照射時間180msでOHPフィルム上に描画したドットパターンの直径の関係を示す。ドット直径はスラリー粘度が高くなるほど小さくなった。サーマル方式のインクジェットにおいて、インク粘度が高くなるほど吐出速度及び吐出体積が減少する^{1, 5)}。また、インク粘度や吐出速度等より求めたレイノルズ数と紙に印刷したドット径の関係では、レイノルズ数が高くなるほどドット径が大きくなると報告されている⁵⁾。レイノルズ数は吐出速度に比例しインク粘度に反比例することから、低粘度インクほどドット直径が大きくなる

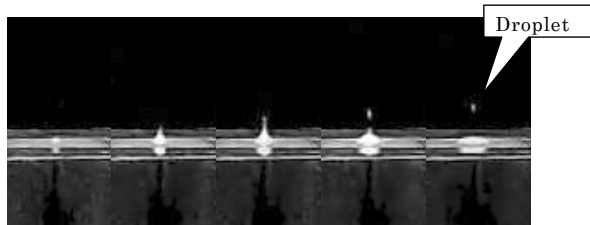


Fig.4 Photographs of droplet formation process by nozzle-free ink jet forming (slurry 10C).

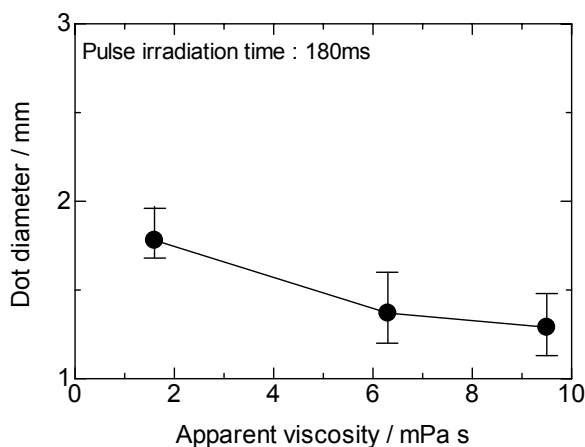


Fig.5 Relationship of apparent viscosity (shear rate: 100s^{-1}) of slurry and printed dot diameter.

と考えられる。ノズルフリーインクジェットにおいても、低粘度スラリーほどドット直径が大きくなっており、従来の吐出方法と同様に粘度が増加するほど、吐出体積が減少してドット直径が小さくなったと考える。一方、スラリー粘度が最も高くなったスラリー10Fは、スラリー表面が上部に盛り上がるものの、液滴を形成するに至らなかった。ノズルフリーインクジェットでは、 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下の液体の吐出が確認されている¹⁷⁾。しかし、スラリー10FはFig.1に示すように擬塑性流動であり、ずり速度 10s^{-1} では粘度 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上の粘度を有している。擬塑性流動の場合、短時間のパルス照射では急な液滴の形成が困難であると考えられる。このことから、ノズルフリーインクジェットにおいてもニュートン流動のスラリーを使用することが望ましいと思われる。

通常のノズルを有するインクジェットではノズル詰まりが発生するため、粒子径の大きな粉体スラリーを使用することが困難である。一方、ノズルレスインクジェットはノズル詰まりの課題がないため、こうしたスラリーの利用技術として期待される。そこで、平均粒子径 $1.8\mu\text{m}$ の蛍光粉体をスラリーとしてノズルレスインクジェットのパターン印刷を試みた。調製した蛍光粉体スラリーの表面張力は 28.1mN/m であり、溶媒にブタノールを使用したためコロイダルシリカスラリーに比べ表面張力が低くなった。一方、ずり速度 100s^{-1} における見掛け粘度は $13.7\text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、レオロジ的にはほぼニュートン流動を示した。

蛍光粉体スラリーを用いてノズルフリーインクジェットによりアルミナ基板上にドットパターンを描画した。この時、より微細なパターンを描くため、アルミナ基板に撥水処理を施した。一定間隔に描画したドットパターンのブラックライト投光時の写真をFig.6に

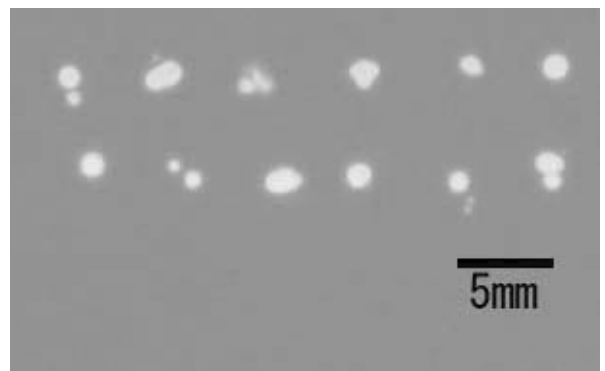


Fig.6 Photograph of printed pattern of phosphor slurry by nozzle-free ink-jet forming.

示す。液面と基板との距離が30mmと長いことや、液滴を下から上に吐出させるため重力の影響を受けることにより、一定間隔に描画したドットのパターンの安定性には問題があった。また、一部のパターンでは大きな液滴と小さな液滴による2ドットのパターンが確認される。小さな液滴はサテライトによるドットと考えられ、吐出時のサテライトの存在が確認された。ここで興味深いことは、平均粒子径 $1.8\mu\text{m}$ の蛍光粉体スラリーによる吐出が可能であったことである。このようなスラリーは、従来のインクジェットではスラリー粘度が低く沈降が速いため、ノズル詰まりを発生させる恐れがある。特に、無機粉体は比重が大きいため、その傾向が顕著である。今回、ノズルフリーのインクジェット方式を用いることにより、ミクロンサイズの粉体を吐出させることが可能であった。

今後の研究の見通し

今回ノズルフリーインクジェット用スラリーの基礎的試験を行い、粘性や表面張力などの影響を調べた。その結果、現状の方法では通常のインクジェット用スラリーと同等の特性が必要であることがわかった。一方、通常のインクジェットでは使用が困難な粗粒を含むスラリーの吐出が可能であった。今後、ノズルレスインクジェットを普及されるためには、こうした粗粒子を含むスラリーや高粘性スラリーの安定した吐出方

法を検討することが必要である。また、超音波発の周波数や出力の制御による微細液滴の形成方法が望まれる。

参考文献

- 1) 甘利武司監修, “インクジェットプリンター技術と材料”, シーエムシー出版 pp.1-9, pp.72-110, pp.201-213 (1998).
- 2) Yasui, K.: “Pigments Dispersion Technology for Ink Jet Printing Pigments Ink”, *J. Imaging Soc. Japan*, **38**, 195-202 (1999).
- 3) 内藤牧男, 阿部浩也: “ノズルなしのインクジェット成形システム” 超音波テクノ, **16**, 46 (2004).
- 4) Elrod, S. A., B. Hadimioglu, B. T. Khuri-Tabub, E. G. Rawson, E. Richley, N. N. Mansour and T. S. Lundgen: “Nozzleless droplet formation with focused acoustic beams”, *J. Appl. Phys.* **65**, 3441 (1989).
- 5) Suzuki, K. and T. Amari: “Dynamics of Jet Printing (1) Ink Droplet Formation and Physical Properties of Jet Ink”, *J. Jpn. Soc. Color Mater.*, **70**, 291-299 (1997).

論文発表

Yokoyama, H., Tsuge, E., Obata, S., Kamai, M., Abe, H. and Naito, M., *J. Soc., Powder Tech. Japan*, **46**, 13-19 (2009).

3-2 研究者育成のための 助成成果報告

ペロブスカイト型酸化物を用いた非対称型酸素分離膜の開発

07501

助 成 対 象 者 渡 邊 賢

九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻 博士課程後期2年

研 究 指 導 者 島ノ江 憲 剛

九州大学大学院総合理工学研究院 教 授

成果の概要

混合導電体は、酸化物イオンとホール（電子）の両方が移動可能であり、高温において酸素分圧差のみを駆動力とした酸素分離膜としての応用が期待される。しかし、高い酸素透過特性を示すコバルトをベースとしたペロブスカイト型酸化物は、コバルトの価格が高価であり、更に耐還元性が低い、作動温度が高温域（900～1000℃）に限られるといった問題から実用化には至っていない。

これまでに、筆者らはBa-Fe系ペロブスカイト型酸化物が比較的高い酸素透過速度を示すことを見出している。しかし、その酸素透過速度は930℃において $1.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 程度であり、実用化に必要とされる $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ に達していない。そこで、本研究では図1に示す非対称構造を用いて、数十 μm まで薄膜化した分離膜を多孔質支持体上へ形成することで、更なる

酸素透過速度の向上と作動温度の低温化を目的とした。

本研究に用いる $\text{Ba}_{0.95} \text{La}_{0.05} \text{FeO}_3$ 多孔質支持体は、シュウ酸塩法により作製した。未焼結支持体上に $\text{Ba}_{0.95} \text{La}_{0.05} \text{FeO}_3$ を分散したエタノール溶液（ $\text{Ba}_{0.95} \text{La}_{0.05} \text{FeO}_3$ 濃度：10wt.%）を0.6mlコートし、1175℃で焼結し、多孔質支持体上に、 $\text{Ba}_{0.95} \text{La}_{0.05} \text{FeO}_3$ 緻密膜を作製した。作製した非対称型分離膜の断面SEM観察から、約45 μm の緻密膜が多孔質支持体上に形成されていることが確認された。

次に、酸素透過速度の温度依存性を評価した。結果を図2に示す。作製した非対称型酸素分離膜の酸素透過速度は、いずれの温度域においても膜厚1mmのバルク体の酸素透過速度よりも高い値であった。特に、中高温域における酸素透過速度は、600～750℃で $2.5 \sim 3.65 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ と、既存の報告と比較すると非常に高い値を示した。しかし、いずれの値も予想値（1.0mmの約22倍）を下回っていた。このことから、 $\text{Ba}_{0.95} \text{La}_{0.05} \text{FeO}_3$ からなる非対称型酸素分離膜における酸素透過は、バルク拡散と表面反応の混合律速であることが示唆された。

実用化の際、原料空気の加圧が検討されているため、非対称型酸素分離膜の供給酸素分圧依存性の評価を行った。図3からわかるように供給酸素分圧の増加に伴い、酸素透過速度が飛躍的に増加している。これらの曲線をもちいて10気圧の空気からの酸素透過速度を計算したところ、930℃では $24 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ と実用化

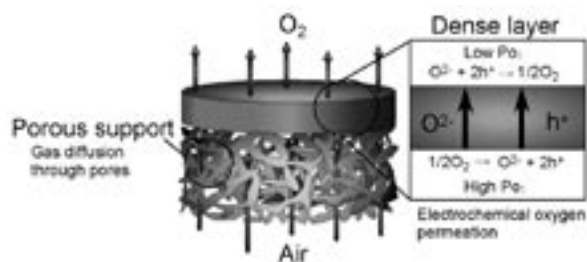


図1 非対称型酸素分離膜の模式図

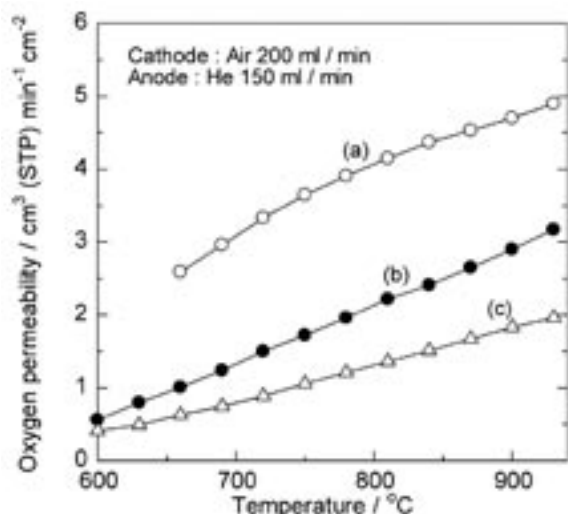


図2 酸素透過速度の温度依存性 ((a) 本研究で作製したBLF非対称型分離膜, (b) 膜厚0.5, (c) 1.0 mmディスク)

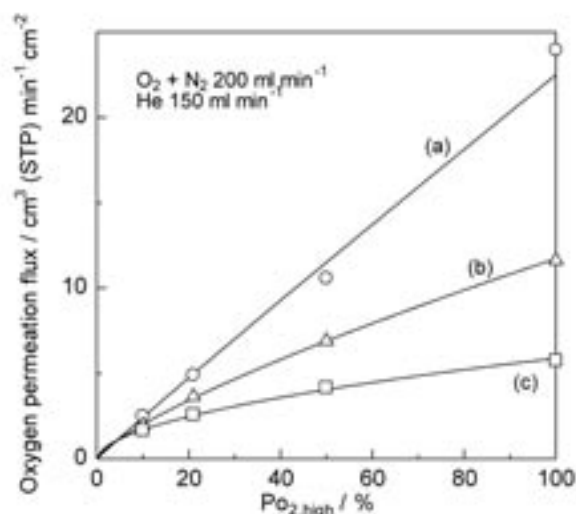


図3 本研究で作製したBLF非対称型分離膜の (a) 930, (b) 750, (c) 640℃における酸素透過速度の供給酸素濃度依存性

に必要とされる値を十分に満たす値が見込まれた。また、中高温域である750℃でも $8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ と実用化レベルに迫る値が見込まれた。

これらの結果から、今回作製した $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ からなる非対称型酸素分離膜は、圧縮空気を使用することで中高温域においても実用化の可能性を示すことができた。また、更なる薄膜化、あるいは表面反応を改善することで、更なる作動温度の低温化が期待される。

学会発表

- 1) K.Watanabe, M. Yuasa, T. Kida, K.Shimano, Y.Teraoka, N.Yamazoe, "High oxygen permeation through mixed conducting $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-6}$ -based asymmetric membrane" *Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, Honolulu, Hawaii, October, 2008*.
- 2) 山崎敦義, 渡邊 賢, 湯浅雅賀, 木田徹也, 島ノ江憲剛, 山添 昇, 「Ba-Fe系ペロブスカイト型酸化物混合導電体の酸素透過特性」, 2008年日本化学会西日本大会, 長崎大学, 2008年11月.

- 3) 渡邊 賢, 湯浅雅賀, 木田徹也, 島ノ江憲剛, 寺岡靖剛, 山添 昇, 「Ba-Fe系ペロブスカイト型酸化物を用いた積層構造酸素分離膜の検討」, 電気化学会第75回春季大会, 山梨大学, 2008年3月.

投稿論文

- 1) K. Watanabe, D. Takauchi, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimano, Y. Teraoka, N. Yamazoe, "Oxygen permeation properties of Co-free perovskite-type oxide membranes based on $\text{BaFe}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_{3-6}$ " *J. Electrochem. Soc.*, In press (2009).
- 2) K. Watanabe, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimano, Y. Teraoka, N. Yamazoe, "Oxygen permeation of the dense/porous asymmetric membrane using $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_{3-6}$ - $\text{BaFe}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_{3-6}$ system" *Chem. Lett.*, 38, 94-95 (2009).
- 3) K. Watanabe, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimano, Y. Teraoka, N. Yamazoe, "Dense/porous asymmetric-structured oxygen permeable membranes based on $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ perovskite-type oxide" *Chem. Mater.*, 20, 6965-6973 (2008).

粒子表面不均一核生成現象に関する基礎的研究

08501

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2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

一層安全，便利，豊かで質の高い社会を実現するには非常に高度な機能を有する材料が必要である。このような高機能性粉体材料を創出するにおいては，粉体材料の構成単位となる個々の粉体粒子の高機能化あるいは多機能化が必要で，多くの化学組成を合目的に構造化した複合粒子の設計とその調整法が重要である。とくに，代表的な複合粒子である被覆型複合粒子の調整では，多くの化学成分が粒子表面に適切に分布した粒子構造を精緻に制御することが極めて大切である。

このような複合粒子の開発や設計には経験的・実験的方法に加えて，計算科学を利用した定量性の高い方法が求められている。また，特定の性質を有する微粒子で母粒子表面を被覆するには，その析出機構を十分に理解し，微粒子の析出挙動を任意に制御できるプロセス技術の開発が重要である。しかし，この粒子表面における結晶析出機構は大変複雑である。いわゆる不均一結晶核は結晶，溶液，母粒子固体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，同じ結晶と母粒子固体表面の組み合わせでもプロセス条件によって3者間の相互作用力の釣り合いにより，析出結晶と母粒子固体表面との親和性が決定し，析出結晶形態や被覆状態が多様に変化する。そのため，現在では目的の被覆粒子構造を得る

には多くの経験的・実験的試行を要している。これは晶析法を用いた粒子複合法が，原子分子レベルにおける不均一核発生を基本とするビルドアッププロセスであり，その発生機構が十分に理解されていないからである。これを解決するには，原子・分子レベルでの不均一核発生機構を解明し，それに基づく複合化設計と複合化操作法を確立しなければならない。

そこで本研究では，まず分子動力学（MD）シミュレーション，熱分析，原子間力顕微鏡（AFM）を用いた新しい解析方法によって不均一核発生機構の微視的解明を試みた。つづいて，任意の固体表面を微粒子で被覆するための新規親和性評価システムを構築し，それをもとに種々の特性を有する固-液界面を利用した機能性被覆微粒子創製プロセスの開発を行なった。

発表論文

- 1) Shinya Yamanaka, Nobuhiro Ito, Atsuko Shimosaka, Yoshiyuki Shirakawa and Jusuke Hidaka, "AFM Investigation for the Initial Growth Processes of Calcium Carbonate on Hydrophilic and Hydrophobic Substrate", *Cryst. Growth&Des.*, **9**(7), 3245-3250 (2009).
- 2) Shinya Yamanaka, Atsuko Shimosaka, Yoshiyuki Shirakawa and Jusuke Hidaka, "Molecular Dynamics Simulations of the Formation for NaCl Cluster at the Interface between the Supersaturated Solution and

the Substrate", *J. Nanoparticle Res.*, in press.

- 3) 山中真也, 伊藤将紘, 秋山恒一郎, 下坂厚子, 白川善幸, 日高重助, "親水・疎水性表面におけるナノ粒子被覆機構の解明", 粉体工学会誌, in press.
- 4) Shinya Yamanaka, Atsuko Shimosaka, Yoshiyuki Shirakawa and Jusuke Hidaka, "Solution Structure and Cluster Formation on Some Metal Surfaces by Molecular Dynamics Simulations", submitted.

学会発表

- 1) Shinya Yamanaka, Atsuko Shimosaka, Yoshiyuki Shirakawa, Jusuke Hidaka, "Molecular Dynamics Simulations of NaCl Cluster Formation at Solid-Liquid Interfaces", ACHEMA2009, Frankfurt, May

2009.

- 2) 山中真也, 下坂厚子, 白川善幸, 日高重助, "親水・疎水性基板上における晶析現象", 日本海水学会第60年会, 東京, 2009年6月.
- 3) 山中真也, "晶析プロセスにおけるDSCを用いた均一核と不均一核の分離解析", 粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会, 滋賀, 2009年7月.
- 4) 山中真也, 伊藤将紘, 秋山恒一郎, 下坂厚子, 白川善幸, 日高重助, "親水・疎水性表面におけるナノ粒子被覆機構の解明", 粉体工学会第45回夏期シンポジウム, 静岡, 2009年8月.
- 5) 山中真也, 伊藤将紘, 下坂厚子, 白川善幸, 日高重助, "炭酸カルシウムの不均一核発生と結晶成長に及ぼす基板表面特性の影響", 粉体工学会秋期研究発表会, 大阪, 2009年10月.

気相反応法による酸化亜鉛結晶成長の制御と応用

08505

助 成 対 象 者 山 本 久 嗣

金沢大学大学院 自然科学研究科 博士後期課程 2 年

研 究 指 導 者 大 谷 吉 生

金沢大学 理工学域 自然システム学類 教 授

成果概要

緒言

酸化亜鉛は古くから白色顔料やゴムの加硫促進補助剤として用いられてきた安全・安価な物質である。また、半導性、光導電性、圧電性、紫外線吸収能および発光性などの特性を持ち、バリスタ、センサ、写真用感光剤およびUVカット剤などとしての利用が進んでいる。この酸化亜鉛粒子をナノ粒子化することができれば、デバイス機能の向上や新たなデバイスの開発やナノコンポジットをはじめとした新たな複合材料の開発が可能となる。一般的に、工業分野では亜鉛蒸気を気相酸化することで酸化亜鉛粒子は製造されているが、粒径、形状および結晶性の揃った粒子を合成するのは容易ではない。Daiら^{*}は、亜鉛粉末を空気中で加熱することによりテトラポッド状の酸化亜鉛粒子を合成に成功しているが、合成条件が生成する粒子に及ぼす影響については詳細な検討はなされていない。他の研究を見ても特にナノサイズ（ $<100\text{nm}$ ）の粒子の合成に関しての報告は少なく、粒子形態の制御はほとんど検討されていないのが現状である。そこで本研究では、一般的な粒子の気相合成プロセスである、化学反応を伴う化学蒸気凝縮（Chemical Vapor Deposition; CVD）法を用い、亜鉛蒸気と酸素の混合状態、結晶成長温度を変化させ、生成する酸化亜鉛粒

子に及ぼす影響について検討した。

実験方法

Fig.1に本研究で用いた実験装置図を示す。本装置は、ZnO合成部、粒度分布測定部、試料捕集部にて構成される。ZnO合成部の反応器は石英ガラス製の円管（長さ $1,000\text{mm}$ 、内径 $\phi 27\text{mm}$ ）の中心に、SUS製空気供給管（内径 $\phi 4\text{mm}$ 、外径 $\phi 6\text{mm}$ ）を有す二重管構造で、周囲を2つの管状電気炉（長さ 300mm 、内径 $\phi 58$ ）で覆われている。

2.0g の亜鉛粉末（Sigma Aldrich 標準試薬純度 $98+\%$ 、 $<10\mu\text{m}$ ）を入れたアルミナボートを1段目の管状電気炉中心部に設置する。この亜鉛を蒸発温度、 $T_e=600^\circ\text{C}$ で加熱し、亜鉛蒸気を発生させる。

発生したZn蒸気は、反応器左端より導入されたキャリアガス（窒素ガス）により輸送される。（流量 $Q_c=1.0\text{L/min}$ ）

中心より導入された清浄乾燥空気（ $Q_{\text{air}}=1.0\text{L/min}$ ）は、管状電気炉左端より 267mm の位置でZn蒸気と混合され酸素と反応し、酸化亜鉛となる。その後、2段目の電気炉内で、成長温度、 $T_g=400\sim 700^\circ\text{C}$ 結晶成長させ、酸化亜鉛粒子を得る。

以上の過程によるZnO粒子の合成をZn蒸気と空気の混合を均一化するためにミキシングデバイス（オリフィス径 $\phi 8\text{mm}$ ）をZn蒸気と空気の混合位置より下流

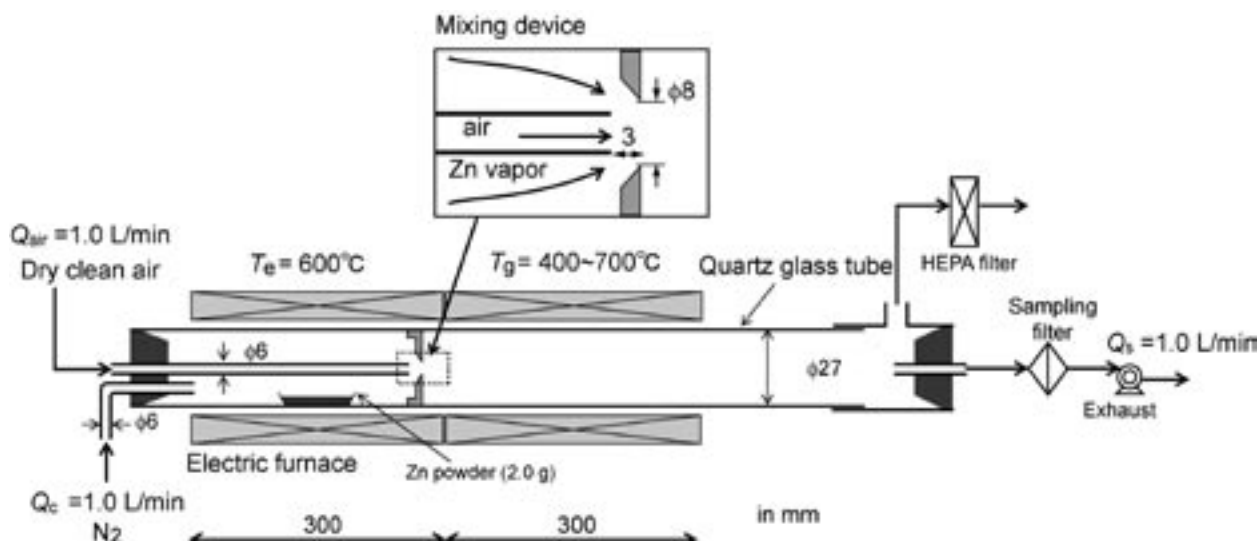


Fig.1 Schematic diagram of experimental set up for studying the effect of oxidation temperature with mixing device

3 mmに設置した。また、 $Q_s = 1 \text{ L/min}$ においてメンブレンフィルタ (Advantec Inc, $\phi 47 \text{ mm}$ pore size $0.2 \mu \text{ m}$) を用いて粒子を数分間吸引捕集し、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM, Hitachi Inc, S-4500) により粒子形状を観察した。

実験結果及び考察

Fig.2 (a) - (d) にそれぞれ混合デバイスを用いずに、成長温度、 $T_g = 400\text{--}700^\circ\text{C}$ で生成した粒子のSEM像を、また、Fig.2 (e) - (h) にそれぞれ、混合デバイスを用いて、成長温度、 $T_g = 400\text{--}700^\circ\text{C}$ で生成した粒子のSEM像を示す。

混合デバイスを用いない場合 (成長温度、 T_g にかかわらず、粒子形状は球形およびネッキングした凝集粒子が支配的であり、また、一次粒子径は成長温度、 T_g が400から600°Cに増加するとともに若干小さくなった。一方、混合デバイスを用いた場合には、成長温度、 $T_g = 400^\circ\text{C}$, 500°C では球形粒子が支配的であり、(f) では微小なテトラポッド粒子が観察された。

成長温度、 $T_g = 600$, 700°C では、ほとんどが均一な径および長さを持つテトラポッド形状であり、球形粒子は混在しなかった。

このことより、混合デバイスを用いることで亜鉛蒸気と酸素の混合が促進され、反応が迅速に進むことにより、テトラポッド型の酸化亜鉛粒子が生成されたと考えられる。

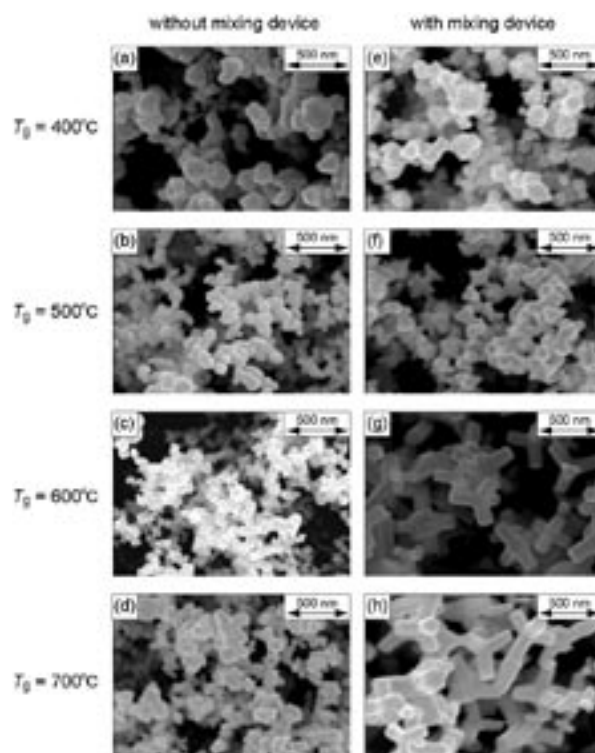


Fig.2 Scanning electron micrographs of ZnO nanoparticles generated at (a), (e) $T_g = 400^\circ\text{C}$, (b), (f) $T_g = 500^\circ\text{C}$, (c), (g) $T_g = 600^\circ\text{C}$ and (d), (h) $T_g = 700^\circ\text{C}$, respectively. The particles were generated without mixing device ((a)-(d)). The particles were generated with mixing device ((e)-(h)).

まとめ

気相反応によるZnO粒子の合成実験を行ったところ、亜鉛蒸気-酸素の混合は、オリフィスを用いることで効率の良い混合ができ、粒子形状の制御可能であることが分かった。

学会発表

粉体工学会 2009年度秋期研究発表会，吸入デバイスの粒子発生特性と呼吸器内の局所沈着量の制御（金沢大）○大門 敦，山本 久嗣，瀬戸 章文，大谷 吉生（2009年10月21-22日）.

高機能材料プロセス精密設計シミュレーションの開発

08506

助 成 対 象 者 赤 司 雅 俊

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

現代社会において重要な役割を果たしている機能性焼結材料は、ますます高機能化と高精度化を進めるとともに急速な小型化が進んでいる。焼結材料は、一般に微粒子原料スラリーの噴霧乾燥による顆粒の調製、圧縮成形と焼結操作により生産される。焼結後は非常に硬度が高いために焼結後の寸法修正は容易ではなく、またその機能特性は化学組成に加えて微構造に極めて鋭敏であり、高機能焼結体では微構造の高い均質性が求められる。この高い微構造の均質性を達成するためには、均質な成形体を作製することが重要である。

圧縮成形体の不均質を生じる大きな原因として圧縮成形に用いられる顆粒の力学強度のバラツキが挙げられ、均質な圧縮成形体を作製するためには、顆粒の変形・破壊ならびに破壊後の流動特性などの予測法の確立が求められている。顆粒の力学特性には粒子間に働くバインダーなどによる結合力が強く影響するため、成形操作の最適設計に向けて、粒子間結合力が顆粒強度や圧縮時の変形・破壊挙動におよぼす影響を詳細に検討する必要があるが、顆粒の力学強度には顆粒内におけるバインダー分布が影響を及ぼすため、実験による詳細な検討は非常に困難である。そこで本研究では離散要素法シミュレーションを用いて顆粒の力学特性におよぼす粒子間結合力の影響を検討した。

粒子径10mmのアルミナ球形粒子360 g を10wt%の

PVA（クラレ ポバールpva-105）水溶液で浸し、直径70mm中空球形容器（有限会社システムサプライ製）に充填し、乾燥温度393Kの条件下で3時間乾燥させ、アルミナ粒子凝集体を作製した。作製したアルミナ凝集体の圧縮変形・破壊特性を検討するため、精密万能試験機（オートグラフ AG-I 50kN 島津製作所）を用いて圧縮速度1 mm/sの速度で凝集体を圧縮し、凝集体に作用する圧縮力と破壊強度を測定した。

粒子個々の挙動はDEM(Discrete Element Method)により計算し、粒子間に作用するバインダー結合力をPVAを用いて結合した2個のアルミナ球形粒子を小型卓上試験機（EZ-S 島津製作所）によって様々な角

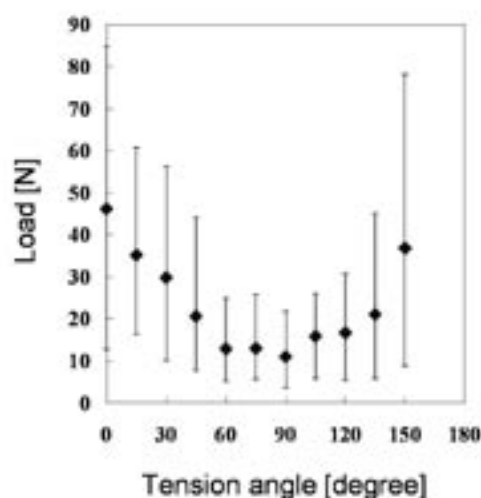


Fig.1 Relationship between load and tension angle.

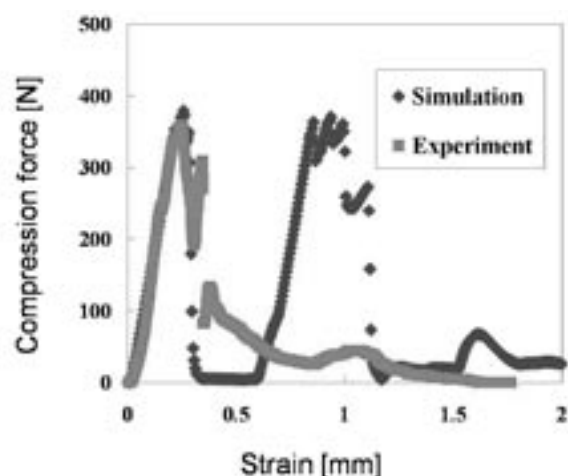


Fig.2 Relationship between compression force and strain.

度から粒子を引っ張り、粒子間に作用するバインダー結合力を測定し、ばね・ダッシュポットモデルにより表現した。粒子間の破壊条件としてFig. 1 に示す作用力方向と破壊力の関係よりバインダーの破壊条件とした。

Fig. 2 に圧縮試験によって得られた作製したアルミ

ナ凝集体の応力ひずみ曲線を示す。圧縮開始直後から作用力が増加した後、急激に減少し、ほとんど力が作用していないことから、凝集体がわずかなひずみで破壊されていることがわかる。一方で本シミュレーションにおいても実験結果と同様の応力ひずみ曲線を示しており、本シミュレーションの妥当性を確認することができた。

以上より、粒子間の結合力を導入することにより凝集体の変形破壊特性を表現可能なシミュレーションを構築することができた。今後、本シミュレーションを用いて粒子間のバインダー結合力や凝集体内におけるバインダー分布の影響を検討することによって顆粒設計における有用な知見を与えることが可能である。

学会発表

赤司雅俊, 三尾 浩, 下坂厚子, 白川善幸, 日高重助 “顆粒の力学特性におよぼす粒子間結合力の影響” 化学工学会 第74回年会 横浜 2009年3月.

単分散有機—無機複合粒子の水相合成法の開発

08508

助 成 対 象 者 山 内 紀 子

東北大学大学院工学研究科化学工学専攻 博士課程後期 2 年

研 究 指 導 者 今 野 幹 男

東北大学大学院工学研究科化学工学専攻 教 授

成果の概要

磁性粒子をポリマー粒子中に包含したサブミクロンサイズの「磁性ポリマー複合粒子」は、外部磁場応答性を有することから、タンパク質やDNAなどの分離・精製、イムノアッセイなど生化学・医療分野への幅広い応用が期待されている。これらの操作を精度よく行うためには、複合粒子の粒径が揃っており(単分散)、磁気応答性に優れ、粒子表面には界面活性剤などの不純物がないことが望まれる。界面活性剤を用いずに、水溶媒で単分散なポリマー粒子を合成する方法としては、ソープフリー乳化重合がある。しかし、ソープフリー乳化重合において生成ポリマー粒子は開始剤由来の電荷によって静電的に安定化されているため、電荷をもった磁性粒子を共存させて重合することは難しく、これまで本手法を利用して磁性ポリマー複合粒子を合成した例はほとんどなかった。

ソープフリー乳化重合によるポリマー粒子の合成では、水相中でポリマー粒子核が析出した後、ポリマー粒子はモノマーやオリゴマーを取り込みながら成長する。ソープフリー乳化重合の粒子生成機構に基づくと、成長途中の単分散なポリマー粒子に磁性粒子を取り込ませ、その後も静電的にポリマー粒子を安定化できれば、単分散な複合粒子を得ることができると考えられる(図1)。そこで磁性粒子の添加時期を、単分散なポリマー粒子が生成した後で、かつ、ポリマー粒子が

モノマーやオリゴマーを取り込みながら成長する間とした。さらに、分子中に弱電解質性の官能基を持った重合開始剤VA-057を用い、重合pHによってそれらの解離度を調整して、ポリマー粒子の表面電荷を制御した。これより、単分散な複合粒子合成に成功した。しかし、一つ一つのポリマー粒子に含まれる磁性粒子量にばらつきがあった。各々のポリマー粒子中に磁性粒子を均一に取り込ませるためには、添加した磁性粒子を溶液中で速やかに分散させ、重合系内の安定性を維持したまま複合化を進行させなければならない。そこで、攪拌効率の向上を狙い、邪魔板の付いた反応器を導入した。さらに磁性粒子の添加方法を、マイクロフィーダーを用いた連続添加に変えたところ、各々のポリマー粒子に含まれる磁性粒子量を均一化できた。図2(a)に磁性粒子無添加で合成したポリマー粒子、および図2(b)に磁性粒子を連続添加して合成した複合粒子(磁性粒子含有率 11.6 wt%)の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。両条件における生成粒子の粒径および粒径分散度はほぼ同じであり(いずれも高単分散)、重合中に磁性粒子等の機能成分を加えてもポリマー粒子の単分散性を損なうことなく、機能成分を複合化できる新たな複合粒子合成法の開発に成功した。

学会発表

- 1) Noriko Yamauchi, Daisuke Nagao, Mikio Konno
“Monodisperse Magnetic Polymer Particles
Synthesized In Soap-free Emulsion Polymerization”
ISAP-2009 (The 2nd International symposium on
advanced Particles) Yokohama (April 2009).
- 2) Noriko Yamauchi, Shunchao Gu, Daisuke Nagao,
Mikio Konno “Synthesis of monodisperse magnetic
polymer particles in soap-free emulsion
polymerization by control of surface charges on
polymer particles” The 5th Joint China/Japan
Chemical Engineering Symposium Xi'an, China (July
2009).
- 3) 根本浩史, 藤田木綿子, 山内紀子, 伊東康平, 小森谷
友絵, 長尾大輔, 今野幹男, 神野英毅「無乳化系重合
法により合成した単分散両性ナノ粒子の高感度免疫測
定法への応用」第62回 コロイドおよび界面化学討論
会 岡山 (2009年9月).
- 4) 山内紀子, 長尾大輔, 今野幹男「ソープフリー乳化重
合過程の粒子分散制御による磁性ポリマー複合粒子の
合成」化学工学会 第41回秋季大会 広島 (2009年9
月).

新規攪拌技術を用いた微細粉体巻き込み促進法の開発

08510

助 成 対 象 者 佐 藤 新 吾

北海道大学大学院工学研究科材料科学専攻 博士後期課程3年

研 究 指 導 者 井 口 学

北海道大学大学院工学研究科材料科学専攻 教授

成果の概要

インペラを用いた機械式攪拌は、浴表面に散布された微細粉体を浴内へ分散させるために非常に重要な操作であり、現在様々な産業で用いられている。一般的には浴中心にインペラを設置する中心攪拌が行われているが、更なる高効率化のために新規攪拌方式の開発が望まれている。我々はインペラ回転軸を浴中心からずらした偏心攪拌や浴表面に円柱を設置した浸漬円柱攪拌、それらを組み合わせた円柱を浸漬させた偏心攪拌において、より短時間に浴内全体にわたって微細粉体が分散し、攪拌効率が向上することを明らかにした。これら三種の攪拌方式について、攪拌効率の向上メカニズムの解明を目的とし、粒子画像流速計 (Particle Image Velocimetry : PIV) を用いて浴内流動の観察を行った。以下に各攪拌方式での特徴的な現象を簡単にまとめて示す。

①偏心攪拌

Fig.1に容器縦断面でのPIVベクトル図を示す。偏心攪拌において、インペラ羽根周辺に羽根に向かう強い流れが観察された。低密度粒子がこの流れに乗ってインペラに衝突することにより、浴内の広い範囲への分散が可能になったものと考えられる。

②浸漬円柱攪拌

円柱を浸漬させることによって、中心攪拌時の浴内流動に変化が生じた。**Fig.2**に円柱を浸漬させた場合

での浴内流動の模式図を示す。円柱近傍から下向きの流れが生じ、それに伴って浴内の回転中心が傾斜していったと考えられる。この傾斜角度は水平から約22.5度であった。この回転中心の傾斜によって、低密度粒子の浴内への分散が見られたといえる。

③円柱を浸漬させた偏心攪拌

円柱を浸漬させることにより、偏心攪拌時に形成していた傾斜渦の挙動に変化が生じた。**Fig.3**に容器横から見た浴内の様子を写真で示す。インペラ回転数 $N=500\text{rpm}$ の場合、円柱を浸漬させない偏心攪拌では、

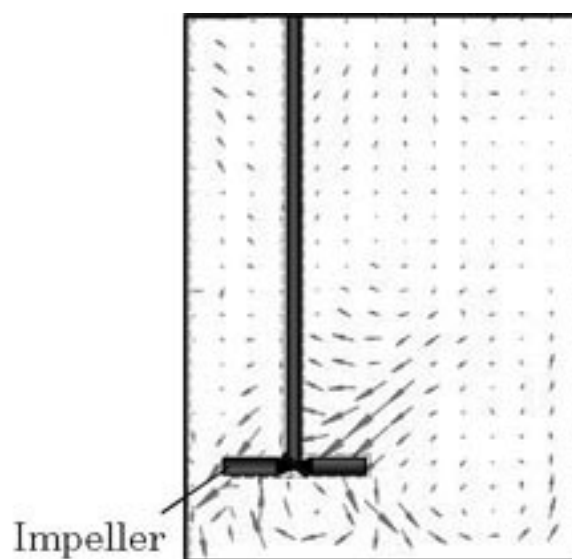


Fig.1 Velocity vectors in the bath.
(Vertical cross section, $N=200\text{rpm}$, $x=100\text{mm}$)

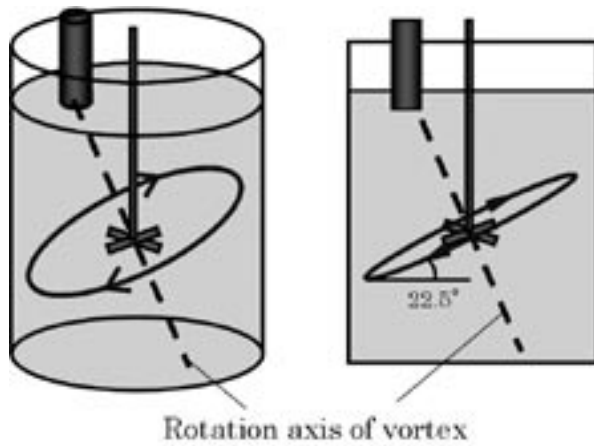


Fig.2 Schematic of rotating flow in the bath.

傾斜渦の先端はインペラまで到達していなかった。それに対し、円柱を浸漬させると、渦管の先端がインペラまで到達し、またインペラ回転軸の中心から羽根先端に向かってずれているのが確認された。このような現象は、どの位置に円柱を浸漬させても観察された。この現象が浴表面に散布した低密度粒子の浴内への分散効率向上に寄与していると考えられる。

学会発表

- 1) 佐藤新吾, 大参達也, 井口学: 機械式攪拌での渦深さと低密度粒子の浴内到達距離, 日本鉄鋼協会第157回春季講演大会, 東京工業大学, 2009年3月.
- 2) 佐藤新吾, 大参達也, 井口学: 機械式攪拌を受ける浴内の粒子分散特性, 日本鉄鋼協会第157回春季講演大会, 東京工業大学, 2009年3月.

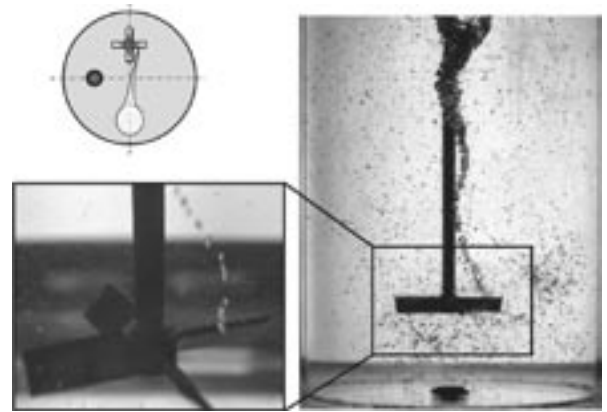


Fig.3 Tip position of vortex tube.
($H=50\text{mm}$, $N=500\text{rpm}$)

- 3) 佐藤新吾, 大参達也, 井口学: 円柱を浸漬させた偏心攪拌時の浴内流動のPIV測定, 実験力学学会年次講演大会, 拓殖大学, 2009年8月.
- 4) 佐藤新吾, 大参達也, 井口学: 機械式偏心攪拌を受ける浴内のPIV測定, 日本混相流学会年会講演会, 熊本大学, 2009年8月.
- 5) 佐藤新吾, 大参達也, 井口学: 円柱を浸漬させた偏心攪拌においてインペラ高さが浴内流動に及ぼす影響, 日本鉄鋼協会第158回秋季講演大会, 京都大学, 2009年9月.

投稿論文

- 1) 佐藤新吾, 大参達也, 井口学: 円柱を浸漬させた偏心攪拌での低密度粒子の分散挙動と浴内流動, 日本鉄鋼協会, 鉄と鋼, 第95巻, 第12号, 印刷中.

3-3 シンポジウム等の開催援助 成果報告

The Third International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials, and Joining Technology for New Metallic Glasses and Inorganic Materials

開催期間：2009年9月6日（日）～9日（水）

開催場所：ホテル日航倉敷（岡山県倉敷市阿知3-21-19）

08001

報告者 大阪大学接合科学研究所 准教授 桐原 聡 秀

成果の概要

材料界面の評価と制御を基盤とした新材料の創製をテーマとして、2009年9月6日～9日に岡山県倉敷市のホテル日航倉敷において、国際会議ICCCI 2009が開催された。粉体を含む様々な材料の界面に関する、学問横断的な国際会議として企画されたものであり、2003年9月に倉敷にて第1回が開催され、これを受けて2006年9月に第2回が執り行われた。今回は初回から引き継がれた会議のスコープであるInternational Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materialsに関するセッションに加えて、大阪大学接合科学研究所が東北大学金属材料研究所と東京工業大学応用セラミックス研究所と連携して進めている、文部科学省三大学連携プロジェクト「金属ガラス・無機材料接合技術開発拠点」に関する特別セッションや、大阪大学大学院工学研究科グローバルCOEプログラム「構造・機能先進デザイン教育研究拠点」に関する特別セッション

なども執り行われた。9月6日にレジストレーションとレセプションが開催され、チェアマンである内藤牧男 接合科学研究所副所長 附属スマートプロセス研究センター長 より挨拶が行われた。翌7日より9日まで表に見られるような予定で会議が進められた。特に7日に行われた粉体に関するセッションでは、日本学術振興会第124委員会との連携により、写真に見られるように国内外から多くの発表が行われた。今回の会議全体における発表件数は、オーラルおよびポスターを含めて合計140件であり、海外からはほぼ半数の発表が行われた。参加者総数は約170名であり、海外からは18ヶ国より約60名が参加した。また、8日夜にはバンケットが開催され、エメリタスチェアマンである野城清 大阪大学 名誉教授 より国内外の研究者に向けた歓迎と激励の挨拶が述べられた。なお、本会議にて発表された論文は、ピュアレビューを経て米国セラミックス学会より論文集Ceramic Transactionsとして発行される予定である。

シンポジウムの概要

Date	Time	Program	
Sept. 6 (Sun)	14 : 00 – 18 : 00	Registration & Check-in	
	18 : 30	Reception	
	19 : 30	Dinner	
Sept. 7 (Mon)	06 : 30 – 08 : 00	Breakfast	
	08 : 00 – 12 : 00	Session A: 金属ガラス無機材料接合	Session B: ナノ粒子と粉体
	12 : 00 – 13 : 30	Lunch	
	13 : 30 – 17 : 15	Session A: 金属ガラス無機材料接合	Session B: ナノ粒子と粉体
	17 : 30 – 19 : 00	Poster Session	
	19 : 00	Dinner	
	06:30 – 08:00	Breakfast	
Sept. 8 (Tue)	08 : 00 – 12 : 00	Session C: 界面評価と制御	Session D: エネルギーと環境
	12 : 00 – 13 : 00	Lunch	
	13 : 30 – 18 : 00	Excursion	
	19 : 00 – 19 : 30	Cocktail	
	19 : 30	Banquet	
	06 : 30 – 08 : 00	Breakfast	
Sept. 9 (Wed)	08 : 00 – 08 : 30	Plenary Lecture	
	08 : 30 – 12 : 15	Session E: スマートプロセステクノロジー	Session F: マテリアルデザイン
	12 : 15 – 13 : 30	Lunch	

シンポジウムの会場の様子



第3回国際プロセス・トモグラフィー・ワークショップ(IWPT3)

3rd International Workshop on Process Tomography

開催期間：平成21年4月17日～19日

開催場所：日本大学カザルスホール／東京都千代田区神田駿河台1-6
明治大学紫紺館／東京都千代田区神田小川町3-22-14

08002

報告者 日本大学理工学部機械工学科 教授 武居昌宏

開催の目的

国際プロセス・トモグラフィー・ワークショップ(IWPT)は、リーズ大学粉体科学研究所のMi Wang教授、現リーズ大学副学長のRichard Williams教授らが中心となって、International Society for Industrial Process Tomography (ISIPT) が主催するワークショップとして、過去に2回開催され、今回は3回目である。

粉粒体の製造プロセス、粉粒体の粉碎分離混合などにおける混相流動において、濃度や速度の非破壊可視化計測法として、プロセス・トモグラフィー法が実用化されつつある。本国際会議は、このプロセス・トモグラフィー技術の学術的な発展と産業へ応用するために、世界のトップレベルの研究者技術者が、各技術テーマについて議論することを目的として開催された。

成果の概要

製造プロセスの効率化の発展に寄与するために、第3回国際プロセス・トモグラフィー・ワークショップ(IWPT3)を開催した。参加者は、合計91名(17ヶ国)であり盛会であった。基調講演は2件で、クオ

ピオ大学(フィンランド)のJari Kaipio教授による“Navier-Stokes flows and non-stationary inversion in process tomography”および東京大学大学院新領域創成科学研究科の岡本孝司教授による“Time Resolved Tomographic Applications”が発表された。また、口頭発表は、A：較正と検証：トモグラフィーのための較正法、トモグラフィー計測の検証、数値モデル、較正と検証からの工業的応用、CFDとトモグラフィー法による結果の比較 B：トモグラフィック4-D dataの融合：データの取扱手法、分析方法、可視化コンピュータシステム C：特徴抽出：新しいソフトウェア的手法と新しい応用 D：電気・レーザー・磁気・超音波トモグラフィー：各種ハードウェアの開発 E：混相流動：固気・固液・気液二相流の可視化計測の各分野別に行われ、活発な議論が展開された。今後の研究開発の促進が期待される。また、企業展示、ウェルカムレセプションおよびバンケットを実施し、参加者同士の交流を深めた。本シンポジウムには、各研究機関に属する若手研究者も参加しており、今後の開発を担う人材の教育や育成にも貢献できたと考えている。なお、次回(第4回)は2011年に中国で行われる予定である。

第17回マイクロカプセルに関する国際シンポジウム

開催期間 平成21年9月29日(火)～平成21年10月1日(木)

開催場所 名古屋国際会議場

08003

報告者 愛知学院大学薬学部 准教授 山本浩充

開催の目的

マイクロカプセルは、医薬品やインクのトナーなど幅広く応用されている技術であり、これにより、粒子に生来有していない機能性を持たせ、有効性と共に、製品としての付加価値を高めることができる。マイクロカプセル化技術は、近年、ナノテクノロジー関連技術を中心に、精力的な研究・開発が続けられている。本シンポジウムは、研究者間のホットな情報交換を通じてマイクロカプセル化技術、更にはナノカプセル化技術の理論と応用の発展を促す。また、これらの研究で得た知見を国際レベルで一般公開することで、社会に還元しようとするものである。

シンポジウム等の規模、参加者数、内容等

参加者数：国内 219 人 (招待講演者11人)
国外 84 人 (招待講演者 7人)
合計 303人

会議の内容：①9月29日は機能性マイクロスフェアのがん治療への応用や機能性マイクロスフェアの調製方法を中心に、30日は脳への薬物送達、経口投与用マイクロスフェア、経粘膜投与用マイクロスフェアについて、10月1日は化粧品へのマイクロスフェアの展開を中心に講演・研究発表を行った。

成果の概要

平成21年9月29日から10月1日の3日間、愛知県名古屋市の名古屋国際会議場において、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 on Microencapsulation)を開催した。

本シンポジウムは、1973年にジョージア大学(USA)で第1回が開催され、第3回が1976年に東京理科大学薬学部 近藤保教授の主宰で東京にて開催されてい

る。その後約30年が経ち、第17回目のシンポジウムを名古屋で開催することとなった。

マイクロカプセル技術は、化学薬品、食品、農薬、医薬品開発などに幅広く応用され、知識集約型の粒子設計・複合加工プロセスである。また、今日のナノテク技術のさきがけとして、学会、産業界に多大な影響を与えた。とりわけドラッグデリバリーシステム(DDS)の進歩への貢献は多大で、新規機能開発競争は今後も、さらに激化することが予想される。その世界的な動向をつかみ、将来を展望することが、本シン

ポジウムの大きな役目である。

今回のシンポジウムの参加者数は例年に比べ非常に多く、日本を初め、世界の16カ国から、約300人が参加し、関係者の関心の高さが伺えた。また、招待講演が18題、一般講演が29題、ポスター発表が89題、企業からのパネル展示が13題行われ、これまでのマイクロカプセル化技術の流れと今後の展望、さらには最新の研究動向をつかむうえで、非常にバランスのとれた講演プログラムを組むことができた。すべての講演がくまれた各セッション、ミニシンポジウムにおいて、興味深い研究結果発表並びに、活発な討論がなされた。

本シンポジウムのメインとなる特別講演では、世界的に著名な以下の3名の先生方に講演して頂いた。Patric Couvreur教授 (University Paris-Sud XI and CNRS) は、物理化学的に不安定な核酸誘導体からなる薬物 (ゲムシタビン、ddI、ddC) を、コレステロール生合成前駆物質であるスクアレンと結合させ、両親媒性を賦与することにより、水中での自己組織化によりサブミクロンサイズの分子集合体を形成させる技術を講演された。この複合体形成によって、薬物の安定性が大きく向上し、標的組織まで効率よく送達できるようになった。また、粒子調製技術だけではなく、クライオTEMやSAXS/WAXSを用いた最新の構造解析手法が取り入れられていることも印象的であった。片岡一則教授 (東京大学) には、ブロック共重合体の自己集合体である高分子ミセルを利用したDDSに関して、先生の膨大なデータを基にした解説をして頂いた。細胞に取り込まれた高分子ミセルがエンドソーム内のpHに反応して薬剤を放出するなどの精密な製剤設計がすばらしく、様々な薬物を封入した高分子ミセルが臨床試験段階にあり、実用化が近いことが大変印象的であった。Vladimir P. Torchilin教授 (Northeastern University) には、リポソームや高分子ミセルによる薬物のバイオアベイラビリティーを向上させる試みに関する講演をいただいた。特に、高分子ミセルを用いた難溶性薬物の溶解性改善及びDDSへの応用例にフォーカスを当てられ、難溶性の抗がん剤やsiRNAなどにも高分子ミセルを適用し、in vivoにおいても高い効果が得られるといった、非常にインパクトの強いデータを数多く公表していただいた。

本シンポジウムでは、招待講演が18題と多く設定された。これにより、偏りがちになりがちな最新研究の発表だけでなく、広くマイクロカプセル化技術の動向をつかむことができた。招待講演の多くで、多数の未

発表データが発表され、活発な討議が行われた。すべてを紹介することはできないが、以下にいくつかの講演を紹介する。噴霧凍結乾燥は、凍結乾燥法の欠点を補うだけでなく、難溶性薬物やペプチドなど物理化学的に不安定な薬物の吸入製剤化や注射剤化に応用できることも、注目されている。Maxim Puchkov氏 (Ifip Ilc) は、彼らのグループが提唱されたパーコレーション理論に基づくコンピューターシミュレーション (F-CAD) を組み合わせた研究を紹介され、非常に興味深かった。Jörg Kreuter氏 (Goethe-Universität) は、ナノ粒子表面をポリソルベート80で修飾することにより、ナノ粒子が血液脳関門を通過し、脳組織へ移行することを可能にした。その主なメカニズムは、アポ・リポ蛋白が表面へ吸着したナノ粒子が、脳血管上皮細胞の受容体に結合し、脳組織へ取り込まれる。In vivoにおいてインパクトのあるデータが数多く公表され、実用化が期待されるDDS技術であると感じた。James W. McGinity氏 (University of Texas) は、ホットメルトエクストルーダー (HME) を用いたDDS製剤 (特に薬物放出制御) の開発が紹介された。HMEの製造工程には、水や有機溶媒が必要ではなく、単純なプロセスで連続的に運転が可能であり、薬物微粒子がポリマーマトリックスに均一に分散した製剤を容易に手に入れることができる。ポリマーの種類や運転条件を変えることにより、薬物放出パターンを変える事ができる。実用化しやすく、また応用範囲が広い技術であると感じた。

ポスター発表者に対しては、ポスドク・学生を対象にした永井国際交流財団・マイクロ2009-ベストポスター賞が設けられ、テキサス大学のSandra U. Schilling氏、星薬科大学の若杉亜以氏、名城大学の細江慎吾氏が記念すべき賞を受賞された。

国内外問わず多くの著名な先生方にご講演していただき、非常に密度の高い有意義なシンポジウムであった。マイクロカプセル化技術は、ナノテクノロジーの基盤となるものであり、ナノテクノロジーが隆盛を極める昨今において、本シンポジウムは基本に立ち返ることが出来、またマイクロ・ナノカプセル化技術のさらなる発展を予感させるものがあった。

終わりに、本シンポジウムの開催に際しまして、財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団をはじめ、多くの団体の援助を受けて開催されたものであり、この場をお借りしてご支援、ご協力賜りました皆様へ厚く御礼申し上げます。

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No 17 2009 年報

2010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
