# ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No. 18 2010

年 報

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

Hirakata-Shi Osaka 573-1132 Japan.



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

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

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

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

(設立 平成3年12月20日)
 財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団
 設立者 細 川 益 男

# 目 次

巻頭言理事長 細川悦男1
1. 事業内容と実施状況の概要
2. 役員等名簿
3. 研究成果等報告(概要)
成果報告目次
3-1 研究助成成果報告
3-2 研究者育成のための助成成果報告





細川悦男氏

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団の理事長は、私の父が設立時より務めておりました。父が 2010年3月31日に他界し、急遽、財団の臨時の理事会が開かれ、私が理事長に選任されました。父 が残した足跡が大きいだけに責任を重く感じております。

財団の事業は助成事業と自主事業に大きく分けることができます。助成事業には研究費の助成、 褒章、研究集会に対する援助などが含まれ、自主事業には「粉体工学に関する講演討論会」の開催 と国際論文集(KONA Powder and Particle Journal)の発行が含まれます。当財団の運営資金は 資産の運用から得ておりますが、サブプライムローン危機やリーマンショックに端を発した世界的 な金融危機の影響を諸に受け、財団は厳しい財政状態に置かれ、事業の縮小を余儀なくされました。 どの事業を縮小するかについては非常に迷うところでしたが、長い歴史を持ち、年度毎に番号が付 けられている自主事業を優先する決断を下しました。その結果、平成21年度および22年度の助成事 業を中断いたしました。当財団の助成事業に期待を寄せておられる多くの方々には大変申し訳なく 思っております。財団を取り巻く経済状況は依然として厳しいですが、資産運用を改善する努力は 絶えず続けてまいりました。その結果、ある程度、回復する事ができております。もちろん以前と は程遠い状態ですが、助成事業を部分的に実施できる見込みがつきました。従って平成23年度には 助成事業が再開されます。財団の事務局長が河村利男氏から山下治壽氏に交代したこともここで報 告いたします。

この巻頭言を書いている日の1週間前には、東北地方に近い太平洋で巨大地震が起こり地震によ る津波の想像を絶する災害が発生しました。最後になりますが、お亡くなりになった多くの方々の 冥福をお祈りし、被災地の復興を祈念いたします。

ホソカワ粉体工学振興財団

### 理事長 細 川 悦 男

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

No	事業種目	援助等の対象
1	研究助成	粉体工学,粉体科学に関する研究のための助成。
2	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。
3	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
4	学会・シンポジウム等 の 開 催 援 助	粉体工学に関する学会、シンポジウム等の開催費に対する緩助。学協会、大学 等の主催者に援助。
5	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。
6	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。
7	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した。平成23年度はNo1,2,4事業を公募します。

# 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,公開。
粉体工学に関する英文 学 術 誌 KONA の 発 行	粉体工学に関する国際的学術誌。 年1回発行,内容はレビュー及び研究論文約20報を含む。(約250ページ)発行部 数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)

· · · · ·	研究助成				KONA賞			海外渡航者援助			シンポジウム等開催援助			
十成	応募	ł	采 択	応	募	採	択	応募	採	ł	尺	応募	採	択
年度	件数	件数	女 助成金額	湏 件	数化	料数 助月	龙金額	件数	件数	助成	比金額	件数	件数	助成金額
Η4	69	20	26,000	1		1 1	,000	10	6	1,	,800	6	3	7,000
Н 5	86	31	20,400	8		1 1	,000	8	6	1,	,800	3	3	6,500
Н6	70	25	13,800	3		1 1	,000	10	5	1,	,500	5	3	5,000
Η 7	88	27	15,280	5		1 1	,000	11	5	1,	,500	1	1	200
Η8	84	27	15,000	3		1 1	,000	8	5	1,	,500		(公募せ)	<b>デ</b> )
Н9	57	29	18,000	5		2 2	,000	8	5	1,	,500	0	0	0
H10	66	25	17,800	5		2 2	,000	7	3		900	0	0	0
H11	64	21	18,000	4		2 2	,000	9	4	1,	,200	4	2	1,500
H12	79	23	17,900	4		2 2	,000	11	5	1,	,500	2	2	1,500
H13	61	31	18,900	1(	)	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						1	、募	せず						-
H22						1	、募	せず						
H23	23     公募     公募     公募													
	T	研究者育成の助成												
꼬랐	研究	含育成	の助成	出	版物刊	行援助		杵叩枕		÷	ᅝᅇᄡᆑ	<del>1.</del>	合	計
平成	研究 応募	2者育成 採	tの助成 択	出	版物刊 <sup>:</sup> 採	行援助 択		特別枠	4	拡大研	F究助成	战 応募	合 译 採	計 択
平成 年度	研究 応募 件数	2者育成 採 件数	た の助成 択 助成金額	出 応募 件数	版物刊 <sup>;</sup> 採 件数	行援助 択 助成金 <b>額</b>	頁 件类	特別枠 対 助成:	· 金額 何	広大研 牛数 ↓	F究助成 助成金	<sup>比</sup> 応募 額 件数	合 [ 採 女 件数	計 択 助成金額
<b>平成</b> 年度 H 4	研究 応募 件数 8	2者育成 採 件数 5	たの助成 択 助成金額 1,000	出 応募 件数 1	版物刊 <sup>3</sup> 採 件数 1	行援助 択 助成金閣 10,000	 頁 件娄	特別枠 故 助成:	金額(	広大研 牛数 ↓	F究助成 助成金	战 応募 額 件数 95	<b>合</b> <b>採</b> ★ 件数 5 36	計 択 助成金額 46,800
<b>平成</b> 年度 H 4 H 5	研究 応募 件数 8 15	法有成 採 件数 5 5	はの助成 択 助成金額 1,000 1,000	出 応募 件数 1 2	版物刊 <sup>3</sup> 採 件数 1 2	行援助 択 助成金額 10,000 10,065	 頁 件数 。	特別枠 対 助成:	金額(	広大研 牛数	F究助成 助成金	<b>战</b> 応募 額 44数 95 122	<ul> <li>合</li> <li>择</li> <li>择</li> <li>件数</li> <li>6</li> <li>36</li> <li>2</li> <li>48</li> </ul>	計 択 助成金額 46,800 40,765
<b>平成</b> 年度 H4 H5 H6	研究 応募 件数 8 15 19	2者育成 採 件数 5 5 6	はの助成 択 助成金額 1,000 1,200	出, 応募 件数 1 2 1	版物刊: <b>仟数</b> 1 2 1	行援助 択 助成金閣 10,000 10,065 8,000	 頁 件数 )	特別枠 数 助成:	金額 6	広大研 牛数	f究助成 助成金	<b>乾</b> 応募 額 件数 95 122 108	<ul> <li>合</li> <li>原</li> <li>原</li> <li>原</li> <li>所</li> <li>所</li> <li>所</li> <li>所</li> <li>所</li> <li>所</li> <li>の</li> <li></li></ul>	計
<b>平成</b> 年度 H 4 H 5 H 6 H 7	研究 応募 件数 8 15 19 19	法有成 採 件数 5 5 6 7	たの助成 択 助成金額 1,000 1,000 1,200 1,400	出 応募 件数 1 2 1 0	版物刊: 採 件数 1 2 1 0	行援助 択 助成金閣 10,000 10,065 8,000 0	頁 件数 ) ) )	特別枠 数 助成:	金額 6	広大研 牛数 「	F究助成 助成金	<ul> <li>成募</li> <li>応募</li> <li>44数</li> <li>95</li> <li>122</li> <li>108</li> <li>124</li> </ul>	合       集     採       体数     件数       5     36       2     48       3     41       4     41	計
平成 年度 H4 H5 H6 H7 H8	研究 応募 件数 8 15 19 19 20	法者育成 採 件数 5 5 6 7 7 7	たの助成 択 助成金額 1,000 1,000 1,200 1,400 1,400	出。 応募 件数 1 2 1 0	版物刊: 採 件数 1 2 1 0 (公募せ	行援助 択 助成金閣 10,000 10,065 8,000 0 ず)	 頁 件数 〕 〕	特別枠 <u> </u>	金額 6	広大研 牛数	F究助成 助成金	<b>校</b> 応募 名 ク5 122 108 124 115	合       採       採       42       5     36       2     48       3     41       4     41       5     40	計 択 均成金額 46,800 40,765 30,500 19,380 18,900
平成 年度 H4 H5 H6 H7 H8 H9	研究 応募 件数 8 15 19 19 20 16	2者育成 採 件数 5 5 6 7 7 6	たの助成 択 助成金額 1,000 1,000 1,200 1,400 1,400 1,200	出。 応募 件数 1 2 1 0	版物刊: 採 件数 1 2 1 (公募せ (公募せ	行援助 択 助成金8 10,000 10,065 8,000 0 てず)	 頁 件娄 ) ) )	特別枠 牧 助成: 	会額 f	広大研 牛数	时成金	成 家         応募           額         件数           95         122           108         124           115         86	合       採       採       4       5     36       2     48       3     41       4     41       5     40       5     42	<ul> <li>計</li> <li>択</li> <li>助成金額</li> <li>46,800</li> <li>40,765</li> <li>30,500</li> <li>19,380</li> <li>18,900</li> <li>22,700</li> </ul>
平成 年度 H4 H5 H6 H7 H8 H9 H10	研究 応募 件数 8 15 19 19 20 16 16	2者育成 採 件数 5 5 6 7 6 7 6 9	<ul> <li>の助成</li> <li>択</li> <li>助成金額</li> <li>1,000</li> <li>1,000</li> <li>1,200</li> <li>1,400</li> <li>1,400</li> <li>1,200</li> <li>1,200</li> <li>1,800</li> </ul>	出。 応募 件数 1 2 1 0	版物刊: 採 件数 1 2 1 (公募せ (公募せ (公募せ	行援助 択 助成金閣 10,000 10,065 8,000 でず) でず)	(月) 件数 (月) 件数 (月) (月) (月) (月) (月) (月) (月) (月) (月) (月)	特別枠 文 助成: 	金額 f	広大研 牛数	<b>肝究助</b> 成金	成         応募           額         件数           95         122           108         124           115         86           94         94	合       採     採       女     件数       5     36       2     48       3     41       4     41       5     40       5     42       4     39	計 択 均成金額 46,800 40,765 30,500 19,380 18,900 22,700 22,500
平成 年度 H4 H5 H6 H7 H8 H9 H10 H11	研究 応募 件数 8 15 19 19 20 16 16 22	注者育成 採 件数 5 5 5 6 7 6 7 6 9 6	<ul> <li>の助成</li> <li>択</li> <li>助成金額</li> <li>1,000</li> <li>1,000</li> <li>1,200</li> <li>1,400</li> <li>1,400</li> <li>1,200</li> <li>1,800</li> <li>1,200</li> </ul>	出。 応募 件数 1 2 1	版物刊: 保数 1 2 1 0 (公募募せせせせせ (公募, 4	行援助 択 助成金閣 10,000 10,065 8,000 0 でず) でず) でず)	頁 件数	特別枠 数 助成: 	÷ 金額 f	広大研 牛数	<b>肝究助</b> 成金	成         応募           額         件数           95         122           108         124           115         86           94         103	合       採       採       6     36       2     48       6     41       6     41       5     40       6     42       4     39       6     35	<ul> <li>計</li> <li>択</li> <li>助成金額</li> <li>46,800</li> <li>40,765</li> <li>30,500</li> <li>19,380</li> <li>18,900</li> <li>22,700</li> <li>22,500</li> <li>23,900</li> </ul>
平成 年度 日4 日5 日6 日7 日8 日9 日10 日11 日12	研究 応募 件数 8 15 19 20 16 16 16 22 26	2者育成 採 件数 5 5 6 7 7 6 9 6 7 7	<ul> <li>次助成</li> <li>択</li> <li>助成金額</li> <li>1,000</li> <li>1,000</li> <li>1,200</li> <li>1,400</li> <li>1,400</li> <li>1,200</li> <li>1,800</li> <li>1,200</li> <li>1,400</li> </ul>	出 応募 件数 1 2 1 0	<b>版物刊:</b> <b>採</b> 件数 1 2 1 0 (公募募せせせせせせせせせせせせせせせせせせせせせせせせせせせせせせ	行援助 択 助成金8 10,000 10,065 8,000 0 です) です) でず) でず) でず) でず) でず)	日本 項 件数 ) ) ) 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、	特別枠 数 助成: 	会額 f	広大研 牛数	T究助成 助成金	成         応募           額         件数           95         122           108         124           115         866           94         103           122         122	合       採       休数       6       6       7       7       8       41       6       40       6       40       6       39       3       35       9	計 択 均成金額 46,800 40,765 30,500 19,380 19,380 18,900 22,700 22,700 22,500 23,900
平成 年度 H4 H5 H6 H7 H8 H9 H10 H11 H12 H13	研究 応募 件数 8 15 19 19 20 16 16 22 26 19	2者育成 採 件数 5 5 6 7 7 6 7 6 9 6 7 6 7 8	<ul> <li>たの助成</li> <li>択</li> <li>助成金額</li> <li>1,000</li> <li>1,000</li> <li>1,200</li> <li>1,400</li> <li>1,400</li> <li>1,200</li> <li>1,200</li> <li>1,200</li> <li>1,200</li> <li>1,400</li> <li>1,200</li> <li>1,400</li> <li>1,200</li> <li>1,600</li> </ul>	出 応募 件数 1 2 1 0	<b>版物刊:採件数</b> 1 2 1 0 (公募募基せせせせせせせせせせせせせせせせ	行援助 択 助成金8 10,000 10,065 8,000 で で ) で ず ) で ず ) で ず ) で ず ) で ず 、 で で 、 の の の の の の つ の の の の の の の の の の の の	日本 通 件 数 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一	特別枠 数 助成: 	会額 f 	広大研 牛数	T究助成 助成金	成         応募           額         件数           95         122           108         124           115         86           94         103           122         110	合       採       採       4       4       41       4       41       40       42       39       35       46       53	計 択 均成金額 46,800 40,765 30,500 19,380 18,900 22,700 22,500 223,900 23,900 28,200
平成 年度 H4 H5 H6 H7 H8 H9 H10 H11 H12 H13 H14	研究 応募 件数 8 15 19 19 20 16 16 22 26 19 19	2者育成 採 件数 5 5 6 7 6 7 6 9 6 7 6 7 8 8 8	<ul> <li>の助成</li> <li>択</li> <li>助成金額</li> <li>1,000</li> <li>1,000</li> <li>1,200</li> <li>1,400</li> <li>1,400</li> <li>1,200</li> <li>1,800</li> <li>1,200</li> <li>1,400</li> <li>1,600</li> <li>1,600</li> </ul>	出 応募 件数 1 2 1 0	<b>版物刊:採件数</b> 1 2 1 0 (公募募募募募 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	行援助 択 助成金閣 10,000 10,065 8,000 0 ( ず) ( ず) ( ず) ( ず) ( ず) ( ず) ( ず)	一 件数 う 件数 う つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ	特別枠 数 助成: 	会額 f 	広大研 牛数	T究助成 助成金	成         応募           額         件数           95         122           108         124           115         86           94         103           122         110           123         124           115         124           115         115           103         129           110         115	合       採       採       42       43       41       40       5     40       6     42       4     39       3     35       9     46       10     53       5     43	計 現 多のの 46,800 40,765 30,500 19,380 18,900 22,700 22,500 22,500 22,500 22,500 22,500 22,500 22,000 28,200
平成 年度 H4 H5 H6 H7 H8 H9 H10 H11 H12 H13 H14 H15	研究 応募 件数 8 15 19 19 20 16 16 22 26 19 19 19	法有育成 採 件数 5 5 5 6 7 6 7 6 9 6 9 6 7 6 9 6 7 8 8 8 9 9	<ul> <li>の助成</li> <li>択</li> <li>助成金額</li> <li>1,000</li> <li>1,000</li> <li>1,200</li> <li>1,400</li> <li>1,400</li> <li>1,200</li> <li>1,800</li> <li>1,200</li> <li>1,600</li> <li>1,600</li> <li>1,800</li> <li>1,800</li> </ul>	出 応募 件数 1 2 1 0 	<b>版物刊: 保数</b> 1 2 1 0 公募募募募募 4 3 の (公公公公公 公公 家募 第 募 募 研研) 1 2 1 0 (公公公 会 家 募 募 募 募 研研)	行援助 択 助成金閣 10,000 10,065 8,000 0 でず) でず) でず) でず) でず) でず) でず) でず) でず) でず)	頁 作 数 の 、 、 、 、 、 、 、 、 、	特別枠 数 助成: 3,3,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4	金額 f	広大研 牛数	T究助成 助成金	成         応募           額         件数           95         122           108         124           115         86           94         103           122         106           124         115           86         94           103         122           110         115           110         115           110         115	合       採       採       42       41       41       41       42       39       35       46       53       543	計 沢 均成金額 46,800 40,765 30,500 19,380 18,900 22,700 22,500 22,500 23,900 23,900 28,200 23,900 28,200
平成 年度 日4 日5 日6 日7 日8 日9 日10 日11 日11 日12 日13 日14 日15 日16	研究 応募 件数 8 15 19 19 20 16 16 22 26 19 19 19 19 16 27	注着育成 採 件数 5 5 5 6 7 6 7 6 9 6 9 6 7 6 9 6 7 8 8 8 8 9 7	<ul> <li>次助成</li> <li>択</li> <li>均成金額</li> <li>1,000</li> <li>1,000</li> <li>1,000</li> <li>1,200</li> <li>1,400</li> <li>1,400</li> <li>1,200</li> <li>1,800</li> <li>1,600</li> <li>1,600</li> <li>1,800</li> <li>1,400</li> <li>1,400</li> </ul>	出	版物刊:採件数 1 2 1 2 1 0 3 3 4	行援助 択 助成金8 10,000 10,065 8,000 0 で ず) で ず) で ず) で ず) で ず) で ず) で ず)	頁 件数 う う 、 、 、 、 、 、 、 、	特別枠 数 助成: 3, 3, 4, 4, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3,		広大研 牛数	<b>打究助</b> 成金	成         応募           額         件数           95         122           108         124           115         866           94         103           122         110           115         110           115         110           115         110           115         110           115         110           115         110	A     F       Image: style sty	
平成 年度 H4 H5 H6 H7 H8 H9 H10 H11 H12 H13 H14 H15 H16 H17	研究 応募 件数 8 15 19 19 20 16 16 22 26 19 19 19 16 27 26	2者育成 採 件数 5 5 6 7 6 7 6 9 6 9 6 7 8 8 8 9 7 11	<ul> <li>の助成</li> <li>択</li> <li>助成金額</li> <li>1,000</li> <li>1,000</li> <li>1,200</li> <li>1,400</li> <li>1,400</li> <li>1,200</li> <li>1,400</li> <li>1,200</li> <li>1,400</li> <li>1,600</li> <li>1,600</li> <li>1,800</li> <li>1,400</li> <li>1,400</li> <li>3,300</li> </ul>	出	版物刊:採件 件 1 2 1 0 公公公公家募募基 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	行援助 択 助成金8 10,000 10,065 8,000 0 ず) ず) ず) ず) でず) でず) でず) でず) でず) でず) でず)	頁 件数 う つ 一 7 7 4 4 5 頁 6	特別枠 数 助成: 3, 3, 4, 4, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3,	3     3       3     4       4     4       4 <td></td> <td><b>打究助成</b> 助成金</td> <td>k         応募           額         件数           95         122           108         124           115         86           94         103           129         110           110         125           110         115           110         150           0         1650           0         1650</td> <td>A     F       Image: style sty</td> <td>計 沢 多のの 46,800 40,765 30,500 19,380 18,900 22,700 22,500 22,500 22,500 22,500 22,500 22,500 22,000 22,000 23,900 28,200 27,300 27,300 26,600</td>		<b>打究助成</b> 助成金	k         応募           額         件数           95         122           108         124           115         86           94         103           129         110           110         125           110         115           110         150           0         1650           0         1650	A     F       Image: style sty	計 沢 多のの 46,800 40,765 30,500 19,380 18,900 22,700 22,500 22,500 22,500 22,500 22,500 22,500 22,000 22,000 23,900 28,200 27,300 27,300 26,600
平成 年度 H4 H5 H6 H7 H8 H9 H10 H11 H12 H13 H14 H15 H16 H17 H18	研究 応募 件数 8 15 19 19 20 16 22 26 19 19 19 16 27 26 27 26 16	2者育成 採 件数 5 5 6 7 6 7 6 9 6 7 8 8 8 9 7 11 11	<ul> <li>の助成</li> <li>択</li> <li>助成金額</li> <li>1,000</li> <li>1,000</li> <li>1,200</li> <li>1,400</li> <li>1,400</li> <li>1,200</li> <li>1,400</li> <li>1,200</li> <li>1,800</li> <li>1,600</li> <li>1,600</li> <li>1,600</li> <li>1,800</li> <li>1,400</li> <li>3,300</li> <li>3,300</li> </ul>	出 応募 件数 1 2 1 0 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、	版物刊·採 件 1 2 1 0 公公公公公公公 (公 (公 (公 (公 (公 (公 (公 (公 (公 (公 (	行援助 択 助成金閣 10,000 10,065 8,000 ( ず) ( ず) ( ず) ( ず) ( ず) ( ず) ( ず) (	頁 件数 う う 、 、 、 、 、 、 、 、	特別枠 数 助成: 3,3,4 4,4,4,3,3,4 3,4,4,4,4,3,3,4 3,4,4,4,3,3,4	3     3       3 <td></td> <td><b>打究助成</b> 助成金 15,000</td> <td>k         応募           額         件数           95         122           108         124           124         115           126         94           103         129           110         110           115         110           115         110           115         110           1150         0           0         1655           0         148</td> <td>A     F       Image: style sty</td> <td>計 現 現 日本 日</td>		<b>打究助成</b> 助成金 15,000	k         応募           額         件数           95         122           108         124           124         115           126         94           103         129           110         110           115         110           115         110           115         110           1150         0           0         1655           0         148	A     F       Image: style sty	計 現 現 日本 日
平成 年度 H4 H5 H6 H7 H8 H9 H10 H11 H12 H13 H14 H15 H16 H17 H18 H19	研究 応募 件数 8 15 19 19 20 16 16 22 26 19 19 19 19 16 27 26 16 27 26 16	法有育成 採 件数 5 5 5 6 7 6 7 6 9 6 7 7 6 9 6 7 7 8 8 9 7 7 11 11 11 10	<ul> <li>の助成</li> <li>択</li> <li>助成金額</li> <li>1,000</li> <li>1,000</li> <li>1,200</li> <li>1,400</li> <li>1,400</li> <li>1,400</li> <li>1,200</li> <li>1,800</li> <li>1,600</li> <li>1,600</li> <li>1,600</li> <li>1,600</li> <li>1,600</li> <li>1,400</li> <li>3,300</li> <li>3,000</li> </ul>	出 応募 件数 1 2 1 0 ・ ・ 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、	版物刊: 保数 1 2 1 0 (公公家募募募基 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	行援助 択 助成金閣 10,000 10,065 8,000 0 でず) でず) でず) でず) でず) でず) でず) でず) でず) でず)	頁 作 数 の の の の の の の の の	特別枠 数 助成: 3,3,4 4,4,4 3,3,4 3,4 3,4 3,4 3,4 3,4 3	3     3       3     4       3     3       3 <td></td> <td><b>打究助成</b> 助成金 15,00 10,00 5 00</td> <td>k         応募           額 件数         95           122         108           124         115           124         115           103         122           103         129           110         110           110         110           110         110           110         115           110         150           0         165           0         148           0         180</td> <td>A         J           4         48           5         36           2         48           3         41           4         41           5         40           6         40           6         40           6         40           6         40           6         40           6         40           6         40           6         42           39         35           9         46           0         53           6         43           0         43           0         44           5         47           3         45           0         43</td> <td>計 現 30,500 46,800 40,765 30,500 19,380 18,900 22,700 22,700 23,900 23,900 23,900 23,900 23,900 23,900 23,900 23,900 26,600 48,100 44,100</td>		<b>打究助成</b> 助成金 15,00 10,00 5 00	k         応募           額 件数         95           122         108           124         115           124         115           103         122           103         129           110         110           110         110           110         110           110         115           110         150           0         165           0         148           0         180	A         J           4         48           5         36           2         48           3         41           4         41           5         40           6         40           6         40           6         40           6         40           6         40           6         40           6         40           6         42           39         35           9         46           0         53           6         43           0         43           0         44           5         47           3         45           0         43	計 現 30,500 46,800 40,765 30,500 19,380 18,900 22,700 22,700 23,900 23,900 23,900 23,900 23,900 23,900 23,900 23,900 26,600 48,100 44,100
平成 年度 H4 H5 H6 H7 H8 H9 H10 H11 H12 H13 H14 H15 H16 H17 H18 H19 H20	研究 応募 件数 8 15 19 20 16 16 22 26 19 19 19 19 16 27 26 16 27 26 16 22 19	法有方成 採 件数 5 5 5 6 7 6 7 6 9 6 7 6 9 6 7 6 9 6 7 7 8 8 8 9 7 11 11 10 10	おの助成 おのし、  おのし、  おのし、 </td <td>出</td> <td>版物刊:採件数 1 2 1 0 (公 公 宗 家 募 募 募 募 場 び (公 公 公 公 の の 家 家 募 募 募 募 募 募 募 募 募 募 募 募 募 募 募 募</br></td> <td>行援助 択 助成金8 10,000 10,065 8,000 で で で で で で で う で で う で で う で で う で で う で で う で で の の の の</td> <td>頁 件数 う う つ 一 一 一 の つ つ つ つ つ つ つ つ つ</td> <td>特別枠 数 助成: 3, 3, 4, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 1</td> <td>3     3       3<td>広大研 <b>牛数</b></td><td><b>打究助成</b> 助成金 15,00 10,00 5,00</td><td>k         応募           額         件数           95         122           108         124           115         86           94         103           129         110           110         129           110         110           115         110           116         110           115         110           116         116           0         165           0         164           0         164</td><td>A     F       Image: A standard stan</td><td></td></td>	出	版物刊:採件数 1 2 1 	行援助 択 助成金8 10,000 10,065 8,000 で で で で で で で う で で う で で う で で う で で う で で う で で の の の の	頁 件数 う う つ 一 一 一 の つ つ つ つ つ つ つ つ つ	特別枠 数 助成: 3, 3, 4, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 1	3     3       3 <td>広大研 <b>牛数</b></td> <td><b>打究助成</b> 助成金 15,00 10,00 5,00</td> <td>k         応募           額         件数           95         122           108         124           115         86           94         103           129         110           110         129           110         110           115         110           116         110           115         110           116         116           0         165           0         164           0         164</td> <td>A     F       Image: A standard stan</td> <td></td>	広大研 <b>牛数</b>	<b>打究助成</b> 助成金 15,00 10,00 5,00	k         応募           額         件数           95         122           108         124           115         86           94         103           129         110           110         129           110         110           115         110           116         110           115         110           116         116           0         165           0         164           0         164	A     F       Image: A standard stan	
平成 年度 H4 H5 H6 H7 H8 H9 H10 H11 H12 H13 H14 H15 H16 H17 H18 H19 H20 H21	研究 応募 件数 8 15 19 19 20 16 22 26 19 19 19 16 27 26 16 27 26 16 22 19	2者育成 採 件数 5 5 6 7 7 6 9 6 7 7 6 9 6 7 7 8 8 8 8 9 7 11 11 10 10	たの助成 沢 りの成金額 1,000 1,000 1,000 1,200 1,400 1,400 1,200 1,400 1,200 1,400 1,600 1,600 1,600 1,600 1,400 3,300 3,000 3,000	出	版物刊:採件 件数 1 2 1 0 公 公 公 公 公 公 2 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	行援助 択 助成金閣 10,000 10,065 8,000 で ず) でず) でず) でず) でず) でず) でず) でず) でず) でず	頁     件娄       頁     件娄       页	特別枠 数 助成: 3, 4, 4, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 4, 4, 4, 3, 3, 3, 3, 4, 4, 4, 5, 3, 3, 4, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5,	<ul> <li></li></ul>	広大研 <b>井数</b> 月 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日	<b>打究助成</b> 助成金 15,000 10,000 5,000	k         応募           額         件数           95         122           108         124           124         115           86         94           103         129           110         150           110         150           0         1655           0         148           0         180           0         164	A       Image: Head of the symmetry of	計 現 第
平成 年度 日4 日5 日6 日7 日8 日9 日10 日11 日12 日13 日14 日15 日16 日17 日18 日19 日16 日17 日18 日19 日20 日21 日22	研究 応募 件数 8 15 19 19 20 16 16 22 26 19 19 19 16 27 26 16 27 26 16 27 26 19	法有育成 採 件数 5 5 5 6 7 7 6 9 6 7 7 6 9 6 7 7 8 8 8 8 9 7 7 11 11 11 10 10	<ul> <li>の助成</li> <li>択</li> <li>助成金額</li> <li>1,000</li> <li>1,000</li> <li>1,200</li> <li>1,400</li> <li>1,400</li> <li>1,400</li> <li>1,800</li> <li>1,400</li> <li>1,600</li> <li>1,600</li> <li>1,600</li> <li>1,600</li> <li>1,600</li> <li>3,300</li> <li>3,000</li> <li>3,000</li> <li>3,000</li> </ul>	出	版物刊:採件数 1 2 1 0 公 公 公 公 公 公 公 公 公 公 公 公 公 公 公 公 公 公 公	行援助 択 助成金閣 10,000 10,065 8,000 ( ず) ず) ず) ず) ず) ず) でず) でず) でず) でず) でず) で	頁件器       頁件器       頁       頁       月       月       月       月       月       月       月       月       月       月       月       月       月       月       月       月       月       1	特別枠 数 助成: 3, 3, 4, 4, 3, 3, 3, 4, 4, 4, 3, 3, 4, 4, 4, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5,	<ul> <li></li></ul>	広大研 <b>牛数</b>	<b>打究助成</b> 助成金 15,000 10,000 5,000	k         応募           額         件数           95         122           108         122           108         124           115         126           94         103           129         110           110         129           110         150           0         165           0         148           0         164	A     F       Image: state sta	計 現 現 日本のの <p日本のの< p=""> <p日本のの< p=""> <p日本のの< p=""> <p日本のの< p=""> <p日本のの< p=""> <p日本のの< p=""> <p< td=""></p<></p日本のの<></p日本のの<></p日本のの<></p日本のの<></p日本のの<></p日本のの<>
平成 年度 H 4 H 5 H 6 H 7 H 8 H 9 H 10 H 11 H 12 H 13 H 14 H 15 H 16 H 17 H 18 H 19 H 20 H 21 H 22 H 23	研究 応募 件数 8 15 19 19 20 16 16 22 26 19 19 19 19 19 16 27 26 16 22 19	法有育成 採 件数 5 5 6 7 6 7 6 9 6 7 7 6 9 6 7 7 8 8 8 9 7 7 11 11 11 10 10	<ul> <li>の助成</li> <li>択</li> <li>助成金額</li> <li>1,000</li> <li>1,000</li> <li>1,200</li> <li>1,400</li> <li>1,400</li> <li>1,400</li> <li>1,200</li> <li>1,800</li> <li>1,600</li> <li>1,600</li> <li>1,600</li> <li>1,600</li> <li>1,600</li> <li>3,300</li> <li>3,000</li> <li>3,000</li> </ul>	出。 応募 件数 1 2 1 0 1 0 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、	版物刊: 採件数 1 2 1 0 公 公 公 公 公 公 公 公 公 公 公 公 公 公 フ 件数 3 3 2	行援助 択 助成金閣 10,000 10,065 8,000 ( でず) でず) でず) でず) でず) でず) でず) でず) でず) でず)	頁件       頁       月       日	特別枠 数 助成: 3.3 3.4 4.4 4.3 3.5 3.6 4.1 4.4 3.5 3.6 4.1 4.1 3.5 3.6 4.1 4.1 5 4.1 5 4.1 5 5 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	a       f         a       f         a       f         a       f         a       f         a       f         a       f         b       f         a       f         b       f         b       f         b       f         b       f         b       f         b       f         b       f         b       f         b       f         b       f         b       f         b       f         c       f         c       f         c       f         c       f         c       f         c       f         c       f         c       f         c       f         c       f         c       f         c       f         c       f         c       f         c       f         c       f         c       f         c	広大研 <b>  教  </b> 	<b>打究助成</b> 助成金 15,00 10,00 5,00	k         応募           額 件数         95           122         108           124         115           124         115           103         129           110         110           110         115           110         116           110         115           110         150           0         165           0         180           0         164	A     J       Image: style sty	計 収 均成金額 46,800 40,765 30,500 19,380 18,900 22,700 22,500 23,900 23,900 23,900 23,900 23,900 23,000 26,600 48,100 26,600 48,100 20,600

# Ⅱ. 自主事業の実施状況の概要

平成		粉体工学に関する講演討論会		KONA誌の発行					
年度	回数	討論会テーマ	講演数	出席者	経費	号数	総頁数	発行部数	経費
Η 7	第29回	粉体プロセスにおける安全・健康問題	5	232	336 <sup>万</sup>	No.13	240	2300	773 <sup>万</sup>
H 8	第30回	先端機能性材料の製造プロセス	5	144	255 <sup>万</sup>	No.14	200	2300	749 <sup>万</sup>
Н9	第31回	環境保全技術と粉体工学	6	142	375 <sup>万</sup>	No.15	254	2200	750 <sup>万</sup>
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 <sup>万</sup>	No.16	256	2200	819 <sup>万</sup>
H11	第33回	新産業創出のための粉体工学	6	246	414 <sup>万</sup>	No.17	250	2200	744 <sup>万</sup>
H12	第34回	IT産業における粉体工学	8	283	513 <sup>万</sup>	No.18	248	2200	716 <sup>万</sup>
H13	第35回	ナノ粒子材料への期待	7	184	375 <sup>万</sup>	No.19	283	2200	799 <sup>万</sup>
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 <sup>万</sup>
H15	第37回	ナノパーティクル・テクノロジー	6	227	510 <sup>万</sup>	No.21	246	1300	$1300^{75}$
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 <sup>万</sup>	No.22	211	700	866 <sup>万</sup>
H17	第39回	ここまで来たナノ粒子の実用化	7	205	538 <sup>万</sup>	No.23	224	1000	$1007^{7}$
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 <sup>万</sup>	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 <sup>万</sup>
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 <sup>万</sup>
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	313 <sup>万</sup>	No.27	248	600	625 <sup>万</sup>
H22	第44回	ナノパーティクルハンドリング技術が生み 出す新材料	6	134	266 <sup>万</sup>	No.28	242	600	385 <sup>万</sup>

#### ◎第44回粉体工学に関する講演討論会

テーマ:ナノパーティクルハンドリング技術が産み出す新材料 日時:2010年9月6日(月) 場所:東京ガーデンパレス(東京都文京区湯島1-7-5) (セッション1) (司 会) 同志社大学教授 日高 重助 講演1「コロイドプロセスの高度化による高次構造セラミックスの創製」 物質・材料研究機構 ナノセラミックスセンター長 目 義 雄 講演2 「ナノ粒子複合化による固体高分子形燃料電池の低白金化技術開発」 首都大学東京 都市環境科学研究科 助教 棟 方 裕 一 (セッション2) (司 会) 京都大学 特命教授 東谷 公 講演3 「ナノ粒子分散系の粘弾性設計と機能性流体への応用」 大阪大学 接合科学研究所 准教授 阿 部 浩 也 講演4 「スラリー特性制御によるセラミックスの構造制御と高機能化」 (株村田製作所 材料開発統括部 部長 中 村 一 郎 (セッション3) (司 会) 大阪大学 教授 内藤 牧男 講演5 「ナノ構造制御技術による化粧品用高機能材料の開発」 花王株式会社 加工・プロセス開発研究所 グループリーダー 峯 浩二 講演6 「ナノ粒子分散・複合化プロセスの開発と先進消防服などへの応用展開」 ホソカワミクロン(株) 粉体工学研究所 所長 横 山 豊 和

# ◎粉体工学に関する英文誌KONA No.28の発行

KONA誌の編集は粉体技術談話会に委託され,粉体技術談話会はKONA編集委員会を組織して編集に当った。 この委員会はアジア,ヨーロッパ,アメリカに各ブロックの編集委員会を設け,それぞれの地域より優れた粉体 関係の論文(レビュー,研究報告)を集め,これを編集して年1回,KONA誌として出版している。本年度(2010) はKONA No.28として平成22年12月25日に発行された。

掲載論文数は16編で、内訳はアジアブロックから5篇、ヨーロッパブロックから6篇、アメリカブロックから 5篇が寄稿されている。

本年は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23年3月 現在)

理常理	事 務 理	長事事	細辻江川向新鈴外野東増宮川 見島阪宮木山城谷田田	悦 嘉保秀昭茂 弘清男裕准明雄夫明樹清公昭巳	ホソカワミクロン(株) 取締役 大阪大学名誉教授 金沢大学名誉教授 愛知学院大学教授 大阪府立大学名誉教授 京都大学名誉教授 (社)日本粉体工業技術協会 標準粉体担当 名古屋大学名誉教授 京都大学名誉教授 京都大学名誉教授 京都大学名誉教授 京都大学名誉教授 ホソカワミクロン(株)代表取締役社長
監		事	柏 原 國 分	康 夫 博 史	(株)京都銀行 取締役会長 國分公認会計士事務所 所長
評	議	L L	井井奥神齋佐杉仙高椿福日湯小森上上山田藤藤本名橋 森高 島	明外喜良文宗益 淳義重晋 康志久 一	東北大学総長 東京大学名誉教授 広島大学教授 山形大学名誉教授 東北大学教授 元大阪府立大学教授 富山大学名誉教授 名古屋工業大学学長 名古屋工業大学学長 名古屋大学教授 同志社大学教授 九州工業大学名誉教授 横浜国立大学教授 同志社大学教授
選	考委	員	阿神川金竹田内松三阿大鹿木中尻谷崎村内中藤坂浦部谷毛下平	雅秀 聖洋敏牧修秀修吉浩隆文博亮志文嗣男二士実生之利敦	東北大学教授 東京農工大学教授 東北大学教授 首都大学東京教授 岐阜薬科大学教授 大阪大学教授 大阪大学教授 九州大学教授 流城大学教授 金沢大学教授 九州工業大学教授 名古屋工業大学教授



# 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
0502	安達 信泰	名古屋工業大学(准教授)	スラリーを用いたフェライト多孔体電波吸収体の 合成	11
07101	武藤 浩行	豊橋技術科学大学物質工 学系(准教授)	交互吸着法による高分散ナノ複合粒子の作製と高 機能性セラミックスの創製	16
07117	渡邉 哲	京都大学大学院工学研究 科化学工学専攻(助教)	2成分コロイド粒子系を用いた規則配列過程の現 象解明	21
07119	大西 啓	星薬科大学医療薬剤学教 室(教授)	免疫賦活成分含有キトサンナノ粒子の調製と評価	26
08101	神田 英輝	(財)電力中央研究所エ ネルギー技術研究所(主 任研究員)	超難処理PCB汚染へドロ粒子の浄化メカニズムの 解析	33
08102	西川 敦	大阪大学工学研究科マテ リアル生産科学専攻(助 教)	窒化物半導体ナノ粒子による希土類高効率発光の 実現	38
08103	新戸 浩幸	京都大学大学院工学研究 科(講師)	界面活性粒子/液/液分散系の大規模シミュレー ション	45
08104	甲斐 敬美	鹿児島大学大学院理工学 研究科(教授)	アトマイズ法で製造した金属ガラス粉体の触媒へ の応用	50
08106	今井 久志	大阪大学接合科学研究所 (特任研究員)	CNT単分散高熱伝導性銅基複合材料による Thermal Managementの試み	56
08107	堤井 君元	九州大学大学院総合理工 学研究院融合創造理工学 部門(准教授)	ダイヤモンドナノ粒子分散膜の熱・電気特性制御 と応用	62
08108	多湖 輝興	北海道大学大学院工学研 究院有機プロセス工学部 門化学工学分野(准教授)	テンプレートフリーゼオライトナノクリスタル合 成法	67
08109	江口 美佳	茨城大学工学部生体分子 機能工学科(講師)	垂直配向カーボンナノチューブを用いた燃料電池	74
08110	McNAMEE Cathy Elizabeth	信州大学ファイバーナノ テク国際若手研究者育成 拠点(助教)	溶液中の表面ラフネスの付着力・摩擦力への影響	81
08111	辻 拓也	大阪大学大学院工学研究 科機械工学専攻(特任准 教授)	高濃度粒子を含む流れ場中に添加された物体の挙 動予測	92

08112	小川 誠	早稲田大学・教育・総合 科学学術院地球科学教室 (教授)	マイクロ流体デバイスを利用した機能性ハイブ リッドナノ粒子の合成	97
08114	柳田 剛	大阪大学産業科学研究所 (准教授)	ナノ転写法による機能性酸化物棒状ナノ粒子の配 列制御	103
08115	伊福 伸介	鳥取大学大学院工学研究 科 (講師)	バイオナノファイバーを鋳型とした金属ナノ粒子 の創製	108
08116	前之園 信也	北陸先端科学技術大学院 (准教授)	ZnOナノ粒子インクの作製と電子デバイスへの応 用	114
08117	山田基宏	豊橋技術科学大学工学部 (助教)	ナノ結晶セラミックス粉末の衝突偏平挙動の解明	118
08118	礒部 雅晴	名古屋工業大学大学院創 成シミュレーション工学 専攻(助教)	粉体系における新しい振動応答理論と大規模計算	127
08120	佐藤和好	大阪大学接合科学研究所	ハイブリッドナノ粒子の合成に基づく三次元機能 界面の創成	132

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	
08503	Asep Bayu Dani Nandiyanto	広島大学大学院工学研究 科物質化学システム専攻 (博士学生)奥山研究室	Morphological control in inorganic nanostructured material		
08509	塚本 友康	中部大学大学院応用生物 学研究科応用生物学専攻 (博後3年)山本研究室	スルホベタイン型官能基を有する高保水性ポリマ の開発	143	

# 3-1 研究助成成果報告

# スラリーを用いたフェライト多孔体電波吸収体の合成

Fabrication of Porous Ferrite Materials for Electromagnetic Shielding by using Slurry

#### 0502

研究代表者 名古屋工業大学 准教授 安 達 信 泰 Nobuyasu Adachi

Porous  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  and  $BaFe_{12-x}(Ti_xMn_x)O_{19}$  ferrite materials were synthesized from wood and paper templates infiltrated ferrite slurry nitrates for the application of high frequency electromagnetic shielding. The nickel, zinc, barium and iron(III) nitrate aqueous precursor solution was infiltrated into the cedar wood specimens and were sintered at the temperature between 800  $^{\circ}$ C and 1400 $^{\circ}$ C. From the XRD analysis, the ferrite crystallizations were recognized for the all sintered specimens, however, the secondary phase of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were observed for the specimens sintered below 1000°C. From the SEM micrographs, 1-dimensional (1D) porous structure of the wood was remained in all specimens although the volume was decreased with increasing the sintered temperature. For the Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, the magnetic hysteresis loops showed the magnetic easy axis lies along the 1D pore, which evidence of the magnetic anisotropy depending on the 1D porous structure. At the present stage, the magnetic anisotropy is considered to come from the magnetic shape anisotropy like thin film structure. The real part of the complex permeability was measure up to 2 GHz and the values for the case of the 1D pore along to the magnetic field indicates larger than the case of the 1D pore perpendicular to the field and 3D porous structure. The BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> porous ferrite sintered at 800°C showed the large coercive force Hc and (B-H)<sub>max</sub> and the H<sub>c</sub> decreased with increasing the sintered temperature. The ferromagnetic resonance (FMR) at 9 GHz appeared at the  $BaFe_{12-x}(Ti_xMn_x)O_{19}$  (x=3,4,5) specimens, which is the effect of the reduced anisotropy magnetic field. The FMR spectrum of the multilayered sintered BaFe<sub>12</sub>- $_{x}(Ti_{x}, Mn_{x})O_{19}$  (x=4,5) showed the superposed spectrum of those of BaFe<sub>8</sub>(Ti<sub>4</sub>,Mn<sub>4</sub>)O<sub>19</sub> and  $BaFe_7(Ti_5,Mn_5)O_{19}$ . This result indicates that the multilayered  $BaFe_{12-x}(Ti_x,Mn_x)O_{19}$  can be expected for the broad band electromagnetic shields in GHz region.

# 研究目的

無線通信の高周波化が進む中,GHzオーダーの高周 波,または広帯域にわたっての優れた電磁波吸収材の 開発がますます重要になりつつある。本研究の目的は, 電波吸収体材の軽量化およびGHz帯におよぶ高周波電 磁界の遮蔽材の開発について,磁性体フェライトを用 いて行うことを目的とする。フェライトは、その化学 的安定性、MHz帯での優れた高周波特性からすでに 様々な電磁波吸収材、高周波材料として用いられてい るが、デメリットも存在する。すでに電波吸収体とし て扱われているものの建材等に用いる場合、まず、重 いことが問題点である。また、最近の電磁波環境が GHz帯に及んでいることから、周波数特性がGHz帯で 低下するソフトフェライトは、使用上の限界があると されていた。軽量化の手段として、フェライトを多孔 体化することが挙げられるが、それはすでにいくつか の報告例があった。我々は、木をテンプレートとして、 フェライトスラリーを木材の内部に浸透させ、適当な 温度で焼成することで、木材組織をフェライトに置き 換えることにより、1次元連通構造のもったフェライ ト多孔体の合成を目的とした。多孔体構造の空隙を利 用することで軽量化するだけでなく、その1次元連通 構造がもたらす電波吸収効果が通常の3次元多孔構造 体のそれと違うこと期待した。最近の報告で、薄膜化 したニッケル亜鉛フェライトの高周波透磁率がGHz帯 まで減衰せずに伸びる現象も報告され<sup>1)</sup>、これまで難 しいとされてきたGHz帯でのソフトフェライトの電波 吸収体も期待できるようになってきた。このことをヒ ントに1次元連通方向に膜にように成長した多孔体が 優れた高周波が現れることを期待した。また、ハード フェライトであるバリウムフェライトを母体に磁性イ オンを希釈することで、もともと60GHz帯程度にある 電磁波吸収特性を数GHz帯から数十GHz帯になるよう にし、さらに異なる組成のフェライトを積層させて、 吸収帯の高帯域化を図った。これらの高周波特性が示 す新しい建材としての可能性が確かめられれば、フェ ライトを電磁界両立性(EMC)における環境問題に も対応したセラミックス材料にすることが期待でき る。

## 研究成果の概要

#### 1. 実験

木材として、市販のスギを利用した。含浸しやすい ようにするため下処理として、5%アンモニア水で3 H煮沸を行い木材に含まれるゴミや有機成分を除去し た。その後、アンモニア水を除去するために、イオン 交換水にて3H煮沸を行なった。下処理後、乾燥機中 100℃で24H乾燥させ、木材に含まれる水分を除去し た。フェライトゾルとして硝酸鉄と硝酸亜鉛、硝酸ニ ッケル、硝酸バリウムを原料に用いた他、酸化チタン、 酸化マンガンを置換系に用いた。分散剤にクエン酸を、 溶媒にエチレングリコールを用いた。フェライトゾル を含浸した木材は100℃で24H乾燥後、空気中で焼成 し、フェライト多孔体を得た。

得られた多孔体の結晶相の同定に、粉末X線回折法

を用い、微構造観察には電界放射形操作電子顕微鏡 (FE-SEM)を用いた。磁気特性については、振動試 料型磁化測定装置(VSM)、また、9GHz帯のマイク ロ波吸収特性を電子スピン共鳴装置による強磁性共鳴 実験により調べた。高周波透磁率に関しては3GHzま での評価をインピーダンスアナライザーによって行っ た。

#### 2. 結果と考察

#### 2.1 ニッケル亜鉛フェライト多孔体

Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>フェライトに関して,木をテンプレートとして,ゾルーゲル法によってフェライトスラリーを含浸,焼成することで,800℃-1400℃の焼成条件のもとで,木の一次元多孔構造を維持したフェライト多孔体の合成に成功した。図1には,多孔体を粉末X線で相同定した結果を示す。800℃-1400℃でフェライトスピネル相が確認できる。1000℃以下の焼成温度領域でヘマタイトが二次相として形成されていることも示している。

多孔構造に関しては、木の1次元多孔構造は1400 Cまでの焼成過程で維持されているが、焼成温度が上がるにつれて、収縮率も大きくなり、脆くなる。焼成後も取り扱いが容易で二次相が少ない焼成条件は1200 C -1300 C と考えられる。 **図2**は、テンプレートとして用いた木の微構造写真(a)と1300 C で焼成したNi<sub>05</sub>Zn<sub>05</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>多孔体(b)のSEM微構造写真を示す。数ミクロン径の多孔構造が確認でき、これはもともと木が持っている多孔構造が収縮した形となっている。



 $\blacksquare$  1 XRD spectra of porous Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at different sintering temperatures.



**Z** SEM micrograpph of (a) cedar wood and (b) porous Ni-Zn ferrite.

これらの試料に関して磁気特性を調べたところ, Ni<sub>05</sub>Zn<sub>05</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>多孔体では、飽和磁化Ms=0.41kGauss (文献値<sup>2)</sup> 0.5kGauss), キュリー温度Tc=310℃(文献 値<sup>2)</sup> 272℃)とほぼ組成どおりの飽和磁化,キュリー 温度を示すソフトフェライトとなっていた。文献値よ りも多少磁化が小さな値を示したのは、ヘマタイトの 二次相が残留している可能性が考えられる。また、1 次元多孔構造に平行方向が磁化容易軸となり、多孔構 造の方向に依存した磁気異方性が確認できた。図3に は、 孔に平行な方向と垂直な2方向に磁界をかけた時 の磁化曲線を示す。多孔体のままのX線回折スペクト ルでは、結晶の配向性がみられなかったことを考える と、孔に平行方向が磁化しやすいのは、1次元方向に のびる細胞壁が薄膜状で,磁性薄膜に類似した形状磁 気異方性が働き、その結果、孔に垂直な方向には反磁 界が強くなるため磁化が飽和しにくい、と現時点では 解釈している。1次元連通方向に磁化容易軸を持つこ とは、後述するように、3次元多孔体と異なる点で、



構造に起因する磁気異方性が初めて確かめられた。

これらの多孔体試料に対して,高周波複素透磁率の 評価を行ったところ,実数部の・'にも1次元多孔構 造に起因すると考えられる異方性が確認できた。図4 には,Agilent16454Aを用いて測定した複素透磁率・' の周波数依存性を示す。測定試料はトロイダル状に加 工し,測定磁界は円周状に発生する。孔が水平方向に ある場合(△),鉛直方向にある場合(□),木をテン プレートとして用いず,発砲剤を混ぜて焼結し,3次 元多孔体として作製した場合(●)を比較すると,孔 が水平方向あるほうが・'は高い値を示す。磁化容易 軸が水平方向にあることから,1次元多孔構造に沿っ た形状磁気異方性がソフトフェライトの透磁率の増大 に効果があることを示す結果となった。以上から,木 をテンプレートとしたソフトフェライトでは,その1



☑ 4 Permeability □' vs. frequency of  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (x=0.5)

次元連通構造が高周波磁気特性にも異方性を与えるこ とが明らかとなった。

#### 2.2 Baフェライト多孔体

NixZn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は、しかしながら、GHz帯での高周 波数特性に関しては、・'の減少傾向がみられる。これ はソフトフェライト特有のSnoek則とよばれる現象に よるもので、文献<sup>3)</sup>で示されたような高周波領域で の・'の減少を抑制できる効果は現時点ではまだ、確 認できていない。

そこで、GHz帯での電磁波吸収体として、もともと ハード磁性を示す六方晶BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>を母体として着目 し、磁性イオンを希釈して異方性磁界を減少させ、共 鳴磁界が低下するとの報告 [2] を参考に希釈系の多 孔体試料を作製し、数GHzから数+GHzで磁気共鳴を 起こすことを試みた。母体のBaフェライトは、もと もと50-60GHz帯に異方性磁界による自然磁気共鳴に より、マイクロ波を強く吸収する特徴を持つ。このよ うな高い周波数で磁気共鳴が起こるのは、この系が磁 石として用いられるほど、磁気異方性エネルギーが高 いためである。鉄磁性イオンで希釈し、異方性磁界を 下げて、磁気共鳴が数GHzから数+GHzで起こるよう にする、というのがその原理である。

BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>多孔体の作製過程は,NixZn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のそ れと同様な方法で作製した。図5には、800℃-1400℃ の焼成試料の磁化曲線を示す。このうち、800℃で焼 成したものが保磁力が大きく,最も大きな磁気異方性 エネルギーを示した。微構造観察の結果,焼成温度を 高くするにつれて,結晶粒が100nm程度から数ミクロ ンに成長することが観察され,粒成長に伴う多磁区構



☑ 5 Magnetic hysteresis loops of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> at different sintered temperatures.

造が,保磁力低下の原因と考えられる。以上により, 磁気異方性次に、BaFe<sub>12-x</sub>(Ti<sub>x</sub>,Mn<sub>x</sub>)O<sub>19</sub>(x=3,4,5) を作製し、鉄イオンを置換することで異方性磁界を下 げることを試みた。図6に1200℃で焼成した試料の磁 化曲線を示す。置換量xを3,4,5と増やすにつれて 飽和磁化が減少した。この影響で異方性磁界も減少し ていることが示唆される。9GHz帯で強磁性共鳴を観 測したところ,自然共鳴周波数の高いBaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>では, 共鳴ピークが現れなかったのに対して(**図7a**), BaFe<sub>12-x</sub>(Tix,Mnx)O<sub>19</sub>(x=3,4,5) では共鳴ピーク が現れた。そこで,吸収帯の高帯域化を図る目的で, 木のかわりに紙をテンプレートとして, x=4,5の組 成の異なるフェライトゾルを紙にそれぞれ含浸させ. 積層させて焼成したところ,積層試料の強磁性共鳴ス ペクトル(図7b実線)は、組成x=4とx=5の焼結 試料のそれぞれの強磁性スペクトルの重ね合わせ(黒 点線)とほぼ同様のスペクトルとなった。同一周波数 で、複数の共鳴磁界が現れるのは、同一磁界中で、異 なる周波数のマイクロ波吸収が現れることを意味して いる。これらの結果から,積層試料は電磁波吸収の高 帯域化が可能であることが示された。

### 結論および今後の見通し

軽量,高機能な電磁波吸収材の開発を目指して,テ ンプレートとして木と紙を用い,フェライトスラリー を含浸,焼結することにより,フェライト多孔体を合 成した。Ni-Znソフトフェライトで観察された磁気異 方性は,木の1次元多孔構造に起因し,1次元多孔構 造が磁気異方性,透磁率の異方性に影響を与えること



⊠ 6 Magnetic hysteresis loops of BaFe<sub>12-x</sub> (Ti<sub>x</sub>,Mn<sub>x</sub>) O<sub>19</sub> (x=3, 4, 5) sintered at 1000℃



☑ 7 (a) FMR spectrum of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> at 9GHz. (b) Superposed FMR spectra at 9GHz of BaFe<sub>12-x</sub> (Ti<sub>0.5</sub>,Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>19</sub> (x=4, 5) specimens (dashed line) and the multilayer specimen of BaFe<sub>12-x</sub> (Ti<sub>0.5</sub>,Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>19</sub> (x=4, 5) (solid line)

が確かめられた。また,GHz帯での広域電磁波吸収材 をして六方晶フェライトを母体としたBaFe<sub>12-x</sub> (Ti<sub>x</sub>Mn<sub>x</sub>)O<sub>19</sub>を作製し,異なる組成のフェライトを紙 媒体に含浸させ,層状に重ね合わせて焼結することで, 異なる磁気共鳴の共鳴周波数をもつ高帯域名電磁波吸 収特性を得ることが可能となった。今後,配向性制御 によるソフトフェライトの高周波特性のさらなる向 上,および,より高帯域な電磁波吸収材とするための 多層フェライトの作製を通して,新たな高周波電磁波 遮蔽材の開発につなげたいと考えている。

#### 参考文献

- 1) M. Abe, et. al, J. Appl. Phys.99, 08M907 (2006)
- 2)磁性体ハンドブック 近角聡信 他編 朝倉書店 (1975).
- K.Okayama et. al. 日本応用磁気学会誌Vol22 (1998) 297-300.

#### 発表論文

- "Preparation of Porous Ni-Zn Ferrites Using Wood Templates", C. K. Sia, M. Kuwahara, H. Hibino, N. Adachi and T. Ota, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn, 34 [1] 105-108 (2009).
- "The Magnetic Properties of Porous Ni-Zn Ferrites Prepared from Wood Templates", C. K. Sia, Y. Sasaki, N. Adachi and T. Ota, J. Ceram. Soc. Jpn., 117
   [9] 958-960 (2009).
- 3) "Preparation and magnetic properties of porous MnZn ferrite from wood template", C. K. Sia, D. Mutou, N. Adachi and T. Ota, J. Aust. Ceram. Soc., 45
  [2] 34-39 (2009).
- 4) "Porous Ba Ferrite Prepared from Wood Template", Nobuyasu Adachi, Masayuki Kuwahara, Chee Kiong Sia and Toshitaka Ota, Materials 2(4), 1923-1928 (2009).

# 交互吸着法による高分散ナノ複合粒子の作製と 機能性セラミックスの創製

Fabrication of Integrated Composite Particles by Electrostatic Adsorption Technique and Microstructural Control of Functional Nanocomposits

# 07101

研究代表者 豊橋技術科学大学 電気 · 電子情報工学系 准教授 武 藤 浩 行

In the conventional processing technique for fabricating nanocomposites, mechanical mixing of raw powders in a ball mill has often been conducted. However, this technique might be insufficient to fabricate nanocomposites with homogeneous microstructures due to the aggregation of nanosized raw powder. In order to overcome these issues, novel processing technique was successfully developed to fabricate integrated composite powders by present author. The fabrication of integrated composite powder involves the sequential adsorption of oppositely charged polyelectrolytes, *i.e.*, PSS (Poly(sodium 4-styrene sulfonate)) and PDDA (poly(diallyldimethylanm oniumchloride)) on surface of matrix and additive grains, respectively in order to produce electrically charged particles. And then, the integrated composite particles, i.e., large-sized-particles coated with nanoparticles were successively obtained by the mixing with oppositely charged particles in the solvent. The proposed technique was one of the simplest and the most versatile processing techniques for fabricating integrated composite particles for nanocomposite materials. It was concluded that the proposed technique examined in this study provides an efficient tool for fabricating the microstructural controlled nanocomposite.

# 1. 研究目的

一般に,複合材料の作製においては,異種原料粉末 の機械的混合(ドライプロセス)が用いられる。例え ば,セラミック,金属材料をはじめとして,食品,医 薬品,化粧品などでは,原料となる二種類以上の粉末 を混合して用いるため,均質になるような混合状態を 達成することが品質の均一化,特性向上には重要であ る。如何にして均質な状態を実現し,如何にして均質 となったかを評価するかは,これだけでも一つの研究 分野として成立する程,難しい問題を含んでいる。特 に,人体への影響を重要視する医薬品,食料品,化粧 品などの分野では,精密混合技術の確立は急務である。 混合状態を定量的に議論した学問的な取扱いに関して は、紙面の関係で割愛するが、均質性に優れた混合状 態を実現する一つの解として、"Ordered Mixture" と呼ばれる概念がHerseyにより提案された<sup>1,2)</sup>。これ は、寸法の大きい粒子の表面に寸法の小さい粒子が付 着した状態であり、極めて均質な混合物として取り扱 うことができる。言い換えれば、粒子表面に微細な粒 子を均一にコーティングすることができれば(複合粒 子)、良好な「混合物」を得ることができることを意 味しており微粒子の複合化技術と混合は非常に密接な 関連を持っていることがわかる。当然の結果として、 "Ordered Mixture"を原料として用いることで、添 加物が高分散した複合材料を創製することが可能とな る。

本研究では、原料粉末同士の機械的混合に頼らない

新規な複合手法(静電吸着複合法)の確立により,(1) ナノデザインされたナノ集積複合粒子(Ordered Mixture)の創製,(2)これを用いた,微細構造が 高次に制御された微細構造制御型ナノコンポジットの 製造法を提案する。

### 2. 成果の概要

#### 2.1 静電吸着複合法

我々は、新規な集積複合粒子の作製法として、静電 吸着複合法を提案している。過去, Ordered Mixture 状態を得るためには、ボールミルなどを用いた機械的 な衝撃エネルギーを与え強力なせん断、圧縮力により 複合粒子を作製する手法が用いられてきた。しかしな がら、ミルメディアからの汚染やメカノケミカル反応 による材料の変質などが観察されることから、混合す る材料によっては不適切な手法となる場合がある。そ こで、本研究では、ナノ薄膜積層技術として普及しつ つある交互積層法(Layer-by-Layer: LbL)の原理を 利用した静電吸着複合法により集積複合粒子を作製す る手法を提案している。交互積層法の起源は、1960年 代半ばにIlerらが報告した荷電物質の固体基板上への 吸着現象に関する報告まで遡ることができる<sup>3)</sup>。その 後, Decherらにより超薄膜の製造技術として確立し た<sup>4,5)</sup>。物質表面に帯電する表面電荷を人工的に制御 することで静電相互作用によりナノ薄膜を積層させる 技術であり、常温・常圧下において数ナノオーダーで 均一な積層膜が得られるとされており、種々の機能性 材料が開発されている6~100。この技術を発展させ、マ トリックス粒子とナノ添加粒子の表面電荷をそれぞ れ、相反するように(プラスとマイナス)制御し、静 電相互作用により静電吸着させることで任意形状・形 態の集積複合粒子を調製する(図1(b))。この集積 複合粒子を用いることで, 微構造が制御された複合材 料を作製する(図1(c))ことができる。本手法によ れば、材料の種類(高分子、金属、セラミック)、原 料粉末の大きさ(ミリ、マイクロ、ナノ)、形状(粒子、 ゾル,ファイバー)を選ばず,種々の複合材料を作製 することができる。また、任意の微細構造制御により、 機械的特性の向上(高強度・高靭性化)はもちろんの こと,光学特性,電気伝導性,高しゅう動性,高熱伝 導性,等々の様々な特性を発現·改善することができ ると期待される。



図1 集積複合粒子と微構造制御型複合材料の作製コ ンセプト

#### 2.2 集積複合粒子

提案している静電吸着複合法による集積複合粒子の 製造法の概要を図2に示す。図は、負、及び正に帯電 しているマトリックス粒子、添加粒子を用いた複合化 の一例である。図1に示すような集積複合粒子を作製 するために、先ず、負に帯電しているマトリックス粒 子を、水中で正に帯電するような高分子電解質溶液(例 えば、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド (PDDA))に浸漬する。これによりマトリックス粒子 は正に帯電(反転)することになる。さらに、負に帯 電するような高分子電解質(例えば、ポリスチレンス



図2 静電吸着複合法による集積複合粒子作製の概念 図

ルホン酸ナトリウム (PSS))溶液に浸漬することで 高分子電解質の積層膜が粒子表面に形成される。この 結果,電荷密度が高く,均一な表面電荷を得ることが できる。表面電荷の反転,電荷密度はζ-電位を測定 することで確認することができ,十分な電荷密度を得 るために,粒子表面にあらかじめ複数回交互に PDDA, PSS膜を作製しておく必要がある。添加粒子 にも同様の処理を行い,マトリックス,添加物粒子表 面の電荷が,それぞれ,正,負となるようにした後, 両者を溶液中で混合することで,静電相互作用(静電 吸着)により,マトリックス粒子表面に添加粒子が吸 着した集積複合粒子を得ることができる。

調製した集積複合粒子の一例として、炭素微小球被 覆アルミナ集積複合粒子の詳細を図3に示す。用いた アルミナ (平均粒径50µm) は微小なアルミナ (100nm) から構成される造粒球状粒子であり、焼結性に優れて いる。添加物は、カーボン微小球(250nm)を用いた。 初期のアルミナ表面の電荷は正であったため、電荷を 反転させるために、PSS溶液にアルミナを投入し負電 荷表面を作製した。更に、PDDA、再び、PSSでアル ミナ表面を修飾することで、アルミナー (PSS-PDDA-PSS) のような交互電解質膜表面層を持つア ルミナ粒子とした。これにより、アルミナ表面は十分 な電荷密度を有するマイナスに帯電することになる。 同様に、添加物として用いるカーボン微小球表面にも 複数回の高分子電解質層を作製しておき、修飾したア ルミナ表面と異なる(この場合はプラス).電荷表面 を調整する。両者を溶液中で攪拌することで得られた 集積複合粒子は図3に示すように均一,かつ,精密な ものであった。

原理的には,表面電荷を制御するだけで,図3のような複合粒子が得られることから,本手法は汎用性に 優れており,いかなる材料,形状に対しても適用可能



図3 炭素微小球被覆アルミナ集積複合粒子の詳細



図4 集積複合粒子の例。(a)アルミナゾル被覆ジル コニア、(b)シリカ粒子被覆シリカ、(c)アルミ ナ被覆炭化ケイ素ファイバー、(d)カーボンナ ノチューブ被覆無機-有機ハイブリッド粒子

である。詳細は割愛するが、過去に本研究グループに て作製した他の集積複合粒子の例を図4に示す。図4 (a) は、ジルコニアナノ粒子(30nm)表面へのアル ミナゾル、(b) は、単分散シリカ粒子(15µm)表面 への単分散シリカ粒子(3µm)、(c) は、炭化ケイ素 ファイバー(1µm)表面へのアルミナ粒子(100nm)、 (d) は、無機-有機ハイブリッド球状粒子(15µm) 表面へのカーボンナノチューブの静電吸着を行った例 であり、本手法により自在に集積複合粒子を調製する ことができることが示されている。

#### 2.3 炭素微小球添加アルミナ複合材料

図3に示したカーボン微小球被覆アルミナ集積複合



図5 炭素微小球添加アルミナ複合材料の微構造

粒子を用いて複合材料を作製した一例をSEM写真と して図5に示す。真空中,1400℃にて焼結した結果, 相対密度97%の緻密なアルミナ複合材料が得られた。 カーボン粒子は造粒アルミナ粒子表面をかなりの部分 が覆うように被覆した集積複合粒子であるため,この 形態を反映し,アルミナマトリックス内にカーボン層 が連続して存在するような微細構造(図5中の挿絵) を導入することができた。図5(a)中,造粒アルミ ナ同士の界面がカーボン連続層であり,界面層を見や すくするために,大気中でサーマルエッチィングする ことでカーボン層を除去しているが,材料内部には, カーボン層が連続的に存在している。図5(b)に, 二粒子界面の拡大図を示す。アルミナ界面にカーボン 粒子の存在が明確に示されており連続層が導入されて いる。

この材料の特徴を列記すると、(1)弾性率(曲げ) が緻密なアルミナ(350GPa)の半分(170GPa)程度 であり、低弾性アルミナであることがわかった。この 理由は、界面に連続的に存在するカーボン層が選択的 に外部応力を吸収することで変形量が大きくなると考 えられる。(2) インデンテーション法により表面破 壊抵抗(破壊エネルギー)を測定したところ、カーボ ン層が亀裂進展を妨げる効果により高靭化し緻密なア ルミナの20倍以上高くなっていた。(3)カーボン連 続層がアルミナマトリックス中に導電回路として存在 するため、わずか1vol%のカーボン添加でさえも通電 可能(0.2Ωm)であった。(4)上記の特性を示しな がらも、緻密体との曲げ強度比で70%程度の機械強度 を有していた。これらの実験結果からも、カーボン層 がアルミナマトリックス内に連続的に存在しているこ とが示唆される。このように、集積複合粒子を精密に 設計することで、複合材料の微構造を任意に制御する ことができることが示された。

図4に示すような,種々の組み合わせの集積複合粒 子を用いて,新規な特性を有する複合材料の開発が進 行中である。

#### 3. おわりに

本研究において提案した静電吸着複合法は、マトリ ックス、添加物の形態(ゾル,粒子、ファイバー等)や、 材料種(セラミック、金属、高分子)を選ばず、被覆 型複合粒子を容易に創製することができる。また、室 温、大気中において処理できることから熱的に不安定 な原料粒子に対しても有効であり、機械的な衝撃エネ ルギーにより被覆粒子を調製するような、従来法と比 較して試料粉末へのダメージを与えることがない。ま た、溶媒を選定することで水溶性、疎水性に関わらず 被覆複合粒子を作製することができる利点もある。

集積複合粒子は材料の組み合わせを選ぶことで、そ れ自体でも機能を有するような機能性微粒子となり え、これを複合材料の原料として用いることで、微構 造制御型の複合材料を設計することができる。本稿で はスペースの都合で、アルミナマトリックス界面に炭 素微小球を連続的に導入した複合材料についてのみ紹 介したが、マトリックス粒子表面への添加粒子の吸着 量をコントロールすることで、高分散型の複合材料も 作製できることが示されており、有効な製造手法であ ることが示されつつある。特に、優れた諸物性が明ら かになりつつあるナノカーボン (フラーレン、ナノチ ューブ、ナノホーン、ナノオニオン、ナノダイア)は、 単体としてよりも, むしろ, 異種材料との複合により 活用されることが多くなると考えられ、本手法は、こ れらの諸特性を最大限に引き出すことのできる複合材 料の開発戦略としても大いに期待できる。

#### 謝辞

本研究成果は,豊橋技術科学大学,物質工学系,逆井基 次教授,同,松田厚範教授の助言を受けながら,同研究室 学生,三谷明洋氏とともに行ったものである。また,名古 屋大学大学院応用化学科,片桐清文助教,兵庫県立大学工 学研究科の大幸裕介助教に有用な助言を受け実施された。

#### 参考文献

- 1) Hersey J. A., J. Pharm Pharmacol., 19, 168 (1967).
- 2) Hersey J. A., Powder Technol., 11, 41 (1975).
- 3) Iler R. K., J. Colloid Interface Sci., 21, 569 (1966).

- 4) Decher G., Hong J. D., J. Schmitt, *Thin Solid Films*, 210-211, 831 (1992).
- 5) Decher G., Science, 277, 1232 (1997).
- 6) Katagiri K., Matsuda A., Caruso F., *Macromolecules*, 39, 8067 (2006).
- 7) 大幸ら, 燃料電池, 8,35,(2009)
- B) Daiko Y., Katagiri K., Shimoike K., Sakai M., Mastuda A., *Solid State Ionics*, 178, 621 (2007)
- 9) Daiko Y., Sakamoto H., Katagiri K., Muto H., Sakai M., Mastuda A., *J. Electrochem. Soc.*, B479-B482, 155 (2008)
- Daiko Y., Katagiri K., Mastuda A., Chem. Mater., 20, 6405 (2008)

# 2 成分コロイド粒子系を用いた規則配列過程の現象解明 Pattern Formation of Binary Colloidal Particles

# 07117

研究代表者 京都大学大学院工学研究科 助教 渡 邊 哲 Satoshi Watanabe

Bottom-up self-organization approaches are promising for fabricating higher-order patterned surfaces composed of submicron particles. Thus far, several techniques have been reported to fabricate complex particulate films such as stripes, rings, and circular domain arrays. We have been studying an evaporation-induced self-assembly technique, and reported the stripe pattern formation on a completely hydrophilic substrate. By using this technique, a stripe pattern was produced simply by suspending a substrate in a fairly dilute suspension, without any complicated procedure; the stripes spontaneously aligned parallel to the contact line. In the present study, we examined the effects of salt concentration on the morphology of resultant particulate films. We found out that, under a specific condition, a Sierpinski gasket pattern formed in an ion concentration region around  $10^{-3}$  M. The requirement for the Sierpinski gasket formation was found out to be the use of a mica substrate and lithium or sodium ion. In this concentration region, alkali ions with a firm hydration layer would play a role as a lubricant between particles and a mica substrate which has an ion-exchange capacity to help the cations adsorbed on the substrate.

# 研究目的

微粒子の規則配列構造体,いわゆるコロイド結晶は フォトニックバンドギャップ材料,構造色を利用した 塗料,触媒の担体などへの応用が期待されている<sup>1)</sup>。 その形成方法についてはここ10年ほどの間に多くの研 究がなされ大きな進歩を見せているが,高い構造の周 期性を維持しながらいかに大面積な膜を形成できるか が現状での課題であると言える。構造の周期性を高め ると言う点で興味深いのが,粒径差が非常に大きい2 種類の粒子(例えば500 nmのPSL粒子と5 nmのシリ カ粒子)を混合したコロイド溶液を用いる方法である <sup>2.3)</sup>。こういった混合コロイド溶液を基板に塗布する と,大粒子は規則的に配列し小粒子はその隙間に詰ま った構造を有する粒子膜が形成する。2 成分コロイド 粒子系を用いることで、1成分のときと比べて欠陥が 少なく、グレインサイズが大きい構造が得られるとい う報告がなされており、規則性を向上させる手法とし て非常に有力である。しかし、その現象理解という点 に関しては、シングルナノサイズの粒子が潤滑剤のよ うな役割を果たすのではないかという推測のみで、ま だまだ不十分であったため、本研究の当初の目的は、 AFMを用いた相互作用力測定を活用した2成分コロ イド結晶形成過程の現象理解であった。しかしながら、 本申請採択後に、類似の学会発表が行われたこと、ま た研究代表者が所属する研究室所有のAFMの故障に よって測定を行なうことができなかったことから、研 究目的を修正せざるを得なくなった。ここで着目した のは、2成分コロイド系の現象でも鍵となった「潤滑 効果」である。潤滑効果、すなわち、表面間の摩擦力 を低減する効果は,粒子だけでなくイオンの存在によっても発現することが報告されている<sup>4)</sup>。イオンによる潤滑効果を検討することは,当初の研究目的とも方向性が合致する。そこで,本研究では,イオンを添加することによる微粒子集積構造に与える影響を系統的に検討することとした。

#### 研究成果の概要

#### 実験方法

実験の概略を図1 (a) に示す。用いたのは移流集 積法<sup>5)</sup>と呼ばれる自己組織化を利用した粒子集積法 である。微粒子懸濁液に基板を垂直に浸して固定し, 一定温度(60℃)に設定したインキュベータ内に静置 した。溶媒の蒸発によって液面は降下し、基板の濡れ ていた部分の乾燥に伴って微粒子の集積構造が自発的 に形成した。粒子が集積する基本的な原理は図1(b) に示すように、蒸発が誘起する流れによって粒子がメ ニスカス先端部に運ばれるためであり、運ばれた粒子 同士に働く横毛管力により密な粒子膜が形成する。移 流集積法は、一般には均一な粒子膜、いわゆるコロイ ド結晶を形成するのに用いられることが多い<sup>6)</sup>。懸濁 液の粒子濃度が高く十分な粒子移流量があれば、図1 (b) で示す粒子膜成長速度と液面降下速度が等しく なり、 定常的に均一膜が形成することになる。 イオン の潤滑効果を検討する際に、微粒子均一膜が形成する 条件で行なうと、その影響の評価が問題となる。粒子 膜は最密充填構造から成るため、その欠陥数などを比 較することになるが、どうしても局所的な構造評価と なりがちである。そこで本研究では、均一膜ではなく、 パターン状の粒子膜形成条件で実験を行い、そのパタ ーン自体にイオンが与える影響を検討することとし た。研究代表者はこれまでの検討で、粒子濃度が極め て低い条件においてストライプ状のパターン構造が現 れることを見いだしている<sup>7)</sup>。このストライプ構造が 形成する粒子濃度条件で、イオン添加の影響評価を試 みた。

実験は溶媒に水を、粒子は粒径300 nmのシリカ粒 子(日揮触媒化成)を、基板にはマイカ・ガラス・シ リコンウェーハーの3種の親水性基板を用いた。コロ イド懸濁液にLiCl, NaCl, KCl, CsCl, NaNO<sub>3</sub>の5種 類の塩を加えて行った。ガラス、シリコンウェーハー はRCA処理と呼ばれるアンモニア-水-過酸化水素



図1 (a) 移流集積法の概略図(b) メニスカス先端部の拡大図

水からなる溶液系の基板洗浄方法によってそれぞれ洗 浄し、マイカはへき開を数回行うことで表面を清浄に した。作製した試料は走査型電子顕微鏡(SEM)と デジタルマイクロスコープ(KEYENCE VHX-600) で観察した。

#### 結果と考察

コロイドサスペンションにNaClを $1.0 \times 10^{-3}$  mol/lと なるように加えて、移流集積実験を行なった。粒子濃 度 $\phi$ は、体積分率 [vol/vol] で $\phi$  = 1.3×10<sup>-4</sup>に調整 した。イオンを加えない場合,図2(a)に示すように, 粒子堆積部と非堆積部が交互に周期的に出現するスト ライプ構造が形成した。このストライプ構造の形成条 件にNaClを加えると、図2 (b) に示すような、スト ライプ構造とは全く異なる構造が発現した。この構造 の拡大SEM像を図2 (c), (d) に示すが、粒子堆積 部は粒子の最密充填構造から成ることが分かる。この 構造は、フラクタル構造の1種であるSierpinski gasketに似ていることから、以降はSierpinski gasket と呼ぶこととする。これらは、マイカ基板を用いて得 られた結果であった。比較のため、ガラス基板、シリ コンウェーハーを用いて同様の実験を行なったとこ ろ、イオンを添加してもSierpinski gasketは形成せず、 得られたのはイオンを加えないときと同様のストライ プ構造であった (図2e, f)。つまり, Sierpinski gasket形成はイオンを添加したとき、マイカ基板上の みで起こる現象であることを示す結果である。図3に は、マイカ基板を用いた際の、NaCl濃度・粒子濃度 と形成する構造との関係,いわゆる非平衡相図を示し た。粒子濃度一定条件 (φ = 1.0×10<sup>-4</sup>) でグラフを



図2 移流集積法を用いた微粒子集積構造



図3 塩濃度と粒子濃度が集積構造に与える影響

見ると、イオンを加えないときはストライプ構造が形成するが、イオンを1.0×10<sup>-3</sup> mol/l 以上の濃度で加えることでSierpinski gasketが形成することが分かる。イオン濃度一定( $2.0 \times 10^{-3}$  mol/l) で見ると、粒子濃度が低いときはSierpinski gasketであるが、粒子濃度が増加するにつれて、遷移領域を経て、ストライプ構造に戻ることが分かる。このことより、Sierpinski gasket形成には、イオン濃度だけでなく粒子濃度も関係すると考えられる。

一方でイオン種について検討するため, LiCl,



図4 集積構造の光学像

KCl, CsClを1.0×10<sup>-3</sup> mol/lとなるように加えて実験 を行なった。図4(a) に示すように, LiClでは Sierpinski gasketが形成したのに対し, KClとCsClで はストライプ構造が形成した(図4b, c)。また NaNO<sub>3</sub>を添加すると形成するのはSierpinski gasketで あることを確認した(図4d)。NaNO<sub>3</sub>でも同様に Sierpinski gasketが形成したことから, 陰イオンより も陽イオンの存在が重要あることが分かる。また, KCl, CsClではSierpinski gasketが形成しなかったこ とから, 陽イオンの中でもLi<sup>+</sup>とNa<sup>+</sup>といった強く水 和するイオンの添加がSierpinski gasketの形成に必要 であることが明らかとなった。

Sierpinski gasketの形成過程をさらに詳細に検討す るため、直方体の透明なガラスセルの一面にマイカ基 板を固定しLiClを加えたコロイド懸濁液を入れ、背面 から直接観察を行った。粒子には粒径300 nm蛍光シ リカ粒子 (Micromod社)を用いて、 蛍光顕微鏡を用 いて観察した。観察結果を図5,6に示す。イオンを 添加しない条件では、メニスカス先端部に粒子が集積 し粒子膜が成長していくが (図5a), その過程で粒 子膜は横方向にほぼ一直線に固定されたまま成長し. 結果としてストライプ構造が形成する (図5b)。一 方で、イオンを添加したSierpinski gasket形成条件で は、メニスカスの先端部分にストライプ状に粒子が堆 積し始めるが(図6a),時間の経過とともに,その ストライプの一部が液面の下降に伴って下に引きずら れていく様子が観察された(図6b)。そして凹んだ 部分に粒子が流れ込むことによりカーブ状の構造が形 成した。このように、はじめはストライプ状に粒子が 堆積するものの、堆積した位置にとどまることができ ず液面とともにずり下がっていく様子が観察された。



図5 ストライプ構造の形成過程



図6 Sierpinski gasketの形成過程

ストライプ構造の形成条件では、メニスカス先端部の 粒子膜は水面に平行な方向を保ち、このような変形の 過程は観察されなかったため、粒子堆積部の降下・変 形がSierpinski gasket形成の鍵であると考えられる。

以上の結果を基にしたSierpinski gasket形成過程の 模式図を図7に示す。メニスカス先端部に粒子が集積 し粒子膜が成長していくが (図7a), 粒子膜が下方 向に引きずられていき変形する(図7b)。液面の蒸 発に伴ってメニスカス先端部は下降しながらも粒子は 集積される(図7c)。以降は、同様に粒子膜の形成(図 7d), 変形・集積(図7e)を繰り返して, やがて Sierpinski gasketが形成する (図7f)。ここで、イオ ンの添加によって粒子堆積部が降下するのは、界面に 吸着したイオンが示す潤滑効果に起因すると考えられ る。つまり、基板表面にイオンの吸着層が形成される ことで粒子と基板の間に働く摩擦力が低下し、その結 果,集積された粒子が基板に固定化されずに,ずり落 ちてしまったと考えられる。この現象がマイカ基板に 限定されるのは、マイカが陽イオン交換特性を有し、 表面にイオンの吸着層を形成しやすいためである。ま たマイカ表面には水和層が形成しているため、水との 親和性が低いイオンは吸着できず、強く水和したイオ ンのみが吸着層を形成できる<sup>8)</sup>。イオンは粒子近傍に も存在するため、粒子濃度が高くなると基板上に十分 な吸着層を形成できなくなる結果, Sierpinski gasket が形成しなかったものと考えられる。

以上のように、イオンを添加することによって移流



図7 Sierpinski gasket形成イメージ

集積過程におけるメニスカス先端部での界面挙動を変 化させ、得られるパターン構造を制御可能であること を示した。イオンという極めてミクロな存在が、それ 自身が示す潤滑効果を通してマクロな微粒子集積構造 に影響を与えると言うのは、非常に意義深い成果であ ると考える。

#### 今後の展開

本研究は、シリカ粒子を用いて行った。得られた構 造は、微粒子の最密充填構造がネットワーク状につな がった構造であり、今後、金属ナノ粒子を用いて検討 を行うことで、導電膜創製への展開が期待される。

#### 参考文献

- J. F. Galisteo-López, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Pérez, Á. Blanco, and C. López, *Adv. Mater.* 23, 30 (2011).
- F. Iskandar, M. Abdullah, H. Yoden, and K. Okuyama, J. Appl. Phys., 93, 9237 (2003).
- 3) P. Kumnorkaew, A. L. Weldon, and F. Gilchrist, Langmuir 26, 2401 (2009).
- 4) B. C. Donose, I. U. Vakarelski, and K. Higashitani, Langmuir 21, 1834 (2005).
- 5) A. S. Dimitrov and K. Nagayama, *Langmuir* **12**, 1303 (1996).
- 6) P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, and V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **11**, 2132 (1999).

- S. Watanabe, K. Inukai, S. Mizuta, and M. T. Miyahara, *Langmuir* 25, 7287 (2009).
- 8) D. F. Parsons and B. W. Ninham, *Langmuir* 26, 6430 (2010).

# 学会発表

- 1) 渡邉 哲, 化学工学会第41回秋季大会, 広島 (2009).
- 2) S. Watanabe, J. Suzuki, Y. Arai, and M. T. Miyahara, International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science (NCSS2010), Chiba, Makuhari (2010).

# 免疫賦活成分含有キトサンナノ粒子の調製と評価

Preparation and evaluation of chitosan-based nanoparticles containing immunestimulating agents

# 07119

研究代表者 星薬科大学医療薬剤学教室 教授 大西 啓 Hiraku Onishi

In this work, chitosan-based nanoparticles were applied to enhance efficacy of the immunostimulating agents. Lactoferrin (LF) and fucoidan (FUC) were chosen as immunostimulating agents. As to LF, chitosan/alginate/calcium complex microparticles were prepared as its drug carrier. The microparticles had a size of  $1 - 2 \mu m$ , and showed relatively high LF content. The LF content and release rate were depended on the concentration of the chitosan solution used for the treatment of microparticles. Efficacy was investigated by the pretreatment with oral administration to rats with carrageenan-induced edema. The microparticles exhibited better efficacy than LF solution. In addition, chitosan-based nanoparticles containing FUC were prepared and evaluated on the usefulness. From the particle characteristics, N-trimethylchitosan(TMC)/FUC nanoparticles were considered to be possibly useful nanoparticles, rather than chitosan/FUC nanoparticles. TMC/FUC nanoparticles had a size of 320 nm and contained FUC at 47% (w/w). Efficacy was examined by the pre-treatment or posttreatment with oral administration using mice with sarcoma-180 solid tumor. In both treatments, TMC/FUC nanoparticles exhibited better suppression of tumor growth than FUC solution. The nanoparticles were considered to enhance the antitumor efficacy due to the promotion of immune induction etc. These results suggested the chitosan-based micro- or nanoparticles should be available for the enhancement of the functions of immunomostimulating agents.

## 研究目的

近年, 医薬が進歩したとはいえ, 難治性あるいは慢 性の疾患が多く存在しており, それらに苦しむ患者は 多い。また, 原因不明の疾患も多く, 対症療法にとど まる場合が多いのが現状である。癌や免疫異常による 疾患においては, 薬剤の長期使用で副作用が起こりや すく, QOLの悪化, 長期的治療の困難さが指摘され ている。このような中で, 代替医療やサプリメントと いった副作用の少ない,長期的療法が注目されている。 筆者らのグループでは, 今回, 免疫系を介して有効性 を発揮することが知られているラクトフェリンとフコ イダンに着目した。

ウシラクトフェリン(ラクトフェリン)は,経口投 与において炎症や細菌感染,ウイルス性疾患に対する 保護や改善効果を発揮することがマウス,ラットやヒ トにおいて報告されている。小腸粘膜のレセプターや 腸管免疫系の賦活化によることが考えられてい る<sup>1-3)</sup>。ラクトフェリンの小腸粘膜レセプターや腸管 免疫系への送達性の向上は,有効性の改善につながる と考えられる<sup>4-5)</sup>。

さらに, 抗癌作用が期待されている機能性食品とし

てフコイダンが知られている。フコイダンは,免疫賦 活作用や癌のアポトーシス,新生血管抑制作用を有し, かつ安全性が高いために,長期的使用が可能であ る<sup>6-8)</sup>。経口投与での免疫賦活には腸管免疫の賦活化 が考えられている。

ラクトフェリン,フコイダンはいずれも小腸粘膜, 腸管免疫系への効率的な送達が有効性の向上につなが ることが期待される。ナノ粒子,マイクロ粒子のよう な微小粒子は,小腸において,高い粘液浸透性,粘膜 上皮細胞への到達性や滞留性を有することが報告され ており<sup>9)</sup>,それらの生理活性物質の有効性向上が期待 される。本研究では,経口投与微粒子剤形の開発を行 い,その有用性の検討を試みた。

#### 研究成果の概要

# ラクトフェリン微粒子製剤の開発と有効 性の評価

#### 1.1 はじめに

ラクトフェリンの微粒子製剤化について、キトサン を基材に用いて検討を行ったが、放出制御が必ずしも 容易でないこと、キトサン微粒子は胃酸で膨潤溶解し やすいために腸溶性コーティング等の後処理が必要な こともあり、胃、腸全体で、微粒子状態を保ち、ラク トフェリンの保護が可能な微粒子の探索を行った。キ トサン/アルギン酸/カルシウムからなる微粒子は、 イオン架橋により、かなり安定な微粒子を形成するこ とが報告されており<sup>10</sup>、今回はこの複合体微粒子を利 用して、ラクトフェリンの微粒子剤形開発を試みた。

#### 1.2 実験方法

キトサン/アルギン酸/カルシウム複合微粒子の調 製については、アルギン酸/カルシウム微粒子を液中 乾燥法により調製し、これをキトサン溶液処理する2 段階の方法で調製した。アルギン酸ナトリム(Al-Na: 和光純薬工業(株)、80-120cP)300mgとウシラクト フェリン(LF:NRLファーマ(株))150mgを水20ml に溶解し、1000rpmで撹拌している1%セスキオレイ ン酸ソルビタン(SO-15)含有流動パラフィン400ml 中に滴下し、1時間撹拌した。その後、10%(w/v) 塩化カルシウム水溶液4mlを添加し、さらに15分間 撹拌した。その後、撹拌を止め、ロータリーエバポレ ーターを用いて、減圧下、37℃で乾燥を行った。乳化 状態が微粒子懸濁状になった時点で溶媒留去を止め, n-ヘキサンを添加して混和し,1500×gで10分間遠心 分離を行った。沈殿物は,n-ヘキサンを用いて3回 洗浄した。デシケーター中で乾燥し,アルギン酸/カ ルシウム複合微粒子(Al/Ca-MP)を得た。Al/ Ca-MP中のLF含有率は,粒子を日局15の第1液中に 懸濁し,沈殿物を日局15の第2液に溶解し,それぞれ に溶解したLFの量をBCAプロテインアッセイにより 求め、算出した。

Al/Ca-MP 800mgを0.5% (w/v) キトサン (Ch: 大日精化(株),超低粘度)の1%酢酸水溶液に投入し, 1時間撹拌した。1500×gで10分間遠心分離を行い, 沈殿物を水で3回洗浄し,デシケーター中で乾燥し, キトサン/アルギン酸/カルシウム複合微粒子 (Ch/ Al/Ca-MP)を得た。LF含有率は,酸酸水溶液と洗 浄液中のLF量をBCAプロテインアッセイにより求め, もとのLF量から差し引くことにより算出した。

粒子の性状は、白金コーティング後に走査型電子顕 微鏡 (JEOL JSM-5600LV)を用いて観測し、粒子径、 形状を調べた。また、Ch/Al/Ca-MP 10mgを日局15 の第1液3 mlに分散し、37℃で毎分100回の振とう条件 で2時間インキュベートを行い、1500×gで10分間遠 心分離後、沈殿物に日局15の第2液3 mlを添加し、 5時間同様にインキュベートを行った。その際、一定 時間後に遠心分離し、上澄100µlを採取し、放出した LF量をBCAプロテインアッセイにより求めた。

得られた微粒子の効果を判定するために、カラゲニ ン浮腫に対する炎症抑制効果について検討した。浮腫 作成5,3,1日前に50mg LF eq./kg/dayの投与条件 で、微粒子の生理食塩液懸濁液、LFの生理食塩液の 水溶液、生理食塩液(コントロール)をテフロンチュ ーブを装着した経ロゾンデを用いて胃内に投与した。 1%カラゲニンの生理食塩液溶液0.1mlを後肢足蹠皮 下に注入し、その後、その第一関節までの体積を測定 し、浮腫の大きさを調べた。また、初期放出の影響を 取り除くために、第1液で1時間インキュベートした後 の粒子を遠心分離して採取し、これを用いて同様にカ ラゲニン浮腫抑制効果を検討した。

#### 1.3 結果と考察

Al/Ca-MPは全体として90%以上の回収率で得ら れ、LFもほぼ90%回収された。Ch/Al/Ca-MPに対す る粒子特性を**Table 1**に示した。平均粒子径1.65µmで LF含有率22%のものが得られた。粒子生成量が初期

Та	Table 1         Preparative conditions, yields and particle characteristics of Ch/Al/Ca-MP							
Product	Al/Ca-MP (mg)	0 5% Ch solution volume (ml)	Produced amount (mg)	Yield (%, w/w)	LF content (%, w/w)	LF recovery (%)	Mean particle size (µm)	
Ch/Al/Ca-MP	800	340	$295 \pm 5$	$38 \pm 2$	$22 \pm 5$	$52 \pm 9$	$1.65 \pm 0.15$	

Yield was calculated as the ratio of the product amount to the total amount of the used substances.

LF recovery was the ratio of the incorporated LF amount to the used LF amount.

Thee results are expressed as the mean  $\pm$  S.D. (n=3).



Fig.1 SEM image (A) and particle size distribution (B) of one lot of Ch/Al/Ca-MP. n=150 for B.

量からかなり低下してしまうのは、キトサン溶液処理 時にAl/Ca-MP中に過剰に残存した塩化カルシウムが 溶け出すことによるものと考えられた。Ch/Al/ Ca-MPの粒子形状とサイズをFig.1に示した。Fig.2は, LFのCh/Al/Ca-MPからの放出挙動を示す。1時間で 約60%が初期放出し、その後、徐々に放出することが 示された。また、この放出試験の際、第1液、第2液 中いずれにおいても, 粒子は懸濁状態を保つことが確 認された。Ch/Al/Ca-MPは、ほぼ球状で1-2μmの サイズで、初期バーストはあるものの、LFを徐放す る微粒子として挙動することが確認された。なお、本 調製条件では、サブミクロンオーダーの粒子を得るこ とは難しかった。今回のSO-15含有流動パラフィンの W/O乳化条件では難しいことが考えられた。しかし ながら,得られた粒子サイズも十分小さく,小腸上皮 や腸管免疫系への送達が可能であることが考えられ た。

動物実験においては、そのままの微粒子および初期 放出を取り除いた微粒子両方ついて検討をしたが、そ



Fig.2 Release profiles of LF in the sequential incubation in JP15 1st fluid (pH 1.2) for 2 h and subsequently in JP15 2nd fluid (pH 6.8) for 5 h. Each point represents the mean  $\pm$ S.D. (n=3).

れぞれの結果をFig.3, Fig.4に示した。いずれにおいても、LF溶液群に比べ、微粒子群は優れた浮腫抑制 効果を示した。Ch/Al/Ca-MPは、徐放性微粒子として、優れたLFの効果を向上しうる製剤であることが 示された。

# トリメチルキトサン/フコイダン複合微 粒子の調製と有効性の評価

#### 2.1 はじめに

フコイダン(FUC)は、硫酸化多糖類で負電荷を 有しており、キトサンなどのポリカチオンとイオンコ ンプレックスを形成し、凝集することが知られている 11)。本研究では、キトサンおよびトリメチルキトサ ンを用いて、フコイダンとのイオン架橋型のナノ粒子 の調製を行うことを試みた。最初に、流動パラフィン を分散媒とする液中乾燥法と水溶液中で混合するイオ ン架橋法を試みたが、液中乾燥法ではナノ粒子の調製 が困難であったため、イオン架橋法を用いて調製を行 うこととした。得られたナノ粒子の有用性の評価を行 った。





#### 2.2 実験方法

N-トリメチルキトサン(TMC)は、Sievalらの方 法を用いて調製したが、one-stepで得られた8%トリ メチル化度のもの使用した。ナノ粒子調製は、TMC (10mg)を20mlの水に溶解後、FUC(焼津水産化学 工業(株))10mgを含む水溶液10mlを撹拌下に徐々 に滴下した。得られた懸濁液を670×gで10min遠心し て、上澄みを採取した。上澄みはさらに、36000×g で20min遠心して、その沈殿物を採取し、これをFUC 含有TMCナノ粒子(FUC/TMC-NP)とした。FUC 含有キトサンナノ粒子(FUC/CH-NP)については、 CH(10mg)を20mlの1%酢酸水溶液に溶解し、FUC 滴下とそれ以降の操作は、FUC/TMC-NPと同様に行 い、調製した。

各粒子は、乾燥後に白金コーティングし、走査型電 子顕微鏡(JEOL JSM-5600LV)を用いて観測し、粒 子径、形状を調べた。また、粒子の水性懸濁液につい て、大塚電子社製の動的光散乱装置ELS-800を用いて 粒子サイズ、粒度分布を測定した。FUC/TMC-NP 中のFUC含有率については、FUC、TMCの元素分析 値からN/C比を調べ、粒子のN/C比から、FUCと TMCの組成比を算出した(FUC/CH-NPについては、



Fig.4 Change in right hind paw volume after intracutaneous injection of carrageenan to the footpad of the right hind paw in rats (180-200g). Samples were administered intragastrically at 50mg LF eq./kg 5, 3 and 1 days before carrageenan injection (total dose = 3×50mg LF eq./kg). The results are expressed as the mean ± S.E. (n=3). \*P < 0.05 vs. Control (Dunnet t post hoc test).

-29-

サイズが大きく,収率も低かったために,組成検討は 行わなかった)。

FUC/TMC-NPの有用性を検討するために, in vivo で抗腫瘍効果を検討した。約30gの雄性ddyマウスを 用い, Sarcoma-180 (東北大学加齢研より提供) 1× 10<sup>6</sup>個を腋下部皮下に移植して固形腫瘍担癌モデルと した。投与実験は, 腫瘍移植前投与 (Pre-treatment) と腫瘍移植後投与 (Post-treatment) の2つのスケジ ユールで行った。すなわち, Pre-treatmentでは, 移 植前13日から1日前までを隔日で計7回, 毎回15mg FUC eq./kgの doseで 胃内に投与した。Posttreatmentでは, 移植後1日目から13日目まで隔日で 計7回, 毎回15mg FUC eq./kgのdoseで胃内に投与 した。腫瘍サイズは, 移植7日目から腫瘍について長 径×(短径)<sup>2</sup>/2で求めた。

#### 2.3 結果と考察

得られた各粒子の粒度分布をFig.5に, 走査電顕像 をFig.6に示した。FUC/CH-NPは, 平均粒子径が約 2.8µmで, 収率も約21%であり, いわゆるナノ粒子と して扱うことは難しいこと, 収率が低いことから, 更 なる検討を要することが見出されたため, これ以降の 検討は行わなかった。FUC/TMC-NPについては, 平 均粒子径が320nmとナノオーダーで, 収率も比較的高 く, FUC含有率47%, 封入効率34%であり, ナノ粒子 として優れていることが認められた (Table 2)。

動物実験による薬効評価については, Fig.7に結果 を示した。いずれにおいても、コントロール群に比べ, FUC溶液, FUC/TMC-NPいずれも腫瘍サイズの抑制 傾向を示した。また, FUC/TMC-NPはFUC溶液より も高い腫瘍増殖抑制を示し、コントロールに対しては 有意に抑制した。同時に体重測定を行ったが、いずれ



Fig.5 Size distribution profiles of FUC/TMC-NP (A) and FUC/CH-NP (B) in dynamic light scattering.







Fig.6 Scanning electron micrographs of FUC/TMC-NP (A) and FUC/CH-NP (B). The length of the white bar is 1 μm and 2μm in A and B, respectively.

Particle size (nm)	Total yield	FUC content	FUC loading efficiency
	(%)	(%, w/w)	(%)
$325 \pm 36$	$35.7 \pm 0.8$	$46.9 \pm 1.6$	$33.5 \pm 1.9$

Table 2 Particle characteristics of FUC/TMC-NP

The results are expressed as the mean  $\pm$  S.D. (n=3).



Fig.7 Tumor growth profiles in mice bearing S-180 by pre-treatment (A) and post-treatment (B). The results are expressed as the mean  $\pm$  S.E. (n=3). The error bar is not described if it is smaller than the symbol. \* p < 0.05 vs. Control.

の群においても体重低下は認められず,毒性は少ない ことが示唆された。Pre-treatmentにおいて高い抑制 効果を示したことから,FUC/TMC-NPは免疫増強効 果を高める可能性があるものと考えられた。また,移 植後投与でもFUC/TMC-NPは,効果を増強する可能 性があると推察され,新生血管抑制やアポトーシス誘 発効果への影響も示唆された。今後詳細なメカニズム についての検討が望まれるが,FUC/TMC-NPは, FUCの抗腫瘍効果を高める微粒子剤形として有用で ある可能性が示唆された。

#### 参考文献

- Wakabayashi H., Abe S., Teraguchi S., Hayasawa H., Yamaguchi H. Inhibition of hyphal growth of azoleresistant strains of Candida albicans by triazole antifungal agents in the presence of lactoferrinrelated compounds. Antimicrob. Agents Chemother., 42(7), 1587-1591 (1998).
- Takakura N., Wakabayashi H., Ishibashi H., Teraguchi S., Tamura Y., Yamaguchi H., Abe S. Oral

lactoferrin treatment of experimental oral candidiasis in mice. Antimicrob. Agents Chemother., 47(8), 2619-2623 (2003).

- 3) Ishikado A., Imanaka H., Takeuchi T.. Harada E., Makino T. Liposomalization of lactoferrin enhanced it's anti-inflammatory effects via oral administration. Biol. Pharm. Bull., 28(9), 1717-1721 (2005).
- 4) 木元博史, ラクトフェリン腸溶錠により血清脂質の改 善が認められた症例, Milk Science, 53(4), 313-314 (2004).
- 5) Suzuki Y.A., Lopez V., Lönnerdal B. Mammalian lactoferrin receptors: structure and function. Cell Mol. Life Sci., 62(22), 2560-2575 (2005).
- 6) Koyanagi S., Tanigawa N., Nakagawa H., Soeda S., Shimeno H. Oversulfation of fucoidan enhances its anti-angiogenic and antitumor activities. Bi °C hem. Pharmacol., 65(2):173-179 (2003).
- 7) Maruyama H., Tamauchi H., Hashimoto M., Nakano T. Antitumor activity and immune response of Mekabu fucoidan extracted from Sporophyll of Undaria pinnatifida, In Vivo, 17(3), 245-249 (2003).
- 8) Hyun J.H., Kim S.C., Kang J.I., Kim M.K., Boo H.J., Kwon J.M., Koh Y.S., Hyun J.W., Park D.B., Yoo E.S.,

Kang H.K. Apoptosis inducing activity of fucoidan in HCT-15 colon carcinoma cells., Biol. Pharm. Bull., 32(10), 1760-1764 (2009).

- 9) Kawashima Y., Yamamoto H., Takeuchi H., Kuno Y. Mucoadhesive DL-lactide/glycolide copolymer nanospheres coated with chitosan to improve oral delivery of elcatonin., Pharm. Dev. Technol., 5(1), 77-85 (2005).
- Wittaya-areekul S., Kruenate J., Prahsarn C. Preparation and in vitro evaluation of mucoadhesive properties of alginate/chitosan microparticles containing prednisolone., Int. J. Pharm., 312(1-2):113-118 (2006).
- 11) Nakamura S., Nambu M., Ishizuka T., Hattori H., Kanatani Y., Takase B., Kishimoto S., Amano Y., Aoki H., Kiyosawa T., Ishihara M., Maehara T. Effect of controlled release of fibroblast growth factor-2 from chitosan/fucoidan micro complex-hydrogel on in vitro and in vivo vascularization., J. Biomed. Mater. Res. A, 85(3), 619-627 (2008).

#### 発表論文

 Koyama K., Onishi H., Sakata O., Machida Y. Preparation and in vitro evaluation of chitosancoated alginate/calcium complex microparticles loaded with fluorescein-labeled lactoferrin., Yakugaku Zasshi, 129(12), 1507-1514 (2009).

- 2) Onishi H., Koyama K., Sakata O., Machida Y. Preparation of chitosan/alginate/calcium complex microparticles loaded with lactoferrin and their efficacy on carrageenan-induced edema in rats., Drug Dev. Ind. Pharm., 36(8), 879-884 (2010).
- 3) Hayashi K., Onishi H., Sasatsu M., Machida Y. Preparation and Antitumor Effect of N-Trimethylchitosan/ Fucoidan Complex Nanoparticles. Curr. Nanosci., submitted.

#### 学会発表

- Hayashi K., Onishi H., Sasatsu M., Machida Y. Preparation and evaluation of N-trimethylchitosan nanoparticles containing fucoidan., 68<sup>th</sup> International Congress of FIP (2008).
- 大西 啓,小山憲一,町田良治.ラクトフェリン経口 投与のための微粒子製剤開発,日本薬学会第129年会 (2009).
- 3)大西 啓,小山憲一,坂田 修,町田良治. ラクトフ ェリン含有微粒子製剤の調製と有効性の検討,第24回 キチンキトサンシンポジウム (2010).

# 超難処理PCB汚染へドロ粒子の浄化メカニズムの解析

Analysis of clean up mechanism of PCB-polluted sediment particles

# 08101

研究代表者 財電力中央研究所エネルギー技術研究所 主任研究員 神 田 英 輝 Hideki Kanda

The authors previously proposed a clean up method for PCB-polluted sediment by the use of liquefied DME (dimethyl ether) gas. In a laboratory-scale experiment, 99% of PCB and water could be simultaneously removed from the sediment by solvent extraction using liquefied dimethyl ether. The energy consumed by this method was a half of latent heat of water; thus, this method using liquefied DME was confirmed to be effective and energy efficient. However, from a practical application standpoint, not only scale-up procedure but also basic microscopic consideration for clean up mechanism of PCB-polluted sediment particles are indispensable. In this study, we examined coexistence phenomena of binary Lennard-Jones liquid phases adsorbed on sediment particle by molecular dynamics simulation. The simulation results showed that surface coverage of PCB-like phase increased in proportion to PCB concentration in the bulk liquefied DME phase. Based on the results, this method was experimentally tested on oil-polluted soil by using a benchscale experiment. The bench-scale experiment is successful in simultaneously removing both water and oil from soil powder. One application of this technology is expected to be the recovery of PCBs that leak into the urban rivers and other parts of the environment and from transformers that have been contaminated by oil containing PCBs. We would like to investigate the properties of PCBs in liquefied DME extracted from the sludge obtained from urban rivers etc. that contains PCBs and expand the range of materials to which the DME dewatering and deoiling technologies are applicable.

# 研究目的

研究代表者らは、常温・5気圧で液化させたジメチ ルエーテル(DME)を水・PCBの抽出剤として用いる、 PCB混入油汚染ヘドロ(底質)の新たな浄化技術を考 案した<sup>1,2)</sup>。本技術は、高含水が故に、「浄化が不可能」 だった超難処理PCB汚染底質から、水分を蒸発潜熱の 半分のエネルギーで除去すると同時に、PCBも99%以 上除去して、環境基準以下に浄化するものである。

本技術を試験管レベルから実用機に発展させるに

は、大型化研究だけではなく、底質粒子間に存在する PCB混入油と、これらを抽出する液化DMEとの接触 界面を、分子レベルで理解することが重要であるが、 実験的アプローチによる理解は難しい。この原因は以 下の二点である。まず、本技術におけるDMEは 0.5MPaの加圧の液体状態であり、原子間力顕微鏡や 電子顕微鏡などの直接観察が不可能である点、次に、 粒子と各液体の相互作用・粒子間距離・粒子組成・温 度などの諸因子の複合現象を扱うので、マクロ結論で ある実験結果との直接比較からは、現象を説明可能な
メカニズムが多数生じる点である。本研究においては, 上記問題の克服手段として分子シミュレーションを用 いたナノレベルでの直接観察を行い,浄化メカニズム の解析を行う。更に,本浄化メカニズムの知見を活か し,ベンチスケール装置を用いた検証により,液化 DMEによる油汚染土壌の浄化試験を行う。

## 研究成果の概要

## シミュレーション手法

本研究では、バルク液相の状態と、粒子表面近傍に おける分子挙動の関係が重要である。このため、バル ク液相と、粒子表面近傍を同時に模擬可能な分子シミ<br /> ュレーションセルを採用した。また、シミュレーショ ン手法として、NVT-分子動力学(MD)法を採用した。 シミュレーションセルの概略を図1に示す。シミュレ ーションセルは直方体であり、x、y軸方向に周期境 界条件を設けている。z軸方向に, 粒子, PCB付着相, 液化DME相, DME蒸気相を設けている。z=0の位置 が粒子の表面原子の中心である。なお、粒子、PCB、 DMEの原子・分子構造や、水素結合などの相互作用 を厳密に設定するのは、現象の理解において問題があ る。まず、底質粒子は、天然鉱物であり、単一粒子の 中に異なる元素組成の部位が混在している。また. PCBには多くの種類があり、更に各種類の混合比率も 一般化することはできない。最後に, DMEは弱極性 であり、弱い水素結合を形成するものの、DMEを液 化した場合の溶解度などの物性データ自体に乏しく, 液化DMEの水素結合相互作用に関する理論的検討は 殆どされていない。このため、現在の知見で、シミュ レーション設定を厳密に求めるには. 第一原理手法の 導入が必要となるが、この場合には、計算負荷が著し



図1 シミュレーションセルの概略

く大きくなる問題がある。このような計算上の制約を 回避するため、本研究では、粒子、PCB、DMEの全 てを、Lennard-Jones相互作用とし、これらの相互作 用の大小関係を適切に設定した。一方で、この Lennard-Jones相互作用のバルク特性を定量的に把握 した。これにより、バルク特性の値を基準として、メ カニズム記述の考察が可能になる。

シミュレーション設定は以下の通りである。粒子-PCB, 粒子 - DME間の相互作用は, Lennard-Jones (9-3) 関数で設定した。これは、粒子の大きさが数ミ クロンであり、分子サイズに比べて十分に大きい点を 反映したものである。また、PCB-PCB、PCB-DME, DME-DME間の相互作用は, Lennard-Jones (12-6) 関数で設定した。粒子のLennard-Jonesパラ メータε/k, σはそれぞれ230.0K, 0.27nm, 点密度 は5.982×10<sup>28</sup>m<sup>-3</sup>である。これは鉱物に含まれる、シ リカなどの酸化物の, 主な分散力相互作用の要因とな る架橋酸素原子の値である<sup>3)</sup>。また、PCBとDMEの Lennard-Jones  $\mathcal{N} \supset \mathcal{I} - \mathcal{I} \varepsilon / k$ ,  $\sigma \downarrow \mathcal{C} h \mathcal{C} h$ 120.0K, 0.34nm, 質量は6.636×10<sup>-26</sup>kgである。これは、 バルク特性の検証に多用されるアルゴンの値である。 系のLennard-Jones 無次元温度は、T\*=kT/ $\varepsilon$ (Ar) =0.8と設定した。これは、Lennard-Jones物質が、三 重点以上で臨界点より十分に低い温度にあることを示 している。すなわち、PCBとDMEが飽和蒸気圧下で 液体として存在可能な状態に対応する設定である。ま た、全ての相互作用の切断距離を5 $\sigma$ (Ar)と設定し た。これは、Lennard-Jones系のシミュレーション結 果が切断距離の影響を殆ど受けない設定である。また、 PCBは粒子に付着しており,これを液化DMEで抽出・ 除去することから、PCBとDMEに粒子との相互作用 強度の違いを設けた。粒子 – DME間のLennard-Jones パラメータ  $\epsilon/k$ は、粒子 – PCB間の  $\epsilon/k$  (Lorentz-Berthelot結合則を適用)の0.8倍とした。また、PCB -DME間のLennard-Jonesパラメータ $\varepsilon$ /kは, PCB  $-PCB \cdot DME - DME間の \epsilon / k 00.8 倍と設定した。ま$ た、PCB分子とDME分子に対応するLennard-Jones 粒子の総和は2000個とした。シミュレーションの時間 刻みは10fsと設定し、温度スケーリングはシミュレー ション開始直後の1000psの間行った。シミュレーショ ンセルの概略を図1に示す。セルの大きさL<sub>x</sub>×L<sub>y</sub>×L<sub>z</sub> は、x、y方向の全長( $L_x \times L_v$ )は各々14 $\sigma$ (Ar), z方 向L<sub>z</sub>の範囲はz=0~29.4 σ(Ar)とした。周期境界条 件はx, y方向のみに設定した。z=29.4 σ (Ar)の位置は,

Lennard-Jones粒子の総和とシミュレーションセルの 大きさとの兼ね合いからDME蒸気相であるので,こ の位置でLennard-Jones粒子が完全弾性衝突するよう 設定した<sup>4)</sup>。

PCBとDMEに対応するLennard-Jones粒子数の比率を様々に設定し、その際の各Lennard-Jones粒子の z方向の局所密度分布  $\rho_L(z)$  と、液化DME内のPCB 濃度Cを、シミュレーション時間5000~10000psの間 の経時平均から決定した。

## シミュレーション結果

代表的な結果を図2に示す。図2の実線がPCB, 点線がDMEの局所密度  $\rho_{\rm L}(z)/\sigma$  (Ar)<sup>3</sup>であり,次式で 定義した。



$$\rho_{\rm L}(z) = \langle N(z) \rangle / (L_{\rm x} L_{\rm y} \Delta L_{\rm z}) \tag{1}$$

ここで、 $\Delta L_z$ は0.1 $\sigma$ (Ar)、 $\langle N(z) \rangle$ は $z=z\pm0.05\sigma$ (Ar) の範囲に存在する、各Lennard-Jones粒子数の平時平 均値である。

また、Cはz/σ(Ar)=8付近の位置、すなわち、粒 子表面から十分に距離があり、PCBとDMEの局所密 度に変動が認められないバルク領域における、液化 DME内のPCBの濃度の経時平均から決定した。ここ で、C。は、前述のLennard-Jonesパラメータ、および 温度設定における、液化DME内のPCBのバルク飽和 濃度であり、その値は0.1463である。Lennard-Jones 粒子の内、PCBに対応する粒子の比率を増やすと、粒 子表面に吸着したPCB量,ならびに,液化DME内の PCBの濃度C/C。が増加した。また、粒子表面近傍では、 局所密度は波状の構造化した分布となるとともに, C/C、<1の条件にも拘わらず、粒子相互作用の影響を 受けて、粒子表面近傍では、PCBの局所密度が、 DMEの局所密度を上回った。PCBの局所密度が、 DMEの局所密度と等しくなった、等モル分割面を図 2の下矢印で示す。この等モル分割面の位置を、局所 密度のピーク位置も基準として,吸着層数(被覆率) に換算し、C/C。との関係を検討した結果、図3に示 すように、吸着層数とC/C。が比例関係にあることが 明らかになった。このことから、Lennard-Jones相互 作用に基づく、分散力が支配的な系では、抽出剤(液 化DMEが相当)を十分に供すれば、粒子表面付着物



図3 PCBの被覆率とバルク中PCB濃度の関係

(PCBが相当)は、比較的容易に除去できる可能性が あることが判明した。

#### ベンチスケール装置による試験

このシミュレーション結果の知見をもとに,別途開 発したベンチスケール装置を用いた実験を行った。な お,PCB混入油を実験に用いるのは法的な問題がある ので,A重油を代替として用いた。ベンチスケール装 置の構成を図4に示す。装置は,液化DMEの送液ポ ンプ,抽出カラム,貯留槽,DMEのフラッシュ蒸発器, DMEガスの圧縮機,凝縮器,貯留槽,送液ポンプの 順で直列に連結され,閉ループを形成している。抽出 カラムは内径150mm,容積10Lの円筒状であり,両端 に濾紙フィルターが付いている。また,抽出カラムの 前後に,ガラスビーズ(直径5.613~6.680mm)を充 填した内径150mm,容積5Lの円筒容器を連結して, 抽出カラムの出入り口で液化DMEが偏流しないよう にした。フラッシュ蒸発器と凝縮器は,常温の水で満 たされたタンクと,内径15mmの螺旋管から構成され



図4 DME利用型・油汚染土壌浄化プロセスのベン チスケール装置の構成図

る。螺旋管の内部をDMEガスならびに液化DMEが流 れ、DMEが蒸発ならびに凝縮する。フラッシュ蒸発 器と凝縮器の水を相互に入れ替えることによって、凝 縮器でDMEガスが放出した凝縮潜熱を、フラッシュ 蒸発器で液化DMEが吸収する蒸発潜熱として投入し た。また、この水の温度、ならびに、凝縮器出口(抽 出カラム入口)の液化DMEの温度は、30℃で一定に なるよう制御した。

このベンチスケール装置の抽出カラムに,湿潤土壌 3.63kg(内水分0.75kg)とA重油1.15kgの混合物を充 填して試験に供した。試験条件は,装置内部の閉ルー プにおける液化DMEの流通速度が66.7kg/hr,試験時 間が1hrであり,抽出カラムを流通した液化DMEの総 量66.7kgはA重油1.15kg。この試験の結果,図5に示 すように,土壌の重量を1.90kg減少させるとともに, 同時に土壌からA重油の全量1.15kgと,土壌水分の全 量0.75kgを除去することに成功した。

#### 今後の研究の見通し

今回の研究では、分子シミュレーションにおけるミ クロ設定上の制約から、PCBならびにDMEを Lennard-Jones系で代替する必要があった。今後は、 PCBならびにDMEのミクロ設定の厳密化による、液 化DMEを用いた浄化メカニズムの定量的検証が必要 である。また、ベンチスケール装置における実験では、 PCBの使用に法的な制約があるので、試験管レベルの 実験を積み重ね、PCB汚染底質の浄化挙動の定量的な 把握<sup>5)</sup>を進めている。

#### 引用文献

 H. Kanda, H. Shirai, Method for removing water contained in solid using liquefied material. 2002, Patent number-JP 4 291 772 B2 WO2003/101579.



図5 ベンチスケール装置による、油汚染土壌からの油除去試験結果

- H. Kanda, Method for deoiling oil-containing substance using liquefied material. 2006, Patent number-JP 4 542 517 B2.
- 3) A. Brodka, T.W. Zerda, Properties of liquid acetone in silica pores: Molecular dynamics simulation. The Journal of Chemical Physics, 104, 6319-6326 (1996).
- 4) M. Miyahara, T. Yoshioka, M. Okazaki, Determination of adsorption equilibria in pores by molecular dynamics in a unit cell with imaginary gas phase. The Journal of Chemical Physics, 106, 8124-8134 (1997).
- 5) K. Oshita, M. Takaoka, S. Kitade, N. Takeda, H. Kanda, H. Makino, T. Matsumoto, S. Morisawa, Extraction of PCBs and water from river sediment using liquefied dimethyl ether as an extractant", Chemosphere, 78, 1148-1154 (2010).

## 発表論文

 Hideki Kanda, Hisao Makino, Cleanup process of oilpolluted materials by using liquefied DME. Journal of Environment and Engineering, 4, 356-361 (2009). 窒化物半導体ナノ粒子による希土類高効率発光の実現

Efficient luminescence from rare-earth elements by nitride-based nano-particle

08102

研究代表者 大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻 助教 西 川 敦 Nishikawa Atsushi

We have succeeded in the growth of europium (Eu)-doped GaN layer grown by organometallic vapor-phase epitaxy (OMVPE) and demonstrated the first low-voltage operation of currentinjected red emission from a p-type/Eu-doped/n-type GaN light-emitting diode (LED) at room temperature. In order to clarify the growth characteristics, we investigated the growth temperature dependence of luminescence properties. The dominant photoluminescence (PL) peak intensity at 621 nm, due to the intra-4f shell transitions of  ${}^{5}\text{D0-}{}^{7}\text{F}_{2}$  in Eu<sup>3+</sup> ions, became the highest when the sample was grown at 1000°C. Above 1000°C, the PL peak intensity decreased because of the lower Eu concentration associated with the surface desorption of  $Eu^{3+}$  ions. On the other hand, although the Eu concentration of the layer grown at  $900^{\circ}$  was only half of the layer grown at 1000  $^{\circ}\mathrm{C}$  , the pronounced decline in the PL peak intensity was observed with decreasing growth temperature from 1000 to 900°C, which results from the modification of the local structure around Eu<sup>3+</sup> ions. These results indicate that the growth temperature strongly influences the Eu concentration and the local structure around Eu<sup>3+</sup> ions. Therefore, an optimized growth temperature exists for strong Eu-related luminescence from Eu-doped GaN layer grown by OMVPE. As for an electronic device, the bright red emission was obtained with an applied voltage as low as 3V under normal lighting conditions. At a d.c. current of 20 mA, the output power, integrated over the  ${}^{5}\text{D0-}^{7}\text{F}_{2}$  transition of Eu<sup>3+</sup> ions (around 621 nm), was 1.3  $\mu$ W. This result suggests a novel way to realize GaN-based red LEDs and monolithic devices comprising red, green and blue GaN-based LEDs.

## 研究目的

本研究は以下に挙げる4つの段階に沿って進める。 [1] 有機金属気相成長法を用いて窒化物半導体に希 土類元素を添加するには,成長温度,成長圧力,有機 原料流量など複雑な結晶成長条件を精密に制御する必 要がある。希土類元素が十分な濃度で添加可能であり, 高品質な窒化ガリウム薄膜が得られる条件を確立す る。 [2] 得られた試料についてフォトルミネッセンス法 などの光学特性評価を行い,励起・緩和過程を解明す る。また,シンクロトロン放射光を用いて試料の構造 解析を行い,希土類元素の結晶内における局所構造を 明らかにする。

[3] 希土類添加窒化ガリウム層近傍に窒化ガリウム にインジウムを添加したナノ粒子を組み込み,ナノ粒 子のサイズ,組成制御により希土類元素の直接励起を 実現し,発光の高輝度・高効率化を検討する。 [4] 将来展開として,希土類元素の磁気機能と上記 発光機能とを融合させたスピントランジスタなどの新 機能デバイス創製の可能性を検討する。

#### 期待される成果および波及効果

希土類元素であるユウロピウムを窒化物半導体に添 加することにより,光励起はもちろんのこと,電流注 入することにより,赤色発光デバイスが実現できる。 現在,赤色発光デバイスには有害なリンやヒ素を含む 半導体材料が用いられているが,窒化物半導体を用い れば,環境負荷を大きく低減できる。さらに,エルビ ウム(緑色),ツリウム(青色)を添加することにより, 光の三原色を希土類添加窒化物半導体のみにより実現 することができ,希土類元素による高輝度・高効率発 光を利用したフルカラーディスプレイやレーザーダイ オードなど幅広い応用が期待される。学術的にも,希 土類元素の磁気機能と発光機能を融合させた新機能ス ピントロニクスデバイスの分野を新たに開拓できる。



# 1. はじめに

本研究は,窒化物半導体に希土類元素を添加するこ とにより,ディスプレイや照明に適用可能な,安定で 高効率な新規蛍光体の創製(とくにユウロピウム添加 窒化物半導体による赤色発光デバイスの創製)を目指 している。母体材料となる窒化物半導体はワイドギャ ップを有し,青色や緑色発光ダイオード(LED)を 構成する半導体材料として実用化され,街頭で見かけ られるような大画面フルカラーLEDディスプレイな どに応用されている<sup>1)</sup>。この窒化物半導体を用いて, さらに赤色LEDが実現すれば,同一材料による光の 三原色発光が揃うため,半導体微細加工技術を生かし たモノリシック型高精細LEDディスプレイやLED照 明などへの応用が期待できる。

一般にGaN系材料を用いた発光色制御には In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN量子井戸構造のIn組成を制御する手法 が試みられてきた。赤色発光を実現するためには,高 In組成を有するIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N混晶の作製が必要となるが,下地層となるGaN層との格子不整合度が増大するため,In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N混晶の結晶性劣化および相分離が生じ, さらにピエゾ電界効果によって電子とホールの発光再 結合確率が低下するため,発光効率が低下するという 問題に直面している。これに対し,我々は可視光を透 過可能であるというGaNのワイドギャップに着目し, GaN中に添加された希土類イオンによる発光色の制御 を提案している<sup>2-4)</sup>。特に,ユウロピウム(Eu)イオ ンは3価の状態で赤色発光領域に励起準位を有するた め,GaNを用いた赤色発光材料の発光中心として有望 である。

さらに近年,Euを窒化物半導体ナノ粒子(ここで はInGaN量子ドット)内に添加することにより希土類 元素の優れた発光特性を生かそうとする研究が行なわ れ始めている<sup>5-7)</sup>。しかし,作製手法として分子線エ ピタキシー法を用いるなど,作製された試料はデバイ ス品質には到達していない。一方,青色や緑色LED デバイス応用に広く用いられている有機金属気相エピ タキシャル法(OMVPE法)を用いた試料作製は,成 長中のEu添加が困難であることから,これまでほと んど研究されてこなかった。そこで,本研究では, OMVPE法を用いたEu添加GaNの作製に挑戦すること から研究を遂行した。光学特性を中心に作製した試料 の評価を行い,成長条件を最適化した結果,Eu添加 GaNを活性層とするGaN系赤色発光ダイオードを世界 に先駆けて実現したことを報告する。

## 2. 試料作製方法および評価方法

OMVPE法による試料の作製はc面サファイア基板 上に行い,III族原料,V族原料,Eu有機原料にはそ れぞれトリメチルガリウム (TMG),アンモニア (NH<sub>3</sub>),Eu(DPM)<sub>3</sub>= [( $C_{11}H_{19}O_2$ )<sub>3</sub>Eu]を用いた。と くにEu有機原料は飽和蒸気圧が低く,反応炉への原 料の供給を確保することが難しく,成長中のEu添加 が困難となる原因となっていた。そこで,我々は供給 配管ラインを耐熱仕様とすることで,Eu有機原料を 135℃,配管を145℃へと昇温可能とし,十分なEu供 給量の確保および配管途中でのEu原料の凝縮を抑制 した。また,一般に飽和蒸気圧は減圧条件下ほど増大 するため,成長圧力を10kPaとした。作製した試料構 造はサファイア基板上に低温GaNバッファ層を 30nm,無添加GaN層を4µm積層したのち,Eu添加 GaN層を400nm積層し,無添加GaNキャップ層を 10nm積層した。発光特性評価としてフォトルミネセ ンススペクトル(PL)測定及びエレクトロルミネセ ンス、(EL)測定を行なった。PL測定では,励起光源 としてHe-Cdレーザー(励起波長325nm)を用い, CCDを用いて検出した。Eu濃度の同定には二次イオ ン質量分析(SIMS)測定を行なった。

## 3. OMVPE法によるEu添加

GaN成長中にEu添加を行なうためには、上述した 十分なEu供給量を確保するだけでなく、基板表面に 供給されたEuがGaN膜中に取り込まれるための結晶 成長条件も重要となる。そこで、Eu添加と成長温度 の関係を調べた。図1に成長温度900℃、1000℃、 1100℃におけるSIMS測定結果を示す。1100℃を除く 各成長温度において、Euイオンによる信号がEu添加 GaN層の膜厚400nmに対応して観測された。観測され たEu<sup>3+</sup>イオンは試料深さ方向において均一に添加され ている。本研究において得られたEu濃度の最高値は 成長温度1000oCにて作製した試料であり、1× 10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>であった。また、Eu有機原料として、我々は 酸素を含む原料 [ $(C_{11}H_{19}O_2)_3Eu$ ]を用いているため、 GaN母体材料中への酸素の混入が懸念される。しかし、 SIMS測定を行なった結果、酸素濃度はSIMS測定検出 限界以下であり、発光特性には影響を与えないことが わかった。また、成長温度1100<sup>°</sup>Cにて作製した試料に おけるEu濃度はSIMS測定検出限界以下であり、これ は高温でOMVPE成長を行なうことにより結晶成長表 面に吸着したEuイオンが脱離することが考えられる。 よって、Eu添加を行うためには成長可能上限温度が 存在することが明らかとなった。

## 4. 発光特性

## 4.1 フォトルミネセンス (PL)

図2に室温及び77KにおけるEu添加GaNのPLスペクトルを示す。He-Cdレーザーを用いて、Eu添加GaN層の母体材料であるGaNを励起することによって、Eu<sup>3+</sup>イオンからの発光が観測される。発光色は赤色であり、室温・室内灯下においても目視で観測できる発光強度を有する。PLスペクトルには複数の発光 ピークが観測され、これらはEu<sup>3+</sup>イオンの4f殻内遷移に起因する。最も発光強度の強い621nmに観測される



図1 SIMS深さ方向プロファイル



図2 室温及び77KにおけるPLスペクトル

ピークはEu<sup>3+</sup>イオンの<sup>5</sup>D<sub>0</sub>準位から<sup>7</sup>F<sub>2</sub>準位への遷移に 対応する。無添加GaNについてPLスペクトル測定を 行なうと紫外域にGaNバンド端近傍の鋭い発光が観測 され、540nm付近にブロードなイエローバンドが観測 されるが、Eu添加を行なうことにより、これらの発 光強度は顕著に減少する。これは、母体材料を励起し たエネルギーが効率的にEu<sup>3+</sup>イオンに輸送されている ことを示唆している。77KにおけるPLスペクトルは室 温と比較して、発光ピークがさらに鋭くなり、メイン ピークが鋭い3つのピークから構成されていることが わかった。

図3に900℃から1100℃まで成長温度を変化させて 作製したEu添加GaNのPLスペクトルを示す。図3か ら明らかなように,発光ピーク強度が成長温度によっ て大きく変化する。成長温度1000℃にて作製した試料 において,621nmに観測されるメインピーク強度が最 大となり,1100℃では発光ピークは観測されなかった。 また,低温成長になるにつれて,PLスペクトル形状 にも変化が見られ,観測された複数のピーク間でピー ク強度の減衰幅が異なることがわかった。例えば, 900℃にて作製した試料のPLスペクトルにおいて, 625nmおよび634nmの発光ピークの相対強度が増大す る。これらの発光ピークの相対強度の変化は,低温成 長を行なうことによって周辺局所構造が異なるEu<sup>3+</sup>イ オンが増加している可能性を示唆している。

#### 4.2 Eu濃度と発光ピーク強度の関係

得られたEu濃度と発光ピーク強度の関係を図4に 示す。Eu濃度が最大となった成長温度1000℃におい て、発光ピーク強度が最大となっており、1000℃より 成長温度を上昇させるとEu<sup>3+</sup>イオン数の減少に伴い, 発光ピーク強度の減少が見られた。よって、この成長 温度範囲ではEu<sup>3+</sup>イオンからの発光ピーク強度は膜中 のEu<sup>3+</sup>イオンの絶対量に依存することがわかった。一 方,成長温度を1000℃より減少させるとEu濃度が緩 やかに減少するのに対し、発光ピーク強度が著しく減 少することがわかった。例えば、成長温度900℃にお けるEu濃度は成長温度1000℃で作製した試料と比較 して1/2にも関わらず、発光ピーク強度では1/100とな っている。この結果は、低温成長を行なうことによっ て発光に寄与しないEu<sup>3+</sup>イオンの割合が増加している ことを示す。このような発光に寄与しないEuイオン が増加する要因として、(1) Eu<sup>3+</sup>イオンの周辺局所構 造の変化。(2) 母体材料であるGaNの結晶性劣化が挙 げられる。

ー般に希土類イオンの発光特性は添加された母体材 料の結晶場の影響を強く受ける。GaNに添加された Eu<sup>3+</sup>イオンには複数の添加サイトが存在することが報 告されており、添加サイトによって励起及び発光効率 が異なる。このため、1000oC以下の低温成長において、 Eu<sup>3+</sup>イオンが存在するにも関わらず発光ピーク強度の 顕著な減少が観測された結果を考慮すると、低温成長

2 10<sup>20</sup>

1.5 10

 $10^{20}$ 

5 10<sup>19</sup>

n

Eu concentration (cm



図3 77KにおけるPLスペクトルの成長温度依存性



ではEuイオンの周辺局所構造が変化し、発光効率の 低い添加サイトにEu<sup>3+</sup>イオンが配置されていると考え られる。

次にGaN母体材料の結晶性劣化について検討するた め、同成長温度範囲において無添加GaN試料を作製し た。PLスペクトル測定を行なった結果、GaNバンド 端近傍の発光強度及びイエローバンド発光も含めた PL積分強度ともに成長温度の低下に伴い減少するこ とがわかった。これは、成長温度が低下することによ り、非発光再結合中心が増加していることを示す。 OMVPE法によって作製した無添加GaNの最適成長温 度は1000℃から1050℃であるため、1000℃より低温で 成長を行なうことによって、母体材料の結晶性が劣化 していると言える。よって、低温成長では、GaN母体 材料からEu<sup>3+</sup>イオンへのエネルギー輸送効率が低下す るため、Euイオンからの発光強度が減少すると考え られる。

以上の考察から、Eu添加GaNのOMVPE成長温度が 及ぼす影響として、GaN膜中のEu濃度、Eu<sup>3+</sup>イオン の周辺局所構造、GaN母体材料の結晶性が挙げられる。 Eu添加GaNを活性層とするGaN系赤色LEDの発光効 率増大のためには、Eu添加GaN層自体の発光強度を 増大させる必要があり、まずはEu濃度を増大させ、 発光中心の絶対量を増加させることが重要である。さ らにEu濃度の絶対量を増大させるだけではなく、発 光に寄与するEuイオンの割合を増加させ、母体材料 の結晶性を向上させることが重要である。これらのパ ラメーターはOMVPE成長温度によって制御すること が可能であることが本研究によって示された。

## 4.3 エレクトロルミネセンス (EL)

次に、得られた知見を基にGaN:Euを活性層とした pn接合ダイオード構造を試作した。活性層の厚さは 300nmである。電流一電圧特性評価を行なうと、順方 向バイアス印加において、3Vより電流の増大が見ら れた。この動作電圧は従来のGaN系青色・緑色LEDと 同等であり、我々の目的とする同一基板上LEDを並 列動作させる際に、この低電圧動作が重要となる。逆 方向バイアス印加においては電流の増大は見られず、 良質なEu添加GaN層を作製することにより良好な整 流性が得られることがわかった。図5に各印加電圧に おけるELスペクトルを示す。順方向電圧3V近傍より 室温・室内灯下で観測可能な赤色発光が得られ、電流 の増大に伴い輝度は増大する。発光ピークはそれぞれ



図5 Eu添加GaNを用いたLEDによるELスペクトル

Eu<sup>3+</sup>イオンの4f設内遷移に対応しており,逆方向電圧 印加時には発光が見られないことから,活性層内に注 入された電子・正孔からEu<sup>3+</sup>イオンへのエネルギー輸 送が生じていることを示唆している。本結果により Eu添加GaNを用いた世界で初めてのLED動作が実現 したことが示された。20mA動作時の621nm付近の赤 色発光による光出力は1.3µWであった。既に実用化さ れているGaN系青色・緑色LEDと比較して,光出力は 現状ではまだまだ低いが,Eu添加GaN層の結晶成長 特性,GaN母体材料からEuイオンへのエネルギー輸 送機構などが明らかになればさらに増大させることが 可能であると考えられる。また,電極構造およびLED 構造などの作製プロセスにも最適化の余地が残されて おり,今後の研究の進展が期待されている。

## 5. まとめと今後の課題

本研究では、OMVPE法によるGaN層へのEu添加を 行い、光励起によってEuイオンに起因した非常に鋭 い発光ピークが室温・室内灯下で観測できることを示 した。さらにEu添加GaNを活性層とするLED構造を 作製し、電流駆動型デバイスとして世界で初めての赤 色発光が得られた。今後は、発光効率の改善を目指し、 LEDプロセスの最適化およびEu添加GaN層の発光プ ロセス自体を明らかにしていくことが重要であると考 えている。とくに発光効率の改善には、InGaNナノ粒 子中へのEu添加またはInGaNナノ粒子を取り囲む GaN中へのEu添加を行なうことによって,直接励起 効果を応用したデバイスの作製を検討する。

## 参考文献

- S. Nakamura, S. Pearton, and G. Fasol, *The Blue Laser Diode: The Complete Story* (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
- A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai, and Y. Fujiwara, Appl. Phys. Exp. 2 (2009) 071004.
- 3) A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai and Y. Fujiwara, physica status solidi A, 207 (2010) 1397.
- 4) T. Kawasaki, A. Nishikawa, N. Furukawa, Y. Terai and Y. Fujiwara, physica status solidi C, in press.
- Y. Hori, D. Jalabert, T. Andreev, E. Monroy, M. Tanaka, O. Oda, and B. Daudin, Appl. Phys. Lett. 84 (1994) 2247.
- 6) T. Andreev, N. Q. Liem, Y. Hori, M. Tanaka, O. Oda, B. Daudin, and D. L. S. Dang, Opt. Mater. 28 (2006) 775.
- 7) T. Andreev, E. Monroy, B. Gayral, B. Daudin, N. Q. Liem, Y. Hori, M. Tanaka, and O. Oda, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 021906.

#### 論文発表

- A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai, Y. Fujiwara: "Room-temperature red emission from a p-type/europium-doped /n-type gallium nitride light-emitting diode under current injection", Appl. Phys. Exp. 2 (2009) pp. 071004/1-3.
- 2) A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai and Y. Fujiwara : "Electroluminescence properties of Eu-doped GaN-based red light-emitting diode by OMVPE", physica status solidi A, 207 (2010) pp.1397-1399.
- 3) T. Kawasaki, A. Nishikawa, N. Furukawa, Y. Terai and Y. Fujiwara : "Effect of Growth Temperature on Eu-Doped GaN Layers Grown by Organometallic Vapor Phase Epitaxy", physica status solidi C. [印刷 中]

#### 国際会議発表

 A.Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai and Y. Fujiwara: "Room-temperature electroluminescence properties of p-GaN/Eu-doped GaN/n-GaN light-emitting diodes" 3rd Workshop of Impurity Based Electroluminescent Devices and Materials, #39, Tossa de Mar, Spain, September 30-October 3 (2009).

- 2) T. Kawasaki, A. Nishikawa, N. Furukawa, Y. Terai and Y. Fujiwara : "Effect of Growth Temperature on Eu-Doped GaN Layers Grown by Organometallic Vapor Phase Epitaxy" 8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS), ThP18, Jeju International Convention Center, Korea, October 18-23(2009).
- 3) A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai and Y. Fujiwara : "Low-Voltage Operation of Current-Injection Red Emission from P-GaN/Eu-Doped GaN/N-GaN Light-Emitting Diodes" 8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS), ThP118, Jeju International Convention Center, Korea, October 18-23(2009).

### 国内会議発表

- 西川敦,川崎隆志,古川直樹,寺井慶和,藤原康文: "p-GaN/Eu添加GaN/n-GaN発光ダイオードによる室 温電流注入赤色発光"第70回応用物理学会学術講演会, 10a-TC-9,富山大学,富山市,9月10日(2009).
- 2)川崎隆志,古川直樹,西川敦,寺井慶和,藤原康文: "OMVPE法によるEu添加GaNの成長温度依存性"第
   70回応用物理学会学術講演会,10a-TC-10,富山大学, 富山市,9月10日(2009).
- 3)西川敦,川崎隆志,古川直樹,寺井慶和,藤原康文: 【招待講演】"有機金属気相エピタキシャル法による Eu添加GaNの作製と発光特性"第70回応用物理学会 学術講演会,多元系機能材料研究会・結晶工学分科会 合同企画,富山大学,富山市,9月10日(2009).
- 4)西川敦,川崎隆志,古川直樹,寺井慶和,藤原康文: 【招待講演】"有機金属気相成長エピタキシャル法によるユウロピウム添加GaN赤色発光ダイオードの室温電流注入発光"第39回結晶成長国内会議(NCCG-39), 13aA05,名古屋大学,名古屋市,11月13日(2009).
- 5) 古川直樹, 川崎隆志, 穴田智史, 西川敦, 寺井慶和, 藤原康文:"有機金属気相エピタキシャル法によるEu 添加GaNの成長温度依存性"日本材料学会半導体エレ クトロニクス部門研究会, 大阪工業大学, 大宮キャン パス, 12月19日 (2009).
- 6) 西川敦, 寺井慶和, 藤原康文:【招待講演】"有機金属 気相エピタキシャル法によるEu添加GaNの作製と LEDデバイス応用"応用物理学会関西支部セミナー, 大阪府立大学, 堺市, 1月9日 (2010).
- 7)西川敦,川崎隆志,古川直樹,寺井慶和,藤原康文: 【招待講演】"p-GaN/Eu添加GaN/n-GaN発光ダイオ ードによる室温電流注入赤色発光"第57回応用物理学 関係連合講演会,17a-TE-7,東海大学,平塚市,3

月17日 (2010).

 古川直樹,西川敦,川崎隆志,穴田智史,N. Woodward, V. Dierolf,丹保浩行,江村修一,朝日一, 寺井慶和,藤原康文:"有機金属気相エピタキシャル 法によるEu添加GaNの成長温度依存性(II)"第57回 応用物理学関係連合講演会,20p-TF-3,東海大学, 平塚市,3月20日(2010).

# 界面活性粒子/液/液分散系の大規模シミュレーション

Large-Scale Computer Simulations of Oil/Water/Surface-Active Particles Systems

## 08103

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

A direct numerical method, based on statistical mechanics and fluid mechanics, is proposed to simulate the solid particles suspended in immiscible oil/water mixtures. Our simulation method successfully reproduces (i) the Laplace pressure of oil droplets in water, and (ii) oil droplets on the solid surfaces with various wettabilities in water. Our method allows us to represent not only the hydrodynamics of the particles, but the arbitrary wettability of the particles for the two liquids (e.g., the hydrophobic, hydrophilic, and surface-active particles).

## 研究目的

界面活性粒子(=界面活性を有する粒子)は、液/ 液界面に吸着し、その界面張力を低下させ、エマルシ ョン滴を安定化する。組成比を変化させると、界面活 性粒子は、逆相エマルション、ネットワーク状凝集体、 ボール状造粒物などさまざまな構造の自己集合体を形 成することが実験的に観察されている。このような界 面活性粒子/液/液分散系は、複合材料、複合粒子、化 粧品、食品、医薬品などの製造プロセスにおいて頻繁 に見られ、この分散系の動力学的安定性と内部構造が 最終製品の機能と品質を決定するといっても過言では ない。このため、流れ場における界面活性粒子/液/液 分散系の非平衡的な挙動を理解することが重要とな る。

筆者らが,統計力学と流体力学が連結した新しい方 法を用いて,界面活性粒子が界面に付着したエマルシ ョン滴(=Pickeringエマルション)のシア流中にお ける挙動などをシミュレーションした結果,付着粒子 の個数が同じでも,それらの初期位置がわずかに異な るだけで,エマルション滴の変形挙動が大きく異なる ことを見出した。このような界面活性粒子/液/液分散 系の非平衡現象を,新しい方法に基づく大規模シミュ レーションによって詳細に理解することが,本研究の 目的である。

#### 研究成果の概要

### 1. 計算方法

流体シミュレーション (computational fluid dynamics, CFD) とは,流体の運動に関するNavier-Stokes方程式またはその派生式をコンピュータで解く ことにより,流体の圧力,流速,密度などを観察しよ うとする手法である。CFDでは,空間を離散的に扱 うため,物体形状および周りの空間を離散化する必要 があり,一般的には格子で表現する。以下では,二相 系と固体表面のモデル化について述べる。

### 1.1 二相系のフェーズフィールドモデル

図1に示すように、相Iおよび相IIの二相(気液ま たは液液)が共存する系を考える。フェーズフィール ドモデル (phase-field model) では、 $\phi$ という秩序変 数 (order parameter) の値によって各相を識別する。



図1 (a)二相流体系の一例、(b)秩序変数の空間分 布の断面図

相Iおよび相IIを、それぞれ $\phi = \phi_I$ または $\phi = \phi_{\Pi}$ (た だし、 $\phi_I < \phi_{\Pi}$ )となる領域と定義し、その中間の値  $\phi_I < \phi < \phi_{\Pi}$ を示す領域を界面と見なす。ここで、一成 分気液共存系では秩序変数は流体の密度に、二成分液 液共存系では秩序変数は流体の組成分率に、それぞれ 相当すると考えてもよい。

界面以外のバルク相の自由エネルギー密度 $f_0(\phi)$ は、

$$f_0(\phi) = -\frac{A}{2}\phi^2 + \frac{B}{4}\phi^4$$
 (1)

で与えられる。ただし、AとBは正の定数である。こ の $f_0(\phi)$ は、 $\phi = \phi_1$ 、 $\phi_{II}$ において極小値をもつため、

$$f_0'(\phi) = -A\phi + B\phi^3 = B\phi \left(\phi - \phi_{\rm I}\right) \left(\phi - \phi_{\rm II}\right) (2)$$

$$\phi_{\rm I} = -\sqrt{\frac{A}{B}}, \ \phi_{\rm II} = \sqrt{\frac{A}{B}} \tag{3}$$

から、 $f_0(\phi)$ の概形は**図2**のようになる。バルク相 の自由エネルギー密度に界面エネルギー密度を加えて 体積要素dV(=dx=dxdydz)について積分すれば、系 全体の自由エネルギーFが得られる:

$$F\left[\phi\left(\mathbf{x},t\right)\right] = \frac{1}{\beta} \int d\mathbf{x} \left[f_0\left(\phi\right) + \frac{K}{2} \left|\nabla\phi\right|^2\right]$$
(4)

ここで、Kは界面張力を決める定数(>0)、 $\beta = 1/k_{\rm B}T$ である。



図2 秩序変数の関数として表現されるバルク相の自 由エネルギー密度

## 1.2 濡れ性をもつ固体表面のモデル化

濡れ性のある固体表面をどのようにモデル化すべき であろうか? 最も一般的な方法は、Cahn理論に基 づく濡れポテンシャルを式(4)に付加し、これを系 の自由エネルギーとして用いることである。一方、筆 者らは、付加的なポテンシャルを用いずに、ごく単純 な方法を考案した。以下では、その方法について簡潔 に説明する。

筆者らのアプローチは、二相流体の構成要素である 相Iまたは相IIによって、固体表面を構成しようとす るものである。固体表面における秩序変数 $\phi(x_s, t)$ を $[\phi_1, \phi_{II}]$ の範囲内のある一定値に固定しておけば、 固体表面近傍の二相流体は、式(4)で与えられる系 全体の自由エネルギーを最小にするように、自律的に 時間発展する。 $\phi(x_s, t) \equiv \phi_1$ の固体表面には相Iが、  $\phi(x_s, t) \equiv \phi_{II}$ の固体表面には相IIが、それぞれ自律的 に集まる。 $\phi(x_s, t) \equiv \phi_0$ (ただし、 $\phi_0 = (\phi_1 + \phi_{II})$ /2)の固体壁は、相Iおよび相IIに対して同じ親和性 をもつため、液滴に対して接触角90°を与える。 $\phi(x_s, t) \equiv \phi_0$ の固体粒子は、二相の界面に強く吸着して界 面活性を示す。

以上のように、 $\phi(x_s, t)$ を  $[\phi_I, \phi_I]$ の範囲内の ある一定値に固定するだけで、固体表面の濡れ性を自 由に設定することが可能となる。さらに、固体表面に おける秩序変数として2個以上の異なる値を規則的ま たはランダムに与えたりすることにより、化学的に均 質な表面ばかりでなく、化学的に不均質な表面も表現 することができる。

## 1.3 基礎方程式

固体粒子を表現するためにFluid Particle Dynamics (FPD; Tanaka & Araki, Phys. Rev. Lett., 85, 1338-1341 (2000)) 法を用いた。FPD法では, 粒子内部の 流体の粘度を粒子外部の流体の粘度よりも十分に高く 設定する ( $\eta_p$ =50 $\eta_t$ ) ことによって, 擬似的に固体粒 子 が 表 現 さ れ る。 粒子 内 部 の  $\phi$  が 一 定 値  $\phi_p$ ( $-1 \le \phi_p \le 1$ ) となるような系の自由エネルギーを設定 することによって, 粒子の濡れ性を表現した。

$$F[\phi, \psi] = \frac{1}{\beta} \int d\mathbf{x} \left[ f_0(\phi) + \frac{K}{2} |\nabla \phi|^2 + \frac{K_p}{2} (\phi - \phi_p)^2 \psi \right]$$
(5)  
$$\psi(\mathbf{x}, t) = \sum_{i=1}^{N} \psi_i(\mathbf{x}, t)$$
(6)

ここで, ψ<sub>i</sub>は粒子*i* (=1, ..., *N*) の界面関数で, 粒子内 部で1, 粒子外部で0, 界面で0から1に滑らかに変 化する。

この界面活性粒子/液/液混相流の支配方程式は,

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{u} &= 0 \\ \frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \phi &= L \nabla \cdot \left[ \left( \mathbf{I} - \mathbf{n}_{p} \mathbf{n}_{p} \right) \nabla \left( \beta \mu \right) \right] \\ \rho \left[ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \left( \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \mathbf{u} \right] &= \nabla p + \nabla \cdot \left[ \eta \left\{ \left( \nabla \mathbf{u} \right)^{\mathrm{T}} + \nabla \mathbf{u} \right\} \right] - \phi \nabla \mu + \mathbf{f}_{p} \end{aligned} \right\}$$
(7)

である。ただし、 $\mu \equiv \delta F/\delta \phi$ は各相の化学ポテンシャ ルを、Lは拡散係数を、Iは単位テンソルを、(I $n_p n_p$ )は $\phi$ に関する粒子・流体間の非浸透条件を、 $f_p$ は粒子に働く外場と粒子間力が流動場に影響する力を 表す。具体的には、

$$\mathbf{n}_{\mathrm{p}} \equiv -\frac{\nabla \psi}{|\nabla \psi|} \tag{8}$$

$$\mathbf{f}_{\mathbf{p}} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{F}_{i}^{\mathrm{pp}} \frac{\psi_{i}\left(\mathbf{x}, t\right)}{V_{i}}$$
(9)

$$V_{i} \equiv \int d\mathbf{x} \ \psi_{i} \left(\mathbf{x}, t\right) = \begin{cases} \pi a^{2} & \text{for } 2D \\ \frac{4\pi}{3}a^{3} & \text{for } 3D \end{cases}$$
(10)

で与えられる。aは粒子の半径,  $F_i^{PP}$ は粒子間相互作用 (van der Waals力など)によって粒子iに働く力を表す。本研究では単純のため、粒子どうしが重ならないための短距離斥力のみを考慮する:

$$\mathbf{F}_{i}^{\mathrm{pp}} = -\frac{\partial E^{\mathrm{pp}}}{\partial \mathbf{X}_{i}} \tag{11}$$

$$E^{\rm pp} = E^{\rm pp}\left(\mathbf{X}_{1},...,\mathbf{X}_{N}\right) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} E^{\rm pp}_{ij}\left(\left|\mathbf{X}_{i}-\mathbf{X}_{j}\right|\right) \quad (12)$$

$$E_{ij}^{\text{pp}}(R_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon_{\text{LJ}} \left[ \left( \frac{\sigma_{\text{LJ}}}{R_{ij} - 2a} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\text{LJ}}}{R_{ij} - 2a} \right)^6 \right] & \text{for } R_{ij} \leq 2a + 2^{1/6} \sigma_{\text{LJ}} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$
(13)

$$R_{ij} = \left| \mathbf{X}_i - \mathbf{X}_j \right| \tag{14}$$

ここで, X<sub>i</sub>は粒子iの重心座標を表す。FPD法では, 粒子iの並進の運動方程式は,

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{X}_{i}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{U}_{i} = \frac{\int \mathrm{d}\mathbf{x} \left[\mathbf{u}\left(\mathbf{x},t\right)\psi_{i}\left(\mathbf{x},t\right)\right]}{\int \mathrm{d}\mathbf{x}\psi_{i}\left(\mathbf{x},t\right)}$$
(15)

で与えられる。

この界面活性粒子/液/液混相流について、2次元系 のシミュレートを行った。

## 2. 水中における油滴のLaplace圧

水中における油滴のシミュレーションを行った。図 3のように、液滴内外の圧力差Δpを液滴半径rの逆数 でプロットしたところ、直線関係が見られた。このデ ータを、Laplace圧の関係式

$$\Delta p \equiv p_{\rm in} - p_{\rm out} = \frac{\gamma_{\rm OW}}{r} \tag{16}$$

でフィットした結果,水/油の界面張力 y<sub>ow</sub>=1.04が得られた。シミュレーションから得られたこの値は,式 (4)による解析解

$$\gamma_{\rm OW} = \frac{(2B)^{3/2} K^{1/2}}{3\beta A} = \frac{2\sqrt{2}}{3} = 0.94 \tag{17}$$

とほぼ等しい。これにより,本シミュレーションの妥 当性が示された。



図3 水中における油滴内外の圧力差と液滴半径の逆 数との関係

# 3. 固体表面上の液滴の平衡接触角

水中の固体表面上に置かれた油滴について,固体表 面の濡れ性を表す秩序変数 $\phi_s \epsilon \Phi_e ( x z z c, z z z )$ ュレーションを行った。**図4**に示すように,平衡接触 角 $\theta_{eq}$ は固体表面の秩序変数 $\phi_s$ に依存し,疎水性が強 い固体表面ほど油滴に対して濡れやすく( $\theta_{eq}$ <90 deg. for  $\phi_s$ <0),逆に,親水性が強い固体表面ほど油 滴に対して濡れがにくい( $\theta_{eq}$ >90 deg. for  $\phi_s$ >0)。秩 序変数 $\phi_s$ =0の固体表面は,油滴に対して中間の濡れ 性 $\theta_{eq}$ =0を示している。これらの結果は,1.2項で述べ た予想と一致している。準解析的な検討の結果,平衡 接触角 $\theta_{eq}$ と固体表面の秩序変数 $\phi_s$ との間には,

$$\cos\theta_{\rm eq} = \frac{\gamma_{\rm SW} - \gamma_{\rm SO}}{\gamma_{\rm OW}} = -\frac{\phi_{\rm S}}{2}(3 - \phi_{\rm S}^2) \tag{18}$$

のような関係があることが分かった(図4中の実線)。 このように,固体表面の秩序変数を変えることにより, 固体表面の濡れ性を自由に設定することが可能とな る。

# シア流下の界面活性粒子/液/液分散系の 相分離

開発された手法を用いて、シア流下の界面活性粒子 /液/液分散系のシミュレーションを行った。

図5より,規則的な初期配置を与えられた系は,時間の経過とともに,複雑な構造をしめしていることが



図4 固体表面上の油滴の平衡接触角

分かる。詳細な解析は、今後の検討課題である。

#### 参考論文

- D. Iwahara, H. Shinto, M. Miyahara, and K. Higashitani, Liquid Drops on Homogeneous and Chemically Heterogeneous Surfaces: A Two-Dimensional Lattice Boltzmann Study, *Langmuir*, 19(21), 9086-9093 (2003).
- 2) H. Shinto, D. Komiyama, and K. Higashitani, Lateral Capillary Forces between Solid Bodies on Liquid Surface: A Lattice Boltzmann Study, *Langmuir*, 22(5), 2058-2064 (2006).
- 3) H. Shinto, D. Komiyama, and K. Higashitani, Lattice Boltzmann Study of Capillary Forces between Cylindrical Particles, *Advanced Powder Technology*, 18(6), 643-662 (2007).

#### 発表論文・解説記事

- 4)新戸浩幸,固体表面の濡れと毛管力の計算機シミュレ ーション―分子モデリングと流体力学―,粉体工学会 誌,46(1), pp.25-34 (2009).
- 5) 新戸浩幸, 毛管力の発生メカニズム, インクジェット 技術における微小液滴の吐出・衝突・乾燥, pp.85-102 (第2-1-[1]項), 技術情報協会 (2009).

#### 学会発表・依頼講演

6)新戸浩幸,界面活性分子・粒子の動的挙動はどこまで シミュレーションできるか?,日本粉体工業技術協会



図5 シア流下の界面活性粒子/液/液分散系の相分離

湿式プロセス分科会,三洋化成工業株式会社 桂研究 所,2009年3月12日.

- 7)新戸浩幸,微粒子分散系を分子の目で覗いてみませんか,APPIE産学官連携フェア2009(シーズとニーズのマッチング一粉の技術一),大阪,2009年10月23日.
- 8)新戸浩幸,水/油界面に付着する固体粒子の流体ミクロ・シミュレーション,化学工学会第42回秋季大会, 同志社大学 今出川キャンパス,2010年9月8日.
- 9) 新戸浩幸, 固体表面の濡れ, 毛管力, 界面活性粒子:

計算機シミュレーションによる検討,日本化学会コ ロイド・界面部会関西支部 界面実践講座「界面ナノ 制御技術—次世代精密ナノ制御技術の発展に向けて 一」,関西大学,2010年12月10日.

 H. Shinto, Computational Fluid Dynamics Study of Surface-Active Particles in Immiscible Two-Phase Fluids, The 5th Biennial Australian Colloid and Interface Symposium, Hobart, Australia, February 1, 2011.

# アトマイズ法で製造した金属ガラス粉体の触媒への応用

Catalysts prepared from glassy-metal powder produced by gas atomizing method

## 08104

研究代表者 鹿児島大学大学院理工学研究科 教授 甲 斐 敬 美 Takami Kai

Catalysts for methanol steam reforming were prepared from the glassy-metal powder produced by gas atomizing method. The basic components of the alloys were cupper and zirconium, and a small amount of platinum was added to the key components. The alloy powdereasilymelted and fused together to form agglomerate at relatively low temperature in pretreatment process. Consequently, the surface area of the powder decreased and the catalytic activity was very low. Coating the powder by silicasuccessfully prevented the sintering of the alloys. The coated alloy powder was used as a catalyst for methanol steam reforming after pretreatment of oxidation in the air and reduction with hydrogen. The catalytic activity was one order higher than that of the catalyst prepared from the amorphous alloys producedby using single-roll quenching method. Since the reaction temperature could be decreased by 100 K because of the high activity, the deactivation of the catalytic activity was reduced. Although the amorphous alloy by using single-roll quenching methodwithout platinum did not show the activity, the powder alloy without platinum formed an active catalyst for the reaction. However, the concentration of carbon monoxide in the product gas was about 0.1%. This value is still high for the practical use as the catalyst for methanol steam reforming.

## 研究目的

メタノール水蒸気改質のための触媒前駆体として, 従来の研究では単ロール法で製造されたアモルファス 合金もしくは金属ガラスについて研究されてきた。し かし,製造される合金は少量でかつリボン状であると いう欠点があった。一方,アトマイズ法は製造装置の スケールアップが容易であり,大量生産に向いている。 また,製造される合金は粉末であるため,触媒への応 用も比較的容易と考えられる。本研究では,鋼/ジル コニウム合金およびこの系に第三成分として白金を添 加したアモルファス合金および金属ガラスの粉体をア トマイズ法により製造して,触媒前駆体としての利用 について検討する。合金の組成が変わらなければ、従 来研究されてきた単ロール法で製造された合金を使っ た触媒と化学的な性質については、大きな違いはない と思われるが、合金の物理的形状の違いが前処理やそ の後の活性点の形成に影響することによって、前処理 方法や見かけの活性などが変わってくることも予想さ れる。したがって、得られた合金の結晶化温度や酸化 温度との関係、また、反応活性や選択性について調べ、 適切な前処理方法を探索することを目的とする。

## 研究成果の概要

## 1. はじめに

メタノールを水蒸気で改質して水素を製造するプロ セスは、メタンの水蒸気改質に比較して原料が高価で あるという欠点があるが、原料の貯蔵がやさしいこと、 比較的反応温度を低くできること、そして反応中に炭 素析出がないこと等の特徴がある<sup>1,2)</sup>。このことは、 実用装置の小型化ができ、メンテナンスも簡単になり、 移動体や離島などでの燃料電池発電プロセス用の水素 供給反応としての利用もできる。

メタノールから水素を製造する場合,銅触媒<sup>3.4)</sup>あ るいはニッケルおよび貴金属触媒<sup>5)</sup>が使用できる。 しかし,この二つの触媒では,反応経路が異なること が知られている。銅触媒では,水蒸気改質反応によっ て二酸化炭素と水素が直接生成するのに対して,ニッ ケルおよび貴金属触媒ではメタノールの分解反応によ り生成した一酸化炭素がさらに水蒸気と反応して二酸 化炭素と水素を生成する。そのため,後者の触媒の水 素選択性は前者の銅触媒よりも低下する傾向があり, 後段において一酸化炭素を除くための工夫が必要とな る。

燃料電池を小型化するためにはメタノールの反応速 度を大きくすることが必要であるが,長時間の使用に 耐えるようにするためには,さらに,シンタリングに よる触媒の活性劣化の抑制や触媒毒になる一酸化炭素 の生成を抑制<sup>1,4,6)</sup>することが必要となる。

既往の研究において,貴金属/ジルコニウムからな るアモルファス合金を用いて,水素化反応を行うと, 初期の活性は低いものの酸化還元を繰り返すことによ って活性向上が見られることおよび貴金属担持量が大 きいにもかかわらず,金属分散度が大きくなることが 見出されている<sup>7)</sup>。反応後の触媒のキャラクタリゼー ションから,アモルファス合金は,酸化・還元を繰り 返すことにより,酸化ジルコニウム担持貴金属触媒に 変化して行くことが分かった。しかし,結晶化させた 合金から出発すると,このような変化は観察されなか った。その理由は,アモルファス合金の緩い結合の間 に酸素が容易に拡散して行き,低い温度においても酸 化反応が促進されるためと考えられている。

銅/ジルコニウム系アモルファス合金を調製して, メタノールの水蒸気改質反応を行うと,活性は小さい が,水素選択性はほとんど100%で,一酸化炭素の生 成は観察されなかった。ただし、反応を長時間行うと、 活性が徐々に低下した<sup>6)</sup>。この原因は、反応時間とと もに銅の分散度が減少したためである。この現象は、 アルミナ担持銅触媒においても観察された。すなわち, 銅は貴金属あるいはニッケル等に比較して、酸化還元 サイクルの間に担体表面でマイグレーションを起こし やすい。そのため、銅/ジルコニウム合金を出発原料 とした場合には、得られた触媒の活性は低い。この系 に微量の白金を含んだ場合には金属ガラスとなること が分かっており、これを出発原料とすると、活性向上 と活性劣化の防止の効果が見られている<sup>6)</sup>。また.一 酸化炭素濃度も50-100ppmで改質反応が分解反応より も優勢であることが示された。このように、銅/ジル コニウム系のアモルファス合金および金属ガラスを原 料とすることにより,優れたメタノール水蒸気改質反 応の触媒の調製が可能であると考えられる。

## 2. 実験

本研究で使用したアモルファス合金は、東北大学金 属材料研究所において製造した。二成分系(銅/ジル コニウム)合金および三成分系(銅/ジルコニウム/ 白金)合金は、所定の組成になるようにそれぞれの金 属を秤量した後に、それらをアルゴン気流中でアーク 溶解して製造した。単ロール法でのアモルファス合金 の製造においては、溶融させた合金をガス圧によりる つぼの先端のノズルから噴出させて回転する冷却用回 転体の表面上で接触凝固させた。生成するアモルファ ス合金は幅1-2mm程度、厚さ20µm程度のリボン状で ある。一方、ガスアトマイズ法で製造する場合は、小 型アトマイズ装置を用いて行った。石英管ノズルから 8-9MPaの高圧ガスによって噴霧された溶融金属は急 冷されて凝固し、球状の合金粉体が生成しサイクロン で回収された。

製造した合金がアモルファス状態あるいは金属ガラ スであるかについては、XRDおよび微分指差熱量計 (DSC) で確認した。アモルファス合金の場合には、 XRD測定では、非結晶性合金に特有な幅広いピーク のみが観察された。アモルファス状態の合金の場合に は、DSC測定において無定形から結晶化状態に変化す るときに発熱ピークが観察される。金属ガラスになっ ていると、明瞭なガラス転移温度が観察され、これか ら結晶化温度までの温度領域において吸熱が測定され る。 アモルファス合金はそれぞれの特徴に応じて,空気 酸化や水素還元などの前処理を行った後に常圧流通式 固定層反応器に充てんし,メタノールの水蒸気改質反 応を行った。反応装置図を図1に示す。反応管はステ ンレス製で内径4.8mmである。原料であるメタノール と水はモル比で等量となるように調整して混合し,マ イクロフィーダーから気化器へ一定速度で供給され た。希釈ガスであるアルゴンに同伴されて気体となっ たメタノールと水は反応管に導かれる。反応器出口は 保温されており,反応後の混合ガスは熱伝伝導度型の 検出器を使ったガスクロマトグラフィーで分析を行う ために,ガスサンプラーに導入された。一酸化炭素に ついては濃度が低いためガス検知管を用いて測定を行 った。これらの分析によって得られた出口ガスの組成







から,メタノールの反応率および一酸化炭素選択率を 求めた。

## 3. 結果と考察

図2はアトマイズ法で製造した(Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub>)<sub>99</sub>Pt<sub>1</sub>合金のDSC測定結果を示す。温度678K付近から観察される吸熱ピークはガラス転移によるもので,728K付近からの発熱ピークは結晶化によるものと考えられる。

**表1**には製造した合金のうちアモルファス状態が確認された合金について、平均粒子径 $D_p$ 、ガラス転移温度 $T_g$ 、結晶化温度 $T_x$ 、過冷却温度領域 $\Delta T_x(=T_x - T_g)$ を示す。単ロール法で製造した合金から調製した触媒については、合金の過冷却温度領域が広くなると触媒活性が向上することが報告されている<sup>6)</sup>。この表に示すように本研究で製造した合金の過冷却温度領域は51-53Kの幅をもっている。この数値は単ロール法から製造した同じ組成の金属ガラスの場合とほぼ等しい値である。

白金の割合が多い(Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub>)<sub>93</sub>Pt<sub>7</sub>の場合には結晶に 対応するピークが見られ、少なくとも一部はアモルフ ァス状態になってないと考えられる。図**3**にはガラス

表1 アモルファス合金の物理特性

Composition	$D_p\!/\!\mu m$	T <sub>g</sub> /K	T <sub>x</sub> /K	$\Delta T_{x}/K$
$(Cu_{50}Zr_{50})_{99.7}Pt_{0.3}$	38.5	676.6	728.2	51.6
(Cu <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub> ) <sub>99.3</sub> Pt <sub>0.7</sub>	38.1	676.6	729.0	52.4
$(Cu_{50}Zr_{50})_{99}Pt_1$	45.1	677.6	728.4	50.8
(Cu50Zr50)97Pt3	44.5	691.6	744.9	53.3



図3 合金のガラス転移温度,結晶化温度および酸化 開始温度

転移温度,結晶化温度に酸化開始温度*T*。を加えたものをプロットする。前処理においては,酸化温度と結晶化温度の間の温度において空気酸化を行った。

ニッケル/ジルコニウム系およびパラジウム/ジル コニウム系において、アトマイズ法で製造されたアモ ルファス合金の粉体は角張った形状であったが、銅を 含む系での合金の形状は図4に示すようにほぼ球状で あり、小さなものは数μmのものも観察された。

アトマイズ法により作製した粉体合金を反応管に充て んして,空気酸化17h(723K),水素還元3h(623K) の前処理を行った後に,反応温度623Kでメタノール 水蒸気改質反応を行った。反応終了後に同様の条件で 空気酸化と水素還元の再生処理を行って,再度反応を 行った。図5には(Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub>)<sub>99</sub>Pt<sub>1</sub>合金を用いて反応を 行った時のメタノール反応率の経時変化を示す。1回 目の初期反応活性は反応率が90%を越えるが,時間と ともに劣化していくことが分かる。これは単ロール法 で調製した合金の場合と同様の傾向である。また,再 生を行った触媒の活性は完全には復活せず,2回目の



図4 アトマイズ法で得られた合金粉体の外観



反応においても1回目と同じように活性は劣化していった。ただし、どの測定においても一酸化炭素はほとんど生成していなかった。これらの結果より1回目および2回目の反応の30minでの反応速度定数をそれぞれ求めると、5.3×10-2, 3.5×10-2 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>となった。これらの値は、単ロール法で調製した金属ガラスで得られた結果<sup>6)</sup>とほぼ等しい。

これらの反応操作の後に、反応管から触媒を取り出 したところ、触媒が焼結しており、一部は反応管内壁 にも融着していた。これらの粒子の様子を図6に示す。 球状の形は残っているものの隣り合う粒子同士が融着 していることが分かる。

従来の単ロール法で製造したリボン状合金を前駆体 として調製した触媒でメタノールの水蒸気改質反応を 行った場合では、このような焼結は全く観察されてい ない。また、アトマイズ法で調製したニッケル/ジル コニウム系およびパラジウム/ジルコニウム系の合金 を用いてベンゼンの水素化反応を行った場合にもこの ような現象は観察されなかった。

ー連の操作のどこで焼結が起きているかを調べたと ころ,最初の処理である空気酸化においてすでに焼結 することが分かった。しかも,酸化温度を下げていっ たところ423Kにおいても焼結を起こした。つまり, 反応管内において酸化が始まる前に焼結が始まったこ とが想像できる。

先に述べたように、反応管内壁への合金の融着に加 え、粒子が成長することによる批評面積の減少によっ て見かけの触媒活性も低下することから、この現象を 避けることは必須である。そこで、この現象を防止す るために、シリカゾル(スノーテックス、日産化学工 業(株))を利用した。シリカゾル0.2gを加熱しなが



図6 焼結によって融着した合金の様子

ら水分を少し蒸発させた後に粉体合金0.1gと攪拌混合 しながら電気炉で焼成を行った。このような処理によ り合金の表面がシリカでコーティングされたため、焼 結を防ぐことが可能となった。図7には処理後の粉体 の外観を示す。シリカ層は必ずしも薄くはなく、形状 は球状ではなくなった。

このような処理を行った合金を反応管に充てんして 反応を行った。従来の研究<sup>6)</sup>と同じ反応温度623Kで 反応を行うと、反応率が100%を越えたため、反応温 度を523Kまで下げた。図8に各サイクルでの反応率 の時間変化を示す。反応温度を100K下げても従来の 単ロール法で製造した合金の場合よりも反応率が高い ことから、活性は一桁程度向上したことが推測される。 これは、主として粉体を前駆体として使用したために 表面積が大きくなったためと考えられる。単ロール法 の合金の場合にはリボン状の合金を切断したものを充 てんするため、再生と反応の繰り返しによる微細化が



図7 シリカコーティングを行った合金の外観



図8 シリカコーティングを行った合金による反応

起きても表面積はさほど大きくならなかったと思われ る。また、アトマイズ法で作製した合金を使うことに より、活性劣化速度は約1/10へと減少した。この原因 は操作温度が低くなったことが大きいと考えられる。 燃料電池の電極の被毒物質である一酸化炭素の濃度は 0.3%以上あり、従来の単ロール法で製造された触媒の 50-300ppmよりも一桁高い濃度になった。これは、添 加した白金の効果が出すぎていることが考えられるた め、白金を含まないCu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub>の組成のアモルファス合 金から触媒を調製して反応を行った。従来の報告では, 白金を含まない合金を前駆体として使用した場合には 触媒活性はほとんど得られていない。しかし、アトマ イズ法で製造した合金を使用した場合には、白金を含 まないCu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub>から調製した触媒でも高い反応活性を 持つことが分かった。しかし、一酸化炭素濃度は減少 したものの、それでも0.1%前後含まれていた。

図9には反応速度定数と一酸化炭素濃度との関係を 示す。反応速度定数はメタノール濃度の一次反応を仮 定して、反応率から計算した値である。白金を含む合 金の場合には改質反応の活性が高くなると一酸化炭素 濃度も高くなるが、白金を含まない合金の場合には改 質反応の活性が高くなっても一酸化炭素濃度にほとん ど影響を与えないことが分かる。ただし、この濃度レ ベルよりもさらに抑制することは依然課題として残 る。

## 3. まとめ

アトマイズ装置により銅/ジルコニウム/白金系の アモルファス合金(一部は金属ガラス)を製造し、メ



タノールの水蒸気改質反応の触媒の前駆体として利用 した。得られた合金は球状粉体であったが,粒子径が 小さく,比較的低い酸化温度でも焼結したため,シリ カにより粉体表面を覆うことにより焼結を防止した。 これを前駆体として調製した触媒は,従来の単ロール 法によって製造したリボン状合金から調製した触媒よ りも1桁ほど高い反応活性を示した。また,活性の劣 化速度も小さくなった。さらに,従来はほとんど活性 の見られなかった白金を含まない合金においても高い 反応活性を示したが,一酸化炭素の濃度は十分に低く できてないため,この点のさらなる性能向上が今後の 課題となる。

#### 引用文献

- M. Turco, C. Cammarano, G. Bagnasco, E. Moretti, L. Storato, A. Talon, M. Lenarda, Oxidative methanol steam reforming on a highly dispedCuo/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by a single-step method, Appl. Cat. B: Environmental, 91, 101-107 (2009).
- 2 ) T. J. Huang, H. M. Chen, Hydrogen production via steam reforming of methanol over Cu/(Ce, Gd)O\_{2-x} catalyst, Int. J. Hydrogen Enerergy, 35, 6218–6226 (2010).
- 3) P. P. C. Udani, P. V. D. S. Gunawardana, H. C. Lee, D. H. Kim, Steam reforming and oxidative steam reforming of methanol over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts, Int. J. Hydrogen Energy, 34, 7648-7655 (2009).
- 4) S. D. Jones, L. M. Neal, M. L. Everett, G. B. Hoflund, H. E. Hagelin-Weaver, Characterization of ZrO<sub>2</sub>promoted Cu/ZnO/nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> methanol steam

reforming catalysts, Appl. Sur. Sci., 256, 7345-7353 (2010).

- 5) J. C. Brown, E. Gulari, Hydrogen production from methanol decomposition over  $Pt/Al_2O_3$  and ceria promoted  $Pt/Al_2O_3$  catalysts, Cat. Commun., 5, 431-436 (2004).
- 6) T. Takahashi, M. Kawabata, T. Kai, H. Kimura, A. Inoue, Preparation of highly active methanol steam reforming catalysts from glassy copper-zirconium alloys with small amount of noble metals, J. Japan Inst. Metals., 71, 615-628 (2007).
- 7) T. Takahashi, T. Kai,Hydrogenation catalysts prepared from amorphous aalloys with zirconium, Materials Sci. Eng., A267, 207-213 (1999).

## 学会発表

- A. Hirata, T. Kai, T. Nakazato, H. Kimura, Methanol steam-reforming over the catalysts prepared from Cu-Zr amorphous alloys, The 22nd International Symposium on Chemical Engineering, Taejon, Korea, Dec. 5-6 (2009).
- 2) A. Hirata, T. Kai, T. Nakazato, H. Kimura, T. Goto, Methanol steam-reforming over the catalysts prepared from Cu-Zr amorphous alloys, The 23rd International Symposium on Chemical Engineering, Fukuoka, Japan, Dec. 4-5 (2010).

### 謝辞

本研究で使用した合金の作製は,東北大学金属材料研究 所所附属金属ガラス総合研究センターにおける共同研究プ ログラムで行われた。ここに記して謝意を表します。

# CNT単分散高熱伝導性銅基複合材料による Thermal Managementの試み

Thermal management by using high thermal conductivity copper with un-bundled CNTs

## 08106

研究代表者 大阪大学接合科学研究所 特任研究員 今 井 久 志 Imai Hisashi

Characteristics of pure metal matrix composites reinforced with carbon nanotubes (CNTs) have been investigated. Pure Cu powders coated with un-bundled CNTs were prepared by using the surfactant (surface active agent) solution, containing both hydrophobic and hydrophilic groups, via wet process. The microstructural and mechanical properties of CNT-Cu composites were particularly investigated in detail. Cu powder with a mean particle size of 130µm and multi-wall CNTs with 20 nm in diameter were used as matrix material and reinforcements, respectively. After dipping Cu powder into the solution with CNTs, the composite Cu powders coated with CNTs were served to heat treatment in hydrogen gas atmosphere to thermally resolve the surfactant films of the powder surface. The suitable temperature for heat treatment was determined by differential thermal analysis on the composite Cu powder. The extruded Cu composite including CNTs indicated an increase of 30% in hardness and 17% in yield strength, compared to pure Cu without CNTs. The thermal conductivity of CNT-Cu composites by using wet process steadily decreased with increasing the CNT contents.

## 研究目的

カーボンナノチューブ(CNT)は、高熱・電気伝 導性を持つ銅合金に比べ、遥かに高い伝導率を保持す るため、銅合金への分散添加で放熱効率の向上・電気 抵抗率の低下など高効率材料の創製が可能となる。熱 交換器・電機電子部品に利用される銅合金の高効率化 は、間接的なエネルギー消費・CO<sub>2</sub>排出削減効果につ ながり、各分野での少エネ効果が期待される。一方、 CNTは炭素原子間のファンデルワールス力により凝 集現象が容易に生じる。この凝集体は、CNT添加に よる複合材料の発現効果を著しく低下させるだけでな く、マトリックスとなる銅合金の性質にも及ばない材 料特性低下を招く。現在、CNTの複合化技術には、 メカニカルアロイング(MA)法を用いた機械的混合 法や,エラストマーを用いたCNTと金属を混錬した 前駆体を利用することでCNTを分散添加する方法が 試みられているが,CNTが完全に孤立分散して存在 しておらず,凝集箇所も多数残存している。

そこで本研究では、両親媒性を利用した水溶液中で のCNTの均一単分散現象に着目し、電気化学的手法 によるCNT単分散法を利用したCNT-銅合金粉末の複 合化プロセスの構築を目指した。さらに作製した CNT被覆複合銅粉末に対し不要な有機成分を熱分 解・除去することで、単分散状態にあるCNTのみを 残存させた後、複合粉体の成形固化・焼結によってバ ルク素材の引張特性および熱的・電気的特性の飛躍的 向上について検討した。

# 研究成果概要

## 実験方法

銅粉末へのCNT被覆方法についての概略図を図1 に示す。本研究では平均粒径130umの純銅粉末および、 平均直径20nm, 長さ10~30 µ mのCNTを利用した。 純銅粉末をCNTが孤立分散している界面活性剤溶液 (3-(N, N-dimethylstearylammonio) propanesulfonate solution)に投入し引き上げる。粉末に付着した水分 の除去のため、100℃で3時間乾燥処理行なう。作製 された粉末上には単分散CNTおよび界面活性剤成分 が付着した粉末が形成される。この粉末に熱処理を施 して界面活性剤成分のみを除去したものを供試粉末と した。粉末間結合を阻害する界面活性剤成分の熱分解 挙動については、示差熱重量分析装置(TGA, DTG-60: SHIMADZU Co.) を利用し,昇温速度10℃/min, Ar雰囲気下で解析を行なった。界面活性剤成分の分 解挙動について図2に重量分析結果を示す。分析結果 より本実験で利用した界面活性剤成分は、250℃付近 より分解が生じ、500℃で完全に分解されることが明 らかとなった。そこで、本実験においては界面活性剤 成分の除去ならびに水溶液由来の銅粉末表面の酸化物 除去を同時行なうため、水素還元処理を行なった。水 素2.2L/minおよびAr 0.8L/minの混合ガス雰囲気下に て600℃の熱処理を行なった。

供試粉末は放電焼結機(SPS, SPS SYNTEX INC, SPS-1030) を用いて焼結温度950℃, 保持時間



☑ 2 TGA profiles of zwitterionic surfactant films.

30min,加圧力30MPaの条件にて焼結を行なった。得 られた焼結体を用いて,押出加工を施しφ12mmの棒材 を得た。焼結体を赤外線ゴールドイメージ炉(TPC-1000:ULVAC Co.)でAr雰囲気下にて800℃まで60℃/ minで昇温し10min保持した後,直ちに200 t プレス機 (2000kN SHP-200-450: SHIBAYAMAKIKAI Co.) に て押出加工を施した。押出比は37,押出速度はラム速 度で3mm/sとした。

押出材の機械的性質調査として引張試験 (AUTOGRAPH AG-X: SHIMADZU) を行なった。 ひずみ速度は5×10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>である。熱伝導解析には、レ ーザーフラッシュ法(TC-7000: ULVAC Co.)を用い た。その他、走査型電子顕微鏡(SEM, JSM-6500F:



🖾 1 Schematic processing of raw powder coated with un-bundled CNTs and its magnified surface.

JEOL)による粉末および引張試験片破断面観察,光 学顕微鏡による押出材断面観察などにより,CNT単 分散銅基複合材料の諸性質について調査した。

## 実験結果および考察

図3にCNT被覆銅粉末のSEM観察結果を示す。乾燥工程の終了の段階で、CNTは銅粉末上に分散付着 することが確認された。乾燥工程のみを施した粉末表 面(a)にはCNTの単分散が確認されるのと同時に、 分散液の固形成分も残存していることがわかる。一方、 水素熱処理を施した粉末(b)においては、分散液の 固形成分は確認されず、CNTのみが分散付着してい る。既往研究において、CNTの水素熱処理前後の TEM観察を行なった結果、熱処理前後でMWCNT特 有の多層壁を確認しており、ラマン分光分析結果から もCNTの構造に変化がないことを示した。よって、 Cu/CNT複合材料を創製するにあたり、機械的性質な らびに熱・電気伝導性の低下要因となる固形成分は、 CNT付着粉末の水素熱処理の工程で除去できるもの と考えられる。

図4に押出材断面の光学顕微鏡観察結果を示す。比 較として、CNTを乾式遊星ボールミルにて単純混合 させて作製したCu-CNT混合粉末押出材の結果を併記 する。なお、CNT量は炭素分析の結果より、同一体 積添加されているものを比較材としている。同図より、 CNTを含む押出材においては、結晶粒が微細になる 傾向にあり、湿式プロセスによって得られた押出材の 結晶粒径が最も微細で平均結晶粒径2.35µmとなっ た。高ヤング率を有するCNTが押出材内部に均一分 散することにより、押出加工中にCNTの存在部分で ひずみが蓄積されて動的再結晶が促進する。同時に CNTのピンニング効果によって結晶粒の粗大化を抑 制したと考えられる。

図5に押出材の引張試験結果を示す。CNT単純混 合押出材については、引張強度・伸びともに純銅粉末



 $\boxtimes$  3 SEM observation of dry powder of Cu/CNT composite (a) and Annealed at 873K in H<sub>2</sub>-Ar (b).



Extrusion direction

☑ 4 Microstructures of cross section of hot extruded Cu/CNT composite with un-bundled CNTs (a) and Cu raw material with no CNT (b).



☑ 5 Tensile test stress-strain curves of hot extruded Cu/CNT composite with un-bundled 1.032 vol% CNTs, raw materials with no CNT, and the materials by conventional mixing process.



☑ 7 Dependence of the characteristic of hot extruded Cu/CNT composite on the amount of CNTs.



(a) Conventional mixing process

(b) Wet process in this study

3 6 Fractured surface of tensile test specimens Cu/CNT composites.

押出材に比べて同等あるいは低下する傾向にある。他 方,本研究にて得られたCNT分散付着銅粉末を用い た押出材においては,耐力値が約120MPaとなり純銅 粉末押出材の1.3倍となった。図4の組織観察結果か らも,CNTが均一分散することによる結晶粒微細化 効果および高強度CNTの分散強化によって,耐力値 が増加したと考えられる。他方,最大応力に関しては, 低下する傾向にある。炭素とCuとの濡れ性が悪いこ とが知られており,本研究によって得られた材料の塑 性変形領域においては,結合強度が最も低いCu-CNT 界面より亀裂が進展するものと考えられる。

図6に引張試験破断面SEM観察結果を示す。CNT-Cu粉末単純混合押出材においては、数十µm単位の CNT凝集体が存在しており、機械的性質の低下に影 響しているものと考えられる。他方、CNT分散付着 銅粉末押出材においては、ディンプル内部に孤立分散 したCNTが確認される。この孤立分散CNTのアンカ ー効果によって耐力値の増加に影響したと考えられ る。しかしながら,引張試験後の破断面に観察される CNTは添加量に対して減少している。CNTはCuとの 濡れ性に乏しいため,引張試験における破断の衝撃に よって抜け落ちたものと考えられる。図7に機械的性 質および結晶粒径と,湿式プロセスによる CNT分散添加銅基複合粉末押出材のCNT添加量との 関係を示す。CNT添加量の増加に従い,結晶粒径は 微細になる。そのため,耐力値,マトリックス硬さも ホールペッチの経験則に従い,増加傾向にある。他方, 伸びに関してはCNT添加量と共に低下傾向にあるこ とが確認された。この低下の要因は上述の結果のとお り炭素との濡れ性低下によるものと考えられる。

図8にCNT分散添加銅基複合粉末押出材の熱伝導 率測定結果を示す。CNTの熱伝導率は3000~6000W/ mKと銅の380~400 W/mKに比べて高い値を示すこ とから、本研究で得られるCNT単分散付着粉末を用



☑ 8 Dependence of the thermal conductivity of hot extruded Cu/CNT composite on the amount of CNTs.

いた材料では伝導率の向上が期待されたが、実験の結 果からは、添加量の増加とともに低下する傾向となっ た。CNT添加材料の熱伝導性の向上には、界面にお ける結合が必要であると考えられる。

## まとめ

本研究においては、湿式プロセスを用いたCNT/Cu 複合材料の創製とその特性について検討した。その結 果,本研究における湿式プロセスでは,CNTを単分 散させて粉末に被覆することが可能であり、水素還元 処理を利用することで、分散物成分を除去したCNT/ Cu複合粉末となった。この粉末を用いて作製した押 出材においては、CNTの分散添加効果によって、結 晶粒の微細化が促進される。CNTが1.032vol%添加さ れた材料においてはCNT無添加の材料に比べて耐力 値は30%、マトリックス硬度は17%向上した。他方、 伸び、最大応力は共に減少する傾向にあり、CNTと Cu間の濡れ性の悪さが影響しているといえる。熱伝 導率においては、CNT添加量の増加に伴い僅かに減 少する傾向となった。引張強度および伸びと同様に CNTとCuとの間での濡れ性が低いことが要因として 考えられる。

CNTの分散は単純混合状態に比べて,格段に向上 し耐力,硬度の上昇に寄与する結果となったが,界面 での整合性が低いことから熱伝導率の向上には至らな かった。CNT/Cuとの整合性を向上させ,熱・電気伝 導率の向上を図ることが今後の課題であるといえる。

## 参考文献

- Sumio Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon" Nature 1991, vol. 354, 56-58.
- 2) C.S Goh et al., "Simultaneous enhancement in strength and ductility by reinforcing magnesium with carbon nanotubes", Materials Science and Engineering A, 2006, vol.423 153-156.
- 3) Kanako komatsu et al., "Thermal Conductivity of Carbon Nanotube/Copper Composites Fabricated by Colloidal Process", J.Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy 2008, vol.55, No.1, 44-50.
- D.H. Robertson, D.W. Brenner, J.W. Mintmire, "Energetics of nanoscale graphitic tubules", Phys. Rev. B, 1992, vol.45, 12592-12595.
- Valentin N. Popov, "Carbon nanotubes: properties and application", Materials Science and Engineering R, 2004, vol.43, 61-102.
- 6) Francesco Mercuri and Antonio Sgamellotti, "Theoretical investigations on the functionalization of carbon nanotubes", Inorganica Chimica Acta, 2007, vol.360 785-793.
- 7) Y. Shimizu et al., "Multi-walled carbon nanotubereinforced magnesium alloy composites" Scripta Materialia, 2008, vol.58 267-270.
- 8) Bunshi Fugestu et al., "Disassembling Single-walled Carbon Nanotube Bundles by Dipole/Dipole Electrostatic Interactions", Chemistry Letters of CSJ, 2005, vol.38 1218-1219.
- 9) Katsuyoshi KONDOH et al." MICROSTRUCTURES AND MECHANICAL PROPERTIES of MAGNESIUM COMPOSITE ALLOYSDISPERSED WITH CARBON NANOTUBE VIA POWDER METALLURGY PROCESS", TMS2008,289-291.
- Marek Barlak et al, "The effect of titanium ion implantation into carbon ceramic on its wettability by liquid copper Vacuum, 2007, 81 1271-1274.

## 成果発表

- H. Imai et al. : Composite Metal Powder Coated with Un-Bundled Carbon Nanotube (CNT) and Characteristics of its Extruded Material, The Third International Conference of Processing Materials for Properties (PMP-III), MMIJ Session in Sapporo 2009, 883-888, Sapporo Japan, (Sep. 07, 2009).
- 2) H. Imai et al. : Characteristics of Hot Extruded Composite Metals Dispersed with Un-bundled CNTs, ICMAT & IUMRS-ICA 2009, Symposium H, Singapore, (June 28-July 03, 2009).

3) H. Imai et al. :Microstructure Observation on Composite Metal Powder Coated by CNT and Characteristics of Hot Extruded Composite Alloys Dispersed with CNT, PM2008, Washington D.C. USA, (June 8-12, 2008).

# ダイヤモンドナノ粒子分散膜の熱・電気特性制御と応用

Control and Application of Thermal and Electrical Properties of Diamond Nanoparticle Dispersed Films

## 08107

研究代表者 九州大学 准教授 堤 井 君 元 Teii Kungen

There is an increasing interest in applications of wide-gap materials to high-temperature and high-power electronics. It is necessary to radiate extra heat efficiently through an aluminum heat sink coated with a heat-resistant material with high thermal conductivity. Diamond has the highest thermal conductivity in all materials, which at room-temperature is above 1000 W/mK. However, at high temperatures, diamond films show low adhesion to aluminum substrates due to a large difference in thermal expansion coefficient between diamond and aluminum.

Nanocrystalline diamond films are composed mainly of two carbon phases: the diamond phase in form of nanograins and amorphous carbon at the grain boundaries. The thermal expansion coefficient can also be controlled if the diamond/amorphous carbon ratio in the films can be varied. The author has showed a way of increasing the diamond/amorphous carbon ratio in plasma-enhanced CVD. In this study, we examine the thermal and electrical transport properties of nanocrystalline diamond films.

The films were deposited on aluminum and silica substrates. The room-temperature thermal conductivity increased when the diamond fraction was increased. Nitrogen addition increased the electrical conductivity, however, the thermal conductivity decreased. This was attributed to an increase in thermal resistance at the grain boundaries due to a decrease in the diamond/ amorphous ratio.

## 研究目的

電子デバイスの高温・高出力化が求められるに伴 い、半導体素子からの余剰熱を効率良く取り除くこと が重要な課題である。半導体素子と放熱板(通常アル ミ)間の密着性と放熱性向上には、熱伝導率が高く、 熱膨張係数と導電率を制御できる放熱材料を放熱板上 にコーティングすることが必要である。ナノダイヤモ ンド膜は、ダイヤモンドナノ粒子がアモルファス炭素 に分散した新しい複合材料である。本研究では、プラ ズマCVD法を用いて膜中のナノ粒子/アモルファス カーボン比を変化させ,熱膨張係数および熱・電気伝 導特性を制御し,新しい放熱材料を開発することを目 的とする。

## 1. はじめに

電力の制御,輸送,変換等に必要不可欠な電子デバ イスの高出力化に伴い,半導体素子からの余剰熱を効 率良く取り除くことが重要課題である。高温での半導 体素子と放熱板(通常アルミ)間の密着性と放熱性向 上には,熱伝導率が高く,熱膨張係数と導電率を制御 できる放熱材料をコーティングすることが必要であ る。しかし現行のアルミ単体では、高温でのニーズに 対応することが出来ない。ダイヤモンドは、物質中最 高レベルの高い熱伝導性を有している。また通常は高 い電気絶縁性を有するが、不純物ドーピングによって、 p型およびn型伝導性の発現も可能である。しかし熱 膨張係数がSiよりも小さいため、高温での使用には難 があると考えられる。

プラズマ化学蒸着 (CVD) 法は、ダイヤモンド膜 の一般的な合成法であり,得られる膜は不純物相とし てアモルファスカーボンを含みやすい。このアモルフ アスカーボンの生成をむしろ促進するような条件下で ダイヤモンド膜を合成すると、ナノメートルオーダー の平均粒径を持つダイヤモンド粒子が、アモルファス カーボンマトリックスに分散した多結晶「ナノダイヤ モンド膜」が形成可能である。ナノダイヤモンド膜は, アモルファスカーボンマトリックスにダイヤモンドナ ノ粒子が分散したナノ構造複合膜であり、低い電界放 出しきい電界や低い摩擦係数など、単結晶ダイヤモン ドよりも優れた諸特性を示す。特に単結晶ダイヤモン ドでは困難な低抵抗のn型伝導性を発現することか ら.次世代半導体材料として期待されている。これら の特性は、膜中のダイヤモンド/アモルファスカーボ ン比率に依存すると予想されているため、成膜過程を 理解することが必要である。

ナノダイヤモンド膜を形成するには,成膜中の表面 で再核形成(二次核形成)を頻繁に起こすことが必要 である。最もポピュラーな成膜法は、Ar等の希ガス を高濃度に添加したAr-rich/CH<sub>4</sub>やAr-rich/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> プラズマを用いたCVD法である。このようなArリッ チプラズマ中では、通常C<sub>2</sub>ラジカルの強い発光が見ら れる。そのため、水素終端ダイヤモンド表面へC2ラジ カルが直接挿入される"C2成長モデル"が適用可能で ある。従って、ナノダイヤモンド膜の形成機構と、プ ラズマ中のC2ラジカルの振る舞いは強い相関を持つと 考えられる。このような成長機構は、一般的なマイク ロ粒径の多結晶ダイヤモンドや単結晶ダイヤモンドに 関して提唱されている "CH<sub>3</sub>成長モデル"と大きく異 なっている。一方, 膜中のダイヤモンド/アモルファ スカーボンの比は, 膜形成時のプラズマ条件に強く依 存する。C<sub>2</sub>ラジカルリッチな条件では、ダイヤモンド の比率が増加する傾向がある。すなわちダイヤモンド /アモルファスカーボン比の制御によって、熱膨張係 数を制御できるものと期待される。

プラズマ中に窒素を添加することにより,室温でも 高い伝導性をもつn型ナノダイヤモンド膜が得られ る。電子濃度は室温で最大10<sup>20</sup>~10<sup>21</sup>cm<sup>-3</sup>であり,n型 単結晶ダイヤモンドの10<sup>4</sup>倍以上に相当する。その伝 導機構は,単結晶ダイヤモンドの場合と異なり,窒素 がダイヤモンド粒子中ではなく,粒界のアモルファス カーボン中に結合することに起因すると考えられてい る。したがって膜の電気伝導特性は,膜中のダイヤモ ンドよりはむしろアモルファスカーボンの量,結合状 態,結晶性等に大きく依存すると考えられる。n型ナ ノダイヤモンドでは,窒素がダイヤモンド粒界のアモ ルファスsp<sup>2</sup>相に選択的に結合し,ダイヤモンドバン ドギャップ中にπ結合等に起因する中間準位が形成さ れると考えられている。

本研究では、プラズマCVDにおいてラジカル生成 過程を制御し、アルミ等の基板上に形成したナノダイ ヤモンド膜の熱および電気伝導特性を評価したので報 告する。

## 2. 実験方法

図1に本研究で用いたマイクロ波プラズマ装置の概略を示す。装置はマイクロ波発生源,導波管,チャンバー冷却用サーキュレーター,円筒導波管型マイクロ波キャビティ,石英製ベルジャー,基板ホルダー,冷



図1 マイクロ波プラズマCVD装置の概略

風機,ロータリーポンプ等で構成されている。マイク ロ波の発生には、マグネトロンを用いている。TE01 モードで伝播するマイクロ波を、上部アンテナで放射 状の電界強度をもつTM01モードに変換する。TM01 モードの電界は、径方向に強度分布を生じないため、 軸対称のプラズマを生成可能である。マグネトロンに より発生したマイクロ波は、導波管を通り、円筒導波 管型マイクロ波キャビティに導入される。導波管に備 えた三つのスタブチューナーにより、インピーダンス 整合を行うことができる。このキャビティ内には、石 英製ベルジャーと基板ホルダーが設置してある。基板 温度制御のために、基板ホルダーに水冷機構とフィラ メントヒーターによる加熱機構を取り付けてある。

基板にはアルミおよび石英基板を用いた。成膜前に 核生成密度を促進するために、ダイヤモンド微粒子を 用いたスクラッチ処理を施し、その後余剰の微粒子を エタノール洗浄により除去した。原料には高濃度Ar 希釈を施したC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Ar/N<sub>2</sub>およびCH<sub>4</sub>/Ar/N<sub>2</sub>を用いた。 成膜時の基板温度T<sub>D</sub>は赤外放射温度計によって測定 した。得られた膜について, 走査型電子顕微鏡(SEM), ラマン散乱分光法,X線光電子分光法 (XPS),X線回 折法等による構造評価を行った。ナノダイヤモンド膜 中のsp<sup>2</sup>炭素の量と結晶性は、中間準位の電子の状態 密度や局在化に強く影響を及ぼすと考えられる。成膜 温度 $T_{D}$ の増加とともに、 $sp^{3}$ 炭素は $sp^{2}$ 炭素へ遷移する ことが知られているため、TDの変化によりsp<sup>2</sup>炭素構 造を広範囲に制御できると考えられる。ゆえにT<sub>D</sub>を 変化させることでsp<sup>2</sup>炭素構造を制御し, 電気伝導特 性の制御を行った。電気伝導率をvan der Pauw法に より調べ、電子濃度と移動度をホール測定により調べ た。

## 実験結果と考察

マイクロ波プラズマ中におけるナノダイヤモンド膜 のCVD合成では、90 vol.%以上のArが添加され、H<sub>2</sub> はほとんど必要ない。CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/ArおよびC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Ar プラズマの発光スペクトルには、高濃度H<sub>2</sub>希釈の場 合、主にCHとHの発光が観察されるのに対し、高濃 度Ar希釈の場合、強いC<sub>2</sub>の発光が観察される。さら にN<sub>2</sub>を添加する場合、強いCNの発光も観察される。 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Ar/H<sub>2</sub>プラズマでは、C<sub>2</sub>ラジカルの主な生成経 路は、以下のようなC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>とArとの衝突による直接解 離と考えられる。

$$C_2H_2 + Ar \rightarrow C_2 + H_2 + Ar \tag{1}$$

ー方CH<sub>4</sub>/Ar/H<sub>2</sub>プラズマでは、まずCH<sub>4</sub>と準安定Arと の衝突によりCH<sub>x</sub>ラジカル( $\mathbf{x} = 0 - 3$ )が生成する。 これらCH<sub>x</sub>ラジカルが再結合によってC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を生成し、 さらに式(1)の反応でC<sub>2</sub>ラジカルが生成すると考え られる。一方C<sub>2</sub>ラジカルの消失はH<sub>2</sub>との衝突[式(2)] や、電子衝突による励起[式(3)]が支配的と考えら れる。

$$C_2 + H_2 \rightarrow C_2 H + H \tag{2}$$

$$C_2 + e \rightarrow C_2^* + e \tag{3}$$

以上のことから、 $C_2H_2/Ar/H_2$ プラズマでは $CH_4/Ar/H_2$ プラズマよりも高密度の $C_2$ ラジカルの生成が期待される。そして添加Ar濃度の増加によって、 $C_2$ ラジカルの生成速度が増加するとともに、一方で $H_2$ 濃度が減少するので、 $C_2$ ラジカルの消失速度は減少すると考えられる。

XRDパターンのダイヤモンドピーク半値幅から平 均結晶粒径を見積もったところ,サブミクロン粒径か らナノ粒径に変化するしきいAr濃度は,CH<sub>4</sub>/Ar/H<sub>2</sub> プラズマでは約90 vol.%だったのに対し,C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Ar/H<sub>2</sub> プラズマでは約70 vol.%に減少していることが分かっ た。サブミクロン粒径とナノ粒径ではそれぞれCH<sub>3</sub>ラ ジカル,C<sub>2</sub>ラジカルがダイヤモンド成長の支配的な前 駆体だと考えられるため,C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Ar/H<sub>2</sub>プラズマでは 式(1)によるC<sub>2</sub>ラジカル生成が効率的に起こってい ることが示唆される。

可視光ラマン散乱の結果から、CH<sub>4</sub>/Ar/H<sub>2</sub>プラズマ で作製した膜では1332 cm<sup>-1</sup>付近のダイヤモンドピー クは、1350 cm<sup>-1</sup>付近のアモルファスカーボンに由来 するDピークとの重なりによってほとんど観察できな い。一方C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Ar/H<sub>2</sub>プラズマで作製した膜では明瞭 なダイヤモンドピークが観察された。このことからC<sub>2</sub> ラジカルの効率的な生成によって、膜中ダイヤモンド 相の相純度が向上したと考えられる。

また $C_2H_2$ /Ar/ $H_2$ プラズマを用いた場合, CH<sub>4</sub>/Ar/ H<sub>2</sub>プラズマの場合と比較して, 核形成密度が大きく 減少することが分かった。ダイヤモンド核形成時, 核 自体が安定化するためには, 核の表面は水素終端され ていることが望ましい。したがって水素が結合した CH<sub>x</sub>ラジカルの方が, C<sub>2</sub>ラジカルよりも核形成を起こ し易いと考えられる。 以上より,ナノダイヤモンド膜の形成過程において, C<sub>2</sub>ラジカルは核形成にはあまり寄与せず,むしろ水素 終端ダイヤモンド表面への直接挿入によりダイヤモン ド粒子の成長に寄与すると考えられる。しかしそのよ うなC<sub>2</sub>ラジカルリッチ,すなわち原子状水素の乏しい 条件下では、ダイヤモンド成長表面は完全に水素終端 されておらず,表面再構成やCH<sub>x</sub>ラジカル等による非 ダイヤモンド炭素の堆積が起こり,不完全なダイヤモ ンド構造をもつ再核形成サイトを多数形成すると予想 される。したがって再核形成が頻繁に起こるために、 ダイヤモンド粒径がナノサイズへ減少すると解釈でき る。

図2(a), 2(b) に、室温における電気抵抗率、 電子濃度、電子移動度の成膜温度 $T_D$ 依存性(添加窒 素濃度30 vol.%)を示す。 $T_D$ が1100から1270 Kまで増 加すると、抵抗率は $10^{-2}\Omega$  cmまで指数関数的に減少 し、電子濃度は $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>まで指数関数的に増加する。 一方電子移動度は $T_D$ <1250 Kにおいて 4-8 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> の範囲にあるが、 $T_D$ >1250 Kにおいて~1 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> に減少する傾向がみられる。 $T_D$ を一定として、プラ ズマへの添加窒素濃度を変化させた場合,抵抗率は窒 素添加によって減少するが,窒素濃度3vol.%以上で は飽和する傾向を示した。ゆえに抵抗率の減少にはプ ラズマへの添加窒素濃度よりも,むしろ成膜温度*T<sub>D</sub>* が強く影響していると考えられる。図3に電気伝導率 のアレニウスプロット(測定温度依存性)を示す。 *T<sub>D</sub>*が増加すると伝導率の測定温度依存性は減少し, 見かけの活性化エネルギーは約10 meVまで減少した。 これは*T<sub>D</sub>*が増加すると,半導体伝導から半金属伝導 に変化するためである。

XPSおよびラマン散乱の結果により, *T<sub>D</sub>*の増加は, 膜中のsp<sup>2</sup>炭素の量の増加および結晶性の向上を引き 起こすことが分かった。すなわち膜の電気伝導特性は 膜中の窒素濃度よりも,むしろsp<sup>2</sup>炭素の量および結 晶性に強く依存すると考えられる。窒素添加ナノダイ ヤモンドのn型伝導性は,粒界の窒素添加アモルファ スsp<sup>2</sup>炭素等によって,ダイヤモンドバンドギャップ 中に導入される中間準位に起因すると考えられる。 sp<sup>2</sup>炭素の量の増加はπ結合に起因する中間準位の状 態密度を増加させ,電子濃度の増加に寄与すると考え



 図2 室温における(a)電気抵抗率と電子濃度,(b) 電子移動度の成膜温度T<sub>D</sub>依存性



図3  $T_D$ を変化させて作製した膜の電気伝導率 $\sigma$ の アレニウスプロット(測定温度 $T_M$ 依存性)

られる。またsp<sup>2</sup>炭素の量の増加および結晶性の向上 はsp<sup>2</sup>炭素同士の空間的つながりを増加させる。した がって $T_D$ が低い場合, sp<sup>2</sup>炭素の量が少なく, 結晶性 が低い膜が得られ, 中間準位間のホッピングによる半 導体的な伝導特性を示す。 $T_D$ が高い場合, sp<sup>2</sup>炭素の 量が多く, 結晶性が高い膜が得られ, 中間準位が連続 したバンドを形成するため, 半金属的な伝導特性を示 すと結論される。

膜の熱伝導率は、ダイヤモンド/アモルファスカー ボン比が増すにつれ、増加することが分かった。窒素 を添加した場合、膜の電気伝導率は大幅に増加したが、 熱伝導率は窒素添加しない場合よりも低下する傾向が みられた。この熱伝導率の減少は、窒素添加による膜 中のダイヤモンド量の減少によるものと考えられる。 熱伝導率の向上には、ラジカル生成過程のさらなる制 御により、ダイヤモンド/アモルファスカーボン比を さらに高める必要があると考えられる。一方窒素添加 によって、電気伝導率はかなり幅広く制御できるもの の、熱伝導率は減少する傾向が得られたが、その減少 分はさほど大きくないことが確認できた。

## 4. まとめ

プラズマCVDにおいてラジカル生成過程を制御す

ることにより, 膜中ダイヤモンド/アモルファスカー ボン比を制御した。窒素ドープ膜の電気伝導特性は, ダイヤモンド結晶粒界の窒素添加アモルファスsp<sup>2</sup>炭 素の量と構造に強く依存することが分かった。sp<sup>2</sup>炭 素の量,結晶性等の増加は,  $\pi$ 結合に由来する中間準 位の状態密度を増加させ,電子濃度の増加に寄与する。  $\pi$ ,  $\pi^*$ 準位の電子の非局在化を強めることにより, 連続的なバンド構造を形成し, 膜の伝導特性を半導体 から半金属まで広範囲で制御できることが分かった。 一方熱伝導率は, ダイヤモンド/アモルファスカーボ ン比が増すにつれ,増加することが分かった。窒素を 添加した場合,熱伝導率は窒素添加しない場合よりも 減少した。熱伝導率の向上には,ダイヤモンド/アモ ルファスカーボン比のさらなる向上が必要なことが明 確になった。

#### 本研究に関連する学会発表

"アルミ基板上のナノダイヤモンド被膜の熱および電 気伝導特性",堤井 君元,池田 知弘,軽金属学会講 演大会,長岡,2010.11.14

"Thermal and Electrical Conduction Properties of Nanocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films", K. Teii and T. Ikeda, Materials Research Society Fall Meeting, Boston, USA, 2010.11.29.

# テンプレートフリーゼオライトナノクリスタル合成法

Template-free Synthesis for Nano-crystalline Zeolite

08108

研究代表者 北海道大学大学院工学研究院 有機プロセス工学部門 化学工学分野 准教授 多 湖 輝 興 Tago Teruoki

In hydrothermal synthesis of zeolites, organic-structure-directing agents (OSDA) are employed to form zeolite structure, in addition to alkali metals, and Si and Al sources. Recently, there has been growing interest in OSDA-free synthesis of zeolites, such as MFI and MOR. Since formation of zeolite nuclei and crystals proceeds in a strong alkaline solution, however, nucleation/crystallization and resolution of zeolites simultaneously occurs, leading to low yield of zeolite and poor crystallinity due to deposition of amorphous silica. In contrast, we successfully prepared MFI and MOR zeolite nanocrystals via hydrothermal synthesis in a water/surfactant/organic solvent, where the non-ionic surfactants adsorbed on the surface of the zeolite precursors likely induced the formation of zeolite nuclei. Moreover, it is considered that the adsorbed surfactant inhibit the zeolite nuclei and crystal from their resolution. Main objective of this study is development of OSDA-free synthesis of MFI zeolite at high zeolite yield.

In order to investigate the effect of surfactant properties on the crystallinity, OSDA-free MFI zeolite synthesis is carried out using the surfactants with different oxyethylene-chain length. Addition of surfactant into the synthetic solution is effective in improving the crystallinity of obtained MFI zeolite. Moreover, the HLB (Hydrophile-Lipophile Balance) vales of surfactant affect the amount of N2 adsorbed on micropore. Since zeolites possess hydrophilic-hydrophobic properties on their surface, there exists the affinity between the zeolite surface and surfactant, depending on HLB values. As compared with the sample without surfactant, the yield of MFI zeolite at Si/Al ratio of 12.5 increased from approximately 60% to 90% in OSDA-free synthesis using surfactant O-15. The high yield of zeolite in OSDA-free synthesis is ascribed to the adsorption of surfactant on the zeolite surface, where the resolution of Si and Al atoms in zeolite framework are inhibited.

## 研究目的

ゼオライト(zeolite)とは、多孔質の結晶性アルミ ノケイ酸塩である。その基本構造は、Si原子を中心と して4つのO原子が頂点に配置しているSiO<sub>4</sub>四面体と、 Si原子の代わりにAl原子の置換したAlO4四面体から 成り、これらが酸素を共有して三次元網目状に結合す ることで結晶構造を形成している。このSiO4四面体と AIO4四面体の結合の組み合わせによって、様々な結 晶構造を有するゼオライトが存在し、代表的なものと してFAU、MFI、MOR、BEAがある。ゼオライトの 特徴として、大きな表面積(400m<sup>2</sup>/g)、強い固体酸 特性,低級炭化水素分子サイズと同程度の細孔(約4 Å~約7Å)を有することが挙げられる(図1参照)。 さらに,結晶性の酸化物であることから高い熱的安定 性を有する。これらの優れた特性のため,石油化学分 野における重要な触媒や吸着剤として使用されてい る。一方,ゼオライトを工業的に使用する際の問題点 としては

- 1)結晶細孔径が低級炭化水素と同程度であるた め、拡散律速になりやすい
- 2) ゼオライトを水熱法で調製する際に4級アルキ ルアンモニウム(有機構造規定剤,テンプレー トとも呼ぶ)を使用する必要がある

の2点が挙げられる。そこで、本研究では、1) ゼオ ライト結晶サイズのナノサイズ化、および2) テンプ レートを使用しない条件での結晶性の良いゼオライト の合成法の開発、を目的としている。ゼオライト合成 で必要となるテンプレート分子(構造規定剤である4 級アンモニウム)を使用しない,『テンプレートフリ ー合成』を実施するとともに,『非イオン性界面活性 剤のゼオライト前駆体安定化効果』を利用したゼオラ イトの結晶性の向上とナノサイズ化を試みる。

研究成果の概要

## 1. 実験

## 1.1 ゼオライト合成

水に水酸化ナトリウム(硬化剤,カウンターカチオ ン,およびアルカリ源の役割がある)と界面活性剤を 溶解させ、均一な溶液を得た。同溶液にシリカ源とア ルミナ源を加えた後、室温で24時間攪拌した。この混 合溶液をオートクレーブに移し、150℃の水熱条件下 でゼオライトの合成を行った(図2参照)。所定時間 の水熱合成終了後、蒸留水とアルコールにより試料を



図1 ゼオライト細孔径と炭化水素分子サイズの関係



図2 構造規定剤フリー合成法概略

洗浄した。最後に550℃で空気焼成を行い,吸着した 界面活性剤を除去した。シリカ源とアルミナ源にはそ れぞれの金属アルコキシドを,界面活性剤には,親水 基鎖長(オキシエチレンユニット数)と疎水基分子構 造の異なる,下記の非イオン性界面活性剤を使用した。 ・ポリオキシエチレン(n)オレイルエーテル「O-n」 (親水基鎖長n=2, 10, 15, 20, 50)

 ・ポリオキシエチレン(15)セチルエーテル「C-15」
・ポリオキシエチレン(n)ノニルフェニルエーテル 「N-5」(親水基鎖長n=5, 10, 15)

本研究で使用した上記の界面活性剤は、R-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) n-OHの構造を有するアルコールエトキシレートと言 われる非イオン性の界面活性剤である。アルコールエ トキシレートは炭素鎖長とエチレンオキサイドの付加 モル数の組み合わせで性質が変化し、炭素鎖長が大き くなれば親油性(疎水性)が高まり、エチレンオキサ イドのモル数が増えれば親水性が高まる。この親水性 と疎水性のバランスを示す尺度としてHLB値(HLB= Hydrophile – Lipophile Balance)がある。本研究では 川上式に則り、以下の(1)式よりHLB値を算出し、 界面活性剤の評価指標として用いた。

#### 1.2 分析

得られた試料の結晶性は粉末X線回折法 (XRD; JEOL JDX-8030), 細孔特性は窒素吸着法 (BEL Japan BELSORP-mini), 形状は走査型電子顕微鏡 (FE-SEM; JEOL JSM-6500F)により評価した。また, 試料にふくまれるSiとAlのモル比は蛍光X線分析法 (XRF; Rigaku Supermini)とNMR測定から求めた。
触媒の酸特性は、脱着平衡下でのアンモニアTPD法
(熱天秤; Shimadzu TGA-50)により求めた。

## 2. 結果と考察

通常,構造規定剤を使用しないゼオライト合成では, 結晶性が低下する,ゼオライト収率が低下する,およ び仕込みSi/Al比と生成ゼオライトのSi/Al比が異な る,という3点の問題点がある。これらの問題点の解 決を主眼に,界面活性剤を添加する本研究の合成法の 研究を進めた。

# 2.1 MFI型ゼオライトのテンプレートフリー合成に おける界面活性剤添加効果

ゼオライト結晶生成過程における界面活性剤の添加 効果を明らかにするために、構造規定剤(テンプレー ト)を使用しない条件でMFIゼオライトの合成を行っ た。界面活性剤には親水基鎖長が15のポリオキシエチ レン(15)オレイルエーテル(O-15と略記)を使用 した。Si, Al, Naと界面活性剤濃度とモル比は[Si] =1.0mol/l, Si/Al=50, Na/Al=32(Si/Na=3.1),[O-15] =0.05mol/lであり、水熱合成温度150℃で48時間合成 を行った。比較のため、テンプレート(構造規定剤) を使用した通常の合成、およびテンプレートと界面活 性剤を添加しない条件でのゼオライト合成を行った。 XRDパターンと窒素吸着等温線を図3(それぞれ図 3(a), 3(b))に示す。

図3(a)より,界面活性剤の添加の有無に関わら ずテンプレートフリー合成において,得られた試料は



図3 構造規定剤フリー合成法で得られた試料の(a) XRDパターンと(b) 窒素吸着等温線
MFI型ゼオライトに起因する回折ピークが得られた。 これらのゼオライトの結晶性を詳細に検討するため に、窒素吸着等温線を測定した(図3(b))。テンプ レートを使用して得られる、結晶性に優れたMFI型ゼ オライトでは、ミクロ孔への窒素吸着に起因する窒素 量は (P/P<sub>0</sub>=0付近の吸着量),約90~100ml/gに達す る。図3(b)の窒素吸着等温線から、界面活性剤で あるO-15を添加せずに合成した試料では、O-15を添 加した試料に比べてミクロ孔の形成(P/P<sub>0</sub>=0付近の 吸着量)が不十分であった。一般的に非イオン界面活 性剤分子が固体表面に吸着し、固液界面近傍で自己組 織化することで微粒子分散系の安定性を高めることが 知られている。強アルカリ条件であるゼオライトの合 成系において高い結晶性を維持できる要因として、界 面活性剤がゼオライトの前駆体や核に吸着し、結晶表 面を安定化させているためと考えられる(**図4**参照)。

以上の結果より, テンプレートフリー合成条件においても, 界面活性剤を添加することで結晶性に優れた MFI型ゼオライトが合成されることが明らかとなっ た。また, この結晶性の違いは, XRDパターンの差 異からは評価が困難である。そこで, 以降の検討では, 結晶性の評価に, 窒素吸着等温線から得られるミクロ 孔への窒素吸着に起因する窒素量(*P*/*P*<sub>0</sub>≒0付近の吸 着量)を用いた。

# 2.2 界面活性剤の油水バランスが結晶性に及ぼす影響

さらに界面活性剤の疎水基分子構造,および親水基 鎖長の影響について検討するため,各種非イオン性界 面活性剤を添加し,MFI型ゼオライトのテンプレート



図4 ゼオライト表面と界面活性剤親水基の親和性

フリー合成を実施した。界面活性剤の評価指標として 式(1)に示したHLB値を導入した。用いた界面活性 剤の種類とそのHLB値を以下の**表1**に示す。

Si, Al, Naの濃度は上記検討と同じとし, 溶液中のSi モル数と各々の界面活性剤のエチレンオキサイドのユ ニット数を統一(Si/(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)=1.6)して合成を行った。 なお,この場合のO-15の濃度は0.05mol/lに相当する。 合成した試料はXRDにより結晶構造を評価(**表1**に 示した)すると共に,窒素吸着法によりミクロ孔への 吸着量を測定し,ミクロ孔への吸着量を結晶性の評価 として用いた。HLB値とミクロ孔容積の関係を図5 に示す。

ノニフフェニルエーテル系の界面活性剤(N-n)以 外の場合,ほぼ全ての場合において,界面活性剤を添 加することでゼオライトのミクロ孔容積(結晶性)が 向上している。さらに,界面活性剤のHLB値と窒素 吸着量の関係から,使用する界面活性剤のHLB値に は最適値が存在することが明らかとなった。ゼオライ ト結晶の表面は,アルミニウムに隣接するシラノール

表1 HLB値と合成した試料の結晶性

添加した界面活性剤		HLB 値	結晶構造 (XRD)	ミクロ孔への 窒素吸着量[ml/g]
C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> -(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -OH	(O-2)	2.6	MFI	70
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> -OH	(N-5)	7.8	MFI+amorph.	13
C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> -(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> -OH	(O-10)	10.0	MFI	75
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> -OH	(N-10)	11.1	MFI+amorph.	30
C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> -(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>15</sub> -OH	(O-15)	12.0	MFI	85
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> -(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>15</sub> -OH	(C-15)	12.6	MFI	78
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>15</sub> -OH	(N-15)	13.1	MFI+amorph.	15
C18H35-(OC2H4)20-OH	(O-20)	13.5	MFI	78
C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> -(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>50</sub> -OH	(O-50)	18.0	MFI	55





基や孤立シラノール基に由来する親水性の部位と,シ リケート(-Si-O-Si-O-)に由来する疎水性の表面が 存在する。従って,界面活性剤の表面安定化効果には, ゼオライト結晶表面の親水性と疎水性のバランスに適 した界面活性剤の親水性と疎水性(今回の場合はHLB 値=10.0~12.5程度)が必要であることが示唆された。 一方,N-5,N-10,N-15については界面活性剤を添 加したことにより結晶性が低下した。これら(N-系) は疎水基と親水基がベンゼンのパラ位に結合した構造 を有しており,他の界面活性剤(O-系、C-系)に比 べ構造が剛直,もしくは直線性を有していることが一 つの要因であると考えられる。

# 2.3 界面活性剤がMFIゼオライト特性に及ぼす影響2.3.1 結晶性

上記検討内容より、O-15を結晶性の向上に最適な 界面活性剤として選定し、Al源の添加量による結晶 性の変化について検討した。合成条件は、Si濃度 [Si] =1.0mol/l, Si/Na=3.1,水熱合成温度150℃,水熱合 成時間72hである。予備実験として、界面活性剤濃度 が結晶性に及ぼす影響を検討したところ、界面活性剤 の添加によりミクロ孔容積の向上が観察され、O-15 濃度が [O-15]=0.05~0.10.10mol/1のとき最適値を示 した。そこで、以降の検討では、界面活性剤濃度[O-15] =0.05mol/1とした。図6にSi/Al比を変えて調製した



図6 仕込みSi/Al比の異なる条件で調製した試料の XRDパターン

試料の結晶性(XRDパターン)を示す。Si/Al比が50 より小さい領域(Alが多い領域)では純粋なMFI型 ゼオライトが得られている。一方,Si/Al比が80より 大きい領域(Siが多い領域)ではMFI型のXRDパター ンは僅かながら確認されるが,そのピーク強度は非常 に弱い。従って,Si/Al比<50の条件において,MFI 型ゼオライトが得られることが明らかとなった。これ は,Al原子がMFI型ゼオライトの骨格構造の形成に 重要な役割を果たしているためと考えられる。

次に同試料の窒素吸着等温線を測定し、ミクロ孔へ の吸着に起因する窒素量から結晶性を評価した。図7 にSi/Al比とミクロ孔への窒素吸着量の関係を示す。 Si/Al比が50より小さい領域ではミクロ孔が十分に形 成されており、高い結晶性を有していることが示され た。また、Si/Al<50の領域では、全ての試料において、 界面活性剤を添加することにより結晶性が向上してい ることが明らかとなった。

高い結晶性を示していたSi/Al=12.5,25,50の試料 (●)について,FE-SEMによる形状観察を行った結 果を図7に併せて示した。Si/Al比が小さく(Al源の 添加量が多く)なるに従い,粒子径が小さくなること がわかる。このことから,Al濃度がゼオライトの核 発生数に影響を及ぼし,Al添加量の多い条件(Si/ Al=12.5)では結晶性に優れたナノサイズのゼオライ トが合成されることが明らかとなった。



**図7** Si/Al比とミクロ孔への窒素吸着量,および試 料のFE-SEM写真

以上の検討内容より,界面活性剤を添加した場合は, テンプレートフリー合成においても結晶性の高いゼオ ライト結晶が得られ,さらにアルミリッチ領域におい てはナノクリスタルが合成できることが示された。

#### 2.3.2 ゼオライト収率とSi/AI比の関係

Al濃度がMFI型ゼオライト結晶の核発生と結晶形 成に影響を与えていることが示唆された。そこで,界 面活性剤(O-15)の添加の有無がゼオライトの収率 に及ぼす影響を検討した。図8にSi/Al比とゼオライ ト収率の関係を示す。界面活性剤O-15を添加するこ とで,収率が飛躍的に向上した。これは合成系が強ア ルカリ性条件下であるにも関わらず,界面活性剤が結 晶表面を安定化することで,結晶が水相へ再溶解する のを抑制しているためと考えられる。

同図中には、Si/Al比=50における<sup>29</sup>Si MAS-NMRと <sup>27</sup>Al MAS-NMRの結果を会わせて示した。添加した Al原子に関しては、骨格外のAl原子(6配位)はほ ぼ含まれておらず、骨格内(4配位、Si(1Al))に取 り込まれていることがわかる。<sup>29</sup>Si MAS-NMRの結果 からSi/Al比をもとめ、原料仕込み段階のSi/Al比と比 較した。結果を**表2**に示す。同表には、蛍光X線分析 によりSi/Al比を求めた結果も示した。仕込み値、

表2 仕	込みSi/Al比る	:得られ	た試料の	Si/Al比
------	-----------	------	------	--------

仕込み組成	XRF	<sup>29</sup> Si MAS-NMR
12.5	12.9	12.0
50.0	57.2	57.7





NMRの分析結果, 蛍光X線の分析結果はほぼ全て一 致している。この結果から, 仕込み原料のSi種とAl種 がゼオライト結晶へと添加したことが明らかとなっ た。

#### 2.3.3 ゼオライトの酸特性

取り込まれたAI原子サイトが強酸点として出現し ていることを確認するため、アンモニアTPD法によ り酸特性の評価を行った。ゼオライト合成直後のカチ オンサイトはアルカリ金属カチオン(Na<sup>+</sup>)が占有し ている。そこで、硝酸アンモニウムによってカチオン をアンモニウム(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)へとイオン交換した後、焼 成処理によってプロトン型へと変換させた。プロトン 型MFIゼオライトの吸着平衡条件下でのNH<sub>3</sub>-TPDプ ロファイルを**図9**に示す。

600K以上において、アンモニアの脱離が観察され たことから、本研究で調製した試料は強酸点を有して いることが明らかとなった。さらに、テンプレートを 使用して合成した参照試料とほぼ同じTPDプロファ イルを示した。Si/AI比=12.5と50の試料を比較する と、固体酸性の発現要因であるAI導入量が多い試料 の方が、アンモニア脱離量が多くなることが示されて いる。

# 結言と今後の見通し

テンプレート(構造規定剤)フリー合成条件におい て、非イオン性界面活性剤の添加はMFI型ゼオライト の結晶性と収率の向上に有効であることが示された。 さらに得られるゼオライトのSi/Al比はほぼ仕込み値



図9 NH<sub>3</sub>-TPDプロファイル

と一致していることが明らかとなった。ゼオライトの 核発生と結晶構造形成にはアルミニウムが不可欠であ り,核発生速度はアルミニウム添加量に依存すること が示唆された。

今後の予定としては、"ゼオライトの合成"と"合 成したゼオライトの応用"が挙げられる。テンプレー ト(構造規定剤)を使用せずに合成可能なゼオライト としてはMFI型以外にMOR型,FAU型が挙げられる。 また、テンプレートを使用するゼオライト合成系にお いても、今回紹介した合成系と同様に強アルカリ条件 下で合成される。従って、これらのゼオライト合成系 にたいしても、非イオン性界面活性剤の添加効果が発 現するものと考えている。また、ナノサイズゼオライ トは、拡散抵抗が小さい、および結晶外表面積が大き い、と言う特徴を有する。界面活性剤を添加すること によって得られたナノサイズゼオライトが有する、こ れらの特徴を利用し、低級オレフィン選択合成用の触 媒開発とゼオライト反応・分離膜へと展開している。

#### 学会発表

- T. Tago, A. Hyojyo, T. Masuda, "Synthetic Mechanism of Nano-Crystalline BEA Zeolite in Water/Surfactant/Organic Solvent", EuropaCatIX, Salamanca, Spain (2009).
- 2) 遠子・藤原・多湖・増田, "テンプレートフリーMFI 型ゼオライト合成における界面活性剤添加効果", 粉 体工学会秋季研究発表会 (2009).
- 3)多湖・表上・中坂・増田, "水/界面活性剤/有機溶媒 を利用するゼオライトナノクリスタル合成法", 第25 回ゼオライト研究発表会 (2009).
- 4)藤原・遠子・中坂・多湖・増田,"ナノサイズMORゼ オライト合成における界面活性剤の添加効果",化学 工学会 第75年会 (2010).
- 5) T. Tago, Y. Nakasaka, T. Masuda, "Synthetic Mechanism of Nano-Crystalline Zeolite in Water/ Surfactant/Organic Solvent-Effect of Surfactant

Concentration on Crystal Size-", 16th International Zeolite Conference, Sorrento, Italy (2010).

- 6)多湖・藤原・今野・中坂・遠子内・増田,"有機構造 規定剤を使用しないナノ結晶MFIゼオライト合成にお ける界面活性剤添加効果"第106回触媒討論会(2010)
- 7)藤原・谷口・中坂・多湖・増田,"ナノサイズMORゼ オライトの構造規定剤フリー合成における界面活性添 加効果",第107回触媒討論会(2011).
- 8)多湖,"ゼオライトナノ結晶の新規合成法の開発と応用に関する研究",第104回触媒討論会(2009)(平成20年度触媒学会奨励賞受賞講演).
- 9)多湖、"ナノサイズゼオライトの合成と応用―結晶サ イズの影響―"、第50回オーロラセミナー(2010)(依 頼講演).

#### 発表論文,著書

- T. Tago, D. Aoki, K. Iwakai, T. Masuda, "Preparation for Size-Controlled MOR Zeolite Nanocrystal using Water/Surfactant/Organic Solvent", Top. Catal., 52, 865-871 (2009).
- 2) T. Tago, M. Sakamoto, K. Iwakai, H. Nishihara, S. R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, "Control of Acid-Site Location of MFI Zeolite by Catalytic Cracking of Silane and its Application to Olefin Synthesis from Acetone", J. Chem. Eng. Jpn, 42, 162-167 (2009).
- 3) T. Tago and T. Masuda, "Zeolite Nanocrystals -Synthesis and Applications-", Nanocrystals, SCIYO, ISBN 978-953-307-126-8, 191-206 (2010).
- 4) K. Iwakai, T. Tago, H. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, "Preparation of Nano-Crystalline MFI Zeolite via Hydrothermal Synthesis in Water/ Surfactant/Organic Solvent using Fumed Silica as the Si Source", Micropor. Mesopor. Mater., 141 (1-3), 167-174 (2011).
- 5) T. Tago, H. Konno, S. Ikeda, W. Ninomiya, S. Yamazaki, Y. Nakasaka, T. Masuda, "Selective production of isobutylene from acetone over alkali metal ion-exchanged BEA zeolites", Catal. Today, in press.

# 垂直配向カーボンナノチューブを用いた燃料電池

Membrane Electrode Assemblies for the Polymer Electrode Fuel Cell Based on Vertically Aligned Carbon Nanotubes

# 08109

研究代表者 茨城大学 工学部生体分子機能工学科 講師 江 囗 美 佳

In the PEFC catalyst layer, the electron, the ion, and the gas vertically flow to the electrode plane. Therefore, the structure that the catalyst and the electrolyte ionomer and the porosity are vertically connected is preferable<sup>1</sup>. The catalyst layer based on the organic crystalline whisker in 3M company<sup>2</sup> and the catalyst layer based on vertically aligned carbon nanotube (CNT) in the Toyota Motor Corporation<sup>3</sup> were researched.

In this study, we propose a new fabricating process for an ideal catalyst layer structure that the material transfer paths of the ion, the gas and the electron are ensured by using the Pt catalyst support vertically aligned CNTs. The concept of the process is shown in Figure 1.

The process was examined experimentally. Vertically aligned CNTs of about 10 nm in diameter were obtained by the CVD method on the silicon substrate using published techniqe<sup>4</sup>. In order to take away the Fe compound catalyst and make bonding sites for Pt atoms, the tip of vertically aligned CNTs were burned by the heat treatment in oxygen<sup>5</sup>. In this study, the Pt catalyst was supported on the tip of vertically aligned CNT by Pt sputtering, after burning off the tip of CNT. Pt was dispersed on the tip surface of vertically aligned CNT, as shown in Figure 2. The vertically aligned CNT was coated by Nafion ionomer solution, hot-pressed with Nafion membrane, then transcribed on the Nafion membrane by peeling off the Si substrate. Figure 3 shows the cross section of ionomer coated vertically aligned CNT on the Nafion membrane.

# 研究目的

これまで広く使われている触媒担体はどれも凝集体 構造である。Fig. 1に示したように、この凝集体構造 でつくられた触媒層の内部では、電子伝導性を持つ触 媒(カーボン),水素イオンを伝導するための電解質(イ オノマー)およびガスが透過する空隙が存在する。こ のように、触媒層は、イオノマーと触媒で作製され、 添加するイオノマーと触媒比を変えることで、イオノ マー、触媒、空隙の比が異なる触媒層を作製すること ができる。そして、イオノマーと触媒の比には、最適 値があることは広く知られている<sup>1)</sup>。粉体形状で無配 向ならば,触媒層では,空隙率,イオノマー容積率, カーボン容積率がそれぞれ30%存在すると,連続的に 繋がった状態になることが報告されている<sup>2)</sup>。カーボ ン粉末を担体とする触媒の場合,高性能領域は極めて 狭い範囲に限定され,1A/cm<sup>2</sup>を超える高電流密度で 運転しようとすると,より多くの空隙が必要となり, 拡散不良限界が上昇し,高性能領域が消滅することが わかってきた<sup>3,4)</sup>。

電子, イオンおよびガスは電極面に対して垂直に流 れるので, 空隙, イオノマーおよびカーボン担体が垂



直に繋がった構造が望ましいといわれてきた<sup>5)</sup>。垂直 配向カーボンナノチューブは,**Fig.2**に示したように カーボンナノチューブが基板に対して垂直配向したも のである。この垂直配向構造を利用すれば,空隙,イ オノマーおよび触媒がもともと連続的に繋がっている ため,金属触媒利用率,空隙率が爆発的に増大し,イ オノマー,およびカーボン添加量が劇的に削減できる ことが予想される。E. Middelmanら<sup>5)</sup>は,垂直配向 の構造を持つ触媒層では,ほぼ100%に近い触媒利用 率となり,既存の凝集体構造の触媒層と比べて,触媒 利用率が約20%,セル性能においても同様に約20%も 向上することが予想されると報告している。本研究で は,CNTを用いた垂直配向の触媒構造で,ガス拡散 性と触媒層内プロトン導電性を両立させた大電流密度 で運転可能な触媒層の作製について検討した。

トヨタが製作した垂直に配向したCNT外壁にPtを 分散担持させた電極において、H<sub>2</sub>/Air、Pt/CNT 0.52mg/cm<sup>2</sup>のとき、1A/cm<sup>2</sup>で約0.77Vのカソード電 位(IR-free)を示したことが報告されている<sup>6)</sup>。また、 GSIクレオスが提案したカップ積層型CNT電極におい ては、H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>無加湿、Pt/CNT 0.52mg/cm<sup>2</sup>で、1.5A/ cm<sup>2</sup>までは拡散分極を制御した報告もある<sup>7)</sup>。W. Liら のPt担持CNTをNylonフィルターを通して配向させる 電極では、H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>の従来型凝集体形状と比較してセル 性能は高いものの、CNTの配向が不十分なために、 大電流密度の2A/cm<sup>2</sup>では、濃度分極による電位降下 が見られた<sup>8)</sup>。



Fig.2 Si基板上に垂直配向したCNTのSEM画像

以上のデータから、本研究では、CNTを用いた垂 直配向の触媒構造で、ガス拡散性と触媒層内プロトン 導電性を両立させた大電流密度で運転可能な触媒層の 作製について検討した。本研究で目標とした触媒層で は、Fig. 1およびFig. 2に示したように基板に垂直配 向したCNTを用いることで触媒層の厚さ方向に対し て連続した最短距離のプロトンおよび電子伝導パスが 形成される。さらに空隙も連続した最短距離のガス拡 散パスとして機能すると期待される。

#### 研究成果の概要

# 1. 緒言

PEFCの触媒層に用いられるイオノマーと触媒比に は最適値があることは広く知られている<sup>1)</sup>。しかし, その最適値が触媒担体毎に変わるため,これまで PEFC触媒層構造とセル性能との関係を究明する研究 を行なってきた。代表的な触媒担体であるKetjen BlackとVulcan-XCの性状,触媒層構造がPEFC運転 性能に及ぼす影響を調べたところ,既存の凝集体構造 の担体を用いて作製した複雑な触媒層構造では,大電 流密度でガス拡散性が低下し,イオノマーを減らして ガス拡散性を高めようとすると,金属触媒の利用率が 低下するという矛盾が起こり,性能にも限界があるこ とも分かってきた。

PEFC触媒層では、電子、イオンおよびガスは電極 面に対して垂直に流れるので、触媒、電解質イオノマ ー及び空隙が垂直に繋がった構造が望ましいとの考え は以前からあった。E.Middelmanら<sup>5)</sup>は、このような 構造を持つ触媒層では、ほぼ100%に近い触媒利用率 となり,既存の凝集体形状の触媒層と比べて,触媒利 用率が約20%、セル性能においても同様に約20%も飛 躍的に向上することが報告されている。3M社では、 有機系結晶ウィスカー<sup>9),10)</sup>,トヨタでは垂直配向カー ボンナノチューブ (CNT)<sup>6)</sup> を用いた触媒層の研究が 行なわれている。トヨタは、垂直配向CNTを用いた 触媒構造は、高性能であると報告しているが、ランダ ムに配向したCNTと比較しておらず、垂直配向の効 果は証明されていない。さらに、触媒、電解質イオノ マー及び空隙が垂直に繋がった構造を持つ触媒層の研 究は、前述したように、日本では産業界からの研究が 主であるため、研究成果の発表が少なく、問題点が明 らかにされていないのが現状である。

#### 2. 金属触媒ナノ粒子のCNTへの担持

#### 2.1 垂直配向CNTの作製

Si基板上にFe化合物をディップコート法により,ア ルコールを炭素原料として用いた化学蒸着(CVD) 法<sup>11)</sup>により,垂直配向CNTを作製した。JARI標準セ ルのMEAサイズは5cm×5cmであるが,CNT合成 装置で品質が保証されている大きさが2cm×2cmで あるため,この大きさのCNTを作製した。そして, 作製された垂直配向CNTの特性を明らかにするため, 基板の表面粗さやCNTの形状(径,長さ,密度など) を走査型電子顕微鏡(SEM)と透過型電子顕微鏡 (TEM)を用いて計測した。

#### 2.2 金属触媒ナノ粒子のCNTへの担持

金属触媒層ナノ粒子のCNT担持技術の開発におい て、CNT表面は超撥水性であるため、難航すること が予想される。そのため、金属触媒粒子のCNTへの 担持技術の開発は、スパッタ法を用いて垂直配向 CNTへの触媒担持を行なった。

スパッタによりPtを担持した触媒層は高性能である ことは以前より知られている。拡散層にPtをスパッタ した触媒層では、0.6 Vにおいて従来の約1.2倍の0.77 mA/cm<sup>2</sup>を達成している<sup>12)</sup>。また, CNTを50%配合し Ptをスパッタした研究例では、質量活性が8.2倍も向 上したことが報告されている<sup>13)</sup>。しかし, 垂直配向 CNTにスパッタによりPtを担持した研究例は見られ ない。高活性の触媒をCNT先端部分に効率よく配置 することにより、ガス拡散性と伝導性が確保され、ほ ぼ100%の触媒利用率を達成することができると考え られる。先端部分を焼失させるメリットは、1)先端 部分には僅かにCNTの成長触媒であるFe化合物が存 在するため、電極への混入が防げること、2)先端部 分を焼失した後のCNTの切断面は、CNT外壁と比べ て反応活性が高いため、Ptスパッタ法でCNTにPtが 吸着しやすくなることにある。この垂直配向CNTへ の触媒担持プロセスの具体的な手法をFig. 3に示す。 垂直配向CNTを加熱処理により、先端部分を焼失さ せた後<sup>14)</sup>、スパッタ法を用いて金属触媒担持した<sup>12)</sup> <sup>13)</sup>。さらに,この方法により得られたPt触媒を担持させ た垂直配向CNTのSEM観察の結果をFig.4に示した。

垂直配向CNTの直径は、約20nmであった。さらに 細かく先端部分を見るとPtが担持されていることがわ かった。次に、Ptスパッタ法でPt触媒を担持させた垂



Fig.3 垂直配向CNTへの触媒担持プロセス

直配向CNTのTEM観察の結果をFig. 5に示す。垂直 配向CNTの先端部分に成長触媒であるFeが見られた。 Feの粒径はPtの粒径よりも大きく、Feの粒径が約7 nmであることがわかった。さらに、このPtを担持さ せた垂直配向CNTの電子マイクロアナライザ (EPMA) 測定を行なった。得られたPtを担持させた 垂直配向CNTに含まれている元素と質量濃度を表1 に示した。この触媒にはPtが約40%, Feが約2%含 まれていることがわかった。これまでの研究で、膜電 極接合体MEAに触媒以外の金属が含まれた場合。燃 料電池の性能および劣化に大きく影響することがわか っている。そのため、垂直配向CNTに含まれる成長 触媒であるFeを他の元素へ変更し、さらに触媒層に 含まれる成長触媒の割合を減らすことが今後の課題で ある。さらに、更なる触媒利用率の向上に向けてのス パッタ条件の最適化も検討課題である。具体的には、 高密度CNTを作製した際,先端部に形成されるナノ ホーンを除去するため,酸素プラズマを用いた反応性 エッチングを行う。CNTにダメージを与えずに、先 端部を選択的に除去するため、酸素ガス圧および投入 電力を制御し、最適なエッチング条件を探索する。次 に、先端処理したCNTにPt微粒子を高周波スパッタ 法により形成する。本研究で作製したセルの変換効率 を向上させるためには、高密度CNTの各先端にPt微 粒子を形成する必要がある。スパッタガス(Arガス) 圧、および、投入電力の最適化を行い、Pt微粒子を得 るための条件を探索する。必要に応じて、基板温度の 制御を行う。また、Air/O2混合ガスを用いた場合の 最適酸素分圧についても検討する。さらに、先端処理 及びPt坦持したCNTを透過型電子顕微鏡(TEM)に より観察し、先端処理およびPt微粒子坦持の作製条件 ヘフィードバックする。

#### 3. 垂直配向CNTを用いた触媒層の作製

触媒担持したCNT上に電解質(イオノマー)を被 覆した後,電解質膜を加圧加熱転写(ホットプレス)し, CNT基板から剥離して膜電極接合体(MEA)を作製 した。そして,CNTと電解質膜の接着状態,および 接着ナノチューブの表面粗さ状態を,電子顕微鏡を用 いて計測した。この垂直配向CNTを用いた触媒作製 プロセスについては,Fig.6に具体的に示した。これ まで,転写法によるMEAの作製において,担体種, イオノマー/触媒比を変えた様々なMEAを作製し, 性能評価してきた実績がある。この作製技術により得 られた垂直配向CNTを用いた触媒層のSEM観察結果 を**Fig. 7**に示した。この結果,W. Liら<sup>8)</sup>が作製した MEAと比べて,本研究で作製したMEAは,CNTの 配向性が高いことがわかった。Nafion膜に転写された CNTの長さは,約10 $\mu$ mであった。

今後は、イオノマー被覆量の最適化、ホットプレス 時の温度と圧力の調整、CNT転写後の基板からの剥 離方法の検討を行い、高密度垂直配向CNT触媒層の 作製技術を確立する。

### 4. まとめ

垂直配向CNTをCVD法によってSi基板上に作製す ることができた。スパッタ法により垂直配向CNTの 先端部分にPtを担持することができた。このPt触媒を 担持したCNT上に電解質(イオノマー)を被覆した後, 電解質膜を加圧加熱転写(ホットプレス)し、CNT

表1 Ptを担持させた垂直配向CNTに含まれている 元素と質量濃度

元素	質量濃度 (%)	原子数濃度 (%)
С	54.64	88.89
0	5.42	6.62
Fe	1.96	0.69
Pt	37.98	3.80





 Fig.4
 スパッタ法でPt触媒を担持させた垂直配向

 CNTのSEM観察



Fig.5 スパッタ法でPt触媒を担持させた垂直配向CNTのTEM観察



Fig.6 垂直配向CNTを用いた触媒層の作製プロセス

(d) 完成形



(c) ホットプレス&剥離



基板から剥離して膜電極接合体(MEA)を作製する ことができた。さらに、本研究で作製したMEAは、 CNTの配向性が高いことがわかった。

今後の課題は、垂直配向CNTを用いた触媒層の性 能評価である。作製した垂直配向CNT,および無配 向CNTのMEAを、2 cm×2 cmのセルに組み込み、 PEFC発電装置を用いて電極性能試験を行う。さらに、 加湿状態、電極温度、電流密度などの運転条件を変え て電極性能を評価し、イオン伝導性やガス拡散性、電 子伝導性などの物質移動現象と触媒層構造との関係を 調べる。

#### 参考文献

- P. Staiti, Z. Poltarzewski, V. Alderucci, G. Maggio, N. Giordano, "Solid polymer electrolyte fuel cell (SPEFC) research and development at the institute CNR-TAE of messina", International J. Hydrogen Energy, 19 (6), 523 (1994).
- 2) 鈴木 琢,江口美佳,鵜野克宏,堤泰行,「マクロな MEA構造とセル性能の関係」,第47回電池討論会, 1B17, p. 130-131 (2006.11).
- 3) 鈴木 琢, 江口美佳, 鵜野克宏, 堤泰行, 「触媒層イオノマー量とPEFC性能の関係」, 第48回電池討論会, 1D23, p. 470-471 (2007.11).
- 4)鈴木 琢,江口美佳,鵜野克宏,堤泰行,「固体高分子形燃料電池触媒層の最適イオノマー/触媒量比に及 ぼすカーボン担体構造の影響」、電気学会 新エネル ギー・環境研究会資料,FTE-07-55, p.49-53 (2007.12).
- 5) E.Middelman, "Improved PEM fuel cell electrodes by controlled self-assembly", Fuel Cell Bulletin, Nov. 2002, p.9-12.
- 細中達也,中西治通,松本信一,森本 友,「PEFC用 垂直配向CNT電極の解析」,第47回電池討論会,1A-15,p20-21 (2006).
- 7) 鯨井崇雄,小林光一,高橋政志,竹馬克洋,「カップ

積層型カーボンナノチューブを用いた燃料電池用触媒 の調製と評価」、第46回電池討論会、3A-06, p100-101 (2005).

- 8) W. Li, X. Wang, Z. Chen. M. Waje and Y. Yan, "Carbon Nanotube Film by Filtration as Cathode Catalyst Support for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell", *Langmuir*, **21**, 9386-9389 (2005).
- 9) M. K. Debe, "Advanced catalyst and membrane technology with enhanced performance and durability for automotive requirements", 4<sup>th</sup> International Fuel Cell Workshop 2005 - Kofu, p.61-92.
- 10) M. K. Debe, A. K. Schmoeckel, G. D. Vernstrom, R. Atanasoski, "High voltage stability of nanostructured thin film catalysts for PEM fuel cells", J. Power Sources, 161, 1002 (2006).
- H. Oshima, Y. Suzuki, T. Shimazu and S. Maruyama, "Novel and Simple Synthesis Method for Submillimeter Long Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes by No-Flow Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47 (4), 1982 (2008).
- 12) Y. -H. Cho, S. J. Yoo, Y. -H. Cho, H.-S. Park, I.-S. Park, J. K. Lee, Y.-E. Sung, "Enhanced performance and improved interfacial properties of polymer electrolyte membrane fuel cells fabricated using sputter-deposited Pt thin layers", *Electrochimica Acta*, (2008) In Press.
- H. -T. Kim, J. -K. Lee, J. Kim, "Platinum-sputtered electrode based on blend of carbon nanotubes and carbon black for polymer electrolyte fuel cell" *J. Power Sources*, 180, 191 (2008).
- 14) T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura and K. Tanigaki, "Puritification of nanotubes", *Nature*, 367, 519, (1994).

#### 発表論文

 Mika Eguchi, Shun Yamamoto, Mayuko Kikuchi, Katsuhiro Uno, Yoshio Kobayashi, Mikka Nishitani-Gamo and Toshihiro Ando, "Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotube Supported Pt Catalyst Prepared by Metal Nanocolloidal Solution for Polymer Electrolyte Fuel Cell Catalyst", J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 62/3, 179-183 (2011).

#### 学会発表

1) Shun Yamamoto, Takuya Kurihara, Kensuke Hashimoto, Tasuku Miyamoto, Mika Eguchi, Yoshio Kobayashi, Takashi Komine and Katsuhiro Uno, "Membrane Electrode Assemblies for the Polymer Electrode Fuel Cell Based on Vertically Aligned Carbon Nanotubes", PRiME2008:Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, #882, Honolulu, Hawaii, USA, October 12-17, 2008.

- 2) Mika Eguchi, Shun Yamamoto, Toshiaki Aoki, Yoshio Kobayashi, Mikka Nishitani-Gamo, Toshihiro Ando, Katsuhiro Uno and Yasuyuki Tsutsumi, "Electrode catalyst for polymer electrolyte fuel cells based on multi-walled carbon nanotubes as Pt catalyst supports", 17<sup>th</sup> Conference on Solid State Ionics, P264, Toronto, Ontario, Canada, 30 June (28 June-3 July), 2009.
- 3) Mika Eguchi, Shun Yamamoto, Toshiaki Aoki, Yoshio Kobayashi, Mikka Nishitani-Gamo, Toshihiro Ando, Katsuhiro Uno and Yasuyuki Tsutsumi, "Electrode catalyst for polymer electrolyte fuel cells based on multi-walled carbon nanotubes as Pt catalyst supports", 17<sup>th</sup> Conference on Solid State Ionics, P264, Toronto, Ontario, Canada, 30 June (28 June-3 July), 2009.
- 4)山本 俊,栗原卓也,橋本健介,江口美佳,小林芳男, 小峰啓史,鵜野克宏,「垂直配向CNTを用いたPEFC 用のMEA」,第19回日本化学会関東支部茨城地区研究 交流会 01B,水戸, 2008.11.21.
- 5)山本 俊,江口美佳,鵜野克宏,鍬田 稔,青木聡亮, 蒲生西谷美香,安藤寿浩,小林芳男,堤 泰行,ナノ コロイド溶液によるPt担持カーボンナノチューブを用 いたPEFC触媒層の作製,表面技術協会第119回講演 大会PB-19,山梨大学甲府キャンパス,2009/03/16.
- 6) Mika Eguchi, Shun Yamamoto, Toshiaki Aoki, Mayuko Kikuchi, Katsuhiro Uno, Yoshio Kobayashi, Mikka Nishitani-Gamo and Toshihiro Ando, "Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotube Supported Pt Catalyst Prepared by Metal Nanocolloidal Solution For Polymer Electrolyte Fuel Cell Catalyst", 4<sup>th</sup> InternationalConference on Polymer Battery and Fuel Cells, 2P-50, Yokohama, Japan, August 4 (2-6), 2009.
- 7)山本 俊,江口美佳,菊地真由子,鵜野克宏,小林芳男, 蒲生西谷美香,安藤寿浩,金属ナノコロイド溶液法に よるPt担持MWCNTの作製とPEFC触媒特性,第20回 日本化学会関東支部茨城地区研究交流会,27A,多賀 市民会館2009.11.6.
- 8)山本 俊,江口美佳,青木聡亮,菊地真由子,鵜野克宏, 小林芳男,蒲生西谷美香,安藤寿浩,金属ナノコロイ ド溶液から得たPt担持MWCNTを用いたPEFC触媒の 特性,第50回電池討論会3E08国立京都国際会館, 2009.12.2.

# 溶液中の表面ラフネスの付着力・摩擦力への影響

Effects of the roughness of a surface in solution on the frictional and adhesive forces

# 08110

研究代表者 信州大学ファイバーナノテク国際若手研究者育成拠点 助教 McNAMEE Cathy Elizabeth

In this study, we made monolayers of hydrophilic particles at an air/aqueous interface using  $TiO_2$  particles. In order to study the conditions and parameters necessary to obtain a monolayer with a controlled close-packing, we studied the effects of subphase pH, subphase salt concentration, and particle size on the ability to form a monolayer. These factors were chosen as the solution pH controls the charge on the  $TiO_2$  surface, the salt concentration can vary the magnitude of electrostatic repulsion and therefore the attractive forces affecting a  $TiO_2$  particle, and the size of the particle may affect the magnitude of the flotation and gravitational forces.  $TiO_2$  particles with diameters of 300nm , 500nm, 1µm, 5µm, 10µm, and 20µm, solution pH of 2, 6, and 11, and salt concentrations of 0, 100mM, and 500mM have been used in this study.

We saw that hydrophilic particles could be made to form a monolayer at an air/aqueous solution by tuning the physical parameters of the system, e.g. by pH. This was done in our case for  $TiO_2$ particles by spreading them at an air/aqueous interface, when the subphase had a pH < iep of  $TiO_2$ . The positive charge of the particle and the negative charge of the interface allow the particle to float, due to a charge-induced capillary force.

### 研究目的

#### In this project we aimed to achieve the following:

- make a surface of controlled roughness by depositing a monolayer of TiO<sub>2</sub> particles to a substrate. Here, the surface roughness was controlled by the size of the particles, where smaller particles result in a smaller roughness.
- 2. Use the above surfaces to study the effects of the roughness on the surface forces and friction between a  $TiO_2$  particle and a rough surface in solution.

#### 研究成果の概要

#### 1. Particle adsorption at an air/ $H_2O$ interface

Effect of subphase pH: The ability for  $TiO_2$ particles to adsorb at an air/H<sub>2</sub>O interface was checked by spreading a dispersion of 10µm  $TiO_2$ particles (1285 particles µL<sup>-1</sup>) in ethanol and by sprinkling dry 10µm  $TiO_2$  particles onto air/water interfaces. The effect of the charge on the  $TiO_2$ particle in the subphase was firstly checked by using a subphase whose pH was adjusted with HCl to pH 2 or with NaOH to pH 11, giving values below or above the isoelectric point (iep) of  $TiO_2$ ; the iep is reported as pH 5-6. The subphase water was held in a glass petri dish, meaning that the distance between the particles could not be manipulated, but that particles adsorbed at the air/water interface could easily be observed by an optical microscope. **Fig.1** shows the particles at the air/water interface observed directly after spreading and after 24 h. Initially, the  $TiO_2$  particles were observed to float at both pH values after spreading (**Figs.1 A, D, J, M**). However, the behavior of the particles changed with time depending on the pH. At pH 2, the  $TiO_2$ 



Fig.1 Optical images of D=10µm particles at an air/pH 2 water interface (A, B, C) and at an air/pH 11 water interface (D, E, F) in a petri dish for particles spread at the interface from particle-EtOH solutions, and images of the D=10µm particles spread as a dry powder at the interface at an air/pH 2 water interface (J, K, L) and at an air/pH 11 water interface (M, N, O) in a petri dish. The images of the air/water interface after initially spreading the particles are shown in A, D, J, and M. The image of the air/water interface more than 24 hours after spreading are shown in B, E, K, and M,. The bottom of the vessel after that time is shown in C, F, L, and M. The scale bar is 200um.

particles tended to flocculate, forming an open floc type structure (Figs.1 B, K). The particles did not sink, but remained at the air/water interface. No particles were observed at the bottom of the Petri dish (Figs.1 C, L). A similar behavior was observed when dry particles were sprinkled at the interface as to when an ethanolic suspension of the particles were applied with a syringe. At pH 2, the particles attached to the air/water interface and formed loose aggregates (Fig.1 K, L). At pH 11, the particles sank from the interface to the bottom of the vessel (Figs.1 N, O). The adsorption of the particles and the pH effect was not affected by the spreading technique. This shows that the adsorption of TiO<sub>2</sub> particles can be controlled by the pH of the aqueous subphase. The results further indicate that the adsorption of the TiO<sub>2</sub> particles at the air/ pH 2 H<sub>2</sub>O interface did not occur due to possible contamination coming from the inner walls of the syringes, as was reported to be the cause of adsorption in other studies.

Effect of salt concentration in subphase: In order to better understand the influence of electrostatic effects, we added salt to the subphase. A dispersion of 10  $\mu$ m TiO<sub>2</sub> particles (1285 particle  $\mu$ L-1) in ethanol was spread at the surface of pH 11 water containing 500mM NaCl and optical microscope images were taken. These concentrations are high enough to screen the electrostatic repulsive forces acting between the particles. The particles floated after initial spreading (Fig.1 G). As time progressed, the particles remained in the interface and tended to come together, forming an open-type of floc at the air/liquid interface (Fig.1 H). Only few particles sank to the bottom of the vessel (Fig.1 I). The addition of salt caused the TiO2 particles to form a stable monolayer at high pH. Thus, the adsorption of the TiO<sub>2</sub> particles at air/H<sub>2</sub>O interfaces can also be controlled via the concentration of salt. This indicates that the negative charge of TiO<sub>2</sub> particles at high pH and low salt concentration is relevant for their dispersion.

Effect of UV irradiation.  $10\mu$ m TiO<sub>2</sub> particles were irradiated with UV light for 45min; UV irradiation is reported to significantly decrease the contact angle of TiO<sub>2</sub>, due to an increase the number of charged species at the surface. The particles in ethanol solution were spread at an air/pH 2 water interface (**Figs.2 A-C**). The particles floated after initial



Fig.2 Optical images of *D*=10µm particles that were irradiated with UV light for 45min at an air/pH 2 water interface (A, B, C) and at an air-pH 11 water interface (D, E, F) in a petri dish for particles spread at the interface from particle-EtOH solutions. The images of the air/water interface after initially spreading the particles are shown in A and D. The image of the air-water interface more than 24 hours after spreading are shown in B and E, while the bottom of the vessel after that time is shown in C, and F. The scale bar is 200um.

spreading (**Fig.2 A**) and remained at the interface, even 24 hours after spreading (**Fig.2 B**). Only a few particles sank to the bottom of the vessel (**Fig.2 C**). When the particles were spread at an air/pH 11 water solution, the particles initially floated at the surface (**Fig.2 D**). However, no particles were observed at the surface after 24 hours (**Fig.2 E**). The particles instead sank to the bottom of the container (**Fig.2 F**). This test showed that UV light does not influence the behavior of the particles at the air/water interface.

Comparison with gold and silica particles. The above results indicate that the  $TiO_2$  particles float at an interface, when the particles are positively charged or when there is significant salt in the solution. In order to see whether this charge phenomenon occurs only for  $TiO_2$ , we placed dry Au powder and dry 5µm SiO<sub>2</sub> particles at air-pH 0.9 water interfaces for comparison; this pH is less than the iep of both Au and SiO<sub>2</sub>. The Au particles (**Fig.3 A**) and SiO<sub>2</sub> particles (**Fig.3 B**) were seen from the optical microscope images to be stable after > 24 hr at the air-water interfaces. This confirms that the positive charge of the particle affects their stability at an air/water interface.

The strong dependence on pH and salinity suggest that electrostatic effects play a major role in the adsorption ability of the particles at air/liquid interfaces. Similar results have been shown by Leunissen and others<sup>1)</sup> and Oettel<sup>2)</sup> that show examples of quasi-adsorption of extremely hydrophobic particles at an oil-water interface by electrostatic forces. A similar pH-dependent particle adsorption has been reported in the presence of a molecular monolayer at the interface that exerts an electric attraction on the colloidal particles.

# 2. Structures formed by particles once absorbed at the interface

Once the particles have adsorbed at the air/water interface, the particulate monolayer is affected by lateral forces, e.g., capillary, electrostatic, and van der Waals. The characterization of the structure as a



Fig.3 Optical images of dry particles at air/liquid interfaces, taken more than 24 hours after spreading. A: D=5um SiO<sub>2</sub> particles at an air/ pH 0.9 water interface; B: Au powder at an air/ pH 0.9 water interface. The scale bar is 200um.

function of these forces, and of the forces themselves, is a matter of actual research<sup>3)</sup> and it is still a matter of debate as to the identity of the relevant force which drives the clustering against electric repulsion. Information on the structuring of the  $\text{TiO}_2$  particles at the air/water interface can be obtained using the Langmuir trough. Here, the spacing between the particles and therefore their structuring can be controlled by compressing the barriers on a Langmuir trough, while information on the packing state can be obtained via the  $\Pi$ -A isotherms.

 $\Pi$ -A isotherms of TiO<sub>2</sub> monolayers at air/ pH 2 H<sub>2</sub>O interfaces: Isotherms characteristic of monodisperse particles generally start at a  $\Pi$ =0 plateau (Fig.4 Region 1). Decreasing the area per particle A by compression causes  $\Pi$  to increase steeply (Fig.4 Region 2) and to finally reach a plateau of constant  $\Pi$  (Fig.4 Region 3). At pH=2,  $\Pi$ -A isotherms characteristic of monolayers of particles were measured for all sizes of the  $TiO_2$  particles (**Fig.4 A**). The horizontal  $\Pi=0$  at large A (*Region 1*), shows that the particles are so far apart from one another that inter-particle forces are negligible. An alternative explanation is that the particles formed small aggregates and the isolated aggregates float freely on the surface. The steep rise in  $\Pi$  at smaller A (Region 2) indicates that the particles are now close enough to influence each other and may interact with one another. The particles form twodimensional aggregates or islands on the surface in this region. These islands are pressed against each other and deform upon compression in the Langmuir trough. The plateau of constant  $\Pi$  at the lower A



Fig.4 Π-A isotherms of TiO<sub>2</sub> particles at an air/ water interface of pH 2 water (A), pH 6 (B), and pH 11(C), recorded 10min after spreading the particles at the interface.

(*Region 3*) can be explained due to progressive aggregation, the filling of gaps between the islands, or to the regime of close packing where particles are progressively pushed into the liquid phase. Further compression causes a large increase in  $\Pi$  over a small change in A. This behavior is probably due to the compression of a compact particle monolayer, which contains much less voids than the initial one. At high compressions when the area between the barriers is too small to accommodate all the particles at the air/water interface to form a close-packing monolayer, the extra particles which cannot fit at the air/water interface are most probably forced into the subphase, causing multilayers of particles to form at the interface instead.

At pH 2 the particles all went into the interface, except at very high compression, where they were forced into the subphace. This allows us to plot the film pressure versus the area-per-particle  $A_p$ (**Fig.5**). This was done, as different particle concentrations and spreading volumes were used in each experiment. The  $\Pi$ - $A_p$  isotherms shifted to lower  $A_p$  values with decreasing particle size. This is expected for purely geometric reasons. To find out whether the isotherms scale with the size of the radius, the isotherms were plotted as the film pressure versus A/RN,  $A/R^2N$  and  $A/R^3N$ , where N is the total number of particles. The isotherms roughly fell on top of each other when plotting  $\Pi$ -vs- $A/R^3N$ . It scales with the volume of the particles.



Fig.5  $\Pi$ -AP isotherms of TiO<sub>2</sub> particles at an air/ pH 2 water interface.

We have yet no good explanation for this scaling.

 $\Pi$ -A isotherms of TiO<sub>2</sub> monolayers at air/ pH 6 and pH 11 H<sub>2</sub>O interfaces: Non-zero surface pressures were measured, when the particles were spread at air/pH 6 or air/pH 11 water interfaces (Figs.4 B-C). However, regions of close-packing or plateau regions were not measured. This indicates that the particles did not form structured monolayers of particles. The time dependence optical microscope studies from above that showed the disappearance of the particles from the air/water interface confirm the instability of the particles at the air/pH 11 water interface. This result indicates that the particles in the monolayer detach from the air/water interface and move into the subphase, such that the number of particles at the interface decreased with time. Thus, the number of particles between the Langmuir barriers is decreasing as the barriers are being compressed. An increased film pressure accelerates the suspension of the particles.

Optical microscopy of monolayers at the air/pH 2 H<sub>2</sub>O interface: The existence and behavior of the TiO<sub>2</sub> particles at the air/pH 2 water interface was observed with the optical microscope using  $\times 20$  and  $\times$  50 lenses. As the resolution was limited to 0.55  $\mu$ m, we only investigated the 5µm, 10µm, and 20µm particles in this way. Fig.6 shows the optical microscope images for each particle size for low (Region 1), medium (Region 2), and high surface pressures (Region 3). For all sizes, the particles tended to aggregate at low  $\Pi$  and form small aggregates. This led to particle rich and bare airliquid areas. At medium and high  $\Pi$ , the 5 $\mu$ m and  $10 \mu m TiO_2$  particles formed a close-packed monolayer. The magnified image of the layers formed by the 5 $\mu$ m and 10 $\mu$ m TiO<sub>2</sub> particles at high surface pressures show a layer comprising of seemingly polydisperse particles. Some



Fig.6 Optical microscope images of TiO<sub>2</sub> particles spread at an air/pH 2 water interface using a×20 and a×50 lens magnification lens. The images were recorded together with the Π-A isotherms, which were recorded 10min after spreading the particles at the interface. A., D=5µm, Π=0mN/m; B., D=5µm, Π=2.8mN/m; C., D=5µm, Π=6.5mN/m; D., D=10µm, Π=0mN/m; E., D=10µm, =3.0mN/m; F., D=10µm, Π=9.0mN; G., D=20µm, Π=0mN/m; H., D=20µm µm, Π=6.0mN/m; I., D=20µm, Π=15.0 mN/m. The scale bar of the×20 and×50 lens magnification is 200µm and 40µm.

polydispersibility of the particles cannot be ruled out. However, this image is thought to be due to the particles being forced into the subphase under a layer of  $TiO_2$  particles at high compression areas, due to the insufficient area between the two barriers to accommodate all the particles at the air/water interface. As a result, a multilayer of particles is thought to be formed at the air/water subphase at small areas (high surface pressures).

The 20µm particles did not form a close-packed monolayer at any compression areas. They instead formed a connected network of particles. The high magnification images of the particles at high  $\Pi$  also showed pinning of liquid between neighboring particles, and areas of dark color. Such dark areas were also observed as dark rings around single particles (e.g., Fig.6 G). The darkened areas indicate that the height of the interface was lower in the area next to a particle than that away from a particle. The 20µm TiO<sub>2</sub> particles began to form chains of particles at medium  $\Pi$ , but did not aggregate enough to form a close-packed monolayer at high Π. This is in spite of the fact that the  $\Pi$ -A isotherm looked similar to a close-packing of the particles or a collapse of the monolayer under these conditions. The chain-formation ability of these particles may be explained in terms of the lateral attractive capillary force between particles.

Scanning Electron Microscopy of particles transferred to silica substrates: Information on the structure of the 300nm TiO<sub>2</sub> particles at the air/pH 2 water interface and the ability to transfer monolayers of the 5µm and 20µm TiO<sub>2</sub> particles was obtained by transferring the particulate monolayer to a silica substrate using the Langmuir-Blodgett technique. The surface pressures that were expected to give the closest packing were chosen for each particle size. This was the plateau region in the case of the 300nm and 5m particles. The 20µm particles did not give a close packing at the first plateau region, i.e., at  $\Pi$ =10mN/m; these particles were therefore transferred at 15mN/m. **Fig.7 A** shows an image of the silica substrate covered with 300nm



Fig.7 Scanning Electron Microscope images of a silica wafer, after TiO<sub>2</sub> particles were transferred by Langmuir-Blodgett deposition at pH 2. A: silica wafer after deposition of 300nm TiO<sub>2</sub> particles at Π=6.5mN/m; B: silica wafer after deposition of 5µm TiO<sub>2</sub> particles at Π=5.8mN/m; C: silica wafer after deposition of 20µm TiO<sub>2</sub> Π=15mN/m.

 $TiO_2$  particles, after being transferred when  $\Pi$ =6.5 mN/m. Here, a layer of  $TiO_2$  particles can be seen, confirming that even our smallest particles were

aligning at the air/pH 2 water interface. We determined that the TiO2 particles gave a mostly closely packed monolayer by scratching a line in the 300nm TiO<sub>2</sub> transferred film and taking an SEM image showing the cross-section of the transferred film (**Fig.8**). The  $5\mu$ m TiO<sub>2</sub> gave a closely-packed, dense layer, when the film of particles at an air/pH 2 water interface was transferred at  $\Pi$  = 5.8mN/m (**Fig.7 B**). The transferred films of the  $20\mu m \text{ TiO}_2$ particles from an air/pH 2 water interface at  $\Pi$ =15 mN/m showed a loose packing. The particles tended to aggregate to form chains (Fig.7 C). The optical microscope images of the particles at the air/pH 2 water interface and the SEM images of those transferred to a substrate show a similar structure for both the 5 $\mu$ m and 20 $\mu$ m TiO<sub>2</sub> particles. This similarity demonstrates that the particle layer at the air-water interface is preserved during the Langmuir-Blodgett transfer.

Effect of salt: The effect of salt on the structuring of the TiO<sub>2</sub> particles at the air/pH 2 water interface was investigated by adding 100mM or 500mM NaCl to the pH 2 water subphase. These concentrations are high enough to screen the electrostatic repulsive forces acting between the particles. Observation of the interface with the optical microscope upon decreasing the area showed that the particles still formed close-packing monolayers (Fig.8). The particles initially formed islands of closely-packed particles, and converged to form a complete closely packed particulate monolayer upon the compression of the Teflon barriers. II-A isotherms of the other sized TiO<sub>2</sub> particles spread at an air/pH 2 solution of 100mM or 500mM NaCl showed the similar results that particulate monolayers could form at the interface.

Lateral forces between floating particles.  $TiO_2$ particles of particle diameters  $\leq 10\mu m$  were seen to



Fig.8 Optical microscope images taken with a×20 magnification lens of 10µm TiO<sub>2</sub> particles at an air/pH 2 water interface 500mM NaCl interface at high Π, as A was decreased by compressing the monolayer with the Langmuir trough. The scale bar is 200µm. A-D are shown in the order of large to small A, i.e., low to high monolayer compression.

form small aggregates at low surface pressures and closed packed monolayers at high surface pressures, when the subphase was pH 2 or for pH 11 with high salt concentrations. This indicates that the total force was weakly attractive so that aggregates form, but that the attraction was not so strong that it prevented the particles from rolling and sliding over each other to form a closed packed monolayer upon compression. For larger particles ( $R > 5\mu m$ ) and at pH 2, an interconnected two-dimensional network was observed. This network was stable, which indicated that the particles experienced a strong attractive force. The attraction was so strong that rolling and sliding was hindered and no closedpacked monolayer could be formed.

We need to consider the lateral forces between particles at the interface in order to interpret these observations. Early observations of lateral forces were mainly interpreted in terms of an interplay between van der Waals attraction and an electrostatic dipole interaction.4, 5, 6, 7) The dipole originates from the surface charges of the particles immersed in the aqueous solution and its counterions.<sup>8,9)</sup> While van der Waals forces are weak and short ranged,<sup>10)</sup> an electrostatic dipole interaction is long ranged. In addition, lateral capillary forces act between floating particles. They can occur due to three different origins: (1) The weight induced capillary force is caused by a deformation of the liquid surface, due to the weight of the particles.<sup>11, 12)</sup> (2) The meniscus can also be deformed by a zig-zagged shaped three-phase contact line caused by surface roughness or a heterogeneity.<sup>13, 14)</sup> (3) The electric field that originates from surface charges and causes the dipole moment of the particles deforms the liquid surface due to image charges.<sup>15)</sup> This leads to an attractive "electrocapillary" force. The combined force (dipolar repulsion and electrocapillary attraction) is repulsive.<sup>16, 17)</sup> The five sources of lateral forces include:

- 1. van der Waals attraction
- 2. dipole-dipole electric repulsion
- capillary forces due to interfacial deformation by the weight of the particles

- capillary forces due to interfacial deformation by contact-line undulation
- 5. capillary forces due to interfacial deformation by electric stresses.

The weight induced lateral capillary force (FC) between two similar spherical particles can be estimated by calculating the capillary interaction energy and then by comparing that energy with the energy of the thermal motion, kT, where k and T are the Boltzmann constant and temperature. The lateral capillary interaction energy is given by

$$\Delta W = -\frac{\pi \gamma R^6}{18K^4} \left( 2 - 4\frac{\rho_{\rm TiO_2}}{\rho_{\rm H_2O}} + 3\cos\theta - \cos^3\theta \right)^2 K_0 \left(\frac{L}{K}\right)$$
(5)

where K<sub>0</sub> is a modified Bessel function of the second kind zeroth order and  $\kappa = \sqrt{\gamma/\rho_{H_2O}g}$  is the capillary constant. Using g=9.81m/s<sup>2</sup> and a surface tension of 0.07N/m, we obtain  $\kappa$  =2.71mm. For small distances ( $L \ll \kappa$ ) Eq. (5) simplifies to

$$\Delta W = -\frac{\pi \gamma R^6}{18K^4} \left( 2 - 4\frac{\rho_{\rm TiO_2}}{\rho_{\rm H_2O}} + 3\cos\theta - \cos^3\theta \right)^2 \ln\left(\frac{2K}{\gamma_e L}\right) \quad (6)$$

with the Euler-Masceroni constant  $\gamma_e$ =1.78107. When  $\rho_{\text{TiO2}}$ =4000kg/m<sup>3</sup>,  $\Theta$ =33°, and when the particles are in contact (*L*=2*R*), we can use Eq. (4) and (5) to calculate an adhesion force. From Eq. 5 we calculate particles with 2R of 5, 10, and 20 µm to give  $|\Delta W| / kT$  values of 0.013, 0.76, and 42.6, respectively. Hence, the weight induced capillary force is much higher than the thermal energy for the large particles ( $R \ge 10 \text{ µm}$ ) while it is negligible for the small ones.

The lateral electrostatic repulsion force  $(F_{ER})$ between small particles depends on the surface charge and the salt concentration. Weakly charged particles or particles in a subphase with a high salt concentration tend to form aggregates, due to a short-range van der Waals attraction (source 1),<sup>18</sup> and capillary attraction caused by a zig-zagged three phase contact line (source 3). Highly charged particles floating on water with little salt tend to repel each other. This can be explained by a repulsive dipole-dipole interaction (source 2).<sup>19, 20</sup> The surface charges plus the counterions in the diffuse layer cause an electric dipole moment. As the dipoles of two floating particles are oriented parallel, they repel each other.<sup>21, 22</sup> Since the particles are immersed in two media in which the electric field distribution is very different, the force contains two components with different distance dependencies.

The structuring ability of the particles in the monolayer is interpreted as being caused by the attractive van der Waals interaction at short separation distances (source 1), repulsive electrostatic forces at larger separations (source 2), and inter-particle attractive capillary forces due to the zig-zagged threephase contact line at shorter separations (source 3). At large separations (large A), small particles would repel each other because of their electrostatic dipole. When they are compressed, they form a densely packed monolayer because the repulsion keeps them mobile until the end of the compression. The larger particles experience a weight-induced capillary attraction (source 4) in addition to the dipole repulsion, causing them to aggregate. Once the particles are close enough, the van der Waals attraction also becomes important. Region 2 is the area when the aggregates start to overlap and touch. If two aggregates touch each other, any further compression would lead to a bending of the aggregates. We term this behaviour as two dimensional "steric repulsions. In essence, at some point one particle has to roll over the surface of another particle to allow for bending. The large particles therefore behave as if they repel each other at large distance (and low film pressure), while they attract each other at close distance. This behaviour also explains why the 20µm TiO<sub>2</sub> particles show a chain formation at high  $\Pi$  instead of a close packing formation like that which was seen for the 5µm and  $10\mu m TiO_2$  particles. If a particle wants to get into contact with the chain, it must therefore come to the end of the chain. We therefore assume that the repulsion is due to dipole-dipole forces and the short range attractive force is caused by the capillary attraction or the attractive van der Waals force. We would, however, still like to acknowledge the openproblem character of understanding the forces that control the structuring of particles at an air/water interface.

#### Conclusion:

TiO<sub>2</sub> particles with diameters of 300nm, 500nm,  $1\mu m$ ,  $5\mu m$ ,  $10\mu m$ , and  $20\mu m$  formed stable monolayers at pH 2. At low surface pressures the particles formed small two-dimensional aggregates. Aggregate formation is attributed to lateral capillary forces cause by a zig-zaged three-phase contact line plus van der Waals attraction which overcomes electrostatic dipole repulsion. Particles up to a radius of 5µm displayed close-packing at increased surface pressures. Particles of 10µm radius formed a lose network which is attributed to the strong adhesion caused by the weight-induced lateral capillary attraction. Every monolayer of the particles could be transformed to a solid surface by the Langmuir-Blodgett deposition. At pH 6 or 11, the particles did not form stable monolayers at the air/water interface. They were instead dispersed in the aqueous phase and eventually sank to the bottom of the trough. At pH 11 the monolayer could, however, be stabilized by the addition of salt (0.5 M NaCl).

An article entitled "A straightforward way to form close-packed  $TiO_2$  particle monolayers at an air/water interface" has been accepted in Langmuir, an international journal. (see attached PDF file)

#### Endnotes

- Leunissen, M.E.; van Blaaderen, A.; Hollingsworth, A.D.; Sullivan, M.T.; Chaikin, P.M. Proc. Nat. Academy Sci. 2007, 104, 2585.
- 2) Oettel, M, Phys. Rev. E. 2007, 76, 041403.
- 3) Masschaele, K.; Park, B.J.; Furst, E.M.; Fransaer, J.; Vermant, J. Phys. Rev. Lett. 2010, 105, 048303.
- 4) Onoda, G. Y. Phys. Rev. Lett. 1985, 55, 226-229.
- 5) Hurd, A. J.; Schaefer, D. W. Phys. Rev. Lett. 1985, 54, 1043-1047.
- Allain, C.; Jouhier, B. J. Physique Lett. 1983, 44, 421-428.
- Robinson, D. J.; Earnshaw J. C., Phys. Rev. A 1992, 46, 2045-2055.
- 8) Pieranski, P. Phys. Rev. Lett. 1980, 45, 569-572.
- 9) Horozov, T. S.; Aveyard, R.; Clint, J. H.; Binks, B. P. Langmuir 2003, 19, 2822-2829.
- 10) Williams, D. F.; Berg, J. C. J. Colloid Interface Sci.

**1992**, 152, 218-229.

- Chan, D. Y. C.; Henry, J. D.; White, L. R. J. Colloid Interface Sci. 1981, 79, 410-418.
- Paunov, V. N.; Kralchevsky, P. A.; Denkov, N. D.; Nagayama, K. J. Colloid Interface Sci. 1993, 157, 100-112.
- Stamou, D.; Duschl, C.; Johannsmann, D. *Phys. Rev.* E 2000, 62, 5263-5272.
- 14) Lucassen, J. Colloids & Surfaces 1992, 65, 131-137.
- 15) Nikolaides, M. G.; Bausch, A. R.; Hsu, M. F.; Dinsmore, A. D.; Brenner, M. P.; Gay, C.; Weitz, D. A. *Nature* 2002, 420, 299-301.
- 16) Dominguez, A.; Oettel, M.; Dietrich, S. J. Chem. Phys.

2007, 127, 204706.

- 17) Danov, K. D.; Kralchevsky, P. A. J. Colloid Interface Sci. 2010, 345, 505-514.
- 18) Onoda, G. Y. Phys. Rev. Lett. 55, 226-229 (1985).
- 19) Pieranski, P. Phys. Rev. Lett. 1980, 45, 569-572.
- Aveyard, R.; Binks, B. P.; Clint, J. H.; Fletcher, P. D. I.; Horozov, T. S.; Neumann, B.; Paunov, V. N.; Annesley, J.; Botchway, S. W.; Nees, D., Parker, A. W.; Ward, A. D.; Burgess, A. N. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 246102.
- Hurd, A. J. J. Phys. A: Math. Gen. 1985, 18, L1055-L1060.
- 22) Netz, R. R. Phys. Rev. E 1999, 60, 3174-3182.

高濃度粒子を含む流れ場中に添加された物体の挙動予測 Numerical model for the motion of large solid objectin flow with dense particles

# 08111

研究代表者 大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻 特任准教授 辻 拓 也 Takuya Tsuji

In a number of industrial applications that include flow with dense solid particles, large solid objects are also existing in the flow. The behavior of large objects is complex due to the existence of interactions with surrounding gas/liquid flows, small particles and walls. In the case of fluidized and spouted beds, especially, it is still difficult to predict whether a solid object rises or sinks depending on its size, shape and density. In the present study, we try to develop a numerical model which reproduces the behavior of large solid object in a bubbling fluidized bed. Discrete element method (DEM) - Computational Fluid Dynamics (CFD) mesoscopic model is coupled with immersed boundary method (IBM).

# 研究目的

気系流動層や噴流層に代表される多くの工業装置内 の流れは、気相流れ中に高濃度の固体粒子を含んだ状 態にある。高濃度固体粒子群は粒子同士で、また周囲 の気相流や壁と相互作用を持ち、その流動構造は極め て複雑となる。またこれらの装置では、種々の作業の 対象として、または装置内でのエマルジョン粒子群の 制御<sup>1)</sup>などを目的として、粒子よりはるかに大きい 固体物体が層内に合わせて存在することがある。これ らの粗大物体は、周囲の粒子群との間に生じる接触力 に加えて、流体による力を受け、物体の大きさや形状、 物質密度などに依存してその振る舞いが複雑に変化す ると考えられが、粗大物体が層内において、浮上もし くは沈降するのかという単純な疑問に対しても説明は 容易ではない。これは工学的に重要であるばかりか、 科学的にも大変興味深い問題である。

一般的に高濃度に粒子が存在する流れの内部構造を 観察することは容易ではなく,添加した物体の振る舞 いを直接観察することは困難である。本研究の目的は, 高濃度固体粒子を含む流れ中に存在する粗大物体の振 る舞いを,詳細に検討することが可能となる数値計算 手法を開発することである。本研究では,高濃度粒子 を含む流れのメゾスコピックなモデルの一種である離 散要素法(DEM) – 数値流体力学(CFD)カップリ ング法<sup>2)</sup>と,直接数値計算手法の一種である体積力 型埋め込み境界(IB)法<sup>3)</sup>を組み合わせることによ りこれを試みた。

#### 計算手法

本研究で開発を行った計算手法は、基本的には DEM-CFDカップリング法<sup>2)</sup>と体積力型IB法<sup>3)</sup>を組 み合わせることにより構成される。本研究は、任意の 形状を持つ粗大物体への適用を目指すものであるが、 ここでは簡単のため、粗大物体は単一の球形を持つも のとする。これをIB法に基づき表現するので、以下 の説明ではこれをIB粒子と呼ぶ。エマルジョン粒子 も、簡単のため球形かつ単一粒径を持つものと仮定す る。さらにFig.1に示すように、IB粒子は流体計算セ



Fig.1 IB and emulsion particles

ルサイズより大きく,エマルジョン粒子は,流体計算 セルサイズより十分小さいものとする。

体積力型埋め込み境界(IB)法とは、元々は乱流 中に浮遊している有限の体積を持つ固体粒子から放出 される渦が乱流特性に与える影響を、簡便かつ高精度 に検討するためにKajishimaらにより開発された手 法<sup>3)</sup>である。IB法では、直交座標系を用いて、粒子 の存在を各計算セルにおけるIB粒子の体積分率とし て表わす。IB法では、まず粒子・流体・界面存在セル の区別なく、全計算領域においてすべてを流体として 解き、その後IB粒子が存在するセルについては、本 来の粒子内部での速度を持つように調整された体積力 を用いて速度場を更新することにより、IB粒子-流体 からなる流れ場の表現を可能とする。

本研究では、エマルジョン粒子と流体の運動は、川 口らによるDEM-CFDカップリング法<sup>2)</sup> で取り扱う。 エマルジョン粒子は、流体セルサイズより十分小さく、 粒子に働く流体力は、そのセルにおける流体代表速度 と粒子間の相対速度に基づき、経験式から求められる。 流体運動は、局所相平均化した連続の式、および運動 量輸送式を解くことにより得られる。一方、添加粒子 はIB法により表される。その存在は、各セルあたり の体積率として表現され、後に示す相互作用力を積分 することにより流体力が算出される。なお、Takeuchi らも複雑境界形状の表現を、本研究と同様のコンセプ トに基づきIB法とDEM-CFDカップリング法の組み 合わせにより試みている<sup>4)</sup>。

流体の支配方程式は, Anderson & Jacksonによって 導出された局所相平均に基づく連続の式と, 運動量輸 送式である<sup>5)</sup>。

$$\partial \varepsilon / \partial t + \nabla \cdot \left( \varepsilon u_f \right) = 0 \tag{1}$$

 $\partial(\varepsilon u_f)/\partial t + \nabla \cdot (\varepsilon u_f u_f) = -\varepsilon \big| \rho_g \nabla p + \nabla (\varepsilon \tau) + f_p (2) \big|$ 

 $\varepsilon$ は空隙率であり、 $u_{f}$ は局所相平均に基づく、該当セルにおける流体の速度である。 $p, \tau$ はそれぞれ圧力、粘性応力を表す。 $f_{\rho}$ は対象となる流体計算セルに含まれるエマルジョン粒子と流体とのカップリング項である。

各流体計算セルにおけるIB粒子の体積分率 a で重 み付けしたカップリング速度を,以下に定義する。

$$u = (1 - \alpha)u_f + \alpha u_{pib} \tag{3}$$

ここで $u_{pib}$ は、IB粒子内部での速度であり、IB粒子の 並進速度、角速度、半径をそれぞれ $U_{pib}$ 、 $\omega_{pib}$ 、 $r_{pib}$ と すると、次のようになる、 $u_{pib}=U_{pib}+r_{pib}\times\omega_{pibo}$ (3) 式より、IB粒子セル( $\alpha$ =1)においてはIB粒子速度 に、流体セル( $\alpha$ =0)においては、局所相平均に基 づく流体速度に、界面( $0 < \alpha < 1$ )においては、IB 粒子と流体速度をIB粒子の体積分率で重み付けした 速度になることがわかる。IB粒子サイズに対して、 計算セルサイズを十分小さくできれば、本来の流れ場 をよく近似することが期待される。

ここからは,式(3)で表されるカップリング速度を, 具体的にどのようにして求めるかを考える。今,式(3) で定義したカップリング速度uが式(1),(2)とほぼ 同様な以下の式に従うとする。

$$\partial \varepsilon / \partial t + \nabla \cdot (\varepsilon u) = 0 \tag{4}$$

 $\partial(\varepsilon u)/\partial t + \nabla \cdot (\varepsilon u u) = -\varepsilon / \rho_g \nabla p + \nabla (\varepsilon \tau) + f_p + f_{ib}$  (5)

 $f_{ib}$ は、すべて流体として解いた速度場を、カップリング速度場に強制するための体積力項である。今、 IB粒子領域、流体領域の区別無しに、すべての領域 において上記(4),(5) 式を何らかの方法で解くこ とにより,速度を求めたとすると,IB粒子領域内は, 本来の粒子速度とはならない。よってこの段階での速 度を中間速度, *û*としておく。*f<sub>ib</sub>は*,このすべて流体 として解いて求めた中間速度*û*を,(3) 式で表される 本来のカップリング速度場に強制するための項である と考える。ここでは次の形で表す。

$$f_{ib} = \alpha \left( u_{pib} - \hat{u} \right) / \Delta t \tag{6}$$

IB粒子が存在しない計算セル( $\alpha = 0$ )においては(6) は無くなり,式(4),(5)は,式(1),(2)で表さ れる局所相平均した連続の式,運動量保存式に帰着す る。一方で,IB粒子セル( $\alpha = 1$ )においては,IB粒 子速度となる。界面セルにおいては,粒子体積分率で 重み付けした速度となり,つまり(3)のカップリン グ速度を求めていることになる。ここまで,計算で用 いる時間刻み幅について示していなかった。 Kajishimaら<sup>3)</sup>は,粒子-流体間のカップリングを陽 的に扱うことにより計算時間の削減を行っており,本 研究においても計算の時間刻み幅 $\Delta t$ が十分小さいも のとして同様に扱った。

IB粒子は,周囲流体から流体力とトルクを受ける。 これらは,通常粒子表面に働く応力を積分して求める が,IB法では,前述のカップリング速度場に強制す るための体積力が,IB粒子-流体間の相互作用力とし て考えることができ,流体による並進速度,および角 速度は,以下の式から求められる。

$$\frac{d}{dt}\left(m_{p}U_{pib}\right) = -\rho_{g}\int_{V_{p}}f_{ib}dV + G_{p} \tag{7}$$

$$\frac{d}{dt}\left(I_{p}\cdot\omega_{pib}\right) = -\rho_{g}\int_{V_{p}}r\times f_{ib}dV + N_{p} \tag{8}$$

粒子-粒子間, 粒子-壁間の接触に関しては, IB粒子, エマルジョン粒子に関わらず, 線形バネ, ダッシュポ ット, 摩擦スライダーからなるDEMモデル<sup>1)</sup>で取り 扱った。

計算の流れは、以下の通りである。以下の1~8のス テップを繰り返すことにより時間進行が可能となる。

- 1. 各計算セルにおいて, IB粒子の体積分率および エマルジョン粒子に関する空隙率を算出
- 2. すべてを流体として,(4,5)式より中間速度 場求める
- 3. 強制力を, (6) 式で計算

- 4. カップリング速度場となるように速度の修正
- 5. IB粒子に働く力の算出
- 6. エマルジョン粒子に働く流体力の算出
- 7. IB, エマルジョン粒子共に粒子-粒子間, 粒子-壁間に働く接触力を計算
- 8. IB, エマルジョン粒子の速度, 角速度, 位置を 更新

IB法により複雑形状を持つ添加物を取り扱うには, 各セルにおけるIB粒子の体積分率分布から界面を再 構築するなど,特別な処理が必要であると考えられる が,現在の段階では,球形粒子のみを対象としており, 各タイムステップにおけるIB粒子の界面位置は,そ の時刻における重心位置と半径から陽的に算出するこ とが可能であり,このような処理を行ってはいない。

#### 矩形気泡流動層中に添加された粗大粒子の挙動

すでに開発済みの並列DEM-CFDカップリングコ ード<sup>6)</sup>に,IB法部分を加えることにより拡張を行った。 ここでは,直径がそれぞれ1x10-1m,4x10-3mのアル ミ粒子を,IB粒子,エマルジョン粒子とした。作動 流体は空気である。ある矩形流動層にエマルジョン粒 子を初期層高を190mmとしてランダムに配置し,さ らにその上にIB粒子を配置した。その後,最小化流 動速度より十分大きい空塔速度2.6m/sで層下部から一 様に流入させ,気泡流動化状態とした。粒子-粒子間 の摩擦係数,反発係数およびバネ定数は,IB粒子, エマルジョン粒子の違いなく0.9,0.3および800N/mと した。粒子-壁面間の接触に対しても,ここでは同様 の値を用いた。

Fig.2は、流動化開後からのIB粒子とエマルジョン 粒子群の振る舞いを観察したものである。IB粒子の 確認を容易にするため、エマルジョン粒子は10粒子ご とのデータを用い、中抜きで表示した。流動化開始と 共に層がゆるみ、IB粒子が沈降を始めるものの、気 泡の発達に伴う上昇流の発生により、IB粒子も吹き 上げられている様子が確認できる。流動層内での上昇 流の発生に伴い、IB粒子は上昇下降を繰り返し、大 変複雑な流動が見られた。

#### 矩形流動層中に内挿された単一円柱周りの流れ

本研究で開発した手法を用いて、粗大物体(ここで はIB粒子)の運動を強制的に固定することによりと、 例えば伝熱管など層中に挿入された固体物体を表現す ることも可能である。ここでは、単一円管が矩形容器



Fig.2 Large IB particle's motion in bubbling fluidized bed



Fig.3 Effects of a tube on particles' behavior

内に水平に挿入されているとして検討を行った。本手 法では,粗大物体の速度・角速度および位置の更新ス テップにおいて,これらを強制することにより,容易 に固定内挿物の計算に拡張が可能である。また,ここ には示していないが,速度や角速度を任意の値にする ことも容易に可能である。ここでは、円管直径を 1x10<sup>-1</sup>mとし、断面積が0.4x0.4m<sup>2</sup>である矩形容器内の 中央に、底面から0.15mの位置に円管を設置し、球の 場合と同様に流動化させた。Fig.3は、流動化開後か らのエマルジョン粒子の挙動を、円管がある場合と無



Fig.4 Effect of a tube on bubble's behavior

い場合で,時系列で比較したものである。円管が挿入 されていることにより,流れ場の構造が大きく変化す ることがよくわかる。Fig.4は,層内でのある瞬間の 気泡の三次元的な分布を,空隙率の等値面(ε=0.85) により可視化したものである。円管がある場合,明ら かに気泡のサイズが小さくなり,また円管を避けるよ うにして発達している様子を観察することができる。

# まとめと今後の研究の見通し

本研究では、DEM-CFD法とIB法を組み合わせる ことにより、固体粒子を高濃度に含む流れ場に添加さ れた粗大物体の運動を表現できる数値シミュレーショ ンモデルの開発を試みた。また、実際に開発を行った 計算モデルを用いて、矩形流動層内に添加された粗大 粒子の挙動や、円柱を含む流れ場の数値シミュレーシ ョンを行った。

今後は,引き続き実験との比較等を通して,モデル の検証と高精度化を進める。また,自由な形状を持つ 粗大物体を扱えるように拡張を行いたい。

#### 参考文献

- Kunii D., Levenspiel O.: Fluidization Engineering, Second edition, Butterworth-Heinemann (1991).
- 2) 川口寿裕,田中敏嗣,辻裕:離散要素法による流動層の数値シミュレーション(噴流層の場合),日本機械学会論文集B,58(551),2119-2125 (1992).
- 3) Kajishima, T., Takiguchi, S., Hamasaki, H., Miyake, Y.: Turbulence structure of particle-laden flow in a vertical plane channel due to vortex shedding, JSME Int. J. Ser. B, 44(4), 526-535 (2001).
- 4) Takeuchi, S., Wang, S., Rhodes, M.: Discrete element method simulation of three-dimensional conical-base spouted beds, Powder Technology, 184, 141-150 (2008).
- Anderson, T.B., Jackson, R.: Fluid mechanical description of fluidized beds equations of motion, I&EC Fundamentals, 6(4), 527-539 (1967).
- 6) 辻拓也,中村一樹, 籔本恵三,田中敏嗣:DEM-CFD カップリング計算の大規模化,粉体工学会誌,44(3), 173-179 (2007).

#### 学会発表

辻拓也, 藪本恵三,田中敏嗣:気泡流動層中に挿入された物体の数値シミュレーション,第14回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム,78-80 (2008).

# マイクロ流体デバイスを利用した機能性ハイブリッドナノ粒子の合成

Flow reactor syntheses of functional hybrid nanoparticles

# 08112

研究代表者 早稲田大学·教育·総合科学学術院 地球科学教室 教授 小 川 誠 Makoto Ogawa

Monodispersed spherical particles have been claimed to be promising materials' morphology for such applications as liquid crystal display spacer, photonic crystal, liquid chromatography stationary phase etc. depending on the size, composition and structure. Since the monodispersed spherical particles of silica and polystyrene in the size range of several hundreds of nm to microns are commercially available and also their syntheses are possible in the laboratory, their syntheses and applications have been published extensively. If the monodispersed porous spherical particles are available, one can extend the applications by means of host-guest chemistry. However, this type of materials is only available on surfactant templated nanoporous silicas. In this study, we examined the syntheses of nanoporous titania spherical particles. Titania possesses unique properties including high refractive index and UV absorption and photocatalytic abilities, therefore, monodispersed spherical particles may find applications where silica based nanoprorous silica spherical particles do not have an access. In the present study, we applied a microfluidic reaction to obtain well-defined titania based particles from titanium alkoxide and octadecylamine. Reactions occurred within micron sized channel have been known to show characteristic features such that temperature and concentration gradient are negligible, having potential to realize uniform reactions which directly correlate with the homogeneity of products. Nanoporous amorphous titanium dioxides with the surface area of  $620 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  and BJH pore size of 2.2 nm was obtained.

# 研究目的

本研究はマイクロリアクタを使った微粒子合成法を 提案することを目的とするものである。マイクロ流体 を使ったセンシングデバイスは盛んに研究され、また 他の方法とは異なった混合,反応方法ととらえて合成 にも応用可能であり,実際医薬品などの合成に使われ 始め一定の成果がみられている。本研究ではマイクロ リアクタを無機有機ハイブリッドナノ粒子の調製に適 用することを試みた。申請者は様々な無機有機ハイブ リッドの合成を行ってきており,酸化チタンとシリコ ーンとのハイブリッド球状粒子については紫外線吸収 能を持つ化粧品基剤として,工業化にも成功した。よ り粒径分布の揃った材料を調製することで更なる機能 の付与,性能向上が期待できるが,通常のバッチ法に よるプロセスでは限界がある。このような観点から再 現性よく,均質性の高い微粒子を調製する方法として マイクロリアクタを用いた。

# 研究成果の概要

#### 多孔質チタニアおよびシリカ真球状粒子

クロマトグラフィーの固定相をはじめとする分離媒 体や、フォトニック結晶など光学分野への応用を念頭 に単分散球状粒子の合成は盛んに行われており、シリ カやポリスチレンを中心として、その粒子サイズや表 面の設計に関して多くの研究がなされてきた。近年. 球状多孔質シリカ粒子の合成法が確立され、ナノ構造 の設計に伴う吸着特性等の開拓にも興味がもたれてい る。最近、マイクロリアクタを利用することで核形成 と粒子成長の過程を分離し、球状の単分散チタニア-オクタデシルアミン複合粒子を得ることに成功した。 ここでは、マイクロリアクタを利用した球状チタニア -オクタデシルアミン複合粒子合成の概要と粒子径制 御について述べた後、多孔体化のためのオクタデシル アミンの除去と、それに続く焼成の条件を変えること による、様々な構造の単分散球状ナノポーラスチタニ ア粒子の作製について報告する。また、多孔質シリカ 粒子の合成に同手法を適用することで、バッチ合成時 と比較してよりサイズ分布の狭い球状粒子を得た。

マイクロリアクタを利用した単分散粒子の合成を以下に簡単に記す(図1参照)。チタニウムテトライソ プロポキシド(TTIP)のイソプロパノール(IPA) 溶液とIPA水溶液を,流速20mL・min<sup>-1</sup>でY字型の混合 部を有するマイクロリアクタ内に通液し混合した後, オクタデシルアミン(ODA)を含むIPA水溶液へ吐 出し,撹拌・静置することにより,チタニア-ODA複 合粒子を得た。固液分離・乾燥した複合粒子をエタノ ールに分散し,塩酸を添加して1時間撹拌した後に吸 引ろ過により固液分離する過程を2度繰り返すこと で,ODAを除去,多孔体へ転換した。ODA除去後の



試料は空気雰囲気下,150~800℃までの温度で焼成し (2.5℃・min<sup>-1</sup>),結晶化の挙動を調査した。比較として, ODA抽出前の試料についても同様に焼成,評価した。 多孔質シリカ粒子の合成はテトラエトキシシラン (TEOS)のメタノール溶液と、メタノール水溶液を マイクロリアクタ内で混合した後、ヘキサデシルトリ メチルアンモニウム塩化物(C16TAC)を含むアンモ ニア塩基性メタノール水溶液へ吐出し,撹拌・静置す ることにより行った。固液分離,乾燥後,空気雰囲気 下にて550℃(2.5℃・min<sup>-1</sup>)で10時間焼成することで 多孔体へ転換した。

TTIPのIPA溶液とIPA水溶液をマイクロリアクタ 内で混合することにより,透明な溶液を得た(動的光 散乱測定により,この透明溶液は2~3nm程度のチ タニアの核とみられる微粒子を含むことが分かってい る)。この溶液をODAを含むIPA水溶液に添加・混合 することで約30秒後には白濁し始めることから,粒子 の成長が起きていると考えられる。以上のように,本 合成法はマイクロリアクタ内における原料の混合に伴 う核形成のための第一段階と,粒子成長のための第二 段階からなるものである。核形成と粒子成長の過程の 分離が単分散粒子の合成において重要であることは多 くの研究者によって指摘されており,多段階反応の構 築が可能というマイクロリアクタの特性を活かせたと 考えている。

SEM観察の結果,生成物は平均粒子径470nm程度 のサイズ分布の狭い真球状粒子であることが分かった (図2)。粒子径はODAを含む出発溶液中のIPA/水の モル比を変えることにより60~500nm程度の範囲で制 御可能であり,ODAの代わりにステアリン酸を添加 することによって1ミクロン以上のチタニア粒子も得 られることを見出している。チタニア-ODA複合粒子 を熱分析したところ,220℃から300℃付近にかけて ODAの酸化分解によるものと考えられる急激な発熱 を伴う重量減少を確認した。一方,ODA除去後の試 料では同様の発熱ピークは見られず,吸着水および



OH基の脱水縮合によるものと思われる重量減少のみ が観察された。窒素吸脱着測定結果を比較すると、 ODA除去前は非多孔体であるのに対し,除去後は BJH細孔径2.2nm,BET比表面積620m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>の多孔体 であることが分かった。150℃から800℃までの焼成に 伴い,ODA除去後試料のBET比表面積は徐々に減少 し,細孔径分布がブロードになる傾向を示した。 SEMによる観察では平均粒子径が縮小していく様子 が観察され,X線回折分析からは、300℃付近からア ナターゼが、600℃付近からルチルが生成することが 示された。一方,ODA除去前試料では、250℃以外の 焼成温度では試料は非多孔体となることを確認した。 この原因として、250℃より低温ではODAが残存し、 また、250℃より高温ではODAの分解に伴う急激な発 熱によって粒子が緻密化したと考えている。

シリカ-C16TA<sup>+</sup>複合粒子に関しては200~400nmの 範囲においてサイズの揃った粒子が得られた。多孔体 へ転換後のBET比表面積(500~1000m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)および BJH細孔径(1.9~2.0nm)はバッチ合成により得られ たものと同程度である一方,サイズ分布についてはバ ッチ合成により得られたものと比較してさらに狭いこ とをSEM観察により確認した。TEOS濃度を変えるこ とで単分散性を保持したまま粒子径を制御することが 可能であり,マイクロリアクタを利用した二段階合成 の汎用性を示す一例と考えている。

# チタニアを主成分とした多孔質真球状粒子への異種元 素の共沈

表面の改質や単成分と異なる特性の発現が期待でき るため、複合酸化物のような複雑組成の単分散粒子の 合成は注目されており、より少ない工程、よりマイル ドな環境での合成方法の確立は有意義である。チタニ ア系の複合酸化物に関して言えば、ゾルゲル法により シリカ骨格に少量のチタンが導入された単分散多孔質 粒子合成の例があり、チタン含有シリカは二酸化炭素 の還元触媒としての機能が報告されている。あらかじ め加水分解したシリカ源溶液にタイミングよく反応性 の高いチタニア源を加えて作る点は、再現性や簡便性 の点で改善すべき点ともいえる。一方、チタニアリッ チな複合酸化物の単分散多孔質粒子の合成は、そもそ も多孔質チタニアの単分散粒子を作ること自体が難し いことも一因となって進んでおらず、これが実現でき ると集積体に用いればフォトニック結晶分野、単独で 用いても光触媒や吸着剤としての新規機能開発などに

つながる可能性がある。ここでは、先に述べた単分散 多孔質チタニア粒子のマイクロリアクタ合成をさらに 広げて、チタニアとシリカからなる複合酸化物型の多 孔質真球状粒子の合成について述べる。また、チタニ ア粒子合成時にシランカップリング剤を添加すること により、表面特性の異なる多孔質チタニア粒子の合成 についても検討した。

マイクロリアクタを利用した複合酸化物粒子の合成 は次のような手順で行った。TTIPと他のアルコキシ ド (チタニアシリカ:TEOS,シランカップリング剤 との共沈:アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES), メルカプトプロピルトリメトキシシラン (MPTMS), フェニルトリエトキシシラン (PTES), オクタデシルトリメトキシシラン (ODTMS))の IPA溶液とIPA水溶液を, 流速20 mL·min-1でY字型 の混合部を有するマイクロリアクタ内に通液し混合し た後、オクタデシルアミン(ODA)を含むIPA水溶 液へ吐出し, 撹拌・静置することにより, ODAを含む チタニアを主成分とした複合粒子を得た。多孔体への 転換は前述のチタニア-ODAと同様の操作により行っ た。チタニアシリカ粒子に関しては、ODA除去後に 焼成することにより、結晶転移挙動とナノ構造の変化 についても評価した。

出発溶液中のTEOS濃度を変えることにより組成の 異なるチタニアシリカ粒子を合成した。SiO<sub>2</sub>/TiO<sup>2</sup>重 量比は0.11~0.87の範囲のものが得られており,値が 大きくなるにつれて粒子径は増大する傾向が見られ た。白濁に要する時間が徐々に長くなることからも妥 当な結果といえる。SEM観察により生成物はいずれ もサイズの揃った真球状粒子であることを確認した (粒子径は現在の所150~300nmの範囲で制御可能)。 蛍光X線分析により得られた粉末全体の平均値として の組成と、透過型電子顕微鏡を利用した元素分析によ り得られた個々の粒子の組成は一致しており,粒子単 位で組成が均一であることが示された。加えて,Ti, Si,Oの元素マッピングからは全ての元素が試料全体 に均一に分布しており。マイクロリアクタの特長の一 つ、効率的な混合が活用された例である。

ODAの除去に伴いチタニアシリカ粒子も多孔体化 することが可能であり,SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>重量比の増大に伴 い細孔径は減少する傾向が見られ,BJH法,t法を用 いて算出した細孔径は2.2nmから0.7nm程度までのも のが得られた。図3に窒素吸着等温線の例を示す。シ リカを含まない多孔質チタニア粒子の場合,500℃で



焼成することによりBET比表面積が600m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>程度か ら60m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>程度まで大幅に減少するが、チタニアシリ カ粒子においては400m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>程度から150m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>程度と その減少の割合は小さい。これにはアナターゼ転移の 温度が関係しており、チタニア骨格内にシリカが存在 することによって焼成による原子の再配列を伴うアナ ターゼ結晶子の生成が抑制され、緻密化しにくくなっ た結果として比表面積が保持されたものと考えられ る。実際、ODAを除去したチタニアシリカ粒子につ いて、DTA曲線に対応するTGで重量減少がみられな い発熱ピーク(アナターゼ転移に帰属可能)が、シリ カ含有量が多いときにより高温側に現れた(図4)。 X線回折分析からSiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>比の大きいときアナター ゼ結晶子サイズが小さくなることを確認した。

チタニアシリカ粒子の光触媒活性を、メチレンブル ーの分解で評価した。800℃で焼成することによりア ナターゼ化した試料を用いた。その結果、SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 重量比が大きくなるほどメチレンブルーの分解量が減 少することが分かり、特にSiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>重量比が0.87の ときには、ほぼ分解されなかった。X線回折分析の精 密測定からはSiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>重量比にかかわらずアナター ゼ(101) 面のシフトは見られず、結晶子中にSiが固 溶しているとは考えにくい。つまり、チタニア骨格中 に分散したSiは焼成に伴うアナターゼの形成と同時に 結晶子表面に移動し、シリカ被覆を形成している可能



性がある。SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>重量比が大きいほど結晶子サイズは小さく、より完全なシリカ被覆が形成したためにメチレンブルーの分解が抑制されたと考えている。

チタニア-ODA複合粒子の合成時にシランカップリ ング剤(アミノプロピル,メルカプトプロピル,オク タデシル,フェニル)をチタンに対してモル比で1/50 添加することにより,チタニア-ODAとシランカップ リング剤の共沈粒子を得た。チタニア-ODAの場合と 同様の操作によりODAを除去し,多孔体へ転換した 後,窒素,水蒸気およびベンゼンの吸脱着測定を行っ たところ,共沈していない多孔質チタニアと比較して 共沈粒子はBET比表面積が小さくなっているにも関 わらず,水蒸気およびベンゼンの吸着量が増大してお り,表面の改質が示唆された。

#### 発表論文

- K. Shiba and M. Ogawa "Microfluidic syntheses of well-defined sub-micron nanoporous titania spherical particles", *Chem. Commun.*, 6851-6853 (2009).
- K. Shiba, K. Kambara and M. Ogawa "Size Controlled Syntheses of Nanoporous Silica Spherical Particles through Microfluidic Approach.", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 8180-8183 (2010).

#### 招待講演

 Workshop on Porous Crystals from basic to potential applications Supported by Sweden-China Research Link (VR) and EXSELENT project (VR & VINNOVA) 2009/09/07 Stockholm University, Sweden.

OOgawa, M.

"Preparation of Micron and Submicron Sized Particles for Host-Guest Chemistry".  Recent Progress in Environmental Health Sciences and Risk Assessment - including Nanomaterial Safety 2010/10/27-29 Korea.

OMakoto Ogawa

"Molecularly designed hybrid materials based on nanoporous and layered materials".

# 学会発表

# 【2008年】

• The IUMRS International Conference in Asia 2008 2008/12/09-13 Nagoya Congress Center, Japan.

(ポスター)○K. Shiba, M. Ogawa "Microfluidic Synthesis of Titania Based Spherical Particles".

 A3 Foresight Program: International Workshop on Synthesis and Application of Mesoporous Materials 2008/12/15-16 Waseda University, Japan.

 $(ポスター) \bigcirc K.$ Shiba, M. Ogawa

"Microfluidic Synthesis of Titania Based Spherical Particles".

【2009年】

 The 3rd Global COE International Symposium on 'Practical Chemical Wisdom' 2009/01/13-14 Waseda University, Japan.

 $(ポスター) \bigcirc K$ . Shiba, M. Ogawa

"Microfluidic Synthesis of Titania Based Spherical Particles".

・日本化学会第89春季年会 2009/03/27-30 日本大学理 工学部船橋キャンパス

(口頭)○柴弘太,小川誠"真球状酸化チタン-オクタ デシルアミンハイブリッドの粒子径制御"

・International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2009/08/03-07 Waseda University, Japan. (ポスター)○Shiba K., Ogawa M.

"Size controlled synthesis of nanoporous anatase submicron and micron spheres by using microreactor".

# 【2010年】

 The 4th Global COE International Symposium on 'Practical Chemical Wisdom' 2010/01/13-14 Waseda University, Japan.

 $(ポスター) \bigcirc {\rm K.}$ Shiba, K. Kambara, M. Ogawa

"Microfluidic Syntheses of Uniform-Sized Nanoporous Silica Spherical Particles".

 11th International Conference on Microreaction Technology 2010/03/08-09 Kyoto Research Park, Japan.

(口頭)○K. Shiba, M. Ogawa

"Microfluidic Syntheses of Well-Defined Submicron Size Titania-Based Spherical Particles by the Hydrolysis and Condensation of Titanium Alkoxide in the Presence of Alkylamine".

・ケイ素酸素系化合物を用いた無機材料化学シンポジウム 2010/03/11 早稲田大学

(ポスター)〇柴弘太,神原久美子,小川誠

"マイクロリアクタを利用したナノポーラスシリカ真 球状粒子の合成"

 NRF A3 Foresight Program Seminar Green Approach with Nanoporous Materials-2010 2010/08/01-03 Inha University, Korea.

(口頭・ポスター)〇K. Shiba, M. Ogawa

"Preparation of monodispersed silica-titania hybrid spherical particles through microfluidic approach".

 JSPS A3 Foresight Seminar Present Status and Future Prospects of Mesoporous Materials 2010/09/03 Waseda University, Japan.

(ポスター)○Kota Shiba, Soh Sato, Takayuki Matsushita and Makoto Ogawa

"Microfluidic syntheses of well-defined titania-silica hybrid spherical particles".

• 2010 The 2nd NIMS(MANA)-Waseda Interventional Symposium 2010/12/01 NIMS, Japan.

(ポスター)○Kota Shiba, Soh Sato, Takayuki Matsushita and Makoto Ogawa

"Syntheses of nanoporous titania spherical particles from titania-octadecylamine hybrid spherical particles".

・第24回ゼオライト研究発表会 2010/12/02-03 タワー ホール船堀

(口頭)〇柴弘太,佐藤壮,小川誠

"サイズの揃ったナノポーラスチタニア粒子の合成"

【2011年】

・第49回セラミックス基礎科学討論会 2011/01/11-12 岡山コンベンションセンター

(口頭)〇柴弘太,佐藤壮,松下貴之,小川誠

"フローリアクタを利用した単分散チタニア-オクタデ シルアミンハイブリッド真球状粒子の合成と多孔体 化"

 The 5th Global COE International Symposium on 'Practical Chemical Wisdom' 2011/1/13-14 Waseda University, Japan.

 $(ポスター) \bigcirc K.$ Shiba, K. Onaka, M. Ogawa

"Syntheses of titania-octadecylamine hybrid spherical particles up to tens of nanometers in size".

 NIMS International Symposium on Photocatalysis and Environmental Remediation Materials 2011 2011/01/17-19 NIMS.

(ポスター)Kota Shiba, OSoh Sato, Takayuki Matsushita and Makoto Ogawa

"Syntheses of nanoporous titania spherical particles

from titania-octadecylamine hybrid spherical particles".

 ・日本化学会 第91春季年回 2011/03/26-29 神奈川大 学横浜キャンパス (口頭)○柴弘太,小川誠 "サイズの揃った多孔質チタニア-シリカ複合球状粒子 の合成と評価" ナノ転写法による機能性酸化物棒状ナノ粒子の配列制御 Alignment of Functional Oxide Rod-nanoparticles via Nano-transfer Methods

# 08114

研究代表者 大阪大学 産業科学研究所 准教授 柳 田 剛 Takeshi Yanagida

Metal oxides have recently renewed the interests due to the resistive memory switching phenomena based on the electrically stimulated change of the resistance of a metal-insulator-metal (MIM) memory cell, frequently called resistive switching RAM (ReRAM). The ReRAM devices are expected to be future nonvolatile memory devices used as alternatives to the current flash memory technology. The nonvolatile memory characteristics have been intensively investigated using the thin film forms, and excellent memory characteristics have been demonstrated. However, to achieve high-density memory and improve the performance of the devices, it is crucial to reduce the size of the cells beyond the limitation of current lithographic length scales. In addition, details of resistive memory switching mechanisms, including the switching types (bipolar and/or unipolar), have not been well understood. Thus the scaling down of the cell structures is strongly desired not only for understanding the underlying memory mechanisms within a confined nanoscale but also for improving the device characteristics of ReRAM. The bottom-up approach using self-assembled nanowires is a promising solution for scaling down the size of memory devices. Thus, single crystalline oxide nanowires formed via a self-assembling fashion would be a candidate for overcoming the above issues. However difficulties in both fabricating nanowires composed of metal oxides and evaluating electrically the insulative oxide nanowires have impeded investigation of the resistive memory switching events in oxide nanowires. Here we have demonstrated nonvolatile bipolar resistive memory switching in heterostructured oxide nanowires. The self-assembled oxide nanowires are expected to open up opportunities to explore not only the detailed nanoscale mechanisms in resistive memory switching but also next-generation nanoscale nonvolatile memory devices with the potential for high-density device integration and improved memory characteristics.

# 研究目的

微細加工サイズ限界を遥かに凌駕したナノ粒子材料 が現在注目されているが,ナノ粒子を汎用性(シリコ ン等)基板上で任意に配列制御することが困難である ことからその適用範囲が大きく制限されている。そこ で、本提案研究ではこの問題点を解決する為に、ナノ 転写法を用いて機能性酸化物棒状ナノ粒子を基板上に 配列制御する技術を開発し、その機能性を実証する。 近年の電子デバイス・モバイルデバイス情報通信量の 増大化・高性能化に伴い、不揮発性メモリ素子の大容 量化が大きな技術課題となっている。不揮発性メモリ 素子の開発競争は企業間で激烈な様相を呈しており, Tbit級の不揮発性メモリ素子の開発が急ピッチで行わ れている。例えば、強誘電性を利用したFeRAM、ト ンネル磁気抵抗を利用したMRAM、結晶相変化を利 用したPRAM等が代表的な素子群として挙げられる が、近年になって遷移金属酸化物を用いたResistive RAM (RRAM) がその素子構造の単純性, 高速スイ ッチング(10ns以下)特性等からTbit級の有望な不揮 発性メモリ素子として非常に注目を浴びつつある。一 方, その電界誘起抵抗スイッチング現象のメカニズム は未解明な部分が多く、且つ微細加工技術の限界が視 野に入ってきた現在、①制限ナノ空間における電界誘 起抵抗スイッチング現象の検証, ②微細加工限界を遥 かに凌駕した微細ナノ領域における遷移金属酸化物ナ ノ構造体を用いた不揮発性メモリ素子に関する技術開 発が超Tbit級高集積化不揮発性メモリデバイスへ向け て求められている。自己集合的に作製される酸化物一 次元ナノワイヤ構造はその有望な候補であるが、電界 誘起抵抗スイッチング現象を示す代表的な金属酸化物 材料群を一次元ナノワイヤ構造化することはその結晶 成長メカニズムの材料制限により困難であった。本研 究では、①テンプレートとなる単結晶酸化物ナノワイ ヤ構造体の作製をその結晶成長メカニズムの解明と共 に達成し、②in-situナノワイヤテンプレート法を用い て, 従来困難であったwell-definedなヘテロ界面を有 する遷移金属酸化物ヘテロナノワイヤ構造体を創製す ることにより上記問題を打破し、更に③ナノ転写法を 用いてヘテロナノワイヤ構造体をナノデバイスへと展 開した結果について報告する。

#### 2. 研究成果の概要

#### 2.1 実験概要

金触媒を介したvapor-liquid-solid (VLS) 法により 酸化物ナノワイヤ構造体を作製した。作製に用いた装 置はレーザMBE法である。単結晶基板上に所望の金 触媒量を堆積し,その後熱処理を加えることにより種 となる金属触媒粒子を基板上に作製する。次いで,所 望の金属原子を供給し加熱された基板上でVLS成長を 実現する。酸化物VLS結晶成長時における制御因子(基 板温度,雰囲気圧力,金属触媒サイズ,原料供給フラ ックス等)を系統的に変化させることによりその本質 的なメカニズムを解明することを試みた。次いで,作 製された酸化物ナノワイヤ上にヘテロ構造をin-situで 形成する手法を構築した。本手法は大気暴露に伴うヘ テロ界面の劣化を抑制する。更に,作製されたナノワ イヤ構造体の微細構造,組成,結晶性,電気輸送特性 をXRD, FESEM, HRTEM-EDS,マイクロ波電気 伝導測定法により評価した。更に,ナノ転写法を用い て,液相分散された酸化物ナノワイヤ構造体をシリコ ン基板上に展開し,ナノ電極架橋する手法を開発し, 単一のナノワイヤ構造体の電気輸送特性及びメモリ特 性を評価するシステムを構築した。

#### 2.2 結果と考察

# 2.2.1 機能性酸化物材料のヘテロナノワイヤ構造体の作製

テンプレートとなる高品質な単結晶酸化物ナノワイ ヤ構造体を創製し、ヘテロナノワイヤ構造化するメカ ニズムとその構造制御について検討した結果について 報告する。ここでは、金属触媒を介した気-液-固相 反応法(VLS)を用いて酸化物ナノワイヤ構造体を作 製するメカニズムに関して議論を進める。VLS法は 1964年にAu-Si系で1次元結晶成長するメカニズムと して提唱されたものである。本メカニズムは物質三相 に跨る複雑な物質移動を基本とした動的な非平衡プロ セスであるために、最も古典的な系であるAu-Si系に おいてもその詳細なメカニズムは現在でも議論の対象 となっている。酸化物材料のVLSプロセスにおいて、 ①基板上で液状化した金属触媒に選択的に所望の金属 原子アドアトムが取り込まれ、②金属触媒中で過飽和 状態が実現され、③固液界面における選択的な析出現 象が生じ酸素を取り込むことによって単結晶酸化物ナ ノワイヤ構造体が実現する。これらの検討では、モデ ル酸化物材料として酸化物薄膜成長基板として汎用材 料(多種の遷移金属酸化物との優れた格子整合性)で ある岩塩構造を有する酸化マグネシウム (MgO) を 取り上げている。高品質な単結晶酸化物ナノワイヤ構 造体をVLSメカニズムにより作製するためには、各種 制御因子を考慮し所望のナノ構造を制御することが必 要不可欠である。例えば、VLS結晶成長プロセスにお いて液状化した金属触媒が常に存在し続ける必要があ るが、その状態を実現する為には雰囲気の温度・圧力 を精密に制御し、金属触媒拡散を防ぐ必要がある。ま た、金属原子アドアトムを選択的に液状化した金属触 媒中へ注入するためには, 基板表面拡散現象やナノワ

イヤ側面での酸化現象を制御することが不可欠であ り、この制御機構により最終的に形成されるナノワイ ヤ形態は大きく異なる。このように多種の制御因子と 形成メカニズムとの相関性を理解することにより高品 質な単結晶酸化物ナノワイヤ構造体の作製が初めて可 能となる。一般的に酸化物ヘテロ構造では、そのヘテ ロ界面状態が物性に決定的な役割を果たすことが明ら かになりつつある。そこで、上記ヘテロナノワイヤ構 造化プロセスを新たに開発したin-situ法を用いて行 い、大気暴露に伴う酸化物表面の劣化を避けることに より高品質なヘテロ界面を得ることを試みた。この手 法により従来法では達成が困難なwell-definedなヘテ ロ界面を有する酸化物へテロナノワイヤ構造体を実現 することが可能となる。我々は本手法を用いることに より、NiO, TiO,等の従来VLSメカニズムを用いて作 製が困難な遷移金属酸化物群のヘテロナノワイヤ構造 化に成功した。図1には実際に作製されたMgO/NiO ヘテロナノワイヤ構造体のFESEM・HRTEM像を示 す。図から明らかなように、非常に良質なコアシェル 構造がそのwell-definedなヘテロ界面と共に実現され ている。大気暴露を伴わないin-situ法における系統的 な検討の結果、高品質な酸化物へテロナノワイヤ構造 体を達成するための重要な因子として, ①ヘテロ界面 における原子混合。②三次元的なコアシェル材料間の 格子整合性、③シェル堆積時における表面拡散・核生 成等を適切に制御することが必要であることが明らか となった。加えて本プロセスにおいて重要となるのが



図1

高品質な単結晶酸化物ナノワイヤテンプレートであ り,高品質なテンプレートと精密なヘテロ構造化雰囲 気制御により初めて高品質な酸化物ヘテロナノワイヤ 構造体の作製が実現される。

# 2.2.2 ナノ転写法による単一酸化物ヘテロナノワイ ヤ構造体の電気輸送特性評価とメモリ効果発 現の検証

単一ナノワイヤ構造体の特性を評価することはその 制限ナノ空間における特性解明及びナノデバイス化へ の展開において重要な課題である。図2にはナノ転写 法を介して酸化物へテロナノワイヤをナノ電極架橋さ せたデバイス構造を示す。架橋されたナノワイヤは MgO/NiOコアシェルへテロナノワイヤである。作製 されたデバイス構造を用いて、制限ナノ空間における 酸化物ナノワイヤ構造体の電気輸送特性を評価した。 測定された電流-電圧特性を図3に示す。測定は室温






大気圧下で行った。測定された電流 - 電圧特性から、 単一の酸化物ナノワイヤ構造体において不揮発性メモ リ効果が発現していることが初めて確認された。On 状態からOff状態若しくはOff状態からOn状態への抵 抗変化が観察され、その抵抗変化が極性に依存した Bipolar駆動であることが分かる。本抵抗変化現象は ヘテロナノワイヤ構造体にのみ観察され、コアナノワ イヤのみを架橋した場合は全く観察されなかった。即 ち、観察された抵抗変化現象はシェル層部位で発現し ている。加えて、Off状態からOn状態への遷移プロセ スにおける電流量を制限した場合に、On状態の電気 抵抗値が系統的に変化することを見出した。この現象 はナノワイヤ構造体中に導電性フィラメントが存在 し、その電極との接合により抵抗変化現象が発現して いることを示唆するものである。更に、応用的には制 限電流を制御することによりメモリ素子の多値化が可 能であることを同時に示唆するものである。次いで, 本素子を用いて不揮発性メモリ効果の物理起源に迫る ことを試みた。そのアプローチとして、1)雰囲気環 境制御によるキャリア輸送現象の差異を検出し、2)

> G S Cobalt oxide nanowire 500nm

多端子測定による空間的にどの部位で抵抗変化が生じ ているのかについての直接的な証拠を提示し、3) 横型電界効果型トランジスタ構造によりキャリアがn型 若しくはp型であることを判別することを試みた。結 果を図4、図5、図6に示した。従来では強還元とし て説明されてきたp-型酸化物半導体のキャリア特性





а

а

Cobalt oxide nanowire

図6

I-V sweep

in A-C

-5

0

OFF state B

10

A

5

Voltage (V)

C

20

15

10-12

10-13.

-10

が,その理論では説明できないことが初めて明らかに なってきた。我々が抽出した物理モデルは以下のもの である。まず第一に電界効果により固体酸化物中にお いて酸素イオンがマイグレーションを起こし,非化学 量論比組成のp型酸化物中においてカチオン欠損部位 を生み出すことによって上記不揮発性メモリ効果が生 じている可能性が極めて高くなった。これらの知見は 今後デバイスを設計するうえで極めて重要な知見とな る。

#### 2.3 まとめ

本報では,微細加工限界を凌駕したナノ領域で自己 集合的に作製される酸化物ヘテロナノワイヤ構造体を 創製し,デバイス構造化する手法について報告した。 従来技術では達成が困難であった多様な遷移金属酸化 物を一次元ナノ構造化する新たな手法を提案し,その 有用性を実証した。重要となる基幹技術として,①金 属触媒を介した酸化物一次元結晶成長のメカニズム解 明とその構造制御,②in-situ法によるヘテロナノワイ ヤ構造化プロセス,③ナノ転写法により単一の酸化物 ナノワイヤ構造体をデバイス構造化する手法を取り上 げ,得られた知見をそのメカニズムと共に議論した。

#### 謝 辞

本研究を進める上で,大阪大学産業科学研究所 川合知 二教授,谷口正輝准教授,金井真樹博士,長島一樹特任助 教,岡敬祐氏,大阪大学工学研究科 関修平教授に多大な ご協力を頂いた。ここに謝意を表する。

#### 参考文献

- Nagashima, K., T.Yanagida, H.Tanaka and T.Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 233103 (2007).
- Nagashima, K., T.Yanagida, H.Tanaka and T.Kawai, J. Appl. Phys., 101, 124304 (2007).
- Marcu, A., T.Yanagida, K.Nagashima, H.Tanaka and T.Kawai, J. Appl. Phys., 102, 016102 (2007).
- 4) Yanagida, T., K.Nagashima, H.Tanaka and T.Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 061502 (2007).
- 5) Nagashima, K., T.Yanagida, H.Tanaka, S.Seki, A.Saeki,

S.Tagawa, and T.Kawai, J. Am. Chem. Soc., 130, 5378-5382 (2008).

- 6) Marcu, A., T.Yanagida, K.Nagashima, K.Oka, H.Tanaka and T.Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 173119 (2008).
- Yanagida, T., K.Nagashima, H.Tanaka and T.Kawai, J. Appl. Phys., 104, 016101 (2008).
- 8) Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka, H.Tanaka and T.Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 153103 (2008).
- 9) Yanagida, T., A.Marcu, H.Matsui, K.Nagashima, K.Oka, K.Yokota, M.Taniguchi and T.Kawai, J. Phys. Chem. C, 112, 18923-18926 (2008).
- Oka, K., T.Yanagida, K.Nagashima, H.Tanaka and T.Kawai, J. Am. Chem. Soc., 131, 3434-3435 (2009).
- Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka and T.Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, 94, 242902 (2009).
- 12) Klamchuen, A., T.Yanagida, K.Nagashima, S.Seki, K.Oka, M.Taniguchi and T.Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 053105 (2009).
- 13) Oka, K., T.Yanagida, K.Nagashima, H.Tanaka, S.Seki, Y.Honsho, M.Ishimaru, A.Hirata and T.Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 133110 (2009).
- Nagashima, K., T.Yanagida, A.Klamchuen, M.Kanai, K.Oka, S.Seki and T.Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, 96, 073110 (2010).
- Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka, M.Taniguchi, T.Kawai, J.S.Kim and B.H.Park, *Nano Lett.*, 10, 1359– 1363 (2010).
- 16) Oka, K., T.Yanagida, K.Nagashima, T.Kawai, J.S.Kim, and B.H.Park, J. Am. Chem. Soc., 132, 6634-6635 (2010).
- 17) Suzuki, M., Y.Hidaka, T.Yanagida, M.Kanai, T.Kawai and S.Kai, *Phys. Rev. E*, 82, 011605 (2010).
- 18) Klamchuen, A., T.Yanagida, M.Kanai, K.Nagashima, K.Oka, T.Kawai, M.Suzuki, Y.Hidaka and S.Kai, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 073114 (2010).
- 19) Klamchuen, A., T.Yanagida, M.Kanai, K.Nagashima, K.Oka, T.Kawai, M.Suzuki, Y.Hidaka and S.Kai, J. Cryst. Growth, 312, 3251-3256 (2010).
- 20) Klamchuen, A., T.Yanagida, K.Nagashima, M.Kanai, K.Oka, S.Seki, T.Kawai, M.Suzuki, Y.Hidaka and S.Kai, *Appl. Phys. Lett.*, 98, 053107 (2011).
- Nagashima, K., T.Yanagida, M.Kanai, A.Klamchuen, K.Oka, T.Kawai, J.S.Kim and B.H.Park, *Nano Lett.*, (2011) in press.

# バイオナノファイバーを鋳型とした金属ナノ粒子の創製

Synthesis of Metal Nanoparticles Templated by Bio-nanofibers

# 08115

研究代表者 鳥取大学大学院工学研究科 講師 伊 福 伸 介 Shinsuke Ifuku

We have prepared silver nanoparticles on the surface of bacterial cellulose (BC) nanofibers. The synthesis of silver nanoparticles incorporates 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyradical (TEMPO)-mediated oxidation to introduce carboxylate groups on the surface of BC nanofibers. An ion exchange of the sodium to the silver salt was performed in AgNO3 solution, followed by thermal reduction. By using oxidized BC nanofibers as a reaction template, we have prepared stable silver nanoparticles with a narrow size distribution and high density through strong ion interactions between host carboxylate groups and guest silver cations, which have been investigated by scanning electron microscopy, UV-visible spectroscopy, and a small-angle X-ray scattering method.

# 研究目的

金属ナノ粒子は自由電子がナノレベルの領域に閉じ 込められ、自由度が極端に制限されるため、運動エネ ルギーが増加する。よって、特有の電子、磁気、光学 特性を発現する。これを量子サイズ効果と呼ぶ。また、 莫大な比表面積を有しており、ナノ配線や触媒, 色材, センサー, 生体材料など, 金属ナノ粒子の特性を活か した材料開発が精力的に進められている<sup>1-5)</sup>。一般に、 金属ナノ粒子は表面エネルギーが大きいため、粒子間 で凝集し易く、溶媒中で安定に分散させることが困難 である。分散性を向上させる一般的な手法として、界 面活性剤の添加や金属ナノ粒子の表面改質が用いられ る<sup>6-8)</sup>。その他の凝集を抑制する有効な手段として有 機系基材の表面に固定化する方法が挙げられる。固体 表面に安定に固定化された金属ナノ粒子は強度が付与 され、光学材料や触媒としてのハンドリング性能が向 上する。しかし、固定化のプロセスにおいて、金属の 核生成とその成長のバランスの制御が困難である。よ

って、金属ナノ粒子の粒径や分布の制御には詳細な検 討が要求される<sup>9)</sup>。近年、ポリイミドなどの高性能プ ラスチックに粒径の制御された金属ナノ粒子を内包さ せる報告がされている<sup>10-12)</sup>。しかし、これらのナノ粒 子はプラスチックの内部に埋め込まれているため、量 子サイズ効果を十分に発揮するのは困難である。以上 のことから、金属ナノ粒子を固体表面に固定化する新 規な方法を開発することは重要な課題である。

バクテリアセルロース (BC)は酢酸菌の一種である Acetbacter xylinumによって産出され、「ナタデココ」 という名で食されている<sup>13-14)</sup>。BCは4×4nmのサイ ズのセルロースミクロフィブリルが束になり、幅 50nm、高さ10nmのリボン状のナノファイバーで構成 されている。セルロースミクロフィブリルはセルロー ス分子の伸びきり鎖微結晶であるため物性に優れ、ヤ ング率は138GPa<sup>15)</sup>、引っ張り強度は2GPa<sup>16)</sup>、線熱膨 張係数は0.1×10<sup>-6</sup>1/Kである<sup>17)</sup>。よってBCナノファイ バーについても物性が極めて優れている。もし、莫大 な表面積を有し、高強度で低熱膨張なBCナノファイ バーが鋳型として利用可能であるならば,金属ナノ粒 子を安定に固定化するための有機基材として有望視さ れる。これらの特徴は活性や耐久性,耐熱性を向上さ せるため,電気や化学,触媒,生体医療材料を指向す る際に重要である。また,BCはシート状であるため, ナノサイズの金属粒子を容易に取り扱うことができ る。

セルロースを金属ナノ粒子の鋳型として利用する報 告はいくつかある。たとえば金属イオンとセルロース 分子の双極子モーメントの相互作用,あるいはセルロ ース繊維内のナノサイズの隙間を利用する方法であ る<sup>5,18,19)</sup>。しかしながら、これらの方法は金属イオン を吸着するにはあまりに弱いため、金属ナノ粒子の収 率は低く、また、分布がまばらになってしまう。よっ て金属ナノ粒子を高収率かつ高密度に配列するために は金属イオンとセルロース繊維の相互作用を高める必 要がある。

セルロースは無水グルコース単位あたりに3つの反 応性基を有する直鎖状の骨格を有しているため、高機 能性材料をデザインするための潜在性を有している。 近年, 2,2,6,6-tetramethylpyperidine-1-oxy radical (TEMPO)はセルロースにカルボキシ基を導入する触 媒として注目されている<sup>21, 22)</sup>。セルロースのC6位の一 級水酸基がTEMPO触媒酸化によりポリウロン酸に変 換することができる。BCにTEMPO触媒酸化を適用 することにより次の利点が挙げられる。(1)酸化反応 は温和な水系条件で行われる。(2)BCナノファイバ ーの結晶サイズや結晶性は保持される<sup>23)</sup>。(3)カルボ キシ基はBCナノファイバーの表面においてのみ導入 される。ナノファイバーの表面全体に導入されたカル ボキシ基に対してイオン交換により金属イオンを定量 的に導入することができる<sup>24,25)</sup>。イオン交換の後,還 元反応によってナノファイバー表面の金属塩を金属ナ ノ粒子の変換することができる。そこで我々はBCを 金属ナノ粒子を固定化する鋳型とみなし、TEMPO触 媒酸化したBCの表面に銀ナノ粒子を担持させる方法 を見出したので報告する。

# 研究成果の概要

### 1. 実験方法

1.1 実験試料

5%のココナツミルクと8%のスクロースを含む溶

液を酢酸でpH 3に調整しバクテリア (Acetobacter Xylinum F-88)を10日間培養した。培養により得られ るナタデココにはBC繊維が1%含まれている。10× 10×1 cmにカットしたBCを2%NaOH中2時間煮沸 して内部のバクテリアを除いた。流水で2日間よく洗 浄した後,厚みが1mmになるよう,室温下,プレス 機で圧搾した。次いでこれをアセトンに浸して水を除 去した後,80度で4分間,2MPaの圧力でホットプ レスし,乾燥したBCシートを得た。

#### 1.2 バクテリアセルロースのTEMPO触媒酸化[22]

TEMPO (1.25mg) と NaBr (12.5mg) を 水 (37.5mL) に溶かし, 乾燥したBCシート (530mg, 10×10cm)を 浸した。次いで, 11% 次亜塩素酸ナトリウム(5.0mmol/ g cellulose)を添加し, 酸化反応を開始した。反応中 は溶液のpHを10.5になるよう, 0.5M NaOHを添加し 調整した。12時間後, 0.5mLのエタノールを添加して 酸化反応を停止した。酸化したBC (Cell-Na<sup>+</sup>)を蒸留 水およびエタノールで十分に洗浄した。そのサンプル を65度で一晩乾燥した。

# 1.3 セルロースナノファイバー上への銀ナノ粒子の 担持

酸化したBCの金属カチオンをNa<sup>+</sup>からAg<sup>+</sup>に置換す るためにAgNO<sub>3</sub> (1.0 mol/COONa)を溶解した30mL の水にCell-Na<sup>+</sup>を浸して斜光下,室温にて一晩浸透し た後,蒸留水でよく洗浄した。次いで大気雰囲気下, 100度で1時間加熱して還元した。

#### 1.4 測定方法

TEMPO触媒酸化したBCのカルボキシ量は電気伝 導度滴定により定量した<sup>26)</sup>。UV-Vis吸収スペクトル はJASCO V-550分光光度計を用い散乱反射法により 評価した。一連のBC試料のIRスペクトルはFT-IR分 光計(Spectrum One, Perkin-Elmer Japan)にATRア タッチメントを付属した装置を用いて得た。スキャン 回数は16回,分解能は4cm<sup>-1</sup>である。SEM観察のため, BCシートにイオンスパッターでプラチナを蒸着し, 電解放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM, JSM-6700F, JEOL Ltd.)で観察した。小角X線散乱法にはリガク製 Ultima IVを用いた。銀ナノ粒子の粒径と分布はソフ トウェア(NANO-Solver)を用いて見積もった<sup>27)</sup>。

# 2. 結果と考察

BCを鋳型とした銀ナノ粒子の合成方法をスキーム 1に示す。シート状に成形したBCをTEMPO/NaBr/ NaClOの水溶液において反応を行った。セルロースの C6位の一級水酸基はTEMPO触媒酸化によって位置選 択的に酸化される。セルロース1gあたり5.0mmolの NaClOを用いたところ、カルボキシ基量は0.84mmol/ gcelluloseであることが電気伝導度滴定法よりわかっ た。この値は以前の報告と比較して妥当であり、7つ の無水グルコース単位あたり1つのカルボキシ基が存 在すると見積もられた。すなわち, BC表面の一級水 酸基のほぼすべてがカルボキシ基に変換されていると 示唆される<sup>26)</sup>。酸化したBCのナトリウム塩は1.0mol/ COONa濃度のAgNO<sub>3</sub>水溶液によって銀塩(COO<sup>-</sup>Ag<sup>+</sup>) に置換した。さらにCell-Ag<sup>+</sup>の還元反応は100度で加 熱することにより行われ, BCシートが白色から茶色 に大きく変化した。図1に還元後のUV-Vis散乱スペ クトルを示す。Cell-Ag<sup>+</sup>は吸収スペクトルが見られな かったが、加熱によって443nmを最大とする吸収ピー クが確認された。このピークは明らかに明らかに銀ナ ノ粒子の表面プラズモン吸収に由来するものであ る<sup>5.24)</sup>。このことは熱処理がBC上の銀イオンを効果的 に還元するために有効であることを示唆している。過 剰量のAgNO<sub>3</sub> (10.0mol/COONa)を用いてイオン交換

1.4 1.2 1 0.8 0.6 0.4 0.2 0 200 400 600 800 Wavelength (nm)

 図1 TEMPO触媒酸化したBCのカルボン酸銀の UV-Visスペクトル.(a)熱還元前,(b)熱還 元後.

を行い,洗浄して過剰のAgNO<sub>3</sub>を除去した後,加熱 還元を行った場合,そのUV-Visスペクトルは等モル のAgNO<sub>3</sub> (1.0mol/COONa)の場合と比較して変化が なかった。この結果は等モルのAgNO<sub>3</sub>を用いてイオ ン交換することによって,定量的にAg<sup>+</sup>に置換された ことを示唆している。この定量的な銀イオン交換挙動 についてはTEMPO触媒酸化したセルロースを用いて 確かめられている<sup>25)</sup>。

**図2**に一連のBC誘導体のFTIR-ATRスペクトルを 示す。未処理のBCは1500~1900cm<sup>-1</sup>において吸収帯 は見られなかったが、TEMPO触媒酸化によって 1601cm<sup>-1</sup>に吸収帯が現れ、セルロースのC6位にカル ボン酸のナトリウム塩が存在が示唆された。続いて AgNO3で処理することにより、C=O伸縮振動に由来 するピークが低波数側にシフトしたことから、ナトリ ウム塩が銀塩に置換されたことが示唆された。更に Cell-Ag<sup>+</sup>を100度で加熱することによりC=O伸縮振動 に由来する吸収帯は1727cm<sup>-1</sup>にシフトしたことから. 還元反応によりカルボキシ基に変換されたことを示唆 している。すなわち、Cell-Ag<sup>+</sup>の銀イオンが0価の銀 原子に変換された。以上, FTIRスペクトルよりナト リウムイオンが定量的に銀イオンに置換された後. 100度で1時間加熱することにより完全に還元された ことが見いだされた。



図2 一連のバクテリアセルロース誘導体のFT-IRス ペクトル: (a) 未処理BC, (b) TEMPO触媒 酸化したBC (Cell-Na<sup>+</sup>), (c) TEMPO触媒酸 化したBC (Cell-Ag<sup>+</sup>), (d) TEMPO触媒酸化 したBC上に銀ナノ粒子を担持

銀粒子/BCのナノコンポジットの形状をSEMで評価した。図3にTEMPO触媒酸化したBC(Cell-Na<sup>+</sup>) 及び銀粒子を担持したBC(Cell+Ag)のSEM像を示す。 図3aでは未処理のBCと同様の幅が50~100 nmのリ ボン状ナノファイバーが観察された<sup>20)</sup>。一方,図3b および3cにおいてはBCの表面がナノサイズの粒子に よって覆われていた。これらの図はBC上のカルボキ



図3 (a) TEMPO触媒酸化BCのSEM写真 (Cell-Na<sup>+</sup>), (b, c) BCナノファイバー上の銀ナノ粒 子 (Cell+Ag), スケールバーの幅はいずれも 100nm.

シ基が強いイオン相互作用によって金属イオンを導入 するホスト官能基として機能していることを示唆して いる。銀イオンは熱処理により互いに凝集し,整った 銀ナノ粒子に変換される。その結果,従来法によりも 高密度で粒径の整った銀ナノ粒子を安定にナノファイ バーに固定化することができる<sup>5,18,19)</sup>。得られたナノ 粒子は均一であり,その粒径は10-20nmであった。

近年,小角X線散乱法 (SAXS)を用いて正確な平均 粒径および粒径分布を見積もる方法が見いだされてい る<sup>13,27)</sup>。BC上に担持した銀ナノ粒子のSAXSプロファ イルとそのカーブフィッティングの結果を図4に示 す。また,この方法を適用して銀ナノ粒子の粒径と分 布の相関を図5に示す。NANO-Solverにより見積も られた平均粒径は13.1nmであり,その規格化された 分散度は52.9%であった。この平均粒径はSEMより観 察される粒径と一致している。粒径はBC表面に導入 されたカルボキシ基の置換度により制御できると考え られ,今後検討を進めていく。以上,BCを鋳型とし て用い,その表面に担持することにより凝集を抑制し, サイズ分布の制御された銀ナノ粒子を調製することが できた。

# 3. まとめ

TEMPO触媒酸化したBCナノファイバーを鋳型とし、その表面に銀ナノ粒子を担持させることに成功し



 図4 銀ナノ粒子を担持したBCナノファイバーの小 角X線散乱プロファイル,(a)散乱プロファイ ルとフィッティングカーブ;(b)残渣



た。BCは莫大な表面積を有し、高強度であり、これ らの特徴は電気や触媒、生体医療用途において重要な 要素である。ナトリウムイオンの銀イオンへの交換と それに続く熱還元による本調製方法はサイズ分布の制 御された銀ナノ粒子の調製に有効であった。また、強 いイオン相互作用は銀カチオンをカルボキシアニオン に定量的に付与し、その結果、銀ナノ粒子をBC表面 上への安定かつ高密度な固定化に有効であることが見 いだされた。我々はこのシンプルで簡便な本法が多彩 な金属ナノ粒子の調製に利用可能であると考えてい る。

#### 参考文献

- Hermanson, K. D.; Lumsdon, S. O.; Williams, J. P.; Kaler, E. W.; Velev, O. D. *Science* 2001, 294, 1082-1086.
- Zhou, Z.; Wang, S.; Zhou, W.; Wang, G.; Jiang, L.; Li, W.; Song, S.; Liu, J.; Sun, G.; Xin, Q. *Chem. Commun.* 2003, 394-395.
- 3) Campell, D. T.; Parker, S. C.; Starr, D. E. Science 2002, 298, 811-814.
- Sondi, I.; Salopek-Sondi, B. J. Colloid Interface Sci. 2004, 275, 177-182.
- 5) Wu, M.; Kuga, S.; Huang, Y. Langmuir 2008, 24, 10494-10497.
- Fink, J.; Kiely, C. J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Chem. Mater. 1998, 10, 922–926.
- 7) Harada, G.; Sakurai, H.; Matsushita, M. M.; Izuoka, A.;

Sugawara, T.; Chem. Lett. 2002, 31, 1030-1031.

- Yokota, S.; Kitaoka, K.; Opietnik, M.; Rosenau, T.; Wariishi, H.; Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 9866-9869.
- 9) Cai, J.; Kimura, S.; Wada, M.; Kuga, S.; *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 87-94.
- Ikeda, S.; Akamatsu, K.; Nawafune, H.; Nishino, T.; Deki, S.; J. Phys. Chem. B. 2004, 108, 15599–15607.
- Matsuda, S.; Yasuda, Y.; Ando, S.; Adv. Mater. 2005, 17, 2221-2224.
- 12) Carturan, S.; Quaranta, A.; Bonafini, M.; Vomiero, A.; Maggioni, G.; Mattei, G.; Fernández, C. J.; Bersani, M.; Mazzolidi, P.; Mea G. D.; *Eur. Phys. J. D.* **2007**, *42*, 243-251.
- Ross, P.; Mayer, R.; Benziman, M. *Microbiol. Rev.* 1991, 55, 35-58.
- Iguchi, M.; Yamanaka, S.; Budhiono, A. J. Mater. Sci. 2000, 35, 261–270.
- Sakurada I.; Nukushina Y.; Ito T. J. Polym. Sci. 1962, 57, 651-660.
- Page, D. H.; Elhosseiny, F. J. Pulp Pap-Canada 1983, 84, 99-100.
- Nishino, T.; Matsuda, I.; Hirao, K. *Macrolecules* 2004, 37, 7683-7683.
- 18) Li, X.; Chen, S.; Hu, W.; Shi, S.; Shen, W.; Zhang, X.; Wang, H.; *Carbohydr. Polym.* **2009**, *76*, 509-512.
- 19) Santa Maria, L.; Santos, A.; Oliveira, P.; Barud, H.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S.; *Mater. Chem.* **2009**, *63*, 797-799.
- Ifuku, S.; Kadla, J. F.; Biomacromolecules 2008, 9, 3308-3313.
- 21) Isogai, A.; Kato, Y.; Cellulose 1998, 5, 153-164.
- 22) Saito, T.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.; Vignon, M.; Isogai, A.; *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1687-1691.
- 23) Saito, T.; Shibata, I.; Isogai, A.; Sugiuri, N.; Sumikawa, N.; *Carbohydr. Polym.* **2005**, *61*, 414-419.
- 24) Matsumoto, A.; Ishikawa, T.; Odani, T.; Okikawa, H.; Okada, S.; Nakanishi, H.; *Macromol. Chem. Phys.* 2006, 207, 361-369.
- Saito, T.; Isogai, A.; *Carbohydr. Polym.* 2005, *61*, 183-190.
- Saito, T.; Isogai, A. *Biomacromlecules* 2004, *5*, 1983-1989.
- 27) Nagao, O.; Harada, G.; Sugawara, T.; Sasaki, A.; Ito, Y. Jap. J. Appl. Phys. 2004, 43, 7742-7746.

#### 発表論文

 Ifuku, S.; Tsuji, M.; Morimoto, M.; Saimoto, H.; Yano H. *Biomacromolecules* 2009, 10, 2714, 2717.

# 学会発表

 「バクテリアセルロースナノファイバーを鋳型とした 銀ナノ粒子の調整」、伊福伸介、辻真奈美、斎本博之、 森本稔、矢野浩之、セルロース学会第16回年次大会 (2009.7).

2)「バクテリアセルロースナノファイバーを鋳型とした 銀ナノ粒子の担持」,伊福伸介,辻真奈美,斎本博之, 森本稔,矢野浩之,第58回高分子討論会(2009.9).

# ZnOナノ粒子インクの作製と電子デバイスへの応用

Preparation of ZnO nanoink and its application for transparent electronics

# 08116

研究代表者 北陸先端科学技術大学院大学 准教授 前之 園 信 也 Shinya Maenosono 共同研究者 北陸先端科学技術大学院大学 博士後期課程学生 Tran Viet Thu

Al-doped ZnO (AZO) nanoparticles (NPs) have been synthesized via the thermal decomposition of metal acetylacetonate precursors in a nonoxygen and nonpolar solvent. Long-chain alkyl amines have been utilized to terminate the growth of AZO NPs and to stabilize them. The NPs have been characterized by a number of techniques as monocrystalline, exhibiting a hexagonal (wurtzite) structure with sizes from 8 to 13 nm. The composition of Al in the resulting NP is related solely to the composition of the reaction mixture and the size is controllable with the temperature of the reaction. The AZO NP dispersion has been proven to be stable over a 24 h period by dynamic light scattering measurements. The influence of the synthetic conditions, such as temperature, reaction time and the Al doping content, on the properties of NPs have also been investigated. An optically transparent AZO thin film was fabricated using the AZO nanoink by spin casting followed by annealing. The resulting film resistivity was measured to be 5.0  $10^{-3} \Omega \cdot cm$ .

# 研究目的

ZnO微粒子は、古くから白色顔料や化粧品に用いら れてきた安全性の高い重要な物質である。また、ZnO は広バンドギャップのn型半導体でもあるため、近年、 色素増感型太陽電池の電極や透明電極の材料、あるい は発光デバイス材料としての応用が期待されている。 これらのデバイス応用に際してはZnO微粒子を薄膜化 する必要がある。

化学合成したZnO微粒子を固体基板上に塗布製膜し てZnO薄膜を形成する場合,ZnO微粒子が分散された 分散液は次の2つの条件を満たしていなければならな い。(1)平均粒径50nm以下のZnOナノ粒子が高濃度に 分散した分散液(ナノ粒子インク)であり,(2)その 保存安定性が優れていることである。粒径が大きいと 平坦な膜を形成することが困難となり,また沈降によ って分散安定性が損なわれる。粒子濃度が低いと, ZnO薄膜のモルフォロジーや膜厚の制御性が悪化す る。従って原液の粒子濃度は5~10wt%程度以上ある ことが望ましい。しかし,既存の合成方法で得られる ZnOナノ粒子を用いて高濃度分散液を調整した場合, 分散安定性は悪く,凝集体を形成するために均一な ZnO薄膜を製膜することができない。

本研究の目的は、高濃度で分散安定性の高いZnOナ ノ粒子インクを作製するために、ZnOナノ粒子の合成、 表面修飾、溶媒選択などの検討を行い、得られたイン クを用いて透明電極などの電子デバイスを試作するこ とである。

# 研究成果の概要

## 1. ZnOおよびAIドープZnOナノ粒子の合成

ZnOナノ粒子は、オクタデセンおよびオレイルアミ ンをそれぞれ溶媒および表面保護剤として用い、不活 性ガス雰囲気化で330℃まで加熱し脱気した後、亜鉛 アセチルアセトナート [Zn(acac)<sub>2</sub>]をトルエンに溶 解させたストックソリューションを急速注入すること によって合成した。AlドープZnO(AZO)ナノ粒子は、 Zn(acac)<sub>2</sub>とアルミニウムアセチルアセトナート [Al(acac)<sub>3</sub>]をトルエンに溶解させたストックソリュ ーションを急速注入することによって合成した。

# 2. 構造解析

合成したナノ粒子は、X線回折(XRD, リガク RINT-2500CuKα線),透過型電子顕微鏡(TEM, 日 立 H-7100), エネルギー分散型X線分光(EDX),お よび走査透過型電子顕微鏡(STEM, 日本電子 JEM-ARM200F)によって評価した。また、ナノ粒子分散 液のコロイド安定性は動的光散乱測定装置(DLS, Malvern HPP5001 high performance particle sizer) を用いて評価した。



Fig.1 TEM images of AZO NPs synthesized under different input molar ratios of Al(acac)<sub>3</sub> (a)0mol%, (b)2.5mol%, (c)5.0mol%, and (d)10mol%. Bar 100 nm.

# 3. 結果と考察

Fig.1にAl(acac)<sub>3</sub>の仕込み量を0mol%から10mol% まで変化させて合成したナノ粒子のTEM像を示す。 いずれの場合もほぼ球状のナノ粒子が得られており, 平均粒径は8-13nmで粒径分布は約15%であった。こ れらのナノ粒子は無極性溶媒に良く分散させることが でき,分散安定性も高い。

**Fig.2a**および**b**に、反応温度を205から330℃まで変 化させて得られたAZOナノ粒子 [Al(acac)<sub>3</sub>の仕込み 量 5mol%]、およびAl(acac)<sub>3</sub>の仕込み量を0から 10mol%まで変化させて得られたナノ粒子のXRDパタ ーンをそれぞれ示す。どの場合においても、得られた ナノ粒子のXRDパターンはウルツ鋼型ZnOのパター



Fig.2 (a) XRD patterns of AZO NPs (5 input mol%) synthesized under different temperatures 205, 230, 280, and 330°C. (b) XRD patterns of AZO NPs synthesized under different input molar ratios of Al(acac)<sub>3</sub>: 0, 2.5, 5.0, 7.5, and 10mol%. Red bars represent the reference XRD pattern of ZnO (PDF #01-070-2552).

ンと一致し,酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),ガーナイト (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)あるいは金属アルミニウムに由来するピ ークは検出されなかった。この結果から,Al原子は ZnO結晶中の一部のZn原子と置換されてZnO結晶中 に取り込まれていることがわかる。また,反応温度を 上げるに従って(101)ピークの位置は広角側にシフト している。これは,反応温度を上げるにしたがって Znよりもイオン半径の小さいAlドープ量が若干増加 し,格子間隔が減少したためと考えられる。

Alのドープをさらに確認するため,TEM-EDXを 用いてAZOナノ粒子(Al 10mol%,反応温度330℃) 数個の組成分析を行った。その結果Alの存在が確認 され,ZnOナノ粒子にAl原子がきちんとドープされて



**Fig.3** Al content plotted vs the input molar ratio of Al(acac)<sub>3</sub>. Dashed line corresponds to the single exponential fitting curve.

いることがわかった。**Fig.3**にAl仕込み量とAlドープ 量の関係を示す。

Fig.4にAZOナノ粒子の高角度散乱暗視野 (HAADF)-STEM像を示す。個々のAZOナノ粒子は 凝集したり融合したりしておらず,孤立分散している ことがわかる。また,Fig.4bに示すようにAZOナノ粒 子内の原子配列は極めて秩序だっており,これらのナ ノ粒子がほぼ単結晶であることを示している。このこ とはTEM像から見積もった平均粒径とXRDピークか らシェラー式を用いて見積もった平均結晶子径がほぼ 一致することからも間違いない。つまり,合成した ZnOおよびAZOナノ粒子は極めて結晶性が高いとい うことを表している。

**Fig.5**にZnOおよびAZOナノ粒子の分散液(ナノインク)の写真を示す。従来のZnO粒子分散液は白濁し



Fig.5 Photos of AZO NPs dispersed in chloroform at concentration of 10mg/mL. (a) AZO NPs (10 input mol%) and (b) ZnO NPs.



Fig.4 HAADF images of AZO NPs (10 input mol%). (a)low-magnification (bar 20nm) and (b)highmagnification (bar 2nm).



Fig.6 SEM images of the AZO thin film (a) before and (b) after the annealing. The inset in (b) shows the cross-sectional SEM micrograph of the annealed film.

ているのが普通である。これはZnO粒子(一次粒子あ るいは二次粒子)の平均粒径が50nmよりも大きく Mie散乱によって白濁して見えるためであるが,我々 の合成したZnOあるいはAZOナノ粒子は平均粒径が 光の波長に比べて極めて小さく,かつほとんど凝集し ていないため散乱が弱く,比較的高濃度であってもほ とんど無色透明に近い。

最後に、AZOナノインクをシリコンウェハ上にス ピンコートし、450℃で1時間アニールしてAZO薄膜 (膜厚73nm)を作製した(Fig.6)。AZO薄膜の可視光 透過率は90%以上と高かった。電気抵抗は四端子法を 用いてAZO薄膜上の10点で測定を行い、平均電気抵 抗が5.0×10<sup>-3</sup>Ω·cmであった。この値は、スパッタリ ング法によって作製されたAZO薄膜(膜厚150nm) より約一桁高い。

#### 論文発表

 Tran V Thu and S Maenosono: "Synthesis of High-Quality Al-Doped ZnO Nanoink" J. Appl. Phys. 107 (2010) 014308.

#### 学会発表

- Tran V. Thu and S. Maenosono "Al-Doped ZnO Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications" *TOEO-7*, 14-16 March 2011, Waseda University, Tokyo, Japan.
- 2) Tran V. Thu and S. Maenosono "Al-Doped ZnO Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications" *PACIFICHEM* 2010, 15-20 December 2010, Honolulu, Hawaii, USA.
- 3) Tran V. Thu and S. Maenosono "Solution-processed, n-type Transparent Conducting Thin Films Fabricated from Aluminum-doped ZnO Colloidal Nanocrystals" 7th International Symposium on Advanced Materials in Asia-Pacific (ISAMAP) and Nano Technology 2010 (NT2010), 30 September - 1 October 2010, Ishikawa, Japan.
- 4) Tran V. Thu and S. Maenosono "Preparation of Aldoped ZnO Nanoparticulate Film for Optoelectronic Applications" *The 2010 MRS Spring Meeting*, 5-9 April 2010, San Francisco, California, USA.

# ナノ結晶セラミックス粉末の衝突偏平挙動の解明

Collision and deposition behavior of nanostructured ceramic particles

# 08117

研究代表者	豊橋技術科学大学	助教	山	$\square$	基	宏	Yamada	a Motohiro	
共同研究者	豊橋技術科学大学	研究員	Novi	iana	Tjitı	ra Sa	alim		
	豊橋技術科学大学	准教授	中	野	裕	美	Nakano	Hiromi	
	The University of A	Auckland	Seni	or Le	ecture	М	ichelle	E. Dickinson	n

This research studied about the bonding mechanism of supersonically accelerated solid ceramic powder material in cold spray process. In order to understand the bonding mechanism of the solid ceramic particles, the structure of feedstock titanium dioxide  $(TiO_2)$  particles was carefully observed with the scanning electron microscope (SEM) and the high-resolution transmission electron microscope (TEM). The SEM and TEM data clearly reveal the deformation and adhesion mechanism of the sprayed ceramic particles and the substrate. We have discovered three essential factors for solid ceramic bonding and these are related to the structures of feedstock powder. Firstly, powder has to be agglomerated to a size of about 10µm. This is the suitable particle size for high particles acceleration in the supersonic gas stream. Secondly, the powder has to be an agglomerated porous structure with nano-scaled primary particles. It is believed that porosity assists with the breaking down phenomenon of particles occurred during the cold spray process and this phenomenon influences the adhesion of ceramic particles. Finally, the powder must have primary particles that are agglomerated and oriented within a single crystal axes. This particular structure is believed to be responsible for the adhesion between  $TiO_2$  particle and substrate. These three unique structures of the feedstock powder material are required to obtain thick and defined coatings of TiO<sub>2</sub> via cold spray process.

## 研究目的

固体粒子積層成膜法であるコールドスプレー法によ るセラミックス皮膜作製の基礎研究として,原料粉末 であるナノ結晶セラミックス粒子の衝突偏平挙動を① 単一堆積粒子形状の観察,②単一堆積粒子の密着強度 評価,③皮膜断面組織観察などの実験的手法により調 査し,セラミックス固体粒子の偏平および付着メカニ ズム解明および影響因子の特定を目指す。

# 研究成果の概要

耐食や耐摩耗用途で広く用いられている厚膜形成術 である溶射法(Thermal Spray)の基本原理は, 燃焼 炎または熱プラズマ中に投入した原材料を溶融または 半溶融させながら加速し, 基材表面に吹き付けて皮膜 を形成させるものである。これに対し、コールドスプ レー法では原料粉末を溶融させない点が大きく異な る。コールドスプレー法の基本装置構成は、図1に示 すように、ガス供給部、ガス加熱ヒーター、粉末供給 装置、加速ノズルから構成される。作動ガスとしては、 窒素、ヘリウム、空気またはそれらの混合ガスが使用 される。作動ガスは、ヒーターにより原材料の融点以



図1 コールドスプレー装置概略図

下の温度(常温~1000℃程度)に加熱され,先細末広型の加速ノズルにより超音速まで加速される。この時 にガスの体積膨張により,ガス温度は急激に低下する。 その超音速ガス流中に原料粉末を投入して加速させ, 固相状態のまま基材表面に衝突・偏平させて付着さ せ,これを連続的に行うことで厚膜を形成する。

コールドスプレーの成膜原理として、原料粉末の基 材衝突時の塑性変形が要求されることから、主に銅や アルミニウムなどの軟質金属を中心に開発が進められ ている。これまでに報告されている用途としては、高 い成膜速度を利用した肉盛り補修や、銅を用いた導電 または熱伝導部材がある。また、原料粉末の組成を維 持した純度の高い成膜が可能なことから、Ta、Ti、 Cr、SnおよびZnなどのスパッタリングターゲット材 料の生産にも用いられている。これら金属材料以外に も、近年ではWC-Coなどのサーメット材料の厚膜形 成についても、含有金属部分の塑性変形を利用して成 膜が実現している。

これに対し, セラミックス材料の成膜は極めて困難 とされてきた。コールドスプレー法では, 原料粉末材 料が衝突時に塑性変形することが求められるため, 脆



図2 コールドスプレーによる(a)付着銅粒子外観,(b)銅皮膜断面,(c)銅/銅粒子界面

性材料であるセラミックス粉末のみを原材料とする成 膜は、原理的には不可能と思える。これまでにコール ドスプレー法によるセラミックス成膜材料としては、 TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>など各種試みられているが、衝突 粒子の塑性変形を得られないため、いずれも衝突粒子 が基材の変形により単層で付着しているのみで、堆積 粒子上に後続粒子が堆積していく積層皮膜構造を得る までには至っていない。

これに対するアプローチとして,筆者らはアナター ゼ型酸化チタンの原料粉末を最適化することによる成 膜を試みた。コールドスプレー法により,窒素を作動 ガスとして作製したTiO<sub>2</sub>皮膜の断面観察像の一例を 図3に示す。図より軟鋼(SS400)基材およびセラミ ック(INAX, ADM-155M)基材のいずれにも100μm 以上の厚さの皮膜が形成されていることがわかる。使 用した原料粉末の粒径が15μm程度であることから,

他の研究者らの報告で見られる粒子単一層のみの皮膜 ではなく,積層粒子により形成されていることが確認 できる。また,図4に示す原料粉末および皮膜のX線 回折結果から,皮膜はルチル型への結晶相変態を起こ しておらず,原料粉末と同じアナターゼ相を維持して



図3 コールドスプレーによって作製したTiO<sub>2</sub>皮膜
 (a)軟鋼基材,(b)セラミック基材

いることがわかる。このことから、コールドスプレー によりアナターゼ型TiO<sub>2</sub>のみから構成される厚膜の 作製が可能であることを確認した。

このように、コールドスプレー法を用いることによ ってTiO₂皮膜の作製が可能であることが示された。で は、なぜセラミックスの成膜が可能となったのか。コ ールドスプレー法におけるセラミックス粒子付着挙動 解明のため,酸化チタン粒子を対象として調査を行っ た。特に、皮膜を構成する最小単位である個々の粒子 に着目し、その付着形態を調査した結果を示す。単一 粒子付着形態がプロセス条件から受ける影響を調査す るため、各作動ガス条件で粒子捕集を行い、単一粒子 偏平形態の観察を行った。図4に作動ガス圧力を 1.0MPa一定とし作動ガス温度を変化させた場合の観 察結果を、図5に作動ガス温度を773K一定とし作動 ガス圧力を変化させた場合の観察結果を示す。観察の 結果、原料粒子は球形状に近い形態を有しているのに 対し、金属粒子の場合と同様に変形・偏平を経て堆積 していることが明らかとなった。しかし、金属粒子の 場合に明確に現れるようなプロセスガス条件の違いに 起因する粒子偏平形態の差異は確認されなかった。従 って、コールドスプレー法において、プロセスガス条 件が粒子偏平形態に及ぼす影響はほとんどないことが 明らかとなった。



図4 各ガス圧力での粒子付着形態観察結果



図5 各ガス温度での粒子付着形態観察結果

コールドスプレーによって作製される酸化チタン皮 膜は、基材材質の違いによって密着強度に大きな差が 現れる。そこで、基材材質が単一粒子の偏平形態に及 ぼす影響について比較を試みた。観察結果を図6に示 す。図より,純アルミニウム及び銅基材のみ未堆積粒 子の衝突痕であるクレーターが単一粒子の周囲に多数 観察された。従って、これらの基材に堆積した酸化チ タン粒子は基材に変形を与えたものと考えられる。し かし、銅基材上に作製した皮膜は高い密着強度を示し たものの、純アルミニウム基材上に作製した皮膜はそ のような結果を示さなかった。従って、基材衝突時の 変形の有無は皮膜密着強度に対して直接は影響を与え ないものと考えられ,基材の変形は高い皮膜密着強度 を得る上での必要条件ではないことが示された。また, 基材上のクレーターの有無以外の粒子偏平形態に有意 な差は見られなかった。

酸化チタン単一粒子がどのような断面組織を有して いるかを調査するため,各作動ガス条件で粒子捕集を 行い,単一粒子の断面形態の観察を行った。図7に作



図6 各種基材上での粒子付着形態観察結果



図7 各ガス圧力での付着粒子断面観察結果

動ガス圧力を1.0MPa一定とし作動ガス温度を変化さ せた場合の観察結果を、図8に作動ガス温度を773K 一定とし作動ガス圧力を変化させた場合の単一粒子の 断面観察結果を示す。一部条件では粒子上部にPt保護 膜が残存している。観察の結果、単一粒子の偏平形態 観察の結果と同様に、作動ガス条件に起因するとみら れる有意な差異は観察されなかった。作動ガス条件を 問わず、単一粒子断面は基材との良好な密着を示す緻 密な領域と、密着が不十分である多孔質な領域に二分 化される傾向にある。さらに、緻密な領域は堆積粒子 断面の下面付近に、多孔質な領域は堆積粒子の断面の 上面付近に分布する傾向がある。従って、このような 組織は粒子衝突時の組織形態の変化によって生じたも のと考えられる。また、酸化チタン粒子断面観察結果 から目視可能な基材の変形は観察されなかった。従っ て、SUS304基材上への酸化チタンの付着では基材が 変形することは必要条件ではないということが明らか になった。しかし、衝突による基材の変形が起こらな い場合、基材側の新生面の表出はごくわずかに留まる と考えられ、この事が酸化チタン皮膜の密着強度が他 の金属皮膜と比べて低い原因の一つであると考えられ る。

単一粒子偏平形態観察では基材材質によっては酸化 チタン粒子の衝突によって基材の変形が生じることが



図8 各ガス温度での付着粒子断面観察結果

示された。そこで、基材材質が粒子密着性に及ぼす影響をさらに調査するため、各基材に捕集した粒子の断 面観察を行った。結果を図9に示す。観察結果より、 アルミニウム基材には明確な基材変形が、銅基材には ごくわずかに基材の変形が確認された。その他の基材 はSUS304基材での観察結果と同様に目視可能な変形 は確認されなかった。また、アルミニウム基材と銅基 材に捕集した粒子の断面には基材付近や粒子中央部な どの、他の基材に捕集した粒子断面では緻密な傾向が 強い部分に微細な亀裂や空孔が存在していることが明 らかになった。これは基材が変形することで衝突エネ ルギーが吸収され、衝突粒子の緻密化が不十分となっ たためと考えられる。

単一粒子の形態および断面観察を通じて,酸化チタ ン粒子は衝突時に崩壊や緻密化を経て偏平し付着に至 ることが示された。そこで,セラミックス材料である 酸化チタン粒子の衝突偏平を可能にした要因を調査す るため,原料粉末を走査型電子顕微鏡(SEM,FE-SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)により観察 を行った。その観察結果を図10に示す。筆者らは,こ の図10(a),(b),(c)の観察結果より,コールドスプレ ー法における固体セラミックス粒子付着における三大 要因を見出し,提案する。図10(a)に示されるように, 粒子は微細な一次粒子により構成されるが,15µm程



図9 各種基材上での付着粒子断面観察結果

度の粒子径にまで凝集している。前述のとおり、微細 粒子では衝撃波を通過することができず、付着に至ら ない。そのため、第一の因子として、凝集により 15µm程度の粒子径であることが求められる。次に、 図10(b)に示されるFE-SEMによる粒子表面観察結果 から、多孔質な組織であることがわかる。コールドス プレーにおいて, 原料粉末の気孔率は粒子付着に大き く関与し、多孔質なものが衝突時の偏平を促進し、優 位であることは、サーメット材料の研究において報告 されている。第二の因子は、この多孔質な粒子構造で ある。最後に、図10(c)のTEM観察結果より、3nm程 度の一次粒子が確認できるが,その結晶配列を見ると, 複数の一次粒子に渡って連続していることがわかる。 このような粒子構造はエピタキシャルアッセンブリに よるナノクリスタルとして報告されている。詳細に関 しては現在も調査中であるが,独自に粒子合成を行い, 粒子構造を制御した検証実験においても、この構造を 有する粉末のみが積層成膜可能であった。そのため、 第三の因子は、 衝突時に 偏平・ 付着し易いナノ構造を 有する粉末材料であるといえる。この三要因を満たす 粒子を超音速で衝突させることにより,塑性変形に近 い偏平現象を起こし,基材へ付着・堆積すると考えて いる。

このように付着した粒子の基材に対する密着性を調 査するため、高位置精度ナノインデンターを用いたナ ノスクラッチ試験によって単一粒子のせん断密着強度 を評価した。その結果を図11に示す。図11(a)は作動 ガス温度を773K一定とした条件下の作動ガス圧力が 単一粒子せん断密着強度に及ぼす影響を示したもので あり、図11(b)は作動ガス圧力を1.0MPa一定とした条 件下での作動ガス温度が単一粒子せん断密着強度に及 ぼす影響を示したものである。これより、高位置精度 ナノインデンターを用いたナノスクラッチ試験によっ て個々の粒子のせん断密着強度を評価することに成功 した。その結果、酸化チタンは単一粒子では15-25MPaと皮膜の密着強度の結果(1MPa以下)と比較 して10倍以上の高い値を示すことが明らかになった。 また、単一粒子の密着強度にはばらつきが大きいもの



図10 凝集酸化チタン粒子観察結果

 (a)SEM観察像,(b)FE-SEM観察像,
 (c)TEM観察像

の,作動ガス圧力および作動ガス温度の上昇に伴って 単一粒子の密着強度が増加する傾向がみられた。これ より,粒子衝突速度は粒子偏平形態および断面組織に は影響を及ぼさないものの,作動ガス条件の変化によ り粒子密着強度を改善する効果があることが明らかに なった。従って,皮膜を形成する過程において粒子の 密着強度を低下させる要因があるといえる。それは主



図11 ナノスクラッチ試験による単一粒子密着強度評 価結果

に後続衝突粒子によるピーニング効果であると考えら れる。ピーニング効果には先行堆積粒子間に存在する 空孔を押しつぶして皮膜の緻密化に貢献する長所も有 するが,その一方で堆積した皮膜の残留応力を増大さ せるという短所も有している。そのため,皮膜中に存 在する残留応力のため単一粒子よりも密着強度が大幅 に低下するものと考えられる。

また、同一条件内で単一粒子の密着強度が大きくば らつく結果となったことから、堆積粒径依存性を調査 するために、全条件の測定結果を堆積粒子径ごとに分 類した。その結果を、図12に示す。図より、堆積粒子 径が増加するに従って単一粒子の密着強度は低下する ことが明らかになった。そこで、作動ガス圧力 1.0MPa、作動ガス温度773K条件で捕集した粒子につ いてその堆積粒子径ごとに粒子断面観察を行った。そ の結果を図13に示す。堆積粒子径が小さいほど、その 断面における緻密な領域の占める割合が増加する事が 明らかになった。前述のとおり、単一粒子断面におい て緻密な領域の方が多孔質な領域よりも良好な基材と の密着を示す傾向にある。従って、小径粒子ほどその





界面における良好な密着を示す領域の割合が増えるため、高い密着強度を示したものと考えられる。逆に多 孔質な領域は粒子の密着についてほとんど寄与してい ないものと考えられる。

本研究で得られた結果より、酸化チタン粒子の偏平 付着挙動の観点からコールドスプレー法におけるセラ ミックス粒子付着機構を考察する。まず、材料粒子は ナノサイズの一次粒子が配向して凝集しその間隙には ナノサイズの空孔が存在する構造である。一次粒子同 士は基材に衝突した際、衝突点近傍のそれらナノ空孔 を起点とした亀裂の進行により微小な砕片を多数生じ るものと考えられる。それらが衝突エネルギーで圧縮 されることで基材に密着・固化することで付着に至る ものと考えられる。この微細な崩壊を経て圧縮・固化 する現象はエアロゾルデポシション法におけるセラミ ックス粒子の堆積機構である常温衝撃固化現象に類似 のものであると考えられる。それは、直径1µm程度以 下のセラミックス粒子が高速で基材に衝突した際に, 結晶面のずれや転位の移動などを伴って高速変形およ び結晶粒の微細化を生じ、その過程の中で形成された 新生面で粒子間の結合を再形成し、固化する現象であ る。この現象は金属の塑性変形に近い変形プロセスで ある。しかし、この現象が起こる粒子径には制限があ り,数µmを超える粒子は,通常の脆性的な破壊を生じ, 細かな破片に分割され基材をエッチングするのみであ る。従って、コールドスプレー法において主に用いら れる5µm以上の粒子にはこの現象は起こらず、基材を ブラストするか、基材にめり込むのみである。それに 対し、本研究で用いた酸化チタン粒子は前述の構造を 有しているため、粒子衝突時に一次粒子レベルの微細 な粒子へ崩壊が可能であり、粒子径に関する制限をク リアするものである。このナノサイズの空孔を有する



図13 各粒径付着粒子の断面観察結果

セラミックス粒子が衝突による崩壊を経て,圧縮・固 化される現象は,粒子衝突点近傍で優先的に生じると 考えられるため,堆積粒子の中央部分で緻密な組織が 観察される傾向が見られたものと考えられる。その一 方で,衝突エネルギー総量の関係から,粒子断面の周 辺部分は衝撃によって崩壊するのみで固化されるに至 らなかったものと考えられる。

以上より,本研究で用いた酸化チタン粒子は,その 粒子が持つ微細構造によって衝突時に微細に崩壊し, それが衝突エネルギーによって圧縮され,固化するこ とで基材に密着し,基材と何らかの結合を形成し付着 に至ったと考えられる。従って,コールドスプレー法 におけるセラミックス粒子の付着の必要条件は,本実 験で使用した凝集酸化チタンのようにサブミクロン~ ナノサイズに衝突時に崩壊が起こりうる微細構造であ ると考えられ,コールドスプレー法の他のセラミック ス材料への適用可能性が示唆された。

#### 発表論文

- M. Yamada, K. Shima, H. Isago, N. Tjitra Salim, H. Nakano, M. Fukumoto: Particle nanostructure for solid ceramic deposition in cold spraying, Surface and Coatings Technology, 投稿中.
- M. Yamada, H. Isago, K. Shima, H. Nakano, M. Fukumoto: Deposition of TiO<sub>2</sub> ceramic particles on cold spray process, Proceedings of International Thermal Spray Conference 2010 (ITSC2010), Singapore, 2010, CD.

# 学会発表

- 山田基宏, M.E. Dickinson, 島幸一郎, N. Tjitra Salim, 中野裕美, 福本昌宏: コールドスプレー酸化 チタン粒子の密着強度評価, 日本溶射協会第92回(2010 年度秋季) 全国講演大会.
- 2) M. Yamada, H. Isago, K. Shima, H. Nakano, M.

Fukumoto: Cold spray deposition of TiO<sub>2</sub> nanostructured particles, 12th International Ceramics Congress.

3) M. Yamada, H. Isago, K. Shima, H. Nakano, M. Fukumoto: Deposition of TiO<sub>2</sub> ceramic particles on cold spray process, International Thermal Spray Conference 2010 (ITSC2010).

# 粉体系における新しい振動応答理論と大規模計算

A New Theoretical Approach based on Langevin type Equation for the Driven Granular Gases under Gravity

# 08118

研究代表者 名古屋工業大学大学院創成シミュレーション工学専攻 助教 礒 部 雅 晴 Masaharu Isobe 共同研究者 都城工業高等専門学校 准教授 若 生 潤 一 Jun'ichi Wakou

We propose a novel approach based on a Langevin equation for fluctuating motion of the center of mass of granular media fluidized by energy injection from a bottom plate. In this framework, the analytical solution of the Langevin equation is used to derive analytic expressions for several macroscopic quantities and the power spectrum for the center of mass. In order to test our theory, we performed event-driven molecular dynamics simulations for one- and two-dimensional systems. Energy is injected from a vibrating bottom plate in the one-dimensional case and from a thermal wall at the bottom in the two-dimensional case. We found that the theoretical predictions are in good agreement with the results of those simulations under the assumption that the fluctuation-dissipation relation holds in the case of nearly elastic collisions between particles. However, as the inelasticity of the interparticle collisions increases, the power spectrum for the center of mass obtained by the simulations gradually deviates from the prediction of theoretical curve. Connection between this deviation and violation of the fluctuation-dissipation relation is discussed.

## 研究目的

粉体気体系は,線形応答理論を越えた局所非平衡系 の統計力学を推進する典型的な理想系(プロトタイプ) として理論的発展が大きく期待されている。また,微 小重力環境下における粉体気体系の研究は,月面や微 惑星上における粉体の輸送や制御の技術確立につなが る工学的にも重要な研究課題である。振動することに より生じる流動化やパターン形成など粉体の特性を利 用した新産業の創成など,次世代の宇宙産業にも大き な貢献が期待されている。

本研究では,粉体気体系の非平衡定常状態の巨視的 物理量を記述する新しい振動応答理論を基礎に微小重 力環境をも視野に入れた統計則の探求により,理論と 分子動力学シミュレーションの双方から,振動応答や 輸送に関する新しい基礎的方法論を確立し,それを高 次元系へ拡張,応用させることを目的とした。

#### 研究成果の概要

### 1. はじめに

一般に,砂や米のような粉粒体は,外部から十分に 強く揺すられることにより流動化する。継続的に外部 から揺すられている(定常的な)流動状態では,粒同 士の非弾性衝突や摩擦によるエネルギー散逸と外部か らの駆動によるエネルギー流入がバランスしており, 一種の非平衡定常状態とみなせる。近年,このような 粉体の非平衡定常状態は,非平衡統計物理学の視点か ら幅広く研究されている。外部からの加振による粉体 の流動状態は,対流や表面波,偏析などの様々な現象 が生じることが知られており,多くの実験的,理論的 研究がなされている<sup>1)</sup>。一方で,このような流動化し た粉体の重心や内部エネルギーなどの巨視的物理量 と,粒子数,粒子間衝突における反発係数,重力加速 度,加振の振幅や振動数などのパラメータとの関係を 明らかにすることができれば,粉体系の基礎的性質に 関する理解が広がり,普遍的な統計則として広範な応 用が期待できるため,極めて重要な問題である。この ような観点から既に実験等により,重心高さの上記パ ラメータに関するスケーリング則が明らかにされてい る<sup>2)</sup>。

このような流動状態の性質を説明するための主な理 論的なアプローチとして,最も微視的なスケールでは 全粒子の運動を計算機を利用して追い続ける分子動力 学法,ボルツマン方程式(あるいはエンスコッグ方程 式)に基づく運動論的方法,それをさらに粗視化した 流体力学的方法などが主に用いられてきた<sup>1,2)</sup>。これ らの方法は流動状態における様々な現象を説明するこ とに成功しているが,一方で重心高さのスケーリング 則の説明においては,異なるアプローチが異なる結果 を与えており<sup>2)</sup>,実験結果を十分に説明できていない。

最近我々は流動状態を上記の方法よりさらに巨視的 なレベルで記述する新しい現象論的アプローチを提案 した<sup>3.4)</sup>。この方法は重心高さについてのランジュバ ン方程式に基づいている。その解を用いていくつかの 巨視的物理量や重心高さのパワースペクトルを容易に 計算することができる。

以下の節で,まず重心高さのランジュバン方程式を 導く現象論的考察の概要を示す。その上で,イベント ドリブン型分子動力学シミュレーションの結果との比 較に基づいて,ランジュバン方程式におけるランダム 力の強度と摩擦係数の関係を与える(第二種)揺動散 逸関係の破れについての詳細な議論を行った。

## 2. 基礎方程式の導出

振動する底板の上の容器に入れられた質量m, 直径 dのN個の粉体粒子を考える。ここで考えるのは水平 方向に一様な流動状態である。従って対流や表面波な どの水平方向のパターン形成が抑制される程度に, 容 器の水平方向の長さは十分短いものとする。また, 壁 との摩擦など境界において生じる効果を無視するため、水平方向には周期境界条件を課し、容器の天井は限りなく高いものとする。鉛直上向きにz軸をとり、 重力加速度gの重力が鉛直下向きにはたらいていると する。

本研究では、振動する底板のモデルとして、底板が 温度T<sub>0</sub>の熱壁であるとみなした。なお、2次元系に ついて述べるが、3次元系、あるいは1次元系<sup>3)</sup>へ の拡張は容易である。

粉体気体の重心高さについての運動方程式を考える。

$$M\frac{d^2Z}{dt^2} = -Mg + F_b.$$
(1)

ここで,Mは粉体気体の全質量,Zは重心の高さ, F<sub>b</sub>は粉体気体が底板から受ける力を表す。F<sub>b</sub>を現象論 的考察に基づいて決定するために,F<sub>b</sub>の反作用である 粉体気体が底板に及ぼす力について考えることにす る。この力は,溶媒中の微粒子のブラウン運動<sup>5)</sup>に おいて,溶媒が微粒子の側面に及ぼす力と類似の性質 を持つと期待される。ブラウン運動においては,その 力は静的圧力に由来する力,摩擦抵抗力,ランダム力 からなる。このようなブラウン運動からの類推により, F<sub>b</sub>は次のような項からなることを仮定する:

$$F_b(t) = Mg - M\mu V_z(t) - M\Omega^2 \left( Z(t) - \overline{Z} \right) + R(t).$$
(2)

ここで,右辺第一項は,静的圧力に由来する力,第二 項は,重心速度のz成分に比例する摩擦抵抗力,第三 項は粉体気体が有限の体積を持つことに由来する弾性 力を表す。ここで弾性力は重心高さZの長時間平均値 Zからのずれに比例することを仮定した。第四項は粉 体粒子の乱雑なタイミングにおける衝突によるランダ ム力を表す。

(2)式において導入された摩擦抵抗係数 $\mu$ , 弾性力に よる振動の角振動数 $\Omega$ は, どちらも系全体にわたる巨 視的な変化の時間スケールの逆数である。従って, 両 者とも熱速度cで底板から打ち上げられた粒子が最高 点に至るまでにかかる時間c/gの逆数と同程度である と仮定する。すなわち $\Omega = \hat{\Omega}g/c$ ,  $\mu = \hat{\mu}g/c$ とする。  $\hat{\Omega}$ ,  $\hat{\mu}$ は1のオーダーの数係数であり, シミュレー ション結果との比較の際のフィッティングパラメータ として用いられる。熱速度cは, 系の巨視的な温度T を用いて $c \equiv \sqrt{2k_BT/m}$ と定義される。Tは全運動エ ネルギーの長時間平均値 $\overline{E_K}$ を用いて,  $k_BT \equiv \overline{E_K}$ と 定義される。また, ランダム力は定常ガウス白色ノイ ズであることを仮定する。  $\langle R(t) \rangle = 0, \langle R(t)R(t') \rangle = I\delta(t-t')$ (3)

ここで, ランダム力の強度を表す定数 I は, (第二種) 揺動散逸関係<sup>5)</sup>

$$I = 2M\mu k_B T, \tag{4}$$

により,摩擦抵抗係数μと関係づけられるものとする。 この仮定の是非については後に議論する。(2)式を(1) 式に代入することにより,次のようなランジュバン方 程式が得られる:

$$\frac{dV_z}{dt} = -\mu V_z - \Omega^2 \left( Z - \bar{Z} \right) + \frac{R}{M}.$$
(5)

この線形ランジュバン方程式は容易に解くことができ るため、その解を用いて重心高さのパワースペクトル などの巨視的物理量を計算し、分子動力学シミュレー ションとの比較が可能となる(詳細は文献3,4)を 参照)。

# 3. シミュレーション結果との比較と揺動散 逸関係の破れ

ー様重力下で温度T<sub>0</sub>の熱壁上の 2 次元粉粒体の振 る舞いを、イベントドリブン型分子動力学シミュレー ション<sup>6)</sup> により系統的に計算を行った。系の底に設 置された熱壁に衝突した粉体粒子(非弾性剛体球)は、 速度の水平成分は不変とし鉛直成分は底板が温度T<sub>0</sub> の熱壁の速度分布を持って射出される。また、水平方 向には周期境界条件を課した。このとき系は、次の4 つの無次元量で記述できる:粒子数N、無次元化され た 幅  $\hat{L} = L/d$ , 無 次 元 化 さ れ た 駆 動 強 度  $\Lambda = k_B T_0/mgd$ , 反発係数r。ここでは、 $\hat{L} = 10$ .  $\Lambda = 10^3$ と固定し、粒子数N、反発係数rを様々に変え てシミュレーションを行った。(系の密度分布に不安 定性が生じると挙動が複雑になるため、水平方向のシ ステムサイズを小さくした擬1次元系でシミュレーシ ョンを行った。)

**Fig.1**は重心の運動エネルギーの長時間平均値 $\overline{K_{CM}}$ と $k_BT/2$ の比をBrombergらにより定義された<sup>7)</sup>粉体 気体の定常状態を特徴付けるパラメータ  $\lambda = (\pi^{1/2}/2) N_h (1 - r^2)^{1/2}$ に対してプロットしたもの である。ここで、Nhは静止状態での粉粒体の層の数 を表す。もし粒子が弾性粒子であれば、系の定常状態 は熱平衡状態であり、エネルギー等分配則により  $\overline{K_{CM}}$ と $k_BT/2$ の比は常に1になる。**Fig.1**により、非



Fig.1 重心の運動エネルギー $\overline{K_{CM}}$ と $k_BT/2$ の比

弾性粒子の場合にはλが大きくなるにつれて,比が系 統的に1からずれていくことが見て取れる。

 $\overline{K_{CM}}$ と $k_BT/2$ の比が1からずれることは、理論に おいて仮定された(第二種) 揺動散逸関係(4)式が破 れることを示唆する。これは、(4)式がそもそも、ラ ンジュバン方程式の解から得られる結果

$$\overline{K_{CM}} = I/4\mu M \tag{6}$$

において、エネルギー等分配則 $\overline{K_{CM}} = k_B T/2$ を仮定 することにより得られる<sup>5)</sup>ことから明らかである。

それでは、このエネルギー等分配則からの系統的な 逸脱の原因は何であろうか。この系は流動状態におい て、粉体気体の密度が上部に行くにつれて高くなる密 度反転現象を示すことが知られている<sup>7.8</sup>。 Brombergら<sup>7)</sup>はλが臨界値 $\lambda_c$ =1.0656…を超えると き、密度反転現象が生じることを理論的に示している。 実際にシミュレーションにおいて $\lambda > \lambda_c$ において密 度反転が生じることを確認した<sup>4)</sup>(**Fig.2**)。**Fig.1**で示 唆されるように、 $\lambda i \lambda_c$ を超え、ある程度密度反転が 発達した段階で、エネルギー等分配則は系統的に破れ ていくことが分かった。

#### 4. 考察

(第二種) 揺動散逸関係が成立しない状況において ランダム力の強度を決め,系の巨視的な性質に関する 予測を導くにはどのような方法があるだろうか。一つ の安直なやり方としては,(6)式において重心の運動 エネルギー K<sub>CM</sub>の測定値を用いてランダム力の強度I を決める方法がある。このときの我々の理論の予測は, 重心高さのパワースペクトル I<sub>CM</sub>(ω)を次式のように



Fig.2  $\lambda > \lambda_c$ における密度の反転現象とその分布関数

スケールすると, 系のパラメータによらない普遍的な 振る舞いをする, というものである:

$$I_{CM}(\hat{\omega}) \left| 4 \left( \frac{c}{g} \right)^3 \frac{\overline{K_{CM}}}{M} \right| = \frac{\hat{\mu}}{\left( \hat{\Omega}^2 - \hat{\omega}^2 \right)^2 + \left( \hat{\mu} \hat{\omega} \right)^2}.$$
 (7)

ここで $\hat{\omega} = \omega c/g$  はスケールされた角振動数である。 Fig.3にこの理論の予測とシミュレーション結果との 比較を示した。ここで、 $\overline{K_{CM}}$  としてはシミュレーシ ョンにおける測定値を用いている。点線はフィッティ ングパラメータ $\hat{\mu}$ ,  $\hat{\Omega}$ をそれぞれ $\hat{\mu} = 0.6$ ,  $\hat{\Omega} = 1.5$ としたときの理論曲線である。その結果、巨視的な現 象論が有効であると期待される低振動数領域におい て、理論とシミュレーションの良い一致が得られた。

本年度は,粉体系の新しい振動応答理論を基礎に, 「2次元粉体系(系の下方に熱壁を設置したモデル系) への振動応答理論の拡張」の成果を踏まえ研究を発展 させた。特に,擬1次元系のシミュレーションにおい て重力と熱浴の相対的強さを系統的に変え,理論の適 用範囲を調べた結果,系の密度反転とエネルギー等分 配則や揺動散逸定理の破れに強い因果関係があること がわかり,理論に修正を加えた結果,よい一致を示す ことができた。さらなる発展として,現在より高次元 系への拡張を考察している。2次元系では水平方向へ 空間自由度が増し,うねりやさざ波パターンが生じる。 このため単純な粗視化の手法が使えず,マルチスケー ル(階層構造)的な手法の導入等が新しい方法論が必



Fig.3 スケールされた重心高さのパワースペクトル

要となる。また,将来展望としては,よく知られたブ ラジルナッツ効果や中央に仕切りを入れたマックスウ ェルデーモン系を具体的モデル系として,多成分粒子 系や境界条件の効果を考察し,実際の工学的諸問題を 解決するための基礎的な方法論の確立をめざしたい。

#### 参考文献

- I. S. Aranson, and L. S. Tsimring: *Rev. Mod. Phys.*, 78, pp. 641-692, 2006, and references therein.
- S. McNamara, and S. Luding: *Phys. Rev. E*, 58, pp.813-822, 1998, and references therein.
- 3) J. Wakou, A. Ochiai, and M. Isobe: J. Phys. Soc. Jpn., 77, 034402, 2008.
- 4) J. Wakou, and M. Isobe: AIP Conf. Proc., 1227, pp.135-148, 2010 (Invited Article) in press.
- 5) 久保亮五, 戸田盛和, 橋爪夏樹: 統計物理学(岩波書 店), 1972.
- 6) M. Isobe: Int. J. Mod. Phys., C10, pp.1281-1293, 1999.
- Y. Bromberg, E. Livne, and B. Meerson: Granular Gas Dynamics, Springer, pp.251-266, 2003.
- M. Isobe, and H. Nakanishi: J. Phys. Soc. Jpn., 68, pp.2882-2885, 1999.

#### 発表論文

- Junichi Wakou and Masaharu Isobe, "A New Approach based on Langevin type Equation for Driven Granular Gases under Gravity". Proceedings in Joint IUTAM-ISIMM Symposium on Mathematical Modeling and Physical Instances of Granular Flows (2009), AIP Conf. Proc. (USA), 1227, pp.135-147 (2010). (Invited Paper)
- 2) Junichi Wakou and Masaharu Isobe, "A New Approach based on Langevin type Equation for Granular Media Fluidized Vibrations", POWDERS

AND GRAINS 2009, Proceedings of th 6th International Conference on Micromechanics of Granular Media, edited by M.Nakagawa and S. Luding. AIP Conf. Proc. (USA), 1145, pp.717-720 (2009).

# 学会発表

- Junichi Wakou and Masaharu Isobe, "A New Approach based on Langevin type Equation for Granular Media Fluidized by Vibrations", Powders and Grains 2009 (Golden, CO, USA) (2009.7.13-17).
- 2) Junichi Wakou and Masaharu Isobe, "A New Approach based on Langevin type Equation for Driven Granular Gases", IUTAM-ISIMM SYMPOSIUM on Mathematical Modeling and

Physical Instances of Granular Flows (Reggio Calabria, Italy) (2009.9.14-18) (Invited Talk).

- 3) 礒部雅晴,"非平衡統計物理学と分子シミュレーショ ン-2次元粉体気体の乱流化と統計則一"研究集会「乱 流現象及び非平衡系の多様性と普遍性」(九大応用力 学研究所,福岡)(2009.11.12-14)(特別講演).
- 4) 礒部雅晴,"非平衡統計物理学と分子シミュレーション一新しい粉体応答理論とその応用一",地盤工学× 粉体工学セミナー土木学会応用力学委員会「離散体の 力学」小委員会 地盤工学会TC35国内委員会,京都テルサ(京都府民総合交流プラザ)(2010.1.18)(特別講 演).
- 5) 若生潤一, 礒部雅晴, "重力下粉体気体系の重心運動 についての新しい現象論とエネルギー等分配則の破 れ", 日本物理学会第65回年次大会(岡山大学:岡山) (2010.3.20-23).

# ハイブリッドナノ粒子の合成に基づく三次元機能界面の創成 Three-dimensionally extended functional interfaces derived from the hybrid nanoparticles

08120

研究代表者 大阪大学接合科学研究所 佐 藤 和 好 Kazuyoshi Sato

Three-dimensionally extended functional interfaces were built using hybrid nanoparticles synthesized by the unique break-down and bottom-up approaches. Here, we report the processes in detail and the applications of the hybrid nanoparticles for high performance solid oxide fuel cells (SOFCs). The first generation NiO/yttria-stabilized zirconia (YSZ) hybrid nanoparticles ( $\sim 100$ nm) was fabricated by a dry mechanochemical process without milling media. The nanoparticles provide the uniform three-dimensional networks of Ni, YSZ and pore phases suggesting the formation of large amount of triple phase boundaries (TPBs) in Ni/YSZ anode. The anode showed the performance high enough for the practical applications and good long-term stability at 700°C. More uniform Ni/YSZ anode microstructure and resultant better performance were achieved using the second generation NiO/YSZ hybrid nanoparticles (<100nm) synthesized via a modified co-precipitation of hydroxides. We found that the homogeneous hybrid nanoparticles can be synthesized at pH >13 through this method. For further higher performance of the SOFCs, we newly developed a co-precipitation method of third generation NiO/YSZ and (La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>)<sub>0.98</sub>MnO<sub>3</sub>(LSM)/YSZ hybrid nanocrystals (<10nm) using YSZ nanocrystals of ca. 3nm, perfectly dispersed in aqueous medium, as the seed crystals. The obtained hybrid nanocrystals successfully forms nanostructured electrodes consisting of the homogeneously distributing nanosized grains. The homogeneous nanostructure provides huge amount of the functional interfaces within the electrodes. Finally, SOFC consisting of the nanostructured electrodes showed the very high power density of 0.18, 0.40, 0.70 and 0.86 W⋅cm<sup>-2</sup> at 650, 700, 750 and 800°C, respectively, under the constant cell voltage of 0.7 V.

# 研究目的

粉体プロセスで作製されるセラミックス部材並びに デバイスの特性は、原料粒子のサイズ、形状、複合構 造等に強く依存する。すなわち、これらを自在に制御 できれば、デバイスの特性を著しく向上させることが 可能になる。筆者らはこれまで、独自の粒子複合化技 術を駆使して、さまざまなセラミックスデバイスの高 性能化を実証してきた<sup>1-3)</sup>。本報では,筆者が独自に 進めるハイブリッドナノ粒子合成法に基く,電極の三 次元機能界面の制御による固体酸化物燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cells; SOFCs)の高性能化ならびにデバ イス特性の長期安定性の向上に関する研究成果につい て報告する。

SOFCはその名の通り,固体酸化物(セラミックス) 電解質からなる燃料電池であり,水素と酸素の反応に よる水の生成ギブスエネルギーを直接電気エネルギー に変換可能な電気化学デバイスである。そのため、そ の発電効率はカルノー効率の制限を受けず、従来の熱 機関よりも高い。さらに、他の燃料電池と比較して運 転温度が高いため(1000℃)、セル単体の発電効率が 高いだけでなく、良質な排熱を利用したガスタービン とのコンバインドサイクルの導入により60%以上の効 率が達成可能である。

一方で、1000℃という従来の運転温度では、セル並 びに周辺部材にまでセラミックスを用いる必要があ り、実用化に向けたコスト低減の観点からは不利であ る。そこで近年、運転温度を600~800℃とする中低温 作動型SOFCの研究開発が活発に行われるようになっ てきた。この温度領域では、インターコネクタ並びに ガスマニホールドなどの周辺部材に、安価な金属材料 が使用可能になる。

しかしながら,電極における電気化学反応および電 解質中の酸素イオン伝導は,共に熱活性化プロセスで あるため,従来の高温用セルをそのまま用いたのでは, 低温化により著しく効率が低下し,SOFCのメリット が損なわれてしまう。特に電極における電気化学反応 は,中低温作動型セルにおける,セル反応全体の律速 過程となっており,解決すべき最重要課題の一つとな っている。

SOFCにおいては、Niとイットリア安定化ジルコニ ア (Yttria-Stabilized Zirconia:YSZ) ならびに (La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>) YMnO<sub>3</sub> (LSM) とYSZからなる複合多孔 質材料がそれぞれ水素極(アノード)と空気極(カソ ード)に最も広く採用されている。これらの電極にお ける電気化学反応場は、いずれも三相界面と呼ばれる 機能界面近傍に限定される。これは、アノードでは Ni/YSZ/気孔,カソードではLSM/YSZ/気孔の界面に 相当する。これら三相界面を、限られたサイズの電極 内部に可能な限り多く形成することが電極性能の向上 に有効である。そのためには、微細な原料粒子を用い ることは言うまでもなく、焼成時の粒成長を抑制し、 大きな三相界面を維持する構造設計が必要である。そ こで本研究では、焼成時における粒成長を抑制し、三 相界面を増大させる手段として、異種材料からなるハ イブリッドナノ粒子に着目し、微細かつ均一なハイブ

リッド粒子を合成するための,独自のブレークダウン 並びにボトムアップ手法の開発を行うとととに,得ら れたハイブリッド粒子を用いてSOFCの高性能化を実 証することを目的とする。

#### 研究成果の概要

図1は、NiOとYSZナノ粒子を乾式摩砕ミルを用い て粉砕およびハイブリッド化し、これを用いて作製し たNi/YSZアノード電極の微構造写真である<sup>4)</sup>。NiO の機械的特性はYSZと比べて大幅に劣るため、YSZナ ノ粒子が粉砕媒体として作用し、NiOが優先的に粉砕 される。また、NiOとYSZ表面はそれぞれ塩基性なら びに酸性の水酸基で覆われているため、摩砕式ミルに おける圧縮ならびにせん断場での粒子同士の衝突によ り、両表面の水酸基間での脱水縮合が生じ、複合化が 達成される。複合化は、その後のスラリー化やペース ト化の際に比重差による偏析を抑制するためにも有効 である。また, NiOとYSZは焼成時に双方の粒成長を 抑制する。これにより、結果的に微細かつ均一な複合 構造を有するNi/YSZアノードが得られる。本アノー ド電極は、従来の電極と比べて、より多くの三相界面 を有するため、700℃程度の低温でも十分に高い性能 を示した。また、均一な複合化により、運転時におけ るNiの粒成長が抑制され、高い電極性能と良好な長期 安定性が両立できることを実証した。AbeらはNiOが Niに還元される際、(111)<sub>Ni</sub>と(111)<sub>YSZ</sub>が自発的に安 定なヘテロ界面を形成することを報告している<sup>5)</sup>。こ のことから、均一な複合化は、上記の安定界面が形成 される頻度を向上させ、これによりNiの粒成長が抑制 されたと考察される。

また、筆者は、より微細かつ均一なNi/YSZアノー ドの作製を目的に、共沈法によるNiO/YSZハイブリ ッドナノ粒子の合成を行った<sup>6)</sup>。NiO/YSZハイブリ ッド粒子を従来の水酸化物前駆体共沈法で合成する場 合、Ni(OH)<sub>2</sub>, Y(OH)<sub>3</sub>およびZr(OH)<sub>4</sub>が析出するpH は、図2の溶解度曲線から明らかな通り、各々大きく 異なる。そのため、本手法において均一なNiO/YSZ ハイブリッドナノ粒子の合成. ひいては均一旦つ微細 な組織を有するNi/YSZアノード電極の作製は極めて 困難であった。筆者は、核生成密度を可能な限り高め ることにより、生成するこれら水酸化物粒子を極微細 化するとともに、全ての表面電荷の符号を単一化でき れば、生成した微粒子を凝集することなく水溶液中に 良分散することが可能になり、これにより均一な混合 が達成され、結果的に、均一なNiO/YSZハイブリッ ドナノ粒子が得られると着想した。我々は、pH13以 上で上記の条件が満足されることを見出し、これによ り、均一なNiO/YSZハイブリッドナノ粒子の合成に



☑ 1 SEM micrograph and corresponding elemental distribution mappings of (b) Ni, (c) Zr and (d) Ni/Zr in the Ni/YSZ anode fabricated from NiO/YSZ hybrid nanoparticles synthesized by a mechanochemical process.<sup>4</sup>



 $\blacksquare$  2 Solubility curves of  $\rm Ni(OH)_{2},~Y(OH)_{3}$  and  $\rm Zr(OH)_{4}.$ 

成功した(図3)。また、本ナノ粒子を用いて得られ るアノード電極は機械的手法により合成したハイブリ ッド粒子を用いて作製したそれと比較して優れた電気 化学特性を示した。

さらに、最近では、さらなる電極の超高性能化を目 指して、水中完全分散YSZナノ粒子(図4)を核生成 サイトとして用いた独自のボトムアッププロセスを提 案し、これにより、さらに微細かつ均一なNiO/YSZ 並びにLSM/YSZハイブリッドナノ粒子の合成に成功 している<sup>7-9)</sup>。また、本ハイブリッドナノ粒子を用い て作製した電極は上記の手法により合成したハイブリ ッド粒子を用いて作製した電極と比較して、粒子径が 一桁小さい、均一なハイブリッド構造を有し、優れた 電気化学特性を有するだけでなく、高い長期安定性を 示すことが明らかとなった。図5に本プロセスを用い たLSM/YSZハイブリッドナノ粒子の合成フローを示



Fig.3 SEM micrographs of NiO/YSZ hybrid nanoparticles synthesized by a modified coprecipitation of hydroxides.<sup>6)</sup>





す。8数10nm程度以上の粒子の場合,0.2Mという高 い金属塩濃度では、電気二重層の圧縮により速やかに 凝集が生じ沈降する。しかしながら、平均粒子径が約 3 nmの本YSZナノ粒子の場合、このような高い塩濃 度でも凝集することなくその分散性を維持するという 特異な挙動を示す。この金属塩/YSZナノ粒子分散混 合水溶液を炭酸水溶液に滴下すると、LSMの炭酸塩 前駆体が、固液界面であるYSZナノ粒子表面に優先的 に核生成し、凝集・沈降する。この前駆体共沈物をろ 過、洗浄した後、700℃以上で仮焼するとLSMが結晶 化し、LSM/YSZハイブリッドナノ粒子が得られる。 図6に本手法を用いて合成した前駆体を800℃で仮焼 して作製したLSM/YSZハイブリッドナノ粒子のSEM 像並びに高分解能TEM像を示す。SEM観察より、ハ イブリッド粒子は20nm程度の粒径を有していること



Fig.5 Synthesis scheme of the LSM/YSZ hybrid nanoparticles using colloidal YSZ nanoparticles.

がわかる。また、高分解能TEM観察により、これら のハイブリッド粒子は3~5nmの微結晶の集合体で あることが明らかとなった。

図5に本ナノ複合粒子を用いて作製したLSM/YSZ カソード電極のTEM-EDS像を示す。7 TEM像より, 本カソード電極は均一な多孔構造を有していることが わかる。さらにEDS像より,約100nmのLSMとYSZが 均一なネットワーク構造を形成している様子が観察さ れた。このような均一な微構造はハイブリッドナノ粒 子中のLSMとYSZの分布が均一であり,それはすな わち,炭酸水溶液中でのYSZナノ粒子上へのLSM炭 酸塩前駆体の核生成速度がYSZナノ粒子の凝集速度が よりも十分に速いことを示している。

図6に本カソード電極を用いたSOFC単セルの発電 特性を示す。9セル電圧0.7Vにおける出力密度は、 650,700,750および800℃においてそれぞれ0.18, 0.40,0.70および0.86W·cm<sup>-2</sup>であった。これらは、同



Fig.6 (a) TEM and corresponding elemental distribution mappings of (b)La, (b) Mn and (c) La/Mn in the LSM/YSZ cathode.<sup>9)</sup>

様のNi/YSZアノードおよびYSZ電解質を用い、カソ ードにLSM/YSZよりも高い活性を有することが知ら れているLa<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>を用いた単セルと比較し ても同等以上であった。

図7に0.2A·cm<sup>-2</sup>の電流を印加した際の700℃におけ るカソード電極特性の耐久性試験の結果を示す。9本 カソードは、高い長期安定性を示し、1000時間の試験 でも顕著な特性の劣化は認められなかった。最近、 LSM/YSZを用いた中低温作動型SOFCにおいては、 カソードの特性劣化が特に著しいことが報告されてい る。これは、運転中に高抵抗相であるLa<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>や SrZrO<sub>3</sub>がカソード/電解質界面に生成することに起因 する<sup>10-12)</sup>。Liuらは、熱力学的計算から、これらの生 成は、運転時のカソード/電解質界面における実効的 な酸素分圧の低下が原因であると結論付けている。10 界面の酸素分圧は、仮に一定の電流を取り出した場合、



Fig.7 Current density – voltage characteristics and corresponding power density profiles of the anode supported cell measured between 650 and 800°C.<sup>9)</sup>



Fig.8 Polarization of the cathode vs time under a constant current density of 0.2 A·cm<sup>-2</sup> at 700 °C.<sup>9)</sup>

カソード電極の電極反応抵抗が大きくなるほど,低く なる。すなわち,本カソード電極における高い長期安 定性は,電極特性が向上したことにより,電極/電解 質界面の実効的な酸素分圧がこれら抵抗相の生成を抑 制するのに十分に高く維持されたことに起因すること が示唆される。

# 結言

均一なハイブリッドナノ粒子を合成するための独自 のブレークダウンおよびボトムアッププロセスを開発 し、得られた粒子を用いて、SOFCの高性能化を実証 した。これらの結果は、原料粉体の複合構造制御が各 種デバイスにおける特性の飛躍的向上に資する重要な 技術であることを示している。また、材料の持つポテ ンシャルを最大限に引き出す粉体合成技術は,元素戦略的観点からも非常に興味深く,今後その役割は益々 重要になるものと考えられる。

## 謝 辞

本研究の一部は、ホソカワ粉体振興財団の助成により行 われたものである。ここに記して謝意を表する。

#### 参考文献

- H. Abe, I. Abe, K. Sato, M. Naito, J. Am. Ceram. Soc., 88 (2005) 1359-1361.
- 2)保原夏朗,萩原明房,瀧澤孝一,佐藤和好,阿部浩也, 内藤牧男,粉体工学会誌,46 (2009) 454-460.
- 3) 大村高広,阿部勇美,伊藤泰男,佐藤和好,阿部浩也, 内藤牧男,粉体工学会誌,46 (2009) 461-466.
- 4) K. Sato, H. Abe, T. Misono, K. Murata, T. Fukui, M. Naito, J. Eur. Ceram. Soc., 29 (2009) 1119-1124.
- 5) H. Abe, K. Murata, T. Fukui, W. –J. Moon, K. Kaneko and M. Naito, Thin Solid Films, 496 (2006) 49–52.
- 6) K. Sato, G. Okamoto, M. Naito, H. Abe, J. Power Sources, 193 (2009) 185-188.
- 7) K. Sato, T. Kinoshita, H. Abe, Fuel Cells, 10 (2010) 320-324.
- K. Sato, T. Kinoshita, H. Abe and M. Naito, J. Ceram. Soc. Japan., 117 (2009) 1186-1190.
- 9) K. Sato, T. Kinoshita, H. Abe, J. Power Sources, 195 (2010) 4114-4118.
- Y. L. Liu, A. Hagen, R. Barfod, M. Chen, H. J. Wang, F. W. Poulsen, P. V. Hendriksen, Solid Sate Ionics, 180 (2009) 1298-1304.
- A. Hagen, R. Barfod, P. V. Handriksen, Y.- L. Liu, S. Ramousse, J. Electrochem. Soc., 153 (2006) A1165-A1171.
- 12) A. Hagen, Y. L. Liu, R. Barford, P. V. Hendriksen, J. Electrochem. Soc., 155 (2008) B1047-B1052.

# 3-2 研究者育成のための助成成果報告

# Morphological control in inorganic nanostructured material Asep Bayu Dani Nandiyanto and Kikuo Okuyama

08503

**助成対象者** 広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻 博士学生 Asep Bayu Dani Nandiyanto 研究指導者 広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻 教 授 奥 山 喜 久 夫

Control of the particle morphology and particle outer diameter (from nano and submicron sizes) has increasingly captured the attention of researchers for decades. The exploration of unique sizes and shapes as they relate to various properties has become a great quest for large field applications. To meet these demands, this study covered our recent developments in an aerosol-assisted self-assembly technique (a spray method) for particle processing. The particle processing of several morphologies (sphere, doughnut, encapsulated, porous, hollow, raspberry, and hairy shapes) was discussed in terms of the selection of material types, the addition of supporting materials, and the change of process conditions. Controllable particle outer diameter was discussed in terms of the adjustment of the droplet size and concentration, and the addition of specific techniques. A theoretical mechanism was also simplified described, especially to describe how particles are designed with various sizes and morphologies. The performance of various particle morphologies was also demonstrated, which was essential for an understanding of the importance that shape could exert on practical use. Because the method outlined here can be broadly applied to the production of various types of functional materials, we believe that this report contributes new information to the field of chemical, material, environmental, and medical engineering.

**Keywords:** Nanomaterial processing, Spray Pyrolysis route, Functional nanostructure, Composite material, Morphological control of particle

## 1. Introduction

Recently, control of particle morphology has received a tremendous amount of attention. The change of shapes has caused unprecedented chemical and physical properties that differ markedly from those of bulk or dense material. Great potential for use in various applications could be achieved with morphological control: electronics, catalysts, drug carriers, sensors, pigments, and magnetic and optical materials, etc.

In this report, a spray method was used to produce particles with different morphologies. Several parameters, which could alter morphologies, were investigated.

### 2. Experimental method

Inorganic particles with controllable size and morphology were prepared using a mixture of main and supporting components in the specific solvent with different initial concentrations. The mass ratio of main and supporting components was fixed at the optimum ratio. The mixed solution was sonicated initially in an ultrasonic bath for several minutes to obtain a homogenous solution. Then, the mixed solution was sprayed using a spray-equipment system. In briefly, the apparatus consists of ultrasonic nebulizer (Omron Corp., NE-U12, freq. 1.7 MHz) for generating droplets from the precursor, laminar flow tubular furnace (a ceramic tube; D = 13mm, L= 1 m) and electrostatic precipitator or filter. The generated droplets were then heated with two heating zones in the tubular furnace. The first zone  $(T = 200^{\circ}C)$  was used to evaporate the solvent in the droplet, resulting in large particles of composite main/supporting component particles. Then, the second zone  $(T = 500^{\circ}C)$  was used to evaporate the remained solvent and change the particle morphology. In addition, flow of N2 gas, as the carrier gas, is approximately 1 L/min. Filter or electrostatic precipitator was used for collecting the particles. Then, the morphology and particle size of prepared particles were characterized using a scanning electron microscope (SEM, S-5000, Hitachi, Tokyo, Japan, operated at 2 kV) and a transmission electron microscope (TEM, JEM-3000F, JEOL, Tokyo, Japan, operated at 30 kV).

#### 3. Result and discussion

The spray-drying method has great potential for the synthesis of particles that are rich in desirable properties. A simple process can be achieved, which involves only solvent evaporation and self-assembly of materials inside the droplet system. The control of particle shape is also possible by adding some technical modifications. The features of the initial raw material (e.g., initial particle size, type of material, physical and chemical properties, and surface charge) and process conditions play an important role in producing various products.

**Fig.1** shows a conclusion of our work. The effectiveness of this method in controlling particle morphologies that include dense, hollow, encapsulated, hairy, and doughnut forms had been



Fig.1 Various particles morphologies produced by spray method

described. An explanation of the various morphologies could be simplified as follows:

(i) The spherical particles are basically prepared using the spray method because the particles are produced from the droplets with a spherical shape, and the most stable shape for a droplet is the spherical form.

(ii) The particles with doughnut and hollow shapes could be prepared by changing the process conditions (e.g., flow rate, temperature process, addition of surfactant).

(iii) The production of particles with a multicomponent was possible when multi-components were added to the initial precursor. Well-mixed component particles could be created when the component fractions (i.e., size) were almost the same, while the possibility of the particle encapsulation phenomenon could be prepared when the component fractions were different.

(iv) The hairy particle could be produced when the specific material (i.e., a CNT catalyst) was added to the precursor.

(v) The particles with porous structures could be formed when the template component was added to the precursor.

The various morphologies of particles exhibit many potential applications for their uses in future technology (**Table 1**). Enhancement of particle performance could be achieved by a change in particle morphology.

Particle morphology		Precursor	Density	Porosity	Enhancement Properties
0	Completely Spherical Dense Particle	Solution type (e.g. alkoxide)	$\rho_{\rm p}=\rho_{\rm spp}$	s = 0	
	Small Rough Spherical Dense Particle	Nanoparticles (d <sub>er</sub> << d <sub>a</sub> )	$\rho_{\rm p} \sim \rho_{\rm spp}$	<b>s</b> ~ 0	Near to Normal
	Highly Rough Spherical Dense Particle	Nanoparticles (ರೈ, < ರೈ)	$\rho_{\rm p} < \rho_{\rm spp}$	s>0	Near to Normal
0	Hollow Particle	Effect of Fast Evaporation rate	$\rho_{\rm p} < 0.1  \rho_{\rm upp}$	s > 30%	Ultra low refractive index
0	Doughnut Particle	Effect of Hydrodynamic	$\rho_{\rm p} \! \ll \! \rho_{\rm upp}$	s > 30%	High Surface Area Low Refractive index
$\bigotimes$	Porous Particle	Additional template component	$0.3 \ \rho_{kpp} < \rho_{p} < \rho_{kpp}$	0 < s < 70%	Very high surface area Very low Refractive index
	Encapsulated Particle	Multi component (d <sub>pr1</sub> < 3 d <sub>pr2</sub> )	$\rho_{\rm p} \sim \rho_{\rm spp}$	<b>s</b> ~ 0	Protect Core material
۲	Mixed Particle	Multi component (d <sub>pr1</sub> < 3 d <sub>pr2</sub> )	$\rho_p \sim \rho_{upp}$	<b>s</b> ~ 0	Specific Properties (e.g. dope material)
	Hairy Particle	Multi component (d <sub>pel</sub> < 3 d <sub>pz</sub> ) + Additional CNT catalyst component	$\rho_{p}\!\ll\!\rho_{epp}{}^{\star}$	\$ >>*	CNT-related Properties

 Table 1
 Correlation of particle morphology with material properties.

Note: \*depend on the CNT population and tube size;  $\rho_p = \text{particle density}$ ;  $\rho_{app} = \text{appearance/real density}$ ;  $\epsilon = \text{porosity}$ ;  $d_{p1} = \text{size of component 1}$ ;  $d_{p2} = \text{size of component 2}$
## 4. Summary

Critical issues, associated with the development of the aerosol-assisted self-assembly technique (using the spray method) to obtain effective strategies in designing particle morphology, had been discussed in this study. The types and the concentrations of precursors, the selection of process conditions, and the addition of supporting materials all played significant roles in the production of particles with various sizes and morphologies. Exhibition of unique performance could also be obtained by the management of particle morphologies. We believe this report contributes new information to the fields of chemical, material, environmental, and medical engineering because the method had shown that broad application could be born from the management of particle morphology. Finally, sizeand morphological-controllable synthesis of particles is of both great significance and challenge, and need to be further explored.

## Reference of published paper and proceeding information that supported by Hosokawa Micron Foundation

## 5.1. Paper

- Nandiyanto, A.B.D., F. Iskandar, T. Ogi and K. Okuyama: Nanometer to Submicrometer Magnesium Fluoride Particles with Controllable Morphology, Langmuir, 26(14), 12260-12266.
- Nandiyanto, A.B.D. and K. Okuyama: Progress in Developing Spray-drying Methods for the Production of Controlled Morphology Particles: From the Nanometer to Submicrometer Size

Ranges, Adv. Powder Technol., 2010 in press.

 Nandiyanto, A.B.D., T. Ogi, F. Iskandar and K. Okuyama: Highly Ordered Porous Monolayer Generation by Dual-Speed Spin-Coating with Colloidal Templates, Chem. Eng. J., 2010 in press.

## 5.2. Conference proceeding

- 4. A.B.D. Nandiyanto, Y. Kaihatsu, F. Iskandar, K. Okuyama, Controllable mesopore-size and outer diameter of silica nanoparticles prepared by a novel water/oil-phase technique, in: Materials Research Society Symposium Proceedings, MRS Fall Meeting 2009, vol. 1220, Boston, 2009, pp. 11-17.
- A.B.D. Nandiyanto, F. Iskandar and K. Okuyama: Synthesis of Pore Size- and Outer Diameter-Controllable Mesoporous Silica Nanoparticle using a Novel Water/Oil-Phase Technique, World Congress on Particle Technology 6 (WCPT6) 2010, Nuremberg, Germany, April 26-29, 2010.
- A.B.D. Nandiyanto, F. Iskandar and K. Okuyama: Morphology-Controllable of Porous Hyaluronic Acid Particles Prepared Using Template-driven Self-assembly Technique via Spray Routes, World Congress on Particle Technology 6 (WCPT6) 2010, Nuremberg, Germany, April 26-29, 2010.
- A.B.D. Nandiyanto, F. Iskandar and K. Okuyama: Spray Method-assisted Preparation of Composite Boron Nitride/Carbon Nanotubes Particle, Student Conference in World Congress on Particle Technology 6 (WCPT6) 2010, Delft, The Netherlands, April 22-25, 2010.

# スルホベタイン型官能基を有する高保水性ポリマの開発

## 08509

助成対象者 中部大学応用生物学研究科 博士後期課程3年 塚 本 友 康 研究指導者 中部大学応用生物学研究科 教授 山 本 敦

#### 成果概要

#### 緒言

環境や食品といった複雑なマトリクス中の微量有害 化学物質測定のためには、抽出・精製・濃縮といった **煩雑な手順が必要であり**,かつ有機溶剤を多様に使用 するという問題があった。近年では、50~100μmの 粒子を利用した種々の固相抽出剤の進歩により操作工 程は改善された。しかし、それらの多くは疎水性化学 物質を対象として開発されたため、疎水性相互作用に 基づく逆相分配系固相抽出剤が主流となっている。近 年、生分解性の高い親水性農薬の普及が進むなど、従 来の逆相型固相抽出剤には適用できない測定対象物が 増えてきている。一方、親水性相互作用を利用した分 離機構(HILICモード)が提唱され、親水性化合物の 分離に多く用いられるようになってきている。この分 離機構を用いた親水性化合物の分析例としては、医薬 品や、タンパク質、糖類、ペプチドなど数多く報告さ れているが、これらの報告は全てHPLC用充填剤とし ての報告であり、この分離機構を利用した前処理の報 告はほとんど無い。それは、HILICモードの発現に好 適な固相抽出剤が少ないことが理由の一つと考えられ る。

そこで本研究では,高極性化合物に適した新規固相 抽出剤を開発し,食品中危害因子の測定への適用性を 評価することを目的とした。ここで導入する高保水性 官能基の種類として,保水力の強さや静電的な相互作 用の除去を考慮して両性イオン型のスルホベタイン基 を選択し,保持特性を評価した。さらに,そこでの評価から得られた知見を基に,ハチミツ中に含まれる抗菌剤テトラサイクリン類(TCs)の前処理への適用を行った。

#### 実験

スルホベタイン基導入用の基材ポリマは、エチレン グリコールジメタクリレート、グリシジルメタクリレ ート及び、親水性のN.N-ジメチルアクリルアミドを 用いて水系懸濁重合により調製した。重合は、70℃で 8時間行った。本基材樹脂のグリシジル基量は 3.5mmol/gとした。合成した基材ポリマにジメチルア ミンと2-ブロモエタンスルホン酸ナトリウムを用いて 調製したジメチルスルホベタインを導入し、スルホベ タイン型固相抽出剤を得た。調製した抽出剤は精製後. NMRにより残留アミンの確認を行った。その他、平 均細孔や官能基導入量等の物性は種々の方法により測 定した。さらに、樹脂に形成された水和量は、IR(日 本分光製FT-IR660)で計測した。調製したスルホベ タイン型固相抽出剤50mgをシリンジ型カートリッジ に充填し, 固相抽出カートリッジとした。純水, アセ トニトリルの順でコンディショニング後、試料溶液を 負荷した。負荷した後、アセトニトリルで洗浄し、水 で溶出した。試料には、核酸塩基、糖類、テトラサイ クリン等の水溶性化合物を用いた。カートリッジ透過 液中の対象成分濃度を分光光度計(Varian製Cray 50) によって測定し、原液との差を捕捉量とした。

ハチミツからのTCsの抽出の際には、充填量を

100mgとして実験を行った。ハチミツは産地, 蜜源が 異なる6種類を用いた。アセトニトリルでハチミツ中 からTCsを抽出した後, 固相抽出剤に負荷した。その 後, 洗浄して溶出した。TCsの測定はLC-MS/MSで 行った。

## 結果

合成したスルホベタイン型固相抽出剤の平均細孔径 や平均粒径等の物性を**Table 1**にまとめた。官能基導 入量は,滴定法と燃焼法により求めたところ,それぞ れ0.17mmol/g,0.18mmol/gとほぼ同じ値であった。 また,官能基導入用に合成したジメチルスルホベタイ ンを,NMRを用いて残留アミンの有無の確認を行っ た。その結果,合成に用いたジメチルアミンは,検出 されなかったことから,固相抽出剤表面上に残留アミ ンは無いと判断した。また,IR測定の結果,吸湿に 応じて3200cm<sup>-1</sup>付近にポリメリックな水の吸収が現 れ,スルホベタイン型固相抽出剤は,約6.7%の水を捕 捉していることが判明した。この値は,アセトニトリ ル中での水のIR吸収から求めたものであり,一次水 和層の外に広がる二次水和の水は含まれない。実際の 溶質との分配は,水を含む溶媒中で行われるため,よ り大きな水和層が関与するものと推定される。

次に親水性化合物を用いた固相抽出による捕捉評価 を行い,市販固相抽出剤との比較も行った。結果を Fig.1に示すが,スルホベタイン型固相抽出剤は市販 固相抽出剤と比べ,核酸塩基のウラシルや酸性化合物 において優れた捕捉能を示した。しかし,同じピリミ ジン塩基のシトシンでは,市販固相抽出剤より,やや 劣る回収率であった。さらに,糖や配糖体などの中性 な親水性化合物の回収率は,20%前後と低いものであ

Table 1 Physical properties of synthesized betaine resin

Contents	Properties	Methods
Pore size	15.6nm	Surface Area Analyzer
Specific surface area	$84 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	
Pore volume	0.38mL g <sup>-1</sup>	
Particle size	64µm	Particle Size Analyzer
Quantity of functional group	0.17mmol g <sup>-1</sup>	Titration
	0.18mmol g <sup>-1</sup>	Combustion (Sulfur)
Residual amino group	No	<sup>13</sup> C-NMR
Water content (in $CH_3CN$ )	6.7%	FT-IR



Fig.1 Recoveries of nucleobases, acidic solutes and neutral solutes on Betaine resin.

った。特に水溶解度が高い化合物において,回収率が 低くなる傾向が見られた。これは,水溶解度が高い親 水性化合物は,元より水和している状態であるため, 抽出剤水和層との間に分配相互作用が起こり難かった ものと考えられた。

一方,TCsは強固に捕捉され,水では溶出できず 0.2%トリフルオロ酢酸で溶出可能であった。これは, TCsが中性領域で両性イオン構造をとるために,スル ホベタイン官能基との静電相互作用で強く保持された のであろう。この性質を利用し,ハチミツ中のTCsの 前処理に適用した。その結果,産地,蜜源に関係なく TCsを簡便な前処理操作のみで,一斉分析が可能であ った。

以上の結果,スルホベタインを導入した高保水性ポ リマは,親水性化合物に有用な固相抽出剤であること が判明した。

#### 投稿論文

- Tomoyasu Tsukamoto, Atsushi Yamamoto, Waka Kamichatani, Yoshinori Inoue. "Synthesis of novel sulfobetaine-type adsorbents and characteristics of their adsorption of polar solutes in hydrophilic solid phase extraction." Chromatographia, 70, 1525-1530 (2009).
- 2) Tomoyasu Tsukamoto, Mari Yasuma, Atsushi Yamamoto, Kayo Hirayama, Takafumi Kihou, Shuji Kodama, Yoshinori Inoue. "Evaluation of sulfobetaine-type polymer resin as an SPE adsorbent in the analysis of trace tetracycline antibiotics in honey." Journal of Separation Science, 32, 3591-3595 (2009).
- 3)塚本友康,清水愛,山本 敦,小玉修嗣,上茶谷若, 井上嘉則, "長鎖疎水基と陰イオン交換基を併せ持つ 多官能型固相抽出剤の開発と野菜中のアセフェート簡 易迅速分析への適用",食品衛生学雑誌,51,58-64 (2010).

# ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLIGY FOUNDATION

No 18 2010 年報 2011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