

ANNUAL REPORT
OF
HOSOKAWA POWDER
TECHNOLOGY FOUNDATION

No. 20 2012

平成24年度
年 報

公益財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

Hirakata-Shi Osaka 573-1132 Japan.



設立の趣旨

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

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

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

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

（設立 平成3年12月20日）

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

設立者 細 川 益 男

目 次

巻頭言	理事長 細川悦男	1
1. 事業内容と実施状況の概要		2
2. 役員等名簿		7
3. 平成24年度助成・顕彰事業		8
3-1 KONA賞		8
3-2 研究助成		9
4. 研究成果等報告（概要）		10
成果報告目次		10
4-1 研究助成成果報告		11
4-2 シンポジウム等の開催援助成果報告		27



細川悦男氏

我々が住む世界では、化学物質のおよそ70%は固体状態を呈しますので、我々の社会で活躍するほとんどの材料は粉体プロセスで生産されます。また、今世紀は、「ナノテクノロジー」という言葉とともに幕を明けましたが、粉体工学の世界にも希望に満ち満ちたナノパーティクルテクノロジーを運んでまいりました。固体物質をナノメートルまで小さくすると物質固有の値と思われた融点が下がる、あるいは量子効果により固体粒子の大きさが変わるだけでその固体が発する色が変わる、などナノ粒子が示す興味深い性質が発見され、それを利用する新材料の開発が盛んになり、そして実用化されようとしております。

このように、これからの有用な材料の開発やそれを生産する新しい材料プロセスの開発においては、粉体工学と技術の進展が重要なカギを握っており、粉体の科学と工学は現代社会の成長・発展のエンジンとも呼ばれています。

本財団は、いつの時代においても重要な役割を果たしている粉体工学の振興を図るために、(1)粉体工学の分野で素晴らしい研究成果を挙げられた研究者の褒章、(2)粉体工学研究者への研究助成、(3)粉体工学に関する国際論文誌であるKONA誌の発行、ならびに(4)粉体工学に関する講演討論会の開催などの事業を続けてまいりました。とくに、近年本財団はナノパーティクルテクノロジーの啓蒙に力を入れてまいりましたが、それにより、微粒子に関する新しい科学と工学の芽生えが実感できるようにもなりました。

本財団は、本年創立21周年を迎え、公益財団としての認定を受けました。これを契機に、これからの社会の進展を導く粉体工学の発展に少しでも貢献できるよう活動する所存でございますので、皆様のご支援、ご鞭撻をよろしくお願い申し上げます。

公益財団法人 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6種の助成・褒賞事業と2種の自主事業を実施しております。その概要は下記の通りです。

I. 助成・褒賞事業

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援助。学協会, 大学等の主催者に援助。
5	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。
6	出版物刊行の援助	粉体工学に関する出版物刊行の援助。

なお, 平成24年度はNo 1, 2の事業を実施しました。平成25年度もNo 1, 2の事業の公募を予定しています。

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 Powder and Particle Journal 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)

(単位：千円)

平成 年度	研究助成			KONA賞			海外渡航者援助			シンポジウム等開催援助		
	応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択	
		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額
H 4	69	20	26,000	1	1	1,000	10	6	1,800	6	3	7,000
H 5	86	31	20,400	8	1	1,000	8	6	1,800	3	3	6,500
H 6	70	25	13,800	3	1	1,000	10	5	1,500	5	3	5,000
H 7	88	27	15,280	5	1	1,000	11	5	1,500	1	1	200
H 8	84	27	15,000	3	1	1,000	8	5	1,500	(公募せず)		
H 9	57	29	18,000	5	2	2,000	8	5	1,500	0	0	0
H10	66	25	17,800	5	2	2,000	7	3	900	0	0	0
H11	64	21	18,000	4	2	2,000	9	4	1,200	4	2	1,500
H12	79	23	17,900	4	2	2,000	11	5	1,500	2	2	1,500
H13	61	31	18,900	10	1	1,000	12	5	1,500	1	1	1,000
H14	68	24	18,300	3	1	1,000	7	4	1,200	4	2	2,000
H15	76	24	18,200	7	1	1,000	6	4	1,200	1	1	1,000
H16	101	25	17,200	5	2	2,000	10	3	900	2	2	1,000
H17	120	24	23,000	5	1	1,000	(公募せず)			5	2	2,000
H18	112	23	23,800	4	1	1,000	(公募せず)			2	2	1,500
H19	137	23	21,900	1	1	1,000	(公募せず)			5	2	1,500
H20	128	18	13,500	3	1	1,000	(公募せず)			4	3	1,000
H21	公 募 せ ず											
H22	公 募 せ ず											
H23	117	17	13,000	2	1	1,000	公募せず			6	3	1,400
H24	81	14	8,600	6	1	1,000	公募せず			公募せず		

平成 年度	研究者育成の助成			出版物刊行援助			特別枠		拡大研究助成		合 計		
	応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		件数	助成金額	件数	助成金額	応募 件数	採 択	
		件数	助成金額		件数	助成金額						件数	助成金額
H 4	8	5	1,000	1	1	10,000					95	36	46,800
H 5	15	5	1,000	2	2	10,065					122	48	40,765
H 6	19	6	1,200	1	1	8,000					108	41	30,500
H 7	19	7	1,400	0	0	0					124	41	19,380
H 8	20	7	1,400	(公募せず)							115	40	18,900
H 9	16	6	1,200	(公募せず)							86	42	22,700
H10	16	9	1,800	(公募せず)							94	39	22,500
H11	22	6	1,200	(公募せず)							103	35	23,900
H12	26	7	1,400	(公募せず)			7	3,900			129	46	28,200
H13	19	8	1,600	(公募せず)			7	3,000			110	53	27,000
H14	19	8	1,600	(公募せず)			4	4,000			115	43	28,100
H15	16	9	1,800	ホソカワ研究奨励賞			4	4,100			110	43	27,300
H16	27	7	1,400	応募 件数	採 択		5	3,100			150	44	26,600
H17	26	11	3,300		件数	件数	助成金額	6	3,800	3	15,000	165	47
H18	16	11	3,300	9	3	1,500	3	3,000	2	10,000	148	45	44,100
H19	22	10	3,000	11	3	1,500	3	3,000	1	5,000	180	43	36,900
H20	19	10	3,000	8	2	1,000	2	1,100	0	0	164	36	20,600
H21	公 募 せ ず												
H22	公 募 せ ず												
H23	公 募 せ ず												
H24	公 募 せ ず												

◎平成24年度 助成金・援助金贈呈

日 時：平成25年3月6日（水）

場 所：ホソカワミクロン株式会社



平成24年度 助成金・援助金贈呈式記念写真

Ⅱ. 自主事業の実施状況の概要

平成 年度	粉体工学に関する講演討論会					KONA誌の発行			
	回数	討論会テーマ	講演数	出席者	経費	号数	総頁数	発行部数	経費
H 7	第29回	粉体プロセスにおける安全・健康問題	5	232	336 ^万	No.13	240	2300	773 ^万
H 8	第30回	先端機能性材料の製造プロセス	5	144	255 ^万	No.14	200	2300	749 ^万
H 9	第31回	環境保全技術と粉体工学	6	142	375 ^万	No.15	254	2200	750 ^万
H10	第32回	最近の造粒と粒子設計－医療品／食品製造プロセスを中心として－	6	210	463 ^万	No.16	256	2200	819 ^万
H11	第33回	新産業創出のための粉体工学	6	246	414 ^万	No.17	250	2200	744 ^万
H12	第34回	I T産業における粉体工学	8	283	513 ^万	No.18	248	2200	716 ^万
H13	第35回	ナノ粒子材料への期待	7	184	375 ^万	No.19	283	2200	799 ^万
H14	第36回	ナノ粒子の産業界への展開	6	208	416 ^万	No.20	276	2200	792 ^万
H15	第37回	ナノパーティクル・テクノロジー	6	227	510 ^万	No.21	246	1300	1300 ^万
H16	第38回	ナノ構造制御による粉体産業の発展をめざして	6	160	450 ^万	No.22	211	700	866 ^万
H17	第39回	ここまで来たナノ粒子の実用化	7	205	538 ^万	No.23	224	1000	1007 ^万
H18	第40回	ナノテク実用化の鍵を握るナノ粒子の制御と応用	6	174	532 ^万	No.24	252	1000	1309 ^万
H19	第41回	ナノパーティクル・テクノロジー：新市場開拓と参入	6	167	438 ^万	No.25	303	1000	1146 ^万
H20	第42回	ナノパーティクル・テクノロジー：応用・実用化への新展開	6	126	340 ^万	No.26	282	1000	804 ^万
H21	第43回	ナノテクノロジーによる粉体の機能化と新材料開発	6	160	313 ^万	No.27	248	600	625 ^万
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 ^万	No.28	242	600	385 ^万
H23	第45回	ナノパーティクルテクノロジーの構築と実用化への展開	6	174	323 ^万	No.29	284	600	840 ^万
H24	第46回	ナノパーティクルテクノロジーの応用最前線	6	141	358.5 ^万	No.30	288	600	391.6 ^万

◎第46回粉体工学に関する講演討論会

テーマ：ナノパーティクルテクノロジーの応用最前線

日時：2012年 9月27日（木）

場所：ホテルラフォーレ東京（東京都品川区北品川4-7-36）

主催：公益財団法人ホソカワ粉体工学振興財団 企画：粉体技術談話会

後援：ホソカワミクロン株式会社

（セッション1）（司会）大阪大学教授 内藤 牧男

講演1（KONA賞受賞記念講演）「粉体工学を基にしたセラミックス製造科学の基盤構築」

長岡技術科学大学 名誉教授 植松 敬三

講演2 「強誘電・圧電デバイスにおけるナノ粒子の役割と今後の展望」

東京大学先端科学技術研究センター 准教授 野口 祐二

（セッション2）（司会）京都大学 名誉教授 東谷 公

講演3 「血管内皮細胞選択的ナノDDS技術を基盤とする革新的低侵襲治療の血管新生療法」

（重症虚血治療用ナノ粒子製剤の実用化）九州大学大学院医学系学府 教授 江頭 健輔

講演4 「機能性ナノ粒子を用いたナノコンポジット薄膜とその応用」

日揮触媒化成(株) ファイン研究所 江上 美紀

（セッション3）（司会）広島大学 教授 奥山 喜久夫

講演5 「ナノフィラー充填高分子系ナノコンポジットの開発と応用」

旭化成ケミカルズ(株) 樹脂総合研究所 特級高度専門職 永田 員也

講演6 「PLGAナノ粒子設計による化粧品、医薬品などの開発と実用化」

ホソカワミクロン(株) マテリアル事業部長 辻本 広行

◎粉体工学に関する英文誌KONA No.30の発行

KONA誌の編集は粉体技術談話会に委託され、粉体技術談話会はKONA編集委員会を組織して編集に当たった。この委員会はアジア、ヨーロッパ、アメリカに各ブロックの編集委員会を設け、それぞれの地域より優れた粉体関係の論文（レビュー、研究報告）を集め、これを編集して年1回、KONA誌として出版している。本年度（2012）はKONA No.30として平成25年1月10日に発行された。従来は原則として年末に出版していたが、本号より年始に出版することになった。

掲載論文数は22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10篇、アメリカブロックから7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、本誌は全記事を、<http://www.kona.or.jp> のサイトにおいて無料で閲覧することができる。



2. 役員等名簿 (平成25年3月 現在)

理 副 常 理	事 務 理	長 長 事 事	細 川 悦 男	ホソカワミクロン (株) 取締役	
			宮 田 清 巳	ホソカワミクロン (株) 代表取締役社長	
			日 高 重 助	同志社大学教授	
			鹿 毛 浩 之	九州工業大学教授	
			内 藤 牧 男	大阪大学教授	
監	事	事	三 浦 秀 士	九州大学教授	
			森 康 維	同志社大学教授	
			柏 原 康 夫	(株) 京都銀行 取締役会長	
			國 分 博 史	國分公認会計士事務所 所長	
			評 議 員	員	井 上 明 久
奥 山 喜 久 夫	広島大学教授				
川 島 嘉 明	愛知学院大学名誉教授				
齋 藤 文 良	東北大学名誉教授				
佐 藤 宗 武	元大阪府立大学教授				
高 橋 実 清	名古屋工業大学学長				
野 城 清 公	大阪大学名誉教授				
東 谷 義 信	京都大学名誉教授				
福 森 義 信	神戸学院大学教授				
増 田 弘 昭	京都大学名誉教授				
選 考 委 員	員	阿 尻 雅 文			東北大学教授
		阿 部 修 実			茨城大学教授
		市 川 秀 喜			神戸学院大学教授
		大 谷 吉 生	金沢大学教授		
		金 村 聖 志	首都大学東京教授		
		神 谷 秀 博	東京農工大学教授		
		川 崎 亮	東北大学教授		
		後 藤 邦 彰	岡山大学教授		
		白 川 善 幸	同志社大学教授		
		竹 内 洋 文	岐阜薬科大学教授		
		田 中 敏 嗣	大阪大学教授		
		中 平 敦	大阪府立大学教授		
		藤 松 正 督	名古屋工業大学教授		
坂 修 二	京都大学教授				



3. 平成24年度助成・顕彰事業

3-1 平成24年度 KONA賞（1名 賞状および副賞として100万円）

No.	氏名	所属	実績の表題
1	竹内 洋文	岐阜薬科大学 製剤学 (教授)	粒子設計を基盤とする新しい医薬品製剤に関する研究

◎受賞理由

竹内洋文氏は、30年近くに亘り製剤設計研究に関わって来ており、我が国の製剤学研究に関する第一人者として数多くの実績を挙げるとともに、学会など多方面での社会的活動を通して、製剤学と粉体工学およびその融合に多くの貢献をなしている。

研究業績としては、既に原著論文は約240報を数え、総説等の執筆も約50件に達しており、著書や教科書などの執筆も40篇以上と非常に豊富な実績を有している。また、国際学会での発表や招待講演も多数実施しており、当該分野での我が国の第一人者というだけでなく、国際的にも広く知られた研究者として、幅広く活躍してきた。平成17年に教授になってからは、製剤設計研究に新たな特徴を加えるために、「人に優しい製剤設計」をキーワードとし、一層活発に研究を展開している。具体的な研究内容としては、まず粉体工学を基盤とした研究において、口腔内崩壊錠の設計を中心に錠剤設計に関する研究を進展させるとともに、錠剤の崩壊特性を評価する測定機器の開発にも関与し、着実かつ斬新な成果を挙げてきた。一方、DDSに関する研究では、リポソームを用いた後眼部網膜治療のための点眼剤開発や吸入製剤の開発など、極めて注目度の高い研究成果を創出して来た。このうち、前者の研究成果は一般紙でも新聞報道され、そのさらなる研究の進展による実用化が大きく期待されている。企業研究者との実用製剤設計に関する共同研究にも積極的に取り組んでおり、様々な企業から高い信頼を集めている。

学会活動としては、粉体工学会、日本粉体工業技術協会、日本薬剤学会、日本薬学会、DDS学会等で要職を務め、粉体工学と製剤学を結び付けるという視点から重要な役割を果たしてきた。粉体分野に焦点を当てると、粉体工学会の和文誌・英文誌の編集委員、国際交流や出版、広報などの各委員を務めて来ており、平成21年からは副会長として、企画委員長や出版委員長などを兼務し、学会をリードする重要な役割を果たしている。また、製剤と粒子設計部会という粉体工学会における最大の部会の代表者として、製剤分野における粉体材料設計研究を積極的に推進している。企業との関わりが深い日本粉体工業技術協会の活動においても多くの実績を挙げており、平成18年からは大阪や名古屋の粉体工業展委員を務め、それぞれの催しを盛会に導くとともに、平成22年からは同協会の理事として、協会活動全般に亘って指導的立場から多くの貢献を果たして来た。

以上のように竹内洋文氏は、製剤に関わる粒子設計研究の実施や教育活動、学会活動を通して、多くの研究成果を挙げるだけでなく、人材の輩出ならびに実用面での貢献など粉体工学の発展に多くの寄与を果たして来た。さらに、国際的にも数多くの研究論文を発表し、海外の学術団体との交流も含めた学会活動なども積極的に推進している。同氏のこれらの実績は、粉体工学、粉体技術にとって、非常に有益なものであり、同氏はKONA賞を受賞するのに相応しいと考え、粉体工学会よりKONA賞受賞候補者として強く推薦するものである。

3-2 平成24年度 研究助成（14名 総額860万円）

No.	氏名	所属	シンポジウム等の名称
1	石河 泰明	奈良先端科学技術大学院 大学 物質創成科学研究 科 准教授	静電噴霧法によるFeS ₂ 量子ドット半導体の創製
2	伊藤 健雄	京都大学大学院 工学研究科 助教	ナノ粒子の表面化学構造変換による細胞内動態の制御
3	大野 智也	北見工業大学 マテリア ル工学科 准教授	炭素資源からの水素製造を指向した新規触媒の開発
4	勝又 健一	東京工業大学 応用セラ ミックス研究所 助教	両親媒性を有する単分散TiO ₂ ナノ粒子の合成と機能解 明
5	高見 誠一	東北大学 多元物質科学 研究所 准教授	金属酸化物ナノ結晶粒子の異方的表面修飾法
6	中川 貴	大阪大学大学院工学研究 科 准教授	励磁音響効果に関する基礎的研究
7	仲村 英也	大阪府立大学大学院 工学研究科 助教	金ナノ粒子の生体膜への侵入・透過現象の分子動力解 析
8	丹羽 敏幸	名城大学 薬学部 准教授	次元混合法による革新的な乾式コーティング技術の開 発
9	藤原 忍	慶応義塾大学 理工学部 応用科学科 教授	化学的環境に応答する無機イメージングパウダーの創 製
10	森 隆昌	名古屋大学大学院 工学研究科 助教	流通式電気泳動による板状金属粒子薄膜の形成
11	森本 泰夫	産業医科大学 産業生態 科学研究所 教授	月粉じんの有害性評価手法の開発
12	山本 徹也	広島大学大学院 工学研究院 助教	蒸気を援用した新規微粒子分離・分級技術の開発
13	山本 量一	京都大学大学院 工学研究科 教授	微粒子分散材料における高精度シミュレーション実用 化
14	吉武 英昭	横浜国立大学大学院 工学研究院 准教授	表面官能基間の反応を利用した単分散シリカ粒子の重 合



4. 研究成果等報告（概要）

4-1 平成23年度 研究助成成果報告（概要） 目次

No.	報告者	所属	研究課題	頁
11102	遠藤 洋史	東京理科大学 工学部 第一部工業化学科（嘱託 助教）	幾何微粒子配列を基板としたリンクルセンサーの 開発	11
11115	森 浩亮	大阪大学大学院工学研究 科マテリアル生産科学専 攻（准教授）	有機-無機複合粒子による水からの光触媒的水素製 造	16
11116	山本 真平	京都大学 物質-細胞統 合システム拠点 高野研 究室（特定拠点助教）	ナノ医療用途凝集フリーFe磁性流体の開発	22

4-2 平成23年度 シンポジウム等の開催援助成果報告（概要） 目次

No.	報告者	所属	発表学会などの名称	頁
11001	齋藤 文良	東北大学多元物質科学研 究所	第4回先端材料に関するフランス研究機関-東北 大学ワークショップ	27
11002	足立 泰久	筑波大学・大学院生命環 境科学研究科	第10回界面動電現象に関する国際シンポジウム	30
11003	内藤 牧男	大阪大学接合科学研究所	第4回先進材料の界面制御と評価に関する国際会 議	33

4-1 研究助成成果報告

幾何微粒子配列を基盤としたリンクルセンサーの開発

Fabrication of Wrinkle Sensor Based on Topological Nanoparticle Array

11102

研究代表者 東京理科大学工学部第一部工業化学科 嘱託助教 遠藤 洋史 Hiroshi Endo

Additional mechanical factors in the outer layer of our cells play a large role in the formation and the morphogenetic process of our bodies and tissues. The concave-convex surface structure of wrinkles in the brain and that of folds in the intestines are both determined by the mechanical balance between the surface and cytoskeleton. In our study, these morphogenetic processes will be mimicked and the surface buckling phenomenon will be used to create a variety of minute wrinkle structures on the surface of silicon rubber. Moreover, we adopted wrinkle to prepare various application fields, such as colloidal array, SERS sensing film and superhydrophobic surface.

研究目的

周期凹凸構造は半導体素子の作製をはじめ、太陽電池や超撥水基板など各種用途に応じた表面形状が求められている。これらの構造はフォトリソグラフィーなどの成熟したトップダウン技術によって作製可能である反面、長時間・高コストを要するという課題がある。本研究では材料弾性率の違いを利用した微細凹凸構造（リンクル：しわ）作製法を適用し、リンクル空間に精密配列したコロイド粒子を鋳型とした金属棘状アレイ（Ag-spine array）の作製と下地エラストマー特性を利用した、伸縮可能な表面増強ラマン散乱（SERS）活性基板や自立構造を有するSERS基板の作製、さらに超撥水性を有するリンクル基板への展開を目的とした。

研究成果の概要

【コロイド粒子配列の応用1：メカニカルSERSセンサーの作製】

【実験】PDMSを固定して、一軸方向に伸張後、その

状態を維持して最表面にプラズマ酸化処理を行った。その後、徐々に伸張を開放した。このプロセスは酸化処理により硬くなった最表面（硬Silica-like layer）と弾性体基板との弾性率の違いに基づき、表面座屈現象により誘起される構造形成の一種である。一軸伸張により形成されたストライプ状のリンクル表面（伸張率15%、処理時間5分で作製した波長約1.4 μm の基板）にポリスチレン（PS）粒子の分散水溶液（粒径500 nm、濃度4.7 wt%）をスピコート法（2000 rpm、30 s）により一次元配列させ、銀蒸着を行った。最後に、粘着性が残るPDMS基板に、上面のみに銀蒸着膜を有するヤヌス型PS粒子配列のみを転写して金属棘状アレイ構造を作製した（Fig.1）。この基板を4-メルカプトピリジン水溶液（4-MP：1 mM）に1.5 h浸漬して自己組織化単分子膜を形成させラマン散乱強度（励起波長：785 nm）を測定した。

【結果・考察】リンクル表面へPS粒子分散水溶液をスピコートすると、横毛管力の働きにより凹型の溝に沿って粒子がパッキングした一次元配列を得ることができた（Fig.2）。PDMS転写元の基板表面はPS粒子配列のみが剥離されるため、独特の棘状銀ナノ構造が

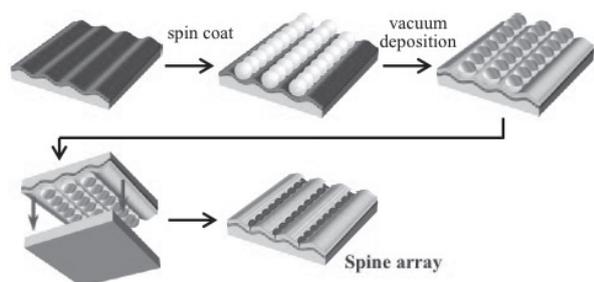


Fig.1 Schematic procedure of Ag-spine array.

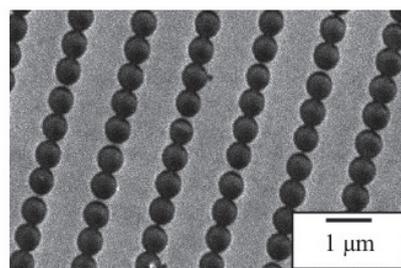


Fig.3 SEM image of spine array.

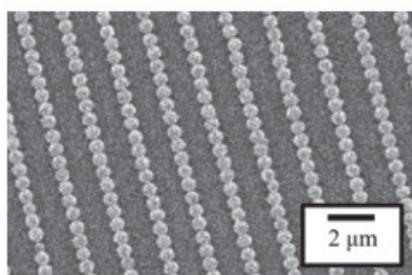


Fig.2 SEM image of particle array.

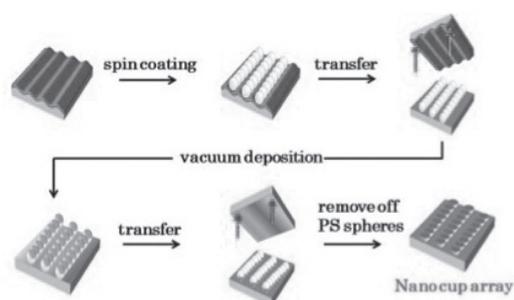


Fig.4 Schematic procedure of metal nano-cup array.

観察された (Fig.3)。この突起ギャップ間はプラズモン増強場 (ホットスポット) として機能することが予想される。4-MPのSERS強度を測定した結果、環振動由来の 1096 cm^{-1} 付近のピーク強度がフラット基板やストライプリンクル基板と比較して約1万倍の増強を示した。また強度は蒸着厚に応じて $70\text{ nm} > 50\text{ nm} > 30\text{ nm}$ の順に減少した。次に下地エラストマーの特長を生かし、突起ギャップ間距離を制御することで動的SERS基板への展開を試みた。伸張率の増大、すなわちギャップ間距離の拡大に伴いSERS強度は減少していく傾向にありメカニカルなSERS強度の調節に成功した。今後は棘状アレイを反転させたカンチレバー状アレイの応用を図る予定である。

【コロイド粒子配列の応用2：金属ナノカップアレイの作製】

【背景】 ナノサイズからマイクロサイズに至る様々な金属ナノ構造体は、その形状に反映した種々の特性を発現する。特にコロイド粒子を鋳型とした構造体からはカプセル状やヤヌス状といった特異な形態を作製できる。さらに、これらの構造体を二次元平面内へ精密配列させることで、より高度な機能付与やデバイス化へと導出できる。例えば、スピニング法によって鋳型となるコロイド粒子を精密配列させる研究は数多く報告されているが、扱う基板自体が平板である

ため、その配列形態は六方最密に限定されていた。上記1に関連し、リンクル内にコロイド粒子を精密配列、金属蒸着プロセスを経て一次元状に配列した金属ナノカップアレイの作製を試みた。金属ナノカップ内には種々の有機分子修飾やナノ物質内包が可能であるため、微小反応場・バイオセンサー・マイクロアレイなど多岐にわたる展開が期待できる。

【実験】 ポリジメチルシロキサン (PDMS) を固定して、一軸方向に伸張後、その状態を維持して最表面にプラズマ酸化処理を行った。その後、徐々に伸張を開放した。このプロセスより得たストライプ型リンクル表面にポリスチレン (PS) 粒子 (粒径: 500 nm , 濃度: $4.7\text{ wt}\%$) をスピニングさせ、一次元状の粒子配列を得た。次に、粒子配列を別のフラットPDMS基板に転写し、配列基板に金属 (Ag or Au+Ag) 蒸着後 (この時、球上面のみに蒸着膜が形成される)、さらに別のPDMS基板へと転写した。最後にプラズマ処理を行い、PS粒子を除去することで金属ナノカップアレイを作製した (Fig.4)。

【結果・考察】 各構造をSEMおよびAFM観察にて確認した。ストライプ型リンクル表面へPS粒子分散水溶液をスピニングすると、横毛管力の働きにより凹型の溝に沿って粒子が稠密にパッキングしていることが分かった。鋳型となるPS粒子除去の際に有機溶媒や燃焼を利用した場合、PDMSへのダメージが大きか

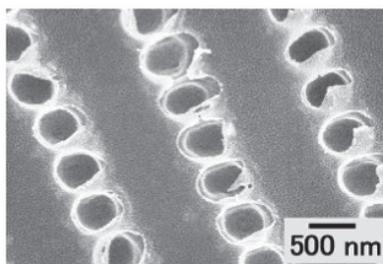


Fig.5 SEM image of metal nano-cup array.

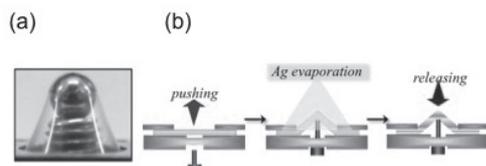


Fig.6 (a) Photograph and (b) schematic procedure of 3D-stretching method.

った。一方、プラズマ処理では基板への負担を低減させて粒子を除去することができた。得られた金属ナノカップアレイは転写先のPDMSに埋没した形で配列していることが明らかとなり (Fig.5), カップ容積はアトリットル (aL, 10^{-18}) であった。また異種蒸着を行うことで、内壁が金、外壁が銀といったヤヌス型の金属ナノカップアレイ構築も可能であった。最後に、内壁への有機分子修飾として4-メルカプトピリジン (4-MP) 自己組織化単分子膜の形成を行った。ラマン分光測定により4-MPの存在が確認され、ナノカップ微小空間の機能化が可能であることが示された。

【自立リンクル膜の応用】

【実験】上記1, 2の一軸伸張とは異なり, PDMS(膜厚: 約1 mm)を固定し, 曲率を有する金属球にて下から立体的に伸張後, 最表面を金属(銀)蒸着して解放した (Fig.6)。このプロセスは, 表面処理によって新たに形成された最表面の金属層と下地弾性体層との弾性率の違いを利用した, 座屈不安定性により誘起される凹凸構造形成法である。作製した金属リンクル構造上に, ラマンプローブ分子として4-MP (4-Mercaptopyridine) を自己組織化単分子膜として構築し, SERS測定(励起波長: 785 nm)を行った。また, 金属リンクル膜上にPVA (Polyvinyl alcohol) を塗布し, 乾燥後, 銀蒸着膜ごとPDMS基板から剥離した。最後にPVA/銀蒸着膜を温水に浸けてPVAのみを溶かし, リンクル構造を有する自立ナノ薄膜を作製した。

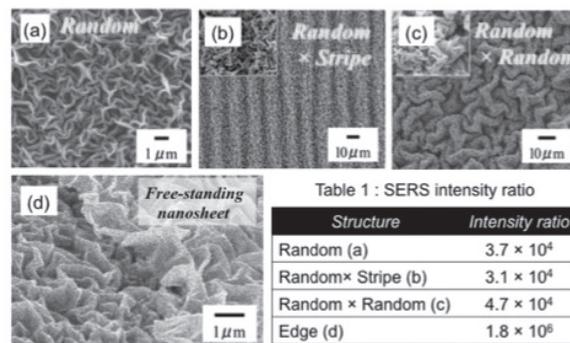


Fig.7 SEM images of various wrinkle structures.

さらに, この自立ナノ薄膜を別の伸張したPDMS基板に貼付け解放することで, より複雑なリンクル形状の構築や金属リンクル膜上に貼付けるというサンドウィッチ手法で電場増強場となるHot spotの形成を試みた。

【結果・考察】リンクルの構造スケール(波長・振幅)は伸張率やプラズマ処理時間, 金属蒸着量によって制御可能である。本手法は立体伸張しているため (1) 主応力が膜全方向から加わりランダム構造となり (Fig.7(a)), (2) 過度な伸張が可能であることから微細化が促進されることが分かった。自立ナノ薄膜を一軸伸張のPDMSへ転写した場合には構造可変可能なストライプ状のダブルリンクル構造 (Fig.7(b)), 立体伸張したPDMSへ転写した場合にはランダム状のダブルリンクル構造 (Fig.7(c)) が作製できた。4-MPからのSERS強度(主に 1090 cm^{-1} 付近のピリジン環由来のバンドで評価)はフラット構造と比較して各リンクル構造とも大幅に増強した (Table 1)。特に, サンドウィッチ手法による自立ナノ薄膜と下地リンクルのエッジ間隙部 (Fig.7(d)) からは 1.8×10^6 倍という最大の増強が確認され, 有効なHot spot形成の新しい方法論を提示できるものとする。また, これら特異な構造形態について現在FEM解析を実施中である。

【大面積超撥水リンクル基板の作製】

【背景】我々の日常生活において“濡れ”は多くの場面で観察される現象である。特に, 撥水・撥油性を付与した表面は防汚・水資源の有効利用といった工学的な観点からも重要である。流体(液滴)挙動は表面の微細形状や化学組成に大きく依存するため, 両条件を満たす適切な処理や設計指針が必要となる。一方, 自然界にはハスの葉をはじめ, バラの花びら, ゴミムシダマシなど特異な階層構造に由来した撥水表面を有す

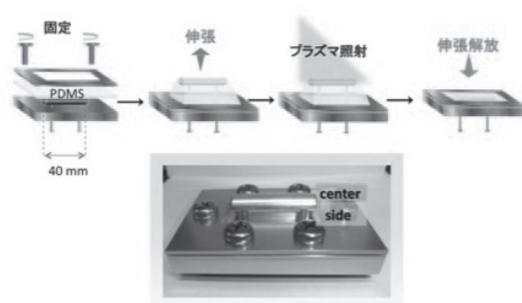


Fig.8 Photograph and schematic procedure of 3D-stretching method.

る動植物が多数存在する。これらの構造を材料開発に適用することは、製造プロセスやコストパフォーマンスにおいても効率的である。本研究では材料弾性率の違いを利用した微細凹凸構造（しわ：リクル）を用いて大面積の超撥水フィルムの作製を試み、水滴挙動を観察した。

【実験】 Fig.8に本系の微細リクル加工過程と立体伸張装置図を示す。PDMSフィルム（形状：3 cm×6 cm，膜厚：1 mm）を装置に固定し、開口部（2 cm×5 cm）から金属円柱（直径：1 cm×長さ：4 cm）で立体的に伸張し（下から突き上げ）、その状態を維持してプラズマ処理を施した。この時、酸化に伴いゴム表層に硬シリカ層（SiO₂ layer）が構築される。その後、初期状態に円柱を戻し伸張を解放する非常にシンプルな手法である。解放する過程において、上層の硬化層と下層のPDMS弾性層間の弾性率のミスマッチに起因する座屈が誘起されリクルが形成される。撥水処理にはフィルムに銀蒸着後（膜厚：40 nm）、フッ素系シランカップリング剤（FDTS：1 H,1H,2H,2H-Perfluorododecyl trichlorosilane）溶液をスピコーティングしてゾル-ゲル膜を被覆した。各種顕微鏡観察（SEM・AFM）および接触角測定、ハイスピードカメラ撮影から評価した。

【結果・考察】伸張解放後のフィルムからは色彩豊かな干渉色が視認できた（Fig.9(a)）。この表面を詳細に観察した結果、従来の1軸もしくは2軸伸張操作とは対照的に、基板全体にクラックの全くないストライプ構造が形成された。またストライプ方向は円柱長軸方向と平行して形成されることが分かった。フィルム四方を完全に固定した状態で、かつアスペクト比を有する円柱で伸張したこと（長軸側からの圧縮応力が短軸方向からのものに比べて大きくなる）が、1軸伸張

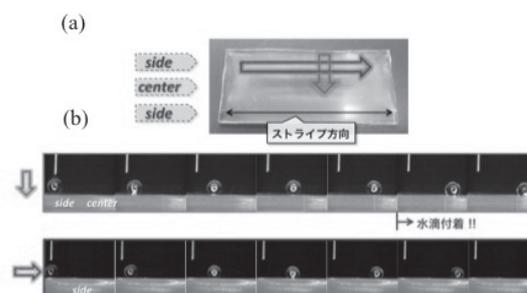


Fig.9 (a) Photograph of crack-free wrinkle film. (b) Dynamic behavior of water droplets.

の場合に伸張方向と直交方向に荷重される応力（クラック形成の原因）の緩和に寄与したものと考えている。さらに興味深いことに、伸張時にフィルムと円柱が接する領域（センター）と接していない領域（サイド）で、波長および振幅が異なる2種類のストライプ構造を同時に形成できることを確認した。この構造の違いは水滴接触角測定においても反映された。サイドでは静的接触角が163°となり、接触角ヒステリシスが0.6°と理想的な超撥水表面となった。一方、センターでは静的接触角が157°と前者と比べてやや低下したものの超撥水表面となった。この表面は超撥水状態であるにも関わらず、高い付着性（高ヒステリシス性：約30°）を有していることが明らかとなった。サイドからストライプ方向へ滴下した場合、水滴はその方向に沿って移動し、ストライプ方向と直交する方向から滴下した場合は、水滴はサイドを横断しセンターで吸着した（Fig.9(b)）。

成果：論文・学会発表・新聞記事など

1. “大面積無欠陥リクル表面の構築と超撥水制御” 遠藤洋史・辻珠実・河合武司 塗装工学, in press (2013)
2. “バイオミメティック微細リクル加工技術を基盤とした超撥水フィルムの開発” 遠藤洋史・前田泉・河合武司 *Polyfile*, 49, 18 (2012)
3. “Happy Wrinkleが創る明るい未来” 遠藤洋史・河合武司 *月刊化学*, vol.67, No.5, 19-23 (2012)
4. “Biomimetic Wrinkle Processing Toward Soft-Brain Materials” Hiroshi Endo, Masahiro Tamura, Takayuki Iijima, Izumi Maeda, Takeshi Kawai, 2012 MRS Spring Meeting (サンフランシスコ)：口頭発表
5. “Multifunctional Brain-like Soft Materials by Biomimetic Wrinkle Processing” Hiroshi Endo,

- Masahiro Tamura, Takayuki Iijima, Takeshi Kawai,
IUPAC Macro 2012 (バージニア) : 口頭発表
6. 日経産業新聞 (2012年 8月27日) “銀膜シートに微細な穴 東京理科大”
 7. 日刊工業新聞 (2012年10月 5日) “ゴム系フィルムに2異周期の縞模様を同時に作製 東京理科大”
 8. 科学新聞 (2012年10月19日) “ワンプッシュで2つの超撥水性実現 東京理科大”

有機-無機複合粒子による水からの光触媒的水素製造

Photocatalytic Hydrogen Production from Water using Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticles

11115

研究代表者 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 准教授 森 浩 亮 Kohsuke Mori

Anchoring of [Pt(tpy)Cl]Cl complex to the (3-aminopropyl)trimethoxysilane-modified mesoporous silica (MCM-48) successfully gives a new type of photocatalyst with unique photoluminescence property at room temperature. At low Pt loadings, Pt (II) complex exists in an isolated state without mutual interaction, which exhibits strong photoluminescence emission due to the ^3LC and/or $^3\text{MLCT}$ transitions maximized near 530 nm. Contrastingly, such emissions significantly decrease at high Pt loadings accompanied with a new emission at around 620 nm due to the $^3\text{MMLCT}$ transition originating from short Pt-Pt interactions. The photocatalytic activities in the hydrogen production under aqueous conditions correspond well with the increasing intensity of $^3\text{MMLCT}$ emission. It can be suggested that the anchored Pt (II) complexes, which are closely related to each other, behave as single-component bifunctional catalyst enabling both visible-light sensitization and H_2 -evolution without the need for an additional electron relay.

研究目的

化石燃料の代替として、光触媒による太陽エネルギーの変換技術が注目されている。なかでも水の光分解により水素を取り出す技術は、将来のクリーンエネルギー生産システム構築に資する極めてポテンシャルの高い反応である。自然界における光合成に匹敵する機能を発現させるべく、分子・原子レベルで構造を精密設計した光触媒に基づいた研究が近年盛んに行われているが、未だ実用化レベルではない。

本研究では、太陽光を利用した水からの水素生成反応において、真に実用的な光触媒粉末の開発を目指し、太陽エネルギーを有効利用するための可視光応答性と高い触媒効率を兼ね備えた有機-無機ハイブリッド型光触媒を設計開発する。

研究成果の概要

1. はじめに

光エネルギーを利用した触媒的物質変換反応に関する研究は、二酸化チタン (TiO_2) に代表される半導体光触媒と金属錯体や有機分子などの均一系光触媒を用いた研究の二つのカテゴリーに大別され、その反応特性やメカニズムは大きく異なる。再生可能エネルギーの利用技術が急務である昨今、クリーンで無尽蔵な太陽光を利用した半導体光触媒による水分解反応は、最も注目されている光触媒反応である。反応量子効率は単色の可視光 (420 nm) で $\Phi = 0.06$ という値が達成されており、その実用化に向けて更なる高効率化が図られている。一方、光応答性金属錯体・有機分子は発光材料としてだけでなく、光増感性を利用した選択酸化反応や、多電子還元触媒と組み合わせた水素生成

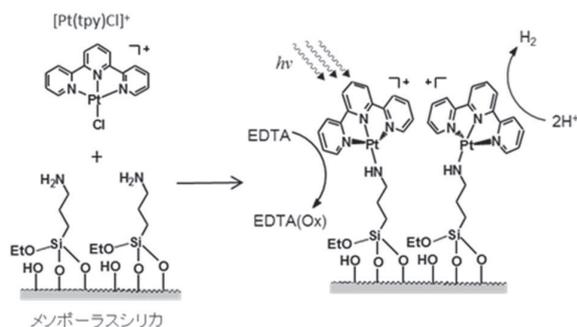


図1 Anchoring of $[Pt(tpy)Cl]^+$ complex onto to the modified mesoporous silica surface.

反応が数多く報告されている。これらでは、反応機構の考察が比較的容易であり、また分子軌道計算に基づいた配位子設計や分子設計により、より精密な触媒デザインが可能であることから、今後更なる発展が期待できる分野である。しかしながら、これら金属錯体有機系光触媒は均一系で用いることがほとんどであるため、その実用性を向上させることも課題の一つである。

メソポーラスシリカは規則的な細孔構造を有し、高表面積かつ光触媒反応に必要な波長の光 (~ 200 nm 以上) を吸収しないため、マイクロ分子環境場を提供する透明な分子反応容器 (ホスト) として機能する。しかも、細孔構造を任意に制御でき、内包されたゲスト分子は液相や気相の均一分散系とは異なった光化学過程や、その他特異な現象を発現する。本研究では、無機-有機ハイブリッド型光触媒の構築を目的として、光応答性Pt錯体、 $[Pt(tpy)Cl] Cl$ (tpy: terpyridine), のメソポーラスシリカへの固定化を試み、そのキャラクタリゼーション、光触媒の水素生成反応への応用を行った (図1)。また、Pt錯体担持量、メソポーラス細孔構造の違いがPt錯体の局所構造、および発光特性や光触媒活性に与える影響についても検討した。

2. 実験方法

細孔構造の異なる各種メソポーラスシリカ (MCM-41, MCM-48, SBA-15) を合成した後、トルエン溶媒中アミノプロピルトリメトキシシラン (APTMS) でシリカ表面を修飾した。次にクロロホルム溶媒中で $[Pt(tpy)Cl] Cl$ (0.4 wt%) を固定化し、ろ過、洗浄、真空乾燥により試料を得た。MCM-48に関しては0.2-3.6 wt%とPt錯体担持量を変化させた試料も作成した。キャラクタリゼーションには元素分、XRD、窒素吸

脱着測定、Pt L_{III}-edge XAFS, UV-visスペクトル、フォトルミネッセンス測定などを用いた。

水素生成反応は、パイレックス製反応器に触媒、EDTAのNa塩、酢酸塩緩衝液を加え、アルゴンで反応器内を置換した後行った。光源には500W Xeランプを用いてカットフィルター ($\lambda > 400$ nm) を使用した。生成物の定量にはGCを用いた。

3. 結果と考察

3.1. Pt錯体固定化メソポーラスシリカ触媒のキャラクタリゼーション

MCM-41, SBA-15はともに一次元円筒状細孔構造を有するが、MCM-41の平均細孔径2.6 nmに対してSBA-15は6.3 nmと大きく、またその細孔壁も厚い。一方MCM-48は三次元細孔構造を有し、平均細孔径は2.5 nmである。窒素吸脱着測定、XRD測定の結果より、Pt錯体固定化後もすべてのメソポーラスシリカで細孔構造を維持していることを確認した。またPt錯体の分子径はおおよそ0.9 nmと十分小さいためメソ細孔内に均一に分散していると考えられる。

図2に固定化前のPt錯体と、各種メソポーラスシリカに固定化したもののPt L_{III}殻のXAFSスペクトルを示す。XANESスペクトルでは11565 eV付近に見られるwhite lineの吸収ピークが固定化することで増大し、

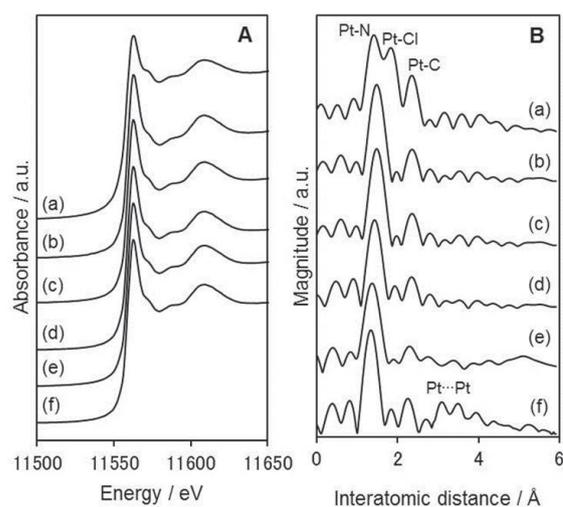


図2 (A) Pt L_m-edge XANES spectra and (B) FT-EXAFS spectra of (a) $Pt(tpy)Cl$, (b) $Pt(tpy)/MCM-48$ (0.2 wt%), (c) $Pt(tpy)/MCM-48$ (0.4 wt%), (d) $Pt(tpy)/MCM-48$ (0.8 wt%), (e) $Pt(tpy)/MCM-48$ (1.2 wt%), and (f) $Pt(tpy)/MCM-48$ (2.4 wt%).

電子密度の減少が示唆される。EXAFSのフーリエ変換像ではfreeのPt錯体において1.8 Å付近に見られるPt-Cl結合由来のピークが、シリカ表面に固定化後は完全に消失した。実際カーブフィティングの結果よりPt-N結合の配位数が3から4となり、表面修飾したアミノ基と新たに結合を形成しているといえる。さらに担持量の増加に伴い3.2 Å付近に新たにピークが確認され、隣接したPt錯体同士の相互作用の存在が示唆される。

UV-vis吸収スペクトルにおいてCHCl₃中のPt錯体と各種メソポーラスシリカに固定化したものに大きな変化は見られない。図3にMCM-48を用いた際のスペクトルの担持量依存性を示す。λ < 350 nm, および350~450 nmの吸収はそれぞれLC (π-π*), MLCT (5dπ-π*) 遷移に帰属される。さらに担持量を増加

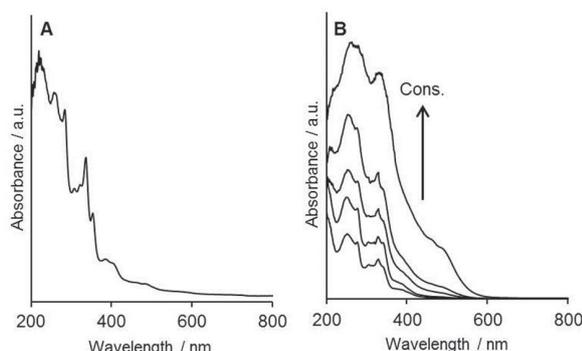


図3 UV-vis spectra. (A) Pt(tpy)Cl in chloroform, (B) Pt(tpy) complex-anchored on MCM-48 at various Pt loadings.

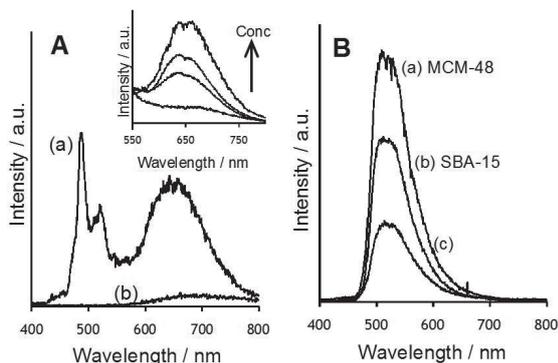


図4 Photoluminescence spectra ($\lambda_{ex} < 330$ nm). (A) Pt(tpy)Cl complex in acetonitrile (a) at 77 K and (b) at room temperature. Inset shows the dependence of concentration at 77 K. (B) Pt(tpy) anchored silica samples (Pt: 0.4 wt%): (a) Pt(tpy)/MCM-41, (b) Pt(tpy)/SBA-15, (c) Pt(tpy)/MCM-48.

させた試料では、510 nm付近にmetal-metal ligand charge transfer (MMLCT, [$d\sigma^*(Pt)-\pi^*$ (terpyridine)]) 遷移由来の吸収が確認される。これはダイマーやオリゴマーなど比較的短いPt...Pt相互作用 (< 3.5 Å) に基づいて生じた電荷移動である。

図4Aに酸素非存在下にて測定したりん光スペクトルを示す ($\lambda_{ex} = 330$ nm)。Pt錯体はCHCl₃中、室温で発光しないが、77 Kでは、460~570 nmに³LC/³MLCT由来の発光、および600~800 nmに³MMLCT由来の発光が確認された。³MMLCTからの発光はPt錯体濃度に大きく依存し、濃度の上昇に伴い強度が増大した。一方、各種メソポーラスシリカに固定化したものでは、室温にて530 nm付近に³LC/³MLCT由来の強いりん光発光が観測された(図4B)。さらに、担体の種類によりその強度は変わり、MCM-41 < SBA-15 < MCM-48の順にりん光強度が増大し、MCM-48にて無輻射失活が抑制されていると言える。

MCM-48を用いてりん光の担持量依存性を検討したところ最適値が存在し、³LC/³MLCT由来の発光は0.4 wt%で最大となった(図5)。さらに担持量を増加していくと³LC/³MLCT由来の発光は減少し、逆に640 nm付近に観測される³MMLCT由来の発光が増大した。励起波長を330 nmから450 nmにかえた場合も同様の傾向がみられた。つまり、低担持量領域ではPt錯

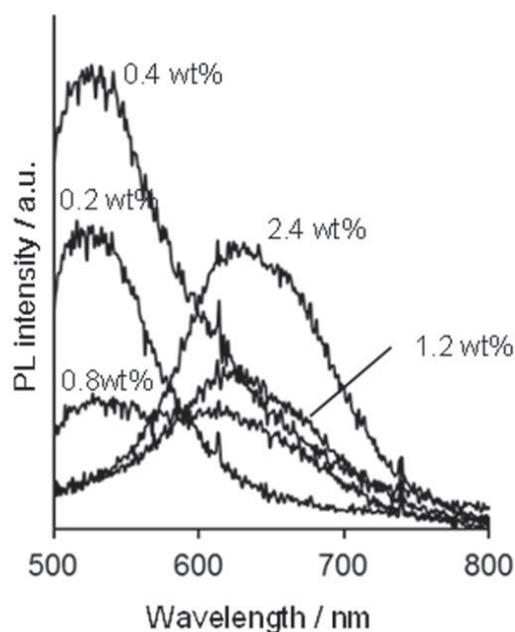


図5 Photoluminescence spectra of Pt(tpy) complex in anchored on MCM-48 with different Pt loadings at $\lambda_{ex} < 330$ nm.

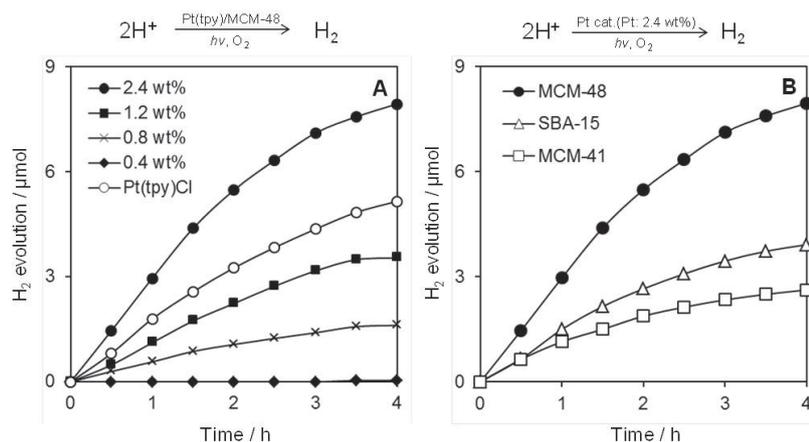


図6 Photocatalytic H_2 production from an aqueous acetate buffer solution (pH = 5.0) and 30 mM EDTA in the presence of Pt catalyst (Pt: 4 μ mol). (A) Effect of Pt loadings using Pt(tpy)-anchored MCM-48 samples and free [Pt(tpy)-Cl] Cl. (B) Effect of mesoporous silica materials at 2.4wt% Pt loadings.

体は完全に孤立した状態で存在しているのに対して、高担持量領域ではPt錯体同士が一部相互作用していることが示された。この結果はXAFSおよびUV-vis吸収スペクトルの結果とも一致する。

3.2. 光照射下での水素生成反応への応用

調製したPt錯体固定化光触媒の活性を水素生成反応にて評価した。Fig. 6AにMCM-48を用いた際の担持量の影響を示す。興味深いことに、前述の光酸化反応とは異なり低担持量領域では活性を示さない。一方、³MMLCT由来の発光が支配的である高担持量領域で高い活性が発現し、特に2.4 wt%で最も高い活性が得られた。この結果は均一系の [Pt(tpy)Cl] Cl錯体を用いた場合よりも高い。またメソポーラスシリカの細孔構造も活性に影響を及ぼし、担持量2.0 wt%では³MMLCT由来発光の強度に比例してMCM-41 < SBA-15 < MCM-48で増大した。犠牲還元試薬としてはEDTAが効果的であり、KIやトリエタノールアミンでは低活性に留まった。また、アセトニトリルなどの有機溶媒の添加では光触媒活性が著しく低下した。

金属錯体を用いた光触媒の水素発生反応では、EDTAから可視光捕捉部位 ($Ru(bpy)_3^{2+}$)、電子伝達剤であるメチルビオロゲン (MV^{2+}) を通して最終的に水素発生触媒であるPtコロイドから水中のプロトンへの電子リレーにより水素を発生させる3成分電子移動系が古くから知られている(図7)。本反応系では、 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 、 MV^{2+} の添加の必要なく反応が進行する

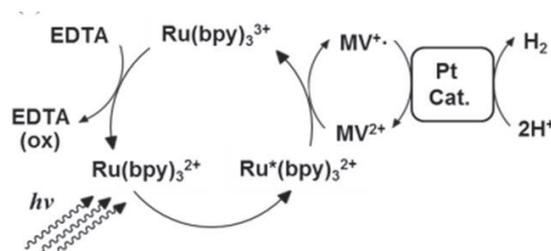


図7 Schematic illustration of three-component H_2 -evolving photosystems.

ことから上記機構とは異なるメカニズムで進行していると言える。また、反応後もその局所構造を維持し、反応中にPtコロイドは生成していないことをXAFS測定により確認している。つまり、³MMLCT励起状態に起因する光増感作用と水素発生触媒作用を併せもつ二機能複合型光触媒として機能していると考えられる。

3.3. in-situ XAFS測定を用いた活性種の同定

前述したように、最も古くから研究されている反応系の一つに、金属錯体を用いた触媒的水素発生があり、電子供与剤(EDTA)から可視光捕捉部位 ($Ru(bpy)_3^{2+}$)、電子伝達剤であるメチルビオロゲン (MV^{2+}) を通して最終的に水素発生触媒であるPtコロイドから水中のプロトンへの電子リレーにより水素を発生させる3成分電子移動系からなる。一方、Pt(tpy)Cl単一成分系では、可視光捕捉部位の $Ru(bpy)_3^{2+}$ 錯体や、電子伝達

剤であるメチルビオロゲンの添加なく反応が進行することから、光増感機能と水素発生機能を併せ持つ二元機能触媒として機能することが分かった。この発見は次世代の光触媒の水素発生デバイスを構築するうえで極めて重要な足がかりとなるものである。しかしながら、反応中での実際の活性種構造は不明であり、現時点で以下の二つが提案され議論となっている。

反応初期に単核のPt錯体からPtナノ粒子が生成し、それが活性種として機能する。

活性種は単核のPt錯体そのものであり、反応中にPtナノ粒子の生成はない。

そこで*in-situ* XAFSを利用して活性種の同定を行い、本議論に終止符を打つこととした。

Pt(tpy)Clを前駆体に用い、単一成分系、およびRu(bpy)₃²⁺錯体と電子伝達剤であるメチルビオロゲンを加えた3成分電子移動系において、5分おきに*in-situ*測定を行い得られたPt L_{III}-edge XANESスペクトルを図8に示す。大凡60 min後まではXANESスペクトルに見られるwhite line強度に変化はなく反応中にコロイド粒子は生成せず、Pt(II)錯体そのものが活性種であることがわかった。さらに、FT-EXAFSスペクトルを図9に示す。カーブフィッティングの結果、反応中で配位数、原子間距離にほとんど変化なく、Ptナノ粒子の生成は全くないと言える。これまで、反応後の触媒をXAFSにより解析したものや、NMRやESI-TOF

質量分析装置などを用いて*in-situ*での活性種の検討を行った例はあるが、本研究は、*in-situ* XAFSにより光触媒の水素生成反応の活性種を同定した初めての例である。反応機構については不明な点も多いが、個々のPt錯体でプロトンの一電子還元が起き、隣接したPt錯体同士が相互作用した際に水素生成が起こっていると考えられる。

4. まとめ

本研究では、メソポーラスシリカをアミノプロピルトリメトキシシランで修飾し、光応答性Pt錯体、[Pt(tpy)Cl] Cl (tpy: terpyridine)、を固定化した。Pt錯体は溶液中室温にて発光しないが、シリカ担体に固定化することで室温にて発光し、低担持量領域では³LCおよび³MLCT由来の発光が見られ、さらに分子状酸素による光酸化反応に高活性であった。一方、高担持量領域ではPt錯体同士の相互作用に起因する³MMLCT由来の発光が優先的になり、水からの水素生成反応に有効な光触媒となることを見出した。また上記光触媒反応では、一次元細孔構造のMCM-41やSBA-15に比べ、三次元細孔構造のMCM-48が有効であることが分かった。

著者はこれ以外にも可視光応答性金属錯体と無機材料とのハイブリッド化により新たな特性が発現したも

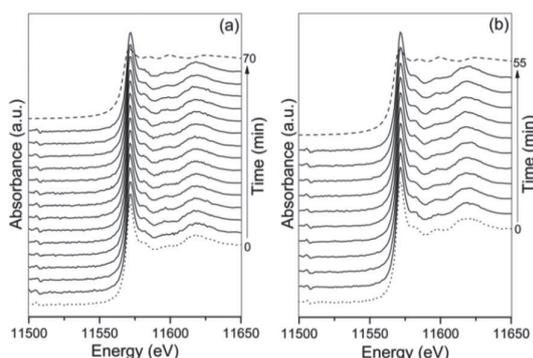


図8 Changes in Pt L_{III}-edge XANES spectra with time during *in situ* photocatalytic H₂ evolution; (a) 4 mM [Pt(tpy)Cl] Cl, 30 mM EDTA; (b) 0.4 mM Ru(bpy)₃Cl₂, and 2 mM MV²⁺, 4 mM [Pt(tpy)Cl] Cl, and 30 mM EDTA. The spectrum displayed by a dotted line is of the fresh reaction solution before the light irradiation. The spectrum shown by a dashed line is platinum foil representing 0 oxidation state Pt(0).

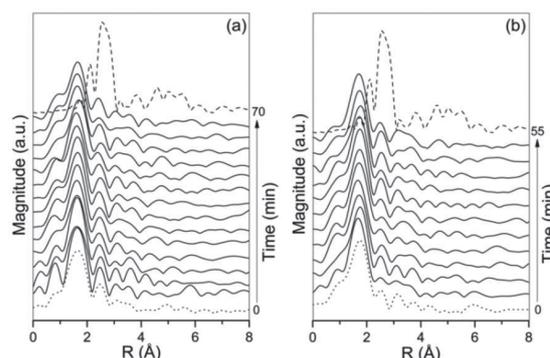


図9 Changes in Pt L_{III}-edge FT-EXAFS spectra (no phaseshift corrected) with time during *in situ* photocatalytic H₂ evolution; (a) 4 mM [Pt(tpy)Cl] Cl, 30 mM EDTA; (b) 0.4 mM Ru(bpy)₃Cl₂, and 2 mM MV²⁺, 4 mM [Pt(tpy)Cl] Cl, and 30 mM EDTA. The spectrum displayed by a dotted line is of the fresh reaction solution before the light irradiation, and a dashed line displays Pt(0).

のや、光触媒活性が飛躍的に向上した新規触媒を開発している。光応答性金属錯体の使い道は多種多様である。エレクトロルミネッセンス (EL) 素子、センシング材料、色素増感太陽電池など多岐に渡っているが、光触媒としての利用を考えた場合、半導体光触媒に比べて高価な貴金属を使用する、活性が劣る、操作性が悪いなどのデメリットがあるため実用化への道はまだまだ長いと思われる。しかしながらここで示したように、無機材料と複合化することでこれまで観測されなかった現象に基づく新たな展開が期待できる。また、ゼオライトやメソポーラスシリカと金属錯体の組み合わせもこれまで数多く研究されているが、既存の材料の大表面積代替物質として、あるいは形の揃った触媒担体や反応場としての利用に留まった研究が多いのも事実である。金属錯体と多孔性無機材料との複合化により固有の特徴をもつ新機能性光触媒に関する基礎・応用研究を今後も継続的に行っていくことが必要である。

発表論文

- 1) K. Mori, K. Watanabe, M. Kawashima, M. Che, and H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C* 115 (2002) 1044.
- 2) K. Mori, K. Watanabe, K. Fuku, and H. Yamashita, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 415.
- 3) K. Mori, K. Watanabe, Y. Terai, Y. Fujiwara, and H. Yamashita, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 11371.
- 4) M. Martis, K. Mori, K. Kato, G.Sankar, H. Yamashita, *ChemPhysChem*, 14 (2013) 1122.
- 5) K. Mori, S. Ogawa, M. Martis, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 18873.
- 6) 森 浩亮, 山下弘巳, ナノ多孔体に固定化した金属錯体の光触媒特性, *光化学*, 43 (2012) 127.
- 7) 森 浩亮, 山下弘巳, 無機マトリクスに固定化した金属錯体光触媒, *触媒*, 54 (2012) 327.

謝辞

本研究は、財団法人ホソカワ粉体工学振興財団の助成を受けて行いました。厚くお礼申し上げます。

ナノ医療用途凝集フリーFe基磁性流体の開発

Aggregation-free metallic iron nanoparticles ferrofluid for biomedical applications

11116

研究代表者 京都大学物質細胞-統合システム拠点 特定拠点助教 山本真平 Shinpei Yamamoto

Carboxylated SiO₂-coated α -Fe nanoparticles have been successfully prepared via CaH₂-mediated reduction of SiO₂-coated Fe₃O₄ nanoparticles followed by surface carboxylation. These α -Fe-based nanoparticles, which are featured by ease of coating with additional functional groups, large magnetization of 154 emu/g-Fe, enhanced corrosion resistivity, excellent aqueous dispersibility, and low cytotoxicity, have a potential to be a versatile platform in biomedical applications.

研究目的

最近、我々は生体に無害なシリカ (SiO₂) で被覆された酸化鉄粒子表面を有機機能化して、その有機表面を失うことなく内部をFe粒子に変換することにより、優れた耐酸化性・高い飽和磁化を併せ持つ凝集フリーFe基磁性流体の作製に成功した。本研究の目的は、この基本的成果に基づき、生体親和性・表面修飾性に優れた凝集フリーFe基磁性流体を作製し、ナノ医療応用における基礎特性を解明することである。

研究成果の概要

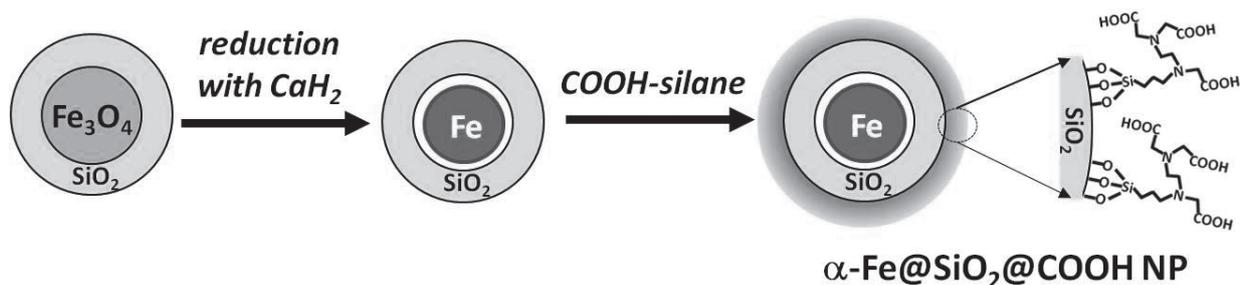
1. 研究の背景：

金属鉄 (α -Fe) は、非常に大きな飽和磁化 (M_s , 218 emu/g または $2.2 \mu_B/\text{Fe}$) と極めて高いキュリー温度 (770°C) を有することが知られている。軟磁気特性と相まって、金属鉄は、これまでナノ医療分野で軟磁気体として用いられてきた Fe₃O₄ (90 emu/g または $1.33 \mu_B/\text{Fe}$) や γ -Fe₂O₃ (76 emu/g または $1.25 \mu_B/\text{Fe}$) といった鉄酸化物磁性体を代替することが期待されている¹⁾。しかしながら、金属鉄のナノ粒子は反応性が

極めて高い、という問題があり、この点が金属鉄ナノ粒子のナノ医療応用を阻んできた。それ故、表面被覆により耐食性を向上させる手法の確立がナノ医療応用に向けた鍵となる^{1, 2)}。また、ナノ医療への応用展開に際しては、用途に応じた形状制御や、水溶液への安定分散性、機能性部位の導入性、といった観点からの検討も極めて重要である^{1, 2)}。

シリカ (SiO₂) で被覆された酸化鉄ナノ粒子を還元することにより、SiO₂ で被覆された金属鉄ナノ粒子を作製する方法は古くより検討されてきた³⁻⁷⁾。これは、大量合成が容易である、反応性の高い未被覆状態の金属鉄を取り扱う必要がない、といった利点があるためである。しかしながら、水素ガスを還元剤として用いた場合、金属鉄にまで還元するためには600°C程度の反応温度が必要となる。そのため、還元反応時にナノ粒子間の凝集・粒成長が起こり、応用面で重要となる形状制御が困難であったり、水溶液への分散性が余り良くないという問題があった。さらに、被覆材料であるSiO₂との反応により、反強磁性物質であるFe₂SiO₄が副成するという問題にも悩まされていた^{4, 7)}。

近年、我々の研究グループは、CaH₂を還元剤として用いることにより、SiO₂で被覆された金属鉄ナノ粒子を合成することに成功した⁸⁾。この水素化物は、非

Scheme 1 α -Fe@SiO₂@COOH NPsの合成方法の概要図

常に低い温度でも作用する還元剤として、近年、固体化学分野において大きな注目を浴びている⁹⁾。SiO₂で被覆された酸化鉄ナノ粒子を水素ガスではなく、CaH₂で還元することにより、反応温度を劇的に低下させることが可能となった。結果として、反応時における凝集・粒成長は大幅に抑制され、出発原料であるSiO₂被覆酸化鉄ナノ粒子とほぼ同一の形状を有するSiO₂被覆金属鉄ナノ粒子を得ることができる。反応温度の劇的な低下によるメリットはそれだけにとどまらない。SiO₂被覆表面に施された有機分子修飾は、もしそれらが十分な熱耐性を有していれば、還元反応中に分解することなく、有機修飾されたSiO₂被覆金属鉄ナノ粒子を与える。例えば、ポリエチレングリコールとSiO₂で2重に被覆された酸化鉄ナノ粒子をCaH₂で300℃90時間還元することにより、ポリエチレングリコールに由来する優れた水溶液分散性を示すSiO₂被覆金属鉄ナノ粒子を得ることができる⁸⁾。しかしながら、本法に利用できる有機化合物は比較的耐熱性が高く、更にCaH₂と反応しない化合物に限られていた。本研究では、様々な機能性分子による修飾を容易にするCOOH基を表面に有するSiO₂被覆金属鉄ナノ粒子 (α -Fe@SiO₂@COOH NPs)の合成を試みた。Scheme 1に示す様に、まず始めに、CaH₂を用いた還元により、SiO₂被覆金属鉄ナノ粒子を作製し、続いてその表面をCOOH基を有するシランカップリング剤 (COOH-silane)にて修飾する手法である。

2. 実験方法：

2-1. SiO₂被覆酸化鉄 (Fe₃O₄) ナノ粒子の合成

平均粒径25nmのFe₃O₄ナノ粒子は、オレイン酸の共存下、ステアリン酸鉄 (III) の熱分解反応をトリ-n-オクチルアミン溶液で行うことにより合成した。続いて、水及びシクロヘキサンからなるマイクロエマル

ション系にてSiO₂被覆を行った。polyoxyethylene (5) nonylphenyl ether (3.65 g) およびFe₃O₄ナノ粒子 (90 mg) を含むシクロヘキサン溶液 (47.74 g) にアンモニア水溶液 (28%, 0.38ml) を加え、マグネチックスターラを用いて30分間攪拌し、均一な茶色の透明溶液を得た。続いて、tetraethyl orthosilicate (0.4 g) を溶液に滴下し、室温で20時間反応させた。生成したSiO₂被覆Fe₃O₄ナノ粒子は、反応溶液にエタノールを加えて凝集・沈降させ、磁気分離により回収した。回収されたSiO₂被覆Fe₃O₄ナノ粒子はエタノールで洗浄後、真空中で乾燥した。

2-2. CaH₂を用いた還元

SiO₂被覆Fe₃O₄ナノ粒子および4倍量のCaH₂からなる混合物を不活性雰囲気下で細かくすりつぶし、パイレックスガラス管に封入し、400℃で48時間反応させた。未反応のCaH₂および反応の副生物であるCaOは、大気中、NH₄Clのメタノール溶液中で反応混合物を洗浄することにより取り除いた。生成したSiO₂被覆金属鉄ナノ粒子は磁気分離により回収し、メタノールで洗浄後、真空中で乾燥した。

2-3. COOH-silaneを用いた修飾

SiO₂被覆金属鉄ナノ粒子 (40 mg) を含む40wt%エタノール水溶液 (30g) に、COOH-silane (0.3 g, N-(trimethoxysilylpropyl) ethylenediamine triacetic acid trisodium salt) を加え、80℃で3日間反応を行った。得られた α -Fe@SiO₂@COOH NPsは、遠心分離で回収し、水で洗浄した後に、遠心分離で再び回収した。回収された粉末を水に再分散させ、室温で保存した。

2-4. 分析方法

低倍率の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察はJEM-

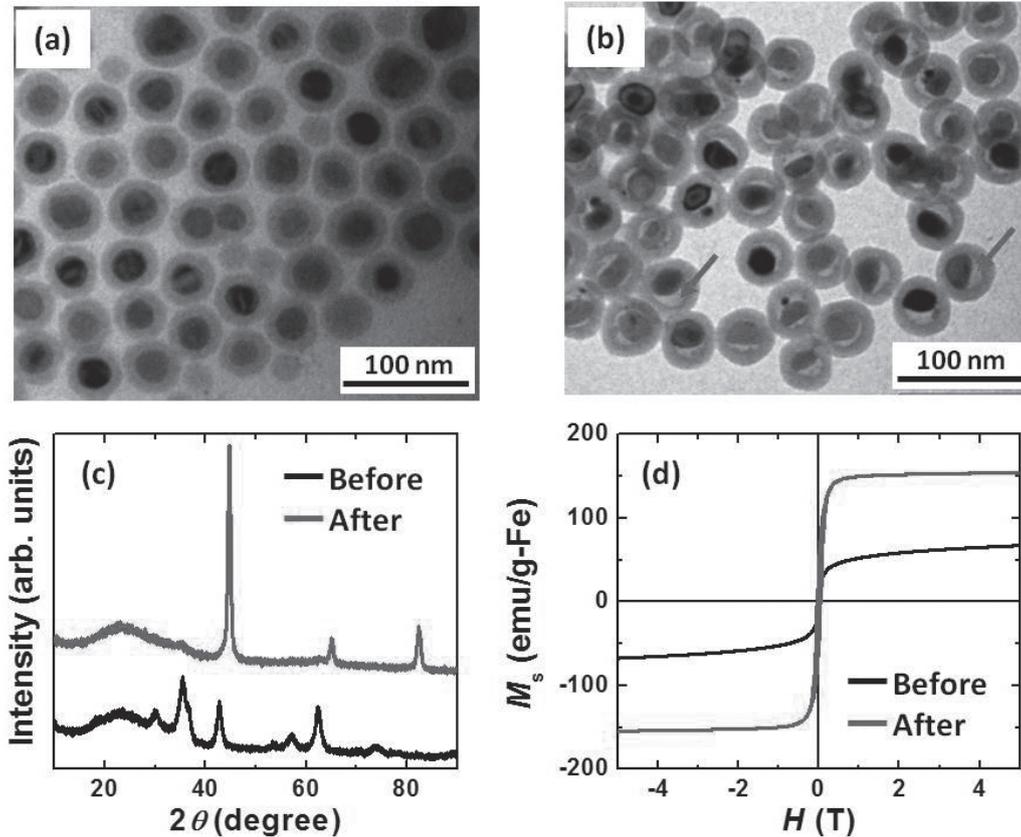


Fig.1 (a) 還元反応前, および (b) 還元反応後の試料のTEM像。還元反応前後の試料の (c) XRDパターン, および (d) 磁気特性。

1010D (JEOL) およびJEM-1400 (JEOL) により行った。高分解能TEM観察はJEM-2200FS (JEOL) により行った。TEM試料は, ナノ粒子分散液をカーボン被膜で被覆されたCuグリッドに滴下することにより調製した。Cryo-TEM測定は, JEM-2100F (G5) (JEOL) により行った。粉末X線回折 (XRD) 測定は, Cu K α 線 ($\lambda = 0.154$ nm) を用いてNew D8 ADVANCE (Bruker) にて行った。磁気特性は試料振動式磁力計アタッチメント付き物性測定装置 (PPMS-VSM, Quantum Design) を用いて評価した。赤外 (IR) 吸収スペクトル測定はFT/IR-4200 (JASCO) にて, KBrペレット法で行った。

3. 結果及び考察 :

真空封管したパイレックスガラス管中にて, SiO $_2$ 被覆酸化鉄ナノ粒子をCaH $_2$ で400°C, 48時間反応させることによりSiO $_2$ 被覆金属鉄ナノ粒子を調製した。還元前後の試料のTEM像 (Fig.1 a, b) より, 還元後の試料は凝集フリーであり, 更に還元前と同等の形状の均

一性を保っていることが分かる。一般に, 還元後の粒子は, 1個の金属鉄コアを含むが, 希に金属鉄コアが破碎して数個になっている場合もある。還元後の試料で観察されるコア/シェル間の明るい部分 (図中の矢印) は, 酸化鉄が還元されて金属鉄が生成したことによる体積収縮 (50%程度) で生じた空隙である。反応前後の試料のXRDパターンをFig.1cに示す。出発原料にあったFe $_3$ O $_4$ 相が α -Fe相に置き換わっていることがわかる。なお, $2\theta = 22^\circ$ 付近に観測されるブロードなピークはアモルファス状態にあるSiO $_2$ 被覆に由来する。還元後, 大気中に10日間放置した試料を用いて, 室温における磁気特性を評価した (Fig.1d)。飽和磁化 (M_s) は, 154 emu/g-Feと決定された。なお, M_s は5 Tの外部磁場印加時における磁化としている。この値は, 還元前の試料(酸化鉄ナノ粒子)と比較して, 約2.3倍も大きい。得られた M_s 値 (154 emu/g-Fe) は, バルク金属鉄の M_s 値 (218 emu/g-Fe) よりも小さい。このことから, 大気中に10日間放置された間に, 金属鉄コアがシリカ被覆のメソ孔を通じてある程度再酸化されたことが分かる。これまでの研究から, シリカ被

覆の形成により再酸化の速度は劇的に減少し、7日以降は顕著な酸化の進行は見られないことが分かっている⁸⁾。還元後の試料はある程度再酸化されているが、ナノ医療分野で最も広く用いられている磁性ナノ粒子であるリゾビスト ($M_s = 95 \text{ emu/g-Fe}^{10)}$ の約1.5倍もの高い M_s 値を有する。磁気分離、磁気誘導薬物輸送、磁気温熱療法、核磁気共鳴画像法といったナノ医療分野における磁性ナノ粒子のパフォーマンスは、 M_s 値に強く依存することが知られており¹¹⁾、本法により作製された SiO_2 被覆金属鉄ナノ粒子はナノ医療応用において高い特性を示すことが期待できる。

続いて、COOH-silaneを用いて、得られた SiO_2 被覆金属鉄ナノ粒子表面の修飾を試みた。Fig.2に修飾反応前後の試料のIRスペクトルを示す。修飾反応後の試料には、C=O (1600 cm^{-1}) およびC-H (2900 cm^{-1}) 伸縮振動に由来する強い吸収が現れており、試料に

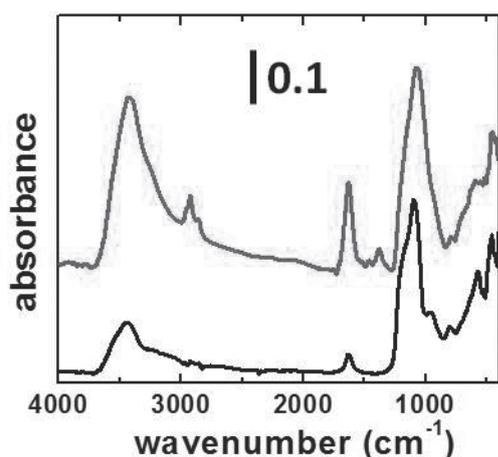


Fig.2 COOH-silaneによる修飾反応前（黒線），および修飾反応後（赤線）のIRデータ

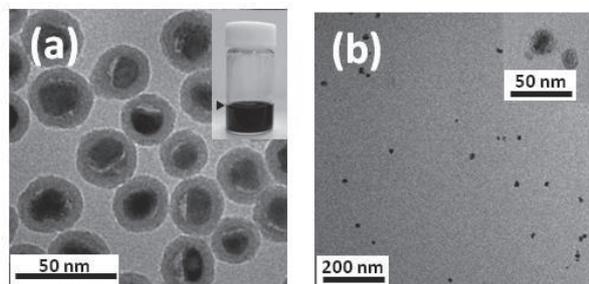


Fig.3 (a) $\alpha\text{-Fe@SiO}_2\text{@COOH}$ NPsのTEM像。挿入図は水分散液がはいったサンプル瓶であり、黒三角印は液面を示す。
(b) $\alpha\text{-Fe@SiO}_2\text{@COOH}$ NPsの低倍率Cryo-TEM像。挿入図は高倍率像。

COOH-silaneが導入されていることが分かる。Fig.3にCOOH-silaneで修飾した試料のTEM像を示す。ナノ粒子は凝集することなく、孤立状態を保っていることが分かる。COOH-silane修飾により、表面特性は劇的に変化した。最も重要な変化は、試料が優れた水溶液分散性を示す様になったことである (Fig.3a挿入図)。分散性を更に直接的に評価するために、急速凍結させた試料溶液のTEM観察 (cryo-TEM観察) を行った。Fig.3bに典型的な低倍率像を示す。凝集体はほとんど無く、ナノ粒子は溶液中でも孤立状態にあることがわかる。

COOH基で修飾された SiO_2 被覆金属鉄ナノ粒子の細胞毒性をH460およびCHOの2つの細胞系を用いて評価した。アデノシン3リン酸 (ATP) 測定法¹²⁾ により評価した、細胞の生存率をFeモル濃度に対してプロットした結果をFig.4に示す。同一の条件下でリゾ

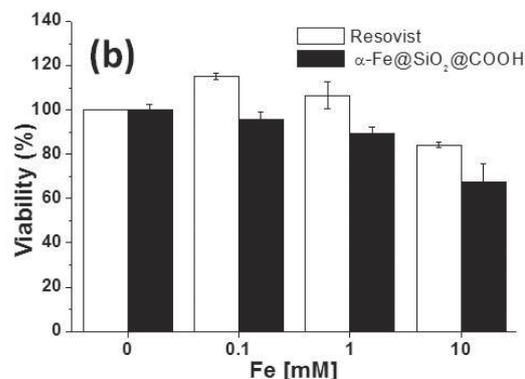
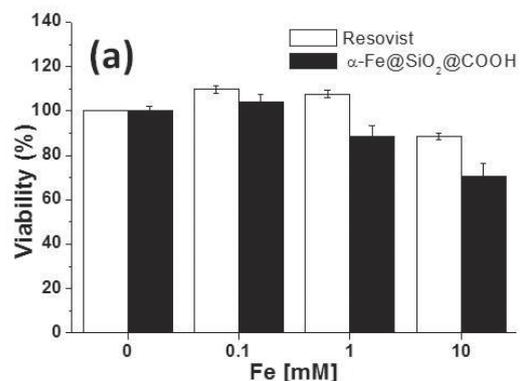


Fig.4 (a) CHOおよび (b) H460を用いて評価した $\alpha\text{-Fe@SiO}_2\text{@COOH}$ NPsとリゾビストの細胞毒性。

ビストを用いて行った測定の結果も併せてFig.4に示している。リゾビストの典型的な使用濃度は0.5mMであり、そのことを考慮すれば、 α -Fe@SiO₂@COOH NPsの細胞毒性はリゾビストとほとんど変わらないことが分かる。更に、デキストランやポリエチレングリコールといった生体適合性分子の修飾により、細胞毒性を軽減できることも報告されている¹³⁾。現在、1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC) およびN-hydroxysuccinimide (NHS) を用いたデキストラン修飾を検討中である。COOH基を用いた更なる機能化は、細胞毒性の軽減に有効であるだけでなく、例えば固形ガンの能動的標的化といった先端機能性の付与にも極めて有効である。

4. 結論：

SiO₂被覆酸化鉄ナノ粒子をCaH₂で還元し、続いて、COOH基を有するシランカップリング剤で修飾することにより、COOH表面を有するSiO₂被覆金属鉄ナノ粒子を得ることに成功した。出発原料であるSiO₂被覆酸化鉄ナノ粒子の形状の均一性を失うことなく、金属鉄を生成させるためには、CaH₂による還元が不可欠である。得られたSiO₂被覆金属鉄ナノ粒子は、ナノ医療分野で最も広く用いられている磁性ナノ粒子であるリゾビストの1.5倍にも及ぶ154 emu/g-Feという極めて大きな飽和磁化値を示した。表面のCOOH修飾により、水溶液に安定分散するようになった。非常に大きな飽和磁化値、適度な耐食性、優れた水溶液分散性、均一な形状、低い細胞毒性、容易な機能化といった利点を併せ持つ α -Fe@SiO₂@COOH NPsは、磁気分離、磁気誘導薬物輸送、磁気温熱療法、核磁気共鳴画像法といったナノ医療分野において汎用性の高いプラットフォームとなり得る可能性を秘めている。

参考文献：

- 1) D. L. Huber, *Small*, 2005, **1**, 482.
- 2) A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 1222.
- 3) S. Hisano, K. Saito, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1998, **190**, 371.
- 4) P. Tartaj, C. J. Serma, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 15754.
- 5) M. Ohimori, E. Matijević, *J. Colloid Int. Sci.*, 1993, **160**, 288.
- 6) W. Zhao, J. Gu, L. Zhang, H. Chen, J. Shi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 8916.
- 7) T. Inoue, Y. Tamada, S. Yamamoto, S. Nasu, T. Ono, *J. Magn. Soc. Jpn.*, 2008, **32**, 321.
- 8) S. Yamamoto, G. Ruwan, Y. Tamada, K. Kohara, Y. Kusano, T. Sasano, K. Ohno, Y. Tsujii, H. Kageyama, T. Ono, and M. Takano, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 1564.
- 9) M. A. Hayward, E. J. Cussen, J. B. Claridge, M. Bieringer, M. J. Rosseinsky, C. J. Kiely, S. J. Blundell, I. M. Marshall, F. L. Pratt, *Science*, 2002, **295**, 1882; Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter, and W. Paulus, *Nature*, 2007, **450**, 1062; C. Tassel, T. Watanabe, Y. Tsujimoto, N. Hayashi, A. Kitada, Y. Sumida, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Takano, and K. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 3764; H. Kageyama, T. Watanabe, Y. Tsujimoto, A. Kitada, Y. Sumida, K. Kanamori, K. Yoshimura, N. Hayashi, S. Muranaka, M. Takano, M. Ceretti, W. Paulus, C. Ritter, and G. André, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 5740; T. Yamamoto, Z. Li, C. Tassel, N. Hayashi, M. Takano, M. Isobe, Y. Ueda, K. Ohoyama, K. Yoshimura, Y. Kobayashi and H. Kageyama, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 5957; L. Seinberg, T. Yamamoto, C. Tassel, Y. Kobayashi, N. Hayashi, A. Kitada, Y. Sumida, T. Watanabe, M. Nishi, K. Ohoyama, K. Yoshimura, M. Takano, W. Paulus, and H. Kageyama, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 3988; L. Seinberg, S. Yamamoto, R. Gallage, M. Tsujimoto, Y. Kobayashi, S. Isoda, M. Takano and H. Kageyama, *Chem. Comm.*, 2012, **48**, 8237.
- 10) S. M. Lai, J.-K. Hsiao, H.-P. Yu, C.-W. Lu, C.-C. Huang, M.-J. Shieh and P.-S. Lai, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 13160.
- 11) Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, **36**, R167.
- 12) S. P. M. Crouch, R. Kozlowski, K. J. Slater and J. Fletcher, *J. Immunol. Methods*, 1995, **160**, 81.
- 13) M. Yu, S. Huang, K. J. Yu, A. M. Clyne, *Int. J. Mol. Sci.*, 2012, **13**, 5554.

発表論文

Carboxylated SiO₂-coated α -Fe nanoparticles: towards a versatile platform for biomedical applications Kaori Kohara, Shinpei Yamamoto*, Liis Seinberg, Tatsuya Murakami, Masahiko Tsujimoto, Tetsuya Ogawa, Hiroki Kurata, Hiroshi Kageyama, and Mikio Takano *Chemical Communications*, **2013**, *49*, 2563-2565.

4-2 シンポジウム等の開催援助 成果報告

第4回先進材料に関するフランス研究機関—東北大学共同ワークショップ
(Frontier2011) 報告
Fourth French Research Organizations -Tohoku University Joint Workshop on
Frontier Materials (FRONTIER 2011)

会 期：Dec. 4 (Sun)- Dec. 8 (Thu), 2011

開催場所：東北大学片平キャンパス さくらホールおよび材料物性研究 I 棟大会議室

11001

報 告 者 東北大学多元物質科学研究所 齋 藤 文 良
同 (Frontier 2011 実行委員長) 田 中 俊一郎

1. 主催：東北大学 世話部局：多元物質科学研究所
2. 参加者：総数110人 内大学院生37人
3. 参加機関・部局
フランス側 12人
Ecole des Mines d'Albi-Carmaux 3人 (内
Univ. Toulouse兼1人)
INSA Toulouse 1人
Univ. Rennes 1 7人
Institut des Matériaux Jean Rouxel 1人
東北大学
理学研究科
工学研究科
環境科学研究科
金属材料研究所
電気通信研究所
多元物質科学研究所
WPI-AIMR

4. FRONTIER 2011の目的と討議内容：

- (1) 先進材料を扱う日仏の代表的研究機関の研究者が、それぞれの得意分野と技術を基にしたシナジー効果から、立地する地域の産業に根ざした新しくかつ先進的な材料に関する共同研究を創出する (現在までに23件)。
- (2) 先進材料に関する共通の話題として討議した内容

1. プロセス工学：粉体工学, 材料プロセス工学, エネルギー・環境・生体工学, グリーンケミストリー 2. 先進的な情報・通信のための材料・デバイス：スピントロニクス, フォトニクス, デバイス 3. 先端材料：ナノ材料, 多機能材料, バイオ・ソフトマテリアル
- (3) 日仏研究者の交換留学制度が可能な研究分野の特定, 大学院博士課程後期生のDouble Degree取得に関する可能性と制度の模索など教育的相乗効果
5. 講演数：口頭発表26件, ポスター発表：51件
ポスター協力：グローバルCOE,
Materials Integration
6. 総費用：250万円 (日本側のみ)
出資者 多元研所長裁量経費60%, ホソカワ粉体工学振興財団16%
青葉工学振興会12%, 仙台観光コンベンション協会12%, 4学会東北支部
7. 次回 2012年12月2日 (Sun) -6日 (Thurs)
仏レンヌ市
開催：Univ. Rennes 1 +Ecole des Mines d'Albi 共催
テーマを拡げEnergy材料, コンクリート材料工学 なども

参考1 : Program and Venue at a glance

	Morning	Afternoon	Evening
Dec. 4 (Sun)		Registration & Welcome Party (Sakura 1F)	
Dec. 5 (Mon)	Opening Ceremony, Plenary (Sakura 2F)	Workshop (Sakura 2F) Aperitif (Sakura 1F)	
Dec. 6 (Tue)	Workshop (Sakura 2F)	Poster (Sakura 1F) Earthquake Session	Banquet (Sakura 1F)
Dec. 7 (Wed)	Workshop & Closing Ceremony (Sakura 2F)	Laboratory Tour Farewell Party (Auditorium)	
Dec. 8 (Thu)	Excursion		



開会式会場



4th French Research Organizations -Tohoku University
Joint Workshop on Frontier Materials FRONTIER 2011
Dec. 4 (Sun) - 8 (Thu), 2011 Sendai, Japan

(1/2)



(2/2)

第10回界面動電現象に関する国際シンポジウム

—The 10th International Symposium on Electrokinetic Phenomena (ELKIN2012)—

開催場所：筑波大学 大学会館（茨城県つくば市天王台1-1-1）

開催期間：平成24年5月20日～平成24年5月24日（5日間）

11002

報告者 筑波大学 生命環境系 教授 足立 泰久

開催の目的

ELKINの主題である界面動電現象は、液相系のあらゆる物質の界面に形成されている電気二重層に由来する物理現象で、コロイド界面科学とたいへん深い関係を持っているが、特にその動的な側面については、コロイド界面科学以外の学際的側面から注目され、ヨーロッパを中心に発展してきた経緯がある。電気二重層のダイナミクスは、ナノテクノロジーに関連のある材料科学はもとより、生体、医療、微生物などのバイオテクノロジーに様々な形で関与する他、セシウム等のイオンの粘土や腐植物質など土壌表面への吸着現象にも関与し、環境科学においても学術的バックグラウンドの一つとなる学際的な科学領域である。

界面動電現象研究のルーツは200年以上も前に遡り、イオンの発見やコロイド分散系の安定性解析などの学術的展開に関わっているばかりでなく、最近ではナノテクノロジーの発展が著しくマイクロ流体デバイスなど応用の基礎を支えるサイエンスとして潜在的に大きく発展の余地を残している分野でもある。今回、ELKINの開催の経緯から、第10回にあたるELKIN2012を初めてアジア-オセアニア地域で開催することとなったが、日本においては関連分野が極めて多岐にわたり、それらを共通の場で討議し、界面動電現象が関わる先端科学技術分野に対する認識を強化する意味は小さくない。また、同時に界面動電現象研究の有効性の認識を日本も含めたアジア地域に広めることは、今後のELKINの全世界的発展においても重要である。

ELKIN2012では、ELKINの発展の経緯と日本およびアジアの情勢を融合する形で、日本が得意としてい

るソフト界面をテーマに討議を行い、界面動電現象研究の今後の発展の方向性を明らかにする。

シンポジウムの規模、参加者数、内容等：

<参加者数>

海外 66

国内 63

計 129

国別参加者数は添付表のとおり。

国別参加者数

国名	人数 (単位：名)
スペイン	7
ドイツ	7
オースト	5
ポーラン	6
ベルギー	5
台湾	5
フランス	4
アメリカ	4
カナダ	3
アルゼン	3
オランダ	3
ロシア	2
イスラエ	2
韓国	2
マレーシ	2
中国	1
スウェー	1
オースト	1
メキシコ	1
カザフス	1
香港	1
海外合計	66
日本	63
総計	129

内容：Book of Abstractおよび以下の「第10回界面動電現象に関する国際シンポジウム（ELKIN 2012）実施報告」のとおり

以上

第10回界面動電現象に関する 国際シンポジウム（ELKIN2012）実施報告

1. はじめに

5月20日～24日、筑波大学にて標記国際会議ELKIN2012が開催されました。界面動電現象は、液相系のあらゆる物質の界面に形成されている電気二重層に由来する物理現象ですが、特にその動的な側面については、コロイド界面科学以外の学際的側面からも注目され、独自の国際委員会が形成されています。界面動電現象研究のルーツは200年以上も前に遡ります。人類がイオンの存在を認識する遥か以前に、界面動電現象が認識されていたことは驚異です。現在の我々の認識では、界面動電現象といえばコロイド粒子ゼータ電位として粒子表面のキャラクタリゼーションの問題として狭義に完結しているようにも捉えられがちですが、マイクロ流体技術など今後もナノテクノロジーの基礎を支えるサイエンスとして大きく発展の余地を残している分野とみなされています。

2. ELKIN2012日本開催の経緯と準備状況

ELKINの日本開催は2008年の米国San ta Feで開催された第8回会議にて決定されました。以来、我々は2009年に界面動電現象研究会を組織し、関連のシンポジウムを実施し、少しずつ啓蒙普及活動を開始しました。その3回目にあたるセミナーを、中国、台湾、シンガポール、オーストラリアなどの研究者を招き、昨年の3月11日に筑波大学で実施していた際、突然大きな地震に襲われ、軌道に乗りかけていたELKINの準備は大きな打撃をうけました。東日本大震災の被害が深刻に健在化しつつあった昨年の5月の連休のさなか、このままELKINの実施に踏み切るか大きな議論がありました。しかし、「原発事故にひるむ理由はみつからない。」というのが、委員の一致した見解となり、予定通りELKINの実施を決定しました。この決定については、プレナリー講演をお願いしたオランダのLyklema先生やIACIS（国際コロイド連盟）の会長を務められていたPrieve先生らから「仙台のIACIS会議とともに是非頑張ってください。」と励まし

を頂きました。その後、準備会合を一月に一回程度の頻度で東京理科大学と筑波大学で持ち、組織委員、運営体制、運営方針、学術的なプログラムの構想などが決められていきました。

昨年の11月末日のearly birdのアブストラクトの締め切りの時点で集まった70件ほどの内訳はその9割が欧米からのもので、その時点において1割に満たない日本人の充実がELKIN運営の課題であることが改めて浮き彫りにされました。この問題を払拭するために、日本において各分野に分散し潜在的に興味を持っている研究者を発掘するため、ELKINの「見どころ聴きどころ」を宣伝すべく「プレビューELKIN2012」と称するプレセミナーを各機関団体と連絡とり、直前の本年の3月に企画し、最後の最後まで日本人の参加を促しました。

3. 開催の様相

最終的な参加者については、21カ国66名の外国人と日本から63名の参加があり、人数的にも国内外にバランスのとれた国際会議を実施することができました。（写真1．参加者集合写真）



写真1

講演は、21日に、ナポレオン時代に始まる界面動電現象の歴史に関するキーノート講演から開始され、DLVO理論と高分子電解質の古典論に残された未解決問題の披露、誘電分散、水の構造、界面流体の滑り、連続体近似と離散的扱いの接点など古典的な問題の整理が行われました。講演初日にはポスターセッションが行われ、57件の報告がありました。（写真2．ポスター発表）



写真 2

22日と23日は非水系、界面活性剤、コロイド配列、荷電膜など応用で重視される界面動電現象、続いて濃厚系や流動している状態でのゼータ電位の測定、マイクロ流体に関わる非平衡移動現象、多孔質ソフト界面の理論が討議されました。最終日となった24日には環境面への動電現象の展開について討議がなされましたが、予想に反し大勢の方が最終日の閉会式まで参加いたしました。

ELKINの特徴はひとつの会場で期間中延々とシンポジウムを続けることですが、5日間行動を共にした参加者は、ALL ELECTROKINETICSを網羅する密度の高い体験を共有することができました。

(写真 3. 昼食の光景)



写真 3

また、22日のバンケットにおいて、ポスター賞が発表され、ドイツのヨハネスグーテンベルグ大学のThomas Palberg博士の「Self-Organized Electrokinetic Propulsion of Granular Object by Colloidal Particles」と産業技術総合研究所の日下靖之博士の「An AFM Study on Effects of Surface Forces on Formation of Two Dimensional Colloidal Monolayers」の2件が受賞しました。また、バンケットのフィナーレは筑波大学ゆかりの夢幻塾の供宴による津軽三味線と和太鼓のロック調の演奏が披露され、文化交流に一花添えました。

4. おわりに

最近ELKINの開催においては、国際コロイド連盟会長のDenis Prieve先生、ワーヘニンゲン大学名誉教授のHans Lyklema先生、メルボルン大学名誉教授のTom Healy先生らに大いに宣伝していただき、海外から大勢の著名な研究者が参加しました。また、協賛していただきました学会、つくば市、筑波大学、各種団体企業から様々な支援と協力をいただきました。特にホソカワ粉体科学振興財団からは、開催援助金をいただくことができ、円滑な運営に役立てることができました。この場を借りてお礼申し上げます。次回(第11回)開催はベルギーのケント大学で2014年の予定です。

<http://www.envr.tsukuba.ac.jp/~elkin12/>

ELKIN2012 日本委員会 足立泰久

(筑波大学生命環境系)

高品質先進材料開発のための界面の評価と制御に関する第4回国際会議
The Fourth International Conference on the Characterization and Control of
Interfaces for High Quality Advanced Materials

開催期間：2012年9月2日～5日

開催場所：ホテル日航倉敷 住所：岡山県倉敷市阿知3-21-9

11003

報告者 大阪大学 接合科学研究所 教授 内藤 牧 男

開催の目的

様々な先進材料開発の鍵を握るのは、粉体を含めた材料の表面、界面の制御と評価である。そこで本国際会議では、材料横断的な観点から、この点について国際的に発表、討論することを目的とした。

シンポジウムの規模、参加者数、内容等

全体の参加者は178名であり、外国人の参加者は、21ヶ国から67名（全体の約40%）であった。また、国内外から各学術分野で著名な研究者が、招待講演者として参加した。研究発表はホテル内の2会場に分かれて行われ、粉体プロセス、スマートプロセス、高温界面、材料評価と設計、環境・エネルギーの5つのセッションにおいて、それぞれ活発な質疑応答が行われた。

発表件数は全体で147件であり、招待講演を含む93件の口頭発表が行われた。また9月3日の夕方には、ポスターセッションが行われ、54件のポスター発表が行われた。

成果の概要

発表成果の概要として、講演予稿集 (Programs and Abstracts) を参考資料として別途提出する。なお、本会議で発表された研究成果は、論文誌Advanced Powder Technology, 並びにInternational Journal of Applied Ceramic Technologyにおいて査読を実施し、アクセプトされた論文は、2013年の夏にICCCI2012特集号として、それぞれ出版される予定である。

以上



会議を開催したホテル前での集合写真

(1/3)



会議を開催したホテル前での集合写真

(2/3)



(3/3)