



公益財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No. 21 2013

年 報

公益財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

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

 卷頭言	膏······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.	平成25年度助成・顕彰事業8
	3-1 KONA賞
	3-2 研究助成
	3-3 研究者育成
4.	研究成果等報告 (概要)
	成果報告目次
	4-1 平成23年度 研究助成成果報告
	4-2 平成24年度 研究助成成果報告



卷頭言

ホソカワ粉体工学振興財団は1991年に設立され、本年22年目を迎えますが、昨秋大阪で開催された「第47回粉体工学に関する講演討論会」に併せて、設立20周年記念式典を開催いたしました。

ホソカワミクロン株式会社の前身であります株式会社細川鉄工所が設置しました粉体技術談話会 は我が国の粉体技術の振興を図るために,1957年(昭和32年)に粉体に関する専門学術誌「粉砕」 を発行し,1968年(昭和43年)には「第1回粉体工学に関する講演討論会」を開催しました。さら に1983年(昭和58年)には,我が国の粉体技術と粉体工学の進歩を世界に発信することを目的とし て,英文論文集「KONA」を発刊するなど,粉体工学と技術の発展に貢献してまいりました。

そして粉体工学の振興に関する活動を本格的に、またその活動の公益性を図る目的で、1991年に ホソカワ粉体工学振興財団が設立されました。

爾来,本財団は,毎年,素晴らしいご業績を挙げられた研究者に贈呈される「KONA賞」をは じめ,これまでに500件を超える研究助成を行うとともに,大学院学生を対象とした若手研究者の 育成や粉体関係の学会の開催援助などを行い,粉体工学の振興を図ってまいりました。

粉体技術は、古くから社会の発展を支え、人類の生活と文化を育んでまいりました。豊かで、便 利で、質の高い社会に向かって力強い前進を続ける現代社会は、エネルギー、医療や環境問題など を解決するための新しい材料の創成とそれを可能にする高度な粉体技術を求めており、ますます粉 体工学の重要性が高くなっております。

ホソカワ粉体工学振興財団は,設立22周年を機に,粉体技術と工学の素晴らしさとその重要性に 対する思いを新たにして,粉体工学の振興にたゆまぬ努力を尽くしてまいります。

今後とも、皆様の一層のご支援、ご鞭撻を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

1-1 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25年度は、No.1,2,5の事業を実施しました。平成26年度は、No1,2,4,5の事業を公募します。

Ⅱ. その他の事業(財団自主事業)

No.	事業の種類	事業内容の概要
1	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。
2	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 1,800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。

(金額単位:千円)

ज्य ती		研究助成	戎		KONA	賞	海	外渡航者	·援助	シンポ	ジウム等	開催援助
一一成	応募	採	択	応募	採	択	応募	採	択	応募	採	択
年度	件数	件数	助成金額	件数	件数	助成金額	件数	件数	助成金額	件数	件数	助成金額
Η4	69	20	26,000	1	1	1,000	10	6	1,800	6	3	7,000
Н5	86	31	20,400	8	1	1,000	8	6	1,800	3	3	6,500
Η6	70	25	13,800	3	1	1,000	10	5	1,500	5	3	5,000
Η 7	88	27	15,280	5	1	1,000	11	5	1,500	1	1	200
H 8	84	27	15,000	3	1	1,000	8	5	1,500		(公募せて	デ)
Н9	57	29	18,000	5	2	2,000	8	5	1,500	0	0	0
H10	66	25	17,800	5	2	2,000	7	3	900	0	0	0
H11	64	21	18,000	4	2	2,000	9	4	1,200	4	2	1,500
H12	79	23	17,900	4	2	2,000	11	5	1,500	2	2	1,500
H13	61	31	18,900	10	1	1,000	12	5	1,500	1	1	1,000
H14	68	24	18,300	3	1	1,000	7	4	1,200	4	2	2,000
H15	76	24	18,200	7	1	1,000	6	4	1,200	1	1	1,000
H16	101	25	17,200	5	2	2,000	10	3	900	2	2	1,000
H17	120	24	23,000	5	1	1,000		(公募せ	ず)	5	2	2,000
H18	112	23	23,800	4	1	1,000		(公募せ	ず)	2	2	1,500
H19	137	23	21,900	1	1	1,000		(公募せ	ず)	5	2	1,500
H20	128	18	13,500	3	1	1,000		(公募せ	ず)	4	3	1,000
H21						公募	せず					
H22						公募	せず					
H23	117	17	13,000	2	1	1,000		公募せる	ず	6	3	1,400
H24	81	14	8,600	6	1	1,000		公募せ	ず		公募せて	f
H25	119	30	23,000	3	1	1,000		公募せ	j	0	0	0

$\overline{\mathbf{w}}$	研究	尼者育成	の助成	出	版物刊	行援助	H=	부모네 北	+++-+-7	田空田市	1	合	計
一一成	応募	採	択	応募	採	択	ተ	ታ ወገ ተ	1/4八1	川九明成	応募	採	択
年度	件数	件数	助成金額	件数	件数	助成金額	件数	助成金額	件数	助成金額	件数	件数	助成金額
Η4	8	5	1,000	1	1	10,000					95	36	46,800
Н 5	15	5	1,000	2	2	10,065					122	48	40,765
Н6	19	6	1,200	1	1	8,000					108	41	30,500
Η 7	19	7	1,400	0	0	0					124	41	19,380
H 8	20	7	1,400		(公募せ	(ず)					115	40	18,900
Н9	16	6	1,200		(公募せ	(ず)					86	42	22,700
H10	16	9	1,800		(公募せ	(ず)					94	39	22,500
H11	22	6	1,200		(公募せ	(ず)					103	35	23,900
H12	26	7	1,400		(公募せ	(ず)	7	3,900			129	46	28,200
H13	19	8	1,600		(公募せ	(ず)	7	3,000			110	53	27,000
H14	19	8	1,600		(公募せ	(ず)	4	4,000			115	43	28,100
H15	16	9	1,800	ホソフ	カワ研乳	宅奨励賞	4	4,100			110	43	27,300
H16	27	7	1,400	応募	採	択	5	3,100			150	44	26,600
H17	26	11	3,300	件数	件数	助成金額	6	3,800	3	15,000	165	47	48,100
H18	16	11	3,300	9	3	1,500	3	3,000	2	10,000	148	45	44,100
H19	22	10	3,000	11	3	1,500	3	3,000	1	5,000	180	43	36,900
H20	19	10	3,000	8	2	1,000	2	1,100	0	0	164	36	20,600
H21					公	募せず	2				0	0	0
H22					公	募せず	2				0	0	0
H23					公	募せす	2				125	21	15,400
H24					公	募せす	2				87	15	9,600
H25	12	9	2,700			公	募	せず			134	40	26,700

◎平成25年度 KONA賞・研究助成等贈呈

日 時:平成26年3月11日(火)

場 所:ホソカワミクロン株式会社



Ⅱ. 自主事業の実施状況の概要

								(単位	と:千円)
平成		粉体工学に関する講演討論会	<u>_</u>				KONA	誌の発行	
年度	回数	討論会テーマ	講演数	出席者	経費	号数	総頁数	発行部数	経費
Η7	第29回	粉体プロセスにおける安全・健康問題	5	232	3,360	No.13	240	2,300	7,730
Н 8	第30回	先端機能性材料の製造プロセス	5	144	2,550	No.14	200	2,300	7,490
Н9	第31回	環境保全技術と粉体工学	6	142	3,750	No.15	254	2,200	7,500
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	4,630	No.16	256	2,200	8,190
H11	第33回	新産業創出のための粉体工学	6	246	4,140	No.17	250	2,200	7,440
H12	第34回	IT産業における粉体工学	8	283	5,130	No.18	248	2,200	7,160
H13	第35回	ナノ粒子材料への期待	7	184	3,750	No.19	283	2,200	7,990
H14	第36回	ナノ粒子の産業界への展開	6	208	4,160	No.20	276	2,200	7,920
H15	第37回	ナノパーティクル・テクノロジー	6	227	5,100	No.21	246	1,300	13,000
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	4,500	No.22	211	700	8,660
H17	第39回	ここまで来たナノ粒子の実用化	7	205	5,380	No.23	224	1,000	10,070
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	5,320	No.24	252	1,000	13,090
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	4,380	No.25	303	1,000	11,460
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	3,400	No.26	282	1,000	8,040
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	3,130	No.27	248	600	6,250
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	2,660	No.28	242	600	3,850
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	3,230	No.29	284	600	8,400
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	3,585	No.30	288	600	3,916
H25	第47回	先端から基盤までを支える粉体工学の進歩	6	201	6,656	No.31	274	1,800	9,176

◎第47回粉体工学に関する講演討論会ならびにホソカワ粉体工学振興財団設立20周年記念事業

- 日 時:平成25年9月3日(火)
- 場 所:帝国ホテル大阪
- 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
- 次第

(第一部)第47回粉体工学に関する講演討論会

テーマ:先端から基盤までを支える粉体工学の進歩

開会挨拶

(セッション1) (司会:京都大学名誉教授 東谷 公)

講演1 (KONA賞受賞講演)「粒子設計を基盤とする新しい医薬品製剤に関する研究」

岐阜薬科大学教授 竹内 洋文

講演2「液中微粒子分散制御によるセラミックス材料の組織設計と新材料への応用」

物質・材料研究機構 打越 哲郎

(セッション2) (司会:大阪大学教授 内藤 牧男)

- 講演3 「微粒子複合化・構造制御とその応用展開| 横浜国立大学教授 多々見 純一
- 講演4 「粉体シミュレーションの進歩と粉体プロセス開発への展開」 東北大学教授 加納 純也
- 講演5「エネルギー安定供給と環境保全に向けた石炭火力高度化に貢献する粉体工学」

電力中央研究所 首席研究員 牧野 尚夫

講演6「微粒子の高機能化に対応した最新粉体技術」

ホソカワミクロン株式会社 粉体工学研究所 所長 猪ノ木 雅裕

(第二部) 財団設立20周年記念式典

ホソカワ粉体工学振興財団 理事長 細川 悦男

粉体技術談話会会長 京都大学名誉教授 増田 弘昭

辞 研究奨励賞 授与式

特別講演 (司会:広島大学教授 奥山 喜久夫)

「日本「再創造」~プラチナ社会実現に向けたイノベーション」

三菱総合研究所理事長 東京大学総長顧問 小宮山 宏 ホソカワ粉体工学振興財団 副理事長 宮田 清巳

閉会挨拶

式

◎粉体工学に関する英文誌KONA Powder and Particle Journal No.31 (2014)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。本年度は KONA No.31として平成26年1月10日に発行された。掲載論文数は19編で、内訳はアジアブロックから2編、ヨー ロッパブロックから10編.アメリカブロックから7編が寄稿されている。本年は1,800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。

2013年6月にI-STAGEへの登載が決まり、その年末より掲載が開始され、2014年3月末の時点で、最近号から No.20までのバックナンバーが掲載されている。

2. 役員等名簿 (平成26年3月 現在)

理	틕	<u>۽</u>	長	細	川	悦	男	ホソカワミクロン(株)	取締役
副	理	事	長	宮	田	清	巳	ホソカワミクロン(株)	代表取締役社長
常	務	理	事	日	高	重	助	同志社大学教授	
理			事	鹿	毛	浩	之	九州工業大学教授	
				内	藤	牧	男	大阪大学教授	
				Ξ	浦	秀	\pm	九州大学教授	
				森林		康	維	同志社大学教授	
監			事	柏	原	康	夫	(株)京都銀行 取締役会	会長
				或	分	博	史	國分公認会計士事務所	所長
評		義	員	井	上	明	久	前東北大学総長	
				奥	山	喜久	入夫	広島大学名誉教授	
				Ш	島	嘉	明	愛知学院大学名誉教授	
				木	原		均	ホソカワミクロン(株)	常務取締役
				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	前名古屋工業大学学長	
				野	城		清	大阪大学名誉教授	
				東	谷		公	京都大学名誉教授	
				福	森	義	信	神戸学院大学教授	
				増	\boxplus	弘	昭	京都大学名誉教授	
選	考	委	員	呵	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	
				猪,	/木	雅	裕	ホソカワミクロン(株)	執行役員
				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	
				Ш	崎		亮	東北大学教授	
				後	藤	邦	彰	岡山大学教授	
				白	Л	善	幸	同志社大学教授	
				竹	内	洋	文	岐阜薬科大学教授	
				\mathbb{H}	中	敏	嗣	大阪大学教授	
				中	平		敦	大阪府立大学教授	
				藤		Æ	督	名古屋工業大学教授	
				松	坂	修		京都大学教授	

3. 平成25年度助成・顕彰事業

No.	氏	名	所	属	実績の表題
1	E	義雄	 (独)物質・材 先端材料プロ ト・ユニット 	*料研究機構 コセスユニッ 、長	微粉体プロセス高度化による高次構造制御体の創製

3-1 平成25年度 KONA賞(1名 賞状および副賞として100万円)

◎受賞理由

材料の高機能化のため、組織の微細化のみならず積層化、あるいは結晶粒の特定の方向への配向などの高次構 造制御が求められている。セラミックスのように塑性加工による組織の微細化が不可能な材料では、微粉体のプ ロセスを高度化することが重要である。候補者は、各種微粒子の作製、微粉体を溶媒に分散成形するコロイドプ ロセスの高度化、コロイド成形中に外場(電場や強磁場)を印加することで高次構造制御体の創製に成功するな ど多くの成果を挙げている。

コロイドプロセスによる微粉体の成形においては、緻密な微細粒焼結体を作製し、アルミナ基としては世界で 初めて引張り伸び550%の超塑性を実現し、ジルコニア基では低温(1350℃以下)-高速(変形速度10⁻²s⁻¹以上)超 塑性を達成した。また、核となる高分子とセラミックス微粉体のヘテロ凝集を利用することで、規則的に配列し たセラミックス多孔体の作製に成功し、さらにカーボンナノチューブ(CNT)とアルミナ微粉体とのヘテロ凝集 を利用することで、力学特性の優れたCNT分散電気伝導性アルミナ高密度焼結体(アルミナ基としては最高の 5000 S/m)の創製に成功した。

外場印加コロイドプロセスにおいては、電界を印加した電気泳動堆積法(EPD)に関し、パラジウム金属基板 を用いることで、水の電気分解により発生する水素を吸収させ良好な堆積膜を作製することに成功し、また電流 あるいは電圧をパルス的に印加することで、水系EPDでも水素および酸素の発生を抑制し、良好な膜の作製が可 能であることを示した。一方、強磁場印加でのコロイドプロセスでは、非強磁性体でも結晶磁気異方性を利用し た配向制御が可能であることをアルミナで初めて実証した。さらに、配向体作製のための要件を明らかにし、多 様な系に適用、電界印加と重畳することにより積層配向体の作製に成功した。

これらの成果は、413件の学術論文、144件のプロシーディング、107件の解説・総説・著書、31件の国内登録特 許、46件の公開特許、18件の国際特許として公表されている。また、日本セラミックス協会学術賞、文部科学大 臣科学技術賞、アメリカセラミックス学会フルラス学術賞、ヨーロッパセラミックス学会リチャードブルック賞、 等多数の賞を授与され、71件の国際会議招待講演を行うなど、国内外で高く評価されている。

以上のように、候補者の粉体の特性とそれを利用した高度成形技術に関する卓越した研究成果は、今後、高機 能セラミックスの分野をはじめとして様々な先進材料分野における学術基盤として大きく発展するものと期待さ れ、粉体工学のさらなる深化や拡充に大きな貢献をなすものと考えられる。よって、KONA賞に値するものとし て推薦する。

No.	B	t	1	占	所属	研究課題
1	東		正	樹	東京工業大学応用セラ ミックス研究所・教授	巨大負熱膨張粉体を用いたゼロ熱膨張コンポジット
2	飯	村	健	次	兵庫県立大学大学院工学 研究科機械系工学専攻・ 准教授	金属酸化物微粒子の室温合成プロセスの開発
3	池	Ξ	輝	之	茨城大学工学部マテリア ル工学科・教授	非平衡微粉化プロセスを利用した高効率ナノコンポ ジット熱電材料の創製
4	井	澤	浩	則	鳥取大学大学院工学研究 科化学·生物応用工学専 攻·助教	超分子化学を利用した超音波応答型微粒子の創製
5	石	Ħ	尚	之	岡山大学大学院自然科学 研究科化学生命工学専 攻・准教授	液体中の粉体間に働く疎液性引力の直接測定と起源究 明
6	稲	垣	怜	史	横浜国立大学大学院工学 研究院機能の創生部門・ 准教授	ゼオライト触媒と金属酸化物のメカノケミカル複合化
7	殷			澍	東北大学多元物質科学研 究所新機能無機物質探索 研究センター・准教授	マルチ機能性タングステンブロンズ粉体材料の創製
8	Ŀ	原	宏	樹	群馬大学理工学研究院分 子科学部門・准教授	ポリ乳酸ステレオコンプレックス晶ナノ粒子の創製
9	梅	津	信_	二郎	東海大学工学部機械工学 科・講師	高効率な色素増感型太陽電池
10	小野	夺	恒	信	東北大学多元物質科学研 究所・助教	ナノ固相反応法による熱活性化遅延蛍光ナノ粒子の創 出
11	木	⊞	徹	也	九州大学総合理工学研究 院物質理工学専攻・准教 授	Cu-Sb-Bi系硫化物ナノ結晶の精密合成と塗布型大陽電 池への応用
12	河	府	蜸	治	日本大学理工学部機械工 学科・助教	超音波定在波音場の形成条件による縣濁粒子の挙動変 化
13	高	井	Ŧ	加	名古屋工業大学先進セラ ミックス研究センター・ 非常勤講師	スケルトン構造を持つシリカナノ粒子の微構造解析と 物性評価に関する研究
14	高	山	定	次	自然科学研究機構核融合 科学研究所へリカル研究 部・准教授	マイクロ波とケミカル反応によるナノコンポジット制 御
15	Ξ	中	_	生	京都大学大学院工学研究 科高分子化学専攻 · 助教	マイクロ波照射で熱源となるシリカナノ微粒子の開発

3-2 平成25年度 研究助成 (30名 総額 2,300万円)

No.		氏		名	所属	研究課題
16	丹	野	取貝	<u> </u>	電力中央研究所エネル ギー技術研究所・主任研 究員	革新的燃焼技術の開発に向けた高度粉体濃度制御技術 の開発
17	辻		拓	也	大阪大学大学院工学研究 科機械工学専攻・准教授	粒子群乾燥挙動の数値シミュレーションモデル開発
18	寺	島	Ŧ	日 田	東京理科大学総合研究機 構 光触媒 国際研究セン ター・准教授	ダイヤモンド粒子による炭酸ガス還元技術の開発
19	冨	樫	貴	成	山形大学理学部物質生命 化学科・研究支援者	超分子接合による医療用バイオ無機融合ナノ粒子の開 発
20	徳	留	靖	明	大阪府立大学大学院マテ リアル工学専攻・助教	表面構造が制御されたハイブリッド単分散粒子の作製
21	生	津	資	大	兵庫県立大学大学院工学 研究科機械系工学専攻機 械知能工学部門・准教授	発熱性能を自由にデザインできる発熱ナノ粒子作製技 術
22	根	岸	雄		東京理科大学理学部第一 部応用化学科・准教授	高活性触媒白金ナノ粒子の精密合成法の確立
23	野	村	竜	司	東京工業大学大学院理工 学研究科物性物理学専 攻・助教	多孔体中における量子結晶成長と自己組織化臨界性
24	武	藤	浩	行	豊橋技術科学大学電気・ 電子情報工学系・准教授	外部刺激場を駆動力とした単分散微粒子の規則配列構 造の創製
25	山	中	真	也	室蘭工業大学大学院工学 研究科くらし環境系領 域・准教授	微細化ホタテ貝殻粒子の有害ガス吸収剤への応用
26	Ш	本	大	五日	同志社大学理工学部化学 システム創成工学科・助 教	反応溶液中における触媒微粒子の自発運動系の構築
27	吉	Ξ	幹	生	岡山大学大学院自然科学 研究科化学生命工学専 攻,助教	微粒子添加法の付着性改善効果に対する主粒子径の影 響
28	鷲	野	公	彰	大阪大学工学研究科機械 工学専攻・助教	湿式造粒における液と粉体挙動の数値シミュレーショ ン
29	渡	邉		哲	京都大学大学院工学研究 科化学工学専攻・助教	多孔性錯体微粒子の粒径・形状制御による吸着機能設計
30	渡	邊	裕	章	電力中央研究所エネル ギー技術研究所・主任研 究員	気流中の非球形粒子運動のモデリングと数値解析

No.	氏名	所属	研究課題
1	石 原 真 吾	東北大学大学院 環境科学研究科	固体粒子粉砕過程のモデリングとそのシミュレーショ ン
2	大 崎 修 司	京都大学大学院 工学研究科	多孔性錯体微粒子が示す吸着誘起構造転移の現象解明
3	OSI ARUTANTI	広島大学大学院 工学研究科	微粒子の構造化と光触媒材料への応用に関する研究
4	高藤美泉	日本大学大学院 理工学研究科	積層セラミックとMEMSを組み合せた発電機の開発
5	綱澤有輝	早稲田大学大学院 創造理工学研究科	衝撃式破砕機における固気連成シミュレーション
6	中 島 秀 介	金沢大学大学院 自然科学研究科	微粒子表面における氷の不均一核生成の制御
7	HUYNH TAN MINH TRIET	長岡技術科学大学大学院 工学研究科	カップ型積層カーボンナノチューブ含有ハイブリッド を用いた脳波電極の開発研究
8	福島昌一郎	大阪大学大学院 基礎工学研究科	生体相関イメージングを目指したCUPLナノ蛍光体の合 成
9	RIZKA ZULHIJAH	広島大学大学院 工学研究科	コアシェル構造を持つ磁性体微粒子材料の合成に関す る研究

3-3 平成25年度 研究者育成(9名 総額270万円)



4. 研究成果等報告(概要)

No.	報告者	所属	研究課題	頁
11102	荻 崇	広島大学·大学院工学研 究院 物質化学工学部門 化学工学専攻·助教	白色LED用レアアースフリー酸窒化物蛍光体粒子 創製	15
11103	川崎晋司	名古屋工業大学大学院工 学研究科物質工学専攻· 教授	シリカとカーボンのみで実現する白色発光	21
11104	姜 賢 求	九州大学 工学研究院 機械工学・助教	3次元レーザフォーミングによる難加工材の多孔 質化	26
11105	久 保 拓 也	東北大学大学院環境科学 研究科・助教	分子認識層被覆型磁性ナノ粒子の環境浄化への応 用	31
11106	白井 孝	名古屋工業大学 若手研 究イノベータ養成セン ター・テニュアトラック 准教授	局所反応場制御による革新的セラミックスプロセ スの開発	35
11107	新 戸 浩 幸	京都大学大学院 工学研究科 化学工学専 攻·講師	疑似細胞プローブによるソフト界面力測定と数値 計算	39
11108	田原耕平	岐阜薬科大学 製剤学研究室・助教	量子ドット封入リポソームの設計とDDSへの応用	43
11109	中 島 光 一	山梨大学大学院 医学工学総合研究部・助 教	ペロブスカイト型酸化物ナノキューブの作製	48
11110	中谷昌史	東北大学 多元物質科学研究所・助 教	鉄ナノ粒子表面構造制御による新規強磁性材料の 創成	54
11111	長 嶺 信 輔	京都大学大学院 工学研究科 化学工学専 攻·准教授	フレキシブルメソポーラスシリカ中空ファイバー の作製	61
11112	野村俊之	大阪府立大学大学院 工学研究科 化学工学分 野・准教授	微粒子工学的手法を用いたバイオフィルム設計	68
11113	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	他物質衝突時の乳剤安定性に及ぼす初期粒子密度 の影響	74
11114	村 田 靖次郎	京都大学化学研究所 物質創製科学研究系・教 授	単分子内包炭素クラスターの合成と固体物性探索	82
11117	脇原 徹	横浜国立大学 大学院環 境情報研究院 環境シス テム学専攻・助教	粉体複合化処理による高選択性ゼオライト触媒の 開発	86

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
12102	伊	藤	健	雄	京都大学大学院研究科 · 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	91
12110	森		隆		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	97
12112	Ш	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	101

4-2 平成24年度 研究助成成果報告 (概要) 目 次

4-1 平成23年度 研究助成成果報告

白色LED用レアアースフリー酸窒化物蛍光体粒子創製

Synthesis of a rare Earth Free Oxynitride Phosphor for white LED Application

11102

研究代表者 広島大学大学院工学研究院物質化学工学部門 助 教 获 崇 Takashi Ogi 共同研究者 広島大学大学院工学研究院物質化学工学部門 特任教授 奥 山 喜久夫 Kikuo Okuyama

The purpose of this research was to promote the performance of rare earth free oxynitride phosphor (BCNO: boron carbon oxynitride) for next generation of white LED. In particular, I undertook the following research topics, (1) Preparation of spherical BCNO phosphor particle via spray pyrolysis and (2) Enhancement of Photoluminescence intensity of BCNO phosphor using nitrogen containing polymer.

Regarding (1), spherical BCNO phosphor particles were directly synthesized by a modified spray pyrolysis method using water trap. Effect of operating temperature and polymer concentration on the photoluminescence properties were investigated. Scanning electron microscopy revealed that the spherical particles were of size around 1.36 mm. The emission band of the spherical BCNO phosphor prepared at 800°C was observed at 467 nm under excitation at 365 nm.

Regarding (2), three types of polymers, including polyethyleneimine (PEI), polyallylamine (PAA), and tetraethylene glycol (TEG) were used as carbon sources for the formation of BCNO phosphors. PEI was found to have the highest internal quantum efficiency (IQE) of the three polymers because of its optimum thermal decomposition temperature and high exothermic energy during BCNO formation. The IQE of the BCNO phosphors prepared with PEI was 50%, representing a 130% increase over the value observed when TEG was used as the carbon source. In addition, the emission band of the BCNO phosphors could be tuned from 380 to 490 nm by varying the reaction temperature and polymer concentrations.

研究目的

本研究では,我々が世界で初めて開発に成功した希 土類を使用しない酸窒化物蛍光体BCNO粒子の白色 LEDへ向けた応用を目的とする。BCNO蛍光体は,ホ ウ素,炭素,窒素,酸素から構成され,希土類金属を 使用せずに高い量子効率(80%)で発光するだけでな く,組成比を変えるだけで発光波長を制御できる。本 研究では、この蛍光体粒子の白色LEDへの実用化へ 向けた次の研究課題に取り組む。

- (1) 蛍光体粒子の粉体設計(微粒子化,球状化,サ イズ制御)と特性評価
- (2) 高輝度化へ向けた合成法の改良(窒素含有ポリ マーの使用)

研究成果の概要

(1) 蛍光体粒子の粉体設計(微粒子化,球状化, サイズ制御)と特性評価

(1-1)研究背景と目的

BCNO蛍光体はこれまで一段階液相合成法により常 圧・低温(900℃以下)で合成されてきた。しかし, 既往のプロセスで合成されたBCNO蛍光体粒子は形状 及び粒子径が不均一であり,LED等の工業製品に応 用するには形状や粒子径が均一な蛍光体が必要であ る。そこで本研究では,粒子径が均一な球状粒子を連 続合成することが可能な噴霧熱分解法により球状 BCNO蛍光体粒子の合成と特性評価を行った。

(1-2) 実験方法

本研究では、ホウ素源としてホウ酸、炭素源として テトラエチレングリコール(TEG),窒素源として尿 素,溶媒として超純水を用いた。超純水にホウ酸と尿 素を加え、その溶液にTEGを加え撹拌し原料溶液を 調製した。調製した原料溶液を二流体ノズルを用いて 噴霧した。噴霧された原料溶液は、キャリアガス(Air) により、所定の温度(700~1200℃)に設定した縦型 管状加熱炉へと導入し、球状粒子を合成した。合成し た粒子は静電捕集器により捕集した。合成した球状粒 子の蛍光特性、粒子形態をそれぞれ蛍光分光光度計 (PL)、走査型電子顕微鏡(SEM)により評価した。

(1-3) 実験結果および考察

(1-3-1) 装置の改良

Fig.1に実験装置を示す。この装置を用いて実験を 行った結果,静電捕集器に付着したBCNOが溶媒であ る水と反応し,溶解していたため粒子を捕集すること ができなかった。そのため,捕集器に到達する流体中 に含まれる水を除去する必要があった。そこで,静電 捕集器の前(図中Wの位置)にWater trapを設置した。



Ex=365 nm 467 nm 467 nm 200 300 400 500 600 700 800 Wavelength [nm]

Fig.2 噴霧法により合成した粒子のPL測定結果



 Fig. 3 噴霧法により合成した粒子のSEM写真

 (a)低倍率,(b)高倍率

Water trapは15℃に冷却された二重円管を用いた。内 管に流体を流し,外管にシリカゲルを充填することで, 水を流体中から除去できるようにした。その結果, Water trapを加えることによって,流体中の水を除く ことが可能となり,粒子の捕集に成功した。Fig.2の 合成された粒子のPL測定結果より,合成した粒子は 励起波長365nmで467nmの蛍光を示した。また,Fig. 3のSEM写真より,平均粒子径1.36μmの球状粒子で あることが確認された。

(1-3-2) 加熱温度による蛍光特性への影響

加熱温度700~1200℃で粒子を合成し,加熱温度が 蛍光特性へ与える影響について検討を行った。特に 800℃から900℃の間で蛍光特性が大きく変化した。 Fig.4(a)に示すように,加熱温度を800℃から840℃ に上昇させると蛍光強度が増加した。これは温度上昇 により結晶性が向上したためであると考えられる。ま た,840℃から900℃に温度を上昇させると蛍光波長が 391nmから467nmに変化した。これは結晶中の窒素原 子が炭素原子と置き換わり原子間の結合距離が変化 し,バンドギャップが変化したためであると考えられ る。



Fig. 4 各実験パラメータが蛍光特性に与える影響 (a) 加熱温度依存性, (b) TEG添加量(mmol/L) 依存性 (A) (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15, (e) 20, (f) 25mmol/L





(1-3-3) TEG添加量による蛍光特性への影響

加熱温度を最も高い蛍光特性が得られた840℃に固 定し,TEG添加量を0~25mmol/Lに変化させ,蛍光 特性への影響について検討を行った。TEG添加量に よる蛍光特性への影響をFig.4(b)に示す。TEG添加 量を0mmol/Lから10mmol/Lまで増加させると蛍光 強度が上昇した。10mmol/Lから15mmol/Lに増加さ せると蛍光波長のピーク位置が391nmから440nmへと シフトした。これは蛍光体粒子中の炭素原子の含有量 の増加により,温度依存性の場合と同様に結晶中の窒 素原子が炭素原子と置き換わったためであると考えら れる。

次に、合成した粒子のSEM写真をFig.5に示す。粒 子の形態はTEG添加量が0mmol/Lから5mmol/Lの 場合、溶液中の尿素の濃度が高くなり、未反応の尿素 が粒子表面を覆い蛍光特性が減少したと考えられる。 TEG添加量が20mmol/Lから25mmol/Lの場合は溶液 中のTEGの濃度が高くなり、TEGが一次粒子の凝集 を抑制し、一次粒子径が小さくなったと考えられる。 また凝集した一次粒子では一次粒子間に残留した TEG由来の未反応物質が熱分解することにより粒子 間に存在していた物質がなくなり、粒子が崩れ表面が 粗い粒子になったと考えられる。

(1-4) まとめ

噴霧熱分解法を用いて,球形のBCNO蛍光体の合成 が可能となった。加熱温度の最適化により蛍光強度が 増加した。また,加熱温度を変化させることにより, 蛍光波長を391nmから467nmにシフトでき,TEG添加 量を変化させることにより,蛍光波長を391nmから 440nmにシフトできることが明らかとなった。

(2) 高輝度化へ向けた合成法の改良(窒素含 有ポリマーの使用)

(2-1)研究背景と目的

本研究室で開発に成功した新規酸窒化物BCNO蛍光 体粒子は、常圧・低温(~900℃)の一段階液相合成 法で合成することができ、組成によって蛍光波長が 387~571nmまで制御することができる。これまで、 合成条件を変えることで発光特性の向上を検討してき たが、さらなる発光特性の向上が求められている。そ こで、酸窒化物蛍光体材料BCNO蛍光体の蛍光特性の 向上を目的とし、熱分解温度が異なり、窒素を構造中 に含む窒素含有ポリマーを炭素源として加えることを 検討した。

(2-2) 実験方法

本研究では、ホウ素源にホウ酸、窒素源に尿素、炭 素源にポリエチレンイミン(PEI)((-CH₂CHNH-)n, M_w=3000)、ポリアリルアミン(PAA)((-CH₂CHCH₂ NH-)n, M_w=70000))またはテトラエチレングリコー ル(TEG)を用いた。超純水にホウ酸、尿素とポリ マーを加え、攪拌したものを原料溶液とした。調製し た原料溶液をるつぼに入れ、所定の温度、時間で焼成 後、室温まで自然冷却することで、サンプル粒子を合 成した。合成したサンプル粒子の粒子形態、蛍光特性 を、透過型電子顕微鏡(HR-TEM)、蛍光分光光度計 (PL)、内部量子効率測定装置、示差熱熱重量同時測 定装置(TG-DTA)とSPring 8 における軟X線分析 (XAFS分析)を用いて評価した。

(2-3) 実験結果および考察

(2-3-1) ポリマーによる発光特性への影響

炭素源として、TEG、PEI、PAAをそれぞれ用い て合成した蛍光体の励起・蛍光スペクトルをFig.6に 示す。ここで、各ポリマーの添加量は既往のBCNO蛍 光体の研究より炭素含有量によって発光色が変化する ことが報告されているため、炭素含有量が同一になる ように添加した。TEGは0.25mmol/L、PEIは1.0 mmol/L、PAAは0.67mmol/Lを添加し、ホウ素源の



Fig. 6 PL測定結果および発光写真 (PEI, PAA, TEG)



Fig. 7 各ポリマーの熱分解挙動 (PEI, PAA, TEG)

ホウ酸を0.75M. 窒素源の尿素を10mmol/Lをともに 超純水へ溶解させた。大気圧下,焼成温度800℃,0.5 時間で焼成を行った。Fig.6の結果より、PAAを用い た場合はほとんど発光を示さず、PEIを用いた時、最 も高い蛍光強度を示した。従来のTEGを用いた場合 と比べ、約130%の発光強度を示した。ポリマーの種 類が発光強度に与えた影響について熱分解温度による 影響を調査した(Fig.7)。BCNO蛍光体では炭素, 窒素の導入が重要であり、ポリマーが熱分解する際に 炭素の導入が進行すると考えられる。まず、PAAを 用いた場合、熱分解温度が高すぎるため炭素の構造中 への導入が行われず、発光しなかったと考えられる。 TEGを用いた場合、炭素の構造中への導入は行われ るが、熱分解温度が低く、他元素との結合が弱いと考 えられる。PEIを用いた場合、TEGに比べ、熱分解温 度が高く, 高温で炭素の導入が行われ他元素との結合 が強くなり、発光強度が向上したと考えられる。さら に、PEIでは熱分解する際に、急激な発熱反応を生じ ることも発光強度の向上に繋がった要因であると考え られる。



Fig. 8 SEM, TEM観察結果およびTEM-EELS分析結果



Fig.9 TEM-EELSの元素マッピング分析結果

(2-3-2) 粒子性状の評価

Fig.8にSEM, TEM観察結果およびTEM-EELS測 定結果を示す。SEM, TEM写真より粒子径は約5~ 10µmで一部アモルファス部を含む多結晶体であるこ とが確認された。また, TEM-EELS測定結果より, PEIを炭素源として用いた場合も従来のBCNO蛍光体 と同様にB, C, NとOから構成される粒子であること が確認された。Fig.9に従来のBCNO蛍光体粒子と PEIを使用して合成した粒子の元素マッピング結果を 示す。元素マッピングより粒子中にB, C, NおよびO が粒子内に均一に存在することが確認できた。特に PEIを使用した粒子については窒素を多く含み均一に 存在していることから, PEIによって窒化が促進され ていると考えられる。

(2-3-3) PEIによる窒化の影響

元素マッピングの結果,PEIを使用することによっ て蛍光体粒子の窒化が促進されている可能性が見出さ れた。そこで,窒化が促進されているという確信を得 るため,SPring8でのXAFS分析によって詳細な分析 を実施した。本研究の分析に用いたビームラインは軟 X線光化学ビームラインBL27SUである。BL27SUで



Fig. 10 軟X線分析 (XAFS分析) PEI添加量による電 子状態への影響

は、気相・固相・固相表面さらには界面に至るまで、 軟X線励起によって引き起こされる様々な光化学過程 の分析を行う事が可能である。Si(111)結晶分光器を 配して2.3keVよりも高エネルギー軟X線を利用可能な Bブランチと、回折格子型分光器を配して2.3keV以下 の軟X線が利用可能なCブランチからなる。BL27SU では、170~3500eVの軟X線を利用し、軽元素である B, C, N, O, Si, P, S等のK-殻, 重い元素でもL-殻やM-殻が測定範囲に入り、いずれも蛍光法や電子収量法を 用いた吸収分光測定で電子状態が測定可能であり、ま た、定量分析も可能な軟X線蛍光分析装置を備えてい ることから本研究に適すると判断した。実施分析法は 蛍光収量法によるバルク分析,電子収量法による表面 分析である。Fig.10にB-K edge, N-K edgeスペクト ルを示す。リファレンスとして市販のBN, B₂O₃を用い, ピーク位置の指紋照合法により解析を行った。分析試 料はPEI添加量0.25mmol/Lと1.0mmol/Lの合成試料を 用いた。PEI添加量0.25mmol/L, 1.0mmol/Lどちらの 場合においても、BNとB₂O₃のピークが確認された。 さらに、PEI添加量を増加させると、B-O結合のピー クが減少し、B-Nのピークが増加していることが確認 された。また、B-K edgeスペクトルのB-O結合と B-N結合の間に二つのピークが存在する(破線楕円 部)。これらのピークは既往の研究よりB-O結合から B-N結合へのシフトの過程であると考えられる。以上 の結果より、炭素源のポリマーとしてPEIを使用する ことによって、蛍光体粒子の窒化が促進されることが



Fig. 12 焼成温度による発光特性への影響

明らかとなった。

(2-3-4) PEI添加量による影響

既往の研究より,BCNO蛍光体は炭素含有量によっ て発光色が変化するという特性が報告されている。そ こで,PEI使用のBCNO蛍光体についても同様にPEI 添加量による発光特性への影響を調査した。Fig.11に 合成粒子の分析結果を示す。PEI添加量を0.1mmol/L ~1.25mmol/Lまで変化させることによって,365nm 励起により発光波長が388nm~485nmまでシフトする ことが確認された。また,発光強度はPEI添加量1.0 mmol/Lで最大となった。PEI添加量が1.0mmol/Lよ り少量の場合,炭素および窒素の導入が不十分であり, PEI添加量を増加させることによって発光強度が増加 したと考えられる。一方,多量の場合は,構造中に導 入されなかった炭素が残存し,粒子が黒色化したこと で発光強度が低下したと考えられる。

(2-3-5) 焼成温度による影響

蛍光体の発光特性を向上させる手段として, 焼成温 度の最適化がある。PEI使用BCNO蛍光体粒子につい ても, 焼成温度の最適化を実施した。焼成温度を600 ~900℃まで変化させ, 発光特性に与える影響を調査 した。Fig.12に合成粒子の分析結果を示す。365nm励 起によって発光波長が388nm~485nmまでシフトする ことが確認された。また, 焼成温度800℃において発 光強度が最大となった。800℃より低温では, 炭素の 残存による発光強度の低下,高温では炭素の分解・蒸 発により発光強度が低下していると考えられる。

(2-4) まとめ

熱分解温度の異なる窒素含有ポリマーを用いて、蛍 光特性の評価を行った。その結果、ポリエチレンイミ ン(PEI)を用いた場合、従来使用されていたTEGを 使用した場合と比べ、発光強度が向上した。最適な熱 分解反応をもつポリマーの使用により、元素間の結合 を強めることができた。さらに窒素含有ポリマーを用 いることにより、粒子中に窒素を多く含むBCNO蛍光 体の合成に成功した。SPring 8 におけるXAFS分析よ り、B-O結合およびB-N結合の存在を確認し、PEI添 加量を増加させることにより、B-N結合が増加したこ とからPEIによって窒化が促進されていることが確認 できた。PEI添加量、焼成温度を変化させることによ り蛍光波長を388nmから485nmまでシフトさせること に成功し、最適化により発光強度の向上に成功した。

今後の展開

更に最近では、これらの研究が基盤となり、単一の 材料で白色発光する蛍光体微粒子や液状で発光する蛍 光体材料の可能性が見出されている。単一の材料で白 色発光する蛍光体は、次世代の白色LEDに使用され る材料として大変有効であるため、今後の更に研究を 進めていく予定である。

本研究に関し、発表論文、学会発表等

- T. Ogi*, F. Iskandar, A. B. D. Nandiyanto, W-N Wang, K. Okuyama: Influence of polymer decomposition temperature on the formation of rareearth free boron carbon oxynitride phosphors, Journal of Chemical Engineering of Japan, 45 (12), 995-1000, (2012).
- 2) T. Ogi*, A.B.D. Nandiyanto, K. Okuyama: Nanostructuring strategies in functional fine-particle synthesis towards resource and energy saving applications, Advanced Powder Technology, (Invited Revew article), in press.
- 3) 萩 崇, Ferry Iskandar, Asep Bayu Dani Nandiyanto, Wei-Ning Wang, 奥山喜久夫:窒素含有ポリマーを用い たレアアースフリー酸窒化物蛍光体の合成, 第45回化 学工学会秋季大会(2013/9/18岡山大学)(受賞講演)
- 4) 萩 崇:レアアースフリー酸窒化物蛍光体材料の開発 と発光特性の制御,平成25年度中国地区化学工学懇話 会(2013/4/26広島)(招待講演)
- 5) 荻 崇: 蛍光体微粒子材料の構造化と発光特性の制御 に関する研究, 化学工学会第78年回(2013, 3, 19大阪 大学)(受賞講演)
- 6) 沖野浩奨, 荻 崇, 奥山喜久夫, ポリマーを用いたレアア ースフリー酸窒化物蛍光体の合成と蛍光特性, 化学工 学会第44回秋季大会(2012/9/19仙台)

シリカとカーボンのみで実現する白色発光

White Photoluminescence of Mesoporous Silica-carbon Composites

11103

研究代表者 名古屋工業大学教授 川 崎 晋 司 Shinji Kawasaki

We found that mesoporous carbon-silica composites synthesized by tri-constituent co-assembly method exhibit very intense visible photoluminescence excited by low-energy UV light. Now, a class of stable, efficient, inexpensive and less toxic photoluminescent materials which emit white light under long-wavelength UV light is strongly required to replace fluorescent lamps by LED lamps. The composites we synthesized satisfy the required conditions and are the promising materials from the environmental point of view. In this study we tried to control the color of the photoluminescence of the mesoporous carbon-silica composites by changing the synthesis conditions. We also investigated the photoluminescent properties of the graphene-like molecules which were synthesized by fusing pentacenes. Furthermore, we demonstrated in the present investigation that not only the pore-to-pore distance but also the pore diameter of the mesoporous materials having quasi two dimensional hexagonal pore structure can be determined by analyzing the small-angle XRD pattern.

研究目的

炭素,酸素,シリコンというきわめてありふれた元 素の組み合わせだけで、実用に耐える白色発光体を実 現することを目的とする。通常の蛍光体に含まれる希 土類元素はもとより一切の金属元素を含まない、きわ めて類まれなる材料である。

研究成果の概要

1. はじめに

これまでさまざまな蛍光体材料が開発されてきた が、もっぱら特定の元素(おもに希土類元素)が有す る電子準位を利用するものが主体であった。これらの 元素を発光元素と呼ぶことにすると、これまではどの 発光元素をどのようなマトリックスに埋め込むかで発 光を制御してきた。いわば発光元素依存の蛍光体開発 が行われてきた。本研究が目指すところはこうした発 光元素依存から脱却し,新しい仕掛けの蛍光体を開発 することである。

本研究ではナノカーボンのフラグメントをシリカに 担持させる新しい手法により,炭素,酸素,シリコン というきわめてありふれた元素の組み合わせだけで, 実用に耐える白色発光体を実現する。この仕組みでは 希土類元素はもとより一切の金属元素を必要とせず, おもにサイズの制御のみで発光を制御する。励起源に あわせた発光や,発光色の調整も可能でさまざまな応 用が期待できる。とくに照明用途に関しては有望で, 低エネルギー励起での発光により大きな省エネルギー 効果が期待できる。

2. 実験内容

本研究に着手する時点で私はゾルゲル法で作成した 多孔質材料であるメソポーラスカーボン-シリカ複合 体が低エネルギーの紫外線照射下で明るく白色発光す ることを見出していた。非常に簡単なプロセスで合成 でき、一つの試料でありながら太陽光スペクトルと非 常に類似したスペクトルを与え、かつ希土類元素はも とより金属元素を一切含まない材料であるにも関わら ずかなり明るく発光する面白い材料であった。しかし、 発光メカニズムが全くわかっておらず、また、どうし たら輝度や色合いを変更できるかまったくわかってい なかった。

そこで,本研究ではメカニズムの解明と輝度,色合いの調整を行うことを目的に下記のような研究を行った。

まず,メソポーラスカーボン-シリカ複合体の発光 輝度,色合いの調整については複合体を合成する際の 合成パラメータ(カーボン/シリカ比,炭化温度,酸 化処理温度など)を調整し,約100種類のサンプルを 合成した。各々の試料の発光性能を比較するという手 法により,実験的に輝度調整,色合い調整のパラメー タを見出すという戦略をとった。一連の実験によりと くに炭化温度が色合いや輝度に重要であることを見出 した。

一方、発光メカニズムとしては励起光波長を変化さ せたときの発光スペクトルの変化などから、ナノカー ボンフラグメントが量子ドット効果により発光中心と なっていることが予測された。そこでこれを検証する ため、ナノカーボンフラグメントを2つの方法で合成 し発光特性の評価を行った。一つの方法はグラファイ トの層一枚に相当するグラフェンシートを酸化処理し 化学官能基を導入することによりsp2炭素6員環のア イランド構造を作ることにより疑似的にカーボンナノ フラグメントを作るものである。もう一つの方法は多 環芳香族を重合させグラフェン様分子を作り上げてい く方法である。このようにして合成したナノカーボン フラグメントのモデル物質について低エネルギー紫外 線照射下での発光特性を評価した。その結果、酸化グ ラフェンからは期待されたようにメソポーラスカーボ ン-シリカ複合体に特有にみられるブロードな発光ス ペクトルが確認された。このことからメソポーラスカ ーボン-シリカ複合体の発光にはナノカーボンフラグ メントが重要な役割を果たしていることが明らかにな

った。

また、本研究を遂行するうえでメソポーラスカーボ ンの構造を正しくとらえることはきわめて重要であ る。規則性多孔質材料の研究においては構造理解のた めに電子顕微鏡観察、窒素ガス吸着測定、X線回折実 験などが行われる。SEMやTEMなどにより構造の直 接観察を行い, ガス吸着実験から細孔径, 細孔分布な どを調べるということが一般に実施される。細孔サイ ズの分布が小さく規則的な配置を有するものは、メソ ポーラスシリカのように骨格構造が非晶質であっても 細孔の規則配置に起因するX線回折が明瞭に観測され る。この回折図形からは細孔の中心間距離のみが議論 されるのが一般的な回折実験の利用法である。ガス吸 着実験から求めた細孔サイズと組み合わせることによ り細孔壁の厚みを求めることができる。しかし、回折 図形の解析において回折位置だけでなく回折強度も含 めて解析することによりガス吸着に依らずに細孔径を 決定できるのではないかと考えた。このような新しい 解析法を開発することで,これまでガス吸着法が適用 できなかった高温下や雰囲気ガス下での細孔径変化や 吸着ガス種の決定などに利用できる可能性がある。発 光体開発においてはメソポーラスカーボンをさまざま な雰囲気で高温処理することにより発光性能の調整を 実施する。この際に、新しく開発したX線回折を利用 した細孔径解析法が利用できることになる。

3. 結果および考察

(3-1) メソポーラスカーボン-シリカ発光体の発光色 調整

メソポーラスカーボン - シリカ複合体は、トリブロ ックコポリマー Pluronic F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆, BASF)を細孔構造の鋳型,テトラエトキシシラン (TEOS)をシリカ前駆体、レゾールをカーボン前駆 体とした三成分共組織化法により合成した。以下に具 体的な合成方法を示す。まず、フェノールとホルムア ルデヒドを塩基性条件下で重合し、レゾールを合成し た。次にF127のエタノール溶液に塩酸、TEOS、およ びレゾールを加えて攪拌したのち、シャーレ上でエタ ノールを揮発させた。これを窒素雰囲気下で焼成する ことで、F127の除去およびレゾールの炭化を行い、 メソポーラスカーボン - シリカ複合体 (MCS-AM) を得た。このときの焼成温度を炭化温度と呼ぶ。 MCS-AMは、そのままの状態では紫外線を照射して



Carbonization Temperature

図1 炭化温度の異なる3種のメソポーラスカーボン -シリカに低エネルギー紫外線を照射して発光 させている様子

も蛍光を示さないが,空気中で酸化処理を施すことで 活性化される。このときの処理温度を酸化処理温度と よぶことにする。炭化処理温度,酸化処理温度・時間 の異なる100種類以上のメソポーラスカーボン-シリカ 複合体を調整した。これらの試料について蛍光スペク トルを調べた。

その結果,炭化処理温度,酸化処理温度・時間について処理条件により発光輝度ならび発光色が異なることが判明した。ある程度輝度に与える合成条件の影響について明らかにすることができた。

図1は炭化処理温度の異なる3種の試料を並べて紫 外線を照射した様子である。炭化処理温度600,800, 1200℃の試料はそれぞれ青,黄緑,赤と確認できた。 つまり,炭化温度が高いほど発光中心のエネルギーギ ャップが小さくなっていると推測できる。これは,炭 化処理温度が高くなるとカーボンの6角網面が成長 し,発光を与えるバンドギャップが小さくなったため であると理解できる。

同じ試料について発光スペクトルを測定すると図2 が得られた。図1でみたとおり発光スペクトルのピー ク位置が明らかに炭化処理温度とともに赤方シフトし ている。また、輝度については、まったく同じような 手法で測定しているにも関わらず図に示すように明瞭 に差が確認できた。現時点では必ずしも輝度に関して どのような因子が重要であるかについては示すことが できないが、少なくとも実験的に輝度を調整すること



 図2 炭化処理温度の異なる(a:600℃, b:800℃, c:1200℃)3種のメソポーラスカーボン-シリ カ複合体の発光スペクトル



図3 水中に分散させた酸化グラフェンの発光スペク トル

が可能であることがわかった。

(3-2) グラフェン酸化処理によるsp²炭素ドメイン作 成と発光特性評価

酸化グラフェンは炭素6員環でできるグラフェンシ ートに水酸基やカルビシル基を導入したものである。 これらの官能基の導入により炭素6員環網面は官能基 を含む部分と炭素だけで構成される部分にドメイン化 される。このうち炭素だけで構成される部分が疑似的 にナノカーボンフラグメントと同様な働きをすること が期待できる。また,官能基が導入されているために 水中でよく分散させることが可能であり,フラグメン トの凝集による発光の失活を防ぐことができる。

上記の方法で調整した水中分散させた酸化グラフェンについて,紫外線励起による発光スペクトルの測定 を行った(図3)。図3に示すように可視光領域に広 く広がったスペクトルが得られた。期待したとおり,



図4 メソポーラスカーボン-シリカ複合体と酸化グ ラフェンの発光スペクトルの比較

酸化グラフェンはナノカーボンフラグメントのモデル 物質として有効であることが確認できた。

さらに、図2で示したようなメソポーラスカーボン -シリカ複合体の発光スペクトルとの比較を行ったと ころ特定の条件で作成した複合体の発光スペクトルと 非常によく似た発光プロファイルであることが確認で きた(図4)。酸化グラフェンの炭素6員環ドメイン(す なわちナノフラグメント相当部分)の大きさは合成条 件により制御可能である。したがって、種々の酸化グ ラフェンを調整しておき、メソポーラスカーボン-シ リカ複合体の発光スペクトルと比較することにより、 複合体中のフラグメンとの大きさに関する議論が可能 になると期待できる。

(3-3) ペンタセン熱重合によるグラフェン様分子の合 成と発光特性

ベンゼン環が5つ並んだペンタセンをうまく脱水素 重合させることができればグラフェンに類似した構造 のものをつくりだすことができる。私たちはペンタセ ンをガラス管に真空封入したのち特定の温度で加熱処 理するとこの反応をうまく進めることができ、少なく とも8量体を形成できることを明らかにした¹⁾。ペン タセンの熱重合で生成した試料は強い蛍光を示す。こ の強く蛍光を発する生成物は脱水素が終決していない 多量体であると考えられる。これらは全て炭素と水素 のみでできているものであり、希土類などを用いない 系元素蛍光体での利用が期待できる。この生成物の蛍 光は、熱重合時の加熱温度によっても変化する(図5)。

この時, 蛍光は高温になるほど長波長側へシフトする(または, 短波長側のピークが消滅する)。これは, 「量子ドット」効果だと考えれば, サイズが大きくなるにつれエネルギーギャップが小さくなっているため



図5 ペンタセン重合体の発光スペクトル。図中の FPのあとの数字は熱処理温度を示す

と考えられる。ただし、700℃では蛍光強度が劇的に 減少し、800-900℃では完全に蛍光を示さない。

(3-4) X線回折

二次元六方対称性をもつメソポーラス材料のXRD パターンではhk 0 回折線のみが観測される。単位格 子の構造因子をF(q), ローレンツ因子をL(q), hk 0 回折線の多重度を M_{hk0} , 回折線のピーク形状を表す関 数 (ラウエ関数) を $G_{hk0}(q)$ とすると, 散乱ベクトル q (=4 $\pi \sin \theta / \lambda$, θ : 散乱角, λ : X線の波長) に おける粉末X線回折の強度 I(q)は,

$$I(q) \propto |F(q)|^2 L(q) \sum_{h,k} M_{hk0} G_{hk0}(q)$$

と表せる。本研究では、十分に長い円柱状の細孔(半 径R)が、中心間距離 *a* で六方配列している構造モデ ルについて構造因子の計算を行った。その結果、多孔 体骨格が平均的な原子散乱因子 *f_a(q)*で近似できる一 様な構造(アモルファス)であるとすると、

$$F(q) \propto f_a(q) \, rac{R \mathrm{J}_1(qR)}{q}$$

と表現できることを発見した。ここで *J*₁は1次の第 1種ベッセル関数である。上記の関係式をもとに, ラ



図6 メソポーラスシリカの実測回折図形とシミュレ ーション結果の比較

ウエ関数をブラッグ位置にピークをもつガウス関数で 近似することで理論的な回折プロファイルをシミュレ ーションした。

実試料を用いたXRDパターンの測定は,界面活性 剤(hexadecyltrimethylammonium bromide, Pluronic P123,またはPluronic F127)ミセルを鋳型 として合成したメソポーラスシリカおよびメソポーラ スカーボンについて行った。試料は乳鉢でよく粉砕し てからガラスキャピラリーに封入し,透過法で測定を 行った。実験で得られた回折パターンについては,偏 光因子と空気散乱の影響を取り除くための補正を行っ た。

実験で得られた回折線の強度比から細孔サイズを精 度よく見積もれることを確認した。一例として、メソ ポーラスシリカにおける実測結果とシミュレーション パターンの比較を図6に示す。シミュレーションパタ ーンが実験で得られた回折図形の特徴をよく再現して いることがわかる。今後、この手法をこれまでガス吸 着法の適用が難しかった実験系で試してみたい。

発表論文

 Facile bottom-up synthesis of graphenenanofragments and nanoribbons by thermal polymerization of pentacenes, Y. Ishii, H. Song, H. Kato, M. Takatori, S. Kawasaki, Nanoscale, 4, 6553-6561, (2012).

学会発表

- Effects of Preparation Condition for Photoluminescent Properties of White Light Emitting Mesoporous Carbon-Silica Nanocomposites, PRiME2012, (2012/10/09, Hawaii).
- 2)規則性細孔構造を有する多孔質材料のX線回折強度解析,川崎晋司・石井陽祐,第51回セラミックス基礎科学討論会,(2013/01/07)

3次元レーザーフォーミングによる多孔質金属

The Metal Porous Structure by 3D Laser Forming

11104

研究代表者 九州大学大学院工学研究院機械工学部門 姜 賢 求 Hyun-Goo Kang

SYNOPSIS

The effect of process parameters in 3D Laser Forming (3DLF) on the forming of density gradient porous structure was investigated. The melted and consolidated parts of metallic powders by laser irradiation (it is called as melted part in this paper) sparsely form along the laser scanning line. The size of melted part strongly depends on the laser input energy. During the direct metal laser sintering, the melted parts conglutinate with each other and made the larger melted part. It was connected to other melted parts in different way by strong laser power and high scan rate. Especially, in the case of same laser energy density, if the scan rate become faster, the connection between melted parts gets stronger and the high density is obtained. With laser sintering condition for similar relative density, the microstructure of material formed by higher scan rate shows more homogeneous microstructure than that of the others formed by slow scan rate.

KEYWORDS : Direct metal laser sintering, SUS316L, Porous materials, Design of porosity, Relative density

研究目的

1. 緒 言

3次元レーザーフォーミング(3DLF, 3D Laser Forming)はラピッドプロトタイピング(RP, Rapid Prototyping)技術の1つであり、高エネルギーのレ ーザを用いて薄く敷かれた金属粉末層を選択的に走査 し、溶融点以上まで加熱し凝固・固化させる。この積 層・レーザーフォーミング過程を繰り返すことで、複 雑3次元形状のものを金型なしで造形できる技術であ る^{1,2)}。3DLFのメリットはCADによる設計から完成 品までのプロセス時間が短いことであり、プロセスパ ラメータをコントロールすることにより、最終製品の 特性(密度、構造組織等)の制御も可能である。特に、 多孔質材料の作製にとって,密度制御の容易性は最も 大きなメリットを有し^{3.4)},歯科用インプラント(人 口歯根)が良い例の1つである。インプラントは患者 によって形を異にする必要があるうえ,元の骨に近い 強度を得るための多孔質構造が求められている^{5.6)}。 これまでのレーザーフォーミングに関する研究は緻密 な材料創製をターゲットにしている研究が多く,レー ザーフォーミング法による多孔質材料の作製に関する 研究は極めて少ない。レーザーフォーミングのプロセ スパラメータが密度が異なる多孔質構造に与える影響 やそのメカニズムについてはまだ知られていないのが 現状である。そこで,本研究ではレーザーフォーミン グのプロセスパラメータ,その中でも変数の範囲が一 番広いパラメータであるレーザ出力と走査速度が密度 や構造組織に与える影響を調査・検討したので,その 結果を以下に報告する。

2. 実験方法

レーザーフォーミング用の粉末には水アトマイズ粉 末SUS316L(エプソンアトミックス(株)製)を使用 した。その平均粒径は約10µmで,形状は擬球状であ る。レーザーフォーミングには、本研究のため特別に 設計・作製したレーザ粉末積層造形装置を用いた。 Fig.1に装置の概略図を示す。装置の特徴としては、 チャンバ内の雰囲気を制御することができ、真空もし くは不活性雰囲気でのレーザ照射が可能な点である。 レーザは最高出力20WのパルスYVO4レーザを用い た。主にレーザ出力と走査速度が密度や多孔質構造に 与える影響を検討するために、粉末層の厚さと走査間 隔は0.1mmに固定した。レーザ出力は12Wから20Wま で、走査速度は20mm/sから50mm/sまで変えながら



Fig. 1 Schematic illustration of the experimental apparatus.



Fig. 3 Relative density versus laser power.

3 mm×3 mm×3 mm (幅×深さ×高さ)の寸法で 各条件につき3-5 個の試験片を作製した。作製され た試験片の一例をFig.2 に示す。密度はアルキメデス 法で計測し,その後,光学顕微鏡を用いて試験片の断 面組織を観察した。

3. 結果および考察

3.1 レーザ出力の影響

レーザ出力による相対密度の変化をFig.3に示す。 レーザ出力の増加と共に相対密度も増加することが分 かる。走査速度に関わらず,金属粉はレーザからエネ ルギーを受け,加熱される。当然ながら,エネルギー を多く受けるほど温度は上昇し,融点以上まで加熱さ れた金属粉は溶融を開始する。その後,試験片は溶融 部の連結,自然冷却,収縮によって密度が高まる。走 査速度が20mm/sの場合,レーザ出力の変化による溶



Fig. 2 Array of sintered parts produced in a single experimental run.



Fig. 4 Energy density and the size of melted part in condition of 20 mm/s scan speed.

融部の大きさとエネルギー密度の変化をFig.4 に示 す。この場合, エネルギー密度は次式を用いて求めた。

$$E_{p} = \frac{P}{\pi r^{2}} \frac{2r}{v} \frac{2r}{s}$$
(1)

ここで, *Ep*は単位面積当たりのエネルギー密度 (J/ mm²), *P*はレーザパワー (W), *r*はレーザビームの 半径(mm), *v*は走査速度(mm/s), *s*は走査間隔(mm) である。溶融部の大きさは焼結条件別に線走査を行い, 生じた溶融部の大きさは画像解析により計測した。レ ーザ出力が増加すると, エネルギー密度も増加し, 同 時に溶融部の大きさも大きくなることが分かる。つま



Fig. 5 Sectional view of the multi-layered compact manufactured in different laser power.



Fig. 6 Relative density versus scan rate.

り,溶融部の増加によって密度が影響されると考えら れる。

Fig.5は同一の走査速度でレーザ出力だけを変えて 作製した試験片の断面組織を表している。Table1に は、それらの焼結条件を示している。Fig.5の上側の 写真はレーザ走査方向に平行な断面組織を、下側の写 真はレーザ走査方向に垂直な断面組織を表している。 相対的に高出力で作製した試験片(Fig.5(b))の溶 融部の大きさが出力の低い試験片(Fig.5(a))より 大きくなっている。さらに、溶融部間の繋がりが良く なり、組織がより緻密になっていることが分かる。な お、溶融部の繋がりが部分的に切れているところがあ り、また層間の接合が十分でないところもあり、これ は本研究で使用されたレーザの最高出力が20Wと、か なり低いためであると考えられる。相対的に高出力の 場合(Fig.5(b)), 溶融部の繋がりが良くなる理由は, 高エネルギー密度によって先に生じた溶融部も部分的 に溶けて2つもしくは、それ以上の溶融部が液状金属 によって連結されると考えられる。これに関する詳し い連結メカニズムの解明は今後のさらなる検討が必要 である。

 Table 1 Experimental conditions and relative density of sintered parts in Fig.5.

	(a)	(b)
Laser power (W)	12	20
Scan rate (mm/s)	20	20
Energy density (J/mm ²)	7.6	12.7
Relative density (%)	63.18	71.86



Fig. 7 Energy density and the size of melted part in condition of 20 W laser power.

3.2 走査速度の影響

走査速度による相対密度をFig.6に示す。走査速度 30mm/sまでは走査速度と共に相対密度も増加する。 30mm/s以上では相対密度が大きく変わらないことが 分かる。Fig.7に走査速度による溶融部の大きさとレ ーザのエネルギー密度を示す。走査速度が速くなると エネルギー密度や溶融部の大きさが減少する。前節で 示したように,エネルギー密度が減少すると溶融部の 大きさが小さくなり,密度が減少する。しかし,密度 が減少せずに増加または変わらないことは速い走査速 度によって溶融部の繋がりが良くなるからである。

Fig. 8 に同一のエネルギー密度(7.6J/mm²)で、 走査速度だけが異なった試験片の断面組織を示す。上 下の写真はFig. 4 と同じく、レーザ走査方向に平行・ 垂直なものである。2つの試験片は同一のエネルギー 密度で作製されているため、溶融部の大きさはほぼ同 一であるが、Fig. 8 (b)は走査速度が速いため、溶融 部間の繋がりが良くなり、組織が緻密化されているこ とが分かる。先のFig. 5 (b)において高いレーザ出力 を用いた場合の溶融部の繋がりは、複数の溶融部が高 いエネルギーによって全部又は部分的に溶融後、互い に連結され生成したものと考えられたが、これに対し て、Fig. 8 (b)における速い走査速度による溶融部の 繋がりは、先に生じた溶融部が溶融後、速い走査速度 のため、固化が起こる前に次の溶融部と繋がりがすぐ に生じたものと考えられる。



Fig. 8 Sectional view of the multi-layered compact manufactured in different scan rate.

これまで、レーザーフォーミングにおいては様々な パラメータの影響を評価する方法として、(1)式の エネルギー密度に着目する例が多く、本研究の結果で もエネルギー密度は溶融部の大きさに影響を与え、そ れによって密度が変化するということが確認された。 しかし、同一のエネルギー密度であっても、走査速度 が溶融部の繋がりに大きく影響するという新しい知見 も本研究で得られた。

3.3 密度傾斜材料

以上の調査検討の結果に基づいて,密度傾斜材料の 作製を試した。Fig.9にその構造体を示す。六面体の 形状で,内側は相対的に高密度に,外側は低密度にな るように設計した。高密度の部分は溶融部の大きさと 繋がりを顧慮し,レーザ出力18W,走査速度30mm/s を照射条件とした。低密度の部分は,12Wで, 20mm/sとし,走査中に自動で照射条件を変えながら ワンプロセスでレーザーフォーミングを行った。作製 された密度傾斜材料の断面図をFig.10に示す。内側は 溶融部間が繋がり,外側より高密度になっている。そ れに対して外側は小さい溶融部が部分的に分布し,低 密度になっていることが分かる。全体的には密度が傾 斜した材料を作製することができたが,組織の不均一 や最終製品の精度に関しては今後のさらなる検討を必 要する。

4. 結 言

レーザーフォーミングにおいては、多くのプロセス パラメータがあるが、その中でも最も大きな影響を及 ぼすレーザ出力ならびに走査速度が密度へ及ぼす影響 を調べた。その結果、密度をコントロールするために は金属粉の溶融部の大きさの制御が肝要であること と、溶融部の繋がりによって密度が大きく左右される と言うことが分かった。また、溶融部の大きさは金属 粉が受けるレーザのエネルギー密度によって変わるこ

Table 2Experimental conditions and relative
density of sintered parts in Fig.8.

	(a)	(b)
Laser power (W)	12	18
Scan rate (mm/s)	20	30
Energy density (J/mm ²)	7.6	7.6
Relative density (%)	63.18	73.1



Fig. 9 Design of density gradient material.

とも明らかになった。さらに,金属粉が溶ける範囲以 内で走査速度を早くすることによって溶融部の繋がり をコントロールでき,これにより密度傾斜材料の創製 が可能であることが示された。

参考文献

- J.P. Kruth, G. Levy, F. Klocke and T.H.C. Childs: "Consolidation Phenomena in Laser and Powder-bed Based Layered Manufacturing", Annals of the CIRP, 56 (2007) 730-759.
- 2) D. Gu and Y. Shen: "Effects of Processing Parameters on Consolidation and Microstructure of W-Cu Components by DMLS", J. Alloy. Compd., 473 (2009) 107-115.



Fig. 10 Sectional view of density gradient material.

- 3) H. G. Kang, T. Osada, and H. Miura: "Density Gradient Materials by Direct Metal Laser Sintering", Adv. Mater. Res., 89-91 (2010) 281-284.
- 4) H. Miura, K. Okawachi, H. G. Kang, M. Uemura, M. Fujita and N. Arimoto: "Laser Sintering of Titanium Alloy Powder for Honeycomb Bone Structure", Proceedings of the MPIF/APMI International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, CD-ROM (2009) 708-713.
- 5) T. Traini, C. mangano, R. L. Sammons, F.Mangano, A. Macchi and A. Piattelli: "Direct Laser Metal Sintering as a New Approach to Fabrication of an Isoelastic Functionally Graded Material for Manufacture of Porous Titanium Dental Implants. Dental Materials", Dent. Mater., 24 (2008) 1525-1533.
- 6) M. M. Dewidar, K. A. Khalil and J. K. Lim: "Processing and Mechanical Properties of Porous 316L Stainless Steel for Biomedical Applications", Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 17 (2007) 468-473.

分子認識層被覆型磁性ナノ粒子の環境浄化への応用

Magnetic nano-particles Modified with the Molecular-recognition Layer and its Application to Environmental Purification

11105

研究代表者 京都大学大学院工学研究科 准教授 久 保 拓 也 Takuya Kubo (採択時 東北大学大学院環境科学研究科 助教)

Recently, an effective removal of environmental pollutants is very important for risk management in our environment. The adsorbents based on an activated carbon and its related membranes or resins are usually utilized for the removal of pollutants. However, these adsorbents provide non-selective and irreversible adsorption, so that high-frequency replacement of the adsorbents and treatment of the waste materials are required.

To overcome the drawbacks, we previously developed a photocatalyst modified with molecular recognition ability by a molecularly imprinted technique. Thehybrid-photocatalyst allowed the selective adsorption and photodegradation of a target compounds in environmental samples.

In this study, we newly developed a magnetic nanoparticle enabling the selective adsorption of a toxic compound, saxitoxin which is one of shellfish toxins. We optimized the preparation procedures and evaluated the selective adsorption ability of the prepared materials. The results suggested that the magnetic nano-particle modified with molecular recognition layer was successfully prepared and the selective adsorption ability in the pseudo environmental water sample was achieved.

研究目的

近年,環境保護の観点から,環境中に存在する様々 な環境汚染物質を効率よく除去する方法が種々検討さ れている。従来の除去方法は,活性炭や分離膜,樹脂 などを使用して,環境汚染物質を吸着させることが一 般的であった。しかしながら,同法では,活性炭の非 選択的および非可逆的な吸着のため,吸着飽和にとも なう交換が必要となり,また,使用済み吸着剤などの 二次廃棄物も多いことが欠点であった。そのため,選 択的かつ可逆的な吸着能を有する分離剤の開発が望ま れている。

一方,我々の研究グループでは,これまでの研究に おいて,種々の人工的な分子認識場の構築法を開発し, 環境汚染物質の分離,除去に応用してきた¹⁻⁴⁾。また, 最近の研究においては,光触媒性の酸化チタンナノ粒 子表面に特異的な分子認識場を構築し(Fig.1),環 境試料中の毒性物質の選択的吸着・光分解にも成功し ている⁵⁾。

そこで本研究では、上記表面修飾法の応用研究とし て、酸化鉄磁性ナノ粒子を用いた新規環境浄化剤開発 に着想した。上記と同じく、官能基間距離固定化法 (interval immobilization technique, IIT)を利用した 分子認識場を、磁性ナノ粒子表面に構築し、選択的な 吸着および磁性を利用した回収に関して、種々の評価 を行った。



Fig. 1 Schematic image of interval immobilization technique for TiO₂.

研究概要

1. 実験

1.1 分子認識層被覆型磁性ナノ粒子の合成

マグネタイト粒子の合成

FeCl₃・6H₂O 1.17g, FeCl₂・4H₂O 0.43gを純水に溶 解し,窒素置換した。窒素置換後,溶液を85℃に加熱 し,25% NH₃ aq. 1.5mL加えた。得られたFe₃O₄粒子 を純水,20mM NaCl aq.を用いて,マグネティックデ カンテーションで洗浄した。

マグネタイト粒子のシリカコーディング

Sodium silicate 4.75gを水に溶解し、1.0 N HCl aq.でpH 12~13に調整した。Fe₃O₄粒子にsodium silicate aq.を加え、30分間超音波照射した。超音波照 射後、溶液を80℃に加熱し、1.0 N HCl aq.でpH 6~ 7に調整した。得られたシリカゲル被覆磁性粒子を純 水で繰り返し洗浄した。

<u>シリカコーティングマグネタイト粒子のシランカップ</u> リング反応

シリカゲル被覆磁性粒子をMeOH 17.5mL, H₂O 0.1 mL, glycerol 15mLと混合し, 30分間超音波照射した。 超音波照射後, vinyltrimethoxysilane (VTMS) 1.0mL を加え, 85℃でかく拌しながら, 3時間加熱した。加 熱後, 水で3回, MeOHで2回洗浄し, 室温で減圧乾 燥し, 目的とするビニル基修飾マグネタイト粒子を得 た。

ビニル基修飾マグネタイト粒子への分子認識場の導入

ビニル基修飾マグネタイト粒子1.0g, TBTA-SSA*錯 体0.10g(またはSSA 0.050g), ADVN** 0.10g, MeOH 100mLを混合し, 70℃で24h加熱した。加熱後, MeOHで洗浄し, 目的とするハイブリッド型分子認識 材料(Mag-IIT, Mag-non-IIT)を得た(Fig. 2)。 *TBTA:4-(tributylammoniummethyl) benzyltributylammonium chloride SSA: sodium p-styrenesulfonate



Fig. 2 Preparation image of magnetic nano-particles modified with molecular-recognition layer.
**2,2'-azobis (2,4-dimethyl) valeronitrile

1.2 ハイブリッド型分子認識材料を用いたイオン性 化合物に対する吸着実験

Benzyltriethylammonium chloride (BTEA), TBTA, decarbamoylsaxitoxin (dcSTX) を50% MeCN aq.に溶解し, $0.5 \sim 2.0 \,\mu$ mol/L (BTEAのみ1.0~4.0 μ mol/L) の溶液を調製した。次に, 調製した溶液1.0 mL, ハイブリッド型分子認識材料2.0 mgを混合し, 10 min超音波照射した。超音波照射後,室温で24 h振と うした。振とう後,上澄み溶液を回収し,液体クロマ トグラフィー – 質量分析計 (LC/MS) で吸着量を算 出した。LC/MS条件は次に示すとおりである。

LC Conditions: Column, Zic-HILIC (150mm × 2.0mm i.d.); Flow rate, 0.2mL/min; Mobile phase, MeCN/100 mM ammonium formate=50/50; Temperature, 40 $^{\circ}$ C, Injection volume, 1.0 μ L.

MS conditions: Ionization, ESI; Polarity, Positive; Interface voltage, +4.5kV; Interface temperature, 200 °C, CDL voltage, 50V; CDL temperature, 250°C; Heat block temperature, 200°C; Drying gas, 0.1MPa; Nebulizer gas, N2(1.5L/min); Monitoring, SIM (BTEA, 192.15 m/z; TBTA, 237.15 m/z).

2. 結果と考察

2.1 SEMおよびFT-IR測定

まず、磁性ナノ粒子表面へのシリカコーティングを 可視的に確認するために透過型電子顕微鏡(TEM) および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、得られ たハイブリッド粒子の観察を行った。しかし、Fig. 3 に示すとおり、ハイブリッド体の凝集が確認され、正 確な粒径を測定することは困難であった。

そこで、次に磁性ナノ粒子表面の表面修飾を定性的 に評価することを目的として、FT-IRを用いて各粒子 を評価した。その結果、Fig.4に示すとおり、マグネ タイト粒子にシリカコートすることで1000cm⁻¹付近に Si-Oの強い吸収が観察された。さらに、シランカッ プリング反応後、1600cm⁻¹付近にビニル基の吸収ピー ク、1400cm⁻¹付近にアルカンの吸収ピークが観察され、 表面にビニル基が修飾されていることを確認した。 2.2 吸着性能評価

分子認識場を構築した磁性ナノ粒子(Mag-IIT)および官能基がランダムに配置された磁性ナノ粒子(Mag-non-IIT),さらに比較として、シリカコーティング磁性ナノ粒子を用いて、吸着選択性を確認した。



Fig. 3 Microscope images of Fe₃O₄ particles and silica-modified particles.
(a) TEM image of Fe₃O₄ particles, (b) SEM image of the silica-modified particles.



Fig. 4 FT-IR spectra of nanooariticles. Left, full scan spectrum; Right, zoomed spectrum.



Fig. 5 Adsorption of BTEA on prepared nanoparticles.

まず, Mag-IITにおける磁性を確認するために, 水溶 液中に拡散したMag-IITを市販の磁石で回収した結 果, 1分以内ですべての粒子が回収されたことから, Mag-IITにおいても, 磁性が維持されていることが明 らかとなった。

次に,各磁性ナノ粒子における吸着性能を評価した。 溶質には、1官能性アンモニウムであるBTEA、2官 能性のTBTA、および最終的な目的物質である saxitoxinの同族体であるdxSTXを用いた。各磁性ナ ノ粒子における吸着量をFig.5に示した。この図に示 すとおり、静電相互作用に基づく吸着が発現しており、 特に、表面修飾によって導入されたスルホ基の効果が 顕著に発現し、通常の分子インプリント法で見られる ような吸着量の増加がMag-IITで確認された。

一方,選択的な吸着が発現すると期待されたTBTA およびdcSTXについては、いずれのナノ粒子におい ても高い吸着が見られ,選択性の差異は確認されなか った。これは,磁性粒子表面での静電相互作用が大き 過ぎたためであると考えられる。

3. まとめ

本研究では,環境中の汚染物質の効率的な回収シス テム構築を目指し,選択的な分子認識能を有する磁性 ナノ粒子の開発を目指した。種々の物性評価から,酸 化鉄磁性ナノ粒子に対して、シリカ層を介して分子認 識層を導入した被覆型磁性ナノ粒子は、磁性を損なう ことなく吸着性能が付与されたことが明らかとなっ た。しかしながら、明確な吸着選択性が確認できなか ったことから、今後さらなる合成最適化が必要である と考えられる。

参考文献

- Kubo, T.; Matsumoto, H.; Shiraishi, F.; Nomachi, M.; Nemoto, K.; Hosoya, K.; Kaya, K. Anal. Chim. Acta 2007, 589, 180-185.
- Nemoto, K.; Kubo, T.; Nomachi, M.; Sano, T.; Matsumoto, T.; Hosoya, K.; Hattori, T.; Kaya, K. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 13626-13632.
- Tominaga, Y.; Kubo, T.; Kaya, K.; Hosoya, K. Macromolecules 2009, 42, 2911-2915.
- Tominaga, Y.; Kubo, T.; Yasuda, K.; Kato, K.; Hosoya, K. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2012, *156*, 161-165.
- Tominaga, Y.; Kubo, T.; Hosoya, K. Catal. Commun. 2011, 12, 785-789.

学会発表

- Effective separation and photodegradation of watersoluble toxic compounds by the molecularly imprinted adsorbents, <u>Takuya Kubo</u>, *The 6th Shanghai International Symposium on Analytical Chemistry*, October 2012, Shanghai, China.
- 2)分離剤設計のためのマテリアルデザインと表面化学, <u>
 久保拓也</u>, 第32回キャピラリー電気泳動シンポジウム, 2012年11月,大阪
- 3) Development of Novel Hydrogels Responsive for Molecular Recognition, Yuichi Tominaga, <u>Takuya</u> <u>Kubo</u>, Ken Hosoya, Koji Otsuka, *PITTCON 2013*, March 2013, Philadelphia, PA
- 4)残留医薬品の分析前処理を目的とした分子インプリントポリマーの開発,<u>久保拓也</u>,黒田健太,細矢憲,大 塚浩二,日本分析化学会第73回分析化学討論会,2013年5月,函館

局所反応場制御による革新的セラミックスプロセスの開発

Development of Innovative Ceramics Process by Local Selective Reaction Controlling

11106

研究代表者 名古屋工業大学 若手研究イノベータ養成センター テニュアトラック 准教授 白 井 孝 Takashi Shirai

Abstract

Functional ceramics were synthesized using ceramic powders activated by mechanochemical processing. The activated powders were dispersed in an alkali-containing solvent to dissolve the metallic ions at the powder surface and effect re-precipitation between the grains. The "non-firing ceramic process" afforded high-strength ceramic solids without the need for calcination. The key step in this technique is surface activation of the ceramic powders through mechanochemical processing. We investigated the bonding and activity of the atoms near the surface by spectroscopic analysis of desorption of the adsorbed water molecules, a convenient and quantitative method. The powder surface contained an increased number of uncoordinated defects after mechanochemical processing, and powders with high compact strength showed high activity and had high surface AIV content. Diffuse reflectance infrared Fourier transform measurements of the desorption of water molecules allowed for easy and rapid determination of differences in the surface activity, which was not possible when using alternative analysis methods.

研究目的

今日,伝統的な陶磁器(瓦・食器・タイル・衛生陶器・碍子等)からファインセラミックスまで,人類の 生活に欠かすことのできない基盤材料,補完材料であ るセラミックスであるが,その製造の際には,高温で 且つ長時間の焼成が必要とされる。そのため,単位製 品あたりの消費エネルギーが他材料と比べ非常に大き く,製造に伴うCO2等の温室効果ガスの排出は多大で ある。経済産業省の統計資料によると,セラミックス 製造時のエネルギー消費に伴うCO2排出量は,年間 300万トン以上にも及び,その数値はここ数年横ばい 状態である。原料調合-成形-乾燥-焼成からなるセラ ミックス製造工程全体の中で,焼成のエネルギー (CO2)負荷の比率は大きく,例えばタイル製造では 全工程エネルギーの65%以上を焼成で消費されてい る。また市場のニーズとともに,使用する原料は天然 原料から合成原料へ,かつ高純度化,微細化へと高度 化し,従来のセラミックス原料である天然カオリンの 可塑性,保形性に代わって,各種の有機結合剤(バイ ンダー),可塑剤を助剤として添加する事となり,有 機物への依存度が高まっている。しかし成形体中の有 機物は,焼成過程において加熱分解により取り除く(脱 脂)必要があり,更なるエネルギー資源の使用と VOCガス排出に伴う環境悪化が社会問題となってい る。

このように、現状のセラミックス製造において、「高 温での焼成」と「有機物添加による保形性付与」は必



図1:メカノケミカル処理による粉体表面活性化とセラミックス固化体の作製プロセス

須であり,低炭素化社会実現に向けた抜本的な解決に は全く至っておらず,革新的な技術開発が求められて いる。

本研究で我々が取り組んだ「局所反応場制御による 革新的セラミックスプロセスの開発」は、粒子表面の キャラクタリゼーションを軸とした粒子特性の制御や ナノスケールでの粒子表面設計により、メカノケミカ ル効果に伴うセラミックス粉体の表面活性挙動を制御 し、伝統的な陶磁器全般を焼成することなく固化、強 度発現させるものであり、長い人類の歴史の中で共通 の認識である「セラミックス(陶磁器)は焼いて作る もの」という固定観念を根底から覆すゲームチェンジ ングかつチャレンジングな試みである。

ここで局所反応場制御による革新的省エネルギー型 セラミックス創成の実現においてキーテクノロジーと なる、メカノケミカル効果による粉体の表面活性を利 用した無焼成プロセス技術について説明する。図1に 示すように、メカノケミカル(粒子摩砕)により表面 を活性化した粒子は化学反応性が高いことを利用し、 アルカリ等の溶媒と混合し表面層を溶出、溶解させ、 これを残粒子間で再析出、固化させることにより、焼 くことなく焼成セラミックス類似の固体(無焼成セラ ミックス)を得る技術である。成形法にもよるが、曲 げ強度70MPaを上回るような強度(通常の陶磁器の 2倍程度)を達成している。

本報告書ではセラミックス固化体のマトリックス部 分の強度向上の検討について注力し、十分な強度を発 現するセラミックス固化体作製のために必要なメカノ ケミカル条件の最適化について検討を行った。

研究成果の概要

①メカノケミカル処理前後の粉体表面活性度の定量化

本研究で取り組む無焼成プロセスによる電磁波吸収

体作製において,最も重要となるのがマトリックス粒 子の表面活性化及びその定量化技術の開発である。こ れまでに,アルミナ粉体(市販品)を用いた模擬実験 を行った。種々のメカノケミカル条件下で作製した粉 体を用いて固化成形テストを行い,得られた固化体の 強度,固化時間等への影響について調査した。さらに 種々のメカノケミカル処理後の粉体のうち,最も固化 体の強度が高かった粉体,すなわち最も活性度の高か った粉体の表面状態について検討を行った。

模擬試料として平均粒径0.5µmのアルミナ粉体 (AA-04、住友化学製)を用いた。メカノケミカル処 理は遊星ボールミルにより行った。回転数、ミリング 時間、ボール径等を変化させ、付与エネルギーの異な る活性粉体を作製した。得られた活性粉体はアルカリ 成分が含まれる溶媒によりスラリー調整を行い、注型 後、25℃、RH50%下にて固化させた。固化特性につ いては、機械的強度、XRD測定、SEM観察等により 評価した。また活性粉体の表面状態は拡散反射フーリ エ赤外分光(DRIFT)法にて評価した。

図2に種々のメカノケミカル処理後の粉体のXRD 回折パターンを示す。回転数が高くなる、ミリング時 間が長くなるに従い、回折ピーク強度が低くなってお り、ミリング処理により粉体の結晶構造が乱れてして いくことが分かる。一方、ボール径の違いによる XRD回折結果において、ボール径の大小と回折ピー ク強度に相関性が見られなかった。ボール径の違いに よりボールの重量に起因する付与エネルギー量の変化 が考えられるが、今回のXRD結果に変化が見られな かった。これらの結果が、ボール径起因による付与エ ネルギーの最適条件の存在を意味することなのか、も しくは有効的なエネルギーの付与が行えていないのか 等といった観点からの検討を行う必要がある。

成形体の強度を圧裂引張り試験法により評価した. 精密万能試験機(AGS-G, ㈱島津製作所)によりク ロスヘッドスピード0.1mm/sec, サンプリングタイム



図2:各メカノケミカル処理後のXRD回折パターン (a)回転数の違い、(b)ミリング時間の違い、(c)ボール径の違い

0.05secの条件下で行った.破断時の荷重 P から,下 式により破断した時の応力すなわち引張り強度を求めた。

$$S_t = \frac{2P}{\pi dl} \tag{1}$$

ここでP;全荷重(N), d;成形体直径(mm), l;成 形体厚み(mm)とする。

図3に圧裂引張り試験法により求めた成形体の引っ 張り破壊強度の結果を示す.図3(a)は回転数,図3 (b)はミリング時間,図3(c)はボール径,を種々の 条件で変化させたものである。結果より,回転数の変 化においては250rpmの試料が,ミリング時間の変化 においては40minの試料が,ボール径の変化において



図3:各種メカノケミカル条件と成形体強度

は5mmのものが,最も試料強度が高く,未処理試料 に比べ2倍以上の強度が発現することが分かった。こ れらの結果より,メカノケミカル処理条件には最適条 件が存在し,条件により得られる成形体の強度が変化 することが分かった。

メカノケミカル処理後の成形体強度発現において、 その粉体表面活性、すなわち粉体表面状態が非常に重 要となる。そこで粉体活性度の評価法の確立について 検討を行った。メカノケミカル処理後のアルミナ粉体 の表面状態は、図4のように表面近傍原子の配位状態 が乱れ (Al^{VI}→Al^V, Al^{VI}),配位欠陥部 (coordinatively unsaturated site: CUS)が生成することが知られてい る。これら配位欠陥部は表面官能基として作用し、非 常に活性度の高い状態で存在する。すなわち表面活性 化である。メカノケミカル処理を大気中で行った場合、 この配位欠陥部には大気中のガス分子(H₂O, CO₂等) が吸着する。図5にアルミナ表面における配位欠陥部 上の水分子吸着状態を示す。この水分子の吸脱着挙動 に着目し、粉体活性度評価に利用した。

図6にin-situ加熱拡散反射赤外分光(DRIFT)測定 を利用した表面原子欠陥部の評価法の概念図を示す。 粉体試料を大気中及び真空中、200℃加熱下にて,表 面吸着水の脱離前後のスペクトルを測定後,差分スペ クトルを求め,表面配位欠陥部を相対的に評価した。



図4:メカノケミカル処理後のアルミナ粉体表面状態



図5:アルミナ表面上の水分子吸着状態



図6:in-situ加熱拡散反射赤外分光測定法を利用した粉体表面の配位欠陥部評価法

図7に得られた差分スペクトルのOH変角吸収帯を 示す。破線で示したピーク位置は各種水分子吸着に起 因するピークで,各々、1640cm⁻¹:物理吸着水, 1580cm⁻¹: Al^{IV}上の吸着水,1530cm⁻¹: Al^V上の吸着 水,1460cm⁻¹: Al^{IV}-Al^{VI}, Al^{VI}-Al^{VI}上の吸着水, 1380cm⁻¹: Al^{IV}-Al^{VI}, Al^{VI}-Al^{VI}上の吸着水, 380cm⁻¹: Al^{IV}上の吸着水である。これら各ピークの 強度を調べるためピーク分離を行いまとめたのが図8 である。ここで表したピークは原料粉体(メカノケミ



図7:得られた差分スペクトルのOH変角吸収帯

カル未処理試料)と比較し,各ピークの増加量を表し たものである。すなわちメカノケミカル処理後に表面 に生成した表面原子配位欠陥部の量と言い換えること ができる。図より,メカノケミカル処理後の粉体表面 は無配位欠陥部が増加し,特に成形体強度が高い粉体 の表面状態はAIVの割合が大きく,より粉体表面が活 性化されていることが分かった。



図8:メカノケミカルによる活性処理後の粉体表面状態

疑似細胞プローブによるソフト界面力測定と数値計算

Soft Interfaces of Giant Vesicles Studied by Atomic Force Microscopy and Computer Simulations

11107

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

We have successfully immobilized a single giant vesicle onto the chemically modified surface of a cantilever for atomic force microscopy (AFM). The giant-vesicle-immobilized probes allowed us to measure the surface forces between soft interfaces. Additionally, we have carried out the simulations of the corresponding systems using the computational micro-fluid dynamics to reproduce successfully the force-distance curves, which were in qualitative agreement with those from the AFM measurements.

研究目的

細胞と人工材料の相互作用の理解は, 医療を支える バイオマテリアルの表面設計, 薬物送達システム (DDS)の要であるキャリアー粒子の表面設計, 近年 問題視されはじめたナノ粒子の人体影響の評価など, 多くの分野において極めて重要である。しかし, 実際 の生体関連材料の開発研究は, 基礎的な理解がなされ ないまま進められることが多い。この現状から脱却し なければ, 今後の生体関連材料開発の飛躍的な発展は 期待できない。

筆者は,特に基礎的で重要と思われる課題,すなわ ち,①細胞-粒子間の接着力,②細胞内部に取り込ま れる粒子のサイズ・表面物性を,界面に注目した系統 的かつ定量的な評価により,理解することを目指して 研究を進めている。しかし,実際の細胞の接着・取り 込み現象は,複数の物理化学的な相互作用力ばかりで なく,細胞生物学的な諸因子も関与する極めて複雑な 現象であり,その定量的な検討と詳細な理解は未だ不 十分である。

そこで本研究では,擬似細胞の一つであり,リン脂 質のみで構成される巨大ベシクルに注目し,その「ソ フト界面」の表面力について,新しい計測手法と分子 スケール・メソスケールのモデリングによる特性解析 を行い,ソフト界面が関与する不思議で複雑な現象・ 物性を分子レベルで解明することを目指す。

研究成果の概要

1. 巨大ベシクル固定化プローブの作製技術の開発

「ソフト界面」の表面力を対象として,原子間力顕 微鏡(AFM)に基づく新しい計測手法を開発するため, まず,AFMカンチレバーの先端に巨大ベシクルを固 定化した「巨大ベシクル固定化プローブ」を作製した。

巨大ベシクルの調製方法として,静置水和法(F.M. Menger & N. Balachander, J. Am. Chem. Soc., 114, 1992, 5862-5863), エレクトロフォーメーション法(T. Hamada et al., J. Am. Chem. Soc., 134, 2012, 13990-13996), 急速蒸発法(S. Pautot et al., Proc. Nat. Acad. Sci., 100, 2003, 10718-10721) などを試した。10 µ m以 上の安定な巨大ベシクルを短時間で簡便に数多く得る には, 急速蒸発法が最も適していた。

巨大ベシクル1個をAFMカンチレバーの先端に固

定化するために,カンチレバー表面を機能化する必要 がある。いろいろと試した結果,当初考えていた手法 (金スパッタコートした後,その上にHS-(CH₂)₁₁-NH₂ 分子の自己集積膜を部分的に形成させる)よりも,簡 便で安価な手法を見出した(図1)。しかし,巨大ベ シクルの固定化の成功率があまり高くなかったため (約60%),機能化に用いた表面修飾剤の至適な表面修 飾密度などを見出すことなどが今後課題である。



図1 巨大ベシクル固定化プローブ

2. 巨大ベシクルー固体材料間の表面力測定

「巨大ベシクル固定化プローブ」と固体基板間の相 互作用力の直接測定を行ったが(図2),安定して測 定を行うことは困難であった。これは,カンチレバー 表面と巨大ベシクルとの間の結合力がそれほど強くな いためであり、今後改善が必要である。

巨大ベシクル-シリカ球間の表面力測定を行った (図3)。相互作用曲線において,接近時・脱離時とも に引力は計測されなかった。脱離時の斥力は,接近時 の斥力よりも小さかった。これは,ベシクルの変形の 緩和速度が粒子の走査速度よりも遅いためと考えられ る。これらの結果は,溶媒として純水あるいはリン酸



図2 巨大ベシクル固定化プローブによるソフト界面 の表面力測定,光学顕微鏡観察の原理図



図3 (上)コロイドAFM法による球-巨大ベシクル 間の相互作用測定の原理図,(下)水溶液中のシ リカ球(直径10mm)と巨大ベシクル(中性リ ン脂質DOPC,直径40mm)の相互作用曲線

緩衝溶液(イオン強度は150mM相当)を用いた場合 でも、同じであった。リン酸緩衝溶液中では、電解質 の影響により電気二重層が遮蔽され脱離時に付着力が 働くなど相互作用に変化が現れる可能性が予測された が、実際の測定結果では、引力は計測されなかった。 電気的中性なリン脂質DOPCで構成されるベシクル、 シリカ粒子は、水溶液中でいずれも負に帯電し、これ らの間には強い引力的相互作用は働かないと考えられ る。

5. 巨大ベシクルー固体基板間の接着・脱着の分子モデリング

筆者らが開発したモデル・手法をさらに発展させ, 大規模な計算機シミュレーションを実行し,実験結果 の検証および当該現象の予測モデルの構築を試みた。 当初は分子モデリング(図4)を予定していたが,予 想以上に計算コストを要したため,計算負荷の軽い流 体ミクロ・シミュレーション手法(図5)を開発した。 このシミュレーションにより、AFMフォースカーブ (図3)を定性的に再現することに成功した。



図4 陰溶媒モデルを用いた二分子膜の計算機シミュ レーション





図5 メソスケールでモデル化された二分子膜とシリカ球:(上)スナップショット,(下)相互作用曲線(ただし,流体抗力を除いてある)

発表論文

- H. Shinto, Y. Aso, T. Fukasawa, K. Higashitani, Adhesion of Melanoma Cells to the Surfaces of Microspheres Studied by Atomic Force Microscopy, *Colloids Surfaces B*, **91**, pp.114-121 (2012).
- 2)藤﨑和也,松岡佑樹,太田賢,深澤智典,新戸浩幸,シリ

カ粒子 - 液状エポキシ樹脂分散系の固液界面構造,表面間力およびレオロジー,粉体工学会誌,49(8), pp.599-607 (2012).

- 3) H. Shinto, Y. Ohta, T. Fukasawa, Adhesion of Melanoma Cells to the Microsphere Surface is Reduced by Exposure to Nanoparticles, *Adv. Powder Technol.*, 23(5), pp.693-699 (2012).
- 4) H. Shinto, T. Hirata, T. Fukasawa, S. Fujii, H. Maeda, M. Okada, Y. Nakamura, T. Furuzono, Effect of Interfacial Serum Proteins on Melanoma Cell Adhesion to Biodegradable Poly(L-Lactic Acid) Microspheres Coated with Hydroxyapatite, *Colloids Surfaces B*, **108**, pp.8-15 (2013).

解説記事

- 5) 新戸浩幸, 固体表面の濡れ, 粒子間毛管力, Pickering エマルションの流体シミュレーション, オレオサイエ ンス, **12**(2), pp.63-70 (2012).
- 6) 新戸浩幸,固体粒子を含んだ二相流体の計算機シミュレーション, Colloid & Interface Commun., 37(1), pp.9-11 (2012).
- 7) 新戸浩幸, 森貞真太郎, 分子スケールのシミュレーション, 粉体工学会誌, **49**(4), pp.291-301 (2012).
- 8) H. Shinto, Computer Simulation of Wetting, Capillary Forces, and Particle-Stabilized Emulsions: From Molecular-scale to Mesoscale Modeling, Adv. Powder Technol., 23(5), pp.538-547 (2012).
- 9) 新戸浩幸, 分子動力学シミュレーション, *色材協会誌*, **86**(10), pp.380-385 (2013).

学会発表・依頼講演

- 10) 新戸浩幸,細胞と粒子の相互作用に関する基礎的研究, 微粒子科学技術研究センター 講演会,同志社大学, 2012年3月.
- H. Shinto, T. Fukasawa, Interaction of Living Cells with Materials: What Can Colloid Engineers Do About It?, Emerging Leadership Australia-Japan Collaboration Workshop in Colloid and Materials Science, Sendai, Japan, 2012年5月.
- 12) 新戸浩幸, 微粒子の生体膜への付着と膜損傷, 粉体工 学会2012年度春期研究発表会, 京都, 2012年5月.
- 13) 吉末幸祐,深澤智典, 新戸浩幸, 赤血球をモデルとした ナノ粒子由来の細胞毒性評価, 粉体工学会2012年度春 期研究発表会, 京都, 2012年5月.
- 14)新戸浩幸,太田善規,深澤智典,ナノ粒子への曝露によるメラノーマ細胞の接着力の変化,第50回粉体に関する討論会,京都大学,2012年10月.
- 15) 新戸浩幸, ナノ粒子の生体膜への付着と膜損傷, 粉体

技術セミナー「ナノ粒子のリスクとその対策」,京都, 2012年12月.

- 16) 手塚幹人,長田翔,新戸浩幸,巨大ベシクル―粒子間の ソフト界面力のAFM測定と数値シミュレーション,化 学工学会第78年会,大阪大学,2013年3月.
- 17) 深渡瀬健, 新戸浩幸, 界面活性粒子を含んだ二相系粘 弾性流体の直接数値シミュレーション, 化学工学会第 78年会, 大阪大学, 2013年3月.
- 18)長田翔,手塚幹人,新戸浩幸,非球形ヤヌス粒子を含ん だ液液二相流の直接数値計算,化学工学会第78年会, 大阪大学,2013年3月.
- 19) 新戸浩幸,動物細胞と粒子の相互作用に関する一考察, 同志社大学ナノ・バイオサイエンス研究センター セ ミナー「ナノ・バイオシステムにおける階層構造の構 築と利用」,同志社大学,2013年3月.
- 20) 新戸浩幸, ナノ粒子による生体膜破壊の普遍性, 私立

大学戦略的研究基盤形成支援事業「先進微粒子材料の 科学と工学の融合」連携要素B ワークショップ「制 限された状況で現れる微粒子の特性―制限環境が粒子 に与える影響に普遍性は見出せるか?―」,同志社大 学,2013年5月.

- 吉末幸祐,深澤智典,新戸浩幸,シリカ粒子による動物 細胞の膜破壊の普遍性,化学工学会第45回秋季大会, 岡山大学,2013年9月.
- 22) 長田翔, 手塚幹人, 深渡瀬健, 新戸浩幸, ヤヌス粒子に 被覆された液滴のせん断流による変形挙動, 第64回コ ロイドおよび界面化学討論会, 名古屋工業大学, 2013 年9月.
- 23) 深澤智典, 新戸浩幸, 材料の生体影響がAFM測定でわ かる!?, APPIE 産学官連携フェア2013「シーズとニー ズのマッチング-粉の技術-」, 大阪, 2013年10月.

量子ドット封入リポソームの設計とDDSへの応用

Preparation of Quantum dot-loaded Liposomes and its Application for DDS

11108

研究代表者 岐阜薬科大学 薬物送達学大講座 製剤学研究室 講師 田 原 耕 平 Kohei Tahara

We have developed submicron-sized liposomes modified with a mucoadhesive polymer to enhance peptide drug absorption after oral and pulmonary administration. Liposomal behavior in the gastrointestinal tract is a critical factor for effective peptide drug delivery. The purpose of this study was to prepare quantum dot- (QD-) loaded submicron-sized liposomes and examine liposomal behavior in the body after oral administration using in vivo fluorescence imaging. Two types of CdSe/CdZnS QDs with different surface properties were used: hydrophobic (unmodified) QDs and hydrophilic QDs with glutathione (GSH) surface modifications. QD- and GSH-QD-loaded liposomes were prepared by a thin film hydration method. Transmission electron microscopy revealed that QDs were embedded in the liposomal lipid bilayer. Conversely, GSH-QDs were present in the inner aqueous phase. Some of the GSH-QDs were electrostatically associated with the lipid membrane of stearylamine-bearing cationic liposomes. QD-loaded liposomes were detected in Caco-2 cells after exposure to the liposomes, and these liposomes were not toxic to the Caco-2 cells. Furthermore, we evaluated the in vivo bioadhesion and intestinal penetration of orally administered QD-loaded liposomes by observing the intestinal segment using confocal laser scanning microscopy.Indocyanine green (ICG) was also used as a near-infrared label of liposomes and was used to observe their dynamic behavior using non-invasive in vivo imaging (IVISR imaging system) after pulmonary administration to rats.

研究目的

本研究では、量子ドット(QD)を用いて薬物微粒子 キャリアであるリポソームをラベル化し、高感度で持 続的観察が可能な生体内イメージングプローブへの応 用を目指す。ドラッグデリバリーシステム(DDS)に 最適な粒子設計を行うために、近赤外領域で発光する 蛍光プローブでリポソームをラベルし、ラット投与後の 体内挙動を蛍光 *in vivo* イメージングシステム(IVIS[®] Imaging System)を用いて、生きたまま非侵襲的リア ルタイムイメージングにより解析することを試みる。

研究成果の概要

1. 緒言

ペプチド性薬物は消化管酵素による分解を受けやす く,粘膜透過性が低いため,単独での経口投与は困難 である。このような問題に対して,吸収促進剤の併用 やDDSの薬物キャリアを利用し,ペプチド性薬物の 経口投与製剤化が試みられている。一方,経口ルート 以外の投与方法もペプチド性薬物の吸収性を向上する には有効である。特に肺は表面積が非常に広く,また 毛細血管が密に存在する。よって薬物の経肺投与は, ペプチド医薬のような難吸収性薬物を薄い肺胞上皮膜 を通して循環血に吸収させる全身作用を目的とする投 与ルートとして期待されている。

これらの製剤を実用化するには薬物送達に用いる微 粒子キャリアが不可欠である。特にリポソームは、リ ン脂質からなる数100nmの粒径をもつ微小なカプセル であり、生体適合性にも優れていることから、薬物の 理想的な運搬体と考えられている。このような背景の もと、申請者らはリポソームなどの微粒子キャリアを 用いた経口及び経肺投与製剤の研究を行ってきた^{1,2)}。 リポソームを用いたペプチド性薬物の非侵襲的な治療 を実現するためには、経口や経肺投与後の生体内での リポソーム挙動を明らかにする研究が必要である。 我々はこれまでに蛍光色素を微粒子へ封入し、微粒子 の生体内挙動を共焦点レーザー顕微鏡により評価して きた³⁾。しかしながら、有機蛍光色素による標識では、 透過性が低く励起光に対しての退色があるため、非侵 襲的に長時間連続して観察することが難しい。微粒子 の生体内挙動を包括的に理解するためには、生体をあ るがままの状態で観察することが望ましい。

近年バイオイメージングの分野において量子ドット (QD)が注目されている⁴⁾。QDは直径が10nm以下の 結晶で,量子効果によってサイズ依存的に発光波長を 変化させることができる。一般的に使用されているフ ルオレセインのような有機系蛍光色素と比較して, QDの優れた特徴は蛍光退色が起こりにくく,生体組 織の自家蛍光と区別しやすいため微量の検出が可能と なる。また,近赤外領域の波長は生体に吸収されにく いため,近赤外で発光するQDを用いることにより, 非侵襲的な生体内検出が可能となる。

本研究では、微粒子キャリアであるリポソームを QDでラベルし、経口・経肺投与後のDDS微粒子製剤 の体内動態を非侵襲的リアルタイムイメージングによ り解析し、ペプチド医薬の経口・経肺投与に最適な粒 子設計を行うことを目指す。そこでまず、リポソーム 内部へのQD封入方法の確立を行った。次に、QD標識 リポソームをラットに経口投与し、消化管内での滞留 性評価を共焦点レーザー顕微鏡観察により行った。最 後に、QDによるイメージングの前段階として、近赤 外蛍光物質でラベルしたリポソームを経肺投与し、生 体内の粒子挙動を非侵襲的に検出することを試みた。

2. 実験方法

1) 量子ドット封入リポソームの調製

蛍光半導体ナノ粒子であるコア/シェル型(CdSe/ ZnS)QD及びその表面をグルタチオンで被覆し親水化 したQD(GSH-QD)を用い,薄膜水和-超音波法によ り2種類のQD標識リポソームの調製を試みた。本実 験に使用したQD及びGSH-QDは神隆博士(理化学研 究所),藤井文彦博士(大阪大学)より供与されたも のを用いた。QD及びGSH-QDの粒子径は約6.5nmで あり,蛍光スペクトルのピークは600nm付近であった。 密度勾配遠心法によりフリーのQDを除去した後,回 収したリポソームにUV照射することにより,QDによ るリポソームの標識を評価した。また,蛍光スペクト ルを測定することにより,リポソームの標識前後での QDの欠損を評価した。

2) リポソームの消化管内及び肺内挙動評価

48時間絶食したWistar系雄性ラットにリポソーム を,経口ゾンデを用いて胃内投与した。投与2時間後 に,小腸を摘出し回腸を切り分け,小腸組織切片を作 成し,粘膜層側を共焦点レーザー走査顕微鏡(LSM700, Carl Zeiss) にて観察した。また,近赤外で蛍光を発 するインドシアニングリーン (ICG) で標識したリポ ソームを調製し,これをラットへ経肺投与し,*in vivo* イメージングシステム (IVIS[®], Xenogen) により経 時的に観察した。

3) 細胞毒性評価

量子ドット封入リポソームのCaco-2細胞に対する 細胞毒性試験を行った。細胞生存率は、CellTiter96[®] AQueous One Solution Cell Proliferation Assay (Promega)を用いて評価した。

3. 実験結果

1) QD標識リポソームの粒子物性

我々はこれまでに,静電的相互作用によりリポソー ム表面にポリマー層を形成させ調製した粘膜付着性リ ポソームの経口及び経肺投与時の有用性を報告してい る。この方法は,リポソームの構成成分に正電荷物質 ステアリルアミン(SA)または負電荷物質ジセチルリ ン酸(DCP)を添加し電荷を有するリポソームを調製 し,ポリマー溶液と混合することによりリポソームの 表面修飾を施す方法である。そこで本検討では,QD により標識したSA含有またはDCP含有リポソームの 粒子物性を、粒子径及びゼータ電位を測定することによ り評価した。L-a-distearoylphosphatidylcholine(DSPC) :SA:Cholesterol=8:0.2:1が溶解したクロロホルム 中にQD(100-800nM)を分散させ脂質薄膜を調製し、 緩衝液で水和することにより、リポソーム膜中にQD を組み込むことを試みた。QD標識リポソームは、脂 質薄膜調整時に最終QD濃度が100nMまたは200nM、 400nM、800nMとなるようにQDを添加し、この薄膜 を水和、超音波処理することにより調製した。

薄膜水和-超音波法により調製したQDリポソームの粒子径はサブミクロンサイズ(約100nm)を示した。しかしながら、QD濃度の増加と共に、若干の粒子径の増大が認められた。透過型電子顕微鏡(TEM)による形態観察の結果からリポソームの表面にQDが付着し、また一部のリポソームがQDを介して結合しているためと考えられた(Fig. 1)。次に、QD標識リポソームの保存安定性の評価を行った。リポソーム調製



Fig. 1 Physicochemical properties of hydrophobic (unmodified) QD-loaded SA liposomes. The lipid composition was DSPC:SA:Chol (=8: 0.2:1). Photographs of QD-loaded liposomes in phosphate buffer, (A)liposomes without QD before ultracentrifugation, (B)liposomes without QD after ultracentrifugation, and (C) 100nM, (D)200nM, and (E)400nM QD-loaded liposomes after ultracentrifugation. All photographs were captured by placing the samples under a UV lamp. (F)TEM image of QD-loaded liposomes. The scale bar is 100nm. (Reproduced from Tahara K. et al., Journal of Pharmaceutics., Volume 2013 (2013), Article ID 848275; with permission).

後10℃条件下で保存し,10日間に渡って粒子径及びゼ ータ電位を経時的に測定したところ,粒子径・ゼータ 電位ともに顕著な変化は認められず,安定な状態を保 持できることが明らかとなった。

次に、QD標識リポソーム懸濁液に対し、UV照射す ることにより蛍光を確認しQDによるリポソームの標 識を評価した。また、蛍光スペクトルを測定すること によりリポソームの標識前後でのQDの欠損を評価し た。QD濃度が100nMまたは、200nM、400nMとなる ようにQDで標識したリポソーム及び未標識リポソー ムを密度勾配遠心法により遠心分離し、得られたリポ ソームをUV照射下で観察した(Fig. 1)。遠心分離前 及び後の未標識リポソームでは発光が認められなかっ たことに対し、QD標識リポソームの遠心分離後にお いて発光が認められた。またQDの濃度に依存して発 光強度に差が認められた。このことから、リポソーム はQDにより標識されており、QDがリポソームの脂質 二重膜に封入またはリポソーム表面に吸着しているこ とが示唆された。

2) GSH-QD標識リポソームの粒子物性

DSPC:SA:Cholesterol=8:0.2:1及びDSPC:DCP: Cholesterol=8:2:1からなる脂質薄膜に,100nMの GSH-QDを含む緩衝液を用いて水和を行い,リポソー ム内水相中にGSH-QDが存在するリポソームを調製 した。いずれのリポソームにおいても,粒子径はサブ ミクロンサイズ(約100nm)を示した。

UV照射によるGSH-QD標識リポソームの発光を確 認したところ,DCP含有リポソームと比較してSA含 有リポソームにおいて強い発光が認められた(Fig.2)。 グルタチオンは分子中にカルボン酸を有しており, GSH-QDを調製する際に脱プロトン化剤を添加する ことで,QD表面を被覆するグルタチオンのカルボン 酸をイオン化し水中に分散させている。この負電荷を 帯びたグルタチオンと正電荷を帯びたSA含有リポソ ームが静電的相互作用し,GSH-QDがリポソームの内 水相だけでなくリポソーム表面にも存在するためSA 含有リポソームで強く発光したと考えられた。また, GSH-QDのリポソーム表面への吸着によりGSH-QD 標識SA含有リポソームで粒子径が増大したと考えら れた。

次に、GSH-QDをリポソーム内水相へ効率的に封入 できたと考えられるSAリポソームのTEM観察を行っ た(Fig. 2)。その結果、リポソームの内水相に多くの GSH-QDが観察された。一方、リポソーム表面に付着



Fig. 2 Physicochemical properties of GSH-QD-loaded liposomes with different surface charges. Photographs of GSH-QD-loaded liposomes in phosphate buffer: (A)DCP liposomes (DSPC: DCP:Chol=8:2:1) and (B)SA liposomes (DSPC:SA:Chol=8:0.2:1). All photographs were captured by placing the samples under a UV lamp. (C)Representative TEM image of a negatively stained GSH-QD-loaded SA liposome. The scale bar is 100nm. (Reproduced from Tahara K. et al., Journal of Pharmaceutics., Volume 2013 (2013), Article ID 848275; with permission).

しているGSH-QDもわずかに認められた。これはSA を有するリポソーム膜とGSH-QDが静電的に相互作 用したためと考えられた。

3) QD標識リポソームの消化管内挙動評価

量子ドット標識リポソームをラットに経口投与した 後,消化管内における挙動を,共焦点レーザー走査顕 微鏡を用いて視覚的に評価した。量子ドット投与量が 0.8nmol/ratとなるように経口ゾンデを用いてラット に胃内投与し、投与2時間後に摘出した回腸の割断面 を共焦点レーザー走査顕微鏡で観察した。Fig.3に有 機系蛍光色素であるクマリン-6標識リポソーム,ま たはQD標識リポソーム、遠心分離後のQD標識リポソ ームの観察結果を示す。DCP含有リポソームと比較 してSA含有リポソームにおいて強い蛍光が認められ た。DCP含有リポソームは負電荷を有しているため, シアル酸残基により負電荷を有している粘膜層とは静 電的に反発し,腸管内容物の流動や粘液のターンオー バーにより容易に排泄を受けたものと考えられた。従 来からリポソームのマーカーとして用いてきた有機蛍 光色素であるクマリン-6標識リポソームと同様に, QD標識リポソームにおいて蛍光が認められた。QDは 表面にトリオクチルフォスフィンオキシドやヘキサデ シルアミンが配位しており、親水性環境下ではこれら 配位性有機化合物が解離するため格子欠落が生じQD



Fig. 3 CLSM images for the bioadhesison and intestinal penetration of a)coumarin-6 labeled labeled liposomes b)quantum dots (QD) labeled liposomes or c)QD labeled liposomes after ultracentrifugation in sucrose density gradient at 2 hours after intragastric administration to rats. Scale bar is 200 µ m.

は分解される。QDはリポソームの脂質二重膜に封入 されてリポソームを標識しており、QD標識リポソー ムは粒子の消化管内挙動の追跡に有用である可能性が 示唆された。

4) GSH-QD標識リポソームの消化管内挙動評価

次に,親水性量子ドットであるGSH-QDで標識した リポソームを用いて,共焦点レーザー走査顕微鏡によ る消化管内挙動評価を行った。

Fig. 4 にGSH-QDまたはGSH-QD標識リポソーム, 遠心分離後のGSH-QD標識リポソームをQD投与量が 0.8nmol/ratとなるように経口ゾンデを用いてラット に胃内投与し,投与2時間後に摘出した回腸の断面を 共焦点レーザー走査顕微鏡を用いて観察した結果を示 す。GSH-QD,GSH-QD標識リポソーム,遠心分離後 のGSH-QD標識リポソームのいずれを投与した場合 も,わずかに蛍光が認められた。溶出試験第1液中に 分散させたGSH-QDの蛍光は消失することから,





GSH-QDの表面被覆は胃酸などで消失しQDは分解す ると考えられる。GSHは分子中にカルボキシル基を有 しており,SAの影響により正電荷を帯びたリポソー ムと静電的相互作用する。GSH-QD溶液を投与したと きと同程度の蛍光を示したことから,GSH-QD標識リ ポソーム及び遠心分離後のGSH-QD標識リポソーム において,GSH-QDの多くはリポソームの内水相に封 入されず表面に付着していると考えられた。

5) QD標識リポソームの細胞毒性評価

量子ドットのコアは重金属であるカドニウムとセレ ンなどから構成されており,培養細胞でのin vitro評 価及び動物を用いたin vivo評価のいずれにおいても 毒性が懸念される。そこで,QD標識リポソームが Caco-2細胞の生存率に与える影響をテトラゾリウム 塩がホルマザン産物に変換される変色反応を原理とす るMTS法により評価した。Caco-2細胞は96穴プレー トに播種し,一定時間培養したものを用いた。なお, コントロールとしてリン酸緩衝液(66.67mM,pH 7.4) を添加した時の細胞生存率を100%として比較検討を 行った。各QD標識リポソーム投与後2時間インキュ ベートしたところ,細胞生存率の低下は認められず安 全なキャリアであることが示された。

6) 経肺投与リポソームの非侵襲的な肺内動態評価

QDはサイズ依存的に蛍光波長を制御できるという 特徴を有するため、近赤外で発光するQDを用いれば、 リポソームの肺内動態を長期間非侵襲的に評価するこ とが可能である。QDによるリポソームの非侵襲的検 出を目指し、その前段階として、近赤外で蛍光を発す るICGで標識したリポソームをラットへ経肺投与し、 その肺内挙動を評価した。薄膜水和-超音波法により、 ICGを封入したサブミクロンサイズのリポソームを調 製することができた。ICG標識リポソームをラットへ 経肺投与し、IVISにより観察を行ったところ、長時 間肺内においてICGの蛍光を確認することができた⁵⁾。

4. 結論

以上の結果より、QDをリポソーム内部へ封入する ことが可能であり、リポソームへ封入後もQDに光分 解や酸化が生じていないことが明らかとなった。また、 近赤外蛍光物質でラベルしたリポソームは経肺投与 後、IVISにより非侵襲的検出が可能であることが分 かった。今後は、CdSeTeでコアが構成され近赤外領 域(約800nm)で蛍光を示すQDを用いてリポソーム をラベルし,経口および経肺投与後のリポソーム挙動 を評価する予定である。

謝 辞

本研究に際し、QD及びGSH-QDのご提供を頂いた神隆 博士、藤井文彦博士に深く感謝致します。

参考文献

- H. Takeuchi, H. Yamamoto, Y. Kawashima, Mucoadhesive nanoparticulate systems for peptide drug delivery, Adv. Drug Deliv. Rev., 47 (2001) 39-54.
- 2) M. Murata, K. Nakano, K. Tahara, Y. Tozuka, H. Takeuchi, Pulmonary delivery of elcatonin using surface-modified liposomes to improve systemic absorption: polyvinyl alcohol with a hydrophobic anchor and chitosan oligosaccharide as effective surface modifiers, Eur. J. Pharm. Biopharm., 80 (2012) 340-346.
- 3) H. Takeuchi, J. Thongborisute, Y. Matsui, H. Sugihara, H. Yamamoto, Y. Kawashima, Novel mucoadhesion tests for polymers and polymercoated particles to design optimal mucoadhesive drug delivery systems, Adv. Drug Deliv. Rev., 57 (2005) 1583-1594.
- 4) B. Dubertret, P. Skourides, D.J. Norris, V. Noireaux, A.H. Brivanlou, A. Libchaber, In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles, Science, 298 (2002) 1759-1762.
- 5) M. Murata, K. Tahara, H. Takeuchi, Real-time in vivo imaging of surface-modified liposomes to evaluate their behavior after pulmonary administration, Eur. J. Pharm. Biopharm., (2013).

発表論文

K. Tahara, S. Fujimoto, F. Fujii, Y. Tozuka, T. Jin, H. Takeuchi, Quantum Dot-Loaded Liposomes to Evaluate the Behavior of Drug Carriers after Oral Administration, Journal of Pharmaceutics, Volume 2013 (2013), Article ID 848275.

学会発表

藤本志穂,田原耕平,戸塚裕一,藤井文彦,神隆,竹内 洋文 微粒子薬物キャリアーの消化管内挙動に関する検討 日本薬学会 第132年会(札幌) 2012/3/29

ペロブスカイト型酸化物ナノキューブの作製

Synthesis of Perovskite Oxide Nanocubes

11109

研究代表者 山梨大学 助教 中 島 光 一 Kouichi Nakashima

Synthesis of barium zirconate (BaZrO₃) nanocubes with perovskite structure was carried out by the composite-hydroxide-mediated (CHM) approach. The synthesis was conducted using zirconium dioxide (ZrO₂) as a zirconium-source starting material and barium hydroxide [Ba(OH)₂] as a barium-source starting material. Through the use of these starting materials, BaZrO₃ was prepared with a mixture of anhydrous sodium hydroxide (NaOH) and potassium hydroxide (KOH) as the reaction medium at $170 \sim 230^{\circ}$ C for $0 \sim 72h$. Measurement by X-ray diffraction (XRD) confirmed the presence of perovskite BaZrO₃ and indicated that the lattice of the obtained BaZrO₃ was cubic. The amount of BaZrO₃ increased as the reaction temperature increased. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) observation revealed BaZrO₃ nanocubes. The results showed that BaZrO₃ nanocubes could be shaped from ZrO₂ and Ba(OH)₂. In order to clarify the formation mechanism of the BaZrO₃ nanocubes, various reaction conditions such as the processes of increasing, maintaining, and decreasing the temperature were investigated. BaZrO₃ nanocubes with sharp-edged corners were formed via the CHM approach when the temperature was maintained at 230°C for increasing periods of time.

研究目的

近年,角やエッジがシャープで,均一なペロブスカ イト型酸化物のナノキューブの創成が機能向上の観点 から強く求められている。そこで本研究では,ジルコ ン酸バリウム (BaZrO₃) ナノキューブの作製を目的 とし,溶融アルカリ法を用いて検討を行った。

研究成果の概要

1. はじめに

機能性セラミックスを作製するための重要な要素と して,基盤粒子設計が挙げられる。粒子の大きさや形 状が変わることにより,物質の機能も大きく変化する。 また,近年,ナノテクノロジーに関する研究が盛んに 行われており,ナノレベルの大きさをもった粒子が注 目を浴びている。粒子をナノサイズ化すると,表面積 も増大するため,触媒等の分野ではナノ粒子合成は重 要な要素を占めている。それに加えて,ナノ粒子を用 いると,これまでにない機能発現がいろいろな系で生 じることもわかっている。

誘電体等のファインセラミックス材料において,基 盤粒子としてのナノ粒子合成が注目を帯びている。こ れまで液相反応を用いてさまざまなナノ粒子の合成が 行われてきた。液相反応の特徴として,粒子の形態を 制御することが可能になる。一般的な固相反応では, 高温で反応を行うため,焼結により粒子サイズが大き くなる。また,形状制御も難しいことも特徴のひとつ である。それに比べて,液相反応では粒子の大きさや 形状を制御が可能であるという優れた点がある。

ナノ粒子の中でも、本研究ではナノキューブ¹⁾に焦 点を絞り、研究を遂行した。ナノキューブとはナノレ ベルの大きさを持った立方体の単結晶粒子のことであ る。これまでにいろいろな物質でナノキューブ合成が 行われているが、元素数が多くなるにつれてナノキュ ーブ合成は難しくなり、それにともない研究報告数も少 なくなっている。たとえば、1元素系の銀 $(Ag)^{2)-9}$, 金 (Au)¹⁰⁾⁻¹³⁾, 白金 (Pt)¹⁴⁾⁻¹⁷⁾, パラジウム (Pd)¹⁸⁾⁻²⁰⁾, コバルト (Co)²¹⁾, 鉄 (Fe)²¹⁾, ニッケル (Ni)²¹⁾など の金属ナノキューブの合成は盛んに行われている。し かし, 元素数が一つ多くなった2元素系の金属酸化物 などのナノキューブ合成では、酸化マグネシウム (MgO)²²⁾,酸化セリウム (CeO₂)²³⁾⁻²⁵⁾,酸化コバルト (CoO₄)²⁶⁾などのナノキューブ合成について報告がな されているが、1元素系の金属ナノキューブ合成に比 べて研究報告例は少なくなる。さらに元素数が1つ増 えた3元素系のナノキューブ合成は難しい合成技術で ある。このような背景の中、近年、ペロブスカイト型 酸化物のナノキューブ合成が注目を浴びている。ペロ ブスカイト型酸化物は、ABO3の組成をもち、誘電体 材料を含めさまざまな機能性セラミックスに活用され ている複合酸化物である。その中でも、誘電体材料と して著名でチタン系ペロブスカイト型酸化物のチタン 酸バリウム (BaTiO₃) やチタン酸ストロンチウム (SrTiO₃)のナノキューブ合成に関する研究が行われ ているが、その研究報告例は限られているのが現状で ある27)-32)。さらに、ジルコニウム系ペロブスカイト型 酸化物のナノキューブ合成は難しい合成技術である。 そのため、ジルコニウム系ペロブスカイト型酸化物で ナノキューブ合成を成し遂げることができれば、他の 系への展開が可能になると考え、ジルコン酸バリウム (BaZrO₃)のナノキューブ化を目的として、検討を行 った。

粒子の形態を制御することに適した合成手法は溶液 反応プロセスである。また、ナノキューブを合成する には、200~230℃の温度領域に到達した際に、急激に 原料を溶解させ、核を生成し、その後、結晶を成長さ せるとナノキューブが生成すると考えている。そのた め、200~230℃の温度領域に到達すると同時に原料が 溶解する物質の原料選定が重要になる。そこで本研究 では、原料として、ジルコニウム源は酸化ジルコニウ

ム (ZrO₂) を, バリウム源として水酸化バリウム [Ba(OH)₂] を用いた。ZrO₂は, 主に単斜晶系, 正方 晶系, 立方晶系の3つの結晶系があり, 1170℃で単斜 晶系から正方晶系に、2370℃で正方晶系から立方晶系 に相転移する。安定な物質であるので本研究の原料と して適している。その一方、ZrO2はほとんどの溶媒 に溶けにくい物質なので、溶液反応の際の溶媒を工夫 する必要がある。そのため、ZrO2を溶解させるため に強アルカリ性の溶媒を用いた溶融アルカリ法を用い て研究を遂行した。溶融アルカリ法とは、水酸化ナト リウム (NaOH) と水酸化カリウム (KOH) を NaOH:KOH=51.5:48.5のモル比で混合し、これを 加熱するとおよそ165℃で溶融塩となり、これを溶媒 として反応を進行させ、粒子を得る手法である。 NaOHの融点は318℃, KOHの融点は360℃であるが, 上記のモル比で混合することにより、およそ165℃で 溶融塩にすることができる。この溶融アルカリ法を用 いて、BaZrO₃のナノキューブ化の合成条件について 検討を行った。

2. 実験方法

BaZrO₃ナノキューブの合成は溶融アルカリ法によ り行った^{33).34)}。出発原料として0.005mol酸化ジルコニ ウム (ZrO₂)と水酸化バリウム [Ba(OH)₂]を用いた。 また、ジルコニウム源については、比較としてジルコ ニウムテトラ-n-ブトキシド [(CH₃CH₂CH₂CH₂O)₄Zr] も用いた。これらの出発原料と0.103mmol水酸化ナト リウム (NaOH) および0.097mmol水酸化カリウム (KOH) (モル比、NaOH:KOH=51.5:48.5)を容積 100mlのテフロン容器に入れ、オートクレーブを用い て、温度:170~230℃、時間:0~72hの条件下で熱 処理を行った。その後、遠心分離、乾燥、酢酸処理を し、生成物を得た。なお、得られた生成物のキャラク タリゼーションは粉末X線回折 (XRD) 測定、走査型 電子顕微鏡 (SEM) 観察および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により行った。

3. 結果および考察

はじめに、出発原料であるジルコニウム源の検討を 行った。Fig. 1 はCH₃CH₂CH₂CH₂O)₄ZrおよびZrO₂を 出発原料として合成し、得られた粉末のXRD図形を 示している。CH₃CH₂CH₂CH₂O)₄Zr [Fig. 1(a)]を出



Fig. 1 XRD patterns of the products with various starting materials as zirconium-source. Temperature: 230°C, Time: 18h.
Starting material as zirconium-source:

(a) (CH₃CH₂CH₂CH₂O)₄Zr, (b) ZrO₂.
○:BaZrO₃, ■:ZrO₂, ▲:BaCO₃

発原料として用いた場合、生成した粉末の主成分は BaZrO3であることがわかったが、わずかながら炭酸 バリウム(BaCO₃)の副生成物がみられた。一方,Zr [Fig. 1(b)]を出発原料として用いると、主成分は BaZrO₃であったが,若干BaCO₃が生成しており,また, 未反応のZrO2のXRDピークが確認された。なお、 XRD図形より得られたBaZrO₃はペロブスカイト構造 を有しており、結晶系は立方晶系であることを確認し た (JCPDSカード 6-0399)。得られた粉末の形状に ついてSEM観察した結果をFig.2に示す。 CH₃CH₂CH₂CH₂O)₄Zr [Fig. 2(a)] を出発原料として 用いた場合、微粒子の生成を確認したが、キューブの 形状を有した粒子は確認されなかった。一方, ZrO2 [Fig. 2(b)]を出発原料として用いると、50~240nm のサイズをもったナノキューブの生成を確認すること ができた。そこで、ジルコニウム源の出発原料は ZrO₂を用いて検討を行った。

つぎに, BaZrO₃の生成過程について検討を行った。 具体的な検討項目として, 昇温過程, 保持過程, 降温



Fig. 2 SEM photographs of the products with various starting materials as zirconium-source. Temperature: 230°C, Time: 18h. Starting material as zirconium-source:
(a) (CH₃CH₂CH₂CH₂O)₄Zr, (b) ZrO₂.



Fig. 3 XRD pattern of the products at rapid cooling to room temperature.
Starting material as zirconium-source: ZrO. Temperature: 230°C, Time: 18h.
○:BaZrO₃, ■:ZrO₂, ▲:BaCO₃

過程について検討した。Fig. 3 に230℃, 18hで反応を 行った後, 急激に温度を室温まで冷やした後, 試料を 回収した粉末のXRD図形を示す。XRD図形より, ZrO₂およびBaCO₃の存在は確認されるが, 主成分は BaZrO₃であることがわかった。すなわち, 降温過程 では反応は進行していないことが確認された。また, このとき得られた粉末の形状についてSEM観察した 結果をFig. 4 に示す。Fig. 4 から明らかのようにナノ キューブの生成を確認することができた。

昇温過程について、温度を230℃まで上昇させた後、 時間を保持することなしに温度を室温まで冷やして、 粉末を回収した。得られた粉末のXRD図形をFig.5に 示す。その結果、BaCO₃の生成と未反応のZrO₂の XRDピークが確認された。すなわち、昇温過程では BaZrO₃は生成しないことがわかった。



Fig. 4 SEM photograph of the products at rapid cooling to room temperature. Starting material as zirconium-source: ZrO. Temperature: 230°C, Time: 18h.





最後に、温度を230℃まで上昇させた後、保持時間 を変化させて検討を行った。Fig.6は、保持間を3h、 6h、9h、18h、36h、72hにして合成を行い、得られ た粉末のXRD図形を示している。保持時間が3hのと き、XRDピークは主に未反応のZrO₂を表しているが、 BaZrO₃の生成も確認することができる。保持時間が 長くにつれて、BaZrO₃のXRDピークが顕著に増加し ていることがわかった。保持時間が72hのとき、わず かながらZrO₂およびBaCO₃の存在がみられるが、主に BaZrO₃の生成が確認された。また、このとき得られ た粉末の形状についてSEM観察した結果をFig.7に示 す。この図から明らかのように保持時間が長くなるに つれてナノキューブが生成することが確認された。さ らに、詳細な形状を確認するために、合成条件が230℃、 72hの試料について、TEM観察を行った(Fig.8)。そ



Fig. 6 XRD patterns of the products at 230°C for various times. Starting material as zirconium-source: ZrO₂, Time: (a) 3 h, (b) 9 h, (c) 18h, (d) 36h, (e) 72h.
○:BaZrO₃, ■:ZrO₂, ▲:BaCO₃

Fig. 7 SEM photographs of the products at 230°C for various times. Starting material as zirconiumsource: ZrO₂, Time: (a) 3 h, (b) 9 h, (d) 36h, (e) 72h.



Fig. 8 TEM photograph of the products at 230°C for 72h.

の結果,角とエッジがシャープなBaZrO₃ナノキュー ブの形状をした粒子を確認することができた。

4. まとめ

本研究の目的は、ジルコニウム系ペロブスカイト型 酸化物の一種であるBaZrO₃ナノキューブの合成であ る。そのために、ZrO₂およびBa(OH)₂を原料とし、 溶融アルカリ法を用いて合成を行い、昇温過程、保持 過程,降温過程などの合成条件について検討を行った。 その結果、BaZrO₃ナノキューブを得るためには、反 応温度や反応温度が重要であることがわかった。また、 角とエッジがシャープなBaZrO₃のナノキューブ化に 成功した。これらのことにより、ジルコニウム系ペロ ブスカイト型酸化物の形態制御、とくにナノキューブ 化が可能であることを見出した。

謝 辞

本研究の一部は,ホソカワ粉体工学振興財団研究助成よりのご支援によるものであり,心より御礼申し上げます。

参考文献

- 1) C. J. Murphy, Science, 298, 2139-2141 (2002).
- 2) Y. Sun, Y. Xia, Science, 298, 2176-2179 (2002).
- 3) D. Yu, V. W.-W. Yam, J. Am. Chem. Soc., 126, 13200-13201 (2004).
- 4) M. Hu, J. Chen, Z.-Y. Li, L. Au, G. V. Hartland, X. Li,

M. Marquez, Y. Xia, *Chem. Soc. Rev.*, **35**, 1084-1094 (2006).

- 5) R. Xu, D. Wang, J. Zhang, Y. Li, *Chem. Asian J.*, 1, 888-893 (2006).
- 6) M. Rycenga, K. K. Hou, C. M. Cobley, A. G. Schwartz,
 P. H. C. Camargo, Y. Xia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
 11, 5903-5908 (2009).
- 7) J. Zeng, Y. Zeng, M. Rycenga, J. Tao, Z.-Y. Li, Q. Zhang, Y. Zhu, Y. Xia, J. Am. Chem. Soc., 132, 8552-8553 (2010).
- 8) Q. Zhang, W. Li, C. Moran, J. Zeng, J. Chen, L.-P. Wen, Y. Xia, J. Am. Chem. Soc., 132, 11372-11378 (2010).
- 9) Y. Ma, W. Li, J. Zeng, M. McKiernan, Z. Xia, Y. Xia, J. Mater. Chem., 20, 3586-3589 (2010).
- Y. Chen, X. Gu, C.-G. Nie, Z.-Y. Jiang, Z.-X. Xia, C.-J. Lin, *Chem. Commun.*, 4181-4183 (2005).
- T. Minami, R. Nishiyabu, M. Iyoda, Y. Kubo, *Chem. Commun.*, 46, 8603-8605 (2010).
- 12) J. Zhang, M. R. Langille, M. L. Personick, K. Zhang, S. Li, C. A. Mirkin, J. Am. Chem. Soc., 132, 14012–14014 (2010).
- 13) J. Xiao, L. Qi, Nanoscale, 3, 1383-1396 (2011).
- 14) J. Ren, R. D. Tilley, J. Am. Chem. Soc., 129, 3287-3291 (2007).
- 15) C.-K. Tsung, J. N. Kuhn, W. Huang, C. Aliaga, L.-I Hung, G. A. Somorjai, P. Yang, J. Am. Chem. Soc., 131, 5816-5822 (2009).
- 16) K. Lee, M. Kim, H. Kim, J. Mater. Chem., 20, 3791-3798 (2010).
- C.-J. Jia, F. Schuth, Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 2457-2487 (2011).
- 18) X. S. Shen, G. Z. Wang, X. Hong, W. Zhu, Cryst Eng Comm, 11, 753-755 (2009).
- 19) Q. Yuan, X. Wang, Nanoscale, 2, 2328-2335 (2010).
- 20) L. Zhang, W. Niu, G. Xu, Nanoscale, 3, 678-682 (2011).
- 21) J. Zhang, J. Fang, J. Am. Chem. Soc., 131, 18543-18547 (2009).
- 22) S. Tashiro, K. Ishii, J. Ceram. Soc. Japan, 118, 927-931 (2010).
- 23) S. Yang, L. Gao, J. Am. Chem. Soc., 128, 9330-9331 (2006).
- 24) Z.-G. Yan, C.-H. Yan, J. Mater. Chem., 18, 5046-5059 (2008).
- 25) F. Dang, K. Kato, H. Imai, S. Wada, H. Haneda, M. Kuwabara, *Cryst. Growth & Des.*, **10**, 4537-4541 (2010).
- 26) M. Wang, L. Zeng, Q. Chen, *Dalton Trans.*, 40, 597-601 (2011).
- 27) S. Wada, A. Nozawa, M. Ohno, H. Kanemoto, T.

Tsurumi, Y. Kameshima, Y. Ohba, J. Mater. Sci., 44, 5161-5166 (2009).

- 28) S. Adireddy, C. Lin, B. Cao, W. Zhou, G. Caruntu, *Chem. Mater.*, 22, 1946-1948 (2010).
- 29) V. R. Calderone, A. Testino, M. T. Buscaglia, M. Bassoli, C. Bottino, M. Viviani, V. Buscaglia, P. Nanni, *Chem. Mater.*, **18**, 1627-1633 (2006).
- F.A.Rabuffetti, H.-S. Kim, J. A. Enterkin, Y. Wang, C. H. Lanier, L. D. Marks, K. R. Poeppelmeier, P. C. Stair, *Chem. Mater.*, 20, 5628–5635 (2008).
- 31) A. Nozawa, T. Kuwabara, H. Uchida, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, S. Wada, *Key Eng. Mater.*, **421-422**, 514-517 (2010).
- 32) H. Liu, C. Hu, Z. L. Wang, Nano Lett., 6, 1535-1540 (2006).
- K. Nakashima, I. Fujii, S. Wada, J. Ceram. Soc. Japan, 119, 532-534 (2011).
- 34) K. Nakashima, I. Fujii, S. Wada, J. Soc. Inorg. Mater. Japan, 19, 97-103 (2012).

鉄ナノ粒子表面構造制御による新規強磁性材料の創成

Fabrication of Novel Ferromagnetic Materials by Modification of Surface of Iron Nanoparticles

11110

研究代表者 東北大学多元物質科学研究所 助教 中 谷 昌 史 Masafumi Nakaya

In order to fabricate the high performance permanent magnet, we had prepared the following materials as the precursor of nanocomposite magnet by using core-shell structure with Fe phase as soft phase and ε -Fe₂O₃ phase as hard phase. In order to prepare air-stable metallic Fe nanoparticles, iron-oxide nanoparticles as precursors were reduced in a hydrogen atmosphere and then their surfaces were oxidized under low concentration of oxygen. To obtain Fe₂O₃ phase, we treated iron oxide nanoparticles with silica shell at several temperature. The size of magnetic nanoparticles affects their magnetism. We had also controlled the particle size and crystal structure.

研究目的

高磁化の軟磁性相と高保磁力の硬磁性相が張り合わ され、相互作用することで高磁化・高保磁力の強磁性 を示すナノコンポジット磁石の開発が注目されてい る。しかしながら軟 – 硬磁性相制御が困難な点、結晶 子径(粒径)多分散による低性能化などにより、高性 能ナノコンポジット磁石開発には至っていない。そこ で本研究では、コア: α-Fe/シェル: ε-Fe₂O₃相分 離構造からなる高磁化・高保磁力のナノコンポジット 磁石ナノ粒子の創成を目的とする。

研究概要

化石燃料の使用低減に向け,ハイブリッド自動車や 電気自動車の普及が進むに伴い,高性能モーターが大 量に必要となっている。一般的にモーターの永久磁石 には希土類磁石が利用され,性能向上のためディスプ ロシウムが添加されている。しかしながら,ディスプ ロシウムは可採埋蔵量が有限である。そこで本研究で は、非常に高い磁化を有する鉄と非常に高い保磁力を 有するイプシロン酸化鉄からなるナノコンポジット磁 石を単磁区サイズで調製し、希少元素を利用しない新 しい強磁性材料の開発を行なう。本研究期間において は、その前駆体となる酸化鉄の調製、酸化鉄被覆 a-Feナノ粒子の調製、酸化鉄の ε 相への構造変態に ついて行った。

1. ナノ粒子表面の構造制御

1.1 概要

ナノコンポジット磁石ナノ粒子創成のため、コアに a-Fe相、シェルに酸化鉄相を有するコアシェル構造 を構築し、その後、シェル部を ε 相へ構造変態させる ことが適していると考えられる。そこで、まず前駆体 となるa-Fe/Fe_xO_yナノ粒子の調製を行った。

1.2 実験

出発物質として、オレイルアミンとオレイン酸に保 護された8.3nm Fe₃O₄ナノ粒子を調製した。ナノ粒子 の調製は、我々の既報論文を基に行った^{1)、2)}。表面



図1 a-Feナノ粒子の耐酸化処理模式図



図2 Fe₃O₄@SiO₂ナノ粒子(上段), Fe/Fe₃O₄@ SiO₂ナノ粒子(下段)のTEM像

酸化処理方法について図1に記載する。この粒子に熱 処理時の融合を抑制するため、シリカ被覆を施した。 シリカ被覆は、Fe₃O₄ナノ粒子にIGEPALを配位させ、 TEOSを加えた後、アンモニア添加による加水分解で シリカ被覆を行った。得られたシリカ被覆Fe₃O₄ナノ 粒子を水素雰囲気下において熱処理を行い、その後、 大気に暴露すること無く、低濃度酸素雰囲気下におい て150~400℃において10分間処理することで、 *a* -Fe/Fe₃O₄コアシェルナノ粒子を調製した。

1.3 結果・考察

調製したSiO₂被覆Fe₃O₄ナノ粒子ならびに400℃で酸 化処理したナノ粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)像 を図2に示す。還元・酸化処理前において,粒子の顕 著な凝集は確認されず,また粒子毎にSiO₂被覆されて おり,複数個が同時にSiO₂シェルに入っている粒子は 確認されなかった(図2上段)。還元処理後,2% -O₂/N₂雰囲気において150~300℃で処理した場合で は確認されなかったが,400℃で10分間処理したとこ ろ,図2下段挿入図で示すように粒子中,表面と内部 とでコントラストが見られた。これは,表面が酸化さ れたことで,金属相よりも電子が透過しやすくなった ため,コントラストがついたものと考えられる。これ は低濃度酸素下,表面から酸化が進んだためと考えら れる。

調製した粒子のX線回折(XRD)パターンを図3に 示す。還元直後の粒子はa-Fe相のみが観察され,還 元が十分に行われていることが確認された。300℃に おいて酸化処理したものには顕著な変化は確認されな かった。400℃で酸化処理したものはFe₃O₄相を示すパ ターンと還元直後のものよりも半値幅が広いa-Fe相 を示すXRDパターンが確認された。300℃における酸 化処理では,表面の酸化層が非常に薄いため,TEM ならびにXRDでは観察されなかったと考えられる。 400℃で処理された粒子のXRDでは観察パターンにお いてFe₃O₄相を示すパターンが確認されたことから, 前述のTEM像において確認された表面の色の薄い部 分がFe₃O₄相に酸化されているものと考えられる。

得られたa-Fe/Fe₃O₄ナノ粒子の大気下における耐酸化安定性について、飽和磁化(M_s)の経時変化に



図3 合成直後ならびに処理後のFe₃O₄@SiO₂ナノ粒 子XRDパターン



図4 還元のみ、300℃で表面酸化処理した粒子、 400℃にて表面酸化処理した粒子の飽和磁化の 経時変化

より評価した(図4)。還元処理のみ施した粒子: *a* -Feナノ粒子は, 調製の翌日に*M*_sが約40%も低下した。 これに対し, 300℃, 400℃で酸化処理した粒子は調製 後, 80日経過時においても飽和磁化の減少は確認され なかった。還元のみ施した粒子は, 大気下に暴露した 瞬間から酸化が始まり, 内部まで酸化鉄に変化したた めと考えられる。そのため, 出発物質として用いてい るFe₃O₄/SiO₂ナノ粒子の M_s と近似値にまで低下した と推察される。つづいて、300℃、400℃で表面を酸化 処理した粒子: a -Fe/Fe₃O₄ナノ粒子においては、こ れは、表面に形成された酸化鉄層が、大気中の酸素が 内部に浸透するのを防いだため、酸化が進まなかった ためと考えられる。また、300℃で酸化処理したサン プルが400℃で処理したサンプルの M_s よりも高い値を 示したのは、300℃で処理した酸化皮膜の厚さが非常 に薄く、内部 a -Feの体積が400℃で処理したものよ りも大きくなったためと考えられる。このことより、 温度によりその酸化皮膜厚が制御できることが示唆さ れた。

以上より、 Fe_3O_4 ナノ粒子を出発物質とし、還元・ 酸化処理を連続的に行うことで、大気下において酸化 されない α -Feナノ粒子の調製に成功した。また、そ の耐酸化膜を温度により制御する事にも成功した。金 属相/酸化物相比は磁気特性制御に重要であるため、 この手法は耐酸化を付与しつつ磁気特性制御を可能に できるものと期待される^{3).4)}。

2. 酸化鉄相の構造制御

2.1 概要

 ε -Fe₂O₃は酸化物でありながら非常に大きな保磁 力を有することが知られており、実用化に向けての研 究が盛んに行われている。しかしながら、既製の酸化 鉄相を ε 相へ結晶構造変態する技術は非常に難しく、 その報告例も極めて少ない。 ε 相の形成は、Ohkoshi らの報告⁵⁾が有名であり、単相 ε -Fe₂O₃ナノ粒子が 得られることが知られている。しかし、サイズや形状 を制御することが知られている。しかし、サイズや形状 を制御することが知られている。しかし、サイズや形状 を制御することが知られている。しかし、サイズや形状 をもの粒子を用い、 ε 構造へ変態させることが可能と なれば、 ε -Fe₂O₃ナノ粒子の磁気特性制御も可能にな ると考えられる。そこで、酸化鉄ナノ粒子を ε 相へ構 造変態させる方法についてその条件を探索した。

2.2 実験

前述で用いたシリカ被覆8nm Fe₃O₄ナノ粒子をマ ッフル炉へ入れ,900~1300℃の範囲で昇温速度を変 化させ,構造変態を行った。また,シリカ被覆厚が構 造変態の進度に与える影響についても評価した。

2.3 結果·考察

1200℃で200時間処理した粒子のTEM像を図5に示

す。またそのXRDパターンを図6に示す。TEM像から処理後、SiO₂層は融合し、その内部に存在する粒子の粒径は8~40nmのものが観察され、一部融合しているものと考えられる。続いてその結晶構造を見ると、 ε 相を示すパターンと、a相を示すパターンが混在しているのが観察された。a相な示すパターンが混在しているのが観察された。a相は ε 相形成温度よりも高い温度において形成される。処理温度が高く、またその時間が長かったため、a相が形成し始めたものと考えられる。また、低い温度(900℃)でも、SiO₂被覆 厚を薄くするもしくはSiO₂被覆を無くし、処理を行い、 粒子の融合をすすめるとa相のみが形成されることを 確認していることから、粒径増大もa相形成の一因と 考えられる。

熱処理後の粒子の室温における磁気特性測定(M-H曲線)について図7に示す。保磁力は13.1kOeであることが確認された。これは、形成された ε 相の保磁力が非常に高いことを示している。粒径が小さいことから、室温の影響を受けていることが考えられ、既報最大値よりも小さいものと考えられる。また、0磁場近傍において極端に磁化が減少していることから、2相混在が示唆され、XRDパターンにおいて確認されたa-Fe₂O₃相、もしくは処理工程から残存の可能性が考えられる γ -Fe₂O₃が影響を与えているものと考えられる。

以上より,熱処理によって,単相では無いものの高 い保磁力を有する ε 相形成に成功した。 a 相形成の原 因と考えられる粒子融合ならびに温度制御により,単 相 ε -Fe₂O₃ナノ粒子調製が可能と考えられる。

3. 酸化鉄ナノ粒子の粒径制御

3.1 概要

磁性ナノ粒子は、そのサイズにより大きく磁気特性 が変化する。フェロ磁性、フェリ磁性とも30nm以下 では超常磁性となるため、必要な性能が得られない。 また、本研究に限らず、金属鉄ナノ粒子を調製もしく はベースにする際、酸化されやすい鉄ナノ粒子を最初 から調製するのでは無く、酸化鉄ナノ粒子を出発物質 とし、必要なときに還元処理することが適している。 そこで、本項では30nm以上の粒径を有する酸化鉄ナ ノ粒子の調製を行った。目的の酸化鉄相は、フェリ磁 性においても30nm以上では自発磁化のため凝集しや すく、扱いにくいため、常磁性を示すウスタイト相: FeOを構造に有する酸化鉄ナノ粒子の調製を行った。



図5 1200℃,200時間熱熱処理後のナノ粒子TEM像



図6 1200℃, 200時間熱熱処理後のナノ粒子のXRD パターン



図7 熱処理後のナノ粒子の磁気特性. (室温)

3.2 実験

3.2.1 5~20nmの粒径を有するFe₃O₄ナノ粒子の調製

第1章,第2章で利用した8.2nmナノ粒子の合成法 を基に,温度,時間を変化させ,それらが粒径に与え る影響について評価した。

3.2.2 30nmの粒径を有するFeOナノ粒子の調製

粒子は一般的な有機溶媒を用いず,配位子中に塩を 溶解させ,熱分解により調製した。配位子中に鉄前駆 体を溶解させ,90~130℃において減圧処理を行った。 その後,250~350℃において熱処理を行い,FeOナノ

Fe(acac) ₃	$1.0\sim 5.0 \ mmol$	
Oleic acid	5.0 mL	
Oleylamine	5.0 mL	

Heated at 130 $^{\circ}$ C for 0.5 \sim 24 h under reduced pressure by RP

Nitrogen gas atmosphere (1 atm.)

Heated at $250 \sim 320$ °C for $0.5 \sim 12$ h

FeO nanoparticles



図8 FeOナノ粒子実験スキーム



図9 反応時間・温度を変化させ得られたFe₃O₄ナノ 粒子のTEM像

粒子を得た。図8にその合成スキームを示す。

3.3 結果·考察

3.2.1により調製したナノ粒子のTEM像を図9に示 す。反応時間が3時間で一定の場合。200℃,250℃, 280℃,300℃と反応温度が上昇するに従い,粒径が 5.3nm,8.2nm,13.0nm,20.4nmと大きくなることが 確認された。温度上昇に伴い,溶質溶解度が増大し, 過飽和になりにくくなったため,核生成が抑えられ, 粒成長が促進されたものと考えられる。280℃に反応 温度を固定した場合,過飽和の状態は一定であるため, 時間の経過とともに粒成長が進んだため,粒径増大が 確認されたものと考えられる。しかしながら,この方 法においては,平均粒径20nmが上限であり,30nm以 上の粒径に成長しなかった。これは,不純物(水分子, 低沸点溶媒等)が突沸し,核生成を引き起こすためと 考えられた。そこで,反応前に減圧加熱処理を加えた。

図8に示した方法において、反応温度を320℃、反応時間を30分間とし、調製されたFeOナノ粒子の TEM像を図11に示す。得られた粒子は、平均粒径 82.0nm、形状が立方体であることが確認された。こ れは、事前処理である減圧・加熱処理により不純物が 取り除かれたため、低温領域(反応の早い段階)にお ける核生成が抑制されたためと考えられる。得られた 粒子のXRDパターンを図12に示す(反応時間:30分)。 XRDパターンにはウスタイト相(=FeO)を示す XRDパターンのみ観察された。これは、使用したオ



図10 82.0nm FeOナノ粒子のTEM像



図11 反応温度320℃,反応時間30分,3時間,12時 間で調整されたナノ粒子のXRDパターン



図12 反応温度320℃,反応時間30分,3時間,12時間で調整されたナノ粒子の磁気特性

表1 反応時間と粒子の特性の相関関係

recation time	structure	magnetism
3 0 min	FeO	para
3 h	$FeO + Fe_3O_4$	ferri
12 h	Fe ₃ O ₄	ferri

レイルアミンが穏やかにFe3+をFe2+へ還元したた め、FeO相が得られたものと考えられる。この粒子を 室温で大気下において保管した場合、乾燥状態ならび に溶液中においても1ヶ月間、FeO相が維持され、不 均化(4FeO→Fe+Fe₃O₄)および酸化は確認され なかった。

反応温度を320℃に保ったまま、反応時間を3時間、 12時間と増加させていくと、粒径に大きな違いは無か ったが、Fe₃O₄相が得られた(図12,表1)。これは、 反応中に生じたと考えられる水分子がFeOを酸化した ためと考えられる。これらの粒子の磁気特性測定結果 を図13に示す。反応時間30分のサンプルでは、常磁性 を示し、3時間、12時間と反応時間が延びるにつれ、 フェリ磁性を示し、飽和磁化が大きくなることが確認 された。これは、磁気特性からも、結晶構造が変化し ていくことが裏付けされたものと言える。

以上より、減圧・加熱の事前処理により、平均粒径 が82nmのFeOナノ粒子を得ることに成功した。また その結晶構造は反応時間により制御可能であることも 確認された。加えて、鉄の前駆体の濃度を1.0~ 5.0mmolと変化させることで、結晶構造をFeO相に保 ったまま粒径を50nm~200nmの範囲で制御すること にも成功している(manuscript in preparation)。

まとめ

本研究において,最終目標は高性能永久磁石の創成 である。今回は,その基礎材料となる

- ・a-Fe/Fe₃O₄ナノ粒子の調製
- ・
 ε 相への構造変態条件
- ・FeOナノ粒子の粒径制御

に成功した。現在,これらの成果を組合せ,a-Fe: 軟磁性相と ϵ -Fe₂O₃相からなるナノコンポジット磁 石の創成を行っている。これにより,希少元素を一切 用いない高性能永久磁石構築のための材料開発を可能 に出来るものと考えられる。

参考文献

- Masafumi Nakaya, Yuko Tsuchiya, Kenchi Ito, Yasunori Oumi, Tsuneji Sano, Toshiharu Teranishi, Novel Synthesis of FePt Nanoparticles and Magnetic Properties of Their Self-assembled Superlattices, Chemistry Letters 2004, 33, 130-131.
- 2) Masafumi Nakaya, Masayuki Kanehara, Toshiharu

Teranishi, One-Pot Synthesis of Large FePt Nanoparticles from Metal Salts and Their Stability, Langmuir 2006, 22, 3485-3487.

- 3) Jeff W. M. Bulte, Dara L. Kraitchman, Iron oxide MR contrast agents for molecular and cellular imaging, nmR Biomedicine 2004, 17, 484-499.
- 4) Dale L. Huber, Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles, Small 2005, 1, 482-501.
- 5) Jian Jin, Kazuhito Hashimoto, Shin-ichi. Ohkoshi, Formation of spherical and rod-shaped ε-Fe₂O₃ nanocrystals with a large coercive field, Journal of Materials Chemistry 2005, 15, 1067-1071.

発表論文等

 Masafumi Nakaya*, Ryo Nishida, Atsushi Muramatsu, "Preparation of Air-Stable Iron-Oxide-Coated Metallic Iron Nanoparticles", *Journal of Chemistry* and Chemical Engineering 2013, 7, 1050-1053.

- [2] Masafumi Nakaya, Ryo Nishida, Atsushi Muramatsu, "Preparation of Wüstite Nanoparticles by Solventless Synthetic Procedure", *Chemistry Letters* 2013, 42, 863-865.
- [3] Masafumi Nakaya, Ryo Nishida, Atsushi Muramatsu, "Preparation of Iron Oxide Nanoparticles and Control of their Structure, International Conference on Fine Particle Magnetism 2013 (2013.6.27) (口頭発表).
- [4] 中谷昌史,西田怜,村松淳司,酸化鉄ナノ粒子の調製 と構造制御,ナノ学会第11回大会(2013.6.7)
- [5] 中谷昌史,西田怜,村松淳司,酸化鉄ナノ粒子の結晶 構造制御とその磁気特性,日本化学会春季年会 (2013.3.24).
- [6] 中谷昌史,磁性ナノ粒子の合成とその構造制御,東北 支部化学教育協議会(2012, 9.15-16.)(依頼講演)
- [7] Ryo Nishida, Masafumi Nakaya, Atsushi Muramatsu, Synthesis of the passivated *a* -Fe nanoparticles and its stability, International Association of Colloid and Interface Scientists (IACIS2012), (2012.5.13-5.18).

フレキシブルメソポーラスシリカ中空ファイバーの作製

Fabrication of Flexible Follow Fibers of Mesoporous Silica

11111

研究代表者 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 准教授 長 嶺 信 輔 Shinsuke Nagamine

Hollow nanofibers with mesoporous silica walls have been fabricated using electrospun polymer nanofibers and surfactant micelles as templates. The nanofibers are the possible candidates for insulating materials due to their high porosity. We aimed to remedy the fragility of the nanofibers by introducing the organo-siloxane into the silica framework. However, the introduction of organosiloxane hindered the formation of ordered mesoporous structure. Also the flexibility of the nanofibers was not sufficiently enhanced. The fabrication of silica nanofibers with hierarchical pore structure was also studied by forming the surfactant-templated silica in the continuous pore structure of polymer nanofibers prepared by electrospinning a polymer blend solution. The silica nanofibers possessed the bimodal internal pore structure originating from the phase separation of polymer blend and surfactant micellar structure.

研究目的

筆者らは静電紡糸法によって作製した高分子ナノフ ァイバーと界面活性剤をテンプレートとし、殻にメソ 孔を有するシリカ中空ナノファイバーを作製した。こ の材料は、ファイバー間の空隙、ファイバー内の中空 コア、殻内のナノ細孔という階層構造による高空隙率 を特長とする。このファイバーは絶縁材料や触媒担体 としての利用が期待されるが、実用化に向けては高空 隙率による脆弱性を克服する必用がある。そこで本研 究では、シリカの骨格構造の一部を有機シロキサンに 置換し、柔軟性を持たせて機械的強度の低さを補うこ とを目的とした。また、中空構造のみではなく、階層 的な多孔構造を有するシリカナノファイバーの作製に ついても研究を行った。

研究成果の概要

研究の背景

静電紡糸法はその名の通り静電気力を利用した紡糸 法であり、ナノファイバーを比較的容易に作製できる 手法として注目を集めている。静電紡糸法は当初は高 分子ナノファイバーの作製法として研究されていた が、ゾルーゲル法と組み合わせることで無機ナノファ イバー作製への展開も進んでいる。また、近年では、 ナノファイバーの特長である高比表面積、高空隙率を さらに追求することを目的として、ナノファイバーの 中空化や多孔化に関する研究が盛んに行われている。 例えば、中空ファイバーの作製法として、高分子ナノ ファイバーの表面を無機材料でコーティングした後に 高分子を除去する方法や、2 重管型ノズルを用いた方 法などが報告されている。また、高分子ブレンド溶液 の相分離構造や界面活性剤の分子集合体構造をテンプ レートとした多孔質ナノファイバーの作製も盛んに研 究されている。

筆者らは、静電紡糸法により作製した高分子ナノフ ァイバーと界面活性剤をテンプレートとし、メソポー ラスシリカを殻とする中空ナノファイバーを作製して いる。この材料はファイバー間の空隙、ファイバー内 の中空コア, 殻内のナノ細孔という階層構造を有して いる。このため、非常に空隙率が高く、高性能な絶縁 材料となる可能性がある。また、触媒担体や吸着剤と しての利用を考慮した場合、中空構造がメソ孔へのア クセシビリティに寄与するものと期待できる。しかし, この材料は高空隙率であるがために、脆弱であるとい う欠点がある。これに関し、シリカベースの多孔質材 料開発において、有機官能基を有するアルコキシドを 原料に用い、シリカ骨格中のユニット当りの結合数を 減らすことで骨格の柔軟性を向上させ、フレキシブル な材料を作製できることが報告されている。これを踏 まえ、本研究では、ナノファイバーのシリカ骨格に有 機シロキサンを導入し,柔軟性を付与して機械的強度 を補うことを試みた。その予備的検討として、キャス ト法による有機シロキサン導入メソポーラスシリカフ ィルムの作製を行った。また、高分子ブレンド溶液の 静電紡糸により作製した多孔質高分子ナノファイバー を基材とすることで、界面活性剤由来のメソ孔と高分 子の多孔構造を転写した階層的な細孔構造を有するシ リカナノファイバーを作製できることを見出したの で、併せて報告する。

2. 有機シロキサン導入メソポーラスシリカ フィルムの作製

本研究の対象であるメソポーラスシリカは,界面活 性剤が形成する規則的な分子集合体構造をテンプレー トとして作製することができる。この構造形成におい て、シリカが有するシラノール基と界面活性剤の親水 基との間の相互作用が重要な因子である。本研究では、 メソポーラスシリカの骨格構造に有機シロキサンを導 入することでフレキシブルさを付与することを企図し ている。しかし、有機シロキサンの導入によりシリカ 表面のシラノール基が減少し、シリカー界面活性剤の 複合構造形成が阻害されることが予想される。そこで、 メソポーラスシリカへの有機シロキサン導入の可能性 を探るため、キャスト法によるメソポーラスシリカフ ィルムの作製を試みた。

フィルムの具体的な作製手順を以下に示す。テンプ レートである界面活性剤としてポリエチレングリコー ルとポリプロピレングリコールのトリプロックコポリ マーであるPluronic P123を用いた。また、シリカの 原料としてテトラエトキシシラン (TEOS), 有機シ ロキサンの原料としてジメチルジエトキシシラン (DMDEOS) を用い、これらの加水分解の触媒として 塩酸を用いた。P123、TEOS、DMDEOSをエタノー ルに溶解させた溶液に、1 mol L⁻¹の塩酸を加え、反応 を開始した。原料溶液中の各成分のモル比は、アルコ キシド: P123:水: HCl:エタノール=1:2.2× 10⁻²:2:3.6×10⁻²:10とした。また、原料アルコキ シドにおけるDMDEOSとTEOSのモル比をD/T=0-1.0の範囲で変化させた。溶液を撹拌下で2h反応させ た後、シャーレにキャストし、室温で乾燥させた。乾 燥後のフィルムを60℃のエタノールに振とう下で1日 浸漬することでP123を溶出により除去し、シリカフ ィルムを得た。

乾燥後のフィルムの外観を観察したところ,アルコ キシドにTEOSのみを用いて作製したフィルムには, 乾燥時の毛管力により亀裂が生じた。一方DMDEOS の添加により亀裂の発生が抑制され,D/T=0.75では 亀裂のほとんどないフィルムが得られた。これは,有 機シロキサンの導入によりシリカ骨格の柔軟性が増大 したためであると考えられる。溶出によるP123の除 去,およびその後の乾燥工程において,フィルムの収 縮,亀裂の発生が観察された。また,今回用いたエタ ノールによる溶出では約20%のP123が試料内に残存 し,完全に除去できないという問題が生じた。そのた め,界面活性剤の除去方法の更なる検討が必要である。

P123をテンプレートとして形成されるナノ構造を TEMより観察した。フィルムのTEM像をFig.1に示す。 ただし、観察を容易にするため、600℃での熱処理に よりP123を除去したものを観察に用いている。TEOS のみを原料とした試料(D/T=0)では周期性のナノ 構造が観察される。このナノ構造はDMDEOSを添加 した試料においても観察されるものの、D/Tの増加に 伴い規則性は低下する。周期的なナノ構造が形成され るDMDEOS添加量の上限はD/T=0.5であった。この ナノ構造の形成についてはSAXSによっても確認して いる。

作製したフィルムのフレキシビリティは曲げ試験, 引張試験等により行うべきであるが,それらの試験に



Fig.1 TEM images of silica films.



Fig.2 Stress-strain curves of silica films obtained by microcompression tests.

+分なサイズの試料が作製できなかった。そこで、微 小圧 縮試験によりフィルムの強度を評価し、 DMDEOSの添加量の影響を調べた。P123除去前のフ ィルムにおいて、D/Tの増加に伴い、圧縮による変形 量が増大する結果が得られた。これは、有機シロキサ ンの導入によるフレキシビリティの向上を示唆してい る。また、溶出によるP123除去後のフィルムの微小 圧縮試験の結果をFig. 2に示す。D/Tに対する依存性 はP123除去前と同様であるが、フレキシビリティは 著しく低下した。

3. 有機シロキサン導入中空メソポーラスシ リカナノファイバーの作製

前項の結果を踏まえ,筆者らが作製したメソポーラ スシリカ中空ナノファイバーの骨格への有機シロキサ ンの導入の可能性について検討した。TEOSと DMDEOSをシリカの原料として用いる方法(方法1), およびTEOSを原料として試料を作製した後に,ポリ ジメチルシロキサンを加えて補強する方法(方法2) の2通りの方法により試料を作製した。

シリカナノファイバーの作製手順を以下に示す。N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)を溶媒としたポリ アクリロニトリル (PAN, M_w =150,000, 10wt%)溶 液を印加電圧15kVで静電紡糸し,9cm下方に設置し たコレクタで捕集することで,基材となるPANナノ ファイバーの不織布を作製した。方法1ではこの PANナノファイバーをTEOS,あるいはTEOSと DMDEOSの混合溶液(モル比0.8:0.2,D/T=0.25) に5分間浸漬した。界面活性剤P123(0-0.01molL⁻¹) を溶解させた塩酸(0.1molL⁻¹)にこのナノファイバ ーを5分間浸漬し,ファイバー表面でのアルコキシド の加水分解,縮重合によりシリカを生成させた。60℃ で1日以上乾燥させた後,DMFによる溶出,あるい は600℃空気下での熱処理によりPANと界面活性剤を 除去した。

P123をテンプレートとして作製した試料のTEM像 をFig. 4に示す。TEOSのみから作製した試料は周期 的なナノ構造を有しているのに対し,DMDEOSを添 加した場合にはナノ構造は観察されなかった。前述の シリカフィルムについての検討で述べたように, DMDEOSの導入により界面活性剤とシリカの相互作 用が弱まるため、ナノ構造が形成され難くなったもの と考えられる。

そこで、あらかじめTEOSからナノ構造を有する試料を作製し、有機シロキサンで補強すること(方法2) を試みた。前述の手順でPANナノファイバーを TEOS、P123水溶液に浸漬した後に、ポリジメチルシ ロキサン(PDMS、5wt%)/イソプロパノール溶液 に浸漬した。その後DMFによる溶出、あるいは600℃ 空気下での熱処理によりPANと界面活性剤を除去し



Fig.3 Schematic illustration of preparation of hollow mesoporous silica nanofibers.



Fig.4 TEM images of hollow silica nanofibers prepared by method 1.

た。試料のSEM像およびTEM像をFig. 5に示す。数 百nm径の中空ナノファイバーが得られている。また、 TEM像よりこのファイバーがナノ構造を有している ことが確認できる。

しかし,上記の2通りの手法で得られたシリカファ イバーはいずれも脆く,有機シロキサンの導入による フレキシブル化という目的は達成できなかった。

8. 階層的多孔構造を有するメソポーラスシリカナノファイバーの作製

前述のように、基材とした高分子ファイバーを基材 とし、その表面でシリカを作製した後に高分子を除去 することで中空シリカファイバーを作製することがで きる。ここで、細孔構造を有する高分子ファイバーを 基材とし、その細孔内部でメソポーラスシリカを生成 させれば、階層的な細孔構造を有するシリカファイバ ーが作製できるとの着想を得た。そこで、当初の目的 からは少し逸れるが、多孔質高分子ファイバーの作製、 およびそれを基材とした多孔質シリカナノファイバー の作製についても研究を行った。

2種類の非相容な高分子から成るブレンド溶液を乾燥すると、相分離を反映した微細な相構造を有する高分子ブレンド体を作製できることが知られている。また、この高分子ブレンド体から一方の高分子を除去することで高分子多孔体を得ることができる。静電紡糸法は溶媒の蒸発を伴うファイバー作製法であり、この乾燥誘起相分離法をと組み合わせることで、多孔質高分子ナノファイバーを作製することが可能である。

基材とする多孔質高分子ナノファイバーの作製手順 を以下に示す。DMFを溶媒とし、PAN(M_w=150,000,10 wt%)とポリエチレングリコール(PEG, M_w=4,000, 0-12wt%)のブレンド溶液を調製した。この溶液を 印加電圧15kVで静電紡糸し、9 cm下方に設置したコ レクタで捕集することで、PAN/PEGブレンドナノフ ァイバーの不織布を作製した。このナノファイバーを 65℃の温水に3時間浸漬し、PEGを溶出させ多孔質 PANナノファイバーを得た。

多孔質PANナノファイバーのSEM像をFig. 6に示 す。直径数百nmのファイバーの形成が確認できる。



Fig.5 Microscopic images of hollow silica nanofibers prepared by method 2. (a, b) SEM images, (c) TEM image.



Fig.6 SEM images of nanofibers. (a, b) porous PAN nanofibers, (c, d) silica nanofibers with hierarchical pore structure.

ファイバー径は300-700nmであり,PEG濃度の増加 に伴い増大する傾向が見られた。これは,溶液粘度の 増加によるものであり,PEG濃度によるファイバー径 の制御が可能である。また,ファイバー断面のSEM 像より,ファイバーの内部に連続孔構造が形成されて いることが確認できる。このような内部構造はPEG濃 度が4wt%以上のときにのみ観察できた。この特異な 内部構造は静電紡糸過程における溶媒の蒸発に誘起さ れたPANとPEGの相分離に起因するものであると推 察される。

得られた多孔質PANナノファイバーを基材に用い, 内部の連続孔をメソポーラスシリカの形成場とするこ とで, 階層的な細孔構造を有するシリカナノファイバ ーを作製することを試みた。作製手順を以下に示す。 多孔質PANナノファイバーの細孔にシリカの原料で あるTEOSを含浸させた。このTEOS含有ナノファイ バーを界面活性剤セチルトリメチルアンモニウムクロ リド(CTAC, 0-0.5mol L⁻¹)を含む塩酸(0.1mol L⁻¹)に10分間浸漬し,細孔内のTEOSの加水分解, 縮 重合によりシリカを生成させた。シリカ形成後の複合 ファイバーを空気中600℃で熱処理し、シリカナノフ ァイバーを得た。

作製したシリカナノファイバーのSEM像をFig. 6に 示す。基材としたPANナノファイバーと同様のナノ ファイバーの形成が確認できる。また、ファイバー表 面の拡大図より、PANナノファイバーの内部構造を 転写した特異な多孔構造が観察できる。PANナノフ ァイバーと同様に、PEG濃度の増加に伴いファイバー 径が増大する。また、熱処理時の収縮のため、シリカ ナノファイバーはPANナノファイバーに比較して1/ 3-1/5程度にまで細くなっている。

シリカナノファイバーのTEM像をFig. 7に示す。周 期的に配列したCTAC分子集合体由来のメソ孔の形成 が確認できる。シリカナノファイバーのナノスケール の周期構造をSAXSにより調べた結果をFig. 8に示す。 CTAC濃度が0.02mol L⁻¹以下の場合には規則的なナノ 構造は形成されなかった。CTAC濃度0.05-0.1mol L⁻¹ ではキュービック構造に対応する複数のピークが観察



Fig.7 TEM image of silica nanofiber with hierarchical pore structure.



Fig.8 SAXS patterns of silica nanofiber with hierarchical pore structure.



Fig.9 Pore structures of silica nanofiber with hierarchical pore structure. (a) Pore size distributions. (b) BET surface areas and pore diameters as the function of CTAC concentration.

された。CTAC濃度0.25mol L⁻¹では単一のピークのみ が観察され,周期性の低いヘキサゴナル構造の形成が 示唆される。CTAC濃度を0.5mol L⁻¹まで増加させる と,規則的な構造は観察されなかった。

シリカナノファイバーの細孔構造を窒素吸着等温線 測定により評価した。得られた細孔径分布の例をFig. 9a に示す。CTACの有無に関わらず、いずれの試料も細 孔径分布において直径10-20nmの位置にピークを示 した。これはSEMやTEMにより観察された高分子の 相分離に由来する細孔構造に対応している。また、 CTACを用いて作製した試料は、直径 2 - 3 nmの細 孔を有していた。CTAC由来の細孔径および比表面積 のCTAC濃度依存性を**Fig.** 9bに示す。CTAC由来の細 孔は濃度0.05 - 0.25mol L⁻¹の範囲でのみ存在し、細孔 径は濃度によらず2.4 - 2.5nmでほぼ一定である。また、 この濃度範囲で比表面積も800 - 1000m²g⁻¹と高い数値 を示す。これらの結果より、CTAC分子集合体がテン プレートとして機能するのに適切な濃度範囲は0.05 - 0.25mol L⁻¹であると結論づけられる。

発表論文等

- Shinsuke Nagamine, Kohei Kosaka, Satoshi Tohyama, Masahiro Ohshima, "Silica Nanofiber with Hierarchical Pore Structure Templated by a Polymer Blend Nanofiber and Surfactant Micelle", Materials Research Bulletin 50 (2014) 108-112.
- 2) Shinsuke Nagamine, Kohei Kosaka, Masahiro

Ohshima, "Silica Nanofibers with Hierarchical Pore Structure Templated by Electrospun Polymer Blend Nanofibers and Surfactant Micelles", Asian Workshop on Polymer Processing (AWPP 2012), Kyoto.

3)長嶺信輔,小坂康平,大嶋正裕,「高分子ブレンド溶液の静電紡糸による多孔質ナノファイバーの作製」第 50回粉体に関する討論会,2012年,京都.

微粒子工学的手法を用いたバイオフィルム設計

Design of Biofilm Using Fine Particle Technology

11112

研究代表者 大阪府立大学大学院 工学研究科 准教授 野 村 俊 之 Toshiyuki Nomura

The biological denitrification process is widely used in waste water treatment due to the low operational cost compared with that in physicochemical treatment. However, two different reactors are required in this process because ammonia nitrogen is converted into harmless nitrogen gas through two different biological steps (nitrifying and denitrifying steps) required for different environment (aerobic and anaerobic conditions). The purpose of our research is to design a composite biofilm of denitrifying bacteria and nitrifying bacteria that imitate a biofilm in the nature from the viewpoint of fine particle technology. Five different types of denitrifying bacteria and two different types of nitrifying bacteria were used as model bacteria. Surface physicochemical properties can be treated as an indicator of the adhesive properties of microbial cells. The electrophoretic mobility was measured as a function of ionic strength using the laser Doppler method and the surface potential was estimated using the soft particle theory. The microbial cells used in this study were charged negatively. The contact angle between a microbial lawn and a droplet of a specified fluid was measured using the sessile drop technique and the change in the free energy of interaction, ΔG , between one species of microbial cells, between different species of microbial cells. This result indicated that denitrifying bacteria and nitrifying bacteria could not be aggregated thermodynamically because ΔG was positive in all combinations. To promote the microbial adhesion, disrupted microbial cell suspension, chitosan, polyethyleneimine and dopamine were added to the mixed cell suspension, respectively. It was found that polydopamine was effective to aggregate denitrifying bacteria and nitrifying bacteria artificially. Finally, the formation of the composite biofilm of denitrifying bacteria and nitrifying bacteria were succeeded.

研究目的

微生物を用いたバイオプロセスは,従来の化学プロ セスでは困難な反応が可能である一方,反応容積当た りの処理速度が遅いため,実用化プロセスの構築は容 易ではない。それを解決する方法として,微生物を担 体上に付着させてバイオフィルムを形成することで高 密度化することが有効な手段の一つとして挙げられ る。

一般家庭や工場などから排出される廃水には,アン モニア,硝酸,亜硝酸,有機体窒素の形態で窒素が含 有されており,河川,湖沼,内海における富栄養化の 原因となっている。微生物を利用して富栄養化の原因 となる窒素源を処理する方法は,物理化学的手法と比 べて運転コストが低いため,廃水処理施設で広く利用 されている。生物学的脱窒法では,硝化と脱窒の2工
程によりアンモニア態窒素を無害な窒素に変換する。 しかし,硝化反応では好気的環境,脱窒反応では嫌気 的環境が要求されるため,必然的に2つの反応槽が必 要となる。一方,自然界に形成されるバイオフィルム の上部層は好気状態,下部層は嫌気状態となっている。 これは,一つのバイオフィルム内に異なる環境を創出 できることを意味している。そこで本研究では,コロ イド科学の技法を駆使することで,自然界のバイオフ ィルムを模倣した硝化菌と脱窒菌の複合バイオフィル ムの人為的設計を試みた。

研究成果の概要

1. 実験方法

1.1 実験に用いた試料

実験に使用した脱窒菌 (DNB) は, Pseudomonas denitrificans NBRC 13302株, Paracoccus denitrificans NBRC 102528株, Bacillus firmus NBRC 15306株, Alcaligenes sp. NBRC 100442株, Pseudomonas fluorescens NBRC 14160株の5種類, 硝化菌は, Nitrosomonas europaea NBRC 14298株 (AOB), Nitrobacter winogradskyi NBRC 14297株 (NOB) の 2種類である。脱窒菌は702培地(ポリペプトン 10g/L. 酵母エキス 2g/L, MgSO₄ ·7H₂O 1 g/L) を用いて30℃に て24時間振とう培養した。硝化菌は829培地(MgSO4・ 7H 2 O 0.1g/L, KH2PO4 0.5g/L, NaHCO3 0.5g/L, (NH₄)₂SO₄ 2.5g/L, HEPES 11.92g/L, Fe-EDTA 0.075g/L, CaCl₂・2H₂O 0.005g/L)を用いて28℃にて 14日間静置培養した。前培養した菌体は、生理食塩水 で洗浄後,所定の水溶液中に分散させてから実験に用 いた。

1.2 キャラクタリゼーション

菌体の表面電位は、分散媒のイオン強度を変えて電 気泳動移動度を測定し、柔らかい粒子モデル¹⁾を用い て見積もった。また、菌体の表面張力は、メンブレン フィルター上に集菌させた菌体層に極性の異なる溶媒 (純水、ホルムアミド、α-ブロモナフタレン)の液滴 を滴下したときの接触角を測定し、Young- Dupréの 式を用いて見積もった。さらに、この結果を用いて、 菌体が界面に付着したときの自由エネルギー変化Δ*G* を計算し、菌体のコロイド的挙動を予測した。

1.3 硝化菌と脱窒菌の共凝集実験

脱窒菌懸濁液(1.5×10⁸cells/mL)0.25mL,硝化菌

懸濁液 (1.5×10⁸ cells/mL) 0.25mL, および所定の濃 度に調製した第三成分0.5mLを1.5mL容のマイクロチ ューブ内で混合し、ダッグローターにて60rpm、室温 下で1時間振とうした。振とう後の懸濁液を共焦点レ ーザー顕微鏡CLSM(オリンパス, FV-1000D)によ り観察した。この時、菌体の生死判別するために、細 胞膜透過性のSYTO9により全菌体、細胞膜非透過性 のPropidium iodide (PI) により死菌を蛍光染色した。 さらに、Amann²⁾の方法に従ってFISH法により菌叢 解析を行った。16SrRNA標的FISHに用いたオリゴヌ クレオチドプローブは、Pseudomonas属に特異的な PSE1284 (GATCCGGACTACGATCGGTTT) で5'末端 に蛍光色素Cy5を修飾して使用した。菌体混合液は PBSで洗浄後、パラホルムアルデヒドで固定し、ゼラ チンコーティングしたガラスに定着させた。これに, DNAプローブ溶液を添加して46℃で4時間ハイブリ ダイゼーションを行い、細胞膜透過性の4、 6-diamidino-2-phenylindole (DAPI) により全菌体を 蛍光染色した。

1.4 複合バイオフィルムの形成実験

ガラスボトムディッシュのガラス表面をドーパミン 溶液(2 mg/mL, Tris-HCl pH 8.5)でコーティングし, 脱窒菌懸濁液0.1mLを滴下して15分間静置後,洗浄に より浮遊菌体を除去した。次に,702培地2 mLを添加 し,ガラス表面に付着した菌体を30℃で24時間,静置 培養して脱窒菌のバイオフィルムを形成後,洗浄によ り浮遊菌体と代謝物を除去した。さらに,硝化菌懸濁 液とドーパミン溶液の混合液0.2mLを添加して30分間 静置静置した。洗浄によりドーパミンと浮遊菌体を除 去してから,酵母エキス0.5g/Lを含む829培地1.5mL を添加して30℃で7日間静置培養した。形成された複 合バイオフィルムは,FISH法により菌叢解析を行っ た。

2. 実験結果及び考察

2.1 菌体の付着特性

接触角測定の実測値から推算した脱窒菌と硝化菌の 表面張力を用いて、菌体が界面に付着したときの自由 エネルギー変化 ΔG を求めた結果を**Table 1**に示す。 硝化菌同士、脱窒菌同士の自己凝集、硝化菌と脱窒菌 の共凝集における ΔG は、いずれの場合も正の値とな り、熱力学的に菌体の付着は起こりにくいことが分か った。これより、硝化菌と脱窒菌の複合バイオフィル ムを形成するには、細胞に無害な第3物質を用いて菌体の付着を促進させる必要があることが分かった。また、電気泳動移動度測定より脱窒菌と硝化菌の細胞表面はいずれも負に帯電していたので、高分子架橋が期待できる細胞破砕液に加えて、アミノ基を備えたカチオン系凝集剤のキトサン、アミノ基を備えた非脂質性ポリカチオンのポリエチレンイミンPEI、カテコール

Table 1 Change in free energy of interaction, ΔG^*

Cell	Self-aggregate	AOB	NOB
Psedomonas denitrificans	17.1	9.9	8.6
Paracocccus denitrificans	8.9	10.6	8.5
Bacillus firmus	25.8	22.6	21.4
Alcaligenes sp.	25.8	24.5	24.0
Psedomonas fluorescens	4.1	7.7	5.5
N. europaea (AOB)	13.4	13.4	10.4
N. winogradskyi (NOB)	9.2	10.4	9.2

* [mJ/m²]

とアミノ基を備えたポリマーのドーパミンを第3成分 として選定した。

2.2 硝化菌と脱窒菌の共凝集

5種類の脱窒菌をガラスビーズで細胞破砕し,それ ぞれ同種の脱窒菌懸濁液に添加して1時間撹拌後の画 像をFig.1に示す。P. fluorescensの細胞破砕液を添加 すると約30 µmの菌体体が確認されたが,その他の 細胞破砕液では24時間撹拌しても顕著な凝集体は形成 されなかった。これより,P. fluorescensの細胞破砕 液が菌体の凝集を促進する効果が高いことが分かっ た。次に,脱窒菌と硝化菌の混合懸濁液にP. fluorescensの細胞破砕液の濃度を変化させて添加した ときのCLSM像をFig.2に示す。細胞破砕液の濃度は, 破砕前の菌体懸濁液の菌体数換算で生菌数に対して 2,10,20倍とした。細胞破砕液濃度が2倍では,約 10µmの凝集体が形成された。濃度を10倍にすると,



Fig.1 Optical images of microbial cells exposed to disrupted cell suspension. (a) Pseudomonas denitrificans, (b) Paracoccus denitrificans, (c) B. firmus, (d) Alcaligenes sp., (e) P. fluorescens, (f) N. europaea.



Fig.2 CLSM images of *P. fluorescens* and *N. europaea* exposed to disrupted *P. fluorescens* suspension. The cell number ratio of living cells and disrupted cells is (a) 2, (b)10, (c)20.

肉眼で確認できる50µm以上の凝集体が形成された。 しかし,濃度を20倍にしても凝集体の大きさは変わら ず,凝集体の形成速度が速くなることもなかった。こ れは,濃度が増加すると混合液の粘性も増加したため と推察される。以上より, *P. fluorescens*の細胞破砕 液の濃度は菌体数換算で生菌数の10倍とした。

次に、アミノ基を備えた第3物質として、キトサン、 PEI、ドーパミンを加えて脱窒菌と硝化菌を共凝集さ せたときのCLSM像をFig.3に示す。キトサンとPEIを 添加した場合、凝集体はほとんど形成されず、細胞が 死滅することも分かった。これは、キトサンとPEIが 細胞膜に強く吸着して、細胞膜を損傷したためと推察 される。一方、ドーパミンを添加した場合、処理時間 が増加すると凝集体が大きくなり、細胞は生存してい ることが分かった。しかし、60分間処理するとドーパ ミンが析出することが分かった。以上より、アミノ基 を備えた第3物質として、ドーパミンを添加して30分 間処理したものが最適であることが分かった。

上記の検討において、形成された凝集体をFISH法 により菌叢解析を行った。P. fluorescensの細胞破砕 液(濃度10倍,1時間処理)およびドーパミン溶液 (2mg/L, 30分間処理)を添加することによって形 成された凝集体のFISH-CLSM像をFig.4に示す。硝 化菌と脱窒菌の生菌数の比を1として細胞破砕液を添 加した時、凝集体を形成している菌体のほとんどが赤 色に蛍光していることからP. fluorescensが選択的に 凝集していることが分かった。硝化菌と脱窒菌の生菌 数の比を25とすると、赤色に蛍光したP. fluorescens の細胞数と青色に蛍光した硝化菌の細胞数が同程度に なることが分かった。しかし、細胞の生育速度が極め て遅い硝化菌の菌体数を1桁以上増やす必要がある。 一方, ドーパミンを添加した時, 凝集体を形成してい る菌体の約半数が青色に蛍光していることから、脱窒 菌と硝化菌がランダムに凝集していることが分かっ



Fig.3 CLSM images of *P. fluorescens* and *N. europaea* exposed to (a) chitosan (5 mg/L, 1h), (b) PEI (250mg/L, 1h), (c) dopamin (2mg/L, 30min).



Fig.4 FISH-CLSM images of P. fluorescens (DNB) and N. europaea (AOB) exposed to (a) disrupted DNB suspention ([AOB]/[DNB]=1,1h), (b) disrupted DNB suspension ([AOB]/[DNB]=25, 1h), (c) dopamin (2mg/L, 30min).



Fig.5 CLSM images of *Pseudomonas denitrificans* biofilm formed on glass substrate coated (a) without dopamine, (b) with dopamine.



Fig.6 FISH-CLSM images of composite biofilm of *Pseudomonas denitrificans* and *N. europaea* incubated using (a) 829 medium, (b) 829 medium added yeast extract.

た。以上より, P. fluorescensの細胞破砕物は, 脱窒 菌に対して生化学的な特異的相互作用により自己凝集 を促し, ドーパミンが重合したポリドーパミンはラン ダムな共凝集を促すと推察される。したがって, 複合 バイオフィルムを人為的に設計するにはドーパミンが 適していることが分かった。

2.3 硝化菌と脱窒菌の複合バイオフィルム

硝化菌と脱窒菌の複合バイオフィルムをCLSM解析 するには、ガラス基板上にバイオフィルムを形成する 必要がある。しかし、硝化菌もしくは脱窒菌がガラス 表面に付着するときのΔGはすべて正であるため、安 定的にバイオフィルムを形成することは困難と予測さ れる。そこで、菌体を生きたまま固定することができ るポリドーパミンコート³⁾を施したガラスボトムデ ィッシュにバイオフィルムを形成させた。まず、複合 バイオフィルムの下層として、ガラス基板上に形成し た脱窒菌のバイオフィルムのCLSM像をFig. 5に示す。 ドーパミンコートなしのガラス表面では、菌体が離散 的に付着しているのに対して、ドーパミンコートを施 すと密なバイオフィルムを形成することが分かった。 次に、脱窒菌のバイオフィルムをドーパミンコートし てから硝化菌を付着させて7日間培養したときのバイ オフィルムのFISH-CLSM像をFig. 6に示す。硝化菌 の推奨培地829培地のみで培養した場合, 硝化菌はほ とんど付着していないことが分かった。これは、培養 時間が長くなると、無機培地では従属栄養生物である 脱窒菌がほとんど生育せずに死滅するため、脱窒菌の バイオフィルム上に形成したポリドーパミンが剥離し たためと推察される。また、硝化菌の増殖速度は脱窒 菌と比べて非常に遅いため、硝化菌の増殖中に脱窒菌 が死滅してしまうことも要因として考えられる。一方, 829培地に酵母エキスを添加して培養した場合、コロ ニー状の硝化菌が脱窒菌のバイオフィルム上に形成さ れることが確認された。これは、ポリドーパミンの効 果に加えて、脱窒菌の代謝物によって硝化菌が生化学 的に付着したことも要因として考えられる。以上の結 果より、硝化菌と脱窒菌の増殖速度のバランスを考慮 して複合フィルムを形成することが重要であることが 示唆された。

3. まとめ

コロイド科学の観点から,自然界のバイオフィルム を模倣した硝化菌と脱窒菌の複合バイオフィルムの人 為的設計を試みた結果,次のような結論を得た。硝化 菌と脱窒菌は熱力学的に共凝集しないことが分かっ た。自発的に凝集しない硝化菌と脱窒菌を人為的に共 凝集させるには,ポリドーパミンが有効であることが 分かった。さらに,ポリドーパミンを用いることで, 硝化菌と脱窒菌の複合バイオフィルムの形成に成功し た。

発表論文等

- H. Ohshima, Adv. Colloid Interface Sci., 62, 189-235 (1995).
- R.I. Amman et al., Microbiological Reviews, 59, 143 (1995).
- 3) H. Lee et al. Science, 318, 426 (2007).

発表論文

 大山 彩,宮崎準平,徳本勇人,小西康裕,<u>野村俊之</u>: "固定化担体上への脱窒菌のバイオフィルム形成",粉 体工学会誌,49,883-888 (2012).

学会発表

- 大山 彩, 野村俊之,小西康裕: "脱窒菌の固定化担体上への人為的バイオフィルム形成",2012年度粉体工学会春期研究発表会(2012年5月,京都),講演要皆集,15-16.(BP賞受賞)
- 2) <u>T. Nomura</u> (Invited) : "Microbial Adhesion Phenomena and Their Applications", 5th Asian Particle Technology Symposium (APT2012) (Singapore, July, 2012).
- 3) 野村俊之; "微生物と微粒子工学で環境問題解決!", APPIE産学官連携フェア2013 (2013年10月,大阪), 講演要旨集,46.
- 4) A. Oyama, Y. Konishi, <u>T. Nomura</u>: "Biofilm Formation of Denitrifying Bacteria on Polymeric Carrier", The First OPU-TKU International Symposium on Frontier Chemistry and Materials for the 21st Century (Sakai, November, 2013).

他物質衝突時の乳剤安定性に及ぼす初期粒子密度の影響

Influence of the Initial Particle Packing Density on the Final Stability of an Emulsion Upon Collision with Another Material.

11113

研究代表者 信州大学 繊維学部 化学·材料係

准教授 マクナミー キャシー エリザベス McNAMEE Cathy Elizabeth

A monolayer of particles at an air/water interface was used to model a Pickering emulsion, in order to determine the effect of the size of the particles in a monolayer at an air/water interface and their packing density on the physico-chemical properties of a model Pickering emulsion (a monolayer), e.g., stiffness, adhesive ability, and change in particle packing, after a collision by a particle in the water phase. A Langmuir trough was used to obtain surface pressure-area per molecule isotherms of bare TiO₂ particulate monolayers at an air/water interface and the Monolayer Particle Interaction Apparatus (MPIA) to directly study the forces between the TiO₂ monolayers at an air/water interface and a micro-sized TiO₂ particle in the subphase. The effect of the packing density of the particles in the monolayer on its stability was observed by optical microscopy, while the forces were being measured by bringing the micro-sized TiO₂ particle in the subphase in and out of contact with the TiO₂ monolayer.

Langmuir monolayers of bare, hydrophilic TiO₂ particles were directly formed at the air/water interface by using a subphase with a pH below the isoelectric point of TiO₂. The effects of the particle size on the physical properties of the monolayer were then investigated by using particles with a diameter of 75 nm, 300 nm, 3 μ m and 10 μ m. The packing density influence was determined by measuring the forces and by imaging the air/liquid interface in the presence of the monolayer at different surface pressures. We found that the particulate monolayer became more deformable and instable as the size of the particle decreased. Large particles (micro-sized) gave the least deformable monolayer, where monolayers of a high particle packing density gave stable monolayers even upon contact by a micro-sized particle.

研究目的

乳剤は食料・化粧品・薬剤等身の回りの多くの分野 で利用されている。一般に乳剤の形成には両親媒性の 界面活性剤が用いられるが,水-油界面へ吸着した粒 子も同様の働きを示すことが知られており, Pickering乳剤と呼ばれる。粒子サイズ,種類,形, パッキングが安定性に影響するが,前3者はほとんど 経時変化しないと考えられる。一方,界面粒子のパッ キングは,界面での粒子間相互作用やバルク相からの 粒子衝突により時々刻々と変化する。パッキング密度 が小さくなると,乳剤が不安定化することは容易に想 像できる。

本研究では、TiO2粒子膜をPickering乳剤のモデル

系として実験を行うことにより,界面粒子パッキング 及び水相からの他粒子の衝突がPickering乳剤の安定 性に与える影響を解明することを目指す。具体的には, ラングミュア・トラフ,フォース測定装置と光学・蛍 光顕微鏡が一体化した装置(MPIA)を用いて,気-水 界面のTiO₂粒子膜と水相にある10µm程度のTiO₂粒 子間に働く相互作用力,及び水相からTiO₂粒子が衝 突する際に引き起こされる粒子膜の構造変化を評価す る(図2)。TiO₂粒子サイズ・粒子密度を系統的に変 化させて実験を行うことにより,初期粒子密度及び粒 子の衝突強度がTiO₂粒子膜の安定性に与える影響を 明らかにし,安定なPickering乳剤形成に必要となる 最適粒子パッキング条件を見いだす。

研究成果の概要

1. Introduction

Emulsions are used in food, drinks, cosmetics, pharmaceutical and technological applications to produce high quality products at a cheaper price. A stable emulsion inhibits the coalition of oil droplets and the coagulation of phases in the materials. Oil in water emulsions can be stabilized by the adsorption of particles at the oil/water interface of the emulsion, giving a Pickering emulsion. The size, shape, chemical and mechanical properties, and packing density of the particles have been reported to determine the stability of the emulsion.

In this study, we determined how the size of the particles used in a Pickering emulsion and their packing density affects the stability of the emulsion, after another material has collided with it. We achieved these studies by modelling the Pickering emulsion with a monolayer of particles at an air/ water interface, see Fig. 1. The Monolayer Particle Interaction Apparatus (MPIA) was used to control the packing density of the particles at the air/water interface, and to measure the change in the physical properties of the monolayer upon contact with a large particle from bulk (probe), which models the colliding material. Information on the physical properties was obtained by measuring the force curves between the probe particle and the particles in the monolayer, by observing the movement of the particles in the monolayer with the overhead microscope.

2. Experimental

Stable monolayers of TiO₂ particles can be made at air/pH 2 water interfaces for particles diameters (D) ranging from 300 nm to $10 \,\mu/m$ [1]. We therefore used TiO₂ particles of different sizes (D=75 nm, 300 nm, $3 \,\mu$ sm and $10 \,\mu$ m) and made TiO₂ particulate monolayers at air/pH 2 water interfaces.

The forces between a large particle in the bulk water and the particulate monolayer at an air/water interface were measured by using the MPIA, see Fig. 2. A large TiO₂ particle (D=3 μ Dm) was used as the probe particle, which was glued onto an Atomic Force Microscope cantilever. The forces between the probe and the particulate monolayer were measured while moving the probe from the bulk pH 2 water to



Pickering emulsion

Nano/micro-particle monolayer at air/water interface



Fig.1



Fig.2

the monolayer. Information on the adhesion between particle and interface and the deformability (stiffness) of interface can also be obtained from the force curves. The adhesion is determined from magnitude of the adhesion in the retraction force curve, and is divided by the square radius of the approaching TiO_2 particle (F_{ad}/R^2) in order to compare the adhesion data from different systems. The stiffness (S_N) is determined from the slope of the force curve in the compliance region, and is calculated by dividing the slope of the force curve obtained for the particulate monolayer at the air/pH 2 water interface and a force curve obtained at a hard surface (mica) in water. $S_N=1$ means that the monolayer has the same stiffness of a mica surface, and $S_N < 1$ means that the interface is deformable.

The surface pressure (Π) -area isotherms of the particulate monolayer were simultaneously measured using the Langmuir trough and Wilhelmy plate part of the MPIA. The optical images of the particulate monolayers were taken from above the monolayer, while the probe was moved from the bulk to the monolayer.

3. Results and discussion

3.1 Surface pressure-area isotherms of the particulate monolayers

Langmuir monolayers of bare, hydrophilic TiO_2 particles were directly formed at the air/water interface by using a subphase with a pH below the isoelectric point of TiO_2 [1]. Particles with D=75 nm,

300 nm, $3 \mu m$ and $10 \mu m$ formed stable monolayers at the air/pH 2 water interface, as seen by the surface pressure- area isotherms in Fig. 3. All the particle sizes showed loose and dense packing regimes. This result meant that we could use these particles to determine the effect of the particle size and particle packing on the physical properties of the monolayer.



Information about the stability of the particulate monolayers upon the collision of a particle from the bulk was obtained by using the MPIA. Here, the surface pressure versus area isotherms of the particulate monolayers, the force versus particlemonolayer separation distance curves, and the optical images of the monolayers were simultaneously measured. The effects of the size of the particles used in the monolayers on the physical properties of the monolayers were investigated by using particles with a diameter of 75 nm, 300 nm, $3 \,\mu$ m and $10 \,\mu$ m. The packing density influence was determined by measuring the forces and by imaging the air/pH 2 water interface in the presence of the monolayer at different surface pressures.

3.2 Optical microscope images: effect of surface pressure on packing and aggregation

Optical microscope images showed that decreasing the area per particle increased the packing density of the particles, see Figs. 4A-B. The particles were seen to aggregate to form islands of particles at the air/water interface at low surface pressures (Π =3 mN/m, i.e., high area per particle) to also give areas of bare air/pH 2 water interfaces, see Fig. 4A. The effect of decreasing the area per particle, i.e., increasing the surface pressure (Π =9 mN/m), caused these particulate islands to be pushed together to form densely packed particulate monolayers, see Fig. 3B. No bare air/pH 2 water interfaces could be seen at high surface pressures.



Fig.4

Information on how the packing of the particles in the monolayer affects its stability can be obtained by comparing the optical images of the monolayers at the air/pH 2 water interface before and after several impacts of the probe particle from the bulk. The images of the particles in the monolayers with a loose packing density $(\Pi = 3 \text{ mN/m})$ showed a change in the shapes, sizes and positions of the islands formed by the particles at the air/pH 2 water interface, i.e., lateral movement of the particles, when a particle from the bulk was brought to the air/ water interface, compare images Fig. 4A and Fig. 4C. However, no lateral movement in the particles in the monolayer was observed for the densely packed monolayers ($\Pi = 9mN/m$), compare images Fig. 4B and Fig. 4D. This result indicates that a densely packed monolayer is more robust than a loosely packed monolayer.

3.3 Force curves: ability of probe particle to enter particulate monolayer

The force curves were measured between the probe and the monolayer, as the probe was brought from the bulk to the monolayer. The approach force curves showed a repulsive force, commencing when the probe was in the vicinity of the monolayer. A linear repulsive force regime was observed, once the probe was in contact with the monolayer. Some of the force curves showed a discontinuity in the repulsive force region, indicated by the arrow in the force curves, see Fig. 5. This discontinuity indicates that the probe particle can break through and enter the particulate monolayer, indicating that the probe particle is attracted to the air/particle/water interface. The occurrence of the break-through increased with the size of the particles used to make the particulate monolayer. Particles with D≥300 nm showed a break-though for the low packing densities, i.e., loose packing (surface pressure of 3 mN/m). Only particles with $D \ge 3 \mu m$ showed a discontinuity for the high packing densities, i.e, dense packing (surface pressure of 9 mN/m).

Lateral forces act between two neighbouring particles at the air/pH 2 water interface. The five sources of lateral forces include ¹⁾ van der Waals attraction²⁾, dipole-dipole electric repulsion³⁾, capillary forces due to interfacial deformation by the weight of the particles⁴⁾, capillary forces due to interfacial deformation, and⁵⁾ capillary forces due to interfacial deformation by electric stresses.

The weight induced lateral capillary force 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

$$\Delta W = -\frac{\pi \gamma R^{6}}{18\kappa^{4}} \left(2 - 4\frac{\rho_{T10_{2}}}{\rho_{H_{2}0}} + 3\cos\theta - \cos^{3}\theta \right)^{2} K_{0} \left(L_{K} \right)$$
(1)

where K_0 is a modified Bessel function of the second kind zeroth order and $\kappa = \sqrt{\gamma/\rho_{H20}g}$ is the capillary constant. The lateral capillary interaction energy



Low surface pressure (3 mN/m)



therefore increases as the size of the particle increases.

The interaction of the particles in the monolayer is thought to be caused by the repulsive electrostatic forces at larger separations, attractive van der Waals interaction at short separation distances, and interparticle attractive capillary forces at shorter separations. At low packing densities (low surface pressures), small particles repel each other because of their electrostatic dipole. At high packing densities (high surface pressure), the particles are attracted, due to attractive van der Waals and capillary interactions. The larger particles experience a weight-induced capillary attraction in addition to the dipole repulsion at low surface pressures, causing them to aggregate. Once the particles are close enough, i.e., high surface pressures, the van der Waals attraction also becomes important.

In the case of monolayers with the small particles $(D \leq 300 \text{nm})$, the probe particle can enter the monolayer at low surface pressures due to the lateral movement of the particles in the monolayer as a result of their electrostatic dipole, and the attractive van der Waals and capillary interactions between the probe and the monolayer particles. At high surface pressures, the attractions between the particles in the monolayer are too strong to allow the probe to

break and enter the monolayer. In the case of monolayers with larger particles $(D \ge 3 \mu m)$, the probe can enter the monolayer at low and high surface pressures, i.e., loose and dense packing regions, due to the stronger electrostatic repulsion between the particles in the monolayer as a result of their larger size, and the van der Waals and capillary force between the probe particle and the particles in the interface.

3.4 Adhesion and deformability of the monolayers

Information on the adhesion between particle and interface and the deformability of interface can also be obtained from the force curves. The adhesion (F_{ad}/R^2) and stiffness (S_N) values of the particulate monolayers are shown in Figs. 6A and B, respectively, as a function of the monolayer surface pressure.

A surface pressure increase caused the adhesion between the colliding probe particle and the particles in the monolayer at the air/pH 2 water interface to decrease, see Fig. 6A. A surface pressure increase decreased the stiffness for particles with D $\leq 3 \mu$ m, and increased the stiffness for particles with D $\geq 3 \mu$ m.

An increase in the packing density of the particles in the monolayer decreases the area of the bare air/ pH 2 water interface, i.e., the non-particle covered area. The wetting of the probe particle will be



greatest in the case of a bare air/pH 2 water interface, and least in the case of a densely packed particulate monolayer with no bare air/pH 2 water areas. The probability that the probe particle will contact a non-particle covered area will decrease with a surface pressure increase (particle packing density increase), thereby causing the wetting to decrease, and the adhesion of the probe to the air/ particle/pH 2 water interface to decrease.

The surface tension of the interface decreases with a surface pressure increase. Thus, the decrease in the stiffness of the particulate monolayers with a surface pressure increase can be explained by the surface tension change. Increasing the surface pressure also decreases the spacing between adjacent particles in the monolayer. Thus, the increase in stiffness with a surface pressure increase can be explained by the increased lateral adhesion between adjacent particles, due to van der Waals and capillary forces. As the capillary interaction increases with size of the particles, the difference in the behavior of the dependence of stiffness on surface pressure for the different particle sizes is thought to be due to the magnitude of the capillary force between the particles. We can conclude from our results that the capillary interactions are important for particles with D> 3μ m.

The effect of increasing the particle size on the adhesion and stiffness results can be obtained by comparing obtained at the dense packing densities

 $(\Pi = 9mN/m)$, see Fig. 7. This is because loose and medium packing densities $(\Pi < 9mN/m)$ showed air/pH 2 water interfaces that were bare or covered with moveable islands of TiO₂ particles. The forces curves measured in this region can therefore be thought to be the forces between the TiO_2 probe and the bare air/pH 2 water interface and the forces between the TiO_2 probe and the TiO_2 particulate islands at the air/pH 2 water interface. Thus, the effect of the size of the particles in the monolayer on the forces is not clear. Forces obtained in the densely packed regions (surface pressure $\geq 9mN/m$), however, are only the forces between the TiO_2 probe and the TiO₂ particulates at the air/pH 2 water interface, allowing the effect of the size of the particles in the monolayer on the forces to be clear. Here the adhesion is compared as Fad and not Fad/ R2, so to as to remove the size dependence from the adhesion values, enabling the size effect to be seen more clearly.

Fig. 7 shows that decreasing the particle size caused the adhesion to decrease and the stiffness to increase. This result is explained by the increased stiffness of the particulate monolayer with a particle size increase. The particle-particle lateral capillary interactions are thought to increase with a particle size increase, stabilizing the monolayer and making it stiffer.

A deformable monolayer acts as a soft material, and deforms to cover the colliding particle. In this case, the contact is not the point contact as is found



in the adhesion between two hard surfaces. It is instead a contact that should be considered in two dimensional terms. A non-deformable monolayer acts as a hard material. It therefore does not cover the colliding particle, but only gives a point of contact. Fig. 7 shows that the particulate monolayer acts as a soft material for small particles but acts as a hard material for larger particles. Further, in the case of the particles in the monolayer being smaller than the probe particle, a deformable monolayer can cover the probe particle more, causing the adhesion to increase, i.e. adhesion between a soft surface (monolayer) and a hard surface, see Fig. 8A. In the case if the particles in the monolayer being larger than the probe particle, the monolayer cannot cover the probe particle, i.e. adhesion between two hard surfaces. Thus, the adhesion will be due to a point contact in this case (regular adhesion force between two hard surfaces), see Fig. 8B.

The stiffness of the particulate monolayer can be controlled by the size of the particles used in the monolayer, as the particle-particle lateral capillary interactions stabilize the monolayer and are thought to increase with a particle size increase. The stiffer monolayers appear to be able recover quicker than deformable monolayers, after the collision of a particle from the bulk.

4. Conclusions

A particulate monolayer becomes more deformable and instable as the size of the particles in the monolayer decreased. Large particles (micro-sized) gave the least deformable monolayer, where monolayers of a high particle packing density gave stable monolayers even upon contact by a microsized particle. The most stable particulate monolayers are therefore thought to be achieved by using micro-sized particles and high particle packing densities.

5. Outlook

The interactions between the particles in the monolayer and interactions between the incoming particle from the bulk and the particles in the monolayer appear to affect the behaviour of the monolayer at the air/liquid interface. Thus, the type of particle colliding with the particles in the particulate monolayer from the bulk is also expected to affect the properties of the monolayer. The effect of using different particles as the probe and as the monolayer particles (e.g., particles with different charges, surface chemical groups) on the physical



Fig.8

properties of the monolayer will be investigated.

6. References

1) McNamee, C.E., Yamamoto, S., Butt, H.-J., Higashitani, K. *Langmuir*, **2011**, *27*, 887-894.

本研究に関連した発表論文、学会発表等

学会発表:

日 時:2012年05月13-18日

学会名:IACIS 学会

場 所:仙台,日本

口頭発表

- 著作者: <u>Cathy E. McNamee</u>, Michael Kappl, Hans-Juergen Butt, Nguyen T.T. Hang, Karlheinz Graf, Thomas W. Healy
- タイトル: Effect of the degree of dissociation of a lipid monolayer on its stability at an air/aqueous interface

and the force between the monolayer and a likecharged particle in the subphase.

- 日 時:2012年07月 10-13日,
- 学会名:14th International Conference on Organized Molecular Films (ICOMF14)

場 所:パリ, フランス

口頭発表

- 著作者: <u>Cathy E. McNamee</u>, Michael Kappl, Hans-Jürgen Butt
- $\not \forall \land \lor \mathcal{V}$: Direct measurement of the forces between Langmuir monolayers of bare TiO₂ particles at an air/water interface and a TiO₂ particle in the water phase.

発表論文

Cathy E. McNamee, Michael Kappl, Hans-Jürgen Butt, "Influence of the size of the particle and packing density in a particulate monolayer on its physical properties at an air/water interface", In preparation.

単分子内包炭素クラスターの合成と固体物性探索

Synthesis and Solid-State Properties of Carbon Cluster Encapsulating a Molecule

11114

研究代表者 京都大学化学研究所 教授 村 田 靖次郎 Yasujiro Murata

In the point of a demonstration of its fundamental properties compared with bulk water, a single water molecule within a confined subnano space is one of the important topics in both material and life sciences. However, a single molecule of H_2O , that is completely isolated without any hydrogen bonds, is rare so far because water usually exists in hydrogen-bonded environments. The inner space of the fullerene C_{60} is suitable to entrap a water molecule. It would be possible to control the properties of the outer carbon cage as well as to study the isolated species when atoms or molecules are encapsulated in fullerenes. Endohedral fullerenes encapsulating a wide variety of species, such as metal ions and rare gases, have been synthesized with physical methods under harsh conditions. However, these methods are not suitable to obtain endohedral fullerenes encapsulating small molecules.

The molecular surgical approach is a promising method to synthesize yet-unknown endohedral fullerenes, which consists of creation of an opening on the empty fullerene cage, insertion of a small guest through the opening, and closure of the opening with retention of the guest. To realize endohedral fullerenes encapsulating a water molecule, creation as well as restoration of a larger orifice is needed. With the concept of dynamic control of opening size, an open-cage C_{60} derivative was synthesized, whose opening can be enlarged in situ, resulting in quantitative encapsulation of a molecule of H₂O under the high-pressure conditions. The easy method to restore the opening was developed to realize the organic synthesis of water-encapsulating C_{60} . The structure of H₂O@C₆₀ was clearly determined by the single crystal X-ray analysis, and the properties of the single H₂O molecule as well as the spherical π -system encapsulating the water molecule were studied.

研究目的

フラーレンC₆₀は内径約3.7Åの中空構造をもつ炭素 クラスターであり、その内部空間はH₂, H₂O, CO等 の小分子を内包するのに最適な大きさである。これま で、希ガス原子、あるいはN, P原子が極めて低収率で、 極めて過酷な条件下でのみC₆₀内部に挿入可能なこと が知られている。しかし、これらの単離精製は非常に 困難であり,物性研究はほとんどなされていない。ま た,金属イオンを内包したフラーレンは,多大な労力 を伴う分離精製の後に微少量が得られるのみである。 このように,フラーレンの内部空間に合理的にアクセ スし,小分子を内部に導入する手法自体が欠如してい たため,フラーレンのπ電子系と小分子との相互作用 に関する研究は全く未開拓である。フラーレンのσ骨 格を切断して開口部を設け,そこから任意の小分子を 内部に導入する手法が開発されれば、内包フラーレン ならびにナノカーボンの物性科学にブレークスルーを もたらすことができる。本研究では、穏和な条件下で の有機化学反応を駆使することにより、フラーレンの σ骨格を自在に切断し、そこから、小分子を内部に挿 入し、その後開口部を元通りに修復することによって、 従来法では合成が不可能な小分子内包フラーレンの合 成を行う。さらに、電気双極子あるいは磁気双極子を 有する炭素クラスターの固体状態での特異な物性を明 らかにすることを目的に研究を行った。

研究成果の概要

フラーレンC60の内部空間に小分子や金属を導入す ることができれば、フラーレンの外側の物性を内部よ りコントロールすることが出来るようになる。また、 フラーレンの骨格で完全に外界から隔離された化学種 を創製することが可能となる。しかし、Cooの内部に 原子を挿入する手法は,極めて限られている。例えば, 650℃の高温で3000気圧の希ガス (He, Ne, Ar, Kr, Xe)がC₆₀内部に挿入することが出来るが、その 収率は0.1%程度であり、これは1000個の分子のうち1 個だけ希ガスを内包していることに対応する。また, リチウムや窒素のプラズマ条件下, C₆₀にリチウム原 子や窒素原子を挿入出来るが、他の元素への展開は未 開拓である。一方、金属内包フラーレンは金属イオン を含む炭素棒のアーク放電により生成することができ るが、最も生成量の多いC60への内包はほとんど起こ らず、より大きなC80やC82等のフラーレン骨格内部に 金属が内包され、これらの単離には特殊な分離装置を 使用する必要がある。このように、内包フラーレンを 材料として利用するには、従来の合成法には内包元素 の種類やその収率に問題点があり、合理的かつ高効率 な内包フラーレンの合成法の開発が求められている。

空のフラーレンに開口部を形成し、そこから原子・ 分子を挿入し、その開口部を元通りに修復する手法は、 最も明快な内包フラーレンの合成法である。我々は、 C_{60} に対して上記の方法論が適用できることを、水素 分子内包 C_{60} の合成により実証してきた。すなわち、 3段階の反応により C_{60} 上に開口部を構築し、 H_2 分子 を内部へ挿入した後、4段階の反応で開口部を完全に 修復した¹⁾。次に我々が着目したものは、 H_2 よりも 大きな H_2 O分子を内包した C_{60} の合成である²⁾。

人類にとって最も身近でかつ重要な物質である水

は、H₂O分子から構成されており、バルクとしては H₂O分子同士が水素結合により強く結合した状態で存 在する。H₂O自体の分子量は極めて小さいにもかかわ らず、この水素結合の存在によって、水は常温では液 体であり、高い凝固点ならびに高い沸点を有する極め て特異な性質をもっている。一方、この強い分子間の 水素結合のため、H₂O単分子の実現は極めて困難であ り、バルクの他には、数個の分子が結びついたクラス ターや、金属イオンへ配位した状態が知られているに 過ぎなかった。

このように特徴的な性質をもつ水であるが、巨大な 開口部をもつ C_{60} 誘導体においては、 H_2O 分子が内部 に挿入されることが知られている^{3.4)}。しかし、内部 に取り込まれた H_2O 分子は外部に存在する水との交換 が可能であり、 H_2O 分子を完全に隔離しているわけで はない。そのためには、開口部を完全に修復すればよ いのであるが、巨大な開口部を修復することは容易で はなく、これまでにこれらの化合物の開口部修復は報 告されていない。 H_2O 程度の大きさをもつ分子を C_{60} 内部に挿入するためには、充分な大きさをもつ開口部 を形成し、かつ、その開口部は容易に修復できる、と いう相反する条件を満たす必要がある。

そこで、小さな開口部がある条件下でのみ自発的に 大きくなり、その後自動的に元の小さなものに戻る、 という動的な挙動を分子で実現させれば良い、とのア イディアに至った。開口部が大きくなった時にH₂O分 子がフラーレン内部に挿入され、開口部が小さくなる ことでH₂O分子を閉じ込める。小さな開口部は容易に 修復できるはずであり、H₂O分子を内部に閉じ込めた ままでC₆₀骨格を再生することが可能となることを期 待した。すなわち、開口部サイズを、温度という外部 刺激によって「動的にコントロール」する分子の合成 に取り組んだ。

通常フラーレンでは、外側への単純な付加反応が進行しやすいことが知られているが、C₆₀とピリダジン と呼ばれる窒素原子を含む芳香族化合物との反応で は、C₆₀上に8員環の小さな開口部を設けることがで きる。開口部周辺のC=C結合はフラーレン骨格のも のよりも反応性が高いために、これを選択的に切断す ることが可能であり、開口部を12員環に拡大した。こ こまでの反応は、H₂分子を内包させる時に用いた手 法を踏襲している。これに硫黄を反応させれば、硫黄 原子が開口部に挿入された13員環開口体となるが、今 回は、N-メチルモルフォリンN-オキシドを用いた酸 化反応により開口部のC=C結合の切断を試みた。反応はスムーズに進行し、単一の生成物が高収率で得られたが、その構造決定が難しかった。一般にC₆₀に複数の有機官能基を導入した化合物では、NMR、IR、MS測定だけでは、その構造を一義的に決定することは難しい。今回幸いにして、生成物の単結晶X線構造解析ができたために、その構造を決定することができた。その結果、2つのカルボニルと2つのヘミケタールをもつ新しい構造をもつ13員環の開口部であることが確認された。

開口部の構造は、テトラケトン体への水和反応と見 なすことができる。実際に、得られた化合物をトルエ ン溶媒中で加熱するとテトラケトン体が生成し、放冷 すると元に戻ることをHPLC分析により確認した。こ の反応は、開口部の大きさが13員環から16員環へと拡 大することに対応すると考えられる。すなわち、トル エン中での加熱により開口部が自動的に大きくなり、 放冷すると開口部が縮小する分子を見つけることがで きた。

次にH₂O分子を内部に挿入することを試みた。常圧 の条件下,13員環開口体を含水トルエン中で加熱し, 放冷後に回収したサンプルの¹H NMR測定を行った ところ,-9.86 ppmに内包されたH₂O分子に特徴的な シグナルが観測された。しかし,その内包率は8%に 留まっており,効率の改善が必要であった。そこで, 圧力をかけることを試みた。以前のH₂分子の内包で は,高圧の気体を粉末の開口体へ作用させたが¹⁾,今 回は,溶液へ高圧を作用させることにした。すなわち, 13員環開口体の含水トルエン溶液を,9000気圧の圧力 下120℃に加熱してみた。圧力効果は絶大であり,こ の条件ではH₂O分子の内包率が100%となることが分 かった。

得られたH₂O内包体の開口部を修復することができ れば、水内包フラーレンの合成が達成される。この経 路については、水を内包した13員環開口体に過剰のP (O'Pr)₃を反応させることによって、開口部を一気に 8員環にまで縮小することが出来た。以前のH₂内包 体においては3段階の反応が必要であり、それぞれの 反応ステップにおいて生成物の単離・精製が必要であ ったが、今回はより簡便な方法が見つかったこと。最 後に、得られた8員環開口体を熱処理することにより 残存する有機基を脱離させ、水単分子を内包したフラ ーレン、H₂O@C₆₀を合成することが出来た。

このようにして合成されたH2O@C60の性質について

は、内包H₂O分子の電気双極子の効果、あるいはファ ンデルワールス力による外側のC₆₀骨格との相互作用 に興味が持たれる。

重水素化オルトジクロロベンゼン中での¹H NMR スペクトルにおいては、内包H₂O分子のシグナルはδ -4.81 ppmに鋭い一重線として観測され、内包H₂O分 子が室温ではNMRの時間スケールに比べて充分早い 速度で自由回転していることを示している。また, H₂O内包体に加えて、HDOならびにD₂O内包体を発生 させることも可能であり, HDO分子の内包体では H-D間のカップリングも観測され、内包された水分子 は外界のバルクの水による水素の交換が起こっていな いことが確認された。一方, ¹³C NMRにおいては, δ 142.89 ppmにC₆₀骨格に由来する炭素のシグナルが観 測された。この値は、空の C_{60} のもの(δ 142.78 ppm) から0.11 ppm低磁場シフトしている。水素分子内包 C60の場合では、空のものに比べて0.078 ppm低磁場シ フトした値が観測されている¹⁾。 H_2O での値は、 H_2 で の値と比べて極端に大きい訳ではなく、分子の大きさ のみで説明できるものと考えられる。すなわち、内包 H₂O分子がC₆₀の¹³C NMRの化学シフトに与える影響 は、H₂Oの電気双極子というよりも、分子のファンデ ルワールス半径の大きさが影響を与えたものと考えら れる。

内包されたH₂O分子が外側のC₆₀骨格の性質に大き な影響を与えないことは、トルエン溶液のUV-Visス ペクトルからも伺える。また、オルトジクロロベンゼ ン中での第一~第四還元電位も空のC₆₀とほぼ同じで あり、内包H₂O分子の影響は見られない。さらに、IR スペクトルにおいても、C₆₀骨格由来の吸収は空のも のとほぼ同じ波数で観測されている。興味深いことに、 H₂O分子由来の伸縮振動や変角振動は明確には観測さ れなかった。DFT計算により構造最適化された分子 における振動数解析を行ったところ、実験事実を支持 する結果が得られた。このことは、内包H₂O分子の振 動に伴う電気双極子の変化が、C₆₀の柔らかいπ共役 系により遮蔽されていることを示唆するものである。

H₂O@C₆₀の熱安定性は非常に高く,空のC₆₀の昇華 精製と同様の条件下(500-550℃)において昇華精製 が可能である。一方,H₂O@C₆₀の溶解度についても, 空のC₆₀のものとほとんど同じである。しかし,HPLC の溶出挙動において,空のものとは明確に異なること が明らかとなった。トルエンを流動相とするバッキー プレプカラムにおいては,空のC₆₀のものとは明らか に保持時間が異なる。H₂分子内包体の場合では、このカラムにおける保持時間の差は非常に小さいものであるため、この結果は、内包H₂O分子の電気双極子によるものと推測される。

マススペクトルや上記の¹H&¹³C NMRならびに HPLC分析によって,内包H₂O分子の存在は確認され ているが,H₂O分子がC₆₀の内部に存在しているとい う直接的な証拠は,H₂O@C₆₀とポルフィリンとの分子 錯体の単結晶X線構造解析により得られた。内包され たH₂OはC₆₀の真ん中に位置しており,外界から隔離 され,水素結合をもたない単分子であることが明らか となった。また,OH結合がポルフィリンのニッケル の方を向いており,フラーレン骨格を通しての相互作 用が存在することを示唆している。

この結晶の格子定数を,空のC₆₀とポルフィリンと の分子錯体の結晶における格子定数と比較すると,フ ラーレンに内包されたH₂O分子が固体状態に与える影 響を検討することができる。いずれの分子錯体の結晶 でも単位格子はC 2 / cの空間群に属し,水内包体のユ ニットセル体積は8805.7(9)Å³であり,空のもの (8825.4(15)Å³)よりも小さいことが明らかとなった。 これは,内包された水分子の電気双極子が,フラーレ ンあるいはポルフィリンに誘起双極子を発生させ,そ の結果,分子間距離が小さくなったものと推測される。 すなわち,H₂O分子内包フラーレンでは分子間距離が 短くなり,これは分子間の相互作用を増大させ,固体 物性に影響を与える可能性があることを示している。

一方, ポルフィリンや溶媒分子を含まないH₂O@C₆₀ の単結晶サンプルでも空のC₆₀のものと同じ最密充填 した結晶構造をとるものの,ユニットセルの体積には 変化が無い。また, -250Cの低温下の条件においても, 内部のH₂O分子は自由に回転運動をしていることがわ かった。さらに,この単結晶サンプルを用いて,誘電 率測定を行ったところ,空のC₆₀に比べて高い値が得 られ,また低温になるにつれてその値が増大すること が明らかとなった。このことは,内包小分子がフラー レンC₆₀の固体状態での物性制御に使用できることを 示すものである⁵⁾。

フラーレン内部に内包された水分子の量子化学的な 動的挙動が検討されている。この水分子では,通常の 水とは全く異なり,分子間の強い水素結合が全く存在 せず,外界から隔離された状況にあるため,水単分子 の基礎物性を検証するのに最適な系である。そこで, H₂O@C₆₀の粉末に対して,非弾性中性子散乱・遠赤外 スペクトル・固体NMR測定が極低温下で行われ,水 の動的挙動ならびに,プロトンの核スピンに関する動 的挙動が観測された。その結果,フラーレンに内包さ れることによる水分子の回転順位の分裂により,準安 定状態であるオルト水が観測され,水分子のオルト-パラ変換も観測することが可能となった⁶⁾。

このように、内部に水分子が内包されたフラーレン を穏和な条件の下で合成する経路を開発し、その固体 状態における構造、ならびに、外界から隔離された水 分子の量子化学的な挙動を明らかにする研究を行って きた。本手法は、原理的には任意の小分子を様々なフ ラーレン骨格内部に挿入する一般化された手法に発展 する可能性をもっており、今後の合成の発展、得られ た生成物の物性解明、ならびに有機デバイス等への応 用に期待がもてる。

参考文献

- Komatsu, K.; Murata, M.; Murata, Y. Science 2005, 307, 238 -240.
- 2) Kurotobi, K.; Murata, Y. Science, 2011, 333, 613 -616.
- 3) Iwamatsu, S.-i.; Uozaki, T.; Kobayashi, K.; Re, S.; Nagase, S.; Murata, S. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 2668 -2669.
- 4) Xiao, Z.; Yao, J.; Yang, D.; Wang, F.; Huang, S.; Gan, L.; Jia, Z.; Jiang, Z.; Yang, X.; Zheng, B.; Yuan, G.; Zhang, S.; Wang, Z. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 16149-16162.
- 5) Aoyagi, S.; Hoshino, N.; Akutagawa, T.; Sado, Y.; Kitaura, R.; Shinohara, H.; Sugimoto, K.; Zhang, R.; Murata, Y. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 524-526.
- 6) Beduz, C.; Carravetta, M.; Chen, J. Y.-C.; Concistre, M.; Denning, M.; Frunzi, M.; Horsewill, A. J.; Johannessen, O. G.; Lawler, R.; Lei, X.; Levitt, M. H.; Li, Y.; Mamone, S.; Murata, Y.; Nagel, U.; Nishida, T.; Ollivier, J.; Rols, S.; Room, T.; Sarker, R.; Turro, N. J.; Yang, Y. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2012, 109, 12894-12898.

粉体複合化処理による高選択性ゼオライト触媒の開発

Development of Zeolite Catalyst Which has High Selectivity by Mechanochemical Treatment

11117

研究代表者 東京大学大学院工学系研究科 准教授 脇 原 徹 Toru Wakihara (採択時 横浜国立大学大学院環境情報研究院 助教)

A new method for the surface deactivation of zeolite catalyst was tested via a mechanochemical approach using powder composer. Post-synthetic mechanochemical treatment of ZSM-5 zeolite causes a selective deactivation of catalytically active sites only existing on the external surface, giving a unique ZSM-5 zeolite catalyst without acid sites on the external surface, as a potentially useful catalyst for highly selective production of p-xylene.

研究目的

本研究で注目しているパラキシレンは、ポリエチレ ンテレフタレート (PET) 樹脂・繊維の原料であり 付加価値が高い化成品原料である。キシレン類は一般 に、ZSM-5ゼオライトを用いたナフサの改質油のC8 留分およびトルエンの不均化によって製造される。し かし、実際にはゼオライトのミクロ孔から出てきたパ ラキシレンがゼオライトの外表面酸点で他のキシレン (主としてメタキシレン) ヘ再異性化するため, パラ キシレンへの選択率は必然的に低下してしまう。従っ て、ZSM-5ゼオライトの外表面酸点を選択的に不活 性化することにより、高選択的にパラキシレンを製造 する触媒となりうる。既往の研究では、化学修飾法に よりZSM-5ゼオライトの外表面酸点の不活性化が試 みられてきたが.いずれの手法でも外表面酸点を完全 に被覆することは難しく、結果として高いパラキシレ ン選択率を高転化率条件で維持することは実現してい ない。そこで、本研究では粉体複合化処理を用い、酸 化マグネシウムなどの金属酸化物を被覆するというメ カノケミカル修飾プロセスに注目し、ケミカルプロセ スでは実現し得なかった、ZSM-5ゼオライト触媒の 外表面酸点の選択的不活性化の実現を目指すこととし た。

研究成果の概要

ゼオライトは固体酸触媒として非晶質であるシリ カ・アルミナなどに比べて高い触媒活性をもつため、 石油精製・石油化学などの諸プロセスに利用されてい る。ゼオライトを用いた応用例としてキシレン類の製 造が挙げられる。その中でもパラキシレンはテレフタ ル酸エステルやポリエステルの出発原料となることか ら工業的価値が非常に高く選択的に生成できる反応プ ロセスが求められている。反応触媒としてZSM-5や MCM-22といったパラキシレンを選択的にふるい分 けるのに適切な10員環細孔を有するゼオライトが用い られているが、ゼオライト外表面酸点で再び異性化反 応が起こり、これがパラキシレンの選択性を下げる原 因となっている。既往の研究によって様々な外表面酸 点を失活させる手法が報告されているが、いずれの手 法も化学溶液プロセスであり生産性が低く実用化には 至っていない。そこで本研究では新規プロセスとして、 大量生産に適応できる乾式混合であるメカノケミカル プロセスに着目した。具体的にはZSM-5に対してメ カノケミカル処理によって表面改質を行うことで、高 い選択性を発現する触媒を作製することを目的とし た。

原料粉末にはZSM-5ゼオライト (MFI, Si/Al=1,

Cation:NH₄⁺)を用いた。原料ゼオライト100gに対 して出力3kWで3min, 10min, 30minそれぞれメカ ノケミカル処理を行った。メカノケミカル処理は粒子 間に強いせん断力を与えることによって粒子表面を改 質させるプロセスである。概要図をFig.1に示す。原 料および処理試料に対して,SEMによる微構造観察, XRDによる結晶性の確認, 窒素吸着測定によりBET 比表面積の評価を行った。更に、TIPBのクラッキン グ反応により外表面酸点の評価、トルエンのメタノー ルによるアルキル化反応(Eq.1)によってパラキシ レンの選択性を評価した。トルエンのメタノールによ るアルキル化反応には常圧固定床流通型反応装置を用 い, 500-600 µmに成形した触媒を100mg用いた。反 応原料にはトルエン:メタノール=1:1の混合溶液 を用い、触媒は空気流通下500℃で1時間前処理した 後,He雰囲気下で反応温度400℃まで冷却してから反 応を行った。(Eq.1参照)反応生成物のキシレン混合 物のうち、パラキシレンの割合から各試料のパラキシ レン選択性を算出し比較、評価を行った。また反応後 の触媒に対してTG-DTA測定を行い反応によって触 媒中に析出したコークの量を評価した。

原料及びメカノケミカル処理を行った試料のSEM 像, XRDパターンをFig. 2, Fig. 3 に示す。Fig. 2 よ りメカノケミカル処理による微細化などといった形状 の変化は見られなかった。しかし、メカノケミカル処 理を行った試料ではゼオライト表面に凹凸の様な模様 が見られた。これは原料ゼオライト同士がこすり合っ てできたものではないかと考えられる。Fig. 3よりメ カノケミカル処理によってZSM-5由来の結晶構造に 大きな変化は見られなかった。また、窒素吸着測定に より算出したBET比表面積は原料と処理試料に違い は見られなかった。なお、原料及び処理試料を触媒と したTIPBのクラッキング反応結果を行ったところ, 原料に比べてメカノケミカル処理を行った試料ではト ルエンの転化率が低くなっていることが確認された。 TIPBは非常に嵩高い分子であるため細孔内に進入で きず、外表面酸点でのみ反応が起こる。したがって今 回の結果からメカノケミカル処理によって外表面酸点 が失活されたことが確認された。

原料及び処理試料を触媒としたトルエンのメタノー ルによるアルキル化反応の結果をTable1に示す。原 料に比べて全ての処理試料でメタキシレン,オルトキ



Eq. 1 トルエンのメタノールによるアルキル化反応式



Fig. 1 メカノケミカル処理の概要図



原料および処理試料のSEM像 Fig. 2

シレンの選択性が減少し、パラキシレンの選択性が向 上していることを確認することができた。また、処理 時間が長い試料ほどより向上していることがわかっ た。出発原料であるトルエンの転化率がほとんど減少 せずにパラキシレンの選択性が向上したことから,先 ほどのTIPBのクラッキング反応の結果と合わせると、 メカノケミカル処理によってゼオライト外表面酸点だ けを効果的に失活させることができ、 パラキシレンの 異性化反応を抑制することができたため選択性が向上 したと考えられる。したがって本手法はZSM-5ゼオ ライトのパラキシレン選択性の向上に有効であること がわかった。

30

2∂ [degree]

20

3kW-30min

3kW-10min

3kW-3min

ZSM-5 raw

50

40

Table 2 にTG-DTAの測定結果を示す。値は触媒反 応後の各試料のコークの脱離に由来する重量減少割合

Table 1	トルエンのメタ	ノールによる	アルキル化反応結果	(反応時間65min)
---------	---------	--------	-----------	-------------

Catalust	Toluene	Product selectivity ^{b)} /%				M.B ^{c)}	
Catalyst	conv. ^{a)} /%	p-X	m-X	o-X	4-e .T	1.2.4-t.m.B	/%
ZSM-5 raw	28.4	22.4	43.2	16.4	8.6	9.2	85.7
3kW-3min	26.6	35.1	36.2	12.6	9.5	6.3	99.5
3kW-10min	26.5	36.0	35.8	12.5	8.9	6.7	91.7
3kW-30min	25.5	41.9	31.7	11.3	8.4	6.5	91.2

a) Toluene Conversion = (Total C - atoms of product) / (C - atoms of Toluene input) × 100

b) Product selectivity = (C-atoms of the product) / (C-atoms of Toluene $_{input}$ – C-atoms of Toluene $_{output}$) × 100

c) Material balance = (Total C -atoms of the product and Toluene output) / (C-atoms of Toluene in put) × 100

Table 2	TG-DTAによる各試料の重
	量減少割合

試料名	重量減少割合 /%
ZSM-5 raw	-2.49
3kW-3min	-4.13
3kW-10min	-5.19
3kW-30min	-6.04

を示しており、この値の絶対値が大きい程コークがよ り析出していることを示している。原料に対してメカ ノケミカル処理を行った試料はコークが多く析出して おり、また処理時間の長い試料ほど多いことがわかっ た。一般的に、触媒活性を低下させる要因であるコー クは外表面酸点から選択的に析出していく。したがっ てメカノケミカル処理による外表面酸点の減少によっ てコークがより析出しやすくなったのではないかと考 えている。外表面酸点にコークが多く析出するほど高 い選択性を示すことから,望ましい結果であると言える。

メカノケミカル処理により,ZSM-5ゼオライトの 外表面酸点の選択的失活に成功し,トルエンのメタノ ールによるアルキル化反応においてパラキシレンの選 択性の向上を確認することができた。本手法はゼオラ イト触媒の反応選択性の向上を目的とした,新しいプ ロセスとして有用であると考えている。

4-2 平成24年度 研究助成成果報告

ナノ粒子の表面化学構造変換による細胞内動態の制御

Regulating Interactions Between Biomolecules and Engineered Nanoparticles by Surface Modification of Nanoparticles in Living Cells

12102

研究代表者 京都大学大学院工学研究科 助教 伊 藤 健 雄 Takeo Ito

Nanoparticles and their applications in the biomedical research fields have attracted increasing interest over the past decade. Previous in vitro studies have demonstrated that synthetic nanoparticles could be incorporated into living cells mainly via endocytotic pathways depending on their size, shape, surface charge, and surface chemistry. It is thus important to investigate the effects of surface properties of nanoparticles on the possible interactions between nanoparticles and biomolecules for understanding the mechanisms of cellular uptake and the subsequent clearance from the cells. In the current research, we have examined chemical conversion of the surface structures of nanoparticles in living cells with the aim to directly observe intracellular uptake and localization of the nanoparticles before and after the conversion. We have developed (1)gold nanorods (GNRs) coated with coumarin-protected alkylamino-linkers and (2) silica nanoparticles (SNPs) covered with dibenzylcyclooctyne (DBCO) structures. By using the former nanoparticles, we have accomplished esterase-catalyzed conversion of their surface chemical structures in living cells. On the other hand, DBCO structures on SNPs can be modified with various azido compounds via the bioorthogonal Huisgen [3+2] cycloaddition. We prepared phospholipids bearing an azido group and investigated intracellular localization of SNPs after the addition of the azido lipids. As expected, accumulation of nanoparticles on the plasma membrane was observed right after the addition of azido lipids, demonstrating that chemical conversion of their surface could alter the interactions between nanoparticles and cell membrane.

研究目的

ナノ粒子は、バルク材料とは異なる性質を示すため、 素材分野のみでなく生化学分野での応用も期待されて いる。有用性が示される一方で、生体(細胞など)に 取り込まれた後の粒子の体内蓄積・排出については不 明な点が多い。とりわけナノ粒子の細胞内蓄積は、長 期的に毒性のリスクを高めうることから、超微粒子の 細胞内移動過程を粒子レベルで明らかにすることが重 要である。過去の研究により、粒子表面修飾構造の違 いが細胞内取り込み過程に影響を及ぼすことがわかっ ている一方,ナノ粒子が細胞内に取り込まれた後の挙動,つまり細胞内移動,および細胞外への排出に及ぼ す表面構造の影響については未解明である。

そこで本研究では、細胞に取り込ませた後のナノ粒 子に対して、表面修飾構造を細胞内で変換する技術を 確立し、その構造変換とともにナノ粒子の細胞内挙動 がどのように変化するのかを初めて明らかにすること を目指した。そのために、①酵素によるエステル加水 分解を利用した、細胞内における金属ナノ粒子表面化 学構造の変換と、②生体直交性の高いクリックケミス トリーに基づくナノ粒子の修飾構造改変を試みたので 報告する。

研究成果の概要

1. 細胞内酵素による金ナノ粒子表面構造の 細胞内改変

ナノ粒子は多くの場合、エンドサイトーシスと呼ば れる取り込み機構を経て細胞内へ取り込まれることが わかっている。従来の研究では、ナノ粒子の表面構造 と細胞内取り込み効率の相関を調べている例が多い が、その取り込み前に細胞外物質を吸着して元々の表 面物性を喪失するために、構造―取り込み量相関を正 しく評価できていない可能性が指摘されている¹⁻³⁾。 また、細胞内のナノ粒子表面構造が、細胞外や特定器 官への輸送に及ぼす影響についてもわかっていない。 こうした背景に基づいて本研究では、細胞内でナノ粒 子表面に特定の化学修飾構造を生成する技術の確立を 目指した。取り込まれたナノ粒子はエンドソームやリ ソソームを経て細胞内器官へ移行し、その後に細胞外 へ排出されると考えられている。そこで初めに、金属 ナノ粒子表面をエステル結合を有する化合物で化学修 飾し、リソソーム内などに存在するエステル分解酵素 の作用を利用して、表面化学構造をアルキルアミンに 変換することにした。無蛍光性金属ナノ粒子の場合. その細胞内挙動や表面構造変換反応をリアルタイムに 顕微鏡観察することは困難である。本研究ではエステ ル分解反応に伴う表面化学構造変換を細胞内で観察す るために、蛍光分子前駆体(クマリン前駆体1あるい は2. Chart 1)をアミド結合を介してナノ表面に固定 し、酵素反応によるアルキルアミン生成と同時に蛍光 分子(クマリン誘導体)を生成するシステムを設計し た (Scheme 1)。この場合, 生成する蛍光性クマリ ン分子と金属ナノ粒子表面のアルキルアミン部位の数 と相関があることから、ナノ粒子表面の構造変換反応 を定量的に評価することが可能になる。

所定濃度のHAuCl₄・3H₂O水溶液に、臭化ヘキサデ







Scheme 1

シルトリメチルアンモニウム、シクロヘキサノン、硝酸銀、アスコルビン酸を添加し、波長250-400nmの紫外光を照射して金ナノロッド (GNR) を作製した⁴⁾。 GNR表面に、末端アミン-ポリエチレングリコール (PEG)-チオールリンカー (L1-3, Chart 2)を結合し、 そのアミノ基に別途合成したクマリン前駆体1.2を導入した。合成したGNRを透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察したところ、平均粒径は11(±2)×36(±4) nm (アスペクト比3.3 ± 0.4) であった。



Chart 2

緩衝液に分散した合成GNR粒子をブタ肝臓エステ ラーゼ (PLE) で処理したのちに蛍光スペクトル測定 したところ, クマリンに由来する蛍光が時間と共に増 大する様子が観察できた。極大波長における蛍光強度 増大の時間変化を解析した結果をTable 1に示す。合 成したGNRのうち, リンカーL3で表面修飾した粒子 は分散性も高く, PLEによる加水分解反応性も高いこ とがわかった。従って合成したGNRは, PLEの作用 により表面のクマリン前駆体構造を加水分解するとと もに、同時にGNR表面にはアミノ基を生じうること が間接的に証明された。細胞内でも同様の加水分解を 経る表面変換反応が起こり得るかどうかを調べるため に、ヒト肺ガン細胞A549に金ナノロッド1-L3@GNR を添加したのち蛍光顕微鏡観察を行った。しかしなが ら、1-L3@GNRから生成するクマリンの励起波長は 短波長領域にあるために、蛍光顕微鏡観察時に細胞損

Table 1 Pseudo-First-Order Kinetic Rate Constants (kobs) of the PLE-Catalyzed Release of
Coumarin Derivatives from the Surface-Modified GNRs

	1		2	
nanoparticle	k _{obs} / s ⁻¹	$t_{1/2} / \min$	k_{obs} / s^{-1}	t _{1/2} /min
L1@GNR	4.6×10^{-5}	250	-	-
L2@GNR	3.6×10^{-5}	320	2.4×10^{-4}	49
L3@GNR	1.8×10^{-4}	65	3.4×10^{-4}	34



Fig. 1 Fluorescence microscope images of A549 cells incubated with (A) no additive, (B) coumarin, (C) L3@ GNRs, or (D) 2-L3@GNRs for the indicated periods. Cultured cells were photoexcited at 360 ± 20 nm, and the fluorescence images were obtained in the wavelength range of 460 ± 25 nm.

傷を誘起することがわかった。そこで比較的長波長で 励起可能なクマリン構造を生成する2-L3@GNRを代 わりに用いたところ,生成クマリンに由来する青色発 光が時間と共に強くなる様子が見られた(Fig. 1)。発 光は添加後30分以内に検出できるようになり,強度は おおよそ6時間で飽和に達した。

最後に、修飾GNRが表面化学構造の変換を経て生 体分子との親和性を変化するかどうかを確かめるため に、1-L2@GNRおよびそのPLE処理後の水溶液にア ルブミンタンパク(BSA)を添加し、吸収スペクト ルの変化を調べた。その結果、加水分解処理後の

Fig. 2 UV-vis absorption spectra of GNRs in the presence of various concentration of BSA (0.02-0.30%). (A) 1-L2@GNRs in PBS buffer (pH 7.0) containing 5% DMSO were incubated with BSA. (B) Hydrolyzed 1-L2@ GNRs were resuspended in PBS buffer (pH 7.0) containing BSA and 5% DMSO. Absorption spectra were normalized at 900 nm.

GNRの場合には、BSAの添加と共に著しい吸収スペ クトル変化が認められたことから(Fig. 2), 1-L2@ GNRは表面クマリン前駆体のエステル分解反応を経 てナノロッド表面にアミノ基を生じ、その結果として BSAとの親和性が向上したと推察された。

以上の結果より、クマリン前駆体で表面修飾したナ ノ粒子は、エステル加水分解酵素の作用により、表面 化学構造を変化してアミノ基を生じるとともに、その 時間変化を、生成するクマリン誘導体の蛍光量の変化 から追跡できることがわかった。

2. 生体直交性化学反応を用いたナノ粒子表 面構造の細胞内変換

上記のとおり、クマリン前駆体を利用したナノ粒子 の表面化学構造変換反応は、ナノ粒子と生体内分子と の相互作用を調べる手段として有効であることを示し たが、反応速度が期待したよりも遅いために(**Table 1**)、 生細胞内で表面構造変換を行うためには、より効率の より化学反応を利用する必要があることがわかった。 細胞内で利用できる生体直交性反応として、アルキン とアジド基のHuisgen環化付加反応が有望であること がこれまでに報告されている。そこで本研究では、表 面にアルキン構造を導入したナノ粒子と、アジド基を 持つ修飾剤とを細胞内で反応させることにより、ナノ 粒子の表面物性の変換と細胞内動態の制御を試みるこ とにした。ここでは顕微鏡観察し易い蛍光性シリカナ ノ粒子 (SNP)を用いることにした。

ジベンゾシクロオクチン構造(DBCO)とアジド化 合物間(R-N₃)の歪み解消環化付加反応⁵⁾を利用して, 細胞内でナノ粒子表面化学構造の変換を試みた (Scheme 2)。これらの化合物は、生体分子と反応す ることなく(生体直交性反応),かつ迅速に付加環化 することが報告されている。まず、希薄アンモニア水 溶液中でテトラエトキシオルソシリケートおよびアミ ノプロピルトリエトキシシランを. フルオレセイン (FITC)存在下で縮合し、粒径70±7 nmの蛍光性シ リカナノ粒子(SNP-NH₂)を作製した。分散性向上 のために、ナノ粒子表面をアミノ末端含有ポリエチレ ングリコール (PEG-NH₂) で修飾した。Fmoc定量 法により1粒子あたりの表面アミノ基数を測定したと ころ, 6.8×10⁴個であった。アミド結合を介して DBCOを導入し、蛍光性シリカナノ粒子 (SNP-PEG-DBCO)を得た。SNP-PEG-DBCOの水溶液に蛍光性

Scheme 2

Fig. 3 Fluorescence microscope images of A549 cells incubated with DBCO-PEG-SNP. Cells were treated with Az-TPP at 37°C for 24h, washed with medium buffer, and then incubated with DBCO-PEG-SNP (A) in the absence or (B) in the presence of chloroquine at 37°C for 3h.

アジド化合物(Cy3-N₃)を加えると、蛍光発光波長 がフルオレセイン由来の緑色からCy3由来の赤色に変 化したことから、ナノ粒子上のDBCOとアジド化合物 の間で効率良く結合することがわかった。さらに SNP-PEG-DBCO存在下で培養したA549ヒト肺癌細 胞にCy3-N₃を添加すると、蛍光共鳴エネルギー移動 が観察されたことから、細胞内でもナノ粒子表面修飾 反応が進行することが示唆された。

次に、細胞内に取り込ませたSNP-PEG-DBCOの細 胞膜への移動・集積を目的として、粒子表面を細胞内 で脂質成分により修飾することを試みた。SNP-PEG-DBCOと培養したA549細胞に、アジド修飾したリン 脂質であるホスファチジルアジドエタノール(PAE) を添加し、粒子の細胞内分布変化を蛍光顕微鏡観察し たところ、ナノ粒子が時間とともに細胞膜周辺に局在 化する様子が観察された。このことから、細胞内環境 において, 粒子表面の修飾構造変換が起こっているこ とが明らかとなった。またこの反応は, 低温培養環境 下でも進行したことから, ナノ粒子の集積が細胞膜内 側で起こっている可能性も考えられる。

さらに、細胞内ミトコンドリアへ集積性することが わかっているトリフェニルホスフィン(TPP)にアジ ド基を導入した化合物(Az-TPP)を別途合成し、細 胞内におけるナノ粒子表面への結合反応とSNPの移動 挙動の観察を試みた。その結果をFig.3に示す。赤色 は、Mitotracker Redで染色したミトコンドリアを示 す。A549に添加したSNP-PEG-DBCO(緑色)はミ トコンドリア以外に存在し、そのままAz-TPP添加し た場合には、ナノ粒子の細胞内局在の変化は確認でき なかった(Fig.3A)。そこでSNP-PEG-DBCOと細胞 を培養後にクロロキンを加えることにより、ナノ粒子 をリソソーム・エンドソームから脱出させ、その後に Az-TPPを添加した。すると、表面変換反応後のナノ 粒子の輝点の一部は赤色のミトコンドリアと重なるこ とがわかった(Fig. 3B)。このことは、SNPの一部が Az-TPPと反応して表面化学構造変換が起こった結 果、ミトコンドリアへの指向性が高まったことを示唆 している。

最後に、ナノ粒子表面化学構造の細胞内変換が粒子 の細胞内滞留性に及ぼす影響を調べることを目的とし て、SNP-PEG-DBCO存在下で培養したA549細胞に 種々のアジド化合物(4-アジドアニリン、4-アジド安 息香酸など)を添加して、細胞内蛍光強度の時間変化 を観察した。しかしながら、アジド化合物構造とSNP の細胞外排出速度との間に明確な差異は認められなか った。現時点では、アジド化合物の細胞内浸透濃度が 不明であることから、これらによるSNP表面の細胞内 構造変換が実際に起こっているのかは確認できていな い。

3. まとめと今後の展望

近年,ナノ粒子を用いた細胞内への薬剤輸送が注目 を集めているが,実際に細胞内に侵入した粒子の動態 については未解明な点が多い。本研究では,①細胞内 酵素によるエステル構造分解反応,および②DBCO構 造とアジド化合物間の歪み解消環化付加反応を利用し て,ナノ粒子の表面化学構造を細胞内で変換すること に成功した。とりわけ,後者の反応を用いて細胞内で SNP表面にリン脂質を付加した場合には,ナノ粒子を エンドソーム・リソソームから細胞膜周辺に再局在さ せることに初めて成功した。このような表面化学構造 変換をさらに精密に制御することができれば,細胞内 の標的器官に効率よく集積する次世代のナノ粒子薬剤 輸送システムへの応用が期待できる。

参考文献

 Lynch, I.; Dawson, K. A. "Protein-nanoparticle interactions" *Nano Today* 2008, *3*, 40-47.

- 2) Chen, J.; Hessler, J. A.; Putchakayala, K.; Panama, B. K.; Khan, D. P.; Hong, S.; Mullen, D. G.; DiMaggio, S. C.; Som, A.; Tew, G. N.; Lopatin, A. N.; Baker, Jr., J. R.; Holl, M. M. B.; Orr, B. G. "Cationic nanoparticles induce nanoscale disruption in living cell plasma membranes" *J. Phys. Chem. B* 2009, *113*, 11179-11185.
- Mukhopadhyay, A.; Grabinski, C.; Nabiul Afrooz, A. R. M.; Saleh, N. B.; Hussain, S. "Effect of gold nanosphere surface chemistry on protein adsorption and cell uptake in vitro" *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2012, *167*, 327-337.
- 4) Niidome, Y.; Nishioka, K.; Kawasaki, H.; Yamada, S. "Rapid synthesis of gold nanorods by the combination of chemical reduction and photoirradiation processes; morphological changes depending on the growing processes" *Chem. Commun.* 2003, 2376-2377.
- 5) Agard, N. J.; Prescher, J. A.; Bertozzi, C. R. "A strainpromoted [3+2] azide-alkyne cycloaddition for covalent modification of biomolecules in living systems" J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 15046-15047.

発表論文

 Kusaka, E.; Ito, T.; Tanabe, K.; Nishimoto, S. "Enzyme-Catalyzed Conversion of Chemical Structures on the Surface of Gold Nanorods" *Bioconjugate Chem.* 2013, 24, 1435-1444.

学会発表

- 1)伊藤健雄,中村拓馬,栗原亮介,日下絵里子,田邉一 仁「シリカナノ粒子表面の細胞内化学修飾反応」,ナ ノ学会第11回大会,平成25年6月6日,東京工業大学
- 2)中村拓馬,伊藤健雄,栗原亮介,日下絵里子「細胞内 ナノ粒子の表面構造変換に基づく挙動変化」,第35回 バイオマテリアル学会大会,平成25年11月26日,タワ ーホール船堀
- 3)中村拓馬,伊藤健雄,栗原亮介,日下絵里子「ナノ粒 子表面の化学構造変換が細胞内動態および細胞外排出 挙動に及ぼす影響」,日本化学会第94春季年会,平成 26年3月27日,名古屋大学

流通式電気泳動による板状金属粒子薄膜の形成

Fabrication of a thin film of sheet-like Metal Powder by using flow Assisted EPD

12110

研究代表者 法政大学生命科学部 准教授 森 隆 昌 Takamasa Mori (採択時 名古屋大学大学院工学研究科 助教)

Thin films of sheet-like powder were fabricated by using flow assisted electrophoretic deposition method (flow assisted EPD). Effects of slurry properties and EPD conditions on the microstructure of fabricated thin film were investigated. It was shown that the film had a relatively homogeneous microstructure when the slurry flow rate was high, even though the amount of deposited powder was small. It was also found that the films fabricated from slurries with different pH value had almost the same microstructure by using flow assisted EPD. The particle dispersion and flocculation state should be changed when changing slurry pH, however, assisted slurry flow with an appropriate flow rate may break the aggregates and maintain relatively well dispersion of particles, resulting in homogeneous structure of fabricated films.

研究目的

板状粒子を基板上に配向させながら電気泳動堆積さ せ,薄膜を形成する。電気泳動時にスラリーを電場の 方向と垂直に流動させることで,板状粒子の配向を促 進し,より均質な薄膜形成を目指す。

研究成果の概要

1. 緒言

電気泳動成形(Electrophoretic deposition, EPD)は, 溶媒中に微粒子を分散させたスラリーに,電極となる 基板を浸漬させ電界をかけることで,帯電している微 粒子を一方の電極上に堆積させ成形体を作製する手法 で,近年研究報告例が増加していることからも分かる ように,新しい成形・製膜方法として注目されている。 EPDに用いるスラリー条件を変えたり,EPDのプロ セスパラメータを制御したりすることで,成形体や薄 膜の微構造(密度,空隙)を変化させたり,成形体の サイズ(厚み)を変えたりすることが比較的容易で, 様々なアプリケーションに向けて研究がなされてい る¹⁻⁹⁾。

このような状況で我々の研究グループでは、均質で 密着性の強いセラミックスコーティングを金属基板上 に作製するために、流通支援型電気泳動成形技術¹⁰⁾ に取り組んできた。この方法は、電気泳動成形時に、 電場の方向とは垂直にスラリーを流すという方法で、 適切なスラリー流量の制御によって、せん断による分 散効果と、弱く付着した粒子を剥離する効果によって、 均質で付着力の強い薄膜が形成できるという特徴があ る。これまでにステンレス基板上にシリカナノ粒子の 薄膜を形成する研究を行い、従来のEPDよりも付着・ 密着性の良い膜を形成できた。

そこで本研究ではこの流通支援型電気泳動成形技術 の特徴を生かして、板状粒子の配向を制御して基板上 に薄膜形成することを試みた。ナノシートに代表され る板状粒子は、配向制御して薄膜化することで、優れ た特性が発現できる。そこで比較的処理量が大きい、 簡便な製膜手法として、この流通支援型電気泳動成形 技術が利用できるかどうか,スラリー条件,プロセス パラメータを変化させて種々検討した結果を以下に報 告する。

2. 実験方法

2.1 コーティング用試料調製

コーティングに用いるスラリーの原料粉体には、板 状アルミナ(キンセイマテック製 セラフ00610, 平均 粒径0.6µm, 平均厚み0.06µm)を使用し、分散媒に は蒸留水を用いた。メタリック塗料など、板状粒子が よく利用されている金属粒子のコーティングをターゲ ットに考えているが、金属粒子は反応性が高く、スラ リーの安定性が一般的に良くない。今回の研究では流 通支援型電気泳動成形技術が、板状粒子の配向制御・ 製膜に適しているかどうか検討することが主眼である ため、水系スラリーの調製が容易な板状粒子であるア ルミナ粒子をモデル物質として選択し、実験に使用し た。

スラリーの物性は、スラリーのpHを変化させ、ス ラリー中の粒子分散・凝集状態を制御することで調整 した。pH調整にはHNO₃水溶液(米山薬品工業製 1 N) とNaOH水溶液(米山薬品工業製 1 N)を用いた。

アルミナ粉体と蒸留水を所定量測りとりビーカー中 で混合し,超音波ホモジナイザー(日本精機製作所 製 US-150T)を用いて10分間超音波分散処理を行っ た。その後pHを測定し,所定のpHになるよう調整し た。スラリー中の粒子濃度は0.45vol%で一定とした。

2.2 コーティング実験

Fig. 1に流通支援型電気泳動成形装置の概略図を示 す。コーティングの対象となる鋼板(機械構造用炭素 鋼, JIS規格 S45C G4051)はあらかじめサンドペー

Fig. 1 Schematic illustration of flow-assisted EPD apparatus.

パー(#100, #360)で表面を研磨して洗剤で洗い、 さらにエタノール中にて10分間超音波照射し、洗浄を 行った後、コーティング実験に使用した。使用した鋼 板のコーティング面積は $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} = 25 \text{ cm}^2$ である。 調製したスラリーを,鋼板と電極板が設置されたアク リル製スラリー処理槽内にあらかじめ満たした。鋼板 を直流電源装置に接続し、一定時間、直流電圧を印可 した。電圧,電極間距離はそれぞれ6V,1cmとした。 電圧印加時にチューブポンプによってスラリーを一定 流量でスラリー処理槽に供給、排出し、動的な状態で コーティングを行った。スラリーの流量は300~ 1,000mL/minと変化させた。炭素板を電極としてプラ ス側にセットし、陰極にターゲットとなる鋼板を設置 し、マイナスに帯電したアルミナを電気泳動堆積させ ることで、鋼板上の錆の発生によるコーティング膜へ の影響を抑えることにした。また直流電源の電圧、電 極間距離(電界強度)についても、電圧が高く、電極 間距離が狭い方が堆積量は増加するが、同時に水の電 気分解による気泡の発生に伴い膜の微構造が不均質に なるため、観察時に目立った気泡が見られなかった 6Vで実験を行った。

2.3 乾燥及びコーティング膜の評価

得られたコーティング膜は、室温でおよそ15h乾燥 させた後に重量を測定した。あらかじめ測定しておい た鋼板の重量を差し引いて、コーティングによって付 着した粒子重量を算出した。また膜の様子を、コーテ ィング直後と乾燥後にそれぞれデジタルカメラ及び卓 上SEMで観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 コーティング量に及ぼすスラリー条件, コーティング条件の影響

Figs. 2, 3にスラリー条件及びコーティング条件を 変化させた場合の、コーティング膜の重量の違いをプ ロットした結果を示す。また図中にはコーティング膜 の外観の一例をあわせて示した。図中の外観の様子か ら、いずれの条件であっても、コーティングエリア全 体に均質な膜を形成することは難しかった。これは粒 子の集合状態を制御することが難しくなるのを避ける ために、バインダーもしくはそれに相当する添加剤を 添加していなかったためであると考えられる。Figs. 2, 3

Fig. 2 Effect of slurry flow rate on particle deposition behavior for slurries with a pH of 5.2.

からは、スラリーの流速(供給流量)が遅い方がコー ティング量は増えていることが分かる。スラリーを流 通させる効果は、壁面に弱く付着しているだけの粒子 を剥離することにあったが、流量が増加するほどコー ティング膜重量が減少しているのはそのためだと考え られる。これに対してスラリー物性(pH, ゼータ電位) がコーティング膜の特性に及ぼす影響は限定的である と言える。薄膜形成のために電気泳動成形で使用され るスラリーの粒子濃度は比較的低いために、分散・凝 集の差が出にくく、その結果スラリー物性の影響が小 さくなっていると考えられる。

3.2 コーティング膜微構造観察結果

上記の実験で得られた板状アルミナ粒子のコーティ ング膜について、SEM観察した結果をFig. 4に示す。 今回のコーティング条件では、膜の基板との密着性改 善については特に考慮しなかったが、この点について は過去の研究より、適切なバインダーの選択で改善で きるものと考えているため、今回は比較的きれいな塗 膜が形成されている部分について詳細に観察した結果 を報告する。

スラリー条件としては、スラリーのpHが等電点よ りも遠く離れている分散スラリーを用いた方が均質な 塗膜が形成されていると考えられる。しかしながら塗 膜の重量は小さくなる傾向があるため、均質なコーテ ィングを作製するために必要なスラリー条件(粒子の 分散・凝集状態)と、製膜効率の良い、比較的多くの

Fig. 3 Effect of slurry flow rate on particle deposition behavior for slurries with a pH of 8.1.

Fig. 4 SEM images of deposited particles on the substrate.

粒子が電気泳動堆積するのに必要なスラリー条件を合 わせて管理をし,最適な操作条件を決定していく必要 があると考えられる。

一方,スラリー流量についても,スラリーの流量が 増加すればするほど,形成された膜の微構造は均質に なっていることがわかる。しかし,同様にコーティン グ膜の重量は減少する傾向にあるため,最適な電気泳 動成形条件及びスラリー供給条件が存在し,膜の均質 性と効率(製膜速度)の両方の観点から運転条件を決 定していく必要があると考えられる。

4. まとめ

電気泳動成形を改良し、より密着性の強い均質性の 良い膜を効率よく成膜する手段として研究開発してき た流通支援型電気泳動成形技術を,板状粒子の配向・ 薄膜形成に応用することを検討した。板状アルミナ粒 子の水系スラリーをモデルスラリーとして,鋼板への 配向を制御した薄膜形成を試みた。スラリー条件,プ ロセスパラメータが電気泳動成形によって形成された 膜の重量及び微構造に及ぼす影響を検討した結果,以 下の事が明らかとなった。

・スラリーのpHが等電点よりも遠く離れている分散
スラリーを用いた方が均質な塗膜が形成されていると
考えられる。しかしながら形成された塗膜の重量は小
さくなる傾向があるため、製膜効率と均質性が共に良
好となる最適スラリー条件を選択する必要がある。

・スラリーの流量が増加すればするほど、形成された
膜の微構造は均質になっていることがわかる。しかし、
同様にコーティング膜の重量は減少する傾向にあるため、
製膜効率と均質性が共に良好となる最適なEPD
条件を選択する必要がある。

参考文献

- R. Moreno and B. Ferrari, "Effect of the Slurry Properties on the Homogeneity of Alumina Deposits Obtained by Aqueous Electrophoretic Deposition", Mater. Res. Bull., 35, 887-897 (2000).
- 2) P. Sarkar and P. S. Nicholson, "Electrophoretic Deposition (EPD) : Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 79, 1987-2002 (1996).
- 3) O. O. Van der Biest and L. J. Vandeperre, "Electrophoretic Deposition of Materials", Annu. Rev. Mater. Sci., 29, 327-357 (1999).
- 4) I. Zhitomirsky, "Cathodic Electrophoretic Deposition of Ceramic and Organoceramic materials.

Fundamental Aspects", Adv. Colloid Interface Sci., 97, 279-317 (2002).

- 5) L. Besra and M. Liu, "A Review of Fundamentals and Applications of Electrophoretic Deposition (EPD)", Progress Mater. Sci., 52, 1-61, (2007).
- 6) T. Uchikoshi, T. Hisashige and Y. Sakka, "Stabilization of Yttria Aqueous Suspension with Polyethylenimine and Electropholetic Deposition", J. Ceram. Soc. Japan, 110, 840-843 (2002).
- 7) S. Hayashi, N. Furuhata and Z. Nakagawa, "Deposition Efficiency in the Electropholetic Deposition of a-Al2O3 Powder", J. Ceram. Soc. Japan, 110, 135-138 (2002).
- 8) F. Q. Tang, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Electrophoretic Deposition Behavior of Aqueous Nanosized Zinc Oxide Suspensions", J. Am. Cera. Soc., 85, 2161-2165 (2002).
- 9) K. Hasegawa, M. Tatsumisago and T. Minami, "Preparation of Thick Silica Films by the Electrophoretic Sol-Gel Deposition Using a Cationic Polymer Surfactant", J. Ceram. Soc. Japan, 105, 569-572 (1997).
- 10) T. Mori, N. Hirasawa, R. Ito and J. Tsubaki, "Ceramic Coating on Metal Substrate by Electropholetic Deposition Assisted by Sweeping Flow in Aqueous Suspension", Key Engineering Materials, 412, 21-26 (2009).

発表論文・学会発表等

INCHEM TOKYO 2013 (2013年10月30日~11月1日, 東京ビッグサイト)アカデミックコーナーに,法政大学森 研究室の研究室ブースを出展し,本研究成果についても報 告しました。

蒸気を援用した新規微粒子分離・分級技術の開発

Development of Novel Technique for Separation, Classification and Surface Modification of Particles using Dry-Cyclone with Mist.

12112

研究代表者 広島大学大学院工学研究院物質化学工学部門 助教 山 本 徹 也 Tetsuya Yamamoto 共同研究者 広島大学大学院工学研究院物質化学工学部門 教授 吉 田 英 人 Hideto Yoshida

The purpose of the present study was development of novel technique for separation, classification and surface modification of particles dispersed in the dry system using dry-cyclone with mist. It was clear that classification performance was improved using a cyclone with water mist supplied from a upper part of dust box and a cut size was able to be controlled changing the flow rate of the entrainment gas. The ratio of the mass of the powders collected by the upper part of the cyclone to the mass of the total feeding powder was enhanced because of the attractive force, which was attributed to the static electricity that appeared between the silica particle and the wall of the cyclone under the condition of the existence of water mist. However, this type of attractive force was expected to be weaker between silica particles with a small contact area within the cyclone thereby maintaining the dispersion stability of the particles. Hence, the classification performance of the cyclone was enhanced during the supply of the water mist. As similarly, this method using mist was applicable to the classification of particles by Louver type classifier. Mist generated from dry ice and hot water was supplied to the separator from the bottom of the classifier to make the cut size smaller. About surface modification of particles using dry-cyclone and mist of silane coupling agent solution, it was effective that the entire of the surface of the particles was modified in the smaller time dry-system from the measurement of the contact angle and the surface tension.

研究目的

最近の研究で,乾式サイクロンの捕集箱に揮発性の 高い有機溶媒アセトンを仕込むだけで微粒子の分離径 を制御できることが分かっている。これはサイクロン 内に捕集箱から蒸発した蒸気によりサイクロン上部で の粒子捕集率が向上したことに起因する。これらの減 少の理由に関しては現在微粒子表面間の相互作用測定 を通して検討中であるが,蒸気存在下ではサイクロン 内に浮遊している粒子と壁面間に大きな静電気的引力 が作用することが一因であると推察している。これま でのサイクロンの分離径制御は運転・操作条件や機械 的操作によるものが主流であり、本研究課題では粒子 -壁面間の相互作用に着目する、すなわち微粒子表面 の科学の観点から新規微粒子分離径制御技術を模索す ることに焦点を当てた。

研究成果の概要

【緒言】これまで微粒子の分離・分級操作には、サ

イクロン,遠心分離機やルーバ分級機などが利用され, 分離・分級性能の向上を図るため多種多様な機械的操 作条件が検討されてきた。最近では,サイクロン捕集 箱にアセトン液を供給するあるいは捕集箱上部からア セトンミストを供給することにより分離径の制御が可 能であることが分かってきた。これはアセトンミスト 存在下で微粒子と装置壁面に静電的引力が発生すると いう実験事実に起因していると推察している。しかし アセトンは引火性物質であるので,実際の現場でアセ トンを使用することは必ずしも良策であるとは言い難 い。そこで本研究ではサイクロンやルーバ分級機に水 ミストやドライアイスミストを供給し,これらの分級 機の分離・分級性能に与える影響について調べた。

【実験方法】水を超音波振動子を設置したサイクロン捕集箱に供給し、ミストを発生させシリカ粒子の分離径の制御する方法とネブライザーで発生させた水ミストを同伴ガスを介してサイクロンに供給して分離径の制御を行う方法の二種類を実験的に検討した。ここでは特にネブライザーを用いたサイクロンの実験装置図をFig.1に示す。実験に用いた試料粉体は中位径が2 μ mのシリカ粒子である。分級実験に関して、乾式サイクロンの操作条件については、総流量Qt = 40 L/minの条件下で操作し、捕集箱上部からネブライザー(OMRON, NE-U17)により発生させた水ミスト(公称サイズ1~8 μ m)を空気同伴ガスに混合させて流量qでサイクロン内部へ接線的に供給した。なお本実

験では水ミストが分級及び分離・分級性能に与える影響をより顕著にするために、総流量をサイクロン通常 運転時の1/3程度にして運転を行い、粒子のサイク ロン装置内での滞留時間の増加を図った。実験に用い たサイクロンの寸法について、従来法に従ってサイク ロン上部から水ミストを同伴空気と混合させて供給す ると、水ミスト供給孔が原料粉で閉塞される不具合が 生じた。よって、水ミストを捕集箱上部から供給して いる。サイクロンによって分級された微粉と粗粉の質 量を計測し、それぞれの粒度分布をレーザ回折/散乱 式粒度分布測定装置(HORIBA, LA-950)により測 定し、式(1)で定義する部分分離効率Δηを縦軸に 粒子径Dpを横軸に取り、部分分離効率曲線を描き、 水ミストが乾式サイクロンの分離・分級・捕集性能に 与える影響について評価した。

$$\Delta \eta = \frac{m_c f_c \Delta D_p}{m_c f_c \Delta D_b + m_f f_f \Delta D_b} \tag{1}$$

式 (1) において, m_c , m_f は, それぞれ粗粉及び微粉の質量を, f_c (D_p), f_f (D_p) は粗粉及び微粉の体積 基準頻度分布関数を表す。

また同様の実験をルーバ分級装置を用いて行った。 試料粉体には質量基準で中位径22.6 µmのフライアッ シュを使用し粉体供給時間を10min,入口速度を 0.75m/sとし,リングノズル型分散器に試料紛体をス クリューフィーダーによって1g/minで定量供給し十 分分散させた後,ルーバ分級機によって分級を行った。

Fig. 1 Experimental system of dry cyclone with water mist, the details of the cyclone and experimental conditions.

なおルーバ分級機内で捕集した粒子を粗粉,フィルタ ー上で捕集した粒子を微粉とした。ルーバ分級実験装 置図をFig.2に示す。ミストの供給については,ドラ イアイスを熱湯に浸けて発生させ,装置内へ供給した。

【結果と考察】Fig.3にはサイクロン装置内に同伴 ガス流量q=3L/minの条件下で供給した水ミストが 分級性能に及ぼす影響を示した図である。縦軸に部分 分離効率曲線状で $\Delta \eta = 0.5$ を示すときの粒子径 D_{p50} (50%分離径)を取っている。この図からは、当初の 予想に反して水ミストを供給することで分離径が大き くなっていることが分かる。この原因について, サイ クロン運転終了後のサイクロン内部の粒子付着状況を 各パーツに分解して水ミストの供給有り無しで比較検 討を行った。サイクロン内部の粒子付着状況の写真を Fig.4に示す。ミストを供給した条件では, 予め水を 赤色インクで着色し, サイクロン内の着色した微粒子 を確認することでミストとの接触の有無を綿密に調査 した。その結果, ミストはサイクロンのテーパー部か ら中心出口管とフィルター上に分布していることが分 かり, 大部分のミストはフィルター部で回収されてい

Fig. 2 Experimental system of louver type classifier with CO₂ mist and experimental conditions.

Supplied quantity of water mist for 1 min [g/min]

Fig. 3 Effect of water mist on 50% cut size by cyclone.

ることが明らかになった。特にテーパー部の付着状況 については、ミストを0.75g/min供給することで強固 に微粒子が付着している様子が分かった。このために サイクロンテーパー部において部分的な閉塞が生じ、 そのけっか分離径が大きくなったものと推察される。 以上より、サイクロンに供給するミスト量について、 分離径を小さくするには0.4g/min以下が最適であると 予想されるので、0.2g/minでミストをサイクロンに供 給した時の部分分離効率曲線について調査した。その 結果をFig.5に示した。サイクロンへ水ミストを供給 しない場合については、捕集箱上部から同伴ガスであ る空気のみを供給した条件と通常運転の場合を比較す ると、空気を供給することで僅かながら分級性能の低 下が見られる。これは空気を供給することで、捕集箱 に捕集された粒子の一部が再飛散するブローアップ効 果が起こり、このために粗粉の一部が微粉に混入した ことが原因である可能性が高いと思われる。一方、水 ミストを供給した実験結果について考察すると、通常 操作の場合と比べて分離径が小さくなっていることが 分かる。これは水ミストを供給することでサイクロン

Fig. 4 Comparison of adhesions of each part of the cyclone between standard operation and the operation with mist of 0.75g/min.

Fig. 5 Effect of gas flow rate on partial separation efficiency curve.
内に浮遊している微粒子の表面とサイクロン装置壁面 間に静電的引力が発生し,壁面での粒子の分級・捕集 性能が向上したことが一因であると推察している。し かし,同伴ガスの流量qを5L/minに増加させると分 離径が大きくなっている。この点については,水ミス トの効果よりも同伴ガスによるブローアップの効果が 上回ったことが原因であると考えている。

次に本手法による乾式サイクロンの分離・捕集性能 について考察した。Fig.6はFig.5の実験結果を捕集 性能という観点でまとめた図である。縦軸には供給粒 子に対してサイクロンで捕集された粒子の割合である 粒子捕集率を横軸には捕集箱上部から供給した同伴ガ スの流量を取った。水ミストを供給することで捕集性 能が向上していることが分かる。また同伴ガス流量に ついてはq=3L/minが最適であることが明らかにな った。これは、同伴ガスの流量を増加させると水ミス トが効果的にサイクロン内部に供給されるが、流量が 多すぎる場合については同伴ガスによるブローアップ 効果のため捕集された粒子が再飛散することが捕集効 率の低下を誘引していると考えられる。以上の実験結 果と考察により、乾式サイクロンに水ミストを供給す る分級・分離・捕集操作方法には、水ミストによる分 離・分級性能を向上させる効果と同伴ガスのブローア ップによる粒子を再飛散する効果があり、分離径を小 さくするあるいは粒子を捕集するための最適な水ミス トと同伴ガス供給条件を最適化することが重要である ことが分かり、本手法は分離径制御に効果的であると 考えられる。

以上の考察により水ミストがアセトンの代替として

使用できることが明らかとなったので、ドライアイス と熱湯により発生させたミストを8g/minでルーバ分 級機下部から供給することによって分級性能の向上を 試みた。なお分級機上部からミストを供給した場合, 分級機上部に設置した整流部を閉塞してしまった。ル ーバ分級機によるフライアッシュの分級実験結果を Fig.7に示す。ミスト供給分級実験の比較として、ガ スを供給しない分級実験(Standard)と二酸化炭素ガ スのみを分級機下部から供給した分級実験結果を併記 した。二酸化炭素ガスのみを供給した場合は、微粒子 の装置内の滞留時間が短くなるため、分離径の増大が 見られることが分かる。一方、ガスにミストが含まれ ている場合には、粒子の装置内の滞留時間が短くなる ものの、ミストによる微粒子と装置壁面間との間に働 く引力や微粒子同士の凝集によって捕集される粒子が 多くなる効果の方が大きいので分離径が小さくなった と考えられる。またミスト供給量については、13g/ minで供給した場合の分級実験結果については、 Standard との差が顕著に表れなかった。このことか らミストの供給量には最適値があると考えられ、この 理由について今後検討する必要がある。

以上,本手法は既往の研究でアセトンを使った乾式 サイクロンの分離径制御法に比べて安全であり環境負 荷の小さい方法であるので,今後の分離径制御手段の 一つとして効果的であると言える。

最後に、ミストを活用した微粒子表面修飾について も乾式サイクロンを用いて実験的に検討した。サイク ロン捕集箱に超音波振動子を設置し、シランカップリ ング剤水溶液をこの捕集箱に供給した。試料粉体であ



Fig. 6 Effect of flow rate of entrainment air on collection efficiency by cyclone.



Fig. 7 Effect of CO₂ gas on partial separation efficiency curve of louver type classifier.



Fig. 8 Effect of concentration of silane coupling agent on contact angle.

るシリカ粒子をサイクロンへ0.7g/minで定量供給し、 捕集される微粒子は捕集箱から発生するシランカップ リング剤水溶液のミストと接触し、表面修飾すなわち 疎水化される。疎水化された粗粉粒子を回収し、その
 接触角を計測することで表面修飾具合を評価化した。 Fig.8にシランカップリング剤水溶液の濃度が粗粉粒 子の接触角に与える影響を示す。この結果より、サイ クロン内にリングノズルで気相分散されたシリカ粒子 がシランカップリング剤水溶液のミストによって表面 修飾されていることが分かる。まだ推測の段階ではあ るが、微粒子が気相分散された状態で表面修飾を行っ ているので、微粒子表面が均一に修飾されていると考 えており、サイクロン内で表面修飾する特長の一つで あると考えている。また濃度を増加させることで、短 時間で効率よく表面を修飾できる手段とも言える。本 実験で用いたシリカ粒子は元々親水性表面を有してお り、その表面を一部疎水化すると界面活性粒子として 機能する可能性を有している。この可能性を検討する ため、回収された粗粉を水に溶かした水溶液の表面張 力をデュヌイ式表面張力測定装置により測定を行っ た。その結果をFig.9に示す。この図からサイクロン 内で捕集された粗粉は、シランカップリング剤水溶液 の濃度の上昇と共に表面張力の減少がみられることか ら、サイクロン内で表面が部分的に疎水化されている ことが分かる。極大値を取る理由については、濃度の 上昇に伴い表面全体が疎水化されたので、界面活性粒



Fig. 9 Effect of concentration of silane coupling agent on surface tension

子から疎水性粒子へと変化したことが原因である。一 方,フィルター上で回収された微粉については,粒子 のフィルター上での接地面での表面修飾が困難である ことが予想され,粒子表面全体を疎水化することは難 しく,すなわち表面全体を均一に修飾されないことが グラフから読み取れる。

以上, ミストを援用した乾式サイクロンによる微粒 子の分級・捕集操作と表面修飾操作について実験的に 検討したところ, 乾式サイクロンによる微粒子の分離 径操作と表面物性制御についてはミストを効果的に活 用することで可能になることが明らかになった。

本研究に関する発表論文、学会発表等

- 山本徹也,東野元春,栗本菜摘,福井国博,吉田英人, 粉体工学会春期研究発表会(連合会館)「蒸気を利用 した乾式分級機の分級性能向上」(2013).
- 2) 山本徹也,東野元春,野村啓介,福井国博,吉田英人, 粉体工学会秋期研究発表会(大阪南港ATC)「ミスト を利用した乾式サイクロンの粒子捕集効率の向上」 (2013).
- 3) 栗本菜摘,山本徹也,福井国博,吉田英人,粉体工学 会秋期研究発表会(大阪南港ATC)「案内羽根及びミ ストを利用したルーバ分級機の性能向上の検討」 (2013).
- 4)山本徹也,栗本菜摘,福井国博,吉田英人,化学工学 会第45回秋季大会(岡山大学)「ミストを利用した乾 式分級機の分級性能向上」(2013).