## **为**77 粉体工学振興財団

## 年 報

# Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

平成26年度 (2014) No.22



## 

## 年 報

### **Hosokawa Powder Technology Foundation**

### **ANNUAL REPORT**

平成26年度 (2014) No.22



#### ● 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、私の父が大正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、この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助成を主目的とし、合わせて粉体 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.

> (平成3年12月20日設立) 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

<u></u>	挨拶·	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		理事長	細川悦男	1
1.	事業	内容と実施状況	兄の概要			• 2
2.	役員	等名簿				. 8
3.	平成	26 年度 助成・	顕彰事業 · · · · · · · · ·			. 9
	3-1	KONA 賞····			•••••	. 9
	3-2	研究助成 · · · ·				10
	3-3	研究者育成:				12
	3-4	シンポジウム	等開催援助 · · · · · · · · ·			12
4.	研究	成果等報告…	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		······	13
	成果	等報告目次…				13
	4-1	平成 24 年度	研究助成成果報告		• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	15
	4-2	平成 25 年度	研究者育成のための	援助成果報告		94

#### ご挨拶



現代社会は、精神的にも経済的にも一層豊かで、文化、教育の面でも質の高い社会の形成を 目指して力強く進展しております。この進展には、新しい高度な機能を持つ材料の開発が必須 であり、新材料開発の一端を担う粉体工学と技術には非常に高い期待が寄せられております。

当財団は、設立以来(1)研究者への褒章の贈呈、(2)研究助成、(3)研究者育成やシンポジウム等の開催援助、(4)粉体工学に関する講演討論会の開催、ならびに(5)粉体工学に関する国際ジャーナルである KONA 誌の発刊などの事業を続けております。

本年度のKONA賞は、エアロゾル工学の分野で、永年にわたって、大変素晴らしい業績を 挙げられました金沢大学の大谷吉生先生に贈られました。

また、研究助成には126件に上る多くのご申請をいただきました。ご申請いただいた研究課題は、粉体基礎現象の解明、粉体微粒子の興味深い性質の探索とその発現メカニズムなどに関する粉体科学、さらには新しい粉体材料の創成と設計など大変多岐に渡る意欲的な課題で、毎年のことながら粉体工学研究の進展には目を見張るものがあります。当財団は、粉体工学における新規で、素晴らしい芽が力強く育っていくことを願って、粉体工学の振興に一層貢献してまいりたいと存じております。

博士課程後期課程の学生の皆さんに贈る研究者育成のための助成は,9名の方々に贈呈いたしました.これからの粉体工学の発展を担われる学生の皆さんに勉学と研究のための助成ができることは非常に大きな喜びです。とくに最近では、毎年海外の学生の皆さんが含まれるようになりました。当財団は、設立当初からKONA誌の発行などを通して、世界の粉体工学の振興を目指しており、助成者の中に海外の方々が含まれようになったことを大変うれしく思っております。

本年度は、世界に目を向けた粉体工学の振興活動の一環として、9月に"Hosokawa European Powder Technology Symposium"をドイツの Augsburg で開催いたしました。今後も、機会をとらえて国際会議を開催し、粉体工学研究者が一堂に会して、直接情報交換ができる場を提供したいと思っております。加えて、KONA 賞はもともと国際賞として制定されておりますので、海外の多くの研究者に受賞していただけるような申請と選考システムを整備したいと存じます。

今後とも当財団は、新しい粉体工学の形成やそれを担っていただく人材の育成に少しでも貢献できるよう活動していく所存でございますので、これからも皆様のご指導とご鞭撻をよろしくお願い申し上げます。

公益財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団 理事長 細 川 悦 男

#### ホソカワ粉体工学振興財団年報



#### Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

#### 1. 事業内容と実施状況の概要

#### 1-1 事業内容の概要

当財団は粉体工学の振興を目的として6種の助成・褒賞事業と2種の自主事業を実施しております。本年度はさらに、特定事業として海外での初開催の国際粉体工学シンポジウムを開催しました。事業内容の概要は以下の通りです。

#### I. 助成・褒賞事業

No.	事業種目	助成・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	KONA 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または
2	NONA 貝	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	粉体工学に関する学会、シンポジウム等の開催に対する援助. 学
4	開催援助	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
3	测元百月以◇∞级则	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 26 年度は、No.1, 2, 4, 5 の事業を実施しました。平成 27 年度も No.1, 2, 4, 5 の事業を公募します。

#### Ⅱ. その他の事業 (財団自主事業等)

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	粉体工学に関する重要テーマについて研究者・技術者による講演と			
1	論会の開催	討論の会. 年1回, 東京・大阪で隔年に開催. 定員約150名, 公開.			
	粉体工学に関する英文学	粉体工学に関する国際的学術誌. 年1回発行. 内容はレビューおよ			
2	術誌 KONA Powder and	び研究論文約 20 編を含む.約 250 頁.発行部数 1,800 部.世界の学			
	Particle Journal の発行	者,研究者,図書館等へ無償で配布.ホームページに掲載.			
	国際処体工労さい おご古	グローバルな観点からの粉体工学の振興に貢献することを目指した			
3	国際粉体工学シンポジウ	国内外の講師による講演討論会. 2014年に第1回をドイツにて開催.			
	ムの開催	2年に1回程度の頻度で、国内または海外にて開催の予定.			

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事業の実績状況は以下の通りです.

(助成単位:千円)

77.E		研究助	成		KONA	賞	海	外渡航	者援助	シンポジウム等開催援助		
平成	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
H4	69	20	26,000	1	1	1,000	10	6	1,800	6	3	7,000
H5	86	31	20,400	8	1	1,000	8	6	1,800	3	3	6,500
Н6	70	25	13,800	3	1	1,000	10	5	1,500	5	3	5,000
H7	88	27	15,280	5	1	1,000	11	5	1,500	1	1	200
Н8	84	27	15,000	3	1	1,000	8	5	1,500		(公募せ	(ず)
Н9	57	29	18,000	5	2	2,000	8	5	1,500	0	0	0
H10	66	25	17,800	5	2	2,000	7	3	900	0	0	0
H11	64	21	18,000	4	2	2,000	9	4	1,200	4	2	1,500
H12	79	23	17,900	4	2	2,000	11	5	1,500	2	2	1,500
H13	61	31	18,900	10	1	1,000	12	5	1,500	1	1	1,000
H14	68	24	18,300	3	1	1,000	7	4	1,200	4	2	2,000
H15	76	24	18,200	7	1	1,000	6	4	1,200	1	1	1,000
H16	101	25	17,200	5	2	2,000	10	3	900	2	2	1,000
H17	120	24	23,000	5	1	1,000		(公募せ	(す)	5	2	2,000
H18	112	23	23,800	4	1	1,000		(公募せ	(す)	2	2	1,500
H19	137	23	21,900	1	1	1,000		(公募せ	:ず)	5	2	1,500
H20	128	18	13,500	3	1	1,000		(公募せ	:ず)	4	3	1,000
H21						公 募	せず					
H22						公 募	せず					
H23	117	17	13,000	2	1	1,000		公募せ	ず	6	3	1,400
H24	79	14	8,600	5	1	1,000		公募せ	ず		公募せ	ず
H25	119	30	23,000	3	1	1,000		公募せ		0	0	0
H26	126	23	19,400	5	1	1,000		公募せ	ず	1	1	1,000

(助成単位:千円)

	研究	2者育成	の援助	Н	版物刊	 行援助						·  ·  ·  ·  ·  ·  ·  ·  ·  ·  ·  ·  ·	計
平成	応募	採	択	応募	採		特	拐枠	拡大	研究助成	応募		
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
H4	8	5	1,000	1	1	10,000					95	36	46,800
Н5	15	5	1,000	2	2	10,065					122	48	40,765
Н6	19	6	1,200	1	1	8,000					108	41	30,500
Н7	19	7	1,400	0	0	0					124	41	19,380
Н8	20	7	1,400		(公募も	<b>せず</b> )					115	40	18,900
Н9	16	6	1,200		(公募も	<b>せず</b> )					86	42	22,700
H10	16	9	1,800		(公募も	<b>せず</b> )					94	39	22,500
H11	22	6	1,200		(公募も	<b>せず</b> )					103	35	23,900
H12	26	7	1,400		(公募も	<b>せず</b> )	7	3,900			129	46	28,200
H13	19	8	1,600		(公募も	<b>せず</b> )	7	3,000			110	53	27,000
H14	19	8	1,600		(公募も	<b>せず</b> )	4	4,000			105	43	28,100
H15	16	9	1,800	ホソ	カワ研	究奨励賞	4	4,100			110	43	27,300
H16	27	7	1,400	応募	採	択	5	3,100			150	44	2,560
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								0	0	0		
H22		公募せる									0	0	0
H23		公募せる								125	21	15,400	
H24					公	募せず					84	15	9,600
H25	12	9	2,700			公		せず			134	40	26,700
H26	28	9	2,700			公	募	せず			160	34	24,100

#### ◎平成 26 年度 KONA 賞・研究助成等贈呈式

日時:平成27年3月9日(月)

場所:ホソカワミクロン株式会社枚方本社



#### Ⅱ. 自主事業の実施状況の概要

(経費単位:千円)

平成		粉体工学に関する講演討論会	:				KONA	誌の発行	
年度	回数	討論会テーマ	講演数	出席者	経費	号数	総頁数	発行部数	経費
Н7	29	粉体プロセスにおける安全・健康問題	5	232	3,360	13	240	2,300	7,730
Н8	30	先端機能性材料の製造プロセス	5	144	2,550	14	200	2,300	7,490
Н9	31	環境保全技術と粉体工学	6	142	3,750	15	254	2,200	7,500
H10	32	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	16	256	2,200	8,190
H11	33	新産業創出のための粉体工学	6	246	4,140	17	250	2,200	7,440
H12	34	IT 産業における粉体工学	8	283	5,130	18	248	2,200	7,160
H13	35	ナノ粒子材料への期待	7	184	3,750	19	283	2,200	7,990
H14	36	ナノ粒子の産業界への展開	6	208	4,160	20	276	2,200	7,920
H15	37	ナノパーティクル・テクノロジー	6	227	5,100	21	246	1,300	13,000
H16	38	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	22	211	700	8,660
H17	39	ここまで来たナノ粒子の実用化	7	205	5,380	23	224	1,000	10,070
H18	40	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	24	252	1,000	13,090
H19	41	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	25	303	1,000	11,460
H20	42	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	26	282	1,000	8,040
H21	43	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	27	248	600	6,250
H22	44	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	28	242	600	3,850
H23	45	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	29	284	600	8,400
H24	46	ナノパーティクルテクロジーの応用最前線	6	141	3,585	30	288	600	3,916
H25	47	先端から基盤までを支える粉体工学の進歩	6	201	6,656	31	274	1,800	9,176
H26	48	多様なものづくりを支える粉体工学の進歩	6	153	4,364	32	283	1,800	8,556

#### ◎第48回粉体工学に関する講演討論会

テーマ: 多様なものづくりを支える粉体工学の進歩

日 時:平成26年9月4日(木)

場 所:東京マリオットホテル

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

開会挨拶 粉体技術談話会 会長 (名古屋工業大学 前学長) 高橋 実 (セッション 1) (司会:広島大学 名誉教授 奥山喜久夫)

講演1(KONA賞受賞記念講演)

「微粉体プロセスの高度化による材料の高次構造制御セラミックスの創製 |

物質・材料研究機構 先端材料プロセスユニット ユニット長 目 義雄 講演 2「金属粉末光造形複合加工技術による金型の製作」

名古屋大学 特任教授 上田 隆司

(セッション2) (司会:大阪大学 教授 内藤 牧男)

講演3「電極構造とセラミック粉末」

閉会挨拶

京都大学 特定教授 右京 良雄

講演 4「高周波用誘電体コンポジット開発におけるセラミックス粉体フィラー」

産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門 主任研究員 今井 祐介 (セッション3) (司会:岐阜薬科大学 教授 竹内 洋文)

講演5「微粒子プロセスを基礎とした製剤開発の最新動向|

塩野義製薬株式会社 CMC 開発研究所 製剤研究センター長 谷野 忠嗣講演 6 「多様なものづくりに貢献する粉体プロセスの最新動向」

ホソカワミクロン(株) 粉体システム事業本部 技術統括部長 向河原 栄 ホソカワ粉体工学振興財団 理事長 細川 悦男

#### ◎粉体工学に関する英文誌 KONA Powder and Particle Journal No.32 (2015) 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 誌編集委員会を組織して編集に当たった。この委員会はアジア、ヨーロッパ、アメリカに各ブロックの編集委員会を設け、それぞれの地域より優れた粉体関係の論文(レビュー、研究報告)を集め、これを編集して年1回、KONA 誌として出版している。本年度は KONA No.32 として平成27 (2015) 年1月10日に発行された。掲載論文数は22編で、内訳はアジアブロックから12編、ヨーロッパブロックから6編、アメリカブロックから4編が寄稿されている。本年は1,800部を印刷し、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。また、2013 年より J-STAGE に掲載が開始され、平成 26 年 6 月に全てのバックナンバーの掲載も完了した。

#### ◎ 第1回ホソカワ国際粉体工学シンポジウムの開催

当財団の設立 20 周年記念特別事業の一環として、ホソカワ欧州粉体工学シンポジウム(Hosokawa European Powder Technology Symposium) 2014 を、平成 26 年 9 月 29 日(月)に、ドイツのアウグスブルクにあるホソカワアルピネのカンファレンスセンターで開催した。本シンポジウムは当財団が主催する初めての海外でのシンポジウムで、開催に当たってはホソカワミクロン(HMC)とホソカワアルピネ(HAAG)の後援を得た。

今回のシンポジウムは、「新しい機能性材料の創製にむけた粉体工学の動向」をテーマとして、下記のプログラムの通り実施された。また、ホソカワ粉体工学振興財団の活動を参加者に知ってもらうために、予稿集とパネルで、その歴史や主な事業について紹介を行った。本会にはホソカワ関係者約10名を含め、10国から全体で67名の参加があった。

#### Hosokawa European Powder Technology Symposium 2014

Time: Monday, 29 th September 2014, 13:30-17:30 Place: Hosokawa Alpine AG, Augsburg, Germany

Theme: Trends in powder technology for new functional materials

Program:

Welcome address

Closing remarks

Y. Hosokawa, President of Hosokawa Powder Technology Foundation

Lecture 1 Overview and Prospects of Powder Technology

Prof. W. Peukert, Erlangen University

Lecture 2 Advancements, Challenges and Trends in Size Reduction Technology for Pharmaceutical Applications,

Dr. M. Juhnke, Novartis AG, Basel

Lecture 3 Design of Powder Processing Equipment by Computer Simulation

Prof. J. Kano, Tohoku University

Lecture 4 Computerization of Powder Processing Systems

Dr. S. Sander, G. Kiederle, Hosokawa Alpine AG

P. Krieg, President of Hosokawa Alpine AG

#### 2. 役員等名簿 (平成 27年3月)

理 事 長 細川 悦男 ホソカワミクロン㈱代表取締役社長 副理事長 宮田 清巳 ホソカワミクロン㈱取締役会長 常務理事 日高 重助 同志社大学教授 鹿毛 浩之 玾 九州工業大学副学長 事 竹内 洋文 岐阜薬科大学教授 内藤 牧男 大阪大学教授 三浦 秀士 九州大学教授 松坂 修二 京都大学教授 森 康維 同志社大学教授 評 議 員 井上 明久 前東北大学学長 奥山喜久夫 広島大学名誉教授 川嶋 嘉明 岐阜薬科大学名誉教授 木原 均 ホソカワミクロン㈱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 名古屋工業大学名誉教授 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 増田 弘昭 京都大学名誉教授 監 ㈱京都銀行代表取締役会長 事 柏原 康夫 國分 博史 國分公認会計士事務所所長 選考委員 阿尻 雅文 東北大学教授 市川 秀喜 神戸学院大学教授 猪ノ木雅裕 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 川崎 亮 東北大学教授 後藤 邦彰 岡山大学教授 酒井 幹夫 東京大学准教授 白川 善幸 同志社大学教授 多々見純一 横浜国立大学教授 田中 敏嗣 大阪大学教授 中平 敦 大阪府立大学教授 野村 俊之 大阪府立大学准教授 名古屋工業大学教授 藤 正督 事務局長 横山 豊和 ホソカワミクロン(株)フェロー

#### 3. 平成 26 年度 助成・顕彰事業

#### 3-1 平成 26 年度 KONA 賞(1 名 賞状および副賞として 100 万円)

氏 名	所 属	業積
大谷 吉生	金沢大学大学院 自然科学研究科· 教授	エアフィルタを中心としたエアロゾルの 分離・除去に関する研究

#### ◎受賞理由

大谷吉生氏は、30年以上、エアフィルタを中心としてエアロゾルの分離・捕集に関する研究に関わってきており、エアフィルタの研究に関して世界の第一人者として数多くの実績を挙げるとともに、学会など多方面での社会活動を通して、エアロゾル工学、粉体工学の発展に寄与している。さらに、粒子キャラクタリゼーション、空気およびその他のガスの清浄化装置に関する 180 の国際規格作成において国内委員長を務め、粉体工学分野で世界をリードする我が国の意見を反映した国際規格作成に大いに貢献している。

研究業績としては、エアロゾルの分離、捕集に関する研究に加え、エアロゾルの発生・測定に関する研究も積極的に推進しており、142編の論文、35編の総説・解説、教科書を始めとする書籍なども多く執筆している。また国際学会においては、多数の招待講演を依頼されている事を含め、数多くの発表を精力的に行っており、エアロゾルの捕集に関しては国際的にも第一人者として認められている。具体的な研究内容としては、(1)エアフィルタの構造と集塵性能の関係、(2)エアフィルタ性能評価法、(3)エアフィルタ試験用エアロゾル粒子の発生、(4)エアロゾル粒子の荷電、(5)エアロゾル粒子の計測、などが挙げられる。エアロゾルを高速で、フィルタに通して100 nmの粒子を分級する慣性フィルタは、世界で初めてフィルタを粒子の分級に利用するものであり、「ナノサンプラー」として製品化され、大気ナノ粒子の計測で実績を挙げている。

エアロゾル粒子の捕集・分離に関する研究は、企業が製造現場等で抱える問題と直結していることから、粉体製品の製造技術、作業環境の改善、製品粒子の分級、PM 2.5 の計測などで、数多くの企業との共同研究を実施し、様々な企業から高い信頼を集めている。教育活動の面では、昭和58年から助手として金沢大学に赴任して以来、30年以上に亘って200名以上の学生を輩出しており、その卒業生の多くが粉体関係の会社で技術者として活躍している。

学会活動としては、粉体工学会、日本粉体工業技術協会、日本エアロゾル学会、化学工学会、静電気学会、日本空気清浄協会などで要職を務め、粉体工学とエアロゾル工学の発展に重要な役割を果たしてきた。さらに、これまでの研究成果を活かして、二つの180技術委員会において、国際規格作成に日本のリーダーとして参加し、粉体工学に関する国際規格作成を先導して来ている。来年2015年には、エアフィルタに関する180rrC142国際会議、アジアエアロゾル会議を金沢で開催する予定で、いずれもオーガナイザーとして精力的に準備を進めている。

以上のように、大谷吉生氏は、エアロゾルに関する研究の実施、学会活動を通して、多くの研究成果を挙げるだけでなく、人材の輩出ならびに実用面での貢献など、粉体工学の発展に多くの貢献をしてきた。さらに、国際的にも、東アジアを中心とした海外のエアロゾル関連学会との交流を積極的に推進し、アジアにおける研究ネットワークの構築に貢献している。同氏のこれらの実績は、粉体工学、粉体技術にとって非常に有益なものであり、KONA賞を受賞するのに相応しいと考え、粉体工学会よりKONA賞受賞候補者として強く推薦するものである。

#### 3-2 平成 26 年度 研究助成 (23 名 総額 1,940 万円)

No.	氏 名	所 属	研究課題
1	飯島 志行	横浜国立大学大学院環境情 報研究院·講師	多成分・非水・濃厚系金属ペーストの分 散制御
2	尾形公一郎	大分工業高等専門学校機械 工学科・准教授	加圧噴出法による付着性粉体の流動性と 噴流性の評価
3	荻野 千秋	神戸大学大学院工学研究科· 准教授	放射線励起可能な無機ナノ粒子の開発と 医療応用
4	柿本健一	名古屋工業大学大学院工学 研究科・教授	高負荷耐性に優れるニオブ系セラミック 粒子の研究開発
5	川上 亘作	物質・材料研究機構国際ナ ノアーキテクトニクス研究 拠点・MANA 研究者	脂質二分子膜より構成される多孔性粒子 調製技術の開発
6	菊池 将一	神戸大学大学院工学研究科· 助教	粉末治金を利用した高機能調和組織チタン合金の創製
7	菰田 悦之	神戸大学大学院工学研究科· 准教授	ナノ粒子添加によるスラリーレオロジー 制御
8	四反田 功	東京理科大学理工学部·専 任講師	細孔径制御型炭素インクによるウェアラ ブルバイオ電池
9	竹内伸太郎	大阪大学大学院工学研究科· 准教授	粒子混相流におけるコヒーレント熱輸送 システムの創出
10	竹岡 敬和	名古屋大学大学院工学研究 科·准教授	機能性黒色物質を利用した構造発色性材料の構築
11	辻 佳子	東京大学環境安全研究セン ター・准教授	有機半導体材料の高速・高純度昇華精製 プロセス構築

No.	氏 名	所 属	研究課題
12	渡慶次 学	北海道大学大学院工学研究 院・教授	脂質ナノ粒子の形成と形成メカニズムの 解明
13	野田直希	電力中央研究所エネルギー 技術研究所燃料高度利用領 域・主任研究員	電気集塵装置微粒子分離性能大幅改善に向けた気流制御
14	古川 太一	静岡大学電子工学研究所· 学術研究員	電子線励起バイオイメージングのための 高輝度ナノ蛍光体創製
15	前田和彦	東京工業大学大学院理工学 研究科・准教授	欠陥制御型可視光応答性ルチル酸化チタ ン光触媒の開発
16	丸山 達生	神戸大学大学院工学研究科· 准教授	粒子表面と粒子サイズを識別するナノ粒 子分離技術の開発
17	馬渡 佳秀	九州工業大学工学研究院物 質工学研究系・助教	微粉体の振動場における粒子対流状態の 解析とその制御
18	三木 寛之	東北大学学際科学フロン ティア研究所・准教授	圧縮せん断プロセスによる粉末の動的固 化技術
19	森 昌司	横浜国立大学大学院工学研 究院・准教授	ナノ粒子とハニカム多孔体による沸騰冷 却限界の向上
20	森貞真太郎	佐賀大学大学院工学系研究 科・准教授	温度応答型界面活性マイクロゲルの開発
21	森部久仁一	千葉大学大学院薬学研究院· 教授	AFM, NMR による薬物ナノ粒子の構造・ 凝集性評価
22	山下 誠司	名古屋大学大学院工学研究 科·助教	層状金属水酸化物を利用したヘテロ凝集 構造体の作製とその充填層に関する研究
23	山本 真平	京都大学物質 - 細胞統合システム拠点・助教	一酸化窒素のナノ複合磁気的制御放出

#### 3-3 平成 26 年度 研究者育成 (9 名 総額 270 万円)

No.	氏名	所属	研究課題
1	大磯 孝弘	室蘭工業大学大学院工学研 究科応用理化学系専攻	コロイドプロセスによる炭酸カルシウ ムの微構造制御
2	菅 裕之	大阪府立大学大学院工学研 究科物質化学系専攻	動的な液体架橋による粒子間付着メカ ニズムの解明
3	境 正俊	東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻	数値シミュレーションを用いたスラ リー粘度評価手法
4	出耒 祐人	同志社大学大学院理工学研 究科応用化学専攻	マイクロ界面拡散を利用した粒子複合 化プロセスの開発
5	外山 直樹	日本大学大学院理工学研究 科物質応用化学専攻	球状中空固体酸の調製と微細構造制御
6	名和愛利香*	同志社大学大学院理工学研 究科応用化学専攻	分子集合体を利用した微粒子能動輸送 系の構築
7	東田恭平	大阪大学大学院工学研究科	高濃度固気二相流中での粗大物体の挙 動予測モデル開発
8	平出翔太郎	京都大学大学院工学研究科化学工学専攻	多孔性錯体の同位体認識機構の解明と 応用展開
9	MARTIN, Alexander	名古屋工業大学大学院工学 研究科物質工学専攻	圧電セラミック粒子の分域構造と熱機 械特性評価
10	MOLKENOVA, Anara	東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻	エアロゾルと粉体技術を用いた SiO <sub>2</sub> /C ナノ複合体の合成

<sup>\*</sup>上表中 No. 6 の名和氏は、日本学術振興会特別研究員 DC2 に採用されたために辞退された.

#### 3-4 平成 26 年度 シンポジウム等開催援助 (1 件 総額 100 万円)

氏名 所属・役職		シンポジウム等の名称	会期	開催地
牧野 尚夫	粉体工学会· 会長	第5回先進材料の界面制御と評価に関 する国際会議	2015/7/7–10	倉敷

### 4. 研究成果等報告

#### 4-1 平成 24 年度 研究助成成果報告 目次

No.	報告者	所属	研究課題	頁
12101	石河泰明	奈良先端科学技術大学院大 学 物質創成科学研究科· 准教授	静電噴霧法による $\mathrm{FeS}_2$ 量子ドット半導体の創製	16
12103	大野 智也	北見工業大学マテリアル工 学科・准教授	炭素資源からの水素製造を指向 した新規触媒の開発	24
12104	勝又健一	東京工業大学応用セラミッ クス研究所・助教	両親媒性を有する単分散 TiO <sub>2</sub> ナ ノ粒子の合成と機能解明	31
12105	高見誠一	東北大学多元物質科学研究 所·准教授	金属酸化物ナノ結晶粒子の異方 的表面修飾法	39
12106	中川 貴	大阪大学大学院工学研究科· 准教授	励磁音響効果に関する基礎的研 究	47
12107	仲村 英也	大阪府立大学大学院工学研 究科・助教	金ナノ粒子の生体膜への侵入・透過現象の分子動力解析	56
12108	丹羽 敏幸	名城大学薬学部・准教授	次元混合法による革新的な乾式 コーティング技術の開発	62
12109	藤原 忍	慶応義塾大学理工学部応用 科学科・教授	化学的環境に応答する無機イ メージングパウダーの創製	68
12111	森本 泰夫	産業医科大学産業生態科学 研究所・教授	月粉じんの有害性評価手法の開 発	75
12113	山本 量一	京都大学大学院工学研究科· 教授	微粒子分散材料における高精度 シミュレーション実用化	82
12114	吉武 英昭	横浜国立大学大学院工学研 究院・准教授	表面官能基間の反応を利用した 単分散シリカ粒子の重合	88

#### 4-2 平成 25 年度 研究者育成のための援助成果報告 目次

No.	報告者	所属	研究課題	頁
13501	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	95
13502	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	97
13503	OSI ARUTANTI	広島大学大学院工学研究 科化学工学専攻	微粒子の構造化と光触媒材料への 応用に関する研究	100
13504	高藤 美泉	日本大学大学院理工学研 究科精密機械工学専攻	積層セラミックと MEMS を組み 合せた発電機の開発	103
13505	綱澤 有輝	早稲田大学大学院創造理 工学研究科地球·環境資 源理工学専攻	衝撃式破砕機における固気連成シ ミュレーション	108
13506	中島 秀介	金沢大学大学院自然科学研究科自然科学専攻	微粒子表面における氷の不均一核 生成の制御	111
13507	HUYNH TAN MINH TRIET	長岡技術科学大学大学院 工学研究科電気電子情報 工学専攻	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	115
13508	福島昌一郎	大阪大学大学院基礎工学 研究科機能創成専攻	生体相関イメージングを目指した CUPL ナノ蛍光体の合成	117
13509	RIZKA ZULHIJAH	広島大学大学院工学研究 科化学工学専攻	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	121

## 4-1 平成24年度 研究助成成果報告

研究助成 成果報告

#### ホソカワ粉体工学振興財団年報





#### 静電噴霧法による FeS<sub>2</sub> 量子ドット半導体の創製

#### Formation of FeS, Quantum Dot Semiconductor Using Electro Spray Method

12101

研究代表者 Research leader: 石河 泰明 Yasuaki ISHIKAWA

奈良先端科学技術大学院大学 准教授 Nara Institute of Science and Technology, Associate Professor

#### **ABSTRACT**

Iron Pyrite (FeS<sub>2</sub>), which has received much attention as an earth abundant semiconductor material, has relatively low bandgap of 0.95 eV. Downsizing to present quantum confinement effect enables us to increase the bandgap. This report proposed the electro-spray deposition (ESD) method to downsize the nanoparticle (NP) of FeS<sub>2</sub>. It is found that the fabricated FeS<sub>2</sub> contained Marcasite which is impurity phase of FeS<sub>2</sub>. The TEM observation revealed the NPs of 5-nm diameter were produced by the ESD method. We suggested that the NPs were produced via Rayleigh fission since the distribution of NP's diameter were scattered, resulting in poor fitting with logarithmic normal distribution.

#### 研究目的

太陽光発電に対して社会的重要性が益々増している.更なる普及を目指して変換効率の向上が図られているが,現状の試みでは伸び代は大きくない.そこで,近年,量子ドット型太陽電池が着目されている.理論効率が飛躍的に向上する素子形態であり,次世代太陽電池として活発に研究されている.しかし,その開発手法は高価な材料(Ga,As,In等)を超高真空装置で半導体膜化する既存の光通信技術で培った技術を利用しており,太陽電池作製では絶対に欠かせない,大量生産・低材料コスト・持続可能材料条件を満たしていない.本研究は,これらの解決を目指している.静電噴霧法により前駆体を噴霧し半導体量子ドットを創製する.利用

する材料はクラーク数の高い Fe, Sによる FeS<sub>2</sub>である. FeS<sub>2</sub>はバンドギャップ 0.95 eVであり, Si よりも光吸収係数が高い. また量子効果によりバンドギャップ変調が可能となる. これまでに ZnS を中心として静電噴霧法によるナノ粒子化及び粒径制御を先駆けて行ってきた. 更に ZnO で被膜がされたコアシェル構造であるなど, 優位性の高い材料作製を実現している. この様に, 従来の技術の延長線上では到達できない, 噴霧法による持続可能材料での半導体量子ドット作製を目的としている.

#### 研究成果の概要

#### 1. 背景

FeS<sub>2</sub>は、一般に、図1(左)のようなパイラ



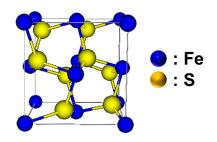


図1 パイライト鉱石と FeS<sub>2</sub> の結晶構造

イト鉱石として産出しており、0.95 eV の間接 遷移型のバンドギャップを有することから幅広 い波長領域において光を吸収する化合物半導体 である[1]. その結晶構造は、図1(右)に示す 立方晶の蛍石構造をとる[2]. FeS, は吸収係数  $\alpha$  が  $5 \times 10^5$  cm<sup>-1</sup> 以上 (hv > 1.3 eV において) と 非常に高く, その逆数の  $1/\alpha$  は 20 nm となる [3]. これは 20 nm の膜厚において入射光の 63% を 吸収することを示しており、数 100 nm 程度の 膜厚において吸収可能波長光のほぼ全てを吸収 する. また FeS, の少数キャリアの拡散長は最 大で1 µm と報告されており、膜厚に対して十 分に長いことから光吸収により生じたキャリア が再結合により失活せずに効果的に取り出せ る<sup>[4]</sup>. 移動度も最大で300 cm<sup>2</sup>/(V·s) と高く, 太陽電池として大電流を取り出すことが可能で ある[5].

太陽電池の理論限界変換効率とバンドギャップの関係は、Shockley-Queisser limit と呼ばれ、単接合型非集光太陽電池の最大変換効率が示されている [6]. 変換効率の最大値は 1.4 eV 付近の材料において 33% 程度とされる. FeS2のバンドギャップは 0.95 eV であり、29.5% が理論限界効率となる. つまり、FeS2のバンドギャップを制御することで、理論効率が 33% にまで向上させることができる. バンドギャップ制御には、量子効果が発現するまで微小化されたナノ粒子(量子ドット)にする必要がある. そこで本研究は、FeS2の量子ドット作製を試みる. 量子ドット作製法として、化学合成法が一般的に利用されている. ただし、追加塗布・焼成工程を必要とする欠点がある. 一方、前駆体溶液

を噴霧したのちに焼成する 2-step プロセスが静電噴霧法では可能であり、また、静電噴霧法によるナノ粒子作製法も考案されている [7]. 本研究では、より低コストでの生産に適した、静電噴霧法での FeS<sub>2</sub> 量子ドットの作製を試みた.

#### 2. 実験方法

ナノ粒子作製用の静電噴霧装置の構成概要図を図 2 に示す.噴霧ノズルはガラスキャピラリ (内径:0.6 mm) を,熱により延伸した後,任意の先端内径( $10-50~\mu m$ )に切断し,使用した.  $FeS_2$ 量子ドット作製の前に,既に実績が報告されている ZnSナノ粒子の作製を試み,条件調整をした.噴霧溶液として  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を 10~mM の濃度にてエタノールに溶解させた溶液に加え,Zn:S=1:2 の比率にてチオ尿素( $SC(NH_2)_2$ )を溶解させた溶液を ZnS 前駆体溶液として用いた.  $FeS_2$  の前駆体としては,Fe(III) -acetylacetonate (Fe-AA) を 10~mM の濃度にてエタノールに溶解させた溶液を利用した.

前駆体溶液を噴霧ノズル内部に導入した後、 上部電極である白金線をノズル内に挿入し、基 板となる対抗電極間への高電圧印加により噴霧 を行った、ノズル先端 – 基板間距離は 20 mm とした、静電噴霧を行う電源には –5-5 kV の 直流電圧が印加可能な高電圧電源(Model PS350, Stanford Research Systems)を用い、基 板には 5 mm 角の Al 及び Ti 金属板を用いた、 噴霧中の電流測定には、ピコアンメータ(Model 6335, Keithley Instruments)に耐圧回路を組み込 み、測定を行った、静電噴霧法における噴霧状態の 安定のため、全ての試料は安定噴霧状態で

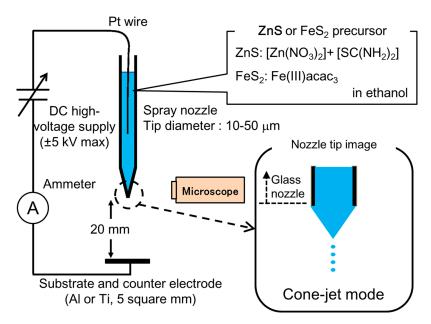


図2 静電噴霧装置構成

ある Cone-jet mode の噴霧形態下において作製した  $^{[8]}$ . Cone-jet mode を形成する印加電圧の決定には、光学顕微鏡によるノズル先端形状の観察と、印加電圧  $^-$  電流依存性における変曲点から求めた。また噴霧ノズル内に導入した溶液のメニスカスを光学顕微鏡により経時観察し、前駆体溶液のフローレートを決定した。これらの噴霧条件において、対向電極として使用したAI及び  $^-$  Ti 基板へ噴霧を行い、前駆体粒子を堆積した  $^-$  基板上に堆積した  $^-$  ZnS, $^-$  FeS2 前駆体粒子の熱分解により半導体ナノ粒子を形成した。熱分解には、空気雰囲気下又は $^-$  5 slm の窒素流通下、 $^-$  600°C において $^-$  0.5 hの焼成を行った。FeS2 前駆体粒子は硫黄蒸気雰囲気下、 $^-$  450°C において $^-$  1 h の硫化アニールを行った。

得られた試料に対して、X線回折法(XRD)とラマン分光法を用いた結晶構造解析を行った。また、粒子径の精密測定として透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた粒子の高倍率観察を行い、粒子直径を測定した。TEM 観察試料の作製として、基板上の粒子を超音波処理によりエタノール中に分散し、粒子分散液体をTEM観察用のCuマイクログリッドへ滴下し、試料とした。

量子閉じ込め効果によるバンドギャップの拡大は簡易的に式(1)により算出される[9].

$$\Delta E_{\rm g} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* d^2} \tag{1}$$

ここで  $\Delta E_{\rm g}$  はバンドギャップの増加量、 $\hbar$  はディラック定数、 $m^*$  は有効質量、d は粒子サイズである。 ${\rm FeS_2}$  の電子、ホールの有効質量はそれぞれ  $m_{\rm e}=0.25~m_0, m_{\rm h}=2.2~m_0$  と報告されていることから式(2)により  $m^*=0.22~m_0$  と算出される [3].

$$m^* = \frac{m_{\rm e}m_{\rm h}}{m_{\rm e} + m_{\rm h}} \tag{2}$$

図 3 に式(1)を用いて算出した  $FeS_2$  粒子のサイズとバンドギャップの関係を示す。  $FeS_2$  粒子は 6.7 nm において太陽電池に最適な 1.4 eV のバンドギャップを有することが算出される。本研究ではバンドギャップの目標値として 1.4 eV を設定し、粒径 6.7 nm を有する  $FeS_2$  粒子の作製を目的とした。

#### 3. 実験結果及び考察

図4に電圧印加前後におけるノズル先端の光

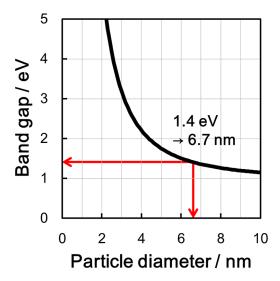


図3 FeS2粒子のサイズとバンドギャップの関係

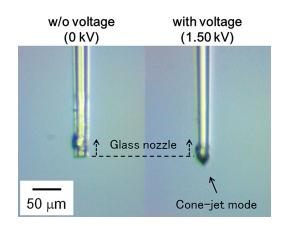


図4 電圧印加前後におけるノズル先端の光学顕微 鏡像

学顕微鏡像を示す。電圧を印加していない状態と比較し、1.50 kV の高電圧印加時に Cone-jet mode の形成が確認された。しかし、静電噴霧法には多様な噴霧状態が存在するため、明確な変化点を決定することは難しい。また微小な径の噴霧ノズルを使用する場合においては、光学顕微鏡の分解能から Cone-jet mode への変化を明確に確認することは難しい。

電流測定を併用し Cone-jet mode を形成する 印加電圧範囲を決定した. Lenggoro らにより 行われた印加電圧 – 電流依存性の測定による と、静電噴霧法において系の電流値が急激に上

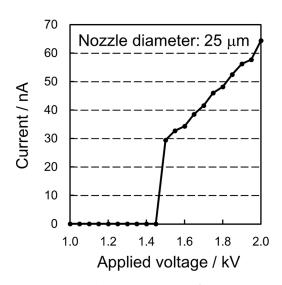


図 5 印加電圧 - 電流依存性

昇する印加電圧において Cone-jet mode を形成 すると報告されている<sup>[7]</sup>. 25 μm のノズルを用 い、印加電圧を上昇させた際の電流依存性を図 5に示す. 印加電圧 1.50 kV で. 電流値が急激 に上昇し Cone-jet mode へ変化したことが確認 された. この結果から、光学観察だけではなく 電流測定からも Cone-jet mode を形成する印加 電圧が推定可能であることが示された. また 1.90 kV 以上においては Multi-jet mode と呼ばれ る不安定な噴霧状態へ変化していると推察され た. 従って, 先端径 25 μm の噴霧ノズルを用 いた時, 1.50 kV から 1.90 kV の印加電圧範囲 において Cone-jet mode を形成することが示唆 された. 安定な噴霧状態を得るため, 本研究で は各先端径の噴霧ノズルについて Cone-jet mode を形成する印加電圧の範囲を印加電圧 -電流依存性より決定し、噴霧を行った.

静電噴霧法における生成液滴のサイズについて、多くの報告により理論的に解析されている <sup>[10-12]</sup>. Hartman らによると、Cone-jet mode における生成液滴サイズ及び電流値は式(3)、(4) に従うと報告された <sup>[12]</sup>.

$$D = G \left( \frac{\rho \varepsilon_0}{\gamma K} \right)^{1/6} Q^{1/2}, \tag{3}$$

$$I \approx (\gamma QK)^{\frac{1}{2}},\tag{4}$$

ここでD[m] は生成液滴サイズ,I[A] は電流値,G[-] は定数項, $\varepsilon_0$ [F/m] は真空の誘電率,Q[m³/s] は噴霧溶液のフローレート,K[S/m] は噴霧溶液の電気伝導度, $\rho$ [kg/m³] は噴霧溶液の密度, $\gamma$ [N/m] は噴霧溶液の表面張力を示している。同一の噴霧溶液を用いて噴霧を行う場合,噴霧溶液の物性値である $K,\gamma,\rho$  は変化しない。よって,図 5 の 1.50 kV 以上の印加電圧における電流値Iの増加は式(3)より生成液滴サイズDの増加を意味する。これらの関係は印加電圧の制御により生成液滴サイズを制御可能であることを示している。

液滴サイズに影響を与える他の要素として、レイリー分裂という現象が知られている [13]. 静電噴霧法では液滴が静電引力により生成するため、液滴表面が帯電しており、表面電荷の反発により液滴が 2 つ以上に分裂する現象が存在する. 本研究では液滴中の溶媒はエタノールであるため、水と比較し、蒸気圧が高い. また他の静電噴霧法と比較し、Q が 1/10-1/100 であるため、より微小な液滴が生成していると考えられる. そのため液滴の比表面積の増加により蒸発速度は高速となる. これらの理由により本研究ではレイリー分裂による影響は小さいと推察される.

高い分解能を有する TEM によりナノ粒子の 観察を行った. 通常, 静電噴霧法や超音波噴 霧等のエアロゾル系において生成した液滴及 び粒子の粒径分散は経験的に式(5)に示す対 数正規分布に近似可能であることが知られている [11,12].

$$f(x) = a_0 \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln \frac{x}{a_1}}{a_2}\right)^2\right],$$
 (5)

本報告では、TEM 像より算出した粒径分散に対して,式(5)の対数正規分布曲線を近似し、その近似曲線の最大値(モード径)を平均粒径、

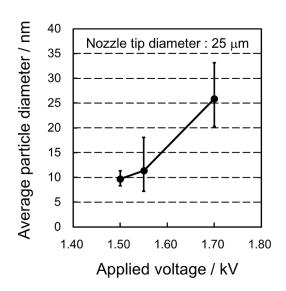


図 6 平均粒径と印加電圧の関係(噴霧ノズル径: 25 µm)

半値全幅 (FWHM) を分散状態として算出した. ZnS ナノ粒子の粒子サイズ制御のため、噴霧時 の噴霧ノズル径と印加電圧を制御パラメータと して粒子サイズの制御を行った. 図6に印加電 圧を変化させた時のナノ粒子の平均粒径を示 す. 印加電圧は先端径 25 µm の噴霧ノズルを 使用した際の Cone-jet mode を形成する印加電 圧範囲内(1.50-1.90 kV)において制御しており、 図中のエラーバーの幅は粒径の分散状態を示す FWHM を示している。図6より、印加電圧の 減少に伴い, 平均粒径の減少が確認された. 本 研究において得られたナノ粒子の最小粒径は 9.7 nm (FWHM 3.1 nm) であり、Lenggoro らに より報告された 20 nm を大きく下回った [7]. 得 られたナノ粒子サイズが 10 nm 以下であること から一般的な半導体材料における量子閉じ込め 効果の発現領域に到達したと考えらえる. Choy により報告された平均粒径 9.9 nm の CdS 粒子 に加え<sup>[14]</sup>, 平均粒径 9.7 nm の ZnS 粒子が示さ れたことから、静電噴霧法は 10 nm 以下の半導 体粒子を作製可能な手法であると期待できる. より微小な粒子の作製により、明確に量子効果 を示す半導体量子ドットの作製が期待される.

これまで、このような微小スケールにおける 粒子サイズ制御について報告例は無く、更に微

小な粒子を得るためには、粒径を決定する要因の解明が必要となる。本研究では、実験的手法と半理論的手法により、制御パラメータを検討し、半導体ナノ粒子のサイズ制御を行った。

本研究ではQを制御する機器を用いていないため、Qは噴霧ノズル径と印加電圧により決定される。ここで液滴の分裂現象(レイリー分裂)が発生しないと仮定すると、式(6)に示す生成液滴径 $D_{ZnS}$ とZnSナノ粒子径 $d_{ZnS}$ の関係が算出される。

$$D_{ZnS} = 16.0d_{ZnS}, (6)$$

また式 (3) 中の定数項 G については Gaňán-Calvo により実験的に求められ、式 (7) と示される [11].

$$G = \frac{2.9}{\pi^{2/3}},\tag{7}$$

式 (3), (6), (7) より Q と ZnS ナノ粒子  $d_{ZnS}$  の粒径の関係を示す式 (8) が導かれる.

$$d_{ZnS} = \frac{2.9}{16.0\pi^{2/3}} \left( \frac{\rho \varepsilon_0}{\gamma K} \right)^{1/6} Q^{1/2} = \alpha Q^{1/2}, \tag{8}$$

ここで  $\alpha$  [(m<sup>-1</sup> s)<sup>1/2</sup>] は噴霧溶液の物性値によ

少したと推察される。従って、印加電圧の制御により ZnS ナノ粒子の粒径を制御可能であることが示唆される。これまでの結果及び考察より、Q は静電噴霧法において粒径を決定する大きな支配要因となっていると考えられる。そこで平均粒径とQ の関係を図 7 に示す。図 7 において近似曲線の寄与率は $R^2 = 0.68$  であるが、式(8)にある程度の一致を示した。ZnS 前駆体溶液を用いた時、ZnS 粒 子 径  $d_{ZnS,Experiment}$  と Q の 比 例 定 数

り決定される定数項である。これらの関係を用

いて印加電圧と平均粒径の関係を考察すると.

印加電圧の減少によりQが減少し、式(6)、(8)に従い液滴径 $D_{ZnS}$ とZnSナノ粒子径 $d_{ZnS}$ が減

 $\alpha_{\rm ZnS,Experiment}$  は近似曲線より, $\alpha_{\rm ZnS,Experiment}$  = 7.1 [ $(1\times 10^{-9}~{\rm m}^{-1}~{\rm h})^{1/2}$ ] =  $1.3\times 10^{-2}$  [ $({\rm m}^{-1}~{\rm s})^{1/2}$ ] と算出された.この結果より,本実験において任意粒子径を得るためのQをあらかじめ決定する

ことが可能となる.

実験的に求められた  $\alpha_{ZnS,Experiment}$  の検証のため、式(8)中の噴霧溶液の各物性値に文献値を代入し、 $\alpha_{ZnS,Theory}$  を算出した結果、 $\alpha_{ZnS,Theory}$  = 7.0  $[(1 \times 10^{-9} \text{ m}^{-1} \text{ h})^{1/2}]$  =  $1.3 \times 10^{-2}$   $[(\text{m}^{-1} \text{ s})^{1/2}]$  と求められた。ここで ZnS 前駆体溶液の密度  $\rho$ ,電気伝導度 K は Lenggoro らにより報告された

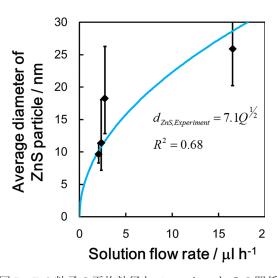


図 7 ZnS 粒子の平均粒径とフローレート Q の関係 (噴霧ノズル径: 25 μm)

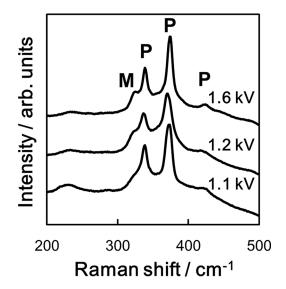


図8 印加電圧の変化により噴霧し、作製した FeS<sub>2</sub> 粒子のラマン分光測定結果

値を用いたが、表面張力 $\gamma$ については文献値を得られなかったため、エタノールの表面張力の値を用いた $^{[7]}$ .  $\alpha_{ZnS,Experiment}$  と  $\alpha_{ZnS,Theory}$  が良い一致を示すことから、図 7 の実験的手法と、式(8) に示される半理論的手法により導かれた粒子径  $d_{ZnS}$  が合致することが確認され、レイリー分裂の影響が小さいことが示唆された。定数項  $\alpha$  に含まれる噴霧溶液の物性値の制御によっても粒子径を制御可能であることが明らかとなった。式(3) は液滴径がミクロンスケールにおいて詳細な実験及び議論がなされているが、本研究によりナノスケールにおいても適用可能であることが示された。

Fe-AA 溶液を用いて  $FeS_2$  量子ドット作製を試みた. 噴霧時の印加電圧—電流特性を同様に計測し、1.1 kV より Cone-jet mode による噴霧が開始することが確認された. そこで、所定の印加電圧により Ti 基板へ Fe-AA 前駆体粒子を噴霧し、粒子堆積膜を作製した. その後、硫化アニールにより  $FeS_2$  粒子を作製した.

 $FeS_2$  粒子の結晶構造解析として XRD 測定を行ったところ、ピーク強度が低いため結晶構造の同定が困難であったため、ラマン分光法測定による結晶構造解析を行った。図 8 にラマン分光測定の結果を示す. いずれの試料においても、 $FeS_2$  (Pyrite: P) の振動モード ( $A_g$ : 341 cm $^{-1}$ ,  $E_g$ : 377 cm $^{-1}$ ,  $T_g$  (3): 427 cm $^{-1}$ ) のピークが一致し、 $FeS_2$  (Marcasite: M) の振動モード (323 cm $^{-1}$ ) の弱いピークも確認された [15,16]. 従って、 $FeS_2$  (Pyrite) を主成分とし、不純物相としてMarcasite 相を含む  $FeS_2$  粒子であると考えられる.

TEM 像観察の結果, 5 nm の微小な粒子が観

察された. 粒子径の分散が大きく, 対数正規分布へのフィッティングによる平均粒径の算出が困難であったことからレイリー分裂によるものと考えられる. また, 大粒径の粒子のものも混在することから, 小粒径の粒子は, レイリー分裂により微小化された粒子と考えられる. 以上示すように, 本研究によりレイリー分裂による微小化が可能であることが明らかとなった. また得られた粒子サイズが目標とした 6.7 nm を下回った. 光学的に 1.4 eV 以上のバンドギャップを有しているかを今後検証する必要がある.

#### 参考文献

- [1] Muscat J., et al.: Phys. Rev. B 65 (2002) 054107.
- [2] Hanawalt J. D., et al.: Anal. Chem. 10 (1938) 475.
- [3] Altermatt P. P., *et al.*: Sol. Energy Mater. Sol. Cells 71 (2002) 181.
- [4] Puthussery J., et al.: J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 716.
- [5] Heras de las C., *et al.*: J. Phys.: Condens. Matter 6 (1994) 10177.
- [6] Shockley W. and Queisser H. J. J.: Appl. Phys. 32 (1961) 510
- [7] Lenggoro I. W., et al.: J. Aerosol Sci. 31 (2000) 121.
- [8] Taylor G.: Proc. R. Soc. London, Ser. A 280 (1964) 383.
- [9] Lee E. J. H., et al.: Appl. Phys. Lett. 84 [10] (2004) 1745.
- [10] More de la J. F. and Loscertales J. G.: J. Fluid Mech. 260 (1994) 155.
- [11] Gaňan-Calvo A. M., et al.: J. Aerosol Sci. 28 (1997) 249.
- [12] Hartman R. P. A., et al.: J. Aerosol Sci. 31 (2000) 65.
- [13] Tohge N., et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1086.
- [14] Choy K. L.: Mater. Sci. Eng. C 16 (2001) 139.
- [15] Seefeld S., et al.: J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 4412.
- [16] Vahidi M., et al.: Acta Mater. 61 (2013) 7392.

#### 外部発表成果

#### 口頭・ポスター発表

- Doe T., Ishikawa Y., Nabesaka K., Horita M., and Uraoka Y.: "Temperature Dependence of Sulfur Vapor Annealing of FeS<sub>2</sub> Films by Electro Spray Deposition Method", 26th International Microprocess and Nanotechnology Conference (Sapporo Nov. 5-8, 2013) 8P-11-123L.
- Doe T., Ishikawa Y., Uchiyama S., Horita M., and Uraoka Y.: "Precursor Dependence of Formation of FeS<sub>2</sub> films via Electro-spraying and Sulfuration Annealing", 2014 Material Research Society Fall Meeting (Boston, USA,

- Nov.30-Dec.5, 2014) V14.13.
- 3. 土江 貴洋, 石河 泰明, 鍋坂 恭平, 堀田 昌宏, 浦岡 行治, "静電噴霧法により量子ドット の作製", 第 74 回応用物理学会秋季学術講 演会 (Kyoto, Sept.16-20, 2013) 16p-D6-12.
- 4. 土江 貴洋, 石河 泰明, 内山 俊祐, 堀田 昌宏, 浦岡 行治, "静電噴霧法により作製した FeS<sub>2</sub> 薄膜の前駆体溶液依存性", 第 75 回応 用物理学会秋季学術講演会 (Sapporo, Sept. 17-20, 2014) 18p-A28-2.
- 5. 土江 貴洋, 石河 泰明, 鍋坂 恭平, 堀田 昌宏, 浦岡 行治, "静電噴霧法による ZnS 量子ドットの作製", 薄膜デバイス材料研究会 第 10 回研究集会 (Kyoto, Oct.31-Nov.2, 2013) 01005.

研究助成 成果報告

#### ホソカワ粉体工学振興財団年報





#### 炭素資源からの水素製造を指向した新規触媒の開発

## Preparation of the Novel Catalyst for the Steam Reforming Process from the Hydrocarbon

12103

研究代表者 Research leader: 大野 智也 Tomoya OHNO

北見工業大学マテリアル工学科 准教授

Materials Science and Engineering, Kitami Institute of Technology, Associate Professor

共同研究者 Co-researcher: 松田 剛 Takeshi MATSUDA

北見工業大学マテリアル工学科 教授

Materials Science and Engineering, Kitami Institute of Technology, Professor

#### **ABSTRACT**

In this research project, we attempted to prepare the novel catalyst for steam reforming process by chemical solution deposition. Perovskite material such as barium titanate (BTO) has been widely incorporated into the long life catalyst for steam reforming process. However, this material is well known as the low surface area, resulting in the low catalytic activity. In our previous study, BTO hollow particles with high surface area was prepared by template method, and this material has relatively good catalytic activity. However, the preparation method for the BTO hollow particle was quite complicate process for mass production. To solve this subject, we attempted to prepare the barium titanate with high surface area be one step chemical solution deposition in this research. We selected SiO<sub>2</sub> nano-particle as a core particle, and barium titanate was nano-coated on a core-particle using double alkoxide precursor solution. As a result, BTO/SiO<sub>2</sub> core-shell hybrid particle with 33 m²/g surface area was obtained by one step chemical solution deposition. Subsequently, metal component such as Ni and Co was loaded on a obtained BTO/SiO<sub>2</sub> hybrid particle to estimate the catalytic activity for the ethanol steam reforming process. As a result, the catalytic activity of the obtained hybrid materials was nearly equal to that of the BTO hollow particle.

#### 研 究 目 的

本申請研究では、一段階の液相反応で複合酸 化物をナノ粒子表面にナノコーティングする手 法を開発することにより、これまで表面積の低 さから実用触媒として課題が残されていたペロ ブスカイト型複合酸化物の高表面積化を達成し、 新規触媒の作製を試みる.また、得られた新規 触媒をエタノール水蒸気改質プロセスに適用 し、バイオマス由来の炭素資源を原料とした水 素製造プロセスへの適用の可能性を検討する.

#### 研究成果の概要

#### 1. 緒言

近年、クリーンエネルギーとして水素を原料とする燃料電池が注目されている。これらで使用する水素は現在、天然ガス(メタン)の水蒸気改質プロセスによって供給されるが、より安定的な水素供給のため、メタン以外の炭素資源からの水素製造プロセスについても期待されており、エタノールや灯油などの水蒸気改質反応について研究が進められている。ここで、メタン水蒸気改質反応に使用される触媒としてNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が挙げられるが、この触媒をメタン以外の水素製造プロセスに適用した場合、反応中に発生する炭素成分が触媒表面に析出し、触媒が急速に失活する可能性が示されているため、灯油やエタノールの水蒸気改質反応には、これまでとは異なる触媒が求められている[1]-[3].

この課題に対して Urasaki 等は、ペロブスカイト型複合酸化物を触媒担体として使用すると、結晶格子中の格子酸素の出入りによって触媒表面に析出する残留炭素成分を一酸化炭素もしくは二酸化炭素の状態で除去出来る事を示しており、ペロブスカイト型複合酸化物が次世代触媒として非常に期待出来る事を報告している [4].[5]. しかし固相法によりペロブスカイト型複合酸化物を合成するためには、1400度近い高温での焼成が必要となり、このためペロブスカイト型複合酸化物の触媒は表面積が5 m²/g以下となる事も示されている。そしてこの低い表面積が、実際の反応プロセスにこれらの触媒を適用する際の大きな問題とされてきた.

一般的に結晶性材料の高表面積化には,ゼオライトのように径を制御した細孔を結晶中に導入する方法,結晶子径を小さくする方法,良分散性の粒子を使用する方法が挙げられるが,ペロブスカイト型複合酸化物の場合,ゼオライトのように結晶中に細孔を導入する方法は使用出来ない.そのため,ナノ粒子化する事がもっと

も簡便な方法となるが、ナノ粒子化する事で分散性も低下する事が一般的に知られている。そのため本申請研究では、サブミクロンサイズのコア粒子に対してペロブスカイト型複合酸化物のナノ結晶をコーティングする事で、コア粒子表面にナノ結晶を固定化させ、高表面積を有するペロブスカイト型複合酸化物触媒の開発を行い、エタノールの水蒸気改質プロセスへの適用を検討した。

また我々はこれまでの研究で、二段階の液相 法を経る事でチタン酸バリウムのシリカナノ粒 子へのナノコーティング、そして有機粒子表面 へのナノコーティングに成功しており、それぞ れにおいて良好な触媒特性を確認している<sup>[6]</sup>. しかしこれらの手法は、最低でも二段階の液相 法が必要であり、その手順の煩雑さから大量生 産に対して大きな課題が残されていた。本申請 ではこれらの課題を解決するために、予めチタン酸バリウムのダブルアルコキシド前駆体溶液 を作製しておき、ここで得られるダブルアルコ キシドを直接シリカコア粒子表面にコーティン グする事で、手順の大幅な簡略化を行い、これ までと同様の触媒特性が得られるかについて検 討を行った。

#### 2. 実験手順

2.1 ペロブスカイト型複合酸化物前駆体溶液の作製

本研究では、ペロブスカイト型複合酸化物のモデル材料としてチタン酸バリウムを選択し、本材料の前駆体溶液を調製した。出発原料には金属バリウム、チタンイソプロポキシドを選択し、金属バリウムをエタノール溶媒中で反応させる事でバリウムエトキシドを得た。そして、ここで得られたバリウムエトキシドとチタンイソプロポシドを90度1時間の条件で反応させることで、目的とする0.1 M のチタン酸バリウム前駆体溶液を調製した。

2.2 シリカコア粒子へのナノコーティング 得られたチタン酸バリウム前駆体溶液とス

テーバー法により調製したシリカ粒子を反応させるため、2-メトキシエタノールに溶媒置換したシリカ粒子ゾルと、得られたチタン酸バリウム前駆体溶液を90度5時間の条件で混合し、シリカ粒子表面に存在するシラノール基とチタン酸バリウム前駆体溶液の反応を促進した。そして、得られたハイブリッドゾルから遠心分離機によりハイブリッド前駆体粒子を取り出しエタノールで洗浄した後、ハイブリッド粒子表面に存在すると思われる、チタン酸バリウム前駆体成分の加水分解重縮合反応促進のため、水中に再分散した(図1)。その後溶液中より、遠心分離により粒子を取り出し、350度1時間の条件で前熱処理をした後、600度1時間の条件でチタン酸バリウムの結晶化を行った。

#### 2.3 得られた粒子の評価方法

得られた粒子の微構造観察は透過型電子顕微鏡(TEM; Hitachi Co., H-9000 NAR)により行い、コーティング成分の分析は TEM と組み合わせたエネルギー分散型 X 線分光法(EDX)により行った。また、粒子の表面電位をゼータ電位測定システム(Photal. ELSZ-1000)により評価し、表面積は窒素吸着法により算出した。さらに得られたチタン酸バリウム粒子に金属触媒成分である Ni(5 wt.%)を含浸担持法により担

持した後、エタノール水蒸気改質プロセスに適用した。エタノール水蒸気改質反応は、反応温度 550度、 $[H_2O]/[CH_3CH_2OH] = 10$ 、W/F = 2.0の条件で行い、水素収率を以下の式により求めた。

$$\frac{F_{\rm H_2}^{\rm out}}{6 \times F_{\rm CH_3CH_2OH}^{\rm in}} \times 100(\%)$$

ここで、 $F_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}^{\text{in}}$ は投入したエタノール量を示し、 $F_{\text{H}_2}^{\text{out}}$ は得られた水素の量を示す。したがって本報告では、エタノール  $1 \mod n$  から  $6 \mod n$  水素が得られる反応メカニズムを想定した計算を行った。

#### 3. 結果

#### 3.1 得られた粒子の微構造

図2にコアに使用したシリカ粒子と得られたハイブリッド粒子のTEM 観察結果を示す.図2(a)(b)より,コア粒子となったシリカ粒子は粒子径200 nmであり,その最表面は非常に平滑である事が確認出来る.これに対してハイブリッド粒子の微構造を観察した結果(図2(c)(d)),粒子径はコア粒子(図2(a)(b))とそれ程変化していないものの,粒子最表面にはコア粒子の表面では観察されなかった突起状の物

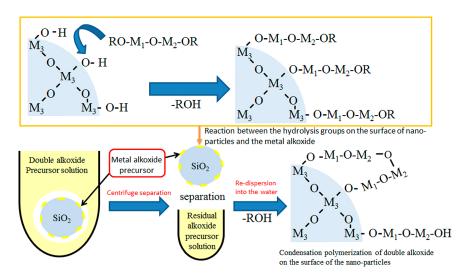


図1 本申請研究で提案したコーティング手法の反応メカニズム

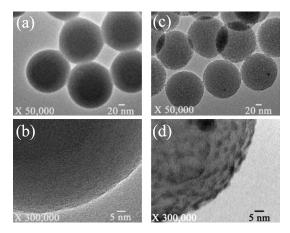


図 2 コア粒子及び得られたハイブリッド粒子の TEM 観察結果 (a) (b) SiO<sub>2</sub> コア粒子, (c) (d) 得られた BTO/SiO<sub>2</sub> ハイブリッド粒子

質が粒子表面に均一に存在する事が確認出来た.この事から、本研究で得られたハイブリッド粒子は、想定していた反応メカニズムのとおりにチタン酸バリウム前駆体とのハイブリッド化が進行し、ナノレベルで複合酸化物のコーティングに成功したと考えられる.しかし、ここで得られたコーティング成分がチタン酸バリウムである事を確認するため、XRD回折測定を行ったが、結晶粒子径が小さすぎるため、XRDではチタン酸バリウムの結晶化を示す回折パターンは得られなかった.そこでEDXを使用し、コーティング成分にチタンとバリウムが含まれている事を確認した.

#### 3.2 EDX による元素分析

本研究では、コア粒子表面部分にチタン酸バリウム成分が存在する事を確認するため、ナノ粒子の断面 TEM 観察を行い、その測定画像に対して EDX により元素マッピングを行った。粒子の断面 TEM 画像を得るため、はじめに得られたハイブリッド粒子をエポキシ樹脂中に分散させ、粒子を混入させたエポキシ樹脂を Si 基板上に固定した。そして得られたサンプルをイオンスライサーにより切り出し、TEM により粒子断面を観察可能な測定サンプルを得た。図3に得られた明視野像と元素マッピングの結

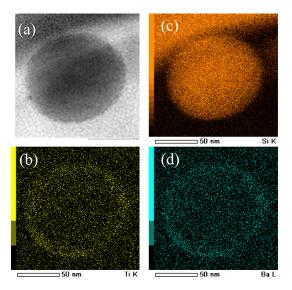


図3 得られたハイブリッド粒子の断面 TEM 観察結果及び元素マッピング(a) 明視野像,(b) Ti の元素マッピング,(c) Si の元素マッピング,(d) Ba の元素マッピング

果を示す。図3より、TiとBaの元素位置(b)(d)は、明視野観察像の粒子表面にドーナッツ状に存在している事を確認した。これに対してSiの元素位置(c)は、明視野像の粒子部分とほぼ等しい事から、Ba成分とTi成分がナノレベルでSiO2粒子表面に存在している事を示唆しており、前項で示した粒子表面に存在している実起状の物質がBaとTiで形成している事を示している結果となった。

#### 3.3 表面電位の測定

図 4 に得られたハイブリッド粒子,及び作製した BTO 前駆体溶液から作製した BTO 単独の結晶粒子, $SiO_2$  コア粒子のゼータ電位の pH 依存性を示す.ハイブリッド粒子,BTO, $SiO_2$  粒子はそれぞれ 600 度にて焼成した物を測定に使用しており,それぞれの等電点は 3.6, 3.9, 2.3 となった.本研究で作製したハイブリッド粒子の等電点は,同じ前駆体溶液から作製したBTO 結晶の等電点とほぼ等しく,コア粒子として使用した  $SiO_2$  粒子の等電点からは大きくシフトしている事から,得られたハイブリッド粒子表面には BTO が存在する事が予想される.

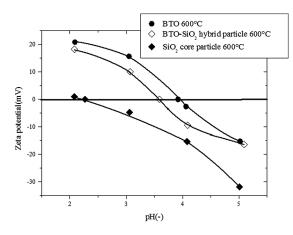


図4 SiO<sub>2</sub> コア粒子, BTO-SiO<sub>2</sub> 粒子, BTO 粒子のゼー タ電位の pH 依存性

#### 3.4 エタノール水蒸気改質プロセスでの触 媒特性

本研究で作製した BTO- $SiO_2$  ハイブリッド粒子の表面積を窒素吸着法により測定したところ  $33 \text{ m}^2/\text{g}$  となり,これまで報告されている BTO の表面積の中では非常に高い値となった.またこれまでの申請者等の研究で,テンプレート法により BTO 中空粒子を作製した結果,その中空粒子の表面積は約  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  であったため  $^{[6]}$  、本研究ではこれ以上の表面積を得ることに成功した.これは,コア粒子表面に存在する BTO が非常に微細な結晶粒であるため,この小さな結晶子径により非常に高い表面積が得られたと考えられる.

図5に本研究で得られたBTO-SiO<sub>2</sub>ハイブリッド粒子を触媒として使用したエタノール水蒸気改質プロセスにおける水素収率の経時変化、及び比較のため高表面積を有するBTO中空粒子を触媒としたものの結果を示す。シリカ粒子に直接金属触媒であるNiを含浸担持したものでは、水素収率は反応5時間後で20%を下回っており、最表面にBTOが存在すると思われる他二つの触媒とは明らかに異なる挙動を示していた。また以前の研究で作製したBTO中空粒子を触媒として使用した場合、反応4.5時間後の水素収率は約30%となっ

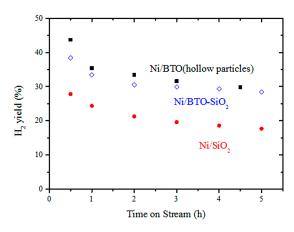


図 5 Ni を含浸担持した SiO<sub>2</sub> 粒子, BTO-SiO<sub>2</sub> 粒子, BTO 中空粒子を触媒とした場合のエタノール 水蒸気改質反応における水素収率の経時変化

た. これに対して、本研究で作製した BTO-SiO<sub>2</sub> ハイブリッド粒子を触媒とした場合、中空型 BTO 触媒とほぼ同じ触媒特性を示す事を確認した. すなわち、XRD 回折の結果 BTO の結晶の存在を示すピークは得られなかったが、非常に微細な BTO 結晶が SiO<sub>2</sub> コア粒子表面に存在していると考えられる. また本申請研究では作製プロセスの簡略を目的としてダブルアルコキシドをコーティングに使用し、一段階の液相法により目的生成物を作製しているが、これまで二段階の液相法で作製していたサンプルとほぼ同じ触媒特性が得られる事から、当初の目的は達成出来たと考えられる.

また、比較のため示したテンプレート法により作製した中空型BTO粒子は表面積が約15 m²/g と本申請研究で得られた33 m²/g のものよりも小さいにも関わらず、本研究のBTO触媒と同様の触媒特性を示している事から、本プロセスにおけるBTOナノコーティングでは、一部のBTOはナノ結晶として存在しているものの、多くのBTO成分についてはアモルファスに近い状態で存在している事も予想出来る。すなわち、本プロセスで作製したBTO-SiO2ハイブリッド粒子のコーティング層であるBTO成分を完全に結晶化させる事が可能となれば、今回得られた触媒特性以上の特性が期待出来る。

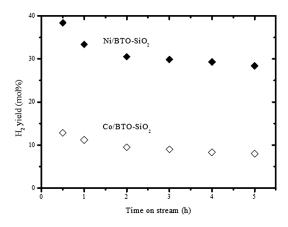


図 6 Ni 及び Co を含浸担持した BTO-SiO<sub>2</sub> 粒子を触媒とした場合のエタノール水蒸気改質反応における水素収率の経時変化

最後に、一般的にはNi 金属触媒よりも高い 水素収率が期待出来る金属 Co を使用した場合 のエタノール水蒸気改質プロセスにおける水素 収率の経時変化を図6に示す、図6より、本来 であれば Ni/BTO-SiO<sub>2</sub> よりも高い水素収率が期 待できる Coを使用した系において、Ni系より も低い水素収率となる事を確認した. 触媒プロ セス後のガスの成分分析を行った結果, Co/ BTO-SiO<sub>2</sub> 触媒を本プロセスに適用した場合, Ni/BTO-SiO<sub>2</sub> 触媒の時と比べてアルデヒドの生 成量が大幅に上がっており、これが水素収率を 低下させる要因となっていた事を明らかにし た. すなわち、BTO 最表面におけるアモルファ スの存在、もしくはなんらかの酸点が粒子表面 に存在しているため、期待されている触媒特性 が得られなかった事をこの結果は示しており. 今後より結晶性の良い BTO をコア粒子表面に コーティングするための熱処理条件の最適化な どが必要であると考えられる.

#### 4. 結言

一段階の液相反応において、BTO を  $SiO_2$  ナノ粒子表面に均一にナノコーティングする事に成功した。得られた BTO- $SiO_2$  粒子の表面積は  $33 \text{ m}^2/\text{g}$  となり、これまで報告されている BTO 中空粒子の表面積  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  を大幅に超える物となった。TEM による微構造観察及び EDX によ

る元素分析により、コーティングした部分にはBa成分とTi成分の存在が確認出来た。また、得られたハイブリッド材料をエタノール水蒸気改質プロセスに適用したところ、二段階の液相反応を経なければ作製出来なかったBTO中空粒子とほぼ同程度の触媒特性を有していた事から、合成プロセスの簡略化という本研究の目的は達成出来たと考えられる。しかし、表面積の大きさに対してエタノール水蒸気改質プロセスにおける水素収率はあまり高くなく、これはコーティング層のBTOの結晶性が問題であると考えられ、今後の課題となった。

#### 謝辞

本研究は、ホソカワ粉体工学振興財団の研究 助成を受けて行ったものである。同財団に心よ り感謝致します。

#### 参考文献

- [1] Sheng, P-Y., Yee A., Bowmaker G. A., Idriss H.: "H2 Production from Ethanol over Rh-Pt/CeO2 Catalysts: The Role of Rh for the Efficient Dissociation of the Carbon–Carbon Bond", J. Catal., 208, 393–403 (2002).
- [2] Kugai, J., Subramani V., Song C., Engelhard M. H., Chin Y.: "Effects of nanocrystalline CeO2 supports on the properties and performance of Ni-Rh bimetallic catalyst for oxidation steam reforming of ethanol", J. Catal., 238, 430–440 (2006).
- [3] Iulianelly, A., Ribeirinha P., Mehdes A., Basile A.: "Methanol steam reforming for hydrogen generation via conventional and membrane reactors", Renewable and Sustainable Energy Rev., 29, 355–368 (2014).
- [4] Urasaki, K., Sekine Y., Kawabe S., Kikuchi E., Matsukata M.: "Catalytic activities and coking resistance of Ni/perovskites in steam reforming of methane", Appl. Catal. A: General, 286, 23–29 (2005).
- [5] Urasaki, K., Tokunaga K., Sekine Y., Kikuchi E., Matsukata M.: "Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol Using Cobalt and Nickel Catalysts Supported on Strontium Titanate", Chem. Lett., 34, 668–669 (2005).
- [6] Ohno T., Sugiura T., Watanabe S., Suzuki H., Matsuda T.: "Preparation of barium titanate hollow particle by twostep chemical solution deposition", J. Ceram. Soc. Jpn., 121, 80–83 (2013).

#### 外部発表成果

#### 論文発表

1. 大野 智也, 増田 哲大, 杉浦 知幸, 渡邉 眞次, 松田 剛, 坂元 尚紀, 脇谷 尚樹, 鈴木 久男, "液相法により作製したペロブスカイト単相 のチタン酸バリウム中空粒子のメタン水蒸 気改質における触媒特性", 粉体工学会誌 51 (2014) 11-16.

#### 口頭・ポスター発表

- 1. 大野 智也, 松田 剛, 坂元 尚紀, 脇谷 尚樹, 鈴木 久男, "液相法によるナノ粒子へのチ タン酸バリウムのナノコーティング", 2013 年粉体工学会秋季研究発表会.
- 2. 大野 智也, 松田 剛, 坂元 尚紀, 脇谷 尚樹, 鈴木 久男, "液相法によるナノ粒子へのチタン酸バリウムのナノコーティング", 2013 年 日本セラミックス協会 秋季シンポジウム.

研究助成 成果報告

#### ホソカワ粉体工学振興財団年報





#### 両親媒性を有する単分散 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の合成と機能解明

## Synthesis and Characterization of Mono-dispersed TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Amphiphilic Property

12104

研究代表者 Research leader: 勝又 健一 Ken-ichi KATSUMATA

東京工業大学応用セラミックス研究所 特任講師 Materials & Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Lecturer

#### **ABSTRACT**

Single-phase nanoparticles of brookite, a less common polymorph of  $TiO_2$  than rutile and anatase, were successfully synthesized using a water-soluble titanium glycolate complex as the precursor and nanoparticle growth by an oleate-modified hydrothermal growth method. The synthesized particles were approximately 30 nm in size, had high crystallinity, and were highly dispersible in water. The morphology of the synthesized particles was a pseudocube surrounded mainly with four  $\{210\}$  and two  $\{001\}$  faces, accompanying truncation with small  $\{111\}$  facets. It is considered that the preferential absorption of oleate molecules on  $\{210\}$  and  $\{001\}$  faces resulted in the pseudocubic crystal shape. The brookite  $TiO_2$  nanoparticles had amphiphilic properties. The  $\sim 20$ –40 nm  $TiO_2$  nanoparticles were highly dispersible in both water and cyclohexane. The activity of the brookite nanoparticles for the degradation of acetaldehyde under UV irradiation was higher than that of Degussa P-25  $TiO_2$  powder.

#### 研究目的

申請者は最近、合成が困難なブルッカイト型 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の単相合成に成功した。合成したナノ粒子は高い結晶性と比表面積を有するため、高活性な光触媒作用の発現が期待できる。また、この粒子は水(極性溶媒)とシクロヘキサン(無極性溶媒)の両方において高い分散性(両親媒性)を示すことが明らかになった。本研究では、合成条件によるナノ粒子の形態変化ならびに極性・無極性溶媒へ高い分散性を示す要因を解明する。加えて、ナノ粒子の光触媒活

性を評価し、その性能発現の機構を解明(酸化・ 還元サイト)することを目的とする.

#### 研究成果の概要

#### 1. 実験方法

#### 1.1 試料の合成

金属チタン粉末 10 mmol を 300 ml ビーカーに秤量し、過酸化水素水 40 ml とアンモニア水 10 ml を加え、水冷しながら 2 時間静置してチタンを完全に溶解させた後、グリコール酸 15 mmol を錯形成剤として加え、グリコール酸

チタン酸錯体を得た. この溶液を12時間静置 した後、ホットプレートを用いて 80°C で加熱 し、溶媒を除去した、余分な $H_2O_2$ および $NH_3$ を完全に除去するために乾固物を蒸留水に溶解 させ、再び80°Cで加熱し溶媒を蒸発させた。 ここに蒸留水を加え乾固物を溶解させ、調製し た錯体溶液 2 mmol を容量 50 ml のテフロン製 容器に入れ、蒸留水を加えることで全量を 20 ml とした. 次に、オレイン酸ナトリウム 2 mmol を加え溶解させた. (pH は 7-8) この とき、オレイン酸を用いない比較添加剤として 酢酸ナトリウムを添加したものを用意した. テ フロン容器にテフロン製ふたをした後、ステン レス製オートクレーブに封入し、150-200°C・ 1-24 時間の加熱により錯体の水熱処理を行っ た. 所定時間後,容器を室温まで自然冷却させ, 生じた沈殿を遠心分離によって反応溶液から分 離した. 蒸留水を用いて. ろ液の pH が 7 付近 になるまで洗浄した後、乾燥させ目的試料と した.

#### 2. 結果と考察

#### 2.1 オレイン酸が分散性に与える影響

グリコール酸チタン酸錯体にオレイン酸ナトリウムを添加して合成した試料,および酢酸ナトリウムを添加して合成した試料のXRDパターンを図1に示す.合成条件は200°C・6時間とした.両者共にブルッカイト型TiO<sub>2</sub>のピー

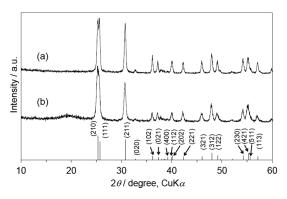


図1 合成した試料のXRDパターン(200°C,6時間); (a) 酢酸ナトリウム,(b) オレイン酸ナトリウム

クによく一致しており、27°付近のルチル型  $TiO_2$ の回折ピークが見られなかったことから、ブルッカイト型が主相であることが分かる.アナターゼ型の 25.3°付近の回折ピークはブルッカイト型の回折ピークと位置が近いため XRD のみでの同定は困難である.そこで、得られた試料の Raman スペクトルの測定を行ったその結果を図 2 に示す.両者共にアナターゼ型特有の 399 cm<sup>-1</sup>、516 cm<sup>-1</sup> のピークが見られなかったことから、結晶相はブルッカイト型の単相だと分かった.図 3 に得られた試料の FT-IR の結果を示す.両者に共通して観測された 3200-3600 cm<sup>-1</sup> のブロードな吸収帯は物理吸着水の OH 伸縮振動に一致し、1650 cm<sup>-1</sup> の吸収帯は物理吸着水分子の H-O-H 変角振動に一致する.

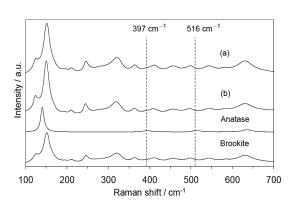


図 2 合成した試料のラマンスペクトル (200°C, 6 時間); (a) 酢酸ナトリウム, (b) オレイン酸ナトリウム

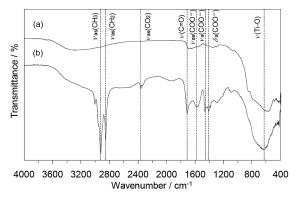


図3 合成した試料の FT-IR スペクトル (200°C, 6 時間); (a) 酢酸ナトリウム, (b) オレイン酸ナトリウム

また 400-800 cm<sup>-1</sup> の吸収帯は Ti-O 伸縮振動に 一致する. オレイン酸ナトリウムを添加した試 料と酢酸ナトリウムを添加した試料とでは吸収 帯が大きく異なっており、後者は 1700 cm<sup>-1</sup> に C=O 基の吸収が確認されるのみである. 一方 で、前者では CH~ 基の対称・非対称伸縮振動 と CH; の非対称伸縮振動に帰属される 2840-2940 cm-1 に吸収を有し、これはオレイン酸特 有の振動吸収だと考えられる. さらに 1430 cm<sup>-1</sup> と 1556 cm<sup>-1</sup> の吸収帯は COO-の対 称・非対称伸縮振動に、1400 cm-1 の吸収帯は CH<sub>2</sub>-基, 1715 cm<sup>-1</sup> の吸収は C=O 基に帰属で きる. 以上の結果より、オレイン酸ナトリウム を添加した試料の表面にはオレイン酸分子が存 在していると推測される. 図4に酢酸ナトリウ ムを添加して水熱合成した試料、図5にオレイ ン酸ナトリウムを添加して水熱合成した試料の TEM 像を示す. 酢酸ナトリウムを添加した試 料は既報のアンモニア添加で水熱合成したブ ルッカイト型ナノ粒子と同様にロッド形状であ り、分散性に欠けるものであった。一方で、オ レイン酸を加えて合成したブルッカイト型ナノ 粒子は、30-40 nm 程度の粒子径であり、凝集 せず高い分散性を示していた. この分散性の高 さと粒子サイズは DLS の結果とよく一致して いた. 加えてこの粒子は水に分散するだけでな く、シクロヘキサンのような無極性溶媒にも高 い分散性を示す両親媒性を有していた(図6). 両親媒性の付与には二つのファクターが必要だ と考えられる. シクロヘキサンやベンゼンのよ うな無極性溶媒に分散するためには、①立体障 害のような嵩高い者同士で物理的な反発により 凝集を防ぐこと、逆に水のような極性溶媒に分 散するためには、②静電気的な反発で凝集を防 ぐことが必要である. このような両親媒性はオ レイン酸がダブルレイヤー(二層構造)を作る ことによって発現すると推察される。まず、オ レイン酸の末端基の COO-が Ti<sup>4+</sup> と化学的に 結合することによりオレイン酸がメチル基を外 に向けたような形で一層目が構成される. この 形をとることでシクロヘキサンに分散できる状

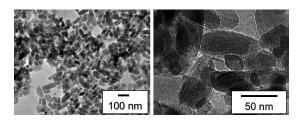


図 4 酢酸ナトリウムを用いて合成した試料の TEM 像 (200°C, 6 時間)

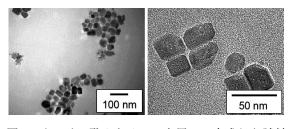


図5 オレイン酸ナトリウムを用いて合成した試料 の TEM 像 (200°C, 6 時間)

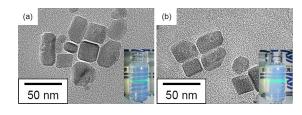


図 6 オレイン酸ナトリウムを用いて合成した試料 の TEM 像(200°C, 6 時間);(a) 水, (b) シクロヘキサン

態をとる.次に水に高い分散性を示すためには 先ほども述べたように電気的反発が必要であ る.オレイン酸を被覆(オレイン酸添加)/非 被覆(酢酸ナトリウム)のZ電位測定を行い 粒子表面のチャージについて調査したところ, 中性におけるオレイン酸被覆粒子の電位は -60 mV,非被覆の粒子は-30 mV と大きく差が 見られた.FT-IR の結果から両粒子の水酸基に よる吸収帯に大きな差が見られていないことか ら,オレイン酸被覆した粒子が水に高い分散性 を示したのは水酸基以外の要因があると考えら れる.二層目はオレイン酸が末端基である COO-が外向きになった状態をとることでマイ ナス電荷を増加させたため水に分散できたと考 えられる.

#### 2.2 添加量が結晶相に与える影響

オレイン酸の添加量を1 mmol, 2 mmol, 4 mmol と量を変えて合成したところ、添加量2 mmol の場合にブルッカイト単相が得られた. 一方、添加量が1 mmol, 4 mmol の時はブルッカイト相だけではなくアナターゼ相が確認された. オレイン酸添加なしの場合はルチル単相であり、反応溶媒中の $Na^+$ 量増加に伴いブルッカイトの生成が確認された. ブルッカイトの生成には $Na^+$ の最適量があると考えられる.

2.3 水熱時間・温度が結晶相に与える影響 水熱処理温度を 200°C に固定し、水熱処理時間を 1–48 時間に振ったときの XRD 測定およ びRaman 分光測定結果を図7、8に示す.1時間の場合、ブルッカイト相が見られるもののアモルファスに起因されるブロードなピークが見られる。Raman の結果よりブルッカイト相を確認することはできたが399 cm<sup>-1</sup> にアナターゼ相のピークが見られた.3時間の場合も1時間と同様にブルッカイト相を確認することができたがブロードなピークは見られなかった。一方、6時間以上にするとブロードなピークは全く見られなくなり、Raman からもアナターゼ相のピークは見られなくなった。短い水熱時間の場合はアモルファス、アナターゼ、ブルッカイト相、時間を長くするとアモルファス、アナターゼ相が消失し、ブルッカイト単相になるこ

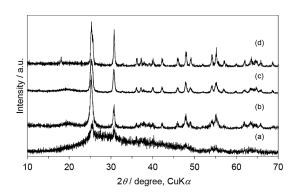


図7 200°C で水熱合成した試料の XRD パターン; (a) 1, (b) 3, (c) 6, (d) 48 時間

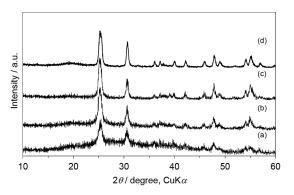


図 9 水熱合成した試料の XRD パターン (処理時間 6 時 間 ); (a) 130, (b) 150, (c) 180, (d) 200°C

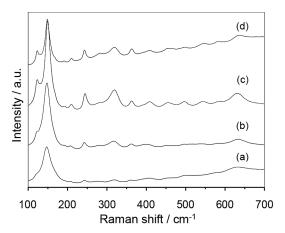


図8 200°Cで水熱合成した試料のラマンスペクトル;(a) 1, (b) 3, (c) 6, (d) 48 時間

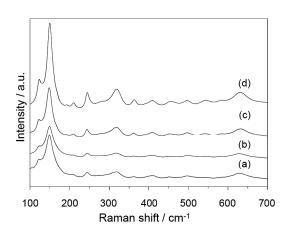


図10 水熱合成した試料のラマンスペクトル(処理 時間6時間);(a) 130,(b) 150,(c) 180,(d) 200°C

とが分かった.

水熱処理時間を 6 時間に固定し、水熱処理温度を  $130-200^{\circ}$ C に変化させたときの XRD 測定結果および Raman 分光測定を図 9, 10 に示す、水熱温度が  $130-180^{\circ}$ C の場合、ブルッカイト相が確認されるもののアモルファスおよびアナターゼ相も確認された。 Raman からも同様にブルッカイト相のピークおよびアナターゼ相が確認され、混相であることが分かった。 また水熱温度を  $200^{\circ}$ C にすることで XRD および Raman 分光測定からブルッカイト単相であることが分かった。水熱処理温度を高くするとアナターゼやアモルファスが消失していき、ブルッカイト単相になることが分かった。

2.4 水熱時間・温度が粒子形態に与える影響水熱処理温度を 200°C に固定し、水熱時間を変化させたときの粒子形態の変化を TEM 観察した結果を図 11 に示す、水熱時間が 1 時間では 20-30 nm と 1-10 nm の 2 種類のサイズの微粒子が見られた、 XRD および Raman 分光の結果からアモルファス、アナターゼ、ブルッカイトが存在することが分かっており、最も小さな

粒子はアモルファスだと推察された、水熱処理 が 3 時間になると粒子径は 30-50 nm と大きく 成長していたが、1時間の時と同様に1-10 nm の小さな粒子も混在していた. ブルッカイト相 は水熱処理1時間よりも3時間の方が多くなっ ていることから、水熱処理1時間の時点で存在 していた小さな粒子が溶解再析出することでブ ルッカイト結晶がオストワルド成長したと推察 される. 水熱時間を6時間にすると水熱処理 1-3時間では存在していた微粒子が消失し、代 わりにキュービック状の粒子が見られた. 6時 間だとアモルファスやアナターゼは観測されな くなっており、この粒子がブルッカイトだと考 えられる. さらに水熱時間を48時間にすると, 6時間の段階で微量ではあるが見られた小さな 粒子が完全に消失し擬キュービック状粒子だけ が見られた. 48 時間だとブルッカイト単相で あることから、水熱時間を長くすることにより 初期段階に存在していた小さな粒子が徐々に溶 解しブルッカイト結晶上に再析出し、擬キュー ビック状粒子に成長したと推察される.

次に水熱処理温度が粒子形態に与える影響を 調べるため、水熱処理時間を6時間に固定し温

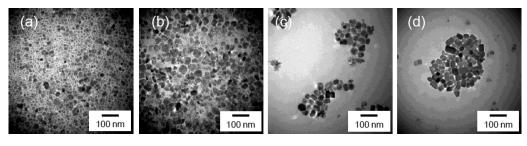


図 11 200°C で水熱合成した試料の TEM 像; (a) 1, (b) 3, (c) 6, (d) 48 時間

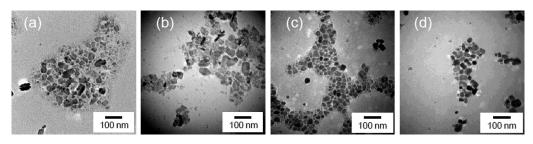


図 12 水熱合成した試料のラマンスペクトル (処理時間 6 時間); (a) 130, (b) 150, (c) 180, (d) 200°C

度を変化させて得られた試料の TEM 観察を 行った (図 12). 水熱処理温度が 130-150°C の 時, 40-80 nm の粗大な粒子と 1-10 nm の 2 つ のサイズの微粒子が見られた. 水熱処理温度を 180℃まで上昇させると30-40 nm の粒子と 1-10 nm の微粒子となり、先に見られていたよ うな粗大な粒子が消失していた. 130-150°C の 粒子の TEM 観察中に電子線を照射していると 粒子が徐々に収縮していくところが見られたこ とから, 低温での水熱処理で得られた粗大粒子 は含水酸化物で水熱温度を高くすることにより 脱水したと考えられる。さらに水熱処理温度を 200℃にすると180℃の段階で見られていたよ うな微粒子は消失し、 擬キュービック状粒子が 観察された. これは水熱処理温度が高くなるに つれて微粒子がブルッカイト上で溶解再析出す ることによりオストワルド成長したと考えら れる.

以上より,水熱初期段階において,グリコー

ル酸チタン錯体が加水分解され,ブルッカイト結晶核が生成する.この結晶核が成長し図13のような結晶と核が共存したような状態になる.反応溶液の中は錯体濃度が均一ではないため核生成速度に差が生じると考えられ,サイズの異なる結晶ができると考えられる.さらに水熱処理が進行することでサイズの小さな粒子は溶解し,ブルッカイト結晶上に再析出すると考えられる.

2.5 合成したブルッカイト型  $TiO_2$  の光触媒活性 (アセトアルデヒドの光分解)

合成したブルッカイト型  $TiO_2$  と市販品光触 媒粉末 P25(アナターゼ/ルチルの混合相)の アセトアルデヒドの光分解を測定することで, 気相系における光触媒活性を評価した. その結 果を図 14 に示す. アセトアルデヒド封入量は 400 ppm とした. ブルッカイト型  $TiO_2$  と P25 は, 吸着平衡までのアセトアルデヒドの吸着量に大

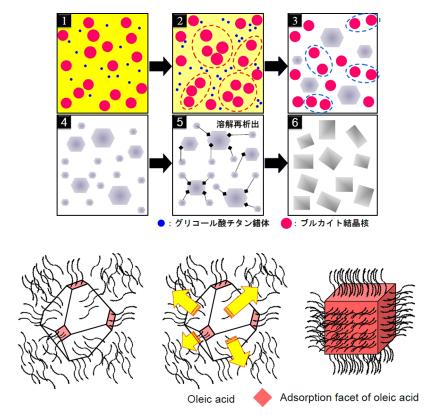


図 13 オレイン酸を加えた水熱反応中のブルッカイト型 TiO<sub>2</sub> の結晶成長モデル

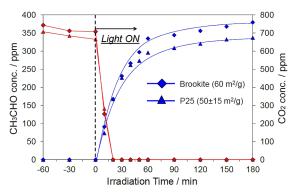
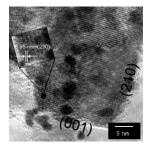


図 14 ブルッカイト型  $TiO_2$  と P25 粒子のアセトアルデヒド光分解に伴うアセトアルデヒドと  $CO_2$  の濃度変化

きな差は見られなかった.紫外線照射開始後20分で両者ともにアセトアルデヒドはすべて分解されていることが分かる.一方, $CO_2$  の発生量に差が見られ,ブルッカイト型 $TiO_2$  がP25 よりも $CO_2$  の発生速度が速かった.

一般的に光触媒活性に影響を与えるファク ターとして結晶性, 比表面積, 結晶構造, 露出 結晶面などが論じられている. 本研究では, ブ ルッカイト粒子が高活性を示した理由について 露出結晶面という観点から考察する. オレイン 酸を被覆させた状態でのブルッカイト型 TiO, 表面にPtを光析出させようとしても、表面に は光析出できない、これは表面にオレイン酸が 存在することにより電子を表面まで拡散する前 にトラップされていると考えられる. Pt イオ ンに電子を注入する前に空気中の水と反応して ラジカル種を生成しオレイン酸の分解に使われ るのか、または直接電子がオレイン酸に移動し ていると考えられる. そこで光電着する前にエ タノール洗浄し、オレイン酸をあらかじめ取り 除いた粒子表面にPtを光析出させた. その TEM 像を図 15 に示す. Pt はブルッカイト型 TiO<sub>2</sub>粒子上に析出している. HR-TEM によっ てこの結晶の面間隔を見積もったところ {210} 面と {001} 面そして {111} 面であることが分 かった. この結果より、Pt は主に {210} 面お よび {001} 面に析出しており、これらは還元 反応が起きている結晶面だと考えられ、 {111}



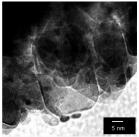


図 15 光電着法により Pt を析出させたブルッカイト型 TiO<sub>2</sub> の SEM 像

面は酸化反応が起きている結晶面だと推察される.酸化チタンの結晶面では還元反応が、別の結晶面では酸化反応がそれぞれ優先的に起こることが分かっており、それぞれの結晶面で還元と酸化の反応が別々に起こるように制御し、同じ結晶面で還元と酸化反応が同時に起こらないように分離することによって、光触媒性能を全体として向上できることが分かってきている。今回の結果は酸化面、還元面を形態制御によってうまく分けることによって電荷分離効率を向上できたため高い光触媒活性が発現したと考えられる.

もう一つの考察として今回得られたブルッカ イト型 TiO, 結晶の最表面に着目した. 一般的 にアナターゼにおいて高活性といわれる結晶面 は(100), (001) であり、これらの結晶面を水 熱処理によって制御しその面を露出させること で光触媒活性が向上することが分かっている. アナターゼの (100), (001) の原子配列が光触 媒活性に大きく寄与していると考えられる. 本 研究で得られたブルッカイト結晶(210)(001) とアナターゼ結晶 (100), (001) の露出面を比 べてみると、アナターゼ(100)とブルッカイ ト(001)の最表面の Ti 原子の配列が非常に類 似していた. またアナターゼ(001)とブルッ カイト (210) の最表面も同様に Ti 原子の配列 が非常に類似しており、アセトアルデヒドの酸 化分解活性が P25 に劣らず良好だったのはア ナターゼの高活性面のような原子配列をしてい たからと考えられる.

### 3. まとめ

オレイン酸を用いた水熱法によりブルッカイト型 TiO<sub>2</sub>の合成に成功した.

- ◆ ブルッカイト型 TiO<sub>2</sub> は水熱処理温度・時間、オレイン酸添加量に大きく影響をされ、諸条件を細かく制御する必要があることが分かった.オレイン酸添加量は Ti モル比に対して等倍量、水熱処理時間は 6 時間以上、水熱処理温度は 200℃ が単相のブルッカイト型 TiO<sub>2</sub> を得るために必要であることが分かった.
- ◆ ブルッカイト型 TiO₂ 粒子は極性溶媒の水だけでなく非極性溶媒であるシクロヘキサンにも分散する両親媒性を有していた.これはオレイン酸が粒子表面上で疎水基および親水基を外に向けた二重構造が構成され

ているためだと推察された.

- ◆ ブルッカイト型 TiO<sub>2</sub> は擬キュービック形 状で等方的な結晶であり,4 つの {210} 面, (210), (2-10), (-2-10), (-210) で囲まれ, その両端は {001} 面が発達し,また {111} 面も小さいながら露出した結晶であった.
- ◆ 紫外線照射下におけるアセトアルデヒドの酸化分解反応にで光触媒活性を評価したところ、P25を上回る活性を示した.これは光析出法によって還元面が(210)、(001)、酸化面が(111)と推測できたことから励起子の電荷分離効率が効率的であったためだと考えられる.また、ブルッカイト型TiO₂の結晶面からブルッカイト(210)、(001)は高い表面エネルギーを持つアナターゼの(001)、(100)に類似しており、高い光触媒活性が発現したと考えられた.

#### 外部発表成果

### 口頭・ポスター発表

1. 勝又 健一. (依頼講演) "溶液プロセスを用

いたナノ構造制御光触媒材料の作製", 公益 社団法人日本セラミックス協会第 26 回秋季 シンポジウム, 信州大学長野キャンパス, 2013 年 9 月 4-6 日. 研究助成 成果報告

# ホソカワ粉体工学振興財団年報





## 金属酸化物ナノ結晶粒子の異方的表面修飾法

### **Anisotropic Surface Modification of Metal Oxide Nanoparticles**

12105

研究代表者 Research leader: 高見 誠一 Seiichi TAKAMI

東北大学多元物質科学研究所 准教授 Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Associate Professor

#### **ABSTRACT**

This research aims to develop a method to realize anisotropic surface modification of metal oxide nanoparticles. The anisotropic surface modification can be realized under the condition that the interaction with organic molecules largely depends on the crystal faces. In order to evaluate the interaction between organic molecules and crystal faces of metal oxide nanoparticles, we placed rutile and anatase phases of TiO<sub>2</sub> single crystal substrate in high-temperature and high-pressure water with various organic molecules. After this hydrothermal treatment, substrates were rinsed and analyzed by contact angle measurement and X-ray photoelectron spectroscopy. The results showed that rutile (110) face had higher affinity with phosphoric acid and anatase (101) also had higher affinity with amines. These results are indispensable to realize anisotropic surface modification of metal oxide nanoparticles during their synthesis.

#### 研 究 目 的

申請者らは、有機分子の存在下で金属酸化物のナノ結晶粒子を水熱合成すると、有機分子と親和性の高い結晶面が呈示されたナノ結晶粒子が合成されることを見出した。このナノ結晶粒子の基板上配列、3次元配列を考えると、ナノ結晶粒子の表面に等方的に有機分子が結合するのではなく、面方位により表面修飾が異なることが望ましい。そこで本研究では、金属酸化物ナノ結晶粒子の異方的表面修飾を目指し、金属酸化物の各面方位と有機分子との相互作用評価を水熱合成場で行い、異方的を生じる組み合わ

せの探索を行うことを目的とする.

## 研究成果の概要

研究目的に示したように、本研究では金属酸化物ナノ結晶粒子の異方的表面修飾を目指し、金属酸化物の各面方位と有機分子との相互作用を評価して、異方的を生じる組み合わせの探索を行うことを目的とする。まず、対象とする酸化物を光触媒能など多くの機能を有する酸化チタンとした。酸化チタンにはアナタース、ルチル、ブルッカイトの各結晶相が存在するが、ここではアナタース、ルチル相を対象とした。こ

れらの結晶相の各面方位と有機分子との相互作用を評価し、面方位により相互作用が異なる有機分子を探索した.

# 1. ルチル型酸化チタン単結晶基板と有機分子との相互作用

実験には、両面研磨された(100)および(110)の  $TiO_2$  基板を用いた. 反応器は内容積  $5\,mL$  の高温高圧リアクターを用いた. リアクターの加熱は電気式の振とう式加熱炉を用いた. 両面研磨された(100)および(110)のルチル型酸化チタン基板をサイズ  $10\,mm \times 5\,mm \times 0.5\,mm$  に用意し,アセトン,エタノール,精製水の順で洗浄を行った後,バッチリアクターの中に入れた.  $2.5\,mL$  の精製水に対して濃度が  $0.50\,M$  になるように有機分子を加えた有機分子溶液を基板を入れておいたバッチリアクターの中に投入した. 精製水  $2.5\,mL$  に対して有機分子の投入した. 間上とした.

トルクレンチを用いてバッチリアクターを密封した後、予め加熱しておいた振とう式加熱炉にバッチリアクターを投入し、10 min 振とうした. 加熱炉の温度は 300°C に設定し、実験を行った. 反応終了後、リアクターを加熱炉から取り出し、冷水中に投入して急冷した. 反応後の基板は回収し、アセトンで洗浄した後、乾燥させてからサンプル管瓶に保存した. 反応後の溶液は回収し、サンプル管瓶に保存した.

処理後の基板をまず接触角測定により評価した. (100) と (110) の未処理の基板 2 枚, 有機分子を入れずに水熱処理を行った基板 2 枚, 有機分子存在下水熱処理を行った基板 8 枚の水に対する接触角を測定した. 基板に MilliO 水

の液滴を置き,液滴の形状から接触角を求めた. その結果を表1に示す.

(100) においては、修飾前が22.4°となり、最も接触角が小さくなった。(100) では5配位 Ti列と酸素列との距離が0.28 nm となり、Ti列上の水分子と酸素原子が弱い水素結合的な相互作用を作ることができるので、非常に親水性となる。しかし、(100) に300°Cの熱を加え、水熱処理を行うと、表面の結晶構造が崩れることにより酸素との距離が長くなったため、疎水性が増したと考えた。また、有機分子を結合させると長いアルキル鎖により疎水性がさらに増加し、ホスホン酸修飾では90.6°となり最も接触角が大きくなった。これにより、ホスホン酸が(100) 面に結合したことが示された。

(110) においては、修飾前が 50.3°と小さくなったが、(100) に比べると大きい接触角を示した. これは (110) 結晶構造から考えると、表面の Ti 列とブリッジ酸素列との距離が 0.32 nm となり、Ti 列上の水分子と酸素原子が相互作用できない距離上にあるため、(100) よりは疎水性になった。(110) でも(100) と同様ホスホン酸修飾の場合に最も接触角が大きくなり、ホスホン酸が(110) 表面に結合していることが示された。

続いて、XPS 測定を行い、基板表面上の各元素の量を評価した。(100) および (110) の未処理、有機分子なしの水熱処理、デカン酸、オクチルホスホン酸、カテコール、ヘキシルアミンの存在下において水熱処理した  $TiO_2$  基板について XPS 測定を行った。その結果を図 1 から図 6 に示す。

図 2 より、(110) の  $TiO_2$  基板において、(100) の場合と同様、未処理の基板で最も低い C1s 強度を示した。(110) 面では、(100) と異なり、

表1 基板の接触角

	未処理	水熱処理	デカン酸処理	ホスホン酸処理	カテコール処理	アミン処理
(100)	22.4°	48.6°	81.3°	90.6°	50.7°	42.4°
(110)	50.3°	60.8°	72.2°	80.2°	54.5°	36.4°

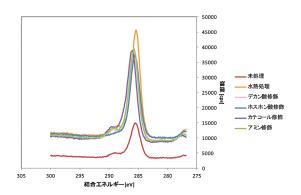


図 1 (100) TiO<sub>2</sub> 基板の C1s 電子軌道スペクトル

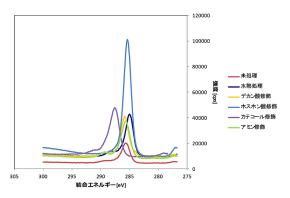


図 2 (110) TiO<sub>2</sub> 基板の C1s 電子軌道スペクトル

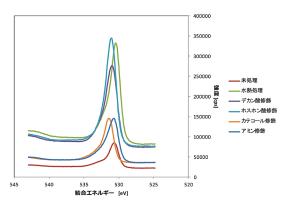


図 3 (100) TiO<sub>2</sub> 基板の O1s 電子軌道スペクトル

オクチルホスホン酸存在下で水熱処理した基板において最も高い C1s ピークが見られ、同条件で水熱処理した(100)面の C1s ピークより遥かに高い強度を示した。これは(100)面と(110)面の  $TiO_2$  基板においてホスホン酸の結合量が異なることを意味している。

図 3 より、(100) の  $TiO_2$  基板において、水 熱処理後の Ols のピークが未処理時に比べ高

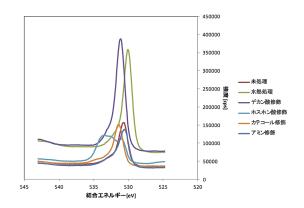


図 4 (110) TiO<sub>2</sub> 基板の O1s 電子軌道スペクトル

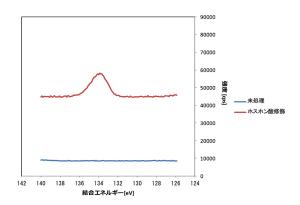


図 5 (100) TiO<sub>2</sub> 基板の P2p 電子軌道スペクトル

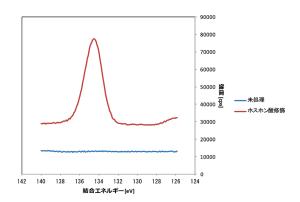


図 6 (110) TiO<sub>2</sub> 基板の P2p 電子軌道スペクトル

くなっていることが確認できた. (100) 面は水 熱処理により水酸基で終端され、表面に露出し た酸素が多くなっていると考えた. 図4より、 (110) の TiO<sub>2</sub> 基板において、オクチルホスホン酸共存下水熱処理した場合の O1s ピークが 未処理時に比べて小さくなっていた. これは 表面にホスホン酸が結合することにより、TiO<sub>2</sub> 由来の酸素から放出された電子がホスホン酸の アルキル鎖などで散乱されたため酸素のピーク が小さくなったと考えた.

図 5 および図 6 により、(100) および (110) の  $TiO_2$  基板上にリンの有無が確認できた.どちらの面方位の基板においても水熱処理前はリンによるピークが見られなかったが,ホスホン酸共存下水熱処理後はホスホン酸によるリンのピークが見られた.これより  $TiO_2$  基板上においてホスホン酸が結合していることが確認できた.また,(110) のリンのピークが(100)に比べて遥かに高いことが分かった.このことから,(100) より(110)の  $TiO_2$  基板の方にオクチルホスホン酸が最も多く結合していることがわかった.

これらすべての XPS スペクトルをもとに各元素のピーク面積比を計算した結果を表 2 および表 3 に示す.

表 2 により、ホスホン酸共存下水熱処理した (100)  $TiO_2$  基板のチタンに対するリンのピーク面積比 (P/Ti) が 0.0137 となっており、オクチルホスホン酸による P の存在が確認できたことから基板上におけるホスホン酸の結合が明らかになった。また、デカン酸およびカテコールについては指標になる元素がないため、XPS 結果からは結合の有無について断定できなかっ

た. さらに、アミン処理した基板の XPS 結果 からアミンの窒素 (N) のピークが見られなかったため、基板のチタンに対する窒素のピーク面積比 (N/Ti) が 0 となり、アミンは基板上に結合していないことが示された.

表 3 により、(110)  $TiO_2$  基板は(100)と同様にデカン酸およびカテコールの結合有無については明らかに断定できず、アミン処理の場合では N/Ti が 0 となったため、アミンが結合していないことが示された。しかし、ホスホン酸処理した基板では P/Ti が 0.338 となっており、(100) の 0.0137 に比べ遥かに高くなった。

(110) と(100)の表面構造は大きく異なっており、(110)の表面上にはブリッジ酸素が存在する。このブリッジ酸素は 300°C 以上の温度で熱するまたは常温でも光を照射すると還元条件ができ、酸素が飛び去ることで酸素欠陥が生じる。今回の実験では 300°C の温度条件下で  $TiO_2$  基板の水熱処理を行ったため、(110)表面上のブリッジ酸素が抜け、酸素欠陥が生じたと考えた。さらに、水分子の存在により酸素欠陥のところに水分子の解離吸着が行われ、表面水酸基が形成される。この表面水酸基が(110) $TiO_2$  表面がホスホン酸との強い相互作用を示す要因であると考えた。以上の(100)および

	表 2 (100) 110 <sub>2</sub>					
	未処理	水熱処理	デカン酸処理	ホスホン酸処理	カテコール処理	アミン処理
C/Ti	0.244	0.202	0.176	0.110	0.148	0.142
O/Ti	0.923	1.06	0.884	0.773	0.710	0.834
N/Ti	0	0	0	0	0	0
P/Ti	0	0	0	0.0137	0	0

表 2 (100) TiO<sub>2</sub> 基板の XPS ピーク面積比

表 3 (110) TiO, 基板の XPS ピーク面積比

	未処理	水熱処理	デカン酸処理	ホスホン酸処理	カテコール処理	アミン処理
C/Ti	0.154	0.174	0.144	1.89	0.216	0.158
O/Ti	0.834	0.954	0.942	3.07	0.820	0.916
N/Ti	0	0	0	0	0	0
P/Ti	0	0	0	0.338	0	0

(110)  $TiO_2$  基板の XPS 結果から、酸化チタンの面方位によって有機分子との相互作用が異なることが明らかになった.

# 2. アナタース型酸化チタン単結晶基板と有機分子との相互作用

実験には、片面研磨された(101)および(001) のアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 基板を用いた. 反応器は 内容積5mLの高温高圧リアクターを用いた. リアクターの加熱は電気式の振とう式加熱炉を 用いた. 片面研磨された(101) および(001) のアナターゼ型酸化チタン基板をサイズ 5 mm × 5 mm × 0.5 mm に用意し、アセトン、 エタノール, 精製水の順で洗浄を行った後, バッ チリアクターの中に入れた. 2.5 mL の精製水 に対して濃度が 0.50 M になるように有機分子 を加えた有機分子溶液を予め基板を入れておい たバッチリアクターの中に投入した. 精製水 2.5 mL に対して有機分子の投入量はドデカン 酸 0.250 mL, 1- オクチルホスホン酸 (OP) 0.227 g, デシルジエチルホスホン酸 (DDP) 0.135 mL, ヘキシルアミン 0.150 mL とした. トルクレンチを用いてバッチリアクターを密封 した後、予め加熱しておいた振とう式加熱炉に バッチリアクターを投入し, 10 min 振とうした. 加熱炉の温度は300°Cに設定し、実験を行った. 反応終了後,リアクターを加熱炉から取り出し, 冷水中に投入して急冷した. 反応後の基板は回 収し、アセトンで洗浄した後、乾燥させてから サンプル管瓶に保存した. 反応後の溶液は回収 し、サンプル管瓶に保存した.

処理後の基板をまず接触角測定により評価した.(101)と(001)の未処理の基板2枚,有機分子を入れずに水熱処理を行った基板2枚.

有機分子存在下水熱処理を行った基板 8 枚の親水性を測るため、接触角計を用いて水に対する接触角を測定した。基板に MilliQ 水の液滴を置き、液滴の形状から接触角を求めた。その結果を表 4 に示す。

第一原理計算により、アナターゼ型酸化チタンの(101)面と(001)面の水分子との吸着方法が異なる事が明らかにされている。(101)の表面では第一層目で分子性吸着、第二層目で強い水素結合によって水分子と吸着する。一方、(001)の表面では第一層目で解離吸着、第二層目で弱い水素結合によって水分子と吸着すると報告されている。これは(001)の表面に水分子の解離吸着が行われることによりヒドロキシル基が生成され、このヒドロキシル基が両面の水分子との結合方法を大きく変える要因であると考えられる。

(101) 面では、水熱処理後において表面の親 水性が増した、これは前述したように水熱反応 場で表面を処理することにより、二層目以降に 水分子との強い水素結合が生じるため親水性が 増したと考えた. また、ドデカン酸およびヘキ シルアミン共存下で水熱処理を行った場合にお いては、接触角が100°以上となり基板の疎水 性が大きく増した.これにより、(101)面上に おけるドデカン酸およびヘキシルアミンの結合 が示された. (110) 面では、水熱処理前後にお ける接触角に大きい差は生じなかった.しかし. デシルジエチルホスホン酸存在下において水熱 処理を行った場合、接触角が97°となり、最も 大きい値を示した. これは水熱処理後, デシル ジエチルホスホン酸が基板表面上に結合したこ とにより基板の疎水性が増したためであると推 測した.

表4 基板の接触角

	未処理	水熱処理	ドデカン酸処理	OP 処理	DDP 処理	ヘキシルアミン処理
(101)	83°	68°	108°	82°	72°	111°
(001)	72°	74°	66°	78°	97°	69°

#### [XPS 測定]

(101) および(001) の未処理, 有機分子な しの水熱処理, ドデカン酸, オクチルホスホン 酸, デシルジエチルホスホン酸, ヘキシルアミ ンの存在下において水熱処理したアナターゼ型

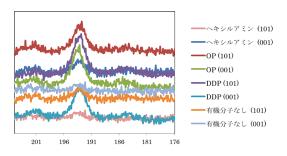


図 7 アナターゼ型  $TiO_2$  基板の P2s 電子軌道スペクトル

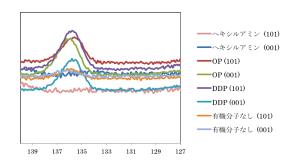


図 8 アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 基板の P2p 電子軌道スペクトル

 $TiO_2$  基板について XPS 測定を行った. その結果を図 7 から図 9 に示す.

図7および8より、オクチルホスホン酸共存下とデシルジエチルホスホン酸共存下において水熱処理を行ったアナターゼ型単結晶基板の両面ともリン(P)の存在が確認できた。ヘキシルアミン共存下および有機分子を入れずに水熱処理を行った場合では、いずれの条件においてもPの存在が確認できなかったことから、前述のPによるピークが現れたのはホスホン酸が基板上に結合したためであると考えられる。

図9により、ヘキシルアミン共存下で水熱処理を行った(101)アナターゼ型単結晶基板にのみ窒素(N)によるピークが現れたが、それ以外の条件ではNの存在が確認できなかった.

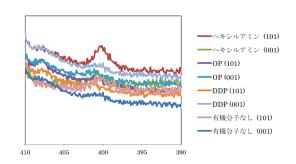


図9 アナターゼ型  $TiO_2$  基板の N1s 電子軌道スペクトル

	水熱処理	OP 処理	DDP 処理	ヘキシルアミン処理
C/Ti	0.129	0.122	0.133	0.124
O/Ti	0.666	0.652	0.647	0.998
N/Ti	0	0	0	0
P/Ti	$2.10 \times 10^{-3}$	$8.33 \times 10^{-3}$	$9.33 \times 10^{-3}$	0

表 4 (001) TiO<sub>2</sub> 基板の XPS ピーク面積比

表 5 (101) TiO, 基板の XPS ピーク面積比

	水熱処理	OP 処理	DDP 処理	ヘキシルアミン処理
C/Ti	0.146	0.302	0.183	0.185
O/Ti	0.693	0.926	0.783	1.11
N/Ti	0	0	0	$5.26 \times 10^{-3}$
P/Ti	0	0.0141	0	0

同条件で処理を行った (001) 面の基板では N のピークが現れなかったことから、ヘキシルア ミンは (101) 面に選択的に結合するという事が示唆された. これらすべての XPS スペクトルをもとに各元素のピーク面積比を計算した結果を表 4 および表 5 に示す.

表4および5を比較してみると、オクチルホ スホン酸共存下で水熱処理した(001)面およ び(101) 面では両面とも基板のチタン(Ti) に対する P のピーク面積比 (P/Ti) が有機分子 不在の条件で水熱処理した時より大きくなって いることが分かった. これにより, オクチルホ スホン酸は(001) 面と(101) 面の間に面選択 性を示さないことが示唆された。しかし、デシ ルジエチルホスホン酸共存下において水熱処理 を行った場合では、(001) 面と(101) 面の P/ Ti 値がそれぞれ 0.00933 と 0 になっており、両 面のデシルジエチルホスホン酸結合量が異なる 事が確認できた. また, ヘキシルアミン共存下 で水熱処理した場合においては、デシルジエチ ルホスホン酸処理時と違い, (001) 面と (101) 面の基板の Ti に対する N のピーク面積比 (N/ Ti) がそれぞれ0と0.00526となり、(101) 面 にのみヘキシルアミンの結合が確認できた. こ れらのことから、デシルジエチルホスホン酸お よびヘキシルアミンはアナターゼの(001)面 と(101) 面の間に面選択性を示し、その面選 択性が両有機分子において異なる事が明らかに なった.

以上に示したように、本研究では金属酸化物ナノ結晶粒子の異方的表面修飾を目指し、金属酸化物の各面方位と有機分子との相互作用評価を水熱合成場で行い、異方的を生じる組み合わせの探索を行った。ルチル型酸化チタン基板では、デカン酸とオクチルホスホン酸で処理した場合、どの面方位を持った基板においても接触角が大きくなっており、デカン酸およびオクチルホスホン酸の結合により基板の疎水性が増したことが確認できた。また、XPS 測定によって(100)および(110)のルチル型酸化チタン

基板上におけるリンの存在が確認でき、オクチルホスホン酸の結合が明らかとなった。さらに、ルチル型酸化チタン基板に結合しているリンの量は(100)より(110)面上において非常に多くなっていることがわかった。これらのことより、ルチル型酸化チタンでは、(100)と(110)面の間でオクチルホスホン酸との相互作用が異なることが明らかになった。

アナターゼ型酸化チタン基板では、ドデカン 酸ないしヘキシルアミン共存下で水熱処理した (101) 面の接触角が大きくなっており. 両有機 分子の結合による基板の疎水性の変化が確認で きた. また、XPS 測定により、アナターゼ型 単結晶基板上におけるオクチルホスホン酸、デ シルジエチルホスホン酸. ヘキシルアミンの結 合が確認できた. オクチルホスホン酸処理した 場合では、(101) と(001) ともにリンと存在 が確認でき、両面とも表面上にオクチルホスホ ン酸が結合していることが分かった. 一方, 面 デシルオクチルホスホン酸で処理した場合で は、(101) 面と(001) 面の P/Ti 値が異なって おり、有機分子不在時と比べ、(001) 面にのみ P/Ti が大きくなっていたことが分かった. さら に面白い事に、ヘキシルアミンで処理した基板 においては、デシルジエチルホスホン酸とは逆 に(101) 面にのみNの存在が確認できた.こ れらのことにより、デシルジエチルホスホン酸 とヘキシルアミンはアナターゼ型酸化チタンに 対する面選択性に異なる傾向を示しており、デ シルジエチルホスホン酸は(001)面に、ヘキ シルアミンは(101)面に選択的に結合をする ことが明らかになった.

ここで得られた結果は、酸化チタンのルチル相、アナタース相のそれぞれで水熱条件下における有機分子との親和性が面方位により異なる結果を示している。従って、これらの有機分子の存在下でこれらの粒子を合成すれば、修飾量が面方位により異なるナノ粒子の合成が期待できる。

# 外部発表成果

## 口頭・ポスター発表

- 1. 丁孝眞,青木宣明,有田 稔彦,北條 大介,高見 誠一,阿尻 雅文,"ハイブリッドナノ粒子の合成機構解明を目指した金属酸化物
- と有機分子との反応性評価", 化学工学会第 80年会, 平成25年3月2日, 山形大学.
- 2. 丁孝眞,青木宣明,有田稔彦,北條大介, 高見誠一,阿尻雅文,"水熱場における有 機分子と酸化チタン粒子表面の相互作用評 価",化学工学会第80年会,平成26年3月 20日,岐阜大学.

研究助成 成果報告

# ホソカワ粉体工学振興財団年報





## 励磁音響効果に関する基礎的研究

# Study on Sonic Wave Emission by Stimulated Magnetic Nanoparticles in the Alternating Magnetic Field

12106

研究代表者 Research leader: 中川 貴 Takashi NAKAGAWA

大阪大学大学院工学研究科 准教授 Graduate School of Engineering, Osaka University, Associate Professor

#### **ABSTRACT**

The use of magnetic nanoparticles in biomedical applications has been studied for a long time. When magnetic nanoparticles are exposed to a magnetic field they exhibit various responses. We have been focusing on the phenomenon by which magnetic nanoparticles dispersed in a liquid emit sonic waves when they are exposed to an AC magnetic field. We term this phenomenon as sonic wave emission by stimulated magnetic nanoparticles (SWESMAN). SWESMAN is a very recent phenomenon as it was first discovered in 2008. Magnetic nanoparticles exposed to an alternating magnetic field of frequency f emit a sonic wave of frequency f. In this paper, we demonstrate that the positions of magnetic particles embedded in a polymer gel can be determined from the acoustic pressure of the sonic waves that they emit, since the acoustic pressure is proportional to the distance between the magnetic particles and the detection point. We also propose other potential applications of SWESMAN. A delay between the SWESMAN signal and the excitation current was found. We conjecture that this delay originates from the propagation distance of sonic waves emitted by magnetically stimulated particles. We examine the possibility of using the signal delay in practical applications.

## 研 究 目 的

磁性ナノ粒子は低周波の交流磁場中では、ネール回転やブラウン回転により磁場の変化に追従して動くために発熱はしないが、磁場の周波数が高くなるとこれらの回転が磁場変化に直ちに応答できず、結果としてエネルギーを磁性ナノ粒子内に蓄積していくために発熱する。一般的にこの現象はナノ粒子の磁化や透磁率測定に検証されるが、他のアプローチからも実証できないかと考え、運動を音として検出すること

を着想した. 手始めに低周波磁場での磁性マグネタイト粒子から発せられる音を検出したところ, 励磁交流磁場の周波数の 2 倍の周波数をもった音波が励磁された磁性ナノ粒子から発生するという現象を発見した. この現象を"励磁音響効果"と名付けて, 2008 年に報告した. 磁性微粒子の濃度をパラメータとして励磁周波数の音(基音)とその 2 倍の周波数の音(倍音)の音圧をプロットすると, 基音は磁性微粒子濃度に対して変化しないが, 倍音の音圧は濃度高くなるほど強くなることがわかっている. した

がって、この倍音は磁性微粒子が発しているのは明らかである.しかし、この現象の物理的な背景はほとんど確立されていない.そこで本研究では、この励磁音響効果に関する基礎的な特性を評価することで、背後にある物理を解明することを目的とする.

### 研究成果の概要

#### 緒言

2008年に磁性ナノ粒子分散液(磁性流体)に外部交流磁場を印加すると音波が誘起される "励磁音響効果"が報告された[1]. この励磁音響効果とは、図1に示すように励磁交流磁場の 周波数の2倍の周波数をもった音波が励磁され

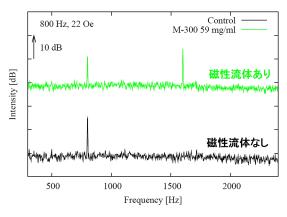


図 1 800 Hz, 22 Oe の交流磁場を印加した場合の磁性流体 (M-300) から発生する音の周波数スペクトル. 下のスペクトルは磁性流体がない場合.

た磁性流体から発生するという現象である.この現象の物理的な背景はほとんど確立されていない.そこで本研究では、音響プローブまでの距離が励磁音響効果についてどのように影響するのかを調査した.また、励磁音響効果は、励磁周波数と異なる周波数の音が検出されるので磁性ナノ粒子の位置特定に応用できると考えられる.実際に、磁性微粒子を埋め込んだポリアクリルゲル表面の検出音圧 X-Yマッピングを行い、その可能性を評価した.さらに、一連の実験で励磁音響波は磁場印加に対して非常に遅れて検出されることがわかった.この遅れに関する研究結果についても報告する.

#### 実験

基本的な励磁音響効果測定セットアップを図2に示す.磁性流体にはシグマハイケミカルのM-300を使用した.適度に希釈した磁性流体をポリアクリルアミドゲル (PAG) に埋め込み,磁場強度が15-74.4 Oe-rms で,周波数が100-600 Hzの交流磁場を連続的に印加した.音響プローブは,音圧を検知するポリプロピレン(PP)フィルム,アクリルパイプ,マイクロフォンで構成されており,PPフィルムをPAGと接触させ,アクリルパイプを通じてマイクロフォンに音を伝達する.パイプ長は110 mmである.球状磁性流体中心から音響プローブのPPフィルムまでの間のPAGの厚さを変えて,埋め込み深さを調整した.通常は磁性流体直上のPAG

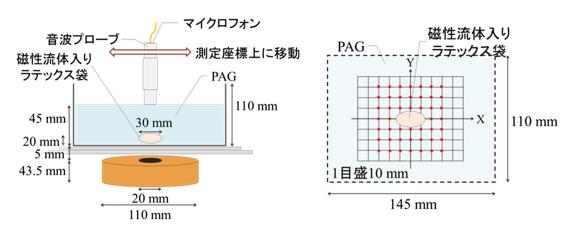


図2 励磁音響効果の実験系の概略図. 右は PAG を真上から見た図で、X-Yマッピングの座標を示している.

表面で音波を検出した. 検出した音波は、フーリエ変換で音圧の周波数スペクトルに変換した. 音圧のマッピングでは、図 2 の右側に示すように、磁性流体を埋め込んだ位置を中心に、PAG の表面を X, Y 方向にそれぞれ  $\pm$  30 mmのエリアを、10 mmの間隔で音圧を測定した. マグネタイトナノ粒子の濃度は 1.0 w% で、埋め込んだ量は 2 mL, 励磁周波数は 300 Hz である.

励磁音響波の遅れを観測する実験では、交流磁場を連続波として印加するのではなく、数波形分のパルス波として印加し、励磁コイルの印加電流と励磁音響波の波形を同時に計測した.この際、PAGを入れるアクリルケースの大きさ、温度、周波数、磁場強度、PAGの濃度(硬さ)、磁性流体濃度をパラメータとして、励磁音響波の遅れ時間を比較した。また、音圧測定の場合と同様に遅れ時間のX-Yマッピングも行った.

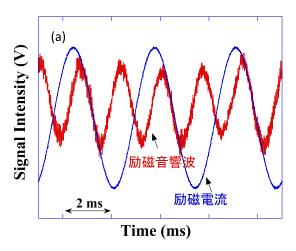
#### 結果・考察

図 3 (a) に 5 wt.%  $Fe_3O_4$  磁性流体 2 mL をラテックスに封入し、PAG 表面から 25 mm の深さに埋め込み、300 Hz、74.4 Oe の磁場を印加した場合の励磁コイルの電流と検出した励磁音響信号の時間変化を示す。実際に励磁音響波は励磁コイル電流の二倍の600 Hz 信号として検出されていることがわかる。また図 3 (b) には励磁コイル電流と励磁音響波をフーリエ変換し

て得られた周波数スペクトルを示す. 励磁電流は 300 Hz (基音) で大きなピークを示すが, 励磁音響波は 300 Hz の成分はほとんど含まれず, 600 Hz (倍音) で強い音圧が観測されていることが明瞭にわかる.

次に、磁性流体の濃度はどれぐらい低下させ ても励磁音響効果を検出できるのかを調べた結 果を示す. 磁性流体の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 濃度を 1.0-0.01 wt.% に調整し、それらの磁性流体 2 mL 注入したラ テックス袋を PAG に深さ 25 mm に埋め込んだ 試料へ、300 Hz. の38.1-74.4 Oe の強度の磁場 を印加した場合の励磁音響波(倍音)の音圧の 磁場強度依存性を図4に示す. control はラテッ クス袋に磁性流体ではなく,純水を2mL注入 した場合を意味する. 濃度が 0.1 wt.% 以下の 試料の場合, control と比較して音圧に強くなっ ているとは言えず、音圧測定による励磁音響波 の検出にはある程度以上の磁性流体濃度が必要 であることがわかる. また、印加磁場の強度が 強くなるにつれて、励磁音響波の音圧が高く なっていくことがわかる. 濃度の高い試料の磁 場強度に対する音圧の傾きはほぼ同じと考えら れ、励磁音響波が明確に検出できる程度高濃度 の場合は、励磁音響波の音圧は濃度に比例する と考えられる.

上述の実験で、磁性流体の $Fe_3O_4$ 濃度が 1.0 wt.%の試料のPAG表面(X-Y平面)を図 2 に示すように、磁性流体の中心直上を原点とし



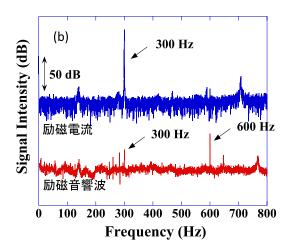


図3 (a) 励磁コイルの電流と励磁音響波(b) は(a) のシグナルをフーリエ変換した周波数スペクトル.

て、±30 mmの範囲を10 mm刻みで音響検出プローブを移動させそれぞれの点で励磁音響波の音圧測定をした結果を図5に示す. 励磁周波数は300 Hzで、磁場強度は74.4 Oeである. 原点付近が最も強く、距離が離れるにつれて音圧が弱くなっていることが明確に示されている. このことから、励磁音響波の音圧は、磁性流体からの距離に依存することもわかる. また、音圧マッピングから磁性流体が埋め込まれた位置を特定することも可能である.

以上の結果から、磁性流体に交流磁場を印加して発生する励磁音響波の音圧は、磁性流体の磁性ナノ粒子濃度、磁場強度、及び磁性流体からの距離に依存し、これらの性質を利用して、 生体も含めた高分子中にある磁性流体の位置の

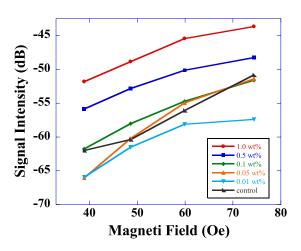


図 4 磁性流体の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 濃度を変えた場合の励磁音響波の音圧の磁場強度依存性.

特定に利用できることが明らかとなった.しかし、音圧を利用したマッピングの場合は、2次元の位置特定は可能であるものの、磁性流体の3次元の位置特定を行うことはできない.そこで、プローブまでに到達する時間を測定できれば、深さ方向(Z方向)の距離を特定できるのではないかと考えた.実際に図3(a)に示したように、励磁電流と励磁音響波の位相は一致しておらず、距離に応じた位相ずれを検出できれば、Z方向の特定ができそうに思われる.そこで、連続的に交流磁場を印加するのではなく、パルス的に交流磁場を印加し、印加磁場に対して励磁音響波が検出される時間を測定する実験を行った.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 濃度が 20 wt.% の磁性流体 100 μL を球形に凍らせて、PAG の表面から 5 mm の深さに埋め込み、凍結した磁性流体が融解するまで十分時間を経た後に、300 Hz、50 Oe の交流磁場を 3 波形分のパルスとして 30 ms のインターバルをあけて断続的に磁性流体に印加した。励磁コイル電流と励磁音響波を同時に計測した結果を図 6 に示す。励磁音響波には 7 つの山と 6 つの谷が観測された。これは励磁パルス波の時間微分の絶対値が最大(磁場が 0 Oe)と最小(微分値が 0)にそれぞれ対応していると考えられる。また、励磁電流の立ち上がりはじめ(励磁電流の①)からそれに対応する励磁音響波の最初の山(励磁音響波の①)までの時間は 7.5 msであった。この時間は理論的に考えると非常に

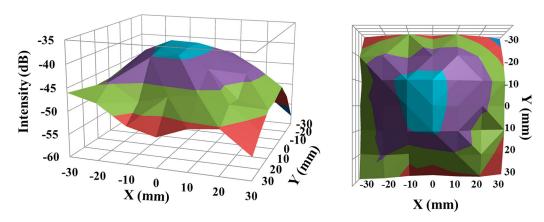


図5 PAG表面での励磁音響波の音圧のX-Yマッピング.

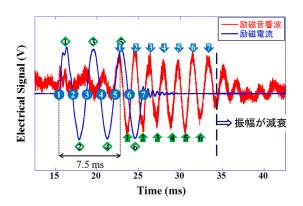


図 6 3 波形パルス磁場印加時の励磁電流と励磁音響波の波形

長く、音の伝搬時間を考えるだけでは説明が付かない。励磁電流に対する励磁音響波の時間的遅れは、PAG中と音波プローブ中を伝搬する時間に対応していると考えられる。今回用いたPAG(10 wt.%)中の音速は超音波測定から1488 m/s であった。したがって、5 mm の PAG中を音が伝搬するのに要する時間は3 μs と求められる。また、空気の音速は330 m/s であるので、音が音波プローブ中(プローブ長110 mm)を伝搬する時間は332 μs と求められる。これらを合わせると、励磁された磁性流体から誘起される励磁音響波がマイクロフォンに検出されるまでの時間は335 μs である。しかし、この時間に比べ、観測された遅れは7.5 ms と20 倍以上にもなっている。

そこで、PAG に埋め込む深さのみを 5 mm から 15 mm に変更し、その他の条件は全く変更せず、励磁電流と励磁音響波を測定した。すると、励磁音響波が検出され始める時間はさらに 2.9 ms 遅くなった。PAG 中の音速から 10 mm の伝搬時間を計算すると 6.7 μs である。実際に観測された時間はこの計算値に比べるとおよそ 500 倍も長くかかっていることがわかる。これだけの遅延時間(正確には PAG 中の伝搬遅延時間)が発生する原因は突き止められていないが、距離に対して遅延時間が非常に長くなるという現象は、磁性流体の位置の検出の距離分解能、言い換えれば空間分解能が非常に高いということになる。

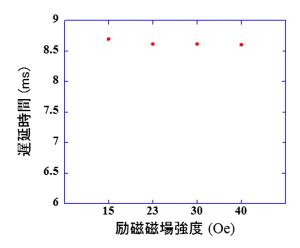


図7 励磁音響波の遅延時間の磁場強度依存性.

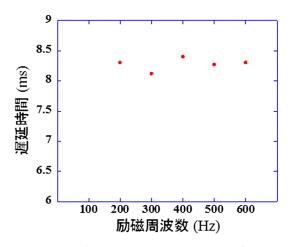


図8 励磁音響波の遅延時間の周波数依存性.

この励磁音響波の遅延の原因を探るために、様々なパラメータを変化させた実験を行った. 図 7 には、励磁磁場強度を変化させた場合の励磁音響波の遅延時間をプロットする. 磁場強度を 15-40 Oe に変化させても、励磁音響波の遅延時間には影響しないことがわかる. 次に、励磁磁場の周波数を変化させた場合の影響を図 8 に掲載する. 励磁磁場の周波数を 200-600 Hz で 100 Hz 刻みに変化させたが、励磁音響波の遅延時間にはほとんど変化が見られないことがわかる. 磁性流体の  $Fe_3O_4$  の濃度の励磁音響波の遅延時間への影響をプロットしたのが図 9 である. 磁性流体の  $Fe_3O_4$  の濃度を 5-20 wt.% に変化させてみたが、励磁音響波の遅延時間にはほとんど影響が現れていない。また. 温度を室

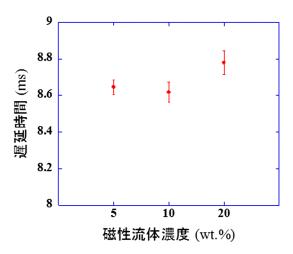


図9 励磁音響波の遅延時間の磁性流体濃度依存性.

温から7℃まで下げても、交流磁場のパルスの波形数を1から3に変化させても励磁音響波の遅れには影響しなかった。さらに、PAGを入れている容器の壁面による反射波の影響も考えて、容器の大きさも変化させたが、励磁音響波の遅延時間に影響はなかった。これらの結果が示していることは、今回検討した磁場強度、励磁周波数、パルス波形数、磁性ナノ粒子濃度、温度をたかだか一桁程度しか変化させない場合には、励磁音響波の遅延時間には影響しないということである。また、反射波の影響も考えなくてよいと言うことである。

しかし, 距離以外で明らかに遅延時間が変化 したパラメータが PAG の濃度, すなわち, 音 響伝搬媒体の硬さである. PAG の濃度を 10-30 wt.% としてポリマーのヤング率を 0.05-0.37 N/mm<sup>2</sup> に変化させたところ. 図 10 に示す ように、ヤング率が低い、つまり媒質が硬い場 合は、遅延時間が短く、ヤング率が高いほど遅 れが大きくなることがわかった. 励磁音響波の 遅延時間は媒質の硬さに依存するということ は、エラストグラフィーとしての応用の可能性 があることを示している. エラストグラフィー とは、組織の弾性情報を画像化する技術で有り、 病変などによって組織性状の変化を硬さの観点 から検出する技術である. 現在は、超音波や MRI を用いた手法が提案されているが、励磁 音響効果もその診断法として利用できる可能性

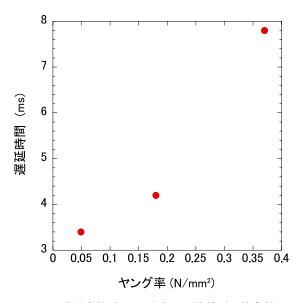


図10 励磁音響波の遅延時間の媒質硬さ依存性.

を秘めている.

距離に応じて、遅れが長くなるのであれば、 音圧測定の場合と同様に励磁音響波の遅延時間 を X-Y マッピングすれば、磁性流体の位置特 定が可能であるはずである. そこで, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が 20 wt.%の磁性流体 500 μL を表面から 20 mm の深さに埋め込んだ PAG を用いて、200 Hz の 1波形パルスを 50 Oe の磁場強度で断続的に印 加した場合の励磁音響波の遅延時間の X-Y マッ ピングを行った. 図11にその結果を示す. 原 点の(0,0)が磁性流体の直上のPAG表面位置 である. 磁性流体からの距離が最短の原点で励 磁音響波の遅れが最小となっており、距離が離 れるにつれて放射状に遅れが大きくなっている ことがわかる。したがって、音圧測定同様に励 磁音響波の遅れを計測することでも磁性流体の 位置特定が可能である. 磁性流体から表面の検 出位置までの距離に対して励磁音響波の遅れを プロットしたのが、図12である、距離に対し て遅延時間がほぼ線形に対応していることがわ かる. あらかじめ, この線形関係を定式化して おけば、遅延時間から深さ方向の位置特定も可 能となる. つまり、遅延時間を利用すれば、3 次元的に磁性流体の位置を特定できる可能性が あることが示された.

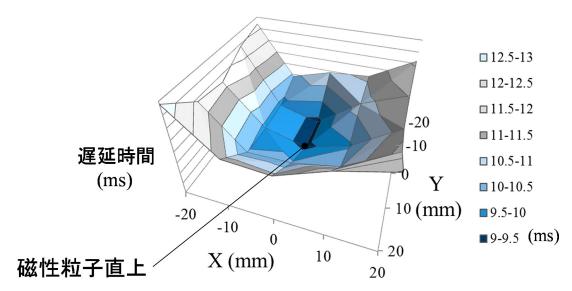


図 11 PAG 表面での励磁音響波の遅延時間の X-Y マッピング.

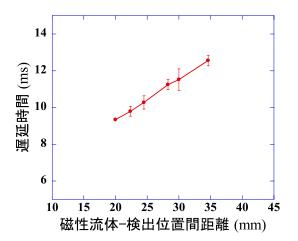


図 12 励磁音響波の遅延時間の磁性流体から検出位 置までの距離依存性.

励磁音響波の遅延時間が距離に対して線形に対応している性質を利用すると、磁性流体の位置特定の精度を計算上向上させることができる。磁性流体直上の位置は点(10,-10)とした前述の励磁音響波の遅延時間測定と同じ条件の試料を作製した。この測定試料において励磁音響波の遅延時間に関する X-Y マッピングを行う、得られた遅延時間から磁性流体の位置である点(10,-10)を求める。その方法を以下に述べる。

① 節 4.7 同様に図 5.4.1-1 に示す測定試料に関して遅延時間の X-Y マッピングを行い. 点

(X,Y) における遅延時間を測定する.

- ② 磁性流体の存在する座標を (X', Y') とおく.
- ③ 上述したように励磁電流に対する励磁音響 波の遅延時間は、磁性流体 検出位置間距離に対して線形関係にある。ゆえに、測定位置 (X, Y) と遅延時間の関係を以下の式で表す。

(遅延時間) = 
$$a \times \{(X-X')^2 + (Y-Y')^2\}^{1/2} + b$$
 (\*)

④ 点 (X, Y) における遅延時間には実測した値を代入する。ここで、X'と Y'の値を -20-20 mm, Y': -20-20 mm の範囲で 0.1 mm 刻みで変化させる。各組合せ (X', Y') を代入した際に得た残差二乗和を求める。

以上の手順で求めた最小二乗和のX', Y'に対する等高線図を図 13 に示す。図 13 から,残差二乗和が最小となる座標は(X,Y)=(10.1, -9.1)と算出ことができる。実際に磁性流体が位置する座標は(10,-10)であるので,平面方向に関しては 1 mm 未満の誤差で磁性流体の直上座標を求めることができている。

最後に励磁音響効果の応用について考えてみる. 現在, 乳がんの手術ではセンチネルリンパ節ナビゲーション手術が行われることがある.

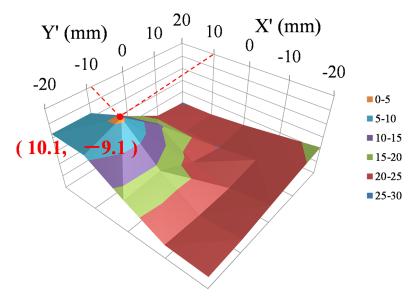


図13 最小二乗和の残渣による磁性流体位置の評価. Z軸はわかりやすいように下向きを正としている.

センチネルリンパ節ナビゲーション手術とは, がん腫瘍からリンパ流が最初に到達するリンパ 節を見つけ、そのリンパ節にがん転移がなけれ ば、それより下流のリンパ節の郭清は行わず温 存し, がん腫瘍部位とセンチネルリンパ節の切 除のみで、術部を縫合する手術法で、患者の負 担が小さいとされている。この手術法ではセン チネルリンパ節の特定が大きな鍵を握ってい る. 現在は、放射性同位体と色素を混合して腫 瘍近傍に注入し、ある程度時間を経た後にγ線 プローブと目視からセンチネルリンパ節の特定 を行っている. この手術をできるのは、放射性 同位体を用いることのできる大きな病院などに 限られている。そこで、センチネルリンパ節の 特定に磁性ナノ粒子を用いることが検討されて いる. 磁性ナノ粒子はどのような病院でも利用 することができるので、小さな病院であっても センチネルリンパ節ナビゲーション手術を行う ことができるようになるためである. この磁性 ナノ粒の位置特定, つまり, センチネルリンパ 節の位置特定に本研究で紹介した励磁音響効果 の利用は非常に有効なのではないかと考える. また、組織の硬さに応じた遅れが生じるため、 位置特定をしつつエラストグラフも撮れる新た な診断法の可能性も考えられるであろう.

#### まとめ

磁性流体に周波数ƒの交流磁場を印加すると, その2倍の周波数2fの音が発生する励磁音響 効果の音圧と磁場印加からの応答を遅延時間に ついて、様々なパラメータを変化させてその影 響を調査した、その結果、音圧に関しては磁場 強度、励磁周波数、磁性体濃度の影響を受ける のに対し、遅延時間に関しては、これらのパラ メータに加えて、媒質のサイズ、媒質の温度の 影響も受けないことがわかった. しかし、媒体 の硬さの影響は受けることが明らかとなった. また、磁性流体からの距離に関しては、音圧と 遅延時間の両方とも影響が現れ、それを利用し て, 磁性流体を埋め込んだ位置特定が可能であ ることを示した. 磁場印加からの応答を遅延時 間については、発生原因は特定できていないも のの、深さ方向の位置も含め3次元的に位置特 定できる可能性があることもわかった.

#### Reference

[1] Kakegawa, K., Ueda T., Tada M., Nakagawa T., Handa H., Abe M.: "Abstrcts 53<sup>rd</sup>", Ann. Conf. Magn. Magn. Mater. 2008, CG-97.

# 外部発表成果

#### 口頭・ポスター発表

- 1. 中川 貴, "励磁音響効果による磁性ナノ粒子の位置の特定", 第12回 Conference for BioSignal and Medicne 2013 (CBSM2013), 山梨県笛吹市, 2013年7月13日-14日.
- 2. Nakagawa, T., Tano M., Seino S., Yamamoto T., Ueda T.: "Measurement of signal delay of the
- sonic wave emission by stimulated magnetic nanoparticles in the alternating magnetic field", 招待講演 5aE-3,第 37 回日本磁気学会学術講演会,北海道大学工学部,2013 年 9 月 3 日 -6 日.
- 3. 石田巖, 中川貴, 清野智史, 山本孝夫, "交流磁場印加により発生する励磁音響波の遅延時間に関する基礎研究", 2pF-13, 日本磁気学会, 慶應義塾大学日吉キャンパス, 2014年9月2日-5日.

研究助成 成果報告

# ホソカワ粉体工学振興財団年報





## 金ナノ粒子の生体膜への侵入・透過挙動の分子動力学解析

# Molecular Dynamics Simulation of Penetration/Permeation of Gold Nanoparticle into/across Model Cell Membrane

12107

研究代表者 Research leader: 仲村 英也 Hideva NAKAMURA

大阪府立大学大学院工学研究科物質·化学系専攻化学工学分野 助教 Department of Chemical Engineering, Osaka Prefecture University, Assistant Professor

#### **ABSTRACT**

In this project, we conducted molecular dynamics simulations of penetration/permeation behaviors of alkanethiol-functionalized gold nanoparticles into/across a model biological membrane (phospholipid bilayer). In particular, effects of surface charge, length of a carbon chain of the alkanethiol, and composition and structure of the lipid bilayer were analyzed. As a result, effects of surface properties of the gold nanoparticles on their adhesion and penetration mechanism into the model cell membrane at molecular level were elucidated. It was also found that more realistic structure of the lipid bilayer can highly induce spontaneous permeation of nanoparticles across the model cell membrane.

#### 研究目的

金ナノ粒子は、薬物分子・核酸分子・タンパク質などを細胞内に送達するためのキャリアとしての応用が精力的に検討されているナノ粒子の一つである。この場合、粒子は細胞を覆う最も基本的な生体障壁である生体膜と何らかの相互作用を経た後に細胞内へと送達され、その効果を発現することになる。従って、"粒子が生体膜とどのように相互作用するのか?"を理解することは、重要な課題である。特に粒子を合成し利用する工学的な観点においては、粒子物性の作用機構を明らかにすることが重要である。

これまでに、金ナノ粒子と生細胞の相互作用

に関しては多くの実験研究が報告されている. しかしながら,使用する細胞の種類,実験環境,実験手順,粒子特性の評価法などが各々の研究によって異なることから,粒子-生体膜間相互作用に関して統一的な見解を得ることは現在のところ難しい.さらに,実験的手法ではナノ粒子と生体膜の界面で起こる分子レベル(ナノメートル・ナノ秒スケール)の微視的な現象を捉えることは困難である.従ってこの場合,微視的な現象を分子レベルで追跡可能である分子動力学(MD)シミュレーションを用いた解析が有効であると考えられる.

金ナノ粒子-生体膜界面における相互作用現象の分子動力学シミュレーションを実施するためには、生体膜および金ナノ粒子に関する2種

類の計算モデルが必要となる.この内,生体膜に関しては、高精度のモデルがすでにいくつか開発されているが、それらは主に生体分子(有機分子)を対象としたものであり、金ナノ粒子のような無機材料を取り扱うことができない.従って、ナノ粒子-生体膜界面の分子動力学計算に適用可能な金ナノ粒子の計算モデルを新たに構築する必要がある.

そこで本研究では、ナノ粒子-生体膜界面の 分子動力学計算に向けた表面修飾金ナノ粒子計 算モデルの開発に取り組んだ. 医療応用に用い られる金ナノ粒子は、通常、粒子表面を種々の 分子で修飾したものが用いられる. 従って, コ アとなる金ナノ粒子の結晶構造だけでなく, 粒 子表面の修飾分子構造も含めた,表面修飾金ナ ノ粒子全体を取り扱うことが可能な計算モデル の構築に取り組んだ、次に、構築したシミュレー ションモデルを用いて金ナノ粒子とモデル生体 膜(リン脂質二重膜)の相互作用現象を解析し た. 金クラスタ表面にアルカンチオールが配位 結合したナノ粒子を解析対象とした. 特に. 粒 子表面物性(表面電荷およびアルカンチオール の分子鎖長) が粒子のモデル生体膜への付着・ 侵入挙動に及ぼす影響について解析を行った. さらに、モデル生体膜の構造が粒子の生体膜へ の侵入・透過挙動に及ぼす影響についても解析 を行った.

#### 研究成果の概要

本研究では、合成が容易かつ生体適合性が高いことから医療分野への応用が精力的に検討されているアルカンチオール修飾金ナノ粒子をモデルナノ粒子として用いた、修飾金ナノ粒子は以下の手順に従ってモデル化した。

まず、コアとなる金クラスターの結晶構造を、 固体物理分野における計算手法(原子挿入法ポテンシャルを用いたモンテカルロシミュレーション)を用いて決定した。具体的には、314個の金原子からなる切頂八面体形態の金クラスター(魔法数金クラスター)をモデル化した。 次に金クラスター表面の金原子に配位結合した アルカンチオールの修飾構造を表面化学分野に おける計算手法(Simulated Annealing 法)を用 いて計算した. 図1に計算結果を示す. 計算さ れた粒子の粒子径は約4 nm であった. 最後に. 異なる表面電荷極性や電荷密度を有する修飾金 ナノ粒子をモデル化するために、任意の数の修 飾分子末端をアンモニウム基もしくはカルボキ シレート基で修飾した。モデル化した金ナノ粒 子は、モデル生体膜系に導入した(図2). モ デル生体膜には電気的に中性である DPPC およ び負帯電性である DPPG の2種類のリン脂質 分子から構成される脂質二重膜を用い, 一般に 負帯電性である実際の生体膜の電荷特性を模擬 した. 脂質二重膜は上下の水分子層に水和され ており、粒子を上層の水分子層に挿入した状態 を初期状態とした. 計算は3次元方向に周期境 界条件を適用し、修飾金ナノ粒子を自由拡散さ せることで、リン脂質二重膜への付着・侵入・ 透過挙動を解析した. 本研究では複数の原子を

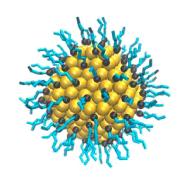


図1 計算されたアルカンチオール修飾金ナノ粒子

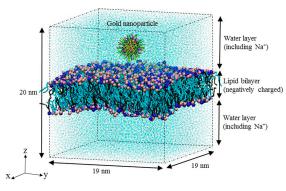


図2 計算系の外観

ある1個の相互作用点で代表させる粗視化分子 動力学モデルを用いた.

#### 1. 計算結果の妥当性確認

修飾金ナノ粒子の計算結果の妥当性を検証した. 計算されたブタンチオール修飾金ナノ粒子の構造を解析したところ,金クラスター表面に結合しているブタンチオール分子数は120個であった.ここで,既往の実験結果より,同一の金クラスター表面に配位結合するブタンチオールの分子数はおよそ100個であることが報告されており,これは本計算結果と比較的良好に一致していた.加えて,計算結果より求められた金原子とチオールの硫黄原子間の平均ポテンシャルエネルギーは192 kJ/mol であったが,これは既往の報告における値(約170 kJ/mol)に近い値を取ることが分かった.以上より,修飾金ナノ粒子の計算モデルの妥当性を確認した.

次に、モデル生体膜(リン脂質二重膜)の計算結果の妥当性を検証した。はじめに、計算された生体膜の厚みおよびリン脂質1分子あたりの膜表面積を求め、これらを実際の測定結果と比較したところ、両者は良好に一致した。さらに、生体膜を構成するリン脂質分子の側方拡散係数を求め実験結果と比較したところ、これも良好に一致した。これらより、実際のリン脂質二重膜の静的特性および動的特性を本計算モデ

ルは良好にシミュレートできていることを確認 した.

# 2. ナノ粒子の生体膜への付着・侵入・透過 挙動の解析

はじめに、金ナノ粒子の生体膜透過性に関係 する重要な因子の一つである粒子表面電荷に着 目し、その影響について検討を行った. なお、 ここではモデル生体膜の上下層に含まれる負帯 電性リン脂質 (DPPG) の分子数は等しい条件 下で計算を行った. 計算の結果. 電気的に中性 および負帯電性の金ナノ粒子は生体膜内部へと 侵入しなかった. その一方で, 正帯電性金ナノ 粒子は生体膜の構造を変形させながら生体膜内 部に侵入していくことがわかった. 図3に、表 面電荷密度が 5.5 e/nm<sup>2</sup> の正帯電性金ナノ粒子 の生体膜侵入過程を示す. なお, 図は生体膜に 対して垂直な面における断面を示している. 粒 子は初期状態において、水分子層に位置してい る (図 3a). 金ナノ粒子は生体膜と相互作用し 始めると、粒子は生体膜の構造を変形させなが ら, 膜内部へと侵入した (図 3b-d). このとき, 粒子は正に帯電しているため、負帯電性リン脂 質である DPPG に覆われた. ナノ粒子がさら に生体膜へと侵入していくと、生体膜は元の自 己組織化構造を維持できなくなることが分かっ た (図 3f).

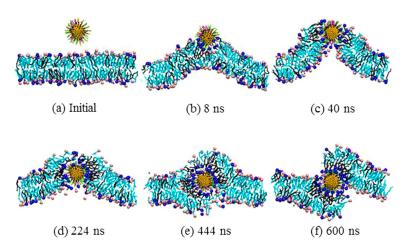


図3 正帯電性粒子 (表面電荷密度 = 5.5 e/nm<sup>2</sup>) の生体膜への侵入挙動

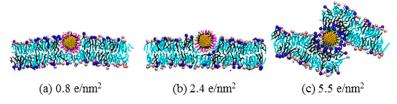


図4 異なる表面電荷密度を持つ粒子の侵入挙動

金ナノ粒子を正帯電させることで生体膜内部へと自発的に侵入することが分かったため、次に粒子の表面電荷密度が生体膜との相互作用に及ぼす影響について検討を行った。計算された500 ns 後のスナップショットを図4に示す。図より、表面電荷密度が小さい場合は粒子が生体膜の上層に侵入するだけであったが、表面電荷密度が5.5 e/nm²の粒子はモデル生体膜の上層だけでなく下層とも強く相互作用し、生体膜の自己組織化構造を大きく崩すことが分かった。

5.5 e/nm<sup>2</sup> の粒子において、生体膜が一部破断 していたことから、生体膜のバリア能が大きく 変化することが予想された. そこで, このバリ ア能を定量的に評価するために, 単位時間・単 位面積あたりに生体膜を透過した水分子数を算 出した (図 5). 表面電荷密度が 0.8 e/nm² およ び 2.4 e/nm<sup>2</sup> の場合. 膜を透過した水分子数は. 生体膜のみの場合とほとんど変化がなかった. これは、表面電荷密度の低い粒子は生体膜のバ リア能を変化させないことを意味している. し かしながら、5.5 e/nm<sup>2</sup> においては、生体膜を 透過する水分子数が大きく増大していることが 分かった. これは. 粒子が生体膜内に侵入した 際に形成された破断箇所を通じて水分子が膜を 透過しやすくなったためである. 従って、正帯 電量の高い粒子は、生体膜を欠損し膜本来のバ リア能を低下させる可能性が計算結果から示唆 された. ここで、実験研究において、正帯電性 ナノ粒子はリン脂質膜を破壊しやすいことが報 告されている. さらに、実際の生細胞を用いた 検討では、正帯電性ナノ粒子は比較的高い細胞 毒性を示すことが報告されており、この原因と して、粒子が生体膜を破壊し細胞質の細胞外へ の漏出を引き起こすことが一つの可能性として

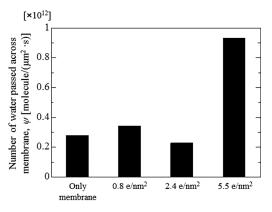


図5 生体膜を透過した水分子数の比較

指摘されている. これらの実験結果より得られている知見は, 本シミュレーション結果と間接的ではあるが良く一致している.

本研究では、粒子表面のアルカンチオール鎖長の影響についても解析を行った. その結果、同じ正帯電性粒子であってもアルカンチオール鎖長が生体膜を構成するリン脂質の疎水性尾部よりも短い場合、膜の欠損を引き起こすが、アルカンチオール鎖長がリン脂質の疎水性尾部よりも長い場合、静電引力で粒子に引き付けられたリン脂質の配向が変化する結果、膜の欠損が起こらないことが分かった. 以上の結果より、ナノ粒子の表面物性は生体膜への付着・侵入過程を大きく変化させることが明らかとなった. これは、ナノ粒子の表面物性を適切に設計することで、粒子の生体膜への付着・侵入挙動を制御可能であることを意味している.

既往の実験研究において、ナノ粒子は細胞が 能動的にナノ粒子を取り込む機構を介さなくて も、粒子が細胞膜を直接透過する結果が報告さ れている.しかしながら、ここまでの解析では、 ナノ粒子が生体膜を透過することはなかった. この原因は、上下層の組成が等しい(上下層が対称な)リン脂質2重膜モデルを用いたためであると考えられる。実際の生細胞の細胞膜は、細胞内部に面している層に負帯電性リン脂質が多く分布しており、その組成は内外層で不均一であることが知られている。さらに、実際の生細胞系は細胞内外に多くのイオンが存在しており、その濃度も均一ではない。そこでこれらの非対称性が考慮されたモデル生体膜を新たに構築し、生体膜の非対称構造が粒子の侵入・透過挙動に及ぼす影響について解析した。具体的には、図6に示す Double Lipid Bilayer (DLB) を新たに提案した。このモデル生体膜においては、

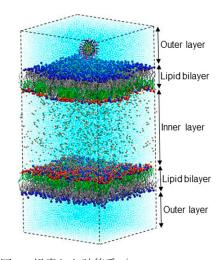


図 6 提案した計算系 (double lipid bilayer)

負帯電性リン脂質は内側の水分子層に面している層にのみ含有させ、実際の細胞膜組成の不均一性を模擬した. さらに、リン脂質二重層を2つ重ねることで、細胞内外のイオンの濃度の違いを考慮した.

図7に,不均一構造を持つモデル生体膜に対 する正帯電性金ナノ粒子の挙動を示す. 膜構造 が均一な生体膜においては、生体膜の構造が崩 され、膜欠損が見られたが(図3)、不均一構 造のモデル生体膜では粒子が膜内に侵入した直 後に形成される一時的な欠陥を. リン脂質分子 が再び自己組織化することで修復し、最終的に 粒子は生体膜全体を自発的に透過した. その透 過メカニズムを詳しく解析したところ、以下に 示すような機構であることが明らかとなった. まず、二重膜内層の負帯電性リン脂質分子が粒 子表面に吸着することで膜内に間隙が生成す る. この生成した間隙を通じて. 膜内側の水分 子層に存在する粒子の対イオンが粒子表面に吸 着することにより、粒子表面が静電遮蔽されり ン脂質分子と粒子間の静電引力が弱まる. これ により, リン脂質分子が粒子表面から脱離し自 己組織化することで間隙が縮小する. その結果, 粒子は膜内層を通過し、膜全体を透過すること が分かった。本結果は、ナノ粒子の自発的な透 過をシミュレートした初めての成果であり、さ らに、細胞膜の不均一構造が粒子の膜透過を誘 発する重要な要素であることを初めて示した.

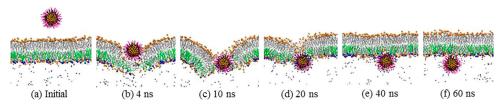


図7 ナノ粒子の生体膜透過挙動

## 外部発表成果

#### 論文発表

仲村 英也, 江端 陽一, 綿野 哲, "金ナノ粒子のモデル生体膜への侵入挙動:分子動力学シミュレーションによる解析", 粉体工学会誌, 50,485-494(2013).

#### 口頭・ポスター発表

- Nakamura, H., Koizumi Y., Ebashi Y., Watano S.: "Permeation of Monolayer Coated Gold Nanoparticle across Lipid Bilayer", The 5th Asia Pacific Congress on Computational Mechanics & 4th International Symposium on Computational Mechanics (Singapore, November 2013).
- Koizumi, Y., Nakamura H., Watano S.: "Effect of Nanoparticle Size on Its Cellular Uptake: Insights from MD simulation", The 7th World Congress on Particle Technology (Beijing, May, 2014).

- 3. Nakamura, H., Koizumi Y., Shimizu K., Watano S.: "MD Simulation of Nanoparticle Translocation through Model Cell Membranes", The 7th World Congress on Particle Technology (Beijing, May, 2014).
- 4. 仲村 英也, "ナノ粒子-生体膜間相互作用 の分子動力学解析", 2013 年度第1回・第2 回粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会(招 待講演)(兵庫, 2013年8月).
- 5. 小泉 雄平, 仲村 英也, 綿野 哲, "水酸化フラーレンの親水性・疎水性が生体膜透過性に及ぼす影響", 粉体工学会 2013 年度秋期研究発表会(大阪, 2013 年 10 月).
- 6. 清水 健太, 仲村 英也, 綿野 哲, "アルカン チオール修飾金ナノ粒子の生体膜透過現象 の分子動力学解析", 日本薬学会第134年会 (熊本, 2014年3月).
- 7. 清水 健太, 仲村 英也, 綿野 哲, "ナノ粒子 の表面電荷特性が生体膜透過挙動に及ぼす 影響", 第16回化学工学学生発表会(大阪, 2014年3月).

研究助成 成果報告

# ホソカワ粉体工学振興財団年報





# 次元混合法による革新的な乾式コーティング技術の開発

# Development of Innovative Dry Coating Technique Using Ordered Mixing Approach

12108

研究代表者 Research leader: 丹羽 敏幸 Toshiyuki NIWA

名城大学薬学部製剤学研究室 教授

Department of Industrial Pharmacy, Faculty of Pharmacy, Meijo University, Professor

共同研究者 Co-researcher: 近藤 啓太 Keita KONDO

名城大学薬学部製剤学研究室 助教

Department of Industrial Pharmacy, Faculty of Pharmacy, Meijo University, Assistant Professor

#### **ABSTRACT**

We attempted to prepare sustained release fine particles using a two-step mechanical powder processing method; particle-shape modification and dry particle coating. First, particle shape of bulk drug was modified by mechanical treatment to yield drug crystals suitable for the coating process. Drug crystals became more rounded with increasing rotation speed, which demonstrates that powerful mechanical stress yields spherical drug crystals with narrow size distribution. This process is the result of destruction, granulation and refinement of drug crystals. Second, the modified drug particles and polymer coating powder were mechanically treated to prepare composite particles. Polymer nanoparticle agglomerate obtained by drying poly(meth)acrylate aqueous dispersion was used as a coating powder. The porous nanoparticle agglomerate has superior coating performance, because it is completely deagglomerated under mechanical stress to form fine fragments that act as guest particles. As a result, spherical drug crystals treated with porous agglomerate were effectively coated by polymeric powder, showing sustained release after curing process. From these findings, particle-shape modification of drug crystals and dry particle coating with nanoparticle agglomerate using a mechanical powder processor is expected as an innovative non-aqueous technique for preparing controlled-release coated particles having high drug content and size smaller than 100 μm.

#### 研 究 目 的

口腔内速崩壊錠(OD錠)は、唾液あるいは

少量の水で口腔内にて崩壊させることで容易に 服用可能な剤形として注目されている。最近で は、薬物を苦味マスキングや徐放化した OD 錠 の開発が望まれており、OD 錠に配合可能な放出制御粒子の製造技術の確立が重要な課題となっている。服用時のザラツキ感の軽減や錠剤化に伴う技術的問題(錠剤強度の低下や圧縮による粒子破壊など)を回避するため、OD 錠に用いる放出制御粒子の粒子径は、200 μm 以下に設計することが要求される。

機械的乾式処理装置を用いた乾式複合化コー ティング法は、粒子径の異なる2種類の粉体に 強力な機械的ストレスを加え、大粒子の表面上 に小粒子を積層・固定化させるオーダードミキ シングによって、溶媒を用いることなく数 μm 程度の粒子を短時間で表面改質する方法であ る. そのため、流動層装置を用いた湿式法とは 一線を画す微粒子コーティング技術として期待 されるが、薬物を含有する数十 µm 程度の核粒 子を製造する方法が確立されていないこと、お よび放出制御のための粉末コーティング剤がほ とんどないことから、医薬品産業での実用例が 極めて少ないのが現状である。筆者らは、乾式 コーティング法を汎用性の高い技術へと発展さ せることを目指し、微細な薬物核粒子および乾 式用コーティング剤を製造するための新しい粒 子設計法を開発した. 本稿では. これらに技術 を紹介するともに、乾式複合化コーティングに よる徐放性微粒子の設計について報告する.

#### 研究成果の概要

#### 1. 機械的乾式処理装置(乾式複合化装置)

機械的乾式処理装置は、強力な攪拌機構を備えた混合機の一種で、摩砕式のメカノフュージョン系と衝撃式のハイブリダイゼーション系が知られている。本法では、図1に模式図を示したメカノフュージョンタイプの処理装置(ノビルタ NOB-MINI、ホソカワミクロン)を用いた。この装置では、ローターは約40 m/s までの周速で回転可能であり、ローターの羽根とベッセルの壁面の間隙(クリアランス)を通過する粉体に対して強力なせん断圧縮力を与える

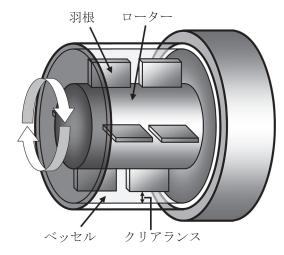


図1 機械的乾式処理装置 (ノビルタ, ホソカワミクロン) の模式図

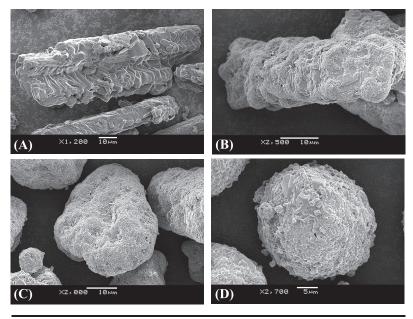
本装置では、試料粉体をベッセルに投入し、ローターを高速で回転させる。このとき、粉体は、ローターの羽根とベッセル壁の間隙(クリアランス)を通過する際に、強いせん断圧縮力を受ける。

ことができる.

# 2. 微粒子コーティングを指向した薬物結晶 の粒子設計

薬物結晶に直接コーティングを行う場合,予備造粒工程の省略やコーティング粒子の薬物高含量化が可能であるため,薬物結晶は非常に魅力的なコーティング用核粒子であると考えられる.しかし,薬物粉末は,一般に棒状,針状あるいは板状を呈する粒度分布の広い結晶である.そのため,薬物粒子表面には均一なコーティング膜が形成されにくく,放出パターンの再現性不良やコーティング剤量の増大を引き起こすことから,核粒子として用いることは容易ではない.そこで,コーティング工程の前段階として,機械的乾式処理装置を用いて薬物結晶をコーティングに最適な形,すなわち角をなくした球形状とすることを考案した.

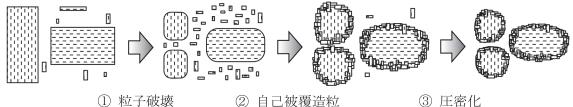
モデル薬物のテオフィリン粉末(メジアン径: 54.5 µm) を装置に仕込み, ローター回転数を 3000-7000 rpm に設定し, 機械的に処理して得られた粒子の電子顕微鏡写真と粒度分布を図 2



サンプル	未処理 A	3000 rpm	5000 rpm	7000 rpm
リンフル 	木処垤 A	処理品 B	処理品 C	処理品 D
90%粒子径	77.8	79.1	77.3	58.2
50%粒子径	54.5	58.5	48.6	37.2
10%粒子径	25.6	29.7	26.4	25.5

#### 図2 機械的乾式処理による薬物結晶の球形化

棒状結晶のテオフィリン粒子をローター回転数 3000, 5000, 7000 rpm で機械的に処理すると, 薬物結 晶は回転数が上がるにつれて、球形状に変化していくとともに、粒度分布がシャープになった.



② 自己被覆造粒

③ 圧密化

#### 図3 薬物結晶の球形化メカニズム

薬物結晶は、機械的ストレス下で①結晶が破壊され微粉が生じ、②微粒子が大きな結晶の表面に積層す る自己被覆造粒が起こり、③造粒された粒子が圧密化される、という過程を経て球形化される.

に示した. ローター回転数の上昇とともに、棒 状結晶の角が削れて丸まり, 特に 7000 rpm の ときに最も球形状となった. このとき, 90% 粒子径の著しい低下が起こることで、処理前の 粒子と比べて粒度分布がシャープになることが 判明した. さらに, 粒度分布の経時変化を調べ たところ (データ省略),薬物結晶の球形化は.

図3に示したようなプロセス, すなわち①結晶 が破壊され微粉が生じ、②微粒子が大きな結晶 の表面に積層する自己被覆造粒が起こり、③造 粒された粒子が圧密化される、という過程を経 て起こることが明らかになった.

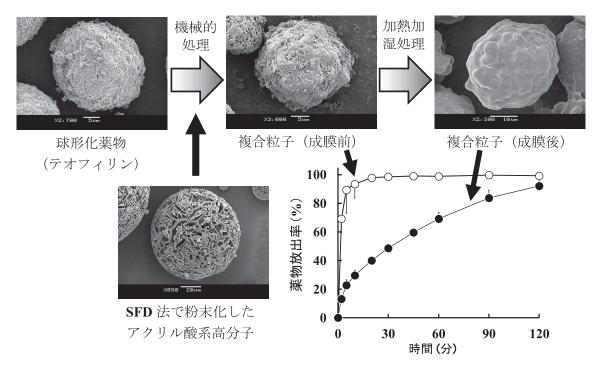


図4 アクリル酸系高分子粉末を用いた乾式複合化コーティングによる放出制御 SFD 法で調製した高分子粉末は、多孔質な球形粒子であった。これと球形化薬物を機械的に処理することで、高分子が被覆した複合粒子が得られ、さらに加熱加湿処理することで、均一なフィルムが形成され、徐放化することに成功した。

# 3. 乾式複合化コーティング技術を指向した 粉末コーティング剤の粒子設計

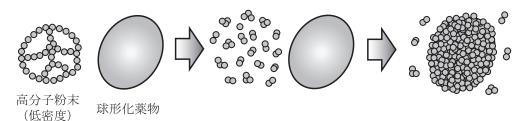
薬物の放出制御に用いられるコーティング高 分子には、セルロース誘導体、アクリル酸系誘 導体(ポリメタクリレート)および疎水性ワッ クスがある。ワックスは常温で粉末であるが、 機械的ストレス下で展延、固定化されやすいた め、溶媒を用いない乾式コーティングにおいて は、汎用されるコーティング剤である。しかし、 ワックスのみでは、コーティング膜の水透過性 やpH 依存的溶解性の調整が難しく、薬物の多 様な放出パターンを構築することは容易ではな い、そこで、湿式法において汎用され、種々の 放出制御が可能なアクリル酸系高分子を乾式 コーティングに適用するための粉末化を検討 した。

徐放性アクリル酸系高分子であるアミノアル キルメタクリル酸コポリマーRLの微粒子(1 次粒子径:152 nm/動的光散乱法により測定)が分散した水系 懸濁液(オイドラギットRL30D, エボニック)を液体窒素中に噴霧し, 急速凍結させたものを昇華する噴霧凍結乾燥法(SFD法)により粉末化した. 得られた粉末は, 高分子微粒子が凝集してできた, 多数の空洞を有する粒子密度の低い球形粒子であった(図4).

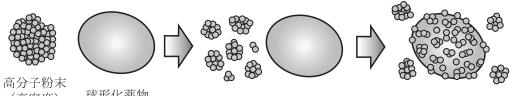
# 4. アクリル酸系高分子を用いた乾式複合化 コーティングによる徐放性微粒子の設計

球形化したテオフィリン結晶と粉末化したアクリル酸系高分子を質量比 8:2 で機械的乾式処理装置に仕込み、ローター回転数を 5000 rpm に設定して 10 分間機械的に複合化処理した. 乾式複合化コーティング法では高分子粒子が積層した不連続なコーティング層が形成されるため、60°C/75%RH下で 6 時間静置する加熱加湿処理によって、高分子粒子の軟化によるコーティング層の連続化を検討した. 機械的処理に

○粒子密度の低い高分子粉末を用いた乾式複合化



○粒子密度の高い高分子粉末を用いた乾式複合化



(高密度) 球形化薬物

図5 粉末コーティング剤の粒子特性による乾式複合化コーティングへの影響 低密度の高分子粉末は、機械的ストレスにより解砕され、微粒子となるため、球形化薬物(核粒子)の 表面に付着、固定化されやすい. 一方、高密度の高分子粉末は、解砕されにくく粗大な粒子となるため、 核粒子の表面に被覆されにくい.

よって得られた複合粒子には、フレーク状の微 粒子が積層しており、加熱加湿処理によって融 着したフィルムが形成されていた(図4). ま た第16改正日本薬局方溶出試験法による薬物 放出性の評価結果(図4)より.加熱加湿処理 によって薬物の放出は顕著に抑制され. 徐放性 となったことから、複合粒子表面上に徐放性高 分子がコーティングしていることが示唆され た. 一方で、アクリル酸系高分子懸濁液をトレー 内で静置したまま凍結乾燥して得た緻密に凝集 した粒子密度の高い粉末を用いて同様の処理を 行った場合には、複合粒子表面に高分子粒子が 不完全に被覆し、放出抑制できなかった (デー タ省略). これらの知見より, SFD 法により得 られた高分子粉末は,粒子密度が低く脆いため, 高速回転する羽根や粒子同士の衝突による機械 的なストレスによって容易に解砕され、球形化 テオフィリン表面を被覆したと考えられる(図 5). よって、乾式用の粉末コーティング剤は、 機械的処理によって破壊されやすい粒子密度の 低い粒子に設計することが重要であると結論づけた.

#### 5. おわりに

球形薬物結晶および粉末コーティング剤の新 たな粒子設計法、ならびにこれらの乾式複合化 コーティング技術への応用について紹介した. 医薬品薬物結晶の球形化技術は、薬物単身から なる球形結晶という新しい素材を提供するもの であり、微粒子コーティング技術だけでなく、 ドラッグデリバリー製剤の開発に大きく寄与す ると考えられる. 一方. 汎用性の高いアクリル 酸系高分子を用いた乾式用コーティング剤の開 発は、薬物の放出速度や放出開始時間の自由な 設定を可能とし、乾式複合化コーティング技術 の医薬品産業への端緒を開くと期待される. 今 後は、球形化現象および乾式複合化について分 子レベルでのメカニズムの解明. ならびにこ れらの技術を用いた新規剤形の開発を行って 124

#### 外部発表成果

## 論文発表

 Kondo Keita, Ito Natsuki, Niwa Toshiyuki, Danjo Kazumi: "Design of sustained release fine particles using two-step mechanical powder processing: Particle shape modification of drug crystals and dry particle coating with polymer nanoparticle agglomerate", International Journal of Pharmaceutics, 453 (2013) 523-532.

#### 口頭・ポスター発表

 Kondo Keita, Ito Natsuki, Niwa Toshiyuki: "Particle design using mechanical powder processing for preparing controlled release fine particles", The 10<sup>th</sup> International Symposium on Agglomeration (Kobe), 2013. 研究助成 成果報告

# ホソカワ粉体工学振興財団年報





# 化学的環境に応答する無機イメージングパウダーの創製

# **Creation of Inorganic Imaging Powders** in Response to Chemical Environment

12109

研究代表者 Research leader: 藤原 忍 Shinobu FUJIHARA

慶應義塾大学理工学部 教授 Faculty of Science and Technology, Keio University, Professor

#### **ABSTRACT**

Inorganic phosphors that have luminescence switching function are expected to visualize changes in surrounding media. In this study, an attempt has been made to develop a novel phosphor based on CeO<sub>2</sub> with such function using its excellent redox responsibility. The Sm<sup>3+</sup> ion has been chosen as a dopant in CeO<sub>2</sub> because it shows a relatively strong visible emission due to allowed magnetic-dipole transitions in a cubic CeO<sub>2</sub> host. Since the redox responsibility was thought to depend largely on the structure of CeO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> particles, three kinds of synthetic methods have been employed, namely, the solid-state reaction, the spray drying, and the hydrothermal method, to obtain samples of different microstructures. The sample from the solid-state reaction was composed of micrometer-sized particles and it showed very poor luminescence switching function. On the other hand, the sample from the spray drying was a nano-sized powder and exhibited luminescence quenching in response to  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$  reduction by an aqueous L(+)-ascorbic acid solution at room temperature. The samples from the hydrothermal reaction had three kinds of morphologies as cube-like, sphere-like, and rod-like nanoparticles. The luminescence quenching behavior also depended on such the morphologies and only the rod-like sample showed appreciable quenching. The reduced rod-like sample could be oxidized by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, followed by luminescence recovery. Thus the CeO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> phosphor has been proven to have luminescence switching function, depending on its microstructure, and is promising as an inorganic imaging powder.

#### 研 究 目 的

無機蛍光粉体の粒子表面と外界との化学的・電子的相互作用に基づく新規なイメージングパウダーを創製することが本研究の目的である. 従来の蛍光体は、基本的に母体結晶が絶縁体で あり、賦活した希土類イオンによる発光自体も 内殻に存在する電子が関わるだけであるため、 外界との相互作用という意味では電子的に不活 性であった。そのような蛍光体では電子の授受 などを基本とする化学的な応答機能を持たせる ことができない。これに対して本研究では、セ リウムを母体に含む蛍光体の化学組成および形態の制御と発光特性への影響の調査を通して、外界と母体との間で起こる酸化還元反応、すなわち  $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$  の価数変化を利用した蛍光特性の変調をイメージングに適用することを目指す.

#### 研究成果の概要

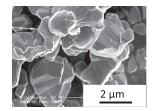
#### 1. 酸化セリウム蛍光体の合成

セリウム資源は希土類元素の中でも最大の存 在量があり、約50%を占める. そのセリウム の酸化物である酸化セリウム CeO2は、可視光 に対する屈折率が高く、400 nm 以下の広い範 囲で紫外線を吸収し、化粧品の成分としても用 いられている. CeO2の結晶構造は、立方晶蛍 石型構造であり、Ce4+サイトは反転対称性が高 い. また高温の気相中において、CeO。は可逆 的な Ce<sup>3+</sup> と Ce<sup>4+</sup> の酸化還元反応および酸素の 貯蔵・放出を素早くおこなうことができるため、 自動車の触媒として幅広く研究や応用がなされ ている. このような性質を持つ CeO, を蛍光体 の母体として用いることで、その蛍光体はイ メージング蛍光体として機能し,外界の酸化性・ 還元性の変化を可視化し、モニタリングできる ようになると期待される. 賦活する希土類イオ ンは Sm<sup>3+</sup> が最適である. なぜなら, Sm<sup>3+</sup> の許 容な磁気双極子遷移による発光は比較的強く. 反転対称性の高い母体結晶にドープされても肉 眼で確認できる程度の蛍光を示すからである. 以上より、本研究では CeO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> を新たな酸化 還元イメージング材料として提案していく.

 $CeO_2:Sm^{3+}$  粉体の合成には、粒子のサイズや表面特性に違いをもたせるために、固相反応法、スプレードライ法および水熱法を採用し、まずはイメージング材料として必要な蛍光特性を得るための反応条件の最適化を行った。

固相反応法では、 $Sm^{3+}$ ドープ量が 0–10 at% となるように  $CeO_2$  と  $Sm_2O_3$  をはかりとり、これにエタノールを加え室温で 1 時間湿式混合した、 $90^{\circ}$ C で乾燥させた後、 $10^{\circ}$ C/min で  $1400^{\circ}$ C

まで昇温して10時間焼成し、その後炉内放冷 することで粉体を得た、XRD分析より Sm<sup>3+</sup> ドープ量が 0-2 at% の粉体は不純物のない CeO。単相で結晶性が極めて高いことがわかっ た. また、ドープ量の増加にともない CeO<sub>2</sub>の (220) ピークが低角側へシフトしていく様子が 観察され、Ce<sup>4+</sup> (イオン半径 0.097 nm) よりも 大きな Sm<sup>3+</sup> (0.1079 nm) が、Ce<sup>4+</sup> サイトに置 換されたことを示唆している. 一方, Sm<sup>3+</sup> ドー プ量が2 at% を超えると(220) ピークのシフ トは見られなくなり、さらに CeO<sub>2</sub> に合致しな い小さくブロードな回折ピークが現れ、副相が 生成することがわかった. Sm<sup>3+</sup> ドープ量が 0.1 at% の粉体の SEM 像を図 1 に示す. 粒子の 表面は平滑であり、一部が焼結している、粒径 はおよそ 1-2 μm である. 図 2 に粉体の励起お よび蛍光スペクトルを示す. Sm<sup>3+</sup>ドープ量が 0.01 at% の粉体では蛍光をほとんど示さず.



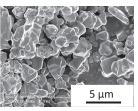


図 1 固相法で合成した Sm<sup>3+</sup> ドープ量が 0.1 at% の 粉体の SEM 像 (左:高倍率,右:低倍率)

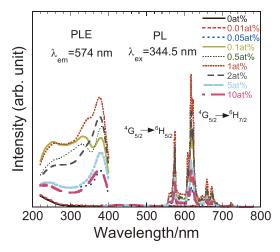
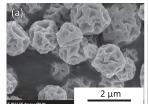


図 2 固相法によって合成した Sm<sup>3+</sup> ドープ量が 0-10 at% の粉体の励起および蛍光スペクトル

0.05—1 at% ではドープ量が増加するにつれて蛍光強度が増加することがわかる。また、ドープ量が 2 at% 以上になると蛍光強度は逆に減少していく。なお、蛍光スペクトルに現れている574 および 616 nm のピークは、報告されている  $Sm^{3+}$  の 4f—4f 遷移による発光波長と一致し、 $Sm^{3+}$  が  $CeO_2$  結晶中にドープされていることを示している。

スプレードライ法では, まず, Ce(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O をイオン交換水に溶解させ た水溶液と Sm(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O をイオン交換 水に溶解させた水溶液を別々に準備した. Sm<sup>3+</sup> ドープ量が 0-10 at% となるようにこれらの水 溶液を混合して室温で10分間撹拌した.この 溶液をスプレードライヤーで、入口温度 200℃. 噴霧圧 0.15 MPa にて噴霧することで乾燥粉体 を得た. これを 700℃ で 40 分間, 急熱急冷条 件で加熱することで焼成粉体を得た. XRD 分 析によると、スプレードライ法で作製した粉体 は固相法に比べてピークがブロードで結晶子サ イズが小さい一方, Sm<sup>3+</sup>ドープ量に関わらず 副相のピークは見られず、組成の均一性が高い ことが示唆された.  $Sm^{3+}$  ドープ量が 0.1 at% の 粉体の SEM および TEM 像を図3に示す. 乾 燥粉体の粒子は表面に凹凸があり、それぞれが 独立しておりサイズもほぼ均一であることがわ かる. 一方, 焼成粉体は乾燥粉体の形態を維持 しておらず、粒子が崩れ小さな一次粒子となり、 更にその一部が焼結して二次粒子を形成してい る. 焼成粉体の一次粒子のサイズは 7-10 nm で あり、 固相法で合成した粉体よりもはるかに小 さい. 蛍光特性については. Sm<sup>3+</sup> ドープ量が 0.1-0.5 at% の間ではドープ量の増加とともに 蛍光強度は増加するが、1 at% を超えると減少 することがわかった。このように、蛍光強度が 最大となる  $Sm^{3+}$  ドープ量(固相法では 1 at%、 スプレー法では 0.5 at%)は合成方法に依存す る。このことはイメージング蛍光体の開発にお いても考慮すべき重要な情報である。

水熱法では、先に予備実験として Sm<sup>3+</sup> ドー プ量の検討を行い、以下に示す合成では 0.1 at% を採用している. Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O をイオン交換 水に溶解させた水溶液と Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O をイ オン交換水に溶解させた水溶液を別々に準備 し, Sm<sup>3+</sup> ドープ量が 0.1 at% となるようにそれ ぞれを混合し、室温で10分間撹拌した. さらに、 高濃度 (16 M) の NaOH 水溶液を準備した. 希土類イオン水溶液を、撹拌しながら NaOH 水溶液に25または80℃で加えて一気に混合 し30分間撹拌することで前駆体ゾル溶液を得 た. この前駆体ゾル溶液をテフロン製水熱容器 に注いで密閉し、100または180℃で24時間 保持し、その後室温にて冷却した. 得られた沈 殿を遠心分離により洗浄・回収し、これを 60℃で乾燥させることで粉体を得た. さらに 水熱温度 100℃ の条件で得られた粉体は、室 温から 100℃/h で昇温し、700℃ で 2 時間焼成 し、その後自然冷却した、希土類イオン水溶液 と NaOH 水溶液の混合温度が 25℃ かつ水熱温 度が180℃の条件で得られた粉体を水熱試料 A, 混合温度 25°C・水熱温度 100°C の条件で さらに焼成した粉体を水熱試料 B. 混合温度 80°C·水熱温度 100°C の条件でさらに焼成し た粉体を水熱試料 C とする.



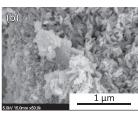




図 3 スプレードライ法によって合成した Sm<sup>3+</sup> ドープ量が 0.1 at% の (a) 乾燥粉体の SEM 像, (b) 焼成粉体 の SEM 像および (c) 焼成粉体の TEM 像

XRD 分析によると、水熱試料 A、B および CはいずれもCeO。単相であった. 図4にこれ らの試料の FETEM 像を示す. 水熱試料 A は, 一辺の長さが最大で220 nmのキューブ状の粒 子, 水熱試料Bは, 直径が最大で70 nm の球 状の粒子, さらに水熱試料 C は, 直径が最大 で 16 nm, 長さが最大で 140 nm のロッド状の 粒子である. 高倍率での観察では、すべての試 料の一次粒子のFFTパターンがスポットパター ンを示し、いずれの粒子も単結晶であることが わかった. また, 水熱試料 A の粒子表面は {100} 面で覆われており、水熱試料 C の粒子表面は {111} 面で覆われていることもわかった. これ に対し、水熱試料Bでは特定の結晶面は表面 に現れていない. なお. 水熱試料 C は A およ びBと比較すると、表面の平滑性がやや低く 原子配列が乱れていた. 水熱試料の蛍光特性は, 励起、蛍光スペクトルともに大きな変化はなく、 いずれも CeO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> 蛍光体としての特性を有し ていた.

#### 2. 蛍光体のイメージング特性

CeO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> 蛍光体の化学的環境への応答性を評価するために、還元剤として L(+)-アスコルビン酸を用いた処理を行った。まず、固相法およびスプレードライ法により作製した粉体に対して、0.1 at% ドープ  $CeO_2$ :Sm<sup>3+</sup> 粉体をそれぞれ 0.3 および 0.15 g スクリュー管にはかりとった。これに 0-0.5 M の L(+)-アスコルビン酸水溶液 3 mL を加え(0 M は参照用のイオン交換水)、撹拌しながら室温で 30 分間、1 時間、24 時間の還元をおこなった。反応終了後、イオン交換水を用いて遠心分離により洗浄・回収し、90°C で乾燥させることで還元粉体を得た。

図 5 に得られた還元粉体の、344.5 nm の励起光を照射した場合の 380-780 nm における蛍光積分強度を示す。なお、蛍光積分強度とは、一般に、得られた蛍光スペクトルをある波長範囲で積分することで得られるものである。固相法で合成した  $CeO_2:Sm^{3+}$  粉体では、どの濃度のL(+)-アスコルビン酸水溶液で処理しても、そ

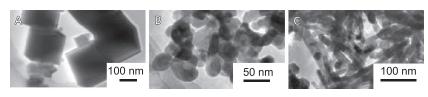


図4 水熱試料 A, B および C の FETEM 像

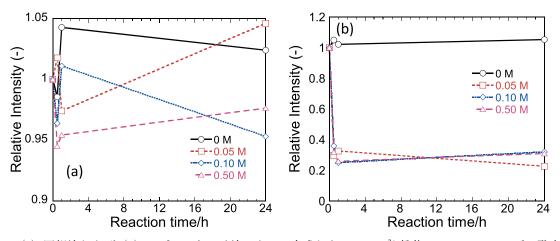


図 5 (a)固相法および(b)スプレードライ法によって合成した  $CeO_2:Sm^{3+}$  粉体の L(+)-アスコルビン酸水溶液(0-0.5 M)処理による蛍光積分強度の変化

の蛍光積分強度は減少していない. これに対し てスプレードライ法で合成した CeO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> 粉体 では、イオン交換水で反応させた粉体では蛍光 積分強度は変化せず、L(+)-アスコルビン酸水 溶液で反応させた粉体では蛍光積分強度が減少 している.この違いは以下のように説明できる. 固相法で合成した CeO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> 粉体の粒径が 1-2 μm であったのに対し、スプレードライ法 で合成した CeO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> 粉体の粒径は 7-10 nm と 微小なものであった. CeO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> 粉体の還元反 応において. 反応が起きる表面からの範囲が決 まっているとすると、固相法で合成した CeO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> 粉体は粒径が大きかったため、還元 をおこなっても粒子の表面付近のごく一部しか 反応せず, 内部の未反応部分からの蛍光が検出 されたことが考えられる. 一方, スプレードラ イ法で合成した CeO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> 粉体の粒径は小さ かったため、 還元を行うと粒子の大部分が反応 し、蛍光が減少したと考えられる. これらの結 果より、CeO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> 蛍光体は還元性という化学 的環境に対して蛍光の消光という応答性を示す こと、消光の度合いは、粒子のサイズや形状、 表面積などの微細構造に依存することが示唆さ れた. しかしながら, これらの粉体は合成方法 が大きく異なるため、粒子サイズだけでなく、 粒子表面に露出している結晶面や原子配列ある いは欠陥などの状態も異なり、このことも消光 に影響している可能性がある。よって、水熱試 料との比較および水熱試料間での比較をおこな

うことにより,以下ではより詳しい考察を試 みる.

 $0.1\,\mathrm{g}$  の水熱試料 A-C に対して、イオン交換水または  $0.5\,\mathrm{M}$  の L(+)-Pスコルビン酸水溶液  $2\,\mathrm{mL}$  を加えて、室温で  $30\,\mathrm{分間}$  または  $1\,\mathrm{時間撹}$  拌した、その後、試料を遠心分離により洗浄・回収し、これを  $60^\circ\mathrm{C}$  で乾燥させることで還元試料を得た、次に、還元した  $0.1\,\mathrm{g}$  の水熱試料 C に対して、イオン交換水または  $15\,\mathrm{wt}\%$  の過酸化水素水  $2\,\mathrm{mL}$  を加えて、室温で  $30\,\mathrm{分間}$  または  $1\,\mathrm{bm}$  間撹拌した、その後、試料を遠心分離により洗浄・回収し、これを  $60^\circ\mathrm{C}$  で乾燥させることで還元・酸化試料を得た、

還元処理前後の水熱試料 A-C の,500-700 nm の波長範囲での蛍光積分強度を図 6 に示す. なお,図中では、横軸を反応時間、縦軸を蛍光積分強度とし、処理前の蛍光積分強度を 1 としている. まず,イオン交換水で処理した場合では、すべての粉体の蛍光積分強度はほとんど変化していない.次に、L(+)-アスコルビン酸水溶液で処理した場合では、水熱試料 A および B の蛍光積分強度はほとんど変化していないのに対し、水熱試料 C の蛍光積分強度は還元作用により約 50% まで低下している. このように、還元作用による消光挙動に違いが生じた要因として、「粒子のサイズと形状」および「粒子表面の原子配列の乱れ」の 2 つがあげられる.

まず,「粒子サイズと形状」について考察する. 一般に, CeO<sub>2</sub> 粉体を還元(水素) 焼成すると,

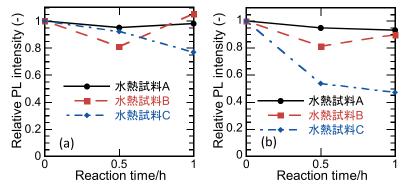


図 6 水熱試料 A, B および C を (a) イオン交換水または (b)  $0.5\,\mathrm{M}\,\mathrm{L}(+)$ -アスコルビン酸水溶液で処理した ときの蛍光積分強度の変化

約500℃で粒子表面が還元され、約820℃で 粒子の内部まで還元されることが知られてい る. 本研究では、CeO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> に対して L(+)-ア スコルビン酸水溶液を用いて室温で還元処理を おこなっていることから、水熱試料 A-C の粒 子内部は還元作用の影響を受けず、粒子表面の みが還元作用の影響を受けると考えられる. こ こで、作製した粒子の大きさ(Aは一辺が最大 で 220 nm のキューブ状, B は直径が最大で 70 nm の球状, C は直径が最大で 16 nm, 長さ が最大で 140 nm のロッド状) を考慮すると. 粒子の表面から中心までの距離が長いAおよ びBでは、粒子全体に対して還元作用の影響 を受ける領域が非常に少ないため消光せず、こ れに対し、粒子の表面から中心までの距離が短 いCでは、粒子の大部分が還元作用の影響を 受けるため消光すると考えられる.

次に、「粒子表面の原子配列の乱れ」につい て考える. CeO<sub>2</sub>の結晶面とその還元作用に対 する反応性については多くの報告があり、特に {111} 面は他の結晶面と比べて安定であり、還 元されにくいという計算結果がある. しかし, 今回の実験結果からは、表面が {100} 面で覆 われていたキューブ状粒子(水熱試料A)より も、{111} 面で覆われていたロッド状粒子(水 熱試料 C) のほうが還元されやすいと考えられ 報告と矛盾する. この原因として, 粒子表面の 原子配列の乱れがあげられる。上記の報告にお ける計算では, 粒子表面にステップや酸素欠陥 などがないことを仮定している.しかし、本研 究で合成した粒子の表面には、ステップなどの 原子配列の乱れがあり、特に {111} 面で覆わ れていたロッド状粒子(水熱試料 C) は他の粒 子に比べ表面の原子配列が乱れている. CeO, 表面にある欠陥サイトは触媒活性が高いため. 欠陥サイトを多く持つ水熱試料Cは還元作用 に対して活性であり、その結果、他の粒子に比 べて消光しやすいと考えられる.

消光した水熱試料 C に対する過酸化水素水での酸化処理について,処理前後の試料の蛍光積分強度を図 7 に示す.この図でも,還元・酸

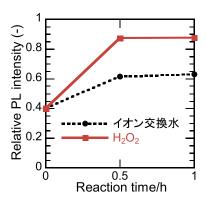


図7 還元処理した水熱試料 C をイオン交換水また は15 wt% 過酸化水素水で処理したときの蛍光 積分強度の変化

化処理前の蛍光積分強度を1としている。まず、イオン交換水で処理した場合では、蛍光積分強度はほとんど変化していない。これに対して、過酸化水素水で処理した場合では、その蛍光積分強度は約90%まで回復している。以上のことから、水熱試料Cでは、還元によって生じた $Ce^{3+}$ が再び $Ce^{4+}$ に酸化され、酸化還元反応による蛍光明滅スイッチングをおこなえることが明らかとなった。

#### 3. まとめ

CeO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> 粉体の蛍光特性が化学的環境にど のように応答するのかを, 粉体を構成する粒子 の構造を含めて調査した. 固相法およびスプ レードライ法により、ミクロンサイズ粉体およ び微粉体を合成し、これらを室温にてL(+)-ア スコルビン酸水溶液で処理し. その蛍光積分強 度を測定した. その結果. ミクロンサイズ粉体 の蛍光は消光せず, 微粉体の蛍光は消光し, 還 元による消光は粒子の形態やサイズ、表面積等 の微細構造に依存するということがわかった. また、粒子サイズや形状、粒子表面の結晶面を 制御しやすい水熱法により、3種類の異なる形 態(キューブ状、球状、ロッド状)を持つ単結 晶的な  $CeO_2:Sm^{3+}$  ナノ粉体を合成した. これら の粉体を還元処理すると、キューブ状粒子およ び球状粒子の蛍光はほとんど変化せず、ロッド 状粒子の蛍光は消光した. ロッド状粒子の表面 構造は他の粒子に対して乱れており、還元作用による  $CeO_2:Sm^{3+}$  の消光には、粒子サイズや形

状に加えて原子配列の乱れが影響している可能 性が高いことが示された.

#### 外部発表成果

#### 口頭・ポスター発表

- Kaneko Natsumi and Fujihara Shinobu: "Nanosized CeO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> Phosphors for Redox-State Imaging", Materials Science & Technology 2013 Conference & Exhibition (October, 2013, Montreal, Canada).
- 2. 金子 奈津美, 萩原 学, 藤原 忍, "CeO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> スマート蛍光体による酸化還元モニタリング", 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム(2013 年 9 月, 信州大学, 長野市).

- 3. 藤原 忍, "化学的環境に応答するスマート 蛍光体の開発", 第 354 回蛍光体同学会講演 会(2014年8月,化学会館ホール,千代田区).
- 4. 藤原 忍, 増田 万江美, 田中 美桜, 金子 奈津美, 萩原 学, "ナノ結晶性スマート蛍光体を用いた化学センシング", 第34回エレクトロセラミックス研究討論会(2014年10月, 東京工業大学, 目黒区).
- 5. 藤原 忍, "無機発光材料の構造制御に基づく複合的光学機能の創出", (平成 26 年度学術賞受賞講演), 日本セラミックス協会2015 年年会(2015 年 3 月, 岡山大学, 岡山市).

研究助成 成果報告

# ホソカワ粉体工学振興財団年報



# Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

# 月粉じんの有害性評価手法の開発

#### **Development of Estimation System of Harmful Effect of Moon Dust**

12111

研究代表者 Research leader: 森本 泰夫 Yasuo MORIMOTO

産業医科大学産業生態科学研究所 教授

Institute of Industrial Ecological Sciences, University of Occupational and

Environmental Health, Professor

共同研究者 Co-researcher: 堀江 祐範 Masanori HORIE

産業医科大学産業生態科学研究所 助教

Institute of Industrial Ecological Sciences, University of Occupational and

Environmental Health, Assistant Professor

#### **ABSTRACT**

In order to explore whether lunar regolith induce airway hyperreactivity or bronchial asthma or not, we examined cellular influences of lunar regolith simulant whose component are similar to that of the lunar regolith. Particularly, we focused chemical component and particle size because the difference in the gravity between earth and moon, affect the different in the particle size of respirable dusts. The regolith simulant was fractionated to <10 μm, <25 μm and 10–25 μm by gravitational sedimentation in suspensions. The particle size with less than 10 μm means the respirable dust in earth, and particle size with less than 25 μm means respirable dusts in moon by calculating the one sixth of gravity of earth. Additionally, we also examined cellular influences of fine regolith simulant. Human lung carcinoma A549 cells were incubated at concentration of 0.1 and 1.0 mg/ml of these regolith simulants. After 24 h exposure, cytotoxicity, oxidative stress and immune response were examined. When the concentration was 1.0 mg/ml, cell membrane damage, mitochondrial dysfunction and induction of IL-8 were observed. Compared with crystalline silica which is positive control, cellular influences of the regolith simulant at concentration of 0.1 mg/ml were little. Secretion of IL-1β and TNF-α was observed at concentration of 1.0 mg/ml, however, induction of their gene expression did not observed at 24 h after exposure. Induction of cellular oxidative stress was small. Although the cell influence tended to be strong in the <10 μm particles, there was no remarkable difference. These results suggest that influence of chemical components and particles size on the cellular influence of lunar regolith simulant is small.

#### 研究目的

月の粉じんであるレゴリスが気道炎症や過敏性を誘導するか検討するために、月レゴリスの疑似粉じんを培養細胞に暴露し、炎症関連因子の産生能を検討した.

#### 研究成果の概要

#### 1. Abstract

2004年に米国大統領が火星への人類到達と 月面再開発への意欲を公式演説にて表明したこ とをうけて、National Aeronautics and Space Administration (NASA) を中心とした宇宙開発 関係者は、月面再着陸を計画し、月への居住を 想定したプロジェクトも進んでいる.しかし, 月の居住のための環境評価は皆無に等しく、特 に月のレゴリス(月粉じん)の有害性評価は, 最初の課題といっても過言ではない. さらにレ ゴリスの問題を深刻にするのは、微小重力であ る. 粉じんは、微小重力下では、磁気や帯電作 用を有するため、宇宙服にまとわりつき、宇宙 服の脱着や船内活動においても、さらなる付加 的な曝露がおこることが想定される. 本試験の 目的は、月のレゴリスが生体に与える影響を検 討するためにサイズの異なる月レゴリス疑似粉 じんを用いて細胞毒性等を検討した. アポロが 持ち帰った月レゴリスと同様の組成を持つ月レ ゴリスシミュラントを用い, 液相沈降法により 粒径が10 μm 以下, 25 μm 以下および10-25 μm となるように分画した. このサイズ分画 については、月と地球の重力の違いによる吸入 性粒子のサイズの違いを反映している。地球に おける吸入性粒子サイズは、10 µm 以下であり、 月の重力は 1/6 G であることを想定し、25 μm 以下の粒子とした. さらに, 微粒子からなる月 レゴリスシミュラントを用いた. これらの月レ ゴリスシミュラントを, 0.1 および 1.0 mg/ml の濃度でヒト肺上皮様 A549 細胞に投与し、24 時間後に、細胞傷害、酸化ストレス誘導および 炎症誘導性を評価した. 濃度 1.0 mg/ml のとき.

細胞膜の損傷とミトコンドリア活性の低下と、IL-8の分泌および遺伝子発現の上昇が認められたが、0.1 mg/ml ではこれらの影響はないか、ごく小さく、陽性対照とした結晶性  $SiO_2$  に比べても影響は小さかった.濃度 1.0 mg/ml では培養上清中に IL-1 $\beta$  および TNF- $\alpha$  の分泌がみられたが、24 時間の時点でこれらの遺伝子の上昇は見られなかった. また、細胞内酸化ストレスの上昇も小さかった. 細胞影響は $<10 \text{ }\mu\text{m}$  の画分で強い傾向があったが、顕著な違いはなかった. 以上の結果から,in vitro の試験において化学組成の面からの細胞影響は小さく,粒子径の影響もそれほど大きくないことが示された.

#### 2. Introduction

アメリカ航空宇宙局 National Aeronautics and Space Administration (NASA) による有人月面探 査構想が発表され、月面再着陸を計画し、月へ の居住を想定したプロジェクトも進んでおり, 我が国も参加を表明している. 月面には、月レ ゴリスと呼ばれる表土が存在する. 月レゴリス は月面への隕石の衝突や宇宙風化作用によって 月の岩盤が破砕され、砂礫や微粒子となり、月 面に堆積したもので, 月の表面を数センチ~数 十センチの厚さで覆っている. アポロ 11 号が 月面に到達して以来、人類は月での活動を想定 し様々な計画が立てられてきた. 月面探査の際 には. 月レゴリス上を歩行あるいは月面車によ り走行することで、月レゴリスが巻き上がる. レゴリスには、ナノ粒子(直径が 1-100 nm の 粒子)を含む微細な粒子や繊維状物質が含まれ ること、月の重力は地球の約1/6であることか ら、巻き上がった月レゴリスは長く空中にエア ロゾルとして浮遊する.これらのエアロゾルは、 微小重力下では、磁気や帯電作用を有するため、 宇宙服にまとわりつき、宇宙服の脱着や船内活 動においても、さらなる付加的な曝露がおこる ことが想定される. 実際に. アポロ15号では 宇宙船のエアロック内で宇宙服を脱いだ際に火 薬のようなにおいを感じたとの報告や、アポロ 17号では宇宙服を脱ぐ際に月レゴリスを吸入

したとの報告がある.従って、月面での有人探査に当たって、月レゴリスの呼吸器に対する有害性を評価することが必要である.

吸入による呼吸器への影響を考えた場合、肺 胞まで到達するできる最大の径(空気力学的直 径) として 10 µm であり、特に肺胞レベルに 沈着しやすい径は 2-3 µm と考えられている. 地上においては、このように 10 µm 以下の径 を吸入可能な粒子と考えられており、作業環境 管理などにも考慮にいれるべき粒子径である. 月面では重力が1/6であるがため、地球上より もより大きな粒子も空中にとどまることから、 地球上では吸入しないような大きな粒子を吸入 する機会が増加する.月の重力を考慮した場合, 地上の√6倍の粒子径、つまり約2.5倍の粒子 径を持つ粒子が吸入対象となる. 月面において も肺深部へ到達可能な粒径に変化はないと考え られるが、より大きな粒径を持つ粒子を吸入し た場合の影響は明らかでない.

一般に粉じんによる肺障害の機序として、肺内で粉じんを貪食した肺胞マクロファージや肺胞上皮細胞がサイトカイン、ケモカインを産生し、炎症細胞の集蔟をひきおこし、フリーラジカルやプロテアーゼなどにより肺の組織傷害を誘発、これらが持続することにより修復機転として肺の線維化が起こり、不可逆的な変化となり、最終的には腫瘍形成につながると考えられている。よって、肺胞マクロファージや肺胞上皮細胞から産生されるサイトカインやケモカインは、粉じんによる肺障害の最初のステップとして重要か過程である。

月レゴリスの有害性評価は、アポロが持ち帰った月レゴリスを用いることが最も適しているが、量に限りがある。そこで、月レゴリスの研究には、月レゴリスの組成分析の結果を参考に、火山灰など地球の土壌を材料として、月レゴリスと同様の組成となるように調製した月レゴリスシミュラントが多く用いられている。

本研究では、2種類の月レゴリスシミュラントを用い、化学組成と粒径の観点から、培養細胞に対する影響を検討した、粒径は10 μm お

よびその 2.5 倍の  $25 \, \mu m$  で分画したレゴリスシミュラントを用いた. さらに平均粒子径  $5 \, \mu m$  の月レゴリスシミュラントを用い、細胞影響を評価した.

#### 3. Materials and methods

#### 3.1 月レゴリスシミュラント

本研究では2種類の月レゴリスシミュラントを用いた. FJS-1 (JAXA と清水建設の共同開発による)および JSC-1AVF (NASA により開発,以下 fine と記す)を用いた.

これらのレゴリスシミュラントは JAXA より 入手した. FJS-1 は、液相沈降法により空気動 力学径 10 μm 以下 (<10), 同じく 25 μm 以下 (<25) および 10-25 µm の 3 種類の粒子径を含 む画分に分画した. 結晶性シリカ Min-U-Sil 5 は U.S.Silica から購入した. 各シミュラントお よび画分は、180°C、2時間の乾熱滅菌処理を したのち、超音波槽を用いて 10 mg/ml の濃度 で滅菌蒸留水中に分散した. 蒸留水分散液を, 培地で10倍ずつ段階希釈し、培地分散液を調 製した(以後,本レゴリスシミュラントの培地 分散液を「レゴリス分散液」と称する). レゴ リスシミュラントは分散液中で重力沈降するた め、培地分散液は使用直前に調製し、転倒混和 したのち細胞に投与した。また、各シミュラン トおよび画分について, 120°C, 8時間真空脱 気処理ののち BET 法により比表面積を、アル

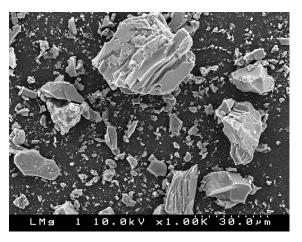


図1 月レゴリスシミュラントの走査型電子顕微鏡像

カリ融解ののち、ICP-AESによりSi、Ti、Al、Feについて顔料の測定を行った。これら元素の含量(wt%)は、定量値から酸化物換算として算出した。JSC-1AVFについては、粒径分布を測定した。試料をヘキサメタリン酸Na溶液中に分散し、ホモジナイザで10分間撹拌したのち、マイクロトラック粒度分析計(日機装MT-3300EXII)により粒径分布を測定した。

#### 3.2 細胞毒性試験

細胞毒性は、LDH 漏出による細胞膜損傷と WST-1 アッセイによるミトコンドリア活性の測 定によって評価した. A549 細胞および THP-1 細胞は、理化学研究所バイオリソースセンター より入手した. A549 細胞は 10% 牛胎児血清添 加ダルベッコ変法イーグル培地(DMEM,)中, THP-1 細胞は 10% 牛胎児血清添加 RPMI1640 培地(ナカライテスク)中で37°C,5%CO2条 件下で培養した. A549 細胞は,  $2 \times 10^5$  個 /ml の濃度で播種し、24時間後に実験に用いた. THP-1 細 胞 は Phorbol 12-Myristate 13-acetate (PMA, シグマアルドリッチ) の添加によりマ クロファージ様に分化させた.  $2 \times 10^5$  個 /ml の濃度で播種した THP-1 細胞に終濃度 60 ng/ ml となるように PMA を添加し, 48 時間培養 後細胞が接着したことを確認し、1日ごとに3 回培地交換を行い、実験に用いた. 細胞膜損傷 は、細胞に 0.1 および 1.0 mg/ml の濃度でレゴ リス分散液を投与し、24時間後に培養上清を 回収, 13000 rpm, 10 分間の遠心により混在す る粒子を除去した後、細胞傷害性検出キット PLUS (LDH) (ロシュ・アプライドサイエンス) によって測定した. 細胞膜損傷は、メーカーの プロトコルに従い、細胞傷害性 (Cytotoxicity) として以下の式により算出した.

細胞傷害性(%) = 実測値-低コントロール /高コントロール-低コントロール×100 ここで,低コントロールは無処理細胞,高コントロールはキット添付の試薬により全細胞を 溶解させた上清をいう.

WST-1 アッセイは、細胞にレゴリス分散液を

投与, 24 時間後に分散液を培地で 10 倍希釈した Premix WST-1 cell proliferation reagent (タカラバイオ) に交換し, さらに 37°C, 1 時間培養したのち, 440 nm の吸光を測定した.

#### 3.3 細胞内活性酸素種レベルの測定

細胞内 ROS レベルの測定は、DCFH 法により行った。細胞にレゴリス分散液を投与し、24 時間後に分散液を  $10~\mu M$  の 2',7'-Dichlorofluorescin diacetate(DCFH-DA、シグマアルドリッチ)を含み、血清を含まない培地に交換した。 $37^{\circ}$ Cで 30~分培養後、トリプシン処理により細胞を回収し、PBSで 3~回洗浄した.PBS に再懸濁し、フローサイトメーターにより励起 488~nm、蛍光 520~nm で 5000~個の細胞を測定した.測定値は、レゴリス非投与細胞の蛍光レベルを 1~とした時の相対値で示した.

#### 3.4 サイトカインの分泌測定

細胞にレゴリス分散液を投与し、24 時間後に上清を回収、13000 rpm、10 分間の遠心により混在する粒子を除去した後、上清中の IL-8、IL-1β および TNF-α 濃度を各々 Human IL-8 ELISA Ready-SET-Go!、Human IL-1 beta ELISA Ready-SET-Go! および Human TNF alpha ELISA Ready-SET-Go! (eBioscience Inc.) を用いて測定した.

# 3.5 ストレス応答およびサイトカイン遺伝 子発現の測定

遺伝子発現はリアルタイム PCR により評価した. 細胞にレゴリス分散液を投与し, 24 時間後に上清を除去, PBS で 1 回洗浄し RNeasy Mini Kit (キアゲン) により mRNA を回収した. RNA は High Capacity cDNA Revers Transcription kit (Applied Biosystems®) により cDNA としたのち, TaqMan® Gene Expression Assays (Applied Biosystems®) を用いたリアルタイム PCR 法により β-アクチン遺伝子を内部標準とて HO-1, MT1, IL-8, IL-1β および TNF-α 遺伝子の発現を解析した. 標的遺伝子の TaqMan® プローブ

は Applied Biosystems<sup>®</sup> から購入した. Assay ID を以下に示す. HO-1: Hs01110250\_m1, MT1H: Hs00823168\_g1, IL-8: Hs00174103\_m1, IL-1β: Hs01555410\_m1, TNF-α: Hs01113624\_g1.

#### 4. 結果

4.1 月レゴリスシミュラントの物理的性状 2種類の月レゴリスシミュランのうち, FJS-1 については、空気動力学径 10 μm 以下 (<10), 同じく 25 μm 以下 (<25) および 10-25 μm の 3 種類の粒子径を含む画分に分画した。これらの シミュラントについて、月レゴリスの主成分で ある SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および FeO について組 成分析を行った. 分画による組成の変化は認め られず、FJS-1とJSC-1AVFの間にも組成の大 きな違いはなかった. ほぼ 50% を SiO<sub>2</sub> が占め ており、アポロ14号が持ち帰った月レゴリス とほぼ同様の組成であった. 比表面積は. <25 μm 画分よりも<10 μm 画分で大きく. <10 µm 画分により小さな粒子が含まれること を示唆した. Fine の中心粒径(D50%)は 5.10 μm で、0.7-37 µm の範囲に正規分布しており、比 表面積は FJS-1 の分画画分よりも小さかった.

4.2 月レゴリスシミュラントの細胞傷害性 0.1 および 1.0 mg/ml の濃度の分散液を細胞に 投与し、24時間後の細胞膜傷害性を検討した. 陽性対象として, 呼吸器に対する傷害性が知ら れている結晶性シリカでも同様の試験を行っ た. 細胞膜の傷害性は, A549 細胞, THP-1 細 胞ともに陽性対象とした結晶性シリカで最も大 きかった. レゴリス分散液を投与した細胞では. THP-1 細胞の Fine を除き, 0.1 mg/ml は細胞膜 の損傷は認められなかった. A549 細胞では分 画による傷害性の差は見られなかったが. 10 μg/ml でやや傷害性が強い傾向がみられた. THP-1 細胞では、Fine および 1.0 mg/ml の <10 のみで細胞膜傷害性が認められた. ミトコンド リア活性を指標とした,細胞生存率への影響は 小さく、最も生存率の減少がみられた 1.0 mg/ ml. <10 µm 画分でも減少率は 20% 程度であっ

た. 分画による細胞生存率への影響は認められなかった.

4.3 月レゴリスシミュラントによる酸化ストレス誘導

肺由来の上皮様細胞である A549 細胞にレゴリス分散液を投与し、24 時間後に細胞内の ROS レベルを測定した。細胞内 ROS レベルは、<10 μm 投与画分でのみ、非投与細胞日 1.3 倍程度増加した。さらに、投与 24 時間後に酸化ストレス応答タンパク質 HO-1 の遺伝子発現を調べたところ、濃度 1.0 mg/ml において fine および <10 μm 画分で最大 2 倍程度の発現の上昇が認められた。

4.4 月レゴリスシミュラントによる炎症誘 導性

月レゴリスシミュラントによる炎症誘導性を 検討するため、サイトカイン分泌を評価した. レゴリス分散液を投与した A549 細胞では, <10, <25 および 10-25 画分において濃度 1.0 mg/ mlでIL-8の分泌が増加した. <25 画分では 0.1 mg/ml でも上昇が認められた. 24 時間後に おける IL-8 遺伝子発現も同様の結果を示した. THP-1 細胞においても 1.0 mg/ml のレゴリス分 散液の投与によって、上清中へのIL-8の分泌 と遺伝子発現の上昇が認められた. さらに, THP-1 細胞において、炎症性サイトカイン IL-1β および TNF-α の発現を検討した. IL-1β, TNF-α ともに培養上清中で有意に上昇した. 一 方で、投与24時間後の時点では、レゴリス分 散液の投与による遺伝子発現の上昇は見られな かった.

#### 5. Discussion

本研究において、細胞株として肺胞マクロファージ(THF-1 細胞)及び肺胞上皮細胞(A549細胞)由来の株を用いた、肺胞において進入した異物に対して最初に対処するのは肺胞マクロファージと肺胞上皮細胞であり、これらの細胞反応や細胞毒性が肺障害の引き金になる。今ま

でにナノ粒子やアスベストなどの繊維状物質を 含め粉じんによる肺障害の評価には、これらの 細胞による反応性と肺障害の関連が報告されて いる.よって、多くの細胞株のうち、上記の肺 胞マクロファージと肺胞上皮細胞系株を選択 した.

月レゴリス分散液は細胞膜損傷と細胞生存率 の低下を示したが、この時の濃度は1.0 mg/ml で、0.1 mg/ml ではこれらの影響は見られない か, 非常に小さかった. さらに, 細胞膜損傷は 有害性が知られている結晶性シリカに比べ、小 さかった. 濃度 1.0 mg/ml においては, 分散液 中のレゴリスシミュラントは、重力沈降によっ て細胞上に堆積しており, 実際には細胞の曝露 濃度はさらに高かったと考えられる. 細胞に対 して毒性を示す粒子は、細胞に酸化ストレスを 生じることが多い. レゴリス分散液を投与した A549 細胞では、24 時間後に 1.0 mg/ml の <10 画分のみで細胞内 ROS レベルの上昇が認めら れたが、非投与細胞に比べ1.3倍程度であった. また、投与24時間時点での酸化ストレス応答 タンパク質 HO-1 遺伝子の発現も上昇してい た. これらの結果は、より小さい粒子を含む分 散液で、細胞に若干の酸化ストレスが生じたこ とを示唆する. さらに、本試験では、代表的ケ モカインとして知られている IL-8 の産生能も 検討した. この IL-8 は、肺胞マクロファージ や肺胞上皮細胞から産生される代表的な好中球 遊走因子であり、in vitro における産生能は、in vivo における肺障害性との関連も指摘されてい る. 濃度 1.0 mg/ml のレゴリス分散液の投与で は、A549、THP-1 双方において IL-8 の分泌の 上昇が認められた. THP-1 細胞においては, レゴリス分散液投与により IL-8 の分泌が認め られたほか,炎症性サイトカイン IL-1βと TNF-α の分泌も 1.0 mg/ml で上昇した. 一方で, 投与 24 時間後の時点では IL-1β および TNF-α 遺伝子の発現は非投与細胞と差がなかった. レ ゴリス分散液の投与によって、上皮細胞および マクロファージで細胞膜損傷、ミトコンドリア 障害. 酸化ストレス負荷およびサイトカインの 分泌が認められたが、いずれも 1.0 mg/ml の高濃度条件下であった.特に細胞内 ROS レベルについては、1.0 mg/ml でもほとんど上昇は見られなかったことから、酸化ストレスが生じたとしても、HO-1 の発現等抗酸化系の活性化によって、酸化ストレス状態には至っていないと考えられた.以上の結果から、in vitro の系ではレゴリスの細胞に対する影響は小さいと考えられた.

一方、影響は小さいものの、細胞膜損傷や酸 化ストレス負荷では、 粒径の小さな粒子が含ま れる画分でより細胞影響がより強い傾向があっ た. すなわち、顕著ではないものの、<25 画分 よりも <10 画分で細胞膜損傷や細胞内 ROS レ ベルの上昇がより大きく、小さな粒子を含まな い 10-25 画分では影響が最も小さい傾向があっ た. BET 法による比表面積は、FJS-1 の分画に よる <10 画分で  $23.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $<25 \text{ 画分で } 12.4 \text{ m}^2/\text{g}$ gとおよそ1.8倍程度の差があり、<10 画分に より小さな粒子径を持つ粒子が含まれると考え られた. 一方で、JSC-1AVFの平均粒子径は 5.10 µm であったが、比表面積は <10 よりも小 さかった. <10 の比表面積は JSC-1AVF の 6 倍 程度であり、細胞影響の結果を単純に大きさの みで議論することは適切でない. 粒子径が小さ ければ、単位重量当たりの粒子数が多くなるこ とから、単純に曝露個数の影響かもしれない.

アポロとルナが持ち帰った月レゴリスの化学 組成は、およそ 40–50% を  $SiO_2$  が占める。本研究で用いた月レゴリスシミュラント FJS-1 および JSC-1AVF は、アポロ 14 「号が持ち帰った月の土壌(Sample 14163)と類似の組成を持つ(Papike and Simon). Sample 14163 の主な組成 は  $SiO_2$  47.3%、 $TiO_2$  1.6%、 $Al_2O_3$  17.8%、FeO 10.5% で、そのほか MgO 9.6%、CaO 11.4% などを含む。 FJS-1 と JSC-1AVF の間では、 $TiO_2$  と FeO で若干の相違があるものの、組成はおおむね同じであった。また、分画による組成の変化も見られなかった。

本研究では、月レゴリスと同様の組成を持つ レゴリスシミュラントによる細胞影響を検討し た. この結果, 化学組成の面からの細胞影響は 小さく, 粒子径の影響もそれほど大きくないこ とが示された.

月面における月レゴリスと地球上の粒子の最も大きな相違は、重力の違いによる浮遊粒子の粒径のほか、表面に生物由来の有機物の吸着の有無である。地球上では、黄砂など環境中の粒子はその表面にエンドトキシンや核酸などの様々な生体由来の物質や化学物質を吸着し、こ

れらの吸着物質がアレルギー反応等の生体影響を引き起こすことが報告されている。しかし、 月面には生物が存在しないことから、粒子表面への生体由来物質の吸着はない。一方で、月面ではレゴリスは宇宙放射線などの電磁波にさらされている。また、月レゴリスは粒子表面が摩耗しておらず、鋭利な状態のものがある、磁気を持つ等の違いもある。今後、化学組成以外の物理的性質を考慮した有害性評価が待たれる。

## 外部発表成果

#### 論文発表

堀江 祐範, 三木 猛生, 本間 善之, 青木 滋, 森

本 泰夫, "微粒子を含む月レゴリスシミュラントの細胞影響の評価", 投稿中.

研究助成 成果報告

# ホソカワ粉体工学振興財団年報





# 微粒子分散材料における高精度シミュレーション実用化

#### **Developments of Accurate Simulations for Particle Dispersions**

12113

研究代表者 Research leader: 山本 量一 Ryoichi YAMAMOTO

京都大学大学院工学研究科 教授

Graduate School of Engineering, Kyoto University, Professor

共同研究者 Co-researcher: John J. MOLINA

京都大学大学院工学研究科 助教

Graduate School of Engineering, Kyoto University, Assistant Professor

#### **ABSTRACT**

We developed a unique numerical method for direct numerical simulations (DNS) of dense colloidal dispersions. This method, called the smoothed profile method (SPM), enables us to compute the time evolutions of colloidal particles, ions, and host fluids simultaneously by solving Newton, advection-diffusion, and Navier-Stokes equations so that the electro- hydrodynamic couplings can be fully taken into account. We have applied the SPM successfully for simulating the dynamics of various particle dispersions including the following problems.

- 1) electrophoresis of charged colloids (DC/AC fields)
- 2) thermal diffusion of colloidal particles
- 3) rheology of colloidal dispersions
- 4) motions of a chain in shear flow
- 5) hindered settling of particles
- 6) the motions of colloidal particles in a compressible fluid

Recently, the SPM is extended for dispersions of self-propelled particles (squirmer) and also for dispersions of rigid particles. One can download an open software called KAPSEL, which implements the SPM, from the website.

ソフトマター(高分子・液晶・コロイド・ゲ

称) は機能性材料の宝庫であるが、その複雑な マルチスケール (ミクロ nm ~メソ μm) の階 層構造のため、分子動力学法や計算流体力学法 ル・界面活性剤などの複雑で柔らかい物質の総 など既存の単一スケールシミュレーション法で

は歯が立たない. ミクロ階層の影響を統計力学的にメソ階層に反映する粗視化シミュレーション法や, 両者を数値的に連結するマルチスケールシミュレーション法が有効であり, 申請者らが過去 10 年間開発に取り組んだ微粒子分散系の直接計算法 (SPM) はその成功例である. 本研究ではその方法を更に発展させ, これまで適用が困難であった以下の問題への適用を実現し, 材料・プロセス開発の基礎技術として確立する.

- 1) 荷電コロイド粒子の電気泳動(直流/交流電場)
- 2) 熱拡散する分散粒子の挙動
- 3) コロイド分散系のレオロジー挙動
- 4) 剪断流下の鎖状粒子の運動
- 5) 粒子の干渉沈降
- 6) 圧縮性流体中の分散粒子の挙動

#### 研究成果の概要

#### 1. 緒言

コロイド分散系とは微粒子がホスト溶媒中に 分散した物質一般を指し、その性質は粒子の体 積分率が高くなるに従い液状からゲル状に変化 する。また、しばしば分散粒子は電荷を帯びて おり、溶媒はイオンを含んだ電解質溶液である. コロイド分散系は代表的なソフトマターであ り、実験的にも理論的にも長い研究の歴史を持 つが,本講演では計算科学(シミュレーション) の立場に特化して、微粒子/コロイド分散系の 特徴について考えてみたい. 微粒子/コロイド 分散系では各粒子間に溶媒の流動を介した流体 力学相互作用が働くため、まずはこの取り扱い が計算科学上の重要な問題となる. さらに, 荷 電コロイドでは長距離に及ぶクーロン相互作用 が発生するので、この取り扱いについても考慮 する必要がある.

最近では、コロイド分散系で成功したシミュレーション手法を、水中を泳動する微生物のダイナミクスに応用した研究も世界各国で盛んに行われている。このような微生物は、船や飛行

機などの様な工業製品はもちろん, 魚類や昆虫などとも全く異なるメカニズムで自己推進する. 微生物の多くは本体から伸びた紐状の鞭毛や, 本体表面を覆い尽くす繊毛の自発的な運動によって水中を運動するが, そのような微生物の特異な運動, 特に集団運動に関する基礎原理の理解は著しく遅れている.この問題に関して,最近我々自身が行った研究についても触れる.

# 2. コロイド分散系のシミュレーション: SPM

シミュレーションの立場から見たコロイド分 散系の特徴は、注目すべき空間・時間のスケー ルが原子・分子のミクロなスケールと比べて桁 違いに大きいことである. コロイド粒子の運動 だけでなく、周囲の流体やイオンによる長距離 相互作用のために大規模な協調運動が起こり. 微視的な時間スケール (~10<sup>-10</sup> 秒) とはかけ 離れた 10-3~103秒にも達する緩和時間を示 す. このようなコロイド分散系の長時間の緩和 現象は、通常の分子動力学シミュレーション等 で解ける最長の時間範囲 (~10-6秒) とはか け離れており、ミクロなモデルに基づいた分子 動力学(MD)法でコロイド分散系全体を長時 間シミュレーションすることは不可能である. このため、ソフトマター分野ではメソスケール の粗視化モデルに基づくシミュレーション法が 発展した.

コロイド/微粒子分散系のシミュレーション法としては、Brownian Dynamics(BD)法やStokesian Dynamics(SD)法「など、流体の運動を顕に計算しない方法が長らく使われてきた。これらの方法の長所は比較的計算が軽いことであるが、溶媒を単なる摩擦媒体又はニュートン流体としているがために、電解質溶液など内部自由度のある複雑流体に粒子が分散している系への拡張が困難であった。1980年代後半にSD法が登場して以来10年以上目立った変化はなかったが、2000年を境に状況は劇的に変化する。コロイド分散系のシミュレーション法の開発は、今や数値計算の技術を競い合う恰

好のターゲットとなり、百花繚乱の様相を呈している.以下に我々自身が最近開発した方法を含め、これまでに提案された各方法の位置づけについて簡単に述べる.

複雑流体への拡張を考えた場合, BD 法や SD 法のように溶媒の自由度を完全に消してしまう のでは. 逆に溶媒に分子レベルで詳細なモデル を与えることも計算量の観点から難しい. コロ イド粒子のスケールに合わせた粗視化モデルを 用いて溶媒を記述し、コロイド粒子の運動と連 動させる直接数値計算(DNS)が有効である. この場合, どのように溶媒をモデル化するか, どのような方法でコロイド粒子と溶媒の運動を 連動させるかがシミュレーションの技術的要所 となる. 前者としては、Navier-Stokes (NS) 方 程式や Lattice-Boltzmann (LB) 法によって流体 力学的に溶媒を扱う方法や、Stochastic Rotation (SR) 法や Dissipative Particle Dynamics (DPD) 法などのように、溶媒を代表粒子で置き換える 方法が既に試されている. ここで挙げた順に, モデル化はより粗くなり計算は若干軽くなる.

NS 方程式で溶媒の運動を記述する場合,溶 媒をコロイド粒子の運動と連動させるために は、コロイド粒子と溶媒の界面において、NS 方程式に境界条件を課す必要がある. Finite Element 法 (FEM) など粒子形状にフィットし た不規則格子を用いるのが伝統的な方法である が、計算量が膨大になってしまう問題がある. 計算量の点からは,一般的な規則格子を用いて 流体の計算を行うことが望ましいが、今度は格 子の形状とコロイド粒子の表面とがフィットし ないために、境界条件の扱いに困難が生じる. 本来固体のコロイド粒子を、周囲の溶媒に比べ て大きな粘性率を持つ流体としてモデル化し, 両者の粘性率を界面で滑らかに接続させること でこの問題の解決を図ったのが Fluid Particle Dynamics (FPD) 法 (田中・荒木) である <sup>[2]</sup>.

コロイド粒子/溶媒の界面に近接した流体計算の格子点上に、界面からの距離に応じた補助変数を置いて界面位置の指定を行い、NS方程式と粒子の運動を連動させる方法が梶島ら

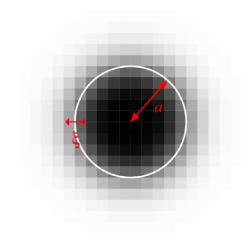
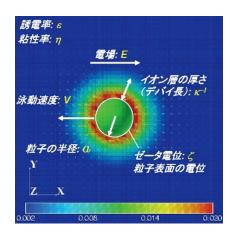


図1 白円: もとのシャープな粒子と流体の界面. グレーの濃淡: 厚み もの中間領域を導入して 粒子と流体の界面を連続的に変換したもの.

によって提案されている[3]. 我々が開発した Smoothed Profile 法 (SPM) [4],[5] でも同様に. 図1のように粒子の内側と外側を判別するため に類似の補助変数を導入しているが、界面近傍 を特別扱いせずに補助変数を全格子点に与える ことで計算効率を向上し,複雑流体への拡張性 も実現した. DNS の最も大きな利点は、内部 自由度を持った複雑液体溶媒への拡張が容易な 点にある. コロイド粒子と溶媒に加え. 内部自 由度(電解質溶液であれば局所的なイオン濃度, 高分子や液晶であれば分子の配向方向など)の 運動を連動させればよい. SPM の場合, 前述 の粒子の内外を区別する補助変数を用いてコロ イド粒子 / 溶媒 / 内部自由度の矛盾のない連動 が実現されている<sup>[4],[5]</sup>. この SPM を実装した シミュレーションプログラムとして KAPSEL を無料公開している[6].

# 3. SPM によるコロイド分散系のシミュレーション

我々が開発した SPM を用いて、これまでに 粒子の重力沈降、凝集、レオロジーなど多岐に わたる系について DNS を行ってきたが、ここ では特に濃厚なコロイド分散系への応用につい て紹介する。特にこれまで理論的な解析の難し かった濃厚な荷電コロイド系の電気泳動現象へ



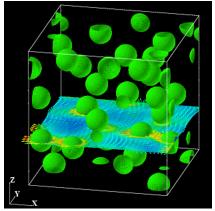


図2 左:電気泳動に関与する物理パラメータ.右:電気泳動する濃厚コロイド粒子の直接シミュレーションの様子.

の適用について紹介する。電解質溶液中を電気 泳動するコロイド粒子系へ応用した結果を図2 に示す。このシミュレーションでは、コロイド 粒子、イオンの濃度場、溶媒の流動場の3つの 自由度をそれぞれの第一原理に基づいて扱って いる「「」図2(左)のように、印加する外部電 場が弱いときには泳動速度も遅く、イオンはコロイド粒子の周りにほぼ等方的に分布している が、外部電場が大きくなると泳動速度は早くなり、外部電場の効果と溶媒との摩擦の2つの効果により、イオンの分布は非等方的になる。図2(右)は世界で初めて成功した、多粒子電気 泳動の定量的な計算結果である。

# 4. SPM による自己推進粒子のシミュレーション

水中を泳動する微生物には多種多様な種類があり、その構造の違いにより運動性も異なる(図3).シミュレーションでもこの違いを反映した議論をすべきであるが、鞭毛や繊毛などの微生物の微細な構造を再現したモデルでは、液体中に存在する1個の微生物の運動すらまともにシミュレーションすることは出来ない。ましてや周囲の流体を通して相互作用する微生物集団のシミュレーションを行うことなどは論外で、これを実現するためには微生物が持つ本質を失うことなくモデルの大胆な簡略化が求められる。

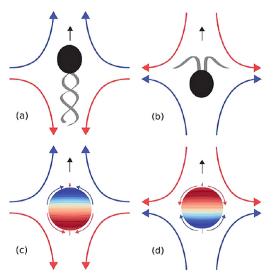


図 3 水中を泳動する実際の微生物((a)バクテリア, (b) クラミドモナス) と球形の squirmer モデル ((c) pusher, (d) puller)

このようなモデルの簡略化は単に膨大な計算量を下げるという技術的な利点のみならず、現実の微生物が示す多様な運動形態を整理し、その原理を理解するためにも大変有効である。現実の微生物の持つ複雑な状況をアクティブコロイドとしていったん簡略化し、本質を突いた小数のパラメータで集団運動の様子を整理し直すことで、詳細なモデルでは見えない本質に迫ることが出来る。一例として、鞭毛が本体より進行方向前方にある微生物と後方にある微生物を、

それぞれ Pusher / Puller と分類するモデル(図 3(a), (b))がある。この違いを反映できる最も簡単なモデルとして Squirmer(図 3(c), (d))が提案されており、これらについても DNS を行っている。

#### 参考文献

- [1] Brady, J. F., Bossis G.: Annu. Rev. Fluid Mech., 20, 111 (1988).
- [2] Tanaka, H., Araki T.: Phys. Rev. Lett. 85, 1338 (2000); Kodama, H., Takeshita K., Araki T., Tanaka H.: J Phys.;

- Condens. Matt. 16, L115 (2004).
- [3] Kajishima, T., Takiguchi S., Hamasaki H., Miyake Y.: JSME Int. J., Ser. B 44, 526 (2001).
- [4] RY: Phys. Rev. Lett. 87, 075502 (2001).
- [5] Nakayama, Y., RY: Phys. Rev. E 71, 036707 (2005); Nakayama, Y., Kim K., RY: Eur. Phys. J. E, 26, 361–368 (2008).
- [6] KAPSEL HP, http://www-tph.cheme.kyoto-u.ac.jp/ kapsel/
- [7] Kim, K., Nakayama Y., RY: Phys. Rev. Lett. 96, 208302 (2006).
- [8] Molina, J. J., Nakayama Y., R.Y: Soft Matter 9, 4923– 4936 (2013).

## 外部発表成果

#### 論文発表

- Murashima Takahiro, Yasuda Shugo, Taniguchi Takashi, Yamamoto Ryoichi: "Multiscale modeling for polymeric flow: Particle-fluid bridging scale methods", J. Phys. Soc. Jpn. 82, 012001 (2013). [http://dx.doi.org/10.7566/ JPSJ.82.012001]
- Hamid Adnan, Yamamoto Ryoichi: "Anisotropic velocity fluctuations and particle diffusion in sedimentation", J. Phys. Soc. Jpn. 82, 024004 (2013). [http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.024004]
- Hamid Adnan, Yamamoto Ryoichi: "Sedimentation at Finite Peclet Number: Direct Numerical Simulation", AIP Conf. Proc. 1518, 444–447 (2013). [http://dx.doi.org/10.1063/1.4794612]
- Hamid Adnan, Yamamoto Ryoichi: "Direct numerical simulations of anisotropic diffusion of spherical particles in sedimentation", Phys. Rev. E 87, 022310 (2013). [http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.87.022310]
- 5. Mizuno Hideyuki, Yamamoto Ryoichi: "General

- constitutive model for supercooled liquids: Anomalous transverse wave propagation", Phys. Rev. Lett. 110, 095901 (2013). [http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.095901]
- Tatsumi Rei, Yamamoto Ryoichi: "Propagation of hydrodynamic interactions between particles in a compressible fluid", Phys. Fluids 25, 046101 (2013). [http://dx.doi.org/10.1063/1.4802038]
- Molina J. John, Nakayama Yasuya, Yamamoto Ryoichi: "Hydrodynamic interactions of self-propelled swimmers", Soft Matter 9, 4923– 4936 (2013). [http://dx.doi.org/10.1039/ c3sm00140g]
- 8. Tatsumi Rei, Yamamoto Ryoichi: "Velocity relaxation of a particle in a confined compressible fluid", J. Chem. Phys. 138, 184905 (2013). [http://dx.doi.org/10.1063/1.4804186]
- Hamid Adnan, Molina J. John, Yamamoto Ryoichi: "Sedimentation of non-Brownian spheres at high volume fraction", Soft Matter 9, 10056–10068 (2013). [http://dx.doi.org/10.1039/ c3sm50748c]
- Molina J. John, Yamamoto Ryoichi: "Direct numerical simulations of rigid body dispersions. I.

- Mobility/Friction tensors of assemblies of spheres", J. Chem. Phys. 139, 234105 (2013). [http://dx.doi.org/10.1063/1.4844115]
- Molina J. John, Yamamoto Ryoichi: "Diffusion of colloidal particles in swimming suspensions", Molec. Phys. 112, 1389–1397 (2014). [http://dx. doi.org/10.1080/00268976.2014.903004]
- 12. Hamid Adnan, Molina J. John, Yamamoto Ryoichi: "Simulation studies of microstructure of colloids in sedimentation", Molec. Simulation, published online. [http://dx.doi.org/1 0.1080/08927022.2014.929124]
- 13. Yasuda Shugo, Yamamoto Ryoichi: "Multiscale simulation for thermo-hydrodynamic lubrication of a polymeric liquid between parallel plate", Molec. Simulation, published online. [http://dx.doi.org/10.1080/08927022.2014.951639]
- 14. Shih Chunyu, Yamamoto Ryoichi: "Dynamic Electrophoresis of Charged Colloids in an Alternating Electric Field", Phys. Rev. E 89, 062317 (2014). [http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.89.062317]
- 15. Hamid Adnan, Molina J. John, Yamamoto Ryoichi: "Direct Numerical Simulations of Sedimenting Spherical Particles at Finite Reynolds Number", RSC Advances 4, 53681-53693 (2014). [http://dx.doi.org/10.1039/C4RA11025K]

# 口頭・ポスター発表 (国際会議招待講演)

- Yamamoto Ryoichi: "Multiscale simulations of polymeric flow", Conference on Computational Physics (CCP2012) (Kobe, Japan). [2012/10/14-2012/10/18]
- Yamamoto Ryoichi: "Computational Science for Soft Materials", The 1st Kyoto and Saudi Arabian Universities Workshop, (Kyoto, Japan). [2012/11/07-2012/11/08]

- Yamamoto Ryoichi: "DNS of hydrodynamically interacting colloids and self-propelling particles", CECAM workshop on "Fluid-structure interactions in soft-matter systems: from the mesoscale to the macroscale", (Prato, Italy). [2012/11/26-2012/11/30]
- 4. Yamamoto Ryoichi: "Simulations of Colloids and Self-propelled Particles with Fully Resolved Hydrodynamics", Workshop on the Open Problems of the Glass Transition and Related Topics, (Fukuoka, Japan). [2012/12/16-2012/12/20]
- 5. Yamamoto Ryoichi: "Modeling and applications of particle-hydrodynamics hybrid method for self-propelled particles", NIC (John von Neumann Institute for Computing) workshop "Hybrid particle-continuum methods in computational materials physics" (Juelich, Germany). [2013/03/04-2013/03/07]
- Yamamoto Ryoichi: "Simulations of colloids and self-propelled particles with fully resolved hydrodynamics", Physics of Complex Colloids (COMPLOID-2013) (Ljubljana, Slovenia). [2013/05/14-2013/05/18]
- 7. Yamamoto Ryoichi: "Smoothed Profile Method for DNS of Particle Dispersions", 3rd International Conference on Molecular Simulation (ICMS-2013) (Kobe, Japan). [2013/11/18-2013/11/20]
- Yamamoto Ryoichi: "Acoustic vs. Viscous Momentum Transports between Colloidal Particles", The AIMR International Symposium 2014 (AMIS 2014) (Sendai, Japan). [2014/02/17-2014/02/19]
- 9. Yamamoto Ryoichi: "Direct Numerical Simulations (DNS) of Swimming Particles", International symposium and workshop on Computational condensed matter: advances and challenges (CompMat2014) (Whitehaven, The Lake District, UK). [2014/09/07-2014/09/09]

研究助成 成果報告

# ホソカワ粉体工学振興財団年報





# 表面官能基間の反応を利用した単分散シリカ粒子の重合

#### **Polymerization of Monodisperse Silica Particles**

12114

研究代表者 Research leader: 吉武 英昭 Hideaki YOSHITAKE

横浜国立大学大学院工学研究院 准教授 Faculty of Engineering, Yokohama National University, Associate Professor

#### **ABSTRACT**

In this study, we propose polymerization of monodisperse silica particles using organic reactions between the particle surfaces. The "monomer" particles are prepared by modified Stöber synthesis and contain organic functional group on their surface. The "polymerization" can theoretically be carried out between the same kind of organic groups or between two kinds of reactive functional groups. The latter reaction will result in the formation of "alternating copolymer," which allows the formation of mesoporous solids with various pore size distributions. We have optimized the combination of silanes, reaction conditions for the formation of monomer and polymerization. The structure has been analysed by nitrogen and water adsorptions, SEM, DLS and Raman spectroscopy.

#### 研 究 目 的

単分散シリカナノ粒子表面を均一に有機官能基で修飾し、その官能基間の反応を利用してシリカナノ粒子を重合させる。単分散シリカ粒子の合成では粒径の調整が可能であるため、この重合反応で生成する多孔性固体でも孔径を調整可能、さらに2種の「単量体」粒子間で重合は可能なので、細孔の形態も調整が可能である。本研究では、この特徴を利用して、種々の多孔性固体の調製、機能の解明を行う。

#### 研究成果の概要

単分散コロイド粒子は分散状態から分散媒を

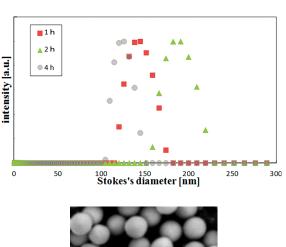
除去すると、規則正しく配列した固体が得られることがある。この固体はコロイド結晶と称され、粒子間隙に高分子ゲルを充填して構造を安定させた複合材料はその応用が期待されている。しかし(1)均一かつ周期構造になるコロイド粒子間の空間を利用すること、(2)異直径を有する粒子から規則的なコロイド結晶を作成すること、(3)粒径が数十 nm 以下の場合に粒子間隙を均一充填することの 3 点は解決が困難で、現在のシリカコロイド結晶調製法の本質的な欠点となっている。

一方,数十~数百 nm の単分散シリカ粒子表面を有機官能基で均一修飾することは可能である.この官能基の反応性は、シリカ表面と反応するあるいは表面形成時に縮合する時の反応性

と異なるため、反応性の単分散シリカナノ粒子の調製も可能である。本研究ではこの特徴を利用して、2種の表面官能基修飾シリカナノ粒子(これを silica A、silica Bとする)を調製する。この時 silica Aと silica Bの表面官能基同士が反応する有機基を選択する。官能基間反応を利用して silica A、silica Bの2種のナノ微粒子からなるコロイド結晶を合成する。この方法はゲルを用いずに粒子位置を固定できるため、上記の(1)~(3)の全ての点を解決した上で、安定した固体が得られる。本研究ではこの単分散表面修飾シリカの重合法を最適化し、様々な多孔性固体を合成、構造や基礎物性を探究、この新しいメソ構造規則性固体の基礎化学を確立する。

シリカナノ粒子の調製は Stöber 法を適宜改良 した. すなわちテトラオルトシリケート(TEOS) にシランカップリング剤を混合. アンモニア塩 基性にした水-アルコール溶媒中で加水分解, 沈積または乾固することで修飾単分散シリカ粒 子を得た. TEOS の加水分解が起きてからのシ ランカップリング剤の混合も試みた. 利用した 試薬については,エタノール,2-プロパノール, 25 wt% アンモニア水溶液、3- ブロモプロピル トリメトキシシラン (BPTMS) は和光純薬工 業より、ジエチレングリコールジエチルエーテ ル, 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES). TEOS は東京化成工業より. n-メチ ルアミノプロピルトリメトキシシラン (MAPTMS), n-(6-アミノヘキシル) アミノプ ロピルトリメトキシシラン (AHPMS), n-(6-アミノヘキシル) アミノメチルトリエトキシシ ラン (AHMES), 3-イソシアナートプロピル トリエトキシシラン (CPTES) は Gelest より、 3- グリシジルオキシプロピルトリメトキシシ ラン (GPTMS) はチッソより購入した.

単分散ナノ粒子の合成時において検討した内容は、溶媒に利用したアルコールの種類、水-アルコールの混合比、シランと溶媒の比、TEOSとシランカップリング剤との比、アンモニア濃度、攪拌時間である。これらの結果は、



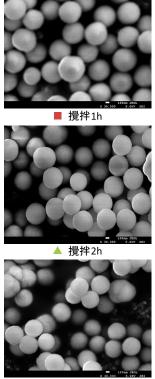


図1 APTES と TEOS より合成したナノ粒子の粒径. DLS の結果と SEM 像. SEM 像における白色 のスケールは 100 nm. 使用溶媒は水: 2-プロ パノール=3:7 (重量比)

それぞれ異なるが、各論的に取り扱うのは難しいため、典型的な例を挙げて傾向を指摘するにとどめる。図1に攪拌時間を変えてAPTESとTEOSから合成したナノ粒子のSEM像を示すが、粒子径、均一性共に攪拌時間にはほとんど依存しないことが明らかである。ところがシランの混合比率には粒径分布が顕著に依存し、APTESとTEOSの組合せでは、図2に示すと

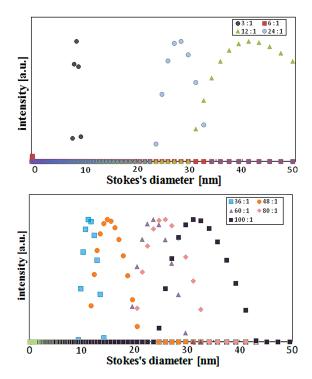


図2 APTESとTEOSより合成したナノ粒子の粒径. TEOS:APTES = 3:1, 6:1, 12:1, 24:1, 36:1, 48:1, 60:1, 80:1, 100:1. 使用溶媒は水:エタノール = 1:4 (重量比)

おり、APTESが多いほど粒径は小さくなる. また図1と図2を比較すると明らかであるが、 2- プロパノールと水の混合溶媒はエタノール と水の混合溶媒よりも大きな粒径を与える. さ らに図3は、(a) シラン0.2 mol, 25 wt% アン モニア水溶液 1.5 g, (b) シラン 0.15 mol, 25 wt% アンモニア水溶液 1.5 g, (c) シラン 0.2 mol, 25 wt% アンモニア水溶液 0.5 g, (d) シラン 0.15 mol, 25 wt% アンモニア水溶液 0.5 g でそれぞれ APTES-TEOS を加水分解 - 縮合さ せて得られたナノ粒子の SEM 像である. この 図に示されるとおり、シラン濃度、アンモニア 濃度が大きくなると粒子径は大きくなる. 同様 の傾向は、他のシランカップリング剤を利用し てコロイド粒子が生成する場合も, 認められた. 生成した単分散ナノ粒子は、(1) コロイド溶

液の混合, (2) 乾燥粉体の機械混合により反応 させ, 多孔性固体とした. ① MAPTMS-TEOS, ② CPTES-TEOS と③ GPTES-TEOS の組合せで

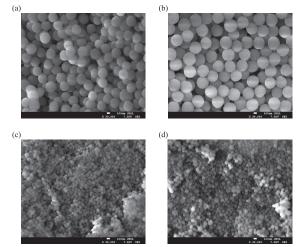


図3 合成されたナノ粒子の SEM 像、水 - 2-プロパノール混合溶媒利用. 2 時間攪拌.
(a) シラン 0.2 mol, 25 wt% アンモニア水溶液 1.5 g, (b) シラン 0.15 mol, 25 wt% アンモニア水溶液 7 水溶液 1.5 g, (c) シラン 0.2 mol, 25 wt% アンモニア水溶液 0.5 g, (d) シラン 0.15 mol, 25 wt% アンモニア水溶液 0.5 g.

それぞれ調製されたナノ粒子像と①と②のコロ イド溶液を混合した得られたナノ粒子像(④), ①と③のコロイド溶液を混合した得られたナノ 粒子像(⑤)を図4に示す。この場合の溶媒は 水-エタノール(1:9)、総シラン濃度はそれぞ れ 0.02 M, 添加アンモニア水溶液量は 0.5 g, 攪拌2時間で統一した. また混合後は超音波照 射を 0.5 h 行っている. これは n- メチルアミノ プロピル基と 3- イソシアナートプロピル基, n-メチルアミノプロピル基と 3- グリシジルオ キシプロピル基との反応を利用している. 混合 後、粒子の大きさに顕著な変化はないことが明 らかである. また⑤の SEM 像では、①で得ら れたナノ粒子の周囲に③の粒子が取り囲むよう に存在していており, n-メチルアミノプロピ ル基と 3- グリシジルオキシプロピル基が反応 することにより固体が形成されていることが示 唆される. しかしながら. コロイド溶液で混合 する方法は、粒子径が単独の反応で得られる固 体と混合後に得られる固体との間で関係がなく なる場合が多かった. これは、未反応のシラン が残存する場合、混合によって異なる pH とな

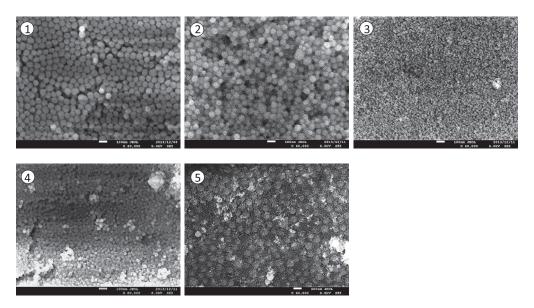


図4 コロイド溶液を混合して反応させた単分散微粒子. 白色のスケールは 100 nm.

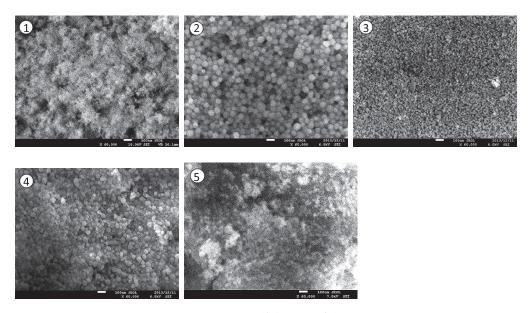
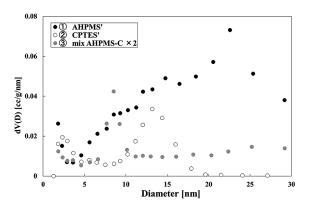


図 5 機械混合して反応させた単分散微粒子. 白色のスケールは 100 nm.

り、単独で反応後乾固する反応経路にはない反応が起きるためと考えられる.

機械混合を行った結果を図5に示す. ① AHPMS-TEOS, ② CPTES-TEOS, ③ GPTES-TEOS の組合せでそれぞれ調製されたナノ粒子像と①の粒子と②の粒子を混合した得られたナノ粒子像(④), ①の粒子と③の粒子を混合した得られたナノ粒子像(⑤) を図5に示す. この場合の溶媒は水-エタノール(1:9), 総シラ

ン濃度はそれぞれ 0.02 M, 添加アンモニア水溶液量は 0.5 g, 攪拌 2 時間で統一した. これも n-(6-アミノヘキシル) アミノメチル基と 3-イソシアナートプロピル基または 3-グリシジルオキシプロピル基とが反応することを利用している. 図4のコロイド溶液混合の場合と同様,混合後,粒子の大きさに顕著な変化はないことが明らかである. また⑤の SEM 像では,①で得られたナノ粒子の周囲に③の粒子が取り囲む



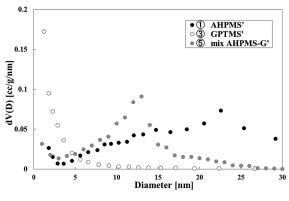


図 6 BJH 細孔径分布

ように存在していており、n-(6-アミノヘキシ ル) アミノメチル基と 3- グリシジルオキシプ ロピル基が反応することにより固体が形成され ていることが示唆される. さらにこの時生成し た固体の細孔径分布を図6に示す. 上の図が AHPMS-TEOS, CPTES-TEOS から生成したナ ノ粒子の細孔径分布にそれらを機械混合して得 られた物質の細孔径分布を重ねて示したもの, 下の図が AHPMS-TEOS, GPTES-TEOS から生 成したナノ粒子の細孔径分布にそれらを機械混 合して得られた物質の細孔径分布を重ねて示し たものである. ①で得られる固体は 23 nm 付近 にピークが存在する比較的なだらかな分布を与 える. ナノ粒子の粒子径は5nmであり,これ より有意に大きい細孔径が得られていること は、コロイド結晶とはならず、固体は適度なサ イズのナノ空間を構成していることを示す. 一 方で、②で得られる固体は13 nm 付近にピーク が存在する分布を与える. ナノ粒子の粒子径は 60 nm であり、これは充填した結晶と考えるこ

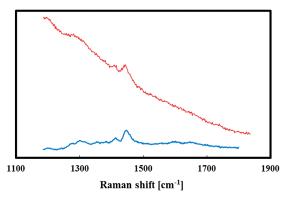


図7 ②のナノ微粒子(青)の④のナノ微粒子(赤) のラマンスペクトル

とが可能である. これらを混合して反応させた 固体では、9 nm にピークを持つ幅の狭い分布 を与える. これは. ①の粒子の与える空隙が② の粒子と表面反応を起こし、密に充填されたた めであると考えられる. 二種の異なった固体を 混合することにより構造規則性が向上する現象 は稀であり、化学反応により新しい構造が形成 されたことを強く示唆する. ①と②の細孔体積 は、それぞれ 1.639、 0.252 cm $^{3}/g$  であったが、 混合後の固体④では 0.450 cm³/g となり、この モデルと矛盾しない. また下の図では、①の固 体に合わせて、③の固体も粒子径が 5 nm ぐら いと小さく、細孔径分布はメソ領域にピークを 与えない. しかしながら、これらを混合して反 応させた固体では、14 nm にピークを持つ幅の 狭い分布を与える. 粒子の与える空隙が表面反 応によって、密に充填されたためであるが、構 成する粒子が小さかったため、「欠陥をもつ結 晶」と呼ぶ程度には密になっていない. それで も①と③の細孔体積 1.639, 0.345 cm³/g に対し て, 反応後の⑤の細孔体積は 0.277 cm³/g と有 意に減少している. 化学反応によって空間充填 率が大きくなったことは明らかである.

② CPTES-TEOS の反応によって得られるナノ微粒子のラマンスペクトル(青で示す)、およびこれを① AHPMS-TEOS の反応によって得られるナノ微粒子と機械混合してできた④のナノ微粒子固体(赤で示す)のラマンスペクトルを図7に示す。-N=C=O の伸縮に起因する

1443, 1412 cm<sup>-1</sup> の振動バンドの強度は C-H の変角振動に起因する 1301, 1273 cm<sup>-1</sup> のバンド強度に比べ、反応後の減少が著しい。このことは、-N=C=O と -NH- との間で化学反応が起きたことを示唆する.

この④のナノ微粒子固体(CPTES-TEOS から 調製したナノ微粒子と AHPMS-TEOS から調製 したナノ微粒子とを交互重合して得られた固 体)について、水吸着を行った.窒素吸着による細孔容積は、上述の通り $0.45 \, \mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$ であるが、水吸着による細孔体積は $0.10 \, \mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$ となった.生成したメソ細孔性固体の表面は、顕著な疎水性を示している.同等の単分散シリカコロイド微粒子(直径 $5 \, \mathrm{nm}$ )を乾固させた得られた固体に比べも、著しく吸着量が減少していることが明らかとなった.

# 4-2 平成25年度 研究者育成のための援助成果報告

# 研究者育成 成果報告

# ホソカワ粉体工学振興財団年報





# 固体粒子粉砕過程のモデリングとシミュレーション

13501

援助対象者: 石原 真吾

東北大学大学院環境科学研究科 博士後期課程2年

研究指導者: 加納 純也

東北大学多元物質科学研究所 教授

#### 成果の概要

#### 1. はじめに

粉砕は、粒子を砕いて細かくする操作であり、 現在も食品や化粧品、セラミックス、電子材料 等多くの分野で用いられている。一般に広く用 いられている単位操作であるが、その詳細な機 構は十分に解明されているとは言い難く、また、 操作パラメータが多いことから最適プロセス設 計が困難であるとされてきた。

そこで本研究では、粉砕の理論的な解明を目的とした粉砕シミュレーション法の構築を行っている。砕料が粉砕機の内部で破砕されていく様子を直接シミュレートすることができれば、これまで実験からしか得ることのできなかった情報を簡便に取得することができ、コンピュータ上で最適条件の探索などを行う事が可能になる。構築したモデルをADEM(Advanced Distinct Element Method)とし、不規則形状粒子の圧縮破砕に本モデルを適用して解析を行った。

#### 2. 実験およびシミュレーション方法

不規則形状粒子の運動挙動および破砕挙動を

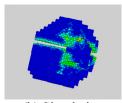
表現するため、ADEMを新規に構築した. ADEMは、球形の構成粒子の集合体としてクラスター粒子を表現し、構成粒子同士を連結バネで接続することにより相互作用力を計算する手法である。連結バネが閾値を超えて伸びた際に破断することとし、連続体の応力解析から離散体解析までをシームレスに行うことが可能である。

実験では、原料を軽石として一軸圧縮試験を行った. 原料の粒子形状は 3D スキャナーを用いて 3 次元的に取得した. 実験は 100 回行い、荷重 - 変位曲線の取得および破砕片形状の観察を行った. シミュレーションでは、連結バネ定数、最大ひずみの値を変更した計算を行い、実験で得られた荷重 - 変位曲線を再現するように

Table 1 Conditions of simulation

Tuble 1 Conditions of Simulation	
Primary particle diameter [mm]	1.0
Agglomerate structure [-]	FCC
Time step [s]	$1 \times 10^{-6}$
Compressive speed [mm/min]	10
Joint-spring coefficient [kN/m]	1.5
Maximum strain [-]	0.09





(a) Experiment

(b) Simulation

Fig. 1 Particle shape and breakage behavior.

探索した. シミュレーション条件を Table 1 に示す.

## 3. 実験およびシミュレーション結果

Fig. 1 に圧縮破砕後の粒子形状を示す. シミュレーションでは、粒子の色は連結バネが破壊さ

れた数が多いほど赤色に近づく. 実験とシミュレーションのいずれも, 縦横にクラックが生じて破砕されている様子が観察され, シミュレーションは定性的な破砕挙動を表現しているといえる.

#### 4. おわりに

ADEM を用いて不規則形状粒子の圧縮試験のシミュレーションを行い、実験結果との比較からモデルの検証を行った。その結果、定性的な破砕挙動を再現し、本モデルが破砕解析に有用であることが示唆された。今後は、集合粉砕を対象として解析を進める予定である。

## 外部発表成果

口頭・ポスター発表

Ishihara, S., Zhang Q., Kano J.: "ADEM

simulation for analysis of particle breakage behavior", 8<sup>th</sup> International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying, Cracow, Poland, June 22–26 (2014).

# 研究者育成 成果報告

# ホソカワ粉体工学振興財団年報





# 多孔性錯体微粒子が示す吸着誘起構造転移の現象解明

13502

援助対象者: 大崎 修司

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 博士前期課程 2 年

研究指導者: 宮原 稔

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 教授

#### 成果の概要

#### 緒言

多孔性配位錯体(PCP)は、その構造の多様性から新規吸着剤として注目されている。中でも、二価の金属カチオンとイミダゾールアニオン(リンカー)から構成される zeolitic imidazole frameworks(ZIF)は、金属カチオンとリンカーの強い配位結合によって熱的安定性が極めて高く、様々な分野への応用が期待されている。ZIF の一種である ZIF-8  $[Zn(MeIM)_2:$ 

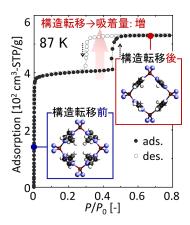


図1 ZIF-8へのAr吸着等温線

MeIM = 2-methylimidazolate は sodalite 型の骨 格構造を持ち、リンカーの回転に起因するフ レームワークの構造柔軟性を有し、この構造柔 軟性ゆえに吸着誘起構造転移(図1)が発現す るとの報告例がある[1]. この現象に対して, 我々 は分子シミュレーションを援用した自由エネル ギー解析により、ZIF-8 が示す吸着誘起構造転 移のメカニズム解明に成功している[2]. さらに, 近年、PCPを微粒子化すると、その吸着挙動が 変化することが報告されており<sup>[3]</sup>, PCPの粒 径制御が新規機能性の賦与において重要な因子 となることが明らかになりつつある。この吸着 挙動の粒子サイズ依存性は、 粒径の減少に伴っ て外表面積の割合が大きくなり、自由エネル ギーが増加(系が不安定化)することに起因す ると考えられるが、そのメカニズムは不明であ る. そこで本研究では、ZIF-8 の粒子表面の存 在を考慮した吸着シミュレーションおよび自由 エネルギー解析を行うことで、ZIF-8の微粒子 化が吸着挙動に及ぼす効果についての検討を 行った.

#### シミュレーション手法

ZIF-8 微粒子における粒子表面の存在が吸着

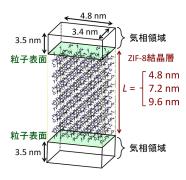


図 2 ZIF-8 微粒子モデル

挙動に及ぼす効果を検討するため、ZIF-8 結晶 の上下に気相領域を有するシミュレーションモ デルを構築した (図2). 気相領域は上下にそ れぞれ 3.5 nm とし、ZIF-8 結晶層の厚み (粒子 幅) を L = 4.8, 7.2, 9.6 nm とした. ZIF-8 の結 晶構造は、単結晶 X 線構造解析による原子座 標(リンカー回転角: $\theta_{IM} = 0^{\circ}$ )を用い、また、  $\theta_{\text{IM}}$  は 0°-30° の範囲で回転させた。また、微粒 子モデルとの比較として, 気相領域を設定せず xyz方向に周期境界条件を課したバルクモデル を構築した. 得られた各構造モデルに対して  $\theta_{\text{IM}}$  を固定させ、グランドカノニカルモンテカ ルロ (GCMC) 法を用いて、種々の吸着等温線 を計算した. このとき. 分子間相互作用には Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルを設定した (Ar-Ar:  $\sigma_{\rm ff} = 0.34 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon_{\rm ff}/k = 119.8 \text{ K}$ , Ar–ZIF-8: UFF). また、リンカー回転角 $\theta_{IM}$ 、化学ポテンシャル μにおける系の自由エネルギーは以下のように 計算した.

$$\Omega(\mu, \theta_{\text{IM}}) = -\int_{-\infty}^{\mu} N(\mu, \theta_{\text{IM}}) d\mu + F_{\text{host}}(\theta_{\text{IM}})$$
(1)

N は吸着量、 $F_{host}$ ( $\theta_{IM}$ )は ZIF-8 骨格のポテンシャルエネルギーであり、既往の研究結果を利用した  $^{[2]}$ .

#### 結果と考察

ZIF-8 微粒子モデル  $(\theta_{IM} = 0^\circ)$  への Ar 吸着シミュレーション (87 K) 結果を図 3 に示す. 粒子幅 L が小さくなるにつれて吸着量が減少していることが分かる. これは、粒子表面近傍

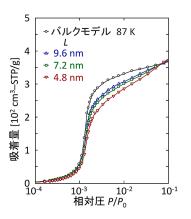


図3 微粒子モデルへの Ar 吸着等温線

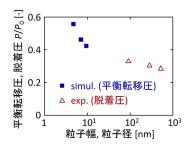


図 4 平行転移圧の粒子径依存性

における吸着量が粒子中心部に比べて少なく, Lが小さくなるにつれて表面近傍の割合が大き くなるためであると考えられる。それぞれの粒 子幅に対する吸着等温線を用いて式(1)より 自由エネルギー解析を行い、吸着誘起構造転移 挙動における平衡転移圧を計算した結果を図4 (青四角)に示す. 粒子幅Lが減少するにつれて. 平衡転移圧は高圧へとシフトすることが明らか となった. これは、粒子幅 L の減少に伴い吸着 による安定化効果が小さくなり、構造転移する ための安定化を得るには、より高圧が必要にな るためと考えられる. なお, このシミュレーショ ン結果は、ZIF-8 (粒子径:91, 284, 521 nm) への Ar 吸着測定実験結果 (図 4 赤三角) と同 様の傾向を示しており、実験と符合する結果と いえる. これらの結果は. 粒子表面近傍におけ る吸着量減少が、ZIF-8の微粒子化に伴う吸着 挙動変化の要因であることを示唆している.

#### 結言

微粒子表面の存在が吸着挙動に及ぼす効果を 検討するため、気相領域を設けた微粒子モデル を構築し、吸着シミュレーションおよび自由エ ネルギー解析を行った。その結果、粒子サイズ 減少に伴い構造転移圧が高圧へシフトすること

#### を明らかにした.

#### 参考文献

- [1] Moggach, S., et al.: Cheme. Int., 48, 7087 (2009).
- [2] Tanaka, H., et al.: J. Phys. Chem. C., 118, 8445 (2014).
- [3] Sakata, Y., et al.: Science, 339, 193 (2013).

# 外部発表成果

#### 口頭・ポスター発表

- Ohsaki Shuji, Tanaka Hideki, Yamamoto Daigo, Watanabe Satoshi, Miyahara T. Minoru: "Free energy analysis of adsorption-induced structural transition in ZIF-8: A molecular simulation study", 2013 AIChE Annual Meeting, 359–67, USA, (Nov. 2013).
- Ohsaki Shuji, Watanabe Satoshi, Tanaka Hideki, Miyahara T. Minoru: "Free energy analysis for adsorption-induced structural transition of colloidal ZIF-8 particles", 11th Korea-Japan Symposium on Materials & Interfaces, Jeju, Korea (Sep. 2014).
- Ohsaki Shuji, Watanabe Satoshi, Mae Kazuhiro, Miyahara T. Minoru: "Microreactor flow synthesis of zeolitic imidazolate framework particles with controlled size and shape", The Kyoto University SGU-CH 1<sup>st</sup> International Workshop –Micro/Flow Chemistry & Engineering-, PP-11, Kyoto, Japan (Jan. 2015).
- 4. Ohsaki Shuji, Takada Kento, Watanabe Satoshi, Tanaka Hideki, Miyahara T. Minoru: "Microreactor flow synthesis of ZIF-8 particles with controlled size and shape.", 7th Biennial Australian Colloidal Interface Symposium,

- PP025, Hobart, Tasmania (Feb. 2015).
- 5. Ohsaki Shuji, Takada Kento, Watanabe Satoshi, Tanaka Hideki, Miyahara T. Minoru: "Synthesis of ZIF-8 particles with controlled size and shape by using microreactor", Chemical Engineering English Colloquium, 4, Osaka, Japan (Mar. 2015).
- 6. 大崎 修司, 田中 秀樹, 渡邉 哲, 宮原 稔, "多 孔性錯体微粒子が示す吸着誘起構造転移現 象の分子シミュレーション解析", 2014 年 粉体工学会春季研究発表会, S1-26, 京都, 2014 年 5 月.
- 7. 大崎 修司, 田中 秀樹, 渡邉 哲, 宮原 稔, "ZIF-8 微粒子が示す吸着誘起構造転移現象 の分子シミュレーション解析", 2014 年第 2 回粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会, 静岡, 2014 年 8 月.
- 8. 大崎 修司, 高田 健斗, 渡邉 哲, 田中 秀樹, 宮原 稔, "多孔性錯体 ZIF-8 微粒子が示す吸 着誘起構造転移の実測と分子シミュレーション解析", 化学工学会 第46回秋季大会, W322, 福岡, 2014年9月.
- 9. 大崎 修司,高田 健斗,渡邉 哲,田中 秀樹,前 一廣,宮原 稔,"マイクロリアクタを用いた ZIF-8 粒子の粒径・形状制御と吸着特性の検討",化学工学会 第80年会,E315,東京,2015年3月.

# 研究者育成 成果報告

# ホソカワ粉体工学振興財団年報





# 微粒子の構造化と光触媒材料への応用に関する研究

# Study on Nanostructurization Material and its Application for Photocatalytic

13503

援助対象者 Scholarship Student: Osi ARUTANTI

広島大学大学院工学研究科化学工学専攻 博士後期課程 3 年 Department chemical engineering, Hiroshima University, PhD Student (D3)

研究指導者 Academic Leader: 奥山 喜久夫

広島大学大学院工学研究科化学工学専攻 教授

Department chemical engineering, Hiroshima University, Professor

#### 成果の概要

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is one of the prospective catalysts because it possesses excellence properties (e.g., chemical and thermal stability, harmless, and inexpensive). With these advantages, the production of photocatalyst material with low cost production will be achieved. However, pure TiO<sub>2</sub> is only can be activated under UV light. Therefore, preparation of TiO<sub>2</sub> with high photocatalytic performance is inevitable. Extensive efforts have been devoted to solve the above problem. One of the methods is by combining TiO<sub>2</sub> with other material semiconductor. As an alternative of photocatalyst, tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) has been proposed as a good candidate. WO<sub>3</sub> has been widely studied because an excellent prospective material for a wide range of applications due to its affinity for visible light. Therefore, combination of TiO2 and WO3 becoming an interesting subject in the photocatalytic field.

Here we reported the synthesis of composite

WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanoparticles using a flame spraypyrolysis method. [1] Ammonium metatungstate (AMT) and titanium isopropoxide (TTIP) were used as a WO<sub>3</sub> source and TiO<sub>2</sub> source, respectively. The mass ratio of AMT/TTIP was varied: 0/100; 10/90; 25/75; and 100/0. The effect of mass ratio on the particles morphology and photocatalytic activity is shown in Fig. 1. The results showed that the particle size decreased (from 89 to 24nm) by increasing AMT amount. We also found that the increases in the AMT amount influenced the decreases in band gap energy, and increases in photocatalytic activity. Below than 25 wt% of AMT, the change of photocatalytic activity is mainly influenced by band gap energy. However, the surface area also plays important role in the change of photocatalytic activity.

Based on the previous research, the next subject we focused on the optimization of WO<sub>3</sub> material for photocatalytic application. Many researches about this material have been reported, especially the use

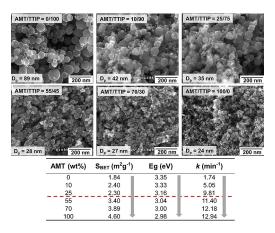


Fig. 1 The effect of AMT amount on the physical and chemical properties of the prepared particles.

of WO<sub>3</sub> nanoparticles for catalyst material. The use of nanoparticles is effective to improve photocatalytic performance. However, the special treatment regarding to the reuse or removal after photocatalytic process is needed. Therefore, design material in larger size with good performance is important.

Here, nanostructurization of WO<sub>3</sub> nanoparticles with controllable porous structure using spray drying method has been successfully. [2] WO<sub>3</sub> nanoparticles (7 nm) and Polystyrene (PS) sphere (250 nm) were used as WO<sub>3</sub> source and template, respectively. To control the porous structure, mass ratio of PS/WO<sub>3</sub> was varied from 0.00 to 0.40. Pt was added as co-catalyst material. The effect of mass ratio of PS/WO<sub>3</sub> on the particle morphology and photocatalytic activity is shown in Fig. 2. We also analyzed WO<sub>3</sub> particles prepared from ammonium tungstate pentahydrate (ATP). The results showed that the number porous structure increased by increasing PS ratio. 0.32 was the optimum mass ratio to produce particles with highly ordered macroporous structure. The broken particles

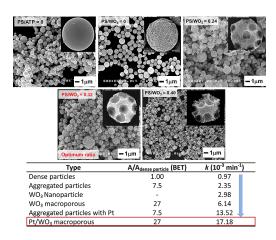


Fig. 2 The effect of  $PS/WO_3$  mass ratio on the particles morphology and photocatalytic activity.

were produced when the mass ratio was above 0.32. Photocatalytic activity increased by changing the morphology of particles. WO<sub>3</sub> particles from ATP have a lowest performance because of the lowest surface area. Aggregated WO<sub>3</sub> particles have a lower performance than WO<sub>3</sub> NPs. However, by adding porous structure, photocatalytic activity was higher than WO<sub>3</sub> NPs. The presence of Pt NPs considerably improved the photodegradation rate. It can be concluded that the presence of porous structure and Pt NPs is effective to enhance photocatalytic activity.

### 参考文献

- [1] Arutanti O., Nandiyanto A.B.D., Ogi T., Iskandar F., Kim T.O., Okuyama K.: "Synthesis of composite WO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> nanoparticles by flame-assisted spray pyrolysis and their photocatalytic activity", Journal of Alloys and Compounds, 591 (2014) 121-126.
- [2] Arutanti O., Nandiyanto A.B.D., Ogi T., Kim T.O., Okuyama K.: "Influences of porous structurization and Pt addition on the improvement of photocatalytic performance of WO<sub>3</sub> particles", ACS Applied Materials & Interfaces, 7 (2015) 3009-3017.

#### 外部発表成果

#### 論文発表

- Arutanti, O., Nandiyanto A. B. D., Ogi T., Iskandar F., Kim T. O., Okuyama K.: "Synthesis of composite WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles by flame-assisted spray pyrolysis and their photocatalytic activity", Journal of Alloys and Compounds, 591 (2014) 121–126.
- Arutanti, O., Nandiyanto A. B. D., Ogi T., Kim T.

   O., Okuyama K.: "Influences of porous structurization and Pt addition on the improvement of

photocatalytic performance of WO<sub>3</sub> particles", ACS Applied Materials & Interfaces, 7 (2015) 3009–3017.

#### 口頭・ポスター発表

 Arutanti Osi, Ogi Takashi, Nandiyanto Asep Bayu Dani, Okuyama Kikuo: "Synthesis of WO<sub>3</sub> Particles with Controllable Crystallite and Particle Sizes Using A Spray-Pyrolysis Method and Their Photocatalytic Performance", PP09-007, 2014 International Aerosol Conference, Busan, Korea (Aug. 28–Sep. 2, 2014).

# 研究者育成 成果報告

# ホソカワ粉体工学振興財団年報





# 積層セラミックと MEMS を組み合わせた発電機の開発

13504

援助対象者: 高藤 美泉

日本大学大学院理工学研究科精密機械工学専攻 博士後期課程2年

研究指導者: 内木場 文男

日本大学理工学部精密機械工学科 教授

#### 成果の概要

積層セラミック技術で作製した磁気回路と MEMS プロセスで作製したエアタービンを組み合わせた小型電磁誘導式エアタービン発電機の開発を行ったので報告する.

小型電源として高出力が見込める電磁誘導方 式が注目されている. 電磁誘導方式は一般的に 磁性材料のコアに金属ワイヤを巻きつけた磁気 回路をもつ. 機械部品であるタービン構造は Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) プロ セスと呼ばれる半導体作製技術を基本とした微 細加工技術を用いることで従来の機械加工に比 べて高精度で小型な機械部品が形成可能となっ た. しかし. 巻線構造のような三次元配線の磁 気回路は MEMS プロセスでの作製が困難であ るため電磁誘導式発電機の小型化は困難であっ た. そこで、MEMSプロセスで形成可能な平 面構造からなるスパイラル形状のコイルを用い た研究も報告されている. しかし磁性材料の導 入が困難であるため発散する磁束を取り込むた めにはコイル面積を広くする必要があり、磁気 回路の内部抵抗の増加と出力の低下につなが る. そのため. 高出力で小型な電磁誘導式発電 機のためには巻線構造のような三次元配線と磁性コアをもった小型磁気回路が必要である。そこで我々は三次元配線と磁性材料を導入した磁気回路として粉末冶金技術である積層セラミック技術は小型電子素子を作製する技術であり、配線が施されたセラミックシートを積層することで三次元配線を行う技術である。また、磁性セラミックを用いることで配線と同時に磁性コアを形成することが可能である。積層セラミック技術で形成した磁気回路とMEMSプロセスで形成したタービンを組み合わせることで小型な発電機が形成可能である。

本研究の成果として,5 mm 角の発電機(図1) と10 mm 角の発電機(図2)の開発を行った.

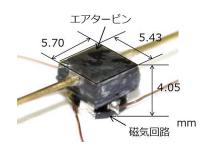


図1 5mm 角発電機

発電機はそれぞれ三相交流型電磁誘導式発電機 とし、上部にシリコン材料からなるエアタービ ン、下部に磁性材料であるフェライトからなる 磁気回路を配置する設計とした。磁石を接着し たロータをタービン内部に配置し, 回転用流路 と空気軸受け用流路により回転動作を生成し発 電を行った (図3, 図4). 磁気回路には透磁率 900 程度の低温で焼成可能な NiCuZn フェライ トと銀導体を用い、低抵抗で磁性コアをもつ三 次元構造を実現した (図5, 図6). また, 三相 交流回路は6つのコイルを作製した後にそれぞ れ60°ずらして配置し、接続層内部で対向する

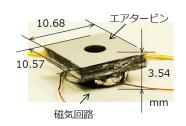
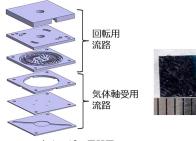


図2 10mm 角発電機

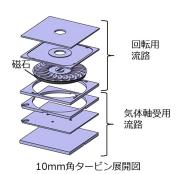
コイルの接続と3組のコイルをY字結線する ことで得た. 5 mm 角の発電機では磁気回路と して磁性体内にコイルが配置された一体型回路 と隣り合うコイル間に空隙が存在する分割型を それぞれ作製し、磁気回路における磁性体の影 響の解析を行った(図7).この結果から一体 型磁気回路はコイル周辺に配置された磁性体が コイル内部に磁束を導入することを阻害するた め、分割型が積層セラミック磁気回路として適 していることがわかった. その結果, 内部抵抗 0.9 Ω の分割型の磁気回路に負荷抵抗 1 Ω を接 続し 18000 rpm の時 1.41 μVA の出力を得た (図 8). また, 10 mm 角発電機はロータに接着す る磁石を高磁束密度化し 9000 rpm の回転数を 得た. このタービンに内部抵抗  $4.0\Omega$  の分割型 磁気回路を組み合わせ負荷抵抗40を接続し発 電実験を行ったところ出力電圧から 195 μVA の出力を得た(図9). これらの結果より積層 セラミック技術と MEMS 技術を組み合わせる ことで小型発電機だけでなく新たな分野が開拓 できるといえる.



5mm角タービン展開図



図 3 5mm 発電機 タービン



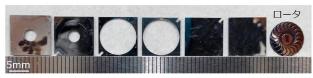


図 4 10mm 発電機 タービン

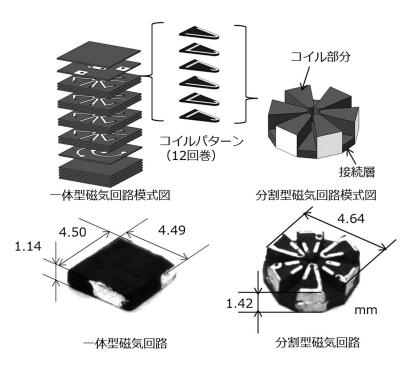


図 5 5mm 角発電機 磁気回路

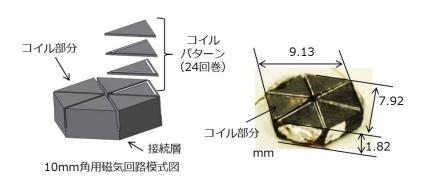


図 6 10mm 角発電機 磁気回路

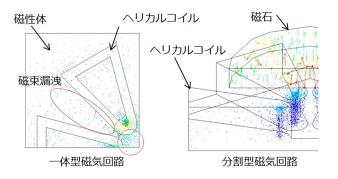


図7 5mm 角発電機 磁気回路の磁場解析結果

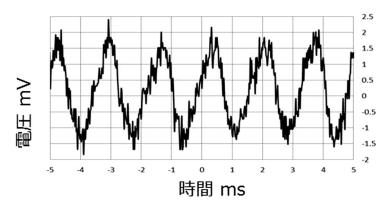


図8 5mm 角発電機 発電結果

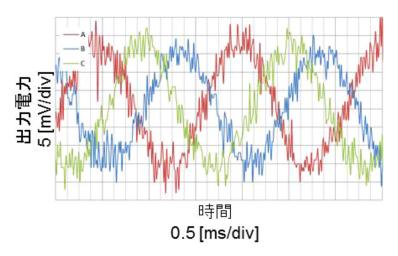


図9 10mm 角発電機 発電結果

### 論文発表

1. Takato Minami, Endo Hiroaki, Maezumi Kazuaki, Yokozeki Yuji, Saito Ken, Uchikoba Fumio: "Development of Miniature Electromagnetic Devices Combined with Silicon and Magnetic Ceramic," Applied Mechanics and Materials Journal, 704, 305–312 (2014.12.17).

### 口頭・ポスター発表

 Yokozeki, Y., Kaneko M., Nishi T., Endo H., Hoshi K., Yoshida N., Hosoya K., Saito R., Takato M., Saito K., Uchikoba F.: "Electromagnetic Induction Type Micro Generator Combined with MEMS Air Turbine and Multilayer Ceramic Magnetic Circuit," Proc. of 2014 International Conference on Electronics Packaging (ICEP), pp. 384–387, Toyama, Japan (2014.4).

- 2. Takato Minami, Endo Hiroaki, Maezumi Kazuaki, Yokozeki Yuji, Saito Ken, Uchikoba Fumio: "Development of Miniature Electromagnetic Devices Combined with Silicon and Magnetic Ceramic," 2014 10th International Conference on MEMS and NANO, and Smart Systems (ICMENS), pp. 17, Dubai, UAE (2014.12).
- 3. 横関 裕司, 遠藤 弘彬, 前角 和明, 高藤 美泉, 齊藤 健, 内木場 文男, "積層セラミック技
- 術 を 用 い た 電 磁 MEMS デ バ イ ス の 開 発," JPCA Show 2014/2014 マイクロエレク トロニクスショー併催企画「2014 アカデ ミックプラザ」講演論文集 CD-ROM AP-29 (2014.6).
- 4. 高藤 美泉, 遠藤 弘彬, 前角 和明, 横関 裕司, 齊藤 健, 内木場 文男, "磁気回路に磁性セラミックを用いた MEMS 電磁デバイスの開発," 日本機械学会 2014 年度年次大会, J2230102 (2014.9).

# ホソカワ粉体工学振興財団年報





## 衝撃式破砕機における固気連成シミュレーション

13505

援助対象者: 綱澤 有輝

早稲田大学大学院創造理工学研究科地球・環境資源理工学専攻 博士後期課程1年

研究指導者: 所 千晴

早稲田大学理工学術院 准教授

### 成果の概要

### 1. 概要

小型家電のリサイクルにおいて、粉砕・破砕は後段の選別工程の効率や回収率を決定づける重要な前処理プロセスである。しかしながら、リサイクルにおける粉砕技術の革新は、経験則的に行なわれ、粉砕機や装置の運転条件が十分に最適化されていない。有用金属が特定の部品にのみ使用されていることから、部品を基板から剥離させる破砕法が有効であり、このような破砕にはドラム型衝撃式破砕機が適していると考えられている。そこで、ドラム型衝撃式破砕機を対象としたDEM-CFDシミュレーションツールを開発し、破砕機内の流体および粒子挙動を把握することで、電子基板の破砕機構を検討した。

### 2. 手法

固相の計算には、粒子ベース剛体モデルを組み込んだ DEM を用いた. 基板 1 枚を剛体と仮定し、小さな構成粒子の集合体としてモデル化することにより、従来の DEM と似たアルゴリズムを用いて計算を行った. 気相の計算には、

局所体積平均法にもとづく Navier-Stokes 方程 式を用いた. 気相は非圧縮性流体として扱い, 連続の式および Navier-Stokes 方程式は, スタ ガード格子を用いて離散化し, フラクショナル ステップ法を用いて計算を行った.

本研究では、模擬電子基板 1 枚を粒径 5 mm の粒子 1320 個で構成した。基板部分は、構成粒子を格子状に 1 層配置し、その上に部品を想定した構成粒子を配置した。シミュレーションで用いた電子基板のモデルを図 1 に示す。緑色が基板を想定した粒子であり、赤色が部品を想定した粒子である。また、対象としたドラム型衝撃式破砕機は、ドラム直径およびドラム高さが 1.0 m であり、底面に 2 本のチェーンを撹拌体として装着されている。2 本のチェーンは、粒径 18 mm の粒子 10 個で構成したリングをつ

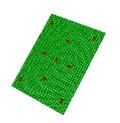


図1 模擬電子基板モデル

なぎ合わせてモデリングした. 構築した破砕機のシミュレーションモデルを図2に示す. チェーンのみの解析を行い, 設定した回転速度に到達した状態をチェーンの初期条件として, 基板を投入した連成解析を行った.

### 3. 結果

チェーンの回転速度 562.5 rpm におけるシ ミュレーションから得られた破砕機内の流体の



図2 破砕機のシミュレーションモデル

速度ベクトルを図3に示す. 図より, ドラム底面部では, チェーンの回転に沿って底部に強い流れが発生し, ドラムの断面方向では, ドラム側面部に沿って上昇方向の流れが発生していることが確認された. ドラム内の気流は, チェーンの回転によって中心軸から外壁方向へ向かって発生し, 側面近傍を上昇し, ドラム中部から上部付近で中心軸方向へ向きを変え, 中心軸付近で下降しながら循環していると考えられる. また, 基板がチェーンの回転に伴って破砕機内全体に撹拌されていることも確認された.

### 4. まとめ

本研究では、ドラム型衝撃式破砕機を対象とした DEM-CFD シミュレーションツールの開発をし、破砕機内の流体および粒子挙動の把握を試みた、チェーン型の破砕機における流体および基板挙動の解析を行った、今後、このツールを用いて、衝撃式破砕機における基板の破砕機構を検討していく、

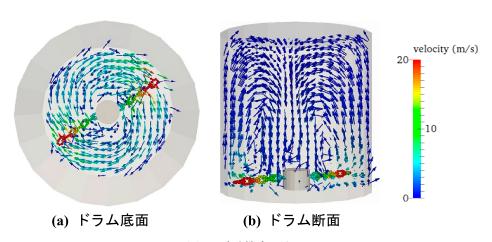


図3 破砕機内の流れ

### 口頭・ポスター発表

- Tsunazawa, Y., Tahara K., Ogino S., Tokoro C., Owada S.: "A DEM simulation for appropriate comminution to concentrate tantalum from waste printed circuit boards", IMPC2014:International
- Mineral Processing Congress (Oct.20–Oct.24, Chile), p. 307, 2014.
- 網澤有輝,所千晴,大和田秀二,老田正道,太田洋文,"DEMによるドラム型衝撃式破砕機における電子基板の粉砕性能評価", 1203,資源·素材 2015 年度春季大会,千葉, 2015 年 3 月 27-29 日.

# ホソカワ粉体工学振興財団年報





### 微粒子表面における氷の不均一核生成の制御

13506

援助対象者: 中島 秀介

金沢大学大学院自然科学研究科自然科学専攻 博士後期課程2年

研究指導者: 大谷 吉生

金沢大学大学院自然科学研究科自然科学専攻 教授

#### 1. はじめに

エアコン用ヒートポンプでは、暖房運転時に、 冷却された熱交換器の金属表面に水蒸気が凝 縮・凍結し、霜が生じ、流路の閉塞や熱抵抗の 増大につながる.この問題を解決するためには、 金属表面で生じる, 氷の生成の抑制が効果的で あると考えられ、氷核活性抑制物質 (anti-Ice nucleating agents: anti-INAs) を用いた表面処理 が提案されている. anti-INAs は、氷が核生成 する凍結サイトに選択的に吸着することで,水 分子が凍結サイトで核生成することを抑制する ことができるため、金属表面の疎氷性処理法と して注目されている.しかし.無機物質表面を 対象とした分析が行われておらず、工業的な応 用のためには、氷核生成の抑制効果に関する基 礎的な検討に加え,長期使用に伴う吸着安定性 の評価も必要になる.

本研究では、無機物の代表的な氷核モデル物質として AgI 粒子、anti-INAs として安価で工業的な応用が期待される合成高分子であるポリビニルアルコール(Polyvinyl alcohol: PVA)およびポリビニルピロリドン(Polyvinylpirrolidone: PVP)を用いて、AgI表面における氷の核生成と、その凍結抑制効果について実験的に評価した.

### 2. 氷核生成の評価手法

2.1 可視化装置による核生成温度の測定方法 試作した可視化装置の概略図を Fig. 1 に示す. 本研究では、氷の核生成温度を精度よく測定するために、オイル (O) 中にミクロンオーダーの水滴 (W) を孤立分散させた W/O エマルション系を採用した. エマルションを用いることで、それぞれの水滴の核化過程を独立に評価できるだけでなく、多数の水滴の凍結温度から統計的に核生成温度を定めることができる. 本実験では、冷却温度 -4°C/min で室温から -50°C まで

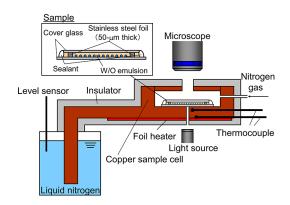


Fig. 1 Experimental apparatus to observe ice nucleation cross-sectional view of entire apparatus.

冷却した.水が凍結すると結晶化によって,球形の水滴から角ばった形態に明らかに変化するため,エマルション水滴について,形状変化から温度を求めた.

### 3. anti-INAs が不均一核生成におよぼす影響

#### 3.1 実験装置および方法

エマルション試料を構成する連続相(O)と しては、乳化剤として4wt%のソルビタント リステアレート (Sigma, SPAN 65) を溶解させ たn-ヘプタンを用いた. 分散相(W)は、ま ず超純水4mlを試験管に用意し、その試験管 に AgI 粒子を 0.2 mg 加え, 超音波装置 (Branson model 1510) を用いて 60 分間超音波処理する ことで分散させた. その後すぐに. 粗大粒子を 取り除くために懸濁液をフィルタ (Whatman, ashless grade 41) に通過させることで、粗大粒 子および AgI 粒子の凝集体を取り除き、粒径 3μm 以下の AgI 粒子のみが存在するような懸 濁液を分散相として調製した. また, 合成高分 子水溶液を作成する際には、分散相である AgI 粒子が分散した水溶液に、PVA または PVP を 濃度 1.0 mg/ml となるように添加した. 試験管 に入れた連続相6mlに分散相3mlを1分間か けて徐々に加えながらローターステーター式ホ モジナイザーで撹拌速度 1200 rpm で計 6 分間 撹拌し、W/Oエマルションを調製した. この エマルションの凍結過程を可視化装置を使用し て観察し、目視によりそれぞれの水滴の氷核生 成温度を決定した.

#### 3.2 実験結果および考察

Fig. 2 に、純水のみ、AgI 粒子を分散させた 水滴、PVA および PVP を添加した水滴の凍結 曲線を示す、凍結曲線とは、全水滴個数のうち、 凍結が生じなかった水滴の個数の割合を、温度 に対してプロットしたものである。

まず、純水の凍結曲線では、-35°C 付近で急激に凍結が進行し、50%の水滴が凍結した温度、すなわち純水の均一核生成温度は約-37°C であった、次に、純水に AgI 粒子を添加すると、

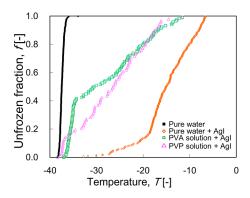


Fig. 2 Frequency of ice nucleation temperature of water droplets in W/O emulsion for AgI-dispersed water.

-6℃付近から凍結が生じ、-19℃までに約80%の水滴が凍結し、-30℃付近でほぼ全ての水滴の凍結が完了した。この凍結曲線の傾きに着目すると、-19℃付近を境に傾きが変化し、2つの凍結サイトを有していることが推測される。また、AgI 粒子を含む水滴の凍結は、純水のみの凍結と比べ幅広い温度範囲で凍結が生じておらず、AgI 粒子には氷核と成り得る複数の結晶面を有することが推測される。

PVA を添加した水滴の凍結曲線に着目すると、 $-12^{\circ}$ C 付近から凍結が始まり、約 60%の水滴が $-36^{\circ}$ C までに徐々に凍結し、残りの約 40%の水滴は、均一核生成温度とほぼ同じ温度 $-36^{\circ}$ C以下で急激に凍結していた。すなわち、PVA の氷核活性抑制効果は、少なくとも 2 つの領域に分けられ、約 40%の水滴に含まれるAgI 粒子に対しては、ほぼ完全に凍結を抑制していることが分かった。

PVPを添加した結果をみると、PVAと同様に、-12°C付近から徐々に凍結が始まり、約80%の水滴が-36°Cまでに徐々に凍結し、残りの約20%の水滴は均一核生成と同じ-37°C付近で急激に凍結した。PVPも、氷核活性抑制効果は、少なくとも2つの領域に分けられることが分かるが、PVAよりも凍結抑制効果は若干低く、完全に凍結を抑制された水滴の割合は約20%程度であることが分かった。

### 4. 氷核活性抑制物質の吸着安定性の評価

PVA, PVP を AgI 粒子表面へ吸着させた後, 種々の脱着操作を行うことでその吸着安定性を 評価した.

#### 4.1 実験装置および方法

AgI 粒子を含む懸濁液に合成高分子を 1.0 mg/ml となるように添加した後, ボルテックスを用いて 1 分間撹拌させ, AgI 粒子表面に一旦合成高分子を吸着させた. 次に, 撹拌した直後, または 1 時間静置した後に, 水溶液中の AgI 粒子を遠心分離機により 6000 rpm で 1 分間遠心分離し, 純水で再度分散させる操作を何度か繰り返した. この操作により, AgI 粒子表面から合成高分子が脱着するかを調べた. これらの脱着操作を行った後に, エマルションを調製し, 可視化装置を用いて脱着操作を行った AgI 粒子を含む水滴の凍結過程を観察した.

#### 4.2 実験結果および考察

### (a) PVA

Fig. 3 に、脱着操作の有無による凍結特性の変化に関する実験結果を示す。図中の○△で示す脱着操作を行った水滴の結果をみると、-12 ~-24°C付近までは脱着操作が無い場合とほぼ同様の傾向を示している。しかしながら、-24°C

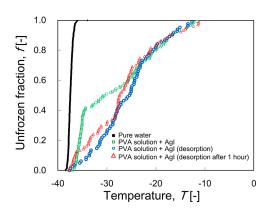


Fig. 3 Frequency of ice nucleation temperature of water droplets W/O emulsion for AgI-dispersed water (PVA).

付近から凍結する水滴の割合が大きくなり、脱 着操作を行わなかった場合に存在していた AgI 粒子の凍結を完全に不活性化された水滴が、ほ とんど存在しないことがわかる.以上の結果か ら、脱着操作を行うことで、一部の PVA(特 に完全に凍結を抑制していた PVA 分子)が AgI 粒子表面から脱着して、結晶面の不活性化 が部分的に低減されることがわかった.

#### (b) PVP

Fig. 4 に、PVP の安定性を同様に評価した実験結果を示す.吸着静置時間が短いときは、PVA と同様に脱着がみられたが、吸着時間を十分長くすると、凍結曲線に変化がみられなくなることがわかった.この結果から、PVPでは十分な吸着静置時間を確保することで吸着安定性が向上し、脱着操作を行ってもその凍結抑制効果が維持されていることがわかった.このことは、ヒートポンプ伝熱面の表面処理への応用に対しても有用な知見であると考えられる.

#### 6. 結言

本研究では、AgI 粒子を用いて、合成高分子の添加による水の凍結抑制効果について評価した

・AgI 粒子を含む懸濁液の凍結温度は純水の凍結温度より増加し、80%の水滴が-20°C までに凍結し、20%の水滴は $-30 \sim -20$ °C で凍結

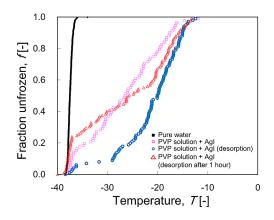


Fig. 4 Frequency of ice nucleation temperature of water droplets W/O emulsion for AgI-dispersed water (PVP).

した.

- ・PVA を上記懸濁液に添加すると、凍結温度は 顕著に低下し、40%の水滴は純水の凍結温度 とほぼ同じ温度まで氷核生成を抑制できる.
- ・PVP を添加しても同様の凍結温度の低下がみられるが、完全に不均一核生成が抑制できた水滴の割合は 20% 程度であった.
- ・PVA の脱着操作を行うと、完全に凍結を抑制できていた水滴がほぼ無くなり、凍結抑制効果が低減した。
- · PVP の脱着操作を行うと、同様に凍結抑制効

果が低減したが、前処理としての PVP 吸着時間を十分に確保すれば、凍結抑制効果を維持できることが明らかとなった.

### 謝辞

本研究は、独立行政法人産業技術総合研究所の稲田孝明氏および小山寿恵氏の協力を受けて行いました。また、公益財団法人ホソカワ粉体工学振興財団の助成を受けて行いました。厚くお礼申し上げます。

# ホソカワ粉体工学振興財団年報



### Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

## ナノカーボン系と PVDF の複合材作製と光吸収特性評価

13507

援助対象者: Huynh Tan Minh Triet

長岡技術科学大学材料工学専攻 博士後期課程1年

研究指導者: 中山 忠親

長岡技術科学大学材料工学専攻 准教授

### 成果の概要

近年、光放射検出分野における焦電特性を有する材料に関する研究が進んでいる[1]. 光を入れると、光放射吸収層という物質により吸収され、これが熱エネルギーに変換され、その変換された熱エネルギーを焦電素子に入れることで焦電材料から電気信号を出力するという構造になっている。その焦電形検出器は現在使用している多重反射焦電形検出器という構造を知られている。これは光放射吸収層としては金黒蒸着膜を使い、また焦電材料としては有機物の焦電材料 PVDF というもの使っている。それで、従来の焦電形検出器は 20 mm のコーン型にした

ようなものである。その多重反射焦電形検出器の問題点としては非常にサイズが大きくなってしまうことやコーン型作製ために手間がかかる。私たちの研究目的としては薄膜のようなシンプルな構造で光検出器を作製するというものである。CNT/PVDF 転写型及びCSCNTsをPVDF中に複合型の2種類の構造の光検出器を作製して特性を比較することにした(図1)

PVDF 中に CSCNTs を分散されたサンプルは CNTs/PVDF 転写型より吸収率が低いが, 95% で光センサーとして高い (図 2). また, 複合型の検出器の方が, 直接 CNT から焦電性ポリマーに熱が伝わるので, より高速に光を検出できることが可能であることを確認した (図 3).

	CNTs/PVDF転写型	CSCNTs/PVDF複合型	
利点	光放射吸収が高い	熱損失を低下出来る、プロセスが簡単	
欠点	光放射吸収層とPVDF界面 での <mark>熱損失</mark>	電気抵抗率が減少し、焦電性が減少	
小型焦電 検出器の 構造	入射光 200 µ m雪彩 熱伝達	入射光 発電 発電	

図 1 CNT PVDF 転写型及び CSCNTs PVDF 複合型の利欠点

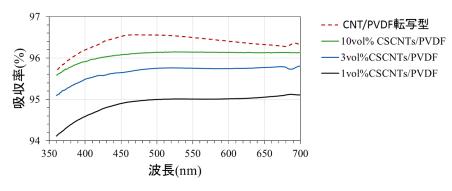


図2 吸収特性評価

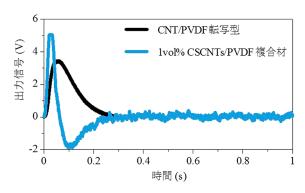


図3 ステップ応答特性評価

### 口頭・ポスター発表

- Huynh Minh Triet Tan: "Fabrication and electrical properties evaluation of cup-stacked carbon nanotubes/polymer nanocomposite micro-films as an electrode sensor for EEG-Xray CT scan-
- ning", A-01-025, 5th International Congress on Ceramics, Beijing, August 14–21, 2014.
- 2. Tan Minh Triet Huynh, 中山 忠親, 吉田 一博, Hong-Baek Cho, 末松 久幸, 鈴木 常生, 新原 皓一, "ナノカーボン系と PVDF の複合材におけるフィラー磁場配列技術と光吸収特性評価", 3L03, 日本セラミックス協会2015 年年会, 岡山, 2015 年 3 月 18-20 日.

# ホソカワ粉体工学振興財団年報





## 生体相関イメージングを目指した CUPL ナノ蛍光体の合成

13508

援助対象者: 福島 昌一郎

大阪大学大学院基礎工学研究科機能創成専攻 博士後期課程2年

研究指導者: 橋本 守

大阪大学大学院基礎工学研究科機能創成専攻 准教授

### 成果の概要

光電子相関顕微鏡法(Correlated light and electron microscopy: CLEM)は光学・電子顕微鏡による同一試料の観察法であり、生体観察に有用である。我々は従来の CLEM を発展するべく、電子線と近赤外光双方によって発光する希土類無機ナノ蛍光体粒子を開発した。電子線を発光体に照射した際に生じる発光である電子線励起発光(カソードルミネッセンス:CL)をイメージングに用いることで、光の回折限界の影響を受けず従来の蛍光顕微鏡に比べて高い

空間分解能でのイメージングが可能となる.一方で、生体への浸透の良い近赤外光を励起光とするアップコンバージョン発光(UPL)を用いることで、紫外・可視光を励起源に用いる観察と比較して生体のより深部の観察を実現する.以上のCL・UPLイメージングを相関した、生体分子種のナノオーダーでの観察から、細胞・組織のcmオーダーでの観察を両立するために、我々はCL・UPL 双方を発する CUPL 蛍光体粒子を作製し、その発光特性を評価した.

Figure 1 に開発した  $Y_2O_3$ : Tm, Yb CUPL ナノ蛍光体粒子の電子顕微鏡像を示す. 粒径を

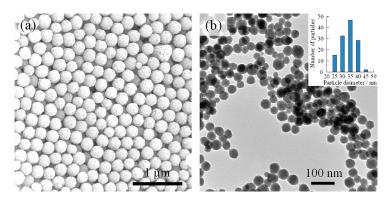


Fig. 1 (a) Scanning electron microscopy and (b) transmission electron microscopy images of  $Y_2O_3$ : Tm, Yb nanophosphors. Inset: Size histogram of nanophosphors. Nanophosphors showed in (b) sized about 33  $\pm$  5 nm.

200 nm から 30 nm まで制御し蛍光体粒子を合成した. 合成法には尿素を沈殿材とする均一沈殿法を用いた 1). 原料となる希土類硝酸塩と尿素を溶解した原料水溶液を加熱し,尿素の加水分解させることで生じるアンモニアによって溶液の pH を上昇させた. その際に得られる希土類水酸化塩を前駆体粒子とし,900℃で大気焼成する事で目標の希土類酸化物粒子を得た.

得られた  $Y_2O_3$ : Tm, Yb CUPL 蛍光体の近赤外光・電子線励起下での UPL/CL スペクトルをFig. 2 に示す。酸化イットリウムを蛍光母材とし、発光中心元素としてツリウム、また近赤外光励起下において発光中心元素であるツリウムに励起光のエネルギーを伝播させる光増感元素としてイッテルビウムを共添加し合成した本CUPL 蛍光体は両励起下において青色の UPL及び CL を発した。加えて、980 nm 近赤外光

励起下においては波長 800 nm 付近においても UPL を発した. 近赤外光を励起光とした近赤 外発光である本発光を生体イメージングに用い ることで, 可視域での蛍光, 発光を用いた従来 の観察と比較してより低自家蛍光・低光ダメー ジ、そして先に述べた深部の観察が期待できる.

合成したナノ蛍光体粒子を Si 基盤上へ滴下し乾燥後,近赤外光励起及び電子線励起下で観察した. Fig. 3 に同視野における Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Tm, Yb CUPL 蛍光体の近赤外光及び電子線励起下での青色発光像を示す.近赤外光・電子線両励起下でナノ蛍光体の発光が計測された. 特に,CL 像では粒径 200-300 nm 程度の各粒子の輪郭と粒子間の間隔が識別できる.以上から,本CUPL 蛍光体を用いることで,同一視野・同一サンプル・異なる顕微鏡において同一の蛍光体プローブを修飾して観察できると考える.

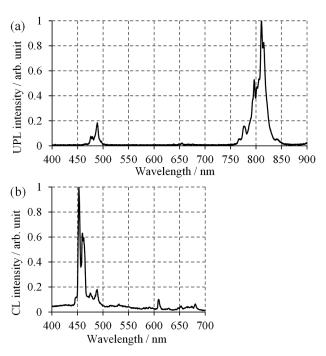
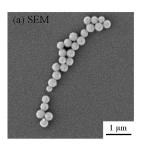


Fig. 2 (a) UPL and (b) CL spectrum of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Tm, Yb CUPL nanophosphors.





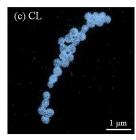


Fig. 3 Correlative (a) scanning electron microscopy, (b) UPL, and (c) CLimages of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Tm, Yb CUPL nanophosphors.

#### 論文発表

- Fukushima S., Furukawa T., Niioka H., Ichimiya M., Miyake J., Ashida M., Araki T., Hashimoto M.: "Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Tm, Yb Nanophosphors for Correlative Upconversion Luminescence and Cathodoluminescence Imaging", Micron, 67, 90–95 (2014).
- Furukawa T., Fukushima S., Niioka H., Yamamoto N., Miyake J., Araki T., Hashimoto M.: "Rare-earth doped nanophosphors for multi-color cathodoluminescence nano-bioimaging using scanning transmission electron microscopy", Journal of Biomedical Optics, accepted.

#### 口頭・ポスター発表

1. Fukushima S., Furukawa T., Niioka H., Ichimiya M., Miyake J., Ashida M., Araki T., Hashimoto M.: "Multi-colored cathodoluminescence/ up-conversion luminescence bioimaging with rare-earth doped nanophosphors",生体医用画像研究会第1回若手発表会,大阪大学銀杏会館,大阪,2014/3/15.

- 2. 古川 太一,福島 昌一郎,新岡 宏彦,山本 直紀,荒木 勉,橋本 守,"希土類添加ナノ 蛍光体と透過電子顕微鏡を用いたカソード ルミネッセンスバイオイメージング",第 61 回応用物理学会春季学術講演会,青山学 院大学,2014/3/17-20.
- 3. 古川 太一,福島 昌一郎,新岡 宏彦,山本 直紀,荒木 勉,橋本 守,"希土類添加ナノ 蛍光体と透過電子顕微鏡を用いたカソード ルミネッセンスバイオイメージング",第 61 回応用物理学会春期学術講演会,青山学 院大学,2014/3/17-20.
- 4. 福島昌一郎,新岡宏彦,一宮正義,三宅淳, 芦田昌明,荒木勉,橋本守,"近赤外・カソー ドルミネッセンス相関観察を目指したナノ 蛍光体粒子の開発",第40回レーザ顕微鏡 研究会講演会,理化学研究所・梅太郎ホール, 2014/7/3.
- 5. 新岡 宏彦,福島 昌一郎,橋本 守,荒木 勉, 小野島 大介,湯川 博,馬場 嘉信,三宅 淳, "再生医療応用を目指した近赤外光深部イメージング用蛍光体の開発",第66回日本 生物工学会大会,札幌コンベンションセン ター,2014/9/9-11.
- 6. Fukushima S., Niioka H., Ichimiya M., Miyake J., Ashida M., Araki T., Hashimoto M.: "Tens

- nanometer scale cathodoluminescence bioimaging with rare-earth doped nanophosphors", JSAP-OSA Joint Symposium 2014, 19a-C4-9, Hokkaido University, Hokkaido, Japan, Sep. 19 (2014).
- Doan T., Fukushima S., Niioka H., Miyake J., Ichimiya M., Ashida M., Araki T., Hashimoto M.: "Multimodal bioimaging probes based on lanthanide doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanophosphors", JSAP-OSA Joint Symposium 2014, 19a-C4-10, Hokkaido University, Hokkaido, Japan, Sep. 19 (2014).
- 山崎淳平,福島昌一郎,新岡宏彦,荒木勉, 橋本守,三宅淳,"Li<sup>+</sup>による希土類喧嘩 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 蛍光体粒子の近赤外発光増強とイメー ジング",第75回応用物理学会秋季学術講 演会,20a-C7-2,北海道大学札幌キャンパス, 2014/9/20.
- 9. 福島 昌一郎, 新岡 宏彦, 一宮 正義, 芦田

- 昌明, 三宅 淳, 荒木 勉, 橋本 守, "近赤外光·電子顕微鏡による相関バイオイメージング", 第 25 回バイオフロンティア講演会, とりぎん文化会館, 2014/10/3-4.
- 10. Niioka H., Fukushima S., Ichimiya M., Ashida M., Miyake J., Araki T., Hashimoto M., "Correlative cathodoluminescence and nearinfrared fluorescence imaging for bridging from nanometer to millimeter scale bioimaging",(招待講演)日本顕微鏡学会第58回シンポジウム ナノとマクロを繋ぐ顕微鏡学、P-21, 九州大学医学部百年講堂、2014/11/16-17.
- 11. 福島 昌一郎, 新岡 宏彦, 一宮 正義, 三宅 淳, 芦田 昌明, 荒木 勉, 橋本 守, "近赤外発光・カソードルミネッセンスによるマルチスケール生体観察", 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 14a-A10-2 東海大学, 湘南キャンパス, 2015/3/11-14.

# ホソカワ粉体工学振興財団年報





# 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

# Study of the Magnetic Particle Material with the Core-Shell Structure

13509

援助対象者 Scholarship Student: Rizka ZULHIJAH

広島大学大学院工学研究科化学工学専攻 博士後期課程 3 年 Department chemical engineering, Hiroshima University, PhD Student (D3)

研究指導者 Academic Leader: 奥山 喜久夫

広島大学大学院工学研究科化学工学専攻 教授

Department chemical engineering, Hiroshima University, Professor

### 成果の概要

In this study, we prepared core-shell typed  $\alpha$ "-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> NPs with alumina and silica as the shells by gas phase method. We improved the method by introducing oxidation process prior to reduction and nitridation as a common method to prepare iron nitride NPs. The core-shell  $\alpha"\text{-Fe}_{16}N_2/\text{Al}_2O_3$  and α"-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized via a four-step procedure; a plasma-synthesis process to prepare core-shell α-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. An oxidation process to form γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core phase. Reduction process by flowing H<sub>2</sub> at 300°C to reform the  $\alpha$ -Fe core phase and remove the oxide layer in the surface of core, and a nitridation by flowing NH3 gas to form the  $\alpha$ "-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> core phase. SEM, TEM, XRD and SQUID measurement were conducted to characterize the prepared iron nitride particle. The results showed that by introducing oxidation process prior to reduction and nitridation process improved the yield of  $\alpha$ "-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> phase.

Especially for the silica shell case, by common method which only apply reduction and nitridation reaction, no α"-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> phase was formed. The effect of oxidation condition on the yield of α"-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> phase was also investigated. The oxidation conditions were varied at 300°C for 6 hours, 300°C for 4 hours, and 350°C for 4 hours. The highest yield of α"-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> phase of up to 90% was contained at the samples oxidized at 300°C for 4 h which contained the highest maghemite amount. SQUID analysis results confirmed that improved magnetic performance was observed following nitridation. A magnetic coercivity (Hc) and saturation magnetization (Ms) of nitrided sample increased to 1.82 kOe and 142.8 emu/g, respectively, compared to that of the as-prepared core-shell α-Fe/SiO<sub>2</sub> nanoparticles (0.68 kOe; 102 emu/g). (this result was published as the first publication)

For the case of alumina as the shell, the same phenomena with the silica also occurred, where the yield of  $\alpha$ "-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> increased especially for the large

particles where it is very difficult to form  $\alpha$ -Fe to  $\alpha$ "-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> phases by direct reduction and nitridation process (nitridation required more than 30 h). A combination of 4-h oxidation at 300°C, 15-h reduction at 300°C, and 15-h nitridation at 145°C increased the yield of  $\alpha$ "-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> to 98%. These results imply that the introduction of oxidation before the nitridation process facilitates  $\alpha$ "-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> phase formation, improves the level of nitridation, and decreases the nitridation process time. SQUID analysis results confirmed that the magnetic prop-

erty of the particle improved after nitridation. The magnetic coercivity of the particle improved significantly up to 6 times after the nitridation process (from 239.5 (as-prepared sample) to 1450 Oe). The saturation magnetization of the particle increased from 146 (as-prepared sample) to 156 emu/g after the nitridation process. These results indicate that the present core-shell-type  $\alpha$ "-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> particles have good potential for magnetic material applications. (this result was published as the second publication).

### 外部発表成果

#### 論文発表

- 1. Zulhijah, R., Nandiyanto A. B. D., Ogi T., Iwaki T., Nakamura K., Okuyama K.: "Gas phase preparation of spherical core–shell  $\alpha$ "-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> magnetic nanoparticles." Nanoscale 2014, 6, 6487–6491.
- Zulhijah, R., Nandiyanto A. B. D., Ogi T., Iwaki T., Nakamura K., Okuyama K.: "Effect of oxidation on α"-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> phase formation from plasma-synthesized spherical core-shell α-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

nanoparticles." J. Magn. Magn. Mater. 2015, 381, 89–98.

#### 口頭・ポスター発表

 Zulhijah Rizka, Nandiyanto Bayu Dani Asep, Ogi Takashi, Iwaki Toru, Okuyama Kikuo: "Core-Shell Typed a"-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> Magnetic Nanoparticles Synthesis Under Various Condition via Gas Phase Synthesis Method", OP11-5, 2014 International Aerosol Conference, Busan, Korea (Aug. 28–Sep. 2, 2014).

# ホソカワ粉体工学振興財団年報 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT 平成26年度 (2014) No.22

発行日	2015年5月28日	Published	May 28th, 2015
発行者	公益財団法人ホソカワ粉体工学振興財団	Published Office	Hosokawa Powder Technology Foundation
発行責任者	日高 重助	Editor in Chief	Jusuke Hidaka
事務局長	横山 豊和	Secretary General	Toyokazu Yokoyama

# 公益財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1丁目9番地 (ホソカワミクロン株式会社内)

# Hosokawa Powder Technology Foundation

1-9, Shodaitajika, Hirakata-shi, Osaka 573-1132, Japan (within Hosokawa Micron Corporation)

TEL: +81 (72) 867-1686, FAX: +81 (72) 867-1658 E-mail: contact\_zainfo@hmc.hosokawa.com URL: http://www.kona.or.jp



