

ホソカワ 粉体工学振興財団 年 報

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

平成27年度 (2015) No.23



公益財団法人 **ホソカワ** 粉体工学振興財団
Hosokawa Powder Technology Foundation

ホソカワ 粉体工学振興財団 年 報

Hosokawa Powder Technology Foundation
ANNUAL REPORT

平成27年度 (2015) No.23

粉



公益財団法人 **ホソカワ** 粉体工学振興財団
Hosokawa Powder Technology Foundation

● 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

ご挨拶	理事長 細川悦男	1
1. 事業内容と実施状況の概要		2
2. 役員等名簿		8
3. 平成 27 年度 助成・顕彰事業		9
3-1 平成 27 年度 KONA 賞		9
3-2 平成 27 年度 研究助成		10
3-3 平成 27 年度 研究者育成		12
3-4 平成 27 年度 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 25 年度 研究助成成果報告		17
4-2 平成 26 年度 研究者育成のための援助成果報告		192
4-3 平成 26 年度 シンポジウム等の開催援助成果報告		226

ご挨拶



沢山の固体粒子が集まった状態である“粉体”は、粉ミルクや小麦粉などの食品、あるいは砂場での砂遊びや絵画などにみるように古くから人類の生活を支え、そして豊かな文化を育んでまいりました。現在、この粉体を利用する技術は、社会の発展を支える基幹技術として大きな期待を集めております。すなわち、現代社会が直面しているエネルギー、食糧、医療、安全や環境などに関わる多くの課題の解決には、高度な機能を有する新しい材料の創成とそれを可能にする高度な粉体技術が必要であり、いま粉体技術の礎となる粉体工学の発展が強く求められています。

本振興財団は1991年の設立以来、社会の発展を支える粉体工学の振興事業を続けてまいりました。毎年、素晴らしいご業績を挙げられた研究者に贈呈される「KONA賞」をはじめ、これからの粉体工学の発展に貢献する優れた研究に対する助成、さらには大学院学生を対象とした若手研究者の育成に対する援助や粉体関係のシンポジウムの開催援助などを行い、粉体工学の振興を図ってまいりました。本年度もそれぞれの公募事業に対して、多くのご応募をいただき、その中でも大変優れたご研究に助成をさせていただきました。また、本振興財団の大きな特徴の一つは、国の内外を問わず世界の粉体工学の振興を図ることにあり、本年度は9月に韓国のソウル市で開催されたThe 6th Asian Particle Technology Symposiumの開催に対する支援を行いました。

来年度は、本振興財団の設立25周年に当たるとともに、粉体工学の啓蒙と技術の普及に貢献してきた「粉体工学に関する講演討論会」が第50回を迎える節目の年にあたります。例年の助成事業に加えて、設立25周年記念行事として粉体工学の活性化に役立つ特別講演会などを計画しておりますので、ご期待いただきたいと存じます。

今後とも、社会を支える粉体技術の礎となる粉体工学の振興にたゆまぬ努力を続けてまいりますので、皆様の一層のご支援、ご鞭撻をお願い申し上げます。

公益財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団
理事長 細川悦男



1. 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種の自主事業等を実施しております。事業内容の概要は以下の通りです。

I. 助成・褒賞事業

No.	事業の種目	援助等の対象
1	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への褒賞
2	研究助成	粉体工学、粉体科学に関する研究のための助成
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	研究者育成の援助	粉体工学に関する研究に従事する大学院学生のための研究学習費の援助
5	学会・シンポジウム等の開催援助	粉体工学に関する学会、シンポジウム等の開催に対する援助。学協会、大学等の主催者に援助
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27年度は、No.1, 2, 4, 5の事業について公募を行いました。平成28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）

No.	事業の種類	事業内容の概要
1	粉体工学に関する講演討論会の開催	粉体工学に関する重要テーマについて研究者・技術者による講演と討論の会。年1回、東京・大阪で隔年に開催。定員約150名、公開。
2	粉体工学に関する英文学術誌 KONA Powder and Particle Journal の発行	粉体工学に関する国際的学術誌。年1回発行。内容はレビューおよび研究論文約20編を含む。約300頁。発行部数約1,000部。世界の学者、研究者、図書館等へ無償で配布。ホームページに掲載。

上記の諸事業は、事業年度ごとに理事会、評議員会の審議、承認を得て行います。

1-2 実施状況の概要

I. 助成・褒賞事業の実施状況

初年度以来の年次別助成等事業の実施状況は下記の通りです。

(助成単位：千円)

平成 年度	研究助成			KONA 賞			海外渡航者援助			シンポジウム等開催援助		
	応募 件数	採 件数	択 助成金額	応募 件数	採 件数	択 助成金額	応募 件数	採 件数	択 助成金額	応募 件数	採 件数	択 助成金額
4	69	20	26,000	1	1	1,000	10	6	1,800	6	3	7,000
5	86	31	20,400	8	1	1,000	8	6	1,800	3	3	6,500
6	70	25	13,800	3	1	1,000	10	5	1,500	5	3	5,000
7	88	27	15,280	5	1	1,000	11	5	1,500	1	1	200
8	84	27	15,000	3	1	1,000	8	5	1,500	(公募せず)		
9	57	29	18,000	5	2	2,000	8	5	1,500	0	0	0
10	66	25	17,800	5	2	2,000	7	3	900	0	0	0
11	64	21	18,000	4	2	2,000	9	4	1,200	4	2	1,500
12	79	23	17,900	4	2	2,000	11	5	1,500	2	2	1,500
13	61	31	18,900	10	1	1,000	12	5	1,500	1	1	1,000
14	68	24	18,300	3	1	1,000	7	4	1,200	4	2	2,000
15	76	24	18,200	7	1	1,000	6	4	1,200	1	1	1,000
16	101	25	17,200	5	2	2,000	10	3	900	2	2	1,000
17	120	24	23,000	5	1	1,000	(公募せず)			5	2	2,000
18	112	23	23,800	4	1	1,000	(公募せず)			2	2	1,500
19	137	23	21,900	1	1	1,000	(公募せず)			5	2	1,500
20	128	18	13,500	3	1	1,000	(公募せず)			4	3	1,000
21	公 募 せ ず											
22	公 募 せ ず											
23	117	17	13,000	2	1	1,000	公募せず			6	3	1,400
24	79	14	8,600	5	1	1,000	公募せず			公募せず		
25	119	30	23,000	3	1	1,000	公募せず			0	0	0
26	126	23	19,400	5	1	1,000	公募せず			1	1	1,000
27	150	22	16,700	5	1	1,000	公募せず			1	0	0

(助成単位：千円)

平成 年度	研究者育成の援助			出版物刊行援助			特別枠		拡大研究助成		合 計					
	応募 件数	採 択 件数	助成金額	応募 件数	採 択 件数	助成金額					応募 件数	採 択 件数	助成金額			
							件数	件数	助成金額							
4	8	5	1,000	1	1	10,000					95	36	46,800			
5	15	5	1,000	2	2	10,065					122	48	40,765			
6	19	6	1,200	1	1	8,000					108	41	30,500			
7	19	7	1,400	0	0	0					124	41	19,380			
8	20	7	1,400	(公募せず)							115	40	18,900			
9	16	6	1,200	(公募せず)							86	42	22,700			
10	16	9	1,800	(公募せず)							94	39	22,500			
11	22	6	1,200	(公募せず)							103	35	23,900			
12	26	7	1,400	(公募せず)			7	3,900			129	46	28,200			
13	19	8	1,600	(公募せず)			7	3,000			110	53	27,000			
14	19	8	1,600	(公募せず)			4	4,000			105	43	28,100			
15	16	9	1,800	ホソカワ研究奨励賞			4	4,100			110	43	27,300			
16	27	7	1,400	応募 件数	採 択		5	3,100			150	44	2,560			
17	26	11	3,300		件数	助成金額	6	3,800	3	15,000	165	47	48,100			
18	16	11	3,300	9	3	1,500	3	3,000	2	10,000	148	45	44,100			
19	22	10	3,000	11	3	1,500	3	3,000	1	5,000	180	43	36,900			
20	19	10	3,000	8	2	1,000	2	1,100	0	0	164	36	20,600			
21	公 募 せ ず										0	0	0			
22	公 募 せ ず										0	0	0			
23	公 募 せ ず										125	21	15,400			
24	公 募 せ ず										84	15	9,600			
25	12	9	2,700	公 募 せ ず										134	40	26,700
26	28	9	2,700	公 募 せ ず										160	34	24,100
27	30	10	3,000	公 募 せ ず										186	33	20,700

◎平成 27 年度 KONA 賞・研究助成等贈呈式

日時：平成 28 年 3 月 22 日（火）

場所：ホソカワミクロン株式会社 本社 本館 12 階大会議室

〒 573-1132 大阪府枚方市招提田近 1-9

主催：公益財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

後援：ホソカワミクロン株式会社



KONA 賞授与

平成 27 年度の KONA 賞・研究助成等贈呈式が、ホソカワミクロン株式会社本社において開催された。本年度は、全体で 186 件の応募に対して、選考委員による厳正な審査の結果、KONA 賞 1 件、研究助成 22 件、研究者育成 10 件が採択され、最終的に褒賞金・助成金の総額は 2,070 万円となった。

また、栄えある KONA 賞には、牧野尚夫氏（一般財団法人電力中央研究所・首席研究員）の研究テーマ「粉体工学を基礎とした炭素資源高度利用技術の研究開発」が選ばれた。

式典では、細川理事長挨拶、日高常務理事の選考結果報告の後、受賞者及び助成対象者一人ひとりに、細川理事長から贈呈状が手渡された。その後、KONA 賞受賞者牧野尚夫氏から受贈者を代表しての挨拶があり、続けて研究助成対象者、研究者育成対象者、主催者側から 1 名ずつによる粉体工学に関する興味深い講演が行われた。

- ① 福井大学 大学院工学研究科 機械工学専攻 助教 吉田 達哉
「振動放射音によるボールミル内の粉碎状態推定法の開発」
- ② 大阪薬科大学 大学院薬学研究科 薬学専攻薬学部 6 年 藤森 美季
「機能性粉体調製による難水溶性化合物の溶解性改善」
- ③ ホソカワミクロン株式会社 粉体システム事業本部 営業統括部 係長 巖 向群
「粉体技術が拓く低炭素社会～高性能希土類磁石の製造技術～」

式典終了の後には、見学ツアー・懇親会などが行われた。

贈呈式・講演会の参加者は、受賞者・助成対象者・財団関係者など約 60 名であった。



II. 自主事業の実施状況の概要

(経費単位：千円)

平成 年度	粉体工学に関する講演討論会					KONA 誌の発行			
	回数	討論会テーマ	講演数	出席者	経費	号数	総頁数	発行部数	経費
7	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
8	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
9	31	環境保全技術と粉体工学	6	142	3,750	15	254	2,200	7,500
10	32	最近の造粒と粒子設計 ー医療品／食品製造プロセスを中心としてー	6	210	4,630	16	256	2,200	8,190
11	33	新産業創出のための粉体工学	6	246	4,140	17	250	2,200	7,440
12	34	I T 産業における粉体工学	8	283	5,130	18	248	2,200	7,160
13	35	ナノ粒子材料への期待	7	184	3,750	19	283	2,200	7,990
14	36	ナノ粒子の産業界への展開	6	208	4,160	20	276	2,200	7,920
15	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
16	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
17	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
18	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
19	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
20	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
21	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
22	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
23	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
24	46	ナノパーティクルテクノロジーの応用最前線	6	141	3,585	30	288	600	3,916
25	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
26	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
27	49	時代とともに歩む粉体工学	6	162	3,596	33	357	1,000	7,253

◎第49回粉体工学に関する講演討論会

2015年9月7日（月）に、下記の通り「第49回粉体工学に関する講演討論会」が開催され、「時代と歩む粉体工学」をテーマに、さまざまな材料の粉体プロセスに関わる粒子製作・加工技術の最前線について、6名の講師による講演が行われた。内容は、粉末冶金、エアフィルタ、凍結乾燥など粉体工学の伝統分野から回転式流動層、エアロゾルデポジション（AD）、メカノフュージョンなどに代表される微粒子プロセッシング、さらに最新技術の3次元マイクロ・ナノ光造形法などを中心に、急速に進展しつつある粉体科学と工学技術とその動向について分かりやすく解説され、それぞれの講演の後、来場者と講師の間で活発な質疑応答が行われた。

最後に、細川悦男理事長から、当講演討論会が過去50年近くにわたり継続して行われてきていることの意義、加えて当財団の国内および国際粉体工学界における役割や展望について言及された。また、来年には同講演討論会が第50回の節目を迎え、東京での開催を予定しており、今後も引き続き御愛顧を賜りたい旨が伝えられた。来場者数は160名を超え、会場は満杯状態であった。

◆プログラム：

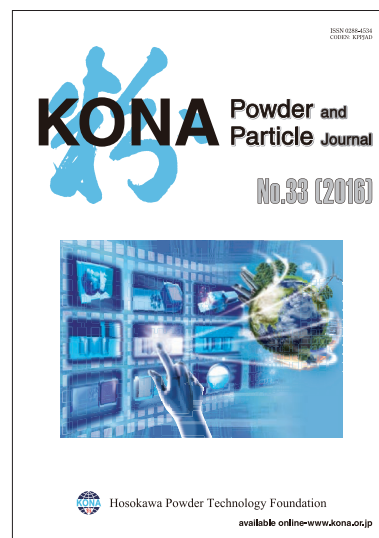
- 開会挨拶 粉体技術談話会 会長（名古屋工業大学 前学長）高橋 実
（セッション1）（司会：東北大学 名誉教授 齋藤 文良）
講演1（KONA 賞受賞記念講演）「エアフィルタの現状と新たな応用」
金沢大学 教授 大谷 吉生
講演2「全固体リチウム二次電池における電極—固体電解質複合膜の常温作製」
名古屋大学 教授 入山 恭寿
（セッション2）（司会：岐阜薬科大学 教授 竹内 洋文）
講演3「3次元マイクロ・ナノ光造形による機能構造体の開発」
横浜国立大学 教授 丸尾 昭二
講演4「機能性複合粒子の設計と微粒子プロセッシング」
大阪府立大学 教授 綿野 哲
（セッション3）（司会：大阪大学 教授 内藤 牧男）
講演5「五千年の歴史が育む、ものづくり産業を支える鋳物技術」
武山鋳造株式会社 取締役副社長 平野 春好
講演6「弱熱性原料を効率よく乾燥可能な新型乾燥機」
ホソカワミクロン株式会社 粉体システム事業本部 課長 落合 敬之
閉会挨拶 ホソカワ粉体工学振興財団 理事長
（ホソカワミクロン株式会社 代表取締役社長）細川 悦男



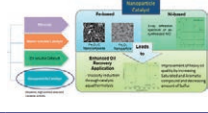
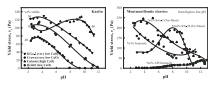
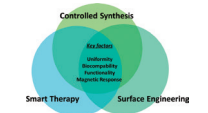
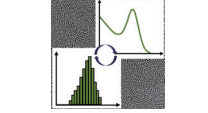
◎粉体工学に関する英文誌 KONA Powder and Particle Journal No.33 (2016) の発行

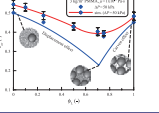
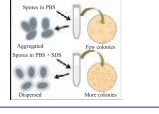
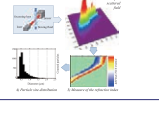
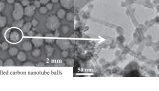
KONA 誌の編集は粉体技術談話会に委託され、粉体技術談話会は KONA 誌編集委員会を組織して編集に当たった。この委員会はアジア、ヨーロッパ、アメリカに各ブロックの編集委員会を設け、それぞれの地域より優れた粉体関係の論文（レビュー、研究報告）を集め、これを編集して年 1 回、KONA 誌として出版している。本年度は KONA No.33 として平成 28 年 1 月 8 日に発行された。掲載論文数は 25 編で、内訳はアジアブロックから 14 編、ヨーロッパブロックから 8 編、アメリカブロックから 3 編が寄稿されている。本年は 1,000 部を印刷し、世界中の粉体関係の研究者、図書館、大学等に寄贈し高い評価を得ている。

なお、本誌は全記事を、財団ウェブサイト、<http://www.kona.or.jp> 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、2014 年 6 月に全てのバックナンバーの掲載が完了した。No.33 (2016) の論文、記事についても、平成 28 年 2 月 28 日に J-STAGE への掲載を完了した。



KONA誌 No.33 (2016) 表紙

KONA Powder and Particle Journal No. 33 (2016)		Contents
<Editorial>		
1	Editor's Preface	
<Review Papers>		
3	Viscosity Reduction of Heavy Oil Using Nanocatalyst in Aquathermolysis Reaction	
Ferry Iskandar, Erfandy Dwinanto, Mikrajuddin Abdullah, Khairurrijal and Oki Muraza		
17	Surface Chemistry and Rheology of Sherrys of Kankite and Montmorillonite from Different Sources	
Pek-Ing Au and Yee-Kwong Leung		
33	Controlled Magnetic Properties of Iron Oxide-Based Nanoparticles for Smart Therapy	
Dung The Nguyen and Kyo-Seon Kim		
48	Analysis of Particle Size Distributions of Quantum Dots: From Theory to Application	
Doris Segers		

KONA Powder and Particle Journal No. 33 (2016)		Contents
296	Effects of Mixing Ratio of Binary Fine Particles on the Packing Density and Filtration Characteristics	
Kuo-Jen Huang and Iou-Liang Lin		
304	Improving Dispersion of Bacterial Endospores for Enumeration	
Vijay B. Krishna, Jue Zhao, Smith Pongrueng, Ben L. Koopman and Brij M. Moudgil		
310	Optical Characterization of Industrial Sherrys	
Marco Poterzu, Tiziano Savito and Giuseppe Fazio		
322	Decorated Carbon Nanotubes by Semiconducting or Metallic Nanoparticles using Fluidized Bed Chemical Vapour Deposition	
Pierre Lussignea, Nicolas Coppey, Laure Noi, Marc Montheux and Brigitte Cassat		

KONA誌 No.2(2016) 目次 (抜粋)

2. 役員等名簿 (平成 28 年 3 月)

理 事 長	細川 悦男	ホソカワミクロン(株)代表取締役社長
副 理 事 長	宮田 清巳	ホソカワミクロン(株)取締役会長
常 務 理 事	日高 重助	同志社大学名誉教授
理 事	鹿毛 浩之	九州工業大学教授
	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	東北大学名誉教授
	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(株)常務取締役
	齋藤 文良	東北大学名誉教授
	佐藤 宗武	大阪府立大学元教授
	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 事	柏原 康夫	(株)京都銀行取締役相談役
	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
	藤 正督	名古屋工業大学教授
事 務 局 長	横山 豊和	ホソカワミクロン(株)フェロー

3. 平成 27 年度 助成・顕彰事業

3-1 平成 27 年度 KONA 賞（1 名 賞状および副賞として 100 万円）

氏 名	所 属	業 績
牧野 尚夫	一般財団法人電力中央研究所・首席研究員	粉体工学を基礎とした炭素資源高度利用技術の研究開発

◎受賞理由

牧野尚夫氏は、昭和 54 年に電力中央研究所に入所以来、一貫して炭素資源の効率的かつクリーンな利用に関する研究に取り組み、様々な新技術開発を行って来た。特に、炭素資源の中で最も賦存量が多く将来的にも主要エネルギーとして期待される石炭および、再生可能エネルギーとして期待されるバイオマスを中心に研究を進め、多くの成果を挙げて来た。石炭に関しては、微粉炭燃焼など石炭粒子の熱的利用に伴う高温反応装置の開発、燃焼場における灰粒子の生成過程の解明、石炭灰用電気集じん装置の性能改善、脱硝用触媒の寿命向上など、石炭利用に関わる多くのプロセスに対して様々な研究開発を進めている。バイオマスの利用に関しては、高含水で、発熱量が低いという欠点を補うための低所要動力な脱水技術の開発を中心に研究を行っている。これらの成果は 110 編を超える学術論文および、100 編を超える電力中央研究所報告（公刊）として発表され、石炭・バイオマス利用技術に対して、粉体工学という新しい切り口から新技術開発を行ってきたものとして高く評価されている。この一連の研究における独創性や新規性は海外でも高く評価されており、第 7 回高温ガス精製国際会議などの国際会議において 20 件以上の招待講演・基調講演を実施するとともに、多くの国際会議の企画・運営を通して関連研究分野の発展にも寄与している。さらに、40 冊を超える専門書の執筆、100 編を超える解説・総説の執筆などを行うことで、技術の幅広い普及にも努めており、様々な学会から、国際会議における貢献に対する表彰や、英文論文の論文賞、学会賞などを含め 15 件の表彰を受けている。また、学術的業績だけではなく、実用的視点からの特許取得などにも努めており、登録済のものだけでも 14 件の特許（うち 5 件は国際特許として、延べ 10 か国で登録済）を保有している。

同氏は自らの研究実施だけでなく、学会活動、社会的活動にも多くの貢献を果たしており、粉体分野においては、粉体工学会（会長、副会長、編集委員長など）、日本粉体工業技術協会（理事、教育部門マネージャ、技術委員会副委員長、技術用語委員長など）の多くの要職を務め、他の分野でも日本エネルギー学会・副会長、理事や、化学工学会・監事、日本燃焼学会・理事など、様々な学会活動を通して、粉体技術の向上、エネルギーの効率的利用技術の向上に努めてきた。これらの同氏の高い識見は、公的機関においても広く信頼を集めており、経済産業省の総合資源エネルギー調査会を始め、資源・エネルギー庁、JST、NEDO、JOGMEC などにおける国のプロジェクトの評価委員や、国家試験の試験委員など 40 件を超える委員を務め、様々なルール作りや、研究成果の評価などを行い、関連研究分野の進歩に向けて幅広い活動を行っている。

以上のように牧野尚夫氏は、現在の重要なエネルギー源で、あり、将来的にも重要と目される石炭・バイオマス利用に対して粉体工学・技術を活用し、豊富な成果を挙げるとともに、それらを国内外に広く普及させ、技術の大幅な進歩に貢献してきた。さらに、様々な学会活動や、国などの委員会活動を通して、我が国の総合的な技術レベルの向上にも多くの貢献をなしてきた。これらの同氏の業績は、粉体工学・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 27 年度 研究助成（22 名 総額 1,670 万円）

No.	氏 名	所 属 *	研究課題
1	安坂 幸師	名古屋大学大学院工学研究科・講師	方位配向ナノ粒子触媒によるグラフェン量子ドット創製
2	内山 知実	名古屋大学エコトピア科学研究所・教授	渦輪を用いた固体粒子群の生成・輸送技術の開発
3	尾関 哲也	名古屋市立大学大学院薬学研究科・教授	特殊な噴霧ノズルによるナノ多孔性薬物微粒子製造技術
4	片平 和俊	理化学研究所大森素形材工学研究室・専任研究員	大気圧プラズマ援用ピーニングによる生体活性表面の創成
5	勝山 茂	大阪大学大学院工学研究科・准教授	表面被覆粒子を用いた高性能 Si 系熱電変換材料の創製
6	北山雄己哉	神戸大学大学院工学研究科・助教	温和な気体刺激により回収可能な金属ナノ粒子の開発
7	坂本 渉	名古屋大学エコトピア科学研究所・准教授	耐還元粒子配向 BaTiO ₃ 系圧電セラミックスの開発
8	白井 孝	名古屋工業大学先進セラミックス研究センター・准教授	マイクロ波熱誘起ラジカル生成を利用した脱レアメタル触媒の開発
9	新戸 浩幸	福岡大学工学部化学システム工学科・教授	液体中の疎液性表面間に働く長距離性引力の理論的究明
10	鈴木 崇弘	大阪大学大学院工学研究科・特任助教	多孔質電極形成過程のその場センシング技術開発
11	田原 耕平	岐阜薬科大学 製剤学研究室・講師	医薬品連続生産システムへ応用可能な球形晶析法の開発

No.	氏 名	所 属 *	研究課題
12	富永 昌人	熊本大学大学院自然科学研究科・准教授	高電位・高速酸素還元を可能にするバイオ分子修飾ナノカーボン電極の開発
13	伴 貴彦	大阪大学大学院基礎工学研究科・講師	白金触媒粒子を用いた群衆退避行動に関する実験的研究
14	中曾 浩一	九州大学大学院工学研究院・助教	粒子充填層におけるガス透過性を有する伝熱促進の検討
15	永津 雅章	静岡大学工学領域・教授	プラズマ修飾磁気微粒子を用いた超高感度ウイルス検出
16	中西 貴之	北海道大学大学院工学研究院・助教	磁気光学旋光を用いる希土類ナノ結晶セキュリティ発光インクの創出
17	中村 昭子	神戸大学大学院理学研究科・准教授	惑星間空間における粉粒体天体の衝突圧密過程の実験的研究
18	山本 徹也	名古屋大学大学院工学研究科・准教授	微粒子を利用した疎水性粉体の水への分散技術の開発
19	吉田 達哉	福井大学大学院工学研究科・助教	振動放射音によるボールミル内の粉碎状態推定法の開発
20	吉田 幹生	岡山大学大学院自然科学研究科・助教	微小粒子添加法による排出流動性向上効果の機構解析
21	脇谷 尚樹	静岡大学創造科学技術大学院・教授	塩酸触媒を用いたシリカコート磁性体微粒子の作製
22	鷺野 公彰	大阪大学大学院工学研究科・助教	粒子間液架橋による粘性力を考慮したDEMモデルの開発

* 所属は採択時点

3-3 平成 27 年度 研究者育成（10 名 総額 300 万円）

No.	援助対象者	所 属 *	研究課題	研究指導者
1	石塚 博孝	九州大学大学院工学府化学システム工学専攻	Inkjet におけるマランゴニ対流を利用したナノ粒子構造化	深井 潤
2	大熊 学	東京工業大学大学院総合理工学研究科材料物理科学専攻	粉体成形プロセスにおける微視的な粒子充填構造と焼結における巨視的な収縮との関連の 3 次元トモグラフィーによる解明	若井 史博
3	久志本 築	同志社大学大学院理工学研究科応用化学専攻	誘電率による微粒子複合材料内粒子分散状態の計測	白川 善幸
4	出未 祐人	同志社大学大学院理工学研究科応用化学専攻	析出速度差を利用した複合粒子作製プロセスの開発	白川 善幸
5	中島 佑樹	名古屋工業大学大学院工学研究科未来材料創成工学専攻	中空シリカ粒子の白色 LED への応用	藤 正督
6	東田 恭平	大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻	気系流動層中における粗大物体の浮沈挙動について	田中 敏嗣
7	藤森 美季	大阪薬科大学大学院薬学研究科薬学専攻	機能性粉体調製による難水溶性化合物の溶解性改善	戸塚 裕一
8	三原 史寛	東京理科大学大学院基礎工学研究科材料工学専攻	ホタテ貝殻粉体を用いた放射線汚染水処理剤の開発	竹内 謙
9	村上力輝斗	東北大学大学院工学研究科材料システム工学専攻	希土類賦活パイロシリケート型粉体シンチレータ	吉川 彰
10	ARIF, Aditya Farhan	広島大学大学院工学研究科化学工学専攻	Development of nanostructured materials for fuel cells electrocatalyst support and supercapacitors electrode	荻 崇

* 所属は採択時点

3-4 平成 27 年度 シンポジウム等開催援助

1 件の申請がありましたが、今回は採択が見送りとなりました。

4. 研究成果等報告

4-1 平成 25 年度 研究助成成果報告 目次

No.	報告者	所 属	研究課題	頁
13101	東 正樹	東京工業大学応用セラミックス研究所・教授	巨大負熱膨張粉体を用いたゼロ熱膨張コンポジット	18
13102	飯村 謙次	兵庫県立大学大学院工学研究科機械系工学専攻・准教授	金属酸化物微粒子の室温合成プロセスの開発	23
13103	池田 輝之	茨城大学工学部マテリアル工学科・教授	非平衡微粉化プロセスを利用した高効率ナノコンポジット熱電材料の創製	28
13104	井澤 浩則	鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻・助教	超分子化学を利用した超音波応答型微粒子の創製	33
13105	石田 尚之	岡山大学大学院自然科学研究科化学生命工学専攻・准教授	液体中の粉体間に働く疎液性引力の直接測定と起源究明	38
13106	稲垣 怜史	横浜国立大学大学院工学研究院機能の創生部門・准教授	ゼオライト触媒と金属酸化物のメカノケミカル複合化	44
13107	殷 澍	東北大学多元物質科学研究所新機能無機物質探索研究センター・教授	マルチ機能性タングステンブロンズ粉体材料の創製	50
13108	上原 宏樹	群馬大学理工学研究院分子科学部門・教授	ポリ乳酸ステレオコンプレックス晶ナノ粒子の創製	57
13109	梅津信二郎	早稲田大学創造理工学部総合機械工学科・准教授	高効率な色素増感型太陽電池	65

No.	報告者	所 属	研究課題	頁
13110	小野寺恒信	東北大学多元物質科学研究所・助教	ナノ固相反応法による熱活性化遅延蛍光ナノ粒子の創出	70
13111	木田 徹也	熊本大学大学院自然科学研究科産業創造工学専攻・教授	Cu-Sb-Bi 系硫化物ナノ結晶の精密合成と塗布型太陽電池への応用	75
13112	河府 賢治	日本大学理工学部機械工学科・助教	超音波定在波音場の形成条件による懸濁粒子の挙動変化	81
13113	高井 千加	名古屋工業大学先進セラミックス研究センター・非常勤講師	スケルトン構造を持つシリカナノ粒子の微構造解析と物性評価に関する研究	88
13114	高山 定次	自然科学研究機構核融合科学研究所ヘリカル研究部・准教授	マイクロ波とケミカル反応によるナノコンボジット制御	96
13115	田中 一生	京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻・准教授	マイクロ波照射で熱源となるシリカナノ微粒子の開発	100
13116	丹野 賢二	電力中央研究所エネルギー技術研究所・主任研究員	革新的燃焼技術の開発に向けた高度粉体濃度制御技術の開発	105
13117	辻 拓也	大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻・准教授	粒子群乾燥挙動の数値シミュレーションモデル開発	110
13118	寺島 千晶	東京理科大学総合研究機構光触媒国際研究センター・准教授	ダイヤモンド粒子による炭酸ガス還元技術の開発	114
13119	富樫 貴成	山形大学理学部物質生命化学科・助教	超分子接合による医療用バイオ無機融合ナノ粒子の開発	119
13120	徳留 靖明	大阪府立大学大学院マテリアル工学専攻・助教	表面構造が制御されたハイブリッド単分散粒子の作製	123

No.	報告者	所 属	研究課題	頁
13121	生津 資大	愛知工業大学大学院工学研究科機械工学専攻・教授	発熱性能を自由にデザインできる発熱ナノ粒子作製技術	129
13122	根岸 雄一	東京理科大学理学部第一部応用化学科・准教授	高活性触媒白金ナノ粒子の精密合成法の確立	136
13123	野村 竜司	東京工業大学大学院理工学研究科物性物理学専攻・助教	多孔体中における量子結晶成長と自己組織化臨界性	142
13124	武藤 浩行	豊橋技術科学大学電気・電子情報工学系・准教授	外部刺激場を駆動力とした単分散微粒子の規則配列構造の創製	148
13125	山中 真也	室蘭工業大学大学院工学研究科くらし環境系領域・准教授	微細化ホタテ貝殻粒子の有害ガス吸収剤への応用	153
13126	山本 大吾	同志社大学理工学部化学システム創成工学科・助教	反応溶液中における触媒微粒子の自発運動系の構築	158
13127	吉田 幹生	同志社大学理工学部化学システム創成工学科・准教授	微粒子添加法の付着性改善効果に対する主粒子径の影響	164
13128	鷲野 公彰	大阪大学工学研究科機械工学専攻・助教	湿式造粒における液と粉体挙動の数値シミュレーション	169
13129	渡邊 哲	京都大学大学院工学研究科化学工学専攻・助教	多孔性錯体微粒子の粒径・形状制御による吸着機能設計	173
13130	渡邊 裕章	九州大学大学院工学研究院機械工学部門・准教授	気流中の非球形粒子運動のモデリングと数値解析	180

4-2 平成 26 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	推薦者	頁
14501	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	山中 真也	193
14502	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	仲村 英也	196
14503	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	酒井 幹夫	199
14504	出未 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	白川 善幸	203
14505	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	小嶋 芳行	206
14506	東田 恭平	大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻	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	田中 敏嗣	210
14507	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	宮原 稔	215
14508	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	柿本 健一	218
14509	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 ₂ /C ナノ複合体の合成	谷口 泉	224

4-3 平成 26 年度 シンポジウム等開催援助成果報告 目次

No.	報告者	主催機関名	シンポジウム等の名称	頁
13001	内藤 牧男	粉体工学会	第 5 回先進材料の界面制御と評価に関する国際会議	227

4-1 平成25年度 研究助成成果報告



13101

巨大負熱膨張粉体を用いたゼロ熱膨張コンポジット

Zero-Thermal Expansion Composite with
Giant Negative Thermal Expansion Powder

研究代表者 Research leader: 東 正樹 Masaki AZUMA

東京工業大学応用セラミックス研究所 教授

Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Professor

E-mail: mazuma@msl.titech.ac.jp

抄録

半導体製造や光通信など、精密な位置決めが求められる場面で熱膨張が問題となっている。温めると縮む、負熱膨張材料は、構造材料の熱膨張を抑制し、ゼロ熱膨張コンポジットを作成するのに使えると期待される。本研究では、6 GPa 1000°C で合成した巨大負熱膨張材料 $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ 粉末をフィラーとしてエポキシ樹脂に分散させ、ゼロ熱膨張コンポジットを実現した。フィラーの結晶構造変化と負熱膨張は粉末 X 線回折で確認、歪みゲージで測定した 18 体積百分率 $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ / エポキシ樹脂コンポジットは、27–57°C の範囲でゼロ熱膨張を示した。

ABSTRACT

Thermal expansion causes problems in semiconductor industry and optical communications where precise positioning is required. There are a few materials that show negative thermal expansion (NTE). It was recently found that perovskite $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ show giant NTE around room temperature. In this study, $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ powders were prepared by high-pressure synthesis at 6 GPa and 1000°C and were dispersed in a epoxy resin as filler. The CTE of $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ reaches 187 ppm K^{-1} and it is demonstrated that 18 vol. % addition of the present compound compensates for the thermal expansion of epoxy resin.

研究背景と目的

電子部品などの微細化により、構造材の熱膨張問題が深刻化している。純鉄の線熱膨張係数は $11.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であるから、10 cm の鉄の棒は、1°C の昇温で 1.16 μm 膨張する。この数字は、nm オーダーの精度が求められる LSI 製造にとっては致命的である。ガスレンジや IH ヒー

ターのトッププレートとして用いられる低熱膨張材料の結晶化ガラスは、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ を主成分とするガラスマトリックス中に、結晶構造の異方性に起因する小さな負の熱膨張を示す、 β -ユークリプタイトと呼ばれるセラミックスの微結晶を析出させたものである^[1]。結晶化ガラスは複雑な熱処理を経て合成されるため、ガラスと言っても軟化させて成形する事は出来



ず、加工が非常に困難である。ガラスの熱膨張係数は小さいので、線熱膨張係数が $-2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度の β -ユークリプタイト結晶質を析出させることで熱膨張を抑制できる。しかしながら、熱膨張係数が $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度の金属や、 $100 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度の樹脂をホスト剤にした、加工が容易で機械的特性に優れたゼロ熱膨張複合体を実現するためには、より大きな負の熱膨張を示す物質が求められる^{[2],[3]}。負の熱膨張材料としては、多面体構造ユニット間の角度が小さくなる事で収縮が起こる、 ZrW_2O_8 のような物質^[4]と、磁気転移に伴って体積が変化する逆ペロブスカイト型マンガン窒化物^[5]がよく知られ、研究されている。さらに、これらを用いたゼロ熱膨張材料の開発も行われている^[6]。 ZrW_2O_8 についてはポリエステル、エポキシ、ポリイミド、フェノール樹脂に分散させたコンポジット材料が合成されており、母材の熱膨張係数が小さくなる事が報告されている。また、後者についてはアルミニウムや銅、そしてポリアミドイミドとの複合材料にすることで、熱膨張係数がゼロに近い材料が得られている。母材の機械的特性や加工性を保ったままで低熱膨張化するには、添加する負の熱膨張材料の割合を少なくすることが望まれる。そのためには、大きな負の熱膨張係数を持つ材料の探索が必要である。筆者が発見した負熱膨張物質 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ (以下 BLNO) は線熱膨張係数が $-100 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ にも達する。母物質である BiNiO_3 は、6 GPa の高圧下で合成されるペロブスカイト化合物である。ビスマスの半数が3価、残りの半数が5価の、 $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ という特徴的な酸化状態を持つ。2種類のビスマスイオンは結晶学的に異なったサイトを占め、図1(a)に示すように、柱状に秩序化している^[7]。平均価数4価のビスマスが3価と5価に分かれている、こうした状態を電荷不均化と呼ぶ。一方、3価が安定で5価を取らないランタンでビスマスを一部置換した $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ では、電荷不均化が抑制されるため、昇温によって図1(b)の $(\text{Bi}, \text{La})^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ への転移が生じるようになる。

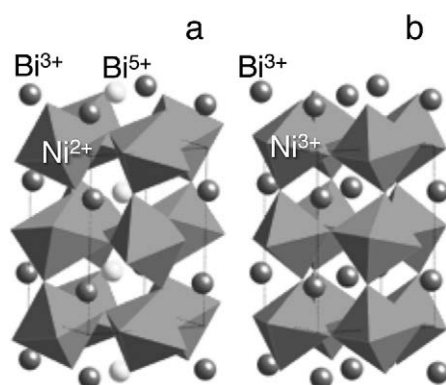


Figure 1 Crystal structures of (a) low- and (b) high-temperature phases of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$.

2価から3価へのNi価数の増加に伴い、ペロブスカイト構造の骨格を作るNi-O結合は収縮する。すなわち、高温相の体積は低温相よりも2.9%小さい。低温相から高温相への転移は一次だが、両者の分率が温度に伴って変化するため、平均の体積は連続的に変化する^[8]。歪みゲージで測定した線熱膨張は 47°C から 107°C の間の変化率は $-82 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ で、既存材料では最大の負熱膨張を示す $\text{Mn}_3(\text{Zn}_{0.55}\text{Sn}_{0.45})(\text{N}_{0.85}\text{C}_{0.10}\text{B}_{0.05})$ の $-30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ^[9] の約3倍の大きさである上、Laの置換量を調整、あるいはLa以外の希土類元素を用いることで、負熱膨張が起こる温度域を自由にコントロールできる^[10]。一方で、一次転移に伴う 50°C もの温度履歴が問題であった。

BLNOの負熱膨張は、 BiNiO_3 のBiを一部 La^{3+} で置換することで、 $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}$ の電荷不均化が抑制されて起きる。Niを一部3価が安定な元素で置換することでも、同様の負熱膨張の発現が期待できる。また、ペロブスカイトのBサイトに乱れを導入することで、リラクサー強誘電体の様に、転移が2次的になり、温度履歴が抑制される事も考えられる。そこで本研究では、Niを Fe^{3+} で置換した $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (以下 BNFO) を合成した。さらに、この巨大負熱膨張材料の粉体を樹脂中に分散させ、ゼロ熱膨張コンポジットを実現した。

研 究 方 法

1. 負熱膨張粉体の合成

Bi_2O_3 , Ni , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を化学量論比で混合し、硝酸に溶かした後、ホットスターラーで攪拌しながら 400°C で蒸発乾固させた。さらに空气中 750°C で 12 h 熱分解して用意した出発原料に酸化剤として KClO_4 を 20 wt% 混ぜ込み、直径 3.6ϕ の金カプセルに詰め、キュービックアンビル型高压合成装置を用いて、6 GPa, 1000°C の条件下で 30 min 高温高压処理を行った。取り出した試料は粉碎後、蒸留水を加えて KCl を洗い流し、エタノールを用いて乾燥させた。

2. エポキシ樹脂コンポジットの作成

ビスフェノール型液状エポキシ樹脂 ($\alpha = 80 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) を使用した。硬化剤があらかじめ入っており、熱処理を行うだけで重合、硬化する。液状エポキシ樹脂と粉末 BNFO を所定量秤量し、テフロン製のモールドに入れ、混合した。重合中のフィラーの沈殿を防ぐため、モールドを密閉してモーターに取り付け、11 rpm の速度で回転しながら 50°C , 24 h の熱処理を行った。その後、モールドをモーターから取り外し、 150°C , 1 h の熱処理で完全に樹脂を硬化させた。

3. 熱膨張特性の評価

試料の結晶構造変化は粉末 X 線回折 (XRD: Bluker 社製 D8 ADVANCE) を用いて観測した。回折データのリートベルト解析を行い、昇温に伴う低温相、高温相の格子定数と相分率の変化を評価した。また、熱膨張測定は、歪みゲージ (共和電業社製 KFL-02-120-C1-16) を用いて行った。測定における昇降温レートは $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で、測定はすべて 200 K~400 K の間で行った。

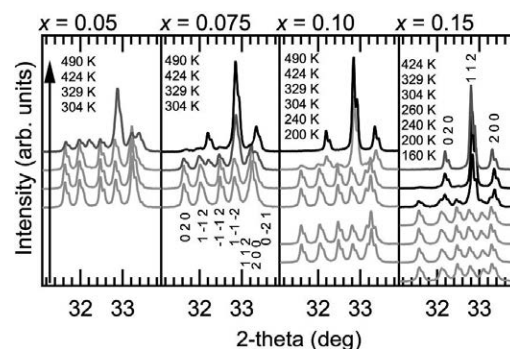


Figure 2 Temperature variations of the magnified powder XRD patterns around the prominent peaks of $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.075, 0.10, 0.15$, and 0.20) on heating.

研 究 成 果

1. $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の巨大負熱膨張と温度履歴抑制

図 2 は $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.075, 0.10, 0.15$) の粉末 X 線回折パターンの温度依存性である。 $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ 同様、昇温によって三斜晶から斜方性への構造転移が起こっている様子が分かる。図 3 は、これらのデータのリートベルト解析で求めた、BNFO の低温相、高温相の単位格子体積、高温相の相分率、並びに平均単位格子体積の温度変化である。例えば $x = 0.15$ では、昇温に伴い、約 250 K から体積の小さい高温相が出現する。高温相の分率は 320 K まで連続的に増加し、これに伴って平均体積は線型に減少する。

注目すべきは転移温度域で、低温相、高温相共、温度の上昇に伴って若干ではあるが体積が減少していることである。これは転移が 2 次的になっていることを示しており、このため昇温時と降温時の温度履歴が解消している。また、焼結体試料について測定した線熱膨張係数は、 $-187 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ にも達する^[11]。

2. ゼロ熱膨張コンポジットの作成

この負熱膨張材料を、 $80 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ の線熱膨張係数を持つビスフェノール型エポキシ樹脂に

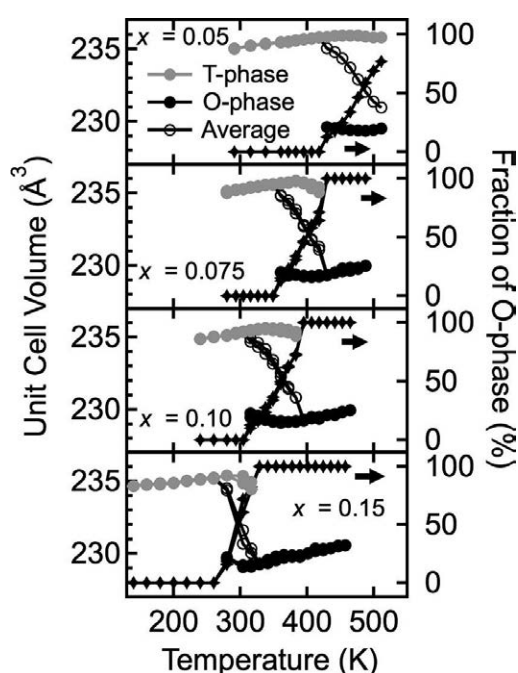


Figure 3 Temperature dependence of the unit cell volumes of triclinic and orthorhombic phases and weighted average value of these phases, and the fraction of orthorhombic phase for $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

フィラーとして分散させ、ゼロ熱膨張コンポジットを作ることを試みた^[11]。液状の樹脂をテフロンのモールドに注入、 $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ 粉末を分散させて、電気炉中で加熱して重合を進めた。図4 (a) は、負熱膨張を生じる 300 K での、歪みゲージと TMA で測定した線熱膨張係数の、フィラーの体積分率依存性である。フィラーの添加量を増やすに従って母材の熱膨張が抑制され、18 vol% でちょうど相殺してゼロになると期待される。図4 (b) は、この $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ 18 vol% / エポキシ樹脂コンポジットの熱膨張測定の結果である。全温度範囲で母材の熱膨張が抑制されており、27-57°C の狭い温度範囲ではあるが、ゼロ熱膨張が実現している。

コンポジットの線熱膨張は、ホスト材とフィラーの熱膨張係数の単純な加重平均である rule of sum (ROM) より小さいが、ホストが 3.2 GPa、フィラーが 138 GPa というヤング率

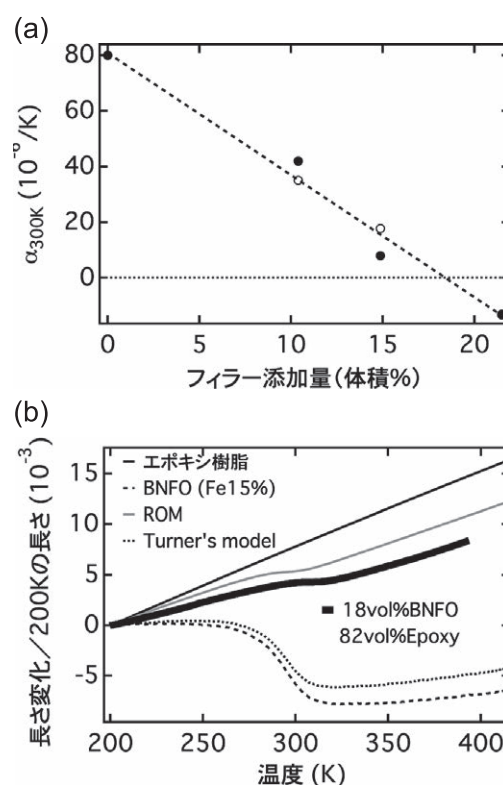


Figure 4 (a) Thermal expansion of the composites with various amounts of filler in the temperature range of 300–330 K. (b) Dilatometric linear thermal expansion of epoxy resin, $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$, and 18 vol.% $\text{BiNi}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_3$ / epoxy resin composite measured with strain gauges on heating. The thermal expansion calculated with ROM and Turner's models are also plotted in the same figure.

を考慮した、ターナーのモデルで計算した値よりは大きい。すなわち、フィラーの巨大な負熱膨張が完全には活かされていない、という事になる。

このことはコンポジット材の微細構造と関係していると考えられる。図5はコンポジットの外見と、断面の SEM 写真である。直径数 μm の粒子が分散しているが、明らかにフィラーとエポキシ樹脂の界面で剥離が起きているのが分かる。こうした界面の接合の悪さは温度履歴の出現にもつながるため、フィラー表面を改質し、界面の接合を向上させる事が今後の課題である。

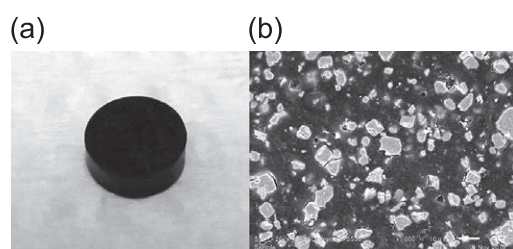


Figure 5 (a) $\text{BiNi}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_3$ /epoxy resin composite and (b) the SEM image.

参考文献

- [1] 中根 慎護, セラミックス, **44**, 203 (2009).
- [2] K. Takenaka, Science and Technology of Advanced Materials, **13**, 013001 (2012).
- [3] J. Chen, L. Hu, J. Deng and X. Xing, Chemical Society Reviews, **44**, 3522 (2015).
- [4] T. A. Mary, J. S. O. Evans, T. Vogt, A. W. Sleight, Science, **272**, 90 (1996).
- [5] K. Takenaka, H. Takagi, Applied Physics Letters, **87**, 261902 (2005).
- [6] 竹中 康司, セラミックス, **46**, 960 (2011).
- [7] S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Kato, Journal of Materials Chemistry, **12**, 3733 (2002).
- [8] M. Azuma, W-T Chen, H. Seki, M. Czapski, S. Olga, K. Oka, M. Mizumaki, T. Watanuki, N. Ishimatsu, N. Kawamura, S. Ishiwata, M. G. Tucker, Y. Shimakawa, J. P. Attfield, Nature Communications, **2**, 347 (2011).
- [9] T. Hamada and K. Takenaka, Journal of Applied Physics, **109**, 07E309-1-3 (2011).
- [10] K. Oka, K. Nabetani, C. Sakaguchi, H. Seki, M. Czapski, Y. Shimakawa, and M. Azuma, Applied Physics Letters, **103**, 061909 (2013).
- [11] K. Nabetani, Y. Muramatsu, K. Oka, K. Nakano, H. Hojo, M. Mizumaki, A. Agui, Y. Higo, N. Hayashi, M. Takano and M. Azuma, Applied Physics Letters, **106**, 061912 (2015).

外部発表成果

論文発表

1. K. Nabetani, Y. Muramatsu, K. Oka, K. Nakano, H. Hojo, M. Mizumaki, A. Agui, Y. Higo, N. Hayashi, M. Takano and M. Azuma, Suppression of temperature hysteresis in negative thermal expansion compound $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ and zero-thermal expansion composite, Applied Physics Letters, **106**, 061912 (2015).
2. R. Yu, H. Hojo, T. Watanuki, M. Mizumaki, T. Mizokawa, K. Oka, H. Kim, A. Machida, K. Sakaki, Y. Nakamura, A. Agui, D. Mori, Y. Inaguma, M. Schlipf, K. Z. Rushchanskii, M. Ležaić, M. Matsuda, J. Ma, S. Calder, M. Isobe, Y. Ikuhara and M. Azuma, Melting of Pb Charge Glass and Simultaneous Pb-Cr Charge Transfer in PbCrO_3 as the Origin of Volume Collapse, Journal of American Chemical Society, **137**, 12719 (2015).

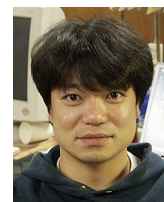
口頭・ポスター発表

1. K. Nakano, K. Nabetani, K. Oka and M. Azuma, “Negative Thermal Expansion in $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{NiO}_3$ ”, The 8th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (Yokohama, Jun. 25-27, 2014).
2. 中野 紀穂, 奈部谷 光一郎, 東 正樹, 岡 研吾, 水牧 仁一郎, 上田 茂典, “ $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{NiO}_3$ の電荷移動と巨大負熱膨張”, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム (Kagoshima, Sep. 9-11, 2014).
3. 東 正樹, “高圧合成法による機能性酸化物の探索—巨大負熱膨張材料 BiNiO_3 —”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (Hiratsuka, Mar. 11-14, 2015).
4. M. Azuma, “Systematic Charge Distribution Change in Bi, Pb - 3d Transition Metal Perovskites”, International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (Beijing, Oct. 14-18, 2015).



13102

金属酸化物微粒子の室温合成プロセスの開発

Development of Room Temperature Synthesis
Process of Metal Oxides

研究代表者 Research leader: 飯村 健次 Kenji IIMURA

兵庫県立大学大学院工学研究科 准教授

Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Associate Professor

E-mail: iimura@eng.u-hyogo.ac.jp

抄録

金属酸化物酸化物の室温合成は研究者にとっても産業にとっても非常に魅力的である。しかしながら、室温ゆへの反応性の低さから通常は酸化物を室温で合成することは極めて難しい。本課題では強い酸化力を持つことはよく知られているものの、金属酸化物を合成する試みはほとんど報告されていないオゾンに着目し、酸化亜鉛を対象として室温合成の可能性を検討した。結論として、オゾンの援用により酸化亜鉛の室温合成を達成した。また、オゾンを援用した場合に得られる酸化亜鉛は昇温による合成物と異なる物性を有し、XRD 測定から結晶性の高い ZnO の合成が可能であることが分かった。また、PL 測定結果からオゾン処理が酸素欠陥を抑制する効果を持ち合わせていることが明らかとなった。

ABSTRACT

Room temperature synthesis of metal oxides is quite attractive for not only researchers but industry. However, that is quite difficult due to the low energy level of room temperature. This work proposes the potential of ozone which is known to be strong oxidizer to via synthesis of zinc oxide. As a result, room temperature synthesis of zinc oxide was possible with ozone assist. With ozone assist, the properties of product were different from that by elevation of temperature. From the XRD analysis, it was clarified that crystallinity of zinc oxide was higher as for ozone assist system. And, it was also clarified that ozone could reduce the amount of oxygen defects and loading of impurities.

研究背景および目的

産業革命以降の科学技術の急速な発達に伴い、我々人類の生活が便利で豊かなものになる一方、先進国の経済発展に伴う大量生産・大量

消費・大量廃棄の経済活動により資源・エネルギーを大量に消費することで地球環境に対して多大な負荷を与えてきた。今後も発展途上国での人口の増加と経済成長を背景に、環境負荷がよりいっそう増大することが予想される。これ

からは、自然環境を保全しつつ人類が豊かに生活を営めるよう環境保全に配慮した持続可能な社会を目指す必要がある。材料合成プロセスが目指すべき方向は極めてシンプルであり、環境に負荷がなく豊富で安価な原料でより良い特性を引き出すこと、ならびに環境負荷を低減した合成法の開発であろう。

本課題では特に、酸化亜鉛 (ZnO) を対象として室温合成を検討した。酸化亜鉛を取り巻く状況として、古くから半導体材料として研究開発が行われており、化粧品、電子写真用感光体、ガスセンサーなど身近な製品に用いられ、これらの多くは現在でも広く実用されている。また、近年アルミニウム (Al) もしくはガリウム (Ga) 添加 ZnO (AZO, GZO) の ZnO 系透明導電膜をフラットパネル・ディスプレイ等の透明電極として採用することに注目が集まっている。そのような背景には、現在主流となっている ITO の主原料の希少金属インジウム (In) の持つ資源環境的問題と高価さゆえ、安定供給が困難であるがあげられる。近年の In の需要拡大とあいまって訪れた In の価格高騰を契機に、ITO の代替材料が積極的に検討されている。安価でエコフレンドリーな透明導電膜材料を考えた場合、ITO に代替可能な材料は ZnO 以外には存在しない。

上述した透明導電膜のような需要が高い製品を製造するうえで、コストパフォーマンス（費用対効果）は重要なファクターであり、より簡単に低コスト、低エネルギーでの合成方法を開発することが求められている。そこで重要となるのが、製品を製造する際の温度である。しかしながら、低温プロセスでの高品質金属酸化物の形成は容易ではなく、一般的に強力な酸化剤が必要となる。そこで本研究ではオゾン (O₃) に着目した。オゾンを利用した技術は広く軸ヨウ化されており、例えば水中に微量存在するだけでも殺菌などの効果がることから、古くは上水道の浄化に利用され、近年では遊泳用プールの浄化などに用いられるなどオゾンの強力な酸化効果はすでに立証済みである。オゾンはフッ

素 (F) に次ぐ強力な酸化剤であり、少量であっても金属や半導体の酸化膜形成や有機物の分解などの様々な酸化プロセスに利用できることに加え、最終副生成物が酸素であることから環境への負荷が小さいという特長を持つため広い分野にわたる応用が期待される。しかしながら、オゾンを用い酸化物を合成する試みはほとんど報告されていない。

以上の観点から、本研究ではオゾンを用いることで広範な用途に適応が可能な高品質 ZnO を低温且つ簡便なプロセスで合成することを目的として実験を行い、得られた ZnO の応用性について検討を行った。

実験方法

2.1 合成法

試薬は断らない限りすべてキシダ化学製のものを用いる。0.15 M に調製した酢酸亜鉛二水和物溶液 50 ml に、1.5 M に調製した NaOH 溶液 50 ml を加え攪拌することで原料溶液を調製した。酢酸亜鉛二水和物溶液に NaOH 溶液を加えた時点では溶液が白濁するものの、暫時攪拌することで錯体を形成し透明な溶液を得る。ガラス容器の底にあらかじめスライドガラス基板を置き、容器内に調製した溶液を注ぐ。ウォーターバスを用いて溶液を所定の温度 (20, 40 ~ 60°C) で所定の時間 (1 ~ 3 h) 加熱することで粒子の合成を試み、合成条件について検討を行った。

オゾンがもたらす効果を明らかにする目的で、溶液に対してオゾン発生装置 (株式会社ハマネツ製 SO-03UN-OX) により酸素を一部オゾンに変換することで発生させたオゾンガスを、気泡拡散器を介して 5.0 L/min の流量で一定時間吹き込むことでオゾン処理の有無による影響について検討した。

2.2 物性評価

得られた膜に関して、構造を X 線回折装置 (Rigaku 社製 Mini Flex II 型) を用いてスキャ

ン速度 5.0 deg/min, サンプリング幅 0.02 deg で測定を行い分析し, オゾンが及ぼす影響について結晶構造の差異, 結晶性について加熱温度, オゾンの有無の観点から比較検討を行った. また, 得られた粒子が有する形態を走査型電子顕微鏡 (SEM; KEYENCE 製 VE-8800) を用いて観察しを行った. さらに, 結晶内部に含まれる酸素欠陥を定量することを目的とし, 蛍光分光光度計 (日本分光 6200) を用いて得られた粒子の蛍光スペクトルを励起波長 365 nm に設定し測定した.

研究成果

3.1 生成物の結晶学的性質と形態

3.1.1. 非オゾン援用系

2.1 節において, オゾンを用いずに 40 ~ 60°C の温度で実験を行った場合においても粒子膜を得ることができた. 各温度で 2 時間経過時に得られたそれぞれの粒子の XRD スペクトルを Fig. 1 に示す. また, それぞれの 2 時間経

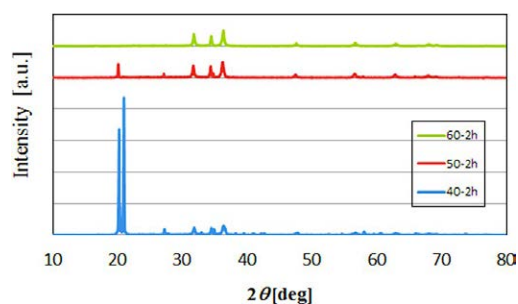


Fig. 1 XRD patterns of products obtained without ozone assist after 2 h at 60°C, 50°C and 40°C.

過時の SEM 画像を Fig. 2 (a)-(c) に示す. Fig. 1 中, 20° 付近の鋭いピーク, ならびに 27° 付近のピークは水酸化物由来であり, 32° ~ 37° 付近の 3 つの一連のピークはそれぞれ酸化亜鉛の (10-10) 面, (0002) 面, (10-11) 面の回折ピークをそれぞれ示す. Fig. 1 から 60°C では純粋な ZnO が合成できていることが確認でき, Fig. 2 (a) より, 粒子が特徴的な花卉状の構造を持つことを観察した. この花卉状の形態は温度には大きく依存せずいずれの温度においても確認された. しかしながら, 温度が低くなるにつれ無定形に近づくことが観察された. 50°C では, 若干の α -Zn(OH)₂ が混在していることが Fig. 1 より確認できた. さらに, 40°C になると, ZnO の生成は確認できず, ピーク強度の高い α -Zn(OH)₂ が生成する結果となった. 以上より今回用いた系では, 60°C 以上で ZnO の単相を合成することが可能であると結論付けられる. また, 40°C では α -Zn(OH)₂ が主に生成することが分かった.

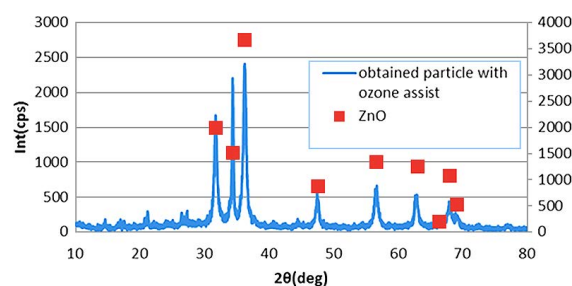


Fig. 3 XRD pattern of product particle synthesized with ozone assist under 20°C.

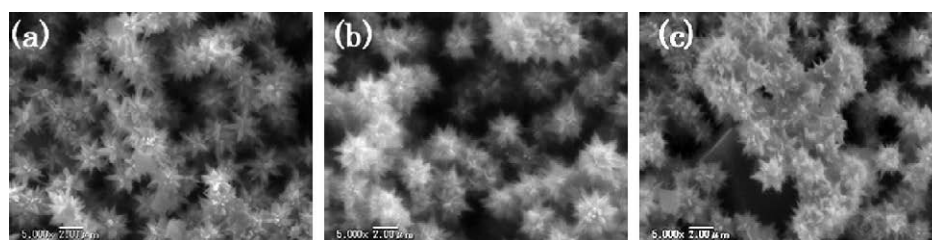


Fig. 2 SEM images of product synthesized at different temperatures (a) 60°C, (b) 50°C and (c) 40°C without ozone assist.

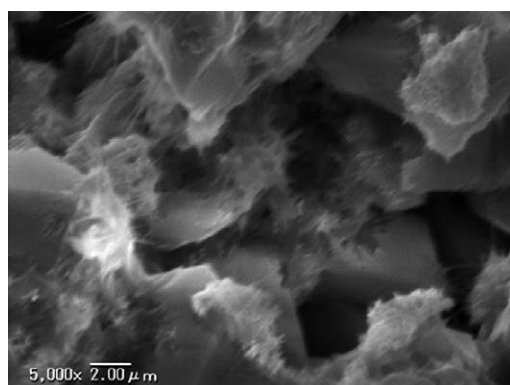


Fig. 4 SEM image of product synthesized at 20°C with ozone assist.

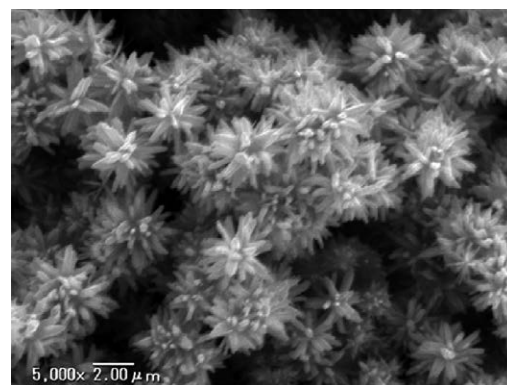


Fig. 6 SEM image of product synthesized at 60°C with ozone assist.

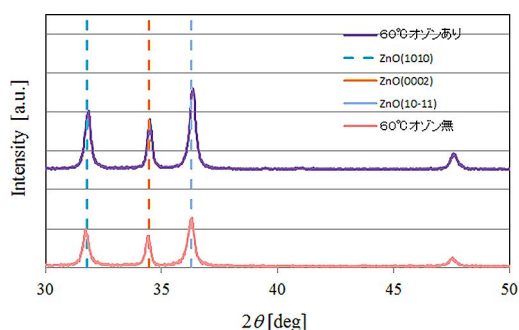


Fig. 5 XRD patterns for products synthesized with and without ozone assist at 60°C.

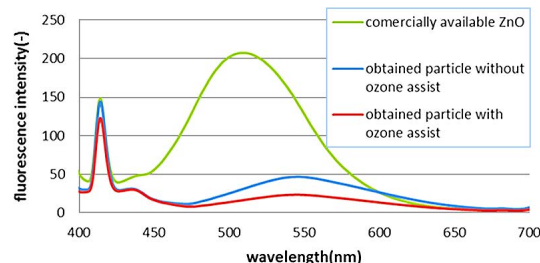


Fig. 7 Photoluminescence spectra of commercially available ZnO powder and products synthesized at 60°C with and without ozone assist system.

Table 1 Peak position and FWHM for products synthesized with and without ozone assist at 60°C

Miller indices	Without ozone assist system		With ozone assist system	
	Peak position 2θ (deg)	FWHM (deg)	Peak position 2θ (deg)	FWHM (deg)
(1,0,-1,0)	32.6	0.589	31.7	0.497
(0,0,0,2)	35.2	0.445	34.4	0.220
(1,0,-1,1)	37.1	0.49	36.2	0.502

3.1.2. オゾン援用系

加熱温度を 20°C とし、非オゾン援用系ならびにオゾン援用系について粒子の合成を試みた。得られた粒子堆積膜の XRD 測定結果を Fig. 3 に示す。試料の回折ピークから、オゾン処理せずに実験を行った場合は α -Zn(OH)₂ が生成するのに対し、オゾン処理した場合には 20°C といった低温で ZnO の合成に成功していることがわかる。粒子の形態については、Fig. 4 に示す通り不定形であり前節とは大きな差が

みられた。

加熱温度 60°C において同様にオゾン援用系でも合成を行い、前節で得られた非オゾン援用系実験結果との比較を行った。60°C における非オゾン援用系、オゾン援用系のそれぞれの生成物の XRD 測定結果を Fig. 5 に示す。サンプルの回折ピークから、それぞれの粒子がウルツ鉱型六方晶 ZnO であることが分かり、得られた粒子はいずれも ZnO 単相であることが確認できる。オゾン援用系において得られた粒子の

SEM 観察結果を Fig. 6 に示す。図より 60°C においては ZnO 粒子が前節同様、花卉状の形態を有していることが見て取れる。Table 1 に非オゾン援用系ならびにオゾン援用系試料に関する ZnO の (1,0,-1,0) 面, (0,0,0,2) 面, (1,0,-1,1) 面に相当するピーク位置ならびに半値全幅 (FWHM) の値を示す。各ピークにおいてシェラー式より得られた結晶子サイズの平均値が非オゾン援用系粒子では 17.7 nm であるのに対し、オゾン援用系では 39.2 nm であることから、オゾン処理が結晶性を向上させる効果があることが分かった。ピーク位置についても、ICDD データベース [00-000-6512 (JICST)] の ZnO のピーク位置 [(1,0,-1,0) 面 = 31.8(deg), (0,0,0,2) 面 = 34.4(deg), (1,0,-1,1) 面 = 36.3(deg)] とを比較

すると、ピークのずれが小さくなっており、不純物混入もしくは酸素欠陥による結晶歪の低減に対し有効であることが分かった。

3.2 PL スペクトル測定

非オゾン援用系ならびにオゾン援用系実験において 60°C で得られた ZnO と市販 ZnO の PL スペクトルを蛍光分光光度計により測定した結果を Fig. 7 に示す。図から、オゾン処理した試料では市販の ZnO ならびにオゾン処理なしの試料に比べ 520 nm 付近に存在する ZnO 特有の酸素欠陥由来の蛍光強度が大幅に減少していることが確認でき、オゾン処理が酸素欠陥を減少させるのに有用であることが確認できた。

外部発表成果

口頭発表

1. Iimura K., Imamura R., Kikuchi T., Satone H. and Suzuki M., "Room Temperature synthesis of Zinc Oxide", The 6th Asian Particle Technology

Symposium, OP01-3, September 15-18, 2015 (Seoul, Korea).

2. Iimura K., Satone H. and Suzuki M., "Novel low temperature synthesis of ceramics using ozone", The 32nd International Japan-Korea Seminar on Ceramics, EL-1, November 18-21, 2015 (Nagaoka, Japan) (Invited).



13103

非平衡微粉化プロセスを利用した 高効率ナノコンポジット熱電材料の創製

Fabrication of Thermoelectric Nanocomposites with High Conversion Efficiency Utilizing a Nonequilibrium Milling Process



研究代表者 Research leader: 池田 輝之 Teruyuki IKEDA

茨城大学工学部 教授

College of Engineering, Ibaraki University, Professor

E-mail: teruyuki.ikeda.hy@vc.ibaraki.ac.jp

抄録

熱電材料による高効率の発電を実現するため、熱電性能指数の向上を目的に、材料中の固相相変態を利用したナノ構造化を試みた。ナノ構造化により、格子熱伝導率の低下とドーバント固溶限の増大が期待される。シリコンにはアンチモンまたはホウ素を、マグネシウムシリサイドにはビスマス（Bi）を固相析出させるため、まず、高エネルギーボールミルプロセスにより試料を微粉化し、非平衡強制固溶体とした。その後、放電プラズマ焼結により試料を固化すると同時にナノ析出を起こさせる。このプロセスによりこれらの物質のナノ構造化が可能であることが明らかとなった。シリコン–アンチモン系では、平衡固溶度よりも高いキャリア濃度を確認した。また、マグネシウムシリサイド–ビスマス系ではナノ析出構造による格子熱伝導率の低下を示唆する結果が得られた。

ABSTRACT

Nanostructuring thermoelectric materials has been attempted to enhance thermoelectric figure of merit, zT . Nanostructuring is expected to lead to the reduction of lattice thermal conductivity or the extension of solubility of dopants, either of which could lead to improvement of zT . A nonequilibrium ball milling process has been employed to fabricate forced solid solutions of silicon with supersaturated antimony or boron, or magnesium silicide with supersaturated bismuth. The power obtained in the ball milling process was consolidated by the spark plasma sintering technique, which resulted in nanoprecipitation. In the silicon–antimony system, the carrier concentration is found to be higher than the equilibrium solubility. In the magnesium silicide–bismuth system, we observed the reduction of lattice thermal conductivity from the nanostructuring.



研究背景と目的

熱の有効利用は今日のエネルギー問題の重要な鍵の一つである。熱電材料は廃熱から電気エネルギーを生産できる優れた機能を持ち、今後益々重要性を増す。エネルギー問題の解決の一助となるように熱電材料を発電デバイスとして広く普及させるためには、有害元素を含まず安価な熱電材料の開発と性能の向上という二つの課題を克服する必要がある。

本研究では、さまざまな材料プロセスを応用し、熱電材料の構造、形態を制御し、熱電変換効率を向上させた実用熱電材料を開発する。

本研究では、いずれも環境低負荷性を有し優れた熱電特性の優れた材料（シリコン、マグネシウムシリサイド (Mg_2Si)）にナノ構造を導入することによる熱伝導率の低下ならびにドーパント固溶限の増大を目指した実験を行った。いずれも熱電変換効率を著しく向上させることを目的としている。

研究 方 法

1. メカニカルアロイング

ZrO_2 製の容器に試料の原料及び ZrO_2 製のボールを入れ、700 rpm の回転速度でボールミルを行った。時間は 15 min から 120 h とした。

2. 放電プラズマ焼結

ボールミルで作製した試料粉末をグラファイトダイ（内径 12 mm）に装填し、Si は 1000°C 、 Mg_2Si は 750°C にて焼結した。焼結時間は、1 min から 3 min の範囲とした。

3. 構造及び特性の評価

メカニカルアロイングの過程、放電プラズマ焼結後の構造を調べるために、Cu-K α 線を使用して X 線回折実験を行った。また、キャリア濃度の測定には Van der paur 法を熱伝導率の測定にはレーザーフラッシュ法を用いた。

研 究 成 果

1. 過剰ドーパントシリコンの高エネルギーボールミルによるナノ構造化

シリコンはクラーク数が 2 番目に多い地球上に豊富に存在する元素であり、環境にも低負荷である。シリコン単体は、真性半導体であり少量のドーパント添加により伝導性が付与される優れた熱電特性も持ち合わせているため、最近、熱電材料としての応用に期待が高まっている。しかし、熱電材料としての実用化のためには、熱伝導率が高いこと、キャリア濃度の可変領域が低いことなどを克服しなければならない。本研究は、シリコンを熱電材料として使用できるようにするため、熱伝導率の低下及びドーパント固溶度の増大をとともに達成することを目的に、ドーパント元素のナノ粒子を Si 中に分散させるための研究を行った。熱伝導率の低下、ドーパント固溶度の増大はともに熱電性能指数 zT の向上に寄与する。

ドーパント元素として、Sb、B を選定した。ナノ粒子を得るためには、まず、ドーパント元素を Si 中に強制固溶させるとよい^[1]。そのため、メカニカルアロイングによりドーパントを Si 中に強制固溶させる実験を行った。

図 1 にボールミル法によるメカニカルアロイング後の粉末 X 線回折図形を示す。ボールミル 15 min では、Sb のピークが確認できるが、16 h ボールミルを行った後には、Sb のピークが確認できない。このことは、16 h のボールミルにより Sb が Si に固溶したことを示唆している。室温での Sb の平衡固溶度は 1% 以下であるため、上記の状態は、Si 中に Sb が非平衡に強制固溶した状態である可能性がある。

ボールミルで得られた粉末を放電プラズマ焼結法 (SPS) により 1000°C にて固化し、試料によってはさらに 1000°C にて焼鈍を施し、その後室温にてホール測定を行った。図 2 に SPS 時間、焼鈍時間とキャリア濃度の関係を示す。キャリア濃度は、焼結時間が 10 min までは、焼結時間が長いほど高い傾向を示し、その後低

下に転じる。焼結時間 10 min におけるキャリア濃度は約 $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、これは焼結温度である 1000°C における Sb の平衡固溶度 (約 $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) の約 2 倍である。このように、Sb の平衡状態における固溶度で期待されるキャリア濃度よりも高い濃度のキャリアを発生させることができた。この原因として、一つに

は高エネルギーボールミル法による固溶度拡張の効果が、もう一つの可能性として、放電プラズマ焼結により微細な Sb が固相析出すること起因し、ギブス-トムソン効果による平衡固溶度の増大効果 (図 3) が考えられる。今後、詳細な検討が必要である。

Si-3at%B についても同様の実験を行い、キャリア密度については、表 1 の結果を得た。ボールミルにより、 10^{19} cm^{-3} のオーダーのドーピングが起こっていることが確認される。3 at% はシリコン中では、 $1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ に相当する。この値に比べ測定されたキャリア濃度は小さい。キャリア濃度は、B がどの程度実際に固溶しているのか、長時間ボールミルしたことによるアモルファスの生成効果、固溶している場合の B の存在状態等と深く関わりがあると考えられるため、今後、これらの点に関し、詳細を調べる必要がある。

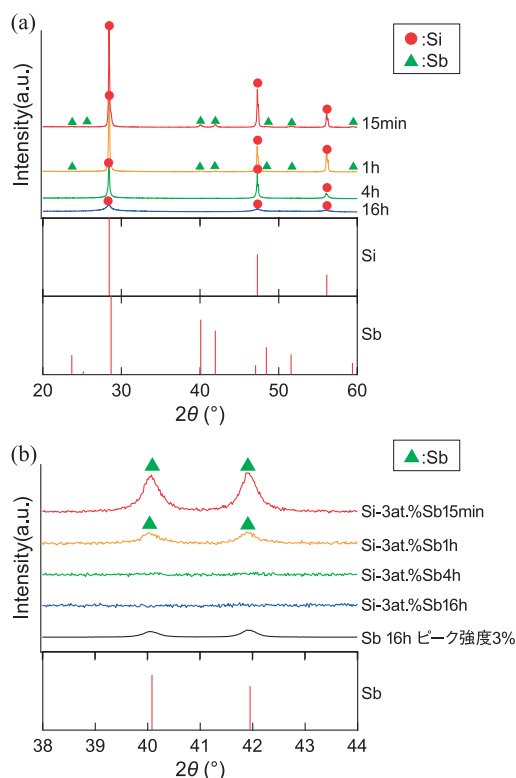


図 1 Si-3at.%Sb のボールミル後の XRD プロファイル。(b) はプロファイル中の $38-44^\circ$ までを拡大して表示している。

2. Mg_2Si の合成とナノ構造化

Mg_2Si は、環境低負荷であり、地球上に豊富に存在する元素により構成され、かつ、優れた熱電特性を有することから、実用化の期待の大きい熱電材料である。我々は、この Mg_2Si の熱電特性をさらに向上させるべく、ナノ構造化に取り組んでいる。これまでに、我々は Mg_2Si に Si を添加し、高エネルギーボールミリングを施すことにより、 Mg_2Si 中に Si を強制固溶させることが可能であることを見出している。

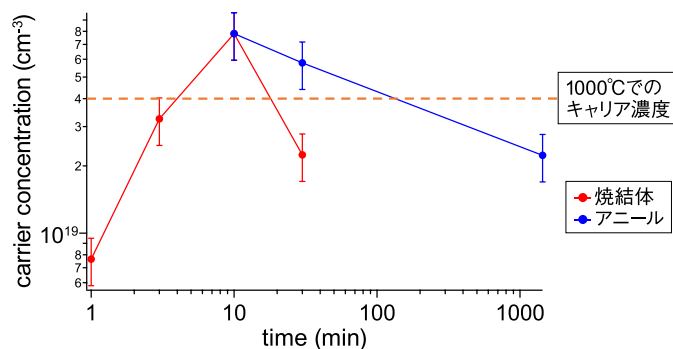


図 2 ボールミル及び放電プラズマ焼結により作製した Si-3at%Sb ペレットのキャリア濃度と焼結時間 (あるいは焼結時間と焼鈍時間の和) の関係。

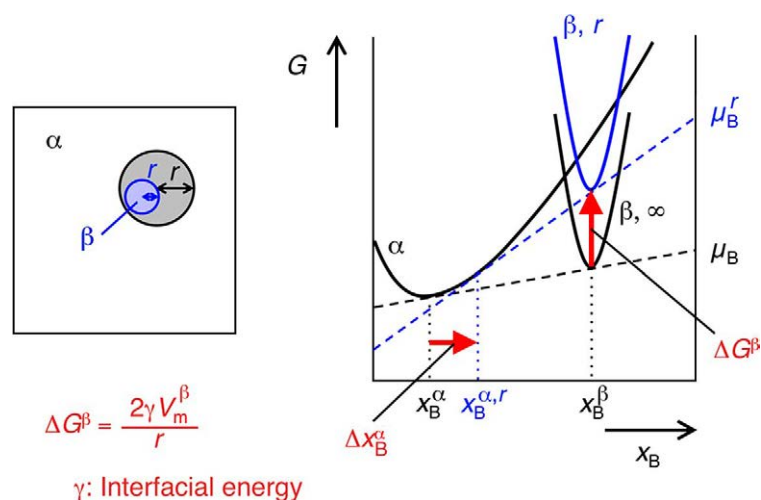
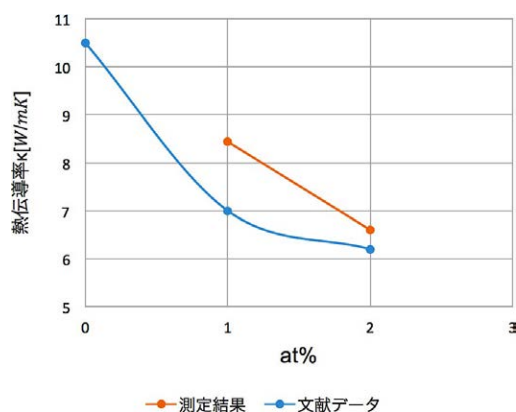


図3 ギブストムソン効果による固溶度増大の概念.

図4 Biを添加してボールミルを64 h 行い、SPS 焼結した試料の熱伝導率（本研究はオレンジ色の点）。青線は文献値^[2]。

このプロセスにおいて、難点は、 Mg_2Si は酸素との反応性が高いため、ボールミリングの微粉化過程で、著しく酸化が進んでしまうことであるが、この点も、これまでに、ボールミル装置を装置ごとアルゴンガスで満たされるグローブボックスに入れ、グローブボックス内で運転することにより克服できることを明らかにしている。本研究では、Bi を過剰ドーピングしてナノ構造化することにより熱伝導率をさらに低下させることを試みた。

Bi を添加してボールミルを64 h 行い、SPS 焼結した試料の熱伝導率の測定結果を図4に示す。組成が1 at% から2 at% に上昇すると熱伝

表1 Si-3at%B 試料のボールミル時間とキャリア濃度

ボールミル時間	16 h	120 h
相対密度	0.79	0.82
キャリア密度 (cm^{-3})	5.6×10^{19}	5.9×10^{19}

導率の低下が見られた。また、その低下が文献データ1における低下の度合いよりも大きい。文献値は試料作製における粉砕時間が短いのに対し、本研究では長時間の高エネルギーボールミルを行っているため、本研究では文献の研究に比べ、微細な組織が得られている。このことから、本研究で熱伝導率のより大きい低下が見られるのは微細な構造によりフォノンを散乱する異相界面の密度が高いためであると解釈することができる。

参考文献

- [1] Teruyuki Ikeda, Laura Haviez, Youli Li, G. Jeffrey Snyder, Nanostructuring of thermoelectric Mg_2Si via a nonequilibrium intermediate state, *Small*, 8 (2012), 2350-2355.
- [2] Soon-Mok Choi, Thermoelectric properties of the Bi-doped Mg_2Si system, *Current Applied Physics*, 11(3) (2011), s388-s391

外部発表成果

論文発表

1. 池田 輝之, 熱電材料の組織制御のために (1) 平衡状態図と各種反応, 日本熱電学会誌, 11 [3] (2015), 21-25.
2. 池田 輝之, 熱電材料の組織制御のために (2) サイズと形態の制御, 日本熱電学会誌, 12 [1] (2015), 20-24.
3. 池田輝之, 熱電材料の組織制御のために (3) 組織の定量化, 日本熱電学会誌, 12 [2] (2015), 20-23.
4. Bin Liu, Teruyuki Ikeda, Yasushi Sasajima, Simulation of the Si precipitation process in Mg_2Si using a phase-field kinetic model, Mater. Trans., accepted (2016).
3. 安達 哲也, 叶 洪, 渡部 紘介, 井野 崎崇, 池田 輝之, 高エネルギーボールミルによるシリコンおよびシリサイド熱電材料のナノ構造化と制御, 2016 年日本金属学会春期講演大会, 2016 年 3 月 23-25 日, 東京理科大学葛飾キャンパス
4. T. Ikeda, Nanostructuring silicon base materials and its impacts on the thermoelectric properties, TMS 2016 145rd Annual Meeting & Exhibition, Nashville, USA, February 14-18, 2016, Invited
5. 渡部 紘介, 池田 輝之, バルクシリコンのナノ構造化と溶解度, 日本金属学会秋期講演大会, 2015 年 9 月 16-18 日, 九州大学伊都キャンパス

口頭・ポスター発表

1. 渡部 紘介, 池田 輝之, 熱電材料のナノ構造化とドーパント固溶限, 2016 年日本金属学会春期講演大会, 2016 年 3 月 23-25 日, 東京理科大学葛飾キャンパス
2. 劉 濱, 池田 輝之, 篠嶋 妥, Mg_2Si 合金における Si 析出相の成長過程の Phase-Field シミュレーション, 2016 年日本金属学会春期講演大会, 2016 年 3 月 23-25 日, 東京理科大学葛飾キャンパス
6. 池田 輝之, 熱電材料研究の現状とこれから, 一般社団法人 資源・素材学会東北支部, 平成 27 年度春季大会, 2015 年 6 月 17 日, 東北大学片平さくらホール, 特別講演
7. T. Ikeda, Control and stability of nanostructures of thermoelectric materials, TMS 2015, March 18, 2015, Miami, Florida, US (Invited)



13104

超分子化学を利用した超音波応答型微粒子の創製

Preparation of an Ultrasound-Responsive Particle-Based
on Supramolecular Chemistry

研究代表者 Research leader: 井澤 浩則 Hironori IZAWA

鳥取大学大学院工学研究科 助教

Graduate School of Engineering, Tottori University, Assistant Professor

E-mail: h-izawa@chem.tottori-u.ac.jp

抄録

超音波応答 DDS 型への応用を指向して CD を高分子ネットワーク内に含むゲル微粒子を創製し超音波に対する応答性を評価した。ナノ粒子形成が期待できる低分子量のキトサン（16 kDa）を三置換のカルボキシメチル化 β -CD（ β -CD 架橋剤）で架橋することで、 β -CD を高分子ネットワーク内に含むナノ粒子（ β -CD 架橋型キトサンナノ粒子）が得られた。 β -CD をグラフト化しただけの CD 複合化キトサンとトリポリリン酸の複合化によって比較サンプルも調製した。ローダミン 6G をモデル薬物に用いて超音波応答性を評価した結果、超音波照射を行わないブランクでは、1.5 時間後にモデル薬物の放出が終了するのに対して、超音波照射を行うと、約 4 倍の遅延放出効果を示すことが分かった。一方で、CD をグラフト化しただけの比較サンプルでは、遅延放出効果は確認されなかった。これらの結果から、CD を分子内に含む高分子ネットワークに超音波照射を行うと、錯体がより安定化すること示唆された。

ABSTRACT

The host-guest interaction of cyclodextrin (CD) involved in a polymeric network would be controlled by an ultrasound because the energy from the ultrasound can be transferred through the polymeric network. In this study, we examined preparation of a nano-particle with the network polymeric structure containing CD in response to the ultrasound. The nano-particle was prepared by crosslinking of a chitosan by using a tri-substituted carboxymethyl β -CD. The mean diameter estimated by a DLS analysis was ca 122.5 nm, which is suitable for the DDS. A particle composed of β -CD-grafted chitosan and tripolyphosphate was prepared as a comparison sample to clarify the importance of the network structure. The release experiment with rhodamine 6G revealed that the nano-particle having the CD-containing polymeric network showed a sustained release by the exposure to the ultrasound, which was 4 folds delayed. Such behavior was not shown in the case of the comparison sample. Furthermore, the results of adsorption experiments under the ultrasound were consistent with the results of the release experiment. These results indicate the inclusion complexes in the CD-containing polymeric network were stabilized by the ultrasound.

研究背景と目的

近年、超音波を用いるガンの熱治療が提案されている。DDS に超音波を活用して、薬物の吸収促進と放出を行い、その治療効果を飛躍的に向上させることができれば、熱治療と併用できる画期的な DDS となりえる。筆者は、シクロデキストリン (CD) を架橋点に有するアルギン酸ヒドロゲルが、外部応力に応答して薬物を放出することを見出した^[1]。第一原理計算により、これは応力が主鎖を介して CD 部位に伝わることで引き起こされることも明らかにした。分子内に CD を含む高分子ネットワークは、超音波のエネルギーも主鎖を介して CD に伝えることができ (図 1)、超音波応答型のドラッグデリバリーシステム (DDS) に応用できると期待される。本申請では、超音波応答 DDS 型への応用を指向して CD を高分子ネットワーク内に含むゲル微粒子を創製し超音波に対する応答性を評価した。

研究方法

1. β -CD 架橋剤の調製

β -CD (0.1 g, 88.1 μ mol) と NaOH (93 mg, 2.3 mmol) を水 1.0 mL に加えて 50°C で 1 時間加熱した。そこに 16.2% クロロ酢酸水溶液 (0.255 g, 0.437 mmol) を加えて、50°C で 24 時間加熱した。その溶液を大量のアセトンに加えて、析出物をろ過、乾燥することで、 β -CD 架橋剤とした。

2. β -CD 架橋型キトサンナノ粒子の創製

得られた β -CD 架橋剤の全量とキトサン (0.1 g, 0.621 mmol) を 0.1 M MES 水溶液に加えた。そこに、エチル (ジメチルアミノプロピル) カルボジイミド (EDC) (1.32 mmol) と *N*-ヒドロキシコハク酸イミド (NHS) (88.1 μ mol) を加え、24 時間攪拌した。1 M NaOH 水溶液にて溶液の pH を塩基性にし、透析にてナノ粒子を精製した。

研究成果

1. ナノ粒子の創製

ナノ粒子形成が期待できる低分子量のキトサン (16 kDa) を多置換のカルボキシメチル化 β -CD (β -CD 架橋剤) で架橋することで、 β -CD を高分子ネットワーク内に含むナノ粒子 (β -CD 架橋型キトサンナノ粒子) が得られると考えられた (図 2)。そこで、 β -CD 架橋剤として平均置換度を約 3 に調整したカルボキシメチル化 β -CD (CM- β -CD) の調製を行った。 β -CD 架橋剤の生成及び平均置換度の確認には ^1H NMR スペクトル (図 3) 及び MALDI-TOF MS スペクトルを用いた。 ^1H NMR スペクトルでは、カルボキシメチル基が導入されたグルコースユニットの 1 位のプロトンに由来するシグナル (B) が確認された。未反応のユニット由来のシグナル (A) との積分比から平均導入率を算出したところ、平均置換度化度は 2.87 と見積もられた。また、MALDI-TOF MS スペクトルでは、三置

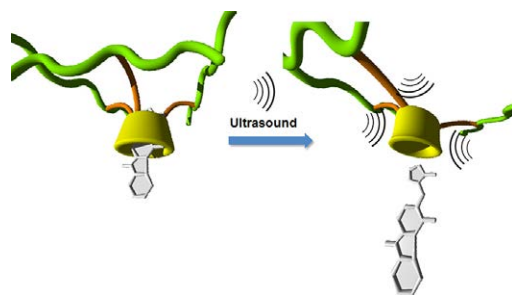


図 1 高分子ネットワークに含まれる CD の超音波応答のイメージ図

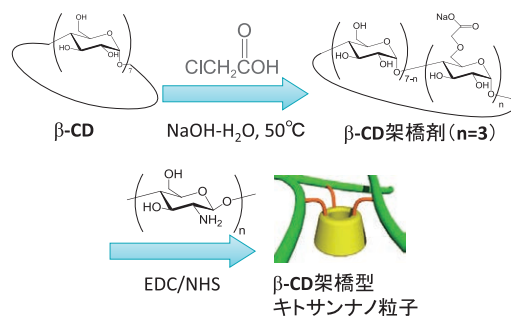


図 2 β -CD 架橋型キトサンナノ粒子の合成スキーム

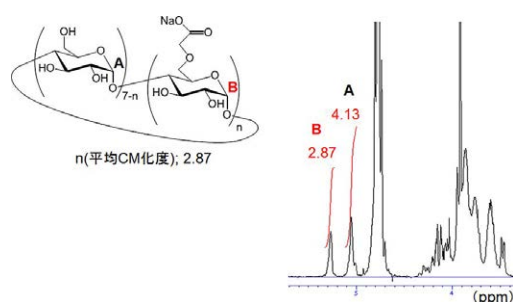
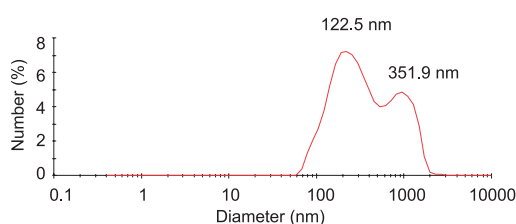
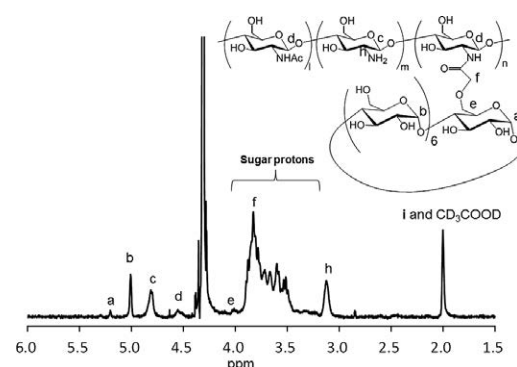
図3 β-CD 架橋剤の ^1H NMR スペクトル

図4 β-CD 架橋型キトサンナノ粒子の粒度分布

換の CM-β-CD の分子量 ($\text{CM}_3\text{-}\beta\text{-CD} + \text{Na}^+$) と一致する 1398 (m/z) に主要なピークが見られた。これらの結果から、β-CD 架橋剤の生成が確認された。

β-CD 架橋剤を用いて β-CD 架橋型キトサンナノ粒子の調製を行った。ここでは、0.1 M MES 緩衝液中でのエチル（ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド（EDC）と *N*-ヒドロキシコハク酸イミド（NHS）を用いる脱水縮合反応にて、β-CD 架橋剤とキトサンとの架橋反応を行った。微粒子の粒径は、動的光散乱（DLS）にて測定した。粒径分布では、平均粒径 122.5 nm 及び 351.9 nm にピークが確認された（図4）。これらは、それぞれ、架橋反応によって生じたナノ粒子及び二次粒子であると考えられる。このことから、DDS に適した粒径の微粒子の調製に成功しことが確認された。上記の反応による共有結合形成を確認するために、IR スペクトルを測定した。IR スペクトルでは、アミドに由来する 1650 cm^{-1} 及び 1530 cm^{-1} の吸収ピーク強度の向上が見られた。このことから、共有結合による架橋反応が確認された。分子構造による超音波応答性への影響を調べるために、β-CD をキトサンにグラフト化しただけ

図5 β-CD グラフトキトサンの ^1H NMR スペクトル

の β-CD グラフトキトサンの合成も行った。構造確認は ^1H NMR にて行った。図5に見られるように、それぞれのシグナルを明確に帰属できたことから、β-CD グラフトキトサンの生成が確認された。また、この反応は、ほぼ定量的に反応が進行していることも分かった。このことから、β-CD 架橋型キトサンナノ粒子においても、同様に定量的に架橋反応が起こっていることが推測された。キトサンはトリポリリン（TPP）、酸とポリイオンコンプレックスを形成し、ナノ粒子を形成することが知られている。そこで、TPP と CD 複合化キトサンとの複合化による比較サンプルの創製を検討した。TPP の添加によって生成した粒子の粒径を DLS により測定したところ、平均粒径は 258 nm であり、β-CD 架橋型キトサンナノ粒子と同程度の粒径の比較サンプルが得られたことが分かった。

2. ナノ粒子の包接能力の確認

分析が容易なモデル薬物として、色素であるローダミン 6G を用いて β-CD 架橋型キトサンナノ粒子及び比較サンプルの包接能力を評価した。β-CD 架橋型キトサンナノ粒子及び比較サンプル存在下でのローダミン 6G の蛍光スペクトル測定を行った。β-CD 架橋型キトサンナノ粒子及び比較サンプル存在下では、β-CD 存在下と同程度の蛍光強度の低下が見られた。この消光挙動に着目し、Benesi-Hildebrand プロットから結合定数を算出したところ、β-CD 架橋型キトサンナノ粒子では 213 M^{-1} 、比較サンプル

では 251 M^{-1} と見積もられた。β-CD とローダミン 6G の結合定数は、 312 M^{-1} であったことから、架橋点の増加によって CD 付近の立体が込み合い結合定数の低下が起こることが示唆された。しかし、CD の包接能力は概ね保持していることが確認された。

3. ナノ粒子の超音波応答性の評価

超音波発生装置 (BRANSON SLPe 40) を用いて超音波応答性を評価した。その際、超音波によって発生する熱を排除するために、クーラスターラーを用いて 25°C に実験条件を設定して実験を行った。ナノ粒子をローダミン 6G 水溶液に浸漬することで、ローダミン 6G をナノ粒子内に取り込んだ。遠心分離にてナノ粒子を分離し、リン酸緩衝液 (pH 7.0) 中でローダミン 6G の放出実験を行った。超音波照射は、0, 1, 2, 3, 4, 5 時間後に各々 30 分間照射した。ローダミン 6G の取り込み量及び放出量は、525 nm における溶液の吸光度から検量線を用いて算出した。図 6A は、β-CD 架橋型キトサンナノ粒

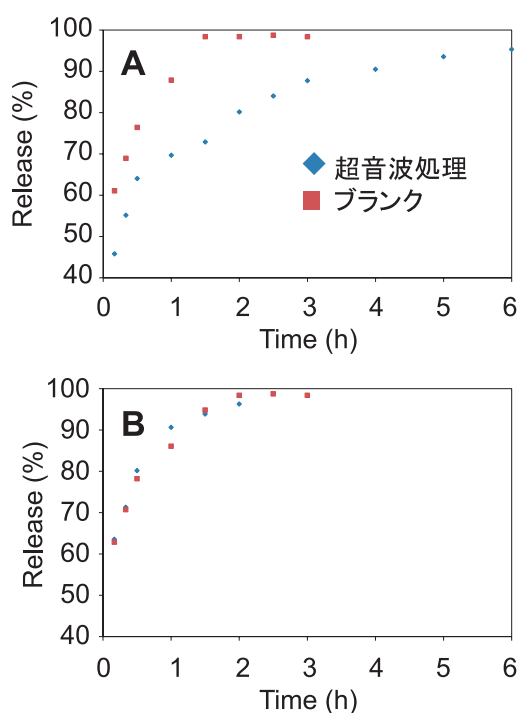


図6 β-CD 架橋型キトサンナノ粒子 (A) と比較サンプル (B) を用いたローダミンの放出実験

子の放出実験結果である。超音波照射を行わないブランクでは、1.5 時間後にモデル薬物の放出が終了するのに対して、超音波照射を行うと驚くべきことに、放出終了までに 6 時間の時間を要し、約 4 倍の遅延放出効果を示すことが分かった。一方で、CD をグラフト化しただけの比較サンプル (図 6B) では、遅延放出効果は確認されなかった。これらの結果から、CD を分子内に含む高分子ネットワークに超音波照射を行うと、錯体がより安定化すること示唆された。この現象を確かめるために、超音波照射下におけるローダミン 6G の粒子内への取り込み量の変化を吸光度から測定した。ここでは、調製したナノ粒子に β-CD 部位と等モルのローダミン 6G を添加して、 25°C で 3 時間超音波照射を行った。超音波照射なしでの架橋型キトサンナノ粒子のローダミン 6G の取り込み量は、16.4% であるのに対して、超音波照射下では、28.8% と取り込み量が約 2 倍向上することが分かった。また、このような現象は、CD を高分子ネットワークに含む構造を持たない比較サンプルでは見られなかった。以上の結果から、本研究では、超音波照射による放出促進を期待したが、全く逆の現象が起こることが分かった。これは、筆者らが以前に報告したバルクな力では、CD に摂動が生じ錯体が不安定化したのに対して、超音波照射では、バルクな力よりもは

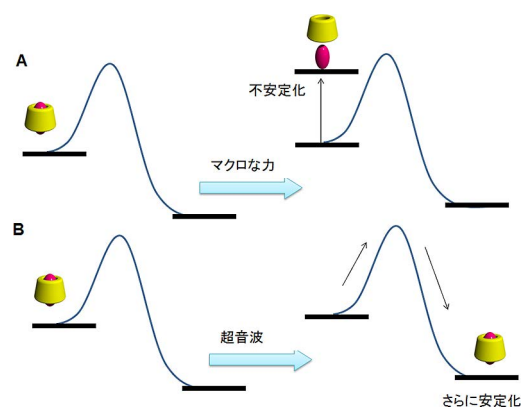


図7 マクロな力 (A) と超音波 (B) が高分子ネットワークに含まれる CD の包接状態に与える影響

るかに高いエネルギーが供給されることで、活性化エネルギーの山を越えて錯体の安定化が起ったと考えられる (図 7)。

参考文献

- [1] Izawa H., Kawakami K. et al., Journal of Materials Chemistry B, 1, (2013) 2155-2161.

外部発表成果

論文発表

1. Izawa H., Yamamoto K., Yoshihashi S., Ifuku S., Morimoto M. and Saimoto H., Facile preparation of cyclodextrin-grafted chitosans and their conversion into nanoparticles for an anticancer drug delivery system, Polymer Journal, 48 (2016) 203-207. doi:10.1038/pj.2015.90.

口頭・ポスター発表

1. 吉橋 雅, 井澤 浩則, 伊福 伸介, 森本 稔, 斎本 博之, “簡便なシクロデキストリングラフトキトサンの合成”, 第 28 回キチン・キトサンシンポジウム (Kumamoto, Aug. 20-21, 2015).
2. 井澤 浩則, 伊福 伸介, 森本 稔, 斎本 博之, “シクロデキストリングラフトキトサンの簡易調製と抗がん剤との複合体形”, 第 64 回高分子学会年次大会 (Sapporo, May 27-29, 2015).



13105

液体中の粉体間に働く疎液性引力の直接測定と起源究明

Direct Measurement of Solvophobic Force
between Particles in Liquids and Its Origin

研究代表者 Research leader: 石田 尚之 Naoyuki ISHIDA

岡山大学自然科学研究科 准教授

Graduate School of Natural Science and Engineering, Okayama University,

Associate Professor

E-mail: n-ishida@okayama-u.ac.jp

抄録

疎水性引力は、疎水性の粉体などの表面間に長距離から強い引力が働く特異な現象であり、粉体の挙動に重要な影響を及ぼす。この引力の起源についてはナノサイズの気泡の表面間架橋であるとされるが、気泡が存在しない系ではどのような力が働くか、あるいは水以外の溶媒でこの力が存在するかなど、検討されるべき点は数多く残っている。本研究では、原子間力顕微鏡を用いた直接測定により検討を行い、気泡を除去した疎水性表面間にもファンデルワールス力より強い引力が働くことを見出した。これは、疎水性引力は気泡がなくても働き得ることを示している。また、有機溶媒中の疎液化した表面間にも疎水性引力と同様の引力が観測され、水以外の溶媒中でも疎水性引力と同様の「疎液性引力」が普遍的に存在することが推察された。これらの引力の作用範囲は表面のサイズによって大きく変化し、これは発生源の違いを反映していることが示唆された。

ABSTRACT

The interaction forces between hydrophobized silica surfaces with no nanobubbles were measured using atomic force microscopy (AFM). To obtain hydrophobic surfaces without nanobubbles, an aqueous solution was introduced between the surfaces following an exchange process involving several solvents. In the obtained approaching force curves, an attractive force was observed from a distance of 10–20 nm, which is an additional attractive force stronger than typical van der Waals attractions. We also conducted the force measurements between the fluorinated silica surfaces in formamide and found an attractive force that is stronger than the van der Waals attraction. This result confirms that the ‘solvophobic attraction’, which is very similar to the hydrophobic attraction, exists in some organic solvents. The interaction forces were also measured between a hydrophobized substrate and an AFM tip, which has the small radius of curvature. The range of the attraction was found to become smaller abruptly when the radius of curvature of the tip is around 100–200 nm, implying that the origin of the force is different depending on the size of the surfaces.



研究背景と目的

粉体微粒子を液体に懸濁させた分散系は、様々な分野における材料・プロセスに現れており、その重要性は大きい。分散系を扱う上では、その分散・凝集の挙動を評価し、制御することは非常に重要である。一般的に液相での微粒子の分散・凝集は、微粒子表面間に働く相互作用力（表面間力）によって支配される。よって、粉体微粒子の液相での挙動を正確に評価するためには、種々の条件下での表面間力を正確に見積もることが必要となる。このような要請から、液相中での表面間力の直接測定、特に原子間力顕微鏡（AFM）を用いた測定は、広い分野で応用されている。

液相での表面間力には様々なものがあるが、疎水性引力は、水中の疎水性表面間に強い引力が働く現象である。この疎水性引力は微粒子の分散・凝集に大きく影響するだけでなく、固体の気泡への吸着や脂質二重膜、ミセルの形成などの多様な現象にも重要な影響を与えていると考えられている。疎水性引力の直接測定は表面間力測定装置（Israelachvili J. N. and Pashley R. M., 1982）や AFM などの装置を用いて、実に多彩な系で数多く行われてきており、最大では 300 nm 以上（Kurihara K. and Kunitake T., 1992）にも到達する異常な長距離引力であることが判明してきた。このような引力は、従来の熱力学的では説明が不可能であり、疎水性引力の起源は長く界面コロイド化学における謎とされてきた。

近年の研究により、数 10 から数 100 nm のサイズのナノ気泡（ナノバブル）が固液界面に安定に存在しており、この気泡が表面間を架橋することが、引力を発生メカニズムの一つであることが明らかになった（Ishida N. et al., 2000）。一方、ナノバブルを除去した表面間にも、20 nm 程度の範囲でファンデルワールス力とは異なる引力が働いていることが発見され（Ishida N. et al., 2012）、ナノバブルの架橋が存在しなくても、疎水性引力と呼べる力が働きうること

がわかってきた。このいわば短距離性の疎水性引力は、より真の意味での疎水性引力に近い力なのではないかと推測されるが、この力がどのような起源で発生するかはまだわかっていない。また、水以外の溶媒でこの力が存在するかなど、検討されるべき点は数多く残っている。

そこで本研究では、AFM を用いた検討により、水中の疎水性表面間および水以外の溶媒中において、親和性の低い「疎液」性の表面に働く相互作用について、直接測定による検討を行った。また、引力の起源解明に資するため、気泡の架橋の要因を受けにくい、半径数 nm ～ 数百 nm の微小な AFM 探針表面と、基板間の相互作用測定についても行った。

研 究 方 法

1. 実験試料

相互作用測定はシリコンウェハ基板と、シリカ粒子間、あるいは基板と AFM プローブ間で行った。実験に用いたシリカ粒子の平均粒子径は約 15 μm である。シリカ粒子は後述のように AFM 探針に接着し、いわゆるコロイドプローブとした。AFM 探針は先端の曲率半径 2 ～ 445 nm の異なる種類のものを用いた。表面の疎水化には、炭素数それぞれ 18, 4, 1 のアルキル基を持つシランカップリング剤である、オクタデシルトリクロロシラン（OTS）、ブチルトリクロロシラン（BTS）、トリエトキシメチルシラン（TEMS）と、フッ化炭素鎖をもつヘプタデカフルオロ -1,1,2,2- テトラヒドロデシルトリクロロシラン（フルオロシラン）を用いた。

2. 表面の調製

シリカ粒子はエタノール、過酸化水素水溶液、希薄水酸化ナトリウム水溶液中で洗浄した。シリコンウェハ、AFM 探針は、エタノール中での超音波洗浄およびプラズマクリーナーで洗浄した。基板および粒子表面の疎水化は、OTS と BTS についてはトルエン溶液中に浸漬させることで疎水化した。TEMS とフルオロシラン

については、それぞれの溶液の蒸気と接触させて気相吸着させ、表面を疎水（疎液）化させた。

3. 相互作用測定

コロイドプローブは顕微鏡観察下でマニピュレータを用いて、AFM カンチレバー先端にエポキシ系接着剤を塗布し、ここにシリカ粒子を接着して作成した。相互作用測定はAFM (Nanoscope III, Veeco Instruments) を用いて行った。石英製の液相セルを用い、液体中で平板試料をコロイドプローブあるいは改質したプローブに接近させ、相互作用を受けたカンチレバーの変位を試料接近距離に対して測定した。このデータを Ducker らの方法で換算することで (Ducker W. A. et al., 1992), 表面間距離－相互作用力曲線（フォースカーブ）を得た。

研 究 成 果

1. 水中での疎水性表面間の相互作用

通常の方法で測定した場合の相互作用曲線においては、表面を接近させていくと、50 ～ 150 nm 程度の長距離から引力が働き、引力の作用開始点にステップが確認できた。また後退時には非常に大きな付着力がみられた。これらの特徴は気泡の架橋による引力に固有の特徴であるため (Ishida N. et al., 1999), この長距離力はナノバブルの架橋による引力であると考えられる。

次に、表面に付着していると考えられるナノバブルを除去するため、次の操作を行った。まず、コロイドプローブを装着した AFM 液相セルに、エタノール、エタノール/ジメチルスルホキシド混合溶媒、ジメチルスルホキシド/水混合溶媒、最後に水を順次注入した。このように表面との親和性のよい溶媒から置換することで、表面のナノバブルを除去することができる (Ishida N. et al., 2012)。この気泡の除去を行うと、相互作用は Fig. 1 に示すようなものに変化した。フォースカーブには約 10 nm まで相互作用は見られず、約 10 nm からプローブ粒子が表

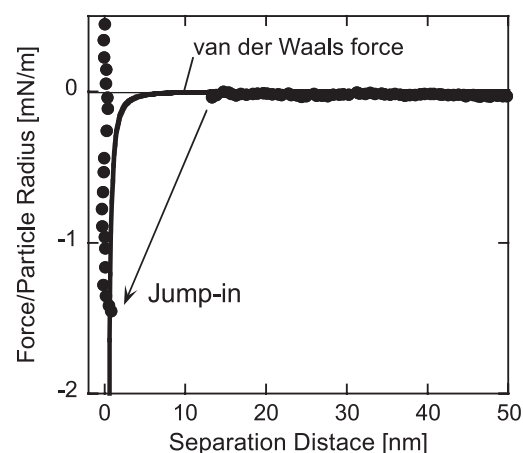


Fig. 1 気泡を除去した OTS 改質表面間の中での接近時の相互作用曲線。

面に急激に飛び込む、ジャンプインという現象が観察された。これは短距離で強い引力が働いていることを示すが、この力はファンデルワールス引力よりもなお長距離であるため、気泡が表面に存在しない表面間にも、DLVO 理論で説明されない引力が働くことがわかった。

さらにこの系について、粒子の接近速度を変化させて相互作用を測定したところ、接近速度が速くなるほど引力の働く距離は短くなることがわかった。この結果から、引力の起源の一つとして、疎水性表面間に挟まれた水が液体から気体へと相転移する、キャビテーションが示唆される。すなわちキャビテーションによって生じた気相が架橋となって引力が発生する際に、相転移に要する時間が粒子の接近速度と同程度のスケールであるため、引力は接近速度依存性を持つものと推察される。

2. 有機溶媒中での疎液性表面間の相互作用

Fig. 2 にホルムアミド中でのフルオロシラン改質表面間の接近時の相互作用曲線を示す。通常の方法で測定を行ったところ、平板上の箇所によって、接近時の相互作用には (a), (b) に示される 2 種類のものが得られた。(a) は 40 nm 程度から引力とステップが確認され、これは 1) で観測された相互作用と全く同様であることから、有機溶媒中でも気泡による長距離引力が生

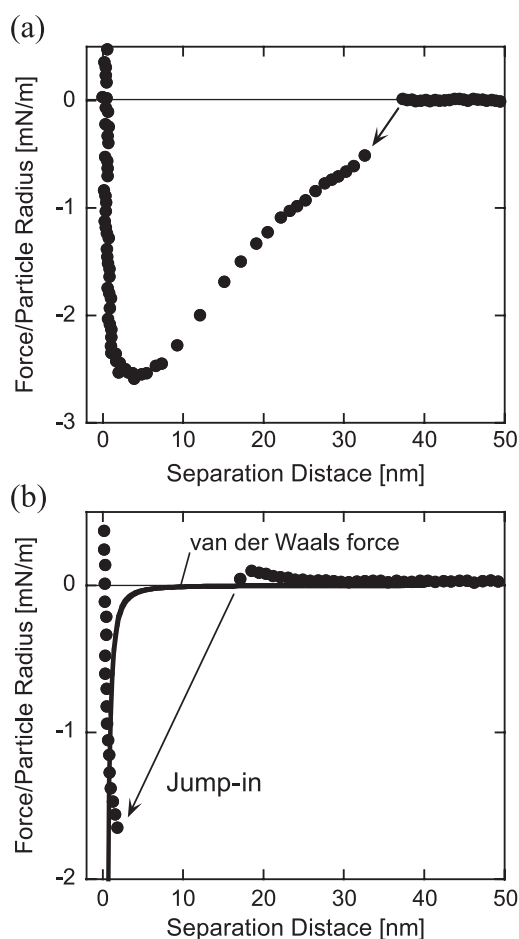


Fig. 2 ホルムアミド中でのフルオロシラン改質表面間の接近時の相互作用曲線. (a) と (b) は平板上の異なる箇所でのデータ.

じているものと考えられた. (b) は 10 ~ 15 nm 程度の、ファンデルワールス力よりも長距離の引力であり、ステップは確認されなかった. これに対し、3.1 と同様の方法で、エタノールを AFM セルにあらかじめ注入してから溶媒置換を行うと、得られる相互作用は全て Fig. 2 (b) と同様であった. このことから、ホルムアミド中でも気泡の存在しない場所では、ファンデルワールス力よりも長距離の引力が働くことが確認された. またエチレングリコール、ジヨードメタンなどの溶媒中でもこれと同様の力が観測された. この結果より、疎水性引力は溶媒が水であるときに固有に働く引力ではなく、他の溶媒でも表面との親和性が低い、すなわち「疎液

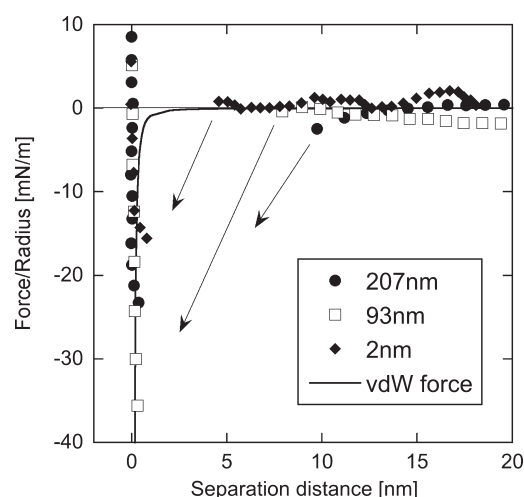


Fig. 3 水中での OTS 改質表面 - 探針 (曲率半径 207, 93, 22 nm) 間の接近時の相互作用曲線.

性」であれば、同様の引力が作用し得るということが明らかになった.

さらにこの系についても、粒子の接近速度を変化させて相互作用を測定したところ、接近速度が速くなるほど引力の働く距離は短くなった. この結果から、溶媒の種類を問わず、溶媒との親和性が著しく低い疎液性表面間に挟まれた溶媒が液体から気体へと相転移することで、引力が発生することが考えられる.

3. 微小表面間に働く疎液性引力の直接測定

Fig. 3 に OTS により疎水化した基板と、曲率半径 207, 93, 2 nm の探針表面間の、接近時のフォースカーブを示す. 表面間距離が近づくにつれ、探針が表面にジャンプインし、ファンデルワールス引力よりも大きな引力が表面間に働くことが観測された. この引力の作用範囲は 3.1 の結果と同様 10 nm 程度かそれ以下の短距離であり、気泡の架橋などが関与しない引力であると推察された. また、引力の作用範囲は探針の曲率半径によって異なっていることがわかった.

そこで、Fig. 4 に示すように、OTS, BTS, TEMS で疎水化した探針の曲率半径と、フォースカーブから求められた引力の作用範囲との関係を求めた. 引力の作用距離は、探針の曲率半

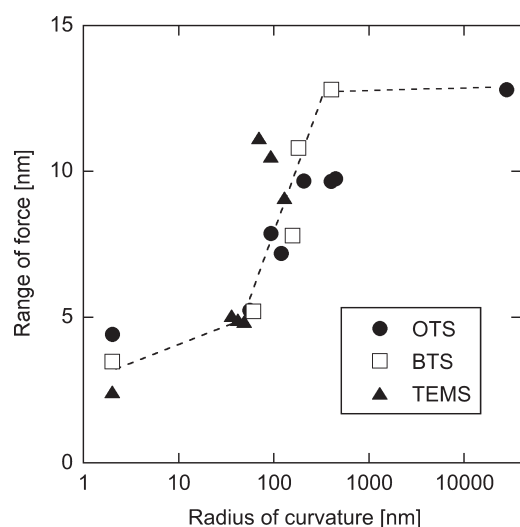


Fig. 4 OTS, BTS, TEMS で疎水化した探針の曲率半径と引力の作用範囲との関係.

径が小さくなると短くなる傾向にあるが、半径 100 ~ 200 nm 付近で大きく変化することがわかった。これは、この曲率半径の前後で引力の特性が変化していることを示していると考えられる。この変化は炭化水素鎖の長さにかかわらず同様であった。

また、3.2 と同じようにフルオロシランによって疎液化したシリコンウェハと探針を用いてホルムアミド中で実験を行ったところ、この場合でも探針の曲率半径が 100 nm 付近で引力の作用範囲が大きく変化するという、水中と同様の結果が得られた。

さらに、これらの相互作用の起源を推定するため、探針の接近速度を変化させて相互作用を測定したところ、探針の曲率半径が大きく、引力の作用範囲がより長距離の場合（曲率半径 > 約 100 nm）には、接近速度が速くなるほど引力の働く距離は短くなった。これに対し、

探針の曲率半径が小さく、引力の作用範囲がより短距離の場合（曲率半径 < 約 100 nm）には、相互作用には探針の接近速度依存性がほとんど見られないことがわかった。この結果は、探針の曲率半径が比較的大さい場合には、キャビテーションによる気相架橋が引力の起源と考えられるが、曲率半径が小さいとキャビテーションは起こりにくく、他の起源の引力が働いていることを示唆するものである。曲率半径が小さい場合の引力作用範囲は、数 nm と分子のオーダーに近い場合、引力の起源は溶媒分子の表面への配向によるエントロピー力などがあげられるのではないかと推測された。

参考文献

- [1] Ducker, W. A., Senden T. J., Pashley, R. M., Measurement of forces in liquids using a force microscope, *Langmuir*, 8 (1992) 1831-1836.
- [2] Ishida, N., Kinoshita, N., Miyahara, M., Higashitani, K., Effects of Hydrophobizing Methods of Surfaces on the Interaction in Aqueous Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 216 (1999) 387-393.
- [3] Ishida, N., Sakamoto, M., Miyahara, M., Higashitani, K., Attraction between Hydrophobic Surfaces with and without Gas Phase, *Langmuir*, 16 (2000) 5681-5687.
- [4] Ishida, N., Kusaka, Y., Ushijima, H., Hydrophobic Attraction between Silanated Silica Surfaces in the Absence of Bridging Bubbles, *Langmuir*, 28 (2012) 13952-13959.
- [5] Israelachvili, J. N., Pashley, R. M., The Hydrophobic Interaction is Long Range, Decaying Exponentially with Distance, *Nature*, 300 (1982) 341-342.
- [6] Kurihara, K., Kunitake, T. Submicron-Range Attraction between Hydrophobic Surfaces of Monolayer-Modified Mica in Water, *Journal of American Chemical Society*, 114 (1992) 10927-10933.

外部発表成果

論文発表

1. 曾我 友平, 今中 洋行, 今村 維克, 石田 尚之, 水中の疎水化シリカ表面間に働く短距離性疎水性引力に及ぼす表面の疎水性の影響, 粉体工学会誌, 51 (2014) 343-348.
2. Soga, Y., Imanaka, H. Imamura, K. and Ishida, N., Effect of Surface Hydrophobicity on Short-Range Hydrophobic Attraction between Silanated Silica Surfaces, Advanced Powder Technology, 26 (2015) 1729-1733.

口頭・ポスター発表

1. 石田 尚之, “液体中の疎液性表面間に働く引力の直接測定”, 2014 年度粉体工学会春季研究発表会 (Tokyo, Sept. 17-20, 2014) 18p-A28-2.
2. 石田 尚之, 曾我 友平, 今中 洋行, 今村 維克, “表面の疎液性と表面間の引力との相関につ

いて”, 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会 (Tokyo, Sept. 3-5, 2014) 2G08.

3. 曾我 友平, 今中 洋行, 今村 維克, 石田 尚之, “ナノバブルを除去した疎水性表面間の相互作用力”, 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会 (Tokyo, Sept. 3-5, 2014) P167.
4. 石田 尚之, 曾我 友平, 池田 享平, 今中 洋行, 今村 維克, “コロイドプローブ A F M による改質シリカ表面間の疎液性引力の直接測定” 化学工学会第 46 回秋季大会 (Fukuoka, Sept. 17-19, 2014) A206.
5. 石田 尚之, 曾我 友平, 池田 享平, 今中 洋行, 今村 維克, “微粒子表面の疎水性と表面間の相互作用力との相関の検討”, 第 52 回粉体に関する討論会 (Himeji, Sept. 25-26, 2014) 2-6.
6. Ishida, N., Soga, Y., Imanaka, H. and Imamura, K. “Interaction Force between Silanated Silica Surfaces in Organic Solvents”, The 7th Biennial Australian Colloid and Interface Symposium (Hobart, Australia, Feb. 1-5, 2015) OC107.



13106

ゼオライト触媒と金属酸化物のメカノケミカル複合化

Mechanochemical Preparation of Compounded
Particles of Zeolite Catalysts and Metal Oxides

研究代表者 Research leader: 稲垣 怜史 Satoshi INAGAKI

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

E-mail: sinagaki@ynu.ac.jp

抄録

電場触媒系へのゼオライト触媒の適用を指向して、粒子複合化装置での CeO_2 微粒子で被覆された ZSM-5 ゼオライトの調製方法を検討した。湿式混合後に多段階で複合化処理を行って得た CeO_2 複合化 ZSM-5 では、粉末 X 線回折により、複合化処理を重ねても ZSM-5 の結晶構造は保たれることがわかった。 CeO_2 微粒子の凝集体はビーズミル解砕により単分散微粒子を得ることができ、一連の処理工程を経てもほとんど再凝集することなく ZSM-5 表面を CeO_2 微粒子で被覆することができた。粉末の断面を電子顕微鏡で観察したところ $\text{CeO}_2(40 \text{ wt\%})/\text{ZSM-5}$ の CeO_2 層の厚さは数十 nm 程度となることがわかった。調製した $\text{CeO}_2/\text{ZSM-5}$ では ZSM-5 本来の固体酸触媒特性を損なうことなく、各種炭化水素のクラッキング反応を進めることを明らかにした。

ABSTRACT

The catalytic reaction systems into the electric field are much attention as energy-saved catalytic processes, and zeolite catalysts might be potentially used in the system. Therefore, mechanochemical preparation of compounded particles of micro-sized ZSM-5 zeolite and CeO_2 nanoparticles was investigated in this research. During the mechanochemical treatment by using a powder composer, the crystallinity of ZSM-5 zeolite was almost retained. Bead-milling treatment of CeO_2 agglomerates can be changed into mono-dispersed CeO_2 nanoparticles with ca. 30 nm in size, and the following mechanochemical treatment with ZSM-5 can successfully give the compounded particles. In the cross-sectional view of the compounded particles ($\text{CeO}_2(40 \text{ wt\%})/\text{ZSM-5}$), the thickness of CeO_2 layer was about dozens of nanometers. The compounded particles showed the catalytic activity originating from ZSM-5 zeolite to promote the catalytic cracking reactions of various hydrocarbons.



研究背景と目的

シェールガスの主成分であるメタンを化学品原料に変換することが望まれている。現在、メタンから合成ガス ($\text{CO} + \text{H}_2$) を経由してメタノール合成や FT 法による炭化水素合成が行われているが、メタン直接転換の技術は研究段階である。その中で CeO_2 などの半導体性を有する固体触媒に電位を印加し、電気的エネルギーを利用してメタンの酸化カップリングを行う電場触媒反応がある^{[1]-[4]}。これによって重要な石油化学原料であるエチレンを、メタンから少ない外熱供給でワンパスで合成できる可能性を秘めている。

ZSM-5 ゼオライトは様々な石油化学プロセスで固体酸触媒として利用されているが、その中で近年エチレンからプロピレンを作る ethylene-to-propylene (ETP) プロセスでの利用も検討されている。この二つの触媒反応系を組み合わせることでメタンから直接プロピレンを合成するプロセスを構築できると考えられる。しかし ZSM-5 などのゼオライトはアルミノケイ酸塩の結晶であるため絶縁体であり、電圧を印加しても放電が起こってしまうので前述の電場触媒としての利用が困難である。一方、ZSM-5 ゼオライト粒子の表面を CeO_2 微粒子で被覆することで被覆した表面の CeO_2 層でうまく電場形成しつつ、ZSM-5 ゼオライトの固体酸触媒としての活性点で触媒反応を進行できるものと着想した。本研究では、この反応で生成するエチレンをプロピレンに転換するような二元機能を有する触媒の開発を目指し、ZSM-5 と半導体性を有する CeO_2 の複合粒子を調製手法を検討した。

研究 方 法

母粒子 (core) となる ZSM-5 は日揮触媒化成の H^+ -ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 15$) を用いた。また、子粒子 (Shell) となる CeO_2 には関東化学製の酸化セリウム (IV) を用いた。粒子複合化処理

には、ホソカワミクロン製の粒子複合化装置 NOB-MINI を用いた。

一段階複合化による調製では、ZSM-5 を 6 g, CeO_2 を ZSM-5 に対して 3, 6, 10, 20, 30, 40 wt% となる量、それぞれを粒子複合化装置に投入し、 CeO_2 の量が 3 ~ 20 wt% の場合は [9000 rpm, 30 min] で複合化処理、 CeO_2 の量が 30, 40 wt% の場合は [1000 rpm, 5 min] の前処理の後、[9000 rpm, 10 min] にて複合化処理を行った。一段階複合化で調製したサンプルは $\text{CeO}_2(x \text{ wt\%})/\text{ZSM-5_PC}_{\text{OS}}$ と表記する。(PC_{OS} : powder-composing treatment_{one-step})

また乾式多段階複合化による調製では、ZSM-5 を 8 g, CeO_2 を ZSM-5 に対して 10 wt% となる量、それぞれを粒子複合化装置に投入し、[1000 rpm, 5 min] の前処理の後、[9000 rpm, 10 min] で複合化処理を行った。前処理後に 10 mg 程度サンプリングした。また複合化処理後に 0.5 g 分取した。続いて ZSM-5 に対して 20 wt% となる量の CeO_2 を装置に投入し、同様の操作を行った。これをさらに繰り返し 10, 20, 30, 40, 50 wt% の CeO_2 を複合化した ZSM-5 を調製した。乾式多段階複合化で調製したサンプルは $\text{CeO}_2(x \text{ wt\%})/\text{ZSM-5_PC}_{\text{DM}}$ と表記する。(PC_{DM} : powder-composing treatment_{dry-process multi-step}) 前処理後のサンプルは $\text{CeO}_2(x \text{ wt\%})/\text{ZSM-5_PC}_{\text{DM_pre}}$ と表記する。

湿式多段階複合化による調製では、あらかじめビーズミル分散処理した CeO_2 を用いた (8 g の CeO_2 と 60 g の純水を用いてスラリーを作成し、150 ~ 200 cc の純水が入った装置に投入、アルミナビーズを用いて 60 min マイルド分散処理した。ZSM-5 (8 g) を 100 mL PP 製ボトルに入れ、そこに CeO_2 分散液 (18.2 mg- $\text{CeO}_2/\text{g-slurry}$) を ZSM-5 に対して 10 wt% の CeO_2 が含まれる量投入した。 CeO_2 と ZSM-5 が入った液を超音波分散した後、80°C オープンで乾燥して得た混合物を複合化装置に投入した。[1000 rpm, 5 min] の前処理の後、[9000 rpm, 10 min] で複合化処理を行った。前処理後に 10 mg 程度サンプリングした。また複合化処理

後に 0.5 g 分取した。いったん装置からサンプルを回収し、再び ZSM-5 に対して 20 wt% となる量の CeO_2 を含む CeO_2 分散液と混合し、同様の操作を行った。これをさらに繰り返し 10, 20, 30, 40 wt% の CeO_2 を複合化した ZSM-5 を調製した。前処理直後のサンプルは CeO_2 _BM(x wt%)/ZSM-5_PC_{WM}_pre と表記する。湿式多段階複合化で調製したサンプルは CeO_2 _BM(x wt%)/ZSM-5_PC_{WM} と表記する。(BM: bead-milling, PC_{WM}: powder-composing treatment_{wet-process_multi-step})

また比較のために含浸担持法での調製も実施した。100 mL ナスフラスコに 30 mL のエタノールを入れ、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を溶解させ、ZSM-5 を 0.3 g 加えた。 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の量は焼成後全てが CeO_2 になると仮定し、焼成後のサンプル中の CeO_2 量が ZSM-5 に対して 10, 20, 30, 40, 50 wt% となるように調節した。ZSM-5 の分散液を 3 min 超音波分散処理してからエバポレーターによって蒸発乾固し、回収した固体試料を 600°C で 6 時間焼成してサンプルを得た。

調製した試料のキャラクタリゼーションとして、粉末 X 線回折 (XRD) 測定 (Ultima-IV, リガク)、電解放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察 (JSM-7001F, JEOL および SU 9000, 日立ハイテク)、蛍光 X 線分析 (XRF, JSX-3100R II, JEOL) などを実施した。

研 究 成 果

まず含浸担持による CeO_2 /ZSM-5 の調製を行ったところ、図 1 に示す SEM 像で見られるように、 CeO_2 でうまく ZSM-5 を被覆することはできなかった。そこで粒子複合化装置を用いた ZSM-5 への CeO_2 の被覆処理を検討することとした。

図 2 に用いた粒子の SEM 像を示す。Core 粒子として用いた ZSM-5 ゼオライトは、およそ長辺 2.5 μm 、短辺 0.6 μm 、厚さ 0.4 μm 程度の大きさの粒子であり、表面に凹凸が少ない形

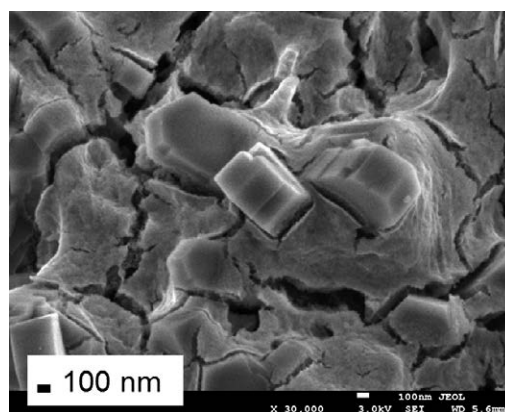


図 1 含浸担持法により調製した CeO_2 /ZSM-5 の SEM 像

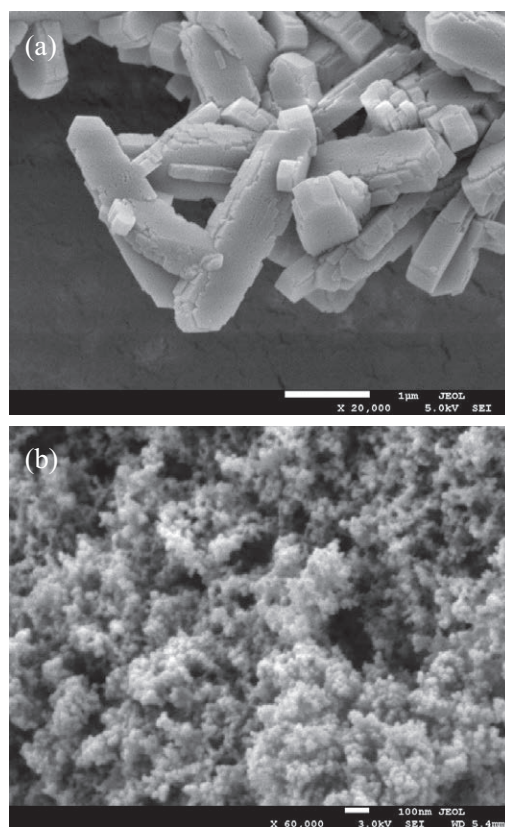


図 2 用いた試料の SEM 像。(上) ZSM-5 (下) CeO_2

状であった。また選定した CeO_2 は、約 30 nm の微粒子が凝集した構造であった。

ZSM-5 のみを 6 g 投入し、9000 rpm で処理し

た時、出力が 300 W 程度となった。粉末を投入せずに 9000 rpm 回転させた時の出力が 80 W 程度であるため、ZSM-5 粉末に 200 W 強の負荷がかかっていたと判断した。SEM 観察より、処理後の ZSM-5 表面が丸みを帯びている様子が確認でき、表面にせん断力がうまくかかっていることが示唆されたため、この条件をベースに複合化処理を行うことにした。

まず、ZSM-5 と所定の重量 % の CeO_2 を複合化装置に投入し、一段階で複合化処理を行う方法を試した。この方法が最も簡便であるが、粉体にかかる負荷も小さくなると考えた。出力は CeO_2 の量を増やすにつれ徐々に増加するが、それほど大きな変化はなく、全体として定常値は 300 ~ 400 W 程度となった。この後すべての方法に共通するが、 CeO_2 量が少ないときは主に ZSM-5 粒子の角の部分に CeO_2 が集中して複合化していき、量を増やすにつれ粒子全体が覆われてく様子が SEM 観察から確認できた。これは角の部分にはせん断力がかかりやすいが、平面の部分にはかかりづらいためと考えられる。また ZSM-5 粒子どうしが接合してくぼんでいる部分に CeO_2 微粒子が溜まっている様子も観察された。このことから一部の ZSM-5 粒子にはせん断力がほとんどかかっていないと推測した。 CeO_2 微粒子の凝集体が解砕されずに残っており、うまく複合化が進行していないことが示唆された。

一段階複合化処理で CeO_2 の大きな凝集体が残ってしまったが、投入量を増やし出力を上げる、繰り返し処理を行う、といった工夫で解決できると考えて以下の検討を行った。具体的には、 CeO_2 を少しずつ加えながら繰り返し処理を行う、乾式多段階複合化による調製を試みた。まず ZSM-5 の量を 8 g に増やしたことで初期出力は 500 W を超えた。ただ一度処理を終えるごとに 0.5 g 分取したため少しずつ出力は低下した。こちらは各段階で複合化処理を行う前に CeO_2 の凝集体を分散させる狙いで前処理を行った。 $\text{CeO}_2(x \text{ wt\%})/\text{ZSM-5_PC}_{\text{DM_pre}}$ の SEM 観察から、多少 CeO_2 が分散している様子が確

認できたが、この処理ではかなり凝集体は残っていた。ただし、複合化処理後のサンプルに一段階複合化の時に見られた大きな凝集体は確認できなかったため、一段階での処理に比べると望ましい結果が得られたと判断した。

より効率的に CeO_2 の ZSM-5 への複合化を進行させるには、あらかじめ CeO_2 微粒子に分散しておいてから ZSM-5 と混合する手法が望ましいと考えた。そこで CeO_2 微粒子の凝集体のビーズミル処理により解砕・分散を試みた。ビーズミル処理を経て得た CeO_2 分散液（溶媒は水）と ZSM-5 を混合、乾燥、複合化前処理を行った $\text{CeO}_2\text{-BM}(x \text{ wt\%})/\text{ZSM-5_PC}_{\text{WM_pre}}$ の SEM 像では、 CeO_2 が ZSM-5 表面に高分散に担持されている様子を明瞭に確認することができた。また図 3 に示すように、複合化した粒子の断面の SEM 観察の結果からもうまく CeO_2 層で ZSM-5 を覆えていることが確認できた。

各処理前後の XRD パターンから ZSM-5 の結晶性は保たれることがわかった。しかし CeO_2 の (111) 面と ZSM-5 の (051) 面のピーク強度比を取ってみると、複合化処理により調製したサンプルと物理混合により調製したサンプルで図 4 に示したような差が現れた。ZSM-5 のみを粒子複合化処理した際には、その結晶構造に由来するピーク強度の低下はまったく起こらないことを確かめている。従って乾式多段階、湿式多段階ともに物理混合と比べると、複

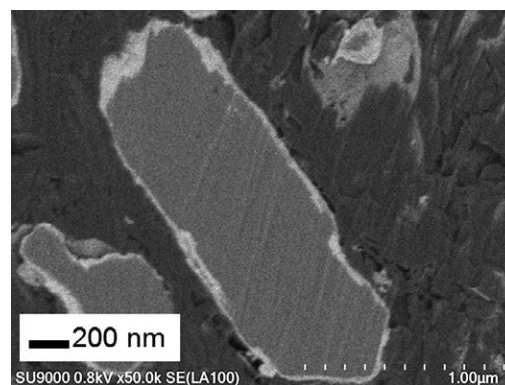


図 3 湿式多段階複合化処理で得た $\text{CeO}_2/\text{ZSM-5}$ の断面観察像

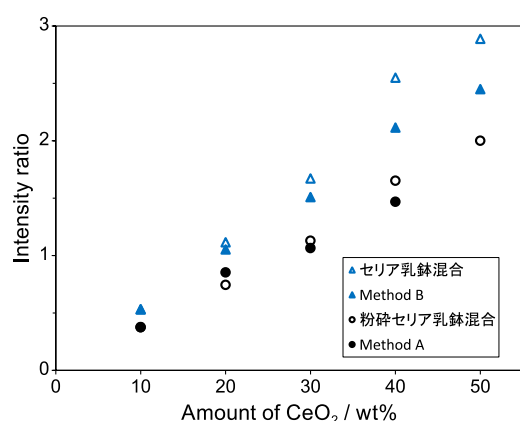


図4 物理混合と複合化処理後のCeO₂とZSM-5のXRDピーク強度の比較

合化処理後のサンプルのCeO₂のピーク強度が減少しているように見える。複合化処理後のサンプルのCeO₂の(111)面のピークの半値幅が広がってしていたことから、複合化処理中にせん断力によってCeO₂の結晶子がひずんでいる可能性が示唆された。乾式多段階では特に顕著にみられる現象として、CeO₂量が増える、処理時間・処理回数が増えるにつれて、物理混合した系と比較して半値幅の広がりが大きくなっている。これはCeO₂への負荷がかかることでCeO₂のひずみが徐々に大きくなっていく

ものと考えている。

Parent ZSM-5, CeO₂_BM(40 wt%)/ZSM-5_PM, CeO₂_BM(40 wt%)/ZSM-5_PC_{WM}について、1,3,5-トリイソプロピルベンゼン(TIPB)およびクメンのクラッキングをテスト反応として実施した。Parent ZSM-5, CeO₂_BM(40 wt%)/ZSM-5_PMは高いTIPB転化率を維持するが、CeO₂_BM(40 wt%)/ZSM-5_PC_{WM}は徐々に転化率が低下していった。このことから複合化処理を経てCeO₂微粒子によって外表面酸点が不活性化されている可能性が示唆された。残念ながら調製した触媒を電場反応に適用するところまでは至らなかったが今後、検討する予定である。

なお電子顕微鏡での粒子の断面観察では、産業技術総合研究所・遠藤明博士にご支援いただいた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- [1] Y. Sekine, K. Tanaka, K. Oshima, T. Shinagawa, *J. Jpn. Inst. Energy*, 91, 875-879 (2012)
- [2] K. Tanaka, Y. Sekine, K. Oshima, Y. Tanaka, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Chem. Lett.*, 41, 351-353 (2012)
- [3] K. Oshima, Y. Tanaka, T. Shinagawa, Y. Sekine, *J. Inst. Electrostat. Jpn.*, 37, 8-13 (2013)
- [4] K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Sekine, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 56, 11-21 (2013)

外部発表成果

論文発表

1. S. Inagaki, S. Shinoda, S. Hayashi, T. Wakiyara, H. Yamazaki, J. N. Kondo, Y. Kubota, "Improvement in the catalytic properties of ZSM-5 zeolite nanoparticles via mechanochemical and chemical modifications", *Catal. Sci. Tech.*, DOI:10.1039/c5cy01644d
2. S. Inagaki, K. Sato, S. Hayashi, J. Tatami, Y. Kubota, T. Wakiyara, "Mechanochemical Approach for Selective Deactivation of External

Surface Acidity of ZSM-5 Zeolite Catalyst", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(8) 4488-4493 (2015).

口頭・ポスター発表

1. 福岡 拓也, 松本 昌之, 遠藤 明, 稲垣 怜史, 窪田 好浩, SSZ-13をSAPO-34で被覆したcore-shell型触媒の調製, 第31回ゼオライト研究発表会講演予稿集, p.45. (A26; November 26-27, 2015, Tottori) (November 27)
2. 林 俊祐, 山田 愛実, 稲垣 怜史, 窪田 好浩, 粒子複合化装置を利用したセリア被覆

- ZSM-5 ゼオライト触媒の調製, 第 31 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, p.65. (B14; November 26-27, 2015, Tottori) (November 27)
3. 稲垣 怜史, 篠田 翔馬, 林 俊祐, 脇原 徹, 山崎 弘史, 野村 淳子, 窪田 好浩, メカノケミカル処理とケミカル処理を駆使した高選択性を有する ZSM-5 ゼオライトの創製, 第 116 回触媒討論会, 討論会 A 予稿集 (USB memory) (1E21; September 16-18, 2015, Tsu) (September 16)
 4. 林 俊祐, 稲垣 怜史, 窪田 好浩, メカノケミカル処理および硝酸処理した ZSM-5 ゼオライトの固体酸触媒特性, 第 30 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, p.40. (B1; November 26-27, 2014, Tokyo) (November 26)
 5. 林 俊祐, 篠田 翔馬, 稲垣 怜史, 窪田 好浩, メカノケミカル処理および硝酸処理した ZSM-5 ゼオライトを固体酸触媒としたヘキサンの接触分解, 第 114 回触媒討論会, 討論会 A 予稿集 (USB memory) (3D17; September 25-27, 2014, Higashi-hiroshima) (September 27)
 6. S. Inagaki, S. Shinoda, S. Hayashi, Y. Nishita, T. Wakiyama, Y. Kubota, “Mechanochemical and Chemical Modifications Giving Nano-Sized ZSM-5 Zeolite Particles with High Catalytic Performance”, TOCAT7 (USB memory) (O-B10; June 1-6, 2014, Kyoto) (June 2)
 7. S. Inagaki, S. Shinoda, S. Hayashi, T. Wakiyama, H. Yamazaki, J. N. Kondo, Y. Kubota, “Catalytic properties of ZSM-5 zeolite nanoparticles obtained via mechanochemical and chemical modifications”, ZMPC2015—International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015, Program and Abstracts, p.170 (P2-083; June 28-July 2, 2015, Sapporo) (July 1)



13107

マルチ機能性タングステンブロンズ粉体材料の創製 Synthesis of Multifunctional Tungsten Bronze Powder Materials

研究代表者 Research leader: 殷 澍 Shu YIN

東北大学多元物質科学研究所 教授
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials,
Tohoku University, Professor
E-mail: shuyin@tagen.tohoku.ac.jp



抄録

酸化タングステンにアルカリ金属イオンをドーピングしたタングステンブロンズ型 M_xWO_3 ($M = Cs, Na, K$, etc.) は、タングステンが混合原子価状態であるため、自由電子密度が高く、それに由来する様々な新規機能性及び応用が期待される。本研究では、水溶液プロセスを中心とした環境にやさしいソフトケミカルプロセスを利用し、特にカルボン酸とアルコールを反応溶媒として用い、高温におけるエステル化反応による水分子の放出を精密に制御できる新規ソルボサーマルプロセスを提案し、様々な形態及び粒子サイズが制御された混合原子価状態タングステン系化合物均一ナノ粒子の創製及び赤外線遮蔽材料、透明導電性材料、新規温熱癌細胞治療への応用について検討した結果を紹介する。

ABSTRACT

The synthesis, structure, and the multifunctionality, such as conductivity, NIR shielding property and biomedical thermal therapy of the mixed-valence tungsten bronze based materials (M_xWO_3) were investigated. The environmentally friendly solvothermal process was carried out to synthesize the well-crystallized nanosize materials with controllable morphologies, particle size and chemical constitution. In a typical synthesis process, the mixture of ethanol and desired amount of acetic acid utilized as a reaction media was introduced in a Teflon-lined autoclave and heated at 200°C for desired reaction time. The esterification reaction between ethanol and acetic acid led to the formation of a desired amount of water, which acts an import role on the crystalline growth in the solution. By controlling the amount of the acetic acid, it is possible to control the water molecule formation, and consequently, affect the particle size and the morphologies of the products. The tungsten bronze nanomaterials with homogeneous morphology possess more excellent visible light transparency, electronic conductivity and UV/IR shielding ability than tungsten trioxide and even commercial ITO glass materials, indicating their extremely high-potential applications in transparent conductive thin film, smart window materials, and biomedical materials.



研究背景と目的

機能性材料の粒子形態とサイズ等を精密に制御することによって、その形態に由来する特異的な機能性を作り出すことが期待できる。異なる結晶方位の成長速度の制御は、異なる形態を有する酸化物の合成のカギとなる。本研究は、環境に優しいソフト溶液プロセスを用い、マルチ機能性を有するタングステンブロンズ M_xWO_3 (M = アルカリ金属) 粉体材料の創製を行い、精密に形態が制御されたナノ・マイクロ粒子を創製し、赤外線遮蔽材料、導電性粉体材料、新規バイオ治療材料としての応用を確立し、タングステンブロンズ粉体材料の高度マルチ機能性の集約を行うことを目的とする。

研究方法

代表的な合成条件として、0.1 M HCl 溶液を用い、0.1 M K_2WO_4 –0.2 M K_2SO_4 混合溶液の pH を 1.0–2.0 に調整し、テフロン内張りステンレス製耐圧封管に封入し、電気炉中 200°C で 24 h 水熱反応を行い、生成物を回収、洗浄及び乾燥し、5 vol.% H_2 (N_2 ベース) ガス流通下、

400–600°C で還元処理を行い、均一なナノワイヤ状 K_xWO_3 を作成した。また、同様の手法によって、Na のタングステンブロンズも調製した。また、エタノール–酢酸混合溶媒のエステル化反応により粒子成長に大きく影響を与える水分子をゆっくり放出できる新規ソルボサーマルプロセス (Water Controlled-Release Solvothermal Process (WCRSP)) (S. Yin et al., 2010, 2011) ^{[1],[2]} を用い、均一ナノ粒子の合成を行った。この新規合成手法では、 WCl_6 のエタノール溶液 50 ml に MOH (M = Cs, K) を添加し均一な溶液が得られた後、10 ml の酢酸と共に、100 ml のテフロン内張りステンレス製耐圧封管に封入し、溶液組成を $M:W = 0.33:1$, $[W^{6+}] = 0.015$ M とし、電気炉中所定温度で所定時間加熱することによって、均一なロッド状 Cs_xWO_3 ナノ粒子の合成を行った。

研究成果

1. タングステンブロンズナノ粒子の合成

通常、タングステンブロンズは固相反応等の高温法で合成されているが、粒子サイズが大きく、可視光領域における透明性が低い等の問題

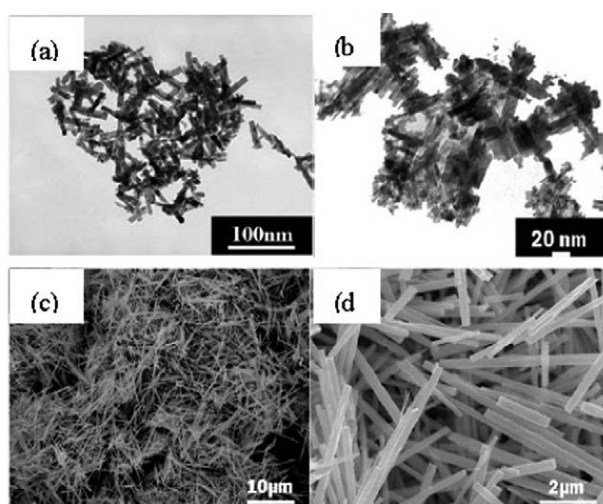


Fig. 1 SEM and TEM images of the tungsten bronze samples with different morphologies and particle size synthesized by solution process. (a) $Cs_{0.33}WO_3$ nanorod; (b) $Rb_{0.33}WO_3$ nanorod; (c) (d) $Na_{0.33}WO_3$ nanowire.

がある。我々は溶液反応であるソルボサーマルプロセスを利用し、はじめてタングステンブロンズ材料を 200°C 程度の低温プロセスによって合成した (J. Liu et al., 2000) [3]。反応条件及び出発前駆体の選択・制御によって、ナノロッド、ナノワイヤ或いは均一粒子の合成に成功した (Fig. 1)。エタノール–酢酸混合溶媒のエステル化反応により粒子成長に大きく影響を与える水分子をゆっくり放出できる新規ソルボサーマルプロセス (WCRSP) を利用することによって、均一なロッド状 Cs_xWO_3 ナノ粒子の合成に成功した (Fig. 1-(a))。

2. 混合原子価状態タングステンブロンズの赤外吸収特性

W^{6+} のみを含む WO_3 及び $\text{M}_x\text{WO}_{3+x/2}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}$) は赤外吸収能力を示さなかったが、 M^{6+} と W^{5+} の混合原子価状態の M_xWO_3 は優れた赤外吸収能力が確認された。なお、 $\text{M}_x\text{WO}_{3+x/2}$ を水素還元することで、タングステンブロンズ構造が生成され、伝導電子 (自由電子) 密度が向上し、ITO と同様に自由電子のプラズモンにより赤外光を遮蔽することができる。上記 WCRSP プロセスを利用し、直接均一なロッド状 Cs_xWO_3 ナノ粒子の合成ができ、ドクターブレードを用い、厚み 12.5 μm の薄膜を作成し、薄膜の透明性及び赤外遮蔽特性について評価したところ、均一なナノ粒子を利用して得られた

薄膜は優れた可視光透明性を示すと共に、 $< 300 \text{ nm}$ の紫外領域及び 780–2700 nm の広範囲な赤外領域に渡って、優れた光遮蔽特性を発現させることに成功した (Fig. 2)。尚、酢酸 10–20 vol% 添加した反応系では、最も粒子サイズが小さく、紫外線領域における顕著な遮蔽効果が確認された。

Fig. 3 のような温度上昇シミュレーションでは、ハロゲンランプ照射により温度を上昇させ、

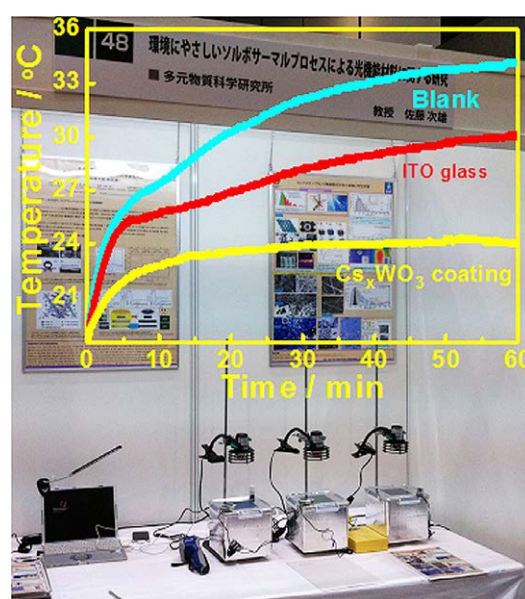


Fig. 3 Photograph of the simulated experiment; sealed boxes with a facet covered by quartz glass, ITO glass and Cs_xWO_3 coated glass, respectively, were irradiated by a 50 W halogen lamp.

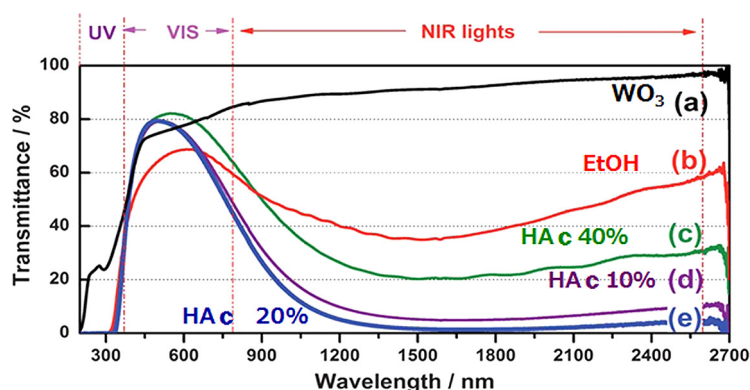


Fig. 2 Transmittance spectra of (a) WO_3 , and (b–e) Cs_xWO_3 particles synthesized in ethanol–acetic acid solutions at 240°C for 20 h.

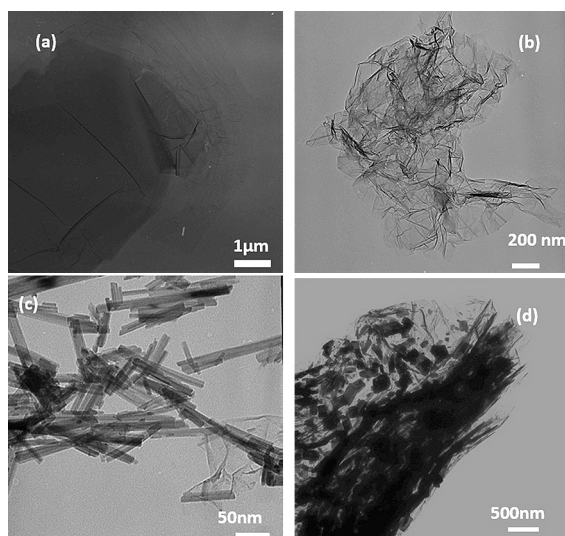


Fig. 4 TEM images of (a) graphene oxide, (b) graphene, and 15 wt% GR/KWO before (c) and after (d) H₂ treatment.

石英ガラス（ブランク）或は ITO ガラスに比べ、Cs_xWO₃ ナノ粒子薄膜は、優れた温度上昇抑制効果を示し、スマートウィンドウ材料としての応用が期待される。

3. 混合原子価状態タングステンプロンズ薄膜の導電性

タングステンプロンズの優れた赤外遮蔽特性は、混合原子価状態に起因された自由電子の存在が大きい要因とされる。タングステンプロンズは、ITO と同様に広範囲な赤外領域における光遮蔽能を有すると共に、自由電子が関与する導電性が期待できるため、合成された M_xWO₃ は導電性材料としての応用も可能である。上記 WCRSP プロセスを利用し、合成した均一なロッド状 Cs_xWO₃ は、優れた可視光透明性と、紫外領域及び広範囲な赤外領域に渡る優れた光遮蔽特性を発現させることに成功したと共に、低い圧粉抵抗 (3.58 Ω·cm) を実現できた。また、合成されたタングステンプロンズ (M_xWO₃) は処理雰囲気と反応条件制御によって、自由電子密度の制御が可能であり、組成制御に伴い、雰囲気ガス中で熱処理を行うことによって、ITO の圧粉抵抗 (Sasaki et al., 2010) [4]

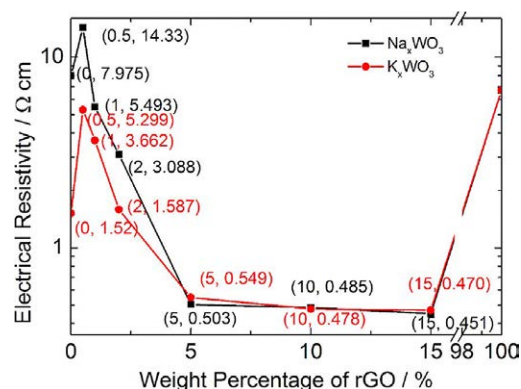


Fig. 5 Electrical resistivities of the pressed powder tablets of rGO/M_xWO₃ composites with different ratios.

と同程度の優れた導電性 (0.96 Ω·cm) を実現した。

タングステンプロンズとグラフィン (rGO) との複合による物理化学特性の向上についても検討した。Fig. 4 にはグラフィン及びグラフィンを複合したサンプルの TEM 写真を示す。グラフィンオキサイド及びグラフィンは薄い層状構造が確認でき、タングステンプロンズと複合化を行い、水素処理前後ではコンポジットの複合構造が確認できる。Fig. 5 にはグラフィン及び M_xWO₃ との複合体の圧粉抵抗を示す。化学還元法によるグラフィン (rGO) は酸素官能基及び欠陥が多く生成されるため、その導電率は、グラフィン本来の導電率より低くなることが多い。しかしながら、グラフィンと混合原子価状態タングステンプロンズ M_xWO₃ と複合させ、薄膜を合成した際、「並列抵抗」の様なシナジー効果により、電気抵抗を低下 (導電性を向上) させることに成功した。

4. 混合原子価状態タングステンプロンズの赤外線照射による温熱効果

タングステンプロンズは優れた赤外線遮蔽特性を有するが、赤外線遮蔽のメカニズムは ITO 薄膜と異なる。ITO 薄膜は主に反射により赤外線遮蔽に対し、タングステンプロンズナノ粒子は主に吸収によって赤外線遮蔽特性をもたら

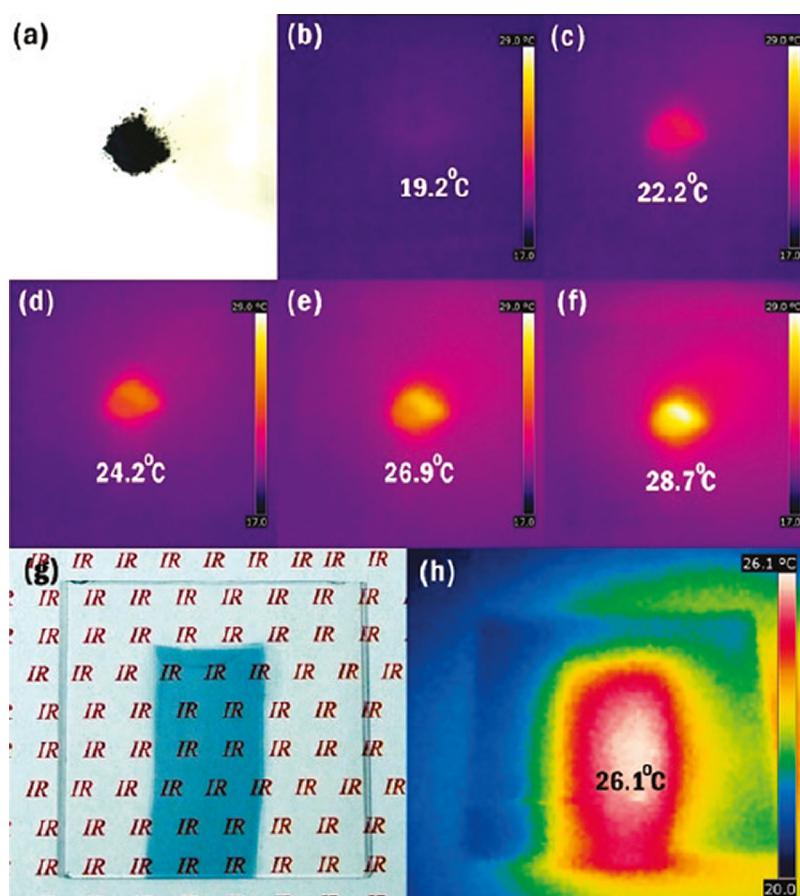


Fig. 6 Thermographic images of K_xWO_3 powders (a) and thin film(g) under irradiation of a 50 W halogen lamp for (b) 0 s, (c) 3 s, (d) 5 s, (e) 10 s, (f) 20 s; (h) 20 s.

す。上記タングステンブロンズナノ粒子は、優れた可視光透明性と、 $<300\text{ nm}$ の紫外領域及び $780\text{--}2700\text{ nm}$ の広範囲な赤外領域に渡る優れた光吸収特性を示している。赤外線照射による温度上昇効果はバイオ温熱治療に利用することを提案できる。

Fig. 6に K_xWO_3 ナノ粒子及び薄膜にハロゲンランプの光を照射した場合の温度上昇サーモグラフィックイメージを示す。赤外線照射によって、明らかに温度上昇が確認できる。癌細胞は通常の細胞に比べ、熱に弱い特性を有する。タングステンナノ粒子を癌細胞に導入し、生体浸透力の高い赤外光を照射する場合、癌細胞のみが選択的に加熱され、死滅することが期待できる。様々なタングステンブロンズが赤外線照射による温度上昇効果を示したが、粒子を癌細胞

に選択的に導入するため、 $20\text{--}100\text{ nm}$ の単分散ナノ粒子が望まれる。上記WCRSPプロセスによるナノ粒子は、均一なナノロッドであるため、有力な候補と思われる。本研究では、細胞に効率よく導入するため、PEG-silane シランカップリング剤を用い、タングステンブロンズナノ粒子の表面に親水性処理を行い、癌細胞に導入することに成功した。

Fig. 7は赤外線照射による温熱バイオ治療のイメージ及び温度上昇効果を示す。タングステンブロンズナノ粒子を肺癌細胞に取込ませ、培養液に分散し(0.5 mg/mL)、 980 nm 赤外レーザー(0.07 Wcm^{-2})照射による温度上昇を測定したところ、Fig. 7-eのように、ナノロッドを含まない培養液に比べ、ナノロッドを摂取した細胞を分散した培養液では、明らかな温度上昇

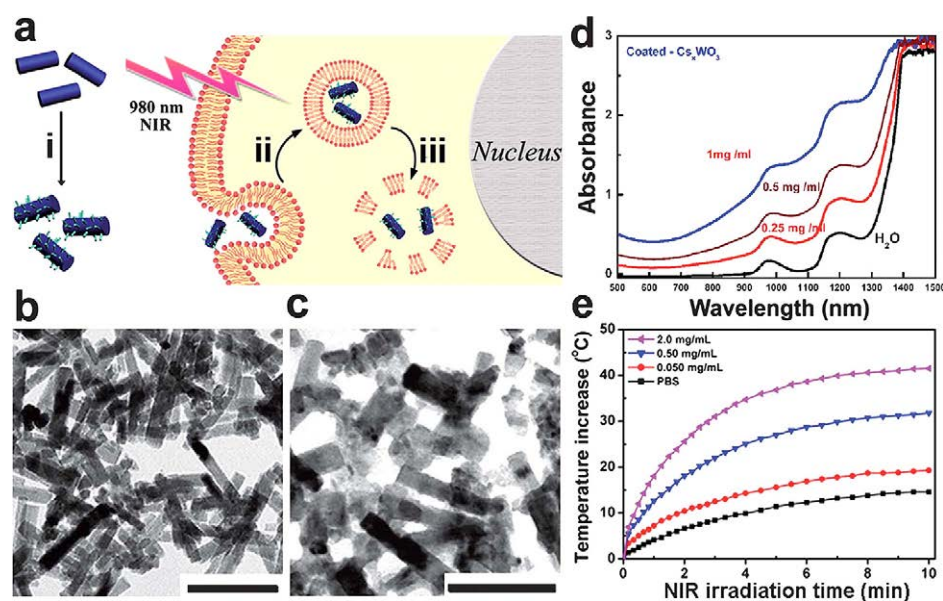


Fig. 7 Schematic diagram (a) demonstrating the photothermal ablation of human cancer cells with Cs_xWO₃-PEGS nanorods; TEM images of (b) as-prepared Cs_xWO₃, and (c) Cs_xWO₃-PEGS nanorods (scale bar 50 nm); (d) UV-Vis-NIR absorption spectra of suspensions containing varied amounts of Cs_xWO₃-PEGS nanorods; and (e) temperature elevation of sets of Cs_xWO₃-PEGS aqueous solutions as a function of NIR irradiation time, PBS was used as control.

効果が確認でき、照射時間を調節することによって、癌細胞を死滅させる温度範囲 (>42°C) に到達できることが明らかになった。混合原子価状態タングステン系化合物は、優れた赤外線吸収効果を有し、バイオ治療材料としての新規応用が期待される。

以上、新規「水分子放出制御プロセス」では、アルコールと酢酸のエステル化による水の生成反応を巧みに利用し、結晶成長に大きく影響を与える水分子をゆっくりかつ精密に放出させることによって、単分散且つ均一なタングステンブロンズナノ結晶を効率よく合成することが可能となった。得られたタングステンブロンズナノ結晶は、高性能紫外線・赤外線遮蔽材料、透明導電性電極等への応用の他、赤外線による温熱治療に利用可能な新規癌治療材料としての応用も可能な高次機能性材料であり、希少金属 In の使用量削減に大きく貢献できると共に、様々な新規高次新機能材料の創製が期待される。

謝 辞

本研究は、平成 25 年度（公財）ホソカワ粉体工学振興財団の研究助成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] Guo C., Yin S., Zhang P., Yan M., Adachi K., Chonan T., and Sato T, Novel Synthesis of Homogenous Cs_xWO₃ Nanorods with Excellent NIR Shielding Properties by a Water Controlled-Release Solvothermal Process, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 8227-8229.
- [2] Guo C., Yin S., Yan M., and Sato T, Facile synthesis of homogeneous Cs_xWO₃ nanorods with excellent low-emissivity and NIR shielding property by a water controlled-release process, 2011, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 5099-5105.
- [3] Liu J., Ando Y., Dong X., Shi F., Yin S., Adachi K., Chonan T., Tanaka A., and Sato, T., Microstructure and Electrical-optical Properties of Cesium Tungsten Oxides Synthesized by Solvothermal Reaction Followed

- by Ammonia Annealing, *J. Solid State Chem.*, 183 (2010) 2456-2460.
- [4] Sasaki T., Endo Y., Nakaya M., Kanie K., Nagatani A., Nakamura R., and Muramatsu A., One-step solvother-

mal synthesis of cubic-shaped ITO nanoparticles precisely controlled in size and shape and their electrical resistivity, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 8153-8157.

外部発表成果

論文発表

1. Wu X., Yin S., Dong Q., Liu B., and Sato T., Photocatalytic Performance and Near Infrared Absorption Property of Tungsten and Tungsten-carbon Doped Titania, *Mater. Technol.: Adv. Funct. Mater.*, **29**, (2014), pA20-A27.
2. Liu B., Yin S., B., Wu X., Wang Y., Huang Y., Wu J., Sekino T. Matsushita J., Lee S.W., Kobayashi M., Kakihana M., and Sato T., Graphene/M_xWO₃ (M = Na, K) Nanohybrids with Excellent Electrical Properties, *Carbon*, **94**, (2015), 309-316.
3. Yin S., Creation of Advanced Optical Responsive Functionality of Ceramics by Green Processes, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 123, (2015), 823-834.
4. Yin S. (Invited), Liu B., Guo, C., Dong Q. and Sato T., "Solvothermal Synthesis and Characterization of Conductive Tungsten Bronze Based Nanomaterials. International Symposium on Advanced Functional Materials (Kuala Lumpur, Malaysia. Aug. 1-2, 2014) p51.
5. Yin S. (Keynote), Liu B., Guo C., Dong Q., and Sato T., "Multifunctionality of Mixed-Valence Tungsten Based Nanomaterials", The 6th International Symposium on Functional Materials (Singapore, Singapore, Aug. 7, 2014) p154-155.
6. Yin S. (Invited), and Sato T., "Synthesis of Homogenous Inorganic Nanomaterials by a Novel Water Controlled-release Solvothermal Process", The 4th International Symposium on Aqua Science and Water Resource (Taiyuan, China, Aug. 15, 2014), p30.
7. Yin S. (Keynote), "Hyperthermia Therapy Application of Homogenous Tungsten Based Nanomaterials", 2014 China-Japan-Korea Functional and Environmental Materials Conference, (Lanzhou China, Aug. 21-25, 2014) pKN21.
8. Yin S. (Plenary), "Synthesis of Morphology-Controllable Metal Oxide Nanomaterials for Multifunctional Applications", The 16th International Symposium on Eco-materials Processing and Design (Kathmandu, Nepal, Jan. 12-15 2015), p49-50, PL-03.

口頭発表

1. 殷 澍 (基調講演), "ソルボサーマル反応による混合原子価状態ナノ材料のマルチ機能性", 第7回ワークショップ「固体材料合成および評価技術の新展開」(Fukushima, Sep. 2-4, 2014).
2. 殷 澍 (招待講演), "グリーンプロセスによるセラミックスの高度光応答機能創出", 公益社団法人日本セラミックス協会 2015 年年会 (Okayama, Mar. 18-20, 2015) 2G10A.
3. Yin S. (Keynote), Liu B., and Sato T., "Solvothermal Synthesis of Indium-free Conductive Nanomaterials and Their Novel



13108

ポリ乳酸ステレオコンプレックス晶ナノ粒子の創製

Preparation of Nano-Particles of Stereo-Complex
Crystals of Poly(lactic acid)

研究代表者 Research leader: 上原 宏樹 Hiroki UEHARA

群馬大学大学院理工学府 教授

Graduate School of Science and Technology, Gunma University, Professor

E-mail: hirokiuehara@gunma-u.ac.jp

抄録

ポリ L 乳酸 (PLLA) は植物由来のプラスチックであり、カーボンニュートラルな材料であるため、その利用が地球温暖化の防止に役立つと期待されている高分子材料である。PLLA と鏡像異性体の関係であるポリ D 乳酸 (PDLA) は前述の PLLA と対になって結晶格子に充填され、ステレオコンプレックス晶 (Sc 晶) を生成することが知られている。この Sc 晶は融点が 220°C であり、PLLA, PDLA それぞれ単独で形成される α 晶の融点 170°C に比べ高く、耐加水分解性を有することが知られている。しかし通常の PLLA/PDLA ブレンドでは同時に α 晶形成されてしまうため、選択的に Sc 晶を得ることは難しい。そこで、本研究では PLLA と PDLA を狭い多孔膜の連通チャンネル内で接触させることで、Sc 結晶化させるとともに細孔サイズを反映したナノ・パーティクルを得ることを試みた。また、その結晶系と結晶核材としての効果を評価した。

ABSTRACT

Stereo-complex crystallization of poly(l-lactic acid) (PLLA) and poly(d-lactic acid) (PDLA) was performed by flowing their blend solution through nano-channels of porous membranes. The spacing restriction within the nano-channels induces the contact between PLLA and PDLA chains. The stereo-complex crystalline structure of the obtained material was confirmed by differential scanning calorimetry and X-ray measurements. Morphological observation by scanning electron microscope indicates that the characteristic nano-particles with the diameter corresponding to channel width aggregate each other. Such nano-particles play a role of nucleating agent for matrix crystallization when they are blended with pure PLLA.

研 究 目 的

ポリ乳酸は、とうもろこしなどの植物から合成される乳酸を原料としており、また、熱可塑

性、高強度、高弾性という様々な利点を持つ高分子材料である。産業分野においては包装材料として利用されるとともに、生体適合性、生体吸収性を持つことから医療用途でも用いられて

いる。しかしながら、一般的なポリ乳酸である L 乳酸の重合体・ポリ L 乳酸 (PLLA) の融点は約 170°C であり、耐熱性樹脂として汎用されているポリプロピレンと同レベルの値を示すものの、ポリエチレンテレフタレート等の芳香族系ポリエステル系の融点 240°C に比べて低く、耐熱性の向上が昨今の課題となっている。ここで、L 乳酸の光学異性体である D 乳酸を構成ユニットとするポリ D 乳酸 (PDLA) は、前述の PLLA と対になるようパッキングされて、ステレオコンプレックス (Sc) 晶を形成することが知られている (図 1)。この Sc 晶の融点は、PLLA および PDLA の単体が形成する α 晶の融点 170°C に比べて、230°C という高い値を示す^{[1]-[4]}。しかし、PLLA と PDLA の混合溶液から溶媒を揮発させてポリ乳酸を結晶化する場合、 α 晶が優先的に形成してしまう。よって、Sc 晶のみを選択的に形成させることは困難である^[5]。Sc 晶を効率的に得るためには、PLLA と PDLA の分子鎖を、互いに接触しやすい環境下へ置くことが重要である。

そこで我々は、狭い空間に PLLA と PDLA 両方のポリ乳酸分子を閉じ込めることで、ステレ

オコンプレックス晶を得る方法を検討してきた。その一つとして、ブロック共重合体のナノ相分離構造を利用した研究を行っている。この研究では、PLLA とポリスチレンのジブロック共重合体に PDLA ホモポリマーを様々な比率で添加してフィルムを調製し、その結晶化挙動を比較した。その結果、このような制限空間内では、特異な Sc 結晶化挙動が観察されることを明らかにしている^[6]。

本研究では、上記と同様に狭い空間内に PLLA と PDLA を閉じ込める方法として、多孔膜の細孔を利用することを試みた。Euntaek らも、ナノポーラスアルミナ膜の細孔内にポリエチレンを閉じ込め、その結晶化挙動を、バルクと比較し、細孔サイズによっては、異なる挙動を示すことを明らかにしている^[7]。

そこで、我々も、Sc 晶をより効率的に得るための制限空間として、高分子多孔膜が有するナノメートルオーダーの細孔ネットワークに着目した。具体的には、PLLA と PDLA を良溶媒であるクロロホルムに溶解させ、貧溶媒であるメタノールと多孔膜を介して接触させた。その後、PLLA を溶解させ良溶媒を貧溶媒側へ移動させることで、細孔内で PLLA および PDLA を結晶化させることができると考えた。これにより、多孔膜の細孔サイズを反映したポリ乳酸ナノ・パーティクルが得られると予想される。

研究成果の概要

PLLA と PDLA を多孔膜の細孔内で Sc 結晶化させるために、図 2 の実験装置を組み立てた。右側のガラスセルは上下に分かれており、まず、下のガラスセル (セル A) に、トラップとアスピレーターを接続した。なお、ガラスセルと、トラップおよびアスピレーターの間は全てシリコンホースで接続した。次に、下のガラスセル (セル A) をメタノールで満たし、その開口部上面に、メタノールに浸漬させておいた多孔膜を敷き、その上に対となるガラスセル (セル B) を接続し、クリップで固定した。続いて、図 2

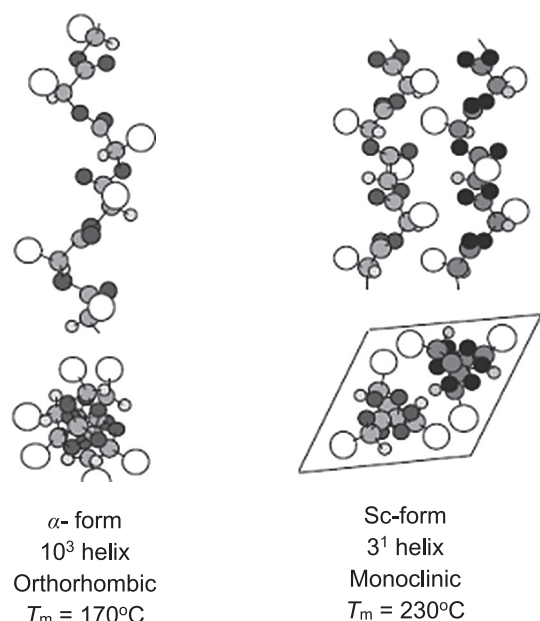


Fig. 1. Crystal structures of α -form (a) and Sc-form (b).

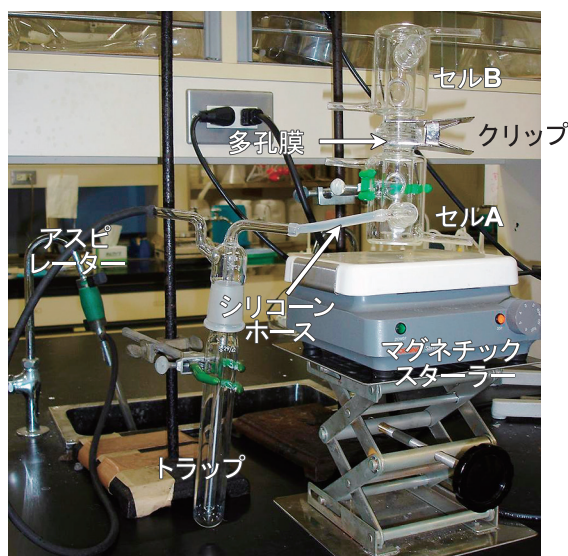


Fig. 2 Illustration of the formation of PLLA/PDLA nanoparticles during passing through porous membrane.

のセル B に PLLA/PDLA クロロホルム溶液を注入し、アスピレーターを用いて減圧した。これにより、セル A 中の PLLA/PDLA クロロホルム溶液を多孔膜を介してメタノールで満たされたセル A へ透過させ、最終的に全ての溶液をトラップ内へ回収した。この際、メタノールは 80 ml、注入した PLLA/PDLA クロロホルム溶液は 10 ml であった。また、メタノールの入っているセル A はマグネチックスターラーを使用して攪拌しながらセル A からの膜透過を行った。この際、アスピレーターで減圧度を調節することで、PLLA/PDLA クロロホルム溶液が多孔膜を通過する時間を制御した。ここで、アルミナポーラス膜は、表と裏で細孔の直径が異なるが、本実験では 200 nm の細孔をセル B 側へ、20 nm の細孔をセル A 側へ向け、膜透過実験を行った。なお、メンブレンフィルターを使用したときの透過時間をそれぞれ 1 分、5 分、15 分であり、アルミナポーラス膜を使用したときの通過時間は 180 分であった。また、比較のため、80 ml のメタノールに 10 ml の PLLA/PDLA クロロホルム溶液を図 2 の膜透過装置を使用せずに直接加えたブレンド試料を用意した。

1) 膜透過後の溶液の目視観察

膜透過実験によって得られた溶液をバイアル管に移し、静置した後の様子を観察した。まず、メンブレンフィルターを透過して得られた溶液は、透過時間に関わらず均一に白濁していた。これに対し、多孔膜を使用せずに PLLA/PDLA クロロホルム溶液を直接メタノールに加えて得られた溶液では、白濁したがバイアル管の底に直径 1 cm ほどの白い沈殿が観察された。一方、アルミナポーラス膜を透過して得られた溶液は、無色の PLLA/PDLA クロロホルム溶液と同様であり、ほとんど白濁していなかった。アルミナポーラス膜は、その脆弱性から溶液の流量を上げることができず、非常にゆっくりと膜透過させた。そのため、メンブレンフィルターの透過時間である 15 分よりも長い 3 時間という時間を要した。また、180 分間経過すると良溶媒の拡散に伴い、セル A からセル B への溶媒の逆移動が起こってしまうため、全ての PLLA/PDLA クロロホルム溶液をセル A へ移動させることができなかった。アルミナポーラス膜に比べて透過時間が短いメンブレンフィルターは、本研究の膜透過実験で使用する多孔膜として適していると言える。また、膜透過によって得られた溶液では、膜透過を行わずに直接ブレンドして得られた溶液で観察された沈殿がなかったことから、より均一なポリ乳酸のパーティクルが得られていると期待される。

2) ポリ乳酸粒子の SEM 観察

膜透過実験により得られた溶液中に分散しているポリ乳酸のパーティクルを観察するために、マイカ板上にキャストした。図 3 (a) は PLLA/PDLA クロロホルム溶液を直接メタノールと混合した溶液、図 3 (b) ~ (d) はメンブレンフィルターを用いた膜透過実験で得られた溶液、図 3 (e) はアルミナポーラス膜を用いて得られた溶液の SEM 像である。図 3 (a) では 1 μm 以上の大きな塊が多数見られた。一方、図 3 (b) ~ (d) を比較すると、膜透過時間が増加するにつれ、得られたパーティクルの大き

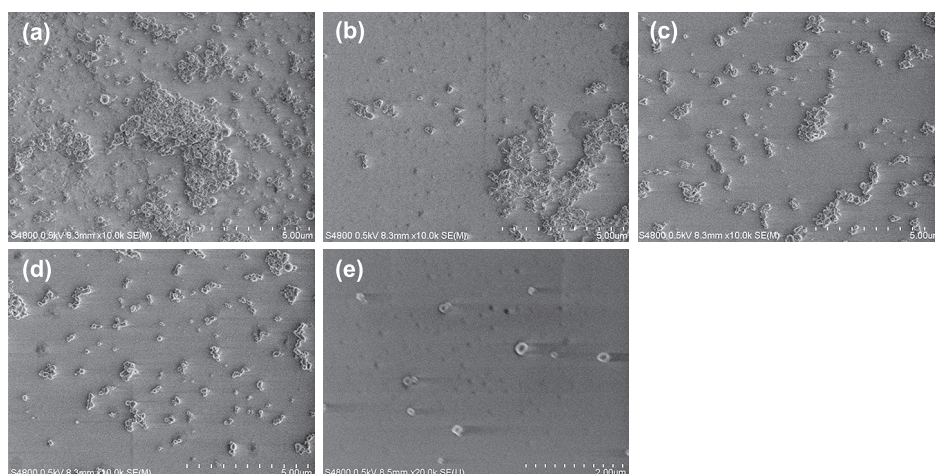


Fig. 3 SEM photographs of the obtained PLLA/PDLA particles. Globular particles prepared by direct blending of PLLA/PDLA chloroform solution and methanol (a), through PTFE membrane filter for 1 minute (b), 5 minutes (c), 15 minutes (d), and through porous alumina membrane for 3 hours (e).

さが小さくなっているように見える。また、図 3 (e) より、アルミナポーラス膜を透過して得られたパーティクルはメンブレンフィルターで得られたパーティクルよりも小さく、かつ、均一なサイズを示していることがわかる。

より定量的にパーティクルのサイズを議論するために、各 SEM 像からパーティクルのサイズ分布を評価した (図 4)。パーティクルのサイズは SEM 画像からその直径を計量し、100 nm ごとの数をヒストグラムとして示してある。図 4 (a), (b), (c) はそれぞれメンブレンフィルターを用いて、1 分、5 分、15 分かけて膜透過実験を行った試料のポリ乳酸パーティクルのサイズ分布である。一方、図 4 (d) はアルミナポーラス膜を用いて 3 時間かけて膜透過実験を行った試料の結果である。まず、図 4 (a) では、直径 200 ~ 400 nm のパーティクルの占有割合が大きい、400 nm 以上の大きさのパーティクルも多く観察された。(b)では、(a) に比べ 100 ~ 400 nm の大きさのパーティクルが占める割合が多くなっている。これに対して、(c) では、100 ~ 300 nm の大きさのパーティクルが全体に対し占める割合が多く、よりシャープサイズ分布が得られている。よって、メンブレンフィルターでは透過時間が長くなるほど、パーティクルのサイズは均一になると言

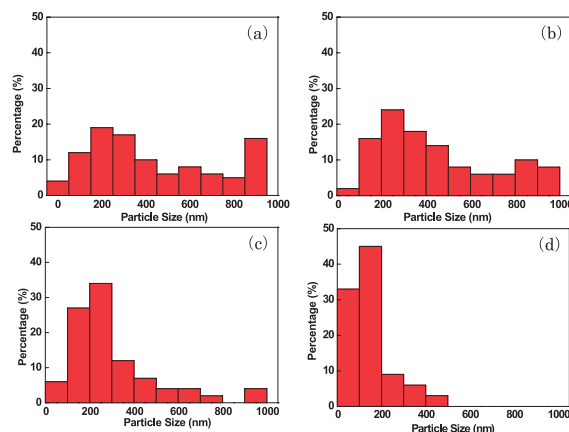


Fig. 4 Size histograms of the particles prepared through membrane filter for 1 minute (a) and 5 minutes (b) and 15 minutes (c) and porous alumina membrane for 3 hours (d).

える。また、図 4 (d) より、アルミナポーラス膜を通過させて得られたパーティクルは、メンブレンフィルターで得られたパーティクルよりも量は少なかったものの、より均一な大きさになっていることが分かる。得られたパーティクルの量が少なかった理由として、アルミナポーラス膜は細孔のサイズが表と裏が異なり、小さいものは 20 nm ほどなので、メンブレンフィルターに比べてパーティクルが細孔に詰まりやすいためではないかと考えられる。

各透過時間で得られたポリ乳酸パーティクル

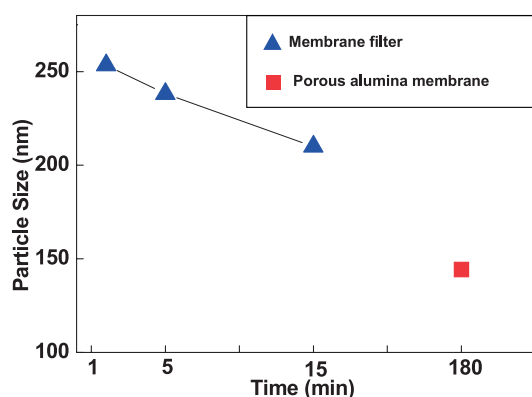


Fig. 5 Averaged size of nano-particles prepared through membrane filter for 1 minute and 5 minutes and 15 minutes and porous alumina membrane for 180 minutes.

の直径の平均値を求め、図5に示した。青い三角のプロットはメンブレンフィルターを、赤い四角のプロットはアルミナポーラス膜を用いた場合の値を示している。メンブレンフィルターで得られた結果を比較すると、透過時間が長くなるにつれてパーティクルは小さくなっていることがわかる。一方、アルミナポーラス膜では、メンブレンフィルターに比べ均一かつ小さなパーティクルが得られたが、その脆弱性から透過時間を長く必要とし、少量しか得ることができなかった。したがって、これ以降はメンブレンフィルターを用いて膜透過実験を行うこととした。なお、膜透過時間は一番均一かつ小さなパーティクルが得られた15分とした。

3) DSC 測定による結晶系の同定

得られたポリ乳酸パーティクルの結晶系を明らかにするために、DSC 測定を行った。試料は透過時間1分、5分、15分で得られた溶液を乾燥させたものと、PLLA/PDLA クロロホルム溶液をメタノールに直接ブレンドして再沈殿および乾燥させたものである。これらの試料に対してDSC 昇温測定を行った結果を図6に示した。各試料で170°C付近に小さなダブルピーク、220°C付近に大きなシングルピークが観察されている。ポリ乳酸の α 晶の融点は170°Cであるので、低音側のダブルピークは α 晶の融解由

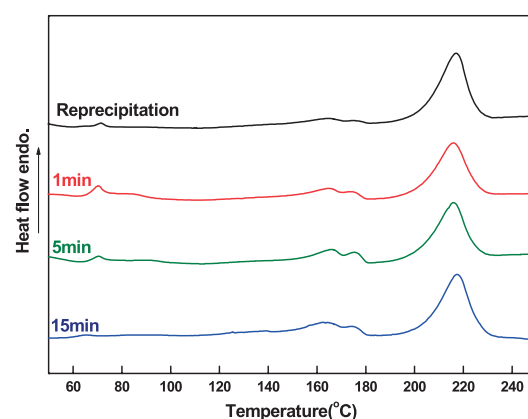


Fig. 6 DSC thermograms of the precipitated PLLA/PDLA globules and the aggregates of nano-particles prepared through membrane filter for 1 minute and 5 minutes and 15 minutes. Heating rates was 5°C/min.

Table 1 Heat of fusions for α -form and Sc-form crystals estimated from DSC thermograms in Fig. 6.

Time/minute	0	1	5	15
$\Delta H_{\alpha}/Jg^{-1}$	3.5	6.4	8.8	8.3
$\Delta H_{Sc}/Jg^{-1}$	43.7	37.7	38.0	43.5

来のものだと考えられる。一方、Sc 晶は融点が220°Cであるので、220°C付近のピークはSc 晶の融解ピークであると言える^[8]。ここで、DSCの結果から見積もった各試料の融解熱を表1に示した。まず、透過膜の有無で α 晶の融解熱とSc 晶の融解熱を比較すると、透過膜を用いない場合(0分透過)の α 晶の融解熱は3.54 J/gとなり、膜透過を行った試料に比べ低い値を示した。これに対して、Sc 晶の融解熱は43.7 J/gであった。次に、透過時間1分から15分で比較すると、両結晶型ともに同程度の値を示している。したがって、膜透過時間は得られる結晶系に対しては影響を与えないことがわかった。これらの融解熱を比較した結果、膜透過なしの試料のScの占める割合が一番高かったが、SEMではパーティクルの分散性は低かった。これらを総合すると、膜透過を15分かけて得られた試料が結晶系、パーティクルの大きさ、均一さにおいて、最も理想的なSc

晶ナノ・パーティクルを与えたと言える。

4) ナノ結晶化のモデル図

以上の結果から、細孔チャネルの透過過程におけるポリ乳酸溶液の結晶化およびナノ・パーティクル化のモデル図を、メンブレンフィルターとアルミナポーラス膜で比較した(図7)。まず、メンブレンフィルターを用いた場合(図7(a))、減圧によって PLLA/PDLA クロロホルム溶液が細孔を通してメタノール側へ移動し、PLLA 及び PDLA がメタノールに混和した瞬間に Sc 結晶化を起こす。このため細孔のサイズを反映した Sc 晶ナノ・パーティクルが得られたと考えられる。また、メンブレンフィルターでは細孔が互いに連結した構造をとっているため、PLLA/PDLA クロロホルム溶液の通り道が多く存在する。このため、セル A の溶液は短い透過時間で通過することができ、目詰まりすることなく効率良くナノ・パーティクルを調製することができたと考えられる。一方、アルミナポーラス膜の場合(図7(b))、片側の細孔が 20 nm と狭く、また、アルミナポーラス膜が脆いため透過時間を早めると割れてしまった。そこで3時間かけてゆっくりと透過させたため、比重の軽いメタノールが PLLA/PDLA クロロホルム溶液側へ逆移動してしまった。これにより、細孔内で結晶化が起こってしまうため細孔チャネルが詰まり、結果的に PLLA と PDLA の通過が阻害されたために、少量しかナノ・パーティクルが得られなかったと考えられる。

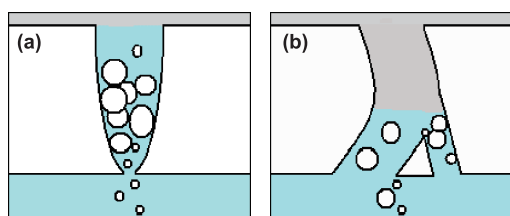


Fig. 7 Crystallization mechanisms of PLLA/PDLA nano-particles in pore channel of porous alumina membrane (a) and PTFE membrane filter (b).

5) WAXD 測定による結晶系の同定

前述の膜透過実験により調製した PLLA/PDLA ナノ・パーティクルおよび PLLA/PDLA クロロホルム溶液をメタノールに直接ブレンドして再沈殿させた試料の WAXD 測定を行い、結晶系の同定を行った(図8)。その結果、再沈殿試料と膜透過により得られた PLLA/PDLA パーティクルの両方に、Sc 晶に由来する $(110)_{sc}$, $(330,030,121)_{sc}$, $(220)_{sc}$ の結晶反射ピークが認められた^[9]。これらの WAXD ピーク位置及びプロファイル形状は、典型的な Sc 晶のそれらと一致したことから、本研究で得られた再沈殿試料と PLLA/PDLA ナノ・パーティクルには Sc 晶が含まれていることが分かった。また、両試料共に α 晶由来の $(200,110)\alpha$, $(203)\alpha$ 反射ピークも観察され、これらも典型的な WAXD プロファイル形状と一致した^[9]。これらの結果から、再沈殿試料と PLLA/PDLA ナノ・パーティクルの両方に α 晶が含まれていることが分かった。

より定量的に結晶系を明らかにするために、図8(a) および (b) に対しピーク分離を行った結果を図9(a) および (b) に示した。ピーク分離は $2\theta = 5 \sim 25^\circ$ の範囲にて、 $(200,110)\alpha$, $(203)\alpha$ 反射ピーク, $(110)_{sc}$, $(330,030,121)_{sc}$, $(220)_{sc}$ ピーク、非晶ピークを考慮して行った。最も顕

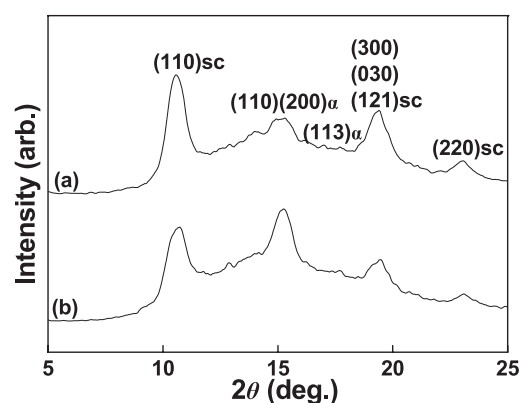


Fig. 8 Comparison of WAXD profiles of the samples reprecipitated from PLLA/PDLA solution adding with methanol (a) and the PLLA/PDLA nano-particles prepared by passing through membrane filter for 15 minutes (b).

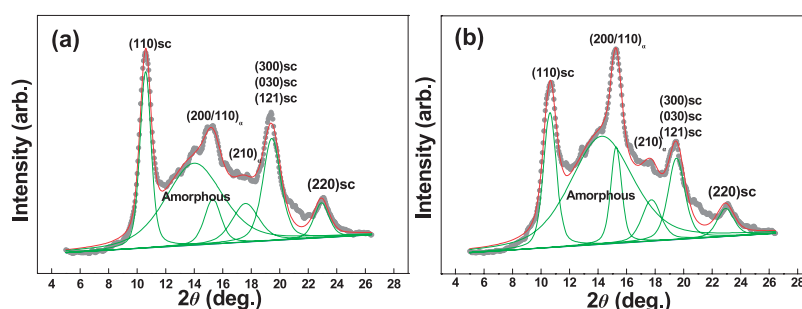


Fig. 9 Results of peak fitting of WAXD line profiles for the samples precipitated from PLLA/PDLA solution adding with methanol (a) and the PLLA/PDLA nano-particles prepared by passing through membrane filter for 15 minutes (b). These WAXD measurements were performed at room temperature.

Table 2 Composition of percentages for α -form, Sc-form crystals and amorphous content estimated from WAXD profiles in Fig. 9.

Profile	α -form	Sc-form	Amorphous
(a)	16.8	43.0	40.2
(b)	16.3	31.8	52.0

著に観察されたのは Sc 晶由来では $(110)_{sc}$ 、 α 晶由来では $(200,110)_{\alpha}$ であった。これら得られた各ピークの積分強度の値を各成分の存在比として算出した。表 2 に各試料の α 晶、Sc 晶、非晶の成分比を示した。その結果、両方の試料で α 晶よりも Sc 晶の占める割合が大きかったが、PLLA/PDLA ナノ・パーティクルは再沈殿した試料に比べ α 晶が多く含まれていることが明らかになった。ここで、 α 晶の融点は Sc 晶の融点よりも低いため、熱処理を行うことでパーティクルに含まれる α 晶を消去できると考えられる。

6) 昇温過程での結晶系の同定

そこで、PLLA/PDLA ナノ・パーティクルについて、 α 晶を消去するための熱処理温度を決定することを目的として、昇温過程における *in-situ* WAXD 計測を試みた。比較として、再沈殿試料についても同様の測定を行った。得られた WAXD 像から 2θ ラインプロファイルを切り出して温度に対して重ね書きすると、図 10 のようになる。なお、回折強度は色のグラデーション

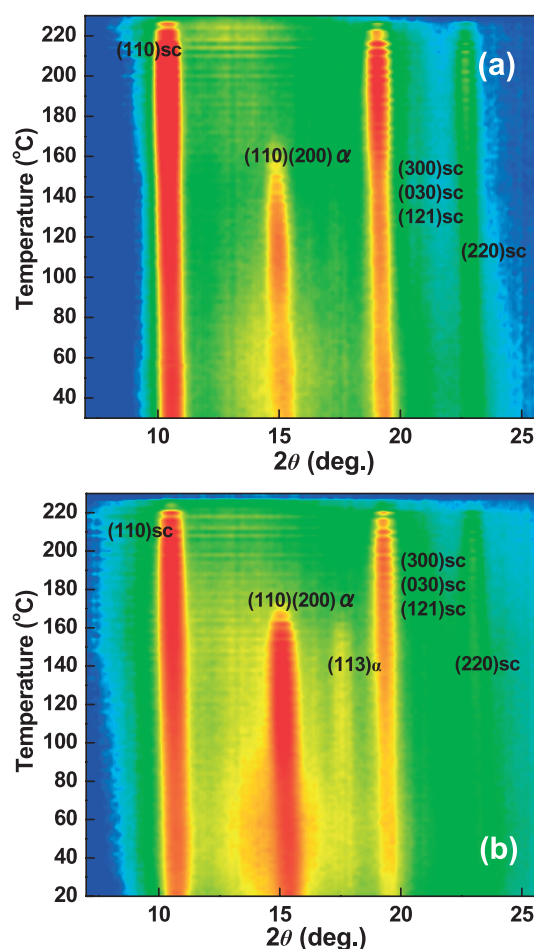


Fig. 10 Duplicated line profiles extracted from the series of *in-situ* WAXD patterns recorded during heating for the samples reprecipitated from PLLA/PDLA solution adding with methanol (a) and the PLLA/PDLA nanoparticles prepared by passing through membrane filter for 15 minutes (b). Heating rate was 5°C/min. The intensity was represented by a color gradation from blue (low) to red (high).

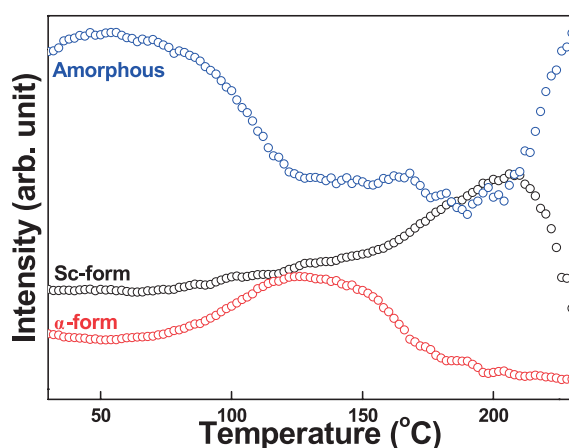


Fig. 11 Temperature dependences of relative crystallinity of α -form and Sc-form for the PLLA/PDLA nanoparticles prepared by passing through membrane filter for 15 minutes.

ンで示してあり、赤くなるほど高く、逆に青くなるほど回折強度が低い。図 10 (a) が再沈殿試料、(b) が膜透過試料の WAXD ラインプロファイルである。

これを見ると、再沈殿試料と PLLA/PDLA ナノ・パーティクル共に最初から α 晶と Sc 晶が存在していることがわかる。昇温するにつれて両試料とも 160°C 付近で α 晶の (200,110) α , (203) α 反射ピークが消失している。また、昇温するにつれ Sc 晶の (110) $_{Sc}$, (330,030,121) $_{Sc}$, (220) $_{Sc}$ 反射ピークの強度が強くなっているように見える。そこで、PLLA/PDLA ナノ・パーティクルの α 晶及び Sc 晶の存在比変化を定量的に議論するために、図 10 (a) の WAXD プロファイルをピーク分離し、これらピークの積分強度を温度に対してプロットしたものを図 11 に示した。なお、ピーク分離は図 9 と同様に行った。図 11 より、100°C 付近で α 晶の反射が急激に

強くなると同時に、非晶ピーク強度も急激に減少している。これは、この温度範囲で非晶成分が α 晶へ結晶化していることを意味している。この間も、Sc 晶のピーク強度は緩やかに増加していることから、非晶成分は Sc 晶へも結晶化していると考えられる。また、150°C 付近では α 晶のピーク強度が急激に減少している。同時にそれまで緩やかに増加していた Sc 晶のピーク強度の増加が急激になった。この間、非晶ピークの強度は一定であるので、 α 晶が Sc 晶へと転移していると考えられる。

これらの結果より、昇温過程において 150°C 付近で α 晶が融解せずに Sc 晶へ転移していることがわかった。したがって、転移が開始される 150°C 以上の温度で熱処理を行えば、効率的に Sc 晶を増やすことができると考えられる。

参考文献

- [1] De Santis, P.; Kovacs, A. J. *Biopolymers* **1968**, 6, 229.
- [2] Tsuji, H.; Horii, F.; Hyon, S.-H.; Ikada, Y. *Macromolecules* **1991**, 24, 2719.
- [3] Okihara, T.; Tsuji, M.; Kawaguchi, A.; Katayama, K.; Tsuji, H.; Hyon, S.-H.; Ikada, Y. *J. Macromol. Sci. Phys. B* **1991**, 30, 119.
- [4] Brizzolara, D.; Cantow, H. J.; Diederichs, K.; Keller, E.; Domb, A. J. *Macromolecules* **1996**, 29, 191.
- [5] Tsuji, H.; Hyon, S.-H.; Ikada, Y. *Macromolecules* **1991**, 24, 5657.
- [6] Uehara, H.; Karaki, Y.; Wada, S.; Yamanobe, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, 2, 10.
- [7] Euntaek, W.; June, H.; Young, G. J.; Kyusoon, S. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 136103.
- [8] Sawai, D.; Tasugane, Y.; Tamada, M.; Kanamoto, T.; Sungil, M.; Hyon, S.-H. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **2007**, 45, 2632.
- [9] Ishii, D.; Lee, W.; Kasuya, K.; Iwata, T. *J. Biotech.* **2007**, 132, 318.

T. and Masunaga H., Phase transition during heating of nanostructured ultrahigh molecular weight polyethylene membranes, *The Journal of Physical Chemistry B*, 119 (2015) 15909-15918. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07086

4 外部発表成果

論文発表

1. Uehara H., Tamura T., Yamashita H., Yamanobe



13109

高効率な色素増感型太陽電池

High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cell



研究代表者 Research leader: 梅津 信二郎 Shinjiro UMEZU

早稲田大学創造理工学部 准教授

School of Creative Science and Engineering, Waseda University,

Associate Professor

E-mail: umeshin@waseda.jp

抄録

地球温暖化やエネルギーの問題からクリーンで再生可能なエネルギーとして太陽光発電が注目されている。現在は変換効率の高いシリコン型太陽電池が主流になっている。しかし、シリコン型太陽電池は設置場所が限られる、形状の自由があまりないことから、柔軟性や意匠性に優れた太陽電池の需要が見込まれるが、シリコン型太陽電池での実用化は難しい。また、シリコン型太陽電池は製造コストが高いという問題がある。そのため、柔軟性や意匠性を持たせることができ、低コストでの製造が可能であるといった点から色素増感型太陽電池が注目されている。しかし、現在の色素増感型太陽電池の変換効率は低い。そのため、高効率化への研究が行われている。本研究では、静電インクジェット法のエバポレーションを利用した拡散プロセスに着目し、吐出距離を変更することでチタニア薄膜の構造制御を検討し実験を行った。

ABSTRACT

Solar cell is recognized as clean energy. Si type of the solar cell dominated the market of solar cell because of high efficiency. On the other hand, dye-sensitized solar cell (DSC) had good merits those were flexibility, colorful, cost and installation location in spite of the low efficiency. Most researchers focused on materials of DSC and relatively improved the efficiency. We focused on the fabrication process of DSC for improving the efficiency. We applied the micro 3D printer for fabrication of titania layer to control the thickness and porous ratio in the titania layer.

研究背景と目的

地球温暖化やエネルギーの問題から、クリーンで再生可能なエネルギーとして太陽光発電が注目されている。現在は、変換効率の高いシリ

コン型太陽電池が主流になっている。しかし、シリコン型太陽電池では形状の自由があまりなく、設置場所が限られることから今後は柔軟性や意匠性に優れた太陽電池の需要が見込まれるが、シリコン型の太陽電池での実用は難しい。

また、シリコン型の太陽電池は製造コストが高いといった問題がある。そこで、近年では意匠性や柔軟性を持たせることができ、低コストでの製造が可能である点から色素増感型太陽電池が注目されている^[1]。この色素増感型太陽電池は1991年にスイス連邦工科大学ローレンツ校のグレッツェル教授によって発明されたものである。色素増感型太陽電池はシリコン型や化合物型のpn接合とは異なる構造を有するものであり、二酸化チタン（チタニア）粒子の表面に吸着した色素が光を吸収して発電する原理である。このため、シリコン結晶やアモルファスシリコンのような超高純度な材料を使用するシリコン型太陽電池と比較すると材料費が安価である。さらに、薄膜の製造に大掛かりな真空装置などを必要とすることなく、印刷プロセス等によってシンプルかつ大面積の製造が可能である。しかし、現在の色素増感型太陽電池の変換効率は10%ほどであり、シリコン型太陽電池の20%前後と比較すると低効率である^[2]。高効率化を目指した研究が盛んに行われている^[3-5]。多くの報告は、変換効率に重大な影響を及ぼす光電極に使用されるチタニア粒子の形状変化^[6,7]や色素の開発^[8,9]などの化学的観点から研究されているが、10%を超えるほどの成果はほとんど見られていない。また光電極部分であるチタニア薄膜の変換効率向上に関する報告では、光閉じ込め効果^[10]が知られている。光閉じ込め効果は、粒子径の異なるチタニア粒子を組み合わせた薄膜構造によって、光を散乱することで色素による光吸収効率の向上を狙うものであり、高い変換効率が報告されている^[11]。このように薄膜構造は変換効率に重要な影響を及ぼしている。しかし、光電極部分のチタニア薄膜の作製手法によって変換効率を向上させる報告はあまり行われていない。先行研究では、静電インクジェット法を使用した多孔質なチタニア薄膜の形成を行っている。従来法のドクターブレード法と比較して、チタニア薄膜を多孔質構造にしたことで変換効率が向上したことを報告している^[12]。私たちは上記より、チタ

ニア薄膜の構造が変換効率に大きく影響を与えると考えた。そこで後述する静電インクジェット法の拡散プロセスに着眼した。具体的にはノズル先端からFluorine-doped tin oxide (FTO)電極までの距離を変更し、FTO電極に着弾する際のペーストの乾燥状態が変化することで、チタニア薄膜の構造を制御できないか検討した。構造制御が可能になることで、各チタニア粒子の特性を最大限に生かすことができ、停滞している変換効率のブレイクスルーができると考えた。さらに、積層構造をもつ色素増感型太陽電池の薄膜形成技術の確立を行った。積層構造をもつチタニア薄膜の形成が可能になれば、構造の変化による光閉じ込め効果を狙ったチタニア薄膜の形成の足がかりになると考えた。

研 究 方 法

静電インクジェット法では、ペーストに電圧を印加してエバポレーションによる拡散を利用している。吐出された液滴は高い電荷を有している。着弾までに液滴が蒸発することで、電荷が反発し、分裂を繰り返す。本研究ではこのエバポレーションによる拡散のメカニズムに注目した。ノズルと吐出対象との距離を調整することで液滴の径が変化し、チタニア薄膜の構造に影響を与えると考えた。しかし、実際に吐出試験を行ったところ、距離を遠ざけた場合、吐出状態が安定しないという問題が生じた。これはノズルとFTO電極までの距離が遠くなると静電力が弱まってしまうために起こったものと考えられる。この状態で吐出をすると強みである多孔質構造の形成に影響が出てしまう。そこで静電力を弱めず、吐出距離(G_2)を変化させるために、ノズルと同じ高さに穴あき平板電極を設置した。図1(a)に静電インクジェット装置図1(b)に穴あき平板電極を設置した静電インクジェット法の装置図を示す。穴あき平板電極を設置することによって、距離が遠い場合、穴あき平板電極とノズルの間で静電力がはたらくため、ノズルとFTO電極間に依存せず静電

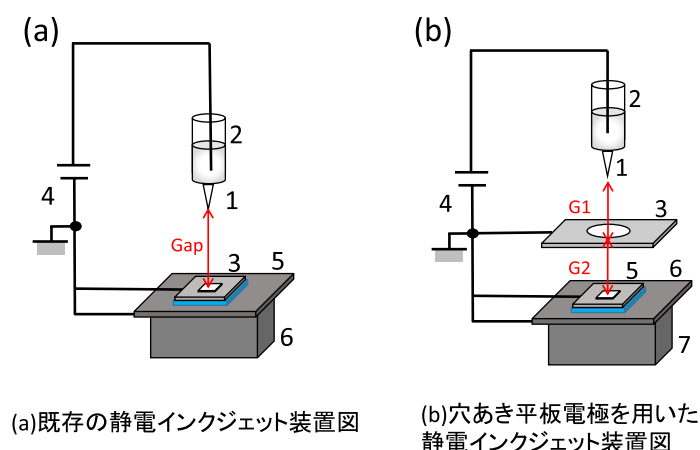


図1 (a)既存の静電インクジェット装置図
(b)穴あき平板電極を用いた静電インクジェット装置図
 (1. ノズル 2. シリンジ 3. 高圧電源 4. ステンレス製マスク 5. FTO 電極
 6. 平板電極 7. 穴あき平板電極)

力の維持に成功した。これにより $G2$ を変化させた場合の薄膜への影響を調べることを可能とした。

研究 成 果

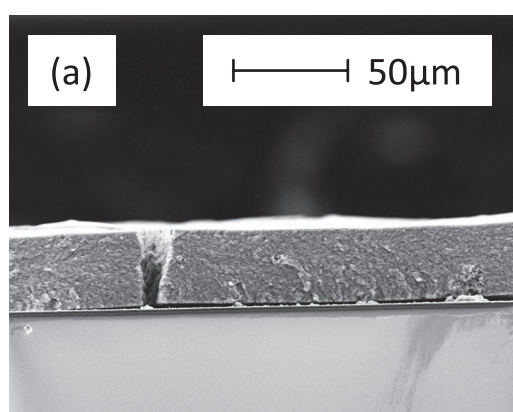
本研究の目的である構造変化を確認するため、チタニア薄膜断面の観察を行った。図2にSEMによりチタニア薄膜断面の観察を行った結果を示す。図2(a)は密な構造、図2(b, c)はナノポーラス割合の高い多孔質な構造になった。 $G2$ が近い条件では、吐出した液滴の蒸発や分散があまり起こらない。そのため、液体に近い状態で着弾し、液滴が積層する。これに対し、 $G2$ が遠い条件では、吐出した液滴の蒸発や分散が進む。そのため、乾燥した状態でFTO基板に着弾し、液滴が積層する。また、着弾時の液滴の状態の差からチタニア薄膜の構造が変化したと考えられる。

図2に示したチタニア薄膜の構造をより詳細に分析するため、小角散乱法によるナノポーラスの粒子径測定を行った。小角散乱法は試料にX線を入射させ、散乱されたX線を解析する方法である。散乱されたX線は位相差をもっており、生じた位相差の大小によって散乱プロ

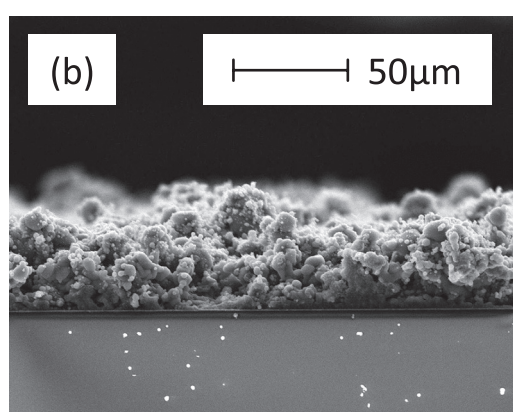
ファイルが変化する。その散乱プロファイル解析することでナノポーラスの大きさ、分布を求めることができる。本実験では、Rigaku製試料水平型強力X線回折装置RINT-TTR III(XRR)を用いた。図3に空孔粒子径の測定結果を示す。この結果から、 $G2$ が近い場合ではナノポーラスが小さいものが存在しており、密な構造になっていることがわかる。 $G2$ が遠い条件であるほど100～500 nmのナノポーラスが増えている。このことから、 $G2$ が遠いほど多孔質な構造となっていることがこちらの実験からも確認できた。

次に各構造をもったチタニア薄膜の特性を評価するため、ソーラーシミュレーターを用いて、色素増感型太陽電池の特性評価を行った。発電面積 S は 0.25 cm^2 、光強度 (ϕ) を 100 mW cm^{-2} に設定し、電流-電圧特性の測定した。電流値が 0 mA/cm^2 のときの出力電圧を解放電圧 (V_{oc})、電圧が 0 V のときの電流を短絡電流密度 (J_{sc})、最大出力を取り出せるときの電流値を $J_{max} \text{ mA/cm}^2$ 、電圧値を V_{max} とした場合曲線因子 (ff) は (1) 式で定義する。

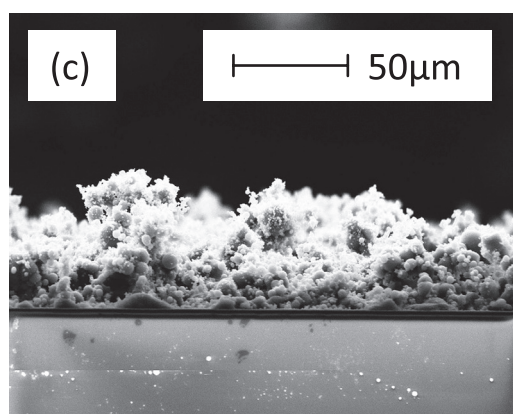
$$ff = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (1)$$



(a) G2: 10 mm



(b) G2: 30 mm



(c) G2: 50 mm

図2 断面のSEM写真

変換効率 (η) は (2) 式で算出した。

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times ff}{\Phi} \times 100 \quad (2)$$

図4に算出した変換効率の結果を示す。

先に記述したように色素増感型太陽電池の最

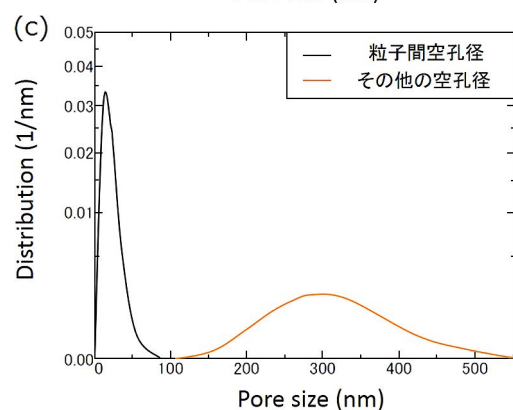
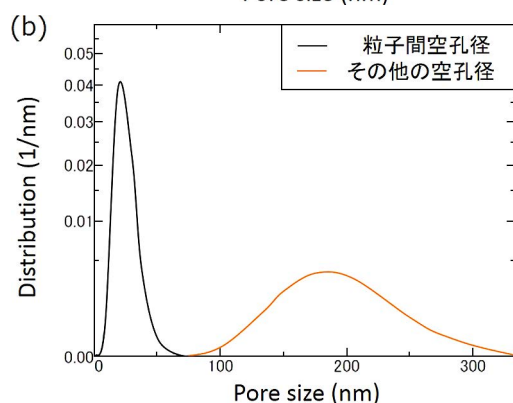
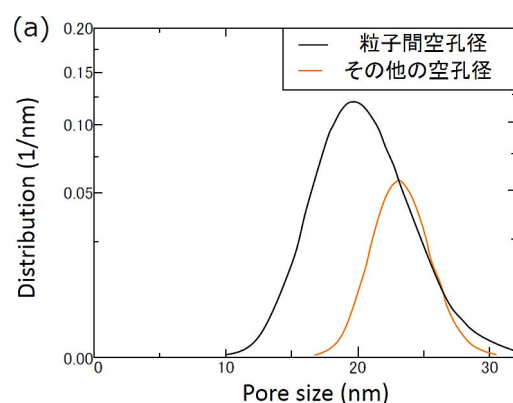


図3 ナノポーラスの粒子径と分布

((a) G2: 10 mm, (b) G2: 30 mm, (c) G2: 50 mm)

適な膜厚は一般的に 20 μm とされている。G2 が 10 mm の条件では、20 μm のものが最大値を示した。一方で、G2 が 30 mm, 50 mm の条件では膜厚が 50 μm のものが最高値を示した。密な構造における最適な膜厚と多孔質な構造における最適な膜厚が異なることがわかった。この理由として、密な薄膜構造では、薄い膜厚でも光の透過が起こりにくく、光の吸収量が十分であるため、変換効率が高いと考えられる。逆

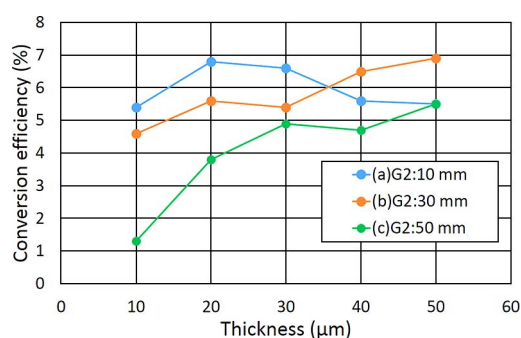


図4 各 G2 の変換効率の比較

に、厚い膜厚では、半導体であるチタニア粒子の抵抗値が上昇してしまうため、変換効率が低下してしまっていると考えられる。一方、多孔質な薄膜構造の場合、薄い膜厚では光の透過が起こっているため、光の吸収量が十分でなく、変換効率が低い。膜厚が厚くなるにつれ、光の吸収量が増加することで変換効率が向上していると考えられる。また、凝集した液滴が様々な大きさで存在していることで、密な薄膜構造に比べ、光が散乱されているため、異なる薄膜構造では光の吸収量に差があると考えられる。

参考文献

- [1] Ferrere, et al., Large increases in photocurrents and solar conversion efficiencies by UV illumination of dye sensitized solar cells, J. Phys. Chem. B105, 7602-7605, 2001.
- [2] B. O. Regan et al., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, Nature 373, 737, 1991.
- [3] A. Hagfeldt, et al., Gold Nanoparticle Decorated Carbon Nanotubes for Light Induced Electron Transfer, Acc. Chem. Res. 33, 269, 2000.
- [4] H. Arakawa, Surface treatment and solar cells, J. Surface Finish Soc. Jpn., 59, 167, 2008, in Japanese.
- [5] J. Spivack, et al., Improved efficiency of dye sensitized solar cells by treatment of the dyed titania electrode with alkyl (trialkoxo) silanes, Solar Energy Materials & Solar Cells, 90, 1296-1306, 2006.
- [6] T. Sagawa, et al., Efficient dye-sensitized solar cells using electrospun TiO₂ nanofibers as a light harvesting layer Surawut Chuangchote, Citation: Appl. Phys. Lett. 93, 033310, 2008.
- [7] S-M. Wang, et al., Optimization of single TiO₂ nanorod arrays based dye-sensitized solar cells and their electron transport properties, Journal of Power Sources 235, 193-201, 2013.
- [8] Md. K. Nazeeruddin, Investigation of Sensitizer Adsorption and the Influence of Protons on Current and Voltage of a Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cell, J. Phys. Chem. B107 34, 8981-8987, 2003.
- [9] K-E. Lee, Further Understanding of the Electronic Interactions between N719 Sensitizer and Anatase TiO₂ Films: A Combined X-ray Absorption and X-ray Photoelectron Spectroscopic Study, J. Phys. Chem. C115 13, 5692-5707, 2011.
- [10] P. K. Park, Supported Liquid Membrane Principle and Its Practices, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 18, 449-455, 2011.
- [11] H. Arakawa, et al., Efficiency Improvement of Dye-sensitized Solar Cell by Light Confined Effect, IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 1, 36-39, 2006.
- [12] S. Umezu, et al., Fundamental characteristics of printed cell structures utilizing electrostatic inkjet phenomena, Sensors Actuators A 166, 251-255, 2011.
- [13] Rajour Tanyi Akoa, et al., Evaluation of surface energy state distribution and bulk defect concentration in DSSC photoanodes based on Sn, Fe, and Cu doped TiO₂, Applied Surface Science V 351, 950-961, 2015.

外部発表成果

論文発表

1. 小川 真史, 関彩 希江, 富田 恒之, 功刀 義人, 岩森 暁, 梅津 信二郎, 静電インクジェット法を用いて作製した二酸化チタン積層膜の界面構造制御と色素増感型太陽電池への応用, 材料の科学と工学, 53, 1 (2015) 26-32.
2. Ogawa M. Kunugi Y. Iwamori S. and Umezu S., Fundamental Characteristics on Nano Porous Titania Layer of Dye-Sensitized Solar Cell (DSC) Utilizing Electrostatic 3D Printer, Proc. Digital Printing, 2015, 1 (2015) 201-203.
3. Umezu S., Ogawa M., Nakamura Y., Iwamori S. and Kunugi Y., Light Trapping Effect of Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) Utilizing Patterning with Electrostatically-Injected Droplet (PELID) Method, CJUMP2015.



13110

ナノ固相反応法による熱活性化遅延蛍光ナノ粒子の創出

Fabrication of Thermally Activated Delayed Fluorescent
Nanoparticles by Heterogeneous Reaction

研究代表者 Research leader: 小野寺 恒信 Tsunenobu ONODERA

東北大学多元物質科学研究所 助教

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM),

Tohoku University, Assistant Professor

E-mail: onoderat@tagen.tohoku.ac.jp

抄録

機能性色素顔料をスケールダウンしたナノ粒子の創出は、今日もなお魅力的な課題である。しかし、機能性色素顔料の多くは溶媒への溶解度が低く、環境負荷が高い方法を用いてもスケールダウンが困難である。そこで、本研究では難溶性により再沈法では作製困難な錯体にも適用可能なナノ粒子化法『ナノ固相反応法』を開発した。すなわち、予め再沈法により配位子分子をナノ粒子化した後、分散液に金属塩を添加したところ、難溶性錯体の合成とナノ粒子化を同時に達成することに成功した。さらに、得られた錯体ナノ粒子の蛍光スペクトルは、対応するバルク結晶より長波長シフトしており、ナノ粒子化したことで粒子内での分子の立体配座が変化したことに起因すると結論付けた。また、ナノ粒子をアニーリングして結晶化度を向上させることで、発光強度を高めることに成功した。

ABSTRACT

In the present study, a useful method to prepare a well-defined metal-organic complex nanoparticles has been developed. Namely, organic ligand was first nanocrystallized by the reprecipitation method, and then metal ion solution was added to the organic ligand nanocrystals dispersion liquid to produce complex nanocrystals. As a result, insoluble fluorescent complexes $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ nanoparticles were successfully fabricated. Furthermore, fluorescence properties of $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ nanoparticles were investigated. It has become apparent that the fluorescence peak position of the $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ nanoparticles was red-shifted compared with the corresponding bulk crystal, and that the fluorescence intensity increased by annealing treatment.

研究背景と目的

ナノ材料は、バルクサイズの物質と原子・分子との中間のサイズ領域に位置する。この超空

間制御されたナノ材料では、表面・界面からの影響や光・電子、熱物性の変化が期待されることから、長年非常に活発な研究が行われてきた。なかでも有機ナノ粒子は、その作製手法として



再沈法 (Kasai H. et al., 1992) が開発されたことにより、物性評価に関する研究が盛んに進められ、有機化合物のナノ粒子に特有のサイズ効果が見出されてきた。ナノ粒子化すれば、比表面積が大きくなることによる表面効果の増大だけでなく、サイズ効果による物性制御も期待できる。しかし、難溶性によりナノ粒子化が困難な分子も数多く、特に難溶性錯体ナノ粒子の研究は有機・高分子系ナノ粒子に比べて立ち遅れている。例えば、ある種の錯体では励起一重項状態と励起三重項状態のエネルギー差を室温に近く設計することで、励起三重項状態から励起一重項状態への逆系間交差が起こり、温度を上げるほど室温近くで強く発光する（熱励起遅延蛍光）。通常の化合物は温度上昇とともに励起状態が熱失活するため発光量子収率は減少するが、熱励起遅延蛍光錯体では室温で高輝度発光することが有用な特徴である。加えて、溶液中では発光するものの、固体状態では消光する分子が多いが、本研究で対象とする錯体は、溶液中で発光しないものの、結晶状態では分子の立体配座が変化し、励起一重項状態と励起三重項状態のエネルギー差が狭まり、固体状態で比較的強い熱励起遅延蛍光を発する。このような背景下、本研究では難溶性錯体（特に熱活性化遅延蛍光錯体）にも適用可能で環境負荷の少ないナノ粒子化法『ナノ固相反応法』を確立し、ナノ粒子化することで結晶状態における立体配座を制御し、電子状態と熱活性化機構を制御した高輝度遅延蛍光錯体ナノ粒子を創出することを目指した。

研究 方 法

1. ナノ固相反応法の確立

本研究では、発光特性に興味を持たれるハロゲン架橋銅二核錯体 $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ (図1) を対象化合物とした。この錯体分子は汎用溶媒に難溶であることから、再沈法は適用しにくく、新たなナノ粒子化法の開発が必要である。そこで、予め作製した配位子 (dppb) ナノ粒子の大

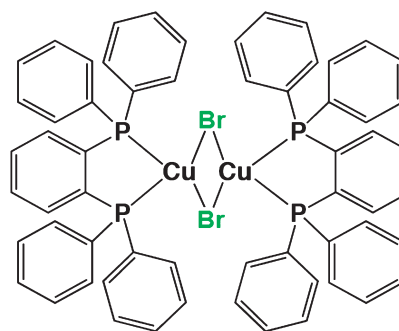


図1 $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ の分子構造

きな比表面積を活かした錯体合成に着目した。すなわち、予め再沈法で dppb をナノ粒子化した後、その分散液に金属塩（臭化銅 (I)）を加えることで、錯体の合成とナノ粒子化を検討した（以下、ナノ固相反応法）。また、dppb ナノ粒子の粒径、dppb ナノ粒子・臭化銅 (I) の濃度、温度などと生成する錯体ナノ粒子の粒径との相関を調べた。また、錯体ナノ粒子の結晶化度を高める試みとして、分散液への加熱によるアニーリングを検討した。

2. 構造解析と光学特性評価

得られた錯体ナノ粒子は、走査型電子顕微鏡 (SEM) や動的光散乱法 (DLS) によるサイズ・形態評価と元素分析・粉末法 X 線回折法 (PXRD) による組成・結晶構造の評価を行った。また、得られた錯体ナノ粒子の発光特性を評価した。

研 究 成 果

錯体ナノ結晶の新しい作製法を開発するにあたって、大きな比表面積を有する配位子分子のナノ結晶表面を活かした錯体合成に着目した (図2)。すなわち、予め再沈法により配位子分子をナノ結晶化した後、その分散液に金属塩を加えることで、錯体の生成とナノ結晶化を同時に達成する作製手法の開発に着手した。図3に、再沈法で作製した dppb ナノ粒子と、dppb ナノ粒子分散液に臭化銅 (I) を添加した後の SEM 像を示す。再沈法によって得られた dppb ナノ

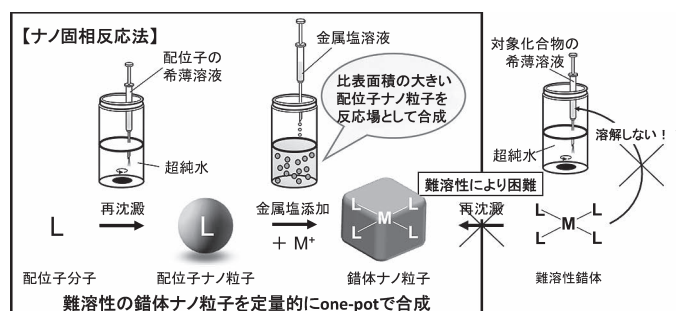
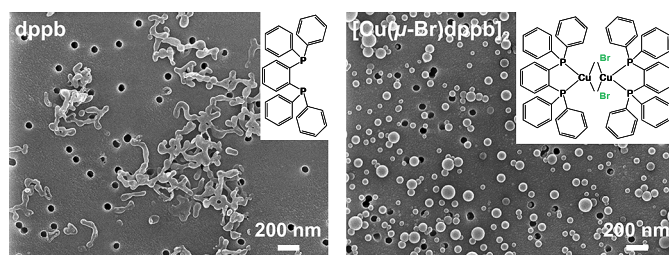


図2 ナノ固相反応法のスキーム

図3 dppb と $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ のナノ粒子のSEM像

粒子は、粒子同士が融合したような異形粒子であった。一方、臭化銅 (I) を添加した後は 150 nm 程度の球形粒子が生成することがわかった。次に、図 4 (a) に $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ の蛍光スペクトルと励起スペクトルを示す。dppb ナノ粒子はほとんど発光を示さないものの、分散液に臭化銅 (I) を添加したところ、徐々に分散系は橙色に発光することがわかった。しかし、ナノ粒子の発光極大位置は $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ のバルク結晶に比べて 20 nm ほど長波長シフトすることがわかった。 $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ は分子状態と結晶状態では立体配座が異なることが知られている (Tsuboyama A. et al., 2007)。 $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ は結晶中で歪んだ四面体構造をとっている。一方で、溶液中ではエネルギー的に安定な平面構造をとり、弱い発光ではあるもののバルク結晶状態に比べて長波長シフトする。ナノ結晶において $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ 分子は、結晶状態と分子状態の中間の立体配座をとっておりバルク結晶よりエネルギー的に安定化していることが、発光極大波長の長波長シフトの原因であると考えられる。実際、ナノ結晶の励起スペクトル

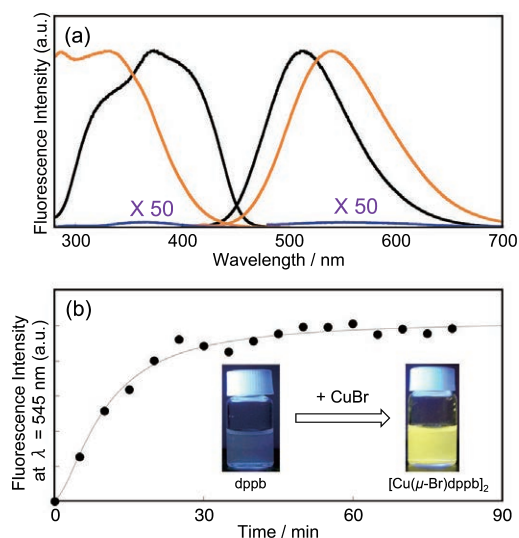


図4 (a) $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ の蛍光スペクトルと励起スペクトル: (紫) THF 溶液, (橙) ナノ粒子, (黒) バルク結晶, (b) dppb ナノ結晶分散液へ臭化銅 (I) を添加したときの蛍光強度変化 ($\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$)

ルはバルク結晶とも溶液とも異なっている。さらに、ナノ結晶中でも分子振動や回転が抑制されるため凝集誘起発光が観測されると考えられる。また、図 4 (b) は、dppb ナノ粒子分散液に

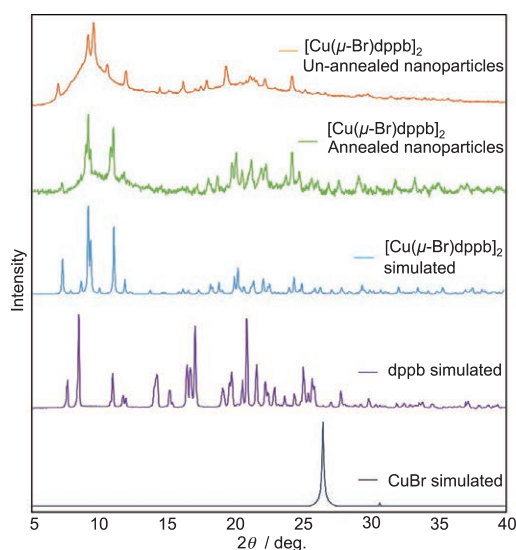


図5 $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$, dppb, CuBr の PXRD パターン

臭化銅 (I) を添加した直後から測定した蛍光強度 ($\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$) の経時変化を示す。臭化銅 (I) 溶液の滴下直後から蛍光強度は増加し、50 分ほどで発光強度がほぼ飽和し、反応が完了したことがわかった。

図5にPXRDパターンの測定結果を示す。 $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ ナノ粒子はハローパターンを与え、結晶化度は低かった。しかし、PXRDパターンの形状は $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ バルク結晶の回折ピークの包絡線に近いことから、アニーリングによる $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ ナノ粒子の結晶化度の向上を検討した。その結果、アニーリング処理

した $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ ナノ粒子のPXRDパターンはバルク結晶のパターンと一致し、結晶化度の向上に成功した。さらに、アニーリング処理した $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ ナノ粒子のPXRDパターンにはdppbと臭化銅 (I) の回折ピークが観測されなかったことは、ナノ固相反応法で $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ 錯体の合成とナノ粒子化が同時に達成されたことを支持する結果と言える。また、アニーリング処理により $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ ナノ粒子の発光量子収率は、11% から37% へと約3倍向上することが分かった。

以上のように、予め再沈法により配位子分子をナノ粒子化した後、その分散液に金属塩を加えることで、錯体の生成とナノ粒子化を同時に達成することに成功した。また、ナノ粒子化により分子の立体配座を制御し、ナノ粒子特有の発光特性を見出した。

参考文献

- [1] Kasai, H., Nalwa, H. S., Oikawa, H., Okada, S., Matsuda, H., Minami, N., Kakuta, A., Ono, K., Mukoh, A., Nakanishi, H., A Novel Preparation Method of Ormamic Microcrystals, Japanese Journal of Applied Physics, 31 (1992) L1132-L1134.
- [2] Tsuboyama A., Kuge K., Furugori M., Okada S., Hoshino M., Ueno K. Photophysical Properties of highly Luminescent Copper(I) Halide Complexes Chelated with 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzene, Inorganic Chemistry, 46 (2007) 1992-2001.

外部発表成果

論文発表

1. Suzuki R., Onodera T., Kasai H. and Oikawa H., Fabrication of fluorescent copper complex nanoparticles using the heterogeneous reaction process, Japanese Journal of Applied Physics, 53 (2014) 06JH03-1-4.
2. Suzuki R., Onodera T., Kasai H. and Oikawa H.,

Nanocrystallization of Insoluble Copper(I) Complex and Formation Mechanism, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 621 (2015) 150-155.

口頭・ポスター発表

1. Suzuki R., Onodera T., Kasai H. and Oikawa H., "Thermally Activated Fluorescence of Halogen-Bridged Binuclear Copper(I) Complex Nano-

- crystals with Suitable Annealing Treatment”, 18th International Symposium on Advanced Display Materials and Device (Sendai, July 23-24, 2014) PII-35.
2. 鈴木 龍樹, 小野寺 恒信, 笠井 均, 及川 英俊, “熱活性化遅延蛍光錯体ナノ結晶の作製と光学特性評価”, 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会 (Tokyo, Sept. 3-5, 2014) P104.
 3. 鈴木 龍樹, 小野寺 恒信, 笠井 均, 及川 英俊, “一次元鎖状高分子錯体のナノ結晶化と光学特性評価”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (Sapporo, Sept. 17-20, 2014) 18p-PB12-21.
 4. Suzuki R., Onodera T., Kasai H. and Oikawa H., “Nanocrystallization of Insoluble Fluorescent Complexes and their Optical Properties”, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2014 (Tsukuba, Sept. 21-24, 2014) PA085.
 5. 小野寺 恒信, 笠井 均, 及川 英俊, “有機・高分子ナノ結晶科学の展開—光・電子物性や化学反応性におけるサイズ効果とハイブリッド化—”, 2014PHyM 若手フォーラム (Sendai, Dec. 12, 2014) P-11.
 6. 鈴木 龍樹, 小野寺 恒信, 笠井 均, 及川 英俊, “主鎖型高分子錯体ナノ結晶の表面を認識した選択的分子吸着”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (Hiratsuka, March 11-14, 2015) 13a-P13-27.
 7. Suzuki R., Onodera T., Kasai H. and Oikawa H., “Selective Surface-Modification in Main-Chain Polymer-Metal Complex Nanocrystals”, 15th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists (Mainz, Germany, May 24-29, 2015) PIII-043.
 8. Suzuki R., Onodera T., Kasai H. and Oikawa H., “Photoresponse of Selectively Surface-Modified Polymer-Metal Complex Nanocrystals”, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2015 (Jeju, Korea, Sept. 6-9, 2015) PS1-117.
 9. Suzuki R., Onodera T., Kasai H. and Oikawa H., “Selective Surface-Modification of Polymer-Metal Complex Nanocrystals and their Photo-response”, 平成 27 年度化学系学協会東北大会 (Hirotsaki, Sept. 12-13, 2015) 1P115.
 10. 鈴木 龍樹, 小野寺 恒信, 笠井 均, 及川 英俊, “高分子錯体ナノ結晶の分子配列を認識した選択的表面修飾”, 第 64 回高分子討論会 (Sendai, Sept. 15-17, 2015) 2I01.
 11. 笠井 均, 鈴木 龍樹, 小野寺 恒信, 小暮 海斗, 及川 英俊, “再沈法により作製される有機・無機ハイブリッドナノ結晶・ナノ粒子の展開”, 第 64 回高分子討論会 (Sendai, Sept. 15-17, 2015) 2K15.
 12. 鈴木 龍樹, 小野寺 恒信, 笠井 均, 及川 英俊, “高分子錯体ナノ結晶の反応活性面を認識した選択的表面修飾”, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 (Tokyo, March 19-22, 2016) 19a-P2-2.



13111

Cu-Sb-Bi 系硫化物ナノ結晶の精密合成と
塗布型太陽電池への応用Synthesis of Cu-Sb-Bi Sulfide Nanocrystals
for Solution-Processed Solar Cells

木田 徹也

研究代表者 Research leader: 木田 徹也 Tetsuya KIDA

熊本大学大学院自然科学研究科 教授

Graduate school of Science and Technology, Kumamoto University, Professor

E-mail: tetsuya@kumamoto-u.ac.jp

共同研究者 Co-researcher: 末廣 智 Satoshi SUEHIRO

一般財団法人ファインセラミックスセンター 材料技術研究所 研究員

Materials Research and Development Laboratory, Japan Fine Ceramics Center,

Researcher

抄録

P 型半導体の中でも、銅を含むカルコパライト型の半導体、例えば CuInSe_2 and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ は太陽電池材料として大きな注目を集めており、それらをナノサイズ化した半導体ナノ結晶は湿式法で薄膜を作製できる大きなメリットを有する。そこで本研究では、新しい半導体材料として銅-アンチモン-硫黄 (CAS) に着目し、 CuSbS_2 , Cu_3SbS_4 and $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ といったナノ結晶を合成し、その太陽電池材料としての特性を調べた。高沸点有機溶媒中での金属錯体の熱分解により、上記の半導体ナノ結晶を合成した。各種分析 (XRD, UV-Vis-NIR, TEM, 光電子分光測定) を行った結果、合成したものは、目的とする組成と結晶構造を有するナノ結晶であることが確認できた。合成したナノ結晶を用いて ITO/ZnO/CdS/CuSbS₂/Au の構造の太陽電池を作製し、その光応答を調べたところ、 CuSbS_2 については明瞭な光電変換特性を示すことがわかった。一方で、 Cu_3SbS_4 and $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ は光電変換特性を示さなかった。

ABSTRACT

P-type nanocrystals of copper-based chalcogenides such as CuInSe_2 and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ have attracted increasing attention in photovoltaics because of their prospects for cheap solution-processed solar cells. In this study, copper-antimony-sulfide (CAS) nanocrystals including CuSbS_2 , Cu_3SbS_4 and $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ were synthesized by a hot-injection method. The crystal phase control was achieved by changing the reaction temperature and starting precursor ratios. Crystal morphologies significantly depended on the crystal phase; CuSbS_2 and $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ were rod-like crystals while Cu_3SbS_4 was angulate crystals. Photoemission yield measurements

and UV-Vis-NIR spectroscopy revealed differences in the electronic structures of the three phases. Devices coupling CAS particulate films with dense CdS layers exhibited a diode like behavior, suggesting the formation of pn junction between them. Devices based on the structure of ITO/ZnO/CdS/CuSbS₂/Au exhibited a PV response with the power conversion efficiency of 0.01% under simulated sunlight, while devices with Cu₃SbS₄ and Cu₁₂Sb₄S₁₃ showed no PV response. Although the obtained efficiency is very low for practical applications, improving the film quality by sintering and optimizing the thickness would further improve the performance.

研究目的

化石燃料・原子力に代わり、太陽エネルギーの有効利用が大きな課題となっている。そこで、低コストで製造できる有機太陽電池が期待されているが、耐久性に乏しいという大きな問題がある。その解決策の1つとして、同じく塗布法により製造できる無機ナノ結晶を用いた太陽電池が有機太陽電池に代わるものとして期待されている。粒径 10 nm 以下の半導体ナノ結晶を使えば、簡易な塗布法によって成膜でき、高価な真空装置が無くても半導体膜を製造できる。

最近申請者は、上記太陽電池の大きな可能性に惹かれ、半導体ナノ結晶の精密合成と塗布型太陽電池の研究を開始した。これまでに下図に示す CuInS₂ (p 型) と CdS (n 型) ナノ結晶を積層した構造のセルにおいて光電変換特性を得ている。しかし、これまで報告された電池では、毒性の高い Cd, Pb, Se 等や稀少資源の In を含むため、更なる材料開発が不可欠である。そこで申請者は、希少金属や毒性の高い元素を含まない CuSbS₂ と CuBiS₂ に着目した。両化合物は太陽電池に適した高い光吸収係数と 1.4-1.5 eV の禁制帯幅を有することが報告されているが、その太陽電池への利用はほとんど検討されてない。そこで本研究では、湿式化学法によって高品質の CuSbS₂ と CuBiS₂ のナノ結晶を合成し、それを用いて薄膜を調製する手法の確立を目指す。化学的手法によれば膜の組成コントロールは容易であり、また真空プロセスに比べて大きなコストダウンも図れる。本研究ではさらに、調製したナノ結晶膜を用いて印刷法によ

り太陽電池を作製し、この新材料の可能性を明らかにした。今回は特に CuSbS₂ ナノ結晶を用いた塗布型太陽電池について詳細な検討を行った。

研究成果の概要

背景

CdTe^[1], Cu(In,Ga)Se₂^[2] といった既存の化合物薄膜太陽電池材料は希少、有毒元素を含んでいる事が問題となっている。そこで将来の太陽電池材料を見据えて、希少ではなく、有毒元素を含まない材料の探索が求められている。近年、Kumar と Person は密度汎用関数を用いた第一原理計算^[3]により、CuSbS₂ と CuBiS₂ は既存の p 型半導体太陽電池光吸収材料の代替材料になり得ることが報告されている。彼らの報告によると CuSbS₂ は直接遷移型のバンドギャップ 1.6-1.8 eV と強い光吸収係数 $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ）を持ち、CuInS₂ や CuZnSnS₄ の太陽電池光吸収材料と同等の性能が期待できる。他の研究グループも理論計算^[4]より CuSbS₂ の太陽電池としての可能性を予測している。また、CuSbS₂ は構成元素に稀少元素や有毒元素を含んでいないため、新しい低コスト太陽電池材料として期待できる。

過去、CuSbS₂ 薄膜は噴霧熱分解法^[5]、真空蒸着^[6]、化学溶液析出法^[7]、電着-硫化法^[8]、熱蒸着法^[9]といった方法で成膜されている。しかし、CuSbS₂ を用いた太陽電池の報告例は少なく、Lazcano らは^[10]化学溶液析出法を用いて CuSbS₂ 薄膜を成膜し、太陽電池を作製し

ているが、擬似太陽光照射下 (1 kW/cm^2) で 3451 mV , 0.18 mA/cm^2 といった性能が報告されているに過ぎない。そこで本研究では、申請者らがこれまでに得たナノ結晶の合成手法とデバイス作製技術を利用して CuSbS_2 ナノ結晶の太陽電池光吸収層としての可能性を評価した。

CuSbS_2 ナノ結晶の合成

CuSbS_2 ナノ結晶は文献^[15]を参考に少し修正を加えてホット・インジェクション法により合成した。 Cu(II) アセチルアセトナートと Sb(III) アセテート各 1.5 mmol と 5 ml のオレイルアミンを三口フラスコに加え、真空下で 120°C 30 分間加熱した後、 200°C まで昇温した。昇温後 200°C で 1 mol の硫黄 10 ml に溶かした硫黄-オレイルアミンを、上記の溶液にインジェクションし、その後 200°C で 60 分間加熱した。 80°C 付近まで自然冷却した後、2-プロパノールとヘキサンを加えて 50 mL とし、 6000 rpm で 5 分間遠心分離した。生じた沈殿にヘキサン 20 mL とオレイルアミン 3 滴を加え、 1500 rpm で 1 分間遠心分離することで粒子のサイズ選択を行った。分離液を 2 分割し、それぞれに 2-プロパノールを加えて 50 mL とした上で、 6000 rpm で 5 分間遠心分離を行った。生じた沈殿をトルエンに分散させることでインク溶液 (0.15 g/ml) を調製した。

物性評価

図 1 (a) に透過電子顕微鏡 (TEM) 像と走査電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。合成した粒子は $50 \text{ nm} \times 1 \mu\text{m}$ のロッド形状であった。このナノロッド形状の粒子はソルボサーマル法^[9]やホットインジェクション法^[15]を用いて合成報告されたものとはほぼ同じ形状であった。図 1 (b–d) に ITO ガラス基板上に CuSbS_2 インク溶液を用いてドロップキャストにより成膜した CuSbS_2 膜の SEM 像を示す。TEM で観察されたナノロッドが集合して緻密膜を形成していることがわかる。また結晶には、異形状のロッドやピンホールが見られた。

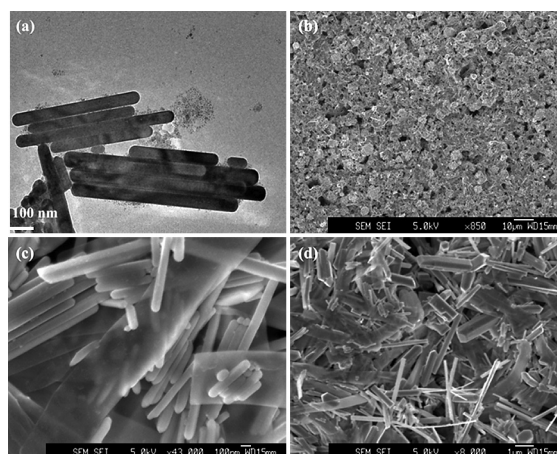


図 1 CuSbS_2 ナノロッドの TEM (a) 及び CuSbS_2 膜の表面 SEM 像 (b) – (d)

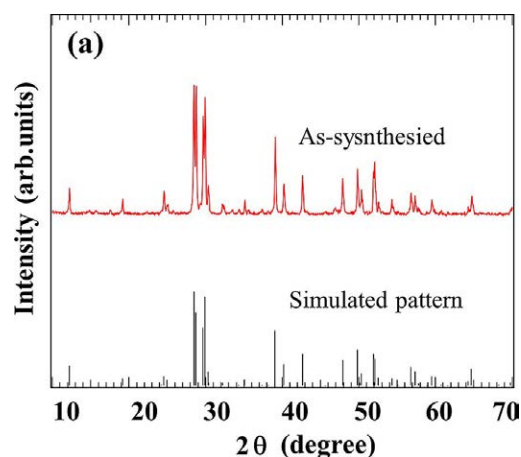
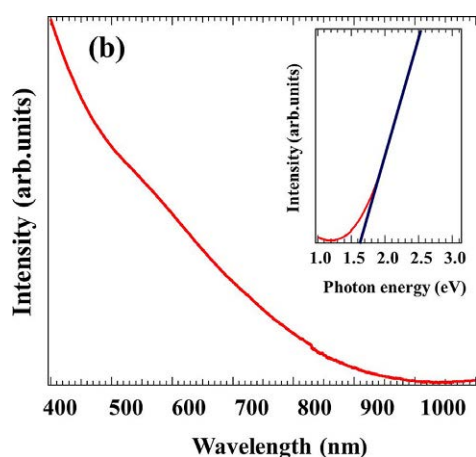


図 2 CuSbS_2 ナノロッドの XRD パターン

図 2 (a) に合成した CuSbS_2 ナノロッドの XRD パターンを示す。合成したナノロッドの XRD パターンはシュミレーションした Chalcostibite 構造の XRD パターン (space group: $Pnma$, $a = 6.018$, $b = 3.7958$, $c = 14.498$ and $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) とよく一致した。これは調製したナノロッド粒子が CuSbS_2 であることを示している。

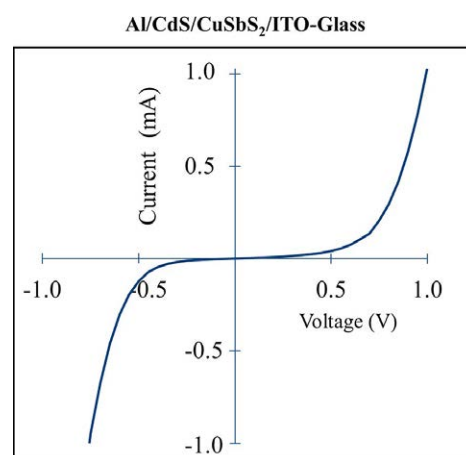
図 3 に CuSbS_2 ナノロッドの UV-Vis-NIR スペクトルを示す。 CuSbS_2 ナノロッドの吸収端立ち上がりが約 1000 nm の位置で見られた。次に $(ah\nu)^2$ vs $h\nu$ プロットよりバンドギャップを見積もった。エネルギー 1.6 eV 以降の曲線を直線で外挿し、 x 軸との交点から E_g は $\sim 1.5 \text{ eV}$

図3 CuSbS₂ ナノロッドの UV-Vis-NIR スペクトル

と算出した。CuSbS₂ ナノロッドの平均的な元素組成比は ICP-AES を用いて Cu_{1.0}Sb_{1.0}S_{1.7} であることがわかった。硫黄元素が少し欠損した状態であった。

太陽電池作製と評価

まず ITO/CuSbS₂/CdS/Al 構造のデバイスを作製し、その特性を評価した。ITO ガラス基板 (15 Ω/sq.) は Kintec Company より購入し、使用前にアセトンや純粋で 5 分間超音波洗浄を行った。CuSbS₂ 膜 (膜厚: 400–1500 nm) は ITO ガラス基板の上に CuSbS₂ ナノロッドを含んだインク溶液をドロップキャストすることにより製膜した。表面に配位したオレイルアミンは膜の電子輸送を阻害するため、ナノ結晶用いた電子デバイスを作製する際には粒子表面のオレイルアミンを取り除かなければならない。そこで、メーヤワイン試薬 (C₂H₅)₃OBF₄ を用いてナノロッド表面からのオレイルアミンの除去を行った。メーヤワイン試薬といった強いアルキル化剤と反応させることでオレイルアミンは四級アミンへと変換でき、これによりナノ結晶表面への配位能力が減少するため、洗浄によってアミンを除去することができた。また、これらのアルキル化剤は金属硫化物とは反応しないので、粒子表面を腐食することは無い。CdS バッファ層 (膜厚 ~30 nm) は成膜した CuSbS₂ 層の上に化学溶液析出法を用いて成膜した。最後に

図4 Al/CdS/CuSbS₂/ITO-glass 構造のデバイスの電流-電圧 (I-V) 特性

Al 電極を真空加熱蒸着により取り付けてデバイスを作製した。

図4に CuSbS₂ ナノロッドの電流-電圧 (I-V) 特性を示す。このデバイスからは非線形な IV 特性が見られた。しかし逆バイアス側に大きなリーク電流が見られ、この構造では pn 接合が良好ではない。理由としては、SEM 像から明らかに CuSbS₂ 膜が粗いため、CdS との接合が不良であることが原因と考えられる。

そこでデバイス構造を修正して、ITO/ZnO/CdS/CuSbS₂/Au 構造の太陽電池を作製した。ITO 上に ZnO ナノ結晶をドロップキャストすることにより、ZnO 膜を作製した。この ZnO 薄膜は 300°C で 30 分間加熱して表面から有機物を除去した。CdS バッファ層 (膜厚 ~30 nm) は成膜した ZnO 層の上に化学溶液析出法を用いて成膜した。ZnO を製膜した基板をホットプレートで 90°C まで加熱し、0.015 M の硫酸カドミウムと 1.5 M のチオ尿素水溶液 (分量比 1:1) の混合溶液を基板に滴下した。この時の pH 値はアンモニア水溶液を用いて 10 程度に調整した。3 分間加熱を行った後、基板を取り出して純水でよく洗浄・乾燥を行った。この CdS 層上に CuSbS₂ 光吸収層 (膜厚: 500–1500 nm) を成膜した。トルエンに分散させた CuSbS₂ ナノ結晶の溶液 (0.23 mg/ml) をスピンコーティング (回転数 2000 rpm) することで、CuSbS₂

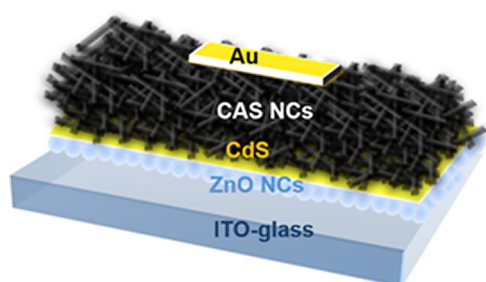


図5 作製した太陽電池の模式図 (Au/CuSbS₂/CdS/ZnO NCs/ITO-glass 構造)

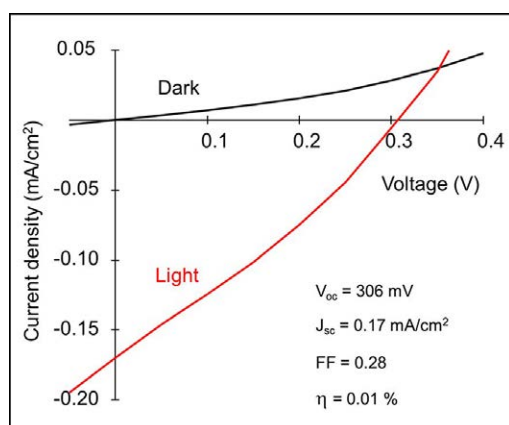


図6 Au/CuSbS₂/CdS/ZnO NCs/ITO-glass 構造のデバイスの電流－電圧 (I - V) 特性. 光照射時 (赤線) および暗時 (黒線)

光吸収層を作製した. さらに上述した手法により結晶表面に吸着した配位子(オレイルアミン)を除去した. 最後に金電極を真空加熱蒸着により取り付け, Glass/ITO/ZnO/CdS/CuSbS₂/Au のデバイス構造を作製した (図5).

太陽電池測定は Keithly 2400 のソースメーターを用いて AM1.5 (100 mW/cm²) の擬似太陽照射下で行った. 図6に CuSbS₂ 太陽電池の電流－電圧 (I - V) 特性を示す. 明瞭な光誘起整流特性を観測し, 光電変換効率は 0.01% であった. また開放電圧 (V_{OC}) は 306 mV, 短絡電流値 (J_{sc}) は 0.17 mA/cm², 曲率因子は (FF) は 0.28 であった. 本実験で作製した太陽電池の変換効率は非常に低いが, 太陽電池光吸収層として CuSbS₂ ナノロッドが作用することを明らかにできた.

まとめ

ホットインジェクション法を用いて CuSbS₂ ナノ結晶の合成を行った. CuSbS₂ ナノ結晶は約 50 nm × 1 μm のロッド形状を有していた. UV-Vis-NIR スペクトルから CuSbS₂ ナノロッドの光学的禁制帯幅を 1.3 eV と見積もった. 組成比は Cu_{1.0}Sb_{1.0}S_{1.7} と硫黄が少し欠損した状態であった. CuSbS₂ ナノロッドを n 型半導体である CdS と組み合わせてデバイスを作製したところ, ダイオード特性を観測した. さらに, Au/CuSbS₂/CdS/ZnO NCs/ITO-glass 構造の太陽電池において, 明瞭な光誘起整流特性を観測することができた. 変換効率: 0.01%, 開放電圧 (V_{OC}): 306 mV, 短絡電流値 (J_{sc}): 0.17 mA/cm², 曲率因子 (FF): 0.28 であった.

本研究では, アルキル化剤を用いて加熱処理をすることなくナノ結晶太陽電池を作製した. この手法は手早く太陽電池を作製することができるため, 太陽電池用の光吸収材料の探索に向いている. 今後, このナノ結晶を用いた成膜プロセス利用することで, 種々の材料 (Cu-Sb-S 系や Cu-Bi-S 系) の光吸収特性をスクリーニングする計画である.

参考文献

- [1] Britt, J.; Ferekides, C. Thin film CdS/CdTe Solar Cell with 15.8% Efficiency. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 2851–2852.
- [2] Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. Solar Cell Efficiency Tables (version 36). *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2010**, *18*, 346–352.
- [3] Kumar, M.; and Persson, C.; CuSbS₂ and CuBiS₂ as Potential Absorber Materials for Thin-Film Solar Cells. *J. Renewable Sustainable Energy* **2013**, *5*, 031616–031621.
- [4] Dufton, J. T. R.; Walsh, A.; Panchmatia, P. M.; Peter, L. M.; Colombara, D.; Islam, M. S. Structural and Electronic Properties of CuSbS₂ and CuBiS₂: Potential Absorber Materials for Thin-Film Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 7229–7233.
- [5] Manolache, S.; Duta, A.; Isac, L.; Nanu, M.; Goossens, A.; Schoonman, J. The Influence of the Precursor Concentration on CuSbS₂ Thin Films Deposited from Aqueous Solutions. *Thin Solid Films*, **2007**, *515*, 5957–

- 5960.
- [6] Rabhi, A.; Kanzari M.; Rezig B. Growth and Vacuum Post-annealing Effect on the Properties of the New Absorber CuSbS₂ Thin Films. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 3576–3578.
- [7] Nair, M. T. S.; Peña, Y.; Campos, J.; Garcia, V. M.; Nair, P. K. Chemically Deposited Sb₂S₃ and Sb₂S₃-CuS Thin Films. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 2113–2120.
- [8] Rabhi, A.; Kanzari, M.; Rezig, B. Optical and Structural Properties of CuSbS₂ Thin Films Grown by Thermal Evaporation Method. *Thin Solid Films*, **2009**, *517*, 2477–2480.
- [9] Colombara, D.; Peter, L. M.; Rogers K. D.; Hutchings K. Thermochemical and Kinetic Aspects of the Sulfurization of Cu–Sb and Cu–Bi Thin Films. *J. Solid State Chem.* **2012**, 36–46.
- [10] Lazcano, Y. R.; Nair, M. T. S.; Nair, P. K. Photovoltaic p-i-n Structure of Sb₂S₃ and CuSbS₂ Absorber Films Obtained via Chemical Bath Deposition. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152*, G635–G638.
- [11] Panthani, M. G.; Akhavan, V.; Goodfellow, B.; Schmidtke, J. P.; Dunn, L.; Dodabalapur, A.; Barbara, P. F.; Korgel, B. A. Synthesis of CuInS₂, CuInSe₂, and Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ (CIGS) Nanocrystal “Inks” for Printable Photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16770–16777.
- [12] Xie, R.; Rutherford, M.; Peng, X. Formation of High-Quality I-III-VI Semiconductor Nanocrystals by Tuning Relative Reactivity of Cationic Precursors. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5691–5697.
- [13] Li, L.; Coates, N.; Moses D.; Solution-Processed Inorganic Solar Cell Based on in Situ Synthesis and Film Deposition of CuInS₂ Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 22–23.
- [14] Scheunemann, D.; Wilken, S.; Parisi, J.; Borchert, H. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 133902–133906.
- [15] Yan, C.; Su, Z.; Gu, E.; Cao, T.; Yang, J.; Liu, J.; Liu, F.; Lai, Y.; Lia J.; Liua Y. Solution-Based Synthesis of Chalcostibite (CuSbS₂) Nanobricks for Solar Energy Conversion. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 10481–10484.

外部発表成果

論文発表

1. Satoshi Suehiro, Keisuke Horita, Masayoshi Yuasa, Tooru Tanaka, Katsuhiko Fujita, Yoichi Ishiwata, Kengo Shimanoe and Tetsuya Kida, Synthesis of Copper-Antimony-Sulfide Nanocrystals for Solution-Processed Solar Cells, *Inorganic Chemistry*, *54* (2015), 7840–7845.

口頭・ポスター発表

1. Keisuke Horita, Satoshi Suehiro, Masayoshi Yuasa, Tetsuya Kida, and Kengo Shimanoe, “Cu₂ZnSnS₄ Nanocrystal Solar Cells Using Solution Processes”, The 15th IUMRS-ICA (International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia) (Fukuoka, Japan, 24 August, 2014)



13112

超音波定在波音場の形成条件による懸濁粒子の挙動変化

Variation of Suspending Particle Motion for
Condition of Ultrasonic Standing Wave

研究代表者 Research leader: 河府 賢治 Kenji KOFU

日本大学理工学部 助教

College of Science & Technology, Nihon University, Assistant Professor

E-mail: kofu@mech.cst.nihon-u.ac.jp

抄録

超音波定在波を利用した気相中の粒子挙動制御に関し、粒子挙動を実験で確認すると共に計算を行い、計算の妥当性の確認を行った。実験とシミュレーションにおいて超音波振動による板間に生ずる定在波音場が同様の結果が得られた。しかし、水平な流路に定在波音場を形成し、粒子挙動を調べた結果、実験、シミュレーションともに重力が支配的となり音圧を2 kPa程度まで高めないと挙動に変化が現れなかった。そこで、主流方向と重力方向を同一とし、音圧による挙動変化を調べた。その結果、500 μm の発砲スチロールは節の位置に移動したが、8, 57 μm 程度の白色溶融アルミナでは音圧により節に集めることが難しいことも明らかとなった。また空気中を懸濁する微小粒子は音圧分布により生ずる音響流の影響を受けること、振動モードを変えることで音圧を高めなくても粒子挙動を制御できることも示された。

ABSTRACT

The purpose of this research is to control the particles motion in the ultrasonic standing wave. The results of simulation have been compared with experiment in order to examine the possibility of particles motion control in the air. Simulations have corresponded with experiments on acoustic pressure distribution and particle motion. However particle motion control was impossible in this experiment because radiation pressure acting on particle was poor and gravity force dominates. Then, simulation showed that the particle motion is changed if the sound pressure is increased. This means it is possible to control the particles motion by ultrasonic if high acoustic pressure is applied. Additionally particle can be collected by changing vibration mode even though maximum acoustic pressure is not changed.

研究背景と目的

平板上に粒子を均一に散布し、その平板に超音波振動を与える事で粒子が板振動の節の部分へ集まる事が分かっている (Kofu K. et al., 2009). 同様に空気中に超音波振動により定在波音場を形成することで、気相中に分散している粒子を一点に集めることができることも分かっている (Haake A. et al., 2005). このような超音波振動による粒子挙動を応用できれば、様々な問題の解決やその他の技術に活用できる。一つの例として、集塵への応用が考えられる。現在の主な集塵方法としてフィルタを用いた集塵が挙げられる。しかし、フィルタに堆積した粒子の定期的な清掃、フィルタの目詰まりなどの問題がある。また微小粒子の場合、網間を粒子が通過する可能性がある。超音波により微小粒子を任意の位置に集中、凝集させることができれば捕集しやすくなり、集塵効率の向上、または重力落下を利用したフィルタレスでの集塵が期待できる。また、微小粒子だけではなくDNAや細胞などのハンドリングへも応用でき、非接触の操作をすることで構造を傷つけることなく捕集や回収等が期待される (Morgan J. et al., 2004).

一方、空気輸送で粒子を搬送する際、パイプの壁面に粒子が接触することによる粒子破損や管内壁摩擦、壁面摩擦による輸送効率の低下等の問題がある。また、生産工程において粒子飛散は粉体ハンドリングにおける問題の一つである。そこで超音波振動により粒子挙動を制御することで、管内を浮遊している粒子の壁面接触防止や定在波音場による粉体の飛散防止効果が期待できる。

しかし、超音波振動による粒子挙動制御の研究はあまりされていない。そのため、超音波による最適な粒子ハンドリング条件はおろか、粒子種類や定在波音場の形成条件による粒子挙動の相違は明らかにされていない。粒子を用いて様々な条件での実験を行うには多大なコスト、時間が要求される。超音波による粒子挙動への

影響に関する計算が可能になれば実験行程の短縮、コストの削減並びに最適条件の提案が可能になる。しかしながら、計算のみではその結果の妥当性を証明することは難しい。そこで本研究では、空気中での超音波定在波音場内の粒子挙動を実験で確認すると共に、計算を行う。また、粒子や最大音圧等を変更し、各因子による変化を比較することで、粒子挙動制御のための最適条件の検討を行う。

1. 計算方法

1.1 放射圧

流体中に放射された超音波を物でさえぎると、超音波はその物を音の進行方向に押す力が生じる。これを音響放射力という (Miura H., 1991). 定在波音場中で半径 a の球状粒子に働く音響放射力は、 a が波長に比べて十分に小さい場合に式 (1) で与えられる。

$$\overline{F_{ac}} = V_p (D \nabla \overline{e_k} - (1-\gamma) \nabla \overline{e_p})$$

$$\left[D = \frac{3(\rho_p - \rho_0)}{2(\rho_p + \rho_0)} \quad \overline{e_p} = \frac{\overline{p_a^2}}{2\rho_0 c_0^2} \quad \overline{e_k} = \frac{\rho_0 \overline{v_a^2}}{2} \right] \quad (1)$$

ここで $V_p (=4\pi a^3/3)$ は球体積、 γ は球と媒質 (空気) の圧縮率の比、 ρ_p , ρ_0 はそれぞれ球と媒質の変動前密度を示す。 $\overline{e_k}$ は運動エネルギーの時間平均値の傾き、 $\overline{e_p}$ はポテンシャルエネルギーの時間平均値の傾きを表す。 $D \nabla \overline{e_k} - (1-\gamma) \nabla \overline{e_p}$ は力学的ポテンシャルと呼ばれ、単位体積あたりのエネルギーを表す。これを時間平均化したとき、定在波の節の位置で最小となるため、エネルギーの差により粒子が節に集中する。

1.2 数値解析

すべての流れについて質量と運動量の保存式を解いており、伝熱や圧縮性を伴う流れについてはエネルギーの保存式を追加して解く。また、流れが乱流のため、追加的に輸送方程式を解く。計算手法として有限体積法を用いるため、まずコントロールボリュームで領域を分割する。微

Table 1 Air properties

Domain fluid	Compressible air
Viscous model	Large Eddy Simulation (LES)
Specific heat [J/kg·K]	1006.43
Thermal conductivity [W/m·K]	0.0242
Viscosity [kg/m·s]	Sutherland's law
Temperature [K]	300

分方程式をコントロールボリューム Ω_{cv} で積分し、ガウスの発散定理を適用したものを式(2)に示す。

$$\int_{\Omega_{cv}} \frac{\partial \rho \phi}{\rho t} d\Omega = - \int_{A_{cv}} \rho \phi \vec{V} \cdot \vec{n} dA + \int_{A_{cv}} \Gamma(\text{grad} \phi) \cdot \vec{n} dA + \int_{\Omega_{cv}} S d\Omega \quad (2)$$

この積分領域内の圧力や速度、温度などの各物理量の保存が満足される。式(2)のように、各コントロールボリュームに線形代数方程式が構成され、反復計算あるいは一度に解かれる。

$$\frac{\rho_p \phi_p(t + \Delta t) - \rho_p \phi_p(t)}{\Delta t} \Delta \Omega = - \sum_{j=1,2,3} (\rho \phi \cdot \vec{V} \cdot \vec{n} \Delta A)_{\text{face } P-j} + L \quad (3)$$

計算条件の概要を表1および図1に示す。

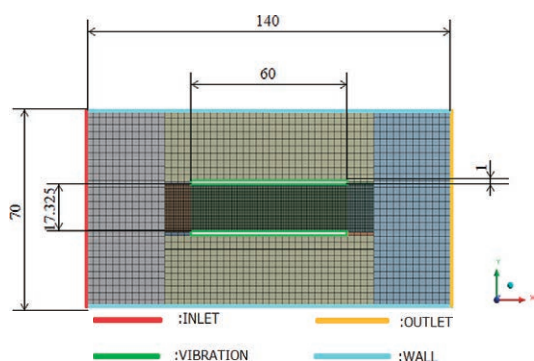


Fig. 1 Calculation area

vibration, wall と名付けた境界は流体や粒子が流出することのない壁であり、材質にはアルミニウムを用いた。片方の板のみを振動させた計算では、安定した定在波を発生させることが難しかったため、今回計算では両方の板を振動させる。Vibration と記した境界をたわみ振動の腹の数を変更して二次元定在波振動させ計算する。なお、振動モードの定在波は式(4)で与える。

$$\Delta y = A_m \sin(2\pi f t) \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right) \quad (4)$$

A_m は振動板の最大振幅、 t は時間、 λ は板の長手方向に対するたわみ振動の波長である。なお、板の主流方向に振動の腹の数 N が3個現われる振動モードとして、はじめ計算を行った。本研究では振動板の長さが60 mm であるため、 $N=3$ では主流方向に20 mm 間隔で振動の節が現れることになる。

また、赤色で示した inlet から流体を風速 0.5 m/s で流入し、黄色で示した outlet から流出する。板間隔は実験と同様、定在波の節が2つになるように 17.325 mm とした。投入する粒子は図1に示す板間の左端において y 軸方向に等間隔に9つ配置した。また、音響解析には非常に細かいメッシュが必要であり、定在波を計算するため板間ではメッシュを細かく生成する。しかし、計算負荷を考慮すると、精度が十分である最低限のメッシュサイズを使用すべきである。そこで、本研究では板間のメッシュサイズを $0.4 \times 0.4 \times 1$ で粒子挙動計算を行った。

2. 可視化実験方法

超音波発生装置を図2に示す。実験で用いた装置は図に示すように発振器、電圧増幅器、超音波振動子、共振棒、振動板から構成される。発振器において電圧及び周波数 f を設定し、電圧増幅器で入力電圧 v_0 が増幅される。増幅された電圧は超音波振動子に入力され、振動子内の圧電素子が微小変形することで、発振器周波数 f の振動周期で振動する。振動子の振動はエ

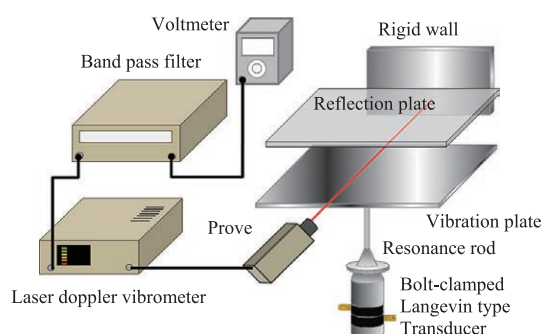


Fig. 2 Experimental apparatus for acoustic pressure

クスポネンシャルホーンに伝わることで増幅され、共振棒から振動板に伝わる。振動子の振動が振動板に伝わることで平板が周波数 f の周期で微小振動し、空気中で空気密度の粗密変化が生じることで超音波が放射される。

通常、局所的な音圧測定はマイクロフォンを用いて行うが、今回は板間隔が小さいために測定点を十分にとることができなかった。また、マイクロフォン自体が音圧分布を乱すことも考えられるため、LDVのレーザを板間に図のように照射し、レーザの屈折を利用することで音圧分布を測定する(Nakamura K., 2001)。振動板と垂直方向に1 mm ずつ、振動板と平行の方向に2 mm ずつ動かした。なお、本測定前に板間隔を27 mm として超音波振動を与え、1/4 インチマイクロホンに内径1 mm のプローブチューブを取り付けて局所的に測定した音圧分布とLDVによる測定結果を比較し、LDVによる測定値の妥当性を確認した。可視化実験装置概略図を図3に示す。振動板に $f=20.5$ kHz の

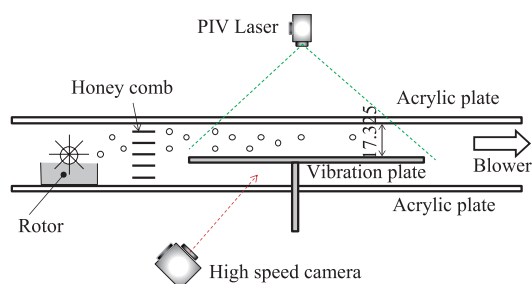


Fig. 3 Experimental apparatus for particle motion

超音波振動を与え、定在波音場中に粒子を投入し粒子挙動を観察する。容器に入れた粒子をモータにより拡散し、ブロワで吸引することにより板間に粒子を投入する。実験装置の真上から垂直にYVO4レーザを照射することにより可視化し、板間の粒子を高速度カメラで撮影する。撮影した粒子挙動をPTVにより分析する。

3. 研究結果および考察

3.1 音圧分布

振動板間に発生させた音圧分布に関して、LDVを用いて測定した結果を図4(a)、解析で再現したものを図4(b)に示す。なお、図4は $N=3$ となる振動モードで実験ならびに計算した結果である。図4より、計算値・実験値ともに設定通り板間の鉛直方向に節が2つある音圧分布となっており、定在波が生じていることが分かる。また、水平方向に板のたわみ振動振幅の大きい位置で音圧値が大きくなっており、節の位置で音圧に変化がないことが分かる。故に、板の表面変動により空気が圧縮されるため、振動モードに応じて音圧値が高くなることが分かり、たわみ振動のモード設定により音圧分布を調整できると言える。また、音圧分布に関して実験と解析で同様の分布となっており、計算により音圧分布を予測することができると言える。

3.2 粒子挙動

本実験装置の最大音圧630 Paを与えたときの粒子挙動実験および計算結果を図5に示す。なお、面奥行き方向に移動した粒子はシート光

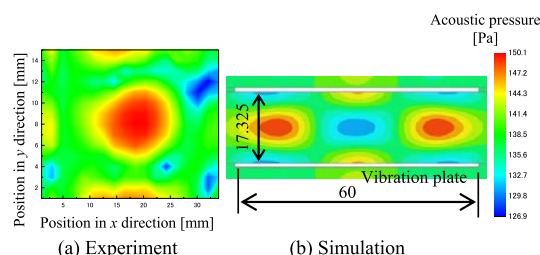


Fig. 4 Acoustic pressure distribution

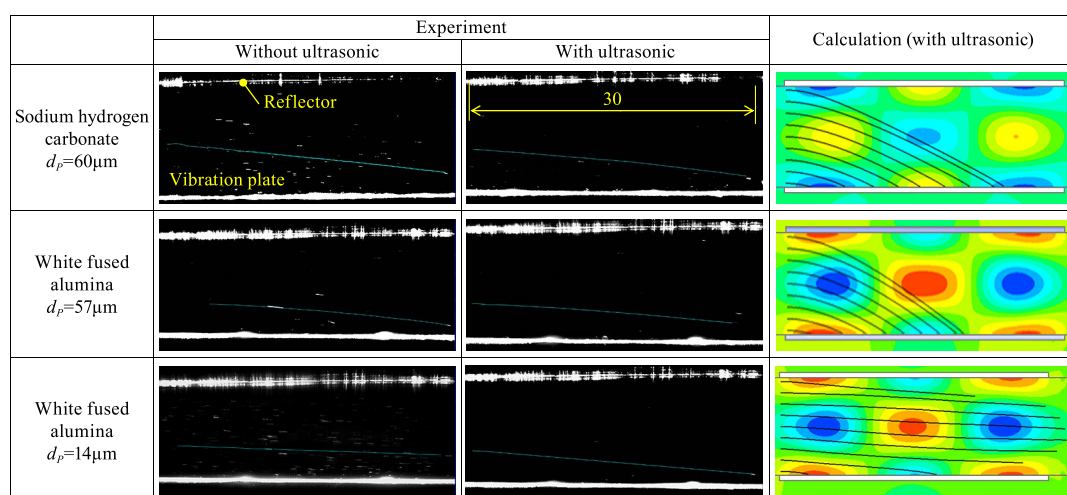
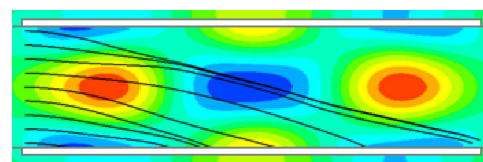


Fig. 5 Particle motion for ultrasonic vibration

源から外れ挙動分析できなかったため、画面左から右端まで分析できた粒子軌跡のみを示す。粒子径 $d_p = 60\mu\text{m}$ の炭酸水素ナトリウムと $d_p = 57$ および $14\mu\text{m}$ の白色溶融アルミナは超音波振動有無に関わらず、実験値・計算値ともに重力により落下しており、定在波音場の節の位置に捕集できないことが分かる。つまり、超音波による放射圧が不足であり重力の方が大きい。一方、 $d_p = 8\mu\text{m}$ の白色溶融アルミナでは多少重力により落下しているが、ほぼ水平に動いていること、ならびに上記同様に超音波振動有無に関わらず挙動に変化がほぼ生じていないことが分かる。これは前述の音圧不足に加えて、粒子径の影響が考えられる。粒子径が小さいと質量が小さく重力の影響が小さくなり気流とともに水平方向に動くことになる。超音波定在波音場を通過するとき、式 (1) の通り粒子が受けられる放射圧が小さくなるため、超音波により挙動制御がし難くなり、結果として粒子軌跡に変化が見られなかったと言える。次に、 $d_p = 60\mu\text{m}$ の炭酸水素ナトリウムにおいて、音圧を 2000 Pa へ高めた計算結果を図 6 に示す。この図も同様に、重力により落下しており、音圧分布の節の位置に粒子を留め、凝集させ捕集することは 2000 Pa に音圧を高めても本超音波定在波音場ならびに本粒子では難しいことが言

Fig. 6 Particle motion for ultrasonic vibration (Sodium hydrogen carbonate, $d_p = 60\mu\text{m}$, $P_{\text{max}} = 2\text{ kPa}$)

える。しかし音圧分布の腹の位置において、 630 Pa の結果と比べて粒子が落下する過程で軌跡に変化が生じていることが分かる。故に音圧を高めることで超音波により気相中の粒子挙動をある程度制御できると言える。

以上の結果より、超音波振動により粒子挙動を変えられることが分かった。しかしながら、本実験に用いた粒子の場合、粒子径が大きく重力の影響が支配的となり、超音波定在波音場による粒子挙動変化が分かり難い。そこで、図 3 に示す装置を 90 度回転させ、 $d_p = 500\mu\text{m}$ の発砲スチロールを鉛直上方から自由落下させ、超音波振動を与え空間に定在波音場を形成させた時の粒子挙動について、シミュレーションと実験結果を比較する。図 7 より発砲スチロールでは、定在波の節の位置に動き集中している様子がシミュレーション、実験共に確認できる。つまり、重力と無関係な直角方向には 630 Pa 程度の超音波定在波音場でも粒子を動かすことができ、無重力条件下などでは 630 Pa でも十分

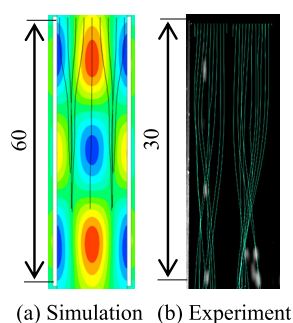
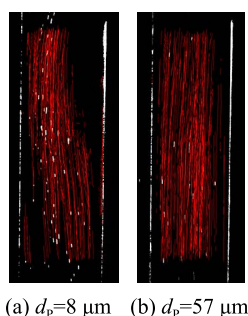
Fig. 7 Particle motion (Styrofoam, $d_p = 500 \mu\text{m}$)

Fig. 8 Particle motion (White fused alumina)

に粒子挙動を制御できることが分かる。同様に、 $d_p = 8$ および $57 \mu\text{m}$ の白色溶融アルミナを超音波定在波音場中に自由落下させたときの軌跡を図8に示す。図8より、白色溶融アルミナについては粒子径に関わらず多少粒子が動いているがその変化が小さく挙動制御が難しいことが分かる。前述の通り粒子径が小さい場合、粒子が受ける放射圧が小さくなるため、本実験装置により生ずる音場条件では不十分であったため、挙動変化が見られなかったと考えられる。また $d_p = 57 \mu\text{m}$ ではほぼ主流方向のみに粒子が動いているが、 $d_p = 8 \mu\text{m}$ では軌跡が板間で蛇行していることが分かる。これは音響流の影響と考えられる。

図9に $d_p = 1 \mu\text{m}$ の煙を流した時の可視化実験結果を示す。この図より、超音波振動を与えていない時は一様に動いているが、超音波振動を負荷すると流れが上下に蛇行していることが分かる。このように定在波音場が形成されることにより板間に音響流が生じ、この流れにより微小で軽い $d_p = 8 \mu\text{m}$ の白色溶融アルミナが動

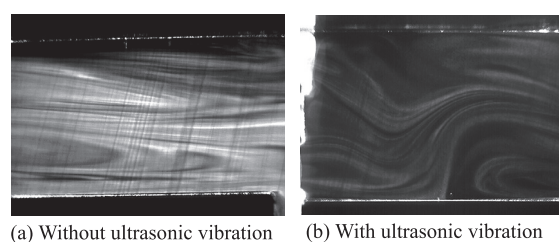


Fig. 9 Acoustic flow

かされたと考えられる。つまり、粒子径が大きい方が放射圧も大きくなり超音波定在波により挙動を変化させることができるが、 $50 \mu\text{m}$ 程度の粒子においては 630 Pa では重力の方が大きく放射圧が不十分であり、放射圧により粒子を非接触で一点に集中させるには更に音圧を高める必要があると言える。一方小さい粒子では、放射圧では動き難いが質量が小さいため、音圧分布により生ずる音響流を受け、挙動が変化すると言える。そのため、粒子径により粒子挙動に与える因子が変わるため、気相中の非接触粒子ハンドリングには粒子径が大きい場合は重力と超音波振動による放射圧、粒子径が $10 \mu\text{m}$ 程度以下の小さい場合は音響流を考慮する必要があると言える。

以上の結果より、たわみ振動の腹の数が3個となり節間隔が 20 mm となる振動モードでは超音波定在波により粒子軌跡を変化させることは可能であるが、一点に粒子を集中させる、または気流中で保持することは難しいと言える。一方、本研究においては計算値と実験値とが同様の粒子挙動を示していることから、定在波音場における粒子挙動の計算が可能と言える。そこで、最後にたわみ振動板の腹の数 N を3個から1個へ変更したときの $d_p = 60 \mu\text{m}$ における炭酸水素ナトリウムの粒子挙動計算結果を図10に示す。なお本計算では、最大音圧を 2000 Pa とし、また水平方向の流れで下方に重力を受ける条件で計算を行った。 $N=3$ では図6の通り重力により落下しているが、図10の $N=1$ では落下が抑えられ、鉛直方向の節の位置に粒子を集め留めることができていることが分かる。前述の通り、たわみ振動振幅の大きい箇所で音

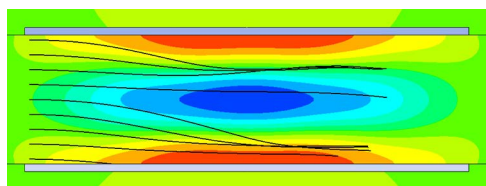


Fig. 10 Particle motion for ultrasonic vibration
(Sodium hydrogen carbonate, $d_p = 60 \mu\text{m}$, $P_{\text{max}} = 2 \text{ kPa}$, $N = 1$)

圧が大きくなり、この位置で粒子が放射圧を受ける。主流方向に粒子が移動する中で、 $N=1$ では長手方向に音圧の節がなく、長く大きな放射圧を受けることができるため、最大音圧を更に高めなくても粒子を板間の節の位置に移動させることができたと言える。つまり、音圧最大値以外にもたわみ振動モードを変えることで、効果的に粒子挙動を制御できると言える。一方、図6において計算結果では音圧の高い位置で粒子が徐々に節の位置へ動いている様子が見られる。つまり、主流方向に動くにつれて細かく粒子挙動を制御したい場合にはたわみ振動板の節

間隔を狭くし、音圧を高める必要があると言える。一方、細かい挙動制御が不要で小さい振動振幅で節の位置に集めたい場合は、節間隔を広くすると良いと言える。

参考文献

- [1] Kofu K., Ochi M., Takei M., Hirai Y., Influence of particle properties on friction reduction of particle mass by ultrasonic, J. Soc. Powder Technol., Japan, 46 (2009) 330-337
- [2] Haake, A., Neild A., Kim D.H., Ihm J. E., Sun Y., Dual J., Ju B.K., Manipulation of cells using an ultrasonic pressure field, Ultrasound in Med. & Biol., 31 (2005) 857-864
- [3] Morgan J., et al., Manipulation of in vitro toxicant sensors in an ultrasonic standing wave., Toxicology in Vitro, 18 (2004) 115-120
- [4] Miura, H., Radiation force in aerial intense standing wave field of two-dimensional distribution, J. Acoustical Soc. Japan, 47 (1991) 941-947
- [5] Nakamura K., Measurements of high power ultrasound in the air through the modulation in the refractive index of air, Technical Report of IEICE US, 101 (2001) 15-20

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 鈴木 熙, 劉 昕舜, 河府 賢治: 超音波定在波による粒子挙動への影響, 2015 年度粉体

工学会春期研究発表会, S-13, pp. 82-83 (2015)

2. Xinshun LIU, Hikaru SUZUKI, Kenji KOFU: Control of particle motion by ultrasonic standing wave, 6th Asian Particle Technology Symposium (2015)



13113

スケルトン構造を持つシリカナノ粒子の微構造解析と 物性評価に関する研究

Investigation of Micro-Structure and Physical Properties of Skeletal Nanoparticles



研究代表者 Research leader: 高井 千加 Chika TAKAI

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター 講師

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology, Lecturer

E-mail: c_takai@crl.nitech.ac.jp

抄録

スケルトンナノ粒子の機能性発現の鍵となる微構造解析を小角 X 線散乱 (SAXS) を中心に行った。中空粒子の SAXS 散乱関数から、シェルを構成するシロキサン結合に欠陥が存在し、これがスケルトン粒子のフレームにも存在することが示唆された。SAXS-PDDF プロファイルに見られた電子密度分布の偏りは、シリカフレームの特異な構造を表している。これらの結果から、欠陥を持つことでシリカフレームに特異な光学的、熱的散乱が起こると考えられ、機能性発現の一因を担っていることが示唆された。

ABSTRACT

The micro-structures and derived physical properties of skeletal nanoparticles were investigated using microscopic, macroscopic techniques. A scattering function of hollow silica nanoparticles from a small angle X-ray scattering (SAXS) indicates that defects among siloxane bonds in silica shell. It can be thought that the defects also exist in the silica frames of the skeletal nanoparticles. The bias observed in the SAXS-derived PDDF represents characteristic silica frame structures such as width, length, window size, etc. From these results, the existing defects in the silica frames could contribute to skeletal particle's specific functionalities.

研究背景と目的

ナノサイズの孔を持つ中空粒子をポリマーと複合化したフィルムは、高い断熱性、防食性、滑り止め効果を発現することがわかっている (Takai et al., 2012)。このようなユニークな特性は、ナノ粒子単体の形態および微構造を機能性

に特化した構造に設計すること、また凝集しやすいナノ粒子を所望の構造に分散または配列制御させることが必要となる。前者の例として、スケルトン粒子 (Takai et al., 2011)、中空粒子 (Fuji et al., 2007)、多孔質粒子 (Takai et al., 2009) の合成法及び構造制御法を報告してきた。スケルトンとは骨格の意味であり、キュー



ビック状の骨格のみで形成される粒子に名づけたものである。内部が空洞であり、骨格に囲まれたナノサイズの大きな孔があることが特徴である。このような構造はテンプレート法により合成することができる。

有機酸修飾した無機テンプレート表面にゾルゲル反応を用いてシリカ源を反応させ、希釈酸水溶液でテンプレートを溶解除去するとシリカフレーム構造が得られる。有機酸であるアビエチン酸で表面を被覆した炭酸カルシウムをコアに用いたとき、例えばエタノール中ではスケルトン粒子のみが得られるが、ジグライム中ではフレームは形成せず中空粒子のみが得られる。このような生成する構造の選択性については、

- ①有機酸の反応溶媒に対する溶解性の違い
- ②有機酸とシリカ源であるケイ酸のテンプレート表面への吸着性の違い
- ③テンプレート形状による表面エネルギーの違い

の三点が考えられる。

①について、溶解性の指標として比誘電率が挙げられる。アビエチン酸、エタノール、ジグライムの比誘電率は各々 2.65, 24.55, 7.30 である。アビエチン酸はジグライムと比較的比誘電率が近く、エタノールの比誘電率とは離れている。アビエチン酸はエタノール中への溶解性が低く、ジグライムに対し溶解性が高いことがわかる。②について、吸着性は酸解離定数を指標として考えることができる。テンプレートとなる炭酸カルシウム表面ではアビエチン酸のカルボン酸 ($-\text{COOH}$) 基とカルシウムのイオン結合により吸着している。シリカ源であるアルコキシドの加水分解が始まるとケイ酸イオンが形成する。アビエチン酸とケイ酸の酸解離定数 (pKa) は各々 7.25, 5.70 である。アビエチン酸とケイ酸が溶液中に存在する場合、ケイ酸が炭酸カルシウム表面に吸着しやすいことがわかる。③キュービック状の炭酸カルシウムの角、辺、面にあたる表面では、未結合原子の数が異なり、角 $>$ 辺 $>$ 面の順に表面エネルギーが小さくなると考えられる。表面エネルギーを小さく

するために、上述の交換吸着がこの順に行われると考えられる。

これらをまとめると、アビエチン酸被覆した炭酸カルシウムをエタノール中に分散させ、触媒、シリカ源を加えると、角、辺の順にアビエチン酸が脱着し代わりに加水分解により生成したケイ酸が吸着し始める。実際に合成された炭酸カルシウムは、表面エネルギー緩和により角、辺の違いは見られないため、面より先に交換吸着するという程度であると考えられる。

スケルトン粒子の特徴は、上述したように、各面に生成した大きな孔である。基材は人体、環境に無害なシリカであり、シリカ表面に存在する多くのシラノール基は様々な材料との親和性に富み、担持能を持つ。物質内包能を例に挙げると、タンパク質やその他の比較的大きな会合分子などを孔から取り込むことが可能であると考えられる。実際に、モデル物質として有機蛍光体をスケルトン粒子に担持させた際、耐熱性の低い蛍光体の熱的安定性の向上が見られた。これは、有機分子とシラノール基との相互作用を利用して、フレーム内に分子を固定したことで発現した機能であると考えられる。このようにスケルトン粒子に様々な機能性発現が期待できるが、微構造や物性の解析が十分でない。本研究では、様々な因子がスケルトン構造に与える影響を調べ、より詳細な生成メカニズムについて明らかにすることを試みた。また、これらの構造が分散状態に与える影響について調べた。本報告書では主に小角 X 線散乱 (SAXS) 微構造評価について述べる。

研 究 方 法

1. スケルトン粒子合成

有機酸被覆炭酸カルシウムを所定濃度となるよう種々溶媒に分散後、シリカ源であるテトラエトキシシラン (TEOS)、25%アンモニア水、蒸留水を添加し、氷浴しながら所定時間超音波照射した。この時間を反応時間と定義する。その後、遠心分離により未反応物を除去、エタノー

ルを用い沈殿物を洗浄し、コアシェル粒子を得た。希釈塩酸水溶液を添加し、炭酸カルシウムを溶解除去後、遠心分離により副生成物を除去、蒸留水を用い沈殿物を洗浄し、目的とする粒子を得た。

2. 評価方法

得られた粒子の表面構造は、電解放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて評価した。粒子の微構造は、透過型電子顕微鏡 (TEM)、小角 X 線散乱 (SAXS) により評価した。

研究成果

1. 粒子構造に影響を与える因子

図 1 に、反応時間を 15, 30, 60, 90, 120, 240 分として作製した粒子の SEM 写真と、各時間における反応率を示した。反応率は、添加

した TEOS が何 % シリカとして炭酸カルシウム表面に積層したかを表したものである。

15 分, 30 分では計量できるほど生成物が得られていないため、表示していない。SEM 観察から、15 分では (図 1 (a)) バルク状生成物が見られた。数 10 nm 程度の粒子状生成物の凝集体とみられることから、炭酸カルシウム表面で堆積する十分な時間が不足していたと考えられる。30 分後には (図 1 (b)), 同様な粒子状生成物に加え、フレームのような構造の凝集体も見られる。おそらく、キュービク状炭酸カルシウムの角、辺に付着したが、酸処理時の溶解による衝撃で構造を維持するほどの結合力がなかったと推測される。60 分後には (図 1 (c)), スケルトン粒子が確認できた。反応率のグラフと見比べると、60 分で 27% の反応率が、90 分で急激に 66% に増加した。その後は、120 分, 240 分と緩やかに増加した。反応時間の増加と

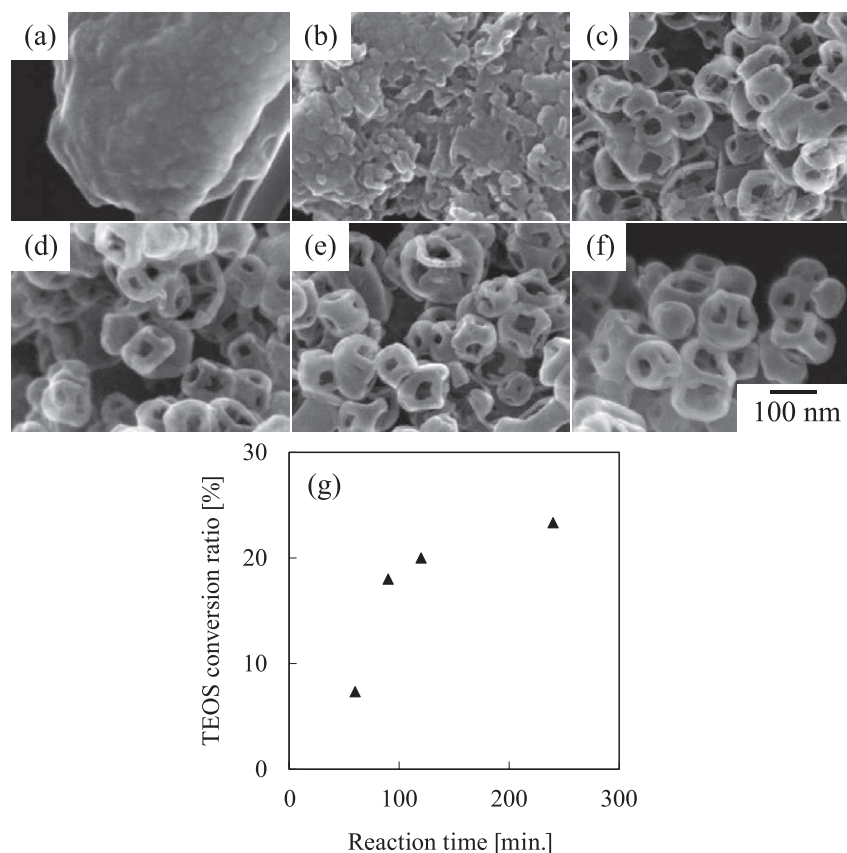


図 1 Time-dependent changes of skeletal nanoparticles as (a) 15, (b) 30, (c) 60, (d) 90, (e) 120, and (f) 240 minutes. (g) displays TEOS conversion ratio at each reaction time.

ともに電子線が透過しにくくなっていることから、シリカフレームが厚く、緻密になっていることがうかがえる。

図2に、比誘電率の異なるアルコール系溶媒で合成した粒子のSEM写真を示す。溶媒が異なる以外はすべて同じ条件で合成したものである。用いた溶媒と比誘電率は、(a) メタノール (32.66), (b) エタノール (24.55), (c) 1-プロパノール (20.45), (d) 1-ブタノール (17.51), (e) 1-オクタノール (10.30) である。メタノール中で生成したのは中空粒子である。ジグライム中で生成した中空粒子より表面が滑らかであった。エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール中ではスケルトン構造が得られた。1-オクタノール中では、TEOS 反応率のグラフからわかるように反応自体が進行しておらず、少

量生成したものも中空粒子や微細中実シリカ粒子であった。メタノール、オクタノールを除いたエタノール、プロパノール、ブタノール中では、生成したスケルトン構造に大きな差は見られず、反応率はこの順に増加した。アビエチン酸の溶解性のみではなく、溶媒に対するTEOSの反応性を考慮する必要がある。

2. スケルトン粒子の微構造と物性評価

図3は、スケルトン粒子のTEM観察像である。低倍画像から、粒子内部が透過しており炭酸カルシウムが除去され空洞になっていることがわかる。中空粒子のTEMと異なり、シェル部に濃淡が見られ、これがシリカフレームである。高倍画像をよく観察すると、フレームにさらに濃淡が見られる。シリカフレームに、シリ

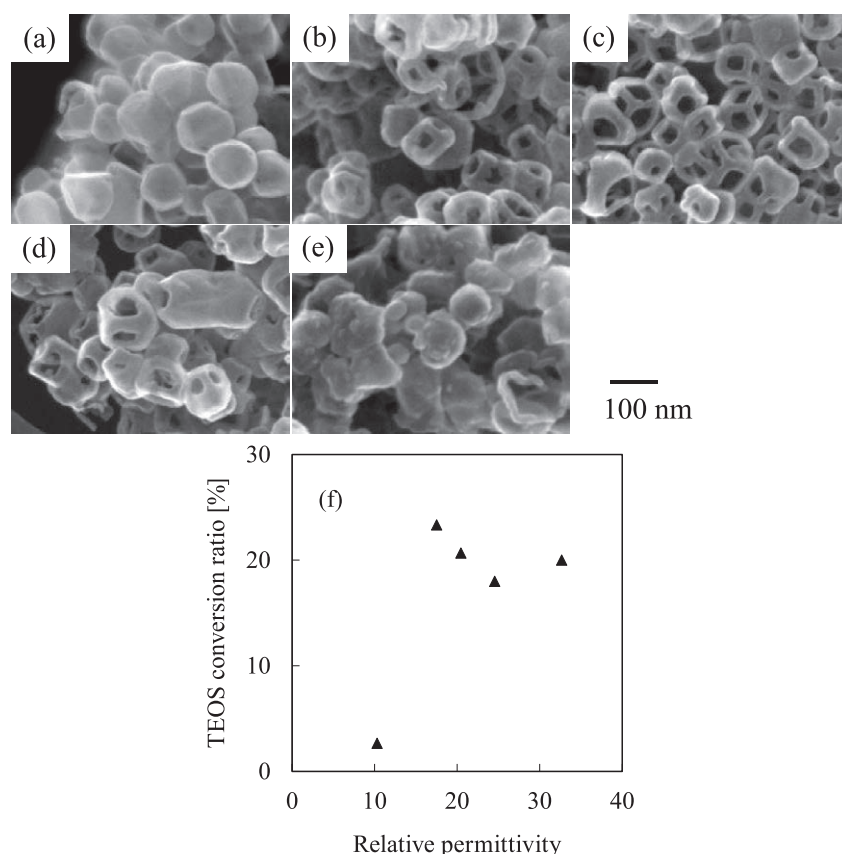


図2 Changes in skeletal particle formation under different solvent systems; (a) methanol (32.66), (b) ethanol (24.55), (c) 1-propanol (20.45), (d) 1-butanol (17.51), and (e) 1-octanol (10.30), respectively. The values in brackets are dielectric constant. (f) displays TEOS conversion rate as a function of solvents' relative permittivity.

カが均一に堆積していないことがうかがえる。シェル内の不均一性を SAXS を用いて評価することを試みた。

X 線 ($\text{CuK}\alpha$, 0.154 nm) を光源として用い、散乱角度 3° までの小角領域で得られた散乱曲線から、粒子間干渉、粒子形状、界面に関する情報を得ることができる。

図 4 に一例として、今回テンプレートとして用いた炭酸カルシウム/エタノール分散液の (a) 散乱曲線と (b) PDDF を示す。散乱強度は電子密度分布 $p(r)$ の自己相関関数のフーリエ変換となっている。散乱体の形状を予想し散乱強度の式を計算してモデルフィッティングする。第一極小以降のポロド領域 (2 本の破線の間) における散乱曲線の減衰から形状を推測できる。ここでは q^{-3} で減衰していることから粒子表面が平滑であることが推測できる。(b) における r は、単一粒子内から任意に選んだ 2 点の散乱中心間の距離である。 $p(r)$ の大きさは粒子内でとることができる長さの個数に比例し、 $p(r)$ が 0 に収束する r の値は粒子の最大値を意味する。ここでは最大粒子径が 120 nm である。一次粒子が約 80 nm であるから、1-2 粒子で分散しているといえる。

図 5 は図 3 の炭酸カルシウムをテンプレートとして作製した中空粒子の (a) 散乱曲線と (b) PDDF である。散乱強度は炭酸カルシウムと比較して大きく減少しているのは、炭酸カルシウムとシリカの電子密度の差によるものである。

ポロド領域の散乱関数が q^{-2} で減衰し、ここから板状構造を持つことが推測できる。板状とは、シリカシェルのことを指すと考えられる。形状を板状と決定して厚み解析した結果を (c) に示す。 $p(r)$ が 0 に収束する r の値が厚となり、その値は 9 nm である。(d) の TEM 画像から計測したシェル厚 (12 nm) より低く見積もられている。電子密度分布に偏りがあることが示

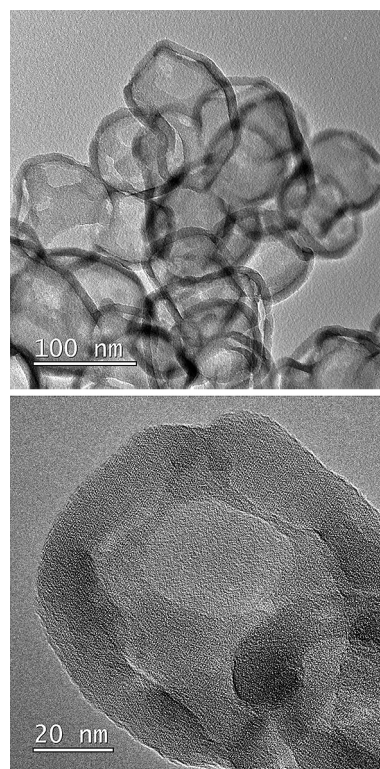


図 3 TEM images of skeletal nanoparticles.

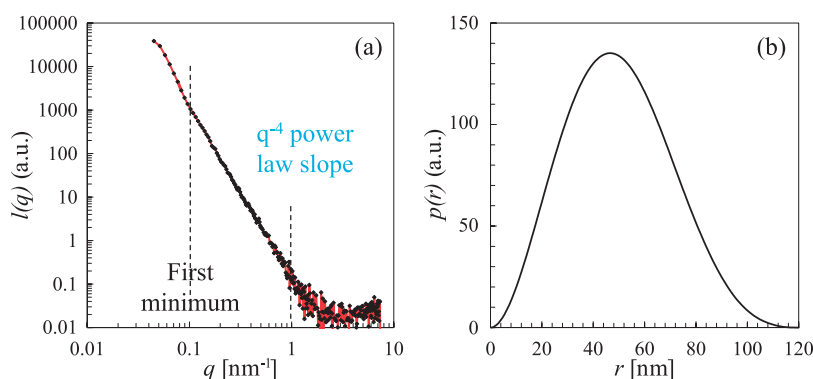


図 4 (a) Experimental SAXS data of calcium carbonate template with IFT fitting curves as red line. (b) displays corresponding PDDF curve to estimate particle size.

唆され、これはシェル内部の Si-O-Si 結合が一樣でないことに起因すると考えられる。これは先述したユニークな特性を発現する一因となるものでさらなる解析が必要である。また、この電子密度分布差は、スケルトン粒子のシリカフレームにも起こりうることであり、欠陥による効果とフレームの効果の両方が期待できる。

図 6 に、(a) 酸処理前のコアシェル粒子と (b) スケルトン粒子の散乱曲線およびフィッティングカーブと、(c) これらの PDDF を示す。ポロド領域の散乱関数がコアシェル粒子は q^{-4} 、スケルトン粒子は q^{-3} で減衰していることがわかる。スケルトン粒子の方が電子密度が低いことが示された。(c) の PDDF から 100 nm 程度の最大粒子径を持つことがわかり、一次粒子の大きさと一致する。

より小さな炭酸カルシウム（一次粒子径 50 nm）をテンプレートとして作製したスケルトン粒子の散乱曲線と PDDF を図 7 に示す。散乱関数は図 5 と同様 q^{-3} で減衰している。(b)

の PDDF ではこれまでと異なるプロファイルが得られた。最大径は 120 nm で、およそ 2 粒子程度の凝集である。PDDF の 20–40 nm に電子密度分布の山が三つ見られる。シリカフレームの幅、四辺形状の大きさなど、スケルトン構造の微構造を表していると考えられる。しかし、SAXS を用いて複雑な形状を解析した報告がほぼなく、PDDF プロファイルからフレーム構造を評価することが困難である。現在、モデルの構築から PDDF を推測するというプロセスで解析を進めている。

3. まとめ

スケルトン粒子の SAXS による微構造解析から、シリカフレームに欠陥を持つことで特異な光学的、熱的散乱が起こると考えられ、機能性発現の一因を担っていることが示唆された。本研究を遂行する上で研究助成をいただいた（公財）ホソカワ粉体工学振興財団に感謝申し上げます。

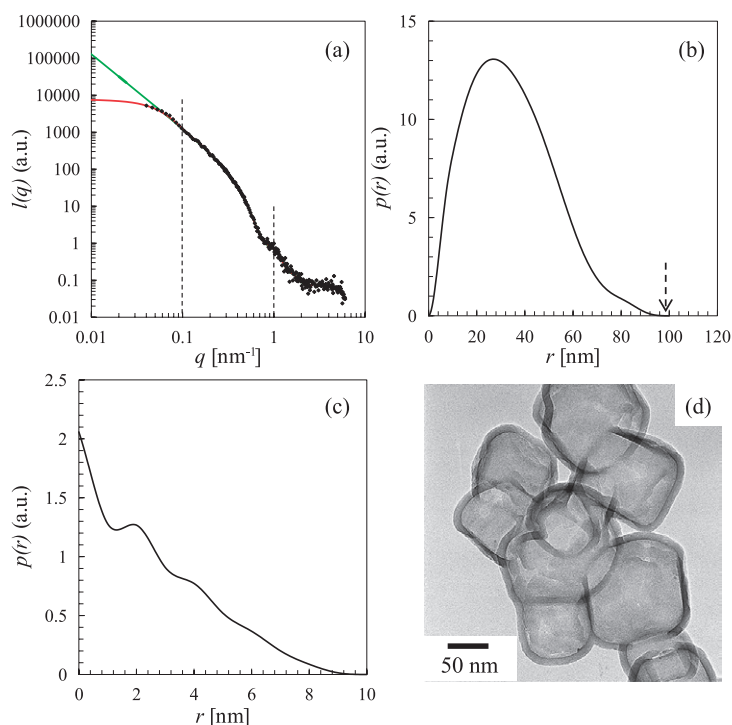


図 5 (a) Experimental SAXS data of hollow silica nanoparticles with IFT fitting curves. (b) and (c) are corresponding PDDF curves to estimate particle size and shell thickness. (d) shows TEM image.

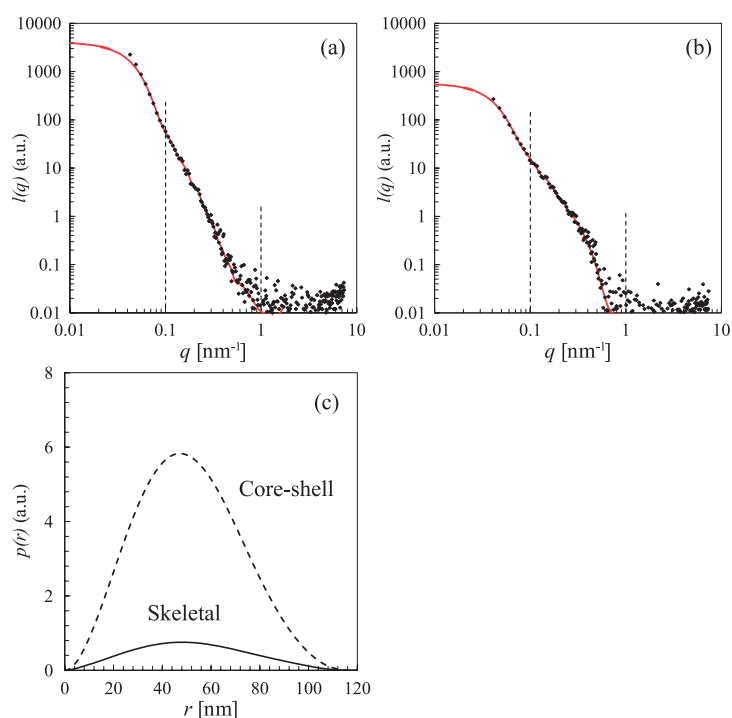


図 6 Changes in skeletal structures before/after acid treatment evaluated by SAXS. (a) and (b) display raw SAXS data of core-shell and skeletal nanoparticles. The indirect Fourier transform (IFT) curves are also shown as red solid lines. (c) displays SAXS-derived PDDF.

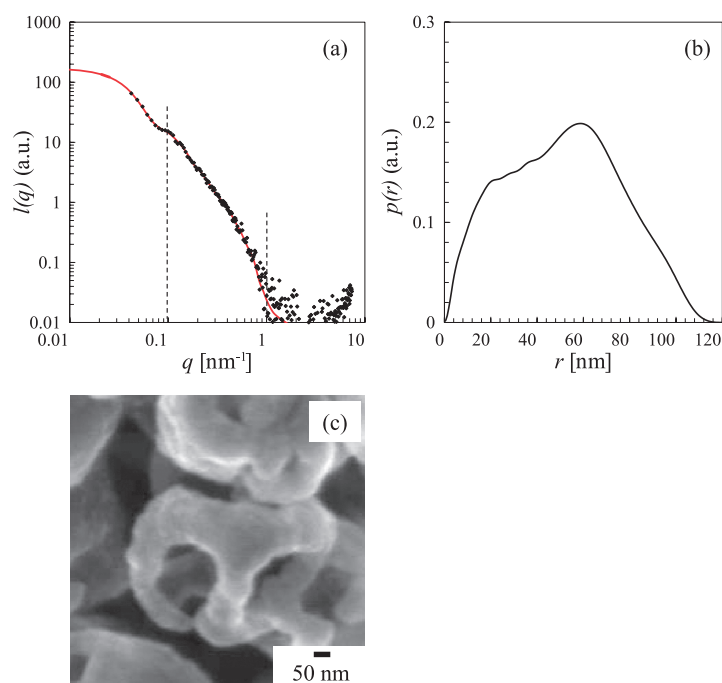


図 7 Changes in skeletal structures before/after acid treatment evaluated by SAXS. (a) and (b) display raw SAXS data of core-shell and skeletal nanoparticles. The indirect Fourier transform (IFT) curves are also shown as red solid lines. (c) and (d) display SAXS-derived PDDF and SEM image.

参考文献

- [1] Takai C., Fuji M., Fujimoto K., Thermal insulation film achieved by hollow silica nanoparticles, Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 49 (2012) 896-900
- [2] Takai C., Fuji M., Fujimoto K., Skeletal silica nanoparticles prepared by control of reaction polarity, Chemistry Letters, 40 (2011) 1346-1348
- [3] Takai C., Hotta T., Shiozaki S., Abe H., Unique porous microspheres with dense core and a porous layer prepared by a novel S/O/W emulsion technique, Chemical Communications, (2009) 5533-5535
- [4] Okazaki, K.-I., Yasui J.-I., Torimoto T., Electrochemical deposition of gold frame structure on silver nanocubes, Chemical Communications, (2009) 2917-2919
- [5] Lu, X., Au L., McLellan J., Li Z.-Y., Marquez M., Xia Y., Fabrication of cubic nanocages and nanoframes by dealloying Au/Ag alloy nanoboxes with an aqueous etchant based on $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ or NH_4OH , Nano Letter, 7, (2007) 1764-1769

外部発表成果

論文発表

- 1. Takai-Yamashita C., So J. and Fuji M., Synthesis and characterization of $\text{CaO}@\text{SiO}_2$ nanoparticle for thermal storage materials, Journal of the Ceramic Society of Japan, 124 (2016) 55-59.
- 2. Takai-Yamashita C., Ishino T., Fuji M., Inoue K., Preparation and formation mechanism of ZnO supported hollow SiO_2 nanoparticle by an interfacial reaction through micro-pores, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 10.1016/j.colsurfa. 2015.12.026
- 3. Takai-Yamashita C., Ishino T., Fuji M., ZnO supported hollow SiO_2 nanoparticles with fluorescent property, Journal of the Ceramic Society of Japan, 124 (2016) 239-241.
- 4. Takai-Yamashita C., Imabeppu H., Fuji M., Synthesis of hollow silica nanoparticles using poly (acrylic acid)-3,3'-diaminodipropylamine template, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 483 (2015) 81-86.

口頭・ポスター発表

- 1. 高井 千加, 今別府 寛, 藤 正督, 白井 孝, “ポリアクリル酸-3,3'-ジアミノジプロピルアミンテンプレートを用いた中空シリカナノ粒子の合成”, 第53回粉体に関する討論会 (Takayama, Sept. 28-30, 2014) 1-2.



13114

マイクロ波とケミカル反応によるナノコンポジット制御

Nanocomposite Control by a Microwave
and the Chemical Reaction

研究代表者 Research leader: 高山 定次 Sadatsugu TAKAYAMA

自然科学研究機構 核融合科学研究所 准教授

National Institute for Fusion Science (NIFS), Associate Professor

E-mail: takayama.sadatsugu@nifs.ac.jp

抄録

本研究の目的は、メカノケミカル反応（MCP）とマイクロ波照射（MWR）の組み合わせによるナノコンポジットの合成である。実験には二酸化スズ（ SnO_2 ）ナノ粒子とポリフッ化ビニリデン（PVdF）を用いた。これら混合粉末にメカノケミカル処理を施した後、マイクロ波照射することで部分フッ化酸化スズ（ $\text{SnO}_2\text{:F}$ ）および $\text{SnO}_2\text{:F}$ と炭素から成るナノコンポジットの合成を試みた。得られた試料は、X線回折（XRD）およびX線光電子分光法（XPS）によって評価し、メカノケミカル反応とマイクロ波照射およびそれらの複合効果が混合物にどのような物理化学的変化をもたらすかを検討した。

ABSTRACT

The goal of this study is to rationally prepare partially fluorinated tin oxide ($\text{SnO}_2\text{:F}$) and synthesis of nanocomposite consisting of $\text{SnO}_2\text{:F}$ and carbon. For this purpose, a mechanochemical process (MCP) and a microwave irradiation one (MWR) were combined. Physicochemical properties of MCP, MWR products were investigated by measuring X-ray diffraction (XRD) and X-rays photoelectron spectroscopy (XPS).

研究背景と目的

無機物と有機物の混合粉体を用いたメカノケミカル反応によるナノコンポジットの合成は多くの報告がなされている^{[1],[2]}。しかし、合成した試料粉末を商品化するためには、メカノケミカル反応で未反応な有機物の除去や焼結などの製造プロセスで、加熱処理する必要がある。この加熱処理にマイクロ波加熱を用いると、マイ

クロ波選択加熱の作用で加熱物の平均温度の低温化が期待できる。この加熱処理温度の低温化は、合成物の再分解の抑制に効果を及ぼす。そのため、マイクロ波プロセスとメカノケミカル反応を組み合わせたメカノケミカル・マイクロ波ハイブリットプロセスは、高効率デバイス用ナノコンポジットの製造に結び付く可能性を秘めている。

メカノケミカル反応では摩擦や衝突といった



運動エネルギーを局所的に加えることで反応が起こる。一方、マイクロ波プロセスは、物質の材料、粒界、欠陥などの不均一性に依存したマイクロ波吸収特性の違いが引き起こす選択加熱により、局所的な温度勾配を生じる。これまでの観察で、0.1 mm で 500°C の温度勾配が観察されている^[3]。

このメカノケミカル反応とマイクロ波を組み合わせは、材料の不均一性による受け身の選択加熱から脱し、メカノケミカル反応の機械的衝突によって生じる制御可能な不均一性にマイクロ波を照射することで、マイクロ波選択加熱を制御できる。

また材料中では物質拡散および結晶化は化学ポテンシャル差を駆動力とし、物質移動は空孔及び格子間を媒介とする^[4]。メカノケミカル反

応とマイクロ波のハイブリットプロセスは、メカノケミカル反応によって生じる空孔を媒介し、かつメカノケミカル反応により生じる制御可能な不均一性によるマイクロ波選択加熱で生じる温度勾配を駆動力とした物質拡散による、ナノコンポジットの新規な合成プロセスが期待できる。

研 究 方 法

2.45 GHz シングルモード共振器の実験設備を Fig. 1 に示す。発振器は半導体発振器（長野日本無線（株）製 NJZ-2450A）で、周波数は 2.450 GHz、定格出力 CW150W を使用した。マイクロ波は、発振器からアイソレータ、方向性結合器、そしてアイリスを経てキャビティに入る。マイクロ波キャビティはアイリスと終端部にあるプランジャの間に、TE₁₀₃ モードの定在波を形成する。

実験に使用した試料は、SnO₂（Aldrich, -325mesh）に 10 mass% の PVdF（Arkema Inc.）を添加した物理混合物を用いた。混合粉末を遊星ボールミル（フリッチュ社製 P-7 Classic Line）で 1 時間混合しメカノケミカル反応処理を行った。これらの試料粉末を空气中または真空中で、2.45 GHz マイクロ波共振器を用いてマイクロ波加熱を行った。比較のため赤外線加熱も行った。Table 1 に作成した試料の加熱条

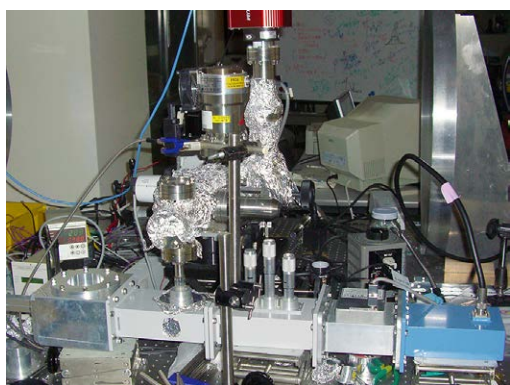


Fig. 1 The picture of microwave single mode cavity

Table 1 Sample names and preparation conditions

Starting mixture	Sample ID	Preparative condition		Atmosphere
SV00 ^{a)}	SV00	As-mixed (without MW)		
	SV00-M600-A	MW-Mag	600°C, 1 h	Air
	SV00-M150W-A	MW-Mag	150 W, 1 h (max 700°C)	Air
	SV00-M600-V	MW-Mag	600°C, 1 h	Vac
SV10 ^{b)}	SV10	As-milled (without MW)		
	SV10-E600A	MW-Elec	600°C, 1 h	Air
	SV10-M400A	MW-Mag	400°C, 1 h	Air
	SV10-M600V	MW-Mag	600°C, 1 h	Vac
	SV10-IR600A	IR	600°C, 1 h	Air

a) SnO₂ + PVdF, as-mixed

b) SV00, co-milled for 1 h

件を示す。

各種処理を行った試料は、結晶構造解析には X 線回折（リガク製 MiniFlex）を、結合状態の解析には X 線光電子分光（アルバック・ファイ（株）製 1600-CNIS）と核磁気共鳴（NMR）装置（JEOL JNM-ECA600）を用いた。

研 究 成 果

1. 結晶構造の変化

Fig. 2 に代表的な X 線回折プロファイルの一例を示す。メカノケミカル反応プロセスを行わずにマイクロ波加熱を行った試料（SV00-M600V）、メカノケミカル反応プロセス処理後にマイクロ波加熱を行った試料（SV10-M600V）、メカノケミカル反応プロセス処理後に赤外線加熱を行った試料（SV10-IR600A）を示している。真空加熱では酸化スズとスズの結晶相が観察され、空気中での加熱試料では酸化スズの結晶相

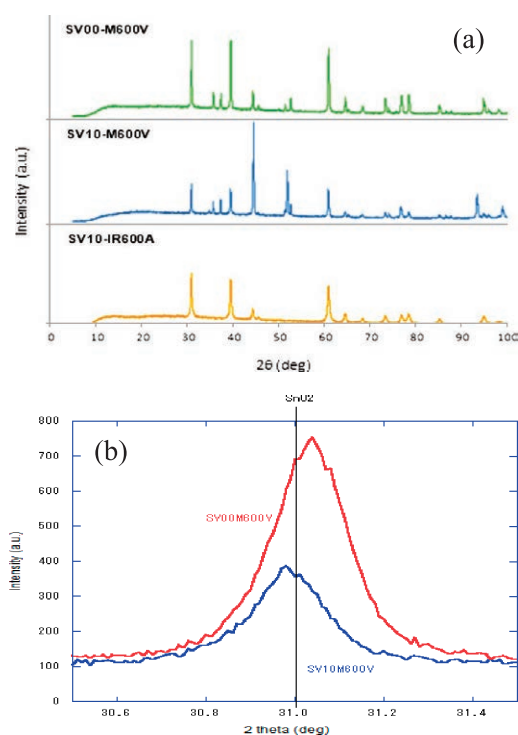


Fig. 2 XRD profiles of the sample heated for 1 hour at 600 degrees Celsius in vacuum and air

のみが観察された。また、Fig. 2 (b) に SV00-M600V, SV10-M600V の SnO_2 の (110) 面の回折ピークの拡大図を示す。混合摩砕前に真空中 600°C でマイクロ波加熱した試料では、回折ピークの高角度側へのシフトが見られ、たとえば (110) の面間隔は約 0.3% 収縮した。このことから、メカノケミカル反応プロセスにより、二酸化スズ中に酸素欠損が生成されたと考えられる。

2. 結合状態の変化

マイクロ波加熱処理を行った試料を XPS により、Sn, F, O, C などの化学結合状態について検討した。そのうち、フッ素の代表的な挙動を、F1s のスペクトルを Fig. 3 に示す。これまでの研究から、PVdF 中の C-F 結合に参与する F と $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ 類似の状態にある Sn-F との F1s の結合エネルギーはそれぞれ、687.8 eV, 685.2 eV 付近に観察される^[1]。Fig. 2 の SV10 スペクトルにみられる両ピークのうち、空気中、400°C マイクロ波加熱試料では、Sn-F 類似の状態の相対ピークが増大し、C-F 結合に参与するピークは消滅した。一方、600°C マイクロ波加熱試料では Sn-F 類似の状態の相対ピークも C-F 結合に参与するピークも減少しており、フッ素の多くが散逸したと考えられる。それでも相対ピーク

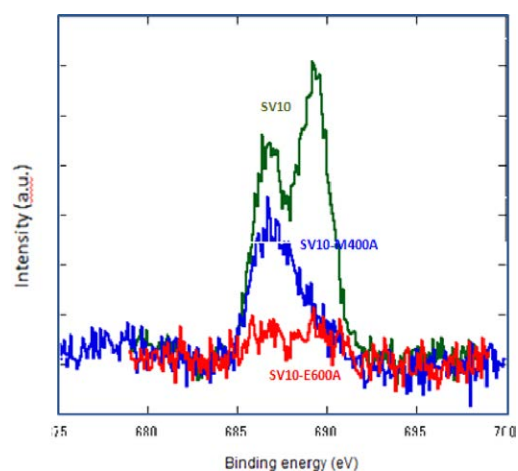


Fig. 3 XPS spectra for SV10, SV10-M400A and SV10-E600A

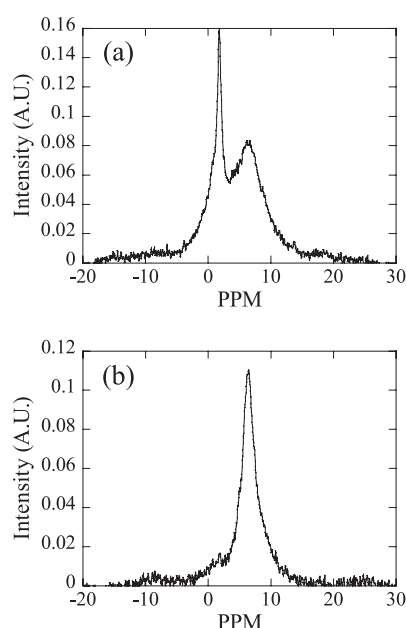


Fig. 4 NMR spectra for (a) original PVdF, (b) after microwave heating

強度は Sn-F 側が増大している。混合摩砕せずに空气中 600°C で磁場加熱した試料にはマクロな不均一性が観察され、それらのピーク形状もきわめて複雑で、上記の 2 つ以外の状態が出現したことが推測される。マイクロ波加熱による Sn3d の変化は比較的わずかであるが、C1s の変化は F1s よりさらに複雑で、複雑な結晶状態になっていると考えられる。

^1H の NMR スペクトルを Fig. 4 に示す。Fig. 4 (a) に示す処理前の PVdF はもともと 2 本のピークを持つ。一方、Fig. 4 (b) に示すマイクロ波加熱処理後の試料では、ピークが一本になったことから、メカノケミカル反応プロセスで未反応な PVdF がマイクロ波加熱によって除去さ

れたと考えられる。

^{119}Sn は、出発原料に比べピーク幅が真空中加熱、空气中加熱の順番で広がった。 ^{13}C については残留カーボンの量が少なかったため、十分な強度のスペクトラムが得られなかった。

以上の実験結果から、メカノケミカル反応により二酸化スズ中に酸素欠陥が生じ、その欠陥に PVdF の切断によってかい離したフッ素イオンがドーピングされ、それらの結果により部分フッ化酸化スズ ($\text{SnO}_2\cdot\text{F}$) の合成されたと考えられる。さらに、メカノケミカル反応プロセスで生じた部分フッ化酸化スズ中の未反応有機物の処理には、マイクロ波加熱が有効であった。

参考文献

- [1] M. Senna, E. Turianicova, V. Spelak, M. Bruns, G. Scholz, S. Lebedkin, C. Kubel, D. Wang, M. Kanuchova, M. Kaus, H. Hahn, "Fluorine incorporation into SnO_2 nanoparticles by co-milling with polyvinylidene fluoride", *Solid State Sci.* 30 (2014), 36-43
- [2] M. Senna, A. Duvel, V. Sepelak, J. Shi, K. Lucenildo, D. Silva, V. Laporte, S. Lebedkin, C. Kubel, D. Wang, D. Schunemann, K. D. Becker, and P. Heitjans, "Transfer and State Changes of Fluorine at Polytetrafluoroethylene/Titania Boundaries by Mechanical Stressing and Thermal Annealing", *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117 (29), pp 15272-15278
- [3] 松原 章浩, 高山 定次, 岡島 茂樹, 居田 克己, 佐藤 元泰, 「マイクロ波加熱による熱放射スペクトルを基にしたサーモグラフィの開発」赤外線学会誌 17(1), 23-30 (2008)
- [4] 西永 頌・宮沢 信太郎・佐藤 清隆編・上羽 牧夫責任編集, 「結晶成長のしくみを探る—その物理的基礎—」シリーズ: 結晶成長のダイナミクス 2 巻, 共立出版 (2002)

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. S. Takayama, M. Senna, M. Fujii, T. Shirai, S. Sano, "Anion Doped Oxide Organic Nano Composite via an Advanced Microwave Route

for Energy Utilization", The 7th International Symposium on Surface Science, Matsue

2. 高山 定次, 仙名 保, 藤 正督, 白井 孝, 佐野 三郎, 「エネルギー有効利用のためのアニオンドープ酸化物—有機物ナノコンポジットの可能性研究」, 第 9 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム, 東京



13115

マイクロ波照射で熱源となるシリカナノ微粒子の開発

Development of Modified Silica Nanoparticles Working
as a Heat Source under Microwave Irradiation

研究代表者 Research leader: 田中 一生 Kazuo TANAKA

京都大学大学院工学研究科 准教授

Graduate School of Engineering, Kyoto University, Associate Professor

E-mail: kazuo123@chujo.synchem.kyoto-u.ac.jp

抄録

申請者はこれまでに、常温で液体である塩（イオン液体）がマイクロ波照射下で熱源となることを見出した。そこで、イミダゾリウム塩は既存のイオン液体の主な成分であることから、本研究ではイミダゾリウム塩修飾シリカナノ微粒子を作成し、マイクロ波照射下で熱源となり、酵素の熱失活を誘導する系の構築を目指した。得られた修飾ナノ微粒子の水分散液と通常の生理緩衝液とのマイクロ波照射時における昇温速度を比較し、熱源としての機能を評価した。また、アニオン部位を様々なに変化させることで、熱源としての効率の向上を図った。さらに、イミダゾリウム部位の置換基を変えることでも機能の最適化を検討した。温熱療法を視野に入れたモデル実験として、酵素存在下、ナノ微粒子にマイクロ波を照射し、酵素活性の低下率を算出した。その結果、耐熱性の酵素やがん細胞で亢進している酵素等、効率よく活性を抑制することができることが示された。

ABSTRACT

The synthesis of imidazolium-presenting silica nanoparticles and the role as a heating source under microwave irradiation are described here. The series of modified nanoparticles with various kinds of counter anions were prepared, and their enhancement abilities of heating under microwave irradiation were compared. Finally, it was summarized that the dielectric loss originated from the interaction between imidazolium cation and water molecules should play a crucial role in the heating effect. Next, based on the modified nanoparticles, thermal enzyme deactivation by the imidazolium-presenting silica nanoparticles with the microwave irradiation is presented. The modified nanoparticles were synthesized, and it was observed that the modified nanoparticles can be a heat source in the buffer under the weak-power microwave irradiation. Finally, based on the heat-generating ability of these nanoparticles, deactivation of glutathione reductase and alkaline phosphatase with the modified nanoparticles were demonstrated.



研究背景と目的

有機合成における従来の加熱方法の代替として、マイクロ波の利用が幅広く検討されている。マイクロ波照射により反応系が内部から迅速に加熱されることで、従来の加熱方法に比べ反応時間の短縮、収率や選択性の向上などが達成される点で非常に興味深い。このような背景から、マイクロ波を合成反応に利用する研究は、無機や高分子の分野でも活発に検討されるようになった。有機—無機ハイブリッドの合成にマイクロ波を利用する研究は、ポリマーとクレイ、金属ナノ粒子、カーボンナノチューブとのコンポジットについて幾つかの報告例がある。ゾルゲル法を用いた有機—無機ハイブリッドの合成にマイクロ波を利用することで、ゾルゲル反応が短時間で進行し、従来の方法で得られるハイブリッドと同等の性質を有する材料を短時間で得ることができる。また、非アルコール性溶媒中でのゾルゲル反応によるシリカ微粒子の合成にマイクロ波を利用し、通常の加熱方法に比べ真球度の高いシリカ微粒子の合成も可能である。さらに、材料作成にかかる時間を大幅に短縮できることのみならず、有機ポリマーとガラスをハイブリッド化することにも高い効果を有することが報告されてきた。これらのマイクロ波によるハイブリッド材料の作成より、高機能性光学材料が得られている。

融点が 100°C 以下の塩として定義されるイオン液体は、高い誘電率を有しつつ分子の運動性が高いことから、マイクロ波を効率良く吸収し熱エネルギーとして放出することが可能である。この特性を利用することで、色素の分散性を分子レベルで向上させることに役立てる研究が行われた。イミダゾリウム塩を有するアルコキシシランを合成してゾルゲル反応を行い、イミダゾリウム塩—シリカハイブリッドフィルムを作製した(図1)^[1]。これまでに我々は、イオン液体成分を極性の高い無機成分に配置することで局所的に熱を発生させ、色素分子の局在を解消することを行った。実験ではゾルゲル反

応系にピレンを添加し、ハイブリッドへの分散挙動を検討した。ピレンは極性溶媒中では自己集合しエキシマーを形成することで長波長領域に発光を示すようになる。オープンによる加熱により得られたハイブリッド膜では発光スペクトルの長波長領域に凝集状態形成に由来すると考えられる発光帯が観測された。特に、ピレンが極性環境下に置かれると、最も短波長側の発光帯が増強されるが、マイクロ波加熱により得られたハイブリッド中からは、このような増強効果が確認された。これは、イミダゾリウム塩がマイクロ波を効率的に吸収するため局所温度が上昇し、さらにゾルゲル反応の活性化によるシリカネットワークが迅速に形成され、結果的にピレンが凝集することのみならず、高極性の無機成分領域にも分散できたためと考えられる。さらにこの手法は白色発光材料にも適用可能であり、高効率かつ高耐久性の発光材料を得ることができた。以上、マイクロ波を利用することで、分子レベルでの分散性向上を達成することができたといえる。次に、イオン液体含有ハイブリッド材料における局所加熱効果をバイオケミカル分野に応用することを考えた。

そこで本研究ではイミダゾリウム塩修飾シリカナノ微粒子を作成し、マイクロ波照射下で熱源となり、酵素の熱失活を誘導する系の構築を目指した。得られた修飾ナノ微粒子の水分散液と通常の生理緩衝液とのマイクロ波照射時における昇温速度を比較し、熱源としての機能を評価した。また、アニオン部位を様々に変化させることで、熱源としての効率の向上を図った。さらに、イミダゾリウム部位の置換基を変えることでも機能の最適化を検討した。温熱療法を視野に入れたモデル実験として、酵素存在下、ナノ微粒子にマイクロ波を照射し、酵素活性の低下率を算出した。その結果、耐熱性の酵素やがん細胞で亢進している酵素等、効率よく活性を抑制することができることが示された。以下、実験ならびに結果について述べる。

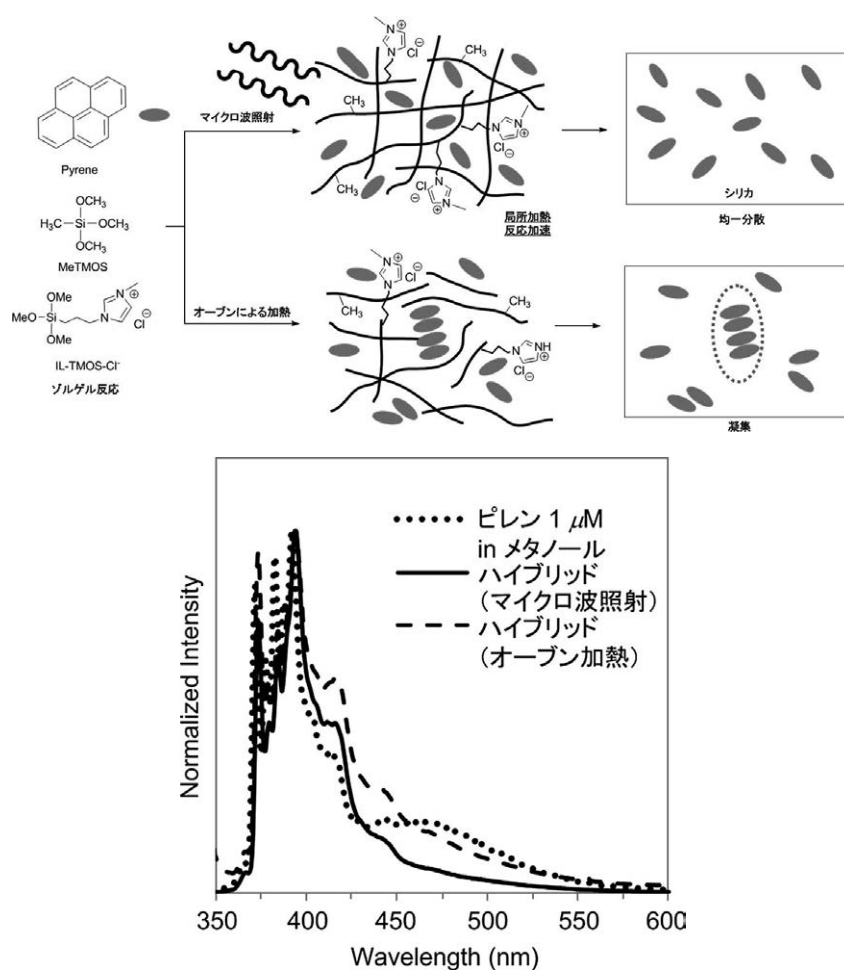


図1 イオン液体成分を利用したハイブリッド材料の迅速合成と凝集抑制による光学特性の維持

研究 方 法

3-クロロプロピルトリメトキシシラン (CPTMS) と 1-メチルイミダゾールを反応させることにより、イミダゾリウム塩を有するアルコキシシラン1を合成した。Stöberらの方法^[2]を用いシリカナノ粒子を合成した。シリカナノ粒子分散液をエタノールからトルエンに置換した。シリカナノ粒子を1により修飾し、有機-無機ハイブリッド微粒子を作製した（スキーム1）。イミダゾリウム塩の導入量を求めるために、熱重量測定を行った（図2）。修飾前のシリカナノ粒子との質量減量を比較した。その結果、約10 wt%のイミダゾリウム塩成分が表面に導入されたことが分かった。イミダゾリウム塩導

入の前後におけるシリカナノ粒子の形状変化を調べるために、透過型電子顕微鏡による観察を行った。その結果、粒子の形状に変化はなく球状が維持されており、また、凝集なども観られなかった。粒度分布を動的光散乱測定から評価したところ、粒度分布も大きな変化は観られなかった。以上のことから、イミダゾリウム塩の導入後も単分散のナノ微粒子であるといえる。得られたイミダゾリウム塩を導入したシリカナノ粒子の分散液、未修飾のシリカナノ粒子の分散液、及び溶媒のみに対して、各々マイクロ波を照射し、温度変化を比較した。

次に、得られた修飾ナノ微粒子を酵素溶液に添加し、同様にマイクロ波を照射した。照射時間と混合液中の酵素活性を比較することで、熱

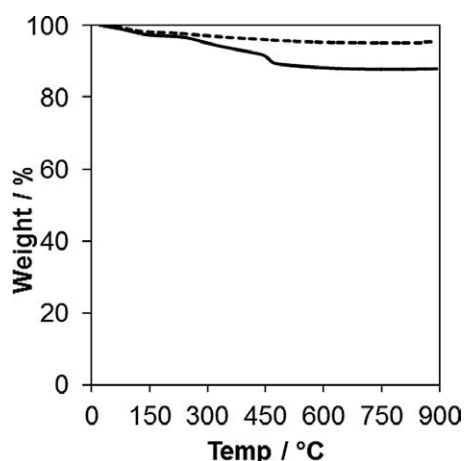
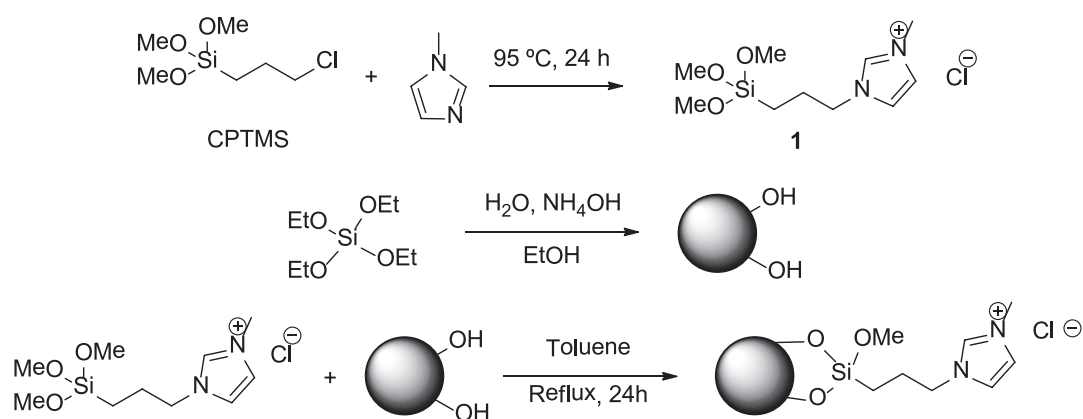


図2 ナノ微粒子の熱重量分析プロファイル. 実線は修飾ナノ微粒子, 破線はナノ微粒子のみ

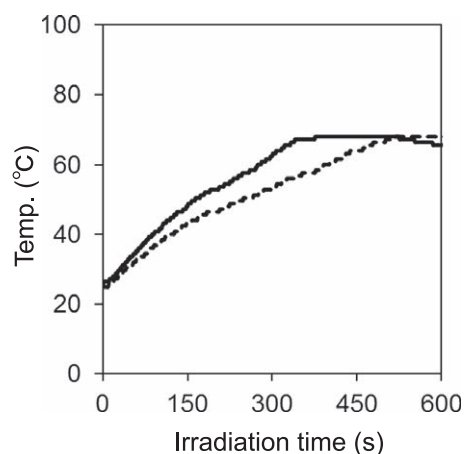


図3 ナノ微粒子分散液のマイクロ波照射時の昇温プロファイル. 実線は修飾ナノ微粒子, 破線はナノ微粒子のみ

失活誘導効果について評価を行った. 対象の酵素としては, 耐熱性を有するリン酸加水分解酵素 (AP) と, ガン細胞で亢進していることが知られているグルタチオン還元酵素 (GR) の二種類を用いた. 以下, それらの結果について説明する.

研究成果

イミダゾリウム塩を導入したシリカナノ粒子の分散液の昇温速度が向上した (図3). イミダゾリウム塩がマイクロ波を効率的に吸収し熱に転化するため局所温度が上昇し, 周りの溶媒

を温めたと考えられる.

次に, 酵素活性の失活実験を行った^[3]. 酵素溶液にナノ微粒子を添加したものと, 酵素溶液のみの試料に対し, マイクロ波照射を行い, その後上清の酵素活性を既存の方法で算出した. 図4には AP 活性の変化を示す. 照射時間経過と共に, ナノ微粒子含有分散液では酵素活性の減少が観測された. また, GR についても同様の結果が得られたことから, 本研究で合成した修飾ナノ微粒子はマイクロ波照射により酵素を失活させる機能を有することが示された. 以上のことは本研究目標を達成したことを示す.

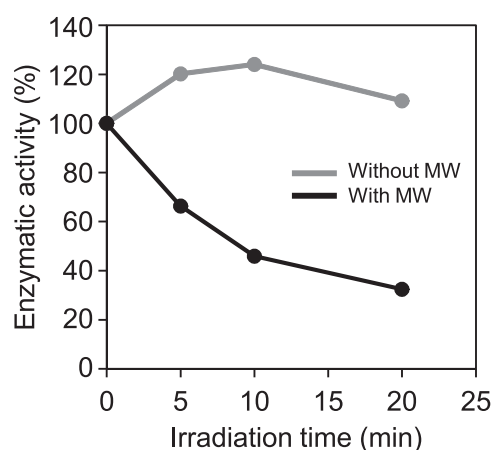


図4 酵素活性失活誘導実験の結果

結言

本研究成果より、既存の温熱療法において新しい有用なツールを提供できると考えられる。特に、本テーマで用いるシリカ材料は様々な物質と容易に複合化可能であり、例えば生体内の局在のコントロールや発光特性の付与により位置情報を確認する機能の実現が予想される。さらには触媒機能を持たせることや薬剤放出機能

を持たせることが可能と期待できる。これらのことは、時空間をより精密に制御した光医療の構築が可能となる。したがって、医療・バイオテクノロジーなどの分野において特に有用性が高いと考えられる。以上のことから、本研究では、当初の目標を達成したのみならず、さらに想定を超えた成果を出すことができたといえる。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人ホソカワ粉体工学振興財団の助成により行われた。記して感謝の意を表す。

参考文献

- [1] Kajiwar, Y.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Polym. J.* **2014**, *46*, 195–199.
- [2] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- [3] Okada, H.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, *24*, 4622–4625.

外部発表成果

論文発表

1. Okada H., Tanaka K., Chujo Y., Microwave-

Driven Enzyme Deactivation Using Imidazolium Salt-Presenting Silica Nanoparticles, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 24 (2014), 4622–4625.



13116

革新的燃焼技術の開発に向けた
高度粉体濃度制御技術の開発Development of Particle Concentration Control
Technology for Innovative Combustion Technology

研究代表者 Research leader: 丹野 賢二 Kenji TANNO

一般財団法人電力中央研究所エネルギー技術研究所 主任研究員

Energy Engineering Research Laboratory (EERL), CRIEPI, Research scientist

E-mail: k-tanno@criepi.denken.or.jp

抄録

石炭火力は今後、機動性の高い運転が求められると考えられるが、そのためには、搬送管内の粉体濃度制御技術の向上が求められる。本研究では、搬送管内における粉体濃度制御技術を開発するための基礎検討として、物体中の構造物の下流に形成される後流渦に着目し、混合層中に構造物を設置した場合に、それにより形成される後流渦が粒子の混合挙動に及ぼす影響について、数値シミュレーションによる評価を行った。その結果、混合層のみの条件では、速度こう配による大規模な渦が発生した領域で急激に運動量の混合と粒子の分散が進む一方、混合層と後流渦が共存する場合には、構造物下流で形成される後流渦により、運動量の交換と粒子の分散がある領域では進むが、ある領域においては濃縮が進むことが明らかとなった。

ABSTRACT

Particle concentration control technology is important for increasing the load changeability of a coal-fired power plant. In this study, momentum transport and particle dissipation behavior in a mixing layer with and without wake flow. Results show that momentum transport and particle dissipation is enhanced in the region where large-scale eddies are generated in the case of without wake. On the other hand, in the with wake case, particle dissipation is promoted in some region and suppressed in some region.

研究背景と目的

石炭火力発電は、我が国の発電電力量の約1/3を占める重要な電源であり、東日本大震災以降、その重要性は非常に高く、定格負荷で運用するベースロード電源として定期点検を短縮

しながら過酷な運用が続いている。しかし、今後は原子力発電の復帰と、再生可能エネルギーの大量導入に伴い、その役割は今後変化していくものと考えられる。すなわち、ベースロード電源としての役割は原子力がある程度担うことになるため、負荷を変化させるピーク対応電源

としての役割が求められる。さらに、再生可能エネルギーの大量導入により、発電電力量も気象状況によって変化することから、需要および発電側の変動を吸収するために、出力調整の幅を広げることができる、機動性の高い運転技術が求められるものと考えられる。

石炭火力において負荷を下げる際には、当然燃料投入量を低下させることになる。しかしながら、固体燃料は空気搬送によりボイラへ運ばれるため、搬送用空気はある流速以下に下げることができない。したがって、搬送用空気の流量を確保した上で、燃料投入量を下げた場合には、空間中の燃料密度が低下するために自着火することができず、火炎が失火してしまう。このような理由から、石炭火力の最低負荷は現在30%程度となっている。しかし、一度停止してから再度着火させるためには、ある程度の時間を要する。石炭火力の機動性を高めるためには、最低負荷を低下させることが大きな技術課題となっている。

石炭火力において最低負荷を低下させるための手法の一つとして、搬送管内の粉体燃料濃度の制御が挙げられる。低負荷時には、粉体濃度を調整し、部分的にその濃度を濃くすることができれば、負荷を下げた上で、燃料の保炎が可能となることから、空気搬送管内での粉体濃度制御技術は極めて重要な技術課題である。これまでに搬送管内において粉体濃度を制御する技術として、旋回を利用する手法や、リングのような構造物を利用する手法が提案され、実際の搬送管内においても同様の機構が採用されている。しかしながら、これらの機構を採用しても、石炭火力の最低負荷は30%程度であり、これ以上の最低負荷の低減のためには、新たな濃度制御技術の開発が必要となる。

そこで本研究では、固体燃料粒子の濃度制御技術の一つとして、物体中の構造物の下流に形成される後流渦に着目し、混合層中に構造物を設置した場合に、それにより形成される後流渦が粒子の混合挙動に及ぼす影響について、数値シミュレーションにより評価することを目的とした。

研 究 方 法

計算方法

本研究では、粒子-流体の二相流の気相側について、低マッハ数近似を施した支配方程式をLESにより解く。解くべき支配方程式は次に示す連続の式、Navier-Stokes 方程式である^[1]。

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{u}_j \tilde{u}_i + \bar{p} \delta_{ij} - \tilde{\tau}_{ij} - \tau_{uij}) = 0 \quad (2)$$

$$\tau_{uij} = -\bar{\rho} (\tilde{u}_i \tilde{u}_j - \tilde{u}_i \tilde{u}_j) = 2C \bar{\rho} \Delta^2 |\tilde{S}| \tilde{S}_{ij} \quad (3)$$

ここで、 ρ は気相密度、 u_i は気相の i 方向の速度、 p は圧力である。

一方、粒子については微粉炭粒子を解析対象とし、その挙動はLagrange的に解くことにより求める。粒子と気相の運動量の交換を考える際には、PSI-Cellモデル^[2]を適用する。粒子密度は流体密度よりも十分に大きいと仮定し、粒子に働く抗力としては流体抗力の影響のみを考慮し、流れのせん断力に起因する揚力は無視する。また、流体中における粒子の体積分率は十分に小さいと考えられることから、粒子の衝突、および合体は考慮しない。粒子の位置 ($x_{p,i}$)、速度 ($u_{p,i}$) に関する保存式は次式で表される。

$$\frac{dx_{p,i}}{dt} = u_{p,i} \quad (4)$$

$$\frac{du_{p,i}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{\rho_p}{m_p} C_d A_p |\mu_i - u_{p,i}| (u_i - u_{p,i}) \quad (5)$$

計算条件

本研究の対象系は、粒子-流体2層の3次元乱流混合層とし、粒子には微粉炭粒子を想定する。Fig. 1に計算領域を示す。計算領域はType-A、Type-Bのいずれも3次元で

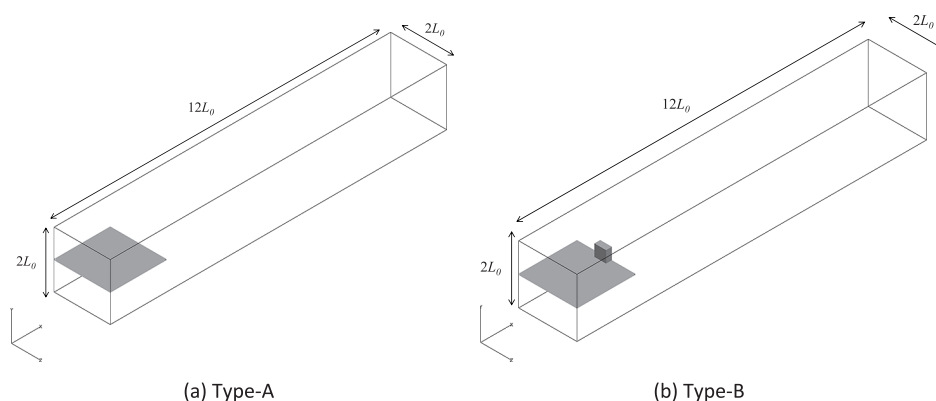


Fig. 1 Schematics of numerical domain. (a) Type-A (b) Type-B

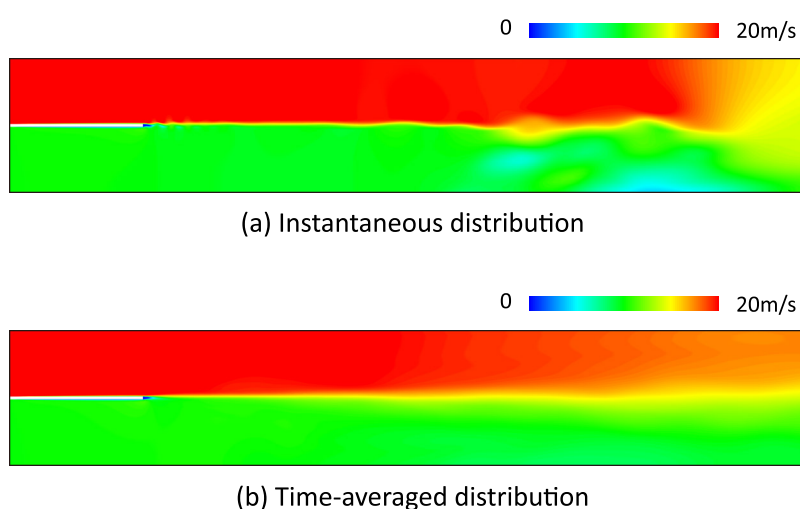


Fig. 2 Distributions of streamwise velocity for Type-A case. (a) Instantaneous distribution (b) Time-averaged distribution

$0.0 \leq x^* \leq 12.0$, $-1.0 \leq y^* \leq 1.0$, $-1.0 \leq z^* \leq 1.0$ であり, 計算格子は $600 \times 100 \times 100$ 点を等間隔に配置した. ただし, $x^* \equiv x/L_0$, $y^* \equiv y/L_0$, $z^* \equiv z/L_0$ であり, 基準高さ L_0 を $L_0 = 0.050$ m とした. 入口境界には 300 K の空気を高速側流速 $u^{\text{high}} = 20$ m/s, 低速側流速 $u^{\text{low}} = 10$ m/s で流入させた. このとき, これらの速度差を基準とする Reynolds 数は 3333 となる. 高速側と低速側の境界には $0.0 \leq x^* \leq 2.0$ の範囲で splitter plate を設置し, Type-B の場合のみ, $0.2L_0 \times 0.4L_0 \times 0.4L_0$ の大きさの立方体状の構造物を splitter plate 端面に設置した. y^* 方向にはすべり境界条件, z^* 方向には周期境界条件, 出口境界には自由流出条件を与えた.

(2) 式の移流項には 2 次中心差分を用い, 10% の一次風上差分を加味した. 時間進行は Euler 陰解法を用いた. 時間ステップは 1.0×10^{-6} s とし, このときの Courant 数は約 0.2 であった. 100,000 step まで助走計算を行い, 100,001 step より 200,000 step の区間において, 時間平均についての統計処理を行った.

研 究 成 果

Fig. 2 に Type-A の主流方向流速の瞬時分布, および時間平均分布を示す. 瞬時分布に着目すると, $x^* = 8.0$ までは高速流と低速流の混合はほとんど生じていないが, $x^* = 8.0$ 以降におい

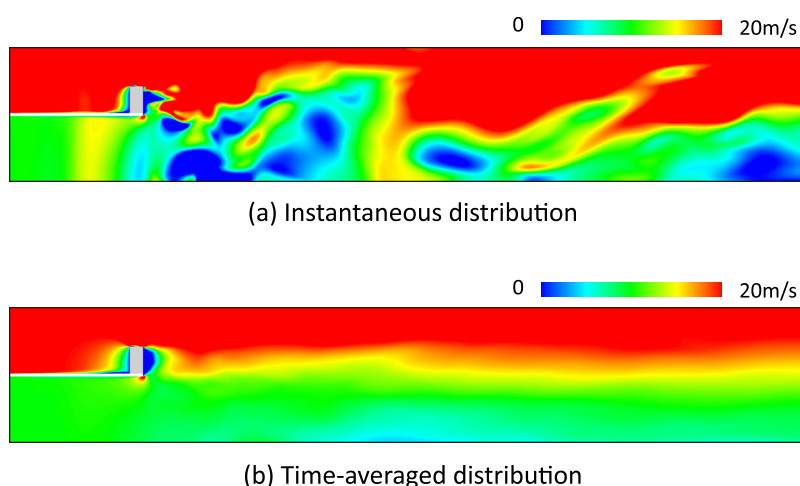


Fig. 3 Distributions of streamwise velocity for Type-B case. (a) Instantaneous distribution (b) Time-averaged distribution

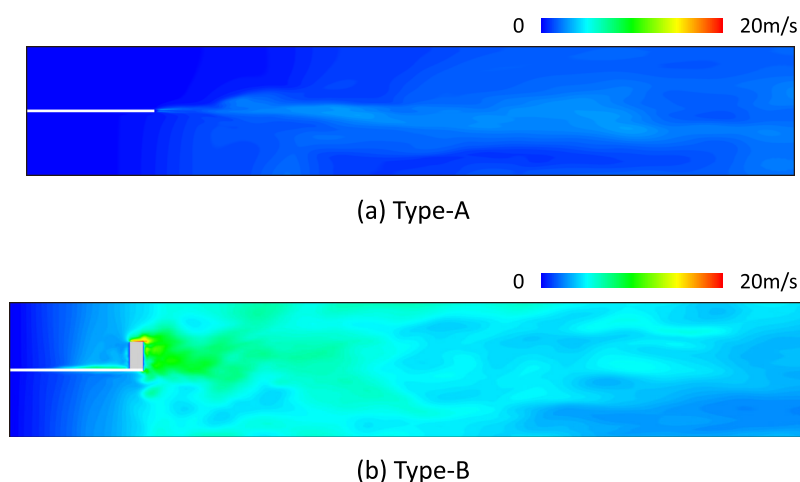
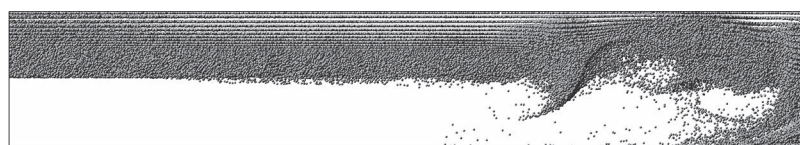


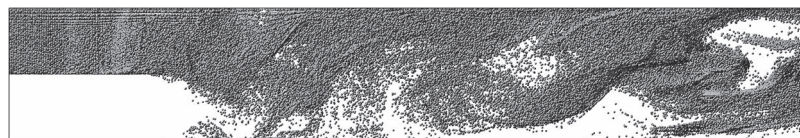
Fig. 4 Distributions of r.m.s. value of streamwise velocity. (a) Type-A (b) Type-B

て、急激に高速流と低速流の混合が進んでいることがわかる。また、流れの様子から、小規模な乱れが徐々に生じ、ある臨界点に達した所で流れが不安定化し、大規模な渦が生じることで、流体の混合が生じると考えられる。一方、時間平均分布に着目すると、瞬時分布で見られた大規模な渦構造は見られていない。これは、大規模渦の発生地点が非定常的であるため、時間平均を取った場合には、速度構造が滑らかになるものと考えられる。しかし、出口部近傍の流速分布に着目すると、線形的に流速が遷移しており、運動量の y 方向の交換が生じていることがわかる。

Fig. 3 に、Type-B の主流方向流速の瞬時分布、および時間平均分布を示す。瞬時分布に着目すると、Type-A の場合とは大きく異なり、構造物の下流で大きな乱れが生じており、後流渦により大規模な乱れが形成されていることがわかる。また、構造物上部においては、流路が狭くなるために、縮流効果により流速が増大しており、これに伴って、より混合が促進されていることがわかる。しかし、時間平均分布に着目すると、大規模な渦構造は見られず、出口側においては、高速流側と低速流側での運動量の交換がType-Aと比較して生じていない。すなわち、構造物によって形成される後流渦により、混合



(a) Type-A



(b) Type-B

Fig. 5 Instantaneous distributions of particle position. (a) Type-A (b) Type-B

が促進されるように見られるが、縮流効果による高速流側の流れの増加が運動量の交換をブロックする作用があるものと考えられる。

Fig. 4 に、両ケースにおける主流方向流速の速度変動強度を示す。図より、Type-A においては、高速流側と低速流側の境界面において値が高くなっており、この領域において乱れが発生しているものと考えられる。それに対して、Type-B においては、構造物の下流で全面的に値が高くなっており、領域全体で乱れが発生していることがわかる。

Fig. 5 に、粒子の瞬時分布を示す。Type-A においては、Fig. 2 において見られたように、 $x^* = 8.0$ までは一様に流れているが、 $x^* = 8.0$ において渦が発生した後は、急激に粒子の混合が進み、短い区間で領域全体に粒子が分散していることがわかる。したがって、混合層において粒子濃度を制御する場合には、高流速側と低流速側の境界面より生じる渦の発生位置を適切にコントロールすることにより、粉体濃度の制御が可能である可能性が示された。それに対して、Type-B においては、同じく Fig. 2 において見

られたように、構造物の下流で生じた乱れにより、粒子が領域全体まで急速に分散していることがわかる。しかし、構造物上部では、縮流効果により、粒子濃度はより増加しており、一部の領域では Type-A に比べて粒子濃度が増加するという結果が得られた。したがって、混合層中に後流渦が発生した場合には、粒子を分散させる効果と濃縮させる効果の2通りの効果が、位置によって発現することがわかった。

以上の結果より、適切な粉体濃度の制御を行う際には、混合層と後流渦の二つの効果を組み合わせることにより、より柔軟性の高い粉体濃度の制御が行える可能性が示された。

参考文献

- [1] Moin P., Squires K., Cabot W. and Lee S., "A Dynamics Subgrid-scale Model for Compressible Turbulence Model and Scalar Transport", Phys. Fluids, A3 (1991) 2746-2757
- [2] Crowe C.T., Sharma M.P. and Stock D.E., "The Particle-Source-In Cell (PSI-CELL) Model for Gas-Droplet Flows", J. Fluids Eng 99 (1977) 325-332.

外部発表成果

現時点ではなし。今後、粉体工学会春期・秋

期研究発表会で発表するとともに、粉体工学会誌に論文として投稿予定。



13117

粒子群乾燥挙動の数値シミュレーションモデル開発

Development of Numerical Model
for Drying Behavior of Particles

研究代表者 Research leader: 辻 拓也 Takuya TSUJI

大阪大学大学院工学研究科 准教授

Graduate School of Engineering, Osaka University, Associate Professor

E-mail: tak@mech.eng.osaka-u.ac.jp

抄録

流動層は、乾燥や燃焼、ガス化といった熱物質輸送に関連したプロセスにおいて、広く用いられている。層内におけるこれらの輸送現象を実験的に計測することは容易ではなく、数値シミュレーションに基づいた層内固二相流れに対する理解促進が重要である。本研究では、現在流動層シミュレーションに広く用いられている DEM-CFD メゾスコピックモデル上において、熱物質輸送の取り扱いを可能とする拡張を行った。特に流動層中における湿潤粒子群の乾燥過程に着目し、これ表現できる計算モデルの開発を行った。シリカゲル粒子を試験試料として行った粒子乾燥実験と提案モデルによる計算の結果を比較することにより、当モデルが湿潤粒子の乾燥過程を概ね定量的に表現可能であることを示した。

ABSTRACT

Fluidized bed is widely used in the processes related to heat and mass transfers such as drying, combustion and gasification. It is not trivial to observe these transport phenomena occurring inside of the beds experimentally and the promotion of our understandings on internal transport processes by numerical simulation is important. In the present study, extension of DEM-CFD mesoscopic model to be able to consider heat and mass transfers was conducted. We especially focused on drying process of wet particles in hot fluidized bed. By comparing the results of drying experiment using wet Silica-gel particles and the proposed model, validity of the model was successfully demonstrated; the proposed model enables quantitative prediction of the drying process with acceptable level.

研 究 目 的

流動層は、乾燥や燃焼、ガス化といった熱物質輸送に関連したプロセスにおいても広く用い

られているが、層内におけるこれらの輸送現象を実験的に計測することは容易ではなく、数値シミュレーションに基づいた層内固気二相流れの理解促進が重要である。



流動層の数値シミュレーションについては、多体粒子間の接触力を表現可能な DEM（離散要素法）と、空間平均化された流体の支配方程式に基づく CFD（数値流体力学）を組み合わせた DEM-CFD メゾスコピック法^[1]が現在広く用いられている。その拡張として、熱輸送を考慮したモデルも提案されている^{[2],[3]}。物質輸送に関するモデルも考案されているが、現状において十分な検討がなされているとは言い難い。本研究では、DEM-CFD メゾスコピックモデルにおいて、熱物質輸送の取り扱いを可能とする拡張を試みた。本研究ではその中でも特に固体粒子群の流動層中における乾燥過程に着目し、湿潤粒子群の乾燥過程を表現出来る DEM-CFD モデルの開発を試みた。また、含水させたシリカゲル粒子を用いて行った粒子乾燥実験の結果と比較することにより、提案モデルの精度検証も行った。

研究成果の概要

本研究では、熱物質輸送を考慮できる DEM-CFD モデルの開発に加えて、ベンチスケール熱流動層における湿潤シリカゲル粒子を用いた乾燥実験と計算モデルの結果を比較することにより、その精度について検討を行った。

計算モデルの提案

1) 流体モデル

流体運動の基礎式は、局所相平均した連続の式、運動方程式、エネルギー方程式、化学種の保存式、そして状態方程式である。

2) 粒子乾燥モデル

粒子間および粒子－壁面間の接触力は、柔軟粒子モデルの 1 つである DEM を用いて与えた。弾性反発力は、変形量に比例する反発力を与え

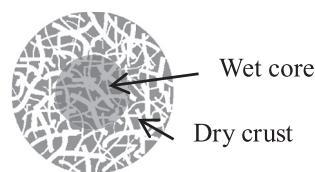


Fig. 1 Wet core model

る線形ばねモデルを用いた。粒子は単一粒径で完全球形であるとし、粒子内部の温度分布は一樣であると仮定した。流動層内の伝熱機構としては、櫻井ら^[3]と同様に、粒子－流体間の対流伝熱、粒子－粒子間の接触伝熱、そして乱流による熱拡散の影響を考慮した。

一般に、シリカゲルなどの多孔質粒子の乾燥過程は、個々の粒子内部の水分分布の経時変化を考慮しなければならないため、非常に複雑であり、かつこれを直接計算することは大変計算負荷が大きい。多数の粒子を取り扱う必要がある流動層計算においては、極力計算負荷の低いモデルとすることが望まれる。本研究では、Li & Mason^[4]が提案したモデルをベースとして、さらに乾燥速度の含水率依存性を考慮することとした。このモデルでは、Fig.1 に示すように、粒子中央部に水分で満たされた液核（wet core）が形成され、液核表面から外殻の細孔を抜けて蒸発すると考える。この際乾燥速度は、式（1）で表される。

m_{wi} , d_p , d_i , ε_s , D_{gv} , R , T_p , M_v , p , p_{vi} , p_{vp} はそれぞれ、粒子の水分量、直径、含水核の直径、多孔質体の空隙率、水蒸気の拡散係数、一般気体定数、粒子温度、水のモル質量、粒子周りでの気体の圧力、含水核の水蒸気分圧、粒子表面での水蒸気分圧である。 w , w_e , w_c はそれぞれ粒子の含水率、平衡含水率、限界含水率である。本研究では、限界含水率は液核の直径が粒径と等しくなる時の含水率を用いた。また、物質輸送係数 h_m は次式で示されるシャー

$$\left(\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_{wc}} \right) \frac{dm_{wi}}{dt} = \frac{2\pi\varepsilon_s M_w D_{gv} p}{RT_p} \ln \left(\frac{p - p_{vi}}{p - (RT_p/h_m \pi d_p^2 M_w)(dm_{wi}/dt) - p_{vg}(T_p/T_g)} \right) \left(\frac{w - w_e}{w_c - w_e} \right) \quad (1)$$

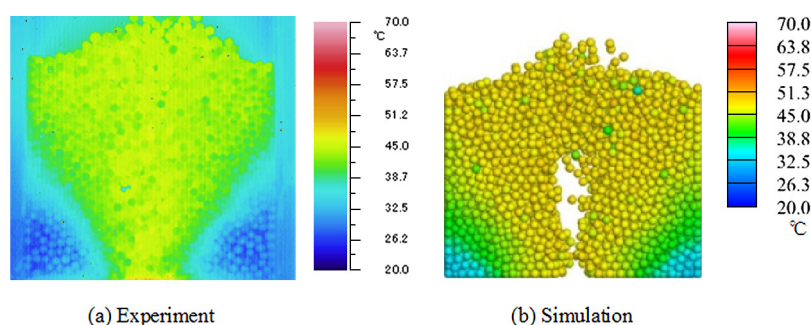
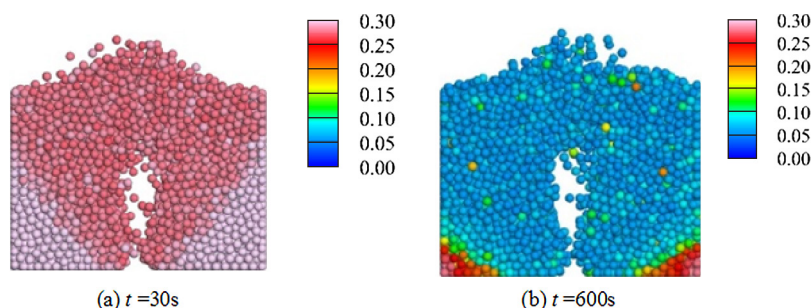
Fig. 2 Temperature distribution of particles ($t = 600$ s)

Fig. 3 Moisture content distribution of particles (simulation results)

ウッド数に対する Ranz-Marshall 式より与えた.

$$Sh = \frac{h_m d_p}{D_{gv}} = 2.0 + 0.6(Sc)^{1/3}(Re)^{1/2} \quad (2)$$

ここで, Sc , Re はそれぞれシュミット数, レイノルズ数である.

実験との比較による精度検証

1) 実験条件

本研究では, 横幅 76 mm, 奥行き 21 mm, 高さ 400 mm のベンチスケール流動層を実験に用いた. 含水させた常温のシリカゲル粒子を層内に投入し, 底面中央に設けてある幅 7 mm, 奥行き 21 mm のノズルから 70°C に昇温させた相対湿度 3% の空気を空塔速度 1.0 m/s で流入させることにより, 粒子を流動化させると共に乾燥させた. 実験で使用した粒子の平均粒径は 2.7 mm であり, 見かけ密度は乾燥時で 990 kg/m³ である. 初期の含水率は乾燥時の粒子質量を基準とし, 30 wt% となるように調整した. 計算においても, 実験と同じ質量となるように粒子

数を設定した. 実験においては, 一定時間空気を流入させ, 粒子の質量変化を測定することで, 気流流入時間と含水量の関係を求めた.

2) 結果と考察

Fig. 2 (a) は, 気流流入開始後 600 s 後における実験での粒子の温度分布を赤外線サーモグラフィを用いて撮影したもので, Fig. 2 (b) は同時刻における計算結果である. 実験と計算において粒子挙動や, 温度分布が概ね一致していることが確認できる. Fig. 3 に, 計算で得られたそれぞれ流入開始後 30 s 後, 600 s 後の粒子の含水率分布を示す. 600 s 後の結果より, 層下方側壁面近傍の非流動化領域以外の十分に流動化している粒子については, ほぼ均一に粒子が乾燥していることが確認できる. また, Fig. 2 (b), Fig. 3 (b) より, 粒子の温度上昇と乾燥の進行には相関があることがわかる.

Fig. 4 に層内にある全粒子の平均含水率の時間変化を示す. 実験においては, 流動化開始後, Fig. 4 上に示している計測点に到達した時点で

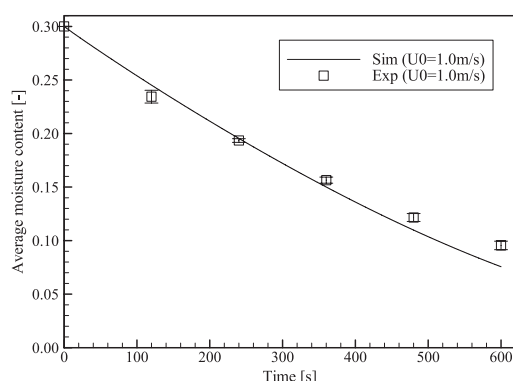


Fig. 4 Average moisture content change

流動化を停止し含水率の計測を行った。その後、流動化を再開するのではなく、新しい粒子サンプルを用いて初期の状態から実験を開始し、各計測点での計測を繰り返すことにより、実験データを得た。また、実験結果は、三回の試行の平均である。特に乾燥初期の領域(400 s まで)において、提案モデルは実験データを良く表現出来ている。実験、計算ともに乾燥が進み、含

水率が減少するにつれ乾燥速度が低下していることがわかる。実験と比べて計算では、乾燥速度の減少が若干大きくなっている。

まとめ

DEM-CFD モデルに、熱・物質輸送の取り扱いを可能とするための拡張を行い、多孔質粒子の乾燥過程の計算を行った。湿潤シリカゲル粒子を用いた流動層での乾燥実験を行い、開発した計算モデルとの比較を行った結果、実験・計算モデル間で概ね一致した結果が得られた。

参考文献

- [1] 川口ら, 日本機械学会論文集, 58B (1992), 2119–2125.
- [2] Zhou et al., Chemical Engineering Science, 59 (2004), 4205–4215.
- [3] 櫻井ら, 日本機械学会論文集, 75B (2009), 159–166.
- [4] Li and Mason, Drying Technology, 20 (2002), 255–282.

外部発表成果

論文発表

1. Takuya Tsuji, Junpei Fujimoto, Yasuyuki Nishijima and Toshitsugu Tanaka, DEM-CFD mesoscopic model considering heat and mass transfers for particle drying in hot fluidized bed, AIChE Journal (under preparation).

口頭・ポスター発表

1. Jumpe Fujimoto, Yasuyuki Nishijima, Takuya Tsuji and Toshitsugu Tanaka, “A heat and mass transfer model for DEM-CFD particle-drying

simulations”, 7th World Congress on Particle Technology, No. 470 (2014).

2. 藤本, 西嶋, 辻, 田中, “粒子群乾燥過程の DEM-CFD メゾスコピックモデル開発”, 第 20 回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム, No. I-7, (2014).
3. Takuya Tsuji, Jumpei Fujimoto and Toshitsugu Tanaka, “DEM-CFD simulation of particle-drying in fluidized bed”, AIChE2015/IPNF 2015 (2015).
4. Takuya Tsuji, Jumpei Fujimoto and Toshitsugu Tanaka, “DEM-CFD model for particle-drying process in hot fluidized bed”, AIChE annual meeting, No. 254B (2015).



13118

ダイヤモンド粒子による炭酸ガス還元技術の開発

Transformation of Carbon Dioxide by Diamond Powders

研究代表者 Research leader: 寺島 千晶 Chiaki TERASHIMA

東京理科大学光触媒国際研究センター 准教授

Photocatalysis International Research Center, Tokyo University of Science,

Associate Professor

E-mail: terashima@rs.tus.ac.jp



抄録

エネルギー需要と地球温暖化の問題を解決するために、二酸化炭素の削減とともに有用物質に変換する技術開発が注目されている。ダイヤモンドはその優れた物性から光触媒材料としての期待が高く、バンドギャップエネルギー 5.5 eV 以上の光で励起すれば、高い還元エネルギーを持つ。本研究では、水に溶解した二酸化炭素の還元をダイヤモンド粒子で担うことを目的とした。粒径の異なる2種類のダイヤモンド粒子（ND-A: 250 nm, ND-B: 20 nm）を使い、222 nmの単色光を照射し、二酸化炭素の還元生成物を調べた。密閉型の反応セルを用いて実験を行い、気体生成物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、主生成物は一酸化炭素であった。ND-A および ND-B によって生成された一酸化炭素は、10 $\mu\text{mol/g}$ と 95 $\mu\text{mol/g}$ であった。また、同位体試験を行ったところ、導入した二酸化炭素からの変換は僅かではあったが、ダイヤモンド粒子による二酸化炭素の光触媒的還元を示すことができた。

ABSTRACT

Development of photocatalytic system to produce useful fuels and chemicals utilizing pollutant CO_2 has attracted much attention as to address the issue of energy demand and global warming. Recently diamond has explored for its excellent photocatalytic behavior. Though diamond has band width of 5.5 eV, it opens the new avenue of diamond research on photocatalytic application. We demonstrate the photocatalytic performance of the nanodiamond (ND) on reduction of CO_2 in water. Two types of ND such as ND-A (size: 250 nm) and ND-B (size: 20 nm) have been investigated in the CO_2 saturated water under UV light irradiation of 222 nm. The experiments carried out in the airtight photocatalytic cell and the UV light is illuminated through quartz opening. The gas chromatogram analysis of the gaseous product revealed the formation of carbon monoxide. The CO generated by ND-A and ND-B is 10 and 95, $\mu\text{mol/g}$, respectively. The proof of CO source from CO_2 reduction was carried out with $^{13}\text{CO}_2$ isotope experiment. This is first report on diamond particles based photocatalytic process.



研究背景と目的

二酸化炭素は、常温常圧では無色無臭であり、比較的水によく溶け水溶液は弱酸性を示す気体である。この二酸化炭素は石炭や石油などの化石燃料の燃焼により多く排出され、近年その排出量が自然循環量を大きく超えていることが問題となっている。さらに二酸化炭素は温室効果ガスのひとつとして広く認知されており、大気中の二酸化炭素濃度の急増によって地球の気候に大きな影響を与え、深刻な問題を引き起こしている。そのため、環境保全のためにも様々な固定化技術について研究され注目されている。

二酸化炭素問題の解決法として提案されているものを大別すると以下の三つに分けられる。一つ目は、水素や光、電力などのエネルギーを投入することで有用物質に変換する方法である。しかしながら二酸化炭素は化石燃料や有機化合物の燃焼最終生成物であるため、これをなんらかの有用物質に化学変換させるには新たに膨大なエネルギーが必要となる。したがってエネルギーバランスが問題となってくる。二つ目は化石燃料を燃焼させる際に水素分のみを燃焼させ炭素分は未燃のまま回収する方法である。この方法では主要成分である炭素を燃焼させないことから化石燃料の有する利点が失われる点が問題となる。そして三つ目は二酸化炭素を高圧で液化するなどして固定化し、深海底や土中深くに投棄する方法である。これは地球のなんらかの変動により大気に再び放出される危険がありその際の地球に対する影響が極めて重大であると予想される。以上のように二酸化炭素の固定化技術の多くはそれぞれに決定的な問題点があるために実用化に及んでいないのが現状となっている。

二酸化炭素の電解還元法は資源性の高い物質に変換することが可能であることから有望視されている^[1]。例えば金属電極のうち、Zn、Au、Agでは一酸化炭素が水素を伴いながら主として生成し、Cuでは、メタンやエチレン、エタノールが生成物として得られる。Cuは特異的な性

質を持っており、生成した一酸化炭素が電極から脱着し難く、競争反応で生成する吸着水素原子と反応するために還元生成物として炭化水素が得られるといわれている。しかしながらこのような金属電極を用いた電解還元法では過電圧が大きいことや電極の耐久性、競争反応となる水素生成による効率の低下が問題視されている。二酸化炭素はまずアニオンラジカル(CO_2^-)に還元されるといわれているがこの反応には -1.9 V vs. SHE という非常に負の電位が必要となる。したがって水溶液中における二酸化炭素の電解還元には水素発生が不可避である。このような問題点を有する電解還元を効率的に行うためには、溶解度を高めるための電解液の選定や高圧下における高濃度溶解を行うなど多くの研究がなされてきた。Ag電極を例に挙げると、常圧下では -2.96 V vs. SHE の高電圧を印加するとことで電流効率が53%の一酸化炭素が得られた^[1]。これに対し、20気圧の高圧条件にすることで -1.02 V vs. SHE の電圧で電流効率86%という高効率で一酸化炭素が得られたという報告がある^[2]。

また金属電極以外にも、ダイヤモンド電極を用いた還元例も報告されている^[3]。ダイヤモンド電極は水素過電圧が大きいために水素の生成量が少ないことや、物質の安定性などから耐久性に優れるなどといった利点を持ち、高効率な還元反応が実現可能であると注目されている。

ダイヤモンドはワイドバンドギャップ半導体としても知られており、そのバンドギャップに相当する光を照射することで、光励起した還元力の高い電子を使った高効率な二酸化炭素還元が期待できる。本報告では、ダイヤモンドのナノ粒子を用いて、光照射下で光触媒として機能し、高効率な二酸化炭素還元を目指した。

研究方法

図1に本実験の概略図を示す。一次粒子径250 nmと20 nmのダイヤモンド粒子(ND-AとND-B)を水中に分散させ、窒素ガスをバブリ

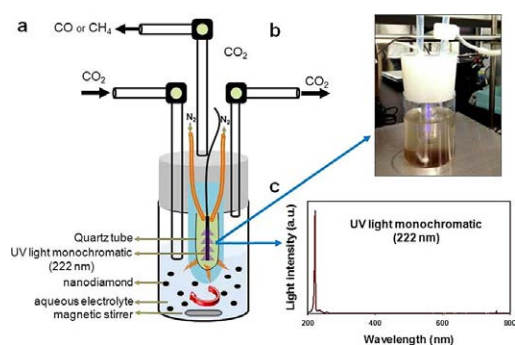


Figure 1 Experimental set-up of diamond photocatalysis for CO₂ reduction.

ングすることで溶存酸素を除去した後、続いて二酸化炭素をバブリングして飽和状態とした。この状態で反応セルを密閉し、UV光を照射した。この光源には水中に直接投下できるエキシマランプを用いた。ダイヤモンドを光励起できるように222 nmの紫外線を照射するエキシマランプは、消費電力が6 W程度と非常に低いものを使用した。一定時間反応後の気相部のガスを採取し、ガスクロマトグラフィーを用いて、一酸化炭素、水素、酸素について生成量の経時変化を測定した。また、反応セルのリークを確認するため、窒素についても経時変化を調べた。さらに、生成した一酸化炭素が溶解した二酸化炭素に由来するかどうかを調べるため、二酸化炭素の同位体¹³CO₂を用いて同様に実験を行い、生成したガスはガスクロマトグラフィー質量分析計(GC-MS)にて測定した。

研究 成果

ダイヤモンドはワイドバンドギャップ半導体でありその伝導帯下端は真空準位よりわずかに高い位置にあるため、二酸化炭素のような安定な小分子であっても容易に還元することが期待できる。今回実験に用いたナノダイヤモンドのエネルギーバンド構造と二酸化炭素の一酸化炭素およびメタンへの酸化還元電位を図2に示す。TEM像及び回折パターンから、粒径がお

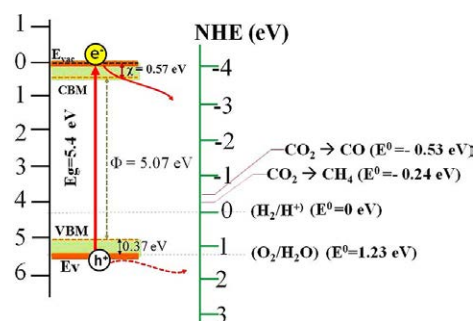


Figure 2 Band diagram of diamond and schematic diagram of electron transfer from diamond to electrolyte.

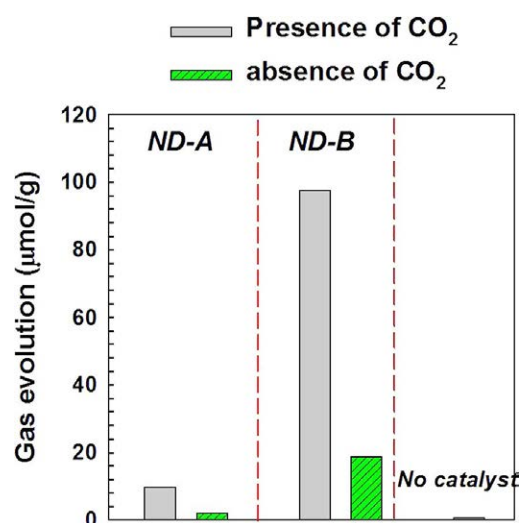


Figure 3 CO₂ reduction to CO at diamond photocatalysts with different surface area.

よそ20 nmであり、高結晶なナノダイヤモンドであることがわかる。また、水中に直接投下できるエキシマランプを用いたことから、分散ナノ粒子に効率よく光照射することができた。光源に用いたエキシマランプの発光スペクトルから、222 nmの単色光を照射できていることがわかる。

粒径の異なるナノダイヤモンド及び酸化チタン粒子を用いたところ、主な生成物は一酸化炭素であり、ナノダイヤモンドは高い活性を示した(図3)。また、触媒を含まないときでも一酸化炭素が生成していたことから、二酸化炭素の光分解もあった。さらに二酸化炭素が溶解しない状態で、ナノダイヤモンド分散液に光照射

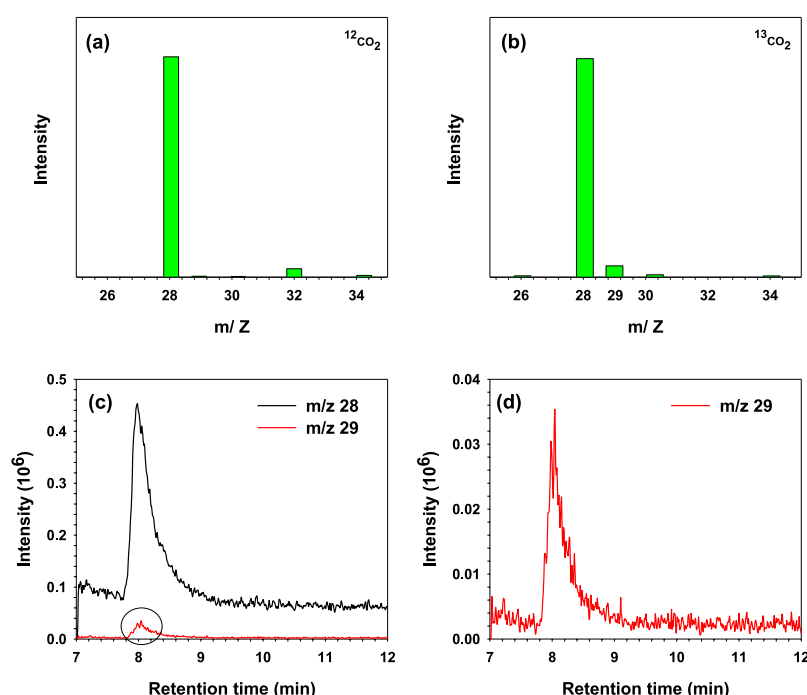


Figure 4 Mass spectra of CO peak in GC-MS analysis. (a) unlabeled CO_2 and (b) $^{13}\text{CO}_2$ labeled CO_2 saturated electrolyte, (c) gas chromatogram at ND-B, (d) enlarged view of ^{13}CO (m/z 29) in the circled portion.

しても一酸化炭素が生成していたことから、ダイヤモンドが光腐食することもわかった。これを実証するため、すなわち、一酸化炭素生成の主要因が二酸化炭素の還元由来なのか、ダイヤモンド（炭素の同素体）の酸化によるのかを調べた。ここでは同位体の $^{13}\text{CO}_2$ を用いて還元実験を行い、 ^{13}C 由来の一酸化炭素生成を調査した。最初にアルゴンガスで脱ガスした 0.1 M 炭酸ナトリウム水溶液に $^{13}\text{CO}_2$ をバブリングにより溶解させ、ダイヤモンドナノ粒子を分散させた状態で、222 nm に輝線をもつエキシマランプで光照射した。密閉した反応セルで上述の反応を行い、気相部のガスを GC-MS で測定した。結果として、 $^{13}\text{CO}_2$ を用いた還元実験のときのみ、 ^{13}CO に由来する m/z 29 を観測したが（図 4 (b)）、それ以上に ^{12}CO (m/z 28) を検出した。当初行った実験では二酸化炭素を溶解後に光照射して 3 時間での反応生成物を確認していたが、この同位体実験のときは最初に $^{13}\text{CO}_2$ をバブリングし導入を止めてから光照射を行い、12 時間後の測定結果であった。これ

は反応セルにリークがあり大気中の窒素がサンプルガスに入ったため、ガスクロマトグラムでのリテンションタイムが窒素と一酸化炭素で近い位置に現れ、さらに、質量分析においても窒素と一酸化炭素の m/z 28 が同一であるために生成物をうまく同定できず、感度を稼ぐために反応時間を長くしたことに起因する。おそらく反応時間が長いことにより、折角生成した ^{13}CO の再酸化や電解質として用いた炭酸ナトリウムの炭酸イオンと気相の $^{13}\text{CO}_2$ の交換もあったためと考えている。

本研究において、粉末状のダイヤモンドが光触媒材料として機能し、安定な小分子である二酸化炭素を一酸化炭素に還元できることを明らかにすることができた。一方で、その変換効率は十分とは言えず、ナノ粒子のサイズ、ダイヤモンド炭素構造、反応を促進するための助触媒との複合化、水溶液組成、光源波長、光源の設置方法などをより最適化する必要があることもわかった。

参考文献

- [1] Hori Y., Ito H., Okano K., Nagasu K., Sato S., Silver-coated ion exchange membrane electrode applied to electrochemical reduction of carbon dioxide, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 2651-2657.
- [2] Hara K., Sakata T., Large current density CO₂ reduction under high pressure using gas diffusion electrodes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70 (1997) 571-576.
- [3] Nakata K., Ozaki T., Terashima C., Fujishima A., Einaga Y., High-yield electrochemical production of formaldehyde from CO₂ and seawater, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 (2014) 871-874.

外部発表成果

論文発表

1. 寺島 千晶, 中田 一弥, 栄長 泰明, 藤嶋 昭, ダイヤモンドの電気化学と光電気化学, *NEW DIAMOND*, 113 (2014) 2-5.

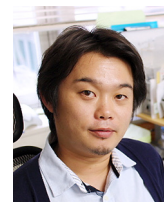
口頭・ポスター発表

1. C. Terashima, P. Lakshmipathiraj, K. Nakata, A. Fujishima, "Nanodiamond as efficient photocatalyst for the reduction of CO₂", *I²CNER & ACT-C Joint Workshop*, ポスター, 国内会議 (九州大学, 2014 年 1 月 31 日).
2. 寺島 千晶, "人工ダイヤモンドによる人工光合成 CO₂ 還元技術の開発", 表面技術協会 第 129 回講演大会, 招待講演, 国内会議 (千葉・東京理科大学野田キャンパス, 2014 年 3 月 13 日).
3. P. Lakshmipathiraj, P. Sudhagar, C. Terashima, K. Nakata, T. Kondo, M. Yuasa, A. Fujishima, "Photocatalytic reduction of CO₂ in water using nanodiamond", *International Symposium on Diamond Electrochemistry*, 招待講演, 国際会議 (横浜・慶應義塾大学矢上キャンパス, 2014 年 3 月 18 日).
4. C. Terashima, "Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide Using of Diamond Powder", *SIEMME'20*, 招待講演, 国際会議 (中国・成都, 2014 年 9 月 22 日).
5. C. Terashima, P. Lakshmipathiraj, P. Sudhagar, T. Kondo, M. Yuasa, K. Nakata, and A. Fujishima, "Photocatalytic Performance of Nano-sized Diamond Powders for Carbon Dioxide Reduction", *International Conference on Diamond and Carbon Materials*, 国際会議 (スペイン・マドリード, 2014 年 9 月 10 日).
6. 児玉 泰孝, 栗山 晴男, 近藤 剛史, 湯浅 真, P. Sudhagar, 中田 一弥, 寺島 千晶, 藤嶋 昭, "ダイヤモンドナノ粒子を用いた光触媒効果による CO₂ の資源化", 第 28 回ダイヤモンドシンポジウム, 口頭発表, 国内会議 (東京電機大学 東京千住キャンパス, 2014 年 11 月 20 日).
7. 栗山 晴男, 寺島 千晶, P. Sudhagar, 池北 雅彦, 中田 一弥, 芹澤 和泉, 藤嶋 昭, "紫外線照射による二酸化炭素の光還元と光触媒還元", 第 21 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 一般講演, 国内会議 (東京・東京大学生産技術研究所コンベンションホール, 2014 年 12 月 12 日).
8. C. Terashima, K. Nakata, A. Fujishima, "Photocatalytic CO₂ Reduction by Diamond Nanoparticles", *7th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2015)*, (Nagoya University, 2015.3.28 invited).
9. N. Okada, T. Kondo, T. Aikawa, H. Kuriyama, P. Sudhagar, K. Nakata, C. Terashima, A. Fujishima, M. Yuasa, "Photocatalytic Effect of Modified-Nanodiamond Particles", *7th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2015)*, (Nagoya University, 2015.3.28).



13119

超分子接合による医療用バイオ無機ナノ粒子の開発

Synthesis of Carboxylic Group Displayed Water-Dispersible
Metal Oxide Nanoparticles toward Fabrication of Protein
Fused Nanoparticle for Biomedical Application

研究代表者 Research leader: 富樫 貴成 Takanari TOGASHI

山形大学理学部 助教

Faculty of Science, Yamagata University, Assistant Professor

E-mail: togashi@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

抄録

本研究では、タンパク質-無機ナノ粒子を混合のみで融合させる技術の開発を目指し、カルボキシル基を表面に有する無機ナノ粒子の合成を行った。流通式反応装置を用い、3,4-dihydroxyhydroxycinnamic acid を配位子とした金属錯体を高温高压水中で分解することにより水に対して高い分散性を有する酸化鉄・酸化セリウムの連続合成に成功した。合成したナノ粒子は免疫系を刺激することなく、炎症反応を引き起こさない生体適合性を有することがわかった。

ABSTRACT

In this study, we have synthesized of COOH group displayed metal oxide, Fe_3O_4 and CeO_2 nanoparticles via thermal decomposition of 3,4-dihydroxyhydroxycinnamic acid (DHCA)-metal complex in high temperature and pressure water. The COOH groups useful for binding the protein and nanoparticles were displayed on the synthesized metal oxide nanoparticles. In addition, the synthesized particles have narrow size distribution and water dispersibility. Cytokines such as IL-12 and TNF- α were not produced from the dendritic cells of mice by co-incubation with our synthesized nanoparticles. This indicates that the synthesized nanoparticles had no immune stimulating property for the dendritic cells of the mouse.

研究背景と目的

ナノサイズ化された無機材料表面に有機分子を修飾する事で無機材料を溶液のように扱うことができる。このようなナノ材料分散液は有機無機ハイブリッドポリマーの調整やプリンテッドエレクトロニクスへの応用等、様々な用途に

用いる事ができる。その一つに、無機材料を薬剤・プローブとして用いる医療分野への応用が挙げられる。

現在、無機ナノ材料を用いた診断・治療を検討した研究は世界的に行われており、その潜在的利用価値が認められつつある。例えば、磁性材料の一つである酸化鉄 (Fe_3O_4) ナノ粒子は

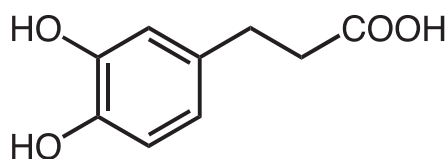


図1 3,4-dihydroxyhydroxycinnamic acid の構造

磁場温熱療法・MRI・磁気による薬剤輸送のプロープとしての応用^{[1],[2]}, 酸化セリウム (CeO_2) は SOD 酵素活性を有し活性酸素のスカベンジャーとしての応用が期待されている^[3]. これら用途では, 最終的に生体内へナノ粒子を投与する必要がある. そのため, 水に対する高い分散性は必須な特性の一つである. 同時に, 生体内の免疫系, 貪食細胞等による補食を回避しなければ体内投与時の炎症反応の誘発・体内半減期の減少につながる. さらに, 近年では, それらナノ粒子に対して抗体等のタンパク質を融合することにより臓器選択的輸送等, 更なる高機能化が期待されており, 高付加価値の医療用ナノ粒子開発には簡便かつ高効率なタンパク質-ナノ粒子融合法は重要な開発課題の一つである. それを達成する為には, ナノ粒子表面にタンパク質の固定化に有用な足場官能基を呈示する必要がある.

本研究では, タンパク質-金属酸化物ナノ粒子の融合材料開発を目指し, タンパク質の固定化に有用なカルボン酸を呈示した金属酸化物ナノ粒子 (Fe_3O_4 , CeO_2) を 3,4-dihydroxyhydroxycinnamic acid (DHCA: 図1) 錯体の水熱分解により合成した. 今回配位子として用いた DHCA 分子はキャベツ・コーヒーなどから抽出される天然成分であり生体適合性の高い化合物と考えられる. また, 合成されたナノ粒子はいずれも水に対して高い分散性を有していた.

研究 方 法

(1) Fe_3O_4 ナノ粒子合成法: Fe_3O_4 ナノ粒子は図2に示す, 流通式反応装置を用い合成を行った. Fe(II):DHCA を 1:1 で混合した溶液

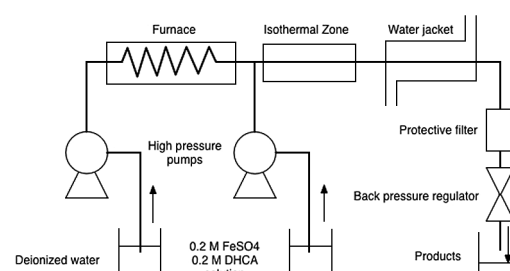


図2 流通式反応装置図

(20 mM) を pump 1 から流速 3 ml/min, 蒸留水を pump 2 により 10 ml/min でそれぞれ送液した. 反応温度 230–350° の範囲で反応させた. 回収された生成物は遠心分離器を用い分離した後, 0.01 M KOH に再分散させ再び遠心分離を行い洗浄した. 洗浄後のナノ粒子は精製水へ分散させた. 合成した粒子は, 粉末 X 線回折 (XRD), 透過型電子顕微鏡 (TEM), ゼータ電位測定, フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR), 超電導量子干渉素子 (SQUID) で分析した. さらに, 生体適合性を調べるためマウス樹状細胞に対する免疫反応についても評価した.

(2) CeO_2 ナノ粒子の合成: CeO_2 ナノ粒子も Fe_3O_4 ナノ粒子と同様に流通式反応装置を用い合成を行った, Ce(III):DHCA を 1:1 で混合した溶液 (40 mM) を pump 1 から流速 3 ml/min, 蒸留水を pump 2 により 10 ml/min でそれぞれ送液した. 反応温度 350° で反応させた. 回収された生成物は遠心分離器を用い分離した後, 0.01 M KOH に再分散させ再び遠心分離を行い洗浄した. 洗浄後のナノ粒子は精製水へ分散させた. 合成した粒子は, XRD, TEM, FTIR, ゼータ電位測定, X 線光電子分光により評価した.

研 究 成 果

(1) Fe_3O_4 ナノ粒子: XRD による分析の結果, 生成物は全て Fe_3O_4 に同定された. TEM 像より生成物の形状・サイズを観察した結果, 全ての反応温度で球状の粒子が観察された. また, サイズは 10.2, 13.3, 16.3, 18.0 nm と反応時間が高くなる毎にサイズが大きくなった (図3).

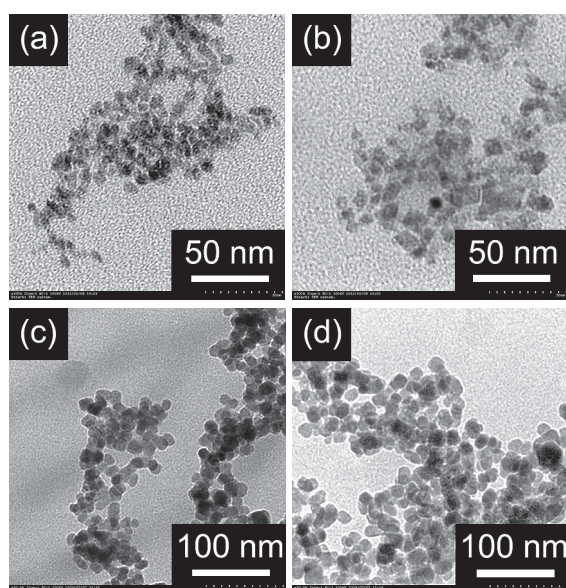


図3 合成した Fe_3O_4 ナノ粒子の TEM 像. (a) 230, (b) 260, (c) 300, (d) 350°C.

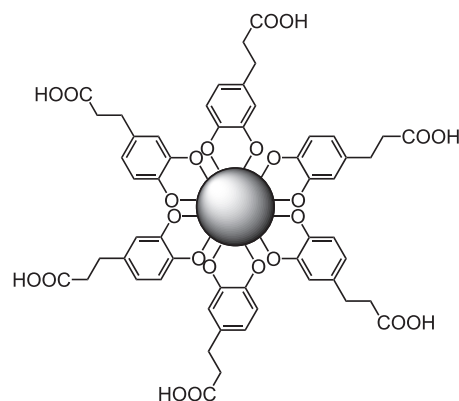


図4 DHCA 被覆ナノ粒子のイメージ図.

ゼータ電位, フーリエ変換赤外分光光度計により分析した結果, DHCA のカテコール基が Fe_3O_4 表面へ配位し, COOH 基が外側へ呈示された図4のような構造を有していることが示唆された. また, SQUID により磁気特性を測定した結果, 室温で超常磁性を示し 0 磁場状態では粒子間の磁気的な相互作用がないことがわかった. その結果, 合成した粒子は水に対して高い分散性を有しており, 半年以上目立った凝集もなく, 安定な分散状態を保持していた. 次に, マウスの樹状細胞内レセプターに対する免疫反応を調べた. コントロールとして用いた疎

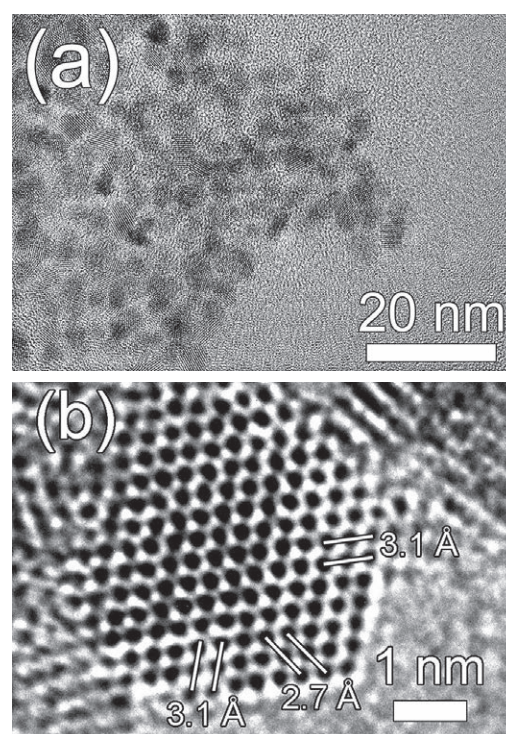


図5 合成した CeO_2 ナノ粒子の TEM 像

水性表面を有する Fe_3O_4 ナノ粒子とマウス樹状細胞を共培養した場合, 1 g/ml で炎症作用の原因となるサイトカインである IL-12, $\text{TNF-}\alpha$ の産生が確認された. 一方で, 今回合成した DHCA 被覆 Fe_3O_4 の場合, 100 g/ml でもサイトカインの産生は全く確認されなかった. これは, 今回合成した DHCA 被覆 Fe_3O_4 を体内に投与した際に, 炎症反応を引き起こす可能性が低い・貪食細胞であるマクロファージに認識されにくいことを示しており, 今回合成した Fe_3O_4 が高い生体適合性・医療用プローブとしてのポテンシャルを有することを示した.

(2) CeO_2 ナノ粒子

XRD による分析の結果, 酸化セリウム (CeO_2) ナノ粒子に同定された. 図5に生成物の TEM 像を示す. その結果, 粒径 2-7 nm (平均粒径 4.3 ± 0.7 nm) の粒子が観察された. 高分解能 TEM 像より, CeO_2 の 100 面 (2.7 Å), 111 面 (3.0 Å) と一致するフリンジが観察された. ゼータ電位, FTIR により合成されたナノ粒子は Fe_3O_4 同様, DHCA 分子により保護されている

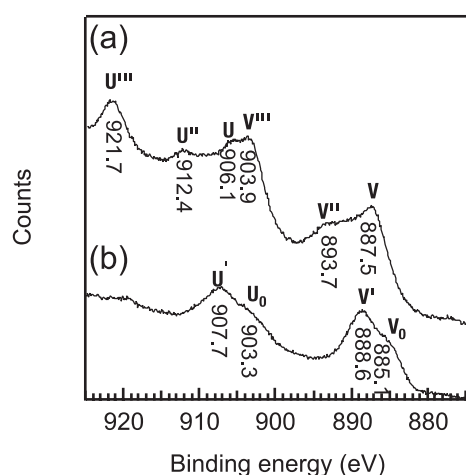


図6 CeO₂のX線光電子分光スペクトル。(a) デカン酸修飾CeO₂ナノ粒子、(b) DHCA修飾CeO₂ナノ粒子。

ことを確認し、水に対して高い分散性を示した。次に、Ceイオンの電子状態を調べるため、X線光電子分光により分析を行った(図6)。図6(a)にデカン酸修飾したCeO₂ナノ粒子(平均粒径5 nm)のCe_{3d}スペクトルを示す。デカン酸修飾したCeO₂は4価のCeイオンに典型的なスペクトルの形状を示した。対して、今回合成したDHCA修飾CeO₂ナノ粒子は3価のCeイオンに帰属されるスペクトル形状を示した。(図6(b))ナノ粒子は高い比表面積を有し表面に配位する官能基により電子状態が大きく変化する。今回、合成したCeO₂の表面は電子供与性の高いカテコール基が配位している。その結果、3価が優勢なCeO₂が合成されたものと考えられる。3価のCeイオンを含むCeO₂は高いSOD活性を有することが報告されており、今回合成したCeO₂は高SOD活性を有することが期待される。

まとめ

本研究では、タンパク質吸着の足場となるCOOH基を呈示したFe₃O₄、CeO₂ナノ粒子を金属-DHCA錯体の水熱分解により連続的に合成することに成功した。本研究で合成されたナノ粒子は医療分野への応用に必須な特性である高い水分散性を有している。また、Fe₃O₄では、DHCA分子による被覆が高い生体適合性を示すことを明らかにした。さらにCeO₂では、カテコール基の配位により金属の酸化数までを制御することを明らかにした。現在、今回合成したナノ粒子を用い、COOH基を介した塩橋反応形成によるタンパク質-金属酸化物ナノ粒子融合法の開発へ展開している。

参考文献

- [1] Lee, D.-E.; Koo, H.; Sun, I.-C.; Ryu, J. H.; Kim, K.; Kwon, I. C. Multifunctional Nanoparticles for Multimodal Imaging and Theragnosis. *Chem Soc Rev* **2012**, *41*, 2656–2672.
- [2] Gallo, J.; Long, N. J.; Aboagye, E. O. Magnetic Nanoparticles as Contrast Agents in the Diagnosis and Treatment of Cancer. *Chem Soc Rev* **2013**, *42*, 7816–7833.
- [3] Lee, N.; Hyeon, T. Designed Synthesis of Uniformly Sized Iron Oxide Nanoparticles for Efficient Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents. *Chem Soc Rev* **2012**, *41*, 2575–2589.
- [4] Pan, Y.; Du, X.; Zhao, F.; Xu, B. Magnetic Nanoparticles for the Manipulation of Proteins and Cells. *Chem Soc Rev* **2012**, *41*, 2912–2942.
- [5] Frey, N. A.; Peng, S.; Cheng, K.; Sun, S. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Functionalization, and Applications in Bioimaging and Magnetic Energy Storage. *Chem Soc Rev* **2009**, *38*, 2532–2542.
- [6] Wei, H.; Wang, E. Nanomaterials with Enzyme-Like Characteristics (Nanozymes): Next-Generation Artificial Enzymes. *Chem Soc Rev* **2013**, *42*, 6060–6093.

外部発表成果

論文発表

1. Takanari Togashi, Daisuke Hojo, Seiichi Takami,

Masahiro Noguchi, Kimitaka Minami, Tadafumi Adschiri, “Synthesis of Water-Dispersible Ceria Nanoparticles with Abundant Trivalent Cerium Ions Using a Plug Flow Reactor” 投稿中



13120

表面構造が制御されたハイブリッド単分散粒子の作製

Fabrication of Hybrid Monodispersed Microspheres
with Well-Defined Surface Textures

研究代表者 Research leader: 徳留 靖明 Yasuaki TOKUDOME

大阪府立大学大学院工学研究科 准教授

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Associate Professor

E-mail: tokudome@photomater.com

抄 録

熱や光, 湿度, pH などの外部刺激に応じ特性や構造が変化する刺激応答性材料は, センシング, ドラッグデリバリー, アクチュエーターなどへの応用を目指して盛んに研究が行われている. 本研究では, 有機-無機ハイブリッド 2 層膜上に外部刺激応答性を有する微細構造の作製をおこなった. 具体的には, ポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM)-ハイブリッドシリカ 2 層膜, およびポリジメチルシロキサン (PDMS)-シリカ 2 層膜の 2 種類の異なる材料を作製した. 得られた材料はそれぞれ温度応答性および溶媒応答性を示し, 表面微細周期構造 (褶曲構造) の形成 / 消失を外部刺激により制御することが可能であった. これら材料を単分散な粒子として合成することで, その微細構造の形状が粒子サイズに大きく依存することを実験的に確かめた. folding 構造や入れ子状褶曲構造等の特異な構造を示す本材料により外部刺激による微粒子のキャッチ & リリースが可能であった.

ABSTRACT

Adaptive functional materials which exhibit responses to external stimuli, such as temperature, humidity, pH, and light, have been a topic of interest towards applications of sensing, drug delivery, and actuation. In the present study, novel stimuli-responsive microstructures were designed on the surfaces of hybrid bilayered films, and their structural features, as a function of external stimuli, were closely investigated. PNIPAM/hybrid silica and silica/PDMS bilayered films were demonstrated to exhibit thermal and solvent response, allowing the appearance/disappearance of the surface textures (wrinkles and folding). Moreover, the surface wrinkles and foldings were successfully formed on spherical core-shell particles. The morphological features of wrinkles on a spherical surface depends on curvature of the sphere, which is in good agreement with a previously-reported theoretical description. As an application, catch & release of micro-particles has been demonstrated.

研究背景と目的

弾性体表面に固い表皮層が存在する場合において、異種2層界面に応力のミスマッチが生じると、応力の緩和に伴い表面しわ構造（褶曲構造）が形成される。このプロセスでは、数 nm ～数十 μm という応用上重要なサイズスケールでの周期制御の作製が可能であるため、有機半導体デバイスにおける光取り出し・光捕集特性のチューニング、水滴の接触角制御、マイクロレンズアレイ、表面増強ラマン散乱の基板を始めとした種々の応用が試みられてきた。表面褶曲構造に対して光や熱、磁場、溶媒 pH 等の外部刺激応答性を付与することで実現される「制御可能なナノ/マクロ微細構造」は、スイッチング、ドラッグデリバリーシステム、センサー、光学素子等の次世代微小デバイスへの応用が期待される^{[1]-[3]}。

表面褶曲構造は、平滑表面のみならず球状表面にも形成可能であることが知られており、その曲率に応じて特異な構造を形成することが理論的に予測されている。先行研究のシミュレーションにより、1) 表面層の膨張率が大きく2) 表面層と下部層の剛性率の比が大きい場合、折り畳み褶曲構造（folding 構造）が形成すると予想されている^[4]。folding 構造の形成および消失を外部刺激応答性により制御することは基礎科学的な視点からだけでなく粒子運搬システム、ドラッグデリバリーシステムをはじめとした応用の観点からも興味深い。

本研究では、外部刺激により応答する褶曲構造の形成およびその微粒子化を目的として、有機-無機ハイブリッド2層膜構造を有する材料を作製した。ハイドロゲル（ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド（PNIPAM））-シリカ2層膜およびポリジメチルシロキサン（PDMS）-シリカ2層膜の2種類の材料系に着目して研究をおこなった。

研究方法

ハイブリッドシリカ / PNIPAM 2層構造の作製：

tetraethyl orthosilicate (TEOS), pluronic F127, ethanol (EtOH), H_2O , HCl, 3-(Triethoxysilyl) propyl methacrylate (MPTES) をモル比 1:0.007:17.8:7.6:0.065:0.257 になるように調整した溶液を1時間攪拌した。その溶液を銅箔上にスピコート（1000 rpm）し、銅箔上に TEOS-MPTES のハイブリッドシリカ膜を得た。このハイブリッドシリカ膜上に PNIPAM ゲルのバルクを作製した。ゲル化後に銅箔をはがすことで PNIPAM とハイブリッドシリカ膜の2層構造を有する試料を得た。試料としては、PNIPAM ゲルの大きさが直径 4 cm、厚さ 2 cm のバルク体と厚さ 1 mm の膜を作製した。試料はイオン交換水に浸して洗浄した。

シリカ / PDMS コアシェル粒子の作製：

SILPOT184 と重合触媒 (CAT) (東レ・ダウコーニング) を異なる重量比で混合した。原料混合物に脱ガス処理を施し、F127 を含有した水に攪拌下（1500 rpm）滴下した後、60°C で16時間攪拌し反応を進行させた。吸引濾過により粒子を回収し、60°C で乾燥することで、PDMS 粒子を得た。PDMS 粒子に対して UV/O₃ (UVO) 処理を行ない、表面を酸化することで表面シリカ層を有する PDMS 粒子を得た。

研究成果

シリカ / PDMS コアシェル粒子：

弾性体表面に固い表皮層が存在する場合において、異種2層界面に応力のミスマッチが生じると応力の緩和に伴い表面しわ構造が形成する (Fig. 1a)。この応力ミスマッチの大きさを外部刺激によりコントロールすることで表面褶曲構造形成が可能となる。Kim らは、ポリジメチルシロキサン (PDMS) 表面を選択的に酸化（表面に～数十 nm のシリカ (SiO₂) 層が形成）す

ることにより溶媒応答性を有する機能性表面が発現することを報告している^[5]. PDMS-SiO₂の2層膜に対してエタノールを滴下すると、エタノールは疎水性の低い表面 SiO₂ 層のみを選択的に膨潤させ、2層界面で発生する応力を緩和する過程で表面褶曲構造が形成する。

本研究ではこれをさらに発展させ、水溶液プロセスを用いて、球状 PDMS 粒子の作製とその表面への褶曲構造の形成に成功した (Fig. 1b). 表面褶曲構造はエタノールの滴下により形成し、エタノールの蒸発により消失する。また、理論予想に従って粒子径に応じて褶曲形状が変化することが明らかになった (Fig. 1c). 粒径 R に伴う褶曲構造の形状の変化は褶曲構造形成時に表面に負荷される *overstress* で議論できる。粒径 R の減少 (曲率の増大) に伴いしわの形成に必要な臨界しわ形成応力 (σ_c) が大きくなる。結果として、EtOH が表面層を膨潤させた際の2層界面に誘起される *overstress* (σ/σ_c) が変化する。 σ/σ_R の増加とともに、褶曲構造の形状は、*dimple* → *ridge* → *labyrinth* と変化し、この変化は計算によるシミュレーション結果とほぼ一致している^[6]。

$R = 450 \mu\text{m}$ の PDMS 粒子に対して UV/O₃ 処

理を 30 分間施した試料に対してエタノールを滴下した場合、しわが大きく座屈し部分的に *folding* 構造が形成した (Fig. 2). エタノールが蒸発すると表面は元通りの平滑界面に戻りという可逆的応答を示す。この応答はサイクル特性を有しており、エタノールの滴下と蒸発を繰り返すことで、*folding* の形成と消失が制御可能であった。

ハイブリッドシリカ/PNIPAM 2層構造：

さらに明瞭な *folding* 構造の形成にはより大きな体積変化と応力の蓄積が可能となる材料系が必要である。そこで、温度に応答して極めて大きな体積変化を示すハイドロゲルに着目した。PNIPAM-水の二成分系は、32°C 付近に下限臨界溶解温度 (LCST) を示す。LCST とは、成分の混合ギブスエネルギーの正負が逆転する温度であり、LCST 以下では、二成分は混和し、LCST 以上では相分離する。そのために、3次元架橋させた PNIPAM のゲルは LCST 付近を境に温度変化に伴って可逆的な膨潤と収縮を引き起こし、体積が最大で約 90% 変化することが報告されている^[7]。また、PNIPAM は光熱変換を利用することで光応答性の付与、カルボキ

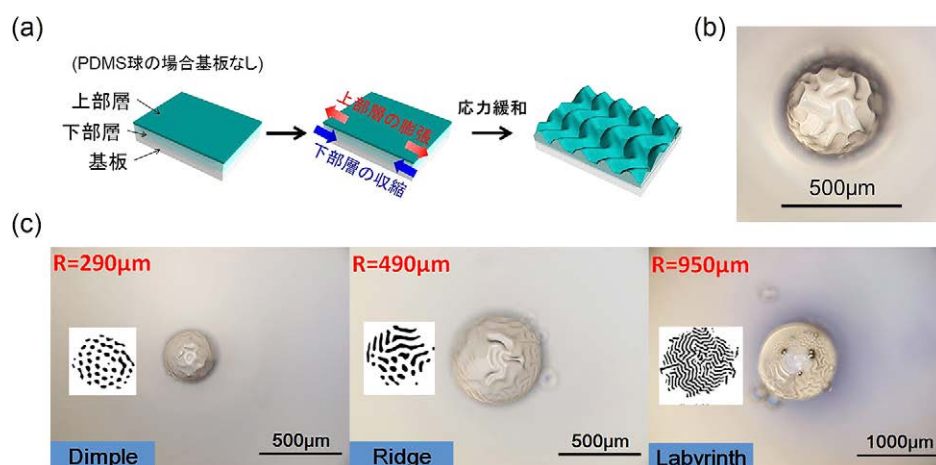


Fig. 1 (a) Schematic showing the mechanism of wrinkle formation on a bilayered film. A bilayered film composed of a stiff cover layer and a soft bottom layer forms wrinkles upon releasing accumulated stress at the interface. (b) Typical surface texture of surface wrinkles formed on a silica/PDMS bilayered sphere in contact with EtOH. (c) Variation of wrinkle morphologies as a function of diameter, R of PDMS spheres. SILPOT:CAT = 10:1. UV/O₃: 40 min.

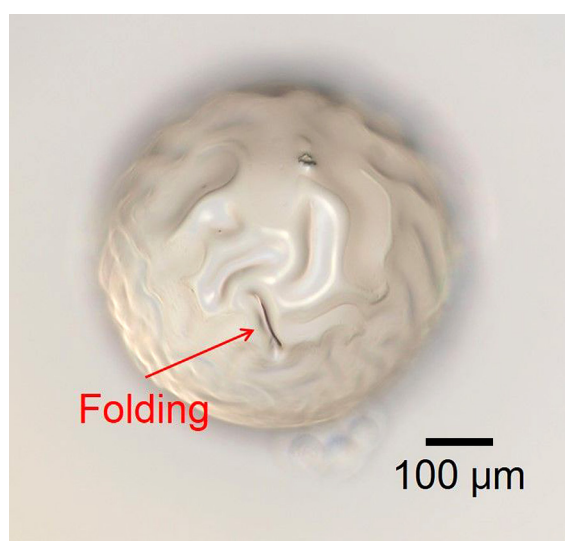


Fig. 2 Folding structure formed on SiO₂/PDMS coreshell sphere. UV/O₃ treatment was applied for 30 min.

シル基を持つメタクリル酸などと共重合させることで pH 応答性の付与が可能であり，熱応答性以外にも様々な外部刺激応答性を付与発現させることが可能である．本研究では，ハイブリッドシリカ層と PNIPAM 層の 2 層構造を形成し褶曲構造の形成とその温度による制御を試みた．

Fig. 3a にハイブリッドシリカ /PNIPAM 二層膜表面における熱応答性褶曲構造の形成を示す．34°C において表面はフラットでしわ構造は形成していなかったが，28°C まで冷却すると褶曲構造が形成した．さらに 20°C まで冷却すると Folding 構造が形成した．一連の変化は可逆的に誘起可能であった．褶曲構造（folding 構造）の周期はハイブリッドシリカ層の膜厚に比例しており，これはスケーリング則と良い一

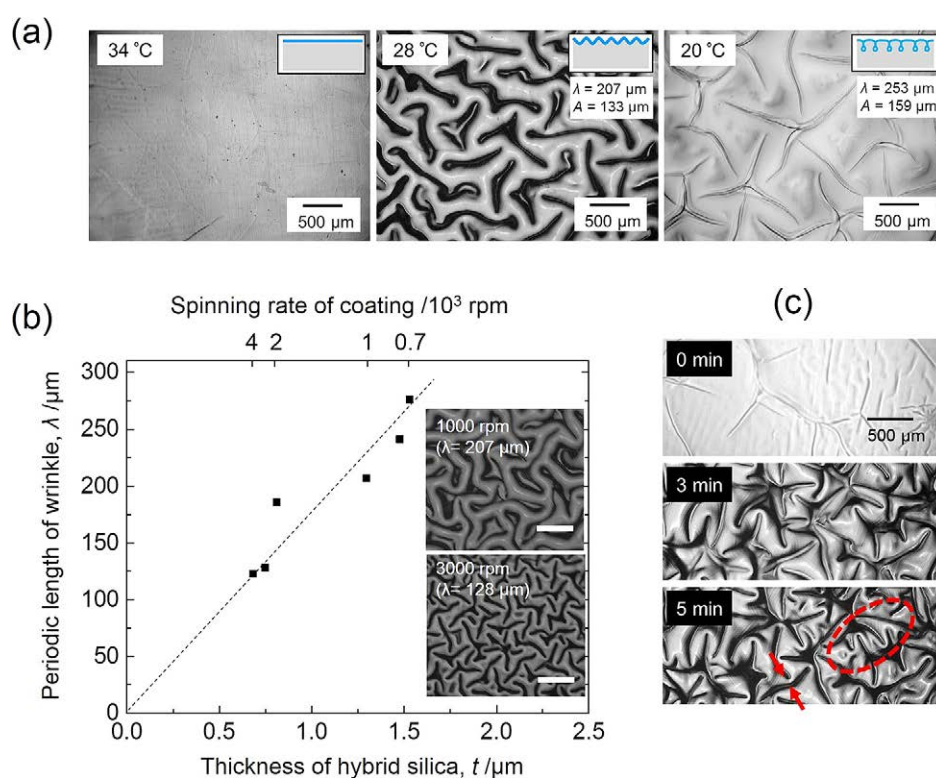


Fig. 3 (a) Optical microscope images of surface microstructures at different temperatures: no visible wrinkles at 34°C; microwrinkles at 28°C; folded structure at 20°C. Inset illustrations depict cross-sectional surface morphologies. λ : periodicity of wrinkle (folding); A : amplitude of wrinkle. (b) Periodic length of microwrinkles vs film thickness of hybrid silica layer at 28°C. The inset images show surface microstructures prepared at different spin coating speeds (scale bars: 500 μm). (c) Optical microscope images showing the formation of hierarchical wrinkling with folding. PNIPAM was polymerized at NIPAM/MBA = 1000/3. The sample was observed on cooling at 24°C after being submerged in water at 36°C. The red arrows and circle represent typical folding and hierarchical wrinkling structures, respectively.

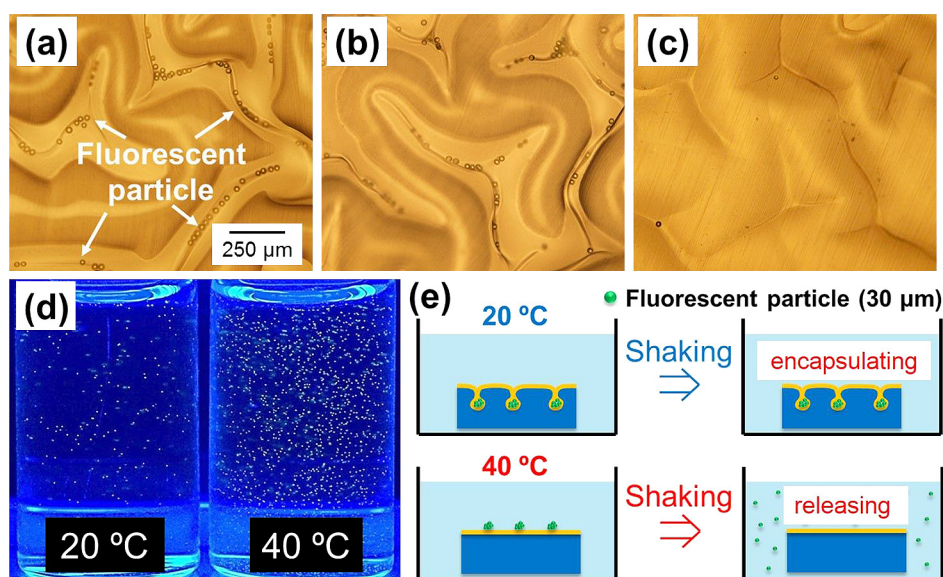


Fig. 4 (a) Optical microscope images of folded structures encapsulating fluorescent polymer particles (30 μm). (b and c) The folded sample encapsulating the particles was immersed in water at 20°C and 40°C, shaken for 1 min, and the respective surfaces were observed. (d) Water used for the shaking process three cycles. Image under UV (365 nm) illumination. (e) Illustration showing the release of particles at 20 and 40°C.

致を示す (Fig. 3b). PNIPAM の極めて大きな体積変形により, folding 構造のみならず入れ子状褶曲構造 (nested wrinkle structure) の形成も可能であった (Fig. 3c). 40°C にしたサンプル表面にポリマー蛍光粒子 (30 μm) の懸濁液を滴下した際の光学顕微鏡写真を Fig. 4 (a) に示す. Folding 形成によって蛍光粒子がキャッチされているのがわかる. 粒子をキャッチさせたこのサンプルを, 20°C, 40°C の水中で振とうした後のサンプル表面の光学顕微鏡写真を Fig. 4 (b), (c) にそれぞれ示す. 20°C で振とうした場合, 粒子は Folding に捕捉されたままであるが, 40°C で振とうすると表面の粒子は離脱した. 20°C, 40°C の水中でサンプルを振とうした後に, 振とうに用いた水を UV (365 nm) 照射下で観察した写真が Fig. 4 (d) である. 40°C で振とうした後の溶液の方が 20°C で振とうした溶液に比べて, 蛍光粒子の濃度が高いことが分かる. よって, 温度に対して応答性を有する Folding 構造を利用することで, 温度制御可能なマイクロ粒子の捕捉と放出が可能である.

褶曲構造や Folding 構造の形成は原理的には

nm スケールでも発現可能であり, 今回の結果を基にして微細ナノ粒子の選択的吸着や徐放も期待できる. また, ハイブリッドシリカ/PNIPAM 系で得られた知見とシリカ/PDMS コアシェル粒子系で得られた知見を組み合わせることで, folding を示すマイクロ粒子の作製が今後期待できる.

参考文献

- [1] Kim JB, Kim P, Pgard NC, Oh SJ, Kagan CR, Fleischer JW, *et al.* Wrinkles and deep folds as photonic structures in photovoltaics. *Nature Photonics* 2012, **6**(5): 327–332.
- [2] Chung JY, Nolte AJ, Stafford CM. Surface wrinkling: A versatile platform for measuring thin-film properties. *Adv Mater* 2011, **23**(3): 349–368.
- [3] Chan EP, Crosby AJ. Fabricating microlens arrays by surface wrinkling. *Adv Mater* 2006, **18**(24): 3238–3242. doi: 10.1002/adma.200601595
- [4] Cao YP, Li B, Feng XQ. Surface wrinkling and folding of core-shell soft cylinders. *Soft Matter* 2012, **8**(2): 556–562.
- [5] Kim HS, Crosby AJ. Solvent-Responsive Surface via Wrinkling Instability. *Adv Mater* 2011, **23**(36): 4188–

4192. doi: 10.1002/adma.201101477
- [6] Li B, Jia F, Cao YP, Feng XQ, Gao H. Surface wrinkling patterns on a core-shell soft sphere. *Phys Rev Lett* 2011, **106**(23).
- [7] Xiao XC, Chu LY, Chen WM, Wang S, Xie R. Preparation of submicrometer-sized monodispersed thermoresponsive core-shell hydrogel microspheres. *Langmuir* 2004, **20**(13): 5247-5253.

外部発表成果

【論文発表】

1. K. Suzuki, Y. Tokudome, M. Takahashi, "Formation Mechanism of Photo-Induced Nested Wrinkles on Siloxane-Photomonomer Hybrid Film" *AIP Conf. Proc.* **1624**, 141 (2014)
2. Y. Tokudome, H. Kuniwaki, K. Suzuki, D. Carboni, G. Poollogasundarampillai, M. Takahashi "Thermoresponsive Wrinkles on Hydrogels for Soft Actuators", *Adv. Mater. Interfaces*, 2016, 1500802.
3. 國脇 大樹, 徳留 靖明, 高橋 雅英, "熱応答性ポリマーを用いた表面微細しわ構造の作製", 日本セラミックス協会 第27回秋季シンポジウム (鹿児島大学 郡元キャンパス)
4. 國脇 大樹, 徳留 靖明, 高橋 雅英, "熱応答性ポリマーを用いた表面微細しわ構造の作製", 第9回日本セラミックス協会関西支部学術講演会 (大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス 学術交流会館)
5. 福井 つばさ, 徳留 靖明, 鈴木 一正, 朝倉 元樹, 高橋 雅英, "シロキサン微粒子表面における可逆的褶曲構造形成", 第9回日本セラミックス協会関西支部学術講演会 (大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス 学術交流会館)

【口頭ポスター発表】

1. H. Kuniwaki, Y. Tokudome, K. Suzuki, D. Carboni, G. Poollogasundarampillai, M. Takahashi "Thermoresponsive wrinkle formation



13121

発熱性能を自由にデザインできる発熱ナノ粒子作製技術

Development of Exothermic Nanoparticles Fabrication
Technique for Tunable Exothermic Performance

研究代表者 Research leader: 生津 資大 Takahiro NAMAZU

愛知工業大学大学院工学研究科 教授

Graduate School of Engineering, Aichi Institute of Technology, Professor

E-mail: tnamazu@aitech.ac.jp

抄録

本研究では、癌細胞の非侵襲瞬間温熱治療への応用を目指し、生体材料のTiとSiから構成され、自己伝播発熱反応を発現する発熱ナノ粒子の製造技術を開発した。 $\phi 10$ nm程度のシリカ微粒子と $\phi 100 \sim 300$ nm程度のポリスチレンビーズと純水からなる懸濁液をミスト化し、それを低温から高温への温度勾配を持つ電気炉に通すことで多孔質シリカナノ粒子を製造した。電気炉温度、窒素流量、ポリスチレンサイズおよび濃度を変化させ、粒子の最適製造条件を導出した。次に、熔融塩プラズマ電解法等を用いてシリカ粒子の還元を試みた。その結果、多孔質粒子の形状を崩さずにシリカ中の酸素濃度を27 at%まで下げることに成功したが、完全にSiに還元することはできなかった。その後、スパッタや熔融塩メッキ技術で多孔質シリカ粒子の表面と空孔にTiを堆積させた。Ti被覆シリカ粒子に電気刺激を与えた結果、自己伝播発熱反応を示すことを確認した。

ABSTRACT

In this study, we focus on developing a fabrication technique for self-propagating exothermic nanoparticles, which are made of biocompatible materials, Si and Ti, used for cancer treatment. Atomized heating method was employed to fabricate porous silica nanoparticles. The influences of heater temperature, nitrogen gas flow rate, polystyrene particle's diameter and its density in the slurry on the size and shape of the silica nanoparticles were investigated. Then, the fabricated porous silica nanoparticles were deoxidized by molten-salt plasma electrolysis technique, which could reduce oxygen percentage in a particle to 27 at%. Ti was deposited in pores and on the particle by dc magnetron sputtering to make exothermic nanoparticles made of Ti and SiO. By supplying an electric shock, Ti/SiO nanoparticles successfully reacted, and the exothermic reaction gradually propagated. The combination of atomized heating, molten-salt plasma electrolysis, and sputtering techniques enabled us to realize producing self-propagating exothermic nanoparticles made of biocompatible materials.

研究背景と目的

癌は人類の長寿命化に立ちふさがる巨大壁であり、低侵襲かつ確実な治療法が継続開発されている。三大癌治療法の外科療法、化学療法、放射線療法は、いずれも患者への負担が大きく、副作用があり、しかも完全治癒できないことが課題である。近年、ドラッグデリバリー技術に応用して磁性ナノ粒子を癌細胞に送り込み、交流磁場で発熱させて癌組織を加熱する癌温熱療法（ハイパーサーミア）は、検査をすり抜けた微小な癌等に有効で副作用が少ない治療法として注目されている。しかし、現状技術では粒子一粒当たりの熱量が小さく、細胞の完全死滅には至っていない。例えば、肝臓中の直径 0.5 cm の腫瘍を死滅（死滅温度 = 42.5℃）させるための熱エネルギーは 5.1 W/g と見積もられるが、現状では 0.05 W/g（1/100 未満）しか発生できない。電磁誘導加熱では交流磁場エネルギー増加で発熱量は増やせるが、その分患者への身体的負担は急増する。患者負担を最小限に抑え、確実に悪性腫瘍のみを死滅可能な新治療法の開発が求められている。

本研究では、ナノ空間／空隙制御技術と微小領域材料堆積技術とを融合させ、ナノ粒子自身が持つ瞬間発熱機能で上述の課題解決に挑戦

し、申請者が創る「ナノ機能素材」で近未来のナノ医療プラットフォームの構築に一石を投じる。具体的には、噴霧自己組織化現象や熔融塩金属堆積技術等を巧みに利用して構造体内のナノ空隙・空隙を自由にデザインし、熔融塩やスパッタ等の局所成膜技術と融合させて、一粒で 0.1 秒未満の極短時間に 50 ～ 300℃ に升温可能な瞬間発熱ナノ粒子を創製する。遷移金属と軽金属から成るナノ周期構造に外部から極微弱エネルギーを与えると化合物生成に伴う発熱反応が生じる。到達温度や升温時間等の発熱特性は 2 種元素の種類、原子比、厚み比、総体積等と相関があることがこれまでの研究からわかっている。これらの知見をもとに、発熱性能を自由にデザインできる発熱ナノ粒子の製造技術確立を目指す。

研究方法

図 1 に示すように、金属ナノ粒子とポリスチレン粒子を用いた噴霧自己組織化法により多孔質金属微粒子の気孔率、空孔径、空孔数をナノ領域で制御し、そこに熔融塩やスパッタ等で異種金属を充填させて様々な発熱特性を持つ機能微粒子の製造技術を開発する。このナノ空間／空隙制御技術を実現することで、様々な形状お

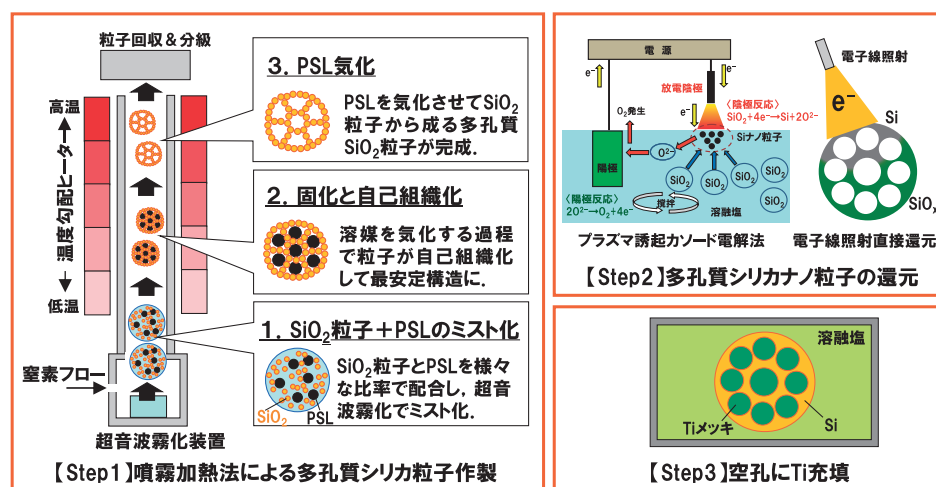


図 1 本研究の概要

よび発熱特性を巧妙かつ自由にデザイン可能な世界初の機能性微粒子の設計製造法確立に挑戦する(図2)。多孔質ナノ粒子製造では、まず、 $\phi 5 \sim 20 \text{ nm}$ のシリカゾルと $100 \sim 500 \text{ nm}$ 程度のポリスチレン(PS)粒子とを様々な配合で純水と混ぜ、懸濁液を作る。それを超音波霧化装置でミスト化し、窒素ガスフローで炉内上方へ送る。電気炉には温度勾配をつけ、低温では液体の気化とシリカゾルおよびPS粒子が最安定構造へ自己組織化し、溶媒が気化する。高温ではPS粒子が気化するため、結果としてシリカゾルから成るフレームのみが残るため、多孔質シリカナノ粒子が完成する。次に、最終的に生体適合材料であるTiとSiの繰返し構造を持つナノ～マイクロTi/Si微粒子の実現を目指すため、多孔質シリカナノ粒子を還元する。シリカをSiに還元することは容易ではないが、申請者はこれまでシリカに一定時間電子線照射することでシリカ内部に単結晶Siナノドットができることを発見している。本研究では、塩化リチウム等の熔融塩中に多孔質シリカ微粒子を入れ、プラズマ電解もしくは懸濁電解によりシリカをSiに直接還元する技術を開発する。課題は“多孔質形状を崩さず還元すること”であ

り、プラズマ電解条件・攪拌条件・熔融塩粘性等を制御しながら還元する。場合によってはこれら2つの還元技術を併用して多孔質Si微粒子の量産を実現する。加えて、様々な酸素含有量の SiO_x ターゲットを準備し、 SiO_x/Ti 多層膜をスパッタ成膜して反応実験を行い、多層膜という発熱反応に最適な構造で SiO_x/Ti がTiSi系化合物を形成して発熱する最大の酸素含有量を実験的に見出す。その後、熔融塩技術ならびにスパッタ技術を用いて多孔質Siもしくはシリカ微粒子内部の空孔にTiを成長させる。課題は、ナノ空間へのTi熔融塩の導入、不純物の少ないTi堆積、等と考えられ、超微細空間への液体導入のための加減圧機能等を付加した熔融塩プラズマ電解/懸濁電解装置を独自に設計開発する。

研 究 成 果

図3に、噴霧自己組織化法で作製した多孔質シリカナノ粒子の一例を示す。図の上段が窒素流量の影響、下段がPS粒子径の影響を調べた結果である。図より、窒素流量が 1.0 L/min では粒子の形状がいびつであるが、流速が 0.4 L/min

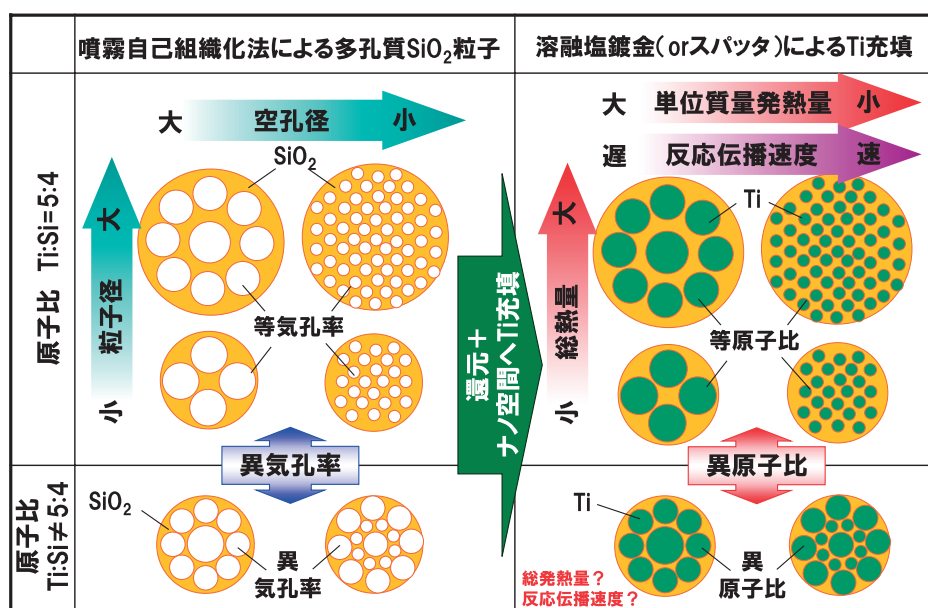


図2 本研究の狙い

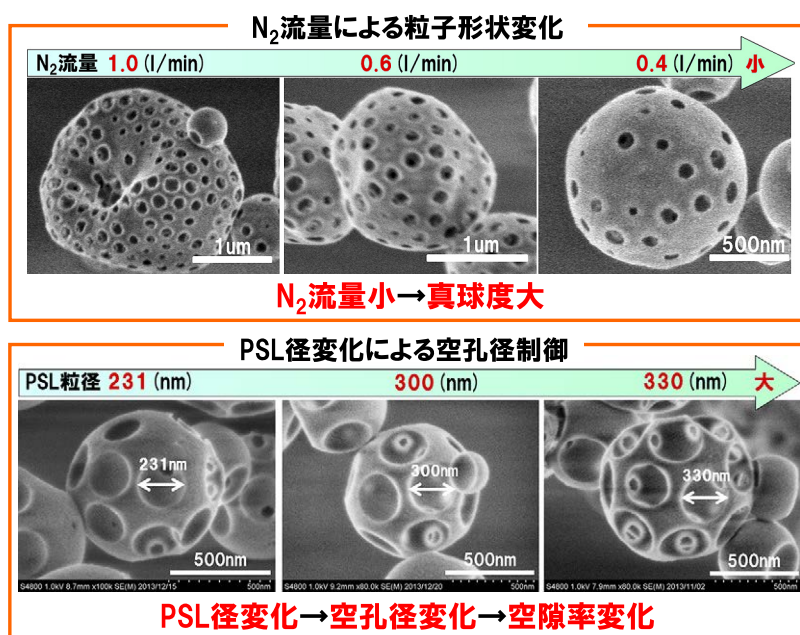


図3 多孔質シリカナノ粒子の窒素流量ならびにPSL直径依存性

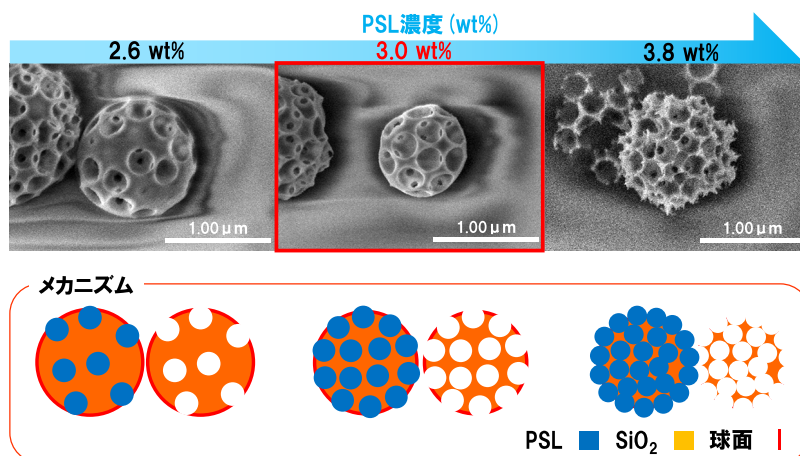


図4 多孔質シリカナノ粒子のPSL濃度依存性

まで低下すると、ほぼ真球状であることがわかる。これは、流速の低下とともに自己組織化のための時間が長くなり、熱力学的に最安定の球状形成の時間が確保できたためである。一方、PS粒径依存性について、PS粒子の粒径を231 nm～330 nmの範囲で変化させたが、多孔質シリカ粒子の粒径に大差は無かった。これは、PS粒子の直径を変化させることで、多孔質シリカ粒子の空隙率を変化させることが可能なことを示唆している。

図4に、PS粒子の濃度の影響を示す。PS粒子濃度が2.6 wt%のときは多孔質シリカ粒子の空孔は不均一であり、一つの粒子に対してPS粒子が不足していることがわかる。PS粒子濃度が3.0 wt%ではほぼ真球で空孔が均一に配列した綺麗な多孔質シリカ粒子を作製できた。PS粒子濃度が3.8 wt%になると、表面がささくれた多孔質シリカ粒子が作製された。これは、ミスト1粒に含まれるPS粒子量が過多のため、自己組織化の際にPS粒子がミストの表面を隙

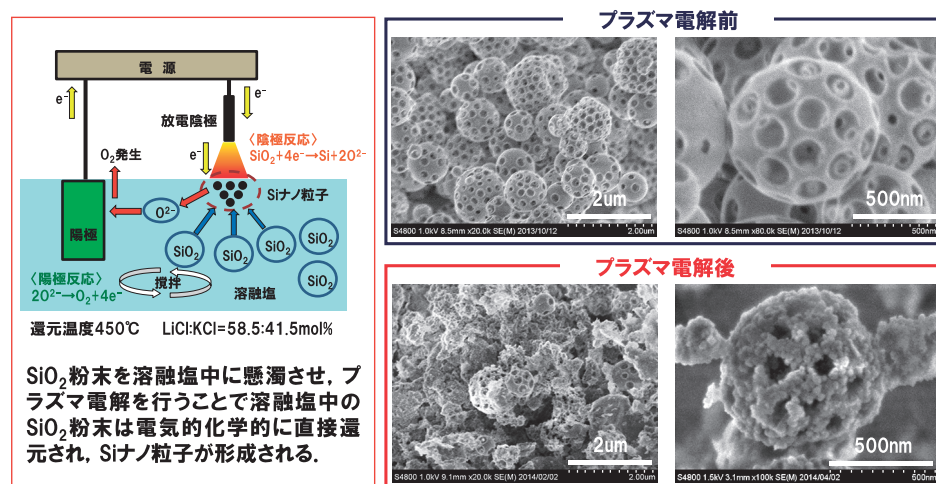


図5 溶融塩プラズマ電解法を用いた多孔質シリカナノ粒子の還元実験結果の一例

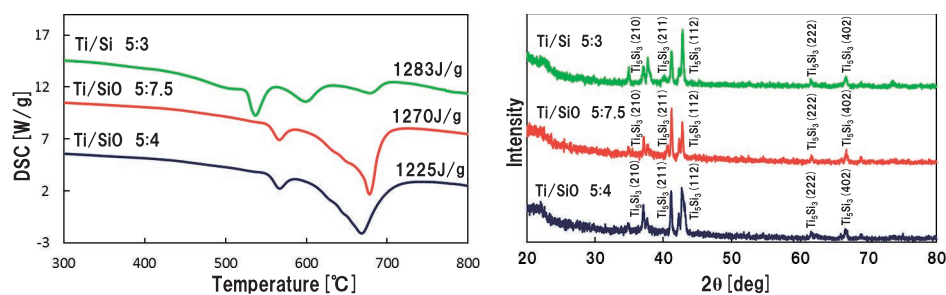


図6 スパッタ Ti/SiO 膜の DSC ならびに XRD 結果の一例

間無く覆うことによるものである。これらの傾向は、PS 粒子の直径を変化させても同様であった。よって、均一な空孔配列を有する多孔質シリカ粒子の製造には、PS 粒子濃度が 3.0 wt% 程度がベストであることがわかった。

作製した多孔質シリカナノ粒子を還元するため、本研究では電子ビーム照射法、真空アニール法、水素還元法、溶融塩を用いたプラズマ還元法等、様々な還元手法を試した。本報では、溶融塩を用いたプラズマ還元法の結果のみを報告する。プラズマ電解法は、LiCl と KCl からなる溶融塩の中に多孔質シリカ粒子を入れ、電気分解することにより粒子中の酸素を脱離させる手法である。図 5 に、プラズマ電解法前後の多孔質シリカナノ粒子の SEM 観察結果の一例を示す。プラズマ電解前は多孔質シリカ粒子は真球状で、空孔も均一に配列しているが、電解後は粒子の形状がいびつになり、空孔の形状も

不揃いに変化していることがわかる。これは、電解中に酸素の脱離が起こり、Si-O-Si のネットワークが崩れることに起因している。本研究で実施したプラズマ電解では多孔質シリカ粒子を完全に還元することはできなかったが、多孔質形状を維持したまま酸素含有量を 27 at% まで低下させることはできた。

申請者の研究グループでは、Ti/Si スパッタ多層膜は自己伝播発熱反応を示すことを確認し、数多くの実験データを有している。しかし、プラズマ電解法での還元は酸素を 27 at% まで低下させることが限界であり、Ti/Si の状態は実現困難である。そこで、Ti/SiO の状態での自己伝播発熱の可否を確認するため、dc マグネトロンスパッタリングにより 28 at% の酸素含有率をもつ SiO ターゲットと純 Ti ターゲットを用い、様々な膜厚比で Ti/SiO 多層膜を作製して発熱反応誘起の可能性を調べた。図 6 に、

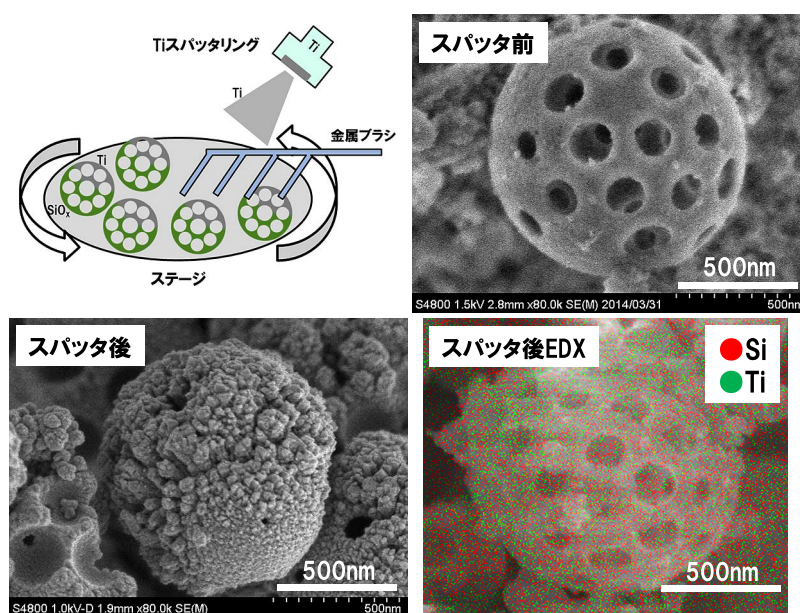


図7 スパッタ Ti 被覆した多孔質シリカナノ粒子の観察例

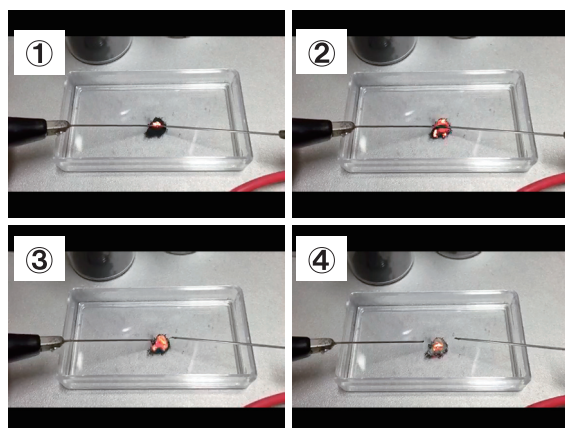


図8 スパッタ Ti 被覆した多孔質シリカナノ粒子群の発熱反応時のスナップショット

Ti/Si ならびに Ti/SiO₂ 多層膜の示差走査熱量計測 (DSC) 結果と X 線回折 (XRD) 結果の一例を示す。DSC 結果より、原子比 5 : 3 の Ti/Si 多層膜は 500 ~ 700°C の間に 3 つの発熱ピークを示していることがわかる。一方、2 種類の Ti/SiO₂ 多層膜はいずれも 560°C および 670 ~ 680°C 付近に 2 つのピークを有している。これらはいずれも発熱に起因するものであり、Ti/SiO₂ 多層膜が Ti/Si 多層膜と同様に発熱反応を示すことを意味している。しかし、ピーク位置と温度の違いは、これらの多層膜が異なるメカ

ニズムで発熱反応を生じた可能性があることを示差している。とくに、Ti/SiO₂ 多層膜の高温側のピークは他のものと比較してかなり大きく、Ti は Si より酸化しやすいことから、Ti/SiO₂ 多層膜の場合はこの温度でテルミット反応が起こったものと推測できる。XRD 結果より、Ti/Si 多層膜ならびに 2 つの Ti/SiO₂ 多層膜の XRD プロファイルはほぼ等しいことがわかる。これは、Ti/Si 多層膜で生じた TiSi 金属間化合物生成に伴う発熱反応が、Ti/SiO₂ 多層膜でも生じたことを表している。すなわち、Ti/SiO₂ 多層膜でも自己伝播発熱反応を示す可能性があることを示すものであり、本研究で作製した多孔質シリカナノ粒子の空隙部分に Ti を充填できれば、テルミット反応を伴う自己伝播発熱反応を生じる可能性が高いことを示差している。

多孔質シリカ粒子の空隙および表面に Ti を堆積させるため、本研究では、熔融塩を用いた Ti メッキと粒子スパッタの 2 つの実験を試みた。本報ではスパッタ法の結果の一例を示す。図 7 に、デポダウンの dc マグネトロンスパッタ法で Ti 被覆した多孔質シリカ粒子の SEM 像と EDX 結果の例を示す。回転ステージ上に作製した多孔質シリカ粒子を載せ、ブラシで攪拌

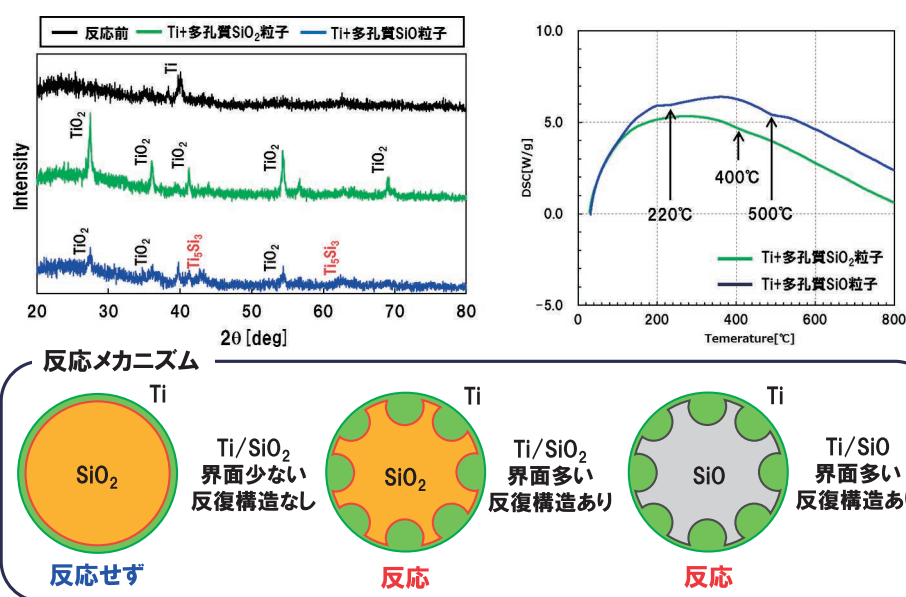


図9 Ti被覆した多孔質シリカナノ粒子のXRDならびにDSC結果の一例

しながら一方向からTiを製膜する方法で、シリカ粒子状へのTi被覆を行った。SEM観察結果より、製膜後の粒子表面はTi被覆後の製膜前に存在していた空孔が消失し、堆積物があることがわかる。EDX結果からこの堆積物はTiであり、スパッタしたTiが多孔質シリカ粒子の空孔内に入り込み、表面まで堆積していることを確認した。ブラシ攪拌による粒子スパッタ法では粒子の表面に均一厚みで膜堆積させることが極めて難しく、本研究でもそれを実現することはできなかった。しかし、空孔の内部にTiをある程度充填でき、不均一ではあるが表面にもTi被覆できたことは、Ti/SiO発熱ナノ粒子の実現に向けた大きな前進である。

図8は、スパッタTi被覆したシリカナノ粒子群に対して電気刺激を与え、発熱反応を有機下結果の一例である。2本の電極に2V、最大0.1Aの電力を投入すると、プローブ接触部分が局所的に橙色に変色した後に周囲へと広がり、発熱反応が生じていることがわかる。この現象は、還元の有無に係らず、多孔質シリカナノ粒子表面にTi被覆した粒子では必ず生じた。一方で、空孔を持たないシリカナノ粒子をTi被覆したものは、同じTi被覆量では反応を示

さなかった。図9に示すXRDおよびDSC結果より、還元していないシリカ粒子にTi被覆したものは明瞭な発熱ピークを示さず、TiO₂に起因するXRDピークのみが観察されたが、還元したシリカ粒子を用いたものは、TiO₂ピークに加えてTiSi金属間化合物のピークが現れ、DSCの発熱ピークも微弱ながら現れた。以上の結果より、多孔質シリカ粒子にTi被覆したものは、TiとSiOとの界面が増加するために反応が起こりやすかったと考えられる。更にシリカ中の酸素含有量が少なくなると、TiとSiの金属間化合物が生成されて発熱する結果に至った。これらのことは、本研究の手法でTiとSiO系からなる微粒子が、瞬間的な自己伝播発熱反応を示す可能性が極めて高いことを示すものである。

参考文献

- [1] A. B. D. Nandiyanto, A. Suhendi, T. Ogi, T. Iwaki, and K. Okuyama: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 396 (2012) 96.
- [2] N. Hagura, A. B. D. Nandiyanto, F. Iskandar, and K. Okuyama: Chemistry Letters 38 (2009) 1076.
- [3] A. B. D. Nandiyanto, A. Suhendi, O. Arutanti, T. Ogi, and K. Okuyama: Langmuir 29 (2013) 6262.



13122

高活性触媒白金ナノ粒子の精密合成法の確立

Precise Synthesis of High Active Catalytic Pt Nanoparticles

研究代表者 Research leader: 根岸 雄一 Yuichi NEGISHI

東京理科大学理学部 准教授

Faculty of Science, Tokyo University of Science, Associate Professor

E-mail: negishi@rs.kagu.tus.ac.jp



抄録

本研究では、高い酸素還元触媒能を有する新規白金クラスターの合成に取り組んだ。配位子にはテトラオクチルアンモニウムブロミドとフェニルエタンチオラートを用い、クラスター合成にはポリオール還元法を用いた。その結果、反応時間という非常に単純なパラメーターを調節することで、様々なサイズの白金クラスターをサイズ選択的に合成することに成功した。また、配位子にフェニルエタンチオラートを用いた際、最小の白金クラスター中には白金が54-57原子、硫黄が12-16原子含まれていることがMALDI質量分析より明らかになった。このようにして合成した白金クラスターを用いて電極を作成し、白金クラスターの酸素還元触媒能について調べたところ、白金クラスターを用いると、市販の白金ナノ粒子を用いた場合よりも活性が約1.5倍程度向上することが分かった。

ABSTRACT

In this work, we attempted to synthesize the novel small platinum cluster via common ligand (tetraoctylammonium and phenylethanethiolate) and polyol reduction procedure. Then, some clusters were synthesized size-selectively by modulating the simple parameters, *i.e.* reaction time. MALDI analysis revealed that minimum phenylethanethiolate protected platinum cluster contained 54-57 platinum atoms and 12-16 sulfur atoms. Finally, we tested catalytic activity of oxygen reduction regarding obtained clusters. The results indicated that the catalytic activity of small cluster is about 1.5 times higher than that of conventional platinum nanoparticle.

研究背景と目的

エネルギー資源の有効利用と地球環境保全は現在、人類に課せられた大きな緊急課題である。燃料電池（図1）は物質が持つ化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換する発電装置であ

り、火力発電などの熱機関に比べて効率が高く環境にも優しい。なかでも、固体高分子型燃料電池は小型軽量で原理的に高出力密度化や低コスト化が可能であるため、電気と熱を併給する家庭用据え置き用途、燃料電池自動車や移動・携帯用電源として大きな注目を集めており、現



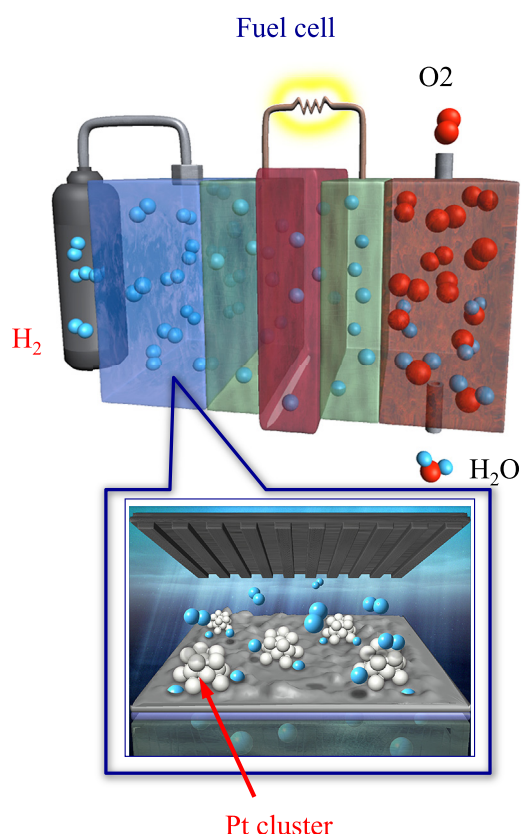


Figure 1 Fuel cell and role of Pt cluster.

在，世界的な研究・開発競争が繰り広げられている。実際，エネファーム，レジャー用電源だけではなく，燃料電池自動車についてもすでに実用化が始まっている。しかしながら，自動車用，家庭用の燃料電池がエネルギー・環境問題の真の救世主となるためには，現在のシステムを改良，量産化対応と併せて，電極材料，電解質膜，及び周辺部材における“革新的な新材料”開発を行い，一層の高性能化，低コスト化を図ることが必須である。

現在，燃料電池の電極材料としては，白金が広く利用されている（図1）。しかしながら，白金は極めて高価な貴金属であるため，燃料電池のコスト低減には触媒活性を向上させ，その使用量を極限まで抑えることが重要な課題となっている。白金を微粒子化することは，その有効な手段の一つである。粒径2～4 nmの白金微粒子を電極材料に用いると，反応に寄与する表面積の割合が増加し，触媒効率が高まる。

そのため，こうしたサイズの白金微粒子が電極材料として用いられている。東工大のグループは，独自に開発した特殊な球状高分子を用いて，更にサイズの小さな1 nm程度のサイズ領域で，粒径が制御された白金クラスターを精密かつ系統的に合成することに成功しており，これらの白金クラスターは，粒径2～4 nmの白金微粒子よりも高い酸素還元触媒能を有することを明らかにした（Yamamoto K. et al., 2009）。このことは，粒径1 nm程度の白金クラスターを燃料電池の電極材料に応用した場合，従来の白金触媒を用いた場合よりも，効率的に電流を取り出すことが可能であることを示している。一方で，彼らの合成法では特殊な高分子の使用が不可欠であるため，他の研究グループが同じ白金クラスターを合成することは極めて難しいことが問題点として挙げられる。そのため，こうしたサイズの白金クラスターを実際に燃料電池へと応用するためには，簡便な方法にて白金クラスターを合成することが必要である。また，合成した白金クラスターの化学組成を厳密に決定することが出来れば，サイズだけではなく，構成原子数と触媒活性との相関についても明らかにすることが可能となる。本研究ではこうした研究背景の下，簡便な方法にて，高活性な酸素還元触媒能を有する白金クラスターの新規精密合成法の確立を目指した。

研 究 方 法

1 テトラオクチルアンモニウムブロミド保護白金クラスターの合成

白金クラスターの合成には，市販の有機分子であるテトラオクチルアンモニウムブロミド（C₃₂H₆₈BrN）（図2（a））と，溶媒（エチレングリコール）の還元力を利用したポリオール還元法を用いた（Wang Y. et al., 2000）。まず，0.20 mmolの塩化白金酸をエチレングリコール溶液に溶解させた。この溶液に水酸化ナトリウム（2.5 mmol）を加え，大気下，130℃にて攪拌し続け（30分，1時間，2時間），得られた

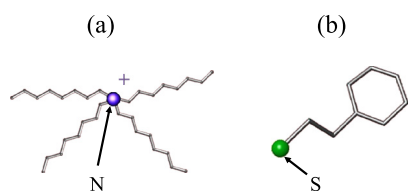


Figure 2 Ligands used for synthesis; (a) tetraoctylammonium ion, (b) phenylethanethiolate.

黒褐色の溶液に配位子となるテトラオクチルアンモニウムブロミド (0.20 mmol) とトルエンの混合溶媒を徐々に加えた。混合溶媒を全て加えた後、常温にて 30 分間攪拌し続けた。この溶液に超純水を加え、溶液を二相に完全に分離させた後、有機相を分取し、超純水によってエチレングリコール、未反応の塩化白金酸を取り除いた。真空乾燥後、メタノールを加えることで過剰のテトラオクチルアンモニウムブロミドを洗浄し、テトラオクチルアンモニウムブロミド保護白金クラスターを得た。

2 フェニルエタンチオラート保護白金クラスターの合成

フェニルエタンチオラート (C_2H_4PhS) (図 2 (b)) 保護白金クラスターについても、テトラオクチルアンモニウムブロミド保護白金クラスターと同様の方法を用いた (Wang Y. et al., 2000)。変更したのは、配位子にフェニルエタンチオール (C_2H_4PhSH) を 4.0 mmol を使用した点である。

3 白金クラスターの評価

合成した白金クラスターの粒系について調べるために、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観測を行った。また、クラスターの化学組成について調べるために、マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 質量スペクトルを測定した (Murray R. W. et al., 2008)。

4 酸素還元触媒能の評価

合成した白金クラスターをカーボン上に吸着させて、白金クラスター修飾電極を作成した。

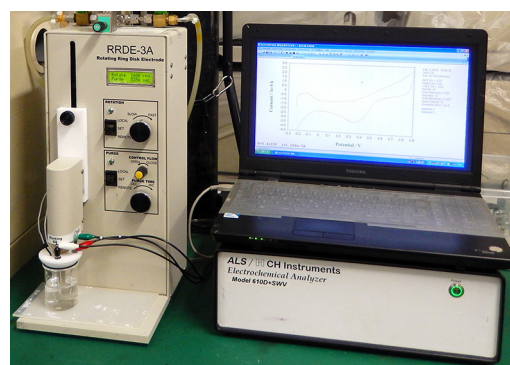


Figure 3 Instrument used for this work.

その後、回転ディスクボルタンメトリー (図 3) により得られた電流値から、Koutecky-Levich 式 (式 1) を用いて白金クラスター修飾電極の質量活性を求め、酸素還元触媒能について調べた。

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_{lim}} \frac{1}{\omega^{1/2}} \quad (1)$$

ここで I_k は活性化支配電流、 I_{lim} は限界電流、 ω は回転数である。

研究成果

1 テトラオクチルアンモニウムブロミド保護白金クラスターの合成と評価

図 4 に、反応時間 30 分にて合成したテトラオクチルアンモニウムブロミド保護白金クラスターの TEM 像を示す。粒径約 1 nm の粒子が観測され、粒径分布も狭いことが確認された。このことは、本実験手法を用いることで、目的のサイズの白金クラスターが合成されたことを

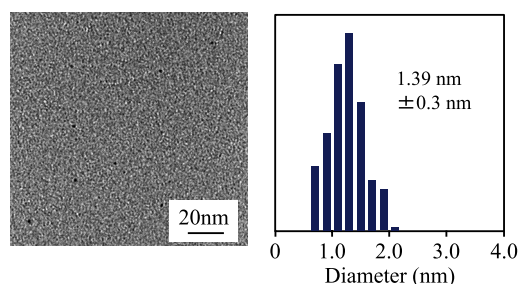


Figure 4 TEM of tetraoctylammonium protected Pt cluster.

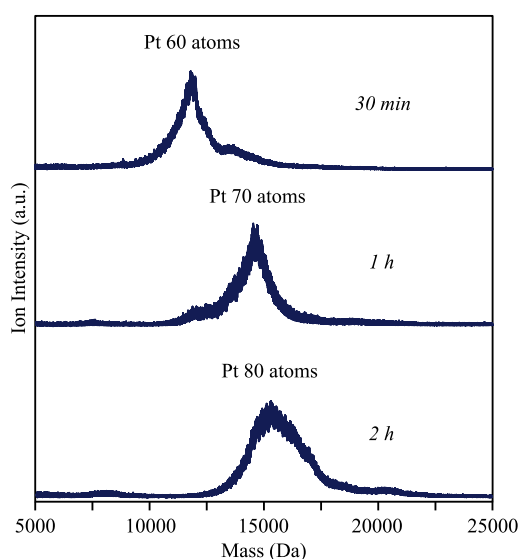


Figure 5 MALDI mass spectra of tetraoctylammonium protected Pt cluster.

示している。

こうして合成されたテトラオクチルアンモニウムブロミド保護白金クラスターの化学組成について決定するため、MALDI 質量スペクトルの測定を行った。過去の研究より、MALDI 質量分析が様々な有機配位子保護金属クラスターの化学組成を決定する上で、非常に有効な手段であることが明らかにされている (Negishi Y. et al., 2012a, 2012b, 2013, 2014, Jin R. et al., 2012)。MALDI 質量分析とは、目的物質とマトリックスを混合し、特定の波長のレーザー光を照射することで、目的物質を非破壊の状態でイオン化する方法である。図5に反応時間を30分、1時間、2時間として合成した白金クラスターのMALDI 質量スペクトルを示す。スペクトル中には、12 kDa, 14 kDa, 16 kDa の位置にブロードな1本のピークが観測され、これらのクラスターはそれぞれ、白金約60原子、70原子、80原子から構成されていることが分かった。このことは反応時間を長くすることで、粒子が特定のサイズへと変換してゆくことを示している。言い換えると、反応時間を調節することで、様々なサイズの白金クラスターをサイズ選択的に合成できることを示している。しかしながら、テ

トラオクチルアンモニウムブロミドを配位子に用いた場合には、白金と配位子の結合が弱い場合、MALDI 質量分析を用いた場合においても、解離を含んだピークとして観測されてしまう。そのため、白金クラスターの白金原子数を見積もることは可能であるが、配位子の数を含めた化学組成については、決定することが困難であった。

2 フェニルエタンチオラート保護白金クラスターの合成と評価

私達は合成した白金クラスターの化学組成を厳密に決定するために、白金との結合が強固になると期待されるフェニルエタンチオラートを配位子に用いてクラスターを合成した。図6に、反応時間30分にて合成したフェニルエタンチオラート保護白金クラスターのMALDI 質量スペクトルを示す。テトラオクチルアンモニウムブロミドを用いた場合とは異なり、スペクトル中には、非常に鋭い複数のピーク群が観測された。これらのピークの間隔は全て、白金原子および硫黄原子のピーク間隔と一致した。最も強いイオン強度にて観測されたピークについては、 $\text{Pt}_{54-57}\text{S}_{12-16}$ と帰属された。このことは、こうしたサイズ領域の白金クラスターは、白金54-57原子、硫黄12-16原子から構成されていることを示している。実際、チオラートによ

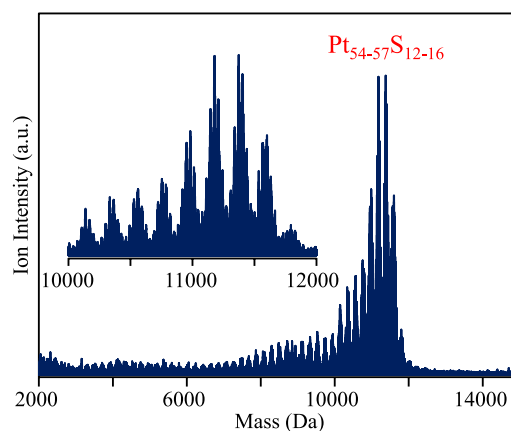


Figure 6 MALDI mass spectrum of phenylethane protected Pt cluster.

て保護された白金 55 原子，硫黄 6–24 原子から構成されるクラスターの存在が，理論的に予測されている (Lee H. M. et al., 2011). 本実験にて合成した白金クラスターの白金原子数および硫黄原子数は，これとよく一致していた。このことは，理論計算によって予測されている白金クラスターが，化学的に合成された可能性を示唆している。質量分析によるこうした精度での白金クラスターの帰属については，特殊な有機配位子を用いた東工大のグループの報告 (Yamamoto K. et al., 2009) を除いて，私達の知る限り初めての報告である。

3 酸素還元触媒能の評価

最後に，本研究にて合成した白金クラスターを用いて電極を作成し，白金クラスターの酸素還元触媒能について調べた。図 7 に，Koutecky-Levich 式により求めた，白金クラスターおよび市販の白金ナノ粒子の質量活性を示す。白金クラスターを用いることで，活性が約 1.5 倍程度向上することが分かった。これは，同じ白金使用量で，約 1.5 倍程度の電流を取り出すことが可能であることを強く示唆している。一方で，一粒子あたりの活性を計算すると，白金クラスターの方が市販の白金ナノ粒子よりも低いことが分かった。白金クラスターおよび市販の白金ナノ粒子を，バルクの白金と同じ fcc 構造を有していると仮定して表面原子数を計算したところ，白金クラスターは市販の白金

ナノ粒子よりも 4 倍近い表面原子数をもつと見積もられた (Negishi Y. et al., 2015). しかしながら，活性の増大は 1.5 倍程度であったことを考慮に入れると，粒径の微小化は，必ずしも白金クラスター自体の活性を向上させるわけではないことが示唆された。サイズの小さな白金クラスターの利用は，粒子自体の活性を低下させるものの，同じ白金使用量で全体の反応表面積を大きく増大させることが出来るため，結果として触媒活性は向上したと解釈される。

参考文献

- [1] Dass A., Stevenson A., Dubay G. R., Tracy J. B., Murray R. W., Nanoparticle MALDI-TOF mass spectrometry without fragmentation: $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}$ and mixed monolayer $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18-x}(\text{L})_x$, J. Am. Chem. Soc., 130 (2008) 5940–5946.
- [2] Kurashige W., Munakata K., Nobusada K., Negishi Y., Synthesis of stable $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}$ nanoclusters ($n = 1-9$) using selenolate ligands, Chem. Commun., 49 (2013), 5447–5449.
- [3] Kurashige W., Niihori Y., Sharma S., Negishi Y., Recent progress in the functionalization methods of thiolate-protected gold clusters, J. Phys. Chem. Lett., 5, 2014, 4134–4142.
- [4] Kurashige W., Yamaguchi M., Nobusada K., Negishi Y., Ligand-induced stability of gold nanoclusters: thiolate versus selenolate, J. Phys. Chem. Lett., 3 (2012) 2649–2652.
- [5] Negishi Y., Igarashi K., Munakata K., Ohgake W., Nobusada K., Palladium doping of magic gold cluster $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$: formation of $\text{Pd}_2\text{Au}_{36}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ with higher stability than $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$, Chem. Commun., 48 (2012) 660–662.
- [6] Negishi Y., Matsuura Y., Tomizawa R., Kurashige W., Niihori Y., Takayama T., Iwase A., Kudo A., Controlled loading of small Au_n clusters ($n = 10-39$) onto $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ photocatalysts: toward an understanding of size effect of co-catalyst on water splitting photocatalytic activity, J. Phys. Chem. C, 119 (2015) 11214–11232.
- [7] Qian H., Jiang D.-e., Li G., Gayathri C., Das A., Gil R. R., Jin R., Monoplatinum doping of gold nanoclusters and catalytic application, J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 16159–16162.
- [8] Ryu J. H., Han S. S., Kim D. H., Henkelman G., Lee H. M., Ligand-induced structural evolution of Pt_{55} nanoparticles: amine versus thiol, ACS Nano., 5 (2011)

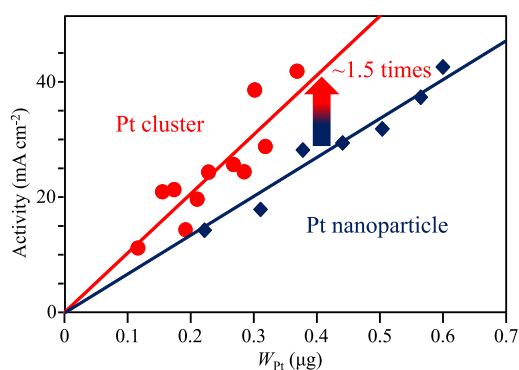


Figure 7 The comparison of activity.

- 8515–8522.
- [9] Wang Y., Ren J., Deng K., Gui L., Tang Y., Preparation of tractable platinum, rhodium, and ruthenium nano-clusters with small particle size in organic media, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 1622–1627.
- [10] Yamamoto K., Imaoka T., Chun W. J., Enoki O., Katoh H., Takenaga M., Sono A., Size-specific catalytic activity of platinum clusters enhances oxygen reduction reactions, *Nat. Chem.*, 1 (2009) 397–402.

外部発表成果

論文発表

1. Niihori Y., Kikuchi Y., Kato A., Matsuzaki M., Negishi Y., Understanding ligand-exchange reactions on thiolate-protected gold cluster by probing isomer distributions using reversed-phase high-performance liquid chromatography, *ACS Nano*, 9 (2015) 9347–9356 (2015).
2. Sharma S., Kurashige W., Nobusada K., Negishi Y., Effect of trimetallization in thiolate-protected $\text{Au}_{24-n}\text{Cu}_n\text{Pd}$ Clusters *Nanoscale*, 7 (2015) 10606–10612.
3. Negishi Y., Nakazaki T., Malola S., Takano S., Niihori Y., Kurashige W., Yamazoe S., Tsukuda, T., Häkkinen H., A critical size for emergence of nonbulk electronic and geometric structures in dodecanethiolate-protected Au clusters, *J. Am. Chem. Soc.*, 137 (2015) 1206–1212.

口頭・ポスター発表

1. Negishi Y., “Toward the Creation of Stable, Functionalized Metal Clusters”, PACIFICHEM 2015 (Waikiki, USA, Dec.15-Dec.20, 2015).



13123

多孔体中における量子結晶成長と自己組織化臨界性

Quantum Crystallization and Self-Organized
Criticality in Porous Materials

研究代表者 Research leader: 野村 竜司 Ryuji NOMURA

東京工業大学大学院理工学研究科 助教

Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology,

Assistant Professor

E-mail: nomura.r.aa@m.titech.ac.jp

抄録

熱揺らぎが凍結する極低温において、乱れの下で進行する一次相転移のダイナミクスは興味深く、新たな量子効果の発現も期待できる。我々はシリカエアロジェルという多孔体中での ^4He の結晶化過程を可視化することにより調べた。結晶化過程は温度によって大きく変化し、高温では滑らかな界面進行（クリープ）によって成長し、低温では雪崩的に成長することが分かっていた。これは熱揺らぎと乱れの競合による結晶成長様式の転移であると考えられる。結晶成長速度や核生成確率の温度依存性の測定から、クリープは熱揺らぎによる成長、雪崩は量子トンネル効果による成長であることが示されていた。また雪崩のサイズ分布が冪的振る舞いをするところから、系が自己組織化臨界状態にあることも分かっていた。今回我々はこの研究を更に押し進め、圧力一定のもとでの冷却によっても結晶化が進むことを見出した。結晶と液体の密度差を補うために、結晶化の進行にはエアロジェルを取り囲む ^4He 結晶から、エアロジェル中への質量の供給が不可欠である。エアロジェル中での結晶化の進行は、それを取り囲む結晶中での質量輸送が可能であることを意味し、近年話題となっている ^4He 結晶の超固体性に関連すると考えられる。ただし結晶化の開始温度は、過去に報告されている超固体転移温度とは一致せず、より低温であった。このことは、質量輸送が可能な超固体転移温度以下であることは必要条件であって、それと同時に多孔体中での結晶相の安定領域に入って初めて結晶化が進むことを意味している。超固体性と多孔体中での結晶化の複雑な相互関係を示した初めての結果を得ることができた。

ABSTRACT

Effects of disorder on the dynamics of the first order phase transition are intriguing in the low-temperature limit where thermal fluctuation ceases and novel quantum phenomena would emerge. We have been investigating crystal growth of ^4He in silica aerogels visually. Crystallization of ^4He in aerogel was revealed to exhibit a dynamical transition in the growth mode. Crystals grow via creeps at high temperatures and via avalanches at low temperatures due to the competition between thermal fluctuation and disorder. It was also



found from a crystallization rate and a nucleation probability measurements that crystals grow via thermal activation in the high-temperature creep region and via macroscopic quantum tunneling in the low-temperature avalanche region. In the low-temperature quantum region, avalanche size distribution has a power law which indicates that the system is in a self-organized critical state. Here, we demonstrated that a crystallization on cooling at a constant pressure was possible in aerogels, using a variable volume cell to independently control the pressure and temperature. Crystallization was induced by cooling below a particular temperature, indicating that mass transport occurred from the surrounding bulk crystals into the aerogel below that onset temperature. While a possible explanation for the mass transport would be supersolidity, the onset temperature of the crystallization was lower than the reported supersolid transition temperature. Therefore, the supersolidity was found to be one of the necessary conditions for the crystallization to proceed and the stability of the crystal phase in the aerogel was another important condition that governed the crystallization. This result was the first indication of a strong connection between the crystallization in pores and the supersolidity of the surrounding crystals.

研 究 目 的

熱揺らぎが無視できる極低温で、乱れの影響を受けて進行する結晶化において発現する、新たな量子現象の全体像を明らかにすることが目的である。一般に多孔体中での相図はバルク状態から変化することが知られているが、相転移の進行過程は良く分っていない。我々はシリカエアロジェルという多孔体中で、超流動 ^4He から生じる量子固体の結晶化がどの様に進行するかを直接に可視化して調べている。 ^4He を用いることで、多孔質中の質量輸送は超流動によって担われるため無視することができ、古典物質を用いては調べるのが困難な結晶化に関わる量子効果を観測できると期待される。

これまでの実験から、熱揺らぎと空間的な乱れとの競合により、高温では結晶表面が滑らかに進行するが、低温では雪崩的な核生成により結晶化が起こるという、結晶化様式の劇的な変化が確認された。低温の雪崩は巨視的量子トンネル効果によるものであり、しかも雪崩のサイズ分布が冪乗則に従う量子的自己組織化臨界状態にあることを見出した。またある温度以下で量子結晶が超固体転移を起こし、結晶中を質量流が流れることも見出した。

本研究の目的は、①この量子的自己組織化臨

界状態の統計的性質を精密に調べ、古典系との差異を明らかにし、量子系に固有な振る舞いを見出すこと、②超固体転移の温度・圧力相図を完成させ、この特異な量子効果の全体像を得ること、である。

研究成果の概要

はじめに

微細空間中存在する液体の結晶化に関わる現象は広く存在する。例えば寒冷地で見られる凍上などの自然現象や、食品の冷凍・解凍技術など、日常生活に深く関わる物理現象と言える。しかし、このような古典物質で不純物や媒質の非一様性などの影響を排除して、再現性良く実験を行うことは容易でなく、その物理的基礎は十分に理解されているとは言えない。

極低温における ^4He では量子効果が顕著であり、低圧では超流動液体として存在し、25 気圧以上の高圧で結晶化する。超流動 ^4He を用いて実験を行えば、不純物は全て壁に吸着して影響せず、クリーンな環境での研究が可能となる。しかも、結晶化にともなう質量流は、超流動体によって運ばれるため、多孔体中での粘性流の影響は無視でき、測定過程とならない。また結晶化にともなう潜熱の放出も無い。したがって、

結晶化の進行に本質的に関わる側面を切り出して、現象を調べることが可能となる。古典系では見られない新たな量子効果の発現も期待できる系である。

過去に多孔体中での ^4He の研究は行なわれてきたが、主に静的な性質を調べるものに限られていた。例えば、バルク状態と比較して多孔体中では、結晶化圧力が上昇することや飽和蒸気圧が降下することなどは報告されていた。しかしながら、それらの結晶化や液化の相転移が、多孔体中でどのように進行するかという動的な振る舞いは調べられていなかった。我々は、低温極限で進行する乱れのもとでの一次相転移のダイナミクスに興味を持ち、シリカエアロジェルという多孔体中で進行する ^4He の結晶化を、直接に可視化することにより調べた。エアロジェルとはナノメートルほどの大きさのシリカ微粒子が、フラクタル状に繋がった多孔質物質である。98% 以上の大きな空孔率を持つ透明物質であり、中で進行する結晶化を可視化できることが利点である。

多孔体中での ^4He の結晶化圧力はバルクと比べて上昇しているため、多孔体中で結晶を作成するためには余分に圧力をかける必要がある。この過加圧をかける手法として、過去の研究では、高温・高圧（例えば、2 K・50 気圧）の液体を冷却して結晶化させる、いわゆるブロックドキャピラリー法が用いられてきた。しかしこのブロックドキャピラリー法は、結晶化圧力が温度依存性を有する 1 K 以上の高温域でしか働かず、我々が興味のある極低温の実験では使えない。我々は、高圧室と低圧室という二つの圧力容器を、断面積の異なるベローズで結合した体積可変容器を作成し、低圧の液体を圧力媒体とすることで高圧の固体に過加圧を与えることに成功した。これにより、150 mK から 1.5 K というかつて無い低温域において、圧力と温度を独立に制御しながら、多孔体中での結晶化を調べることが可能となった。極低温でのダイナミクスを可視化することとともに、この体積可変容器を用いた圧力印加法を適用することによ

り、過去の研究には無かった独自の視点からの研究が可能となった。

これまでの研究

我々のこれまでのシリカエアロジェル中での ^4He の結晶化の実験から、高温では結晶表面が滑らかに進行するクリープ的な固化が起こり（図 1 右）、低温では雪崩的な核生成により固化が起こるという（図 1 左）、固化様式の劇的な変化が確認された^[1]。600 mK より高温では、結晶成長は滑らかに進行し、600 mK 以下の低温では成長様式が一変して、結晶はエアロジェル中のいたるところで雪崩的に核生成するのである。このクリープから雪崩への変化は、乱れと熱揺らぎの競合による成長様式の動的転移と考えられる。クリープ域では、成長速度は温度の低下とともに指数関数的に遅くなった。このことから高温域では、結晶表面が熱揺らぎによってエネルギー障壁を越えると考えられる。雪崩域では、成長速度の温度依存性は弱く、低温で一定値に飽和した。このことから低温域では、エネルギー障壁を巨視的トンネル効果で越える量子核生成による成長であることが示された。

また一定温度で ^4He を加圧し、エアロジェル中に最初に ^4He 結晶が現れる臨界過加圧量の測定も行なった^[2]。臨界過加圧量の累積分布は、核生成過程に特徴的な非対称な S 字型の分布を示した。臨界過加圧量は測定のために異なり、確率的過程であることが分った。準安定状態とその崩壊が明確に示されており、スピノーダル

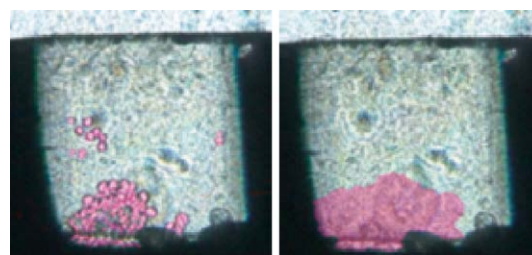


図 1 エアロジェル中での ^4He の雪崩的結晶化（左）とクリープ的結晶化（右）

不安定性の可能性は排除された。臨界過加圧量は、雪崩的成長をする 600 mK より低温では温度依存せず、量子核生成を示す結果となった。クリープ的成長をする 700 mK より高温では、温度上昇とともに減少し、熱核生成を示す結果となった。雪崩域が量子的成長、クリープ域では熱的成長をしているとの考えを支持する結果である。

また雪崩的成長域での雪崩のサイズ分布 ($N(S)$) の測定も行なった^[3]。それにより、小さなサイズの結晶ほど多く生成し、その分布は冪乗則に従うことが分かった。サイズ分布は、関数 $N \propto S^{-\alpha} \exp(-(S/S_c)^\beta)$ で良くフィット出来た。ここで S_c は大スケールでのカットオフを表す。低温ほど S_c が大きく、冪乗に乗る領域が大きかった。また低温から動的転移点に近づくにつれて、大きな雪崩が無くなり S_c が減少することが分った。古典系においては散逸の影響が S_c を減少させることが知られている。結晶成長に伴う散逸は温度とともに大きくなるので、その影響で S_c の変化が現れている可能性がある。

一般的に冪分布は、臨界状態の性質である。通常、臨界状態は温度や圧力などの外部パラメーターを臨界点近傍に微調整することにより得られる。これと異なり、系が自身の時間発展により、自然と臨界状態に近づく現象も知られており、自己組織化臨界状態と呼ばれる。冪分布は不規則性を内在する様々な動的システムで現れることが知られており、砂山の雪崩の分布で観測される自己組織化臨界現象はその典型である。この雪崩的結晶化のサイズ分布も冪乗則に従うことが示され、また結晶化においては外部パラメーターの微調整を行わずとも、系が自身のダイナミクスに従って時間発展することにより臨界状態になった。したがって、この系が自己組織化臨界性を有していることが明らかとなった。

またクリープ域で成長する結晶表面の揺らぎについても調べた^[4]。結晶表面の輪郭線の平均位置からの分散で定義される界面揺らぎの時間

発展を追った。それにより結晶化初期において揺らぎが増加し、その後に急激に減少する振る舞いが見られた。通常、揺らぎ界面の時間発展において、時間の冪乗で揺らぎが大きくなり、やがて空間のスケールに依存した値に飽和する振る舞いが見られる。エアロジェル中での結晶化において、なぜそのような普遍的振る舞いから逸脱するのかは現時点で定かではない。エアロジェルの密度の巨視的不均一など、外因的要因による可能性は否定できないが、 ^4He 固有の振る舞いであれば興味深い。

以上のように、エアロジェル中での ^4He の結晶化には、乱れと熱揺らぎの競合が見られ、多彩な動的振る舞いを示す系であることが示されていた。また低温で、量子的自己組織化臨界性という特異な振る舞いが現れる稀有な系であることも分かっていた。この自己組織化臨界性のより詳しい統計的性質を明らかにするために、雪崩の分布について更に解析を進めた。また冷却によっても結晶成長が進むことを見出し、この結晶化相図の詳細を調べた。この現象は新たな量子効果の発現と期待できるもので、超固体性との関連でも興味深い現象である。以下でこれらの進展について説明する。

研究成果

本助成の援助を受けて、雪崩のサイズ分布の他に、個々の雪崩間の待ち時間の分布、距離の分布についても解析を行ったところ、それぞれの分布に冪分布が現れることを見出した。個々の雪崩間の距離の分布において、距離スケールが短い領域と長い領域で冪乗分布から外れた。これは短い領域では雪崩自身の有限サイズ効果、長い領域ではエアロジェルのサイズによる制限から、冪乗分布から外れたと思われる。自己組織化臨界現象は地震の強度、岩石の破壊現象などの自然現象でも見られる振る舞いであるが、量子効果が支配する極低温における ^4He の一次相転移においても観測される、普遍的現象であることが示された。

また今回我々は、冷却による結晶化の性質に

についても調べた。クリープで進行する高温領域において温度一定のもとで加圧をしていき、ある圧力範囲で加圧をやめると進行していた結晶化は停止した。これにより、エアロジェル中が結晶で部分的に満たされている固液共存状態が実現できた。この固液共存状態を初期状態として、ここから冷却を行うと、停止していた結晶化はある温度以下の低温で雪崩的に進行し始め、最終的にエアロジェル中は全て結晶化することを見出した。これまでに分かっていた一定温度における加圧による結晶化では、結晶化の駆動力が加圧によることは自明であり分かりやすい。しかし、この冷却による結晶化では、何が結晶成長の駆動力になっているかがよく分からず、非自明な現象といえる。加えて、エアロジェル中での結晶化の進行には、エアロジェルを取り囲むバルク結晶からの質量の供給が不可欠である。加圧による結晶化では、バルク結晶からの質量供給は加圧により可能となるが、一定圧力下での冷却による結晶化では、どの様に供給されるのかは自明でない。低温で結晶化が始まることから、バルク結晶の超固体転移により結晶中で質量流の輸送が可能になることにより、エアロジェル中で結晶化が進行したという可能性が高い。超固体転移による固体中の質量流を捉えたとする報告はいくつかあるが、超固体性が他の物理現象と結びついてどのような効果をもたらすかという視点でなされた研究は無い。超固体性と結晶化の関連を見出した我々の研究は、量子結晶研究の新たな側面を切り開くものと考えられる。この冷却による結晶化の発見を受けて、結晶成長速度の系統的測定と相図の詳細について調べた。

圧力一定で冷却していくと結晶化が進行するが、結晶化の終了を待たずに昇温していくと同様の温度で結晶化は停止した。再び冷却を開始すると、停止していた結晶化は雪崩的に進行し始めた。結晶化の進行・停止する温度はおおよそ 10 mK の程度の誤差で一致した。同一固体を維持した一連の温度スイープによる実験では、結晶化の進行が温度によって再現性良く決まるこ

とが分かった。

10 分間隔で階段状に温度を下げていき、各温度での結晶化量から結晶化速度の温度依存性も調べた。冷却によって結晶化は開始し、温度の低下と共に結晶化速度が増加する傾向を持った。過去に報告のあった結晶中の質量流の直接計測の実験では、低温ほど質量流速は増加するとされているので^[5]、結晶成長速度の温度依存性が質量流の温度依存性を反映しているものとして矛盾しない。また同時に計測した取り囲むバルク結晶の圧力は、エアロジェル中での結晶化の進行にともない減少した。この圧力の減少量は、エアロジェル中での結晶化に必要な ^4He の量からの見積もりと良い一致を示し、取り囲むバルク結晶全体から一様な質量供給があることを支持する結果となった。

また、圧力一定のもとでの冷却による結晶化の開始温度を、初期温度や圧力を変化させて、エアロジェル中での結晶化相図を作成した。手順としては、高温での加圧の後に冷却して結晶化させ、その後に一旦圧力を下げて結晶を溶かした後に再び温度を上げるというサイクルを繰り返す。結晶化温度を何回も測定し、相図を調べた。結晶化温度は約 500 mK であり、低圧ほど低下する振る舞いが見られた。また結晶化温度は同一圧力であっても、100 mK 程度の幅で分布するということが分かった。

結晶中の質量流の直接計測の実験では、質量流の流れ始める超固体転移温度は 630 mK と報告されているので^[5]、結晶化温度はこれより低温であることが分かる。また超固体転移温度は圧力依存性が弱いとの報告もある。したがって、結晶化の開始は超固体転移とは一致せず、両者が異なる過程ということとなる。結晶化の開始には質量流が必要であることは間違いないが、それだけでは十分ではないことを意味している。質量流が可能な超固体転移温度以下であることは必要条件であって、それと同時に結晶の安定領域に入ってから初めて結晶化が進むと考えられる。

まとめ

かつて多孔体中での結晶化が調べられてこなかった極低温域で、体積可変容器を用いて、エアロジェル中での ^4He の結晶化の詳細を調べた。量子結晶成長域で見られた雪崩的成長の振る舞いを調べたところ、雪崩のサイズ分布だけでなく、雪崩間の距離や待ち時間の分布にも冪的振る舞いが見られ、自己組織化臨界性のより詳しい性質を明らかにすることが出来た。また、冷却による結晶化を見出し、その結晶化相図の詳細を調べた。結晶化の進行には、取り囲むバルク結晶からエアロジェル中への質量流が必要であり、超固体性と密接に関連する現象と考えられる。ただし結晶化の開始温度は、過去に報告されている超固体転移温度とは一致せず、より低温であった。このことは結晶化の進行に

とって超固体性は必要条件の一つに過ぎないことを意味している。超固体性と多孔体中での結晶化の複雑な相互関係を示した初めての結果を得ることができた。

参考文献

- [1] R. Nomura, A. Osawa, T. Mimori, K. Ueno, H. Kato, and Y. Okuda, Phys. Rev. Lett. 101, 175703 (2008).
- [2] H. Matsuda, A. Ochi, R. Isozaki, R. Masumoto, R. Nomura, and Y. Okuda, Phys. Rev. E 87, 030401(R) (2013).
- [3] R. Nomura, H. Matsuda, R. Masumoto, K. Ueno, and Y. Okuda, J. Phys. Soc. Jpn. 80, 123601 (2011).
- [4] A. Ochi, H. Matsuda, R. Isozaki, R. Nomura, and Y. Okuda, J. Low Temp. Phys. 175, 126 (2014).
- [5] M. W. Ray and R. B. Hallock, Phys. Rev. Lett. 100, 235301 (2008).

外部発表成果

論文発表

1. Matsuda H., Ochi A., Isozaki R., Minami S., Nomura R., Pollanen J., Halperin W.P. and Okuda Y., Crystallization of ^4He in Aerogel via Mass Flow from Surrounding Solid ^4He , 投稿中.

口頭ポスター発表

1. 松田 弘文, 南 茂生, 野村 竜司, 奥田 雄一, “エアロジェル中における ^4He の固液相図と

結晶化速度” 日本物理学会 第 70 回年次大会 (早稲田大学 2015 年 3 月 22 日).

2. Matsuda H., Minami S., Nomura R. and Okuda Y., “Quantum growth and self-organized criticality in ^4He crystal in aerogel”, Conference on Topological Aspects of Quantum Matter (National Tsing Hua University, Taiwan 2014 年 12 月 10 日).
3. 松田 弘文, 磯崎 玲, 野村 竜司, 奥田 雄一, “温度掃引による aerogel 中の ^4He 結晶成長” 日本物理学会 2014 年秋季大会 (中部大学 2014 年 9 月 10 日).



13124

外部刺激場を駆動力とした単分散微粒子の 規則配列構造の創製

Formation Process of Highly Ordered Spherical Silica Particles Under the Electrical Fields



研究代表者 Research leader: 武藤 浩行 Hiroyuki MUTO

豊橋技術科学大学総合教育院 教授

Department of Liberal Arts and Science, Toyohashi University of Technology,
Professor

E-mail: muto@ee.tut.ac.jp

抄録

単分散微粒子を幾何学的に配列，集積させる技術に関して詳細な検討を行った。従来の手法に機械的な刺激を与えることで，より大きな寸法の集積構造体を高速に作製することができることを示した。また，集積体形成機構に関する考察を行い，さらに，個別要素法を用いることで，離散的な粒子の運動をシミュレーションすることができ，如何なる外部刺激が集積化過程に有用であるかを検討することができた。しかしながら，光学デバイスへの応用を想定した際，用いる単分散微粒子のサイズは，数十～数百 nm となり，この場合は，質量の小さい粒子に十分な外部力学刺激を与えることは困難であると想定される。このため，電場を用いても類似の集積構造を得ることができる結果を示した。また，複合単分散微粒子を用いたナノ・マイクロデザインの可能性を検討し新規デバイス応用への基本的なアイデアを提案した。

ABSTRACT

The structures containing 2D ordering of nano/micrometer-sized monodisperse particles have several key applications in materials science and engineering. The study on the geometrical packing/arrangement of such particles has been proposed and developed for fabricating colloidal crystals with 2D or 3D ordered structures. However, localized ordering of particles occurs in limited areas, leading to the aggregate containing spatially partitioned domain structures with anisotropic orientations. In order to overcome such a difficulty, the application of electrical forces to fabricate 2D or 3D close-packed structures was examined in this study.

研究背景と目的

近年，ゾルゲルプロセスを用いた寸法精度の

高い単分散微粒子を作製する技術が確立しつつある。ナノメートルサイズの単分散微粒子を二次元または三次元的に規則配列させた粒子集積



体は、フォトニック結晶として知られており、光学、光電子デバイス、センサー材料、等の様々な分野における応用が期待される^{[1]-[3]}。従って、これに関連した集積化プロセスに関する研究が数多く行われている。新規デバイスの創製のみにとどまらず、粉体粉末冶金プロセスへの応用も期待されることから、新規材料開発に影響を与える次世代材料科学におけるキーテクノロジーになりえると考えられる。これまで粒子集積体の作製プロセスとして、粒子の自然沈降、遠心沈降、電気泳動、等の様々な手法が提案されている^{[4],[5]}。特に、サスペンション中に分散させた微粒子を溶媒の液架橋力^[6]、また、濃度勾配、温度勾配などを用いて平面のみならず、立体的に配列させる技術等、画期的な試みが行われつつある^[7]。しかしながら、欠陥の少ない大寸法の集積体を短時間に作製する技術が確立されているとは言いがたく更なる検討が必要である^{[8]-[10]}。特に、上述した手法を用いて規則集積構造を作製する際に、局所的に誘起される点、線欠陥は、ドメイン構造として集積体中に残留してしまい、除去することが困難であり、光学デバイス等に用いる場合に特性の劣化を招くことが予想される。

既往の研究の多くは、「どのようにすれば、規則配列構造を作製することができるか」に多くの関心が集まっており、「どのような形成機構で規則配列構造が形成されるのか」に関してはそれほど注力されていなかったのが現状である。従って、配列過程で導入された各種の欠陥を積極的に除去するための論理的な手段を持ち合わせていない。著者らは、これまでに、「粒子集合体における力学」を理論、実験の両面から考察してきた。粒子集合体は、離散的な力学として扱われ、従来の連続体力学とは、全く異なる特徴のある特性を有している。本研究では、力学場、電場、磁場などの外場を積極的に用いながら、大寸法集積体の規則集積構造を高速に作製するプロセスを検討した。

研 究 方 法

一例として、シリカ単分散微粒子（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）を用いて、従来から良く用いられる液架橋力による二次元集積構造体を図1に示す。単分散微粒子を水-エタノール混合溶媒（体積比で、エタノール：水=5:1）に分散させた後、ガラス基板に滴下し、乾燥速度を制御しながら溶媒を蒸発させることで図のような集積構造を得ることができる。粒子間に存在する溶媒が乾燥する過程で液架橋力が駆動力となり、双方の粒子が中心部に引き寄せられて、自己組織化することで規則配列構造を形成するため、最も簡単な手法として用いられる。しかしながら、乾燥速度を注意深く制御する必要がある。たとえ十分に制御できたとしても図1に示すように、点、線欠陥が残存してしまう場合が多い。サスペンションが展開された基板全面に、均一に液架橋力が作用するほどの力が維持できているわけでは無いことから、局所的には規則配列構造を得ることができるが、広範囲な規則配列を得ることができない。図1中に存在する界面（あたかも多結晶材料における粒界）は、溶媒の乾燥過程では決して除去されることなく、欠陥として存在することになる。

そこで、本研究では、自己集積過程において、積極的に外場を付与しながら欠陥除去を行う手法を提案した。図2に示すような簡単なデバイ



図1 液架橋力を用いた単分散微粒子の二次元規則配列の例

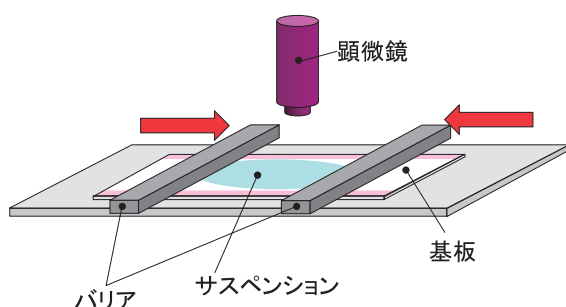


図2 微粒子規則配列観察のための実験装置概略

スを用いて、液架橋力により自己組織化する際の単分散微粒子の運動を「その場」観察し、さらに溶媒乾燥過程において外部から力学的な刺激を付与した際の集積体形成過程を詳細に検討した。図2中、基板中央に、単分散微粒子を含むサスペンションを滴下し、溶媒乾燥過程、および、乾燥後期に、基板上に取り付けた一对のバリアを中心部に移動させることで粒子集合体に圧縮応力を付与しながら集積体を作製した。更に、図3に示すデバイスのバリア部分を固定して、一对の固定電極を挿入する。この電極間に直流、または、交流電場を付与できるようにし、基板中央部に滴下した微粒子を含むサスペンションを滴下して電場を印加した際の配列過程を詳細に検討した。

研 究 成 果

溶媒乾燥による液架橋力で自己組織化した後に、圧縮応力を付与した際の顕微鏡写真を図3

に示す（圧縮方向は紙面左右方向）。図3（a）において、図1に示すような線欠陥が多数観察されているが、圧縮応力が付与される事で興味深い粒子集合体の運動が観察された。局所的に規則配列した粒子集団（クラスター）が形成され、その後、圧縮応力により、それらの界面で「すべり」が繰り返し観察された。例えば、図3（a）中に矢印で示した線欠陥は、圧縮応力が作用することで、図3（b）のように「すべり変形」がおこり最密構造になっている様子が分かる。更に、図3（b）中、丸で示した不規則な領域は、粒子クラスターの「回転運動」によって図3（c）のように規則構造を形成した。最終的には、図3（c）中、矢印で示すような点欠陥も、すべり変形により除去され、完全な周密構造を得ることができた。これらの規則構造形成機構を図示すると図4のようになる。液架橋力を駆動力とした自己組織化により「局所的な」規則構造クラスターが形成され、その後、クラスターの回転運動により、粒子配列方向が均一になり、更に、粒子クラスター間の剛体的な並進運動（すべり）が何度も繰り返されることで最終的には、広い領域において周密構造が形成された。これらの粒子集合体における協調的な粒子運動は、他の物理現象においても観察することができ、これまでに、筆者らは、多結晶セラミックスの超塑性変形における巨大伸張の起源を類似の機構で明らかにしてきた^{[11]-[13]}。不規則界面の形成と、これをきっかけとした、粒子クラスターの並進、回転運動が粒子集合体

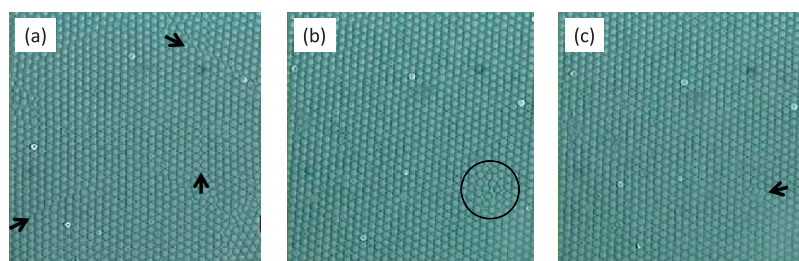


図3 外部応力付加による規則配列過程のその場観察。(a)：並進運動（すべり変形）によって線欠陥（矢印）が除去され、(b)：回転運動（丸内）がおこることで、(c)：規則配列構造を形成

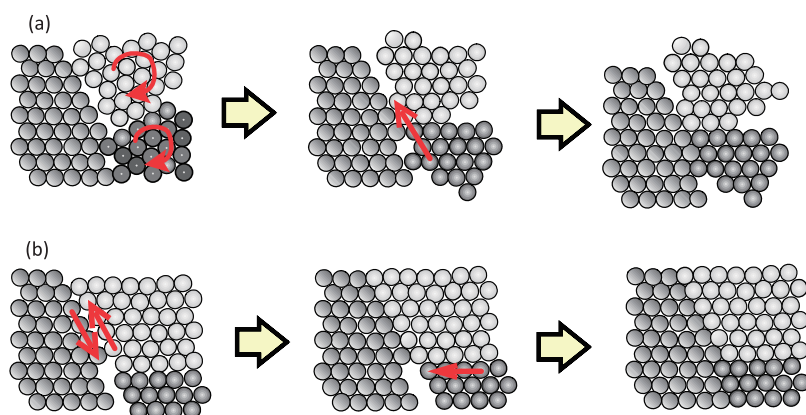


図4 機械的応力が付与された際の規則配列構造形成過程の模式図。(a)：粒子クラスターの回転運動と、(b)：並進運動（すべり）を繰り返し、規則配列構造を形成

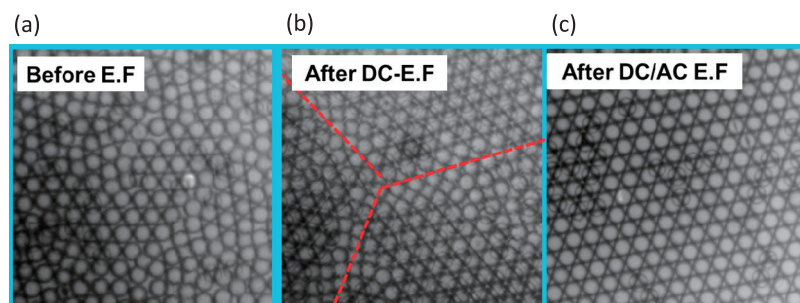


図5 直流－交流重畳電場を用いた二次元規則配列構造の形成過程のその場観察。(a)：液架橋力による自己組織化と、(b)：直流電場を付加した際の変化、および、(c)：直流－交流重畳電場における規則配列構造の形成

の変形に極めて重要であり、今回のような単分散微粒子の規則配列体の作製においては、これらの運動が活発になるような外部刺激を積極的に付与することで、広い範囲での規則構造を高速に作製することができる。

次に、電場を付与した際の実験結果も興味深い成果を得ることができた。集積過程を、その場観察した結果、電場を付加しない状態でも、先の結果と同様に自己組織化により図5(a)に示すように、ある程度の集積化が観察されるが、その後、直流電場を付与することで、一定方向に粒子集団が電気泳動し（図5(b)）、その過程で規則配列が促進された。しかしながら、この場合、電極付近まで泳動した後堆積した粒子集団には、やはり多くの点欠陥、線欠陥が残存したままであり除去することはできなかった。そこで、図5(b)の状態から直流を付与

しつつ、交流電場を重畳させた結果、一瞬にして図5(c)に示すような規則集積構造を得ることができた。電極間に交流電場を付与することで、個々の粒子が単振動運動を起こし、この刺激が図4にて議論したような粒子集団の並進運動、回転を加速させた結果、効果的に欠陥を除去できたと考察できる。筆者らは、微粒子表面にあらかじめ高分子電解質をナノ吸着させることで電場応答性を改善しているため、極めて良好な集積化を実現することができている。

参考文献

- [1] Xia, Y. *et al.*: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **35**, 550 (1998)
- [2] Shibata, S. *et al.*: *J. Sol-Gel. Sci. Tech.*, **8**, 969 (1997)
- [3] Sunkara, J. M. B. *et al.*: *Science*, **247**, 954 (1996)
- [4] Miguez, H. *et al.*: *Adv. Mater.*, **10**, 480 (1998)
- [5] Rogach, A. L. *et al.*: *Chem. Mater.*, **12**, 2721 (2000)

- [6] Matsuda, Y. *et al.*: *Langmuir*, **19**, 5179 (2003)
- [7] Yamada, Y. *et al.*: *Adv. Mater.*, **17**, 841 (2005)
- [8] Muto, H. *et al.*: *J. Soc. Powder Tech.*, **45**, 168 (2008)
- [9] Muto, H. *et al.*: *Mater. Sci. Eng. B*, **148**, 199 (2008)
- [10] Muto, H. *et al.*: *Mater. Sci. Eng. B*, **161**, 193 (2009)
- [11] Muto, H. *et al.*: *Acta Mater.*, **48**, 4161 (2000)
- [12] Muto, H. *et al.*: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 2435 (2002)
- [13] 村田航平ら, 材料, **59**, 434 (2010)

外部発表成果

論文発表

1. 武藤 浩行, 単分散微粒子の規則配列デザイン, 「ゾルーゲル法の最新応用と展望」監修: 野上 正行, シーエムシー, 著者 58 名, 総ページ 320 頁 (担当: pp. 186-192)

口頭・ポスター発表

1. 吉川 英世・羽切 教雄・河村 剛・松田 厚範・武藤 浩行, “集積複合粒子を用いた二次元規則配列構造の作製”, 第 52 回セラミックス基礎科学討論会.
2. 福島 周祐・河村 剛・松田 厚範・武藤 浩行, “電場による単分散微粒子の周期規則配列構造体の作製”, 第 52 回セラミックス基礎科学討論会.
3. 福島 周祐・河村 剛・松田 厚範・武藤 浩行, “交流電場による単分散微粒子の周期規則配

列構造体の作製”, 第 19 回高専シンポジウム in 久留米.

4. 天野 堯 仁・Nguyen Huu Huy Phuc・河村 剛・松田 厚範・武藤 浩行, “複合単分散微粒子を用いた二次元規則配列構造の作製”, 日本セラミックス協会 2014 年年会.
5. 釜木 剛・前田 篤志・武藤 浩行・松田 厚範, “静電吸着法を利用した微粒子集積化”, 応用物理学関係連合講演会.
6. 天野 堯 仁・河村 剛・松田 厚範・武藤 浩行, “表面修飾した単分散微粒子を用いた二次元規則配列構造の作製”, 第 48 回東海若手セラミスト懇話会 2014 夏期セミナー.
7. 天野 堯 仁・河村 剛・松田 厚範・武藤 浩行, “表面修飾, 復号化した単分散微粒子の外部駆動力を利用した三次元規則配列集積体の作製”, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム.
8. 武藤 浩行・天野 堯 人・河村 剛・松田 厚範, “複合単分散微粒子の集積構造デザイン”, 第 58 回日本学術会議材料工学連合講演会.



13125

微細化ホタテ貝殻粒子の有害ガス吸収剤への応用

Production of Scallop Shell Fine Particles
for Harmful Gas Adsorbent

研究代表者 Research leader: 山中 真也 Shinya YAMANAKA

室蘭工業大学くらし環境系領域 准教授

College of Environmental Technology, Muroran Institute of Technology,

Associate Professor

E-mail: syama@mmm.muroran-it.ac.jp

抄録

本研究では、廃棄ホタテ貝殻の有効利用を目的として、申請者らの提案する乾式粉碎したホタテ貝殻粉碎物に、水を添加して乾燥することでナノ粒子を得る“ナノ粉碎法”を用いて、北海道だけでも年間 20 万トン以上排出されているホタテ貝殻を合板用接着剤のフィラーとして活用した。合板から放散されるホルムアルデヒドは、貝殻ナノ粒子を充填しないときと比較して大幅に抑制できた。ホタテ貝殻粒子の比表面積が、合板から放散されるホルムアルデヒド量に及ぼす影響を検討した結果、ホルムアルデヒド放散量を小さく抑えるためには、比表面積の大きな貝殻粒子を用いた方が望ましいことがわかった。

ABSTRACT

We report effective uses for discarded shells as an additive of plywood adhesive because more than 200,000 tons of scallop shells are disposed of annually in Hokkaido alone. In our previous work, we proposed so-called “nano-grinding method” in which nano-sized scallop shells were produced by planetary ball milling under dry condition and subsequent water addition. By mixing the shell nanoparticles with a resin, it was found that the emission of formaldehyde from the resulting plywood could be substantially reduced. Results of formaldehyde emission from plywood will be reported, followed by discussion of the effects of specific surface area of the shell particles within the resin on the emission of formaldehyde.

研究背景と目的

年間 20 万トン以上排出されるホタテ貝殻のうち、多くは産業廃棄物として焼却や埋め立て処分されており、工業原料等への用途開発は急務となっている^[1]。例えば、北海道立総合研究

機構工業試験場では、道路舗装材やチョークの原材料としてホタテ貝殻を用いる研究がなされ、一部は実用化されている。このほかに、生物由来の特性を利用した健康補助食品^[2]やドラッグデリバリーシステム^[3]への応用も検討されており、多方面にわたって貝殻の有効利用

に向けた研究開発が進められている。

申請者らはこれまでに、ホタテ貝殻のナノ粒子化（比表面積： $\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、相当径： $\sim 50 \text{ nm}$ ）を達成する、“ナノ粉碎法”と称する新しい粉碎法を提案した。本法は、遊星ボールミルを用いて粉碎したホタテ貝殻に、後から水を添加して乾燥・回収するシンプルな方法である。さらに、高い比表面積を活かして、揮発性有機蒸気（例えば、ホルムアルデヒド）吸着剤として利用する研究を進めてきた。他方、合板用接着剤には、ユリア樹脂やレゾルシノール樹脂に代表されるホルムアルデヒド接着剤系の樹脂が多用される。これらの樹脂は、硬化の過程でホルムアルデヒドを放散するため、その放散量により内装材としての使用面積が制限されている。一般に、キャッチャー剤と呼ばれる物質（尿素など）を添加することで低ホルムアルデヒド化が達成される^[4]。しかし、放散量の低減と接着力はトレードオフの関係となり、例えば、樹脂に対して1.0 mass% 強の尿素を添加するだけで、接着力は基準値（JAS 233）を下回る。

本研究の目的は、大量廃棄されているホタテ貝殻を合板用接着剤の充填剤として有効利用することである。ナノ粉碎法により微細化したホタテ貝殻粒子の比表面積が、合板から放散されるホルムアルデヒド量に及ぼす影響を検討した。

研 究 方 法

1. ホタテ貝殻の粉碎

ホタテ貝殻粗粉（常呂町産業振興公社、メディアン径 $20 \mu\text{m}$ 、比表面積 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を原料に用いた。原料粉 92.7 g と直径 3 mm のジルコニアボール 669 g をジルコニア製のミルポット（容積 500 cm^3 ）に充填し、遊星ボールミル（P-6, Fritsch）を用いて粉碎した。回転数は 400 rpm で、15 分～8 時間粉碎処理した。粉碎試料に蒸留水を添加後、 3500 rpm で10 時間遠心分離を行い固液分離した。沈殿物は、 60°C で12 h 乾燥後、乳鉢を用いて解砕した。各種測定には、目開き

$32 \mu\text{m}$ の篩を通過した粉体を用いた。比表面積は、窒素吸着量測定装置（AdsoracDN-04, Nikkiso）を用いて、BET 多点法により求めた。

2. 合板の製造法と評価法

レゾルシノール樹脂に、その不揮発分（58%）とホタテ貝殻粉体の質量の和に対するホタテ貝殻の質量が 0.456 となるように添加した。硬化剤（パラホルムアルデヒド、TD-473, DIC 北日本ポリマ）を加え、攪拌機を用いて 1200 rpm の攪拌速度で10 時間混合した。得られた複合樹脂を $320 \times 320 \times 2.0 \text{ mm}$ の単板（北海道産トドマツ）に $26.8 \pm 0.9 \text{ g}$ 塗布して、もう一枚の単板と重ね合わせた後、温度 60°C 、圧縮圧力 0.8 MPa 、圧縮時間5 分でプレスして合板を作製した。

合板のホルムアルデヒド放散量はデシケータ法^[5]、合板接着層の接着性能試験は接着力測定法^[5]により、それぞれ測定した。

研 究 成 果

1. ナノ粉碎法により得たホタテ貝殻の粒子特性

我々の提案するナノ粉碎法を利用すると、粉碎により非晶質化したホタテ貝殻（炭酸カルシウム）の溶解性を利用して、一次粒子サイズに相当する比表面積の粒子を得ることができる^[6]。また通常、遊星ボールミルを利用した粉碎では、粉碎物はポット壁に固着するため、回収率は低い（5～6 割程度）、または回収に時間がかかる。一方本法では、粉碎後に水を添加する工程があるため、回収率が約9 割まで向上する特徴も有する。

粉碎時間とホタテ貝殻粉碎生成物の比表面積との関係を Fig. 1 に示す。8 時間粉碎して得られた試料の比表面積は $45 \text{ m}^2/\text{g}$ （比表面積球相当径 55 nm ）であった。Fig. 2 に示す粉碎生成物の SEM 画像より、数10 から100 nm 程度の粒子が観察され、そのサイズは上述の比表面積球相当径とほぼ一致している。

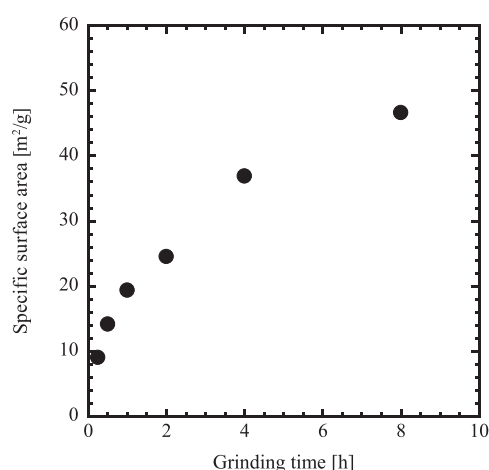


Fig. 1 Specific surface area of shell particles obtained by nano-grinding method. Reproduced from S. Yamanaka *et al.*, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **51**(6), 400-406 (2014).

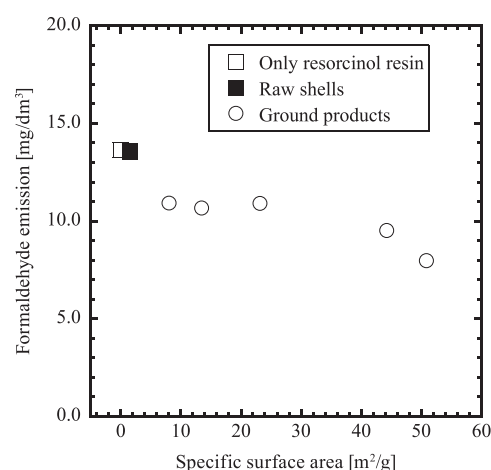


Fig. 3 Formaldehyde emission from plywood using scallop shell particles with several specific surface area. Reproduced from S. Yamanaka *et al.*, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **51**(6), 400-406 (2014).

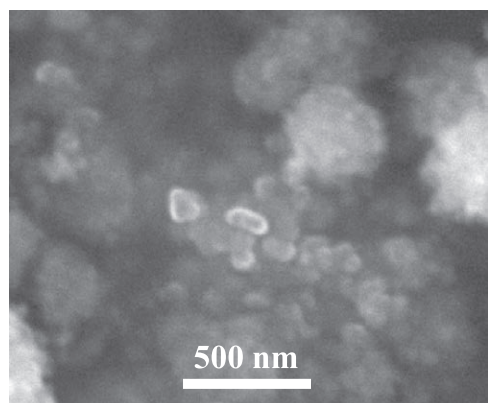


Fig. 2 SEM image of fine shell particles obtained by nano-grinding method. Reproduced from S. Yamanaka *et al.*, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **51**(6), 400-406 (2014).

2. 作製した合板の特性

ホタテ貝殻粉体を充填した接着剤を用いて作製した合板のせん断強さは、 1.9 ± 0.3 MPa（最小値は 1.1 MPa，最大値は 2.6 MPa）であり，規定値 0.7 MPa よりも大きく，十分な接着強度を有していた。充填した貝殻粉体の比表面積と，合板のホルムアルデヒド放散量の関係を Fig. 3 に示す。ホルムアルデヒドの放散は，ホタテ貝殻充填接着剤を用いた合板の方が樹脂のみと比

較して抑制されている。最も比表面積の大きな粒子を用いたときの放散量は 8.0 mg/L となり，樹脂のみ，あるいは原料貝殻を用いた場合と比して半分程度の放散量になっている。しかしながら，この値は JAS で定められた使用制限値よりも大きいため，製造後即座に内装材として使用することはできない。ホルムアルデヒドが貝殻表面に吸着することで，その放散を抑制すると考えると，樹脂中における粉体の分散性が放散量に影響を与えると推察され，粉体の高い比表面積が十分に活かされていない可能性がある。

3. まとめ

本研究により，以下の成果を得た。

1) 提案するナノ粉碎法を利用して，ホタテ貝殻を粉碎すると粒子径数 10 ～ 100 nm 程度のナノ粒子が得られた。

2) 接着剤のホルムアルデヒド放散量を小さく抑えるためには，比表面積の大きな貝殻ナノ粒子を用いた方が望ましい。作製した合板のホルムアルデヒド放散量は 8.0 mg/L となり，樹脂のみ（13.8 mg/L）と比較して半分程度にまで抑制できた。

4. 今後の展開

4.1 ナノ粉碎法の汎用性

通常、乾式粉碎で1ミクロン以下の粉体を得ることは困難である。したがって、サブミクロンやナノサイズの粉体を得るには、粉碎助剤の添加、あるいは湿式粉碎の利用が一般的である^[7]。これに対して、申請者らが提案するナノ粉碎法を利用すると、ホタテ貝殻粒子を数十nm程度へ微細化できる。提案するナノ粉碎法においては、ホタテ貝殻の主成分である炭酸カルシウムの水への溶解（数十ppmオーダー）がポイントになっていると考えている。すなわち、粉碎により生じた非晶質部が水に溶解することで、溶出した部分が孔となる、あるいは表面が粗くなることで比表面積が増加するというものである。

もし本ナノ粉碎法をアルミナ、シリカ、酸化チタン等の酸化物にも適用できれば、表面・界面を利用する分野への拡がり期待される。そこで、本法がホタテ貝殻以外の無機粉体にどこまで適用できるかを明らかにしていく。予備的な実験において、本ナノ粉碎法がホタテ貝殻だけでなく、試薬炭酸カルシウムやその他の2族の炭酸塩、およびアルミナなどへも適用できることが分かっている。今後は、どの範囲の無機ナノ粒子まで得られるかを明らかにする。

4.2 ホタテ貝殻の有効利用

合板は、我が国で最も多く使われている木質材料であり、建築材、家具材として利用されている。しかし、近年の新規住宅着工件数の落ち込みや、安価な外国産材の輸入により、国内の木材産業は大きく衰退しており、高い付加価値を有する機能性製品を開発が求められている。他方、北海道においてホタテ貝は基幹水産物の一つとなっている。2014年の漁獲量は46.4万トン、漁獲金額は900億円である。同年の全道漁獲金額は約3000億円であり、ホタテ貝だけで全体の3割を占めている。一方、これに伴い総重量の約半分（20万トン）の貝殻が廃棄物として排出されている。廃棄貝殻の有効活用例

としては、土壌改良材、暗渠材料、チョーク、路面標示用塗料、抗菌剤等があるが、廃棄量に比べると利用が少なく、益々の有効活用、高付加価値化が求められている。

こうした背景から本研究では、ナノ粉碎法で得たホタテ貝殻粉体を合板用接着剤のフィラーとして利用する可能性を示した。その他、ナノ粉碎法により得たホタテ貝殻粉体を乳化剤とした紫外線遮蔽能に優れた水中油型エマルションを開発した。この研究では、紫外線遮蔽率が高く、皮膚への親和性に優れる日焼け止めクリーム（化粧品）を開発することで、安心・安全なコスメテックへの展開が図られると期待される。我々は既に、ナノ粉碎法によるホタテ貝殻のナノ粒子化技術を確立し、乳化剤として用いたエマルションが長期間紫外線遮蔽能を有することを見いだしている^[8]。天然物の活用で、ヒトに優しい、安心・安全な生活品、住環境を提供する技術として、今後、抗菌剤、触媒への応用も進めていく。

参考文献

- [1] 坂口守彦, 高橋是太郎 編, 農・水産資源の有効利用とゼロエミッション, 恒星社厚生閣 (2011)
- [2] Y. C. Liu, Y. Hasegawa, "Reducing effect of feeding powdered scallop shell on the body fat mass of rats", *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **70**, 86-92 (2006)
- [3] M. S. Jeong, J. S. Park, S. H. Song, S. B. Jang, "Characterization and antibacterial nanoparticles from the scallop, *Ptinopecten yessoensis*", *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **71**, 2242-2247 (2007)
- [4] 宮入裕夫 編, 接着・解体技術総覧—資源・環境・エネルギー—, エヌジーティー (2011)
- [5] Japan Agricultural Standard for plywood, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries of Japan (2008)
- [6] S. Yamanaka, A. Suzuma, T. Fujimoto, Y. Kuga, "Production of scallop shell nanoparticles by mechanical grinding as a formaldehyde adsorbent", *J. Nanoparticle Res.*, **15**, 1573 (2013)
- [7] 日本粉体工業技術協会 編, 粉碎技術とエコ・リサイクル, エヌジーティー (2010)
- [8] 山中真也, 空閑良壽, 藤本敏行, 藤井秀司, 中村吉伸, "紫外線遮蔽剤", 特開 2014-214146 (2014)

外部発表成果

論文発表

1. 山中 真也, 眞柄 宏平, 平林 靖, 藤本 敏行, 空閑 良壽, ホタテ貝殻の微粉化と合板用接着剤からのホルムアルデヒド放散量低減効果, 粉体工学会誌, 51(6), 400-406 (2014).
2. 大磯 孝弘, 山中 真也, 藤本 敏行, 大平 勇一, 空閑 良壽, メソポーラス炭酸カルシウムの粒子特性に及ぼす脂肪酸の添加効果, 粉体工学会誌, 51(12), 816-822 (2014).
3. S. Yamanaka, Y. Sugawara, T. Oiso, T. Fujimoto, Y. Ohira, Y. Kuga, Phase transformation of mesoporous calcium carbonate by mechanical stirring, *CrystEngComm*, 17(8), 1773-1777 (2015).

口頭・ポスター発表

1. 山中 真也, 眞柄 宏平, 藤本 敏行, 空閑 良壽, 平林 靖, “ホタテ貝殻の微粉化と合板用接着剤からのホルムアルデヒド放散量低減効果”, 粉体工学会第 49 回技術討論会 (東京, 2014 年 6 月).
2. S. Yamanaka, T. Oiso, H. Abe, K. Hara, T. Fujimoto, Y. Kuga, “Template-free Preparation of Mesoporous Calcium Carbonate and Its Application as Adsorbent”, The 15th IUMRS-International Conference in Asia. (Fukuoka, 2014 年 8 月).
3. 眞柄 宏平, 平林 靖, 山中 真也, 藤本 敏行, 空閑 良壽, “粉碎による貝殻ナノ粒子の作製と合板用接着剤への応用”, 化学工学会第 46 回秋季大会 (九大, 2014 年 9 月).
4. 眞柄 宏平, 平林 靖, 山中 真也, 藤本 敏行, 空閑 良壽, “貝殻のナノ粉碎と充填剤としての利用”, 日本海水学会若手会 海水・生活・化学連携シンポジウム (一関文化センター,

2014 年 9 月).

5. 山中 真也, “ホタテ貝殻粉体を用いた紫外線遮蔽剤の開発”, ビジネス EXPO2014 シーズ・ニーズマッチングフェア with 金融機関, 7 (アクセスサッポロ, 2014 年 11 月).
6. S. Yamanaka, T. Fujimoto, Y. Kuga, “Nano-grinding of Scallop Shell and its Application”, The 5th Forum on Studies of the Environmental and Public Health Issues in the Asian. Mega-cities (Seoul, Korea, 2014 年 11 月).
7. S. Yamanaka, T. Oiso, T. Fujimoto, Y. Ohira, Y. Kuga, “Scalable Production of Mesoporous Calcium Carbonate for Gas Adsorbent”, The 5th Forum on Studies of the Environmental and Public Health Issues in the Asian. Mega-cities (Seoul, Korea, 2014 年 11 月).
8. 山中 真也, “ホタテ貝殻の有効利用”, 室蘭工業大学テクノカフェ (札幌, 2014 年 11 月).
9. 山中 真也, “アモルファスの溶解性を利用したナノ粉碎技術の開発”, 国際粉体工業展 東京 2014 アカデミックコーナー (東京, 2014 年 11 月).
10. S. Yamanaka, Y. Kuga, “Production and Characterization of porous calcium carbonate by colloidal processing”, International Conference on Small Science (Kowloon, Hong Kong, 2014 年 12 月).
11. 村井 有希, 山中 真也, 藤本 敏行, 空閑 良壽, 藤井 秀司, “粉碎によるホタテ貝殻ナノ粒子の作製と応用”, 日本海水学会若手会第 6 回学生研究発表会 (2015 年 3 月).
12. Frisda R. Panjaitan, S. Yamanaka, T. Fujimoto, Y. Kuga, “Inexpensive Method for Biodiesel Production over CaO Derived from Scallop Shell”, Joint Seminar on Environmental Science and Disaster Prevention Research 2015 (Muroran, 2015 年 3 月).



13126

反応溶液中における触媒微粒子の自発運動系の構築

Self-Propelled Catalytic Particles with a Chemical Reaction



研究代表者 Research leader: 山本 大吾 Daigo YAMAMOTO

同志社大学大学院理工学研究科 助教
Department of Chemical Engineering and Materials Science,
Doshisha University, Assistant Professor
E-mail: dyamamoto@mail.doshisha.ac.jp

抄録

近年, 化学反応のエネルギーを使用して, 反応溶液中で自発的に運動を行う触媒型マイクロモーターの研究が盛んに行われている. ここで, 既存のほとんどの研究では, 燃料として過酸化水素の分解反応を用いているが, 過酸化水素の①高い皮膚刺激性, ②分解反応による気泡生成の二点が広範な応用への妨げとなっている. 本研究では, 過酸化水素の分解反応の代わりにアルコールやアルデヒドなどの有機燃料の酸化反応を利用することで, 新しい触媒型白金マイクロモーターの構築を行った. その結果, 従来の燃料には無い以下の特筆すべき性質を有することを見出した.

- 1) 多様な有機燃料に関して広い濃度領域で指向的運動を発現できる.
- 2) 反応生成物として気相・固相が発生しないグリーンなシステムである.
- 3) 従来の燃料とは運動方向が逆である.

これらの性質は, マイクロデバイスの動力源やドラッグデリバリーシステムなど広範な応用を強く期待させるものである.

ABSTRACT

Most catalytic micro/nanomotors that have been developed until now use hydrogen peroxide as fuel. The fuel is difficult to apply because they can cause skin irritation and often form disruptive bubbles. In this paper, we demonstrate a novel catalytic Pt micromotor that does not produce bubbles and is driven by the oxidation of stable and safe primary alcohols and aldehydes. We confirmed that primary alcohols and aldehydes are oxidized to aldehydes and carboxylic acids, respectively, using dissolved oxygen on the Pt surface. This use of organic oxidation mirrors living systems, and lends this new motor essentially the same characteristics, including decreased motility in low oxygen environments and the direct isothermal conversion of chemical energy into mechanical energy. In addition, the exerting power of the produced micromotor is roughly the same as that of a bacterium. These motors work even at fuel concentrations as low as 0.2 vol%, which is roughly equivalent to blood alcohol concentrations resulting from moderate drinking. Interestingly, motile direction is reversed by replacing the reducing fuels with oxidizers like hydrogen peroxide. Therefore, these micromotors not only provide a novel system in nanotechnology, but also help to further reveal the underlining mechanisms of the motion of smaller organisms.



研究背景と目的

生体系では、等温条件下、高効率で化学エネルギーをマクロな運動エネルギーに転換している。一方、人類がこれまでに開発してきた、ガソリンエンジンなどの運動機関では、化学エネルギーを一度熱エネルギーに転換し、そこで生じた温度差を利用して、マクロな仕事を取り出している。このために、等温系ではエネルギー変換効率は限りなくゼロに近づく（熱力学第二法則）。等温系で、化学エネルギーから仕事を取り出す仕組みとしては、電池でモーターを動かす系があるが、これは、生体系のようなウエットな条件では、全く働かなくなる。すなわち、生体内で日常的に行っているようなウエットな環境での等温系でのエネルギー変換は、人類にとっては未解明の課題であり、そのため技術としての有効利用も実現していない。例えば、体内に遍在しているたん白質の一種であるキネシンは生命活動に必要な物質を内包して、細胞内に張り巡らされた微小管をレールのように用いて目的の場所へ安全に輸送している^{[1],[2]}。これは、化学反応によって得られたエネルギーを効率よく一方向運動へと変換できるシステムが構築されているためであるが、能動的に運動を行うことで、明らかに拡散などの受動的輸送よりも高効率に目的を遂行できている。このキネシンのようなエネルギー変換システムを搭載した微小物質は微小モーターと呼ばれており、外部のポテンシャル場の勾配に沿って運動する受動的移動よりも遥かに複雑な運動を実現でき、従来の受動輸送に基づく人工的システムでは達成困難な反応や移動現象の実現に寄与している。筆者らは、このような微小モーターを工学的に実現し応用できれば化学システムの設計の考え方に質的な転換がもたらされると考える。

近年、このような生体内に遍在する微小モーターを、人工系で作製しようという研究が行われている。先駆けは Paxton らによって考案された白金/金複合ナノロッドである^{[3],[4]}。白金と金の複合ロッドを過酸化水素水中に浸漬す

ることで、過酸化水素の分解反応（ $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ）によって自発運動が発生することが報告されている。Paxton らの考案した複合ロッドを皮切りに多数の触媒型微小モーターがここ十年で開発されてきたが、燃料として過酸化水素の分解反応を用いているものがほとんどである。興味深いことに、同じ過酸化水素を燃料としたシステムであっても、組成に非対称性を持たせた微小モーターは、触媒活性を示す白金と不活性元素の複合粒子の組み合わせ・形状によって、運動方向・速度が異なっており、様々な運動メカニズムがこれまでに提案されている。既存の研究では、過酸化水素を用いて微小モーターを緻密に設計することで運動のパフォーマンスを向上させるという研究が多く、メカニズムこそ諸説提案されているが、同一の反応経路から運動を生み出しているという点で質的な違いはない^[5]。それ以外の燃料としては、ヒドラジン^{[6]-[8]}が使用されている例はあるものの、過酸化水素に代わる燃料を用いた微小モーターの研究はほとんどなされていない。過酸化水素やヒドラジンを燃料として使用するデメリットとして、1. 構造の不安定性、2. 生体組織への刺激性、3. 分解反応による気泡生成の三点が挙げられるが、これがナノバイオテクノロジーやマイクロフルイディクスなどの広範な応用への妨げになると考えられる。過酸化水素やヒドラジンの分解反応のエンタルピー変化は数百 kJ と非常に大きく、このエネルギーの一部を運動エネルギーに変換している訳であるが、大きい反応エネルギーを生み出す反応を用いれば、異なる燃料でも指向的な運動を発生させることができるかも知れない。このようなアイデアのもと、本研究では、有機物の酸化反応に注目し、有機物を含む水溶液中での白金触媒粒子の運動を観察した。ここで、筆者らのシステムは、ありふれた反応溶液に市販の白金触媒粒子を加えて観察するという、研究室レベルで簡単に再現可能なものであることを強調したい^{[5],[9]}。

研究 方 法

各種有機燃料を含む水溶液中に市販の白金粒子（公称値：1 μm ）を分散させ、その反応溶液中での白金粒子の凝集体の運動を光学顕微鏡で観察した。運動に寄与する反応経路を特定するために、1 vol% エタノール及びアセトアルデヒドを含む Pt 粒子サスペンションをシリンジに注入し、空気と触れない状態で攪拌させ、反応生成物の濃度を酵素分析により経時的に測定した。

研究 成 果

有機物を含む水溶液中の白金触媒粒子の運動

図1に有機物を含む水溶液中の白金粒子の凝集体の運動を示す。過酸化水素水中と同様に凝集体は形状に応じて様々な指向的運動を行った。粒子の運動性については、第一級アルコール（エタノール、メタノール、1-プロパノール、エチレングリコール）およびアルデヒド（アセトアルデヒド）は1 vol% 中で運動が発現し、第二級アルコールである2-プロパノールでは高濃度（ ≥ 10 vol%）でのみ指向的運動を示した。また、第三級アルコール（*tert*-ブチルアルコール）を用いた場合には指向的な運動は見られず、水中と同じく単純なブラウン運動を示した。これらの燃料は、生成物として気体や固体を含まず、閉鎖空間でも10時間以上運動が持続した。また、人類にとって無害かつ安定なエタノールを例にとると、0.03–95 vol% と実に広範囲の濃度領域で指向的な運動が発現することを確認している。この最低濃度の値は飲酒時の血中アルコール濃度程度であり、生体内への微小モーターの適用を強く印象付けるものである。例えば、現在、人体への埋め込み型のペースメーカーでは定期的に電池を交換する必要があるが、患者の身体的な負担となっている。技術革新が進み、動力源として有機物を燃料とする微小モーターを使用できるようになれば、普段と同じ食事を摂るだけで、人間の組織と同じように運動エネ

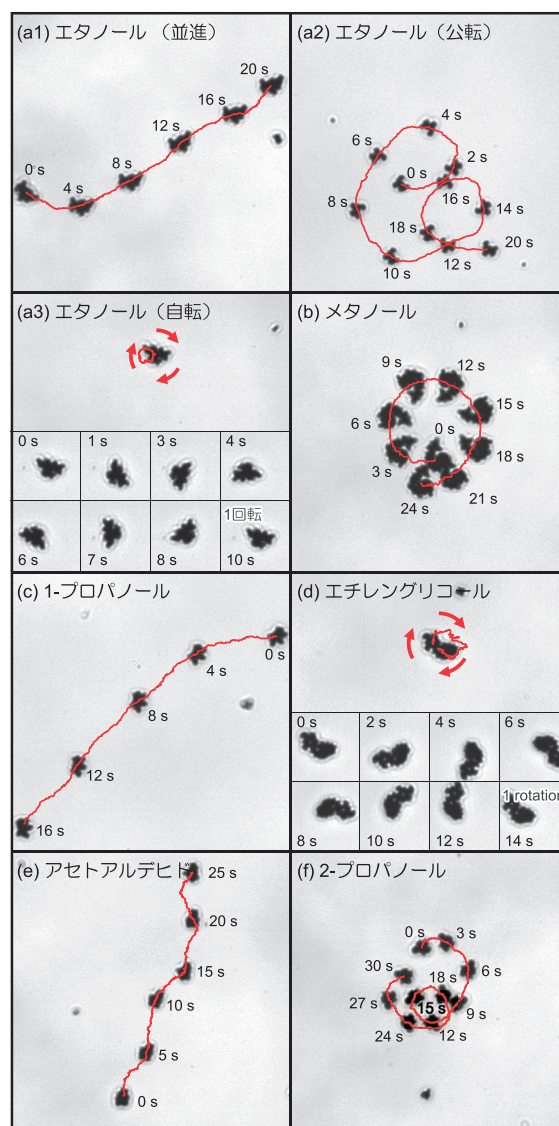


図1 有機物を含む水溶液中の白金粒子凝集体の指向的運動。スケールバーは10 μm を示す。ただし、有機物濃度は、(a-e) は1 vol% で、(f) のみ10 vol% である。

ルギーを自発的に取得し体内で駆動し続ける医療機器が開発されるかもしれない。

有機物酸化の反応経路を特定するために酵素法分析によって生成物を同定した。図2に、1 vol% のエタノール、およびアセトアルデヒドを含む白金粒子サスペンションにおいて、空気と接触しない状態で攪拌した時の反応後の生成物の濃度を測定した結果を示す。白金粒子の存在下でエタノールはアセトアルデヒドに、ア

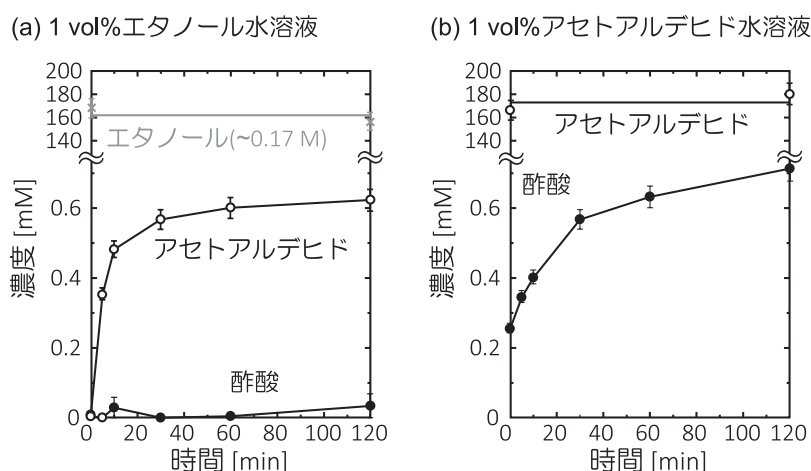
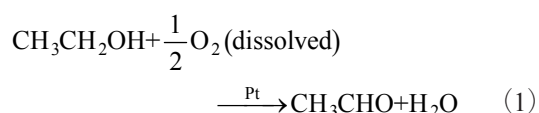


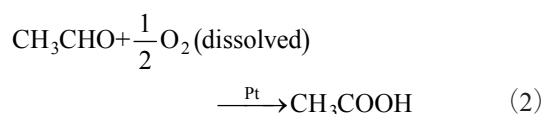
図2 (a) エタノールおよび (b) アルデヒド (1 vol%) 水溶液中の反応生成物の定量分析結果.

セトアルデヒドは酢酸に酸化される反応が起きていることがわかった. 20°C における水の飽和溶解酸素濃度が $\sim 3 \times 10^{-4} \text{ M}$ であることを考慮すると, それぞれその濃度の約 2 倍にあたるアセトアルデヒドおよび酢酸が生成されていることがわかる. これより, 次の (i), (ii) が反応経路として推定される.

i) 1 vol% エタノール水溶液



ii) 1 vol% アセトアルデヒド水溶液



有機燃料の濃度が溶解酸素濃度のものより 1000 倍ほど高いため過剰酸化は行われない. 同様に, 第二級アルコールもアセトンに酸化される反応から運動エネルギーを取得していると考えられる. また, このような部分酸化は第三級アルコールでは起こらないため, 第三級アルコールを含む水溶液中では指向的な運動が発生しなかったことも理解できる. 大局的に見れば, 溶解酸素を用いた有機物の酸化は水棲の微生物が生命活動を維持するために行っているもので

あり, 非常に生物模倣的な運動機構を示しているといえる. また, バクテリアの仕事率が $\sim 10^{-17} \text{ W}$ であるのに対し白金粒子の凝集体は $\sim 10^{-18} \text{ W}$ と近いオーダーを持っており, とともに溶解酸素が少ない環境で運動能力が低下することも類似している. 以上のことから, 医療やマイクロデバイスへの応用のほか生物運動のモデルとしても有用であると考えられる.

白金触媒粒子の運動メカニズム

白金触媒粒子の凝集体はどのような運動機構で指向的な運動を発現させているのであろうか. 同一の白金粒子の凝集体に関して, エタノール水溶液および過酸化水素水中での運動性の違いを観察したものが図3である. 興味深いことに凝集体周りの燃料をエタノールから過酸化水素に転換すると, それぞれ並進, 公転, 自転運動を行う凝集体の並進方向, 回転方向が逆になるという結果が得られた.

このことから, 白金粒子の運動メカニズムを考察する. まず, 過酸化水素の分解反応, および有機物の酸化反応に共通する化学種に着目すると, 前者は酸素分子を生成する反応, 後者は酸素分子を消費する反応となっている. そのため, 凝集体周りの酸素分子の濃度勾配は両者の燃料で反対になる. ここで, 仮想的に図4のようなブーメラン型の凝集体周りにできる酸素分

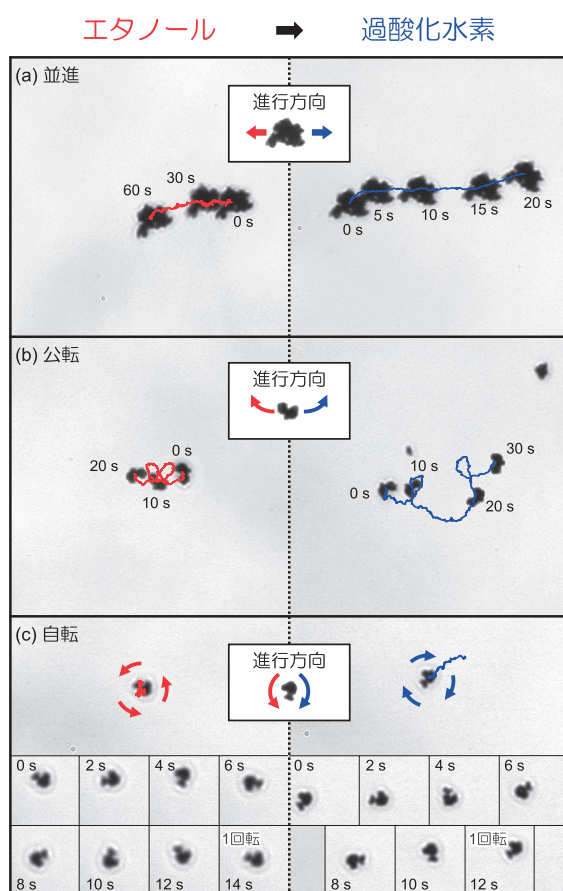


図3 エタノールおよび過酸化水素を燃料に用いたときの白金粒子の凝集体の運動方向の違い。

子の濃度勾配を考えよう。過酸化水素が燃料の場合、凝集体の凸部と凹部で酸素分子の拡散速度に差が出る。すなわち、三次元方向に拡がりを持つ凸部では酸素分子は拡散しやすく、負の曲率を持つ凹部では拡散しにくく蓄積される。その結果、凝集体の左右で酸素分子の濃度勾配の対称性が破られる。本運動が酸素分子の自己拡散泳動によって誘起されると考えると、酸素

分子と白金の相互作用エネルギーが他の化学種のものより大きければ凝集体は凸部側に進行することになる。一方、有機燃料の場合も同様に考えれば、今度は、凸部と凹部で酸素分子の供給速度に違いが現れ、凹部周辺の方が、酸素分子が欠乏した状態になる。そして、この場合には凝集体は凹部側に運動することになる。

本研究結果の様に、ブラウン運動とは異なるこれらの特徴的な運動はありふれた単成分の触媒粒子でも見られるものである。化学プラントなどでは触媒反応を利用して製品を製造することがよくあるが、その際には反応エネルギーは当たり前のように系内の顕熱の蓄積に使用されている。熱力学第二法則に則れば、熱エネルギーは質が低く、等温状態では仕事を生み出すことはできない。しかしながら、実際にその触媒反応プロセスを注視すれば、我々が気付いていないだけで、反応エネルギー⇒運動エネルギー⇒熱エネルギーというように中間的なエネルギー状態を経て、熱エネルギーへと変換されている場合があるのではないだろうか。反応エネルギーから電気エネルギーを取り出す技術は二百年以上前から発展してきたのに対し、この中間的な運動エネルギーが存在しえるかどうかについては、あまり検討されておらず、有効利用されていないことに勿体なさを感じる。本節のような研究が発展し、反応エネルギーから効率的に運動エネルギーを取り出し仕事へと直接変換できるようになれば、従来の温度差を利用して仕事を取り出す手法に代わる革新的なエネルギー変換プロセスが創成されるのではないかと期待される。

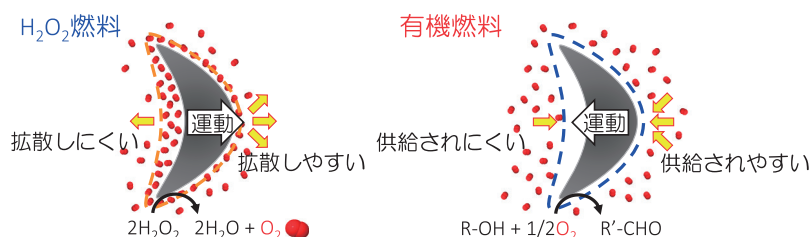


図4 白金粒子凝集体の運動メカニズム。

参考文献

- [1] Y. Kanai, N. Dohmae & N. Hirokawa, Kinesin transports RNA: Isolation and characterization of an RNA-transporting granule, *Neuron*, **43**, 513–525 (2004).
- [2] R. D. Vale *et al.*, Direct observation of single kinesin molecules moving along microtubules, *Nature*, **380**, 451–453 (1996).
- [3] W. F. Paxton *et al.*, Catalytically induced electrokinetics for motors and micropumps, *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 14881–4888 (2006).
- [4] W. F. Paxton *et al.*, Catalytic nanomotors: Autonomous movement of striped nanorods, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13424–13431 (2004).
- [5] D. Yamamoto & A. Shioi, Self-Propelled Nano/Micromotors with a Chemical Reaction: Underlying Physics and Strategies of Motion Control, *KONA Powder and Particle Journal*, **32**, 2–22 (2015).
- [6] R. Laocharoensuk, J. Burdick & J. Wang, Carbon-Nanotube-Induced Acceleration of Catalytic Nanomotors, *ACS Nano*, **2**, 1069–1075 (2008).
- [7] W. Gao *et al.*, Polymer-based tubular microbots: role of composition and preparation, *Nanoscale*, **4**, 2447–2453 (2012).
- [8] W. Gao, A. Pei, R. Dong & J. Wang, Catalytic Iridium-Based Janus Micromotors Powered by Ultralow Levels of Chemical Fuels, *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 2276–2279 (2014).
- [9] D. Yamamoto, A. Mukai, N. Okita, K. Yoshikawa & A. Shioi, Catalytic micromotor generating self-propelled regular motion through random fluctuation, *Journal of Chemical Physics*, **139**, 034705 (2013).

外部発表成果

論文発表

- 1. D. Yamamoto & A. Shioi, Self-Propelled Nano/Micromotors with a Chemical Reaction: Underlying Physics and Strategies of Motion Control, *KONA Powder and Particle Journal*, **32**, 2–22 (2015).
- 2. D. Yamamoto *et al.*, Micromotors working in water through artificial aerobic metabolism, *Nanoscale*, **7**, 13186–13190 (2015).

口頭・ポスター発表

- 1. アルコールを燃料とした触媒型マイクロモーターの開発, 日本化学会第 95 春季年会 (2015 年 3 月).
- 2. 有機燃料によって駆動する等温化学マイクロモーター: 規則的運動の創発, 第 66 回コロイドおよび界面化学討論会 (2015 年 9 月).
- 3. 有機物を燃料とする白金触媒化学モーターの自発運動とその運動制御, 化学工学会第 47 回秋季大会 (2015 年 9 月).



13127

微粒子添加法の付着性改善効果に対する主粒子径の影響

Effect of Main Particle Diameter on Improving Particle Cohesiveness in a Fine Particle Admixing System



研究代表者 Research leader: 吉田 幹生 Mikio YOSHIDA

同志社大学大学院理工学研究科 准教授

Department of Chemical Engineering and Materials Science,

Doshisha University, Associate Professor

E-mail: miyoshid@mail.doshisha.ac.jp

抄録

付着性を改善する方法の1つに微小粒子を添加する方法がある。しかし、付着性改善メカニズムは十分に明らかになっていない。本研究では、付着性を反映する圧密充填操作を用い、付着性改善のターゲットとなる主粒子の粒子径が付着性改善効果に及ぼす影響を検討した。主粒子には397, 1566 nm, 添加粒子には8, 21, 62, 104 nmのシリカ粒子を用いた。所定の割合で混合した試料の圧密充填率を測定し、未添加の場合と比較した。また各混合試料の被覆状態をSEMにより解析した。結果より、添加粒子に対する主粒子の粒子径比が大きいほど、付着性改善効果が生じやすいことが明らかとなった。これはテコの原理を適用した3体連結モデルによって説明できることが示された。また、主粒子径が大きいほど、付着性改善効果が最大となる被覆率が小さくなった。これは主粒子の曲率に基づく主粒子同士の接触確率によって説明できることが示された。

ABSTRACT

One of the techniques used to improve particle cohesiveness is the admixing of nano-particle to main particles. However, the mechanism for this improvement in cohesiveness has not been clarified yet. In the present study, we focused on compressed packing as one of the operations that is affected by particle cohesiveness, and we investigated the effects of the main particle diameter on the improvement in the cohesiveness. The main and admixed particles were 397, 1566 nm and 8, 21, 62, 104 nm in diameter, respectively. The main and admixed particles were mixed for various mass ratios, and compressed packing fractions for the mixed particles were measured. SEM images were used to analyze the coverage diameter and the surface coverage ratio of the admixed particles on the main particles. As a result, the improvement in the cohesiveness was obtained easily when the diameter ratio (=main particle/ admixed particle) increased. This was explained by the linking rigid-3-bodies model applying the principle of leverage. Furthermore, the surface coverage ratio showing the most improvement increased with main particle diameter. This was explained by the contact probability of the main particles based on the curvatures in the main particle surface.



研究背景と目的

粉体はその粒径が小さくなるほど比表面積が増加するため、反応性や溶解性が向上する。その一方で、重力に対して付着力が相対的に大きくなるため、粉体の付着性が高くなり、期待通りの効果が得られなくなることが多い。例えば、錠剤用粉末においては、付着性が高くなると充填構造が悪化し、十分な強度が得られなくなる。したがって、粒子径を小さく保ったまま付着性を改善する手法の開発は極めて重要である。

その方法の1つとして微小粒子添加法 (Zimmermann I. et al., 2004; Jonat S. et al., 2004; Chen Y. H. et al., 2010) がある。この方法が有効なのは、添加微小粒子が主粒子の表面に被覆することにより、主粒子間の付着力を下げるためだと考えられているが、添加条件によっては付着性が悪化する場合もあり、その付着性改善メカニズムの詳細は不明である。これは主粒子および添加粒子の付着力、粒子径、形状、密度などの様々なパラメータが混合粒子の付着性に複雑に影響を与えるためだと考えられる。よって、各パラメータが混合粒子の付着性に及ぼす影響を順次解明していくことが求められる。

本研究では、上記の様々なパラメータの中でも、特に主粒子の粒子径の影響に着目した。これは、主粒子径を変えることで、主粒子間の空隙、主粒子表面の曲率、慣性モーメントなどが変化し、これらが添加条件に大きく影響すると考えられるためである。本検討を行うには、形状、材質等が及ぼす影響を排除することが望ましいため、主粒子と添加粒子には共に一次粒子径の異なる球形シリカを用いた。これらを種々の割合で混合したものを試料とし、付着性を反映すると考えられる粒子層の圧密充填率によって評価した。また、主粒子径が変化すると、主粒子間の空隙や曲率の変化により主粒子表面への添加粒子の被覆状態も変化し、これが付着性改善効果に大きく影響を及ぼす可能性も考えられる。そこで、本研究では、各混合試料の被覆状態を SEM により解析した。これらの結果よ

り、微小粒子添加による付着性改善効果に及ぼす主粒子径の影響を検討した。

研究方法

1. 混合および圧密実験方法

試料には主粒子として 397, 1566 nm, 添加粒子として 8, 21, 62, 104 nm のシリカ粒子を用いた。真密度はいずれも $2.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ である。

主粒子に添加粒子を理論被覆率 R_{tc} が 0.5 ~ 143.9% になるように加え、攪拌による混合操作を行った。所定量の混合試料を内径 8.8 mm の円筒容器に投入し、上部より 0.19 MPa の荷重を掛けることにより圧密操作を行い、圧密粒子層の充填率 ϕ を算出した。一方、比較として主粒子のみの場合でも、同様の手順で充填率を算出した。両者の結果より、正味の充填率変化 $\Delta\phi_{net}$ を求めた。 $\Delta\phi_{net}$ は主粒子のみの充填率を基準とし、各添加割合において主粒子が最密化された (= 付着性改善効果が生じた) ことによる充填率変化を示す。実験は各条件につき 3 回ずつ行った。なお、理論被覆率は添加粒子が主粒子の表面を最密充填で 1 層分被覆する場合を 100% とした。

2. 被覆径 D と実際の被覆率 R_{ac} の算出

混合後の粒子の被覆状態を SEM 写真により撮影し、添加粒子の被覆径 D と実際の被覆率 R_{ac} を次の手順で算出した (Yoshida M. et al., 2013)。まず画像解析ソフトにより主粒子を被覆している添加粒子の粒径を 80 個測定し、被覆径 D と投影断面積 $S_a (= \pi D^2/4$: 球と仮定) の平均値を算出した。次に主粒子 20 個の粒径を測定し、各粒子の半球表面積 S_1 を算出した。さらにこれらの主粒子に対して、被覆個数 N を測定し、 N と S_a の積により添加粒子の被覆投影断面積の合計値 S_2 を算出した。 S_2 を S_1 で除することにより実際の被覆率 R_{ac} を算出した。

研究成果

1. 理論被覆率に対する充填率

図1に理論被覆率 R_{lc} に対する正味の充填率変化 $\Delta\phi_{net}$ を示す。主粒子が 397 nm の場合 (Yoshida M. et al., 2013) においては, $D_{ad}=8, 21$ nm の場合は R_{lc} の増加に伴って $\Delta\phi_{net}$ が増加し, それぞれ $R_{lc}=27.4, 10.4\%$ で最大の付着性改善効果を示すことがわかる。しかし, どちらの場合もさらに R_{lc} が増加すると $\Delta\phi_{net}$ が減少し, 主粒子のみの充填率を下回る結果となった。一方, $D_{ad}=62, 104$ nm の場合はいずれの R_{lc} 値においても $\Delta\phi_{net} \geq 0$ の結果が得られず, 付着

性改善効果が無いことが確認できる。それに対して, 主粒子が 1566 nm の場合には, いずれの D_{ad} でも付着性改善効果が生じていることが明らかとなった。よって, 添加粒子が同じであっても粒子径比 (= 主粒子径 / 添加粒子) が大きいほど付着性改善効果が生じやすいことが示された。

2. 添加粒子の被覆状態と付着性改善効果

図2に $D_{ad}=8, 21, 62$ nm の場合の理論被覆率 R_{lc} に対する SEM 写真の画像解析によって得られた添加粒子の被覆径 D の結果を示す。なお, 検討を容易にするため, 改善効果が見られなかった主粒子径 = 397 nm, 添加粒子径

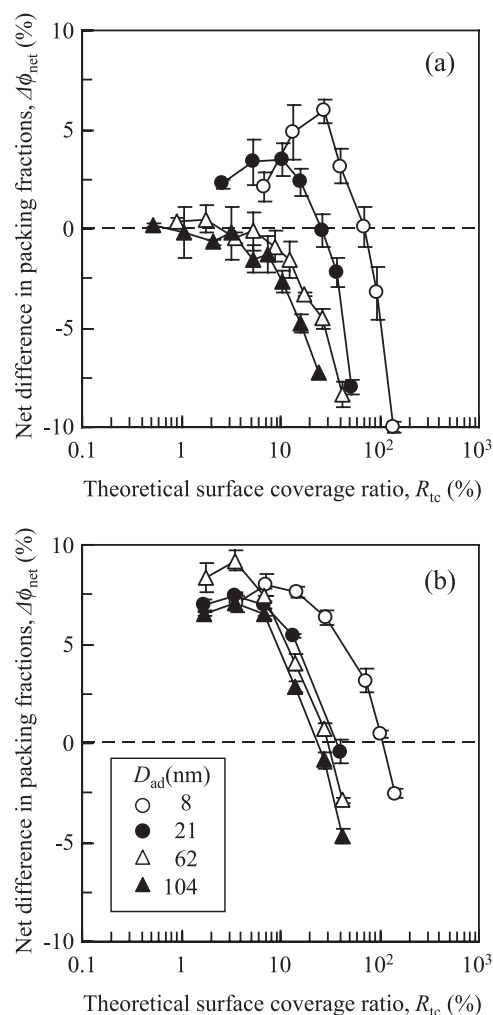


図1 理論被覆率に対する正味充填率
(主粒子径 (a) : 397 nm (Yoshida M. et al., 2013),
(b) : 1566 nm)

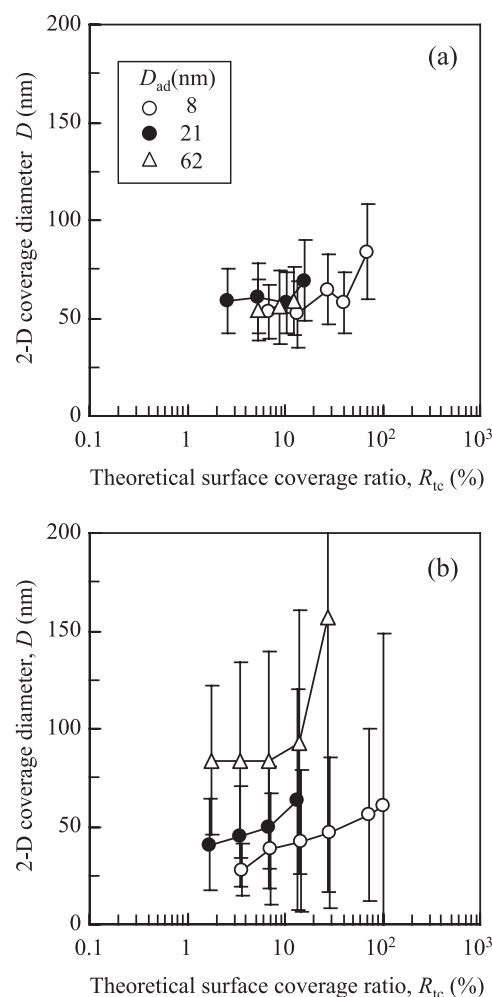


図2 理論被覆率に対する被覆径
(主粒子径 (a) : 397 nm (Yoshida M. et al., 2013),
(b) : 1566 nm)

$D_{ad} = 62 \text{ nm}$ 場合以外は、図1の $\Delta\phi_{net} \geq 0$ (改善効果有) の条件の結果のみを示した。

主粒子が 397 nm の場合 (Yoshida M. et al., 2013) においては、 $D_{ad} = 8, 21 \text{ nm}$ の条件では、共に D は約 60 nm 程度であり、添加粒子は凝集体として主粒子に被覆していることがわかる。一方、改善効果が得られなかった $D_{ad} = 62 \text{ nm}$ の場合も D は約 60 nm 程度であり、こちらは一次粒子として主粒子に被覆していると言える。

次に、主粒子が 1566 nm の場合は、条件によって D の傾向が大きく異なることがわかる。ただ、 $D_{ad} = 62 \text{ nm}$ の $R_{tc} \leq 7.0$ の結果に着目すると、 D は約 80 nm 程度であり、ほぼ一次粒子として被覆している可能性が高いと言える。したがって、付着性改善効果の発現は、添加粒子が一次粒子あるいは凝集体での被覆によらず生じることが示唆された。

図3に $D_{ad} = 8, 21, 62 \text{ nm}$ の場合のSEM解析によって得られた実際の被覆率 R_{ac} に対する正味の充填率変化 $\Delta\phi_{net}$ を示す。なお、ここでも解析を容易にするため図1での $\Delta\phi_{net} \geq 0$ の条件のみを抜粋して示した。

まず、主粒子が 397 nm の場合 (Yoshida M. et al., 2013) においては、 $\Delta\phi_{net}$ が最大となる R_{ac} 値は、添加粒子径によらず約 $8 \sim 10\%$ であることがわかる。一方、主粒子が 1566 nm のその R_{ac} 値は約 $2 \sim 5\%$ であり、 397 nm の場合に比べてやや小さい値にシフトすることが確認できる。この理由については次項で議論する。

3. 主粒子径が付着性改善効果に及ぼす影響

前項までの結果より以下の2点が明らかとなった。(1) 添加粒子 62 nm では、主粒子径が 1566 nm の場合のみ付着性改善効果が生じる。(2) 主粒子径が大きくなると、付着性改善効果が最大となる実際の被覆率 (R_{ac}) が小さくなる (約 $9\% \rightarrow$ 約 3.5%)。この理由を順次議論する。

まず、結果 (1) については3体連結モデル (Yoshida M. et al., submitted) にテコの原理を適用することで説明できると考えられる。図4に3体連結モデルの概略図を示す。添加粒子を加えていない場合は、左図のように、主粒子同士

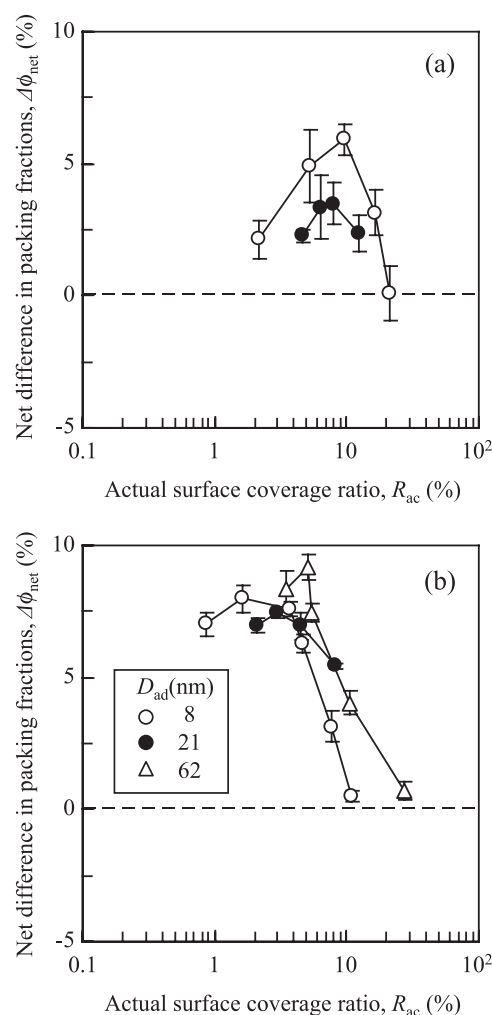


図3 実際の被覆率に対する正味充填率
(主粒子径 (a) : 397 nm (Yoshida M. et al., 2013),
(b) : 1566 nm)

が接触し、粒子節点は1つとなる。一方、添加粒子を加えると、右図のように、2つの主粒子に添加粒子が挟まるため粒子節点は2つとなる。このように節点が増えることで、ヌンチャクのように先端部分の運動性が増加し、主粒子の移動抵抗を軽減するというモデルである。ここにテコの原理を適用する。図5にテコの原理を適用した3体連結モデルの概略図を示す。また次式にテコの原理の式を示す。

$$F_2 = F_1 \frac{d_1}{d_2} \quad (1)$$

ここで F_1 は右側の主粒子にかかる圧密力、 F_2 は左側の主粒子と添加粒子との粒子節点にか

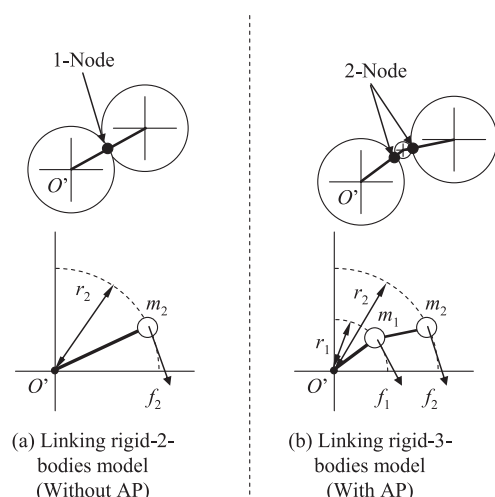


図4 3体連結モデル
(Yoshida M. et al., submitted)

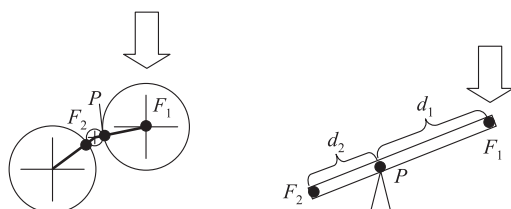


図5 テコの原理を適用した3体連結モデル

かる分離力, d_1 , d_2 はそれぞれ各 F_1 , F_2 点と支点 P との距離である. 式 (1) から明らかのように, 主粒子径が約 4 倍 ($= 1566/397$) になると, d_1 の距離が大きくなり, F_2 の値が大きくなりやすい. これに伴い, F_2 の節点での付着力を分離力が上回りやすくなり, 主粒子の相対的な運動はより Smooth になると考えられる. これが, 主粒子が大きくなるほど付着性改善効果が生じやすくなった理由だと考えられる.

次に結果 (2) の理由について検討する. これは主粒子の曲率の違いによって説明できると

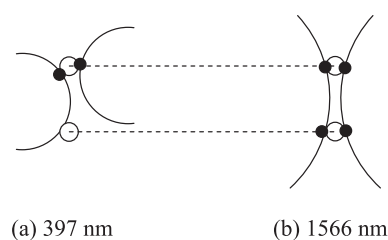


図6 主粒子径と曲率

考えられる. 図6に主粒子径による曲率の違いのイメージ図を示す. 図からわかるように主粒子が大きいくほど, 添加粒子の被覆および被覆間隔が同じであっても, 多点接触しやすくなる. これにより主粒子が大きいくほど, 小さな R_{ac} 値で付着性改善効果が最大値を示したと考えられる.

参考文献

- [1] Chen Y. H., Jallo L., Quintanilla M. A. S., Dave R., Characterization of particle and bulk level cohesion reduction of surface modified fine aluminum powders, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 361 (2010) 66-80.
- [2] Jonat S., Hasenzahl S., Drechsler M., Albers P., Wagner K. G., Schmidt P. C., Investigation of compacted hydrophilic and hydrophobic colloidal silicon dioxides as glidants for pharmaceutical excipients, Powder Technology, 141 (2004) 31-43.
- [3] Yoshida M., Yamamoto H., Oshitani J., Gotoh K., Effects of the agglomerated states and the gap of coverage for admixed particles on particle-bed packing fractions, Advanced Powder Technology, 24 (2013) 560-564.
- [4] Yoshida M., Takatsuki R., Sakamoto G., Oshitani J., Gotoh K., DEM simulation analysis for effects of adhesive forces and rotation of admixed particles on improvement of particle cohesiveness, Advanced Powder Technology, submitted.
- [5] Zimmermann I., Eber M., Meyer K., Nanomaterials as Flow Regulators in Dry Powder, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 218 (2004) 51-102.

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 三隅 敦司, 山本 裕昭, 押谷 潤, 後藤 邦彰, 吉田 幹生, “主粒子-微小粒子混合系における粒子径が充填率向上効果に及ぼす影

響”, 第8回 中四国若手 CE 合宿 (Kurashiki, Aug. 4-5, 2014) 55p-PS45.

2. 三隅 敦司, 山本 裕昭, 押谷 潤, 後藤 邦彰, 吉田 幹生, “微小粒子添加による粉体層の充填率向上効果に対する主粒子径の影響”, 2014 年度 粉体工学会 秋期研究発表会 (Tokyo, Nov. 25-26, 2014) 208p-S15.



13128

湿式造粒における液と粉体挙動の数値シミュレーション

Numerical Simulation of Liquid – Powder Mixture
in Wet Granulation

研究代表者 Research leader: 鷺野 公彰 Kimiaki WASHINO

大阪大学工学研究科 助教

Graduate School of Engineering, Osaka University, Assistant Professor

E-mail: washino.k@mech.eng.osaka-u.ac.jp

抄録

湿式造粒プロセスにおいて、粉体層内部への液分散はプロセスの最適化や製品の品質管理において重要であり、数値計算による現象の理解促進が望まれている。本研究では、離散要素法（DEM）において個々の粒子表面の部分濡れを考慮した、粒子同士の接触による液輸送モデルの開発を行った。開発されたモデルでは個々の粒子の表面を細分化し、それらの分割面同士での液の移動を時間とともに追跡することで、粒子の局所的な濡れやその分布を表現した。開発モデルは種々の造粒機内の粉体層への液の分散予測に適用された。その結果、Shi & McCarthy モデル（Shi D. and McCarthy J. J., 2008）に代表される既存のモデルでは、高粘度の液のように液流動性が悪い場合は液分散速度を過大評価してしまう問題があり、DEM における粒子表面の部分濡れを考慮することの重要性が示唆された。

ABSTRACT

In wet granulation, it is important to accurately predict the liquid dispersion for process optimisation and quality assurance. In this work, a new contact dispersion model was developed by taking into account the partial wetting of particle surfaces, which was incorporated into the Discrete Element Method (DEM). In the developed model, individual particle surfaces are sub-divided and the liquid redistribution between these sub-divided surfaces are tracked with time. The proposed model was applied to simulate the liquid dispersion rate in several granulators. It is implied from the obtained results that the conventional contact liquid dispersion models, including the Shi and McCarthy model (Shi D. and McCarthy J. J., 2008), give faster liquid dispersion especially when highly viscous liquid is used and the mobility of liquid is poor.

研究背景と目的

粉体を扱うプロセスは産業界において頻繁に

存在する。現在の産業で生産される製品の実に3分の2は、その最終形もしくはその製造過程の中で粉体の形状を取ることが知られている

(Merkus H. G., 2009). 例としては湿式造粒, 粉体コーティング, 粉体の乾燥や混合, 触媒反応等が挙げられる. このようなプロセスではしばしば噴霧液滴が乾燥粒子に付加される. 特に湿式造粒においては, 付加された液を可能な限り早く, 均一に粉体内に分散させることが製品の品質管理の上で重要となる. そのため, これまでに液の粉体への浸透や分散に関する様々な実験的研究が報告されている (例えば, Iveson, S. M. et al., 1998, Hapgood K. P. et al., 2003). しかしながら, 複雑な液と粉体粒子の相互作用により, 湿式造粒プロセスの液分散メカニズムを実験的に理解することは容易ではない.

固体粒子群の挙動を数値シミュレーションにより解析する手法の一つとして離散要素法 (DEM) (Cundall P. A. and Strack O. D. L., 1979) がある. DEM を用いることで, 実験では得ることの難しい粒子レベルの情報を得ることができる. DEM を粉体内への液分散シミュレーションに適用するためには, 粒子同士が接触した際の液輸送を表現するモデルが必要となるが, これまでに報告されているモデル (例えば, Shi D. and McCarthy J. J., 2008, Mohan B. et al., 2014) では個々の粒子表面の部分的な濡れが考慮されていないため, 粉体内の液分散速度を正確に評価できないという問題がある.

本研究では, 粒子表面を細分化することにより, 部分濡れを考慮した粒子同士の接触液輸送を表現するモデルを開発した. また, 開発モデルを用いて造粒機内の粉体層への液の分散をシミュレートし, 既存のモデルとの比較を行った.

研究 方 法

1. シミュレーションモデル開発

本研究ではオープン・ソースソフトウェアである OpenFOAM を改良することで, 液で濡れた粒子のシミュレーションを行った. OpenFOAM に, 表面張力に起因するキャピラリカモデル (Rabinovich Y. I. et al., 2005) や液粘性に起因する潤滑力モデル (Adams M. J. and

Perchard V., 1985) といった液架橋力を組み込むことにより, 濡れ粒子のダイナミクスを表現した. また, 同ソフトウェアに本研究で提案する, 部分濡れを考慮した接触液輸送モデル (Washino K. et al., 2016) を組み込み, 粉体層への液の分散を表現した.

2. 回転ドラム実験

シミュレーションに用いられる液架橋力モデルの妥当性を検証するため, Fig. 1 に示される実験室スケールの回転ドラム内の粒子の動きを高速度カメラで観測し, 結果に対する比較・検討を行った.

研 究 成 果

1. 液架橋力モデル検証

本研究で用いた液架橋力モデルの妥当性を評価するため, 回転ドラム内の粒子挙動の比較を行った. 実験では粒子は 3 mm のアルミニウム, 液には水を使用しており, 粒子を液で均一に濡らしてから観測を行った. 得られたスナップショットを Fig. 2 に示す. これにより粒子層の動的安息角や, 液架橋力による粒子のドラム内壁への付着の様子が, シミュレーションと実験で良い一致を見せていることが確認され, シミュレーションで使用している液架橋力モデルの妥当性が示された.

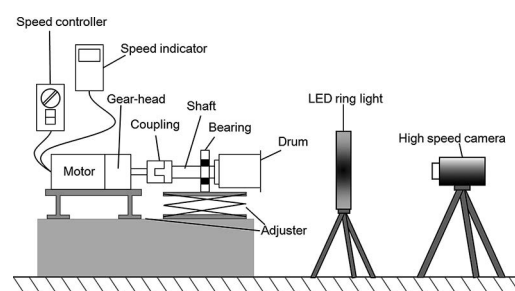


Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up.

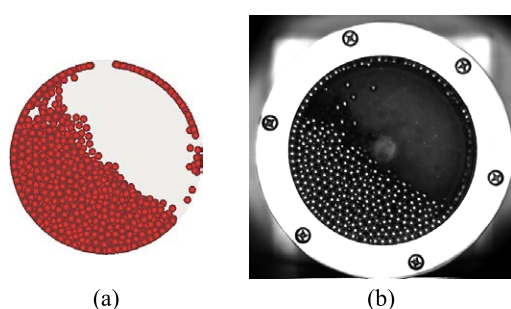


Fig. 2 Snapshots of wet particles in a rotary drum obtained from (a) simulation and (b) experiment.

2. 接触液輸送モデルの粒子表面分割数の最適化

本研究で開発された接触液輸送モデルでは、粒子表面を細分化することにより、粒子表面の部分的な濡れを表現する。このモデルでは、表面の分割数が少ないと部分濡れを十分に捉えることが出来ない。一方で、分割数が多すぎると計算負荷が増大し、現実的な時間スケールでのシミュレーションが困難となる。Fig. 3に分割数を変化させて行った回転ドラムのシミュレーションにおける、Mixing indexの時間変化を示す。Mixing indexは液分散状態を定量的に評価するための指標であり、値が1に近づくにつれ液が粒子層全体に均一に分散されていることを示す。Fig. 3より、分割数が極端に小さい場合は液の分散を過小評価する傾向があることが分かる。また、分割数を36より多くしても、液分散傾向に変化は見られない。この結果より、開発されたモデルでは、粒子表面分割数が36程度あれば部分濡れを十分に表現できることが分かった。

3. 既存の接触液輸送モデルとの比較

湿式造粒でしばしば用いられるスプレードラム内における、比較的粘度の高い噴霧液(100 mPa·s)の粉体層への分散シミュレーションを行った。Fig. 4に、既存の接触液輸送モデルとしてShi & McCarthyモデルを用いた場合(左列)、本研究で開発された接触液輸送モデルを用いた場合(中央列)、また、比較として接

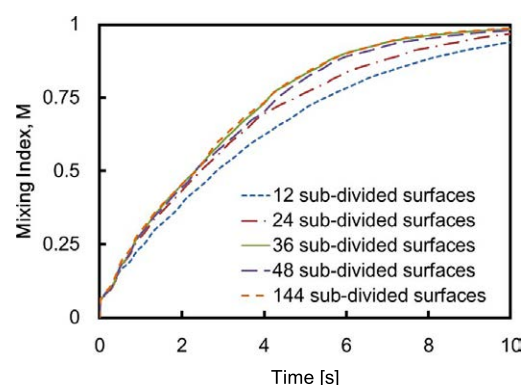


Fig. 3 Temporal change of mixing index with the number of particle surface division varying from 12 to 144.

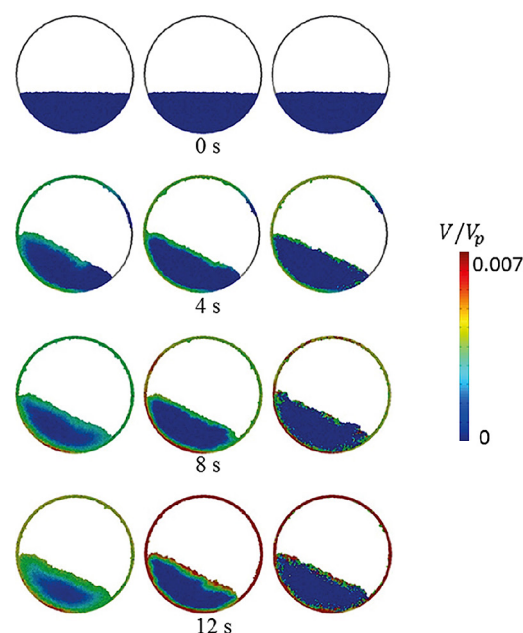


Fig. 4 Snapshots of spray drum. (left) Shi and McCarthy model, (middle) proposed model and (right) no contact dispersion.

触による液輸送を考慮しない場合(右列)についてのシミュレーション結果を示す。Fig. 4のカラーマップは各粒子表面の液体積を粒子一つの体積で無次元化したものを表す。Fig. 4より、既存のShi & McCarthyモデルを用いた結果は、粉体層への液分散が非常に早く進行していることが見て取れる。これは、既存のモデルでは粒子の部分的な濡れが考慮されていないため、接触によって輸送された液は即座に粒子表面全体に広がり、近接粒子との液架橋形成に使用され

るためであると考えられる。一方、開発されたモデルを用いた場合は、接触液輸送を考慮していない場合に比べると液が層内に分散しているが、その速度は Shi & McCarthy モデルから得られるものとは大きく異なる。これらの結果より、DEM シミュレーションにおいて粒子表面の部分的な濡れを考慮することの重要性が示唆された。

参考文献

- [1] Adams M. J. and Perchard V., The cohesive forces between particles with interstitial liquid, Institute of Chemical Engineering Symposium, 91 (1985) 147–160.
- [2] Cundall P. A. and Strack O. D. L., Discrete numerical model for granular assemblies, Geotechnique, 29 (1979) 47–65.
- [3] Hapgood K. P., Litster J. D. and Smith R., Nucleation regime map for liquid bound granules, AIChE Journal, 49 (2003) 350–361.
- [4] Iveson S. M. and Litster J. D., Growth regime map for liquid-bound granules, AIChE Journal, 44 (1998) 1510–1518.
- [5] Merkus H. G., Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality, Springer, 2009.
- [6] Mohan B., Kloss C., Khinast J. and Radl S., Regime of liquid transport through sheared beds of inertial smooth particles, Powder Technology, 264 (2014) 377–395.
- [7] Rabinovich Y. I., Esayanur M. S. and Moudgil B. M., Capillary forces between two spheres with a fixed volume liquid bridge: Theory and experiment, Langmuir, 21 (2005) 10992–10997.
- [8] Shi D. and McCarthy J. J., Numerical simulation of liquid transfer between particles, Powder Technology, 184 (2008) 64–75.
- [9] Washino K., Miyazaki K., Tsuji T. and Tanaka T., A new contact liquid dispersion model for discrete particle simulation, Chemical Engineering Research and Design, Advance online publication. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.02.022 (2016).

外部発表成果

論文発表

1. K. Washino, K. Miyazaki, T. Tsuji and T. Tanaka, A New Contact Liquid Dispersion Model for Discrete Particle Simulation, Chemical Engineering Research and Design, Advance online publication. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.02.022 (2016).

口頭・ポスター発表

1. K. Miyazaki, T. Tsuji, T. Tanaka and K. Washino, “Discrete Particle Simulation of Liquid

Dispersion by Particle Contacts in a Granulator”, Particulate Processes in the Pharmaceutical Industry IV (Potsdam, Sept. 14–18, 2014).

2. K. Washino, K. Miyazaki, T. Tsuji and T. Tanaka, “Discrete Particle Simulation of Wet Powder Flow”, The 2nd OpenFOAM User Conference (Berlin, Oct. 7–9, 2014).
3. 鷺野 公彰, “濡れを考慮した粒子の Discrete Particle シミュレーション”, PUCA 2014 – ESI Users’ Forum Japan (Tokyo Nov. 2014).
4. 鷺野 公彰, “湿式造粒プロセスにおける固液間相互作用の数値計算”, 日本伝熱学会関西支部 第21期 第3回講演討論会 (Kobe, March 3, 2014).



13129

多孔性錯体微粒子の粒径・形状制御による吸着機能設計

Design in Adsorption Characteristics of Porous Coordination
Polymer Particles by Controlling Particle Size and Shape

研究代表者 Research leader: 渡邊 哲 Satoshi WATANABE

京都大学大学院工学研究科 講師

Graduate School of Engineering, Kyoto University, Junior Associate Professor

E-mail: nabe@cheme.kyoto-u.ac.jp

抄録

本研究では、多孔性金属錯体（Metal-Organic Frameworks; MOFs もしくは Porous Coordination Polymers; PCPs）の 1 種である Zeolitic Imidazolate Framework-8（ZIF-8）を対象に、ZIF-8 が示す特異な吸着特性を粒径・形状によって制御すべく、単分散 ZIF-8 微粒子合成プロセスの構築を目的とした。亜鉛イオンと 2 メチルイミダゾール水溶液をマイクロリアクタを用いて混合したところ、バッチ式での合成よりも狭い粒度分布を持つ ZIF-8 微粒子が高い再現性で得られた。粒子形状は、室温で合成すると切綾立方体であったのに対し、低温条件（5°C）ではラズベリー型が得られた。2 メチルイミダゾールと亜鉛イオンのモル比 R の影響を検討したところ、 R が大きくなると粒子サイズは 50 nm まで小さくなり、さらに、ブチルアミンを添加すれば、20 nm の ZIF-8 粒子が得られることを示した。得られた ZIF-8 微粒子の窒素吸着等温線を測定したところ、粒径が小さくなるとゲート吸着圧は高压側へシフトすることを見出し、粒径によるゲート吸着挙動制御の可能性を示した。

ABSTRACT

The present study focused on the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) particles, which is a family of porous coordination polymers (PCPs) or metal-organic frameworks (MOFs). We simply mixed a zinc nitrate solution with a 2-methylimidazole solution in a microreactor with high mixing performance. Taking advantage of the rapid and uniform mixing, the microreactor successfully produced ZIF-8 particles with high reproducibility. The synthesis at room temperature resulted in ZIF-8 particles with chamfered cubic shape, while a lower temperature of 5°C produced raspberry-type spherical particles. We then investigated the effect of the ratio of the concentration of 2-methylimidazole to that of zinc nitrate on the particle size, and found that the increase in the ratio decreases the ZIF-8 particle size, and the minimum particle size is 50 nm at the ratio of 200. Further decrease in the particle size to 20 nm was achieved by the addition of n-butylamine molecules. We measured adsorption isotherms of N₂ in ZIF-8 particles and found that smaller ZIF-8 nanoparticles show the gate adsorption at higher pressures, demonstrating the possibility in the gate pressure control by particle size.

研究背景と目的

多孔性配位錯体 (Porous Coordination Polymers; PCPs もしくは Metal-Organic Frameworks; MOFs) は、金属イオンと有機配位子が配位結合することで自己集合的に組み上がる多孔性結晶である^[1]。ナノ細孔の規則性や大きな比表面積に加え、様々な金属イオンと有機配位子を選択することで、高い構造設計性を有するという特徴を持つ。これらの特徴に加え、PCP のなかには、ソフト多孔性結晶 (Soft Porous Crystals; SPCs) と呼ばれる、結晶性を維持しながら構造が大きく変化する構造柔軟性を有するものがあり、特異な吸着挙動を示すことが知られている^[2]。この SPC は、低圧部では無孔性のために吸着量がほぼゼロにも関わらず、ある圧力 (ゲート圧) において多孔性の構造へと構造転移し、急激に吸着量が増加するという特異的な吸着挙動を示す。他の多孔性材料には見られないこの吸着挙動はゲート吸着と呼ばれ、ガス貯蔵や分離だけでなく、センサーへの応用も期待されるが、その実現のためには、ゲート吸着挙動の制御が課題である。これまでに、SPC を構成する金属イオンもしくは有機配位子を変更することでゲート吸着挙動が変化することが報告されているものの、その変化挙動は複雑で体系的な理解には至っていない。一方で、Sakata らは SPC の一種である $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})]_n$ ($\text{bdc} = 1,4\text{-benzenedicarboxylate}$, $\text{bpy} = 4,4\text{-bipyridine}$) を対象に、添加する酢酸の濃度を変えることでナノメートルから数十マイクロメートルの範囲で異なる粒子径の SPC 粒子を合成した上で、それらのゲート吸着挙動が粒子径に依存して変化することを示した^[3]。これは SPC の粒子サイズによるゲート吸着制御の可能性を示唆するもので、PCP の粒径制御手法の確立が強く求められている。

本研究では、SPC の一種である Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8, $[\text{Zn}(\text{2-MeIm})_2]_n$, 2-MeIm = 2-methylimidazole)^[4] を対象とする。ZIF-8 は、亜鉛イオンに配位子 (リンカー) で

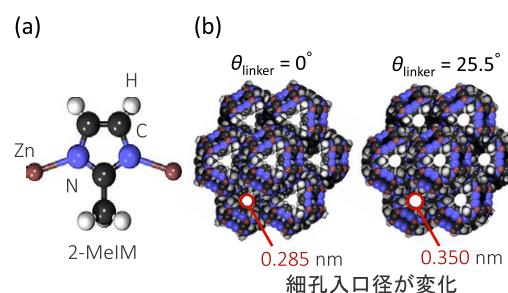


Fig. 1 ZIF-8 の構造

ある 2-MeIm が橋架けした (Fig. 1a), ソーダライト型の結晶構造を持ち、その強い結合力から他の PCP に比べ高い熱および化学安定性を有する。さらに、2-MeIm リンカーの回転により細孔入口径が変化する (Fig. 1b) という構造柔軟性を示すことから、Ar や N_2 , O_2 に対してリンカーの回転に起因するゲート吸着が発現することが報告されている^[5]。従来の ZIF-8 の合成法は、ジメチルホルムアミドなどを溶媒としたソルボサーマル法^[6]が多く、このとき得られるのは数百 μm 程度の大きな結晶であった。しかし、PCP のナノ粒子化が注目されるにつれて、マイクロ波や超音波、添加剤を利用することによる ZIF-8 の粒子径制御手法が報告され始めているが^[7]、多くは有機溶媒を用いた合成であり、環境負荷を考慮すると水系での合成が望まれる。水系溶媒中での ZIF-8 合成は、2-MeIm が大過剰の条件において可能であることが報告されているが^[8]、このとき得られる粒子径は数百 nm 程度であり、水系溶媒を用いたサブマイクロンサイズ以下の ZIF-8 粒子の合成手法はまだ確立されていないのが現状である。

一般にナノ粒子を合成するためには、高濃度条件や添加剤を用いることによる大きい反応速度の条件下において、高い過飽和状態に持ち込み、より多くの小さな核を生成させることが望ましい。反応が速くなれば混合の影響が顕著になるため、バッチ式リアクタを用いると、リアクタ内に原料濃度や温度のムラが生じ、得られる粒子サイズ分布は多分散になりやすく、かつ再現性が低くなる。従って、単分散なナノ粒子

合成には、完全混合を迅速に達成できる反応器が望ましい。それを実現する有力なツールがマイクロリアクタである。本研究では、K-M ミキサーと呼ばれるマイクロリアクタを ZIF-8 粒子の合成に適用し、混合過程が得られる粒径分布に及ぼす影響を検討した。濃度条件や反応温度が粒径と形状、および吸着特性に与える影響への検討を通じて、ZIF-8 粒子合成手法の確立を目指した。

研 究 方 法

ZIF-8 粒子合成の実験概略図を Fig. 2 に示す。原料である 2-MeIM 水溶液をシリンジ A に、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液をシリンジ B に充填し、シリンジポンプによって送液しマイクロリアクタで混合後、出口に接続したチューブ（内径 1.5 mm, 長さ 35 cm）を通して、スクリー管に採取した。本研究で用いたマイクロリアクタは、K-M ミキサーと呼ばれる中心衝突型マイクロリアクタで、流体が強く衝突する際のせん断力を利用しマイクロサイズのセグメント流を形成して、拡散距離を短くすることにより迅速混合を可能とする^[9]。混合液はスクリー管内ですぐに白濁し始めた。得られた懸濁液は、1 時間静置させた後に、遠心分離、上澄み液の除去、メタノールへの再分散という操作を 3 度繰り返して洗浄した。本研究では、室温にて、混合後の 2-MeIM と Zn^{2+} のモル濃度比 R ($[\text{2-MeIM}] / [\text{Zn}^{2+}]$) を操作し、得られる ZIF-8 粒子の粒径への影響を検討した。反応温度を変化させる際は、温度一定の水浴にマイクロリアクタ、スクリー管を浸漬して合成を行った。また、混合

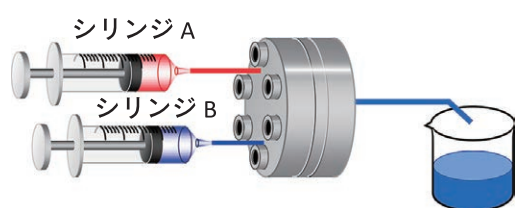


Fig. 2 実験の概略図

方法の影響を検討するため、バッチ式での合成を次のように行った。スクリー管に入れた $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 20 mL に、2-MeIM 水溶液 20 mL を加え回転数 1500 rpm で攪拌した。

マイクロリアクタ、バッチ式それぞれで合成した粒子は、動的光散乱法 (DLS; Zetasizer Nano ZS, Malvern) で粒径分布を測定した。懸濁液を真空乾燥し得られた粉末は、走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-6700F, JEOL) および透過型電子顕微鏡 (TEM, JEM-1010, JEOL) による観察を行い、画像解析により平均粒径と標準偏差を求めた。このとき、100 個以上の粒子を解析し円相当径の算術平均を平均粒径とした。また、X 線回折測定 (XRD, Ultima IV/285/DX, リガク) による構造解析、および窒素吸着測定 (BELSORP-miniII, マイクロトラック・ベル) を行った。

研 究 成 果

マイクロリアクタを用いて、2-MeIM と Zn イオンとのモル比 R が 70 の条件で得られた粒子の粒径分布を、バッチ式合成と比較した結果を Fig. 3 に示す。バッチ式で合成した粒子は平均粒径が $0.44 \mu\text{m}$ で CV 値が 0.40 と分布がブロードなのに対し、マイクロリアクタで合成すると平均粒径 $0.35 \mu\text{m}$, CV 値 0.24 の比較的シャープな粒径分布を持つ ZIF-8 粒子が得られた。また、同じ実験を 3 度繰り返しても (Run 1,

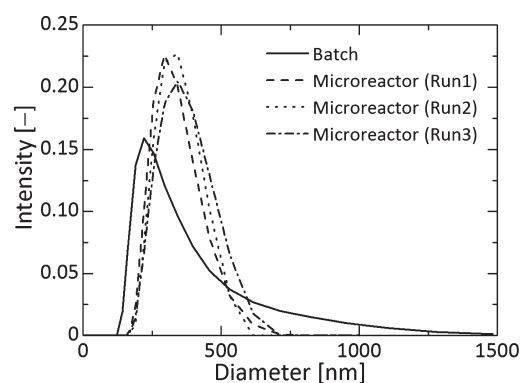


Fig. 3 散乱強度分布の比較

2, 3), ほぼ同様の粒径分布を持つ粒子が得られたことから、マイクロリアクタを用いることで、バッチ式で合成するよりも狭い粒径分布を持つ ZIF-8 粒子を再現性良く合成できることが示された。マイクロリアクタの高い混合性能によって、混合時間が核生成反応の特性時間に近づいたことが、均一な粒子合成につながったものと考えられる。しかし、それでもなお CV 値は 0.24 と大きいことから、流量を増やして混合時間がさらに短い条件での検討が今後必要と考えられる。

異なるモル比 R の条件で合成を行ったところ、 $R=20$ では棒状の粒子が得られたが (Fig. 4a), モル比 R が 50 以上になると Fig. 4b に示すような多面体形状の粒子が得られた。それぞれの条件で得られた粒子の XRD パターンと ZIF-8 の結晶構造をもとにした解析結果^[10]を Fig. 4c に示す。 $R=70$ で合成した粒子は、ピーク位置が解析結果と一致していることから ZIF-8 の結晶構造を有することがわかる。一方で $R=20$ では、ZIF-8 結晶以外のピークも多数見られることから、 $\text{Zn}_w(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_z$ といった副生成物が生成したと考えられる。Fig. 4b で観察される ZIF-8 粒子の形状は、四角形と六角形の面から構成されていることから、切稜立方体 (Chamfered Cube; CC) と判断できる。

四角形が $\{100\}$ 面、六角形が $\{110\}$ 面であり、Fig. 1a に示すソーダライト構造を反映した形状と考えられる。反応温度を 5°C に下げると、室温条件で得られる多面体形状 (Fig. 5a) ではなく、表面に凹凸を持つ球状粒子が生成した (Fig. 5b)。以降は、この条件で得られた球状粒子をラズベリー型粒子と呼ぶ。粒子表面には明確な結晶面は観察されないものの、XRD パターンが解析結果と一致していることから (Fig. 5c), ラズベリー型粒子も ZIF-8 の結晶構造を有していることが確認できる。ここで、粒子形成過程において高温条件など反応速度が速いとき、安定な結晶面を持つ多面体形状が形成しやすいことが知られている。従って、低い温度条件下で ZIF-8 粒子が球状に近くなったのは、反応速度が遅いため、 $\{100\}$ 面や $\{110\}$ 面といった安定な結晶面を形成しにくくなったためと考えられる。

室温条件で得られた粒子径について R との関係を図 6 にまとめた。 $R \leq 200$ においては、 R が増加するにつれて粒径が減少していることが分かる。これは、 R が大きくなることで過飽和度が大きくなり、より多くの小さな核が生成したためと考えられる。一方で、 $R > 200$ では粒子径はほぼ一定となっている。これは、 $R > 200$ の条件を実現するためには $[\text{Zn}^{2+}]$ を小

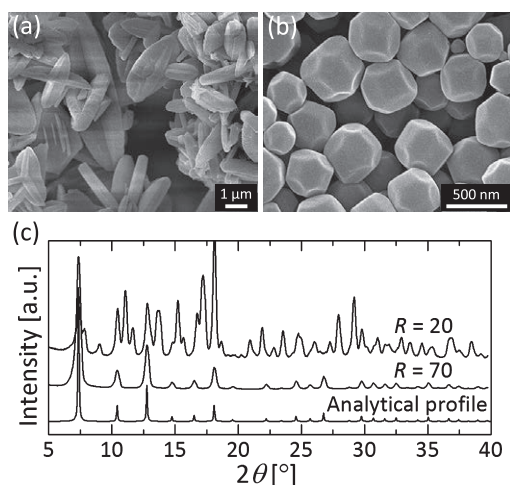


Fig. 4 マイクロリアクタで合成した粒子の SEM 像 ((a) $R=20$ (b) $R=70$) と (c) XRD パターン

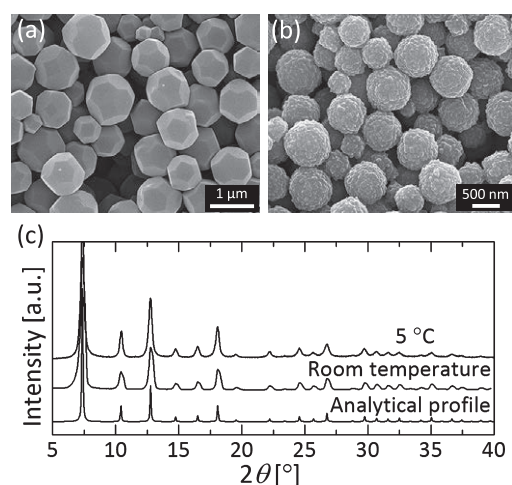
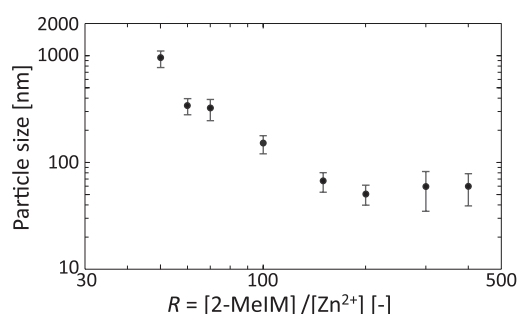


Fig. 5 $R=50$ 条件において (a) 室温, (b) 5°C で合成した ZIF-8 粒子の SEM 像と (c) XRD パターン

Fig. 6 R と粒子サイズの関係

さくせざるを得ず、 R が大きくなる影響と $[\text{Zn}^{2+}]$ が小さくなる効果が相殺し、過飽和度が大きく変化しなかったためと考えられる。以上の結果から、 R を操作することで粒子径は $1\text{ }\mu\text{m}$ から 50 nm の範囲で変化し、その下限値は $R=200$ で 50 nm 程度であることが明らかとなった。さらに、合成時に n -ブチルアミンを添加し、2メチルイミダゾールの脱プロトン化を促進することで、粒径は 22 nm まで小さくなることを確認した。

合成した ZIF-8 粒子の吸着特性を評価するため、ほぼ同じ粒径の切稜立方体型 ($0.43 \pm 0.09\text{ }\mu\text{m}$)、ラズベリー型粒子 ($0.52 \pm 0.10\text{ }\mu\text{m}$) について、それぞれ 77 K での窒素吸着等温線を測定した (Fig. 7a)。等温線から BET 比表面積を計算すると切稜立方体型が $1530\text{ m}^2/\text{g}$ 、ラズベリー型が $1390\text{ m}^2/\text{g}$ となった。ラズベリー型粒子の比表面積がわずかに小さいものの、ZIF-8 の単結晶構造から予測される比表面積の最大値が $1947\text{ m}^2/\text{g}$ であること^[6]、また合成したのはサブミクロンサイズ粒子であることを考慮すると、ZIF-8 として十分に大きな比表面積を有する粒子が得られていることがわかる。

相対圧 10^{-2} 近傍に見られるステップ状の吸着量増加は、Fig. 1b に示したように、リンカー部分が回転するという構造転移に起因する「ゲート吸着」と呼ばれる特異な吸着特性である。このゲート吸着付近に注目し、粒径の異なる ZIF-8 粒子が示す吸着挙動を Fig. 7b に示す。粒径の減少に伴いゲート吸着圧と脱着圧はともに高圧側へシフトしており、 941 nm と 22 nm

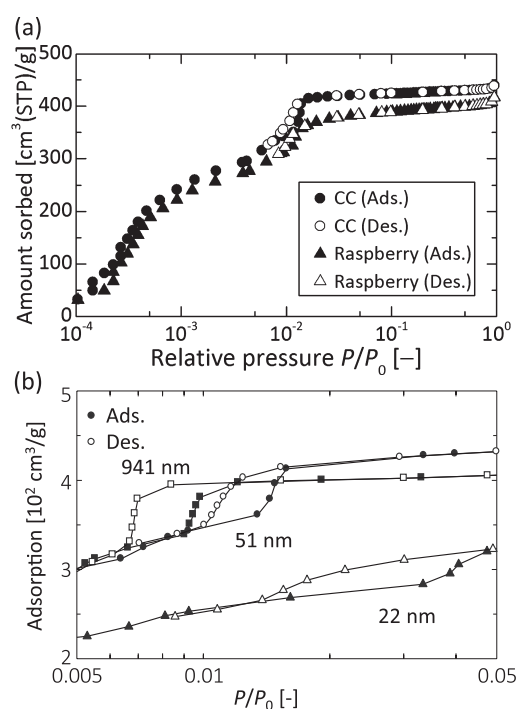


Fig. 7 ZIF-8 粒子の窒素吸着等温線

(a) 切稜立方体とラズベリー型粒子

(b) 粒径の異なる ZIF-8 等温線の相対圧 0.005–0.05 部分の拡大図

粒子を比べるとゲート吸着圧はおおよそ相対圧 0.01 と 0.04 と 4 倍程度異なることが分かる。この構造転移挙動は、リンカーが回転することによる構造自体の不安定化を、分子吸着によって得られる安定化が上回ることで生じることを、我々は分子シミュレーションによる検討で明らかにしている^[11]。この理解に基づけば、ゲート吸着圧の粒径依存性は次のように解釈できる。粒子径が減少するに伴い、吸着分子密度が小さい粒子表面近傍部の割合が増加することで、吸着によって得られる安定化効果は小さくなる。一方でリンカーの回転による構造不安定化の効果は粒子径によって大きく変化しないため、不安定化を補うだけの吸着量を達成するには高圧の条件が必要となり、その結果、粒子径が小さくなるほど、より高圧でゲート吸着が起こったと考えられる。

以上のように、中心衝突型マイクロリアクタを用いることで、バッチ式で合成するよりも単

分散な ZIF-8 粒子を高い再現性で合成できることを示した。得られた ZIF-8 粒子は 1500 m²/g 程度の比表面積を有し、粒子径に応じてゲート吸着圧が変化することが明らかとなった。これは、ZIF-8 粒子のナノサイズ化によるゲート吸着挙動の制御が可能であることを示唆する結果と言える。

参考文献

- [1] Kitagawa, S., R. Kitaura, and S. Noro: “Functional Porous Coordination Polymers”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334–2375 (2004).
- [2] Horike, S., S. Shimomura, and S. Kitagawa: “Soft porous crystals”, *Nature Chem.*, **1**, 695–704 (2009).
- [3] Sakata, Y., S. Furukawa, M. Kondo, K. Hirai, N. Horike, Y. Takashima, H. Uehara, N. Louvain, M. Meilikhov, T. Tsuruoka, S. Isoda, W. Kosaka, O. Sakata, and S. Kitagawa: “Shape-Memory Nanopores Induced in Coordination Frameworks by Crystal Downsizing”, *Science*, **339**, 193–196 (2013).
- [4] Huang, X. C., Y. Y. Lin, J. P. Zhang, and X. M. Chen: “Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: Zinc(II) imidazoles with unusual zeolitic topologies”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 1557–1559 (2006).
- [5] Ania, C. O., E. García-Pérez, M. Haro, J. J. Gutiérrez-Sevillano, T. Valdés-Solis, J. B. Parra, and S. Calero: “Understanding Gas-Induced Structural Deformation of ZIF-8”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1159–1164 (2012).
- [6] Park, K. S., Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi: “Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 10186–10191 (2006).
- [7] Pan, Y., D. Heryadi, F. Zhou, L. Zhao, G. Lestari, H. Su, and Z. Lai: “Tuning the crystal morphology and size of zeolitic imidazolate framework-8 in aqueous solution by surfactants”, *CrystEngComm* **13**, 6937–6940 (2011).
- [8] Pan, Y., Y. Liu, G. Zeng, L. Zhao, and Z. Lai: “Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system”, *Chem. Commun.*, **47**, 2071–2073 (2011).
- [9] Nagasawa, H., N. Aoki, and K. Mae: “Design of a New Micromixer for Instant Mixing Based on the Collision of Micro Segments”, *Chem. Eng. Technol.*, **28**, 324–330 (2005).
- [10] Moggach, S. A., T. D. Bennett, and A. K. Cheetham: “The Effect of Pressure on ZIF-8: Increasing Pore Size with Pressure and the Formation of a High-Pressure Phase at 1.47 GPa,” *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 7087–7089 (2009).
- [11] Tanaka, H., S. Ohsaki, S. Hiraide, D. Yamamoto, S. Watanabe, and M. T. Miyahara: “Adsorption-Induced Structural Transition of ZIF-8: A Combined Experimental and Simulation Study,” *J. Phys. Chem. C*, **118**, 8445–8454 (2014).

外部成果発表

論文発表

1. 渡邊 哲, 大崎 修司, 福田 晃子, 花房 竜也, 高田 健斗, 田中 秀樹, 牧 泰輔, 前一 廣, 宮原 稔, マイクロリアクタの混合特性評価と多孔性錯体微粒子合成への適用, 粉体工学会誌, 52 (2015), 382–389.
2. 大崎 修司, 渡邊 哲, 田中 秀樹, 前一 廣, 宮原 稔, マイクロリアクタを用いた多孔性錯体ナノ粒子合成と吸着特性解析, 粉体工学会誌, 52 (2015), 707–713.

口頭・ポスター発表

1. Satoshi Watanabe, Shuji Ohsaki, Hideki Tanaka, Kazuhiro Mae and Minoru T. Miyahara, “Flow Microreactor Synthesis of Soft Porous Metal-Organic Frameworks with Controlled Size and Adsorption Properties”, Western Pacific Colloids 2015 (Siem Reap, Cambodia Nov. 2015)
2. Shuji Ohsaki, Kento Takada, Satoshi Watanabe, Kazuhiro Mae and Minoru T. Miyahara, “Micro-reactor flow synthesis of zeolitic imidazolate framework particles with controlled size, shape and adsorption properties”, 1st European

- Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers, B01.04 (Potsdam, Germany, Oct. 2015)
3. Shuji Ohsaki, Kento Takada, Satoshi Watanabe, Kazuhiro Mae and Minoru T. Miyahara, "Micro-reactor flow synthesis of ZIF-8 particles with controlled size, shape and adsorption properties", APCCHE 2015 Congress, 3133799 (Melbourne, Australia, Sep. 2015)
 4. Satoshi Watanabe, Akiko Fukuta, Hideki Tanaka and Minoru T. Miyahara, "Flow Synthesis of Soft MOF Particles with Controlled Size and Adsorption Property via a Microreactor", Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Sitges, Spain Mar. 2015)
 5. Shuji Ohsaki, Kento Takada, Satoshi Watanabe, Hideki Tanaka and Minoru T. Miyahara, "Micro-reactor flow synthesis of ZIF-8 particles with controlled size and shape", 7th Biennial Australian Colloidal Interface Symposium, PP025 (Hobart, Tasmania Feb. 2015)
 6. Satoshi Watanabe, Akiko Fukuta, Hideki Tanaka and Minoru T. Miyahara, "Microreactor Flow Synthesis of Soft Porous Crystals with Controlled Size and Adsorption Properties", MOF2014 (Kobe, Japan Sept. 2014)
 7. Akiko Fukuta, Satoshi Watanabe, Hideki Tanaka and Minoru T. Miyahara, "Microreactor Flow Synthesis of Soft Porous Crystals with Controlled Size", IMRET13 (Budapest, Hungary June 2014)
 8. 藤原 篤史, 大崎 修司, 渡邊 哲, 田中 秀樹, 宮原 稔, "マイクロリアクタを用いた多孔性錯体の粒径・形状制御と形成メカニズムの解明", 第18回化学工学会学生発表会(福岡大会), O20 (福岡, 2016年3月)
 9. 大崎 修司, 森本 雄樹, 渡邊 哲, 前一廣, 宮原 稔, "多孔性錯体粒子における吸着誘起構造変化と拡散メカニズムの解明", 化学工学会 第81年会, J122 (大阪, 2016年3月)
 10. 大崎 修司, 渡邊 哲, 田中 秀樹, 宮原 稔, "多孔性錯体 ZIF-8 が示す吸着誘起構造転移現象の粒径・形状依存性", 化学工学会 第47回秋季大会, K206 (北海道, 2015年9月)
 11. 大崎 修司, 高田 健斗, 渡邊 哲, 田中 秀樹, 前一廣, 宮原 稔, "多孔性錯体 ZIF-8 微粒子の粒径・形状制御と吸着特性解析", 2015年度 粉体工学会春期研究発表会, BP-9 (東京, 2015年5月)
 12. 大崎 修司, 高田 健斗, 渡邊 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)
 13. 大崎 修司, 高田 健斗, 渡邊 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)



13130

気流中の非球形粒子運動のモデリングと数値解析

Modeling and Simulation of Motion of
Non-Spherical Particle in Air Flows

研究代表者 Research leader: 渡邊 裕章 Hiroaki WATANABE

渡邊 裕章

九州大学大学院工学研究院 准教授

Faculty of Engineering, Kyushu University, Associate Professor

E-mail: whiroaki@mech.kyushu-u.ac.jp

共同研究者 Co-researcher: チョウ イ Wei ZHANG

九州大学大学院工学府 博士後期課程

Graduate School of Engineering, Kyushu University, PhD Student

武藤 昌也 Masaya MUTO

京都大学大学院工学研究科 特定助教

Graduate School of Engineering, Kyoto University,

Program-specific Assistant Professor

北川 敏明 Toshiaki KITAGAWA

九州大学大学院工学研究院 教授

Faculty of Engineering, Kyushu University, Professor

抄録

粒子周りの渦構造、粒子表面の圧力や摩擦力の分布から、球形粒子と不規則な形状を持つ石炭粒子、または石炭粒子と表面積や体積、球形度が等価な楕円体の一様流中の運動の比較を通じて、非球形粒子の運動特性を明らかにすることを目的に、単一粒子の6自由度計算が可能な Arbitrary Lagrangian-Eulerian (ALE) 法による直接数値計算 (DNS) を実施した。また、湧き出しが種々粒子の運動特性に与える影響についても検討を行った。その結果、粒子に湧き出しがない場合、初期角度をもつ楕円体粒子は、安定な状態に達することではなく、 Re の変化に伴い C_D は振動し、その振動の確率密度関数は sine 関数のそれと似た特性をもつこと、粒子に湧き出しがある場合は、湧き出しがない場合に比較して、球および楕円体粒子に作用する摩擦力が大きく減少し C_D は小さくなり、初期角度をもつ楕円体粒子の C_D が回転・振動する特性は、湧き出しがない場合と同様の確率密度関数で表現することが可能であることがわかった。



ABSTRACT

A numerical investigation of the motion of spherical and non-spherical particles with/without gas blowing-out in a vertical uniform air flow was conducted in this study. A sphere, spheroid and pulverized coal particle were targeted. The shape of coal particle was three-dimensionally modeled by scanning a coal particle using the X-ray CT method. As a first stage of the research, the Arbitrary Lagrangian-Eulerian (ALE) method was validated by comparing with the experiment and the existing equations of drag coefficient, C_D . Secondly, the direct numerical simulations of spherical, spheroid and coal particles with or without gas blowing-out in a vertical uniform air flow were performed and discussed in terms of the rotating motion and the variation of C_D . The results showed that the particle with the equivalent volume had a similar accelerating motion to that of coal particle than that with the equivalent surface area. In addition, spheroidal particle showed the similar motion to coal particle than spherical particle. The spheroidal particle with the initial angle of 0 degree stayed without rotation in the flow, while that with the initial angle of the other never attain the stable position and kept rotating. The value of C_D was fluctuating with varying Reynolds number, Re. It was also found that the probability density function of C_D behave as that of sine function. This suggests a possibility to formulate a C_D equation with Re and particle's orientation. It was revealed that the value of C_D decreased with the gas-blowing out due to the reduction of friction force on the particle surface. The probability density function for the spheroidal particle with the gas blowing-out could be expressed by the sine function as well. It is also revealed that the motion of coal particle with irregular shape is significantly dependent on its shape, especially with gas blowing-out. A new model in which this complex shape effects can be considered is required to describe the irregular shape particle.

研究目的

単一粒子の6自由度計算が可能な Arbitrary Lagrangian-Eulerian (ALE) 法による直接数値計算 (DNS) を実施し、粒子周りの渦構造、粒子表面の圧力や摩擦力の分布を明らかにすることで、球形粒子と不規則な形状を持つ石炭粒子、または石炭粒子と表面積や体積、球形度が等価な楕円体の一様流中の運動の比較を通じて、非球形粒子の運動特性を明らかにすることを目的とする。また、湧き出しが種々粒子の運動特性に与える影響についても検討を行う。

研究成果の概要

1. 計算方法

1.1 粒子の運動方程式

粒子運動に関する BBO 方程式は、一般に次式で表される。

$$\rho_p V_p \frac{dv}{dt} = \mathbf{F}_D + \mathbf{F}_L + \mathbf{F}_B + \mathbf{F}_{prs} + \mathbf{F}_{mass} + \mathbf{F}_{Basset} \quad (1)$$

ここで、 ρ_p , V_p , および $\mathbf{v}$ はそれぞれ粒子の密度、体積、速度であり、 $\mathbf{F}_D$, $\mathbf{F}_L$, $\mathbf{F}_B$, $\mathbf{F}_{prs}$, $\mathbf{F}_{mass}$, および $\mathbf{F}_{Basset}$ はそれぞれ抗力項、揚力項、浮力項、圧力勾配項、付加質量項、および Basset 履歴項である。これら粒子に掛かる力に関する項のうち、一般に最も大きな役割を果たすのは次の抗力項である。

$$\mathbf{F}_D = \mathbf{F}_{Dprs} + \mathbf{F}_{Dfric} = -\int_S p \mathbf{e}_y \cdot \mathbf{n} dS + \int_S \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{e}_y dS \quad (2)$$

ここで、 $\mathbf{n}$ は表面法線ベクトル、 $\boldsymbol{\tau}$ はストレステンソル、 $\mathbf{e}_y$ は流れ方向を表す。抗力係数 C_D は次式で定義される。

$$C_D = \frac{\mathbf{F}_D}{\frac{1}{2} \rho_f (\mathbf{u} - \mathbf{v})^2 A} = C_{Dprs} + C_{Dfric} \quad (3)$$

ここで、 ρ_f と $\mathbf{u}$ は流体の密度と速度、 A は粒

子の投影面積である。抗力が圧力と摩擦力に分けられるのと同様、 C_D も圧力と摩擦力に分けて考えることができる。Haider ら^[1] は次式で定義される球形度 ϕ を用いて C_D と粒子レイノルズ数 Re の関係を研究し、 ϕ が小さくなるに従い C_D は大きくなることを見出した。

$$\phi = \frac{S_{sphere}}{S_{particle}} \quad (4)$$

Clift ら^[2] は、様々な C_D - Re 関係式を比較し、次式を提案した。

$$C_D = 3/16 + 24/Re \quad Re < 0.01 \quad (5a)$$

$$C_D = \frac{24}{Re} (1 + 0.1315 Re^{0.82 - 0.05 \log Re}) \quad 0.01 < Re \leq 20 \quad (5b)$$

$$C_D = \frac{24}{Re} (1 + 0.1935 Re^{0.6305}) \quad 20 < Re \leq 260 \quad (5c)$$

$$Re = \rho_f (|\mathbf{u} - \mathbf{v}|) D / \mu \quad (6)$$

ただし、 D と μ はそれぞれ粒子径と流体の粘性係数である。

粒子からの湧き出しがある場合、Cliffe の解析^[3] を基に Miller ら^[4] は湧き出しの効果を含む C_D - Re 関係式を提案した。

$$C_D = \frac{24}{Re} \left(\frac{1 + 0.0545 Re + 0.1 Re^{1/2} (1 - 0.03 Re)}{1 + \alpha |Re_b|^\beta} \right) \quad (7a)$$

$$\alpha = 0.09 + 0.077 e^{-0.4 Re} \quad (7b)$$

$$\beta = 0.4 + 0.77 e^{-0.04 Re} \quad (7c)$$

$$Re_b = \rho_f v_b D / \mu \quad (8)$$

ここで、 Re_b は湧き出し速度 v_b で定義される

レイノルズ数である。また、 α と β は湧き出しの強さを表す。Kurose ら^[5] は式 (7a) を対象に大きな Re 領域への適用性を検証し、式 (7b) の修正式を提案した。

$$\alpha' = 0.06 + 0.077 e^{-0.4 Re} \quad (9)$$

本研究では、これらの C_D - Re 関係式との比較を行いながら、単一粒子の気流中運動の理解を進める。なお、本研究では、非構造格子有限体積法による非定常乱流解析コード FrontFlowRed/Comb^{[6]-[8]} を用いた。全ての計算ケースにおいて、対流項の離散化には 2 次精度中心差分を、時間積分には Euler 陰解法を用いた。

1.2 ALE 法

ALE 法の支配方程式は次式で表される。

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} + (\mathbf{u} - \mathbf{u}') \cdot \nabla \rho_f = -\rho_f \nabla \cdot \mathbf{u} \quad (10)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} - \mathbf{u}') \cdot \nabla \mathbf{u} = \frac{1}{\rho_f} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{f} \quad (11)$$

$$\frac{\partial e}{\partial t} + (\mathbf{u} - \mathbf{u}') \cdot \nabla e = \frac{1}{\rho_f} \nabla \cdot (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{u}) + \mathbf{u} \cdot \mathbf{f} \quad (12)$$

ここで、 $\mathbf{u}'$ は格子速度である。 $\mathbf{u}' = 0$ の時、支配方程式は Euler 法と等価となる。本研究では、空間上に単一粒子が存在する計算格子を使用し、 $\mathbf{u}'$ に粒子速度 $\mathbf{v}$ を与える。これにより、 $\mathbf{u}$ と $\mathbf{v}$ の差（スリップ速度）に応じて粒子表面に圧力やせん断応力の分布が生じ、粒子は気流中で 6 自由度運動を行うことが可能となる。

1.3 ALE 法の検証

Mordant らの実験^[9] を対象に、静止水中に落下する球の運動を計算する。表 1 に検証計算ケースを示す。図 1 に計算領域を示す。計算格子は約 750 万要素である。なお、計算精度に対して特に重要な粒子表面近傍の解像度については、著者らの既報における検討^[10] から、粒子

表面上に発達する境界層の運動量厚さに対して 2% 以下となるように調整した。計算は SGI

Table 1 Cases performed in experiment and simulation.

Case	Diameter (mm)	Material	Density (kg/m ³)	Re
CASE01	1.5	glass	2560	360
CASE02	2.0	glass	2480	600
CASE03	1.0	steel	7850	430
CASE04	1.0	tungsten	14800	660

ICE X 上において 1024 並列により、5 万ステップ計算した。1 ケース当たり約 6 時間掛かった。表 2 に各ケースの終端速度と計算誤差を示す。計算の終端速度は実験とほぼ等しく、誤差は小さいことがわかる。図 2 に落下速度の時間変化の実験との比較を示す。ただし、 v^* は終端速度で無次元化された速度を表す。図から、ALE 法で計算した結果は実験とほぼ一致していることがわかる。ガラス球の場合、終端速度に達する前に速度の揺れがあるが、こうした挙動についても正確に再現できている。

Table 2 Comparison of terminal velocity obtained in simulation and experiment.

	CASE01	CASE02	CASE03	CASE04
Simulation	0.223 m/s	0.265 m/s	0.393 m/s	0.591 m/s
Experiment	0.218 m/s	0.271 m/s	0.383 m/s	0.590 m/s
Error	+ 2.3%	− 2.2%	+ 2.6%	+ 0.2%

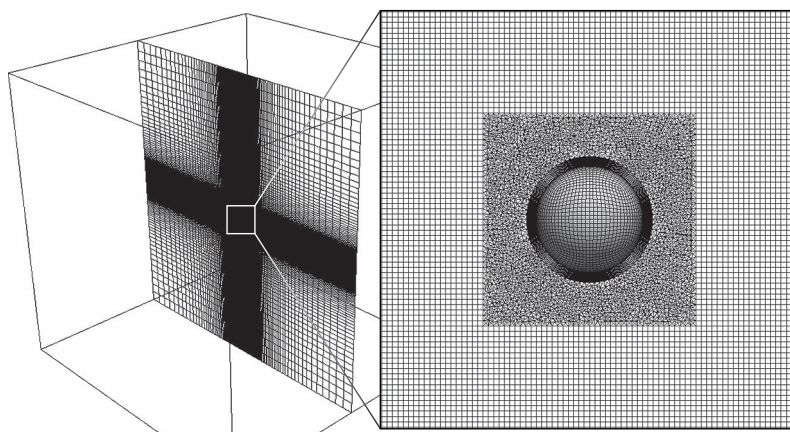


Fig. 1 Computational domain.

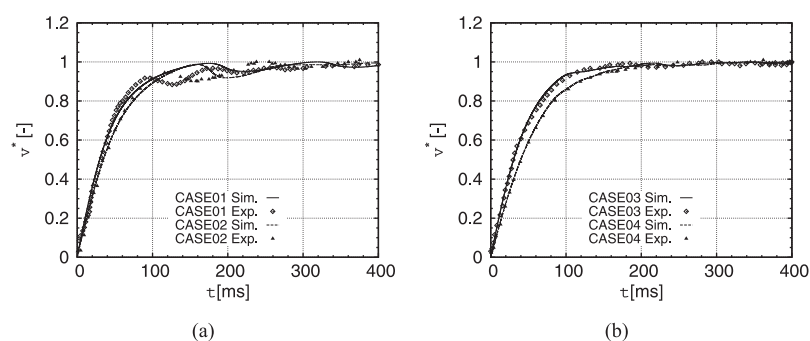


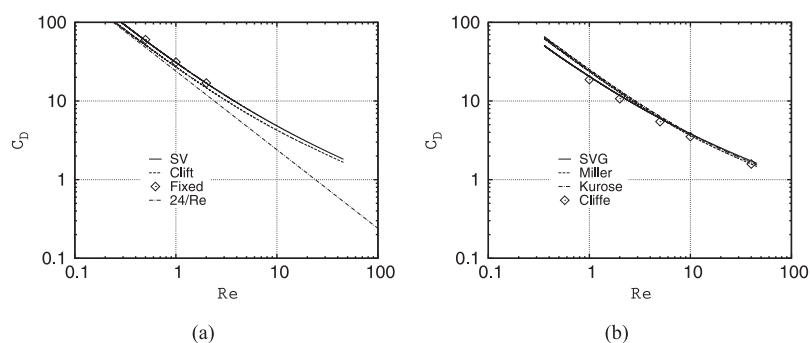
Fig. 2 Comparison of velocity variation between simulation and experiment.

次に、粒子からの湧き出しがない、またはある条件で、空間に固定されるか、または自由運動をする球の C_D を計算し、式 (5) および式 (7a) との比較を行う。供試球の諸元は表 3 の SV である。計算は SGI ICE X 上において 1024 並列により、500 万ステップ計算した。1 ケース当たり約 600 時間掛かった。図 3 に (a) 湧き出しがない条件において、垂直一様流中を自由運動する球、ならびに空間に固定された球の C_D を、(b) わき出しがある条件において、垂直一様流中を自由運動する球の C_D を示す。ただし、図 3 (a) の実線は自由運動球を、シンボルは固定球を表す。本計算の C_D は、Clift らの式よ

りおよそ 10% 程度過大に評価されているものの、広い Re 領域において定性的な一致を見ていることから、本計算の粒子運動から得られる C_D の特性の定性的な議論に影響はないものと判断した。一方、図 3 (b) より、湧き出しがある場合の本計算結果は Cliffe の結果とほぼ一致している。しかしながら、Cliffe の結果に基づいた Miller らや Kurose らの式の値とは差異が観察される。これは、本研究の湧き出し速度は Kurose らの条件より 1 オーダ以上大きいことから、特に小 Re 領域において湧き出しの効果が大きく現れ、結果として球の抗力をより減少させたものと考えられる。

Table 3 Cases performed.

Cases	D1 (μm)	D2 (μm)	D3 (μm)	Initial orientation	Relative surface	Relative volume	Sphericity	Note
COAL00	60	42	40	0	1	1	0.85	Fig. 4 (a)
COAL90				90				
SV	42	—	—	—	0.8	1	1.00	Fig. 4 (b)
SS	46	—	—	—	1	1.3	1.00	
EV00	60	35	35	0	0.9	1	0.96	Fig. 4 (c)
EV30				30				
EV60				60				
EV90				90				
ES00	60	39	39	0	1	1.2	0.97	Fig. 4 (d)
ES90				90				
ESP90	60	20	20	90	0.5	0.3	0.85	Fig. 4 (e)

Fig. 3 Comparison of C_D between SV and empirical expressions.

2. 湧き出しなし非球形粒子の運動

2.1 計算条件

計算領域に鉛直上向きに流速 15 m/s の空気を流し、ある時刻に粒子の拘束を解放することで始まる自由運動を考察する。なお、この流体と粒子の初期スリップ速度は、一般的に産業利用されている石炭バーナの運転条件から設定した。この時の初期 Re 数は約 45 である。粒子形状がその運動特性に与える影響を検討するため、石炭粒子、等価体積球と楕円体、等価表面積球と楕円体、および等価球形度楕円体の 6 種類の粒子を用いる。ただし、石炭粒子の影響デー

タは、X 線 CT スキャナにより長軸径約 5 cm の石炭塊の三次元形状を取得した後に、一般的な石炭粒子径にスケーリングして得た。各ケースの粒子密度は全て同一値、球や楕円体の大きさは、表面積や体積、球形度に応じて調整した。それぞれの粒子形状を図 4 に、計算格子の概略を図 5 に示す。粒子の形状と拘束解放時の初期角度を合わせ、全 11 ケースの計算を行う。なお、初期角度は各粒子の長軸径が水平となる姿勢を基準として定義した。各粒子の諸元を表 3 に示す。

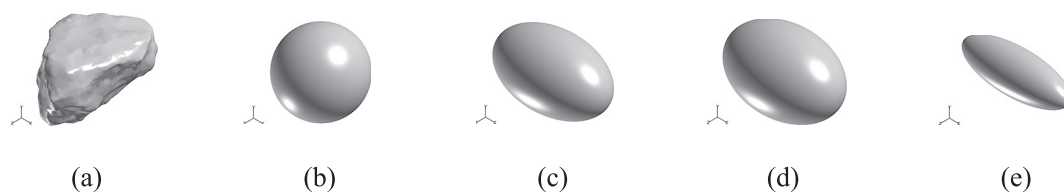


Fig. 4 Particle's shapes for (a)coal particle, (b)spherical particle, (c)spheroidal particle with equivalent volume, (d)spheroidal particle with equivalent surface area and (e)spheroidal particle with equivalent sphericity.

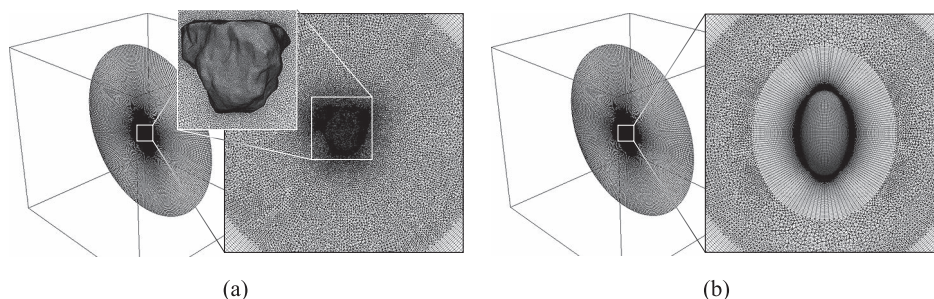


Fig. 5 Computational domain for (a)coal particle and (b)spheroidal particle.

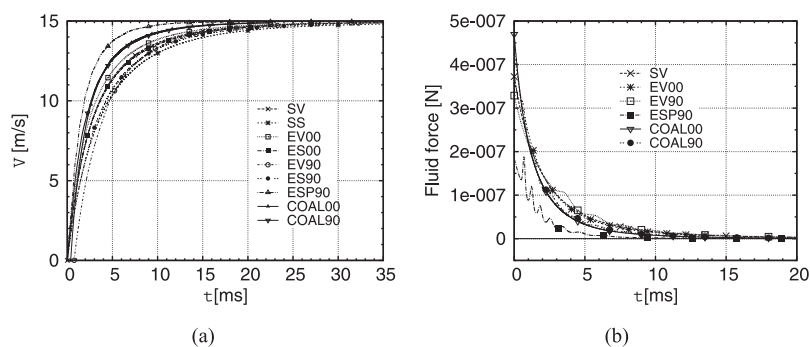


Fig. 6 Time variation of (a)velocity of particles, and (b)fluid force acting on particles in main flow direction.

2.2 結果と考察

図6(a)に各ケースの粒子速度の時間変化を示す。最終的に全てのケースの粒子速度は、それぞれの粒子の終端速度へ近づいていく。各ケースの加速の速さを比べると、 $ESP90 > COAL00 \approx COAL90 > EV00 > SV \approx ES00 \approx EV90 > ES90 > SS$ となる。石炭粒子は初期角度が 0° と 90° であるが、両者の差速度に差はない。他と比べて細長い形状をもつ $ESP90$ の加速が最も速いが、これは図6(b)に示す各粒子表面に作用する主流方向の流体力の比較から $ESP90$ にかかる流体力は $COAL00$ のおよそ半分である一方で、その質量は $COAL00$ の3分の1程度であることによる。なお、本研究で対象とする非球形粒子の場合、同一のストークス数をもつ SV や $EV00$ 、 $EV90$ 等の間でもそれぞれが異なる加速過程を示すことから、非球形粒子の緩和過程には粒子の回転の影響が含まれることを示唆している。以上のように、粒子速度の観点からは、等価表面積より等価体積、球より楕円体の方が本研究で対象とした石炭粒子の挙動に近いことがわかった。そこで、以下の議論では等価体積粒子に注目することとする。

図7に Re と C_D の関係を示す。どのケースに対しても C_{Dfrc} は C_{Dprs} より大きく、 C_D の支配的な因子であることがわかる。これはCliftらの知見と一致する。 $EV90$ と $COAL90$ では C_D が振動しているが、 $COAL00$ の C_D は SV と同様にほとんど振動しない。この減少は石炭粒子の影響に起因するものと考えられる。本研究で対象とした石炭粒子は、 $COAL00$ の初期角度でほぼ流れ方向に対して三角形となる安定な姿勢であるため激しい回転運動をしないが、 $COAL90$ では流れに対して不安定なために最初から激しく回転するものと思われる。こうした粒子の回転による C_D の振動に注目してみると、 C_{Dprs} の振幅は C_{Dfrc} のそれよりも大きく、これが C_D の振動特性を決定づけていることがわかる。また、 C_{Dprs} と C_{Dfrc} の振動は逆位相である。

図8に $EV90$ の粒子表面の圧力分布および摩擦力分布を示す。図より、まず楕円体粒子は回転することにより、その両端部が周囲の流体を圧迫し、これらに高圧領域が現れる。ただし、この領域の面積は小さく、このとき C_{Dprs} は最小値を示す。次の瞬間、これらの高圧領域は端部から粒子中央部を経て反対側に移動するが、

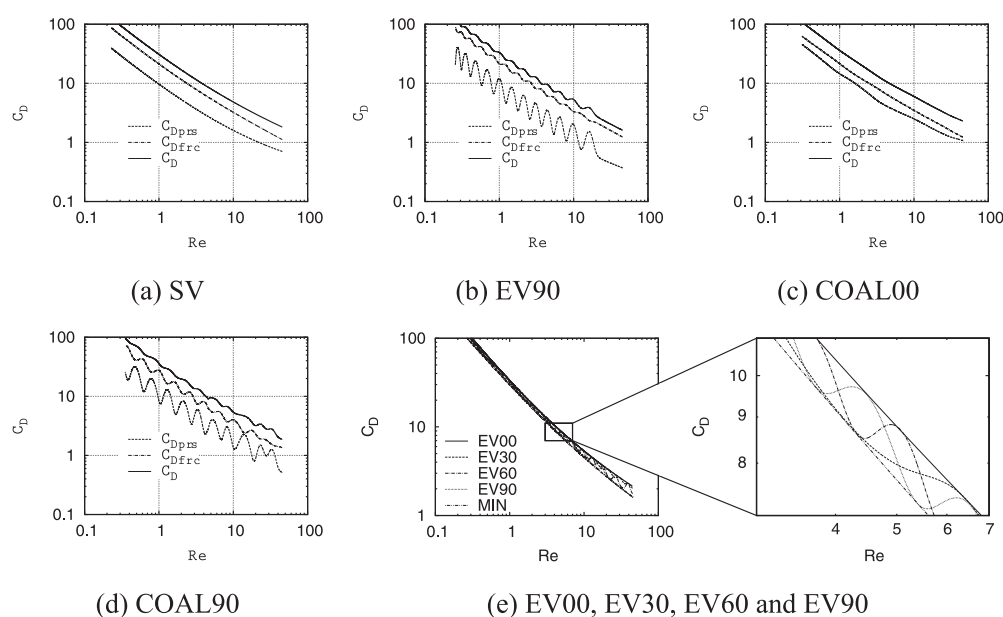


Fig. 7 Drag curves for (a)SV, (b)EV90, (c)COAL00, (d)COAL90 and (e)EV00, EV30, EV60 and EV90.

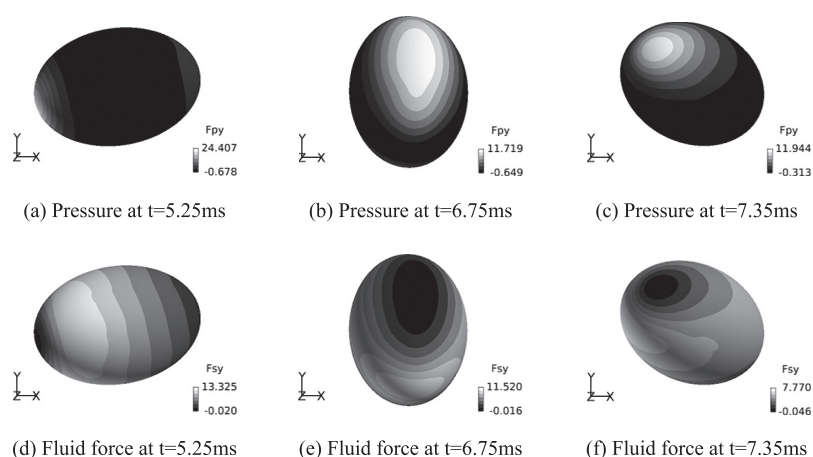
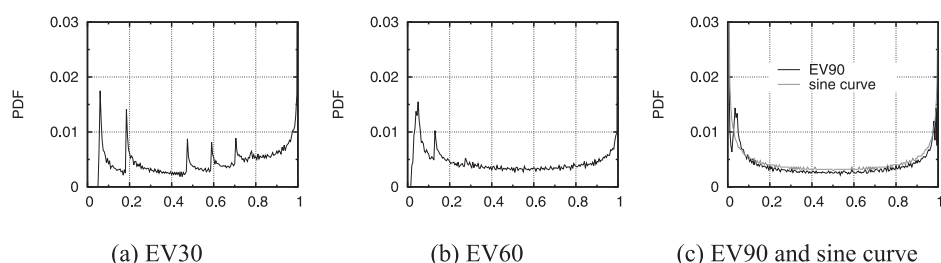


Fig. 8 Distributions of pressure and fluid force on particle surface for EV90.

Fig. 9 PDF of C_D for (a)EV30, (b)EV60, and (c)EV90 and sine curve.

この過程で高圧領域が中央部を通過する際、その面積は極大値をとり、このとき $C_{D_{prs}}$ は最大値を示す。一方、摩擦力分布に着目すると、上述の圧力分布の挙動とほぼ逆であることがわかる。これは、高圧領域の周囲は淀み域であり、流速は遅くなる一方で、低圧領域周囲の流速は速く、摩擦力が大きくなるためである。これにより、 $C_{D_{prs}}$ と $C_{D_{ffc}}$ の振動は逆位相になる。COAL90 の C_D の挙動についても同様に説明することができる。

図7(e)に各初期角度の等価体積楕円体粒子の Re と C_D の関係を示す。ただし、図中のMINは初期角度が 90° で回転をしない楕円体の C_D である。EV00 の C_D 曲線は球のように滑らかであり、回転はしていない。これは、初期角度が 0° の楕円体粒子は、安定な姿勢であることを示している。一方、他の初期角度をもつ楕円体粒子の C_D は終始振動し、楕円体粒子は安定な状態に入ることがない。図より、これら

の回転する粒子の C_D は、EV00 と MIN の間を振動することがわかる。

図9に、これらの振動に関する確率密度関数(PDF)を示す。ただし、横軸の0は各 Re における C_D の最小値を、1は最大値を表す。EV90 に対し、振動はいつも最大値と最小値の間にあり、PDFはちょうどsine関数のそれに近い形状を描く。他方、EV60のPDFには、0.13付近にスパイクが1つ現れる。またEV30のPDFにおいても、同様のスパイクが4つ現れる。これらのスパイクの数は、粒子が振動する(シーソーのように回転方向を変える)回数に対応している。すなわち、図9において観察されたように、EV60は長軸が垂直になる前に1回だけ振動する(回転方向を変える)ため、このときの C_D はMINに達する前に減少から上昇に転ずる。このとき、PDFにスパイクが立つと考えられる。このEV60は、始めに1回振動した後、回転方向を変えない継続的な回転運動に移

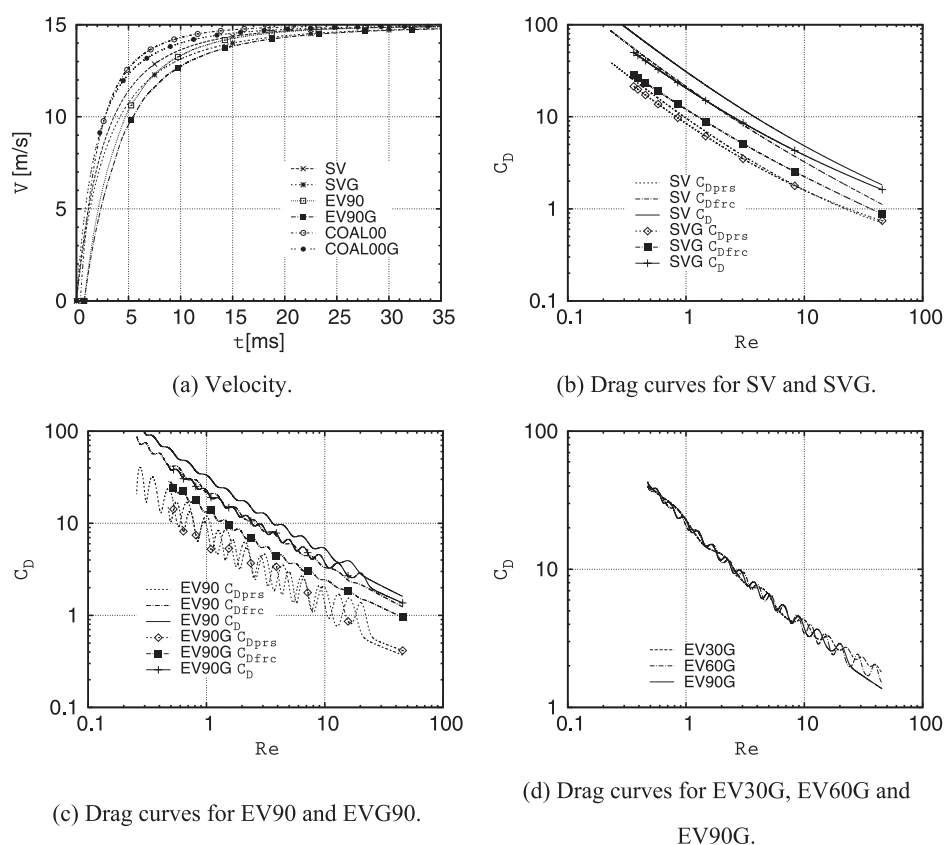


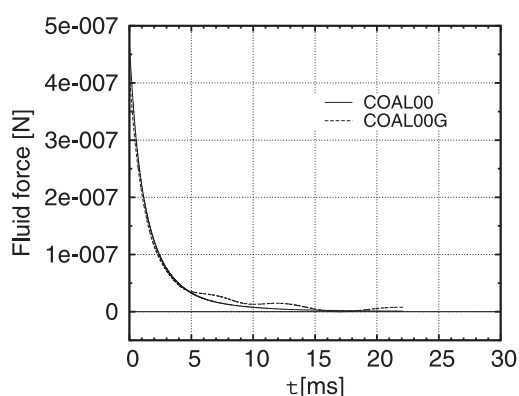
Fig. 10 Comparisons of velocity variation and drag curves between with and without gas blowing-out.

行する。これは、 Re が時間の経過とともに小さくなるため、粒子の回転方向を変える、すなわち角運動量を凌駕する程の流体力が生じ得ない状態となることを意味する。EV30 については、最初 4 回振動した後に、回転方向を変えない継続的な回転運動となることから、スパイク 4 つが立つこととなる。各スパイクと 1 の間の PDF は、EV90 の場合と同様の形状をとることがわかる。以上のように、粒子の回転に伴う C_D の振動特性は、同一形状の粒子であっても初期角度が異なると別の挙動を示すことから、ストークス数や瞬時の Re 数のみに依存するわけではなく、その時々慣性モーメントと粒子に掛かる流体力とのバランスに強く依存することがわかる。これらの挙動を質点近似を要するより大規模な数値解析において再現するためには、本節で明らかとなった PDF を利用した C_D 特性のモデル化が有効であることを示唆している。

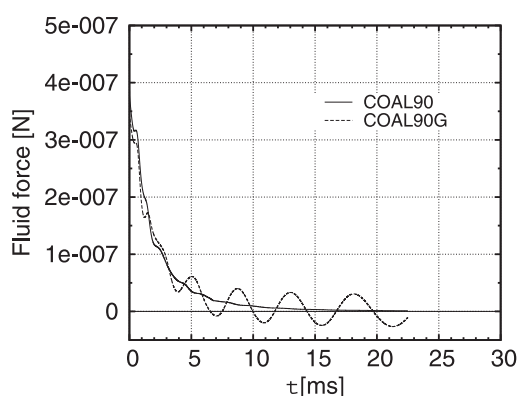
3. 湧き出しあり非球形粒子の運動

3.1 計算条件

実際の石炭反応場では、石炭粒子は加熱されることにより、熱分解に伴う揮発分の放出が起こる。この現象を模擬するため、粒子表面に湧き出し条件を設定する。本研究では、粒子表面各格子の法線方向に 1 m/s の湧き出し速度を与えた。なお、湧き出し速度は、実際の石炭粒子が熱分解を起こす際に放出する揮発分の体積流量と粒子表面積から見積もった。このとき、 Re_b は約 3.04 になる。他の計算条件は前節と同じとする。粒子形状については、前節同様、石炭粒子とその等価体積粒子に注目する。また、本節の各ケース名は、前節のケース名の後ろに“G”を付加する。例えば、“EV90”の湧き出しありケースは“EV90G”とする。



(a) COAL00 and COAL00G.

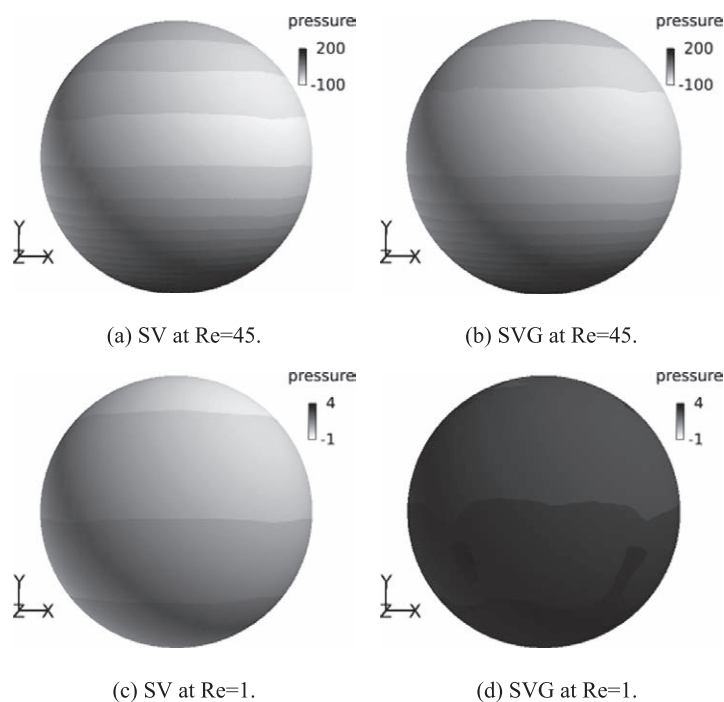


(b) COAL90 and COAL90G.

Fig. 11 Fluid forces acting on coal particle's surface.

3.2 結果と考察

図 10 (a) に各ケースの速度変化を示す。湧き出しがあると、各ケースの加速が大幅に遅くなることがわかる。図 10 (b) に SV と SVG の C_D を、図 10 (c) に EV90 と EV90G の C_D をそれぞれ示す。図から、球および楕円体の双方について、湧き出しがある場合は湧き出しがない場合に比較して、 $C_{D_{prs}}$ の差異は小さいものの $C_{D_{frc}}$ が大幅に減少することから、結果として C_D は小さくなることがわかる。また、この差異は Re が小さくなるに従い大きくなる。これは、湧き出し流れにより粒子周りに到達する主流が排除され、見かけ上粒子径が大きくなることが原因と考えられる。 Re が小さくなると、相対的に湧き出し流れの効果が顕著となるため $C_{D_{frc}}$ への影響が更に大きくなる。 Re が小さな領域では、湧きだしのある粒子は湧き出しのない粒子よりも $C_{D_{prs}}$ が小さいが、 Re が大きな領域では逆に湧きだしのある方が $C_{D_{prs}}$ は大きくなる。これは、粒子表面の圧力、または摩擦力分布を観察することにより理解することができる。図 12 から、 Re が大きな領域では、湧き出

Fig. 12 Distribution of pressure on particle surface for SV and SVG at different Re .

しがある場合、球下部の高圧領域が大きくなり、両側の低圧領域は小さくなる。そこで、球表面に沿って圧力を積分すると、湧き出しがある場合の方が圧力が大きくなることがわかる。一方、 Re が小さな領域では、湧き出しの効果が主流に対して相対的に大きくなり、球表面の圧力分布は均一化に向かう。このため、 Re が小さな領域では、湧き出しのある粒子にかかる圧力は小さくなる。楕円体粒子についても、同様の説明が可能である。図 10 (d) に EV30G, EV60G および EV90G の C_D を示す。これらの楕円体粒子の C_D は、図 7 で観察された湧き出しがない粒子の挙動と同様、ある最大値と最小値の中で振動することがわかる。このことから、湧き出しのある楕円体粒子の C_D は、湧き出しのない楕円体粒子の C_D と同様の PDF となる。

図 11 に石炭粒子にかかる流体力を示す。球

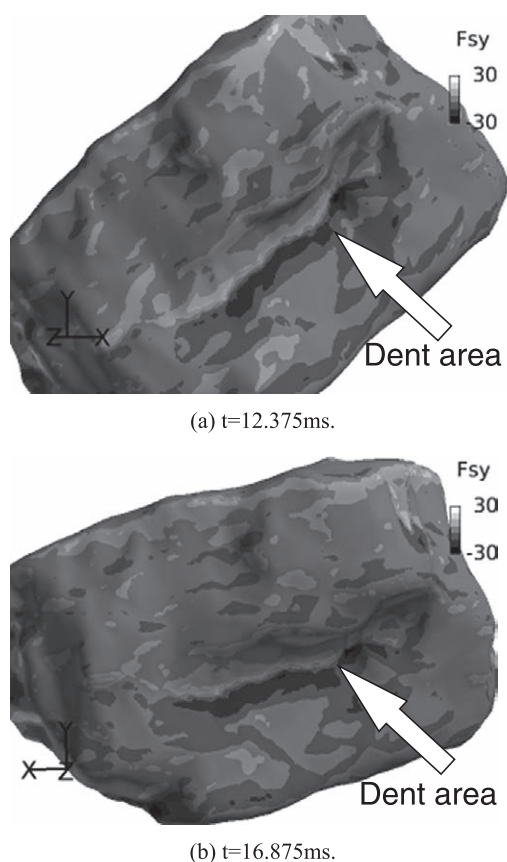


Fig. 13 Distribution of friction force in main flow direction for COAL00.

や楕円体粒子と異なり、石炭粒子は不規則な表面形状をもつため、湧き出し流れにより主流方向に掛かる抗力は大きく変動し、その正負が変化することがある。これは、図 13 に示す石炭粒子表面の摩擦力分布から理解することができる。本研究で対象とする石炭粒子の側面には大きい凹み部が存在するため、湧き出しがある場合、ここに高圧領域が現れるとともに、この領域に噴出したガスは石炭粒子を反対方向に押しやる。これにより、凹み部には極めて大きい負の摩擦力が発生し、粒子全体に掛かる抗力も負となる。こうした複雑な挙動は、石炭粒子の不規則な形状と深い関係があり、球または楕円体粒子の挙動をもって表現するには、この不規則形状の効果を適切にモデル化する必要があるものと考えられる。

4. 結論

本研究では、ALE 法を単一粒子の 6 自由度計算へ適用し、一様流における湧き出しなし／あり球形または非球形粒子の運動を解析した。その結果、以下の知見を得た。

- ・等価表面積粒子よりも等価体積粒子が、また球よりも楕円体粒子が、本研究で対象とした石炭粒子の速度変化に近い挙動を示す。
- ・粒子に湧き出しがない場合、初期角度が 0° の楕円体粒子は安定な姿勢を保ち、一様流中で回転・振動することはないが、その他の初期角度を持つ楕円体粒子は、安定な状態に達することはない、 Re の変化に伴い C_D は振動する。また、この C_D の振動に関する確率密度関数は、sine 関数のそれと似た特性をもつ。
- ・粒子に湧き出しがある場合、湧き出しがない場合に比較して、球および楕円体粒子に作用する摩擦力が大きく減少し C_D は小さくなる。初期角度をもつ楕円体粒子の C_D が回転・振動する特性は、湧き出しがない場合と同様の確率密度関数で表現することが可能である。
- ・湧き出しがない石炭粒子の C_D は、初期角度によっては球または楕円体粒子の特性を示す。一方、湧き出しがある石炭粒子について

は、湧き出し流れと粒子形状との相互作用が粒子に掛かる圧力や摩擦力に極めて大きな影響を与えることから、形状効果を評価可能な新たなモデルが必要である。

参考文献

- [1] Haider, A. and Levenspiel, O., Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles, Powder technology, Vol.58, No.1(1989), pp.63-70.
- [2] Clift, R., Grace, J. and Weber, M., Bubbles, drops, and particles, Academic Press (1978).
- [3] Cliffe, K. and Lever, D., Isothermal flow past a blowing sphere, International Journal for Numerical Methods in Fluids, Vol.5, No.8(1985), pp.709-725.
- [4] Miller, R. and Bellan, J., Direct numerical simulation of a confined three-dimensional gas mixing layer with one evaporating hydrocarbon-droplet-laden stream, Journal of Fluid Mechanics, Vol.384(1999), pp.293-338.
- [5] Kurose, R., Makino, H., Komori, S., Nakamura, M., Akamatsu, F. and Katsuki, M., Effects of outflow from the surface of a sphere on drag, shear lift, and scalar diffusion, Physics of Fluids, Vol.15, No.8(2003), pp.2338-2351.
- [6] Watanabe, H., Tanno, K., Baba, Y., Kurose, R. and Komori, S., Large-eddy simulation of coal combustion in a pulverized coal combustion furnace with a complex burner, Turbulence, Heat and Mass Transfer, Vol.6(2009), pp.1027-1030.
- [7] Moriai, H., Kurose, R., Watanabe, H., Yano, Y., Akamatsu, F. and Komori, S., Large-eddy simulation of turbulent spray combustion in a sub scale aircraft engine combustor—Prediction of NO and soot concentrations, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol.135(2013), p.091503.
- [8] Muto, M., Watanabe, H., Kurose, R., Komori, S., Balusamy, S. and Hochgreb, S., Large-eddy simulation of pulverized coal jet flame—Effect of oxygen concentration on NO_x formation, Fuel, Vol.142(2015), pp.152-163.
- [9] Mordant, N. and Pinton, J. -F., Velocity measurement of a settling sphere, The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, Vol.18, No.2(2000), pp.343-352.
- [10] Muto, M., Tsubokura, M. and Oshima, N., Negative magnus lift on a rotating sphere at around the critical Reynolds number, Physics of Fluids, Vol.24(2012), p.014102.

外部発表成果

論文発表

1. チョウ イ, 武藤 昌也, 堀高 太郎, 渡邊 裕章, 北川 敏明, 非球形粒子運動の数値解析 (一様流中の粒子運動に対する湧き出しの影響), 日本機械学会論文集, 81 (827), DOI:10.1299/transjsme.15-00068 (2015).
2. Zhang, W., 武藤 昌也, 堀高 太郎, 渡邊 裕章, 気流中の単一非球形粒子運動の直接数値計算, 2014 年度日本流体力学会年会, 仙台, 2014.9.

口頭ポスター発表

1. Zhang, W., Watanabe, H., Masaya, M., Hori, K.,

4-2 平成26年度 研究者育成のための援助成果報告



14501

コロイドプロセスによる炭酸カルシウムの微構造制御 Microstructure Control of Calcium Carbonate by Colloid Process

援助対象者 Scholarship Student: 大磯 孝弘 Takahiro OISO

室蘭工業大学大学院工学研究科 博士課程後期 1 年
Division of Engineering, Muroran Institute of Technology,
PhD Student (D1)
E-mail: 15096002@mmm.muroran-it.ac.jp



大磯 孝弘

研究指導者 Academic Leader: 山中 真也 Shinya YAMANAKA

准教授, Associate Professor
E-mail: syama@mmm.muroran-it.ac.jp

成果の概要

緒言

炭酸カルシウムは一般的なバイオミネラルの一つであり、真珠や貝殻などの特異な構造を模倣した機能材料の開発が注目を集めている。バイオミネラリゼーションは、自然界の自己組織化プロセスであり、ラングミュア単分子膜や自己組織膜などの多くの材料に効果的に使用できるため、この十数年で広範な研究が進められている。生体模倣デバイスの創出に関する研究が盛んに行われている中で、バイオミネラリゼーションの完全な理解は、新規機能材料を設計する上で重要な知見となる。合成・精製および固体材料のアプリケーションの中で重要なプロセスである結晶化過程においては、高分子との相互作用を介して調製する、あるいは添加剤を加えることで炭酸カルシウムの形態を精密に制御する試みがなされてきた (Tongxin W. et al., 2005)。

最近、テンプレートを利用したメソポーラス

炭酸カルシウムの合成法が報告された。例えば、エマルションや、ポリマーの界面を利用する方法である。しかし、これらの方法では、形態を制御した粒子を得るまでに 1 週間以上を要し、長時間の熟成が必要である (Gleb B. S. et al., 2004; Xiaohui G. et al., 2011; Feng-Wen Y. et al., 2012)。我々は、炭酸カルシウムナノ粒子分散液を出発原料として、短時間かつテンプレートフリーで細孔構造を制御したメソポーラス炭酸カルシウムを得る方法を提案した (Yamanaka S. et al., 2014)。本法は、有機溶媒中に分散した炭酸カルシウムナノ粒子 (～ 10 nm) の熱運動による凝集を利用する方法である。

本研究では、コロイドプロセスを利用して結晶構造を精緻に制御した炭酸カルシウムを合成し、形態変化メカニズムを検討した。

実験方法

エタノールとエチレングリコール、あるいはメタノールとエチレングリコールの混合溶媒 (いずれもエチレングリコール濃度: 30 wt%)

475 g と水酸化カルシウム 25.0 g を反応容器に入れ、温度を 20°C に調節した。この懸濁液に、窒素を用いて 30 vol% に希釈した二酸化炭素を 1 L/min の流量で吹き込み、炭酸化反応を開始した。反応完了後、3500 rpm で 20 分間遠心分離することで固液分離した。得られた上澄みを 20°C で熟成した後、3500 rpm で 15 分間遠心分離して得られた沈殿物を 24 時間真空乾燥した。エタノールの系については、得られた上澄み液に所定量の脂肪酸を添加して、熟成、回収した。

1. 脂肪酸の添加効果

熟成時に添加した脂肪酸の添加量によって粒子形状は明らかに異なっていた。低添加量では、粒径 500 nm 程度の球形粒子が得られた。添加量が増加すると、球状粒子の中央にくぼみができたドーナツ状の粒子が得られた。さらに、結晶構造にも違いが見られた。低添加量ではほとんどカルサイト晶であったのに対して、添加量が 10 wt% 以上で粒子はバテライト晶となった。

これらは他の脂肪酸（オクタン酸・デカン酸）でも同様の結果が得られた。

以上のことから、図 1 に示すようなメカニズムを提案した。通常、水溶液中での炭酸カルシウムの形態変化の過程では、非晶質炭酸カルシウムは脱水によってバテライト晶を形成し、その後溶解・再結晶を経てカルサイト晶へと相転移する (Juan D. R. et al., 2011)。本研究では、脂肪酸を添加することで粒子の表面をコーティングすることによって、溶解・再結晶の過程を阻害することでバテライト晶が得られることを見出した。

2. 溶媒種の影響

エタノール (EtOH)、あるいはメタノール (MeOH) とエチレングリコール (EG) の混合溶媒中で炭酸化反応を行った。

得られた粒子の SEM 画像を図 2 に示す。EtOH と EG の混合溶媒を用いた場合は、500 nm 程度の球形粒子であるのに対して、MeOH を使

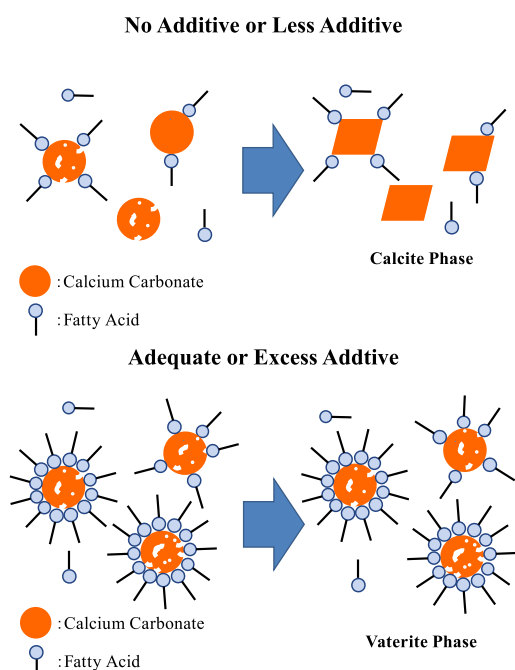


Fig. 1 The mechanism of mesoporous particle formation with fatty acid. Reproduced from T. Oiso et al., J. Soc. Powder Technol., Japan, 51(12), 816–822 (2014)

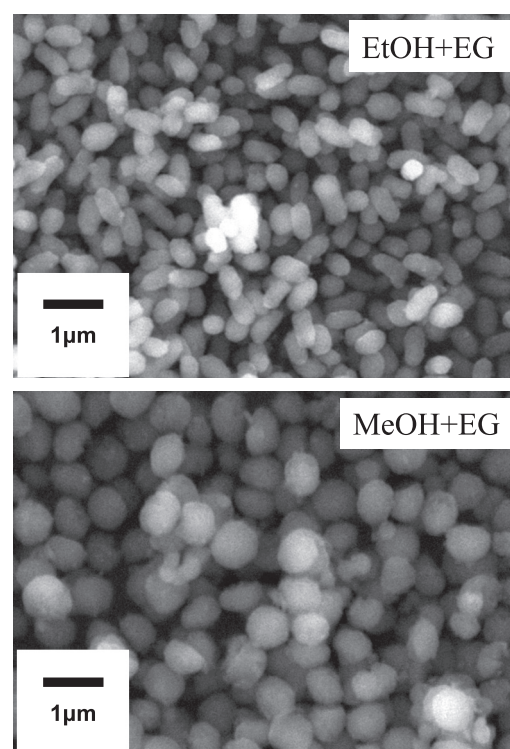


Fig. 2 Typical SEM images of particles.

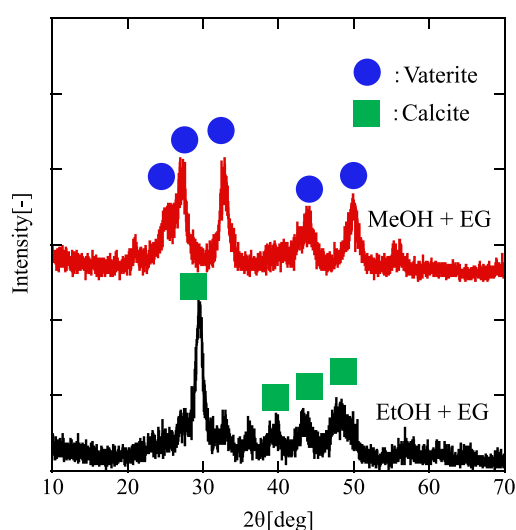


Fig. 3 XRD patterns of obtained particles.

用すると、およそ $1\ \mu\text{m}$ の球状粒子となっていた。比表面積は $200\ \text{m}^2/\text{g}$ (EtOH), $180\ \text{m}^2/\text{g}$ (MeOH) であり、平均細孔径は $10.0\ \text{nm}$ (EtOH), $7.90\ \text{nm}$ (MeOH) であった。それぞれの結晶構造を、XRD を用いて測定した結果を図3に示す。EtOH と EG の混合溶媒では、カルサイト晶であったのに対して、MeOH と EG を溶媒に用いると、バテライト晶の粒子が得られた。このことから、有機溶媒への溶解性が形態変化の過程に影響を及ぼし、細孔構造や結晶構造の異なる粒子が得られたと推察される。しかし、形態変化メカニズムの解明にはさらなる研究が必要であると考えられる。とくに、多形や構造変化には、溶媒中に僅かに含まれる水分がポイ

ントになっていると考えており、今後検討を進めていく。

参考文献

- [1] Feng-Wen Y., C. Guo, X. Zhang and G. Yuan, Synthesis and characterization of spherical porous calcium carbonate with ordered secondary structures in the presence of polymer with double hydrophilic ionic moieties, *Crystal Engineering Communication*, **14**, 1554–1560 (2012)
- [2] Gleb B. S., D. V. Volodkin, A. M. Günther, A. I. Petrov, D. B. Shenoy, and H. Möhwald, “Porous calcium carbonate microparticles as templates for encapsulation of bioactive compounds”, *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 2073–2081 (2004)
- [3] Juan D. R., S. Shaw and L. G. Benning, The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, *via* vaterite, *Nanoscale*, **3**, 265–271 (2011)
- [4] Tongxin W., H. Cölfen and M. Antonietti, Nonclassical Crystallization: Mesocrystals and Morphology Change of CaCO_3 Crystals in the Presence of a Polyelectrolyte Additive, *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 3246–3247 (2005)
- [5] Xiaohui G., L. Liu, W. Wang, J. Zhang, Y. Wang and S. Yu, Controlled crystallization of hierarchical and porous calcium carbonate crystals using polypeptide type block copolymer as crystal growth modifier in a mixed solution, *Crystal Engineering . Communication*, **13**, 2054–2061 (2011)
- [6] Yamanaka S., T. Oiso, Y. Kurahashi, H. Abe, K. Hara, T. Fujimoto and Y. Kuga, Scalable and template-free production of mesoporous calcium carbonate and its potential to formaldehyde adsorbent, *Journal of Nanoparticle Research*, **16**, 2266.1–2266.8 (2014)

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. Takahiro O., Shinya Y., Toshiyuki F., Yuichi O., Yoshikazu K., “Crystal Phase Control of Mesoporous Calcium Carbonate”, The 6th Asian Particle Technology Symposium (Coex, Korea, Sep. 15-18, 2015) OP06-3.

2. 大磯 孝弘, 山中 真也, 藤本 敏行, 大平 勇一, 空閑 良壽, “メソポーラス炭酸カルシウムの粒子特性に及ぼす溶媒の影響”, 粉体工学学会 2015 年度 秋季研究発表会 (大阪, Oct 13-14, 2015) 一般 -5.
3. 大磯 孝弘, 山中 真也, “有機溶媒を用いたメソポーラス炭酸カルシウムの合成”, 日本海水学会 若手会 第7回学生研究発表会 (神奈川, Mar. 3-4, 2016) O-07.



14502

動的な液体架橋による粒子間付着メカニズムの解明

Elucidation of Mechanism of Particle-Particle
Adhesion by Dynamic Liquid Bridge

援助対象者 Scholarship Student: 菅 裕之 Hiroyuki KAN

菅 裕之

大阪府立大学大学院工学研究科 博士課程後期 1 年

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, PhD Student (D1)

E-mail: hkan@chemeng.osakafu-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 仲村 英也 Hideya NAKAMURA

准教授, Associate Professor

E-mail: hnakamura@chemeng.osakafu-u.ac.jp

成果の概要

目的

粉体を攪拌や流動化させながら結合液を添加して、粒子同士を液架橋により凝集させる造粒操作は、様々な分野で用いられている重要な粉体プロセスである。造粒物の物性は、これを元に製造される製品の品質や機能を大きく左右する。そのため、造粒においてどのように原料粒子が凝集体を形成するのかを理解することは重要な課題である。特に、凝集体形成時の最も基礎的な素過程である「液滴を介して粒子が衝突する際の粒子付着現象」の解明が重要である。この粒子付着現象は、液架橋の変形を伴いながら粒子同士が衝突・付着する非常に複雑な現象であるため、実験による詳細な解析は困難である。そこで、数値シミュレーションによるアプローチが有効であると考え、これまでにシミュレーションモデルを構築した^[1]。本研究では、構築したシミュレーションモデルを用いて、液滴を介して粒子が衝突する際の粒子付着現象

に、固体粒子表面の濡れ性（接触角）が及ぼす影響を解析した。

数値シミュレーション手法

粒子間に形成される液架橋の挙動を計算するためには、固体・液体・気体を含む 3 相流れを解く必要がある。本研究では、数値流体力学 (CFD) を用いて気液 2 相流れを解き、液架橋から受ける力を外力として考慮した粒子に関する運動方程式を解くことにより粒子運動挙動を求めた。気液 2 相流れにおける基礎方程式として、以下に示す連続の式、Navier-Stokes 式、液相カラー関数の移流方程式を用いた：

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho_f} \nabla p + \frac{\mu_f}{\rho_f} \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{f}_{sf} + \mathbf{f}_p + \mathbf{g} \quad (2)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \phi = 0 \quad (3)$$



ここで、 $\mathbf{u}$, t , ρ_f , p , μ_f , $\mathbf{f}_{sf}$, $\mathbf{f}_p$, $\mathbf{g}$ は流体速度、時間、流体密度、圧力、流体粘度、表面張力、粒子–流体間相互作用力および重力加速度をそれぞれ表す。また、液相カラー関数 ϕ は流体相の種類を区別するための変数であり、 $\phi=0$ では気相、 $\phi=1$ では液相が計算格子を占めていることを示す。気液界面の変形挙動は Eq. (3) を解くことにより求められる。Eq. (3) の数値計算手法として Constrained Interpolation Profile (CIP) 法^[2]を用いた。表面張力 $\mathbf{f}_{sf}$ は Continuous Surface Force (CSF) モデル^[3]、粒子–流体間相互作用力 $\mathbf{f}_p$ は埋め込み境界法^[4]を用いて算出した。次に、粒子の運動挙動は以下の運動方程式を数値積分することにより求めた：

$$M_p \frac{d\mathbf{u}_p}{dt} = \mathbf{F}_d + \mathbf{F}_{sf} + \mathbf{F}_{cp} + M_p \mathbf{g} \quad (4)$$

ここで、 M_p , $\mathbf{u}_p$, $\mathbf{F}_d$, $\mathbf{F}_{sf}$, $\mathbf{F}_{cp}$ は粒子質量、粒子速度、流体抗力、表面張力および毛管圧力をそれぞれ示す。流体抗力 $\mathbf{F}_d$ は粒子–流体間相互作用力 $\mathbf{f}_p$ を粒子体積で積分することにより求め、表面張力 $\mathbf{F}_{sf}$ は Continuous Capillary Force (CCF) モデル^[5]を用いて算出した。また、毛管圧力 $\mathbf{F}_{cp}$ は固液気3相境界で囲まれた面積および液相と気相の圧力差から求めた。

結果および考察

流動層造粒における粒子凝集過程を単純化した系として、粒子表面上に付着した液滴を介して2粒子が衝突・付着する現象を解析した。Fig. 1 ($t=0 \mu\text{s}$) に示すように、液滴が付着した2粒子を法線方向に衝突させた。粒子物性には $50 \mu\text{m}$ のラクトース、液体物性には水を用いた。本検討では、粒子の相対衝突速度 $v(=|\mathbf{v}_{1,\text{init}} - \mathbf{v}_{2,\text{init}}|)$ を変化させ、接触角 θ が粒子付着現象に及ぼす影響を解析した。

Fig. 1 に、 $\theta=30, 120 \text{ deg}$ における $v=1.0 \text{ m/s}$ のシミュレーション結果を示す。 $\theta=30 \text{ deg}$ の場合 (Fig. 1 (a))、粒子同士の衝突・反発後、液架橋は破断することなく最終的に2粒子は付着した。一方、 $\theta=120 \text{ deg}$ の場合 (Fig. 1 (b))、

粒子同士が衝突する前に反発し、液架橋が粒子表面から離れて2粒子は最終的に分離した。このように、同じ相対衝突速度であっても、接触角によって粒子および液架橋の運動挙動は大きく異なることが分かった。

Fig. 2 に、粒子付着・分離の境界速度である臨界衝突速度 v_c と接触角の関係を示す。接触角の増加に伴って臨界衝突速度も増加するが、 $\theta=60 \text{ deg}$ で極大値を示し、それ以降では減少した。このように、臨界衝突速度はある接触角において極値を持つことが分かった。これについて詳細に解析したところ、 $\theta=60 \text{ deg}$ は粒子間液架橋がより大きく伸長することができ、か

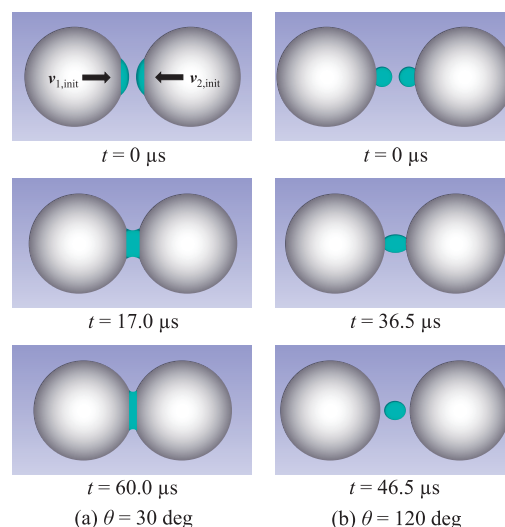


Fig. 1 Behaviors of particles and liquid bridge at different contact angles ($v=1.0 \text{ m/s}$).

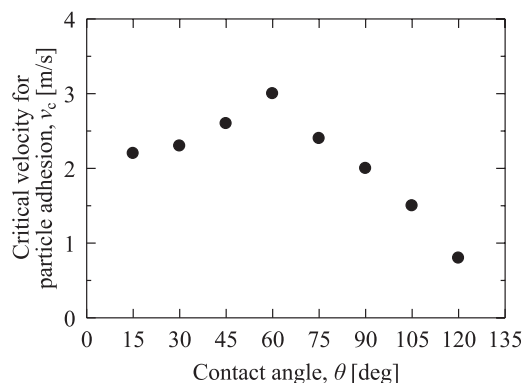


Fig. 2 Critical velocity for particle adhesion as a function of contact angle.

つ粒子運動を減衰させるエネルギーが最大となる条件であった。

まとめ

数値シミュレーションを用いて、液滴を介して粒子が衝突する際の粒子付着現象における、濡れ性が及ぼす影響を検討した。その結果、臨界衝突速度はある接触角において極値を持ち、臨界衝突速度には液架橋の伸長距離が大きく寄

与することを明らかにした。

参考文献

- [1] H. Kan et al., *Chem. Eng. Sci.*, **138**, 607–615 (2015)
- [2] T. Yabe et al., *J. Comput. Phys.*, **169**, 556–593 (2001)
- [3] J. U. Brackbill et al., *J. Comput. Phys.*, **100**, 335–354 (1992)
- [4] T. Kajishima et al., *Int. J. Heat Fluid Flow*, **23**, 639–649 (2002)
- [5] K. Washino et al., *Chem. Eng. Sci.*, **93**, 197–205 (2013)

外部発表成果

論文発表

- 1. Kan H., Nakamura H. and Watano S, Numerical simulation of particle-particle adhesion by dynamic liquid bridge, *Chem. Eng. Sci.* **138** (2015), 607–615.

口頭・ポスター発表

- 1. 菅 裕之, 仲村 英也, 綿野 哲, “湿式造粒プロセスにおける粒子間付着現象の数値解

析”, 粉体工学会第 50 回技術討論会「造粒と成形」(大阪, 2015 年 6 月).

- 2. 菅 裕之, 仲村 英也, 綿野 哲, “液滴を介して粒子が衝突する際の粒子付着現象の数値解析”, 2015 年度第 2 回粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会 (滋賀, 2015 年 8 月).
- 3. 菅 裕之, 仲村 英也, 綿野 哲, “液滴を介して粒子が衝突する際の粒子付着現象の解析”, 第 32 回製剤と粒子設計シンポジウム, 愛知 (2015 年 10 月).
- 4. 菅 裕之, 仲村 英也, 綿野 哲, “固体表面の濡れ性が粒子付着現象に及ぼす影響”, 化学工学会第 81 年会, 大阪 (2016 年 3 月).



14503

数値シミュレーションを用いたスラリー粘度評価手法 A Numerical Simulation Method for Analysis of Slurry Viscosity

援助対象者 Scholarship Student: 境 正俊 Masatoshi SAKAI

東京大学大学院工学系研究科 博士課程後期 1 年
Graduate School of Engineering, The University of Tokyo,
PhD Student (D1)
E-mail: masatoshi_sakai@dem.t.u-tokyo.ac.jp



境 正俊

研究指導者 Academic Leader: 酒井 幹夫 Mikio SAKAI

准教授, Associate professor
E-mail: mikio_sakai@n.t.u-tokyo.ac.jp

成果の概要

棒状・繊維状粒子を含む懸濁液は、複雑なレオロジー特性を示すことが知られている (S. Yamamoto, and M. Takaaki, 1995)。粒子間ネットワークの形成などにより、シェアシンニングやチキソトロピーといった非ニュートン流体としての挙動を示すことが知られている。しかし粒子の運動の直接観察は困難であり、実験的アプローチによるレオロジー特性の推測は容易ではない。

我々は、直接計算 (Direct Numerical Simulation : DNS) と離散要素法 (Discrete Element Method : DEM) を連成した手法 (DEM-DNS 法) を開発し、高濃度棒状粒子を含むせん断流れ場の計算を行い、内部流動構造を観察した。棒状粒子のアスペクト比、個相の体積分率、および懸濁液に負荷したせん断速度が、棒状粒子の配向挙動や懸濁液の粘度に与える影響を評価した。棒状粒子は、ねじれも曲がりも生じないよう球状粒子を連結することによって形成し、回転運動の

記述にクォータニオンを使用することで剛体の姿勢更新を適切に行なった。

本数値解析によって、棒状粒子の体系と、球状粒子の体系を比較することで、粒子の形状がスラリーのレオロジー特性に影響を与えていることを明らかにした。せん断速度の大きな体系において、より棒状粒子が流れ方向へ配向する様子を観察し、粒子の配向によって粘度が小さくなる傾向を確認した。

数値解析手法

流体および固体粒子の運動を解析するにあたり、埋込境界法を用いた直接計算と、離散要素法を連成した手法を用いた、個体粒子間相互作用力である接触力の評価には DEM (P. A. Cundall, and O. D. L. Strack, 1979) を使用し、弾性力、粘性減衰力および摩擦力を計算した。流体の運動方程式には連続の式およびナビエ・ストークス方程式を使用した。固体粒子周りの流れ場を適切に計算するために、梶島らの提案した手法 (T. Kajishima, et al., 2001) を用いた

埋込境界法を使用した。流体の計算セルは、固体粒子の直径に比べ充分細かく分割し、スタガード格子を用いて離散化した。

棒状粒子に作用する全ての力およびトルクを計算した後に、粒子の姿勢の更新を行った。本数値解析では、棒状粒子の姿勢が大きく変化する運動を評価するため、すなわちジンバルロック現象を回避するために、式（1）で示されるようなクォータニオン（四元数）を使用した。本手法では式（2）に示すように、回転行列 $\mathbf{R}$ をクォータニオン $\mathbf{q}$ に変換することができる。

$$\mathbf{q} = [s, \mathbf{q}] = [s, (q_x, q_y, q_z)] = \left[\cos\left(\frac{\theta}{2}\right), (v_x \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), v_y \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), v_z \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)) \right] \quad (1)$$

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} 1 - 2q_y^2 - 2q_z^2 & 2q_x q_y - 2s q_z & 2q_x q_z + 2s q_y \\ 2q_x q_y + 2s q_z & 1 - 2q_z^2 - 2q_x^2 & 2q_y q_z - 2s q_x \\ 2q_x q_z - 2s q_y & 2q_y q_z + 2s q_x & 1 - 2q_x^2 - q_y^2 \end{pmatrix} \quad (2)$$

ここで、 θ および $\mathbf{v}$ はそれぞれ、回転角度および回転軸を示す。

数値解析

1. 解析条件・体系

水の内部に、棒状アルミナ粒子をランダムに分散させた体系を対象とした。粒子の形状による影響を評価するために、棒状粒子は球状粒子を連結することで形成しており、球形粒子は直径 $10 \mu\text{m}$ とした。計算領域を $100 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ とし、上面にシアを負荷し、スラリーのずり粘度を評価した。シアの大きさによる影響を考察するために、せん断速度を 10 s^{-1} , 100 s^{-1} , 1000 s^{-1} に設定した。せん断流れに対する棒状粒子の配向を評価するために、棒状粒子の長軸方向ベクトルの変化を評価した。

本研究では、棒状粒子の体積分率を 4.7% から 23.5% に変化させるとともに、アスペクト比を 1, 3 および 5 へ変化させることで、それ

Table 1 Simulation conditions

	Volume fraction of solid phase				
	4.7%	9.4%	14.1%	18.8%	23.5%
Aspect ratio 1	Case 1-1	Case 2-1	Case 3-1	Case 4-1	Case 5-1
Aspect ratio 3	Case 1-2	Case 2-2	Case 3-2	Case 4-2	Case 5-2
Aspect ratio 5	Case 1-3	Case 2-3	Case 3-3	Case 4-3	Case 5-3

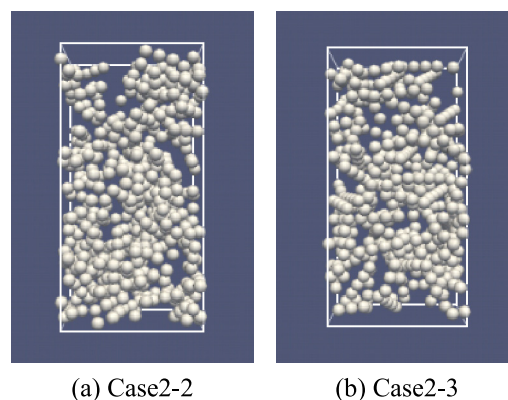


Fig. 1 Initial conditions of needle-like particles.

ぞれの影響を評価した。数値解析条件を Table 1 に、固体粒子の初期状態を Fig. 1 に示す。

2. 結果・考察

本研究における数値シミュレーションの結果を以下に示す。

Case1 すなわち、球形粒子の体系における比粘度の値の比較を、Fig. 2 (a) に示す。懸濁液はニュートン流体としての性質を示した。また比粘度の値は、スラリー粘度の体積分率に対する経験式である Krieger-Dougherty の式 (I. M. Krieger and T. J. Dougherty, 1959) とよく一致した。これにより、本数値解析手法がスラリーの粘性を精度よく評価できることが示された。

Case3 および Case5 における比粘度の比較を、それぞれ Fig. 2 (b) および Fig. 2 (c) に示す。棒状粒子のみを含む体系においては、球形粒子の体系と比べて高い粘度が観察された。アスペクト比の大きな体系において特に高い比粘度が観

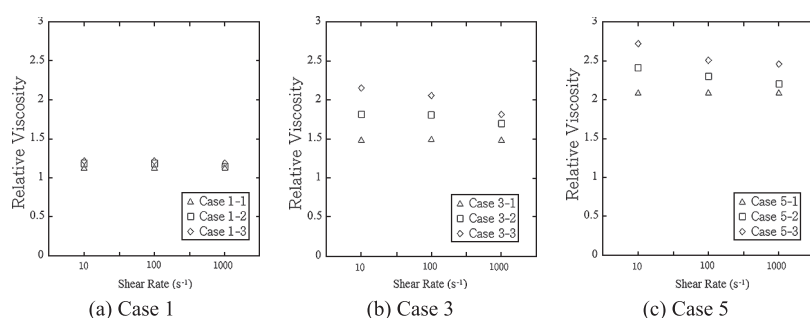


Fig. 2 Relative viscosity dependence on shear rate and aspect ratio of rod-like particles.

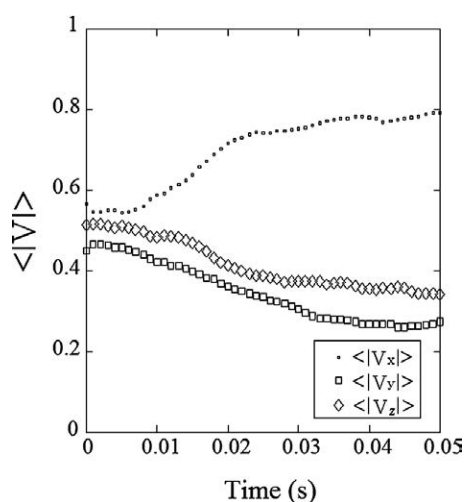


Fig. 3 Rod-like particle orientation vector for Case 3-3 (Shear rate : 100 s^{-1}).

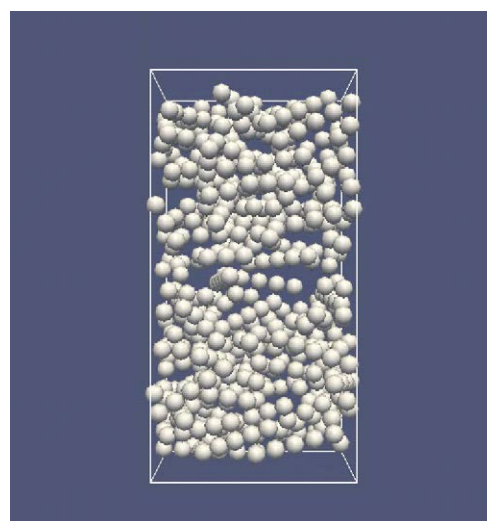


Fig. 4 Typical snapshot for Case 3-3 ($t = 0.05 \text{ s}$).

察された。またせん断速度を増加させることによって比粘度の値が減少する、シアニング挙動が観察された。

以上の原因を考察するために、スラリー内部のミクロ構造の観察を行った。今回は、Case 3-3において、せん断速度 100 s^{-1} および 1000 s^{-1} のシアを負荷した際の棒状粒子の配向状態を評価した。棒状粒子における長軸方向ベクトルの単位ベクトルを V とし、せん断流れ場の中での変化の様子を調べた。

Fig. 3 に、せん断速度 100 s^{-1} の流れ場の中での、単位ベクトル V の変化の様子を示す。せん断流れ場を与えて間もなく、せん断方向 (x 方向) 成分が大きくなり、高さ方向 (y 方向) 成分は小さくなった。このことから、棒状粒子がせん断流れ方向へ配向していることが示さ

れた。 $t = 0.05 \text{ s}$ における、全ての棒状粒子の様子を Fig. 4 に示す。棒状粒子が全体にせん断流れ方向へ強く配向している様子が観察された。しかし時折 z 軸方向へ回転を行う様子も見られ、流れと並行に配向した定常状態にはならなかった。

また Fig. 5 に、せん断速度 1000 s^{-1} における単位ベクトル V の変化の様子を示す。せん断速度 100 s^{-1} の結果と比べて、高さ方向 (y 方向) 成分が特に小さくなった。このことから、せん断速度の大きな体系において、流れ方向への配向がより強く見られることが確認された。

以上の結果から、棒状粒子の体系においてアスペクト比が大きいほど粘度が高く、またシアニング挙動が観察された原因について考察を行う。高い粘度が観察されたのは、棒状粒子

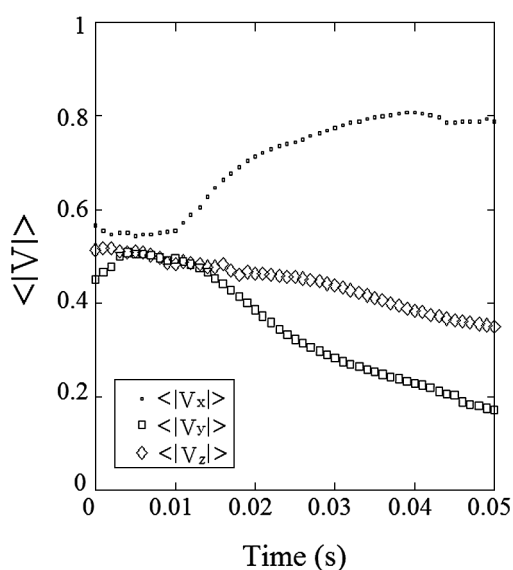


Fig. 5 Rod-like particle orientation vector for Case 3-3 (Shear rate : 1000 s^{-1}).

が流れ方向へ強く配向しながらも、流れと並行に配向した定常状態にはならず、アスペクト比が大きいほど流体抗力が大きかったためと考察される。またシアニング挙動が観察された

のは、高いシアを負荷することで棒状粒子が流れ方向へより強く配向し、流体抗力が小さくなったためと考察される。

まとめ

我々は、DEM-DNS法を用いた数値シミュレーションによって、棒状粒子を含む懸濁液のレオロジー特性を評価した。

棒状粒子の配向状態がスラリー粘度に影響を与えていることを確認した。せん断速度の増大によって棒状粒子が流れ方向へ強く配向し、粘度が減少していることが観察された。

参考文献

- [1] S. Yamamoto, and M. Takaaki, The Journal of chemical physics 102.5 (1995) 2254-2260.
- [2] P. A. Cundall, and O. D. L. Strack, Géotechnique, 29 (1979) 47-65.
- [3] T. Kajishima, S. Takiguchi, and Y. Miyake, JSME Int. J. Series B, 44 (2001) 526-535.
- [4] I. M. Krieger, and T. J. Dougherty, Trans. Soc. Rheol, 3 (1959) 137-152.

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 境 正俊, 酒井 幹夫, “非球形固体粒子で構成されたスラリーのレオロジー特性に関する数値解析”, 2015年度粉体工学会秋期研

究発表会 (大阪, 2015年10月13～14日).

2. 境 正俊, 酒井 幹夫, “数値シミュレーションによる棒状粒子を含む懸濁液のレオロジー特性評価”, 第21回流動化・粒子プロセスシンポジウム (福岡, 2015年12月10～11日).



14504

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

Development of a Particle Composite Process
Using Micro Interface Diffusion

出未 祐人

援助対象者 Scholarship Student: 出未 祐人 Yuto DEKI

同志社大学大学院理工学研究科 博士課程後期 1 年

Graduate school of Science and Engineering, Doshisha University, PhD Student (D1)

E-mail: eup1701@mail4.doshisha.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 白川 善幸 Yoshiyuki SHIRAKAWA

教授, Professor

E-mail: yshiraka@mail.doshisha.ac.jp

成果の概要

緒言

異種物質を接合し、界面構造を制御することで新機能を発現させる複合化技術は、新規機能性材料の創製手法として注目されている。一般的な複合化は核となるコア粒子や多孔質粒子を添加し、その表面や内部に異種物質を析出させることで達成される。しかし、添加する粒子の調製、修飾、複合粒子の作製といった多段階プロセスが必要となり、生産コストの観点から好ましくない。また、表面被覆型や内部分散型といった複合形態は材料の物性に直接に関与するためその形態制御は必須である。つまり、現在の複合粒子作製プロセスにおいて、単一プロセス化と複合形態制御を両立させることは重要な技術課題である。

そこで、我々は液滴界面というマイクロ界面に着目した。複数の物質を溶解させた液滴を有機溶媒中に形成した場合を考えると、拡散の進行とともに液滴界面上において析出速度の速い

物質から順次結晶を析出していくことが予想できる。つまり、液滴という限定空間内で結晶化速度の差を利用して複合化を達成することができ、その差の大きさにより複合形態の制御も可能であると考えられる。本研究では、水溶液を微粒化し有機溶媒中で球状界面を形成する噴霧晶析法により 2 種類の溶質を含む溶液から粒子を作製し、粒子形態および複合形態の制御について検討を行った。さらに、各溶質に対する水の分配量から結晶化速度に差が生じる理由について考察した。

実験方法

本研究では 2 種類の物質を溶解させた溶液を使用する。最初に、塩化ナトリウム水溶液を調製し、濃度は飽和濃度 (5.35 mol/L) とした。この溶液に各種アミノ酸を添加・混合することで溶液を調製した。アミノ酸としては、グリシン、システインを選択した。溶液はそれぞれのアミノ酸を添加後、1 日攪拌、静置させることで調製した。

霧化装置はフローター（STO-4-M II 型，日本フローセル株式会社製），ローラーポンプ（古江サイエンス株式会社，RP-NB），2 流体ノズル（PN3005，藤崎電機株式会社製），エアークンプレッサー（SRL-DMA5/6，株式会社日立産機システム製）から構成される．調製した溶液をローラーポンプによってノズルに送液し，200 mL の有機溶媒上部から 10 秒間噴霧した．噴霧終了後，有機溶媒を 60 秒間静置させ，生成粒子は減圧濾過により回収した．有機溶媒としては 1-ブタノールを選択した．

実験結果および考察

塩化ナトリウム／グリシン溶液を用いて作製した粒子の SEM 画像および元素分析結果を Fig. 1 に示す．作製した球状粒子は約 10 ～ 20 μm であった．液滴径は 5 ～ 15 μm であり，作製した球状粒子の粒子径と非常に近いことから液滴界面で粒子が生成していることが分かる．また，球状粒子は微細なグリシン結晶と塩化ナトリウム結晶で構成されている分散型の複合粒子であることが分かった．次に，塩化ナトリウム／システイン溶液を用いて作製した粒子の SEM 画像および元素分析結果を Fig. 2 に示す．グリシンを用いた場合に得られた球状粒子は微細な結晶が凝集した構造をとるのに対し，システインを用いた場合に得られた球状粒子は

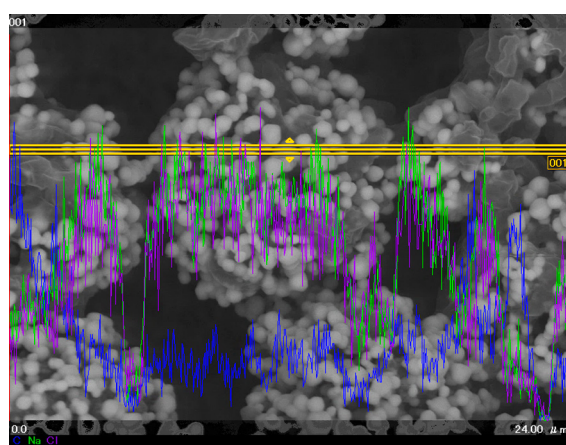


Fig. 1 Line element analysis of NaCl-Glycine composite particle (green : Na, purple : Cl, blue : O)

塩化ナトリウムの中空粒子内にシステインが内包された被覆型の構造をとっており，粒子形態については異なる結果を示した．これらの結果から，分散型，被覆型といった複合形態は結晶化速度の差の大小により決まると考えられる．各溶質の結晶化速度がほぼ等しいまたはその差が小さい場合は液滴界面で 2 種類の溶質の結晶化が生じ，内部分散型の構造が形成され，各溶質の結晶化速度が大きく異なる場合では結晶化速度の速い物質から順次結晶化していき，被覆型の構造を形成していく（Fig. 3）．また，このことから溶質濃度バランスによる複合形態の制御が示唆された．

次に，結晶化速度に差が生じる原因について検討した．これは水が有機溶媒，溶質に分配する比率が溶質種によって異なることが原因の一つだと考えられる．そこで，水の分配に対する

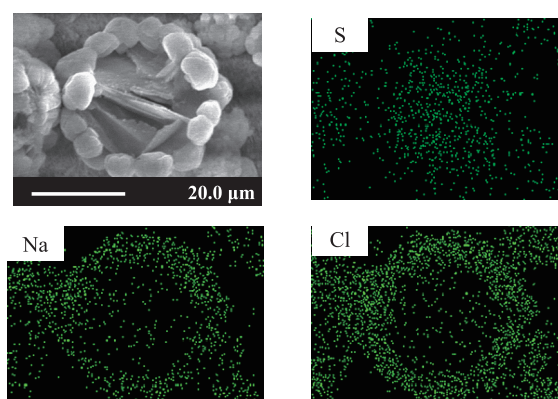


Fig. 2 Mapping images of NaCl- Cysteine composite particle

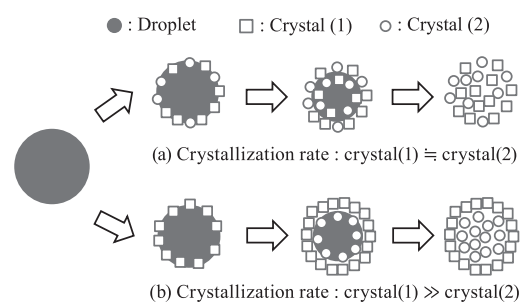


Fig. 3 Schematic illustration of the composite particle generation

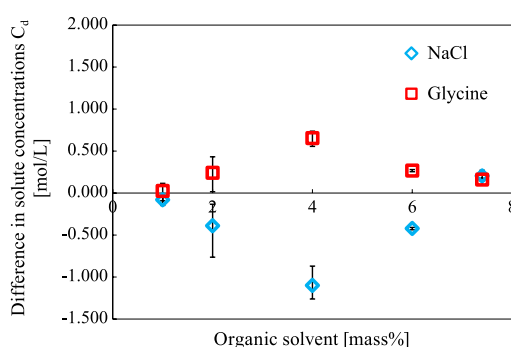


Fig. 4 Deviation of solute concentration between theoretical values and observed values

溶質の影響を検討した。各溶質の水の分配量を示すグラフを Fig. 4 に示す。グリシンは正の値をとり、塩化ナトリウムは負の値をとっている。ここで、正の値である場合は水が多く分配されたことを示し、逆に負の値である場合は水の分配が少ないことを示している。つまり、グリシンは多くの水分子に囲まれた状態で存在し、塩化ナトリウムは少量の水分子しか周囲にいない状態で存在していることになる。流入してくる

1-ブタノールは水に溶解する過程で界面上の溶質の水分子を奪っていくと考えられるため、水の分配が少ない塩化ナトリウムは少量の1-ブタノールで大きな溶解度変化を起こし、水の分配が多いグリシンでは多量の1-ブタノールでしか溶解度変化を起こさなかったのだと考えられる。以上から、塩化ナトリウムとグリシンの結晶化速度に差が生じるのは水の分配比率が異なることが原因の一つであることを明らかにした。

まとめ

液-液界面晶析の原理を応用した噴霧晶析法を用いて2種類の溶質を含む溶液から粒子を作製した結果、単一プロセスで複合粒子を作製することができた。また、濃度バランスにより形態制御が可能であることが示唆された。今後、結晶化速度については詳細な検討のためにシミュレーションを用いた解析を行っていく予定である。

外部発表成果

論文発表

1. K. Gonda, K. Kadota, Y. Deki, Y. Tozuka, A. Shimosaka, Y. Shirakawa, J. Hidaka, "Fabrication of composite particles by liquid-liquid interfacial crystallization using an ultrasonic spray nozzle" Powder Technol. 269 (2015) 401–408
2. Y. Deki, K. Kadota, A. Shimosaka, Y. Shirakawa, "Effect of Habit Modifier and Crystallization Speed on Composite Morphology in Atomizing Crystallization" Powder Technol. 53 (2016) 149–156

口頭・ポスター発表

1. 白川善幸, 服部祐也, 出未祐人, 下坂厚子, "マイクロ流路内における析出速度差を利用した粒子複合化技術の開発", 日本海水学会第66年会, 神奈川, 2015年6月

2. Y. Deki, A. Shimosaka, Y. Shirakawa, "Relationship between particle morphology and mutual diffusion in liquid-liquid interfacial crystallization", International Powder and Nanotechnology Forum, Frankfurt, Germany, June 15–19, 2015
3. Y. Deki, A. Shimosaka, Y. Shirakawa, "Effect of habit modifier addition and atomization conditions on particle morphology", The 5th Int'l Conf. on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials and the 51st Summer Symposium, Kurashiki, Japan, July 7–10, 2015
4. Y. Deki, A. Shimosaka, Y. Shirakawa, "Study on solvent diffusion behavior of the interface and the particle precipitation mechanism in liquid-liquid interfacial crystallization", The 6th Asian Particle Technology Symposium, Seoul, Korea, September 15–18, 2015
5. 出未祐人, 下坂厚子, 白川善幸, "複雑操作は不要！単一プロセスで複合化を！" APPIE 産学官連携フェア 2015, 大阪, 2015年10月



14505

球状中空固体酸の調製と微細構造制御

Fabrication of Hollow Spheres of Solid Acids
and Control of Their Fine Structure

外山 直樹

援助対象者 Scholarship Student: 外山 直樹 Naoki TOYAMA

日本大学大学院理工学研究科 博士課程後期 1 年
Graduate School of Science & Technology, Nihon University,
PhD Student (D1)
E-mail: csno14001@g.nihon-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 小嶋 芳行 Yoshiyuki KOJIMA

教授 Professor
E-mail: kojima.yoshiyuki@nihon-u.ac.jp

成 果 の 概 要

1. 目的

固体酸は、分離・回収し再利用できる点から工業的に注目されている。しかしながら、硫酸と比較すると反応性が低いことがあげられる。固体酸の高性能化にはその構造と活性との関係を明確にすることが重要となることが考えられるが、現段階では必ずしも明確になっていない。そこで筆者らは、規則性構造体のひとつである球状中空材料に着目し、構造と活性との関係について検討している。活性評価は、無機錯体系水素貯蔵材料の一つであるアンモニアボランの脱水素反応を例に行った。先行研究では、球状中空シリカ-アルミナの調製に成功しており、中空壁厚や粒径といった構造制御がアンモニアボランの脱水素反応に与える影響について検討してきた^{[1]-[3]}。本研究は、球状中空シリカ-アルミナの細孔径制御ならびに、球状中空シリカ-金属酸化物（アルミナ、ジルコニアおよび

チタニア）をそれぞれ調製し、それらがアンモニアボランの脱水素反応に与える影響について検討した。

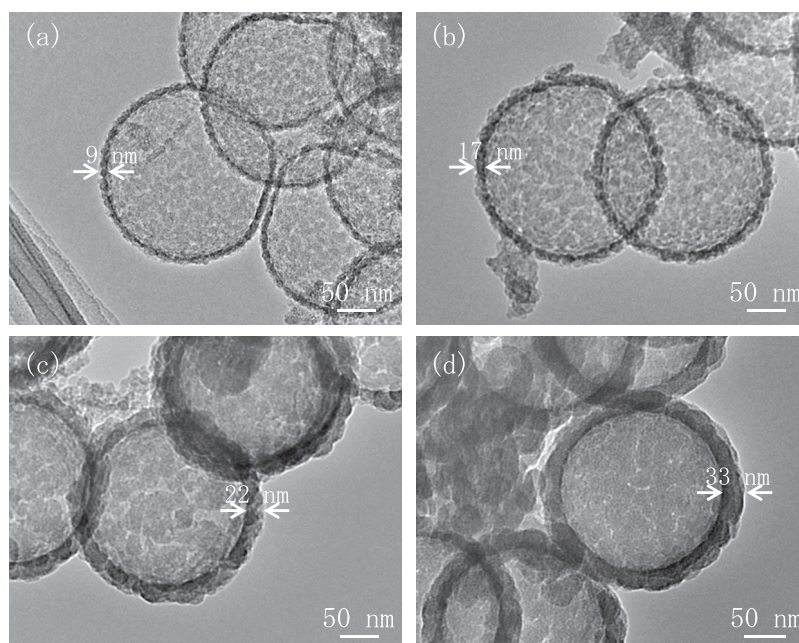
2. 実験

球状中空シリカ-金属酸化物（アルミナ、ジルコニアおよびチタニア）はポリスチレン（PS）粒子をテンプレートとする方法で調製した。自製した PS 粒子にそれぞれの金属アルコキシドをゾル-ゲル法でコートし、中空壁を形成する。このとき、ゾル-ゲル反応の促進剤としてアミノ酸の一種である L(+)-アルギニンを用いた。その後、焼成することで PS 粒子を除去し、目的の試料を得た。

3. 結果と考察

第一の検討として、球状中空シリカ-アルミナの細孔径がアンモニアボラン加水分解活性に与えた影響について報告する。これまでに、球状中空シリカを調製する際のアンモニア（促進





L(+)-アルギニン / g

(a):0.0581, (b):0.1163, (c):0.2325, (d):0.4650

図1 各L(+)-アルギニン量で調製した球状中空シリカ-アルミナの透過型電子顕微鏡写真

剤)量を調整することで平均細孔径が変化することが報告されている^[4]。しかしながら、平均細孔径の増大に伴い球状中空シリカが崩壊することも確認された。筆者らは、ゾル-ゲル法の促進剤としてL(+)-アルギニンを用いることで球状中空シリカ-アルミナの細孔径分布がアンモニアで調製した試料よりも狭くなることを見出している^[5]。そこで促進剤であるL(+)-アルギニン量を調整することによって球状中空シリカ-アルミナの細孔径制御を行った。透過型電子顕微鏡写真の結果から、すべての試料において球状中空体が確認され、L(+)-アルギニン量の増大に伴い中空壁厚は増大することが確認できた(図1)。窒素ガス吸着法による測定結果から、L(+)-アルギニンの増大に伴い平均細孔径は減少した。一方で、L(+)-アルギニンの増大に伴い比表面積は増大した。これらの結果から、平均細孔径および中空壁厚はL(+)-アルギニン量を調整することで変化することが示唆された。これは、L(+)-アルギニン量が増大することでシリカ-アルミナ核の生成が促進され、中空壁を形成する一次粒子の大きさが小

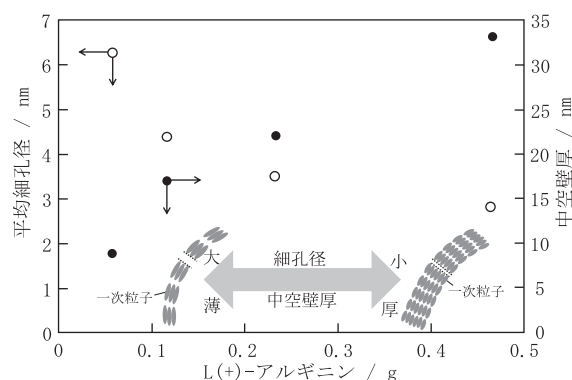


図2 球状中空シリカ-アルミナの中空壁厚 および平均細孔径とL(+)-アルギニンとの関係

さくなることが要因として考えられる(図2)。これら異なる細孔径および中空壁厚を有する試料を用いてアンモニアボラン加水分解を行った。この結果から、細孔径および中空壁厚は水素発生量にはほとんど影響がないことが示唆された。これは、指示薬法による中和滴定および²⁷Al 固体NMR スペクトルの結果から、すべての試料において酸点量およびアルミニウムの配位状態が同様であることが要因として考えられる。一方で、平均細孔径の増大および中空壁厚

の減少に伴い水素発生速度（全水素発生量の50%までの算出）は増大した（図3）。これまでに球状中空シリカ-アルミナの中空壁厚の検討から、本研究で制御した範囲の中空壁厚ではほとんど水素発生速度に影響がないことを報告している。したがって、水素発生速度は細孔径に依存することが示唆された。

第二の検討として、球状中空シリカ-アルミナ、球状中空シリカ-ジルコニア、球状中空シリカ-チタニアをそれぞれ調製し、これらの試料がアンモニアボラン加水分解活性について報告する。透過型電子顕微鏡写真の結果から、すべての試料にほぼ同等の粒径およ

び中空壁厚を有することが確認できた（図4）。

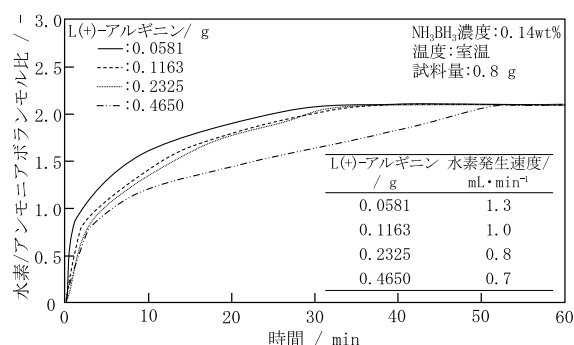
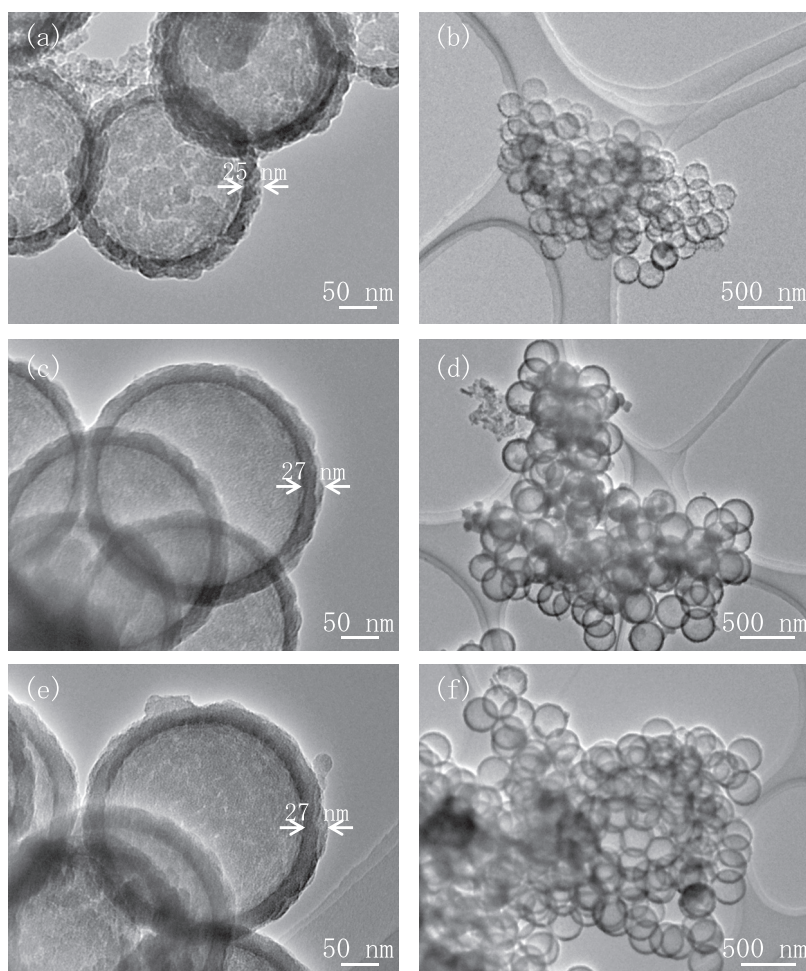


図3 各L(+)-アルギニン量で調製した球状中空シリカ-アルミナのアンモニアボラン加水分解活性



(a), (b): 球状中空シリカ-アルミナ
(c), (d): 球状中空シリカ-ジルコニア
(e), (f): 球状中空シリカ-チタニア

図4 球状中空シリカ-金属酸化物の透過型電子顕微鏡写真

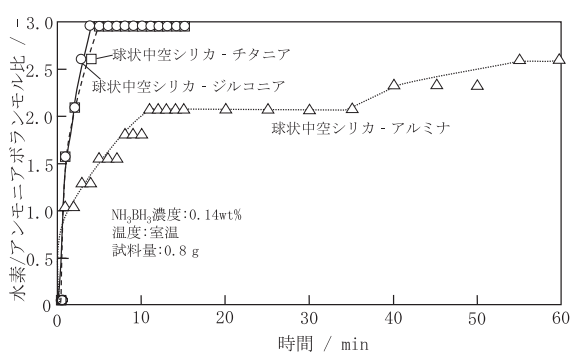


図5 球状中空シリカ-金属酸化物のアンモニウムボラン加水分解活性

窒素ガス吸着法の測定結果から、平均細孔径および比表面積もすべての試料において同等の値を示した。これらの結果から、同形状の球状中空シリカ-金属酸化物を調製することができた。これらの試料を用いてアンモニウムボラン加水分解活性を行った。この結果から、球状中空シリカ-ジルコニアおよび球状中空シリカ-チタニアは球状中空シリカ-アルミナと比較して

高い水素発生量および速度を示した(図5)。これらの試料の酸点量を指示薬法による中和滴定により測定すると、球状中空シリカ-ジルコニアおよび球状中空シリカ-チタニアの酸点量が球状中空シリカ-アルミナと比較して高い値を示した。このことから、多くの酸点量を有する球状中空シリカ-ジルコニアおよび球状中空シリカ-チタニアが高活性であることが示唆された。

参考文献

- [1] N. Toyama, T. Umegaki, Y. Kojima, Int. J. Hydrogen Energy **39** (2014) 17136–17143.
- [2] N. Toyama, T. Umegaki, Q. Xu, Y. Kojima, Key Eng. Mater. **617** (2014) 166–169.
- [3] N. Toyama, K. Kamada, T. Umegaki, Y. Kojima, Trans. Mater. Res. Soc. Japan **40** (2015) 81–84.
- [4] T. Umegaki, S. Imamura, N. Toyama, Y. Kojima, Microporous Mesoporous Mater. **196** (2014) 349–353.
- [5] Z. Deng, M. Chen, S. Zhou, B. You, L. Wu, Langmuir **22** (2006) 6403–6407.

外部発表成果

論文発表

1. Naoki Toyama, Haruki Inoue, Shinobu Ohki, Masataka Tansho, Tadashi Shimizu, Tetsuo Umegaki, Yoshiyuki Kojima, *Adv. Mater. Lett.* in press (2016).

口頭・ポスター発表

1. Naoki Toyama, Haruki Inoue, Tetsuo Umegaki,

Yoshiyuki Kojima, Advanced Materials World Congress 2015, Stockholm (Sweden) – Helsinki (Finland), Oral, 2015.8.

2. 外山 直樹, 大木 忍, 丹所 正孝, 清水 禎, 梅垣 哲士, 小嶋 芳行, 第117回触媒討論会, 大阪(日本), ポスター, 2016.3
3. Naoki Toyama, Tetsuo Umegaki, Yoshiyuki Kojima, 4th Annual Conference on Engineering and Information Technology, Kyoto (Japan), Poster, 2016.3.



14506

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

A Numerical Model for the Motion of Large Objects
in Dense Gas-Solid Two-Phase Flows

東田 恭平

援助対象者 Scholarship Student: 東田 恭平 Kyohei HIGASHIDA

大阪大学大学院工学研究科 博士課程後期 2 年

Graduate School of Engineering, Osaka University, PhD Student (D2)

E-mail: higashida@cf.mech.eng.osaka-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 田中 敏嗣 Toshitsugu TANAKA

教授, Professor

E-mail: Tanaka@mech.eng.osaka-u.ac.jp

成果の概要

1. 緒言

固体粒子を含む固気二相流は、自然界、工業装置内において広く観察される。その中でも、粉粒体を気流で流動化させる気系流動層は、固気二相流の典型的例であり、反応、燃焼、乾燥、造粒、分離などのプロセスに広く用いられている。

流動層の多くの応用において、層内の固体粒子サイズは均一ではなく、流動媒体に比べて非常に大きな粗大物体が混在する。このような層内における固体サイズの大きな違いは、物体の偏析といった特徴的な現象を生じさせることが知られている。したがって、流動層中の粗大物体の挙動を予測することは重要であるが、流動層中を3次元的に動き回る粗大物体を、実験的に観測するのは難しく、未だその挙動は十分に理解されていない。

流動層中の粗大物体運動を数値計算によって予測する試みとして、Tsuji らは、流動層内流

れの数値解析に広く用いられている、DEM-CFD カップリングモデル (Tsuji Y. et al., 1993) をベースとした計算モデルを開発した (Tsuji T. et al., 2014)。Tsuji らは、計算モデルの検証として、十分に流動化させた後に、気体流入を停止させ、その後の粗大物体の高さを実験と比較する方法を採用し、実験と概ね一致することを確認した (Tsuji T. et al., 2014)。しかし、流動化中の粗大物体の位置や、粗大物体に作用する力についての定量的な評価は、十分にはなされておらず、更なる検証が必要である。

そこで本研究では、流動層中の単一球形粗大物体に働く力に着目し、数値計算および実験で得られた結果を直接比較した。なお本研究では、粗大物体の浮沈挙動に大きく関わる鉛直方向成分の力についてのみ着目した。実験における力の計測は、Harada らによって開発された、Lagrangian センサーシステム (Harada S. et al., 2011) を用いて行った。この計測システムは、自由に運動する物体に作用する力を、非接触で計測することが可能である。



2. 計算モデル

従来の DEM-CFD カップリングモデルでは、流体計算に用いるセルのサイズを、粒子サイズよりも大きく設定し、また同時に、層内に発生する気泡のようなメゾスケール構造のサイズよりも小さく設定する必要がある。そのため、従来の DEM-CFD カップリングモデルにおいて、計算セルサイズよりも大きな物体を直接扱うことは不可能である。そこで Tsuji らは、このような計算セルサイズよりも大きな物体を、DEM-CFD カップリングモデルの枠組み内で扱う手法として、Fictitious Particle Method を開発した (Tsuji T. et al., 2014)。この手法では、直接数値計算の一種である、Volume penalization 法 (Schneider K., 2005) の考えをもとに、物体を小さな仮想粒子の充填体とモデル化することで、物体–流体間の相互作用を表現している。

流体計算の基礎式は、次に示す局所相平均量に対する連続の式と運動方程式である (Anderson TB. and Jackson R., 1967)。

$$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon + \nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{u}) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\frac{\varepsilon}{\rho_f} \nabla p + \mathbf{f} \quad (2)$$

ここで、 $\mathbf{u}$, p , ρ_f , ε はそれぞれ、局所相平均された流体速度、圧力、流体の密度、空隙率である。また、 $\mathbf{f}$ は、固体–流体間の運動量交換を表す項である。 $\mathbf{f}$ の与え方については、Tsuji らによって詳しく説明されている (Tsuji T. et al., 2014)。

固体運動は、個々の粒子および粗大物体についての並進と回転の運動方程式を解くことによって計算される。また、固体間の接触力は、ばね、ダッシュポットおよび摩擦スライダーで構成された DEM の接触力モデルを用いて与えた。

3. 実験手法

実験における、粗大物体に働く力の計測は、Harada らによって開発された Lagrangian センサーシステム (Harada S. et al., 2011) を用いて行った。本センサーシステムは、3 軸加速度センサー、3 軸磁気センサーおよび無線モジュールで構成されており、これらが球形の殻の内部に固定されている。センサーからの信号は、無線で PC に送られる。

図 1 に粗大物体とセンサーから出力されるベクトルとの関係を示す。加速度センサーからの出力 $\tilde{\mathbf{a}}$ は、流体力や接触力による動的な加速度 $\mathbf{a}$ に加えて、重力加速度 $\mathbf{g}$ も含まれているため、重力加速度成分のみを取り除く必要がある。しかし、任意の姿勢をとる粗大物体において、加速度センサーの出力から、重力加速度成分のみを除去するのは難しい。そこで、Harada らは、重力と同じ方向の外部磁場を与えることで、これを解決した (Harada S. et al., 2011)。この外部磁場は、磁気センサーによって検出され、その出力 $\tilde{\mathbf{b}}$ を用いることで、重力加速度は次式により求められる。

$$\mathbf{g} = |\mathbf{g}| \frac{\tilde{\mathbf{b}}}{|\tilde{\mathbf{b}}|} \quad (3)$$

式 (3) を用いることで、動的加速度 $\mathbf{a}$ は、次式のように求められる。

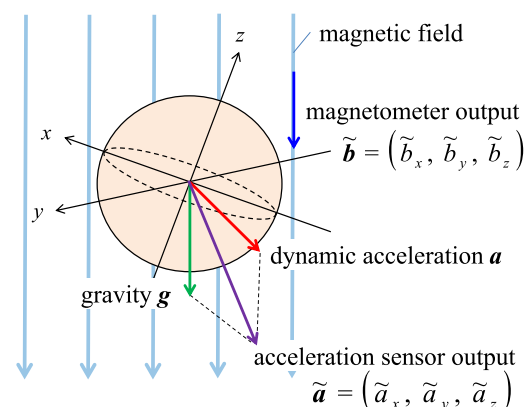


Fig. 1 Output of sensor located in magnetic field

$$\mathbf{a} = \tilde{\mathbf{a}} - \left| \mathbf{g} \right| \frac{\tilde{\mathbf{b}}}{|\tilde{\mathbf{b}}|} \quad (4)$$

式 (4) で得られる動的加速度 $\mathbf{a}$ に、粗大物体の質量を掛けることで、粗大物体に働く力を求めることができる。

4. 実験および計算条件

流動層は、奥行き 150 mm、幅 150 mm の矩形流動層である。流動媒体として使用する粒子は、直径 2.3 mm、密度 2443 kg/m³ のガラスビーズであり、初期層高を 150 mm に設定した。粗大物体は直径 30 mm の球であり、密度は 990.3 kg/m³ である。このとき、静止状態の粒子層のかさ密度は 1471 kg/m³ であり、粗大物体と粒子層との密度比は 0.67 となる。また、作動流体には空気を用い、空塔速度 1.4 m/s で

流動層下部から一様に流入させた。本研究では、重力加速度検出用の外部磁場は、磁石板を流動層の上下に設置することで与えた。

計算条件については表 1 に示す。実験、計算ともに、粗大物体の初期位置は層表面中央である。

5. 粗大物体に作用する力とその運動

図 2, 3 に、実験および計算における、粗大物体の運動の様子をそれぞれ示す。今回の条件では、粗大物体と粒子層との密度比は 0.67 で

Table 1 Calculation conditions

Particle and large object	
Particle diameter: d_p [mm]	2.3
Number of particles: N_p [-]	326577
Density of particles: ρ_p [kg/m ³]	2443
Bulk density of particle bed: ρ_b [kg/m ³]	1471
Initial bed height: H_i [mm]	150
Diameter of large object: d_s [mm]	30
Density of large object: ρ_s [kg/m ³]	990.3
ρ_s/ρ_b [-]	0.67
Gas	
Superficial velocity: u_0 [m/s]	1.4
Viscosity: μ_f [Pa s]	1.81×10^{-5}
Density: ρ_f [kg/m ³]	1.205
Calculation	
Time increment: Δt [s]	5.0×10^{-5}
Calculation domain	
Depth: L_x [mm]	150
Width: L_y [mm]	150
Height: L_z [mm]	600
Cell size: Δx [mm]	5.0

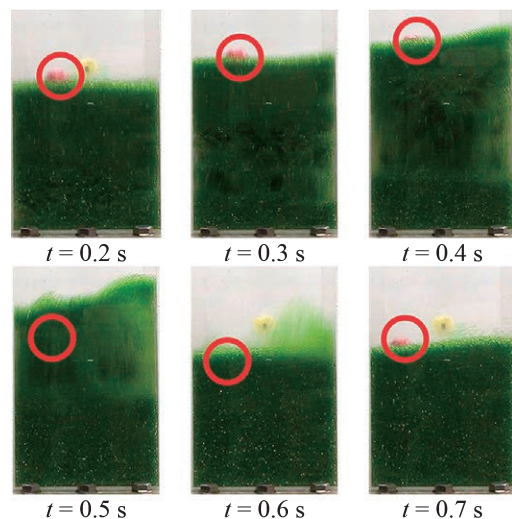


Fig. 2 Snapshot of large object and particles (experiment)

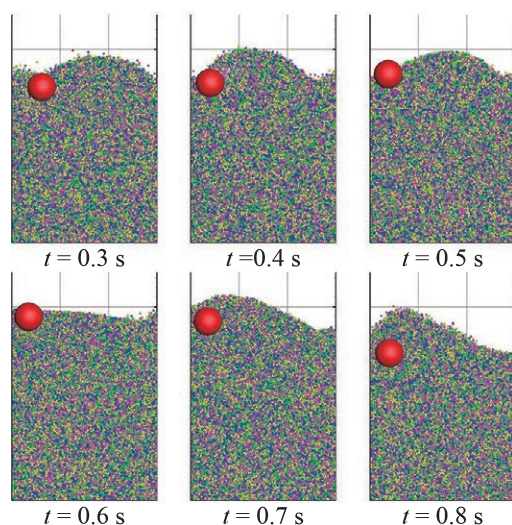


Fig. 3 Snapshot of large object and particles (simulation)

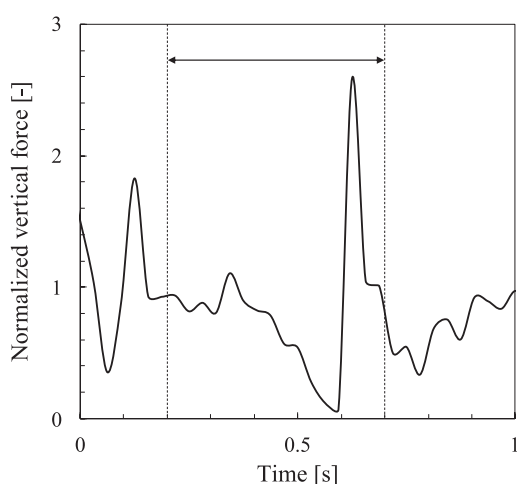


Fig. 4 Vertical force acting on large object (experiment)

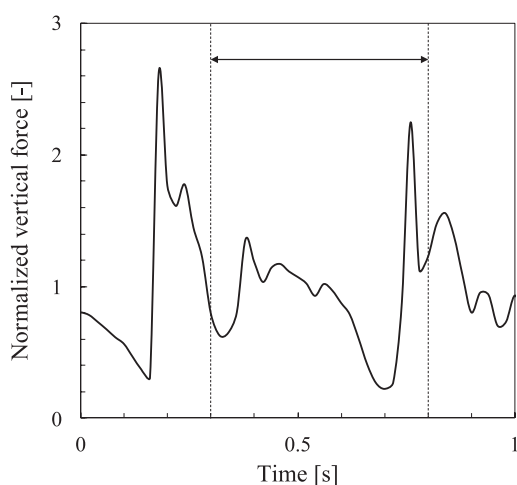


Fig. 5 Vertical force acting on large object (simulation)

あることから、粗大物体は層内部に貫入することなく、層表面付近で上下運動している様子が観察された。図4、5に、実験および計算で得られた、粗大物体に働く鉛直方向の力をそれぞれ示す。この力は、重力成分を取り除いた動的な力のみを示している。なお、力については、鉛直上向きを正としており、粗大物体に働く重力で正規化している。図2、3に示されている画像は、図4、5中に描かれている矢印の

区間にそれぞれ相当する。区間の最初は、上向きの力によって粗大物体は上昇し、その後上向きの力が減少すると落下する。落下した粗大物体は、粒子層上面に接触し、その時に、大きな上向きの力が瞬間的に生じる。これら一連の粗大物体の運動と、それに対応する力の変化の様子が、実験と計算で良く一致していることが確認された。また、力のピーク値や、ピークの間隔などの特徴も、実験と計算で概ね一致していることが分かる。

6. 結言

流動層内の粗大物体に働く鉛直方向の力について、数値解析結果と、Lagrangian センサーによる計測結果を直接比較した。その結果、両者で良好な一致が確認された。

本稿では、粗大物体が粒子層内部に貫入することがなく、層表面付近を浮遊している条件での比較であったため、今後は層内部を自由運動する条件での比較を行う予定である。

参考文献

- [1] Anderson TB., Jackson R., A fluid mechanical description of fluidized beds, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 6 (1967) 527-539.
- [2] Harada S., Kobayashi Y., Sawano T., Noguchi E., Direct measurement of fluid force on a particle in liquid by telemetry system, *International Journal of Multiphase Flow*, 37 (2011) 898-905.
- [3] Schneider K., Numerical simulation of the transient flow behaviour in chemical reactors using a penalization method, *Computers & Fluid* 34 (2005) 1223-1238.
- [4] Tsuji T., Higashida K., Okuyama Y., Tanaka T., Fictitious particle method: a numerical model for flows including dense solids with large size difference, *AIChE Journal*, 60 (2014) 1606-1620.
- [5] Tsuji Y., Kawaguchi T., Tanaka T., Discrete particle simulation of 2-dimensional fluidized-bed, *Powder Technology* 77 (1993) 79-87.

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. Higashida K., Yamada T., Tsuji T., Tanaka T., “A numerical model for the motion of large non-spherical object in fluidized bed”, ASME-JSME-KSME Joint Fluids Engineering Conference 2015 (Seoul, Korea, Jul. 26-31, 2015) AJK2015-32744.
2. Higashida K., Rai K., Yoshimori W., Ikegai T., Tsuji T., Harada S., Oshitani J., Tanaka T., “Vertical force acting on large object floating in gas-fluidized bed (Direct comparison between numerical simulation and Lagrangian measurement)”, 2015 AIChE Annual Meeting (Salt Lake City, USA, Nov. 8-13, 2015) 140c.
3. 東田 恭平, 雷 健太, 吉森 亘, 池貝 友喜, 辻 拓也, 原田 周作, 押谷 潤, 田中 敏嗣, “固気流動層内の浮遊粗大物体に作用する鉛直方向の力について (数値解析と Lagrangian センサーによる計測の直接比較)”, 第 21 回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム (Kitakyushu, Dec. 10-11, 2015).
4. 辻 拓也, 東田 恭平, 田中 敏嗣, “DEM-CFD カップリング法による大規模流動層解析”, 第 29 回数値流体力学シンポジウム (Fukuoka, Dec. 15-17, 2015) E04-5.



14507

多孔性錯体の同位体認識機構の解明と応用展開

Understanding Recognition Property of Isotopologues
on Metal-Organic Framework

援助対象者 Scholarship Student: 平出 翔太郎 Shotaro HIRAIDE

平出 翔太郎

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 修士課程 2 年

Department of Chemical Engineering, Kyoto University, Master's second year

E-mail: hiraide@cheme.kyoto-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 宮原 稔 Minoru MIYAHARA

教授, Professor

E-mail: miyahara.minoru.3m@kyoto-u.ac.jp

成果の概要

1. 緒言

結晶構造に柔軟性を持つ多孔性配位錯体 (MOF) は, ゲート吸着と呼ばれる, 吸着分子に特有の閾値の圧力において急激な構造変形を伴ったステップ状の吸着挙動を示すことで知られている. この劇的な吸着量変化と分子認識能の工業的な利用価値は高く, ガス貯蔵材や吸着ヒートポンプ用材料などへの応用が期待されている. さらに近年には, このゲート吸着が, 化学的性質の似通った同位体分子さえも識別し得ることが報告されており^[1], その同位体認識機構を明らかにし, 制御することが可能となれば, 同位体分離技術にとって大きなブレイクスルーとなることが予想される. しかしながら, 同位体認識機構はおろかゲート吸着挙動の発現機構すら未だ不明な点が多いのが現状である. そこで同位体認識機構の解明の前段階として, MOF の一種である ELM-11^[2] $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2]_n$,

bpy = 4,4'-bipyridine) の CO_2 ゲート吸着を対象とした粉末 X 線構造解析に基づく計算科学的な検討から, ゲート吸着挙動のモデル化を行った成果について報告する.

2. 実験

温度 195–298 K における ELM-11 の CO_2 吸着等温線を BELSORP-max (MicrotracBEL) によって測定した. また, ELM-11 の真空下 (273 K) および CO_2 雰囲気下 (195–298 K) における粉末 X 線回折 (XRD) 測定を, SPring-8/BL02B2 ビームラインにおいて行った. 測定した XRD パターンを, 粉末 X 線構造解析法である Rietveld 法と分子シミュレーションを組み合わせた独自の手法^[3]により解析することで, 各条件における ELM-11 の構造モデルを構築した.

3. 理論・シミュレーション

ゲート吸着はゲスト分子が吸着した open 状態と closed 状態の自由エネルギー差 $\Delta\Omega_{\text{OS}}$ がゼロとなる圧力において生じる^[4].

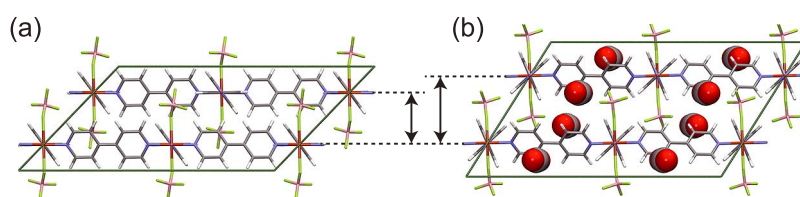


Fig. 1 ELM-11 の構造 (273 K) : (a) closed 構造, (b) open 構造

$$\Delta\Omega_{OS} = \Delta F_{\text{host}} + P\Delta V - \int_0^P N_{\text{open}}(P')V_m dP' \quad (1)$$

ここで, ΔF_{host} : 構造変形に伴うホストの自由エネルギー変化, P : 圧力, ΔV : 体積変化, N_{open} : open 状態における吸着等温線, $V_m = (\partial\mu/\partial P)_{T,N}$ である (μ : 化学ポテンシャル, T : 温度). また, ΔF_{host} には以下に示す熱力学の関係式が成り立つ.

$$\Delta F_{\text{host}} = \Delta U_{\text{host}} - T\Delta S_{\text{host}} \quad (2)$$

ここで, ΔU_{host} および ΔS_{host} はそれぞれホストの内部エネルギーおよびエントロピー変化である. 式 (1) の N_{open} は実測が不可能な仮想量であるが, Grand canonical Monte Carlo (GCMC) 法を用いた open 構造に対する吸着シミュレーションによって算出可能である. GCMC における Force field には Lennard-Jones およびクーロンポテンシャルを仮定し, ELM-11 のパラメータには, 実験との比較により精密化した UFF 力場 $\{\sigma_{\text{UFF},k}\}$, $\{0.74\epsilon_{\text{UFF},k}\}$ (k : 原子種) と, DFT 計算 (GGA-PBE/DNP) より求めた部分電荷 $\{q_k\}$ を用いた.

4. 結果と考察

上述の構造解析手法により, ELM-11 の closed 構造および open 構造を解析したところ, どの条件においても解析信頼度 R が 4% 以下の高精度な構造モデルを構築することに成功した. ELM-11 は Cu と bpy から構成される格子状 2D レイヤーが積層した構造を有していること, また CO_2 吸着によりレイヤー間隔が 30 % 増加し, monomer unit $(\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2$; 以下 MU と表記) あたり 2 個の CO_2 分子を取り込むことが明らかとなった (Fig. 1). 構築した

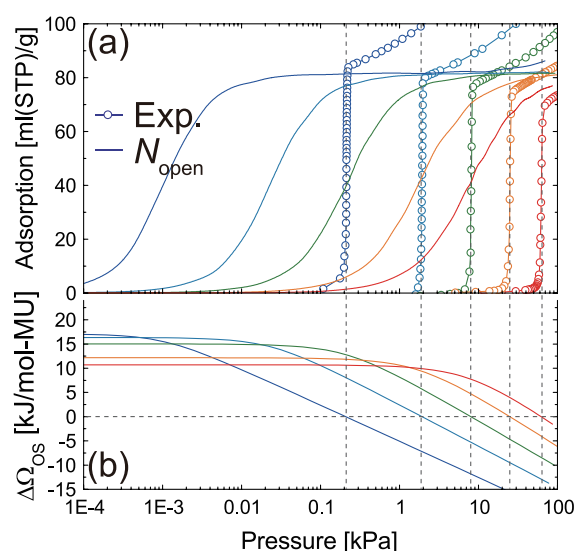
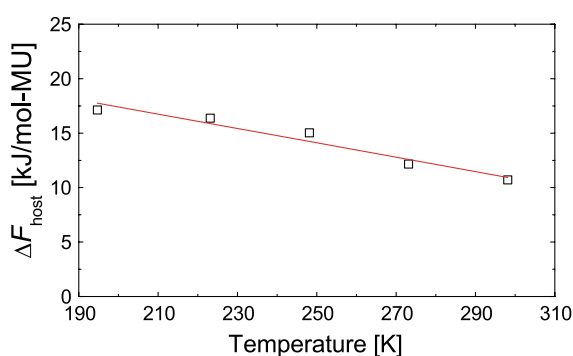


Fig. 2 (a) 吸着等温線, (b) 自由エネルギー変化量 (青: 195 K, シアン: 223 K, 緑: 248 K, 橙: 273, 赤: 298)

open 構造 (195–298 K) を用いて, GCMC シミュレーションにより各温度における仮想的な吸着等温線 N_{open} の計算を行った (Fig. 2a). それらを積分することで式 (1) の右辺第 3 項を求め, 実験のゲート圧において, 式 (1) の左辺がゼロとなるような ΔF_{host} を求めたところ (Fig. 2b), 温度に対して線形になることが分かった (Fig. 3). この近似直線から式 (2) を用いて, $\Delta U_{\text{host}} = 30.6 \text{ kJ/mol-MU}$, $\Delta S_{\text{host}} = 65.9 \text{ J/mol-MU}\cdot\text{K}$ を得た. また, closed 構造と open 構造のそれぞれについて DFT-D 計算を行い, ΔU_{host} を求めたところ, 31.2 kJ/mol-MU となり, 自由エネルギー解析により求めた値と良好に一致することが分かった. このことは, 式 (1) および (2) からなるゲート吸着モデルの妥当性を示唆している.

Fig. 3 ΔF_{host} の温度依存性

5. 結言

ELM-11 の精確な Atomistic モデルを構築し、得られた構造モデルを用いた計算科学的な検討

から、ゲート吸着挙動が熱力学的な平衡転移過程によってモデル化できることを実証した。以上のことから、ゲート吸着を制御する上で、吸着による安定化の寄与、ホストの内部エネルギー変化およびエントロピー変化の3つの因子が重要であることを明らかにした。本研究より得た知見をもとに、ゲート吸着挙動に付随する同位体認識能を解明するのが今後の課題である。

参考文献

- [1] 福島知宏ら, 日本化学会第 93 春季大会 (2013).
- [2] A. Kondo *et al.*, *Nano Lett.* **6**, 2581 (2006).
- [3] H. Tanaka *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **119**, 11533 (2015).
- [4] F.-X. Coudert *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14295 (2008).

外部発表成果

論文発表

1. Hideki Tanaka, Shotaro Hiraide, Atsushi Kondo, and Minoru T. Miyahara: “Modeling and Visualization of CO₂ Adsorption on Elastic Layer-Structured Metal–Organic Framework-11: Toward a Better Understanding of Gate Adsorption Behavior”, *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 11533–11543 (2015).
2. Ryohei Numaguchi, Hideki Tanaka, Shotaro Hiraide, and Minoru T. Miyahara: “Potential theory for gate adsorption on soft porous crystals”, *Molecular Simulation*, **41**, 1329–1338 (2015).
3. Shotaro Hiraide, Hideki Tanaka, and Minoru T. Miyahara: “Understanding gate adsorption behaviour of CO₂ on elastic layer-structured metal-organic framework-11”, *Dalton Transactions*, **45**, 4193–4202 (2016).

口頭・ポスター発表

1. Shotaro Hiraide, Hideki Tanaka, and Minoru T. Miyahara: “Understanding and Modelling of Gate Adsorption Behavior on Elastic Layer-Structured MOF-11”, Workshop on Flexibility and Disorder in Metal–Organic Frameworks, Paris, France (Jun. 2015).
2. Shotaro Hiraide, Hideki Tanaka, and Minoru T. Miyahara: “Understanding and Modelling of Gate Adsorption Behavior on Metal–Organic Frameworks”, APCCHE 2015 CONGRESS, Melbourne, Australia (Sep. 2015).
3. 平出 翔太郎, 田中 秀樹, 宮原 稔, “多孔性配位錯体の X 線構造解析に基づくゲート吸着挙動の計算科学的検討”, 化学工学会第 47 回秋季大会, 北海道, 2015 年 9 月
4. 平出 翔太郎, 田中 秀樹, 宮原 稔, “レイヤー積層型配位多孔体が示すゲート吸着挙動の可視化とモデル化”, 第 29 回日本吸着学会研究発表会, 徳島, 2015 年 11 月
5. 平出 翔太郎, 石川 徳知, 田中 秀樹, 宮原 稔, “レイヤー積層型配位多孔体が示す多段ゲート吸着現象の計算科学的検討”, 化学工学会第 81 年会, 大阪, 2016 年 3 月



14508

圧電セラミック粒子の分域構造と熱機械特性評価

Domain Structure and Thermomechanical
Property of Piezoelectric Ceramic Grains

Alexander MARTIN

援助対象者 Scholarship Student: アレクサンダー マーティン

Alexander MARTIN

名古屋工業大学工学研究科 博士課程後期 3 年

Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, PhD Student (D3)

E-mail: martin.alexander@nitech.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 柿本 健一 Ken-ichi KAKIMOTO

教授, Professor

E-mail: kakimoto.kenichi@nitech.ac.jp

成果の概要

1 Abstract

The unipolar fatigue behavior of undoped $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.42}\text{NbO}_3$ (LNKN6-a) and the same compound with additives (LNKN6-b) was observed. Unipolar cycling was performed between room temperature and 100°C under a high unipolar electric field of 4 kV/mm . Before performing fatigue tests, the flexural strength σ_0 was 111 MPa and 177 MPa for LNKN6-a and LNKN6-b, respectively. LNKN6-a fatigued under crack formation throughout the examined temperature range. In contrast, mechanical degradation was not observed in LNKN6-b. Noteworthy is the fact that at 50°C , fatigue-free behavior was observed for LNKN6-b over at least 10^6 cycles. The results suggest that a smaller grain size is an advantage in case of crack formation during unipolar fatigue. In addition, LNKN6-a showed after cycling a bimodal Weibull

distribution. Under room temperature, the highest mechanical degradation of about 35% was observed. The influence of phase transition on this fatigue-free behavior was discussed.

2 Introduction

Piezoelectric ceramics in actuator applications, such as fuel injectors, nanopositioners and pulse drive, demonstrate high efficiency, unlimited resolution and ultrahigh accelerations (J. E. Huber et al., 1997), (M. Zupan et al., 2002), (E. Aksel et al., 2010). The coupling of mechanical strains with high electric AC fields, lead to decreases in piezoelectric and dielectric properties of lead zirconate titanate (PZT) after a certain amount of electric cycles. Two main processes can be deduced as the main reason for fatigue during unipolar cycling. The first is space charge accumulation, which describes the shift of space charges due to a depolarization field and their accumulation at the grain boundary. The second and



more critical process is micro crack formation. Besides causing a decrease in the electric and piezoelectric properties, additional degradation in the mechanical strength occurs (Y. A. Genenko et al., 2015), (D. Lupascu et al., 2005). On PZT, many studies have shown that cracks form and propagate in piezoelectric ceramics under cyclic electric fields in dependence of grain size (Q. Jiang et al., 1994) and temperature (M. D. Hill et al., 1996).

Doped $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ (NKN), such as $[\text{Li}_x(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{1-x}\text{NbO}_3]$ (LNKN), are promising lead-free alternatives. LNKN ceramics have a lower permittivity ε than PZT and consequently do not generate much heat during application (M. S. Senousy et al., 2009). Furthermore, LNKN ceramics can be cofired with Cu (G.-L. Zhao et al., 2010) and have high piezoelectric properties and Curie temperature ($T_C = 460^\circ\text{C}$) (Y. Guo et al., 2004), (M. Matsubara et al., 2005). Therefore, these materials are promising for industrial applications, such as multilayer actuators under high temperature conditions. However, only a few publications dealt with the fatigue behavior of alkali niobate ceramics and none of them observed the mechanical degradation under high electric fields (J. Glaum et al., 2014).

For this reason we measured the changes in flexural strength of LNKN ceramics after unipolar fatigue tests at different temperatures.

3 Experimental Procedure

For fatigue tests under unipolar AC loading two different materials were used: $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.42}\text{NbO}_3$ (LNKN6-a) and $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.42}\text{NbO}_3$ with additives: 0.65 mol% Li_2CO_3 , 1.3 mol% SiO_2 , 0.2 mol% MnCO_3 , 0.5 mol% SrCO_3 , and 0.5 mol% ZrO_2 (LNKN6-b). More information about the materials can be found in (K. Hatano et al., 2015). The ceramic samples were rectangular bars with a thickness of about 0.6 mm, width of 2.1 mm, and length of 10 mm. The bulk densities were determined via the Archimedes method, before coating the largest sur-

faces with silver and annealing the samples at 700°C for 5 min. Subsequently, the samples were poled in silicone oil under an applied electrical field of $E = 3 \text{ kV/mm}$ for 30 min and a temperature of 100°C for LNKN6-a and 150°C for LNKN6-b. To apply the cyclic electric fields, the samples were placed between a metallic needle and electrode. To avoid arcing, this set-up was immersed in a bath of silicone oil. A function generator (Multifunction Synthesizer WF 1943A, NF Corporation, Yokohama, Japan) connected to an amplifier (Model 610D, TREK Inc, New York, USA) was used to apply a sinusoidal unipolar signal with a frequency of 50 Hz onto the samples for up to 10^6 cycles. The amplitude during these fatigue tests was 4 kV/mm ; this is approximately four times the coercive field E_c for LNKN6-a and approximately 3 times that for LNKN6-b. The fatigue tests were performed at selected temperatures between room temperature and 100°C . The temperature of the sample during the electric fatigue test was measured by using a temperature sensor (Keyence thermosensor, Osaka, Japan). Care was taken that the applied electric field was aligned in the same direction as the polarization field of each sample. 3-point bending tests were carried out using an Instron 5582 with a load cell capacity of 5 kN and a crosshead speed of 0.1 mm/min . To quantify the average bending strength and reliability of each composition, the flexural strength data for each material is fit to a Weibull distribution, which is a common practice for determining the material strength of ceramics. The Weibull distribution is described using the following equation:

$$F = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right\} \quad (1)$$

where F is the probability of failure and σ is the applied tension. The average strength σ_0 provides an estimate of the strength observed over the entire sample set. The Weibull modulus m gives a measure of the variability in the strength data, whereby larger

values of m correspond to a smaller amount of variation in the data. To determine the Weibull distributions, 15 samples were tested for each composition and fatigue condition, including the poled case as well.

4 Results and Discussion

The microstructures of both materials were observed via SEM and can be seen in figures 1 (a) and (b).

Noteworthy is the decrease in grain size, which was obtained using different dopants. The average grain size, as well as further basic physical and electrical characteristics of the compositions are shown in Table 1.

The density ρ and Young's modulus Y of both materials did not differ much and was about 4.30 g/cm³ and 80 GPa, respectively.

Figs. 2 (a) and (b) show the Weibull distributions of LNKN6-a and LNKN6-b, respectively. To ensure an overview of the results, only the distributions of room temperature and as-poled samples were linear fitted in the figures.

It was shown that LNKN6-a did not change sig-

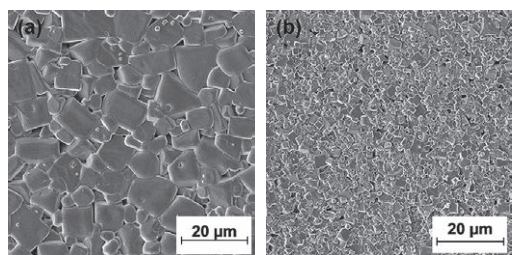


Figure 1: Microstructure of LNKN6-a (a) and LNKN6-b (b).

nificantly the flexural strength after poling. The values for unpoled as well as poled were about 115 MPa with a Weibull parameter m between 15 to 20. Due to smaller grain size, LNKN6-b showed improved mechanical properties, which increased after the polarization process (F. P. Knudsen, 1959).

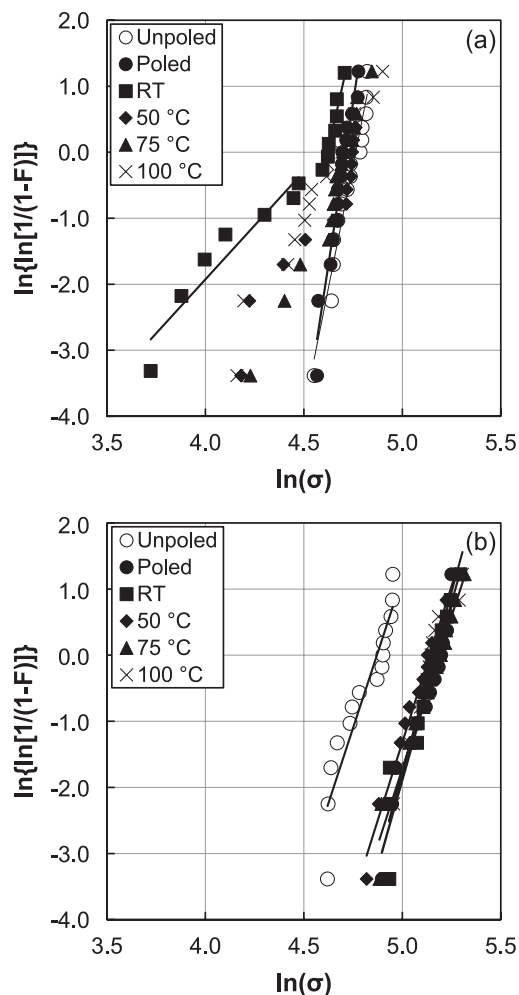


Figure 2: Weibull distribution of LNKN6-a (a) and LNKN6-b (b) for different fatigue temperatures.

Table 1: Various electrical and physical parameters of LNKN6-a and LNKN6-b.

Material	Grain size l (μm)	Density ρ		Piezoelectric coefficients (pC/N)		Young's modulus Y (GPa)
		Absolute (g/cm ³)	Relative (%)	d_{33}		d_{31}
LNKN6-a	8.6	4.31	96.0	175	90	80
LNKN6-b	3.5	4.30	95.9	150	60	75

Unpoled samples showed a flexural strength σ_0 of 131 MPa, whereas as-poled samples showed an improved value of 177 MPa. The Weibull parameter m was similar for the unpoled and as-poled samples and was estimated to 9.1 and 10, respectively. Many studies for different materials observed the toughening effect after polarization of the sample (A. Kolleck et al., 2000), (A. B. K. Njiwa et al., 2006), (W. Yang et al., 2001). A major reason is the additional consumed energy due to stress-induced 90° domain switching processes in the vicinity of the crack tip. This toughening effect depends on the energy needed for 90° switching, and the number of switchable 90° domains, which is determined by the orientations of crack path and polarization. Indentation tests showed that the fracture toughness increased parallel to the poling direction whereas a degradation can be observed in perpendicular direction (Y. Shindo et al., 2001).

To receive more information, the force displacement curves are shown in figures 3 (a) and (b).

In both figures a nonlinear behavior of the force-displacement curves are apparent. During bending tests, the applied stress has the ability to switch domains. This ferroelastic process occurs, if an applied stress is high enough to cause certain domains to switch, leading to additional strain of the sample. Due to the fact that LNKN6-a is ferroelectric softer than LNKN6-b, more domains were switched, which concluded in a higher strain (A. B. Schäufele et al., 1996). Due to the fact that a low energy is needed to switch domains via stress, reorientation through polarization did not improve the flexural strength of LNKN6-a after polarization. However, toughening was observed in LNKN6-b, due to higher energy necessary for switching and parallel orientation to the crack propagation. These figures further show, that samples, which decreased in the flexural strength also showed a degradation in the elasticity after fatigue. This behavior was especially apparent for LNKN6-a as shown in figure 3

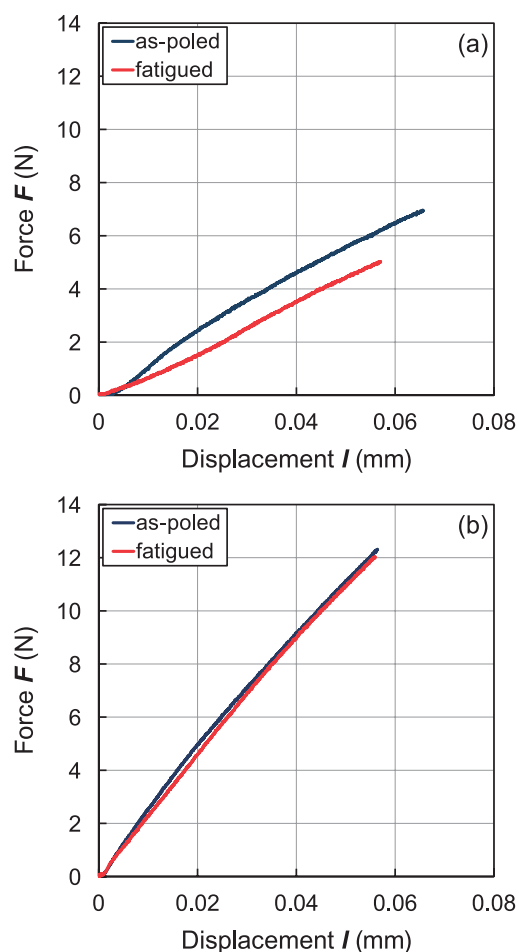


Figure 3: Stress-strain curves before and after fatigue for LNKN6-a (a) and LNKN6-b (b).

(a). On the other hand, figure 3 (b) shows the behavior predominantly observed in LNKN6-b. Hereby, the force displacement curve did not change significantly, even after fatigue experiment were performed. It should be noted that only a few samples of LNKN6-b, which were fatigued at room temperature, have been affected.

Furthermore, LNKN6-a and LNKN6-b showed no significant self-heating effect during fatigue. LNKN6-a showed an increase at room temperature of about 5°C . At higher fatigue temperatures this temperature difference was not observed. LNKN6-b showed a slight increase of 1°C for fatigue temperatures from room temperature to 100°C . We concluded that changes in the temperature are not significant

enough to show an effect on the mechanical degradation. The most likely process was therefore to be considered micro crack formation. SEM images confirmed intragranular cracks, which were observed for LNKN6-a. These cracks are rarely observed during unipolar cycling, because the introduced stresses are usually too small to initiate cracks. The crack originated from the largest pore, meaning, a certain pore size and density was needed to form cracks in the sample. During fatigue, crack formation and propagation appeared then in a small fraction of LNKN6-b samples, which fulfilled this specific condition, whereas the rest remained unfatigued.

As shown by Jiang et al. (Q. Jiang et al., 1994), different factors influence the formation of cracks during unipolar fatigue. The following equation was used to calculate the critical grain size l_c for various materials.

$$l_c = \frac{2g_b}{3E_V} = \frac{2g_b}{3Y \cdot [(d_{33} - d_{31})E]^2} \quad (2)$$

where E_V is the anisotropic volume energy, Y the Young's modulus, d_{33} and d_{31} the piezoelectric coefficients, E the applied electric field and g_b the fracture surface energy of the grain boundary. With these values, the critical grain size for LNKN6-a and LNKN6-b was estimated to be 8.1 μm and 11.2 μm , respectively. With the larger grain size of 9 μm , LNKN6-a was more susceptible to crack formation and propagation, which is consistent with the results we measured. Further proof can be found in the Weibull distribution for LNKN6-a after fatigue at room temperature. The two different gradients indicate a bimodal Weibull distribution. The occurrence of a subdistribution can be caused by different crack densities in the as-poled samples of LNKN6-a. During fatigue, crack formation and propagation appeared then in a small fraction of LNKN6-a samples, whereas the rest remained unfatigued. This fraction of the first subdistribution decreases with increasing temperature and the mea-

sured flexural strength of the first subdistribution is lower than the initial values measured for poled LNKN6-a. For PZT, with increasing temperature a decrease of the crack density was observed (M. D. Hill et al., 1996). This behavior can be observed in our case due to decrease in the fraction of the first subdistribution. The flexural strength σ_0 of the second distribution remained relatively constant over the temperature range, thereby strengthen the argument of increased crack resistivity with increasing temperature. The varying Weibull modulus m can be explained by the fact, that not a constant number of samples was observed while fitting. Due to different distributions the number between the first and second distribution varies. The values also suggested, that during fatigue under room temperature a more significant degradation of the mechanical properties appeared compared to samples fatigued under higher temperatures. It is quite possible, that phase transformation during fatigue experiments occurred, especially since samples fatigued at temperatures larger than 50°C showed a significant different behavior compared to room temperature. Furthermore, partial phase transformation was observed before in previous results (A. Martin et al.). As domain switching is a major reason for crack formation in the material, phase transformation from tetragonal to orthorhombic is most likely. The orthorhombic phase has an increased amount of domain walls, such as 60°, 90° and 120°, compared to the tetragonal phase with only 90°. In order to decrease the stress from domain switching, the orthorhombic phase increased and allowed for more switching possibilities.

参考文献

- [1] J. E. Huber et al., "The selection of mechanical actuators," *Proc. R. Soc. London A*, vol. 453, pp. 2185–2205, 1997.
- [2] M. Zupan et al., "Actuator classification and selection—The development of a database," *Adv. Eng. Ma-*

- ter., vol. 4, no. 12, pp. 933–940, 2002.
- [3] E. Aksel et al., “Advances in lead-free piezoelectric materials for sensors and actuators,” *Sensors*, vol. 10, pp. 1935–1954, 2010.
- [4] Y. A. Genenko et al., “Mechanisms of aging and fatigue in ferroelectrics,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 192, pp. 52–82, 2015.
- [5] D. Lupascu et al., “Fatigue in bulk lead zirconate titanate actuator materials,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 7, no. 10, pp. 882–898, 2005.
- [6] Q. Jiang et al., “Grain size dependence of electric fatigue behavior of hot pressed PLZT ferroelectric ceramics,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 42, no. 11, pp. 3687–3694, 1994.
- [7] M. D. Hill et al., “Cyclic Damage in Lead Zirconate Titanate,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, no. 7, pp. 1915–1920, 1996.
- [8] M. S. Senousy et al., “Self-heat generation in piezoelectric stack actuators used in fuel injectors,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 18, no. 4, p. 045008, 2009.
- [9] G.-L. Zhao et al., “Sintering and electrical properties of Cu-particle-dispersed (Na,K,Li)NbO₃,” *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 2, pp. 583–587, 2010.
- [10] Y. Guo et al., “Phase transitional behavior and piezoelectric properties of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiNbO₃ ceramics,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 18, pp. 4121–4123, 2004.
- [11] M. Matsubara et al., “Effect of Li Substitution on the piezoelectric properties of potassium sodium niobate ceramics,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 8, pp. 6136–6142, 2005.
- [12] J. Glaum et al., “Electric fatigue of lead-free piezoelectric materials,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 3, pp. 665–680, 2014.
- [13] K. Hatano et al., “Microstructural control of (Li,Na,K)NbO₃ ceramics using additives,” *J. C.*, vol. 123, no. 7, pp. 561–564, 2015.
- [14] F. P. Knudsen, “Dependence of mechanical strength of brittle polycrystalline specimens on porosity and grain size,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 42, no. 8, pp. 376–387, 1959.
- [15] A. Kolleck et al., “R-curve behavior of BaTiO₃- and PZT ceramics under the influence of an electric field applied parallel to the crack front,” *Acta Mater.*, vol. 48, no. 16, pp. 4099–4113, 2000.
- [16] A. B. K. Njiwa et al., “Ferroelasticity and R-curve behavior in BiFeO₃-PbTiO₃,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 5, pp. 1761–1763, 2006.
- [17] W. Yang et al., “Critical role of domain switching on the fracture toughness of poled ferroelectrics,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 38, no. 10–13, pp. 2203–2211, 2001.
- [18] Y. Shindo et al., “Analysis and Testing of Indentation Fracture Behavior of Piezoelectric Ceramics Under an Electric Field,” *J. Eng. Mater. Technol.*, vol. 123, no. 3, p. 293, 2001.
- [19] A. B. Schäufele et al., “Ferroelastic Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, no. 10, pp. 2637–2640, 1996.
- [20] A. Martin et al., “Influence of phase transformation temperature on unipolar fatigue behavior of lead-free alkali niobate ceramics,” *J. Ceram. Soc. Japan*.

外部発表成果

論文発表

1. Alexander Martin, Ken-ichi Kakimoto, Keiichi Hatano and Yutaka Doshida, Temperature dependence of mechanical degradation in lead-free alkali niobate ceramics under unipolar loading, *Materials Letters*, vol. 175, pp. 300–304, 2016.

口頭・ポスター発表

1. Alexander Martin and Ken-ichi Kakimoto,

“Electric fatigue process of lead-free alkali niobate ceramics under pressure and temperature”, 32nd Meeting on Ferroelectric Materials and their Applications (FMA 32) (Kyoto, 2015/05/28–2015/05/31) Oral.

2. Alexander Martin and Ken-ichi Kakimoto, “Fatigue of lead-free alkali niobate piezoceramics”, Seminar presentations at Friedrich Alexander University (FAU) (Erlangen, Germany, 2015/11/12–2015/11/13) Oral.



14509

エアロゾルと粉体技術を用いた SiO₂/C ナノ複合体の合成Synthesis of SiO₂/Carbon Nanocomposites Using a Combination of Aerosol and Powder Technologies

援助対象者 Scholarship Student: モルキエノバ アナラ

Anara MOLKENOVA

Anara MOLKENOVA

東京工業大学大学院理工学研究科 博士課程後期 3 年

Graduate school of Engineering, Tokyo Institute of Technology, PhD Student (D3)

E-mail: molkenova.a.aa@m.titech.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 谷口 泉 Izumi TANIGUCHI

准教授, Associate Professor

E-mail: itaniguc@chemeng.titech.ac.jp

成 果 の 概 要

以下の 2 つのテーマについて研究を行い、以下に記述した成果を修めた。

1) Preparation of Nano-SiO₂/carbon composites by drip combustion method in a fluidized bed reactor followed by dry ball milling process

Nano-SiO₂/C composites were successfully prepared by the drip combustion in a fluidized bed reactor. Kerosene was employed as a solvent and carbon source in the precursor solution. A solid particle formation mechanism in the drip combustion in a fluidized bed reactor afforded nano-SiO₂/C composites containing nano-agglomerates with a hierarchical fractal morphology and SiO₂ primary particles of approximately 50 nm in size. However, the as-prepared material exhibited an initial charge capacity of 319 mAh g⁻¹ at current

density of 50 mAh g⁻¹ over a voltage range from 0.01 to 3 V versus Li/Li⁺. After a high temperature annealing at 900°C in a N₂ + 3% H₂ atmosphere and high-energy DBM process, the obtained dry-milled nano-SiO₂/C composite showed a markedly improved electrochemical performance with an initial charge capacity of 533 mAh g⁻¹ and Coulombic Efficiency of 46%. Throughout this study it could be appeared that high carbon contents in the sample prepared by the drip combustion in a fluidized bed reactor impeded the mixing and dispersing efficiency of the DBM process. As a result, a poor distribution between nanostructured SiO₂ and carbon inhibited the electrochemical properties of the nano-SiO₂/C composite.

2) Synthesis of SiO₂ carbon nanocomposites by spray pyrolysis combined with dry ball milling process

SiO₂/C nanocomposites were successfully



synthesized through the combination of SP synthesis method with DBM process. Sucrose was introduced as a carbon source into the precursor solution of SP. Physical characterization of the SP samples revealed that SP synthesis affords dense amorphous SiO_2/C microparticles ($\sim 1 \mu\text{m}$) of spherical shape with a narrow particle size distribution. Moreover, a careful inspection of the cross-section of the sample by SEM-EDS analysis showed that sucrose additive facilitate a homogeneous distribution of carbon at a molecular level inside SiO_2 microparticle. A DBM process was employed to downsize micro-sized particles to nanometer scale ($\sim 100 \text{ nm}$), and

uniformly disperse these particles in AB matrix. The final SiO_2/C nanocomposite prepared with 0.1 mol L^{-1} sucrose concentration exhibited the 1st charge capacity of 848 mAh g^{-1} ($1344 \text{ mAh g}^{-1} \text{ SiO}_2$) with a Coulombic efficiency of 60% at a current density of 50 mA g^{-1} in the voltage range between 0.01 and 3 V. A slight capacity decay observed over 20 cycles might be attributed to the mechanical degradation coming from volume variation of Si during lithium-ion insertion and extraction processes. The outstanding lithium-storage properties of the prepared material are attributed to the SP synthesis method.

外部発表成果

これらの成果は、2015年4月にアメリカ合衆国・California州 San Francisco で行われた 2015MRS Spring Meeting & Exhibit で発表され、下記会議録1に掲載されている。なお、会議録2についてはポスター賞の候補にリストアップ (<http://www.chemeng.titech.ac.jp/~itlab/image/fig15.jpg>:参照) されたが、最終的にはポスター賞を獲得するまでには至らなかった。

1. Anara Molkenova, Seitaro Kato and Izumi

Taniguchi (2015). Synthesis of Nano-Sized SiO_x/C Composite by a Drip Combustion in Fluidized Bed Reactor and Its Electrochemical Properties. MRS Proceedings, 1775, pp 13–18. doi:10.1557/opl.2015.850.

2. Anara Molkenova and Izumi Taniguchi (2015). Physical and Electrochemical Properties of SiO_x/C Composites Prepared by a Combination of Spray Pyrolysis and High Energy Ball Milling. MRS Proceedings, 1775, pp 7–12. doi:10.1557/opl.2015.739.

4-3 平成26年度 シンポジウム等の 開催援助成果報告

シンポジウム
開催報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT



13001

高品質先進材料開発のための界面の評価と 制御に関する第5回国際会議

The Fifth International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials



開催期間 Date: 2015 年 7 月 7 日～7 月 10 日 July 7-10, 2015

開催場所 Place: 倉敷ロイヤルアートホテル 住所: 岡山県倉敷市阿知 3-21-9

Kurashiki Royal Art Hotel, 3-21-9, Achi, Kurashiki, Okayama 710-0055, Japan

主催者代表 Organizer representative: 内藤 牧男 Makio NAITO

粉体工学会 会長

President of the Society of Powder Technology, Japan

E-mail: iccci2015@ml.ynu.ac.jp

開催の目的

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

シンポジウムの規模、参加者数、内容等

全体の参加者は 255 名であり、外国人の参加者は、17 ヶ国から 109 名（全体の 43%）であった。また、国内外から各学術分野で著名な研究者が、招待講演者として参加した。研究発表はホテル内の 3 会場に分かれて行われ、粉体、材料界面の評価と制御、スマートプロセス、構造制御による材料の高機能化とその評価、環境・

エネルギーなどのセッションにおいて、それぞれ活発な質疑応答が行われた。発表件数は全体で 194 件であり、招待講演を含む 115 件の口頭発表が行われた。また 7 月 8 日の夕方には、ポスターセッションが行われ、79 件のポスター発表が行われた。

成果の概要

発表成果の概要は、講演予稿集 (Programs and Abstracts) にまとめられている。なお、本会議で発表された研究成果は、論文誌 Advanced Powder Technology において査読を実施し、アクセプトされた論文は、2016 年に ICCCI 2015 特集号として、出版される予定である。



会議参加者の集合写真その 1



会議参加者の集合写真その 2

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation **ANNUAL REPORT**
平成27年度 (2015) No.23

発行日	2016年5月25日	Published	May 25th, 2016
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>



公益財団法人 **ホソカワ** 粉体工学振興財団
Hosokawa Powder Technology Foundation