

機関番号：37111

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760621

研究課題名 (和文) 亜臨界 CO₂ 飽和溶液の溶媒特性制御による表面修飾ナノ粒子の合成とその構造制御研究課題名 (英文) Synthesis and Structure Control of Surface Modified Nanoparticles by Subcritical CO₂-Expanded Solutions

研究代表者

松山 清 (MATSUYAMA KIYOSHI)

福岡大学・工学部・助教

研究者番号：40299540

研究成果の概要 (和文) : CO₂ 膨張溶液中での圧力誘起相分離を利用したマイクロおよびナノ粒子の表面修飾技術について検討した。表面修飾による粒子の分散特性を向上させるために、高圧下でも利用可能な超音波分散システムを開発した。超音波キャビテーションの崩壊により発生する衝撃波により、粒子の凝集構造を崩壊可能であることがわかった。得られた表面修飾粒子は、金属酸化物中空粒子、多孔質膜、高濃度で金属酸化物ナノ粒子が分散した高分子フィルムとして利用可能であった。

研究成果の概要 (英文) : We report the surface modification of micron and nano sized particles by the pressure-induced phase separation (PIPS) of CO₂-expanded solutions. We developed an ultrasonic irradiation apparatus in high-pressure fluids in order to accelerate the dispersity of surface modified particles. Shock waves generated by collapsing cavitation bubbles induced with ultrasonic irradiation accelerated the deagglomeration and dispersion of particles. The surface modified particles were applied as the hollow microspheres, porous membrane of metal oxides, and metal oxide nanoparticles-polymer composite film.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、反応工学・プロセスシステム

キーワード：ガス膨張液体、超臨界流体、二酸化炭素、ナノ粒子、表面改質、超音波

1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジーを具現化する基盤材料として、種々の機能性を有するナノ粒子が研究室レベルで提案され、現在、それら機能性ナノ粒子を工業的規模で利用するために、国内外において気相および液相を合成場とする多くのナノプロセッシング（製造技術）が検討されている。機能を発現するようにデザイ

ンされたナノ粒子を工業的規模で製品化するためのナノプロセッシングにおける大きな克服すべき課題として、1)分散安定性の制御、2)ハンドリング、3)粒子集合体の構造制御があげられる。これらの課題を解決するための手法として、ナノ粒子の表面修飾は非常に有効な技術である。合成されたナノ粒子を任意の有機・無機・生体分子で表面修飾や複合化

することで、合成したナノ粒子の分散性やハンドリング性の向上、高次構造を形成するためのナノビルディングブロックとしての機能性の付与が期待できる。微細構造が制御されたナノ粒子の製造プロセスは、有機溶媒-水系の液液界面における両親媒性分子の自己組織化機能を利用した液相法の検討が多い。しかし、これらの手法では、残留有機溶媒や液液界面における界面張力による微細構造の崩壊や生体分子の失活、液体溶媒に起因するナノ粒子同士の癒着や凝集が問題となり、ナノ粒子が有するポテンシャルを十分に発揮する微細な構造を達成することは困難な場合が多い。一方、気相法では高純度で粒子径の小さなナノ粒子が製造可能であるものの、有機分子や生体分子に対して操作条件が極めて過酷（プラズマや高温）である。表面修飾ナノ粒子合成時の液相および気相法の問題点を同時に解決するための手法として、超臨界 CO₂ の利用が検討されてきた。しかし、超臨界 CO₂ の致命的な弱点として、高分子量物質や極性物質の溶解力が極めて乏しい。このため、超臨界 CO₂ を用いたプロセスでは、ナノ粒子の原材料である金属塩や表面修飾材料として期待できる生体分子の適用は困難である。

そこで本研究では、通常の液体溶媒に比べ大きな拡散係数、低粘性・低界面張力（ナノ構造の崩壊および粒子凝集の抑制因子）を有しながら、超臨界 CO₂ と異なり、高分子量物質や極性物質の溶解力も有する CO₂ 膨張溶液（高圧 CO₂ によりガス膨張した溶液）に着目し、CO₂ 膨張溶液を表面修飾ナノ粒子合成のプロセッシングの場としての利用を検討した。操作圧力により溶媒特性（誘電率、極性、過飽和度など）が大きく変化することから、CO₂ 膨張溶液はナノプロセッシングを具現化するための場としての利用が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、CO₂ 膨張溶液中で形成される分子集合体において表面修飾マイクロ・ナノ粒子を合成し、これらを材料基板やバルク中での完全分散および配列化をプロセッシングレベルで達成するための基礎的な知見を得るために、研究期間内に明らかにする課題は次の(1)~(3)である。

(1)CO₂ 飽和溶液中で形成される分子集合体中へのマイクロ・ナノ粒子（前駆体含む）や表面改質分子の取り込み技術の開発と最適な操作条件を明らかにする。ガス膨張溶液中で形成される分子集合体中で形成される表面修飾ナノ粒子の内部構造は、a)操作圧力、温度、共溶媒濃度といった操作条件、b)界面活性剤と二酸化炭素および分子集合体内部に取り込まれた構成物質の親和性、c)分子集合体内部で一旦形成された複合粒子の回収

方法（減圧方法や回収媒体）に大きく依存する。そこで本研究では、上記 a)~c)の因子に関する最適な条件を明らかにする。

(2)CO₂ 膨張溶液等の高圧流体中での超音波分散技術によるナノ粒子の分散技術を確立する。超音波ホモジナイザーを導入した高圧容器を利用することで、CO₂ 膨張溶液中でナノ粒子の凝集状態を崩壊させ、ナノ粒子の表面改質や複合化を試みる。

(3)高濃度にナノ粒子が分散した高分子材料や、材料基板上に序列化したナノ粒子の材料特性について評価し、最適な合成条件の探索を試みる。

3. 研究の方法

(1)CO₂ 膨張溶液の圧力誘起相分離を利用した粒子の表面改質・コーティング

高濃度で金属塩が溶解した CO₂ 膨張エタノール中での圧力誘起相分離を利用した粒子の表面改質法について検討する。圧力誘起相分離を利用することで、テンプレート表面の微細な構造を反映した表面改質およびコーティング法について検討する。さらに焼成処理などによりテンプレートを除去することで、金属酸化物の中空粒子や酸化物膜の形成技術を確立する。テンプレート材料には、架橋 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 粒子（平均粒子径 10 μm）を用いる。

(2)CO₂ 膨張溶液中で合成されるナノ粒子の分散と微細構造制御

CO₂ 膨張溶液中でのナノ粒子の高圧流体中での超音波分散技術と、その複合化技術について明らかにする。超音波分散技術と CO₂ 膨張液体の圧力誘起相分離法を複合化することで、分散状態のマイクロ・ナノ粒子の表面改質を試みる。モデル物質として、表面特性の異なる（親水性および疎水性）平均一次粒子径が 10nm の TiO₂ ナノ粒子を利用する。

(3)CO₂ 飽和溶液中で合成される粒子の複合化とその機能性評価

表面処理を施したマイクロおよびナノ粒子の複合化と、複合化した粒子の基礎的な材料特性を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 亜臨界 CO₂ 膨張溶液の圧力誘起相分離による PMMA 粒子の表面改質および ZnO 中空粒子の合成

亜臨界 CO₂ 膨張溶液の圧力誘起相分離による PMMA 粒子の表面改質法について検討した。球形状の PMMA 粒子をテンプレート、硝酸亜鉛を前駆体とすることで、ZnO 中空粒子の合成を試みた。図 1 にエタノールに溶解した硝酸亜鉛の溶解挙動に及ぼす CO₂ 添加効果について検討した。エタノールに溶解した硝酸亜鉛の相分離挙動を耐圧性観察窓付の高圧容器を用いて観察した。図 1(a) に示すように常

圧 (333K) において硝酸亜鉛はエタノールに比較的高濃度 ($50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) で溶解することがわかる。また、図 1(b, c) に示すようにエタノールに CO_2 を添加するにともない気液界面が上昇し、やがて均一相を形成することがわかる。このとき、 CO_2 に対して硝酸亜鉛は貧溶媒にもかかわらず、硝酸亜鉛は析出しなかった。硝酸亜鉛に対して CO_2 は貧溶媒にもかかわらず、 CO_2 膨張エタノールに対して高濃度で溶解していることがわかる。

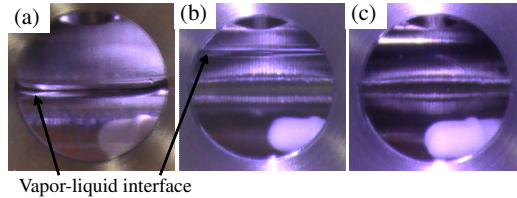


図 1 CO_2 膨張エタノールに溶解した硝酸亜鉛の相分離挙動、(a) 0.1 MPa, (b) 7.0 MPa, (c) 25 MPa (333 K)

さらに CO_2 膨張エタノール中での圧力誘起相分離を利用したテンプレートへの硝酸亜鉛のコーティング、コーティング材料の焼成処理により得られた ZnO 中空微粒子の SEM 像を図 2 に示す。テンプレートには、図 2(a) に示すような直径 $10\ \mu\text{m}$ の球形状の架橋 PMMA 粒子を用いた。

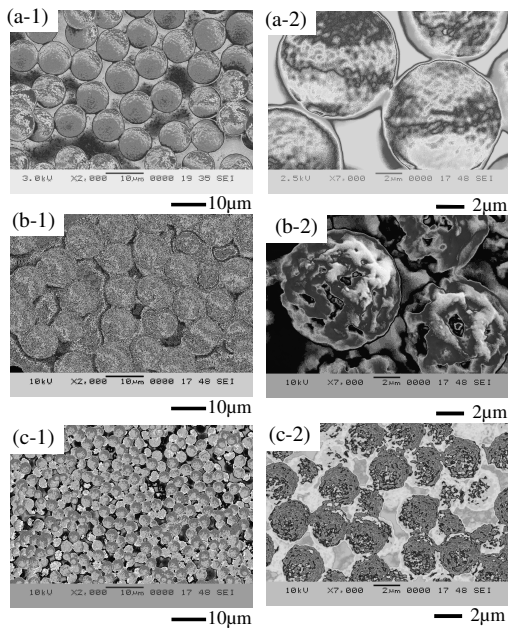


図 2 CO_2 膨張エタノール中での圧力誘起相分離により形成した ZnO 中空微粒子の SEM 像、(a) テンプレート PMMA 粒子、(b) PMMA-硝酸亜鉛複合粒子、(c) ZnO 中空粒子

圧力誘起相分離法により PMMA テンプレート粒子表面に硝酸亜鉛を均一にコーティング可能であることを示した (図 2(b))。さらに

コーティング処理を施した粒子を空気雰囲気下、 550°C にて焼成処理することで、図 2(c) に示すような ZnO 中空粒子を得ることができた。焼成物の断面を SEM にて観察したところ、図 3 に示すように得られた粒子は中空構造を形成していることがわかった。また、中空粒子は 300nm 程度の粒子の集合体から形成されていることがわかった。また、焼成物の結晶構造を XRD により観察したところ、図 4 に示すように生成物の結晶構造は ZnO であることが示された。

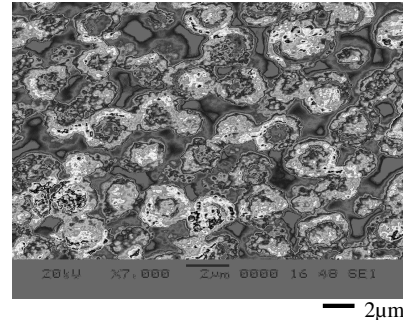


図 3 CO_2 膨張エタノール中での圧力誘起相分離により形成した ZnO 中空微粒子の SEM 像

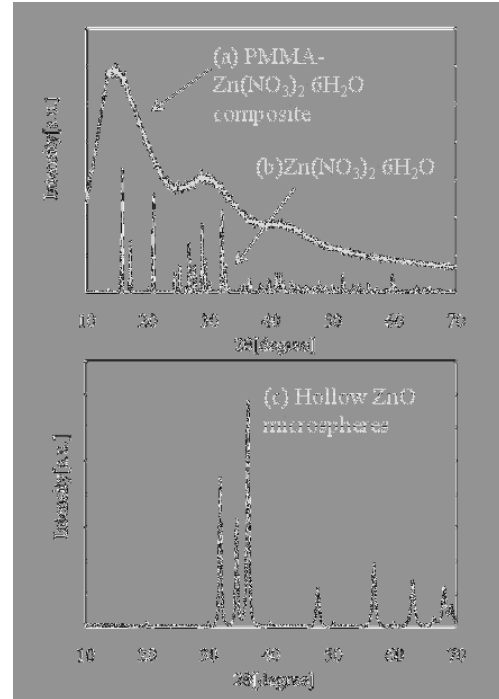


図 4 圧力誘起相分離法により得られた (a) PMMA-硝酸亜鉛複合体、(b) 硝酸亜鉛、(c) ZnO 中空微粒子の XRD パターン

(2) 高压二酸化炭素中での超音波キャビテーションを利用した粒子の複合化

液体二酸化炭素中で発生可能な超音波エネルギーにより発生する衝撃波を利用した高压二酸化炭素中での粒子の分散および複合化法について検討した。本研究では、図 5 に示すような高压容器内に超音波ホモジナ

イザーを導入したナノ粒子分散装置を試作した。

本研究では、液体二酸化炭素中で $10\mu\text{m}$ オーダーの粒子径を有する板状形状のタルク粒子 (Host particles) に TiO_2 ナノ粒子 (Guest particles) を被覆・複合化させることで、タルク粒子の流動性を向上させることに成功した。高出力の超音波ホモジナイザーを接続した高压容器内にタルク粒子、 TiO_2 粒子および液体二酸化炭素を導入し、液体二酸化炭素中での超音波照射を行い、複合粒子の生成を試みた。超音波照射時に操作圧力および温度は、それぞれ 6.5MPa および 293K とした。また、超音波照射が行われる超音波ホーンの部分は、発熱防止のため、クーリングジャケットにより冷却した。図6に超音波ホーンから放出される超音波キャビテーションの様子を示す。超音波ホーン先端から気泡 (キャビテーション) が下方方向に向かって放出していることがわかる。

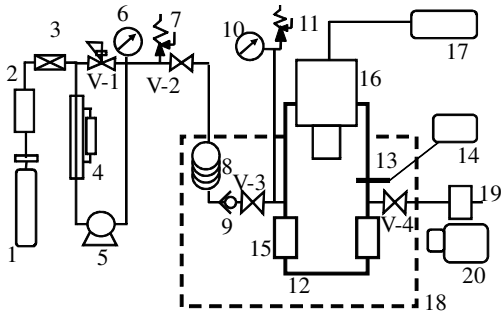


図5 高压容器内に超音波ホモジナイザーを導入したナノ粒子分散装置, (1) gas cylinder, (2) dryer, (3) filter, (4) cooling unit, (5) pump, (6) pressure gauge, (7) safety valve, (8) pre-heater, (9) stopper, (10) pressure gauge, (11) safety valve, (12) high-pressure vessel, (13) thermometer, (14) temperature indicator, (15) quartz window, (16) ultrasound horn, (17) ultrasonic processor, (18) water bath, (19) filter, (20) CCD camera, V-1 back pressure regulator, V-2-V-4 stop valves.

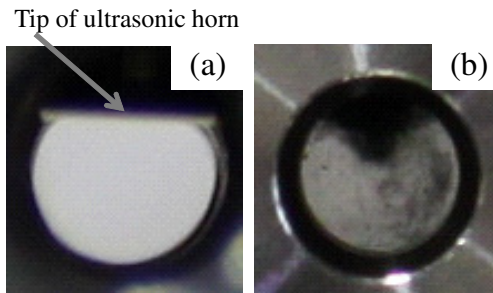


図6 超音波ホーン先端より放出されるキャビテーション、(a)放出前、(b)放出中

超音波照射後、液体二酸化炭素の減圧操作時における液体二酸化炭素の気液界面にて発生する界面張力による TiO_2 ナノ粒子の凝集を防止するため、T-P 線図上における気液境界線を通過しないように圧力および温度を操作しながら、減圧操作を行い、高压容器から複合粒子を回収した。液体二酸化炭素中での超音波照射により TiO_2 ナノ粒子を被覆されたタルク粒子の SEM 写真を図7に示す。図7(a)および(b, c)にそれぞれ示すタルク原粉と超音波処理を施した粒子の表面を比較すると、超音波照射により凝集していた TiO_2 ナノ粒子の分散が促進され、 TiO_2 ナノ粒子がタルク表面に均一に被覆されていることがわかる。

EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) により、タルク粒子表面のマッピング元素分析を行った結果、図8に示すようにタルク粒子表面に Ti のシグナルを確認できたことから、タルク粒子表面を被覆している粒子は TiO_2 であることを確認した。

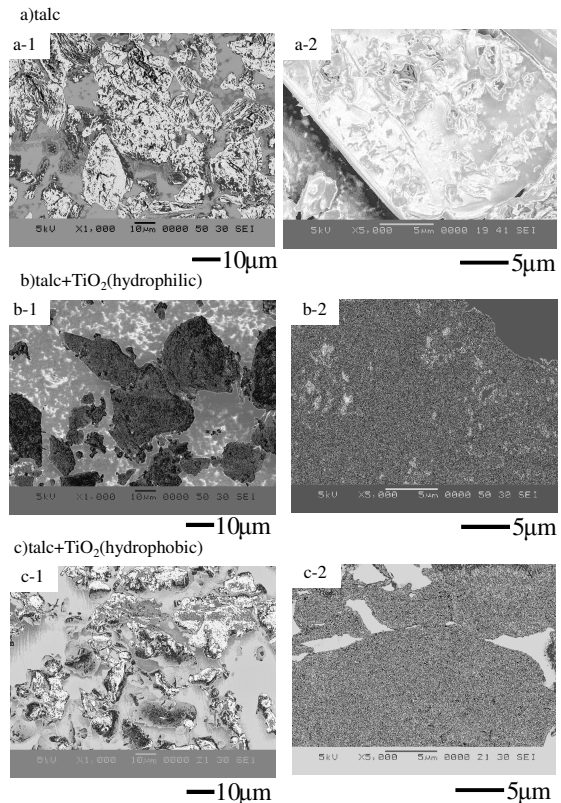


図7 液体二酸化炭素中での超音波照射により形成されたタルク+ TiO_2 の複合粒子の SEM 像、(a)タルク原粉、(b)タルク+ TiO_2 (親水性)、(c)タルク+ TiO_2 (疎水性)

複合粒子の安息角を測定したところ、タルク粒子の流動性も向上していることがわかった。一方、水中でのタルクと TiO_2 ナノ粒子の複合化を試みたところ、均一な TiO_2 ナノ粒子によるタルクの被覆は達成できず、凝集し

た TiO₂ 粒子が付着している程度であることがわかった。これは、水を乾燥により除去するときに気液界面間に働く界面張力により、タルク粒子表面の TiO₂ ナノ粒子が凝集したためと考えられる。

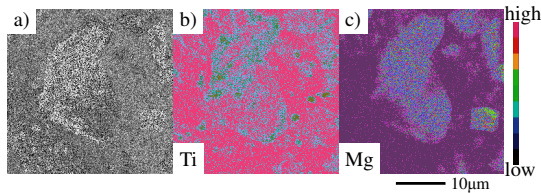


図 8 液体二酸化炭素中での超音波照射により形成されたタルク + TiO₂ の複合粒子の EPMA により元素分析、(a) 二次電子像、(b) Ti、(c) Mg の分析結果

さらに、図 9 に示すように液体 CO₂ 中での超音波キャビテーションを用いて PMMA-ガラス粒子複合体を合成した。PMMA 粒子をテンプレートとして利用することでガラス多孔質体を形成する。図 10 に生成された PMMA-ガラス粒子複合体の SEM 像を示す。PMMA 粒子 (平均粒子径 10 μm) の表面がガラス粒子 (平均粒子径 0.9 μm) で完全に被覆されている。さらに、この複合体を空気雰囲気化 550°C にて焼成し、テンプレートの除去およびガラス粒子を焼結処理することで、図 10 (b) に示すような構造を有するガラス多孔質体を形成することができた。

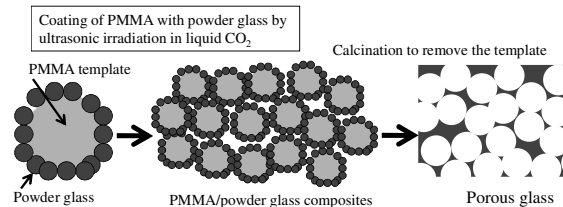


図 9 PMMA テンプレートとガラスナノ粒子の複合化によるガラス多孔質膜の合成

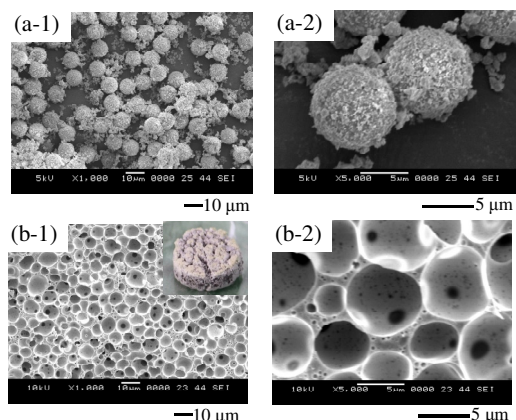


図 10 液体二酸化炭素中での超音波キャビテーションを用いて生成した (a) PMMA-ガラス粒子複合体および (b) 多孔質ガラスの SEM 像

(3) 高圧二酸化炭素中での ZnO 蛍光ナノ粒子の高分子による表面改質

酢酸亜鉛の水酸化リチウム含有エタノール溶液中での加水分解により ZnO コロイド溶液を調製した。さらに得られた ZnO コロイドの分散性を向上させるために、ビニル基を有するシランカップリング剤である 3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate (MPS) により表面処理を施した。さらに超臨界二酸化炭素中でのシリコン系界面活性剤を利用したラジカル重合により MPS により表面処理を施した ZnO を用いて PMMA-ZnO 複合粒子を合成した。得られた複合体の SEM 像を図 11 に示す。凝集しているものの数 μm オーダーの球形状の微粒子が形成されていることがわかる。PMMA-ZnO 複合粒子をテトラヒドロフラン (THF) 中に溶解させ、テフロンシート上で薄膜を形成した。常圧乾燥により THF を除去した後、得られた PMMA-ZnO 複合体にブラックライト (波長 350nm) を照射すると図 12 のような青色の蛍光を示すことが分かった。

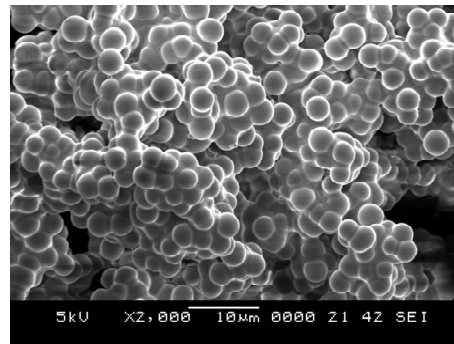


図 11 シリコン系界面活性剤を用いた超臨界二酸化炭素中でのラジカル重合により生成された PMMA-ZnO 複合粒子の SEM 像

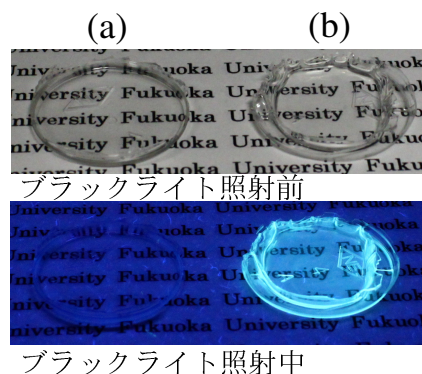


図 12 フィルム化した PMMA-ZnO 複合粒子の蛍光特性、(a) PMMA のみ、(b) PMMA+ZnO 複合体

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① K.Matsuyama, K.Mishima, T.Kato, K.Ohara, Formation of Porous Glass via Core/Shell-Structured Poly(methyl methacrylate)/Powder Glass Prepared by Ultrasonic Irradiation in Liquid CO₂, J.Supercritical Fluids, 査読有, 57, 2010, 198-206
- ② K.Matsuyama, K.Mishima, T.Kato, K.Ohara, Preparation of Hollow ZnO Microspheres Using Poly(methyl methacrylate) as a Template with Supercritical CO₂-Ethanol Solution, Ind.Eng.Chem.Res., 査読有, 49, 2010, 8510-8517
- ③ K.Matsuyama, K.Mishima, Particle Coating of Talc with TiO₂ Nanoparticles Using Ultrasonic Irradiation in Liquid CO₂, Ind.Eng.Chem.Res., 査読有, 49, 2010, 1289-1296
- ④ 松山清, 三島健司, 高压二酸化炭素を用いたマイクロ・ナノ粒子の表面改質, 高压力の科学と技術, 査読有, 20, 2010, 50-56
- ⑤ K. Matsuyama, K. Mishima, High-pressure Phase Behavior and FT-IR Study of Poly(methyl methacrylate) + Ethanol Systems with Addition of Supercritical CO₂, J.Physics: Conference Series, 査読有, 215, 2010, 012086
- ⑥ K.Matsuyama, K.Mishima, Fourier Transform Infrared Study of the Dissolution Mechanism of Poly(methyl methacrylate) in CO₂-Expanded Ethanol, ChemPhysChem, 査読有, 10, 2009, 503-506
- ⑦ M.Honjo, K.Mishima, K.Matsuyama, H.Sekiguchi, S.Ando, K.Irie, M.Fujiwara, Extraction of Silymarins from Milk Thistle Seeds Using Supercritical Carbon Dioxide with Methanol, Solv.Extr.Res.Dev.Japan, 査読有, 16, 2009, 111-120
- ⑧ K.Matsuyama, K.Mishima, Preparation of Poly(methyl methacrylate)-TiO₂ Nanoparticle Composites by Pseudo-dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical CO₂, J.Supercritical Fluids, 査読有, 49, 2009, 256-264

[学会発表] (計 8 件)

- ① 松山清, 三島健司, 高压 CO₂ 中での超音波キャビテーションを利用した粒子の複合化と多孔質材料の合成, 化学工学会第 76 年会, 2011 年 3 月 22 日 (東京)
- ② 松山清, 三島健司, 亜臨界二酸化炭素中での超音波を利用した微粒子の複合化, 第 51 回高压討論会, 2010 年 10 月 21 日 (仙台)
- ③ 松山清, 三島健司, 超臨界二酸化炭素を用いた ZnO 中空微粒子の作製, 化学工学会第

42 回秋季大会, 2010 年 9 月 6 日 (京都)

- ④ 松山清, 三島健司, 液体二酸化炭素中での超音波キャビテーションを利用した微粒子の複合化, 化学工学会第 75 年会, 2010 年 3 月 20 日 (鹿児島)
- ⑤ M.Honjo, K.Mishima, K.Matsuyama, K.Irie, K.Mishima, M.Fujiwara, Binary Solid-Liquid-Gas Equilibrium of α -Lipoic Acid/CO₂ and Hydrogenated Colza Oil/CO₂ Systems, 5th International Symposium of Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation, 2009 年 10 月 3 日 (金沢)
- ⑥ 松山清, 三島健司, 超臨界 CO₂ 中での酸化チタン表面へのメタクリル酸メチルのグラフト重合, 化学工学会第 41 回秋季大会, 2009 年 9 月 18 日 (東広島)
- ⑦ K.Mishima, K.Matsuyama, Formation of Fluoropolymer/CaCO₃ Hybrid Core-Shell Microcapsules by Rapid Expansion of Supercritical Solution (RESS), 5th International Conference on High Pressure Science and Technology, 2009 年 7 月 27 日 (東京)
- ⑧ K.Matsuyama, K.Mishima, High-Pressure Phase Behavior and FT-IR study of Poly(methyl methacrylate) + Ethanol Systems with Addition of Supercritical CO₂, 5th International Conference on High Pressure Science and Technology, 2009 年 7 月 27 日 (東京)

[図書] (計 1 件)

- ① 吉田昌弘, 松山清他 29 名, 化学工学会九州支部若手ケミカルエンジニア連絡会, 若手研究者の大きな可能性を秘めた研究開発, 2010, pp.17-23

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松山 清 (MATSUYAMA KIYOSHI)

福岡大学・工学部・助教

研究者番号: 40299540