

令和元年6月17日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06837

研究課題名(和文)ピコリットル反応場における酸化チタン粒子の複合化と用途開発

研究課題名(英文) Syntheses of TiO₂ composite and hollow particles in pico-liter droplets and their application development

研究代表者

白川 善幸 (Shirakawa, Yoshiyuki)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：70262459

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、インクジェットノズルを用いて正確にピコリットルサイズに制限された液滴を形成し、その液滴内を反応場とすることで、ナノ構造が制御された単分散で多孔質な中空酸化チタン粒子を作製し、この粒子の用途開発として、中空粒子内にビタミンを導入し徐放性能の高性能化を図ること、中空粒子内に窒素化合物を導入し、可視光における光触媒活性の向上を検討した。また、チューブリアクター内で液滴を形成させ、その液滴内で酸化粒子を作製し、中空構造ならびに粒子サイズについてインクジェットノズルによるプロセスと比較検討を行い、評価した。さらに、液中静電微粒化プロセスによる液滴形成プロセスとも比較を行い、評価を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般の工業晶析において、粒子形態を精緻に制御することは難しい。例えば単分散粒子群を得たい場合、反応器内の温度、濃度を均一にしながら実施する必要があり、様々な工夫が必要となる。このような困難を克服する一つの解決策が、反応場を微小な空間に限ることである。核生成、結晶成長によって粒子が形成され、最終的な形態も決定されることを考えると、液滴を反応場として粒子を合成することは、境界を設けて物理的に制御できるため、直接粒子形成パラメータを制御するより容易であり確実である。本研究で取り上げたプロセスは、液滴の制御性としては抜群であり、粒子材料設計の幅が広がり、学術的にも社会的にも意義深いと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, nano-dispersed mono-dispersed porous hollow particles of TiO₂ were synthesized by using an ink jet nozzle to form droplets precisely limited to pico-liter size and to utilize the inside of the droplets as a reaction field. Vitamin C was introduced to inside particles for improvement of the sustained release performance and enclosing of nitrogen compounds in hollow particles was performed to improve photocatalytic activity in visible light. In addition, droplets were formed in the tube reactor, oxide particles were produced in the droplets, and the hollow structure and particle size were compared with the process by the inkjet nozzle and evaluated. Furthermore, the comparison with the droplet formation process by an electrostatic atomization process in liquid was also carried out and evaluated.

研究分野：粉体工学

キーワード：中空粒子 多孔質 複合化 ピコリットル反応場

1. 研究当初の背景

酸化チタンは、優れた白色度や隠蔽力、着色力、化学的に極めて高い安定性などの特色をもち、人体への影響が少ないため、塗料、釉薬、化合織用途などの白色顔料、顆粒剤、錠剤、カプセル剤などの着色や光に弱い主薬を紫外線から保護し、安定性を向上させる添加剤など多岐にわたり利用されている¹⁻³⁾。近年問題になっている資源・環境や人体へのリスクを考慮すると、このように汎用されている物質を更に機能化して新しい用途開発をすることは、今後の材料開発において重要である。また、最近開発が進められている色素増感太陽電池では、酸化チタン多孔質膜に光増感色素を吸着させた電極を負極に用い、増感色素の付着に関係して酸化チタン粒子の多孔構造や粒子径が光電変換効率に影響を与えることが知られている。

材料の機能化を考えると、材料成分に由来する特性もさりながら、材料形成における組織、大きさ、形状を含めた形態が材料の性質に大きく影響を与える。例えば粒子材料の場合、各成分が均質に分散しているのか、コア-シェル構造のように粒子内で組成が不均一であるのかによって、その示す特性は大きく異なってくる。我々はこれまで液-液界面における晶析法を用いて、粒子径ならびに粒子形状の制御を行い、応用として中空構造を持った凝集粒子を作製してきた⁴⁾。これは、液滴界面を反応場とすることで実現でき、液滴サイズを整えることで、析出する結晶の形態制御ができ、所望の粒子を合成できる方法である。以上の背景から本研究では酸化チタン中空粒子を作製し、その中空内に所定の物質を内包させることで、様々な機能を発現しようと考えた。

2. 研究目的

液-液界面の反応晶析を用いて酸化チタンの単分散中空粒子を作製し、中空内に目的物質を封入し、機能化するプロセスの開発を目的とする。このような複合化した粒子の用途としては、ナノ触媒を中空内に担持させ、脱離などの劣化を防ぐ触媒、DDS ならびに太陽電池、人工光合成の電極などが挙げられるが、いずれも粒子サイズや中空壁の膜厚などの制御が必要である。そこでインクジェットノズルの液滴径をピコリットルまで小さくし、数ミクロンサイズの単分散多孔質中空酸化チタン粒子の作製を試みる。さらに、応用例として1次粒子から成る殻を作り、その細孔および中空内にビタミンを内包させ、その徐放性を評価すること、更に窒化物を封入して加熱することで窒素ドーピング酸化チタンを作製し、その光触媒能を評価する。また、液滴を用いた晶析プロセスとしての評価のため、チューブリアクターによる晶析プロセスおよび液中静電微粒化プロセスによる粒子生成プロセスと比較することで本プロセスの特徴を明確にする。

3. 研究方法

(1) インクジェットノズルプロセスの構築

本研究で用いるインクジェットノズルは piezoelectric 方式である。特徴としては、piezoelectric 方式の変位量は非常に微小であるため、微小かつ正確な液滴を吐出することが可能であること、インクジェットノズルに入力する電圧、駆動波形、周波数をインクジェットドライバにより変化させることで吐出される液滴の強さ、液滴径、吐出数を精緻に制御できることなどが挙げられる^{5,6)}。吐出する液体の粘度、表面張力などの特性によって上記入力値を調整し、最適な吐出条件を選択した。

(2) 酸化チタン中空粒子の作製

酸化チタン中空粒子はインクジェットノズルを用いたゾル-ゲル法による界面反応晶析によって作製した⁷⁾。実験装置の概略図を図1に示す。装置は、インクジェットヘッド、インクジェットドライバから構成されている。まず、水溶液をガラス液容器に注入し、ガラス液容器内を加圧することでインクジェットヘッド内に溶液を充填した。その後、インクジェットドライバを起動させ、液滴を吐出させた。その液滴を顕微デジタルシステムにより 2.0×10^{-4} 秒間隔で観察し、均一な液滴が安定に吐出されていることを確認した。その後、ピーカー内で攪拌させたアルコキシド溶液に向かって毎秒 500 滴の間隔で液滴を吐出し、微小球状界面にて TTIP を加水分解、縮合重合させた。この操作を 30 min 続け、懸濁液を得た。その後、得られた懸濁液を減圧ろ過によりメンブレンフィルター（細孔径 0.1 μm ）を用



図1 インクジェットプロセスの模式図

いて固液分離した。得られた粒子をエタノールにより洗浄し、室温で 24 時間乾燥させた。なお、以上の操作は全て室温で行った。

(3) ビタミン C の導入と光分解抑制ならびに徐放評価

浸漬法を用いて、ビタミン C (VC) 誘導体を酸化チタン中空粒子へ封入し、複合化を行った。複合粒子の表面および内部に VC 誘導体が存在していることを、エネルギー分散型 X 線分析装置を用いて確認した。複合粒子内の有効成分の放出挙動について、透析バッグ法^{8,9)}によって評価した。VC 誘導体濃度は、紫外可視分光光度計を用いて吸光度を測定し、240 - 265 nm^{10,11)} のピーク面積から求めた。更に有効成分を酸化チタン中空粒子内に封入することによる有効成分の光分解抑制効果を検討するために、光安定性試験を行った。

(4) 窒素ドーピング

酸化チタン中空粒子への窒素ドーピングは焼成法により行った。まず、0.01 M の尿素水溶液を調製し、酸化チタン中空粒子の浸漬操作を行い、80 °C で 24 時間乾燥させ中空内部に尿素を析出させた。その後、電気炉中にて焼成を行うことでアンモニアの窒素と酸化チタン中の酸素を置換させ、中空内部で窒素ドーピングした。

(5) チューブリアクターで作製した液滴内での粒子生成

液 - 液界面晶析法による粒子生成過程において、生成粒子の粒子径をそろえるには、液滴径を均一にする必要がある。インクジェットノズルの使用と同様に液滴径をそろえることができる代表的なプロセスとして、チューブリアクターが挙げられる。そこで、インクジェットプロセスとの比較を行うため、チューブリアクターによる中空粒子作製を行った。ここでは、反応の容易さから、オキシ塩化ジルコニウムとアンモニアの中和反応により酸化ジルコニアを作製した。

実験装置の概略図を図 2 に示す。同軸二重管型チューブリアクターを 2 つ用意し、液滴の形成と反応の 2 段階のプロセスに分割することで中空粒子の作製を試みた。反応プロセス (Reactor 2) では、内管に Reactor 1 で形成させた液滴群を送液し、外管からアンモニアのみを溶解させたアルコール溶液 (Reactant C) を送液して反応物質を液滴と接触させ、滞留時間が 90 s となるよう調節された流路内で反応させ、ジルコニア中空粒子を作製した。

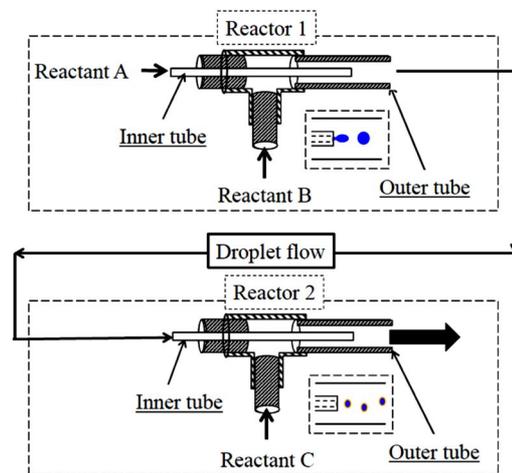


図2 チューブリアクターの模式図

(6) 液中静電微粒化法で作製した液滴内での粒子生成

インクジェットノズルならびにチューブリアクターを用いた液滴形成のいずれにおいてもナンバリングアップすることで原理的には量産化に対応できるが、単独では多くの試料を望めない。また、プロセスとしてノズル径やチューブ径に液滴サイズが依存する。そこで、より制御しやすく、量も望めるであろうプロセスとして液中静電微粒化による粒子生成について検討を行った。本プロセスにおいても容易に作製できる対象としてタウリンを選択した。

図 3 に静電微粒化プロセスの概略図を示す。水相と有機相を用いて液 - 液界面を形成し、静置させる。電極間に電圧を印加すると水-油界面に Taylor Cone と呼ばれる円錐波が形成される。水溶液の液滴が油相に分散し、エマルジョン (W/O) が形成する。油相中のタウリン水溶液液滴の界面において相

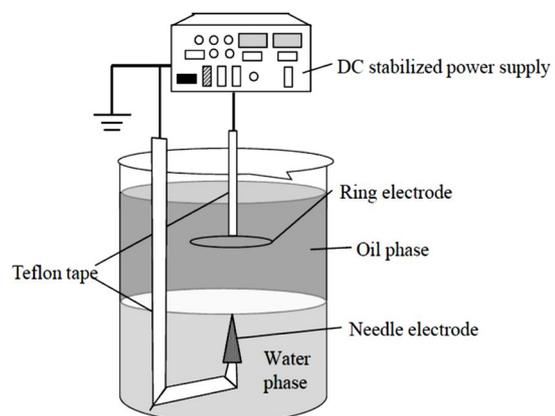


図3 液中生鮮微粒化プロセスの模式図

互拡散が生じ、タウリン粒子が析出する¹²⁾。

4. 研究成果

(1) ビタミンCの導入と光分解抑制ならびに徐放評価

複合粒子内部における付着成分分析により、浸漬法により VC 誘導体の導入が確認できた。VC 誘導体の放出挙動を図 4 に示す。図に示されるように封入された有効成分が徐々に放出されており、徐放性を示すことが確認された。

ここで中空内から粒子壁内細孔を経由して徐放される挙動について考察する。Sample (VC)の有効拡散係数 D_e 、分子拡散係数 D_{AB} 、Knudsen 拡散係数 D_{KA} を表 1 に示す。 $D_{AB} > D_{KA}$ であり分子拡散支配であることがわかる。したがって、細孔壁との衝突の影響より、分子同士の影響が大きいといえる。これは、酸化チタンシェル壁内の細孔サイズ(約 3nm)、細孔内のビタミンCの密度、ビタミンCと細孔壁の相互作用に依存すると思われる¹³⁾。細孔内拡散において、分子同士の衝突が多くなっているため、細孔内の分子密度は比較的大きいことが予想される。さらに、水中で陰イオンとして存在している VC 誘導体は、水和イオンと粒子細孔壁表面の OH もしくは O⁻ と水素結合している 2 つの状態の分子が存在していると考えられる。したがって、拡散において VC 誘導体は細孔壁との接触より分子間衝突を繰り返しながら拡散すると推測される。続いてビタミンCならびにビタミンEを混合させ、中空内に導入した複合粒子について徐放性試験を実施した。各成分単独で導入した場合と比較すると、あきらかに徐放速度が変化しているが、その機構も含め現在検討中である。

続いて有効成分としてビタミンCを封入した sample (L-Asc)における光安定性試験の結果を図 5 に示す。Sample (L-Asc)は6時間後に最大値を示しており、その後長時間に渡ってほぼ一定の濃度を保っている。一方、封入されていない状態のビタミンCは、2時間で最大値を示し、このときの濃度は sample (L-Asc)の最大濃度より約 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 低かった。これより、この差の約 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 分は紫外光を照射することにより分解されたと考えられる。したがって、酸化チタン中空粒子内に封入することによりビタミンCが紫外光から保護され、分解を抑制できると考えられる。

(2) 窒素ドーブによる可視光応答

尿素を添加し、300 $^{\circ}\text{C}$ 、400 $^{\circ}\text{C}$ 、500 $^{\circ}\text{C}$ 、600 $^{\circ}\text{C}$ で6時間焼成を行った粒子の画像を見ると、いずれの温度で焼成した窒素ドーブ酸化チタン粒子も黄色に着色し、報告されている結果と一致した^{14,15)}。中でも400 $^{\circ}\text{C}$ で焼成した酸化チタン粒子が、試料の中で最も明るい黄色を示した。得られた窒素ドーブ酸

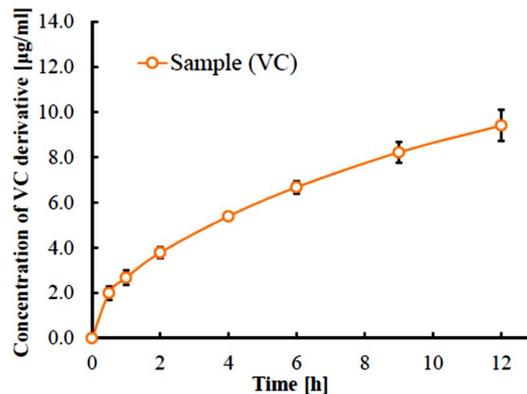


図4 ビタミンCの徐放プロファイル

表1 ビタミンCの各拡散係数

Release component	VC
D_e [$\times 10^{-13}$ cm ² /s]	8.403
D_{AB} [$\times 10^{-13}$ cm ² /s]	7.712
D_{KA} [$\times 10^{-3}$ cm ² /s]	2.684

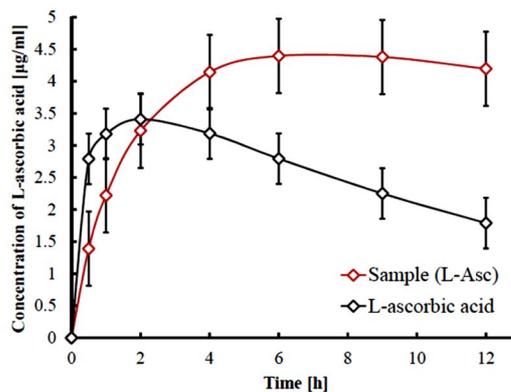


図5 TiO₂に内包されたビタミンCとしていないビタミンCの光安定性試験

化チタン粒子の光吸収スペクトルを測定した結果、吸収端は、焼成温度の上昇に伴って低波長側にシフトしていくことが分かった。この結果は、400°Cで焼成した窒素ドーパ酸化チタンの吸光度が最も高いことを示唆している。以上から、焼成時に受け取るエネルギーがある値より大きくなると、酸化チタン中の窒素ドーパントは空気中の酸素と置換するため、酸素欠陥量及び窒素ドーパント量は400°Cで最大となり、400°Cで焼成したとき、可視光の吸収強度が最も高くなる。そして、400°Cから可視光の光吸収強度は低くなると考えられる。そして、本研究のプロセスでも、特性は十分に発揮できることが分かった。

(3) チューブリアクターにより作製した中空粒子との比較

チューブリアクターによる反応晶析で中空粒子を作製した反応過程において、主にオキシ塩化ジルコニウム濃度を変化させ結果、中空粒子を形成するには十分なオキシ塩化ジルコニウム濃度が必要であるが、粒子形状・粒子径・分散性へのオキシ塩化ジルコニウム濃度の影響は小さく、これらは液滴の形状やサイズに大きく依存することが分かった。

チューブリアクター用いた粒子合成の結果とインクジェットプロセスを比較すると、粒子形態の制御性や生産量についてはインクジェットプロセスもチューブリアクターもほぼ変わらないと考えられるが、チューブリアクターの場合はマトリックスとなる送液の分離回収、また、インクジェットの場合は粒子生成後の懸濁液内での粒子分散、凝集について検討が必要であり、原料、生成物、反応によってどのプロセスを使うのが適切な選択が必要であると考えられる。

(4) 液中静電微粒化で作製した粒子との比較

Taylor cone 形成によるエマルジョン生成のためには、液-液の界面張力と印可電圧との調整が必要である。今回は大豆油とタウリン水溶液を選択したが、エタノール濃度0%の場合では、Taylor cone は形成されず5%を超えると、安定したTaylor Cone が形成され、Coneの先端から安定的に液滴が放出された。エタノール濃度を变化させた際、生成した粒子の形態が変化した。5%では真球に近い球形粒子が得られた。真球に近い粒子は、W/Oエマルジョン中の液滴に沿って液-液界面晶析法により粒子が析出したからである。しかし10%では、棒状粒子が混入し始め、15%に達すると全て棒状粒子となった。これは高いエタノール濃度では、液滴界面に沿って粒子が成長しなかったと言える。

以上の結果を踏まえ、インクジェットプロセスと液中静電微粒化プロセスを比較すると、粒子形態制御に関しては、インクジェットプロセスが優位であると思われるが、量産や溶液条件の自由度を考えると液中静電微粒化の方が利用しやすいと考えられ、この場合も、目的物質に応じて適切な選択が必要であると思われる。

<引用文献>

1. Ren, Y., C. Sun, K. Li, L. Wang and M. Song: "Preparation of TiO₂-reduced Grapheme Oxide-Pd Nanocomposites for Phenol photocatalytic Degradation", *Ceram. Int.*, 42, 2016, 1339-1344
2. Xi, M., L. Wu, J. Li and X. Li: "Hierarchical Flower-like Titanium Phosphate Derived from H-titanate nanotubes for Photocatalysis", *J. Mater. Sci.*, 50, 2015, 7293-7302
3. Habibpanah, A.A., S. Pourhashem and H. Sarpoolaky: "Preparation and Characterization of Photocatalytic Titania-alumina Composite Membranes by Sol-gel Methods", *J. Eur. Ceram. Soc.* 31, 2011, 2867-2875
4. Tomoya Tanaka, Kazunori Kadota, Yuichi Tozuka, Atsuko Shimosaka, Yoshiyuki Shirakawa, "Improvement in photocatalytic activity of morphologically controlled Pd-supporting TiO₂ particles via sol-gel process using inkjet nozzle", *Ceramics International* 42, 2016, 9963-9971
5. 高橋 恭介, *インクジェット技術と応用*, シーエムシー出版 (2007)
6. H. Wijshoff, The dynamics of the piezo inkjet printhead operation, *Phys. Rep.* **491**, 2010, 77-177
7. Tamura, H., K. Kadota, Y. Shirakawa, Y. Tozuka, A. Shimosaka and J. Hidaka: Morphology Control of Amino Acid Particles in Interfacial Crystallization Using Inkjet Nozzle, *Adv. Powder Technol.*, 25, 2014, 847-852
8. JONO K, ICHIKAWA H, FUKUMORI Y, UWAMINO Y, Dissolution properties of gadolinium-containing lecithin microcapsules prepared by a spouted bed process assisted with a draft, *Advanced Powder Technology*, 9, 1998, 363-375
9. WANG Shaoning, WANG Xiaoyun, XU Hui, ABE Hiroya, TAN Zhenquan, ZHAO Yanqiu, GUO Jianbo, NAITO Makio, ICHIKAWA Hideki, FUKUMORI Yoshinobu, Towards sustained delivery of small molecular drugs using hydroxyapatite microspheres as the vehicle, *Advanced Powder Technology*, 21, 2010, 268-272
10. X.-H. Wei, Y.-P. Niu, Y.-Y. Xu, Y.-Z. Du, F.-Q. Hu, H. Yuan, Salicylic acid-grafted chitosan oligosaccharide nanoparticle for paclitaxel delivery, *J. Bioact. Compat. Polym.*, 25, 2010, 19-335
11. L. T. Abe-Matsumoto, G. R. Sampaio, D. H. M. Bastos, *J. Food Compos. Anal.*, 72, 2018, 141-149
12. Kishimoto, T., Kadota, K., Furukawa, R., Tozuka, Y., Shimosaka, A. and Shirakawa, Y., Nozzleless

electrostatic atomization process for crystallization via liquid-liquid interfaces, J. Chem. Eng. Jpn., 50, 2017, 367-375

13. N. Wakao, Chem. Eng., 28, 1964, 135-140

14. Marta Mrowetz, William Balcerski and et al.: "Oxidative power of nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts under visible illumination", J. Phys. Chem. B108, 2004, 17269-17273

15. Clemens Burda, Yongbing Lou and et al.: "Enhanced nitrogen doping in TiO₂ nanoparticles", Nano letters, 3, 2003, 1049-1051

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計5件）

Chinatsu Mori, Kazunori Kadota, Yuichi Tozuka, Atsuko Shimosaka, Mikio Yoshida, Yoshiyuki Shirakawa, Application of nozzleless electrostatic atomization to encapsulate soybean oil with solid substances, Journal of Food Engineering, 査読有, 246, 2019, 25-32 (10.1016/j.jfoodeng.2018.10.023)

Yoko Tominaga, Kazunori Kadota, Atsuko Shimosaka, Mikio Yoshida, Kotaro Oshima, Yoshiyuki Shirakawa, The preparation and the sustained release of titanium dioxide hollow particles encapsulating L-ascorbic acid, Journal of Crystal Growth, 査読有, 490, 2018, 11-18 (10.1016/j.jcrysgro.2018.03.008)

Kenta Kikuchi, Kazunori Kadota, Yuichi Tozuka, Atsuko Shimosaka, Mikio Yoshida, Yoshiyuki Shirakawa, Effects of the process parameters on the size distribution of taurine particles produced by nozzleless electrostatic atomization, Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 査読有, 117, 2017, 38-44

Yuto Deki, Kazunori Kadota, Saori Onda, Yuichi Tozuka, Atsuko Shimosaka, Mikio Yoshida, Yoshiyuki Shirakawa, Crystallization Behavior of Glycine Molecules with Electrolytic Dissociation on Charged Silica Gel Particles, Chem. Eng. Technol., 査読有, 41, 2017, 1073-1079

Kazunori KADOTA, Taiki YOSHIMOTO, Yuto DEKI, Atsuko SHIMOSAKA and Yoshiyuki SHIRAKAWA, Preparation of morphologically controlled zirconia particles using a coaxial tube reactor, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, 124, 2016, 1167-1170

〔学会発表〕（計8件）

富永 陽子（代表）, 下坂 厚子, 吉田 幹生, 白川 善幸, 多成分封入による酸化チタン中空粒子の高機能化, 粉体工学会2018年度秋期研究発表会, 2018

Yoshiyuki Shirakawa, Syntheses of composite and hollow particles in pico-liter droplets, International Powder and Nanotechnology Forum 2018, 2018

木田 望南（代表）, 吉田 幹生, 下坂 厚子, 白川 善幸, インクジェットノズルを用いた反応晶析におけるブルックライト型チタニア球形中空粒子の合成, 粉体工学会2018年度春期研究発表会, 2018

白川 善幸, 微小反応場形成と粒子形態制御技術の紹介, 化学工学会金沢大会, 2017

大嶋 康太郎（代表）, 吉田 幹生, 下坂 厚子, 白川 善幸, 液滴内反応晶析による窒素ドーブ酸化チタン中空粒子の作製と評価, 日本液体微粒化学会第26回微粒化シンポジウム, 2017

富永 陽子（代表）, 下坂 厚子, 門田 和紀, 戸塚 裕一, 吉田 幹生, 白川 善幸, L-アスコルビン酸封入型チタニア中空粒子の作製および徐放性の検討, 2017年度日本海水学会第68年会研究技術発表会, 2017

出未 祐人（代表）, 下坂 厚子, 吉田 幹生, 白川 善幸, 拡散方程式を用いた液液二相間における界面近傍の濃度計算と析出結晶の形態制御, 粉体工学会2016年度秋期研究発表会, 2016

菊池 健太（代表）, 下坂 厚子, 吉田 幹生, 白川 善幸, 液相中静電微粒化プロセスを利用したタウリン粒子形態制御技術の開発, 粉体工学会2016年度秋期研究発表会, 2016

6 . 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：門田 和紀

ローマ字氏名：（KADATA, kazunori）