

令和 2 年 7 月 3 日現在

機関番号：57102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06025

研究課題名(和文) 微粒子核生成舞台の溶液構造デザインとメガヘルツ超音波振動の適用

研究課題名(英文) Design of solution structure as a stage for nucleation of nanoparticles and feasible application of ultrasound at MHz

研究代表者

榎本 尚也 (ENOMOTO, Naoya)

有明工業高等専門学校・創造工学科・教授

研究者番号：70232965

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：溶液反応で機能性微粒子を合成するとき、原料とされる出発溶液は「目で見て透明」であれば「分子・イオンレベルで均一」とみなされる(誤認される)ことが多い。本研究では「溶解」とは妖しく怪しい、まさに「妖怪」なり」をスローガンとし、形の揃ったセラミック球状粒子(SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>)を題材として、微粒子生成の舞台となる出発溶液に様々な刺激を与えて得られた微粒子を精査した結果、「目に見えないレベルの不均一」が微粒子の大きさの制御因子となることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、代表的な相溶系である水・エタノールでも微視的不均一があることが示唆された。この成果は材料プロセス/微粒子合成に留めることなく、広く学際的な展開を期待する。本研究で用いられた水・エタノール混合系の経時変化は「酒の熟成」として知られているが、そこにはクラスタ構造の物理的変化以外に化学的な成分変化も伴い、しかも味覚の絶対的数値化は甚だ困難に思える。本研究で実施したのは単なる粒径測定のみで再現性はある。微粒子合成>粒径測定という地味な操作で得られる成果がクラスタ構造の良いプローブとなることを期待したい。

研究成果の概要(英文)：In a solution synthesis of functional nanoparticles, one prepares a “visibly-transparent” solution for the synthesis and sometimes misunderstand it is quite homogeneous at molecular level. In this work, I aged the starting solution variously before synthesis aiming at silica and titania spherical particles. As a whole, invisible and microscopic inhomogeneity in the starting solution sometimes significantly alter the size and the morphology of the final product.

研究分野：無機材料化学

キーワード：微粒子合成 核生成 溶液構造 水・エタノールクラスタ エイジング 単分散球

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

多種多様な機能的微粒子が液相プロセスにより合成されている。合成原料となる出発溶液を規定するのは、溶質種、溶媒種、その割合(濃度)の3つが普通であり、溶質が溶解して「目で見て透明」であればよしとされることが多い。溶質と溶媒の反応(例えば加水分解反応)が起きて溶液が「目視で」濁れば、それはもはや作り直しを命じられるのが通例であろう。

本研究では「目で見て透明」を疑って一石を投じるとともに「濁ったが存外良い粒子ができた」という結果を示すものである。

### 2. 研究の目的

本研究では、出発溶液のエージング(寝かし)を第4のパラメータとして捉え、「目で見て透明」な出発溶液における経時的構造変化を意識した微粒子合成プロセスを提案した。液相合成における微粒子の核生成は、分子あるいはイオンと溶媒の構造によって大きな影響を受けると考えられているが、出発溶液の化学組成を変えれば出発溶液構造も変わるものの、反応自体が変化してしまう。そこで、本研究では、出発溶液の「エイジ」すなわち溶解してからの放置時間および放置環境に着目し、微粒子生成挙動との関連を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

合成する微粒子として、粒径測定に紛れが少なく、核生成を議論しやすい単分散球を選び、Stober プロセスとしてよく知られるアルコキシド原料の加水分解・重合反応について出発溶液のエージング処理を行った後、粒子合成を行った。Tetraethylorthosilicate (TEOS)を原料とする単分散シリカ球(MSS; monodispersed spherical silica)合成を主とし、そこにメソ孔形成のテンプレートとして界面活性剤を加えたメソポーラス単分散シリカ球(MMSS; mesoporous monodispersed spherical silica)合成、およびチタン原料を用いた単分散チタニア球(MST; monodispersed spherical titania)合成を行った。MSTについては合成時に超音波照射を行った。エージングには参照としての静置(CON)、機械的振盪(MS, 1 rpm)、超音波キャビテーション閾値よりはるかに低強度の微弱超音波照射(WUS, 40 kHz~10 mW)のほか、MSTではキャビテーションを伴う強力超音波照射(US)も用いた。

合成された粒子は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、球径測定には写真法あるいは画像解析ソフトMex(ソリューションシステムズ社製)を用いて1試料あたり300~600個程度の粒径を測定した。

### 4. 研究成果

#### 4-1. MSS合成における出発溶液のエージング効果

図1に沈殿生成誘導期間(溶液混合直後から白濁が目視で確認できるまでの時間)のエージング時間変化を示す。調整した2つの出発溶液(TEOS/EtOHおよびH<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>/EtOH)を最大150日間エージングした後に混合したところ、誘導期間はエージング時間と共に上昇し、更にWUS>MS>CONの順に長くなる傾向を認めた。前者は既報(N. Enomoto et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2005, 113, 340-344)と同じ傾向であり、今回MSおよびWUSを同列に比較できたことが新たな成果といえる。球径についても同様であったが、MSとWUSの差は有意ではなかった。

微弱でない超音波として、200 kHz照射(本多電子社製W200HF mk-II)および1 MHz(本多電子社製W357HPM)を用いてエージングした結果を図2に示す。得られた球径は初期球径で規格化した。200 kHzではエージング1日で顕著な球径増大を示したのに対し、1 MHzでは低い増大に留まった。1 MHz振動は、クラスタサイズに近い微小振動振幅と、より高い振動数による効率的なクラスタ微細化を期待したが、今回行った実験の範囲では1 MHz照射の有効性は認められなかった。

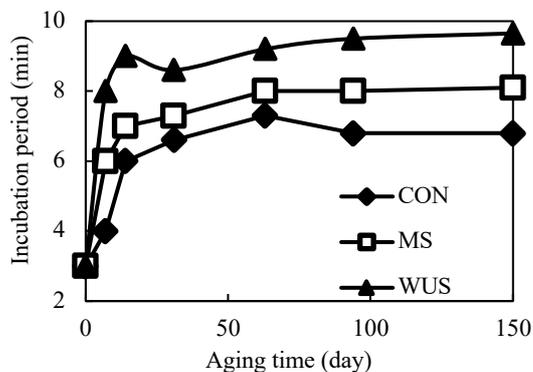


Fig. 1 Effect of aging on incubation period of precipitation for variously-aged starting solutions.

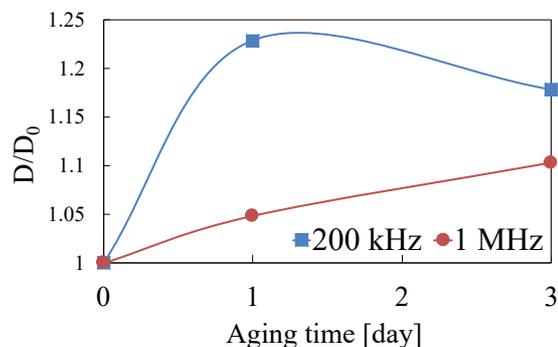


Fig. 2 Effect of aging on the size increment (normalized) for ultrasonic aging by 200 kHz and 1 MHz.

#### 4-2. MMSS 合成における出発溶液のエージング効果

図 3 に異なるエージング方法で合成した MMSS の球径測定結果を示す。すべての条件においてエージング時間とともに粒径は急激に減少し、3 日以降は一定になった。エージングによる粒径変化の傾向は前述の MSS と真逆の効果となった。反応率は変わらないとして粒径より粒子数密度を見積もると、エージング処理により核生成数が約 3.5 倍に増大していることになる。エージングによる粒径現象の原因は界面活性剤（塩化セチルトリメチルアンモニウム； $C_{16}TAC$ ）の有無によることは疑いないが、その詳細は定かではない。図 4 に示した  $^1H$ -NMR 測定によれば、エージングによるわずかなスペクトル変化が観測されたことから、極少量の化学種が生成し、MMSS 粒子の核生成挙動に大きな影響を与えていることが示唆された。

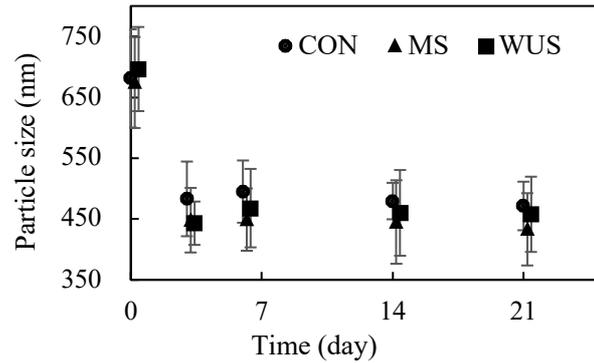


Fig. 3 Effect of aging on sphere size of MMSS prepared from the 10s/0 starting solution

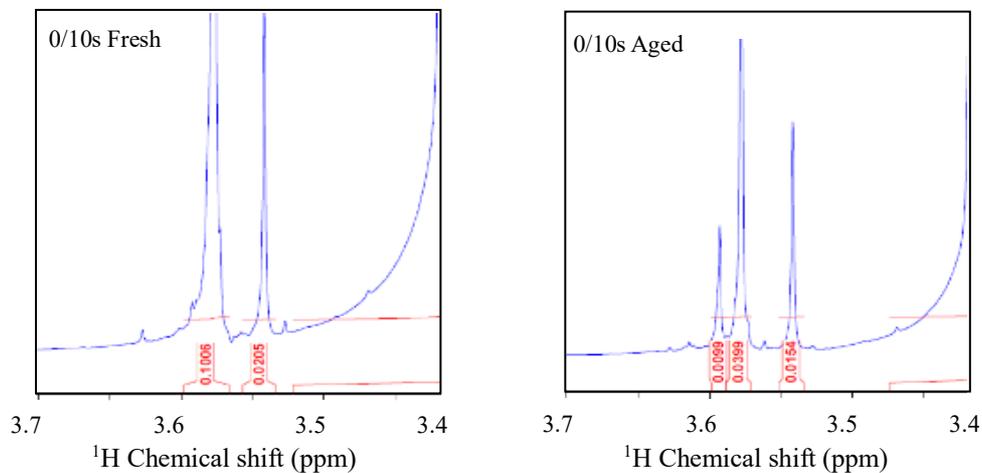


Fig. 4  $^1H$ -NMR spectra for the 0/10s TMOS side starting solution before and after aging

#### 4-3. MST 合成における出発溶液のエージング効果

無水エタノールを溶媒とし、チタン源濃度  $[Ti(OBu)_4]=0.1$  mol/L に対して  $[H_2O]=0.3 \sim 0.075$  mol/L と変化させたときの沈殿生成誘導期間 (IP) を水濃度に対してプロットした結果を図 5 に示す。本実験結果においては、狭い濃度範囲  $[H_2O]=0.113 \sim 0.15$  mol/L においてのみ明確な IP が計測され、それ以外では溶液は直ちに白濁した (IP=0)。そして、このときのみ真球形粒子が得られることを確認した。なお、このとき通常の機械的攪拌下での反応では真球形粒子は得られず、反応時の 200 kHz 超音波照射が良好な球形粒子を得るために必須の条件であった。

出発溶液  $Ti(OBu)_4/EtOH$  および  $H_2O/EtOH$  を温度  $5^\circ C$  一定とし、静置 (CON) または 200 kHz (US) の下 24 h のエージングを行った後に、超音波照射下で合成した結果を図 6 に示す。 $Ti(OBu)_4/EtOH$  は、CON 条件ではエージング後も透明のままであったのに対し、US

条件では明瞭な白濁が認められた。通常、出発溶液が白濁するのは不適と考えられるが、ここではそのまま合成に供したところ、白濁した溶液からの球状粒子生成は圧倒的に優れていた。また、図 5 と関連するが、わずかな水濃度の差が球径に大きな影響を与えることが示された。

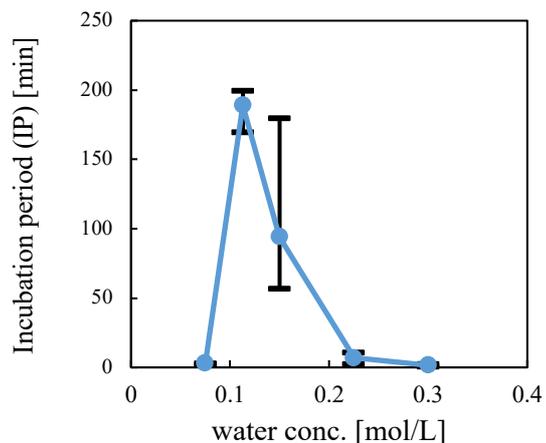
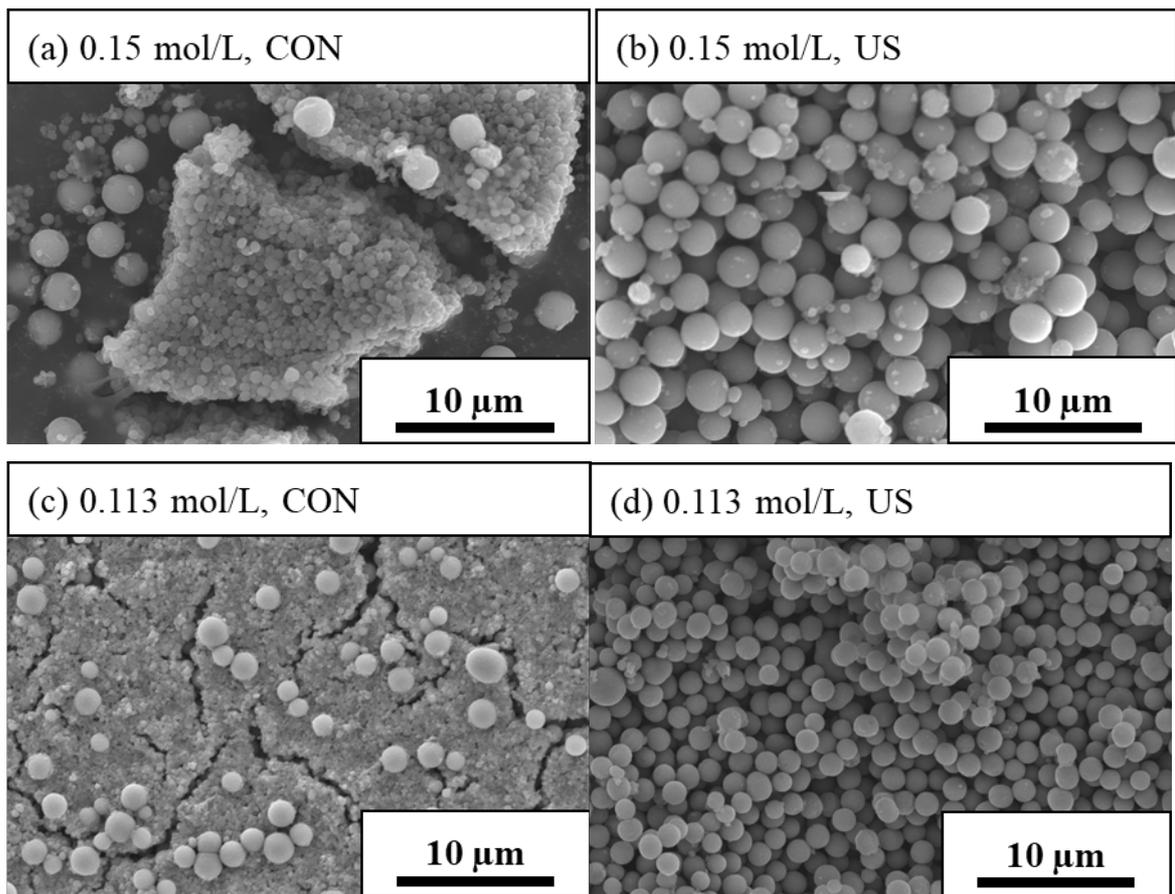


Fig. 5 Relationship between incubation period and  $H_2O$  concentration ( $n=3$ )



**Fig. 6** Effect of water concentration and aging conditions (control and ultrasonication) on morphology.

#### 4-4. 研究のまとめ

液相からの微粒子合成プロセスにおける出発溶液は「目で見て透明」＝「イオン・分子レベルで均一」という旧習的考えに捉われることなく、「目で見て透明」＝「可視光 ( $\lambda \sim 0.X \mu\text{m}$ ) を散乱しない程度に均一」ということを認識し、微粒子核生成のステージをエンブリオサイズから考えていく必要性が示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 N. Enomoto, M. Matsuo, M. Inada, K. Hayashi, J. Hojo	4. 巻 67
2. 論文標題 Aging of starting solution for nanoparticles synthesis and application of two different sonication	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Ultrasonics Sonochemistry	6. 最初と最後の頁 105142
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ultsonch.2020.105142	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Naoya Enomoto
2. 発表標題 Aging starting solution as a novel parameter for nanoparticle synthesis and ultrasound as a novel tool for aging promotion
3. 学会等名 Asia-Oceania Sonochemical Society Conference 2019 (AOSS-4) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 榎本 尚也
2. 発表標題 セラミックスのソノプロセス / 強い超音波と弱い超音波の物理と化学
3. 学会等名 第6回MFD研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松尾美波、榎本尚也
2. 発表標題 単分散セラミック球の核生成デザイン
3. 学会等名 第29回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西村優作、榎本尚也
2. 発表標題 単分散性メソポーラスシリカ球合成における出発溶液のエイジングの影響
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 榎本 尚也
2. 発表標題 セラミック微粒子の液相合成で気になる点
3. 学会等名 平成29年度全国高専フォーラム（長岡）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Naoya Enomoto
2. 発表標題 Sonoprocess of Iron-based Nanoparticles
3. 学会等名 3rd Meeting of the Asia-Oceanian Society of Sonochemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

国立高専研究情報ポータル <a href="https://research.kosen-k.go.jp/researcher-list/?page=1&amp;limit=30&amp;affiliationId=6696000000">https://research.kosen-k.go.jp/researcher-list/?page=1&amp;limit=30&amp;affiliationId=6696000000</a>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----