

機関番号：13904

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20510075

研究課題名（和文） 二酸化炭素を利用する新規“超撥水性”表面処理技術の創出

研究課題名（英文） A novel modification of superhydrophobic surfaces using supercritical carbon dioxide

研究代表者

吉田 絵里 (YOSHIDA ERI)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60263175

研究成果の概要（和文）：

長鎖パーフルオロアルキル基をもつアクリル酸エステルと、汎用モノマーとのランダム共重合体を用いて、超臨界二酸化炭素中で自己組織化させることによりナノメートルサイズの球状微粒子を得た。共重合体の自己組織化は、超臨界二酸化炭素への溶解度である曇点よりも低い圧力領域で起こった。<sup>1</sup>H NMR 解析の結果、を測定した結果、この球状粒子はパーフルオロアルキル基を外殻に、汎用モノマーユニットを内核にもつミセル状の球状粒子であることがわかった。このようにして得られた球状粒子をガラス表面に塗布した結果、その表面はいずれも水に対する接触角が 164°以上の超撥水性を示した。最も高い接触角は、アミノ基含有の汎用モノマーユニットを 2 官能性の酸で静電的に架橋した微粒子で得られ、その値は 171.5°であった。キャスト法で塗布した表面は 96.5°と低い値を示したことから、パーフルオロアルキル基の撥水性と球状構造の相乗効果によって超撥水性が発現されたことがわかった。さらに、超撥水性を発現させる要件として、共重合体の分子量の制御が必要であることがわかり、環境に配慮した光リビングラジカル重合法の確立も行った。

研究成果の概要（英文）：

Superhydrophobic surfaces were obtained by coating with spherical particles formed by the self-assembly of random copolymers consisting of perfluoroalkyl acrylate and commercial monomers in supercritical carbon dioxide. The random copolymers self-assembled into nano-sized spheres in the heterogeneous state below the cloud points. The <sup>1</sup>NMR demonstrated that the nanospheres had the shells of perfluoroalkyl chains and the cores of the commercial monomer units. The surfaces coated with the nanospheres were superhydrophobic and showed high water contact angles over 164°. The most superhydrophobic surface was 171.5° obtained from the random copolymer containing amino groups cross-linked electrostatically by a bifunctional acid. It was found that this superhydrophobicity was based on the correlation of the hydrophobicity by the perfluoroalkyl chains and the spherical structure because the cast film showed only 96.5° of the contact angle. Furthermore, in order to obtain much higher hydrophobic surface, a novel photo-living radical polymerization that had environmental benign nature was determined.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学，環境技術・環境材料

キーワード：超臨界二酸化炭素，超水性表面処理，自己組織化，高分子共重合体，光リビングラジカル重合，分子量制御

### 1. 研究開始当初の背景

表面の超水性処理は、視界の透明性の維持や金属の腐食防止など、安全性の確保には欠かせない技術である。超水性の高いフッ素化合物による化学的処理は以前から行われているが、難溶性のフッ化高分子を溶解するために必要な有毒なフッ素系有機溶媒による環境汚染が問題となっている。また従来の化学的処理では、表面の水に対する接触角が $120^\circ$ 程度で、 $150^\circ$ 以上の“超水性”を発現させるには化学的処理だけでは困難であることが最近の研究からわかっている。現在、蓮の葉の表面構造を真似て、表面の荒さを向上させる物理的処理方法により超水性を発現させようという研究が行われている。しかしその技術にはフラクタル構造の形成<sup>1)</sup>やプラズマ処理法<sup>2)</sup>など、手法が複雑化したり操作の安全性が確保できないものが多い。これらの理由から、環境にやさしく、かつ手法の安全性や簡便性を確保できる超水性表面処理技術の創出が望まれる。

著者は以前から、分子の自己組織化について研究を行っている<sup>3)</sup>。分子の自己組織化は、分子の動きをナノレベルで制御できる有効な手段として、現在、多くのナノテクノロジーの根幹を成している。環境保全の見地からは、分子の自己組織化は化学的な物質変換を伴わず分子同士の相互作用のみで構造体を構築できる、低エネルギーかつクリーンな製造技術でもある。表面の化学的処理に必要なフッ化高分子は汎用有機溶媒には難溶だが、超臨界CO<sub>2</sub>には溶解性が高い。一方、フッ素を含まない汎用高分子は超臨界CO<sub>2</sub>にはほとんど溶解しない。これらの違いを利用すれば、フッ化高分子と汎用高分子からなる共重合体を超臨界CO<sub>2</sub>に投ずるだけで、超臨界CO<sub>2</sub>に親和性の高いフッ化高分子を外殻にもつマイクロ粒子が形成すると考えられる。

1) I. Woodward, W.C.E. Schofield, V. Roucoules, J.P.S. Badyal, *Langmuir* 19, 3432 (2003).

2) S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, K. Tsujii, *J. Phys. Chem.* 100, 19512 (1996).

3) E. Yoshida, S. Kunugi, *Macromolecules* 35, 6665 (2002), E. Yoshida, M. Tanaka, T. Takata, *Colloid Polym. Sci.* 284, 51 (2005)など。

### 2. 研究の目的

著者は、超臨界CO<sub>2</sub>の性質と高分子の自己組織化による球状マイクロ粒子の形成を組み合わせることによって、表面の化学的処理

と物理的処理を同時に行うことのできる、新規な“超水性”処理技術を創出できることを思い付いた。本研究では、超臨界二酸化炭素でしかなし得ない技術の創出によるCO<sub>2</sub>の新しい再利用法の開拓を目指している。具体的な目的は、超臨界CO<sub>2</sub>と高分子の自己組織化を組み合わせ、新規な“超水性”表面処理技術の創出である。本研究の目的を達成するために、下記の項目についての探索と明確化が必要である。

(1) 高分子共重合体が超臨界CO<sub>2</sub>中で自己組織化して球状マイクロ粒子を形成する要件を確立する。

(2) ミクロ粒子が超水性を発現するための要件を明確化する。

(3) 超水性表面にほかの機能を付与する要件を探索する。

### 3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために、次のような方法論にしたがって研究を進めた。

(1) 超臨界CO<sub>2</sub>中で高分子共重合体の間接的な自己組織化により、共重合体の一部を凝集させる。

(2) 凝集体の形状を、共重合体の溶解性を利用して超臨界CO<sub>2</sub>の圧力を操作することにより不均一状態をつくり出し、凝集体を球状にする。

(3) 球状マイクロ粒子をガラス表面に塗布し超水性を発現させる。

(4) 超水性表面に機能を付与する。

### 4. 研究成果

#### 1. 側鎖官能基の水素結合を利用した自己組織化

アクリル酸 2-(パーフルオロオクチル)エチル (POA) とアクリル酸 (AA) からなる、組成比の異なる4種類のランダム共重合体、P(POA-*rr*-AA) (POA/AA=9/1, 8/2, 7/3, および6/4、分子量 Mn=70,000~110,000) を合成し自己組織化に用いた。これらの共重合体は、AA含有量が増加するほど超臨界二酸化炭素への溶解性が低下した。これらの共重合体はいずれも、曇点より低い二酸化炭素圧力の領域で球状粒子を形成することが走査型電子顕微鏡観察によりわかった。その形状やサイズは、二酸化炭素の圧力により制御することができた。さらに、超臨界二酸化炭素の代替溶媒としてヘキサフルオロベンゼンを用いて共重合体を<sup>1</sup>H NMRを測定した結果、POAユニットを外殻に、AAユニットを内核にもつミセル状の球状粒子の形成が

明らかになった。

## 2. 誘発物質を利用した自己組織化

分子間の相互作用がなくそれ自体では自己組織化能を持たない高分子に対して、誘発物質により自己組織化を誘導する方法を利用して、POAとアクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル(DAA)のランダム共重合体、P(POA-*r*-DAA)の自己組織化を2官能性の酸を用いて行った。例えば、POA/DAAの組成比が7/3の共重合体に、2官能性のカルボン酸であるパーフルオロアゼライン酸(Paz)を添加した結果、Pazの添加によって共重合体の超臨界二酸化炭素への溶解性が低下した。Pazの有無によって共重合体の形状を観察した結果、無添加では球状粒子を形成しなかったが、0.5当量のPazの添加で曇点より300psi低い圧力領域で球状粒子が得られた。共重合体中のDAAユニットがPazによって静電的に架橋され共重合体が凝集し、球状粒子を形成したことがわかった。球状粒子のサイズは共重合体の組成比に依存し、7/3の共重合体では平均約700nmの粒子が生成したのに対し、8/2では600nm、9/1では400nmであった。Paz以外にも、パーフルオロコハク酸やアゼライン酸、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸(Glu)などを用いても球状粒子の形成が見られた。

このようにして得られた球状粒子をガラス表面に塗布した結果、その表面はいずれも水に対する接触角が164°以上の超撥水性を示した。特に、Gluで最も高い接触角が得られ、その値は171.5°であった。一方、酸無添加で得られた不定形の粒子を塗布した表面も161°の接触角を示した。これに対し、共重合体のヘキサフルオロベンゼン溶液をキャスト法で塗布した表面は96.5°と低い値を示した。これらのことから、球状粒子を塗布した表面が超撥水性を示すのは、パーフルオロアルキル基の撥水性と球状構造の相乗効果によるものと考えられる。

## 3. 共重合体の分子量制御のための光リビングラジカル重合の確立

超臨界CO<sub>2</sub>中での自己組織化に適合する高分子共重合体として、合成の手法の容易なランダム共重合体を利用してきたが、ブロック共重合体の自己組織化からは、さらに小さなサイズの微粒子が得られることがわかっている。一方、上述のランダム共重合体は分子量の制御がされていないため、得られる微粒子の粒度分布にも幅があった。したがって、超撥水性を示す要件として、自己組織化に用いる高分子共重合体の分子量が高度に制御する必要があることがわかった。そこで、環境に配慮した手法の利用を目的として、従来の熱による重合ではなく、光によるリビングラジカル重合法の確立を行った。モノマーには、透明性や成形性に優れ、かつ撥水性を発

現する長鎖フッ化アルキルエステルなど多くの誘導体が存在するメタクリル酸エステル誘導体を対象にした。安定ニトロキシラジカルを分子量の制御剤に、汎用のアゾ化合物を開始剤として、メタクリル酸メチルの光リビングラジカル重合を行った結果、光ラジカル重合としては比較的分子量分布の狭い(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.4)高分子を得ることができた。この重合は、光酸発生剤を添加することによって重合が加速されることがわかった。また、ニトロキシラジカルとアゾ開始剤のアルコキシアミン付加体を開始剤とする重合により、この重合のメカニズムを解明した。さらに、ブロック共重合体を定量的に合成するための生長ポリマー鎖末端の安定性を評価した結果、重合時間を短縮することにより生長ポリマー鎖末端の失活を抑制することができ、定量的にブロック共重合体を合成することができた。

## 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27件)

1. E. Yoshida, T. Ema, "Micelle formation of polystyrene-*block*-poly(4-*tert*-butoxystyrene) in hexane" *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, 印刷中.
2. E. Yoshida, "Graft copolymerization of methyl methacrylate on polystyrene backbone through nitroxide-mediated photo-living radical polymerization" *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, 印刷中.
3. E. Yoshida, "Nitroxide-mediated photo-living radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of ( $\eta^6$ -benzene)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)Fe<sup>II</sup> hexafluorophosphate", *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **288**, 1745-1749 (2010).
4. E. Yoshida, "Nitroxide-mediated photo-living radical polymerization of methyl methacrylate in solution", *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **288**, 1639-1643 (2010).
5. E. Yoshida, "Self-assembly of poly(allylamine hydrochloride) through electrostatic interaction with sodium dodecyl sulfate", *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **288**, 1321-1325 (2010).
6. E. Yoshida, "Stability of growing polymer chain ends for nitroxide-mediated photo-living radical polymerization", *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **288**, 1027-1030 (2010).
7. E. Yoshida, "Effects of initiators and photo-acid generators on nitroxide-mediated

- photo-living radical polymerization of methyl methacrylate”, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **288**, 901-905 (2010).
8. E. Yoshida, “Effect of azoinitiators on nitroxide-mediated photo-living radical polymerization of methyl methacrylate”, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **288**, 341-345 (2010).
  9. E. Yoshida, “Nitroxide-mediated photo-living radical polymerization of methyl methacrylate using (4-*tert*-butylphenyl)diphenylsulfonium triflate as a photo-acid generator”, *Colloid Polym. Sci.* 査読有, **288**, 239-243 (2010).
  10. E. Yoshida, S. Kuwayama, S. Kawaguchi, “Photo-induced micellization of poly(4-pyridinemethoxymethylstyrene)-*block*-*k*-polystyrene using a photo-acid generator”, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **288**, 91-95 (2010).
  11. E. Yoshida, “Nitroxide-mediated photo-living radical polymerization of vinyl acetate”, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **288**, 73-78 (2010).
  12. E. Yoshida, “Photo-living radical polymerization of methyl methacrylate using alkoxyamine as an initiator”, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **288**, 7-13 (2010).
  13. E. Yoshida, S. Kuwayama, “Photo-induced micellization of block copolymers” (Review), *Polymers* 査読有, **2** (4), 623-648 (2010).
  14. 吉田絵里, 「超臨界二酸化炭素中での高分子の自己組織化を利用した機能性高分子微粒子の開発」(総説), *塗装工学*, 査読有, **45**(2), 77-88 (2010).
  15. E. Yoshida, “Synthesis of poly(methyl methacrylate)-*block*-poly(tetrahydrofuran) by photo-living radical polymerization using a 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl macromediator”, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **287**, 1417-1424 (2009).
  16. E. Yoshida, “Control of micellization induced by disproportionation of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl supported on side chains of a block copolymer”, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **287**, 1365-1368 (2009).
  17. E. Yoshida, T. Naito, “Reversible control of self-assembly of a diblock copolymer supporting Wittig reagent”, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **287**, 1057-1063 (2009).
  18. E. Yoshida, S. Kuwayama, “Reversible control of primary and secondary self-Assembly of poly(4-allyloxystyrene)-*block*-polystyrene”, *Res. Lett. Phys. Chem.*, 査読有, Article ID: 146849, pp. 1-5 (2009).
  19. E. Yoshida, S. Kuwayama, “Micelle formation induced by photo-Claisen rearrangement of poly(4-allyloxystyrene)-*block*-polystyrene”, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **287**, 789-793 (2009).
  20. E. Yoshida, “Photo-living radical polymerization of methyl methacrylate by 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in the presence of a photo-acid generator”, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **287**, 767-772 (2009).
  21. E. Yoshida, “Photo-living radical polymerization of methyl methacrylate by a nitroxide mediator”, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **286**, 1663-1666 (2008).
  22. E. Yoshida, S. Kuwayama, “Photolysis-induced micellization of a poly(4-*tert*-butoxystyrene)-*block*-polystyrene diblock copolymer”, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **286**, 1621-1627 (2008).
  23. E. Yoshida, “Synthesis of polyhedral particles by dispersion polymerization in supercritical carbon dioxide”, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **286**, 1435-1442 (2008).
  24. E. Yoshida, T. Naito “Block copolymer micelles with dye loaded on their shells or cores”, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **286**, 1203-1207 (2008).
  25. E. Yoshida, A. Mineyama, “Synthesis of spherical particles by self-assembly of poly[2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate-*co*-acrylic acid] in supercritical carbon dioxide”, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **286**, 975-981 (2008).
  26. E. Yoshida, T. Tanaka, “Reduction-induced micellization of a diblock copolymer containing stable nitroxyl radicals”, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **286**, 827-830 (2008).
  27. E. Yoshida, “Synthesis of polystyrene microspheres by dispersion polymerization in supercritical carbon dioxide using a poly(dimethylsiloxane)-based macroazoinitiator”, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **286**, 351-355 (2008).
- [学会発表] (計 19 件)
1. E. Yoshida, “Micellization induced by electron transfer of stable nitroxyl radical”, International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science (NCSS2010), 平成 22 年 9 月 22 日, 幕張メッセ 国際会議場
  2. 吉田絵里, “スルホニウム塩系光酸発生剤存在下での安定ニトロキシラジカルによるメタクリル酸エステル光リビングラジカル重合”, 日本油化学会第 49 回年会, 平成 22 年 9 月 17 日, 北海道

- 大学函館キャンパス
3. 吉田絵里, “光による高分子の1次構造および高次構造の制御-光リビングラジカル重合による分子量の制御と光反応による自己組織化の制御”(招待講演), 界面科学実践講座 2009, 日本油化学会東海支部 (平成21年12月4日, 名古屋市工業研究所) .
  4. 吉田絵里, “高分子ニトロキシラジカルをメディエーターとする光リビングラジカル重合によるポリ(メタクリル酸メチル)-*block*-ポリ(テトラヒドロフラン)ジブロック共重合体の合成”, 日本油化学会第48回年会, 平成21年9月12日, 名古屋工業大学
  5. 吉田絵里, “アルコキシアミン付加体を開始剤とするメタクリル酸メチルの光リビングラジカル重合”, 日本油化学会第48回年会, 平成21年9月12日, 名古屋工業大学
  6. 吉田絵里, “ニトロキシラジカルをメディエーターとする酢酸ビニルの光リビングラジカル重合”, 日本油化学会第48回年会, 平成21年9月12日, 名古屋工業大学
  7. E. Yoshida, “Synthesis of Poly(methyl methacrylate)-*block*- poly(tetrahydrofuran) through photo-living radical polymerization mediated by 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl supported on a polymer chain end”, *The 237th Am. Chem. Soc. National Meeting* (March, 2009, Salt Lake City, USA).
  8. 吉田絵里, 村田勝英, “超撥水性表面を有する球状マイクロ粒子の製造方法”, 第1回東海ニューテクノフォーラム, 2008年11月17日, 名古屋銀行協会
  9. 吉田絵里, “新規な誘導型自己組織化によるブロック共重合体の界面活性性能の発現”(招待講演), 第39回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (2008年11月8日, 名古屋大学)
  10. E. Yoshida, "Photo-living radical polymerization of methyl methacrylate by a nitroxide mediator", *The 236<sup>th</sup> Am. Chem. Soc. National Meeting*, (August 19, 2008, Philadelphia, USA).
  11. E. Yoshida, A. Nagakubo, "Superhydrophobic surfaces of nanospheres obtained by self-assembly of random copolymers in supercritical carbon dioxide", *The 236<sup>th</sup> Am. Chem. Soc. National Meeting, Division of Colloid & Surface Chemistry* (August 17, 2008, Philadelphia, USA).
  12. E. Yoshida, S. Kuwayama, "Micelle formation induced by photolysis of a poly(*tert*butoxystyrene)-*block*-polystyrene

- diblock copolymer", (招待講演) The 12nd World Multi-Conference on Systemics, Cybernetics and Informatics, (June 30, 2008, Orlando, Florida, USA)
13. E. Yoshida, “Indirect micelle formation of block copolymers”(招待講演) The seminar of the Chemical Department at University of North Carolina, Chapel Hill (June 19, 2008, UNC Chapel Hill, USA)
  14. E. Yoshida, S. Kuwayama, “Micelle formation induced by photolysis of a poly(4-*tert*-butoxystyrene)-*block*-polystyrene diblock copolymer”, The 82nd ACS Colloid & Surface Science Symposium (June 16, 2008, Raleigh, USA).
  15. 吉田絵里, “安定ニトロキシラジカルによるメタクリル酸メチルの光リビングラジカル重合”, 第47回日本油化学会年会, 2008年9月17日, 日本大学
  16. 吉田絵里, 桑山 聡, “光分解に誘発されるブロック共重合体のミセル形成”, 第61回コロイドおよび界面化学討論会, 2008年9月9日, 九州大学
  17. 内藤智子, 吉田絵里, “塩交換反応を利用したブロック共重合体ミセルへの占領分子の導入”, 日本化学会 第88春季年会, 2008年3月28日, 立教大学
  18. 吉田絵里, 桑山 聡, “光転位反応に誘発されるブロック共重合体のミセル形成”, 日本化学会 第88春季年会, 2008年3月28日, 立教大学
  19. 吉田絵里, “超臨界二酸化炭素中での分散重合による多面体型微粒子の合成”, 化学工学会 第73年会, 2008年3月18日, 静岡大学

[図書] (計2件)

1. E. Yoshida, Chapter 1, “Research and Review and Studies Induced Self-assembly of Diblock Copolymers” in “*Polymer Aging, Stabilizers and Amphiphilic Block Copolymers*”, Editors: Liudvikas Segewicz and Marijus Petrowsky, Nova Science Publishers, Inc. pp. 1-28 (2010).
2. 「超臨界流体入門」(共著) 化学工学会超臨界流体部会編 丸善 (2008).

[産業財産権]

○出願状況 (計8件)

名称: ポリアリルアミン系ポリマー、ポリマー微粒子、及びポリマー微粒子の製造方法  
発明者: 吉田絵里, 田中千秋  
権利者: 豊橋技術科学大学, (株)リコー  
種類: 特許  
番号: 特願 2010-134391  
出願年月日: 平成22年6月11日.

国内外の別：国内

名称：微粒子及び製造方法  
発明者：吉田絵里, 田中千秋  
権利者：豊橋技術科学大学, (株)リコー  
種類：特許  
番号：特願 2009-249363  
出願年月日：平成 21 年 10 月 29 日.  
国内外の別：国内

名称：ラジカル重合用組成物及びポリマーの製造方法  
発明者：吉田絵里, 田中千秋  
権利者：豊橋技術科学大学, (株)リコー  
種類：特許  
番号：特願 2009-204342  
出願年月日：平成 21 年 9 月 4 日.  
国内外の別：国内

名称：温度によって凝集状態の制御が可能な共重合体およびその製造方法  
発明者：吉田絵里, 田中千秋  
権利者：豊橋技術科学大学, (株)リコー  
種類：特許  
番号：特願 2009-095941  
出願年月日：平成 21 年 4 月 10 日.  
国内外の別：国内

名称：ブロック共重合体およびその製造方法  
発明者：吉田絵里, 田中千秋  
権利者：豊橋技術科学大学, (株)リコー  
種類：特許  
番号：特願 2009-020944  
出願年月日：平成 21 年 1 月 30 日.  
国内外の別：国内

名称：Polymer macroparticles and production method for the same  
発明者：E. Yoshida, C. Tanaka  
権利者：豊橋技術科学大学, (株)リコー  
種類：特許  
番号：US-2009-0124789-A1  
出願年月日：2009 年 5 月 14 日  
国内外の別：海外

名称：共重合体およびその製造方法  
発明者：吉田絵里, 今村ひろ子  
権利者：豊橋技術科学大学  
種類：特許  
番号：WO 2008/029698 A1  
出願年月日：平成 20 年 3 月 13 日  
国内外の別：海外

名称：還元剤として機能するナノ粒子およびその製造法  
発明者：吉田絵里  
権利者：豊橋技術科学大学

種類：特許  
番号：特願 2008-34317  
出願年月日：平成 20 年 2 月 15 日  
国内外の別：国内

[その他]  
ホームページ等  
<http://www.tutms.tut.ac.jp/~eyoshida>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉田 絵里 (YOSHIDA ERI)  
豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・  
准教授  
研究者番号：60263175