

【公開版】

令和元年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「量子効果を利用した蛍光スペクトル解析によるナノ粒子分散凝集定量
測定装置の開発」

研究開発成果等報告書

令和2年5月

担当局 近畿経済産業局
補助事業者 一般財団法人 大阪科学技術センター

目 次

第1章 研究開発の概要	
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	… 2
1-2 研究体制	… 3
1-3 成果概要	… 4
1-4 当該研究開発の連絡窓口	… 4
第2章 本論	
2-1 研究開発実施内容	
【1】ナノ粒子分散凝集の定量測定技術の確立	… 5
【2】スラリーでのナノ粒子分散凝集定量測定技術の確立	…26
【3】ナノ粒子分散凝集の定量測定技術の確立	…30
第3章 全体総括	
3-1 研究開発成果	…31
3-2 研究開発後の課題・事業化展開	…32

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

i) ナノ粒子の市場動向

ナノ粒子は、電子材料・セラミック・医薬品・化成品をはじめとし、原材料・中間製品・最終製品として広く利用されている。その用途は多岐に渡り（図 1-1）、市場規模は大きく拡大することが見込まれている。



図 1-1 主なナノ粒子および製品

一般に 100nm 以下のものをナノ粒子と呼ぶ。粒子サイズを小さくすると、個体を構成している原子の総数に対し、粒子表面に存在する原子数の割合が次第に大きくなる。100nm 程度より小さくなると、個体外部に結合を持たない個体表面の原子の挙動が次第に支配的になり、通常の固体とは異なる性質を示すようになる。例えば、金の粒子がシングルナノサイズ（10nm 未満）領域になると、通常の融点よりも低くなるなどの現象が生じる。それらをうまく材料開発につなげることで、さまざまなイノベーションが期待できる。

材料開発は、乾燥粉体をペレット状に加工したり、溶媒に混合させるが、機能を発揮させるには、ナノ粒子を凝集させることなく均一に分散させることが求められ、分散状態と凝集状態の測定方法が非常に重要になる。

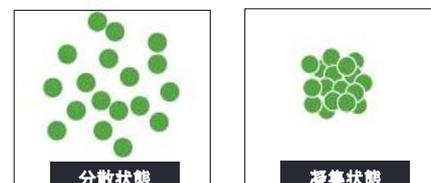


図 1-2 分散状態と凝集状態

ii) ナノ粒子測定の研究開発動向

ナノ粒子の分散凝集測定方法は、粒子の状態（乾燥粉体もしくはスラリー [溶液中のナノ粒子]）によって異なる。乾燥粉体の場合は、測定試料を取り出し透過型電子顕微鏡 (TEM) で直接観察する方法が存在する。スラリーの場合は、希釈し動的光散乱光度計にて計測する方法や超音波スペクトロスコピーを用いて測定する方法があるが、測定結果の解析が非常に難しい。いずれの測定方法も研究機関で分析用の測定装置として使用されており、開発現場や生産ラインで定量的にかつ簡便に、また連続的に測定する方法は存在しない。ナノ粒子の活用が進む中、開発現場や生産ラインで分散凝集を評価する手法の確立および測定装置の開発は急務であり、川下ユーザーからの要望はきわめて高い。



透過型電子顕微鏡 (TEM)



動的光散乱光度計



超音波スペクトロスコピー

写真 1-1 従来測定装置

また、標準化の動向として、ナノ粒子の計測方法についてナノテクノロジーに関する標準化 ISO/TC229（2005年発足）傘下のワーキンググループ(JWG2)で日本主導のもと規格提案を審議している。

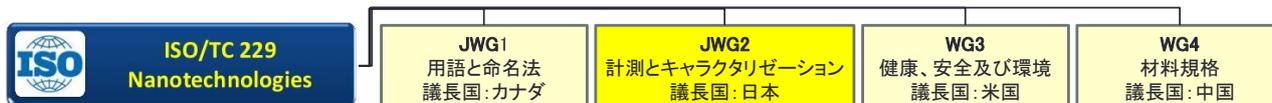


図 1-3 ナノテクノロジーに関する標準化 (ISO TC229)

iii)川下ユーザーの課題とニーズ

川下ユーザーにとってナノ粒子分散凝集を定量的に測定できる装置が渴望されているが課題は多い。

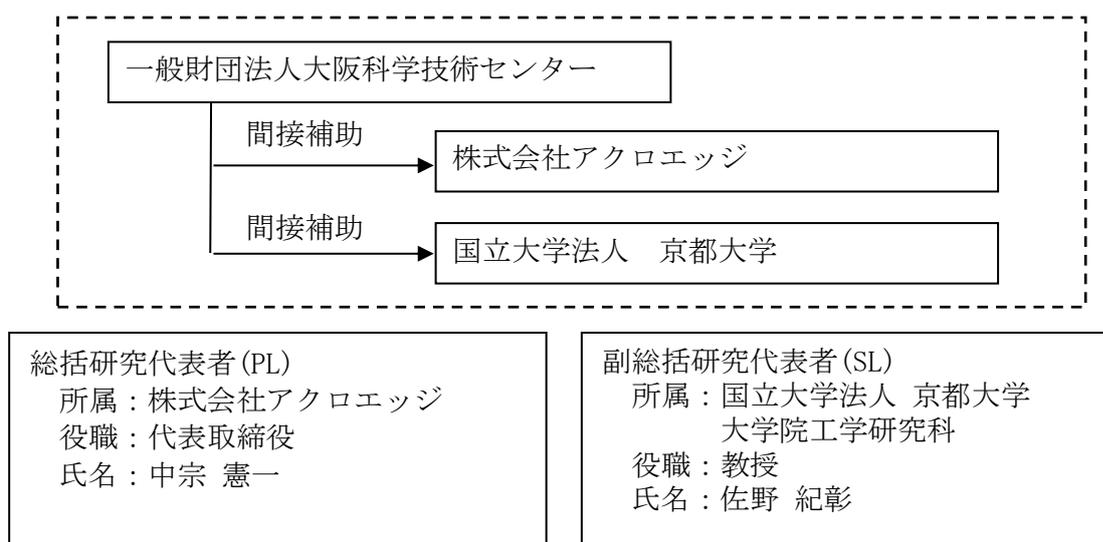
- (1) 乾燥ナノ粒子の分散凝集を定量的に、測定試料を取り出さずに直接測定する装置は存在しない。
 - (2) スラリー（溶液中のナノ粒子）を乾燥、希釈等の前処理を行わず測定する装置は存在しない。
 - (3) 測定装置は研究機関で分析用として使用、測定に時間がかかり、高度な解析技術が求められる。
- また、測定装置は大型で価格も高く、開発現場や生産ラインに導入できない。

iv)シーズ技術（分散凝集の新たな測定方法）

従来研究で、半導体ナノ粒子の粒径が大きくなるほどバンドギャップが小さくなり、蛍光ピーク波長が長くなる量子効果が報告されている。それに対し、京都大学は粒子間接点が多いほど、つまり凝集が進行するほどナノ粒子の粒径が大きくなるのと同様に蛍光ピーク波長が長くなることを発見（世界初）。この技術をベースに、蛍光ピーク波長の変化を蛍光スペクトル解析により定量的に捉える測定装置を実現すれば、ユーザーニーズに応えるナノ粒子の分散凝集の測定が可能となる。

1-2 研究体制

(研究組織)



1-3 成果概要

【1】ナノ粒子分散凝集の定量測定技術の確立

- ・ナノ粒子として γ アルミナの 5nm、40nm、150nm の粒子を中心に、分散凝集度合いの異なるサンプルを製作し分光蛍光光度計、アクロエッジ製センサー等の装置にてデータ取りを行い、各々の相関係数が 0.7 以上の結果を得た。
- ・粒径 20 nm の γ -Al₂O₃ ナノ粒子は含水率によって蛍光スペクトルが変化することから、蛍光スペクトルに対してピーク分離解析を行うことで、含水率を加味した未知の凝集体の凝集度評価法を考案し、理論検証を行った。

【2】スラリーでのナノ粒子分散凝集定量測定技術の確立

- ・チタン酸バリウムナノ粒子のスラリーの中の粒子凝集状態と蛍光スペクトルの変化との関係を調べ、チタン酸バリウム粒子の凝集度が高くなると分散剤由来の蛍光スペクトルに長波長シフトがでることがピーク分割処理によって示すことができた。

【3】ナノ粒子分散凝集定量測定装置の開発

- ・アクロエッジ製センサー（280nm、365nm、405nm）、3つの波長すべてが凝集レベル検出可能を確認できた。
- ・ナノ粒子の分散凝集状態測定装置をプロトタイプ機として完成し、凝集度の異なるサンプルの分散凝集の検証を行い、凝集度の違いをより判別しやすい工夫を施した。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

〒573-0164 大阪府枚方市長尾谷町 1-70-1

株式会社アクロエッジ

代表取締役 TEL : 072-836-0031 Fax: 072-836-0033

中宗 憲一 Email : office@acroedge.co.jp

第2章 本論

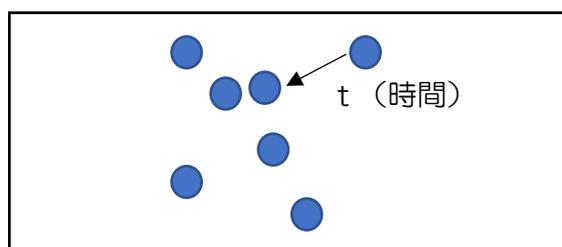
2-1 研究開発実施内容

【1】 ナノ粒子分散凝集の定量測定技術の確立

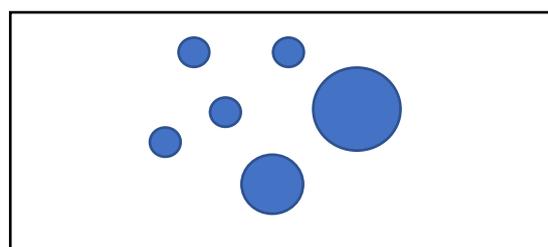
【1-1】 乾燥粉体でのナノ粒子測定データの収集、分散凝集相関率の向上

粒子の分散凝集には、(1) 分散安定性 (dispersion stability) と (2) 分散性 (dispersibility) が存在し、粒子の集合状態や時間変化を言うのに対し、後者は、粒子の径のバラツキを言う。

研究開発は、(1) 分散安定性と (2) 分散性の双方について実施した。



(1) 分散安定性 (dispersion stability)



(2) 分散性 (dispersibility)

ナノ粒子としてγアルミナ、ジルコニアにおいて凝集分散度合いの異なるサンプルを製作し、測定装置として、分光蛍光光度計、蛍光センサー他と本事業の開発ターゲットの分散凝集定量測定装置とで相関係数を導き出すためのデータ取りを進めた。さらに、異なる粒径のアルミナ粒子 (5、40、150nm) を用いて、粒径評価の実験も行った。

(1) 分散安定性 (dispersion stability) の研究開発

◆ 乾燥粉体でのナノ粒子測定 (分光蛍光光度計)

乾燥粉体の凝集度を定量的に測定するための基礎的な技術を向上するため、凝集体の作製方法について検討を行った。凝集体の状態を均一に再現性良く準備することは研究開発内容の信頼性を確保し実用化を図るうえで極めて重要である。異なる凝集度のサンプルを作成方法について、2つの方法を実施した。

異なる凝集度のサンプルを作成するため、酸化アルミナ 5nm、20nm を異なる乾燥条件でサンプル作成を行った。凍結乾燥で低い凝集レベルのサンプルを作成し、凍結乾燥より高い凝集レベルのサンプルは自然乾燥で乾燥した。サンプルは分光蛍光光度計 FP-8500 (写真 2-1-1) で測定を行った。図 2-1-1 に示すように凝集度が高いほど、ピーク位置は長波長側にシフトすることが見られた。



写真 2-1-1 分光蛍光光度計 FP-8500

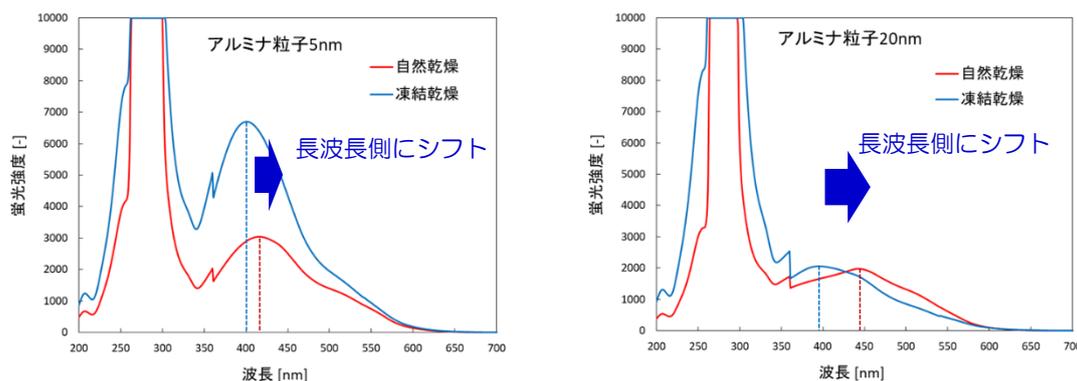


図 2-1-1 分光蛍光光度計による蛍光スペクトルの測定結果

◆ 圧縮されたナノ粒子のサンプル測定 (分光蛍光光度計)

○ サンプル作成方法

異なる凝集度のサンプルを作成するために、ナノ粒子を異なる圧力 (5, 10, 15, 20MPa) で圧縮した。ナノ粒子をφ16mm のホルダーにいれ、油圧プレス機により加圧した。使用したナノ粒子は酸化アルミナ 5nm (アルミナ 5nm) と酸化ジルコニア 8nm (ジルコニア 8nm) の 2 種類を用いた。作成されたペレット状のサンプルは分光蛍光光度計で測定を行った。

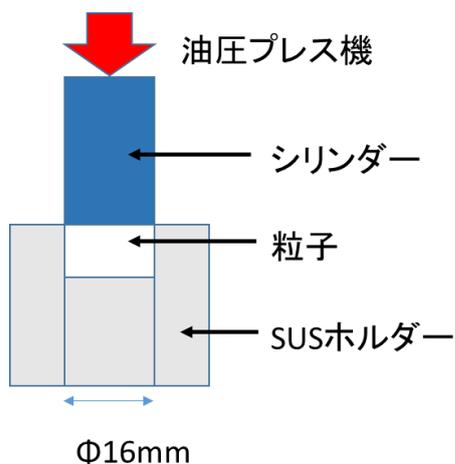


図 2-1-2 サンプル作成方法



写真 2-1-2 アルミナ 5nm サンプル (右から 5, 10, 15, 20 MPa)



写真 2-1-3 ジルコニア 8nm サンプル (右から 5, 10, 15, 20 MPa)

○ サンプルの密度計算

サンプル量をサンプル体積で割って、密度を計算した。圧力が大きいほど、サンプルの密度が高くなる。圧力変えることで凝集度が異なるサンプルを作成できることが分かった。

作成圧力 (MPa)		5	10	15	20
密度 (g/cm ³)	アルミナ 5nm	0.85	1.12	1.31	1.40
	ジルコニア 8nm	1.53	2.11	2.36	2.62

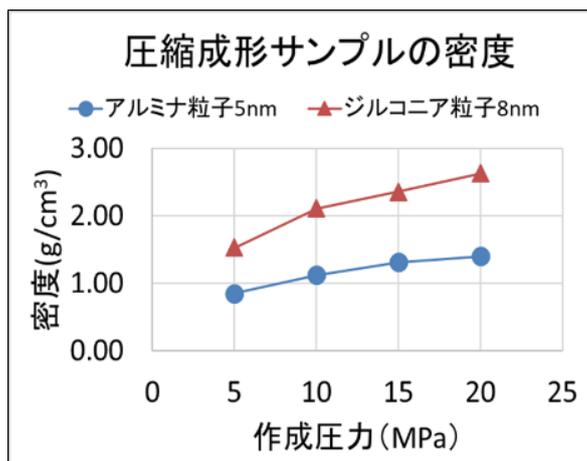


図 2-1-3 圧縮によるサンプルの密度

○アルミナ粒子 5nm 測定結果

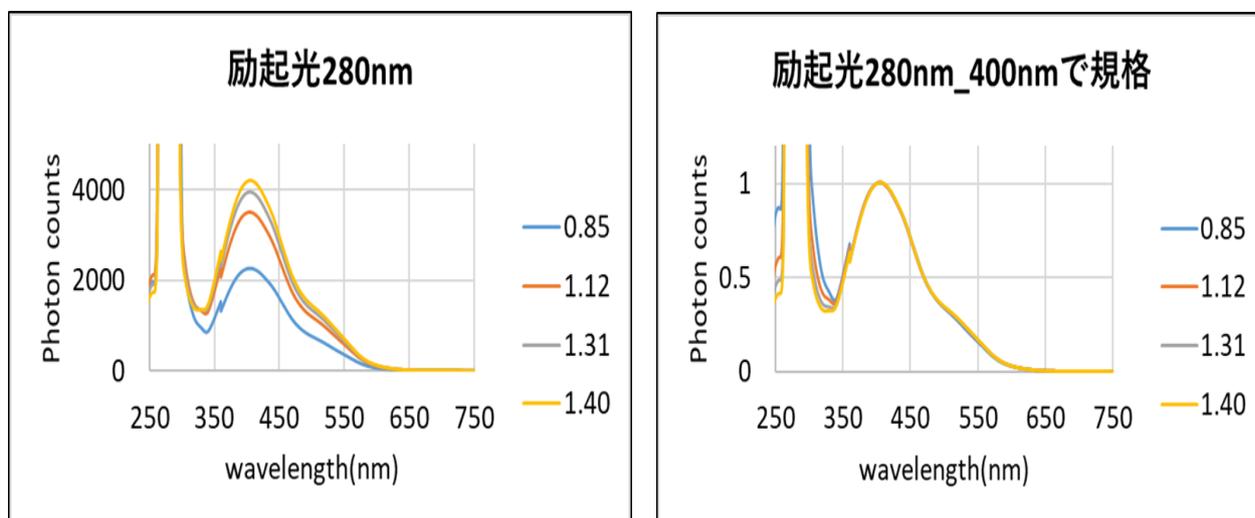


図 2-1-4 アルミナ 5nm の分光蛍光光度計測定結果 (励起光 280nm)

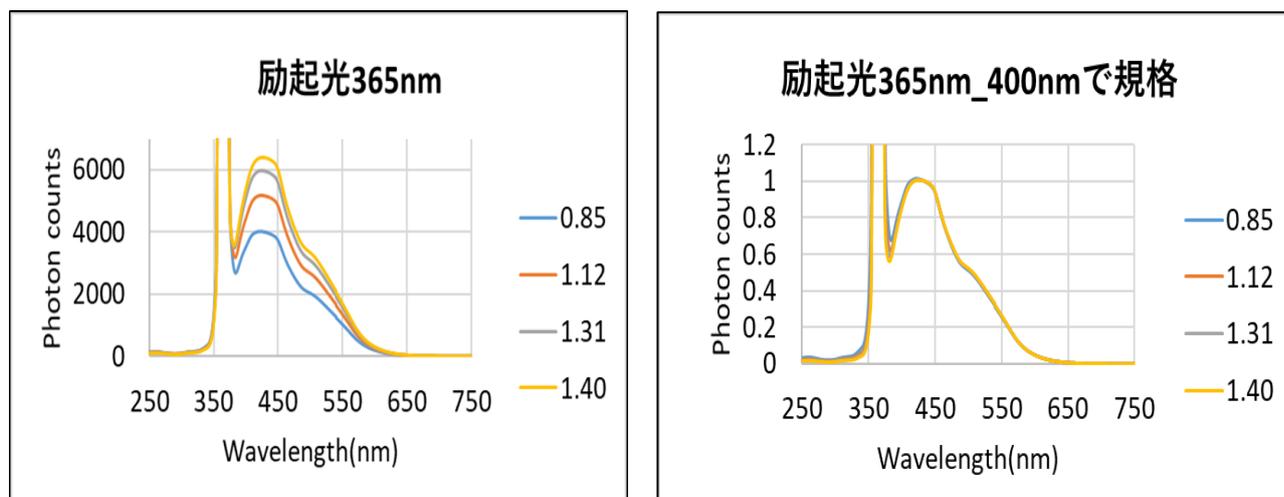


図 2-1-5 アルミナ 5nm の分光蛍光光度計測定結果 (励起光 365nm)

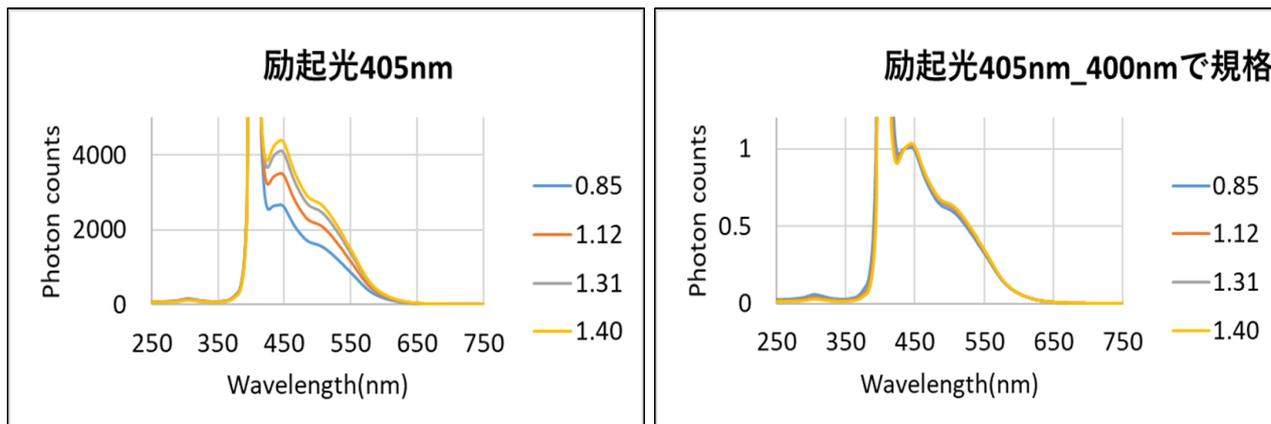


図 2-1-6 アルミナ 5nm の分光蛍光光度計測定結果 (励起光 405nm)

3 種類すべての励起波長 (280nm、365nm、405nm) でサンプル密度が増加することで、ピークの位置シフトは見られなかったが、ピークの強度が高くなることが見られた。

○ジルコニア 8nm 測定結果

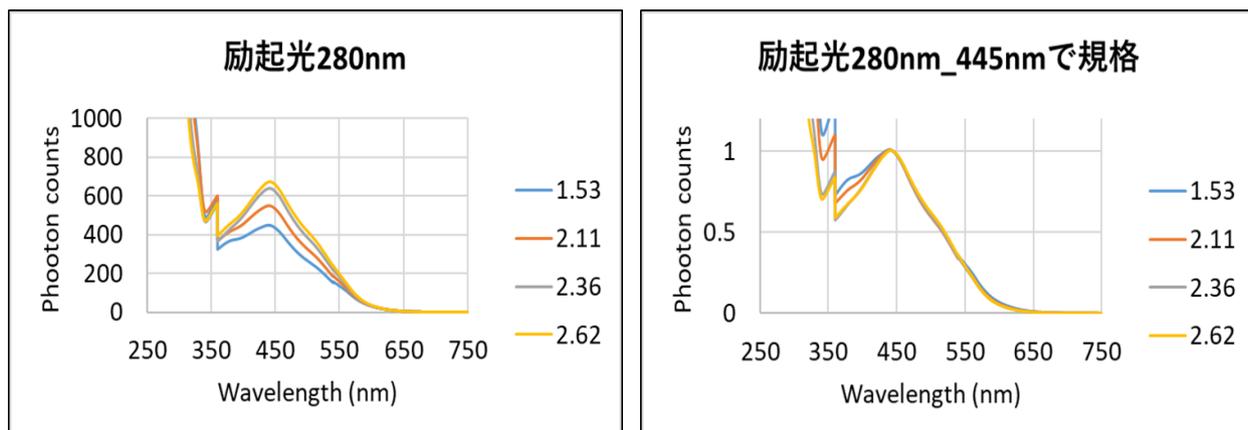


図 2-1-7 ジルコニア 8nm の分光蛍光光度計測定結果 (励起光 280nm)

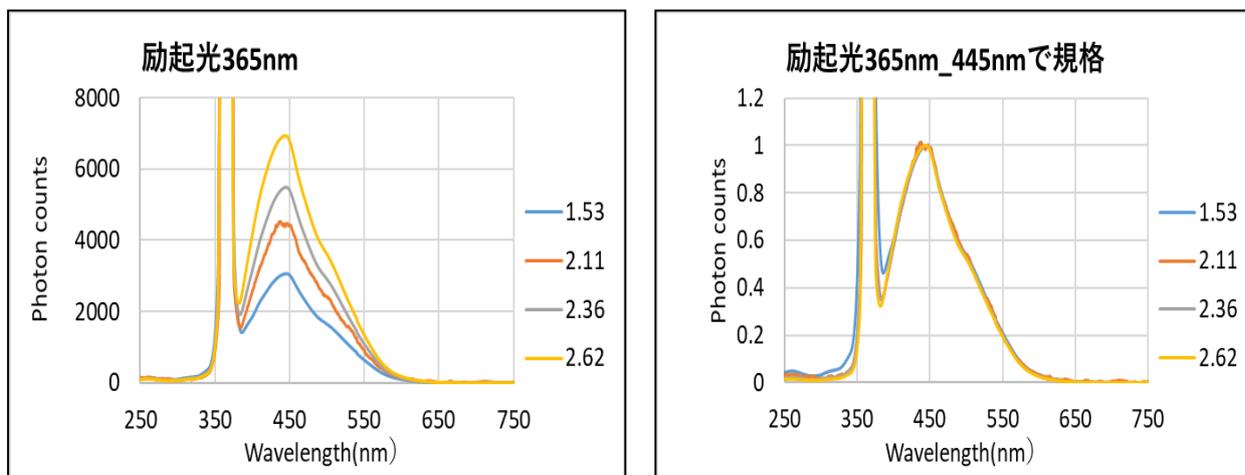


図 2-1-8 ジルコニア 8nm の分光蛍光光度計測定結果 (励起光 365nm)

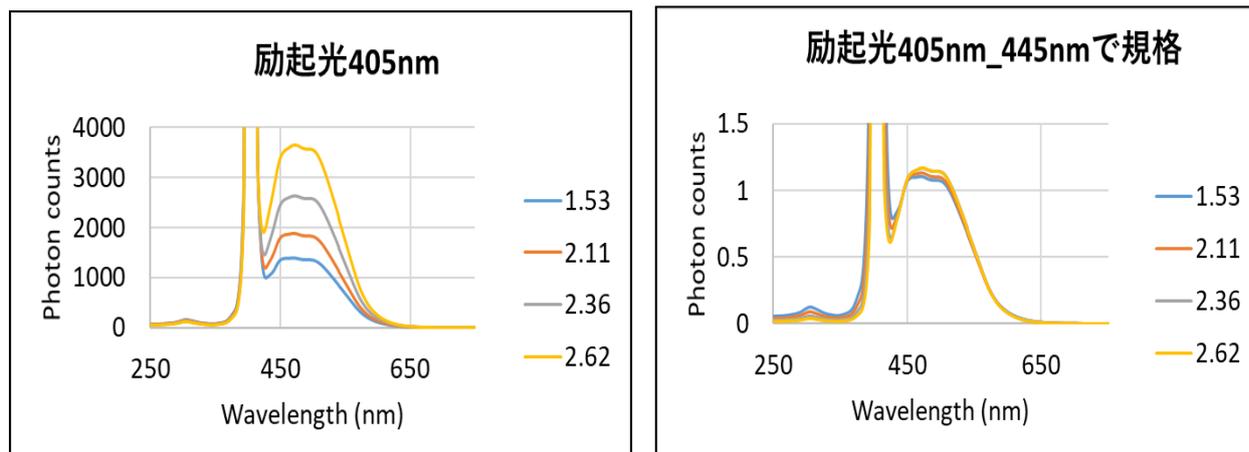


図 2-1-9 ジルコニア 8nm の分光蛍光光度計測定結果（励起光 405nm）

3 種類すべての励起波長（280nm、365nm、405nm）でサンプル密度が増加することで、ピークの位置シフトは見られなかったが、ピークの強度が高くなることが見られた。アルミナ粒子 5nm の結果と同じ傾向である。

このことは、ナノ粒子を異なる圧力（5, 10, 15, 20MPa）で圧縮した場合、凍結乾燥・自然乾燥で乾燥した場合と比べ、凝集度の変化は小さいと考えられるものの、ピーク強度が変化していることから、分光蛍光光度計は、圧力（5, 10, 15, 20MPa）によるナノ粒子の何らかの変化を捉えていると思われる。

（2）分散性（dispersibility）の研究開発

◆ 粒径評価（分光蛍光光度計）

○ 単一ナノ粒子測定

ナノ粒子として粒径の異なるアルミナ粒子（粒径 5、40、150nm）それぞれの種類をサンプル容器にいれ、分光蛍光光度計（励起光 365nm）で測定を行った。分光蛍光光度計の測定結果は、粒径が大きいほど、ピークの強度が減少することが見られた。

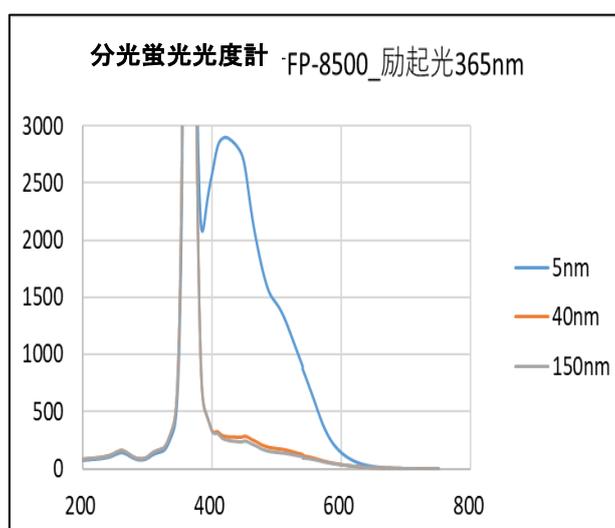


図 2-1-10 異なる粒径による分光蛍光光度計（励起光 365nm）での測定結果

○混合粒径測定

異なる粒径のアルミナ粒子 2 種類 (5nm と 40nm、5nm と 150nm) を混ぜて、サンプル容器に入れ、表面を軽く平らにしてから、分光蛍光光度計で測定を行った。

混合比 (重量%) = 粒子 1 : 粒子 2 = 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100

●5nm と 40nm 粒子

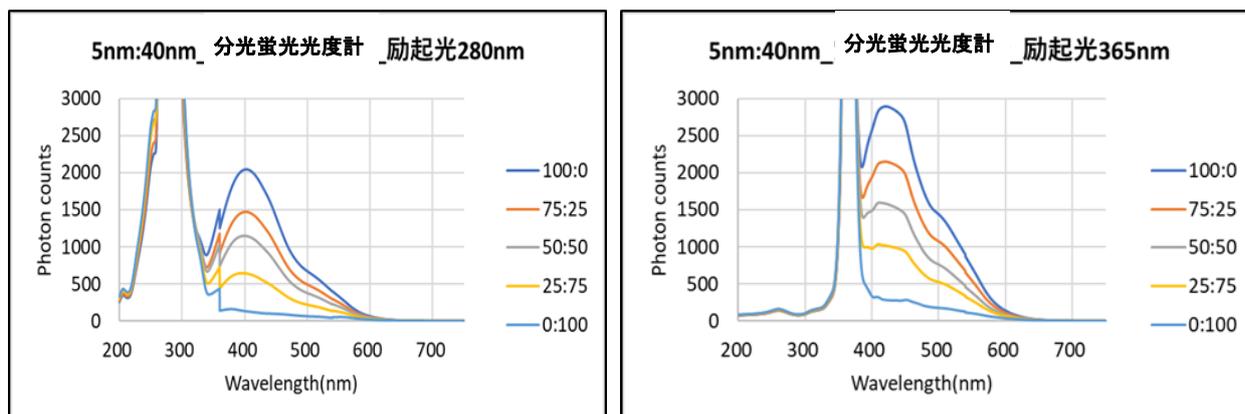


図 2-1-11 粒子混合粒径測定結果 (5nm : 40nm)

●5nm と 150nm 粒子

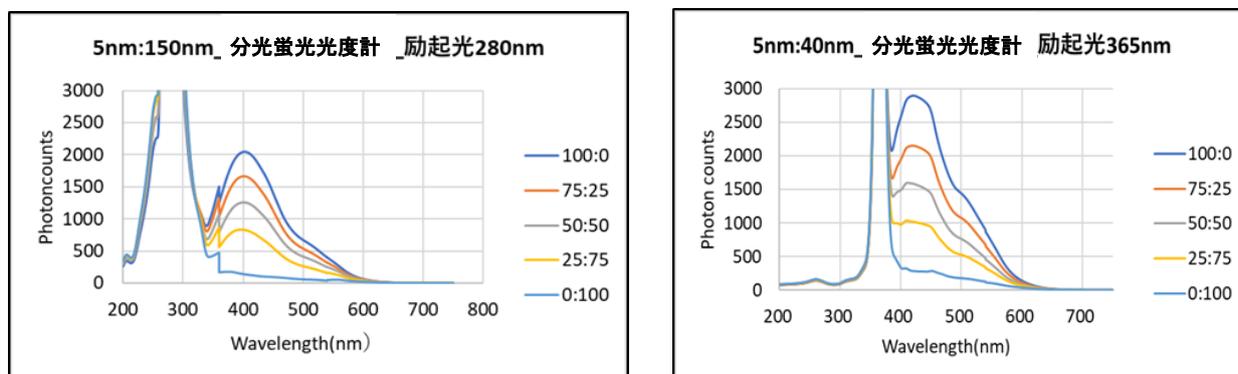


図 2-1-12 粒子混合粒径測定結果 (5nm : 150nm)

5nm と 40nm 粒子の混合、5nm と 150nm 粒子の混合のいずれも、5nm 粒子の重量パーセントが減少することで、ピークの強度が減少することが見られた。このことから、予め粒径のわかっている 2 種類のナノ粒子が混合されている場合、蛍光量のピーク強度を測定することで、粒径の混合比率を推定できる。

【1-2】 ナノ粒子分散凝集の定量測定的方式開発

図 2-1-13 に示すように、粒子の種類、粒子の粒径の違いによらず、励起波長 280nm の蛍光センサーでは凝集が進むにつれ蛍光強度が直線的に減少。逆に励起波長 365nm、405nm の蛍光センサーでは、凝集が進むにつれ蛍光強度は増加。このことから、ナノ粒子分散凝集の定量測定は、励起波長 3 種類 280nm、365nm、405nm の特徴をアルゴリズムに落とし込むことで、実現可能と考える。

粒径評価について、単一ナノ粒子は励起光 365nm には、粒径が大きいくほど、測定値が増加することが見られた。さらに、混合粒径物測定結果には、粒径が小さいもの (5nm) のパーセントが減少すると、280nm 励起光には、測定値が増加した。逆に、365nm 励起光には、測定値が増加した。このことから、蛍光センサーで異なる粒径を区別することが可能と考える。

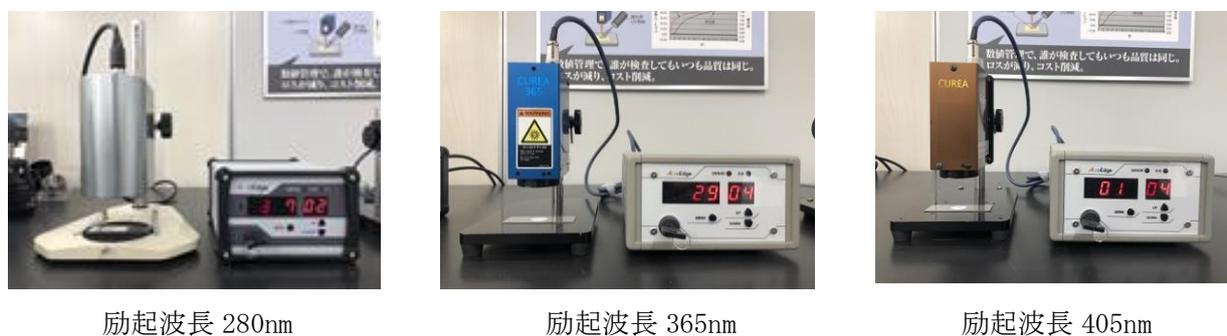


写真 2-1-4 既存の蛍光センサーによる測定

(1) 分散安定性 (dispersion stability) の研究開発

◆ 圧縮されたナノ粒子のサンプル測定結果 (蛍光センサー)

○ アルミナ粒子 (粒径 5nm)

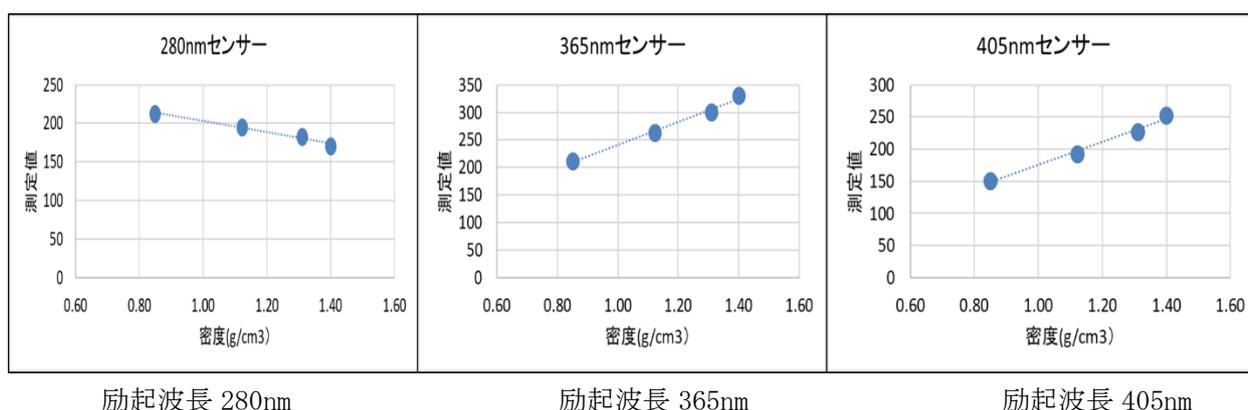
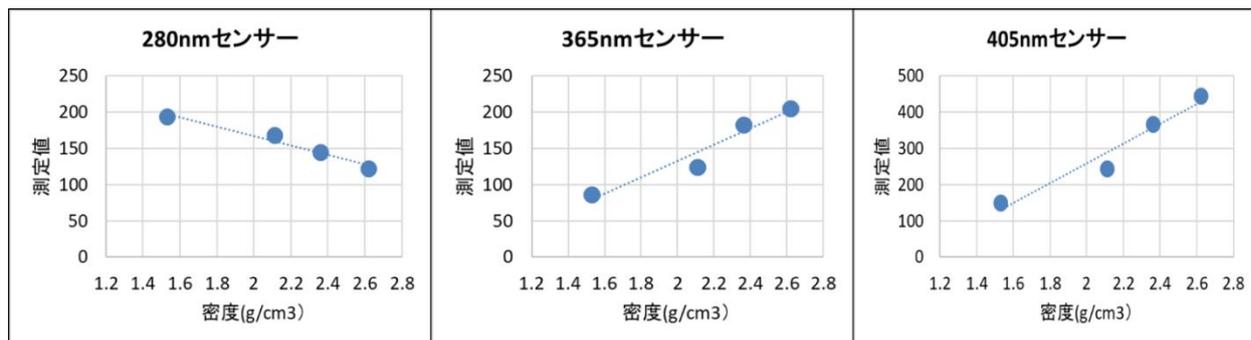


図 2-1-13 アルミナ粒子 5nm 蛍光センサー測定結果

○ジルコニア（粒径 8nm）



励起波長 280nm

励起波長 365nm

励起波長 405nm

図 2-1-14 蛍光センサーによる蛍光強度の測定

280nm センサーではサンプルの密度が高いほど、測定値が減少した。逆に、365nm と 405nm ではサンプルの密度が高いほど、測定値が増加した。

◆ 相関係数の算出（分光蛍光光度計と蛍光センサー）

圧力を変えたサンプルの分光蛍光光度計の測定結果は、蛍光センサーと同じ受光波長範囲で蛍光量を計算し、蛍光センサー測定結果との相関係数を算出した。

粒子の種類の違いに関係なく、すべての励起波長で 0.9 以上の強い相関が得られた。

○アルミナ粒子 5nm

分光蛍光光度計の蛍光量測定は、各種の蛍光センサーと同じ受光波長範囲で蛍光量を計算した。

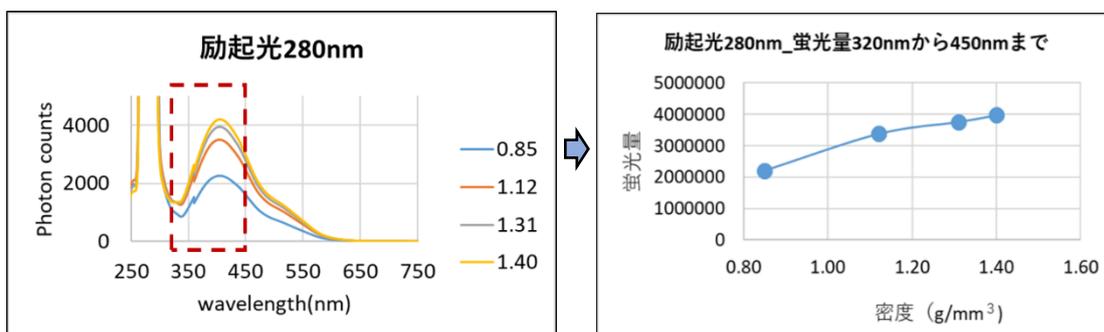


図 2-1-15 アルミナ 5nm 分光蛍光光度計での蛍光量（励起光 280nm）

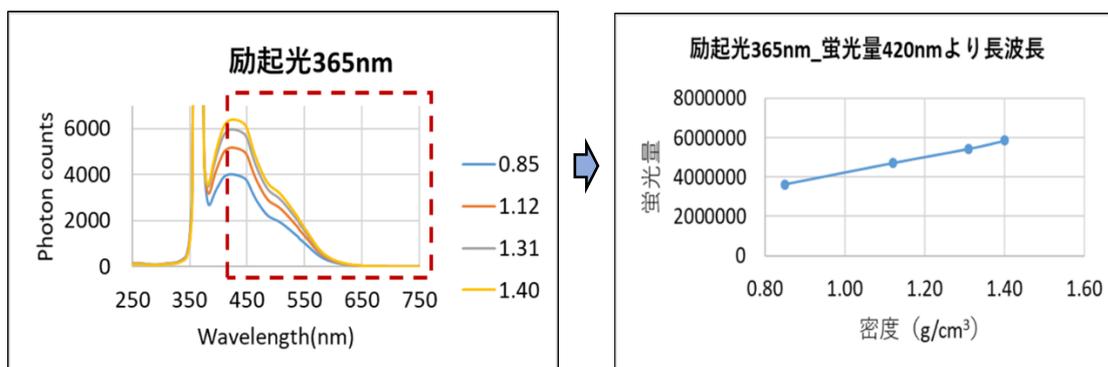


図 2-1-16 アルミナ 5nm 分光蛍光光度計での蛍光量（励起光 365nm）

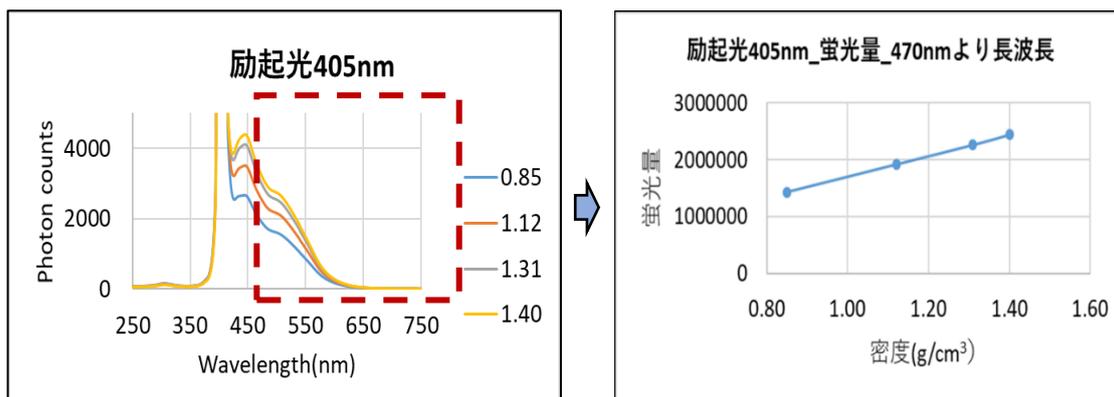


図 2-1-17 アルミナ 5nm 分光蛍光光度計での蛍光量（励起光 405nm）

分光蛍光光度計の蛍光量と蛍光センサーの測定結果の相関率を計算した。励起波長 280nm の場合は、負の強い相関 (-0.96)、励起波長 365nm、405nm の場合は、正の強い相関 (1.00、1.00) が得られた。

励起光 (nm)	密度 (g/cm ³)	0.85	1.12	1.31	1.40	相関率
280nm	蛍光センサー	213.2	195.6	183.4	171.2	-0.96
	分光蛍光光度計	2206746	3378607	3760539	3975859	
365nm	蛍光センサー	211.8	263.4	300.6	330.6	1.00
	分光蛍光光度計	3611735	4708496	5440050	5859989	
405nm	蛍光センサー	151	193	227	253	1.00
	分光蛍光光度計	1426281	1916137	2261269	2439422	

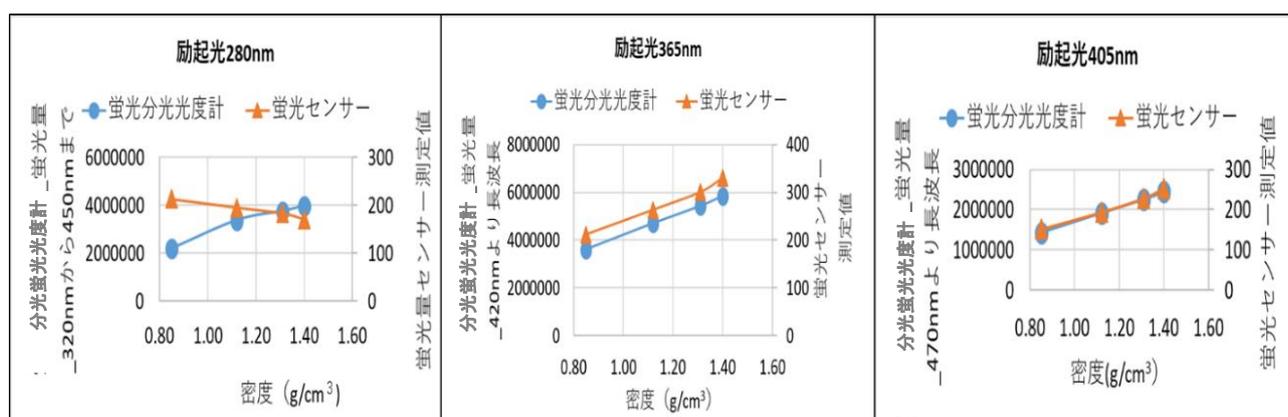


図 2-1-18 : アルミナ 5nm : 分光蛍光光度計測定結果と蛍光センサー相関

○ジルコニア 8nm

分光蛍光光度計の蛍光量測定は、各種の蛍光センサーと同じ受光波長範囲で蛍光量を計算した。

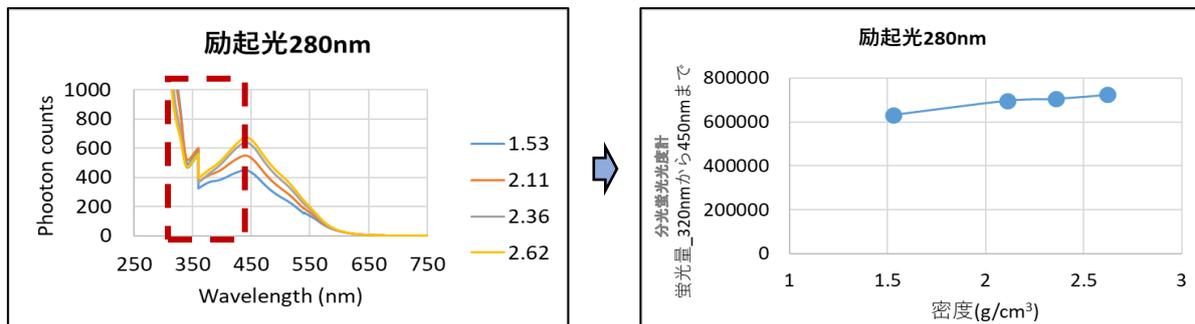


図 2-1-19 ジルコニア 8nm 分光蛍光光度計での蛍光量（励起光 280nm）

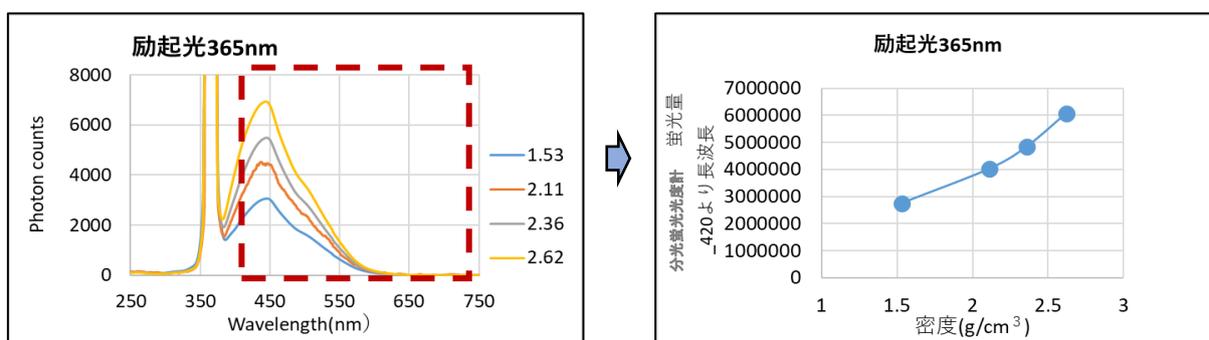


図 2-1-20 ジルコニア 8nm 分光蛍光光度計での蛍光量（励起光 365nm）

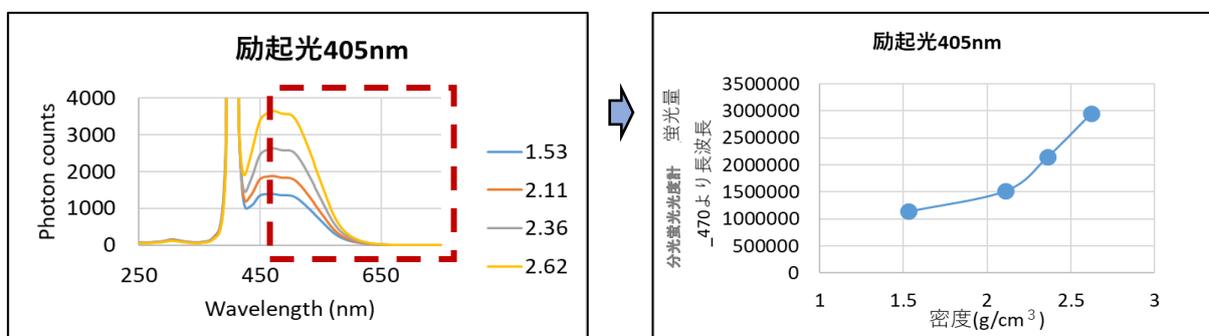


図 2-1-21 ジルコニア 8nm 分光蛍光光度計での蛍光量（励起光 405nm）

分光蛍光光度計の蛍光量と蛍光センサーの測定結果の相関率を計算した。励起波長 280nm の場合は、負の強い相関 (-0.93)、励起波長 365nm、405nm の場合は、正の強い相関 (0.97、0.98) が得られた。

励起光	密度(g/cm ³)	1.53	2.11	2.36	2.62	相関率
280nm	蛍光センサー	194	168	144	122	-0.93
	分光蛍光光度計	631919	696648	705478	723732	
365nm	蛍光センサー	86.6	124.2	183	205.2	0.97
	分光蛍光光度計	2749633	4019078	4844402	6063758	
405nm	蛍光センサー	149	244	367	444	0.98
	分光蛍光光度計	1137840	1520130	2143694	2943049	

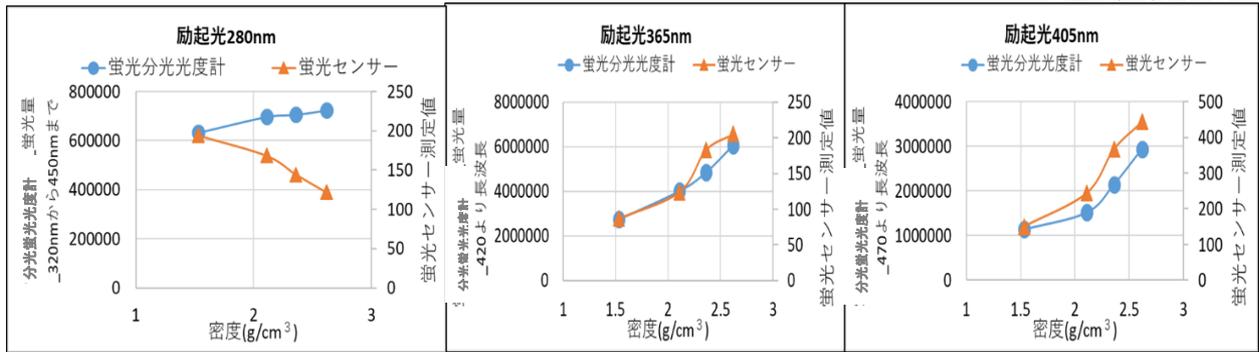


図 2-1-22：ジルコニア 8nm：分光蛍光光度計測定結果と蛍光センサー相関

(2) 分散性 (dispersibility) の研究開発

◆ ナノ粒径評価 (蛍光センサー)

○ 単一ナノ粒子測定

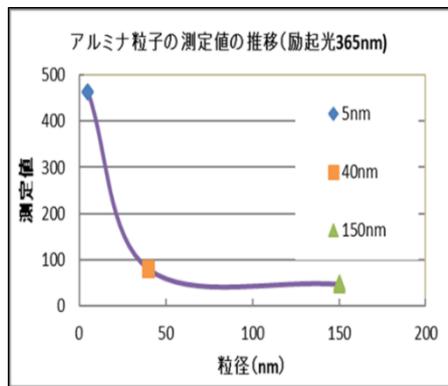


図 2-1-23 異なる粒径による蛍光センサー (励起光 365nm) での測定結果

○ 混合粒径評価

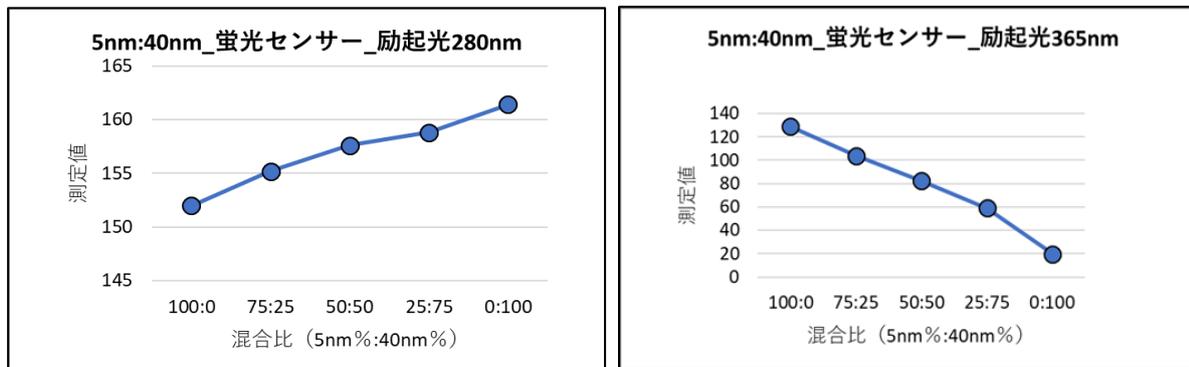


図 2-1-24 5nm と 40nm 混合物の蛍光センサー測定結果

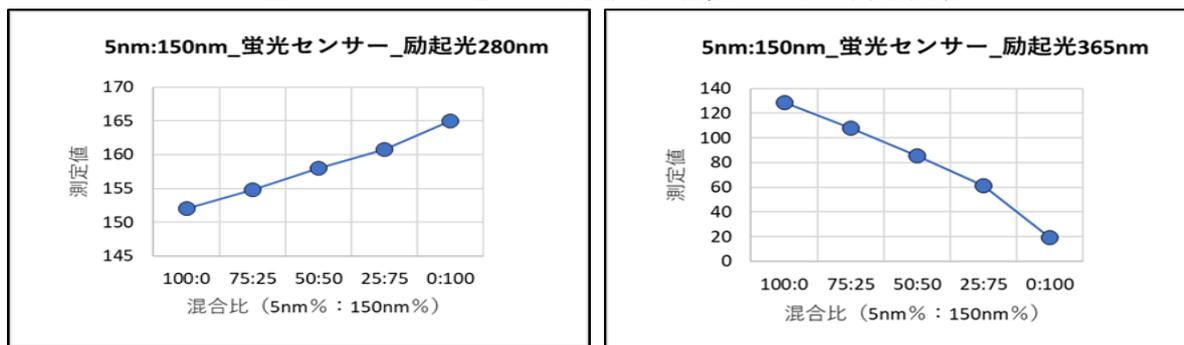


図 2-1-25 5nm と 150nm 混合物の蛍光センサー測定結果

◆ 相関係数の算出（分光蛍光光度計と蛍光センサー）

分光蛍光光度計のスペクトルから、蛍光センサーと同じ受光波長範囲で蛍光量を計算し、この結果と蛍光センサーでの測定値の相関係数を計算した。単一ナノ粒子と混合物の測定の両方とも高い相関係数が取れた。

○ 単一ナノ粒子測定

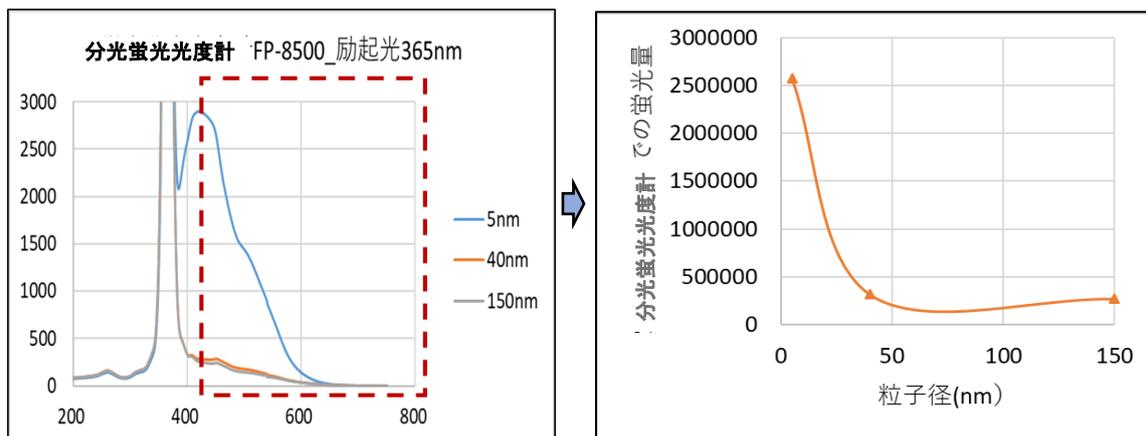


図 2-1-26 分光蛍光光度計スペクトルから蛍光量計算（励起光 365nm）

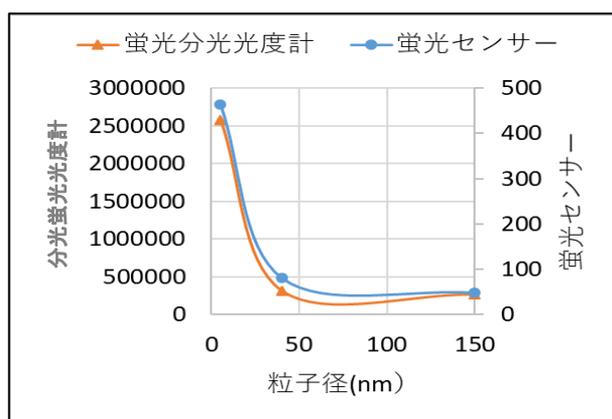


図 2-1-27 蛍光センサーと分光蛍光光度計の相関

○混合粒径測定

●アルミナ粒子 5nm : 40nm 混合

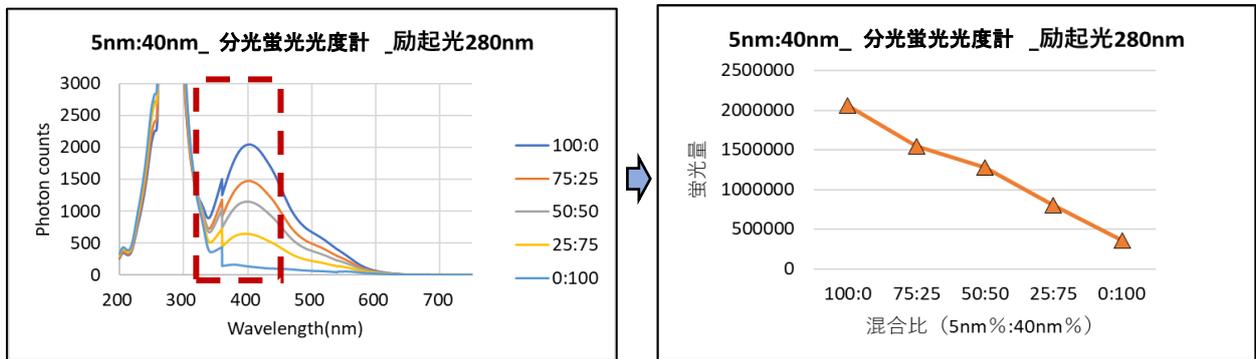


図 2-1-28 分光蛍光光度計スペクトルから蛍光量を計算 (励起光 280nm)

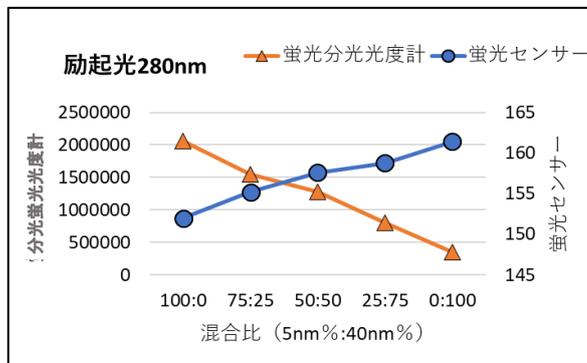


図 2-1-29 蛍光センサーと分光蛍光光度計の相関 (励起光 280nm)

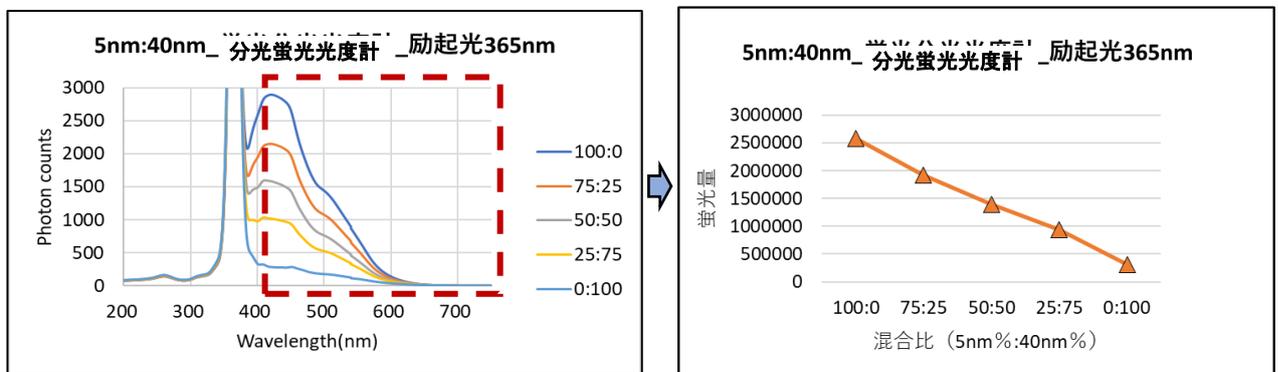


図 2-1-30 分光蛍光光度計スペクトルから蛍光量計算 (励起光 365nm)

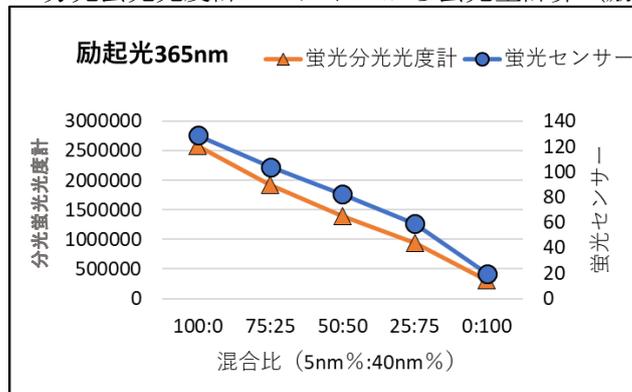


図 2-1-31 蛍光センサーと分光蛍光光度計の相関 (励起光 365nm)

● アルミナ粒子 5nm : 150nm 場合

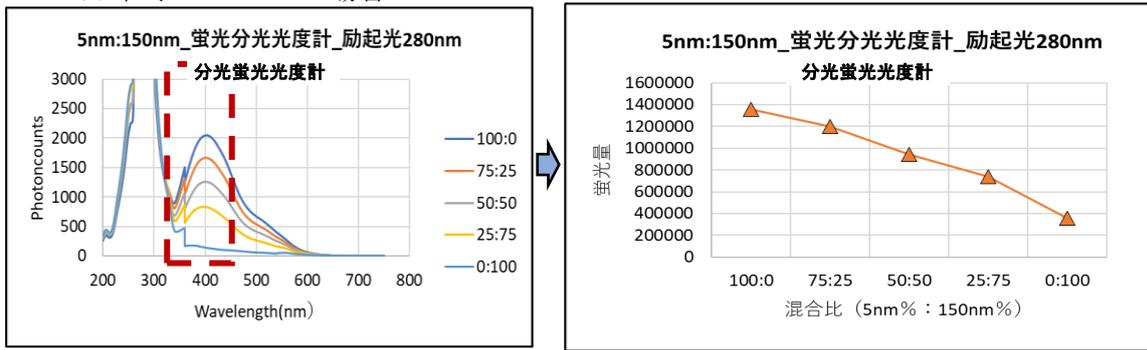


図 2-1-32 分光蛍光光度計スペクトルから蛍光量計算 (励起光 280nm)

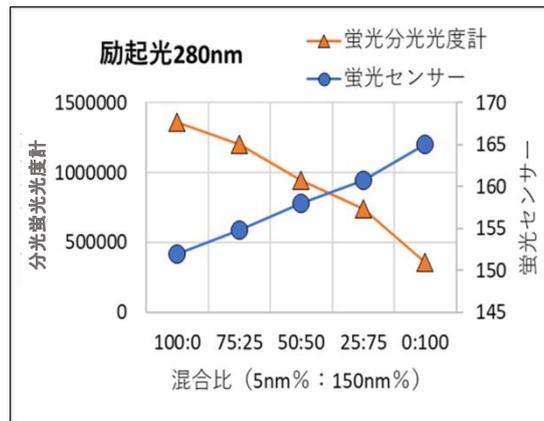


図 2-1-33 蛍光センサーと分光蛍光光度計相関 (励起光 280nm)

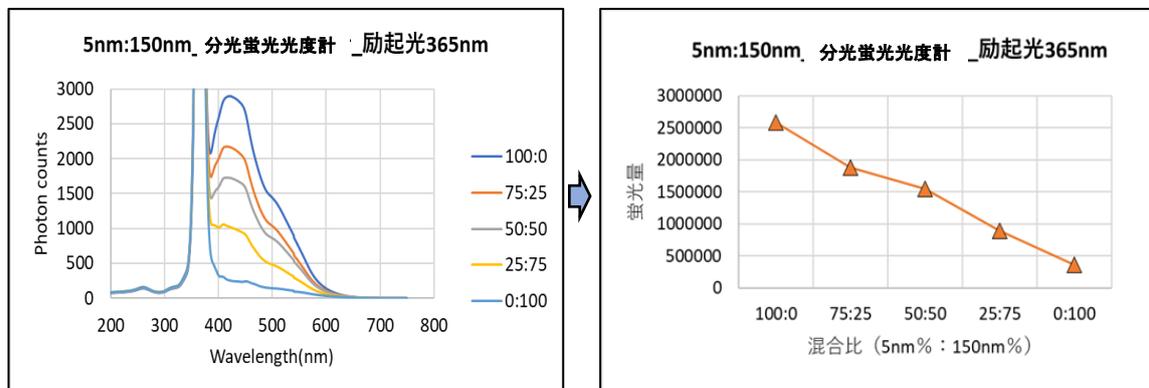


図 2-1-34 分光蛍光光度計スペクトルから蛍光量計算 (励起光 365nm)

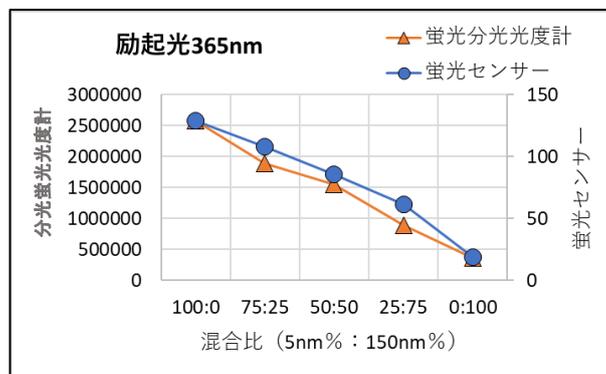


図 2-1-35 蛍光センサーと分光蛍光光度計の相関 (励起光 365nm)

【1-3】 ナノ粒子分散凝集の定量測定技術の理論検証

蛍光スペクトルに対してピーク分離解析を行うことで、含水率を加味した未知の凝集体の凝集度評価法を考案し、理論検証を行った。また、蛍光センサー実験によって凝集由来の蛍光スペクトルのシフトを数値化することで凝集度比較を実証した。

1 乾燥粒子 (γ - Al_2O_3 ナノ粒子) を用いた検討

1.1 実験方法

1.1.1 γ - Al_2O_3 ナノ粒子凝集体の作製

水を分散媒とした懸濁密度 5 wt-%の γ - Al_2O_3 ナノ粒子 (粒径 5, 20 nm) の超音波分散したスラリーを原料として、自然乾燥、凍結乾燥の異なる乾燥方法で異なる凝集状態の粒子凝集体を 2 種類作製した。図 2-1-36 に作製方法の概念を示す。自然乾燥とは室温で 20 h 乾燥したこと、凍結乾燥とは -10°C で 50 h 乾燥したことを指す。図 2-1-37 に自然乾燥および凍結乾燥で作製した凝集体の画像を示す。自然乾燥では、水の蒸発に伴って粒子同士が引き寄せられる。また凍結乾燥では、一度水を凍結させた後真空状態にすることで昇華させるため、粒子同士は分散したままの状態を保たれる。したがって、作製した凝集体は自然乾燥より凍結乾燥の方が凝集度は低い。

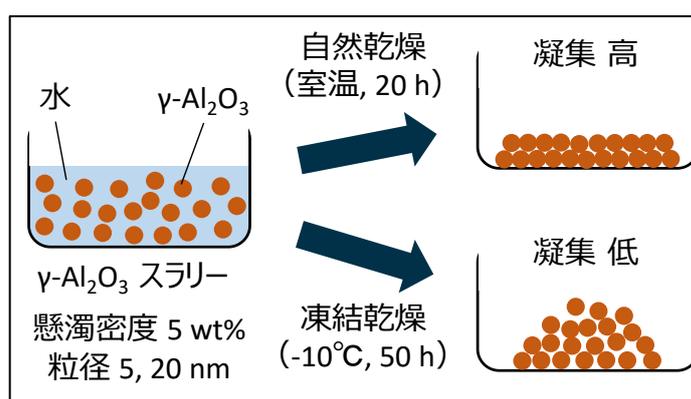


図 2-1-36 γ - Al_2O_3 ナノ粒子凝集体の作製方法



自然乾燥



凍結乾燥

図 2-1-37 自然乾燥および凍結乾燥で作製した凝集体の画像

1.1.2 湿度調整による凝集体の含水率変化

自然乾燥、凍結乾燥それぞれの粒子凝集体を様々な湿度環境下に静置することで含水率を変化させた。始めに、前処理装置を用いて 200°C で加熱しながら 2 h 真空引きを行うことで、凝集体に吸着している水分を取り除いた。この状態を含水率 0% とした。続いて、デシケーター内に無機塩の飽和水溶液および蒸留水を用いて様々な恒湿度環境を作り、1 回の含水率変化に対し、デシケーター内に凝集体を 20 h 静置することで含水率を変化させた（飽和塩法）。含水率は、デシケーターから取り出したときの凝集体の重量を測定し、含水率 0% のときからの重量変化から算出した。

1.1.3 蛍光スペクトル測定

各含水率における粒子凝集体の蛍光スペクトル測定を行った。測定には励起光として 248 nm のパルスレーザーを使用した蛍光スペクトル測定装置 (Mini PL/Raman, Photon Systems 社) を用いた。凝集体を置く台として 1 cm 角のステンレス板を用いた。ステンレス板は蛍光を発しない。測定は 1 回につき励起光を当てる位置を変えて 10 点分行い、その平均値を採用した。これは、測定位置による凝集の偏りの影響を抑えるためである。

1.1.4 蛍光センサーによる測定

生産プロセス中での使用を想定して LED 励起光を用いた蛍光センサー（株）アクロエッジ）による簡易的な凝集度の比較を行った。計測の仕組みとしては、粒子が発した蛍光をレンズの位置を変えて焦点を合わせて増幅し、フィルターを通して受光した蛍光量を検出値としている。したがって表示される検出値は相対値である。

蛍光センサーは励起波長と受光波長範囲の異なる 2 種類を用いた。表 2-1-1 に蛍光センサーの励起波長と受光波長範囲を示す。受光波長範囲だけでなく励起波長も変えているのは、より波長が大きな LED の方がコストが低いためである。また測定条件として、LED 強度最小、センサー感度最小、センサーと凝集体の距離は測定値が最大となるように調整した。このようにして、凝集度の異なる自然乾燥、凍結乾燥の γ - Al_2O_3 粒子を用いて測定し、2 種類の蛍光センサーから得られた検出値の比をとり、この検出値比を比較することで凝集由来の蛍光スペクトルのシフトを数値化した。

表 2-1-1 蛍光センサーの励起波長と受光波長範囲

センサー	励起波長 [nm]	受光波長範囲 [nm]
①	280	320~460
②	405	490~

1.2 実験結果と考察

1.2.1 各含水率における蛍光スペクトルの変化

粒子凝集体に吸着する水分が蛍光スペクトルに及ぼす影響を検討した。図 2-1-38 に水吸着時の γ - Al_2O_3 粒子凝集体のイメージを示す。粒径 20 nm における蛍光スペクトル測定結果を図 2-1-39、図 2-1-40 に示す。これらの図より、粒径 20 nm については自然乾燥、凍結乾燥ともに含水率により

大きく蛍光スペクトルが変化していることがわかる。これは、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子間での電子の移動の他に、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子と水分子との間で電子の移動が起こるためであると考えられる。

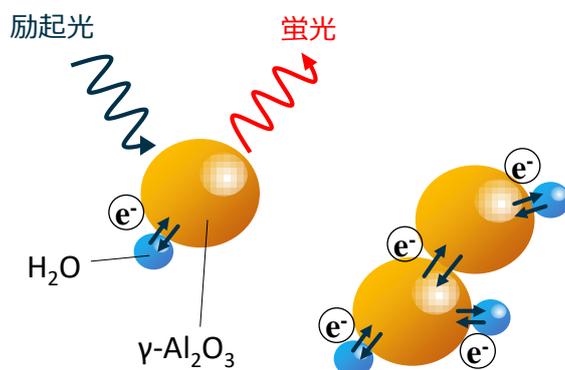


図 2-1-38 水吸着時の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子凝集体のイメージ

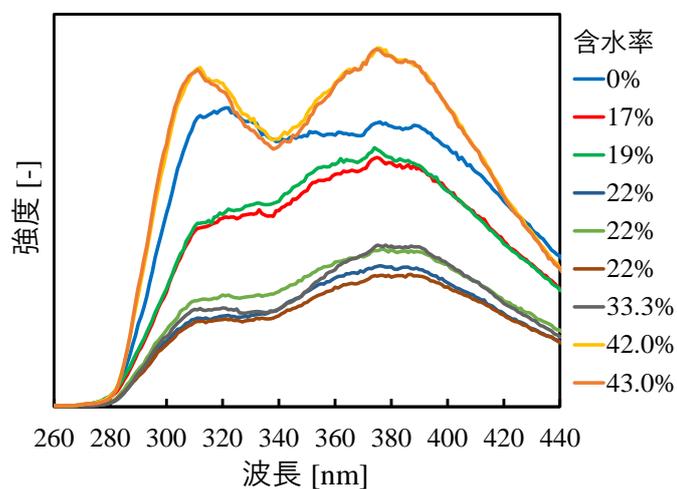


図 2-1-39 自然乾燥した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (粒径 20 nm) 凝集体の各含水率における蛍光スペクトル

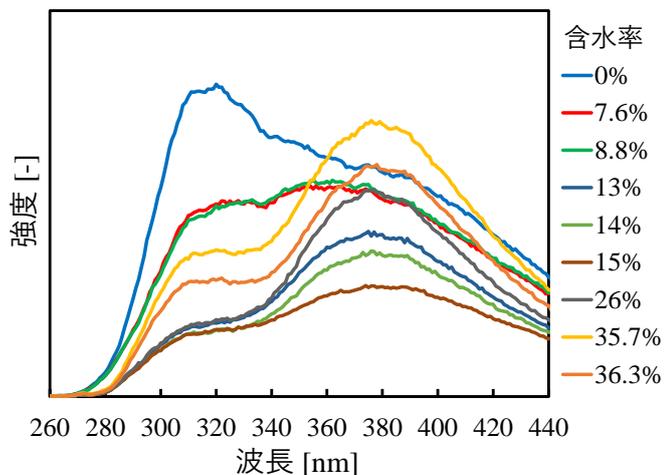


図 2-1-40 凍結乾燥した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (粒径 20 nm) 凝集体の各含水率における蛍光スペクトル

また、粒径 5 nm についても同様の実験を行った。自然乾燥、凍結乾燥それぞれの蛍光スペクトル測定結果を図 2-1-41 と図 2-1-42 に示す。図中の蛍光スペクトルはピーク強度で規格化している。これらの図より、粒径 5 nm では水分の有無に関わらず蛍光スペクトルはほとんど変化しないことがわかる。これは、粒径 5 nm の γ - Al_2O_3 粒子の蛍光スペクトルは粒径 20 nm のものに比べて蛍光強度が高く、水分の吸着が蛍光スペクトルに与える影響が小さいためであると考えられる。

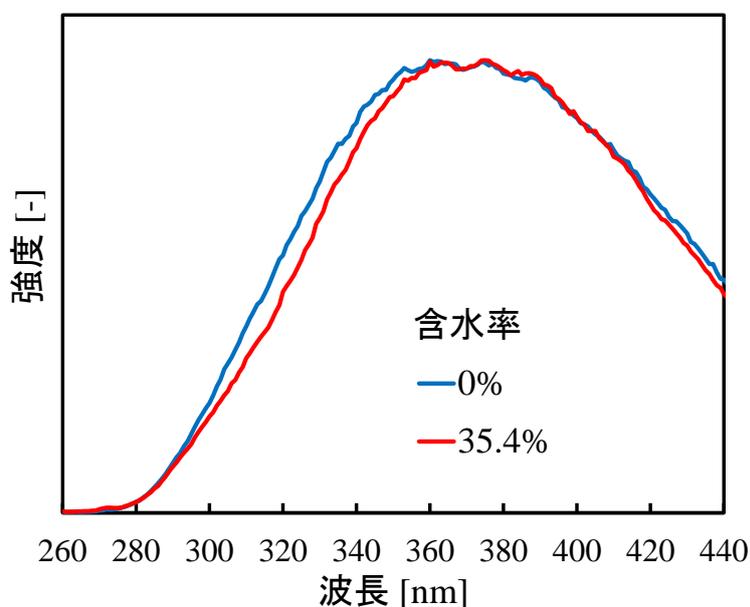


図 2-1-41 自然乾燥した γ - Al_2O_3 (粒径 5 nm) 凝集体の各含水率における蛍光スペクトル

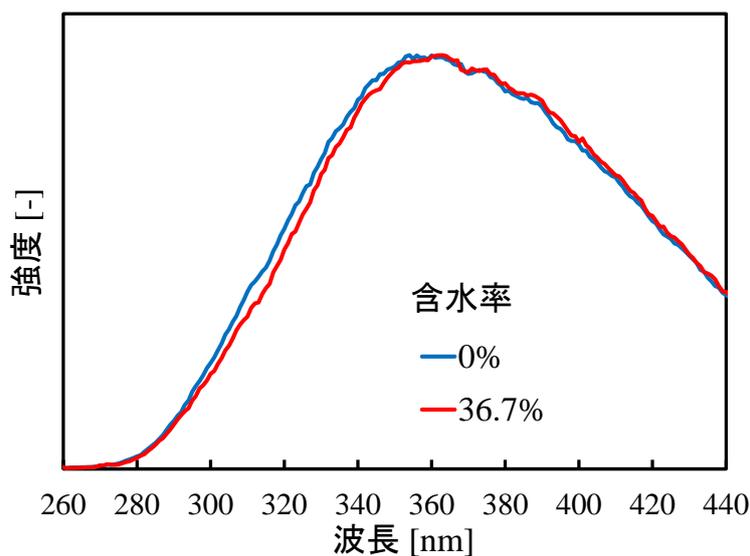


図 2-1-42 凍結乾燥した γ - Al_2O_3 (粒径 5 nm) 凝集体の各含水率における蛍光スペクトル

1.2.2 含水率を考慮した凝集度評価

2つのピーク（ピーク波長=310 nm と 375 nm）が見られるときの、含水率を考慮した凝集度評価法を考案する。実験により、375nmの蛍光ピークの半値幅は含水率に従って単調減少し、310nm と 375nm のピーク高さ比はある含水率で最大値を持つ特性を示すことが分かっている。

図 2-1-43 に粒子凝集体の含水率と凝集度を求める手順のフローチャートを示す。まず、未知の凝集度の γ -Al₂O₃ ナノ粒子凝集体に対して蛍光スペクトル測定を行う。得られた蛍光スペクトルについてピーク分離を行い、それぞれの蛍光ピークの半値幅とピーク高さをフィッティングにより決定する。ここで自然乾燥を最も密な状態（凝集度 1 とする）、凍結乾燥を最も疎な状態（凝集度 0 とする）と定義したとき、凝集度を 0~1 の間で仮定すると、その値と 375 nm のピークの半値幅から含水率を得ることができる。さらに、含水率とピーク高さの比から凝集度を得ることができる。ここで、求めた凝集度と仮定した凝集度を比較して一致していればその値を真の凝集度として採用する。一致しなければ再度凝集度を仮定し直して、一致するまで上記の作業を繰り返し行う。図 2-1-43 のグラフでは例として凝集度 0.4 の場合を示している。

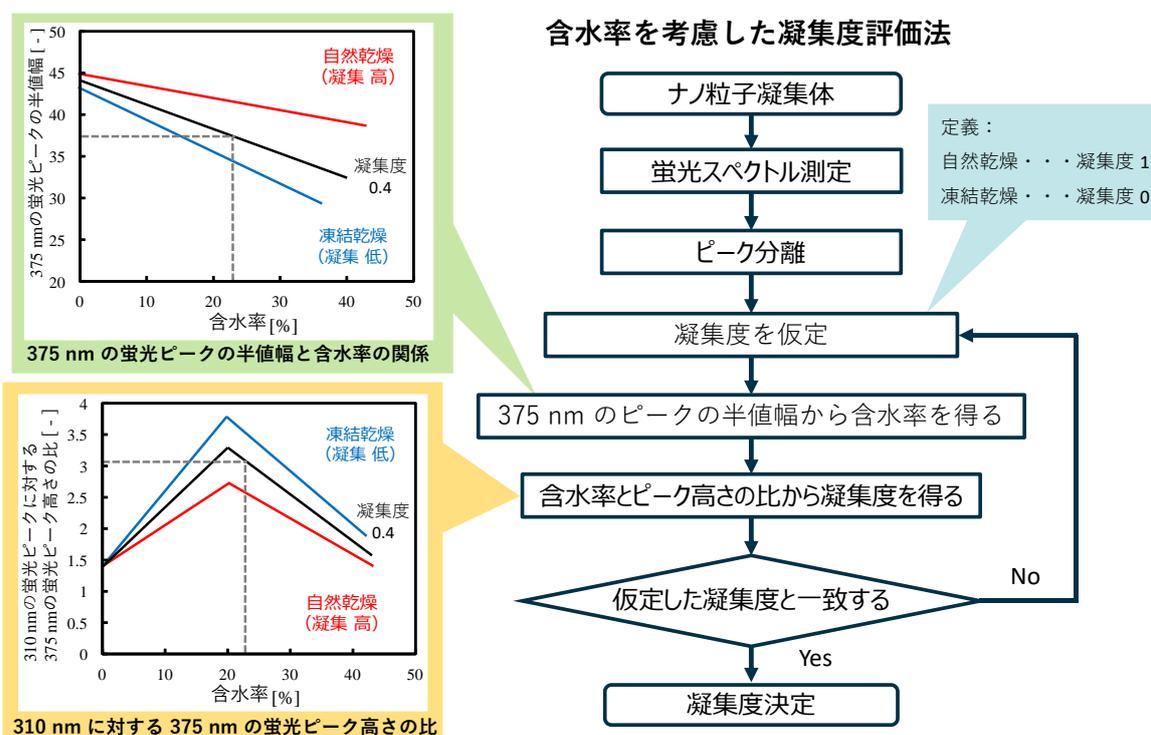


図 2-1-43 含水率を考慮した凝集度評価法のフローチャート

1.2.3 蛍光センサーによる凝集度比較

粒径 5, 20 nm の凝集体について蛍光センサーの測定結果をそれぞれ表 2-1-2, 表 2-1-3 に示す。検出値の比（=（センサー①）/（センサー②））を算出し、自然乾燥粒子と凍結乾燥粒子で比較したところ、粒径 5, 20 nm とともに凝集度の高い自然乾燥の方が凝集度の低い凍結乾燥より検出値比が小さいことがわかる。これより、凝集による蛍光波長の長波長側へのシフトが蛍光センサー測定により数値化できたことが示された。

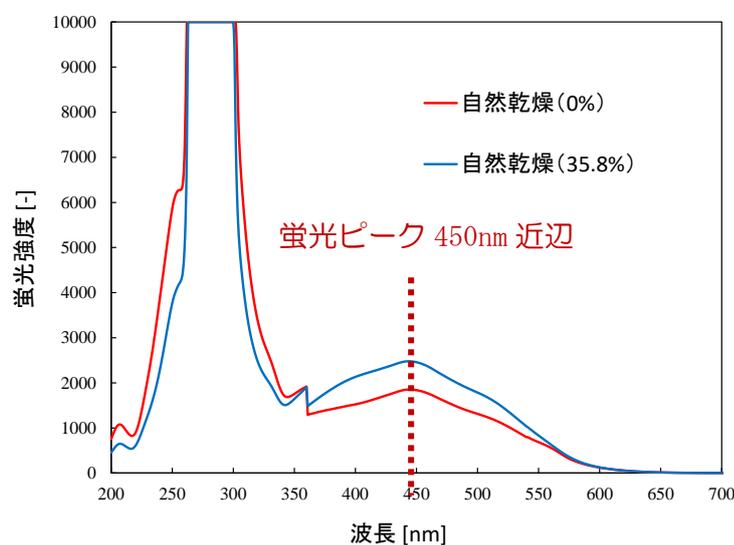
表 2-1-2 蛍光センサーの検出値と検出値比（粒径 5 nm）

センサー	自然乾燥	凍結乾燥
①	167	193
②	212	198
検出値比	0.788	0.975

表 2-1-3 蛍光センサーの検出値と検出値比（粒径 20 nm）

センサー	自然乾燥	凍結乾燥
①	130	204
②	313	104
検出値比	0.415	1.96

ここで、水の影響を受ける粒径 20 nm の γ - Al_2O_3 粒子について、蛍光センサー測定の結果が凝集による蛍光スペクトルのシフトを示しているのかということを検証した。検証として、自然乾燥粒子、凍結乾燥粒子に対して分光蛍光光度計（FP-8500, 日本分光）を用いた蛍光スペクトル測定を行った。この分光蛍光光度計は、励起光としてハロゲンランプを用いており、励起波長を変化させることが可能である。測定は、加熱と真空引きにより水を除去した含水率 0% の粒子に対してと蒸留水とともにデシケーター内に静置して十分に水を吸着した粒子に対しての 2 回行った。測定結果を図 2-1-44, 図 2-1-45 に示す。

図 2-1-44 自然乾燥した γ - Al_2O_3 （粒径 20 nm）凝集体の各含水率における蛍光スペクトル

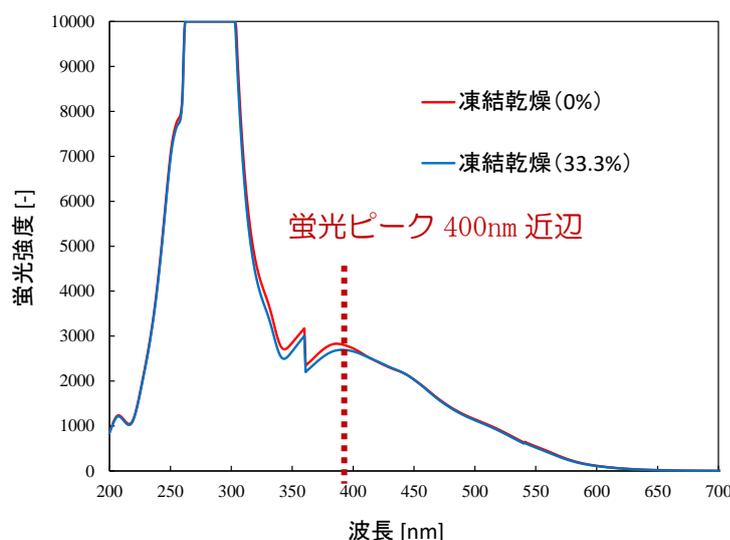


図 2-1-45 凍結乾燥した γ - Al_2O_3 (粒径 20 nm) 凝集体の各含水率における蛍光スペクトル

図 2-1-44, 図 2-1-45 より水の有無によって蛍光スペクトルに変化は見られなかった。一方、自然乾燥粒子と凍結乾燥粒子の蛍光スペクトルを比較すると蛍光ピークが明らかに凝集度の高い自然乾燥粒子の方が長波長側に位置している。したがって、分光蛍光光度計により測定した蛍光スペクトルには、凝集による蛍光のシフトのみが現れ、水の吸着による影響が現れていない。2種類の装置を用いて測定した蛍光スペクトルが異なった要因として、用いている励起光源がパルスレーザー（蛍光スペクトル測定装置(Mini PL/Raman, Photon Systems 社)）とハロゲンランプ（分光蛍光光度計 (FP-8500, 日本分光)）であるという違いが考えられる。パルスレーザーは波長の分布がほとんど持たず、ハロゲンランプは波長の分布持つため、ハロゲンランプは蛍光スペクトルに与える励起波長の影響がより大きいと思われる。

1.3 結言

凝集状態の異なる γ - Al_2O_3 ナノ粒子凝集体の蛍光スペクトルを解析した結果、生産プロセス中での使用を見据えた、より精密かつ簡易的な γ - Al_2O_3 ナノ粒子の凝集度評価法の開発に取り組んだ。粒径 20 nm については含水率によって蛍光スペクトルが変化することがわかった。したがって含水率を考慮すると、蛍光スペクトルに対してピーク分離解析を行い 310 nm と 375 nm の蛍光ピークの高さ、半値幅を求めることで、含水率を加味した未知の凝集体の凝集度評価法を考案した。低コストな LED 励起光を用いた蛍光センサー試験実験によって凝集由来の蛍光スペクトルのシフトを数値化することで、簡易的な凝集度比較を実証した。同法は、製造ラインにおける微粒子凝集体の製品の品質を非接触で迅速に行う手法として期待される。

【2】スラリーでのナノ粒子分散凝集定量測定技術の確立

スラリー中の粒子が凝集した際、凝集度とチタン酸バリウムに吸着した分散剤由来の蛍光を比較することによって蛍光スペクトルのピークが長波長側にシフトする現象を確認した。

また、粘度をもとにした推算式により凝集度を定義することで、蛍光スペクトルを解析することにより凝集度が定量的に評価できることを実証した。

1 スラリー中に分散する粒子（チタン酸バリウムナノ粒子）を用いた検討

1.1 スラリー試料の調製

本研究で作製するスラリー試料は、分散剤水溶液を調製した後、チタン酸バリウム粒子をこの水溶液に分散させることにより調製した。組成等の詳細は後述する。

1.2 蛍光スペクトル測定

本研究では 248nm 励起波長のパルスレーザーを使用した蛍光スペクトル測定装置 (Mini PL/Raman, Photon Systems 社) を用いた。測定の際、アルミ板の上にスラリー試料を置き、スラリー試料が乾燥することを防ぐため試料の上に石英製のカバーガラスをかけた。

1.3 分散剤の検討

既往の研究ではスラリー試料の調製に NaAlkPhS（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）水溶液に 500 nm のチタン酸バリウムを分散させて作成していたが、より精度の高い研究をするため研究対象の検討を行った。

蛍光スペクトルを比較する際その蛍光強度が小さい場合、測定ノイズによる誤差で正確な議論ができなくなることが考えられる。そのため、チタン酸バリウムに吸着した分散剤由来の蛍光が十分な強度を持つ必要がある。研究対象の候補として、EDTA・2Na 水溶液、NaAlkPhS、ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムを挙げ各候補の蛍光スペクトルを測定した。

以上の測定結果から、チタン酸バリウムにブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムが吸着したスラリー試料が最も蛍光強度が強く本研究に適していると考えられる。EDTA・2Na 水溶液はキレート剤なので、チタン酸バリウムに良く吸着することを期待して測定したが、EDTA・2Na 水溶液自体から蛍光を検出できなかった。2 個のベンゼン環が結合しているナフタレンの方が強い蛍光を発することが確認された。

1.4 チタン酸バリウム粒子の検討

凝集度が大きくなるにつれて蛍光スペクトルのピークが長波長側にシフトするという現象は、原理として量子サイズ効果に似たようなものを考えてのことである。従って研究対象の微粒子を検討する際、粒子径は量子サイズ効果が見られる粒子径範囲内で検討すべきである。量子サイズ効果は数 nm の粒子径の超微粒子で見られる物理現象であるため、本研究もそのオーダーを扱うべきである。よって、市販で入手することができた最小粒径のチタン酸バリウム粒子を本研究の対象とした。

1.5 蛍光スペクトル測定

ここでは、試料中のチタン酸バリウム質量濃度を変化させることによりスラリー粘度を変化させ、各試料について蛍光スペクトルの評価をした。実測した吸着等温線に基づき、チタン酸バリウムに吸着している分散剤の質量と液に溶解している非吸着の分散剤濃度が一定となるように実験条件を定めた。

1.6 粘度測定

各試料についてスラリー粘度を測定した。測定にあたり、20 ml ラボランスクリー管瓶に 18 ml の試料を入れ振動式粘度計 (VM-10A-M) を用いて測定した。

1.7 実験結果と考察

1.7.1 チタン酸バリウムスラリーの蛍光スペクトルの測定

9 種類の試料に対して蛍光スペクトル測定を行った。その一例を図 2-2-1 に示す。ここに見られる蛍光スペクトルには、約 330nm と約 380nm にショルダーがあるように見え、約 330nm にピークをもつスペクトルと約 380nm にピークをもつスペクトルのピークが合成したピークのように見える。それらのスペクトルは、それぞれ、水に溶解していてチタン酸バリウムに吸着していない分散剤の蛍光スペクトルと水に溶解していてチタン酸バリウムに吸着している分散剤の蛍光スペクトルであることが分かった。

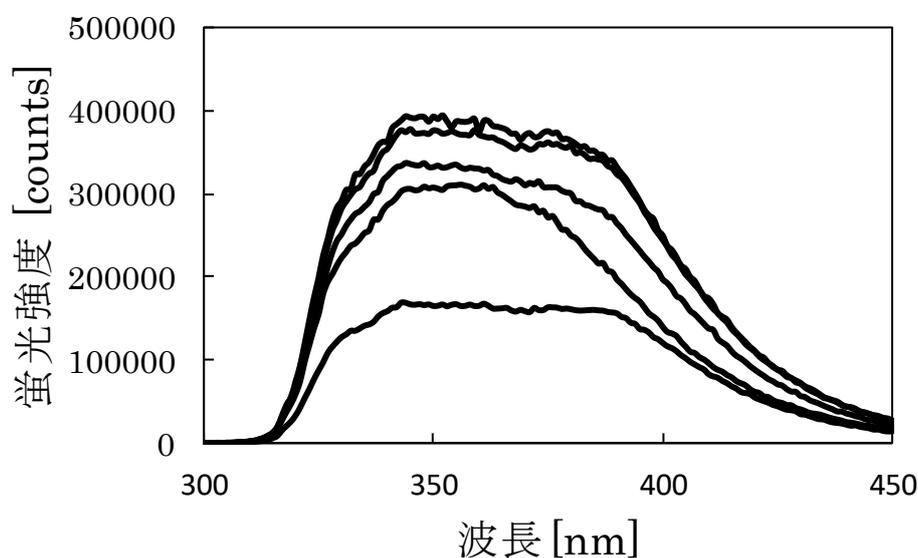


図 2-2-1 試料 a の蛍光スペクトル測定結果

1.7.2 スラリー粘度との相関

チタン酸バリウム濃度と分散剤濃度を変えて調製した 9 種類の試料に対してスラリー粘度の測定を行い、チタン酸バリウムに吸着した分散剤由来の蛍光のピーク波長との相関を調べた結果を図 2-2-2 に示す。

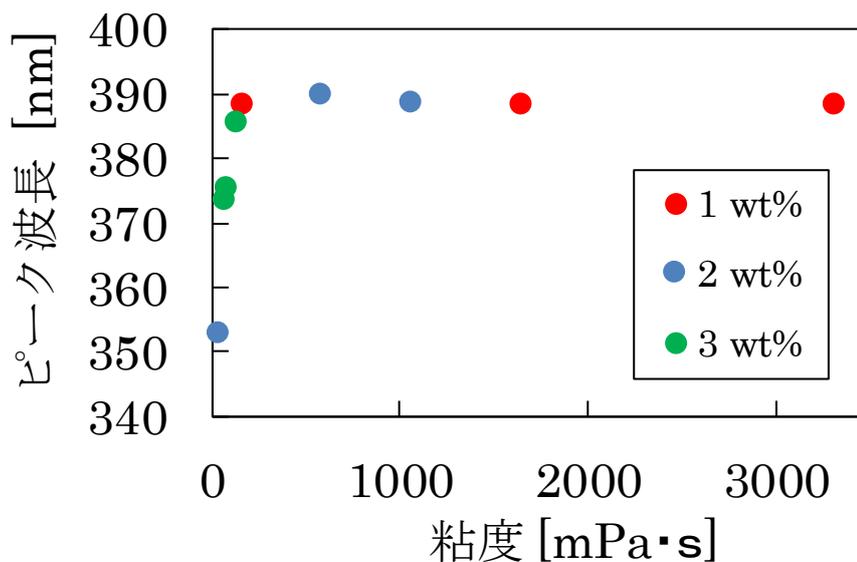


図 2-2-2 粘度とピーク波長の相関を調査

図 2-2-2 では液中の分散剤濃度毎に色を分けてプロットしているが、液中の分散剤濃度には関係なく低粘度領域（0~200 mPa・s）では粘度が上昇するとピーク波長が長波長側にシフトしているといえる。粘度が高いということは凝集度が高いと定性的に考えて良く、チタン酸バリウムに吸着した分散剤の蛍光はチタン酸バリウム粒子の凝集とともに長波長にシフトしていることが分かる。

1.7.3 凝集度の算出

ここでは、凝集度を定量的に評価する。しかし、凝集度という単位系はないため粘度を指標にした推算式を用いることにより凝集度を推算した。スラリー粘度は一般に分散媒粘度・粒子体積分率そして凝集状態によって変化する。ここで、スラリー粘度と分散媒粘度の比である相対粘度は粒子体積分率の関数となり、粒子の凝集状態を無視したすなわち完全分散状態にあるスラリーの粘度が予測できる。したがって、完全分散スラリー粘度と測定されたスラリー粘度の比は、凝集の程度を示す指標となり、この値が1であればスラリー中の粒子は完全分散状態にあると言える。そこで、古瀬ら（化学工学論文集, 38, 13-18 (2012)）によって報告されている式(1)によって完全分散粘度 η_d を推算し、スラリー粘度 η_{slu} との比を凝集度 η_r として式(2)より算出した。

$$\frac{\eta_d}{\eta_{med}} = (1 - \phi)^{-2.5} \quad (1)$$

$$\eta_r = \frac{\eta_{slu}}{\eta_d} \quad (2)$$

ここで η_{med} は分散媒の粘度、 ϕ は粒子の体積分率である。分散媒すなわちブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム水溶液は濃度が高くて3.0 wt%と低濃度であるため純水に近いと仮定し粘度を $\eta_{med}=1.0$ mPa・sとした。粒子の体積分率は日本化学工業が公表したチタン酸バリウム物性値の表面積 13.55 m²/g より算出した。式(3)はチタン酸バリウムの半径を r [m]としチタン酸バリウム粒子

数を n [個/g]としたときの表面積である。それらを式(4)に代入することによりチタン酸バリウムの単位質量当たりの体積 V [m³]を算出しスラリーの体積分率 ϕ を算出した。ここで粒子直径は 50～100 nm であるため半径 r は中間値の 37.5 nm とした。

$$13.55 = 4\pi r^2 \times n \quad (3)$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \times n = \frac{r}{3} \times 13.55 = 1.69 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{g} \quad (4)$$

上記過程により算出した凝集度と解析後の蛍光スペクトルのピーク波長をプロットした結果が図 2-2-3 である。

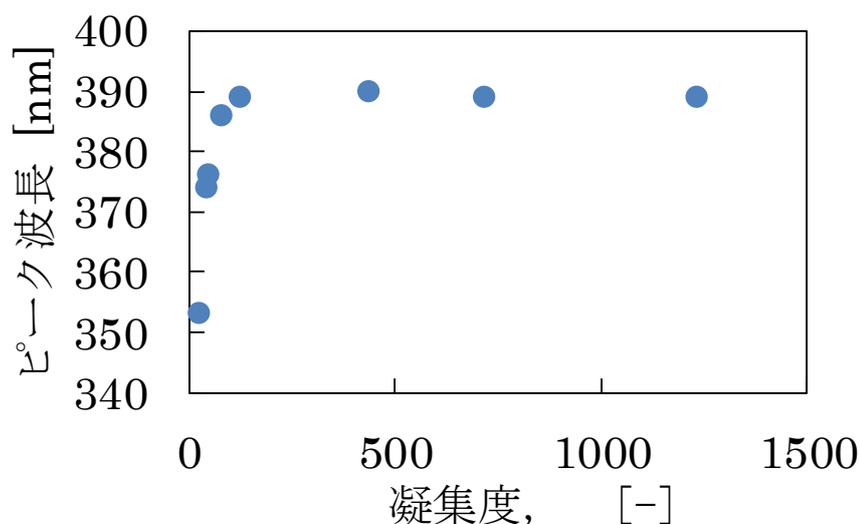


図 2-2-3 凝集度とピーク波長の相関

1.8 結言

蛍光スペクトル測定を用いてスラリー中チタン酸バリウム粒子の凝集状態と蛍光スペクトルの相関を調査した結果、以下の知見を得ることができた。

- ・スラリー試料の pH を操作することによりスラリー条件を保ったままチタン酸バリウムの凝集度を変化させることができた。
- ・蛍光スペクトル測定により得られた波形から分散剤由来の波形を分離することにより、チタン酸バリウムに吸着した分散剤由来の蛍光スペクトルを抽出することができた。
- ・スラリー中の粒子が凝集した際、チタン酸バリウムに吸着した分散剤由来の蛍光を比較することによって蛍光スペクトルのピークが長波長側にシフトする現象を観測できた。
- ・粘度をもとにした推算式により凝集度を定義することで、蛍光スペクトルを解析することにより凝集度が定量的に評価できることを実証した。

【3】 ナノ粒子分散凝集の定量測定技術の確立

【3-1】 励起波長と励起波長数および蛍光波長領域と蛍光波長数の最適化

【3-2】 ナノ粒子分散凝集定量測定装置のアルゴリズム、装置開発

【3-3】 ナノ粒子分散凝集定量測定装置を用いた分散凝集の検証

アクロエッジ製センサー（280nm、365nm、405nm）、3つの波長すべてが凝集レベル検出可能を確認できた。これをベースにプロトタイプ機を完成し、凝集度の異なるサンプルの分散凝集の検証を行い、凝集度の違いをより判別しやすい工夫を施した。



写真 2-3-1 ナノ粒子分散凝集定量測定装置

第3章 全体総括

3-1 研究開発成果

【1】 ナノ粒子分散凝集の定量測定技術の確立

・ナノ粒子として γ アルミナの 5nm、40nm、150nm の粒子を中心に、分散凝集度合いの異なるサンプルを製作し分光蛍光光度計、アクロエッジ製センサー等の装置にて相関係数を導き出すためのデータ取りを行った。相関係数は 0.7 以上が取れた。

・粒径 20 nm の γ -Al₂O₃ ナノ粒子は含水率によって蛍光スペクトルが変化することから、蛍光スペクトルに対してピーク分離解析を行うことで、含水率を加味した未知の凝集体の凝集度評価法を考案し、理論検証を行った。

【2】 スラリーでのナノ粒子分散凝集定量測定技術の確立

・チタン酸バリウムナノ粒子のスラリーの中の粒子凝集状態と蛍光スペクトルの変化との関係を調べた。チタン酸バリウム粒子の凝集度が高くなると分散剤由来の蛍光スペクトルに長波長シフトがでることがピーク分割処理によって示すことができた。実用上、この結果は大きな意義がある。

【3】 ナノ粒子分散凝集定量測定装置の開発

・アクロエッジ製センサー（280nm、365nm、405nm）、3つの波長すべてが凝集レベル検出可能を確認できた。

・プロトタイプ機を完成し、凝集度の異なるサンプルの分散凝集の検証を行い、凝集度の違いをより判別しやすい工夫を施した。

3-2 研究開発後の課題・事業化展開

(1) 研究開発後の課題

測定対象となるナノ粒子は、川下企業ごとに粒子の種類、粒径、状態（乾燥粉体もしくはスラリー）、凝集度などが異なるため、個々の川下企業の具体的要望に沿って、検証を進めていく。

(2) 事業化展開

ナノテクノロジーを扱う業界はエレクトロニクス分野、バイオ、医薬品分野、塗装、触媒、燃料電池、コスメチックスなど多岐に渡る。ナノ材料の国内市場規模は、2020年に8,200億円、2030年に1.5兆円、それに伴い計測評価装置の国内市場規模も、2020年に1,300億円、2030年に1,900億円と拡大することが見込まれている。

ナノ粒子分散凝集定量測定装置の事業化展開のため、展示会にて装置をリリースし、装置の情報を株式会社アクロエッジのホームページに載せ、訴求を図る。また、商社等を通じてマーケティング活動を進めて行く。

既に基本特許を株式会社アクロエッジ、京都大学で共同出願しており、今後は、周辺特許を随時出願し技術優位性を保持する予定である。