ゲル中での反応拡散を用いた微粒子合成プロセス

Synthesis of Particles with Reaction Diffusion in a Gel

Key-words：Oscillatory zoning, Core-shell particle, Reaction-diffusion system, Composite particle, Liesegang phenomenon

山本　大吾・塩井　章久
Daigo YAMAMOTO and Akihisa SHIOI（Doshisha University）

1. はじめに

微粒子の作製方法は，Break Down 法（粉砕法）と Build Up 法（粒子合成法）に大別される[1]．前者は物質を細かくしていくことで粒子を作製する方法であり，後者は分子あるいは原子レベルから核生成・粒子成長により粒子を作製する方法である．ここで，Build Up 法はナノ粒子からマイクロ粒子まで広範なサイズの粒子を作製可能であり，粒径・形状・組成等の制御が比較的容易であることから，近年著しく進歩している手法である．核生成理論に関しては，粒子の核生成・粒子成長過程の模様を図示した LaMer 図（図 1）が古くから知られている[2]．例えば水相での Build Up 法を考えれば以下のような経路に従って粒子が生成する．

溶液$\xrightarrow{操作}$物質の過飽和状態↔核生成→粒子成長

Ⅰ　溶質濃度の増加（$t<t_1$）

何らかの操作により粒子を構成する溶質の濃度が増加あるいは温度制御によって溶解度 C_s を超えて過飽和状態になる

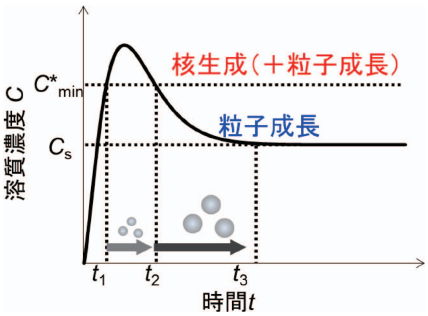


図 1　LaMer 図
Ⅰ　溶質濃度の増加（$t<t_1$）
Ⅱ　核生成期（$t_1<t<t_2$）
Ⅲ　粒子成長期（$t_2<t<t_3$）

Ⅱ　核生成期（$t_1<t<t_2$）

臨界過飽和度 C_{min}*を超えると急速に核が生成し始める

Ⅲ　粒子成長期（$t_2<t<t_3$）

核が発生し溶質濃度が臨界過飽和度を下回ると粒子の成長のみが起こり始める

ここで注意すべきはⅡの期間において同時に粒子成長も進行することである．そのため，Ⅱの期間が長くなると，新たに形成した核は初期にできた核より成長が遅れるため，粒径・形状にバラつきのある粒子ができてしまう．粒子の産業的・工学的応用を考えれば，多くの場合，粒径・形状の揃った単分散の粒子が望まれるため，Build Up 法に関してⅡの期間を如何にして短く制御するかが重要であり，二種類以上の反応物質を混合して粒子を作製する場合には迅速な撹拌・混合によって均一場を提供することが一つの戦略となっている．

本稿で紹介する微粒子合成手法は，この戦略とは逆行している．混合手法として反応物質の拡散を利用したとき，cm スケールでは day オーダーでじわじわと混合が進行することになるが，この時，システムは極めて非平衡的な場となり従来の単純な混合では実現できない興味深い微粒子が時空間的に形成されていく．本稿では，この手法に関する筆者らの研究成果を中心に紹介していきたい．

2. 対向拡散を用いた微粒子合成手法

2.1　先行研究

Putnis らは図 2 に示すような極めて簡便な手法を用いて，1 step にも関わらず周期的な元素分布パターンを持つ複合粒子（Oscillatory Zoning 粒子；OZ 粒子）を作製できることを報告している[3]．2 種類のカチオン（Sr^{2+}，Ba^{2+}）を含む水溶液と，それらと沈殿を形

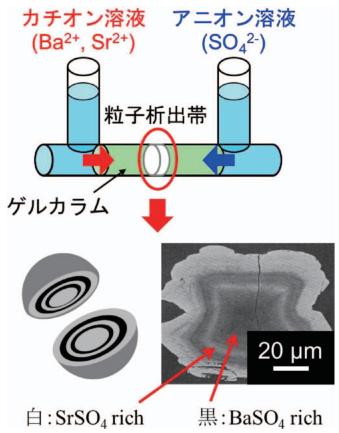


図 2　対向拡散を用いた OZ 粒子の合成手法[3]

© 日本セラミックス協会

成する1種類のアニオン（SO_4^{2-}）を含む水溶液を，数cmのゲルカラムを通して対向拡散させることで両端からイオンが拡散し，ゲルの中心部付近で次式のような複分解反応が起こる．

$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow SrSO_4 \downarrow \quad 式(1)$$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow \quad 式(2)$$

ここでイオンの拡散には極めて長い時間を要するため，これらの反応は数日～数十日にかけてじわじわと進行していくが，これによりゲル内部でOZ粒子が形成される．通常，Core-Shell粒子（CS粒子）やOZ粒子のような構造性微粒子の作製を試みるとき，コアを形成した後に精製を行い，別の物質を用いて次の層を形成させる（OZ粒子の場合にはこの過程を繰り返す）といった多段プロセスを用いることを最初に考えると思うが，本手法ではゲルの両端から反応溶液を拡散させる単純な1 stepのマクロ操作によって構造性複合粒子を作製することが可能である．

2.2　さまざまな実験条件による粒子形成実験

OZ粒子の形成メカニズムの詳細に関しては十分には解明されていないが，反応拡散系において自己触媒的な機構がある際に粒子内部に組成変動が起こりえることが数理モデルによって実証されている[4]．しかしながら，どのような実験条件（電解質の種類，電解質の濃度，ゲルの種類，ゲルの濃度）において構造性微粒子を作製できるかは明らかになっていなかった．これに関して，本研究室では，これまでに実験条件を系統的に変化させて構造性微粒子が作製できるかを検討してきた[5)～9)]．その結果の一例として，寒天ゲルを用いた際のイオン種（電解質）（カチオン種はそれぞれ0.3M，アニオン種は0.5M）の組み合わせと生成粒子の結果を**表1**および**図3**に示す[5]．結果として，Putnisらの組み合わせ（カチオン種：Ba^{2+} & Sr^{2+}，アニオン種：SO_4^{2-}）以外に，カチオン種：Ba^{2+} & Ca^{2+}，アニオン種：CO_3^{2-}の組み合わせにおいてOZ粒子を形成できることを明らかにした．また，カチオン種：Ba^{2+} & Mg^{2+}，アニオン種：CO_3^{2-}，およびカチオン種：Sr^{2+} & Mg^{2+}，アニオン種：CO_3^{2-}の組み合わせにおいてはCS粒子を形成できることがわかった．

2.3　粒子成長過程のin Situ観察

通常の晶析過程等の粒子成長のin situ観察は一般的に困難であるが，ゲル内で粒子が形成する本手法では，粒子がゲルの網目構造にトラップされるためブラウン運動の影響を受けにくく，光学顕微鏡により特定の粒子の成長過程を直接観察することができる．そこで，OZ粒子が形成すると考えられるカチオン種：Ba^{2+} & Sr^{2+}，アニオン種：SO_4^{2-}の組み合わせにおいて特定の粒子を観察した（**図4**）．図に示すように，粒子は徐々に成長しており，8日程度で粒子の成長が停止した．現段階では予備的な検討に留まっているが，このようなin situ観察技術は，晶析プロセスやオストワルド熟成等の直接技術としても有用であると考えられ，重要な知見を与えるものと期待している．

表1　イオン種の組み合わせと生成粒子の結果

カチオン種	アニオン種	生成粒子	
(Ba,Sr)	SO_4	OZ	図2
(Ba,Mg)	SO_4	×	$BaSO_4$粒子のみ形成
(Ba,Ca)	SO_4	×	$BaSO_4$粒子のみ形成
(Sr,Mg)	SO_4	×	$SrSO_4$粒子のみ形成
(Sr,Ca)	SO_4	×	$SrSO_4$粒子のみ形成
(Ca,Mg)	SO_4	×	粒子はほとんど観察されない
(Ba,Sr)	CO_3	×	Ba: Sr＝1:1の組成を持つ粒子が形成
(Ba,Mg)	CO_3	CS	図3a
(Ba,Ca)	CO_3	OZ	図3b
(Sr,Mg)	CO_3	CS	図3c
(Sr,Ca)	CO_3	×	Sr: Ca＝1:1の組成を持つ粒子が形成
(Ca,Mg)	CO_3	×	$CaCO_3$粒子のみ形成

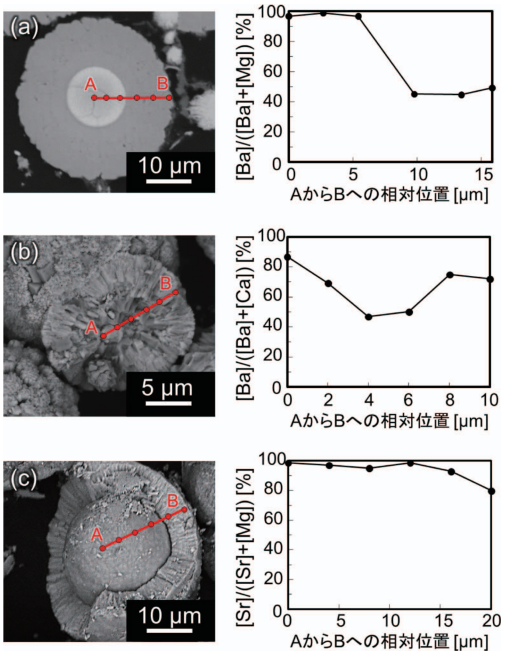


図3　構造性微粒子が形成された組み合わせ[5]
(a)カチオン種：Ba^{2+} & Mg^{2+}，アニオン種：CO_3^{2-}
(b)カチオン種：Ba^{2+} & Ca^{2+}，アニオン種：CO_3^{2-}
(c)カチオン種：Sr^{2+} & Mg^{2+}，アニオン種：CO_3^{2-}

2.4　プロセスの短縮化と更なる応用

本手法は1 stepで構造性微粒子を作製できるものの，数日～数カ月という非常に長時間を要するプロセスで

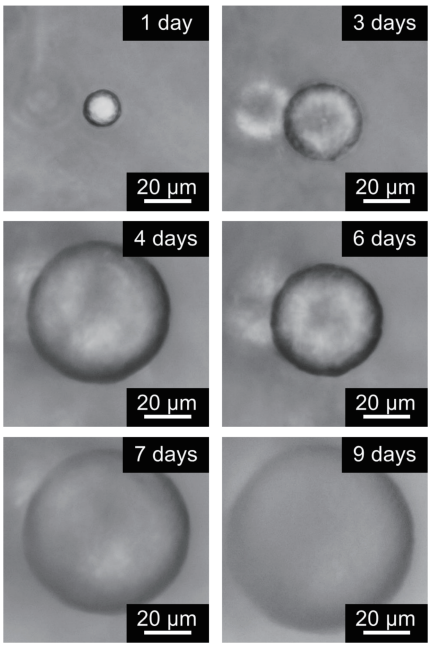


図 4　粒子の形成過程の in Situ 観察（カチオン種：Ba^{2+} & Sr^{2+}，アニオン種：SO_4^{2-}）

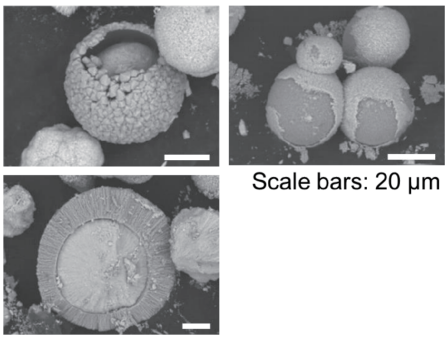


図 5　ゲルの厚みを mm オーダーにして生成した粒子（カチオン種：Ba^{2+} & Mg^{2+}，アニオン種：CO_3^{2-}）
※イオン種の濃度条件を変えることで CS 構造の厚みを制御可能

あることが工学的な応用を考えた際に大きな足かせとなる．そこでゲルの厚みを cm オーダーから mm オーダーにすることで拡散距離を短くして実験を行った．その結果，カチオン種：Ba^{2+} & Mg^{2+}，アニオン種：CO_3^{2-} の組み合わせにおいて一日で CS 粒子が作製できることがわかった（図 5）．しかしながら，2.2 で OZ 粒子が観察できた組み合わせを用いても OZ 粒子を確認することはできなかった．これは拡散時間を短くすることで場の非平衡性が弱まり均一系に近づいてしまったためであると考えられる．そこで，母液を満たした状態（拡散期間）と空にした状態（熟成期間）を交互に繰り返すようにし，イオンを断続的に供給することを試みた．その結果，繰り返し回数に応じて組成変動を有する OZ 粒子の作製に成功した．図 2 で形

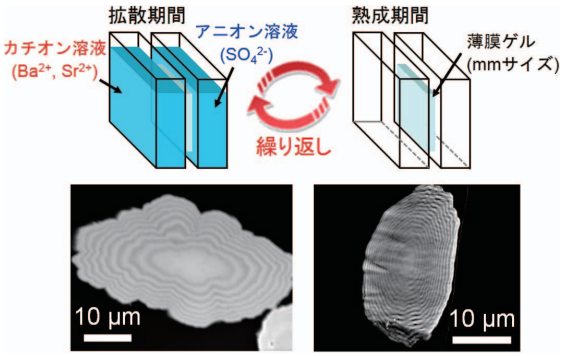


図 6　拡散期間と熟成期間を繰り返すことで生成した OZ 粒子（Ba^{2+} & Sr^{2+}，アニオン種：SO_4^{2-}）
※下図は拡散期間と熟成期間の長さを変化させて粒子を作製している

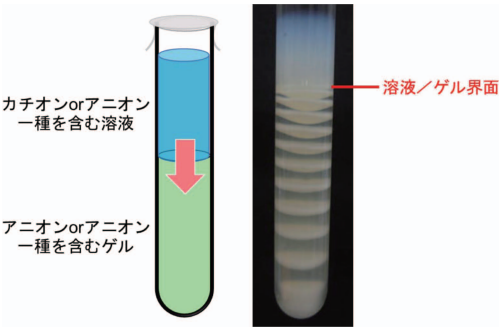


図 7　Liesegang 現象（一方拡散系）

成された粒子と比べても，縞模様も極めて細かくなっていることがわかる（図 6）[10]．また，拡散期間と熟成期間の長さを変化させることで組成変動の周期を制御できることがわかった．

3. 一方拡散を用いた微粒子合成手法

3.1　先行研究

一方拡散系として，試験管下部にカチオンまたはアニオン一種を含むゲルを作製し，それと沈殿を生じるアニオンまたはカチオン一種を含む水溶液を接触させてゲル中に拡散させると，図 7 に示すように，ゲル中に析出帯（バンド）が周期的な縞模様を描いて形成されることがある．この現象は Liesegang らによって 1896 年に発見された [11]，この現象は Liesegang 現象と呼ばれ，以来 100 年以上にわたって非平衡科学の分野において広く研究がなされている．

3.2　Au ナノ粒子合成法としての応用

Liesegang 現象に関する既存の研究では，2 章で紹介した対向拡散系と同様に難溶性無機塩のマイクロ粒子を形成するイオンの組み合わせを用いることが非常に多い．一方で，並河らは還元反応を用いた Ag ナノ粒子系においても Liesegang 現象が現れることを報告

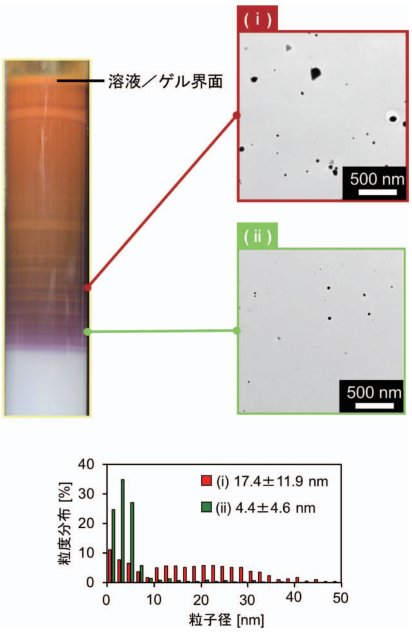


図 8　一方拡散を用いた Au ナノ粒子の合成[14]

している[12),13)]．工学的な発展を考えれば，本手法を用いた機能性材料である金属ナノ粒子の合成に関する研究は極めて興味深いが，報告例が極めて少ないのが現状である．筆者らの研究グループでは，還元剤を含むゲルに Au イオンを拡散させ，ゲル中に Au ナノ粒子を形成させることを試みた．その結果，Liesegang 現象のような縞模様が巨視的に観察された（図 8）[14]．そこで，溶液／ゲル界面に近いバンドと遠いバンドにおいて生成した粒子を観察し，粒度分布を調べた．図より，界面に近いバンドおよび遠いバンドでは，生成した Au ナノ粒子のサイズが異なっていることがわかる．これは拡散源である溶液／ゲル界面からより近いバンドの方が，Au イオンが多く供給されるためである．このように，本手法を用いれば，ゲルの位置によって異なるサイズを有する粒子を同時に作製できるため，粒子形成と分級が同時に進行する協奏的複合プロセスとして工学的な応用が期待できる．

4. 結び

本稿では反応拡散を利用した微粒子合成手法に関して紹介した．反応拡散を伴う粒子合成の研究は非平衡科学の分野では広く知られており，現象の特異性ゆえに科学的興味から研究がなされているが，工学的な応用に向けた研究はほとんどなされていない．これに関して，本プロセスで粒子を得るためには非常に長い時間を要し，かつ操作因子も多いために実験的検討が進展していないことが一因として考えられる．しかしながら，本手法は極めて簡便ながら，①一般的な混合手法によって得られる粒子とは異なる特徴的な構造を持つ粒子を作製できる，②空間的に異なるサイズの粒子を同時に作製できる，といった特長を有している．今後，工学的な応用に向けた研究を進展させることで，粒子合成プロセスとして産業的・工学的に実用化されることを期待する．

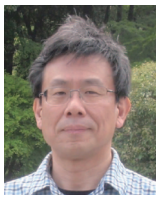
謝　辞　本稿で紹介した研究の一部は，ホソカワ粉体工学振興財団の助成によって行われた．感謝の意を表す．

文　献

1) 日高重助，神谷秀博，“基礎粉体工学”，日刊工業新聞社（2014）pp.232-269.
2) V. K. LaMer and R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847-4854（1950）.
3) A. Putnis, L. Fernandez-Diaz and M. Prieto, *Nature*, **358**, 743-745（1992）.
4) F. Kalischewski, I. Lubashevsky and A. Heuer, *Phys. Rev. E*, **75**, 021601（2007）.
5) 山本大吾，川村篤史，平田知大，天野慎平，塩井章久，粉体工学会誌，**54**, 432-436（2017）.
6) C. Sato, N. Esumi, K. Kubo, K. Suzuki, T. Ban and A. Shioi, *J. Ceram. Soc. Japan*, **115**, 909-915（2007）.
7) 張延林，伴　貴彦，塩井章久，化学工学論文集，**33**, 239-245（2007）.
8) Y. Zhang, T. Ban and A. Shioi, *J. Chem. Eng. Jpn*, **39**, 587-595（2006）.
9) A. Shioi and Z. Y. Lin, *J. Chem. Eng. Jpn*, **37**, 650-656（2004）.
10) K. Suzuki, A. Okazaki and A. Shioi, *J. Chem. Eng. Jpn*, **45**, 174-177（2012）.
11) R. E. Liesegang, *Naturwissenschaftliche Wochenschrift*, **11**, 353-362（1896）.
12) 並河英紀，化学工学，**81**, 286-289（2017）.
13) H. Nabika, M. Sato and K. Unoura, *Langmuir*, **30**, 5047-5051（2014）.
14) 大林健人，香山莉穂，戸田美和子，山本大吾，塩井章久，粉体工学会誌，2019 年 4 号にて掲載予定.

筆 者 紹 介

山本　大吾（やまもと　だいご）
2008 年京都大学大学院工学研究科化学工学専攻修士課程修了，2011 年同博士後期課程修了．同年～2012 年京都大学大学院工学研究科化学工学同専攻特定研究員．2012 年～現在まで同志社大学理工学部化学システム創成工学科助教．博士（工学）．専門はコロイドおよび界面化学，非平衡化学システム．
［連絡先］〒 610-0321　同志社大学理工学部化学システム創成工学科
E-mail：dyamamot@mail.doshisha.ac.jp



塩井　章久（しおい　あきひさ）
1981 年京都大学大学院工学研究科化学工学専攻修士課程中退．同年～1999 年京都大学原子エネルギー研究所（1996 年よりエネルギー理工学研究所）助手，1999 年～2006 年まで山形大学工学部助教授，2006 年～2008 年まで同志社大学工学部物質化学工学科助教授，2008 年より同理工学部化学システム創成工学科教授．博士（工学）．専門は非平衡化学システム．物理化学，コロイドおよび界面化学．