

ナノ粒子の分散，複合化プロセスの開発と応用

Development and Applications of Dispersion and Composing Processes of Nanoparticles

福井 武久

Takehisa FUKUI, Dr.Eng.

(株)ホソカワ粉体技術研究所 研究開発本部 本部長 執行役員
R&D Division, Hosokawa Powder Technology Research Institute,
Division Head, Operating Officer

1. はじめに

ナノパーティクル（ナノ粒子）は、「ナノパーティクルは大きさがナノ領域にあり，それぞれの材料の持つ化学的性質を保持しながら微細化した究極の微粒子であり，しかもバルク（塊状）体とは特性が大きく異なる材料となっている。」と定義されている¹⁾。究極の微粒子であるナノ粒子の大きな特徴は，微細化のため極めて大きな比表面積を持ち，反応性に富み，かつ活性度が高いとともに，材料が元々持つ特性を飛躍的に向上することにある。また，サイズ効果により特異な物理化学的，電磁氣的ならびに光学的特性が発現することも大きな魅力であり，ナノパーティクルテクノロジーには，従来の技術，材料特性，製品性能を飛躍的に改善することとともに，新たな技術革新及び材料や製品等の産業創出が期待されている。このような理由で，現在，ナノパーティクルテクノロジーはナノテクノロジーの一部として，産官学をあげての研究開発が活発化している。

大きな期待が寄せられているナノ粒子であるが，まだその実用化は限られており，いくつかの課題を解決する必要がある。ナノ粒子の活用における大きな問題は凝集とハンドリング性である。微細化は機能向上及び新規機能創出と共に，強い凝集とハンドリング性の難しさを生み出している。凝集はナノ粒子の持つ特徴を消失し，難ハンドリング性は種々の製品へのナノ粒子適用を阻んでいる。これらを解決することにより，ナノ粒子の実用化が更に進み，適用範囲が広がることが期待されている。

当研究所では，2002年の創立以降，ナノ粒子に関する技術開発を加速させており，二つの基盤技術である①ナノ粒子の合成技術及び，②ナノ粒子の機能化（分散や混合及び複合化等の処理）技術を開発してきた。先にも述べたが，ナノ粒子の実用化や適用性拡大には，ナノ粒子自体の合成と共に，分散や複合化等による機能化処理が不可欠であり，分散や複合化により，原料として，また製品として適用が可能となる。これまでの成果として，無機酸化物ナノ粒子の量産技術とシステム（ナノクリエータ）開発，及び機械的手法を基本とするナノ粒子の分散，混合，複合化技術開発とその装置（ノビルタ及びナノキュラ）の商品化を達成している。本講演ではまず，ナノ粒子の分散，複合化技術とその適用例を紹介する。また，複合化プロセス開発の一環としてDDSを目的とした生体適合性高分子複合ナノ粒子を開発し，その成果を基に化粧品の商品化を開始している。その最新の開発状況についても紹介する。

2. ナノ粒子の分散，複合化技術開発

物質のナノサイズ化により，飛躍的な性能向上や新規機能創出が期待できる。しかし，ナノサイズ化による比表面積の増大は粒子表面の活性化を促し，粒子同士の凝集性を著しく高めることになる。そのため，ナノ粒子は単一粒子に分散することが難しく，物質によっては反応や粒成長などを起こし，ナノ粒子本来の機能が思うように発揮できないのが現状であり，この問題の克服がナノ粒子の適用性拡大につながる。当社で

はこれまで、メカノフュージョンと名づけられた粒子複合化技術を開発、装置販売を続けてきた。このナノ粒子の問題解決に向け、メカノフュージョンを基盤とした新たな粒子複合化プロセス（メカノケミカルボンディング（MCB）技術）を開発している。メカノフュージョンは粒子間に非常に強力な圧密・せん断を加えることにより、粒子複合化を達成している。ナノ粒子の処理には強い凝集を解き放つ機能を兼ね備える必要があり、MCB技術では、圧密・せん断力に加え、衝撃力や分散作用をバランス良く加えることが可能であり、ナノ粒子の精密分散及び複合化を達成している。このMCB技術により生み出される粒子結合は固体粒子表面間の直接的なボンディングを実現し、材料の組み合わせによっては一種のメカノケミカル的な結合が達成されていると考えている。さらに、プラズマ等の付加エネルギーを作用する試みも取り入れており、より微細な粒子の複合化や表面改質へと適用範囲を広げている。

MCB技術を基にした装置：ノビルタの外観を図1に示す。ノビルタは水平円筒状の混合容器と特殊形状のロータとで構成される。ロータは周速50m/s以上の高速回転することができ、粒子個々に衝撃・圧縮・せん断の力を均一に作用するように設計されている。

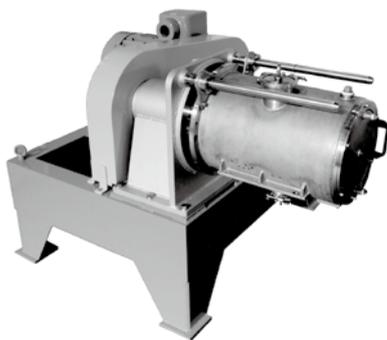


図1 ノビルタの外観

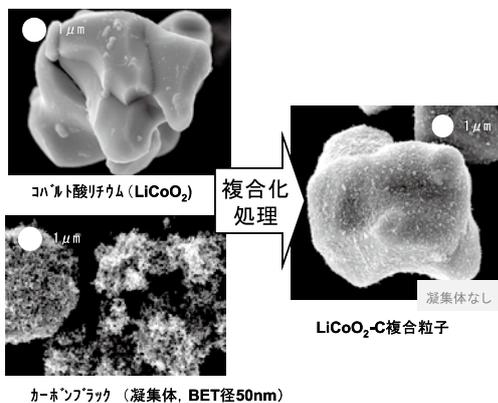


図2 ナノ粒子の複合化例²⁾

このロータ形状と配列が、ナノ粒子を均一に複合するためのノウハウとなっており、回転数と滞留時間の調節により、ナノ粒子の加工（表面処理、精密混合、球形化など）が行なえる。このノビルタによる微粒子の複合化処理の例を図2に示す。カーボンブラックの凝集を解き、コバルト酸リチウム粒子表面へ複合化されていることを確認できる。

3. 分散複合化技術の適用

新たな粒子複合化プロセス（MCB技術）の適用例を以下に示す。

(1) 燃料電池電極の開発

燃料電池の電極性能はその微細構造に強く依存し、電極構造の制御により性能が向上する。固体酸化物形燃料電池（SOFC）の燃料極原料製造にこの粒子複合化プロセスを適用して燃料極構造を制御し、電極性能を向上させている。粒子複合化プロセスを適用して作製した燃料極原料・NiO-YSZ(Y_2O_3 安定化 ZrO_2)複合粉体のSEM写真を図3に示す。YSZナノ粒子がNiO粒子表面へ部分的に被覆された複合構造が確認できる。この複合粒子を用いて作製したNi-YSZ燃料極の

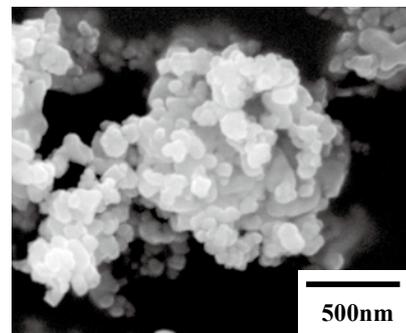


図3 NiO-YSZ複合粉体³⁾

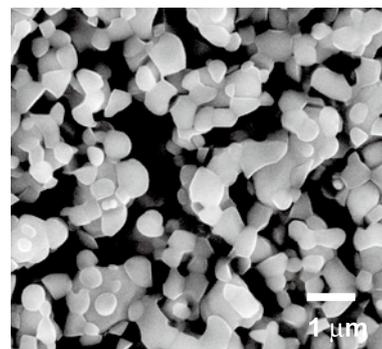


図4 Ni-YSZサーメット燃料極⁴⁾

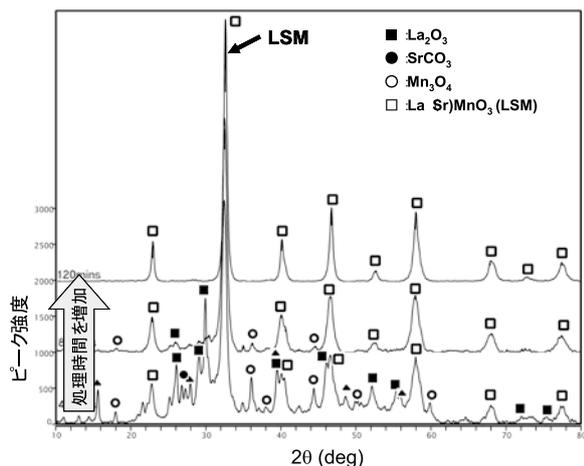


図5 複合酸化物の合成例

SEM 写真を図4に示す。ナノ構造を持つ複合粉体により、微細かつ良好に結合された多孔体電極構造が達成されていることが分かる。この構造制御により、700℃以下の低温作動でも良好な電極性能が達成されている⁴⁾。

(2) 複合酸化物の低温合成

通常、複合酸化物は原料粉体の混合物に仮焼・粉砕を繰り返す固相法により合成されている。例えば、磁性体、触媒や電極材料として使用されているLa(Sr)MnO₃の場合、合成には1200℃以上の高温が必要であり、出発原料としてLa₂O₃、SrCO₃及びMn₃O₄等が用いられる。これらを原料として、粒子複合化プロセスのみによる処理にて、La(Sr)MnO₃が生成することを見出している。処理粉体のX線回折チャートを図5に示す。処理時間が進むにつれ、出発原料のピークが消失し、新たなLa(Sr)MnO₃に帰属できる回折線が生成しており、低温で複合酸化物が合成されていることが分かる。この適用例は、新たな粒子複合プロセスが粒子間でのケミカル結合を達成していることを実証している。

(3) 無機高分子複合材料

この粒子複合化プロセスを適用した無機—高分子複合粉体の作製例を図6に示す。図6はトナー粒子表面に、シリカナノ粒子を被覆・複合化させた例である。このシリカの外添はトナー粉体の流動性を向上する一般的な処理である。図から、非常に短時間(30秒)で表面にシリカ粒子が被覆されることが確認できる。樹脂粒子にダメージを与えず、無機ナノ粒子を容易に複合化できることが分かる。さらに処理を継続することで、表面にはシリカ粒子が観察されなくなる。ナノ粒子の内部への埋め込み又は表面の熔融等が生じていると考えられる。

4. ナノ化粧品の実用化⁵⁾

当研究所では、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の基盤技術研究開発促進事業・ナノテクノロジー分野において、平成13~16年度の約4年間「生体適合性高分子ナノコンポジット粒子を応用したDDS開発」をテーマとする委託研究開発に取り組んだ。本開発では、生体適合性高分子である乳酸・グリコール酸共重合体(PLGA)ナノコンポジットを応用したDDS(Drug Delivery System, 薬物送達システム)の具現化を目的としていた。開発では、ナノ粒子製剤として、薬物/生体適合性高分子(PLGA)系を対象とし、物理化学的手法によるナノスフェア化及び、機械的粒子複合化法によってそのナノスフェア集合体構造を制御しつつマイクロサイズの実用的ナノ複合粒子を調製するハイブリッドプロセスの構築、並びにそのナノ複合粒子の経肺製剤への適用性の検討が進められた。

その開発成果の派生的な実用化として、製剤と比較して製品化期間がはるかに短くて済む化粧品への技術

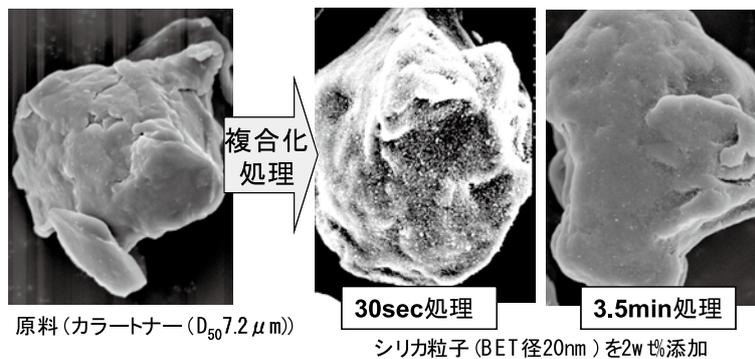


図6 トナー粒子へのシリカナノ粒子の複合化

展開を図り、美白としわ、しみ抑制機能を目指したナノ化粧品の開発及びその商品化を開始している。つまり、美白、しわとしみ抑制効果を持つと言われるビタミンを封じ込んだ生体適合性を持つナノ PLGA 粒子を適用し、DDS 概念を基本とする新たな機能性化粧品を生み出したのである。

(1) PLGAナノ粒子とビタミン伝達システム

生体適合性高分子として、乳酸・グリコール酸共重合体 (PLGA) と共に、乳酸・アスパラギン酸共重合体 (PAL) を対象としている。これらは生体適合性かつ生体内吸収性であり、生体内で加水分解し、最終的に水と二酸化炭素にまで分解されるため、人体に対して無害といわれている。独自の物理化学的な手法は、これらの高分子ナノ粒子の合成と粒径制御 (数十～数百 nm) が可能であり、ビタミン誘導体等の封入技術を確立している。図 7 に PLGA ナノ粒子とその

粒度分布を示す。機能性化粧品のために、三種類のビタミン誘導体 (ビタミン C 誘導体：テトラヘキシルデカン酸アスコルビル (VC-IP)、ビタミン E 誘導体：酢酸トコフェロール、ビタミン A 誘導体：パルミチン酸レチノール) をこの PLGA ナノ粒子へ封入して、美容液やクリームの機能成分として添加している。この PLGA ナノ粒子の役目は、ビタミン誘導体を内包したまま表皮基底層のメラサイトや真皮層の繊維芽細胞へ浸透し、皮膚内部の水分で徐々に加水分解することにより、内包するビタミン誘導体を長時間に渡って放出することである。これは、DDS (薬物送達システム) と全く同様な役割であり、化粧品の有効成分を必要部位で徐々に作用させて十分な効果を発揮させることが可能となる。この生体適合性 PLGA ナノ粒子を適用したビタミン送達システムによる美肌効果の概念を図 8⁵⁾ に示す。皮膚内部でビタミンによる抗酸化作用、コラーゲン生成促進及びメラニン生成抑

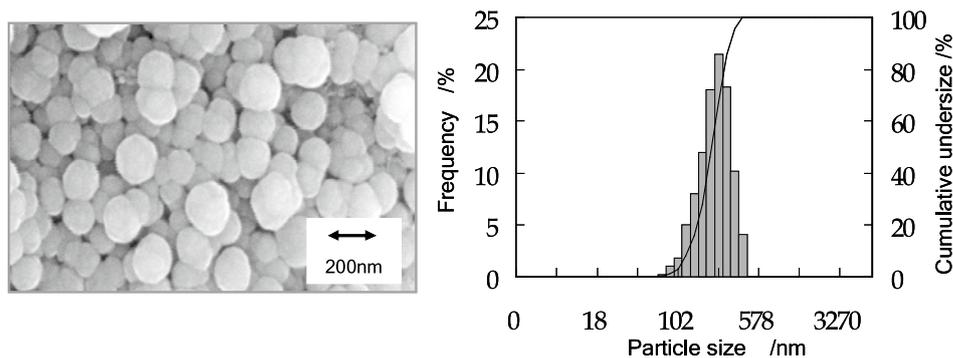


図 7 PLGA ナノ粒子とその粒度分布

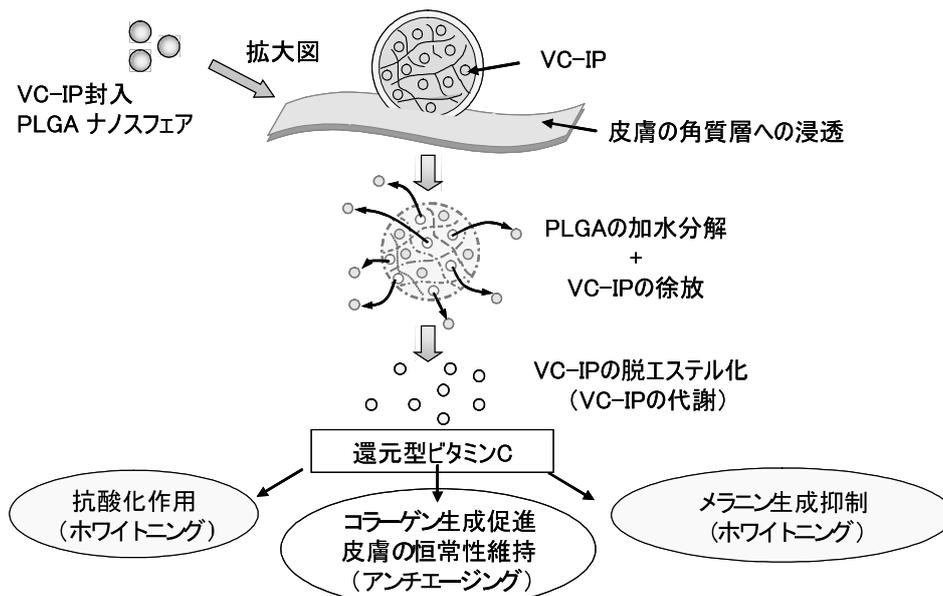


図 8 ビタミン送達システムによる美肌効果の概念⁵⁾



図9 Nano Crysphere prime serum⁶⁾



図10 ナノインパクト⁶⁾

製の各種効果により、美白、しわとしみ抑制をもたらすと考えられる。

(2) PLGAナノ粒子の効果とナノ機能性化粧品

ビタミン誘導体封入PLGA ナノ粒子を適用して商品化した機能性化粧品美容液ナノクリスフェアプライムセラムの外観を図9示す。このプライムセラムは第一弾の商品⁶⁾であり、プライムクリーム、プライムパウダーが商品ラインアップされている。また、このDDS原理を男性用毛髪用化粧品へ適用した商品化も開始している。頭皮料として販売を開始したナノインパクトの外観を図10に示す。

5. まとめ

大きな可能性を秘めるナノ粒子の実用化には、凝集性やハンドリング性の改善等の課題を解決する必要がある。本稿で紹介した当社のナノ粒子の機能化（分散や混合及び複合化等の処理）技術開発はそれらの課題を解決する有力な方法と考えている。今後さらに開発を進めると共に、それらを各分野へと供給し、ナノ粒子の実用化へのため有効適用する予定である。ナノパーティクルテクノロジーは、IT、医療、電子や電池等広い分野への適用が期待されている。今後技術開発を継続させ、広く連携を募り、新たな産業創出を目指したい。

引用文献

- 1) ナノパーティクルテクノロジー，日刊工業新聞社発行。
- 2) ホソカワ粉体技術研究所リーフレットから。
- 3) T. Fukui, K. Murata, S. Ohara, H. Abe, M. Naito, K. Nogi, *J Power Sources*, 125 (2004) 17.
- 4) K. Murata, T. Fukui, H. Abe, M. Naito, K. Nogi, *JCEJ*, 37 (2004) 568.
- 5) 辻本広行, 原香織, 粉砕, 49 (2005) 72.
- 6) ホソカワミクロン化粧品, ナノクリスフェア, ナノインパクト, www.nanocrysphere.com.

Caption

- Fig. 1 External appearance of Nobilta.
 Fig. 2 Examples of composing of nanoparticles²⁾.
 Fig. 3 NiO-YSZ composite powder³⁾.
 Fig. 4 Ni-YSZ cermet fuel electrode⁴⁾.
 Fig. 5 Examples of synthesis of composite oxides.
 Fig. 6 Composing of silica nanoparticles onto the toner particle surface.
 Fig. 7 PLGA nanoparticle and its particle size distribution.
 Fig. 8 Image of whitening effects by the vitamin delivery system⁵⁾.
 Fig. 9 NanoCrysphere prime serum⁶⁾.
 Fig. 10 Nanoimpact⁶⁾.