

1. はじめに

「ナノ粒子」という言葉は様々な分野で馴染みのあるものとなってきた。20世紀には超微粒子と呼ばれていた極微細な粒子が、21世紀に入ってにわかには注目を浴びるようになったナノテクノロジーの中で重要な役割を果たすことが期待され、ナノ粒子として実際多くの研究開発が行われて、実用化されているものも少なくない。ナノ粒子を謳った様々な商品も上市されているが、表に出ることは多くはないもののその優れた機能を取り入れた応用は着実に進んでいる。

研究の分野では、ナノ粒子をキーワードとした論文が多くみられ、筆者が事務局を担当しているホソカワ粉体工学振興財団への研究助成申請の中にもこの言葉を含むものが多くみられる。また、同財団が主催し、年に1回開催している「粉体工学に関する講演討論会」では、毎年粉体工学・技術に関係して注目されているテーマを取り上げているが、第35回(2001年)から第46回(2012年)までは連続してナノ粒子に関連したものとなっている。さらに、筆者らは多くの専門の方々のご協力を得て、2006年にナノパーティクルテクノロジーハンドブックを出版したが、この本はその後、英語版やロシア語版も出版されている。

本稿ではナノ粒子の新素材への活用について、最近の関連動向のいくつかの例を含めて当社での取り組みの一端を紹介したい。

2. ナノ粒子の特徴

よく知られているように、ナノは10の⁻⁹乗を表し、ナノ粒子はnm(10億分の1m)の粒子ということであるが、通常は100nm以下程度の粒子が対象と考えられている場合が多い。一方筆者らは、粉体の微粒化やハンドリング上の経験から、従来「サブミクロン粉体」と呼ばれていた粉体よりもさらに

細かく、諸特性も異なり、粒子の大きさが可視光の波長の下限である約400nm以下程度の粒子をナノ粒子と呼んでいる。このナノ粒子は超微細であるため、バルク体とは異なった電磁氣的・光学的・力学的などの物理的特性や、化学的特性等を有している。ナノ粒子を作製し応用する技術は既にかなり以前より開発、応用されていたが、近年はナノ粒子をさらに積極的に活用して、その粒子自体やこれを用いた微細構造を設計、制御し、新しい機能を持った製品を開発していこうとする方向性が強くみられる。

これらのナノ粒子を活用していくためには、①ナノ粒子を作製・製造し、②これを分散して本来の特性を生かすことができるような状態にすること、そして③工業的生産に対応して、ナノ粒子粉体のハンドリングを行うというそれぞれの粉体プロセスの開発、高性能化が重要となってくる。

3. ナノ粒子の作製・製造

ナノ粒子の粉体プロセスの中でまず基本となるその作製法は、よく知られているように粉碎を中心としたブレイクダウン(トップダウン)法と、分子・原子から成長させていくビルドアップ(ボトムアップ)法に分けられる。当社では以前より粉碎についての技術開発に力を入れ、効率の向上とともにその微細化の限界に挑戦し、1980年代にオングミルを開発して、連続乾式サブミクロン粉碎を実現した。しかしながら、粉碎法でナノ粒子を得るためには数10 μ m程度までの微細なビーズを用いた湿式媒体攪拌ミルが一般的で、逆粉碎を避ける低エネルギーのソフトな粉碎が有効であること、また機械的な粉碎条件だけでなく物理化学的な分散条件の制御が重要であることが知られている^{1,2)}。また、ナノ粒子の液中分散処理には、1,000気圧以上の高圧液体を用いた湿式ジェットミルも様々な用途に用いられている。

ビルドアップ法については、化学反応を利用したものと、物理的な手法に分けられ、気相、液相法を中心として多くの研究機関で様々な手法が研究、開発されており、実用化も進められている。ここでは、気相化学法のFCMと液相物理法の球形晶析法について概要と応用を紹介する。

*Toyokazu YOKOYAMA, ホソカワミクロン(株)
粉体工学研究所フェロー
〒573-1132 大阪府枚方市招堤田近1-9
TEL: 072-855-2307
E-mail: tyokoyama@hmc.hosokawa.com

3-1. FCM の特徴と応用

気相ビルドアップ法に関して、当社では様々な手法について検討の結果、燃焼法に基づくナノ粒子発生装置ナノクリエータFCM(Flash Creation Method)を開発した³⁾。本装置はプラズマや燃料の燃焼による高温場で原料液体を気化して燃焼し、酸化ナノ粒子を作製するものである。その際、反応生成物が凝集、粒成長して粗大化しないように粒子の分散に特に注意が払われている。当初は生産性を考慮したシステムであったが、材料研究のためには少量サンプルを何種類も作る必要があるため、スケールダウンした実験用ラボ機 FCM-MINI (図1) を製品化した。

作製された粒子の大きさは一般には数 10nm のオーダーであるが、成分によってはシングルナノサイズの粒子まで作製できる (図2)。さらに、数種類の原料を混合しておくことにより、複数の元素からなる複合粒子ができることが機能性材料の開発にとって大きなメリットとなる。また、こ

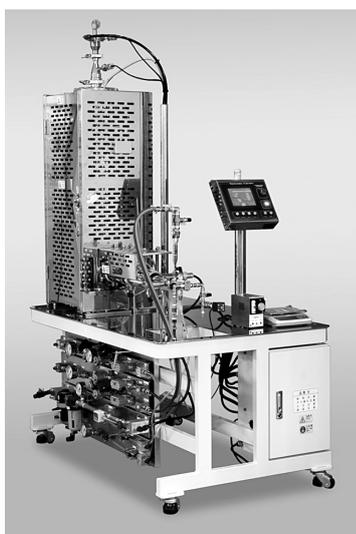


図1 単成分・複合成分ナノ粒子の少量サンプル作製用 FCM-MINI の外観 (奥行 1,300×幅 900×高さ 1,800mm)

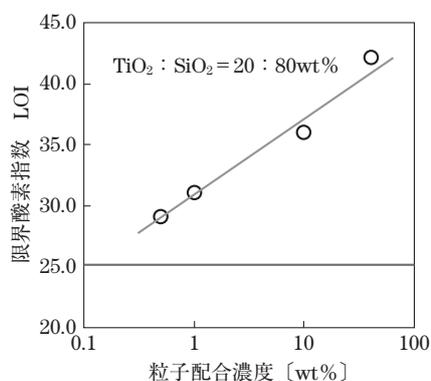


図3 TiO₂/SiO₂ ナノ粒子の添加率による複合樹脂の LOI の変化

の複合粒子の構造は、①固溶体・化合物型、②表面被覆型 (コアシェル型)、③微粒子分散型などに分けられ、それぞれ異なった機能を持つようになる。

その応用としては、これらのナノ粒子自体を成形、焼結して高性能電子部品などを作る場合と、ナノ粒子を樹脂等のフィラーとして用いてその複合体の性能を向上させる場合がある。

(1) 機能性セラミック材料への応用

セラミックスのナノ粒子は、電池材料や磁気材料、誘電体、圧電体、発光体、封止材料など様々な用途に利用され、機能性向上に有効であることが明らかになっている。一般に、セラミックス粒子は微細になるほど表面活性度が高くなるため、焼結温度が低下する傾向があり、製造エネルギーコスト削減効果も期待される。たとえば、有害な鉛を含まない強誘電体、圧電体材料として期待されている BLT

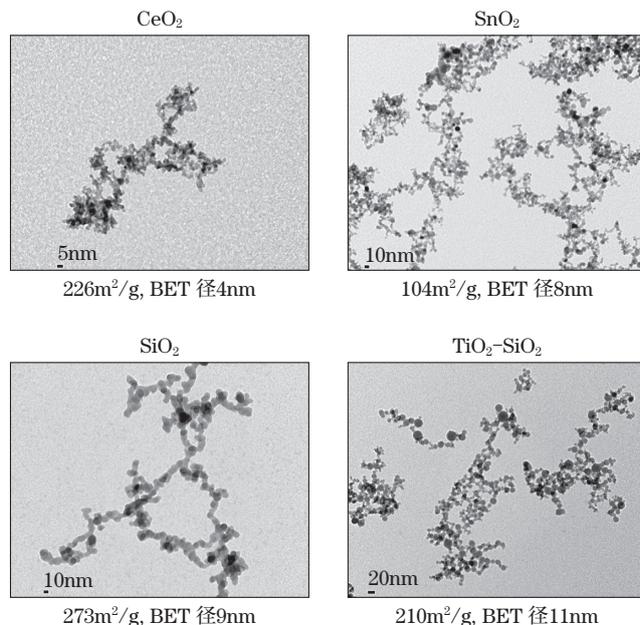


図2 FCM-MINI で作製した単成分ナノ粒子の例

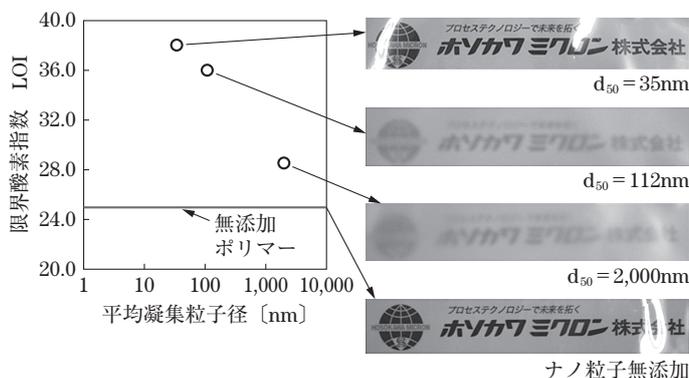


図4 無機ナノ粒子の平均粒子径と複合樹脂の LOI との関係

($\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) の場合、複合ナノ粒子を用いることによって、従来の固相法による原料を使った場合に比べて、焼結温度が約 $1,200^\circ\text{C}$ から 300°C 程度低下する結果が得られている⁴⁾。

また、青色発光体である BAM ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$) について、上述の FCM 法により作製した複合ナノ粒子を用いた場合、従来からの固相反応法で作製したものに比べて、60% 程度の励起強度の向上が確認されている。さらに、難焼結性の圧電体 BKT ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) TiO_3 - BFO (BiFeO_3) については、本法で作製した複合ナノ粒子を用いることにより高密度化されると共に、その圧電特性が従来法に比べて大幅に改善される結果が得られている⁵⁾。

(2) 樹脂用フィラー（難燃材—先進消防服への応用）

一方、樹脂繊維材料への複合ナノ粒子の応用の一例として、難燃性向上にも有用である結果が得られている。一般に、樹脂材料に無機フィラーを添加することによりその難燃性が向上する。難燃性の評価には様々な方法があるが、その一つとして限界酸素指数 LOI (Limit Oxygen Index) が知られている。これは材料がある条件下で発火し始める最小の酸素濃度で、その数値が大きい程、難燃性が高いと評価される。

図3は樹脂素材に、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 複合ナノ粒子を添加した際の粒子配合濃度と LOI の関係を示したもので、固体濃度が高くなるにつれて LOI が増加し、難燃性が上昇している。ただし、繊維化が可能な粘性維持と繊維密度低減のために固体粒子の現実的な配合濃度には上限があり、できるだけ低く抑えることが要求される。一方、樹脂にフィラーとして添加する粒子の大きさが樹脂の難燃性に影響

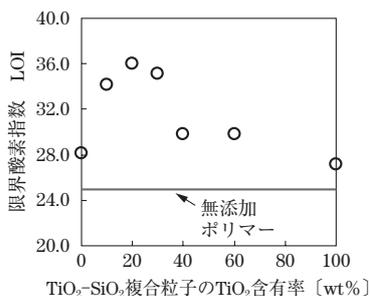


図5 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 複合ナノ粒子中の TiO_2 濃度と LOI との関係

を及ぼす。

図4にみられるように、添加する粒子の大きさが小さくなるほど LOI が増加し、同じ粒子配合濃度でも難燃性が大きく向上することが分かる。平均粒子径が 35nm の場合にはその値は、 $2\mu\text{m}$ の場合に比べて 10 程度向上し、固体フィラー無添加の場合に比べて 50% 以上大きくなる結果が得られている⁶⁾。

一方、図5はナノフィラーとして TiO_2 , SiO_2 それぞれ単体のナノ粒子と、これらを複合化したナノ粒子を添加した場合の難燃性の変化を示したものである。ここで興味深い点は、FCM で作製した複合ナノ粒子を用いた方が、 SiO_2 あるいは TiO_2 単体粉体を添加した場合よりも難燃性が高く、この例では複合ナノ粒子中の TiO_2 含有率が 20wt% 辺りで最大値を示している。この組み合わせでは、図6からも分かるように複合ナノ粒子のタイプは表面被覆型で、 SiO_2 が TiO_2 粒子の表面を被覆した形となっている。このような難燃性に優れ、単位面積当たりの重量が少ない複合樹脂繊維の布地を用いて、軽量で安全性

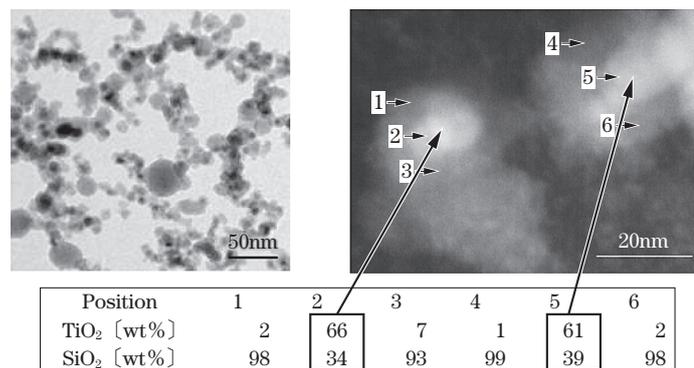
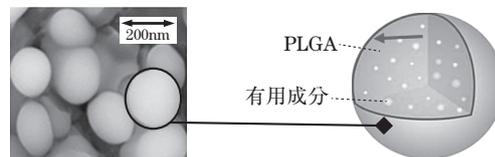


図6 20wt% TiO_2 -80wt% SiO_2 複合酸化ナノ粒子の TEM-EDS 微構造分析結果

PLGA ナノ粒子の構造



PLGA ナノ粒子 (200nm) の分解 (In vitro 評価)

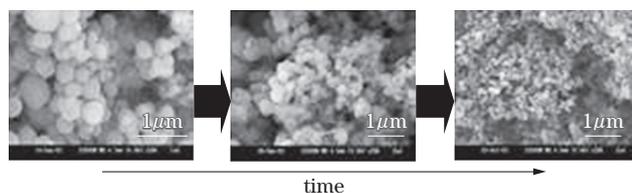


図7 PLGA ナノ粒子の構造と加水分解による変化

に優れた先進消防服への応用の検討が進められている。

3-2. 球形晶析法を用いた PLGA ナノ粒子の作製と応用

液相ビルドアップ法の一つとして晶析法がある。この手法を用いて、乳酸グリコール酸共重合体 (PLGA) を原料として作製条件を工夫することにより粒子径が数 10nm から 200nm 程度のオーダーの球形のナノ粒子が作製される (図 7)。この PLGA は生体適合性で生分解性があり、水の存在により最終的には炭酸ガスと水に分解するため人体にも安全な材料である。このナノ粒子に薬物や有用成分を封入しておくことにより、DDS (薬物送達システム) 作用をもった機能性のある化粧品・育毛剤、医薬品や医療デバイスなど多くの用途への応用が展開されている⁷⁾。この生体適合性のナノ粒子は皮膚や腸管壁あるいは肺胞等から吸収されやすく、かつ PLGA が体内で徐々に分解していくため、内包された成分が長時間にわたって効果を持続する作用がある。たとえば、美白成分である脂溶性ビタミン C 誘導体 (VC-IP, テトラヘキシルデカン酸アスコルビル) を、PLGA ナノ粒子に封入した場合、一般的な O/W エマルジョン製剤として塗布したものを、皮膚透過

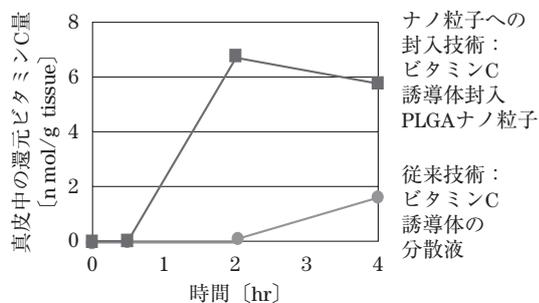
性評価で比較した例でも顕著な差がみられている (図 8)。

すなわち、前者では塗布後わずか 2 時間で真皮中にビタミン C が検出され始め、塗布後 4 時間の累積浸透量は後者の 10 倍以上になる結果が得られている。さらに、真皮中のビタミン C は、後者では塗布後 7 時間以降検出されなくなったが、PLGA ナノ粒子に封入した場合は 48 時間後も継続して検出されて、その即効性と持続性が確認されている。

この薬物封入 PLGA ナノ粒子は、水分と接触すると加水分解が始まるために、その保存安定性維持の観点から、従来はパウダーのような非含水剤として使うか、使用直前にローション等の液剤と混合して使用する必要があった。しかしながら最近、加水分解抑制技術の開発により、緩衝液を工夫することによって液中分散の状態が長期間安定的に保管し、使用時に期待される速度で分解しながら内包した成分を放出する一剤化に成功している⁸⁾。

図 9 は PLGA 分子量の 20 % エタノール水溶液中での時間的変化を示しているが、分散媒が「pH 緩衝能なし」およびクエン酸-クエン酸緩衝液を使った「pH 緩衝能あり (pH6.8)」の従来技術では、それぞれ 4 カ月、半月で分子量が半減しているが、クエン酸-リン酸緩衝液を使った「pH 緩衝能あり (pH7.7)」の新技術では 2 年経過しても大きな減少は見られない。新技術で一剤化した育毛剤を頭皮に塗布すると、その pH が一時増加するものの、20 分以内に頭皮本来の弱酸性域に入り、加水分解が始まることが確認されている。このようにして必要な時に内包された薬物の放出が開始されることになる。

この PLGA ナノ粒子の有用な機能を活用して、育毛剤ナノインパクトや、化粧品ナノクリスフェアな



(ヒト抽出皮膚片: 52歳女性, 上腕)
評価: 県立広島大学生命環境学部三羽研究室
図 8 ビタミン C 誘導体の PLGA ナノ粒子への封入による皮膚浸透性と徐放性の向上

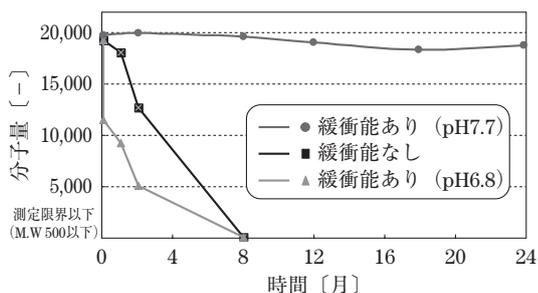
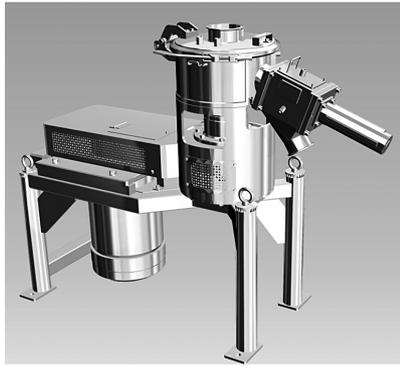


図 9 PLGA 分子量の経時変化 (20 °C 保管)

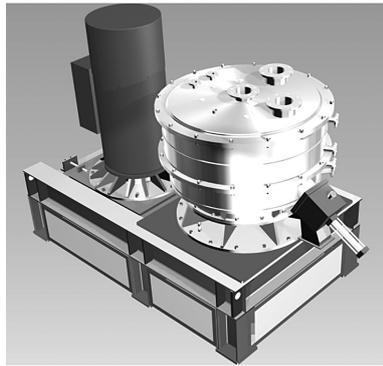


(a) ナノ粒子配合化粧品
左: プライムローション100 (化粧水)
中央: プライムセラム100 (美容液)
右: プライムクリーム100 (クリーム)
(b) ナノ粒子配合育毛剤
左: 男性用
右: 女性用

図 10 PLGA ナノ粒子を活用した化粧品、育毛剤製品



NOB-300VC (投入量: 5L)



NOB-1400VC (投入量: 500L)

図11 ノビルタベルコムの外観



図12 ノビルタベルコム内の粉体材料の流動状態

どの製品化(図10)が展開されており、さらにステントやカテーテルなどの医療デバイス塗布用薬剤等様々な材料への応用、実用化の検討が進められている。

4. ナノ粒子の分散・複合化

ナノ粒子の本来の機能を発揮させるためには、その分散が重要である。微細なナノ粒子は、特に気体中では凝集、固結しやすく一般の混合機などでは容易に分散しない場合が多い。そこで、粉体材料にかなり強い機械的エネルギーを加えてこれらを解砕、分散させることが必要になる。しかし材料が単体の場合は、逆粉碎現象として知られているように、固体粒子に過度な機械的エネルギーを加えていくとかえって一種の造粒作用がみられ、粒子の粗大化や固結に繋がる可能性がある。そこで、原料として、ナノ粒子を含む複数の材料を組み合わせることにより、これらのナノ粒子を解砕、分散させ、かつ他の核粒子の表面に被覆させて新たな構造を持った複合粒子を作製することができる。

4-1. 機械的粒子複合化装置の進化

このような機械的乾式粒子複合化のアイデアは1980年代後半頃から注目され、当社ではメカノフュージョンシステムとして2次元型(1986年)、3次元循環型(1998年)を、またその発展型として2004年に粒子設計加工装置「ノビルタ」を開発してきたが、2016年にはさらにその改良型として「ノビルタベルコム」(図11)が製品化された⁹⁾。本装置は基本的には、横型であったノビルタのブレード構造による機械的作用機構を維持しながら、装置を縦型にして大容量にも対応できるように設計されている。図12は本装置内部での材料の動きを模式的

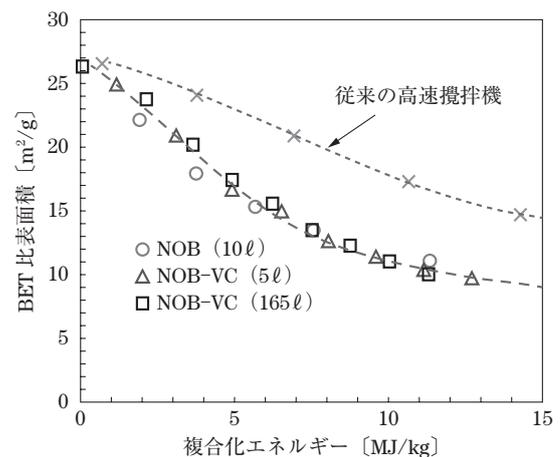


図13 粒子複合化処理による混合粉体の比表面積の変化 (NOB: ノビルタ, NOB-VC: ノビルタベルコム)

に示したものである。珪砂(平均粒子径: 21 μ m)とシリカナノ粒子(平均粒子径: 7nm)の混合粉体を用いて、粒子複合化の一つの指標となる混合粉体の比表面積の変化を示した図13にみられるように、新型ノビルタベルコムは従来の高速攪拌機よりも強力で、従来型ノビルタとほぼ同等の処理効果を得ながらスケールアップが可能となっている。

この機械的乾式粒子複合化は、電池材料、磁気材料、電子部品材料、化粧品・医薬品等の様々な分野で種々の材料を組み合わせ活用されている。

4-2. 分散・複合化の応用例

応用例の一つとして、近年需要が急激に高まってきている二次電池材料への展開が活発に行われている。二次電池は、携帯電子機器に加えてハイブリッドカーや電気自動車などの車両用、ならびに固定型蓄電装置として生産量が増大し、その高機能化に対する研究開発に力が入られている。二次電池の主流であるリチウムイオン電池LiBの基本的な構造は正極、負極、電解質からなるが、電極材料に使用さ

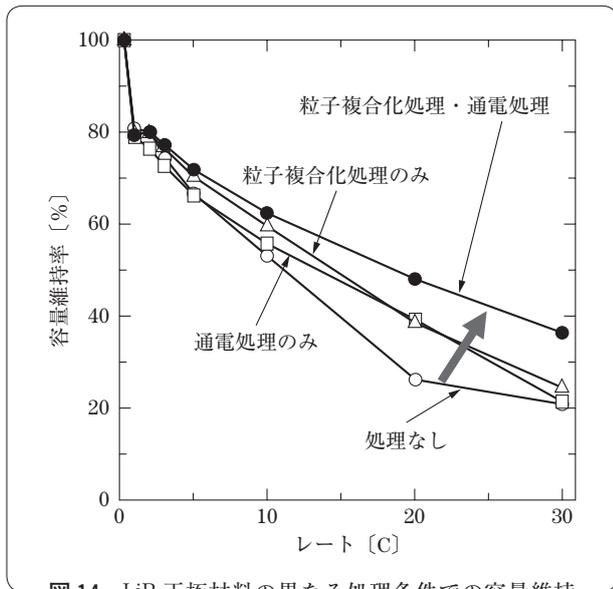


図 14 LiB 正極材料の異なる処理条件での容量維持率の比較

れている粉体材料の組合せや特性制御，ナノ粒子の活用などによって小型で高性能な電池の開発が進められている。

一般に，コバルト酸リチウム等の正極活物質は導電性が低いために，これに数%の炭素材料ナノ粒子が添加されるが，その分散，均一化のレベルが製品の電池特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。そこで上記の粒子複合化装置を用いてナノ粒子を均一分散することにより，電池の内部抵抗が低減¹⁰⁾し，特に高放電レートで放電容量が増加する傾向が確認されている。また，正極活物質にカーボンナノファイバを添加した場合も，通常の混練処理に比べ，上記の粒子複合化処理によって，電池の放電容量が，2Cまでの放電レートで大幅に増大しており，その原因が凝集塊の解砕によるものであることが確認されている¹¹⁾。

また，電池の重量および体積エネルギー密度を低下させることなく，高電流密度での充放電特性を改善することを目的として，鉄含有マンガン酸リチウムの活物質にアセチレンブラックを粒子複合化する一方，加圧下で直流パルス電流により放電焼結処理を行い，これらの効果が検討されている。その結果，図 14 にみられるように，これらの処理はそれぞれ共に容量維持率の向上に効果があり，しかも興味深い点はその相乗効果が確認されていることである¹²⁾。その他，正極材料については，比表面積が大きく異なる 2 種類の炭素材料を混合したり，カーボンナノファイバを複合化する目的で粒子複合化装置を用いた処理により電池特性の向上が図られている。

一方，LiB の負極材料には通常グラファイトなど

の炭素材料が使用されるが，機械的粒子球形化装置などを用いたミクロンサイズのカーボン粒子の球形化による高密度化などに加えて，比表面積の大きなカーボンナノ粒子を組み合わせたり，カーボンナノ粒子と金属の組合せなどによって，電池のサイクル特性や保存特性などが向上している結果が得られている。このようにして，粒子複合化手法によるナノ複合粒子を用いることによって電池材料としての高機能化が実現されている。

また，本装置はナノ粒子の複合化だけでなく，ミクロン粒子の球形化処理や表面改質等様々な用途に利用の可能性がある。

5. ナノ粒子の粉体としてのハンドリング

ナノ粒子もその集合体は粉体であるが，従来のミクロン粉体，サブミクロン粉体とは異なった特性を持ち，そのハンドリングには特別な配慮が必要となる。ナノ粒子は比表面積が大きく，一般に活性度，反応性が高く，材料によっては粉塵爆発や燃焼の可能性があり，酸素濃度等の雰囲気調整が必要な場合がある。また製品の安定性，特性向上のために粉体システムへのコンタミネーションが厳しく制限されることがあり，装置の粉体接触部分の材質や特に軸受等の摺動部の構造や材質に注意が払われている。

供給に対しては極微量の安定的な供給が要求されることがあり，特に付着性の強い粉体については工夫が必要である。集塵については通常は凝集した状態でフィルタを使って回収されるが，固気濃度が薄い場合はエアロゾル化して浮遊しやすくなるため，直接吸入しないようにシステムを陰圧にして漏洩を防ぐだけでなく，コンテインメントシステムの導入等の対策が必要となる場合もある。また，ナノ粒子は付着，凝集性が強い傾向があるため，前述の通り実際に使用する際には十分に分散させる様々な配慮が必要となる。

6. おわりに

このようにして，ナノ粒子は同じ材料でありながら従来になかった新しい特性を付与することができ，新素材の開発に重要な役割を果たすものと期待されているが，一方ハンドリング上において従来とは異なった取り扱いが要求され，さらなる改善が必要なプロセスも少なくない。今後も，ナノ粒子の特徴を十分に生かして新しい機能，より高い性能を持った材料が実用化され，多くの産業，そして社会に貢献していくことを期待している。

〈参考文献〉

- 1) S.Mende, F.Stenger, W.Peukert, J.Schwedes: Powder Technology, Vol.132, p.64 (2003)
- 2) T.Ogi, R.Zulhijah, T.Iwaki, K.Okuyama: KONA Powder and Particle Journal, No.34, p.3 (2017)
- 3) 渡辺晃, 河原正佳: 粉碎, No.50, p.57 (2006)
- 4) A.Watanabe, T.Fukui, K.Nogi, Y.Kizaki, Y.Noguchi, M.Miyayama, J. Ceram. Soc. of Japan, Vol.114, p.97 (2006)
- 5) H.Matsuo, Y.Noguchi, M.Miyayama, M.Suzuki, A.Watanabe, S.Sasabe, T.Ozaki, S.Mori, S.Torii, and T. Kamiyama: J.Applied Physics, 108, 104103 (2010)
- 6) 笹辺修司, 竹林賢治: 粉体技術, Vol.1, No.12, p.34 (2009)
- 7) 辻本広行, 川島嘉明, 製剤機械技術学会誌, Vol.20, No.4, p.5 (2011)
- 8) 笹井愛子, 松崎香織, 辻本広行, 山本浩充, 川島嘉明, 三羽信比古: Fragrance Journal, No.11, p.49, (2013)
- 9) 羽木孝輔: 粉碎, No.60, p.72 (2017)
- 10) 門脇宗広, 猪木雅裕, 横山豊和, 大石鮎太: 第36回技術討論会(平成13年6月26,27日, 東京)・テキスト「電池の高性能化と粉体技術」, p.70 (2001)
- 11) 外輪千明, 武内正隆: 特開 2009-16265 (2009.1.22)
- 12) 竹内友成, 田淵光春, 鍋島洋子, 阿度和明, 鹿野昌弘, 蔭山博之, 辰巳国昭: 特開 2008-226741 (2008.9.25)