

分析電子顕微鏡システム利用研究成果、その XVI

第2材料分析研究室運営委員会*

Research works accomplished by using the Electron Microscope System: XVI

Committee of Materials Analysis Laboratory II

Abstract

Some of the works that have been performed with the Electron Microscope System during the period of August 2004 to July 2005 are presented. They include: 1) Decomposition of dichloromethane by photocatalytic reaction of TiO_2 , 2) Structure of 40 % $\text{YO}_{1.5}$ - CeO_2 solid solution annealed for long period of time, and 3) Preparation of thermosensitive particles with reactive groups.

Key-words: photocatalysis, cerium oxide, thermosensitive particles

第1章 酸化チタン光触媒によるジクロロメタンの分解

応用化学科 笠井周平、伊熊泰郎

1. はじめに

神奈川県各地で地下水汚染及び土壌汚染が顕在化している。これらは化学工場跡地だけでなく、様々な場所で見つかり、問題が広範囲化する可能性がある。したがって、その浄化対策は緊急の課題である。このような汚染の1つに有機塩素化合物による地下水汚染があり、これをなるべく簡単な方法で浄化する方法が求められている。

酸化チタンは光触媒としての性質をもち、これに光照射（特に紫外線照射）すると、その付近に存在する化学物質が分解される¹⁾。本研究では、この酸化チタン光触媒を用いたジクロロメタンの分解挙動について調べることを目的とした。

2. 実験方法

第1の実験では酸化チタンとして、Degussa社のP-25を用いた。塩化白金(II)酸6水和物の水溶液とメタノール（還元剤）を混ぜた。これとP-25をビーカーに入れ、マグネチックスターラーで攪拌しながら紫外線を照射して、Pt担持 TiO_2 を作製した。

第2の実験では、ガラス基板またはガラス玉表面に TiO_2 をコーティングした。チタンテトライソプロポキド、1,2,2-イミノジエタノール、エタノールをビーカーに入れ、良く混合したものをコーティング液とした。この液中にガラス基板を浸し、引き上げたあと乾燥器内で乾燥した。これを電気炉に入れ400~500℃で1時間焼成することにより、 TiO_2 コーティングガラスを作製した。

試料の評価にはX線回折(Philips PW-1840, 30 kV, 30 mA)、SEM(島津製作所, SSX-550)、EDX(島津製作所, SEDX-500)、Raman(Kaiser Optical Systems、ラマン10秒照射し3回の積算)を用いた。

紫外線照射実験は次のように行った。400ppmのジクロロメタン水溶液に試料(Pt担持 TiO_2 、 TiO_2 コーティングガラス)を入れ、紫外線(Spectronics Corp., BIB-150P/J, 7 mW cm^{-2})を0~8h照射した。分解過程はガスクロマトグラフィー(GLサイエンス、GC-4000)で調べた。

3. 結果と考察

図1-1(a)にPt担持 TiO_2 のSEM観察結果を示す。この試料にはTi以外にPtが存在する(図1-1(b))ことが確認される。この様なPtの存在はX線回折でも一

* 第2材料分析研究室運営委員会：委員長：伊熊泰郎、委員：万代敏夫、三井和博、三澤章博、荻田陽一郎、宝川幸司、宇野武彦、笹本忠（2005年9月現在）。

部の試料で確認できた。

TiO₂ コーティングガラス基板の場合、ラマン分光を行った。その結果を図 1-2 に示す。図の TiO₂ 粉末 (P-25) にある約 150cm⁻¹ の散乱はガラスにはないが、コーティングしたものにはあり、TiO₂ の存在が確認できた。

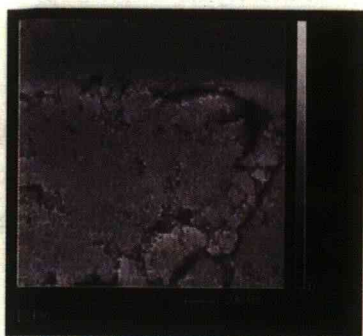


図 1-1(a) Pt 担持 TiO₂ の SEM 観察結果。

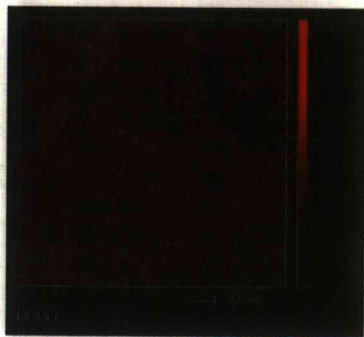


図 1-1(b) Pt 担持 TiO₂ の EDX 結果(Pt)。

TiO₂ (P-25) や Pt 担持 TiO₂ を含むジクロロメタン水溶液の紫外線照射実験結果を図 1-3 に示す。照射時間とともにジクロロメタンの濃度が低下していることがわかる。TiO₂ なしでもジクロロメタンは減少している。これは紫外線によりジクロロメタンが直接分解したためと考えられる。しかし、TiO₂ が存在するとその速度は速くなっている。つまり、TiO₂ の光触媒活性によりジクロロメタンの分解が早くなっていることが示された。図の Pt 担持 TiO₂ では Pt なしの TiO₂ より分解速度が遅くなっている。一般に水やメタノールの分解などでは Pt を担持させると、分解速度が速くなる²⁾が、ジクロロメタンの分解では Pt があると、分解反応が遅くなった。これについては、今後検討する必要がある。TiO₂ をコーティングしたガラスでは TiO₂

は主にアナターゼ型であったが、光触媒活性が観察されなかった。これはガラス基板上的 TiO₂ の合成法に問題があったためで、光触媒活性のある TiO₂ をコーティングする方法を探索しなければならない。

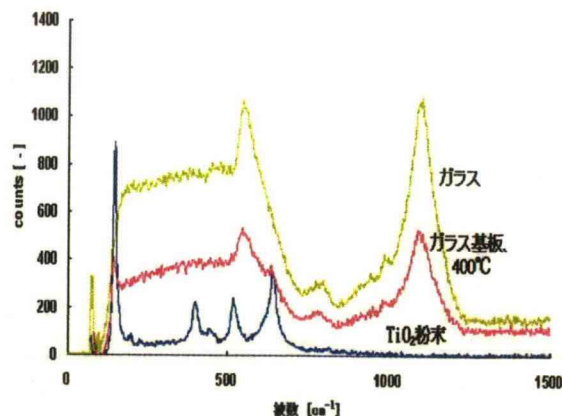


図 1-2. TiO₂ コーティングガラス基板のラマンスペクトル分析結果

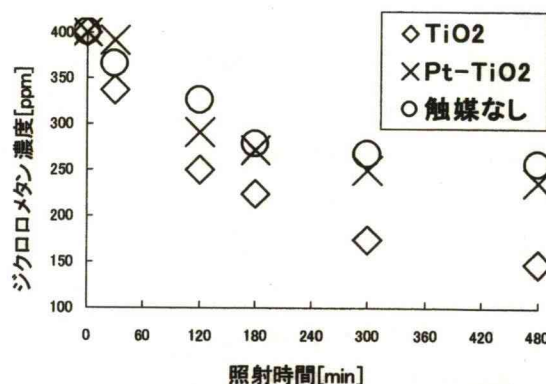


図 1-3. Pt 担持 TiO₂ (担持量 0.005 mol/mol) などによるジクロロメタンの分解

4. まとめ

TiO₂ 光触媒を用いてジクロロメタンを分解できることが示された。しかし、最適な分解条件についてはさらに探索する必要がある。

文献

- 1) D. F. Ollis, Environ. Sci. Tech., **19** [6] 480-484 (1985).
- 2) T. Sakata and T. Kawai, in "Energy Resources through Photochemistry and Catalysis," Academic Press, p. 331-358 (1983).

第2章 長期間加熱した 40%Y_{0.5}-CeO₂ 固溶体の構造変化

応用化学科 横山優大、長沢慎也、伊熊泰郎

1. はじめに

酸化セリウムは自動車排気ガスの浄化用助触媒として用いられている。また、その高い酸素拡散のため、固体電解質型燃料電池の材料としての利用も考えられている。このような利用は長期間に及ぶので、材料の長期安定性は重要な問題となる。ところが、Anderson と Wuensch¹⁾ は Y_{0.5}-CeO₂ の格子定数が 800°C で 50 日加熱と 310 日加熱では変化する、つまり高温での長期間加熱で構造が螢石型構造から希土類 C 型構造へ変化すると報告している。これは長期使用を考えると重大な問題なので、本研究ではこの構造変化がどのように進行するのかを調べることを目的とした。

2. 実験方法

硝酸セリウム Ce(NO₃)₃・6H₂O、硝酸イットリウム Y(NO₃)₃・6H₂O をそれぞれ純水に溶かして水溶液とした。イットリウムの添加濃度が 40 mol % になるようにこれらの水溶液を混合し、約 1 日攪拌して馴染ませた。その後、攪拌しながらアンモニア水を過剰に加えて沈殿を生成した。これを吸引ろ過して乾燥させ、めのう乳鉢で粉碎した後、900°C で焼いた。得られた粉末をさらにめのう乳鉢で粉碎し、一軸加圧成形して錠剤にした。その錠剤を 900°C あるいは 1400°C で長期間加熱を行った。加熱後の試料を X 線回折 (理学電機、RINT-2500VHF, 50kV, 200 mA) と、ラマン分光 (Kaiser Optical Systems, 10 秒照射した 3 回の積算) で評価した。

3. 結果と考察

1400°C で長期間加熱した 40 mol % Y_{0.5} 添加 CeO₂ の X 線回折結果を図 2-1 に示す。これらの内、大きいピークは螢石型構造のピークとして指数付けられる。少し小さいピークがあるが、これらは、螢石型構造の中で点欠陥が秩序化したために存在するか、構造が希土類 C 型構造になったためである。Y_{0.5} の濃度を変えた試料で実験したところ²⁾、40 mol % Y_{0.5} では、螢石型構造の中で点欠陥が秩序化したものと考えられる。図 2-1 では加熱時間の経過による構造

変化は見られない。また、ピークの位置も変わっていないから、格子定数は変化していない。

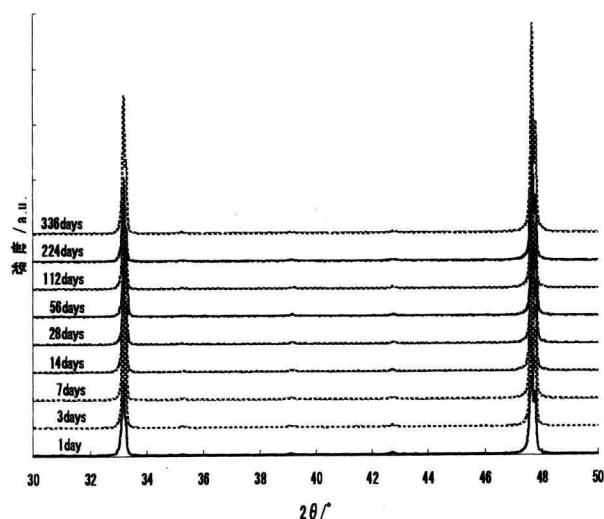


図 2-1 1400°C で長期間加熱した 40 mol % Y-CeO₂ の X 線回折結果

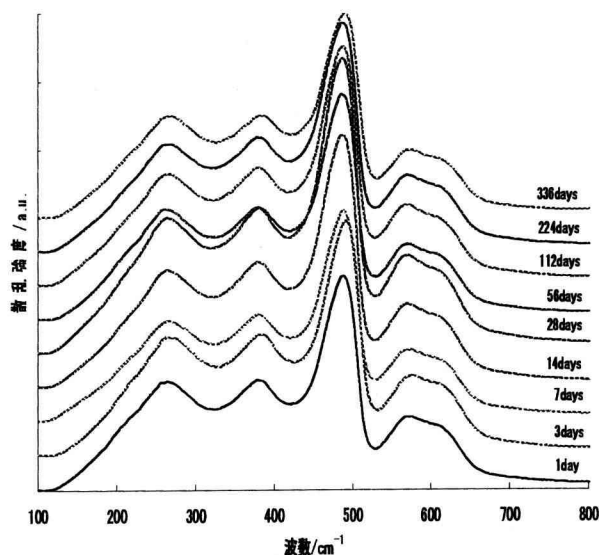


図 2-2 1400°C で長期間加熱した 40 mol % Y-CeO₂ の Raman 分光測定結果

図 2-2 に図 2-1 と同じ試料のラマン分光測定結果を示す。ここでも、パターンは全て同じであり、加熱時間の経過による構造変化は見られない。言い換えると、1400°C では Anderson と Wuensch が観察した螢石型構造から希土類 C 型構造への変化は観察されない。

900°C で長期間加熱した 40 mol % Y_{0.5}-CeO₂

の X 線回折結果を図 2-3 に、同じく Raman 分光測定結果を図 2-4 に示す。図 2-3 ではこれらが、蛍石型構造であること、加熱時間の経過による構造変化はほとんどないことがわかる。ピークの位置も変化していないから、格子定数の変化もない。よく見ると 336 日加熱の試料の $2\theta = 39^\circ$ と 43° 付近に少しピークが出始めているのではないかとと思われる程度である。図 2-4 では 490 cm^{-1} 付近の Raman 散乱が加熱時間の経過とともに強くなっている。この 490 cm^{-1} の Raman 散乱は図 2-2 (1400°C) では 1 日加熱の試料でも強く見られるから、 900°C 加熱の試料の変化がゆっくりであることを示している。これがどのような構造変化によるかは今後検討する必要がある。

900°C で長期間加熱した試料でも蛍石型構造から希土類 C 型構造への変化は観察されなかったが、多少の変化が見られた。

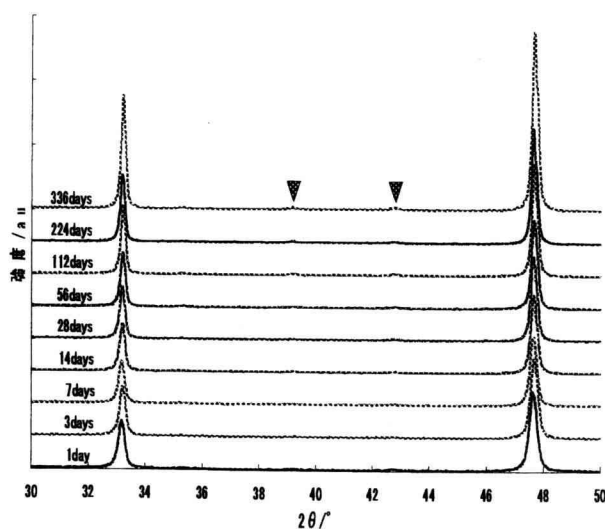


図 2-3 900°C で長期間加熱した 40 mol % Y-CeO₂ の X 線回折結果

Anderson と Wuensch¹⁾ は 800°C で 310 日加熱した 40 mol % Y_{0.5} 添加 CeO₂ では蛍石型として求めた格子定数は大きくなり、希土類 C 型として求めた格子定数は小さくなると報告している。これは本研究の結果と異なるものである。Anderson と Wuensch は格子定数の値を報告しているが、X 線回折のパターンを示していないので、本実験結果と違いが出た原因については

はっきりしたことは言えない。実験方法で大きく違うところは、本実験では共沈法で試料を作製したのに対して、Anderson と Wuensch は酸化イットリウムと酸化セリウムをボールミル法により混合したことである。ボールミルにより粉碎用媒体から何らかの不純物が混入したことも考えられるが、これについては今後検討する必要がある。

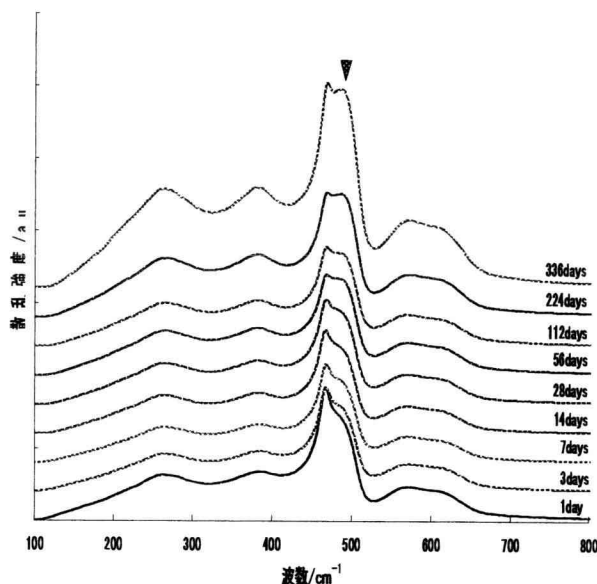


図 2-4 900°C で長期間加熱した 40 mol % Y-CeO₂ の Raman 分光測定結果

4. まとめ

40 mol % Y_{0.5} 添加-CeO₂ を共沈法で作製し、 900°C と 1400°C で長期間 (1~336days) 加熱し、X 線回折と Raman 分光で試料を評価した。 1400°C で加熱したものではほとんど変化がなかったが、 900°C の試料では Raman 分光の結果に少し変化が観察された。

謝辞：この研究の一部は科学研究費 (課題番号 15560589) により行われた。

文献

- 1) H. T. Anderson and B. J. Wuensch, J. Am. Ceram. Soc., **56**, 285-286 (1973).
- 2) Y. Ikuma, S. Nagasawa, N. Hayashi, and M. Kamiya, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **52**, 599-602 (2005).

第3章 反応性基を有する感熱応答性粒子の作製

越名崇文¹・和田理征²・清水秀信³・岡部 勝³

¹応用化学専攻 博士前期課程学生

²基礎・教養教育センター

³応用化学科

1. 緒言

感熱応答機能を有するポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAM)を橋かけして微粒子状にすると、PNIPAM の相転移温度を境にして、低温では膨潤、高温では収縮する感熱応答性微粒子が得られる。サブミクロンオーダーの PNIPAM 粒子は、温度に対して迅速な応答性を示すことから、分離材料や医用材料などへの応用が期待されている。

われわれは、PNIPAM 粒子を、生体分子などの機能性分子を固定化する担体として利用することを目指し、粒子内に反応性基を導入することを試みた。反応性基を有する感熱応答性粒子の作製は、反応性モノマーであるグリシジルメタクリレート(GMA)と NIPAM を共重合させることにより行った。本研究では、NIPAM と GMA の仕込み比を変えて沈殿重合を行い、粒子に導入された反応性基の量や粒子径について検討した結果を報告する。

2. 実験

感熱応答性粒子は、以下の組成で NIPAM と GMA を沈殿共重合させることにより作製した。

(NIPAM+GMA)/MBAAm/V-50/H₂O

=5.0/0.05/0.06/95 (g), 70°C

(MBAAm=*N,N'*-メチレンビスアクリルアミド

V-50=2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩)転化率は重量法により求めた。得られた粒子の大きさや分布は、透過型電子顕微鏡(TEM)(加速電圧 160kV)による粒子の観察結果から算出した。TEM 観察用試料は、コロジオン膜で被膜した銅メッシュ上に微粒子分散液を滴下して、乾燥させることにより作製した。粒子の感熱応答性は動的光散乱により評価した。

3. 結果及び考察

NIPAM と GMA の仕込み比を変えて重合を行ったときの転化率 - 時間曲線の結果を Fig. 3-1 に示す。いずれの割合で重合した場合でも、重合開始から約 10 分で転化率が 80%以上に達した。また重合速度は、GMA の割合を変えても、ほとんど変わらないという結果が得られた。

次に、反応性モノマーである GMA が粒子内に組み込まれていること、並びに、GMA のエポキシ基

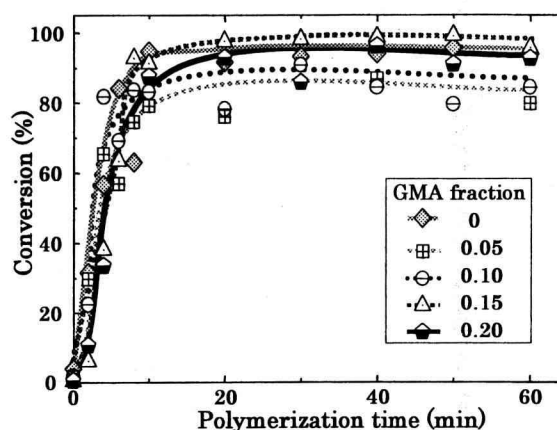


Fig. 3-1. Time-conversion curves for precipitation copolymerization of NIPAM with GMA.

が開環していないことを評価するために、得られた粒子にシステアミンを作用させ、その導入量を電導度滴定により求めた。結果を Fig. 3-2 に示す。GMA の割合が増加するにつれ、システアミンの導入量も増加する傾向が認められた。システアミンの導入量は、仕込んだ GMA の全てが反応したと仮定したときの約 50%であった。このことから、粒子に組み込まれた GMA のエポキシ基は、十分反応性を保持していることがわかった。また反応性基の量は、GMA の仕込み割合によりある程度制御できることもわかった。

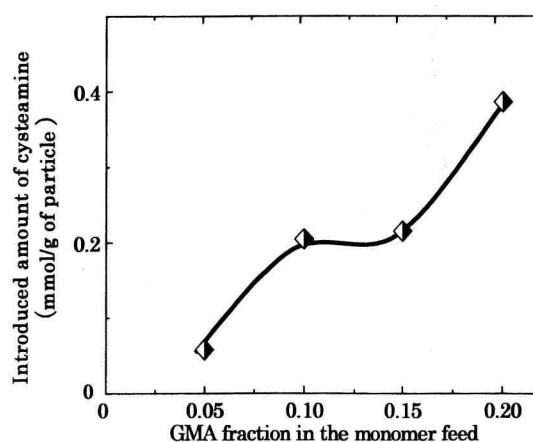


Fig. 3-2. Introduced amount of cysteamine on P(NIPAM-co-GMA) particles prepared by various GMA fraction.

得られた粒子の大きさと分布を求めるために、透過型電子顕微鏡により粒子を観察した結果を Fig. 3-3 に示す。NIPAM と GMA の仕込み比に関わ

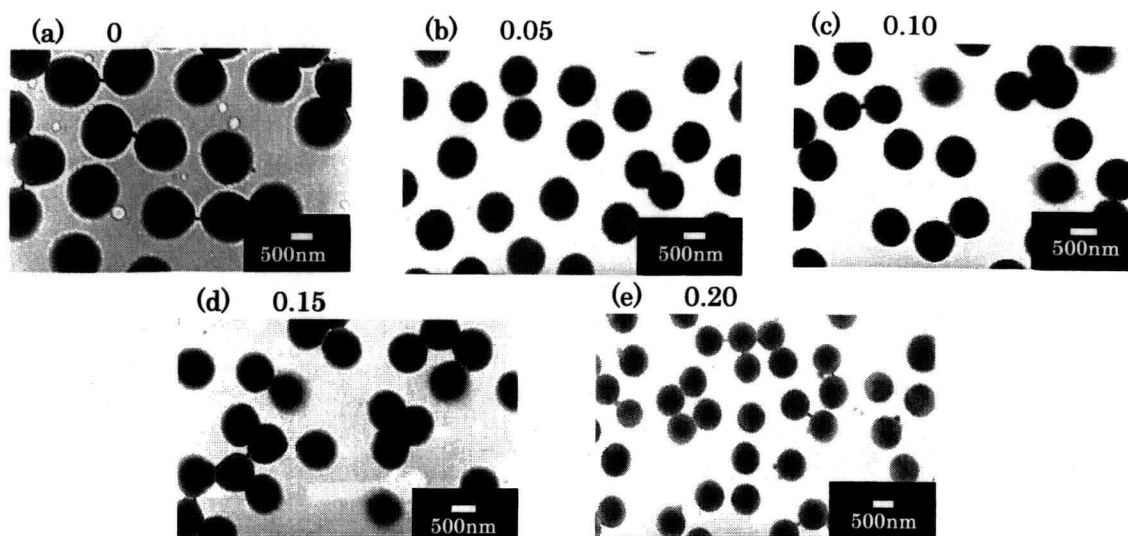


Fig. 3-3. Transmission electron micrographs of P(NIPAM-co-GMA) particles prepared by various GMA fraction (0-0.20).

らず、いずれの粒子も、ほぼ真球状であることがわかった。また、得られた粒子はいずれも粒子径分布が 1.01 以下であったので、単分散であることがわかった。

Fig. 3-4 に、TEM 像から求めた粒子径の結果を示す。また同時に、次式①により算出した粒子数 $N(L^{-1})$ の結果も示した。

$$N = \frac{6S_c}{\rho \pi D_n^3} \dots \textcircled{1}$$

(S_c : 固形分(g/L) ρ : 粒子の密度(g/cm³) D_n : 数平均粒子径(cm))

GMA の割合が増加すると、粒子数は増え、粒子径は小さくなる傾向が認められた。GMA の割合が 0.2 のときの粒子数は、割合が 0 のときのそれに比べて約 8 倍多かった。沈殿重合では、水中で重合が開始され、成長した鎖が水に溶けなくなると、それらの鎖が集まって安定な粒子が形成される。NIPAM と GMA の共重合体の場合、重合速度は仕込み割合によりほとんど変わらないことから、不溶化する鎖の数にはそれほど違いがないと考えられる。しかし実際には、仕込み割合により 8 倍もの違いが見られた

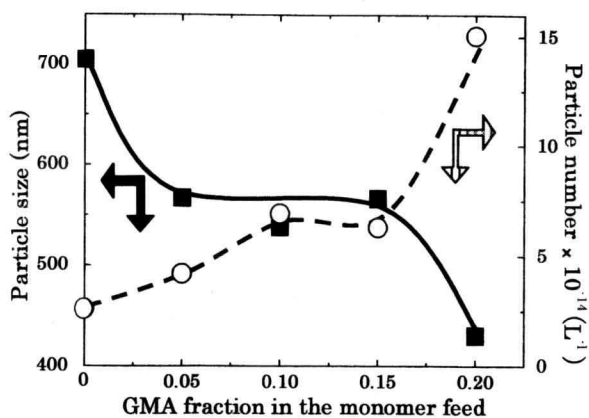


Fig. 3-4. Effect of GMA fraction on the size and number of particles.

ことから、不溶化した鎖が凝集する過程で GMA が粒子の安定化に寄与したため、GMA の割合が増加すると、粒子数が多くなったものと推測される。

次に、得られた粒子の感熱応答挙動について検討を行った。Fig. 3-5 に、粒子径の温度依存性を動的光散乱により測定した結果を示す。GMA の割合に関わらず、低温では膨潤していた粒子が、相転移温度(LCST)を境にして収縮する様子が観察された。また LCST は、いずれの粒子も約 32°C であった。以上の結果から、NIPAM と GMA を共重合させた粒子はいずれも感熱応答性を示すことがわかった。LCST 以下での膨潤粒子径は、GMA の割合が低いほど大きくなる様子が観察された。これは、PGMA が比較的疎水性分子であるためと考えられる。一方、LCST 以上での収縮粒子径は、GMA の割合に関わらず、いずれも約 500nm であった。

以上の結果から、NIPAM と GMA の沈殿重合を行うことにより、大きさが 450-600nm の反応性基を有する感熱応答性粒子が作製できることがわかった。

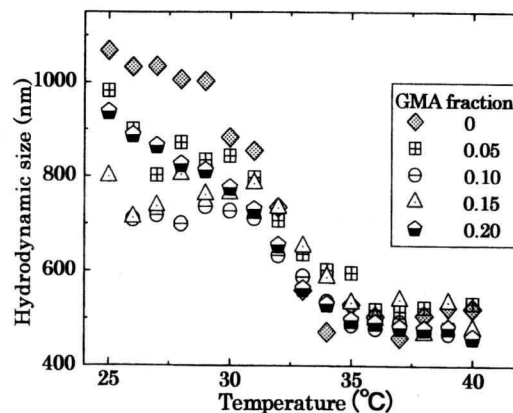


Fig. 3-5. Temperature dependence of hydrodynamic size of P(NIPAM-co-GMA) particles prepared by various GMA fraction.