

神奈川工科大学
環境化学技術研究所研究成果報告書

第 6 号

平成 27 年度

神奈川工科大学
工学教育研究推進機構

目次

1. 光線力学療法への展開応用を目指したフラーレン誘導体の構造と活性評価
応用化学科 氏名 高村岳樹 1
2. 有機化合物の光触媒分解に及ぼす酸化チタンの表面方位や表面処理法、及び紫外線波長の影響
応用化学科 伊熊泰郎 5
3. バイオミネラリゼーション法を利用したヒドロキシアパタイト/ポリイミド微粒子状複合材料の創成
応用化学科 三枝康男 11
4. チタン化合物ナノ粒子の新しい合成法の開発と色素増感太陽電池への応用
応用化学科 竹本 稔 15
5. 液相析出法を用いた超撥水性および超親水性を有する TiO₂ 有機複合膜の作製および油・水分離フィルターへの応用
応用化学科 本田数博 19

光線力学療法への展開応用を目指したフラーレン誘導体の構造と活性評価

応用化学科 氏名 高村岳樹

1. 研究の目的

フラーレンやカーボンナノチューブは光による増感作用を利用した薬理作用や、それ自身の薬物輸送担体として着目されている。しかしながら、それ自身は生理的条件下では溶解せず、生体内の局所伝達は極めて困難である。そのため、水溶性を確保しつつ、薬理作用を示す新規炭素ナノマテリアルを提案することが本研究の目的である。本研究では、とくに、フラーレンに「DNA に共有結合できる化合物」を結合させ、DNA の近傍にフラーレンを配置させたのちに、光増感作用を施し DNA を高効率で切断させ、標的細胞を死滅させることを狙っている。

またフラーレン等のナノ構造物質の局所輸送を可能とするタンパク質性ナノカプセルであるシャペロニン変異体を用いた合成したフラーレンのシャペロニンカプセルへ内包化と核への局所送達を検討する。タンパク質を用いたナノマテリアル輸送はこれまでに報告例はなく、今後、病巣などへの局所伝達実現に向け、新たな内包薬剤の開発、生体（細胞、個体）におけるカプセルの動態（局在、内包物の放出）を明らかにすることを目的とする。とくに本研究では、まずフラーレンに DNA 結合性化合物であるソラレンを結合した化合物 **1** の合成をおこなった。

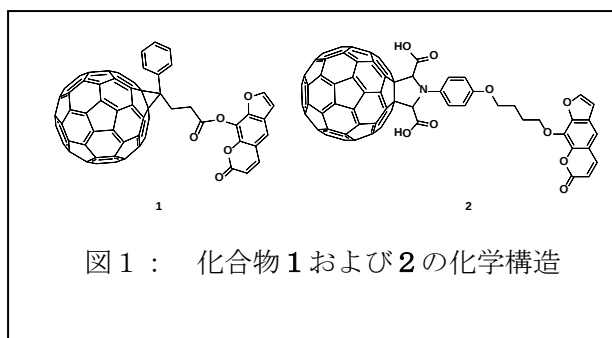
本化合物 **1** は、光照射下において活性酸素の発生が確認されたが、同様の条件で光照射時においても $0.2\ \mu\text{M}$ の濃度では細胞障害性が確認されなかった。これは化合物自身の水溶性が低いことに起因することが推定されたため、水溶性の官能基を有した化合物 **2** について合成を行い、活性酸素の発生能力、細胞障害性について検討を行った。

2. 結果および考察

化合物 **2** の合成は以下のように行った。まずメトキシソラレンを脱メチル化後、ブロモブタンを用いて、ソラレンからアルキル鎖を伸張し、得られたソラレンーブロモブタン誘導体とニトロフェノールを炭酸カリウム存在下で反応させた。得られた化合物のニトロ基を亜鉛を用いて還元後、グリシン誘導体とカップリングさせた。

この化合物を定法によりフラーレンと反応させ目的とする化合物を得た。

この反応の全収率は % であった。得られた化合物については MS および NMR で構造の確認を行った。



化合物 2 の光照射下における一重項酸素の発生を、一重項酸素検出試薬である Singlet Oxygen Sensor Green (SOSG)を用いて、他のフラーレン化合物と比較して、その発生量の比較を行った。

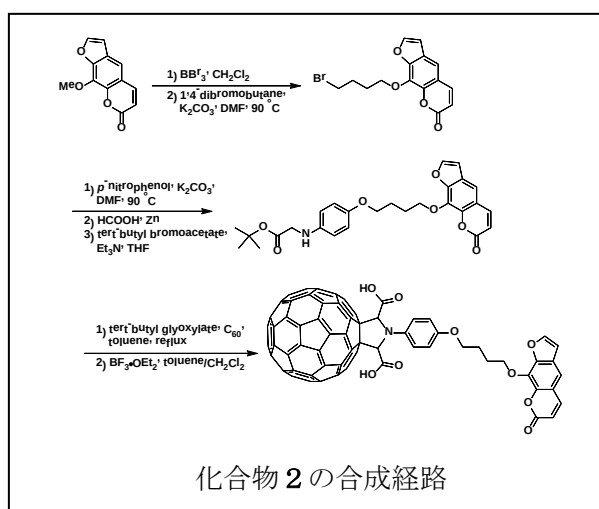
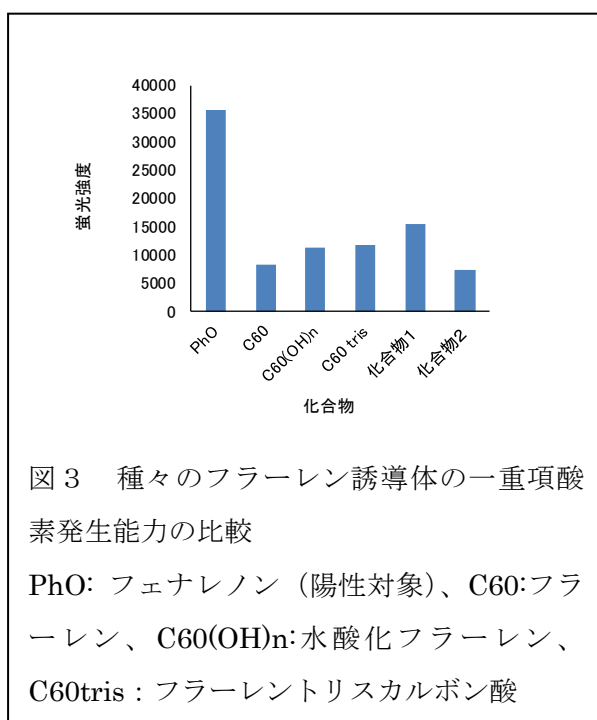
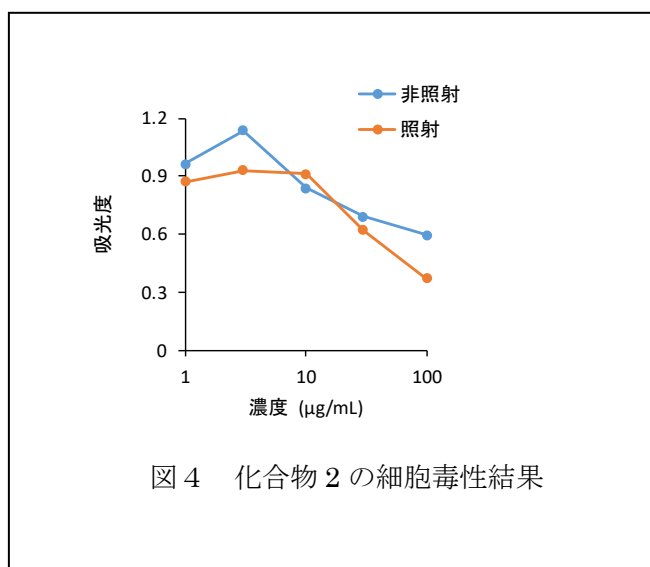


図 3 に示すように、今回合成した化合物 2 は一重項酸素の発生量が他のフラーレン化合物と比較して、低いことがわかった。フラーレンからの活性酸素発生は、フラーレン自身の構造に由来するものであり、今回合成した化合物と他のフラーレン誘導体のフラーレン部位による差異はほぼないことを考えると、化合物 2 中のフェノール基の存在による一重項酸素の吸収も考慮に入れる必要がある。



得られた化合物 2 についてさらに、培養細胞を用いた毒性試験を行った。使用した細胞は貧食作用を有するハムスター肺由来細胞の CHL/IU である。化合物を 100 $\mu\text{g/ml}$ の濃度まで細胞に処理し、細胞播種後すぐに可視光照射 (20 J/cm^2)を行い、24 時間培養後、生細胞測定試薬を用いて生細胞数の比色定量を行った。その結果、化合物 2 は光非照射下においても、

細胞毒性を示し、さらに光照射により、100 $\mu\text{g/ml}$ の濃度においては、非照射時に比べて約 30%程度、細胞をより死滅させることが明らかとなった。非照射時における細胞障害性については、そのメカニズムは不明である。本化合物の細胞への取り込み等について、今後検討していく必要がある。またいくつかの、他のフラレン誘導体については現在合成検討中である。



参考文献

Misaki K, Takamura-Enya T, Ogawa H, Takamori K, Yanagida M., Tumour-promoting activity of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated or nitrated derivatives. *Mutagenesis*, 31, 2, pp. 205-13, 2016.

Takamura-Enya T, Tokutake M., Novel speciation analysis of copper in river water: observation of soluble anionic copper–ligand complexes *Limnology*. 17, pp. 117-125, 2016

高村岳樹、環境汚染物質による DNA 損傷の新たな検出法の開発、日本環境変異原学会 第 44 回大会（福岡 2015）

益谷美都子、Rafiqul Islam、藤森浩彰、佐々木由香、小泉史明、井上謙吾、松野研司、石川吉伸、高村岳樹、大川原正、がん治療の分子標的候補としての PARG の検討 第 38 回日本分子生物学会年会、第 88 回日本生化学会大会 合同大会（2015 神戸）

高村 岳樹、小笠原楓、益谷 美都子、DNA 損傷マーカーとしてのリボシルアデノシンの検出、日本薬学会第 136 年会（2016 横浜）

橋本亜紀子、高村岳樹、ソラレン結合型水溶性フラレンの合成と in vitro における評

価 日本化学会 第 96 春季年会 (2016 京都)

山中岳寛、高村岳樹、デオキシグアノシンの酸化損傷を検出する蛍光・消光プローブの
合成と評価 日本化学会 第 96 春季年会 (2016 京都)

有機化合物の光触媒分解に及ぼす酸化チタンの表面方位や表面処理法、及び紫外線波長の影響

研究代表者：応用化学科 伊熊泰郎

共同研究者：応用化学科 森川浩、電気電子情報工学科 後藤みき

1. 研究の目的

酸化チタン単結晶光触媒による各種有機化合物分解を複数の紫外線波長と強度で調べ、光触媒表面の酸素が光触媒活性に影響を与えると予想される場合（リノール酸などの分解）、酸素が影響を与えないと予想される場合（メチレンブルーなどの分解）の分解過程を理解することと、これらの分解に紫外線波長や強度が如何に影響するかを知ることを目的とする。ここで得られた知見は、光触媒の高効率化に役立つ情報となる。

2. 研究の必要性及び従来の研究

光触媒反応は主に光触媒のバンド構造で説明される。すなわち、バンドギャップエネルギーの大きさや、価電子帯上端と伝導帯下端の電位を用いて説明される。しかし、光触媒反応にはこれ以外の側面もある。すなわち、光触媒の表面方位がその活性に差を生じるという報告が数件[1]あり、当研究代表者ら[2]は最近、ルチル型酸化チタン単結晶でのリノール酸の分解において、表面方位の影響を示した。しかし、光触媒による有機化合物（リノール酸など）の分解過程はあまり理解されていない（メチレンブルーの光触媒分解では、メチル基が順次はずれると報告されているが、反応条件によってはこれが常に正しいとは限らない）し、紫外線の波長がこの分解にどう影響するかを調べた報告は我々の知る限り存在しない。さらに、酸化チタン表面の酸素が光触媒反応に関与する場合と関与しない場合に有機化合物分解機構が異なる可能性があるが、詳細は不明である。

3. 期待される効果

ルチル型酸化チタン光触媒に波長の異なる紫外線を照射することにより、リノール酸やメチレンブルーの分解過程に及ぼす波長や強度の影響が明らかになれば、光触媒による高効率な分解や、水素生成反応への応用が期待される。

4. 研究の経過及び結果

4.1. UV の波長分布

紫外線 (UV) 照射装置 (SP9-250、ウシオ電機) に 2 種類の光源を別々に取付け、光の波長分布を Flame-S (オーシャンフォトニクス) で測定した。その結果の 1 例を図 1 に示す。この光源からの光は主に 366 nm の UV であることが分かる。他の光源は 312 nm の UV を主体とするものであった。

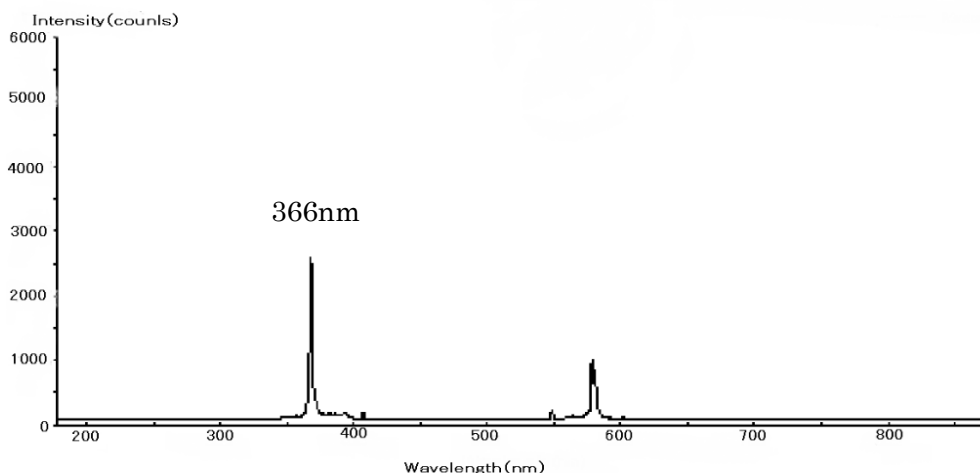


図 1. UV 照射装置(SP9-250, 366 nm)の波長と強度

4.2. リノール酸とメチレンブルーの分解

方法： 光触媒による有機化合物の分解過程を理解するため、ルチル型酸化チタン単結晶 (001) 面を用いた。これは当研究代表者による以前の研究結果[2]から考えたものである。有機化合物としては、分解に光触媒表面の酸素が関与すると予想されるリノール酸と、酸素が関与しないと予想されるメチレンブルーとした。メチレンブルーは光触媒活性を調べるのに一般的に用いられている化合物である。紫外線としては 4.1 節の 2 種類の SP9-250 と、ブラックライト (FL-8-BL-B、東芝) を用いた。

有機化合物の分解を追跡するため、吸光光度計 (Jasco, V-670)、FT/IR-460 Plus (Jasco)、NMR (Jeol, JNM-ECA/ECX NMR) を用いた。

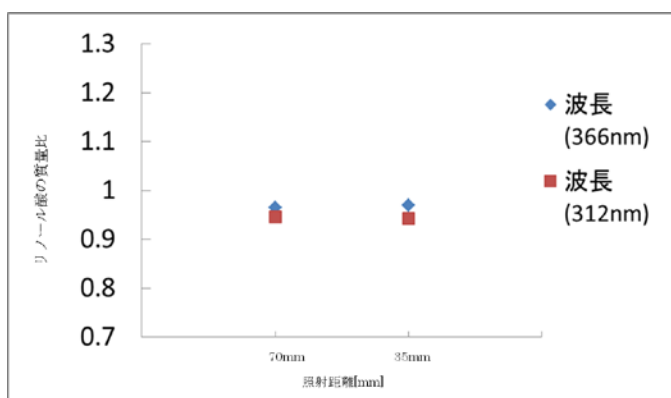


図 2. UV 照射による TiO_2 上リノール酸の質量変化

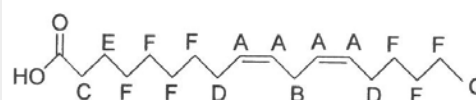


図 3. リノール酸分子における水素

結果と考察： ルチル型酸化チタン (001) 面上にリノール酸を約 30 mg 塗布し、5 時間 UV 照射した。この時、UV 照射前後のリノール酸の質量比 (3 回の平均値) を照射距離に対してプロットしたのが、図 2 である。この質量比が 1.0 以下になると、質量減少が進行したことになる。つまり、

分解したことを示す。図から波長 366 nm の UV に対して照射距離を変えても質量比は余り変わらないが、波長 312 nm の UV に対しては照射距離が短い方が分解が早い。さらに、同一照射距離では、366 nm の UV より 312 nm の UV の方が分解に効果的であることが分かる。

H-NMR では水素の情報が得られる。リノール酸の分子を図 3 に示す。図の A, B, C, D, E, F, G は水素である。ルチル型酸化チタン(001) 面上あるいはガラス板上のリノール酸にブラックライトを 24 h 照射前後の NMR 結果から求めた積分値を図 4、5 に示す。これら図中の A, B, C, D, E, F は図 3 の A, B, C, D, E, F に対応する。これらから、(1) ガラス板上でも TiO_2 板上でも A, B, D は減少しているが、 TiO_2 板上の方が減少が早いこと、(2) A, B, D の水素は UV 照射で減少するが、C, E, F の水素はあまり変わらないことが分かる。(1) の結果はリノール酸の二重結合が光触媒の有無に関わらず UV 照射により減少するが、 TiO_2 がある方が早いことを示している。以前の IR による研究[3]でも、二重結合の消滅は示されていたが、NMR でもそれが示された。なお、ガラス上ではリノール酸の質量が増加するので、二重結合に酸素が付加しているが、 TiO_2 上ではリノール酸の質量が減少するので、二重結合が切断されている可能性が高い。

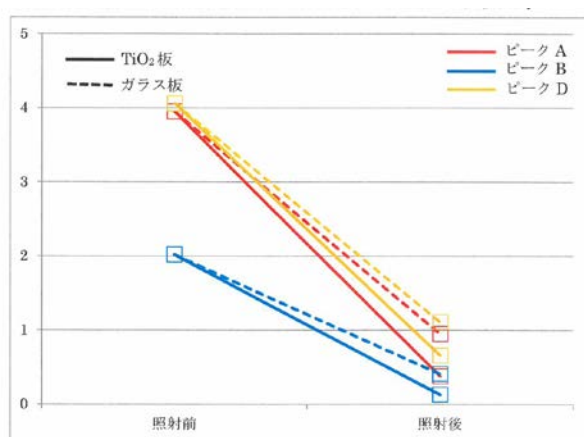


図 4．二重結合と隣接ピークの積分値

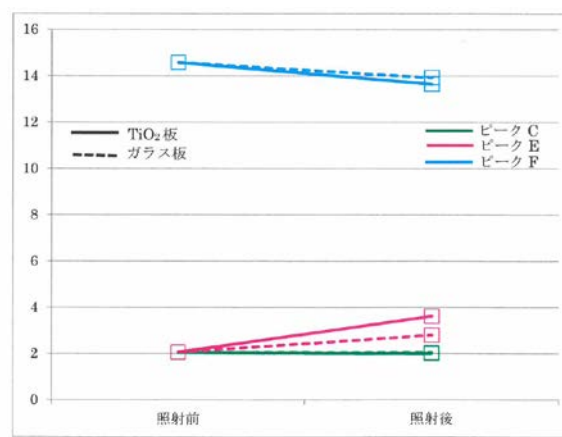


図 5．二重結合以外のピークの積分値

メチレンブルーの $27 \mu\text{M}$ 水溶液に 366 nm の UV を 10 h 照射 (TiO_2 なし、及び TiO_2 (001) 面の上) した前後の吸光光度計による測定結果を図 6 に示す。図では UV 照射前のスペクトルと TiO_2 なしで UV を 10 h 照射した後のスペクトルがほぼ一致すること、すなわち TiO_2 なしではメチレンブルーに変化がないことが示唆される。このことは、リノール酸の場合(図 4、図 5) と異なる。メチレンブルーの分解に酸素は関与しないが、リノール酸の分解には酸素が関与することが影響していると考えられる。図 6 では、 TiO_2 上で UV 照射したメチレンブルーのスペクトルが少し下に下がっている。一般的に言われている 666 nm のピークのみならず、615 nm や 291 nm も減少していることが分かる。

さらに詳細に調べるため、メチレンブルーの D_2O 水溶液 ($30 \mu\text{M}$) を用意し、366 nm の UV 照射前後 (TiO_2 あり) の H-NMR を内部標準法 (DSS-d_6 を内部標準とした) で調べた。その結果、メチレンブ

ルー(図7)の水素の内、Dのみならず、A, B, Cも減少していた。すなわち、光触媒反応でベンゼン環も変化していることが示唆された。

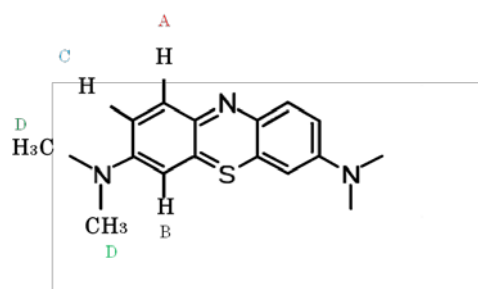
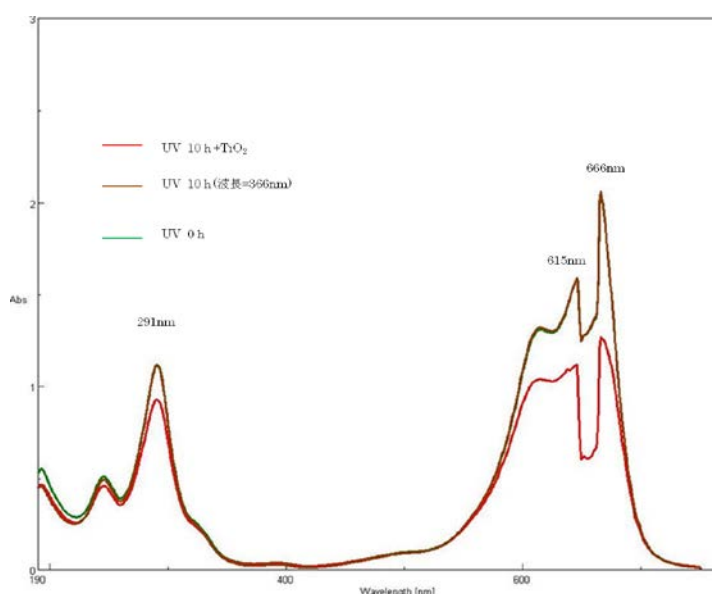


図6．メチレンブルーの吸光光度計測定結果 図7．メチレンブルー分子(一部)における水素

4.3. 酸化チタン単結晶(001)面の表面構造解析

約 400℃に加熱処理したルチル型酸化チタン(001)面の表面 X 線回折結果 (CTR) を解析した。その解析結果を図8に示す。図は(001)表面を横から見た図である。原子が無い部分は窪みであり、HF 処理した(001)面と比べて、この窪みが小さく浅いことが明らかになった。この違いは(001)面の処理方法が影響している。

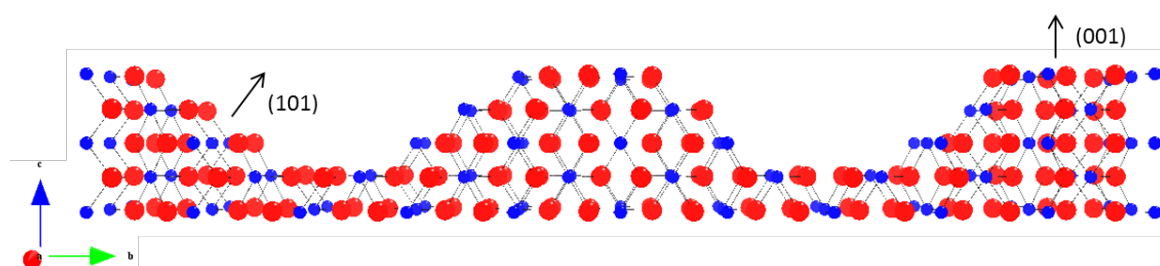


図8．400℃処理 TiO₂ (001)面の CTR の解析結果 (大きい赤丸が酸素、小さい青丸がチタン)

5. 今後の計画

酸化チタン光触媒による有機化合物の分解を複数の紫外線波長と強度で調べ、光触媒表面の酸素が光触媒活性に影響を与えると予想される場合(リノール酸などの分解)、酸素が影響を与えないと予想される場合(メチレンブルーなどの分解)の分解過程が異なることが示唆された。ここで得られた知見は決定的ではない。その理由はメチレンブルー分子が複雑であることにある。今後は簡単な芳香族化合物の光触媒分解を調べ、ベンゼン環がどのように分解するかを明らかにす

る必要がある。さらに、この分解速度や分解機構が酸化チタン単結晶表面の方位や、紫外線の波長などにどの様に影響されるかも明らかにする必要がある。

6. 引用文献

- [1] Wilson and Idris, *J. Catalysis*, **214**, 46-52 (2003)
- [2] Y. Ikuma, S. Ogoe, Y. Watanabe, K. Niwa, H. Tajiri and O. Sakata, *J. Ceram. Soc. Japan*, **121** [2] 254-257 (2013).
- [3] 小尾岳久、神奈川工科大学卒業論文 (2015 年 3 月)

7. 研究成果の発表

論文発表

- (1) Y. Ikuma, S. Ogoe, M. Mitsugi, K. Niwa, S. Anandan, E. Yamauchi, H. Tajiri, and O. Sakata, "Surface X-ray diffraction study and photocatalytic activity of HF-treated single crystal rutile TiO₂(001) surface," *Ionics*, **21**, 2495-2501 (2015).
- (2) D. P. Kumar, N. L. Reddy, B. Srinivas, V. Durgakumari, V. Roddatis, O. Bondarchuk, M. Karthik, Y. Ikuma, M. V. Shankar, "Stable and active Cu_xO/TiO₂ nanostructured catalyst for proficient hydrogen production under solar light irradiation," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **146**, 63-71 (2016).
- (3) 井田浩紀、丹羽紘一、伊熊泰郎、”メソポーラス酸化ケイ素の合成における攪拌速度の影響—材料分析室利用研究成果、その XXVI (1)—、” 神奈川工科大学研究報告 B, **40**, 29-32 (2016).

口頭発表とポスター発表

- (1) Y. Ikuma and K. Niwa, "Effect of surface structure on photocatalytic activity of rutile TiO₂," ICMAT 2015 & IUMRS-ICA 2015, Singapore (July 3, 2015)
- (2) 坂井雅幸, 井田浩紀, 丹羽紘一, 伊熊泰郎, "SBA-15 テンプレート法による酸化チタンの合成と評価"、第 31 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 (長野市) (2015.9.8)
- (3) 永原裕希, 桜井佳祐, 丹羽紘一, 伊熊泰郎, "KIT-6 テンプレート法による酸化チタン合成過程の評価"、第 31 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 (長野市) (2015.9.8)
- (4) 関澤俊, 小出貴浩, 丹羽紘一, 伊熊泰郎, "紫外線照射によるルチル型酸化チタン単結晶上でのリノール酸の反応"、第 31 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 (長野市) (2015.9.8)
- (5) 立石凌一, 小尾岳久, 伊熊泰郎, 丹羽紘一, "ルチル型酸化チタン単結晶(001)面上での不飽和脂肪酸の分解"、第 31 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 (長野市) (2015.9.8)
- (6) 山名誠, 横瀬諭, 三ツ木将裕, 丹羽紘一, 伊熊泰郎, "加熱処理及びフッ酸処理したルチル型酸化チタン(001)面の構造"、第 31 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 (長野市) (2015.9.8)
- (7) 丸山岳巳, 黒田大生, 大峠聖也, 丹羽紘一, 伊熊泰郎, "ルチル型酸化チタン単結晶(001)面の光触媒活性と接触角の関係"、第 31 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 (長野市) (2015.9.8)

- (8) K. Niwa, T. Obi, Y. Kosuge, and Y. Ikuma, "Decomposition of organic acids using rutile TiO_2 single crystal as photocatalyst," IUMRS-ICAM 2015, Jeju, Korea (2015.10.29).
- (9) 永原裕希、桜井佳祐、丹羽紘一、伊熊泰郎、"KIT-6 テンプレート法による酸化チタンの合成過程の評価、" 第10回セラミックフェスタ in 神奈川 (東海大学) (2015.12.5)
- (10) 關澤俊、小出貴浩、丹羽紘一、伊熊泰郎、"酸化チタン単結晶(001)面上での有機物分解、" 第10回セラミックフェスタ in 神奈川 (東海大学) (2015.12.5)
- (11) 立石凌一、小尾岳久、丹羽紘一、伊熊泰郎、"ルチル型酸化チタン(001)面上での不飽和脂肪酸の分解、" 第10回セラミックフェスタ in 神奈川 (東海大学) (2015.12.5)
- (12) 山名誠、横瀬諭、丹羽紘一、伊熊泰郎、"加熱処理したルチル型酸化チタン(001)面の表面構造解析、" 第10回セラミックフェスタ in 神奈川 (東海大学) (2015.12.5)
- (13) 丸山岳巳、黒田大生、丹羽紘一、伊熊泰郎、"ルチル型酸化チタン単結晶(001)面上のリノール酸の接触角、" 第10回セラミックフェスタ in 神奈川 (東海大学) (2015.12.5)
- (14) 坂井雅幸、井田浩紀、丹羽紘一、伊熊泰郎、"シリカテンプレート法による酸化チタンの合成、" 第10回セラミックフェスタ in 神奈川 (東海大学) (2015.12.5)
- (15) Y. Ikuma, M. Yamana, S. Yokose, M. Mitsugi, K. Niwa, S. Anandan, H. Tajiri, and O. Sakata, "加熱処理したルチル型酸化チタン単結晶(001)面の表面 X 線回折," 25th Annual Meeting of MRS-Japan 2015, Yokohama (2015.12.8)

バイオミネラリゼーション法を利用した ヒドロキシアパタイト/ポリイミド微粒子状複合材料の創成

応用化学科 三枝康男

1. 研究の目的

本研究では、ナノオーダーサイズのヒドロキシアパタイト (HAp) 微粒子をミクロンオーダーサイズのポリイミド (PI) 微粒子上にバイオミネラリゼーション法を利用して積層させ複合化させて、新しい HAp/PI 微粒子状複合材料を創成する。この材料の用途を具体的に例示するものとして、ホルムアルデヒドや揮発性有機化合物等の有害ガスに対する吸着特性を評価して、本材料の有用性を明らかにする。

昨年度は、一昨年度ではほぼ確立された沈殿重合法による微粒子状ポリアミド酸 (PAA) の合成条件とそのイミド化条件を再度検討した上で、ここで得られた条件を用いて表面にカルボキシル基を有する PI 微粒子を作製した。この PI 微粒子上にバイオミネラリゼーション法を利用して HAp 微粒子を積層させ複合化させて、HAp/PI 無機/有機微粒子状複合材料を作製した。得られた PI 微粒子と HAp/PI 複合体について、熱重量分析 (TG) /示差熱分析により耐熱性を評価し、走査型電子顕微鏡 (SEM) により粒子径を求めて変動係数を算出し、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) により HAp の元素 (組成) 分析を行った。

2. 研究の必要性及び従来の研究

PI は、耐熱性、機械強度、電気絶縁性、耐薬品性、耐放射線性や難燃性等で、何れも最高水準を有する超高性能高分子である。可溶性の PAA 前駆体を経由する特異な合成法から主にフィルムとして供給されており、微粒子については永く注目されてこなかった。汎用高分子の微粒子については盛んに研究されており、一般的特徴として比表面積が大きい、表面の化学修飾が容易である、比重が小さい、他の材料との複合化が容易である等が挙げられる。しかし、これらの微粒子は、耐熱性、機械強度や耐溶剤性に劣り、信頼性や耐久性の要求される分野での利用は困難である。比較的最近、サブミクロンオーダーからミクロンオーダーサイズの微粒子状 PI を調製する方法が開発され、これらは微細であることの形態的特徴に加えて優れた物性を活かし、新しい産業分野を開く機能性材料として期待されている。

一方、生物が作り出す鉱物をバイオミネラル、その作用をバイオミネラリゼーションと言い、この生物反応を模倣して、プロトン解離性の官能基を持ったポリマーをヒトの細胞外体液の組成を真似た疑似体液 (SBF) に浸漬させることによって HAp/ポリマー複合体を作製する方法が開発されている。HAp の重要な特性の一つに物質吸着性があり、この手法で作製した複合体では、ナノオーダーからサブミクロンオーダーサイズの HAp

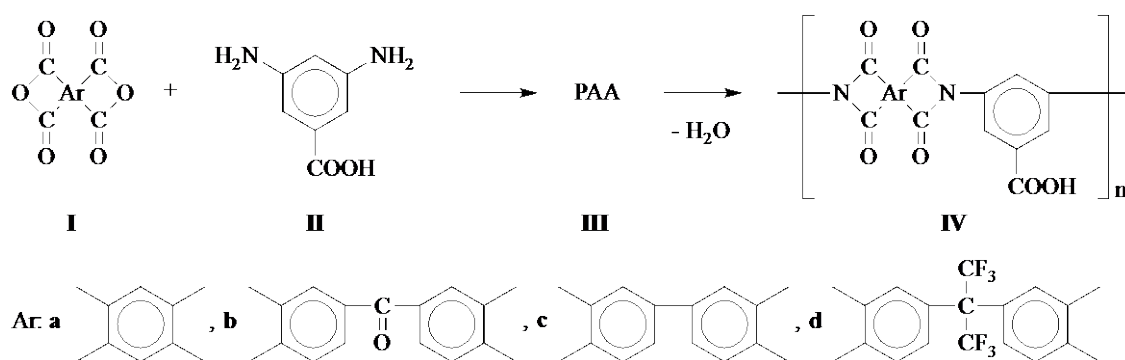
微粒子が高分子表面に積層して固定されることから、この特性を活かす目的には大変都合がよい。このように、バイオミネラリゼーション法を利用してポリマー表面に HAp を積層させた報告はこれまでにもあるが、PI に関してはそのフィルム上に積層させた我々の報告だけであり、微粒子については国内外を通じて全くない。

3. 期待される効果

バイオミネラリゼーション法を採用することにより、HAp と PI との極めて温和な条件下での複合化が可能となる。得られた複合体は微粒子状であるとの形態的特徴に加えて、例えば耐熱性、機械強度、電気絶縁性等に富むことから、新しい機能性材料として幅広い用途展開に期待が持てる。特に、HAp と PI のどちらも微粒子～超微粒子状形態を持つことから比表面積が十分大きく、しかも PI 上に HAp の粒子面を大きく露出させた表面構造を持つことから、本材料には HAp の特性を最大限に発揮できるものと期待できる。

4. 研究の経過及び結果

酸無水物に無水ピロメリット酸 (Ia)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (Ib) を含む 4 化合物を、カルボキシル基を有するジアミンには 3,5-ジアミノ安息香酸 (II) を選んだ。



反応溶媒には、アセトン、イソプロピルメチルケトン、エタノール、*N,N*-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、メタノール、*N*-メチル-2-ピロリジノンを、イミド化溶媒にはドデカン、トリデカン、テトラデカンを用いた。

微粒子状 PI の調製操作の一例として、Ib と II の各 1 ミリモルをそれぞれ 50 ミリリットルのアセトンに溶解し、混合させた。室温で 20 分超音波照射した後、24 時間静置した。析出した PAA IIIb を遠心分離し、アセトンで洗浄する操作を繰り返して精製した。これを多量のテトラデカンに分散させ、生成した水を共沸留去しながら 48 時間還流してイミド化した。

HAp の積層は、100 ミリグラムの PI 微粒子を 50 ミリリットルの 1.5 モル濃度塩化カルシウム水溶液に 1 時間浸漬させて表面処理した後、50 ミリリットルの 1.5 倍濃度の SBF に 36.5℃で 1～3 日浸漬させて行った。

各溶媒への各モノマーの溶解度、反応（重合）溶液のモノマー濃度、超音波照射の有無と照射時間、静置時間や攪拌の影響等、いくつかの反応条件について改めて、または新たに検討を加えてみた結果、酸無水物 **Ia**、**Ib** と **II** の反応では概ね一昨年度に準じ記載した条件がポリマーの収率の点から最良で、これによりその順に 0.9 と 1.2 ミクロン前後 (Fig. 1) の粒径を持つ PAA **IIIa**、**IIIb** 微粒子をその順に 56 と 50%の収率で得ることができた。

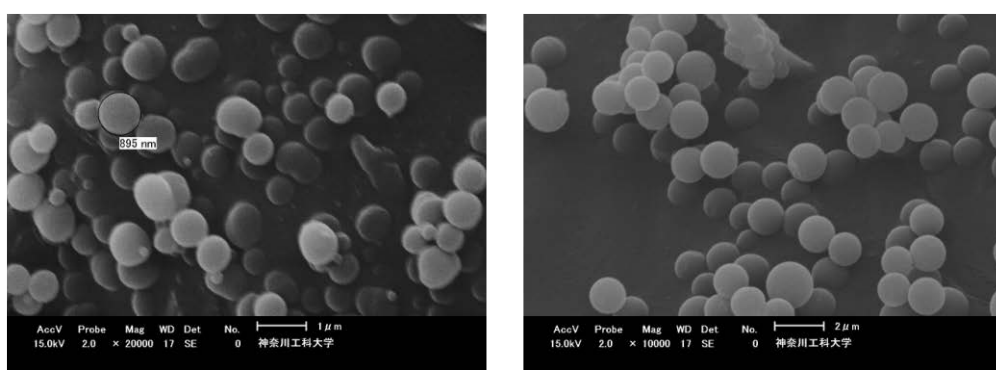


Fig. 1 SEM images of PAA **IIIa** and **IIIb** particles.

PAA を還流した高沸点溶媒中で加熱し、脱水させる溶媒イミド化についても再度検討を加えた。一昨年度使用したドデカン（沸点 216℃）に加えて、さらに高い沸点を持つトリデカン（同 234℃）とテトラデカン（同 252.5℃）を使用してみた。**IIIb** の懸濁液を 48 時間還流させて得られた粒子を TG 測定した結果、イミド化に伴う脱水に基づく重量減少が観察される温度範囲にあたる 200℃での重量減少率は、上記の溶媒の順に 1.0、0.3、0.04%で、最も高い沸点を持ったテトラデカンの使用がより望ましいことが新たにわかった。その 500℃での重量残存率は 85%であった。

得られた二つの PI **IVa**、**IVb** 微粒子を SEM 観察し、これより粒子径を計測してその平均値と変動係数を算出したところ、**IVa** ではその順に 0.69 ミクロンと 29.1%、**IVb** で 1.1 ミクロンと 17.2%と新たに求めることができた。PI **IVb** の SEM 写真を Fig. 2 に、粒径分布図を Fig. 3 に示す。

塩化カルシウム水溶液に浸漬させて表面処理した後、SBF に浸漬させて得られた PI **IVb** 粒子の表面を EDX で元素分析した。1、2、3 日間の浸漬でカルシウム元素：リン元素の組成比は、リン元素の 3 に対してカルシウム元素が 5.9、5.8、5.5 と求まり、いずれも HAp の理論値である 5.0 に近い組成を持つことがわかった。浸漬前の粒径が 1.1 ミク

ロンであったのに対して、3日間浸漬させたものでは1.9ミクロンへと増大した。

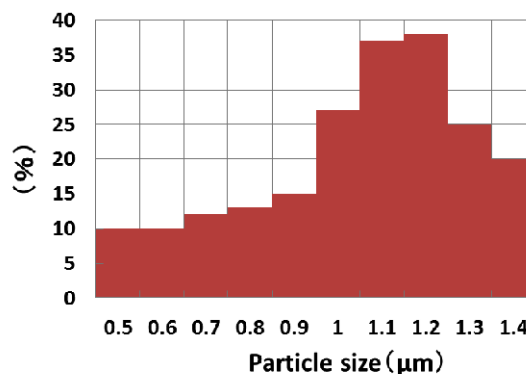
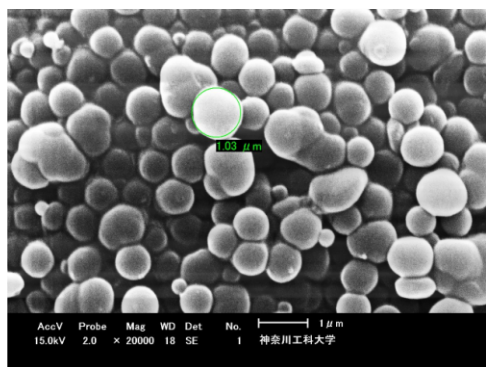


Fig. 2 SEM image of PI IVb particles. Fig. 3 Particle size distribution of PI IVb.

以上のように、アセトンを反応溶媒に用いた沈殿重合により、粒径が1ミクロン前後のPAA微粒子を55%前後の収率で得ることができた。これを252.5℃の沸点を持つテトラデカン中で加熱することにより、イミド化をほぼ完結させることができた。PI微粒子の変動係数から、粒径にバラツキが大きいことがわかった。SBFに浸漬させることで得られたPI複合体のSEM観察からは、粒径が増大したことがわかった。積層物のEDX分析から、カルシウム元素とリン元素の組成比はほぼ5:3と求まり、HApの理論値とよく一致した。

5. 今後の計画

当初から最終年度で実施することになっていた、「作製された微粒子状複合材料の有害ガスに対する吸着特性の評価」が残された課題である。具体的には、所定量のHAp/PI微粒子状複合材料を所定濃度の各種ガスとともに密閉容器に閉じ込める。所定温度で所定時間ごとに気体捕集用マイクロシリンジで試料の気体の一定量をサンプリングして、その濃度の減少量を経時的にガスクロマトグラフで追跡する。この複合体を用いた吸着実験と並行して、吸着剤を使用しないブランクは無論のこと、別途合成するカルボキシル基を導入していないPI微粒子、そしてカルボキシル基は有するがHApを積層させていないPI微粒子をそれぞれ吸着剤に用いた場合の吸着挙動についても調べ、これらを総合的に比較、検討して、本複合材料の吸着特性を評価する。

6. 研究成果の発表

本研究で得られた成果は、本年12月に石川ハイテク交流センターで開催される第24回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議で発表する。

チタン化合物ナノ粒子の新しい合成法の開発と色素増感太陽電池への応用

研究者名：応用化学科 竹本 稔

1. 研究の目的

色素増感太陽電池への応用を目指し、 Ti_3O_5 ナノ粒子を合成し、これを熱濃硝酸で酸化させるという2段階のプロセスにより $\alpha\text{-PbO}_2$ 型 TiO_2 ナノ粒子の合成を試みた。

2. 研究の必要性及び従来の研究

色素増感太陽電池はシリコン太陽電池に迫る高い発電効率を示し、かつ、低コストで製造できるなど、次世代太陽電池として有望視されている。主な構成要素は光電極、色素、電解液、対極であり、それぞれ、アナターゼ型 TiO_2 、ルテニウム錯体、主にヨウ素を含むアセトニトリル溶液、Pt を用いることが現在主流となっている。実用化のためにはさらなる発電効率の向上が必要とされ、これら各要素の改善、代替が必要である。

$\alpha\text{-PbO}_2$ 型 TiO_2 は高压準安定相であり、アナターゼ型と比較すると密度は高い。バンドギャップは同程度であることが計算によって予測されている。より高密度であることから光励起によって色素から生じた電子をより伝導させやすい性質を持つことが予想される。これは色素増感太陽電池の発電特性、特に短絡電流密度の向上に大きく寄与すると思われる。一方、 Ti_3O_5 の熱濃硫酸処理によって $\alpha\text{-PbO}_2$ 型 TiO_2 が生成すること(ただし収率が低い)、また、シリコン基板を熱濃硝酸で処理すると表面に酸化膜が形成されることが知られている。

3. 期待される効果

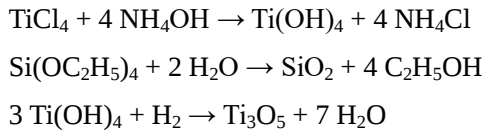
色素増感太陽電池の光電極材料の主流であるアナターゼ型 TiO_2 は光化学反応に向けた素材であり、光触媒、すなわち環境浄化材料として応用されている。また人工光合成システムで中心となる材料の1つである。常圧で $\alpha\text{-PbO}_2$ 型 TiO_2 ナノ粒子を合成する方法が確立されると、これらの分野への展開の可能性が拓け、環境浄化効率の向上、あるいは人工光合成の効率の向上が期待される。

4. 研究の経過及び結果

4-1. 実験方法

(1) Ti_3O_5 ナノ粒子の合成

TiCl_4 水溶液にアンモニア水を滴下することにより、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ナノ粒子を生成させ、さらにオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)を添加し、加水分解により $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ナノ粒子を覆うように SiO_2 を析出させる。乾燥によって得られる固形物を水素気流中で加熱し、還元処理することによって、 SiO_2 マトリックス中に分散した Ti_3O_5 ナノ粒子を得る。以上の反応を反応式で表すと次の通りとなる。



一連の実験操作を図 1 に示す。市販の TiCl_4 水溶液を水で希釈し、 NH_3 水溶液を滴下した。その後、TEOS を加えて攪拌後、1 日放置後、加熱して乾燥させた。得られた白色の固形物を粉砕し、得られた粉末試料を H_2 気流中、所定の温度で加熱し、還元処理した。試料を再度粉砕し、粉末 X 線回折測定を行った。

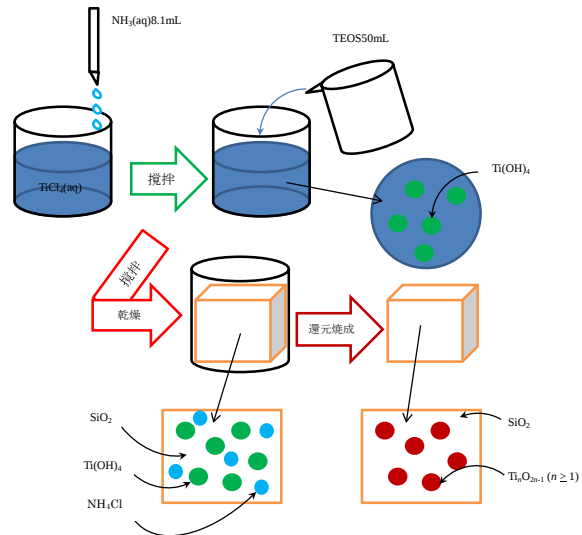


図 1 実験操作の概要図

(2) 熱濃硫酸処理による Ti_3O_5 の酸化

KOH のエタノール溶液を調製し、(1) で得られた還元処理試料を投入し、加熱して SiO_2 の除去を試みた。加熱後、青色に着色した上澄み液が得られた。これを回収し、濃硝酸を加えて加熱し、沸騰状態(概ね 120°C)を保持した。室温まで冷却後、沈殿物の生成が確認された。これを回収し、粉末 X 線回折測定を行った。

4-2. 結果

(1) Ti_3O_5 ナノ粒子の合成の結果

図 2 に H_2 気流中、各温度で還元処理して得られた試料の粉末 X 線回折測定結果を示す。 900°C での焼成(a)ではアナターゼ型 TiO_2 が生成した。 900°C では H_2 の還元力は十分ではないため $\text{Ti}(\text{OH})_4$ から水が脱離するだけの反応が起こり、 TiO_2 が生成したものと考えている。 1000°C で焼成した試料(b)に関して、一部 Ti_3O_5 で検出されるべきピークが検出されておらず Ti_3O_5 が生成したと断定することはできない。 1050°C (c)、 1100°C (d)、 1150°C (e)、 1200°C (f) および 1250°C (g) で焼成した試

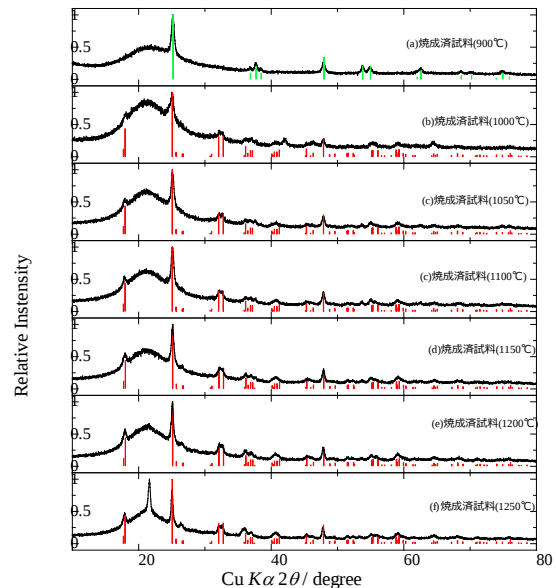


図 2 各温度で焼成した試料の粉末 X 線回折測定結果。

赤の縦棒は Ti_3O_5 (PDF#82-1137)

緑の縦棒はアナターゼ型 TiO_2 (PDF#21-1272)

料ではいずれも Ti_3O_5 が検出された。これらの結果から焼成温度が 1050°C から 1250°C の間では Ti_3O_5 が生成することが分かった。(g)では Ti_3O_5 のピークとは別に、 $2\theta = 21.7^\circ$ 付近に強いピークが検出された。これは結晶化した SiO_2 ではないかと考えられる。

図2で検出された Ti_3O_5 の 020 ピーク ($2\theta \sim 48^\circ$) の積分幅から算出した結晶子径を図3に示す。焼成温度の上昇に伴い、結晶子径が大きくなっていることが

わかる。実際の粒径については本研究では調べていないが、より小さな粒径で生成させるためにはより低い温度で焼成すればよく、 Ti_3O_5 ナノ粒子が SiO_2 マトリックス中に分散・固定されているために、 1300°C で焼成しても結晶子の成長は抑制されていることが分かった。

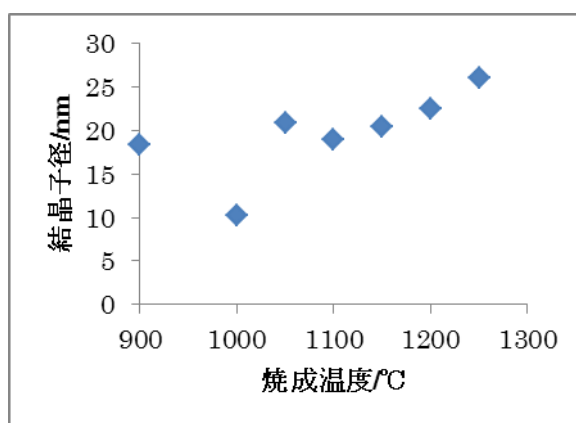


図3 焼成温度による結晶子径の変化

(2) 熱濃硫酸処理による Ti_3O_5 の

酸化の結果

図4に熱濃硝酸処理後に確認された試料の粉末 X 線回折測定結果を示す。アナターゼ型の TiO_2 が最も多く検出された。その他にルチル型の TiO_2 、そして目的の $\alpha\text{-PbO}_2$ 型 TiO_2 の生成が確認された。アナターゼ型と比較して $\alpha\text{-PbO}_2$ 型の回折ピークは幅広く、測定はしていないが、ナノスケールの結晶子径の試料が得られていると推測される。

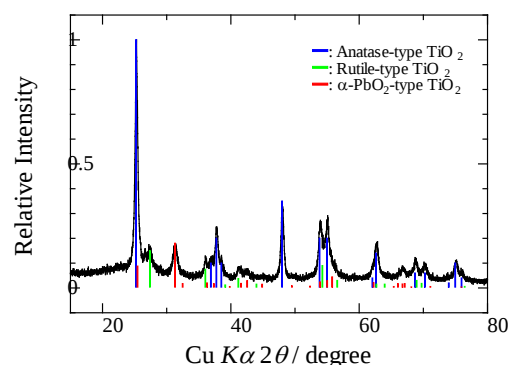


図4 熱濃硝酸処理した試料の粉末 X 線回折測定結果。

5. 今後の計画

目的通り、 Ti_3O_5 ナノ粒子の熱濃硝酸処理によって、 $\alpha\text{-PbO}_2$ 型の TiO_2 ナノ粒子の生成が確認された。ただし、その生成割合は粗く見積もって 10%程度であり、十分ではない。前述のとおり、本研究では青色に着色した上澄み液に対して熱濃硝酸処理を行ったが、この上澄み液には K^+ イオンや種々のケイ酸イオンが含まれているはずである。これらが $\alpha\text{-PbO}_2$ 型の TiO_2 ナノ粒子生成を阻害している可能性がある。上澄み液の青色の着色は Ti_3O_5 ナノ粒子の分散によるものと思われる。そこで、例えば超遠心分離により Ti_3O_5 ナノ粒子のみを回収し、熱濃硝酸処理を行うことを考えている。これにより十分な量の Ti_3O_5 ナノ粒子を合成することができたならば、次のステップではそれを色素増感太陽電池や光触媒へと応用し、

発電特性の評価や光触媒活性の評価を行いたいと考えている。

6. 研究成果の発表

Ti_3O_5 ナノ粒子に対する熱濃硝酸処理によって $\alpha\text{-PbO}_2$ 型の TiO_2 ナノ粒子を合成した例は他にないと思われる。データを精査し、成果公表へ向けて研究を継続したいと考えている。

液相析出法を用いた超撥水性および超親水性を有する TiO₂ 有機複合膜の作製
および油・水分離フィルターへの応用

応用化学科 本田数博

1. 研究概要

湿式製膜法の一つとして分類される液相析出法は特別な反応槽を必要とせず、室温下における環境に負荷をかけない成膜技術と位置付けられる。



液相析出法は、水溶液中においてチタンフルオロ錯体とホウ酸を用いた上記の 2 つの平衡反応により酸化チタン(TiO₂)を生成する。

親水性膜および撥水性不織膜を用いた TiO₂ 結晶複合膜の形成について検討する。得られた TiO₂ 複合結晶膜は XRD 測定により TiO₂ 結晶型の評価、SEM 観察からモルフォロジーの評価を行う。ブラックライト照射前後の接触角の測定から水/油に対する界面の濡れ性（表面エネルギー）の評価を行い、撥水性/親水性の評価を行う。

2. 研究経過

液相析出法を用いた膜表面への TiO₂ 結晶の形成は親水性を有するセルロース系膜表面には良好に形成することを確認した。一方、高分子系膜のような撥水性界面においては形成した TiO₂ 結晶は簡単に剥離して力学的強度に難点をもつ複合膜の形成を確認した。

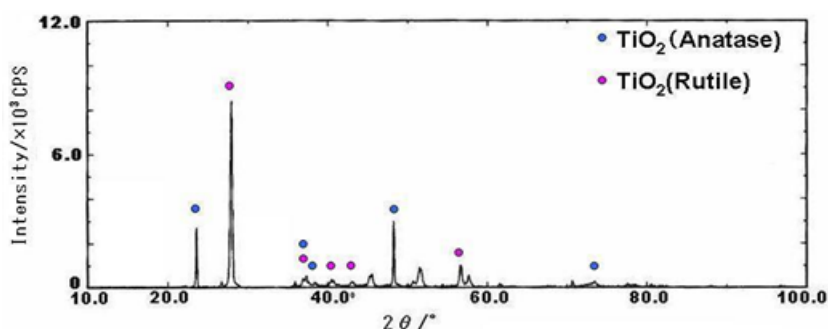
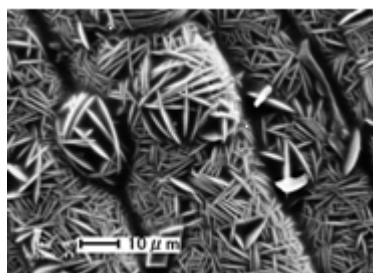
化学分析に用いられるガラス濾過膜はやや撥水性を有するが界面活性剤を共存すれば液相析出法による TiO₂ 複合膜の形成を確認した。

得られた TiO₂ 複合膜およびブラックライト光（365nm）照射した複合膜を用いた水溶液および有機液体の分離について検討した。

3. 研究成果の概要

得られた成果（当初に計画した成果と対比して記す）

液相析出法を用いた親水性膜（セルロース膜など）、撥水性不織膜（ポリエチレン膜など）、ガラスフィルターおよびガラス繊維不織布などへの TiO₂ 複合膜はいずれも良好な TiO₂ 複合膜を形成した。また、撥水性を有する膜に対して界面活性剤の濃度、疎水基の長さを変化させることにより TiO₂ 結晶のサイズが制御可能であることを確認した。いずれの膜（親水性および疎水性）においても図に示す SEM 画像が示すような表面構造を有し、超撥水性の特性を示した。さらに、得られた全ての TiO₂ 複合膜に対してブラックライト光（365nm）照射すると超撥水性を示した。XRD 測定の結果はアナターゼ型とルチル型の二つの結晶構造が共存していることを確認した。



得られた超親水性（紫外光照射）および超撥水性 TiO_2 有機複合膜を用いた水溶液、有機溶媒および水油（例えばベンゼン、四塩化炭素など）の選択的分離の検証を行った。いずれも良好な分離特性を示した。すなわち、超親水性膜を用いた場合、有機溶媒を完全に分離でき、超撥水性膜を用いた分離の場合はその逆の良好な結果を得られた。

当初計画した課題は概ね遂行することができた。液相析出法を用いた低エネルギー（低環境負荷）型 TiO_2 複合膜は水/油を分離可能であり、界面活性剤などの吸着剤を用いた分離方法よりも経済的な有利性が期待できる。

問題点

TiO_2 複合膜の力学的耐久性および密着性（“より” 粒径の制御された TiO_2 結晶）などの性能向上について実用化の観点から更なる検討が必要である。

成果の活用予定（学会発表、外部研究助成等への応募、産学協同研究等の具体的予定）

本年度、学会発表を予定している。研究助成金への応募は行う予定である。

今後の展開

エマルジョンなどの水油均一系に対しての分離特性を検討してみたい。そのためには“より” なのサイズの分離特性の向上が必要であり、液相析出法における界面活性剤の共存効果についてより詳細な検討を行う予定である。さらに、実用化の具体的な事例として、タンカー事故など環境水域への深刻な油流出事故を想定した海水/重油の分離浄化について検証する。

また特異な界面特性を利用した化学（反応）合成場としての利用などについて更なる新規展開についても検討する。