ゲル中の反応拡散を利用した構造型微粒子の分別製造

Formation of Structured Particles Based on Reaction-Diffusion Kinetics in Gel

03101

研究代表者	山形大学工学部物質化学工学科 助教授	塩 井 章 久	Akihisa Shioi
共同研究者	山形大学 大学院理工学研究科博士後期課程	張 延 林	Zhang Yanlin
共同研究者	山形大学 大学院理工学研究科博士前期課程	佐 藤 千 織	Chiori Satoh
共同研究者	日本学術振興会 特別研究員 博士(工学)	伴 貴 彦	Takahiko Ban

Oscillatory zoning of solid solution of $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$ was investigated in gelatin. Then, Ba^{2+} and Sr^{2+} diffused into gelatin, and SO_4^{2-} also diffused from opposite side. Periodic change of molar ratio $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$, which was firstly found out by Putnis et al. (1992) in silica gel, was well reproduced. However, we were able to obtain fine-structured particles which are quite different from those in silica gel. We investigated effects of gelation time and gelatin concentration on the structure and chemical inhomogeneity of particles. Experiments with 16% and 24%-gelatin gave results that core portion of solid solution was composed of BaSO_4 , which was different from the results in silica gel. Furthermore, we were able to make various kinds of particles with novel structures by controlling gelation time and gelatin concentration. For example, different structures of particles were successfully formed in separated zone in gelatin. As another, white turbid zones containing particles were clearly separated by a transparent gel. These particles were formed spontaneously without special operations. This was achieved by a reaction-diffusion mechanism. Gelation time and gelatin concentration controlled the diffusion rate mainly, which induced dramatic change in particle growth process in gel. On the basis of these findings, we discussed the mechanism of particle growth in this system.

研究目的

溶液中の化学反応を利用して微粒子を作成する場合、核形成、粒子成長、凝集などを経て、最終的な構造と大きさをもった粒子を得ることができる。一方、同じ微粒子形成反応をゲル中で進行させれば、ゲルの性質やゲルへの反応物質の供給方法などを工夫することで、多様な構造や化学組成分布をもった微粒子（構造型微粒子）を得ることができることが知られつつある。ゲル中では、溶液の対流が抑制されているため、

粒子の生成、成長過程が物質の拡散によって制御される。この結果、オストワルトライプニングや粒子表面への反応成分の拡散速度の時間変動などが、粒子形成を直接的に支配することが、この原因であると推定されている。この結果ゲル内では、特定サイズの粒子の不安定化あるいは自己触媒の増殖、また、特定サイズの微粒子がゲルの特定部分に分散状態を保ったまま集合する、などの非線形動力学機構が作用し、形態や内部の化学組成分布が秩序だった微粒子（構造型微粒子）の群を得ることができる。秩序だった化学組成分布が

自発的に発生する oscillatory zoning や、特定サイズの微粒子が自己集合し巨視的パターンを描く、リーゼ GANG 現象などは、既によく知られている。

特定の構造をもった微粒子群がゲルの特定の部分に集合して形成される、という現象は、粒子製造への応用の観点から注目できるが、現段階の知見では、ゲル内の同一部分から取り出した微粒子群に、異なる形態や内部構造をもった微粒子群が混在するという場合が普通である。さらに、制御すべき実験パラメータが十分にわかっていないため、同じ実験を行っても異なる構造をもった微粒子が得られるなどの場合も存在する。しかし、このような微粒子形成の機構を解明し、ゲル内の特定の巨視的部分に特定の形態や内部構造をもった微粒子だけが自己集合している、という状態を実現できれば、これは、従来の多段階の構造的微粒子作成法に比べて、操作が単純であるという点、また、一度に多様な微粒子を作り分けることができるなど、アイデアそのものが全く新規であるという点において、大変興味深い。本申請課題では、申請者がこれまで得てきた予備的研究結果をもとに、反応物質の拡散過程と、ゲルの性質を制御することにより、“形態が多様で内部の化学組成分布も秩序だった構造的微粒子を、一度のプロセスで異なる場所に作り分ける”，というアイデアを実現することを目的としている。

研究成果の概要

今回、対象としては $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$ 、および $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ を用いた。これは、これらの物質が、鉱物学的知見が豊富な固溶体であって、とくに前者は、oscillatory zoning 現象の研究報告が存在し、上記の目的に沿った研究を行うための好例であるからである。実験方法は、物質系によらずに共通である。

Fig.1 に示すようなガラス製の U 字管に 80°C のゼラチン水溶液を注ぎ、 25°C に保ってゲル化させる。このゲルの両側に、それぞれ、所定の電解質を含んだ水溶液を設置する。これらの電解質は、ゲル中を拡散し、ゲル内部で粒子を形成する。この粒子をゲルから取り出し洗浄した後、走査型電子顕微鏡 SEM、x 線表面分析 EDS を用いて観察した。 $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$ 系の研究では、片側に BaCl_2 、 SrCl_2 の混合水溶液を、反対側に、 Na_2SO_4 水溶液を用いた。一方、 $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ 系の研究では、片側に CaCl_2 、 MgCl_2 の混合水溶液を、反対側に、 Na_2CO_3 水溶液を用いた。本報告書では、紙数

の関係で、 $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$ 系についての知見について報告する。

結果

Fig.2 左には、溶液を注いでから 9 日後に観測される粒子生長帯を示している。粒子が、ゲル中の I と II の二つ位置で次第に生長している。粒子生長帯 I、II の間は、透明なゲルであった。この二つの粒子生長帯は幅が狭く、強く白濁している。

9 日目の粒子を電子顕微鏡で観察したところ、粒子生長帯 I 中の粒子は、基本的に球体であり、粒子の表面には、1 個の割れ目が存在した。その粒子断面の EDS 写真を観察したところ、Ba/Sr の組成に非一様性が存在することがわかった。すなわち、中心部には、相対的にストロンチウムが多く、周縁部には、相対的にバリウムが多い。粒子生長帯 II 中の粒子は、長さ約 $10\mu\text{m}$ の細長い円柱体が集まって球体を構成しており、主にストロンチウムからなっていた。また、生長

Fig.1 実験装置図

Fig.2 ゼラチン 12wt%中の粒子成長帯略図。左図が9日目の粒子成長帯で、右図が30日目の粒子成長帯である。

帯Ⅱ中に形成される粒子には、組成分布の非一様性は、ほとんど存在しなかった。

粒子形成反応時間が長くなると、Fig.2 左に示す 2 本の粒子生長帯は、反応時間とともに広くなり、30 日目になると、Fig.2 右に示すように、遂には一体となる。一体となった粒子生長帯を 4 分割して、Fig.2 右に示すように、粒子生長帯Ⅲ、Ⅰ、Ⅳ、Ⅱと呼ぶことにする。Fig.2 右に示すⅠとⅡは、9 日後には、既に粒子が形成されていた場所、即ち、それぞれ左図のⅠとⅡの位置に対応している。それぞれの場所での粒子を取り出し、電子顕微鏡で観察したところ、反応時間とともに、同じ場所の粒子でも、その形が、Fig.3 に示すように変化していることがわかった。

Fig.2 右のⅠでの粒子は、30 日後には、1 個の割れ目をもつ球体から Fig.3.1 に示すような粒子の形に変化した。放射状の構造が、粒子の中心部位で、互いにつながっており、周縁部では、丸味をおびている。その粒子の EDS 写真を観察したところ、粒子の中心部

Fig.3 12wt%のゲル中 30 日目の粒子

3.1 が、位置Ⅰ中の粒子の SEM 写真(左)と粒子断面の EDS 写真(右)である。同様に、3.2 が位置Ⅱ、3.3 が位置Ⅲ、3.4 が位置Ⅳ中の粒子の SEM 写真と粒子断面の EDS 写真である。EDS 写真の白い部分には Ba が多く、暗い部分には Sr が多い。

と縁では、Ba と Sr の組成分布が異なることがわかった。EDS 分析結果は、中心部では、周縁部と比較して相対的にストロンチウムが多く、周縁部には、相対的にバリウムが多いことを示している。これは、反応時間 9 日でⅠに形成される粒子と同じ傾向である。

Fig.2 右に示す位置Ⅱに含まれる粒子は、細長い円柱体が集まった構造から、Fig.3.2 に示すような、位置Ⅰの粒子の形とよく似た形態に変化している。その粒子の EDS 写真を観察したところ、粒子の中心部と周縁部では、Ba と Sr の組成分布が異なり、位置Ⅰの粒子とよく似た構造をしていることがわかった。しかし、この粒子の形や構造は、同じ位置において 9 日目に形成される粒子とは、全く異なった形をしている。Fig.2 右の位置Ⅲに生長した粒子は、9 日後には、まだ形成されていなかったものであり、比較的新しい粒子である。粒子は、Fig.3.3 に示すように、扁平な落花生状をしている。その粒子表面の EDS 写真を観察したところ、粒子の表面の化学組成は、ほぼ均一である。

Fig.2 右に示す位置Ⅳに含まれる粒子の形は、Fig.3.4 に示すように、不規則的な多面体である。EDS 写真を観察したところ、粒子の表面は、均一な組成をもっていることがわかった。EDS 分析結果では、バリウムが殆ど検出せず、ストロンチウムが多いことがわかった。

なお、粒子形成帯ⅠとⅡでは、粒子生長時間が長い 30 日後の粒子は、9 日後の粒子に比べて、粒子のサイズが小さくなっており、粒子の溶解と再構成が発生していることがわかる。

Fig.4 に示すのは、高いゼラチン濃度 (16wt%, 24wt%) のゲル中に生長した粒子生長帯のスケッチで

Fig.4 ゲル(16, 24wt%)中の粒子成長帯略図
左図が 9 日目の粒子成長帯で、右図が 30 日目の粒子成長帯である。

ある。Fig.4 左に示すように、電解質水溶液を注いだ後9日目に、二本の粒子生長帯が形成されるのが観察された。Iに示す粒子生長帯の幅は、ゼラチン濃度に殆ど依存しないが、Fig.4のIIに示す粒子生長帯は、不鮮明で非常に広がっていた。なお、ゼラチン濃度が高い場合、9日目と30日目で、粒子生長帯に外見上の変化は殆ど見られなかった。

異なるゼラチン濃度（16wt%，24wt%）において、Fig.4 右に示す位置Iに生長した粒子をSEMで観察した結果をFig.5に示す。これらの粒子の形態は、ゼラチン濃度12wt%のゲル中の5日目に生長した粒子に似ていた。これらの粒子の断面を分析したところ、Fig.5 右に示すような、秩序だった非一様な組成を有する粒子であることがわかった。その組成分布は、12wt%の場合に生長した粒子と異なり、中心部にバリウムが多くなっている。なお、中心部のゾーンが、落花生状の形をしている。

Fig.5 右のIIに生長した粒子は、Fig.6に示すような2種類の形態の粒子を含むことがわかった。これらの粒子に見られる、表面に円柱状組織が多く存在する特徴は、ストロンチウムが多いときに現れる。EDS分析結果では、左に示す粒子では、右に示す粒子と比較して相対的に、表面にバリウムがやや多いことがわかった。高い濃度のゼラチン内（16wt%，24wt%）で生長した粒子は、30日目になっても、12wt%のゼラチン内のときのように、粒子が小さくなることはなく、時間とともに巨大化していた。

考 察

Putnis ら¹⁾は、 SrSO_4 の過飽和臨界値が BaSO_4 より小さいと報告している。この場合、もし、 Ba^{2+} イオンの拡散係数が Sr^{2+} の拡散係数より小さいが、あるいは同じ場合、 SrSO_4 を主成分とした粒子がまず形成され、その結果、中心部に SrSO_4 の多い粒子が形成される。しかし、 Ba^{2+} イオンの拡散係数が Sr^{2+} の拡散係数より大きい場合には、最初に、ゲルの中央部で、 SO_4^{2-} イオンと反応するのが Ba^{2+} イオンとなるため、中心部には BaSO_4 が多くなる。Putnis らが用いたシリカゲルや、ゲル化時間が短いゼラチンを用いたとき²⁾、 Ba^{2+} と Sr^{2+} の拡散係数に大きな相違がなく、粒子形成は過飽和臨界値で支配され、中心部に SrSO_4 の多い粒子が形成されるものと考えられる。

ゲル化時間が短い時には、ゲル化時間が長い場合に比べて、ゲルを構成するネットワークの生長が不十分であって、イオンがゲル中に拡散する速度が大きくなるとすれば、 Ba^{2+} イオンが、生長帯Iの位置で SO_4^{2-} イオンと反応している間に、 Sr^{2+} イオンが生長帯Iよりもかなり離れた位置まで拡散することができ、そこで、多量の SO_4^{2-} イオンと反応し、生長帯IIの位置で SrSO_4 の新しい核が形成するものと考えられる。この結果、Fig.2左に示すように、ゲルに2本の粒子生長帯が生長すると考えられる。その過程において、 Ba^{2+} イオンが生長帯Iの位置で殆ど消費されるため、生長帯II中には、 SrSO_4 だけを主成分とした粒子が形成されると考えられる。

Fig.5 ゼラチン濃度が高いゲル中の位置I中に生長した粒子のSEM写真とEDS写真。5.1が、16wt%のゲル中の粒子で、5.2が、24wt%のゲル中の粒子である。EDS写真は、白い部分はBaが多く、暗い部分はSrが多い。

Fig.6 ゼラチン濃度が高いゲル中の位置II中に生長した粒子のSEM写真。6.1が、16wt%のゲル中の粒子で、6.2が、24wt%のゲル中の粒子である。

ゼラチンの濃度が、12wt%である場合、電解質水溶液を注いだ9日後の段階では、Fig.2に示すように、粒子が位置Ⅰに続いて、位置Ⅱに形成され、そこで、硫酸イオンが大量に消費されるため、Ⅱより左側では、 SO_4^{2-} イオンの濃度が急激に減少する。このため、それまで粒子生長帯Ⅰに供給されていた SO_4^{2-} イオンが、粒子生長帯Ⅱ形成後には、著しく減少する。この結果、生長帯Ⅰで形成されていた粒子は、ゲル中に再溶解しFig.3に示すような粒子に変化するものと考えられる。この結果、Fig.2の右図に示すような一つのゾーンの中でも、それぞれ粒子生長のステージが異なる4つの領域が存在していることになり、この結果、Figs.2, 3に示すような不連続な粒子構造の分布が発生する。一方、ゼラチンの濃度が、16wt%あるいは24wt%のとき、イオンの拡散が遅いため、 SrSO_4 を主成分とする粒子が位置Ⅱに集中することない。(Fig.4)このとき、粒子成長帯Ⅱの幅が広くなるため、異なる位置のイオン濃度の相違が大きくなり、Fig.6に示すような、2種類の形態の粒子が明瞭な区画なく形成される。

今回の研究で、ゲル化時間、ゼラチンの濃度が変わると、粒子の形態や組成分布は、予想以上に劇的に変化することがわかった。これらは、主として、ゲルのイオン拡散係数に対する影響が、イオン種によって異なっている、という点に起因していると考えられる。ゲル中で反応拡散の原理を用いて、秩序だった非一様な組成を有する構造的微粒子を作製する場合には、これについての知見を得ることが重要である。

今後の研究の見通し

本研究では、ゲル中の反応拡散プロセスで形成される固溶体の自己組織化構造が、ゲル中のイオンの拡散速度、とくに、そのイオン種による相違によって、本質的な影響を受けることが示唆された。我々は、この仮説が正しいことを、 $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ 固溶体を用いた研究で確認している段階である。 $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ 固溶体を用いた研究では、ゲルの化学的性質や物理的な特性がイオン毎に拡散速度を変えることと、元素組成を変化させたときの固溶体の構造が、ある組成比で不連続に変化することの2種類の効果が組み合わさって、oscillatory zoningのような化学組成の不連続変化が発生することを、解明しつつある。今後は、反応拡散系による構造形成についての上記機構が、物質によらない普遍的なものなのか、あるいは、物質の個性が、この機構をどのように修飾するのかについて、研究を進める。最終的には、天然鉱物やバイオミネラルだけではない、工学的な利用性の高い粒子系に対する本原理の適用性について、研究を行う。

[参考文献]

- 1) Putnis, A., L. Fernandez-Diaz and M. Prieto; "Experimentally Produced Oscillatory Zoning in the $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$ Solid Solution," *Nature*, **358**, 743-745 (1992)
- 2) Shioi, A., Y. L. Zhang; "Some Characteristics in Particle Growth in Gel and Oscillatory Zoning," *Chem. Eng of Jap.*, **37** 650-656 (2004)