特集 —— 亜臨界・超臨界流体を反応場とした化学反応と物質創成 ——

超臨界・高温高圧場における新材料創製

Synthesis of Innovative Nanomaterials Using
Supercritical Fluid and High-*T-P* Environment阿尻 雅文^{1,2,*}Tadafumi ADSCHIRI^{1,2,*}高見 誠一²Seiichi TAKAMI²梅津 光央^{2,3}Mitsuo UMETSU^{2,3}大原 智^{2,4}Satoshi OHARA^{2,4}名嘉 節^{2,5}Takashi NAKA^{2,5}

This review summarizes various advantages of supercritical hydrothermal methods for the synthesis of innovative materials. The merits of supercritical water, that is, higher miscibility with organic materials and gases, controllable oxidizing and reducing atmosphere, faster mass transport and reaction, and environmentally benign property, allow the synthesis of various innovative nanomaterials at an industrial scale. By using supercritical water, we have successfully synthesized organic-inorganic hybrid nanomaterials, where organic molecules attach on the surface of metal oxide nanocrystals. The surface chemical character of the synthesized hybrid nanomaterials can be finely tuned and allows us to hybridize them with organic materials including polymers and plastics.

[*supercritical water, hydrothermal synthesis, nanoparticle, organic-inorganic hybridization, 3D assembly, meta crystals*]

1. 有機・無機ハイブリッド材料創生に向けて

ナノ粒子は、医療応用、エネルギー・環境、電子デバイス、電磁気材料、構造材料等、極めて広い分野で、その利用が期待され、世界中でナノテクノロジー関連の研究開発が進められている。ナノ粒子の

表面エネルギーは極めて高いため凝集しやすく、それが原因で、量子サイズ効果のようなナノ粒子本来の特性を引き出せないことも多い。このような問題を解決し、ナノ粒子を溶媒、高分子に分散させ、さらにはナノ粒子を「分子」として捉え、設計通りに高次構造体を作り上げるボトムアップ型の技術の重

¹ 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1 東北大学 原子分子材料科学高等研究機構
WPI Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

² 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1 東北大学 多元物質科学研究所
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

³ 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-608 東北大学大学院 工学研究科 バイオ工学専攻
Department of Biomolecular Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University, 6-6-11-608 Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579

⁴ 〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11 番 1 号 大阪大学 接合科学研究所
Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047

⁵ 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1 独立行政法人 物質・材料研究機構
National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

* Electronic address: ajiri@tagen.tohoku.ac.jp

要性は言うまでもない。そのためには、ナノ粒子間の相互作用を制御する「ナノ表面制御技術」が必須である。本稿では、表面制御ナノ粒子合成法としての超臨界水熱合成法について、特性を整理したい。

2. 超臨界水熱合成の特性

2.1 超臨界水の物性、相挙動および反応平衡・速度

水の臨界温度は、 374°C 、臨界圧力は、 22.1 MPa である。臨界点近傍では、分子間力と運動エネルギーが拮抗しているから、若干の温度、圧力変化に伴い流体密度が大きく変化する。流体物性は分子間相互作用で決まるから、水密度すなわち分子間距離が変化すれば、流体物性も大きく変化する。一例として反応平衡や速度の支配因子の一つである誘電率を Fig. 1 に示す。室温での水の誘電率は 78 と極めて高い値を示し、これが電解質を安定に溶解させる極性溶媒としての重要な特性の要因である。しかし、温度上昇とともに低下し、臨界点近傍では 2~10 程度と極性有機溶媒と同程度の値となる。

水の臨界点近傍での水-ガス 2 成分系の相挙動を、また水-有機物質 2 成分系の相挙動[1]を Fig. 2 に示す。これらの図中の曲線は、気液の臨界軌跡であり、より高温（曲線の右側）の領域では 2 成分が任意の組成で均一に混合することを示している。室温下で、水に気体を吹き込めば気泡となる。しかし、超臨界水は高密度の水蒸気状態であるから、これら

の気体とも完全に混合する。また、「水と油」という表現は、交じり合わないことを意味する慣用句であるが、高温高压の状態では水と油は均一相を形成する。これは、高温場で水の誘電率が極性有機溶媒程度にまで低下し、「水らしさ」が失われるためである。

金属塩水溶液を加熱すると平衡は水酸化物、酸化物側にシフトする。総括の反応式は、以下のようになり、水熱合成反応は、金属塩の加水分解と水酸化物からの脱水反応と考えることができる。この平衡

Fig. 1. Dielectric constant of water.

Fig. 2. Critical loci for light gas-water systems (a) and water-organic compound systems (b).

のシフトを利用して（水）酸化物を合成する手法が水熱合成法である[2]。

水熱合成反応は電荷が失われる方向に進むので、反応溶媒の誘電率が低い方が進行しやすい。すなわち、高温高压水、特に超臨界場では、水熱合成反応は極めて高速に進行することになる。また、生成物である金属酸化物や金属水酸化物の溶解度は、イオンとして溶解する溶存化学種濃度が低くなるため、超臨界場では急速に低下する[3]。

2.2 超臨界水熱合成の特性

2.2.1 急速昇温超臨界水熱合成装置

Fig. 3, 4 によれば、もし金属塩水溶液を超臨界状態まで急速に昇温できれば、水熱合成反応が急速に生じ、しかもその生成物である金属酸化物の溶解度は低いので、一気に高い過飽和度が得られ、ナノ粒子が生成することを示唆している。急速昇温を達成するために、Fig. 5 に示すような流通式急速昇温反応装置[4]を開発した（ITEC 社製）。金属塩水溶液を高圧送液ポンプにより供給し、別のラインから高温電気炉で加熱して得られた超臨界水を供給・接触させる。この方法で原料液は、急速に超臨界状態にまで昇温され、超臨界水中で水熱合成反応が生じる。反応器出口部では外部水冷し、生成した粒子はインラインフィルターで回収する。系内の圧力は、出口部の背圧弁により制御される。ナノ粒子合成の場合には、フィルターを通り抜け、背圧弁から回収される。

2.2.2 超臨界水熱合成のシミュレーションとプロセス開発

本プロセスの合理的設計・解析には、反応場、特に混合部近傍での、流動、反応、核発生・成長の理解が重要である。最近の計算機の進歩とシミュレーション技術の発展により、超臨界場においても反応晶析を扱える汎用ソフトもでてきている。しかし、本プロセスのように、非常に限られた空間で室温から超臨界状態にまで至る物性値が急激に変化する場合については、これらの汎用ソフトでは十分対応できない。

NEDO「材料ナノテクノロジー」プログラムの「材料知識の構造化」プロジェクト（平成13年～平成16年度）では、超臨界水熱合成にも適用可能な

Fig. 3. Kinetic of supercritical hydrothermal synthesis [4].

Fig. 4. Solubility of CuO in high-temperature water [3].

Fig. 5. Apparatus for supercritical hydrothermal synthesis (ITEC CO., Ltd.).

シミュレーション技術の開発を進めた。物性データベースに加え、溶解度推算法と反応速度の実測値を用い、フィッティングパラメーターを一切用いることなく、超臨界場でのナノ粒子生成・成長をシミュレーションすることが可能となっている。

Fig. 6 は、その結果の一例であり、反応器内部の

Fig. 6. (Color online) Simulation of flow dynamics and nano particle synthesis, (a) T-mixing, (b) side injection.

Table 1. Metal oxide nanoparticles synthesized by supercritical hydrothermal synthesis.

Starting Materials	Products	Particle Size (nm) (with organic modification)	References (with organic modification)
Al(NO ₃) ₃	AlOOH	20~1000 (5~20)	6, 7, 8 (9)
Ce(NO ₃) ₃	CeO ₂	20~300 (2~10)	6, 10 (11, 12)
Co(NO ₃) ₃	Co ₃ O ₄	~100 (5~20)	6 (13)
Fe(NO ₃) ₃	α-Fe ₂ O ₃	~50 (5~20)	6 (13)
Fe ₂ (SO ₄) ₃	α-Fe ₂ O ₃	~50	6
FeCl ₂	α-Fe ₂ O ₃	~50	6
Fe(NH ₄) ₂ H(C ₆ H ₅ O ₇) ₂	Fe ₃ O ₄	~50	6
Gd(NO ₃) ₂	Gd(OH) ₃	~20	6
Ni(NO ₃) ₂	NiO	~200 (5~20)	14, 15 (13)
Ni(CH ₃ COO) ₂ + H ₂	Ni	~500	15
Ni(phenanthroline) + H ₂	Ni	~500	6, 14 (16)
Ti(SO ₄) ₂	TiO ₂	~20 (5~20)	6, 17, 18
TiCl ₄	TiO ₂	~20	6
Zn(NO ₃) ₂	ZnO	~20	17, 18
ZrOCl ₂	ZrO ₂	~20	6
Al(NO ₃) ₃ , Co(NO ₃) ₂	CoAl ₂ O ₄	5 (5)	12 (12)
Ba(NO ₃) ₂ , Fe(NO ₃) ₃	BaO ₆ Fe ₂ O ₃	50~1000	19
Ba(NO ₃) ₂ , Ti(SO ₄) ₂	BaTiO ₃	50~1000	20
LiOH, Co(NO ₃) ₂	LiCoO ₂	20~500	21, 22, 23
LiOH, Mn(NO ₃) ₂	LiMn ₂ O ₄	10~20	23
Al(NO ₃) ₃ , Y(NO ₃) ₃	YAG Al ₅ Y ₃ O ₁₂	20~600	24, 25
Al(NO ₃) ₃ , Y(NO ₃) ₃ , TbCl ₃	Al ₅ (Y + Tb) ₃ O ₁₂	20~600	24, 25

流動，および反応管に沿った生成粒子の総個数濃度を示している。T型の混合では，Fig. 6aに示すように，混合部に淀み点が生じ，また混合部後流に逆混合が生じている。それに対し，大流量の超臨界水を上方から供給し，横から原料を供給した場合，淀

み点も逆混合も解消し，Fig. 6bに示すように空間的に不均一な晶析や結晶成長は抑制された。実験でもここで得られた計算結果と同様の傾向が得られており，プロセスの改良最適化にシミュレーション技術の援用は極めて重要である。

Fig. 7. Synthesized CoAl_2O_4 nanoparticles.

2.2.3 粒子合成

本手法を用いて行なった実験の結果を Table 1 に示す。単成分系の金属酸化物微粒子のみならず、複合酸化物の合成も可能である。磁性材料（バリウムヘキサフェライト）、蛍光体材料（YAG : Tb）、リチウムイオン電池正極材料（ LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 ）の合成も可能であり、本手法の応用分野の広さを示唆している。得られた粒子は、ほとんどの場合単結晶であり、また亜臨界条件下で合成した場合と比較して粒子径は小さかった。また、高温場での in-situ の熱処理が生じているためか、結晶性は極めて高かった。

超臨界水中ではガスとも均一相を形成する。そこで、 H_2 を導入し、還元反応場を形成させつつ反応を行うことで、金属 Ni, Co, Cu ナノ粒子を合成することにも成功している。また、リチウムイオンの正極材料である LiCoO_2 および LiMn_2O_4 の合成においては、酸素を導入して酸化雰囲気制御を行った。これらの粒子合成には Fig. 5 に示す装置を用いており、多くの系で 10 nm 以下の単分散ナノ粒子の合成に成功している[5] (Table 1)。 CoAl_2O_4 複合酸化物ナノ粒子[26]を合成した結果を Fig. 7 に示す。TEM 像から明らかなように、単分散 5 nm のナノ粒子の合成に成功しており、溶媒中に分散しても透明性を失うことのない顔料ナノ粒子を実現している。

3. 有機無機ハイブリッドナノ粒子の創製

3.1 有機無機ハイブリッド粒子合成

ナノ粒子の応用技術には「ナノ表面制御技術」が

Fig. 8. The strategy for the synthesis of metal oxide nanocrystals in the organic-ligand-assisted supercritical hydrothermal process.

Fig. 9. 7-nm size organic modified CeO_2 nanocube synthesized at 400°C and 30 MPa.

必須である。著者らは、最近、超臨界水熱合成法をさらに発展させることで、無機ナノ粒子を合成しつつ有機分子と化学結合させ、表面制御を行うことに成功した。Fig. 1 に示すように、超臨界領域では、水と有機分子も均一相を形成する。また、超臨界場では、水分子が酸あるいは塩基触媒として機能し、有機合成反応も進行する。このため、水熱合成の反応場に有機分子を共存させることで有機無機ハイブリッドナノ粒子が合成される (Fig. 8)。

Fig. 9 は、合成したデカン酸修飾 CeO_2 ナノ粒子の高分解 TEM 像である。粒子径は 7 nm で、サイコロ状のナノ粒子が得られている。最表面は Ce 原子層が見られ、Ce 原子に有機分子が結合している。熱重量分析測定により、表面に修飾された有機物質の量を評価し、粒子径から表面修飾基の密度を評価したところ、有機分子は表面 Ce 金属に対して 5 % 程度結合していることがわかった。また脱離温度は $400\sim 500^\circ\text{C}$ と極めて高く、強結合であることが確認できた。

表面修飾により結晶成長も抑制されるので、修飾剤の量を増大させるにしたがい、7 nm から 2 nm へと小さな粒子径となる。通常、 CeO_2 の結晶は、

Fig. 10. Size and morphology change with the amount of organic ligands, and the hybrid nanoparticles form super lattice structures.

最も不安定な(100)面が成長するため、(111)面を有する8面体が生成する。しかし、上記の反応場では、その活性の高い(100)面がデカン酸と反応し結合するため、逆にその結晶面の成長が抑制され、Fig. 10に示すように、サイコロ状の6面体が得られる。しかし、修飾剤の量が多い場合には、さらに(111)面への修飾・成長抑制も生じるため、立方体の(111)面の角がとれた多面体へと変化する。

3.2 有機修飾ナノ粒子の完全分散と2次元配列化

このようにしてアルキル基を表面修飾したナノ粒子を種々の有機溶媒中に分散させる実験を行った結果、修飾基と溶媒の親和性が高くなるように最適な溶媒・修飾基を選択することで、種々のナノ粒子を溶媒中に溶解させることができる。ナノ粒子のサイズは、数 nm であり、可視光の波長より十分に小さいため、完全に分散し、光の散乱が無ければ Fig. 11 のように透明となる。この溶液を乾燥させることで、Fig. 12 に示すように、ナノ粒子の2次元規則組織化構造を形成させることも可能である。

3.3 有機分子を「のり」として用いる3次元組織化構造の形成

さらに我々は、ナノ粒子を3次元的に規則配列したメタ結晶の形成を目指している。これを実現する1つの方法として、多面体ナノ粒子を面と面とが向かい合うように並べ、向きを揃えて複合化する手段が考えられる。酸化セリウムは CaF_2 型の結晶構造を有し(111)が安定面であるため、正8面体の結晶

Fig. 11. Perfect dispersion of nanoparticles in organic solvents.

Fig. 12. Two dimensional self-assembly of nanoparticles.

Fig. 13. Cubic nanoassembly comprising octahedral CeO_2 nanocrystals.

形をとりやすい。そこで我々は、酸化セリウムナノ粒子を合成する際に、その表面と結合しうる $-\text{COOH}$ 基を両端に持つ直鎖状分子であるアジピン酸を原料に加えて複合化を試みた。その結果、立方体の形状を有する生成物が得られたが、電子顕微鏡により観察すると、向きを揃えた正8面体粒子が複合化して立方体の生成物を形成していることがわかった[27]。つまり、アジピン酸が「分子のり」の役割を果たして、向きを揃えつつ正8面体ナノ粒子を接着し、立方体の3次元規則組織化構造を形成して

いることが明らかとなった (Fig. 13)。どのようなメカニズムで向きを揃えているか、なぜ立方体を形成するのか、隙間が存在するのかなど疑問は尽きず、詳細な検討を続けている。今後は、さらに金属など異種粒子の複合化、基板上における異方的堆積構造の形成に取り組んで行きたい。

3.4 バイオ分子修飾によるナノアセンブリ手法の開発

また、我々は自己組織化機能を持つ生体分子をナノ粒子へ修飾することによって、ナノ粒子のアセンブリも行っている。我々は、バイオ分子の中で特に亜臨界水中で合成可能なペプチド分子に注目し、ペプチド合成とナノ粒子合成を同時に行うことによって、ペプチド分子が形成する自己組織化体を骨格としてナノ粒子がアセンブリされた構造体の作製を行った。まず初めに、反応物の急速な冷却が亜臨界水中におけるペプチド合成を成功させるキーであると見抜き、Fig. 5 に示す超臨界水熱合成装置を用いてフェニルアラニンからジペプチドを合成した。このジフェニルアラニンペプチドは疎水性のため常温では不溶性であるが、濃度・冷却過程を操作することによって Fig. 14 に示すような様々なユニークな形態を形成することを明らかにした[28]。そこで次に、ペプチドがロッド組織化体を形成する条件で鉄イオンを含んだフェニルアラニン水溶液で合成を行うことによって、ペプチドが形成するロッド組織化体を足場として針状の Fe_3O_4 ナノ粒子がアセンブリしたハイブリッド構造体の作製に成功した (Fig. 15)。

3.5 水中分散と医療応用

これまでに述べたように、様々な有機分子やアミノ酸等が無機ナノ粒子表面と反応することが見出されており、高機能なハイブリッドナノ粒子の合成が可能となってきている。また、表面修飾基を制御することで、水中への分散を制御することもできる。その一例が、蛍光を利用したイメージング用ナノ粒子である。癌や病変部位と選択的に結合するペプチドを蛍光ナノ粒子と複合することで、超早期診断を実現しようとする試みが行われている。従来、 CdSe ナノ粒子が、イメージング用ナノ粒子として検討されてきた。しかし、UV 照射下でチオール修飾剤の脱離、 CdSe ナノ粒子の溶解が生じることで蛍光強度が低下することが知られていた。一方、我々が合成した表面修飾 $\text{GdVO}_4:\text{Eu}$ ナノ粒子では蛍

Fig. 14. Di-peptide assembled structures by hydrothermal synthesis.

Fig. 15. Assembly of Fe_3O_4 nanoparticles on rod-like structure that was composed by peptides.

Fig. 16. (Color online) Change in the intensity of photoluminescence from $\text{GdVO}_4:\text{Eu}$ and CdSe-ZnS nanoparticles using 320 nm UV light as an excitation source.

光強度の経時劣化が全く見られず、非常に優れた安定性が確認できる (Fig. 16)。また、中性子線を捕捉し γ 線を放射するガドリニウムを利用した癌中性子捕捉療法 DDS 用 Gd 系ハイブリッドナノ粒子の合成にも成功している。粒子サイズを 30 nm 程度

に制御し、かつ表面修飾により血中分散性および生体親和性を付与することにより、腫瘍への蓄積量の増大が確認できている[30]。

4. おわりに

超臨界場の相の制御性、反応の制御性を利用することで、ナノ粒子に求められる界面相互作用制御を可能とした。ナノ粒子を溶媒や高分子モノマー中に高濃度分散・さらに自己秩序化できれば、高屈折率レンズ・透明薄膜、フレキシブル透明導電薄膜、透明塗料、パワーデバイス用絶縁・高熱伝導材料等、様々な機能相反材料の創成の最も重要な基盤の要素技術が確立する[29]。ナノ粒子の表面制御技術は、バイオイメージング・DDS・治療[30]といった医療応用分野にも用いることができる。これらを可能とするコア技術が、ナノ粒子の表面制御技術であり、超臨界法は、それを可能とする重要な技術の一つと考える。この技術は、ナノ粒子を設計通りに構造化させ、今までにない機能発現をさせていくための重要な基盤技術となると考えている。

参考文献

- [1] E.U. Franck: *Pure Appl. Chem.*, **53**, 1401 (1981).
- [2] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Arai: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4901 (2000).
- [3] K. Sue, T. Adschiri, K. Arai: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 3298 (2002).
- [4] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Sue, K. Arai: *J. Nanopart. Res.*, **3**, 235 (2001).
- [5] T. Adschiri: *Chem. Lett.*, **36**, 1188 (2007).
- [6] T. Adschiri, M. Kanazawa, K. Arai: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1022 (1992).
- [7] T. Adschiri, M. Kanazawa, K. Arai: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2615 (1992).
- [8] Y. Hakuta, T. Adschiri, H. Hirakoso, K. Arai: *Fluid Phase Equilib.*, **158**, 733 (1999).
- [9] T. Mousavand, S. Ohara, M. Umetsu, J. Zhang, S. Takami, T. Naka, T. Adschiri: *J. Supercrit. Fluids*, **40**, 397 (2007).
- [10] Y. Hakuta, S. Onai, H. Terayama, T. Adschiri, K. Arai: *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 1211 (1998).
- [11] J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama, T. Adschiri: *Adv. Mater.*, **19**, 203 (2007).
- [12] K. Kaneko, K. Inoke, B. Freitag, A.B. Hungria, P.A. Midgley, T.W. Hansen, J. Zhang, S. Ohara, T. Adschiri: *Nano Lett.*, **7**, 421 (2007).
- [13] T. Mousavand, S. Takami, M. Umetsu, S. Ohara, T. Adschiri: *J. Mater. Sci.*, **41**, 445 (2006).
- [14] M. Clercq, T. Adschiri, K. Arai: *Biomass Energy*, **21**, 73 (2001).
- [15] K. Sue, N. Kakinuma, T. Adschiri, K. Arai: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2073 (2004).
- [16] T. Mousavand, J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, T. Adschiri: *J. Nanopart. Res.*, **9**, 9186 (2007).
- [17] S. Ohara, T. Mousavand, M. Umetsu, S. Takami, T. Adschiri, Y. Kuroki, M. Takata: *Solid State Ionics*, **172**, 261 (2004).
- [18] S. Ohara, T. Mousavand, T. Sasaki, M. Umetsu, T. Naka, T. Adschiri: *J. Mater. Sci.*, **43**, 2393 (2007).
- [19] Y. Hakuta, T. Adschiri, T. Suzuki, T. Chida, K. Seino, K. Arai: *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2461 (1998).
- [20] M. Atashfaraz, M. Shariaty-Niassar, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, T. Adschiri: *Fluid Phase Equilib.*, **257**, 233 (2007).
- [21] K. Kanamura, A. Goto, R.Y. Ho, T. Umegaki, K. Toyoshima, K. Okada, Y. Hakuta, T. Adschiri, K. Arai: *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 256 (2000).
- [22] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Kanamura, K. Arai: *High Press. Res.*, **20**, 373 (2001).
- [23] K. Kanamura, T. Umegaki, K. Toyoshima, K. Okada, Y. Hakuta, T. Adschiri, K. Arai: in *Electroceramics in Japan III*, ed. N. Murata, T. Kimura, K. Shinozaki (Trans Tech Publications, 2000), pp. 147-150.
- [24] Y. Hakuta, K. Seino, H. Ura, T. Adschiri, H. Takizawa, K. Arai: *J. Mater. Chem.*, **9**, 2671 (1999).
- [25] Y. Hakuta, T. Haganuma, K. Sue, T. Adschiri, K. Arai: *Mater. Res. Bull.*, **38**, 1257 (2003).
- [26] D. Rangappa, T. Naka, A. Kondo, M. Ishii, T. Kobayashi, T. Adschiri: *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11061 (2007).
- [27] S. Takami, S. Ohara, T. Adschiri, Y. Wakayama, T. Chikyow: *Dalton Trans.*, **40**, 5442 (2008).
- [28] T. Togashi, M. Umetsu, H. Tsuchizaki, S. Ohara, T. Naka, T. Adschiri: *Chem. Lett.*, **35**, 636 (2006).
- [29] K. Byrappa, T. Adschiri: *Nano-hybridization of Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticles* (Springer, 2009) in press.
- [30] K. Byrappa, S. Ohara, T. Adschiri: *Adv. Drug Delivery Rev.*, **60**, 299 (2008).

[2009年12月3日受付, 2010年1月27日受理]

© 2010 日本高圧力学会