

水系に分散する多孔性チタニアサブミクロン粒子の創製

Synthesis of Porous Titania Submicron Particles that can Disperse in Water System

長岡技科大工¹ ○永田 真也¹, 片岡 卓也¹, 多賀谷 基博¹, 物材機構 MANA² 柴 弘太²

Nagaoka Univ. Tech.¹, °Shinya Nagata¹, Takuya Kataoka¹,

Motohiro Tagaya¹, NIMS², Kota Shiba²

E-mail: SHIBA.Kota@nims.go.jp

【緒言】チタニアを主成分とする粒子は、組成に応じて光学分野からバイオ・医療分野に至るまで応用展開がなされている。特に、組成・粒径が制御された単分散粒子の創製によって新規なバイオ特性評価技術への実用化が加速する。例えば、生体不活性材料であるチタニアの単分散かつ多孔構造を有するサブミクロン粒子が創製できれば、薬物送達担体のような医学用途展開が期待される。シリカでは Si アルコキシドの加水分解を利用した単分散粒子の合成が確立されているが、前駆体の中心金属が Si 以外の場合アルコキシドの加水分解が短時間で進行するため、バッチ合成での粒径制御は困難であった。そこで、本研究では、マイクロリアクタ技術によって核形成・粒成長を明確に分離する合成技術¹に着目し、チタニアの単分散サブミクロン粒子の合成、及び、多孔化に伴う物性を評価し、リン酸緩衝生理食塩水 (PBS) での分散挙動を考察した。

【実験】合成には、溶液 A (オルトチタン酸テトライソプロピル (TTIP), 2-プロパノール (IPA)),

溶液 B (IPA, H₂O), 溶液 C (オクタデシルアミン (ODA), IPA, H₂O) を用いた。溶液 A と溶液 B を流速 30 mL/min でマイクロリアクタ内へ流入して反応させ、溶液 C へ滴下して粒成長させた。反応後の固相を乾燥した試料 (Oda/AT), 溶媒抽出により ODA を除去して乾燥した試料 (Solv-Oda/AT), 及び各々を 250 °C で焼成した試料 (250-Oda/AT, 250-Solv-Oda/AT) の計 4 試料について、蛍光 X 線 (XRF), 熱重量示差熱 (TG-DTA), 走査型電子顕微鏡 (FE-SEM), 粉末 X 線回折 (XRD), 窒素吸脱着等温線、及び、PBS 中での電気抵抗ナノパルス法による粒度分布測定を行った。

【結果・考察】XRF より、合成した試料の O/Ti 比は 2.2-3.0 で酸素が多い状態であった。TG-DTA より、200 °C 付近まで付着水の脱離による重量減少、230-240 °C 付近に発熱を伴う ODA の酸化分解による重量減少、440 °C 付近までにチタニアの結晶化・TTIP の縮重合反応・酸化分解に伴う重量減少がみられた。図 1 に合成した粒子の FE-SEM 像と粒度分布を示す。全試料が単分散であり、焼成又は溶媒抽出によって平均粒径 (Ave.) が減少し、変動係数 (Cv.) が増加した。XRD 結果 (図 2) から、250-Oda/AT は非晶質であったが、250-Solv-Oda/AT はアナターゼ型への相転移が確認された。これは、溶媒抽出によって ODA が除去されて結晶化が容易に進行したためと考えられる。窒素吸脱着等温線 (図 3) から、焼成または溶媒抽出による比表面積の増加が示された。しかし、溶媒抽出後の焼成によって比表面積は減少した。これは溶媒抽出によって形成した細孔構造が焼成によって緻密化 (結晶化) したためと考えられる。更に、PBS 中での粒度分布測定によれば、Cv. 値から一部の粒子が凝集しているものの、FE-SEM での Ave. 値に近い値が確認された。例えば、Oda/AT において、Ave. 値は 182 nm であり Cv. 値は 30 % であった。以上により、単分散なチタニアサブミクロン粒子の合成、及び、多孔化を実現した。更に、PBS への分散性を確認したことから、今後、生物医学的な応用展開が期待される。

参考文献

- 1 K. Shiba, M. Tagaya, T. Sugiyama, N. Hanagata, *RSC Adv.* **2015**, 5, 104343.

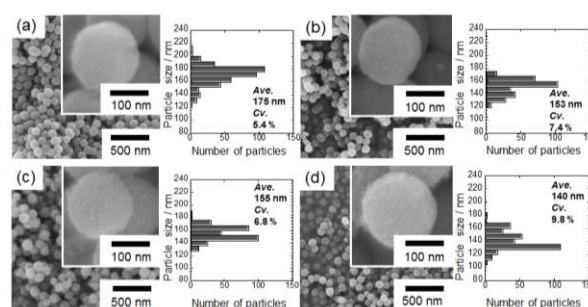


Fig. 1. FE-SEM images and the particle size distributions of (a) Oda/AT, (b) 250-Oda/AT, (c) Solv-Oda/AT and (d) 250-Solv-Oda/AT particles.

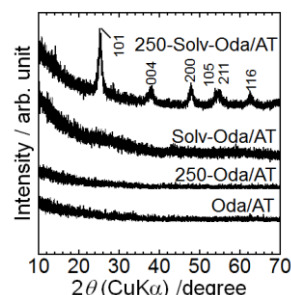


Fig. 2. XRD patterns of the particles. The pattern of 250-Solv-Oda/AT can be attributed to anatase phase (ICDD 01-089-4203).

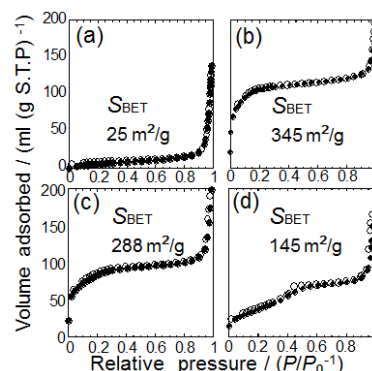


Fig. 3. N₂ (●) adsorption and (○) desorption isotherms of (a) Oda/AT, (b) 250-Oda/AT, (c) Solv-Oda/AT and (d) 250-Solv-Oda/AT particles.