

名古屋工業大学大学院工学研究科 機能性ハイブリッド材料研究グループ

名古屋工業大学 工学部 環境材料工学科
野上・春日研究室

大 幸 裕 介

Functional Hybrid Materials Laboratory

Yusuke Daiko

Department of Materials Science and Engineering,
Nagoya Institute of Technology, Nogami-Kasuga Laboratory

1. 名古屋工業大学大学院工学研究科

名古屋工業大学は、昨年大学院、および研究組織を再編して、4つの領域を設置した。大学教員は全てこの大学院工学研究科の「領域」に所属しており、それぞれ学科・専攻の教育を担当する。学科等の縦割りの閉塞制を打破し柔軟な研究組織を設置しようという初の試みである。領域はおもひ（発想）、しくみ（設計）、つくり（製作）、ながれ（運用）の4つで、すべて「ひらがな」である。いろいろな柔軟な考え方を採り入れた工学教育と研究を進めていきたいという願いがこもっていると、理解している。

本年度は学部の再編も行った。セラミックス関係では、環境材料工学科が今年からスタートし、学生は材料機能系プログラムとセラミックス系プログラムに分かれて学ぶスタイルになっている。セラミックス系プログラムは、セラミックスの教育・研究を専門に行う全国でも数少ない存在である。大学院では、学生は物質工

〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町
名古屋工業大学工学部環境材料工学科
TEL & FAX 052-735-5110
Email: y-daiko@zymail.mse.nitech.ac.jp

学専攻の無機分野に在籍し、学部から一貫した教育が受けられる体制になっている。また、21世紀COEプログラム「環境調和セラミックス科学の世界拠点」が採択され、現在3年目となっている。博士後期課程学生の留学制度などこれまでになかった試みが進められている。文科省事業「セラミックス陶都ルネッサンス」も推進しており、名工大のセラミックス分野での地域貢献が期待されている。セラミックスの研究教育は東海地区に位置する本学の重要な使命とされている。

2. 機能性ハイブリッド材料グループ

われわれの研究グループは、機能性ハイブリッド材料の研究開発をめざして、異なる領域の3名のスタッフ、野上正行（ながれ領域・教授）、春日敏宏（しくみ領域・教授）、早川知克（つくり領域・助手）が集まり、研究教育にとり組んでいる。当グループのポリシーは、「ガラス、非晶質体の特徴を活かし『情報』『エネルギー』『環境・バイオ』の分野で重要な役割を果たす機能性先端材料を開発する」という

ことである。スタッフ3名をはじめ、今年は、ポスドク3名、博士後期課程学生9名、博士前期課程学生17名、学部4年次学生7名が研究に励んでいる。またフランス・リモージュにあるEUセラミックスセンターとの交換留学生制度により、昨年より修士相当の留学生を受け入れ（昨年度1名、本年度2名）、共同で研究活動も行っている。本研究グループからも修士学生1名がフランス（ENSCI大学）へ留学しており、ガラスに関する研究だけでなく文化・習慣を含めた学生レベルでの相互交流を行っている。

『情報』分野では、非線形光学効果、スペクトルホールバーニングおよびファラデー回転特性などの現象に注目し、ナノテクを駆使した超微粒子ドープガラスや希土類イオンドープガラスなどの開発を行っている。『エネルギー』関連では、高プロトン伝導ガラスの開発と、それを用いた燃料電池の実現を目指した研究を行っている。主としてゾルゲル法によってガラス組成や細孔特性を制御することで、電導度の高いバルクあるいは薄膜ガラス電解質の作製に成功した。ガラスは熱的・化学的安定性に優れることから、動作範囲の広い燃料電池用電解質に応用できると考えている。『環境・バイオ』分野では、ガラス・非晶質体や溶液から機能性結晶を生成させる方法を用いて、高性能生体材料や環境緩和共生材料を作製する研究を進めている。人工骨などの硬組織材料や組織細胞工学を利用した新材料の開発をめざしている。現在取り組んでいるそれぞれのテーマについて、最近の成果を一部簡単に紹介させていただく。

3. 光機能性材料

3-1 光ホールバーニングガラス

永続的スペクトルホールバーニング (PSHB) ガラスは空間領域での記録に周波数領域（波長領域）での記録を含めた超高密度光記録材料として有望視されている。乱れた構造を持つガラ

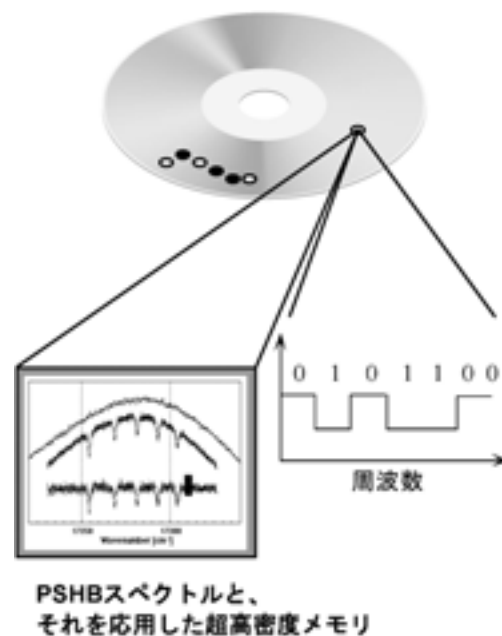


図1 PSHB光記録の概念図

スに添加した Eu^{3+} や Sm^{2+} などの希土類イオンの $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$ 遷移の吸収プロファイル上で強力なレーザー光を照射して、対応する波長でのみ幅の狭い深いホール（“スペクトルホール”という）を作り1ビットデータとして記録する。1つ1つの希土類イオンの $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$ 遷移の幅は室温でも $\sim 3\text{ cm}^{-1}$ であり、遷移エネルギーはガラスの構造乱れを反映して分布を持つため（不均一幅といい、温度によらず 100 cm^{-1} ほど）、一箇所の光スポットにさらに情報を記録できる（図1参照）。我々はゾルゲル法という低温合成プロセスにより希土類イオン（ Eu^{3+} や Sm^{3+} など）を添加したゲルを合成して、その加熱処理や水素還元処理、X線/ γ 線/フェムト秒レーザーの照射で起こる希土類イオンの価数変化、ガラス内部での点欠陥形成とスペクトルホール形成との関係について研究を行っている。ゾルゲル法により作製したガラスには多くのOH基が存在しており、低温（77 K以下）でのスペクトルホール形成には希土類イオン近傍でのOH基の変位が深く関わっている。検

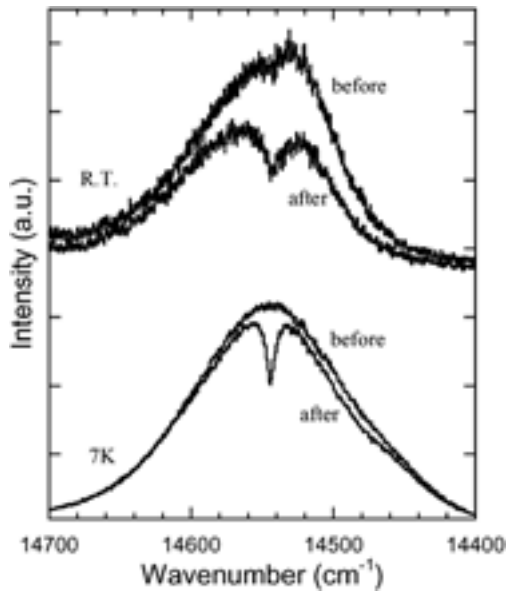


図2 10Al₂O₃-90SiO₂: Sm²⁺ (X線照射) のホールバーニングスペクトル

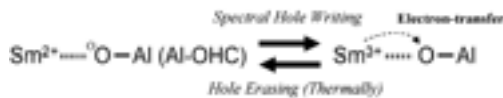


図3 Al₂O₃-SiO₂ ガラス中 Sm²⁺ のホール形成メカニズム

討しているさまざまな組成のガラスの中で特に Al₂O₃・SiO₂ 組成のものに注目している。SiO₂ ガラス中での Al 配位数が 6 から 4 になると、希土類イオンなどの添加元素の分散性がよくなり、濃度消光を抑えることができることが良く知られている。しかし、そればかりでなくガラス構造と希土類イオンとの密接な相互作用により室温でも永続的なスペクトルホールを形成する役割を担っていることが近年分かってきた。1 つ例を挙げると、ガラス中に形成された Al 関連の点欠陥 (Al 酸素ホールトラップセンター: AlOHC) と Sm²⁺ イオンとの電子授受機構により速いスペクトルホールが形成される (図 2, 3 参照) ものがあり、ガラスという構造的なフレキシビリティの高い素材の機能性材

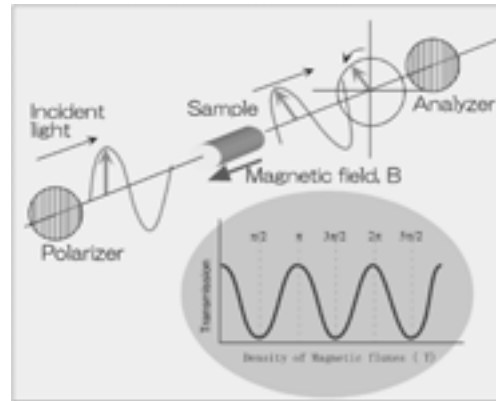


図4 ファラデー回転の概念図

料として応用のために基礎的研究を進めている。

3-2 ファラデー回転ガラス

ガラス内部を通過する光の振動面を印加磁場で回転させることができるガラスで、ファラデー回転ガラスと呼ばれている (図 4 参照)。光アイソレーターや電流センサーなどの用途がある。これまで我々は磁性を示す希土類酸化物 (Tb₂O₃ や Dy₂O₃) を多量に含むガラスを作製することに成功し、従来材料よりも 2 倍大きい回転角を得ている (-185 rad./T/m, 図 5 参照)。現在の光産業の発展は遠距離通信や高速なインターネット通信を実現する光ファイバーにより支えられている。その通信周波数は赤外波長に相当し、光といっても直接、人間が見ることはできない。さらなる光産業の発展のために、光技術は肉眼で見ることができる可視光にも展開されようとしており、プラスチックファイバーが緑色波長領域を良く通すことから車内での短距離通信に用いられようとしている。さらに波長の短い青色領域は DVD などの光記録媒体への書き込み・読み出し用に使われてきている。積極的に可視光を使うようになっていく背景には、光で直接、画像演算処理を行うことが高速にできるという期待がある。そこで可視領域で動作する光整流器 (光アイソレーター) が必要となってくる (光整流器とは電子回

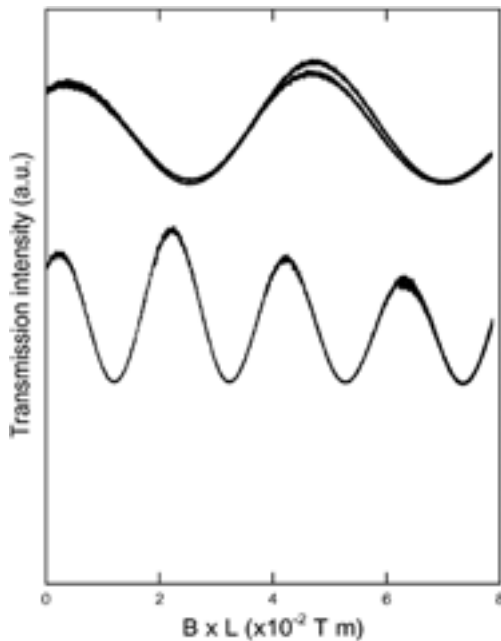


図5 $\text{Tb}_2\text{O}_3(\text{Dy}_2\text{O}_3) \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスのファラデー回転 (パルス磁場により測定)

路でのダイオードに相当するものであり、光演算を行うときに必要不可欠なユニットである)。希土類元素を多量に含むガラス組成としては現在 $\text{Tb}_2\text{O}_3(\text{Dy}_2\text{O}_3) \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 系、 $\text{EuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系のもを検討しており、どちらも可視域で透明である。また、希土類酸化物含有量としては 50 mol% 以上のものができるようになっており、これらのガラスについては 50 K 以下の低温では常磁性挙動からのずれ (強磁性への転移) も観測されており、ガラスの基礎科学としても興味深い。

3-3 ナノサイズ微粒子分散ガラス～ナノガラス高効率蛍光体～

水銀を励起源とした蛍光灯の廃絶のために、水銀蒸気プラズマの 254 nm よりも低エネルギーの近紫外光 (～340 nm) でも高い効率を示す蛍光体ガラスの開発を目指しており、従来のものより発光強度が 4 倍ほど強い赤色発光ガラスの開発に近年成功している。このガラスはゾルゲル法により $\text{Si}(\text{OC}_2\text{O}_5)_4$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

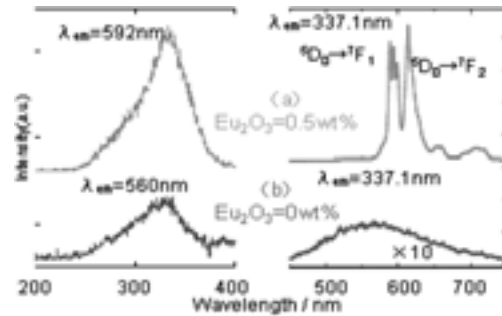


図6 x wt% Eu_2O_3 : $5\text{SnO}_2 \cdot 95\text{SiO}_2$ ガラスの発光・励起スペクトル

$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を出発原料としてゲルを調整し、ゲル化後熱処理をして作製する。ガラス内部には粒径約 5 nm のルチル型正方晶結晶が析出しており、 SnO_2 微結晶に Eu^{3+} イオンが優先的に導入されている。図 6 に $5\text{SnO}_2 \cdot 95\text{SiO}_2$ ガラス (a) と $5\text{SnO}_2 \cdot 95\text{SiO}_2$: 0.5 wt% Eu_2O_3 ガラス (b) の発光・励起スペクトルを示す。(a) の励起スペクトル上に現れる 340 nm のブロードな吸収は SnO_2 半導体微結晶のバンド間遷移によるものであり、(b) でも同一波長帯に吸収が現れていることから、 $5\text{SnO}_2 \cdot 95\text{SiO}_2$: 0.5 wt% Eu_2O_3 ガラス中の Eu^{3+} 発光はバンド間遷移により励起された SnO_2 微結晶中の電子—正孔対が再結合する際にエネルギーが Eu^{3+} イオンに移動して得られたものであることがわかる。表 1 にもっとも強い発光を示した $5\text{SnO}_2 \cdot 95\text{SiO}_2$: 0.5 wt% Eu_2O_3 ガラスと商用 Y_2O_3 : Eu^{3+} 蛍光体の内部・外部量子効率を示す。前者の場合、 SnO_2 微結晶の存在とエネルギー移動機構により近紫外光励起の条件下で効率よく励起光のエネルギーを吸収するため外部量子効率が飛躍的に向上し、発光強度が 4 倍になった。

3-4 シリカ被覆金微粒子自己組織化膜

ナノメートルサイズの構造体から半導体集積回路と同様の機能を引き出し得ることが、量子力学的理論研究と基礎物理実験から証明されて以来、世界中のいくつもの研究グループが化学的な手法を用いてナノ構造体を作製することを

表1 内部・外部量子効率

	内部量子効率 $\eta_{int}(\%)$	外部量子効率 $\eta_{ext}(\%)$
$55\text{SnO}_2\text{-}95\text{SiO}_2\text{:}0.5\text{wt}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$	84.1	75.6
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$	81.7	19.2

試みている。我々の研究グループに於いても近年、金ナノ微粒子をシリカで薄くコーティングする技術を開発し、化学的に処理されたガラス基板上に自己組織化させることに成功した。この薄いシリカ層の厚さは3-8 nmの範囲でコントロールすることができ、これを量子力学的トンネル障壁とすることで、室温での単電子トランジスタ動作を発現させることができる。また、基板上での微粒子の凝集ドメインサイズの制御から、さまざまな2次元配列パターンを作ると共に入射光周波数の2倍波変換に成功した。基本合成技術は、塩化金(III)酸(HAuCl_4)を出発原料とし、保護剤にクエン酸、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム(NaKBH_4)を用いたクエン酸還元法や、熱還元法によって合成する。また、3-アミノプロピルトリメトキシシランとケイ酸ナトリウムを用いてシリカ被覆を施す。作製したコアシェル型金-シリカ微粒子ゾルに、表面化学処理を施したガラス基板やITOコーティング基板を浸漬することによって、基板上に微粒子を自己組織化させる(図7参照)。

現在、主要テーマとして

- ① 金微粒子自己組織化単層膜からの第2次高調波発生(SHG)
- ② 電気泳動法によるITOコーティング基板上への微粒子の堆積
- ③ シリカ被覆金微粒子の電気特性

について研究を行っている。①では、作製した金微粒子溶液の溶媒の種類や熟成時間を変化させたり、自己組織化膜の乾燥条件により、微粒子の集合状態の異なる金微粒子2次元配列を形成し、得られるSHGとの関係について検討

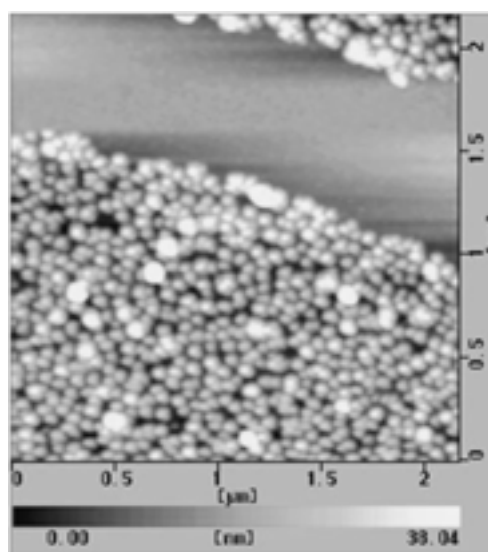


図7 単一微粒子層を形成する金微粒子自己組織化膜のAFM像(ピンセットの引掻き跡から単一層を形成していることが確認できる。)

している。②の電気泳動法によるITOコーティングガラス基板上への微粒子の堆積では、ITOコーティングガラス基板を電極として、対極のPt電極間での電場印加により基板上への微粒子堆積パターンニングを目的としている。③では走査型プローブ顕微鏡を用い、シリカ被覆層厚さや微粒子カップリングの影響をクーロンブロード現象により現れるゼロ電流領域の大きさより評価している。ガラスのナノコーティング技術の確立と、非線形光発生および単電子トンネル特性などの機能との関係について研究を進めている。

4. 環境調和型エネルギー材料の開発

4-1 高プロトン伝導性ガラス

エネルギー関連では、ゾルゲル法の特徴を活かした高プロトン伝導ガラスの開発と、それを用いた燃料電池の実現を目指した研究を行っている。燃料電池は、環境負荷の小さく、かつ高効率な発電システムであり、その実現に向けた研究開発が積極的に進められている。

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ などの主として金属アルコキシドを原料にして、そのゾルゲル化反応を利用して電解質を作製する。

この方法は、

- 高プロトン伝導性のための組成および構造設計が可能
- 高プロトン伝導性のための形態制御が可能
- 高い熱的・化学的安定性を有した電解質をつくるのが可能
- 有機物とのハイブリッド化が可能
- 薄膜の作製が可能

などの特徴がある。ゾルゲル法により作製したガラスは多孔質でナノ細孔を有し、細孔内に水が吸着することによって電導度は高くなる。プロトンはこの水分子を経路に伝導する。図8に通常の熔融法で作製したリン酸塩ガラスとゾルゲル法により作製したガラスのプロトン電導度の温度変化を示す。水分子の効果により、電導度が飛躍的に向上している。またナノ細孔のような狭い空間に吸着した水分子は、バルクとは異なる性質を示す。そのため 0°C 以下を含めた広い温度範囲で高いプロトン伝導性を示すガラスの作製に成功した。伝導度評価に加え、高分解能 NMR 測定（パルス磁場勾配法、CRAMPS 法 etc）などにより、 0°C 以下を含む広い温度域におけるプロトンのダイナミクス（拡散係数・移動度 etc）とガラス構造との関係などについても探っている。

4-2 プロトン伝導性ガラス薄膜

電気化学デバイスへの応用を考えるうえで、携帯可能な小型化が必要である。コーティング

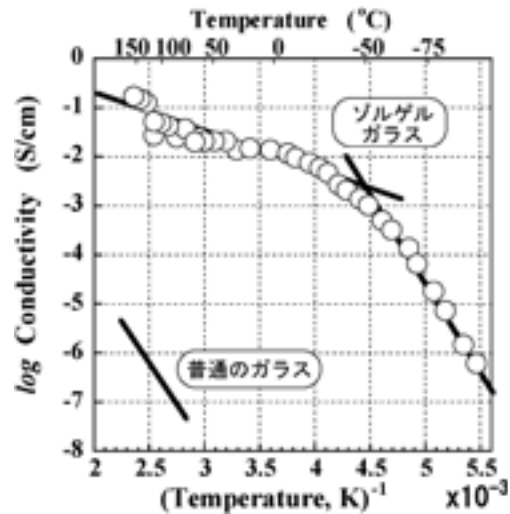


図8 熔融ガラスおよびゾルゲルガラスの電導度の温度変化

技術を駆使して薄膜電解質の開発に取り組んでいる。界面活性化剤などの有機物を細孔のテンプレートにして、金属アルコキシドとともに作ったゾルを用いて薄膜にし、その後加熱してガラス化させるとともにテンプレートを燃焼除去することで多孔質ガラス薄膜を得る。テンプレートとなる有機物の形態を変えることで、細孔のサイズや形態を制御することが可能である。図9にガラス薄膜の電導度の湿度変化を示す。高いプロトン伝導性を発現させるには、細孔の配向性が重要であると考えている。

多孔質基板に触媒およびガラス薄膜をコーティングして燃料電池を組み上げた（図10）。値はまだ小さいものの、燃料電池として動作することを確認している。

4-3 高プロトン伝導性ハイドロゲル

生体材料としてリン酸カルシウムガラスを検討しているうちに、メタリン酸塩ガラスの中には、ガラスを微粉碎して水を加えると粘稠性のハイドロゲルに変化するものがあることを見いだした。ガラスの表面ポテンシャルを粉碎により上昇させたところに水を与えて化学反応を誘起させるという、「化学ベクトル」効果と考え、

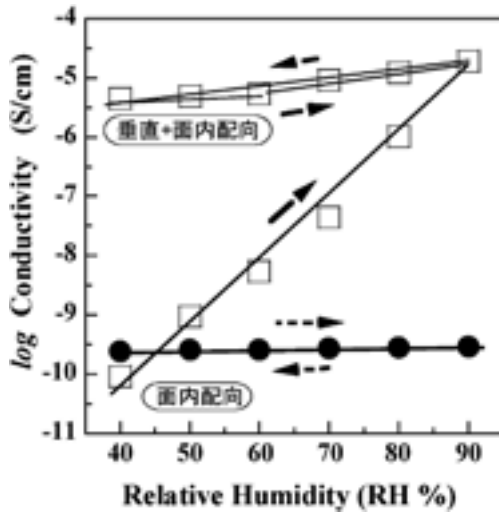


図9 ガラス薄膜電解質の電導度の湿度変化

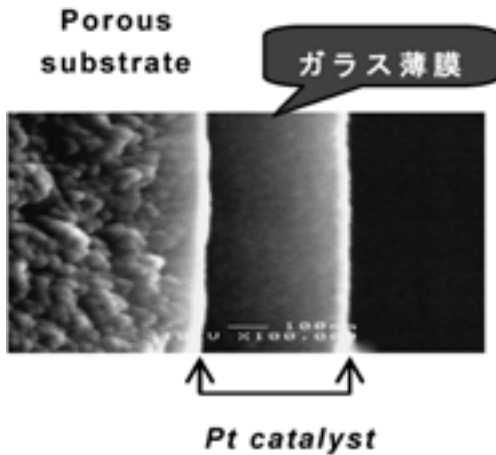


図10 バイコルガラス基板にディップコーティングした高プロトン伝導性薄膜 (膜厚: ~500 nm)

新テーマとして種々検討を始めた。このゲル状物質中には多くの動きやすいプロトンが存在し、高い電導度を示す。粘稠性のある無機系プロトン伝導体を用いることができれば、燃料電池の電極やセパレータと簡単に密着でき、製造コストは飛躍的に下がり、長期安定性にも有利と考え、実用化をめざして検討している。また最近、ある組成のハイドロゲルで急速充放電が

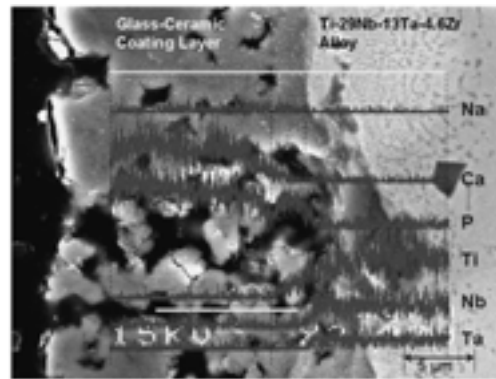


図11 チタン合金と結晶化ガラスセラミックス界面付近のSEM写真。SEM写真中の白色のラインに沿って、EDS分析

可能なことがわかり、電気二重層キャパシタとしての応用もめざしている。

5. 生体材料の開発

5-1 硬組織代替材料

リン酸カルシウム系ガラスを用いて、硬組織代替用生体活性材料の開発を行っている。リン酸塩ガラスでは、骨と直接結合する性質である生体活性を持つ材料を作製することはむずかしいとされてきたが、カルシウム含有量の高いリン酸塩ガラスや結晶化ガラスの中に生体活性を示すものがあることを見出した。そして、これを新開発の低弾性率チタン合金へコーティングした。このコーティング層と合金との界面に厚さ3~4 μmの組成傾斜した反応層が存在し、これにより強固な接合が得られた(図11)。この材料の人工股関節などへの応用を、豊橋技科大、名城大、愛知医大の先生方とともに検討している。

さらに、ピロリン酸カルシウムが板状の積層構造をもつことを利用し、これを交錯して析出させることで、汎用工具で機械加工できる性質(マシナブル性)をもつ結晶化ガラスも開発した(図12)。CAD/CAMシステムを用いた生

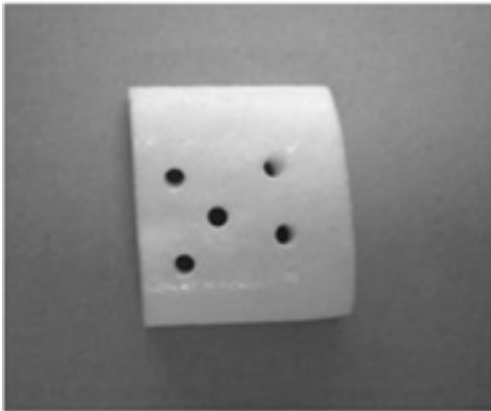


図 12 直径 1.5 mm の超硬ドリルを用いた穴あけ試験後の結晶化ガラス

体材料加工技術を検討中である。

5-2 再生医療用スキャホールド材料

再生医療とは、細胞をスキャホールド上で培養し、組織の再建を行うものである。我々は、骨再生用スキャホールドの創製に取り組んでいる。再生医療用スキャホールドとしては、大きな連通孔、生体吸収性、細胞との親和性が必要であるが、これを目的として、ポリ乳酸と炭酸カルシウムからなる複合材料を開発した。この炭酸カルシウムとしては、バテライトを用いており、比表面積 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ のナノ粒子である。このバテライトは、多形であるアラゴナイトやカルサイトより溶解度が高く、また、ナノ粒子であることから、効果的なカルシウムと炭酸イオンの溶出が可能となる。擬似体液に、この複合材料を浸漬すると、組成にもよるが、早いものでは、浸漬後 3 時間でアパタイトが生成するものもある。ポリ乳酸から供給されるカルボキシ基がアパタイトの核形成を誘起し、カルシウムイオンの大量の供給によりアパタイトの過飽和度が急上昇することによるものである。この性質を使って、連通孔径 $100 \mu\text{m}$ 程度、気孔率 75% で、その骨格が骨類似アパタイトで被覆された多孔体を作製した (図 13)。この材料は十分に骨芽細胞が内部まで進入し、孔内で接

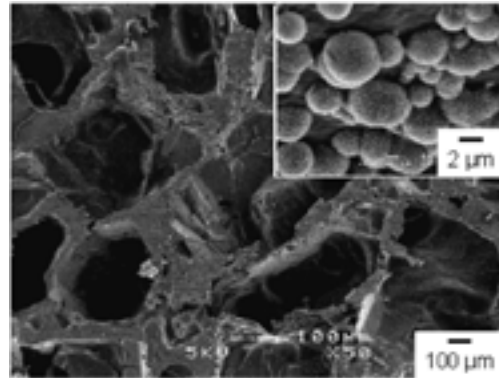


図 13 骨類似アパタイトを骨格表面に析出させた炭酸カルシウム/ポリ乳酸複合多孔体の断面 SEM 写真 (挿入図: 骨格表面の拡大写真)

着、増殖することがわかっている。この研究は一部、名古屋大学大学院医学研究科との共同で進めており、主として歯科領域での再生医療応用を検討している。また上述の結晶化ガラスについても多孔化してスキャホールドとしての応用の可能性も検討中である。

5-3 その他

ガラスは、組成の自由度、易成形性といった長所に加え、結晶化処理や化学処理により微構造制御できるという特徴があるので、これを利用した高機能あるいは新機能をもつセラミックス基バイオマテリアルの作製も検討している。これまでに、生体親和性に優れた強靱性リン酸カルシウムファイバー、抗菌性や吸着性をもつ結晶化ガラスなどを開発した。

6. おわりに

ガラスの特徴を活かした新規材料の模索から『情報』、『エネルギー』、『環境・バイオ』分野へと研究の裾野を広げてきた。これらのキーワードは本研究グループの伝統であり、極めて重要な財産である。これらの分野でいかに情報発信できるか、独自のアイディアに基づいた視点から、あらたな材料の創成に今後も力を注いでいきたい。