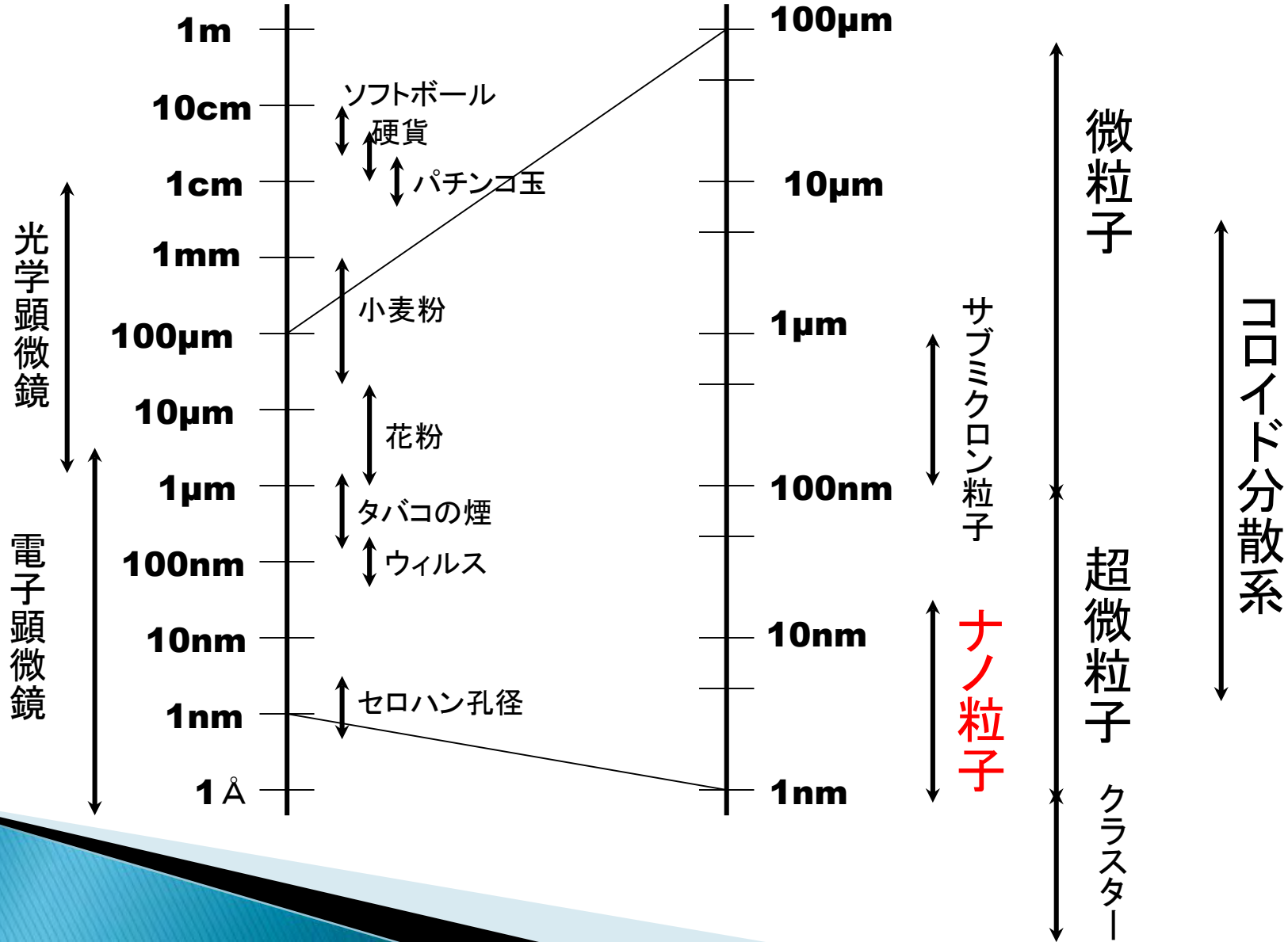
仙台二高　知のフォーラム受賞講演会

いつもの生活から
最先端サイエンスワールドへ

http://mura.site/
E-mail: mura@tohoku.ac.jp

多元物質科学研究所　村松淳司

粒子径による粒子の分類



身の回りのコロイド

温泉

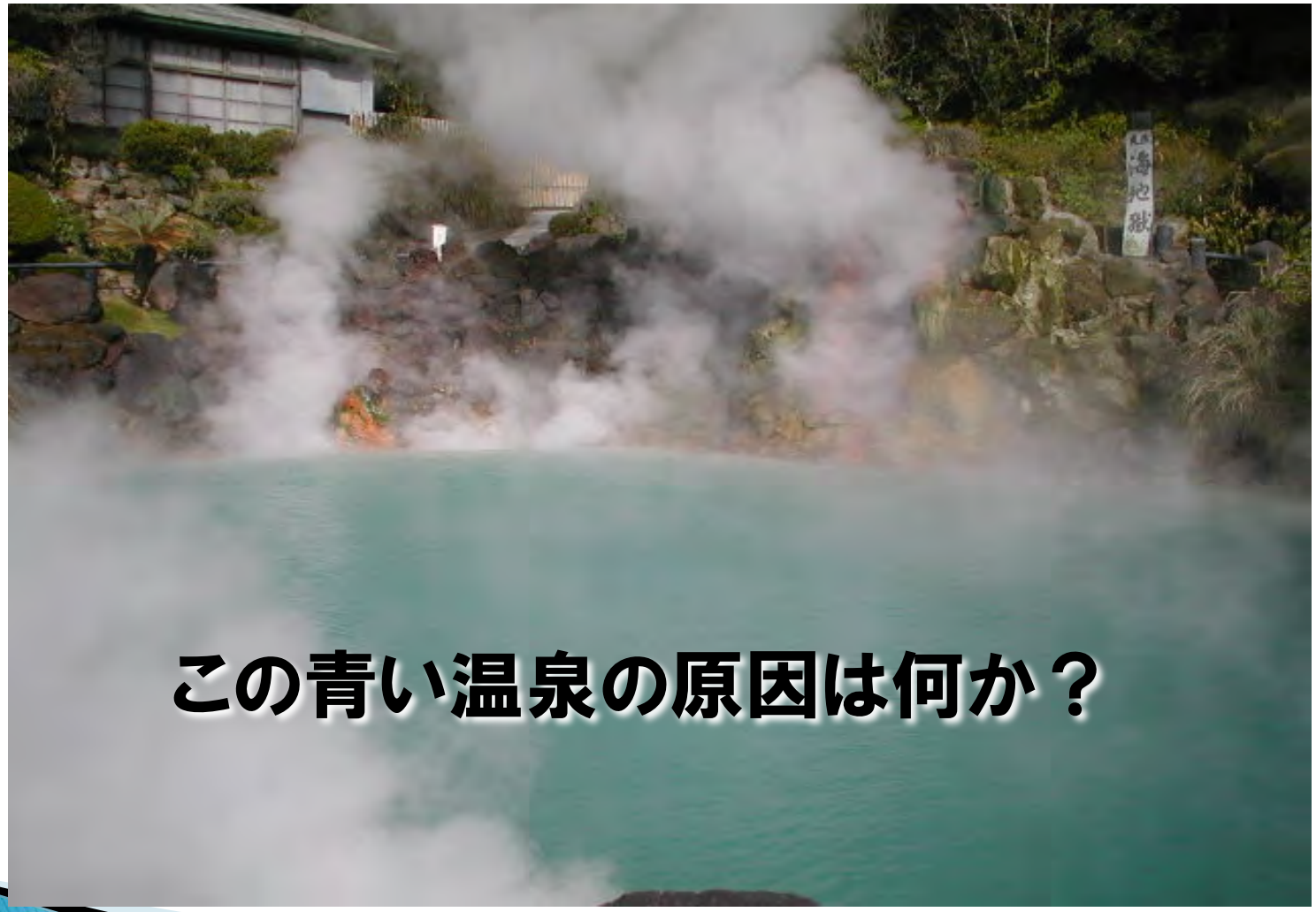
別府・地獄めぐり 【血の池地獄】

別府-地獄めぐり【血の池地獄】

- **湧出量：　約**1,800kl/**日**
- **泉質：　酸性緑礬泉**
  ＝　酸性-Fe(Ⅱ)-**硫酸塩泉**
- **泉温：　約**78**度**

赤い色の原因は，第一鉄イオン（Fe(II)）が酸化され，加水分解を起こして，固相析出した，水酸化鉄 $Fe(OH)_3$あるいは，含水酸化鉄　FeOOHである．
一部は，ヘマタイト Fe_2O_3になっている．
数ミクロン～数ミリの粒子であり、分散している．

別府・海地獄



別府・海地獄

- 従来は，硫酸第一鉄の青色とされてきた（公式には今も）
- ところが，成分分析すると，鉄イオンはほとんどない．
- なぜ，青色なのか．

- 海地獄のそばにある「神和苑」のお湯は，もっと青白い．

神和苑 温泉水 分析結果

京都大学地球熱学研究施設

	露天風呂流入口 (1997年11月4日)	露天風呂 #1 (1997年11月6日)	露天風呂 #2 (1997年11月9日)
水温 (℃)	75.6	42.1	43.5
pH	7.7	7.8	7.7
Na (mg/l)	1120	1140	1170
K (mg/l)	151	153	158
Ca (mg/l)	34.2	47.3	47.9
Mg (mg/l)	14.2	7.3	7.2
Cl (mg/l)	1680	1700	1700
SO_4 (mg/l)	401	400	421
SiO_2 #3 (mg/l)	466	444	406

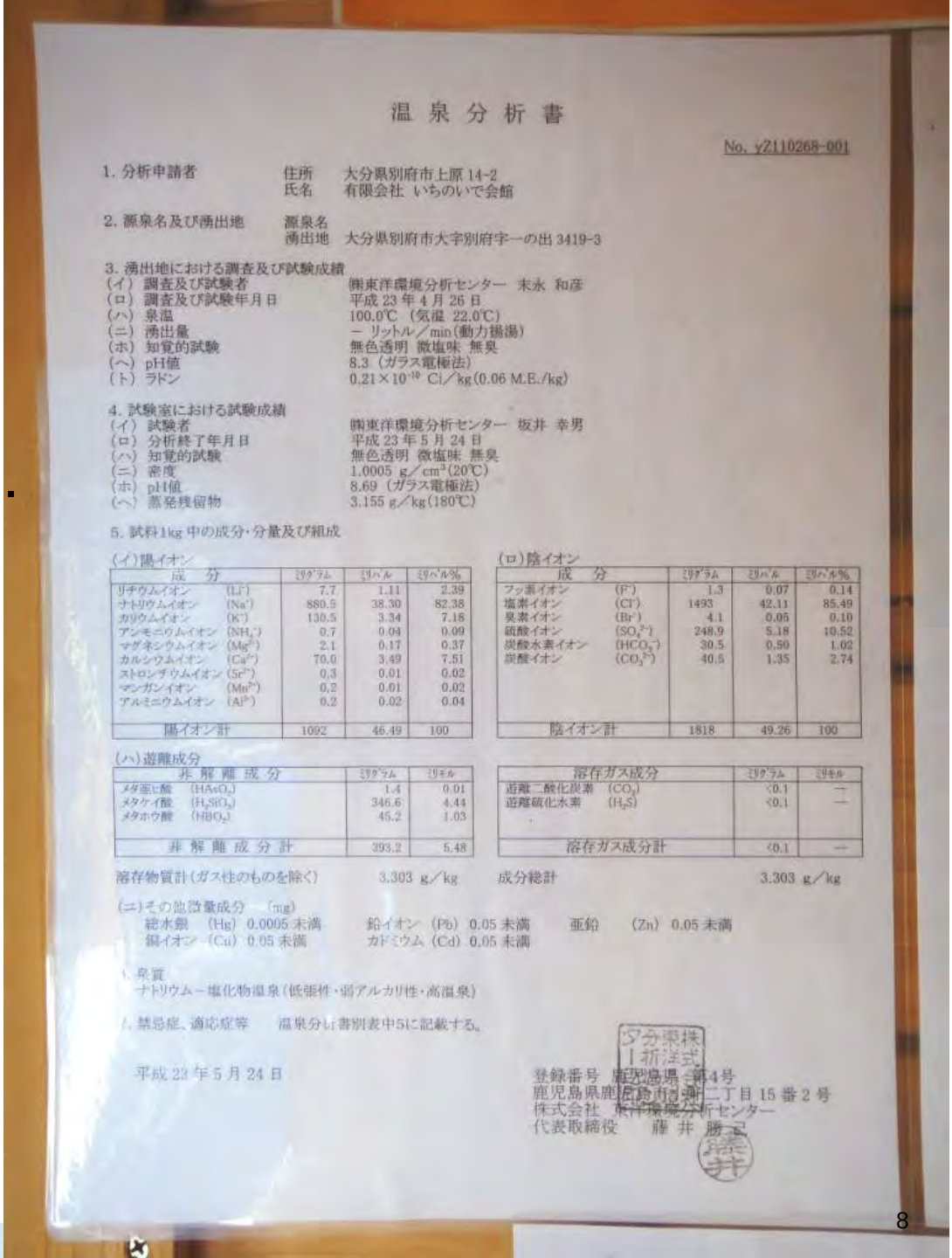
#1　3日目：透明感のある青色
#2　6日目：白っぽい青色
#3　全シリカ

分析者：大沢信二・川村隆夫

別府・海地獄

類似の温泉「いちのいで会館」

郡司勇氏によると「海地獄はいちのいで会館」と同じ感触という.



温 泉 分 析 書

No. yZ110268-001

1. 分析申請者　住所　大分県別府市上原 14-2
　　氏名　有限会社 いちのいで会館

2. 源泉名及び湧出地　源泉名
　　湧出地　大分県別府市大字別府字一の出 3419-3

3. 湧出地における調査及び試験成績
(イ) 調査及び試験者　㈱東洋環境分析センター 末永 和彦
(ロ) 調査及び試験年月日　平成 23 年 4 月 26 日
(ハ) 泉温　100.0℃ (気温 22.0℃)
(ニ) 湧出量　－ リットル／min(動力揚湯)
(ホ) 知覚的試験　無色透明 微塩味 無臭
(ヘ) pH値　8.3 (ガラス電極法)
(ト) ラドン　0.21×10^{-10} Ci／kg(0.06 M.E./kg)

4. 試験室における試験成績
(イ) 試験者　㈱東洋環境分析センター 坂井 幸男
(ロ) 分析終了年月日　平成 23 年 5 月 24 日
(ハ) 知覚的試験　無色透明 微塩味 無臭
(ニ) 密度　1.0005 g／cm^3(20℃)
(ホ) pH値　8.69 (ガラス電極法)
(ヘ) 蒸発残留物　3.155 g／kg(180℃)

5. 試料1kg 中の成分・分量及び組成

(イ)陽イオン

成分		ミリグラム	ミリバル	ミリバル%
リチウムイオン	(Li^+)	7.7	1.11	2.39
ナトリウムイオン	(Na^+)	880.5	38.30	82.38
カリウムイオン	(K^+)	130.5	3.34	7.18
アンモニウムイオン	(NH_4^+)	0.7	0.04	0.09
マグネシウムイオン	(Mg^{2+})	2.1	0.17	0.37
カルシウムイオン	(Ca^{2+})	70.0	3.49	7.51
ストロンチウムイオン	(Sr^{2+})	0.3	0.01	0.02
マンガンイオン	(Mn^{2+})	0.2	0.01	0.02
アルミニウムイオン	(Al^{3+})	0.2	0.02	0.04
陽イオン計		1092	46.49	100

(ロ)陰イオン

成分		ミリグラム	ミリバル	ミリバル%
フッ素イオン	(F^-)	1.3	0.07	0.14
塩素イオン	(Cl^-)	1493	42.11	85.49
臭素イオン	(Br^-)	4.1	0.05	0.10
硫酸イオン	(SO_4^{2-})	248.9	5.18	10.52
炭酸水素イオン	(HCO_3^-)	30.5	0.50	1.02
炭酸イオン	(CO_3^{2-})	40.5	1.35	2.74
陰イオン計		1818	49.26	100

(ハ)遊離成分

非解離成分		ミリグラム	ミリモル
メタ亜ヒ酸	($HAsO_2$)	1.4	0.01
メタケイ酸	(H_2SiO_3)	346.6	4.44
メタホウ酸	(HBO_2)	45.2	1.03
非解離成分計		393.2	5.48

溶存ガス成分		ミリグラム	ミリモル
遊離二酸化炭素	(CO_2)	<0.1	—
遊離硫化水素	(H_2S)	<0.1	—
溶存ガス成分計		<0.1	—

溶存物質計(ガス性のものを除く)　3.303 g／kg　成分総計　3.303 g／kg

(ニ)その他微量成分 (mg)
総水銀 (Hg) 0.0005 未満　鉛イオン (Pb) 0.05 未満　亜鉛 (Zn) 0.05 未満
銅イオン (Cu) 0.05 未満　カドミウム (Cd) 0.05 未満

6. 泉質
ナトリウム－塩化物温泉(低張性・弱アルカリ性・高温泉)

7. 禁忌症、適応症等　温泉分析書別表中5に記載する。

平成 23 年 5 月 24 日

登録番号 鹿児島県 第4号
鹿児島県鹿児島市 [illegible]二丁目 15 番 2 号
株式会社 東洋環境分析センター
代表取締役 藤井 勝己

青い熱湯 「いちのいで会館の湯」

- 1. 温泉水 20 mlを遠心分離機にかける
  - 遠心分離　10,000 r.p.m.　30 min
  - この条件で、コロイドはすべて沈んだ
  - (この条件でシリカなら、20 nm程度のものまで沈む)
- 2. 上澄み液(固相のない)を保存
- 3. 沈んだ固体(白色)に2段蒸留水 20 mlを入れる
- 4. 超音波分散

「いちのいで会館の湯」
遠心分離後
の上澄み

青色の正体は何か？

- 遠心分離により、透明になった
  - 色がつく原因のものは固相になった。
- 可能性１：　シリカコロイドによる着色
- 可能性２：　シリカコロイドに色の原因のイオンが吸着

- 可能性2は、遠心分離で得た固相の色が白色だったことから可能性が薄い。

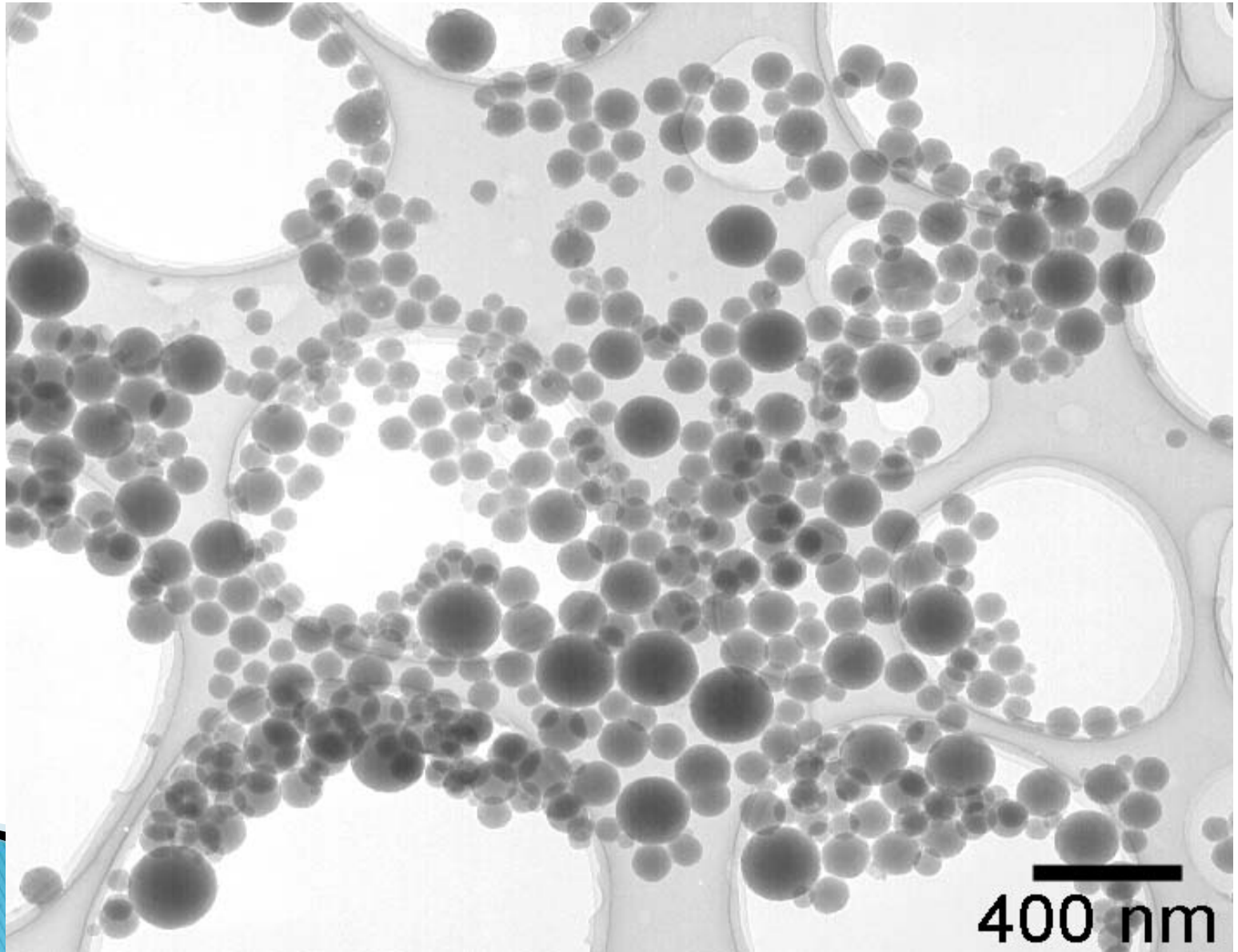
写真では見えにくいが、右はほぼ元の青白い色を呈している。

青色の正体＝シリカコロイド

- このシリカコロイドは小さいためにまるで溶液のように見えたわけ。
- 光の波長よりも小さい。

- では、光の散乱現象はどうか

そのシリカコロイドの電子顕微鏡写真



SiO_2(シリカ)微粒子

- 形は球形で、アモルファス（非晶質）であることがX線などの解析によってわかった。
- なお、FT−IRで分析したところ、SiO_2(シリカ)組成であることがわかった。
- 球形シリカ粒子は、高いアルカリ領域で加水分解により合成されるので、地下深部で高アルカリ、高温で生成したものと推測される。

シリカ＝化学分析

- 20.0℃で pH 8.438
- ICP
- Si濃度：　2.706 mmol/L
- これを　H_2SiO_3（分子量＝78.09958）の標記に変えると
- 211.3 mg/L

なぜ、青いのか？

- Rayleigh散乱の概念で説明可能
- 粒径が小さくなると短い波長、つまり青色は散乱しやすい。
- 数十nm程度以下のシリカによって青色を散乱→懸濁液は青くなる

サイズパラメータαは

$$\alpha = \frac{\pi d}{\lambda}$$

$\alpha \ll 1$ レイリー散乱

$\alpha \approx 1$ ミー散乱

$\alpha \gg 1$ 幾何光学近似

レイリー散乱の散乱係数k_s は

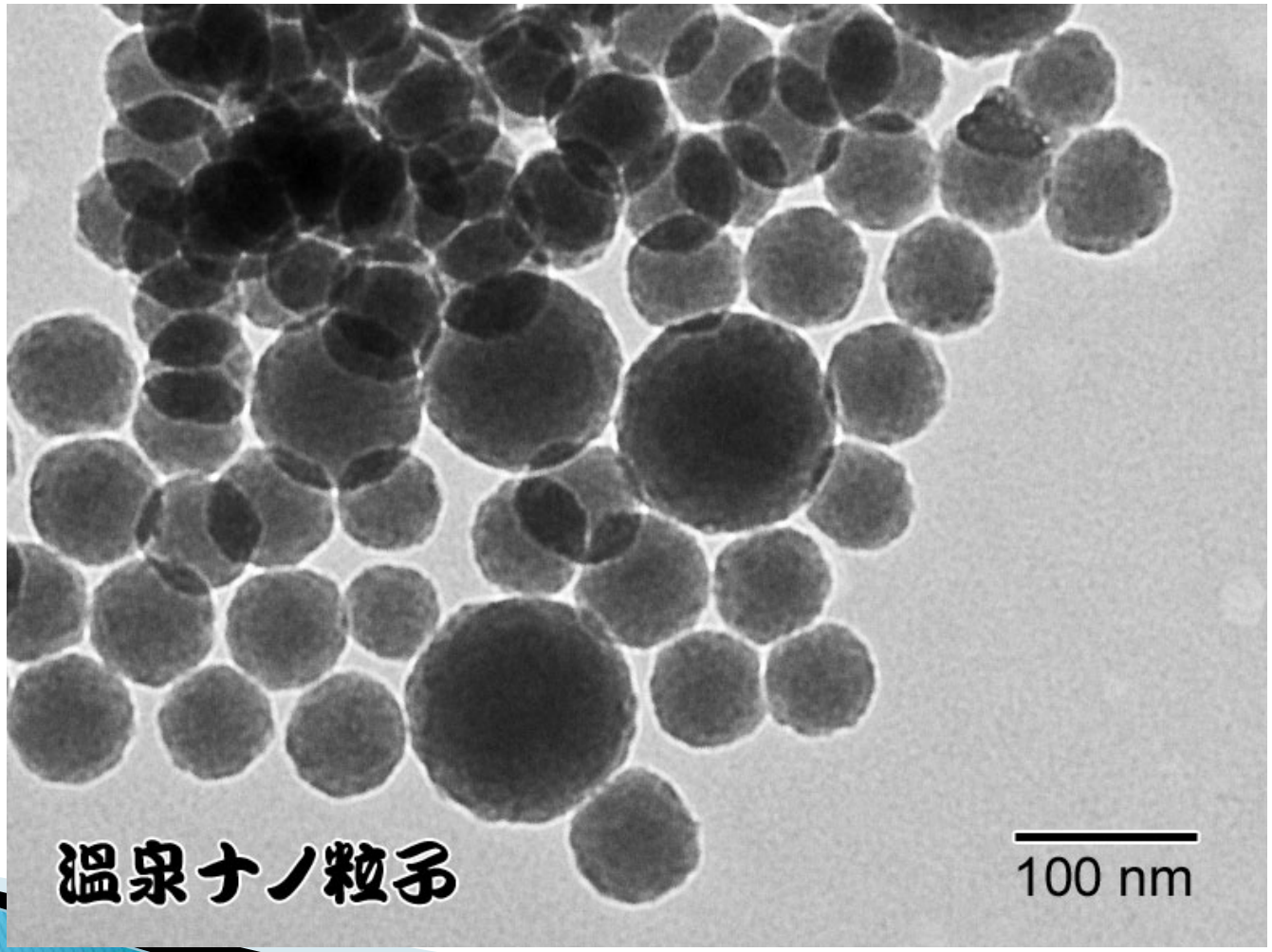
$$k_s = \frac{2\pi^5}{3} n \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right)^2 \frac{d^6}{\lambda^4}$$

n:粒子数, d:粒子径, m:反射係数, λ:波長

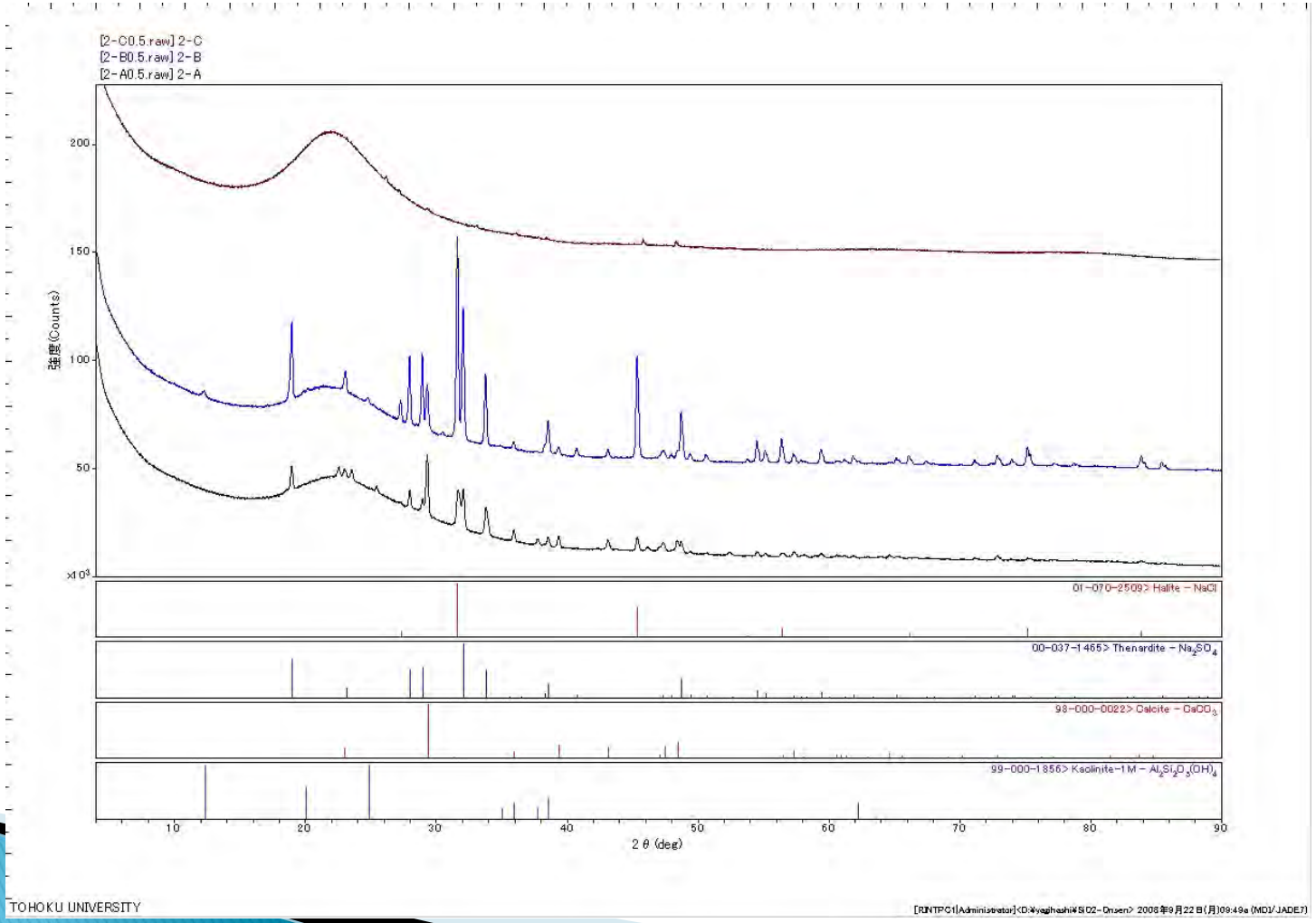
鳴子温泉　すがわら旅館

すがわら旅館の湯も青色に！

鳴子温泉「すがわら」のコロイド



すがわらコロイドは炭酸カルシウム



すがわらの湯が青色になったのは

- 湯口の炭酸カルシウムがお湯に分散
- お湯に分散した炭酸カルシウムは、メタケイ酸による高いアルカリ性により、非常によく分散
- 海地獄と同様、レイリー散乱で青色を呈色

身の回りのコロイド

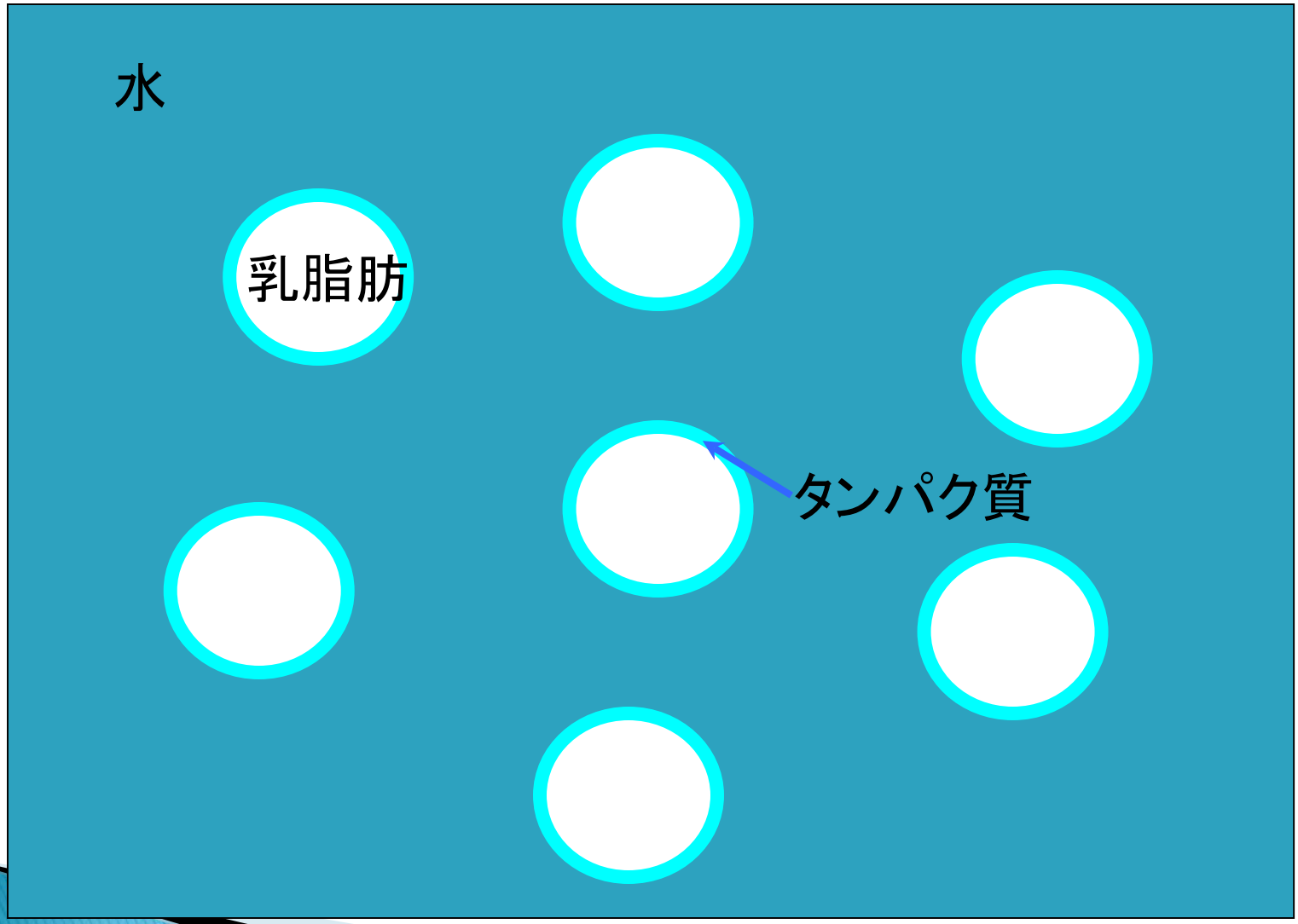
牛乳

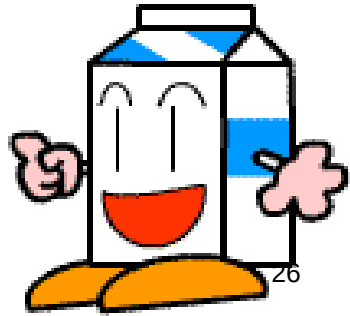
牛乳

人乳と牛乳の主要栄養価(100g≒97ml)

栄養素名	人　乳	牛　乳
エネルギー	65kcal	67kcal
たんぱく質	1.1g	3.3g
脂質	3.5g	3.8g
炭水化物(糖質)	7.2g	4.8g
灰分(ミネラル等)	0.2g	0.7g
カリウム	48mg	150mg
カルシウム	27mg	110mg
リン	14mg	93mg
マグネシウム	3mg	10mg
ビタミンA(レチノール当量)	47μg	39μg
ビタミンK	1μg	2μg
ビタミンB_1	0.01mg	0.04mg
ビタミンB_2	0.03mg	0.15mg
ビタミンB_{12}	Tr	0.3μg
パントテン酸	0.50mg	0.55mg

五訂日本食品標準成分表より：100g当たり


水
乳脂肪
タンパク質



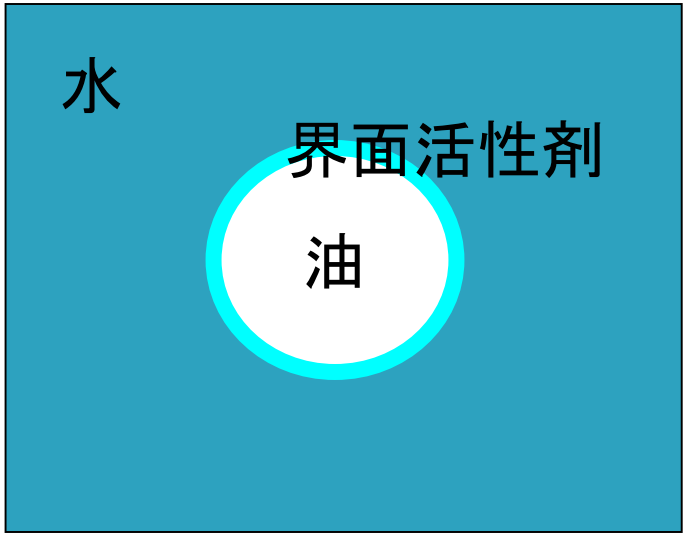
牛乳は、蛋白質であるカゼインや乳脂肪の細かい粒子が1ml当たり10数兆個ほど乳濁している液体です。この粒子に光が当たり乱反射されるので白色にみえます。

蛋白質カゼイン粒子の大きさは、直径数ミリミクロンから300ミリミクロン（1ミリミクロンは100万分の1ミリメートル）といわれコロイド状に牛乳中に分散しています。比較的大粒のものによる反射光は白色が強く、小さい粒子になるほど青味をおびます。

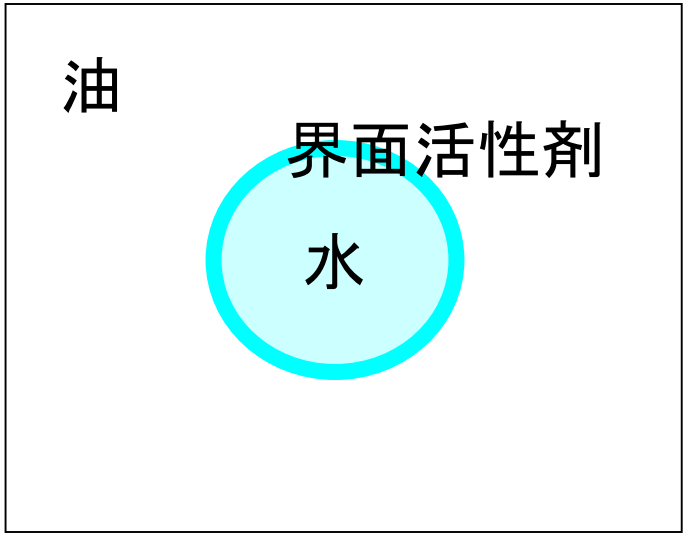
また、牛乳中のエマルジョン状態で分散している脂肪球の大きさは、直径0.1 ～10ミクロン（1ミクロンは1000分の1ミリメートル）であり、平均2.5ミクロン（ホルスタイン種）程度であります。すなわち小粒子になるほど光線を乱反射して白色に、大きな粒子になると黄色を帯びてきます。

従って牛乳の白色は蛋白カゼイン粒子と脂肪球の大きさにより影響されます。

牛乳はO/Wエマルション



O/Wエマルション



W/Oエマルション

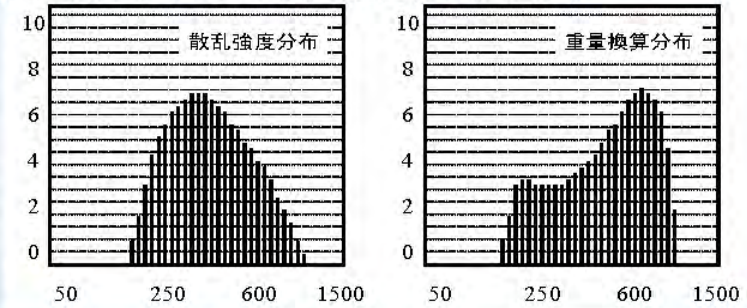
エマルジョンの粒径

●食品エマルションの粒径分布測定

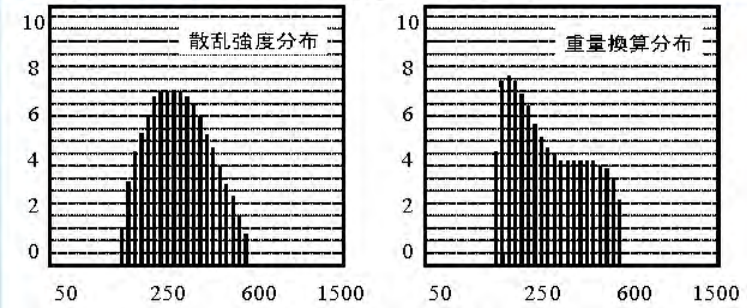
～異なるメーカーの珈琲用ミルクの粒径比較～

メーカーの異なる食品エマルションの粒径分布の比較例として、市販の珈琲用フレッシュミルクの粒径分布を比較した。

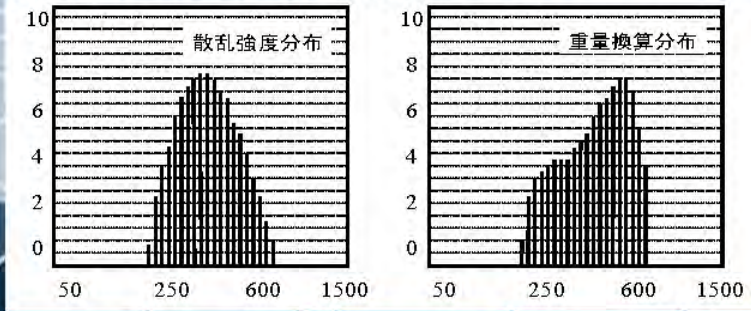
a）A社製 フレッシュミルク（粒径分布が広い）



b）B社製 フレッシュミルク（粒径が小さい）



b）C社製 フレッシュミルク（粒径が大きい）



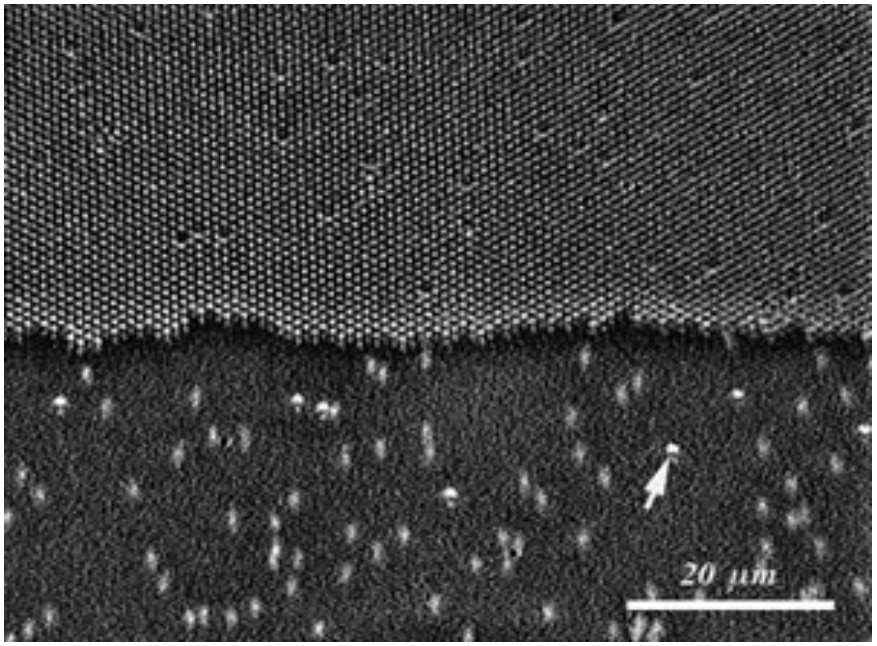
墨汁もO/Wエマルション
～膠（にかわ）が吸着し分散している～

NHK高校講座「芸術（美術Ⅰ／書道Ⅰ）」第12回 漢字の書(2)　～さまざまな表現～

身の回りのコロイド

ビール

ビール



ビールの泡

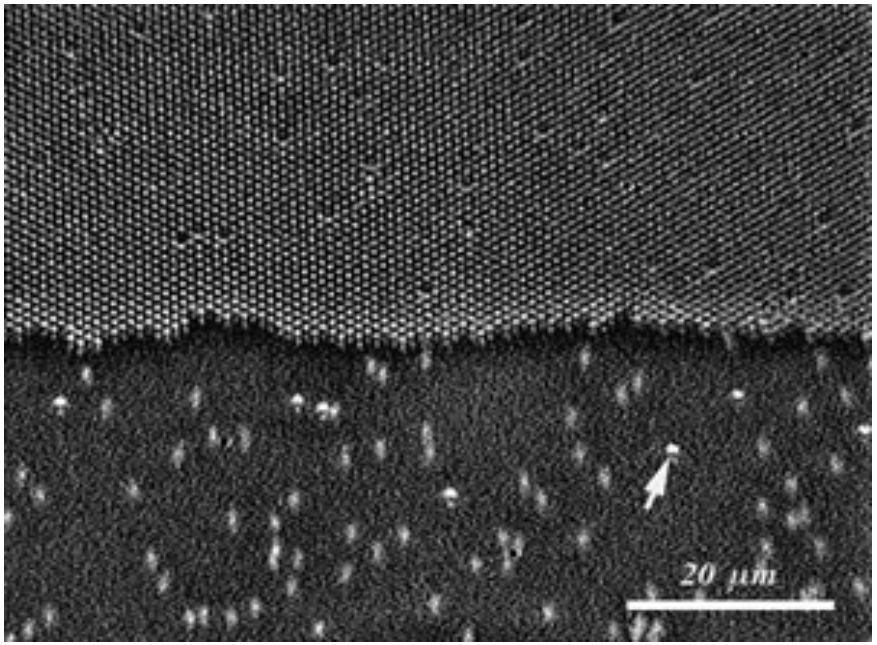
移流集積によって下から上に運ばれ、二次元の結晶構造を形成するコロイド。下の方のコロイドは動いているためブレている。

永山国昭（東京大学教養学部）

ビールの泡

ビールの泡

- なぜ合一しにくいのか？
  - 分散安定化への指針
  - 泡の表面にホップと麦芽由来のフムロンや塩基性アミノ酸が吸着し、分散剤的な働きをしている



背景にある、理論とは何か

粒子の分散、凝集挙動の本質とは

ゼータ電位

- ゼータ電位は、それぞれの物質の固有の物理量である
- ゼータ電位は、水溶液のpHで変化する
- ゼータ電位は、分散・凝集のヒントになる
- ゼータ電位が低いと、通常凝集する
  - ホモ凝集という

図１　ゼータ電位

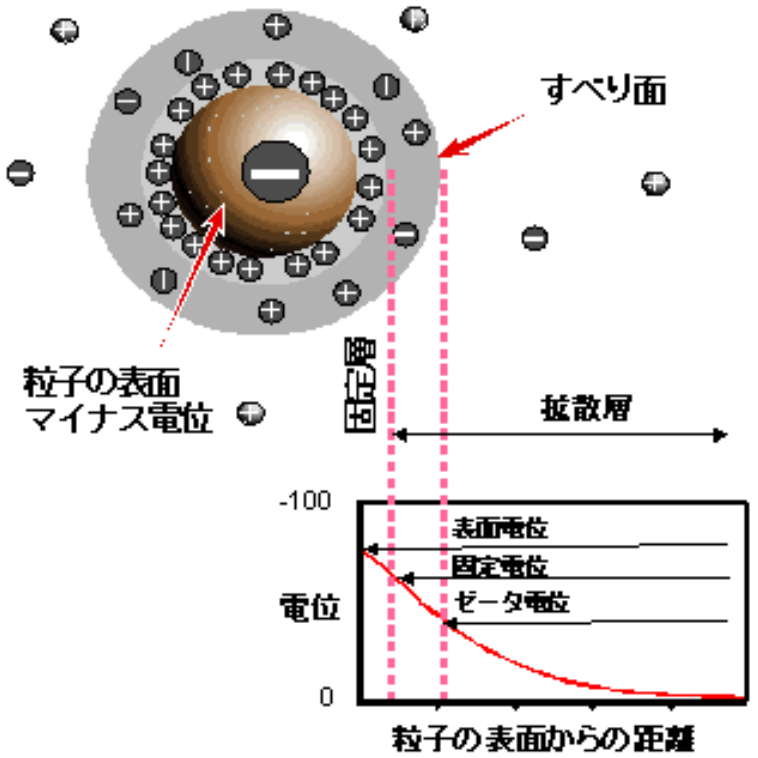


図２　ゼータ電位とすべり面

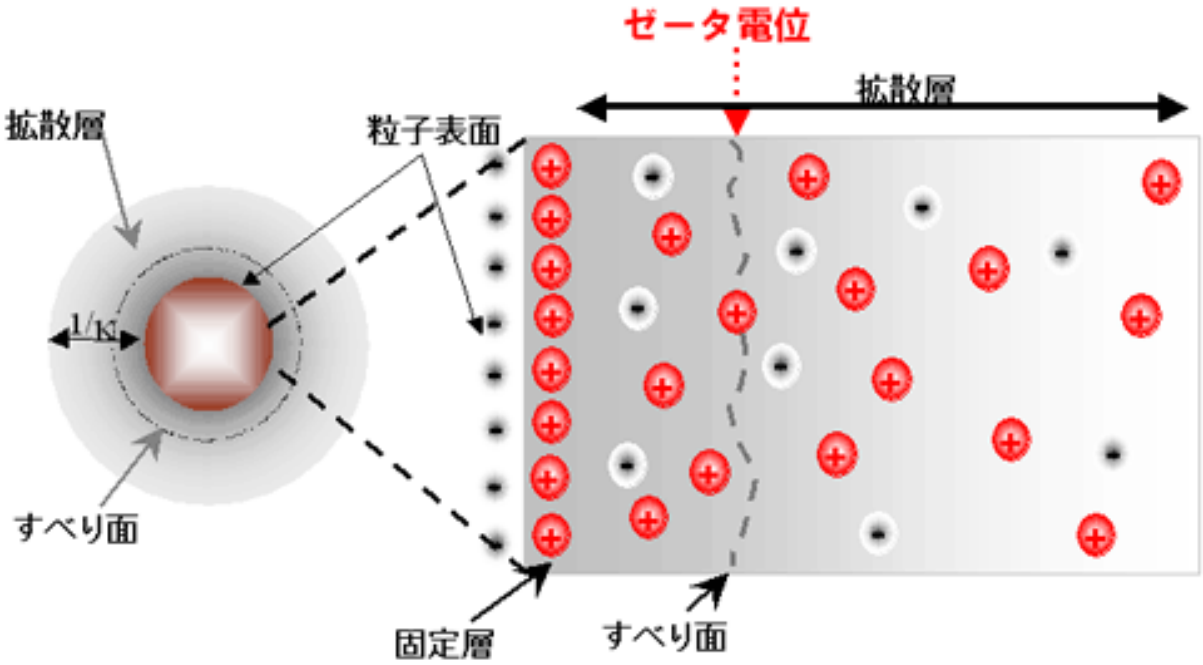
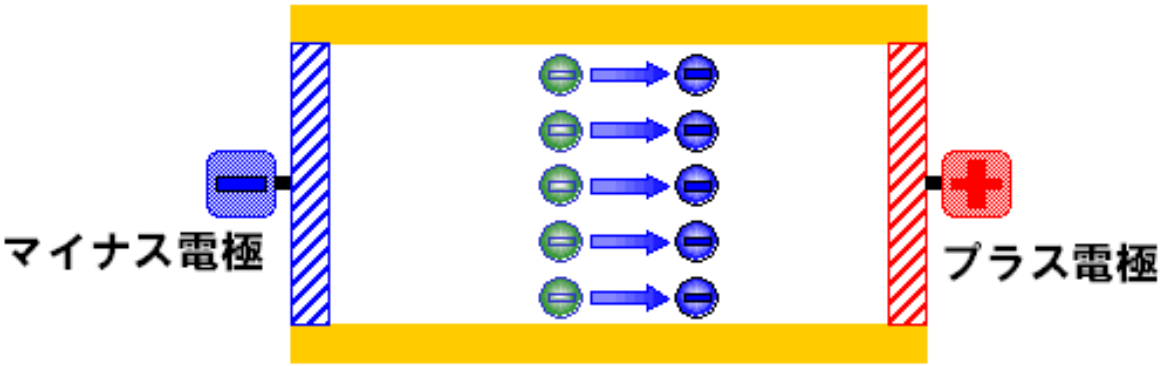


図６　電気泳動



同一のマイナスの荷電を持った粒子がプラス極へ
移動している（理想系）

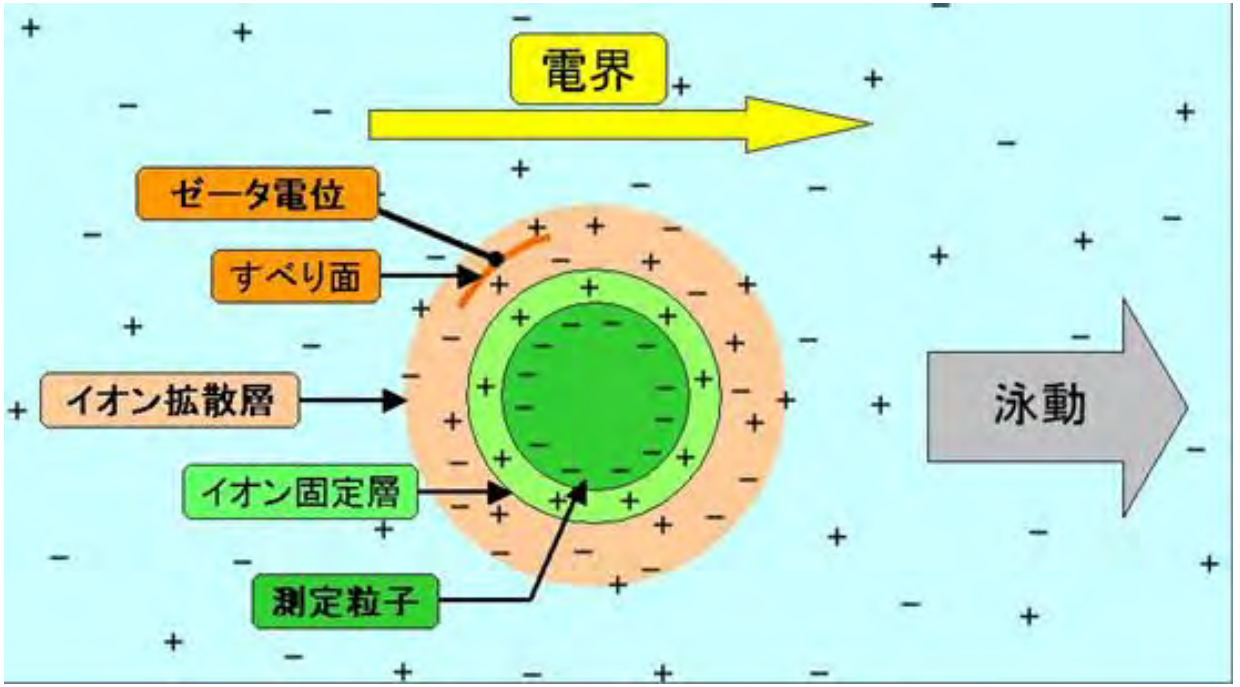


図４　ゼータ電位とpH

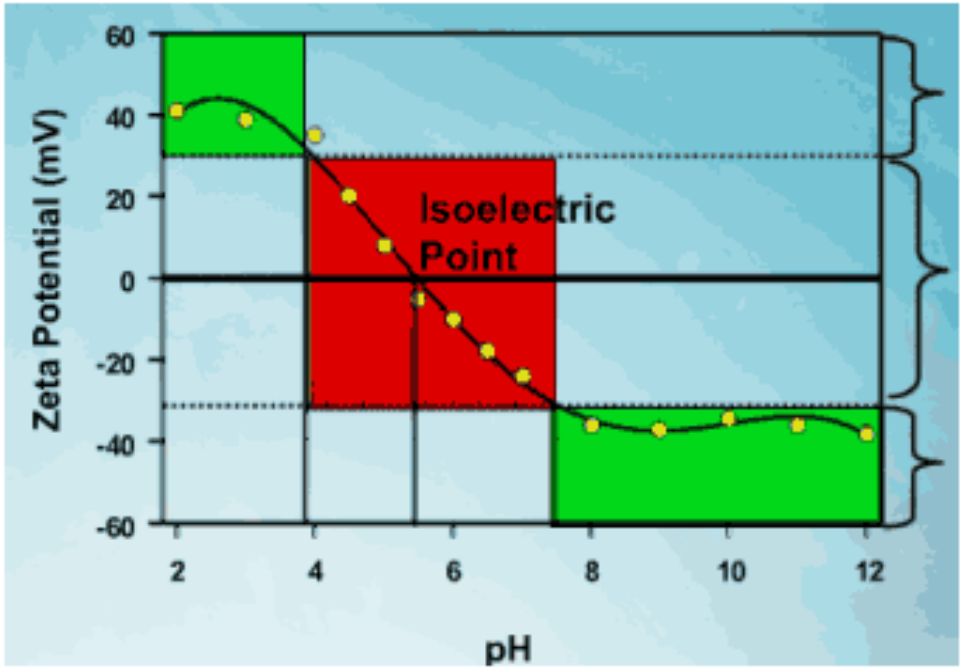
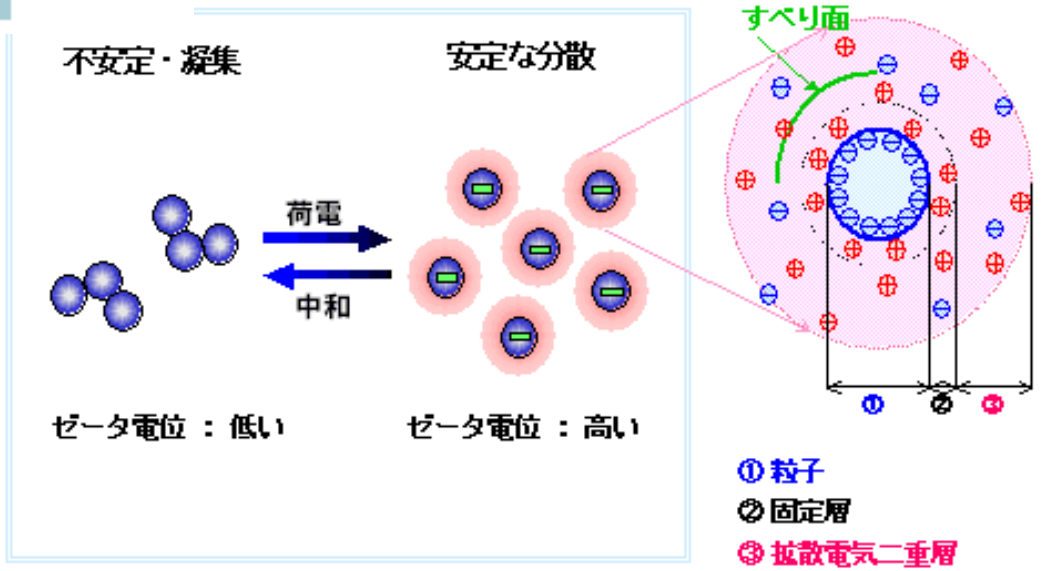
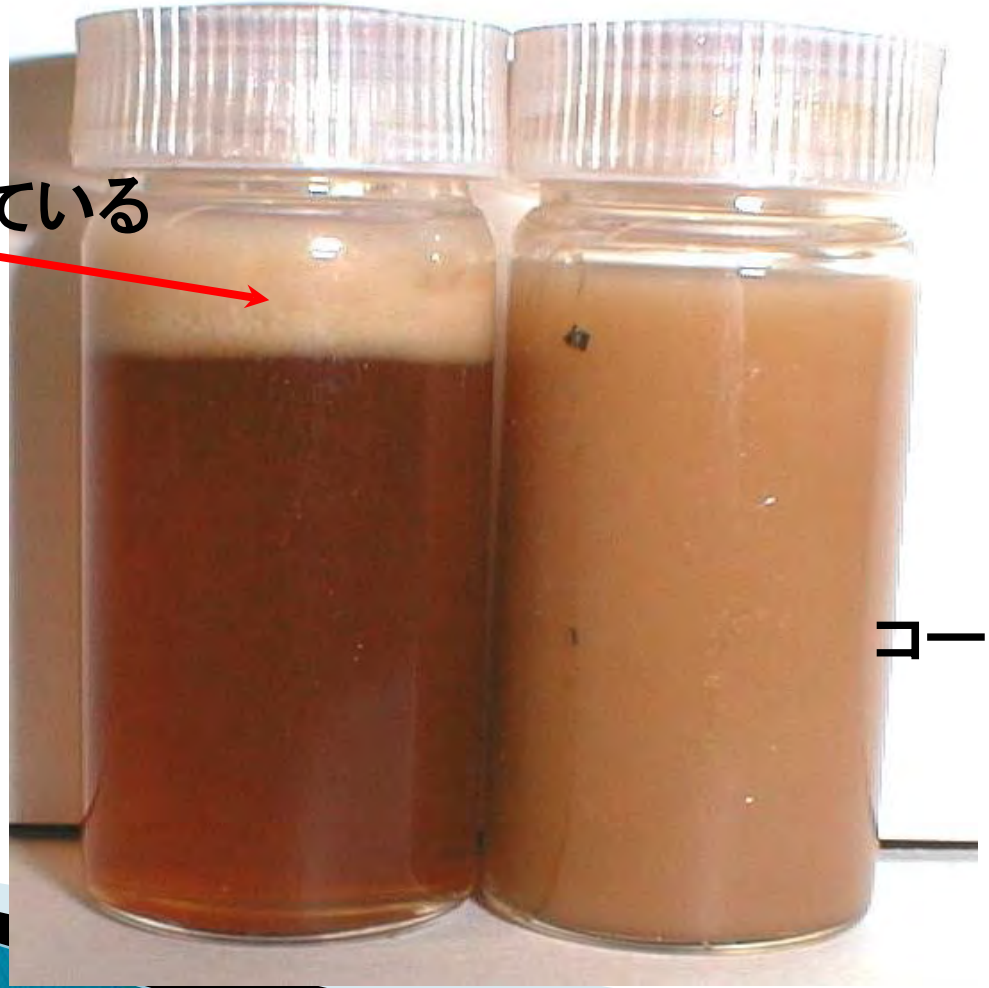


図３　ゼータ電位と分散



コーヒー牛乳に塩を入れる

乳脂肪が浮上している



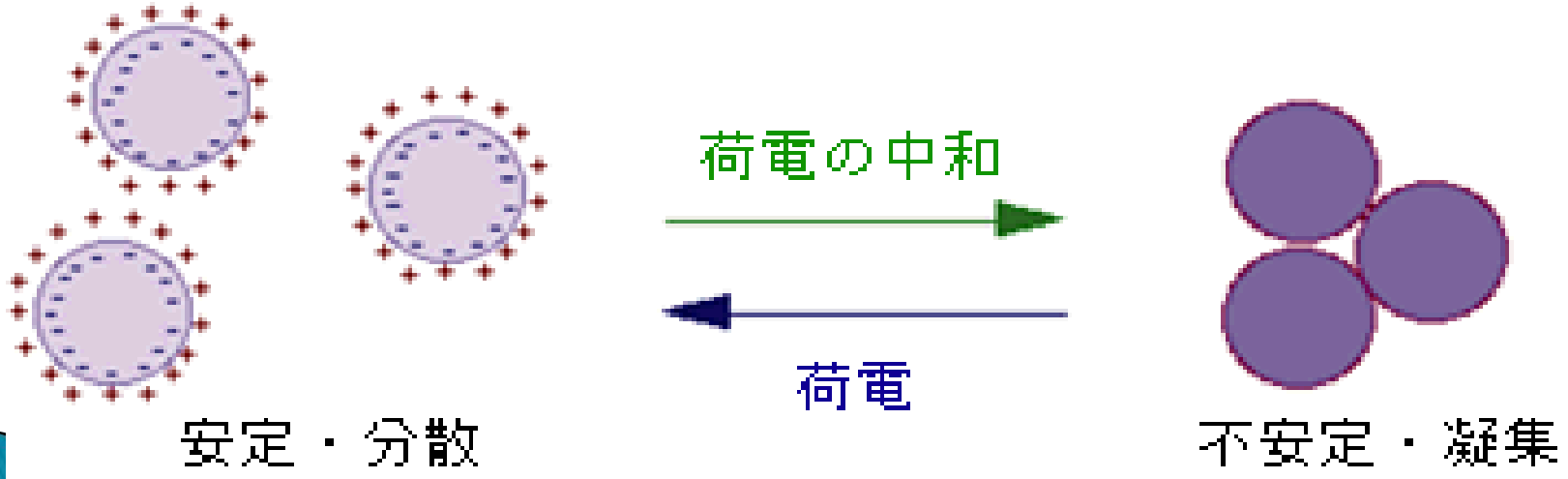
1 mol/L KCl溶液

コーヒー牛乳だけ

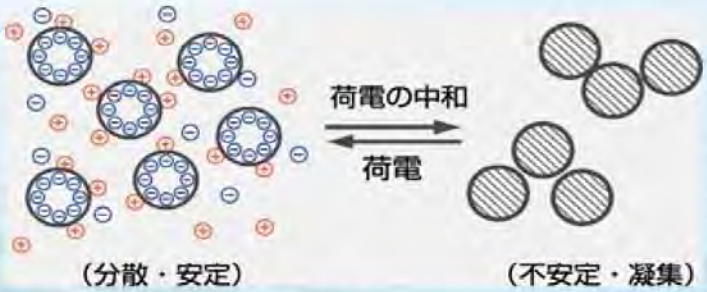
なぜ、乳脂肪は浮上したか？

- 乳脂肪は水よりも軽い
- 牛乳は乳脂肪が分散したもの

- 塩を入れることで「凝集」して浮上した



ゼータ電位で何がわかるのか

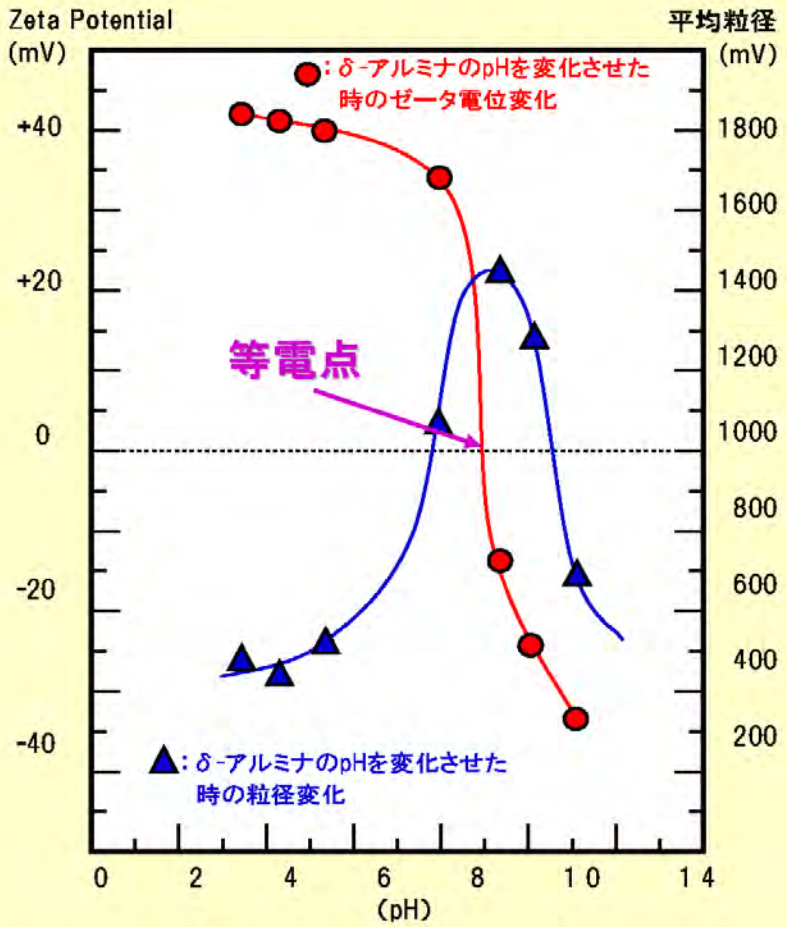


ゼータ電位の絶対値が大きいと分散性は良く、小さいと不安定で凝集しやすい。

右図のアルミナ粒子は、酸性側では**プラス電荷**、pH9付近に**等電点**になり、それよりアルカリ性側では**マイナス電荷**を持つことがわかる。

粒径測定をおこなうと、ゼータ電位の絶対値が大きいpH領域では平均粒径は小さく、等電点付近では凝集して平均粒径が大きくなっている。

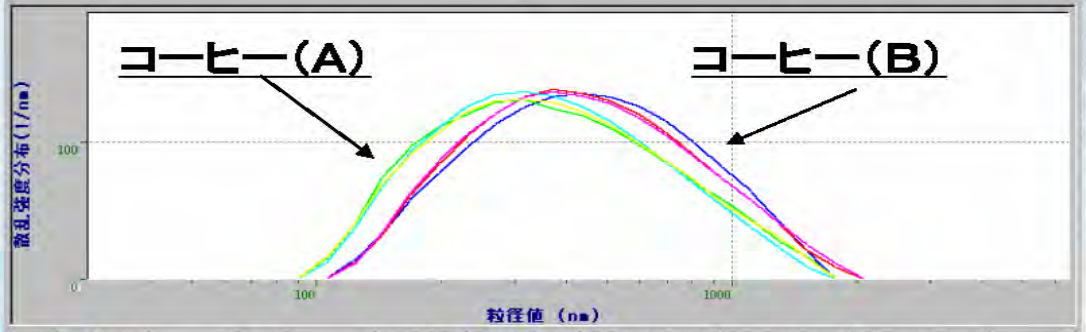
ゼータ電位の絶対値が大きいと分散性は良く、小さいと不安定で凝集しやすい。



コーヒー飲料（製品比較）

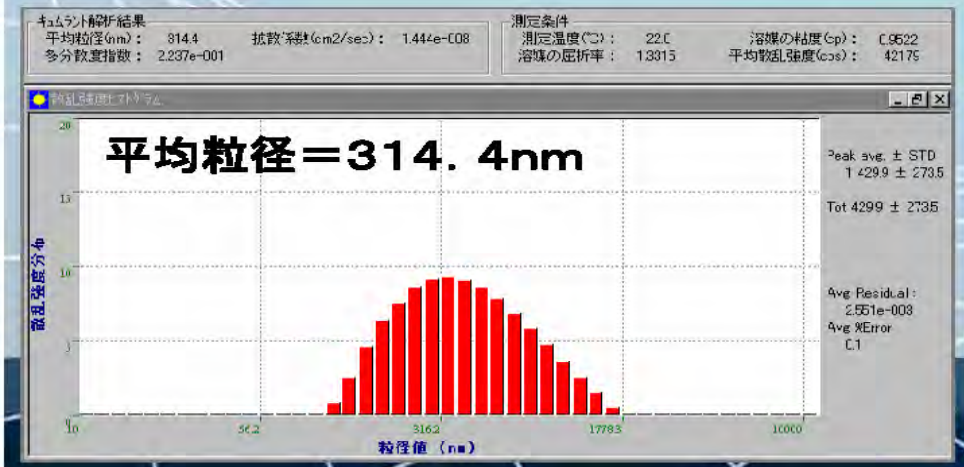
A社
コーヒー（A）

タイトル：重ね書き（サンタマルタ／サンタマイルド）



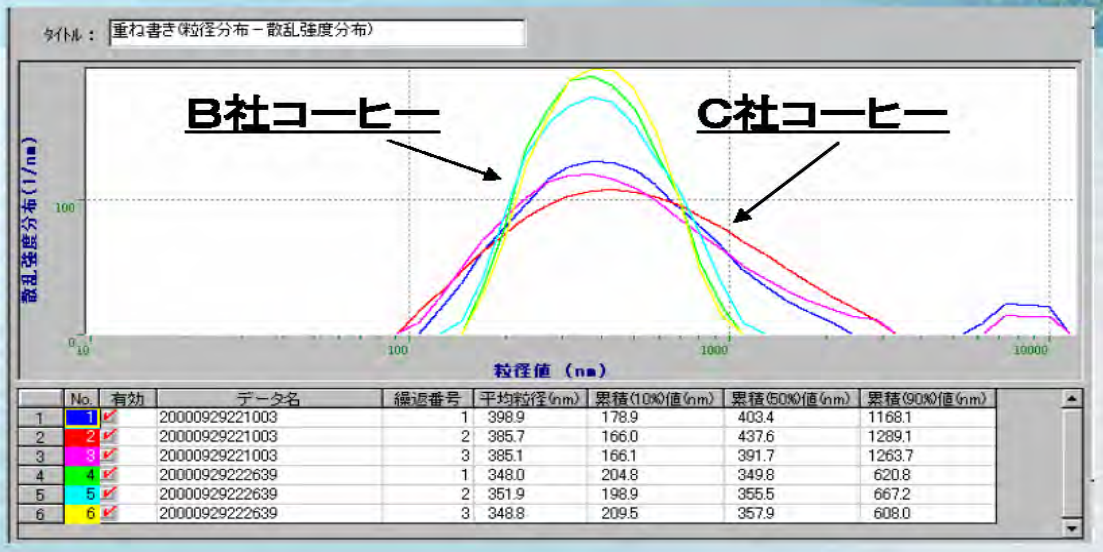
	No.	有効	データ名	繰返番号	平均粒径(nm)	累積(10%)値(nm)	累積(50%)値(nm)	累積(90%)値(nm)
1	1	✓	20000929215554	1	373.3	183.5	407.4	912.2
2	2	✓	20000929215554	2	368.4	181.8	390.2	904.9
3	3	✓	20000929215554	3	371.5	180.8	389.2	916.8
4	4	✓	20000928160027	1	312.6	148.5	322.8	802.9
5	5	✓	20000928160027	2	314.4	151.7	322.2	762.7
6	6	✓	20000928160027	3	316.9	149.7	326.7	800.8

A社
コーヒー（B）



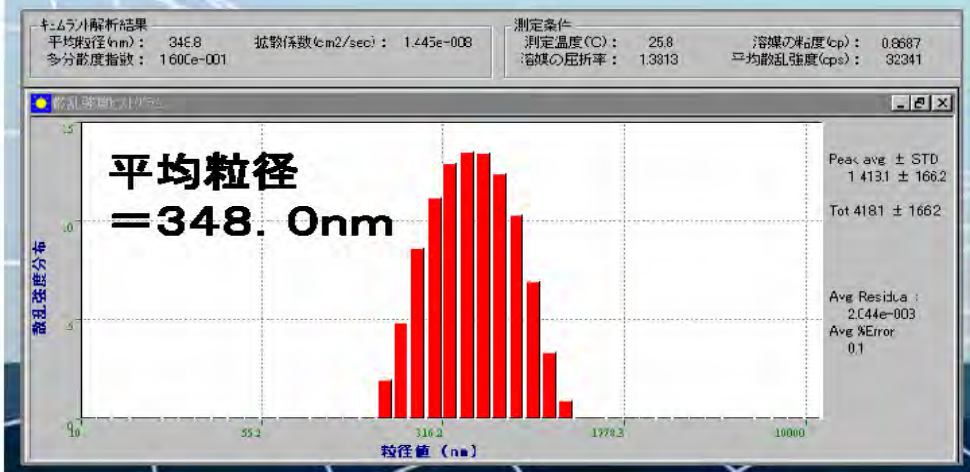
コーヒー飲料（U社、S社比較）

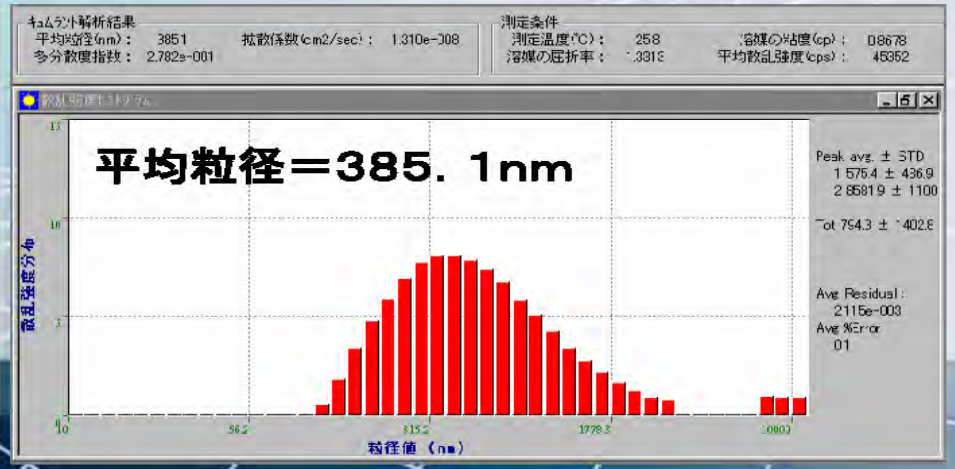
B社
コーヒー



No.	有効	データ名	繰返番号	平均粒径(nm)	累積(10%)値(nm)	累積(50%)値(nm)	累積(90%)値(nm)
1	1	20000929221003	1	398.9	178.9	403.4	1168.1
2	2	20000929221003	2	385.7	166.0	437.6	1289.1
3	3	20000929221003	3	385.1	166.1	391.7	1263.7
4	4	20000929222639	1	348.0	204.8	349.8	620.8
5	5	20000929222639	2	351.9	198.9	355.5	667.2
6	6	20000929222639	3	348.8	209.5	357.9	608.0

C社
コーヒー

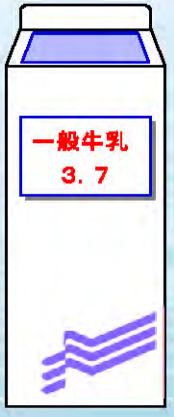




各種牛乳の粒径分布比較

①一般的な牛乳

一般的な牛乳で、ホモジナイザーで乳脂肪を細かく粉砕して安定化して保存性を良くしたもの。

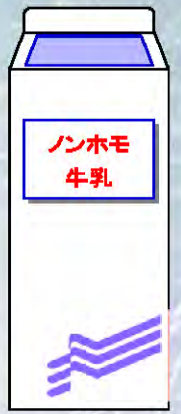


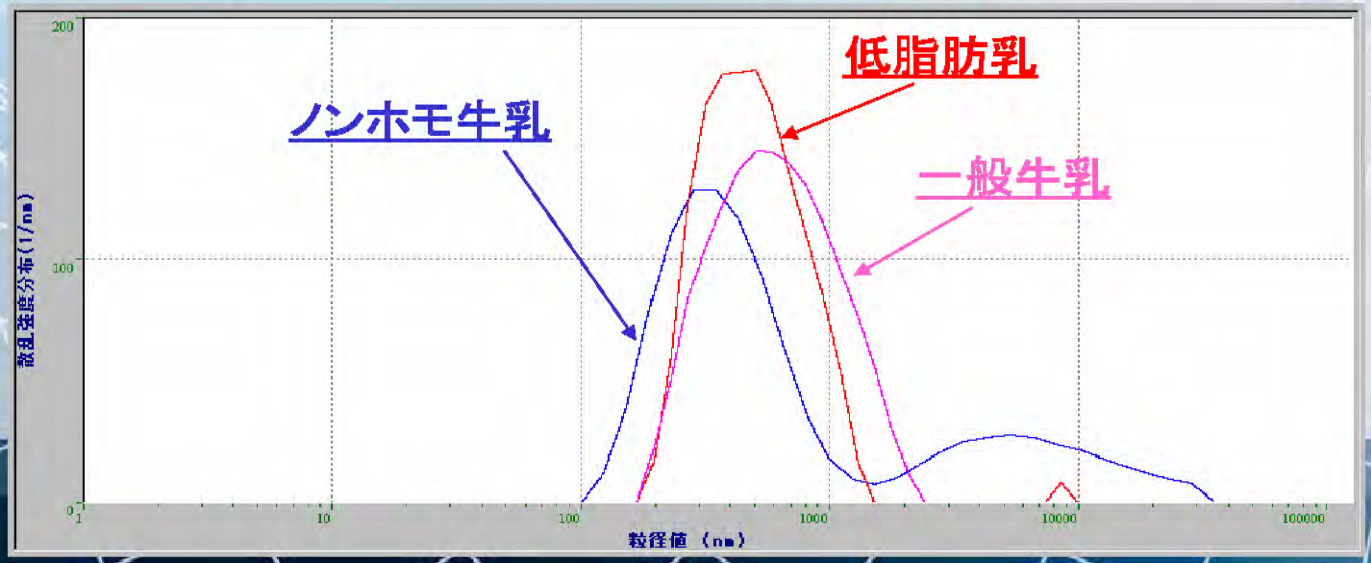
②低脂肪牛乳

脱脂粉乳を還元して牛乳と同じように加工したもの。脂肪分が少ない。

③ノンホモ牛乳

搾り立ての牛乳に近く、乳脂肪が固まりやすく、放置するとバターが分離します。

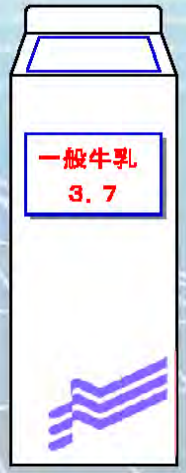


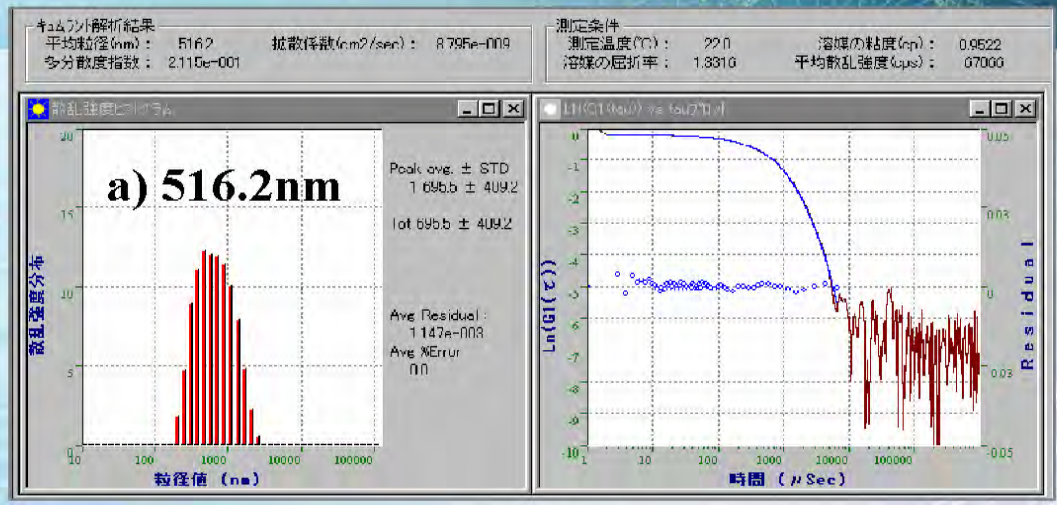


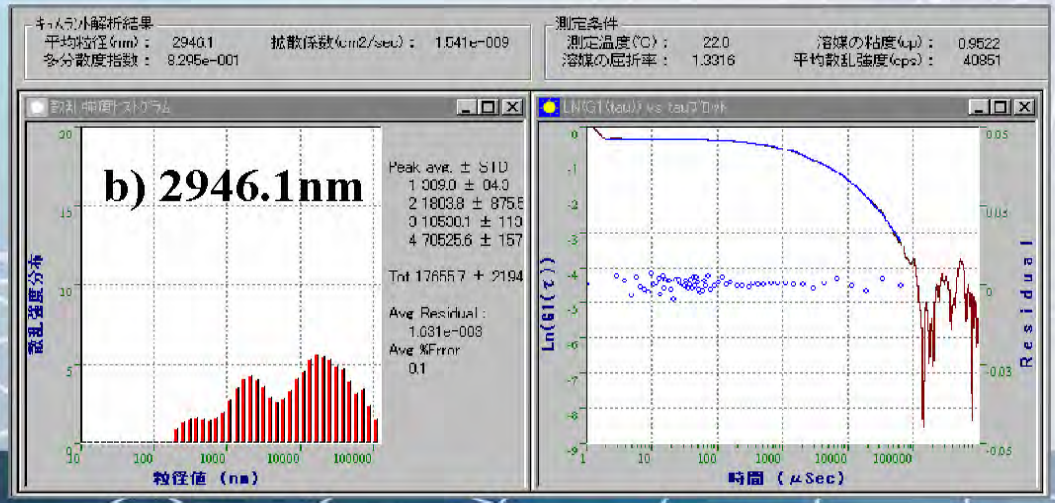
一般牛乳のクリーミング変化

a) freshな一般牛乳

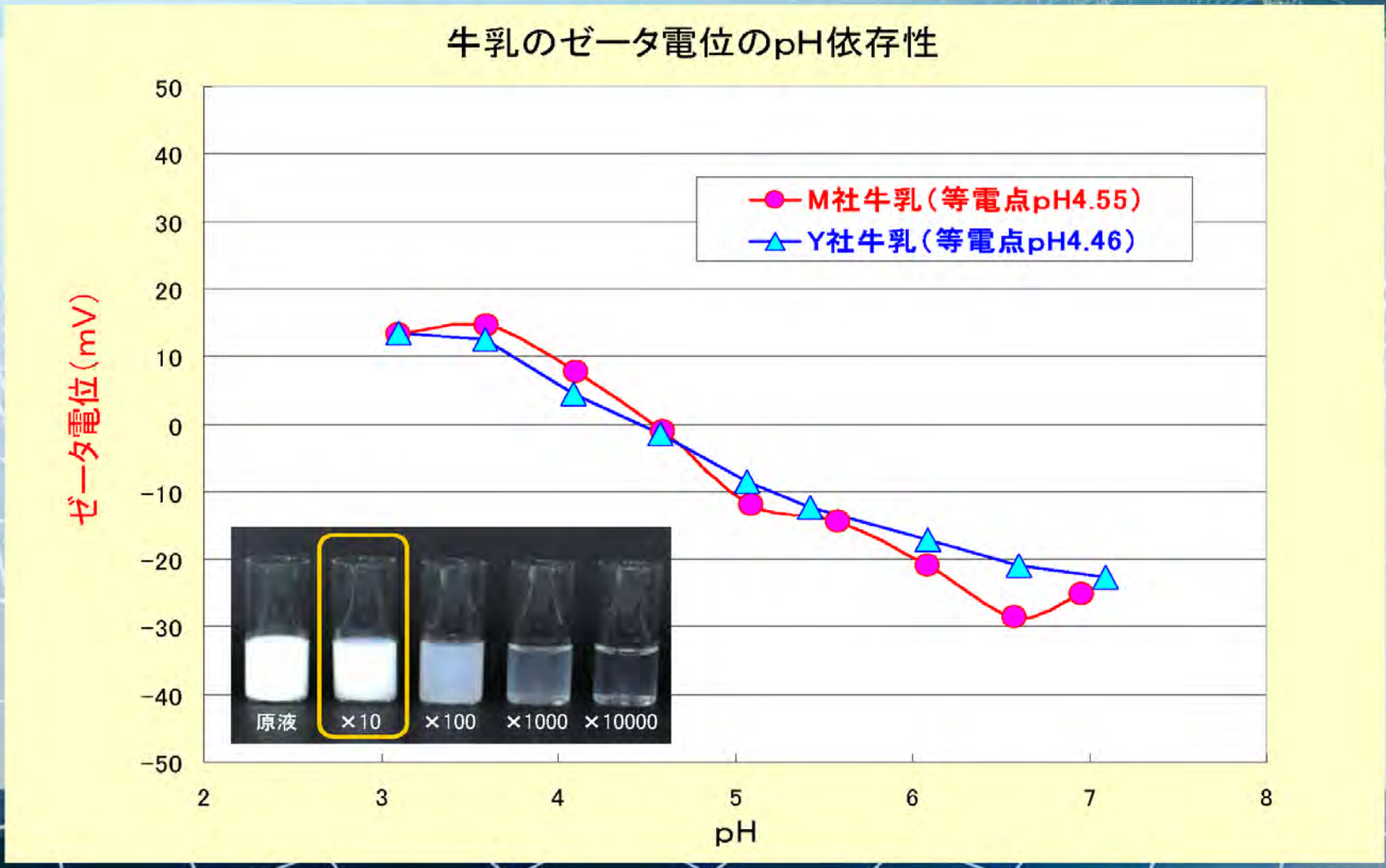
b) 室内に放置して クリーミングを起こした牛乳



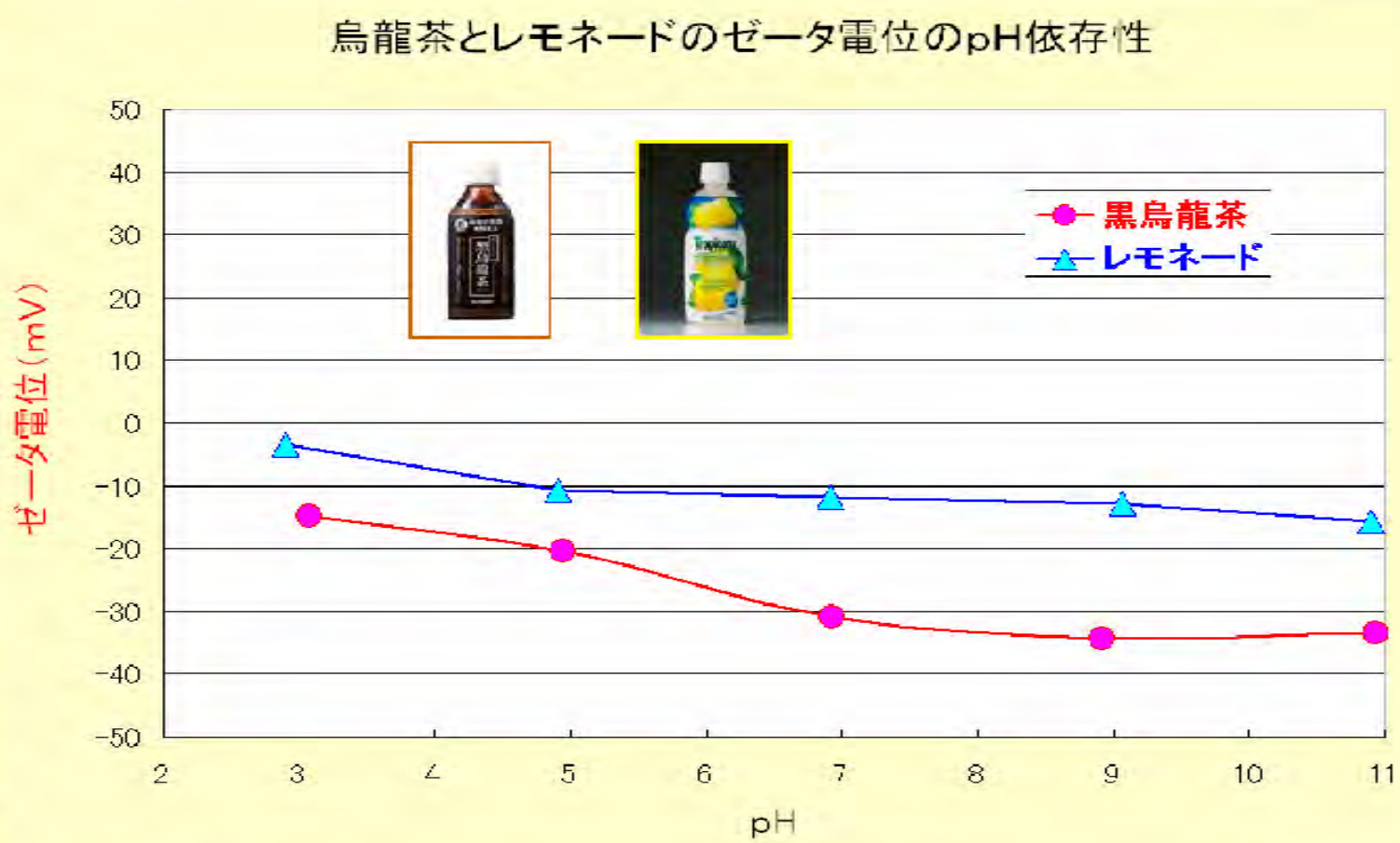




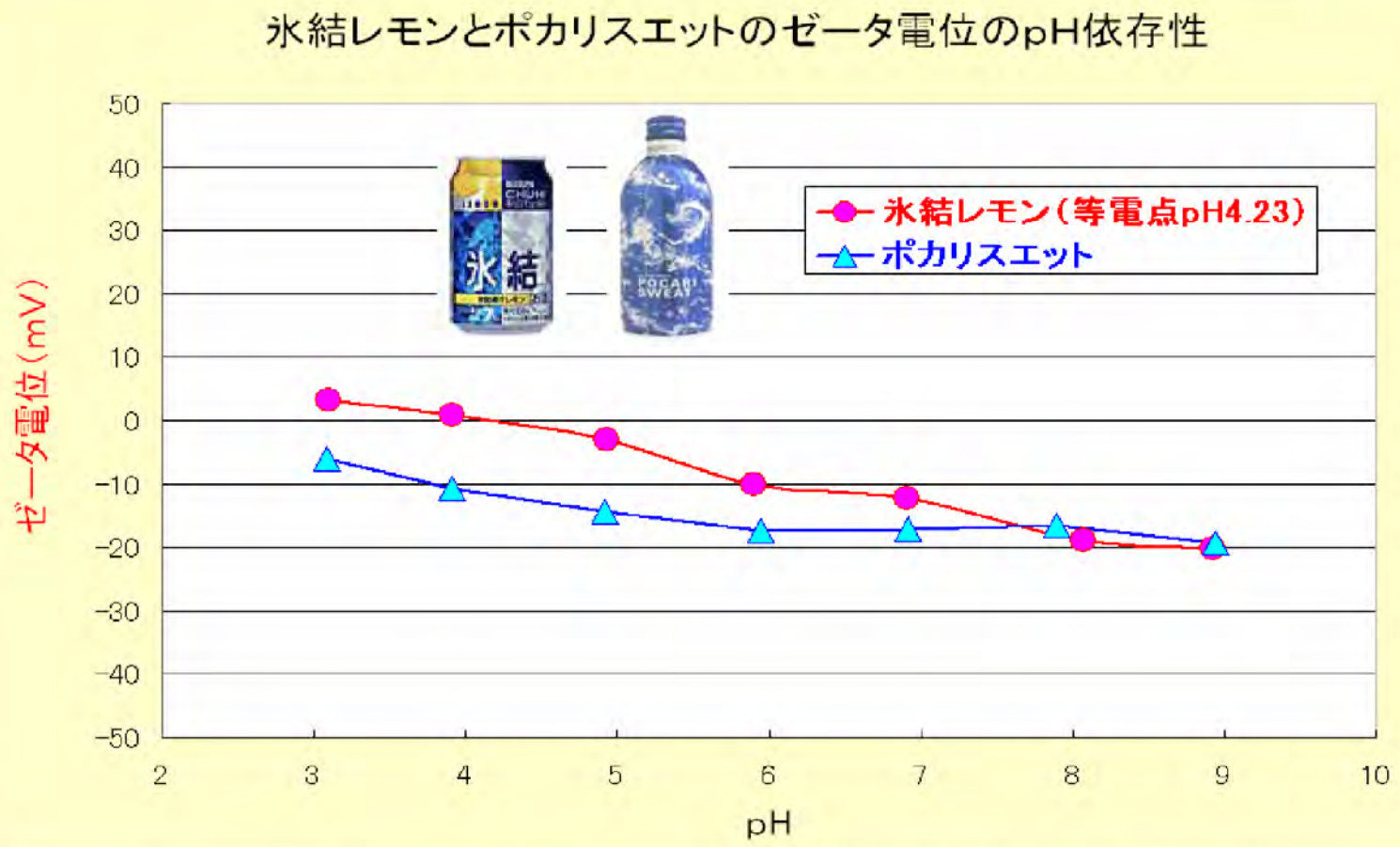
牛乳(10倍希釈)のpHタイトレーション



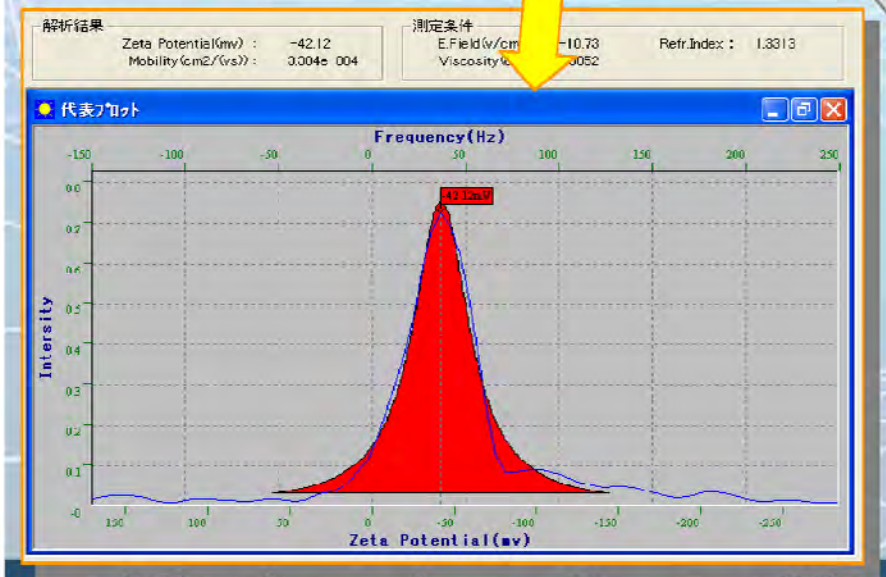
烏龍茶と清涼飲料のpHタイトレーション

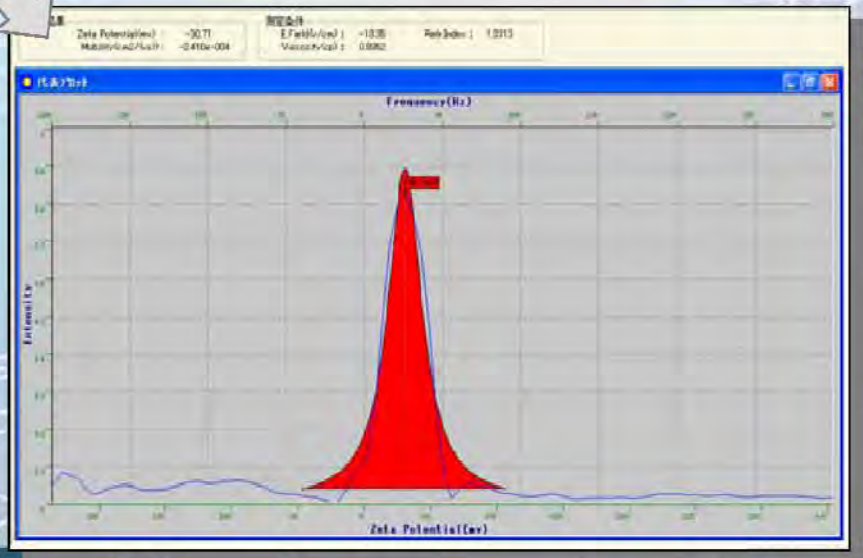


氷結レモンとポカリスエットのpHタイトレーション



プリンタ用インクのゼータ電位





■ プリンタ用インク(Yellow)原液のゼータ電位

■ プリンタ用インク(Black)原液のゼータ電位

プリンタ用カラーインクのゼータ電位

●プリンタ用インクの測定

材料メーカーだけでなくプリンタを製造するメーカーもゼータ電位を測定。

1)各色でゼータ電位の値が異なる

↓

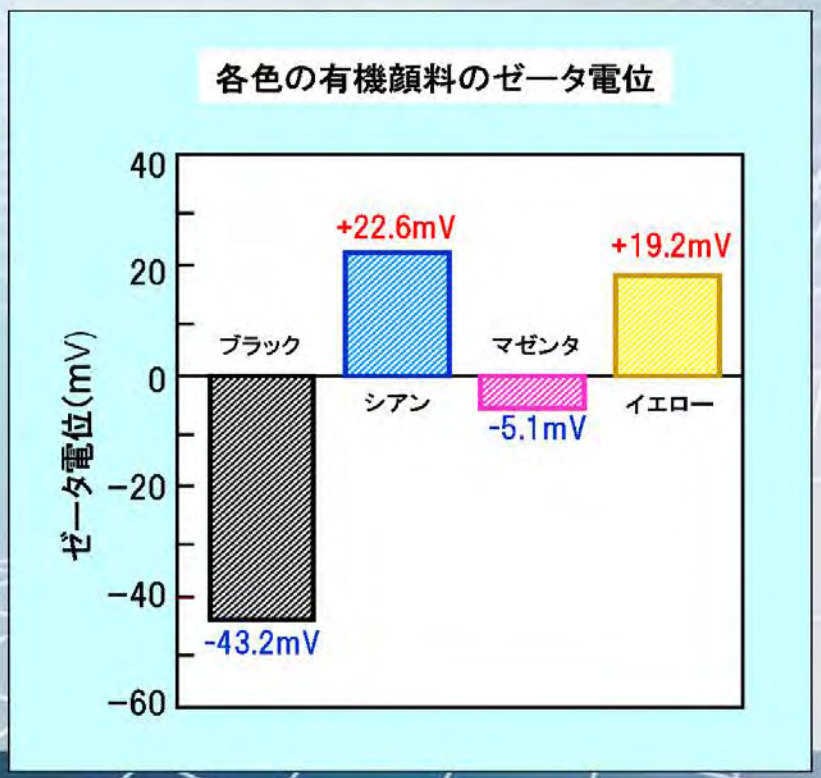
それぞれの色で安定させる事が重要

2)分散した状態を保つことが重要

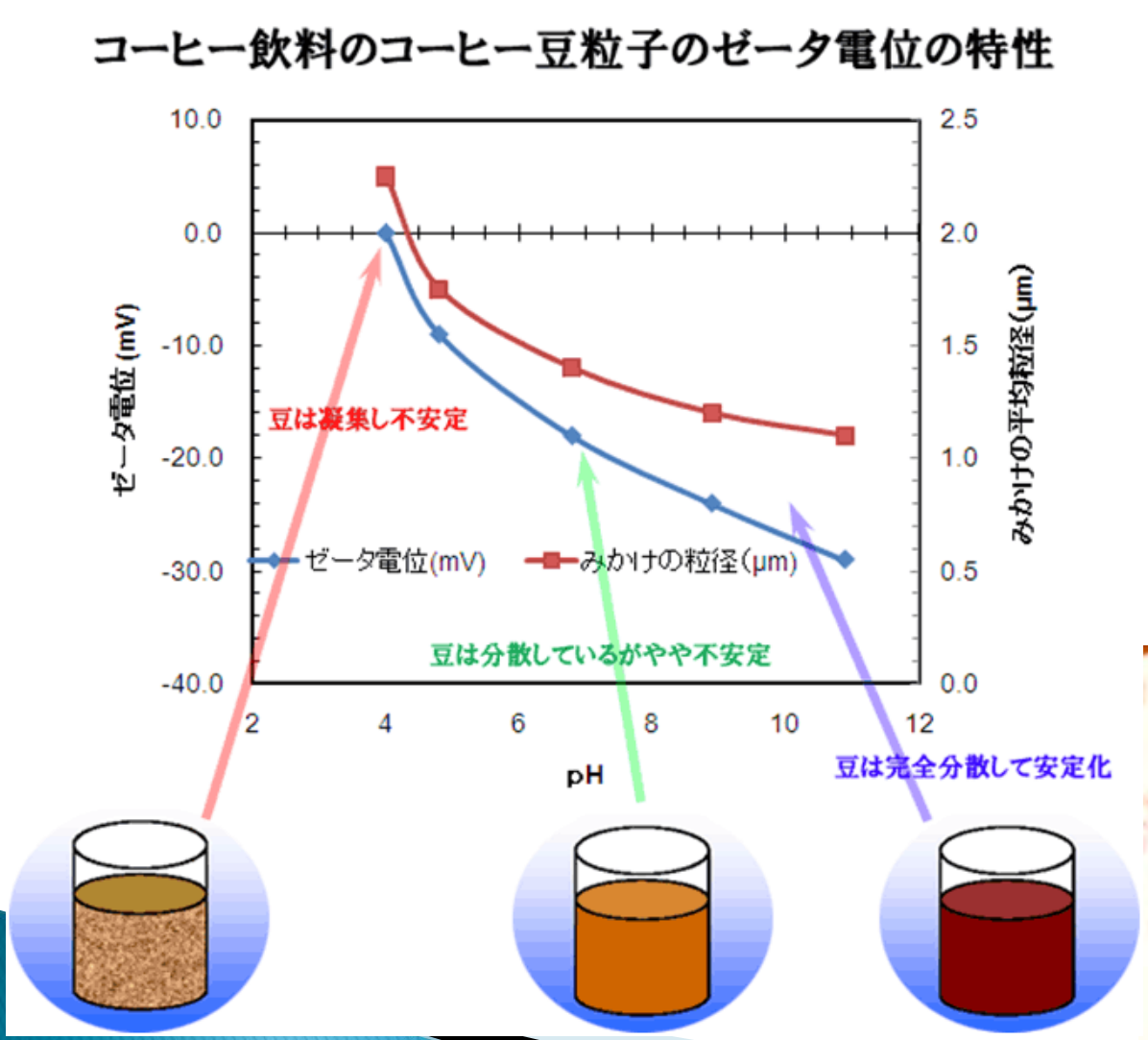
↓

凝集し固まると、ｲﾝｸｼﾞｪｯﾄ等では噴射できなくなり、色ムラにつながる

製品寿命、品質向上のための条件検討



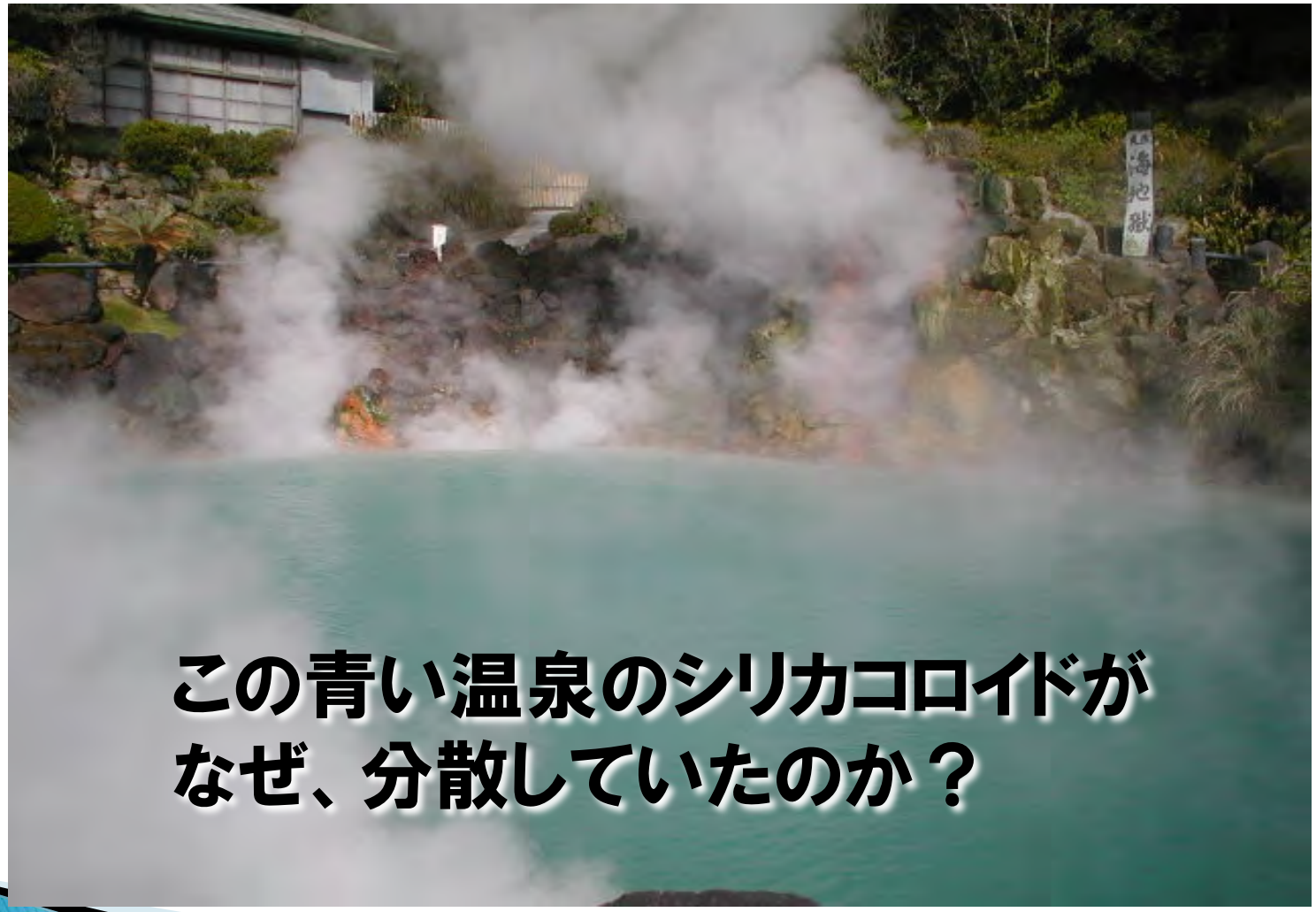
お茶も，紅茶も，コーヒーもコロイド



身の回りのコロイド

温泉

別府・海地獄

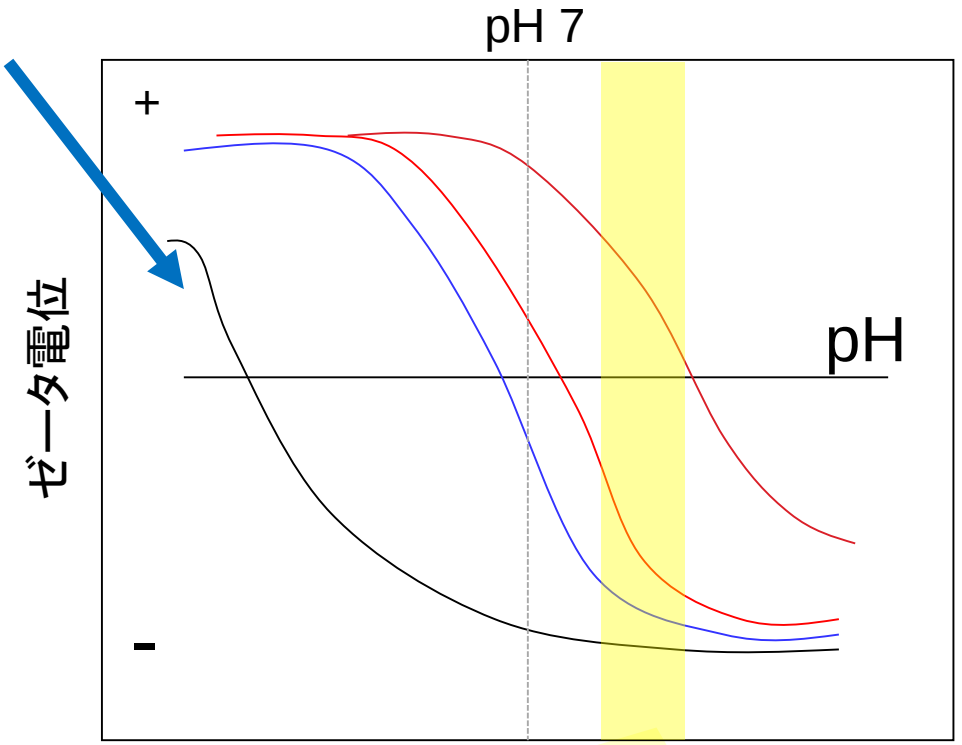


なぜ、シリカ粒子は波長よりも小さかったのか。

酸化物の等電点 結晶面、構造等によって変化する

等電点とはゼータ電位が 0（ゼロ）になるpH

- SiO_2　2～3　シリカ
- TiO_2　6～8
- Fe_2O_3　6～8
- ZrO_2　7～9
- Al_2O_3　7～9
- MgO　9～11



いちのいで会館や海地獄の温泉水のpH：　8～9

シリカコロイドの凝集・沈殿

左側が、温泉水。右側は、温泉水に、KCl（塩化カリウム）を混ぜて、1 mol/l KCl溶液としたもの。２～３時間で完全に凝集体となって沈殿した。右側の底にこずんでいるのが、そのシリカコロイド凝集体。

飲料、血液のpH

コーラ	pH 2.2
カロリーオフコーラ	pH 2.9
栄養ドリンク	pH 2.9
缶チューハイ	pH 2.9
梅酒	pH 2.9
黒酢	pH 3.1
乳酸菌飲料（カルピスなどのような飲料）	pH 3.4
スポーツドリンク（ポカリのような飲料）	pH 3.5
りんごジュース	pH 3.6
ヴィタミンウォーター	pH 3.7
赤ワイン	pH 3.8
100%オレンジジュース	pH 4.0
アクアライト	pH 4.2
ビール	pH 4.3
日本酒	pH 4.9
ウイスキー	pH 5.0
アクアライトORS	pH 5.5
水	pH 5.7
お茶	pH 6.3
牛乳	pH 6.8
イオン交換水	pH 7.0
血液	pH 7.4

嬉野温泉環境協会のWeb　http://www.spa-u.net/shopping.html?cate=3

嬉野名物！温泉湯どうふ

- 嬉野を訪れたなら、ぜひ味わってほしいのが名物温泉湯どうふ。
- 温泉水で豆腐をコトコト煮込むと、あら不思議！煮汁が豆乳色に変わり、とろとろの豆腐に仕上がります。
- 実はこれ、嬉野の温泉水だからこそできる奇跡。温泉の絶妙な成分バランスが、豆腐のたんぱく質を分解し、とろりととろけさせるのです。
- 飲めば胃腸にも優しい温泉水と栄養満点の豆腐とが見事に融合した健康フード。その食感と味わいはやみつきになりますよ。

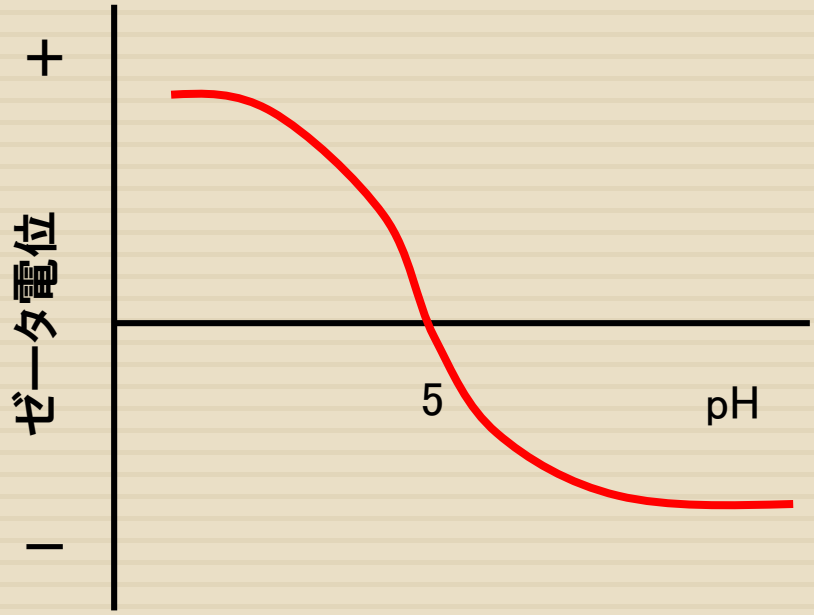
嬉野温泉豆腐の秘密

- 嬉野温泉と豆腐の関係

嬉野温泉水で湯豆腐が溶ける！
なぜだ・・・？？

豆腐

- 通常の大豆蛋白質の等電点は4.5～5.0程度
  - pH 5以上で、－
  - pH 4.5 以下で、＋
- 家庭の水のpHは
  - 5.0～6.0
- 等電点付近ではホモ凝集
- pHを上げると分散



豆腐

- 豆腐は豆乳のタンパク質の一部を熱等で変質させたあと、急速凝集させたものであり、プリンやゼリー、ヨーグルトとともにコロイドのひとつとなる。
- その豆腐では、大豆の粉砕後、懸濁液を熱処理し、濾過して、豆乳を作るが、この段階で、タンパク質が変性して、タンパク質表面が活性になり、このとき、界面活性剤のタンパク質によって、泡が多くでる現象がある。ここに凝集剤として、にがりを加えるわけだ。

嬉野温泉の成分

- 嬉野温泉は、ナトリウム-炭酸水素塩・塩化物泉で、昔でいうと、重曹泉に近い。
- 弱アルカリ泉（pH7.5-8.5）ナトリウム含有量：試料1kg中400-500mg程度。
- また、カルシウムやマグネシウムの量が少ないため、豆腐をｐHの作用で溶かす。
- カルシウムやマグネシウムは、豆腐を凝固させる方向に働くため、これらの含有量が少ない方がいい。
- また、これは一般に言われるような、タンパク質を分解しているわけではなく、「分散」という物理化学現象。

ここまでのまとめ

- コロイド化学の基礎
  - 分散と凝集は表面電位（ゼータ電位）が関係する
  - 等電点ではホモ凝集を起こす
- 身の回りのコロイド
  - ほとんどがコロイド溶液＝温泉、ビール、牛乳など
  - たとえば、豆腐
    - 豆腐はにがりで急速凝集を起こさせたもの
    - 嬉野温泉のような重曹泉で分散する

いつもの生活から
最先端サイエンスワールドへ

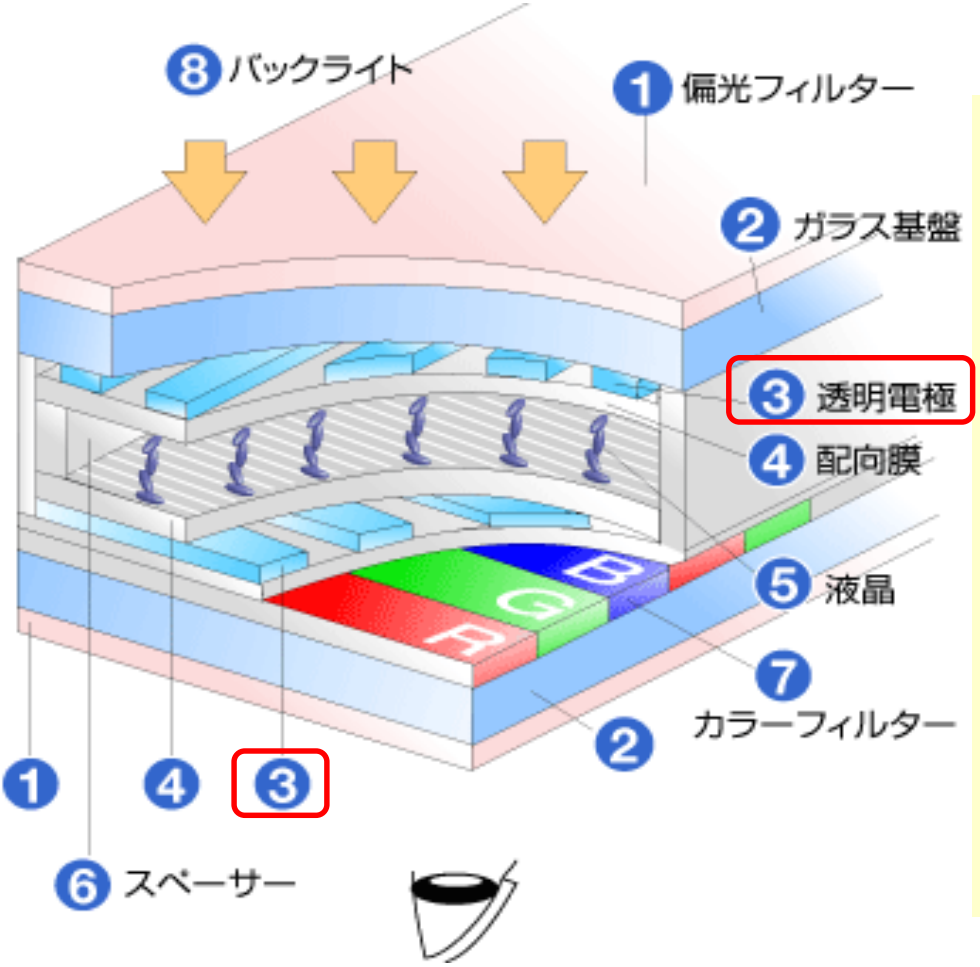
- 温泉、牛乳、ビールなど
  - 粒子の世界は、分散　と　凝集
  - 分散　⇒　コロイド
  - ナノ粒子を合成するには、分散状態でなければならない
  - 凝集すると、粒子は大きくなる
  - ナノ粒子の合成条件：　分散状態にあることが必須

最先端ナノ材料の例として・・・

ITO （スズドープ酸化インジウム）

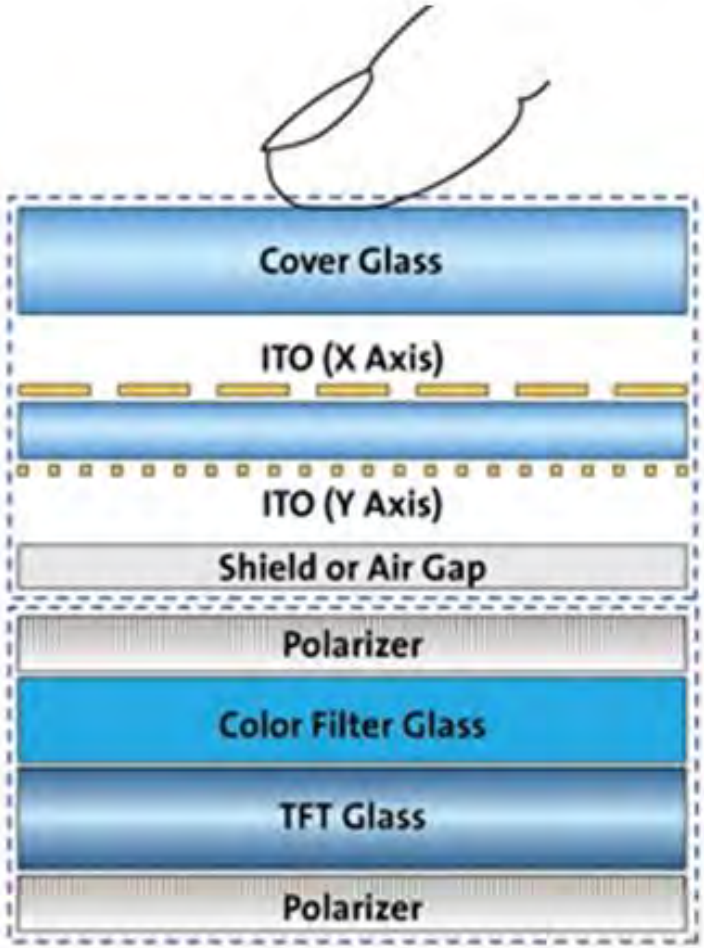
スマフォやタブレットPC，次世代太陽電池に必要な材料

液晶ディスプレイと透明導電膜

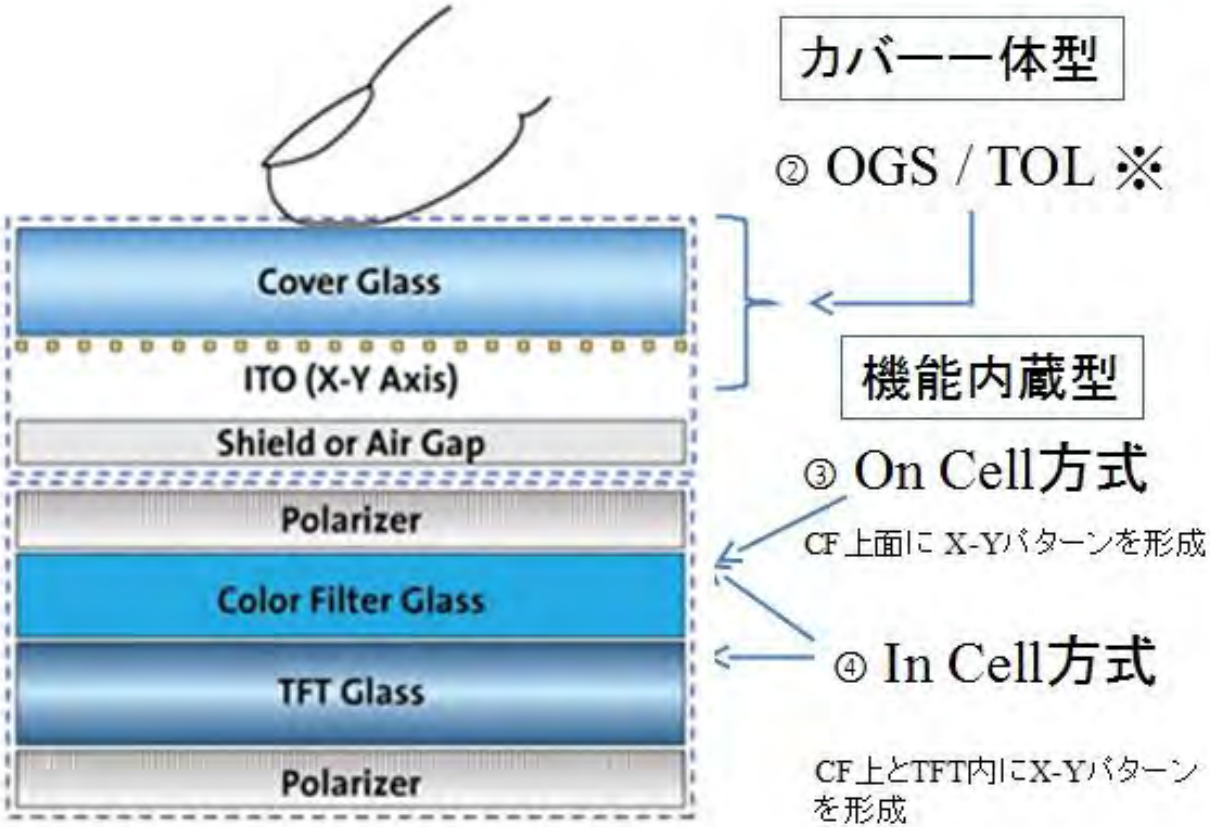


1) 偏光フィルター
　出入りする光をコントロールする。
2) ガラス基盤
　電極部からの電気がほかの部分に漏れないようにする。
3) 透明電極　透明導電膜
　液晶ディスプレイを駆動するための電極。表示の妨げにならないよう透明度の高い材料を使う。
4) 配向膜
　液晶の分子を一定方向に並べるための膜。
6) スペーサー
　液晶物質をはさむ2枚のガラス基板に、均一なスペースを確保する。
7) カラーフィルター
　RGBのそれぞれのフィルターをかけ、色を表示する。
8) バックライト
　ディスプレイの背後から光を当て、画面を明るくする。
モノクロ表示の液晶ディスプレイでは、これの代わりに「反射板」を使い、自然光で見えるようにしてあるものもある。

タッチパネルの構造バリエーション



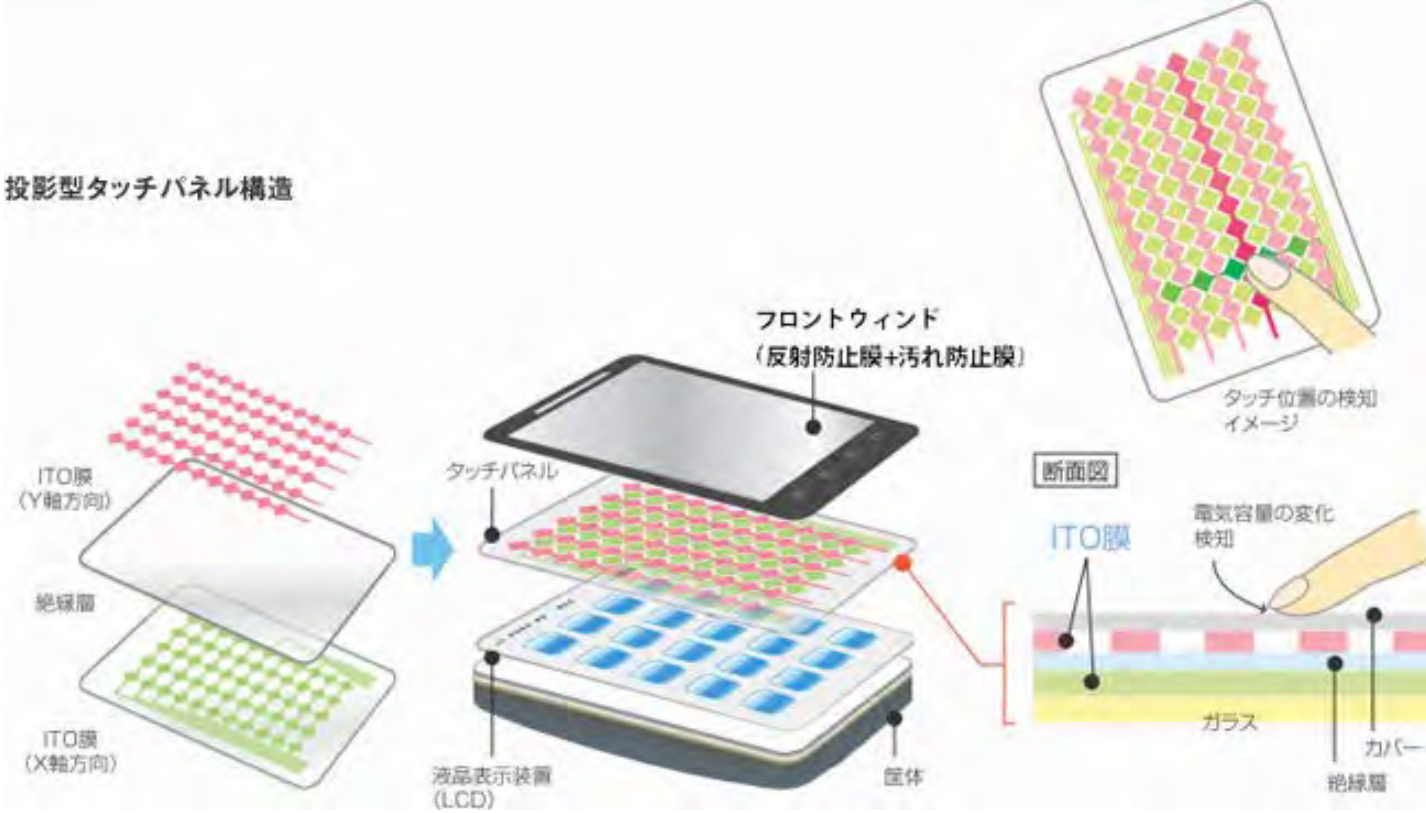
一般的方式



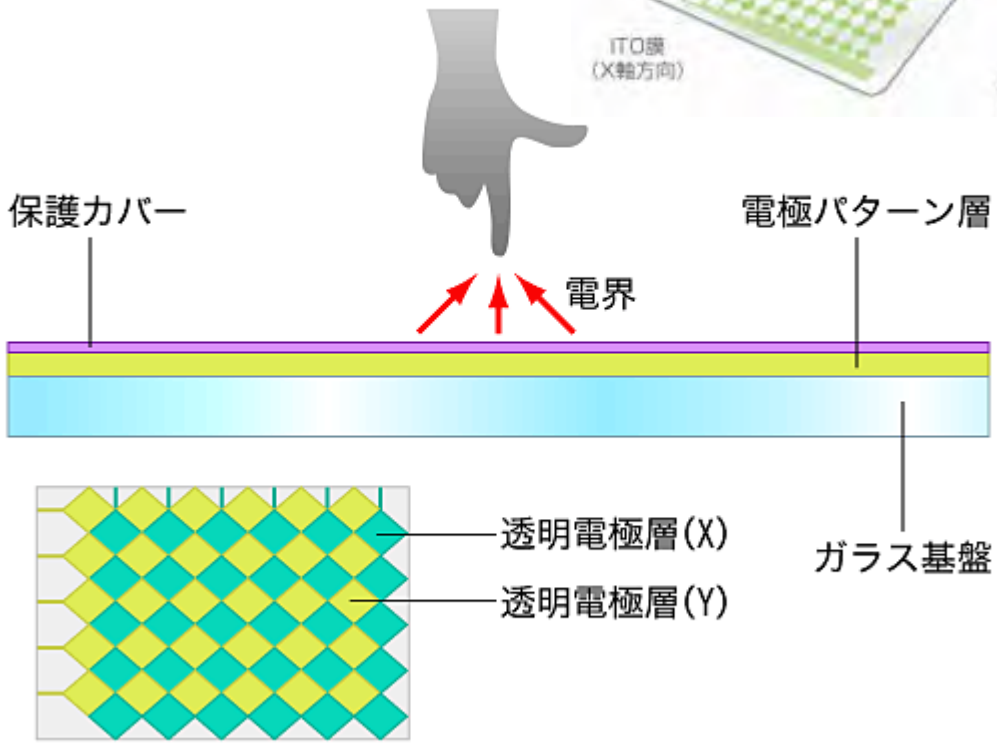
カバー一体型
タッチパネル機能内蔵型

※ OGS (One Glass Solution: コーニング), TOL (Touch On Lens)

スマートフォンの導電性



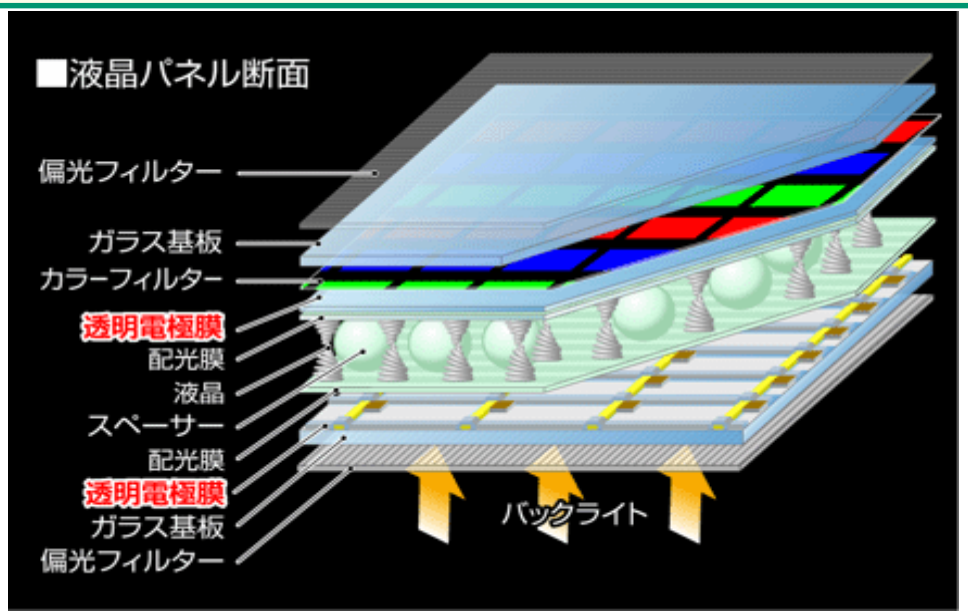
投影型静電容量方式



各透明導電性薄膜の特性と特徴

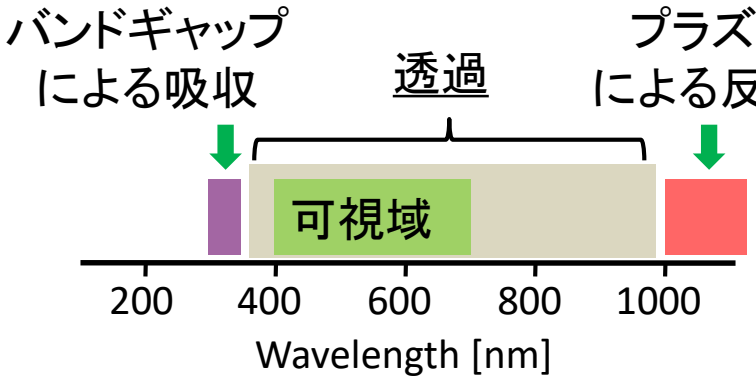
ターゲット	抵抗値	透過度	エッチング特性	耐アルカリ特性	コスト	実績(FPD)
ITO	◎	○	○	◎	△	◎
IZO	◎	○	○	○	△	○
AZO	○	○	△	×	○	×
ATO	△	○	×	○	○	×

やはりITOが一番



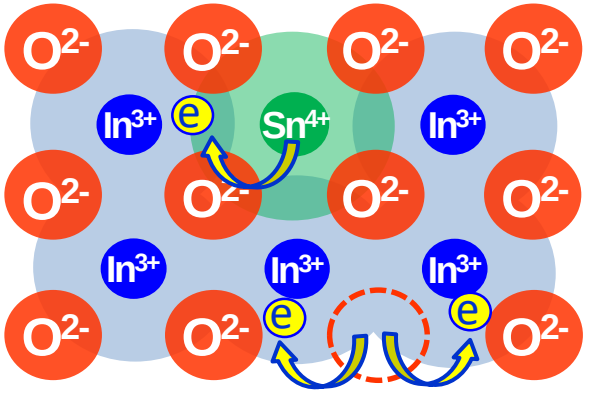
スズドープ酸化インジウム（ITO）とは

透明性



バンドギャップ = 3.5～4.0 eV (310～350 nm)
プラズマ振動の波長 = 1000 nm以上

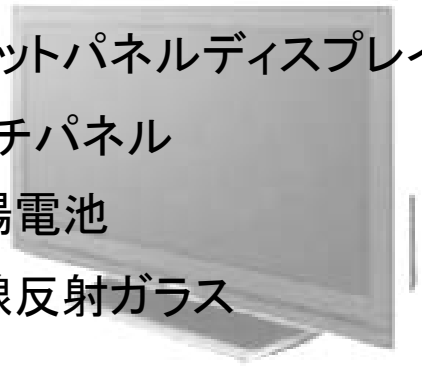
導電性



Sn^{4+}のドープ、酸素欠陥
によるキャリアの生成

ITO → 薄膜化 → 透明電極として利用

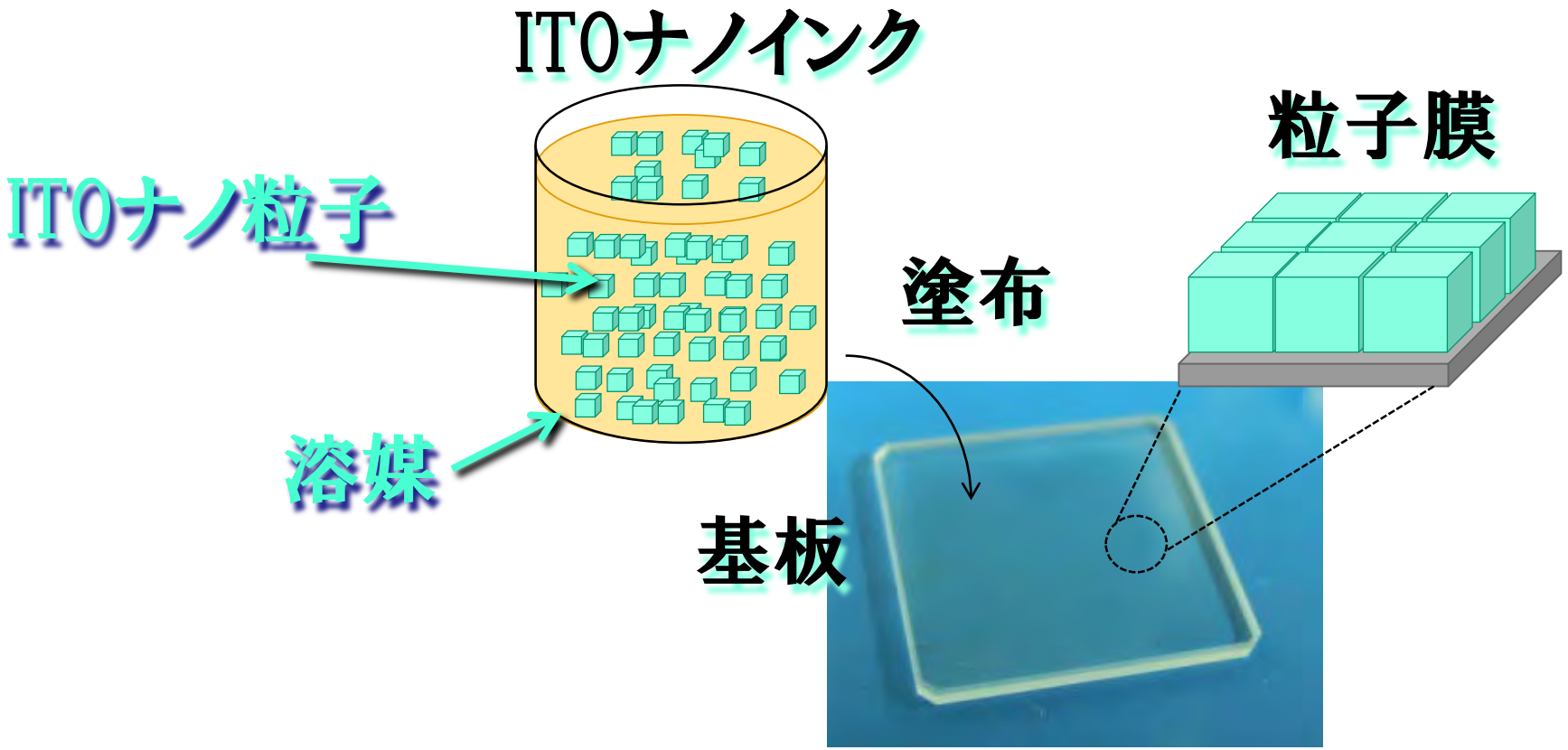
- フラットパネルディスプレイ
- タッチパネル
- 太陽電池
- 熱線反射ガラス



透明導電材料
・・・**ITO**、SnO_2、ZnO、AZO等

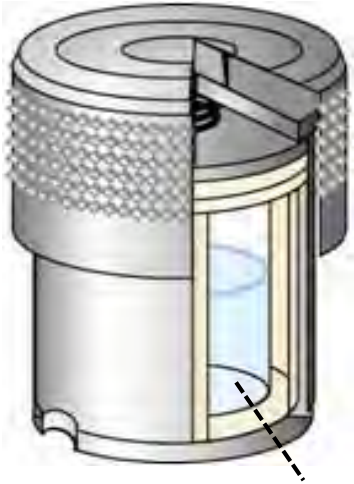
透明性　導電性　加工性
に最も優れる

ITOナノインク塗布膜の作成



ITOナノ粒子合成

オートクレーブを用いた粒子合成



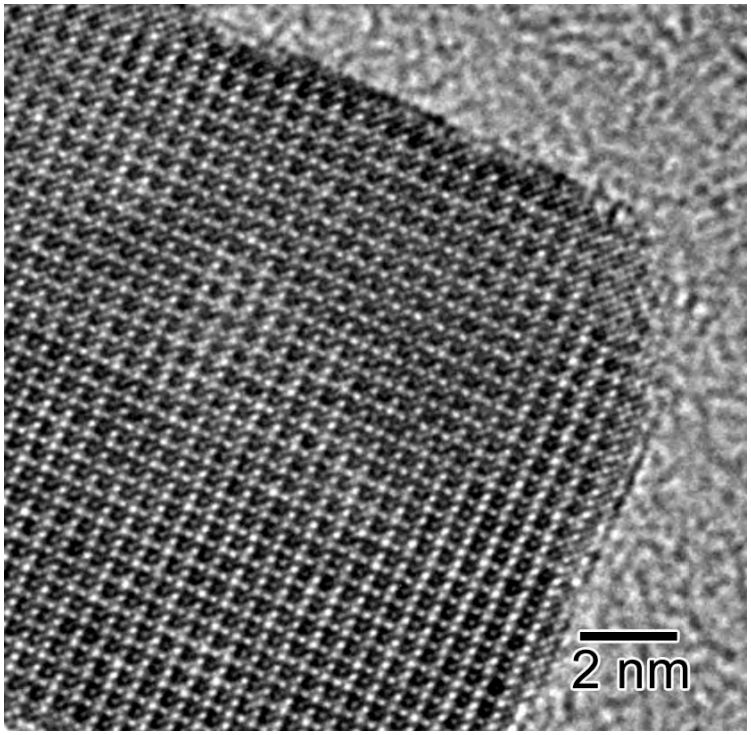
Ethylene glycol 溶液

250 ℃で熱処理

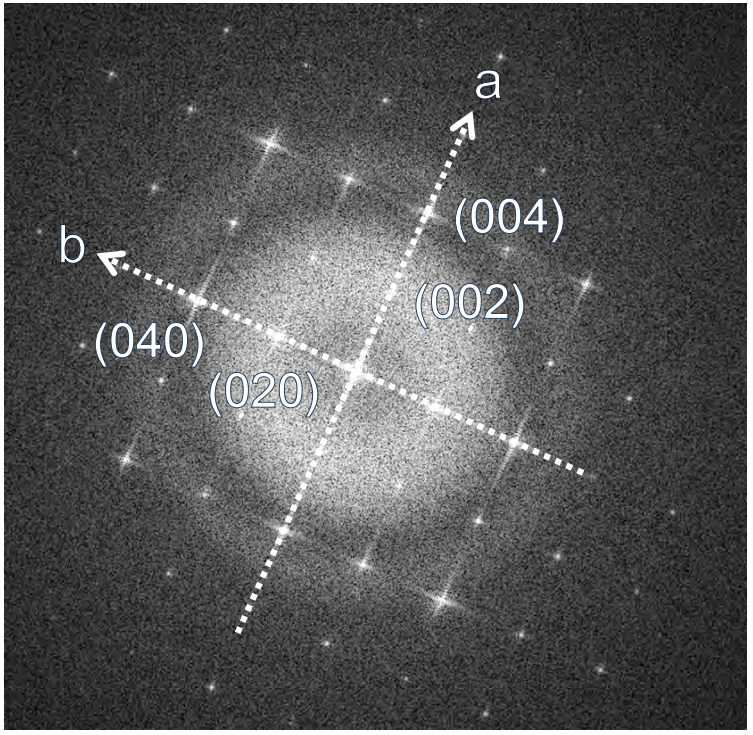
インジウム塩，スズ塩，塩基

高分解能　透過電顕

HR-TEM image



FT image

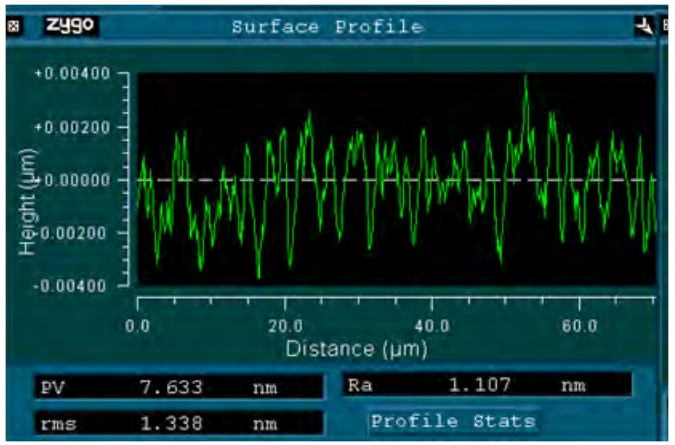


- HR-TEM image ⇨ 粒界が観察されない ⇨ 単結晶
- FT image ⇨ *a*, *b*, *c* 軸方向に成長
  ストリーク ⇨ すずドープあるいは酸素欠陥

{200} 面に囲まれた単結晶ITOナノ粒子

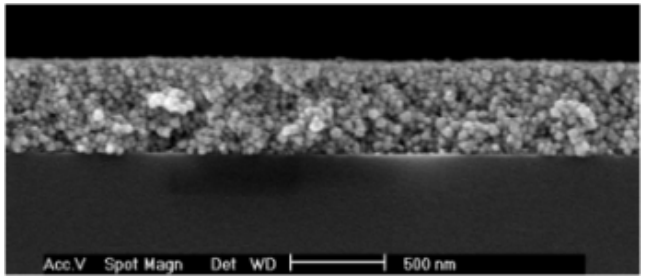
ITO ナノ粒子インク化

ITO ナノインク

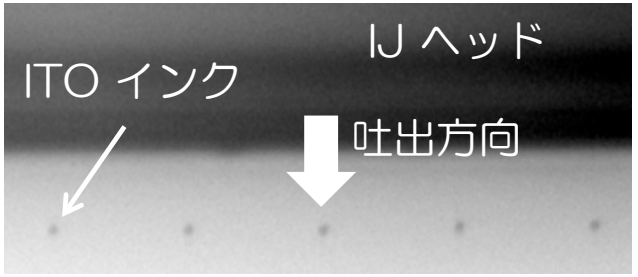


Ra: 1.1 nm

レーザー干渉計による ITO 塗布膜の Ra 測定結果



ITO インク塗布膜断面写真

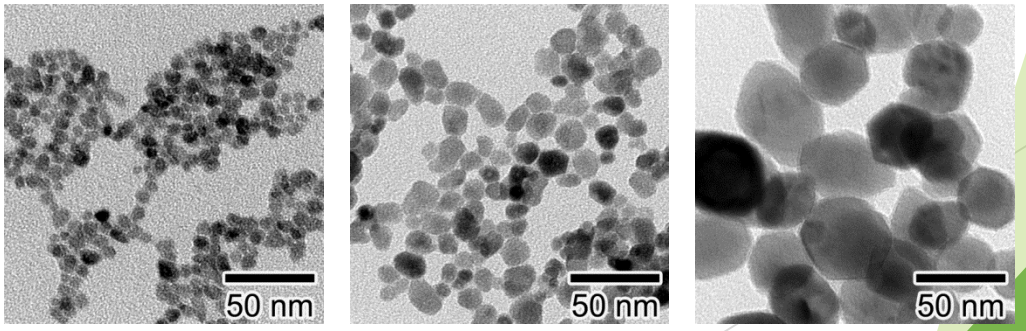


ITO インク IJ 吐出の様子

インクジェット塗布用 ITO ナノインク

- 膜厚 100 nm 以下均一塗布
- 透過率 90% 以上
- ヘイズ 1% 以下
- 抵抗値 10^{-2} Ω cm 前半達成

ITO代替ナノインク

ITO代替材料も研究対象

- AZO = Aluminum doped Zinc Oxide
- GZO = Gallium doped Zinc Oxide
- ATO = Antimony doped titanium oxide