ISSN 2189-4663

ホソカワ粉体工学振興財団

年　報

Hosokawa Powder Technology Foundation

ANNUAL REPORT

平成28年度　(2016) No.24

公益財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団
Hosokawa Powder Technology Foundation

ホソカワ 粉体工学振興財団

年　報

Hosokawa Powder Technology Foundation

ANNUAL REPORT

平成28年度　(2016) No.24

公益財団法人 ホソカワ 粉体工学振興財団
Hosokawa Powder Technology Foundation

設立の趣旨

衣・食・住や医療など，我々の日常生活で身近に氾濫しているいろいろな製品に，又，未来に向けて開発されようとしている新素材における高純度化，微細加工等の技術，さらには，世界的規模において問題視されている環境破壊，特に大気汚染に対する防止等，あらゆる産業分野に粉体技術は重要な役割を果たしております．粉体工学は，これら粉体技術を基礎的に研究し，開発する学問分野であります．

私は，私の父が大正 5 年 4 月に創業致しました細川鉄工所（現ホソカワミクロン株式会社）の経営を引き継ぎ，この粉体に関するあらゆる技術を具体化し，粉体技術を通して産業界に着実にその地位を築いてまいりましたが，その間，各方面から多くの学術研究上のご支援をいただきました．粉体技術に対する社会のニーズは，ますます大きく，また高度化し，その基礎となる粉体工学の重要性もますます高くなっています．私といたしましては，いささかの私財を学術振興，特に粉体工学を通して社会に少しでも還元できればと望むものであります．

以上の趣旨から，わが国ならびに世界の粉体工学に対する助成を主目的とし，合わせて粉体工学に関連する優れた研究・成果に対する褒賞，国際交流に対する援助，研究発表・シンポジウムなどの開催およびその援助等の諸事業を目的とする財団法人ホソカワ粉体工学振興財団を設立し，粉体工学ならびにその周辺学術の研究の発展に寄与しようとするものであります．

学術振興のもたらす社会への貢献は，人類のみならず，人類をとりまく美しい豊かな自然界にとっても，よりよい環境に導いてくれるものと確信するものであります．粉体一筋に歩んできたホソカワミクロン（株）75 年の記念すべき節目にあたり本財団を設立でき，この財団によるあらゆる事業が粉体工学振興のための一つの契機となり，大きな飛躍となればこれに優る幸いはありません．

（平成 3 年 12 月 20 日設立）
財団法人　ホソカワ粉体工学振興財団
設立者　細 川 益 男

目　　次

ご挨拶……理事長　細川悦男　1

1. 事業内容と実施状況の概要……3

2. 役員等名簿……10

3. 平成 28 年度 助成・顕彰事業……11
   3-1　平成 28 年度　KONA 賞……11
   3-2　平成 28 年度　研究助成……12
   3-3　平成 28 年度　研究者育成……14
   3-4　平成 28 年度　シンポジウム等開催援助……14

4. 研究成果等報告……15
   成果等報告目次……15
   4-1　平成 26 年度　研究助成成果報告……18
   4-2　平成 27 年度　研究者育成成果報告……138

ご挨拶

世の中に存在する物質は，一般に固体，液体，気体のうちのいずれかの状態で存在しますが，我々が住む常温，常圧下では多くの化学物質（およそ 60 ～ 70%）が固体の姿で存在します．この固体を利用して，現代社会が抱える環境，エネルギー，食糧，医療や材料などの分野における課題を解決する工学の一つが粉体工学であり，産業の発展ひいては現代社会の発展を支える重要な学問分野となっています．

当財団は，1991 年 12 月に故細川益男ホソカワミクロン株式会社社長（当時）が私財を投じて設立されたものですが，本年，記念すべき設立 25 周年を迎えました．財団設立以来，わが国ならびに世界の粉体工学分野に対する研究助成事業を主目的とし，粉体工学に関する講演討論会をはじめとする研究発表やシンポジウムの開催およびその援助，ならびに粉体工学に関する国際ジャーナルである KONA 誌の発刊などの事業を通じて世界の粉体工学の振興を図ってまいりました．

本年度も，お蔭様でそれぞれの事業を計画通り順調に実施することができました．粉体工学に関する講演討論会は，第 50 回を迎え，当財団の設立 25 周年記念講演会とともに，盛会裏に開催することができました．今回は，「豊かな未来社会を築く粉体技術」をテーマに掲げ，現代社会が抱えるエネルギー，医療，食品，先端機能材料や情報の分野における課題に対する新しい挑戦をご紹介いただきました．

最近の特筆すべきことは，研究助成への応募件数が急激に増大していることです．数年前までは 120 件程度で推移していましたが，昨年度は 150 件，今年は 195 件と応募件数が格段に増大しております．本年度はその中から厳正な審査により，23 件が選考されました．この厳しい審査を通過された方々の研究課題を拝見しまして，毎年のことながら粉体工学の着実で，多様な発展を実感しております．

特に今年は新しい粉体特性測定法の提案，粉体基礎現象の解明，新しい粉体プロセス技術や製剤技術の開発，さらには粉体機能材料の開発など，粉体に関する研究の進展には目を見張るものがあります．また，これからの粉体工学の発展を担われる博士課程の学生の皆さんを対象とする若手研究者の育成に関する援助には，毎年海外からの留学生の皆さんが数名含まれるようになり，一層グローバル化してまいりました．

一方，粉体工学に関する国際的ジャーナルであります KONA 誌は，34 号を数え，Impact Factor も年々増大するとともに Web でのアクセス件数も約 570 件／日と世界の方々からご利用をいただいております．本振興財団の定款には，財団の目的として「世界の粉体工学の振興

を図ることを目的とする」と謳われていますが，来年度からは，全世界から KONA 賞に応募していただけるように準備を進めており，一層世界の粉体工学の振興を図ってまいりたいと存じます.

今年は，前述しました通り粉体工学に関する講演討論会が第 50 回，ホソカワ粉体工学振興財団は設立25周年, そしてホソカワミクロン株式会社は創業100周年の節目の年を迎えました.

これを機に，思いを新たにして，ホソカワ粉体工学振興財団はもとより，ホソカワグループを挙げて，粉体工学の振興に尽力してまいりますので，皆様方のご支援，ご鞭撻をよろしくお願い申し上げます.

公益財団法人　ホソカワ粉体工学振興財団
理事長　細 川 悦 男

1. 事業内容と実施状況の概要

1-1 事業内容の概要

当財団は粉体工学の振興を目的として 6 種の助成・褒賞事業と 2 種の自主事業を実施しております．事業内容の概要は以下の通りです．

I. 助成・褒賞事業

No.	事業種目	援助等の対象
1	KONA 賞	粉体に関する研究に従事し，優れた研究業績を挙げた個人またはグループへの褒賞
2	研究助成	粉体工学，粉体科学に関する研究のための助成
3	ホソカワ研究奨励賞	粉体工学に関する優れた若手研究者に対する褒賞
4	研究者育成の援助	粉体工学に関する研究に従事する大学院学生のための研究学習費の援助
5	学会・シンポジウム等の開催援助	粉体工学に関する優れた若手研究者に対する褒賞．関する学会，シンポジウム等の開催に対する援助．学協会，大学等の主催者に援助
6	出版物刊行の援助	粉体工学に関する出版物刊行の援助

なお，平成 28 年度は，No.1，2，4，5 の事業について公募を行いました．平成 29 年度も No.1，2，4，5 の事業を公募します．

II. その他の事業（財団自主事業等）

No.	事業の種類	事業内容の概要
1	粉体工学に関する講演討論会の開催	粉体工学に関する重要テーマについて研究者・技術者による講演と討論の会．年 1 回，東京・大阪で隔年に開催．定員約 150 名，公開．
2	粉体工学に関する英文学術誌 KONA Powder and Particle Journal の発行	粉体工学に関する国際的学術誌．年 1 回発行．内容はレビューおよび研究論文約 20 編を含む．約 290 頁．発行部数 1,100 部．世界の学者，研究者，図書館等へ無償で配布．ホームページに掲載．

上記の諸事業は，事業年度ごとに理事会，評議員会の審議，承認を得て行います．

1-2　実施状況の概要

I. 助成・褒賞事業の実施状況

初年度以来の年次別助成事業の実績状況は以下の通りです.

（助成単位：千円）

平成年度	研究助成			KONA 賞			海外渡航者援助			シンポジウム等開催援助		
	応募件数	採択		応募件数	採択		応募件数	採択		応募件数	採択	
		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額
4	69	20	26,000	1	1	1,000	10	6	1,800	6	3	7,000
5	86	31	20,400	8	1	1,000	8	6	1,800	3	3	6,500
6	70	25	13,800	3	1	1,000	10	5	1,500	5	3	5,000
7	88	27	15,280	5	1	1,000	11	5	1,500	1	1	200
8	84	27	15,000	3	1	1,000	8	5	1,500	（公募せず）		
9	57	29	18,000	5	2	2,000	8	5	1,500	0	0	0
10	66	25	17,800	5	2	2,000	7	3	900	0	0	0
11	64	21	18,000	4	2	2,000	9	4	1,200	4	2	1,500
12	79	23	17,900	4	2	2,000	11	5	1,500	2	2	1,500
13	61	31	18,900	10	1	1,000	12	5	1,500	1	1	1,000
14	68	24	18,300	3	1	1,000	7	4	1,200	4	2	2,000
15	76	24	18,200	7	1	1,000	6	4	1,200	1	1	1,000
16	101	25	17,200	5	2	2,000	10	3	900	2	2	1,000
17	120	24	23,000	5	1	1,000	（公募せず）			5	2	2,000
18	112	23	23,800	4	1	1,000	（公募せず）			2	2	1,500
19	137	23	21,900	1	1	1,000	（公募せず）			5	2	1,500
20	128	18	13,500	3	1	1,000	（公募せず）			4	3	1,000
21	公募せず											
22	公募せず											
23	117	17	13,000	2	1	1,000	公募せず			6	3	1,400
24	79	14	8,600	5	1	1,000	公募せず			公募せず		
25	119	30	23,000	3	1	1,000	公募せず			0	0	0
26	126	23	19,400	5	1	1,000	公募せず			1	1	1,000
27	150	22	16,700	5	1	1,000	公募せず			1	0	0
28	195	23	13,800	6	1	1,000	公募せず			4	1	300

（助成単位：千円）

平成年度	研究者育成の援助			出版物刊行援助			特別枠		拡大研究助成		合計		
	応募件数	採択		応募件数	採択		件数	助成金額	件数	助成金額	応募件数	採択	
		件数	助成金額		件数	助成金額						件数	助成金額
4	8	5	1,000	1	1	10,000					95	36	46,800
5	15	5	1,000	2	2	10,065					122	48	40,765
6	19	6	1,200	1	1	8,000					108	41	30,500
7	19	7	1,400	0	0	0					124	41	19,380
8	20	7	1,400	（公募せず）							115	40	18,900
9	16	6	1,200	（公募せず）							86	42	22,700
10	16	9	1,800	（公募せず）							94	39	22,500
11	22	6	1,200	（公募せず）							103	35	23,900
12	26	7	1,400	（公募せず）			7	3,900			129	46	28,200
13	19	8	1,600	（公募せず）			7	3,000			110	53	27,000
14	19	8	1,600	（公募せず）			4	4,000			105	43	28,100
15	16	9	1,800	ホソカワ研究奨励賞			4	4,100			110	43	27,300
16	27	7	1,400	応募	採択		5	3,100			150	44	2,560
17	26	11	3,300	件数	件数	助成金額	6	3,800	3	15,000	165	47	48,100
18	16	11	3,300	9	3	1,500	3	3,000	2	10,000	148	45	44,100
19	22	10	3,000	11	3	1,500	3	3,000	1	5,000	180	43	36,900
20	19	10	3,000	8	2	1,000	2	1,100	0	0	164	36	20,600
21	公募せず										0	0	0
22	公募せず										0	0	0
23	公募せず										125	21	15,400
24	公募せず										84	15	9,600
25	12	9	2,700	公募せず							134	40	26,700
26	28	9	2,700	公募せず							160	34	24,100
27	30	10	3,000	公募せず							186	33	20,700
28	36	10	3,000	公募せず							241	35	18,100

◎　平成 28 年度 KONA 賞・研究助成等贈呈

日時：平成 29 年 3 月 9 日（木）
場所：ホソカワミクロン株式会社本社　本館 12 階大会議室
〒 573-1132 大阪府枚方市招提田近 1-9
主催：公益財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団
後援：ホソカワミクロン株式会社

KONA 賞授与

平成 28 年度の KONA 賞・研究助成等贈呈式が，ホソカワミクロン株式会社本社において開催された．本年度は，全体で 241 件の応募に対して，選考委員による厳正な審査の結果，KONA 賞 1 件，研究助成 23 件，研究者育成 10 件およびシンポジウム等の開催援助 1 件が採択され，最終的に褒賞金・助成金の総額は 1,810 万円となった．

また，KONA 賞には，阿尻雅文氏（東北大学原子分子材料科学高等研究機構・教授）の研究テーマ「超臨界水熱合成法の発明」が選ばれた．式典では，細川理事長挨拶，日高常務理事の選考結果報告の後，受賞者及び助成対象者一人ひとりに，細川理事長から贈呈状が手渡された．その後，KONA 賞受賞者阿尻雅文氏から受贈者を代表して挨拶があり，続けて研究助成対象者，研究者育成対象者，主催者側から 1 名ずつによる粉体工学に関する興味深い講演が行われた．

① 福岡大学　工学部化学システム工学科機械工学専攻　助教　瀬戸 弘一
「金属製メッシュの IR 透過特性を利用した粒度分布計開発」
② 同志社大学　理工学研究科応用化学専攻　博士後期課程 2 年　出来 祐人
「数値解析による液液二相拡散現象の定量化と形態制御」
③ ホソカワミクロン株式会社　製薬・美容科学研究センター研究員・博士（工学）　笹井 愛子
「PLGA ナノ粒子製剤の開発と医薬・化粧品への応用，成果例」

式典終了の後には，見学ツアー・懇親会などが行われた．参加者は，受賞者・助成対象者・財団関係者など約 60 名であった．

集合記念写真

II. 自主事業の実施状況の概要

（経費単位：千円）

平成年度	粉体工学に関する講演討論会					KONA 誌の発行			
	回数	討論会テーマ	講演数	出席者	経費	号数	総頁数	発行部数	経費
7	29	粉体プロセスにおける安全・健康問題	5	232	3,360	13	240	2,300	7,730
8	30	先端機能性材料の製造プロセス	5	144	2,550	14	200	2,300	7,490
9	31	環境保全技術と粉体工学	6	142	3,750	15	254	2,200	7,500
10	32	最近の造粒と粒子設計―医療品／食品製造プロセスを中心として―	6	210	4,630	16	256	2,200	8,190
11	33	新産業創出のための粉体工学	6	246	4,140	17	250	2,200	7,440
12	34	IT 産業における粉体工学	8	283	5,130	18	248	2,200	7,160
13	35	ナノ粒子材料への期待	7	184	3,750	19	283	2,200	7,990
14	36	ナノ粒子の産業界への展開	6	208	4,160	20	276	2,200	7,920
15	37	ナノパーティクル・テクノロジー	6	227	5,100	21	246	1,300	13,000
16	38	ナノ構造制御による粉体産業の発展をめざして	6	160	4,500	22	211	700	8,660
17	39	ここまで来たナノ粒子の実用化	7	205	5,380	23	224	1,000	10,070
18	40	ナノテク実用化の鍵を握るナノ粒子の制御と応用	6	174	5,320	24	252	1,000	13,090
19	41	ナノパーティクル・テクノロジー：新市場開拓と参入	6	167	4,380	25	303	1,000	11,460
20	42	ナノパーティクル・テクノロジー：応用・実用化への新展開	6	126	3,400	26	282	1,000	8,040
21	43	ナノテクノロジーによる粉体の機能化と新材料開発	6	160	3,130	27	248	600	6,250
22	44	ナノパーティクルハンドリング技術が生み出す新材料	6	134	2,660	28	242	600	3,850
23	45	ナノパーティクルテクノロジーの構築と実用化への展開	6	174	3,230	29	284	600	8,400
24	46	ナノパーティクルテクロジーの応用最前線	6	141	3,585	30	288	600	3,916
25	47	先端から基盤までを支える粉体工学の進歩	6	201	6,656	31	274	1,800	9,176
26	48	多様なものづくりを支える粉体工学の進歩	6	153	4,364	32	283	1,800	8,556
27	49	時代とともに歩む粉体工学	6	162	3,596	33	357	1,000	7,253
28	50	豊かな未来社会を築く粉体技術	6	156	5,169	34	293	1,100	7,417

◎第 50 回粉体工学に関する講演討論会

去る 9 月 13 日（火）に，「第 50 回粉体工学に関する講演討論会」ならびに「ホソカワ粉体工学振興財団設立 25 周年記念特別講演会」が開催され，「豊かな未来社会を築く粉体技術」をテーマとして，さまざまな種類の材料を対象とした粉体工学･粉体技術の最前線について，6 名の講師の方々からご講演があった．

最初に，細川悦男理事長より開会挨拶があり，今年はこの講演討論会が第 50 回，当粉体工学振興財団が 25 周年，そして本会を後援しているホソカワミクロン（株）が創業 100 周年を迎えたことに触れ，半世紀にわたってこの講演討論会を継続してこられたことに対する感謝の思いを伝えられた．さらに，今回の設立 25 周年記念事業として東京理科大学藤嶋学長の特別講演が行われることが紹介され，そして今後も引き続き本会に御愛顧を賜りたい旨が伝えられた．

講演の内容は，KONA 賞受賞記念講演の低炭素社会の電力供給を支える石炭火力技術から始まり，無機・バイオ中空ナノ粒子を融合した新治療戦略，ガラス状態粉体食品，そして超臨界水熱合成法を用いたナノ粒子の連続大量合成法と共に，粉体システムへの IoT の応用に関するものと幅広い材料・技術を対象として粉体技術の最新動向について講演された．

その後，当財団設立 25 周年記念特別講演として東京理科大学藤嶋学長より「酸化チタン光触媒とダイヤモンド電極」について，酸化チタン光触媒機能の発見の経緯からその多方面にわたる応用の実例と発展の可能性ならびにダイヤモンド電極の作製法や特性について分かりやすく解説された．その後，来場者と講師の間で活発な質疑応答が行われた．

講演討論会の後，懇親会が催され，終始和やかな雰囲気の中，講師と来場者との間で有意義な交流が行われた．来場者数は 150 人を超え，会場は満杯状態となった．

テーマ：豊かな未来社会を築く粉体技術
日　時：2016 年 9 月 13 日（火）
場　所：東京マリオットホテル
主　催：公益財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団
企　画：粉体技術談話会
後　援：ホソカワミクロン株式会社

●開会挨拶　　ホソカワ粉体工学振興財団　理事長
ホソカワミクロン株式会社　代表取締役社長　細川 悦男

（セッション 1）（司会：京都大学　名誉教授　東谷 公）

講演 1　（KONA 賞受賞記念講演）「低炭素社会の電力供給を支える石炭火力技術と粉体工学」
電力中央研究所　首席研究員　牧野 尚夫

講演 2　「無機ナノ粒子とバイオ中空ナノ粒子の融合による新しいがん治療戦略」
神戸大学　大学院工学研究科　准教授　荻野 千秋

（セッション 2）（司会：広島大学　名誉教授　奥山 喜久夫）

講演 3　「ガラス状態の粉体食品を知る」
東京工業大学　環境・社会理工学院　特任教授
東京海洋大学　名誉教授（元学長）　高井 陸雄

講演 4　「超臨界水熱合成法連続大量ナノ粒子合成―ナノ粒子合成・コンポジット材料合成・界面制御触媒―」

東北大学　原子分子材料科学高等研究機構　教授　阿尻 雅文

講演 5　「The Internet-of-Things, Opportunities to Improve Manufacturing Processes」

Hosokawa Micron Limited UK, Managing Director, Iain Crosley

設立 25 周年記念特別講演

（司会：名古屋工業大学　名誉教授（元学長）　高橋 実）

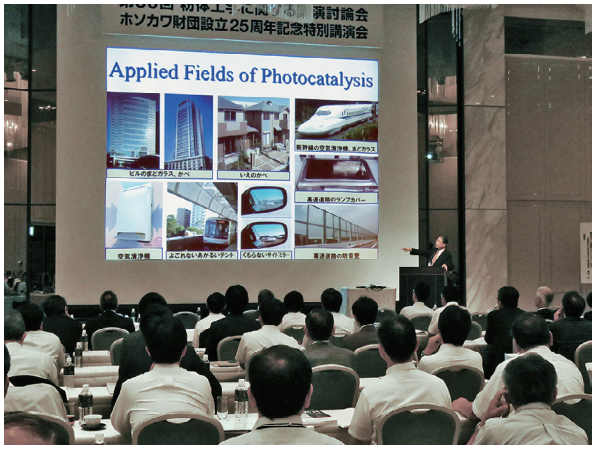
講演 6　「酸化チタン光触媒とダイヤモンド電極」

東京理科大学　学長

東京大学　特別栄誉教授　藤嶋 昭

開会挨拶

KONA 賞受賞記念講演



特別講演

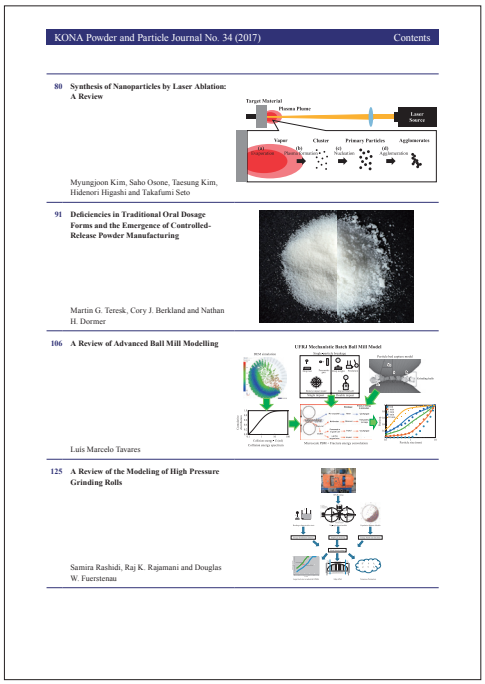
懇親会

◎粉体工学に関する英文誌 KONA Powder and Particle Journal No.34（2017）の発行

KONA 誌の編集は粉体技術談話会に委託され，粉体技術談話会は KONA 誌編集委員会を組織して編集に当たった．この委員会はアジア，ヨーロッパ，アメリカに各ブロックの編集委員会を設け，それぞれの地域より優れた粉体関係の論文（レビュー，研究報告）を集め，これを編集して年 1 回，KONA 誌として出版している．本年度は KONA No. 34 として平成 29 年 1 月 10 日に発行された．掲載論文数は 22 編で，内訳はアジアブロックから 11 編，ヨーロッパブロックから 3 編，アメリカブロックから 8 編が寄稿されている．本年は 1,100 部を印刷し，世界中の粉体関係の研究者，図書館，大学等に寄贈し高い評価を得ている．

なお，本誌は全記事を，http://www.kona.or.jp のサイトにおいて無料で閲覧することができる．また，2013 年より J-STAGE に掲載が開始され，2014 年 6 月に全てのバックナンバーの掲載が完了した．No. 34（2017）の論文，記事についても，平成 29 年 2 月 28 日に J-STAGE への掲載を完了した．このサイトでの KONA 誌の日平均利用件数は加入当時の約 100 件から 500 件を超えるまでに増え，学術雑誌評価指数の Impact Factor も 1.78 と昨年より 50% 余り上昇する結果となった．

KONA誌 No.34（2017）表紙

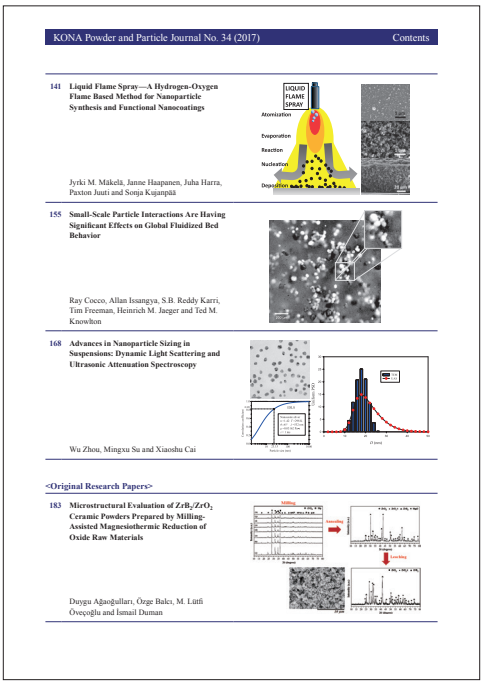

KONA Powder and Particle Journal No. 34 (2017) Contents

80 Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation: A Review
Myungjoon Kim, Saho Osone, Taesung Kim, Hidenori Higashi and Takafumi Seto

91 Deficiencies in Traditional Oral Dosage Forms and the Emergence of Controlled-Release Powder Manufacturing
Martin G. Teresk, Cory J. Berkland and Nathan H. Dormer

106 A Review of Advanced Ball Mill Modelling
Luis Marcelo Tavares

125 A Review of the Modeling of High Pressure Grinding Rolls
Samira Rashidi, Raj K. Rajamani and Douglas W. Fuerstenau


KONA Powder and Particle Journal No. 34 (2017) Contents

141 Liquid Flame Spray—A Hydrogen-Oxygen Flame Based Method for Nanoparticle Synthesis and Functional Nanocoatings
Jyrki M. Mäkelä, Janne Haapanen, Juha Harra, Paxton Juuti and Sonja Kujanpää

155 Small-Scale Particle Interactions Are Having Significant Effects on Global Fluidized Bed Behavior
Ray Cocco, Allan Issangya, S.B. Reddy Karri, Tim Freeman, Heinrich M. Jaeger and Ted M. Knowlton

168 Advances in Nanoparticle Sizing in Suspensions: Dynamic Light Scattering and Ultrasonic Attenuation Spectroscopy
Wu Zhou, Mingxu Su and Xiaoshu Cai

<Original Research Papers>

183 Microstructural Evaluation of ZrB_2/ZrO_2 Ceramic Powders Prepared by Milling-Assisted Magnesiothermic Reduction of Oxide Raw Materials
Duygu Ağaoğulları, Özge Balcı, M. Lütfi Öveçoğlu and İsmail Duman

KONA No. 34（2017）目次（抜粋）

2. 役員等名簿（平成 29 年 3 月）

理　事　長	細川　悦男	ホソカワミクロン株式会社代表取締役社長
副理事長	宮田　清巳	ホソカワミクロン株式会社取締役会長
常務理事	日高　重助	同志社大学名誉教授
理　　事	大谷　吉生	金沢大学教授
	奥山喜久夫	広島大学名誉教授
	鹿毛　浩之	九州工業大学名誉教授
	川崎　　亮	東北大学教授
	竹内　洋文	岐阜薬科大学教授
	内藤　牧男	大阪大学教授
	松坂　修二	京都大学教授
評　議　員	阿尻　雅文	東北大学教授
	入谷　英司	名古屋大学教授
	木原　　均	ホソカワミクロン株式会社常務取締役
	齋藤　文良	東北大学名誉教授
	目　　義雄	物質・材料研究機構特命研究員
	高橋　　実	名古屋工業大学名誉教授
	田中太一朗	株式会社タナカカメ取締役会長
	堤　　敦司	東京大学教授
	東谷　　公	京都大学名誉教授
	三浦　秀士	九州大学教授
	森　　康維	同志社大学教授
監　　事	國分　博史	國分公認会計士事務所所長
	増田　弘昭	京都大学名誉教授
選考委員	市川　秀喜	神戸学院大学教授
	猪ノ木雅裕	ホソカワミクロン株式会社執行役員
	加納　純也	東北大学教授
	神谷　秀博	東京農工大学教授
	後藤　邦彰	岡山大学教授
	酒井　幹夫	東京大学准教授
	白川　善幸	同志社大学教授
	多々見純一	横浜国立大学教授
	田中　敏嗣	大阪大学教授
	谷口　　泉	東京工業大学准教授
	所　　千晴	早稲田大学教授
	中平　　敦	大阪府立大学教授
	野村　俊之	大阪府立大学准教授
	福井　国博	広島大学教授
	藤　　正督	名古屋工業大学教授
事務局長	横山　豊和	ホソカワミクロン株式会社フェロー

3. 平成 28 年度 助成・顕彰事業

3-1　平成 28 年度　KONA 賞（1 名　賞状および副賞として 100 万円）

氏　名	所　属	業　績
阿尻　雅文	東北大学原子分子材料科学高等研究機構・教授	超臨界水熱合成法の発明

◎受賞理由

KONA 賞候補者推薦理由書

候補者である阿尻雅文氏は，超臨界流体中での反応の研究に一早く取り組み，超臨界場の相挙動と反応特異性を利用した数多くの新プロセスを提案・開発してきた．特に金属酸化物および有機無機ハイブリッドナノ粒子の連続合成を可能とした超臨界水熱合成法の発明で，著名である．当該研究成果を基礎として，現在国内外において，多くの研究・開発が進むとともに，商用化も進んでいる．

一般に，ナノ粒子の合成には，高い過飽和度を与える必要があり，高いモノマー生成速度と低い溶解度が必須である．候補者は，超臨界水反応の基礎科学研究にいち早く取り組み，超臨界場で，の特異な溶媒効果を見出してきた．それにより，超臨界水を反応場として用いれば，高いモノマー生成と低い溶解度を同時に発現でき，気相，液相では得られない高い過飽和度が得られることを明らかにし，ナノ粒子合成が達成できる原理を初めて見出した．さらに，そのような超臨界反応場を達成するために，流通混合式反応プロセスを発案し，ナノ粒子を高速に高濃度で連続的に合成するプロセスも開発した．これにより，安価な金属塩の高濃度水溶液を原料とし，従来にない小粒子径のナノ結晶の連続高速合成が可能となった．

また，本技術により，ナノ粒子の有機溶媒や高分子への高濃度分散が可能となり，それにより，複合機能を有するハイブリッド高分子の開発も飛躍的に展開されている．これらは，粉体工学を基礎として，有機化学，無機化学，熱力学，プロセス工学の異分野を融合させた成果であり，この新規研究分野を創成した貢献は極めて大きい．このナノ粒子材料技術を基盤とした大型国家プロジェクト「INEDO 超ハイブリッド材料技術開発」（総額予算 30 億円：2007 年から 2012 年），SIP フルイディック材料創製と 3D プリンティングによる構造化機能材料・デバイスの迅速開発（2014 年から 2018 年）をリードし，従来にないハイブリッド材料が生み出されている．

これらの，ナノ粒子，ナノハイブリッド材料をはじめとする研究・技術の質の高さは，日本化学会（学術賞），化学工学会（学会賞･研究賞）だけでなく，文部科学大臣表彰（科学技術賞研究部門），産学官連携功労者表彰文部科学大臣賞，GSC 文部科学大臣賞，全国発明表彰等の受賞をみても明らかである．国際学会の招待講演も 5 年間で 32 件に及び，国際的にも高い評価を受けている．粉体工学を基礎とした幅広い分野を横断して，世界的に高い評価を受けている卓越した研究者である．現在，化学工学会副会長，日本化学連合理事，国際超臨界学会（IASAF）副会長，国際ソルボサーマル・水熱学会（ISHA）副委員長等を務めている．また，2014 年からは，第 23 期，第 24 期日本学術会議会員に，また，本年からは日本工学アカデミー会員に就任している．

以上，同氏のナノ粒子の革新的合成プロセスの開発，並びにその応用展開，さらにその学理構築に関する国内外での高い研究実績に鑑み，ここに KONA 賞候補者として推薦する．

3-2　平成 28年度　研究助成（23 名　総額 1,380 万円）

（五十音順，敬称略）

No.	氏　名	所属・役職 *	研究課題
1	荒尾与史彦	東京工業大学物質理工学院・助教	液相プロセスにおける超高アスペクト比ナノシートの創製
2	石原　真吾	東北大学多元物質科学研究所・助教	ADEM による顆粒特性からの成形特性の予測
3	稲田　　幹	九州大学工学研究院応用化学部門・助教	アニオン包接結晶をコアに持つアパタイトナノ結晶の開発
4	岩崎　智宏	大阪府立大学工学研究科・准教授	スピネルフェライトナノ粒子の誘導加熱温度の制御
5	殷　　樹	東北大学多元物質科学研究所・教授	赤外遮蔽機能を有する光触媒粉体の創製
6	薄井　洋行	鳥取大学大学院工学研究科・准教授	エアロゾルプロセスに基づく次世代蓄電池負極の創製
7	奥田　知将	名城大学薬学部・助教	ナノクリスタルを基盤とした機能性吸入粉末剤の創製
8	門田　和紀	大阪薬科大学薬学部・講師	高効率な肺深部への送達を目指した吸入粉末合剤の設計
9	木口　賢紀	東北大学金属材料研究所・准教授	ナノドメイン構造をもつ蛍石型強誘電体薄膜の創製
10	桑木　賢也	岡山理科大学工学部機械システム工学科・教授	PEPT を用いた 3 次元粉体振動対流パターンの解析
11	小早川昔離野	大阪大学大学院工学研究科・特任研究員	大規模 DEM 計算による粉体－平板間相互作用の詳細解析
12	鈴木　大介	信州大学学術研究院繊維学系・准教授	環境応答性ヒドロゲル微粒子の非対称化
13	瀬戸　弘一	福岡大学工学部化学システム工学科・助教	金属製メッシュの IR 透過特性を利用した粒度分布計開発
14	世良　俊博	九州大学大学院工学研究院・准教授	肺経由 DDS のための気道内粒子沈着の高精度予測
15	田中　一生	京都大学大学院工学研究科・准教授	粒子サイズを混ぜるだけで識別できる発光センサー開発

No.	氏　名	所属・役職 *	研究課題
16	中村　一穂	横浜国立大学大学院工学研究院・准教授	界面科学による濾過ケークの構造と圧力損失の基礎研究
17	中山　忠親	長岡技術科学大学技学研究院・准教授	ナノ秒パルス場を用いた新規な粉体混合分散手法の開発
18	名嘉山祥也	九州大学大学院工学研究院・准教授	高濃度電解質流体における電気二重層相互作用の物理
19	深澤　智典	広島大学大学院工学研究院・助教	振動流動層を用いた凝集体形成に及ぼす粉体特性の影響
20	McNAMEE, Cathy Elizabeth	信州大学繊維学部・准教授	pH と添加塩が気水界面の物性・粒子吸着に及ぼす影響
21	村上　　良	甲南大学理工学部機能分子化学科・准教授	泡の粉体化
22	山本　量一	京都大学大学院工学研究科・教授	コロイドシミュレーター KAPSEL の実用性と機能の強化
23	米澤　　徹	北海道大学大学院工学研究院・教授	新規金属潜熱蓄熱粉システムの開発

*　所属・役職は採択時点

3-3　平成 28 年度　研究者育成（10 名　総額 300 万円）

（五十音順，敬称略）

No.	援助対象者	所属 *	研究課題	研究指導者
1	鵜殿　寛岳	東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻	マイクロ流路内での微粒子挙動に関する数値実験研究	酒井　幹夫
2	大塚　裕太	徳島大学大学院薬科学教育部創薬科学専攻	ラマン分光法を用いた医薬品製剤物性の非破壊分析	田中　秀治
3	加藤　　匠	奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学専攻研究科	BaF_2 透明セラミックスシンチレータの開発	柳田　健之
4	KARTIKOWATI, Christina Wahyu	広島大学大学院工学研究科化学工学専攻	Synthesis and evaluation of rare-earth-free magnetic nanoparticles composite materials	荻　　崇
5	GUO, Chen	名古屋工業大学大学院研究科未来材料創成工学専攻	チタン酸バリウム／シリコーン複合材の誘電特性と応用	藤　　正督
6	久志本　築	東北大学大学院環境科学研究科先進社会環境学専攻	微粒子複合材料における微粒子混練工程での微粒子分散メカニズムの解析	加納　純也
7	小藤　勇介	大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻	人工光合成型過酸化水素製造を実現する光触媒の開発	平井　隆之
8	出来　祐人	同志社大学大学院理工学研究科応用化学専攻	数値解析による液液二相拡散現象の定量化と形態制御	白川　善幸
9	中島　佑樹	名古屋工業大学大学院工学研究科生命・応用化学専攻	金ナノ粒子内包中空シリカ粒子のガスセンサーへの応用	藤　　正督
10	安永　峻也	神戸学院大学大学院薬学研究科薬学専攻	高分子ナノパウダーを利用する医薬品微粒子のドライコーティングプロセスの開発	市川　秀喜

*　所属は採択時点

3-4　平成 28 年度　シンポジウム等開催援助（1 件　総額 30 万円）

援助対象者	所属・役職	主催機関名	シンポジウム等の名称	会期
鈴木　淳一	東京大学大学院医学系研究科・特任准教授	東京大学医学部附属病院先端臨床医学開発講座	第 2 回核酸医薬 DDS 研究会 The 2nd seminar for nuclear acid drugs and drug delivery system	2017/6/1

4. 研究成果等報告

4-1　平成 26 年度　研究助成成果報告　目次

No.	報告者	所属・役職	研究課題	頁
14101	飯島　志行	横浜国立大学大学院環境情報研究院・講師	多成分・非水・濃厚系金属ペーストの分散制御	19
14102	尾形公一郎	大分工業高等専門学校機械工学科・准教授	加圧噴出法による付着性粉体の流動性と噴流性の評価	24
14103	荻野　千秋	神戸大学大学院工学研究科・教授	放射線励起可能な無機ナノ粒子の開発と医療応用	30
14104	柿本　健一	名古屋工業大学大学院工学研究科・教授	高負荷耐性に優れるニオブ系セラミック粒子の研究開発	35
14105	川上　亘作	物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・グループリーダー	脂質二分子膜より構成される多孔性粒子調製技術の開発	40
14106	菊池　将一	神戸大学大学院工学研究科・助教	粉末冶金を利用した高機能調和組織チタン合金の創製	45
14107	菰田　悦之	神戸大学大学院工学研究科・准教授	ナノ粒子添加によるスラリーレオロジー制御	49
14108	四反田　功	東京理科大学理工学部工業化学科・講師	細孔径制御型炭素インクによるウェアラブルバイオ電池	56
14109	竹内伸太郎	大阪大学大学院工学研究科・准教授	粒子混相流におけるコヒーレント熱輸送システムの創出	61
14110	竹岡　敬和	名古屋大学大学院工学研究科・准教授	機能性黒色物質を利用した構造発色性材料の構築	66
14111	辻　　佳子	東京大学環境安全研究センター・教授	有機半導体材料の高速・高純度昇華精製プロセス構築	70
14112	渡慶次　学	北海道大学大学院工学研究院・教授	脂質ナノ粒子の形成と形成メカニズムの解明	74

No.	報告者	所属・役職	研究課題	頁
14113	野田　直希	電力中央研究所エネルギー技術研究所・上席研究員	電気集塵装置微粒子分離性能大幅改善に向けた気流制御	79
14114	古川　太一	大阪大学ナノサイエンスデザイン教育研究センター・特任助教	電子線励起バイオイメージングのための高輝度ナノ蛍光体創製	85
14115	前田　和彦	東京工業大学大学院理工学研究科・准教授	欠陥制御型可視光応答性ルチル酸化チタン光触媒の開発	92
14116	丸山　達生	神戸大学大学院工学研究科・准教授	粒子表面と粒子サイズを識別するナノ粒子分離技術の開発	98
14117	馬渡　佳秀	九州工業大学工学研究院物質工学研究系・助教	微粉体の振動場における粒子対流状態の解析とその制御	103
14118	三木　寛之	東北大学学際科学フロンティア研究所・准教授	圧縮せん断プロセスによる粉末の動的固化技術	109
14119	森　　昌司	横浜国立大学大学院工学研究院・准教授	ナノ粒子とハニカム多孔体による沸騰冷却限界の向上	115
14120	森貞真太郎	佐賀大学大学院工学系研究科・准教授	温度応答型界面活性マイクロゲルの開発	119
14121	森部久仁一	千葉大学大学院薬学研究院・教授	AFM，NMR による薬物ナノ粒子の構造・凝集性評価	125
14122	山下　誠司	名古屋大学大学院工学研究科・助教	層状金属水酸化物を利用したヘテロ凝集構造体の作製とその充填層に関する研究	129
14123	山本　真平	産業技術総合研究所・主任研究員	一酸化窒素のナノ複合磁気的制御放出	133

4-2　平成 27 年度　研究者育成成果報告　目次

No.	報告者	所属	研究課題	推薦者	頁
15501	石塚　博孝	九州大学大学院工学府化学システム工学専攻	Inkjet におけるマランゴニ対流を利用したナノ粒子構造化	深井　　潤	139
15502	大熊　　学	東京工業大学大学院総合理工学研究科材料物理科学専攻	粉体成形プロセスにおける微視的な粒子充填構造と焼結における巨視的な収縮との関連の 3 次元トモグラフィーによる解明	若井　史博	144
15503	久志本　築	東北大学大学院環境科学研究科	誘電率による微粒子複合材料内粒子分散状態の計測	加納　純也	148
15504	出来　祐人	同志社大学大学院理工学研究科応用化学専攻	析出速度差を利用した複合粒子作製プロセスの開発	白川　善幸	152
15505	中島　佑樹	名古屋工業大学大学院工学研究科未来材料創成工学専攻	中空シリカ粒子の白色 LED への応用	藤　　正督	156
15506	東田　恭平	大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻	気系流動層中における粗大物体の浮沈挙動について	田中　敏嗣	159
15507	藤森　美季	大阪薬科大学大学院薬学研究科薬学専攻	機能性粉体調製による難水溶性化合物の溶解性改善	戸塚　裕一	163
15508	三原　史寛	東京理科大学大学院基礎工学研究科材料工学専攻	ホタテ貝殻粉体を用いた放射線汚染水処理剤の開発	竹内　　謙	167
15509	村上力輝斗	東北大学大学院工学研究科材料システム工学専攻	希土類賦活パイロシリケート型粉体シンチレータ	吉川　　彰	170
15510	Aditya Farhan Arif	広島大学大学院工学研究科化学工学専攻	Development of nanostructured materials for fuel cells electrocatalyst support and supercapacitors electrode	荻　　崇	174

4-1　平成26年度 研究助成成果報告

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14101

多成分・非水・濃厚系金属ペーストの分散制御

Dispersion Control of Multi-component, Non-aqueous, and Concentrated Pastes of Metal Particles

研究代表者 Research leader: 飯島　志行　　Motoyuki IIJIMA
横浜国立大学大学院環境情報研究院　講師
Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, Lecturer
E-mail: iijima@ynu.ac.jp

抄録

本研究では多成分系原料微粒子の分散状態や集合構造制御を実現する新規な濃厚系金属ペーストの設計法の構築に向けて，トルエンなどの非水系溶剤中で金属微粒子（Ni）上に無機ナノ粒子（SiO_2）を湿式複合化させながら，金属微粒子の溶剤中での分散安定性も同時に向上させる新しいプロセスの設計を検討した．機能性ナノ粒子のモデルとして SiO_2 ナノ粒子を用い，まず，ナノ粒子表面に各種材質の機能性ナノ粒子に対する高い吸着性と非水系溶媒中における分散安定化の実現が期待されているポリエチレンイミン（PEI）とオレイン酸（OA）の会合体（PEI-OA）を高分子分散剤として飽和吸着させた．続いて，PEI-OA を修飾した機能性ナノ粒子のトルエン分散体に，表面未修飾の金属（Ni）微粒子を懸濁させた．これらの簡便な混合プロセスを経ることにより，PEI-OA で修飾した SiO_2 ナノ粒子の PEI-OA を介した Ni 微粒子上への固定化が実現するとともに，得られた Ni/SiO_2 複合粒子が高濃度条件下でもトルエン中で分散安定化できることを明らかにした．

ABSTRACT

In order to realize the control of dispersion state and the alignment structure of multi-component particles in highly concentrated metal pastes, a processing route to simultaneously attach functional nanoparticles on metal fine particles and to stabilize metal particles in solvents has established. Using SiO_2 nanoparticles as model nanoparticles, their surface was first modified with a complex of polyethyleneimine and oleic acid (PEI-OA), which is expected to be a useful dispersant that can be attached on various species of particles and to stabilize particles in non-aqueous solvents. Then, bare Ni fine particles were simply added into the PEI-OA modified SiO_2 nanoparticle/toluene dispersion. Based on this simple mixing process, it was found that surface modified SiO_2 nanoparticles can attached on Ni fine particles through PEI-OA and the obtained Ni/SiO_2 composites can be stabilized in toluene even under highly concentrated conditions.

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

研究背景と目的

近年の電子機器の小型化に伴い，積層セラミックスコンデンサ（MLCC）の一層の小型化と，MLCC を構成する Ni 金属層の均一な薄膜化が求められている．Ni 金属層は，Ni 微粒子に加えて，過度な焼結防止や誘電体層との焼結収縮特性の整合を目的とした無機ナノ粒子を配合した金属ペーストを塗布することで形成されており [1]，Ni 金属層の均一薄膜化にむけて Ni 微粒子の微細化が検討されている．一方，無機ナノ粒子との非水・多成分系ペーストにおける Ni 微粒子の分散安定化法は十分に確立されていないため，ペーストの高粘度化や得られる塗膜の不均質（金属微粒子, 無機ナノ粒子の偏析）化などの課題に直面する．単一成分の微粒子の液中分散安定化では，微粒子の材質や分散媒種の組み合わせに応じた微粒子の表面修飾により均質な濃厚系分散体が調整可能であるが [2]–[4]，多成分系分散体では複数種類の粒子に対して適切な表面修飾を同時に施す必要がある点に難しさがある．本研究ではトルエンなどの非水系溶剤中で，金属微粒子（Ni）上に無機ナノ粒子（SiO_2）を湿式複合化させながら，金属微粒子の溶剤中での分散安定性も同時に向上させる新しいプロセスを設計，提案し，多成分系原料微粒子の分散と集合構造制御を実現する新規な濃厚系金属ペーストの設計法の構築を目的とする．

研　究　方　法

1. 本研究で提案する多成分系原料微粒子の分散と集合構造制御法の設計概念

図 1 には本研究で提案，実証する多成分系原料微粒子の分散と集合構造制御を実現する新規な濃厚系金属ペーストの設計法の概要を示す．まず，任意の機能性ナノ粒子表面（本研究では SiO_2 ナノ粒子をモデル粒子として用いた）に，各種材質の機能性ナノ粒子に対する高い吸着性と非水系溶媒中における分散安定化が期待されているポリエチレンイミン（PEI）とオレイン酸（OA）の会合体（PEI-OA）[5] を高分子分散剤として吸着させる．続いて，PEI-OA を修飾した機能性ナノ粒子の非水系分散体（トルエン）に，表面未修飾の金属微粒子（本研究では Ni 微粒子を用いた）を懸濁させ，PEI-OA で修飾した SiO_2 ナノ粒子の PEI-OA を介した Ni 微粒子上への固定化を狙う．この時，Ni 微粒子表面は非水系溶媒に対する親和性が高い PEI-OA で修飾された SiO_2 ナノ粒子で保護されるため，複合粒子として非水系溶媒中で分散安定化できることを期待した．

2. ポリエチレンイミン（PEI）とオレイン酸（OA）の会合体で表面修飾した高分散性 SiO_2 ナノ粒子の調製

0.50 g の PEI と 0.98 g の OA をトルエン中で混合したのち，超音波処理後に 24 時間撹拌することで，SiO_2 ナノ粒子の分散安定化と Ni 金属粒子上への湿式複合化を実現するための表面修飾剤として PEI と OA の会合体（PEI-OA）を調製した．SiO_2 ナノ粒子の水系分散体（スノーテックス N-40（40 wt%，平均粒子径約 25 nm），日産化学工業製）2.0 mL に 2- プロパノール 1.3 mL を加えて SiO_2 ナノ粒子を緩く凝集させたうえで遠心分離し，得られた固形分に PEI-OA 会合体（0–3.0 mg/m^2）のトルエン溶液を加えて超音波処理によって再分散させた．得られた分散体を固形分濃度が 1.0 wt% となるようにトルエンで希釈した溶液を用いて，トルエン中における PEI-OA 修飾 SiO_2 ナノ粒子の分散安定性を動的光散乱法により評価した．また，得られた分散体を再度遠心分離することで PEI-OA 修飾 SiO_2 ナノ粒子を分離し，真空乾燥することで乾燥粉末として回収した．

3. 金属微粒子（Ni）と PEI-OA 修飾 SiO_2 ナノ粒子の湿式複合化による非水・多成分・濃厚系金属ペーストの分散安定化

上記の手法を用いて 1.3 mg/m^2 の PEI-OA で修飾した SiO_2 ナノ粒子の乾燥粉末（0–0.46 g）

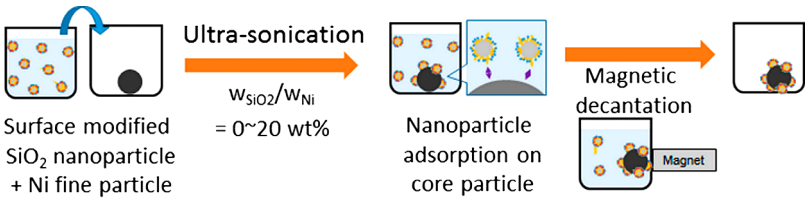


図 1　本研究で提案する多成分系原料微粒子の分散と集合構造制御手法.

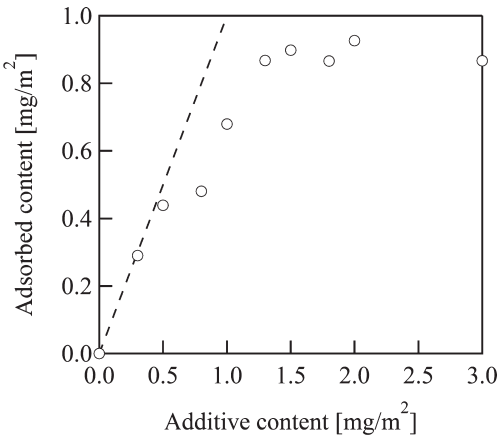


図 2　トルエン中での SiO_2 ナノ粒子に対する PEI-OA の添加量と吸着量の関係.

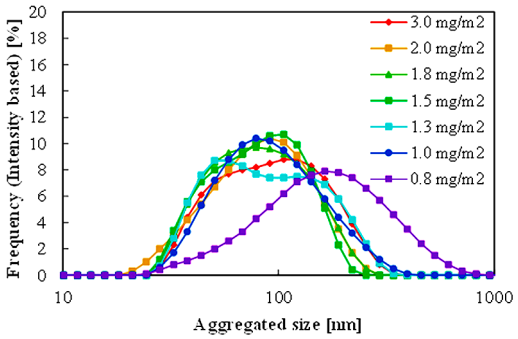


図 3　様々な PEI-OA 添加量で修飾した SiO_2 ナノ粒子のトルエン中における粒子径分布.

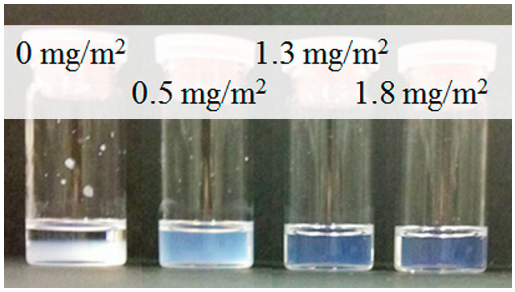


図 4　様々な PEI-OA 添加量で修飾した SiO_2 ナノ粒子のトルエン分散体の概観.

をトルエンに分散し，2 min の超音波処理を施した．得られた分散液に 2.0 g の Ni 微粒子（YH-643（平均粒子径 400 nm），住友金属鉱山製）を加え，超音波バスで 30 min の処理を施した．その後 Ni 微粒子と吸着した SiO_2 ナノ粒子を磁気回収し，80°C で真空乾燥することで乾燥粉末を得た（図 1）．得られた乾燥粉末（Ni 分 2.0 g）を 0.90 mL のトルエンに遊星混合および超音波処理により分散させて非水・多成分・濃厚系分散体を調製した.

研　究　成　果

図 2 には，表面修飾 SiO_2 ナノ粒子の示差熱・熱重量同時測定（TGDTA）によって，PEI-OA の添加量が SiO_2 ナノ粒子に対するトルエン中での吸着量に及ぼす影響を評価した結果を示す．図中で PEI-OA の添加量と吸着量は SiO_2 ナノ粒子の単位表面積当たりの重量を示しており，破線は添加した PEI-OA が全て SiO_2 ナノ粒子上に固定化された際に乗る線である．PEI-OA の添加量が少ない条件では効率的に PEI-OA が SiO_2 ナノ粒子表面上に吸着したのち，PEI-OA の添加量増大に伴って PEI-OA が飽和吸着状態となる傾向が明らかとなった．図 3 ではそれぞれの PEI-OA 添加量で修飾した SiO_2 ナノ粒子について，トルエン中における分散状態を動的光散乱法（DLS）を用いた粒子径分布の測定により評価した結果を示す．また，図 4 には，得られた SiO_2 ／トルエン分散体の概観写真を示す．PEI-OA 未修飾の SiO_2 ナノ粒子はトルエン中で即座に凝集して沈殿物が生成した一方で，PEI-OA の添加量が 0.5 mg/m^2 以下の

条件では SiO_2／トルエン分散体の沈澱生成は抑制され始めた．DLS による粒子径分布測定結果によると，0.5 mg/m^2 の PEI-OA 添加条件で得られた SiO_2 ナノ粒子ではトルエン中で依然大きな凝集体が存在していた一方で，0.8 mg/m^2 以上の条件で粗大な凝集体の生成が抑制された．特に，図 2 で飽和吸着条件と確認された 1.0 ～ 1.3 mg/m^2 以上の添加条件ではトルエン中での平均粒子径が小さく，分散体の透明性も向上し，安定した分散体が得られることが明らかとなった．以上の検討結果より，1.3 mg/m^2 の PEI-OA 添加条件で修飾した SiO_2 ナノ粒子のトルエン分散体を用いて，多成分系金属ペーストの分散制御法の検討を行った．

図 5 には Ni 金属微粒子および図 1 のプロセスに基づいて Ni 金属微粒子と 1.3 mg/m^2 の添加条件で PEI-OA を修飾した SiO_2 ナノ粒子のトルエン分散液を混合した後に回収した粒子の FE-SEM 観察結果を示す．未修飾の Ni 金属微粒子と比較して，PEI-OA で修飾した SiO_2 ナノ粒子分散液と混合した Ni 金属微粒子上には SiO_2 ナノ粒子が固定化されている様子が確認され，その固定化量も SiO_2 ナノ粒子の添加量が増大するにつれて増加する様子が認められた．また，微粒子の混合処理後に磁気回収された複合粒子の重量測定結果より，本研究の検討範囲内では添加した PEI-OA 修飾 SiO_2 ナノ粒子のほぼ全てが Ni 微粒子上に固定化されたことも確認された．図 6 には，PEI-OA 修飾 SiO_2 ナノ粒子を固定した Ni 金属微粒子のトルエン分散体（Ni 固形分を 20 wt% としたペースト）の様子を示す．PEI-OA で表面修飾した SiO_2 ナノ粒子を添加していない系では Ni 微粒子が強く凝集して濃厚系分散体が増粘，固化した一方で，Ni 金属微粒子に対する SiO_2 ナノ粒子の添加量が増大すると濃厚系分散体が流動化する様子が確認された．トルエンに対する親和性が高い界面構造を有する SiO_2 ナノ粒子で Ni 金属微粒子を保護することで，トルエン中で Ni/SiO_2 複合粒子として分散安定化したものと考えられる．

以上の検討結果より，本研究では PEI-OA を飽和吸着した無機ナノ粒子（SiO_2）を金属微粒子（Ni）上に湿式複合化させながら，金属微粒子の溶剤中での分散安定性も同時に向上させる

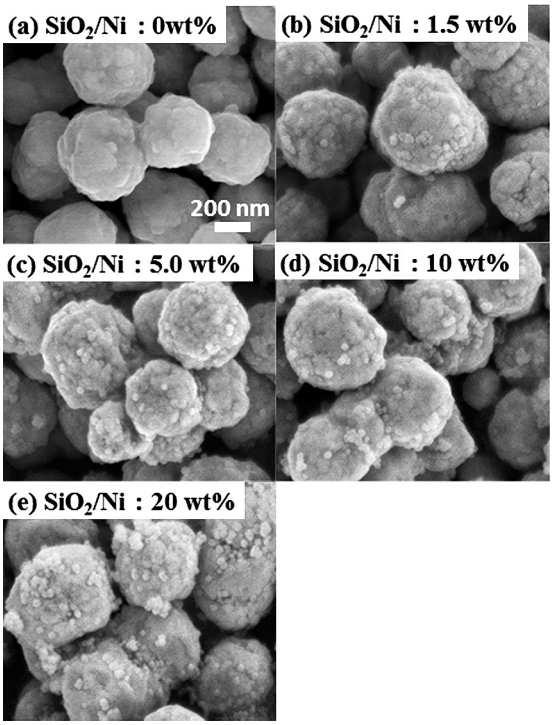


図 5　PEI-OA 修飾 SiO_2 ナノ粒子との混合操作を経た Ni 微粒子の FE-SEM 観察結果．

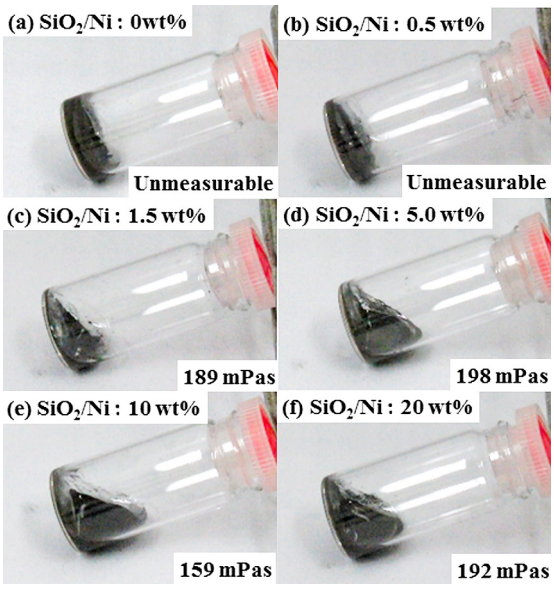


図 6　PEI-OA 修飾 SiO_2 ナノ粒子を固定した Ni 金属微粒子のトルエン分散体（20 wt%）の様子と粘度（40 s^{-1}）．

新しいプロセスの構築に成功した．今後は本分散制御ならびに粒子集合構造制御手法も活用した複合材料やデバイスの微構造制御と機能創出に展開して参りたい．

参考文献

[1] Sugimura K.-i., Hirao K., Effect of a $BaTiO_3$ nanoparticle additive on the quality of thin-film Ni electrodes in MLCC, Journal of the Ceramic Society of Japan, 117 (2009) 1039–1043.

[2] Iijima M., Takenouchi S., Lenggoro I.W., Kamiya H., Effect of additive ratio of mixed silane alkoxides on reactivity with TiO2 nanoparticle surface and their stability in organic solvents, Advanced Powder Technology, 22 (2011) 663–668.

[3] Iijima M., Kobayakawa M., Yamazaki M., Ohta Y., Kamiya H., Anionic Surfactant with Hydrophobic and Hydrophilic Chains for Nanoparticle Dispersion and Shape Memory Polymer Nanocomposites, Journal of the American Chemical Society, 131 (2009) 16342–16343.

[4] Iijima M., Kamiya H., Layer-by-Layer Surface Modification of Functional Nanoparticles for Dispersion in Organic Solvents, Langmuir, 26 (2010) 17943–17948.

[5] Iijima M., Okamura N., Tatami J., Polyethyleneimine–Oleic Acid Complex as a Polymeric Dispersant for Si_3N_4 and Si_3N_4-Based Multicomponent Nonaqueous Slurries, Industrial & Engineering Chemistry Research, 54 (2015) 12847–12854.

外 部 発 表 成 果

論文発表

1. Seitaro Morita, Motoyuki Iijima, Junichi Tatami, “SiO_2 nanoparticles surface modified with polyethyleneimine-oleic acid complex as stabilizers of Ni fine particles in dense nonaqueous suspensions”, *Adv. Powder Technol.*, In press (DOI: 10.1016/j.apt.2016.06.031).
2. 飯島 志行，多々見 純一，“湿式材料プロセスにおける機能性微粒子の表面設計と集合構造制御”，スマートプロセス学会誌，5(6) (2016) 322–326.

口頭ポスター発表

1. 森田 聖太郎，多々見 純一，飯島 志行，“有機溶媒中における Ni 微粒子と SiO_2 ナノ粒子の湿式複合化と濃厚系スラリーの分散安定化”，化学工学会第 80 年会（芝浦工業大学 豊洲キャンパス，2015 年 3 月 20 日）（ポスター）.
2. Seitaro Morita, Motoyuki Iijima and Junichi Tatami, “Fabrication of Ni/SiO_2 composite particles through wet processing route in organic solvents and their stability in concentrated slurries”, The 5th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials and the 51st Summer Symposium on Powder Technology（Kurashiki, Japan，2015 年 7 月 8 日）（ポスター）.
3. Motoyuki Iijima, Naoki Okamura, Shiori Sueyasu, Seitaro Morita, and Junichi Tatami, “Polyethyleneimine/Oleic Acid Complexes for Controlling the Stability of Multicomponent Non-Aqueous Suspensions”, The 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies（ICC Jeju, Korea，2015 年 9 月 2 日）.
4. Motoyuki Iijima, Hidehiro Kamiya, Junichi Tatami, “Stabilizing Nanoparticle Dispersions: Toward Versatile Surface Design for Various Nanoparticle/Solvent Systems”, The 6th Asian Particle Technology Symposium (APT2015)（Coex, Seoul, Korea, 2015 年 9 月 18 日）(Invited)
5. 森田 聖太郎，多々見 純一，飯島 志行，“ポリエチレンイミン－オレイン酸会合体を用いた SiO_2 ナノ粒子の表面修飾と湿式複合化”，化学工学会群馬大会 2015（桐生市市民文化会館，2015 年 11 月 27 日）.
6. Motoyuki Iijima, Seitaro Morita, Junichi Tatami, “Fabrication of highly dispersible composite particles through colloid processing in non-aqueous solvents”, Advances in Materials and Processing Technologies Conference（Universidad Carlos III de Madrid, Spain, 2015 年 12 月 15 日）(Invited).

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14102

加圧噴出法による付着性粉体の流動性と噴流性の評価

Evaluation of Flowability and Floodability of Cohesive Powder using Powder Discharge by Additional Pressure

研究代表者 Research leader: 尾形　公一郎　　Koichiro OGATA
大分工業高等専門学校機械工学科　准教授
Department of Mechanical Engineering, National Institute of Technology, Oita College,
Associate Professor
E-mail: k-ogata@oita-ct.ac.jp

抄録

本研究では，空気流による加圧噴出法を用いた付着性粉体の噴出実験を行って粉体の流動評価を行った．実験条件として 3 種類の消石灰を用い，粉体に作用させる空隙流体圧と粉体層の初期空隙率を変化させた．噴出実験結果から，空気流による 3 種類の消石灰の噴出開始に及ぼす空隙流体圧や初期空隙率の影響を調査し，付着性の影響や流動評価を検討した．その結果，次の成果が得られた．（1）本装置を用いた場合の粉体の噴出状態を噴出可能条件，遷移条件と不可能条件に分類して粉体の流動評価に適用することができた．（2）粉体に作用する付着力と重力の比を用いて 3 種類の消石灰に働く付着性の影響が明らかとなった．（3）付着力と重力の比の結果から，消石灰 C ＜消石灰 B ＜消石灰 A の順に付着性の影響を受けやすく，この結果から消石灰 A ＜消石灰 B ＜消石灰 C の順に流動性が高いと推測される．

ABSTRACT

This study has examined the evaluation of the cohesive powder flow using the test of powder discharge by the additional pressure of the air flow. As the experimental condition, three kinds of Calcium hydroxide was used and the interstitial air pressure and the initial void fraction were varied. According to the results of powder discharge, it could be obtained the following main result: (1) A state of powder flow could be classified to the dischargeable, the transient and the non dischargeable. (2) A cohesiveness of three kinds of Calcium hydroxide have revealed from the ration of estimated cohesive force to gravity force. (3) The difference in flowability of three powders could be indicated clearly from the relationship between the ration of estimated cohesive force to gravity force. As the result, the low flowability of powder was obtained when the ration of cohesive force to gravity force is large.

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

研究背景と目的

化学，医薬品，食品などの産業分野では原材料を粉体として取り扱っている．これは材料を粉体化すると，比表面積が増加して反応性が向上するなどの利点を持つためである [1]．一方，粉体は粒子径が小さくなると，粒子に作用する重力に対して付着力の影響が相対的に大きくなることが知られている [2]．特に，粉体を乾式操作でハンドリングする場合には，粒子間や粒子－壁面間の接触によって粉体の付着・凝集現象が発生し，供給装置や輸送管内での閉塞によって粉体の流動が停止するなどのトラブルを生じるため，付着性粉体の流動評価は重要である．さらに，近年では新規材料開発が活発化し，これらを微粉体化して取り扱う機会が増しており，乾式操作中で付着性粉体が流動可能か否かを評価する新たな手法が求められている．これは，粉体流動を評価する従来の方法 [3,4] を用いても，粉体の流動時に働く外力や充てん状態の影響が考慮されていないため，実際に粉体が気流とともに流動するプロセスの評価として十分ではないことが挙げられる．

以上の背景から，本研究では粉体の供給操作を例にした付着性粉体の流動評価に取組んだ．実用上使用される粉体の供給操作では，空気流で流動化する方法，振動やスクリューなどの機械的操作が用いられている [5]．これらの操作では供給機内の粉体に強制的に外力を与えて粉体と気流を流動させている点が共通しており，装置内に任意に充てんされた粉体は外力を受けて気流とともに流動する現象として考えることができる．このため，任意の充てん状態（空隙率）の付着性粉体に外力（空隙流体圧）を与えて，その際の噴出特性や圧力特性などを評価することで，粉体の流動評価が可能になるのではないかとの考えに基づいて研究を進めた．

そこで，本研究では，粉体に作用させる空隙流体圧と粉体層の空隙率を変化させた条件での付着性粉体の噴出実験を行った．本報告書では，空気流による 3 種類の消石灰の噴出開始に及ぼす初期空隙率や空隙流体圧の影響を調査し，付着性の影響や流動評価を検討した結果をまとめる．

研　究　方　法

1　実験装置と方法

Fig. 1 に実験装置の概略を示す．実験装置は内径 50 mm，高さ 150 mm の透明アクリル製の粉体充てん部，アルミ製の空気供給部と粉体回収部で構成した．空気供給部は粉体充てん部の上部と底部に設置している．また，粉体充てん部と空気供給部の間には厚さ 6 mm の多孔材を設置して均質な空気流を粉体層に与えた．実験ではコンプレッサで生成した空気をマスフローコントローラに導き，粉体層の上部と底部へ供給する空気流量を設定した．また，粉体の噴出量と粉体層に作用する空隙流体圧をロードセルと圧力センサで測定した．サンプリング間隔は 50 ms，測定時間は 60 秒間である．さらに，粉体充てん部の粉体層の流動状態をデジタルビデオカメラで撮影して粉体噴出中の粉体層高さの測定を行った．

実験では，まず，初期充てん量 M_{pi} の粉体を充てん部に充てんし，任意の初期空隙率に調整する．その後，粉体層の上部と底部へ供給する空気流量 Q_t，Q_b を設定し，空気流を粉体層の上部と底部に同時に供給して，粉体を充てん容器底部中央に設置した直径 $D = 4$ mm の円形オリフィスから噴出させた．空気流とともに噴出した粉体は回収器で回収した．

2　使用粒子と実験条件

Table 1 に本研究で使用した 3 種類の消石灰の粒子物性値を示す．表中の x_p は超音波分散をせずに測定した平均粒子径，ρ_p は粒子密度，FW はパウダテスタで測定した 3 種類の消石灰 Carr の流動性指数である．FW 値から本研究で使用する消石灰は，流動性が Very poor で同一の評価であり，流動性指数は消石灰 B ＜消石灰 A ＝消石灰 C の順に高いことが分かる．さ

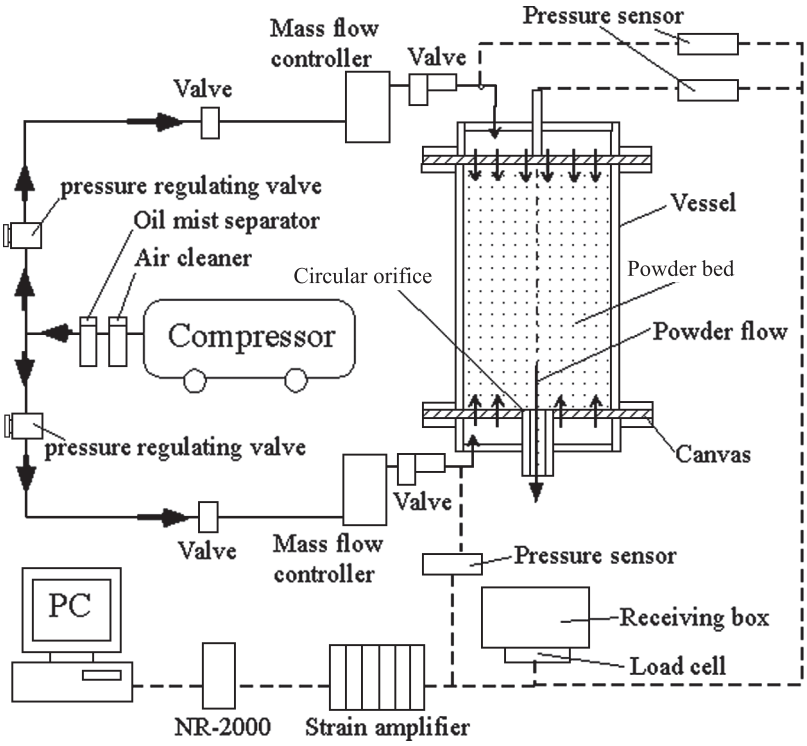


Fig. 1 Schematic of experimental setup.

Table 1 Particle properties.

Powder	x_p [μm]	ρ_p [kg/m^3]	*FW*
$Ca(OH)_2$-A	9.6	2240	23
$Ca(OH)_2$-B	15.0	2240	21
$Ca(OH)_2$-C	41.0	2240	23

Table 2 Experimental conditions.

Sample	M_{pi} [g]	ε_i [-]	$Q_t = Q_b$ [m^3/s]
$Ca(OH)_2$-A	70	0.747–0.821	(0.067–3.0) × 10^{-5}
$Ca(OH)_2$-B	70	0.747–0.791	(0.067–2.0) × 10^{-5}
$Ca(OH)_2$-C	70	0.747–0.785	(0.067–1.5) × 10^{-5}

らに，Table 2 に実験条件を示す．表中の M_{pi} は粉体の初期充てん量，ε_i は初期空隙率，Q_t と Q_b は粉体層の上部と底部へ供給する空気流量である．

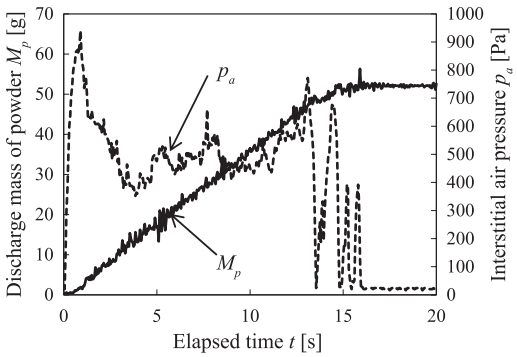
研　究　成　果

1　粉体の噴出判定および流動開始特性

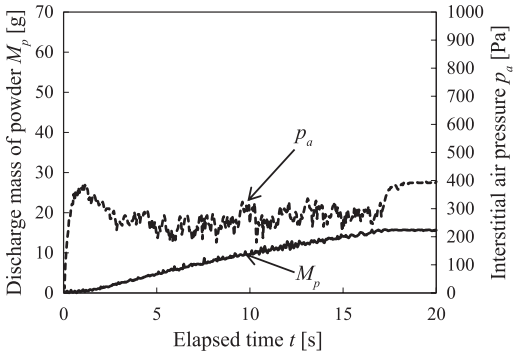
Fig. 2 (a) ～ (c) に粉体噴出量 M_p と粉体層上部の空隙流体圧 p_a の時間変化を示す．ここで，使用粉体は消石灰 A，初期空隙率 $\varepsilon_i = 0.813$ である．粉体層の上部と底部へ供給する空気流量は，(a) は $Q_t = Q_b = 1.333 \times 10^{-5}$ m^3/s，(b) は $Q_t = Q_b = 0.667 \times 10^{-5}$ m^3/s，(c) は $Q_t = Q_b = 0.133 \times 10^{-5}$ m^3/s である．本研究では粉体の噴出状態を以下の（a）～（c）の 3 種類に分類および定義した．

（a）噴出可能条件（Dischargeable）

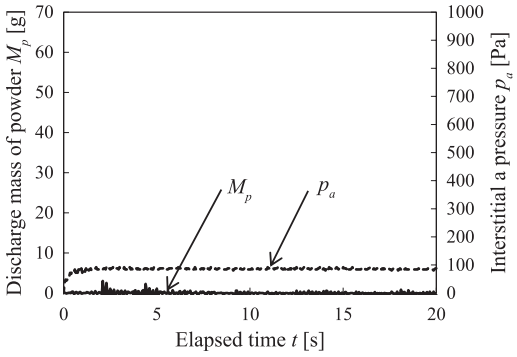
Fig. 2 (a) から，充てん容器内の静止粉体層に空気流を供給し，粉体層に働く空隙流体圧が 940 Pa に達すると粉体が噴出を開始することが分かる．さらに，粉体が噴出を開始した後は粉体噴出量が一定の傾きを保った状態で一定時間噴出を継続することが確認できる．このとき，空隙流体圧は任意の圧力を保持し，噴出終了後に空隙流体圧がほぼ 0 になる傾向を示す．このように，粉体が空気流によって流動を開始し，一定時間に一定の傾きを保って継続的にオリフィスから噴出する流れと空隙流体圧が噴出終



(a) Dischargeable (Q_t=Q_b=1.333 × 10^{-5}m^3/s)



(b) Transient (Q_t=Q_b=0.667 × 10^{-5}m^3/s)



(c) Non Dischargeable (Q_t=Q_b=0.133 × 10^{-5}m^3/s)

Fig. 2　Discharge mass of powder and interstitial air pressure as a function of time for three different flow phases where Ca(OH)$_2$–A, ε_i = 0.813.

了時に大気圧となる流れが同時に起こる条件を粉体の良好な噴出状態と考え，噴出可能条件として判定した．

（b）噴出遷移条件（Transient）

本実験では，Fig. 2 (b) のように，空気供給開始後に粉体層に任意の空隙流体圧が作用しながら粉体の噴出が続く流れが見られた．しかしながら，この流れは Fig. 2 (a) の噴出可能条件の流れと比較して粉体噴出量が少なく，かつ，容器内の粉体の残留量も多いため，粉体の噴出停止後も任意の空隙流体圧を保持する流れを示す．この粉体流動は Fig. 2 (a) の噴出可能条件の流れとは区別して，粉体の噴出遷移条件として定義した．

（c）噴出不可能条件（Non Dischargeable）

Fig. 2 (c) のように，粉体層に働く空隙流体圧や初期空隙率が減少した場合に，容器底部のオリフィスから粉体が噴出しない現象が見られた．本研究では，この流れを粉体の噴出不可能条件として定義し，前述の（a），（b）の噴出判定方法を用いて空気流とともにオリフィスから噴出する粉体の流動評価を試みた．

2　粉体の付着力と流動性

本研究では，容器内に任意の初期空隙率で充てんされた付着性粉体は容器底部に設置したオリフィスからの重力による排出はなされない．すなわち，粉体層は静止状態を維持したままであり，粒子の接触点には付着力が働いている．その後，本研究では粉体層に空気の供給を開始するが，粉体層に加わる圧力が低い条件や粉体層に加わる圧力が高くても初期空隙率が低い条件では粉体流動が発生しない．一方で，Fig. 3 のように，粉体を流動させるために必要な一定以上の圧力（粉体の噴出開始時の空隙流体圧 p_s）が加わると粉体流動は発生する．この流動メカニズムは静止状態の付着性粉体には付着力が働いており，空気圧によって生じる分離力が付着力以下であれば粉体は流動しない．一方で，分離力が付着力以上であれば流動を開始すると考えることができる．

そこで，粉体層に働く付着力と分離力の関係を Rumpf の式 [6,7] を用いて，粒子の 1 接触点当たりに働く力 H を求めた．

$$H = \frac{p_s \varepsilon_i {x_p}^2}{1-\varepsilon_i} \tag{1}$$

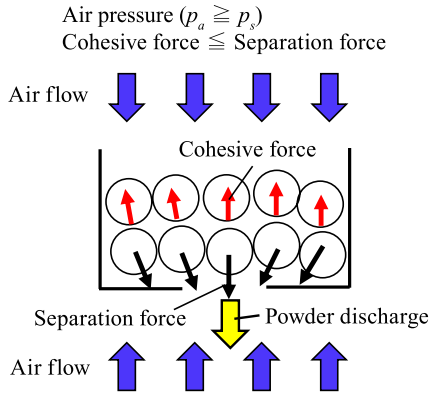


Fig. 3 Schematic of mechanism of powder flow

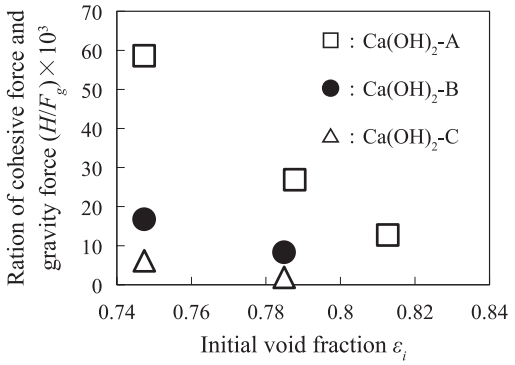


Fig. 4 Relationship between the ration of estimated cohesive force to gravity force and the initial void fraction

ここで，式中の p_s は粉体の噴出開始時の空隙流体圧，ε_i は初期空隙率，x_p は平均粒子径，k は配位数で Rumpf らと同様に π/ε_i で近似した．Eq. (1) から求められた 1 接触点当たりに働く力 H は粉体の噴出開始時の分離力であり，本研究で用いた 3 種類の消石灰を噴出させるために必要な分離力の最小値は粉体充てん時に働く付着力として考えることができる．また，一般に，粒子密度が一定の粒子の粒子径が変化すれば粒子に働く重力は変化する．このことは，粒子に働く付着性に影響する [2] ため，粒子に働く付着力と重力を同時に考慮して付着性を評価する必要があると考えられる．そこで，本研究では，粒子に働く付着力と重力の影響を同時に考慮するために，Eq. (1) に示す付着力 H と粒子に働く重力 F_g の比 [2] を用いて 3 種類の消石灰に働く付着力の影響を Eq. (2) で検討した．ここで，$F_g = (\pi/6)\rho_p g x_p^3$ である．

$$\frac{H}{F_g} = \frac{6p_s\varepsilon_i}{\pi\rho_p g x_p(1-\varepsilon_i)} \tag{2}$$

Fig. 4 に Eq. (2) で求めた 3 種類の消石灰の付着力と重力の比 H/F_g と初期空隙率 ε_i の関係を示す．図から，初期空隙率の減少とともに粉体の付着力と重力の比が増加することが分かる．さらに，初期空隙率が同等の条件において付着力と重力の比が消石灰 C ＜消石灰 B ＜消石灰 A の順に大きくなることが明らかとなった．この結果から，本研究で使用した 3 種類の消石灰の中で，消石灰 A が付着性の影響を最も受けやすく，消石灰 C が付着性の影響を最も受けにくいと考えられ，粉体の付着力と重力の比を導入することによって 3 種類の消石灰に働く付着性の影響を評価することが可能と思われる．さらに，一般に付着性の影響が大きいほど粉体の流動性は悪くなると考えられる．このため，本研究による付着性の影響を評価した結果から，3 種類の消石灰の流動性は消石灰 A ＜消石灰 B ＜消石灰 C の順に高いと思われる．

3 まとめ

本研究では，3 種類の消石灰の初期空隙率や粉体層に働く空隙流体圧を変化させて，付着性粉体の空気流によるオリフィスからの噴出実験を行い，以下の結果が得られた．

（1）初期空隙率と空隙流体圧を変化させた噴出実験から空気流によるオリフィスからの粉体噴出状態を噴出可能条件，遷移条件と不可能条件に分類して粉体の流動評価に適用することができた．

（2）粉体に作用する付着力と重力の比を用いることによって 3 種類の消石灰に働く付着性の影響を明らかにすることができた．

（3）付着力と重力の比の結果から，消石灰 C ＜消石灰 B ＜消石灰 A の順に付着性の影響を受けやすいと考えられる．また，この結果から消石灰 A ＜消石灰 B ＜消石灰 C の順に流動性が高いと推測される．

（4）本装置による噴出実験からは単位時間当たりの粉体噴出量を求めることが可能である．同一材料で粒子径を変化させた場合の消石灰の単位時間当たりの噴出量の結果から粉体の流動性や噴流性に違いがあることが確認された．この点については，今後，論文投稿を行って成果を公表する．

参考文献

[1] Naito, M. and Makino, H., Shoho kara manabu Funtai-gizyutsu, Morikita shuppan, 2011, pp.7–10.

[2] Funtai Kougakukai ed., Kisoutyuu no Ryuushi Bunsan Bunkyuu Buri Sousa, Nikkan Kogyo Shinbunsha, 2006, pp.12–20.

[3] Funtai Kougakukai ed., Funtai Kogaku Binran, 2nd ed., Nikkan Kogyo, 1998, pp.234–240.

[4] Matsusaka, S., Flowability Tests for Powders, J. Soc. Powder Technol., Japan, 47-8 (2010) 545–553.

[5] Funtai Kougakukai ed., Funtai Kogaku Binran, 2nd ed., Nikkan Kogyo, 1998, pp.344–349.

[6] Rumpf, H., Zur Theorie der Zugfestigkeit von Agglomeraten bei Kraftübertragung an Kontaktpunkten, Chemie Ing. Technol., 42 (1970) 538–540.

[7] Tsubaki, J., New Interpretation and Application of Rumpf Equation, J. Soc. Powder Technol., Japan, 21-1 (1984) 30–39.

外部発表成果

論文発表

1. Ogata K., Miura S., Ouchi K., Ustunomiya Y. and Ninomiya Y., Study on evaluation of flowability of cohesive powder using test of powder discharge by air flow, Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 52 (2015) 714–722.
2. Ogata K., Ouchi K. and Fujita S., Evaluation of flowability of cohesive powder using powder discharge method by air flow, Proceedings of the 9th international conference on multiphase flow 2016 on USB, Paper No.637, (2016) 1–4.

口頭・ポスター発表

1. 尾形 公一郎，三浦 智之，二ノ宮 裕貴，“付着性粉体の流動評価に関する研究”，粉体工学会 2015 年度春期研究発表会講演論文集（Tokyo, May. 19–20, 2015）124–125.
2. Koichiro OGATA, Satoshi MIURA and Yuki Ninomiya, “Evaluation on Flowability of Cohesive Powder using Air Flow”, Abstract of the 6th Asian Particle Technology Symposium (Seoul, South Korea, Sep. 15–18, 2015) 96.
3. 大内 洸輝，三浦 智之，二ノ宮 裕貴，尾形 公一郎，“付着性粉体の流動性の評価に関する研究”，粉体工学会 2015 年度秋期研究発表会講演論文集（Osaka, Oct. 13–14, 2015）72–73.
4. Ogata K., Ouchi K. and Fujita S., “Evaluation of flowability of cohesive powder using powder discharge method by air flow”, Book of Abstracts on 9th International Conference on Multiphase Flow 2016 (Firenze, Italy, May 22–27, 2016), 119, ISBN 978-88-95608-54-9.
5. 尾形 公一郎，大内 洸輝，藤田 清治，“空気流による噴出操作を用いた付着性粉体の流動評価”，粉体工学会第 51 回技術討論会・テキスト（Tokyo, Jun. 14–15, 2016）110–111.
6. 大内 洸輝，藤田 清治，尾形 公一郎，“空気流による噴出法を用いた付着性粉体の流動評価の研究”，日本機械学会 2016 年度年次大会講演論文集（CD-ROM, G0500703）（Fukuoka, Sep. 12–14, 2016）1–5.
7. 尾形 公一郎，大内 洸輝，“空気流による噴出法を用いた付着性粉体の流動性の評価”，粉体工学会 2016 年度秋期研究発表会講演論文集（Tokyo, Nov. 29–30, 2016）34–35.

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14103

放射線励起可能な無機ナノ粒子の開発と医療応用

Study of Titanium Peroxide Nanoparticles for Novel Radiation Therapy

研究代表者 Research leader: 荻野　千秋　Chiaki OGINO
神戸大学工学研究科　教授
Graduate School of Engineering, Kobe University, Professor
E-mail: ochiaki@port.kobe-u.ac.jp

抄録

本研究では，過酸化水素を吸蔵している PAATiOx を過酸化水素の代替として用いることで，放射線との併用による抗腫瘍効果を引き出すこと検討した．まず，ポリアクリル酸を修飾した過酸化チタンナノ粒子（PAATiOx）の体内分布及び急性毒性を健常マウスや担ガンしたマウスを用いて調査した．結果的に，PAATiOx，PAATiO$_2$ を MIAPaCa-2 の担癌を行ったヌードマウスの尾静脈および腫瘍に直接投与し，臓器に蓄積した Ti^{4+} イオンを定量した．局所注射および尾静脈注射のどちらの場合においても，PAATiOx の約 10% 程度が EPR 効果を通じて腫瘍を標的化できていることが明らかになった．次に，EGFR に対して特異的に結合するラクダ由来一本鎖抗体（1a）と過酸化チタンナノ粒子（PAATiOx）の複合体（PAATiOx/1a）を用いて EGFR 発現細胞に特異的に放射線増感治療効果を発現させることを検討した．その結果，PAATiOx/1a は EGFR 発現細胞や担癌マウスの腫瘍部に特異的に送達され，抗腫瘍効果を発現させることに成功した．

ABSTRACT

Radiosensizing therapy, combining radiotherapy and an agent for amplifying radiation, have an advantage for therapy of low-oxygen cancer including pancreatic. In our recent study, the hydrogen peroxide treatment of titanium dioxide nanoparticles induced titanium peroxide nanoparticle (PAATiOx), and it was suggested to use as radiosensitizing agent for radiotherapy. By this combination, the apparent therapeutic positive effect was observed in vivo study of human pancreatic xenograft mice. However, it can't be said that it has a high usefulness for radiosensizing therapy. So we prepared antibody modification PAATiOx (PAATiOx/1a), the antibody is the variable domain of a camelid heavy chain-only antibody (1a), which has high affinity to EGFR, expressed in various cancer cells. As a result, PAATiOx/1a with X-ray treatment showed more cytotoxicity than PAATiOx with equivalent dose of X-ray irradiation in vitro and in vivo. Since this study showed that PAATiOx/1a could target EGFR-expressing cells, we would use this particle as a drug delivery carrier for various cancer cells expressing EGFR.

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

研究背景と目的

日本人の死因の第一位であるがんの治療は，人類にとって長年の大きなテーマである．特に，位置的に生体への負担が大きく直截の切除が難しい悪性腫瘍に対しては，今でも放射線治療と抗がん剤に代表される姑息的治療に頼らざるを得ないのが現状である．近年，すい臓がんなどの低酸素腫瘍に対して放射線感受性を増大させつつ，周囲の正常組織へのダメージを最小限に抑える，放射線増感治療の研究が行われている．

本研究グループでは，二酸化チタンナノ粒子の表面にポリアクリル酸修飾および過酸化水素処理を施した過酸化チタンナノ粒子（PAATiOx）が有望であることを見出した[1]．さらにPAATiOx と放射線の併用効果が，担癌マウスを用いた in vivo 系にて確認された（Figure 1）[2]．しかし，この系は腫瘍に局所投与を行っており，臨床応用には更なる改善が求められる．

そこで，本研究では PAATiOx の有効性の向上のため，粒子がガン細胞を標的化できるように，がん細胞に過剰発現している上皮成長因子受容体 EGFR（Epidermal Growth Factor receptor）と特異的に結合する抗 EGFR 抗体（1a）を修飾した過酸化チタンナノ粒子（PAATiOx/1a）の開発を行った．そして，PAATiOx/1a を用いてこれまでに実績のない放射線との併用を行うことで癌治療におけるドラッグデリバリーシステム（DDS）のキャリアとしての能力を評価した．

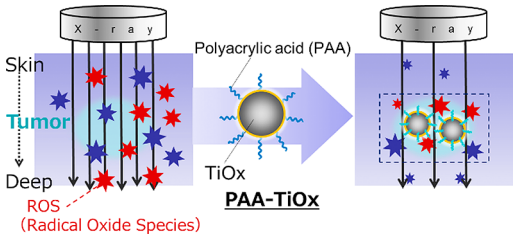


Figure 1　Radiosensitizing therapy strategy using PAA-TiOx.

研　究　方　法

1. 抗 EGFR 抗体の生産とナノ粒子への修飾

ラクダ由来の一本鎖抗 EGFR 抗体の遺伝子を pET32 に組み込んだプラスミドを作製して，大腸菌 BL21 に導入した．得られた形質転換体を培養，菌体破砕，その後精製することで抗 EGFR 抗体（1a）を得た．PAATiOx に化学修飾法を用いて抗 EGFR 抗体を固定化して，抗体修飾ナノ粒子（PAATiOx/1a）を作製した．

2. 細胞特異性の評価

PAATiOx/1a に緑色蛍光色素である Alexa Fluor 488 を標識することで Alexa-PAATiOx/1a を作製した．Alexa-PAATiOx/1a を BXPC-3（EGFR+）およびヒト乳癌由来細胞 MCF-7（EGFR−）に添加し，共焦点レーザー顕微鏡により経時観察を行った．

3. 放射線との併用による抗腫瘍効果（in vitro）

PAATiOx，PAATiOx/1a をそれぞれ BXPC-3（EGFR+）と MCF-7（EGFR−）に添加して 20 min 接触させた．その後，培地を洗浄してから放射線を 3 Gy 照射した．照射処理から 48 時間後，WST assay により生細胞率を測定した．

4. 放射線との併用による抗腫瘍効果（in vivo）

BXPC-3（EGFR+）を担癌させたマウスの尾静脈から PBS，PAATiOx，PAATiOx/1a をそれぞれ投与し，1 時間後に放射線 5 Gy を照射した．以後，30 日間にわたり腫瘍の大きさを測定した．

研　究　成　果

1. 過酸化チタンナノ粒子（PAATiOx）のマウス体内分布および安全性の調査

本研究では，ポリアクリル酸を修飾した過酸化チタンナノ粒子（PAATiOx）の体内分布及び急性毒性を健常マウスや担ガンしたマウスを用

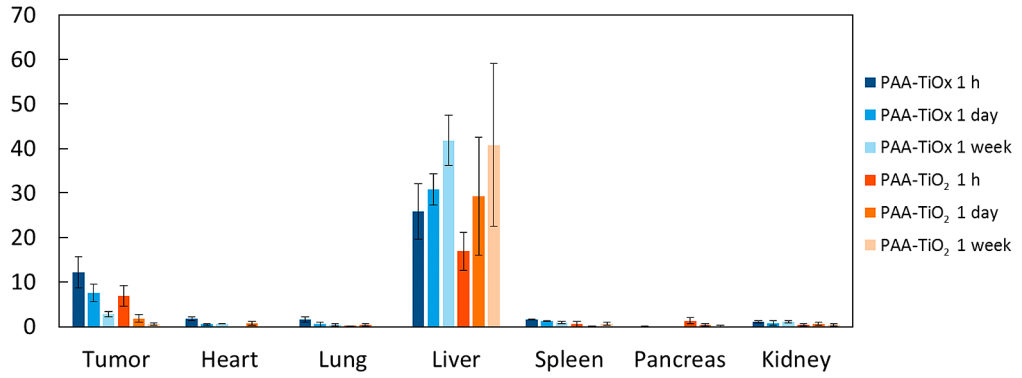


Figure 2　Weights of NPs accumulated in major organs at 1 hour, 1 day, and 1 week after PAA-TiOx NPs or PAA-TiO_2 NPs were intravenously injected into human pancreatic cancer xenografted immunodeficient mice.

いて調査した．まず，PAATiOx，PAATiO_2，H_2O_2 を健常マウスの尾静脈から投与した．一定時間後，血液と臓器を採取して，血液検査により生化学パラメータを，（ICP-AES）により臓器に蓄積した Ti^{4+} イオンを定量した．最終的に，注入した PAA-TiOx NPs の約半分が肝臓に蓄積し，肝臓に関連するいくつかの生化学パラメータの値にわずかな変動が見られたが，これらの変動は肝臓の傷害を引き起こさなかった．続いて，PAATiOx，PAATiO_2 を MIAPaCa-2 の担癌を行ったヌードマウスの尾静脈および腫瘍に直接投与し，臓器に蓄積した Ti^{4+} イオンを定量した．どの場合においても，注入した PAATiOx，PAATiO_2 の約半分が肝臓に蓄積した．加えて，局所注射および尾静脈注射のどちらの場合においても，PAATiOx のかなりの部分が EPR 効果を通じて腫瘍を標的化できたことを明らかにした（Figure 2）．

2. 抗体修飾による過酸化チタンナノ粒子の EGFR 発現細胞への特異的送達

本研究では EGFR に対して特異的に結合するラクダ由来一本鎖抗体を提示した 1a と過酸化チタンナノ粒子（PAATiOx）の複合体（PAATiOx/1a）を用いて EGFR 発現細胞に特異的に放射線増感治療効果を発現させることを目的とした．まず，Alexa Fluor 488 標識した PAATiOx/1a の細胞導入実験を行った．共焦点レーザー顕微鏡による分析の結果，PAATiOx/1a

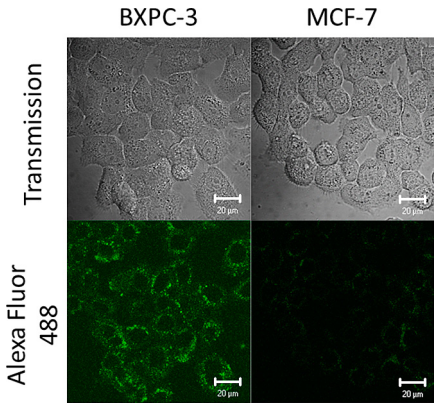


Figure 3　Fluorescence images of BXPC-3 cells and MCF-7 cells treated with Alexa Fluor 488 labeled PAATiOx/1a (Final conc. of Ti: 1.0 mg/mL).

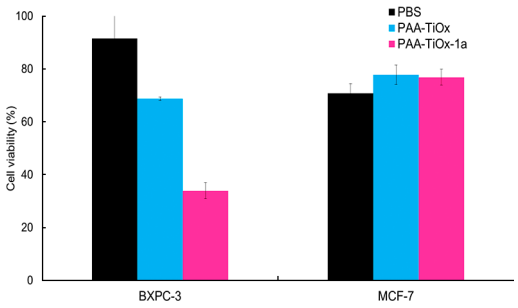


Figure 4　The cytotoxicity by PAATiOx and PAATiOx/1a assisted with X-ray irradiation.

は BXPC-3（EGFR+）に対して特異性を有し，細胞内に取り込まれることが示された（Figure 3）．

次に放射線との併用による抗腫瘍効果の検証を行った．PAATiOx，PAATiOx/1a を BXPC-3（EGFR+）及び MCF-7（EGFR−）に添加した後

に，放射線照射を行い，WST-8 アッセイにより生細胞率を求めた．BXPC-3 において PAATiOx/1a は PAATiOx に比べて生細胞率が低くなった．一方，MCF-7 では細胞生存率に差が見られなかった．この結果より，PAATiOx/1a は EGFR 発現細胞に特異的に送達され，抗腫瘍効果を発現させることに成功した（Figure 4）．

in vitro において抗腫瘍効果を発現させることに成功したため，最後に in vivo への応用を試みた．PAATiOx，PAATiOx/1a を BXPC-3（EGFR+）を担癌させたヌードマウスの尾静脈から投与し，腫瘍の大きさを測定した．その結果，放射線照射群が未照射群に比べて体積の増加が小さかった．また，PAATiOx/1a 群は一時的であるが，PAATiOx 群に比べて腫瘍成長の抑制が確認された．以上から PAATiOx/1a は in vitro だけでなく in vivo においても標的である EGFR 発現細胞で抗腫瘍効果を発現できるキャリアであることが示された．

参考文献

[1] K. Morita, S. Miyazaki, C. Numako, S. Ikeno, R. Sasaki, Y. Nishimura, C. Ogino, A. Kondo, Characterization of titanium dioxide nanoparticles modified with polyacrylic acid and H_2O_2 for use as a novel radiosensitizer, *Free Radical Research*, **50(12)**, 1319–1328 (2016).

[2] M. Nakayama, R. Sasaki, C. Ogino, T. Tanaka, K. Morita, M. Umetsu, S. Ohara, Z. Tan, Y. Nishimura, H. Akasaka, K. Sato, C. Numako, S. Takami, A. Kondo, Titanium peroxide nanoparticles enhanced cytotoxic effects of X-ray irradiation against pancreatic cancer model through reactive oxygen species generation in vitro and in vivo, *Radiat. Oncol.*, **11**, 91 (11 pages) (2016).

外部発表成果

論文発表

1. K. Morita, S. Miyazaki, C. Numako, S. Ikeno, R. Sasaki, Y. Nishimura, C. Ogino, A. Kondo, Characterization of titanium dioxide nanoparticles modified with polyacrylic acid and H_2O_2 for use as a novel radiosensitizer, *Free Radical Research*, **50(12)**, 1319–1328 (2016).
2. M. Nakayama, R. Sasaki, C. Ogino, T. Tanaka, K. Morita, M. Umetsu, S. Ohara, Z. Tan, Y. Nishimura, H. Akasaka, K. Sato, C. Numako, S. Takami, A. Kondo, Titanium peroxide nanoparticles enhanced cytotoxic effects of X-ray irradiation against pancreatic cancer model through reactive oxygen species generation in vitro and in vivo, *Radiat. Oncol.*, **11**, 91 (11 pages) (2016).

口頭・ポスター発表

1. 森田 健太，鈴木 貴弘，西村 勇哉，沼子 千弥，佐藤 和好，中山 雅央，佐々木 良平，荻野 千秋，近藤 昭彦，放射線治療と相乗効果を有するポリアクリル酸修飾過酸化チタンナノ粒子の作用機序解明，化学工学会第 47 回秋季大会（2015/9/9–11）．
2. 鈴木 貴弘，森田 健太，西村 勇哉，荻野 千秋，近藤 昭彦，担癌マウスを用いたポリアクリル酸修飾過酸化チタンナノ粒子の生体内分布特性の調査，化学工学会第 81 年会（2016/3/13–15）．
3. 西村 勇哉，鈴木 貴弘，森田 健太，荻野 千秋，近藤 昭彦，Affibody 提示バイオナノカプセル / リポソーム融合粒子を用いた in vivo での抗腫瘍効果，化学工学会第 81 年会（2016/3/13–15）．
4. K. Morita, T. Suzuki, M. Nakayama, R. Sasaki, K. Sato, C. NUMAKO, C. Ogino, A. Kondo, Development of novel radiosensitizing cancer

therapy: Combination of radiotherapy and titanium peroxide nanoparticle, Pachifichem2015 (2015/12/15–20).
5. C. Numako, S. Miyazaki, K. Sato, S. Takami, C. Ogino, A. Kondo, Characterization for metal-oxide nanoparticles generating radicals with X-ray irradiation, Pachifichem2015 (2015/12/15–20).
6. Y. Nishimura, J. Ishii, C. Ogino, A. Kondo, Specific drug delivery for target cancer tumor using affibody-displaying bionanocapsule/liposome complex, Pachifichem2015 (2015/12/15–20).
7. 鈴木 貴弘, 森田 健太, 西村 勇哉, 荻野 千秋, 近藤 昭彦, 担癌マウスを用いたポリアクリル酸修飾過酸化チタンナノ粒子の生体内分布特性の調査, 神戸大学若手フロンティア2015（2015 年 12 月 24 日）.
8. Chiaki Ogino, Synergistic cancer therapy by combination inorganic nano-particle delivery and X-ray irradiation, International symposium: Fudan University and Kobe University.
9. 鈴木 貴弘, 森田 健太, 西村 勇哉, 荻野 千秋, 近藤 昭彦, 新規放射線増感治療に向けた過酸化チタンナノ粒子のマウス生体内分布特性の調査, 化学工学会第 48 回秋季大会（2016 年 9 月 6 日～ 8 日）.
10. 森田 健太, 西村 勇哉, 鈴木 貴弘, 荻野 千秋, 近藤 昭彦, ナノ粒子と X 線照射の併用による低侵襲がん治療法の開発, 化学工学会第 48 回秋季大会（2016 年 9 月 6 日～ 8 日）.
11. 荻野 千秋, 森田 健太, 鈴木 貴弘, 西村 勇哉, 沼子 千弥, 中山 雅央, 佐々木 良平, 近藤 昭彦, 酸化チタン類ナノ粒子と物理的外部刺激を併用した新規がん治療の提案, 日本セラミックス協会（2016/9/8–9）.
12. 鈴木 貴弘, 森田 健太, 西村 勇哉, 荻野 千秋, 近藤 昭彦, 担癌マウスを用いたポリアクリル酸修飾過酸化チタンナノ粒子の生体内分布の解明, 第 68 回日本生物工学会大会（2016 年 9 月 28 日～ 30 日）.
13. 西村 勇哉, 鈴木 貴弘, 森田 健太, 荻野 千秋, 近藤 昭彦, バイオナノカプセルとリポソームの複合粒子による in vivo での抗腫瘍効果, 第 68 回日本生物工学会大会（2016 年 9 月 28 日～ 30 日）.
14. Yuya Nishimura, Less-invasive anticancer efficacy by a combination of bio-nanocapsule/liposome complex and radiation therapy, the 17th International Biotechnology Symposium and Exhibition (IBS 2016)（2016 年 10 月 24 日～ 27 日）.
15. Takahiro Suzuki, Biodistribution of titanium peroxide nanoparticles in xenograft mouse for novel radiation therapy, The 22th Symposium of Young Asian Biochemical Engineers' Community（2016 年 10 月 27 日～ 29 日）.

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14104

高負荷耐性に優れるニオブ系セラミック粒子の研究開発

Development of Niobate Ceramic Particles for Harsh-environment Piezoelectrics

研究代表者 Research leader: 柿本　健一　Ken-ichi KAKIMOTO
名古屋工業大学大学院工学研究科　教授
Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Professor
E-mail: kakimoto.kenichi@nitech.ac.jp

抄録

(Li, Na, K)NbO_3（LNKN）を主成分とするアルカリニオブ酸系セラミックスは高いキュリー温度をもち, 優れた圧電特性を示すため, 無鉛圧電セラミックスの研究開発において有力な候補材料となっている．将来的な応用を目指して，高負荷耐性に適した合成プロセスの開発や微細構造の制御が望まれているが，これらに関する報告例が乏しい．本研究では，Nb_2O_5 原料のファイン化を検討したところ，LNKN セラミックスを低温焼結できる可能性を見出し，さらに高密度セラミックスも得られたことから, 電界負荷時のドメイン構造の変化を精密に捉えることに成功した．これらの成果は，高負荷耐性に優れる LNKN セラミックスの合成に関する重要な知見となった．

ABSTRACT

Alkali niobate ceramic system based on (Li, Na, K)NbO_3 (LNKN) has been regarded as a leading candidate for lead-free piezoelectric ceramics in which a high Curie temperature and excellent piezoelectric properties can be expected. Our current interests are focused to well-designed processing and microstructure control; however, literatures on the above-mentioned topics have remained essentially insufficient to date, although this is a crucial subject for the development of lead-free piezoceramics for harsh-environments. This study, therefore, was devoted to a new powder processing which started from fine control of Nb_2O_5 raw materials. As a result, the engineering of the controlled particle size and its size distribution was succeeded to realize low-temperature sintering for LNKN ceramics with high density. This result also introduced a precise evaluation of their ferroelectric domain structures under applied electrical field. The obtained facts were emphasized to prepare high-performance LNKN ceramics toward future industrial application.

研究背景と目的

電圧を加えると機械的に動く圧電セラミックスは，工業的に優れた機能変換素子としてプリンターのインクジェット部品，超音波振動子など各種電子部品に応用されてきたが，小型高性

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

能なメカニカル部品の将来的な需要拡大に向けて，過酷な温度，電界強度，負荷荷重，動作速度，等の要求性能が一層厳しくなることが予想されている．

上記の高負荷環境に対応可能が見込まれ，かつ環境調和性に優れた無鉛材料として，アルカリニオブ酸系ペロブスカイト（ニオブ系）が有力視されている．ニオブ系は低比重・低比熱・高キュリー温度（脱分極温度）を基本物性にもち，圧電特性では厚み縦振動モードの結合係数 k_t やせん断方向圧電係数 d_{15} が優れるという，独特な特徴をもつ．

特に，研究代表者らが新規合成から一貫して研究対象にしてきた LNKN セラミックス [1] は，ニオブ系の代表組成物である (Na, K)NbO_3 ペロブスカイトに Li イオンを適量固溶させて結晶構造を局所的に歪ませた新素材で，Li を含まない場合の 410°C から最高 465°C までキュリー点を高温化したことで，250°C を超過しても圧電特性が劣化しないという優れた基本性能をもつ．その結果，LNKN セラミックスは高負荷耐性に優れる材料組成物として期待されている．

しかし，その原料となるアルカリ金属酸化物の蒸気圧と温度の関係 [2] を図 1 に示す．比較として酸化バリウムの蒸気圧曲線も示すが，LNKN セラミックスの主成分となるアルカリ金属酸化物はいずれも蒸気圧が高く，酸化カリウムに至っては 1000°C でも 10^{-6} bar と高レベルであり，ニオブ原料と反応させつつ焼結するセラミックス合成時に，反応に寄与することなく系外に揮散し，アルカリロスとなるため性能低下に直結しやすい．LNKN セラミックスは通常約 1100°C で焼結合成されるため，この問題を解決するには，反応表面となる酸化ニオブ原料粒子の小サイズ化（大表面積化）などによって，焼結温度を低温化する対策等が有効と考えられる．

そこで本研究では，粒径や粒度分布を調整した酸化ニオブ原料粒子を用いて LNKN セラミックスを合成し，原料サイズ変更によって低温焼結が可能となるか調べることを第一の目的とした．

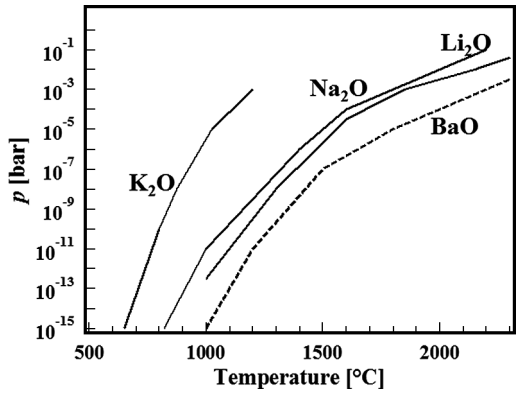


Fig. 1 Partial vapor pressure of alkali oxide and barium oxide as a function of temperature.

研　究　方　法

高純度（3N）な Li_2O，Na_2CO_3，K_2CO_3 および Nb_2O_5 原料を用いて，$Li_{0.06}(Na_{0.50}K_{0.50})_{0.94}NbO_3$ の化学組成となるように秤量調合し，ボールミル湿式混合を施し，均一な混合粉末を得た．このうち Nb_2O_5 原料粉末については平均サイズ径が異なる粉末を 5 種類（A ～ E）用意した．

以上の LNKN 混合粉末をセラミック製坩堝中に配置し 910°C で仮焼成し，解砕後に造粒し，さらに円筒形状にプレス成型した後，常圧下の空気中で 1000 ～ 1100°C 間の設定温度に制御し，固相焼結させた．得られた LNKN セラミックスの組織観察，電気的評価等を実施した．

研　究　成　果

1. 各種 Nb_2O_5 から合成された LNKN セラミックス

5 種類の Nb_2O_5 原料粉末（A ～ E）についてレーザー回折計から得られた粒度分布を図 2 に示す．それぞれ異なる粒度分布を持ち，そのメジアン径（d_{10}, d_{50}, d_{90}）μm は A（0.22, 0.47, 0.80），B（0.69, 1.39, 2.45），C（1.43, 3.55, 11.14），D（0.45, 1.03, 1.95），E（0.89, 1.88, 8.56）とそれぞれ算出され，粒子サイズと粒度分布が異なる各種

Nb_2O_5 原料粉末が得られていることが確認できた．

これらを用いて焼結合成したLNKNセラミックスの誘電率および圧電 d_{33} 定数の分布を図3に示す．いずれも横軸をセラミックスの相対密度として表しており，開気孔の存在が無視できる相対密度95%以上のセラミックスでは，相対密度の上昇につれて誘電率および圧電定数ともにほぼ直線的に比例して増加している．このうち，Nb_2O_5 原料粉末の平均粒子径が小，中，大のように特徴差が際立つA，B，C原料をそれぞれ用いたLNKNセラミックスの相対密度と焼結温度との関係を図4に示す．

図2と照らしつつ結果をまとめると，最小の平均粒子径かつ狭い粒度分布の Nb_2O_5 原料粉末Aを用いた場合，1000°C付近の低温焼結が可能であり，また焼結温度に関するプロセスウィンドウも広く，工業応用に最も適することがわかった．一方，大きな平均粒子径かつ狭い粒度分布の Nb_2O_5 原料粉末Bは低温焼結には適さず，相対密度96%を超過する焼結温度域も比較的狭いことが判明した．さらに最大の平均粒子径と広範な粒度分布を示した Nb_2O_5 原料粉末Cに至ってはプロセスウィンドウが最も狭くなった．すなわち，Nb_2O_5 原料粉末の粒子径が小さいほどLNKNセラミックスの低温焼結が可能となるとの仮説が証明され，さらに粒度分布は焼結温度のプロセスウィンドウと強く相関があることも明らかとなった．

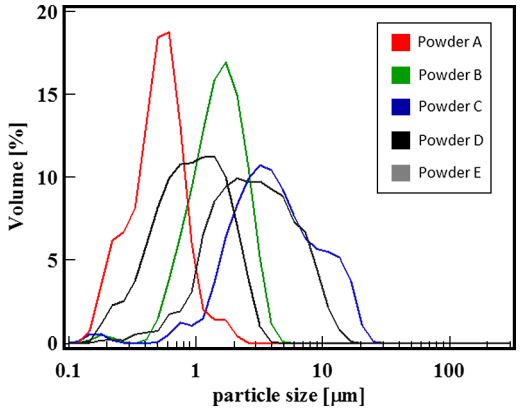


Fig. 2 Particle size distribution of different Nb_2O_5 powders (A–E).

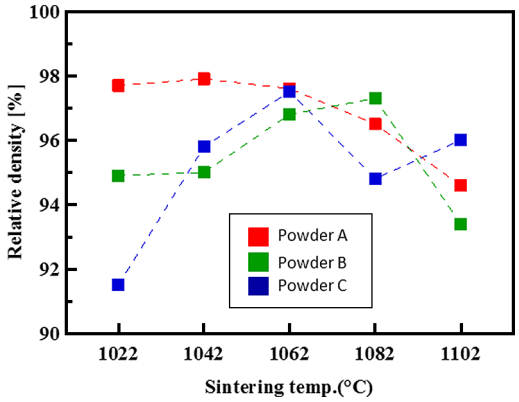


Fig. 4 Relationship between relative density and sintering temperature for LNKN ceramics prepared from different Nb_2O_5 powders (A–C).

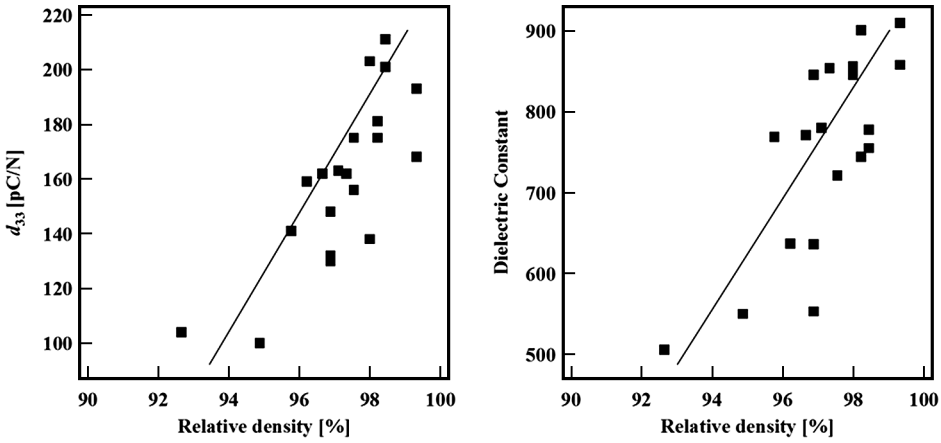


Fig. 3 Dielectric constant and piezoelectric d_{33} constant for LNKN ceramics as a function of relative densitiy.

2. LNKN セラミックスにおける電界負荷時のドメイン構造

脱分極温度が高い LNKN セラミックスは温度耐性に優れていることを前述した. 本研究では, さらに電界負荷による高負荷耐性を予測することを目的に, LNKN セラミックスを試験片として用いた.

室温での電界負荷試験（DC, 0–7 kV/mm, 30 分間）後に化学エッチングした LNKN セラミックスの SEM 画像を図 5 に示す. 電界印可方向は観察面に対して垂直方向で, 電界の増加とともに特徴的な変化が認められた. 強誘電体セラミックスではその粒子内に自発分極の方位が揃った構造階層（ドメイン構造）があり [3], 一般に 180° ドメインとされている水玉模様のドメイン構造（Watermark, W ドメイン), ストライプ状のドメイン構造（Stripe, S ドメイン), およびストライプドメイン構造が配向したドメイン構造（Herring Bone, H ドメイン）によって特徴づけされる. これら複数種のドメイン構造に関して, 異なる粒子かつ多数の視野（カウント数＞ 100 点）から得た結果に基づいて決定した存在割合を表 1 にまとめた. ドメインがほぼ同一の種類しか見られないもしくは特定のドメインが見られない場合は, 90% 以上または 5% 以下と表記し, 解析結果は図 6 にもプロットした.

その結果, LNKN セラミックスはゼロバイアス時にはほぼ W ドメインで構成されていたのに対し, 電界負荷によって次第に W ドメインが減少し, 代わりに S ドメインや H ドメインが増すことが判明した. このうち, H ドメインの存在割合は 3 kV/mm で飽和しており, 高電界になると若干減少した. 一方, S ドメインは電界の上昇に伴い, 単調増加する傾向が見られた.

LNKN セラミックスの抗電界値は約 1 kV/mm であり, その 3 倍相当の 3 kV/mm で H ドメイ

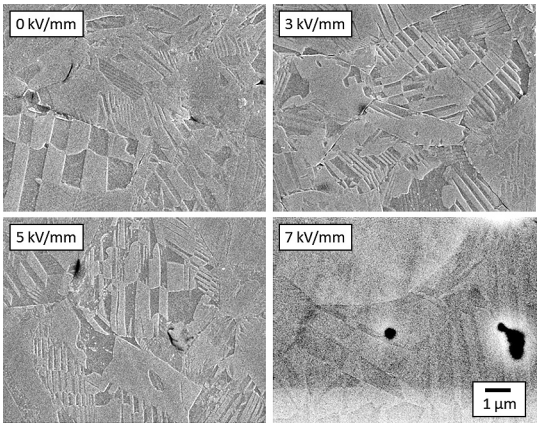


Fig. 5 SEM photos of LNKN ceramics applied under different electrical fields.

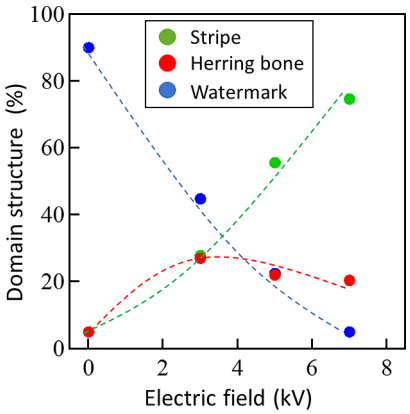


Fig. 6 Fraction of domain patterns for LNKN ceramics applied under different electrical fields.

Table 1 Domain patterns and their fractions in LNKN ceramics

Electrical filed (kV/mm)	Watermark (180° domain)	Stripe (90° domain)	Herring bone (> 2 sets of stripe domain)
0	> 90%	< 5%	< 5%
3	44.8%	27.6%	27.6%
5	22.2%	55.6%	22.2%
7	< 5%	74.6%	20.4%

ンの割合が飽和することはこれまで知られておらず，3 kV/mm で分極処理（圧電体化）した際に圧電定数が最も高くなる実験的事実との相関が興味深い．換言すれば，3 kV/mm を超える高電界下における分極処理は粒子内のドメイン構造を局所的かつ大規模に変化させ，電界負荷時に圧電体の電気機械的な疲労を誘引している可能性が考えられる．これらは LNKN セラミックスの高負荷耐性に関する重要知見と成り得た．

謝辞

本研究を実施するにあたり実験協力いただいた名古屋工業大学大学院生の角谷裕太君および学部生の松村栄幸君に感謝いたします．

参考文献

[1] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$–$LiNbO_3$ ceramics *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4121 (2004); doi: http://dx.doi.org/10.1063/1.1813636.

[2] R. H. Lamoreaux and D. L. Hildenbrand, High Temperature Vaporization Behavior of Oxides. I. Alkali Metal Binary Oxides, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 151 (1984); doi: http://dx.doi.org/10.1063/1.555706.

[3] 柿本 健一，“ニオブ系無鉛圧電結晶の構造と特性”，日本結晶学会誌，**55**, 148 (2013); doi: http://doi.org/10.5940/jcrsj.55.148.

外部成果発表

口頭発表

1. 角谷 裕太，渕上 輝顕，柿本 健一，“ニオブ系無鉛圧電セラミックスの多孔質化および粒界強化”，平成 27 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会（Nagoya, Dec. 12, 2015）p. 30.
2. 松村 栄幸，渕上 輝顕，柿本 健一，“種々の Nb_2O_5 混合粉を用いたニオブ系無鉛圧電セラミックス LNKN の作製とその圧電特性”，日本セラミックス協会 2016 年年会（Tokyo, March 14–16, 2016）2A26.
3. 柿本 健一，“ニオブ系無鉛圧電材の構造制御およびエネルギー応用”，日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム（Hiroshima, Sept. 7–9, 2016）3U13.
4. K. Kakimoto, “Material Design of Alkali Niobate Piezoceramics for Sensor and Energy Application”, 8th Japan-China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications (Tsukuba, Sept. 29–Oct. 2, 2016, PL-05).

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14105

脂質二分子膜より構成される多孔性粒子調製技術の開発

Development of Manufacturing Technology for Porous Particulate Material Composed of Phospholipids

研究代表者 Research leader: 川上　亘作　Kohsaku KAWAKAMI
物質・材料研究機構　国際ナノアーキテクトニクス研究拠点
グループリーダー
International Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science, Group Leader
E-mail: KAWAKAMI.Kohsaku@nims.go.jp

抄録

リン脂質は，その生体安全性から医薬品や化粧品の添加剤として広く利用されており，特に閉鎖小胞体であるリポソームは代表的 DDS（Drug Delivery System）担体である．しかしながら，非平衡構造体であるリポソームの工業的な製造や品質管理は決して容易とは言えず，またリポソーム製剤が顕著な効果を発揮してきたのは液剤，とくに注射剤に限定されてきた．我々はリン脂質を用い，多孔性固体粒子（Mesoporous Phospholipid Particle, MPP）を調製する技術を開発した．MPP の調製プロセスは極めて簡便であり，工業化は容易と考えられる．MPP は各種固形製剤に適用可能であるが，本稿では難水溶性薬物のための経口製剤キャリアとしての機能を紹介する．MPP は全く新しいタイプの DDS プラットホームキャリアとして，今後の発展が期待される．

ABSTRACT

Due to their high safety to human bodies, phospholipids are widely used as additives for pharmaceutical and cosmetic products. In fact, liposome is a representative carrier for drug delivery system. However, industrial production and quality control of liposome is not easy because of its non-equilibrium nature, and its effective use was limited to injectable formulations. We have developed a method for preparing mesoporous phospholipid particle (MPP). Due to its simplicity, industrial production of MPP is expected to be easy. MPP is applicable for various solid dosage forms. In this article, its function as a carrier for oral delivery of poorly soluble drug is introduced. MPP is expected to be a novel DDS platform carrier.

研究背景と目的

リン脂質は，その生体安全性から医薬品や化粧品の添加剤として広く利用されており，特に閉鎖小胞体であるリポソームは代表的 DDS（Drug Delivery System）担体である．しかしな

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

がら，非平衡構造体であるリポソームの工業的な製造や品質管理は決して容易とは言えず，またリポソーム製剤が顕著な効果を発揮してきたのは液剤，とくに注射剤に限定されてきた．我々はリン脂質を用い，多孔性固体粒子（Mesoporous Phospholipid Particle, MPP）を調製する技術を開発した[1]．MPP の調製プロセスは極めて簡便であり，工業化は容易と考えられる．

MPP は脂質二分子膜より構成されており，親水性薬物と疎水性薬物の両方が搭載可能である．固体材料であることから，各種固形製剤に適用可能である．特に低密度粉体であることから，粉末吸入剤への利用が有望視されるが，本稿では難水溶性薬物のための経口製剤キャリアとしての機能を報告する．MPP は全く新しいタイプの DDS プラットホームキャリアとして，今後の発展が期待される．

研　究　方　法

（1）材料：リン脂質には日本油脂製水添大豆レシチン（HSPC），難水溶性薬物にはフェノフィブラート（FEN，シグマアルドリッチ）を用いた．界面活性剤として，ナカライテスク社製 Tween 80 と，和光純薬製タウロコール酸ナトリウムを用いた．固体分散体の基剤には BASF 社製 Kollidon VA64 を用いた．

（2）MPP の調製と評価：MPP は，シクロヘキサンと t- ブタノールの混合溶媒を用いて，凍結乾燥により調製した（図 1）．まず任意濃度の HSPC もしくは HSPC/FEN = 9/1 をシクロヘキサン／t- ブタノール = 2/1 溶液に 50°C で溶解させ，5°C で 1 日放置することによって沈殿物を得た．この溶液は室温付近に液液相分離温度を有し，5°C では数十 μm の液滴が出現するため，沈殿物はこの過程において自発的に球形に成形される．この沈殿物を凍結乾燥（1 次乾燥：–20°C × 18 h，2 次乾燥：室温 × 1 日）することによって，MPP を得た．MPP の外観は走査型電子顕微鏡（日立 S4800）にて加速電圧 1 kV で観察した．

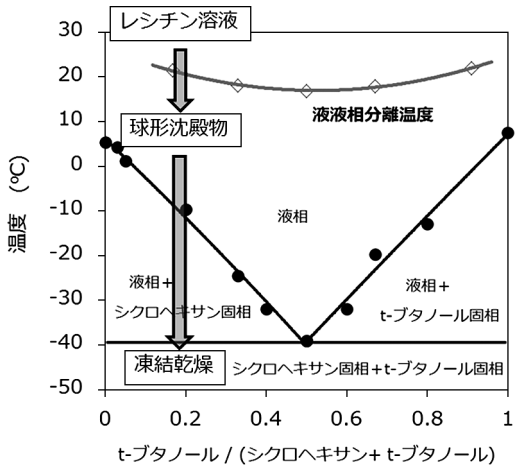


図 1　シクロヘキサン／t- ブタノールの 2 成分相図，およびそれに 6% HSPC を溶解させた場合の液液相分離温度（◇）．

（3）界面活性剤存在下における MPP の形態変化：0.1% タウロコール酸ナトリウムもしくは Tween 80 を含有する JP-2 液中で，10 mg/mL の濃度で MPP を懸濁･攪拌（37°C × 4 h）した．同じ試験を，粒子径 3 μm 程度の HSPC リポソームに対しても行った．試験後の懸濁液は 8 μm 径の濾紙で濾過したのち，Delsa Nano C particle analyzer（ベックマン・コールター）による粒子径評価に供した．

（4）溶出試験：Erweka 社閉鎖ループシステムにて，直径 12 mm の溶出セルを用いて行った．薬物量換算で 20 mg の製剤（MPP，Kollidon 固体分散体，HSPC/FEN 物理混合物）を 2 g のガラスビーズ中に埋め，200 mL の JP-2 液を 8 mL/min で循環させた．0.1% Tween80 を含有する JP-2 液を用いた試験も行った．溶出液の撹拌速度は 100 rpm とし，所定時間後に採取した溶液を孔径 0.45 μm シリンジフィルタで濾過し（溶質分画），HPLC で薬物濃度を定量した．また溶出液をそのままエタノールで希釈し，その後シリンジフィルタで濾過した検体も定量に供した（粒子＋溶質分画）．カラムには YMC-Pack Pro C18（150 mm × 2.0 mmID, YMC, Kyoto, Japan），移動相には水とアセトニトリルの 2：8 混液を用い，流速は 0.2 mL/h，注入量は 2 μL とした．検出は 285 nm で行った．

（5）経口投与実験：ラットへの経口投与実験は，摂南大学にて倫理委員会の承諾を得て行った．24 時間絶食させた 7 週齢の SD ラットに，FEN 含量として 7.5 mg/2 mL/kg 投与した．FEN は初回通過効果によってほぼ完全にフェノフィブリン酸（FA）に代謝されるため，経口吸収性は血漿中 FA 濃度より評価した・所定時間後に採取した血液 0.6 mL をヘパリン処理後に 5,000 rpm で 5 分間遠心分離し，得られた血清サンプルから FA をアセトニトリルで抽出し，HPLC にて定量した．移動相には 0.5% の酢酸とアセトニトリルの混液（55/45）を用い，カラムには J'sphere ODS-H80（YMC, Kyoto, Japan）を用いた．流速 1.0 mL/min, 注入量 50 µL とし，288 nm にて検出した．

研　究　成　果[2]

HSPC のみで作成した MPP の SEM 画像を図 2（a）に，10 mol% の FEN を含有する MPP の画像を図 2（b）に示す．いずれも粒子径 10 µm 程度の多孔性粒子となったが，FEN の含有によって多孔性が少し失われていることが分かる．粉末 X 線と熱分析の結果からは，FEN は結晶状態で存在することが分かった．FEN はシクロヘキサンおよび t- ブタノールへの溶解度が低いため，MPP へのゲスト分子としては比較的保持させにくいが，粒子に取り込まれていない FEN は SEM 写真では認められなかった．

図 3 は MPP からの FEN の放出挙動である．比較対象として Kollidon を用いて作製した非晶質固体分散体の結果を示す．界面活性剤非存在下においては，MPP から FEN はほとんど放出されないことが分かった．しかしながら，0.1% の Tween 存在下において FEN は速やかに放出され，むしろ固体分散体よりも速いことが分かった．

図 4 は，界面活性剤存在下における MPP の粒子径変化である．タウロコール酸ナトリウム存在下においては，MPP は速やかに粒子径 220 nm の会合体に変化しており，リン脂質と界面活性剤の混合ミセルが形成されているものと思われた．Tween 存在下においても，粒子径は少し大きいが同様の傾向が認められた．しかしながら，リポソームで同様の試験を行っても混合ミセル化は進行しないことが分かった．

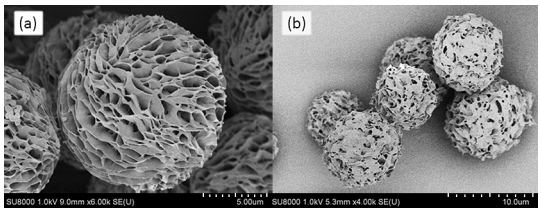


図 2　（a）HSPC MPP および（b）HSPC/FEN = 9/1 MPP の SEM 写真．

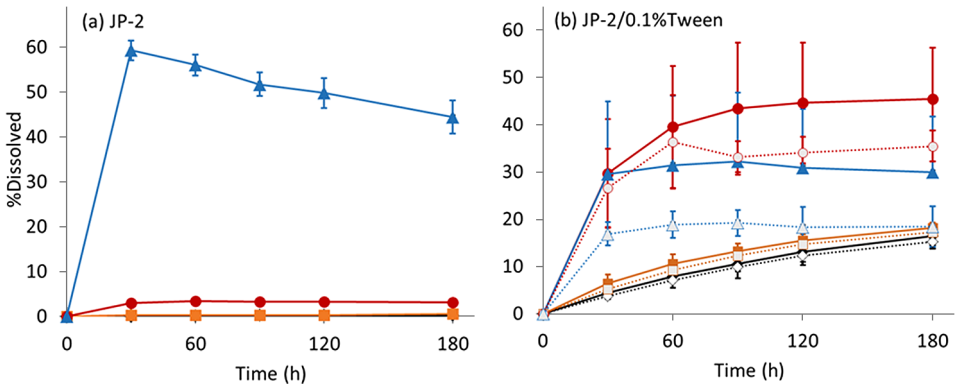


図 3　フロースルーセル法による FEN 製剤の溶出試験結果．（a）JP-2 液，（b）0.1% Tween 含有 JP-2 液．（▲）Kollidon VA64/FEN = 7/3 非晶質固体分散体，（●）HSPC/FEN = 9/1 MPP，（■）HSPC/FEN = 9/1 物理混合物，（◆）FEN 結晶．Closed symbol は粒子 + 溶質分画，Open symbol は溶質分画．

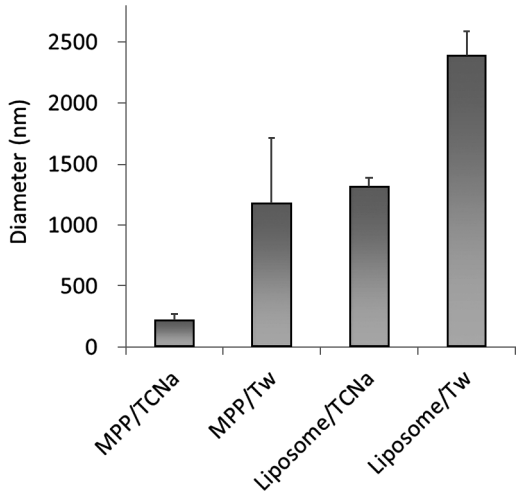


図 4　0.1% タウロコール酸ナトリウム（TCNa）もしくは Tween 80（Tw）存在下における，HSPC MPP および HSPC リポソームの粒子径変化.

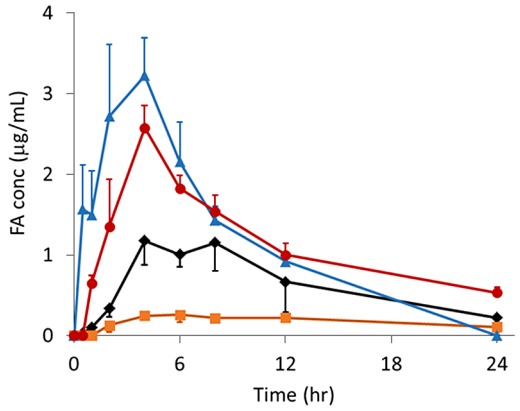


図 5　各種 FEN 製剤経口投与後の，血漿中フェノフィブリン酸濃度．製剤種は図 3 と同じ.

MPP は疎水性溶媒の中で形成されるため，疎水基が一定の割合で外側を向いていると考えられ，そのため水性媒体中の界面活性剤との反応性も高いものと思われた.

ラットにおける経口投与実験の結果を図 5 に示す．MPP に FEN は結晶状態で取り込まれているにも関わらず，経口吸収性は非晶質固体分散体のそれに匹敵することが分かった．HSPC

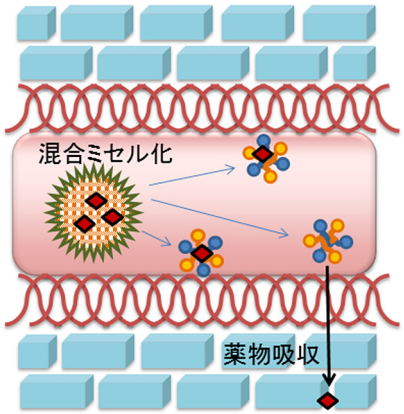


図 6　MPP からの難水溶性薬物の経口吸収メカニズム.

と FEN の物理混合物からの吸収性は極めて低かったため，MPP の形態が経口吸収性の向上に効果的であることが分かる．図 6 は，想定される MPP の経口吸収促進メカニズムである．MPP は消化管内で胆汁と接触することにより，容易に混合ミセル化して，その内部に薬物を可溶化して吸収を促進するものと思われる．これは従来の担体とは異なる，全く新しい機序に基づく経口吸収促進である.

以上，MPP を利用した難水溶性薬物の経口吸収促進の事例を紹介した．MPP は他にも様々な固形製剤および化粧品に適用できると考えられ，今後リポソームと同様にプラットフォーム担体として発展するものと期待される.

参考文献

[1] S. Zhang, K. Kawakami, L. K. Shrestha, G. C. Jayakumar, J. P. Hill, K. Ariga, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 7255–7263 (2015).

[2] K. Kawakami, A. Miyazaki, M. Fukushima, K. Sato, Y. Yamamura, K. Mohri, S. Sakuma, Physicochemical Properties of Solid Phospholipid Particles as a Drug Delivery Platform for Improving Oral Absorption of Poorly Soluble Drugs, *Pharm. Res.* **34**, 208–216 (2017).

外部発表成果

論文発表

1. K. Kawakami, A. Miyazaki, M. Fukushima, K. Sato, Y. Yamamura, K. Mohri, S. Sakuma, Physicochemical Properties of Solid Phospholipid Particles as a Drug Delivery Platform for Improving Oral Absorption of Poorly Soluble Drugs, *Pharm. Res.* **34**, 208–216 (2017).

学会発表

1. K. Kawakami, S. Zhang, L. K. Shrestha, G. C. Jayakumar, M. Fukushima, J. P. Hill, K. Ariga, Mesoporous Phospholipid Particles: A Novel Drug Delivery Platform, 42nd Annual Meeting and Exposition of the Controlled Release Society (July 2015).
2. 川上 亘作，リン脂質だけで多孔性粒子が作れます！ APPIE 産学官連携フェア 2015（2015 年 10 月）.
3. 川上 亘作，張 紹玲，福島 繭子，Lok Kumar Shrestha，有賀 克彦，リン脂質より構成される多孔性固体粒子，日本化学会第 96 春季年会（2016 年 3 月）.
4. 川上 亘作，リン脂質のみで構成される多孔性固体粒子を利用した薬物治療システム，NIMS WEEK 2016（2016 年 10 月）.
5. K. Kawakami, S. Zhang, M. Fukushima, A. Miyazaki, K. Sato, Y. Yamamura, K. Mohri, S. Sakuma, Mesoporous Phospholipid Particle as a Novel Platform Carrier for Drug Delivery, 3rd International Conference on Biomaterials Science (November 2016).

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14106

粉末冶金を利用した高機能調和組織チタン合金の創製

Formation of High-Performance Titanium Alloy with Harmonic Structure by Means of Powder Metallurgy

研究代表者 Research leader: 菊池　将一　Shoichi KIKUCHI
神戸大学大学院　工学研究科　助教
Graduate School of Engineering, Kobe University, Assistant Professor
E-mail: kikuchi@mech.kobe-u.ac.jp

抄録

本研究では，高延性の粗大粒の周りに高強度の微細粒をネットワーク状に配置した「調和組織チタン合金」を作製した．具体的には，メカニカルミリングにより合金粉末の表面のみの結晶粒を微細化した後，それらを焼結することにより「調和組織チタン合金」の創製を達成した．また，作製した「調和組織チタン合金」の力学特性および疲労特性について検討を加えた．引張試験を行った結果，「調和組織チタン合金」は，粗大粒組織を有する初期粉末焼結体と比較して高強度かつ高延性を示した．さらに，4 点曲げ疲労試験を行った結果，「調和組織チタン合金」は高い疲労限度を有することを明らかとした．微視構造分析結果と併せて破壊メカニズムについても検討を加え，調和組織チタン合金の破壊起点部は，調和組織内の粗大結晶粒組織であることを明らかとした．

ABSTRACT

Titanium alloy (Ti-6Al-4V) with bimodal “harmonic structure”, which consists of the coarse-grained structure surrounded by the network structure with fine grains, was fabricated by mechanical milling (MM) and spark plasma sintering (SPS) to achieve high strength and good plasticity. The microstructure of the MM-processed powder and the sintered compacts were characterized using a micro-Vickers hardness tester, scanning electron microscope and an electron backscatter diffraction technique. Harmonic structure was formed in the sintered Ti-6Al-4V compacts prepared from the MM-processed powders with fine grains at its surface. The Ti-6Al-4V alloy with harmonic structure exhibited high tensile strength and good plasticity. The effects of the harmonic structure on the 4-point bending fatigue properties of Ti-6Al-4V alloy were investigated. The compacts with harmonic structure exhibited higher fatigue strength compared to the conventional coarse-grained material prepared from as-received initial powders. This was because the Ti-6Al-4V alloy with harmonic structure had higher tensile strength and hardness. Moreover, fatigue fracture mechanism of the Ti-6Al-4V alloy with harmonic structure was discussed based on the fractography and crystallography. As results of observing and analyzing the fracture surfaces, the Ti-6Al-4V alloy with harmonic structure failed from the coarse grain in the harmonic structure.

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

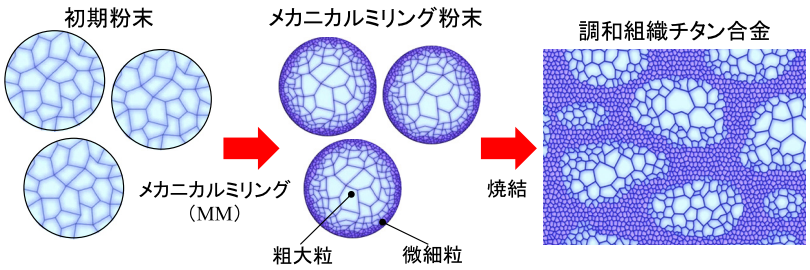


図 1　調和組織材料創製プロセス.

Fig.1　Schematic illustration of the process for the formation of the harmonic structured material.

研究背景と目的

金属材料の高強度化には，結晶粒をより均一・微細にすることが定説とされてきた．しかしながら，強加工プロセスは結晶粒径の微細化によって強度を増加 [1],[2] させる反面，材料の延性を低下させてしまう [3],[4]．すなわち，均一な結晶粒材料の場合，強度と延性はトレードオフの関係にあり，高強度と高延性は両立し得ない二律背反の関係となることが課題である．そこで本研究では，これまでの発想を転換して大きさの異なる結晶粒組織を調和させることにより，「真の高機能化」を達成する着想に至った．具体的には，結晶粒微細化プロセスとしてメカニカルミリング（MM）を導入し，粉末冶金プロセスと複合化させることにより，微細な結晶粒をネットワーク状に配置させた「調和組織チタン合金」（図 1）を作製することとした．

本研究では，粉末冶金を利用して調和組織を有するチタン合金を作製するとともに，その力学特性について検討を加えることを目的とした．

研　究　方　法

本研究では，チタン合金（Ti-6Al-4V）粉末を用いた．まず，チタン合金粉末の表面のみの結晶粒を微細化するため，メカニカルミリングを施した．メカニカルミリングは，遊星型ボールミル装置（FRITSCH 社製 P-5）の超硬製容器内に SUJ2 製ボールおよび純チタン粉末を入れた状態で行い，粉末の酸化を防ぐため処理雰囲気はアルゴンとした．メカニカルミリング条件は，SUJ2 と純チタン粉末の重量比 1.8 : 1，室温，ポット回転数 200 rpm，処理時間 90 ks とした．その後，粉末は直径 15 mm および 25 mm のダイスを用いて，圧力 50 MPa，真空環境（15 Pa 以下），温度 1123 K，保持時間 1.8 ks の条件で放電プラズマ焼結（Spark plasma sintering: SPS）を行った．メカニカルミリング粉末の焼結体は，エメリー紙（#320–1500）を用いて厚さ 1 mm まで研磨した後，コロイダルシリカ懸濁液（SiO_2）を用いて鏡面状に仕上げた（MM 材）．また，比較のために，初期粉末焼結体（Untreated 材）も作製した．

研　究　成　果

図 2 に，EBSD 分析により得られた Image quality（IQ）マップ [5] を示す．同図（b）より，MM 材には，粗大な結晶粒組織の周りにネットワーク状の微細結晶粒組織が形成されていることがわかる．これは，メカニカルミリングによって粉末表面の結晶粒が微細化し，それらが焼結過程で連結したためと考えられる．一方，初期粉末を焼結した Untreated 材の場合には，微細粒は認められず，粗大な針状組織のみが観察された（図 2（a））．

図 3 に，引張試験により得られた応力 - ひずみ線図 [5] を示す．同図より，調和組織を有する MM 材は Untreated 材と比較して高強度であることがわかる．さらに，MM 材の破断ひずみ

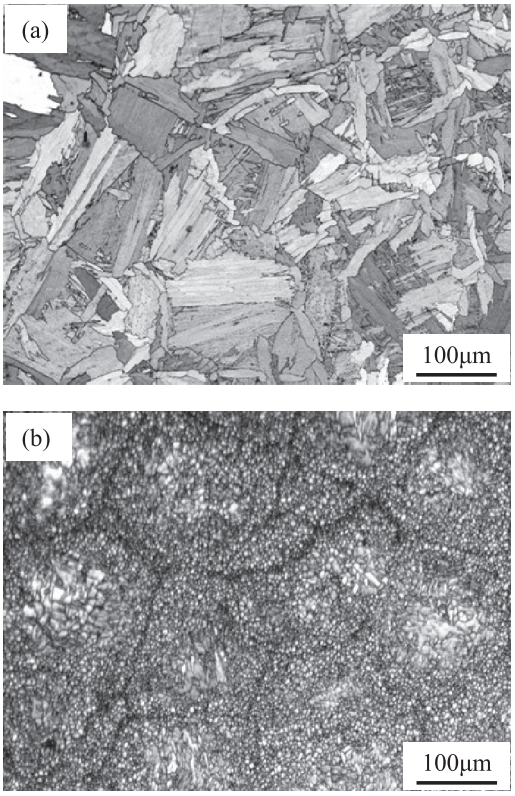


図 2　EBSD 分析により得られた IQ マップ.
Fig.2　Image quality (IQ) maps determined by EBSD analysis.

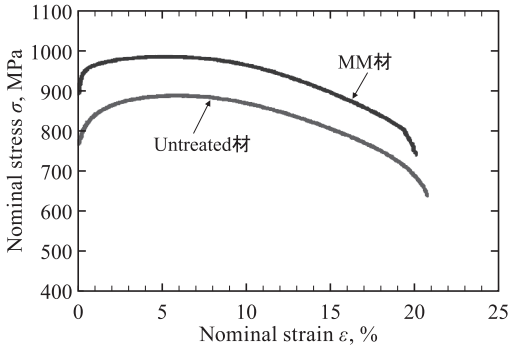


図 3　引張試験結果.
Fig.3　Results of tensile tests.

は Untreated 材と同程度であることがわかる．このことは，調和組織の形成が，チタン合金の延性を損なうことなく高強度化に寄与することを示すものである．

次に，調和組織チタン合金の実用化を見据え，繰返し応力に対する耐久性も評価した．図 4 に，

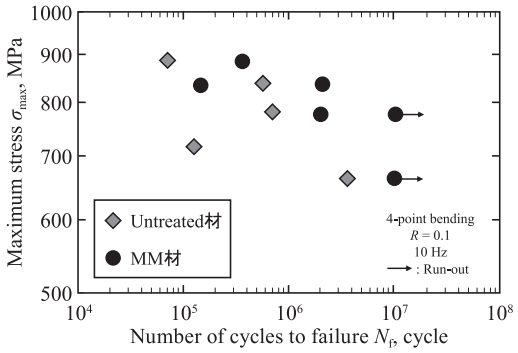


図 4　4 点曲げ疲労試験結果.
Fig.4　Results of four-point bending fatigue tests.

調和組織を有する Ti-6Al-4V 合金（MM 材：●印）の 4 点曲げ疲労試験結果を初期粉末焼結体（Untreated 材：◆印）の結果とともに示す [5]．なお同図の縦軸は，試験片表面に負荷される最大応力値である．同図より，初期粉末焼結体は全て破断したのに対して，一部の調和組織材は 1000 万回の応力繰返し数において未破断であることがわかる（図中，矢印付きプロット）．この結果は，調和組織材が均一粗大粒材と比較して良好な疲労特性を有していることを示すものである．また，走査型電子顕微鏡（SEM）による破面観察の結果，調和組織内の粗大粒領域を起点として表面破壊が生じていることも明らかとしている．今後は，疲労き裂の発生メカニズムのみならず疲労き裂伝ぱ特性も考慮に入れ，調和組織の有効性について総合的に判断することが必要であると考えている．

以上から，調和組織を有するチタン合金は，高強度，高延性，高疲労強度を兼ね備えた高機能材料といえる．

参考文献

[1] E. O. Hall: “The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results”, Proc. Phys. Soc. Section B, 64 (1951) 747–753.
[2] N. J. Petch: “The cleavage strength of polycrystals”, J. Iron and Steel Inst. 174 (1953) 25–28.
[3] D. Terada, S. Inoue and N. Tsuji: “Microstructure and mechanical properties of commercial purity titanium severely deformed by ARB process”, J. Mater. Sci. 42

(2007) 1673–1681.

[4] D. Terada, M. Inoue, H. Kitahara and N. Tsuji: “Change in mechanical properties and microstructure of ARB processed Ti during annealing”, Mater. Trans. 49 (2008) 41–46.

[5] S. Kikuchi, K. Takemura, Y. Hayami, A. Ueno and K. Ameyama: “Evaluation of the 4-points bending fatigue properties of Ti-6Al-4V alloy with harmonic structure created by mechanical milling and spark plasma sintering, J. Soc. Mater. Sci. Jpn. 64 (2015) 880–886.

外部成果発表

論文発表

1. S. Kikuchi, T. Imai, H. Kubozono, Y. Nakai, A. Ueno and K. Ameyama, Evaluation of near-threshold fatigue crack propagation in Ti-6Al-4V alloy with harmonic structure created by mechanical milling and spark plasma sintering, Fracture and Structural Integrity, Vol. 34, pp. 261–270, (2015).
2. S. Kikuchi, K. Takemura, Y. Hayami, A. Ueno and K. Ameyama, Evaluation of the 4-points bending fatigue properties of Ti-6Al-4V alloy with harmonic structure created by mechanical milling and spark plasma sintering, Journal of The Society of Materials Science Japan, Vol. 64, No. 11, pp. 880–886, (2015).
3. S. Kikuchi, Y. Nakamura, A. Ueno and K. Ameyama, Low temperature nitriding of commercially pure titanium with harmonic structure, Materials Transactions, Vol. 56, No. 11, pp. 1807–1813, (2015).
4. S. Kikuchi, T. Imai, H. Kubozono, Y. Nakai, M. Ota, A. Ueno and K. Ameyama, Effect of harmonic structure design with bimodal grain size distribution on near-threshold fatigue crack propagation in Ti-6Al-4V Alloy, International Journal of Fatigue, Vol. 92, (2016), pp. 616–622.

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14107

ナノ粒子添加によるスラリーレオロジー制御

The Control of Slurry Rheology with the Addition of Nano-particles

研究代表者 Research leader: 菰田　悦之　　Yoshiyuki KOMODA
神戸大学大学院工学研究科　准教授
Graduate School of Engineering, Kobe University, Associate Professor
E-mail: komoda@kobe-u.ac.jp

抄録

高濃度マイクロ粒子スラリーに対してナノ粒子を微量添加したときのレオロジー変化について研究した．マイクロシリカ粒子が凝集している場合，その凝集構造がレオロジーを支配し，ナノ粒子添加効果は見られない．これに対して，高分散マイクロシリカ粒子スラリーに対してアルミナナノ粒子を添加すると，マイクロ粒子間隙部をナノ粒子凝集体が閉塞し，スラリーはゲル化した．この現象は粒子濃度が高いほど顕著に見られ，50 vol% では僅か 0.01 vol% のナノ粒子によってゲル化することを明らかにした．これに対して，シリカナノ粒子はマイクロシリカ粒子表面に吸着するので粘度増大効果は見られないが，高せん断域でナノ粒子が離脱しクラスターを形成すると，一時的に粘度が急増する断続的シアシックニング挙動を発現することを見出した．

ABSTRACT

The change of rheology of concentrated micro-particle slurry with the addition of nano-particles has been studied. Aggregated micro-particles dominate the rheological properties, which is not change by the addition of nano-particles. In contrast, the rheological characteristics of dispersed micro-particles slurry could be significantly changed by nano-particles. In the case of the slurry of dispersed silica micro-particles and aggregated alumina nano-particles, the gap between micro-particles are stuck by nano-particle aggregates, resulting in a highly elastic or gel like rheological behavior. At 50 vol% of particle content, only 0.01 vol% nano-particle could drastically increase the slurry viscosity. On the other hand, silica nano-particles are attached on the surface of silica micro-particles and the mixed slurry still showed Newtonian behavior. However, under high shear rate condition, nano-particles are released from micro-particles and form clusters, which again stuck between micro-particles. As a result, the mixture showed discontinuous shear-thickening behavior.

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

研究背景と目的

エネルギー問題を解決する上で重要な役割を果たす二次電池や燃料電池の電極はスラリーの塗布乾燥により作製されている．中でも，リチウムイオン二次電池の正極は 10 マイクロメートル程度の活物質粒子と数 10 ナノメートルの導電助剤粒子からなるスラリーが用いられる．この組成は材料特性を考慮して決定されており，これを電極化するために分散方法は経験的に構築されている．本来は電極内部で構成される構造制御こそが高効率な電極製造には不可欠であるが，スラリー中に形成される構造を考慮したプロセス設計はなされていない．これは材料の複雑さも一つの理由であるが，数桁ほど大きさに差異がある二粒子を含むスラリーの内部構造に関する知見が十分でないことが挙げられる．一般的にスラリーのレオロジー特性は内部構造を理解する上で有用な知見であるが，二粒子混合系スラリーのレオロジー特性はサイズ比が一桁程度異なる場合には多くの研究例があるが，数桁異なる系のレオロジー特性に関する知見は極めて限られている [1]．さらに，ナノ粒子は数密度が高いため微量添加によってレオロジーが著しく変化すると考えられることから，本研究では微量のナノ粒子をマイクロ粒子分散系に添加し，その時のレオロジー変化を調査するとともに，ナノ粒子がスラリー内部構造に及ぼす影響について考察した．

研　究　方　法

1　高濃度スラリーの作製とレオロジー評価

塩酸または水酸化ナトリウムを用いて pH = 2，8 に，さらに塩化カリウムを用いてイオン強度を 20 mM に調整した超純水にシリカマイクロ粒子（2.5 μm）を体積分率で 30 ～ 50 vol% 添加し，超音波照射によりマイクロ粒子スラリーを作製した．

同様に，pH・イオン強度を調整した超純水にシリカ（25 nm）もしくはアルミナ（7 nm）ナノ粒子を微量添加し，超音波照射により分散した後，シリカマイクロ粒子を総粒子体積分率が 30 ～ 50% となるように加え，マイクロ・ナノ粒子スラリーを作製した．

応力制御型レオメータを用いて，これらのスラリーのせん断粘度および粘弾性測定を行った．

2　凍結乾燥を用いたスラリー内部構造の観察

液体窒素中にスラリーを 0.1 mL 滴下して凍結後，真空ポンプを用いて液体窒素を除去するとともに凍結したスラリー液滴を凍結乾燥させた．そして，凍結スラリー滴の破断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した．

研　究　成　果

1　マイクロ粒子スラリーのレオロジー特性

マイクロ粒子スラリー粘度のせん断速度依存性を Fig. 1 に示す．点線は Krieger-Dougherty[2] 式から算出した同体積分率における完全分散スラリーの粘度である．pH = 8 ではシリカ粒子のゼータ電位は –42 mV と大きく，静電斥力により分散安定化されるためせん断速度に依らず完全分散スラリーに近いほぼ一定の粘度を示した．これに対して，シリカ粒子の等電点 pH = 2 では，粒子間引力に対して静電斥力が相対的に

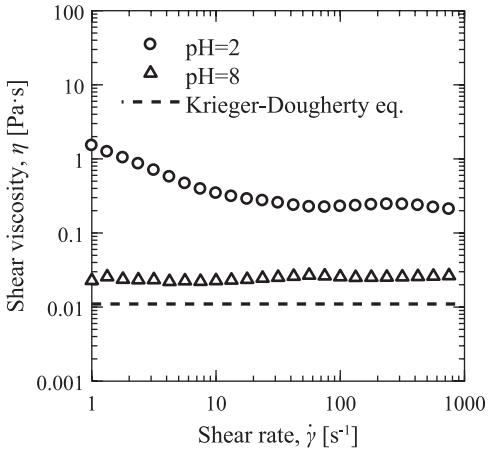


Fig. 1　Effect of pH on the viscosity of the slurry containing micro-particles only.

弱くなり，粒子が凝集体を形成する．このため，せん断速度増加に伴い凝集体が破壊されたことでスラリーの粘度は低下するが，せん断速度 100 s^{-1} 以上では完全分散よりも高い粘度から低下しなくなり，限界分散状態に到達したと考えられる．

2　凝集性マクロ粒子スラリーに対するナノ粒子添加効果

pH = 2 の凝集性シリカマイクロ粒子スラリーにアルミナおよびシリカナノ粒子を添加したときのスラリー粘度測定結果を Fig. 2 に示す．これより，マイクロ粒子が凝集している場合，如何なるナノ粒子であっても添加が 1% 以下では見かけ粘度に殆ど影響を及ぼさないことがわかる．作製したスラリーの凍結乾燥液滴の活断面を観察したところ，マイクロ粒子が極度に凝集したことで多数のボイドが形成されており，その内部にナノ粒子が多く確認された．従って，凝集性の高いマイクロ粒子ではその凝集構造がレオロジー特性を支配しており，その間隙部にマイクロ粒子が存在してもその濃度が低ければ系全体のレオロジー特性に対して殆ど影響を及ぼさないことがわかった．

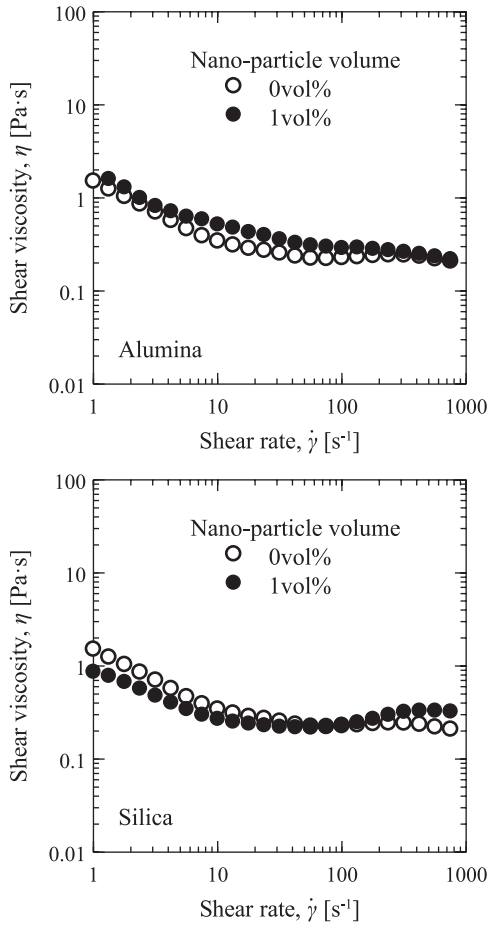


Fig. 2　Effect of nano-particle addition on the viscosity of aggregative micro-particle slurry.

3　分散性マイクロ粒子スラリーに対する凝集性ナノ粒子添加効果

分散性マイクロ粒子スラリーに対して様々な濃度でアルミナナノ粒子を添加したときの見かけ粘度および貯蔵弾性率の周波数依存性を Fig. 3 に示す．わずか 0.001 vol% のナノ粒子を添加しただけでせん断速度 1 s^{-1} における粘度は一桁以上増大し，さらにナノ粒子添加量が 1 vol% になると粘度は 3 桁以上増加した．さらに，いずれの添加濃度でもせん断速度の増加とともに粘度が低下する Shear-thinning 挙動が見られ，ナノ粒子添加により高い分散性を持つマイクロ粒子が何らかの構造を形成し，その構造がせん断速度の増加とともに破壊されたことに相当する．なお，ナノ粒子添加濃度が低い場合に高せん断速度域で粘度増大（Shear-thickening）が見られたが，その発現機構は現時点では明らかになっていない．

加えて，貯蔵弾性率の周波数依存性に注目すると，ナノ粒子未添加では貯蔵弾性率が周波数に対して増大する液体的な挙動を示したが，ナノ粒子を添加すると貯蔵弾性率が著しく増大し，約 5 Hz 以下で貯蔵弾性率が一定値を示す第二平坦部が観察され，マイクロ粒子間に架橋構造が形成されていたことがわかった．さらに，ナノ粒子添加量を増やすと第二平坦部は広がりながら弾性率は増大し，0.01 vol% 以上では広範囲に渡って貯蔵弾性率は一定値を示し，ゲル状になった．

分散性マイクロ粒子と凝集性ナノ粒子から成るスラリー液滴を凍結乾燥し，その内部構造を

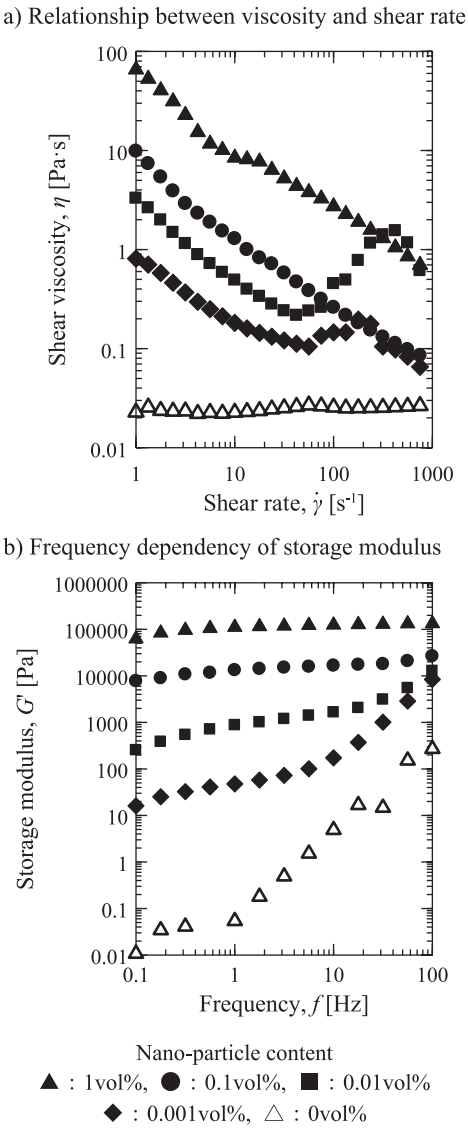


Fig. 3 Effect of aggregative nano-particles on the rheological behavior of aggregated micro-particle slurry.

SEM により観察した．その結果を Fig. 4 に示す．マイクロ粒子は均等に分布しており良分散しているが，そのマイクロ粒子表面はナノ粒子の凝集体で被覆されている様子が観察された．すなわち，マイクロ粒子間に存在するナノ粒子凝集体がマイクロ粒子間に架橋構造を形成する原因と考えられる．実際，マイクロ粒子濃度を下げてマイクロ粒子表面間距離を広くすると，低ナノ粒子添加濃度では粒子架橋構造が形成されなかった．すなわち，マイクロ粒子の間隙部をナノ粒子凝集体が閉塞することによって自由度を失ったマイクロ粒子は架橋構造を形成し，急激な粘度増加ならびにゲル化を引き起こしたと考えられる．

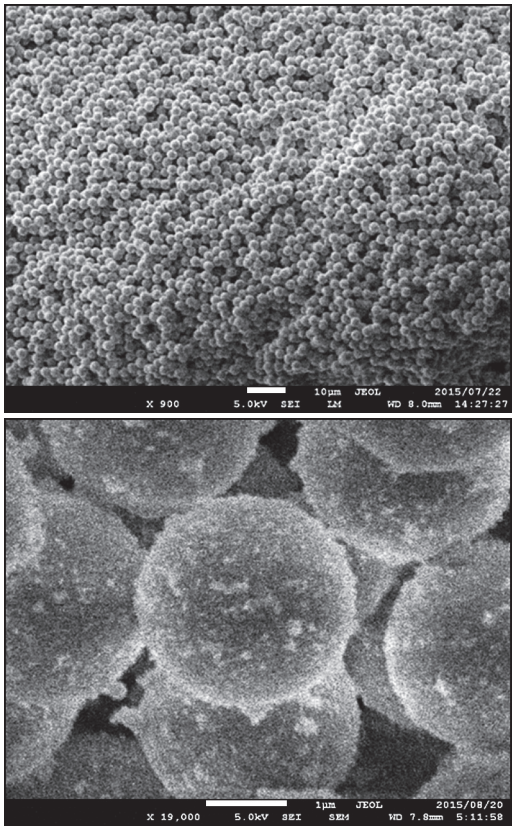


Fig. 4 Internal structure of dispersed micro-particles and aggregated nano-particles in their mixed slurry.

4 分散性マイクロ粒子スラリーに対する分散性ナノ粒子添加効果

高分散性シリカマイクロ粒子スラリーに分散性の高いシリカナノ粒子を添加し，見かけ粘度のせん断速度依存性を調査し，Fig. 5 に示した．その結果，低せん断速度域ではナノ粒子添加によって僅かに粘度増大が見られたが，依然としてせん断速度によらず一定であった．さらに，高せん断速度域において粘度が不連続に増大する Shear-thickening 挙動が観察された．加えて，ナノ粒子濃度が異なる分散・分散スラリーの貯蔵弾性率を調べたところ，明確な第二平坦部が観察されず，シリカナノ粒子を添加しただけで

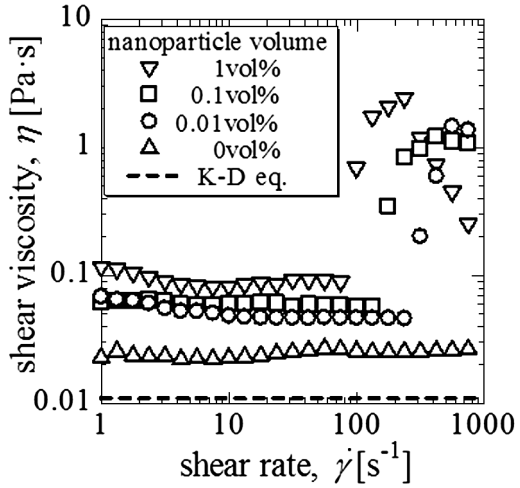


Fig. 5 Effect of the addition of dispersed nano-particle on the viscosity of bimodal slurry.

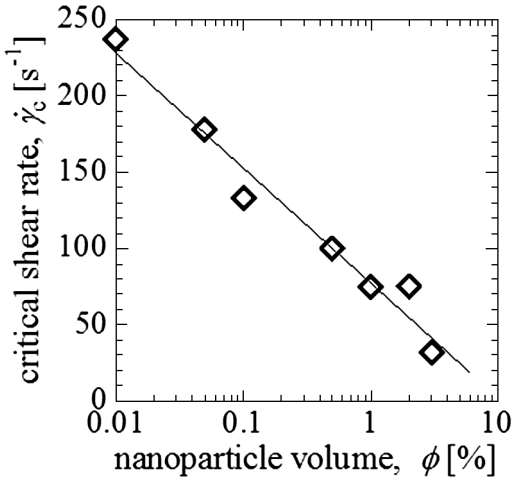


Fig. 6 Effect of nano-particle content on the critical shear rate for discontinuous shear-thickening.

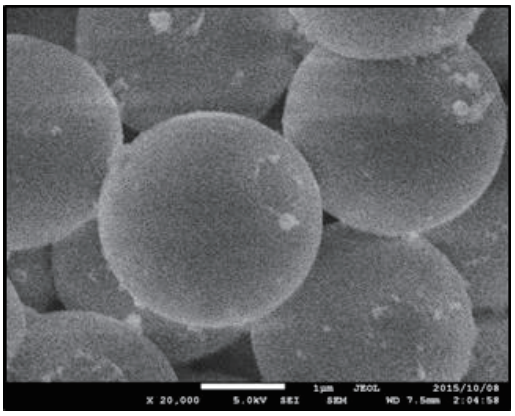
はスラリー中で粒子が架橋構造を形成する訳ではないことがわかった．低せん断速度の粘度増加は，高分散性のマイクロ粒子表面にナノ粒子がヘテロ凝集したことで，マイクロ粒子の相当径が増大し，結果としてみかけの固体体積分率が増加したことが原因であると考えている．一方，高せん断速度域における不連続な Shear-thickening 挙動はナノ粒子スラリーでの報告例があるハイドロクラスターの形成に起因する連続的粘度増加 [3] ではなく，通常は 60 vol% 近い高濃度ナノ粒子スラリーで観察される粒子間摩擦に起因する不連続粘度増加 [4] であると考えられる．すなわち，マイクロ粒子表面に吸着しているナノ粒子が高せん断速度下で脱離し，これがマイクロ粒子表面間隙部を閉塞させたことで粘度が増加したと考えた．

さらに粘度増加を示す臨界せん断速度とナノ粒子添加濃度の関係を調べたところ，両者間に良好な相関関係が存在することがわかった（Fig. 6）．つまり，ナノ粒子量が増えるほどスラリー粘度が増大するので低せん断速度でも大きいせん断応力がマイクロ粒子表面に作用し，ナノ粒子が離脱して粘度増加をもたらすと考えられ，これがナノ粒子濃度増加に伴う臨界せん断速度が減少したメカニズムであると考えられる．

粘度増加機構を検証するため，分散性マイクロ粒子と分散性ナノ粒子から成るスラリー（ナノ粒子濃度 1 vol%）を異なるせん断速度で液体窒素中に滴下し，凍結乾燥後のスラリー滴割断面を SEM により観察した（Fig. 7）．スラリーをゆっくりとスポイトで滴下（せん断速度はほぼゼロ）すると，ナノ粒子は凝集せずマイクロ粒子表面を一様に覆うように分布している様子が観察された．これに対して，Shear-thickening を生じて粘度が極大値を示すせん断速度（200 s^{-1}）となるようにシリンジポンプを使ってスラリーを滴下すると，ナノ粒子が局所的に凝集して，マイクロ粒子間隙部に偏在している様子が観察された．このことから，分散性の高い高濃度マイクロ粒子スラリーに高せん断速度を印加すると，マイクロ粒子表面間にはさらに高いせん断速度が作用してマイクロ粒子表面からナノ粒子は離脱し，さらにナノ粒子が形成したクラスターがマイクロ粒子間に摩擦を引き起こし，粘度増加を引き起こしたと考えられた．

このような不連続粘度増加はマイクロ粒子単独スラリーではもちろん，ナノ粒子単独スラリーでも 60 vol% 近い高濃度でないと見られない．これに対して，マイクロ粒子の分散性が高ければ 50 vol% のスラリーでも，高分散性ナノ粒子を 0.01 vol% 添加するだけで不連続粘度増

≈0s^{-1}



200s^{-1}

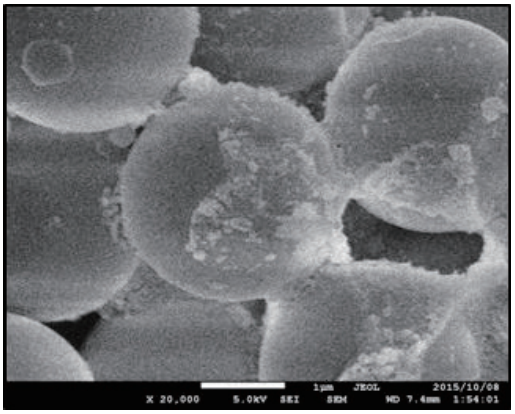


Fig. 7 Internal structure of the slurry of disperse micro-particle and dispersed nano-particle under different shear rate.

加を示し，ナノ粒子のレオロジー制御剤としての可能性を示唆する結果が得られた.

参考文献

[1] Lee, J., Lee, S. J., Ahn, K. H. and Lee, S. J., Nanoparticle-Induced Gelation of Bimodal Slurries with Highly Size-Asymmetric Particles: Effect of Surface Chemistry and Concentration, .Langmuir, 31 (2015), 13639–13646.

[2] Krieger, I. M. and Dougherty, T. J., A Mechanism for Non - Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres, Transactions of The Society of Rheology, 3, (1959), 137–152.

[3] Bender J. and Wagner, N. J., Reversible Shear Thickening in Monodisperse and Bidisperse Colloidal Dispersions, Journal of Rheology 40(5), (1996), 899–916.

[4] Seto, R., Mari, R., Morris, J. F. and Denn,. M. M., Discontinuous Shear Thickening of Frictional Hard-Sphere Suspensions, Physical Review Letter, 111 (2013), 218301.

外 部 発 表 成 果

論文発表

1. Matsubara, M., Komoda, Y., Suzuki, K., Suzuki, H, Hidema, R., Drastic rheological changes of highly concentrated silica micro-particle slurry with the addition of small amount of alumina nano-particles, in preparation.
2. Matsubara, M., Komoda, Y., Suzuki, K., Suzuki, H, Hidema, R., Discontinuous shear-thickening behavior of dispersed silica micro-particle slurry with the addition of small amount of silica nano-particles, in preparation.

口頭・ポスター発表

1. 松原 正樹, 菰田 悦之, 鈴木 洋, 日出間 るり, “濃厚粒子分散系のレオロジーに対するナノ粒子添加効果”, 日本レオロジー学会第 42 回年会（Tokyo, May. 13, 14, 2015）P39, 75–76.
2. Matsubara, M., Komoda, Y, Suzuki, H., Hidema, R., “Effect of nanoparticles on the rheology of concentrated micro-particle dispersion”, The 6thAsian Particle Technology Symposium (Seoul, Sep. 15–18, 2015) OP37-4, 210.
3. 松原 正樹, 菰田 悦之, 鈴木 洋, 日出間 るり, “濃厚粒子分散液の内部構造に対するナノ粒子の影響”, 粉体工学会 2015 年度秋期研究

発表会（Osaka, Oct. 13, 14, 2015）S8, 200–201.

4. Matsubara, M., Komoda, Y, Suzuki, H., Hidema, R., “Drastic rheological change of highly concentrated micro-particle suspension with the addition of small amount of nano-particles”, The XVIIth International Congress on Rheology (Kyoto, Aug. 8-13, 2016), 5423.
5. 松原 正樹, 菰田 悦之, 鈴木 洋, 日出間 るり, “高濃度粒子分散液のレオロジーに対するナノ粒子の影響”, 第 64 回レオロジー討論会（Osaka, Oct. 28–30, 2016）2E10, 234–235.

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14108

細孔径制御型炭素インクによるウェアラブルバイオ電池

Fabrication of Wearable Biofuel Cell using Size-controlled Mesoporous Carbon Ink

研究代表者 Research leader: 四反田　功　Isao SHITANDA
東京理科大学理工学部工業化学科　講師
Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science,
Junior Associate Professor
E-mail: shitanda@rs.noda.tus.ac.jp

抄録

本研究は，体液などを燃料とし，ウェアラブル電源として用いることを想定した高出力薄膜型バイオ燃料電池アレイを開発することを目的とした．出力向上のために，電極構造の検討，基板および多孔質炭素電極の検討，および燃料供給方法の検討を行った．これらの検討から，紙を基板としたバイオ燃料電池アレイを設計・作製し，電気化学的測定法により評価した．MgO 鋳型炭素を用いて作製した多孔質炭素電極を適用することで最も大きな電流値を得た．本電極をアノード・カソードに用いて，直列に 4 つ，並列に 4 つセルを並べたバイオ燃料電池アレイを作製し，最高出力で約 1 mW を得た．

ABSTRACT

Paper-based biofuel cell have been attracted as a potential application as energy harvesting power sources in Internet of things (IoT) field. In the present study, we newly developed screen-printed paper-based wearable biofuel cell array fabricated by using MgO-templated carbon ink. The paper-based biofuel cell array exhibited a maximum power density of 1 mW. The present flexible paper-based biofuel cell is highly applicable to the development of low cost, flexible, ubiquitous energy devices.

研究背景と目的

バイオ燃料電池とは，酵素を電極触媒に利用し，糖やアルコールさらには有機物廃液などのバイオマス資源を燃料とし直接発電する発電デバイスである [1],[2]．酵素反応は反応物に選択性があるため，他の燃料電池と比較して燃料のクロスオーバーといった問題は少ない．また，シンプルな構造で，室温での作動が可能である，安全性が高いといった利点がある．酵素は工業的に生産可能であり，資源という観点からも環境に優しい．携帯電子機器の電源，生体内埋め込み型医療デバイス用電源，ナノスケール機械のバイオ分子電池といった次世代型電源とし

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

て，情報，通信，環境，医療といった分野での活躍が期待される．

近年，バイオ燃料電池の研究は大きくわけて (i) 高出力化，(ii) 体内埋め込み型デバイス，(iii) 小型かつフレキシブル化の 3 つの分野にわかれている．(i) の高出力化については，酒井らによって 10 mW cm^{-2} が達成されている [3]．(ii) の体内埋め込み型デバイスについては，例えばマウスの生体内に埋め込むタイプなどが報告されている [4]．(iii) の小型化，フレキシブル化については，ゲル電解質を用いたフレキシブルバイオ燃料電池基板が報告されている [5]．

バイオ燃料電池が次世代型電源として実用化されるために克服すべき技術的課題として，界面電子移動速度の向上が挙げられる．申請者らは，これまでにバイオ燃料電池の界面電子移動速度や電極構造を電気化学インピーダンス法によって詳細に解析可能なシステムについて検討してきた [6]．バイオ燃料電池に用いられる酵素修飾電極の理論モデルを構築し，インピーダンスシミュレーションを行い，酵素修飾電極を評価した [7]．上記で得た知見を生かして，申請者らは最近多孔質炭素を用いたフレキシブルかつ高出力な印刷型バイオ燃料電池の開発に成功した [8]．開発したバイオ燃料電池の構造を図 1 に示す．

吸水性が高く，印刷性のよい和紙を基板に用いている．また，紙を基板としたフレキシブルなバイオセンサの開発にも成功している [9]．

紙基板はフレキシブルかつ生体親和性が高いため，肌への着脱も可能であり，人体から放出される汗を検出することも可能であるという着想に至った．そこで，本研究では新たに，紙を利用した高出力な印刷型ウェアラブルバイオ燃料電池の開発を行った．

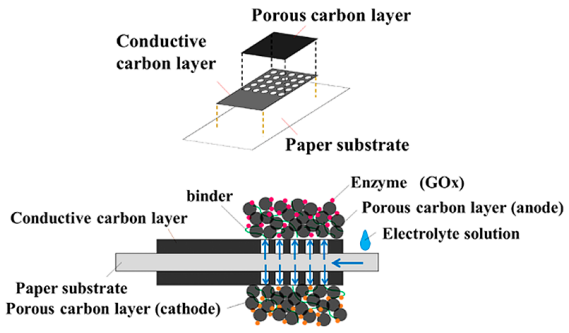


図 1　紙基板に多孔質炭素を印刷したバイオ燃料電池の模式図．

研　究　方　法

MgO をテンプレートとした階層構造を有した多孔質炭素電極の作製

酵素触媒はソフトで巨大な分子であるので，酵素を安定に，高密度で固定化するためには酵素と同等のサイズのメソ孔が発達した炭素が必要となる．さらに，燃料遼供給のためのマクロ孔が必要である．このため，MgO 微粒子を用いた階層構造が制御された多孔質炭素を印刷用のインクとして調製した．MgO 鋳型炭素は細孔径 38 nm のものを用いた．

電極評価は電気化学インピーダンス法によって行った．MgO 鋳型炭素および撥水性の高いポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を用いた多孔質炭素インクをカーボンクロス（CC）に塗布した電極を作製した．本研究では，作製した電極の特性評価をおこなうため，電気化学インピーダンス法による評価に着目した．電解液の濃度や，電解液の塩の種類，また酵素の固定化量などを変化させることで，インピーダンススペクトルにどのように変化があらわれるのか詳細に検討した．

MgO 鋳型炭素と，バインダーとして PTFE を 1 : 1 の割合で混合し，2-プロパノールを溶媒として加えた後，超音波分散機によって 10 分間処理することで，多孔質炭素インクを調製した．電極の基板に CC を用いて，多孔質インクをキャストした後に，ヘラを用いて多孔質炭素を CC 内に押し込みながら塗布することで，多孔質炭素電極を作製した．作製した電極にビリルビンオキシダーゼとメディエーターである ABTS の混合溶液を滴下することで BOD 修飾電極とした．作製した電極を電気化学インピーダンス法により評価した．測定条件は，測定周

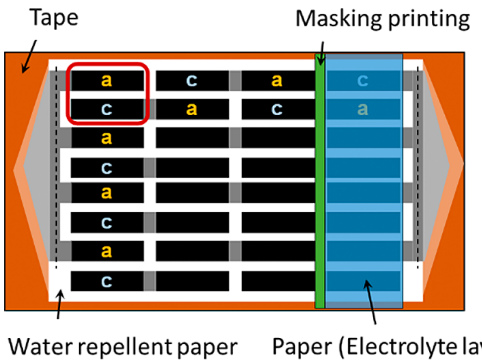


図 2　ウェアラブル化を想定した紙基板バイオ燃料電池アレイの模式図.

波数 100 kHz ～ 10 mHz，対数掃引 5 桁，測定電位 0 V で行なった.

今回作製したバイオ燃料電池アレイ（図 2）は，画仙紙出雲（Keynote, Planning）を基板として用いた. 撥水加工を施した基板に, スクリーン印刷機（LS-150TV，ニューロング精密工業社製）を用いてリード部としてカーボンペースト（JELCON CH-10, 十条ケミカル）を印刷した. その後，印刷した電極は 120°C で 30 分乾燥させた．さらにケッチェンブラック，ポリフッ化ビニリデン（PVdF）を混合し有機溶剤を用いてスラリー化した多孔質炭素インク，もしくは MgO 鋳型炭素（MgOC），ポリフッ化ビニリデン（PVdF）を有機溶剤と混合しスラリー化した多孔質炭素インクを電極として 3 層積層印刷し，45°C で 30 分乾燥させた.

カソードについては，多孔質炭素電極に UV-オゾン処理を 15 分施した．酸素還元酵素であるビリルビンオキシダーゼ BOD と界面活性剤を含む pH 7.0 のリン酸塩緩衝液中に分散させた酵素溶液（1 unit/uL）を 1 電極あたり 20 uL 滴下した．この電極を 1 h 減圧乾燥することでカソードとした.

アノードについては，カソード同様に前処理を施した後，メディエータとしてテトラチアフルバレン飽和メタノール溶液を滴下した．そして, グルコース還元酵素である GOD（和光純薬）を pH 7.0 のリン酸塩緩衝液中に分散させた酵素溶液（10 unit/uL）を電極あたり 20 uL 滴下した．この電極を減圧乾燥することでアノードとした.

電解液には 1 M リン酸緩衝液またはグルコース 100 mM を含む 1 M リン酸塩緩衝液を用いた．作製手順を以下に示す．リン酸水素二ナトリウム粉末（和光純薬）とリン酸二水素ナトリウム粉末（和光純薬）を超純水によってそれぞれ 1 mol dm^{-3} の溶液として調整した．調製したリン酸水素二ナトリウム溶液とリン酸二水素ナトリウム溶液を混合し，pH 7.0 の PBS を調製した.

バイオカソードとバイオアノードの評価は三電極法で行った．ポテンショスタットを用い，参照極には銀 / 塩化銀飽和 KCl 電極，対極には Pt 線を用いた．サイクリックボルタンメトリーは走査速度 10 mV/s で行った．測定範囲は，カソードについては –0.3 ～ 0.6 V，アノードについては –0.3 ～ 0.4 V とした．電池の評価は測定は二電極法で行い，測定範囲は開回路電圧から 0 V とした．電極上への溶液の供給は，紙に溶液を滴下する方法により行った.

研　究　成　果

図 3 に，作製した BOD 修飾電極のリン酸塩緩衝液中におけるサイクリックボルタモグラムを図 1 に示す．リン酸塩緩衝液の調製には，ナトリウム塩およびカリウム塩を用いた．カリウム塩を用いたサイクリックボルタモグラム

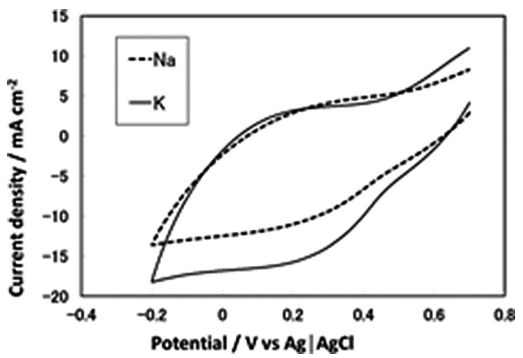


図 3　緩衝液の違いによるバイオカソードの性能評価.

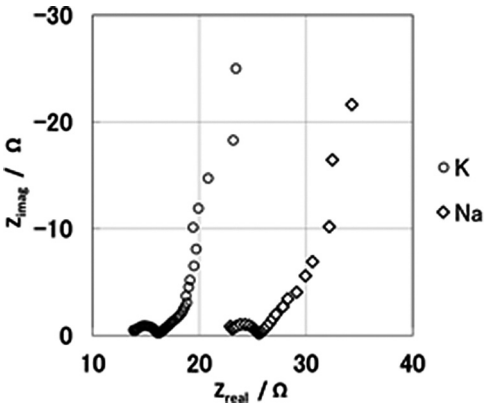


図 4　インピーダンススペクトルによる多孔質炭素評価.

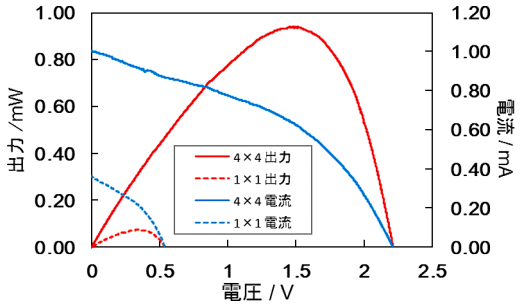


図 5　ウェアラブル BFC アレイの電流 - 電圧曲線と出力曲線．赤：4 × 4，青：4 × 1 カソード：BOD/MgOC 電極，アノード：GOD/TTF/MgOC 電極，測定溶液：グルコース 0.1 mol dm^{-3} 含むリン酸緩衝液（1 mol dm^{-3}, pH 7.0）

では最大電流密度が約 –0.2 V vs. Ag/AgCl で –18.2 mA cm^{-2} となり，ナトリウム塩を用いたものと比較して約 1.34 倍大きな値となった.

図 4 にナトリウム塩とカリウム塩を用いた電極のインピーダンススペクトルを示す．カリウム塩を用いて測定した結果はナトリウム塩のものより，溶液抵抗が約 9 Ω ほど小さいことがわかった．またそれぞれのスペクトルには多孔質に起因する 45° の立ち上がりが見られた．さらに低周波側でみられる容量性半円は，酵素の酸素還元反応に起因すると考えられた．このスペクトルをフィッティングすることで酵素反応および電極構造についてのパラメーターを求めることができた.

次に，リニアスイープボルタンメトリーによりウェアラブル BFC アレイの出力評価を行った．測定は二電極法で行い，グルコースを溶解させた電解液を紙に含ませる方法で燃料を供給した．測定条件は，走査電位開回路電圧～0 V，走査速度 1 mV/s，電解液はグルコース 0.1 mol dm^{-3} を含む 1 mol dm^{-3} リン酸緩衝液（pH 7.0）とした．図 5 にウェアラブル BFC アレイ（1 × 1 と 4 × 4）の電流－電圧曲線および出力曲線を示す．1 × 1 のセルでは，開回路電圧 0.57 V，最高出力 0.064 mW が得られた．また，4 × 4 のセルで開回路電圧 2.21 V，最高出力 0.94 mW となった．ウェアラブル BFC アレイ（4 × 4）において，オールカーボンでの電池作製で目標としていた約 1 mW の出力が得られた.

参考文献

[1] Heller, A. Miniature biofuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, 6(2), 209.

[2] Kamitaka, Y.; Tsujimura, S.; Setoyama, N.; Kajino, T.; Kano, K. Fructose/dioxygen biofuel cell based on direct electron transfer-type bioelectrocatalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, 9(15), 1793.

[3] Sakai, H.; Nakagawa, T.; Tokita, Y.; Hatazawa, T.; Ikeda, T.; Tsujimura, S.; Kano, K. A high-power glucose/oxygen biofuel cell operating under quiescent conditions. *Energy & Environmental Science* **2009**, 2(1), 133.

[4] Katz, E.; MacVittie, K. Implanted biofuel cells operating in vivo—methods, applications and perspectives—feature article. *Energy & Environmental Science* **2013**, 6(10), 2791.

[5] Miyake, T.; Haneda, K.; Yoshino, S.; Nishizawa, M. Flexible, layered biofuel cells. *Biosensors & Bioelectronics* **2013**, 40(1), 45.

[6] Shitanda, I.; Tsujimura, S.; Yanai, H.; Hoshi, Y.; Itagaki, M. Electrochemical Impedance Simulation of Branch Structure Porous Carbon Electrode Using Transmission Line Model. *Electrochemistry* **2015**, 83(5), 335.

[7] Shitanda, I.; Ohta, N.; Konya, M.; Hoshino, K.; Nakanishi, J.; Itagaki, M. Faradaic impedance simulation of mediator-type enzyme-functional electrode. *Electrochimica Acta* **2012**, 60, 287.

[8] Shitanda, I.; Kato, S.; Hoshi, Y.; Itagaki, M.; Tsujimura, S. Flexible and high-performance paper-based biofuel cells using printed porous carbon electrodes. *Chemical Communications* **2013**, 49(94), 11110.

[9] Shitanda, I.; Yamaguchi, T.; Hoshi, Y.; Itagaki, M. Fully Screen-printed Paper-based Electrode Chip for Glucose Detection. *Chemistry Letters* **2013**, 42(11), 1369.

外部発表成果

論文発表

1. Isao Shitanda, Seiya Kato, Seiya Tsujimura, Yoshinao Hoshi, Masayuki Itagaki, Screen-printed Paper-based Array-type Origami Biofuel Cell using MgO-templated Mesoporous Carbon, submitted.
2. Isao Shitanda, Seiya Tsujimura, Misaki Momiyama,Yoshinao Hoshi, Masayuki Itagaki, A Paper-based, mW Power, Biofuel Cell Array using Printable Porous Carbon Electrodes, submitted.

口頭・ポスター発表

1. Isao Shitanda, “Bio-inspired Electrochemical Devices—Wearable Biofuel Cell and Nano-motor—”, Japanese-Chinese Symposium on Photochemistry and Biochemistry National Taiwan University, Taipei, 2015/10/7.
2. Isao Shitanda, “Printable Electrochemistry with Electrochemical impedance analysis and Nanomotor”, Mini-workshop on Thunghai University. Tunghai University, Taichun, 2015/10/8.
3. 四反田 功, “プリンタブルエレクトロケミストリーによるウェアラブルバイオ電池”, 電気化学会普及委員会セミナー 4（「研究・開発のための電気化学測定—次世代エネルギーデバイス固体界面の解析・評価技術—), 東京理科大学神楽坂キャンパス 1 号館 17 階記念講堂, 2015 年 11 月 2 日.
4. 四反田 功, “ウェアラブルバイオ燃料電池を搭載した自己駆動型センシングシステム”, 化学工学会関東支部第 22 回旬の技術・見学講演会, イーアスつくば（イーアスホール), 2015 年 12 月 7 日.
5. 四反田 功, “紙を基板とした印刷型バイオセンサおよびバイオ燃料電池を用いた自己駆動型センサの開発” 次世代プリンテッドエレクトロニクスコンソーシアム平成 27 年度　第 4 回研究会, 産業技術総合研究所・臨海副都心センター別館 11F 第 2・3 会議室, 平成 28 年 2 月 12 日.
6. 岩下 梨沙, 星 芳直, 四反田 功, 村田 一樹, 辻村 清也, 板垣 昌幸, カーボンクロスと MgO 鋳型炭素を用いたバイオカソードの電気化学インピーダンス測定による特性評価, 2015 年電気化学会秋季大会, 埼玉工大, 平成 28 年 9 月 11 日.

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14109

粒子混相流におけるコヒーレント熱輸送システムの創出

Study of Heat Transfer Mechanism with Coherent Flow Structure in Particle-dispersed Two-phase Flow

研究代表者 Research leader: 竹内　伸太郎　Shintato TAKEUCHI
大阪大学大学院工学研究科　准教授
Graduate school of Engineering, Osaka University, Associate Professor
E-mail: shintaro.takeuchi@mech.eng.osaka-u.ac.jp

抄録

有限サイズ粒子を含む流れの中における特徴的な粒子運動およびそれに伴う熱輸送に対する効果のモデリングに対する研究を実施した．物性の異なる粒子と周囲流体の界面における熱輸送を Euler 系で解く方法を発展させて粒子間の接触伝熱を解析する手法を提案した．粒子運動に伴う熱輸送について解析するため高濃度粒子混相中の熱輸送解析へ適用し，粒子数密度が高い領域で複数の粒子間を接触面を介して伝熱する様子を確かめ，そこでの熱伝達モードの貢献を調べた．また，いくつかのレイリー数，粒子数密度および粒子熱伝導率の組み合わせの場合に，粒子による熱輸送のうち伝導と対流による貢献を調べたところ，粒子数密度および粒子熱伝導率に依存して主要熱伝達モードの遷移が顕れ，それに伴って特徴的な粒子運動が発生していることを見出した．

ABSTRACT

Heat transfer problem in solid-dispersed two-phase flow is numerically studied. Temperature gradient within the finite-sized particles and inter-particle heat flux due to collisions are considered, and those effects on the flow structure and heat transfer are discussed. The interfacial flux model is extended to incorporate the heat conduction due to inter-particle contacts, based on 2-D and axisymmetric contact heat resistance solutions. The method is applied to 2-D and 3-D natural convection problems including multiple particles in a confined domain. Under high solid volume fraction conditions, the particles are observed to form densely concentrated regions, where heat flow tends to channel through the contacting points. In three-dimensional solid-dispersed flows, by decomposing the heat flux into the contributions of the convection and conduction, the change of the major heat transfer mode is studied for different solid volume fractions and conductivity ratios.

研究背景と目的

本助成では，有限サイズ粒子を含む流れの中における特徴的な粒子運動およびその熱輸送に対する効果のモデリングに対する基礎的な研究を実施した．報告者は，有限サイズ粒子を含む

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

混相流において粒子内の温度分布を考慮した混相媒体内熱輸送の数値解析を行うことにより，粒子と流体の熱伝導率比に依存して新奇な集団的運動モードが発生することを見出した[1]．またその運動を粒子内部と周囲流体の熱輸送にかかる時間スケールの比で説明し，有限サイズ粒子において粒子内部の温度分布を考慮することの重要性を指摘した．本助成ではモデル化を推し進め，粒子間の接触伝熱を考慮した粒子混相中の熱輸送解析を実施し，粒子運動に伴う熱輸送について解析を行った．粒子が緩やかに運動する状態から激しく運動する系までパラメーターを変化させ，いくつかのレイリー数，粒子体積率および粒子熱伝導率の組み合わせの場合に，粒子による熱輸送のうち伝導と対流による貢献を調べた．

研　究　方　法

数値計算では相対運動する粒子による流れおよび熱輸送を取り扱うため，直交等間隔格子を用い，粒子の一直径を 10 以上の流体格子を用いて離散化を行う．

流体セルの一部分が粒子によって占められる場合（界面セル）において，界面における熱流束を数値的に与える式[1],[2]を一般化し，以下の式によって粒子間接触熱流束 q^C を提案した：

$$-\boldsymbol{q}^{\mathrm{C}}|_{i,j,k} = \lambda_h^C(\boldsymbol{nn})|_{i,j,k}\cdot\nabla T|_{i,j,k} + \lambda_a^C(\boldsymbol{I}-\boldsymbol{nn})|_{i,j,k}\cdot\nabla T|_{i,j,k} \quad (1)$$

ここで n はセル（インデックス i，j，k）において粒子から流体へ向かう単位法線ベクトル，∇T は局所温度勾配，λ_h^C と λ_a^C はそれぞれ法線方向と接線方向の見かけの熱伝導率で，固体粒子の熱伝導率 λ_S を用いて以下のように与えられる：

$$\lambda_h^C = \left(1-\frac{2z_1}{\delta}+\frac{\ell_R}{\delta}\right)^{-1}\lambda_s, \quad \lambda_a^C = \left(1-\frac{2z_1}{\delta}\right)\lambda_s \quad (2)$$

ただし ℓ_R は次式

$$\frac{\ell_R}{r_2} = 2\left(\frac{D_1}{D_2}+\frac{z_1}{r_2}\right) \quad (3)$$

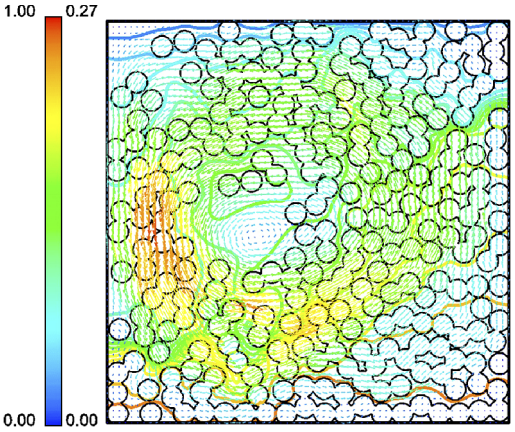
で与えられる接触熱抵抗の等価長さである．また δ，z_1，z_2 は粒子間接触部を模擬した系の形状パラメーター，D_0，D_1 は粒子間接触部を模擬した系の熱伝導方程式の解を基本解（二次元では三角関数群，三次元ではベッセル関数群）に分解した際に現れる係数行列式である．なお係数行列式は非常に複雑な式であるため，詳細は[3]をご覧願いたい．

式（1）～（3）の独創的な点は，二次元・三次元を問わず球形あるいは円形の粒子間接触による熱流束モデルを，粒子間接触のない場合における流体･固体界面での熱流束を与える式[1][2]と同じ形式にまとめることができたことであり，それにより粒子混相流内の熱伝導モデルを統一的に記述することを可能にした．

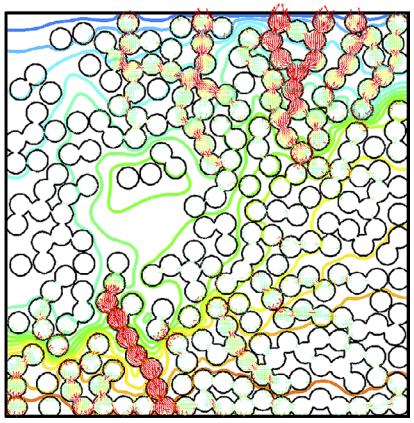
研　究　成　果

図 1 に，粒子間接触伝熱を考慮した二次元粒子混相流れにおける速度場と温度場のスナップショット，および同じ時刻における熱流束のベクトルを示す．ここでは重力は図の下向きに作用しており，正方の計算領域の下面は高温，上面は低温になるように一定の温度差が維持されることで自然対流が発生する．また側面は断熱されている．レイリー数は 10^5 とし，流体との熱伝導率比が 5×10^2 となる粒子を体積率 50% で含む．図 1（a）より分かるとおり，粒子と流体の時計方向への回転に伴い，正方領域の右上と左下に局所的に粒子の存在率が高い領域が発生する．それらの領域では粒子が高温壁または低温壁へ向かって数珠状に配置すると（図 1 (b)）極めて強い粒子間の熱伝導が発生する．すなわち，図の右上領域（吹き上げ領域）では下壁付近で温められた粒子からすでに上壁付近にいる粒子に対して，また左下領域（吹き降ろし領域）では上壁付近で冷やされた粒子と下壁付近にいる粒子の間で，複数粒子にわたって卓越した熱輸送が発達する．

図 2 には，三次元における大規模な粒子混相流の内部の温度分布を示す．上の例と同様に，



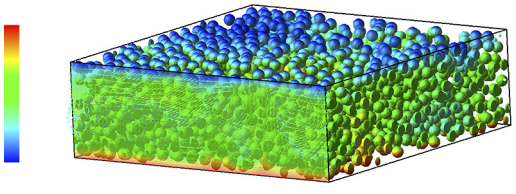
(a) Velocity field



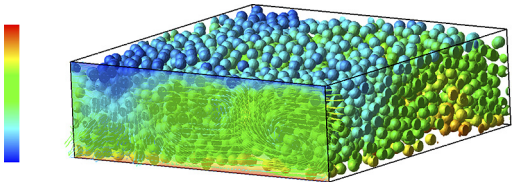
(b) Conductive heat flux

Fig. 1 Reproduced from Ref. [3]. Instantaneous flow field and heat flux at Rayleigh number 10^6 for the Young's modulus $E_p = 10^7$ after reaching quasi-steady state (at $t = 1000$). Bulk solid volume fraction is 50.3%. (a) Velocity and temperature fields. (b) Heat flux vectors (arrows) at the same instance as (a). The density ratio is $\rho_s/\rho_f = 1.005$. The isothermal lines are drawn at constant intervals.

図中の下方向に重力が作用し，下面と上面の間に一定温度を維持する自然対流系でレイリー数を 10^6 とし，体積率が約 35% になるように粒子を入れた．粒子と流体の熱伝導率比が 10^0 と 10^2 の二つのケースについて調べた．前者では（後者にくらべて）粒子内部の熱伝導がゆっくりであるため，下壁（高温壁）および上壁（低温壁）の付近にいる粒子には，粒子表面ではっきりとした温度分布が見られるのが特徴である．粒子数を変化させたところ，ある値までは



(a) $\lambda_s/\lambda_f = 10^0$



(b) $\lambda_s/\lambda_f = 10^2$

Fig. 2 Reproduced from Ref. [3]. Instantaneous flow fields ($t = 800$) visualised by velocity vectors (in a vertical face of the domain) and local surface temperature of particles of conductivity ratios (a) $\lambda_s/\lambda_f = 10^0$ and (b) $\lambda_s/\lambda_f = 10^2$. A total of 3087 particles are employed for each case.

系の熱輸送は粒子数密度と正の相関をもつが，粒子数をさらに増やして対流による熱輸送が抑制されるに伴い，特徴的な粒子運動の波動現象が見られた．また，粒子運動が激しい条件下では，系に印加した温度勾配とは逆の平均温度勾配が発生する領域が発生する．これは有限サイズ粒子がもつ粒子内熱伝導性によって速度場と温度場に非相似性が顕れた例と考えられ，現在はこの問題の解析を進めている段階である．

また，本助成の研究対象ではないが，助成対象から着想を得て実施された関連研究として以下の成果を挙げる：

- 粒子混相流中の熱輸送問題に用いた数値解析法に対してさらに一般化・高精度化を行い，物体界面における速度場・圧力場および温度場の離散化の整合性を考慮した高精度な熱流体解析手法への発展 [4].
- 粒子を伴わない流体単相の系ではあるが，循環流れを利用した熱輸送機器の特性解析 [5].
- 粒子に働く流体力のモデリング [6][7].

参考文献

[1] Takeuchi, S., Tsutsumi, T. and Kajishima, T., "Effect of temperature gradient within a solid particle on the rotation and oscillation modes in solid-dispersed two-phase flows", *International Journal of Heat and Fluid Flow* Vol. **43**, pp. 15–25 (October 2013).

[2] Tsutsumi, T., Takeuchi, S. and Kajishima, T., "Heat transfer and particle behaviours in dispersed two-phase flow with different heat conductivities for liquid and solid", *Flow, Turbulence and Combustion* Vol. **92**, Issue 1–2, pp. 103–119 (January 2014).

[3] Takeuchi, S., Tsutsumi, T., Kondo, K., Harada, T. and Kajishima, T., "Heat transfer in natural convection with finite-sized particles considering thermal conductance due to inter-particle contacts", *Computational Thermal Sciences* Vol. **7**, Issue 5–6, pp. 385–404 (2015, Available online on 28 Jun., 2016).

[4] Sato, N., Takeuchi, S., Kajishima, T., Inagaki, M. and Horinouchi, N., "A consistent direct discretization scheme on Cartesian grids for convective and conjugate heat transfer", *Journal of Computational Physics* Vol. **321**, pp. 76–104 (15 September 2016).

[5] Takagi, D., Takeuchi, S. and Kajishima, T., "Role of Vortical Structures on the Forced Convective Heat Transfer in Oscillation-Controlled Coaxial-Pipe Heat Exchanger", *Journal of Enhanced Heat Transfer* Vol. **22**(5), pp. 365–389 (2015, Available online on 12 May, 2016).

[6] Fukada, T., Takeuchi, S. and Kajishima, T., "Wake structures of a particle in straight and curved flows", *Springer Proceedings in Physics* Ser Vol. **185** Proceedings of the 5th International Conference on Jets, Wakes and Separated Flows (ICJWSF2015), Ed: Antonio Segalini, pp. 189–194 (July 2016).

[7] 深田，竹内，梶島，"粒子周りの曲がった背景流れにおける流体力の自己相似性"，ながれ Vol. **34**-5, pp. 345–348 (2015).

外部発表成果

学術論文

1. Toshiaki Fukada, Shintaro Takeuchi and Takeo Kajishima, "Interaction force and residual stress models for volume-averaged momentum equation for flow laden with particles of comparable diameter to Kolmogorov length scale", *International Journal of Multiphase Flow* Vol. 85 pp. 298–313 (July 2016).
   DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2016.06.018
2. Shintaro Takeuchi, Takaaki Tsutsumi, Katsuya Kondo, Takeshi Harada and Takeo Kajishima, "Heat transfer in natural convection with finite-sized particles considering thermal conductance due to inter-particle contacts", *Computational Thermal Sciences* Vol. 7, Issue 5–6, pp. 385–404 (2015, Available online on 28 Jun., 2016).
   DOI: 10.1615/ComputThermalScien.2016014791

口頭発表

1. Shintaro Takeuchi, "Numerical simulation of heat transfer in solid-dispersed two-phase media" (no paper), Invited talk at 2nd International Workshop on Numerical Simulations of Particle/Droplet/Bubble-laden Flow, JAMSTEC Yokohama Institute, Yokohama, 13 October, 2016.
2. Jingchen Gu, Shintaro Takeuchi and Takeo Kajishima, "Effects of Solid Particles on Heat Transfer in Dense Particle-Liquid Two-Phase Media Based on Rayleigh Number", Two-phase Modelling for Sediment Dynamics in Geophysical Flows (THESIS 2016), Tokyo Japan, 12–14, September, 2016.
3. Jingchen Gu, Katsuya Kondo, Shintaro Takeuchi and Takeo Kajishima, "Direct Numerical Simulation of Heat Transfer in Dense Particle-Liquid Two-Phase Media", International Conference on Multiphase Flow (ICMF 2016), Ref. No.: 517, Firenze, Italy, 22–27 May, 2016.
4. Toshiaki Fukada, Shintaro Takeuchi and Takeo

Kajishima, "Volume-averaged equations for direct numerical simulation of particle-dispersed flow under a grid resolution comparable to particle diameter and Kolmogorov length scale", International Conference on Multiphase Flow (ICMF 2016), Ref. No.: 512, Firenze, Italy, 22–27 May, 2016.

5. Shintaro Takeuchi, Suguru Miyauchi and Takeo Kajishima, "Mass transfer of solute and solvent across a deforming permeable membrane", International Conference on Multiphase Flow (ICMF 2016), Ref. No.: 337, Firenze, Italy, 22–27 May, 2016.
6. Takeshi Harada, Shintaro Takeuchi and Takeo Kajishima, "Computational study of heat transfer in particle-laden flow considering temperature gradient within particles and inter-particle lubrication", Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow 2015 (ASCHT 2015), Paper No.: 2015-KSCFE-452, Busan, Korea, 22–24 November, 2015.
7. Takeo Kajishima and Shintaro Takeuchi, "Direct numerical simulation of heat transfer in liquid-solid two-phase media" (peer reviewed), Invited talk at 7th European-Japanese Two-Phase Flow Group Meeting, Zermatt, Switzerland, 11–15 October 2015.
8. Takeo Kajishima, Katsuya Kondo, Shintaro Takeuchi, "Numerical simulation of heat transfer in shear flow of liquid-solid two-phase media by immersed solid approach" (peer reviewed), ASME-JSME-KSME Joint Conference on Fluids Engineering 2015 (AJK2015-FED), Paper No.: AJK2015-07513 Seoul, Korea, 26–31 July, 2015.
9. Takanori Hanawa, Suguru Miyauchi, Shintaro Takeuchi and Takeo Kajishima, "DNS analysis of the interaction between turbulent flow and elastic fibers implanted on a flat plate" (peer reviewed), Ninth International symposium on turbulence and shear flow phenomena (TSFP-9) Melbourne, Australia, June 30–July 3, 2015.
10. Toshiaki Fukada, Shintaro Takeuchi and Takeo Kajishima, "Deflection of the wake of a particle in sheared ambient flows" (peer reviewed), International Conference on Jets, Wakes and Separated Flows (ICJWSF 2015) Stockholm, Sweden, June 16–18, 2015.
11. Shintaro Takeuchi, Takaaki Tsutsumi and Takeo Kajishima, "Heat transfer in particle-dispersed two phase flows considering temperature gradient within the particles" (peer reviewed), 6th International Symposium on Advances in Computational Heat Transfer, Paper No. CHT-15-061, Piscataway, New Jersey, USA, 25–29 May, 2015.

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.24(2016) 66–69 /Doi:10.14356/hptf.14110

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14110

機能性黒色物質を利用した構造発色性材料の構築

Preparation of Structural Coloring Material using Functional Black Substance

研究代表者 Research leader: 竹岡　敬和　Yukikazu TAKEOKA
名古屋大学大学院工学研究科　准教授
Graduate School of Engineering, Nagoya University, Associate Professor
E-mail: ytakeoka@apchem.nagoya-u.ac.jp

抄録

一般には，構造発色性材料は，光を照射する方向や見る方向によって，その色相を変えるというイメージがある．研究代表者は，角度依存性のない様々な色相の構造発色性材料を白と黒の材料から調製できることを世界に先駆けて見出した．材料としては，シリカ，酸化チタン，マグネタイト，高分子などが使用できる．環境や人にやさしい安価な材料を利用できるので，従来用いられていた環境や人にリスクの高いと思われる色素や顔料に変わって，毒性が少なく，かつ，非退色性の色材を低コストで調製することが可能になるだろう．また，黒色の材料には，導電性，磁性，光応答性など，様々な機能を示す材料が多いことから，これらの機能を利用した機能性色材が得られるかもしれない．

ABSTRACT

Generally, we have an image that the structural colored material changes its hue depending on the direction of light irradiation and the viewing direction. I found that structural colored materials of various hues without angle dependence could be prepared from white and black materials. As a material, silica, titanium oxide, magnetite, and polymers can be used. We can obtain non-toxic and non-fading color materials at low cost using our materials, because the structural colored materials are composed of environment and people-friendly inexpensive materials. Moreover, because black materials exhibiting various functions such as conductivity, magnetic properties, photo-responsiveness, etc., functional colored materials utilizing these functions may be obtained.

研究背景と目的

研究代表者は，最近の研究から，粒径の揃った白色のコロイド粒子と黒色のコロイド粒子が集合化すると鮮やかな構造色を示すことを見いだした[1-3]．白い単分散微粒子の粒径や，集合体内の単分散微粒子の体積分率を調節すれば，様々な色を示す材料が作れることも明らかにし

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

た．さらに，黒色粒子の添加はコロイド結晶の発色性の向上にも有効に働き，従来のコロイド結晶と比べて，黒色粒子を添加した場合には，実に鮮やかな構造発色を示すことも分かった．これらのコロイド粒子集合体の構造発色の彩度に寄与する黒色粒子の添加効果については，まだ未知な部分が多いため，詳細なメカニズムが分かれば，既存の毒性や耐久性，および，価格が問題視されている顔料に替わる，環境に優しく，安価で，非退色性の顔料が調製でき，様々な分野への応用が可能となるだろう．また，黒色物質には，導電性（例えば炭素材料），磁性（例えばマグネタイト），光応答性（例えば銀などの微粒子）を示す機能材料が沢山あるので，これらの黒色物質を利用することで，新しい機能を有する構造発色性材料の開発に繋がる[1]．構造発色性材料は，その発色メカニズムから，色褪せやエネルギー損失がない色材であるため，生体や環境に優しい材料を利用して多岐に飛んだ発色性と機能の付与が実現されれば，構造発色性材料が従来の色材に取って代わるだけでなく，我々の生活をより良く変えるかもしれない．

白色物質と黒色物質から，あらゆる色を示す材料を構築できるという発想は，研究代表者の提案が初めてであり，新しい材料研究対象となるだろう．また，生体や環境に安全で安価な白色物質，黒色物質が非常に沢山あることから，これらを組み合わせることで，従来の色材に変わりうる環境や人に優しい構造発色性色材が創製できる．さらに，黒色物質には様々な電磁気物性を有する材質が多いことから，この物性を構造発色性材料に活かすことができれば，これまでにない新しい色材が開発できる．研究代表者の研究結果が世界に発信されれば，関連した研究[4,5]が世界的にも取り組まれるようになると考えており，学術的にも価値がある．

研　究　方　法

黒色物質添加によりコロイド粒子集合体の構造色の彩度が上がるメカニズムの解明

黒色物質の添加効果に関する本質的役割については，未だ解明できていない．解明不十分なコロイドアモルファス集合体の光学物性と併せて，コロイドアモルファス集合体への黒色物質添加による彩度の増大現象の解明に取り組んだ．比較として，コロイド結晶に関しても黒色物質の添加効果を調べた．

黒色物質の刺激，環境応答性を利用した構造発色材料の機能化：刺激，環境変化応答性構造発色材料の調製

黒色物質には，導電性，磁性，光応答性などを示す機能材料が沢山ある．刺激や環境変化によってこれらの機能物性が制御できる黒色物質を，白い単分散微粒子から形成されるアモルファス集合体に導入すれば，刺激や環境変化に応じて構造発色性，光学物性，さらには他の物理的性質にも変化を来すだろう．このような環境および刺激応答性構造発色性材料を作ることに取り組んだ．

研　究　成　果

研究代表者は，多くの生物や鉱物などで，鮮やかな構造色を示す物の発色メカニズムを調べたところ，そのほとんどにおいて，微細構造の背後や内部に黒色物質が存在しており，非干渉性の散乱や背後からの反射の効果を軽減していることを知った．よって，鮮やかな構造色を示す材料を作るには，光の波長サイズの微細構造に加えて，黒色物質の利用が必要であることを実験的に明らかにした．例えば，粒径の揃ったサブミクロンサイズのシリカ微粒子やポリマー微粒子を水などに懸濁させて基板上に塗布し乾燥すると，微粒子は短距離秩序を有した状態で集合体を形成するものの，図 1a の左側のように白い膜として得られる．ところが，この膜の

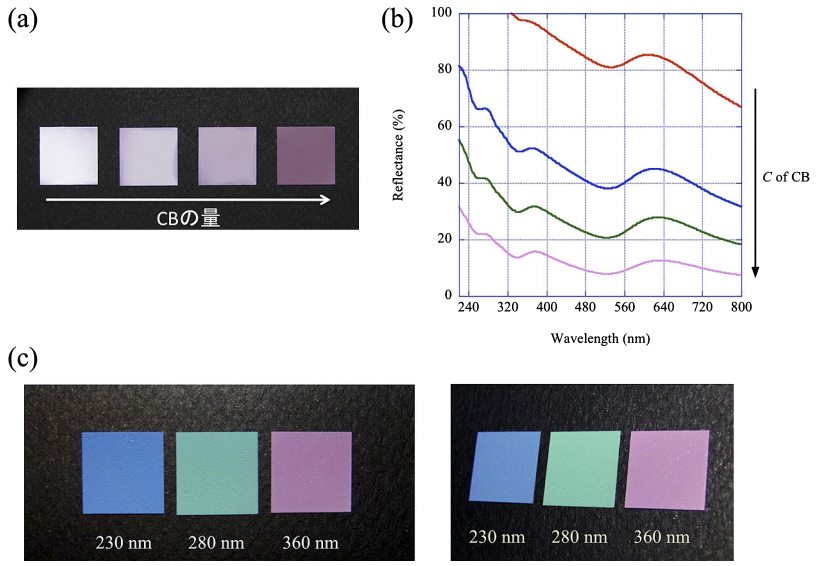


図 1　(a) サブミクロンサイズで粒径の揃った白い微粒子が短距離秩序を有する状態で集合した膜，黒い微粒子である CB の添加量が増えると，膜の色が鮮やかになる．(b) (a) に示した CB 顔料の異なる 4 種類の膜の散乱スペクトル，(c) 粒径が異なる白い微粒子と CB からなる短距離秩序を有する集合体膜：白い微粒子の粒径に応じて，色相が変わる．また，見る角度によっても色が変化しない．

散乱スペクトル（図 1b）を測定すると，有る特定の領域の波長の可視光が強く散乱されており，構造色を示す性質を持っていることが分かる．けれども，散乱スペクトルは，可視光全領域に渡って散乱の強い状態となっており，可視光全体が非干渉的に散乱されていることも分かる．つまり，全ての波長領域の可視光が散乱されてしまうため，我々の目を通すと白く見えてしまうのだ．しかし，可視光領域の光を全体的に吸収するような黒色物質の一種であるカーボンブラック（CB）を加えると，非干渉性の散乱が軽減されることができる．その結果，CB の添加量を増やしていくと，ある量加えたところで，非常に鮮やかな色を示すようになった（図 1a）．膜から観測される色相は，用いた微粒子の粒径によって決まる短距離秩序の距離に依存（図 1c）し，色の彩度や明度は加えた CB の量によって変わる．つまり，白と黒の微粒子によって角度依存性のない様々な色を示す色材を作れることが分かった．

白い微粒子の材料としては，酸化チタンなどの無機物質や有機高分子も利用することができ，黒い微粒子には酸化鉄，銀微粒子，導電性高分子などの材料も使える．環境や人にやさしい安価な材料を利用できるので，従来用いられていた人や環境にリスクの高いと思われる色素や顔料に変わって，毒性が少なく，かつ非退色性の色材を低コストで調製することが可能になる．実際に，これらの白や黒の材料を用いて，鮮やかな色で表現される日本画や西洋画が描けることも示している（図 2）．さらに，最近では，

図 2　白と黒の微粒子で描いた日本画．

粒子でなくても，材料の屈折率に短距離秩序がある状態を作り出し，多重散乱を抑えるために黒色物質を少量添加すれば，様々な色の色材が得られること，また，刺激応答性材料と共にこのような材料を作ると，刺激に応じて色が変わる機能性色材が得られることも明らかにした.

参考文献

[1] Hirashima, R., Seki, T., Katagiri, K., Akuzawa, Y., Torimoto, T., Takeoka, Y., “Light-induced Saturation Change in the Angle-independent Structural Coloration of Colloidal Amorphous Arrays”, *J. Materials Chemistry C*, **2**, 344–348 (2014).

[2] Takeoka, Y., Yoshioka, S., Takano, A., Arai, S., Khanin, N., Nishihara, H., Teshima, M., Ohtsuka, Y., Seki, T., “Producing Coloured Pigments with Amorphous Arrays of Black and White Colloidal Particles”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 7261–7265 (2013).

[3] Takeoka, Y., Yoshioka, S., Teshima, M., Takano, A., Harun-Ur-Rashid, M., Seki, T., “Structurally Coloured Secondary Particles Composed of Black and White Colloidal Particles”, *Sci. Rep.*, **3**, 2371-1-7 (2013).

[4] Kumano, N., Seki, T., Ishii, M., Nakamura, H., Takeoka, Y., “Tunable Angle-Independent Structural Colour from Phase Separated Porous Gel”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 4012–4015 (2011).

[5] Kumano, N., Seki, T., Ishii, M., Nakamura, H., Umemura, T., Takeoka, Y., “Multi-Colour Polymer Dispersed Liquid Crystal”, *Adv. Mater.*, **23**, 884–888 (2011). (published as a Frontispiece)

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14111

有機半導体材料の高速・高純度昇華精製プロセス構築

High Speed and High Purity Sublimation Purification Process Development of Organic Semiconductor Materials

研究代表者 Research leader: 辻　佳子　　Yoshiko TSUJI
東京大学環境安全研究センター　教授
Environmental Science Center, The University of Tokyo, Professor
E-mail: tsuji@esc.u-tokyo.ac.jp

抄録

現在，低分子有機分子半導体材料の精製は昇華精製によって行うのが最も一般的である．需要に対する生産量確保およびコスト削減のためには，昇華精製における速度の向上，歩留まりの向上が期待されている．一度に大量の粉体原料を昇華精製する際，真空での粉体層の熱伝導率はきわめて悪いため，層内温度についての非定常過程が無視できない．

本研究では，定常過程における昇華速度を評価するためのモデル物質としてペンタセンを，非定常過程における昇華速度を評価するためのモデル物質としてアントラセンを用いて，縦型管状炉での昇華速度を実験的に求めると同時に，円柱形の原料層の内部の物質移動，熱移動を考慮した昇華精製数理モデルを作成した．このモデルでは，原料層内の物質・熱の時間変化は拡散項と昇華・析出項の和で表されるとした．昇華精製速度は，実験的検討と数理モデル検討両者から，温度定常状態では層高に依存しないが，温度非定常状態では層高の増大にともなって低下する結果が得られた．これは，温度非定常状態では原料層内の物質移動・伝熱が律速になっているからと考えられる．

ABSTRACT

Sublimation purification is the most common method for the purification of low molecular organic semiconductor materials. Purification rate enhancement and high purity production in sublimation process are required in order to increase the overall throughput of electronic devices manufacturing process. In commercially practiced sublimation purification, large amount of raw materials, which are mostly powder, are purified at once and heat transfer within powder bed in the vacuum process is very slow. For these reasons, the rate limiting step is predicted to be steps within the bed of raw material such as diffusion in solid, heat and mass transfer within the bed, and outward diffusion from particle.

In this work, two materials were used as model substances for sublimation process in vertical tube chamber, one was anthracene in the non-equilibrium state and the other was pentacene in the equilibrium state. We developed the mathematical model that takes into account conjugate heat and mass transfer within the cylindrical particle bed. The sublimation rate of pentacene in the equilibrium state did not depend on bed height, considering that the sublimation rate was controlled by steps outside the bed. In contrast, the sublimation rate of anthracene in the non-equilibrium state became smaller when bed height increased, considering that the sublimation rate was controlled by steps within the bed.

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

研究背景と目的

産業のコメとしてデバイス技術を支えてきたシリコンに変わり，有機分子デバイスの幕があけようとしている．有機分子材料はデバイス特性に大きく影響する不純物濃度の低減のため，蒸留と昇華精製の 2 段階により精製されるが，需要に対する生産量確保およびコスト削減のためには，昇華精製における速度の向上，歩留まりの向上，さらには装置の小型化が期待されている．特に，現在，有機 EL 材料に用いられる低分子有機半導体材料の多くが一般的な有機溶媒に溶けにくく蒸留精製を用いることができないため，昇華精製によって行うのが最も一般的となっている．しかし，昇華精製速度は原料層内の温度分布や圧力損失に大きく影響される上に [1]，一般的に生産性が低く，生成物の安定性に課題がある．その理由の 1 つとして，昇華精製プロセスにおいて，原料物質は主に粉体である．真空での粉体層の熱伝導率はきわめて悪いため [2]，温度についての非定常過程が無視できないことが考えられる．

昇華精製時の精製速度は 1 回当たりの処理量とトレードオフの関係にあり，原料の物性とプロセス条件によって決定されると考えられる．

本研究では，純度向上と生産性向上という 2 つの相反する条件を満たすために，小型の昇華精製装置を用いた実験を通して，昇華精製速度と原料物性･精製プロセスの関係をモデル化し，実際の昇華精製装置における昇華精製速度・精製品の純度の予測，向上の指針を得ることを目的とする．

研　究　方　法

1　実験装置

本研究のために作製した小型の昇華精製装置を Fig. 1 に示す．この装置では 3 ゾーン式の管状炉を縦型に固定し，炉心管の内側に原料を入れた封止管を入れる．定常過程における昇華速度を評価するためのモデル物質として，4% の低沸点不純物ペンタセンキノンを含んだペンタセンを，温度非定常過程における昇華速度を評価するためのモデル物質としてアントラセンを用いた．アントラセンを用いた理由は，温度分布がついた状態での昇華速度を測定するためには，短時間で測定可能な量を昇華させる必要があるため，昇華圧の大きい物質をモデル物質とする必要があったためである．

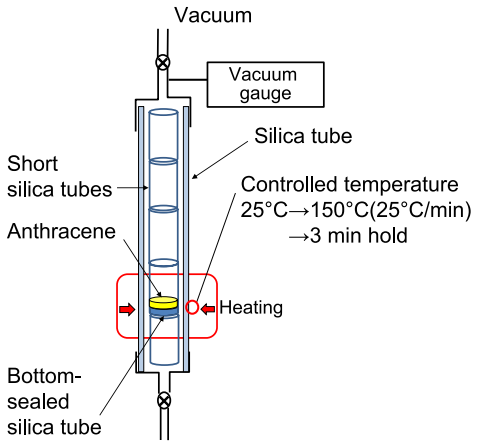


Fig. 1　Tube vacuum chamber for sublimation purification process.

試料管に原料をはかりとり，炉心管内に入れた後，炉心管内を真空ポンプで 5 Pa 程度まで減圧し，管状炉で加熱する．ペンタセンは 240°C で 2 h，アントラセンは 150°C で 3 min の昇華精製を行った．昇華精製前後の試料管の重量変化から昇華速度を算出した．

2　モデル

温度非定常過程における昇華速度の実験結果を説明し，昇華速度を予測するため，円柱形の原料層の内部の物質移動，熱移動を考慮したモデルを考える．このモデルでは，圧力，温度の変化は拡散項と昇華･析出項の和で表せるとし，昇華･析出による空隙率や粒径の変化は無視し，圧力，温度，層高以外は定数とした．また，精製物を回収する地点での析出時の抵抗は無視できるとした．

$$\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{\alpha}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T}{\partial r}\right)+\alpha\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}+\frac{\Delta H}{\rho C_p}k\left(P^*(T)-P\right)S_v$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{P}{RT}\right)=\frac{D_{Kn}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{P}{RT}\right)\right)+D_{Kn}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\left(\frac{P}{RT}\right)+k\left(\frac{P^*(T)}{RT}-\frac{P}{RT}\right)S_v$$

研　究　成　果

1　定常過程での昇華精製

240°C におけるペンタセンの昇華圧は昇華圧曲線から 0.38 Pa であることが分かっている [3]. 一方，ペンタセンキノンは昇華圧曲線データが現存しないので，熱分析結果から昇華圧を 62 Pa と推算した．平均昇華速度の原料層高依存性について，ペンタセンを用いた実験結果を Fig. 2 に示す．

不純物の影響を取り除いた定常状態のペンタセンの昇華速度は層高によらず，昇華速度は原料層外の物質移動過程によって決まることが分かる．層高の増大とともに，ペンタセンの昇華速度が上昇するのは，含まれる低沸点成分の絶対量が増大するためである．

2　非定常過程での昇華精製

アントラセンを用いた実験結果およびモデルによる計算結果を Fig. 3 に示す．層高が大きいほど昇華速度が減少し，原料層内に温度分布がついている場合，原料層内の過程が律速小さくなっていると考えられる．

Fig. 3 の緑色の実線は，モデル物質の圧力がその点の温度での平衡昇華圧より大きい場合に昇華・析出項の係数を 0 として計算したものであり，青色の実線は同じ係数を十分大きくして計算ししたものである．前者は，原料層内の高温部で気化した物質はすべて円管上部の低温部まで析出することなく蒸発する場合，後者は，原料層内の高温部で気化した物質は原料層内の低温部分でその部分での平衡昇華圧になるまで析出し，各点で平衡が成り立つとした場合に相当する．モデルの計算結果でも，層高を大きくした際の昇華速度の減少が確認できた．また，実験結果もモデルによる計算結果も層高の大きいところでは速度の減少が緩やかになっている．これは底面の高温部分の影響が小さくなり，側面の高温部分の影響が残るためと考えられる．

原料層温度が 150°C 均一な場合の昇華速度を赤点線で示す．本来，層高 0 においては，実験においても温度均一とみなせるので計算結果と実験結果は一致するはずであるが，大きく異なる．これは，原料層の壁近傍の温度が 150°C

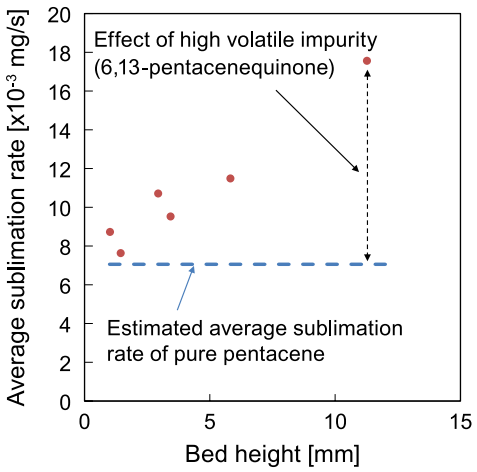


Fig. 2　Average sublimation rate of pentacene in the equilibrium state.

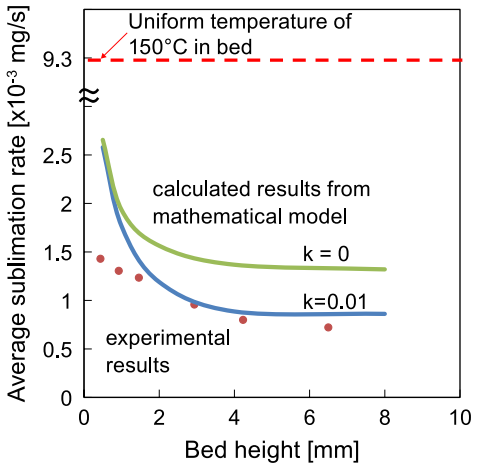


Fig. 3　Average sublimation rate of anthracene in the non-equilibrium state.

まで上昇していないためと考えられる.

3 まとめ

不純物の昇華速度への影響および温度非定常過程における昇華速度について知るために，それぞれペンタセン，アントラセンを用いて昇華精製実験を行った．その結果，低昇華点の不純物の影響はラウールの法則によって説明できること，温度非定常過程における昇華速度は層高を大きくすると小さくなり，やがて一定値に近づくことが分かった.

この非定常過程における層高と昇華速度の関係について，モデルをたて，実験結果と比較し，考察した．定量的な考察は不十分であり，モデルの妥当性についての議論はできていないが，実験結果は真空粉体充填層の熱伝導率の悪さによる層内の温度分布，底面から表面への物質拡散の抵抗の増加，横からの伝熱による半径方向の温度分布により定性的に説明できると考えている.

これらの検討結果から，昇華速度を大きくするためには，粒径を大きくすることで物質拡散係数・熱拡散係数を大きくする，あるいは流動化・撹拌することで温度を均一化するといった方法が考えられる.

参考文献

[1] Morgan N.T., Zhang Y., Molitor E.J., Bell B.M., Holmes R.J., Cussler E.L., Understanding rate-limiting processes for the sublimation of small molecule organic semiconductors, AIChE Journal, 60 (2014) 1347–1354. doi:10.1002/aic.14357

[2] Sakatani N., Ogawa K., Iijima Y.-i., Honda R., Tanaka S., Experimental study for thermal conductivity structure of lunar surface regolith: Effect of compressional stress, Icarus, 221 (2012) 1180–1182. doi:10.1016/j.icarus.2012.08.037

[3] Oja V., Suuberg E.M., Vapor Pressures and Enthalpies of Sublimation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives, Journal of Chemical & Engineering Data, 43 (1998) 486–492. doi: 10.1021/je9702221

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 岩男 拓哉，山口 由岐夫，辻 佳子，“有機半導体材料昇華精製プロセスの解析”，化学工学会第 47 回秋季大会（Sapporo, Sept. 9–11, 2015）O-303.
2. Takuya Iwao, Yukio Yamaguchi, Yoshiko Tsuji, “Analysis of sublimation purification process of organic semiconductor materials”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Hawaii, USA December 15–20, 2015) MTLS 2627.

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.24(2016) 74–78 /Doi:10.14356/hptf.14112

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14112

脂質ナノ粒子の形成と形成メカニズムの解明

Formation of Lipid Nanoparticles and Elucidation of Formation Mechanism

研究代表者 Research leader: 渡慶次　学　Manabu TOKESHI
北海道大学大学院工学研究院　教授
Faculty of Engineering, Hokkaido University, Professor
E-mail: tokeshi@eng.hokudai.ac.jp

抄録

マイクロ流体デバイスによる脂質ナノ粒子の作製法は，従来法と比較すると，粒子サイズと粒径分布の制御，簡便，作製時間など多くの利点を持っている．しかし，流路内で形成される粒子の形成メカニズムが明らかになっていない．脂質ナノ粒子の形成メカニズムを解明することにより，粒子サイズおよび粒径分布を精密に制御できるようになることが期待される．本研究では，マイクロミキサーを組み込んだマイクロ流体デバイスを作製し，原料溶液（脂質 / エタノール溶液と生理食塩水）の混合状態の観察および作製された脂質ナノ粒子の粒径および粒径分布の測定を行った．これらの結果より，マイクロ流路内で作製される脂質ナノ粒子の形成には，溶液同士の完全混合よりも，エタノールを一定の濃度まで急激に希釈することが重要であることを明らかにした．

ABSTRACT

In order to elucidate the formation mechanism of lipid nanoparticles in microfluidic devices, we investigated the formation behavior of lipid nanoparticles in microfluidic devices with a staggered herringbone micromixer structure. The microfluidic devices were fabricated with varying the staggered herringbone micromixer cycle numbers to confirm the effect of mixing the solutions on the LNP formation. 1-Palmitoyl-2-oleoyl-*sn*-*glycero*-3-phosphocholine (POPC) was dissolved in ethanol to obtain a concentration of 10 mg/mL lipid solution. 154 mM NaCl was used for the aqueous solution. The size of the lipid nanoparticles was analyzed by dynamic light scattering. From the obtained results, we assumed that the rapid decrease of ethanol concentration to its critical concentration was essential to form lipid nanoparticles.

研究背景と目的

脂質ナノ粒子（リポソーム）は，細胞膜の主構成成分であるリン脂質によって形成されており，粒子内部に様々な物質を内包できる．そのため，薬物や遺伝子などを内包した脂質ナノ粒子は，ドラッグデリバリーシステムに広く利用されている．従来，脂質ナノ粒子は，凍結融解

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

法や押し出し法などで作製されているが，粒子サイズや粒径分布の制御が困難であった．そこで申請者らは，これらの問題点を解決するために，直径 100 μm 程度の微細流路（マイクロ流体デバイス）を利用した新しい作製法を開発した（Kuramoto Y. et al., 2008; Kitazoe K. et al., 2009）．マイクロ流体デバイスを用いて作製した脂質ナノ粒子は, 従来法で作製したものより，①粒子径が小さい，②粒径分布が狭い，という特徴がある．さらに，この方法は従来法に比較すると，短時間（わずか数分）かつ簡便（流すだけ）に脂質ナノ粒子を作製することができる．また，申請者らは，マイクロミキサーを組み込んだ流体デバイスを用いて，脂質ナノ粒子の原料を高速混合することで，粒径 100 nm 程度の脂質ナノ粒子を作製することに成功した（Kitazoe K. et al., 2012）．カナダ（Zhigaltsev I. V. et al., 2012）とアメリカ（Chen D. et al., 2012）のグループは，同様のマイクロミキサーを組み込んだ流体デバイスを用いて，脂質ナノ粒子の原料溶液の流量比や流速を変えて高速混合することで，粒子サイズ（30 ～ 200 nm）を制御できることを見出した．しかし，実験的に得られた粒子径に対する流速依存性は，流体力学から導かれる結果と矛盾しており，その形成メカニズムを解明することは重要である．

そこで本研究では，マイクロ流体デバイスを用いて作製した脂質ナノ粒子の形成メカニズムの解明を目的とした．脂質ナノ粒子の形成メカニズムを解明することにより，粒子サイズおよび粒径分布を精密に制御できるようになることが期待される．

研　究　方　法

1　マイクロ流体デバイスの作製

2 段階フォトリソグラフィーによって，マイクロミキサーを組み込んだマイクロ流体デバイスの鋳型基板を作製した．組み込むマイクミキサーの個数は，2，6，10，20，69 個とした．作製した鋳型基板にシリコーン樹脂（ポリジメチルシロキサン：PDMS）を流し込み，熱硬化後にマイクロ流路が転写された PDMS を基板から離型した．マイクロ流体デバイスは，離型した PDMS とスライドガラスを接合することで作製した．マイクロミキサーの効果を検討するために，マイクロミキサーのないマイクロ流体デバイスも同様な方法で作製した．

2　脂質ナノ粒子の作製と評価

脂質溶液は，10 mg/mL 1-palamitoyl-2-oleoyl-*sn-glycero*-3-phosphocholine（POPC）／エタノール溶液を用いた．脂質ナノ粒子は，マイクロ流体デバイス内で脂質溶液と生理食塩水を混合することで作製した．それぞれの溶液は，シリンジポンプを用いてマイクロ流体デバイスに送液した（図 1）．作製した脂質ナノ粒子の粒径と粒径分布は，動的光散乱法によって測定した．また，マイクロ流路内での溶液混合状態は，蛍光標識脂質（ローダミン－ DOPE）を用いて共焦点レーザー顕微鏡によって測定した．

研　究　成　果

脂質溶液の流量を 0.1 mL/min に固定し，生理食塩水の流量を 0.3 mL/min ～ 0.9 mL/min まで 0.1 mL/min ずつ変化させて脂質ナノ粒子を作製した．図 2 に生成した脂質ナノ粒子の粒径と流量の関係を示す．図 2（a）に示すようにマイクミキサーの有無に関わらず，流量，および流量比の増加にともない，生成する脂質ナノ粒子の粒径が大きくなった．マイクミキサーがないデバイスの場合は，生成する脂質ナノ粒子の粒径のばらつきが大きく，特に低流量比の条件下では 100 nm 以下の粒子は作製できなかった．一方で, マイクミキサーがあるデバイス（個数：69 個）では，粒径のばらつきが小さく，全ての流量条件で 100 nm 以下の粒子が生成した．粒径が 100 nm 以下の脂質ナノ粒子は，ドラッグデリバリーシステムにおいて薬物の送達効率が特に高い．したがって，マイクミキサーによる原料溶液の混合が，粒子サイズと粒径分

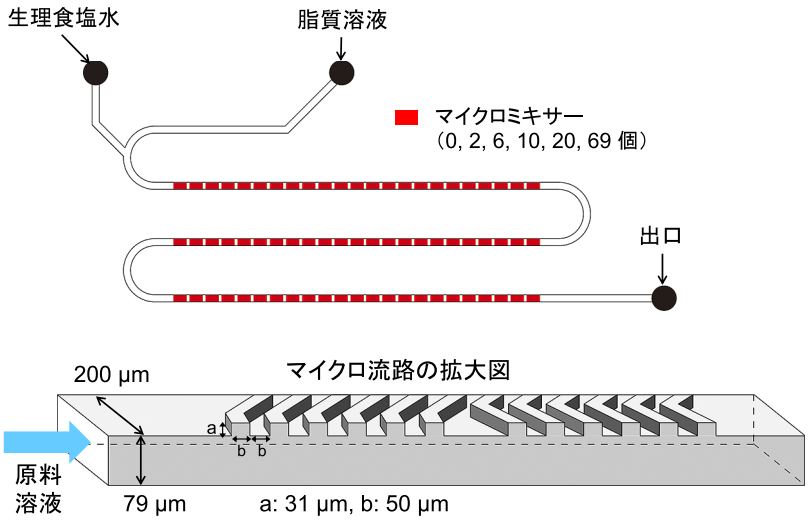


図 1　マイクロ流体デバイスの概略

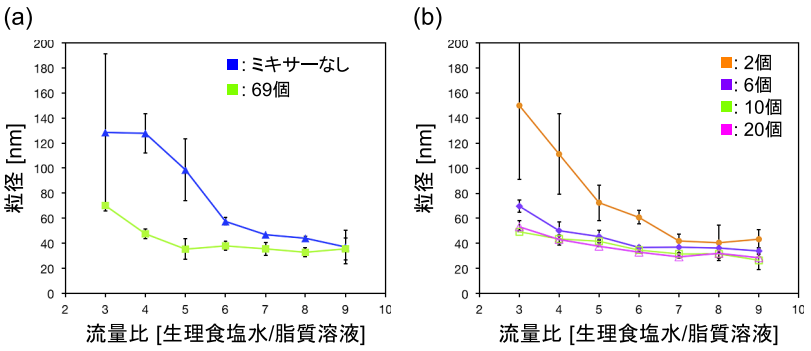


図 2　マイクロ流体デバイスで生成した脂質ナノ粒子と流量比の関係
（a）マイクロミキサーの有無の比較結果
（b）ミキサーの個数が粒子サイズに与える影響

布を精密に制御するために重要であることが改めて示された.

次に，デバイスに組み込むマイクミキサーの個数を変えることで，原料溶液の流体挙動が生成する脂質ナノ粒子の粒径や粒径分布に与える影響について検討した．図 2（b）に生成した脂質ナノ粒子の粒径と流量比の関係を示す．図 2（b）から分かるように，粒子サイズと粒径分布の精密制御には，10 個以上のミキサーがあれば十分であることが明らかになった. 一方で，ミキサー数が 2 個のデバイスは，ミキサーがないデバイスと同じような粒子形成挙動を示した．また，ミキサー数が 6 個のデバイスは，ミキサーが 10 個以上あるデバイスよりも，わずかに大きなサイズの粒子を生成する傾向が確認された．これらの結果から，原料溶液が 10 個目のミキサーに到達するまでの流体挙動が，脂質ナノ粒子の形成メカニズムを解明するために重要であることが示唆された．そこで，マイクロ流路内の流体挙動の蛍光観察を行った．図 3 に共焦点レーザー顕微鏡で測定したマイクロ流体デバイスの流路断面を示す．流量条件は，脂質溶液の流量が 50 μL/min，生理食塩水の流量が 450 μL/min とした（流量比 9）．測定の結果，原料溶液がミキサーを通過するにつれて混合が進行するが，10 個目のミキサーを通過しても溶液は完全混合していないことが明らかになった．これらの結果から，マイクロ流体デバイス

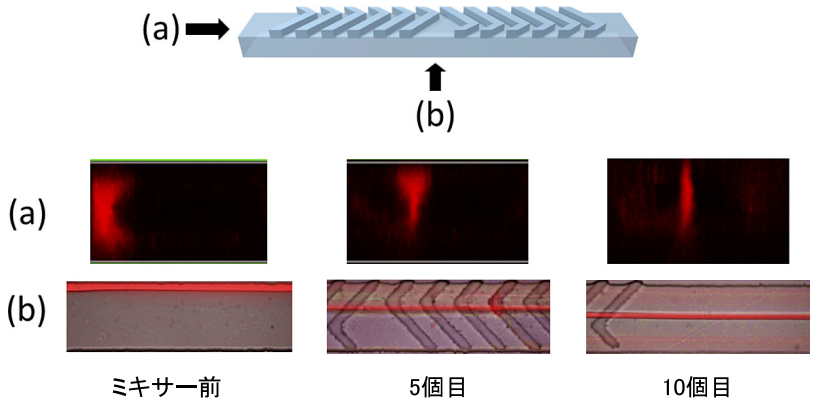


図 3　マイクロ流路内での原料溶液の混合の様子
（a）流路の断面図，（b）流路の上面図

での脂質ナノ粒子の粒子サイズと粒径分布の精密制御には，溶液同士の完全混合よりも，エタノールを一定の濃度まで急激に希釈することが重要であると考えられる．

参考文献

[1] Chen D., Love K. T., Chen Y., Eltoukhy A. A., Kastrup C., Sahay G., Jeon A., Dong Y., Whitehead K. A., Anderson D. G., Rapid Discovery of Potent siRNA-Containing Lipid Nanoparticles Enabled by Controlled Microfluidic Formation, Journal of American Chemical Society, 134 (2012) 6948–6951.

[2] Kitazoe K., Wang J., Kaji N., Okamoto Y., Tokeshi M., Kogure K., Harashima H., Baba Y., A Touch-and-Go Lipid Wrapping Technique in Microfluidic Channels for Rapid Fabrication of Multifunctional Envelope-Type Gene Delivery Nanodevices, Lab on a Chip, 11 (2009) 3256–3262.

[3] Kitazoe K., Park Y.-S., Kaji N., Okamoto Y., Tokeshi M., Kogure K., Harashima H., Baba Y., Fabrication of Functionalized Double-Lamellar Multifunctional Envelope-Type Nanodevices Using a Microfluidic Chip with Chaotic Mixer Array, PLoS One, 7 (2012) e39057.

[4] Kuramoto Y., Park Y.-S., Kaji N., Tokeshi M., Kogure K., Shinohara Y., Harashima H., Baba Y., On-Chip Fabrication of Multifunctional Envelop-Type Nanodevices for Gene Delivery, Analycal and Bioanalytical Chemistry, 391 (2008) 2729–2733.

[5] Zhigaltsev I. V., Belliveau N., Hafez I., Leung A. K. K., Huft J., Hansen C., Cullis P. R., Bottom-Up Design and Synthesis of Limit Size Lipid Nanoparticle Systems with Aqueous and Triglyceride Cores Using Millisecond Microfluidic Mixing, Lungmuir, 28 (2012) 3633–3640.

外 部 発 表 成 果

論文発表

1. Maeki M., Saito T., Sato Y., Yasui T., Kaji N., Ishida A., Tani H., Baba Y., Harashima H. and Tokeshi M., A Strategy for Synthesis of Lipid Nanoparticles Using Microfluidic Devices with a Mixer Structure, RSC Advances, 5 (2015) 46181–46815.

口頭・ポスター発表

1. Fujishima Y., Maeki M., Sato Y., Yasui T., Ishida A., Tani H., Harashima H., Baba Y. and Tokeshi M., “Visualization of Lipid Nanoparticles Formation in Microchannels”, 7th International Symposium on Microchemistry and Microsystems (Kyoto, June 8–10, 2015) PW-10.
2. 藤島 由佳，真栄城 正寿，石田 晃彦，谷 博文，渡慶 次学，“マイクロ流路内における脂質ナ

ノ粒子形成の可視化”，日本化学会北海道支部 2015 年夏季研究大会（Hakodate, July 18, 2015）C16.
3. 藤島 由佳, 真栄城 正寿, 石田 晃彦, 谷 博文, 渡慶 次学, “マイクロ流体デバイスを用いたドラッグデリバリーシステムのための脂質ナノ粒子の作製”，遺伝子・デリバリー研究会第 15 回夏季セミナー（Sapporo, Sep. 7–8, 2015）.
4. Maeki M., Saito T., Sato Y., Yasui T., Kaji N., Ishida A., Tani H., Baba Y., Harashima H. and Tokeshi M., “Microfluidic Approach for Production of Lipid Nanoparticles-Based Nano Medicine”, The 19th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS2015) (Gyeongju, Korea, Oct. 25–29, 2015) 838–840.
5. 真栄城 正寿，藤島 由佳，佐藤 悠介，石田 晃彦，谷 博文，原島 秀吉，渡慶次学，“脂質ナノ粒子の粒径制御のためのマイクロ流体デバイス設計”，化学とマイクロ・ナノシステム学会第 32 回研究会（Kitakyushu, Nov. 26–27, 2015）.
6. Tokeshi M., “Formation of Lipid Nanoparticles Using Microfluidic Devices”, Pacifichem 2015 (Honolulu, USA, Dec. 15–20, 2015).
7. Fujishima Y., Maeki M., Yasui T., Sato Y., Ishida A., Tani H., Harashima H., Baba Y. and Tokeshi M., “Formation Mechanism of Lipid Nanoparticles in Microchannels”, Pacifichem 2015 (Honolulu, USA, Dec. 15–20, 2015).
8. Fujishima Y., Maeki M., Sato Y., Yasui T., Ishida A., Tani H., Harashima H., Baba Y. and Tokeshi M., “Effect of the Grooved Structures and the Ethanol Concentration on the Small-Sized Lipid Nanoparticles Formation”, The 20th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS2016) (Dublin, Ireland, Oct. 9–13, 2016) 1412–1413.

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14113

電気集塵装置微粒子分離性能大幅改善に向けた気流制御

Gas Flow Control for the Improvement of Fine Particle Collection Efficiency on Electrostatic Precipitator

研究代表者 Research leader: 野田　直希　　Naoki NODA

一般財団法人　電力中央研究所　エネルギー技術研究所　上席研究員
Energy Engineering Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry, Senior Research Scientist
E-mail: n-noda@criepi.denken.or.jp

抄録

電気集塵装置は，圧力損失が低く，スケールアップが容易であり，集塵性能が高いことから，小容量から大容量までの集塵技術として広く利用されている．近年，大気中 PM2.5 等の微小粒子の環境影響が注目される中，電気集塵装置の微小粒子除去性能の向上が求められている．電気集塵装置の集塵特性は，捕集粒子の粒子径や電気抵抗率などの電気的特性等の影響を受ける．
そこで本研究では，微粉炭火力用の電気集塵装置を対象に，その微小粒子の除去特性を把握すると共に，気流制御の観点から微小粒子の集塵効率向上策の検討を行った．その結果，整流板の設置や最適な荷電条件の選定等によって，電気集塵装置内部の気流の乱れを抑制することで微小粒子の集塵性能を効果的に向上できることを明らかにした．

ABSTRACT

Electrostatic precipitator (ESP) is used as a major dust collection equipment in various industries. As the environmental influence of fine particle such as PM2.5 in the atmosphere is focused recently, the improvement of the collection efficiency of fine particle on ESP is desired. The collection efficiency of ESP is affected by dust properties such as particle diameter and the electric resistivity of the dust. In this study, a fine particle collection efficiency of ESP and an improvement method of the separation characteristics of fine particle by gas flow control on ESP in a pulverized coal combustion boiler is investigated. It is estimated that the control of gas flow pattern in ESP is one of the effective method for improvement of ESP.

研究背景と目的

電気集塵装置（ESP: Electrostatic precipitator）は，集塵性能が高く，圧力損失が低いことに加えて，ランニングコストが低く，スケールアップが容易であることから，小容量から大容量まで幅広い粉体操作プロセスにおいて利用されている．ESP の集塵特性は，他の集塵装置同様に

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

捕集粒子の粒子径の影響を受けることに加え，捕集粒子の電気抵抗率などの電気的特性の影響を受ける（Kanaoka C. and Makino H., 2013）．近年，大気中 PM2.5 などの微小粒子の環境影響が注目される中，電気集塵装置の微小粒子除去性能の向上が喫緊の課題となっている．電気集塵装置内のガス流れには，上流の排ガス煙道において生じる乱れや，集塵装置の放電極が起こすイオン風による乱れなど，様々な乱れが生じており，微小粒子の集塵性能向上にはそれらの抑制策を施すことが重要となる．

電気集塵装置の最も良く使用されているプラントとして微粉炭火力発電所が挙げられ，我が国の微粉炭火力用 ESP には，様々な工夫がなされてきた．ESP の集塵性能は，捕集粒子の電気抵抗率などの電気的特性との関わりの深い装置の操作温度，および石炭灰性状の影響により大きく変化する．近年の我が国では，微粉炭火力発電所で使用される ESP は，従来から用いられていた操作温度が 403 K 程度の低温 ESP に対して，操作温度を 363 K 程度まで低くした低低温 ESP の導入が進められている．

そこで本研究では，微小粒子の集塵性能向上策を検討するため，電気集塵装置の微小粒子の除去性能に及ぼす整流の影響を把握すると共に，低低温 ESP の微小粒子の除去特性を把握することを目的とした．

研　究　方　法

1　電気集塵装置

本検討では，図 1 に示す石炭燃焼特性実装試験装置の電気集塵装置（以下，小型 ESP）を使用した．本試験装置の石炭は，投入熱量が 2280 kW（無水ベース低位発熱量）になるよう投入した．試験時の燃焼条件は，火炉出口酸素濃度 4 vol%（空気比 1.24），二段燃焼率 30% と実際の微粉炭火力発電所と同等の条件とした．燃焼排ガスは脱硝装置出口で分岐され，小型 ESP の処理ガス量は，全排ガス量の約 1/3 に設定し，小型 ESP 内のガス滞留時間などを発電所の実用範囲となるよう調整した．ESP の放電電流は，発電所 ESP の標準的な電流密度 0.3 mA/m^2 と同等になる 6.3 mA を基本として，集塵性能に及ぼす電流密度の影響の検討では，電流密度を 0.2 mA/m^3 および 0.1 mA/m^2 とした．なお，装置本体内のガス流速が，操作温度 403 K，処理ガス量 1000 m^3/h の時と同等となるように，温度の異なる各試験の処理ガス量を調整した．

集塵性能に及ぼす整流板の影響の検討では，ESP の操作温度を 403 K に一定として，図 2 に示す整流板が設置した条件と，設置していない条件にて集塵性能を調査した．また，試験にあたり，コールド試験にて，熱線流速計をホッパ下部から測定箇所まで挿入し，装置内のガス流

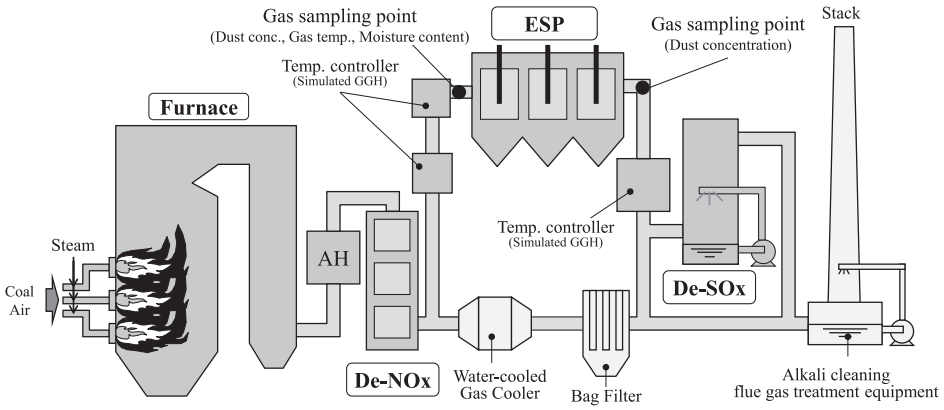


図 1　石炭燃焼特性実証試験装置の概略

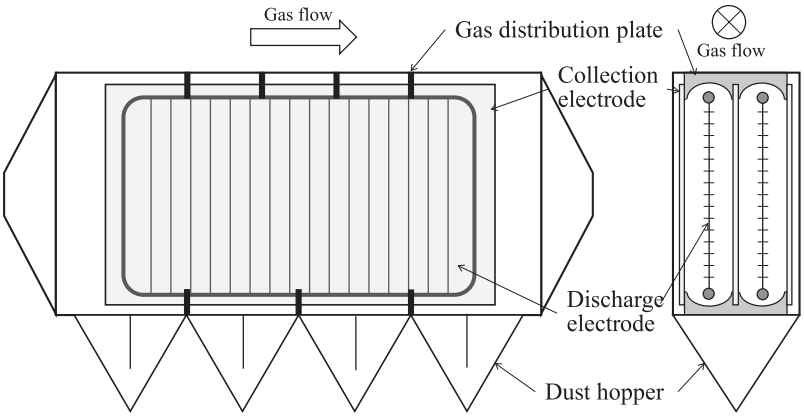


図 2　小型 ESP 本体構造と整流板の設置箇所

速分布を測定して流速分布に与える整流板の影響を把握した.

また，低低温 ESP の集塵性能の把握では，整流板を設置した状態で，操作温度を 363 K に設定し，装置の入口と出口のダストの粒子径分布の測定を行い, 粒子径別の集塵効率を算出した.

2　排ガス中ダストの測定方法

排ガス中のダストの計測は電気集じん装置の入口と出口において行い，JIS Z8808 に規定されるろ紙を用いて等速吸引する方法を用いた.

排ガス中ダストの粒子径分布の測定には，JIS K0302 に規定されるアンダーセンスタックサンプラを用い，その粒子径分布から 2.5 μm 以下の微小粒子の割合も算出した．また，粒子径毎の集塵効率の算出のため，アンダーセンスタックサンプラに加えて，それより小さい粒子径まで測定可能な電子式低圧カスケードインパクタ（ELPI: Electrical Low Pressure Impactor）も用いた.

ELPI を用いた測定では，ESP 入口の排ガス中ダスト濃度が高いため，アンダーセンスタックサンプラのフィルタおよび後段 2 枚のプレートを除いたものを設置し，大きい粒子を事前に除去するとともに，清浄空気にて 250 倍に希釈して測定装置に導入した．また, ESP 出口では，清浄空気にて 50 倍に希釈して，測定装置に導入した.

研　究　成　果

1　集塵性能に及ぼす整流板の影響

整流板の設置前後の ESP 本体内のガス流速の測定結果を図 3（a）（b）に示す．整流板が設置されていない場合，装置中心部に比べて，放電極が作用しない上部と下部の流速が高くなっている．装置の上部および下部に整流板を設置した場合には，放電極が設置されている装置中心部の流速が最も大きくなり，放電極が作用する設置領域を通過していると考えられる.

整流板が集塵性能に及ぼす影響を把握するため，石炭燃焼排ガスを用いて，ESP の操作温度を 403 K に設定し, 整流板の設置の有無の際に，装置入口と出口の排ガス中ダスト濃度，およびアンダーセンスタックサンプラにて排ガス中の粒子径分布を測定した．測定結果を用いて，粒子全体および粒子径が 2.5 μm 以下の微小粒子の集塵効率を算出した結果を図 4 に示す.

本図より，装置内のガス流れを整流することにより，粒子全体および微小粒子の集塵効率は大幅に向上することが判明した．微小粒子の集塵効率は，粒子全体に比べて低いものの，整流による集塵効率が向上する割合が高くなった．これは，微小粒子は大粒子に比べて慣性力が小さく，ガスに同伴しやすいため，気流を整流などで放電極が作用する領域を通過する量が増大したことで，大幅に効率が向上したと考えられ

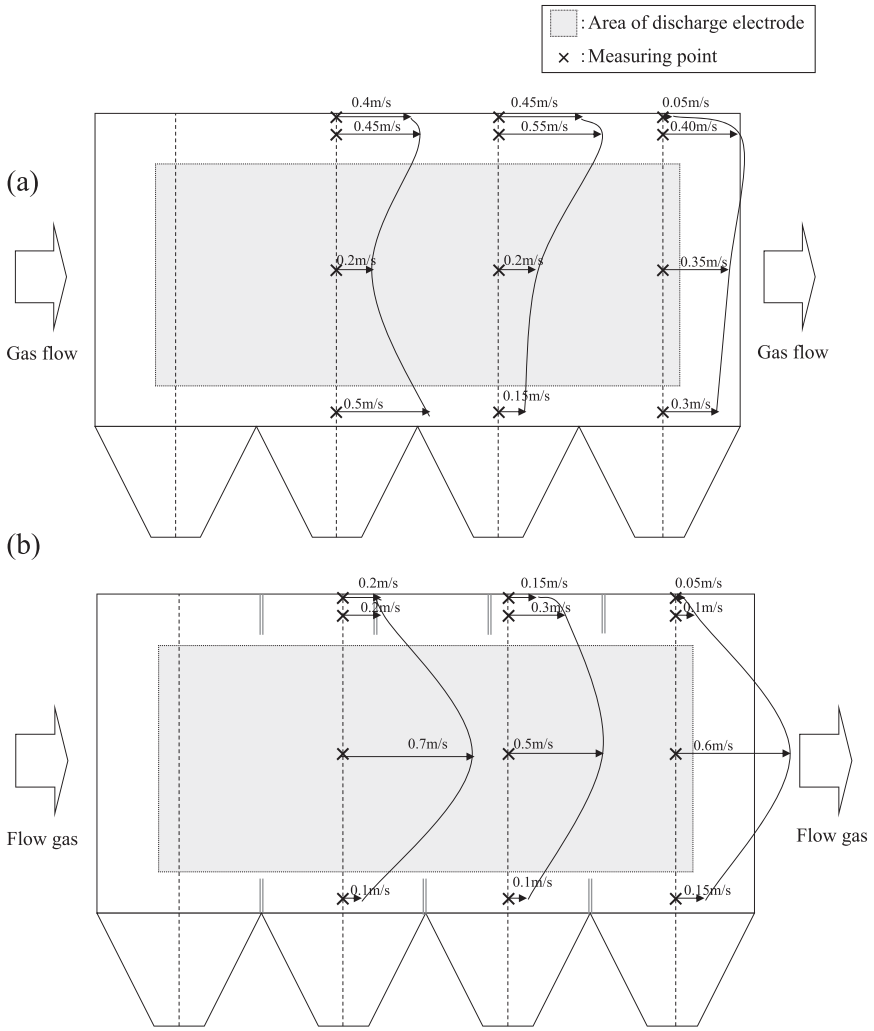


図 3　ESP 内ガス流速に及ぼす整流板の影響
（a）整流板未設置
（b）整流板設置

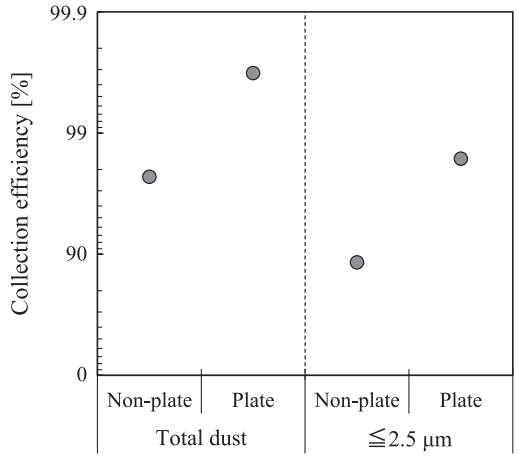


図 4　集塵性能に及ぼす整流板の影響

る．これらの結果から，微小粒子の集塵性能は，大粒子に比べて，ガス流れの影響が大きく影響するため，微小粒子の集塵性能向上策の一つとして，気流制御も非常に効果的であると思われる．

2　低低温 ESP の集塵特性に及ぼす電流密度の影響

低低温 ESP は，低温 ESP に比べて，集塵性能に対する石炭性状の影響が小さく，効率も高くなると考えられている（Noda N. et al., 2010, 2013）．しかし，全体的な効率が高いことは知

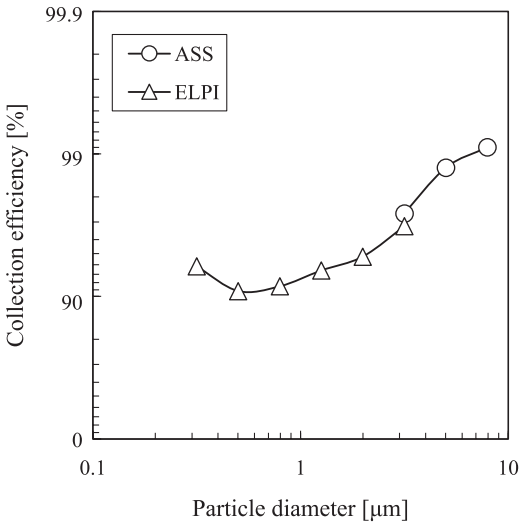


図 5　低低温 ESP の粒子径別の集塵率

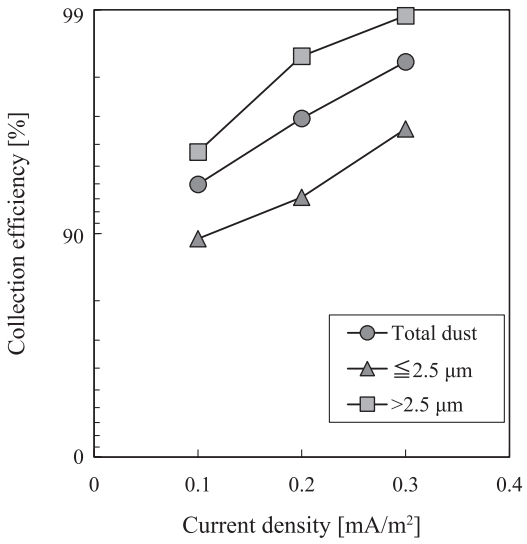


図 6　微小粒子の除去効率に及ぼす電流密度の影響（電流密度：0.3 mA/m^2）

られているものの粒子径毎の集塵特性などの詳細は，まだ十分に判明していない．そこで，低低温 ESP の微小粒子の除去特性を把握するとともに，微小粒子の除去特性に及ぼす電流密度の影響を検討した．

小型 ESP の操作温度を低低温 ESP の 363 K に設定し，装置の入口と出口において，アンダーセンスタックサンプラおよび ELPI にて測定した結果を用いて，粒子径毎の集塵効率（部分集塵率）を算出した結果を図 5 に示す．

本図より，低低温 ESP の部分集塵効率は，低温 ESP と同様に，0.5 ～ 1.0 μm 付近に極小値を持つことがわかった．これは，荷電粒子の移動速度は，粒子径が小さいほど増加し，この傾向は粒子径が小さいほど顕著になる．これに対して，単一粒子への荷電量は，粒子径が大きいほど多くなるが，粒子径が 1 μm 付近で拡散荷電から電界荷電支配となり，粒子径比例から粒子径の 2 乗に比例するように変化する．これら 2 つの現象が複合して集塵効率に影響するため，荷電量が粒子径に対して急激に減少する 1 μm 付近で極小値を持ったためと考えられる．

低低温 ESP の微小粒子分離特性への電流密度の影響を把握するため，粒子径が 2.5 μm 以下の微小粒子，2.5 μm より大きい大粒子，および粒子全体の集塵効率を図 6 に示す．先に述べたとおり，集塵効率は 1 μm 付近に極小値を持つため，2.5 μm 以上の大粒子に比べて 2.5 μm 以下の微小粒子の集塵効率が低くなるものの，その値は電流密度の上昇に伴い高くなり，電流密度を高くすることで，全体粒子の集塵効率と同様に，微小粒子の集塵効率も向上できることが分かった．また，電流密度が 0.2 mA/m^2 から 0.1 mA/m^2 に低下した場合の集塵効率の低下幅は，微小粒子の方が小さくなった．これは，電流密度が大きくなると，放電により生じるイオン風が強くなり，その影響により気流が乱れ，集じん極壁面での集塵作用が弱まることが原因と考えられる．そのため，イオン風の弱い 0.1 mA/m^2 においては，微小粒子の集塵効率の低下が抑制されたと考えられる．なお，電流密度を高くした場合には，捕集粒子の性状や排ガス組成によっては，火花の発生や逆電離等の荷電不良が生じて集塵効率が大幅に低下する可能性がある．その点を踏まえると，荷電特性に加えて，気流の乱れの点でも，最適な荷電条件を選定することが非常に重要であると考えられる．

3　まとめ

石炭燃焼試験炉に設置された小型 ESP を用いて，装置内部のガス流れの制御が微小粒子の

集塵性能に及ぼす影響を調査すると共に，最新の低低温 ESP の粒子径毎の集塵特性ならびに微小粒子の集塵特性に与える電流密度の影響を検討した結果，以下の知見を得た．

・微小粒子は大粒子に比べて慣性力が小さく，ガスに同伴しやすいため，ガス流れの集塵効率への影響が大きくなり，微小粒子の集塵性能向上策の一つとして，気流制御が効果的であると考えられる．

・低低温 ESP の部分集塵率は，低温 ESP と同様に，0.5 ～ 1.0 μm 付近で極小値を持つことが分かった．また，電流密度の上昇によって集塵効率は向上するが，イオン風の影響を受けやすい微小粒子においては，電流密度が高い条件で集塵効率向上が弱まる可能性が示唆された

参考文献

[1] Kanaoka, C. and H. Makino: “Hajimete no Shuujinn Gijyutu”, Nikkan Kogyo Shimbun Ltd. (2013).

[2] Noda, N. and H. Makino: “Influence of operating temperature on performance of electric precipitator for pulverized coal combustion boiler”, *Advanced Powder Technology*, 21, 495–499 (2010)

[3] Noda, N., H. Makino, S. Kasai and H. Nakamura: “Influence of coal and Ash Properties on Collection Efficiency of Advanced Low Temperature Electrostatic Precipitator”, J. Soc. Powder Technol., Japan, 50(2), 100–107 (2013).

外 部 発 表 成 果

口頭・ポスター発表

1. 野田 直希，水野 文菜，牧野 尚夫，塚田 まゆみ，濱 尚矢，Wuled Lenggoro，神谷 秀博，“低低温電気集じん装置の微小石炭灰粒子捕集性能”，粉体工学会　第 52 回技術討論会（Yokohama, June 20–21, 2017）（予定）

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14114

電子線励起バイオイメージングのための高輝度ナノ蛍光体創製

Synthesis of Nanophosphors for Bioimaging using Electron Beam Excitation

研究代表者 Research leader: 古川　太一　　Taichi FURUKAWA
大阪大学ナノサイエンスデザイン教育研究センター　特任助教
Institute for NanoScience Design, Osaka University, Assistant Professor
E-mail: furukawa@insd.osaka-u.ac.jp

抄録

電子線で蛍光体を励起することで生じるカソードルミネッセンス（CL）を用いたバイオイメージング法は，ナノスケールの空間分解能と分子種識別能を併せ持つイメージング手法である．この手法の実現のために最も重要なのが，タンパク質一分子と同程度のサイズかつ高い電子線発光輝度を持つ蛍光体の作製である．本研究では，レーザーアブレーション法と均一沈殿法を用いて CL バイオイメージングのための蛍光体を作製した. レーザーアブレーション法によって作製した蛍光体は，粒径のコントロールが困難で，数十 nm 程度のサイズを持つ蛍光体の CL 輝度もイメージングに不十分であった．一方，均一沈殿法では，沈殿剤の尿素を高濃度に用いた場合（720 mg/mL），40 nm 程度の均一な粒径を持つ蛍光体の作製に成功し，単一粒子の CL イメージングに成功した．更に，添加希土類元素濃度，焼成温度，共添加元素を制御することで，より高輝度な蛍光体が作製可能であることを示した.

ABSTRACT

Cathodoluminescence (CL) microscopy, which is a combination of optical microscopy and electron microscopy, has the potential to realize multi-color bioimaging with nanoscale spatial resolution. To achieve this biological CL imaging, development of small nanophosphors with similar size to protein molecules and bright CL nanophosphors is indispensable. In this research, we developed nanophosphors for CL bioimaging using laser ablation method and homogeneous precipitation method. The size distribution of laser-ablated nanophosphors was large, and the CL intensity of single nanophosphor with size of a few tens nm was not enough to image. In homogeneous precipitation method, mono-dispersed nanophosphors with size of about 40 nm were obtained with small size distribution. Improvement of CL intensity was also achieved with varying concentration of rare-earth ions, calcination temperature, and addition of co-doing ions.

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

研究背景と目的

生命の基本単位である細胞は，様々な種類の生体分子が複雑に相互作用することによってその機能を発現している．そのため，これら生体分子種の局在を知ることは，生命機能の発現機序解明に不可欠であり，光学顕微鏡や電子顕微鏡を用いた様々なイメージング手法が開発されてきた．

光学顕微鏡は生きたままの細胞を観察でき，蛍光分子や蛍光タンパク質などの蛍光プローブを可視化したい分子に標識することで生体分子種を蛍光の色によって見分けることができる．しかしながら，空間分解能は光の回折限界により波長の半分程度である 200 nm ～ 300 nm 程度に制限される．近年，STED，PALM，SIM などの光の回折限界を超えた空間分解能を持つ顕微手法（Schermellleh L. *et al.*, 2010）が開発されているものの，複数種の蛋白質を一分子スケールの空間分解能で見分けることは未だ容易とは言えない．

一方で，電子顕微鏡を用いた観察は空間分解能が高く，細胞内小器官等の微細構造をナノスケールで観察することが可能である．異なるサイズや異なる形状のプローブを用いて生体分子を染め分ければ，電子顕微鏡像からプローブのサイズや形状を読み取り，分子種を識別可能である（Wang B. L. *et al.*, 1985; Giepmans, B. N. G. *et al.*, 2005）．しかしながら，これらの手法はタンパク質に標識された粒子をサイズや形状で分類してタンパク質の種類を識別しなければならず，蛍光顕微鏡のように直接カラー画像を得ることが難しい．

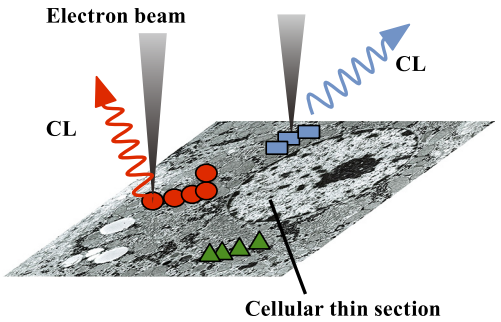


Fig. 1　Concept of nanobioimaging using electron beam excitation.

現在著者らは，電子線励起による発光であるカソードルミネッセンス（CL; Cathodoluminescence）を用いることで，電子顕微鏡の空間分解能を持ちつつ複数種の分子をカラーで識別可能なバイオイメージング法を開発している（Niioka H. *et al.*, 2011; Furukawa T. *et al.*, 2015）．このイメージング法では，分子に標識された蛍光体を電子線によって励起し，その発光である CL を分光する．励起源が電子線のため，電子線をタンパク質一分子のサイズと同等の 10 nm 程度に集束可能であり，高い空間分解能が得られる．CL は物質によって発光波長が異なるために，蛍光顕微鏡のようにマルチカラーイメージングが可能となる（Fig. 1）．

CL を用いたバイオイメージングで重要となるのが分子に標識するための蛍光体である．高い空間分解能で分子種を見分けるこのイメージング法では，蛍光体に以下のような条件が必要である．

1. タンパク質と同程度のサイズ
2. 高輝度な CL
3. 発光色のコントロール
4. 電子線耐性

これまでに著者らは，Y_2O_3 に Eu，Tb，Tm などのフィールドエミッションディスプレイ用蛍光材料への応用が検討されていた物質に着目し，蛍光体を作製してきた．Y_2O_3 に添加する希土類元素を変更することで 3 色以上のカラーイメージングが可能なこと，電子線耐性に優れることを確認した．また，その蛍光体を用いたイメージングは電子顕微鏡に匹敵する空間分解能を持つことを示した．しかしながら，イメージングに用いた蛍光体は 100 nm 以上の大きい蛍光体であり，CL バイオイメージングに応用するには大きすぎた．

本研究では，これまでに達成出来ていない，タンパク質一分子と同等のサイズを持つナノ蛍光体の作製とその高輝度化手法について検討した．

研　究　方　法

1. レーザーアブレーション法によるナノ蛍光体の作製

タンパク質一分子と同程度のサイズを持つナノ蛍光体を作製するために，液相レーザーアブレーション法によるナノ蛍光体の作製を試みた．この方法は，溶液中の試料に高強度のレーザーパルスを集光することで，焦点でアブレーションを発生させ，数 nm 程度の蛍光体が作製可能な方法である（Mafune F. *et al.*, 2013）．

レーザーアブレーションを行う前の蛍光体は以下の方法で作製した．硝酸イットリウム，硝酸ユウロピウムを水に溶かした後，ゲル化剤としてグルタミン酸を追加し，80°C で 1 h 撹拌した．続いて，ドライオーブンにて水分を蒸発させることでゲル状の物質を得た．得られたゲルを電気炉にて 900°C，3 h の条件で大気焼成し，Y_2O_3:RE（RE は発光に寄与する添加希土類元素 Eu, Tb, Tm など）の蛍光体粉末を得た．

作製した Y_2O_3:RE 蛍光体を超純水中に分散させ，スターラーで撹拌しながら，レーザーパルスを照射した．光源はナノ秒 Nd:YAG レーザー（New wave research, Tempest）の 2 倍波（532 nm, 10 Hz）を用い，単レンズ（f = 100 mm）によりサンプルに集光することでアブレーションを行った．レーザーパルスの光強度は 10 ～ 20 mJ/pulse，照射時間は 0 ～ 3 h，液中の粒子濃度は 0.1 ～ 0.5 mg/mL の濃度で作製条件の検討を行った．

2. 均一沈殿法を用いたナノ蛍光体の作製

均一沈殿法は均一な粒径と形状のナノ蛍光体を作製するのに有効な方法である（Venkatachalam N. *et al.*, 2009）．この方法では，尿素の加水分解で生じるアンモニアによって溶液の pH を均一に上昇させ，希土類水酸化塩の沈殿を得る．

原料となる希土類硝酸塩（160 μM ～ 7 mM）と尿素（5 ～ 720 mg/mL）を溶解した原料水溶液を加熱しながら撹拌し，沈殿物を得た．原料溶液の加熱温度は 60 ～ 80°C，撹拌時間は 30 min ～ 4 h の間で作製条件の検討を行った．得られた沈殿物を 900°C で大気焼成（5 min ～ 3 h）し，酸化物ナノ蛍光体 Y_2O_3:RE を得た．

Table 1　Synthesis conditions of Y_2O_3:Eu(Zn) nanophosphors.

Emitter Eu^{3+}	Calcination temp.	Emitter Zn^{2+}
1, 2, 5 mol%	900, 1200°C	0, 10, 20 mol%

3. 添加元素の制御による高輝度ナノ蛍光体の作製

Y_2O_3:RE 蛍光体は，発光に寄与する希土類元素の濃度，焼成温度，共添加する元素によって CL 強度が影響を受けることが知られている．そこで，ナノ蛍光体の CL 輝度向上のために，Table 1 に示す通りの作製条件の検討を行った．今回共添加に用いた Zn は Y_2O_3 中に Zn^{2+} の形で導入されることにより，本来導電性のない Y_2O_3 に導電性を付与することが可能である（Nagata T. *et al.*, 2007）．また，その影響で蛍光体の発光強度が向上することが知られている．

ナノ蛍光体一つ一つの CL 強度の定量評価には粒子の大きさが均一である必要があるため，蛍光体は上述の均一沈殿法で作製した粒子を用いた．

研　究　成　果

1. レーザーアブレーション法で作製したナノ蛍光体の形態と CL 発光

Fig. 2 に液相レーザーアブレーション処理前後のナノ蛍光体の TEM 像を示す．Fig. 2 (b), (c) の TEM 像から分かるように，レーザーアブレーション後の蛍光体は細かく分散している事が分かる．粒子は数 nm ～ 50 nm 程度で球形をしており，凝集も少ない事が分かる．レーザーパルスの照射強度が高いほど，細かい粒子が作製できたが，一方で大きな球形粒子も確認された．そのため，レーザーパルス強度としては，10 mJ/pulse 程度が適切と考えられる．しかし

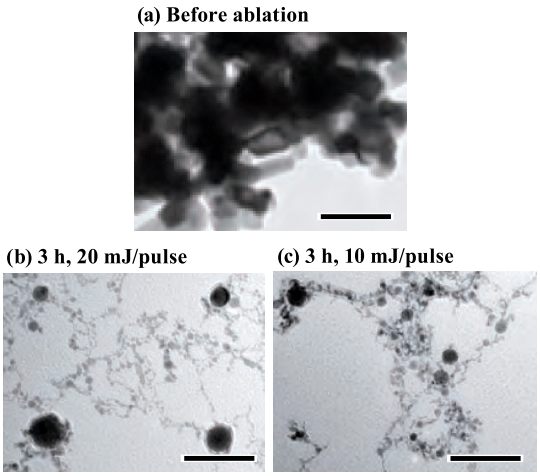


Fig. 2 TEM images of Y_2O_3:Re nanophosphors before (a) and after (b, c) laser ablation. Scale bar: 100 nm.

ながら，この方法では任意のサイズの蛍光体を高収率で得ることは難しく，生体イメージングのプローブとして確立するには課題を残す結果となった．また，本研究で作製したいサイズである数 nm ～数十 nm 程度の粒子からの発光を観察することが出来なかった．

2. 均一沈殿法で作製したナノ蛍光体の形態と CL 発光

Fig. 3 (a) ～ (d) に沈殿剤である尿素の濃度を変更した際の蛍光体前駆体の TEM 像を示す．尿素の濃度を極端に高くすることで，小さな粒子が作製されていることが分かる．Fig. 3 (e) に異なる尿素濃度での粒径のヒストグラム，Fig. 3 (f) に尿素濃度に対する平均粒径と粒径の標準偏差を示す．

これらの図からも，尿素の濃度を高くするほど平均粒径が小さくなっていることが分かる．最も高い尿素濃度 720 mg/mL のとき，粒径は 42.3 ± 11.8 nm であった（焼成すると更に 10 nm 程度小さくなる）．また，尿素の濃度を高くすることで，平均粒径だけでなく，粒径のばらつきも抑制可能であることが分かった［Fig. 3 (f)］．以上の事から，尿素の濃度を高くすると，大量の核が瞬間的に生成し，粒子の成長が抑制され，小さく，サイズの均一なナノ粒子が沈殿したものと推察出来る．

また，均一沈殿法では，希土類イオンの溶解度の違いにより前駆体として析出する速度が異なる．そのため，発光に寄与する希土類元素を正確な濃度で粒子の中に入れることが難しかったが，高濃度の尿素で前駆体の析出を行うと，この問題を解決出来ることが分かった．Fig. 4 は尿素の添加量（横軸）に対して，沈殿物の希土類イオン濃度と出発原料溶液の希土類イオン濃度の割合（縦軸）をプロットしたものである．尿素濃度が高くなれば高くなるほど，沈殿物の希土類イオン濃度は所望の濃度（100%）に近づいていることが分かる．これは，溶液内の均一かつ急激な pH 上昇による多量の核生成が原因と考えられる．これにより，発光輝度に影響の出やすい添加希土類イオン濃度を正確に検討出来るようになり，発光効率の良い蛍光体を再現性良く作製できるようになった．

Fig. 5 (a) に高濃度の尿素を用いて作製した粒子の CL 像を示す．測定には STEM に CL を取得可能なミラーを取り付けた装置（Furukawa T. *et al.*, 2015）を用いた．計測は加速電圧 80 kV，露光時間 10 ms/pixel の条件で行い，発光中心 Tm からの発光を光電子増倍管で取得した．約 50 nm 以下の粒子もイメージング出来ていることが確認出来る．また，この粒子の一点に電子線を 60 s 照射し続けても CL 強度の低下は見られず，長時間イメージングや複数回のイメージングが可能であることが分かった［Fig. 5 (b)］．

3. 添加元素濃度と CL 輝度

Table 2 に Eu 濃度，焼成温度，Zn 濃度と CL 輝度の関係を示す．ここでは，従来著者らが用いていた Y_2O_3:Eu 蛍光体（Eu 濃度 5 mol%，焼成温度 900°C）の CL 輝度を 100% として比較した．

従来の蛍光体と比較して，Eu 添加濃度 2% のときに約 2.4 倍，焼成温度は 1200°C の時に約 2.4 倍，Zn 添加濃度 20% の時に約 1.8 倍の CL 輝度が得られた．また，これらの条件を組み合わせる事で，従来の蛍光体より約 4.5 倍明

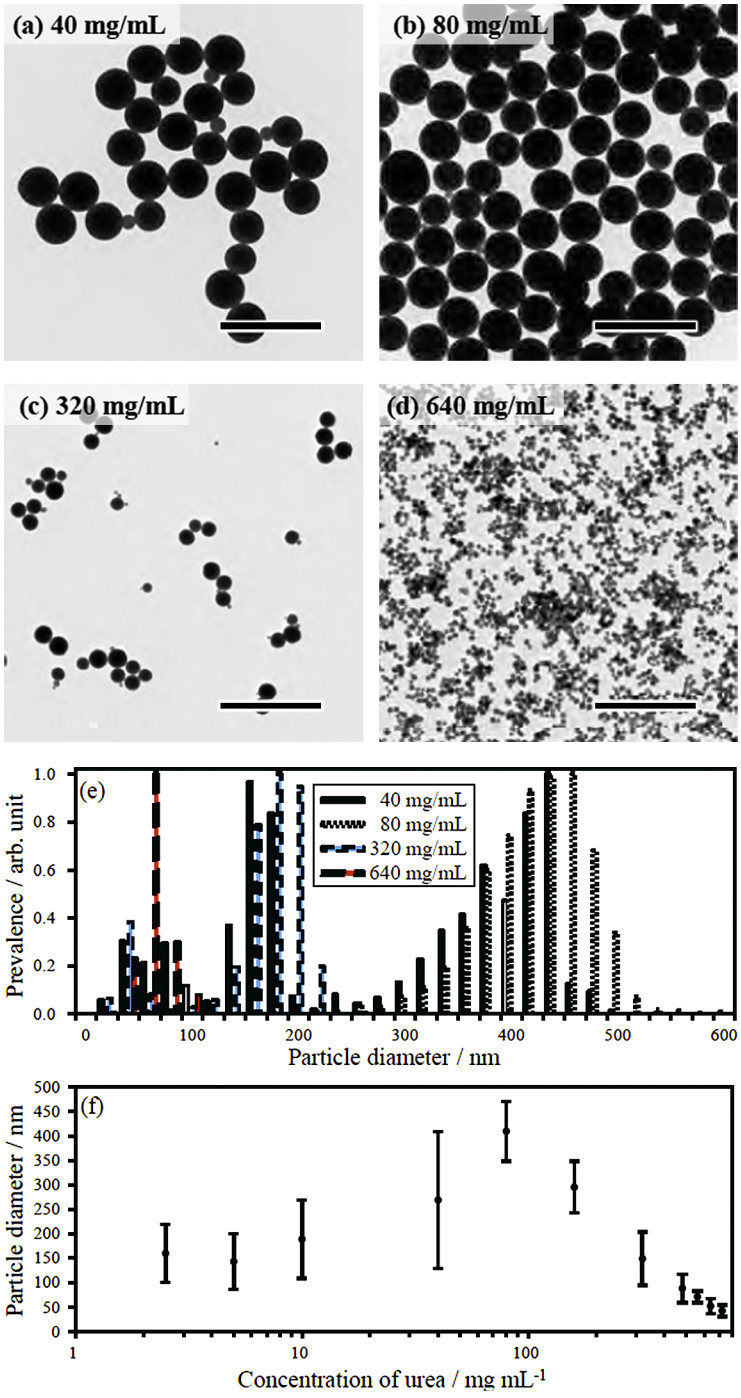


Fig. 3 (a–d) TEM images of precursors synthesized with 40, 80, 320, and 640 mg/mL of urea. Scale bar: 1 μm. (e) Size distributions and (f) average diameter of precursors synthesized with various concentrations of urea. Error bars in (f) serve as standard deviations of particle sizes.

るい蛍光体を作製出来た.

4. まとめ

本研究では，電子線励起発光である CL を利用したバイオイメージングを目指し，タンパク質一分子と同等のサイズを持つナノ蛍光体の作製とその高輝度化手法について検討した.

レーザーアブレーション法によって作製した

Table 2 Summary of the relative CL intensities of Y_2O_3:Eu(Zn) nanophosphors.

Sample	Calcination temp. / °C	Relative CL intensity / arb. unit
Control condition		
Eu 5	900	100 ± 24%
Emitter varing		
Eu 1	900	159 ± 32%
Eu 2		273 ± 53%
Calcination temp.		
Eu 5	1200	241 ± 52%
Sensitizer varing		
Eu 5, Zn 10	900	162 ± 53%
Eu 5, Zn 20		184 ± 47%
Integrated condition		
Eu 2, Zn 20	1200	454 ± 80%

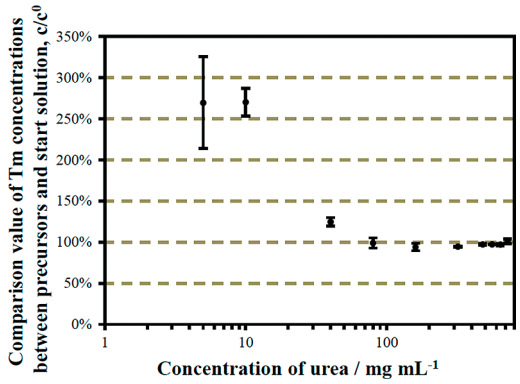


Fig. 4 Molar concentration ratio of co-dopant Tm^{3+} between precursors and starting solution.

蛍光体は数 nm ～数十 nm の幅広い粒径が得られた．しかしながら，任意の粒径での作製が困難であった．また，数 nm ～数十 nm の粒径で十分な発光強度が得られなかった．

沈殿剤の尿素を高濃度に用いた均一沈殿法によって，40 nm 程度の非常に小さい蛍光体の作製に成功した．この方法により，粒子の中に入れる希土類元素の濃度を正確に制御することが可能となった．その結果として，CL 輝度の高い蛍光体の作製が容易になり，50 nm 以下の蛍光体の CL イメージングに成功した．

更に，添加希土類元素濃度，焼成温度，共添加元素を制御することで，より高輝度な蛍光体が作製可能であることを示した．

今後，10–20 nm 程度のよりタンパク質一分子のサイズに近い蛍光体の作製を行うべく，今回見い出した尿素を高濃度に用いた均一沈殿法の改良を行う．同時に，CL 輝度を向上させる添加希土類元素濃度，焼成温度，共添加元素等の条件検討を行う予定である．

参考文献

[1] Furukawa T., Fukushima S., Niioka H., Yamamoto N., Miyake J., Araki T., and Hashimoto M., Rare-earth-doped nanophosphors for multi-color cathodoluminescence nano-bioimaging using scanning transmission electron microscopy, J. Biomed. Opt., 20 (2015) 056007-1-6.

[2] Giepmans B. N. G., Deerinck T. J., Smarr B. L., Jones Y. Z., and Ellisman M. H., Correlated light and electron

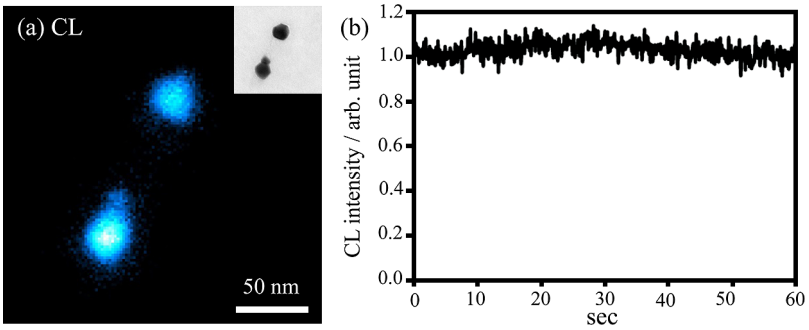


Fig. 5 CL images (a) and stabilities of CL intensity (b) of nanophosphors synthesized by homogeneous precipitation method using excessive urea. Excitation source: electron beam. Acquisition wavelength: 450–500 nm (a, b); Acceleration voltage: 80 kV; Exposure time: 10 ms/pixel.

microscopic imaging of multiple endogenous proteins using Quantum dots, Nat. Methods, 2 (2005) 743–749.
[3] Mafune F., Kohno J., Takeda Y., Kondow T., and Sawabe H., Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 9111–9117.
[4] Nagata T., Nakayama T., Murakami H., Low Voltage Cathodoluminescent Properties of Y_2O_3-based Nano-Particle Phosphors, SID Symposium Digest of Technical Papers, 38 (2007) 1328.
[5] Niioka H., Furukawa T., Ichimiya M., Ashida M., Araki T., and Hashimoto M., Multicolor cathodoluminescence microscopy for biological imaging with nanophosphors, M., Appl. Phys. Express, 4, (2011) 112402–112404.
[6] Wang B. L., and Larsson L. I., Simultaneous demonstration of multiple antigens by indirect immunofluorescence or immunogold staining, Histochemistry, 83 (1985) 47–56.
[7] Venkatachalam N., Saito Y., and Soga K., Synthesis of Er^{3+} doped Y_2O_3nanophos-phors, J. Am. Ceram. Soc., 92 (2009) 1006–1100.

外部発表成果

論文発表

1. Fukushima S., Furukawa T., Niioka H., Ichimiya M., Sannomiya T., Miyake J., Ashida M., Araki T., and Hashimoto M., “Synthesis of Y_2O_3 nanophosphors by homogeneous precipitation method using excessive urea for cathodoluminescence and upconversion luminescence bioimaging”, Optical Materials Express, 6 (2016) 831–843.
2. Fukushima S., Furukawa T., Niioka H., Ichimiya M., Sannomiya T., Tanaka N., Onoshima D., Yukawa H., Baba Y., Ashida M., Miyake J., Araki T., and Hashimoto M., “Correlative near-infrared light and cathodoluminescence microscopy using Y_2O_3:Ln, Yb (Ln = Tm, Er) nanophosphors for multi-scale, multi-colour bioimaging”, Scientific Reports, 6 (2016) 25950.

口頭・ポスター発表

1. Furukawa T., Fukushima S., Niioka H., Ichimiya M., Miyake J., Ashida M., Araki T., Hashimoto M., “Biological high-resolution imaging in wet-condition using cathodoluminescence microscopy”, OPIC2015 APBP’15 (Yokohama, Kanagawa, Apr. 22–24, 2015) Proceedings APBP 7-4.
2. 古川 太一，福島 昌一郎，新岡 宏彦，一宮 正義，芦田 昌明，三宅 淳，橋本 守，“希土類添加蛍光体の電子線励起発光を用いた液中生体ナノイメージング”，日本機械学会第13回医用分光学研究会（Tokyo, Dec. 3–4, 2015）妙録集 17–18.
3. 古川 太一，福島 昌一郎，新岡 宏彦，一宮 正義，芦田 昌明，三宅 淳，橋本 守，“カソードルミネッセンス顕微鏡を用いた液中ナノバイオイメージング”，第28回バイオエンジニアリング講演会（Tokyo, Jan. 9–10, 2016）1C11.
4. Fukushima S., Furukawa T., Nioka H., Ichimiya M., Sannomiya T., Ashida M, Miyake J., Araki T., and Hashimoto M., “Multi-scaled bioimaging with near-infrared luminescence and cathodoluminescence”, 生体医用画像研究会第3回若手発表会 , (Osaka, Mar. 12, 2016).
5. Dung D. T. K., Fukushima S., Furukawa T., Niioka H., Mori Y., Yoshioka Y., Hashimoto M., and Miyake J., “Imaging of 3D cellular spheroids by trimodalities CL-NIR-MRI”, NFO-14 (Hamamatsu, Shizuoka, Sept. 4–8, 2016) We-14P-75.

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14115

欠陥制御型可視光応答性ルチル酸化チタン光触媒の開発

Development of Defect-controlled, Visible-light-responsive Rutile TiO_2 Photocatalysts

研究代表者 Research leader: 前田　和彦　　Kazuhiko MAEDA
東京工業大学理学院　准教授
School of Science, Tokyo Institute of Technology, Associate Professor
E-mail: maedak@chem.titech.ac.jp

抄録

TiO_2 は太陽光の大部分を占める可視光に応答しないため，太陽光エネルギー変換型光触媒としては適さない．本研究では，異種元素の共ドーピングおよび遷移金属種による表面修飾という二通りのアプローチにより，ルチル型 TiO_2 の可視光応答化を試みた．Ta と N を共ドーピングしたルチル型 TiO_2 が，可視光照射下で水を酸化して酸素を生成する光触媒となることを見出した．この TiO_2:Ta/N を酸素生成光触媒とすることで，Fe^{3+}/Fe^{2+} レドックス対存在下，$SrTiO_3$:Rh 光触媒との組み合わせにより擬似太陽光照射下での水の完全分解に成功した．また，ルチル型 TiO_2 上へ含浸法を用いて水酸化コバルトを担持することで，可視光に応答して硝酸銀水溶液から酸素を触媒的に生成できることを見出した．本系は，半導体光触媒により，850 nm までの広域可視光を用いて水を酸化した最初の例である．

ABSTRACT

TiO_2 is a well-known semiconductor photocatalyst, but the wide band-gap restricts its application to solar energy conversion. We demonstrated that tantalum and nitrogen-codoped rutile TiO_2 was an active photocatalyst for water oxidation under visible light. It achieved overall water splitting in combination with a H_2-evolution photocatalyst of $SrTiO_3$:Rh and an Fe^{3+}/Fe^{2+} redox couple even under simulated sunlight. We also found that rutile TiO_2 modified with cobalt hydroxide nanoclusters was capable of harvesting visible light with wavelengths of up to 850 nm, and photocatalyzing water oxidation to produce molecular O_2. To our knowledge, this system provides the first demonstration of a photocatalytic material capable of water oxidation upon excitation by visible light up to such a long wavelength, even with the use of earth-abundant elements only.

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

研究背景と目的

酸化チタン（TiO_2）は最も広く研究されている半導体光触媒のひとつであり，その用途は有害物質の分解無害化から水の分解などのエネルギー変換反応まで多岐に渡る．しかし TiO_2 はバンドギャップが大きく，400 nm 以上の可視光を吸収できないため，半導体光触媒の中心課題である太陽光エネルギー変換には適さない．それでも，TiO_2 はエネルギー変換型光触媒として他の半導体にはない，いくつかの有用な特性を有している．たとえば，ルチル型 TiO_2（以下 R-TiO_2 と表記）は水分解の逆反応である酸素の光還元に低活性であり，この特性により水の完全分解が可能となる [1]．また，R-TiO_2 は水の酸化に特異的な高活性を示す光触媒でもある [2]．そのため，R-TiO_2 をベースとした可視光応答型光触媒の開発は興味深い．

本研究では，二通りのアプローチにより，R-TiO_2 の可視光応答化を試みた．一つ目は，R-TiO_2 のバンドギャップ内に不純物準位を形成させ，その不純物準位由来の光吸収に基づいて可視光応答化を図るものである（図 1）．具体的には，窒素（N^{3-}）とタンタル（Ta^{5+}）の共ドーピングにより窒素単独ドーピングの際に

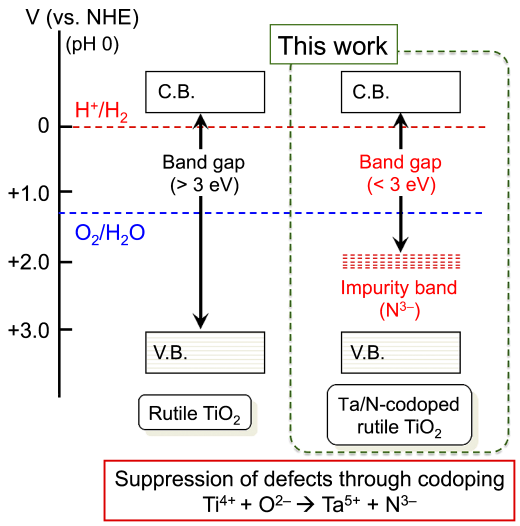


Figure 1　Visible-light-responsive Ta/N-codoped rutile TiO_2.

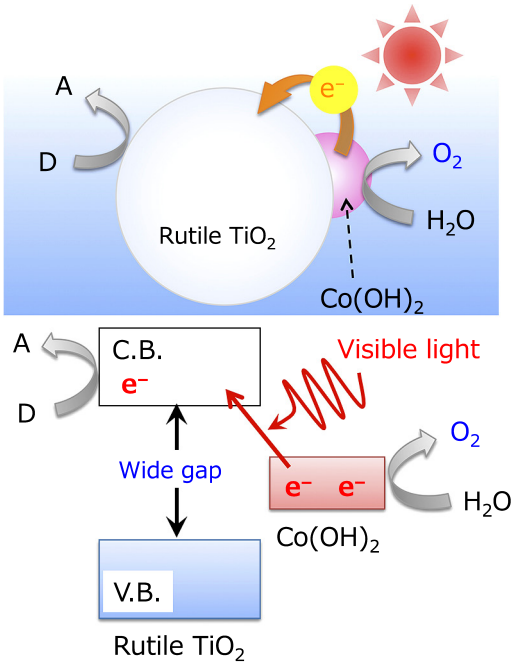


Figure 2　Visible-light-driven water oxidation using $Co(OH)_2$-modified rutile TiO_2.

問題となる電荷不均衡に起因した格子欠陥生成を解消しつつ，可視光応答化と光触媒作用の発現を狙った．もう一つは，担持コバルト種を酸素生成活性サイトおよび可視光吸収中心とする系である．水酸化コバルトなどのコバルト化合物は水の酸化の電極触媒として知られ，半導体光触媒上に担持された場合，水の酸化を促進する助触媒としても機能する [3]．このように水の酸化触媒活性サイトとして機能する場合，コバルト種は光吸収には関与しない．我々は，R-TiO_2 のようなワイドギャップ半導体にコバルト種を担持すると，担持コバルト種から半導体への電荷移動吸収が生じ，これに起因した水の光酸化が可能になると考えた（図 2）．

研　究　方　法

1　TiO_2:Ta/N の合成

チタンイソプロポキシドとタンタルエトキシドをヘキサン／塩酸混合溶媒中に溶解させ，423 K で 4 時間マイクロ波加熱を行った．次に，得られた材料（TiO_2:Ta）をアンモニア気流中で

623–873 K，1 時間加熱した．このようにして得た TiO_2:Ta/N の構造は，XRD，TEM，EDS，XPS，DRS などで調べた．

2　$Co(OH)_2/TiO_2$ の合成

$Co(OH)_2/TiO_2$ は，参照触媒 JRC-TIO-6 と硝酸コバルトを原料とした含浸法により調製した．同様な手順で，P25 や他の酸化物を用いた調製も行った．

3　光触媒反応

光触媒反応は，閉鎖循環型に接続した上方照射型反応容器を用いて室温で行った．50–100 mg の光触媒粉末を反応溶液中に懸濁させ，系内の残存空気を除去した後，光学フィルターを装着した 300 W キセノンランプまたは擬似太陽光照射装置により光照射を行った．

研　究　成　果

1　TiO_2:Ta/N を酸素生成光触媒とした太陽光水分解

Ta/Ti 比を種々変化させて合成検討した結果，Ta/Ti = 0.01 まではルチルが単一相で得られた．また，X 線回折ピークのシフトにより R-TiO_2 への Ta のドーピングを確認した．TEM 観察の結果，得られた TiO_2:Ta は長さ 100 nm，直径 20 nm 程度のロッド状ナノ粒子であった．以降の検討では，Ta/Ti = 0.01 の比で合成した TiO_2:Ta を用いることとした．

次に，623–673 K の各温度で TiO_2:Ta をアンモニア加熱処理したところ着色した生成物が得られ，これらの X 線回折パターンは処理前後でほぼ同一だった．図 3 に，773 K で合成した各試料の紫外可視拡散反射スペクトルを示す．TiO_2:Ta の吸収端は 410 nm 付近にあり，これは R-TiO_2 とほぼ同じ位置である．したがって，Ta ドーピングは R-TiO_2 のバンドギャップ構造に影響を与えていないと言える．この TiO_2:Ta を窒化して得た材料は 550 nm 付近にまで達する新たな可視光吸収帯を示し，これは Ta をドープせず，同様な方法で合成した TiO_2 を窒化した場合よりもやや強い吸収挙動である．この結果は，Ta の共ドーピングにより電荷補償が実現し，窒素の導入がより容易になったことを示唆している．一方で，200–300 nm 程度の粒径をもつ市販の R-TiO_2 を窒化してもこのような明瞭な可視光吸収帯は生じないことから，酸化物ナノ粒子を前駆体として用いることは効率的な窒化に不可欠であると言える．

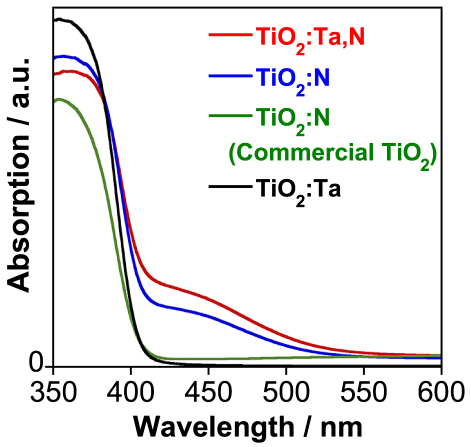


Figure 3　UV-visible diffuse reflectance spectra of TiO_2:Ta/N and related materials.

TiO_2:Ta/N を用いて，Fe^{3+} または IO_3^- を電子受容剤として含む水溶液からの酸素生成反応を可視光照射下（$\lambda > 420$ nm）で試みた．TiO_2:Ta/N のみでは酸素生成活性が非常に低い一方で，RuO_2 ナノ粒子を TiO_2:Ta/N 表面に導入すると活性は飛躍的に向上した．ここで，RuO_2 ナノ粒子は還元／酸化の両方を促進する助触媒として働く[4]．しかし，N のみを単独でドーピングした TiO_2 を用いた場合，RuO_2 担持の有無によらず酸素生成は一切確認されなかった．時間分解赤外吸収分光測定の結果，TiO_2:Ta/N では TiO_2:N と比べて励起電子が長寿命化しており，このことが高い酸素生成光触媒活性に結びついたと考えられる．

さらに，RuO_2 担持 TiO_2:Ta/N を酸素生成光触媒として用いて，水素生成光触媒 Ru 助触媒担持 $SrTiO_3$:Rh[5] との連結による Z スキーム型水分解を試みた．図 4 に示すように，Fe^{3+}/Fe^{2+}

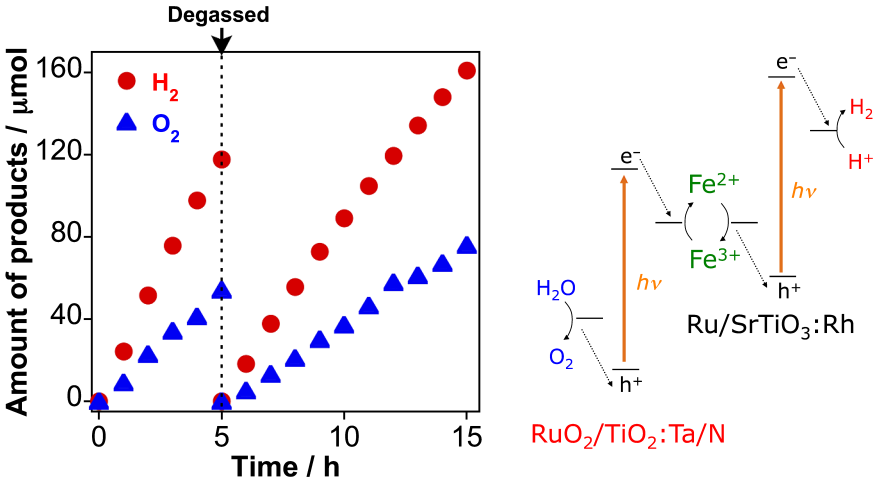


Figure 4　Z-scheme water splitting under visible light using RuO_2/TiO_2:Ta/N and Ru/$SrTiO_3$:Rh photocatalysts in the presence of an Fe^{3+}/Fe^{2+} redox couple.

を電子伝達剤として用いることで，水の水素と酸素への完全分解を可視光照射下で達成した．これまで，このようなZスキーム型水分解に有効な酸窒化物光触媒はいくつか知られていたが，本成果はTi系酸窒化物材料を用いてはじめて水の完全分解を達成した例である．

2　$Co(OH)_2/TiO_2$ を光触媒とした広域可視光照射下での水の酸化反応

TEM観察の結果，担持されたコバルト種は2–3 nmのナノ粒子であり，ロッド状 TiO_2 の表面に高分散に担持されていた．しかし，担持量が大きくなると凝集体を形成する様子が確認された．また一部結晶化したナノ粒子も観察され，その格子縞はおよそ0.23 nmであった．この値は，β-$Co(OH)_2$ の（001）格子面間隔と一致した．これらの結果から $Co(OH)_2$ が TiO_2 上に担持されていると結論した．

図5に，$Co(OH)_2$ の担持量を変えて調製した $Co(OH)_2/TiO_2$ の拡散反射スペクトルを示す．ルチル型 TiO_2 の吸収端は410 nmにあり，可視光をほとんど吸収できない．しかし，$Co(OH)_2$ を TiO_2 に担持することで可視光領域に新たな吸収帯が現れ，この可視光吸収は $Co(OH)_2$ の担持量の増加に対応して大きくなった．バルク型の β-$Co(OH)_2$ には530 nm付近にd–d遷移に帰属

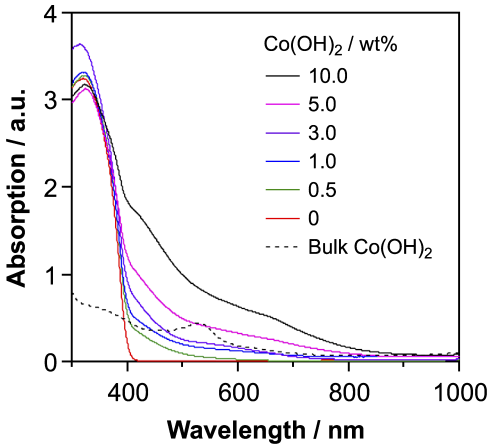


Figure 5　UV-visible diffuse reflectance spectra of rutile TiO_2 modified with different amounts of $Co(OH)_2$.

される明瞭なピークが観測されたが，$Co(OH)_2/TiO_2$ は高担持量であってもこのようなd–d遷移由来の吸収を示さなかった．$Co(OH)_2/TiO_2$ に見られた可視光吸収の起源は現時点で明らかでないが，Co(II)–TiO_2 間の電荷移動吸収に由来すると我々は考えている．

$Co(OH)_2/TiO_2$ 及び関連する試料を用いて，500 nm以上の可視光照射下で酸素生成反応を行った．無担持の TiO_2，バルク型の β-$Co(OH)_2$，そして $Co(OH)_2/SiO_2$ はほとんど活性を示さなかったのに対し，$Co(OH)_2/TiO_2$ は酸素生成に活性を示した．そしてその活性は，$Co(OH)_2$ の

担持量増加に伴って上昇し，3.0 wt% で最大を与え，さらに担持量を増やすと低下した．バルク型の β-$Co(OH)_2$ と TiO_2 の物理混合物も同条件で酸素生成に活性となったが，$Co(OH)_2/TiO_2$ には劣っていた．これらの結果から，酸素生成活性の発現には $Co(OH)_2$ と TiO_2 の両者が不可欠であり，かつ両者が密に接合した状態が重要であることがわかった．同様な酸素生成は，アナターゼを主相とする P25 や $KTiNbO_5$ などの他の酸化物を用いても認められた．最高活性を与えた 3.0 wt% $Co(OH)_2/TiO_2$ を用いて酸素生成反応の波長応答性を調べた結果，遮断する波長が長波長になるにつれて酸素生成速度は低下し，850 nm 未満の波長域をカットすると，ほぼ酸素の生成が見られなくなった．この酸素生成の低下は，図 5 に示した $Co(OH)_2/TiO_2$ の光吸収の減少と対応しており，観測された酸素生成が $Co(OH)_2/TiO_2$ の光吸収に起因することを明確に示している．

以上，広域可視光の照射によって引き起こされる $Co(OH)_2$ から TiO_2 への電子励起と Co 種がもつ酸素生成触媒能を組み合わせることで，新たな酸素生成光触媒系を構築することに成功した．

参考文献

[1] Maeda K., Direct splitting of pure water into hydrogen and oxygen using rutile titania powder as a photocatalyst, Chemical Communications, 49 (2013) 8404–8406.

[2] Abe R, Sayama K., Sugihara H., Development of New Photocatalytic Water Splitting into H_2 and O_2 using Two Different Semiconductor Photocatalysts and a Shuttle Redox Mediator IO_3^-/I^-, The Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 16052–16061.

[3] Kanan M. W., Nocera D. G., In Situ Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co^{2+}, Science, 321 (2008) 1072–1075.

[4] Maeda K., Abe R., Domen K., Role and Function of Ruthenium Species as Promoters with TaON-Based Photocatalysts for Oxygen Evolution in Two-Step Water Splitting under Visible Light, The Journal of Physical Chemistry C, 111 (2011) 3057–3064.

[5] Konta R., Ishii T., Kato H., Kudo A., Photocatalytic Activities of Noble Metal Ion Doped $SrTiO_3$ under Visible Light Irradiation, The Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 8992–8995.

外 部 発 表 成 果

論文発表

1. Nakada A., Nishioka S., Vequizo J. J. M., Muraoka K., Kanazawa T., Yamakata A., Nozawa S., Kumagai H., Adachi S., Ishitani O., Maeda K., Solar-driven Z-scheme water splitting using tantalum/nitrogen co-doped rutile titania nanorod as an oxygen evolution photocatalyst. J. Mater. Chem. A, (2017) in press. DOI: 10.1039/C6TA10541F.
2. Maeda K., Ishimaki K., Tokunaga Y., Lu D., Eguchi M., Modification of Wide-Band-Gap Oxide Semiconductors with Cobalt Hydroxide Nanoclusters for Visible-Light Water Oxidation. Angew. Chem., Int. Ed., 55 (2016) 8309–8313. Hot Paper に選出

招待講演

1. 前田 和彦，“人工光合成型光触媒のナノ構造”，触媒学会 ナノ構造触媒研究会講演会『特異的ナノ構造のもたらす触媒作用』(2016 年 11 月 4 日，東京工業大学すずかけ台キャンパス)．
2. Maeda K., “New heterogeneous photocatalysts designed for solar-to-fuel conversion”, LEE HSUN Young Scientist Lecture Series on Materials Science (April 14, 2016, Institute of Metal Research, Shenyang, China).
3. Maeda K., “Metal Oxide Nanosheets for Light-

Induced Water Splitting", 2016 MRS Spring Meeting (March 29, 2016, Phoenix Convention Center, USA).

4. Maeda K., "Heterogeneous photocatalysis: New ideas and methodologies toward efficient water splitting", The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) (December 19, 2015, Hyatt Regency Waikiki, USA).
5. Maeda K., "Development of New Photocatalysts for Solar-to-Fuel Conversion", 228th Electrochemical Society (ECS) Meeting (October 14, 2015, Phoenix Convention Center, USA).
6. Maeda K., "Water splitting and CO_2 reduction using modified semiconductor photocatalysts", 11th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (June 18, 2015, Hyatt Regency Vancouver, Vancouver, Canada).

口頭発表

1. 前田 和彦，石牧 昂輝，岡崎 めぐみ，"担持コバルト種を酸素生成活性点および光吸収中心として用いる広域可視光応答型光触媒系の構築"，第 35 回固体・表面光化学討論会（2016 年 11 月 21 日，室蘭工業大学航空宇宙機システム研究センター）.
2. 石牧 昂輝，前田 和彦，"コバルト化合物で修飾した酸化チタンを光触媒とした可視光照射下での水の酸化反応"，第 118 回触媒討論会（2016 年 9 月 21 日，岩手大学）.
3. 前田 和彦，石牧 昂輝，徳永 唯希，"広域可視光を吸収して水を酸化する $Co(OH)_2$ 担持ルチル型 TiO_2 光触媒"，第 35 回光がかかわる触媒化学シンポジウム（2016 年 6 月 11 日，東京工業大学蔵前会館）.

ポスター発表

1. Tanaka H., Kumagai H., Maeda K.,"Fabrication of Visible-light Active CoO_x/TiO_2 Photoanode"，第 26 回日本 MRS 年次大会（2016 年 12 月 21 日，横浜市開講記念会館）.
2. 前田 和彦，石牧 昂輝，"水酸化コバルト担持ルチル型酸化チタン光触媒による水の可視光酸化反応"，2016 年光化学討論会（2016 年 9 月 7 日，東京大学駒場キャンパス）.
3. 石牧 昂輝，石谷 治，前田 和彦，"水酸化コバルト（II）担持酸化チタン（IV）を用いた広域可視光照射下での水の酸化反応"，第 117 回触媒討論会（2016 年 3 月 21 日，大阪府立大学中百舌鳥キャンパス）.

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14116

粒子表面と粒子サイズを識別するナノ粒子分離技術の開発

Novel Separation Techinique of Nanoparticles Based on Their Sizes and Surface Chemistry

研究代表者 Research leader: 丸山　達生　　Tatsuo MARUYAMA
神戸大学大学院工学研究科　准教授
Associate Professor, Faculty of Engineering, Kobe University
E-mail: tmarutcm@crystal.kobe-u.ac.jp

抄録

ナノテクノロジーの発展のなかで，半導体量子ドット（QDs）と呼ばれる 2 ～ 10 nm 程度の半導体ナノ粒子は，サイズにより発光波長，色をデザインできるといった他のナノ材料にない特徴的な物性を持つため注目を集めてきた．量子ドット合成に関する研究報告は多数あるが，工業的にスケールアップ可能な分離手法に関する報告例は極めて少なかった．そこで本研究では逆ミセル液液抽出法により，量子ドットをその表面物性とサイズによって抽出分離する方法を開発した．本手法では，逆ミセルサイズにより量子ドットサイズを選択し，さらに量子ドット表面に DNA を結合させ，我々が独自に開発した DNA 界面活性剤を用いることで選択性の極めて高い量子ドットの分離を実現した．本手法は様々なナノ材料の分離に応用可能かつスケールアップ可能な，実用性の高い方法であるといえる．

ABSTRACT

There are no reports on liquid–liquid extraction of solid nanoparticles based on size- or surface- selective separation. In the present study, we examined phase-transfer of semiconductor nanoparticles in surface- and size- selective manners using reverse micelles and a DNA surfactant. We adopted DNA-functionalized CdTe quantum dots (DNA-QDs) as target solid nanoparticles. The DNA surfactant recognized DNA tethered to QDs and transferred the DNA-QDs to an organic phase via the DNA hybridization. These were successfully applied in the liquid–liquid extraction of DNA-QDs from an aqueous phase to an organic phase in both surface- and size-selective manners. I investigated the size-dependent extraction of the DNA-QDs from a mixture of DNA-QDs with different diameters (4 and 5.5 nm). These two types of DNA-QDs were added to an aqueous phase containing DNA surfactant, followed by the addition of an organic phase containing DLPC and 1-hexanol. Following gentle stirring for 3 h, DNA-QDs with QDs of size 4 nm were preferentially extracted over DNA-QDs with QDs of size 5.5 nm, which were barely extracted. Thus, the present system affords size-selective extraction of DNA-QDs from a mixture of DNA-QDs to an organic phase.

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

研究背景と目的

本研究では，液液抽出を利用した機能性ナノ粒子の新しい分離精製技術の開発に取り組んだ．ナノテクノロジーの発展に伴い，様々な機能性ナノ材料およびナノ材料向けビルディングブロックが開発されてきた．しかしながら，多くの研究はナノ材料の開発であり，分離精製技術に関する研究例は希である．これら機能性ナノ材料は，近い将来産業的に量産される際には，機能性ナノ粒子に適した新しい分離精製技術が必要になると予想される．そこで我々は，独自に開発した界面活性剤とマイクロエマルジョン液液抽出（逆ミセル抽出）を組み合わせた新しいナノ粒子分離システムの開発を目指した[1]．機能性ナノ粒子として，DNA により表面を機能化した蛍光ナノ粒子（半導体量子ドット，QDs）を対象とし，この機能化表面を特異的に認識可能な界面活性剤を設計・作製し，マイクロエマルジョンというナノ空間を利用することで粒子サイズ選択的なナノ粒子抽出分離を達成目指した（Fig. 1）．本研究により，従来の溶媒抽出技術は溶解した分子の分離が対象であったが，粒子の産業的分離精製技術に発展可能であることを提案する．

本研究で中心的な役割を担う逆ミセルとは，両親媒性分子が自発的にナノスケールの分子集合体を形成し，これがナノサイズの水滴を有機溶媒中で取り囲んだものである（Fig. 2）．この

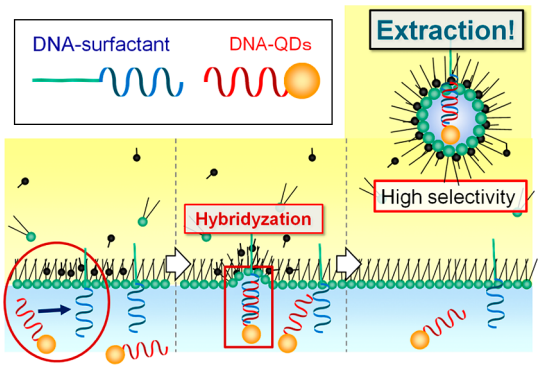


Fig. 1　Schematic of liquid-liquid extraction of DNA-functionalized quantum dots.

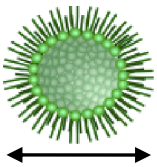


Fig. 2　Reverse micelle.

逆ミセルは，有機溶媒中で安定に分散しており，有機溶媒の持つ通常の飽和水分量に比べて数百倍もの水分子を，有機相中へ均一に溶かしこむことが可能となる．また，各液滴はほぼ均一なサイズで分布し，逆ミセル溶液自身は透明でかつ熱力学的に安定であるという特徴を有している．この逆ミセルの内核水相は“water pool”とも呼ばれ，有機媒体中に特異な水環境を提供することができる．そのため，通常有機溶媒には溶解することのできない水溶性のタンパク質（酵素），アミノ酸，抗体，リボソーム，核酸などの生体物質を均一に溶解することが可能である[2]．

研　究　方　法

オレイン酸を *N*-hydroxylsuccinimide エステル化し，末端アミノ化 DNA（12 mer）と反応させ，DNA 界面活性剤を合成した．これを高速液体クロマトグラフィーで精製した[3],[4]．

塩化カドミウムと 3-mercaptopropionic acid（MPA）を水に溶かし pH 9 に調整した．これに，水素化ホウ素ナトリウムで還元したテルル水溶液を添加し，窒素雰囲気下で還流した．これによって表面を MPA で保護した CdTe 量子ドット（QDs）を合成した．この QDs に末端チオール化 DNA（12 mer）を反応させ，DNA 機能化量子ドット（DNA-QDs）を得た．

250 mM の KCl 水溶液中に DNA-QDs および DNA 界面活性剤を加え，水相とした．イソオクタンに，逆ミセルを形成する界面活性剤として dilauroyl phosphatidylcholine（DLPC），および補界面活性剤として 1-hexanol を加え，有機相とした．両相を室温で接触させ，3 時間穏や

かに撹拌し抽出を行った．両相の蛍光強度を測定することで抽出量を測定した．

研　究　成　果

合成した CdTe-QDs を蛍光光度計で分析したところ，最大蛍光波長は 540 nm であることが分かった（Fig. 3）．粒径を動的光散乱法（DLS）により測定した結果，粒径が約 2.5 nm 程度であると判明した（Fig. 4）．

この QDs を DNA により表面機能化し，逆ミセルによる液液抽出を行った．抽出前後の有機相の蛍光強度を Fig. 5a に示した．抽出前後で水相中の QD の蛍光強度が減少し，その減少分が有機相中で見られたことから，抽出が行われたことがわかる．抽出率は約 20% 程度であった．本系で抽出剤として機能する DNA 界面活性剤の濃度を変化させたところ，DNA 界面活性剤濃度の上昇に伴い，QDs の抽出率が向上した．DNA 界面活性剤を加えていない系で抽出を試みたところ，抽出できなかった．これらの結果は DNA 界面活性剤の働きによって，DNA-QDs の抽出が行われていることを示している．

QDs に結合させる DNA のモル比を変えて抽出を行った．（Fig. 6）その結果，DNA と QDs の比を 1/3 から大きくしていくと，抽出率は上昇した．これは，QDs が DNA 界面活性剤と結合できる量が増えたため逆ミセル内に導入されやすくなったということが考えられる．DNA と QDs の比が 4 から 8 になると抽出率が減少してしまった．これは，QDs に DNA が結合す

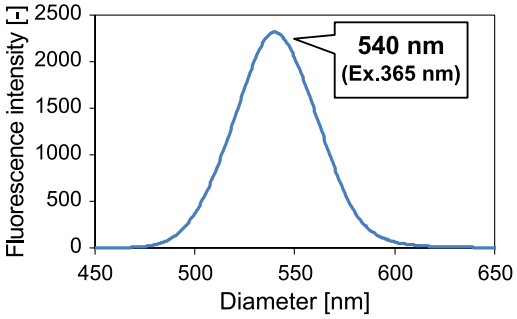


Fig. 3　Fluorescence spectrum of synthesized CdTe QDs (Ex. 365 nm).

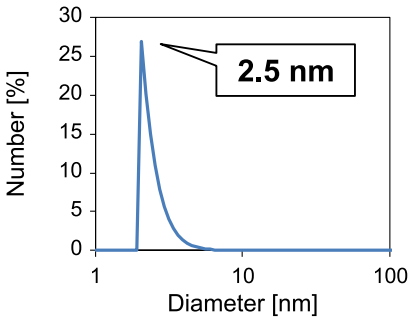


Fig. 4　DLS analysis of synthesiszed CdTe QDs.

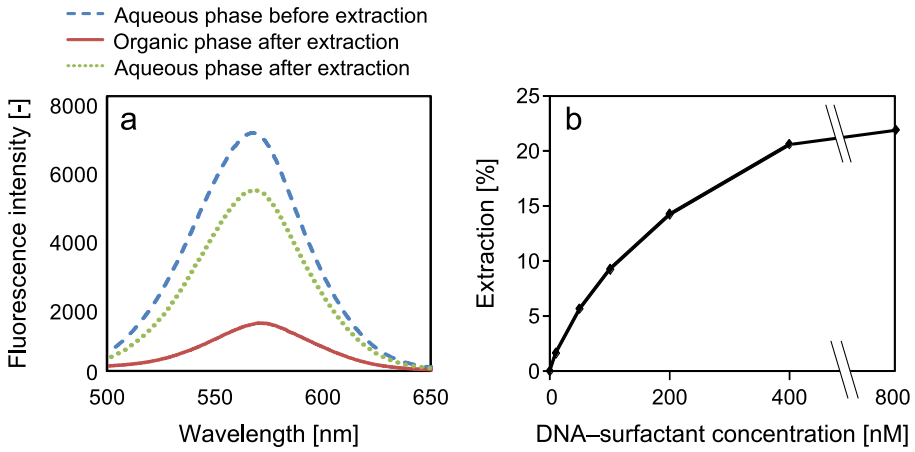


Fig. 5　(a) Fluorescence spectra of the aqueous phase before and after the extraction of DNA-QDs, and the organic phase following extraction. The excitation wavelength was 365 nm. (b) Effect of the concentration of DNA surfactant 1 on the extraction of DNA-QDs (QDs, 3 nm in diameter). (Ex. 365 nm, Em. 527 nm).

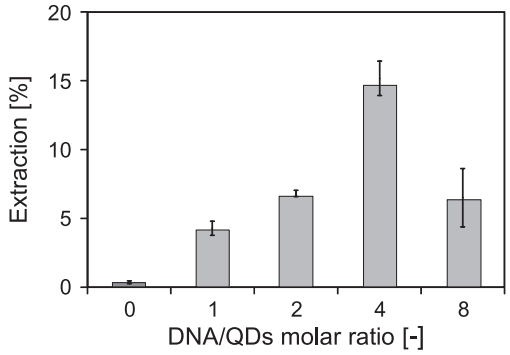


Fig. 6 Effect of the DNA/QDs ratio on percent extraction of DNA-QDs (Ex. 365 nm, Em. 527 nm).

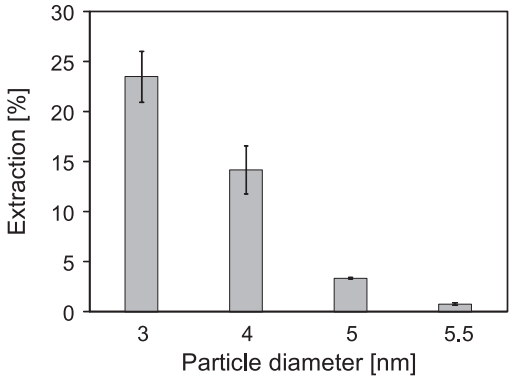


Fig. 7 Effect of the diameter of QDs (3, 4, 5, and 5.5 nm) on the extraction of DNA-QDs.

る量が増えたため，DNA-QDs の大きさが逆ミセルに内包できないサイズとなってしまったことが考えられる．結果的に，QDs に対して 4 倍量の DNA と結合させた QDs で良い抽出率を得た．

一般に，DNA のハイブリダイゼーションは塩濃度と温度に大きく影響を受けることが知られている．本抽出系も DNA のハイブリダイゼーションを利用しているので，塩濃度と温度と温度の影響を調べた．その結果，KCl 250 mM，25°C の条件で最も高い QDs 抽出率が得られ，KCl なしあるいは 50 度以上の高温下ではほとんど抽出されなかった．また，DNA 界面活性剤の塩基配列と非相補的な DNA を QDs 表面に結合させた場合，まったく QDs は抽出されなかった．これらの結果も DNA 界面活性剤の働き（ハイブリダイゼーション）によって，DNA-QDs の抽出が行われていることを強く示唆している．なお本実験系で用いた DNA の解離温度（T_m）は 35°C であった．

本抽出系における抽出対象の大きさが抽出率に与える影響を調べた（Fig. 7）．その結果，直径 5.5 nm の QDs はほとんど抽出されず，QDs の直径が小さくなるほど抽出率は向上した．興味深いことに，QDs の材質を CdTe から ZnSe/ZnS に変えても，抽出率はほとんど変わらなかった．このことは，QDs の抽出には，逆ミセル water pool のサイズが大きく影響し，QDs の材質はほとんど影響がないことが示唆された．また複数種の QDs が混在する水溶液から，目的の塩基配列を有する DNA-QDs のみの選択的抽出にも成功した．

以上，本研究では世界で初めて，QDs の選択的溶媒抽出に成功した．従来溶媒抽出は，分子やイオンを抽出分離するシステムであったが，本研究により分子より物理的に大きなナノ粒子という固体であっても抽出分離可能であることが明らかになった．ナノ粒子の新機能や革新的応用例が見出される昨今，溶媒抽出を含めた工業的に利用可能な，ナノ粒子分離手法の開発が今後も望まれる．

参考文献

[1] T. Kato, Y. Fujimoto, A. Shimomura, T. Maruyama, DNA-mediated phase transfer of CdTe quantum dots using reverse micelles. *RSC Adv.*, 4, 57899–57902 (2014).

[2] T. Maruyama, L.-C. Park, T. Shinohara, M. Goto, DNA hybridization in nanostructural molecular assemblies enables detection of gene mutations without a fluorescent probe. *Biomacromolecules*, 5, 49–53 (2004).

[3] T. Maruyama, T. Hosogi, M. Goto, Sequence-selective extraction of single-stranded DNA using DNA-functionalized reverse micelles. *Chem. Commun.*, 43, 4450–4452 (2007).

[4] T. Maruyama, N. Ishizu, Y. Eguchi, T. Hosogi, M. Goto, Liquid–liquid extraction of enzymatically synthesized functional RNA oligonucleotides using reverse micelles with DNA-surfactant. *Chem. Commun.*, 52, 12376–12379 (2016).

外部発表成果

1. 丸山 達生, 石津 直樹, 永口 侑香, 加藤 智晴, オリゴ DNA で機能化した w/o マイクロエマルジョンによる機能性核酸の抽出分離, 化学工学会第 48 回秋季大会, 徳島 2016.9.7.
2. Y. Eguchi, T. Kato, T. Tanaka, T. Maruyama, Hydrogel composed of DNA-gold nanoparticle network prepared by polymerase chain reaction, 4th International Frontiers in Polymer Science, Riva del Garda (Italy), 2015.5.22.
3. 永口 侑香, 加藤 智晴, 田中 勉, 丸山 達生, PCR 増幅による金ナノ粒子を架橋点とした DNA ゲルの形成, 化学工学会第 47 回秋季大会, 札幌, 2015.9.10.
4. 永口 侑香, 加藤 智晴, 田中 勉, 丸山 達生, PCR 法を用いた金ナノ粒子を架橋点とする DNA ゲルの構築, 第 64 回高分子討論会, 仙台, 2015.9.16.

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14117

微粉体の振動場における粒子対流状態の解析とその制御

Convective Particle Motion for Fine Particle Bed under Mechanical Bed Vibration

研究代表者 Research leader: 馬渡　佳秀　Yoshihide MAWATARI
九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系　助教
Department of Applied Chemistry, Kyushu Institute of Technology, Assistant Professor
E-mail: mawat@che.kyutech.ac.jp

抄録

振動場における微粉体の移動特性について実験的に検討した．本研究では平均粒径 8.2 μm の球状のジルコニア粒子（密度 5680 kg/m^3）を使用し，ガス通気量と振動パラメーターを変化させ，発現した粒子移動パターンを実験的に観察・分類した．振動付加により発生する粒子移動速度は振動振幅の増加と共に増加したが，層の圧力損失値は減少する傾向が得られた．粉体層へのガス通気の無い条件において振動付加が粉体層内の粒子に規則的な移動状態（対流状態）を誘起することが経験的に知られており，これは比較的粗な粒子で構成される粉体層に限られていたが，本研究で用いた粒子間の相互作用の影響が大きく凝集性を強く示す微粒子で構成された粉体層に，ガス通気状態で鉛直方向の振動を適切な条件で付加することで規則的な粒子の移動・対流パターンが得られることを明らかにした．

ABSTRACT

The characteristics of particle motion behavior in a gas-solid fluidized bed for fine cohesive particle under mechanical bed vibration were experimentally investigated. In this study, spherical zirconia particle whose mean diameter and density were 8.2 μm and 5680 kg/m^3 was used as a fluidizing material. Vertical vibration was added to the fluidized bed and the vibration parameters (vibration frequency and amplitude) were varied. From the observation of particle flow patterns in the bed, the flow pattern in the bed was gradually changed with the magnitudes of the gas flow rate and the vibration parameters. When the vibration amplitude was higher than a certain magnitude, the bed surface formed inclined plane while the particles migrated on the inclined bed surface. Then, with further higher vibration amplitudes, the heap shape was formed on the bed surface with particle migration. The particle migration velocity was increased as the vibration amplitude increased. In this study, we successfully obtained the map of flow pattern for bed of fine particle under mechanical bed vibrating condition.

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

研究背景と目的

近年，様々な産業分野において材料としてまた製品として取り扱う粉体の微小化が進行している．しかしながら，一般に粉体のサイズが小さくなると粒子間相互作用の影響が相対的に大きくなるため，粒子間凝集は当然のことながら粒子と例えばハンドリング装置壁間の間に付着を生じる場合が多く見られる．ここで粉体ハンドリング装置としての流動層は，流動化状態である上向きのガス流れ場で粒子が浮遊状態となる現象を利用して固気間の接触特性が非常に良好である．さらに，操作する上向きガス流れの程度を大きく取ることでさらに気泡流動化状態に遷移し，層内を通過する気泡が粒子を巻き込みながら発達するため，粒子混合や熱・物質移動速度にきわめて有効に作用する．しかしながら，前述の粒子サイズが小さくなると付着・凝集性の発現によって流動性は著しく低下することが知られており，これは主に凝集体の形成とそれらが層内に複雑に配位した層構造の形成によりガスの粉体層透過特性に偏ったガス流れ（ガスチャネル）を誘起するためである．そのような複雑に凝集体が配位した粉体層では通常の流動層で得られる良好な粒子混合性のような利点を活用できない点に問題がある．そのような背景から本研究では，外力，特に機械的振動の付加による粒子対流現象に着目した．これまでに非凝集性の比較的粗粉体で構成される粉体層に鉛直方向の振動を加振すると，加振条件によって規則的な粒子運動を伴う対流モードが現れることが経験的に知られている [1–3]．本研究で対象としている微粉体で構成されている粉体層では，様々なサイズおよび形状の凝集体が配位・積層した複雑な層構造を形成していると考えられ，加振によるそれら凝集体の物理的な破壊または配置状態の再編によりガス透過性（流動性）の改善はもとより，規則的な粒子運動を発現させることでガス流動状態の利点である固気間の接触特性と粒子混合性双方を改善できるものと考えた．しかしながら，微粉体を対象にした粒子対流状態の発現とモードの遷移条件については不明な点が多いため，本研究では操作条件（ガス通気量，振動パラメーター）による粒子対流モードの発現・遷移に関する条件の探索と流動化特性との関係について実験的に検討することを目的とした．

研　究　方　法

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す．流動層本体は透明アクリル樹脂製で内径 65 mm，高さ 300 mm であり，ガス分散部はステンレス鋼製の焼結板とメンブレンフィルターをフリーボードとプレナム間のフランジで固定している構造となっている．流動化ガスは高純度窒素ガスを用いマスフローコントローラーにて流量を制御して粉体層に供給した．粉体層のプレナムとフ

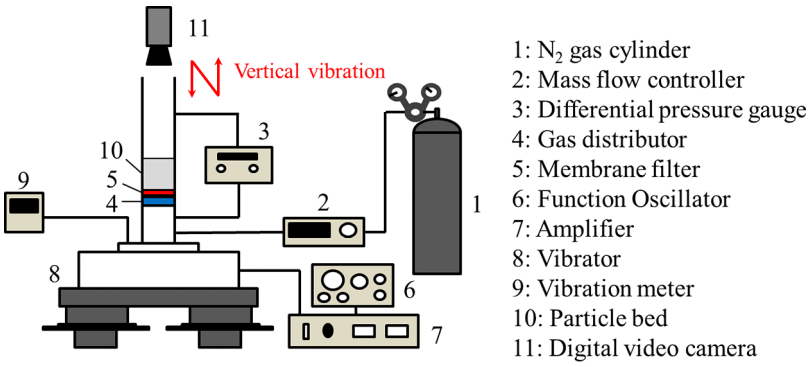


Fig. 1　Experimental apparatus

リーボード間の圧力差（圧力損失）を測定し，予め測定しておいた分散板に相当する圧力損失を差し引くことで粉体層に相当する圧力損失を算出した．振動を付加する場合は加振装置に流動層本体を取り付けて実験を行った．関数発生器により正弦波状の振動を周波数および出力を設定し増幅器を介して振動装置本体の加振状態を制御した．ここで装置本体に加速度センサーを取り付け振動周波数および振動振幅を測定した．なお，振動振幅の設定は関数発生器で直接設定できないため，加速度センサーによる重力加速度比の測定から逆算して所定の振動振幅が得られるよう関数発生器の出力を設定した．

実験に使用した粒子は平均粒子径が 8.2 μm，密度 5680 kg/m^3 のジルコニア粉体（大研化学工業）を用いた．これは Geldart 粉体分類 [4] では難流動性とされている C グループに属する粒子である．

粉体層に所定のガス流速を供給すると同時に振動を付加した．流動化実験ではガス流速を高流速側から徐々に減少させる脱流動化法を採用した．所定のガス流速時における粉体層の圧力損失の測定および粒子挙動観察を行った．粒子挙動観察ではデジタルビデオカメラによる撮影を目視観察と併用して実施し，さらに層内に着色したトレーサー粒子（約 200 ～ 500 μm）を投入してその移動状態から粒子の移動パターンの分類と粒子移動速度の算出を行った．なお，ここで層表面における粒子移動速度の測定では，層表面に存在していた凝集体の移動状態から移動速度を算出し，層側面で粒子の移動速度を測定する場合はトレーサーが周囲の粒子群の動きに同伴した状態にあることを撮影画像から確認して粒子の移動速度とした．

研　究　成　果

Fig. 2 にガス流速および振動周波数を一定としガス流速および振動振幅を変化させた場合の粉体層のフローパターン分類の模式図を示す．振動付加の有無に関わらず，ガス流速が高い場合は層表面から激しく粒子が噴き出し，側面からの粉体層の観察からは微小な気泡の存在が見られた．一方で，図に示したように粉体層全体の粒子のフローパターンは加振する振動振幅の条件により，いくつかの特徴あるパターンが観察された．無振動および低振幅の条件では，高ガス流速の範囲で気泡形成および層表面からの激しい粒子の吹き出し（パターン（a））が見られたが，ガス流速の減少と共にそれらの挙動の発生頻度が徐々に減少し最終的に静止層（パターン（e））となった．ある程度の振動振幅以上の加振条件になると層表面が傾斜し粒子が傾斜部の頂部から斜面を流下するような循環パ

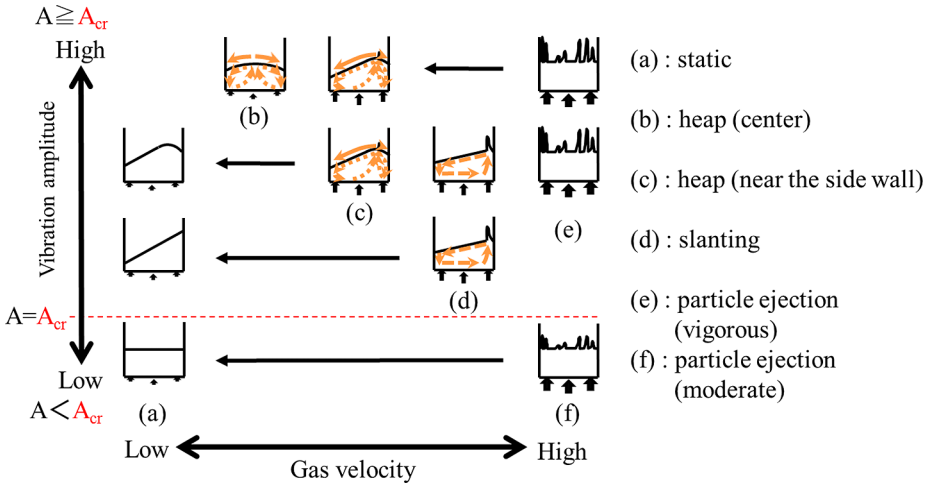


Fig. 2　Particle flow patterns under vertical bed vibration

ターンが観察された（パターン（d））．本研究ではこのような層全体で粒子が規則的に移動する状態が観察された下限の振幅を A_{cr} とした．さらに振動振幅を大きくした条件では，図中の模式図（c）および（b）に示したような粒子が層表面に形成された頂部を中心として同心円状に層壁部へ移動し，壁部では層底部方向へ流下する山対流型の対流パターンが観察された．

Fig. 3 は振動振幅とガス流速の関係について，Fig. 2 で示した粉体層内の粒子移動パターンをマッピングした図である．図中の各プロットは Fig. 2 において分類した各フローパターン（(a) から（f)）が観察された下限のガス流速を示している．高ガス流速かつ高振幅の条件ではパターン（e）に示した層表面から激しく粒子が噴き出す状態が観察された．これは振動振幅の増大により振動が粉体層を圧縮しようとする効果が強く作用し，ガスの通気量が増加することと併せて粉体層表面からのガスとそれに同伴する粒子の噴き出し現象が促進されたことに起因するものと考えられる．また，高振幅の条件ではガス流速を極めて小さく設定しても粉体層全体の粒子運動が停止せず（b）で示した層表面中央を頂部とした山型の粒子対流状態が観察された．ある程度大きな振動エネルギーを付与した振動層ではこれまで比較的粗粉体で，かつガス通気が無い状態で粒子運動が発生するいわゆる粉体振動層で報告されている現象 [1]–[3] が今回使用したジルコニアの微粉体でも確認されていることを示している．さらに，振動振幅が今回の実験で実施した条件で中程度の範囲では，前述した層表面の中心を頂部とした点対照的な粒子運動ではなく，層表面が斜面を形成しその斜面を粒子が移動するような対流パターン（パターン（c），（d））が観察された．斜面形成を伴う粒子の対流状態も粗粉体を対象とした粉体振動層で同様にその現象が報告されており，先の山型の対流現状態と併せて微粉体であっても適切な加振と通気ガス量の諸条件を設定することにより，粗粉体と同様の現象が発現することがわかった．ここで本研究では，振動付加により特徴的な粒子移動パターンが観察されない領域（$A < A_{cr}$）を領域（I）とし，完全な山型の粒子対流状態（パターン（b））が観察される領域を領域（III），それらの間の領域で層表面が斜面を形成する対流状態が支配的な領域を領域（II）とした．

Fig. 3 において定義した各領域（I）～（III）において，粒子のフローパターンが付加する振動振幅とガス量の大きさにより異なる状態が現れたことから，粉体層内のガス透過特性を表す圧力損失のガス流速依存性を調査した．ここではそれぞれの領域の代表条件として振動振幅が 0.02 mm（領域（I））, 0.20 mm（領域（II））および 0.30 mm（領域（III））を選定し，ガス流速と圧力損失の関係について Fig. 4 に示した．同図には層表面の粒子移動速度，V_p，を同時に比較している．振動付加による特徴的な粒子移動パターンが観察されなかった領域（I）の結果は流動化時の圧力損失値が粒子総重量（0.5 kg）から算出される理論値（$\Delta P_{id} = mg/S$, m, g, S はそれぞれ粒子充填量，重力加速度，層断面積を表す）の約 1.5 kPa よりもわずかに小さい値であったが，流動化指標とされる圧力損失比，$\Delta P/\Delta P_{id}$ の値は 90% 以上であること，また図から作図により算出される最小流動化速度

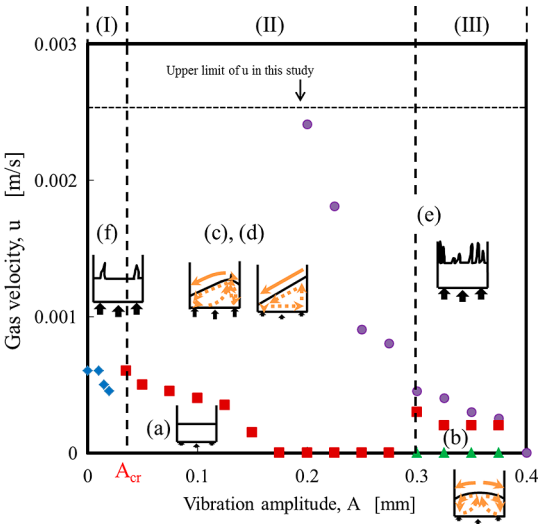


Fig. 3 Map of flow pattern under vertical bed vibration (f = 40 Hz)

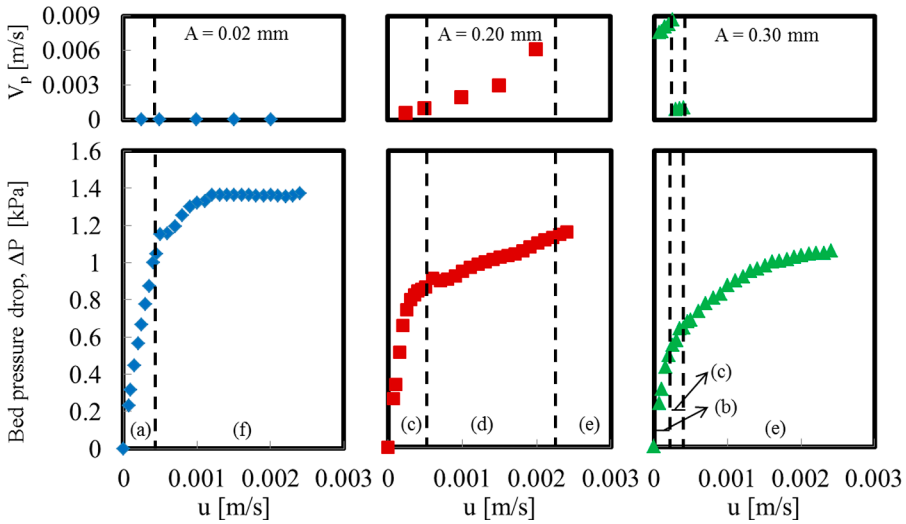


Fig. 4 Relationships between gas velocity and bed pressure drop, particle velocity on bed surface

の値は Wen-Yu[5] から簡易的に見積もることのできる最小流動化速度の推算値よりもオーダー一桁大きい値となることから，今回使用したジルコニア粒子はある程度凝集した状態で流動化していることが予想される．なお，領域（I）では粒子移動状態が観察されなかったことから粒子移動速度はゼロ値となっている．粉体層はガス流れによる流体抗力を受けて層全体が支えられている状態にあるものの，個々の凝集体がガス流れによって移動している状態は観察されていないことから，サイズ的また形状的に分布のある粒子層を形成しているために個々の凝集体の移動を妨げているものと考えられる．領域（I）の結果に対して，振動付加により粒子対流状態が観察された領域（II）および（III）では粒子移動速度が得られ，その値はフローパターンにより傾向が異なることが分かった．領域（II）における斜面形成時（パターン（c），（d））の粒子移動速度はガス流速が増加するに従って粒子移動速度が増加した（A = 0.20 mm）．また，領域（III）で観察された山型の粒子対流状態（パターン（b））が観察された条件（A = 0.30 mm）では，粒子移動速度は領域（II）で支配的であった斜面形成時の粒子移動速度よりも高い値が低ガス流速の条件にも関わらず得られることがわかった．なお，A = 0.30 mm におけるパターン（e）では，粒子が激しく層内で混合されている状態が層側面から観察されたが，明確に規則的な粒子の対流状態を観察することが出来なかったため，V_p の解析・算出の実施が困難であった．

ここで各振動振幅条件における粉体層の圧力損失値のガス流速依存性（圧力損失曲線）をそれぞれの条件で得られた粒子のフローパターンおよび粒子移動速度との関係から考察する．圧力損失曲線は振動振幅の増加により実験を行ったガス流速の範囲で比較すると減少する傾向が見られる．比較図中最も高い振幅条件である 0.30 mm の場合，ガス流速が高い範囲においても層の圧力損失値は該当する低振幅時のガス流速の範囲におけるそれに比べても低くなっている．これは高振幅条件下において層全体が周期的に強く圧縮され，粒子の層表面からの噴出を伴うガスの吹き抜けが促進されるために圧力損失の値が減少しているものと考えられる．高振幅条件ではガス流速が低くなる条件で山型の対流状態が観察された．これは頂部を中心にガスの流れが偏流する一方でその周辺部は振動による圧縮が進行し，ガス流れと同伴する粒子の噴き出しが促進され噴き出し部から周辺部を経て再度層中心近傍のガス偏流部に向かう一連の粒子移動を促す機構が考えられる．領域（II）に相当する 0.20 mm の場合，層表面が斜面を形

成しており，圧力損失の値は高振幅時の場合に比べて高い値が得られているが無振動の場合に比べると低い値となっている．高振幅時よりも層全体への圧縮の程度が小さくなっており，同時に粒子の同伴を伴う層表面からのガスの噴き出しの程度が小さくなることで圧力損失値の低下の程度が減少したものと考えられる．しかしながら，微粉体層であっても層表面が斜面を形成して安定した対流状態を維持する実験的な報告例[6,7]は存在するが，現象のトリガーとなる機構に関しては現状では不明であり今後さらなる検討が必要である．

参考文献

[1] Akiyama, T. *et al.*, Effects of reduced air pressure on the particle circulation rate in two-dimensional vibrating particle beds, *Powder Technol.*, **89**, pp. 133–138 (1996).

[2] Aoki, K. M. and Akiyama, T., Spontaneous Wave Pattern Formation in Vibrated Granular Materials, *Phys. Rev. E*, **54**, pp. 874–883 (1996).

[3] Zhang, F. *et al.*, Patterns of convective flow in a vertically vibrated granular bed, *Physics Letters A*, **378**, 1303–1308 (2014).

[4] Geldart, D., Types of Gas Fluidization, *Powder Technol.*, **7**, 285–292 (1973).

[5] Wen, C. Y. and Yu, Y. H., Mechanics of Fluidization, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **6**, pp. 100 (1966).

[6] Noda, K. *et al.*, Flow patterns of fine particles in a vibrated fluidized bed under atmospheric or reduced pressure, *Powder Technol.*, **99**, pp. 11–14 (1998).

[7] Mawatari, Y. *et al.*, Characteristics of vibro-fluidization for fine powder under reduced pressure, *Advanced Powder Technology*, **14**, pp. 559–570 (2003).

外部発表成果

論文発表

1. Yoshihide Mawatari, Yasumasa Hamada, Masato Yamamura, Hiroyuki Kage, Flow Pattern Transition of Fine Cohesive Powders in a Gas-Solid Fluidized Bed under Mechanical Vibrating Conditions, *Procedia Engineering*, **102**, pp. 945–951 (2015).

口頭・ポスター発表

1. 馬渡 佳秀, 中村 領佑, 山村 方人, 鹿毛 浩之, “鉛直振動場において発現する微粉体層内の粒子運動状態に関する研究”, 粉体工学会 2015 年度春期研究発表会（Tokyo, May 19–20, 2015）, S-28.
2. 馬渡 佳秀, 小森 義郎, 山村 方人, 鹿毛 浩之, “固気流動層における気泡流動化への状態遷移に及ぼす機械的振動付加の影響”, 化学工学会第 47 回秋季大会（Sapporo, Sept. 9–11, 2015）, S116.
3. Yoshihide Mawatari, Satoshi Kamiuto, Masato Yamamura and Hiroyuki Kage, “Flow Pattern Transition of Bubbling Behavior in a Gas-Solid Fluidized Bed under Vertical Bed Vibrating Condition”, The 6th Asian Particle Symposium (APT2015), (Seoul, Sept.15–18, 2015), PO1-23.

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14118

圧縮せん断プロセスによる粉末の動的固化技術

Dynamic Molding Process for Powder Material using Compression Shearing Method

研究代表者 Research leader: 三木　寛之　Hiroyuki MIKI
東北大学学際科学フロンティア研究所　准教授
Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University,
Associate Professor
E-mail: miki@fris.tohoku.ac.jp

抄録

平板金型の間に充填した金属粉末に圧縮荷重とせん断変形を与え，常温大気雰囲気中で薄板状に粉末を固化成形する常温圧縮せん断法では，粉末を直接成形することが可能であり，結晶粒の微細化あるいは粗大化の抑制によって成形材の強度を溶解材に比べて向上することができる．この手法においては，粉体は強制的な塑性流動によって結合され，固化に際して加熱を必要としない特徴がある．粉末材料からの直接成形は生産性向上の観点から工業的にも有効な手法である．本研究では常温圧縮せん断法を用いた異種金属複合材料の成形を目的として，銅（Cu），アルミニウム（Al）および亜鉛（Zn）の複合材料を成形し，成形された材料の組織ならびに機械的特性を評価することによって，常温圧縮せん断法による異種金属間の接合と接合材の機械部品適用の可能性を検討した．

ABSTRACT

A new method of solidifying metal powder by the compression and shearing method under room temperature was developed. In the solidified specimen, recrystallization is suppressed, so that the nano-scale crystal grains are remaining. The hardness of the solidified specimen prepared by this process is increased relative to materials prepared by other methods. During the process, metal powders are solidified by the enforced plastic flow and the external heating is not required. The direct molding from powder is the industrially effective technique from the viewpoint of productivity improvement.

In this study, the alloying process of the dissimilar metal joint using compression shearing method at room temperature was investigated. Joint material of copper (Cu), aluminum (Al) and zinc (Zn) was molded, and the crystal and the mechanical characteristics were evaluated. The bonding property between different kind of metals by the compression and shearing method under room temperature and the possibility of the machine part application of the composite were discussed.

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

研究背景と目的

世界的なエネルギー需要に対して，資源を効率的に消費するために様々な取り組みがなされている．その取り組みの一つに機械の小型化，あるいは高効率（性能）化がある．ここでは，サイズダウン（軽量化）による省資源化や多機能化，さらに高性能化等による機器の作業効率の向上によって，機械あるいは機械システムの省エネルギー化が期待されている．

この場合の機械の小型化とは，突き詰めて言えば部品一つ一つを小さくすることである．従って，歯車やフレーム，ジョイント，軸受などすべてを小さくすることに他ならないが，単純に小さくすれば良いということではなく，材料選定や加工性などについて新たに設計を見直す必要が生じる．例えば，材料について考えてみると，ねじ止めが難しい小型部品の多くは成形と接合が容易である樹脂材料が広く用いられている．しかし，高い機能性の実現には，小型であっても高出力が必要であり，さらに耐熱性，強度に優れた材料の利用が求められている．一般にこのような要求には金属材料が適しているが，放電加工法，レーザ加工法等の従来の手法 [1] ではワイヤ線の振動やたわみ [2]，融解層の形成 [3] などの加工精度の制限からミリメーターサイズの部品のさらなる小型化は困難である．一方で，MEMS（Micro Electro Mechanical System）では微細加工が可能であるが，MEMS サイズの機械では従来機械の小型化の位置付けとなる十分な出力を得ることが難しい．加えて，これまでの加工成形技術ではサブミリメーターサイズの部品を効率良く成形することは困難である等の技術的な課題を有している．

さらに，小型部品の接合には接着剤やはんだを必要とする間接接合と溶接等による直接接合があるが，間接接合では間接材が部品の機構を阻害してしまう恐れがあり，直接接合においては部品に熱を加えるため材料特性の劣化が常に問題とされている．従って，従来機械の小型化には，新たな材料成形技術と接合技術の両方を開発することが必要である．

小さな形状を成形する技術の一つとして，原料に金属粉末を用いる手法が知られている．バルク材を用いて最終形態へ加工する場合，完成部品よりも加工により取り除かれてしまう部分が多くなるため，一般に非効率である．それに対して，金属粉末から直接最終形態へ固化成形を行う材料成形法は素材を無駄なく使用することができるといった特徴があり，一体成型が可能になればプロセスとしても省エネルギー化が期待できる．

近年，粉末材料の新たな固化成形技術として，平板間に充填した金属粉末に圧縮荷重とせん断変形を与え，常温大気雰囲気中で薄板状に粉末を固化成形する圧縮せん断法が武石等によって提案されている [4]．常温圧縮せん断法とは金属やセラミックスなどの固体粉末に対し常温，大気雰囲気中で圧縮応力とせん断ひずみを同時に負荷させることで，薄板上に固化成形する手法である．常温圧縮せん断法では金属などの原料粉末を加熱することなく成形することが可能であり，原料粉が有している微細な結晶粒を加工により粗大化させることなく，場合によっては成形過程においてさらに微細化されるため，微細結晶粒を有する高強度の材料を成形可能である．

また，この手法を用いた異種金属混合粉末を用いた複合材料の固化成形 [5]，および金型からの転写を利用した微細形状を有する材料の成形 [6] に成功しており，常温圧縮せん断法を用いることで，粉末材料の成形と異種材料の接合を組み合わせる新たな手法を確立できるものと考えている．

本研究では機械の小型化に必要となる異種金属複合材料の成形技術の確立を目的とし，構造材料として広く用いられている銅（Cu），アルミニウム（Al）および亜鉛（Zn）のそれぞれ 2 種類について常温圧縮せん断法を用いて一体成形を試みたので以下に報告する．

研　究　方　法

本研究で使用した原料は，純 Cu 粉末（粒径 45 μm 以下），純 Al 粉末（粒径 44 μm 以下），および純 Zn 粉末（粒径 5.2 μm 以下）である．圧縮せん断装置（DRD-NNK-002，有限会社ディップ製）による常温圧縮せん断法による接合板材の成形手順の概略図を図 1 に示す．はじめに，常温，大気雰囲気中で固定板（Base Plate）の上の 10 mm × 20 mm の領域に Cu，Al，Zn の一つの粉末を充填する．次に，この粉末に隣り合うように別の種類の粉末を同じ範囲だけ充填する．続いて移動板（Moving Plate）を充填した粉末の上に設置し，移動板と固定板を介して，粉末に圧縮力 σ_N を負荷したまま保持する．その後，移動板を固定板に対して平行に変位させることで粉末にせん断ひずみ γ を負荷し，複合板材の固化成形を行う．せん断ひずみ γ は $\gamma = L_S/t_P$ で表される．ここで L_S はせん断距離で $L_S = 5$ mm，また t_P は単軸圧粉後の成形体厚さで $t_P = 0.25$ mm である．成形体の目標寸法 10 mm × 40 mm × 0.25 mm，成形条件は圧縮応力 $\sigma_N = 1250$ MPa，せん断ひずみ $\gamma = 20$，およびせん断速度 $V_s = 5$ mm/min で一定とした．成形体の外観写真を図 2 に示す．本研究における固化条件では，異なる種類の粉末が隣り合う境界領域ではせん断ひずみを付与することによって粉末の流動が生じ，境界面は上下で約

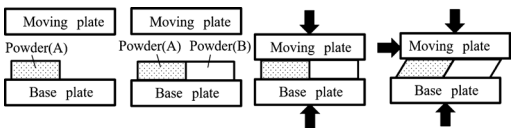
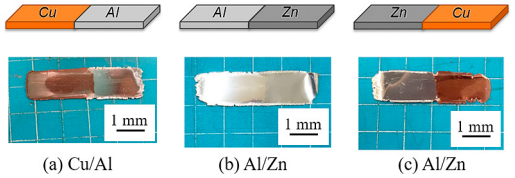


図 1　圧縮せん断法による異種金属粉固化プロセス．



(a) Cu/Al　(b) Al/Zn　(c) Al/Zn

図 2　成形された異種金属接合試験片の外観図（a）Cu/Al，（b）Al/Zn，（c）Al/Zn．

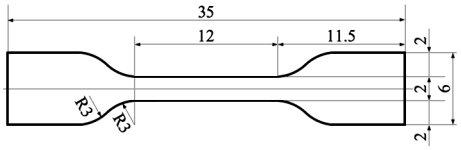


図 3　引っ張り試験片寸法図．

5 mm のずれが生じた．

次に，成形した接合板材の接合強度を評価するため，引張り試験を行った．引張速度を 0.5 mm/min とし，引張試験片の形状は図 3 に示す旧 JIS Z2201 試験片とした．また，比較材として，同じ成型条件で成形した純 Cu，Al，Zn 板材に対しても同様に引張り試験を行った．

研　究　成　果

引張試験の結果として Cu/Al，Al/Zn，Zn/Cu 複合板材の公称応力－歪み線図をそれぞれ図 4 から図 6 に示す．純金属固化材の引張強さは Cu，Al，Zn の順に高く，接合板材の引張強さは組み合わせた材料の引張強さの低いものと同程度の値を示した．

次に，Cu/Al，Al/Zn，Zn/Cu 接合板材の破断面の SEM 像をそれぞれ図 7 から図 9 に示す．図 7 に示す破断面には Al が確認されたが，凹凸部は Cu との界面となっていた箇所であり，随所に Cu が確認された．図 8 の Al/Zn の破断面では Al，Zn の両者が確認された．図 9 に示す Zn/Cu の破断面では全体的に Zn が確認できたが下部に Cu の層が存在している．

引張試験の結果，試験片の破断は材料表面における異種金属の結合界面を起点として起こっていることが分かった．また，この時の破断は結合界面ではなく，板材に対して殆ど垂直に生じることが明らかになった．

本研究では常温圧縮せん断法による異種金属接合材料成形手法の確立を目的とし，Cu，Al および Zn 粉末の接合材料の成形を試みた結果，以下の事項が明らかとなった．

・常温圧縮せん断法により Cu/Al，Al/Zn，Zn/Cu 接合板材の成形が可能であることが示さ

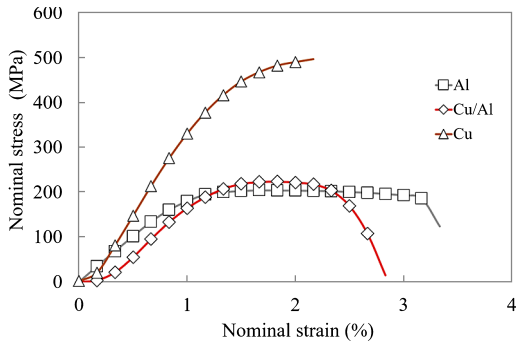


図 4　Al，Cu，Cu/Al 圧縮せん断成形試験片における公称応力－歪み線図.

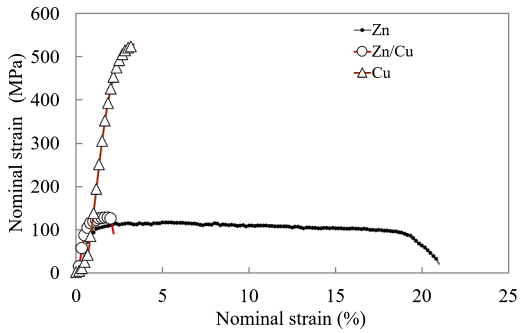


図 5　Al，Zn，Al/Zn 圧縮せん断成形試験片における公称応力－歪み線図.

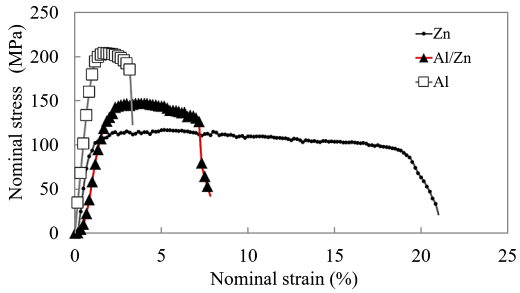


図 6　Cu，Zn，Zn/Cu 圧縮せん断成形試験片における公称応力－歪み線図.

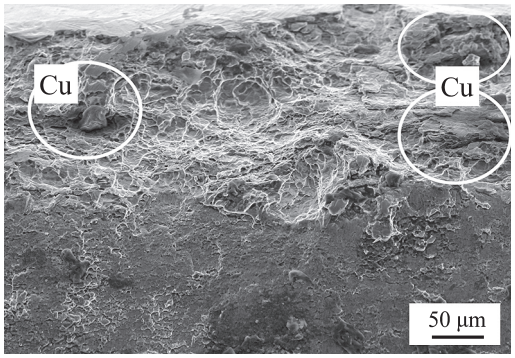


図 7　Cu/Al 圧縮せん断成形接合試験片における破断面 SEM 像.

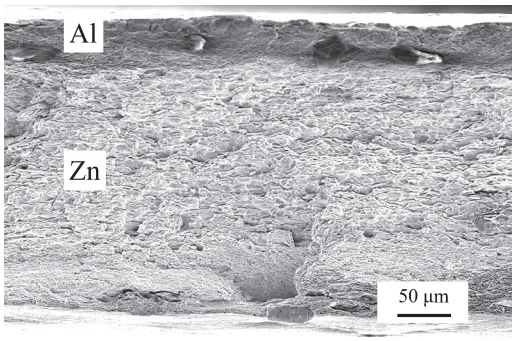


図 8　Al/Zn 圧縮せん断成形接合試験片における破断面 SEM 像.

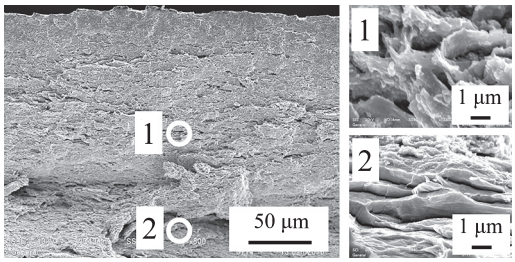


図 9　Zn/Cu 圧縮せん断成形接合試験片における破断面 SEM 像.

れた.

・成形した接合板材の引張強さは，組み合わせた材料の引張強さの低い方と同等の値を示すことが分かった.

・引張試験により接合材料の破断形態を明らかにした.

以上の結果から，常温圧縮せん断法では純 Cu，Al および Zn 粉末を用いてそれぞれの接合板材の成形が可能であることが分かった．また，引張試験により，常温圧縮せん断法によって一体成形された異種接合材においては接合部が材料強度の低い被接合母材の強度以下には低下せず，十分な強度を有することが示された．以上の結果より，常温圧縮せん断法により成形された異種金属間接合材の従来材との代替の可能性と一体材としての機械部品適用の可能性を示すことができた．しかし，破断は固化材表面の接合部分を起点としていることから，材料特

性向上の必要性などの新たな課題も明らかになった.

参考文献

[1] 海野 邦昭，日刊工業新聞社，今日からモノ知りシリーズ トコトンやさしい金属加工の本，(2013).

[2] 渡邊 直紀，岡本 康寛，微細ワイヤ放電加工におけるワイヤ振幅包絡形状に関する研究，第 10 回生産加工・工作機械部門講演会，(2014), pp. 223–224.

[3] 塚本 雅裕，橋田 昌樹，金属材料へのフォムト秒レーザ加工，溶接学会誌，**72**, 8, (2003), pp. 622–625.

[4] 武石 洋征，中山 昇，三木 寛之，常温圧縮せん断法による結晶粒微細固化成形材料，**54**, 3, (2005), pp. 233–238.

[5] M. Horita, N. Nakayama, H. Miki, T. Miyazaki, H. Takeishi, Effect of Ball-Milling Time on Tensile Properties of Ti/Al Thin Plate Formed by Compression Shearing Method at Room Temperature, Journal of the Japan Society for Technology Plasticity, **54**, 625, (2013), pp. 181–185.

[6] S. Sakagami, N. Nakayama, T. Takagi, H. Miki, H. Kosukegawa, Technical Development for the Micro Shape Forming used by Compression Shearing Method at Room Temperature, Proceedings of AFI-2015, (2015), pp. 132–133.

外 部 発 表 成 果

口頭・ポスター発表

（国際会議）

1. Sho Takeda, Hiroyuki Miki, Takamichi Miyazaki, Toshiyuki Takagi, Mechanical and Tribological Behavior of Cu-Based Self-Lubricating Composites Processed by Compression Shearing Method at Room Temperature, The 1st NUAA-Tohoku University Joint Symposium on Fluid Science, Aerospace Engineering and Smart Structure Technology (2015.6.21–22), Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, China, (2015/6/22), p. 50.
2. Eijiro Abe, Marcel Gueltig, Hinnerk Ossmer, Manfred Kohl, Hiroyuki Miki, Makoto Ohtsuka, Toshiyuki Takagi, Metamagnetic Shape Memory Alloy Thin Plates made by COSME-RT for Thermal Energy Harvesting, The 17th International Symposium on Applied Electromagnetics and Mechanics (ISEM2015) (2015.9.15–18), The Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji-Island, Hyogo, Japan. (2015/9/17)
3. Sho Takeda, Hiroyuki Miki, Takamichi Miyazaki, Hiroyuki Takeishi, Toshiyuki Takagi, Mechanical and Tribological Behavior of Cu/MoS_2 Composite Processed by Compression Shearing Method at Room Temperature, Twelfth International Conference on Flow Dynamics, Sendai International Center, Miyagi, Japan, (2015/10/28), pp. 752–753.

（国内学会，研究会）

4. 坂上 将太，中山 昇，堀田 将臣，三木 寛之，高木 敏行，小助川 博之，常温圧縮せん断法により成形した純アルミニウムの転写特性，平成 27 年度塑性加工春季講演会（2015.5.29–31），慶應義塾大学　矢上キャンパス，横浜，（2015.5.30），講演論文集，pp. 243–244.
5. 中山 昇，遠藤 恵太，堀田 将臣，三木 寛之，常温圧縮せん断法により作製した Ti/Mg 複合材料の機械的性質，平成 27 年度塑性加工春季講演会（2015.5.29–31），慶應義塾大学矢上キャンパス，横浜，（2015.5.30），講演論文集，pp. 193–194.
6. 武田 翔，三木 寛之，宮崎 孝道，高木 敏行，自己潤滑性複合材料の常温圧縮せん断法による固化成形とその摩擦特性，日本機械学会 2015 年度年次大会（2015.9.13–16），北大，

札幌，（2015.9.14）.
7. 三木 寛之, 川崎 雄太, 武田 翔, 阿部 英次郎, 中山 昇，武石 洋征，高木 敏行，動的せん断プロセスによる機能性複合材料の創成，第 24 回 Clayteam セミナー（2016.2.18），TKP ガーデンシティ仙台, 仙台,（2016.2.18）.
8. 川崎 雄太, 武田 翔, 阿部 英次郎, 三木 寛之, 小助川 博之，高木 敏行，常温圧縮せん断法による異種金属複合材料の創成と評価，東北学生会第 46 回学生員卒業研究発表講演会（2016.3.4），福島大学，福島，（2016.3.4）.
9. 三木 寛之, 川崎 雄太, 武田 翔, 小助川 博之, 高木 敏行，常温圧縮せん断法による異種金属複合材料の固化成形，日本機械学会 2016 年度年次大会（2016.9.11–14），九州大学，伊都キャンパス（2016.9.12）.

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14119

ナノ粒子とハニカム多孔体による沸騰冷却限界の向上

CHF Enhancement by Honeycomb Porous Plate and Nanofluid in a Saturated Pool Boiling

研究代表者 Research leader: 森　昌司　Shoji MORI
横浜国立大学大学院工学研究院　准教授
Faculty of Engineering, Yokohama National University, Associate Professor
E-mail: morisho@ynu.ac.jp

抄録

炉心溶融を伴う過酷事故時に原子炉容器外部を冠水させる新しい原子炉冷却システムとして注目されており，4 MW/m^2 級の高熱流束除熱が望まれている．しかし，水の限界熱流束は大気圧，飽和状態で約 1 MW/m^2 であり，限界熱流束の向上が必要である．これまでの研究により，ハニカム多孔質体を伝熱面に装着することで，パッシブに限界熱流束が裸面の場合の 2 倍以上に向上することを確認した．この向上要因として，毛管力による伝熱面への液供給，蒸気排出孔に直接流入する液供給，蒸気排出孔からの蒸気排出の 3 つの効果が考えられている．一方でナノ流体（ナノメートルサイズの微粒子懸濁液）による限界熱流束の向上が数多く報告されており，その機構は伝熱面に形成されるナノ粒子層が重要な役割を果たしている．そこで本報では，ハニカム多孔質体とナノ流体を組み合わせることによる限界熱流束向上効果について実験的に検討した結果について述べる．

ABSTRACT

The critical heat flux (CHF) enhancement is of great concern to many engineers and researchers. In the previous study, the saturated pool boiling CHF using a honeycomb porous plate shows a significant enhancement compared to a plain surface. Recently, numerous studies of the CHF enhancement by nanofluid have been reported. Therefore it is anticipated that the CHF might be enhanced greatly by combining these two elements. In the present paper, the effects of a honeycomb porous plate and nanofluid on the CHF were investigated experimentally.

研究背景と目的

炉心溶融を伴う過酷事故時に原子炉容器外部を冠水させ，炉心溶融物を原子炉容器内で冷却して閉じ込める手段である In Vessel Retention（IVR）が新規の原子炉冷却システムとして注目されており，4 MW/m^2 級の高熱流束除熱が望まれている．しかし，水の限界熱流束（以下，q_{CHF}）は大気圧，飽和状態で約 1 MW/m^2 であり，それを超えると伝熱面に蒸気膜が形成され，熱

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

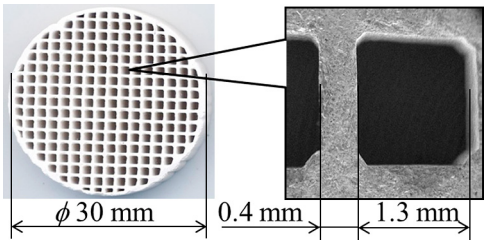


Fig. 1 Honeycomb porous plate.

輸送性能が著しく低下し，破損に至るため q_{CHF} の向上が必要である．

これまでの研究 [1] により，Fig. 1 に示すハニカム多孔質体を伝熱面に装着することで，q_{CHF} が裸面の場合の 2 倍以上に向上することが確認されている．この向上要因として，毛管力による伝熱面への液供給，蒸気排出孔に直接流入する液供給，蒸気排出孔からの蒸気排出の 3 つの効果が考えられている．

一方で近年，ナノ流体（ナノメートルサイズの微粒子懸濁液）による q_{CHF} の向上が数多く報告されている [2]．q_{CHF} が向上する理由として，ナノ流体中で沸騰が生じると伝熱面にナノ粒子層が形成され，その層の毛管力による dry spot への液供給が dry out の発生を抑制すると考えられている [3]．

そこで本報では，ハニカム多孔質体とナノ流体を組み合わせることによる q_{CHF} 向上効果について実験的に検討した結果について述べる．

研　究　方　法

実験装置及び方法

実験装置を Fig. 2 に示す．伝熱面は銅円柱ブロックの端面で直径 30 mm であり，ステンレス製フランジと同平面上になるように固定し，銅ブロック内に挿したカートリッジヒーターによって通電加熱させて実験を行った．内径 87 mm のホウケイ酸ガラス製管を両端よりフランジによって固定しプール容器とした．銅円柱中心軸上に熱電対を挿入し，フーリエの法則から伝熱面熱流束及び伝熱面温度を算出した．作動流体には蒸留水またはナノ流体を用い

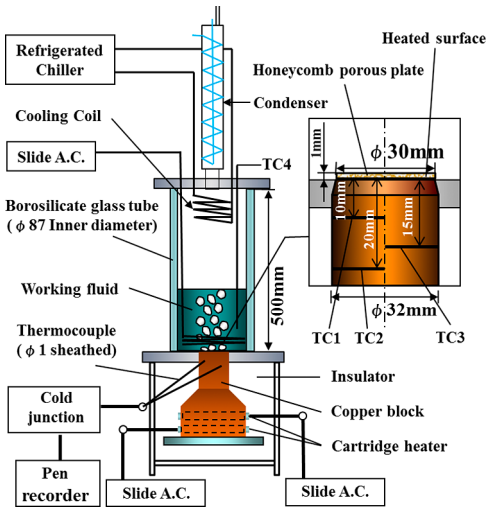


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus.

（1000 mL），システム圧は大気圧とし，バルク液温は予備ヒーターで加熱することで飽和状態とした．ナノ流体は蒸留水に平均粒子径 21 nm の二酸化チタンを加え，超音波洗浄器で 2 時間分散させたものとし，ナノ流体の濃度は 0.001 vol.%（0.04 g/L），0.1 vol.%（4.0 g/L）である．今回用いたハニカム多孔質体はこれまでの研究で最も q_{CHF} が向上することが確認されている厚さ 1 mm の幾何形状のものを用いた（Fig. 1）．

実験は所定の加熱量を設定後，熱電対より得られる温度が 5 分間で 0.25 K 以下となった場合に定常状態に達したとみなし，測定を行った．以上の操作を定常状態が維持できなくなり，壁面温度が急上昇するまで繰り返し行った．また膜沸騰が生じた際には加熱を中止し，その直前の定常状態を保った熱流束を q_{CHF} とした．

研　究　成　果

実験結果及び考察

ハニカム多孔質体とナノ流体を組み合わせた場合，ハニカム多孔質体がナノ粒子により目詰まりを生じ，q_{CHF} が減少することが考えられる．そこでまずハニカム多孔質体を装着した際の q_{CHF} の 80% の熱流束（1.8 MW/m^2）においてナノ流体中でも定常状態を保てるかどうかにつ

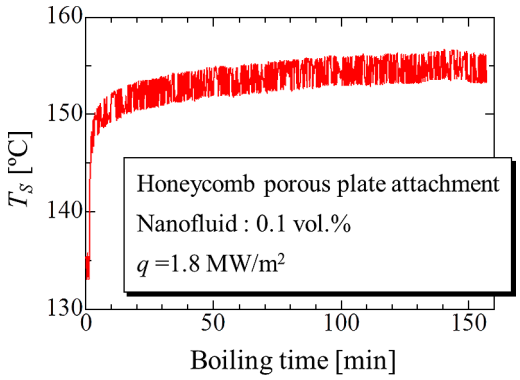


Fig. 3 Time variation of wall temperature just after the addition of nanofluid to the water (the final concentration of nanofluid: 0.1 vol.%).

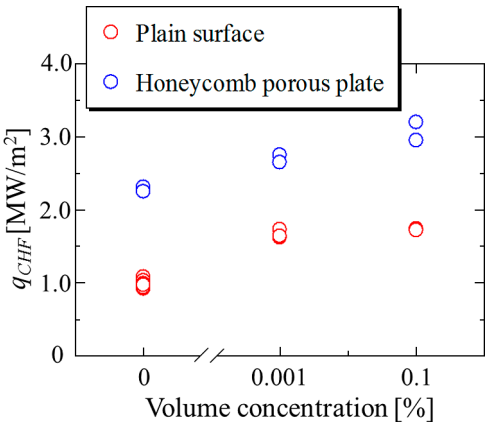


Fig. 4 Relationship between q_{CHF} and concentration of nanofluid.

いて検討した．Fig. 3 にハニカム多孔質体を装着し，1.8 MW/m^2（0.8q_{CHF} 相当）で沸騰させ，定常状態となっているプール容器にナノ流体を投入してからの伝熱面温度の経時変化を示す．ここでプール容器内のナノ流体濃度は 0.1 vol.% である．Fig. 3 より，ナノ流体中でも長時間保てたことから，ハニカム多孔質体がナノ粒子によって目詰まりを生じることなく，1.8 MW/m^2 では q_{CHF} に達しないという結果が得られた．また，ナノ流体を加えてから伝熱面温度が上昇しているのは，伝熱面上にナノ粒子が堆積し，それが熱抵抗になったことが考えられる．さらに伝熱面温度が定常状態になっていることから，ナノ粒子の伝熱面への沈着速度と離脱速度が同程度になっていることが考えられる．

次にナノ流体濃度と q_{CHF} の関係を Fig. 4 に示す．まず，裸面の場合，作動流体が蒸留水の q_{CHF} は 1.0 MW/m^2（基準）であるのに対し，ナノ流体の q_{CHF} は 0.001 vol.%，0.1 vol.% ともに最大 1.7 MW/m^2 となり，q_{CHF} は裸面に対して 1.7 倍に向上した．次にハニカム多孔質体を伝熱面に装着した場合，作動流体が蒸留水の q_{CHF} は最大 2.3 MW/m^2 となり，蒸留水を用いた場合の裸面に対して 2.3 倍に向上した．また作動流体がナノ流体の場合，q_{CHF} は 0.001 vol.% では最大 2.8 MW/m^2 で，0.1 vol.% では最大 3.2 MW/m^2 となり，蒸留水を用いた場合の裸面に対してそれぞれ 2.8 倍，3.2 倍に向上した．なお，ϕ30 mm の比較的大きい伝熱面において 3.2 MW/m^2 と極めて大きい q_{CHF} は著者らの知る限り報告されていない．

次に代表的な沸騰曲線を Fig. 5 に示す．裸面で作動流体がナノ流体の場合，1.5 MW/m^2 付近で過熱度ΔT_{sat} が減少している．この現象は多孔質体コーティングをした伝熱面において見られ，“inverted boiling crisis” と呼ばれている [4]．Chen ら [5] もこのような傾向をもった沸騰曲線を得ており，これはナノ粒子層でのサブミクロン気泡核が高い過熱度によって活性化し，気泡の数が増えたことで熱伝達率が良くなったと解釈している．ハニカム多孔質体を装着し，作動流体が蒸留水の場合は熱伝達率が良いのに対して，ナノ流体の場合では熱伝達率が悪くなるが q_{CHF} は高くなった．これはナノ粒子層によって熱伝達率が悪くなるが，毛管力による dry spot への液供給効果により q_{CHF} が高くなったと考えられる．

ここでナノ流体を用いた場合の実験前後におけるハニカム多孔質体底部の SEM 画像を Fig. 6 に示す．Fig. 6 よりハニカム多孔質体にもナノ粒子が付着していることがわかる．また付着したナノ粒子層には蒸気排出口が自己組織的に形成されている様子も観察され，伝熱面とハニカム多孔質体の隙間をナノ粒子が埋めることで液供給の効果を増大させつつも，ミクロな蒸気排出口が形成され，これらが q_{CHF} 向上の要因で

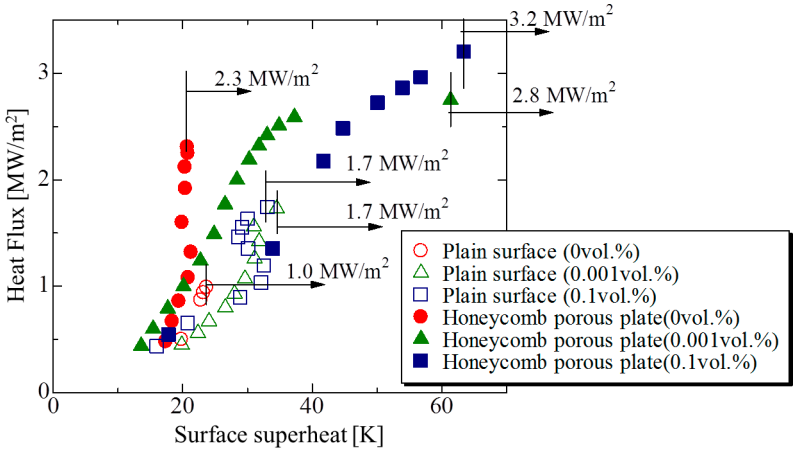


Fig. 5 Comparison of boiling curves with different surface modification.

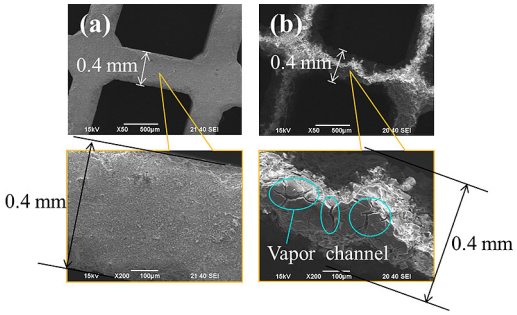


Fig. 6 SEM images of honeycomb porous plate. (a) Before boiling experiment. (b) After boiling experiment (nanofluid: 0.1 vol.%).

あると考えられる.

結言

大気圧下・飽和プール沸騰において，ハニカム多孔質体とナノ流体が q_{CHF} に与える影響について実験的に検討し，以下の結果が得られた.

ハニカム多孔質体を装着した場合，ナノ流体の濃度を高くするにつれて q_{CHF} は向上する．さらに本実験範囲ではナノ粒子が多孔質体の細孔に目詰まりし q_{CHF} が低下することはなかった.むしろ作動流体にナノ流体を用い，ハニカム多孔質体を装着することで q_{CHF} は最大 3.2 MW/m^2（裸面，蒸留水の場合の約 3 倍）となった.

参考文献

[1] Mori S., Okuyama K., Enhancement of the critical heat flux in saturated pool boiling using honeycomb porous media, International Journal of Multiphase Flow, 35 (2009) 946–951.

[2] Kim H., Enhancement of critical heat flux in nucleate boiling of nanofluids: a state-of-art review, Nanoscale Research Letters, 6 (2011) 415.

[3] Kim H., Kim E., Kim M.H., Effect of nanoparticle deposit layer properties on pool boiling critical heat flux of water from a thin wire, International Journal of Heat and Mass Transfer, 69 (2014) 164–172.

[4] Cieśliński J.T., Nucleate pool boiling on porous metallic coatings, Experimental Thermal and Fluid Science, 25 (2002) 557–564.

[5] Chen R., Lu M.-C., Srinivasan V., Wang Z., Cho H.H., Majumdar A., Nanowires for Enhanced Boiling Heat Transfer, Nano Letters, 9 (2009) 548–553.

外部発表成果

論文発表，口頭・ポスター発表

1. S. Mori1, R. Yanagisawa, A. M. Suazlan, and K. Okuyama, Measurement of temperature distribution on heated surface with honeycomb porous plate in a saturated pool boiling of nanofluid, The Tenth Korea-Japan Symposium on Nuclear Thermal Hydraulics and Safety Kyoto, Japan, November 27–30, 2016, Extended Abstract Number N10E1159.

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14120

温度応答型界面活性マイクロゲルの開発

Development of Temperature-Responsive Surface-Active Microgels

研究代表者 Research leader: 森貞　真太郎　Shintaro MORISADA
佐賀大学大学院工学系研究科　准教授
Department of Chemistry and Applied Chemistry, Saga University,
Associate Professor
E-mail: morisada@cc.saga-u.ac.jp

抄録

ある種の高分子微粒子は界面活性を示すことから，界面活性剤よりもハンドリングの容易な界面活性材料であるといえる．そこで本研究では，poly(*N*-isopropylacrylamide)（PNIPAM）を用いることで温度応答性を有する界面活性マイクロゲルの開発を試みた．懸滴法によって PNIPAM マイクロゲル分散液の表面張力測定を行ったところ，25°C において PNIPAM マイクロゲル分散液の表面張力は水よりも低いこと，すなわち界面活性を示すことが分かった．次に，PNIPAM マイクロゲル分散液に窒素を通気することで発生する泡の安定性を検討した結果，25°C では安定な泡が発生するが，60°C では泡は発生しなかった．さらに，25°C で発生した泡は 60°C にすると直ちに消泡することも確認された．これより，PNIPAM マイクロゲルは温度応答型の界面活性能を有することが明らかとなった．

ABSTRACT

Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) microgels were synthesized by emulsion polymerization using sodium dodecyl sulfate (SDS). After removal of SDS by dialysis, the surface tension of the PNIPAM microgel dispersion was measured by the pendant drop method, and it was found that the surface tension of the microgel dispersion is much smaller than that of water at 25°C. Also, the stability of the foams generated by nitrogen bubbling through the PNIPAM microgel dispersion was investigated. At 25°C, the stable foam was observed, while no stable foam was formed at 60°C. Moreover, the stable foam prepared at 25°C quickly disappeared when the temperature was changed to 60°C. These results suggest that the PNIPAM microgel has a temperature-responsive surface-activity.

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

研究背景と目的

親水基と疎水基を併せ持つ界面活性剤は，界面に吸着することで界面張力を低下させ，乳化や分散といった現象を引き起こす．このような性質を有していることから，界面活性剤は様々な製造プロセスで利用されているが，最終製品に界面活性剤が含まれることが問題になることもある．しかし，系に含まれた界面活性剤を除去することは容易ではない．

ある種の微粒子が気泡剤や消泡剤として働くことは古くから経験的に知られている．特に，親水性表面を有する微粒子の中には，水と空気の界面に吸着することで気泡を安定化することができるものがあり，界面活性粒子と呼ばれている（Fujii S. et al., 2006; Fujii S. and Murakami R., 2008）．このような界面活性粒子は，界面活性剤よりも系からの分離がはるかに容易であることから，界面活性剤の代替物質として非常に有望であるといえる．

一方，高分子の中には水中において上限臨界溶液温度（Upper Critical Solution Temperature, UCST）や下限臨界溶液温度（Lower Critical Solution Temperature, LCST）を示すものがある．このような温度応答性を有する高分子（感温性高分子）から微粒子を作製することで，温度応答型の界面活性粒子ができるのではないかと考えられる．しかし，poly(*N*-isopropylacrylamide)（PNIPAM）をはじめとするそれら感温性高分子は，臨界溶液温度以下（または以上）では水溶性であることから，そのままでは感温性高分子からなる微粒子を作製することは困難である．そのため，水溶性高分子を架橋剤とともに重合することで，ゲル微粒子化することを考えた．これにより，水溶性の感温性高分子を通常の微粒子のように扱うことができるはずである．そこで本研究では，感温性高分子 PNIPAM からなるゲル微粒子（PNIPAM マイクロゲル）を作製し，その界面活性能を確認するとともに，界面活性能の温度依存性について検討を行うことを目的とした．

研　究　方　法

1　PNIPAM マイクロゲルの合成

アニオン性界面活性剤である sodium dodecyl sulfate（SDS）を用いた乳化重合により PNIPAM マイクロゲルの合成を行った．モノマーである *N*-isopropylacrylamide（400 mM）と重合促進剤 *N,N,N',N'*-tetramethylendiamine（12 mM），および架橋剤 *N,N'*-methylenebisacrylamide（40 mM）を三ツ口フラスコ中で水に溶かし，25°C において窒素を 20 分間通気することで溶存酸素を除去した．テフロン製撹拌翼を用いて 200 rpm で撹拌しつつ SDS（10 mM）を添加し，溶液の温度を 60°C に上昇させた．30 分後，重合開始剤 ammonium persulfate（1 mM）を加え，窒素雰囲気下で 2 時間重合を行った．ただし，反応溶液の全量は 100 mL である．

系内に含まれる SDS を除去するため，重合後の PNIPAM マイクロゲル分散液をセルロース製透析膜（MWCO 50,000）を用いて水で 1 週間透析した．SDS の除去は，誘導結合プラズマ（ICP）発光分析装置（IPCS-8100, Shimadzu）を用いて分散液の硫黄含有量を測定することで確認した．

PNIPAM マイクロゲルの粒径（流体力学的直径）とゼータ電位は粒子径・ゼータ電位測定装置（ELSZ-1, Otsuka Electronics）を用いて測定した．

2　表面張力測定

PNIPAM マイクロゲルの界面活性能を確認するため，PNIPAM マイクロゲル分散液の表面張力を懸滴法によって測定した．測定装置を Fig. 1 に示す．分注ノズル（外径 1.27 mm，内径 0.88 mm）を角形ねじ口瓶の蓋に空けた穴に通してエポキシ樹脂接着剤で固定し，三方活栓を介して PTFE チューブと接続した．この分注ノズル付きねじ口瓶を所定の温度に設定した窓付き恒温水槽（BK300, Yamato Scientific Co., Ltd.）中に分注ノズルが垂直になる様に設置し，シリンジポンプ（SPS-1, AS ONE）を用いて PNIPAM

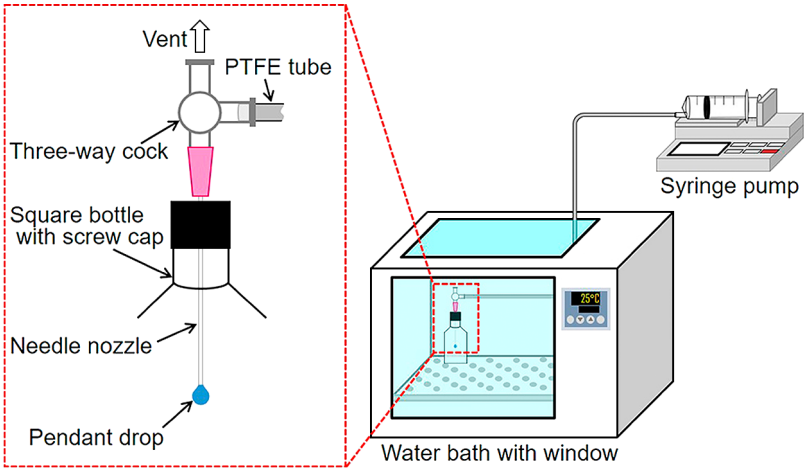


Fig. 1 Schematic illustration of the experimental setup for the surface tension measurements.

マイクロゲル分散液（10 mM，モノマー基準）を流量 0.1 mL/h で送液した．分注ノズル先端に形成される懸滴を CMOS デジタルカメラ（moticam2000, Shimadzu）付きズームレンズ（MS-400, Meiji Techno）で観察し，落下直前の懸滴の最大直径 d_e と懸滴下端から d_e 上方における直径 d_s を測定した．得られた d_e および d_s を用い，次式から表面張力 γ を算出した（Misak M. D., 1968）．

$$\gamma = \frac{g\rho d_e^{\,2}}{H} \tag{1a}$$

$$\frac{1}{H} = \frac{0.31968}{(d_s/d_e)^{2.59725}} - 0.11714(d_s/d_e)^2 + 0.50059(d_s/d_e) - 0.13261 \tag{1b}$$

ただし，g は重力加速度，ρ は溶液の密度である．比較のため，水と SDS 水溶液（10 mM），およびモノマーである NIPAM の水溶液（10 mM）の表面張力も同様にして測定した．

3 泡の安定性評価

濃度が 10 mM（モノマー基準）の PNIPAM マイクロゲル分散液 2 mL を内径 13.8 mm の試験管に量り取り，25°C または 60°C の恒温水槽中に浸した．分散液の温度が所定の温度になった後，ガラスボールフィルター（Kinoshita Rika Co.，孔径 5–20 μm）を通じて流量 10 mL/min で窒素を 1 分間通気することで泡の発生を試みた．発生した泡の高さの経時変化を測定することで，泡の安定性を評価した．また，25°C で窒素を通気した直後に試験管を 60°C の恒温水槽に漬けることで発生した泡の変化を観察した．SDS 水溶液（10 mM）および NIPAM 水溶液（10 mM）を用いて同様の実験を行った．

研 究 成 果

1 PNIPAM マイクロゲルの特性

動的光散乱法によって測定した透析前後の PNIPAM マイクロゲルの粒径分布を Fig. 2 に示す．このように，本研究で作製した PNIPAM マイクロゲルは比較的単分散であるといえる．透析前後の PNIPAM マイクロゲルの平均粒径はそれぞれ 43.7 nm および 48.2 nm であった．

電気泳動光散乱法で測定した PNIPAM マイクロゲルのゼータ電位は，透析前が –14.2 mV であった．これは，PNIPAM マイクロゲルをアニオン性界面活性剤である SDS を用いた乳化重合によって作製したため，透析前のマイクロゲルには SDS が吸着しており，その結果，ゼータ電位は負の値になったのだと考えられる．一方，透析後のマイクロゲルのゼータ電位は 1.5 mV となった．このようにゼータ電位がゼロに近い値となったのは，透析によって SDS

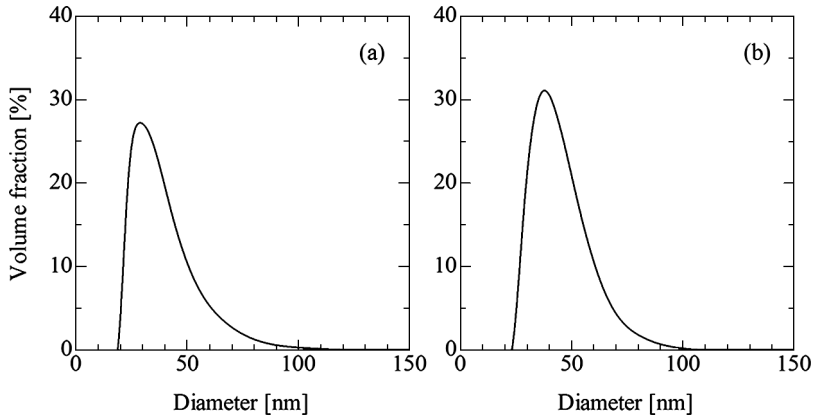


Fig. 2 Hydrodynamic diameter distributions of PNIPAM microgels with and without SDS: (a) before dialysis; (b) after dialysis.

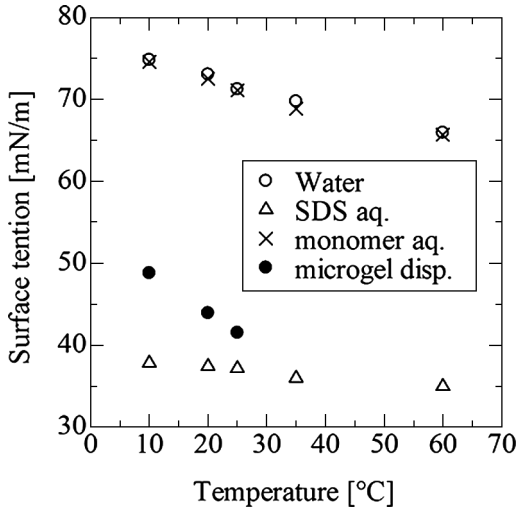


Fig. 3 Surface tensions of different aqueous solutions as a function of temperature.

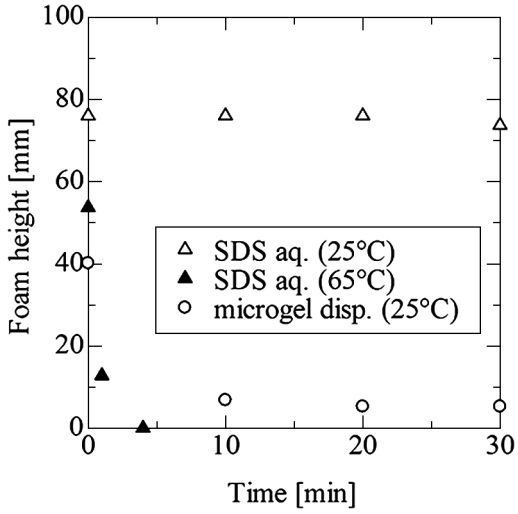


Fig. 4 Foam heights of SDS aqueous solution and PNIPAM microgel dispersion as a function of time.

が除去されたためである．

2 表面張力測定による界面活性能評価

懸滴法によって得られたPNIPAMマイクロゲル分散液，水，SDS水溶液，NIPAM水溶液の表面張力と温度の関係をFig. 3に示す．既往の研究において10，20，25，35，60°Cの水の表面張力はそれぞれ74.2，72.8，72.0，70.4，66.2 mN/mと報告されている（Vargaftik N. B. et al., 1983）．得られた水の表面張力は，それらと非常に近い値であることから，本研究の実験によって妥当な表面張力が測定できていると見なせる

Fig. 3からわかるように，NIPAM水溶液の表面張力はいずれの温度でも水とほぼ同じ値となった．これより，モノマーであるNIPAMは界面活性を示さないといえる．一方，PNIPAMマイクロゲル分散液の表面張力は10°Cにおいて48.8 mN/mであった．さらに，温度上昇に伴って急激に減少し，25°CではSDS水溶液の表面張力に近い値となった．これより，PNIPAMマイクロゲルとなることで，界面活性剤であるSDSに匹敵する界面活性能が発現したといえる．しかし，PNIPAMのLCSTである32°C以上

では（Heskins M. and Guillet J. E., 1968），PNIPAM マイクロゲルが凝集し，沈殿を形成したため，懸滴法によって表面張力は測定できなかった．

3　泡の安定性による界面活性能評価

懸滴法による表面張力測定では PNIPAM の LCST 以上におけるマイクロゲルの界面活性能評価が困難であったため，分散液の窒素バブリングによって生じる泡の安定性によって PNIPAM マイクロゲルの界面活性能を評価した．窒素バブリングによって発生した泡の高さの経時変化を Fig. 4 に示す．ただし，25°C および 60°C における NIPAM 水溶液，60°C における PNIPAM マイクロゲル分散液では泡は発生しなかった．このことから，NIPAM モノマーは界面活性を示さないが，重合体である PNIPAM マイクロゲルは界面活性を示すこと，さらに，PNIPAM マイクロゲルは LCST 以上において界面活性を示さないことがわかる．また，PNIPAM マイクロゲル分散液の場合，25°C において泡は発生したが，SDS 水溶液よりも泡の高さは低いことから，PNIPAM マイクロゲルは LCST 以下において界面活性能を有するが，SDS に比べるとその能力は劣るといえる．この結果は表面張力測定結果と一致する．

次に，25°C で泡を発生させた直後に 60°C にすることで泡の高さの変化を観察したところ，SDS 水溶液では発生した泡が消えるまで数分掛かった．一方，PNIPAM マイクロゲル分散液では 60°C にしてから 20 秒程で完全に消泡することが確認された．これより，PNIPAM マイクロゲルの界面活性能は温度に対して迅速な応答性を示すことが明らかとなった．

4　まとめ

本研究では，乳化重合法によって PNIPAM マイクロゲルを作製し，その界面活性能の温度依存性について検討を行った．その結果，得られた PNIPAM マイクロゲルは常温において界面活性を示し，高温になると界面活性能を失うという，温度応答型の界面活性能を有することが明らかとなった．

参考文献

[1] Fujii, S., Iddon, P. D., Ryan, A., Armes, S. P., Aqueous particulate foams stabilized solely with polymer latex particles, Langmuir, 22 (2006) 7512–7520, DOI: 10.1021/la060812u.

[2] Fujii, S., Murakami, R., Smart particles as foam and liquid marble stabilizers, KONA Powder and Particle Journal, 26 (2008) 153–166, DOI: 10.14356/kona.2008014.

[3] Heskins, M., Guillet, J. E., Solution properties of poly(*N*-isopropylacrylamide), Journal of Macromolecular Science, Chemistry, 2 (1968) 1441–1455, DOI: 10.1080/10601326808051910.

[4] Misak, M. D., Equations for determining 1/H versus S values in computer calculations of interfacial tension by the pendant drop method, Journal of Colloid And Interface Science, 27 (1968) 141–142, DOI: 10.1016/0021-9797(68)90020-9.

[5] Vargaftik, N. B., Volkov, B. N., Voljak, L. D., International tables of the surface tension of water, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 12 (1983) 817–820, DOI: 10.1063/1.555688.

外部発表成果

論文発表

1. Horiguchi, Y.; Kawakita, H.; Ohto, K; Morisada, S. manuscript in preparation.

口頭・ポスター発表

1. 堀口 洋佑，川喜田 英孝，大渡 啓介，森貞 真太郎，“温度応答型界面活性ゲル微粒子の開発”，第 25 回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会（Miyazaki, July 25–26, 2014）41.

2. 首藤 俊介，前田 悠介，川喜田 英孝，大渡 啓介，森貞 真太郎，“液相還元法による Pt ナノ粒子合成における気泡の影響”，粉体工学会 2014 年度秋期研究発表会（Tokyo, Nov. 25–26, 2014）BP-37.
3. Shuto S., Kawakita H., Ohto K., and Morisada S., “Effect of Bubbles on Pt Nanoparticle Shapes Prepared by Liquid-Phase Reduction”, 3rd International Symposium on Host Compounds for Separation and Functionality in Saga (Saga, July 29, 2015) P-16.
4. 首藤 俊介，川喜田 英孝，大渡 啓介，森貞 真太郎，“Pt ナノキューブの液相還元合成における気泡の影響”，化学工学会第 47 回秋季大会（Sapporo, Sep. 9–11, 2015）ZB2P41.
5. Shuto S., Kawakita H., Ohto K., and Morisada S., “Preparation of Pt Nanocubes by Liquid-Phase Reduction Using Poly(*N*-isopropylacrylamide) Nanogels”, 2015 Taiwan/Korea/Japan Joint Meeting on Chemical Engineering (Kaohsiung, Taiwan, Nov. 5–6, 2015) P2-008.
6. 森貞 真太郎，堀口 洋佑，川喜田 英孝，大渡 啓介，“温度応答型界面活性マイクロゲルの開発”，化学工学会第 82 年会（Tokyo, Mar. 06–08, 2017）F304.

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14121

AFM，NMR による薬物ナノ粒子の構造・凝集性評価

Evaluation of Structure and Aggregation Behavior of Drug Nanoparticles by AFM and NMR

研究代表者 Research leader: 森部　久仁一　　Kunikazu MORIBE
千葉大学大学院薬学研究院　教授
Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Chiba University, Professor
E-mail: moribe@faculty.chiba-u.jp

抄録

本研究では，probucol（PBC），hypromellose（HPMC），sodium dodecyl sulfate（SDS）を用い，これら 3 成分噴霧乾燥物（SPD）を水に分散することで薬物ナノ懸濁液を調製した．原子間力顕微鏡（AFM）を用いた液中ナノ粒子の形状像解析及びフォースカーブ測定により，薬物ナノ粒子の凝集挙動及び力学的特性を評価した．SPD 中の薬物の非晶質化は固体 NMR 測定により確認した．SPD を水に分散することで，粒子径約 25 nm の薬物粒子が形成した．溶液 ^{1}H NMR 測定の結果より，一部の HPMC は水に分散直後 PBC と共存していた．また，懸濁液の粒子径は経時的に増大した．AFM を用いることで水中でのナノ粒子の形態変化や凝集挙動を直接観察できた．とくに経時的な粒子の硬さの増大は，PBC の非晶質から結晶への変化に起因すると推察された．

ABSTRACT

Aggregation behavior of a pharmaceutical drug in nanoparticles was directly evaluated using atomic force microscopy (AFM) by topographic image analysis and by force curve measurements in water. A ternary spray-dried sample (SPD) was prepared by spray drying the organic solvent containing probucol (PBC), hypromellose (HPMC), and sodium dodecyl sulfate (SDS). The amorphization of PBC in the ternary SPD was confirmed by solid-state ^{13}C NMR measurement. A nanosuspension containing quite small particles of 25 nm was prepared after dispersion of the ternary SPD into water. Solution-state ^{1}H NMR measurements revealed that a portion of HPMC coexisted with PBC as a mixed state in the freshly prepared nanosuspension. After storing the nanosuspension at 25°C, a gradual increase in the size of the nanoparticles was observed. AFM enabled the direct observation of the morphology and agglomeration behavior of the nanoparticles in water. AFM force–distance curves changed depending on the storage period. The stiffness increase was attributed to changes in the molecular state of PBC from the amorphous to the crystal state.

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

研究背景と目的

難水溶性薬物の溶解性及び吸収性改善手法の1つとしてナノ粒子化が広く研究されている．ナノ粒子化により，比表面積の増加に伴う溶出速度の改善が見込まれるものの，懸濁状態におけるナノ粒子の物理的安定性が原因で，経時的に粒子径の増大が認められる場合がある．薬物ナノ粒子の凝集挙動は，懸濁液の組成や調製法の影響を受けることから予測が困難であり，分散安定性の良好なナノ懸濁液の調製はトライ＆エラーによる処方検討が行われているのが現状である[1,2]．本研究では，モデル薬物としてprobucol（PBC），安定化剤として水溶性高分子のhypromellose（HPMC）及び陰イオン性界面活性剤のsodium dodecyl sulfate（SDS）を用い，これら3成分の噴霧乾燥物（SPD）を精製水中へ分散することで薬物ナノ懸濁液を調製した．そして，懸濁状態におけるナノ粒子の凝集挙動及び力学的特性を評価し，薬物ナノ粒子凝集メカニズムについて考察した．

研　究　方　法

試料：モデル薬物として難水溶性薬物のprobucol（PBC）を用いた．安定化剤として親水性ポリマーのHydroxypropyl methylcellulose（HPMC），陰イオン性界面活性剤のSodium dodecyl sulfate（SDS）を用いた．

調製法：PBC/HPMC/SDS = 1/1.75/1.25（w/w）となるよう混合した物理的混合物（PM）をdichloromethane/methanol = 1/1に溶解させた後，スプレードライヤー（Yamato ADL311S）により噴霧し，噴霧乾燥物（SPD）を調製した．SPDをPBC濃度0.5 mg/mLになるよう精製水に分散させ，薬物ナノ懸濁液を得た．

物性評価：SPDの固体^{13}C NMR測定により，PBCの非晶質化の有無を検討した．SPD懸濁液の粒度分布測定により，ナノ粒子の凝集挙動を評価した．更に，液中AFM測定により，ナノ粒子の形状観察及びフォースカーブ測定による硬さの評価を行った（Fig. 1）．

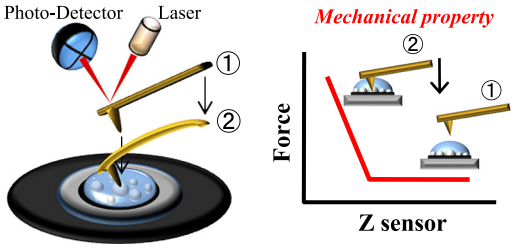


Fig. 1　Principle of force-curve measurement by AFM in liquid.

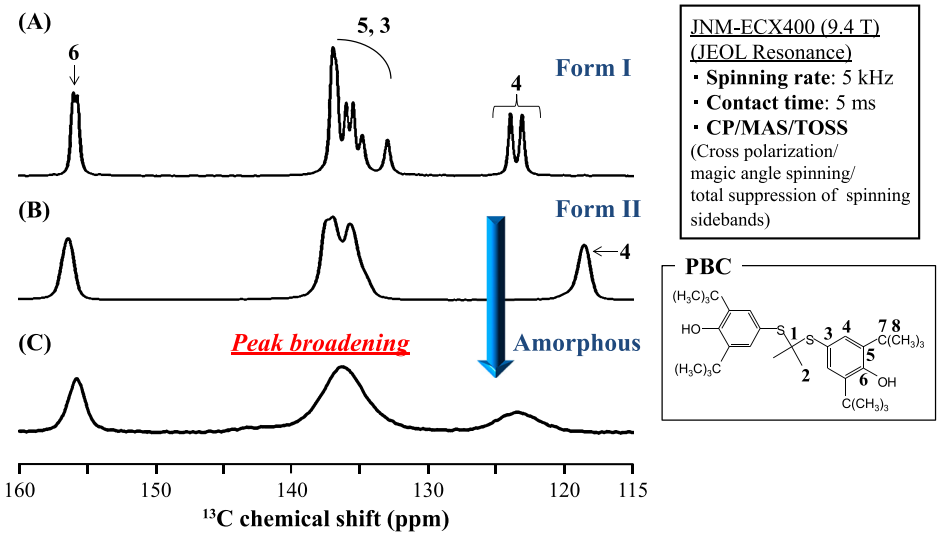


Fig. 2　Solid state ^{13}C NMR spectra of (A) PBC, (B) PBC SPD, and (C) ternary SPD.

研　究　成　果

薬物ナノ粒子の凝集挙動の評価

SPD の固体 ^{13}C NMR 測定の結果，PBC ピークの大幅なブロード化が観察され，PBC の非晶質化が認められた（Fig. 2）．粒度分布測定の結果，調製直後のナノ懸濁液は約 25 nm の平均粒子径を示した．ナノ懸濁液を 25°C 静置条件下で保存すると，平均粒子径は 1 日後に約 50 nm，7 日後に約 90 nm に変化し，経時的な粒子の凝集が認められた（Fig. 3）．

ナノ微粒子の表面形状及び弾性率の評価

ナノ懸濁液の AFM 測定像から得られた断面形状図では，経時変化に伴う粒子径の増大が認められた（Fig. 4）．各断面形状図上の粒子 a, b, c 及び基板上でフォースカーブ測定を行い，粒子と基板との硬さの違いを評価した．フォースカーブ測定では，探針を試料表面へ押し込む過程の試料からの応力を検出できる．フォースカーブの傾きは試料の硬さを反映し，傾きが大きいほど硬い試料である．調製直後及び 1 日保存後のナノ懸濁液では，粒子の高さに対応する距離においてフォースカーブの傾きは基板の傾きに対して小さくなり，本ナノ粒子は柔らかい構造を有していることが示された．

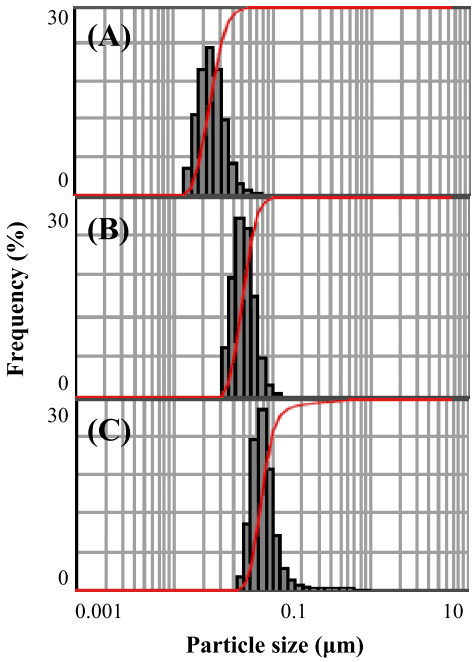


Fig. 3　Particle size distribution patterns of (A) freshly prepared (0 day), (B) 1 day stored, and (C) 7 days stored nanosuspensions.

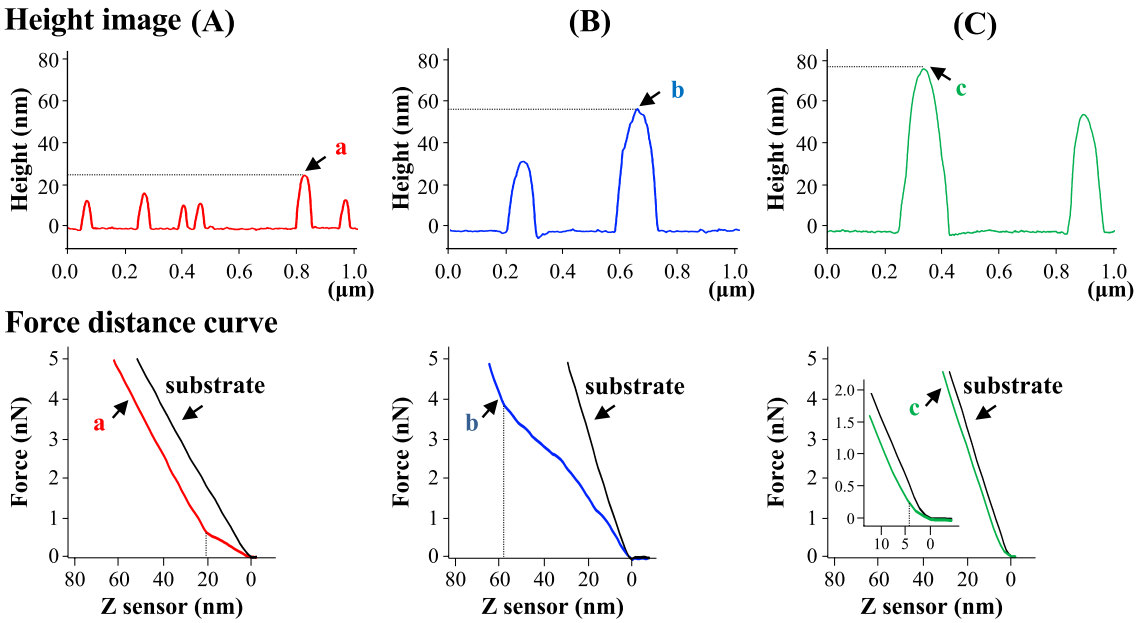


Fig. 4　Height images and force-distance curves of (A) freshly prepared (0 day), (B) 1 day stored, and (C) 7 days stored nanosuspensions.

一方，7 日保存後のナノ懸濁液では，表面約 5 nm の領域までの傾きが基板の傾きに対して小さくなり，それ以降の領域では基板の傾きとほぼ同じであった．このことから，このナノ粒子中には基板に対し柔らかい表面層と硬い内層が存在することが明らかとなった．ナノ粒子のフォースカーブの傾きが 7 日目で著しく増加したのは，粒子の凝集に伴う粒子硬度の上昇によると推察される．分子配列に三次元的な規則性を有する結晶は，規則性を持たない非晶質に比べて弾性率が高くより硬い [3]．ここで観察された粒子硬度の上昇は，PBC の非晶質から結晶への変化に由来すると考察した．

結論として，懸濁液保存時におけるナノ粒子の構造変化を AFM で直接観察することに成功した．また，ナノ懸濁液中の PBC は凝集に伴い，非晶質から結晶状態へとその分子状態が変化することが明らかとなった．本研究で得られた知見は，高い分散安定性を有するナノ懸濁液の処方設計に寄与すると期待される．

参考文献

[1] Moribe K., Wanawongthai C., Shudo J., Higashi K., Yamamoto K. Morphology and surface States of colloidal probucol nanoparticles evaluated by atomic force microscopy, Chem. Pharm. Bull., 56, 878–880 (2008).

[2] Moribe K., Limwikrant W., Higashi K., Yamamoto K. Structural evaluation of probucol nanoparticles in water by atomic force microscopy, Int. J. Pharm., 427, 365–371 (2012).

[3] Ward S., Perkins M., Zhang J., Roberts C.J., Madden C.E., Luk S.Y., Patel N., Ebbens S.J. Identifying and mapping surface amorphous domains, Pharm. Res., 22, 1195–1202 (2005).

外 部 発 表 成 果

論文発表

1. Egami K., Higashi K., Yamamoto K., Moribe K. Crystallization of probucol in nanoparticles revealed by AFM analysis in aqueous solution, Mol. Pharm. 12, 2972–2980 (2015).

口頭・ポスター発表

1. 森部 久仁一，江上 貴一，東 顕二郎，山本恵司，AFM 測定による Probucol ナノ粒子の経時的な凝集現象の解明，日本薬学会第 135 年会，26PA-am071，神戸（2015）．
2. 森部 久仁一，シンポジウム，医薬品開発における溶解性改善技術，第 59 回日本薬学会関東支部大会，船橋（2015）．
3. Moribe, K., Egami, K., Higashi, K., Ueda, K., Yamamoto, K. Aggregation and crystallization behavior of probucol from the ternary spray-dried sample solution evaluated by AFM, 2015AAPS Annual Meeting and Exposition, T2127, Orland, USA (2015).

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14122

層状金属水酸化物を利用したヘテロ凝集構造体の作製とその充填層に関する研究

Hetero Coagulation of Layered Metal Hydroxide Salt and Nanoparticles

研究代表者 Research leader: 山下　誠司　Seiji YAMASHITA
名古屋大学　大学院工学研究科　助教
Department of Molecular Design and Engineering, Nagoya University,
Assistant Professor
E-mail: yamashita@nuce.nagoya-u.ac.jp

抄録

粘土鉱物などに代表される層状金属水酸化物粒子は，その結晶構造に由来した特異的な電荷構造を有しており，水溶液中で pH などの条件により結晶面によって異なる電荷を持つことから通常の粒子とは異なる凝集構造を形成することが知られている．本研究では，特異な表面電荷を利用し層状金属水酸化物粒子の異なる結晶面に金属酸化物微粒子を部分的に吸着させることで得られるヘテロ凝集体を作製し，それらの充填層について評価を行った．本研究室で新規化学蓄熱材料として合成している Mg 系層状水酸化物粒子を用いて，Al_2O_3 微粒子とヘテロ凝集体を作製した複合粒子について化学蓄熱システムへの適用を想定し，充填層における脱水－水和反応性について評価を行うことで，部分的ヘテロ凝集構造を用いた充填層の優位性を明らかにした．

ABSTRACT

Layered metal hydroxide salts powder have anisotropic surface charge on the plate-like particles derived from their layered crystal structure. The aggregation structure of layered metal hydroxide in the water phase were specific such as cardhouse structure because of surface electrostatic charge distribution depend on the pH condition. We suggest the partly hetero coagulation structure using the electrostatic charge distribution on the surface of layered metal hydroxide particle as newly anisotropic composite process. In this study, Mg-based layered hydroxide salt particle, which was our developed multi-step chemical heat storage material, and sub-micron Al_2O_3 particles were used as hetero coagulation particle for the reaction packing bed on chemical heat storage system. The hetero coagulation structure of Mg-LHS and Al_2O_3 particles was generated at pH 7. It was found that hetero coagulation particles was effective to make packing bed for high reaction speed and high thermal storage density. It was assumed that packing bed of hetero coagulation powder have porous structure with high density and the pass structure of water vapor.

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

研究背景と目的

蓄熱技術には，顕熱蓄熱，潜熱蓄熱，化学蓄熱の 3 様式が存在するが，その中でも化学蓄熱は熱損失が少なく，長期間の熱貯蔵，蓄熱後の運搬が可能，高蓄熱密度であるなどといった利点が多い．従来の化学蓄熱技術の例として，酸化マグネシウム（MgO）／水系での脱水・水和反応を利用することで蓄熱・放熱を行う反応系が存在するが，蓄熱温度域（350°C）が狭く限定されていることから，蓄熱温度域の広温化が望まれている．そこで本研究室では，ブルサイト構造と呼ばれる従来材料の $Mg(OH)_2$ の構造を基本層とした層状複水酸化物の一つである Mg 系層状水酸化物（Mg-LHS: Mg-based Layered Hydroxide Salt）を用いた新規化学蓄熱材料の開発を行っている．本材料は，主層である $Mg(OH)_2$ 層の脱水－水和反応に加えて低温域での層間水の脱水－吸着反応が蓄放熱に利用でき，さらに層間に配位したアニオン量を変化させることで熱分解温度を制御でき，蓄熱温度域の広域化が可能になることが確認された．一方で，化学蓄熱を利用したヒートポンプにおける反応槽では化学蓄熱材料である粉体を充填した充填層が用いられるが，その際の充填構造及び充填率が反応速度と蓄熱密度に大きく影響している．しかしながら，現状では充填率は 3 割ほどであり，反応率及び蓄熱密度の向上が望まれている．そこで本研究では，化学蓄熱粒子表面に反応に関与しない他の粒子を修飾することで，充填率を上げた際にも反応媒体が拡散するパス（気孔）を有した充填層の作製を検討する．ヘテロ凝集は異種粒子間の静電相互作用を利用して凝集させる簡便な複合体作製技術であり，複合材料の前駆体粒子の作製や水処理プロセスなどへ応用されている．ヘテロ凝集体を作製する手段としては系中の pH 制御 [1] またはイオン性界面活性剤を表面に修飾すること [2] などにより表面電荷の制御を行っている．しかしながら，従来報告されている凝集体の構造は，粒子に対して均一に凝集した事例がほとんどであり，凝集構造の制御に関する研究例は少ない．一方で，粘土鉱物などに代表される層状水酸化物は，その構造上の特徴から溶液中の pH によって板面とエッジ面で異なる表面電荷を持つことが知られている．この現象により一部の粘土鉱物では，板状粒子同士が互いにカードハウス構造と呼ばれる特殊な凝集体を形成することが知られている [3]．このような現象は，粘土鉱物や層状複水酸化物などのような価数の違う金属元素で構成される層状化合物においては報告されているが，本研究で用いるような単一金属からなる層状水酸化物において報告はほとんど見られない．

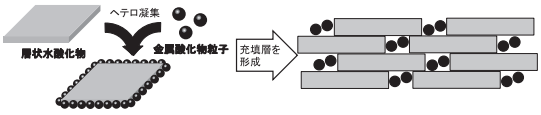


Fig. 1　層状水酸化物粒子の部分的ヘテロ凝集構造と充填層の模式図

そこで本研究では，当研究室で新規化学蓄熱材料として開発している Mg 系層状水酸化物（Mg-LHS）粒子とアルミナ粒子の系において，層状水酸化物粒子の表面電荷の異方性を利用することで，pH 制御のみで部分的にアルミナ粒子が付着したヘテロ凝集粒子の作製することを目的とした．また，作製した異方性を持つヘテロ凝集体を充填した場合，Mg 系層状水酸化物に凝集しているアルミナ粒子が化学蓄熱材の反応媒体である水蒸気の拡散する連続的なパスを形成することを考え，充填率や水和反応率についての評価を行った（Fig. 1）．

研　究　方　法

1. Mg-LHS の合成

試薬濃度が 4.0 mol/L になるように $MgCl_2$ 水溶液を調製したあと，アンモニア水を pH が 10.1 となるまで滴下し，白色の沈殿物を得た．得られた沈殿物を吸引濾過により分離後乾燥し，Mg-LHS 粒子を得た．

2. ヘテロ凝集体及びその充填層の作製

所定濃度の $MgCl_2$ 水溶液に合成した Mg-LHS 粒子をいれ分散液を調製した．また，SEM 観察の結果から，Mg-LHS の平均粒径を約 3.8 μm であり，用いるアルミナ粒子（AES-12，住友化学社製）の粒径は 0.4 μm であることから，Mg-LHS のエッジ部分の面積全体にアルミナ微粒子が吸着していると仮定した場合のエッジ部分の理論被覆率を c = 1 とし，その被覆率が c = 1，0.5，0.25 となるようにアルミナ粒子の添加量を制御したうえで Mg-LHS 分散液中に徐々に加え撹拌した．得られた懸濁液を吸引濾過（メンブレンフィルタ：孔径 1.0 μm）により分離後乾燥し，Mg-LHS/Al_2O_3 ヘテロ凝集体を得た．混合する Mg-LHS 分散液及びアルミナ分散液の pH を 4，7，10 にそれぞれ調整し，得られる凝集体の構造への影響を検討した．その後，作製した Mg-LHS/Al_2O_3 ヘテロ凝集体，Mg-LHS 粒子のみ，及び，比較試料として Mg-LHS 粒子とアルミナ粉末を乾式混合した粉末の充填層を一軸プレス成形で ϕ15 mm × 10 mm のペレット状に作製し，脱水－水和反応率評価用の試料を作製した．

3. 評価方法

作製した凝集体の形状及び結晶構造を SEM 観察，XRD 測定により評価した．また，作製した充填層においては，500°C で加熱により脱水後，90°C-70 kPa の条件で水蒸気との水和反応を行い，重量変化から求めた反応率を算出することにより，充填層の構造と水蒸気との反応性について検討した．

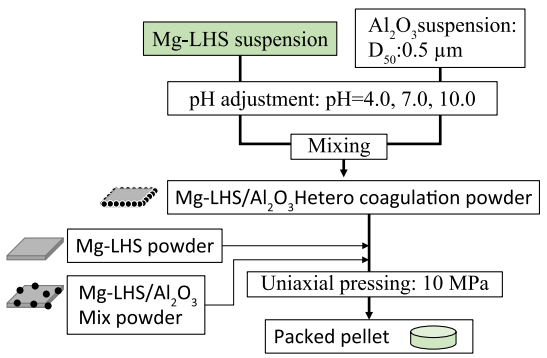


Fig. 2　Mg-LHS/Al_2O_3 複合粒子及び充填層の作製スキーム

研　究　成　果

pH = 7.0 に調整した場合において Mg-LHS 粒子のエッジ部分のみにアルミナ粒子が付着しているとみられる凝集体が SEM 観察において確認された．pH = 7.0 においてアルミナ粒子のゼータ電位は正電荷であるため，エッジ部分のみが負に帯電した Mg-LHS 粒子に部分的に付着したものと考えられる．また，pH = 4.0 においては Mg-LHS のエッジ部分，アルミナともに正に帯電したため凝集が確認できず，pH = 10 においては，アルミナが負に帯電したため Mg-LHS の基本層が表れる上下面にも付着した凝集体が得られた．

Table 1 から，得られたヘテロ凝集体を用いて作製した充填層は，60% ほどの高い充填率であるのに関わらず，水蒸気との水和反応率は反応時間 60 分において 0.9 以上と高い値を示した．それに対してヘテロ凝集構造を形成していない試料においては，水和反応率が 0.4 以下であり充填層内の水蒸気の拡散が阻害されていると考えられる．ヘテロ凝集体は，同じ配合比率で作製した混合粉体よりも充填率が高い一方，反応率が高いことから，Mg-LHS にアルミナ粒子をヘテロ凝集させることで，充填層中に水蒸気が通るための連続的な空隙ができていた

Table 1　各々の試料における充填率及び脱水反応率，水和反応率

	Mg-LHS	Mg-LHS/Al_2O_3 (Mix)	Mg-LHS/Al_2O_3 (Hetero coagulation)
Packing rate [%]	63.7	50.5	62.4
Dehydration rate (500°C)	0.88	0.83	0.91
Hydration rate (90°C-70 kPa)	0.34	0.39	0.92

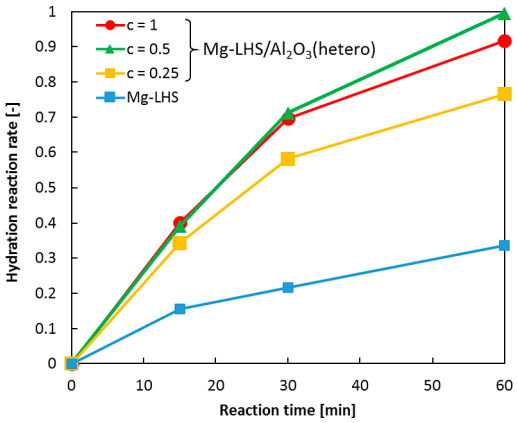


Fig. 3　Al_2O_3 粒子の被覆率を変化させたヘテロ凝集体により作製した充填層の水和反応率

と考えられる．

アルミナ粒子の被覆率 C = 0.25 ～ 1.00 へと変化させた際の充填層の脱水・水和反応率を Fig. 3 に示す．全ての被覆率でのヘテロ凝集体充填層において Mg-LHS 粒子のみの充填層よりも反応率が高くなるのが確認された．また，ヘテロ凝集体の中でも，被覆率 0.5 のヘテロ凝集体が全試料中最も重量減少率及び脱水・水和反応率が高くなった．これに対して被覆率 0.25 の凝集体では，水和反応率が他の凝集体よりも低い値となった．これは，アルミナ被覆率が低くなったため，充填層にした際に Mg-LHS 同士の凝集によりが多く形成され，その部分が Mg-LHS の充填層と同様に緻密化により気孔が減少したことにより，水蒸気の拡散が妨げられたと考えられる．

結論

Mg 系層状水酸化物の特異な表面電荷を利用することで，pH 制御のみでアルミナ粒子が部分的に凝集した特殊なヘテロ凝集体を作製できた．また，得られた Mg-LHS/Al_2O_3 ヘテロ凝集体を用いて作製した充填層は，Mg-LHS 粒子のみや混合粉体の場合と比較して，脱水反応率には大きな変化は見られなかったが，水蒸気との水和反応率には顕著な向上が見られたことから，水蒸気が拡散する気孔構造を持つ充填構造を作製できたことが明らかとなった．

参考文献

[1] Matijević E., Kitazawa Y., Heterocoagulation, Colloid and Polymer Science, 261 (1983) 527–534.
[2] Garino T., Heterocoagulation as an Inclusion Coating Technique for Ceramic Composite Processing, Journal of the American Ceramic Society, 75 (1992) 514–518.
[3] Yun S.K., Pinnavaia T.J., Water Content and Particle Texture of Synthetic Hydrotalcite-like Layered Double Hydroxides, Chemistry of Materials, 7 (1995) 348–354.

外部発表成果

論文発表

1. S. Yamashita, Y. Sugie, H. Kita, “Synthesis of Magnesium based layered hydroxide salt and its chemical heat storage properties”, Advanced Materials Research Vol 1101, 268–271 (2015).

口頭・ポスター発表

1. 山下 誠司，杉江 由匡，西川 綾，北 英紀，“層状金属水酸化物の構造制御と化学蓄熱システムへの適用について”，2016 年度　第 2 回粉体グリーンプロセス研究会（Himeji, Dec. 26, 2016）.
2. 西川 綾，山下 誠司，北 英紀，“Mg 系層状水酸化物を用いたヘテロ凝集体の作製とその充填層の評価”，粉体工学会　春期研究発表会（Tokyo, May 19–21, 2015）.
3. 山下 誠司，杉江 由匡，西川 綾，北 英紀，“Mg 系層状水酸化物粒子充填層の構造制御および化学蓄熱特性の評価”，第 53 回粉体に関する討論会（Takayama, Sep. 28–30, 2015）1–19.

研究助成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

14123

一酸化窒素のナノ複合磁気的制御放出

Magnetically Controlled Nitric Oxide Release

研究代表者 Research leader: 山本　真平　Shinpei YAMAMOTO
産業技術総合研究所　主任研究員
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
Senior Researcher,
E-mail: shinpeiya@gmail.com

抄録

一酸化窒素（NO）は免疫・呼吸器・循環器系等の多くの生体システムの制御に重要な役割を果たす生理活性物質として知られる反面，有毒ガスとしても認知されており，作用させるタイミングや暴露量を誤れば重大な副作用をもたらす．いわば「諸刃の剣」である NO の医科学的な利活用には，「必要な時」に「必要な分量」だけ NO を作用させる NO の制御放出技術の確立が必要となる．本研究は，非侵襲的に生体透過能の優れる磁場の特長を活かした全く新しい NO 制御放出技術として，熱分解して NO を放出する化合物と磁性ナノ粒子を均一に複合化・適度な大きさとしたナノ複合体から，外部磁場をトリガーとして NO を放出させる技術の開発をめざした．NO 放出化合物のスクリーニング，溶媒蒸発法を用いたナノ複合体合成，NO 制御放出実験，および細胞毒性評価試験を行うことにより，交番磁場の印加時のみに NO を放出する低細胞毒性な NO 放出ナノ複合体の合成に成功した．

ABSTRACT

Nitric oxide (NO) is a major signalling molecule in neural, circulatory and immune systems. The biological effects of NO have been shown to be highly site, concentration and dosage dependent. This project aims to develop a system which enables controlled release of NO by an external magnetic field, to which tissues are almost transparent.

研究背景と目的

一酸化窒素（NO）は免疫・呼吸器・循環器系等の多くの生体システムの制御に重要な役割を果たす生理活性物質として知られる反面，有毒ガスとしても認知されており，作用させるタイミングや暴露量を誤れば重大な副作用をもたらす[1]．いわば「諸刃の剣」である NO の医科学的な利活用には，「必要な時」に「必要な分量」だけ NO を作用させる，NO の制御放出技術の確立が必要となる．本研究の目的は，NO が実際に作用している生体深部で，「必要な時」に「必

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

要な分量」だけ NO を放出させるシステムの基盤となる技術を確立することである．光をトリガーとして機能性分子を放出する光ケージ化合物は「必要な時」に「必要な分量」だけ物質を放出させる有効な手法であり，光をトリガーとする NO の制御放出も既に報告されているが[2]，光の生体組織への侵入長は最大でも数 cm 程度であるため，NO が実際に作用している生体深部で光ケージ化合物を用いることは極めて難しい．

核磁気共鳴画像診断で生体深部の情報が得られることからも分かるように，磁場の生体透過能は極めて高い．本研究はこの点に着目し，非侵襲的に生体透過能の優れる磁場の特長を活かした全く新しい技術の開発をめざす．生体透過性に優れる利点を持つ磁場であるが，有機分子との相互作用が皆無に近いという問題がある．そのため，磁場をトリガーとして用いるには，磁場の持つエネルギーをより使いやすい状態に変換せねばならない．その有効な手段のひとつが，交番磁場下で磁性ナノ粒子が発熱する現象[3]を利用して磁場のエネルギーを熱エネルギーに変換することである．本研究では，交番磁場下における磁性ナノ粒子の発熱を利用して NO を放出するナノ複合体（図 1）を創製することを目指す．

交番磁場下で磁性ナノ粒子が発熱する現象自体は古くから知られているが，その熱エネルギーをトリガーとして生体内で化学反応を行わせる研究例はこれまでにない．なぜならば，ナノ粒子は非常に大きな比表面積を有し周辺への熱散逸が著しいため，周辺組織の加熱損傷を引き起こすことなくナノ粒子だけを加熱することが極めて困難なためである．この問題を解決するのが，熱分解して NO を放出する化合物と磁性ナノ粒子を均一に複合化・適度な大きさとしたナノ複合体という独創的なマテリアルデザインである．NO 放出に必要な熱分解反応を行う高温度領域を複合体内部のみに限定することで，周囲への熱散逸の低減をはかる（図 1 参照）．また，発生した NO はガス状態にあるため，複合体外部へ容易に拡散するであろう．

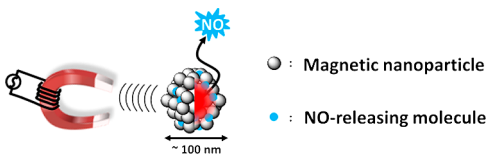


図 1　交番磁場下で NO を放出するナノ複合体の概念図．熱分解して NO を放出する化合物と交番磁場下で発熱する磁性ナノ粒子を均一に複合化・適度な大きさとした凝集体であり，NO 放出に必要な熱分解反応を行う高温度領域を複合体内部のみに限定することで，周囲への熱散逸を低減している．

研　究　方　法

1. Fe_3O_4 ナノ粒子の合成

ナノ複合体を構成する磁性ナノ粒子である平均粒径 22 nm の Fe_3O_4 ナノ粒子は，オレイン酸の共存下，ステアリン酸鉄（III）の熱分解反応をトリ-n-オクチルアミン溶液中で行うことにより合成した．具体的には，300 ml の三ツ口フラスコに，ステアリン酸鉄（III）（7.2 g），オレイン酸（1.2 g）およびトリ-n-オクチルアミン（32.26 g）を加え，380°C で 30 分間反応させることにより合成した．生成した Fe_3O_4 ナノ粒子は遠心分離により回収した．

2. ナノ複合体の作製

熱分解して NO を放出する化合物（NO 放出化合物）および Fe_3O_4 ナノ粒子から構成されるナノ複合体（図 1 参照）は溶媒蒸発法[4]により合成した．Fe_3O_4 ナノ粒子と NO 放出化合物を含むクロロホルム溶液，界面活性剤，および水から構成されるマイクロエマルションを室温で 48 時間放置することによりクロロホルムを完全に蒸発させ，NO 放出化合物と Fe_3O_4 ナノ粒子から構成されるナノ複合体を得た．得られたナノ複合体は磁気分離と水による洗浄を 2 回繰り返して精製した．

3. ナノ複合体の細胞毒性試験

ナノ複合体の細胞毒性は，CellTiter-Glo™ Luminescent Cell Viability Assay（プロメガ）を用いて，T24，H460 および CHO 細胞に対してアデノシン 3 リン酸（ATP）測定法 [5] により行った．96 ウェルプレートに細胞密度が 1 × 10^4 個となるように播種・24 時間培養した後に，所定濃度のナノ複合体分散液をウェルに添加した．更に 1 日培養した後に 100 µl の試薬を直接ウェルに添加した．37°C で 15 分間培養した後に，マイクロプレートリーダ（(Fluoroskan Asent FL，サーモフィッシャー）を用いて波長 490 nm における発光強度を測定した．すべての実験は 3 回繰り返した．別途測定しておいた発光強度 -ATP 濃度検量線を用いて細胞中の ATP 濃度を見積もった．細胞生存率（%）はナノ複合体を加えていないウェルを基準として計算した．

4. 交流磁場を用いた NO 放出実験

ナノ複合体分散水溶液をガラス瓶にとり，交番磁場装置（5005，第一高周波）を用いて交番磁場（330 G, 100 kHz）を印加した．ナノ複合体から周辺への熱散逸の目安となるナノ複合体分散水溶液の温度は，ガラスファイバー温度計（FL-2000，安立計器）を用いて測定した．

5. NO 発生量の定量

交番磁場下での Fe_3O_4 ナノ粒子の発熱により NO 放出化合物から遊離した NO は，ナノ複合体の分散媒である水に溶解するため，その濃度を測定することにより放出 NO 量を評価した．磁場印加終了後すぐにナノ複合体分散水溶液を遠心分離し，NO 指示薬（DAF-2）を含む PBS 緩衝溶液で上清を希釈・測定溶液を調整した．波長 490 nm における発光強度は，マイクロプレートリーダ（Fluoroskan Asent FL，サーモフィッシャー）を用いて測定した．別途測定しておいた発光強度 -NO 濃度検量線を用いて測定溶液中の NO 濃度を見積もった．

6. その他の分析方法

NO 放出化合物の熱分解実験は質量分析装置が付属した熱重量分析装置（TG-DTA2000SA/MS9610，ブルカー AXS）により行った．透過型電子顕微鏡（TEM）観察は JEM-1400（JEOL）により行った．TEM 試料は，ナノ粒子分散液をカーボン被膜で被覆された Cu グリッドに滴下することにより調製した．

研　究　成　果

1. NO 放出化合物のスクリーニング

NO 放出化合物と Fe_3O_4 ナノ粒子からなる NO 放出ナノ複合体において，交番磁場下での Fe_3O_4 ナノ粒子の発熱を利用して NO を遊離させるためには，適切な分解温度を有する NO 放出化合物の選択が鍵となる．本研究の最終的な目的は，NO が実際に作用している生体深部で「必要な時」に「必要な分量」だけ NO を放出させることであり，具体的には交番磁場が印加されたときのみ NO を遊離するナノ複合体を創製することである．そのためには，人体の通常体温程度の温度領域（40°C 以下程度）における熱分解反応は無視できるくらい少なくなければならない．その一方で，周辺組織の加熱損傷を起こすことなく NO 放出化合物を熱分解・NO を遊離させるためには NO 放出化合物の熱分解温度は高すぎてはならない．質量分析装置が付属した熱重量分析装置を持ちいて，これらの条件を満足する NO 放出化合物のスクリーニングを行った結果，40°C 以上でのみ NO を放出する化合物を見いだすことに成功した（図 2）．

2. NO 放出ナノ複合体の合成と特性評価

NO 放出化合物と Fe_3O_4 ナノ粒子を均一に複合化・適度な大きさのナノ複合体とすることにより，周囲への熱散逸を低減しつつ，内部の高温度領域のみから NO を放出させる事を目指した（図 1 参照）．ナノ複合体の合成は，NO 放出化合物および Fe_3O_4 ナノ粒子を含むクロロホ

ルム溶液を用いて溶媒蒸発法[4]により行った．NO 放出実験はナノ複合体分散水溶液に対して交番磁場を印加することにより行った．なお，交番磁場の印加に際しては，ナノ複合体分散水溶液の温度を NO 放出化合物の熱分解が無視できる 40°C 未満に保つようにした．このことにより，交番磁場印加時に発熱した Fe_3O_4 ナノ粒子が遊離させた NO のみを評価することができる．

以上の実験を，Fe_3O_4 ナノ粒子および NO 放出化合物の分率等のナノ複合体作製条件，および交流磁場印加条件を様々に変化させて行うことにより，外部磁場印加時のみに NO を放出するナノ複合体を実現することに成功した（図 3）．得られたナノ複合体は大きさが 100 ～ 150 nm 程度の比較的均一な形状を有しており，水溶液に安定分散する（図 3（a）挿入図）．ナノ複合体が放出可能な NO 量は 0.75 nmol/mg 程度であり，交番磁場による NO の放出速度は 0.13 nmol/mg･分程度であることが分かった（図 3（b））．

T24，H460 および CHO 細胞を用いてナノ複合体の細胞毒性を評価した（図 4）．いずれの細胞種に対しても，50 μg/ml 程度の比較的高濃度な領域まで細胞毒性はなく，ナノ複合体の細胞毒性が低いことが確認された．

3. 結論と展望

NO 放出化合物のスクリーニング，溶媒蒸発法を用いたナノ複合体合成，NO 制御放出実験，および細胞毒性評価試験を行うことにより，交番磁場の印加時のみに NO を放出する低細胞毒性な NO 放出ナノ複合体の合成に成功した．従来，「必要な時」に「必要な分量」だけ NO を供給できないことが狭心症以外の疾患・障害治療への問題となっていた．磁場をトリガーとする NO の制御放出技術の確立は，NO が実際に作用している生体深部での制御放出実現に向けた画期的なブレイクスルーであり，医科学的見地から極めて重要である．生活習慣病や虚血・

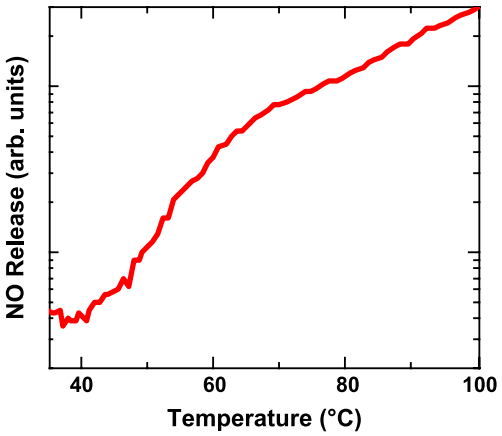


図 2　昇温過程における NO 放出化合物の NO 放出プロファイル．40°C 以上の温度領域でのみ NO が放出されていることが分かる．

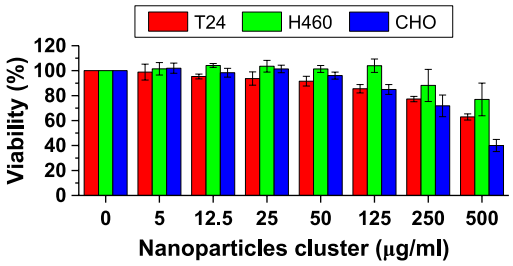


図 4　NO 放出ナノ複合体の細胞毒性試験の結果．

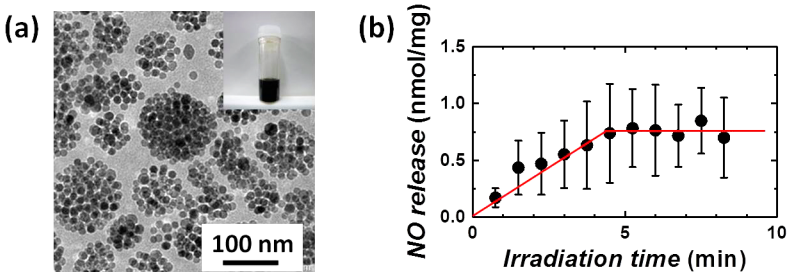


図 3　（a）溶媒蒸発法により合成されたナノ複合体の TEM 像．挿入図はナノ複合体の水分散液．（b）外部磁場の総印加時間と NO 総発生量の関係．

再灌流障害をはじめとする既存の NO 供与体では対処できない疾患治療に向けた重要なマイルストーンになると期待される．

本技術では外部刺激として磁場を用いるが，NO 放出の直接的なトリガーはナノ複合体が持つ熱エネルギーである．磁性ナノ粒子や金ナノ粒子を用いた温熱療法に代表されるように，ナノ粒子の持つ熱エネルギーは周辺組織を加熱する目的で使用されることが一般的であり，周辺に影響を与えないトリガーとして用いられることは皆無と言ってもよい．しかし，周辺への熱散逸を効果的に抑制するナノ複合体という独創的なマテリアルデザインがその状況を一変させるであろう．比較的低温度で開裂する化学結合様式は多く知られており，NO 以外の薬物・生理活性物質への本技術コンセプトの展開・発展も期待できよう．

参考文献

[1] Bogdan C., Nitric oxide and the immune response, Nature Immunology, 2 (2001) 907–916.

[2] Sortino S., Light-controlled nitric oxide delivering molecular assemblies, Chemical Society Reviews, 39 (2010) 2903–2913.

[3] Pankhurst Q.A., Thanh N.T.K., Jones S.K., Dobson J., Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, Journal of Physics D: Applied Physics, 42 (2009) 224001.

[4] Lu Z., Yin Y., Colloidal nanoparticle clusters: functional materials by design, Chemical Society Reviews, 41 (2012) 6874–6887.

[5] Crouch S.P.M., Kozlowski R., Slater K.J., Fletcher J., The use of ATP bioluminescence as a measure of cell proliferation and cytotoxicity, Journal of Immunological Methods, 160 (1993) 81–88.

4-2　平成27年度
研究者育成のための援助成果報告

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.24(2016) 139–143 /Doi:10.14356/hptf.15501

研究者育成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

15501

Inkjet におけるマランゴニ対流を利用したナノ粒子構造化

Utilization of Marangoni Flow for Structure of Nano Particles during Inkjet Method

石塚　博孝

援助対象者 Scholarship Student: 石塚　博孝　Hirotaka ISHIZUKA
九州大学大学院工学府化学システム工学専攻　博士課程後期 2 年
Department of Chemical Systems and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University, PhD Student (D2)
E-mail: hishizu@kyudai.jp

研究指導者 Academic Leader: 深井　潤　Jun FUKAI
九州大学大学院工学研究院化学工学部門　教授
Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Professor
E-mail: jfukai@chem-eng.kyushu-u.ac.jp

成　果　の　概　要

1. 背景

微小液滴を塗布・乾燥させてサブミクロン厚の薄膜や配線を形成する手法のひとつとしてインクジェット製膜法があり，既に液晶・有機 EL-TV 内の画素形成に応用されている．金属ナノ粒子および有機 EL 材料の電子デバイス形成だけでなく生体器官等の立体造形に同技術を応用した研究開発が現在も続けられており，モノづくり技術の一つとして依然注目されている．

テーブルに落ちたコーヒー滴が蒸発すると凹状（リング）のシミが出来上がる．蒸発液滴内に接触線方向への流れが生じるため，粒子がリング状に堆積する [1]．粒子堆積・膜形状が最終製品の性能に影響する一因となるため，インクジェット製膜法では液滴内の流動制御が重要となる．蒸発および液滴形状維持に起因する弱い流動だけでなくマランゴニ効果に起因する強い流動が液滴内に生じる．流動を発生させなければ粒子堆積および膜はいうまでもなく凸状となる．マランゴニ対流をむしろ積極利用して粒子堆積・膜形状を制御することを最終目的とし，本研究では PS-anisole のインクジェット液滴内の流動を可視化した．インクジェット製膜過程に共通する基礎現象を究明した．

2. 実験方法

溶質に polystyrene（PS），溶媒に anisole を用い，PS 初期濃度 $c_{A,0}$ を 0.03 kg/kg とした．液滴内の可視化に蛍光高分子 poly[2,5-bis(3,7-dimethyloctyl oxy)-1,4-phenylene-vinylene]（MDMO-PPV, Mw > 50,000, 0.94 g/cm^3）を用いた．MDMO-PPV は繊維状の高分子である．Anisole に PS を完全に溶解させた後，MDMO-PPV を添加し，超音波振動により MDMO-PPV を微細化・分散さ

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

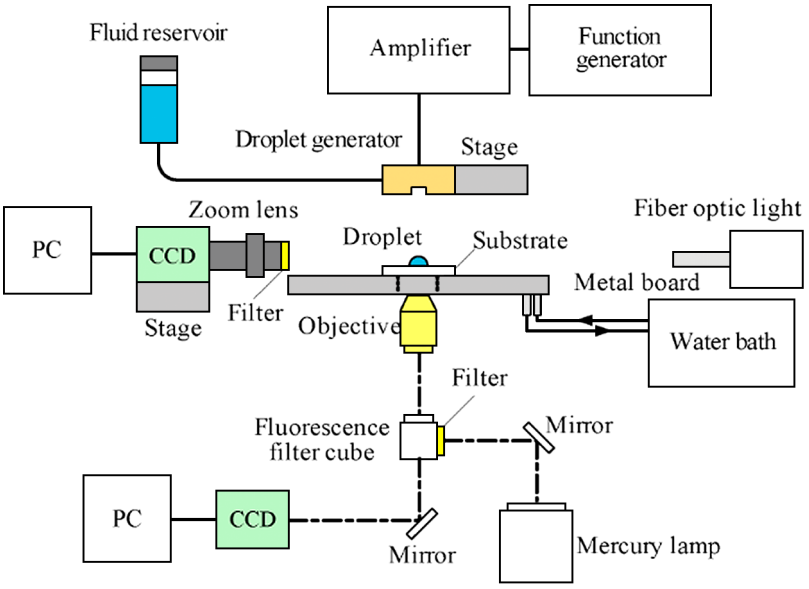


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup.

せた．MDMO-PPV 有無において溶液の表面張力，粘度および液滴形状の経時変化が測定誤差範囲内にある条件から，MDMO-PPV の濃度を 5×10^{-5} kg/kg とした．基板にコーニングガラスを用いた．ガラス基板表面に単分子膜 Rh(C10) を化学吸着させた [2]．転落法を用いて接触角を測定した結果，Rh(C10) 表面における 0.03 kg/kg PS-anisole の静的接触角 38.3° ± 0.5°，静的後退接触角 38.2° ± 1.0°，静的前進接触角 41.1° ± 0.7° であった．

Fig. 1 に液滴内部流動の可視化装置の概略を示す．MDMO-PPV の撮影には蛍光顕微鏡（Nikon, TE2000）を利用した．恒温槽から金属平板内に一定温度の水を循環させ，平板上に設置した基板表面を 298 ± 1 K に制御した．エアコンディショナーにより雰囲気温度を 298 ± 1 K に制御した．液滴生成装置 50 μm ノズルから基板に向かって射出した．基板とノズル間の間隔を調整することによって蒸発速度を変化させた．水平方向の CCD カメラ（30 fps）で液滴を観測し，濡れ径 d_c と液滴高さの経時変化から平均溶質濃度 c_{av} および平均蒸発速度 $m_{av,0}$ を算出した．蛍光顕微鏡に取り付けた CCD カメラにより鉛直方向から液滴内の流動

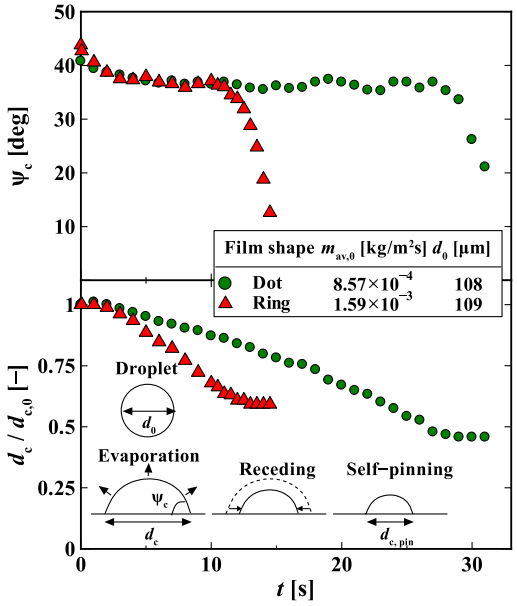


Fig. 2 Contact angle and normalized wetting diameter as functions of time.

を撮影した．PS 膜の形状をレーザー顕微鏡（Keyence, VK8500）により非接触で測定した．

3. 結果および考察

Fig. 2 に Rh(C10) 表面における PS-anisole 液滴の形状経時変化を示す．実測した膜の断面形

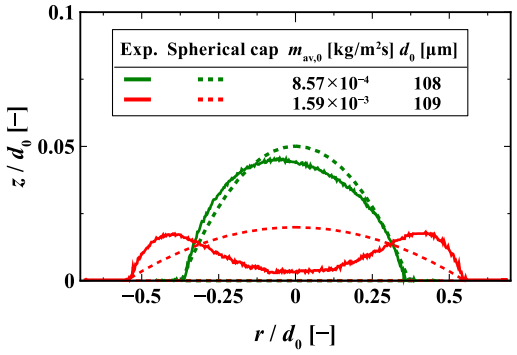


Fig. 3 Profiles of a PS film measured and geometrically calculated with constant self-pinning diameter $d_{c,pin}$.

状を Fig. 3 の実線で示す．Fig. 2 より，蒸発初期に濡れ径一定 d_c で接触角 ψ_c が減少する．蒸発により接触角が後退接触角よりも小さくなると，接触角がほぼ一定で接触線が後退する．その後，溶質濃度上昇により接触線後退が停止する（Self-pinning）[1]．濡れ径一定でさらに蒸発するため接触角が減少し，最終的に膜が生じる．平均蒸発速度 $m_{av,0}$ が大きいほど接触線後退が大きくなり，膜形状はリング状からドット状となる．蒸発速度および Self-pinning における平均濃度に依存して膜形状が大きく変化する [3]．

Fig. 4 にリング状膜が生じた場合における PS-anisole 液滴内流動の可視化結果を示す．Fig. 4（a）は蛍光像，（b）は蛍光像を時間に対して重ね合わせた流跡線（蛍光粒子の軌跡），および（c）は流跡線をトレースし流れの方向記した模式図である．経過時間は液滴が基板に着弾した時点を 0 s とした．液滴底部（接触線）にカメラの焦点を合わせており，自由表面側付近の蛍光粒子像は底面付近のものに比べて暈けるため，流動の方向が判断できた．Fig. 4（a）より，蒸発時間経過とともに接触線付近にリング状のコントラストが生じ，溶質とともに接触線に蛍光高分子が蓄積される様子がわかる．Fig. 4（c）より，t = 0.03 – 0.37 s において，自由表面内向きの対流が観察された．半径方向流速は，接触線付近の一部で 80 μm/s，液滴中央底部の一部で 16 μm/s であった．t = 0.37 s 付近

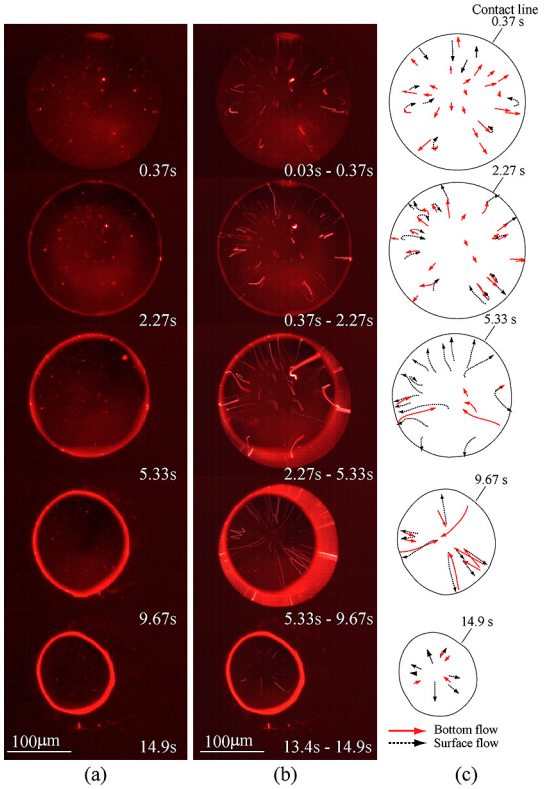


Fig. 4 (a) Fluorescence images, (b) path lines, and (c) illustrated flow patterns in PS-anisole droplets at different evaporation times on a Rh(C10) surface ($m_{av,0}$ = 8.57 × 10^{-4} kg/(m^2s), d_0 = 108 μm, $c_{A,0}$ = 0.03 kg/kg).

で，接触線付近に自由表面外向きの対流が生じ始めた．その後，自由表面外向きの対流が大きくなるとともに，内向きの対流は観察されなくなった．ドット状膜が生じた場合にも流動の経時変化が同様に観察された．

加熱基板上における PS-anisole 液滴内流動の数値計算 [4] によれば，温度差マランゴニによる自由表面内向きの対流が支配的に生じた後，接触線付近から自由表面外向きの対流が生じ始める．つまり，薄膜形成過程における PS-anisole 液滴内では，濃度差および温度差のマランゴニ効果によって流動が経時的に変化する．蒸発初期，液滴内では濃度分布よりも温度分布の発達が早い．接触線付近は基板温度付近に保たれ，液滴頭頂部は蒸発潜熱により温度低下するため，接触線から液滴頭頂部に向かって温度による表面張力勾配が生じる．温度差マラ

ンゴニ効果が支配的となり，自由表面内向きの対流が生じる．蒸発とともに接触線付近から濃度勾配が大きくなる．濃度上昇と温度上昇による表面張力勾配が逆であるため，接触線付近から自由表面内向き対流が小さくなる．その後，接触線付近の濃度勾配がさらに大きくなると，温度差よりも濃度差マランゴニが支配的となり，自由表面外向き対流が生じ始める．蒸発とともに接触線付近および液滴頭頂部における濃度勾配が一段と大きくなり，最終的に自由表面外向き対流が液滴内で支配的となる．

液滴内流動から薄膜形成過程を考察する．Fig. 5 に平均溶質濃度 c_{av} に対する半径方向流速 $u(r = 0.6 – 0.7)$ および濡れ径の経時変化を示す．自由表面外向き対流が発達した後，濡れ面中心を原点として蛍光粒子を 66 ms 毎に追跡し数値微分により速度を算定した．速度の符号は接触線方向が正，濡れ面中心方向を負とした．粒子の鉛直方向は厳密に同位置でないが，平均溶質濃度が等しい場合，平均蒸発速度が大きいほど自由表面付近の流速（$u > 0$）で最大 4 倍近く大きくなる．一方，平均溶質濃度の上昇とともに平均蒸発速度 $m_{av,0}$ による流速差は小さくなり，

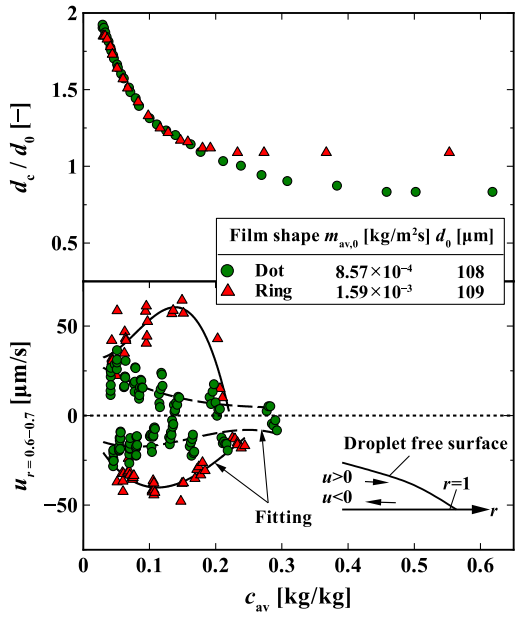


Fig. 5 Normalized wetting diameter and radial velocities as a function of average solute concentration.

$c_{av} = 0.2 – 0.3$ kg/kg 以上においてほぼ一定となる．Self-pinning の平均溶質濃度 $c_{av,pin}$ は，リングおよびドット状膜の場合でそれぞれ 0.23, 0.43 kg/kg である．つまり，Self-pinning または接触線後退に寄らず，リングおよびドット状膜において，$c_{av} = 0.2 – 0.3$ kg/kg 以上における接触線方向への溶質輸送量は同程度になる．

ここで，Fig. 3 の破線は溶質体積および Self-pinning の濡れ径 $d_{c,pin}$ から算定される球冠形状である．球冠形状は実測のドット形状とほぼ一致する．よって，Self-pinning の平均溶質濃度が 0.43 kg/kg に達すると，Self-pinning 後の接触線方向への流動は溶質の偏りに明らかに影響しない．さらに，実測のリング形状および球冠形状との差，すなわちリングあるいは膜中央部の窪みに相当する溶質偏りが $c_{av} = 0.2 – 0.3$ kg/kg 以上において生じたとすると，同様の溶質偏りはドットの場合にも起こることになるが，上述のように，実測のドット形状および球冠形状はほぼ一致し，そのような溶質偏りは生じない．よって，平均溶質濃度 0.2 – 0.3 kg/kg 以上の接触線方向への液滴内流動はリングおよびドットの膜形状差を生じるほど大きな溶質偏りに影響しない．

以上の考察から，Self-pinning 後も非常に大きなマランゴニ対流が持続する場合，および膜の微細構造を除けば，接触線後退過程から膜形状が最終的にリング状となるかドット状となるかは，平均溶質濃度 0.2 – 0.3 kg/kg 以下における液滴内の濃度勾配および Self-pinning 発生の有無よって決定される．

4. 結言

室温（298 ± 1 K）において，ガラス基板上における polystyrene-anisole のインクジェット液滴内の流動を実験的に可視化した．蒸発速度が液滴内流動および膜形状に及ぼす影響を検討し，薄膜形成過程を考察した結果，以下の知見を得た．

（1）薄膜形成過程において，温度差マランゴニおよび濃度差マランゴニの大小関係が経時的

に逆転するため，液滴内の流動が自由表面内向き対流から外向き対流に変化する．

（2）平均溶質濃度 0.43 kg/kg 以上の液滴内流動は膜の偏りに影響しない．リング状およびドット状の膜形状差は，平均溶質濃度 0.2 – 0.3 kg/kg 以下の液滴内の濃度勾配および Self-pinning 発生有無によって決定される．

参考文献

[1] Deegan R. D., Bakajin, O., Dupont, T. F., Huber, G., Nagel, S. R. and Witten, T. A., Contact line deposits in an evaporating drop, Physical Review E, 62 (1997) 756–765.

[2] Morita M., Yasutake S., Ishizuka H., Fukai J. and Takahara A., Site-selective coating of polymer thin film prepared by the ink-jet method on the patterned fluoroalkylsilane monolayer substrate, Chem. Lett., 34 (2005) 916–917.

[3] Kaneda M., Ishizuka H., Sakai Y. and Fukai J., Film formation from polymer solution using inkjet printing method, AIChE, 53 (2007) 1100–1108.

[4] Yasumatsu S., Nakaso K. and Fukai J., Marangoni flows in polymer solution droplets drying on heating surfaces, J. Chem. Eng. Japan, 45 (2012) 128–135.

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 石塚 博孝, 谷川 拓馬, 深井 潤, “インクジェット成膜における温度差および溶質濃度差マランゴニ対流の寄与”，第 53 回日本伝熱シンポジウム (Osaka, May. 24–26, 2016) 1508.
2. Ishizuka H., Tanigawa T. and Fukai J., “Thermal and solutal Marangoni flows in inkjet droplets during solid film formation”, The 27th International Symposium on Transport Phenomena (Hawaii, USA, Sep. 21–23, 2016) ISTP27-031.

研究者育成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

15502

粉体成形プロセスにおける微視的な粒子充填構造と焼結における巨視的な収縮との関連の3次元トモグラフィーによる解明

Clarification of the Relationship between the Microscopic Powder Packing and the Macroscopic Shrinkage during Sintering by using 3D Tomography

大熊　学

援助対象者 Scholarship Student: 大熊　学　Gaku OKUMA
東京工業大学物質理工学院　博士課程後期 1 年
School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology,
PhD Student (D1)
E-mail: okuma.g.ac@m.titech.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 若井　史博　Fumihiro WAKAI
教授，Professor
E-mail: wakai.f.aa@m.titech.ac.jp

成 果 の 概 要

焼結とは無機物の粉体の成形体を加熱して複雑形状部品を製造する技術で，今日のエレクトロニクスや機械・材料産業を支える基盤技術である．ところが粉体成形の際には充填密度の不均一性により，焼結中の収縮が不均一に起こる．これが複雑形状部材の寸法精度の劣化要因となっている．焼結終了後（収縮後）の焼結体の形状の予測と制御は，製品の歩留まりや研磨などの後処理工程を左右することから応用上も極めて重要であるが難しい．この難問題を解決するため，連続体力学にもとづくシミュレーションを用いて収縮挙動を予測する試みが，近年世界的に活発に取り組まれつつある．焼結の連続体力学は巨視的な寸法変化を予測し，焼結中の内部応力を解析し，寸法精度，信頼性を保証するための強力な手法である．ひずみ速度は，収縮の熱力学的駆動力である焼結応力に比例し，体積粘性率に反比例する．微視的に不均質な材料を連続体力学で取り扱うための基本的な概念が代表体積要素［Representative volume element (RVE)］[1] である．RVE とは巨視的部材を小さなドメインに分割していったときに，その内部に存在する粒子・気孔の微構造が，系全体を代表する構造となるような最小の寸法のことである．近年の X 線マイクロトモグラフィーの進歩によって，焼結過程における RVE スケールの微構造観察が可能となった [2]．ガラス / アモルファス，ゲル，高分子粒子等の粘性焼結は表面張力に駆動された粘性流動により起こり，構成方程式は流体力学の基本原理から導出できる [3]．

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

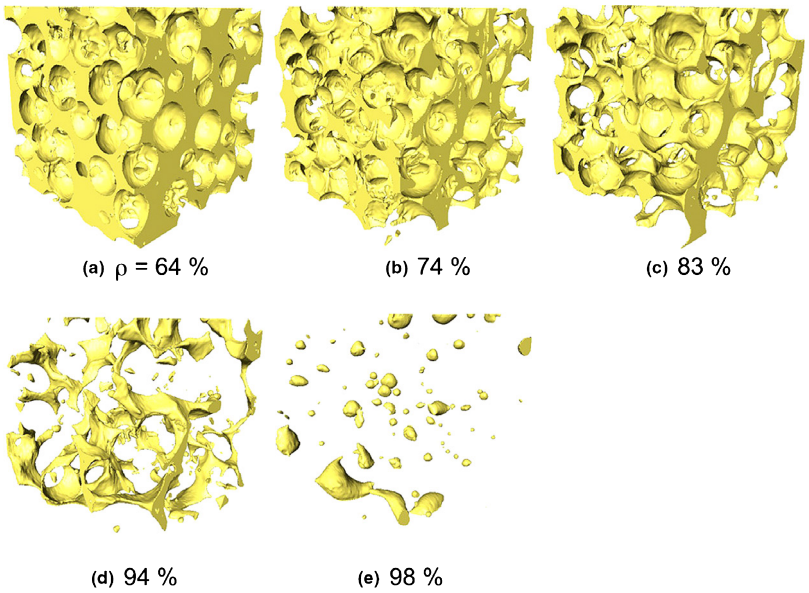


図 1　粘性焼結における気孔構造の変化，（a）初期焼結，（b）（c）（d）中期焼結，（e）終期焼結.

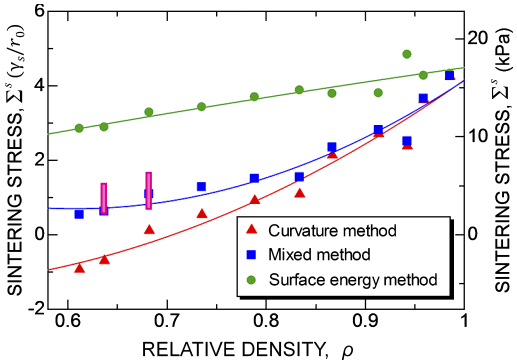


図 2　曲率法，混合法，表面エネルギー法によって推定した焼結応力の相対密度依存性.

本研究の目的は，X 線マイクロトモグラフィーにより観察した微構造から RVE スケールでの焼結応力と体積粘性率を推定する手法を提案することにある．これは粉体成形プロセスによる粒子充填構造の違いが，いかに焼結の収縮挙動に影響を及ぼすかを明らかにすることにつながる．本研究の独創的な点は，最新の実験手法により観測された 3 次元構造の背後にある熱力学的な焼結の駆動力を最新の理論研究の成果にもとづき解析し，焼結性への影響を力学の視点から捉え直そうとしたところにある．

モデル実験として，ソーダライムガラス粒子を原料としたスラリーを基板上にテープ成形し，大気中 690°C で高温保持時間を変えて自由焼結した．焼結時間 30 分ごとに取り出し X 線マイクロトモグラフィーで微構造観察を行った．ミクロスケールにおける異なる相対密度（$\rho = 64 \sim 98\%$）をもつガラス薄膜焼結体の 3 次元内部構造の観察結果を図 1 に示す．試料内部は粒子と気孔の 2 相で構成されており，トモグラフィー像の空白の部分が粒子，着色の部分が気孔である．初期焼結（a）においては，気孔は連続的なネットワーク構造をもっているが，中期焼結（b）–（d）に入ると繋がった気孔がちぎれ，閉気孔が次々に現れ始める．最後に終期焼結（e）では，孤立した球状閉気孔が偏在する様子が観察できた．

まず，焼結現象を解析する上で重要な量である相対密度，比表面積，焼結応力に対して RVE 寸法を決定した．RVE 寸法は対象とする物性によって異なり，相対密度に対する RVE は一辺の長さが平均粒径の 11 から 17 倍の立方体に相当することを見出した．この研究により，ミクロスケールにおける不均一性をもつ現実の系を，巨視的な力学原理によって記述するひとつの手法を得ることができた．この結果は，自

らが筆頭著者となり，*Journal of the Ceramic Society of Japan* **124** [4] 421–425 (2016) の論文として発表した．

次に，先の研究において決定した RVE スケールにおいて，図 1 に示した気孔構造から相対密度，比表面積，平均の気孔表面曲率を計測した．焼結応力は相対密度，比表面積，気孔表面曲率から曲率法，混合法，表面エネルギー法により推定できる [4]．こうして導出した焼結応力の相対密度依存性を図 2 に示す．終期焼結ではこれらの方法で推定した値は一致するが，初期焼結，中期焼結の非平衡プロセスでは互いに異なる．初期焼結における焼結応力は，有限要素法シミュレーション結果をもとに計算した粒子間に作用する焼結力 [5] と平均配位数により推定した（図 2 中の縦棒）．以上より，混合法が焼結の全過程における焼結応力の推定値として妥当であることがわかった．体積粘性率はひずみ速度と焼結応力から計算した．終期焼結での体積粘性率の相対密度依存性は Mackenzie-Shuttleworth の古典理論と良い一致を示した．これらの結果も，自らが筆頭著者となり *Journal of the American Ceram Society*, Volume 100, Issue 3 (March 2017), Pages 867–875. の論文として発表した．

参考文献

[1] Hashin Z., Analysis of Composite Materials—A Survey, Journal of Applied Mechanics, 50 (1983) 481–505.

[2] Wakai F., Guillon O., Evaluation of sintering stress from 3-D visualization of microstructure: Case study of glass films sintered by viscous flow and imaged by X-ray microtomography, Acta Materialia, 66 (2014) 54–62.

[3] Wakai F., Mechanics of viscous sintering on the micro- and macro-scale, Acta Materialia, 61 (2013) 239–247.

[4] Wakai F., Shinoda Y., Akatsu T., Methods to calculate sintering stress of porous materials in equilibrium, Acta Materialia, 52 (2004) 5621–5631.

[5] Wakai F., Katsura K., Kanchika S., Shinoda Y., Akatsu T., Shinagawa K., Sintering force behind the viscous sintering of two particles, Acta Materialia, 109 (2016) 292–299.

外部発表成果

論文発表

1. Okuma G., Kadowaki D., Shinoda Y., Akatsu T., Guillon O. and Wakai F., Determination of the size of representative volume element for viscous sintering, Journal of the Ceramic Society of Japan, **124** [4], (2016) 421–425.
2. Okuma G., Kadowaki D., Hondo T., Sato A., Tanaka S. and Wakai F., Computation of Sintering Stress and Bulk Viscosity from Microtomographic Images in Viscous Sintering of Glass Particles, Journal of the American Ceramic Society, **100** 867–875 (2017).
3. Okuma G., Kadowaki D., Hondo T., Sato A., Tanaka S. and Wakai F., Interface topology for distinguishing stages of sintering, *Scientific Reports* (submitted).
4. Okuma G., Gonzalez J., Guillon O. and Wakai F., Direct experimental determination of Sintering Stress and Bulk Viscosity estimated from Microscopic observation in Viscous Sintering—Sinter Forging and X ray microtomography.（仮名・投稿準備中）

口頭・ポスター発表

1. Okuma G., Kadowaki D. and Wakai F., Size Determination of Representative Volume Element in Microstructure Evolution during Sintering, The Ninth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (Tsukuba, Oct, 2015), poster.

2. Okuma G., Kadowaki D. and Wakai F., Size Determination of Representative Volume Element in Microstructure Evolution during Sintering, The Fourth International Education Forum (Maui, Hawaii, USA, Dec, 2015).
3. Okuma G., Kadowaki D., Tanaka S. and Wakai F., Estimation of bulk viscosity and sintering stress from microscopic observation of viscous sintering of glass particles by using X-ray microtomography, The International Symposium on the Science of Engineering Ceramics (Niigata, May, 2016) Best Poster Award.
4. Okuma G., Kadowaki D., Tanaka S. and Wakai F., Bulk viscosity and sintering stress in viscous sintering of glass particles estimated form microscopic observation by using X-ray microtomograhy, The Fifth International Education Forum (San Diego, USA, Dec, 2016).
5. Okuma G., Tanaka S. and Wakai F., Mechanics and evolution of microstructural topology in viscous sintering observed by X-ray microtomography, Sintering 2017 (San Diego, USA, Nov, 2017).
6. Wakai F., Kanchika S., Okuma G. and Nishiyama N., Microscopic Sintering Forces Acting Among Particles during Sintering by Grain Boundary/Surface Diffusion, Sintering 2017 (San Diego, USA, Nov, 2017).
7. 大熊 学，門脇 大騎，篠田 豊，赤津 隆，若井 史博，“焼結中の微構造変化における代表体積要素の寸法決定”，第 28 回秋季シンポジウム（Toyama, Sept. 2015）.
8. 大熊 学，門脇 大騎，田中 諭，若井 史博，“X 線マイクロトモグラフィーによるガラス粒子の粘性焼結における微視的構造観察からの巨視的粘性係数と焼結応力の推定”，第 29 回秋季シンポジウム（Hiroshima, Sept. 2016）.
9. 大熊 学，Gonzalez J，Guillon O，若井 史博，“焼結鍛造試験による焼結応力および粘性係数の決定と X 線マイクロトモグラフィーによる微視的構造観察からの推定結果との比較”，第 55 回セラミックス基礎討論会（Okayama, Jan. 2017）.
10. 若井 史博，大熊 学，田中 諭，Guillon O，“理論とシミュレーションに基づく X 線マイクロトモグラフィー観察からの粘性焼結の構成式の推定”，平成 28 年度秋季大会 第 118 回講演大会 粉体粉末冶金協会（Sendai, Nov. 2016）.
11. 門脇 大騎，大熊 学，若井 史博，本堂 剛，佐藤 暁洋，田中 諭，“X 線マイクロトモグラフィーによるガラス粒子の粘性焼結における気孔形態の 3 次元解析”，第 28 回秋季シンポジウム（Toyama, Sept. 2015）.
12. 大熊 学，門脇 大騎，田中 諭，若井 史博，“X 線マイクロトモグラフィーによるガラス粒子の粘性焼結の微視的構造観察からの巨視的粘性係数と焼結応力の推定”，平成 28 年度春季大会第 117 回講演大会粉体粉末冶金協会（Kyoto, May. 2016）.

研究者育成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

15503

誘電率による微粒子複合材料内粒子分散状態の計測

Estimation of the Filler Dispersion States in the Composite Materials by Permittivity

久志本　築

援助対象者 Scholarship Student: 久志本　築　Kizuku KUSHIMOTO
東北大学大学院環境科学研究科　博士課程後期 1 年
Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, PhD Student (D1)
E-mail: kizuku@mail.tagen.tohoku.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 加納　純也　Junya KANO
教授，Professor
E-mail: kano@tagen.tohoku.ac.jp

成　果　の　概　要

1. 緒言

無機酸化物微粒子，高分子材料の発展は目覚しく，それに伴い，これら二つの材料の性質を組み合わせることが可能な微粒子複合材料の需要が急速に拡大している．この微粒子複合材料の機能の発現や性能の向上は，一般に，微粒子の分散状態を改善することで可能となる．そのため，この分散状態を評価することは，微粒子複合材料のプロセス設計や品質管理において，非常に重要といえる．ここで，現在行われている微粒子分散状態の評価法調べると，各種顕微鏡を用いた直接観察法や小角 X 線散乱法などが挙げられる [1]．しかしながら，直接観察法では非破壊での観察が困難であり，材料全体を評価するためには大量の観察点が必要となり，小角 X 線散乱法では多重散乱の影響などから高濃度での評価が難しい．そのため，微粒子分散状態の非破壊かつ定量的な評価手法の開発は急務である．

そこで，本研究では，微粒子分散状態が材料物性に影響を及ぼすことを逆に利用し，材料物性から微粒子分散状態を計測できるのではないかと考えた．また，実用的かつ汎用的な計測方法を目指し，材料物性の中でも，微粒子の微視構造に鋭敏に変化し，計測が非破壊，迅速，簡便かつ定量的な誘電率を用いることとした．今回は，その第一段階として粒子径分布の誘電率への影響を既に提案された式による計算値と実測値を比較することで検討した．

2. 誘電率推算における理論式

微粒子分散系における誘電率の推算式は，いくつか報告されており，その中でも今回は以下に示す代表的な 2 つの推算式を用い，モデル系における実験結果とそれぞれ比較した．

一つ目に誘電率の推算によく用いられるものとして Power law model[2] が挙げられ，以下の Eq.（1）で表される．

$$\varepsilon^{\beta} = p_{\mathrm{f}}\varepsilon_{\mathrm{f}}^{\beta} + (1-p_{\mathrm{f}})\varepsilon_{\mathrm{m}}^{\beta} \qquad (1)$$

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

ここで，ε，ε_f，ε_m はそれぞれ，微粒子複合材料の誘電率，フィラー粒子の誘電率，母材の誘電率を表し，p_f はフィラー粒子の体積含有率である．また，β は任意の値を取る無次元数である．

二つ目に，球形粒子分散系における誘電率の理論式として，Wagner の理論式 [3] が挙げられ，以下の Eq.（2）で示される．

$$\frac{\varepsilon-\varepsilon_m}{\varepsilon+2\varepsilon_m}=\frac{\varepsilon_f-\varepsilon_m}{\varepsilon_f+2\varepsilon_m}\Phi \qquad (2)$$

ここで，Φ はフィラー粒子の体積含有率である．

3. 実験結果および考察

既存の提案式から，微粒子複合材料における巨視的な誘電率が粒子径分布の影響されるかを検討するために，粒子径分布の幾何標準偏差 σ_g，フィラーと母材の誘電率の大小関係が異なるサンプルについて誘電率を実測し，Eq.（1），（2）による計算値と比較した．各サンプルで使用した材料とその物性は以下の Table 1 にまとめた．各サンプルにおけるフィラー粒子は，完全に分散した状態となるように配置し，その後フィラー粒子の配置を固定するために母材を硬化させた．比誘電率の測定には，平行平板キャパシタンス法により測定した．印加電流は電圧 1.00 V, 周波数 100 kHz の交流電流とした．また，母材の誘電率はブランクの実測値を用い，フィラーの誘電率は文献値 [4] を用いた．

まず，Sample 1 の実験結果と Power law model による誘電率の推算式 Eq.（1）の β を変更した際の計算値を比較したところ Fig. 1 となり，$\beta=0.1$ のときに推算値と実測値が良好に一致することが確認された．同様の検討を Sample 2 の実験結果に対しても適用し比較したところ Fig. 2 となり，$\beta\rightarrow0$ としても一致する値が見つからなかった．このことは β は一定値を用いることはできず，一般的によく用いられる Power law model では汎用的に誘電率を推算することは困難であること意味し，微粒子複合材料における巨視的な誘電率は単純な統計モデルでは推算できないことを表している．

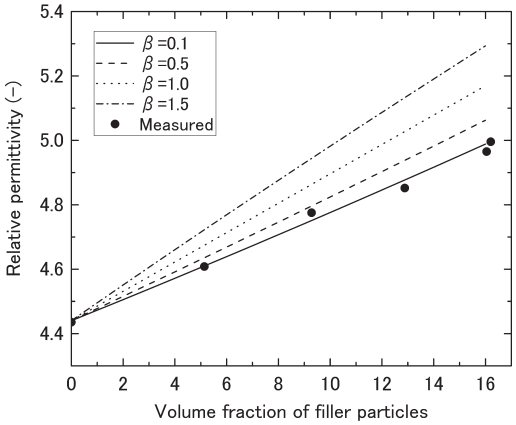


Fig. 1 Comparison with power law model and measured values for sample 1.

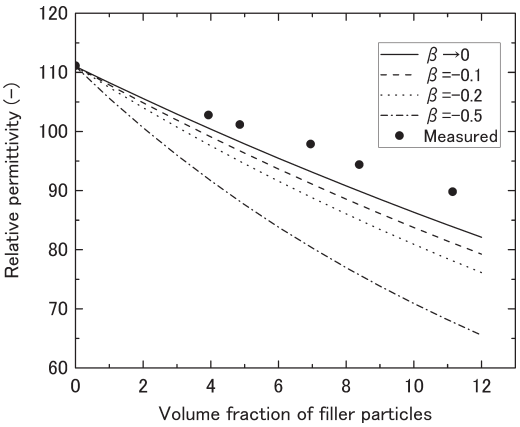


Fig. 2 Comparison with power law model and measured values for sample 2.

Table 1 Properties of sample materials

Sample	Matrix	Filler	Fraction [vol. %]	D_{50} [μm]	σ_g [–]	ε_r [–]	
						Matrix	Filler
1	Epoxy	Al_2O_3	0–15.2	5090	1.02	4.44	9.0
2	Gelatin	Al_2O_3	0–11.1	1440	1.22	112	9.0

次に，Wagner の理論式による誘電率の計算値と実測値を Sample 1，2 それぞれについて比較したところ Fig. 3，4 となった．これらのグラフから Sample 1 は理論値と実測値が良好に一致するが，Sample 2 については良好な一致がみられなかった．ここで，Wagner の理論式では粒子同士の相互作用はないと仮定していることを踏まえると考えると，Sample 2 のように粒子径が小さく，粒子径分布が存在するような系では，粒子個数が多くなり，粒子同士の間隔が相対的に狭くなる場合，粒子同士の相互作用が無視できなくなったため実測値との誤差が大きくなったと考えられる．実際の材料では，さらに粒子径も小さく，粒子径分布のばらつきも大きくなると場合が多いと考えられるため，Wagner の理論式を用いて誘電率を推算することも難しいといえる．

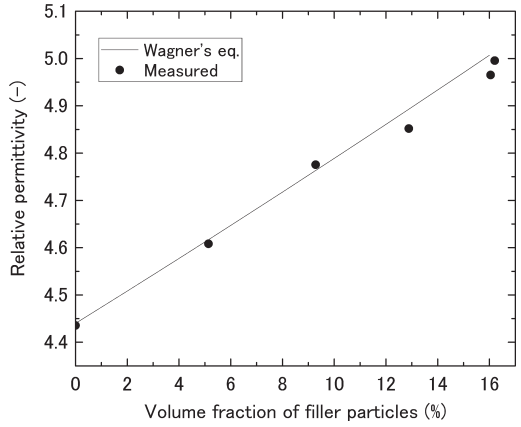


Fig. 3 Comparison with Wagner’s theoretical values and measured values for sample 1.

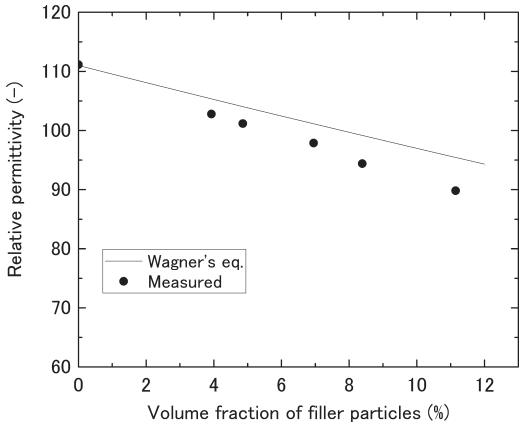


Fig. 4 Comparison with Wagner’s theoretical values and measured values for sample 2.

以上のことから，微粒子複合材料の巨視的な誘電率を推算するためには，フィラー粒子の粒子径分布のばらつきとフィラー粒子径の微細化に伴う，粒子同士の相互作用を考慮する必要があることが示唆された．

4. まとめ

微粒子分散状態はフィラー粒子の粒子径分布を用いて定量的に評価されるが，固体材料中における非破壊かつ汎用的な計測手法は未だ存在しない．そこで，誘電率を用いた粒子径分布測定手法の開発を目指した．今回は，その第一段階として，微粒子複合材料の巨視的な誘電率を推算する上で考慮すべきパラメータについて，既存の提案式と比較することで検討した．結果，複合材料の誘電率はフィラー粒子の粒子径分布及び粒子径の影響が無視できないことがわかった．このことを逆に考えれば，微粒子複合材料において，誘電率と粒子径分布には相関があるということであり，その関係を推算することができれば，誘電率から粒子径分布を推算可能であると想定される．今後はこの関係を推算する手法を開発し，微粒子分散状態の新規推算手法の構築を目指す．

参考文献

[1] 経済産業省，「ナノ物質の管理に関する検討会（第3回）配布資料 2」，2013, 35 pp.
[2] K. K. Kärkkäinen, A. H. Sihvola and K. I. Nikoskinen, *IEEE T Geosci Remote*, 2000; 38(3):1303–1308.
[3] 花井哲也，「不均質構造と誘電率 物質をこわさずに内部構造を探る」，吉岡書店，2004, 304 pp.
[4] 静電気学会，「新版　静電気ハンドブック」，株式会社オーム社，1998, 1294 pp.

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 久志本 築, 石原 真吾, 加納 純也, 下坂 厚子, 白川 善幸, 日高 重助, “誘電率による微粒子複合材料におけるフィラー粒子分散状態の高効率計測方法の開発”, 資源素材学会東北支部平成 28 年度春季大会, 仙台市, (ポスター, 2016 年 6 月 10 日).
2. 久志本 築, 下坂 厚子, 白川 善幸, 日高 重助, 石原 真吾, 加納 純也, 森山 美果, 萱野 義貞, “微粒子が分散した複合材料誘電率の推算”, 化学工学会第 48 回秋期大会, 徳島市, (オーラル, 2016 年 9 月 6 日～9 月 8 日, 化学工学会粒子・流体プロセス部会シンポジウム賞 (プレゼンテーション賞) 受賞).
3. 久志本 築, 石原 真吾, 加納 純也, 森山 美果, 箙部 周浩, 日高 重助, “誘電率による微粒子複合材料中フィラーの粒子径分布推算”, 化学工学会第 82 年会, 東京, (オーラル, 2017 年 3 月 6 日～8 日).

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.24(2016) 152–155 /Doi:10.14356/hptf.15504

研究者育成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

15504

析出速度差を利用した複合粒子作製プロセスの開発

Development of a Particle Composite Process using Difference in Crystallization Rate

出来　祐人

援助対象者 Scholarship Student: 出来　祐人　Yuto DEKI
同志社大学大学院理工学研究科　博士課程後期 2 年
Graduate school of Science and Engineering, Doshisha University, PhD Student (D2)
E-mail: eup1701@mail4.doshisha.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 白川　善幸　Yoshiyuki SHIRAKAWA
教授，Professor
E-mail: yshiraka@mail.doshisha.ac.jp

成　果　の　概　要

1. 緒言

セラミックス，医薬品，塗料といった私たちの非常に身近な製品に粉体粒子から作られる材料が利用されている．そのため，多くの素材関連産業は新規機能性材料の創製を目的に，粉体粒子に関する様々な研究を盛んに行っている．特に，異種物質を接合し，界面構造を制御することで新機能を発現させる複合化技術は，新規機能性材料の創製手法として注目されている．

粒子の作製には様々な方法があるが，本研究では二液間の相互溶解による過飽和度の変化を結晶化の駆動力とし界面上で結晶を析出，成長させる手法である液 - 液界面晶析法による粒子生成を試みた．これまでの研究により，接触させる有機溶媒種，接触時間などのパラメータによる形態制御や多成分溶液からの複合粒子作製が可能であることが示されており，新規複合化プロセスとして期待できる．しかし，液 - 液界面晶析法において複合形態を決定する重要な因子である析出速度に有機溶媒の種類および水溶液中の溶質量が与える影響については未だ十分に理解されていない．

そこで本研究では，液 - 液界面晶析法による複合粒子作製において，原料の濃度比および有機溶媒種が複合形態に与える影響を検討した．また，有機溶媒の拡散速度およびそれぞれの溶質の析出量を測定することで析出速度に差が生じる理由についても考察した．

2. 実験方法および解析方法

モデル物質として塩化ナトリウムと 3 種類の試薬（グリシン，アラニン，システイン）を選択した．塩化ナトリウム水溶液にそれぞれの試薬を添加し，異なる濃度比で混合溶液を調製した．その後，溶液を有機溶媒中に吐出した．溶液が有機溶媒中に拡散し，結晶が析出する様子をカメラ撮影した．得られた粒子の形態は走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて評価した．

次に，溶媒の拡散速度を算出した．有機溶媒中に水の液滴の作製し，すべてが溶解するまで

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

をカメラで撮影した．拡散速度は液滴の表面積と体積の時間変化から求めた．また，平面界面を用いた液 - 液界面晶析法により，それぞれの溶質の析出量を測定した．このとき，4 種の有機溶媒（1-ブタノール，2-ブタノール，2-ブタノン，2-メチル-1-プロパノール）を用いた．

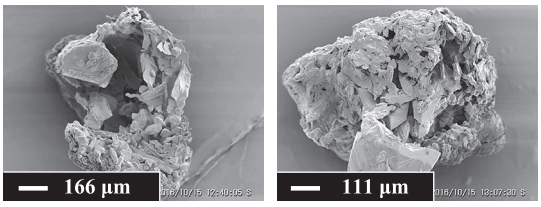
3. 実験結果および考察

3.1 析出挙動および粒子形態の観察

塩化ナトリウムとグリシンを様々な割合で加えた混合溶液を使用したときの SEM 画像を Fig. 1 に示す．グリシンの場合，いずれの割合においても塩化ナトリウムよりもグリシンが先に析出した．グリシンの結晶はシリンジの先端付近から析出し，柱状に成長した．その後，液滴の下部より塩化ナトリウムの結晶が析出し，先に析出していたグリシンの結晶に付着するような形となった．

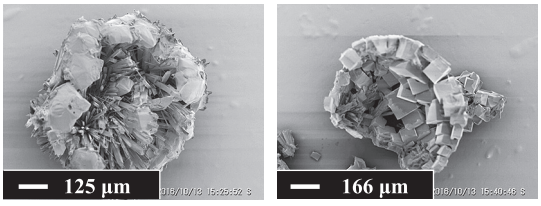
塩化ナトリウムとアラニンを様々な割合で加えた混合溶液を使用したときの SEM 画像を Fig. 2 に示す．グリシンの時と同様に，アラニンがシリンジの先端付近で析出し，液滴の下部から析出した塩化ナトリウムがアラニンの結晶に付着するような形となった．塩化ナトリウムの割合が多い場合（Fig. 2 (b)），塩化ナトリウムの結晶が先に液滴の全体から析出し，その後アラニンの結晶が析出した．塩化ナトリウムの結晶が多量に液滴の全体から析出したことで，液滴の形を保ったまま徐々に溶液が拡散して小さくなり，球状の凝集体が得られた．この場合塩化ナトリウムが外側を覆った複合粒子となった．

塩化ナトリウムとシステインを様々な割合で加えた混合溶液を使用したときの SEM 画像を Fig. 3 に示す．システインの割合が多い場合（Fig. 3 (a)），塩化ナトリウムが外側に，塩化ナトリウムの割合が多い場合（Fig. 3 (b)），析出挙動の観察より，システインの割合が多い場合，先に L- システインの結晶が全体から析出し，後から塩化ナトリウムの結晶が有機溶媒側へと突き出したような形で析出していることがわかった．また，塩化ナトリウムの割合が多い場合，塩化ナトリウムの結晶が先に析出し，後から全体的にシステインの結晶が析出していることが確認できた．このように，結晶が析出する順番が作製した粒子の複合形態に大きく影響していることが分かった．塩化ナトリウムの結晶の形に変化が見られたのは，システインが媒晶剤として働いたからであると考えられる．塩化ナトリウムの結晶は通常六面体であるが，システインが媒晶剤として働くことで結晶形状が八面体になることが知られている．複合粒子の構造の制御には，使用する二つの物質が及ぼしあう影響についても十分に考慮しなければならないことがわかった．様々な濃度比で観察を行なった結果，濃度比が析出挙動，作製した粒子の構造に大き



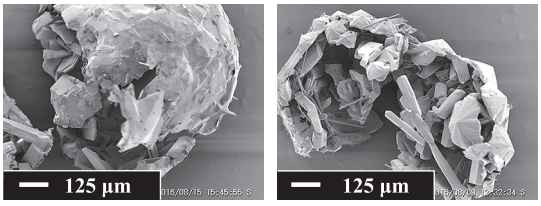
(a) NaCl < Glycine (b) NaCl > Glycine

Fig. 1 SEM photographs of NaCl-Glycine composite particle.



(a) NaCl < Alanine (b) NaCl > Alanine

Fig. 2 SEM photographs of NaCl-Alanine composite particle.



(a) NaCl < Cysteine (b) NaCl > Cysteine

Fig. 3 SEM photographs of NaCl-Cysteine composite particle.

な影響を与えていることが分かった.

塩化ナトリウムに対して 3 種類の試薬を用いて析出挙動を観察した結果を比較すると，グリシンではいずれの濃度比においてもグリシンが先に析出したが，アラニン，システインにおいては濃度比によって析出する順番が変化したことが確認できた.

2 種類の溶質からなる混合溶液から複合粒子を作製した場合，2 つの溶質の析出速度が等しければ内部分散型になり，析出速度に差があれば，析出速度が速い溶質が先に外側に析出し，析出速度の遅い溶質が内側に析出するという被覆型の複合粒子になると考えられる．しかし，析出挙動の観察では，先に析出した溶質を後から析出した溶質が覆うという場合も見られた．この結果には，シリンジの先端で不均一核生成を起こしていることや液滴径が大きく液滴内で粒子が対流してしまうことが影響していると考えられる．本研究では析出挙動の観察のためにシリンジで液滴を吐出するという方法を用いたが，実際に複合粒子を作製する場合は有機溶媒や温度場に微小な液滴を生成する手法が用いられ, 不均一核生成や粒子の対流の影響は小さい. そのため，実際のプロセスにおいては適切な濃度比を設定し析出する順番を操作することができれば，複合形態の制御が可能であると考えられる.

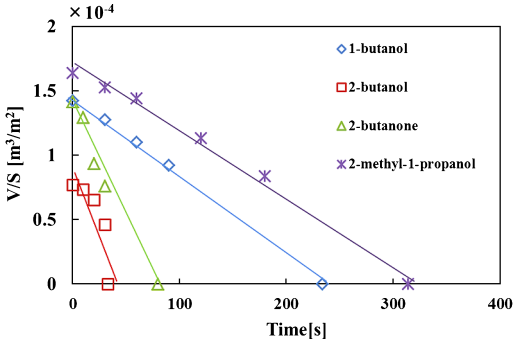
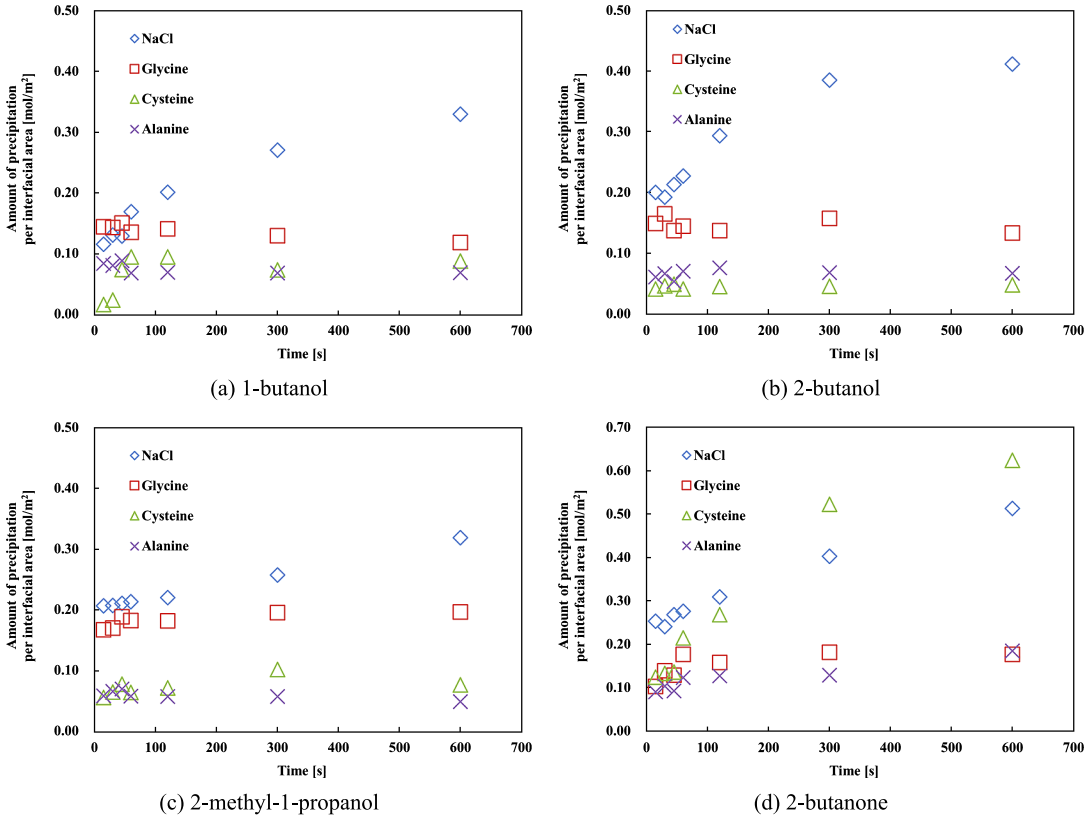


Fig. 4 Volume per unit surface area (V/S) of water droplets in organic solvents as a function of time.



(a) 1-butanol (b) 2-butanol

(c) 2-methyl-1-propanol (d) 2-butanone

Fig. 5 Amount of precipitation as a function of time for each organic solvent.

3.2 水 / 有機溶媒系における水の拡散速度

拡散速度は単位時間・単位面積あたりの移動量の時間微分で定義される．そのため，液滴の体積を V，表面積を S とし，縦軸に V/S［m^3/m^2］を横軸に時間をとり，その傾きから拡散速度を算出した．グラフを Fig. 4 に示す．2-ブタノール，2-ブタノンへの純水の拡散速度が 1-ブタノール，2-メチル-1-プロパノールを用いた場合に比べて非常に速いことがわかった．液 - 液界面晶析法において，溶媒の拡散速度は過飽和状態を形成する速度に等しい．用いる有機溶媒との親和性により，溶質個々の析出速度も変化すると考えられるため，有機溶媒の変更という簡単なプロセスで析出速度の制御が可能であると考えられる．

3.3 各有機溶媒における析出量

4 種類の有機溶媒を用いて，それぞれの溶質の析出量を測定した結果を Fig. 5 に示す．塩化ナトリウムは時間を長くすると析出量も増加したが，グリシン，アラニン，システインはほぼ一定の値となった．これらのことから，溶質ごとに析出量が大きく異なることが確認できた．また，有機溶媒ごとに水との相互溶解度が異なるため，有機溶媒の種類によっても析出量が変化することがわかった．析出量の時間変化から 15 s から 60 s という短い時間において，1-ブタノールを用いた場合はグリシンの析出量が塩化ナトリウムの析出量を上回っていた．一方，2-ブタノールを用いた場合はいずれの時間においても塩化ナトリウムの析出量の方が大きくなった．析出挙動の観察結果では，いずれの濃度条件においてもグリシンが先に析出したが，有機溶媒を 2-ブタノールに変えることで析出の順番が変わり，塩化ナトリウムの結晶を先に析出させることができるのではないかと考えられる．

4. まとめ

液－液界面晶析法を用いた複合粒子の作製において，原料の濃度比が作製した粒子の形態に与える影響について検討し，複合構造を制御することを試みた．原料の濃度比によって析出挙動や作製した粒子の形態に大きな影響を与えていることが分かった．また，有機溶媒の種類によっても析出挙動，粒子の形態が変化することが分かった．そのため，液－液界面晶析法を用いた複合粒子の作製において，濃度比と適切な有機溶媒の選択によって制御が可能であることが示唆された．

外部発表成果

論文発表

1. Y. Deki, K. Kadota, Y. Tozuka, A. Shimosaka, Y. Shirakawa, “Mutual diffusion diagram of liquid-liquid interfaces for morphological control of NaCl crystals” *J. Mol. Liq.* 223 (2016) 462–468.

口頭・ポスター発表

1. 出来 祐人，下坂 厚子，吉田 幹生，白川 善幸，“数値解析による液液二相界面拡散現象の定量化と結晶形態の予測” 粉体工学会 第 51 回技術討論会，東京，2016 年 6 月．
2. 出来 祐人，下坂 厚子，吉田 幹生，白川 善幸，“経験的知見から脱出！結晶は頭で作れ！！” 化学工学会 第 4 回シーズフォーラム，京都，2016 年 10 月．
3. 出来 祐人，下坂 厚子，吉田 幹生，白川 善幸，“拡散方程式を用いた液液二相間における界面近傍の濃度計算と析出結晶の形態制御” 粉体工学会秋期研究発表会，東京，2016 年 11 月．

研究者育成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

15505

中空シリカ粒子の白色 LED への応用

Application of Hollow Silica Particles to White LED

援助対象者 Scholarship Student: 中島　佑樹　Yuki NAKASHIMA
名古屋工業大学大学院工学研究科　博士課程後期 1 年　中島　佑樹
Graduate school of Engineering, Nagoya Institute of Technology, PhD Student (D1)
E-mail: 28511002@stn.nitech.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 藤　正督　Masayoshi FUJI
教授，Professor
E-mail: fuji@nitech.ac.jp

成 果 の 概 要

本報告では，白色 LED の特性向上のため物質内包性，及び光高透過・散乱性を有する中空シリカ粒子に着目し研究を行った．従来の白色 LED は，光を拡散させる拡散板，及び光を白色化させるための蛍光層での光の減衰が問題となっている．そこで，上記に示した特性を有する中空シリカ粒子内に現行品の蛍光層よりも光の減衰が少ない量子ドット（QD）を内包することでこれらの問題の解決を試みた．中空粒子は一般的に①テンプレートの作製，②シリカのコーティング，③テンプレートの除去の 3 つの工程で構成されている．①の段階で QD を添加することで，QD を中空粒子に内包できると考えられる．ポリアクリル酸（PAA）エマルジョンテンプレートを用いた中空粒子合成では，テンプレートとして PAA 水溶液を用いており固体テンプレートと比較すると容易に粒子の内包が可能であるため，本目的に適した手法である．しかしながら，PAA エマルジョンテンプレート法による中空粒子合成には長時間要するとともに粒子が多分布になるという問題がある．そこで，中空粒子への QD の内包の前段階として PAA エマルジョンテンプレート法の改善を試みた．

PAA/NH_3 エマルジョンテンプレート法では，粒子をテンプレートとする従来のテンプレート法と異なり不安定なエマルジョンをテンプレートとしている．従って，エマルジョン表面の運動性が高いためにシリカシェルの形成を阻害し長時間の合成時間を要すると考えられる．また，エマルジョンの安定性が低いため，エマルジョン液滴同士が合一してしまい，粒子径が多分布となっていると考えられる．高分子水溶液は高分子の分子量に比例し粘度が上昇（運動性の低下）する事が知られている．そこで，PAA の分子量を増大させることで，テンプレートを安定化（高粘度化）させ，単分散微細シリカ中空粒子の短時間合成に着手した．

0.12 g の PAA を 2 ml の 25% アンモニア水に溶解し PAA/NH_3 溶液を作製した．その後，PAA/NH_3 溶液を 35 ml のエタノールに添加することでテンプレートを作製した．シリカ源のテトラエチルオルソシリケート（TEOS）を 20 μL/min で 2 ml 滴下した．その後，適当な時間に溶液を採取し，遠心分離・水による洗浄を行うことで，テンプレートを除去しシリカ中

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

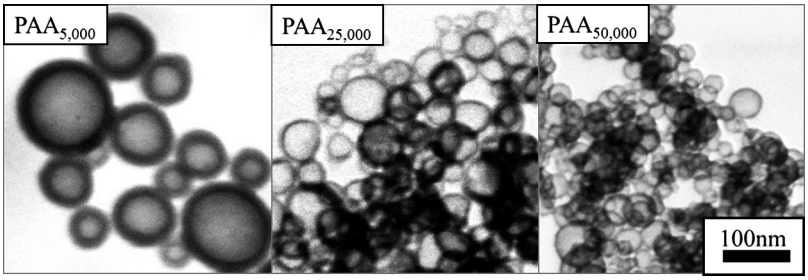


図 1　各分子量の PAA を用いて作製された中空粒子の STEM 像.

空粒子を得た．本実験では，分子量 5,000, 25,000，50,000，250,000 の 4 種類の PAA を用いて実験を行った.

図 1 に各分子量の PAA を用いて合成されたシリカ中空粒子の STEM 画像を示す. $PAA_{250,000}$ では，PAA の凝集により沈殿物が生成し中空粒子は得られなかった．図 1 より，$PAA_{5,000}$ では広い粒度分布を有したシリカ中空粒子が観測され，20–150 nm 程度であった. $PAA_{25,000}$ では，20–100 nm 程度の粒子径，$PAA_{50,000}$ では，20–30 nm の微細なシリカ中空粒子が観測された．本結果より，分子量の増大に伴い粒子径が小さくなり，均一になっている事が示された．また，$PAA_{250,000}$ では，滴下直後に沈殿物を形成しエマルジョンを形成しなかったため，テンプレートとして用いる事ができなかった.

各分子量の PAA を用いて作製された PAA/NH_3 水溶液の粘度を測定した．分子量の増大に対して粘度が上昇し，それぞれ 2.1 mPa·s, 8.6 mPa·s，14.7 mPa·s，及び 477.0 mPa·s であった．この結果より，分子量の増大に伴い水溶液の粘度が上昇しており，Mark-Houwink-Sakurada 式と相関があることが示された．粘度上昇の結果，高分子量の PAA を用いた場合，エタノール中でテンプレートが安定化できると考えられる．また，$PAA_{250,000}$ では，他の PAA/NH_3 と比較し非常に高い粘度を有していた．従って，運動性が非常に低く液滴を微細化できなかったため, 沈殿物が生成したと考えられる.

動的光散乱法（DLS）により，エタノール中でのテンプレートの粒子径を評価した．その結果を図 2 に示す．分子量の増大に伴い液滴は微細化し平均粒子径は，$PAA_{5,000}$ で 210 nm,

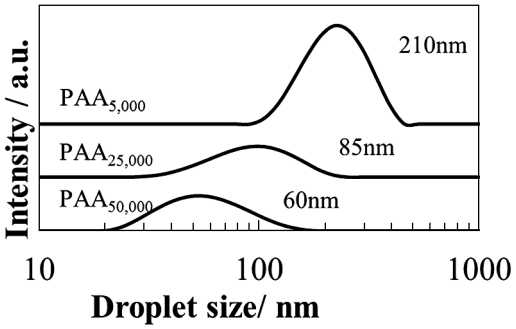


図 2　各分子量の PAA を用いて作製された PAA エマルジョンテンプレートの DLS 結果.

$PAA_{25,000}$ で 85 nm, $PAA_{50,000}$ で 60 nm であった．これは，PAA/NH_3 液滴の安定性が向上し，微細な液滴が合一せず安定して存在できたためであると考えられる．また，得られた結果は STEM により観察したシリカ中空粒子の粒子径（図 1）と相関があり，PAA/NH_3 がテンプレートとして用いられている事が示された.

TEOS の反応率を測定するために，遠心分離で得られた上澄み溶液を ICP により分析した．得られた結果と TEOS 仕込み濃度から TEOS の反応率を算出した．その結果を図 3 に示す. $PAA_{5,000}$ では TEOS の反応率は TEOS 添加直後で 80%，6 時間で 85% に到達しその後は一定になった．$PAA_{25,000}$ では TEOS の反応率は TEOS 添加直後で 85%，6 時間で 90% に到達しその後は一定になった．$PAA_{50,000}$ では TEOS の反応率は TEOS 添加直後で 95%，6 時間で 97% に到達しその後は一定になった．従って，PAA の分子量の増大に伴い，TEOS の反応率が上昇する事が示された.

以上の結果より，高分子量の PAA をテンプレートとして作製された中空粒子は，粒子径の

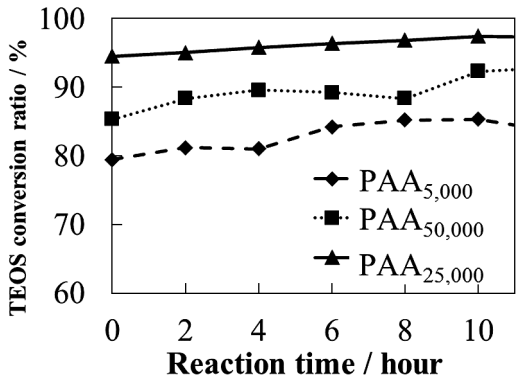


図 3　各分子量の PAA を用いて作製された中空粒子の各反応時間における TEOS の反応率.

微細化及び均一化することが示された．また，TEOS の反応率も向上することが示された．図 4 に本反応系のテンプレートの模式図を示す．本反応では，テンプレート表面の NH_3 のみが触媒として作用可能であるため，TEOS の加水分解はテンプレート表面でのみ進行する．本実験において，テンプレートの総体積は同様であるため，粒子径の微細化に伴い，テンプレートの表面積は大きくなる．表面積の増大に伴い，TEOS の反応場，及びエマルジョン表面に存在する NH_3 量が増大すると考えられる．本反応系では，内部に存在する NH_3 は触媒として作用できないため，表面に多くの NH_3 が存在す

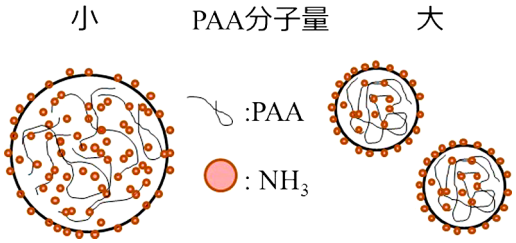


図 4　分子量の異なる PAA で作製されたエマルジョンテンプレートの模式図.

ることにより多くの NH_3 が触媒として作用できる．これらの影響により，高分子量の PAA を用いることで TEOS の反応率の上昇，及びシリカシェルの迅速形成が可能になったと考えられる．

以上より，分子量 50,000 の PAA を用いることで，20 nm の粒子径が均一なシリカ中空粒子を短時間（2 時間）かつ高 TEOS 反応率（95%）で得る事ができた．これは，高分子量の PAA を用いることでテンプレートの粘度が上昇し安定化したためだと考えられる．また，テンプレートの微細化により，テンプレートの表面積が増大し，TEOS の反応場，及び触媒として作用する NH_3 量が増大した．その結果，高分子量の PAA を用いることで TEOS の反応率が向上し，迅速なシリカシェル形成が可能となった．

外部発表成果

論文発表

1. Y. Nakashima, C. Takai, C. Wanghui, H. R-Khosroshahi, T. Shirai, M. Fuji, Control size distribution of hollow silica nanoparticles by viscosity of emulsion template, Colloids Surf. A 507 (2016) 164–169.
2. Y. Nakashima, C. Takai, H. R-Khosroshahi, T. Shirai, M. Fuji, Effects of primary- and secondary-amines on the formation of hollow silica nanoparticles by using emulsion template method, Colloids Surf. A 506 (2016) 849–854.

口頭発表

1. 中島 佑樹，高井 千加，Hadi Razavi，白井 孝，藤 正督，エマルジョンテンプレート法を用いた単分散微細シリカ中空粒子の作製，粉体工学会春季研究発表，5 月 17–18 日.
2. 中島 佑樹，ポリアクリル酸／アンモニアエマルジョンテンプレート法における分子量及び触媒の影響，2016 年度第 1 回粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会，7 月 28–30 日.

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.24(2016) 159–162 /Doi:10.14356/hptf.15506

研究者育成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

15506

気系流動層中における粗大物体の浮沈挙動について

Floating and Sinking Motion of Large Objects in a Gas-fluidized Bed

東田　恭平

援助対象者 Scholarship Student: 東田　恭平　Kyohei HIGASHIDA
大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻　博士後期課程 3 年
Department of Mechanical Engineering, Osaka University, PhD Student (D3)
E-mail: higashida@cf.mech.eng.osaka-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 田中　敏嗣　Toshitsugu TANAKA
教授，Professor
E-mail: Tanaka@mech.eng.osaka-u.ac.jp

成　果　の　概　要

1. 緒言

粉粒体を気流で流動化させる固気流動層は，粒子の混合や固気間の接触に優れていることから，反応，燃焼，乾燥等に広く用いられている．これらの流動層の応用において，層内の粒子サイズは均一ではなく，様々な大きさの粒子が混在している場合が多い．石炭ガス化炉を例にとると，炉内に存在する石炭は，流動媒体であるけい砂よりも 10 ～ 100 倍程度大きい．粒径の違いは，粒子群の混合特性に大きく影響し，場合によっては偏析を引き起こすことが知られている．偏析は，装置の効率低下の要因にもなり得るため，層内における粒径が大きく異なる粒子群の挙動について理解することは重要である．

そこで本研究では，粒径が大きく異なる二種類の粒子を含む二次元気泡流動層について，DEM-CFD モデルに基づく大規模数値計算を行い，粒子群の混合過程を解析した．

2. 計算モデル

計算手法としては，離散要素法（DEM）と数値流体力学（CFD）をカップリングした，DEM-CFD モデル [1] を用いた．さらに本研究では，粒径が大きく異なる二種類の粒子を扱うため，これらの運動を考慮できる Fictitious Particle Method[2] を組み込んで計算を行った．

流体計算の基礎式は，次に示す局所相平均量に対する連続の式と運動方程式 [3] である．

$$\frac{\partial}{\partial t}\varepsilon + \nabla\cdot(\varepsilon \boldsymbol{u}) = 0 \tag{1}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon \boldsymbol{u}) + \nabla\cdot(\varepsilon \boldsymbol{u}\boldsymbol{u}) = -\frac{\varepsilon}{\rho_{\mathrm{f}}}\nabla p + \boldsymbol{f} \tag{2}$$

ここで，$\boldsymbol{u}$，p，ρ_{f}，ε はそれぞれ，局所相平均された流体速度，圧力，流体の密度，空隙率である．また，$\boldsymbol{f}$ は，固体－流体間の運動量交換を表す項である．$\boldsymbol{f}$ の与え方については，Tsuji らによって詳しく説明されている [2]．

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

固体運動は，個々の粒子および粗大物体についての並進と回転の運動方程式を解くことによって計算される．また，固体間の接触力は，ばね，ダッシュポットおよび摩擦スライダーで構成された DEM の接触力モデル [4] を用いて与えた．

3. 計算条件

流動層容器サイズは，奥行き 25 mm，幅 1000 mm，高さ 2000 mm の矩形容器である．幅方向に対して，奥行き方向の運動が制限された，いわゆる二次元流動層であるが，計算は三次元で行った．粒子形状はすべて真球である．石炭ガス化炉中のけい砂と石炭粒子を想定し，小粒子を直径 1 mm，密度 2500 kg/m^3，大粒子を直径 20 mm，密度 1600 kg/m^3 とした．大粒子は小粒子よりも 20 倍大きく，さらに流体計算に用いるセルの一辺の長さは 2.5 mm であり，大粒子はセルサイズよりも大きい．

初期の状態において，容器底部に小粒子 2500 万個を正方配置し，さらにその上に，大粒子 500 個を同様に配置した．初期状態において，小粒子と大粒子は完全に分離されている．このとき，小粒子，大粒子を含めた初期層高は，1200 mm である．また，層内の全小粒子に対する全大粒子の体積比率は，0.16 である．

流入させる気体は，常温の空気を想定しており，層下部から一様に流入させた．小粒子および大粒子の最小流動化速度は，それぞれ u_{mf_S} = 0.56 m/s，u_{mf_L} = 3.1 m/s である．本研究では，小粒子群が気泡流動化している状態での観察を行うため，空塔速度を 0.84 m/s ($1.5u_{mf_S}$) とした．

4. 結果

Fig. 1 に層内における粒子運動の様子を示す．ここでは，計算開始から 50 s 後までの結果を示している．また，小粒子は初期状態での高さに応じて 5 色に色分けされている．本計算では，小粒子群中に気泡が発生する気泡流動化状態が観察された．大粒子は小粒子群の対流に乗って運動し，壁面付近で下降，層中央付近で上昇しながら層内を循環し，次第に層全体へと拡散していった．計算開始から 30 s 以降においては，大粒子は層上部に若干多く分布しているものの，概ね層全体にわたって分散しており，大粒子と小粒子が良好に混合されていることが分かる．

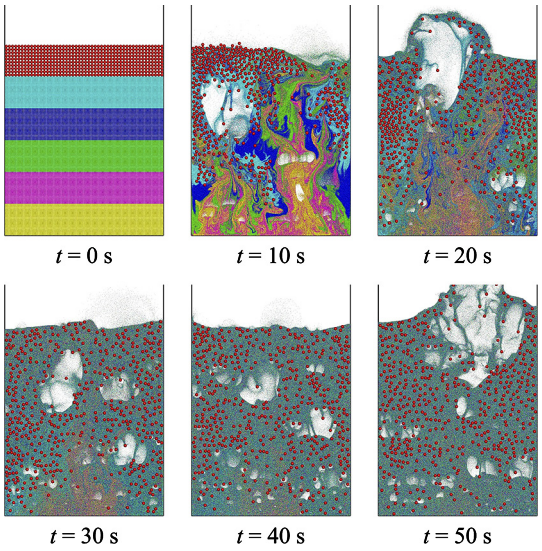


Fig. 1 Motion of particles.

上記の混合過程を定量的に評価するために，次式で定義する Mixing index M を導入した．

$$M = 1 - \frac{N_S + N_L}{2N_S N_L} \sum_k \left| n_L(k) - \frac{n_S(k) + n_L(k)}{N_S + N_L} N_L \right| \quad (3)$$

ここで，n_S(k)，n_L(k) は，それぞれ，層を高さ方向に均等に分割したときの k 番目の領域に含まれる小粒子および大粒子の個数である．また N_S，N_L は，それぞれ，小粒子および大粒子の総数である．式 (3) において，M は 0 から 1 の値をとり，M = 0 のときは，小粒子と大粒子が完全に分離していることを示し，M = 1 のときは，一様に混合していることを示す．本研究では，層を高さ方向に 100 mm 間隔で分割し，M を算出した．Fig. 2 に，M の時系列変化を示す．計算開始直後は混合が急速に進み，次第に混合の進行が緩やかになっていく様子が見られ，30 s 以降は混合の進行がほぼ収束し，定常状態となっている．また M < 1 で定常状態となって

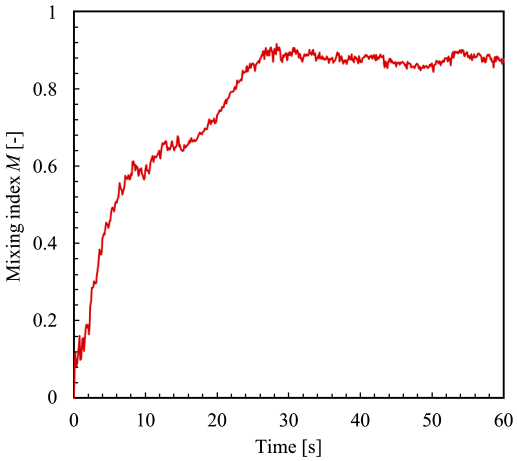
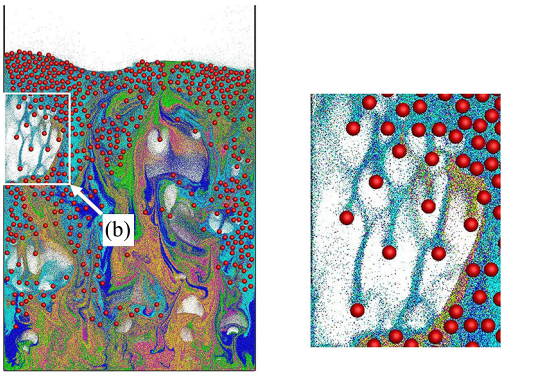


Fig. 2 Time-series of mixing index *M*.



(a) Overall view (b) Enlarged view of a bubble

Fig. 3 Characteristic structure formations inside a bubble.

いることから，小粒子と大粒子が一様には混合されていないことが分かる．これは Fig. 1 で見られたように，大粒子が若干層上部に偏っていることを示している．

次に，層内に発生する気泡と粒子群との相互作用について観察を行った．Fig. 3 (a) は，気泡が大粒子群中を通過する際のスナップショットである．大粒子が気泡内に落下し，それに伴って気泡内に小粒子のクラスターが形成されている様子が，Fig. 3 (b) において観察できる．これは大粒子が作る後流に，小粒子が引き込まれることで生じると考えられる．この現象は単分散流動層では観測されることはなく，本計算のような，粒径が大きく異なる二成分系流動層特有の現象であり，今後更なる詳細な検討を進める予定である．

5. 結言

本研究では，粒径が大きく異なる二種類の粒子を含む二次元気泡流動層について，DEM-CFD モデルに基づく大規模数値計算を行い，粒子群の混合過程を解析した．その結果，大粒子は小粒子群の対流に乗り，壁面付近で下降，層中央付近で上昇しながら層内を循環し，次第に拡散していく様子が観察された．また混合の進行は，大粒子が若干層上部に偏った状態で定常に達した．さらに，大粒子が気泡内に落下する際に，小粒子を引き込むことで，気泡内に小粒子のクラスターが形成される特徴的な現象が観察された．

参考文献

[1] Tsuji Y., Kawaguchi T. and Tanaka T., “Discrete particle simulation of 2-dimensional fluidized-bed”, Powder Technology, 77 (1993) 79–87.

[2] Tsuji T., Higashida K., Okuyama Y. amd Tanaka T., “Fictitious particle method: a numerical model for flows including dense solid s with large size difference”, AIChE Journal, 60 (2014) 1606–1620.

[3] Anderson TB. and Jackson R., “A fluid mechanical description of fluidized beds”, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 6 (1967) 527–539.

[4] Cundall, P.A. and Strack, O.D.L., “No Access A discrete numerical model for granular assemblies”, Géotechnique, 29 (1979) 47–65.

外部発表成果

論文発表

1. Higashida K., Rai K., Yoshimori W., Ikegai T., Tsuji T., Harada S., Oshitani J. and Tanaka T., “Dynamic vertical forces working on a large object floating in gas-fluidized bed: Discrete particle simulation and Lagrangian measure- ment”, Chemical Engineering Science, 151 (2016) 105–115.
2. 辻 拓也，東田 恭平，田中 敏嗣，“粗大な粒子を含む高濃度固気二相流の数値シミュレーション”，粉体工学会誌，54, (2017) 122–129.

口頭・ポスター発表

1. 東田 恭平，辻 拓也，鷲野 公彰，田中 敏嗣，“大粒径比二成分系流動層における粒子混合過程の DEM-CFD シミュレーション”，粉体工学会 2016 年度春期研究発表会 (Kyoto, May 17–18, 2016) BP-2.
2. Higashida K., Tsuji T., Tanaka T., “DEM-CFD simulation for mixing process of binary particles with large size difference in a bubbling fluidized bed”, Fluidization XV (Quebec, Canada, May 22–27, 2016).
3. 東田 恭平，辻 拓也，鷲野 公彰，田中 敏嗣，“粒径の大きく異なる二成分粒子系流動層の大規模 DEM-CFD シミュレーション”，日本流体力学会年会 2016 (Nagoya, Sept. 26–28, 2016).
4. Higashida K., Tsuji T., Tanaka T., “Large-scale DEM-CFD simulation for a pseudo 2-D bubbling fluidized bed containing binary mixture of particles with large size difference”, 2016 AIChE Annual Meeting (San Francisco, USA, Nov. 13–18, 2016) 215f.

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.24(2016) 163–166 /Doi:10.14356/hptf.15507

研究者育成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

15507

機能性粉体調製による難水溶性化合物の溶解性改善

Improvement in Solubility of Poorly Water-soluble Drugs by Preparation of Functional Powder

藤森　美季

援助対象者 Scholarship Student: 藤森　美季　Miki FUJIMORI
大阪薬科大学　薬学博士課程 1 年
Osaka University of Pharmaceutical Sciences, PhD Student (D1)
E-mail: e16052@gap.oups.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 戸塚　裕一　Yuichi TOZUKA
教授，Professor
E-mail: ytozuka@gly.oups.ac.jp

成　果　の　概　要

1. 背景

現在，有用な薬理効果を持った多くの医薬品候補化合物が合成されており，創成される化合物の多くが難水溶性薬物となる．難水溶性薬物は消化管での溶解性が低いため，十分な薬理効果を示す薬物量が体内に吸収されないことが問題となっている．

我々はこれまで，難水溶性薬物と糖転移化合物である α-Glycosyl Stevia（Stevia-G）を溶液中で混合し，それを噴霧乾燥することで糖転移化合物と薬物とのナノコンポジットを形成させ，薬物の溶解性が向上することを報告してきた[1]．さらに，薬物と Stevia-G との系に三成分目として界面活性剤を添加することで薬物の飛躍的な溶解性向上が可能であると報告してきた[2]．しかしながら，3 成分目である界面活性剤が薬物溶解性改善に与える影響についての詳細は明らかでない．

2. 本研究の目的と意義

本研究の目的は，Stevia-G と界面活性剤による薬物の溶解性改善機構を解明することである．これまでの検討において，Stevia-G は弱い界面活性作用を示し，ミセル様の会合体を形成することを明らかにされてきた[3]．そこで，混合ミセルの相互作用を評価する方法として既に適用されている Rubingh 式を，Stevia-G と界面活性剤について適用し，相互作用評価を行った．さらに，等温滴定型熱測定法（Isothermal Titration Calorimetry: ITC）を用いて Stevia-G と界面活性剤間で生じる熱力学的パラメータを算出し，薬物の可溶化メカニズムの解明を試みた．

本研究による Stevia-G と界面活性剤による難水溶性薬物の溶解性改善効果に加えて，Stevia-G と界面活性剤間の相互作用に関する熱力学的な基礎的現象の理解は，製薬・食品会社で問題となっている難水溶性有効成分の商品開発への応用が期待される．

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

3. 研究成果

本研究では，Stevia-G 及び陽イオン性界面活性剤である 1-Dodecylpyridinium chloride（DPC）を使用し，可溶化機構の解明に取り組んだ．

3.1 相互作用パラメータの算出

Stevia-G と界面活性剤の相互作用パラメータは，混合ミセル系の評価として一般的に使用されている Regular solution model の Rubingh 式 [4] により算出した．なお，本実験での Critical micelle concentration（CMC）は，最大泡圧法による界面張力により求めた．

Rubingh モデルでは 2 種の界面活性剤が相互作用している場合，相互作用パラメータであるβの値が負を示すことが報告されている [4]．Table 1 に本実験により得られた各種相互作用パラメータを示す．βの値は，すべて負の値を示し，Stevia-G と DPC の分子間における相互作用が示唆された．また，2 種の界面活性剤が全く相互作用していないと仮定したときの CMC（Ideal, β = 0）と実際に測定した CMC を比較すると実測値は理想値を大きく下回った．これは，検討したすべての DPC モル分率において，Stevia-G と DPC の間で相互作用に基づく混合ミセル様の複合体が形成されていることを示唆する．

Fig. 1 は Stevia-G と DPC による混合ミセル様構造中における DPC のモル分率（X）を示す．本来，界面活性剤の添加量に比例して増加するモル分率 X が，実測値では 0.2 ～ 0.6 を示し，添加した組成比とは異なった比での複合体形成の可能性が示唆された．

Table 1 CMC values as a function of the mole fraction of DPC.

α_{DPC}	${}^{ideal}C_{cmc}$(mM)	${}^{expt}C_{cmc}$(mM)	β
0	10.0	10.0	0
0.05	10.2	5.95	–7.77
0.1	10.5	5.53	–7.75
0.2	11.0	5.77	–7.34
0.5	12.9	4.54	–10.00
0.8	15.6	9.54	–12.58
1	18.1	18.1	0

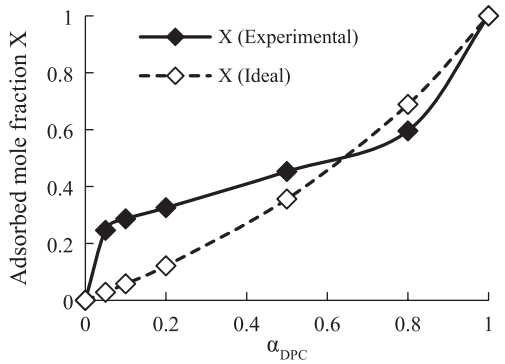


Fig. 1 Values of the mole fraction of DPC in mixed micelle (X).

3.2 ITC による Stevia-G 界面活性剤間の相互作用評価

等温滴定型熱測定法（Isothermal Titration Calorimetry: ITC）による測定では，25°C 条件下においてセル（200 μL）に精製水もしくは Stevia-G 溶液を充填し，シリンジ（40 μL）から試料を 0.5 μL 毎で滴下し評価した．相互作用の評価に用いたギブスエネルギー変化（ΔG）及びエントロピー変化（ΔS）は，測定によって得られた CMC 及び，熱量変化（ΔH）から偽層分離モデルを利用して算出した．

ITC を用いて Stevia-G と DPC 間における相互作用の評価を行った．ITC のセルに蒸留水もしくは Stevia-G 溶液を充填し DPC 溶液を滴下

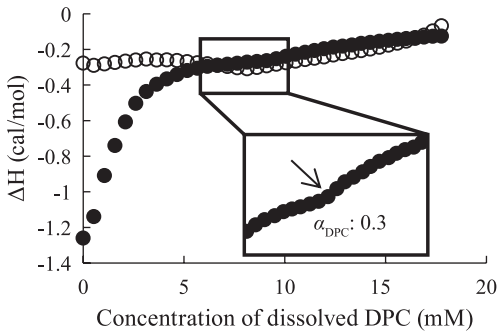


Fig. 2 ITC curves obtained at 25°C for DPC solution titrated into water(○) and into stevia-G solution(●).

した結果を Fig. 2 に示す．Fig. 2 より両プロットの ΔH の違いは Stevia-G と界面活性剤の相互作用を表している [5]．また, DPC モル分率が 0.3 において得られたプロットに変曲点が観察されたことから，Stevia-G と界面活性剤の混合ミセル様の構造が変化した可能性が示唆された．

続いて，ITC を用いて熱力学的パラメータの算出を行った．求めた ΔH，ΔG，ΔS の値を Table 2 に示す．異なるモル分率で調製した Stevia-G と DPC の混合溶液においては，ΔH の値が 0.2 と 0.5 の間を境に正負が変化しており，Fig. 2 の Stevia-G 存在下での DPC 添加時に生じた変曲点が観察された DPC モル分率が 0.3 であったこととあわせて，ここでの構造変化の可能性が示唆された．また ΔG の値はすべての比でマイナスを示し，特に 0.5 のときに最も自発的に混合ミセル様の構造体を形成することが明らかとなった．また，ΔS はすべてのモル分率で正の値を示しミセル形成には疎水性相互作用が寄与していると示唆された．

3.3　溶解度試験

モデル薬物として BCS Class II に属する酸性医薬品である Mefenamic Acid（MFA）と塩基性医薬品である Clotrimazole（CTZ）を用いた．薬物の溶解度は，薬物を 50 mg として精製水 25 mL，37°C，で 24 時間のインキュベーションを行い，平衡溶解度に達した後，HPLC にて測定した．各添加剤添加時の溶解度は，薬物 50 mg に対し Stevia-G/DPC の総物質量を固定し各モル比で添加し同様の条件でインキュベーションを行った．

各 DPC モル分率での溶解度試験の結果を Fig. 4 に示す．その結果 MFA，CTZ ともに DPC 単独及び Stevia-G 単独よりも 2 成分を混合した際に顕著に溶解度の向上を示した. また, Stevia-G，DPC を DPC モル分率 0.8 で添加した際に最も溶解性の改善効果が高いことが示された．これは，薬物溶解度が糖転移ステビアと界面活性剤の相互作用だけでなく，混合ミセルと薬物との相互作用も寄与していることからこのような結果になったと考えられる．

Table 2　Contributions of thermodynamic parameters of micellization of Stevia-G and surfactant.

α_{DPC}	ΔH_{mic} (kJ/mol)	ΔG_{mic} (kJ/mol)	ΔS_{mic} (J/K·mol)
0	–1.71	–21.2	65.5
0.05	–0.94	–24.8	80.1
0.1	–0.65	–24.2	79.0
0.2	–0.71	–24.5	79.9
0.5	0.47	–25.4	86.7
0.8	1.30	–23.3	82.5
1	3.22	–20.2	78.7

3.4　結論

Stevia-G と DPC は，疎水性相互作用によって混合ミセルを形成しており, DPC モル分率が 0.5

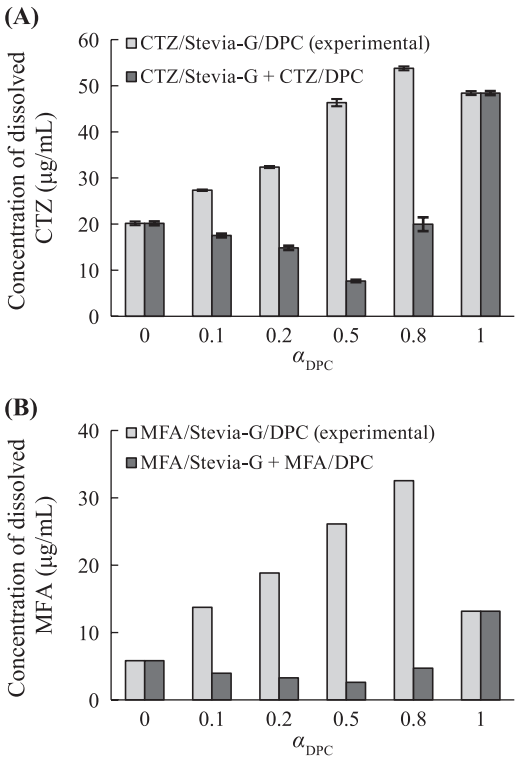


Fig. 3　(A), (B) Difference in concentration of dissolved drugs between ternary system and the sum of binary system as a function of the mole fraction of DPC.

のとき最も CMC が低下する．また難水溶性薬物の可溶化効果は DPC 単独及び Stevia-G 単独よりも 2 成分を混合した際に，顕著に向上することを明らかにした．この Stevia-G と界面活性剤の溶解性改善技術を用いて高溶解性の機能性粉体を調製することは，医薬品及び健康食品開発における貢献が期待される．

参考文献

[1] Uchiyama H., Tozuka Y., Asamato F., Takeuchi H., Euro. J. Pharm. Sci. 43 (2011) 71–77.
[2] Uchiyama H., Tozuka Y., Nishikawa M., Takeuchi H., Int. J. Pharm. 428 (2012) 183–186.
[3] Zhang J., Higashi K., Ueda K., Kadota K., Tozuka Y., Limwikrant W., Yamamoto K., Moribe K., Int. J. Pharm. 465 (2014) 255–261.
[4] Kakehashi R., Shizuma M., Yamamura S., Takeda T., J. Colloid Interface Sci. 279 (2004) 253–258.
[5] Watson L., César B., Kam C. T., Biochimica et Biophysica Acta 1860 (2016) 999–101.

外 部 発 表 成 果

論文発表

1. M. Fujimori, K. Kadota, Y. Tozuka., Mixed Micelle System Produced by Interaction Between Transglycosylated Stevia and an Ionic Surfactant Improves Dissolution Profile of Mefenamic Acid, Journal of Pharmaceutical Sciences, 106 (2017) 1117–1123.

口頭・ポスター発表

1. 藤森 美季, 内山 博雅, 門田 和紀, 戸塚 裕一, “機能性食品添加剤と界面活性剤による混合ミセルの熱力学的評価” 粉体工学会 2016 年度 秋期研究発表会（Tokyo, November 29–30, 2016）BP-3.
2. M. Fujimori, K. Kadota, Y. Tozuka., “Improvement in dissolution profile of poor water-soluble compounds using mixed micelle formation between transglycosylated stevia and ionic surfactant”, 1st Food Chemistry Conference (Amsterdam, Netherlands, October 30–November 1, 2016) P2.1.11.

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.24(2016) 167–169 /Doi:10.14356/hptf.15508

研究者育成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

15508

ホタテ貝殻粉体を用いた放射線汚染水処理剤の開発

Development of Radiation Contaminated Water Treatment Agent Using Scallop Shell Powder

三原　史寛

援助対象者 Scholarship Student: 三原　史寛　Fumihiro MIHARA
東京理科大学大学院 理工学研究科 工業化学専攻
博士後期課程 1 年
Graduate school of pure and applied chemistry, Tokyo University of Science,
PhD Student (D1)
E-mail: 7216709@ed.tus.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 竹内　謙　Ken TAKEUCHI
教授，Professor
E-mail: ken@rs.kagu.tus.ac.jp

成 果 の 概 要

研究背景

ホタテガイの水揚げ量は毎年約 50 万トン（農林水産省，2016）で，その内およそ 25 万トンの貝殻が産業廃棄物となっている．ホタテガイ養殖量の多い北日本において貝殻の処理は大きな問題であり，その利用法を模索する必要がある．現在，廃棄されているホタテ貝殻の一部は $CaCO_3$ の原料としてチョークや土壌改良剤等に使われている．しかし，年間 2 億トン（牧雄一郎ら，2000）が産出されている石灰岩がすでに $CaCO_3$ の原料として用いられているため，貝殻由来の製品は普及が進んでいない．普及を促進させるためには，ホタテ貝殻特有の性質を見出し，製品に反映させる必要がある．一方で，2016 年 4 月の原発に関する報告書（東京電力，2016）によると福島第一原発周辺には約 80 万トンの汚染水が蓄積し，その処理が問題となっている．汚染水には Cs や Sr 等の放射性物質が含まれており，これらを効率良く回収することがその処理の鍵となる．特に放射性物質の中でも人体に残存しやすく，より危険な Sr^{2+} を吸着する技術の開発が急がれるが，既存の吸着剤は環境負荷が高くコストがかかる．そこで我々は安価で安全なホタテ貝殻を原料とした吸着剤の作成を試み，粉砕したホタテ貝殻が水溶液中の Sr^{2+} を除去できることを見いだした（Mihara F. et al., 2015）．本報告では，ホタテ貝殻の Sr^{2+} 除去剤としての可能性を検証した研究結果について記す．

実験方法

北海道産ホタテガイから身を取り除いた貝殻を材料として用いる．貝殻から汚れを取り除き，超音波洗浄機で 60 分洗浄を行った．乾燥させたホタテ貝殻 60 g を数 cm 角に割り，スタンプミル（nitto 社，ANS-143）に入れ，ホタテ貝殻

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

を 3 h 粉砕し粉末状にした．さらに，粉末粒径を小さくするために自動乳鉢（nitto 社，AMM-1400）を用いて 3 h 粉砕し，粒径を揃えるために分級機（Retsch 社，AS2000）を用いてふるい分けした．ふるいによって分けられた 25–53 μm の粒径をもつ粉末を実験に使用した．また，石灰岩もスタンプミルでの粉砕以降，同様の操作を行い粉末作成した．次にその粉体の表面積を BET 比表面積測定装置で測定した．また，粉末作成時に用いた自動乳鉢は，粉砕時間を変化させてそれらの粉末の Sr^{2+} 吸着能を調べた．作成した粉末を $SrCl_2$ 水溶液に加え懸濁させた．所定時間毎に懸濁液を濾過し，濾液中の Sr^{2+} 濃度を原子吸光光度計（AA）で測定した．

成果詳細

表面積の測定結果（Fig. 1）より，$CaCO_3$ の市販試薬と比べ，ホタテ貝殻は約 10 倍の比表面積を有していた．

一般に，比表面積が大きいほど吸着能が高い．そこで，ホタテ貝殻を吸着剤に応用できると考え，吸着実験を行った．ホタテ貝殻粉末を様々な濃度の $SrCl_2$ 水溶液に加えて懸濁させ，所定時間毎に採取した濾液中の Sr^{2+} 残留率の測定を行い，Sr^{2+} 吸着能を評価した．Fig. 2 より 500 mg·L^{-1} 以下の濃度域において試薬 $CaCO_3$ とホタテ貝殻，石灰岩が異なる吸着性能を示した．

この濃度部分においては，試薬 $CaCO_3$ には

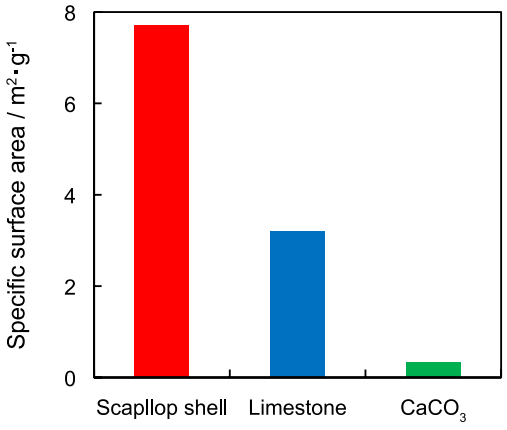


Fig. 1 Comparison of specific surface area.

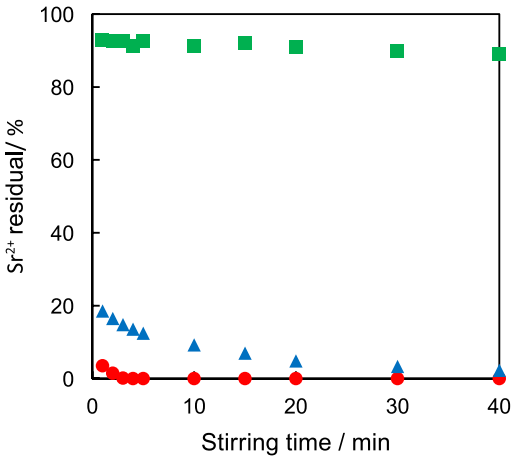


Fig. 3 Sr^{2+} residual % in the solution as a function of suspension time.

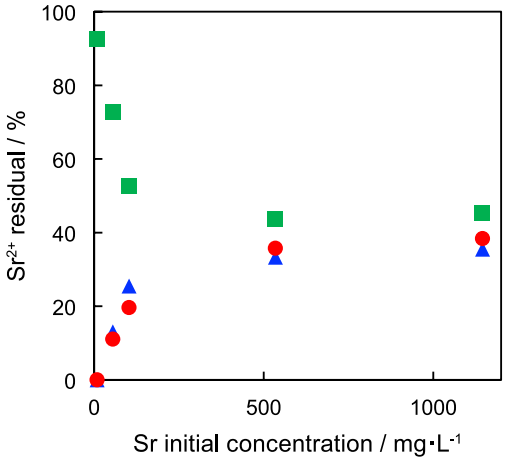


Fig. 2 Initial concentration of Sr^{2+} dependent on capability of removing Sr^{2+}.

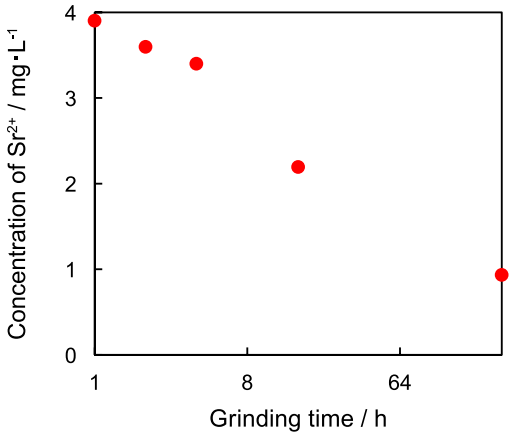


Fig. 4 Grinding time dependent on capability of removing Sr^{2+}.

ないホタテ貝殻にしか発揮されない特性があると推測される．そこで，ホタテ貝殻粉末をSr10 mg·L^{-1} の $SrCl_2$ 水溶液に加えて懸濁させ，所定時間毎に採取した濾液中の Sr^{2+} 残留率の測定を行い，Sr^{2+} 吸着能を評価した．

Fig. 3 のようにホタテ貝殻粉末は，濃度10 mg·L^{-1} の Sr^{2+} を 3 分間で AA の検出限界以下（0.01 mg·L^{-1}）まで下げることができた．ホタテ貝殻が他の 2 物質と異なる性能を示したことについて，貝殻を粉砕する工程を疑った．そこで，自動乳鉢による粉砕時間と Sr^{2+} 吸着性能の関係性を検証した．

Fig. 4 に示すように粉砕時間が増加するにつれ，Sr^{2+} 吸着性能が向上する傾向がみられた．今後，粉体表面の状態が Sr^{2+} 吸着性能に及ぼす影響を研究していく予定である．

参考文献

[1] Mihara F., Takeuchi K., Tamura S., Idemoto Y., Kogo Y., The Use of Scallop Shell Powder as a Method of Extracting Alkaline-Earth Metals, ECS Transactions, 66 (2015), 9–13

[2] 牧 雄一郎，松本仁之，“石灰石鉱業の現状と課題”，地質ニュース，547, p. 23–35 (2000).

[3] 農林水産省，平成 27 年漁業・養殖業生産統計，p. 3–4 (2016). http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/kaimen_gyosei/pdf/gyogyou_seisan_15_1.pdf

[4] 東京電力，廃炉・汚染水対策の概要，p. 5 (2016). http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/roadmap/images1/images2/d161027_05-j.pdf

外部発表成果

論文発表

1. Mihara F., Takeuchi K., Tamura S., Idemoto Y., Kogo Y., The Use of Scallop Shell Powder as a Method of Extracting Strontium, MRS Advances, First View Article (2016) 1–8.

口頭・ポスター発表

1. 三原 史寛，秋山 好嗣，竹内 謙，井手本 康，“水溶液中におけるホタテ貝殻粉末の Sr イオン吸着特性”，第 30 回日本吸着学会研究発表会（Nagasaki, Nov.10–11, 2016）P-27.
2. 三原 史寛，竹内 謙，“ホタテ貝殻粉末を利用した Sr イオンの回収”平成 28 年度青函水産試験研究交流会議（Hokkaido, Dec.12–13, 2016）.
3. Mihara F., Takeuchi K., Tamura S., Kogo Y., Idemoto Y., “Mechanism of removing Sr^{2+} by using scallop shell powder” 5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Lisbon, Portugal, Mar.6–10,2017) P1.108.

他過去に招待公演 2 回，国際発表 3 回，国内発表 7 回.

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.24(2016) 170–173 /Doi:10.14356/hptf.15509

研究者育成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

15509

希土類賦活パイロシリケート型粉体シンチレータ

Rare-earth Activated Pyrosilicate-type Powder Scintillator

援助対象者 Scholarship Student: 村上　力輝斗　Rikito MURAKAMI
東北大学大学院工学研究科　博士課程前期 2 年
School of Engineering, Tohoku University, Master's second year
E-mail: r_murakami@imr.tohoku.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 黒澤　俊介　Shunsuke KUROSAWA
准教授，Associate professor
E-mail: kurosawa@imr.tohoku.ac.jp

村上　力輝斗

成 果 の 概 要

1. 緒言

シンチレータは X 線やγ線といった高エネルギー（数 keV ～数 GeV）の放射線を数 eV 程度の可視光線に変換する材料であり，光検出器と組み合わせることで，医療用イメージングや地下資源の探査など幅広い分野に応用されている．特に酸化物結晶シンチレータは，高い密度と発光量および化学的安定性を有し，X 線やγ線を効率的に検出できることから，資源探査における過酷な高温環境においても使用されている．近年，Ce 賦活希土類パイロシリケート（Ce:$RE_2Si_2O_7$，RE：希土類元素）が既存の酸化物シンチレータに比べ，高い発光量，エネルギー分解能，および高温での発光量安定性を有することが見出され，当グループでは，既存のシリケート型シンチレータのうち最も高い発光量（～ 42,000 ph./MeV）およびエネルギー分解能（～ 4.8%, FWHM@662 keV）を有する Ce:$(Gd,La)_2Si_2O_7$（Ce:La-GPS）を開発した [1–3]．

$Gd_2Si_2O_7$，$La_2Si_2O_7$ および $Ce_2Si_2O_7$ はいずれも非一致溶融組成であり，通常のチョクラルスキー法などによる融液成長では単結晶を育成することができない．これらを混合した Ce:La-GPS は，融液成長が可能であることが見出されており，γ線検出用シンチレータとして，高い発光量およびエネルギー分解能を有する Ce-La-Gd 組成比が探索されている．これに対し，La 濃度が非常に高い場合等の単結晶育成が困難な領域における発光特性は調査されていない．

La-GPS おいて，非弾性的相互作用によって入射光子エネルギーが 1/e になるまでの厚さの変化を Fig. 1 に示した（[4] より算出）．これにより，100 keV 程度の比較的低エネルギーの光子は百 μm 程度で減衰することがわかる．X 線を用いる非破壊検査や医療用イメージングにおいては数十から 100 keV 程度のエネルギーが用いられることから，La-GPS による検出素子厚さは 100 μm 程度で良いと考えられる．

γ線検出用途の場合，十分に入射エネルギーを減衰させ，シンチレーション光の損失を極力少なく取り出すためには，数 cm の透明なバルクが必要となることから，良好な発光特性を有

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

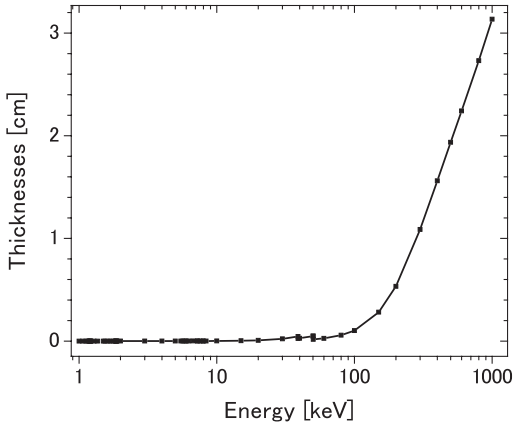


Fig. 1　入射する光子エネルギーと，エネルギーが 1/e に減衰する La-GPS の厚さ.

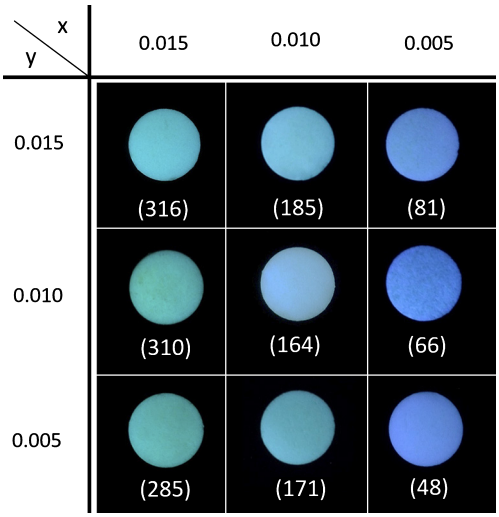


Fig. 2　Ce，Tb 共添加 $(Gd_{0.7-x},Tb_x,La_{0.3-y},Ce_y)_2Si_2O_7$ の UV（～ 265 nm）照射下での発光と 546 nm における XRL 発光強度［a. u.］（括弧内）.

する組成比であっても，融液からの単結晶育成が困難な場合には実用に供すことが難しい．希土類パイロシリケートは一部を除き非一致溶融組成であるが，固相反応により多結晶体を作製することが可能であることから，低エネルギーの光子（X 線），ないしは物質表面で吸収される α 線に対する検出素子としては，百 μm 程度の結晶粒径を有する粉体を利用することができ，これに伴い，組成探索の幅を非常に広げることが可能となる.

X 線イメージングの検出素子としては CCD や CMOS が使われており，シンチレータの発

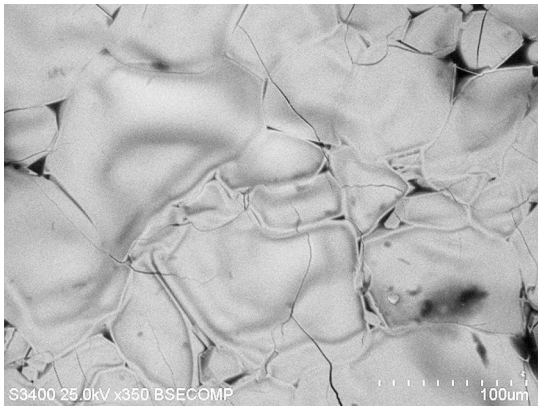


Fig. 3　$(Gd_{0.685},Tb_{0.015},La_{0.285},Ce_{0.015})_2Si_2O_7$ 焼結体表面の反射電子像.

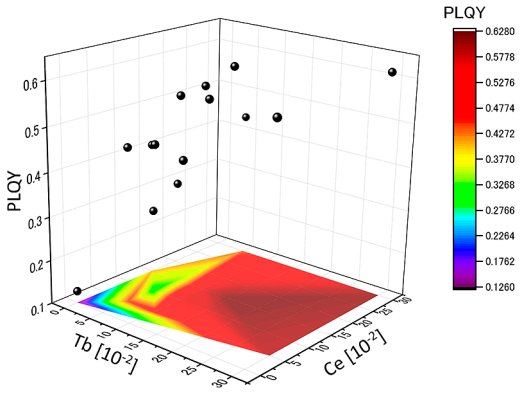


Fig. 4　$(Gd_{0.7-x},Tb_x,La_{0.3-y},Ce_y)_2Si_2O_7$（x = 0 ～ 0.030, y = 0 ～ 0.030）における PLQY（313 nm 励起）の組成依存性.

光波長は検出素子の波長感度が良好な 500 ～ 700 nm の領域であることが望ましい．この波長域の発光としては，Tb^{3+} や Eu^{3+} などの希土類イオンにおける 4f 準位間の発光が広く知られている．これまでに当グループは Tb^{3+} ないし Eu^{3+} を添加した La-GPS の発光特性について調査し，Eu^{3+} の $^5D_0$–$^7F_2$ の発光（600 ～ 635 nm），Tb^{3+} の $^5D_4$–$^7F_5$ 発光（530 ～ 570 nm）についてフォトルミネッセンス内部量子収率（PLQY）がそれぞれ約 43% および約 57% になること，また Gd^{3+} からのエネルギー移動がそれぞれの発光中心に対して発生することを報告している [5]．ここで，ホストからのエネルギー移動による量子収率の向上は光増感効果として知られ，$LaPO_4$ における Ce から Tb へのエネ

ルギー移動などが報告されている [6].

本研究では，Eu^{3+} に比して高い PLQY を示した Tb^{3+} に注目し，既にγ線用シンチレータとして高い発光効率が確認されている Ce^{3+} とのエネルギー移動による光増感効果を得ることを目的として，Ce,Tb 共添加 La-GPS の発光特性について調査した．希土類パイロシリケートは，希土類サイトを占めるイオンの半径や作製条件によって多くの異なる構造をとることが知られている．複数の希土類を混合した場合，構造が組成比によって変化することが予想されるため，本研究では，Ce および Tb を含む La-GPS における組成探索の第一歩として，同一の構造を維持すると考えられる組成の範囲において発光特性の変化を調査した．

2. 実験方法

Gd_2O_3，La_2O_3，CeO_2，Tb_4O_7 粉末（純度 99.99%）および SiO_2 粉末（純度 99.995%）を用いて，$(Gd_{0.7-x},Tb_x,La_{0.3-y},Ce_y)_2Si_2O_7$（x = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.030, y = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.030）焼結体を作製した．ここで，希土類の組成比は各置換サイトにおけるイオン半径を考慮した．粉末はアルミナ乳鉢と無水エタノールを用いて湿式混合し，油圧プレス機で圧粉を行った．焼結にはマッフル炉を用い，大気中で 1670 ～ 1690°C に 24 時間以上保持して焼結を行った．得られた焼結体の表面を走査電子顕微鏡（S-3400N，日立ハイテクノロジーズ）により観察した．またフォトルミネッセンス（PL）発光特性は，室温にて PL 絶対量子収率（PLQY）測定装置（C9920-02G，浜松ホトニクス）および反射型X線励起ラジオルミネッセンス（XRL）により測定した．ここで，XRL での受光素子には CCD（DU-420-OE, Andor）を用いた．

3. 実験結果および考察

得られた各焼結体について，UV ランプ（約 265 nm）の照射下で撮影した写真を Fig. 2 に示す．括弧内の数字は XRL における Tb^{3+} の $^5D_4$–$^7F_5$ 遷移に伴う発光（～ 546 nm）のピーク強度であり，Tb 濃度の上昇，および Ce 濃度の上昇に伴い増加する様子が明らかとなった．このことから，Ce^{3+} が Tb^{3+} に対する増感剤として作用していることが確認できた．

$(Gd_{0.685},Tb_{0.015},La_{0.285},Ce_{0.015})_2Si_2O_7$ 表面の反射電子像を Fig. 3 に示す．本実験における焼成条件で 100 μm 以上の結晶粒が観察でき，高温下での保持によりさらなる粒成長および粒度分布の均一化が可能であると考えられる．Fig. 4 に中心波長 313 nm で励起した際の Tb および Ce 濃度に対する PLQY の変化を示した．313 nm は Gd^{3+} の 4f-4f 遷移（^6P_j–$^8S_{7/2}$）による発光波長に相当することから，ホスト中の Gd^{3+} からのエネルギー移動による内部量子収率の変化に対応する．この結果から，XRL におけるピーク強度の変化と同様に，Tb および Ce 濃度の上昇に伴って PLQY が上昇していく様子が見られた．

4. 結言

発光中心イオン間のエネルギー移動による光増感効果の調査を目的として，Ce，Tb 共添加 La-GPS 焼結体の作製および発光特性の評価を行った．XRL および PLQY 測定の結果，$(Gd_{0.7-x},Tb_x,La_{0.3-y},Ce_y)_2Si_2O_7$（x = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.030 y = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.030）の組成範囲において，Ce 量および Tb 量が増加するに従って，Tb^{3+} の $^5D_4$–$^7F_5$ に由来する発光ピーク（～ 546 nm）強度が増大することが明らかとなった．また SEM 観察から，目的サイズである 100 μm 以上の結晶粒が得られることが明らかとなった．本研究では結晶構造を維持すると考えられる比較的低い共添加元素濃度の領域を調査したが，今後，さらに広範囲な材料探索による発光効率の最適化が期待される．

謝辞

本研究を遂行する上で助成を頂いたホソカワ粉体工学振興財団に感謝申し上げます．

参考文献

[1] Suzuki A., Kurosawa S., Shishido T., Pejchal J., Yokota Y., Futami Y., Yoshikawa A., Fast and High-Energy-Resolution Oxide Scintillator : Ce-Doped (La,Gd)-$_2Si_2O_7$, Applied physics express, 5 (2012) 102601.

[2] Yawai N., Wantong K., Chewpraditkul W., Murakami R., Horiai T., Kurosawa S., Yoshikawa A., Nikl M., Comparison of luminescence, energy resolution and light loss coefficient of $Gd_{1.53}La_{0.47}Si_2O_7$:Ce and $Lu_{1.9}Y_{0.1}SiO_5$:Ce scintillators, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 844 (2017) 129–134.

[3] Murakami R., Kurosawa S., Shoji Y., Jary V., Ohashi Y., Pejchal J., Yokota Y., Kamada K., Nikl M., Yoshikawa A., Scintillation properties of Zr co-doped Ce: (Gd, La)$_2Si_2O_7$grown by the Czochralski process, Radiation Measurements, 90 (2016) 162–165.

[4] The National Institute of Standards and Technology (NIST), XCOM: Photon Cross Sections Database. http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html

[5] Kurosawa S., Shishido T., Sugawara T., Nomura A., Yubuta K., Pejchal J., Murakami R., Yokota Y., Shoji Y., Ohashi Y., Kamada K., Yoshikawa A., Luminescence study on Eu or Tb doped lanthanum–gadolinium pyrosilicate crystal, Optical Materials, 41 (2015) 80–83.

[6] Fukumoto S., Hayashi Y., Hatayama T., Noguchi T., Ibuki S., Comparison between the Photoluminescence Propertiesof $LaPO_4$: Tb, Ce Phosphore under 254nm Excitation and those under 365nm Excitation, JOURNAL OF THE ILLUMINATING ENGINEERING INSTITUTE OF JAPAN, 77 (1993) 614–618.

外部発表成果

論文発表

1. Horiai T., Murakami R., Kurosawa S., Shoji Y., Yamaji A., Pejchal J., Ohashi Y., Arakawa M., Kamada K., Yokota Y., Yoshikawa A., The divalent ion codoping effect on Ce-doped (Gd, La)$_2Si_2O_7$ single crystals, Optical Materials, https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.02.062
2. Murakami R., Kurosawa S., et al., Journal of Alloys and Compounds, submitted.

口頭・ポスター発表

1. R. Murakami, S. Kurosawa, et al., The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18), Nagoya, Japan, (Aug. 2016).
2. T. Horiai, R. Murakami, S. Kurosawa, et al, The 6th International Workshop on Photoluminescence in RARE EARTHS (PRE16), USA, (Sep. 2016).

研究者育成
成果報告

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

15510

燃料電池担持触媒及びスーパーキャパシタ電極用のナノ構造化材料の開発

Development of Nanostructured Materials for Fuel Cells Electrocatalyst Support and Supercapacitor Electrode

Aditya Farhan ARIF

援助対象者 Scholarship Student: アリフ　アディティヤ　ファルハン
Aditya Farhan ARIF
広島大学大学院工学研究科化学工学専攻　博士課程後期 3 年
Department of chemical engineering, Hiroshima University, PhD Student (D3)
E-mail: arif-aditya@hiroshima-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 荻　崇　**Takashi OGI**
准教授，Associate Professor
E-mail: ogit@hiroshima-u.ac.jp

成 果 の 概 要

Fuel cells and supercapacitors emerge in the recent few years in response to the needs for clean and sustainable energy supplying devices. These two devices use carbon for their core components. In addition to its prominent electrical properties, carbon is economical and abundant in stock. It is therefore understandable that carbon is currently the most popular electrocatalyst support and supercapacitors electrode material.

The popularity of carbon makes the development of carbon an old yet still hot research topic. Nowadays, it is focused on the nanostructuration and functionalization for a high performance electrochemical energy supplying devices. We were working on this particular subject, using spray pyrolysis to synthesize macroporous nitrogen-functionalized carbon particles from melamine resin.

Formation of the macropores relied on the utiliza-

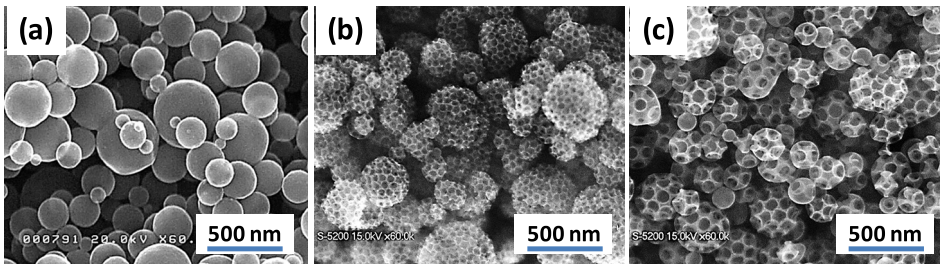


Figure 1　SEM images of melamine-derived (a) dense carbon, (b) porous carbon using 170 nm PSL template, and (c) porous carbon using 270 nm PSL template.

Copyright © 2017 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

tion of polystyrene latex (PSL) as the sacrificial template. PSL decomposed in the middle of the pyrolysis process, *i.e.* at approximately 400°C. Droplets were generated by ultrasonic nebulizer and nitrogen was used as carrier gas. Droplets containing melamine resin and PSL underwent thermal decomposition in a tubular furnace of which temperatures were divided into five stacks, *i.e.* 200, 400, 800, 1000, and 1000°C. The rapid thermal decomposition allowed preservation of the nitrogen in the precursor, that microporous carbon particles with a nitrogen content of 5.44% were obtained at the end of the synthesis. The pore size is controllable, depending on the size of PSL, as seen in Figure 1. The optimum porous structure was obtained using a PSL to melamine resin mass ratio of 1.6 : 1 using 270 nm PSL as template (Figure 1 (c)).

Although we have successfully synthesized nanostructured and functionalized carbon particles which are potential to be used as electrocatalyst support and supercapacitors electrode, we realized the cyclic stability issue when using carbon in some electrochemical devices. Based on this concern, another material intended as a replacement for carbon was further developed.

The material is called Magnéli phase TiO_x, or simply TiO_x. This is a substoichiometric form of TiO_2 having a chemical formula of Ti_nO_{2n-1}. TiO_x basically has a similar structure with rutile TiO_2. Due to the oxygen vacancies, the electrons of Ti atoms are shared in some places, forming a shear plane which acts as a good electron conductor. In short, TiO_x, especially Ti_4O_7, has a high electron conductivity of which value is comparable to that carbon delivers.

In recent years, several efforts have been devoted to synthesizing Magnéli phase TiO_x, typically by the reduction of rutile titania (TiO_2) under high temperatures between 600 and 1000°C. However, the high reduction temperature promotes heavy sintering. In response to this problem, we employed plasma method to synthesize nano-sized TiO_x particles from TiO_2, which we believe to be the first time in the world.

The rapid nucleation inside the plasma reactor induced the formation of small sized particles (approximately 20 nm). The electrical resistivity of the synthesized TiO_x could be as low as 0.04 Ω.cm. Electrochemical characterization of the nanoparticles shows remarkable stability of TiO_x nanoparticles in a strongly oxidizing environment (1 M HCl, oxygen saturated).

外部発表成果

論文発表

1. Arif A. F., Chikuchi, Y., Balgis R., Ogi T., Okuyama K., Synthesis of nitrogen-functionalized microporous carbon particles *via* spray pyrolysis of melamine-resin, RSC Advances, 6 (2016) 83421–83428.
2. Arif A. F., Balgis R., Ogi T., Iskandar F., Kinoshita A., Nakamura K., Okuyama K., Highly conductive nano-sized Magneli phase titanium oxide (TiO_x), Scientific Report, in press.

口頭・ポスター発表

1. Arif A. F., Balgis R., Ogi T., Okuyama, "Optimization of Pt/C Particles Electrocatalytic Activity by the Control of Carbon Nanostructures via a Hybrid Aerosol-Colloidal Process", AIChE Annual Meeting 2016 (San Francisco, USA, Nov 12–18, 2016).
2. Arif A. F. and Okuyama K., "Development of nanoparticles for magnetic and catalysis applications", invited lecture, ETH Zurich (Zurich, Switzerland, Sept. 30, 2016).
3. Arif A. F., "Nanostructuration and Functionalization of Nanoparticles", invited lecture, Institut Teknologi Bandung (Bandung, Indonesia, March 9, 2017).

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT
平成28年度　(2016) No.24

発行日	2017年5月25日	Publication Date	May 25th, 2017
発行者	公益財団法人ホソカワ粉体工学振興財団	Publisher	Hosokawa Powder Technology Foundation
発行責任者	日高　重助	Editor in Chief	Jusuke Hidaka
事務局長	横山　豊和	Secretary General	Toyokazu Yokoyama

公益財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1丁目9番地
（ホソカワミクロン株式会社 内）

Hosokawa Powder Technology Foundation

1-9, Shodaitajika, Hirakata-shi, Osaka 573-1132, Japan
(within Hosokawa Micron Corporation)

TEL: +81 (72) 867-1686, FAX: +81 (72) 867-1658
E-mail: contact_zainfo@hmc.hosokawa.com
URL: http://www.kona.or.jp

公益財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団
Hosokawa Powder Technology Foundation