

ホソカワ 粉体工学振興財団 年 報

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

平成29年度 (2017) No.25



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29年度 (2017) No.25

粉



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		13
3. 平成 29 年度 助成・顕彰事業		14
3-1 平成 29 年度 KONA 賞		14
3-2 平成 29 年度 研究助成		15
3-3 平成 29 年度 研究者育成		17
3-4 平成 29 年度 シンポジウム等開催援助		17
4. 研究成果等報告		18
成果等報告目次		18
4-1 平成 27 年度 研究助成成果報告		21
4-2 平成 28 年度 研究者育成成果報告		144
4-3 平成 28 年度 シンポジウム等の開催援助成果報告		180

● ご挨拶



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

粉体工学は、化学工学の粉碎、分級、混合、ろ過、集塵などの機械的単位操作を基礎に、粉体材料やそのハンドリングで生じる様々な現象を、大学および企業が連携して明らかにし、企業における粉体プロセス装置の開発につなげて、発展してまいりました。最近では、特に、サイズ、形状、組成などを調整し、希望する機能が発現できるような素材としての粉体材料を製造するプロセスの設計・開発が益々重要になっております。

当財団は、粉体工学があらゆる産業分野において重要な役割を果たしている粉体技術を基礎的に研究し、開発する重要な学問分野であるとの考えから、故細川益男ホソカワミクロン株式会社社長（当時）が、1991年12月にわが国ならびに世界の粉体工学の振興を目的として設立され、財団設立以来、粉体工学研究の助成・褒賞事業、粉体工学に関する講演討論会の開催、研究者育成、粉体工学に関する国際ジャーナルである KONA Powder and Particle Journal の発行などの事業を行ってまいりました。本年度も、関係各位のご協力を得て、事業計画通り、順調に実施することができました。

本財団の最も重要な事業である粉体工学研究の助成・褒賞事業には、KONA 賞、研究助成、研究者育成の援助、ならびにシンポジウム等の開催援助があります。

KONA 賞につきましては、粉体工学振興事業の国際化を図るため、日本のみならず全世界の研究者を対象に推薦されるようになり、選考の結果、スイス連邦工科大学（ETH）の Sotiris E. Pratsinis 教授が受賞されました。この KONA 賞の贈呈式は、本年9月に東京で開催される「第52回粉体工学に関する講演討論会」で行われる予定です。

本年度も、幅広い範囲の大学や民間の研究機関から、研究助成、研究者育成の援助、シンポジウム等の開催援助の推薦・申請をいただき、大変感謝いたしております。研究助成につきましては、昨年に引き続き、約200件ものご応募がありました。厳正な審査の結果、その中から21件の研究が採択されました。毎年のことながら、受賞された先生方の研究課題を拝見しますと、粉体工学の着実な発展を実感させられます。研究者育成の助成につきましては、11名の大学院の学生の皆様に贈呈いたしました。これからの粉体工学の発展を担われる学生の皆様に勉学と研究のための支援ができますことは、理事長として大きな喜びです。また、今回も海外からの学生の方が受賞されましたが、毎年、助成者の中に留学生の方々が含まれるようになったことは、「世界の粉体工学の振興を図る」という本財団の設立目的からも大変うれしく思っております。

9月に開催いたしました「第51回粉体工学に関する講演討論会」は、多くの産・学の関係者のご参加をいただき、「先端材料創成に求められる粉体技術」をテーマに、現在問題となっている環境およびエネルギーの問題、より効果的な医薬品の開発につながる粉体の構造設計、粉体操作による電池材料の創製などの分野における粉体工学の重要性と役割をご紹介いただきました。

また、粉体工学に関する国際的ジャーナルであります KONA Powder and Particle Journal は、無事に第35号を発刊することができました。アジア、ヨーロッパ、アメリカの3つの編集局が協力しあって、学術雑誌の引用度の評価となる Impact Factor の増加ならびに Web での掲載論文へのアクセス数の増加とともに、世界中の学者・研究者の方々からより一層ご利用いただけるような粉体工学専門の学術誌を目指しております。

10月には、財団設立25周年記念特別事業として、米国ニュージャージー州サミットで「第2回国際ホソカワ粉体工学シンポジウム」を開催し、米国における大学と企業研究者との交流が進みました。

さらに、2007年に初版が発刊された Nanoparticle Technology Handbook の第3版が、応用面をより一層充実させて、オランダ Elsevier 社から発行されましたが、財団活動の一層の国際的展開を目指して、この出版支援を行いました。

今後とも、当財団はもとより、ホソカワミクロングループを挙げて、新しい粉体工学の国際的な振興とそれを担う人材の育成に少しでも貢献できますよう活動を続けてまいりますので、皆様方のご支援、ご鞭撻をよろしくお願い申し上げます。

2018年5月



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いる。また、平成29年度は財団設立25周年記念特定事業として、国際シンポジウムの開催と、ハンドブックの出版支援を行った。事業内容の概要は以下の通りである。

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29年度は、No.1, 2, 4, 5の事業について公募を行った。平成30年度もNo.1, 2, 4, 5の事業を公募する。

II. 特定事業（財団設立25周年記念特定事業）

No.	事業の種類	事業内容の概要
1	第2回国際ホソカワ粉体工学シンポジウムの開催	財団活動の国際化を目指して、第2回国際ホソカワ粉体工学シンポジウムを米国にて開催する。
2	Nanoparticle Technology Handbook 改訂第3版の出版援助	Nanoparticle Technology Handbook 改訂第3版を出版支援し、ナノ粒子に関する基礎ならびに応用に関する最新の知見を広める。



III. 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ならびに評議員会の審議の上、承認を得て行っている。

事業概要

1-2 実施状況の概要

I. 助成・褒賞事業の実施状況

財団設立以来の年次別助成事業の実績状況は以下の通りである。

(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	採択件数	助成金額	応募件数	採択件数	助成金額	応募件数	採択件数	助成金額	応募件数	採択件数	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	6	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
29	193	21	14,600	6	1	1,000	公募せず			5	1	600



(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 件数	採 択		5	3,100			150	44	25,600
17	26	11	3,300		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							161	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
29	35	11	3,300	公 募 せ ず							239	34	19,500

事業概要

◎ 平成 29 年度 研究助成等贈呈式

日時：平成 30 年 3 月 8 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

平成 29 年度の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 239 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 21 件、研究者育成援助 11 件およびシンポジウム等の開催援助 1 件が採択され、褒賞金・助成金の総額は 1,950 万円となった。

式典では、細川悦男理事長挨拶、奥山喜久夫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、本年度のシンポジウム等開催援助を受けられる粉体工学会の内藤牧男会長から受贈者を代表しての挨拶があり、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 名ずつによって粉体工学に関する下記の興味深い講演が行われた。

- ① 名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター プロジェクト助教 高井 千加
「界面を考慮した機能性ナノ粒子薄膜の作製」
- ② 東京大学大学院工学系研究科 原子力国際専攻 博士後期課程 1年 鵜殿 寛岳
「粒子の集約挙動を用いた分離手法に関する数値実験研究」
- ③ ホソカワミクロン株式会社 粉体工学研究所 測定分析センター 松下 孝夫
「ホソカワミクロンの測定技術紹介」

式典終了の後には、見学ツアー・懇親会などが行われた。式典・講演会には、受賞者・助成対象者・財団関係者など 60 名程の参加があった。

なお、KONA 賞については、これまで国内からの応募しか受け付けていなかったが、本年度からその枠を広げ、初めて海外からの募集も実施し、KONA 賞審査委員ならびに選考委員による審査の結果、本年度はスイス連邦工科大学（ETH）の Prof.Sotiris E. Pratsinis が “Pioneer research on particle formation, agglomerate dynamics and, in particular, for placing flame aerosol technology on a firm scientific basis for scalable synthesis of nanomaterials.” の業績により受賞された。KONA 賞の贈呈式は、本年 9 月 3 日に東京で開催される第 52 回粉体工学に関する講演討論会にて行われることになっている。

事業概要



贈呈式風景



講演会風景



集合記念写真

II. 特定事業（財団設立 25 周年記念事業）

◎ 第 2 回国際ホソカワ粉体工学シンポジウムの開催

平成 29 年 10 月 4 日（水）に、米国の New Jersey 州 Summit にある Hosokawa Micron Powder Systems (HMPS) のテストセンターで第 2 回国際ホソカワ粉体工学シンポジウム（2nd International Hosokawa Powder Technology Symposium）を開催した。本シンポジウムは、平成 26 年にドイツで開催された第 1 回に続き、当財団が主催する 2 回目の海外でのシンポジウムで、開催に当たってはホソカワミクロン（HMC）と HMPS の後援を得た。

本シンポジウムでは“Challenges & Opportunities in Particle Characterization & Processing”をテーマとして下記の次第で 4 件の講演が行われた。

Welcome address

Yoshio Hosokawa, President of Hosokawa Powder Technology Foundation

- ① Leveraging Particle and Nano Bio Technologies for Product and Process Innovations
Dr. Brij M. Moudgil—Center for Particulate and Surfactant Systems (CPaSS), University of Florida
- ② Size Reduction Technologies for Efficient Powder Processing Systems
Mr. Bill Brown—Hosokawa Micron Powder Systems
- ③ Particle Shape Analysis—Sometimes It’s Very Important
Dr. Raymond S. Farinato—Solvay Technology Solutions
- ④ Particle Technology for Dry Powder Inhalers
Dr. Anthony J. Hickey—RTI International, Research Triangle Park

Closing remarks

Rob Voorhees, President of Hosokawa Micron International, Inc.

同会場では、当財団の活動を参加者に知ってもらうためにパネル展示を行い、その歴史や主な事業内容について紹介するとともに、KONA Powder and Particle Journal の最新号を展示し配布した。



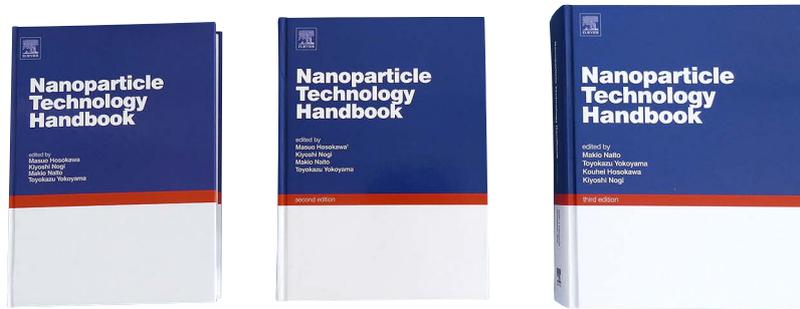
講演風景



講師ならびに開催関係者

◎ Nanoparticle Technology Handbook 改訂第3版の出版援助

2007年にNanoparticle Technology Handbookの初版が、さらに2012年にその改訂第2版がElsevier社から出版され、当財団で出版支援を行った。近年もナノパーティクルテクノロジーに関する関心はますます強くなる傾向にあり、本年、英語版初版の発刊10年になる機会に、同書の出版社であるElsevier社からの推薦もあり、当財団設立25周年記念事業の一環としてこのハンドブックの第3版の出版支援を行うことになった。このハンドブックは、大きく基礎編と応用編に分かれているが、今回は応用編に19の新しい章の寄稿を依頼し、合計で79となった章を読みやすいように4つのカテゴリーに分類して掲載することになった。このハンドブック改訂第3版(877頁)は予定通り平成29年度中に出版することができた。



「Nanoparticle Technology Handbook」の初版、第2版と第3版



III. 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	I T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ノ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
29	51	先端材料創成に求められる粉体技術	6	161	3,942	35	287	1,100	7,386

事業概要

◎ 第51回粉体工学に関する講演討論会

平成29年9月13日(水)に、「第51回粉体工学に関する講演討論会」が開催され、「先端材料創成に求められる粉体技術」をテーマとして、さまざまな材料の粉体プロセスに関わる粒子製作・加工技術の最前線について、6氏の方から講演があった。最初に、細川悦男理事長から、当講演討論会が過去50年近くにわたり継続して行われてきていることの意義、加えて当財団の国内および国際粉体工学界における役割や展望について言及された。

講演の内容は、KONA賞受賞記念講演の超臨界水熱合成によるナノ粒子連続合成とその応用展開から始まり、固液分離、塗布乾燥など粉体工学の伝統的な技術分野の基礎と応用から新規高機能湿式製剤、メカノカミカル粒子改質などによって代表される微粒子プロセッシング、さらに最新の粉体装置開発の動向および粉体システムへのIoTの応用などを中心に、急速に進展しつつある粉体科学と工学技術とその動向について分かりやすく解説され、それぞれの講演の後、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、懇親会が催されて、終始和やかな雰囲気の中、各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160名を超え、会場は満杯状態となった。

テーマ：先端材料創成に求められる粉体技術

日時：2017年9月13日(水) 午前10時00分～午後6時30分

場所：千里阪急ホテル

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「超臨界水熱合成によるナノ粒子連続合成とその応用展開」

東北大学 材料科学高等研究所 教授 阿尻 雅文

講演2 「コロイドの固液分離操作の新展開」

名古屋大学大学院 工学研究科 化学システム工学専攻 教授 入谷 英司

セッション2 (司会) 岐阜薬科大学 教授 竹内 洋文

講演3 「粒子分散液塗布膜の乾燥に伴う粒子充填過程」

神戸大学大学院 工学研究科 准教授 菰田 悦之

講演4 「高機能製剤のための Smart Particle Design — Opusgran[®] の創製と評価」

大日本住友製薬株式会社 技術研究本部 CMC 創薬ラボ シニアフェロー 落合 康

セッション3 (司会) 大阪府立大学 教授 綿野 哲

講演5 「メカノケミカル法を用いた全固体電池材料の創製」

大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻 教授 林 晃敏

講演6 「最新の粉体装置開発の動向」

ホソカワミクロン株式会社 粉体工学研究所 係長 (工学博士) 渡邊 晃

・閉会挨拶

粉体技術談話会 会長

東北大学 名誉教授 齋藤 文良

事業概要



討論会風景



KONA 賞受賞記念講演

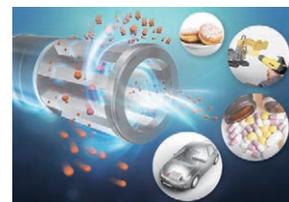


懇親会風景

◎ 粉体工学に関する英文誌 KONA Powder and Particle Journal No.35 (2018) 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.35 として印刷物は平成 29 年内に、電子ジャーナルは平成 30 年 1 月 10 日に発行された。掲載論文数は 21 編で、内訳はアジアブロックから 7 編、ヨーロッパブロックから 6 編、アメリカブロックから 6 編、自由投稿 2 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.35 (2018) の論文、記事についても、平成 30 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 700 件を超えるまでに増え、年間利用数は去年の約 1.3 倍、さらに通算利用件数は 65 万件余りとなった。また、学術雑誌評価指数の Impact Factor は 1.683 と昨年レベルを維持した。



Hosokawa Powder Technology Foundation
available online-www.kona.or.jp

KONA No.35 (2018) 表紙写真

事業概要

KONA Powder and Particle Journal No. 35 (2018)		Contents
66	Size Control of Polymeric Particle in Soap-Free Emulsion Polymerization	
Tetsuya Yamamoto and Ko Higashitani		
80	Review: Risk Assessment of Aerosolized SWCNTs, MWCNTs, Fullerenes and Carbon Black	
Toshihiko Myojo and Mariko Ono-Ogasawara		
89	Nanoparticles Carrying Biological Molecules: Recent Advances and Applications	
Suryani Saallah and I. Wulud Lenggoe		
112	Leading Edge of Coal Utilization Technologies for Gasification and Coking	
Kenji Kato and Keiji Matsueda		

KONA Powder and Particle Journal No. 35 (2018)		Contents
122	Powder Particles and Technologies for Medicine Delivery to the Respiratory System: Challenges and Opportunities	
Tomasz R. Sosnowski		
139	Development Tendency and Prospect of High Performance Coal Utilization Power Generation System for Low Carbon Society	
Kenji Tanno and Hisao Makino		
<Special Contribution>		
150	Historical Review of Pneumatic Conveying	
George E. Kinnear		

KONA No.35 (2018) アブストラクト見本



2. 役員等名簿 (平成 30 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会長兼社長
副 理 事 長	宮田 清巳	ホソカワミクロン株式会社常任顧問
常 務 理 事	奥山喜久夫	広島大学名誉教授
理 事	大谷 吉生	金沢大学教授
	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
	日高 重助	同志社大学名誉教授
	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
	田中太一郎	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取締役
	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 29 年度 助成・顕彰事業

3-1 平成 29 年度 KONA 賞 (1 名 賞状および副賞として 100 万円)

受賞者 Award recipient	所 属・役 職 Affiliation / Position	業 績 Achievement
Sotiris E. Pratsinis	Professor of Process Engineering & Materials Science and Director of Particle Technology Laboratory, Swiss Federal Institute of Technology Zurich (ETH Zurich)	Pioneer research on particle formation, agglomerate dynamics and, in particular, for placing flame aerosol technology on a firm scientific basis for scalable synthesis of nanomaterials.

◎受賞理由

KONA 賞候補者推薦理由書

Since the early 90s, the candidate has led basic research for understanding gas-phase synthesis of particles with closely controlled characteristics. He first created algorithms for agglomerate formation and growth by 2-dimensional (mass and surface area) population balances for reaction coagulation & sintering. He proved the rapid attainment of both self-preserving size distribution and fractal-like structure enabling creation of reliable monodisperse models that can be interfaced readily with fluid dynamics and greatly facilitating process design for gas-phase manufacture of particles. For example, he built the first simulator for optical fiber production by MCVD that is used till now.

He showed experimentally in flames how to control particle size, crystallinity and, for the first time, morphology: from perfectly spherical particles to highly ramified agglomerates. By tracing the end of sintering (or coalescence) during coagulation, he distinguished quantitatively between (sinter-bonded) hard- and (physically-bonded) soft-agglomerates from first principles. He developed the flame spray pyrolysis for synthesis of particles, up to 5 kg/h in his labs, perhaps world's largest such facility at an academic institution. This undisputably scalable process is practiced today in both industrial units and academic labs worldwide. This has revolutionized the role of aerosol particle technology in material synthesis revealing, for example, the origins of nanosilver toxicity and even “curing” it while creating new catalysts and sensors and, for the first time, flame-made electroceramics, dental and theranostic materials and nutritional supplements.

Recently, he is focusing on immobilizing sub-nano noble metal clusters and even single atoms onto ceramic supports in one-step for catalysis and on alloy particle crystallinity and composition during collision-coalescence by mesoscale and molecular dynamics. Most notably, he is creating materials for biomedics with the assembly and human-testing of gas sensors for breath monitoring of acetone (a tracer for diabetes), NH₃ (tracer for kidney disease), isoprene (tracer for cholesterol) and formaldehyde for lung cancer screening by sensor arrays (E-nose).

助成事業

3-2 平成 29 年度 研究助成 (21 名 総額 1,460 万円)

(五十音順, 敬称略)

No.	氏名	所属・役職*	研究課題
1	石神 徹	広島大学大学院工学研究科・准教授	イメージングデータを連携したフィルタ捕集の数値解析
2	大野 智也	北見工業大学工学部・教授	粒子の構造化による空気電池用二元機能触媒の開発
3	大原 智	大阪大学接合科学研究所・特任教授	ナノキューブを用いた次世代固体酸化物形燃料電池
4	萩 崇	広島大学大学院工学研究科・准教授	減圧噴霧乾燥を利用した高純度・高結晶ナノ粒子の合成法の開発
5	木俣 光正	山形大学大学院理工学研究科・教授	水系メカノケミカル重合によるシリカフィラーの調製
6	作花 哲夫	京都大学大学院工学研究科・教授	微粒子吸着界面の界面張力とエマルション形成機構
7	新戸 浩幸	福岡大学工学部化学システム工学科・教授	赤血球を鋳型とした機能性ソフト粒子の創製と応用
8	高井 千加	名古屋工業大学先進セラミックス研究センター・プロジェクト助教	界面を考慮した機能性ナノ粒子薄膜の作製
9	長井 紀章	近畿大学薬学部医療薬学科・准教授	クリスタルエンジニアリングに基づく超微粉体の開発
10	名和愛利香	同志社大学研究開発推進機構・特別任用助教	粉体層の物理振動による物体の指向的運動や自己組織化
11	東 顕二郎	千葉大学大学院薬学研究院・講師	溶解性・吸収性を劇的に改善する薬物非晶質ナノ粒子の調製法・評価法の確立
12	平野 篤	産業技術総合研究所ナノ材料研究部門・主任研究員	ナノカーボン表面上での蛋白質コロナの形成機構の解明
13	藤本 敏行	室蘭工業大学大学院工学研究科・准教授	LD 法によるエアロゾルの凝集過程のシミュレーション
14	不動寺 浩	物質・材料研究機構機能性材料研究拠点・グループリーダー	コロイド結晶の構造色を応用したタマムシ塗工プロセス

助成事業



15	松田 元秀	熊本大学大学院先端科学研究部・教授	高い磁気感受性を示す電極粒子の材料設計と低磁場配向
16	松田 佑	名古屋大学未来材料・システム研究所・准教授	粉粒体層への物体衝突問題におけるスケール則の同定
17	三野 泰志	岡山大学大学院自然科学研究科・助教	繊維フィルターによるゲル粒子捕獲メカニズムの解明
18	山本 大吾	同志社大学理工学部・助教	非平衡場で反応拡散と分級が協奏する粒子形成法の確立
19	横 哲	東北大学材料科学高等研究所・助手	超臨界反応場を利用した SnTiO ₃ ナノ粒子の合成
20	吉田 克己	東京工業大学科学技術創成研究院・准教授	EPD 法によるマイクロ基材へのナノスケール被膜層の形成
21	渡邊 哲	京都大学大学院工学研究科・講師	多孔性錯体微粒子のマルチスケール集積プロセスの開発

* 所属・役職は採択時点



3-3 平成 29 年度 研究者育成 (11 名 総額 330 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	阿尻 大雅	北海道大学大学院総合化学院総合化学専攻	ナノ構造体を利用した脂質ナノ粒子のサイズ分離・無標識検出	渡慶次 学
2	Achmad Dwitama Karisma	広島大学大学院工学研究科化学工学専攻	マイクロ波加熱式熱重量測定装置の開発と機能性粒子合成への利用	福井 国博
3	新井 希	京都大学大学院工学研究科化学工学専攻	ナノフルイドを介したコロイド粒子自己集積過程の解明	宮原 稔
4	鶴殿 寛岳	東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻	粒子の集約挙動を用いた分離手法に関する数値実験研究	酒井 幹夫
5	岡本 泰直	同志社大学大学院理工学研究科応用化学専攻	pH 振動反応を用いたアクティブマターの創生と能動輸送系の構築	塩井 章久
6	佐藤 健	京都大学大学院工学研究科化学工学専攻	微粒子を含む高分子流動のマルチスケールモデリング	山本 量一
7	佐野 航季	東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻	無機ナノシートの静電反発力を用いたソフトマテリアル	相田 卓三
8	田仲 涼真	武蔵野大学大学院薬科学研究科薬科学専攻	分光学・計量化学的手法に基づく音響混合技術を用いた吸入粉末剤の粒子設計	大塚 誠
9	藤森 美季	大阪薬科大学大学院薬学研究科薬学専攻	食品添加剤の会合体形成能による医薬品の溶解性改善	戸塚 裕一
10	藤原 篤史	京都大学大学院工学研究科化学工学専攻	複合型ソフト多孔性錯体の創製と吸着特性制御	宮原 稔
11	堀合 毅彦	東北大学大学院工学研究科材料システム工学専攻	温度特性の良い赤色粉体セラミックス蛍光体の開発	吉川 彰

* 所属は採択時点

3-4 平成 29 年度 シンポジウム等開催援助 (1 件 総額 60 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 /会場
内藤 牧男	粉体工学会・会長	粉体工学会	The 6th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2018) (第6回先進材料の界面制御と評価に関する国際会議)	2018/7/9 ~ 12 /倉敷ロイヤルアートホテル

助成事業

4. 研究成果等報告

4-1 平成 27 年度 研究助成成果報告 目次

No.	報告者	所 属	研究課題	頁
15101	安坂 幸師	名古屋大学大学院工学研究科・講師	方位配向ナノ粒子触媒によるグラフェン量子ドット創製	22
15102	内山 知実	名古屋大学未来材料・システム研究所・教授	渦輪を用いた固体粒子群の生成・輸送技術の開発	26
15103	尾関 哲也	名古屋市立大学大学院薬学研究科・教授	特殊な噴霧ノズルによるナノ多孔性薬物微粒子製造技術	33
15104	片平 和俊	国立研究開発法人理化学研究所大森素形材工学研究室・専任研究員	大気圧プラズマ援用ピーニングによる生体活性表面の創成	37
15105	勝山 茂	大阪大学大学院工学研究科・准教授	表面被覆粒子を用いた高性能 Si 系熱電変換材料の創製	42
15106	北山雄己哉	神戸大学大学院工学研究科・助教	温和な気体刺激により回収可能な金属ナノ粒子の開発	48
15107	坂本 渉	名古屋大学未来材料・システム研究所・准教授	耐還元粒子配向 BaTiO ₃ 系圧電セラミックスの開発	54
15108	白井 孝	名古屋工業大学先進セラミックス研究センター・准教授	マイクロ波熱誘起ラジカル生成を利用した脱レアメタル触媒の開発	62
15109	新戸 浩幸	福岡大学工学部・教授	液体中の疎液性表面間に働く長距離性引力の理論的究明	67
15110	鈴木 崇弘	大阪大学大学院工学研究科・助教	多孔質電極形成過程のその場センシング技術開発	71
15111	田原 耕平	岐阜薬科大学薬科学科・准教授	医薬品連続生産システムへ応用可能な球形晶析法の開発	75

No.	報告者	所 属	研究課題	頁
15112	富永 昌人	佐賀大学大学院工学系研究科・教授	高電位・高速酸素還元を可能にするバイオ分子修飾ナノカーボン電極の開発	79
15113	中曾 浩一	岡山大学大学院自然科学研究科・准教授	粒子充填層におけるガス透過性を有する伝熱促進の検討	84
15114	永津 雅章	静岡大学電子工学研究所・教授	プラズマ修飾磁気微粒子を用いた超高感度ウイルス検出	89
15115	中西 貴之	北海道大学大学院工学研究院・助教	磁気光学旋光を用いる希土類ナノ結晶セキュリティ発光インクの創出	99
15116	中村 昭子	神戸大学大学院理学研究科・准教授	惑星間空間における粉粒体天体の衝突圧密過程の実験的研究	104
15117	伴 貴彦	大阪大学大学院基礎工学研究科・講師	白金触媒粒子を用いた群衆退避行動に関する実験的研究	109
15118	山本 徹也	名古屋大学大学院工学研究科・准教授	微粒子を利用した疎水性粉体の水への分散技術の開発	113
15119	吉田 達哉	福井大学学術研究院工学系部門・講師	振動放射音によるボールミル内の粉碎状態推定法の開発	119
15120	吉田 幹生	同志社大学理工学部・准教授	微小粒子添加法による排出流動性向上効果の機構解析	126
15121	脇谷 尚樹	静岡大学創造科学技術大学院・教授	塩酸触媒を用いたシリカコート磁性体微粒子の作製	132
15122	鷲野 公彰	大阪大学大学院工学研究科・助教	粒子間液架橋による粘性力を考慮した DEM モデルの開発	138

4-2 平成 28 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
16501	鵜殿 寛岳	東京大学大学院工学研究科 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	145
16502	大塚 裕太	徳島大学大学院薬科学教育部	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	149
16503	加藤 匠	奈良先端科学技術大学院大学	BaF2 透明セラミックスシンチレータの開発	柳田 健之	152
16504	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	萩 崇	155
16505	GUO, Chen	名古屋工業大学大学院工学研究科	チタン酸バリウム / シリコン複合材の誘電特性と応用	藤 正督	158
16506	久志本 築	東北大学大学院環境科学研究科	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	162
16507	小藤 勇介	大阪大学大学院基礎工学研究科	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	165
16508	出未 祐人	同志社大学大学院理工学研究科	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	168
16509	中島 佑樹	名古屋工業大学大学院工学研究科	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	172
16510	安永 峻也	神戸学院大学大学院薬学研究科	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	176

4-3 平成 28 年度 シンポジウム等開催援助成果報告 目次

No.	報告者	主催機関名	シンポジウム等の名称	頁
16001	鈴木 淳一	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	181

4-1 平成27年度 研究助成成果報告



15101

方位配向ナノ粒子触媒によるグラフェン量子ドット創製

Preparation of Graphene Quantum Dot
using Oriented Nanoparticle Catalysts

研究代表者 Research leader: 安坂 幸師 Koji ASAKA

名古屋大学大学院工学研究科 講師

Graduate School of Engineering, Nagoya University, Lecture

E-mail: asaka@nuqe.nagoya-u.ac.jp

抄録

グラフェン量子ドット (GQD) は、量子閉じ込め効果やエッジ効果に起因した光学的・電気的特性からナノエレクトロニクスにおいて注目されている。しかしながら、これまでのカーボン材料を化学的、あるいは物理的に破壊する GQD の作製方法では、GQD の大きさや構造の制御が困難である。そこで、清浄表面を有するニッケル (Ni) ナノ粒子をテンプレート触媒として用いて、アモルファスカーボン (a-C) をグラファイト化することにより、ナノグラフェンの作製を試みた。Ni ナノ粒子上に室温で蒸着した a-C 薄膜のラマン分光スペクトルには、G と D モードに対応する二つのピークが 1582 cm^{-1} と 1388 cm^{-1} にそれぞれあらわれた。透過電子顕微鏡法観察から、Ni ナノ粒子のまわりにのみ乱れた炭素原子層が熱処理を行っていないにもかかわらず自発的に形成していることがわかった。今回の結果から、Ni ナノ粒子の清浄表面は、高い触媒能を示し、a-C のグラファイト化温度を低下させることが示唆された。

ABSTRACT

Graphene quantum dots (GQDs) are interesting in nanoelectronics because of their unique optical and electrical properties due to quantum confinement and edge effects. For their fabrication methods by the chemical or mechanical cutting of carbon materials, however, it is difficult to control the size and structure of the GQDs. In the present study, nickel (Ni) nanoparticles with clean surfaces were used as catalysts and templates, and nanometer-sized graphene was prepared by metal-catalyzed graphitization of an amorphous carbon (a-C) films. The a-C films deposited on the Ni nanoparticles at room temperature were studied by transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy. In the Raman spectrum obtained from the a-C film on the Ni nanoparticles, two broad peaks of G and D modes appeared at 1582 cm^{-1} and 1388 cm^{-1} , respectively, which was different from a typical Raman spectrum of the a-C film. High-resolution TEM observation showed that the a-C film around the Ni nanoparticles was spontaneously transformed into disordered graphitic layers without heat treatment. The present results suggest that clean surfaces of Ni nanoparticles exhibit high catalytic activity and reduce the graphitization temperature of a-C, and may lead to a bottom-up approach to fabricate GQDs.



研究背景と目的

近年、可視領域で発光する直径 10 nm 以下の数層ナノグラフェンからなるグラフェン量子ドット (GQD) に関する研究が報告されている。GQD は発光デバイスやバイオイメーキングセンサー、光-電子デバイス、不揮発性メモリの素子材料として期待されている。GQD の多くは、グラフェン酸化物やカーボンナノファイバーのような出発材料を化学的、あるいは物理的に破壊して作製されている^{[1],[2]}。これらの手法では、GQD の大量合成は可能であるが、大きさの制御が困難であることに加えて欠陥を多く含むため、GQD の様々な特性にばらつきを生じさせる可能性がある。そこで、本研究では、大きさや、方位、形状を一様に揃えた GQD の新しいボトムアップ的作製手法の確立を目指し、方位配向金属ナノ粒子をテンプレート触媒として用いて、粒径 10 nm 以下の GQD を作製することを試みた。

研究方法

今回、GQD を作製するための触媒金属としてニッケル (Ni) を用いた。試料は、超高真空圧力下のもとで電子線蒸着により作製された。図 1 に試料の作製手順を示した模式図を示す。蒸着基板には塩化ナトリウム (NaCl) 単結晶 (001) 劈開面を用いた。Ni を蒸着する前に、NaCl(001) 基板を蒸着装置内で 673 K で加熱し、

装置内の圧力が約 3×10^{-7} Pa 以下に到達するまでその温度を保持した。その後、673 K の一定温度に保持された NaCl 基板に Ni を厚さが約 1 nm になるように蒸着した (図 1(a))。基板温度を室温まで下げてから、Ni 表面に炭素 (C) を厚さが約 10 nm になるように蒸着した (図 1(b))。蒸着膜を NaCl 基板から精製水を用いて剥離した後、透過電子顕微鏡用 3 mmφ メッシュにすくい取り、観察用試料とした (図 1(c))。試料の構造を高分解能透過電子顕微鏡法 (加速電圧: 120 kV) やラマン分光法 (励起波長: 532 nm) により調べた。

研究成果

超高真空下で基板温度が 673 K に保持された NaCl 基板に Ni を蒸着した後、室温で C を逐次蒸着した試料の電子顕微鏡像とその電子回折図形を図 2(a) と 2(b) にそれぞれ示す。図 2(a) から、Ni は孤立したナノメートルサイズの粒子 (ナノ粒子) を形成していることがわかる。形成した Ni ナノ粒子の粒径分布を調べたところ、平均粒径は 5.6 nm であり、標準偏差は 0.7 nm と見積もられ、粒径が一様に揃っていることがわかった。図 2(b) の電子回折図形には、ハローパターンと単結晶からの回折斑点がみられる。電子線蒸着法により室温で蒸着した C 薄膜の構造は、アモルファスになることが知られている。図 2(b) にみられるハローパターンは、アモルファスカーボン (a-C) 薄膜から由来する

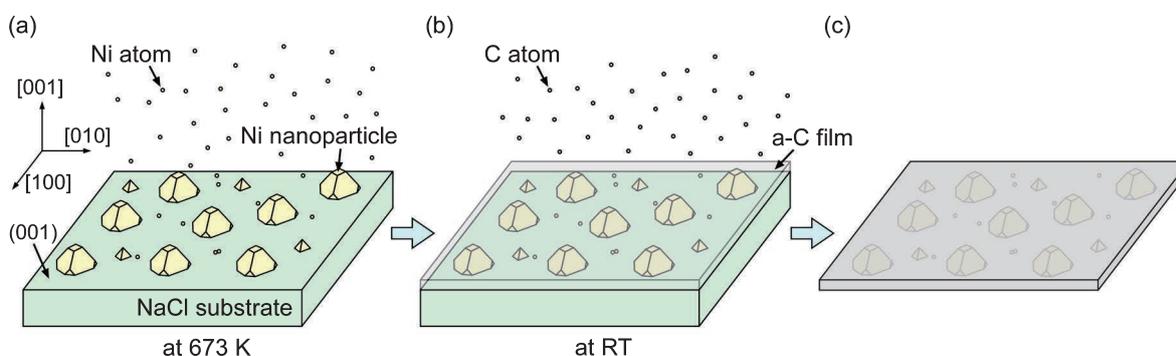


Fig. 1 Illustration of the procedure for sample preparation.

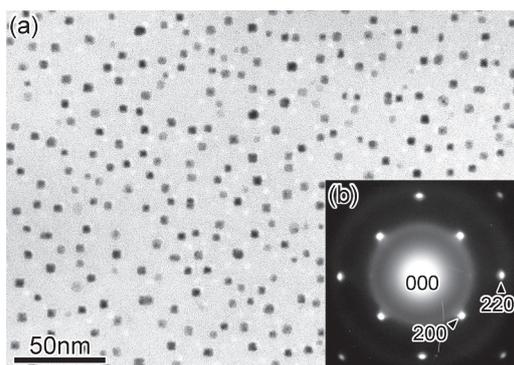


Fig. 2 (a) TEM image of a carbon film deposited on Ni nanoparticles at room temperature without exposing to air and (b) the corresponding selected-area electron diffraction pattern.

ものと考えられる。回折斑点は、面心立方構造を有する Ni の [001] 方位からの電子回折図形と一致していることがわかった。また、NaCl(001) 面上に蒸着した Ni ナノ粒子は、 $[100]_{\text{Ni}}//[100]_{\text{NaCl}}$, $(001)_{\text{Ni}}//(\text{001})_{\text{NaCl}}$ の方位関係を有していることが明らかになった。ところで、図 2(a) に見られる Ni ナノ粒子の輪郭は、四角形である。この四角形の輪郭は、Ni ナノ粒子が {111} および {100} 面のファセットからなるピラミッド形状をしており、ピラミッドの底面に垂直な [001] 方向からナノ粒子を観察していることによる。

図 3 に、図 2 の試料から測定したラマン分光スペクトルを示す。このラマン分光スペクトルは、典型的な a-C 薄膜において観察される 1000 cm^{-1} から 1700 cm^{-1} の範囲にブロードなピークを有するラマン分光スペクトルとは異なり、スペクトルにはグラファイト材料に特有の G モードと D モードに対応するピークがそれぞれ 1582 cm^{-1} と 1388 cm^{-1} にみられる。Tuinstra-Koenig の関係から、グラファイトのドメインサイズは、図 3 の G モードと D モードのピーク強度を用いて、約 3.3 nm と見積もられた。これらの結果は、今回作製した C 薄膜には、a-C のほかにナノメートルサイズのグラファイトが含まれていることを示唆している。

超高真空下のもと Ni ナノ粒子上に室温で蒸

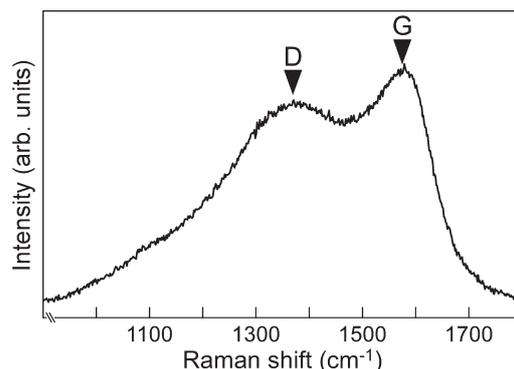


Fig. 3 Raman spectrum measured from the specimen in Fig. 2.

着した C 薄膜の構造を詳細に調べるために、図 2 の試料を高分解能透過電子顕微鏡法により観察した。その結果、熱処理を行っていないにもかかわらず、Ni ナノ粒子のまわりにのみカーボンブラックの構造に類似した、乱れた C 原子層（グラフェン）が形成されていることがわかった。図 4(a) と 4(b) に、粒径 6.6 nm と 5.7 nm の Ni ナノ粒子の高分解能電子顕微鏡像をそれぞれ示す。また、図 4(c) と 4(d) に、図 4(a) と 4(b) の逆フーリエ変換像をそれぞれ示す。乱れた C 原子層の長さは、おおよそ $3\sim 5\text{ nm}$ の範囲にあり、Tuinstra-Koenig の関係から見積もったナノグラファイトのドメインサイズと同程度であることがわかった。また、形成した C 原子層の層数は 3 層以上であり、C 原子層の層間隔は約 0.38 nm であった。

ところで、表面を酸化させた Ni ナノ粒子上に、C を同様に蒸着した薄膜では、図 4 に見られるような C 原子層は形成されなかった。この試料を 873 K で 10 分間アルゴンガス雰囲気中で熱処理すると、Ni ナノ粒子のまわりにグラフェンが数層形成された。熱処理温度 873 K は、これまでに報告されている、バルク Ni 触媒と a-C を用いたグラフェンの合成温度とほぼ同じである。

以上の結果から、Ni ナノ粒子の表面状態、特に、清浄度がグラフェンの形成に影響を与えることがわかった。すなわち、Ni ナノ粒子の清浄表面では、a-C のグラファイト化温度を低

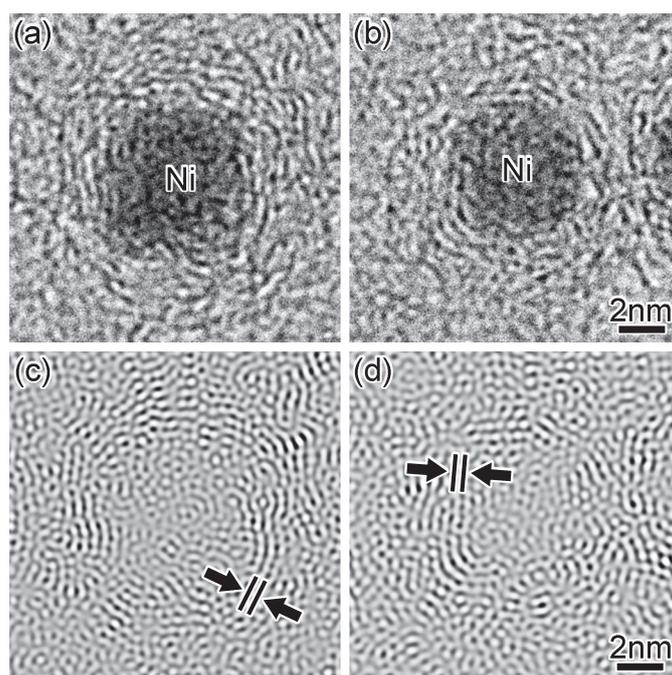


Fig. 4 (a) and (b) High-resolution TEM images of the carbon film around Ni nanoparticles, taken from the specimen in Fig. 2. (c) and (d) Filtered inverse fast Fourier transformed images of (a) and (b), respectively.

下させる可能性があることが明らかになった。本研究の成果は、室温近傍で大きさが一様に揃った数層ナノグラフェンドットを作製する、ボトムアップ的新規作製手法につながる重要な知見である。今後、作製した薄膜から Ni ナノ粒子を化学エッチングにより除去して粒径 10 nm 以下の数層ナノグラフェンドットを作製し、ナノグラフェンドットの結晶構造や光学的特性を明らかにする。

参考文献

- [1] Shen J., Zhu Y., Chen C., Yang X., Li C., Facile preparation and upconversion luminescence of graphene quantum dots, *Chemical Communications*, 47 (2011) 2580–2582. DOI: 10.1039/C0CC04812G
- [2] Peng J., Gao W., Gupta B.K., Liu Z., Romero-Aburto R., Ge L., Song L., Alemany L.B., Zhan X., Gao G., Vithayathil S.A., Kaiparettu B.A., Marti A.A., Hayashi T., Zhu J.-J., Ajayan P.M., Graphene quantum dots derived from carbon fibers, *Nano Letters*, 12 (2012) 844–849. DOI: 10.1021/nl2038979

外部発表成果

論文発表

1. Asaka K., Saito Y., Structure of amorphous carbon films deposited on Ni nanoparticles under ultrahigh vacuum at room temperature, *Surface and Interface Analysis*, 48 (2016) 1203–1205. DOI: 10.1002/sia.6080

口頭・ポスター発表

1. Asaka K., Saito Y., Graphitization of amorphous carbon on Ni nanoparticles with clean surfaces, 10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices, Kunibiki Messe, Matsue, Shimane, Japan.



15102

渦輪を用いた固体粒子群の生成・輸送技術の開発

Development of Generation and Transport Technologies
of Solid Particle Clusters Using a Vortex Ring

研究代表者 Research leader: 内山 知実 Tomomi UCHIYAMA

名古屋大学未来材料・システム研究所 教授

Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, Professor

E-mail: uchiyama@is.nagoya-u.ac.jp

抄録

渦輪を用いた固体粒子群の生成と輸送の技術の開発実験を実施した。ピストンとシリンダから構成される渦輪射出装置を水タンクの底部に設置し、シリンダ出口に張ったメッシュにポリアセタール粒子を置いた。個数は100、直径は1.52 mm、密度は1417 kg/m³である。シリンダ内の水をピストンで鉛直上方に押し上げ、タンク内に固体粒子を含む渦輪を射出した。ピストン速度とシリンダ直径で定義される Reynolds 数 Re が 6500, 7500, 13000 の渦輪を調べた。その結果、 $Re = 7500$ と 13000 の場合には、粒子が渦輪内部に巻き込まれて粒子群が生成され、渦輪の移流に伴って鉛直上方へ輸送された。渦輪の鉛直断面内の水速度は粒子により低下し、渦輪強度も減じた。 Re が低い場合ほど低下量が大きかった。

ABSTRACT

The generation and transport of solid particle clusters by a vortex ring launched into quiescent water are explored. A vortex ring launcher, composed of a cylinder and a piston, is mounted at the bottom of a water tank. Polyacetal particles are placed on a mesh stretched near the cylinder outlet. The number of particles is 100, the mean diameter and density are 1.52 mm and 1417 kg/m³ respectively. The water in the cylinder is discharged vertically upward into the tank by the piston to launch the particle-laden vortex ring. Such two-phase flows of the Reynolds number Re based on the piston velocity and the cylinder diameter at 6500, 7500 and 13000 are investigated. The particles are entrained just after the launch of the vortex ring of $Re = 7500$ and 13000. The resultant particle cluster is transported by the convection of the vortex ring. The water velocity on the vertical cross-section of the vortex ring lessens due to the particles, resulting in the reduction of the circulation of the vortex ring. The reduction is larger for the lower Re .



研究背景と目的

渦輪は、円環を形成する渦核の周りの渦運動とそれが誘起する併進運動で特徴づけられ、渦運動で内部に巻込んだ物質を併進運動で輸送する能力がある。混相流を扱う様々な工業プロセスでは、気泡や固体粒子などの分散相の運動制御たとえば輸送は、重要な要素技術のひとつである。このため、従来、渦輪による気泡および固体粒子の輸送の可能性が探られている。

気泡の輸送について、著者らによる系統的な研究が報告されている。Uchiyama (Uchiyama T., 2004) は、気泡を含む噴流を数値解析し、軸対称かく乱の付与によりノズル近傍に生じた渦輪が気泡を内部に巻き込み、気泡とともに噴流中心軸に沿って一定の距離を並進することを明らかにした。Uchiyama (2012) は、気泡群に向けて渦輪を射出したときの渦輪と気泡の挙動を数値解析し、渦輪による気泡の巻き込みと輸送、および気泡による渦輪強度の変化を調べた。また、Uchiyama and Kusamichi (Uchiyama T. and Kusamichi S., 2013) は、気泡群と渦輪の相互作用を明らかにするため、実験的研究を実施した。水の電気分解を利用して微小な気泡を静止水中に放出し、気泡が浮力により上昇しながら誘起する気泡プルームの中心軸に沿って渦輪を鉛直上向きに射出し、渦輪の寸法や速度、気泡の運動、および水の水速度分布などを測定した。その結果、渦輪内部への気泡の巻き込みや気泡による渦輪の挙動変化などの知見を得た。

渦輪による固体粒子の輸送については、静止空気中のガラス粒子に関する数値解析が著者ら (Yagami H. and Uchiyama T., 2011) により実施されている。渦輪の併進運動開始時にガラス粒子を渦輪断面内に配置し、渦輪の挙動と粒子の運動を数値解析した。その結果、Stokes 数が 0.01 の場合には、粒子が渦核内部に巻き込まれ、そのまま渦輪の移流により輸送されることを明らかにした。また、渦輪の挙動と粒子の運動に及ぼす Stokes 数の影響についても新しい知見を得た。一方、水中の粒子輸送に関する研究は、静

止水中における可視化実験が散見されるのみである。Domon ら (Domon K. et al., 2000) は、渦輪を水中に水平に射出する際、多数のポリスチレン粒子 (直径 0.4 mm) を渦輪に導入する実験を行い、渦輪の併進と粒子の運動を調べた。Munro ら (Munro R.J. et al., 2009) は、水中の粒子堆積層に向けて渦輪を垂直に射出し、渦輪の衝突による粒子層の変形、浸食および再懸濁などを調べた。しかし、水中の粒子輸送については、渦輪強度などのパラメータの影響は詳細には調査されておらず、不明なことが多い。水中に分散する多数の粒子を集めて粒子群を生成し、所定の位置まで輸送する粒子群の操縦は、粒子の輸送、供給および除去などを可能にする。よって、化学反応や熱伝達の制御などに有効に適用できる、工学的に重要な要素技術であり、応用展開の関口が広い。

本研究の目的は、水中に射出された渦輪を用いた、固体粒子群の生成と輸送の技術を開発することである。開発実験には水を貯めた矩形タンクが用いられ、底面中央にシリンダとピストンからなる渦輪発射装置が鉛直軸に沿って設置されている。シリンダ出口近傍の断面にメッシュが張られ、球形の固体粒子が置かれている。シリンダ内の水がピストンにより鉛直上向きに押出されることにより、渦輪と粒子が鉛直上向きに射出される。流れの可視化により粒子運動が解析され、PIV により水の水速度分布が測定される。本研究では、平均直径が 1.52 mm、密度が 1417 kg/m³ のポリアセタール球が用いられる。ピストン押し上げ速度とシリンダ内径に基づく Reynolds 数は 6500、7500 および 13000 であり、層流の渦輪が射出される。実験の結果、渦輪による固体粒子群の生成と輸送の技術の開発の可能性を示すことができた。

研究方法

1. 実験装置

実験装置の概略を図 1 に示す。透明アクリル製のタンクに水が貯められている。タンクの幅

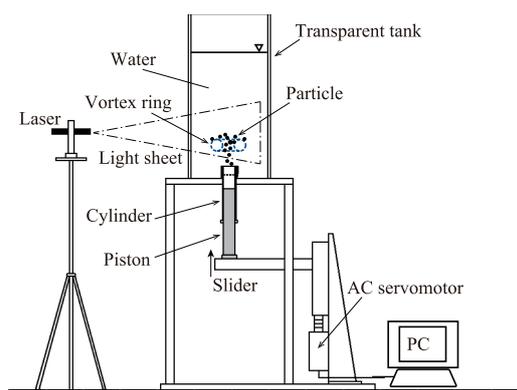


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup.

と奥行きは 300 mm, 高さは 600 mm である。シリンダとピストンからなる渦輪発射装置がタンク底面の中央に設置されている。シリンダ中心軸は鉛直軸と平行である。シリンダ出口近傍の断面にメッシュが張られ、球形の固体粒子が置かれている。

シリンダ内の水がピストンにより鉛直上向きに押出されることにより、渦輪と粒子が鉛直上向きに射出される。ピストンの押し上げは、AC サーボモータに直結されたスライダで行われる。

渦輪の鉛直中央断面の水の速度分布が PIV により測定される。タンク側面からレーザーシートがシリンダ中心軸に沿って照射され、高速度カメラで撮影される。トレーサ粒子としてナイロン粒子 (平均直径 80 μm) が用いられる。渦輪の射出実験が 10 回実施され、渦輪が特定の変位に達したときの速度 u が PIV 測定される。その後、10 組の速度の平均値すなわちアンサンブル平均値 $\langle u \rangle$ が計算される。

2. 渦輪と固体粒子の射出

渦輪発射装置とタンクの形状および寸法を図 2 に示す。ピストンの押し上げストローク L_0 は 100 mm であり、シリンダの内径 D_0 は 42.5 mm, 外径は 57.8 mm, タンク底面からの高さは 45 mm である。シリンダの出口中心を座標原点とし、水平方向に x 軸と y 軸、鉛直上方に z 軸がとられる。ピストン押し上げ速度 U_m

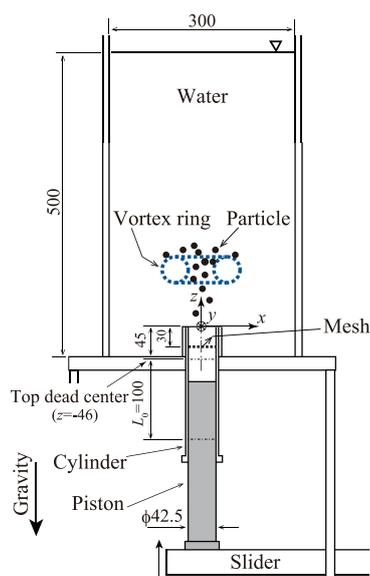


Fig. 2 Vortex ring launcher and water tank.

とシリンダ内径 D_0 による $D_0 U_m / \nu$ を Reynolds 数 Re として定義し, $Re = 6500, 7500$ および 13000 に対する実験を行う。

固体粒子には、ポリアセタール球を用いる。平均直径は 1.52 mm, 密度は 1417 kg/m^3 である。渦輪の射出以前において、100 個のポリアセタール球がシリンダ断面のメッシュ上に置かれている。

研究成果

1. 渦輪に対する粒子の相対的な運動

$Re = 6500$ の場合の粒子と渦輪の可視化画像を図 3 に示す。6 つの渦輪変位 z_v に対する結果であり、渦輪が水性塗料で可視化されている。 $z_v/D_0 = 1$ では、シリンダ出口端から生じたせん断層の巻き上がりにつれて、渦輪が形成されつつある。この変位は、ピストンが上死点に達した直後 (時刻 $t^* = t U_m / D_0 = 1.17$) のものである。粒子もシリンダから鉛直上方に射出され、多くが渦輪中心軸 ($x/D_0 = 0$) の周囲にほぼ一様に分布する。渦核内部に巻込まれつつある粒子も見られる。渦輪が十分に発達した $z_v/D_0 = 2$ では、渦輪周囲に粒子は存在しない。渦輪強度が低い場合、粒子は保持されずに鉛直下方へ落

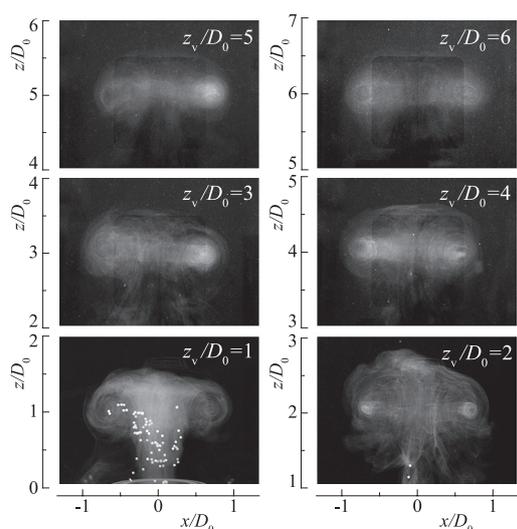


Fig. 3 Images of the particles and vortex ring at $Re = 6500$.

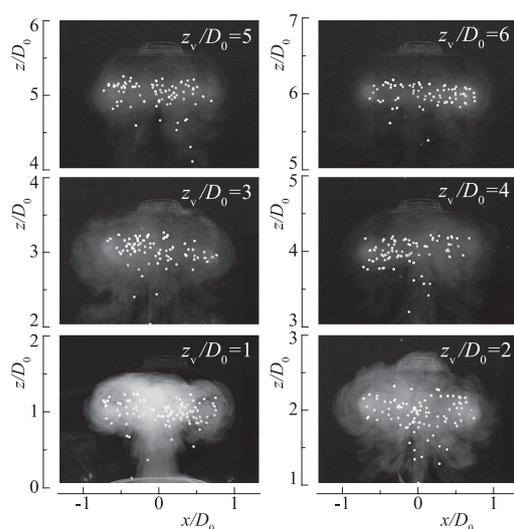


Fig. 5 Images of the particles and vortex ring at $Re = 13000$.

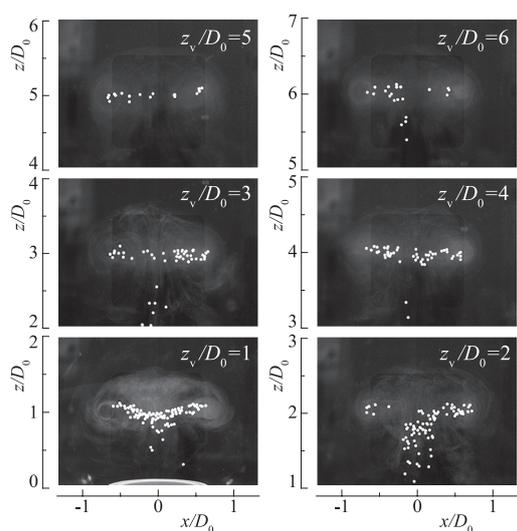


Fig. 4 Images of the particles and vortex ring at $Re = 7500$.

下するからである。 $z_v/D_0 \geq 3$ では、渦輪のみが水中を移流（上昇）していく。

図4は、 $Re = 7500$ のときの粒子と渦輪の挙動を示す。 $z_v/D_0 = 1$ では、多くの粒子が渦核内部に巻込まれ、粒子群が生成されている。 $z_v/D_0 = 2$ および 3 では、渦輪中心軸の周囲において渦核内部から鉛直下方へ脱落する粒子が見られる。渦輪の移流につれて渦核内の粒子は減じる。 $z_v/D_0 \geq 4$ では、粒子群が渦核内部にほぼ保持された状態のまま渦輪により上方へ輸送

される。

$Re = 13000$ のときの粒子と渦輪を図5に示す。 $z_v/D_0 = 1$ において、多くの粒子が渦核内部に巻込まれ、粒子群が生成されている。渦核中心の周りに同心円状に分布する粒子もある。水の渦運動の影響を受け、渦核周りを旋回運動している。 $z_v/D_0 \geq 2$ においても渦核の周囲に多数の粒子が分布する。しかし、渦輪中心軸の近傍では、渦輪の移流につれて、巻込まれた粒子が継続的に下方へ脱落する。後述するように、渦輪強度が減じるからである。しかし、顕著な脱落ではなく、渦輪は多くの粒子を保持したまま移流する。すなわち、渦輪は高い粒子輸送能力をもつ。

大規模な渦構造と粒子運動の関係は、Stokes数 St に応じて分類できることが知られている (Crowe C.T. et al., 1985)。後流 (Tang L. et al., 1992)、混合層 (Wen F. et al., 1992)；(Yang X. et al., 2007) および渦対周囲 (Uchiyama T. and Shimada S., 2014) における粒子運動の解析によれば、 $St \approx 1$ では粒子が大規模渦の周囲に層状に選択的に分布する。本実験での $Re = 13000$ では $St = 1.55$ であり、上述の渦核周りの粒子分布は選択的分布に相当する。

渦輪と粒子の射出実験を10回実施して粒子

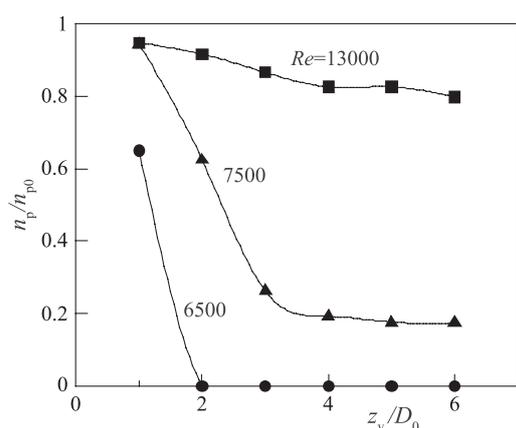


Fig. 6 Axial change in the number of particles inside the vortex ring.

と渦輪をタンク側方から撮影し、渦核中心周りの鉛直な長方形領域 $2.5D_0 \times 1.25D_0$ の内部に存在する粒子の個数 n_p を求めた。図6は、渦輪変位 z_v に対する n_p の変化を示す。ただし、渦輪射出時にメッシュに置かれた粒子の個数 n_{p0} ($=100$) に対する比が示してある。 $Re = 6500$ の場合、渦輪射出直後 ($z_v/D_0 = 1$) では、メッシュ上の粒子の65%が渦輪周囲に分布している。しかし、 $z_v/D_0 \geq 2$ では分布はない。 $Re = 7500$ の場合には、 $z_v/D_0 = 1$ において94.4%の粒子が渦輪周囲に分布する。その後、 n_p は渦輪の移流につれて単調に低下する。渦輪が内部に粒子を保持する能力が減じている。しかし、 $z_v/D_0 \geq 4$ では n_p はほぼ一定であり、メッシュ上粒子の約18%を輸送する能力が保持されている。 $Re = 13000$ の場合には、 $Re = 7500$ の場合と同様、 $z_v/D_0 = 1$ において94.8%の粒子が渦輪に巻込まれる。その後、移流に伴って n_p は低下する。しかし、低下量は小さいことから、優れた粒子輸送能力を再確認できる。

2. 渦輪の挙動に及ぼす粒子の影響

渦輪変位 z_v の時間変化を図7に示す。ただし、ピストンが上死点に達した時刻を $t^* = 0$ としている。 $Re = 7500$ および 13000 の場合には、粒子輸送能力が高いにもかかわらず、変位の変化は直線的であり、移流速度は一定である。 Re が小さい場合ほど粒子による速度低下が大き

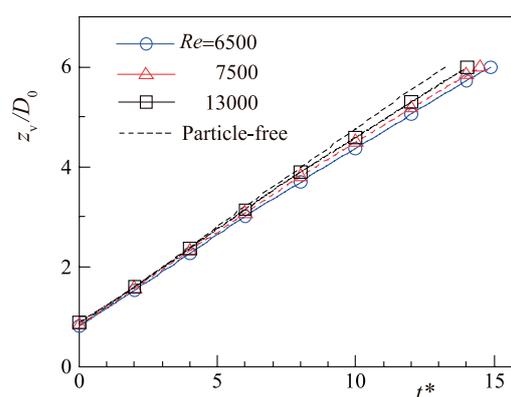


Fig. 7 Displacement profile of the vortex ring.

い。粒子の射出すなわち加速に要するエネルギーおよび粒子と水との速度差に起因するエネルギー散逸が渦輪の運動エネルギーに対して大きいからである。

渦輪の鉛直中央断面の水速度 $\langle u \rangle$ の分布を図8に示す。粒子がない場合の図示は省略するが、粒子に起因して速度が低下する。水よりも大きな慣性力をもつ粒子が射出されるため、ピストンから水に付与されるエネルギーが減少するからである。水と粒子の速度差に起因する流動抗力にもよる。変位の増大につれて速度低下が大きくなる。

渦輪の鉛直中央断面内の渦度の分布を図9に示す。すべての Re において渦核が明瞭に存在しており、渦輪の顕著な変形や崩壊は観察されない。ただし、粒子がない場合よりも渦核の渦度が低い。

渦輪周りの循環 Γ の変化を図10に示す。ただし、粒子を射出しない場合の渦輪変位 $z_v/D_0 = 2$ における循環 Γ_0 に対する比が示してある。すべての Re において、 Γ/Γ_0 は粒子がない場合よりも低い。 Γ に及ぼす粒子の影響は、 $Re = 7500$ において最も大きい。図6に示したように、 $z_v/D_0 = 6$ においても約18%の粒子が輸送されており、移流中にも粒子が渦輪に対して継続的に影響を及ぼすからである。 $Re = 13000$ の場合にも粒子の輸送能力は高い(図6参照)。しかし、粒子による Γ/Γ_0 の低下量は $Re = 7500$ の場合よりも小さい。射出時の渦輪強度に対す

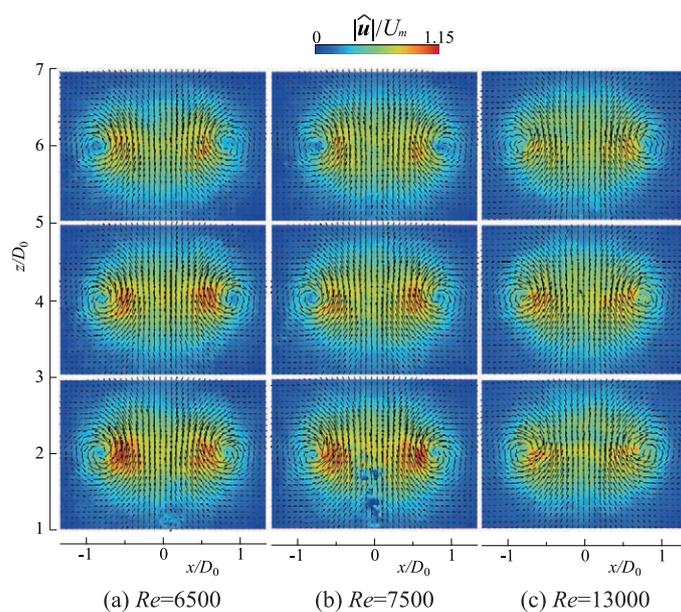


Fig. 8 Velocity distribution of water around the vortex ring.

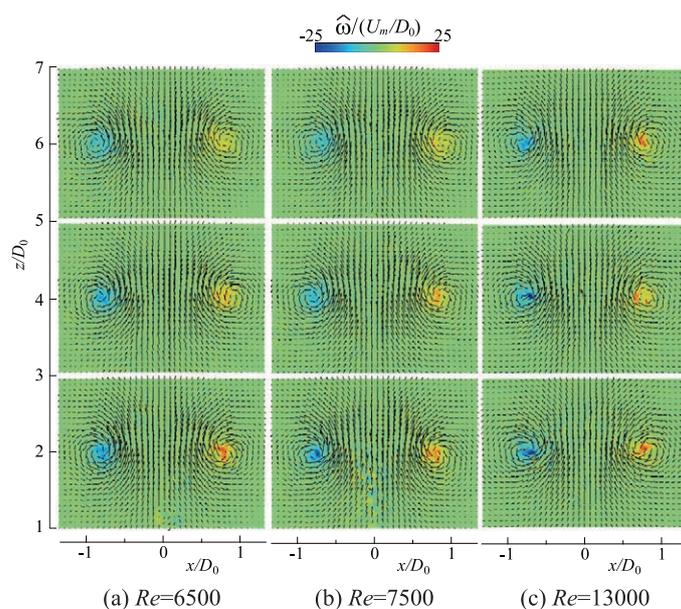


Fig. 9 Vorticity distribution of water around the vortex ring.

る粒子によるエネルギー散逸の割合が小さいからである。

3. 結論

(1) $Re = 6500$ の場合には、粒子はシリンダからタンク内へ射出されるが、渦輪変位 $z_v/D_0 \geq 2$ では渦輪内に分布せず、粒子群の生成と輸送はない。 $Re = 7500$ の場合には、

渦輪射出直後に粒子群を生成する。 $2 \leq z_v/D_0 \leq 4$ では渦輪の移流につれて粒子が脱落するが、 $z_v/D_0 \geq 4$ では粒子群を上方へ輸送する。 $Re = 13000$ では、多くの粒子を渦核周囲に巻込んで粒子群を生成し、上方へ輸送する。

(2) $Re = 7500$ と 13000 では、メッシュ上に配置した粒子の約 94% を渦核内部に巻込ん

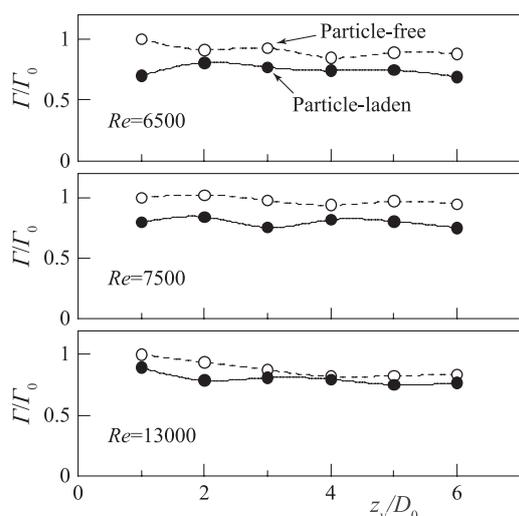


Fig. 10 Axial change in the circulation of the vortex ring.

- で粒子群を生成する。渦輪変位 $z\sqrt/D_0 = 6$ における粒子数は、 $Re = 7500$ ではメッシュ上粒子の17%、 $Re = 13000$ では80%である。
- (3) 渦輪は、粒子を射出しない場合と同様、一定の速度で移流する。ただし、移流速度は粒子により低下し、 Re が小さい場合ほど速度低下が大きい。
- (4) 渦輪の鉛直中央断面の速度は、粒子により低下する。渦輪変位の増大につれて、速度低下が大きくなる。とくに、 $Re = 6500$ の場合の低下が著しい。渦核は明瞭に存在し、渦輪の変形や崩壊は生じない。
- (5) 渦輪周りの循環は、粒子により低下する。ただし、 $Re = 13000$ の場合には、粒子輸送量が高いが、循環の低下量は小さい。

参考文献

Crowe C.T., Gore R.A., Troutt T.R., Particle dispersion by

coherent structures in free shear flows, *Particulate Science and Technology*, 3 (1985) 149–158. DOI: 10.1080/02726358508906434

Domon K., Ishihara O., Watanabe S., Mass transport by a vortex ring, *Journal of the Physical Society of Japan*, 69 (2000) 120–123. DOI: 10.1143/JPSJ.69.120

Munro R.J., Bethke N., Dalziel S.B., Sediment resuspension and erosion by vortex rings, *Physics of Fluids*, 21 (2009) 046601. DOI: 10.1063/1.3083318

Tang L., Wen F., Yang Y., Crowe C.T., Chung J.N., Troutt T.R., Self-organizing particle dispersion mechanism in a plane wake, *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, 4 (1992) 2244–2251. DOI: 10.1063/1.858465

Uchiyama T., Three-dimensional vortex simulation of bubble dispersion in excited round jet, *Chemical Engineering Science*, 59 (2004) 1403–1413. DOI: 10.1016/j.ces.2003.12.024

Uchiyama T., Numerical simulation of interaction between a vortex ring and gas bubbles, *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 929* (2012) 36–50.

Uchiyama T., Kusamichi S., Interaction of bubbles with vortex ring launched into bubble plume, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 3 (2013) 11. DOI: 10.4236/aces.2013.34027

Uchiyama T., Shimada S., Numerical simulation of the interactions between a vortex pair and solid particles near a wall, *Powder Technology*, 257 (2014) 55–67. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.02.052

Wen F., Kamalu N., Chung J.N., Crowe C.T., Troutt T.R., Particle dispersion by vortex structures in plane mixing layers, *Journal of Fluids Engineering*, 114 (1992) 657–666. DOI: 10.1115/1.2910082

Yagami H., Uchiyama T., Numerical simulation for the transport of solid particles with a vortex ring, *Advanced Powder Technology*, 22 (2011) 115–123. DOI: 10.1016/j.appt.2010.09.002

Yang X., Rielly C., Li L., Li G., Chen B., Huang X., Modeling of heavy and buoyant particle dispersion in a two-dimensional turbulent mixing layer, *Powder Technology*, 178 (2007) 151–165. DOI: 10.1016/j.powtec.2007.04.018

transport of solid particle clusters using a vortex ring launched into water, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 8 (2017) 253–260.

外部発表成果

論文発表

1. Uchiyama T., Yano C., Degawa T., Generation and



15103

特殊な噴霧ノズルによるナノ多孔性薬物微粒子製造技術

Novel Technology of Nano-Porous Drug Particles by Using
Unique Spray Nozzle研究代表者 **Research leader:** 尾関 哲也 **Tetsuya OZEKI**

名古屋市立大学大学院薬学研究科 教授

Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University, Professor

E-mail: ozekit@phar.nagoya-cu.ac.jp

抄 録

これまでに我々は、2液混合型スプレーノズルを用い、医薬品用薬物ナノコンポジット粒子（薬物ナノ粒子がマイクロ粒子に含有されているもの）に関する開発を行ってきた。粒子をナノ化することにより、粒子の比表面積が増大するため、薬物の溶出を改善することができる。また、この2液混合型スプレーノズルを用いることにより、通常は多工程となる機能性粒子の作成をわずか単一工程で作成することができるため、本方法は、生産面・コスト面において有用である。本研究では、2液混合型スプレーノズルの新たな可能性を模索するために、ナノ粒子が凝集して、マイクロ粒子状になったもの（いわゆるナノマトリクス粒子）の調製について、検討を行った。今回は、塩化ナトリウムのナノ結晶粒子が凝集し、マイクロ粒子状になったものを調製したものを紹介する。塩化ナトリウムナノマトリクス粒子は、嚢胞性繊維症を目的としてつくられており、今後の展開が期待できる。

ABSTRACT

We have been preparing nanocomposite particle which is microparticle containing drug nanoparticles by using 2-solution mixing type spray nozzle. The two passages (carrier-based aqueous solution & organic solution of poorly water-soluble drug) are used in the spray drying equipped with 2-solution mixing type spray nozzle. In the nozzle, the drug solution was mixed with aqueous solution and the drug nano-core is produced by changing the solubility of drug (i.e. anti-solvent effect). Before the drug is crystallized completely, the solution is spray-dried, and drug-nanocomposite particles are obtained. Down-sizing of drug particle is useful method to increase the surface area of drug particle, resulting in the improvement of drug dissolution. Additionally, the 2-solution mixing type spray nozzle is useful in the point of cost and productivity. In this study, in order to extend the application of 2-solution type nozzle, the nano-matrix microparticle was prepared. Sodium chloride-based nano-matrix microparticle was prepared successfully. The nano-porous microparticle has light property and has large void in microparticles. So, this is useful for the inhalation formulation. Eventually, the sodium chloride-based nano-matrix microparticle is promising inhalation against cystic fibrosis.

研究背景と目的

我々は、これまでに2液混合型スプレーノズルを用いたスプレードライ法（噴霧乾燥法）を用い、医薬品に有用な様々な機能性ナノコンポジット粒子（マイクロ粒子内にナノ粒子が分散したものを指す）を調製してきた（Ozeki T. et al., 2012; Ozeki T. and Tagami T., 2014）。

2液混合型スプレーノズルの概略図を示し（図1）、ナノコンポジット粒子の形成メカニズムについて説明する。主管部位に水溶性の担体を含む水溶液（例：マンニトール水溶液）を、側管部位に難水溶性の薬物を含有する有機溶媒溶液（エタノール溶液やアセトン・メタノール溶液などの水を混和可能な有機溶媒溶液）を送液する。側管部位の溶液は、攪拌されながらノズル内で混合する。難溶性薬物を含む有機溶媒溶液は水と混和し、難溶性薬物は、溶解度の低下により析出が始まる。完全に結晶が成長する前にノズルよりマイクロサイズのみストが噴霧され、その後乾燥され、その結果として、薬物ナノ粒子を含有するマンニトールマイクロ粒子

（薬物ナノコンポジット粒子）が得られる。これまでに、難溶性薬物のプロブコール（高脂血症治療薬）のナノコンポジット粒子を調製し、ポリマーを同時に含有させることにより、消化管吸収が改善することを報告している（Nishino Y. et al., 2012）。また、同様の手法により、苦味成分であるキニーネの苦味マスキングを改善することを報告している（Taki M et al., 2017）。

さらにこれまでの報告により、ウコンに含まれる健康成分クルクミンからなるクルクミンナノ粒子を含むクルクミンナノコンポジット粒子を調製している。この論文では、スプレードライにおける各種条件を変化されることにより、形成されるナノコンポジット粒子にどのように影響を与えるか検討を行っている。

検討の結果、薬物および担体の溶液濃度、送液速度、入口温度が形成されるナノコンポジット粒子に大きな影響を与え、おそらく、薬物固有の性質（薬物の水・および有機溶媒に対する溶解度）に影響されることを明らかとしている。

本研究計画では、2液混合型スプレーノズルの別の応用として、ナノマトリクス粒子の調製に注目し（図1）、検討を試みた。

研究方法

1. 2液混合型スプレーノズルを用いた、ナノマトリクス粒子の調製

スプレードライヤーはこれまでに報告された内容に倣い、使用を行った（Taki M. et al., 2016; Taki M. et al., 2017）。モデル化合物として、塩化ナトリウム水溶液と有機溶媒溶液それぞれの流路から送液し、スプレードライすることにより、ナノマトリクス粒子の調製を行った。

2. 塩化ナトリウムナノマトリクス粒子の物性評価

塩化ナトリウムナノマトリクス粒子の外観は走査型電子顕微鏡により観察を行った。

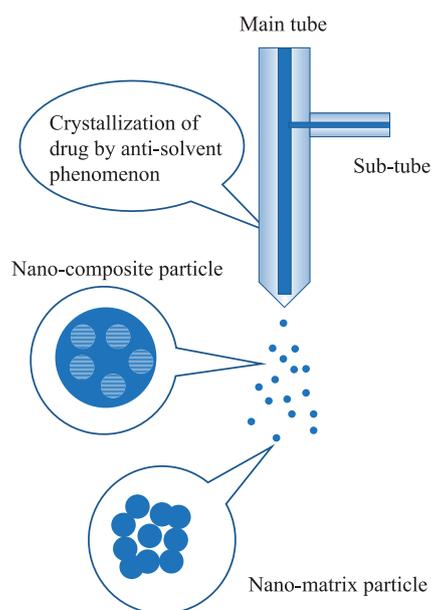


Fig. 1 Preparation of functional particles by using 2-solution mixing type spray nozzle.

研 究 成 果

本研究では、これまで薬物ナノコンポジット粒子の開発に用いてきた2液混合型ノズルの適用範囲を広げるために、ナノマトリクス粒子の調製を試みた。ナノマトリクス粒子は、ナノ粒子が凝集してマイクロサイズになった粒子でその粒子は高い空隙率と低い密度を有する。

吸入剤の開発において、空気力学的粒子径 (Aerodynamic diameter, 密度が 1 mg/cm^3 の球状のものに標準化したときの粒子径) の制御が重要であり、肺組織の深部に送達するためには、シングルミクロン ($5 \mu\text{m}$ 以下) に保つことが重要であると考えられており、これまでにインスリン吸入剤などが開発されている (Tagami T. and Ozeki T., 2016)。

ナノマトリクス粒子を調製することで、見た目の大きさは大きいものの、密度は小さいため、空気力学的粒子径は実際よりも小さく制御することができ、吸入剤の開発において、有利である。

2液混合型ノズルを用い、吸入剤として適した、塩化ナトリウムナノマトリクス粒子の調製を行った。塩化ナトリウムは嚢胞性繊維症のために用いた。嚢胞性繊維症 (Cystic fibrosis, CF) は、遺伝性の疾患であり、CF transmembrane conductance regulator (CFTR) 塩素イオンチャネルのミューテーションにより、引き起こされ、気道上の液体の減少、感染や炎症を引き起こす。そこで、食塩水の高張溶液を患者に、吸入させる治療も行われている (Nenna R. et al., 2017)。

今回は物理的により安定な塩化ナトリウムの吸入剤を調製するために、2液混合型スプレーノズルを用い、塩化ナトリウムナノマトリクス粒子の作成を行った。

具体的に、塩化ナトリウム水溶液と有機溶媒溶液を2液混合型ノズルのそれぞれの流路から送液することにより、調製を行った。

ナノマトリクス粒子は、スプレードライの実験条件に大きく影響を受けることがわかった (図2)。

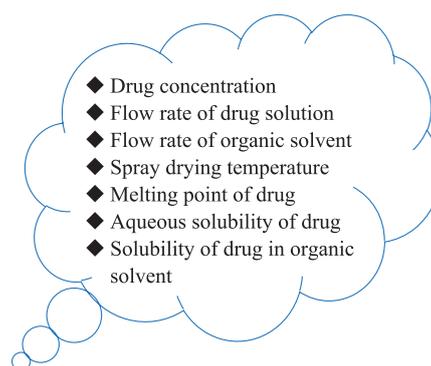


Fig. 2 Important experimental condition in the process of preparation of nano-matrix particle.

塩化ナトリウム溶液の濃度、塩化ナトリウム溶液の送液速度、有機溶媒の選択、有機溶媒の送液速度、入り口温度 (スプレードライの温度) などが、塩化ナトリウムナノマトリクス粒子の形成に影響を与えることがわかった。

典型的な塩化ナトリウムナノマトリクス粒子は、粒子径がシングルミクロンサイズであり、マトリクスを構成するナノ粒子はサブマイクロサイズであることを確認することができ、今後の検討が必要ではあるものの、吸入剤として、塩化ナトリウムナノマトリクス粒子は適していることを確認した。

2液混合型スプレーノズルは、ナノマトリクス粒子を、わずか単一工程で調製ができることから、生産性だけでなく、コスト面でも有効であり、期待できる方法であると思われる。

参考文献

- Nenna R., Midulla F., Lambiase C., De Castro G., Zicari A.M., Indinnimeo L., Cimino G., Troiani P., Quattrucci S., Tancredi G., Effects of inhaled hypertonic (7%) saline on lung function test in preschool children with cystic fibrosis: results of a crossover, randomized clinical trial, *Italian Journal of Pediatrics*, 43 (2017) 60. DOI: 10.1186/s13052-017-0376-6
- Nishino Y., Kubota A., Kanazawa T., Takashima Y., Ozeki T., Okada H., Improved intestinal absorption of a poorly water-soluble oral drug using mannitol microparticles containing a nanosolid drug dispersion, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 101 (2012) 4191-4200. DOI: 10.1002/jps.23278

- Ozeki T., Akiyama Y., Takahashi N., Tagami T., Tanaka T., Fujii M., Okada H., Development of a novel and customizable two-solution mixing type spray nozzle for one-step preparation of nanoparticle-containing micro-particles, *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 35 (2012) 1926–1931. DOI: 10.1248/bpb.b12-00273
- Ozeki T., Tagami T., Drug/polymer nanoparticles prepared using unique spray nozzles and recent progress of inhaled formulation, *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 9 (2014) 236–243. DOI: 10.1016/j.ajps.2014.06.005
- Tagami T., Ozeki T., Progress of DDS technology via transpulmonary route: a mini review about inhalable insulin, *Drug Delivery System*, 31 (2016) 432–438. DOI: 10.2745/dds.31.432
- Taki M., Tagami T., Fukushige K., Ozeki T., Fabrication of nanocomposite particles using a two-solution mixing-type spray nozzle for use in an inhaled curcumin formulation, *International Journal of Pharmaceutics*, 511 (2016) 104–110. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2016.06.134
- Taki M., Tagami T., Ozeki T., Preparation of polymer-blended quinine nanocomposite particles by spray drying and assessment of their instrumental bitterness-masking effect using a taste sensor, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 43 (2017) 715–722. DOI: 10.1080/03639045.2016.1200070

外部発表成果

論文発表

1. Taki M., Tagami T., Ozeki T., Preparation of polymer-blended quinine nanocomposite particles by spray drying and assessment of their instrumental bitterness-masking effect using a taste sensor, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 43 (2017) 715–722. DOI: 10.1080/03639045.2016.1200070
2. Taki M., Tagami T., Fukushige K., Ozeki T., Fabrication of nanocomposite particles using a two-solution mixing-type spray nozzle for use in an inhaled curcumin formulation, *International Journal of Pharmaceutics*, 511 (2016) 104–110. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2016.06.134
3. 田上 辰秋, 尾関 哲也, 剤形の進歩: 経肺投与経路を利用したインスリン吸入製剤とDDS技術, *Drug Delivery System* 31 (2016) 432–438.



15104

大気圧プラズマ援用ピーニングによる生体活性表面の創成

Generation of Biocompatible TiO₂ Layer Using Atmospheric Pressure Plasma-Assisted Fine Particle Peening

研究代表者 Research leader: 片平 和俊 Kazutoshi KATAHIRA

国立研究開発法人理化学研究所大森素形材工学研究室 専任研究員

Materials Fabrication Laboratory, RIKEN, Senior Research Scientist

E-mail: kazukata@riken.jp

抄録

本研究は、新しい表面機能制御法として注目されている“大気圧低温プラズマジェット”を援用し、ピーニング処理中における“基材⇄粒子/粒子⇄粒子”それぞれの反応を活性化させるという斬新な試みである。純チタン基材に大気圧プラズマ援用 FPP 処理を施し、大気圧プラズマの援用の有無が被処理面の表面特性と細胞適合性に及ぼす影響について検討した。その結果、酸化チタン粒子を用いた大気圧プラズマ援用 FPP 処理を純チタン基材に施すことにより親水性が高く、微細な凹凸を有する酸化チタン層が形成されることが明らかとなった。また、大気圧プラズマ援用 FPP 処理により形成された酸化チタン層は FPP 処理により形成された酸化チタン層より厚く、密着性に優れていた。さらに、大気圧プラズマ援用 FPP 処理により形成された酸化チタン層は細胞接着性および増殖性が優れていることが明らかとなった。

ABSTRACT

The effect of atmospheric-pressure plasma jet treatment in conjunction with fine particle peening (FPP) on the generation of a TiO₂ layer on pure titanium was investigated. Compared with the TiO₂ layer generated using conventional FPP, the layer generated using plasma-assisted FPP was observed to have a uniform and thick surface. Scratch and friction wear evaluation test results revealed that the layer generated with plasma assistance exhibited superior abrasion resistance. These advantages are attributed to the promotion of adhesion of each particle during the plasma treatment. In addition, the layer generated with plasma assistance exhibited superior biocompatibility.

研究背景と目的

ヒトの運動機能を回復させる治療に、硬組織代替インプラントを生体内に埋入する手法があ

る。これに用いられる素材としては、生体親和性に優れるチタンが利用されることが多い。しかし、硬組織代替インプラントが生体骨と直接接合するまでには数か月の時間を要する問題点

として指摘されている。この点を解決するためには、表面処理の導入が有効と考えられる。例えば、陽極酸化処理や大気圧プラズマ処理により純チタン表面に微細な凹凸や酸化チタン層、親水基を形成させることにより、被処理面における細胞適合性が向上することが報告^{[1],[2]}されている。

本研究では、表面処理手法として、微細凹凸の形成や酸化チタン粒子の移着層の創成が可能となる微粒子ピーニング (Fine particle peening: FPP) 処理と被処理面に親水基を形成させることが可能な大気圧プラズマ処理に着目した。具体的にはまず、大気圧プラズマを曝露しながら FPP 処理を施すことが可能なシステムを構築した。つぎに、酸化チタン粒子を用いて本研究で提案する大気圧プラズマ援用 FPP 処理を純チタンに施し、被処理面の表面特性と細胞適合性を評価した。

研究 方 法

図 1 に処理部の模式図を示す。本研究で構築したシステムでは、同図に示すように、微粒子の投射をしながらその部分に対して大気圧プラズマの曝露が可能である。このシステムを用いて、直径 15 mm、厚さ 4 mm に機械加工した工業用純チタン (JIS2 種) の表面に対して、大気圧プラズマ援用 FPP 処理を施した。その際、

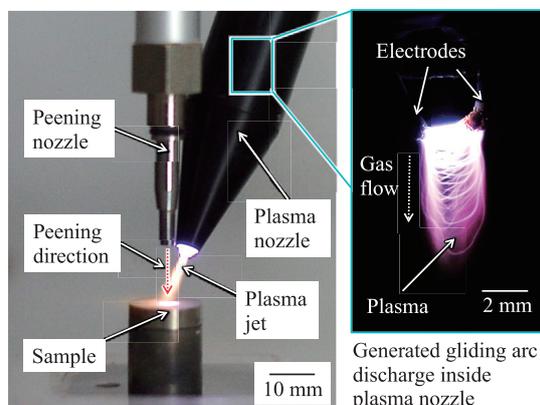


Fig. 1 Overview of plasma-assisted FPP settings.

投射粒子には平均粒径 10 μm のルチル型の TiO_2 を用いた。表 1 に条件の詳細を示す。なお、試験片は一定の速度で移動させることにより、試料の全面に処理を施した。なお、比較材としてプラズマを暴露せずに FPP 処理のみを施した試験片およびコロイダルシリカを用いて鏡面状に研磨した試験片を準備した。

被処理面の形状は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面観察とレーザ顕微鏡による表面粗さ測定により評価した。酸化チタン粒子の移着については、(i) X 線回折分析法 (XRD) による被処理面の化学組成の同定、(ii) SEM による断面観察および (iii) 電子天秤による処理前後の被処理材の質量の測定により評価した。被処理面の親水性は、液滴を垂らした際の接触角の測定により評価した。酸化チタン層の密着性は、サファイヤ針を用いたスクラッチ試験により評価した。その際の荷重は、0.1 N ~ 1.96 N の範囲で 6 通りに変化させた。試験後はスクラッチ痕の SEM 観察およびエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) による分析を行った。

細胞適合性の評価は骨芽細胞様細胞株 (MC3T3-E1) を用いて行った。まず、被処理面上に細胞を 10^5 cells 播種し、4 時間静置培養した後、基材に接着している細胞数を MTT assay により測定した。細胞の形態の観察は、細胞を凍結させてオスニウムコーティングを施した後 SEM で観察により行った。さらに細胞適合性について検討を加えるために、被処理面上での細胞増殖性を評価した。具体的には、被処理面に細胞を 10^4 cells 播種し、3 日間および

Table 1 Conditions for FPP.

Particle	Titania, Average particle size: 5 μm
Gas	Nitrogen
Gas pressure	0.1 MPa
Flow rate	20 L/min
Distance	10 mm
Scan rate	6 mm/s
Scan pitch	0.5 mm

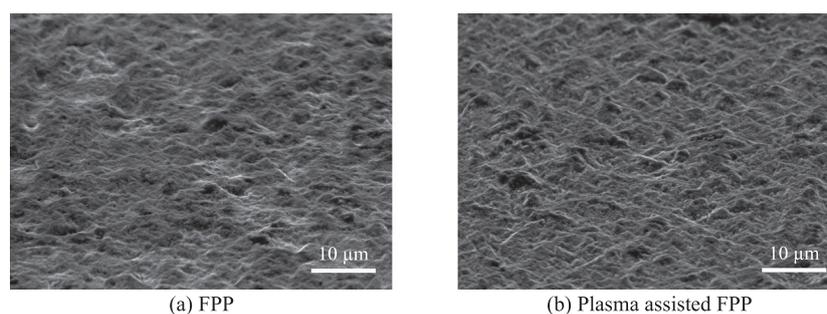
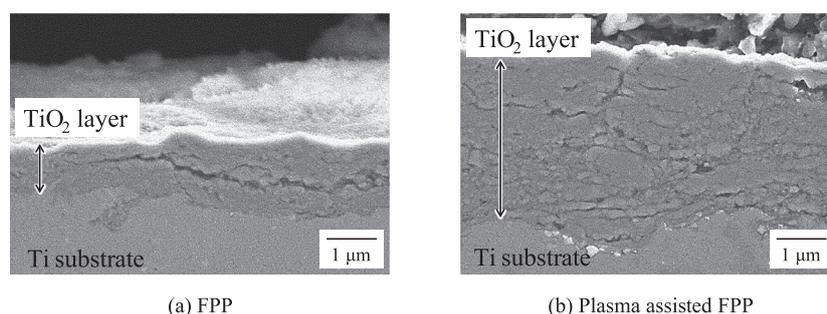


Fig. 2 SEM images.

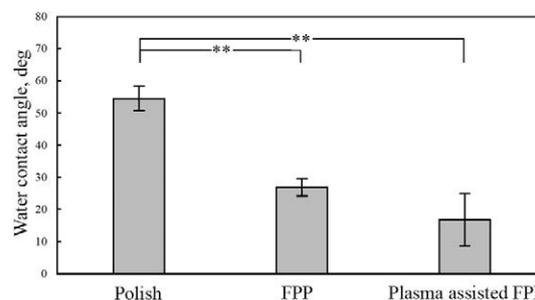
Fig. 3 Cross-sectional SEM images of generated TiO₂ layers.

6日間培養した後に MTT assay により細胞数を測定した。

研究 成 果

図 2 に被処理面を SEM により観察した結果を示す。同図より、被処理面には、微細な凹凸が形成されていること、またその様相はプラズマ照射の有無に関わらず同様であることがわかる。またこれらの表面を XRD により分析した結果、いずれの試験片の場合にも酸化チタンの存在を示すピークが検出された。これは、FPP により投射粒子が被処理面に付着したためと考えられる。

図 3 に試験片断面を SEM により観察した結果を示す。同図より、両材ともに粒子が堆積したと考えられる層が観察される。これは酸化チタン粒子が付着してできた形成されたものと考えられる。また同図より、大気圧プラズマを同時に暴露した試験片の方が、より厚い層が形成されていることが分かる。また、処理による質量

Fig. 4 Water contact angle ($n = 4$, mean \pm S.D., **: $p < 0.01$).

変化を調べた結果、大気圧プラズマ援用 FPP 処理材の方が FPP 処理材よりも質量増加が大きいことが明らかとなった。以上の結果は、大気圧プラズマを援用することにより、酸化チタン粒子の付着が促進されることを示唆している。

図 4 に被処理面の接触角を測定した結果を示す。同図より鏡面よりも FPP 処理面の接触角の方が小さいことが分かる。これは FPP 処理面に酸化チタンが付着し親水化したこと、さらに微細な凹凸の効果により、それがより顕著に

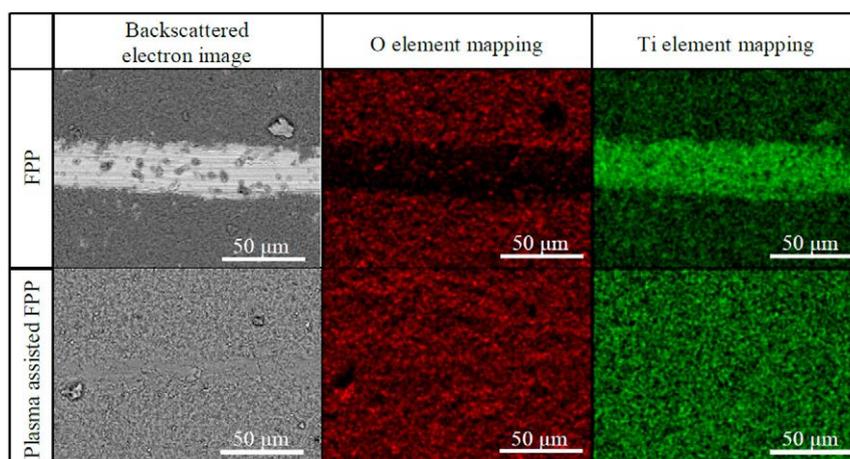
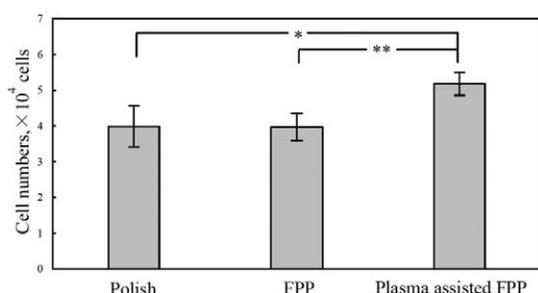


Fig. 5 SEM image and EDX analysis of scratch tracks (Load 0.49 N).

Fig. 6 Number of cells measured by the MTT assay method ($n = 4$).

なったためと考えられる。なお、有意差は認められないものの、大気圧プラズマ援用 FPP 処理材の方が、より親水化している傾向が認められる。これは、大気圧プラズマを援用することにより被処理面に親水基がより多く形成されたためと考えられる。

図 5 にスクラッチ試験（荷重 0.49 N）後の表面を、SEM と EDX により分析した結果を示す。同図より FPP 処理材の場合には、スクラッチ痕の酸素元素の検出強度は周囲と比較して小さく、チタン元素の検出強度は逆に大きいことが分かる。したがって、FPP 処理材の酸化チタン層はスクラッチ試験により完全に剥離したものと考えられる。これに対して、処理時に大気圧プラズマを援用した場合には、スクラッチ痕も不明瞭であり、そこからは、周辺部と同程度の酸素元素とチタン元素が検出されている。こと

が分かる。このことから、大気圧プラズマ援用 FPP 処理材の酸化チタン層は、荷重 0.49 N のスクラッチ試験による剥離は生じなかったものと考えられる。なお、別の荷重で試験を行った場合にも同様な傾向が認められた。このことは、大気圧プラズマを援用することにより酸化チタン層の密着性が向上することを示唆している。この理由として、大気圧プラズマの洗浄効果により純チタン基材または酸化チタン粒子の表面に付着していた炭素汚れが除去され、基材-粒子間、粒子-粒子間の接着する面積が増大したためと考えている。

被処理材上で MC3T3-E1 細胞を 4 時間培養した後、その細胞数を MTT assay により測定した結果を図 6 に示す。同図より大気圧プラズマ援用 FPP 処理材上の方が他の被処理材上より細胞数が多いことが分かる。これは大気圧プラズマを援用することにより親水化したためと考えられる。また、細胞の形態を SEM により観察した結果、FPP 処理材上と大気圧プラズマ援用 FPP 処理材上の細胞は鏡面研磨材上の細胞よりも多くの仮足を広げていることが認められた。これらのことから大気圧プラズマ援用 FPP 処理により細胞接着性が向上したと考えられる。

参考文献

- [1] Li B., Li Y., Li J., Fu X., Li H., Wang H., Xin S., Zhou L., Liang C., Li C., Influence of nanostructures on the biological properties of Ti implants after anodic oxidation, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 25 (2014) 199–205. DOI: 10.1007/s10856-

013-5064-5

- [2] Han I., Vagaska B., Seo H.J., Kang J.K., Kwon B.-J., Lee M.H., Park J.-C., Promoted cell and material interaction on atmospheric pressure plasma treated titanium, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 4718–4723. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.01.065

外部発表成果

1. 御船 延史, 片平 和俊, 小茂鳥 潤, “大気圧プラズマ援用微粒子ピーニング処理により作製した酸化チタン層の特性評価”, 2017年度精密工学会春季大会学術講演会 (精密工学会) (慶應義塾大学矢上キャンパス, 神

奈川, 2017年3月).

2. Katahira K., Mifune N., Komotori J., Generation of biocompatible TiO₂ layer using atmospheric pressure plasma-assisted fine particle peening, *CIRP Annals*, 66 (2017) 515–518. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2017.04.070>



15105

表面被覆粒子を用いた高性能 Si 系熱電変換材料の創製

Creation of High Performance Si-based Thermoelectric Conversion Material using Surface Coated Particles



研究代表者 Research leader: 勝山 茂 Shigeru KATSUYAMA

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: katsuyama@mat.eng.osaka-u.ac.jp

抄録

ゼーベック効果を利用して熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する熱電変換材料の高性能化には材料のゼーベック係数 S および電気伝導率 σ を大きく、熱伝導率 κ を小さくする必要がある。その設計指針として PBET (Phonon Blocking Electron Transmitting) 的特性を示す材料の実現が提案されている。本研究では酸化亜鉛 ZnO 系熱電変換材料について、キャリアの変調ドーピングを行った粉末から成る複合焼結体を作製し、PBET 的特性の実現によりその高性能化をはかることを検討した。粒子複合化装置を用いて $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ 粉末粒子の表面が ZnO ナノ粒子で覆われた粉末試料を作製し、ホットプレスにより焼結して $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ -ZnO 複合焼結体を作製した。この複合焼結体では低電気伝導性の ZnO 粒子が含まれるにもかかわらず、変調ドーピング現象によりある程度の電気伝導性が得られ、さらに ZnO ナノ粒子層による κ の低減が見られたが、性能指数 ZT の向上には至らなかった。

ABSTRACT

It is necessary to increase the Seebeck coefficient S and electrical conductivity σ , and reduce the thermal conductivity κ of the material for improving the performance of thermoelectric conversion material that directly converts thermal energy to electric energy using the Seebeck effect. As a design guideline for improving the performance, realization of PBET (Phonon Blocking Electron Transmitting) characteristic has been proposed. In this study, we fabricated a composite sintered body of ZnO-based thermoelectric material composed of powder which is modulated and doped carrier, and investigated to improve the performance by realizing PBET characteristic. A powder sample in which the surface of $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ powder is coated with ZnO nanoparticles was prepared using a particle complexing apparatus and sintered by hot pressing to produce $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ -ZnO composite sintered body. In this composite, despite containing low electrical conductivity ZnO particle, some degree of electrical conductivity was obtained due to the modulation doping phenomenon, and reduction of κ by ZnO nanoparticle layer was observed, but dimensionless figure of merit of ZT was not improved.



研究背景と目的

棒状の金属または半導体の一端を高温 T_H に、他の一端を低温 T_L に保った時、両端に電位差が生じる現象をゼーベック効果という。 $\Delta T = T_H - T_L$ とした時、生じる電位 V は $V = S \Delta T$ と表され、ここで S は 1°C の温度差に対する起電力であり、ゼーベック係数または熱電能と呼ばれる。ゼーベック効果を利用して熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する材料を熱電変換材料と呼ぶ。熱電変換材料を利用した熱電変換システムは、産業活動で排出される廃熱や自然界に存在する未利用の熱エネルギーを電気エネルギーに変換することができ、非常に環境にやさしいシステムと言える。これまで僻地での電力供給システム、冥王星探査機など深宇宙探査機の電源などに用いられてきたが、他のエネルギーシステムと比較した場合にコストや効率の点で劣り、その幅広い普及が妨げられてきた。しかしながら、近年のエネルギー・環境問題への取り組みの高揚と相まってその発展が大いに期待されている。

熱電変換材料の性能は一般に無次元性能指数

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa$$

によって評価される。ここで S は既出のゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 T は動作温度、 κ は熱伝導率である。この ZT が大きいほど熱電変換材料としての性能は高いことになるが、そのためには S および σ を大きく、 κ を小さくする必要がある。これらのパラメータは材料のキャリア密度と関係があり、キャリア密度の大きい材料では σ は大きくなるが、 S は小さく、 κ は大きくなる傾向がある。すなわち、 ZT を最大にする最適なキャリア密度が存在する。一方、 σ や κ は材料の微細組織の影響も強く受ける。

熱を運ぶフォノン は材料中の結晶粒界や添加物等により散乱されるため、結晶粒の微細化や添加物の微細分散化は κ の低減に有効である。一方で、これらの微細構造は電気を運ぶキャリアも散乱するため、 σ を低下させる可能性が

ある。この問題の解決方法として半導体工学で用いられているキャリアの変調ドーピングに着目した。

電子キャリアをドーピングした比較的幅の広いバンドギャップを持つ半導体 (A) と、キャリアをドーピングしていない同半導体 (B) が交互に並んだ構造を考える。図1はそのバンド構造を模式的に示したものである。今、図中の左側から電流を流す場合を考えると、Aの領域ではドナー準位にあった電子は伝導体に励起され、Aの領域を流れていく。Bの領域に入った電子はBの伝導体を移動することができるため、最初Bの領域にはキャリアが存在していなかったにもかかわらず、電気伝導性を示すことになる。同様にして電流は図の右端まで流れることができる。このような構造は変調ドーピング構造と呼ばれる。熱電変換材料においてAの領域にはキャリア密度を最適化した材料を、Bの領域にはキャリアをドーピングせず、かつ κ が小さくなるように制御した材料を用いて複合体を作製すれば、複合体全体として σ を大きな値に保ったまま、 S を大きく、 κ を小さくすることができると考えられ、熱電変換材料としての性能向上が期待できる。

高性能な熱電変換材料の設計指針の一つとして、PBET (Phonon Blocking Electron Transmitting) 的特性を示す材料の開発が提案されている (Venkatasubramanian R. et al., 2001)。これは熱を伝搬するフォノンをブロック (遮断) し、電気を伝搬する電子を通過させるような構造を持った材料が優れた熱電変換材料と成り得るというものであるが、本研究で構築する構造はPBET的特性を有することが期待できる。

本研究は表面被覆粒子を用いることにより

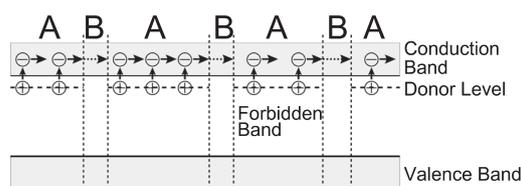


Fig. 1 Schematic drawing for modulation doping.

キャリアの変調ドーピング構造を有する熱電変換材料複合焼結体を作製し、PBET 的特性の実現によりその高性能化をはかることを目的とする。

研究方法

1. Si 系

当初の実験計画においては、環境負荷が小さく資源的にも豊富でその高性能化が望まれている Si 系について検討を行う予定であったが、予備実験の結果、高温での試料のゼーバック係数および電気伝導率測定時における熱電対および導線（白金線）の損傷が予想以上に激しいことが判明した。Si が周囲の酸素と反応し、揮発性の高い SiO が生成し、これが白金と反応したものと考えられる。これより、研究期間内での実験の完了が難しいと考え、Si 同様環境負荷が小さく、資源的にも豊富でかつ、同様の高性能化原理が適用可能な ZnO 系について検討を行うこととした。

2. ZnO 系

大気中における固相反応法（1673 K, 10 時間）により Al を 2 at.% 添加した $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ 焼結体を作製し、メノウ乳鉢にて粉碎した後、ふるいにより粒径 32 ~ 63 μm に分級した。これに市販の ZnO ナノ粒子（粒径 100 nm）を所定の質量比（ $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$: ZnO = 84 : 16, 68 : 32）で混合し、図 2 に示したような粒子複合化装置（磨砕式ミル）により回転数 2000 rpm で 20 分間処理を行った。本装置では、ある曲率を持った先端部を持つローターが容器内部で回転し、容器

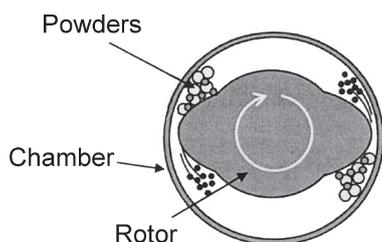


Fig. 2 Schematic drawing for particle complexing apparatus.

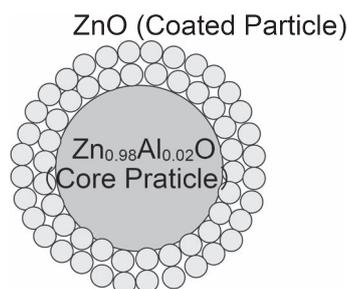


Fig. 3 Schematic drawing for composite particle.

内壁とローターとの間で試料粉末に強力な圧縮力とせん断力を繰り返し与えることにより、図 3 に示したような $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ 粉末粒子（コア粒子）の表面を薄い ZnO ナノ粒子（被覆粒子）層で覆った複合粒子ができると考えられる（Kanai K. et al., 2017）。得られた複合粒子粉末をホットプレスによりアルゴンガス中 1373 K で 100 MPa の加圧下、1 時間熱処理して焼結を行った。

得られた複合焼結体について X 線回折による相同定、SEM（走査型電子顕微鏡）による組織観察を行った。また、直流 4 端子および 2 端子法により電気伝導率およびゼーバック係数の測定を行った。試料の熱拡散率 λ をレーザーフラッシュ法により測定し、DSC（示差走査熱量計）により測定した比熱 C_p とアルキメデス法により測定した密度 d から $\kappa = \lambda \times C_p \times d$ により試料の熱伝導率 κ を求めた。 S , σ , κ の値から無次元性能指数 ZT を算出し、熱電変換材料としての性能の評価を行った。

研究成果

1. 作製した試料の同定

ZnO の Zn サイトは、2 at.% 程度 Al で置換可能であることが知られている（Ohtaki M. et al., 1996）。X 線回折実験の結果、複合焼結体はほぼウルツ鉱型の六方晶 ZnO 単相であると相同定することができた。

図 4 (a) は $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ 粉末粒子の、図 4 (b) は ZnO ナノ粒子で被覆した複合粒子

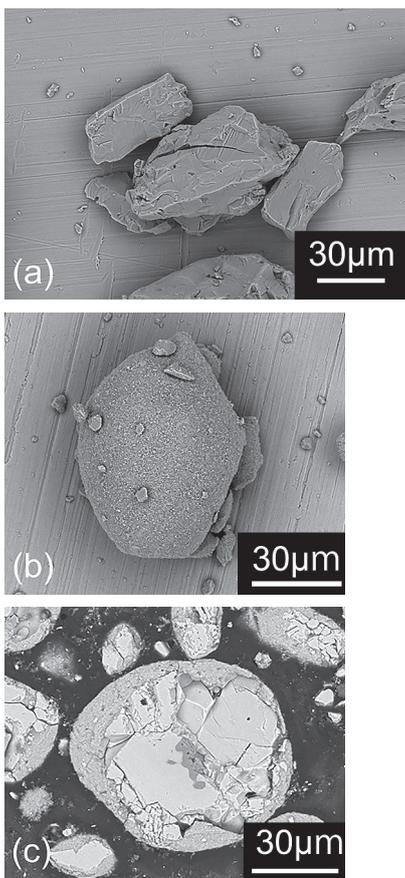


Fig. 4 SEM photographs for (a) $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ particles, (b) $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ particles coated with ZnO nanoparticles and (c) cross section of $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ particles coated with ZnO nano-particles.

($Zn_{0.98}Al_{0.02}O : ZnO = 68:32$) の外観の SEM 写真である。 $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ 粉末粒子は角張った形状で表面は滑らかであるが、被覆複合粒子は角が丸く、表面はざらついている。 図 4 (c) は被覆複合粒子の断面の SEM 写真であるが、中心の $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ 粒子の表面を $10 \mu m$ 程度の ZnO ナノ粒子層が覆っている様子が観察され、図 3 に示したような微細構造を持った複合粒子が作製できていることが確認された。

本研究で作製しようとする複合焼結体の微細構造の模式図は図 5 に示したようなものである。ここで $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ 粒子および ZnO 粒子はそれぞれ図 1 における領域 (A) および (B) に相当する。 図 5 に示したような微細構造が得られているかどうかは、焼結体における Al の

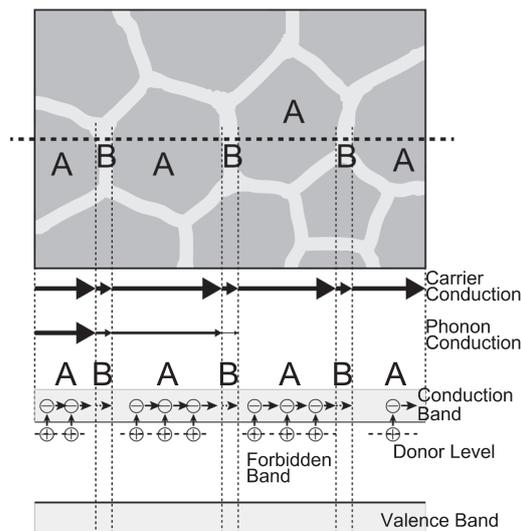


Fig. 5 Schematic drawing for microstructure of composite to be produced in this study.

濃度を EDX により面分析すれば明らかになると思われるが、コアの粒子と被覆粒子の Al の濃度差は 2 at.% 程度と小さいため、困難であることが予測される。そこで、コアの粒子に Mg を添加した同程度の粒径の $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$ 粒子を用い、同様の手法にて $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$ -ZnO 複合焼結体を作製した。 図 6 (a) は $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$ -ZnO 複合焼結体の SEM 写真で、 図 6 (b) は EDX による Mg 元素のマッピング図である。 SEM 写真から、粒径数十 μm の粉末粒子の周囲がそれより相対的に粒径の小さな粒子で囲まれている様子が観察される。 EDX によるマッピングでは Mg 元素は大きな粒径の部分に強く検出され、 $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$ 粒子の周囲が ZnO 粒子層で囲まれた複合焼結体が見られることが確認できた。

2. 複合焼結体試料の熱電特性

ZnO は約 3.2 eV のバンドギャップを持つ半導体で、その電気伝導率は絶縁体並みに低いが、Al を数% 添加することにより電気伝導性を示し、熱電変換材料として適度な S および σ を示すようになる (Ohtaki M. et al., 1996)。

図 7 (a) は $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ 焼結体 および $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ -ZnO 複合焼結体の 1073 K における

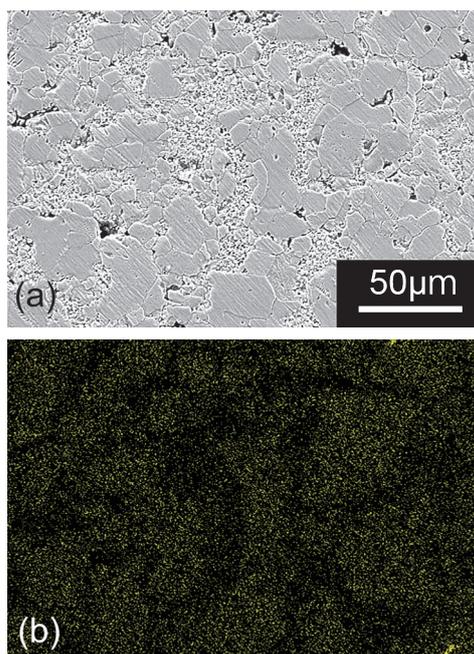


Fig. 6 (a) SEM photograph for $\text{Zn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O-ZnO}$ composite and (b) EDX mapping on Mg element.

ゼーベック係数の ZnO 添加量依存性を示したものである。ゼーベック係数の符号はすべての試料において負であり、キャリアが電子であることを示している。試料によりややばらつきがあるものの、ゼーベック係数の絶対値は ZnO の添加量の増加とともに増加していく傾向が見られる。図 7 (b) は電気伝導率の ZnO 添加量依存性を示したものであるが、電気伝導率は ZnO の添加量の増加に伴い単調に減少した。図 7 (c) は熱伝導率の結果であるが、ZnO の添加量が少ない場合はそれほど変化は見られないものの、ZnO の添加量が 32 mass% の試料では減少する傾向が見られた。

試料のキャリア密度を評価するため、室温においてホール係数測定を行った。表 1 は試料のキャリア密度とキャリア移動度の ZnO 添加量依存性を示したものである。キャリア密度は ZnO の添加量の増加に伴い、単調に減少する傾向が見られ、ZnO を 32 mass% 添加した試料では無添加の試料に比べて約 37% 低下した。これは $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ に比べて ZnO のキャリア密度が低いためであると考えられる。一方、移動

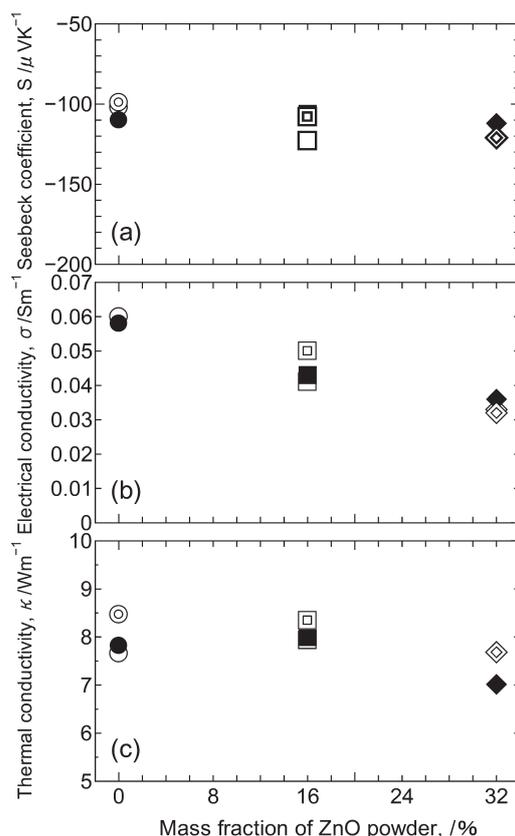


Fig. 7 (a) Seebeck coefficient, (b) electrical conductivity and (c) thermal conductivity for $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O-ZnO}$ composite as a function of mass fraction of ZnO powder.

度についても ZnO の添加の増加に伴い減少する傾向が見られたが、その程度はキャリア密度に比べてかなり小さく、ZnO を 32 mass% 添加した試料でも約 13% 程度であった。このことは「研究背景と目的」において述べた変調ドーピングの効果、すなわち、 $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ 層と ZnO 層から成る変調ドーピング構造により、複合体の電気伝導性がある程度確保されたことを示している。熱伝導率について ZnO 添加量の多い試料において減少が見られたことは、ナノ粒子で構成された ZnO 層がフォノンの散乱層として機能したことを示しているものと思われる。

以上、電気伝導率、ゼーベック係数および熱伝導率の測定値から求めた ZT の ZnO 添加量依存性を図 8 に示す。本研究では変調ドーピングにより複合体の電気伝導性の維持がある程度達成で

Table 1 Carrier density and mobility for $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ -ZnO composite as a function of mass fraction of ZnO powder.

ZnO mass%	Carrier density (573 K), / cm^3	Mobility (573 K), / $cm^2 \cdot VS$
0	1.18×10^{20}	79.5
16	1.00×10^{20}	76.1
32	7.47×10^{19}	69.8

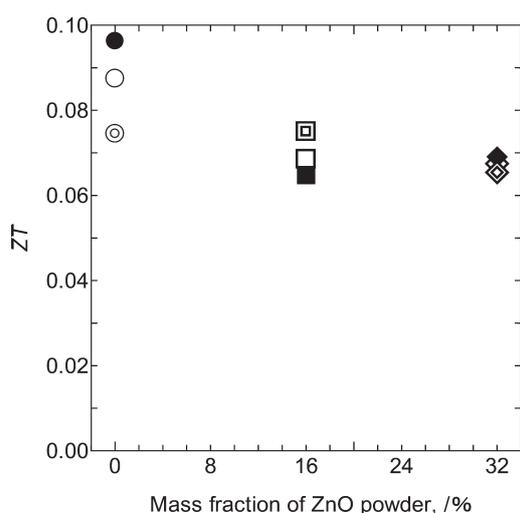


Fig. 8 ZT for $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ -ZnO composite as a function of mass fraction of ZnO powder.

きたものの、キャリア密度の減少の効果が大きく、また期待していたほど熱伝導率の減少が見

られなかったことから、 ZT はZnO添加量の増加に伴い減少する結果となった。

3. まとめ

本研究ではキャリアの変調ドーピング構造を持った $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ -ZnO 複合焼結体を作製し、その熱電特性を評価した。低電気伝導性の ZnO を添加したにもかかわらずある程度の電気伝導性が得られたこと、また添加量の多い試料で熱伝導率の低減が達成されるなど、変調ドーピングによる効果は観察されたが、残念ながら熱電変換材料の性能の向上には至らなかった。今後、被覆粒子にもっと熱伝導率の小さな物質を選択すること、さらにその分布状態を検討するなど、条件の最適化を図る必要があるものと考えられる。

参考文献

- Kanai K., Fukui Y., Kozawa T., Kondo A., Naito M., The synthesis of YAG: Ce^{3+} phosphor by mechanical method, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 54 (2017) 32–36. DOI: 10.4164/sptj.54.32
- Ohtaki M., Tsubota T., Eguchi K., Arai H., High-temperature thermoelectric properties of $(Zn_{1-x}Al_x)O$, *Journal of Applied Physics*, 79 (1996) 1816–1818. DOI: 10.1063/1.360976
- Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B., Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, *Nature*, 413 (2001) 597. DOI: 10.1038/35098012

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 勝山 茂, 山名 嵩裕, 田中 敏宏, 近藤 光, 内藤 牧男, “低伝導層で表面被覆した酸化亜鉛系熱電変換材料粉末の作製およびその焼結体の熱電特性”, 粉体粉末冶金 2016 年春季大会 (Kyoto, May 25, 2016) 2–31A.
2. 勝山 茂, 山名 嵩裕, 近藤 光, 内藤 牧男, “キャリアの変調ドーピング構造を持つ酸化亜鉛複合焼結体の作製とその熱電特性”, 日本金属学会 2016 年秋期講演大会 (Osaka, Sept. 22, 2016) 161.
3. 勝山 茂, “パノスコピック形態制御による熱電変換材料の高性能化”, 日本材料学会第 66 期学術講演会極限環境フォーラム (Nagoya, May 27, 2017) 701.



15106

温和な気体刺激により回収可能な金属ナノ粒子の開発

Gentle Gas-stimuli-Triggered Recoverable Noble Nanoparticles



研究代表者 Research leader: 北山 雄己哉 Yukiya KITAYAMA

神戸大学大学院工学研究科 助教

Graduate School of Engineering, Kobe University, Assistant Professor

E-mail: kitayama@rabbit.kobe-u.ac.jp

抄録

金属のナノ粒子は、その特異な表面特性から触媒や医療診断などの広範な分野へ応用可能な機能性微粒子材料であり、希少資源であることから使用済み貴金属粒子の回収・再利用技術の開発が望まれる。本研究では、安全かつ低コストな気体刺激によって回収可能な貴金属ナノ粒子の合成を試みた。表面開始原子移動ラジカル重合を用いて、二酸化炭素 (CO₂) および窒素 (N₂) に応答して水溶性を制御可能なポリマーをシェル層にもつ金ナノ粒子を合成したところ、CO₂ および N₂ 導入によって水中における分散安定性制御が可能であることがわかった。さらに、有機溶剤を用いた回収を試みたところ、CO₂ 溶解水中に分散している気体刺激応答性ポリマー修飾金ナノ粒子を、N₂ 導入により有機相に抽出することに成功した。このように、温和な気体刺激によって有機溶剤による回収を可能とする新規金属ナノ粒子の創製に成功した。

ABSTRACT

Gas-stimuli-triggered stability-controllable gold nanoparticles (AuNPs) were successfully developed. The gas-stimuli responsive poly(2-diethylaminoethyl methacrylate) (PDEAEMA) layers were grafted from the AuNPs by the surface-initiated atom transfer radical polymerization of DEAEEMA with Br-functionalized AuNPs. The successful synthesis of PDEAEMA-g-AuNPs was confirmed by DLS and XPS. In addition, the obtained PDEAEMA-grafted AuNPs had a reversible colloidal stability with CO₂/N₂ as a gentle gas-stimuli. Furthermore, the transfer across the immiscible interface between water and organic solvent has been successfully demonstrated by decreasing the colloidal stability of PDEAEMA-g-AuNPs in aqueous medium, resulting in the successful collection of AuNPs using organic solvent from aqueous-phase.

研究背景と目的

金や銀に代表される貴金属からなるナノ粒子は、バルク状金属とは全く異なる性質を示し、

その特異な性質から触媒、光学センシング材料および医療・診断といった広範な分野へ応用される重要な微粒子材料である^[1-3]。そのような中、近年の貴金属価格の高騰を受け、希少資源



である貴金属粒子の回収技術の開発が期待されている。これまで、金属ナノ粒子の表面に pH や温度に応答して性質を変化させる高分子を修飾することで、これらの刺激による金属ナノ粒子の回収に関する研究がなされてきた^{[4],[5]}。しかしながら、工業的な応用を見据えた際に加熱・冷却プロセスは高いエネルギーが必要であり、酸・塩基を使用する際は安全面において問題点があった。

本研究では、二酸化炭素 (CO₂) および窒素 (N₂) といった温和な気体刺激を用いて、これらの気体に応答して特性を制御可能な貴金属ナノ粒子の創製法の開発を試みた。さらに、このような気体刺激応答性を利用して有機溶媒を用いた回収可能性について評価した。

研究 方 法

1. 2-ジエチルアミノエチルメタクリレート の気体刺激応答性

2-Diethyleminoethyl methacrylate (DEAEMA) を D₂O/d₆-DMSO 溶媒に混合し、CO₂ および N₂ バブリングを室温で 30 分間行った後に、¹H-NMR 測定を行った。

2. 原子移動ラジカル重合 (ATRP) 開始基 を表面に有する金属ナノ粒子の合成

Bis[2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl]disulfide ある
いは Bis[2-(2-bromoisobutyryloxy)undecyl]disulfide
をエタノールに溶解し、HAuCl₄ を溶解させた

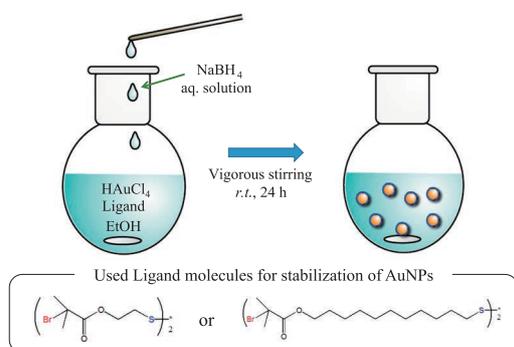


Fig. 1 Synthesis of ATRP-initiator modified AuNPs.

水溶液と混合する (図 1)。その後、NaBH₄ 水溶液をゆっくりと滴下することで、原子移動ラジカル重合 (ATRP) 開始基である Br 基を表面に有する金ナノ粒子 (AuNPs-Br) の合成を試みた。得られた AuNPs-Br を純水およびエタノールを用いた遠心分離によって洗浄し、最終的にエタノールに分散させた。

3. 表面開始 ATRP による温和な気体刺激 応答性金属ナノ粒子の合成

気体刺激応答性モノマーとして DEAEMA、触媒として CuBr(II)/N,N,N',N'',N'''pentamethyldienediethylenetriamine (PMDETA) を選択し、これらを Br 修飾金ナノ粒子 (AuNPs-Br) エタノール分散液と混合する。凍結脱気によって溶媒中の溶存酸素を除いた後に、アスコルビン酸を添加することで重合を開始し、40°C で重合を行った。得られたナノ粒子は遠心分離によって精製し、純水に置換した。得られたナノ粒子の重合率は ¹H-NMR 測定によって算出し、粒子径は動的光散乱法 (DLS) によって求めた。

4. 気体刺激応答性の確認

気体刺激として CO₂ および N₂ を用い、得られた金ナノ粒子水分散液にこれらの気体を導入した後に、ナノ粒子の分散安定性を DLS によって評価した。

研 究 成 果

1. DEAEMA の気体刺激応答性

CO₂ は水へ溶解することで、イオンとなり、一方で例えば N₂ などの気体を導入すると、イオンとして溶解している CO₂ を水中から除くことが可能となる。三級アミノ基やアミジン基はイオンと塩を形成することが知られている^{[6],[7]}。このような気体刺激に対する特性を確かめるため、D₂O/DMSO-d₆ 溶媒に DEAEMA を溶解させ、CO₂ および N₂ バブリング後の ¹H-NMR を測定した。その結果、CO₂ 後は三級アミノ基周辺に存在するプロトンが低磁場側に

シフトしており, N_2 後はそれらのピークが高磁場シフトし, CO_2 導入前とほとんど同様の状態に戻っていることから, DEAEMA が $CO_2 \cdot N_2$ に応答していることがわかった (図 2).

2. ATRP 開始基修飾金ナノ粒子の合成

ATRP 開始基である Br 基を修飾した金ナノ粒

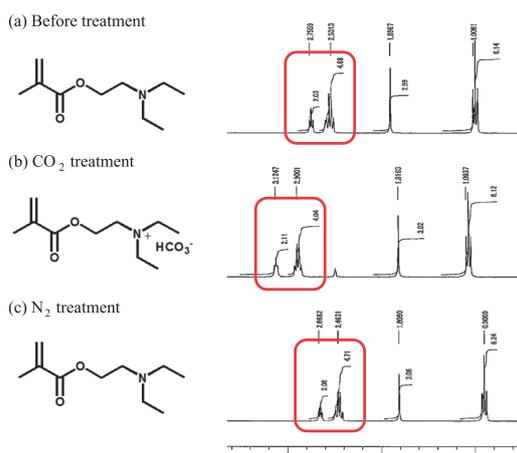


Fig. 2 1H -NMR spectra of DEAEMA before gas introduction (a), after CO_2 introduction (b), and subsequent N_2 introduction (c).

子を上述の二種のリガンド分子を用いて合成を試みたところ, Bis[2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl]disulfide を用いた場合, 黒色の分散物が形成されたのに対し, Bis[2-(2-bromoisobutyryloxy)undecyl]disulfide を用いた場合, 赤色のコロイド分散液が得られた. DLS および透過型電子顕微鏡 (TEM) による解析の結果, Bis[2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl]disulfide を用いた場合, 生成した金ナノ粒子が明確に凝集していたのに対し, Bis[2-(2-bromoisobutyryloxy)undecyl]disulfide を用いた場合, 粒子同士の凝集は観察されず, 安定な金ナノ粒子が形成されていることが明らかになった (図 3). このような差異は, 表面保護層として働くアルキル鎖長が, AuNPs のコロイド安定性に重要であることを示す結果であった.

紫外可視分光光度計による解析を試みたところ, 安定な粒子が得られた系では, 金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴に依存する 520 nm の局在吸収波長を観察できた. さらに, X 線光電子分光法 (XPS) による, 表面元素分析を行ったところ, Br 由来のピークを観察できたこと

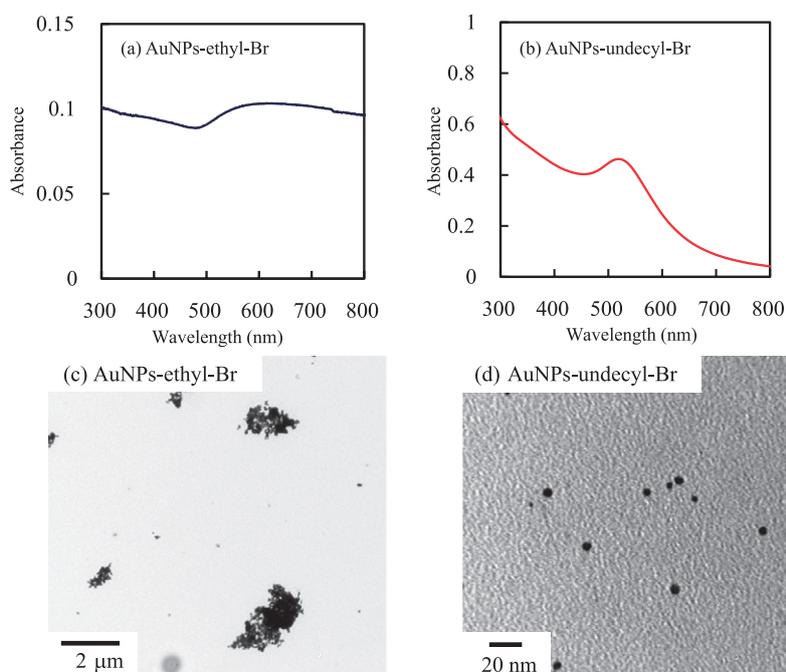


Fig. 3 UV-Vis spectra (a, b) and TEM images (c, d) for AuNPs prepared with bis[2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl]disulfide (a, c) and bis[2-(2-bromoisobutyryloxy)undecyl]disulfide (b, d).

から、ATRP 開始基を修飾した AuNPs を合成することに成功した (AuNPs-Br)。

3. 表面開始 ATRP による PDEAEMA-g-AuNPs の合成

表面開始 ATRP によって、AuNPs 表面に polyDEAEMA (PDEAEMA) の修飾を試みた。重合時間の増大にともないモノマーの消費率 (重合率) が増大していることが明らかになり、DLS によって得られた PDEAEMA-g-AuNPs の粒子径を経時的に測定した結果、重合率の増大に伴い、粒子径が増大していることが明らかになった。

得られた PDEAEMA-g-AuNPs を重合のための溶媒であるエタノールから水媒体に置換を試みた。この際、純水においては遠心分離によって沈降していた金ナノ粒子が分散しなかったのに対し、そこに CO₂ を導入し超音波処理を行ったところ、PDEAEMA-g-AuNPs が再分散し、赤色の分散液が得られた。

各重合時間において得られた PDEAEMA-g-AuNPs を CO₂ 導入水中に分散させ、UV-Vis スペクトル測定を行ったところ、重合時間が短い場合、長波長シフトしており、かつブロードなピークが得られた。この結果は、得られたナノ粒子の CO₂ 導入水中における分散安定性が低いことが原因として挙げられる。一方、重合時間を伸ばし、PDEAEMA 鎖長が長くなるにつれて、スペクトルが短波長側にシフトし、CO₂

導入水溶液中における微粒子の安定性が増大することが明らかになった。

4. 水中における分散安定性制御

次に、合成した PDEAEMA-g-AuNPs の水中における分散安定性を、温和な気体刺激である CO₂ および N₂ を用いて制御できるかどうかを検討した。

18 時間重合することで得られた PDEAEMA-g-AuNPs を CO₂ 導入水中に分散させ、DLS 測定を行ったところ、約 184 nm であった。この値は、エタノール中における粒子径と同程度の粒子径であった。また、Z 電位は約 33 mV であった。この分散液に N₂ を導入したところ、得られた PDEAEMA-g-AuNPs の粒子径は、約 760 nm に増大し、凝集していることが明らかになった (図 4)。さらに、Z 電位の値も約 14 mV と明らかな減少を示しており、PDEAEMA-g-AuNPs が、これらの気体刺激に応答していることが明らかになった。

5. 気体刺激による金ナノ粒子の有機溶剤への回収

最後に、気体刺激を用いて、水相に分散する金ナノ粒子の有機溶媒相への回収を試みた。有機溶剤への抽出は、水相と比べて溶媒を揮発させることが容易なため、回収できれば省エネルギー化につながる。このような有機溶剤への金ナノ粒子の抽出を実現するためには、金ナノ粒

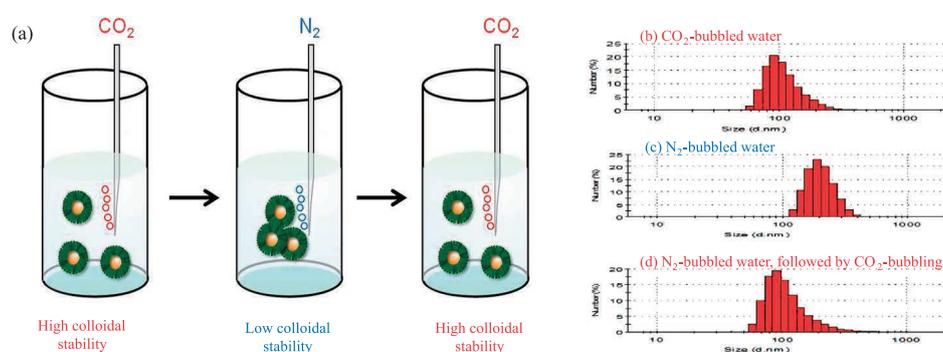


Fig. 4 Schematic illustration of gas responsive colloidal stability (a). DLS data of PDEAEMA-g-AuNPs after 1st introduction of CO₂ (a), 1st introduction of N₂ (b), and 2nd introduction of CO₂ (c).

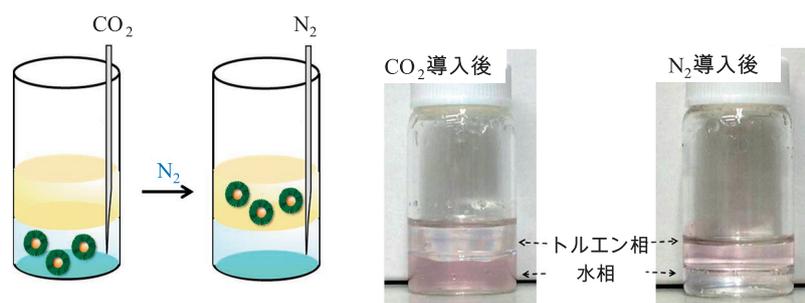


Fig. 5 Schematic illustration (a) and photographs (b) of phase transition of PDEAEMA-g-AuNPs by gas-introduction.

子の水/有機溶剤間の分配係数を制御することで達成できると考えられる。具体的には、特定の刺激によって水への溶解性を減少させ、有機溶剤への溶解性を増大させることで、この目的は達成できると考えられる。我々が開発した PDEAEMA 修飾金ナノ粒子は、CO₂ 導入水中において PDEAEMA がイオン化することで、水への溶解性が増大しているのに対し、N₂ 導入を施すことにより、PDEAEMA が脱イオン化し、水への溶解性が減少し、代わりに有機溶剤への溶解性が増大する。この特性を利用することができれば、PDEAEMA 修飾金ナノ粒子を水相から有機溶剤へ抽出することが期待できる。

このことを確かめるために、CO₂ 導入水中に分散している PDEAEMA-g-AuNPs にトルエンを水と同じ体積添加し、N₂ バブリングを施した。その結果、トルエン相に PDEAEMA-g-AuNPs 由来の赤色が観察され、水相で観察された赤色が消失していたことから、PDEAEMA-g-AuNPs はトルエン相に移行していることが明らかになった (図 5)。

これらの結果から、温和な気体刺激によって分散安定性を制御可能な金ナノ粒子の合成に成功し、気体刺激による金ナノ粒子の有機溶媒への回収技術を開発することに成功した。さらに本手法は、コアを変更することで様々な貴金属ナノ粒子へと適用できると考えられ、現在その

検討を行っている。

参考文献

- [1] de la Rica R., Stevens M.M., Plasmonic ELISA for the ultrasensitive detection of disease biomarkers with the naked eye, *Nature Nanotechnology*, 7 (2012) 821–824. DOI: 10.1038/nnano.2012.186
- [2] Corma A., Garcia H., Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions, *Chemical Society Reviews*, 37 (2008) 2096–2126. DOI: 10.1039/B707314N
- [3] Kim C., Agasti S.S., Zhu Z., Isaacs L., Rotello V.M., Recognition-mediated activation of therapeutic gold nanoparticles inside living cells, *Nature Chemistry*, 2 (2010) 962–966. DOI: 10.1038/nchem.858
- [4] Stuart M.A.C., Huck W.T.S., Genzer J., Müller M., Ober C., Stamm M., Sukhorukov G.B., Szleifer I., Tsukruk V.V., Urban M., Winnik F., Zauscher S., Luzinov I., Minko S., Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials, *Nature Materials*, 9 (2010) 101. DOI: 10.1038/nmat2614
- [5] Guo Y., Ma Y., Xu L., Li J., Yang W., Conformational change induced reversible assembly/disassembly of poly-l-lysine-functionalized gold nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 9172–9176. DOI: 10.1021/jp072012d
- [6] Liu Y., Jessop P.G., Cunningham M., Eckert C.A., Liotta C.L., Switchable surfactants, *Science*, 313 (2006) 958–960. DOI: 10.1126/science.1128142
- [7] Fowler C.I., Jessop P.G., Cunningham M.F., Aryl amide and tertiary amine switchable surfactants and their application in the emulsion polymerization of methyl methacrylate, *Macromolecules*, 45 (2012) 2955–2962. DOI: 10.1021/ma2027484

外部発表成果

論文発表

1. Kitayama Y., Isomura M., Gas-stimuli-responsive

molecularly imprinted polymer particles with switchable affinity for target protein, Chemical Communications, 54 (2018) 2538–2541. DOI: 10.1039/C7CC09889H



15107

耐還元粒子配向 BaTiO₃ 系圧電セラミックスの開発Development of Reduction-Resistant Grain-Oriented
BaTiO₃-Based Piezoelectric Ceramics

研究代表者 Research leader: 坂本 渉 Wataru SAKAMOTO

名古屋大学未来材料・システム研究所 准教授

Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, Associate
Professor

E-mail: sakamoto@isc.chubu.ac.jp

抄録

近年、無鉛圧電材料の開発が環境問題のため注目されている。多くの強誘電体酸化物の中で、BaTiO₃ は有望な候補である。本研究では、卑金属内部電極を使用した積層圧電アクチュエータデバイス用の耐還元性 BaTiO₃ 系セラミックスの作製と評価について研究を行った。Mn ドープ (Ba,Ca)TiO₃ セラミックスの化学組成を最適化することにより、耐還元性の BaTiO₃ 系セラミックスを作製した。それらの電気的特性を改善するために、板状の BaTiO₃ および CaTiO₃ 粒子を用いた反応性テンプレート粒成長法により、結晶粒子配向セラミックスを調製した。還元雰囲気（酸素分圧 0.1 Pa 以下）で焼結された BaTiO₃ 系セラミックスの電気的性質は、結晶配向性の試料を作製した結果、顕著に改善された。ここでは、圧電アクチュエータへの応用を可能にする電気的特性（特に電気絶縁性）および実効圧電定数約 570 pm/V を達成した。

ABSTRACT

Recently, development of lead-free piezoelectric materials has been receiving great attention because of environmental issues. Among several ferroelectric oxides, BaTiO₃ has been attractive as a potential candidate. In this study, we studied the processing of nonreducible BaTiO₃-based ceramics for multilayer piezoelectric actuator devices using base metal internal electrodes. Reduction-resistant BaTiO₃-based ceramics were fabricated by appropriately modifying the chemical composition in Mn-doped (Ba,Ca)TiO₃ ceramics. To improve their electrical properties, grain-oriented ceramics were also prepared by the reactive templated grain growth method using platelike BaTiO₃ and CaTiO₃ particles. The electrical properties of the BaTiO₃-based ceramics, sintered in the reducing atmosphere (oxygen partial pressure below 0.1 Pa), were markedly improved as a result of fabricating grain-oriented samples. Here, we have achieved an effective piezoelectric constant of approximately 570 pm/V and electrical properties (especially insulation resistance) which make it possible to apply to piezoelectric actuators.



研究背景と目的

圧電セラミックスは、情報通信、家電、医療、自動車関連など多くの分野の最先端技術において重要な役割を果たしており、日々の生活にも深く関わっている。圧電セラミックス材料としては、優れた電気的特性を発現する $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) 系酸化物がこれまで様々な圧電デバイスに応用されてきた^[1]。しかしながら、PZT系は構成成分の約60%が鉛である。近年の環境問題への関心の高まりから、有害元素を含まない材料の開発が強く求められているものの、PZT系材料に匹敵する優れた圧電特性を示す無鉛圧電セラミックスが未だ開発できていない。最近、無鉛圧電セラミックスに関する研究が急速に進展し、優れた特性を有する材料が開発されつつある^[2]。

無鉛強誘電体酸化物の代表例である BaTiO_3 は、高圧電定数($d_{33} \sim 190\text{--}230 \text{ pC/N}$)を示す^{[3],[4]}ことから、代替材料の候補として注目されている。しかしながら、 BaTiO_3 系材料の圧電特性はPZT系材料のそれらと比較すると未だ十分でない。よって、圧電特性の更なる改善は非常に重要である。特に、 BaTiO_3 中のBaを一部Caにより置換した $(\text{Ba},\text{Ca})\text{TiO}_3$ に関する研究では、 $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ 系状態図においてキュリー温度をあまり変化させることなく正方晶領域の温度範囲を拡大できることが明らかとなってお

り、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ における巨大な電界誘起歪み応答についても報告されている^[5]。

一方、セラミックス材料においては、結晶粒子を配向成長させることにより結晶方位を所望の面方位に制御することができれば、多結晶セラミックスでも単結晶に近いレベルまでの特性向上が期待できる。結晶配向を付与する技術としては、焼成中に圧力を印加するホットフォージ法およびホットプレス法、成形中に強磁場を印加する磁場配向法が知られている。しかし、これらの方法は特殊な装置を必要とし、コストが高く工業的に大量生産は困難であり、一般に結晶学的異方性の大きな材料にしか適用できない。一方、成形体作製時に原料粒子中に一部異方性粒子を混合し、その異方性粒子を成形体中で配向させ、焼成過程においてその異方性粒子とマトリクス粒子の焼結挙動を制御して粒子配向セラミックスを作製する Templated Grain Growth (TGG) 法(図1)が開発されている。この方法は特殊な設備を必要とせず、従来の製造工程に容易に導入できるという利点を有する。特に、無鉛強誘電体酸化物においては、その特性を最大限発揮させるために粒子配向セラミックスの作製が非常に重要である。

現在、圧電デバイスの小型化・高性能化における発展は著しく、圧電素子全体として低駆動電圧かつ高変位量を達成するためには、圧電セラミックス自体の高性能化の他に素子を積層構

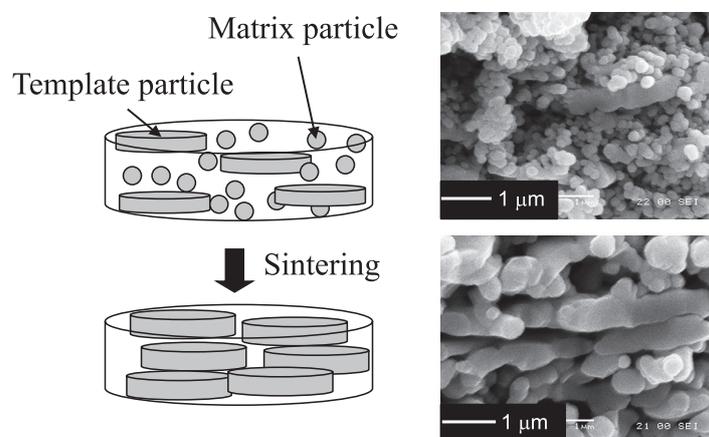


Fig. 1 Schematic diagram of templated grain growth (TGG) process.

造とすることが必要である。しかし、素子を多層化することで材料費に占める内部電極のコスト比率が上昇するため、低コスト化が可能な卑金属（Ni など）を使用することが要求される。しかし、卑金属電極は大気中で焼成を行うと容易に酸化して電気伝導性を失うため低酸素分圧（還元雰囲気）下でセラミックス層と電極層からなる積層成形体の同時焼結を行う必要がある。BaTiO₃系材料に関する大きな問題点は還元雰囲気下での焼結による電気絶縁性の劣化（n型半導体的な性質の発現）である。よって、圧電セラミックス材料への耐還元性の付与は非常に重要である^[6]。これまで、耐還元性を付与した粒子配向BaTiO₃系圧電セラミックスの作製と評価に関しては報告例がない。

以上のことを踏まえ本研究では、無鉛圧電セラミックスとしてBaTiO₃系に着目し、低電圧駆動かつ高変位な積層圧電アクチュエータへの応用を目指し、温度特性の安定化を達成するためのCaTiO₃との固溶体形成、Ni電極の使用を想定した低酸素分圧下での焼成を可能にする耐還元性付与のためのアクセプタ元素（Mn）のドーピングを含めた組成設計、BaTiO₃およびCaTiO₃板状種結晶を用いた反応性テンプレート粒成長（Reactive Templated Grain Growth (RTGG)）法による粒子配向耐還元（Ba,Ca）TiO₃セラミックスの作製について研究を行った。

研究 方 法

◎シードクリスタル（特定の結晶面を広く持つ板状粒子）をフラックス法およびTMC法（図2）の組み合わせにより合成を行った。

- ・KClあるいはNaClを融剤として用いるフラックス法により、BaTiO₃およびCaTiO₃板状結晶粒子作製条件の最適化を行った。ここでは、BaBi₄Ti₄O₁₅およびCaBi₄Ti₄O₃を前駆体化合物として合成し、それらを図2の反応によりBaTiO₃およびCaTiO₃に変換した。最終合成物については、目標とするアスペクト比（長軸／短軸比）が20以上になるように

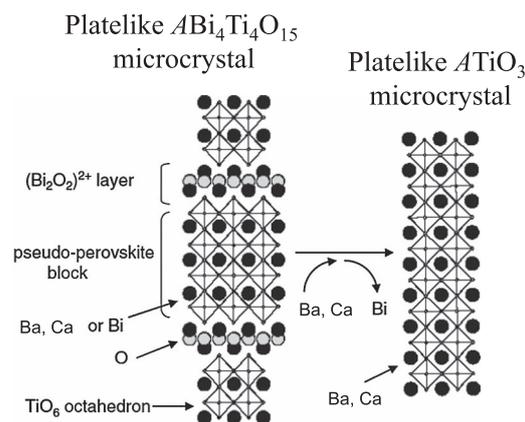


Fig. 2 Synthesis of platelike $ATiO_3$ [A: Ba, Ca] microcrystal by TMC (Topochemical Microcrystal Conversion) process^[2].

形状制御した。

◎耐還元BaTiO₃化合物組成の設計と板状結晶を用いたRTGG法による配向セラミックス作製条件の最適化と諸特性評価

- ・温度特性の安定化のためのCaTiO₃との固溶体系[(Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃ (BCT100x)], さらに、耐還元性を付与するためのアクセプタ元素（Mn）のドーピングについて検討し、Ni電極の使用を想定した低酸素分圧下での焼成〔焼結温度1350°Cでは0.1 Pa（10⁻⁶気圧）以下〕と絶縁特性など物性との関係について考察しながら化合物組成の最適化を行った。
- ・グリーンシート作製プロセス条件の最適化については、使用する種結晶の重量割合およびグリーンシート厚みなどによる影響を考えながら結晶配向度および微構造への影響を調べた。

◎誘電特性・強誘電特性および圧電特性に関する解析と実際の応用に対する可能性探索

- ・作製したBaTiO₃系配向セラミックスについて誘電特性・強誘電特性および電界誘起歪み挙動の評価を行い、配向セラミックス作製による効果を検証した。
- ・本法により作製した配向セラミックスについて、Niを卑金属電極として利用した積層圧電アクチュエータ素子を想定し、電子部品化の際に重要になる同時焼結に関して検討した。

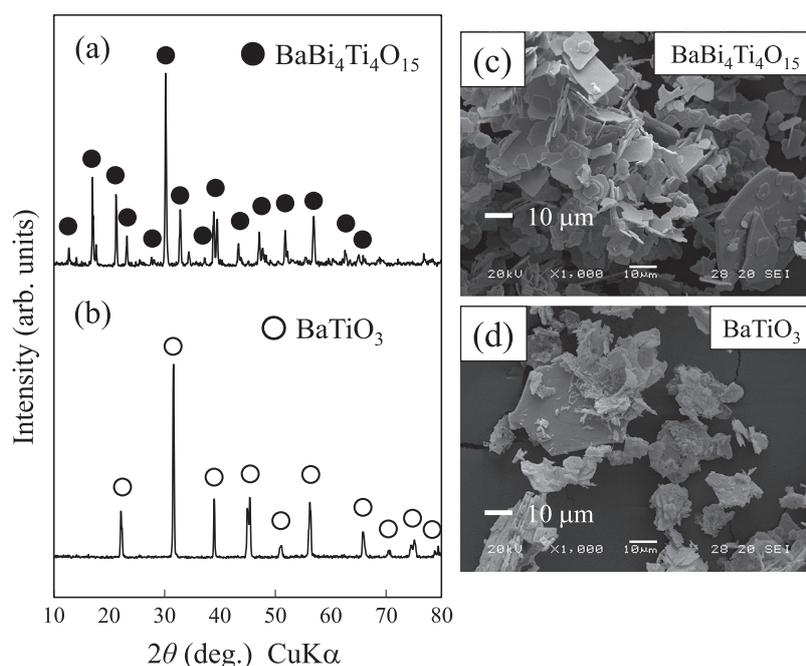


Fig. 3 (a), (b) XRD patterns and (c),(d) SEM photographs of $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and BaTiO_3 platelike microcrystal particles.

研究成果

1. フラックス法と TMC 法の組み合わせによるシードクリスタルの合成

フラックス法により前駆体化合物としての $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ および $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_3$ 板状結晶が合成でき、それらの結晶粒子から BaTiO_3 および CaTiO_3 板状粒子が作製できた。作製した $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ および BaTiO_3 板状粒子の X 線回折図形および走査型電子顕微鏡写真を図 3 に示す ($\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_3$ および CaTiO_3 についても同様の粒子が得られた)。 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ から BaTiO_3 への TMC 反応において大きな粒子形状の変化は見られなかった。しかし、化学組成分析結果より、得られた粒子中には以下の表 1 に示されるように Bi が比較的多く含まれていた。例えば BaTiO_3 粒子の場合、層状構造の $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 結晶において、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)^{2+}$ 層の Bi は容易に拡散するものの、擬ペロブスカイト構造部分の Bi は三次元的に最密充填しているため拡散しにくい (つまり、以下の反応式の反応が完結しにくい)。そのため、図 2 における TMC 反応中に Bi と Ba の変換が完全には達成できなかったため Bi

表 1 BaTiO_3 および CaTiO_3 板状結晶粒子の化学組成分析結果

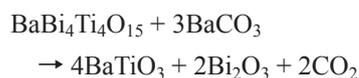
・ BaTiO_3

元素	Ba	Bi	Ti	K
含有量 (mol 比)	0.385	0.033	0.412	0.005
組成比 (Ti を 1.00 とする)	0.855	0.084	1.00	0.028

・ CaTiO_3

元素	Ca	Bi	Ti	K
含有量 (mol 比)	0.554	0.357	0.568	0.002
組成比 (Ti を 1.00 とする)	0.975	0.089	1.00	0.003

成分が BaTiO_3 粒子中に残留したと考えられる。



しかし、いずれの元素も新たな不純物相を形成しないことが XRD 測定によって確認されたため、これらの板状粒子を用いて配向セラミックス作製を行った。

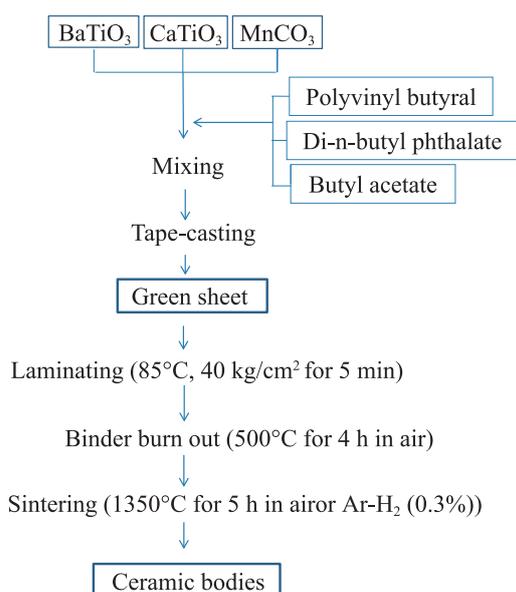


Fig. 4 Experimental procedure for preparing ceramic samples.

2. BaTiO₃ の Ba サイトへの Ca 置換および Mn ドープによる相転移挙動変化と耐還元性の付与

図4に示す手順によりグリーンシートを作製して積層・圧着を行い成形体とし、大気中あるいは還元雰囲気中で加熱処理することによりセラミック試料を作製した。XRD測定結果より、BaサイトをCaにより置換することで回折線が高角度側にシフトし、格子定数が減少していることが確認された。これはBaイオンとCaイオンのイオン半径の違い (Ba²⁺のイオン半径: 1.75 Å, Ca²⁺のイオン半径: 1.34 Å (いずれも12配位)) によるものであり、BaサイトにCaが置換されていることがわかった。また、ここでのCa置換量は次に示す相転移挙動を考えて決定した。図5にBTおよびBCT15の比誘電率の温度依存性を示す。BaTiO₃のキュリー温度は130°C付近であり、BCT15においてもキュリー温度にあまり変化は見られなかった。一方、BaTiO₃にみられる20°C付近の相転移点 (正方晶-斜方晶) がCaを固溶したBCT15の特性からは確認できないことがわかる。Ca置換によりBaTiO₃のこの相転移点が低温側にシフト

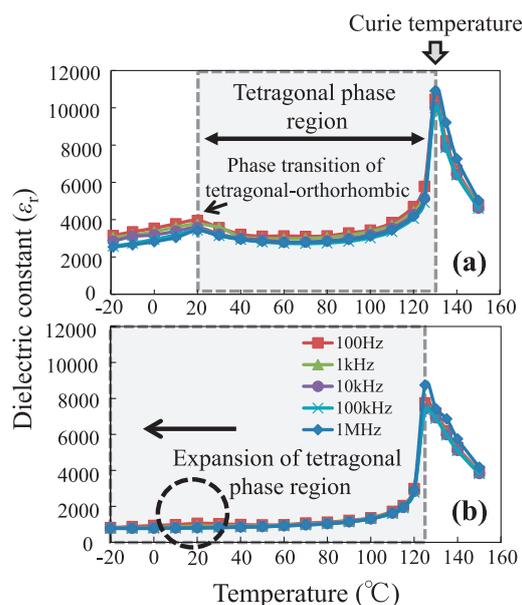
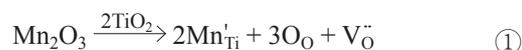


Fig. 5 Temperature dependence of dielectric constant for (a) BaTiO₃ and (b) (Ba_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃ ceramics sintered in air atmosphere at 1350°C for 5 h.

したためと考えられる。これらの結果より、Baサイトを15 mol% Caで置換することでBaTiO₃にみられる20°C付近の相転移点をより低温側に移動させ、広い温度範囲で正方晶領域を拡大できることがわかった。これは実際の応用での温度安定性を考える上で重要である。

さらに、BCT15セラミックスへの耐還元性の付与について本研究では、以下の式①に示すような反応により結晶構造中のTi位置に置換する機能元素としてMnをドープ元素として選択した。



BCT15およびMnドープBCT15 (Mn: 0.2 ~ 2.0 mol% ドープ) 試料のXRD測定結果より、Mnをドープ量にかかわらず、ペロブスカイト単相が得られた。図6にBCT15およびMnドープBCT15 (Mn: 0.2, 1.0 mol% ドープ) 試料のP (分極) -E (電界) およびS (歪み) -E (電界) 曲線の測定結果を示す (Mnドープ量が1 mol% のもののみ還元雰囲気 (Ar-H₂(0.3%): PO₂ = 10⁻⁹ ~ 10⁻¹⁰ 気圧) 焼結)。いずれ試料のヒステリシスループも強誘電体に特徴的な形状

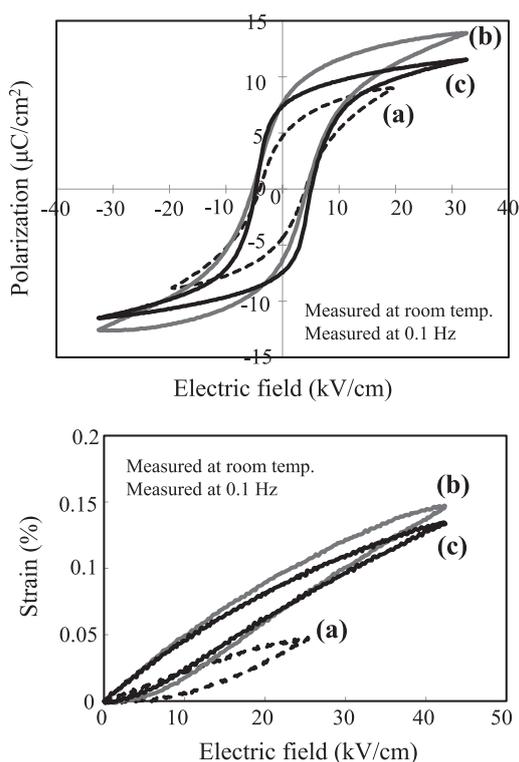
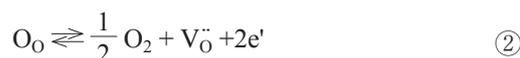


Fig. 6 Ferroelectric and electric field-induced strain properties of Mn-doped $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ ceramics. Amount of Mn doping: (a) 0 mol%, (b) 0.2 mol% and (c) 1.0 mol%. Samples (a) and (b): Sintered in air atmosphere; Sample (c): Sintered in $\text{H}_2(0.3\%)/\text{Ar}$ atmosphere.

をしており、残留分極値は Mn をドーブした試料の方が大きくなっていった。S-E カーブからも Mn をドーブした試料の歪み量（印可電界あたりの歪み量）が大きくなることがわかった。ここでは、0.2 mol% の Mn をドーブした大気雰囲気焼結試料と 1.0 mol% の Mn をドーブした還元雰囲気焼結試料の特性が同等であることが確かめられた。この結果から Mn を適量ドーブすることにより還元雰囲気焼結させた試料においても大気中焼成試料と同等の圧電特性が達成できることがわかった。さらに、Mn ドープ量が耐還元性に及ぼす影響について調べるために、Mn ドープ量を変化させた BCT15 セラミックスを還元雰囲気焼結させた。これらの試料について電気抵抗率を比較すると、Mn を 1 mol% 以上ドーブした試料は $10^{11} \Omega\text{cm}$ 以上と

なり、十分に高い値を示した。焼結密度も考え合わせると、Mn ドープ量は約 1 mol% が最適値であることがわかった。 BaTiO_3 を還元雰囲気下で焼成すると格子中の酸素が還元反応により解離し、イオン化した酸素欠陥と伝導電子が発生する。これは上式①と同様に以下の式②のように表記される。



Mn をドーブすると ESR 測定結果より、 Mn^{3+} あるいは Mn^{2+} として Ti^{4+} サイトに入ることがわかり、このことは酸素欠陥を発生させる（上式①）。酸素欠陥量が増すことで上式②の還元反応が起こらず、電子濃度を低下することができる。Mn をドーブした試料は上式②の反応の平衡をより左へ進めることができたために、電気抵抗率が高くなったと考えられる。

3. 耐還元性 $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ セラミックスにおける粒子配向効果

さらなる圧電特性向上のため、板状テンプレート粒子を用いて結晶成長方位を制御した試料を作製した。ここでは異常粒成長の抑制のために Ba を 1 mol% 過剰組成とし、耐還元性の付与のために Mn を 1.0 mol% ドープした試料を作製した。テンプレート粒子として板状 BaTiO_3 および CaTiO_3 を（原料の総重量に対して）10 wt% 用い、RTGG 法により耐還元粒子配向 BCT15 セラミックスを作製した。その X 線回折図形および走査型電子顕微鏡像を図 7 に示す。X 線回折図形より (100)(001) 面方位に配向していることがわかり、Lotgering 法から求めた配向度は約 92% であった。また、電子顕微鏡像からは焼結体密度が著しく低下している様子などは確認されなかった。図 8 に耐還元配向 BCT15 と無配向の耐還元 BCT15 セラミックス試料の電気的特性の比較を行った結果を示す。P-E ヒステリシス曲線から残留分極値が増加していること、電界誘起歪み曲線からは d_{33}^* 値（最大歪み量を最大印可電圧で除した値）が 2 倍以上大きくなっていることがわかった。こ

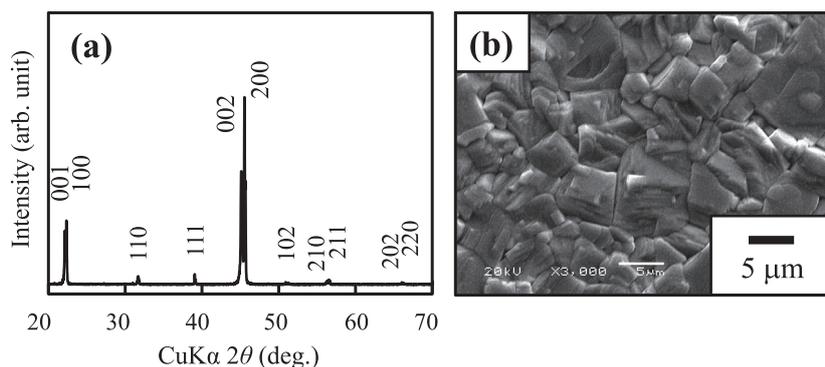


Fig. 7 (a) XRD profile and (b) SEM surface image of reduction-resistant grain-oriented $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ ceramics sintered in $\text{H}_2(0.3\%)/\text{Ar}$ atmosphere at 1350°C for 5 h.

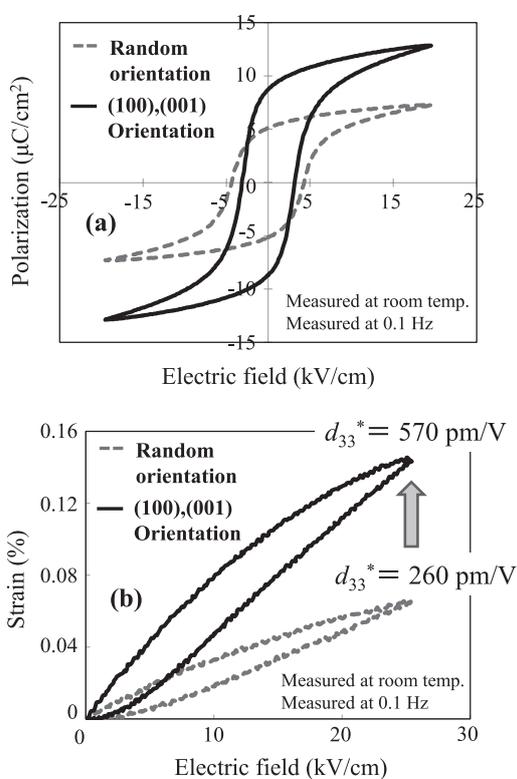


Fig. 8 (a) P - E hysteresis loops and (b) electric field-induced strain curves of randomly oriented and $(100),(001)$ -oriented $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ ceramics sintered in $\text{H}_2(0.3\%)/\text{Ar}$ atmosphere at 1350°C for 5 h.

これらの結果から粒子配向させることにより強誘電特性および電界誘起歪み特性が向上することが明らかとなった。より配向度を高めることでさらなる特性の向上が可能と考えられる。

4. Ni など卑金属電極を利用した積層圧電アクチュエータ素子を想定した試料作製

ここでは、Ni など卑金属電極を利用した積層圧電アクチュエータ素子を想定し、上記と同様の還元雰囲気 ($\text{Ar}-\text{H}_2(0.3\%)$) 下で Ni 層と今回の耐還元 BCT15 セラミック層との交互積層体を同時焼結させたところ、Ni 層は金属 Ni として存在し、両層の界面での反応は見られなかった。積層構造体としての電氣的・機械的特性の評価が今後の課題である。

参考文献

- [1] Haertling G.H., Ferroelectric ceramics: History and technology, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (1999) 797-818. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x
- [2] Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M., Lead-free piezoceramics, *Nature*, 432 (2004) 84. DOI: 10.1038/nature03028
- [3] Bechmann R., Elastic, piezoelectric, and dielectric constants of polarized barium titanate ceramics and some applications of the piezoelectric equations, *The Journal of the Acoustical Society of America*, 28 (1956) 347-350. DOI: 10.1121/1.1908324
- [4] Berlincourt D., Krueger H.H.A., Dependence of the ratio of piezoelectric coefficients on density and composition of barium titanate ceramics, *Physical Review*, 105 (1957) 56-57. DOI: 10.1103/PhysRev.105.56
- [5] Fu D., Itoh M., Koshihara S.-Y., Kosugi T., Tsuneyuki S., Anomalous phase diagram of ferroelectric $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ single crystals with giant electromechanical

- response, Physical Review Letters, 100 (2008) 227601.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.227601
- [6] Kawada S., Kimura M., Higuchi Y., Takagi H., (K,Na)

NbO₃-Based multilayer piezoelectric ceramics with nickel inner electrodes, Applied Physics Express, 2 (2009) 111401.

外部発表成果

論文発表

1. Sakamoto W., Fabrication and characterization of lead-free grain-oriented reduction-resistant (Ba,Ca)TiO₃ piezoelectric ceramics, Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 53 (2016) 824-831. DOI: 10.4164/sptj.53.824
2. Sakamoto W., Noritake K., Ichikawa H., Hayashi K., Yogo T., Fabrication and properties of non-reducible lead-free piezoelectric Mn-doped (Ba,Ca)TiO₃ ceramics, Ceramics International, 43 (2017) S166-S171. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.291

口頭・ポスター発表

1. Sakamoto W., Ichikawa H., Noritake K., Hayashi K., Yogo T., "Processing and Properties Control of Lead-Free (Ba,Ca)TiO₃ Piezoceramics Sintered under a Low Oxygen Partial pressure", 13th International Conference on Ceramic Processing Science (ICCP-13), (Nara, Japan, May 9, 2016).
2. 坂本 渉, 市川 大樹, 則武 幸汰, 林 幸壱朗, 余語 利信, "(Ba,Ca)TiO₃系無鉛圧電セラミックスの低酸素分圧下での作製と評価—耐還元性の付与と粒子配向制御効果—", 粉体工学会 2016 年度春期研究発表会 (京都市, 2016 年 5 月 18 日).

3. Sakamoto W., Noritake K., Ichikawa H., Hayashi K., Yogo T., "Fabrication and Grain Orientation Control of Reduction-Resistant (Ba,Ca)TiO₃-Based Lead-Free Piezoceramics for Multilayer Electronic Component Applications", The 8th Japan-China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications (*JCFMA8*), (Tsukuba, Japan, October 1, 2016).
4. Sakamoto W., Ichikawa H., Noritake K., Hayashi K., Yogo T., "Processing and Properties of Nonreducible Grain-Oriented Lead-Free (Ba,Ca)TiO₃ piezoceramics", 10th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-2016), (Taipei, Taiwan, December 5, 2016).
5. 則武 幸汰, 林 幸壱朗, 坂本 渉, 余語 利信, "Mn をドーピングした (Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃ 圧電セラミックスの電気的特性", 第 26 回日本 MRS 年次大会 (横浜市, 2016 年 12 月 19 日).
6. 則武 幸汰, 林 幸壱朗, 坂本 渉, 余語 利信, "無鉛 (Ba,Ca)(Ti,Sn)O₃ 圧電セラミックスの低酸素分圧下での作製とその特性", 第 55 回セラミックス基礎科学討論会 (岡山市, 2017 年 1 月 12 日).
7. Sakamoto W., "Processing of Reduction-Resistant Lead-Free (Ba,Ca)(Ti,Zr)O₃ Piezoceramics and Their Grain Orientation Control", The 12th Pacific Rim Conference Ceramic and Glass Technology (PacRim 12), (Waikoloa, Hawaii, USA, May 23, 2017).



15108

マイクロ波熱誘起ラジカル生成を利用した
脱レアメタル触媒の開発Development of Catalysis Unused Rare Metal Using Generation
of Heat Excitation Radical through the Microwave

研究代表者 Research leader: 白井 孝 Takashi SHIRAI

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター 准教授
Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology,
Associate Professor
E-mail: shirai@nitech.ac.jp

抄 録

大気汚染の原因の一つとされている VOC ガス削減のために、ヒドロキシアパタイト (HAp) の熱誘起ラジカル生成を利用した脱レアメタル触媒の開発とその応用について検討を行った。HAp は熱を加えた際、表面の水酸基が脱離し表面に補足電子が生じる。この補足電子が大気中の酸素と反応し酸素ラジカルを生成し、VOC ガスの酸化分解に利用される。そこで、加熱方法に直接加熱ではなくマイクロ波加熱を用いることで、より低エネルギーかつ効率よく水酸基を脱離させることができるのではないかと考えた。本検討では、遊星ボールミルを用いて HAp 表面にメカノケミカル処理を施し「HAp の結晶性」と「マイクロ波の吸収と加熱特性」の相関を調査した。

ABSTRACT

In recent years, hydroxyapatite (HAp) is expected as no-minor metal catalyst for reduction of VOC gas as a cause of air pollution. Hydroxyl groups of HAp would be eliminate by the heat treatment and trapped electron occurs on the surface. Trapped electron generates oxygen radical and promotes oxidative decomposition of VOC gas. And also, we have considered that it is able to eliminate hydroxyl groups by lower energy using microwave for the heating method. Microwave absorption property depends on its material, but also crystallization. In this study, the correlation between “microwave absorption and heating properties” and “crystallization of HAp” were investigated using planetary ball mill.

研究背景と目的

浮遊粒子状物質「SPM」や光化学オキシダントに係る大気汚染の状況はまだまだ深刻であり、

現在でも、浮遊粒子状物質による人の健康への影響が懸念され、光化学オキシダントによる健康被害が数多く届出されており、これに緊急に対処する必要がある。SPM 及び光化学オキシ



ダントの原因には様々なものがあるが、揮発性有機化合物「VOC」もその一つであり、SPM及び光化学オキシダント対策の一環として、VOCの排出を抑制するため、平成16年5月に大気汚染防止法が改正された。

VOC削減に対する取組は、大規模施設に対しては法により直接規制し、中・小規模施設に対しては自主的取組を促す「ベスト・ミックス」と呼ばれる方法が取られている。大規模施設に対しては法規制によってVOC処理装置の導入が進んでいるが、排出事業所数の93%を占める中・小規模施設についてはコストがネックとなり、装置の導入に踏み切れないのが現状である。現在、実用化されている中・小規模施設用VOC処理装置の方式には下記の方法がよく取られている^[1]。

○吸着法

吸着剤にVOCを含む排ガスを通じることにより、VOCを回収又は濃縮する方法。吸着剤としては、活性炭、シリカゲル、アルミナ、ゼオライト等があるが、活性炭が多く使用されている。定期的に再生又は交換が必要となる。

○直接燃焼法

ガス、灯油、重油により、VOCを650～800°Cの高温下で瞬時に酸化分解する方法である。ほとんどのVOCに対応できるが、排ガスが低濃度で自然領域より低い場合は処理効率が悪くなるため、前処理として濃縮が必要となる。また、燃料を使用するため、SO_x、NO_xが発生することがある。

○触媒燃焼法

白金、パラジウム等の触媒を用いてVOCを200～350°Cの低温下で酸化分解する方法である。触媒により低温での燃焼が可能であり、直接燃焼法に比べて燃料費が少ない。装置は比較的低温使用で軽量なため、中・小規模施設への導入に向いている。しかし貴金属を触媒として用いているため、その生産コストに難がある。

従来のVOCガス分解装置の問題点（貴金属

触媒使用、高コスト、分解ガス種の限定、品質安定性、環境負荷等）を解決するため、我々はヒドロキシアパタイト（HAp）^{[2][4]}による熱誘起ラジカル生成を利用した脱レアメタル触媒フィルターの開発を目指している^[5]。これまでに化学量論型HAp試料では比較的低温（300°C）下において無機化率が85%以上と分解特性に優れていることを明らかにした（図1）。さらにゲルキャスト法による多孔質フィルターの試作検討により様々な気孔構造を有する多孔質フィルターの作製に成功している。しかし、このHAp多孔質フィルターをVOC処理装置に組み込むガス分解触媒として用いようとした場合、現状300°C程度の加熱下での運用となるため、そのランニングコストおよび稼動にかかる環境負荷が実用化への問題となることがわかった。そこで我々は、メカノケミカル（MC）処理を施し表面処理した無機粉体のマイクロ波（MW）吸収特性は原料粉体と比較し非常に高く、MW加熱の選択加熱性が向上するという研究知見を基に、HAp多孔質フィルターにおける熱誘起ラジカルの生成を、MW照射による局所発熱により、低エネルギー出力で発現させることで、ガス分解時におけるランニングコスト削減と環境への負荷低減が可能であると考えた。

今回は、原料粉体に遊星ボールミルによる機械的処理及び電気炉による熱的処理を施した際のマイクロ波の吸収と加熱特性の変化について調査した。

研 究 方 法

マイクロ波加熱の加熱原理を考慮すれば、誘電損失によって触媒の内部から加熱が進行する。そのため、被加熱物質の結晶状態、すなわちメカノケミカル処理条件の違いに伴う活性度の差異をマイクロ波吸収効率で議論できる可能性がある。そこで、図1で示すシングルモードマイクロ波装置（自作）を用い、試料室内で定在波を発生させ、電場加熱中における処理

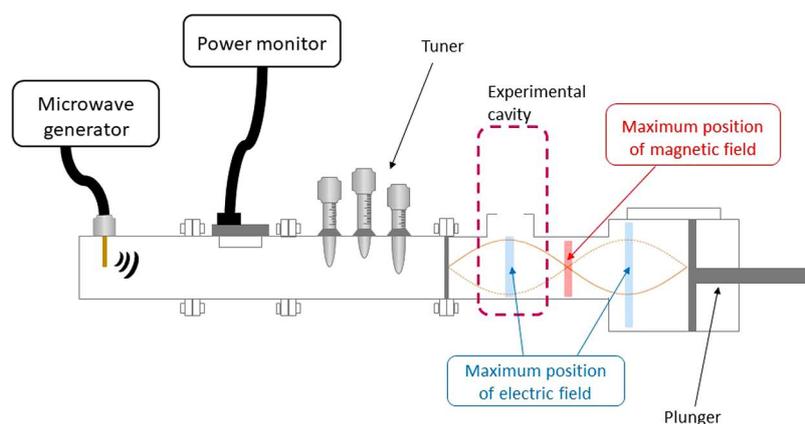


Fig. 1 Single mode type of microwave heating system.

Table 1 Experimental condition for milling.

Sample	Pot volume	Ball size	Hap weight	Ball weight
a	80 ml	10 mm	9.12 g	91.2 g
b		10 mm & 3 mm		
c		5 mm		
d	500 ml	10 mm	57.0 g	570 g
e		10 mm & 3 mm		
f		5 mm		
g	As received			

HAp 粉体の加熱挙動について検討を行った。

原料粉体として、市販のヒドロキシアパタイト粉体（太平化学産業, lot.15120901）を用いた。遊星ボールミルにはジルコニア製ポットにジルコニア製ボールを用いた。ポット容量、ボール径は表1に、メカノケミカル処理条件を表2に示した。使用したボールの量は使用するポットの容量の3分の1の体積になるように設定した。そして、HAp粉体をボール重量の10分の1を秤量して投入した。これを遊星ボールミル（pulverisette5, Fritsch製）にて300 rpmで1時間メカノケミカル処理を行い、メカノケミカル処理前後のHAp粉体を評価した後、手動式5トンテーブルプレス（TB-50H-D, NPaシステム製）を用い、一軸加圧成型したものをシングルモードマイクロ波装置によって加熱特性を調査した。HAp粉体のメカノケミカル処理前後

Table 2 Experimental Condition for mechano-chemical treatment.

Rotation speed	300 rpm
Treatment time	1 時間
Ball material	ZrO ₂
Filling ratio of ball	20%
ball : sample (weight ratio)	10 : 1

の結晶構造変化及び結晶面の割合変化を確認するために粉末X線回折装置（RINT1000, 株式会社リガク製）を用いて集中法によりX線回折パターンの測定をした。

研究 成 果

未処理のHAp粉体と各条件でメカノケミカル処理を行ったHAp粉体のX線回折によるピークを図2に示す。メカノケミカル処理により、回折ピーク強度は減少した。これはメカノケミカル処理によりHApの結晶性が低くなったためと考えられる。また、図3にHAp結晶のc面の半値幅をa面の半値幅で割った図を示した。未処理粉体の値を1として、上に行くほどc面に対するa面の割合が多くなっていることを示している。

各条件でメカノケミカル処理を行った試料と未処理試料にマイクロ波を照射したときの加熱の様子を図4に示す。最もマイクロ波加熱特性

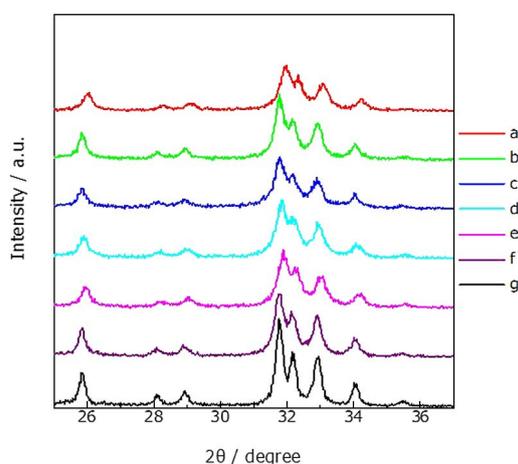


Fig. 2 XRD results of mechano-chemical treated powders.

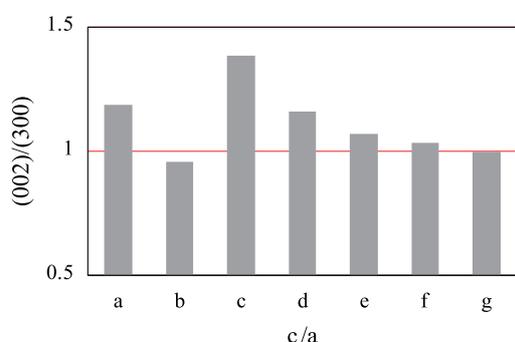


Fig. 3 Half bandwidth relationship between a plane and c plane after mechano-chemical treatment.

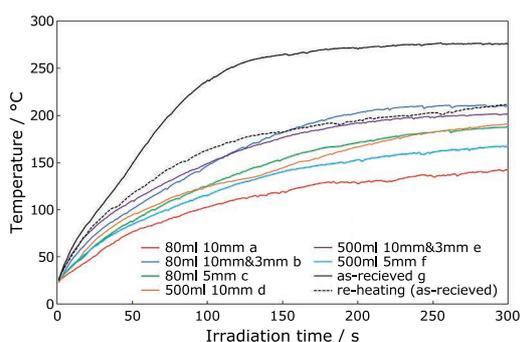


Fig. 4 Microwave absorption properties of mechano-chemical treated powders.

が良かった試料は未処理の試料で昇温速度は $170^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、最高温度は 277°C に達した。一方で、メカノケミカル処理を行った試料は処理条件によらず、マイクロ波加熱特性は低下し、最高温度は最も昇温した試料で 210°C までしか上がらなかった。

今回の結果に対する考察として、原料粉体の場合、HAp 結晶構造内部の構造水がマイクロ波加熱によって集中的に加熱されるが、結晶構造内部であるため外部へ脱離せずに高温まで加熱され続ける。一方メカノケミカル処理を施した試料は、結晶構造が歪むことで内部に存在していた構造水が表面に露出し、高温まで加熱される前に脱離したため同じ出力でも加熱特性が低下したと考えられる。

今回の検討により、HAp 粉体にメカノケミカル処理を行うことにより結晶構造の歪みを確認した。粉末 X 線回折の結果から、メカノケミカル処理を行うことで (002) 面 (c 面) に対する (300) 面 (a 面) の半値幅の割合の増加が見られた。これは a 軸方向の結合よりも c 軸方向の結合の方が強いいため、a 軸方向の結合が切れ a 面が多く露出したためである。

また、マイクロ波加熱の結果から、メカノケミカル処理を行った試料は未処理試料よりも加熱特性が低下することを確認した。これはメカノケミカル処理によって HAp の結晶構造が歪んだことで、内部の構造水が露出し脱離しやすくなったため、HAp 自体は加熱されなかったと考えられる。

参考文献

- [1] 東京都立産業技術研究センター website, VOC 排出対策ガイドー基礎から実践・評価法まで一, <http://create.iri-tokyo.jp/results/vocguide/index.html>
- [2] Ripamonti U., Osteoinduction in porous hydroxyapatite implanted in heterotopic sites of different animal models, *Biomaterials*, 17 (1996) 31-35. DOI: 10.1016/0142-9612(96)80752-6
- [3] Deligianni D.D., Katsala N.D., Koutsoukos P.G., Missirlis Y.F., Effect of surface roughness of hydroxyapatite on human bone marrow cell adhesion, proliferation, differentiation and detachment strength, *Biomaterials*, 22 (2000) 87-96. DOI: 10.1016/S0142-9612(00)00174-5
- [4] 中平 敦, アモルファス状バイオセラミックス材料, *New glass/ ニューガラスフォーラム* [編], 24 (2009) 15-21.
- [5] 白井 孝, 他, 揮発性有機ガスの分解方法, 特願 2012-55125 (2012.3.12), 特許第 5994079 号 (2016.9.2).

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 岩崎 亮太, 河内 ひづる, 若井 久美子, 藤 正督, 白井 孝, “HAp 結晶構造の違いによるマイクロ波吸収特性への影響”, 第2回材料科学フロンティア研究院シンポジウム(名古屋工業大学, 2017年5月11日).
2. Iwasaki R., Nishikawa H., Fuji M., Shirai T., “Effects of Surface Condition of HAp Powders on Microwave Absorption Behavior and Its Catalysis Properties”, The 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (アメリカ ハワイ, 2017年5月21-26日).
3. 岩崎 亮太, 西川 治光, 白井 孝, “HAp 結晶構造の違いによるマイクロ波吸収特性への影響”, 第54回日本セラミックス協会東海支部 東海若手セラミスト懇話会(静岡, 2017年6月29-30日).
4. 赤木 琢真, 西川 治光, 洪 正洙, 辛 韻子, 白井 孝, “加熱下における水酸アパタイトの構造変化とラジカル生成挙動”, 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム(兵庫県, 2017年9月19-21日).
5. 岩崎 亮太, 西川 治光, 辛 韻子, 洪 正洙, 白井 孝, “表面処理による HAp マイクロ波吸収特性への影響”, 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム(兵庫県, 9月19-21日).
6. 辛 韻子, 浅井 大育, 洪 正洙, 西川 治光, 白井 孝, “高活性ハイドロキシアパタイトを用いた VOC ガス分解多孔質触媒の作製とその特性評価”, 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム(兵庫県, 2017年9月19-21日).
7. 洪 正洙, 池内 大道, 辛 韻子, 西川 治光, 白井 孝, “様々な表面構造を持つ水酸化アパタイトの合成及び特性評価”, 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム(兵庫県, 9月19-21日).
8. 辛 韻子, 浅井 大育, 洪 正洙, 西川 治光, 白井 孝, “高活性ハイドロキシアパタイトを用いた VOC ガス分解多孔質触媒の作製とその特性評価”, 日本セラミックス協会 東海支部学術研究発表会(愛知県, 2017年12月9日).
9. 小林 史明, 辛 韻子, 洪 正洙, 西川 治光, 白井 孝, “HAp/TiO₂ 複合粒子の合成とその応用”, 日本セラミックス協会 東海支部学術研究発表会(愛知県, 2017年12月9日).
10. 赤木 琢真, 西川 治光, 洪 正洙, 辛 韻子, 白井 孝, “加熱下における水酸アパタイトの構造評価及び VOC ガス分解挙動”, 日本セラミックス協会 東海支部学術研究発表会(愛知県, 12月9日).



15109

液体中の疎液性表面間に働く長距離性引力の理論的究明

Theoretical Study of Long-Range Attractive Interactions
between Solvophobic Surfaces in Liquid Media

研究代表者 Research leader: 新戸 浩幸 Hiroyuki SHINTO
福岡大学工学部 教授
Faculty of Engineering, Fukuoka University, Professor
E-mail: hshintou@fukuoka-u.ac.jp

抄録

本研究では、分子シミュレーションよりも遙かに計算効率の高い密度汎関数理論（DFT）を用いて、液体中の疎液性表面間に働く長距離性引力を理論解析した。その結果、バルク液体の熱力学的状態が疎液性引力の発現距離にどのように影響するのかを明らかにした。

ABSTRACT

In the present research project, the long-range attractive interactions between solvophobic surfaces in liquid media were studied by the density functional theory (DFT) for inhomogeneous fluids, which is computationally very efficient compared with molecular simulations. The results from our DFT calculations have revealed the relationship between the onset point of solvophobic attraction and the thermodynamic state of a bulk liquid.

研究背景と目的

液相中の粒子の凝集・分散および付着・脱着の現象は、工業プロセス中で広く見られるため、この支配因子である粒子/媒体界面の微細構造と表面間力を理解することは極めて重要となる。1980年代から今日に至るまで、表面間力測定装置（SFA）と原子間力顕微鏡（AFM）を用いた直接観測、および分子シミュレーションなどを用いた理論解析の双方によって、種々の溶液系（電解質、界面活性剤、高分子などが溶解）での界面微細構造と表面間力の発現メカニ

ズムが分子レベルで明らかになってきた。しかし、液体中の疎液性表面間に働く長距離性引力の起源については、多くの実験・理論研究者による努力にも関わらず、未だに最終的な決着には至っていない。これまでの実験研究により、「真の疎液性引力」は、ナノメートルサイズの気泡の架橋によらない引力で、van der Waals力よりも長距離（数10 nm）で働くことが知られている。

本研究では、分子シミュレーションよりも遙かに計算効率の高い密度汎関数理論（DFT）を当該現象に適用し、バルク液体の熱力学的状態

が疎液性引力の発現距離にどのように影響するのかを明らかにした。

研究方法

1. モデル系

図1に示すように、距離 H だけ離れた2つの固体壁面（表面積 A ）の間に、液体状態の分子集団が存在する系を考える。分子間相互作用力のごく単純なモデルとして、Lennard-Jones (LJ) ポテンシャル

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

を用いた。ここで、 σ は分子直径、 ϵ は相互作用エネルギーを表すパラメータであり、カットオフ距離 $r_c = 5\sigma$ と設定した。分子-壁面間の相互作用力として、Steele (10-4-3) ポテンシャル

$$\psi(z) = 2\pi\epsilon\chi \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 - \frac{\sigma^4}{3\Delta(z+0.61\Delta)^3} \right] \quad (2)$$

を用いた。ここで、 z は壁面からの分子の垂直距離、 χ は親液度を表し、 $\Delta = \sigma/\sqrt{2}$ である。

2. 不均一流体の密度汎関数理論 (DFT)

図1に示した系において、2壁面は外側に開いており、2壁面間の流体はバルク流体と接触していると仮定する。このような系では、温度 T 、体積 V 、および化学ポテンシャル μ が一定のグランドカノニカル集団として、壁面間とい

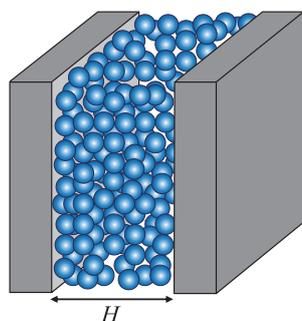


Fig. 1 Model system for DFT calculation.

う制限空間内の流体を扱えばよい。DFTにおいて、このような不均一流体のグランドポテンシャル Ω は、制限空間内の位置 \mathbf{r} における局所密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数によって記述される：

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu] \quad (3)$$

ここで、 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ は制限空間内の位置 \mathbf{r} に存在する分子が受ける外部ポテンシャル（分子-固体間相互作用ポテンシャル）を表す。 $F[\rho(\mathbf{r})]$ は、ヘルムホルツ自由エネルギー

$$F[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{hs}}[\rho(\mathbf{r}); d] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \Phi_{\text{att}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (4)$$

を表す。 $F_{\text{hs}}[\rho(\mathbf{r}); d]$ は剛体球 (hard sphere) 流体の自由エネルギー汎関数、 d は剛体球の直径、 $\Phi_{\text{att}}(|\mathbf{r}|)$ は分子の2体間相互作用における引力項を表す。ここでは、この引力項として

$$\Phi_{\text{att}}(r) = \begin{cases} -\epsilon, & r < r_m = 2^{1/6}\sigma \\ \varphi(r), & r_m \leq r \leq r_c \\ 0, & r_c < r \end{cases} \quad (5)$$

のようなLJポテンシャルに類似したWeeks-Chandler-Andersen (WCA) ポテンシャルを用いる。本研究では、Tarazonaらによるweighted density approximation (WDA) を基礎としたDFTを用いた (Tarazona P., 1985a, 1985b; Tarazona P. et al., 1987; 田中秀樹, 2016)。

熱力学的平衡状態にある制限空間内流体の局所密度プロファイル $\rho(\mathbf{r})$ は、式(3)のグランドポテンシャル $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ が最小、すなわち

$$\frac{\delta\Omega[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (6)$$

となるように求められる。このような平衡状態のグランドポテンシャル $\Omega_{\text{eq}}[\rho(\mathbf{r})]$ は、系の自由エネルギーと一致する。

図1に示した系に対するDFTは、壁面に垂直な位置 z のみに依存する局所密度 $\rho(z)$ を変数とする一次元問題として、定式化される。距離 H だけ離れた壁面間に働く単位面積あたりの

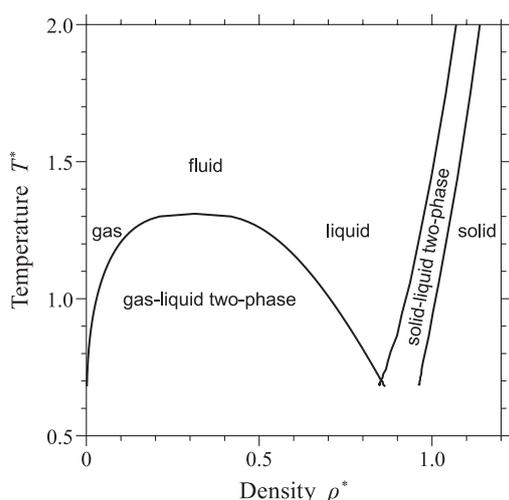


Fig. 2 The Lennard-Jones phase diagram in the T - ρ plane.

力, すなわち圧力 $P_{\text{net}}(H)$ を

$$P_{\text{net}}(H) = P_{zz}(H) - P_{zz}(\infty) \quad (7)$$

によって求めた. ここで

$$P_{zz}(H) = -\frac{1}{2} \int_0^H dz \rho(z) \cdot \frac{dV_{\text{ext}}(z)}{dz} \quad (8)$$

$$V_{\text{ext}}(z) = \psi(z) + \psi(H-z) \quad (9)$$

である. 壁面間の直接相互作用力は, 本研究では考慮されていない.

3. 計算条件

壁面間の流体と接触しているバルク流体の熱力学的状態として, 気液共存線近傍にある液体に設定した. 本研究では, 温度を T^* ($=k_B T/\epsilon$) $= 0.8$ と固定し, 密度を ρ^*_{bulk} ($=\rho_{\text{bulk}}\sigma^3$) $= 0.803$ – 0.820 の範囲で変化させた (図2を参照). 親液度を $\chi=0.1$ と設定することによって, 疎液性の壁面を表現した.

研究成果

1. 液体中の疎液性表面間の相互作用力

図3に示すように, バルク液体と平衡状態にある制限空間内液体および気体のグランドポテ

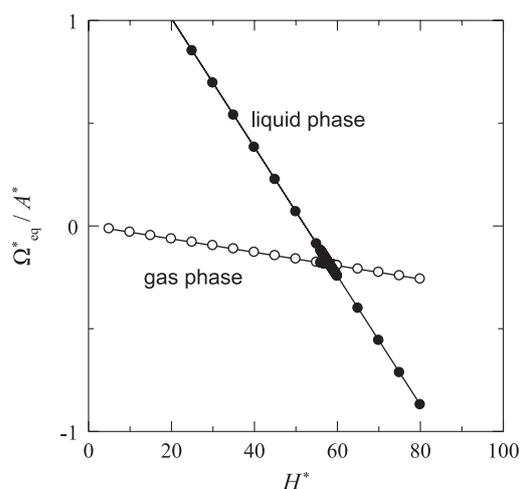


Fig. 3 Grand potentials of the confined liquid (filled circles) and the confined gas (open circles) in equilibrium with the bulk liquid ($T^* = 0.8$, $\rho^*_{\text{bulk}} = 0.805$) as a function of the separation distance between two solvophobic plates ($\chi = 0.1$).

ンシャルを, 壁面間距離に対して, それぞれ計算した. より低いグランドポテンシャルを与える状態 (液体または気体) が実現される. このため, 制限空間内の流体は, $H^* > 58.2$ ではバルク相と同じ液体状態をとるが, $H^* < 58.2$ では気体状態をとると考えられる.

上記の考察により, 液体中における疎液性表面間の相互作用力の曲線は, 図4のように与えられる. $H^* > 58.2$ の領域では表面間力がゼロであるが, $H^* < 58.2$ では表面間力が引力的であった. この引力発生距離 $H^* = 58.2$ における制限空間内の液体および気体の密度分布が, 図5である. 制限空間内の液体は, 疎液性壁面の近傍では, 低い密度値を示しているため, 疎液性壁面からはじかれているものと考えられる.

2. 疎液性引力の発生距離

図6に, 疎液性引力の発生距離とバルク液体の密度の関係を示す. バルク液体の密度が低下する, すなわちバルク液体の熱力学的状態が気液共存線に接近するにつれて, 疎液性引力の発生距離が長くなった.

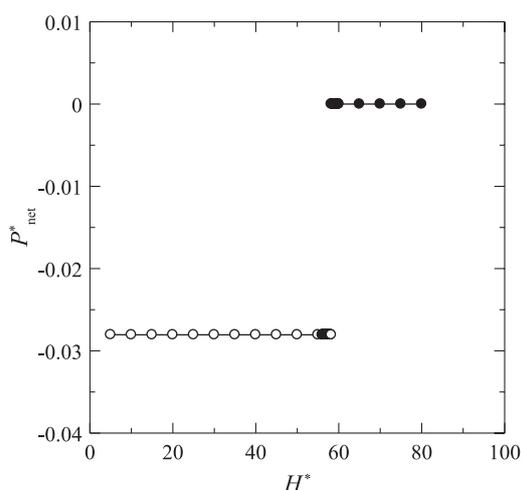


Fig. 4 Solvent-induced force between two solvophobic plates ($\chi = 0.1$) immersed in the bulk liquid ($T^* = 0.8$, $\rho_{bulk}^* = 0.805$) as a function of the separation distance.

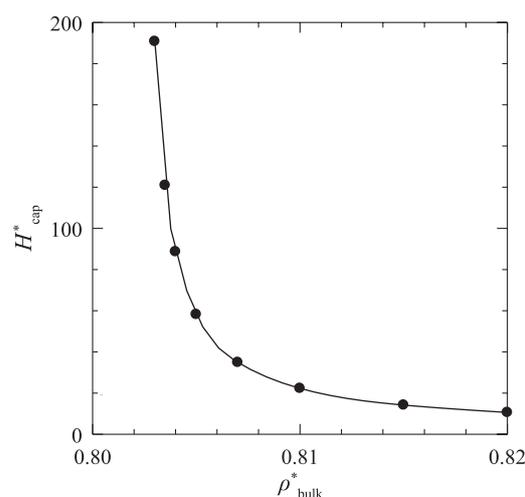


Fig. 6 The separation distance for the capillary-induced phase transition of the liquid ($T^* = 0.8$) confined within two solvophobic plates ($\chi = 0.1$) as a function of the density of bulk liquid.

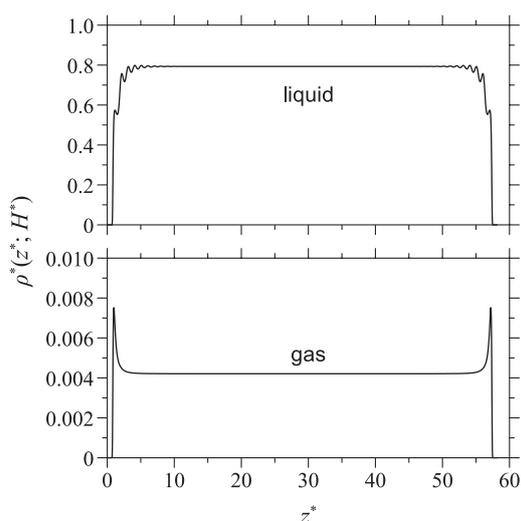


Fig. 5 Density profiles of the liquid (upper panel) and the gas (the lower panel) confined within two solvophobic plates ($\chi = 0.1$) of $H^* = 58.2$ immersed in bulk liquid ($T^* = 0.8$, $\rho_{bulk}^* = 0.805$).

3. 今後の課題

本研究により、「バルク液体の熱力学的状態」

と「固体表面の疎水性」との絶妙なバランスが「疎液性引力」の発現の有無を決定していることが明らかとなった。今後は、液体状態と表面状態に関するパラメータを種々に設定してDFT解析を行い、液体の熱力学的状態と固体表面の濡れ性が疎液性引力の有無・発現距離・大きさなどにどのように影響するのかを明らかにする予定である。

参考文献

- Tarazona P., Free-energy density functional for hard spheres, *Physical Review A*, 31 (1985a) 2672-2679.
- Tarazona P., Erratum: Free-energy density functional for hard spheres, *Physical Review A*, 32 (1985b) 3148.
- Tarazona P., Marini Bettolo Marconi U., Evans R., Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids. Non-local versus local density functionals, *Molecular Physics*, 60 (1987) 573-595.
- 田中 秀樹, 吸着等温線の解析法—NLDFT/GCMC法によるマイクロ・メソ孔径分布解析—, *Adsorption News*, 30 (2016), 10-18.



15110

多孔質電極形成過程のその場センシング技術開発

Development of an in-situ Sensing Technique of a Porous Electrode Formation Process



研究代表者 Research leader: 鈴木 崇弘 Takahiro SUZUKI

大阪大学大学院工学研究科 助教

Graduate School of Engineering, Osaka University, Assistant Professor

E-mail: suzuki@mech.eng.osaka-u.ac.jp

抄録

固体高分子形燃料電池の多孔質電極（触媒層）におけるスラリー（触媒インク）乾燥過程の構造形成メカニズムを明らかにするため、交流電気抵抗計測とレーザー変位計測を用いたスラリー乾燥過程のその場センシングを行った。電池高性能化のための任意の多孔質構造形成に向けては、乾燥形成過程における物質移動ダイナミクスを把握し、作製条件を決定することが有効であると考えられる。本研究では、独自に設計、作製したマイクロ電極を用いた交流電気抵抗計測により触媒インク中のナノ分散粒子の状態を評価した。また、レーザー変位計測により溶媒の乾燥状態を評価した。これらの同時計測システムを構築することにより、乾燥挙動と粒子状態の関係を明らかにするためのセンシング技術を開発し、固相成分（カーボン及びアイオノマー）の含有割合を変えた触媒インクの計測、評価を行った。

ABSTRACT

A measurement system of the high-frequency resistance (HFR) and drying surface displacement of catalyst inks (slurries) under the drying process, which is to fabricate catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells, was constructed and the measurement of the catalyst inks with the different ionomer to carbon (I/C) ratio were demonstrated. A self-made four-terminal micro-electrodes chip was fabricated and used for the HFR measurement. The drying surface displacement measurement was also conducted at the same time by using a laser displacement meter. The catalyst ink with lower I/C showed larger resistance at the beginning of the drying because proton concentration in the ink is low. The lower I/C inks also showed drastic resistance drop at the earlier time. Both the resistance decrease and film thickness decrease of the higher I/C ink occurred at the same time. This result indicates that I/C ratio affect the stability of the catalyst ink.

研究背景と目的

固体高分子形燃料電池 (Polymer electrolyte fuel cell, PEFC) のカソード触媒層はナノ・マイクロスケールの構造を有する多孔質電極であり、電子、プロトン、酸素及び生成水の輸送を伴って電極反応が進行する。PEFCの低コスト化と高性能化を両立する上では、触媒層内の物質輸送促進が不可欠である。これらの物質の輸送は触媒層構造と強く関係しており、物質輸送促進に向けては、任意の触媒層構造の形成が必要であり、この実現のためには触媒層形成過程の解析が不可欠である。触媒層は通常、白金担持カーボンとアイオノマー (高分子電解質) を溶媒中に分散させた触媒インクと呼ばれるスラリーを作製し、基材上に塗布、乾燥することにより形成される。特に、触媒インクを乾燥するプロセスにおいては、内部で溶媒蒸発に伴ってカーボン粒子やアイオノマーが輸送される。溶媒量が減り、固体成分濃度が高くなるに従い、凝集や沈降が生じることが予想される。これらの複雑な現象が連成して進行した結果として触媒層の多孔質構造が決定されるが、ここでの構造形成メカニズム及び構造決定支配因子は明らかでない。

触媒インクの中を捉える試みとして従来は、動的光散乱法を用いた凝集体径の計測 (Xie Z. et al., 2008) やクライオ透過電子顕微鏡 (Cryo-TEM) による凝集体の可視化及び小角 X 線散乱を用いた粒径分布解析 (Xu F. et al., 2011) などが行われている。ただし、これらは触媒インクの初期状態を捉えたものである。ナノ・マイクロスケールの多成分混合系においては、乾燥速度によって成分の偏析が発生したり (Cardinal C.M. et al., 2010)、乾燥に伴う表面对流によって粒子が輸送されたり (Yunker P.J. et al., 2011) と、分散状態から最終的な構造に至るまでに複雑なダイナミクスを伴っている。すなわち、触媒層構造形成においては、触媒インクの初期状態とともに、プロセス途中の状態を経時的に把握することが不可欠である。そして、乾燥形成過程におけるそれぞれの物質の振る舞いを把握し、制御するために必要な条件を探索すること

が有効であると考えられる。

本研究では、触媒層乾燥形成過程の物質輸送現象解析の方法論確立に向けて、複数のセンシング技術を用いて物質の状態を評価する手法を提案する。乾燥形成過程における基礎的情報である溶媒の乾燥挙動をレーザー変位計測により、触媒層の多孔質構造決定に重要な影響を及ぼす分散ナノ粒子の挙動はマイクロ電極を用いた交流電気抵抗計測により評価する。本研究では、これらの同時計測システムを構築し、特に触媒インク中の固相成分割合が構造形成に及ぼす影響に着目してセンシング技術の実証を行うことを目的とする。

研究方法

1. 交流電気抵抗計測及びレーザー変位計測

計測システムの概要を図1に示す。フォトリソグラフィ技術を用いて触媒インクの電気抵抗計測用マイクロ電極を作製した。基材として酸化膜付のシリコンを用い、表面に下地のクロムと電極となる金をスパッタリングした後、レジストを表面に塗布し、フォトリソグラフィにより電極パターンニングを施した。金とクロムの溶液エッチングを行うことにより、マイクロ

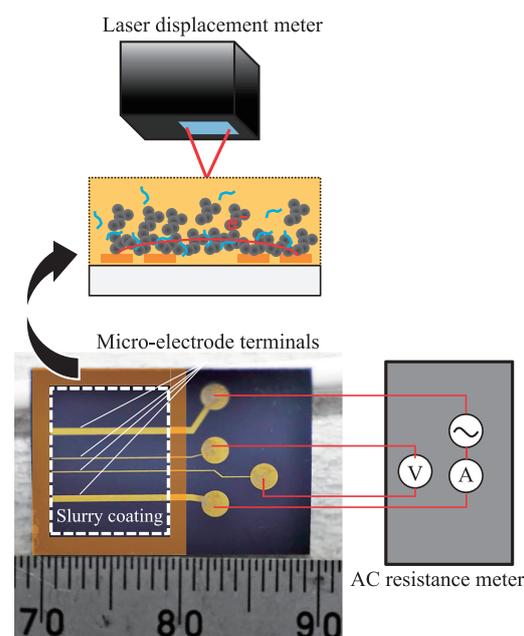


Fig. 1 Schematic of the experimental setup.

Table 1 Catalyst ink recipe.

Substance A	Substance B	Weight ratio (A/B)
Ionomer	Carbon	0.2, 0.4, 0.6, 0.8
Carbon	Overall	0.036
1-Propanol	Water	0.8

電極が形成される。触媒インク初期の状態ではインク中のカーボン濃度が低く、高い抵抗値を示すが、乾燥に伴い凝集や沈降が生じ、カーボンのネットワークが形成されていくに従い、徐々に抵抗値が低下していくことが予想される。交流四端子法で計測するため、電極は四箇所設けた。電圧計測用の電極幅は $100\ \mu\text{m}$ とし、電極間距離は $500\ \mu\text{m}$ とした。触媒インクを塗布後、基板を交流抵抗計 (3566, Tsuruga) に接続した。また、基板の直上にレーザー変位計 (CD5-L25, Optex FA) を設置し、触媒インク表面の変位を同時に計測した。

2. 触媒層形成

本研究では系の簡単化のために、触媒非担持のカーボンブラック (Ketjenblack, Lion) とアイオノマー (DE2020, Sigma-Aldrich) を溶媒 (プロパノール水溶液) と混ぜることにより、疑似触媒インクを調合した。このインクの配合条件を表 1 に示す。本研究ではインク中の固相成分割合 (Ionomer to carbon ratio, I/C) をパラメーターとして四種類のインクを用意した。いずれも、遠心攪拌と超音波分散を併用して同条件で混合した。インクはドクターブレード法により基材に塗布した。基材周囲をカプトンテープで囲うことにより、塗布面積と塗布厚さを設定した。塗布面積は $10 \times 8\ \text{mm}$ とし、それぞれのインクを用いて最終的に形成される触媒層厚さが約 $10\ \mu\text{m}$ で一定となるように塗布厚さを設定した。乾燥は室温 (25°C) 環境で行った。

研究 成 果

I/C を 0.2 から 0.8 に調整した触媒インクをマイクロ電極上に塗布し、乾燥過程での電気抵抗値を測定した結果を図 2 に示す。抵抗値の初期

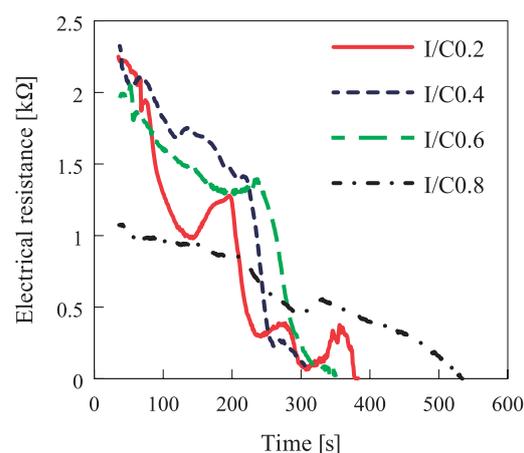


Fig. 2 Resistance variation of the catalyst inks with different I/C during the drying process.

値については、図 2 から塗布直後の抵抗値は概ね I/C の減少に伴い増加していることが分かる。ここで、触媒インク中における電荷の輸送としては、カーボン粒子における電子伝導とアイオノマーから電離したプロトンによるイオン伝導が考えられる。乾燥初期ではカーボンブラックは溶媒中に分散しており電子伝導パスは十分に形成されていない。このため、触媒インクの乾燥初期ではプロトンによる電荷の輸送が支配的になっていると考えられる。アイオノマー量が少ない (I/C の低い) 触媒インクでは溶液中に存在するプロトンの量も少なくなるため、抵抗値がより大きな値を示すものと考えられる。実際、抵抗値から得られるイオン伝導度をプロトンの極限モル伝導率 ($349.6\ \text{S cm/mol}$ (Atkins P.W., 2001)) に基づくイオン伝導度と比較すると概ね一致した。

乾燥が進むにつれてカーボンの凝集が進み電子伝導パスが形成されていくために、抵抗値は時間の経過とともに次第に低下する。いずれの条件でも低下していた抵抗値が一旦上昇した後急に低下している様子が見られる。これは、プロトン伝導と電子伝導の機構の違いによるもので、蒸発により水分が減少しプロトン伝導性が低下したところで、カーボンのネットワークが形成され電子伝導の効果が大きくなったためだと考えられる。ここで、この急激な抵抗低下は I/C が低いほど早い時間で生じていることが分かる。また、I/C が最も高い 0.8 では他と比べ

て抵抗値の低下が極めて緩やかになっている。これは、アイオノマーの一部が触媒インク中でカーボン粒子に吸着し、分散安定剤としての効果を発揮しているためと考えられる。すなわち、アイオノマー割合が少ない条件ではカーボンブラックの凝集が進みやすく、沈降によるカーボン粒子の堆積が生じているものと考えられる。

交流電気抵抗と液面変位を同時計測した一例を図3に示す。ここで、触媒インクはI/C 1.0とし、室温送風環境で乾燥、計測を実施した。変位計測では、初期に急激に触媒インクの膜厚が減少している様子が見られるが、これは、塗布直後に表面張力によりスラリー表面が安定な状態に変形していくためだと考えられる。その後、25秒付近からは概ね一様に膜厚が減少していることが分かる。また、100秒を過ぎたと

ころで膜厚が急激に低下しており、同時に交流電気抵抗が急激に上昇している。これは、乾燥に伴い、触媒インクにクラックが発生したためだと考えられる。この計測条件では、膜厚の減少と交流抵抗の減少の挙動がほぼ一致しており、溶媒の蒸発に伴う粒子凝集が支配的であると考えられる。

以上のシステム構築と計測手法の確立により、これまでブラックボックスとして扱われてきた燃料電池触媒インクの乾燥過程における物質輸送挙動について詳細な現象説明を進められるものと期待できる。

参考文献

- Atkins P.W., Physical Chemistry. (6th ed.) アトキンス物理化学 下, 東京化学同人, 東京, 2001, ISBN: 4807905309.
- Cardinal C.M., Jung Y.D., Ahn K.H., Francis L.F., Drying regime maps for particulate coatings, *AIChE Journal*, 56 (2010) 2769-2780. DOI: 10.1002/aic.12190
- Xie Z., Navessin T., Zhao X., Adachi M., Holdcroft S., Mashio T., Ohma A., Shinohara K., Nafion ionomer aggregation and its influence on proton conduction and mass transport in fuel cell catalyst layers, *ECS Transactions*, 16 (2008) 1811-1816. DOI: 10.1149/1.2982022
- Xu F., Zhang H., Ho D., Ilavsky J., Justics M., Petrache H., Stanciu L., Xie J., Investigation of the interaction of nafion ionomer and carbon black using small angle x-ray and small angle neutron scattering, *ECS Transactions*, 41 (2011) 637-645. DOI: 10.1149/1.3635597
- Yunker P.J., Still T., Lohr M.A., Yodh A.G., Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions, *Nature*, 476 (2011) 308. DOI: 10.1038/nature10344

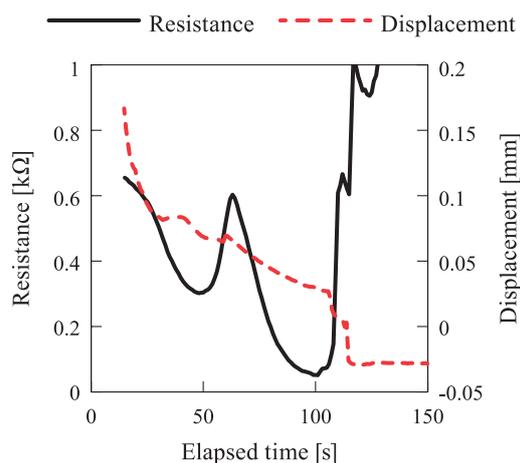


Fig. 3 In-situ simultaneous measurement of resistance and displacement of the catalyst ink.

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 鈴木 崇弘, “スラリー乾燥による燃料電池電極作製プロセスの評価と多孔質構造形成”, 環境&資源エネルギー研究会 (Osaka,

Dec. 21, 2016). 〈招待講演〉

2. 梶 修太郎, 鈴木 崇弘, 津島 将司, “アイオノマー割合の異なる PEFC 触媒インク乾燥過程のマイクロ電極抵抗計測”, 熱工学コンファレンス 2016 (Ehime, Oct. 22-23, 2016) B123.



15111

医薬品連続生産システムへ応用可能な球形晶析法の開発

Spherical Crystallization for Pharmaceutical
Continuous Manufacturing System

研究代表者 Research leader: 田原 耕平 Kohei TAHARA

岐阜薬科大学薬科学科 准教授

Department of Pharmaceutical Science, Gifu Pharmaceutical University,

Associate Professor

E-mail: tahara@gifu-pu.ac.jp

抄録

晶析と造粒を同一系内で同時に行う球形晶析法は、医薬品生産プロセスにおけるダウストリームを融合できるため、医薬品製造の高効率化が可能となる。しかしながら、球形晶析法のこれまでの研究はバッチ生産を想定したものであり、本法は通常の晶析法と比較し現象が複雑であるため、実生産移管におけるスケールアップが困難であった。本研究ではMSMPR (Mixed-Suspension, Mixed-Product-Removal) 晶析装置により、球形晶析法の連続プロセス化を試みた。モデル薬物として水溶性のサルブタモール硫酸塩と難水溶性のフェノフィブラートを用いた。MSMPR 晶析装置により、これら原薬の球形顆粒を連続的に製造することができ、24時間以上の連続運転を達成した。晶析時の滞留時間などのプロセス条件により、生成物の物性を制御できることが分かった。サルブタモールのような水溶性薬物に球形晶析を適用する場合、多量の有機溶媒を使用することが問題となる。そこで、溶媒リサイクル型MSMPRを設計し、連続球形晶析法を試みたところ、90%以上の溶媒再利用が可能であった。

ABSTRACT

Spherical crystallization enables the fusion of pharmaceutical downstream manufacturing process by direct preparation of crystal agglomerates of active pharmaceutical ingredients (APIs) with improved crystal handling properties, the concept of which is suitable for effective pharmaceutical manufacturing. However, batch operation for spherical crystallization would be difficult to optimize the scale-up for large scale production because the phenomenon of spherical crystallization is complicated compared with conventional crystallization. The continuous spherical crystallization of salbutamol sulfate and fenofibrate as a model API was developed using a mixed-suspension, mixed-product removal (MSMPR) crystallizer. We demonstrated the continuous spherical crystallization of salbutamol sulfate and fenofibrate using MSMPR and the continuous production over 24 h. The controlling process conditions such as residence time during crystallization affected the characterization of spherical agglomeration of APIs. In the case of water soluble APIs such as salbutamol sulfate, the use of a large amount of organic solvent (antisolvent) would be issue for commercial production. The application of a solvent recycling system for reuse of the antisolvent in the single-stage MSMPR crystallizer was also demonstrated. In the MSMPR crystallizer, 90% of the mother liquor was recycled during the continuous spherical crystallization of salbutamol sulfate by optimizing the rate of each stream.

研究背景と目的

医薬品製造は、バッチプロセスによる生産が主流であるため、コストが高く製造効率が悪い産業と言われている。近年、錠剤やカプセル剤など固形製剤製造の粉体プロセスにおいて、連続生産システムが実用化された。連続生産の場合、開発コストや期間の面でメリットがある。また、フレキシブルな生産量調整が可能であり、リアルタイムモニタリングを活用することで厳格な品質管理を維持しつつ、製造コストを大きく低減できる。また、製剤化工程だけでなく上流の原薬製造においても、フロー精密合成によるプロセス強化が注目されている。

固形製剤生産において、医薬品合成後のプロセス（ダウンストリーム）には、晶析、ろ過、乾燥、混合、造粒（顆粒化）、打錠、カプセル充填など複数の工程が必要で、各単位操作の最適化が求められる。その結果、研究開発のコスト・時間・労力は膨大なものとなる。我々はこれまでに、化合物の晶析中に球形の造粒物が得られる球形晶析法の研究に取り組んできた（Kawashima Y. et al., 1982）。球形晶析法の一つであるエマルジョン溶媒拡散法は、薬物を溶解する良溶媒と析出させる貧溶媒の適切な混合バランスなどを決定することで、ワンステップで球形造粒物を調製する手法である。本法は晶析と造粒を同時に行えるため、医薬品生産プロセスにおけるダウンストリームを短縮でき、連続生産システムに適している。しかしながら、これまでのエマルジョン溶媒拡散法に関する研究は、バッチ生産を想定したものである。そこで、本研究では、連続的に球形造粒物を生産できる連続球形晶析法の開発に取り組んだ。

研究 方 法

1. 使用物質

モデル薬物として水溶性薬物のサルブタモール硫酸塩、疎水性薬物のフェノフィブラートを使用了。

2. バッチプロセスにおける球形晶析条件の最適化

球形晶析法の一つであるエマルジョン溶媒拡散法により医薬品原薬の球形造粒物を調製した。サルブタモール硫酸塩の場合は、薬物水溶液を2～4%の界面活性剤を含む酢酸エチル中に攪拌下滴下することで、サルブタモール硫酸塩の球形造粒物を調製した（Nocent M. et al., 2001）。フェノフィブラートの場合には、良溶媒としてメタノールとジクロロメタンの混液を使用し、フェノフィブラート溶液を蒸留水へ攪拌下滴下することで球形造粒物を調製した（Patil S.S. and Bhokare K.K., 2012）。調製した結晶の各種粒子物性を評価した。

3. MSMPR 晶析装置による連続球形晶析法の開発

本研究では、連続晶析装置として汎用されているMSMPR（Mixed-Suspension, Mixed-Product-Removal）晶析装置を利用し、連続的な球形晶析を試みた。ジャケット付きのセパラブルフラスコをMSMPRリアクターとして用いた。薬物溶液と貧溶媒の送液、結晶懸濁液の回収はペリスタポンプで行った。収束ビーム反射測定法（FBRM）により、結晶粒子径と個数のモニタリングを行った。連続晶析における滞留時間などのパラメータに着目して生成物の物性との関係を網羅的に解析し、連続晶析条件の最適化を目指した。

サルブタモール硫酸塩のような水溶性薬物における球形晶析法は、多量の有機溶媒を必要とする欠点がある。そこでコスト及び環境負荷低減を指向した溶媒循環（リサイクル）型MSMPR連続晶析の設計を行った。

研 究 成 果

1. バッチリアクターによる球形晶析法

水溶性のサルブタモール硫酸塩における球形晶析法は過去の報告（Nocent M. et al., 2001）を

参考に行った。貧溶媒として界面活性剤（乳化剤）を含む酢酸エチルを用い、薬物水溶液を貧溶媒中へ攪拌下添加する。添加後直ちに液中で擬似エマルジョンが発生し、球形造粒物を製造することができる。球形造粒物の物性を決定する主要なパラメータは、溶媒比率（水・有機溶媒）と界面活性剤の種類及び濃度である。本研究では溶媒比率は固定した。HLB（Hydrophilic-Lipophilic Balance）値の異なる界面活性剤を10種類程度用い、さらに選択した界面活性剤の濃度を0.2%から4.0%まで変化させた。結晶純度や回収率が最も高い界面活性剤とその濃度を決定し、回収した結晶の各種物性を評価した。その結果、Pluronic L-121を乳化剤として用いた場合に最も効率良く球形造粒物を調製できることが明らかとなった。

疎水性のフェノフィブラートの場合には良溶媒としてメタノールを、貧溶媒として水を使用した。結晶間の架橋結合溶媒としてジクロロメタンを一定量メタノール中に添加した。サルブタモール硫酸塩と同様に、溶媒比率は球形造粒物に影響を及ぼす重要なファクターである。メタノール、ジクロロメタン、水の混合比率の最適化をバッチリアクターで行った。

2. MSMPR 晶析装置により連続球形晶析

バッチリアクターで最適化したサルブタモール硫酸塩の球形晶析条件を用いて、MSMPR 晶析装置により連続球形晶析を試みた。連続晶析

における重要なパラメータは、結晶の液中平均滞留時間（Residence time）や攪拌条件などである。これらのパラメータに着目して生成物の物性との関係を網羅的に解析し、連続晶析条件の最適化を行った。平均滞留時間を30分から60分に延長した結果、平均粒子径が100 μm 程度増加した（図1a）。結晶を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、球形顆粒間の凝集が確認できた（図1b）。

結晶凝集物（顆粒）を調製する球形晶析法の場合、リアクターに結晶が沈殿しやすいため攪拌条件は重要である。攪拌パドルと同時にマグネティックスターラーを用いることで粒子沈降を防ぐことができ、安定的に連続調製をすることができた。

難水溶性のフェノフィブラートを用いた場合でも、MSMPRによる連続球形晶析を行うことができた。液中滞留時間やリアクター温度、ジクロロメタン（架橋結合溶媒）比率を変えることで粒子径の大きさを制御できることが明らかとなった。

3. 溶媒リサイクル型 MSMPR 晶析装置の設計

エマルジョン溶媒拡散法は貧溶媒添加法を応用したものであるため、水溶性薬物に適用する場合、貧溶媒として多量の有機溶媒を必要とする。特にサルブタモール硫酸塩の場合、水（良溶媒）：酢酸エチル（貧溶媒）= 1:100で実験

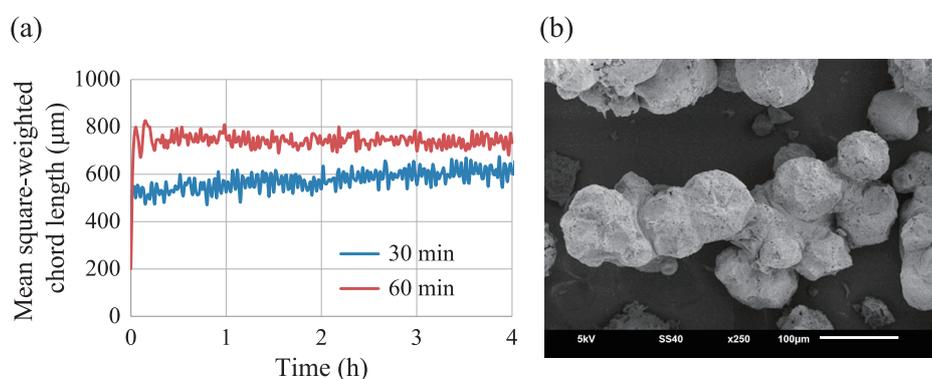


Fig. 1 Effect of the residence time on the properties of spherical crystals in MSMPR. (a) Mean chord length monitored using FBRM. (b) SEM images of the salbutamol sulfate crystals (Tahara K. et al., 2015).

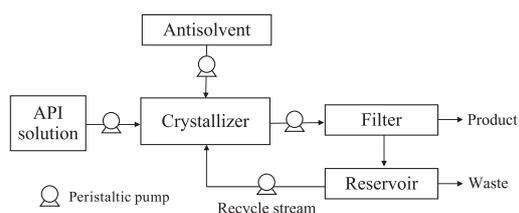


Fig. 2 MSMPR crystallizer with solvent recycle system for continuous spherical crystallization of salbutamol sulfate (Tahara K. et al., 2015).

を行っており、これ以上水の比率が増えると球形晶析ができないことが分かっている。そこで、有機溶媒の再利用が可能な溶媒循環（リサイクル）型 MSMPR 連続晶析（図 2）の設計を行った（Ferguson S. et al., 2014; Wong S.Y. et al., 2012）。その結果、約 90% 以上の溶媒をリサイクルして球形造粒物を調製することに成功した。

参考文献

Ferguson S., Ortner F., Quon J., Peeva L., Livingston A., Trout B.L., Myerson A.S., Use of continuous MSMPR

crystallization with integrated nanofiltration membrane recycle for enhanced yield and purity in API crystallization, *Crystal Growth & Design*, 14 (2014) 617–627. DOI: 10.1021/cg401491y

Kawashima Y., Okumura M., Takenaka H., Spherical crystallization: direct spherical agglomeration of salicylic acid crystals during crystallization, *Science*, 216 (1982) 1127–1128. DOI: 10.1126/science.216.4550.1127

Nocent M., Bertocchi L., Espitalier F., Baron M., Couarraze G., Definition of a solvent system for spherical crystallization of salbutamol sulfate by quasi-emulsion solvent diffusion (QESD) method, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 90 (2001) 1620–1627. DOI: 10.1002/jps.1112

Patil S.S., Bhokare K.K., Preparation and evaluation of direct compressible fenofibrate spherical agglomerates, *Journal of Current Pharma Research*, 2 (2012) 516–523. [http://www.jcpronline.in/images/Archives/CPR%202\(2\),%202012,516-523.%2010.pdf](http://www.jcpronline.in/images/Archives/CPR%202(2),%202012,516-523.%2010.pdf)

Wong S.Y., Tatusko A.P., Trout B.L., Myerson A.S., Development of continuous crystallization processes using a single-stage mixed-suspension, mixed-product removal crystallizer with recycle, *Crystal Growth & Design*, 12 (2012) 5701–5707. DOI: 10.1021/cg301221q

外部発表成果

論文発表

1. Tahara K., O'Mahony M., Myerson A.S., Continuous spherical crystallization of albuterol sulfate with solvent recycle system, *Crystal Growth & Design*, 15 (2015) 5149–5156. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01159

口頭・ポスター発表

1. 田原 耕平, 小野寺 理 沙子, Allan S. Myerson, 竹内 洋文, “MSMPR 型晶析装置による球形晶析法の連続プロセス化”, 日本薬学会第 136 年会 (Yokohama, March 26–29, 2016) 27AB-pm143.
2. Tahara K., O'Mahony M., Takeuchi H., Myerson

A.S., “Continuous spherical crystallization of albuterol sulphate using single-stage MSMPR with solvent recycle system”, 12th International Workshop of the Crystal Growth of Organic Material (Leeds, UK, June 26–30, 2016) C.21.

3. Tahara K., O'Mahony M., Takeuchi H., Myerson A.S., “Continuous spherical crystallization using single-stage MSMPR: preparations of spherical agglomerates and polymeric nanoparticles”, 2016 International Symposium on Continuous Manufacturing of Pharmaceuticals (Cambridge, USA, Sep 26–27, 2016).

4. Kono Y., Tahara K., Onodera R., Takeuchi H., “Development of continuous spherical crystallization of fenofibrate with impurity complexation using the MSMPR crystallizer”, 2017 AAPS annual meeting and exposition (San Diego, USA, Nov 12–15, 2017) T4092.



15112

高電位・高速酸素還元を可能にする
バイオ分子修飾ナノカーボン電極の開発Development of Bio-Functional Molecule-Modified
Nano-Carbon Electrode for Fast Catalytic Oxygen
Reduction with Highly Electrode Potential

研究代表者 Research leader: 富永 昌人 Masato TOMINAGA

佐賀大学大学院工学系研究科 教授

Graduate School of Science and Engineering, Saga University, Professor

E-mail: masato@cc.saga-u.ac.jp

抄録

ブルー銅タンパク質であるラッカーゼは、中性付近の温和な反応条件下において白金触媒を遙かにしのぐ高い電位から酸素を還元する。このタンパク質の性能を電極上に固定化したそれで発揮することはできなかった。我々は、ステロイド系生体由来界面活性剤修飾炭素電極上にラッカーゼを固定化することで、溶液中でのラッカーゼの反応と遜色ない速度ならびに電位で酸素を還元できることを明らかにした。本研究では、各種の生体由来界面活性剤を用いて高電位かつ高速な酸素還元極の開発を行った。その結果、コール酸で界面機能化を施したナノカーボン電極が最もよい性能を示した。他の生体由来界面活性剤を用いたナノカーボン電極の結果と合わせて検討したところ、ラッカーゼの電子移動反応は、表面修飾されたステロイド分子の側鎖に非常に敏感であることが解った。

ABSTRACT

Fast oxygen (O_2) reduction at high positive potential is essential to obtain effective green energy conversion systems. Here, in an attempt to develop a desirable O_2 reduction biocathode for fuel cells using laccase (Lac), we modify the surface of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) with various biosurfactants (SC: sodium cholate, SD: sodium deoxycholate, CHAPS: 3-[(3-cholamidopropyl)dimethylammonio]propanesulfonate, BIGCHAP: N,N-bis(3-D-gluconamidopropyl)cholamide) to obtain fast direct electron transfer from the SWCNTs to Lac, resulting in O_2 reduction starting from a potential close to the redox equilibrium potential of the oxygen/water couple. Heterogeneous direct electron transfer reaction was reached to 3000 s^{-1} of the T1 Cu site of Lac with a SC-SWCNT interface, and that the electron transfer rate is very sensitive to the side-chain structure of the steroid-type biosurfactant. The k^0 of Lac adsorbed on SC-SWCNTs is more than 10 times larger than that on SD-SWCNTs. The investigation using CHAPS- and BIGCHAP-SWCNT electrodes also indicated that the side chain has an important role in directing Lac molecular orientation, which influences direct electron transfer of Lac with SWCNTs.

研究背景と目的

多くの燃料電池は、燃料酸化極と酸素還元極から構成される。酸素還元極の性能は燃料電池の出力に大きな影響を及ぼす。ブルー銅タンパク質であるラッカーゼなどは、中性領域の温和な反応条件下において白金触媒を遙かにしのぐ高い電位から酸素を還元する。さらに、この酸素還元速度は極めて速い。白金触媒では白金1原子あたりの酸素還元速度は 15 s^{-1} 程度であるが、酵素の場合は 3000 s^{-1} 程度といわれる(Cracknell J.A. et al., 2008)。以上のことは、ブルー銅タンパク質ならびに多孔質ナノ炭素材料を電極に用いることで酸素還元極の格段の性能向上が期待できる。上記のブルー銅タンパク質の性能は、溶液中での話であり、電極上に固定化した酵素の性能は溶液中のそれに比べ格段に劣る。実際、ラッカーゼ固定化電極でも酸素還元電位は溶液中のそれより劣り、その速度は酵素と電極間の電子移動速度が律速となって 400 s^{-1} にとどまっていた(Matijošytė I. et al., 2008)。我々は、ステロイド系生体由来界面活性剤(コール酸など)修飾炭素電極上にラッカーゼを固定化すると、酵素電極間の電子移動反応を 3000 s^{-1} に向上できることを見出した(Tominaga M. et al., 2015)。さらに、酸素還元電位も溶液中の場合と同等である。すなわち、化学熱力学から予想される電位からごく僅かな過電圧の印加で還元反応が進行した。ブルー銅タンパク質の本来の性能を炭素電極界面で達成できた。本研究では、比表面積が大きいナノカー

ボンを用い、さらにステロイド系生体由来界面活性剤の種類を広げて、高電位かつ高速な酸素還元極の開発を行った。

研究方法

ラッカーゼは、天野エンザイム株式会社のラッカーゼM120を用いた。ラッカーゼは 0.1 M 酢酸緩衝液(pH 5)に溶解し3時間低温室(8°C)でスターラーを用いて溶解した。その後、 5000 rpm で5分間(20°C 下)遠心分離を行い液層と添加物層に分離し、液層部分を触媒として用いた。溶液濃度は、紫外可視分光法によるラッカーゼの銅由来の吸収スペクトル $\epsilon_{614} = 5700\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ を用いて $10\text{ }\mu\text{M}$ とした(Santucci R. et al., 1998)。

電極に用いるSWCNTsは、エタノールを炭素源とした化学気相成長法(chemical vapor deposition, CVD)により、田中貴金属社製の純度99.999%金ワイヤー(直径 0.8 mm)上に合成した(電極面積: 0.25 cm^2)。合成したSWCNTsのSEM及びTEM像を図1、図2に示す。この結果より、合成したSWCNTs層の厚さは $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 、SWCNTの直径は $1\sim 2\text{ nm}$ であった。また、 514.5 nm のグリーンレーザーを光源としてラマン分光測定でSWCNTsの品質評価を行ったところ、高純度であることが解った。

修飾剤には、図3に示す4種類のステロイド系界面活性剤を用いた。これらの修飾溶液にSWCNT電極を浸漬して、界面を修飾した。この修飾電極をLac溶液(pH 5.0)に浸漬して

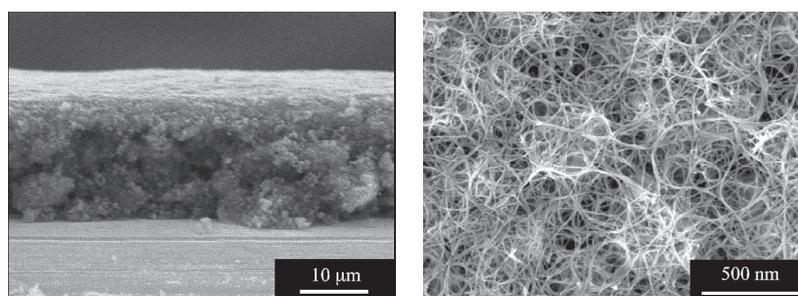


Fig. 1 SEM images of SWCNTs on a gold electrode.

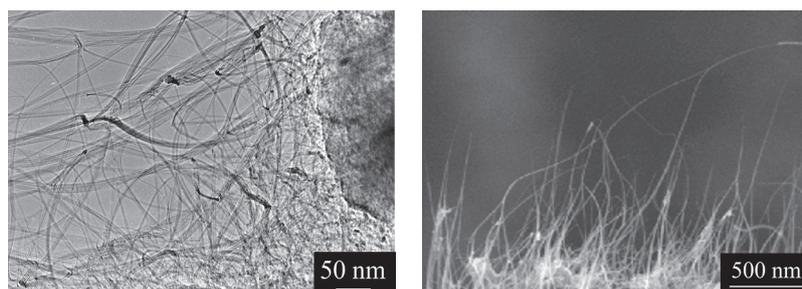


Fig. 2 TEM images of SWCNTs on a gold electrode.

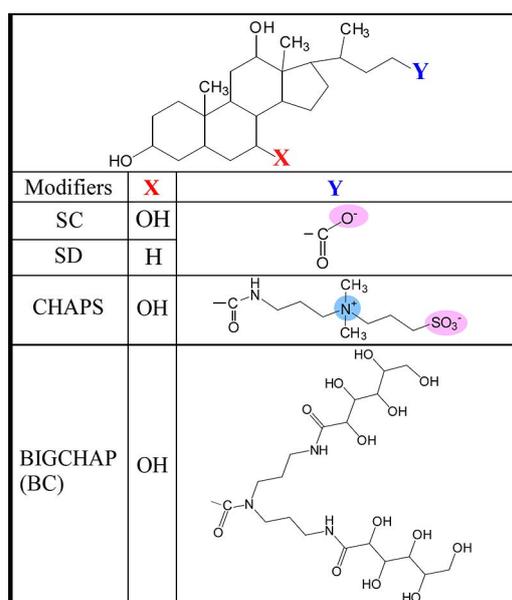


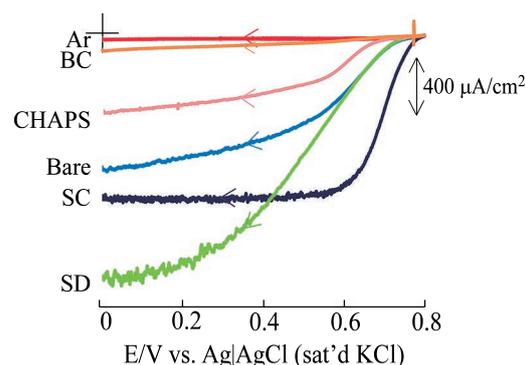
Fig. 3 Chemical structures of the steroid-type biosurfactants.

Lac を吸着させた. 酸素を飽和した 1.0 M クエン酸溶液と 1.0 M リン酸二水素ナトリウム溶液の混合溶液 (pH 3.0) 中で溶液攪拌を行いながらサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った.

研究成果

1. バイオサーファクタント修飾電極表面上での Lac の触媒酸素還元反応

未修飾電極を用いた場合では, 0.749 V (vs. Ag|AgCl) から Lac の電極触媒反応に基づく酸素還元電流 $560 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を観測した (図 4). SC, SD, CHAPS, BIGCHAP (BC) 修飾電極では,

Fig. 4 Background-current corrected steady-state linear sweep voltammograms recorded at Lac-adsorbed SWCNT (Lac/SWCNT) and Lac/SWCNT modified with modifiers. Potential sweep rate: 10 mV s^{-1} . Solution: 0.1 M buffer solution (pH 3).

それぞれ 0.792, 0.744, 0.714, 0.748 V から酸素触媒還元電流が観測され, 未修飾電極と比べると酸素還元開始電位は SC 修飾電極が大幅に貴電位であった. SC と SD とでは X 部位の OH 基もしくは H 基の違いがある. また, CHAPS と BC とでは X 部位が OH 基であるものの, Y 部位がツビッター構造やかさ高い構造である. このことから, X 部位が OH 基に加えて Y 部位が負電荷かつバルキーでない構造のステロイド系サーファクタントの界面修飾により Lac の電極触媒反応が促進されることが解った.

2. Lac の電子移動反応速度解析

次に, 定常状態における炭素電極上の吸着ラッカーゼの酸素還元触媒電流を, 定量的に解析するために下記の式を用いてシミュレーション解析を行った. これらの式は, 京都大学の加

納健司先生らによって提案されたものである (Léger C. and Bertrand P., 2008; Tominaga M. et al., 2008; Tsujimura S. et al., 2005).

$$j = \frac{nFk_c\Gamma_a}{1 + k_c/k_f + k_b/k_f}$$

$$k_f = k^\circ \exp[-\alpha(nF/RT)(E - E^\circ)]$$

$$k_b = k^\circ \exp[(1 - \alpha)(nF/RT)(E - E^\circ)]$$

ここで、 n は電子数の数 (ラッカーゼ T1 銅に対し 1 とする)、 F はファラデー定数、 Γ_a は電気化学的に活性なラッカーゼの表面濃度である。 k_c は触媒定数であり、ラッカーゼの場合 T1 サイトから T2/T3 サイトへの分子間電子移動速度と T2/T3 サイトでの酸素還元反応速度の両方のパラメーターを含んだものである。電子移動とラッカーゼの酸素還元反応速度は高速である ($>1000 \text{ s}^{-1}$) とされており (Shleev S. et al., 2012; Solomon E.I. et al., 1996)、酸素飽和条件下でのピリルビンオキシダーゼ (BOD) の酸素還元による T2/T3 サイトの酸素還元反応速度は 2600 s^{-1} である。BOD はラッカーゼと同じマルチ銅オキシダーゼの一種であるため、本研究でのラッカーゼの k_c の値は 2600 s^{-1} とした。また、 k_f 及び k_b はバトラー・ボルマー型の式で表される表面電子移動速度定数であり、 E° はラッカーゼの T1 サイトの酸化還元電位であるため 696 mV (vs. Ag|AgCl) とした。本研究では、 k° 及び Γ_a 、 α を調整しフィッティングによる解析を行った。結果を表 1 に示した。

表 1 の結果から未修飾電極と比較すると、SC 修飾電極では電気化学的に活性なラッカーゼ量 (Γ_a) が増加した。電子移動速度 (k°) も 5000 s^{-1} に増加し、他の修飾剤の中で最も大きな値を示した。一方、SD 修飾電極では k° は 300 s^{-1} に減少した。ステロイド骨格における SC と SD の構造は、Y 部位は同じ COO^- 基で X 部位が OH か H かのわずかな違いのみである。X 部位が OH 基である場合ラッカーゼの電

Table 1 Estimated parameters from experiments and simulation.

Biosurfactant	DET active Lac Γ_a (pmol cm^{-2})	α	k° (s^{-1})
None	2.50	0.50	500
SC	4.12	0.50	5000
SD	4.50	0.40	300
CHAPS	1.20	0.69	220
BIGCHAP	0.19	0.50	600

極触媒反応を促進化すると考えられた。一方で、X 部位が OH 基であっても CHAPS のような Y 部位がプラスとマイナスに帯びた構造の分子や、BIGCHAP のような Y 部位が OH 基を多く含むかさ高い構造では、電子移動の促進効果を有しないことが解った。

3. まとめ

ラッカーゼの電子移動反応は、表面修飾されたステロイド分子の側鎖に非常に敏感であることが解った。具体的には、ステロイド骨格の X 部位が OH 基、かつ Y 部位がマイナスチャージに帯びた小さなステロイドバイオサーファクタントを電極表面に修飾すると、ラッカーゼの配向を改善し酸素還元反応の電子移動速度を高める効果があることが明らかになった。

参考文献

- Cracknell J.A., Vincent K.A., Armstrong F.A., Enzymes as working or inspirational electrocatalysts for fuel cells and electrolysis, *Chemical Reviews*, 108 (2008) 2439–2461. DOI: 10.1021/cr0680639
- Léger C., Bertrand P., Direct electrochemistry of redox enzymes as a tool for mechanistic studies, *Chemical Reviews*, 108 (2008) 2379–2438. DOI: 10.1021/cr0680742
- Matijošytė I., Arends I.W.C.E., Sheldon R.A., de Vries S., Pre-steady state kinetic studies on the microsecond time scale of the laccase from *Trametes versicolor*, *Inorganica Chimica Acta*, 361 (2008) 1202–1206. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.05.029>
- Santucci R., Ferri T., Morpurgo L., Savini I., Avigliano L.,

- Unmediated heterogeneous electron transfer reaction of ascorbate oxidase and laccase at a gold electrode, *Biochemical Journal*, 332 (1998) 611–615.
- Shleev S., Andoralov V., Falk M., Reimann C.T., Ruzgas T., Srnec M., Ryde U., Rulišek L., On the possibility of uphill intramolecular electron transfer in multicopper oxidases: electrochemical and quantum chemical study of bilirubin oxidase, *Electroanalysis*, 24 (2012) 1524–1540. DOI: 10.1002/elan.201200188
- Solomon E.I., Sundaram U.M., Machonkin T.E., Multicopper oxidases and oxygenases, *Chemical Reviews*, 96 (1996) 2563–2606. DOI: 10.1021/cr950046o
- Tominaga M., Ohtani M., Taniguchi I., Gold single-crystal electrode surface modified with self-assembled monolayers for electron tunneling with bilirubin oxidase, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 6928–6934. DOI: 10.1039/B809737B
- Tominaga M., Sasaki A., Togami M., Laccase bioelectrocatalyst at a steroid-type biosurfactant-modified carbon nanotube interface, *Analytical Chemistry*, 87 (2015) 5417–5421. DOI: 10.1021/acs.analchem.5b00858
- Tsujimura S., Kano K., Ikeda T., Bilirubin oxidase in multiple layers catalyzes four-electron reduction of dioxygen to water without redox mediators, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 576 (2005) 113–120. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.09.031>

外部発表成果

論文発表

1. Kurniawan F., Kiswiyah N.S.A., Madurani K.A., Tominaga M., Single-walled carbon nanotubes-modified gold electrode for dopamine detection, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6 (2017) M3109–M3112. DOI: 10.1149/2.0191706jss

口頭・ポスター発表

2. Tominaga M., “Fast Direct Electron Transfer Reaction of Laccase at Biosurfactant-Modified Single-Walled Carbon Nanotubes”, France-Japan Meeting on (bio)-functionalization of nanostructured carbon and (bio)-electrocatalytic applica-

- tions, Grenoble, France (2016, 9, 2). (依頼講演)
3. Tominaga M., “High Potential Oxygen Reduction at Laccase-Modified SWCNT Electrode for Enzyme Catalytic Fuel Cell”, The First International Conference on Advanced Materials, (SCICON 16), Amrita Vishwa Vidyapeetham (Amrita University) (Coimbatore campus), India (2016, 12, 20). (招待講演)
 4. 富永 昌人, “ラッカーゼとの電子移動反応速度に及ぼすナノカーボンのサイズ効果”, 第 65 回高分子討論会 (神奈川 2016, 9, 14). (依頼講演)
 5. 富永 昌人, “単層カーボンナノチューブ界面の酵素触媒機能化”, 機能的有機・無機材料フォーラム—中嶋直敏先生御退職記念講演会—, 高分子学会九州支部 有機材料研究グループ研究会 (福岡 2017, 3, 4). (依頼講演)



15113

粒子充填層におけるガス透過性を有する伝熱促進の検討

Heat Transfer Enhancement in Packed Bed
Keeping Its Original Gas Permeability

研究代表者 Research leader: 中曾 浩一 Koichi NAKASO

岡山大学大学院自然科学研究科 准教授

Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University,

Associate Professor

E-mail: knakaso@okayama-u.ac.jp

抄 録

粒子充填層は、反応、ガス吸収、化学蓄熱等に利用されているが、伝熱速度が著しく低く、反応制御および反応熱有効利用が困難といった課題がある。このため、高熱伝導率材料の添加等検討されてきたが、伝熱性能が向上する反面、粒子充填密度もしくはガス透過性が低下した。そこで、充填層の低熱伝導率の一因として粒子同士が点接触していることに着目し、粒子接触点付近にのみ伝熱促進材を添加することで、必要最低限の伝熱促進材で伝熱性能の向上を図った。本研究では、粒子間に伝熱促進材の懸濁液による液架橋を形成して、これを乾燥させて粒子-粒子間および粒子-壁面間に伝熱促進材の架橋を作成した。アルミナ粒子によるモデル実験により、有効熱伝導率が5倍程度向上した。また通気時の圧力損失の増加は2割程度で、ガス透過性も処理前と概ね同等だった。2粒子間の伝熱計算により、更なる性能向上には、架橋部分の高密度化が重要であることが示唆された。

ABSTRACT

Enhancement of the effective thermal conductivity of the packed bed was studied by making bridges of high thermal conductive material between particles. The advantage of this method is the effect of the thermal additive on the gas permeability of packed bed can be reduced. As a preliminary investigation, heat transfer enhancement of packed bed of spherical alumina particles was studied. As a result, the effective thermal conductivity was increased by about 5 times as high as that of the original non-treated packed bed. Pressure drop on introduction of airflow was increased by only 20% as high as that of the non-treated packed bed. This result implies that effect of heat transfer enhancement on the gas permeability is relatively small. Effect of the bridge between particles on the heat transfer was numerically studied. As the simplest case, heat transfer between two particles in contact was studied. Based on the results, heat transfer rate between the particles was considerably improved by the bridge with the small volume fraction. Comparing between experiments and calculations, increase in the density of the bridge is essential for the further improvement of the effective thermal conductivity.



研究背景と目的

粒子充填層は、粒子の持つ大きな比表面積を反応場とすることができるため、反応やガス吸収など幅広く工業的に用いられている。最近では、化学反応による反応熱の吸収・放出により蓄熱する化学蓄熱、ケミカルヒートポンプとしての利用も検討されている。しかし、充填層中の5-7割が空隙であり、粒子同士および熱交換面と粒子がランダムに点接触しているため、充填層の内外における伝熱速度が著しく低い。そのため、反応制御が困難、反応熱の有効利用が難しいといった課題がある。

このような粒子充填層内の伝熱速度を向上させるため、膨張黒鉛粉などの高熱伝導率材料の添加、伝熱フィンの設置、多量のガスを充填層へ流通させるなど検討されてきた。しかし、既往の高熱伝導率材料の添加では、空隙を添加物で埋めてしまうため、充填層のガス透過性が著しく低下するという課題がある。一方、フィン設置の場合、設置されたフィンにより充填構造が変化し、特に、フィン付近の空隙率が増加する。結果として、充填粒子量が低下し、装置の小型化が困難となる (Groll M., 1993; Fujioka K. and Suzuki H., 2013)。また、多量のガスを流通させる方法では、通気時の圧力損失が高いこと、ガス滞留時間の減少による流通ガスの温度差が小さくなるため、熱利用が難しくなるなど、既存の方法では、多くのデメリットがある。

このような背景から、本研究では、充填層のガス透過性を損なうことなく熱交換壁面での熱伝達および粒子層内の有効熱伝導率を高める方策を、しかも、反応粒子充填層の充填率の低下を極力抑制した状態で行うことを目的とする。粒子充填層の伝熱速度の低い原因が粒子充填層中の粒子同士および、粒子と熱交換壁面間の接触が点接触であることに着目して、図1に示すように、粒子同士、および、粒子と熱交換壁面の接触部の狭い間隙部分へ、選択的に伝熱促進物質を堆積させる方法を検討する。

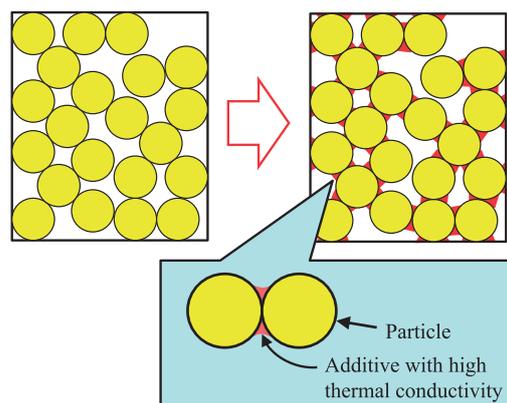


Fig. 1 Concept of the heat transfer enhancement in packed bed by making bridge between particles.

研究方法

1. 実験

粒子間の接触点付近に熱伝導率の高い素材で架橋を形成させる方法を検討した。本研究では、高熱伝導率材料として気相析出炭素繊維 VGCF (Nagao Y., 2004) を用い、分散剤を添加して作製した懸濁液を粒子充填層へ注入した後、脱水、乾燥させた。本法により、粒子間に懸濁液の液架橋が形成され、その液架橋が乾燥することによって、粒子間の接触部付近に伝熱促進物質による架橋が形成される。本研究では、モデル粒子として、平均径 4 mm のアルミナ粒子を用いた。試料の熱伝導率はホットディスク法により測定した。測定の際には、充填層中にホットディスクのセンサーを挿入した状態で架橋を形成させた。また、センサーを挿入せずに作製した充填層に乾燥空気を流通させ、圧力損失を測定した。

2. 伝熱計算

粒子間の架橋形成が伝熱性能に及ぼす効果を検討するために、二粒子間における伝熱をモデル化した。本研究では、支配方程式として、 r - z 二次元円筒座標系の非定常熱伝導方程式を用いた。簡単のため、図2(a)に示すように、対称軸 (z 軸) 上で接する二つの半球 (半径 R) とその周囲の空気および架橋を解析領域とし

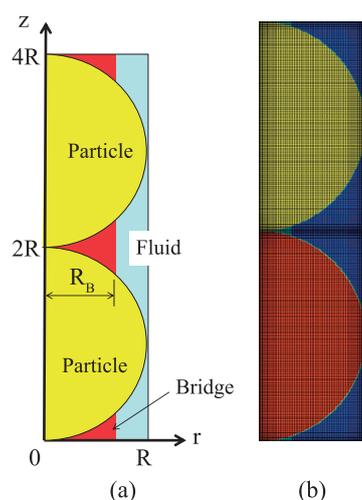


Fig. 2 Schematic of the calculation: (a) computational domain (b) typical numerical grid.

た。解析では、矩形の計算メッシュを用い、メッシュが複数の領域にまたがる場合は、各領域の体積比で複合体が形成されるとした。解析に用いた計算メッシュの一例を図2 (b) に示す。

解析の初期条件は温度 T_0 で一様、境界条件として、時刻 $t > 0$ において $z = 0$ (領域底部) を温度 T_1 ($> T_0$) に保った。それ以外の領域端部には断熱条件を与えた。この場合、領域底部から次第に温度上昇していく状態が形成される。また、粒子-空気間および粒子-架橋間の伝熱抵抗は無視する一方で、粒子-粒子間の接触部に断熱条件を与えて伝熱抵抗とした。本研究では粒子-粒子間を断熱として架橋部分の半径を変化させた場合を比較した。解析では、実験で用いたアルミナ粒子と架橋部分の複合材の実測値を考慮した。

研究成果

1. 実験結果

VGCFによる架橋を作成した充填層の概観を図3に示す。図3 (a) に示すように、粒子-粒子間および、粒子-壁面間に架橋が形成でき、この架橋により、充填層を傾けても粒子の充填構造は維持できた(図3 (b))。また、架橋形成の前後で充填高さは変化せず、粒子充填状態

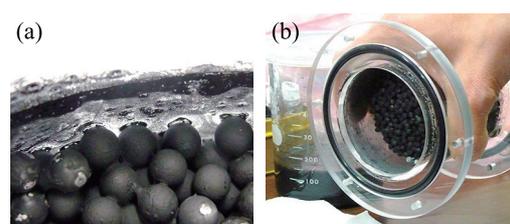


Fig. 3 Pictures of the packed bed: (a) particles with bridges, (b) packed bed tilted near the wall of the vessel.

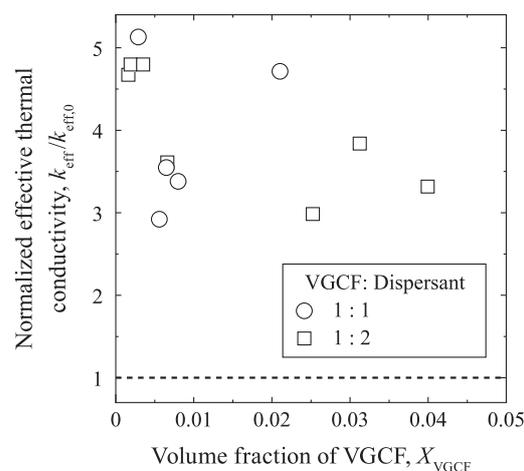


Fig. 4 Effect of volume fraction of VGCF on the effective thermal conductivity.

に影響を及ぼさなかった。熱伝導率測定の結果、架橋形成前では 0.48 W/mK であったのに対し、架橋形成後は 2.30 W/mK となり、わずか 0.3 vol\% の VGCF の添加で有効熱伝導率は約 5 倍に向上できた。測定後、工具を用いて粒子間の架橋を崩し、再度、容器に充填し直して熱伝導率を測定すると、 0.47 W/mK となり、粒子に VGCF が付着したことは有効熱伝導率の向上に寄与しておらず、架橋形成が重要な役割を果たしていることが示唆された。

図4に、VGCF添加量と、VGCF/分散剤の混合比を変化させて作製した試料の有効熱伝導率 k_{eff} を示す。図の縦軸は、架橋形成前の有効熱伝導率 $k_{\text{eff},0}$ で規格化した有効熱伝導率を示している。図より、比較的小さい VGCF 添加量であっても、架橋を形成することで有効熱伝導率を向上できた。また、添加量をさらに増加

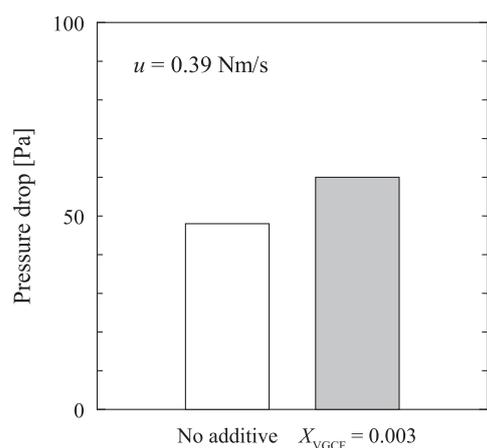


Fig. 5 Effect of volume fraction of VGCF on the pressure drop of the airflow.

させても有効熱伝導率は向上しなかった。ここで Kunii-Smith の式 (Kunii D. and Smith J.M., 1960) を用いて、粒子充填層の有効熱伝導率を推算した。その際、粒子間接触点部分の伝熱抵抗を無視して、粒子間隙の流体薄膜の伝熱抵抗の項に、本研究で調整した添加物の熱伝導率の測定結果 (1.4 W/mK) を考慮した。その結果、推算値は 4.1 W/mK ($k_{\text{eff}}/k_{\text{eff},0} = 8.5$) となった。これより、現段階では、まだ十分に粒子間の伝熱抵抗が低減できていないことが示唆された。ここで、形成した架橋を観察すると、その一部に空洞が見られた。更なる伝熱促進には、架橋部分の高密度化が必要であることがわかった。

図 5 に充填層にガスを流通させたときの圧力損失の測定結果の一例を示す。架橋の形成により圧力損失は増加したが、その増分は 20% 程度とわずかであった。

2. 解析結果

解析結果の一例として、時刻 $t = 10.0$ s の架橋の有無における温度分布の比較を図 6 に示す。ここで示した架橋有り計算では、架橋半径を粒径の 0.2 倍としている。架橋の存在により、図の下側の粒子から上側の粒子への伝熱が効果的となっている様子がわかる。

ここで、二粒子間の伝熱解析結果から見かけの熱伝導率を以下の方法で推算した。まず、任

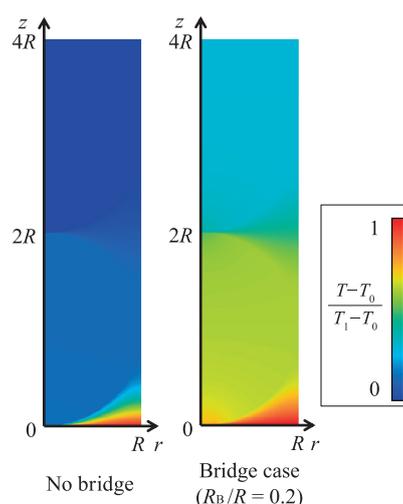


Fig. 6 Snapshots of temperature distribution ($t = 10$ s).

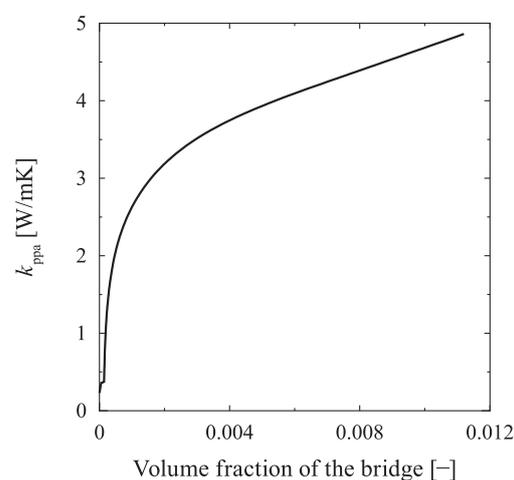


Fig. 7 Effect of the bridge on the apparent thermal conductivity.

意の熱伝導率を有する均質な仮想材料を考え、この仮想材料に対して、二粒子間の解析と同じ初期条件境界条件を用いて熱伝導方程式を解き、解析領域上端の平均温度の経時変化を求め、この経時変化と、二粒子間の伝熱解析で得られた解析領域上端の平均温度の経時変化と比較して、両者が最も近づくように仮想材料の熱伝導率を与え、これを見かけの熱伝導率とした。結果を図 7 に示す。図の横軸に示した粒子間の架橋部分の体積分率は、図 2 (a) に示したような、架橋部分と粒子の形状から体積比を求め、充填層が六方最密充填と仮定した場合の平均粒

子接触点数から算出した。解析結果より、わずかな架橋の体積分率でも粒子充填層内の伝熱促進に大きく寄与できることが示唆された。これは、図4に示したように、小さな体積分率であっても架橋を形成することによって熱伝導率が大きく向上した実験結果と同様であるが、解析結果では、架橋部分の体積分率の増加とともに緩やかに増加した。この傾向は、実験と一致せず、実験結果と同様に、架橋の高密度化が性能向上には重要であることを示している。

以上の結果から、粒子間に熱伝導率の高い材料で架橋を形成することにより、既存の方法では達成できなかった、ガス透過性の低下および粒子充填密度の低下を抑制した伝熱促進が行われることが示された。現状では、理論上の熱伝導率が達成できていないが、今後、架橋の作製条件を最適化することにより、より理論値に近

づくことができると考えられる。また、本研究では、モデル粒子を用いた検討にとどまったが、今後は反応性の粒子などにも適用検討を行う予定である。

参考文献

- Fujioka K., Suzuki H., Thermophysical properties and reaction rate of composite reactant of calcium chloride and expanded graphite, *Applied Thermal Engineering*, 50 (2013) 1627-1632.
- Groll M., Reaction beds for dry sorption machines, *Heat Recovery Systems & CHP*, 13 (1993) 341-346.
- Kunii D., Smith J.M., Heat transfer characteristics of porous rocks, *AIChE Journal*, 6 (1960) 71-78. DOI: 10.1002/aic.690060115
- Nagao Y., The Characteristics of vapor grown carbon fiber family (VGCFs) and the composites with VGCFs and polymers, *Kobunshi*, 53 (2004), 793-795.

外部発表成果

論文発表

1. Nakaso K., Gotoh K., Effect of the bridge formed between particles on heat transfer enhancement and gas permeability in the packed bed reactors, *Proceedings of the 1st International Conference on Energy and Material Efficiency and CO₂ Reduction in the Steel Industry*, (2017) 138-140.

口頭・ポスター発表

1. 中曾 浩一, 吉田 健人, 深井 潤, “気固化学

蓄熱における蓄熱密度の低下を抑制した伝熱促進法の検討”, 日本鉄鋼協会第172回秋季講演大会 (Osaka, Sept. 21, 2016), 125.

2. 中曾 浩一, 後藤 邦彰, 吉田 健人, 深井 潤, “粒子間架橋形成による粒子充填層反応器内の伝熱促進効果”, 日本鉄鋼協会第173回春季講演大会 (Tokyo, March 15, 2017), 125.
3. Nakaso K., “Strategies to enhance heat transfer rate in chemical heat storage system”, *The 8th China-Japan Symposium on Chemical Engineering* (Beijing, China, Oct. 15, 2017), II2-4.



15114

プラズマ修飾磁気微粒子を用いた超高感度ウイルス検出 Highly-sensitive Virus Detection Using Plasma Functionalized Magnetic Nanoparticles



研究代表者 Research leader: 永津 雅章 Masaaki NAGATSU

静岡大学電子工学研究所 教授

Research Institute of Electronics, Shizuoka University, Professor

E-mail: nagatsu.masaaki@shizuoka.ac.jp

抄 録

近年の地球温暖化などによる地球規模での生活環境の変化は、未知の伝染性ウイルス、とりわけ、新型インフルエンザウイルス、SARS（重症急性呼吸器症候群）やMERS（中東呼吸器症候群）コロナウイルス、さらにデング熱やジカウイルスなどの発生をもたらしており、それらの伝染拡大を未然に防ぐための迅速な高感度検出技術の開発が世界的な喫緊の課題となっている。さらに、ノロウイルスや大腸菌 O157、サルモネラ菌などの病原性細菌による健康被害も頻繁に発生しており、これらの高感度検出技術の開発も求められている。本研究では、DC アーク放電により作製したグラファイト被覆金属ナノ微粒子の表面化学修飾、および抗体固定化した磁気ナノ粒子による各種ウイルスや細菌の超高感度検出に関する実験を行うとともに、ワンステップ DC アーク放電によるアミノ基修飾金ナノ微粒子を用いた液中銅イオンの高感度検出に関する実験を行ったのでそれらの結果について報告する。

ABSTRACT

Various global changes in the life environments, such as global warming, are now bringing about an outbreak due to unknown infectious viruses, such as new type *influenza* virus, SARS (Severe Acute Respiratory Syndrome), MERS (Middle East Respiratory Syndrome) *corona* virus, and *Dengue* or *Zika* virus, etc., which have been urgent global issues to develop their rapid detection techniques to prevent a spread of infection beforehand. Furthermore, health damages caused by *norovirus*, *E. coli* O157, and *Salmonella* bacteria have been frequently occurring, therefore, it is also demanded to develop their rapid detection methods for establishing safe and secure food society. In this study, we report recent experimental results of surface functionalization of graphite-encapsulated metal nanoparticles fabricated by DC arc discharge and the highly-sensitive detection of various viruses and bacteria using antibody-immobilized magnetic nanoparticles. We also present the results on highly-sensitive Cu ion detection from aqueous solution by using amino-functionalized Au nanoparticles prepared by one-step DC arc discharge.

研究背景と目的

近年の地球温暖化など、様々な地球規模での生活環境の変化は、未知の伝染性ウイルスの発生をもたらし、安全安心社会の構築を目指す我々に大きな脅威を与えている。特に、世界的なパンデミックがしばしば危惧されている新型インフルエンザウイルス、SARS（重症急性呼吸器症候群）コロナウイルスやMERS（中東呼吸器症候群）コロナウイルス、さらに近年問題となっているデング熱やジカウイルスなどの様々な伝染性ウイルスの迅速な高感度検出技術の開発は世界的な喫緊の課題となっている。また、ノロウイルスや大腸菌 O157、サルモネラ菌などの病原性細菌による健康被害も頻繁に発生しており、伝染拡大を未然に防ぐための対応が食の安全安心社会を確立する上で不可欠である。

本研究では、上記の各種ウイルスや細菌の初期感染段階での超高感度検出技術の開発を目的として、DC アーク放電を用いて作製したグラファイト被覆金属ナノ微粒子の表面化学修飾、およびそれらの表面に抗体を固定化の最適化を行った。さらに、本研究では、アミノ基修飾した磁気ナノ微粒子を、ワンステップで作製するための新たな DC アーク放電を用いた合成法の開発を行った。作製したアミノ基修飾金ナノ微粒子のアミノ基定量化およびその応用として液中銅イオンの高感度検出に関する実験を行った。

研究方法

1. DC アーク放電によるグラファイト被覆金属ナノ微粒子の作製

本実験に用いたアーク放電プラズマ装置の概略を図 1 に示す^{[1],[2]}。放電装置は直径 240 mm、高さ 245 mm の円筒形ステンレス製で、電極の間隔をマイクロメータヘッドにより微調できる構造になっている。電極には直径 10 mm、長さ 40～50 mm のグラファイトロッドを使用し、陽極側のグラファイト電極に炭素粉末にコアを形成する金属粉末を混ぜ焼結したものを用いた。真空容器内に圧力約 100 Torr の He と CH₄ の混合ガスを封入した状態で、近接したグラファイト電極間に直流電圧 20～25 V を印加し、電流約 100 A を流し、直流アーク放電を行った。なお、アミノ基修飾を微粒子作製と同時にを行うワンステップ DC アーク放電実験では、背景ガスとしてアンモニアガスを添加して行った。作製した微粒子は、放電容器内に設置した微粒子回収カバーの側壁および上部カバーに堆積した微粒子を回収し、解析を行った。

図 2 は酸化鉄粉末をグラファイトに混ぜ焼結させた電極に用いて、直流アーク放電により作製したナノ微粒子の高分解 TEM 画像を示している^[1]。粒子径は 10～30 nm 程度であり、両者ともにコア部の金属微粒子の周りに多層状のグラファイトが覆った構造であることが分かる。作製したナノ微粒子表面のアミノ基修飾に

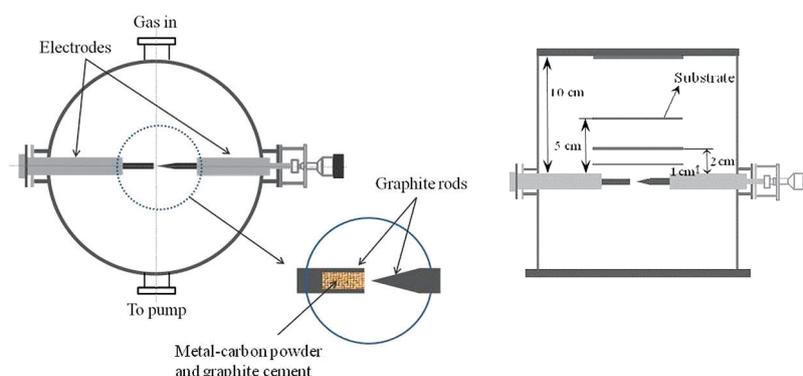


Fig. 1 Schematic drawings of DC arc discharge device^[2].

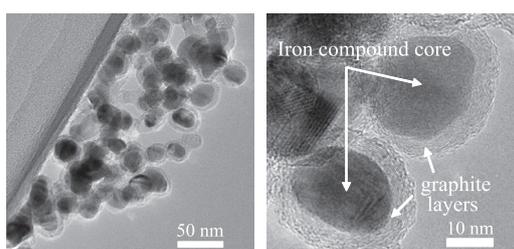


Fig. 2 High-resolution TEM images of graphite-encapsulated iron composite nanoparticles^[2].

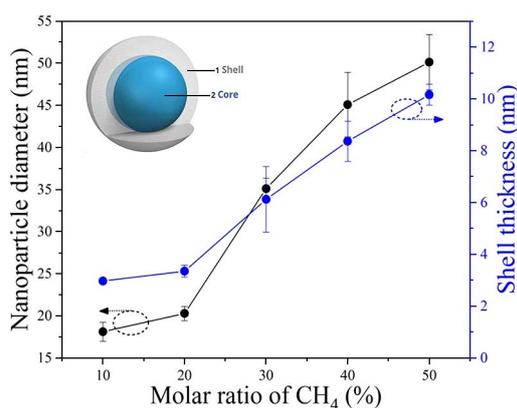


Fig. 3 The size distributions of nanoparticle diameter and shell thickness of the samples synthesized with different concentrations of CH₄^[3].

は、後処理プロセスとして Ar/NH₃ 混合ガス RF プラズマを用いて表面修飾を行う方法^[1]と、DC アーク放電容器に NH₃ ガスを微量添加することで、ワンステップでアミノ基修飾ナノ微粒子を作製する方法^[2]を用いた。

アーク放電電流によるジュール熱によって、電極材料の酸化鉄を含むグラファイトが加熱、蒸気化し、背景ガスとの衝突により冷却されてクラスタリングが起きると考えられる。このため、背景ガスに添加した CH₄ ガスは、炭素原子の供給源となって微粒子合成に大きく関わっている。本研究では、He/CH₄ 混合ガスの CH₄ 混合比を変えることによって、ナノ微粒子のコア/シェル構造がどのように変化するかを調べた。

図 3 は、CH₄ 混合比を 10% から 50% まで変化させたときのナノ微粒子の平均直径および被覆グラファイト層の平均厚みの変化を示してい

る^[3]。図から分かるように、CH₄ 混合比の増加とともに、微粒子サイズが増加し、さらにグラファイト層の厚みも増加している。グラファイト層の層間距離が 0.34 nm であることから、グラファイト層数は、CH₄ 混合比が 10% の場合で約 9 層、50% の場合で約 30 層に相当する。このことから、添加した CH₄ ガスの混合比制御により、微粒子のコア/シェルサイズの制御がある程度可能であることを確認した。

2. グラファイト被覆金属ナノ微粒子のアミノ基修飾の定量化

ナノ微粒子表面に修飾したアミノ基数を解析する方法として、本研究では Sulfo-LC-SPDP と Dithiothreitol (DTT) による化学的誘導体化と分光光度分析を組み合わせた手法を用いた^[4]。図 4 に示したように、この方法ではアミノ基 1 個につき、Pyridine-2-thione (P2T) 分子 1 個が反応によって生成されるため、P2T の吸収中心波長である 343 nm での吸光度を測定することにより、P2T 分子濃度を評価することによりアミノ基数を評価することが可能である。

図 5 に、He/CH₄ ガスを 4:1 の割合で混合し (ガス圧力を 100 Torr に固定)、NH₃ ガス添加量を 5% まで変化させたときのナノ微粒子 1mg 当たりのアミノ基数の解析結果を示す^[2]。図から明らかなように、0.1% の NH₃ ガス添加時において、アミノ基数がナノ微粒子 1 mg 当たり 1.9×10^{16} 個と最大値を示しており、DC アーク放電時に測定した発光スペクトルの NH、CN および H の発光強度が最大となる NH₃ ガス添加率の値と一致している。また、XPS スペクトルの解析からも、NH₃ ガス添加 0.1% において、amino N (399.2 eV) の成分が最大となっていることを確認している^[2]。

3. アミノ基修飾ナノ微粒子表面への抗体固定化

磁気ナノ微粒子表面に抗体を固定化する反応プロセスを図 6 に示す。抗体の固定化では、まず、磁気ナノ微粒子表面のアミノ基と SPDP を

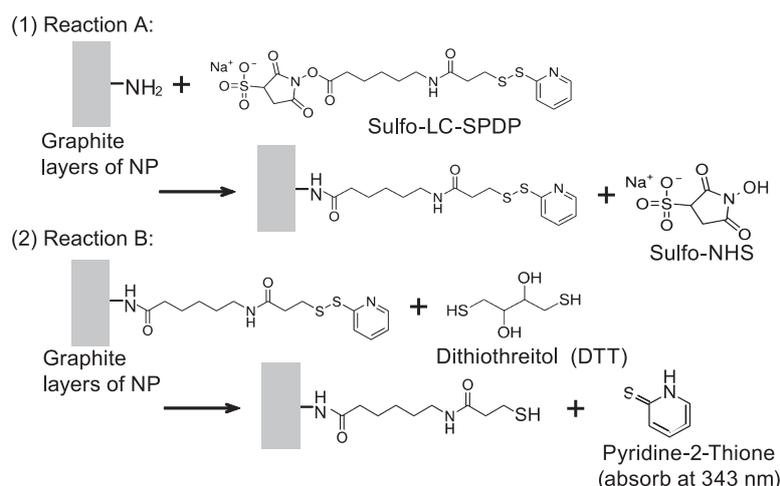


Fig. 4 Illustration of quantifying amino-group numbers of the graphite-encapsulated metal nanoparticles by chemical derivatization/spectrophotometric analysis.

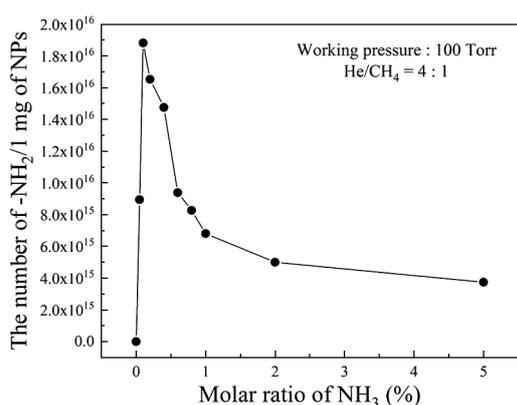


Fig. 5 Quantification of amino groups on graphite-encapsulated metal nanoparticles prepared with different NH₃ gas mixture ratios^[2].

結合させた SPDP 固定化磁気ナノ微粒子と、DTT を用いて抗体分子内の S-S 結合を分離することによって生成したチオール基終端抗体とを反応させ、図 6 に示したような抗体結合磁気ナノ微粒子を作製した。

本研究では、抗体としてサルモネラ菌抗体^[5]、H1N1 A 型インフルエンザ用抗体としての C111 (ウイルス内部のマトリックス成分を検知) と C179 (ウイルス周辺部のヘマグルチニンを検知) 抗体^[6]、デングウイルス抗体^[7]、および非病原性大腸菌抗体^[8]を用い、基本的には図 6 に示したプロトコルに従い、抗体固定化磁気ナノ微粒子を作製した。

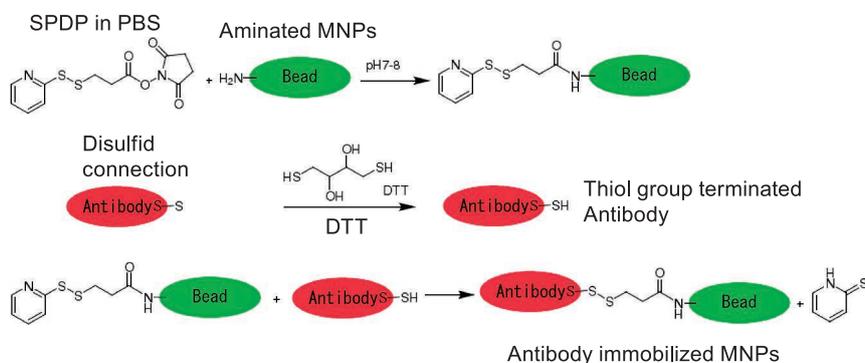


Fig. 6 Illustration of antibody immobilization onto the surface of amino-modified graphite-encapsulated magnetic nanoparticles^[5].

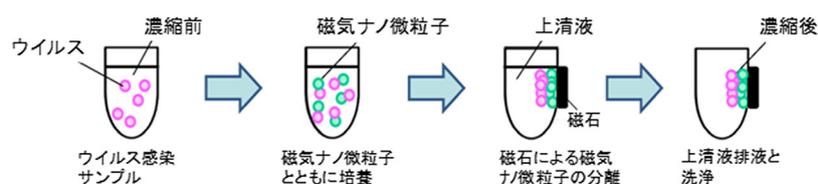


Fig. 7 Illustration of virus condensation by antibody-immobilized magnetic nanoparticles^[7].



Fig. 8 Detection of genomic RNA in Dengue virus adsorbed onto the antibody-immobilized magnetic nanoparticles; SP: supernatant, BD: beads fraction, Mock: uninfected medium, and DENV1-4: infected samples with DENV serotype 1-4, respectively^[7].

4. 抗体固定化ナノ微粒子を用いたデング熱ウイルス濃縮化^[7]

ウイルスおよび細菌の濃縮化実験では、図7に示した手順に従って磁気分離およびウイルスの濃縮倍率の評価を行った。磁気ナノ微粒子の濃縮前 (BF)、上清液 (SP)、および磁気捕集後 (BD) の各サンプルについて Reverse transcriptase (RT)-Polymerase chain reaction (PCR) で解析し、回収されたデング熱ウイルスの検出を行った。抗体固定化ナノ微粒子は、4種類の血清型のDENV (DENV1 (Mochizuki 株), DENV2 (16681 株), DENV3 (80-2 株), DENV4 (H241 株)) に感染した細胞の培養液と混和した後、磁石を用いて回収、濃縮化を行った。RT-PCRの解析の結果、図8に示したように4種類の血清型の全てで磁気回収後のサンプルにデング熱ウイルスのRNA成分のバンドが検出されたことから、抗体固定化ナノ微粒子は全ての血清型のDENVを回収することができることを確認した。また、本方法により回収されたデング熱ウイルスは

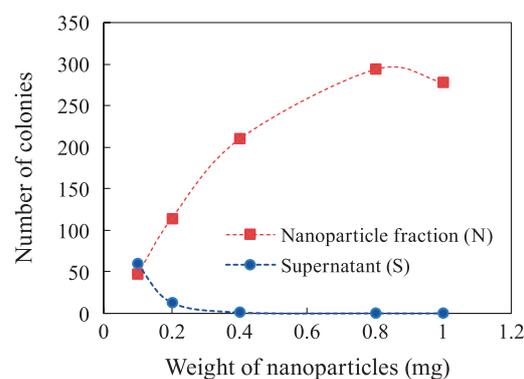


Fig. 9 Numbers of *E. coli* colonies for nanoparticle fraction (N) and supernatant (S) as a function of weight of nanoparticles^[8].

RT-PCRで検出することができたことから、検出感度を上昇させることができるものと考えられる。

次に、大腸菌抗体を固定化した磁気ナノ微粒子を用いた大腸菌の磁気回収の実験結果を示す。図9は総数200～300個の大腸菌を含む0.5 mlの溶液での抗体固定化ナノ微粒子による大腸菌捕集の結果を示している。磁気微粒子が0.4 mg以上において、上澄液中の大腸菌コロニー数がほぼゼロとなることから、ほぼ100%の大腸菌が磁気回収できたことを示している^[8]。

以上の結果より、ウイルス簡易検出法であるイムノクロマトグラフ検出法において、本方法を用いて低濃度の液体サンプルからウイルスあるいは細菌を効率よく、迅速に磁気濃縮化することが可能となればイムノクロマト検出の感度を飛躍的に向上できるものと期待される。

5. アミノ基修飾金ナノ微粒子の液中銅イオン検出への応用

最後に、アミノ基修飾グラファイト被覆金ナノ微粒子の応用例として、ウイルス回収と基本

的に同じ原理を用いた液中銅イオンの高感度検出に関する研究成果を紹介する^[9]。

銅イオンは、生体に必須な重金属の一つであるが、その過剰な摂取は、細胞内に蓄積して障害を引き起こし、肝臓や腎臓に障害を引き起こすことが知られている^[10]。特に、世界の開発途上地域では、工業排水による汚染などにより、高濃度銅イオンが飲料水を経て体内に摂取される危険性が危惧されている。これまでに銅イオン検出に関する多くの研究成果が報告されているが、検出方式が複雑である、検出に時間を要する、あるいはコスト面での問題など、実用化に向けて幾つかの課題が残されている。本研究では、アミノ基修飾金ナノ微粒子を用いた表面プラズモン共鳴を利用した比色検出法による迅速かつ高感度銅イオン検出法の開発を行った。

本研究で作製したアミノ基修飾グラファイト被覆金ナノ微粒子の可視域吸光度スペクトルの測定結果、NH₃添加率が1%以上では、波長530～570 nmでの明らかな表面プラズモン共鳴の吸光スペクトルを示しており、十分に応用が可能な特性を示している。

他方、金ナノ微粒子を実際に用いる際には、優れた液中分散性を有することが不可欠である。図10は、NH₃添加率を0～100%と変化

させて作製した金ナノ微粒子のエタノール中での分散特性の測定結果を示している。ここで、図10(a)は超音波処理直後、図10(b)は1か月経過後の様子を示している。これらの結果は、NH₃添加率が0.1%から50%の場合に作製した金ナノ微粒子が、極めて良好な分散性を有することを示している。

図11は、アミノ基と銅イオンとのキレート反応により、アミノ基修飾金ナノ微粒子と銅イオンが結合し、沈殿することにより、溶液中の金ナノ微粒子の吸光度が減少する比色検出法の測定原理を示している。

実験では、図11に示したように、ステップ1においてエタノール溶液中に分散させたアミ

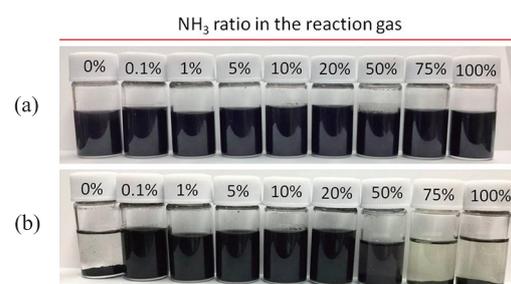


Fig. 10 Dispersion properties of the graphite-encapsulated gold nanoparticles prepared with various ratios of NH₃ in ethanol; (a) right after ultrasonication, and (b) 1 month after ultrasonication^[9].

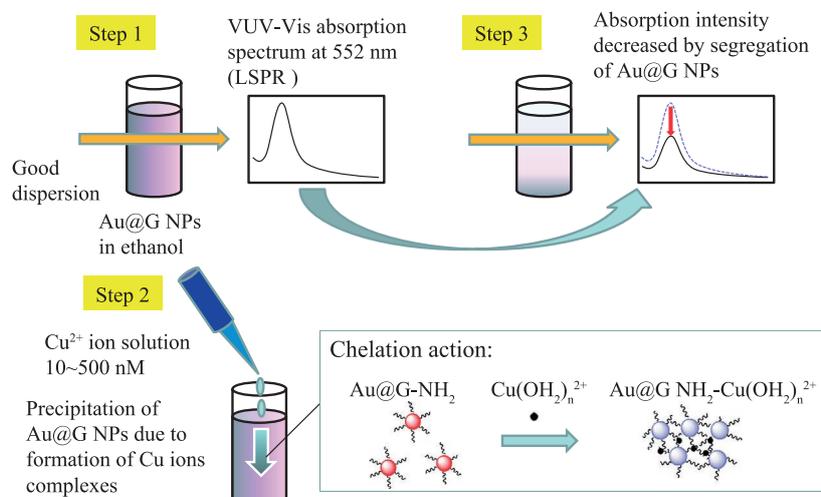


Fig. 11 Illustrative drawing of Cu ion concentration analysis using colorimetric detection method.

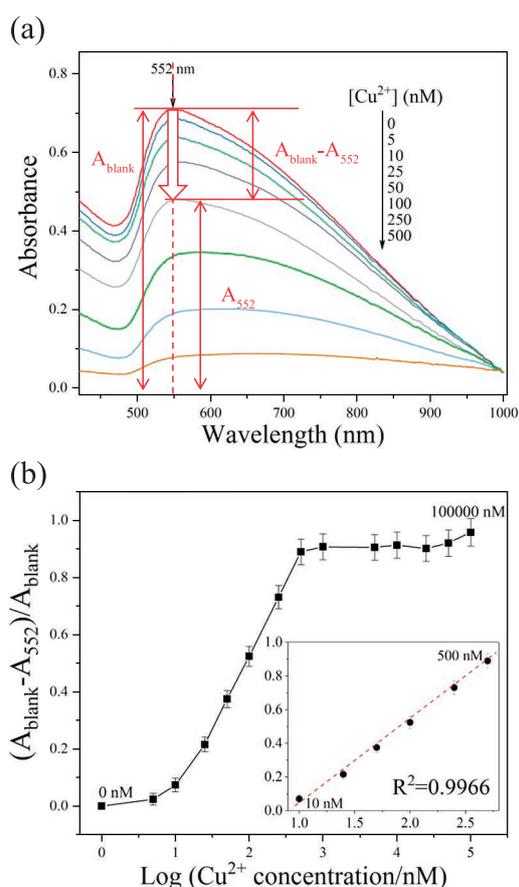


Fig. 12 (a) Absorbance responses of amino-functionalized gold nanoparticles toward various concentrations of Cu^{2+} ions and (b) plot of absorbance ratio $((A_{blank} - A_{552})/A_{blank})$ versus the concentrations of Cu^{2+} ions^[9].

ノ基修飾金ナノ微粒子の吸光スペクトルの波長 552 nm での吸光度 A_{blank} を基準値として求め、次にステップ 2 において 0 ~ 500 nM の異なる濃度の銅イオン溶液を混ぜ合わせ、ステップ 3 において沈殿後の吸光度 A_{552} を測定し、吸光度の減少分 $(A_{blank} - A_{552})$ を基準値 A_{blank} に対する比 $(A_{blank} - A_{552})/A_{blank}$ として求めた。

図 12 (a) は銅イオン濃度を 0 ~ 500 nM まで変化させたときの吸光度減少分の比 $(A_{blank} - A_{552})/A_{blank}$ を示しており、図 12 (b) は横軸に銅イオン濃度を対数にとり、縦軸に比 $(A_{blank} - A_{552})/A_{blank}$ をとってプロットした結果を示している。図 12 (b) の図中に挿入したプロットから、銅イオン濃度が約 10 nM から 500 nM

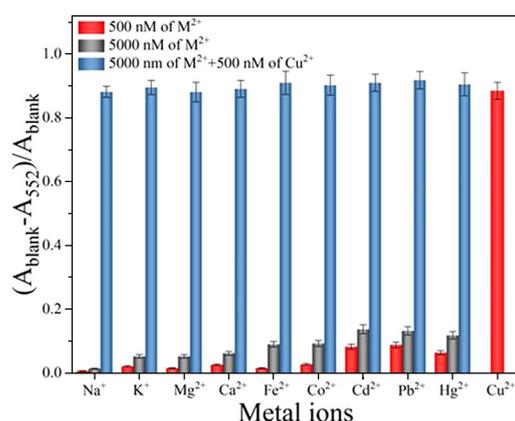


Fig. 13 Absorbance ratio $(A_{blank} - A_{552})/A_{blank}$ at a wavelength of 552 nm of amino-functionalized Au@G NPs in the presence of different metal ions. Red and blue bars represent the responses with the addition of single metal ion with 500 nM and 5000 nM, respectively; gray bars are the ones with the mixture of Cu^{2+} (500 nM) with another metal ion (5000 nM).^[9]

の範囲において、吸光度の変化が銅イオン濃度とリニアな関係が得られており、検量線としての使用が可能である。銅イオン濃度の検出限界値 LOD (limit of detection) は、定義から 9.22 nM と評価されている^[9]。

最後に、銅イオン検出の選択性に関する実験結果を図 13 に示す^[9]。図 13 は、濃度 500 nM (赤色でプロット) と 5000 nM (灰色) の金属イオン単体の場合、および 5000 nM の金属イオンに 500 nM の銅イオンを混入した場合 (青色) のそれぞれでの波長 552 nm での吸光度の減少分の比 $(A_{blank} - A_{552})/A_{blank}$ を示している。この結果から、銅イオン以外の高濃度 5000 nM の他金属イオンが存在する液中において吸光度の変化は小さく、500 nM の銅イオンが含まれることで、吸光度の顕著な変化がみられることから、銅イオン検出の選択性が極めて優れていることを示している。この要因として、アミノ基 NH_2 の窒素原子中に存在する孤立電子対と銅イオンとの間に強い結合があること^[11]、銅イオンは他の金属イオンに比べて高い安定度定数^[12] および高い絶対電気陰性度^[13] を持つことなどが考えられる。

6. 結論

本研究では、DC アーク放電法を用いたコア・シェル構造を有するグラファイト被覆磁気ナノ微粒子の作製、およびプラズマプロセスを用いた磁気ナノ微粒子の表面修飾技術、さらに抗体を固定化することによって抗原抗体反応を利用した特定のウイルス、細菌などを磁氣的に捕集、濃縮化する研究成果について報告した。特に、デングウイルスの濃縮化実験では、磁気回収後のサンプルから4種類のウイルス株種の成分をPCRにより検出することができ本手法による高濃度化が実験的に確認された。さらに、大腸菌検出においても、極めて低濃度の大腸菌検出を磁気回収によって、ほぼ100%回収できることを示した。

また、グラファイト被覆金ナノ微粒子の合成においても、He/NH₃混合ガスを用いたワンステップDCアーク放電により、アミノ基修飾されたグラファイト被覆金ナノ微粒子の合成に成功した。表面プラズモン特性と液中分散性を満足するアミノ基修飾金ナノ微粒子を用いた液中銅イオンの検出実験より、従来報告されている比色検出法の検出限界値よりも優れた9.22 nMの値を得ており、さらに、他金属イオンとの比較から、高感度、高選択検出が可能であることを明らかにした。

謝辞

本研究は、公益財団法人ホソカワ粉体工学振興財団の平成28年度研究助成を受けて行われた。また、本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金基盤研究B「高機能・多機能材料表面を実現する革新的プラズマプロセス技術の開発とその応用」(平成29年度～31年度、課題番号17H02804)の助成を受けて行われた。

最後に、本研究に協力いただいた共同研究者の琉球大学の作道章一先生、華北電力大学の王祥科先生、後期課程在学時において本研究の実験に携わったAnchu Viswan博士、胡鋭博士、協力いただいた研究室の大学院生諸氏に感謝します。

参考文献

- [1] Saraswati T.E., Matsuda T., Ogino A., Nagatsu M., Surface modification of graphite encapsulated iron nanoparticles by plasma processing, *Diamond and Related Materials*, 20 (2011) 359–363. DOI: 10.1016/j.diamond.2011.01.027
- [2] Hu R., Furukawa T., Wang X., Nagatsu M., Highly concentrated amino group-functionalized graphite encapsulated magnetic nanoparticles fabricated by a one-step arc discharge method, *Carbon*, 110 (2016) 215–224. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.09.008
- [3] Hu R., Furukawa T., Wang X., Nagatsu M., Morphological study of graphite-encapsulated iron composite nanoparticles fabricated by a one-step arc discharge method, *Applied Surface Science*, 416 (2017) 731–741. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.04.231
- [4] Ngo T.T., A simple spectrophotometric determination of solid supported amino groups, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 12 (1986) 349–354. DOI: 10.1016/0165-022X(86)90072-2
- [5] Sakudo A., Chou H., Nagatsu M., Antibody-integrated and functionalized graphite-encapsulated magnetic beads, produced using ammonia gas plasma technology, for capturing Salmonella, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 25 (2015) 1012–1016. DOI: 10.1016/j.bmcl.2015.01.031
- [6] Sakudo A., Chou H., Ikuta K., Nagatsu M., Integration of antibody by surface functionalization of graphite-encapsulated magnetic beads using ammonia gas plasma technology for capturing influenza A virus, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 25 (2015) 1876–1879. DOI: 10.1016/j.bmcl.2015.03.036
- [7] Sakudo A., Viswan A., Chou H., Sasaki T., Ikuta K., Nagatsu M., Capture of dengue viruses using antibody-integrated graphite-encapsulated magnetic beads produced using gas plasma technology, *Molecular Medicine Reports*, 14:1 (2016) 697–704. DOI: 10.3892/mmr.2016.5330
- [8] Viswan A., Chou H., Sugiura K., Nagatsu M., Surface modification of graphite-encapsulated iron nanoparticles by RF excited Ar/NH₃ gas mixture plasma and their application to Escherichia coli capture, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49 (2016) 364001.
- [9] Hu R., Furukawa T., Wang X., Nagatsu M., Tailoring amino—functionalized graphitic carbon—encapsulated gold core/shell nanostructures for the sensitive and selective detection of copper ions, *Advanced Functional Materials*, 27 (2017) 1702232. DOI: 10.1002/adfm.201702232

- [10] Georgopoulos P.G., Roy A., Yonone-Lioy M.J., Opiekun R.E., Lioy P.J., Environmental copper: its dynamics and human exposure issues, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 4 (2001) 341–394. DOI: 10.1080/109374001753146207
- [11] Wang J., Zheng S., Shao Y., Liu J., Xu Z., Zhu D., Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal, *Journal of Colloid and Interface Science*, 349 (2010) 293–299. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.05.010
- [12] Paoletti P., Formation of metal complexes with ethylenediamine: a critical survey of equilibrium constants, enthalpy and entropy values, *Pure and Applied Chemistry*, 56(4) (2009) 491–522. DOI:10.1351/pac198456040491
- [13] Parr R.G., Pearson R.G., Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, *Journal of the American Chemical Society*, 105 (1983) 7512–7516. DOI: 10.1021/ja00364a005

外部発表成果

論文発表

- Hu R., Furukawa T., Wang X., Nagatsu M., Tailoring amino—functionalized graphitic carbon—encapsulated gold core/shell nanostructures for the sensitive and selective detection of copper ions, *Advanced Functional Materials*, 27 (2017) 1702232. DOI: 10.1002/adfm.201702232
- Hu R., Furukawa T., Wang X., Nagatsu M., Morphological study of graphite-encapsulated iron composite nanoparticles fabricated by a one-step arc discharge method, *Applied Surface Science*, 416 (2017) 731–741. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.04.231
- Nagatsu M., Hu R., Viswan A., Furukawa T., Wang X., Multi-functionalized graphite-encapsulated nanoparticles prepared by plasma technology for bio-medical and environmental applications, (Plenary Talk), The 10th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology (APSPT-10), Chung Yuan Christian University, Taoyuan, Taiwan (2017.12.15–17).
- Nagatsu M., Hu R., Furukawa T., Wang X., Controlled synthesis of carbon-based nanomaterials by an arc discharge method, (oral presentation) 16th International Conference on Global Research and Education (Inter-Academia 2017), Alexandru Ioan Cuza University, Romania, Iasi (2017.9.24–9.28).
- Hu R., Furukawa T., Wang X., Nagatsu M., Controlled synthesis of carbon-based nanomaterials by an arc discharge method, (oral presentation) International Union of Materials Research Societies—The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2017), Kyoto University, Kyoto (2017.8.30–9.1).
- Furukawa T., Hu R., Nagatsu M., Surface plasmon resonance property of surface-aminated graphite-encapsulated gold nanoparticles fabricated by DC arc discharge method, (poster presentation) International Union of Materials Research Societies—The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2017), Kyoto University, Kyoto (2017.8.30–9.1).
- Nagatsu M., Hu R., Furukawa T., Omura T., Viswan A., Wang X., Fabrication of surface functionalized nano-structured materials using one-step DC arc discharge for environmental and biomedical application, (Keynote Lecture) The 7th International Conference on Nanoscience and Technology (ChinaNANO 2017), Beijing, China (2017.8.29–31).

口頭・ポスター発表

1. 大村 拓也, アンチュ ヴィスワン, イウリア ナ モトレスク, 永津 雅章, “Ar/H₂O RF プラズマによりカルボキシル基修飾した磁気ナノ微粒子への大腸菌抗体固定化とその大腸菌捕集特性”, (poster 発表), プラズマコンファレンス 2017 (姫路商工会議所, 姫路, 2017.11.21-24).
2. 永津 雅章, “DC アーク放電を用いた多機能ナノ微粒子合成技術の深化”, (oral 発表) プラズマコンファレンス 2017 Workshop 「プラズマによるナノ材料・ナノデバイス創成の深化」(姫路商工会議所, 姫路, 2017.11.20).
3. 永津 雅章, “DC アーク放電法による表面修飾炭素被覆金属ナノ微粒子の合成とその応用”, (招待講演) 第 33 回九州・山口プラズマ研究会 (長崎につしょうかん, 長崎市, 2017.11.11-12).
4. 大村 拓也, Anchu Viswan, 永津 雅章, “Ar/H₂O RF プラズマによりカルボキシル基修飾した磁気ナノ微粒子を用いた高感度大腸菌捕集特性”, (poster 発表), 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (福岡国際センター, 福岡, 2017.9.5-8).
5. 古川 大貴, 胡 鋭, 永津 雅章, “ワンステップ DC アーク放電法により作製したアミノ基修飾グラファイト被覆磁気ナノ微粒子表面の経時特性”, (poster 発表), 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (福岡国際センター, 福岡, 2017.9.5-8).
6. Hu R., Wang X., Nagatsu M., “Tailoring of Carbon-Based Nanomaterials by a DC Arc Discharge Method: Controlled Synthesis and Applications for Environmental Managements”, (口頭発表) 2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (パシフィコ横浜, 横浜市, 2017.3.14-17).
7. 古川 大貴, フルイ, 永津 雅章, “ワンステップ DC アーク放電法により作製したアミノ基修飾グラファイト被覆 Au ナノ微粒子の表面プラズモン特性とアミノ基数の最適化”, (ポスター発表) 2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (パシフィコ横浜, 横浜市, 2017.3.14-17).
8. 古川 大貴, フルイ, 永津 雅章, “DC アーク放電法により作製したアミノ基修飾グラファイト被覆金ナノ微粒子の表面プラズモン特性”, (poster) 第 34 回プラズマプロセッシング研究会 (SPP-34) (北海道大学 学術交流会館, 札幌市, 2017.1.16-18).



15115

磁気光学旋光を用いる希土類ナノ結晶
セキュリティ発光インクの創出Preparation of Rare-Earth Activated Nanocrystal Ink with
Magneto-Optical Properties

研究代表者 Research leader: 中西 貴之 Takayuki NAKANISHI

北海道大学大学院工学研究院 助教

Faculty of Engineering, Hokkaido University, Assistant Professor

E-mail: nakanishi@eng.hokudai.ac.jp

抄 録

Europium sulfide (EuS) ナノ結晶は価電子帯と伝導帯の間に縮退した 4f 電子軌道を持つ磁性半導体の一つである。この 4f 軌道から 5d 軌道への電子遷移は、外部からの磁場作用により巨大な磁気光学旋光 (e.g. ファラデー効果) を示し、近年ではその特異効果を用いたセキュリティ物質や可視光アイソレータ応用への注目が集まっている。磁気光学効果はファラデー物質の磁性と入射光による物質の光学電子遷移によって発現するため、機能中心となる磁性イオンの環境 (ex. 結晶場) や電子物性に強く依存した効果発現が期待される。本研究では中核物質に大きな磁気光学効果を示す EuS を選択しそれと全率固溶系を成す Calcium sulfide (CaS) 結晶を用いた新しい機能化の検討を行う。機能中心で大きな吸光係数を持つ Eu^{2+} は結晶環境の変化に敏感な 5d 電子軌道を持ち大きな磁気光学効果を発現する磁性イオンとして知られている。その Eu^{2+} を機能中心にした EuS-CaS の連続固溶体ナノ結晶の創成は結晶場分裂と量子サイズ効果を掛け合わせた光学材料設計が可能となる。ここでは巨大な磁気光学旋光と高輝度発光を組み合わせた新型セキュリティ物質の検討を行った。

ABSTRACT

Europium sulfide nanocrystals are magneto-optical semiconductors with degenerate 4f orbitals between conduction band (5d orbitals of europium) and valence band (3p orbitals of sulfur). They are well known to induce large magneto-optical effect (*i.e.*, Faraday rotation) by optical electron transition from 4f to 5d orbitals under magnetic field and expected to be used as materials for visible-light security ink of next generation. In this study, we synthesized luminescent Eu^{2+} -included CaS nanocrystals to investigate the effects on magneto-optical properties using nanosized EuS-CaS crystal field at the first time.

研究背景と目的

日本の光産業を先導し高度な光技術発展を行う鍵は、革新的な光機能物質の創出にある。特に印刷物における模倣・偽造品流通を抑止する次世代セキュリティ・インクの開発は、情報の光変換物質として高度な情報を伝達し安全を守る戦略的に重要な技術となる。本研究では、巨大な磁気旋光（ファラデー効果：偏光面が磁場方向に対し回転する現象）を示す磁気光学ナノ発光体を創製し新しい磁気光学材料インクとしての検討を行った。具体的には磁気光学旋光と発光物性のハイブリット効果を有する物質系として、希土類ユーロピウム（Eu）を機能中心とする EuS-CaS 固溶型ナノ結晶の精密合成および光機能評価を行いその磁気光学材料について検討を行った。Eu(II) は印加する磁場強度に比例して入射偏光面を回転させることができる。本研究では Eu(II) の磁気光学機能に大きな影響を与える、ホストバンド構造 CaS-EuS 系の設計/制御、およびそのサイズ効果による磁気旋光機能の評価・解析を行った。発光の励起光でかつ入射プローブ光となる光を用いて、物質固有の発光（橙-赤色帯）と旋光を掛け合わせた新しい磁気光学ナノインクを検討する（図 1：磁気光学インク）。

ここで中心物質となる EuS は 4f-5d 電子遷移を持つ磁性半導体であり、その電子遷移は磁場との作用により大きな旋光現象を示すことが知られている。我々の先行研究として、2-70 nm の EuS 合成手法を既に確立しており、そのナノサイズ化により回転性能が最大値 ($Verde\ const. = 1.4\ mdeg. Oe^{-1}cm^{-1}$) を報告した^{[1]-[3]}。ここでは希土類 Eu の新しいホスト結晶導入の系として CaS-EuS の全率固容系を選定し、異なる結晶場効果の導入および粒子サイズ違いによる磁気光学効果への影響の 2 つの条件を変えたナノ結晶作製を行った。これにより巨大磁気旋光（回転角の鍵）と高輝度な可視蛍光（発光波長の鍵）を同時に利用した新型セキュリティ・インクの基礎研究と開発を行った。

研究方法

目的とする CaS と EuS およびその固溶体ナノ結晶 $Eu_xCa_{1-x}S$ は金属錯体を前駆体とした熱還元反応により精密合成を行った^[4]。前駆体 $[Ca(Bpy)_2(S_2CNHex_2)_2](Bpy: 2,2'$ -bipyridyl) および $[Eu(Phen)_2(S_2CNHex_2)_2](Phen: 1,10$ -phenanthroline) の新規錯体を合成し、それらを任意比率でオレイルアミン中に分散させ、窒素雰囲気下で 250-340°C、所定時間の加熱分解反応を行う

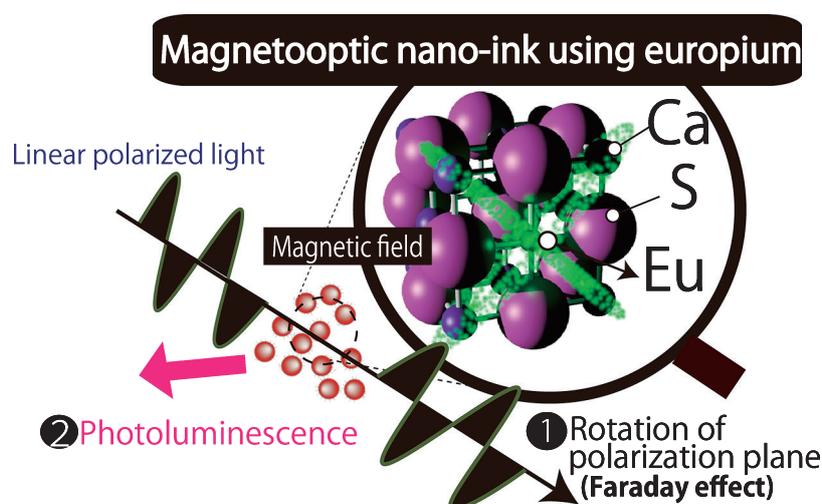


Fig. 1 Application of magneto-optic ink.

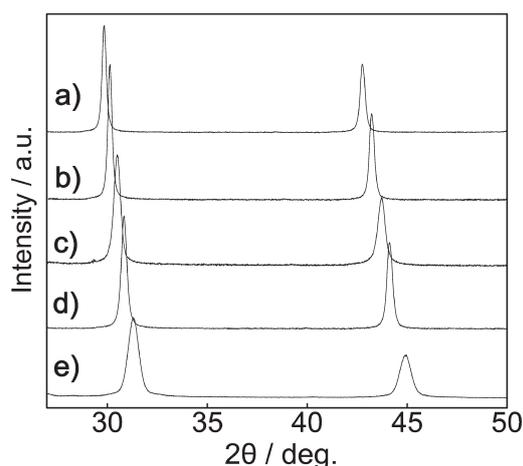


Fig. 2 XRD spectra of $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{S}$ nanocrystals. a) EuS , b) $\text{Eu}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{S}$, c) $\text{Eu}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{S}$, d) $\text{Eu}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{S}$ and e) $\text{Eu}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{S}$.

ことでナノ結晶試料を得た。試料評価はXRD測定で結晶相を同定し、TEMおよびDLS（動的光散乱）測定により、粒子径の確認と有機溶媒への高い分散性を確認した。結晶中のEu価数は ^{151}Eu メスバウアー測定および磁化測定を用いて正しい濃度決定はICPを用いて行った。光機能特性として発光-励起測定を行い、また磁気光学ファラデー効果測定は磁気円偏光二色性（MCD）スペクトル装置を用いてその磁気光学特性の評価を行った。以下ではセキュリティ物質として重要な磁気旋光波長および性能値に関する詳細結果について述べる。

研究成果

1. CaS-EuS 固溶ナノ結晶の作製

図2には分解温度 300°C 、3hで合成した EuS-CaS 試料のXRDパターンを示す。作製した全ての試料は岩塩構造に帰属されるブロードな回折ピークが観測され単一相であることがわかった。Eu比率が小さい場合、その回折ピークは連続的な高角シフトを見せ EuS-CaS は平均的にはベガード則にのった全率固溶系であることがわかる。

粒子オーダーで詳細な化合物評価を行うた

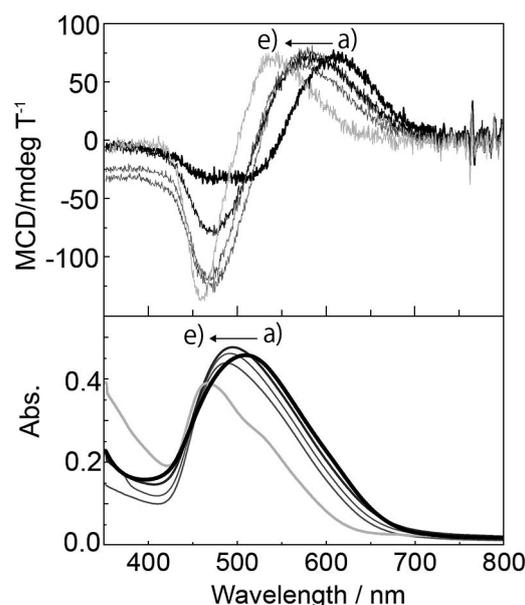


Fig. 3 MCD(magnetic circular dichroism) and absorbance spectra of $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{S}$ nanocrystals: a) EuS , b) $\text{Eu}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{S}$, c) $\text{Eu}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{S}$, d) $\text{Eu}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{S}$ and e) $\text{Eu}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{S}$.

め図3に作製した試料のTEM像を示す。 EuS が立方体型の粒子形状を有していたのに対して CaS に近づくにつれ、歪な形状となった。その平均半径は EuS が*av.* 25 nm に対して $\text{Eu}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{S}$ では*av.* 10 nm と連続的に小さくなって行きこの変化は前駆体である錯体の核形成および結晶成長の速度差の違いによるものと考えている。特に EuS-CaS 固溶系ではHAADF-STEMを用いた画像解析の結果、一つの歪な粒子は面方位の揃った単結晶ではなく様々な結晶方位面が重なった多結晶成長が確認できている。またHAADFによりCaとEuが偏析している様子が観測され不均一な成長であることを確認した。一方で、得られた全てのナノ化合物はヘキサン、クロロホルムと言った有機溶媒に高い分散性を有し、インク形成時に使用する有機バインダへの良好な分散性を有していた。実際には樹脂メディウムを用いた塗布物ではナノ顔料としてスクリーン印刷を掛けられることがわかっている。

2. 光機能物性の評価

図4には得られたCaS-EuS固溶ナノ結晶の磁気円偏光二色性MCDスペクトル（印加磁場0.6 T）および光吸収スペクトルを示す。ここでは光散乱の影響を最小にし本質的な磁気光学効果の変化を検討するため、インク化した固体状態ではなく光学的に透明な有機溶媒中での評価を行った。400–700 nmの可視帯に Eu^{2+} :4f-5d吸収に対応する明確な光吸収バンドが観測され、その吸収帯域で、大きな左右のMCDシグナルが観測された。その吸収形状は Eu^{2+} の結晶場に応じて異なりEuSでは濃い紫色外観を有し、Euが僅かに固溶するCaSでは濃い

赤色概観（図3f）となる。その吸収ピーク波長の変化はホスト結晶組成の連続的な変化に対応し短波長シフトが観測された。各波長におけるMCDを光吸収で割り付けた値がEu濃度で規格化された回転能力（規格化ヴェルデ定数）であるが、非常に興味深いことに僅かなEu量しか用いない $\text{Eu}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{S}$ において特に大きな回転能力を有することがわかった。現状ではこの性能指数の大きな変化はEu-Eu格子間の磁氣的相互作用では説明できず、表面に電子物性の量子的な効果発現が関与するものと考えている。特に機能中心である Eu^{2+} の電子遷移が、従来のバンド遷移型から局在電子遷移型へ変わることが大きな物性値変化に繋がるのが初め

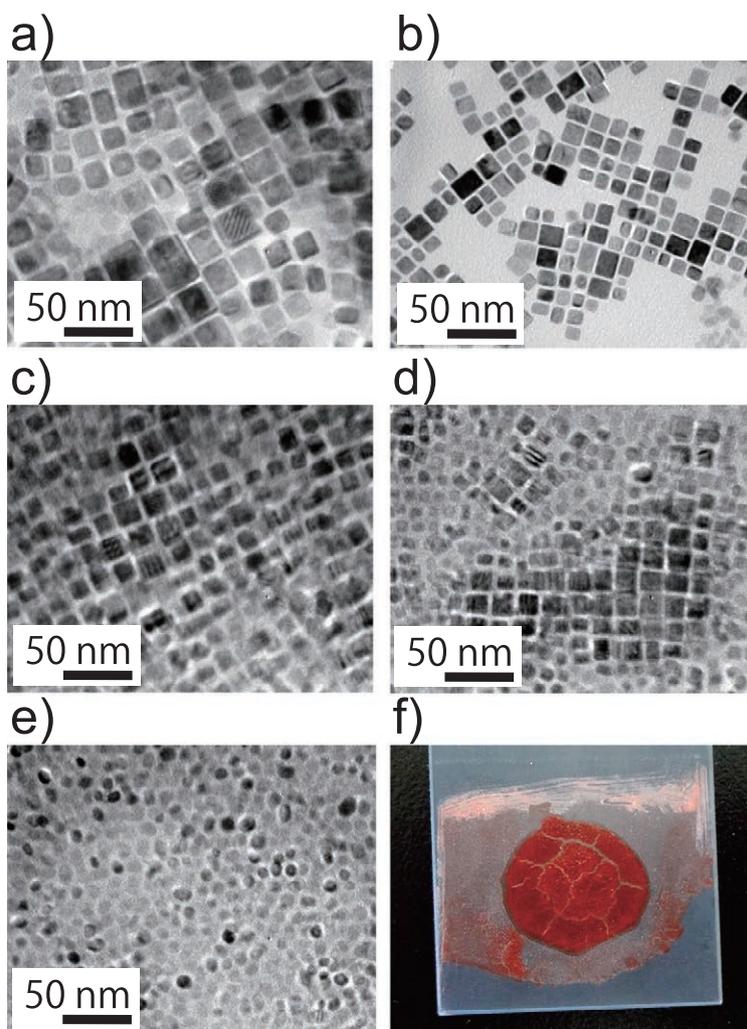


Fig. 4 TEM images of $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{S}$ nanocrystals. a) EuS , b) $\text{Eu}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{S}$, c) $\text{Eu}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{S}$, d) $\text{Eu}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{S}$, e) $\text{Eu}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{S}$ and f) Appearance of luminescent $\text{Eu}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{S}$ nanocrystals.

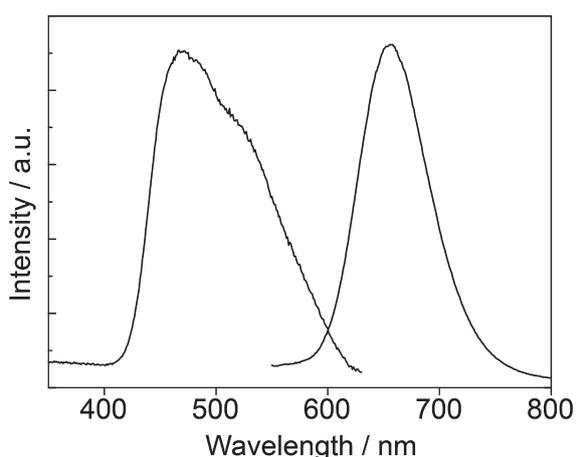


Fig. 5 Photoluminescence and excitation spectra of $\text{Eu}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{S}$.

てわかった。図5には、特に磁気光学効果の強い $\text{Eu}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{S}$ の発光および励起スペクトルを示す。磁気光学旋光のより強い局在遷移型において 4f-5d 遷移に基づく良好な赤色発光 ($\lambda = 650 \text{ nm}$) が観測され、磁気光学旋光と発光を両立した光機能化を示すことがわかった。本主要成果では、良好な発光機能と磁気光学機能を両立する磁気光学物質が創出され、特に固溶系における光機能が優れるという新しいこと知見を得ることができた。可視帯域における巨大なファラデー効果を有する物質創製は、次世代の磁気光学インクや光アイソレータの開発において重要であり、本成果は学術のみならず応用面の期待が大きいと考えている。

3. 総括

本研究では CaS に機能中心となる Eu を連続

的に固溶させて、その磁気光学物性の影響を検討した。MCD スペクトル測定の結果から、その電子物性はナノ結晶ごとに大きくことなり Eu 周りの結晶場の影響を強く受けてその性能値は大きく異なることがわかった。現在は、そのインク塗布物を用いた実用評価を産業連携して行っており更なる実用発展を期待している。本研究支援により磁気光学効果をセキュリティ応用に利用するための先駆成果として重要なこと成果を得られた。この場をお借りして、ホソカワ粉体工学振興財団に深く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] Nakanishi T., Maeda M., Fujita K., Tanaka K., Fushimi K., Hasegawa Y., Novel opto-magnetic silicate glass with semiconductor EuS nanocrystals, *Journal of Alloys and Compound.*, 562 (2013) 123–127.
- [2] Hasegawa Y., Maeda M., Nakanishi T., Doi Y., Hinatsu Y., Fujita K., Tanaka K., Koizumi H., Fushimi K., Effective optical faraday rotations of semiconductor EuS nanocrystals with paramagnetic transition-metal ions, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 2659–2666. DOI: 10.1021/ja3106253
- [3] Kawashima A., Nakanishi T., Shibayama T., Watanabe S., Fujita K., Tanaka K., Koizumi H., Fushimi K., Hasegawa Y., Enhanced magneto-optical properties of semiconductor EuS nanocrystals assisted by surface plasmon resonance of gold nanoparticles, *Chemistry European Journal*, 19 (2013) 14438–14445.
- [4] Hasegawa Y., Okada Y., Kataoka T., Sakata T., Mori H., Wada Y., Synthesis and photophysical properties of EuS nanoparticles from the thermal reduction of novel Eu(III) complex, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 9008–9011.

外部発表成果

論文発表

1. Kawashima A., Nakanishi T., Kitagawa Y., Fushimi K., Hasegawa Y., Photoswitchable faraday effect in EuS–Au nanosystems, *Physica Status Solidi (A)*, 213 (2016) 178–182. DOI: 10.1002/pssa.201532526

口頭・ポスター発表

1. Nakanishi T., “Lanthanide Coordination Clusters with Photo-Functional Properties”, The 66th Japan Society of Coordination Chemistry Symposium S2: Inorganic Molecular/Supra-Molecular Systems for Future Photofunctional Materials (Fukuoka, Japan, Sept. 10, 2016) S2-02.



15116

惑星間空間における粉粒体天体の衝突圧密過程の実験的研究

Laboratory Study of Compaction of Granular Bodies
due to Collisions in Interplanetary Space

研究代表者 Research leader: 中村 昭子 Akiko M. NAKAMURA

神戸大学大学院理学研究科 准教授

Graduate School of Science, Kobe University, Associate Professor

E-mail: amnakamu@kobe-u.ac.jp

抄録

太陽系には塵や衝突破砕物のような粉粒子体で構成された小天体が存在し、衝突による集積と破壊を経験している。小天体の空隙率は、現在、大きいものでは80%を越えるが、太陽系初期には、もっと大きかったと考えられる。小天体どうしの衝突によって、衝突点近傍では加圧による圧密が起こる。衝突点から離れた場所では衝突励起振動による流動のために密度が変化する。本研究では、粉粒体層に対して一軸方向の圧力を加え、空隙率の変化を測定した。その結果、初期空隙率がほぼ一定のまま保たれる圧力範囲が存在し、それを超えると空隙率が圧力とともに減少することが示された。このしきい値を粉粒体層の「降伏強度」とし、個々の粒子間に働く平均の力を見積もった。この力は、粒子間に働くころがり摩擦力とすべり摩擦力のそれぞれの理論値の間の値をとることを示した。また、すべり摩擦力の小さい粉粒体層ほど、圧縮しやすい傾向があることも示した。

ABSTRACT

Small bodies in the Solar System are composed of granular materials such as dust and collisional debris. They have experienced accumulation and destruction due to collision. The most porous small bodies at present have porosity higher than 80% and it could have been even higher in the earlier stage. Granular layer at the impact point is compacted due to compression. On the other hand, porosity of the location far from the impact point can also change by fluidization due to collision-induced vibration. In this study, uniaxial pressure was applied to the granular layers of different constituent particles and the change of porosity was investigated. As a result, it was shown that there was a pressure range where the initial porosity was kept almost constant, and above that, the porosity decreased with increasing pressure. This threshold was taken as the “yield strength” of the granule layer, and the average force acting between the individual particles was estimated. This force took a value between the theoretical values of rolling frictional force and sliding frictional force acting between particles. In addition, it was shown that particles with smaller sliding friction force tended to be compressed more easily.



研究背景と目的

惑星間空間では、天体どうしの相互衝突によって小天体が破壊する過程とともに、衝突破片の再集積・固化の過程も起こっている。小天体の代表的なものとして、小惑星帯（火星と木星の間の領域）に存在し、水氷の蒸発が観測されない天体である小惑星と、木星やそれ以遠から楕円の軌道を描いて太陽に近づくときに氷の蒸発による大気や尾を持つ彗星がある。これら小天体は、より大きな天体に成長しなかった天体で、体積に比して表面積が大きいいため、内部の分化が十分に進行するほどには温度が上がらなかったため、太陽系形成初期の天体の物理的・化学的情報をより多く保持していると考えられている。隕石の多くは、このような小惑星が起源である。地上で我々が手にする隕石のうち岩石質のもの多くは、コンドリュールと呼ばれる直径1ミリメートル前後のガラス質の球状物質や岩石片、それらの隙間を埋めるミクロンサイズの細粒物質（マトリックス）の集合体、すなわち、粉粒体が固化したものである。その中には、天体内部の異なる場所（最高到達温度が異なる）由来の岩片や、異なる天体起源の岩片が集積・固化してできた角礫岩隕石と呼ばれるグループに分類されるもの^[1]もある。

小惑星帯の比較的内側に顕著なS型と呼ばれる小惑星の空隙率(ϕ)は20%前後、小惑星帯の中央から外側に顕著なC型と呼ばれる天体で40%前後である。彗星の中には、その空隙率が80%を超えるものもあるとされる^[2]。太陽系の形成初期にガスと塵からなる円盤内で主としてサブミクロンサイズの塵が集積してできたと考えられる微惑星の空隙率はこれらの天体以上であったと考えられる。したがって、粉粒体の衝突圧密固化の程度が、(1)印加圧力にどのように依存するか、また、加圧速度にどのように影響されるか、また、(2)衝突によって励起された振動によって、衝突点直下以外の粒子層の空隙率がどのように変化するのは、太陽系の中で、小天体どうしが集積や衝突破壊を

繰り返して進化する過程において重要である。

小天体を構成する粉粒体物質が静的な圧縮下でどのような空隙率を持つかについて、初期空隙率50-80%のミクロン~数百ミクロンの脆性物質（研究によっては氷を含む）からなる球状や不規則形状粒子を用いて 10^4 Pa以上の軸方向圧力と空隙率の関係についての研究が行われてきた。 10^4 Paより低圧での圧縮曲線は、微惑星の構成物質を模擬したサブミクロン~ミクロンサイズのシリカ微粒子について初期空隙率75%以上の試料について測定結果が得られている。このようにして得られた圧縮曲線のいくつかについては経験式が示され、それらを用いて土星の小衛星の密度進化や小惑星・彗星の表面密度構造についての推定が行われている^{[3],[4]}。一方、近年開発が進んでいる天体衝突数値シミュレーションにおいては、実験で得られた多孔質物質や粉粒体物質の静的圧縮曲線を、

圧力(P)と膨張率($\alpha = \frac{1}{1-\phi/100}$)の関数

(P - α モデル)あるいは、体積歪(ε)と膨張率の関数(ε - α モデル)で表わすことで、空隙をもつ物質の衝突圧密過程が扱われている^{[5],[6]}。しかし、これらの圧縮曲線を表すパラメータについて、物質のミクロな空隙構造や粒径分布などとの関係は示されていない。天体衝突シミュレーションに用いられる P - α モデルや ε - α モデルのパラメータの物理的根拠を明確にすることができれば、さまざまな多孔質天体物質についてこれらのパラメータをよりよく予測することが可能になると考えられる。

一方、小天体上の振動による粉粒体の動的振る舞いは、地球重力下で粉粒体の粒子間力が無視できる粒子について得られた知見を用いて解釈されている^[7]。振動によって空隙率が変化する過程は、振動加速度を重力加速度で無次元化したパラメータ Γ によって整理されている。

以上を背景に、本研究では、

(1) いくつかの粉粒体試料について、一軸圧力と空隙率の関係を測定し、粉粒体間に働く力の理論値との関係について考察を行った。また、

小惑星帯の温度環境下で脆性を持つ鉄質小天体の表面が衝突で生じた粉粒体（レゴリス）に覆われうるのか、レゴリスの形状はどのようなものかのデータを得た。

(2) 天体衝突によって励起された振動による粒子層の空隙率変化について、粒子間力の効果を調査する実験的研究を行った。すなわち、地球重力下においても粒子間力が無視できない粉粒体試料を用いて、粒子間力を無視できる粉粒体と同様の密度変化を得るのにどのような振動加速度が必要かを検討した。

以下では、上記(1)の前半について、研究方法と成果^[8]を紹介する。

研究 方 法

微小重力下にある小天体表面の高い空隙率を有するレゴリス構造を模擬するために、これらの天体上に予想されるよりも小さいサイズの粒子を用いた。圧縮特性に対する粒度分布、粒子形状および組成の影響を調べるために、3種類のサイズの不規則形状アルミナ粒子と3種類の異なるサイズの球状のシリカ粒子または、シリカが主要な組成の粒子を用意した。表1に、試料の特性を示す。粒径分布は、湿式レーザー回折法により測定した。試料の代表粒径としてメジアン径を用い、累積体積分率が85%となる粒径(d_{85})と15%となる粒径(d_{15})の比(d_{85}/d_{15})を粒子サイズ分布の幅とする。

直径と深さの比が異なる2つのステンレス円筒容器（内径19.9 mm、深さ17.3 mmのもの、内径58 mm、深さ33 mmのもの）を用いたが、結果は両者で矛盾しなかった。両試料は500 μm の開口の篩を用いて約5 cmの高さから容器にふるい入れ、ヘラを用いて容器上面に沿って粒子をすりきった。初期空隙率はタッピングで調整して、さらに微調整のためにピストンを用いて予圧密を行った。

圧縮実験は、湿度を空調によって約50%以下に制御した大気中・室温で行った。粉粒体の圧縮は、試料容器内径よりわずかに小さい直径のピストンを用いて行った。印加圧力は30～ 4×10^5 Paの範囲で、低圧用と高圧用に2つの異なる圧縮装置を使用した。低圧域（<約 10^3 Pa）では、アクリル製のピストンを用い、その上に重しを載せて圧力をかけ、ピストン高さをレーザー変位計を用いて測定した。高圧域（>約 10^3 Pa）では、ステンレスピストンを圧縮試験機の上盤に固定して加圧を行った。ピストンの変位速度は0.01 mm/s秒とした。

試料表面に作用する一軸圧力は、ピストンに作用する力とピストンの断面積から算出した。重しを用いた実験（低圧域）の場合、試料自体の質量による試料中の垂直方向の圧力分布と、試料粒子と壁との間の摩擦をJanssen方程式(例えば^[9])を用いて考慮し、試料表面および底面に作用する一軸圧力の平均値を採用した。高圧域では、試料表面にかかる圧力を採用した。

Table 1 Property of powder.

Name	Particle density (g/cm^3)	Particle shape	Material	Median diameter (μm)	d_{85}/d_{15}
A6_5	3.9	irregular	Al_2O_3	6.5	2.3
A15	3.9			15	1.7
A23	4.0			23	1.7
Sb1_7	2.2	spherical	SiO_2	1.7	2.8
Fa4_8	2.0		fly ash	4.8	7.1
Gb18	2.5		glass	18	1.4

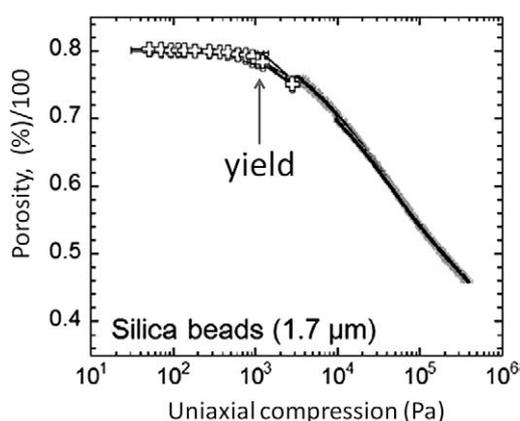


Fig. 1 Compression curve of silica spheres (Sb 1_7). The cross mark is the result obtained by using weight, and the curve shows the result obtained by using the compression testing machine (adopted from Omura and Nakamura, 2017).

研究 成 果

図1に、測定結果の例（シリカ球の場合）を示す。十字マークは重し、線は試験機を用いた加圧結果を示す。異なる圧力領域に対する2つの手法による測定は、滑らかに重なることが示された。すべての試料で、ある圧力までは空隙率はほぼ一定で、その圧力を超えると下がり始めることが示された。そこで、初期空隙率の98%の空隙率になったときの圧力を「降伏強度」と呼ぶこととした。圧力をかけることによって空隙率が変化するのは、今回の実験の圧力範囲では、粒子同士の再配置に拠ると考えられる。粒子の再配置は、粒子間に働く力が、粒子間のころがり摩擦力やすべり摩擦力を超えたときに起こる。今回の「降伏強度」において、粒子間に働く平均の力を計算し、粒子間に働くころがり摩擦力

$$F_{\text{roll}} = 6\pi\gamma\xi, \quad (1)$$

および、すべり摩擦力

$$F_{\text{fric}} = \frac{G^* a^2}{2\pi}, \quad (2)$$

と比較したところ、どの試料についてもその間

の値であることが示された。すなわち、粒子層の「降伏強度」状態における粒子間平均力が、ころがり摩擦力の1～100倍、すべり摩擦力の0.004～0.1倍程度であることがわかった。ただし、式(1)、(2)を用いるにあたって、球粒子を仮定し、 γ は粒子の表面エネルギー、 ξ は限界ころがり変位、 G^* は、換算ずれ弾性率である。本研究では、限界ころがり変位が、粒子間の接触半径 a と等しいと仮定した^{[10],[11]}。

また、降伏強度より大きな圧力における図1の曲線は、(2)式の粒子間すべり摩擦力が小さいほど大きく傾く（つまり、粒子間すべり摩擦力が小さいほど圧縮しやすい）という傾向が示された。

謝 辞

本研究は、宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所・超高速衝突実験施設の支援、および、ホソカワ粉体工学振興財団研究助成（15116）と科学研究費（25400453）により行った。

参 考 文 献

- [1] Goodrich C.A., Hartmann W.K., O'Brien D.P., Weidenschilling S.J., Wilson L., Michel P., Jutzi M., Origin and history of ureilite material in the solar system: The view from asteroid 2008 TC3 and the Almahata Sitta meteorite, *Meteoritics & Planetary Science*, 50 (2015) 782–809. DOI: 10.1111/maps.12401
- [2] Consolmagno G.J., Britt D.T., Macke R.J., The significance of meteorite density and porosity, *Chemie der Erde—Geochemistry*, 68 (2008) 1–29. DOI: 10.1016/j.chemer.2008.01.003
- [3] Yasui M., Arakawa M., Compaction experiments on ice-silica particle mixtures: Implication for residual porosity of small icy bodies, *Journal of Geophysical Research: Planets*, 114 (2009) E09004. DOI: 10.1029/2009JE003374
- [4] Schräpler R., Blum J., von Borstel I., Güttler C., The stratification of regolith on celestial objects, *Icarus*, 257 (2015) 33–46. DOI: 10.1016/j.icarus.2015.04.033
- [5] Jutzi M., Michel P., Hiraoka K., Nakamura A.M., Benz W., Numerical simulations of impacts involving porous bodies: II. Comparison with laboratory experiments, *Icarus*, 201 (2009) 802–813. DOI: 10.1016/j.icarus.

- 2009.01.018
- [6] Wünnemann K., Collins G.S., Melosh H.J., A strain-based porosity model for use in hydrocode simulations of impacts and implications for transient crater growth in porous targets, *Icarus*, 180 (2006) 514–527. DOI: 10.1016/j.icarus.2005.10.013
- [7] Miyamoto H., Yano H., Scheeres D.J., Abe S., Barnouin-Jha O., Cheng A.F., Demura H., Gaskell R.W., Hirata N., Ishiguro M., Michikami T., Nakamura A.M., Nakamura R., Saito J., Sasaki S., Regolith migration and sorting on asteroid itokawa, *Science*, 316 (2007) 1011–1014. DOI: 10.1126/science.1134390
- [8] Omura T., Nakamura A.M., Experimental study on compression property of regolith analogues, *Planetary and Space Science*, 149 (2017) 14–22. DOI: 10.1016/j.pss.2017.08.003
- [9] Duran J., *Sands, Powders, and Grains: an Introduction of Physics of Granular Materials.* (Trans. Reisinger, A.) Springer-Verlag, New York, 2000.
- [10] Johnson K.L., Kendall K., Roberts A.D., Surface energy and the contact of elastic solids, *Proceedings of the Royal Society of London A Mathematical and Physical Sciences*, 324 (1971) 301–313. DOI: 10.1098/rspa.1971.0141
- [11] Dominik C., Tielens A.G.G.M., The physics of dust coagulation and the structure of dust aggregates in space, *The Astrophysical Journal*, 480 (1997) 647–673.

外部発表成果

論文発表

1. Omura T., Nakamura A.M., “Experimental study on compression property of regolith analogues”, *Planetary and Space Science*, 149 (2017) 14–22. DOI: 10.1016/j.pss.2017.08.003

口頭・ポスター発表

1. Omura T., Nakamura A.M., “Experimental study on compression property of regolith analogues”, *The 9th meeting on Cosmic Dust, Tohoku Univ.* (Sendai, Aug 15–19, 2016). (poster)
2. 大村 知美, 中村 昭子, “室内実験によるレゴリス最表層密度進化の研究”, *日本惑星科学会 2016 秋季講演会, ノートルダム清心女子大学カリタスホール* (岡山市, 2016 年 9 月 12–14 日). (口頭)
3. 大村 知美, 中村 昭子, “振動による微粉体の圧縮特性に関する実験的研究”, *日本物理学会第 72 回年次大会, 大阪大学豊中キャンパス* (豊中市, 3 月 17–20 日, 2017). (ポスター)
4. Nakamura A.M., Ogawa R., Omura T., Kiuchi M., Suzuki A., Hasegawa S., “Regolith on iron bodies”, *JpGU-AGU Joing Meeting 2017, Makuhari Messe* (Chiba, May 20–25, 2017). (poster)
5. Nakamura A.M., Nagaoka H., Hasegawa S., “Fragmentation and consolidation of brittle impactors due to high-velocity collisions with the regolith”, *80th Annual Meeting of the Meteoritical Society, Santa Fe* (New Mexico, USA, July 23–28, 2017). (poster)



15117

白金触媒粒子を用いた群衆退避行動に関する実験的研究

Experimental Study Simulating Dynamical Features
of Escape Panic Using Pt Catalytic Particles

研究代表者 Research leader: 伴 貴彦 Takahiko BAN

大阪大学大学院基礎工学研究科 講師

Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Associate Professor

E-mail: ban@cheng.es.osaka-u.ac.jp

抄 録

自発的に対称性を破り運動性を示すアクティブマターの運動方向を制御する方法を確立する。Pt触媒を含浸したゲル粒子を過酸化水素水中に導入すると、不規則な方向に自発的に運動する。Ag濃度勾配存在下では、正の走化性を、Pb²⁺濃度勾配存在下では、負の走化性を示した。これらの走化性機能を利用すると、閉鎖空間からの群衆退避行動の模擬実験を安全かつ簡便で再現性のある方法で行うことができる。

ABSTRACT

We have investigated a steering method to maintain the orientation of active matter that moves by spontaneously breaking the symmetry in a homogenous field. When PVA gel particles loaded with Pt are introduced in a hydrogen peroxide solution, they moves in different directions. In the presence of a concentration gradient of Ag⁺, they exhibit a positive chemotaxis, whereas in the presence of a concentration gradient of Pb²⁺, they exhibit a negative chemotaxis. We utilize this chemotactic motion for safe, feasible and reproducible methods to simulate the dynamical features of escape panic.

研究背景と目的

地震や火災などの緊急災害によって群衆が建造物から退避する際に出口に人々が殺到することで人的な障害が形成され多くの犠牲者が出る要因となっている。このパニック時の人的被害を防ぐために群衆の退避行動に基づいた建造物の設計が重要視されている。群衆退避行動に関する数値シミュレーション研究は過去に行われて

おり“faster is slower”と呼ばれる速く逃げようとすればするほど人的な障害により避難時間が遅くなってしまう群衆行動が知られている(Helbing D. et al., 2000)。しかしながらこのシミュレーション結果を検証するために、既存の研究では、数人から30人程度の歩行者を用いた小規模な人体実験は行われているが、個体差による再現性の低下や、経済のおよび安全面などを危惧し人口密度を増加したり規模を拡大し

た実験には大きな制約が生じるという問題点が存在する。現時点では、様々な条件および規模で群衆退避行動に関する高性能に制御された実験が存在しないため、導出された数理モデルやシミュレーション結果を正確に検証することができず、シミュレーション結果に基づいて逆に実験結果を検討しているのが現状である。そのため、理論的および数値解析的に提案された群衆退避行動に関する建築物の設計指針を、実際に応用するには至っていない。

そこで本研究では生物のように自ら目標に向かって移動するアクティブマターを用いて群衆退避のモデル実験に関する基礎研究を行う。アクティブマターとは、非平衡状態の中でも特に一様等方な外場という条件の下で、対称性を破った運動や変形を持続的に起こすような物質である。アクティブマターの例として一例をあげると、過酸化水素水中に Pt 粒子を導入すると過酸化水素を分解する過程で生じる電子の流れと酸素気泡の生成により、Pt 粒子自身が駆動する。この粒子自身を群衆に模して閉鎖空間からの退避行動の実験を行いたいが、均一な濃度場では運動方向を制御することができない。そこで我々は、金属イオンの空間的な濃度勾配を人工的に設けることにより、Pt 粒子の運動方向を制御する方法を確立する。Pt 触媒を包含するゲル粒を球形に成型し、 Ag^+ と Pb^{2+} の二種類の金属イオンを用いて、運動方向の制御を試みた。

研究 方 法

1. ゲル粒子の作製方法

市販の Pt 粒子では粒径がそろっておらず対称性がないため、対称性が破れていないアクティブマターとして Pt を含んだ球形のゲルを作製して実験を行った。人工イクラとしても知られているアルギン酸カルシウムゲルをマトリックスとして使用する (Maeda K. et al., 2012)。20% w/w に調製した塩化カルシウム水溶液をマイクロチューブに予め加え、その溶液

上部にキャピラリーエンハンサー (NARISIGE, PC-10) によって口径を 200 μm に成型したキャピラリー管を設置する。そのキャピラリー管に Pt 粒子を適量含んだ 1.0% w/w のアルギン酸水溶液をマイクロピペットを用いて加え、このマイクロチューブを遠心分離機に回転速度 6000 rpm で回転させキャピラリー管から Pt 粒子を含んだアルギン酸の液滴を吐出させる。その液滴が塩化カルシウム水溶液に接触すると瞬時にゲル化が進行し、Pt 粒子を含んだ球形のゲル粒子が完成する。

2. 化学信号の濃度勾配

Pt 粒子を含んだゲルの運動方向を制御するために、化学信号として Ag^+ および Pb^{2+} を容器中に局在化する必要がある。化学信号を含浸する物質として、ブロック状に成型したポリビニルアルコール (PVA) ゲルを用いた。架橋剤としてグルタルアルデヒドを用い、酸を触媒として PVA と共に混合するとアセタール化が進行し、強固に結合した PVA ゲルが形成され、それを 5 mm 角の立方体に成型した。流水を用いて酸を抜いた立方体のゲルを Ag^+ および Pb^{2+} が所定の濃度に設定した水溶液に沈めて緩やかに攪拌した状態で一日放置し金属イオンをゲル中に含浸させた。そのように作製したゲルを、10 vol% 過酸化水素水中に設置し、Pt 含浸型ゲル粒子の運動の様子を測定した。

研 究 成 果

1. 走化性

100 mM Ag^+ および Pb^{2+} を含浸したゲルをペトリ皿の中心から約 15 mm 離れたところに設置し、Pt 含浸型ゲル粒子を多数含んだ水溶液 100 μL をペトリ皿中心に加え、ゲル粒子の運動の様子を高速カメラ (KEYENCE, VH-Z100R) で撮影し、その軌跡を求めた (図 1)。比較のために金属イオンが含まれていないゲルを設置したときのゲル粒子の様子も測定した。金属イオンを含んでいない場合、ゲル粒子は

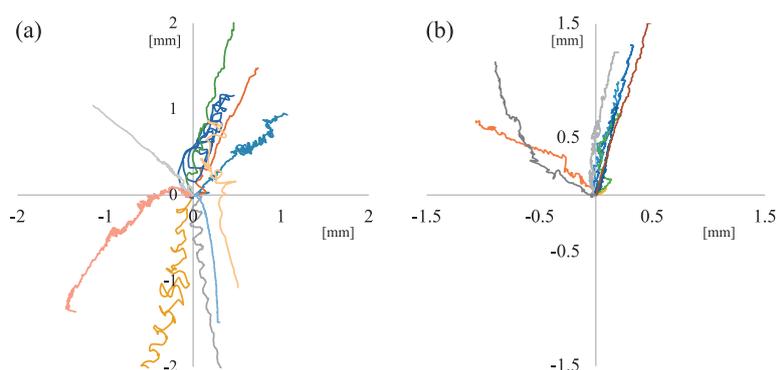


Fig. 1 Trajectories of gel particles loaded with Pt (a) in the absence of metal ion and (b) in the presence of the concentration gradient of Ag^+ in 10 vol% hydrogen peroxide solution. A gel block containing 100 mM Ag^+ is formed at distance of 15 mm from the center.

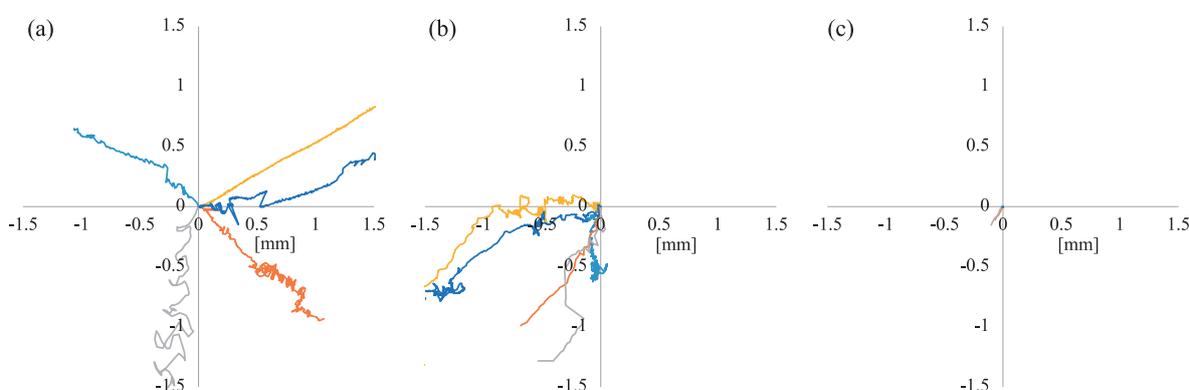


Fig. 2 Trajectories of gel particles loaded with Pt in 10 vol% hydrogen peroxide solution containing (a) 0.50 mM, (b) 0.80 mM, and (c) 0.90 mM Pb^{2+} .

様々な方向に移動するが、 Ag^+ 存在下では、全ての粒子がゲルが存在する方向に移動し、正の走化性を示した。一方、 Pb^{2+} 存在下では、ゲル粒子は全く動かなかった。

粒子の定量的な運動解析に平均二乗変位 $\langle \Delta L^2 \rangle$ を用いた。次式を実験から得られた MSD に適合すると、運動速度 V [mm/s] と有効拡散係数 D [mm²/s] 求められる (Howse J.R. et al., 2007)。

$$\Delta L^2 = 4D\Delta t + \frac{V^2\tau_R^2}{2} \left[\frac{2\Delta t}{\tau_R} + e^{-2\Delta t/\tau_R} - 1 \right] \quad (1)$$

ここで τ_R は回転拡散係数の逆数である。 Ag^+ 存在下と非存在下における速度と、有効拡散係数はそれぞれ以下ようになった。

Ag^+ の存在の有無にかかわらず、速度と有効

Table 1 Velocity and effective diffusion coefficient of gel particles loaded with Pt in the presence and absence of the concentration gradient of Ag^+ .

	V [mm/s]	D [mm ² /s]
none	0.63 ± 0.13	0.35 ± 0.14
Ag^+	0.61 ± 0.11	0.37 ± 0.14

拡散係数は同じ値を示した。有効拡散係数は通常の熱運動による拡散係数と比べて二ケタほど大きくなる。そのため粒子の運動はブラウン運動が要因ではない。

Pb^{2+} 存在下では、Pt の触媒作用が阻害されるため、その影響を利用して負の走化性について検証した。ゲルに含浸する濃度を変えて、Pt 含浸型ゲル粒子の運動の軌跡を図 2 に示す。濃

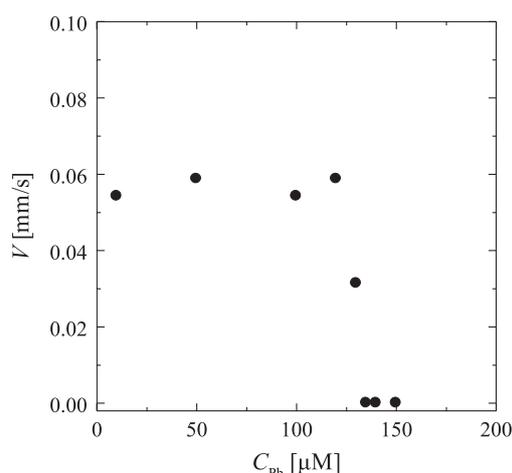


Fig. 3 Bifurcation of gel particles loaded with Pt in the homogeneous concentration field of Pb^{2+} .

度が低い場合は、各方向にゲル粒子は移動するが、0.6 mM を超えると、負の走化性が顕著になり、1.0 mM 以上では全く動かなくなった。これらの結果より、金属イオンの濃度勾配を設けると粒子の運動方向を制御できることが分かった。

Ag^+ と Pb^{2+} 存在下において Pt 含浸型ゲルの運動挙動が大きく異なる理由は、Pt 表面で金属イオンが還元され堆積した結果生じる電極反応が、粒子表面の自由エネルギーを変化させて、濡れ特性が変化し、運動性の変化が生じたものと考えられる (Kagan D. et al., 2009)。

2. 分岐現象

均一濃度場で自走運動する Pt 触媒は対称性を自発的に破り、運動性を発現する能力がある。その発現は系の非線形性に起因するため、非線形性特有の分岐現象が見られる可能性がある。Pt 触媒と金属イオンとの相互作用によって生じる分岐現象の検証を行った。 Pb^{2+} が均一に存

在する過酸化水素水中の Pt 含浸型ゲル粒子の運動速度と Pb^{2+} 濃度の関係を図 3 に示す。 Pb^{2+} 濃度が 132 μM 以上のとき、ゲル粒子は運動を示さなかったが、その濃度以下では、運動速度が徐々に上昇しやがて一定値に近づいた。この濃度に依存した不連続な挙動は典型的な pitchfork 型の分岐現象である。

3. 結言

Ag^+ と Pb^{2+} を用いて Pt 含浸型ゲルの運動制御を試みた。 Ag^+ 濃度勾配存在下では、正の走化性を、 Pb^{2+} 濃度勾配存在下では、負の走化性を示した。また、 Pb^{2+} の濃度均一場では、濃度が分岐パラメーターとなる pitchfork 型の分岐現象が観測された。このような走化性機能を持つ Pt 含浸型ゲルを集団化すれば、閉鎖空間からの群衆退避行動の模擬実験を安全かつ簡便で再現性のある方法で行うことができる。

参考文献

- Helbing D., Farkas I., Vicsek T., Simulating dynamical features of escape panic, *Nature*, 407 (2000) 487. DOI: 10.1038/35035023
- Howse J.R., Jones R.A.L., Ryan A.J., Gough T., Vafabakhsh R., Golestanian R., Self-motile colloidal particles: from directed propulsion to random walk, *Physical Review Letters*, 99 (2007) 048102.
- Kagan D., Calvo-Marzal P., Balasubramanian S., Sattayasamitsathit S., Manesh K.M., Flechsig G.-U., Wang J., Chemical sensing based on catalytic nanomotors: motion-based detection of trace silver, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 12082–12083. DOI: 10.1021/ja905142q
- Maeda K., Onoe H., Takinoue M., Takeuchi S., Controlled synthesis of 3D multi-compartmental particles with centrifuge-based microdroplet formation from a multi-barrelled capillary, *Advanced Materials*, 24 (2012) 1340–1346. DOI: 10.1002/adma.201102560



15118

微粒子を利用した疎水性粉体の水への分散技術の開発

Development of Techniques for Dispersion of
Hydrophobic Powder in Water Using Particles

研究代表者 Research leader: 山本 徹也 Tetsuya YAMAMOTO

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: yamamoto.tetsuya@material.nagoya-u.ac.jp

抄 録

本研究では疎水性粉体であるカーボンナノチューブ（CNT）表面を高分子微粒子で in-situ 被覆し、水中へ分散する技術を開発した。CNT 表面に水和層を形成するために、*N*-ビニルアセトアミドで被覆し、立体反発効果で水中での分散安定性を確保した。つぎに、静電的な相互作用を利用し、正帯電のポリメタクリル酸メチル（PMMA）微粒子を吸着させた。これらのポリマーはソープフリー乳化重合により合成した。表面修飾した CNT の水和層と PMMA 微粒子の静電相互作用により in-situ 吸着技術の開発に成功した。

さらに CNT 複合高分子粒子を合成する方法を開発し、その力学物性を評価した。CNT の表面は混酸処理により親水性を付与した。この CNT とベンジルメタクリレートモノマーによりピッカリングエマルジョンを調製した。CNT の表面帯電により複合微粒子のサイズを制御した。未処理の CNT をモノマー中に分散させておき、CNT 内包型複合高分子微粒子を合成し、その力学物性を向上することに成功した。

ABSTRACT

A technique for the in-situ adsorption of polymer particles on carbon nanotubes was developed. First, the surfaces of carbon nanotubes (CNTs) were coated with poly(*N*-vinyl acetamide) (PNVA) to give them hydrophilicity with good dispersion stability in water due to a steric effect between the hydration layers. Second, the hydrophilic CNTs were covered with polymethyl methacrylate (PMMA) particles bearing positive charges—synthesized using cationic initiator—through electrostatic interactions. These polymers were prepared by soap-free emulsion polymerization. The in-situ adsorption of PMMA particles on surface CNTs were attributed to the hydration layers of the modified CNTs, and electrostatic interactions between PMMA particles and the modified CNTs.

A method for synthesizing composite polymer particles with CNTs was developed, and the particles' mechanical properties were evaluated. The surfaces of CNTs were modified by acids to increase their hydrophilicity. Then, a Pickering emulsion was formed using liquid benzyl methacrylate monomer and the modified CNTs. The surface charge of the modified CNTs greatly influenced the surface coverage and size of the composite particles. When untreated CNTs were added to the monomer phase, the mechanical properties of the composite polymer particles were successfully improved because the incorporated CNTs worked well as fillers.

研究背景と目的

近年、カーボンナノチューブやグラフェンのような疎水性粉体を水へ分散させて成膜する研究が盛んに行われている。これらの炭素ナノ材料が高い力学物性と導電性を示すので、複合材料にこのような機能性を付与するのが主な目的であると考えられる。一般に疎水性粉体を水に分散させる場合には、これに適した界面活性剤を合成し、粉体に吸着させて分散させることが行われている。われわれのグループでは炭素繊維に吸着する高分子微粒子の合成に成功しており^[1]、この現象を疎水性粉体に適用し、水に分散させる方法を開発することを本研究の目的としている。対象とする疎水性粉体として、カーボンナノチューブ (CNT) を扱うことにする。具体的な研究項目を以下に記す。

- ① ソープフリー乳化重合では合成した高分子微粒子の帯電状態を正、負に任意に制御できるので^{[2],[3]}、帯電状態がCNT表面への吸着現象に与える影響について精査する。一般にCNT表面へ静電相互作用を利用して、高分子微粒子を吸着させると、電気二重層が圧縮され沈殿する (図 1a)。本研究では、CNTを水溶性高分子で被覆し、水中で立体反発による分散安定性を確保した後に、静電相互作用でCNT表面へ高分子微粒子を吸着させる手法を開発する (図 1b)。
- ② CNTを複合化させた高分子微粒子を合成し、その力学物性を評価する。また粒子膜を作製し、電子デバイスへの応用を目的とした導電性フィルムの作成を試みる。

研究方法

① CNT表面への高分子と高分子微粒子の被覆

両親媒性モノマーである *N*-ビニルアセトアミド (NVA) を重合し、生成したPNVA水溶液にCNTを添加し、超音波照射を1時間行い、ろ過洗浄し水中に分散させた。両親媒性のPNVAがCNT表面に被覆され、このCNTにソープフリー乳化重合によって合成された正帯電のPMMA粒子を添加し攪拌させ、ろ過洗浄することにより調製した。

② CNT被覆複合微粒子の合成

CNTを混酸 ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 = 3/1$) 中で 70°C で加熱し表面処理を行った。混酸中で処理されたCNTは従来のCNTの疎水部と付与された親水部により、界面活性性を有する。この界面活性性を有するCNT (以下、界面活性CNT) を用いて、油溶性開始剤AIBNを溶解したベンジルメタクリレート (BMA) モノマー滴を分散させる。そして加熱し、モノマー滴を重合させることで、CNT被覆高分子複合粒子を合成した (図 2a)。粒子表面積のうち、CNTが占める表面積の割合を表面被覆率 θ と定義した。

③ CNT内包微粒子の合成

実験方法②に、あらかじめモノマーに未処理のCNTを添加し、モノマー滴内部にCNTを内包したエマルションを調製した。そして、重合を行うことでCNTを内包したポリマー微粒子を合成した (図 2b)。

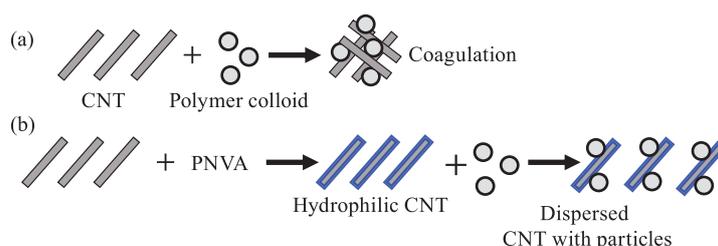


Fig. 1 Schematic representation of carbon nanotubes dispersed in water using polymer colloid.

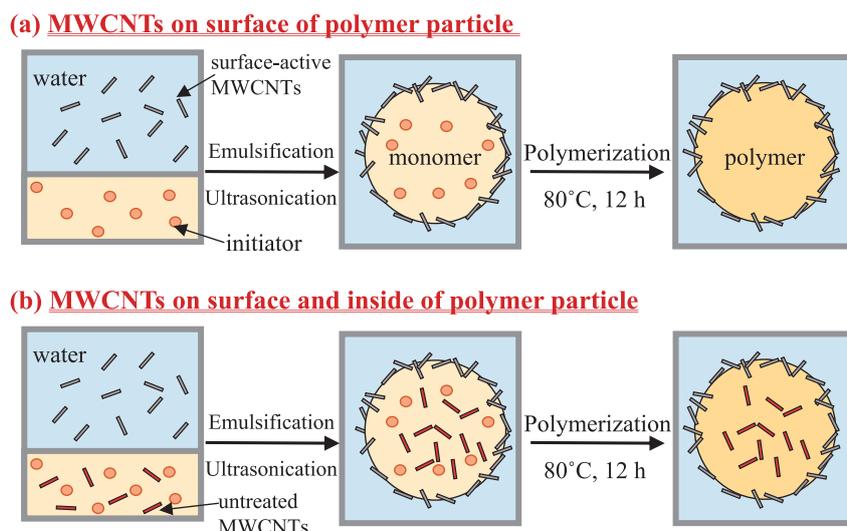


Fig. 2 Schematic diagrams of the syntheses of the composite polymer particles, which were classified into two types: (a) MWCNTs on the particle surface, (b) MWCNTs inside and on the surface of the polymer particle.

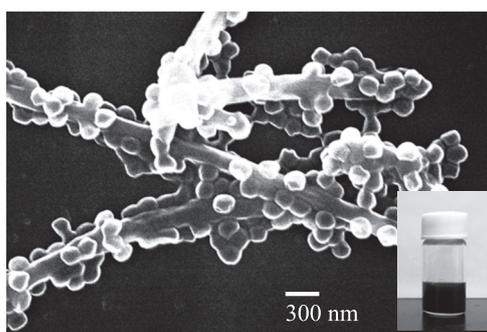


Fig. 3 SEM image of CNT modified by PNVA and PMMA and photo of its solution.

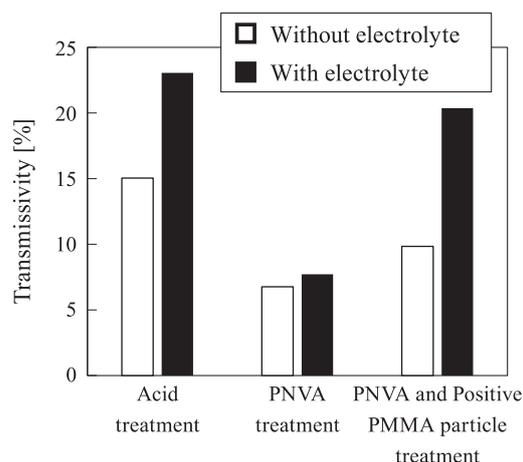


Fig. 4 Transmissivities of the MWCNT colloids upon each treatment at a wavelength of 300 nm before and after the addition of potassium chloride.

研究成果

図3はPNVAと正帯電を示すPMMA微粒子で表面修飾したCNTのSEM像である。PNVAで被覆したCNTのゼータ電位は負であった。負帯電のPMMA微粒子を用いた場合、このような吸着を観察することはできなかったことより、in-situ吸着は静電相互作用に起因するものと言える。

図4は電解質を添加したときの凝集・分散の挙動を紫外可視分光光度計による透過率測定で評価した。PNVAで表面処理したCNTは水和層による立体反発効果により電解質の影響を受けないことが分かる。しかし、PMMA微粒子

を吸着させた場合、電解質の添加により凝集が起これ、透過率が上昇した。CNT表面に吸着した微粒子は帯電しているため、電解質の影響を受けることが明らかになった。以上より、両親媒性ポリマーのPNVAを被覆することにより、立体反発効果でCNTを水中で分散させることが可能である。表面の親水化により、CNTs表面の濡れ性が向上し、PMMA微粒子を静電的に吸着させることができ、その粒子の静電反発によりCNTを分散させることに成功した。

つぎに CNT 複合高分子微粒子の調製について述べる。混酸処理時間の増加に伴い、CNT のゼータ電位が負に強くなることが分かっている。これは CNT 表面にカルボキシル基等の含酸素官能基が導入されたためである。研究方法②において、各ゼータ電位の界面活性 CNT を用いて合成された PBMA/CNT 複合微粒子の SEM 像を図 5 に示す。表面電位が小さいほど、表面被覆率と粒子径ともに増大していることが分かる。これは CNT の親油性が強く油滴表面に吸着しやすくなったことが原因であると考えられる。また表面に存在する界面活性 CNT 間に働く斥力が弱くなるため、油滴同士が凝集しやすく、粒子径が増大したと推察される。

研究方法③において、ゼータ電位が -10.2 mV の界面活性 CNT を用いて合成された PBMA/CNT 複合微粒子の表面形態と断面観察結果を図 6 に示す。CNT を内包することで、表面被覆率が $\theta = 85.1\%$ に向上することが分かった。これは表面に吸着した CNT と粒子内部の CNT 間に相互作用が働き、粒子表面の CNT の脱着を抑制できたためだと考えられる。このようにして

合成した CNT 複合微粒子の力学物性を微小圧縮試験機により測定した。球形粒子を圧縮した場合には、内部に働く引張応力によって変形・破壊が生じる。粒子が 10% 変位した時の荷重を測定し、10% 変位時の強度を算出し、10% 変位時の圧縮弾性変形特性 K_{10} を算出した。その結果を表 1 に示す。CNT を内包することにより、複合微粒子の力学物性が向上していることが明らかになった。

調製した CNT 複合微粒子をイミドフィルム上に滴下し、 80°C で 12 時間乾燥させ粒子膜を作った。その後、 $120 \sim 160^\circ\text{C}$ で 5～8 分間加熱し、粒子を溶融させ、複合フィルム成形体を調製した (図 7)。調製したフィルム成形体を光学顕微鏡により観察した (図 8)。得られた

Table 1 Compressive modulus of each type of composite particle evaluated by compaction testing.

Sample	MWCNTs ($\theta = 2.44\%$)	MWCNTs ($\theta = 52.1\%$)	MWCNTs ($\theta = 85.1\%$)
K_{10} [kgf mm ⁻²]	19-41	74-138	198-368

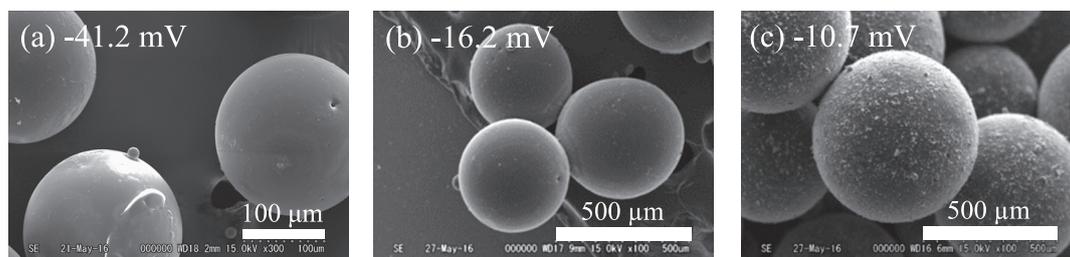


Fig. 5 Influence of zeta potential of modified CNT on surface coverage and particle size.

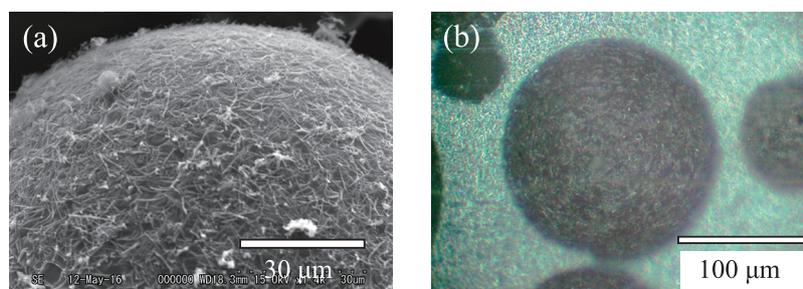


Fig. 6 (a) SEM images of the surface morphology of the synthesized composite particles and (b) optical microscope images of a cross section.



Fig. 7 Schematic diagram of the synthesis of the composite film from the composite particles.

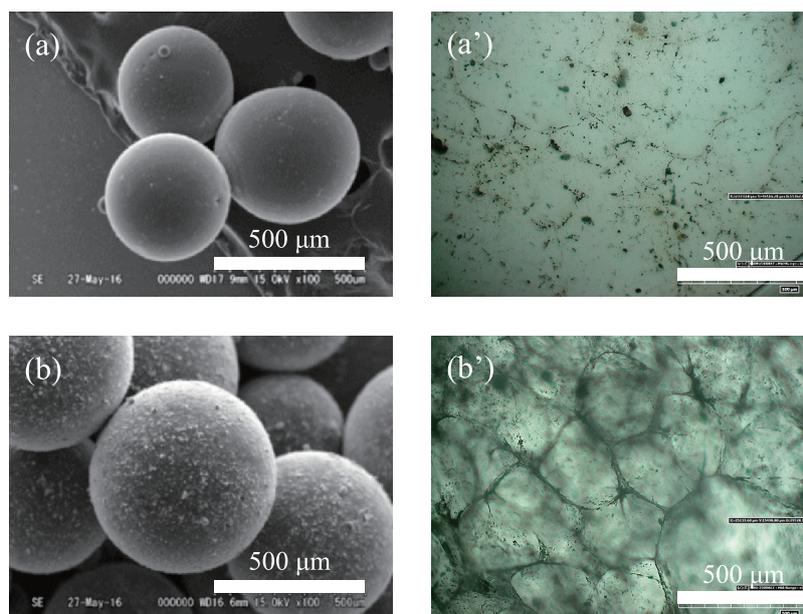


Fig. 8 Morphologies of the composite particles observed by SEM and optical micrographs of the composite films: (a and a') $\theta = 2.4\%$ PBMA, (b and b') $\theta = 52\%$ PBMA.

成形体を直流2端子法により電圧と電流を測定し、複合フィルムの電気伝導度を算出した。表面被覆率 θ が2.4%の複合粒子を用いた場合、導電性は検出されなかった。これはCNTがフィルム中で不連続に繋がっているためだと考えられる。表面被覆率 θ が52.1%の複合微粒子を用いた場合、電気伝導度は 1.5 S m^{-1} となった。原料である複合微粒子の表面部だけにCNTが存在することで、粒子表面でCNT同士が接続し、導電性が発現したと考えられる。既往の研究ではCNTを樹脂中で均一に分散させ、CNT同士が樹脂中で接触点を作ることで導電性を発現させている^[4]。それに対し、本研究では複合微粒子表面に存在するCNTのみで導電性を発現させているため、0.1-0.2 wt%という少ないCNT添加量で、既往の研究よりも高い電気伝

導度を示す複合フィルムが調製できたと考えられる。

本提案する高分子コロイドを用いた疎水性粉体の水分散技術は、従来の疎水性粉体を界面活性剤などで分散させていた技術と同等の効果が期待される。また疎水性粉体のみならず、バルク材料である炭素繊維へ微粒子を吸着させることによる炭素繊維強化プラスチック等の複合材料強度の向上にも貢献できる。粉体工学、炭素材料と複合材料分野を横断する材料開発のための要素技術として期待される。

参考文献

- [1] Yamamoto T., Uematsu K., Irisawa T., Tanabe Y., Enhancement of surface adhesion between thermoplastic resin and carbon fiber using polymer colloids, The

- Journal of Adhesion, 93 (2017) 943-948. DOI: 10.1080/00218464.2016.1189332
- [2] Yamamoto T., Nakayama M., Kanda Y., Higashitani K., Growth mechanism of soap-free polymerization of styrene investigated by AFM, Journal of Colloid and Interface Science, 297 (2006) 112-121. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.10.025
- [3] Yamamoto T., Synthesis of micron-sized polymeric particles in soap-free emulsion polymerization using oil-soluble initiators and electrolytes, Colloid and Polymer Science, 290 (2012) 1023-1031. DOI: 10.1007/s00396-012-2618-x
- [4] Bauhofer W., Kovacs J.Z., A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites, Composites Science and Technology, 69 (2009) 1486-1498. DOI: https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.06.018

外部発表成果

論文発表

1. Yamamoto T., Toyoda N., In-situ adsorption of polymer particles on multi-wall carbon nanotubes using colloidal techniques, Colloid and Interface Science Communications, 20 (2017) 1-4. DOI: 10.1016/j.colcom.2017.07.003
2. Yamamoto T., Kawaguchi K., Synthesis of composite polymer particles with carbon nanotubes and evaluation of their mechanical properties, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 529 (2017) 765-770. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.05.075
3. Yamamoto T., Uematsu K., Irisawa T., Tanabe Y., Controlling of the interfacial shear strength between thermoplastic resin and carbon fiber by adsorbing polymer particles on carbon fiber using electrophoresis, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 88 (2016) 75-78. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.05.021
4. 山本 徹也, 上松 克匡, 入澤 寿平, “炭素繊維強化熱可塑性樹脂の高性能化を実現するコロイド技術”, 平成 28 年度繊維学会年次大会 (2016).
5. 山本 徹也, 上松 克匡, 入澤 寿平, “炭素繊維強化熱可塑性樹脂の高性能化を実現する高分子微粒子の設計”, 粉体工学会 2016 年度春期研究発表会 (2016).
6. 川口 勘, 山本 徹也, “界面活性カーボンナノチューブを用いた高分子 / カーボンナノチューブ複合微粒子の合成”, 化学工学会第 48 回秋季大会 LP256 (2016).
7. 川口 勘, 山本 徹也, “カーボンナノチューブ複合高分子微粒子の調製とその物性評価”, 化学工学会第 82 年会 F301 (2017).
8. 豊田 直也, 山本 徹也, “CNTs/ 高分子微粒子によるナノコンポジットの合成”, 化学工学会第 82 年会 PC208 (2017).
9. 山本 徹也, 川口 勘, 豊田 直也, 牧野 雄太, “炭素ナノ材料の樹脂中分散技術の開発と力学物性評価”, 粉体工学会 2017 年度春期研究発表会 (2017).
10. 山本 徹也, 牧野 雄太, 上松 克匡, “CFRP の粉砕によるリサイクル複合材料への適用”, 粉体工学会第 52 回技術討論会 (2017).

口頭・ポスター発表

1. 山本 徹也, 上松 克匡, 入澤 寿平, “炭素繊維



15119

振動放射音によるボールミル内の粉碎状態推定法の開発

Development of an Estimation Method for Grinding State by Radiated Sound from a Ball Mill



研究代表者 Research leader: 吉田 達哉 Tatsuya YOSHIDA

福井大学学術研究院工学系部門 講師

Faculty of Engineering, University of Fukui, Senior Assistant Professor

E-mail: t-yoshi@u-fukui.ac.jp

抄 録

ボールミルは稼働時に振動や衝突音が発生し、それらはミル内部の状態と関係がある。本研究ではミル稼働時の振動や音圧から被粉碎物の粒子径の推定に必要な知見を得るためのシミュレーション手法を開発した。ミル内部の媒体及び被粉碎物の運動を個別要素法によってシミュレーションすることで、ミル壁面への衝突力を予測する。そして、その衝突力をもとにミルの有限要素振動解析を行うことで、ミルの振動を計算する。最終的に、ミル表面に複数の点音源が存在すると仮定し、ミル壁面の振動に伴う放射音を予測する。このシミュレーション手法を用いて、ミルの運転条件として回転数を変化させた場合の放射音への影響を再現できることを確認した。また、被粉碎物の粒子径が変化した場合の解析を行い、粒子径の減少により音圧も減少することが確認でき、ミル内部の状態と放射音の関係を明らかにできると考えられる。

ABSTRACT

During grinding operations, ball mills emit high levels of vibration and sound. The vibration and sound relate to internal state and operation condition of mills. In this study, we develop a simulation model for operating ball mills to characterize the relationship between the internal states and the vibration and sound of the mill. The motion of the balls is calculated based on the discrete-element method. Simultaneously, collision force between the balls and the mill wall are calculated. The collision force is used as the input for a vibration analysis of the mill wall by the finite-element method. After that, assuming that there are many point sound sources on the surface of the mill, radiated sound is calculated from the vibration of the mill wall. The model can estimate the influence of operation condition on radiated sound and can clarify the relation between internal state and radiated sound.

研究背景と目的

ボールミル運転時には、媒体や被粉碎物がミル壁面に衝突することでミルが振動して音を放射するが、ミルの振動や音はミルの運転状態や内部の状態と関係がある。また、粉碎が進むにつれ、破碎物の粒径が変化することで、内部の運動状態が変化し、ミルの振動にも影響を及ぼし、放射音も変化する。そのため、この放射音の変化はボールミルによる粉碎作業において有用であり、様々な運転状態における振動や音に関する解析が行われている^[1]。また、運転時の音の計測値を用いた実験的な自動運転に関する研究^[2]が行われている。

運転時の内部状態の把握が粉碎作業において重要となるが、直接内部の状態を直接計測することは容易ではない。ミル内部の状態を直接計測する方法として、媒体内部にセンサを組み込み媒体の運動を計測する方法^[3]が考案されているが、使用するセンサや媒体の大きさなどにより計測条件が制限される。一方、DEM(Distinct Element Method, 個別要素法)による解析を行うことで各媒体ごとの運動を求めることができ、媒体の速度分布や衝突力などの内部状態を再現できることが報告されている^{[4],[5]}。また、Hosseiniら^[6]は、予め複数のミル上の入力点における衝撃力と音圧観測点における音圧の伝達関数を実験的に求めておき、DEMシミュレーションにより媒体がミル内壁へ衝突した際の衝撃力を求めて、その衝撃力を入力として伝達関数に基づき放射音の音圧を予測している。ミル内部の状態と振動や放射音などとの関連性を明らかにすることができれば、実際のミル運転時の振動や音の計測データから粉碎状態などを推定できると考えられる。そのうえで、シミュレーションを用いてミル内部の状態(特に粉碎物の粒径)が変化した時の振動および放射音を予測することができれば、ミル内部の状態と振動および放射音の関連性を明らかにするための非常に有用な手法となりうる。

本研究では、ミルの振動および放射音を用い

て内部状態を推定するための知見を得るためのシミュレーション技術の開発を目的とした。まずボールミル運転時の振動放射音を解析するためのシミュレーションモデルを構築する。ミル内部状態の予測には個別要素法を用いてミル壁面への衝撃力とその作用点を算出する。その衝撃力をもとにミル壁面の有限要素振動解析を行うことで、振動状態を予測する。そして、ミル表面に複数の音源が存在すると仮定し、それらの音源から放射される音の音圧を予測する。このシミュレーション手法によりミルの回転数を変化させた場合と被粉碎物の粒径を変化させた場合のミル内部の媒体の運動、ミル壁面の振動および放射音を解析することで、ミルからの放射音と内部の状態との関連性について検討する。

研究方法

1. シミュレーションモデル

1.1 媒体および被粉碎物の運動解析

個別要素法^[7]を用いてミル運転時の媒体および被粉碎物の3次元空間における運動を解析する。その際、媒体および被粉碎物を粒子要素でモデル化し、粒子要素同士が接触した場合の相互作用力を図1に示すフォークトモデルに基づき計算する。粒子間の相互作用力より粒子*i*の運動方程式は以下のように記述できる。

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{x}_i}{dt^2} = m_i \mathbf{g} + \Sigma \mathbf{F}_{nj} + \Sigma \mathbf{F}_{sj} \quad (1)$$

$$I_i \frac{d^2 \boldsymbol{\theta}_i}{dt^2} = \Sigma \mathbf{T}_j \quad (2)$$

ここでは m_i は粒子 i の質量、 I_i は粒子 i の慣性モーメント、 \mathbf{x}_i は粒子 i の位置ベクトル、 $\boldsymbol{\theta}_i$ は粒子 i の回転変位ベクトル、 \mathbf{g} は重力ベクトル、 \mathbf{F}_{nj} は粒子 j と接触したときの法線方向の接触力、 \mathbf{F}_{sj} は粒子 j と接触したときの接線方向の接触力、 \mathbf{T}_j は粒子 j と接触することで生じるモーメントである。せん断方向に関しては、反発力と減衰力に加えて摩擦力を考慮する。すべての

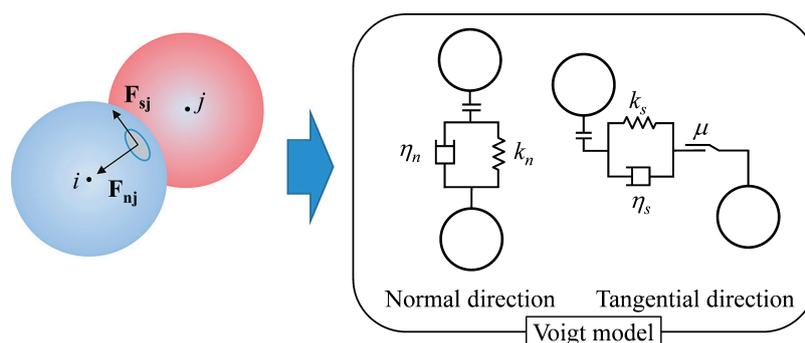


Fig. 1 Voigt model.

粒子について、上記の運動方程式を数値積分することで粒子要素の3次元空間での運動を再現することができる。粒子要素とボールミル内壁が接触した場合も粒子要素同士の接触力と同様に接触力を計算し、その接触力を次節に示すミルの振動解析の入力とする。

1.2 振動解析

本研究では、媒体の衝撃の影響が最も大きいと考えられるミル円筒壁部分のみを有限要素法によりモデル化した。円周方向および回転軸方向に要素分割し、1節点あたり6自由度を有する四角形平板シェル要素を用いた。材質は炭素鋼（縦弾性率 205 GPa, ポアソン比 0.3）としてモデル化した。個別要素法による媒体の運動解析により求めた媒体とミルの接触力を振動入力としてミル壁面の時刻歴振動応答解析を行い、ミル運転時の壁面の振動変位を計算する。

1.3 複数の音源を用いたミルの振動放射音解析

時刻 t における平板上の位置ベクトル \mathbf{r} で表される位置の微小部分が加速度 $\ddot{\mathbf{x}}(\mathbf{r}, t)$ で振動する時、距離 d だけ離れた観測点での振動に伴う放射音の音圧 $dp(t)$ は次式により表される^[8]。

$$dp(t) = \frac{\rho}{2\pi d} \ddot{\mathbf{x}}(\mathbf{r}, t - d/c) dA \quad (3)$$

ここで、 dA 、 ρ 、 c はそれぞれ微小部分の面積、空気の密度、音速を表す。本解析では有限要素

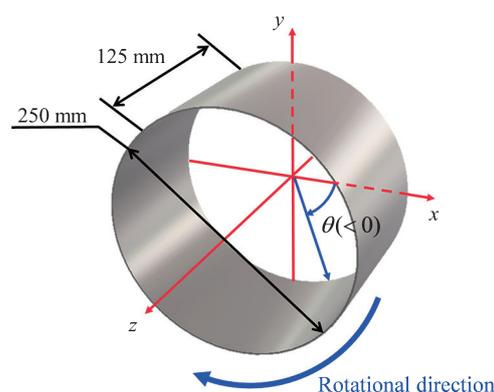


Fig. 2 Coordinate system of the mill.

振動解析における1つの要素を上式の微小要素とみなすことで、設定した観測点での振動放射音圧を求める。各要素に属する各節点の円筒壁の法線方向加速度の平均値を微小要素の加速度とする。各要素からの放射音圧を足し合わせることで観測点における音圧を予測する。なお、本解析では媒体と壁面の衝突による振動放射音の特徴を解析するために媒体が衝突する部分である円周の4分の1の部分（図2に示す $\theta = -\pi/2 \sim 0$ ）にあたる範囲に存在する要素からの各時刻における振動放射音を解析する。そして、観測点の座標は図2に示す座標系で $(x, y, z) = (133 \text{ mm}, -133 \text{ mm}, 62.5 \text{ mm})$ とした。上式を用いて音圧の時刻歴応答を計算した後、時刻歴データをフーリエ変換による周波数分析を行う。

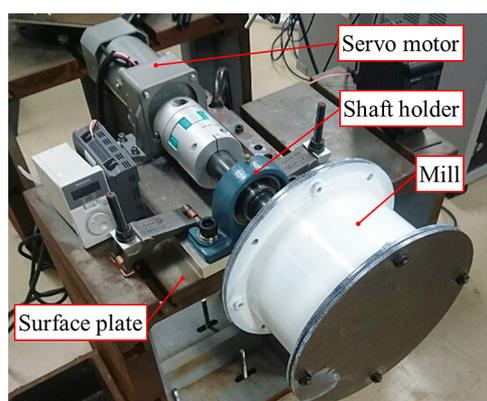


Fig. 3 Experimental equipment.

2. 実験計測用ボールミル

製作した実験計測用ボールミルを図3に示す。定盤上に軸受台とサーボモーターを固定し、回転軸を介して、ミルを一定速度で回転させる。このサーボモーターでは6～106 rpmまで回転速度を変更できる。材質はシミュレーションと同様に炭素鋼製の媒体を用いた。ミル表面の振動計測にはレーザー変位計（キーエンス社製 LK-H055）を用い、振動放射音の計測にはマイクروفオン（PCB社製 130D20）を使用した。

研究成果

1. 媒体のみを考慮した場合の放射音

本研究では、まず媒体のみを考慮したシミュレーションを行った。その際、媒体の直径は25.4 mmとし、ミルの回転数は臨界速度にあたる89.2 rpmの30%、60%、90%となる回転速度とした。シミュレーションの条件を表1に示す。

解析の結果、振動変位および音圧値はミル回転速度が90%の時もっとも顕著になることが確認できた。図4に回転速度が90%および60%の場合の媒体の運動シミュレーションの結果を示す。この図で媒体の色は運動速度を示しており、回転数の増加によりミル壁面への衝突速度が増加することが確認できた。また、衝突速度の増加により衝突力の増加をシミュレ

Table 1 Parameters for the DEM simulation.

Ball	Diameter [mm]	25.4
	Density [kg/m ³]	7870
	Number of Particle	175
Vessel	Inner diameter [mm]	250
	Length [mm]	125
	Thickness [mm]	4
	Rotation speed [rpm]	26.7, 53.5, 80.3
Ball & Vessel	Young's Modulus [GPa]	205
	Poisson's ratio	0.3
	Coefficient of friction	0.4
	Coefficient of restitution	0.23

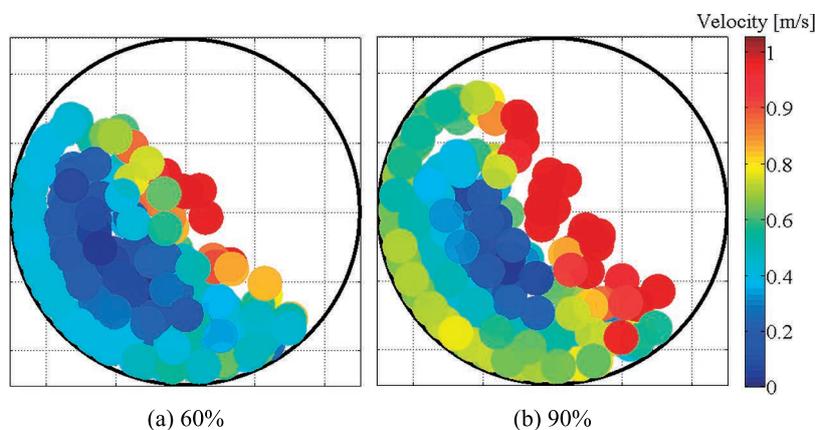


Fig. 4 Motion of Balls in each rotation speed.

シオン結果により定量的に確認することができた。

各回転速度での振動変位および音圧の時刻歴応答解析の結果をフーリエ変換することで周波数解析を行った。その結果、振動変位と音圧はともに回転数が大きくなるにつれピーク値が増加する傾向が得られた。図5に音圧の周波数解析を行った結果を示す。回転数の増加とともにピーク値も増加していることがわかる。これは媒体のミル壁面への衝突速度によるものであると考えられる。また、この音圧のピーク周波数は有限要素法でモデル化したミルの固有振動数とほぼ一致することが確認できた。

一方、実験により計測した音圧値を図6に示

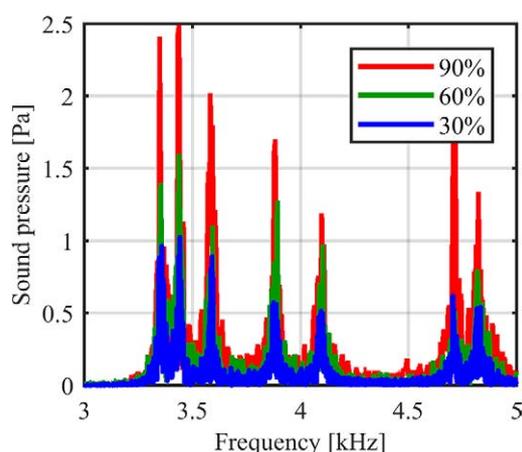


Fig. 5 Analysis results of sound pressure.

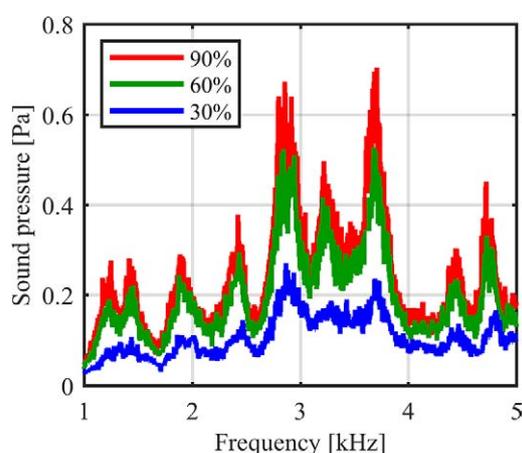


Fig. 6 Measurement values of sound pressure.

す。解析値と同様にピークを有するが、回転軸やサーボモーターや媒体などミル壁面以外から発せられる振動放射音も含まれる。そのため、予めミルを回転軸から外し、ミル円筒壁のハンマリング試験を行いミルの固有振動を調べた結果、1 kHz から 5 kHz に固有振動数を持つことから、この周波数帯域に着目し、シミュレーション結果と比較した。シミュレーション結果と同様に複数のピーク周波数が存在し、回転数が増加するにつれてピーク値も増加している。シミュレーションと同様の傾向を示しており、シミュレーションにより媒体の運動が放射音へ及ぼす影響を定性的に表すことができると考えられる。

2. 被粉碎物の粒子径の変化による放射音の変化

被粉碎物の粒子径をそれぞれ 25.4 mm, 12.7 mm, 6.35 mm と設定し、シミュレーションを行った。この時被粉碎物の総質量は一定となるように粒子数を調整した。被粉碎物の材質はナイロン材（弾性率 2 GPa, ポアソン比 0.4, 摩擦係数 0.3）とした。媒体の直径は 25.4 mm とし、ミルの回転数は臨界速度の 30%, 60%, 90% でシミュレーションを行った。その結果、回転速度が 30% および 60% では被粉碎物の粒子径の違いによる音圧の変化に明確な差異は見

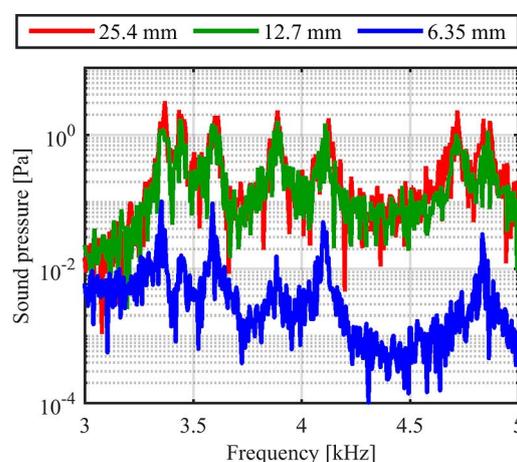


Fig. 7 Influence of particle diameter on radiated sound.

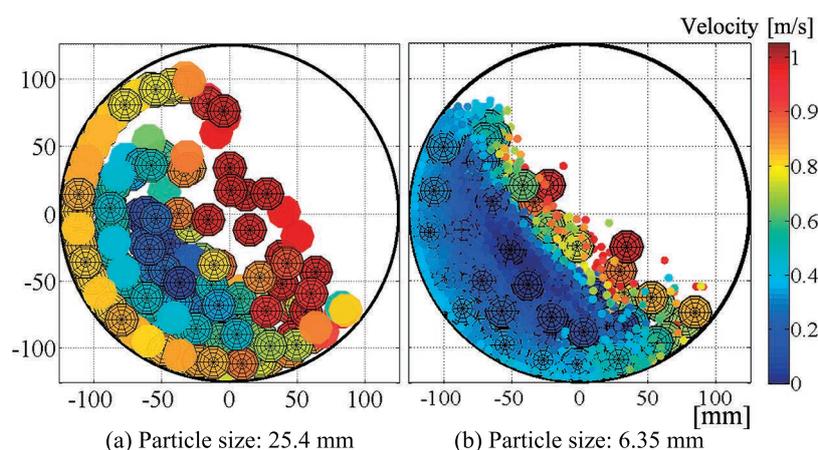


Fig. 8 Influence of particle diameter on particle motion in rotation speed 90%.

られなかったが、回転速度が90%の場合は各粒子径ごとの音圧に明確な差異が見られた。このことより、音圧により粒子径を判別する際は、臨界速度付近で粒子径の判別が可能であると考えられる。

回転速度が90%の場合の音圧を各粒子径ごとに図7に示す。粒子径が4分の1程度になると急激に放射音の音圧が減少することがわかる。音圧が小さくなる原因としては、被粉砕物の1粒子あたりの質量の減少とミル壁面への衝突速度の低下により、ミル壁面への衝撃力が小さくなったことが考えられる。

被粉砕物の粒子径をそれぞれ25.4 mm, 6.35 mmとし、ミル回転速度を90%に設定したときのミル内部の様子を図8に示す。この図中の網掛けの粒子は媒体を表す。粒子径が小さくなることで媒体および被粉砕物の最高到達点が低下していることがわかる。それにより媒体および被粉砕物の粒子の速度も低下していることがシミュレーションにより確認できる。また、粒子径6.35 mmの場合では媒体がミル壁面に衝突する前に多くの媒体と被粉砕物に衝突するため減速し、媒体がミル壁面に直接衝突する頻度が少なくなるため、ミル壁面への衝突力が小さくなったと考えられる。

3. まとめ

ミル運転時の媒体および粉砕物の運動からミルの振動および放射音を予測するための一連のシミュレーション手法を開発した。ミルの回転速度および非粉砕物の粒子径が変化することによるミル内部の媒体および被粉砕物の運動状態の変化を予測することができた。さらにボールミル稼働時の振動放射音の音圧を予測することができた。これにより粉砕の過程における振動放射音の変化の理解に役立ち、粉砕状態と放射音の関係性を明らかにできると考えられる。

参考文献

- [1] Tang J., Zhao L.-j., Zhou J.-w., Yue H., Chai T.-y., Experimental analysis of wet mill load based on vibration signals of laboratory-scale ball mill shell, *Minerals Engineering*, 23 (2010) 720–730. DOI: 10.1016/j.mineng.2010.05.001
- [2] 高橋 亘, 飯島 正, 仁保 博行, 雑音計を利用したボールミルの自動制御, *計測*, 9 (1959) 31–39.
- [3] Martins S., Li W., Radziszewski P., Caron S., Aguanno M., Bakhos M., Petch E.L., Validating the instrumented ball outputs with simple trajectories, *Minerals Engineering*, 21 (2008) 782–788. DOI: 10.1016/j.mineng.2008.05.016
- [4] 井上 義之, 横山 豊和, 山根 賢治, 田中 敏嗣, 辻 裕, 離散要素法による転動ボールミル内の媒体運動の解析: 2次元と3次元の比較, *日本機械学会論文*

- 集 C 編, 63 (1997) 356-363.
- [5] 井上 義之, 横山 豊和, 田中 敏嗣, 辻 裕, 三次元 DEM による転動ボールミル内の衝突力の解析, 日本機械学会論文集 C 編, 65 (1999) 1-7.
- [6] Hosseini P., Martins S., Martin T., Radziszewski P., Boyer F.-R., Acoustic emissions simulation of tumbling mills using charge dynamics, *Minerals Engineering*, 24 (2011) 1440-1447. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.07.002
- [7] 佐伯 暢人, 皆川 利宣, 高野 英資, 個別要素法による振動輸送の 3 次元数値シミュレーション, 日本機械学会論文集 C 編, 64 (1998) 3264-3270.
- [8] 日高 重助, 伊東 秀明, 下坂 厚子, 三輪 茂雄, 円板に対する単一粒子衝突音の諸量について, 粉体工学会誌, 28 (1991) 78-84.

外部発表成果

口頭発表

1. 吉田 達哉, 鞍谷 文保, 平居 嵩朗, “ボールミルの振動放射音の解析, *Dynamics and Design Conference 2016*” (山口, 2016 年 8 月).
2. 仲山 友規, 吉田 達哉, 鞍谷 文保, “ボールミル運転時の振動および放射音の解析”, 日本機械学会北陸信越支部 第 54 期総会・講演会 (石川, 2017 年 3 月).
3. 谷口 健人, 仲山 友規, 吉田 達哉, 鞍谷 文保, “被粉碎物の粒子径がボールミル壁面の振動および放射音に及ぼす影響”, *Dynamics and Design Conference 2017* (愛知, 2017 年 8 月).
4. Yoshida T., Kuratani F., Nakayama T., Taniguchi K., *Vibration Analysis of Tumbling Ball Mill, The 17th Asian Pacific Vibration Conference (Nanjing, China (Invited), November, 2017).*



15120

微小粒子添加法による排出流動性向上効果の機構解析

An Investigation of Mechanisms of Improving Discharge Particle Flowability in a Smaller Particle Admixing System



研究代表者 Research leader: 吉田 幹生 Mikio YOSHIDA

同志社大学理工学部 准教授

Faculty of Science and Engineering, Doshisha University, Associate Professor

E-mail: miyoshid@mail.doshisha.ac.jp

抄 録

粒子流動性を向上させる手法の1つに微小粒子添加法がある。しかし、流動性向上メカニズムは十分に明らかになっていない。本研究では、そのメカニズムを検討するため、振動排出時の流動性に着目し、添加粒子による主粒子表面粗さが流動性向上効果に及ぼす影響を検討した。主粒子には41.4, 60.8 μm 、添加粒子には8, 104 nmの試料を用いた。主粒子と添加粒子を所定の割合で混合した試料の排出流量を測定し、主粒子のみの場合と比較した。また各混合試料の被覆状態を異なる角度からSEMにより撮影し、画像解析ソフトにより3次元の粗さ情報を取得した。検討の結果、振動排出時の流動性向上効果は、圧密充填時の場合とは異なる傾向が確かめられた。また、振動排出流動性が最大となる被覆状態を検討したところ、RMS値が約0.1 μm 、凹凸の周期が約3.2 μm であることが示された。

ABSTRACT

Particle flowability can be improved by admixing particles smaller than the main particles. However, the mechanism by which this technique improves flowability has not yet fully understood. In the present study, we focused on vibrating discharge particle flowability as one of the type of flowabilities, and we investigated the effects of the main particle roughness created by adhesions of admixed particles on improving the flowability. The main and admixed particles were 41.4, 60.8 μm and 8, 104 nm in diameters, respectively. The main and admixed particles were mixed for various mass ratios, and discharge particle flow rates for the mixed particles were measured. We captured SEM images from 2 different directions and obtained 3-dimensional surface roughnesses by an image analysis software. We calculated RMS roughness values and conducted Fourier Transform analysis for the obtained 3-dimensional surface roughness. As a result, the improving trends of vibrating discharge particle flowability differed from those of compression particle flowability. Furthermore, the main particle roughness conditions showing the most improvement were as follows. RMS roughness value were around 0.1 μm and roughness wavelength were around 3.2 μm .



研究背景と目的

粉体は粒子径が小さいほど、大きな比表面積を持つため、反応性や溶解性が高くなる。一方で、粒子の付着性も増加するため、流動性の悪化を招き、しばしば製造プロセス中でのトラブルを引き起こす。よって、粒子径が小さな粉体の流動性を向上させる手法の開発は重要である。

粉体の流動性を向上させる手法の1つに微小粒子添加法 (Zimmermann I. et al., 2004; Jonat S. et al., 2004; Chen Y.H. et al., 2010) がある。本手法は、目的となる粒子 (主粒子) に対し、さらに微小な粒子を添加することで主粒子の表面に粗さなどを形成し、流動性を向上させる手法である。しかし、本手法における詳細なメカニズムは不明であり、流動性の制御ができるまでに至っていない。具体的には、流動性が向上する主な理由として、1) スペーサー効果 (添加粒子が主粒子間に存在することにより主粒子間の付着力が減少)、2) ベアリング効果 (添加粒子が主粒子間の表面で回転することによる主粒子間の摩擦力の減少) などが提案されているが、両者だけでは流動性の変化が説明できない部分も多く、追加のメカニズムが存在するのではないかと考えられる。

一般に粉体の流動には、重力流動、機械的強制流動、振動流動、圧密流動 (Miwa S., 1981) がある。これまで、我々の研究グループでは、圧密流動の操作の1つである圧密充填操作に着目し、できるだけメカニズムを検討しやすいシンプルな試料系を用いて追加メカニズムの検討を行ってきた (Yoshida M. et al., 2013, 2015, 2016, 2017)。その結果、添加粒子が主粒子の間に存在することによって、力学モデルが剛体棒連結モデルに変化し、主粒子運動の自由度の増加による流動性向上メカニズムを提案してきた。しかし、圧密流動は時間変化に伴い粒子間距離が狭まる挙動であるのに対して、一般に重力流動、振動流動などは粒子間距離が広がる挙動であることが多いため、同じメカニズムが成

立するかどうかは不明である。そこで、次のステップとして、粒子間が広がる挙動の1つである振動排出流動に着目し、同様にシンプルな試料系を用いて、流動性向上の追加メカニズムの検討を試みる。

その追加メカニズムを検討するには、添加粒子の主粒子表面への被覆に基づく3次元被覆構造情報がキーであると考えられる。なぜなら、本向上効果は、主粒子同士の接触状態が変化することで生じると考えられるためである。しかし、これまでの本方法の多くの報告はその被覆状態が均一あるいは不均一程度の定性的評価に留まっている場合が多く、主粒子表面粗さが流動性向上効果に及ぼす影響が十分に検討されていないと考えられる。そこで、本研究では、様々な条件で添加した主粒子表面を2箇所の異なる位置からSEM画像を撮影することにより、3次元SEM画像を構築し、主粒子の3次元被覆構造情報を取得した。合わせて、それらの試料に対して、振動排出流動実験を行い、被覆構造情報から得られた定量的な主粒子表面粗さが振動排出時の流動性向上効果に及ぼす影響を検討した。

研究方法

1. 試料と混合割合

主粒子はガラスビーズ (粒子径 41.4, 60.8 μm (チタンバリウム系, 密度 $4.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)), 添加粒子にシリカ粒子 (粒子径 8, 104 nm, 密度 $2.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$) を用いた。主粒子 5.0 g に添加粒子を質量割合が 0.00–0.40 mass% になるように加え、攪拌による混合操作を行った。混合は内径 10.3 mm の PS 製のチューブに試料を入れた後、ボルテックスミキサー上に固定し、所定の混合強度で 10 分間行った。

2. 振動排出実験方法

Fig. 1 に振動排出装置の概略図を示す。下部に内径 0.40 mm, 長さ 37 mm の排出管が取り付けられた容器 (内径 8.8 mm) に前述の方法

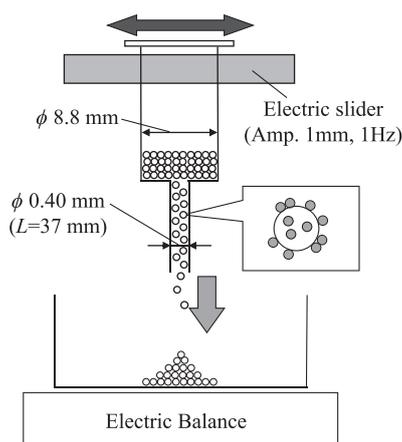


Fig. 1 A schematic view of experimental apparatus.

で調整した試料を投入した。その後、電動スライダーによって水平方向に振幅 1.0 mm、周波数 1.0 Hz で振動させ、試料を排出管から振動排出させた。その際の排出量を排出管下部に配置した天秤で計測し、その経時変化から排出流量 Q_d を算出した。実験は各試料につき 3 回ずつ行った。なお、 $60.8 \mu\text{m}$ と $41.4 \mu\text{m}$ の主粒子のみ（未添加）の場合の Q_d はそれぞれ $3.2 \pm 0.7 \text{ mg/s}$ 、 $6.2 \pm 0.8 \text{ mg/s}$ であった。

3. 表面粗さ解析方法

試料の被覆状態は走査型電子顕微鏡（SEM, KEYENCE VE-9800）を用いて観察した。また、被覆状態を定量的に評価するため、試料を 5.0 degree 異なる角度から撮影し、装置付属のソフ

トウエアにより 3 次元被覆構造情報を構築した。Fig. 2 にその一例を示す。各添加割合において 50 箇所の高さプロファイルをランダムに取得し、次式により二乗平均平方根粗さ（Root Mean Square: RMS）を算出し、その平均値を求めた。なお、この際、測定箇所の主粒子の曲率を考慮してベースラインを補正した。

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l f(x)^2 dx} \quad (1)$$

ここで、 x は各位置、 $f(x)$ はベースラインを基準とした高さ情報、 l はプロファイルの幅（ $\approx 20 \mu\text{m}$ ）である。式の定義より、RMS 値はベースラインに対して凸部の平均高さを意味する。ただ、本計算では、ベースラインが主粒子表面ではなく、被覆粒子層の内部に存在することから、主粒子表面からの被覆高さは RMS 値の約 2 倍に相当すると考えられる。

また、別の定量的粗さ情報として、主要な凹凸周期を取得するため、各高さプロファイルに対して FFT（高速フーリエ変換）処理を行った。フーリエ級数の基礎式を次に示す。

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos nx + b_n \sin nx) \quad (2)$$

$$P_n = \sqrt{a_n^2 + b_n^2}$$

通常は周期に対する P_n を算出する場合が多

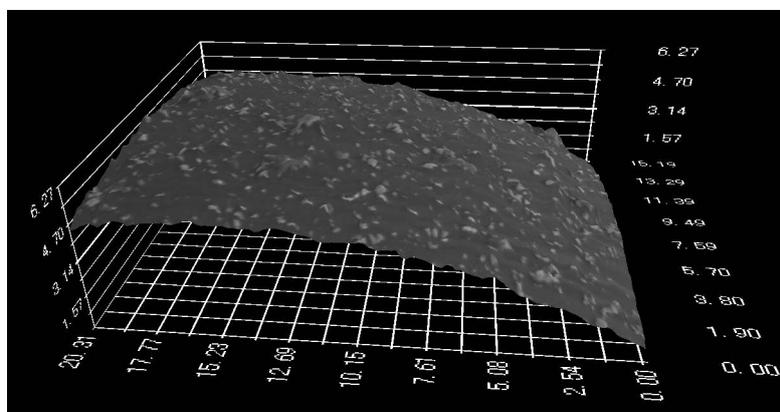


Fig. 2 A example of three-dimensional SEM images ($60.8 \mu\text{m}$ – 8 nm , 0.10 mass%, scale unit: μm).

いが、表面粗さをイメージしやすくするため、本研究では波長に対する P_n を算出した。なお、FFT 処理を行う際には、窓関数として Hanning 窓を用いた。

研究成果

1. 添加割合が流動性向上効果に及ぼす影響

Fig. 3 に各添加割合 R_m に対する排出流量向上量 ΔQ_d を示す。この結果から、全ての主粒子と添加粒子の組み合わせにおいて上に凸の傾向が確認できる。また、各組み合わせにおける ΔQ_d のピーク時を比較するとそれぞれ $60.8 \mu\text{m}-8 \text{ nm}$ で 15.1 mg/s ($0.10 \text{ mass}\%$)、 $60.8 \mu\text{m}-104 \text{ nm}$ で 12.4 mg/s ($0.05 \text{ mass}\%$)、 $41.4 \mu\text{m}-8 \text{ nm}$ で 19.3 mg/s ($0.05 \text{ mass}\%$) であることがわかる。これより、同じ主粒子径では添加粒子径が小さい方が ΔQ_d の最大値が大きく、同じ添加粒子径でも主粒子径が小さい方が ΔQ_d の最大値が大きことが明らかとなった。このうち、前者の添加粒子径が及ぼす影響については、圧密充填時の傾向 (Yoshida M. et al., 2013) と同じであるものの、後者の主粒子径が及ぼす影響については、圧密充填時の傾向 (Yoshida M. et al., 2017) と逆であることが明らかとなった。この理由の詳細は不明であるが、緒言でも述べたよ

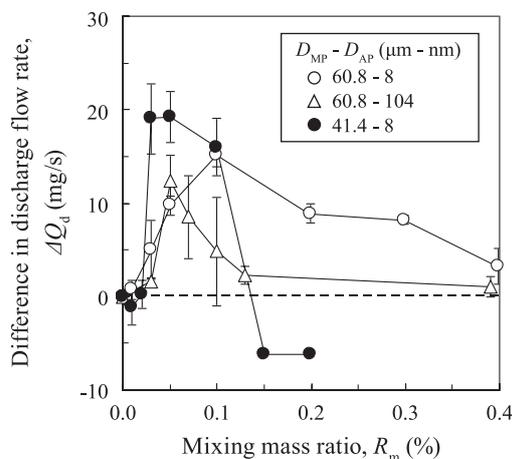


Fig. 3 Differences in discharge flow rate as a function of mixing mass ratios.

うに圧密流動は時間変化に伴い粒子間距離が狭まる挙動であるのに対して、本振動排出流動は粒子間距離が広がる挙動であることにより、粒子の接触状態が異なることが要因の1つであると考えられる。また、本結果より、対象となる粉体プロセスによって流動性向上メカニズムが異なる可能性があることが示唆された。

2. 被覆高さが流動性向上効果に及ぼす影響

Fig. 3 の結果においては ΔQ_d の絶対値について議論をしたが、 ΔQ_d が最大値を示す添加割合 R_m が異なることも示された。具体的には、 $60.8 \mu\text{m}-8 \text{ nm}$ と $41.4 \mu\text{m}-8 \text{ nm}$ で比較すると、 $60.8 \mu\text{m}$ の方が2倍大きい R_m の条件で ΔQ_d が最大値を示すことが明らかとなった。ただ、両者は、主粒子の全表面積が異なるだけでなく、粒子径の組み合わせによって混合時の接触状態が異なり、被覆状態が大きく異なった可能性がある。よって、実際の被覆状態を元に議論することが重要であると考えられる。

Fig. 4 に $60.8 \mu\text{m}-8 \text{ nm}$ の条件において ΔQ_d が最大値を示した $0.10 \text{ mass}\%$ の SEM 画像とその粗さプロファイル例を示す。結果より、約 $\pm 0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 程度の高さの凹凸が確認でき、凹凸の周期も数 μm 程度であることがわかる。Fig. 5 に R_m に対してこれらの高さプロファイルより算出した RMS 値 ($60.8 \mu\text{m}-8 \text{ nm}$ の条件) を示す。結果より、RMS は R_m の増加に伴い緩やかに増加することがわかる。Fig. 3 において、本試料 ($60.8 \mu\text{m}-8 \text{ nm}$) は $R_m = 0.10 \text{ mass}\%$ において ΔQ_d が最大値を示したことを考慮すると、 ΔQ_d が最大値を示す RMS は約 $0.1 \mu\text{m}$ であると言える。

Fig. 6 に全ての粒子径の組み合わせにおける RMS に対する ΔQ_d の結果を示す。結果より、いずれの試料においても RMS が約 $0.1 \mu\text{m}$ において ΔQ_d が最大値を示していることが明らかとなった。また、「研究方法」の3節でも述べたように、主粒子表面からの被覆高さは RMS 値の2倍に相当すると考えられることから、いずれの試料においても約 $0.2 \mu\text{m}$ の被覆高さを

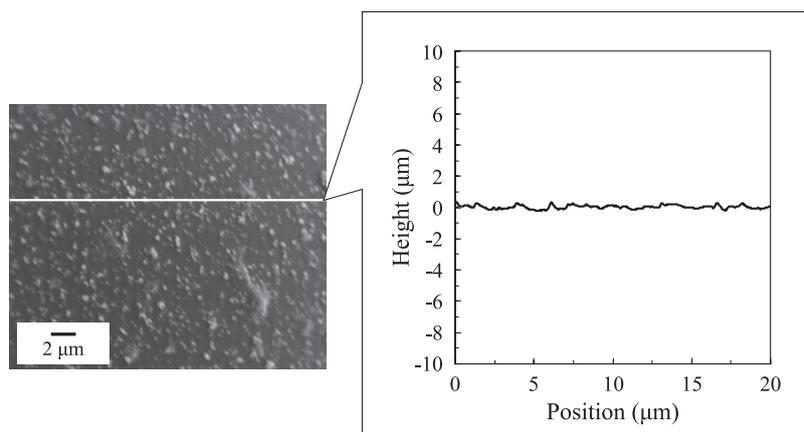


Fig. 4 A surface height profile obtained from a three-dimensional SEM image (60.8 μm-8 nm, 0.10 mass%).

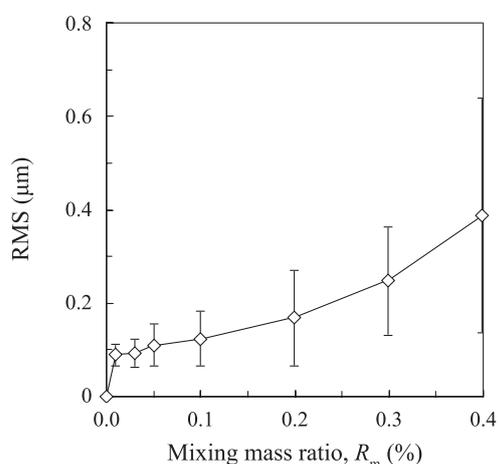


Fig. 5 RMS value as a function of mixing mass ratio (60.8 μm-8nm).

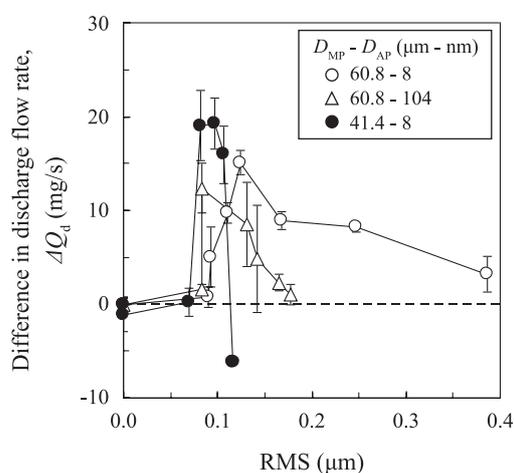


Fig. 6 Difference in discharge flow rate as a function of RMS value.

持つ場合に ΔQ_d が最大値を示すと言える。

3. 被覆幅が流動性向上効果に及ぼす影響

Fig. 7 に 60.8 μm-8 nm の試料における波長に対する FFT 解析結果を示す。結果より、Fig. 3 において ΔQ_d 値の比較的大きかった 0.05, 0.1, 0.2 mass% の場合のみ波長 3.2 μm でピークが現れていることが確認できる。また、60.8 μm-104 nm, 41.4 μm-8 nm の FFT 解析結果においても、それぞれ 0.03 と 0.05 mass%, 0.05 と 0.10 mass% の条件で波長 3.2 μm でピークが確認できることが明らかとなった。これらはいずれも ΔQ_d 値が比較的大きい条件であることか

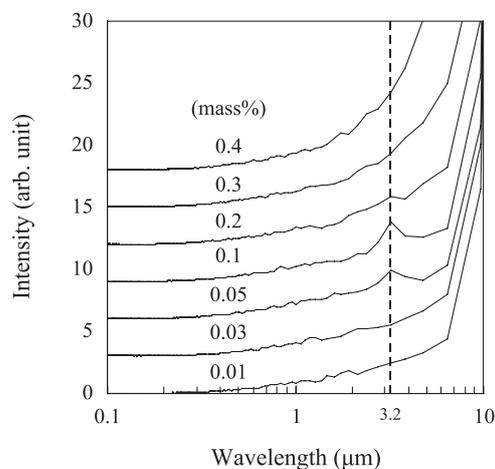


Fig. 7 FFT results (60.8 μm-8 nm).

ら、流動性向上効果に大きく寄与をしていると考えられる。また、 $60.8 \mu\text{m}$ – 8 nm で ΔQ_d 値が最大値を示した高さプロファイルを既に Fig. 4 に示したが、波長 $3.2 \mu\text{m}$ 程度の周期も確認できることから本結果は実際の凹凸構造を反映した結果であると考えられる。

参考文献

- Chen Y., Jallo L., Quintanilla M.A.S., Dave R., Characterization of particle and bulk level cohesion reduction of surface modified fine aluminum powders, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 361 (2010) 66–80. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.03.015
- Jonat S., Hasenzahl S., Drechsler M., Albers P., Wagner K.G., Schmidt P.C., Investigation of compacted hydrophilic and hydrophobic colloidal silicon dioxides as glidants for pharmaceutical excipients, *Powder Technology*, 141 (2004) 31–43. DOI: 10.1016/j.powtec.2004.01.020
- Miwa S., *Funtai Kogaku Tsuron, Nikkan Kogyo*, (1981) 121–149. 三輪 茂雄, 粉体工学通論, 日刊工業新聞社, 1981, pp.121–149. ISBN: 9784526012181.
- Yoshida M., Yamamoto H., Oshitani J., Gotoh K., Effects of

the agglomerated states and the gap of coverage for admixed particles on particle-bed packing fractions, *Advanced Powder Technology*, 24 (2013) 560–564. DOI: 10.1016/j.appt.2013.01.004

- Yoshida M., Sanagawa T., Okano S.-i., Yamamoto H., Oshitani J., Gotoh K., Paul J., Koch T., Peukert W., Effects of an adhesive force of admixed particles on compressed packing fractions in a particle bed, *Advanced Powder Technology*, 26 (2015) 626–631. DOI: 10.1016/j.appt.2015.01.014
- Yoshida M., Takatsuki R., Sakamoto G., Oshitani J., Gotoh K., DEM simulation and analysis of the effects of adhesive forces and rotations of admixed particles on improving main particle flowability, *Advanced Powder Technology*, 27 (2016) 2084–2093. DOI: 10.1016/j.appt.2016.07.021
- Yoshida M., Misumi A., Oshitani J., Gotoh K., Shimosaka A., Shirakawa Y., Effects of main particle diameter on improving particle flowability for compressed packing fraction in a smaller particle admixing system, *Advanced Powder Technology*, 28 (2017) 2542–2548. DOI: 10.1016/j.appt.2017.07.004
- Zimmermann I., Eber M., Meyer K., Nanomaterials as flow regulators in dry powders, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 218 (2004) 51–102. DOI: 10.1524/zpch.218.1.51.25388

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 金見 尚弥, 下坂 厚子, 吉田 幹生, 白川 善幸, “微小粒子添加による排出流動性向上効果に及ぼす排出振動数と被覆状態の影響”, 粉体工学会 2017 年度春期研究発表会 (Tokyo,

May. 16–17, 2017), 一般 -18, pp. 96–97.

2. 吉田 幹生, 片山 達貴, 押谷 潤, 後藤 邦彰, 下坂 厚子, 白川 善幸, “微小粒子添加による主粒子表面粗さが振動排出時の流動性向上効果に及ぼす影響”, 第 55 回粉体に関する討論会 (Shiogama, Nov. 13–15, 2017), 16, pp. 67–71.



15121

塩酸触媒を用いたシリカコート磁性体微粒子の作製

Synthesis of Silica-Coated Magnetic Nanoparticles Using Acid Catalysis



研究代表者 Research leader: 脇谷 尚樹 Naoki WAKIYA

静岡大学創造科学技術大学院 教授

Graduate School of Science and Technology, Shizuoka University, Professor

E-mail: wakiya.naoki@shizuoka.ac.jp

抄 録

将来の磁気ハイパーサーミア応用を目指して、磁性微粒子（マグネシウムフェライト）の表面をシリカで被覆したハイブリッド微粒子を合成した。このようなシリカ被覆磁性微粒子の合成例は多いが、既往の研究例のほとんどすべてではオルトケイ酸テトラエチル（TEOS）の加水分解に用いる触媒として塩基が使われてきた。しかし、塩基触媒を用いると求核反応が生じるために単分散微粒子や多孔質のバルクが生成しやすい。これに対して、酸触媒を用いると求電子反応が生じるために繊維状や密なバルクや薄膜が生成することが知られている。このことは、原理的に、ハイブリッド微粒子を作製するための触媒には酸触媒を用いることが望ましいことを示す。本研究では酸触媒を用いてマグネシウムフェライト微粒子の表面をシリカで被覆したハイブリッド微粒子の合成を行うとともに、微粒子の結晶構造、微構造、粒径分布、化学的安定性、磁気特性およびハイパー特性を測定した。

ABSTRACT

We have synthesized hybrid magnetic nanoparticle for future magnetic hyperthermia application. So far, there has been a lot of reports concerning to magnetic nanoparticles covered with silica. Among almost all previous reports, base has been used as the catalyst for hydrolysis of tetraethyl orthosilicate (TEOS). However, base catalyst brings about a nucleophilic reaction to form monodispersed particles and porous bulk materials. On the other hand, acid catalyst brings about an electrophilic reaction to form fiber, dense bulk or thin films. Therefore, from the point of principal, acid catalyst is considered to be suitable. In this work, we synthesized magnesium ferrite nanoparticles covered with silica thin layer. We have examined crystal structure, microstructure, particle size distribution, chemical stability and hyperthermia properties of the hybrid particles.



研究背景と目的

磁気ハイパーサーミア（温熱療法）ががんの治療法のひとつとして注目されている。この治療法は磁性体の微粒子をがんの組織およびその近傍に輸送した後、外部から高周波を印加したときに発生する熱でがん組織を死滅させる方法である。正常組織では毛細血管が秩序的に存在するために血液が熱を運び出すため、43°Cでも正常細胞はほとんどダメージを受けないが、がん細胞ではこのような毛細血管が存在しないため熱がこもりやすく、43°C程度でがん組織は死滅する。磁気ハイパーサーミアに用いる磁性体微粒子には超常磁性が求められる。これは、外部から交流磁場を印加すると磁化して誘導加熱によって発熱するが、交流磁場の印加をやめると直ちに磁化を失い磁気的な凝集もしないためである。磁気ハイパーサーミアは磁性微粒子にマグネタイト（ Fe_3O_4 ）を用いた研究で発展してきた（Moroz P. et al., 2001）。しかし、マグネタイトには交流磁場の印加に対する発熱量が低いと、多量の微粒子が必要となるという欠点がある（Tomitaka A. et al., 2011）。これに対して、同じ立方晶スピネル構造を有するマグネシウムフェライト（ MgFe_2O_4 ）は高い発熱量を示すことが知られている（Maehara T. et al., 2005）。一方、 MgFe_2O_4 微粒子には水に対する若干の溶解性がある（Coşkun M. and Korkmaz M., 2014）。このため、 MgFe_2O_4 微粒子の表面を生体親和性が高く水に溶解しないシリカ（ SiO_2 ）で被覆したハイブリッド微粒子の合成が有望視されている（Setyawan H. et al., 2012）。シリカ層の原料としてはオルトケイ酸テトラエチル（TEOS）が用いられるが、この加水分解のための触媒として塩基が広く用いられてきた。しかし、酸触媒を用いた場合の加水分解では求電子反応が生じるために繊維状、密なバルク状および薄膜が生成するのに対し、塩基触媒を用いた場合の加水分解では求核反応が生じるために単分散微粒子や多孔質のバルクが生成することが知られている（Buckley A.M. and Greenblatt M., 1994）。こ

のことは、磁性微粒子の表面をシリカで被覆したハイブリッド微粒子を合成するには酸触媒の方が原理的に望ましいことを示す。本研究の目的は酸触媒を用いて磁性微粒子の表面にシリカ被覆を行う手法を確立するとともに、合成したハイブリッド微粒子の物性を明らかにすることにある。

研究方法

MgFe_2O_4 微粒子は硝酸マグネシウム（ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）と硝酸鉄（ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ）を原料に用い、0.06 Mの濃度で調製した水溶液を原料に用いた超音波噴霧熱分解法で合成した。 MgFe_2O_4 微粒子が超常磁性を有するためには結晶子径を15 nm以下にする必要がある（Vallejo-Fernandez G. et al., 2013）ため、本研究では結晶子径が9.6 nmとなるように、噴霧熱分解における合成温度は700°Cとした（Das H. et al., 2015）。合成した MgFe_2O_4 微粒子はイオン交換水中で1時間超音波を照射することで分散させた懸濁液に、部分加水分解させたTEOS溶液（イオン交換水（10 ml）にTEOS（330 μL ）と塩酸（14.5 μL ）を加え、70°Cで12時間攪拌させることにより調製）を加えた後、24時間超音波を照射することにより、 MgFe_2O_4 微粒子の表面への SiO_2 被覆を行った。 SiO_2 被覆を行った MgFe_2O_4 微粒子粒子は遠心分離によって集められた後、エタノール中に分散させて洗浄した。この洗浄は3回繰り返し、最後に80°Cで5時間乾燥を行うことによりハイブリッド微粒子を作製した。

研究成果

SiO_2 被覆前後の MgFe_2O_4 微粒子の粉末X線回折図形を図1に示す。被覆微粒子には矢印で示したように、 2θ が20~25°の範囲にアモルファスの SiO_2 に特徴的なハローの存在が認められる他は回折パターンに変化はなく、すべての回折ピークは MgFe_2O_4 のものであった。(311)

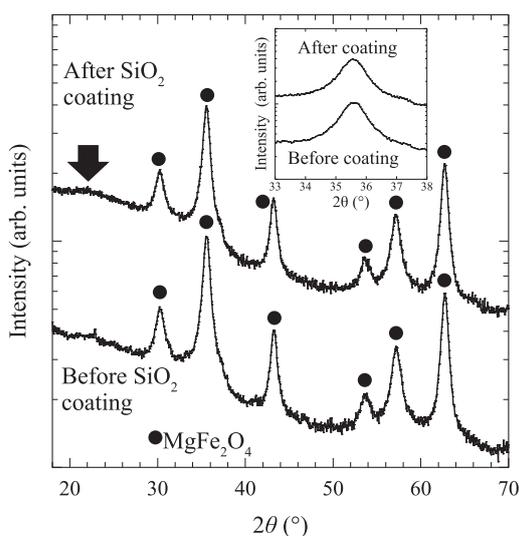


Fig. 1 XRD patterns of MgFe_2O_4 nanoparticles before and after SiO_2 coating.

Inset shows enlarged view around (311) peak.

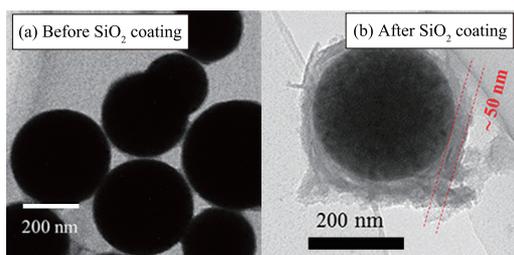


Fig. 2 TEM images of MgFe_2O_4 nanoparticles before and after SiO_2 coating.

ピーク付近を拡大した様子を図1の余白に挿入したが、 SiO_2 被覆を行った MgFe_2O_4 の方が SiO_2 による吸収を受けるために若干ピーク強度が低いものの、ピーク半幅幅に変化は見られないことがわかる。このことは、酸触媒を用いた SiO_2 被覆処理によって MgFe_2O_4 の結晶構造は何ら変化を受けていないことを示す。

被覆する前と後の MgFe_2O_4 微粒子のTEM写真を図2に示す。この図から、 SiO_2 で被覆する前の MgFe_2O_4 微粒子(図2(a))は中実の球形であり、 SiO_2 で被覆後は MgFe_2O_4 微粒子の表面が SiO_2 のシートで包まれたような微構造をしていることが明らかになった。 SiO_2 層の厚さは図2(b)に示したように約50 nmであった。また、別の視野で観察した SiO_2 被覆

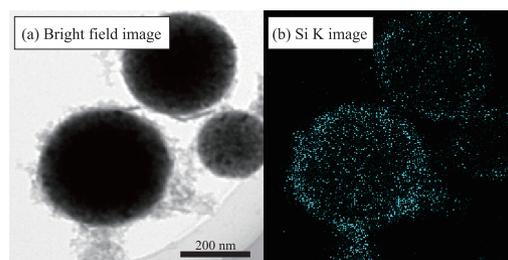


Fig. 3 (a) Bright and (b) EDS images of SiO_2 coated MgFe_2O_4 nanoparticles.

MgFe_2O_4 微粒子のEDSマッピングからも、中実の MgFe_2O_4 微粒子の表面がほぼ均一に SiO_2 によって被覆されたハイブリッド微粒子が得られていることがわかった(図3)。

SiO_2 で被覆する前後の MgFe_2O_4 微粒子の粒径分布を動的光散乱法で測定したところ、平均粒径は被覆前は179.7 nm、被覆後は270.2 nmであり、90.5 nm増加していることがわかる。このことから、 SiO_2 層の厚さは約45 nmと求まるが、この値はTEM写真から求めた値(約50 nm)と良く一致した。多分散指数(PDI)の値は被覆前が0.007、被覆後は0.167と増加したが、一般にPDIの値が0.1以下の場合には単分散と呼ばれているため、作製したハイブリッド微粒子は単分散に近い分布を有していることがわかる。

SiO_2 で被覆する前後の MgFe_2O_4 微粒子の室温におけるM-H曲線を図4に示す。曲線の原点近傍の拡大図を挿入図(a)に示す。これより、 SiO_2 で被覆する前後の MgFe_2O_4 微粒子の保磁力はそれぞれ12 Oe、11 Oeであり、変化しないことが確認された。残留磁化についてはそれぞれ0.17 emu/g、0.11 emu/gとともに極めて小さく、超常磁性である。図4では10 kOeまで磁場を印加しても磁化の飽和が見られなかったことから、試料の飽和磁化(M_s)を推定するために、 $1/H$ に対する M のグラフを作成し、 $1/H=0$ に外挿したときの M の値を求めた($H>0$ の領域)。このときのプロットを挿入図(b)に示す。この図より、 SiO_2 で被覆する前後の MgFe_2O_4 微粒子に対して推定される M_s は

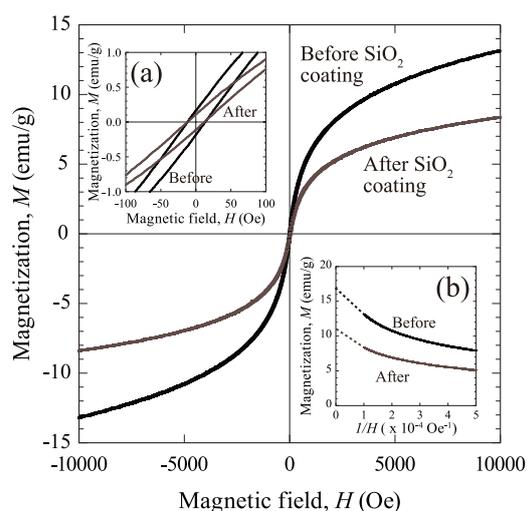


Fig. 4 M-H curves of MgFe_2O_4 nanoparticles before and after SiO_2 coating.

Inset (a) shows enlarged view around the origin.

Inset (b) shows M-1/H curves and their extrapolation.

それぞれ 16.8 emu/g と 11.0 emu/g であった。 M_s の低下は磁性を持たない厚さ 50 nm の SiO_2 を被覆したためである。

印加する磁場を $H = 100$ Oe として、室温から $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 500°C まで昇温した際の磁化の温度依存性を図 5 に示す。この図から温度が上昇するにつれて磁化は単調に減少することが確認されるが、キュリー-ワイス則からキュリー温度 (T_c) を求めるため、磁化率の逆数の温度依存性を求め、結果を挿入図にプロットした (He X. et al., 2013)。図より、 MgFe_2O_4 微粒子の磁化の T_c は SiO_2 被覆の前後で変わらず 330°C であることが明らかになった。この T_c の値は A サイトにおける Mg^{2+} の占有率が 0.23 であるバルクの MgFe_2O_4 に対して報告されている T_c の 331°C と良く一致する。すなわち、磁気特性の観点 (保磁力と T_c) の観点からも、酸触媒を用いた SiO_2 被覆によって MgFe_2O_4 微粒子の物性は変化しないことを示す。

図 5 に示した結果は、 MgFe_2O_4 微粒子の表面に被覆する SiO_2 の厚さが 50 nm の場合には M_s は 34.5% も低下してしまうことを示す。磁化の低下はハイパーサーミア特性の低下に直結するため、 SiO_2 の厚さは極力小さくする必要がある。

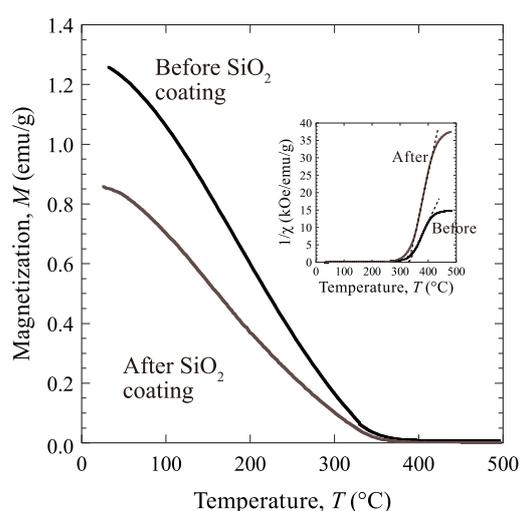


Fig. 5 Temperature dependency of magnetization of MgFe_2O_4 nanoparticles before and after SiO_2 coating.

Inset shows temperature dependency of inverse magnetic susceptibility.

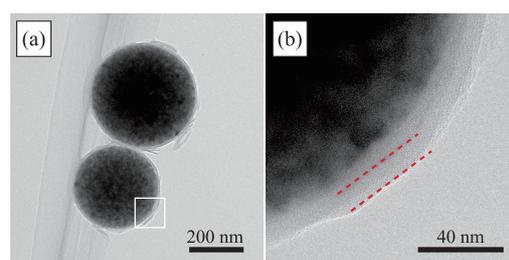


Fig. 6 TEM image of 10 nm-thick SiO_2 coated MgFe_2O_4 nanoparticle.

(a) Overall view, (b) enlarged view of white square shown in (a).

あることが明らかになった。そこで、筆者らは SiO_2 の厚さを 10 nm まで減少させたハイブリッド微粒子の作製を試みた。図 6 (a) は作製したハイブリッド微粒子の TEM 写真である。この写真の白い四角で囲んだ部分を拡大した写真が (b) であるが、これから MgFe_2O_4 微粒子の表面は実際に厚さが 10 nm の緻密で平滑な SiO_2 で均一に被覆されていることがわかる。動的光散乱法で測定した平均粒径は被覆前は 179.7 nm であったが、被覆後は 197.9 nm であった。したがって、平均粒径から算出される SiO_2 の厚さは 9.1 nm となり、TEM の結果と良

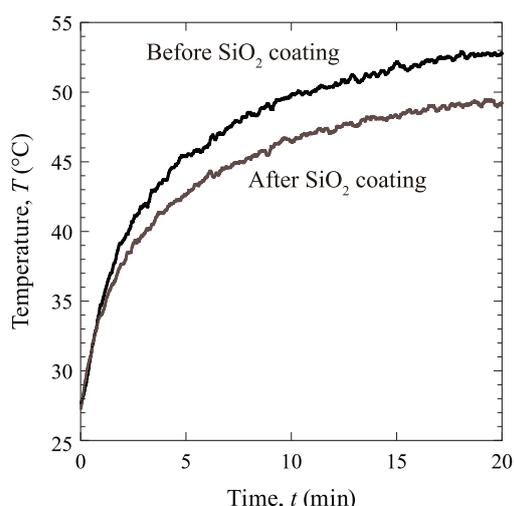


Fig. 7 Hyperthermia properties of MgFe_2O_4 nanoparticles before and after SiO_2 coating.

く一致した。PDIの値は被覆前0.007、被覆後0.003とほとんど変化がなかった。これは厚さ10 nmの SiO_2 の被覆は微粒子の単分散性にほとんど影響を与えないことを示す。飽和磁化(M_s)は被覆前16.8 emu/g、被覆後16.4 emu/gであり、被覆による M_s の低下はわずか2.4%であった。

厚さ10 nmの SiO_2 で被覆する前と後の MgFe_2O_4 微粒子のハイパーサーミア特性を図7に示す。ハイパーサーミア特性は1 gの試料に対して、振動数 $f=370$ kHz、振幅 $HAC=3$ kA/mの高周波を印加した際の温度上昇を放射温度計で測定することにより計測した。図7より、20 minの高周波印加によって、被覆していない MgFe_2O_4 微粒子では53°Cまで、 SiO_2 で被覆した MgFe_2O_4 微粒子では49°Cまで上昇した。このように SiO_2 の被覆により昇温速度は若干低下したものの、その低下はかなり小さいことが明らかになった。一方、 SiO_2 の厚さが10 nmまで小さくなると、 SiO_2 被覆が MgFe_2O_4 からの陽イオンの溶出抑制効果を有するのか、すなわち、生体親和性の低下が危惧された。この点を調べるために、本研究では作製した1 Lの超純水中に厚さ10 nmの SiO_2 層を被覆した MgFe_2O_4 微粒子100 mgを24時間浸漬したのち、

Table 1 Amount of elution measured by ICP-AES.

	Mg (ppm)	Fe (ppm)
SiO_2 before coating	4.86	1.15
SiO_2 after coating	1.17	0.55

上澄み溶液中に含まれるMgとFeの濃度をICP発光分析法で分析した。その結果を表1に示した。これから、被覆前の MgFe_2O_4 微粒子ではFeとMgの溶出量はそれぞれ5 ppmと1 ppmであったが、被覆後はそれぞれ1 ppmと0.5 ppmに低下した。このことは厚さわずか10 nmの SiO_2 被覆によりFeとMgの溶出量は劇的に減少することを示す。これは酸触媒を用いて作製した SiO_2 被覆層は図7に示したように緻密かつ平滑であるために、 MgFe_2O_4 微粒子の磁気特性と発熱特性をほとんど低下させることなく生体親和性を高めることを示している。

参考文献

- Buckley A.M., Greenblatt M., The sol-gel preparation of silica gels, *Journal of Chemical Education*, 71 (1994) 599. DOI: 10.1021/ed071p599
- Coşkun M., Korkmaz M., The effect of SiO_2 shell thickness on the magnetic properties of ZnFe_2O_4 nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 16 (2014) 2316. DOI: 10.1007/s11051-014-2316-3
- Das H., Sakamoto N., Aono H., Shinozaki K., Suzuki H., Wakiya N., Investigations of superparamagnetism in magnesium ferrite nano-sphere synthesized by ultrasonic spray pyrolysis technique for hyperthermia application, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 392 (2015) 91–100. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.05.029
- He X., Zhong W., Au C.-T., Du Y., Size dependence of the magnetic properties of Ni nanoparticles prepared by thermal decomposition method, *Nanoscale Research Letters*, 8 (2013) 446. DOI: 10.1186/1556-276x-8-446
- Maehara T., Konishi K., Kamimori T., Aono H., Hirazawa H., Naohara T., Nomura S., Kikkawa H., Watanabe Y., Kawachi K., Selection of ferrite powder for thermal coagulation therapy with alternating magnetic field, *Journal of Materials Science*, 40 (2005) 135–138. DOI: 10.1007/s10853-005-5698-x
- Moroz P., Jones S.K., Winter J., Gray B.N., Targeting liver tumors with hyperthermia: Ferromagnetic embolization

in a rabbit liver tumor model, *Journal of Surgical Oncology*, 78 (2001) 22–29. DOI: 10.1002/jso.1118

Setyawan H., Fajaroh F., Widiyastuti W., Winardi S., Lenggoro I.W., Mufti N., One-step synthesis of silica-coated magnetite nanoparticles by electrooxidation of iron in sodium silicate solution, *Journal of Nanoparticle Research*, 14 (2012) 807. DOI: 10.1007/s11051-012-0807-7

Tomitaka A., Jeun M.-H., Bae S.-T., Takemura Y., Evaluation

of magnetic and thermal properties of ferrite nanoparticles for biomedical applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 16 (2011) 164–168. DOI: 10.4283/jmag.2011.16.2.164

Vallejo-Fernandez G., Whear O., Roca A.G., Hussain S., Timmis J., Patel V., Grady K.O., Mechanisms of hyperthermia in magnetic nanoparticles, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46 (2013) 312001.

外部発表成果

論文発表

1. Das H., Debnath N., Toda A., Kawaguchi T., Sakamoto N., Manjura Hoque S., Shinozaki K., Suzuki H., Wakiya N., Controlled synthesis of dense MgFe_2O_4 nanospheres by ultrasonic spray pyrolysis technique: Effect of ethanol addition to precursor solvent, *Advanced Powder Technology*, 29 (2018) 283–288. DOI: 10.1016/j.appt.2017.11.014
2. Das H., Debnath N., Toda A., Kawaguchi T., Sakamoto N., Aono H., Shinozaki K., Suzuki H., Wakiya N., Impact of precursor solution concentration to form superparamagnetic MgFe_2O_4 nanospheres by ultrasonic spray pyrolysis technique for magnetic thermotherapy, *Advanced Powder Technology*, 28 (2017) 1696–1703. DOI: 10.1016/j.appt.2017.04.007
3. Das H., Arai T., Debnath N., Sakamoto N., Shinozaki K., Suzuki H., Wakiya N., Impact of

acidic catalyst to coat superparamagnetic magnesium ferrite nanoparticles with silica shell via sol-gel approach, *Advanced Powder Technology*, 27 (2016) 541–549. DOI: 10.1016/j.appt.2016.02.009

口頭・ポスター発表

1. Das H., Arai T., Debnath N., Sakamoto N., Shinozaki K., Suzuki H., Wakiya N., “ $\text{MgFe}_2\text{O}_4@SiO_2$ core/shell Nano-Sphere: The Silica Coating Regulations for Different Shell Thickness”, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 早稲田大学西早稲田キャンパス (2016 年 3 月 15 日).
2. 戸田 篤希, Das Harinarayan, 川口 昂彦, 坂元 尚紀, 篠崎 和夫, 鈴木 久男, 脇谷 尚樹, “超音波噴霧熱分解法で合成した MgFe_2O_4 微粒子の物性と微構造に及ぼす原料濃度の影響”, 日本セラミックス協会 2017 年年会, 日本大学駿河台キャンパス (2017 年 3 月 17 日).



15122

粒子間液架橋による粘性力を考慮した DEM モデルの開発

Development of DEM Model Considering
Viscous Force due to Liquid Bridge

研究代表者 Research leader: 鷺野 公彰 Kimiaki WASHINO

大阪大学大学院工学研究科 助教

Graduate School of Engineering, Osaka University, Assistant Professor

E-mail: washino.k@mech.eng.osaka-u.ac.jp

抄 録

液で濡れた粉体を扱うプロセスでは、粒子に働く粘性力を正しく評価することが非常に重要となる。本研究では、2粒子間に形成される液架橋により、粒子に働く粘性力についての調査を行った。Volume of Fluid (VOF) 法を用いた直接数値計算 (DNS) を行うことにより、Reynolds の潤滑理論に基づいてこれまでに提案されている法線方向・接線方向の粘性力モデルの精度及び適用限界を明らかにした。また、既存のモデルを改良することにより、より DNS の結果に近く精度の良いモデルの開発を行った。本研究で開発されたモデルは、離散要素法 (DEM) に容易に組み込むことが可能である。

ABSTRACT

In wet powder handling processes, it is of paramount importance to accurately estimate the viscous force acting on particles. In the present work, Direct Numerical Simulation (DNS) of a pendular liquid bridge formed between two particles is performed using the Volume of Fluid (VOF) method and the normal and tangential viscous forces exerted on the particle are investigated. The DNS results are compared with the viscous force models based on the Reynolds lubrication theory in literature to highlight the limitations of the models. New and more accurate models are then proposed which can be easily implemented in Discrete Element Method (DEM) framework.

研究背景と目的

湿式造粒やコーティングプロセスに代表されるように、粉体と液を混合させるプロセスは産業上非常に重要である。これらのプロセスでは、粉体中に液が分散されるにつれて粒子間に液架

橋が形成され、粒子には液架橋力が作用する。液架橋力は表面張力に起因するキャピラリ力と、液粘度及び粒子間相対運動に起因する粘性力に大別される。例えば食品分野や粉末洗剤の製造プロセスでは、粘度が水の 1000 倍以上といった非常に高粘度の液が用いられることが多



い^[1]。このような場合は粘性力が粉体挙動に大きな影響を及ぼし、装置壁面への粒子の堆積といった問題を引き起こすことが知られている。したがって、プロセスの最適化や効率化のためには、粘性力が粉体挙動に与える影響を理解することが必要不可欠である。

近年、粒子流のモデリングには離散要素法 (DEM)^[2] が広く用いられている。DEMは個々の固体粒子の運動を Lagrange 的に追跡する手法であり、粒子間相互作用をどのように与えるかということが最も重要になる。2粒子間に形成される液架橋による粘性力モデルはこれまでにいくつか提案されており^{[3]-[6]}、それらは全て Reynolds の潤滑理論に基づいている。しかし、潤滑理論は非常に狭い流路に対してのみ成り立つものであり、粒子間距離が比較的大きくなった場合のモデルの妥当性は不明であった。

本研究では、粒子間に形成される液架橋に対し、VOF (Volume of Fluid) 法^[7]を用いた直接数値シミュレーション (DNS) を行い、粒子に作用する粘性力を数値計算により直接評価した。さらに、既存のモデルを改良し、より精度が高く、かつ DEM に実装可能な新しい粘性力モデルを開発した。

研究 方 法

1. 基礎方程式

本研究で行う DNS では、VOF 法を用いて気液界面を捕獲する。使用する流体の基礎方程式を以下に示す^[7]。

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{U})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U} \mathbf{U}) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \mathbf{f}_s \quad (2)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{U} \alpha) = 0 \quad (3)$$

ここで、 \mathbf{U} は流体速度、 ρ は流体密度、 p は圧力、 $\boldsymbol{\tau}$ は粘性応力テンソル、 \mathbf{f}_s は表面張力項であり、

CSF モデル^[8]により評価される。本研究では小さな粒子間に形成される液架橋を対象としているため、重力による影響は無視している。 α は VOF 関数であり、0 は気体、1 は液体、 $0 < \alpha < 1$ は気液界面を表す。粘性応力テンソルは以下で表される。

$$\boldsymbol{\tau} = \mu(\nabla \mathbf{U} + \nabla \mathbf{U}^T) \quad (4)$$

上付き文字 T は転置を表し μ は流体粘度である。流体密度及び粘度は VOF 関数を用いて以下のように表される。

$$\begin{aligned} \rho &= \alpha \rho_l + (1 - \alpha) \rho_g \\ \mu &= \alpha \mu_l + (1 - \alpha) \mu_g \end{aligned} \quad (5)$$

下付き添字 l 及び g はそれぞれ液体、気体を表す。

2. 直接数値シミュレーション

直接数値シミュレーション (DNS) は OpenFOAM バージョン 2.3.x を用いて行った。DNS では粒子間隙に境界適合格子を作成し、粒子壁面は No-slip 境界として取り扱う。また、粒子の移動を表現するために、格子点位置を粒子の移動に合わせて変化させて計算を行う。格子点の移動速度 \mathbf{U}_c は以下の拡散方程式を解くことにより得られる。

$$\nabla \cdot (\Gamma \mathbf{U}_c) = 0 \quad (6)$$

研 究 成 果

1. DNS 検証

DNS により粒子間に働く粘性力を正しく評価できるかを検証するために、Pitois ら^[4]による実験結果との比較を行った。Pitois らは図 1 に示すように、法線方向に速度 v_n で相対運動している、等粒径の 2 粒子間に働く液架橋による粘性力を測定した。

実験条件を表 1 に示す。ここで、 δ は粒子表面間距離、 R は粒子半径、 V_b は液架橋体積、 θ

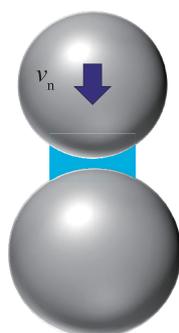


Fig. 1 Normal interaction for liquid bridge between two particles.

Table 1 Experimental conditions^[4].

$\bar{\delta} = \delta / R$	0.01 ~ 0.4
$\bar{V}_{lb} = V_{lb} / R^3$	0.034
θ	10

は接触角である。粒子相対速度は十分に小さく、 $Re \ll 1$ である。

実験及び同条件で行った DNS により得られた粘性力と粒子間距離の関係を図 2 に示す。粘性力及び粒子間距離は以下のように無次元化している。

$$\bar{F} = F / 1.5\mu R v_n \quad (7)$$

$$\bar{\delta} = \delta / R \quad (8)$$

図 2 より実験と DNS の結果には良好な一致が見られ、DNS の妥当性が確認された。

2. 法線方向粘性力モデル

粒子間粘性力モデルとしてこれまで一般的に使われているのは、次式で表される Adams & Perchard モデル^[3] 及び Pitois モデル^[4] である。

$$\bar{F}_{A\&P} = \frac{\pi}{\bar{\delta}} \quad (9)$$

$$\bar{F}_{Pitois} = \frac{\pi}{\bar{\delta}} \left(1 - \frac{\bar{\delta}}{\bar{\delta} + \bar{B}} \right)^2 \quad (10)$$

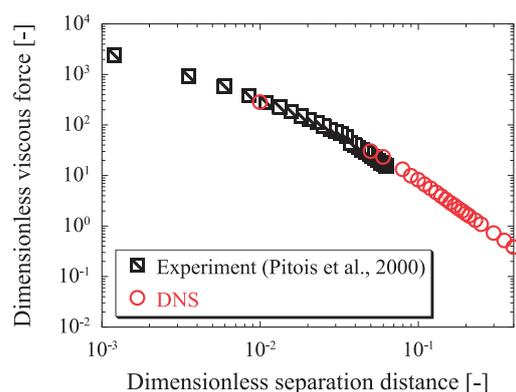


Fig. 2 Comparison between experiment and DNS.

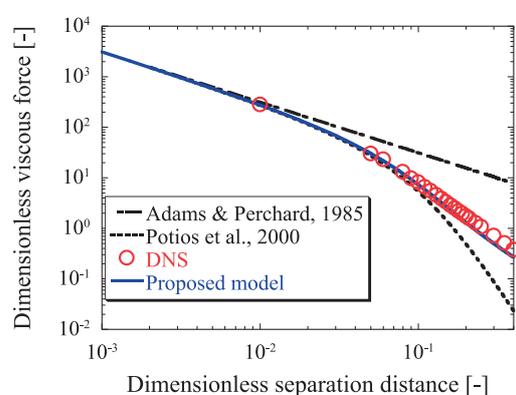


Fig. 3 Relationship between normal viscous force and separation distance.

ここで、 $\bar{B} = B/R$ は無次元化された液架橋半径である。Adams & Perchard モデルは流体中に置かれた粒子同士の間隙に Reynolds の潤滑理論を適用することで導出され、Pitois モデルは同様の理論に円筒形の液架橋による補正を加えたものである。

図 3 にこれらのモデルと DNS による結果を示す。これを見ると、Adams & Perchard モデルは液架橋の存在を考慮していないため、力を過大評価していることが分かる。一方、Pitois モデルは粒子間距離が大きくなるにつれて DNS による結果からの差が大きくなる。これは、粒子間距離が大きくなった場合に、Reynolds の潤滑理論が適用できなくなるためである。本研究では、Pitois モデルに現れる液架橋半径方向の圧力分布を DNS の結果に合うように補正を行

うことで、モデルの改良を試みた。開発されたモデル式は以下で表される。

$$\bar{F}_{\text{Proposed}} = \frac{\pi}{\bar{\delta}} \left[\left(1 - \frac{\bar{\delta}}{\bar{\delta} + \bar{B}^2} \right)^2 + \frac{\alpha}{\bar{\delta}} \left(\frac{1}{\bar{\delta}} - \frac{1}{\bar{\delta} + \bar{B}^2} \right) + \frac{\beta \bar{B}^2}{\bar{\delta}} \right] \quad (11)$$

$$\alpha = 0.72\bar{\delta}^4 + 1.8\bar{\delta}^3 \quad (12)$$

$$\beta = -1.0\bar{\delta}^4 + 2.5\bar{\delta}^3 - 2.4\bar{\delta}^2 \quad (13)$$

結果を図3に示す。提案モデルは、粒子間距離が大きい場合もDNSと良好な一致を見せていることが見て取れる。

3. 接線方向粘性力モデル

図4に示すように、接線方向に相対運動している2粒子間に働く粘性力について考える。ここで言う接線方向運動とは、(a) 並進運動及び(b) 回転運動に分けられる。

接線方向粘性力としてこれまで提案されているものとして、次式で表される Goldman モデル^[5]及び Xu モデル^[6]がある。

$$\begin{aligned} \bar{F}_{\text{Goldman}}^t &= \frac{8}{15} \ln\left(\frac{1}{\bar{\delta}}\right) + 0.9588 \\ \bar{F}_{\text{Goldman}}^r &= \frac{2}{15} \ln\left(\frac{1}{\bar{\delta}}\right) - 0.2526 \end{aligned} \quad (14)$$

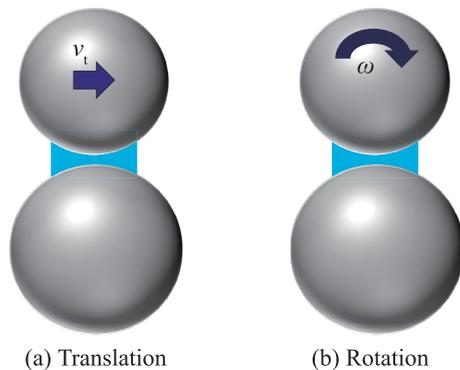


Fig. 4 Tangential interaction for liquid bridge between two particles.

$$\begin{aligned} \bar{F}_{\text{Xu}}^t &= \frac{2+3\lambda}{15} \ln(1+c) \\ &+ \frac{(\lambda-1)(\lambda-2)}{5} \left\{ \ln(1+c) - \frac{1}{1+c} \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

$$c = B^2 / 2R^*\delta \quad (16)$$

$$R^* = R_1 R_2 / (R_1 + R_2) \quad (17)$$

$$\lambda = 2R^* / R_1 \quad (18)$$

ここで、上付き文字 t 及び r はそれぞれ並進及び回転を表す。また、並進及び回転による粘性力は次のように無次元化されている。

$$\bar{F}^t = F^t / 6\pi\mu R^* v_t \quad (19)$$

$$\bar{F}^r = F^r / 6\pi\mu R^* R_1 \omega \quad (20)$$

Goldman モデルは流体中に置かれた粒子-壁面に潤滑理論を適用し、 $\bar{\delta} \rightarrow 0$ のときに成り立つ漸近式である。Xu モデルは円筒形の液架橋に対して同様の理論を適用しており、本来べき乗則流体に対する式であるが、ここではべき乗則指数は1として示している。また、Xu モデルは回転運動については考慮していない。

Goldman 及び Xu モデルと DNS により得られた並進運動に対する接線方向粘性力と粒子間距離との関係を図5に示す。図5では Goldman

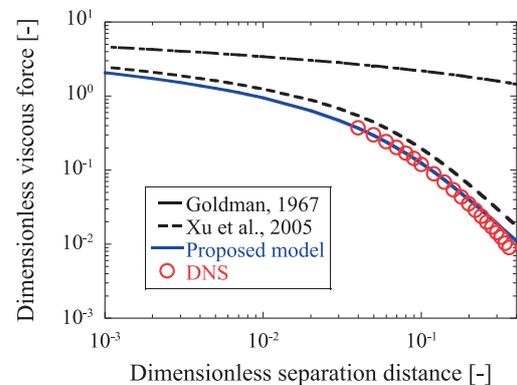


Fig. 5 Relationship between tangential viscous force and separation distance for particle translation.

モデルは DNS の結果よりもかなり大きな値を示しており、これは Goldman モデルが液架橋を考慮していないためである。Xu モデルは DNS に比較的近い値を示してはいるが、力を過大評価していることが分かる。これは、潤滑理論より導き出される圧力に関する微分方程式の近似解の精度に起因するということが、本研究によって明らかになった。さらに、より精度の高い圧力の近似解を求め、次式で表されるモデル式を提案した。

$$\bar{F}_{\text{Proposed}}^t = 4A_T c(1-\lambda) + \left\{ 2A_T c(\lambda-1) + 4A_T(\lambda-1) + \frac{1}{3} \right\} \ln(1+c) \quad (21)$$

$$A_T = \left\{ \frac{\lambda-1}{10} + \left(\frac{\lambda-1}{8} - \frac{\lambda-1}{10} \right) \exp(-0.076c) \right\} \frac{1}{1+c} \quad (22)$$

図 5 より、提案モデルと DNS の結果が非常に良好な一致を見せていることが分かる。

次に、Goldman モデル及び DNS により得られた回転運動に対する接線方向粘性力と粒子間距離との関係を図 6 に示す。並進運動の場合とは異なり、Goldman モデルは DNS よりも小さな値を示していることが分かる。Goldman モデルは流体中の粒子-壁面に対するモデルであるため、粒子が回転している場合は壁面に近い面とその対極にある面で力が互いに打ち消し合う

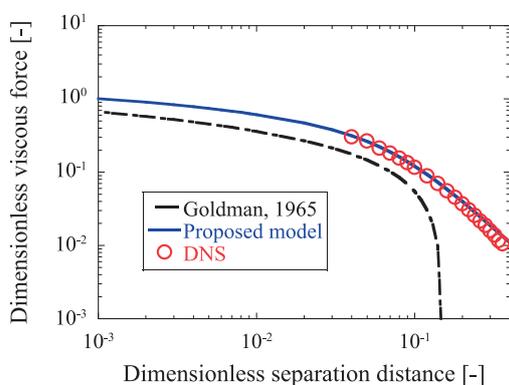


Fig. 6 Relationship between tangential viscous force and separation distance for particle rotation.

方向に働くためである。本研究では並進方向の場合と同様の理論で、回転運動に対する接線方向粘性力のモデル式を提案する。

$$\bar{F}_{\text{Proposed}}^r = 4A_R c(1-\lambda) + \left\{ 2A_R c(\lambda-1) + 4A_R(\lambda-1) + \frac{1}{3} \right\} \ln(1+c) \quad (23)$$

$$A_R = -\left\{ \frac{1}{10} + \left(\frac{1}{8} - \frac{1}{10} \right) \exp(-0.076c) \right\} \frac{1}{1+c} \quad (24)$$

図 6 より、提案されたモデルが DNS の結果と良い一致を見せていることが確認できる。

参考文献

- [1] Balashanmugam M., Cheong Y.S., Hounslow M.J., Salman A.D., Semi-solid paste binder dispersion in a moving powder bed, *Procedia Engineering*, 102 (2015) 626-633. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.01.151>
- [2] Cundall P.A., Strack O.D.L., Discrete numerical model for granular assemblies, *Geotechnique*, 29-1 (1979) 47-65.
- [3] Adams M.J., Perchard V., The cohesive forces between particles with interstitial liquid, *Institute of Chemical Engineering Symposium*, 91 (1985) 147-160.
- [4] Pitois O., Moucheron P., Chateau X., Liquid bridge between two moving spheres: an experimental study of viscosity effects, *Journal of Colloid and Interface Science*, 231 (2000) 26-31. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7096>
- [5] Goldman A.J., Cox R.G., Brenner H., Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall—I. Motion through a quiescent fluid, *Chemical Engineering Science*, 22 (1967) 637-651. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(67\)80047-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(67)80047-2)
- [6] Xu Y., Li H., Huang W., Viscous forces between two spheres colliding through interstitial power-law fluid, *China Particology*, 3 (2005) 52-57.
- [7] Rusche H., *Computational fluid dynamics of dispersed two-phase flows at high phase fraction*, Imperial College of Science, Technology & Medicine, 2002.
- [8] Brackbill J.U., Kothe D.B., Zemach C., A continuum method for modeling surface tension, *Journal of Computational Physics*, 100 (1992) 335-354. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(92\)90240-Y](https://doi.org/10.1016/0021-9991(92)90240-Y)

外部発表成果

論文発表

1. Washino K., Chan E.L., Matsumoto T., Hashino S., Tsuji T., Tanaka T., Normal viscous force of pendular liquid bridge between two relatively moving particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 494 (2017) 255–265.
2. Washino K., Chan E.L., Midou H., Tsuji T., Tanaka T., Tangential viscous force models for pendular liquid bridge of Newtonian fluid between moving particles, *Chemical Engineering Science*, 174 (2017) 365–373.
3. Washino K., Hashino S., Midou H., Chan E.L., Tsuji T., Tanaka T., Lubrication force model for a pendular liquid bridge of power law fluid between two particles, *Chemical Engineering Research and Design*, In Press (2018), <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.12.012>.

口頭・ポスター発表

1. 鷺野 公彰, 松本 拓, 辻 拓也, 田中 敏嗣, “2

粒子間に形成される液架橋による法線方向粘性力モデル式の開発” (Kyoto, May 18, 2016).

2. 橋野 聖志, Ei Chan, 辻 拓也, 田中 敏嗣, 鷺野 公彰, “相対運動をする2粒子間に形成される液架橋による粘性力モデルの開発, 日本流体力学会年会 2016” (Aichi, Sep. 27, 2016).
3. Washino K., Matsumoto T., Hashino S., Chan E.L., Tsuji T., Tanaka T., “Direct numerical simulation of viscous forces due to liquid bridge formed between two moving particles”, AICHE annual meeting, (San Francisco, Nov. 14, 2016).
4. Washino K., Chan E.L., Hashino S., Tsuji T., Tanaka T., “Direct numerical simulation of a pendular liquid bridge with power-law fluid formed between particles”, 8th International Granulation Workshop (Sheffield, Jun. 29, 2017).
5. 御堂 大樹, 鷺野 公彰, 辻 拓也, 田中 敏嗣, “相対運動する2粒子間に形成される液架橋による接線方向流体力のモデル開発”, 混相流シンポジウム (Tokyo, Aug. 19, 2017).

4-2 平成28年度 研究者育成のための援助成果報告



16501

マイクロ流路内での微粒子挙動に関する数値実験研究

A Numerical Study on Micro-Particle Behaviour in Microchannels



援助対象者 Scholarship Student: 鵜殿 寛岳 Hirotake UDONO

東京大学大学院工学研究科 原子力国際専攻
後期博士課程 1年Department of Nuclear Engineering and Management, School of Engineering, The
University of Tokyo, PhD Student (D1)

E-mail: hirotake_udono@dem.t.u-tokyo.ac.jp

鵜殿 寛岳

研究指導者 Academic Leader: 酒井 幹夫 Mikio SAKAI

准教授, Associate Professor

E-mail: mikio_sakai@n.t.u-tokyo.ac.jp

成果の概要

1. Inertial microfluidics

断面が数十マイクロメートル四方のマイクロ流路に微粒子が分散した懸濁液を高スループットで流し込むと、粒子は流体力学的相互作用のみによって径方向に移動し、流路断面の特定領域に集約することが知られている (図1)。この集約挙動を利用して流体内の微粒子を分離・濃縮する技術および物理現象を扱う Inertial microfluidics (Di Carlo D., 2009) (以下, “IMF” とする) と呼ばれる分野が近年注目されている。

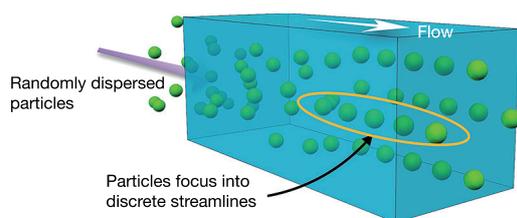


Fig. 1 Inertial focusing of particles flowing through a straight microchannel.

2. イメージングの限界と数値シミュレーションの必要性

IMF 技術は一般にマイクロ流路内を数メートル毎秒から数十メートル毎秒のきわめて高いスループットの流れ領域を対象にする。このため、既存のイメージング技術では共焦点レーザー顕微鏡を組み合わせても、鮮明な粒子挙動の情報を得ることがきわめて困難であった (Lim E.J. et al., 2012)。特に、慣性集約挙動の解析に重要である粒子間の流体力学的相互作用の評価は不可能である。流れ場の可視化を可能にする μ -PIV も検出可能な速度はきわめて低く、IMF が対象にする流れ領域には不適切である。したがって、マイクロ流路内の粒子挙動および粒子間の流体力学的相互作用の分析には、数値計算手法を用いた粒子挙動の解析が不可欠である。

IMF 研究における数値解析の実績はいくつか報告されているものの、ほとんどは1粒子を対象にしたものであった (Di Carlo D. et al., 2009; Liu C. et al., 2015)。多数粒子懸濁液を対象にし

た数値計算研究は1件だけ存在していたが (Chun B. and Ladd A.J.C., 2006), 実験結果との検証が不十分であるなど, これまでに成功した研究はなかった。

3. 粒子・流体間相互作用を評価する直接計算法を組み合わせた多粒子追跡手法の開発

著者らは, 離散要素法 (Discrete Element Method, “DEM”) (Cundall P.A. and Strack O.D.L., 1979) に直接計算法 (Direct Numerical Simulation, “DNS”) を組み合わせた数値計算手法 DEM-DNS 法を開発することで上記問題点を解決した。DNS には埋め込み境界法 (Immersed Boundary Method, “IBM”) (Kajishima T. et al., 2001) を採用した。

IBM は計算領域を粒子サイズよりも細かくグリッド分割した各セル内において, 固体粒子相の体積分率 α に応じて流体相および固体相それぞれの速度からなる合成速度

$$\mathbf{U} = (1 - \alpha)\mathbf{u}_f + \alpha\mathbf{u}_s \quad (1)$$

を定義する。この合成速度に対して, 連続の式・式 (2) およびナビエ・ストークス方程式・式 (3) に示す流体相のモデリングを行い, 離散化計算を行う。

流体相モデリング:

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{U}\mathbf{U} = -\frac{1}{\rho_f} \nabla p + \nabla \cdot \nu_f [\nabla \mathbf{U} + (\nabla \mathbf{U})^T] + \mathbf{f} + \nabla \cdot \mathbf{S} + \mathbf{F}_D \quad (3)$$

ただし, ρ_f は流体密度, p は圧力, ν_f は動粘度, \mathbf{f} は粒子・流体間相互作用, $\nabla \cdot \mathbf{S}$ は流体から粒子に作用するブラウン運動, \mathbf{F}_D は駆動力である。

粒子・流体間相互作用の評価項 \mathbf{f} を導入することで, 式 (4) に示すように各計算ステップで更新される合成速度は各相に応じた値になる。 \mathbf{f} は離散化計算の途中で得られる仮の流速

を使って定義される。

$$\mathbf{U}^{n+1} = \begin{cases} \mathbf{u}_f^{n+1} & (\alpha = 0) \\ \mathbf{u}_s^{n+1} & (\alpha = 1) \end{cases} \quad (4)$$

粒子・流体間相互作用の評価項 \mathbf{f} を通じて式 (5) および (6) にしたがって粒子挙動を模擬する。詳細は下記論文を参照されたい。

固体相モデリング:

$$\frac{d(m_p \mathbf{u}_p)}{dt} = -\int_{V_p} \rho_f \mathbf{f} dV + \mathbf{F}_C \quad (5)$$

$$\frac{d(\mathbf{I}_p \boldsymbol{\omega}_p)}{dt} = -\int_{V_p} \mathbf{r} \times \rho_f \mathbf{f} dV + \mathbf{T}_C \quad (6)$$

ただし, m_p は粒子質量, \mathbf{u}_p は粒子の並進速度, V_p は積分領域である粒子内部, \mathbf{F}_C は DEM で評価された衝突力のうち並進運動への寄与分, \mathbf{I}_p は粒子の慣性モーメント, $\boldsymbol{\omega}_p$ は角速度, \mathbf{r} は中心からの位置ベクトル, \mathbf{T}_C は DEM で評価された衝突力のうち回転運動への寄与分である。

DNS のアドバンテージは, 粒子の集約挙動を記述するモデリングは不要で, 各物性値の他に任意形状と境界条件を与えるだけで慣性集約挙動をシミュレーションできる点にある。DNS を DEM にカップリングすることで, 多数粒子懸濁液における慣性集約挙動を正確に模擬することが可能となる。

4. DEM-DNS 法の検証: 慣性集約挙動の流路アスペクト比およびレイノルズ数依存性

著者らが公開した論文 (Udono H. and Sakai M., 2017) においては, DEM-DNS 法が幅広いレイノルズ数および複数のアスペクト比にわたって複数粒子の慣性集約挙動をシミュレーションできることを示した。

図 2 は, レイノルズ数 250 の流れ領域における粒子の慣性集約挙動のシミュレーション結果を示している。正方形流路 ($AR=1$) では, 粒子は流体力学的な慣性作用のみによって, 各壁面中心に沿って粒子列を形成し整列している。

長方形流路 ($AR=2$) では、短辺サイド中心線に加えて、長辺サイドに複数の粒子列を形成し集約している。これらの結果は、正方形流路 (Di Carlo D. et al., 2009) および長方形流路 (Liu C. et al., 2015) を用いた集約挙動に関する既存の傾向を再現できている。

また、ベンチマークとして粒子が安定する平衡位置のレイノルズ数依存性についても調べた。図3は、粒子が安定集約する平衡位置の流路中心軸からの距離 (図3a) をレイノルズ数に対してプロットしたものである (図3b)。レイノルズ数の増加とともに、平衡位置が壁面に漸近することは知られている (Matas J.-P. et al.,

2004)。平衡位置に関する既存の結果との比較でも、良い一致を得られていることが分かる。

5. 結論および展望

著者らが開発した DEM-DNS 法がマイクロ流路内を流れる複数粒子の慣性集約挙動を正確にシミュレーションできることが示された。レイノルズ数とアスペクト比が粒子の集約挙動に与える影響を中心に手法の検証を行った。

今後は、複数粒子の流体力学的相互作用により集約挙動がどのように影響されるかなど、既存の実験的手法では捉えることが困難な粒子のダイナミクスとそのメカニズムの詳細に迫りたいと思う。

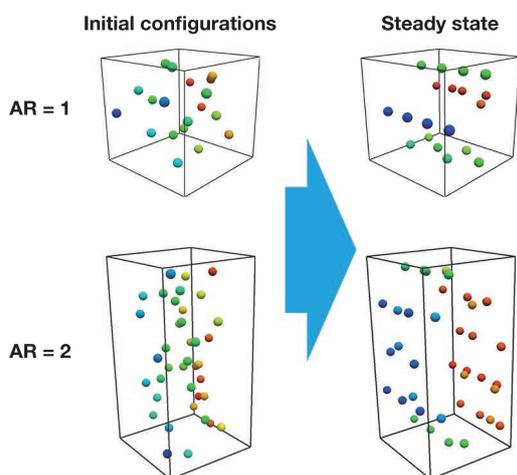


Fig. 2 Simulated inertial focusing of particles for $Re = 250$ in microchannels with different aspect ratios (AR). Particles are colored according to their locations.

参考文献

- Chun B., Ladd A.J.C., Inertial migration of neutrally buoyant particles in a square duct: An investigation of multiple equilibrium positions, *Physics of Fluids*, 18 (2006) 031704. DOI: 10.1063/1.2176587
- Cundall P.A., Strack O.D.L., A discrete numerical model for granular assemblies, *Géotechnique*, 29 (1979) 47-65. DOI: 10.1680/geot.1979.29.1.47
- Di Carlo D., Inertial microfluidics, *Lab on a Chip*, 9 (2009) 3038-3046. DOI: 10.1039/B912547G
- Di Carlo D., Edd J.F., Humphry K.J., Stone H.A., Toner M., Particle segregation and dynamics in confined flows, *Physical Review Letters*, 102 (2009) 094503. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.094503
- Kajishima T., Takiguchi S., Hamasaki H., Miyake Y., Turbulence structure of particle-laden flow in a vertical plane

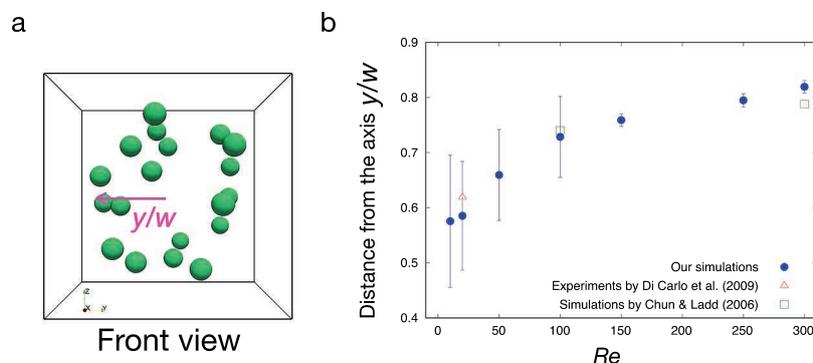


Fig. 3 Lateral distances of particles from the channel axis (a) are plotted against Reynolds number (Re). (b) Numerical and experimental results from the existing research are also compared with our results.

- channel due to vortex shedding, JSME International Journal Series B Fluids and Thermal Engineering, 44 (2001) 526-535. DOI: 10.1299/jsmeb.44.526
- Lim E.J., Ober T.J., Edd J.F., McKinley G.H., Toner M., Visualization of microscale particle focusing in diluted and whole blood using particle trajectory analysis, Lab on a Chip, 12 (2012) 2199-2210. DOI: 10.1039/C2LC21100A
- Liu C., Hu G., Jiang X., Sun J., Inertial focusing of spherical particles in rectangular microchannels over a wide range of Reynolds numbers, Lab on a Chip, 15 (2015) 1168-1177. DOI: 10.1039/C4LC01216J
- Matas J.-P., Morris J.F., Guazzelli É., Inertial migration of rigid spherical particles in Poiseuille flow, Journal of Fluid Mechanics, 515 (2004) 171-195. DOI: 10.1017/S0022112004000254
- Udono H., Sakai M., A numerical study on dynamic inertial focusing of microparticles in a confined flow, Granular Matter, 19 (2017) 79. DOI: 10.1007/s10035-017-0758-x

外部発表成果

論文発表

1. Udono H., Sakai M., A numerical study on dynamic inertial focusing of microparticles in a confined flow, Granular Matter, 19 (2017) 79. DOI: 10.1007/s10035-017-0758-x
2. 鶴殿 寛岳, 酒井 幹夫, “マイクロ流路内の固体粒子に作用するリフトフォースの数値解析による評価”, 粉体工学会誌, 54 (2017) 454-459.
3. 鶴殿 寛岳, 酒井 幹夫, “マイクロ流路を流れる粒子に作用する慣性リフト・フォースの評価”, 粉体工学会 第 52 回技術討論会 (横浜, 2017 年 6 月).
4. 【Outstanding Poster Presentation Award 受賞】H. Udono, M. Sakai, “A Study on Particle Focusing in a Confined Flow”, The 3rd International Symposium on Multiscale Multiphase Process Engineering (MMPE), P-28 (Japan, May 2017).

口頭・ポスター発表

1. 【最優秀学生賞受賞】鶴殿 寛岳, 酒井 幹夫, “マイクロ流路を流れる固体粒子の慣性集約



16502

ラマン分光法を用いた医薬品製剤物性の非破壊分析

Prediction of Thermal Behavior of Polymorphic Tablet
from Raman Spectra

援助対象者 Scholarship Student: 大塚 裕太 Yuta OTSUKA

大塚 裕太

徳島大学大学院薬科学教育部 博士課程後期3年

Graduate school of Pharmaceutical Sciences, Tokushima University, PhD Student (D3)

E-mail: y.otsuka36156803@gmail.com

研究指導者 Academic Leader: 田中 秀治 Hideji TANAKA

教授, Professor

E-mail: h.tanaka@tokushima-u.ac.jp

成果の概要

多くの医薬品化合物には結晶多形が存在する^[1]。結晶形の違いは、医薬品の溶解速度や安定性などの物理化学的挙動に影響し、最終的には生物学的利用能の変化などを引き起こすことがある^[2]。このため、医薬品製造工程における結晶多形の品質管理技術の向上が望まれている。結晶多形の分析手法は固体の状態で測定しなければならず、前処理等を行う溶液状態での評価は難しい。結晶多形を固体の評価する方法としては粉末X線回折法、熱分析および各種分光法などが挙げられる。

示差走査熱分析法は、異なる結晶多形間の熱挙動に基づくエンタルピーが示される。サンプルのエンタルピーの違いによって解析でき、結晶多形の解析に有用である。しかし、破壊分析であるため、全て製造物を迅速に検査することは難しい。

ラマン分光法は非破壊非接触である分光分析法の1つである。結晶多形ごとの分子間相互作用

に基づく固有のラマンシフトと多変量解析を組みあわせることによって、医薬品サンプルにおける多形含有量を相対的に評価できることが報告されている^[3]。

以前の研究では、吸湿による結晶多形転移の影響を近赤外分光法と部分最小二乗法を組み合わせることにより製剤物性を予測した^[4]。本報告では、ラマン分光法および Principal component regression (PCR) を組み合わせて熱応答性の回帰予測を行い、一定の成果を得た。

1. 実験

Table 1 I-IV までの4種類の錠剤の組成を示す。

Table 1 Composition of direct compressed tablet.

Sample	TA contents, %	TH contents, %	MC contents, %
I	16.7	50.2	33.1
II	33.1	50.3	16.6
III	50.2	16.7	33.2
IV	50.2	33.2	16.6

テオフィリン無水物 (TA), テオフィリン水和物 (TH) および結晶性セルロース (MC) を種々の4つの組成 (I-IV) で粉碎混合して調製した。それぞれの錠剤の組成を Table 1 に示す。粉末サンプルを、 40 kg/cm^2 直径 7.0 mm にて打錠し、テオフィリン多形直錠剤を得た。得られた錠剤のラマンスペクトルを M1 Metrohm Instant Raman Analyzers (NIRECO Co., Japan) によって、波数範囲 $400\text{--}2300 \text{ cm}^{-1}$, 分解能 12 cm^{-1} にて測定した。示差走査熱量計は Thermo Plus 8230 (Rigaku, Japan) を用いて、昇温速度 10 度/min , 温度範囲 $250\text{--}300 \text{ 度}$ までの間で行った。

熱応答性を予測するために、多変量解析の1つである PCR 法^[5]を用いてモデル構築を行った。実験で得られたモデル錠剤のラマンスペクトルを説明変数、走査熱量を目的変数として各温度における示差走査熱量の PCR モデルをクロスバリデーション法にて構築した。また、回帰モデルから回帰予測によって示差走査熱量を予測した。

2. 結果と考察

図 1 に、得られた錠剤のラマンスペクトルを示す。MC, TA, TH それぞれに由来するラマンシフトが観察された。テオフィリン多形間の結晶構造の違いに基づく、ラマンシフトが観察された。 $556, 1168, 1670, 1688, 1710 \text{ cm}^{-1}$ の特徴的なピークはそれぞれ C=N asym., C=O

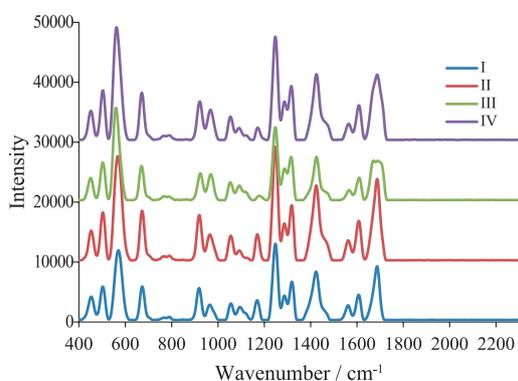


Fig. 1 Raman spectra of direct compressed tablet.

sym. C=O asym. C-N asym. C=C-N def. であると帰属した^[6]。

図 2 に、粉碎された錠剤における、それぞれの組成の $250\text{--}300 \text{ K}$ での示差走査熱量を示す。TA, TH の融点はそれぞれおよび $272, 274 \text{ 度}$ であると報告されている^[7]。それぞれのピーク波形を温度に対してサビツキゴレイ-1 次微分した場合に $272.0, 274.5$ で文献と一致した。

図 3 に構築された PCR モデルの累積残差寄与率を示す。Validation において、増加率が著しく低下する PC を選択するのがモデル構築において適切であることが知られている。PC2 から PC3 にかけて増加率が 2% を下回ることから、構築された PCR モデルは PC2 を採用した。

ラマンスペクトルからの算出した予測熱量を実際に測定された熱量にて検証を行った。図 3 に構築された PCR モデルによる回帰予測結果を示す。PC2 における相関係数は $R^2 = 0.9924$ であり、予測熱量の精度は十分であった。

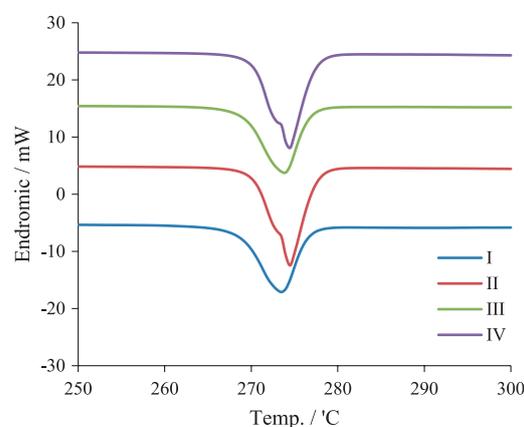


Fig. 2 DSC profiles of direct compressed tablet.

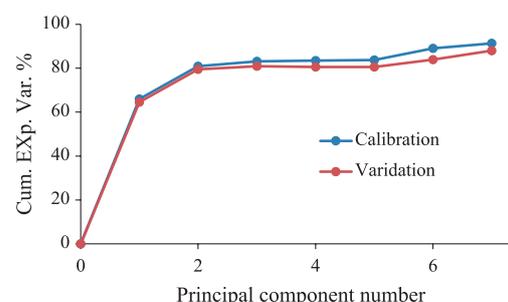


Fig. 3 Cumulative explained variance % of PCR.

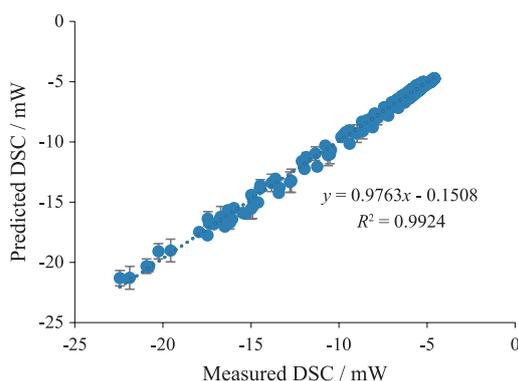


Fig. 4 Predicted versus measured DSC values for direct compressed tablets based on PCR models.

3. 結論

多形含有量の異なるテオフィリンの直打錠を作製した。非破壊非接触で測定したラマンスペクトルから熱応答性を高精度に予測することができた。本報告の品質検査技術が、医薬品製造工程にて応用され、高品質で安全な医薬品の提供を促進できると考える。

参考文献

[1] Singhal D., Curatolo W., Drug polymorphism and dosage form design: A practical perspective, *Advanced*

drug delivery reviews, 56 (2004) 335–347.

- [2] Chieng N., Rades T., Aaltonen J., An overview of recent studies on the analysis of pharmaceutical polymorphs, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 55 (2011) 618–644.
- [3] Kachrimanis K., Braun D.E., Griesser U.J., Quantitative analysis of paracetamol polymorphs in powder mixtures by FT-Raman spectroscopy and PLS regression, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 43 (2007) 407–412.
- [4] Otsuka Y., Yamamoto M., Tanaka H., Otsuka M., Predictive evaluation of pharmaceutical properties of direct compression tablets containing theophylline anhydrate during storage at high humidity by near-infrared spectroscopy, *Bio-Medical Materials and Engineering*, 25 (2015) 223–236.
- [5] Chang C.W., Laird D.A., Mausbach M.J., Hurburgh C.R., Near-infrared reflectance spectroscopy–principal components regression analyses of soil properties, *Soil Science Society of America Journal*, 65 (2001) 480–490.
- [6] Gunasekaran S., Sankari G., Ponnusamy S., Vibrational spectral investigation on xanthine and its derivatives—theophylline, caffeine and theobromine, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61 (2005) 117–127.
- [7] Rodríguez-Spong B., Price C.P., Jayasankar A., Matzger A.J., Rodríguez-Hornedo N., General principles of pharmaceutical solid polymorphism: A supramolecular perspective, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 56 (2004) 241–274.

外部発表成果

論文発表

1. Otsuka Y., Ito A., Takeuchi M., Tanaka H., Dry mechanochemical synthesis of caffeine/oxalic acid cocrystals and their evaluation by powder X-ray diffraction and chemometrics, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 106 (2017) 3458–3464. DOI: 10.1016/j.xphs.2017.07.025

口頭・ポスター発表

1. 大塚 裕太, 伊藤 丹, 竹内 政樹, 佐々木 哲郎, 田中 秀治, “低温状態におけるカフェイン–シュウ酸共結晶の高分解能型テラヘルツ測定と密度汎関数理論を用いた振動モード解析の研究”, 日本薬学会 第 138 年会 (Kanazawa, March. 25–28, 2018) 28V-am05S.
2. 伊藤 丹, 大塚 裕太, 竹内 政樹, 田中 秀治, “粉末 X 線回折法と全反射減衰赤外分光法を用いたメカノケミカル合成クロロアパタイトの結晶性評価”, 日本薬学会 第 138 年会 (Kanazawa, March. 25–28, 2018) 28V-pm14S.



16503

BaF₂ 透明セラミックスシンチレータの開発Development of BaF₂ Transparent Ceramic Scintillator

援助対象者 Scholarship Student: 加藤 匠 Takumi KATO

奈良先端科学技術大学院大学 博士課程後期1年
Nara Institute of Science and Technology, PhD Student (D1)
E-mail: kato.takumi.ki5@ms.naist.jp

加藤 匠

研究指導者 Academic Leader: 柳田 健之 Takayuki YANAGIDA

教授, Professor
E-mail: t-yanagida@ms.naist.jp

成果の概要

1. 研究背景

放射線計測には様々な検出器が用いられているが、シンチレータや蛍光体型ドシメータのように放射線を一度光子に変換した後に、光電子増倍管などで電子に変換する間接変換型（蛍光体を用いる形式の総称）が主流である。本研究では放射線計測を念頭に置き、アルカリ土類弗化物（BaF₂, SrF₂, CaF₂, MgF₂）透明セラミックスシンチレータ・ドシメータの開発を行った。シンチレータには従来単結晶が、ドシメータの多くには不透明セラミックスが用いられてきた。一方で、近年ではレーザー分野において透明セラミックス研究が盛んであるが、これらを放射線計測分野に応用する研究は少なく、報告例は酸化物のシンチレータ利用に留まっている。そのため酸素以外のアニオンに着目した透明セラミックス研究は、かなりの部分が未開拓である。本研究では手始めにγ線検出用シンチレータとして有用であり、研究成果のインパクトが大きいと予想される BaF₂ の透明セラミッ

クス合成法の開発およびシンチレータ特性改善を目指した。BaF₂ で合成条件を確立させることで、将来的には SrF₂, CaF₂ の合成も可能になると予想され、その後非立方晶の MgF₂ の透明セラミックス開発にも挑む足がかりとなる。CaF₂ や MgF₂ の実効原子番号 (Z_{eff}) は人体の Z_{eff} に近いことから、これらはドシメータとしての応用が考えられる。

高 Z_{eff} (52.7) を有する単結晶 BaF₂ のシンチレーション発光は 190–220 nm に見られ、この発光は減衰時間が短い (0.6 ns) オージェ・フリー発光 (AFL) であり^[1]、TOF-PET 応用等に注目されている。しかしながら、BaF₂ の AFL 発光量 (1,500 ph/MeV) は小さく、また遅い自己束縛励起子 (STE) 発光も存在する為、PET 商用機への搭載には至っていない。これまで BaF₂ シンチレータの研究は単結晶が中心であり、バルク透明セラミックスは Ce を添加したものが大半で^[2]、無添加のものは web のみでの公開文献レベルに留まる。既報では radioluminescence のみの報告のため^[3]、発光量は定性評価に留まり、さらに波長感度の問題で AFL も全波長域



での計測が出来ておらず、詳細な検討の余地が多く残されている。先行研究では単結晶と透明セラミックを比べた場合、同じ化学組成を有していた場合でも、発光量の上昇や蛍光寿命における低速成分の抑制などの発光特性の向上が報告されている^[4]。そのため合成条件を確立すれば、BaF₂透明セラミックも単結晶より高い特性を示すことが期待される。

2. 実験方法

BaF₂透明セラミックの作製法として、放電プラズマ焼結 (SPS) 法を選択した。従来の作製法が外部ヒーターを用いた輻射熱による加熱であるのに対し、SPS法は直流パルス電流を通電することによる電磁的エネルギーや放電プラズマエネルギーなどを駆動力として加熱するため、高速昇温が可能である。また、SPS法は加圧しながらの焼結であるため、より緻密化したセラミックが得られる。実験としては、焼結温度を50°Cもしくは100°Cずつ変化させたサンプルを作製した。その後、サンプルの表面を研磨し、SEM観察、透過率及び密度を測定した。次に、作製したサンプルの放射線応答評価として、シンチレーション発光スペクトル、シンチレーション減衰曲線、パルス波高値スペクトル、ドシメータ特性を中心に測定した。

3. 結果と考察

上記の実験を系統的に行った結果、SPS法を用いて図1のような透明度の高いBaF₂セラミックの開発に成功した。

図2に透明セラミック及び単結晶 BaF₂ のシンチレーションスペクトルを示す。透明セラミック BaF₂ では単結晶 BaF₂ と同様に STE 発光による 320 nm のピークが、AFL に起因した発光が 190 nm と 220 nm にそれぞれ観測された。これらの蛍光減衰時定数を観測したところ、図3に示すように 0.7 ns と 740 ns 程度の時定数が得られ、既報の単結晶の結果と同様であった。続いて、透明セラミック BaF₂ の¹³⁷Cs の γ 線励起によるパルス波高値スペクトルを測定したところ、発光量は 6,000 ph/MeV であり、単結晶 BaF₂ の発光量と比較すると現状では六割程度である。一方で、残光特性を評価したところ、透明セラミックは 0.0112%、単結晶は 0.0153%であったことから、残光特性においては透明セラミックの優位性が確認できた。今後の課題として、さらに合成条件の検討を行うことで、欠陥の少ない透明セラミックを作製し、発光特性の改善を試みる。加えて、SrF₂、CaF₂、MgF₂ の透明セラミックについても作製を試みる。



Fig. 1 Appearance of the prepared sample.

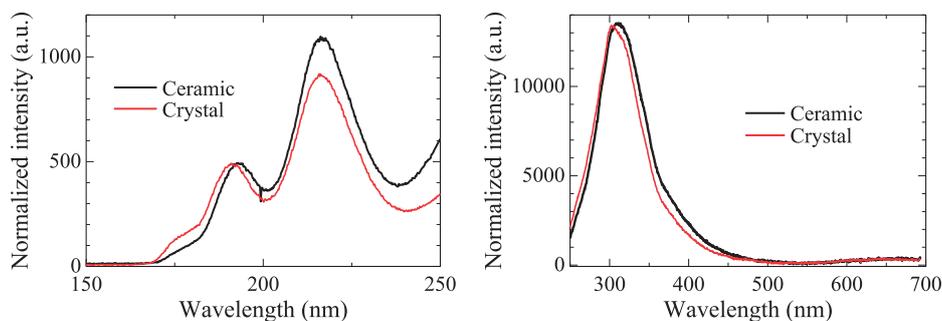


Fig. 2 Scintillation spectra.

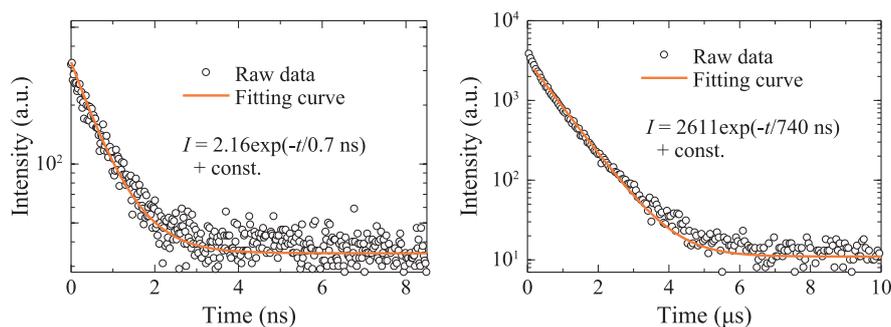


Fig. 3 Scintillation decay curves.

参考文献

- [1] Farukhi M.R., Swinehart C.F., Barium fluoride as a gamma ray and charged particle detector, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 18 (1971) 200–204. DOI: 10.1109/TNS.1971.4325864
- [2] Luo J., Ye L., Xu J., Preparation and properties of Ce^{3+} : BaF_2 transparent ceramics by vacuum sintering, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16 (2016) 3985–3989. DOI: 10.1166/jnn.2016.11873
- [3] Gusev Y.I., Kosyanenko S., Seliverstov D., Suvorov V., Scintillation properties of BaF_2 : Cd, BaF_2 : Ce, BaF_2 : Sc, BaF_2 : Tm crystals and ceramics; new photo-sensors for the vacuum ultraviolet region, *Editorial board*, (2013) 401–405.
- [4] Yanagida T., Fujimoto Y., Kamada K., Totsuka D., Yagi H., Yanagitani T., Futami Y., Yanagida S., Kurosawa S., Yokota Y., Yoshikawa A., Nikl M., Scintillation properties of transparent ceramic Pr:LuAG for different Pr concentration, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 59 (2012) 2146–2151. DOI: 10.1109/TNS.2012.2189583

外部発表成果

論文発表

1. Kato T., Okada G., Fukuda K., Yanagida T., Development of BaF_2 transparent ceramics and evaluation of the scintillation properties, *Radiation Measurements*, 106 (2017) 140–145. DOI: 10.1016/j.radmeas.2017.03.032
 2. Kato T., Okada G., Fukuda K., Yanagida T., “Development and Evaluation of Scintillation Properties of BaF_2 Transparent Ceramic”, 18th International Conference on Solid State Dosimetry, (Munich, Germany, July 3–July 8 2016).
- “SPS 法にて作製した透明セラミックス及び単結晶 BaF_2 のシンチレーション特性の比較”, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム (Hiroshima University, Sept. 7–9 2016).

口頭・ポスター発表

1. 加藤 匠, 岡田 豪, 柳田 健之, 福田 健太郎,



16504

希土類フリー磁性ナノ粒子複合材料の合成と評価
Synthesis and Evaluation of Rare-Earth-Free Magnetic
Nanoparticles Composite MaterialsChristina Wahyu
KARTIKOWATI援助対象者 Scholarship Student: **Christina Wahyu KARTIKOWATI**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

Graduate school of Engineering, Hiroshima University, PhD Student (D3)

E-mail: chistinawahyu@gmail.com

研究指導者 Academic Leader: **萩 崇 Takashi OGI**

准教授, Associate Professor

E-mail: ogit@hiroshima-u.ac.jp

成果の概要

Magnetic materials play a key role in modern life as they facilitate the conversion of electrical to mechanical energy, transmission and distribution of electric power, microwave communications, and data storage systems. Nowadays, magnetic materials are used in various advanced devices, such as motor, recorder data devices, biomedical, sensor, spintronic devices, ferrofluid-related devices, etc. These broad applications require a magnetic material with high energy product.

Rare-earth-free magnetic materials such as α'' - Fe_{16}N_2 NPs have the highest magnetic moment among the ferromagnetic materials. However, this NPs have high magnetic interaction among NPs and small magnetic coercivity. Therefore, the nanostructuring of α'' - Fe_{16}N_2 NPs for enhancing its magnetic performance, which is important and inevitable condition for producing high performance

rare-earth-free magnetic materials, is important to be investigated. In this study, preparation and evaluation of α'' - Fe_{16}N_2 NPs composite fibers via electrospinning and films via spin coating are systematically investigated.

The synthesis of α'' - Fe_{16}N_2 composite fibers via electrospinning was investigated by studying the effect of applied magnetic field on diameter of α'' - Fe_{16}N_2 /PVP composite fiber and its magnetic performance. An external magnetic field of 0.1 T was applied during process of electrospinning. The experimental results showed that the applied magnetic field gave the fiber of smaller diameter and more uniform distribution. The higher loading of α'' - Fe_{16}N_2 NPs in the fiber resulted in smaller diameters than the lower loading. It was found from the TEM observation that the α'' - Fe_{16}N_2 NPs were aligned stably in one dimension along the longer direction of the fiber as shown in Fig. 1 (a) and (b). No change in the crystal structure of α'' - Fe_{16}N_2 due to

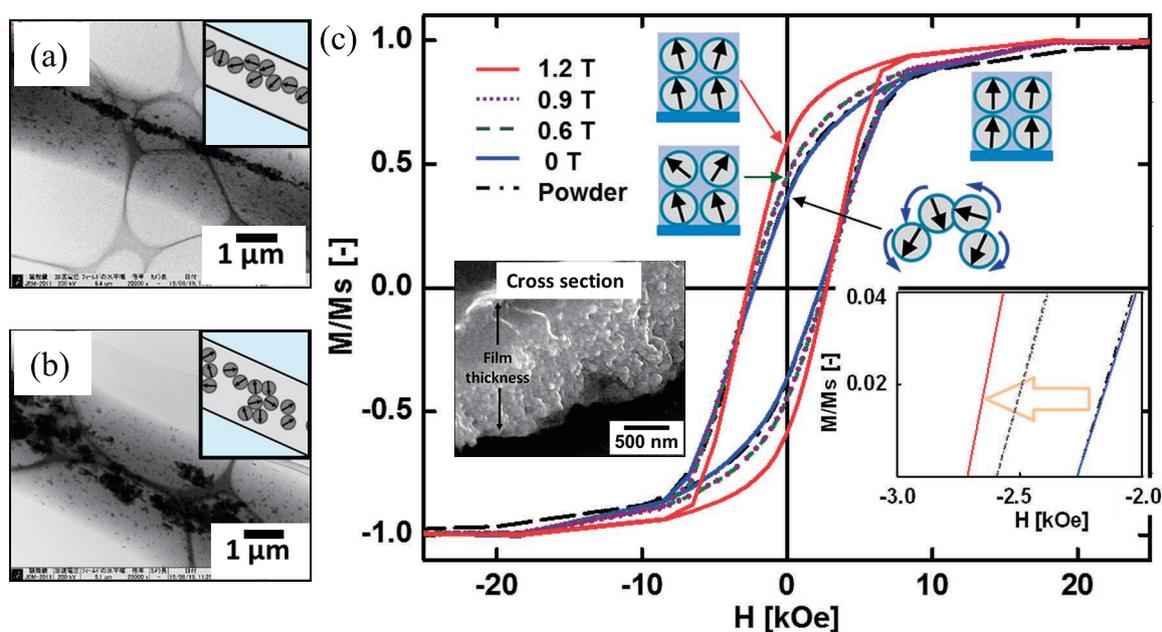


Fig. 1 SEM images of $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2/\text{PVP}$ composite fibers prepared (a) with, (b) without magnetic field and (c) hysteresis loops of $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ composite film under various strength of magnetic field. Inset Figure is SEM images of $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ composite film.

the electrospinning was observed. Further, the SQUID measurements for the 28.4 wt% loading of $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ NPs revealed an extremely high saturation magnetization of 49 emu/g with a coercivity of 1 kOe.

The synthesis of $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ NPs composite film via spin-coating under magnetic field was also investigated. In this method, core-shell single-domain $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ NPs were used as a basic material. $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ NPs were prepared by nitridation process followed by beads-mill dispersion process to break-up the agglomerated as-prepared NPs. The well dispersed NPs slurry mixed with epoxy resin is then spin coated. During the drying process, magnetic field was applied to align the magnetic moment of the NPs. The effect of magnetic field strength and direction on the magnetic performances were studied in detail. The $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ composite film prepared under magnetic field has higher performances than that of without magnetic field.

Magnetic coercivity, remanence, and maximum energy product enhanced by 24%, 66%, and 160%, respectively, with increase in magnetic orientation of 35% by applying 1.2 T of magnetic field. The shape of hysteresis loops of the films approached to rectangular by increasing the vertically applied magnetic field as shown if Fig. 1 (c). These results were further verified by applying the magnetic field horizontally.

These results suggest the potential of constructing bulk magnetic materials using $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ NPs with tunable magnetic performances by applying a magnetic field, which furthermore reveals promising features for many other magnetic applications, such as magnetic sensors. The results of this research also showed that the magnetic properties of magnetic materials can be tuned by tuning their magnetic moment. This magnetic property tuning process is also possible to be applied to others magnetic materials.

外部発表成果

論文発表

1. Kartikowati C.W., Suhendi A., Zulhijah R., Ogi T., Iwaki T., Okuyama K., Preparation and evaluation of magnetic nanocomposite fibers containing α'' -Fe₁₆N₂ and α -Fe nanoparticles in polyvinylpyrrolidone via magneto-electrospinning, *Nanotechnology*, 27 (2016) 025601. <http://stacks.iop.org/0957-4484/27/i=2/a=025601>
2. Kartikowati C.W., Suhendi A., Zulhijah R., Ogi T., Iwaki T., Okuyama K., Effect of magnetic field strength on the alignment of α'' -Fe₁₆N₂

nanoparticle films, *Nanoscale*, 8 (2016) 2648–2655. DOI: 10.1039/C5NR07859H

口頭・ポスター発表

1. Kartikowati C.W., Balgis R., Ogi T., Okuyama K., Bao L., Seki K., “Preparation of α'' -Fe₁₆N₂ Nanoparticles-PVP Composite Fiber via Magneto-Electrospinning”, JACA 33rd Annual Meeting 2016 (Tokyo, Japan, April 19–20, 2016).
2. Kartikowati C.W., Balgis R., Ogi T., Okuyama K., “Nanostructuration of Single Domain Core-shell α'' -Fe₁₆N₂/Al₂O₃ Nanoparticles”, 5th HYMA 2017 (Lisbon, Portugal, March 6–10, 2017).



16505

チタン酸バリウム / シリコン複合材の誘電特性と応用

Dielectric Properties of Barium Titanate/Silicone
Composite and Its Applications

Chen GUO

援助対象者 Scholarship Student: **Chen GUO**

名古屋工業大学大学院工学研究科 博士課程後期 3年

Graduate school of Engineering, Nagoya Institute of Technology, PhD Student (D3)

E-mail: guochen@kitagawa-ind.co.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

数多く強誘電体の中に、チタン酸バリウム (BaTiO_3 , BT) は特に高い相対誘電率を持っている (Hennings D. and Rosenstein G., 1984). BT はすでにスーパーコンデンサの誘電材として広く応用されている. BT とエラストマーを複合すると, BT の誘電特性とエラストマーの柔軟性, 加工しやすさ両方を持つ複合材が作れ, 色々な領域に使える. たとえば, 一對の並行板電極の間にこうした複合材を挟み, 高電圧を印加すれば, クーロン力による厚み方向の圧縮と面積方向の広げは発生する. 逆に, こうしたユニットに低電圧を印加し, 圧力を施すと, 静電容量の変化や電流が生じ, それを測定することにより

力学センサとして応用することが出来る (Jung K. et al., 2008; Liu Y. et al., 2009). 本研究では, ナノサイズの BT 粒子と驚異的な柔軟性を持つシリコンエラストマーを複合し, ソフト圧力センサとして極めて応用価値の高い複合材の実現を目指している.

色んな分散状態を有する BT/シリコン複合材の誘電率を理論的に推測することが可能である. 図1に示すように, BT 粒子がシリコンの中の分散状態が3種類に分けられる: (A) 分離している状態, (B) 普通の分散状態 (変数), (C) 理想的な良分散状態. 複合材が A の状態と C の状態におきる時ユニットの静電容量を以下の式に計算できる:

直列容量の計算法則により, 状況 A では

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_e \varepsilon_f}{x \varepsilon_e + (1-x) \varepsilon_f} \quad (1)$$

Lenchtenecker の対数法則 (Sengupta R. et al., 2007) により, 状況 C では

$$\varepsilon = \varepsilon_e^{(1-x)} \varepsilon_f^x \quad (2)$$

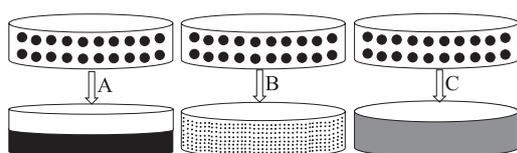


Fig. 1 Dispersion status of BT particles within silicone elastomers.



以上の計算式を用い、計算した相対誘電率の結果は表1に示す。体積分数が10%から50%の範囲にあるにもかかわらず、状況Cでの相対誘電率は常に状況Aでの相対誘電率を遥かに超える。BT粒子の分散性を上げることによる複合材相対誘電率の改善が証明された。しかし、無機系のBTと有機系のシリコンの表面親和性は悪く、密度の差が大きい(6.02 g/cm³と0.93 g/cm³)ため、複合する間に粒子の凝集や気泡の混入が起こりやすい。メカニカル処理だけでよい分散性は得られない。

本研究では、平均粒径300と500 nmのBT粒子を使用した。その分散性を上げ、沈降や凝集を防ぐために、新型のシリコンカップリング剤を用い、超臨界状態でBT粒子の表面処理

Table 1 Theoretical dielectric constant values of BT/silicone nanocomposites with dispersion status of A and C, respectively.

Vol.%	10%	20%	30%	40%	50%
ϵ (A)	8.9	10.0	11.4	13.3	15.9
ϵ (C)	13.9	24.1	42.0	72.8	126.6

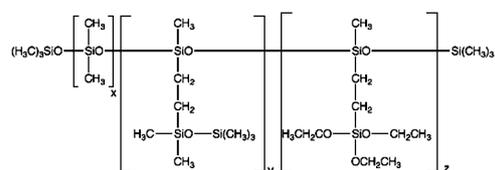


Fig. 2 Molecular structure of the silicone coupling agent.

をした。処理方法として、H₂O₂を用いBTの表面に多量の-OHを生成させてから(Chang S.-J. et al., 2009)、オートクレーブの中に超臨界のヘキサン(234.5°C, 3.01 MPa)に溶けているシリコンカップリング剤と反応させる。使用したシリコンカップリング剤の構造式は図2に示す。

続いて、表面処理された/されていないBT粒子をシリコンエラストマー(一液型のRTVシリコン)と複合し、体積分数20%の複合材の薄膜を作製した。薄膜断面のSEM画像を取り、粒子がシリコンにおける分散状態を評価し、図3に示す。表面処理がされていないBT粒子は、シリコンの中に大きな凝集を形成したことが分かった。一方、表面処理されたBT粒子はシリコンの中により良い分散性が発見された。以上の結果よりシリコンカップリング剤による表面処理はBT粒子がシリコンエラストマーにおける分散性を向上することが証明された。

本研究では、シリコンカップリング剤を用い、BT粒子を違う重量比で表面処理し、体積分数20%と40%の複合材の薄膜を作製し、その相対誘電率をLCRメーターで測定した。その結果を図4に示す。全周波数範囲400 Hz～100 kHzに、BT粒子の体積分数の増加につれ、薄膜の相対誘電率が顕著に上がることが分かった。さらに、体積分数20%の薄膜に対し、表面処理されていないBT粒子を含む薄膜と比

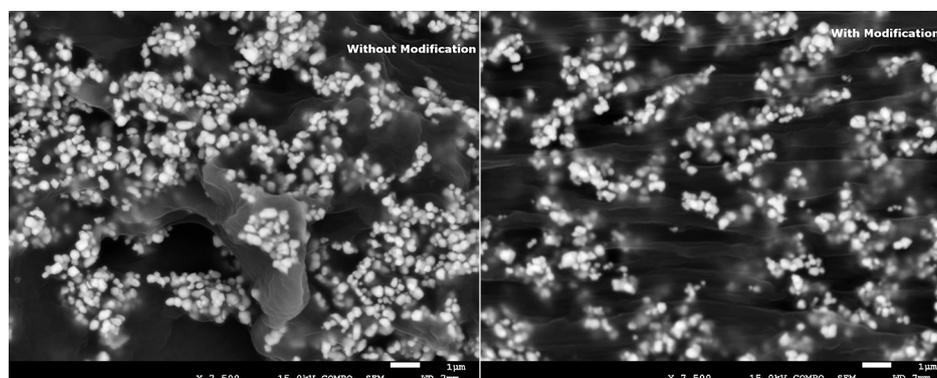


Fig. 3 SEM images of the BT/silicone nanocomposite cross-sections.

べ、表面処理されたBT粒子を含む薄膜の相対誘電率が明らかに高いことが分かった。しかし、BT粒子をシリコンカップリング剤で表面処理された重量比は薄膜の相対誘電率に対する影響は観測されなかった。さらに、体積分率40%の薄膜において、シリコンカップリング剤の効果は観測されなかった。

図5の左に示したように、以上の実験で作製したBT/シリコン複合材の薄膜を用い、一對の並行板銅電極の間に挟み、一定の直流電圧を掛け、機械力測定ユニットを組み立てた。周期的に上下運動するシリンダーで測定ユニットに機械力を与え、ユニットの回路に生じる微弱な電流を設置されたマルチメーターで測り取った。図5の右に示したように、薄膜がシリンダー

に圧縮される間に、回路に正極側から負極側にクリアかつ敏感な電流が観測され、その電流値は非線形の変化を示した。反対に、シリンダーが戻る間に、回路に負極側から正極側に電流が流れ、電流値は圧縮される間と反対方向の非線形の変化を示した。このような電流の変化を基に、測定ユニットに施した機械力の変化を推測することが出来るので、ソフト力学センサとしての応用が期待される。本研究で使用されているBT/シリコン複合材の設計理念に基づき、シリコンをベース材とする機能性複合材への更なる展開が期待される。本文作者は、BT/シリコン複合材の研究の継続として、導電性のCNT/シリコン複合材による圧力感知の研究を行っている。

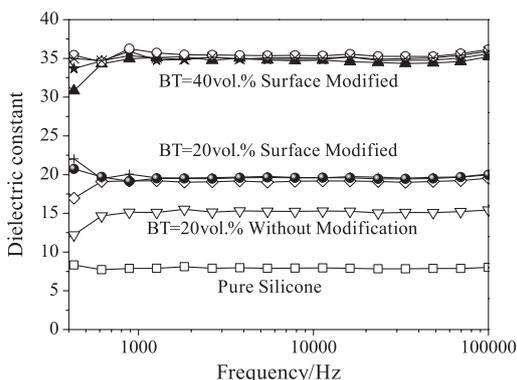


Fig. 4 Dielectric constants of BT/silicone nanocomposites with different BT loadings/different surface modification ratios.

参考文献

Chang S.-J., Liao W.-S., Ciou C.-J., Lee J.-T., Li C.-C., An efficient approach to derive hydroxyl groups on the surface of barium titanate nanoparticles to improve its chemical modification ability, *Journal of Colloid and Interface Science*, 329 (2009) 300-305. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.10.011

Hennings D., Rosenstein G., Temperature-stable dielectrics based on chemically inhomogeneous BaTiO₃, *Journal of the American Ceramic Society*, 67 (1984) 249-254. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1984.tb18841.x

Jung K., Kim K.J., Choi H.R., A self-sensing dielectric elastomer actuator, *Sensors and Actuators A: Physical*, 143 (2008) 343-351. DOI: 10.1016/j.sna.2007.10.076

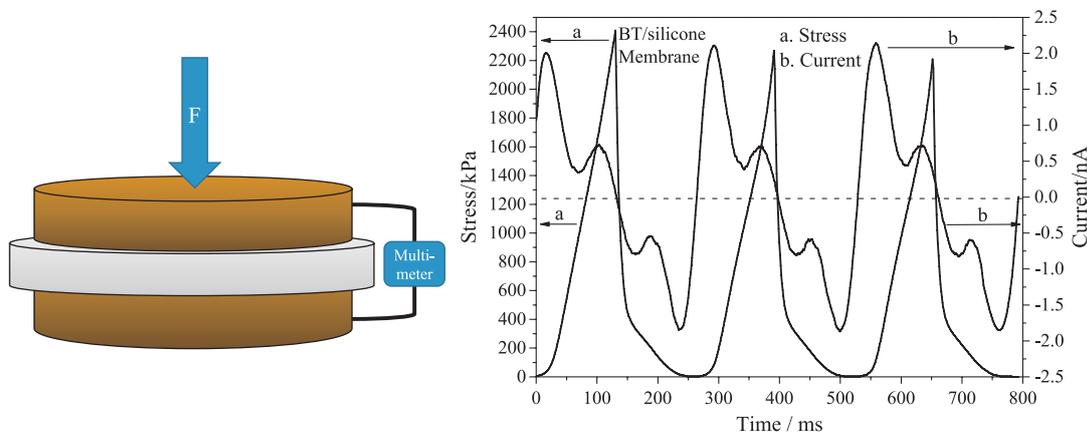


Fig. 5 Measurement unit with BT/silicone membranes & detected current variation.

Liu Y., Liu L., Zhang Z., Leng J., Dielectric elastomer film actuators: characterization, experiment and analysis, *Smart Materials and Structures*, 18 (2009) 095024. DOI: 10.1088/0964-1726/18/9/095024
Sengupta R., Chakraborty S., Bandyopadhyay S., Dasgupta

S., Mukhopadhyay R., Auddy K., Deuri A.S., A short review on rubber/clay nanocomposites with emphasis on mechanical properties, *Polymer Engineering & Science*, 47 (2007) 1956-1974. DOI: 10.1002/pen.20921

外部発表成果

論文発表

1. Guo C., Fuji M., Effect of silicone coupling agent on dielectric properties of barium titanate/silicone elastomer composites, *Advanced Powder Technology*, 27 (2016) 1162-1172. DOI: 10.1016/j.appt.2016.03.028
2. Guo C., Kondo Y., Takai C., Fuji M., Multi-walled carbon nanotubes/silicone conductive foams and their piezoresistive behaviors, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (2017) 7633-7642. DOI: 10.1007/s10854-017-6456-y
3. Guo C., Kondo Y., Takai C., Fuji M., Piezoresistivities of vapor-grown carbon fiber/silicone foams for tactile sensor applications, *Polymer International*, 66 (2017) 418-427. DOI: 10.1002/pi.5275

口頭・ポスター発表

1. Guo C., Takai C., Shirai T., Fuji M. "Barium Titanate/Silicone Composites for Mechanical Sensor". The Tech-Connection of Advanced Materials 2016 (TAM 2016) Jointed with The 4th International Symposium on Rare Earth Resource Utilization & the 7th International Symposium on Functional Materials (ISRERU-4 & ISFM-7) (Changchun, China, Aug. 16-19, 2016).
2. Guo C., Kondo Y., Sun D., Takai C., Hadi R., Fuji M. "Piezoresistive Phenomenon of MWCNT/Silicone Elastomeric Composite and Its Application in Mechanical Sensors", the 7th Asian Particle Technology Symposium (APT 2017) (Taoyuan, Taiwan, Jul. 30-Aug. 3, 2017).



16506

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Analysis for the Mechanism for the Dispersion
Behaviors of Particles in Mixing Processes

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2年

Graduate school of Environmental Studies, Tohoku University, PhD Student (D2)

E-mail: kizuku@tagen.tohoku.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 加納 純也 Junya KANO

教授, Professor

E-mail: kano@tohoku.ac.jp

成果の概要

1. 緒言

高分子材料などの有機物中に無機酸化物微粒子を添加することで作製される微粒子複合材料は自動車や航空宇宙分野、医療分野など幅広い分野で利用されている。このように多岐に渡り利用される背景には、微粒子複合材料が、材料単体よりも性能を飛躍的に向上させることができるだけでなく、それぞれの材料だけでは見られなかった新たな機能を付与できるといった特徴を持つためである。しかしながら、こうした特徴は主に、微粒子と母材界面における特異な性状がもたらすものであるため、微粒子の凝集により界面積が減少すると、所望の特性が得られないといった問題がある。そのため、こうした凝集体を均一に分散させる場合、強力なせん断力を凝集体に印加可能な混練機が用いられることが多い。この混練機は樹脂などの母材を加熱し溶解させ、その中へ微粒子を添加し、さらに、

スクリーなどで微粒子へせん断力を印加することで微粒子と母材を均一に混合することを目的として使用される。しかしながら、微粒子が非常に微細な場合や、強固な凝集体を形成している場合においては、十分に均一な混合を達成することができないといった問題が存在する。加えて、混練機中の凝集体の分散挙動を実験により観察することは、観察スケールが非常に微小であり、動的な挙動であるため難しい。

そこで、凝集体の分散挙動を予測するために、数値シミュレーションによりこの挙動を再現することで、混練機的设计に関する有用な知見が得られると考えた。また、今回は、その第一段階として、流体中での凝集体の破壊挙動も含めたシミュレーション手法の開発に成功したので、その成果を報告する。

2. シミュレーション方法

粒子の運動の解析には、離散要素法 (DEM) が頻繁に用いられており、粉体特有の離散的な



挙動を表現することができることが数多く報告されている。このDEMは、粒子個々を離散的な要素とみなし、各要素との衝突力や摩擦力などの合力から、各要素の並進と回転の運動方程式を解くことで、粉体の運動を解析する手法である。また、最近では、このDEMにおける離散要素同士を連結バネで接続し、ひずみに応じて破断させることで、脆性体のクラスターとしての挙動から破壊され離散体へ移行する一連の過程をシームレスに解析可能なAdvanced DEM (ADEM) (Ishihara S. et al., 2014) が提案されている。このADEMの特徴は、凝集体の分散挙動を表しており、ADEMを用いることで、シミュレーション上で凝集体の分散挙動を再現できる可能性が高いといえる。そのため、本研究では、ADEMを用いて凝集体の挙動を表現することとした。加えて、流体の挙動に関しては、乱流モデルを用いず直接流れ場を解析するDNSを用い、粒子流体間相互作用力は体積力型埋め込み境界法 (Kajishima T. et al., 2001) により考慮した。

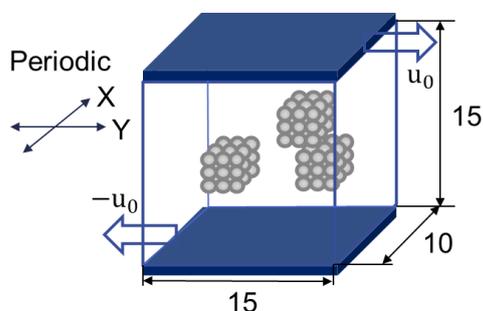


Fig. 1 Schematic diagram of the simulation system.

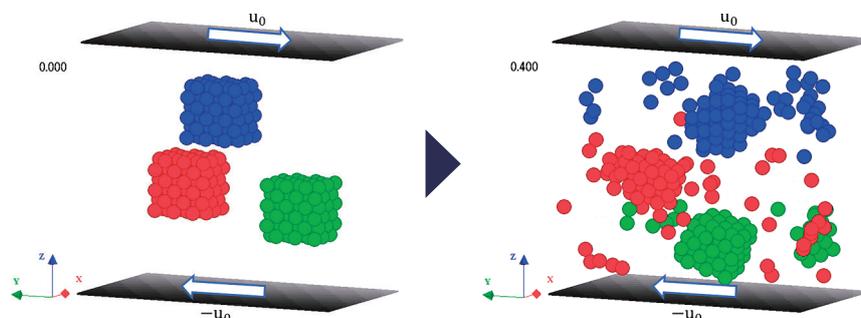


Fig. 2 Simulated result for the breakage behaviors of aggregates under the shear field.

3. シミュレーション条件

混練機中で発生する流れの中で最も凝集体の分散に影響を及ぼす流れは、せん断流れであると考えられる。そこで、今回は、せん断場中での凝集体の分散挙動を本シミュレーションによって解析した。また、今回検討する凝集体としては、混練機中において分散が難しいとされる非常に強固な凝集体についてその分散挙動を解析した。図1に本シミュレーションにおける計算系の模式図を示し、表1にその他条件をまとめた。

4. シミュレーション結果と考察

せん断場中での強固な凝集体の破壊挙動を解析した結果を図2に示す。この結果から、せん断場において強固な凝集体は、まず、凝集体同士の衝突により大きく破壊され、その後、流体のせん断力により徐々に分散されていく過程をシミュレーションにより確認することができ

Table 1 Simulation conditions.

Fluid		
Fluid density	1.2	[g/cm ³]
Fluid viscosity	1.0	[Pa·s]
Shear rate	100	[1/s]
Aggregates		
Joint spring coefficient	0.5	[N/cm]
Critical strain	1.1	[-]
Primary particle diameter	0.8	[cm]

た。一般に、凝集体の分散は流体によるせん断力が支配的とされているが、本シミュレーションの結果から、強固な凝集体の場合は、必ずしもそうではなく、凝集体同士の衝突がきっかけとなり、凝集体が破壊される可能性があることが示唆された。

5. 結言

凝集体の流体中での破壊挙動を解析可能な新規シミュレーション手法を開発し、流体中の凝集体の分散挙動を解析することに成功した。その結果、せん断場中の強固な凝集体の分散は流体によるせん断力だけでなく、凝集体同士の衝突も寄与していることが明らかとなった。今後、

このシミュレーション手法を用いて混練機中の凝集体の挙動をさらに実際の混練機に近い形で解析し、混練機設計方法の確立を目指す予定である。

参考文献

- Ishihara S., Zhang Q., Kano J., ADEM simulation of particle breakage behavior, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 51 (2014) 407-417.
- Kajishima T., Takiguchi S., Hamasaki H., Miyake Y., Turbulence structure of particle-laden flow in a vertical plane channel due to vortex shedding, *the Japan of Society of Mechanical Engineers International Journal*, 44 (2001) 526-535.

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, “媒体ボールによる流体中での凝集粒子破壊挙動の解析”, 粉体工学会 2017 年度春期研究発表会 (東京, オーラル, 2017/5/16, 粉体工学会ベストプレゼンテーション賞受賞).
2. Kushimoto K., Ishihara S., Kano J., “Analysis for the Breakage Behaviors of Aggregated particles between One Medium Ball and the Vessel”, *The 7th Asian Particle Technology Symposium (Taiwan, Oral, 2017/8/2)*.
3. 久志本 築, 石原 真吾, 加納 純也, “ADEM による流体中での凝集粒子破壊挙動の解析”, 化学工学会第 49 回秋季大会 (名古屋, オーラル, 2017/9/21).
4. 久志本 築, 石原 真吾, 加納 純也, “媒体ボール周辺の粒子挙動と凝集粒子の破壊挙動の解析”, 第 55 回粉体に関する討論会 (宮城, オーラル, 2017/11/13).
5. 久志本 築, 石原 真吾, 加納 純也, “ADEM-CFD 連成シミュレーションによる流体中での微粒子破壊挙動の解析”, 粉体工学会 2017 年度秋期研究発表会 (大阪, オーラル, 2017/10/10-11).



16507

人工光合成型過酸化水素製造を実現する光触媒の開発

Powdered Photocatalysts for Sunlight-Driven Hydrogen Peroxide Production from Water and Molecular Oxygen



援助対象者 Scholarship Student: 小藤 勇介 Yusuke KOFUJI

小藤 勇介

大阪大学大学院基礎工学研究科 博士課程後期 3年

Graduate school of Engineering Science, Osaka University, PhD Student (D3)

E-mail: u196665a@gmail.com

研究指導者 Academic Leader: 平井 隆之 Takayuki HIRAI

教授, Professor

E-mail: hirai@cheng.es.osaka-u.ac.jp

成果の概要

1. 研究背景

太陽光を利用して地球上に豊富に存在する原料から燃料などのエネルギー物質を生成する人工光合成プロセスの開発は、現代社会における最重要課題の一つである。この課題に対しては、40年以上も前から水の完全分解 ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$; $\Delta G^\circ = 237 \text{ kJ mol}^{-1}$) による水素製造を目的とした粉末光触媒研究が行われている。しかし、この反応は貴金属触媒や不活性雰囲気などの特殊な条件を必要とする。また、生成した水素ガスはそのままでは貯蔵や輸送が困難であり、利用するためには他の液体キャリアへの変換が必要であることから、経済的な課題も抱えている。

一方、水と酸素を原料として過酸化水素を製造する反応は ($\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$; $\Delta G^\circ = 117 \text{ kJ mol}^{-1}$)、新たな人工光合成として近年注目を集め始めている。この反応は、常温・常圧下での操作が可能であるほか、貯蔵や輸送が比

較的容易な液体燃料を直接合成できる。そのため、この反応を進行させる粉末光触媒の提案が多くなされてきた。しかし、酸化チタンなどに代表される無機半導体光触媒では H_2O_2 を効率よく生成できないほか、 H_2O_2 の分解反応を促進してしまうため、極微量の H_2O_2 しか合成できない。

2. 本研究の目的

本研究では、 H_2O_2 の不均化分解に対して不活性である有機半導体を基盤とする光触媒により、 H_2O_2 合成に取り組んだ。当研究室ではこれまでに、層状の有機半導体光触媒として知られるグラファイト状窒化炭素 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) がアルコールを電子ドナーとして、励起電子による O_2 の二電子還元 ($\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$) を選択的に進め、効率よく H_2O_2 を生成することを報告している (Shiraishi Y. et al., 2013)。しかしながら本触媒は酸化能力が低く、正孔による水の酸化 ($\text{H}_2\text{O} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+$) を効率よく進めることができない。そのため $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 単体で

は水と O_2 を原料とする人工光合成型の H_2O_2 合成を行うことができなかった。

そこで、 $g-C_3N_4$ の骨格内にメリト酸トリイミド (MTI) をドーブした新規光触媒を開発した。その結果、本触媒により上述の人工光合成型 H_2O_2 生成が可能となることを見出した。また、本触媒が粉末光触媒による人工光合成反応において世界最高レベルの効率で H_2O_2 を生成することを明らかにした。

3. 実験結果および考察

$g-C_3N_4$ の基本骨格であるメレムとメリト酸無水物を混合して焼成することにより、 $g-C_3N_4$ /MTI 触媒を合成した(図1)。XPS測定(図2)およびFTIR測定において、イミドに由来するシグナルが現れる事から、 $g-C_3N_4$ 骨格内にイミドが導入されていることがわかった。XPSシグナルの積分により触媒内のメレムとイミドの割合を算出したところ、本触媒にはこ

れらのユニットがほぼ等量含まれていることが明らかになった。また、XRD測定およびTEM観察(図3)より、本触媒はイミドを含むメレムシートが層状構造を形成した三次元構造をもつことがわかった。

本触媒を用いて H_2O_2 合成実験を行った。純水に触媒を懸濁させ、 O_2 存在下でXeランプにより可視光 ($\lambda > 420$ nm) を照射することにより行った。 $g-C_3N_4$ を用いた場合には H_2O_2 は全く生成しない。一方、 $g-C_3N_4$ /MTI 触媒では H_2O_2 が効率よく生成する。また、本触媒は生成した H_2O_2 の分解に対して不活性であることを明らかにした。触媒のアクションスペクトルを測定したところ、各励起波長における光量子収率が触媒の吸収スペクトルとよく一致することから、半導体触媒のバンドギャップ励起により H_2O_2 が生成することがわかった。次に、AM1.5の疑似太陽光を用いて H_2O_2 生成実験を行った(図4)。照射した疑似太陽光のエネルギーと生

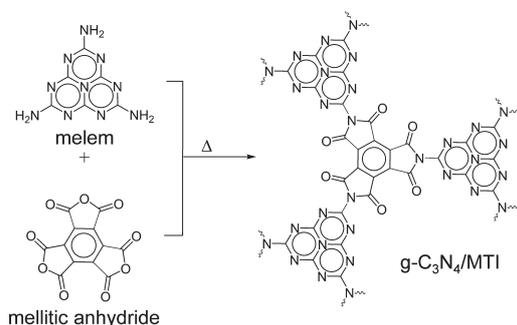


Fig. 1 Preparation of $g-C_3N_4$ /MTI.

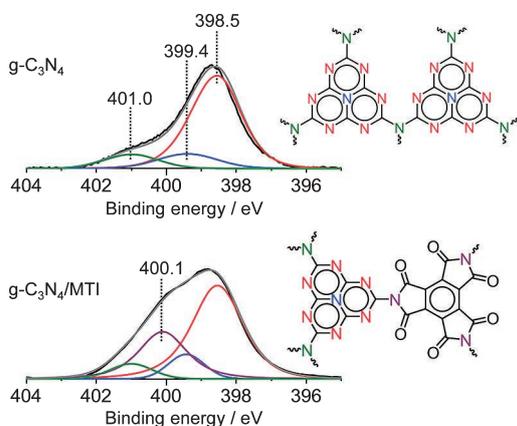


Fig. 2 XPS charts (N 1s) of respective catalysts.

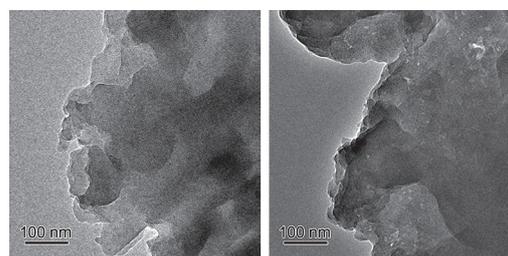


Fig. 3 TEM images of $g-C_3N_4$ /MTI catalyst.

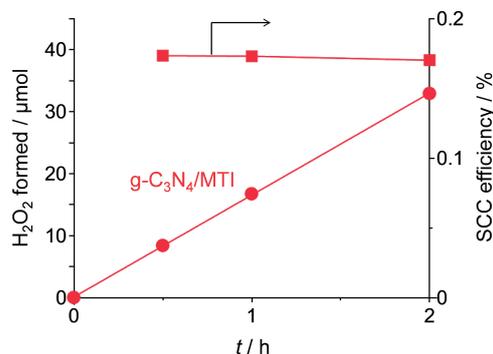


Fig. 4 Time-dependent change in the H_2O_2 amount under simulated sunlight irradiation and calculated SCC efficiencies. Reaction conditions: catalyst (50 mg), water (30 mL), O_2 (1 atm), $\lambda > 420$ nm (AM1.5G simulated sunlight), time (24 h), temperature (298 K).

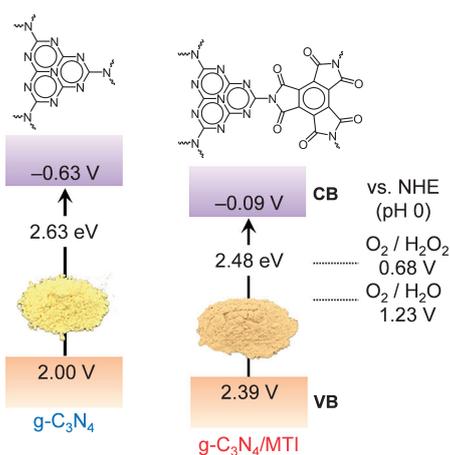


Fig. 5 Electronic band structures of catalysts.

成した H_2O_2 量より算出した太陽エネルギー変換効率 (SCC efficiency) は約 0.18% となり、水の完全分解を含めた粉末光触媒による人工光合成における最高記録 (0.2%) (Kubota J. and Domen K., 2013; Maeda K. et al., 2006) に匹敵する効率で H_2O_2 を生成することがわかった。

本触媒上で水の酸化および O_2 の二電子還元が進行することを確認するために、犠牲剤 (硝酸銀・2-プロパノール) を用いて半反応実験を行った。その結果、確かに本触媒上でこれらの半反応が進行し、 H_2O_2 が生成することがわかった。また、触媒の Mott-Schottky 測定を行ったところ、右肩上がりのプロットが得られたこと

から、本触媒は n 型半導体の特性を示すことがわかった。また、この測定により得られたデータと Tauc プロットより算出したバンドギャップより触媒のバンド構造を算出した (図 5)。電子不足なイミドの導入により価電子帯 (VB) レベルはポジティブシフトし、水の酸化に適した構造となっていることがわかった。一方で O_2 の二電子還元に必要な伝導帯 (CB) レベルは維持されている。この結果より、本触媒は $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の二電子還元特性を保持しつつ、イミドの導入によって酸化能力が向上しているため、水と O_2 を原料とする H_2O_2 合成が可能になったと考えられる。

参考文献

- Kubota J., Domen K., Photocatalytic water splitting using oxynitride and nitride semiconductor powders for production of solar hydrogen, *The Electrochemical Society Interface*, 22 (2013) 57–62. DOI: 10.1149/2.F07132if
- Maeda K., Teramura K., Lu D., Takata T., Saito N., Inoue Y., Domen K., Photocatalyst releasing hydrogen from water, *Nature*, 440 (2006) 295. DOI: 10.1038/440295a
- Shiraishi Y., Kanazawa S., Tsukamoto D., Shiro A., Sugano Y., Hirai T., Selective hydrogen peroxide formation by titanium dioxide photocatalysis with benzylic alcohols and molecular oxygen in water, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 2222–2227. DOI: 10.1021/cs400511q

外部発表成果

論文発表

1. Kofuji Y., Ohkita S., Shiraishi Y., Sakamoto H., Ichikawa S., Tanaka S., Hirai T., Mellitic triimide-doped carbon nitride as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen peroxide production, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (2017) 6478–6485. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b00575
2. Kofuji Y., Isobe Y., Shiraishi Y., Sakamoto H., Ichikawa S., Tanaka S., Hirai T., Hydrogen peroxide production on a carbon nitride–boron nitride—Reduced graphene oxide hybrid photocatalyst under visible light, *ChemCatChem*. DOI: 10.1002/cctc.201701683
3. Shiraishi Y., Tanaka H., Sakamoto H., Hayashi N., Kofuji Y., Ichikawa S., Hirai T., Synthesis of Au nanoparticles with benzoic acid as reductant and surface stabilizer promoted solely by UV light, *Langmuir*, 33 (2017) 13797–13804. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b03192



16508

数値解析による液液二相拡散現象の定量化と形態制御

Numerical Analysis of Mutual Diffusion for Morphology Control in Liquid-Liquid Interfacial Crystallization



出未 祐人

援助対象者 Scholarship Student: 出未 祐人 Yuto DEKI

同志社大学大学院理工学研究科 博士課程後期 3年
Department of Chemical Engineering and Materials Science,
Doshisha University, PhD Student (D3)
E-mail: deki9028@gmail.com

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

粉体粒子から作られる材料は古くから食品、医薬品、化粧品といった私たちに身近な製品として多く利用されている。その中で、これまでにない新たな機能やより高付加価値な材料の開発が求められている。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、材料の性質は構成する粉体粒子個々の特性に大きな影響を受けるため、目的の特性を有する粒子を簡便かつ低コストで作製可能なプロセスの開発が望まれている。

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を選択した。これまでの研究報告により、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、従来の晶析法（蒸発法、冷却法、貧溶媒法）に加え新たな造粒プロセスとして期待できる。しかし、各種パラメータに対する形態の変化は経験的知見の域を越えていない。界面における析出量、複合構造などの精緻な制御には、本晶析法の基礎となる界面での溶媒拡散挙動を定量的に求めることが重要である。液液二相間の拡散現象と結晶形態との関係を解明することは用途に応じた結晶を自由に製造するための指針となる。

そこで本研究では、液液二相系における界面近傍の濃度を拡散方程式から求め、液液界面晶析法における結晶形態に二液の相互拡散が与える影響の解明を試みた。

2. 実験方法および解析方法

塩化ナトリウムをモデル物質として液液界面晶析法により結晶を作製し、結晶形状、析出量、粒子径分布を代表的な結晶形態として選択し、



それぞれの有機溶媒を用いて得られた結晶の形態から結晶形態の有機溶媒種依存性を評価した。このとき、相互拡散が与える影響を検討するため、水に対して異なる拡散速度を有する4種の有機溶媒（1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノール、2-ブタノン）を選択した。

液液二相間の相互拡散はFickの拡散法則に従うと考えられるので、拡散方程式(1)を用いて界面近傍における濃度勾配を算出し、過飽和度を求めた。このとき拡散係数 D_{AB} はWilke-Changの推算式とOlanderの理論から求めた。また、相互溶解度 α 、 β を境界条件として与えた。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (1)$$

3. 実験結果および考察

3.1 有機溶媒種が結晶形態に与える影響

作製した結晶のSEM画像を図1(a)–(d)に示す。1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノールを用いた場合はきれいなstep面（面間隔5–10 μm ）を形成するのに対し、2-ブタノール、2-ブタノンを用いた場合はわずかに荒れたstep面（面間隔15–20 μm ）を形成していることがわかった。これは、過飽和度の大小が原因だと考えられる。一般に、結晶面の端と較べると中

央部では過飽和度が低くなる。従って、結晶面の中央部と較べると、端はより大きな過飽和度の液と接し、結晶成長速度が大きくなる。つまりは高過飽和度によりBerg効果が顕著に現れ、さらに複雑な形状へと変化しつつある状態だと考えられる。

次に、それぞれの有機溶媒を用いて得られた塩化ナトリウム結晶の接触時間ごとの平均粒子径および幾何標準偏差を表1に示す。1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノールを用いた場合、接触時間の増加に伴い平均粒子径と幾何標準偏差が増加していることがわかる。しかし、2-ブタノール、2-ブタノンを用いた場合、平均粒子径は増加していくが幾何標準偏差は増加してい

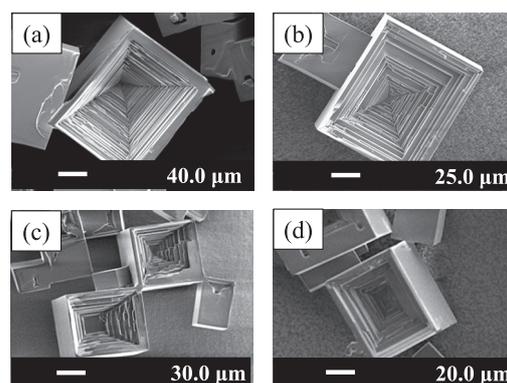


Fig. 1 SEM photographs of NaCl crystal using (a) 1-butanol, (b) 2-methyl-1-propanol, (c) 2-butanol, (d) 2-butanone.

Table 1 Mean particle size and geometric standard deviation of NaCl.

	Contact time [s]	Mean particle diameter [μm]	σ_g [-]		Contact time [s]	Mean particle diameter [μm]	σ_g [-]
1-butanol	180	40.4	1.63	2-methyl-1-propanol	180	41.8	1.51
	300	45.6	1.78		300	46.5	1.57
	600	68.3	1.61		600	58.3	1.58
	1200	102	1.91		1200	121	1.90
2-butanol	180	49.8	1.78	2-butanone	180	42.7	1.36
	300	47.8	1.50		300	49.1	1.51
	600	54.2	1.65		600	43.2	1.53
	1200	63.6	1.46		1200	54.2	1.59

ない。特に、2-ブタノンをを用いた場合は接触時間が1200 sでも幾何標準偏差が1.60以下であり、他の有機溶媒と比べると粒子径の揃った結晶群が得られた。

析出量については1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノール、2-ブタノンの順に大きくなった(図2)。特に2-ブタノンをを用いた場合の析出量は他の有機溶媒を用いた場合に比べて2倍近く大きく、平均粒子径と幾何

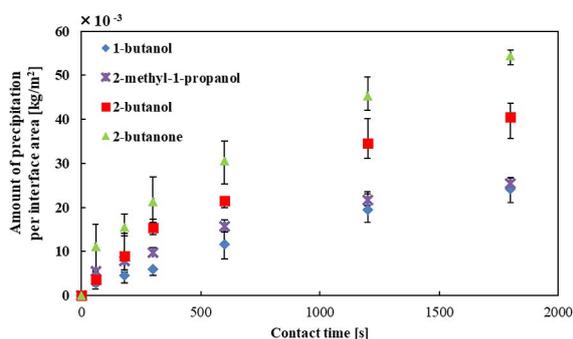


Fig. 2 Amount of precipitation as a function of time for each organic solvent.

標準偏差の測定結果から小さな結晶が多量に生成されていることがわかる。系内の過飽和度が高い場合、得られる結晶は粒子径が小さく分散性が高くなることが報告されていることから、2-ブタノンをを用いた場合は他の有機溶媒に比べて過飽和度が高いことが示唆された。

以上の結果から、液液界面析法における結晶形態と析出挙動には有機溶媒種依存性があることが分かった。また、1-ブタノールと2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノールと2-ブタノンは得られる結晶の形態と析出挙動について似た傾向を有しており、有機溶媒の変更という非常に簡単なプロセスで形態の制御および予測が可能であることが示された。これらの違いの原因である過飽和度の違い、つまりは拡散速度の違いについて次節で検討する。

3.2 界面近傍における過飽和度分布

界面近傍における塩化ナトリウムの過飽和度を計算した結果を図3 (a)–(d) に示す。1-ブタ

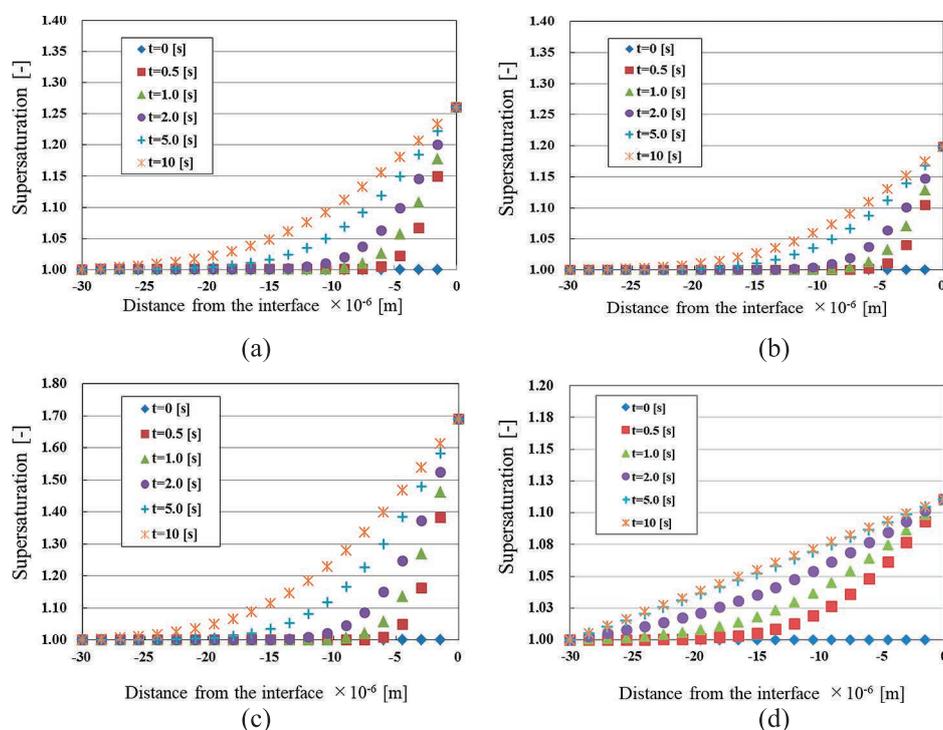


Fig. 3 Supersaturation ratio distributions in the water phase of (a) 1-butanol, (b) 2-methyl-1-propanol, (c) 2-butanol, and (d) 2-butanone.

ノール, 2-メチル-1-プロパノールを用いた場合は過飽和度の最大値は1.2であるのに対し, 2-ブタノールを用いた場合は過飽和度の最大値は1.7となった. LaMerらによって考案された理論によると, 高過飽和度では核生成が優先的に起き, 低過飽和度では結晶成長が優先的に起きるとされている. 3.1節で述べた結晶形態とこの計算結果はLaMerらの理論を満たす結果となっている. しかし, 2-ブタノールを用いた場合は過飽和度の最大値は1-ブタノール, 2-メチル-1-プロパノールを用いた場合と大きく変わらなかった. 一方で, 図3(d)において $t=0$ から $t=0.5$ にかけて溶質濃度が急激に上昇しており, 他の有機溶媒と比べて過飽和度の時間的変化が大きいことが分かる. つまり2-ブタノールを用いた場合は冷却法における急冷条件に近い過飽和度変化が起きていると考えられる. Barrettらは急冷条件において核生成が優先的に生じていることを明らかにし, この理由を急冷条件においては, より低温で核生成し, プロセス全体を通して過飽和度レベルが大きくなるためだと報告している. このため, 2-ブタノールを用いた場合は過飽和度の時間的変化の大きさに

より核生成が起きうる濃度(臨界濃度)が小さくなるために核生成が優先的に生じたのだと考えられる. この計算結果により, 液液界面晶析法を用いて得られる結晶形態は過飽和度の最大値と過飽和度の時間的変化に強く依存しており, 過飽和度の最大値は相互溶解度に, 過飽和度変化速度は拡散係数によって決まることが分かった. 相互溶解度と拡散係数は有機溶媒ごとに固有の値をもつため, 本解析法を用いることで液液界面晶析法における結晶形態の制御に関する有用な情報を得ることが可能である.

4. まとめ

拡散方程式を用いて界面近傍における過飽和度を計算し, 得られる結晶形態の有機溶媒種依存性が有機溶媒の相互溶解度および拡散係数に起因するものだとすることを明らかにした. これらは有機溶媒ごとに固有の値をとるため, 本品析法は有機溶媒の変更という簡単なプロセスで結晶形態の制御が可能であり, 有用なプロセスであると考えられる.

外部発表成果

論文発表

1. Deki Y., Kadota K., Onda S., Tozuka Y., Shimosaka A., Yoshida M., Shirakawa Y., Crystallization behavior of glycine molecules with electrolytic dissociation on charged silica gel particles, Chemical Engineering & Technology, published online: 14 February 2018. DOI: 10.1002/ceat.201700398

口頭・ポスター発表

1. Deki Y., Shimosaka A., Yoshida M., Shirakawa Y., "Numerical Analysis of Mutual Diffusion in Liquid-Liquid Interface for Crystal Morphology Control", The 7th Asian Particle Technology Symposium (Chang Gung University Campus, Taoyuan, Taiwan, 30 July-3 August, 2017).



16509

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

Synthesis of Gold Containing Hollow Silica Particles and Its Application to Gas Sensor



援助対象者 Scholarship Student: 中島 佑樹 Yuki NAKASHIMA

中島 佑樹

名古屋工業大学大学院工学研究科 博士課程後期 2年
Graduate school of Engineering, Nagoya Institute of Technology University,
PhD Student (D2)
E-mail: ckz11002@gmail.com

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

中空シリカ粒子とは、内部の空気層と外部のシリカシェルにより構築される気体/固体コンポジット粒子である。その特異的な構造から、高比表面積、低見かけ密度、低熱伝導性、光高透過性、そして物質内包性・保護性などを有している (Fuji M., 2015)。

金属粒子は、ナノサイズになると量子サイズ効果により、バルク体の特性と大きく異なる特性を示す。金ナノ粒子は、優れた化学特性や光学特性を有しており、触媒やセンサーとして幅広く応用されている。しかしながら、ナノ粒子は表面エネルギーが非常に高いため、容易に凝集しナノ粒子としての特性が失活してしまうため、使用環境が限られてしまう。

中空シリカ粒子に金ナノ粒子を内包させることで、金ナノ粒子の凝集失活を抑制し、幅広い環境下で触媒やセンサーとして応用可能になると考えられる。Chenらは、高分子粒子内に金

イオンを内包させ、それをテンプレートとしてシリカシェルを構築し、焼成することで金ナノ粒子内包中空シリカ粒子を合成した (Chen J. et al., 2014)。本手法により、均一な金ナノ粒子内包中空シリカ粒子の合成に成功しているが、工程が煩雑であり、高温高圧下での処理が必要である。Duらは、合成して得られた中空シリカ粒子に金イオン溶液を導入し中空シリカ粒子内で金ナノ粒子を合成した (Du X. and He J., 2012)。本手法は、合成した中空シリカ粒子を用いるため、工程が簡便であるのが利点であるが、粒子内部での溶液の保持のため、シェル細孔の精密な制御が要求される。

Yuらは、ポリアクリル酸 (PAA) とアンモニア水 (NH_4OH) の混合水溶液をエタノール中で中空シリカ粒子のテンプレートとして使用する手法を報告した (Wan Y. and Yu S.-H., 2008)。この手法では、PAAのカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) にアンモニアイオン (NH_4^+) を作用させることで、溶液の極性を増大させている。



その結果、エタノールに可溶である PAA が不溶化し中空シリカ粒子のテンプレートとして作用可能となる。作製されるテンプレートは、高粘度の液体（ゲル）であるためイオンの内包が容易に可能である

我々は、ゲルテンプレートの特性に着目し、金ナノ粒子内包中空シリカ粒子の簡便な合成が PAA/NH₃ エマルジョンテンプレート法を用いることで可能であると考えた。本研究では、合成した複合粒子のガスセンサーへの応用を高次目標として、金ナノ粒子内包中空シリカ粒子の簡便な合成手法の確立、および PAA テンプレートを用いて作製される中空シリカ粒子の粒子径制御を行った。

PAA テンプレートを用いた中空シリカ粒子の粒子径制御のため、PAA 濃度の検討を行った。テンプレート溶液は、テンプレート内の PAA 濃度を 1-24 mM に調整し、アンモニア濃度を一定とし作製した。35 ml のエタノール溶液にテンプレート溶液 2 ml を添加し、PAA テンプレートを作製した。テンプレート作製後、シリカシェルを基となるテトラエチルオルソシリケート (TEOS) を 2 ml 添加し 6 時間攪拌することで、PAA テンプレート上にシリカシェルを構築した。得られた粒子をエタノール、および水で洗浄することで中空シリカ粒子を作製した。

各濃度の PAA 溶液を用いて作製された PAA テンプレートの粒度分布を図 1 に示す。各濃度における平均粒子径は、PAA 濃度の増大にともなって増大し、3 mM の時は 26 nm、21 mM の時は 480 nm であった。本手法では、エタノールに可溶性 PAA にアンモニアを作用させることで、PAA の電荷を緩和しエタノール中で PAA を凝集・不溶化して、中空シリカ粒子のテンプレートとして使用している。本研究におけるテンプレートの作製条件は、アンモニア濃度を一定とし、PAA 濃度を可変しているため、PAA に対するアンモニア量は PAA 濃度が低くなるほど増大する。したがって、低濃度の PAA テンプレートはエタノール中で即座に凝

集・不溶化し、より微細かつ均一になったと考えられる。一方、高濃度の PAA テンプレートはエタノール中で即座に凝集・不溶化しないため、凝集前にテンプレートが合一し肥大化かつ多分布となったと考えられる。

各濃度において、作製された中空シリカ粒子の STEM 写真を図 2 に示す。3 mM の PAA テンプレートを用いて作製された中空シリカ粒子は、20 nm の均一な粒子径を有しており（図 2 (a)）、図 1 の結果で得られた粒子径と類似していた。したがって、本手法において PAA の凝集体が中空シリカ粒子のテンプレートとして使用されていると考えられる。PAA 濃度の上昇に対して、得られる中空シリカ粒子は多分布かつ肥大になり、15 mM で得られた中空シリカ粒子は 20-150 nm であった（図 2 (c)）。また、PAA 濃度が 21 mM 以上になると中空シリカ粒子とともに中実シリカ粒子が観測された（図 2 (d)）。これは、PAA 濃度が上昇することによりアンモニアと相互作用していない PAA 量が増大し、テンプレートがエタノール中に一部可溶になったためであると考えられる。テンプレートが可溶になった結果、溶解したテンプレート内のアンモニアがエタノール中で TEOS の触媒として作用し、中実シリカ粒子が形成したと考えられる。以上より、低濃度の PAA 濃度のテンプレートを用いることで、均一かつ微細な中空シリカ粒子が合成可能であることが示された。

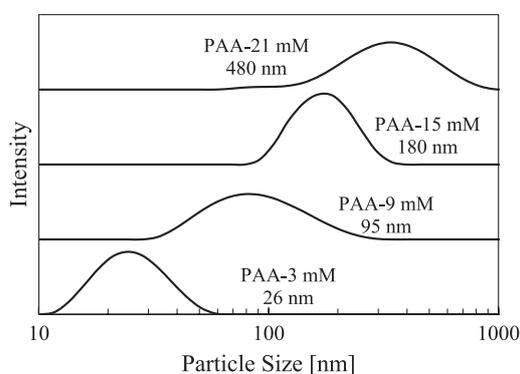


Fig. 1 Particle distribution curves of prepared PAA template using a various PAA concentration solution.

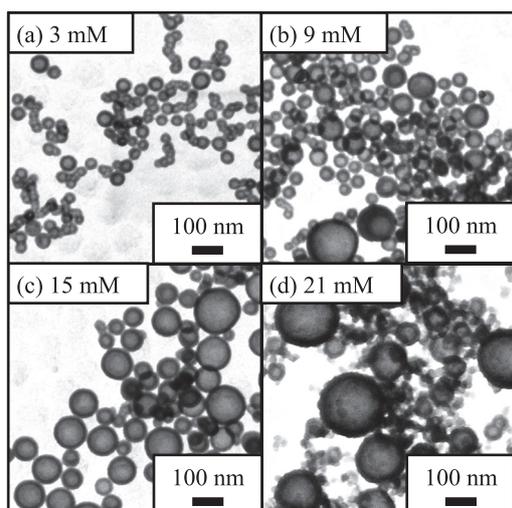


Fig. 2 STEM images of prepared hollow silica nanoparticles using PAA concentration of (a) 3 mM, (b) 9 mM, (c) 15 mM, and (d) 21 mM, respectively.

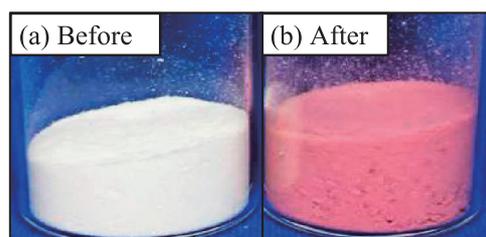


Fig. 3 Photos of prepared gold nanoparticles containing hollow silica nanoparticles (a) before and (b) after calcination.

PAA テンプレートに金の前駆体を混合し中空シリカ粒子を合成した。得られた中空シリカ粒子を焼成することで、内部の PAA の除去、および金前駆体を還元し、金ナノ粒子内包中空シリカ粒子の作製を行った。

得られた粒子の外観写真を図 3 に示す。焼成前の試料は、粒子の散乱に起因する白色の外観であった。一方、焼成後の試料は、白赤色の外観を有していた。金ナノ粒子は、プラズモン共

鳴により、特異的な光の吸収を示す。吸収する波長は、粒子径に依存し、微細な金ナノ粒子は赤色の外観を示すことが知られている。したがって、赤白色は中空シリカ粒子に起因する白色と金ナノ粒子の赤色が混合して発現した色であると考えられる。また、凝集した金ナノ粒子は、プラズモン共鳴を示さないため、得られた金ナノ粒子は単一で存在していることが示唆される。したがって、金ナノ粒子がシリカシェル内に保持されており、形成した金ナノ粒子の凝集を抑制していると考えられる。

以上より、低濃度の PAA テンプレートを用いることで、均一な中空シリカ粒子の作製が可能であることが示された。また、金前駆体を PAA テンプレートと混合し、焼成することで金ナノ粒子内包中空シリカ粒子の簡便な合成手法が確立できた。

参考文献

- Chen J., Xue Z., Feng S., Tu B., Zhao D., Synthesis of mesoporous silica hollow nanospheres with multiple gold cores and catalytic activity, *Journal of Colloid and Interface Science*, 429 (2014) 62–67. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.05.005
- Du X., He J., Carrier effect in the synthesis of rattle-type Au@hollow silica nanospheres by impregnation and thermal decomposition method, *Microporous and Mesoporous Materials*, 163 (2012) 201–210. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.06.045
- Fuji M., Hollow particles as controlled small space to functionalize materials, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 123 (2015) 835–844. DOI: 10.2109/jcersj2.123.835
- Wan Y., Yu S.-H., Polyelectrolyte controlled large-scale synthesis of hollow silica spheres with tunable sizes and wall thicknesses, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 3641–3647. DOI: 10.1021/jp710990b

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 中島 佑樹, “エマルジョンテンプレート法による金ナノ粒子内包中空シリカ粒子の合成”, 粉体工学会 2017 年度春季研究発表会 (Tokyo, June, 16, 2017).
2. Nakashima Y., “Synthesis of the Gold Containing Hollow Silica Nanoparticles by the Emulsion Template Method”, The 7 th Asian Particle Technology Symposium (Taiwan, August, 2, 2017).
3. 中島 佑樹, “エマルジョンテンプレート法を用いて作製された中空シリカ粒子形状へのポリアクリル酸濃度の影響”, 2017 年度第 2 回 粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会 (Kyoto, August, 8, 2017).
4. 中島 佑樹, “ゲルを用いた中空粒子内部での金ナノ粒子形成”, 2017 年度若手研究者討論会 (Gifu, August, 29, 2017).
5. Nakashima Y., “Effect of the PAA Concentration on the Hollow Silica Nanoparticles Prepared by Using the PAA/NH₃ Emulsion Template Method”, JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy (Kyoto, November, 6, 2017).
6. 中島 佑樹, “ポリアクリル酸 / アンモニアをテンプレートとする金ナノ粒子内包鈴型シリカ粒子の簡易合成”, 無機マテリアル学会 第 135 回学術講演会 (Kumamoto, November, 16, 2017).
7. Nakashima Y., “Synthesis of Gold Nanoparticles Containing Hollow Silica Nanoparticles by Using Soft Gel as the Template”, The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics Accommodations (Shizuoka, November, 24, 2017).



16510

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Development of Dry Coating Process for Micro-Particulate
Pharmaceuticals Using Polymeric Nano-Powders

安永 峻也

援助対象者 Scholarship Student: 安永 峻也 Toshiya YASUNAGA

神戸学院大学大学院薬学研究科 博士課程後期3年
Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kobe Gakuin University,
PhD Student (D3)
E-mail: aca.uau@gmail.com

研究指導者 Academic Leader: 市川 秀喜 Hideki ICHIKAWA

教授, Professor
E-mail: ichikawa@pharm.kobegakuin.ac.jp

成果の概要

1. 背景

近年、高齢社会の進行に伴って、水なしで服用可能な口腔内崩壊錠（OD錠）が盛んに上市されている。OD錠は口腔内で錠剤を構成する個々の微粒子へ崩壊する際に粒子径が200 μmを超えると砂を噛んだような不快な服用感を与えることが知られている。コーティングが必要な原薬をOD錠とする場合、コーティング剤の溶液や分散液を微粒子にスプレーする微粒子コーティング技術が利用されるが、微粒子は付着性が高く、粒子同士の凝集防止にスプレー速度を低下させるために長時間プロセスとなり、製造コストの高騰が課題の一つとなっている。従って、溶媒を使用せずに固体粒子を被覆するドライプロセスが求められている。ドライプロセスは、医薬品含有母粒子周囲にコーティング剤粒子を配向させた後に機械的な負荷をかけ

て母粒子表面に子粒子をコーティングする方法として古くから提案されているが、固体粒子の付着力の制御が困難であるため、医薬品の放出制御に必要な子粒子の多層構造の形成が実現の障壁となっている。先行研究では、低融点物質を溶融させて結合剤とすることで多層構造を実現しているが（Fukumori Y. et al., 1998）、保存安定性や精密な放出制御に難がある。装置についても回転パドルとの衝突を利用したものが多く、高速回転では母粒子の粉碎が生じるリスクがあり、低速では装置内のパドルの届かない領域に微粒子が滞留するなど実用化のための材料と装置の最適化がなされていない。

2. 本研究の目的と意義

本研究の目的は、ドライプロセスによって結合剤フリーかつ長時間の徐放性医薬品微粒子を製造することである。

当研究室では、これまでに単一の組成からな



る自製の高分子ナノ粒子のガラス転移温度 (T_g) を制御し、自製の振動型コーティング装置を用いて、核粒子への被覆に適した物性の探索を検討している。低コストで微粒子コーティングを実現しうる本プロセスの被覆効率向上は、医薬品のみならず食品や農薬分野への利用につながることを期待される。

3. 研究成果

本研究では、高効率の被覆を目指すべく、異なる T_g からなる core-shell 型複合化コーティング剤ナノ粒子の合成を試み、被覆特性と薬物放出制御能を評価した。

3.1 振動場を用いたドライプロセス

図 1 に本法の概略図を示す。加振装置にマイクロ形電磁振動ふるい器 M-2 形(筒井理化学器械)を流用した。JIS 試験用のステンレス皿(内径 75 mm × 深さ 24 mm) に薬物含有樹脂核粒子 (IER-DS) を 2 g、コーティング剤粉末 (P/FD) を 0.06 g 仕込み、蓋をして固定し、所定の条件 ($A_{p-p} = 0.55$ mm, $f = 90$ Hz) にて 10 分間混合した。その後、直径 1.5 mm のジルコニアビーズを 30 g 仕込み、10 分間、同様に振動させることで、ビーズとの衝突により、IER-DS 表面に P/FD を固定化した。ビーズを除去後、再度、P/FD を添加して混合し、一連の操作を 20 回繰り返した。未付着の P/FD を除去した後、被覆粒子中の薬物含量を測定することで P/FD の被覆効率(付着した P/FD の重量 / P/FD の仕込み重量)を求めた。

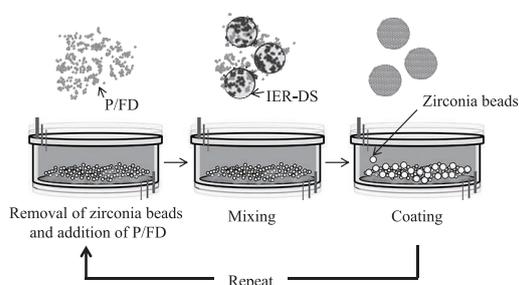


Fig. 1 A schematic diagram of the apparatus and procedure for dry particulate coating.

3.2 複合化コーティング剤の被覆特性評価

既報 (Liu D. et al., 2006) を基に所定のアクリル酸エチル (EA), メタクリル酸メチル (MMA), メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) を用いて、core と shell の T_g を制御したナノ粒子分散液を乳化重合により合成した。ラテックスを塩析後に凍結乾燥し、複合化コーティング剤粉末 (P/FD) を得た (図 2)。図 3 に被覆効率を示す。サンプル名は (core の T_g) / (shell の T_g) - (shell の core に対する質量百分率) とした。

オープンバーで示す単一組成 (core のみ) の検討では、 $T_g = 50^\circ\text{C}$ において被覆効率 64.2% で最大となったが、複合化群、特に S/H 型では CP 30/80-1 と CP 30/80-10 において、各々 69.5% と 74.5% になり、単一組成を上回る高い被覆効率を示した。core が $T_g = 30^\circ\text{C}$ の複合化群では、shell の割合の増加とともに被覆効率が上昇したが、 $T_g = 40^\circ\text{C}$ では shell 10% の際に被覆効率が減少し、 $T_g = 50^\circ\text{C}$ では shell による被覆効率の上昇は見られなかった。一方、H/S

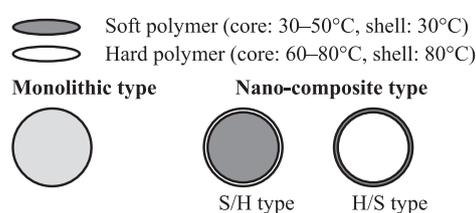


Fig. 2 Three types of coating agents with different particle structure.

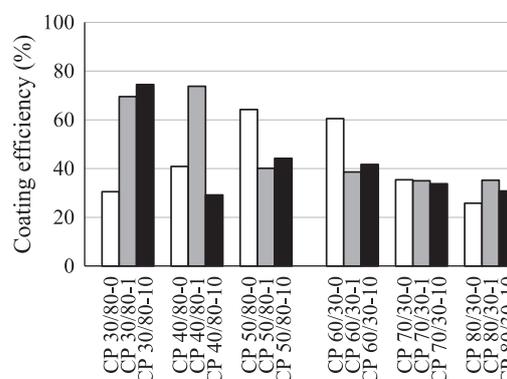


Fig. 3 Coating efficiency in the dry particle coating using three types of coating agents.

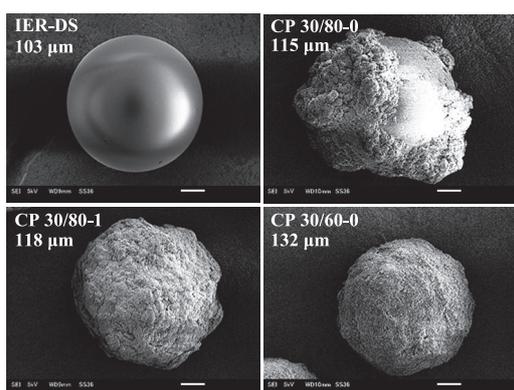


Fig. 4 SEM images of representative coated particles and IER-DS before curing (scale bar: 20 μm) and volume median diameter (d_{50}).

型では、本検討範囲の全てにおいて複合化による被覆効率上昇は見られなかった。

3.3 被覆粒子の表面観察

図4に代表的な被覆粒子のSEM写真を示す。 $T_g = 30^\circ\text{C}$ のような低 T_g のP/FDは、凍結乾燥時にラテックス一次粒子が強く凝集することが予想されるため、単一組成では凝集粒子の状態で核粒子に付着し、不均一な被覆が観察され、コーティング層の剥離も見られた。これに対して $T_g = 80^\circ\text{C}$ のような高 T_g のshellを複合化した群では、均一な被覆がみられたことから、高 T_g のshellが凍結乾燥時の一次粒子の凝集を抑制したことが示唆された。高 T_g のshellを複合化したにもかかわらず、被覆効率が高いことからコーティング操作の際には、ビーズとの衝突により低 T_g のcoreが変形・露出し、核粒子への高い付着性を示した可能性がある。CP 30/80-1では、単一組成で高被覆効率かつ均一な被覆を達成した $T_g = 60^\circ\text{C}$ の被覆粒子と比較して粒子径が小さいことから緻密なコーティング層が形成していると考えられる。

3.4 被覆粒子の溶出試験

図5に溶出試験の結果を示す。単一組成ナノ粒子では、 $T_g = 60^\circ\text{C}$ においてDSの溶出を最も抑制したが、複合化群であるCP 30/80-1、CP

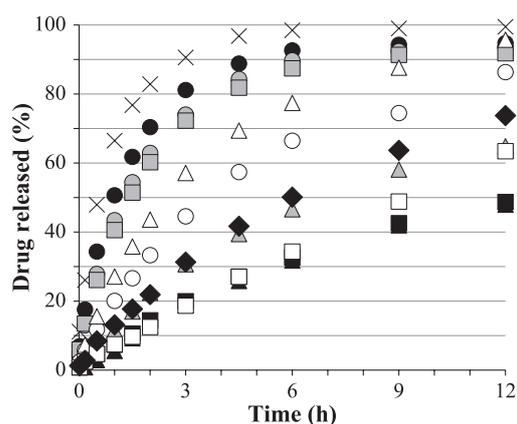


Fig. 5 Release of DS from S/H type-coated IER-DS particles in JP disintegration 2nd fluid (pH 6.8) at paddle rotation speed of 200 rpm and 37°C. \times : intact IER-DS, \bullet : CP 30/80-0, \blacktriangle : CP 30/80-1, \blacksquare : CP 30/80-10, \circ : CP 50/80-0, \triangle : CP 50/80-1, \square : CP 50/80-10, \bullet : CP 40/80-0, \blacktriangle : CP 40/80-1, \blacksquare : CP 40/80-10, \blacklozenge : CP 60/30-0.

30/80-10において、12時間での溶出率は50%以下と単一組成を上回る顕著な徐放性を示した。

4. 結論

本研究では、コーティング剤ナノ粒子をその内部と外部で異なる T_g をもつ高分子で複合化することにより、単一組成ナノ粒子の T_g 制御では成し得ない核粒子への付着と二次粒子の解砕のバランスを両立し、74.5%と比較的高い被覆効率かつ12時間溶出率50%以下の顕著な薬物徐放化能をもつ医薬品微粒子製剤のドライプロセスでの調製が可能であることを示した。

参考文献

- Fukumori Y., Ichikawa H., Ueda M., Preparation of controlled release microcapsules by a high-speed elliptical-rotor type mixer, Proceedings of the World Congress on Particle Technology 3, No. 120, Brighton, UK, July 7-9, 1998.
- Liu D., Ichikawa H., Cui F., Fukumori Y., Short-term delayed-release microcapsules spraycoated with acrylic terpolymers, International Journal of Pharmaceutics, 307 (2006) 300-307. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2005.10.020

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 安永 峻也, 安藤 徹, 福森 義信, 市川 秀喜, “乾式微粒子コーティングにおけるコーティング剤粒子の複合化が被覆特性に及ぼす影響”, 日本薬学会第 137 年会 (Sendai, Mar. 24-27, 2017) 25PB-am113S.
2. 安永 峻也, 安藤 徹, 福森 義信, 市川 秀喜, “マイルドな振動場を利用した乾式微粒子コーティングの開発: コーティング剤粒子の複合化が被覆特性に及ぼす影響”, 新製剤技術とエンジニアリングを考える会 第 15 回技術講演会 (Tokyo, Jul. 19-20, 2017).
3. Yasunaga T., Andoh T., Fukumori Y., Ichikawa H., “Preparation of Nano-Composite Coating Agents for Binder-Less Dry Particulate Coating Using Vibration Field”, The 7th Asian Particle Technology Symposium (Taoyuan, Taiwan, Jul.30-Aug.3, 2017).
4. 安永 峻也, “振動場を利用した医薬品乾式微粒子コーティングにおける材料・装置開発に関する研究”, 粉体工学会粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会 (Nara, Aug. 7-9, 2017).
5. 安永 峻也, 安藤 徹, 福森 義信, 市川 秀喜, “マイルドな振動場を利用した乾式微粒子コーティング技術の開発”, 第 34 回製剤と粒子設計シンポジウム (Kokura, Oct. 26-27, 2017).
6. Yasunaga T., Andoh T., Fukumori Y., Ichikawa H., “Binder-Free Dry Coating Process Using Acrylate Nanopowders in Vibration Field for Production of Controlled-Release Microparticles”, American Association of Pharmaceutical Scientists Annual meeting 2017 (San Diego, USA, Nov. 12-15, 2017).
7. 安永 峻也, “マイルドな振動場を利用した医薬品乾式微粒子コーティング”, 粉体の機械的単位操作に関する参加型講演会 (Kyoto, Nov. 28-29, 2017).

4-3 平成28年度 シンポジウム等の 開催援助成果報告



16001

第2回核酸医薬 DDS 研究会 The 2nd Seminar for Nucleic Acid Drugs and Drug Delivery System



開催期間 **Date:** 2017年12月1日(金) **Friday, December 1, 2017**

開催場所 **Place:** 東京大学医学部附属病院 住所: 東京都文京区本郷 7-3-1

The University of Tokyo Hospital, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8655, Japan

主催者代表 **Organizer representative:** 鈴木 淳一 **Jun-ichi SUZUKI**

東京大学先端臨床医学開発講座 特任准教授

Department of Advanced Clinical Science and Therapeutics, Project Associate
Professor, The University of Tokyo, Japan

開催の目的

核酸医薬の有効性が明らかとなっているが、目的とする臓器に効率よく導入することができないため広く臨床応用に至っていない。主催者代表らは、新規に開発した PLGA ナノ粒子分散 DDS 生体内吸収シートを用いることにより、臓器特異的に核酸医薬を効率よく導入できる方法を開発し、このシステムの有効性と安全性を広く討議することを目的として、本研究会を開催した。学術的意義として、様々な核酸医薬を作製して生体内吸収シートから局所的に導入することにより、安全かつ有効に疾患の進展が抑制できることを解明し、様々な疾患に対して広く臨床応用できる安全かつ有効な治療法を開発できる可能性がある。本研究会は、核酸医薬と DDS の研究者が一同に会して、新しい知見や情報を交換することを目的とする。

開催の内容

本研究会では、特別講演者1名、ならびに一般講演者4名に講演を依頼し、全体で40名の参加があった。

講演の内容は下記に示す通りである。

特別講演「スプライシングバリエントを標的とした治療法の開発」

谷山 義明氏 大阪大学大学院医学系
研究科招聘教授

一般演題「DDS機能を持つ PLGA ナノ粒子の
医薬品・化粧品への応用」

笹井 愛子氏 ホソカワミクロン株式
会社

一般演題「DDS技術を用いた核酸医薬品の研
究開発と実用化」

池内 亮太氏 アンジェス株式会社

一般演題「新たな歯周病治療戦略としての核酸
医薬 DDS の応用」

山口 博之氏 東京医科歯科大学咬合
機能矯正学

一般演題「腹部大動脈瘤に対する新規核酸治療
薬の開発」

秋元 匠太氏 東京大学先端臨床医学
開発講座

衆の関心を強く引き寄せた。また、笹井愛子先生と池内亮太先生からは、企業研究者の立場から、それぞれ、主に PLGA ナノ粒子に薬効成分を封入する複合化技術の医薬品・化粧品、ならびに核酸医薬品への応用に関する製品開発の実際をご紹介いただいた。さらに、山口博之先生、秋元匠太先生からは、それぞれ、歯周病、ならびに腹部大動脈瘤の治療への核酸医薬の応用に関する大学研究室での学術的成果について報告していただき、この共通したテーマに関して学界と産業界関係者間で有益な情報ならびに意見の交換を図ることができた。

成果の概要

特別講演として谷山義明先生にお話いただいた内容は、核酸医薬ならびに DDS の観点から、スプライシングバリエントを標的とした治療法の開発という学術的にも素晴らしい内容で、聴

<講演者>



谷山 義明氏

笹井 愛子氏

池内 亮太氏

山口 博之氏

秋元 匠太氏

<会場風景>



ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT
平成29年度 (2017) No.25

発行日	2018年5月25日	Publication Date	May 25th, 2018
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	奥山 喜久夫	Editor in Chief	Kikuo Okuyama
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