ホソカフ 粉体工学振興財団 年 報

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

平成30年度 (2018) No.26



ホソカワ 粉体工学振興財団 年 報

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

平成30年度 (2018) No.26











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

<u>ت</u>	挨拶			理事長	細川悦男	1
1.	事業	内容と実施状況	兄の概要			3
2.	役員	等名簿				11
3.	平成	30 年度 助成 ·	顕彰事業			12
	3-1	平成 30 年度	KONA 賞			12
	3-2	平成 30 年度	研究助成			13
	3-3	平成 30 年度	研究者育成			15
	3-4	平成 30 年度	シンポジウム等開催援助			15
4.	研究	成果等報告				16
	成果	等報告目次				16
	4-1	平成 28 年度	研究助成成果報告			19
	4-2	平成 29 年度	研究者育成成果報告			145
	4-3	平成 29 年度	シンポジウム等開催援助成果報行	<u>生</u> 口		191







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

ナノ粒子および微粒子を含む粉体材料は、金属系から有機物系と広い物質に及び、各種の電子情 報素子、化粧品、医薬品、食料品などの素材として応用展開が進んでいます。例えば、今後の自動 車の電動化が進んでいく中で、電池材料、駆動用磁石材料、コンデンサー材料、強化ポリマー材料 などで高機能化が益々望まれていますが、いずれも粉体材料を高機能化して利用することが重要と なります。この粉体材料の高機能化には、粉砕、分級、表面改質、塗布などの粉体プロセス操作が 重要となり、大学および企業が連携し、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、粉体工学に基づいて展開されることが期待されています。

当財団は、粉体工学が、あらゆる産業分野において重要となる粉体技術を基礎的に研究し、展開 して行く上で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、平成3年12月に我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 学に関する国際的学術誌である 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,平成29年度より,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,平成30年度は英国リーズ大学のMojtaba Ghadiri 教授が受賞されま した.粉体のバルクとしての挙動を,粒子の特性評価やモデル化により検討し,粉粒体工学の発展 に大きく寄与されたことが評価されました.なお,このKONA賞の贈呈式は,本年10月7日に大 阪で開催されます「第53回粉体工学に関する講演討論会」で行われる予定となっております.

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、 130件を超えるご応募がありました。厳正な審査の結果、その中から19件の研究申請が採択されました。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、粉体のメカノケミカルプロセスの利用、粉体の形状、結晶性、表面構造に関する新規な提案、粒子分散系の数値シミュレーションの開発など、粉体工学の着実な発展を実感させられます。研究者育成の援助につきましては、



10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.なお,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」という当財団の設立目的からも大変うれしく思っております.

2018年9月に開催いたしました第52回の粉体工学に関する講演討論会は、「粉体材料の合成お よび利用を支える粉体技術」をテーマに掲げ、現在社会が抱える環境およびエネルギーの問題の解 決につながる重要な材料であります触媒材料、カーボン複合材料、蛍光体材料、電池材料、セルロー スナノファイバーなどの最新創製技術と工業的な生産において重要となります粉体処理プロセスに 関しまして、新しい挑戦と課題を紹介して頂き、粉体工学の重要性と役割をご紹介頂きました。

また,粉体工学に関する国際的学術誌であります KONA Powder and Particle Journal の第36号を,本年1月に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,粉体材料,粉体プロセス,粉体シミュレーションなど粉体工学が関連する12報のレビュー論文の掲載を中心に,レベルの高い6報のオリジナルの研究論文も同時に掲載しております.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国際的学術誌を目指しております.

元号も平成から令和とかわり,新しい時代の始まりを迎え,環境とエネルギー問題に配慮した循 環型社会の大きな発展が期待されております。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,粉体工学における素晴らしい研究の発現と発展,ならびに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.



1. 事業内容と実施状況の概要

1-1 事業内容の概要

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

I. 助成・褒賞事業

No.	事業種目	援助等の対象
1	KONA 賞	粉体に関する研究に従事し,優れた研究業績を挙げた個人への褒賞
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 30 年度は, No. 1, 2, 4, 5 の事業について公募を行いました. 平成 31 年度も No. 1, 2, 4, 5 の事業を公募します.

II. その他の事業(財団自主事業等)

No.	事業の種類	事業内容の概要
1	粉体工学に関する講演討 論会の開催	粉体工学に関する重要テーマについて研究者・技術者による講演と 討論の会.年1回,東京・大阪で隔年に開催.定員約150名,公開.
2	粉体工学に関する英文学 術誌 KONA Powder and Particle Journal の発行	粉体工学に関する国際的学術誌. 年1回発行. 内容はレビューおよ び研究論文約20編を含む. 約300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のほか, 複数 国内外著名なデータベース (J-STAGE, Scopus, Web of Science, DOAJ 等) にて電子出版または収録.

上記の諸事業は、事業年度ごとに理事会、評議員会の審議、承認を得て行います.



1-2 実施状況の概要

I. 助成・褒賞事業の実施状況

初年度以来の年次別助成事業の実績状況は以下の通りです.

											(助成	単位:千円)
ᆪᆎ	研究助成			KONA 賞			海外渡航者援助			シンポジウム等開催援助		
十八 午由	応募	採	択	応募	採	択	応募	採	択	応募	採	択
牛反	件数	件数	助成金額	件数	件数	助成金額	件数	件数	助成金額	件数	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	(す)	2	2	1,500
19	137	23	21,900	1	1	1,000		(公募せ	す)	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		ず	1	1	1,000
27	150	22	16,700	5	1	1,000		公募せ	す	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
30	132	18	14,000	6	1	1,000	公募せず		3	1	1,000	

事業概要



事
業
概
要

|--|

							(助成単位:十円)						
	研究	名者育成	の援助	出	版物刊行		#± 5	<u>и</u> .	ᆤᆠᄑ	应由式		合	計
平成	古古	採	択	古古	採	択	1 7477	小午	加入机	先助成	広苗	採	択
年度	心券 件数	件数	助成金額	件数	件数	助成金額	件数	助成 金額	件数	助成 金額	心 劵 件数	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)			4,000			105	43	28,100
15	16	9	1,800	ホソ	カワ研究	毛奨励賞	4	4,100			110	43	27,300
16	27	7	1,400	応募		採択	5	3,100			150	44	25,600
17	26	11	3,300	件数	件数	助成金額	6	3,800	3	15,000	165	47	48,100
18	16	11	3,300	9	3	1,500	3	3,000	2	10,000	148	45	44,100
19	22	10	3,000	11	3	1,500	3	3,000	1	5,000	180	43	36,900
20	19	10	3,000	8	2	1,000	2	1,100	0	0	164	36	20,600
21					公募	せず					0	0	0
22					公募	せず					0	0	0
23		公募せず 125 21 1						公 募 せ ず					
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 3	募せ	ず			239	34	19,500
30	25	10	3,000		公募せず						166	30	19,000



事 業

概

要

◎ 平成 30 年度 研究助成等贈呈式

日時:平成31年3月11日(月)13:30~18:30 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30年度の助成事業贈呈式が,ホソカワミクロン株式会社本社において開催された.式典には, 助成対象者・財団関係者など全国から粉体工学に携わる研究者60名程が参加し,立場や役割を超 えて,積極的な意見交換が行われた.

本年度は、全体で166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19件、研究者育成援助10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1,990万円(最終的に研究助成1名辞退により1,900万円)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.

- 岡山大学大学院 自然科学研究科 応用化学専攻 准教授 石田 尚之 「有機溶媒中の表面間力と表面一溶媒親和性の相関の解析」
- ② 早稲田大学大学院 創造理工学研究科 地球・環境資源理工学専攻博士課程2年 加藤 達也 「高度固体分析を用いたメカノケミカル反応機構の解明」
- ③ ホソカワミクロン株式会社 粉体工学研究所 研究開発部 清水 健司 「粉体システムのスマート化」

式典終了の後には,見学ツアー・懇親会などが行われ,盛会の内に無事終了した.なお,KONA 賞については,去年に引き続きグローバルでの募集を実施し,KONA 賞審査委員ならびに選考委 員による審査の結果,本年度は英国リーズ大学(University of Leeds)の Prof. Mojtaba Ghadiri が "Contributions to the particle technology on linking the bulk powder behavior, particle characterization and modelling with hosting the young scholars"の業績により受賞された.KONA 賞の贈呈式は,本年10 月7日に大阪で開催される第53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



贈呈式理事長挨拶



講演会風景



記念撮影風景



懇親会風景



集合記念写真

(経費単位:千円)



II. 自主事業の実施状況の概要

平成		粉体工学に関する講演討論会				KONA 誌の発行				
年度	回数	討論会テーマ	講演数	出席者	経費	号数	総頁数	発行部数	経費	
7	29	粉体プロセスにおける安全・健康問題	5	232	3,360	13	240	2,300	7,730	
8	30	先端機能性材料の製造プロセス	5	144	2,550	14	200	2,300	7,490	
9	31	環境保全技術と粉体工学	6	142	3,750	15	254	2,200	7,500	
10	32	最近の造粒と粒子設計-医療品/食品製造プロ セスを中心として-	6	210	4,630	16	256	2,200	8,190	
11	33	新産業創出のための粉体工学	6	246	4,140	17	250	2,200	7,440	
12	34	IT 産業における粉体工学	8	283	5,130	18	248	2,200	7,160	
13	35	ナノ粒子材料への期待	7	184	3,750	19	283	2,200	7,990	
14	36	ナノ粒子の産業界への展開	6	208	4,160	20	276	2,200	7,920	
15	37	ナノパーティクル・テクノロジー	6	227	5,100	21	246	1,300	13,000	
16	38	ナノ構造制御による粉体産業の発展をめざして	6	160	4,500	22	211	700	8,660	
17	39	ここまで来たナノ粒子の実用化	7	205	5,380	23	224	1,000	10,070	
18	40	ナノテク実用化の鍵を握るナノ粒子の制御と応 用	6	174	5,320	24	252	1,000	13,090	
19	41	ナノパーティクル・テクノロジー:新市場開拓 と参入	6	167	4,380	25	303	1,000	11,460	
20	42	ナノパーティクル・テクノロジー:応用・実用 化への新展開	6	126	3,400	26	282	1,000	8,040	
21	43	43 ナノテクノロジーによる粉体の機能化と新材料 開発		160	3,130	27	248	600	6,250	
22	44	ナノパーティクルハンドリング技術が生み出す 新材料	6	134	2,660	28	242	600	3,850	
23	45	ナノパーティクルテクノロジーの構築と実用化 への展開	6	174	3,230	29	284	600	8,400	
24	46	ナノパーティクルテクロジーの応用最前線	6	141	3,585	30	288	600	3,916	
25	47	先端から基盤までを支える粉体工学の進歩	6	201	6,656	31	274	1,800	9,176	
26	48	多様なものづくりを支える粉体工学の進歩	6	153	4,364	32	283	1,800	8,556	
27	49	時代とともに歩む粉体工学	6	162	3,596	33	357	1,000	7,253	
28	50	豊かな未来社会を築く粉体技術	6	156	5,169	34	293	1,100	7,417	
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	
30	52	粉体材料の合成および利用を支える粉体技術	6	161	4,657	36	297	1,100	7,093	



◎ 第52回 粉体工学に関する講演討論会

日時:平成 30 年 9 月 3 日 (月) 10:00 ~ 18:30

- 場所:東京ガーデンパレス (〒113-0034 東京都文京区湯島1-7-5)
- 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

平成30年9月3日(月)に、「第52回 粉体工学に関する講演討論会」が開催され、「粉体材料 の合成および利用を支える粉体技術」をテーマとして、KONA 賞受賞講演を含み、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氏の方からご講演があった。

最初に細川悦男理事長から,この講演討論会が始まって丁度 50 年目を迎えたことが伝えられ,本会の開催経緯や当財団の国内外の粉体工学分野における活動等について言及された.その後,KONA 賞の贈呈式が行われ,奥山常務理事から,昨年度に当財団で初めて国際化された KONA 賞 の受賞者であるスイス連邦工科大学(ETH)のプラツィニス教授が紹介され,理事長から KONA 賞の盾が手渡された.

この講演会では、同教授によるエアロゾルナノ粒子の合成と応用に関する講演から始まり、ナノカーボン複合材料、 蛍光体を用いた発色 LED、車載用電池電極材料、セルロースファイバーなどの最新創製技術と、これらの材料の工業的な生産、ならびに粉体塗装技術などにおいて重要となる分散、混合、塗布などの粉体処理プロセスに関連した新しい挑戦と課題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,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.次回 (第53回)は,大阪での開催を予定している.



KONA 賞贈呈式にて (細川理事長とプラツィニス教授)



討論会風景



懇親会風景

事



◎ 粉体工学に関する英文誌 KONA Powder and Particle Journal No. 36 (2019) 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. 36 として印刷物は平成 30 年内に,電子ジャー ナルは平成 31 年1月10日に発行された.掲載論文数は18 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5編,アメリカブロックから5編,自 由投稿1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. 36 (2019)の論文、記事についても、平成 31 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 750 件を超えるまでに増え、年間利用数は去年の約 1.05 倍、さ らに通算利用件数は 93 万件余りとなった.また、学術雑誌評 価指数の Impact Factor は 1.638 と昨年と同レベルであったが、 SJR は 0.494 と昨年より 40% 余り上昇した.



KONA No. 36 (2019) 表紙





KONA No.36 (2019) アブストラクト見本

事

業



2. 役員等名簿 (平成 31 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
	田中太一朗	株式会社タナカカメ取締役会長
	堤 敦司	東京大学教授
	東谷 公	京都大学名誉教授
	三浦 秀士	九州大学教授
	森 康維	同志社大学教授
監事	國分 博史	國分公認会計士事務所所長
	増田 弘昭	京都大学名誉教授
選考委員	市川 秀喜	神戸学院大学教授
	猪ノ木雅裕	ホソカワミクロン株式会社取締役
	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
	日川 善辛	同志社大字教授
	多々見純一	横浜国立大字教授 北京 北
	田中 戦嗣	入阪大子教授 末六工来上兴准44版
	谷口 永 武 エ哇	果 泉 上 美 天 子 准 教 授 日 秘 田 上 労 地 ゼ
	川 十哊	干佃田人子教友
	甲半 教	入败时卫人学教授
	野竹 俊之 垣世 豆蛙	入
	←田井	山 局 人子 教授 夕 十 民 丁 要 十 尚 势 極
	膝 止省	石白崖丄未八子教权
事 務 局 長	横山 豊和	ホソカワミクロン(株)フェロー

役員名簿



3. 平成 30 年度 助成・顕彰事業

採択番号	受賞者	所 属・役 職	業積
Accepted No.	Award recipient	Affiliation/Position	Achievement
			Contributions to the particle technology on
180201	Mojtaba Ghadiri	The University of	linking the bulk powder behavior, particle
180201		Leeds, UK	characterization and modelling with hosting
			the young scholars

3-1 平成 30 年度 KONA 賞(1 名 賞状および副賞として 100 万円)

◎受賞理由

Dr. Mojtaba Ghadiri is a Professor of Chemical Engineering at the University of Leeds, UK and for the period 2001 to 2011 was the Director of the Institute of Particle Science and Engineering at Leeds.

He graduated in Chemical Engineering from the University of Tehran (Iran) and has an MSc from Imperial College (with Distinction) and PhD from Cambridge, UK. He worked for Unilever Research for two years before taking up an academic post at the University of Surrey, where he worked for 18 years before joining Leeds in 2001.

He is a Consultant of the International Fine Particle Research Institute (IFPRI), and has a wide network with other academics and industrialists worldwide. He has served the editorial boards of five learned journals, and until recently was the Chairman of the Europe & Africa Board of KONA Powder and Particle Journal, and the Subject Editor of Chem. Eng. Res. & Design (ChERD). He has acted as an expert assessor for the Australian, Canadian, Italian and Norwegian Research Councils as well as the Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC), which is the UK' s main agency for funding research in engineering and the physical sciences, and as an expert witness for a number of legal cases. He has contributed to the organization of a large number of national and international conferences, most notably World Congresses on Particle Technology, Annual General Meetings of the IFPRI, the European Symposia on Comminution and Classification, International Symposia on Agglomeration and national meetings via the Particle Technology Subject Group of the Institution of Chemical Engineers, UK.

He was awarded the P.V. Danckwerts Prize during his PhD period at Cambridge Univ., UK. In April 2010, he was awarded the Iinoya Award of the Society of Powder Technology, Japan, for his contributions to the promotion of international cooperation in powder technology. He was also elected as the Fellow of the Royal Academy of Engineering, UK in September 2016.

His research has been focused on the development of relationships between microscopic and macroscopic properties and phenomena; i.e. the way in which the microstructure of particulate solids and the micromechanics of their interactions in process equipment influence the performance of the process and product characteristics. It covers a number of fundamentally related areas: (i) mechanical breakdown of particulate solids, encompassing attrition and milling; (ii) powder mechanics; (iii) particle characterization; (iv) tribo-electrification & electro-coalescence; (v) granulation and agglomeration; (vi) modelling - the discrete element method (DEM) and computational fluid dynamics (CFD) & CFD-DEM.

He has extensive collaborations with a number of internationally-leading R&D organizations supporting on-going projects at post-doctoral, PhD and MSc research levels as well as short term consultancies. Further information on his research activities and collaborations can be viewed at: http://ghadiri-group.leeds.ac.uk/.



3-2 平成 30 年度 研究助成(18 名 総額 1,400 万円)

(五十音順, 敬称略)

採択 No.	氏 名	所 属*·役 職	研究課題
18101	石田 尚之	岡山大学大学院自然科学研究 科・准教授	有機溶媒中の表面間力と表面―溶媒親 和性の相関の解析
18102	磯 由樹	慶應義塾大学理工学部応用化 学科・助教	ペロブスカイト型量子ドットの光劣 化・自己回復の研究
18103	内山 博雅	大阪薬科大学製剤設計学研究 室・助教	コアモルファス形成に基づいた機能性 粉体の開発
18104	大崎修司	大阪府立大学大学院工学研究 科・助教	粉末吸入製剤の肺到達性を予測する新 規な数値解析法
18105	桑折 道済	千葉大学大学院工学研究院・ 准教授	磁性ポリマーネットワークを用いる着 色磁性粉体の作製
18106	杉本 泰	神戸大学大学院工学研究科・ 助教	Mie 共鳴により発色する新規顔料ナノ 粒子インクの創製
18107	谷口 貴志	京都大学大学院工学研究科 · 准教授	二成分流体中の屈曲性繊維状粒子のダ イナミクスの研究
18108	辻 拓也	大阪大学大学院工学研究科・ 准教授	ソフト粒子系の離散粒子シミュレー ションモデル開発
18109	橋本望	北海道大学大学院工学研究 院・准教授	水素の混焼による微粉固体燃料の燃焼 促進に関する研究
18110	福重 香	愛知医科大学医学部解剖学講 座,助教	高分子量ヒアルロン酸含有吸入用マイ クロ粒子の開発
18111	藤本 啓二	慶應義塾大学理工学部応用化 学科・教授	マルチマテリアル接合を目指した微粒 子構造体の創製
18112	真栄城正寿	北海道大学大学院工学研究 院・助教	PLGA ナノ粒子の精密制御と DDS へ の応用
18113	松井裕章	東京大学大学院工学系研究 科・准教授	酸化物半導体ナノ粒子の表面構造制御 と透明断熱技術への応用
18114	柳下 崇	首都大学東京都市環境科学研 究科・准教授	高規則性ポーラスアルミナを用いた膜 乳化プロセスによる単分散ナノ微粒子 の創製と高性能蓄電デバイスへの応用

助成事業



18115	山本 徹也	名古屋大学大学院工学研究 科・准教授	CFRP から回収した炭素繊維を利用し た高機能性材料の開発
18116	吉田 幹生	同志社大学理工学部・准教授	粒子添加による付着力分布が流動性の 向上に及ぼす影響
18118	和嶋隆昌	千葉大学大学院工学研究院 · 准教授	メカノケミカル処理を活用した硫黄担 持吸着炭の創製
18119	Hadi Razavi Khosroshahi	名古屋工業大学先進セラミッ クス研究センター・講師	粉体の結晶構造制御が可能とする可視 光応答型光触媒の水熱合成

* 所属は採択時点



3-3 平成 30 年度 研究者育成(10 名 総額 300 万円)

(五十音順, 敬称略)

採択 No.	対象者	所 属*	研究課題	研究打	皆導者
18501	岩田 尚せ	法政大学大学院理工学研 究科応用化学専攻	濃厚スラリーの分散状態定量化と 成形体特性制御	森	隆昌
18502	薄川隆太郎	山口東京理科大学大学院 工学研究科工学専攻	粒界固相焼結を用いた常圧熱処理 による炭化ケイ素焼結体合成プロ セス開発に関する研究	石川	敏弘
18503	梅本 和郑	山形大学大学院理工学研 究科物質化学工学専攻	ペロブスカイトナノ結晶のオスト ワルド熟成の解明	増原	陽人
18504	加藤 達せ	早稲田大学大学院創造理 工学研究科地球・環境資 源理工学専攻	高度固体分析を用いたメカノケミ カル反応機構の解明	所	千晴
18505	木村 第	北海道大学大学院総合化 学院総合化学専攻	脂質ナノ粒子の粒径精密制御デバ イスの開発	渡慶ど	欠 学
18506	謝 晉國	大阪薬科大学大学院薬学 研究科薬科学専攻	肺胞への送達効率向上を目指した 吸入粉末剤の設計	門田	和紀
18507	玉舘 知せ	金沢大学大学院自然科学 研究科自然システム学専 攻	非球形分子イオンの気相中におけ るダイナミクス	瀬戸	章文
18508	長足 友青	神戸大学大学院理学研究 科惑星学専攻	フラッシュ X 線を用いた粉体流 における凝集過程の観測	中村	昭子
18509	Febrigia Gha Rinaldi	a 広島大学大学院工学研究 科化学工学専攻	亜酸化物ナノ粒子の合成と触媒特 性評価	荻	崇
18510	Mohamma Irwan Fatkh Rozy	広島大学大学院工学研究 科化学工学専攻	エアロゾルのフィルタ透過機構に 関する数値的研究	福井	国博

*所属は採択時点

3-4 平成 30 年度 シンポジウム等開催援助(1件 総額 100 万円)

		1		1	
採択番号	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
18001	内藤牧男	粉体工学会 会長	粉体工学会	International Symposium on Powder Processing Technology for Advanced Ceramics (先進セラミックスの 粉体プロセスに関する 国際シンポジウム)	2019/11/20–21 Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, China

助成

事業



4. 研究成果等報告(概要)

4-1 平成 28 年度 研究助成成果報告 目次

No.	報告者	所 属	研究課題	頁
16101	荒尾与史彦	東京工業大学物質理工学院 · 助教	液相プロセスにおける超高アス ペクト比ナノシートの創製	20
16102	石原 真吾	東北大学多元物質科学研究 所・助教	ADEM による顆粒特性からの成 形特性の予測	25
16103	稲田 幹	九州大学中央分析センター・ 准教授	アニオン包接結晶をコアに持つ アパタイトナノ結晶の開発	32
16104	岩崎 智宏	大阪府立大学大学院工学研 究科・准教授	スピネルフェライトナノ粒子の 誘導加熱温度の制御	36
16105	殷 澍	東北大学多元物質科学研究 所・教授	赤外遮蔽機能を有する光触媒粉 体の創製	41
16106	薄井 洋行	鳥取大学学術研究院工学系 部門・准教授	エアロゾルプロセスに基づく次 世代蓄電池負極の創製	46
16107	奥田 知将	名城大学薬学部・准教授	ナノクリスタルを基盤とした機 能性吸入粉末剤の創製	53
16108	門田和紀	大阪薬科大学薬学部・准教 授	高効率な肺深部への送達を目指 した吸入粉末合剤の設計	60
16109	木口 賢紀	東北大学金属材料研究所 · 准教授	ナノドメイン構造をもつ蛍石型 強誘電体薄膜の創製	66
16110	桑木 賢也	岡山理科大学工学部・教授	PEPT を用いた 3 次元粉体振動対 流パターンの解析	73
16111	小早川昔離野	大阪大学大学院工学研究科・ 特任研究員	大規模 DEM 計算による粉体 – 平 板間相互作用の詳細解析	80
16112	鈴木 大介	信州大学大学院繊維学系 · 准教授	環境応答性ヒドロゲル微粒子の 非対称化	85



No.	報告者	所 属	研究課題	頁
16113	瀬戸 弘一	福岡大学工学部化学システ ム工学科・助教	金属製メッシュの IR 透過特性を 利用した粒度分布計開発	89
16114	世良俊博	九州大学大学院工学研究院 · 准教授	肺経由 DDS のための気道内粒子 沈着の高精度予測	94
16115	田中 一生	京都大学大学院工学研究科 · 教授	粒子サイズを混ぜるだけで識別 できる発光センサー開発	100
16116	中村一穂	横浜国立大学大学院工学研 究院・准教授	界面科学による濾過ケークの構 造と圧力損失の基礎研究	105
16117	中山 忠親	長岡技術科学大学機械創造 工学専攻・教授	ナノ秒パルス場を用いた新規な 粉体混合分散手法の開発	110
16118	名嘉山祥也	九州大学大学院工学研究院 · 准教授	高濃度電解質流体における電気 二重層相互作用の物理	114
16119	深澤 智典	広島大学大学院工学研究科 · 助教	振動流動層を用いた凝集体形成 に及ぼす粉体特性の影響	120
16120	McNAMEE, Cathy Elizabeth	信州大学繊維学部界面化学 専攻・准教授	pHと添加塩が気水界面の物性・ 粒子吸着に及ぼす影響	125
16121	村上良	甲南大学理工学部機能分子 化学科・准教授	泡の粉体化	130
16122	山本 量一	京都大学大学院工学研究科· 教授	コロイドシミュレーターKAPSEL の実用性と機能の強化	135
16123	米澤 徹	北海道大学大学院工学研究 院・教授	新規金属潜熱蓄熱粉システムの 開発	140



成果報告

No.	報告	皆者	所 属	研究課題	推薦	「「「「」」	頁
17501	阿尻	大雅	北海道大学大学院総合化 学院	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	文 学	146
17502	KARISMA Achmad Dwitama		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	149
17503	新井	希	京都大学大学院工学研究 科	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	153
17504	鵜殿	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	157
17505	岡本	泰直	同志社大学大学院理工学 研究科	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	161
17506	佐藤	健	京都大学大学院工学研究 科	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	皇一	166
17507	佐野	航季	東京大学大学院工学研究 科	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	170
17508	田仲	涼眞	武蔵野大学大学院薬科学 研究科	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	175
17509	藤森	美季	大阪薬科大学 薬学博士 課程	難水溶性薬物の溶解性向上を 指向した機能性粉体調製	戸塚	裕一	180
17510	藤原	篤史	京都大学大学院工学研究 科	複合型ソフト多孔性錯体の創 製と吸着特性制御	宮原	稔	183
17511	堀合	毅彦	東北大学大学院工学研究 科	温度特性の良い赤色粉体セラ ミックス蛍光体の開発	黒澤	俊介	187

4-2 平成 29 年度 研究者育成成果報告 目次

4-3 平成 29 年度 シンポジウム等開催援助成果報告 目次

No.	報告者	所 属	シンポジウム等の名称	頁
17001	内藤牧男	一般社団法人粉体工学会	第6回先進材料の界面制御と評価に関 する国際会議	192

4-1 平成28年度 研究助成成果報告



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



16101

液相プロセスにおける超高アスペクト比 ナノシートの創製

Production of Nanosheets with High Aspect Ratio in Liquid Process



研究代表者 Research leader: 荒尾 与史彦 Yoshihiko ARAO

東京工業大学 物質理工学院 助教 School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Assistant Professor

E-mail: arao.y.ab@m.titech.ac.jp

抄 録

グラフェンに代表されるナノシートは、高弾性、高強度であるとともに、化学安定性にすぐれ、か つ熱伝導性にも優れるため、様々な応用が期待されている.これらの特性を最大限に発揮させるた めに、できるだけ薄くかつ大面積であるような、ナノシートの高アスペクト比化が求められている. ナノシートは気相では凝集するために、単層レベルまで剥離するためには液相における剥離が必須 となる.液相剥離においては、剥離可能な溶媒がNMPなどの取り扱いの難しい溶媒に限られており、 この溶媒の制限が更なる用途拡大のボトルネックとなっていた.これらの液相剥離の欠点(低アス ペクト比、溶媒制限)を克服すべく、溶媒剥離法の装置改造、溶媒探索、新規手法の探索を行う中 で、溶媒中に少量の弱酸塩を添加することで、液中で粉砕する際にナノシートのメカノケミカル反 応を引き起こすことができ、ナノシートの溶媒可溶性とアスペクト比が大幅に改善されることを発 見した.

ABSTRACT

We have found new process for mass production of high-aspect ratio nanosheets. In liquid-phase exfoliation, layered materials are gradually fragmented by shear force. During the fragmentation, active species are generated at the edge. In general, these active species lead to agglomeration of the nanoparticles. In this study, we added small amount of salts, and the salts can react with the activated edge. The chemical bonded salt enhances the negative charging of nanosheets, and this contributes the exfoliation of layered material in incompatible solvent such as water, alcohol, and acetone and so on. The aspect ratio of nanosheets is also improved by adding salt. This finding will pave the way for the effective usage of nanosheet dispersion.

研究背景と目的

黒鉛の層が剥離した原子1層のナノシートは グラフェンとよばれ,黒鉛のバルク材にはない 特異な性質が報告され,注目を集めている.黒 鉛以外にも,窒化ホウ素や二硫化モリブデンな どの層状鉱物の粉末は,層を薄くすることで, 熱伝導特性等の機能がより向上することが明ら かとなってきた.しかしながら,これらの粉体 は気相状態で剥離するには限界がある.カーボ ンナノチューブが凝集するように,ナノシート はファンデルワールス力により,面接触で強く 凝集する.そのため,これらナノシートは粉末 上では存在しえない.

ナノシートを単層レベルまで剥離する手法の 中で、最も単純でスケールアップが可能な手法 として、液相剥離法が挙げられる[1]. この手法 は、黒鉛と相性のよい溶媒中で超音波処理や強 せん断を付与することで,数層,単層レベルま で剥離することが可能である.溶媒中であれば. 静電反発力や立体反発を利用することができ. ナノシートの状態で安定化することができる. しかしながら、これらの物理的エネルギーは、 層の剥離よりも粒子の微細化にエネルギーが消 費され,得られる扁平ナノ粒子は5nm 程度と 薄いものの、大きさは 200 nm と極めて小さい 粒子となる.一般的にこのナノ粉末をフィラー として用いる場合、より大きなアスペクト比(大 きさ/厚み)が要求される.現状ではアスペク ト比は 50 程度であるが、拡散バリアや強化材、 熱伝導フィラーとしての特性を発揮するには, アスペクト比で1.000以上が好ましいとされる.

一方で、液相剥離法における重要な因子とし て溶媒の表面張力が挙げられおり、層状鉱物と 溶媒の表面張力が一致するとき、剥離が容易に 起きると報告されている. NMP や DMF はグラ フェンや MoS₂ などのナノシートと表面張力が 一致し、容易に剥離することが知られている^[2]. しかしながら、これらの溶媒は沸点が高く低揮 発性であり、かつ毒性もあるために、ナノシー トを分散させたとしても、それ以降の取り扱い が極めて難しい.以上のことより,ナノシート の高アスペクト比を達成しつつ,かつ水やアル コールなどの汎用性の高い溶媒への分散技術の 確立が,実用化への道の乗り越えるべき課題と して立ちふさがっている.

著者らは、インク等に用いられる揮発性の高 い溶媒へ、層状鉱物を剥離分散させる手法を模 索する中で、少量の塩を添加することで、高い アスペクト比でのナノシートに変換することが できることを見出した.低沸点溶媒への直接分 散が可能となったことで、ナノシートのコー ティング剤やインク、接着剤などの様々な用途 への展開が期待できる.

研究方法

天然黒鉛(和光純薬あるいは伊藤黒鉛 Z-5F),二硫化モリブデン(ニチモリ),窒化ホ ウ素(昭和電工)を100mlのアセトン,イソ プロパノールなどに添加し,高出力超音波装置 (UH-600S, SMT)にて 5-60minの超音波剥離 処理を施した.この溶液には、炭酸アンモニウ ムやリン酸三カリウムなど、様々な物質を添加 して,その影響を調査した.得られた分散液は、 遠心処理(300g, 30min)によって未剥離の黒 鉛を取り除き、上澄み液を回収した.上澄み液 の吸光度(660mm)を測定することで、グラフェ ン濃度を見積もった.また、電子顕微鏡、原子 間力顕微鏡でグラフェンの大きさと厚みの評価 を行った.

研究成果

1. 塩添加による剥離分散性の向上

アセトンやアルコールは揮発性が高く,イン クやコーティング剤の有機溶剤として使われる が,これらの溶媒は表面張力が低すぎるため, ナノシートを分散安定させることができない. 実際に層状鉱物を含むアセトンに超音波を印加 した後に,遠心処理によって凝集物を取り除い たところ,図1のように透明で極めて濃度の低 い分散液が得られた. この濃度は 0.01 g/L 未満 であり,実用に耐えうるだけの剥離分散は,ア セトンでは不可能であることが理解される. 一 方で,アセトン中に 50 mg 程度の微量な塩(リ ン酸カリウム)を添加したところ,遠心処理後 も濃度が高く不透明な分散液が得られた(図 1).グラファイトのみならず,二硫化モリブデ ンや窒化ホウ素にも効果があり,条件を最適化 することで,1g/Lを超える濃度のナノシート 分散液を得ることが可能となる.

図2は、投入黒鉛量を横軸にとり、縦軸に得 られるグラフェン濃度を調べた結果である. プロパノールは、表面張力が低いアルコールの 中でも比較的分散しやすい溶媒とされている が^[3]、投入黒鉛濃度が1g/L以上となると得ら れるグラフェン濃度は低下傾向にある.これは、



Fig. 1 Exfoliation of layered materials in acetone. Addition of tripotassium phosphate improve the concentration of nanosheets.



Fig. 2 Graphene concentration against initial graphite concentration.

表面張力が低いために、黒鉛の濃度が高くなる と黒鉛同士の距離も縮まるために、濃度を高く するほど凝集が強まり、その結果得られるグラ フェン濃度は低下する.一方で、炭酸アンモニ ウムを添加したプロパノールでは、高い黒鉛濃 度でも剥離分散可能であり、50g/Lの黒鉛濃度 では5分の超音波によって1g/Lのグラフェン が得られた、これまでの研究では、プロパノー ル中で1g/Lのグラフェンを得るためには200 時間以上の超音波処理が必要とされていた^[3]. 微量の塩を添加することで、わずか5分の超音 波で高濃度グラフェンが得ることができ、 塩添 加によって時間を1/2400に短縮することがで きた. また、最適な溶媒とされる NMP とグラ フェン濃度を比較したところ、NMPと同程度 の剥離分散性がある(図2).

また、適用可能な溶媒について、広く調査を 行ったところ、塩の効果はエタノール、メチル エチルケトン, テトラヒドロフランなどにも効 果がある一方で、トルエン、キシレンには効果 がみられなかった. これは、分散のメカニズム が静電反発力にあることに起因する. 実際に ゼータポテンシャルを測定したところ、通常の グラフェンでは-30 mV 程度であるのに対し、 塩添加によって剥離分散したグラフェンは -60 mV 程度と負のチャージが大きくなることを 確認している。アルコールやアセトンなどの極 性溶媒では静電反発力による分散安定が期待で きる一方で, 無極性では静電反発力による分散 安定はうまく働かないことが知られている.以 上のことより、塩添加はアルコールなどの極性 溶媒には有効であるものの、トルエン等の無極 性溶媒には効果がなかったことが説明できる.

2. 塩添加による品質の向上

ナノシートの品質を調査するために、マイカ 基盤に分散液を塗布し、表面を原子間力顕微鏡 で分析した.図3は典型的なAFM画像である. 厚みの分布を併記している.グラフェンの厚み は1nm程度であった.AFMのタッピングモー ドでは基盤にもよるが単層グラフェンの厚みは 約 0.9 nm 程度とされている. 100 個以上のナノ シートの厚みを評価したところ, 96% は厚み



Fig. 3 AFM image of graphene on mica substrate.



Fig. 4 Distribution of thickness and length for nanosheet observed by AFM.

が1nm前後であり、ほぼ単層のグラフェンが 得られている (図4). 一方で塩添加がない場 合で、厚みと大きさの分布を評価したところ、 平均厚みは 4.2 nm で大きさは 96 nm. アスペ クト比に換算すると23であった。塩を添加す ることで、平均厚みは1.1 nm、大きさは 184 nm, 平均アスペクト比は 167 であった.通 常の液相剥離ではアスペクト比が 20-50 程度と されている中で、塩添加によってアスペクト比 は大幅に向上していることが理解される. IPA では表面張力が低いために、剥離よりも粉砕が 生じやすいとされている. NMP 等の相性のよ い溶媒中では剥離が起きやすく、アスペクト比 で 500 以上のグラフェンが得られている. 剥離 条件(温度や剥離装置)を最適に選定すること で、アスペクト比で1000を超えるナノシート を得ることも可能である.

3. 塩添加による剥離向上メカニズム

塩添加によってなぜ剥離分散濃度と品質が向 上するのか理解することは、本発見を応用して いく上で重要である.詳細は割愛するが、 XPS, FT-IR, XRDなどで構造分析をしたところ、 塩添加の効果は図5のようになると考えられ る.超音波で発生したキャビテーションが破裂 する際の力によって、グラファイトは破断して いく.炭素のSP²結合が切れる際に、活性な炭 素ラジカルが発生する.この炭素ラジカルは安 定な窒素などの気体と反応することが知られて いる.液中ではこの活性炭素は弱められ、通常



Fig. 5 Mechanism of salt-assist exfoliation.

凝集力として働く.しかしながら,微量な塩が 存在することで,活性炭素は塩と化学的に結合 する.この塩との化学結合に要する活性化エネ ルギーは塩と種類によって異なることを分子シ ミュレーションによって確認している.塩と結 合した炭素は図5のように端部が改質された黒 鉛となる.有機溶媒中では,塩に結合している アルカリ金属やアンモニウムはイオン化し,液 中に拡散する.これらの陽イオンが脱離するこ とで,グラファイト自身は負にチャージする. この負のチャージによって,今まで剥離分散が 不可能とされていたアセトンやアルコールにも 安定分散が可能になったものと推測される.

4. まとめと今後の展望

著者らは、今までにないナノ粒子の分散安定 手法を発見した.本手法は分散の際に微量の塩 を加えることで、十分な効果がある.また、液 相でなくても、乾式で塩と直接反応させること で、液中での静電反発がより高まることを確認 している.これまでの研究では、グラフェンや

外部発表成果

論文発表

 Arao Y., Tanks J.D., Kubouchi M., Ito A., Hosoi A., Kawada H., Direct exfoliation of layered materials in low-boiling point solvents using weak acid salts, Carbon, 142 (2019) 261–268. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.10.063

口頭・ポスター発表

 荒尾与史彦,会田虎司郎,久保内昌敏,"ナ ノ粒子に分散能を付与する新技術",平成 30年度日本材料科学会学術講演大会 窒化ホウ素,二硫化モリブデンは NMP 等の高 沸点溶媒にしか剥離分散しないと考えられてき た.しかしながら,通常は塩析として知られて いるように凝集剤として用いられている塩を化 学的に結合させることで,塩が溶けるようにナ ノ粒子が極性溶媒に分散するようになる.本技 術を用いることで,今までにないナノ粒子の応 用が期待される.

参考文献

- Paton K.R., Varrla E., Backes C., Smith R.J., Khan U., O'Neill A., et al., Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquid, Nature Materials, 13 (2014) 624–630.
- [2] Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z., De S., et al., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, Nature Nanotechnology, 3 (2008) 563–568.
- [3] O'Neill A., Khan U., Nirmalraj P.N., Boland J., Coleman J.N., Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 5422–5428.

(2018).

- 会田 虎司郎, 荒尾 与史彦, 久保内 昌敏, "圧 力式ホモジナイザーを用いたグラフェンの 生産性評価", 第 50 回化学工学会秋季大会 (2018).
- 荒尾 与史彦, 久保内 昌敏, 坂口 大輝, 細井 厚志, 川田 宏之, "黒鉛の液相剥離によるグラフェンの生産技術とその応用展開", プラスチック成形加工学会第28回年次大会(2017).
- 4. 荒尾 与史彦,森 文也,久保内 昌敏,"液相 におけるメカノケミカル反応を利用した高 分散性ナノシートの作製",第44回炭素材 料学会年会(2017).



16102

ADEM による顆粒特性からの成形特性の予測 Prediction of Molding Characteristics from Granule Property Using ADEM



研究代表者 Research leader: 石原 真吾 Shingo ISHIHARA 東北大学多元物質科学研究所 助教 Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Assistant Professor E-mail: ishihara@tohoku.ac.jp

抄 録

本研究では、圧縮成形過程における顆粒挙動や、顆粒特性から成形体特性を予測するためのシミュ レーションモデルの開発を行った.粉体圧縮成形では原料の離散的な流動挙動を表現するだけでな く、圧縮時の粒子の変形や破砕を表現可能なことが必要であるため、非球形粒子の運動および破砕 挙動を直接的に解析可能な ADEM (Advanced Distinct Element Method)を用いて、一軸圧縮試験で 得られる顆粒特性と顆粒群の圧縮成形挙動の関係について検討を行った.圧縮荷重の増加により緻 密な成型体が得られるが、圧縮荷重が大きすぎると成形体強度が低下する結果を得た.シミュレー ションでは圧縮荷重を印加した後の顆粒の状態を解析し、シミュレーションから求められる微粉率 と成形体強度に相関関係があることが見出された.

ABSTRACT

A new simulation approach using Advanced Distinct Element Method (ADEM) was proposed to predict the compression behavior and the characteristic of the compact. Relationship between compression load and compressive strength of compact have been analyzed. The breakage behavior and discrete motion of particles during compression was simulated by ADEM. ADEM parameters represent the property of samples, it was determined to fit the experimental results of load-displacement curve obtained by single particle compression test. Internal structure of compact was measured by X-ray CT imaging, information of particle breakage and density distribution was obtained. High density compact could make as a result of high compression load, on the other hand, compressive strength of compact decrease when the compression load was much high. There was optimum condition to obtain the tough compact. Simulation analysis could visualize the compression behavior of compact, fine powder ratio suggest the optimum compression load for powder compact.



研究背景と目的

粉体の圧縮成形は、セラミックスや食品、製 剤等の分野において原料粉末を押し固める操作 であり、原料粉末を適切な形状や構造を有した 成形体に加工するために行われている. 原料を 型内に充填し,加圧して圧密を行うが,成形時 に不均一な粒子構造であるとその後の焼結プロ セスにおける異常粒成長や気孔の発達の要因と なり, 製品強度の低下や品質に悪影響を及ぼす ことから、成形体内の微構造が均一になるよう に成形することが求められている. 圧密時の顆 粒の変形、破砕による再配列が成形体構造に影 響を及ぼすことから,顆粒の力学特性を把握し, 適切に設計することが重要であり、 顆粒特性か ら圧縮成形時の挙動や成形体特性を予測するこ とが望まれている。粉体圧縮成形に関する実験 的な検討は古くから実施されており、 圧縮成形 過程における成型圧力と成形体密度の関係を理 論的に導く試みや(Donachie M.J. and Burr M.F., 1963)、セラミックス材料の他、金属材料を対 象とした検討(Murakoshi Y. et al., 1995) など が報告されている.実験的な検討の積み重ねに より多くの知見が報告されているが、粉体の力 学的な挙動に影響を及ぼす因子は限りなく,新 規材料の成形を試みる場合には試行錯誤的な条 件出しが未だに行われており、プロセスの効率 化の妨げとなっている.

一方で、近年の計算機能力の発展に伴い、コ ンピュータシミュレーションによる計算機科学 的な解析手法が様々な産業プロセスの現象解明 や最適化に力を発揮しており、粉体圧縮成形に おいてもシミュレーションによる解析が有効と 考えられる.シミュレーションの導入により、 単一の顆粒特性と圧縮成形時の変形、破砕を伴 う粒子挙動の関係を明らかにすることができれ ば、原料特性から最適な成形条件を決定するこ とが可能になり、実験コストの時間的、経済的 なコストの削減が期待できる他、粉体圧縮成形 に関する普遍的な理論の構築へとつながるもの と考えられる. そこで本研究では、圧縮成形過程における顆 粒挙動や顆粒特性から成形体特性を予測するた めのシミュレーションモデルの開発を目的と し、ADEM (Advanced Distinct Element Method) (Ishihara S. et al., 2014)を用いて一軸圧縮試験 で得られる顆粒特性と顆粒群の圧縮成形挙動の 関係について検討を行った(Ishihara S. et al., 2018).

研究方法

粉体の運動挙動を取り扱う計算方法として離 散要素法 (DEM: Distinct Element Method) (Cundall P.A. and Strack O.D.L., 1979)が現在最も広く用 いられている. DEM を圧縮成形に適用した報 告もなされているが、変形を考慮しない剛体球 の運動だけでは解析可能な荷重範囲に制限があ り、十分ではない、一方で、成形体内の応力分 布を,粉体層を連続体モデルとして取り扱う有 限要素法 (FEM: Finite Element Method) で解析 する検討が報告されている (Shimosaka A. et al., 2003). しかしながら, FEM では粉体流動の離 散的な性質を表現するのには不適であり、こち らも単独では十分な解析手法といい難い。離散 体としての性質を表現可能で、かつ連続体とし ての応力,変形,破砕の解析が可能な手法が必 要である. ADEM は DEM をベースとして開発 された手法であり, 球形の構成粒子の集合体で 破砕性のクラスター粒子を表現する手法であ る.近傍に存在する構成粒子同士は連結バネで 接続されており、外力に応じて伸び縮みするこ とで相互作用力が作用し、クラスター粒子内の 変形に応じた応力を計算することが可能であ る.連結バネには破断の閾値(最大ひずみ)を 設定し、閾値を超えてバネが伸びた際にバネを 破壊することとした.連結バネが破壊されると 構成粒子は従来の DEM と同様に離散体として 取り扱われるため、連続体が破砕され、破砕さ れた後の粒子挙動までをシームレスに解析する ことが可能である.本研究では,ADEMを用 いて圧縮成形過程の解析を試みる. ADEM に

おける連結バネで接続された2粒子間の相互作 用力は,法線方向,接線方向に分けて考慮する こととし,減衰を考慮するためのダッシュポッ トを並列に挿入した.連結バネによる法線方向, 接線方向の相互作用力 *F*_{n_c}, *F*_{t_c}は2粒子間の 連結バネの変位から算出し,それぞれ以下の式 で表される.

$$F_{n_c} = K_{n_c} a_n + \eta_{n_c} \frac{da_n}{dt}$$
(1)

$$F_{t_c} = K_{t_c} a_t + \eta_{t_c} \frac{\mathrm{d}a_t}{\mathrm{d}t}$$
(2)

2 粒子間の連結バネの変位を図1に示す. ここ で a は連結バネの自然長からの変位を表す. i, j の 2 粒子間の変形していない状態の相対位置 ベクトル $\overline{r_{ij}}$, 変形した後の相対位置ベクトルを $\overline{r_{ij}}$, 微小時間における j 粒子の変位ベクトルを $\overline{a_{ij}}$ とすると, それぞれ以下の式で表すことが できる.

$$\overline{a_{ij}} = \overline{r_{ij}} - \overline{r_{ij}}$$
(3)

$$\overline{a_{n}} = \left[1 - \frac{\left|\overline{r_{ij}}\right|}{\left|\overline{r_{ij}}\right|}\right] \cdot \overline{r_{ij}}'$$
(4)

$$\overline{a_{\rm t}} = \overline{a_{ij}} - \overline{a_{\rm n}} \tag{5}$$

連結バネの剛体回転を考慮するため、それぞれ の粒子は独立に角速度を計算している. 粒子の 角速度によって変形していない状態の相対位置 ベクトルr_{ij}を毎計算ステップ更新することで、 クラスター粒子の剛体回転によるひずみを除去 している. 剛体回転の計算にはクォータニオン



Fig. 1 Displacement of joint spring.

qを用いており、クォータニオンから回転行列 を求め、回転行列と相対位置ベクトルから以下 のように角速度を計算している. ある時刻 t に おけるクォータニオン q_t は、クォータニオン の微小時間における変化量 dq から式 (6) で求 められる.

$$q_t = q_{t-1} + \mathrm{d}q \tag{6}$$

角速度を求める際には,接続している2粒子間 の平均を取ると角運動量が精度よく保存でき る.接続している粒子全てにおいて同様の計算 を行い,和をとることで角速度が求まる.

$$d\omega = R_i \overrightarrow{r_{ij}} \times \frac{\left\langle \overrightarrow{r_{ij}} - \frac{1}{2} \left(R_i \overrightarrow{r_{ij0}} + R_j \overrightarrow{r_{ij0}} \right) \right\rangle}{\left| \overrightarrow{r_{ij0}}^2 \right|}$$
(7)

$$\omega_t = \omega_{t-1} + \sum \mathbf{d}\omega \tag{8}$$

ここで、doo は微小時間における角速度の変化 量、R_i, R_j は各粒子の回転行列、r_{ij0} は初期状 態における 2 粒子間の相対位置ベクトルを表 す.この初期の相対位置が連結バネの自然長で ある.本研究では、予備計算から計算の安定性 を考慮して連結バネで接続される範囲を粒子径 の 1.5 倍とし、その距離よりも近くに存在する 粒子を近傍粒子として相互作用力を計算した.

研究成果

1. 圧縮成形実験

本研究では, 圧密時の粒子挙動を視認しやす くするため, 粒子径約2mmのトッピングシュ ガーを試料として用いることとした. 図2に圧 縮成形実験の様子を示す.透明なアクリルパイ プに試料を充填し, 上部から一定の圧縮速度で 加圧した. 圧縮荷重を1000~5000Nの範囲で 変化させ, 圧縮挙動に及ぼす影響について検討 を行った. 圧縮後の成形体は円盤状の形状をし ており, 円盤の直径方向から圧縮することで成 形体の圧縮強度を計測した. 図2に圧縮前後の



Fig. 2 Photos of experimental situation and sample.



Fig. 3 Cross sectional information after compression measured by X-ray CT.

試験の様子, 圧縮後の成形体, 成形体の強度試 験の様子をしめす. 成形体の構造を観察するた めマイクロX線CT (ScanXmate-D160TS110, コムスキャンテクノ)を用いて内部構造の可視 化を行った. 図3に各成形荷重における成形体 の断面画像を示す. 成形体の厚みをHcとし, 成形体下面から可視化断面までの高さをhと し, 無次元化した可視化断面位置 h/Hc で示し た. 圧縮荷重 1000 N では圧縮後に型から取り 出す際に崩壊してしまい, 成形することができ なかった. 圧縮荷重が 2000 N の場合, 成形体



Fig. 4 Cross section filling area as a function of the height of particle compact influenced by compression load.

の粒子の割れによるクラックが鮮明に観察され る.成形体の上部と下部で比較すると、下部の 方が密に充填されていることがわかる. 背系荷 重の増加に伴い、一度クラックが生じた粒子が 圧密され、全体に押しつぶされることで空隙が 減少していることがわかる.成形体の高さ方向 の密度分布を測定するため、X線CTで得られ た画像を画像処理により二値化し, 金型の断面 積のうち試料が充填されている面積割合を測定 した. 図4に断面充填面積を示す. 図4より圧 縮荷重 5000 N の場合を除き。h/Hc = 0.75 で断 面充填面積が最大値をとることがわかる. 5000 N の場合のみ, 成形体の下部に近づくほ ど断面充填面積が増加した. 圧縮荷重が増加す ることで断面充填面積の値は全体的に増加する 傾向を示した. 円盤状の成形体の圧縮強度を オートグラフにより測定した結果を図5に示 す. 図5より圧縮荷重が増加することで成形体 の圧縮強度が増加し、圧縮荷重 4000 N で最大 値を示した. 圧縮荷重を 5000 N とすると逆に 成形体強度が低下する結果を得た.成形体の密 度が増加しているにも関わらず, 圧縮荷重 5000Nで強度が低下した原因として過負荷に よる粒子の微粉化が考えられる. 圧縮成形では、 粒子の変形による固体同士の噛みこみが成形体 の強度を発現する要因であると考えられるが. 粒子が微粉化することで固体間の架橋あるいは 結合が失われてしまったと考えられる.



Fig. 5 Relationship between compressive strength of compact and compression load.



Fig. 7 Simulation results of cross section filling area as a function of the height of particle compact influenced by compression load.



Fig. 6 Compressive behavior as a results of compression load.

2. 圧縮成形のシミュレーション

実験に用いた試料の顆粒特性を把握するため 単粒子圧縮試験を行った. ADEMにおいて,単 粒子の圧縮挙動に影響を及ぼすパラメータとし て連結バネ定数と最大ひずみの二つが知られて いる.連結バネ定数はヤング率に相関し,最大 ひずみは靱性に相関する.連結バネ定数が大き いほど硬く,最大ひずみが大きいほど壊れにく いという性状を表すことができる.単粒子圧縮 試験で得られる荷重 - ひずみ曲線を再現するよ うなシミュレーションパラメータの探索を行っ たところ,連結バネ定数の値は 9.5 × 10⁴ N/m, 最大ひずみの値は 0.0059 であった.

単粒子圧縮試験により決定されたパラメータ を用いて実験と同様の条件で圧縮成形挙動のシ ミュレーションを行った. 圧縮成形条件は実験 と同一であるが, 計算時間短縮のため圧縮速度 を実験の 10 倍の速さ(100 mm/min)として解

析を行った. ここで、クラスター粒子1個あた りの構成粒子数は694 個で、クラスター粒子数 は148 個であるため、総構成粒子数は102712 個である.図6に各圧縮荷重におけるシミュ レーション結果を示す.成形体全体の表示では 顆粒をそれぞれ識別できるように色分けを行っ ている. 圧縮荷重の増加に伴い成形体が圧密さ れて厚みが減少していることがわかる.図7に 圧縮荷重を変化させた際の各断面高さにおける 断面充填面積のシミュレーション結果を示す. いずれの圧縮荷重においても、成形体の下部ほ ど断面充填面積が高い傾向にあり、圧縮荷重が 増加するほど断面充填面積が増加した. 図5で 示した実験結果と比較すると, 全体的な傾向は 一致しているものの、充填断面面積の値を比較 すると、計算結果は実験よりも比較的小さい値 を示した. この原因として, 球形構成粒子の集 合体でクラスター粒子を表現していることか ら、構成粒子間の空隙が非充填領域すなわち粒



Fig. 8 Relationship between fine powder ratio and compression load. Compression load can divided into deformation region and breakage region.

子が存在していない領域としてカウントされた ためであると考えられる. ADEM では解析対 象を有限個の微小要素に分割して連続体解析を 行っており、クラスター粒子の状態では構成粒 子は連続体を分割する計算点として扱われる. 便宜上球形で構成粒子を表示しているがクラス ター粒子は空隙のない緻密な連続体とみなして いる. 断面充填面積の算出の際に構成粒子径を 大きくしてクラスター粒子内の空隙を埋めるこ とも考えられるが. 本来存在すべきクラスター 粒子同士の空隙を埋めることにもつながること から、今回の検討ではそのような補正は行って いない.シミュレーションにおける断面充填面 積の算出方法は今後の課題である.図8に、シ ミュレーションで計算された微粉率と圧縮荷重 の関係を示す. ここで微粉率とは、 クラスター 粒子が破砕され、構成粒子数が10以下となっ た破砕片あるいは離散粒子の割合を測定したも のである. 圧縮荷重が 2000 から 4000 N までの 範囲では、微粉率はほぼ直線的に増加している が、 圧縮荷重が 5000 N になると急激に微粉率 が増加していることがわかる. 実験的に得られ ている成形体の圧縮強度と比較して考察を行う と、低圧縮荷重の領域では、まず空隙に対して 粒子が移動する再配置が起こり、その後粒子の 変形が起こる (変形領域). この範囲での圧縮 荷重の増加は成形体強度を増加させるが、粒子 の変形する余地がなくなった後の荷重の増加, すなわち過負荷状態では粒子は破砕され微粉化 が進行してしまう(微粉化領域). この領域で の圧縮荷重の増加は成形体強度の低下を招く要 因となってしまう. ADEM によるシミュレー ション解析により, 微粉率と成形体強度に相関 関係があることが示唆された.

3. まとめ

圧縮成形において, 顆粒特性から圧密挙動や 成形体の特性をシミュレーションから予測する ことを目的とし, ADEM を用いて圧縮成形挙 動の解析を行った.成形体の内部構造をX線 CT を用いることで可視化し、粒子の破砕や成 形体高さ方向の密度分布を測定した。圧縮荷重 の増加により緻密な成形体を得られるが、圧縮 荷重が大きすぎる過負荷の状態になると成形体 の強度低下を招く実験結果を得た、シミュレー ションでは、単粒子圧縮試験から粒子の圧縮特 性の把握を行い、実験結果にフィッティングす ることでシミュレーションパラメータを決定し た. 単粒子圧縮試験で決定されたパラメータを 用いて圧縮成形のシミュレーションを行い、圧 縮荷重の増加による粒子の破砕挙動を観察でき ることを確認した.シミュレーションから求め られる微粉率と成形体強度に相関関係が見出さ れ、計算から成形体の特性を予測できる可能性 が示唆された.

参考文献

- Cundall P.A., Strack O.D.L., A discrete numerical model for granular assemblies, Geotechnique, 29 (1979) 47–65.
- Donachie M.J., Burr Jr. M.F., Effects of pressing on metal powders, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 15 (1963) 849–854. DOI: https://doi. org/10.1007/BF03397262
- Ishihara S., Zhang Q., Kano J., ADEM simulation of particle breakage behavior, Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 51 (2014) 407–414. DOI: 10.4164/ sptj.51.407
- Ishihara S., Kushimoto K., Kano J., Naito M., ADEM simulation for the analysis of breakage behavior of powder compact, Journal of the Society of Powder Technology,

Japan, 55 (2018) 492–498. DOI: 10.4164/sptj.55.492 Murakoshi Y., Sano T., Boey F.Y.C., Khor K.A., Dynamic compaction of Al-Li alloy composites using preform, Journal of Materials Processing Technology, 48 (1995) 407–412. DOI: https://doi.org/10.1016/0924-0136(94) 01676-R

Shimosaka A., Suzukawa T., Shirakawa Y., Hidaka J., Design of granules for homogeneous green compacts, Kagaku Kogaku Ronbunshu, 29 (2003) 802–810. DOI: https:// doi.org/10.1252/kakoronbunshu.29.802

外部発表成果

口頭・ポスター発表

- 1. 石原 真吾,加納 純也,"内部構造を考慮し た粒子破砕のシミュレーション",粉体工学 会 2017 年度春期研究発表会.
- 2. 石原 真吾, 加納 純也, "単粒子破砕強度か らの粒子群破砕特性の予測", 粉体工学会

2016年度春期研究発表会.

- 3. 石原 真吾, "ADEM シミュレーションによ る粉体圧縮成形における粉化・圧密挙動の 解析", 粉体工学会 2018 年度春期研究発表 会.
- 4. 石原 真吾,加納 純也, "粉体圧縮成形にお ける圧密挙動の ADEM シミュレーション", 粉体工学会第 53 回技術討論会.



研究助成 成果報告

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

16103

アニオン包接結晶をコアに持つアパタイトナノ結晶の開発

Fabrication of Apatite Nanocrystals on the Surface of C12A7 Crystal

研究代表者 Research leader: 稲田 幹 Miki INADA

> 九州大学中央分析センター 准教授 Center of Advanced Instrumental Analysis, Kyushu University, Associate Professor E-mail: inada.miki.300@m.kyushu-u.ac.jp

抄 録

本研究は、アニオンを包接した12CaO·7Al₂O₃(C12A7)多孔体表面をアパタイト結晶で被覆した 新規コア-シェル結晶を開発することを目的に行った.計画では、①C12A7ナノ結晶を合成し、 ②表面をアパタイト化してコアーシェル結晶を作製し、③擬似体液浸漬法により生体親和性の評価 を行う予定であったが、① C12A7 多孔質ナノ結晶の開発についてのみ達成できた. C12A7 前駆体 であるハイドロガーネットを合成するため、Ca(OH)2 ゾルと Al(OH), ゾルを混合・熟成した.得ら れたハイドロガーネットの熱処理により水酸基の脱離に伴う多孔質化とともに C12A7の結晶化が 起こり、50 m²/g を超える比表面積を有する高結晶な多孔質 C12A7 粒子の開発に成功した.これま でのどの報告よりも高い比表面積を達成でき、本研究の目的に沿った結果であった.

ABSTRACT

12CaO·7Al₂O₃ (C12A7) is composed of cationic cages in which various anions are incorporated. Conventionally, most of reported C12A7 were synthesized by solid state reaction at high temperature above 1200°C using starting reagents such as CaCO₃ and γ -Al₂O₃. This strict heating condition causes the undesirable problems such as increase of the C12A7 particle size and decrease of specific surface area (SSA). Liquid phase process is one of the potential methods of synthesis of C12A7 fine particles with high SSA, which does not require high temperature for heat treatment. In this study, C12A7 porous particles were synthesized from $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ (hydrogarnet) as precursor prepared by liquid phase process. The synthesized C12A7 were cubic-shaped particles with porous surfaces and the SSA reached the maximum at $55 \text{ m}^2/\text{g}.$

研究背景と目的

マイエナイト 12CaO·7Al₂O₃(以下 C12A7) 結晶は正電荷を帯びたケージ構造内に種々の陰 イオン (F, CL, OH, O²⁻, O₂⁻, O⁻, S²⁻, H⁻ た C12A7 エレクトライドは, 電子放出素子や

など)を包接する結晶である(図1).アニオ ン置換された C12A7 は化学量論組成の C12A7 とは、大きく異なる特性を示し、さまざまな分 野で応用が期待されている.特にe-を包接し




Fig. 1 Unit cell of C12A7 crystal. Spheres indicate Ca, Al and O elements in descending order.

還元触媒としての利用が期待されており,高比 表面積化が望まれている. C12A7 は従来,固 相法により 1200℃以上の高温で合成されてお り,得られる C12A7 は粗粒で比表面積が低い (~数 m²/g).粉体を得るには粉砕が必要であ り,表面に欠陥が導入されるため特性の低下を 生じる問題がある.

C12A7 の Ca サイトを全て Sr に置換した物 質 12SrO·7Al₂O₃(以下 S12A7)は、C12A7 と ほぼ同様の結晶構造を持つが、SrO-Al₂O₃系の 準安定相であることから C12A7 に比べて合成 が難しいとされていた。Hayashi らは S12A7 固 相合成において温度変化に伴った主相変化を調 査し、3SrO·Al₂O₃·6H₂O(S3AH6、Sr-ハイドロ ガーネット)が S12A7 前駆体であることを見 出した^[1]. C12A7 系でも同様な現象が起きる と考え、本研究では C12A7 前駆体として 3CaO·Al₂O₃·6H₂O(C3AH6、ハイドロガーネッ ト)を液相合成し、C12A7 の高比表面積化を 目的とした.

さらに、C12A7表面をアパタイト結晶で被 覆させ、C12A7が包接するアニオン種によっ て表面に析出するアパタイトシェルの組成が変 化し、コアーシェル間に静電的な分極を持たせ てアパタイトの特性向上を図ることを目的とし た、ハイドロキシアパタイト Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ に代表されるアパタイト化合物は、人工骨や歯 科材料、DNA 精製カラムに利用されている. OH⁻サイトは様々のアニオンに置換でき、アニ オン種によってアパタイトの生体親和性や吸着 特性などが変化する.アニオン包接結晶をコア にすることでアパタイトの組成変化とコアー シェル分極効果による特性向上を期待したが, 本研究ではアパタイトを C12A7 表面に合成す ることができず,本項については未達成である.

研究方法

三五らにより報告された常圧水溶液法によっ て C12A7 前駆体であるハイドロガーネットを 合成した^[2]. 粒径の異なる水酸化カルシウム Ca(OH), と水酸化アルミニウム Al(OH), を出発 物質として用いた. 市販の Ca(OH)₂ と Al(OH)₃ を粗粒(Coarse)な出発原料と定義した、微粒 (Fine) 原料である水酸化物ゾルは次のように 調整した. 硝酸カルシウム4水和物と硝酸アル ミニウム9水和物をモル比で Ca/Al=3 となる ように秤量し、それぞれ純水に溶解させた. Ca-OH 水溶液に 10 M 水酸化ナトリウム水溶液 を, Al-OH 水溶液に 25% アンモニア水溶液を 加え 20 分間攪拌した.得られた Ca(OH), 沈殿 はデカンテーションにより、Al(OH)3 沈殿は遠 心分離により、分離、洗浄した. Ca(OH), と Al(OH)₃を混合し,水を加えて 100°C で 1-5 時 間還流後、ブフナー漏斗で吸引ろ過し、一晩真 空乾燥した.得られた乾燥粉末を500-900°C で1-6時間焼成した後,副生成相であるCaO を除去するため 0.1 M NH₄Cl/MeOH 溶液で洗浄 し, C12A7 粉末を得た. 得られた試料は XRD, SEM, N₂吸脱着測定により評価した.

研究成果

Ca(OH)₂ と Al(OH)₃ の混合分散溶液を加熱 したところ, 原料である Ca(OH)₂ とともに ハイドロガーネットと CaCO₃水和物 (C3A2·CaCO₃·H24, C3A·CaCO₃·H11) が確認さ れた(図 2(I)). 焼成後は C12A7 と CaO のピー クが確認され(図 2(II)), CaO を 0.1 M NH₄Cl/ MeOH 溶液を用いて除去することで C12A7 単 相が得られた. 原料粒子と 900°C で 6 時間焼成 した試料の SEM 像を図 3 に示す. 粗大な市販 Al(OH)₃ を用いると不定形粒子が, 微粒 Al(OH)₃ を用いると一辺が 1–2 mm 程度の立方体粒子が 生成した. 生成粒子の形態は, Ca(OH)₂ 粒径と は 関 係 な く Al(OH)₃ 粒 径 の み に 依 存 し, Al(OH)₃ の粒径が小さい場合にハイドロガー ネットの自形である立方状粒子が生成した.

微粒 Al(OH)₃ を用いて生成したハイドロガー ネットは平滑な表面を持つ粒子であったが,焼 成後に CaO を溶解除去することで表面に 100-200 nm 程度の孔が生成した(図4).立方状多 孔体の BET 比表面積は最大で 55 m²/g を示し, 固相法で合成した C12A7 の比表面積(1 m²/g) と比べ,飛躍的に高かった.これらのことから, 熱処理過程で前駆体であるハイドロガーネット



Fig. 2 XRD of (I) as-prepared and (II) heat-treated samples. The samples were prepared from (a) Coarse Ca-OH and Coarse Al-OH, (b) Fine Ca-OH sol and Coarse Al-OH, (c) Coarse Ca-OH and Fine Al-OH sol, and (d) Fine Ca-OH sol and Fine Al-OH sol, respectively.



Fig. 3 SEM images of sources and heat-treated samples.



Fig. 4 SEM images of heat-treated particles after removal of CaO.

から C12A7 と CaO が,不純物である Ca(OH)₂ や CaCO₃ から CaO が 生 成 し,0.1 M NH₄Cl/ MeOH 溶液によって CaO が溶解除去されるこ とで C12A7 が単相として得られたこと,また, ハイドロガーネットの熱分解ではスピノーダル 分解のような現象が起きることが示唆された.

なお,得られた C12A7 立方状多孔体をリン 酸溶液に浸漬し,表面へのアパタイト析出を試 みたが,合成条件を見出せず,アパタイト生成 には至らなかった.今後の課題としたい.

参考文献

- Hayashi K., Ueda N., Matsuishi S., Hirano M., Kamiya T., Hosono H., Solid state syntheses of 12SrO·7Al₂O₃ and formation of high density oxygen radical anions, O⁻ and O₂, Chemistry of Materials, 20 (2008) 5987– 5996. DOI: 10.1021/cm800666p
- [2] Sango H., Miyakawa T., Synthesis of 3CaO·Al₂O₃·6H₂O in aqueous solution under the atmospheric pressure and rehydration of their thermal decomposition products, Gypsum & Lime, 1987 (1987) 88–98. DOI: 10.11451/ mukimate1953.1987.88



口頭・ポスター発表

- 守谷 静香,稲田 幹,榎本 尚也,林 克郎, "C12A7 微粒子の液相合成とエレクトライド 化",日本セラミックス協会 2016 年年会, 2016 年 3 月(口頭発表).
- 2. 守谷 静香, 稲田 幹, 長谷川 丈二, 榎本 尚也,

林 克郎, "ハイドロガーネット前駆体の液 相合成と C12A7 エレクトライドの作製", 第 55 回セラミックス基礎科学討論会, 2017 年 1 月(口頭発表).

 稲田 幹,守谷 静香,榎本 尚也,林 克郎,"ハ イドロガーネット前駆体を経由したアニオ ン包接結晶 C12A7 の開発",2017 年度セラ ミックス総合研究会,2017 年9月(口頭発表). 研究助成 成果報告 ホソカワ粉体工学振興財団年報 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT



16104

スピネルフェライトナノ粒子の誘導加熱温度の制御

Temperature Control in Induction Heating of Spinel Ferrite Nanoparticles



研究代表者 Research leader: 岩崎 智宏 Tomohiro IWASAKI 大阪府立大学大学院工学研究科 准教授 Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Associate Professor E-mail: iwasaki@chemeng.osakafu-u.ac.jp

抄 録

磁気ハイパーサーミア(磁気温熱療法)は誘導加熱特性をもつ磁性ナノ粒子を用いたがん治療法で あり,がん組織に集積させた磁性ナノ粒子を交流磁場により加熱し,正常細胞よりも熱耐性の低い がん細胞のみを死滅させる.したがって,磁気ハイパーサーミアでは磁性ナノ粒子の誘導加熱の制 御が極めて重要である.そこで本研究では,優れた生体適合性と誘導加熱特性をもつマグネシウム 亜鉛フェライトを磁性ナノ粒子のモデルに用い,その粒子径と磁性流体における凝集・分散が誘導 加熱に及ぼす影響について実験的および数値的に検討した.その結果,クエン酸イオンと非イオン 性界面活性剤を含むマグネシウム亜鉛フェライト磁性流体は3以下のpHでナノ粒子の凝集が生じ, 分散状態に比べて発熱の低下が見られたことから,誘導加熱の制御では磁性ナノ粒子の粒子径だけ でなく凝集・分散状態が重要な操作因子であることがわかった.

ABSTRACT

The effects of particle diameter and aggregation of magnetic nanoparticles as heating mediator on the induction heating of magnetic fluids in an alternating magnetic field have been studied experimentally and numerically. As a model magnetic material, magnesium zinc ferrite nanoparticles, which are biocompatible and have excellent induction heating properties, were used. The magnesium zinc ferrite nanoparticles were synthesized via mechanochemical treatment of the precursor, followed by aging. The water-based magnetic fluids consisting of the magnesium zinc ferrite nanoparticles with different diameters were prepared using aqueous solutions including citrate ion and nonionic surfactant as anti-aggregating agent. The magnetic fluids that the nanoparticles were well dispersed showed a relatively large temperature increase rate. On the other hand, when the nanoparticles aggregated at low pH conditions, the temperature increase rate reduced, which was also numerically confirmed. The results demonstrated that not only the particle diameter but also the aggregation/dispersion conditions could be the important factors controlling the induction heating properties.

研究背景と目的

がんは 1981 年以降で日本人の死因順位の第 1位となっており、がんによる死亡者は年々増 加している.がんの治療法のうち、科学的根拠 に基づいて最良の治療法とされている標準治療 は, 現時点で外科手術, 薬物療法, 放射線療法 の3つである.近年では新しい治療法の1つと して、がん細胞の熱耐性が正常細胞より低い性 質を利用したハイパーサーミア(温熱治療)が 注目されており、標準治療に比べて患者の身体 的,精神的負担が小さいなどの利点がある.現 在の臨床段階にあるハイパーサーミアでは、ラ ジオ波を照射し、誘電加熱により患者の体温を 上げる手法が用いられている (Nakagawa et al., 2010). この方法では、がん細胞だけでなく正 常組織も加温されるため、正常組織の温度が過 度に上昇しないように、がん部位の温度の上限 は43℃とされている.しかし、細胞殺傷効果 は温度を1℃上げると指数関数的に増大する ため、治療効果を大きくするには、がん部位の みを選択的に加温できる技術が必要である. そ こで、誘導加熱特性をもつ磁性ナノ粒子を用い た磁気ハイパーサーミアに関する検討が近年盛 んに行われている.

一般に,磁気ハイパーサーミアとは数十 nm 以下の磁性ナノ粒子を磁性流体として静脈注射 し,がん部位に集積させることで,外部磁場に より患部のみを加熱することができる治療法で ある.したがって,磁気ハイパーサーミアでは 磁性ナノ粒子の誘導加熱の制御が極めて重要で ある.

誘導加熱特性をもつ磁性ナノ粒子が交流磁場 に置かれた場合,磁気モーメントの緩和の遅れ に起因して発熱する(Rosensweig, 2002).磁気 モーメントの緩和機構には,粒子内部の磁気 モーメントのみが回転して外部磁場に追従しよ うとする Néel 緩和機構と,粒子自体の回転に より緩和する Brown 緩和機構がある. Néel 緩 和機構の場合,数 nm の粒子径の違いにより粒 子の発熱量が大きく異なり,発熱量が最大とな る粒子径の最適値があるため、粒子径の制御に 関する研究が広く行われてきた(Jeyadevan, 2010; Murase et al., 2011). 一方, Brown 緩和機 構では、粒子自体の回転により緩和するため、 一次粒子および凝集体で緩和の遅れが異なる. さらに、凝集体を構成する各粒子の磁気モーメ ントの向きや、凝集体形状に起因する回転の難 易が異なると、緩和の遅れも異なると考えられ る. そのため、粒子の凝集状態により Brown 緩和機構の緩和時間が変化し、Néel 緩和時間 と Brown 緩和時間の調和平均で与えられる実 効緩和時間も変化するため、発熱量は粒子の凝 集状態に強く依存すると考えられる.

そこで本研究では、優れた生体適合性と誘導 加熱特性をもつマグネシウム亜鉛 (Mg-Zn)フェ ライト (Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄,以下 MZF と略す) (Hirosawa et al., 2017)を磁性ナノ粒子のモデル に用い、その凝集・分散が誘導加熱に及ぼす影 響を検討した。

研究方法

MZF ナノ粒子の合成では、塩化鉄(III)六 水和物 5.4 mmol. 塩化マグネシウム六水和物 1.35 mmol, 塩化亜鉛 1.35 mmol をイオン交換水 57.5 mL に溶解し、これに 1 mol/L 水酸化ナト リウム水溶液 32.4 mL を添加して各金属イオン の水酸化物を共沈させた後、凝集抑制剤として クエン酸三ナトリウム二水和物 5.4 mmol を添 加して出発溶液を調製した.これを直径 3.2 mm のステンレス鋼 (SUS304) 製ボールを充填し た転動ボールミル容器(SUS304製,内径 90 mm, 奥行き 80 mm, 容量 500 mL, ボール 充填率 40%) に入れ、容器内の気相をアルゴン で置換して密封した後,容器回転速度 140 rpm で24hの湿式ミリング処理を行った(Nishimoto et al., 2017). ミリング後に得られた懸濁液を 110℃で24hの加熱熟成を行った後,得られた 沈殿の洗浄および固液分離を行うことで MZF 磁性流体を調製した。なお、この磁性流体を 80°Cの空気中で乾燥させ、粉末 X 線回折(XRD)



Fig. 1 XRD pattern of the MZF nanoparticles.

装置(Shimadzu, XRD-6100, Cu-Ka線)を用 いて回折強度の測定を行うことで, MZF フェ ライトの均一相の生成を確認した(図1). さ らに, MZF の最大回折強度を示す(311)面(回 折角 2θ = 35.4°)の回折データを代表値として Scherrer 式により結晶子径を算出したところ, 9.1 nm であった.

粒子径分布およびゼータ電位の測定では,得 られた磁性流体を1wt%のクエン酸三ナトリ ウムと1wt%の非イオン性界面活性剤(Triton X-100)を含む水溶液で希釈して粒子濃度を調 整(粒子径分布測定:1.4×10⁻²wt%,ゼータ 電位測定:1.1×10⁻²wt%)し,一定のイオン 強度(粒子径分布測定:25 mmol/L,ゼータ電 位測定:17 mmol/L)となるように塩酸および 水酸化ナトリウム水溶液により pH 調整を行っ た後,動的光散乱式粒子径測定装置(Malvern, Zetasizer Nano ZS)を用いて体積基準の粒子径 分布およびゼータ電位を測定し,凝集・分散状 態を評価した.

また, 試料の誘導加熱特性を評価するため, 調製した磁性流体を粒子濃度11 wt% に濃縮し, クエン酸三ナトリウム (5 wt%) と非イオン性 界面活性剤 (Triton X-100, 1 wt%) を添加した後, 超音波照射により再分散させ, pH を塩酸で調 整した. 交流磁場発生装置は, 高周波電源 (THAMWAY, T162-5723), 手 動 整 合 器 (THAMWAY, T020-5723), 銅管(直径4 mm, 内径3 mm) を 21 回巻いたコイル(直径 70 mm) で構成され, コイル内部を流れる冷却 水によりコイル自体の発熱を抑制した. なお, 実験では交流磁場の周波数と強度をそれぞれ 600 kHz と 5 kA/m とした. 誘導加熱特性の指 標として, 単位質量の粒子が単位時間あたりに 発 生 す る 熱 量 を 表 す 比 吸 収 率 (specific absorption rate: SAR) [W/g] を式(1) により算 出した.

$$SAR = \frac{mC_{pf} + (1 - m)C_{pw}}{m} \left(\frac{dT}{dt}\right)_{max}$$
(1)

ここで、 C_{pf} [J/(K·g)] (=0.68 J/(K·g)) と C_{pw} [J/(K·g)] はそれぞれ MZF と水の比熱容量、m [–] は懸濁液における MZF ナノ粒子の質量分率、 (dT/dt)_{max} [K/s] は光ファイバー温度計 (FISO Technologies, FTI-10) により測定した温度上昇 曲線での最大温度勾配である。

研究成果

MZF ナノ粒子の希薄懸濁液では pH ≥ 4 で ゼータ電位が大きくなり, MZF ナノ粒子は良 好に分散したが, pH ≤ 3 では凝集する傾向が 見られた(図 2). そこで, pH = 3.0 および 8.0 の高濃度懸濁液について誘導加熱特性を評価し たところ,前者の場合は SAR = 14.5 W/g であっ たのに対し,後者では SAR = 17.5 W/g となった (図 3). これらの懸濁液は同一の MZF ナノ粒 子で構成されているため, Néel 緩和は同様と 考えられることから,凝集による Brown 緩和 の変化によって SAR が変動したと考えられる.

ここで,磁性ナノ粒子の凝集による誘導加熱 の変化を数値的に解析した. Rosensweig (2002) の誘導加熱理論により,交流磁場中の磁性流体 の発熱量 P[W/g] は次式で表される.

$$P = \frac{1}{2}\omega\mu_0\chi_0 H^2 \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}$$
(2)

ここで、 ω [rad/s] は印加された外部磁場の角周 波数、 μ_0 [H/m] は真空の透磁率、 χ_0 [m³/kg] は 質量磁化率、H [A/m] は印加磁場の振幅である.



Fig. 2 pH dependence of median diameter and zeta potential of the MZF nanoparticles in dilute suspensions.



Fig. 3 Influence of pH on induction heating properties of the concentrated MZF nanoparticle fluid.

 τ [s] は実効緩和時間であり, Néel 緩和時間 τ_N [s] と Brown 緩和時間 τ_B [s] の調和平均で与えられる.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\rm N}} + \frac{1}{\tau_{\rm B}} \tag{3}$$

さらに,
$$\tau_{
m N}$$
と $\tau_{
m B}$ はそれぞれ次式で表される.

$$\tau_{\rm N} = \tau_0 \exp\left(\frac{\pi K}{6k_{\rm B}T} D^3\right) \tag{4}$$

$$\tau_{\rm B} = \frac{\pi \eta}{2k_{\rm B}T} D_{\rm H}^{3} \tag{5}$$

ここで、 τ_0 [s] は緩和時間定数、K [J/m³] は磁気 異方定数、 k_B [J/K] はボルツマン定数(=1.38 × 10⁻²³ J/K)、D [m] は粒子径、 η [Pa·s] は溶媒の 粘性係数、T [K] は温度、 D_H [m] は粒子の流体 力学的直径である。

磁性流体が分散した磁性ナノ粒子の一次粒子 群で構成される場合,粒子径Dと流体力学的 直径 $D_{\rm H}$ がどちらも一次粒子径 $D_{\rm 1}$ [m]に等しい と考えると,式(4),式(5)を用いて一次粒子 の $\tau_{\rm N}$ と $\tau_{\rm B}$ は,

$$\tau_{\rm N} = \tau_0 \exp\left(\frac{\pi K}{6k_{\rm B}T} D_{\rm I}^{3}\right) \tag{6}$$

$$\tau_{\rm B} = \frac{\pi\eta}{2k_{\rm B}T} D_{\rm l}^{3} \tag{7}$$

となる.一方,磁性ナノ粒子が流体中で凝集体 を形成する場合,凝集体を構成する一次粒子の 粒子径を $D = D_1$ [m],凝集体の流体力学的直径 を $D_{\rm H} = D_{\rm agg}$ [m] として同様に $\tau_{\rm N}$ と $\tau_{\rm B}$ を求める と、 $\tau_{\rm N}$ は式(6)で与えられるが、 $\tau_{\rm B}$ は式(8)で 表される.

$$\tau_{\rm B} = \frac{\pi \eta}{2k_{\rm B}T} D_{\rm agg}^3 \tag{8}$$

これらの式より,式(3)を用いて一次粒子と凝 集体の実効緩和時間 τ_1 [s], τ_{agg} [s] をそれぞれ 求め,式(2)より一次粒子の発熱量 P_1 [W/g] に 対する凝集体の発熱量 P_{agg} [W/g]の比 P_{agg}/P_1 は 次式で与えられる.

$$\frac{P_{\text{agg}}}{P_1} = \frac{\frac{\omega \tau_{\text{agg}}}{1 + \omega^2 \tau_{\text{agg}}^2}}{\frac{\omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2}}$$
(9)



Fig. 4 Theoretical curves of induction heating ratio as a function of diameter ratio of aggregate to primary particle of MZF ($K = 15 \text{ kJ/m}^3$, $\omega = 3.8 \times 10^6 \text{ rad/s}$, $\tau_0 = 1.0 \times 10^{-9} \text{ s}$, T = 300 K, $\eta = 8.9 \times 10^{-4} \text{ Pa·s}$).

ここで、一次粒子径が $D_1 = 6 \sim 15$ nm の範囲 において、一次粒子に対する凝集体の粒子径比 D_{agg}/D_1 に対して発熱量比 P_{agg}/P_1 をプロットす ると、図4が得られた.なお、MZFの磁気異 方定数Kは、異なる結晶子径をもつ試料を種々 の条件で合成し、それらの SAR より実験的に $K = 15 \text{ kJ/m}^3$ と決定した. $P_{agg}/P_1 \ge D_{agg}/D_1$ の 関係は D_1 に対して複雑に変化し、Brown 緩和 機構による発熱がほとんどない、比較的小さい 一次粒子径の範囲($D_1 = 6 \sim 14 \text{ nm}$)では、凝 集により誘導加熱が増大することがわかった. しかし, Brown 緩和が支配的な,比較的大きい 粒子径の範囲 ($D_1 = 14.5 \sim 15 \text{ nm}$)では,凝集 により誘導加熱が低下することが示唆された.

参考文献

- Hirosawa F., Iwasaki T., Watano S., Synthesis and magnetic induction heating properties of Gd-substituted Mg–Zn ferrite nanoparticles, Applied Nanoscience, 7 (2017) 209–214. DOI: 10.1007/s13204-017-0566-y
- Jeyadevan B., Present status and prospects of magnetite nanoparticles-based hyperthermia, Journal of the Ceramic Society of Japan, 118 (2010) 391–401. DOI: 10.2109/jcersj2.118.391
- Murase K., Oonoki J., Takata H., Song R., Angraini A., Ausanai P., Matsushita T., Simulation and experimental studies on magnetic hyperthermia with use of superparamagnetic iron oxide nanoparticles, Radiological Physics and Technology, 4 (2011) 194–202. DOI: 10.1007/s12194-011-0123-4
- Nakagawa T., Seino S., Yamamoto T.A., Abe M., Biomedical applications of magnetic beads, Journal of Cryogenics and Superconductivity Society of Japan, 45 (2010) 436–443. DOI: 10.2221/jcsj.45.436
- Nishimoto S., Iwasaki T., Watano S., Mechanochemical preparation of water-based magnesium ferrite magnetic fluids, 19th SCEJ Student Meeting, Toyonaka (2017) N04.
- Rosensweig R.E., Heating magnetic fluid with alternating magnetic field, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 252 (2002) 370–374. DOI: 10.1016/S0304-8853(02)00706-0

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 香山 実希, 岩崎 智宏, 西本 周平, 岩田 政司,

"マグネシウム亜鉛フェライトナノ粒子の合成と誘導加熱特性", 化学工学会第83年会 (Osaka, Mar. 13–15, 2018) PE332.



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



16105

赤外遮蔽機能を有する光触媒粉体の創製

Synthesis of Photocatalytic Powders with Infrared Light Shielding Property



研究代表者 Research leader: 股 澍 Shu YIN

東北大学多元物質科学研究所 教授 IMRAM, Tohoku University, Professor E-mail: shuyin@tagen.tohoku.ac.jp

抄 録

本研究はタングステンブロンズやタングステンサブオキサイド等のタングステンベース赤外線遮蔽 機能粉体材料を環境に優しいソフトケミカルプロセスによって創成し,ナノ・マイクロ構造の制御 を行い,赤外線遮蔽材料の高機能化を実現すると共に,光触媒ナノ粉体材料との複合化を行い,マ ルチ機能性光触媒機能を実現した.更に粉体機能材料を用い,マルチ機能性光触媒薄膜を調製した. 薄膜は可視光のみを透過させ,有害な紫外線をカットし,赤外線熱効果を遮断し,環境浄化性能を 持つマルチ機能性を有するスマートウィンドウとしてのポテンシャルを示した.本研究のコンセプ トは様々な光触媒材料への適用が可能であり,赤外線遮蔽等の新規機能を付与した光触媒複合材料 は,新規な建築材料への潜在的用途を示し,マルチ機能性スマートウィンドウ材料としての応用が 期待される.

ABSTRACT

In this research, the synthesis of tungsten-based infrared shielding materials such as tungsten bronze and tungsten sub-oxide was carried out by an environment-friendly soft chemical process. The nano- and microstructure was also controlled in order to improve their infrared shielding functionality. Furthermore, their composites with photocatalyst nanoparticles were also prepared to realize the multifunctionality of photocatalytic materials. Also the photocatalyst thin films were synthesized by using the functional composite particle materials. It is expected that the multi-functionality consists of visible light transparency, ultraviolet rays/infrared light shielding and environmental purification effects can be realized. The concept of the present research can be applied to various photocatalyst materials. The photocatalytic composite materials imparted with infrared light shielding functionality show great potential on novel building material applications, and are expected to be applied as multifunctional smart window materials.



研究背景と目的

製造業に広く利用される燃焼機器より発生した窒素酸化物などは、大気汚染の主な原因になっている.一方、光触媒は自然光エネルギーを利用し、汚染大気を継続的に浄化できることが注目される.酸化チタンに代表される光触媒は、一般的に単一機能しか持たず、光触媒材料に赤外線遮蔽機能を付加させることによって、新しい複合機能を有するスマートウィンドウ材料として期待される.本研究は、機能性材料を環境に優しいソフトケミカルプロセスによって 創成し、精密な形態と粒子サイズが制御されたタングステンベース赤外線遮蔽機能粉体材料の ナノ・マイクロ構造を制御すると共に、光触媒 ナノ粉体材料との複合化を行い、光触媒材料のマルチ高度機能性の実現と性能集約を行った.

研究方法

これまで、通常の水熱反応によるタングステ ンブロンズ構造タングステンベース機能材料の 合成では、イオン半径の大きな Cs を用いた場 合. タングステンブロンズのトンネル構造に Cs が入りにくく、合成したタングステン酸化 合物は、粒子形態に秩序の乱れが出やすく、不 均一な形態でサイズの大きな粒子となり、大き な粒子による光の散乱が激しく.優れた光化学 特性を有する薄膜の合成は困難であった (Liu J. et al., 2010). 近年, 我々はエタノール-酢酸混 合溶媒のエステル化反応により粒子成長に大き く影響を与える水分子をゆっくり放出できるソ ルボサーマルプロセス (Water Controlled– Release Solvothermal Process (WCRSP)) を開発 し, WCl₆のエタノール溶液 50 ml に CsOH を 添加し均一な溶液が得られた後 (Cs:W= 0.33:1, [W⁶⁺]=0.015 M), 10 ml の酢酸と共に, 100 mlのテフロン内張りステンレス製耐圧封 管に封入し、所定温度で所定時間加熱すること によって、均一なロッド状 Cs_xWO₃ ナノ粒子の 合成に成功した (Guo C. et al., 2013; 殷ら,

2018). 本研究は, WCRSP プロセスを用い, 様々 なアルカリ金属イオンを含むタングステンブロ ンズの合成を行った.更に、Nb-TiO2も同様の プロセスを用いて合成に成功した(Asakura Y. et al., 2018). 2 mM のチタンテトライソプロポ キシドを酢酸/エタノール混合溶媒 60 ml 中に 加えた後,Nbドープ量が15mol.%となるよう にニオブ (V) ペンタエトキシドを添加し, 30 min 撹拌した後, 240°C で 24 h 反応させる ことによって、異なる粒子サイズを有する Nb-TiO,を合成した.また、上記プロセスで合成 した機能性粒子をジルコニアビーズと共にエタ ノール/コロジオン中に入れ, 600 rpm で 24 h 撹拌し、分散液を作成した. ドクターブレード 手法を用い、厚み 12.5 µm の薄膜を製膜した。 特性評価として,赤外線遮蔽能力及び deNO_x 光触媒活性の評価を行った.

研究成果

タングステンブロンズ構造等を有する混合原 子価状態は物質を構成する同種原子が異なる価 数・電子状態を持つ化合物であり、構造変化を 伴わない混合原子価状態では異なる酸化数原子 間で電子が遷移し、電荷移動が生じることによ り、原子価が時間的及び空間的に変動する原子 価揺動が起き、混合原子価状態に由来する新規 物理化学特性が期待される(Zhou C. et al., 2010).タングステン系混合原子価状態化合物 はW⁵⁺とW⁶⁺が共存するケースが多く、自由 電子がW⁵⁺とW⁶⁺間往来し、ポーラロンの効 果により分極が生じ、赤外領域における吸収や 導電性をもたらし、赤外線遮蔽材料機能を示し、 スマートウィンドウ材料としての利用が期待さ れる(Yin S. et al., 2018).

アルコールとカルボン酸のエステル化反応に よる水分子をゆっくり放出する新規プロセス (WCRSP)を利用し、ナノサイズ M_xWO_3 (M =アルカリ金属元素等)及び異なる粒子サイズ の $W_{18}O_{19}$ 合成ができる. $W_{18}O_{19}$ の場合、粒子 サイズを小さくなることによって、赤外遮蔽特 性が向上したことが確認できる(図1). 混合 原子価状態化合物の粒子サイズを減少すること によって,表面ポーラロンの効果が強くなり, 赤外線遮蔽効果が顕著になることを突き止め た.尚,粒子サイズの減少に伴い,光の散乱が 減少し,可視光における透過率(透明性)の向 上にもつながり,材料としての更なる機能性向 上が期待できる.

光触媒である酸化チタンや酸化亜鉛は優れた 光触媒活性を有し、車排気ガスに含まれる NO_x や建築内装材に含まれるアセトアルデヒド等の 気相汚染物質を光の力で除去できるが、赤外線 遮蔽特性を全く示さない. タングステンベース 混合原子価状態化合物に酸化亜鉛やニオブドー プ酸化チタン等の光触媒ナノ粒子と複合化さ せることによって,800 nm 以上の赤外領域に 優れた赤外遮蔽性能を示すと同時に、可視光透 明性及び光照射における deNOx 能力を確保で きる.これにより、赤外線遮蔽及び光触媒特性 を併せ持つマルチ機能性光触媒コンポジット 粉体を創製できる.更に、コンポジット粉体を ドクターブレード法により薄膜を合成し、均一 なナノ粒子を利用することによって,優れた可 視光透明性を実現できると共に、紫外線領域及 び広範囲な赤外領域に渡って、優れた光遮蔽特 性が確認された. 厚み 12.5 µm の薄膜では, 優



Fig. 1 SEM images and transmittance spectra of mixed valence state W₁₈O₄₉ particles with controllable particle size synthesized by novel water controlled - release solvothermal process (WCRSP).

れた可視光透明性を示し、光照射による優れ た deNO_x 除去能力を有することが確認された (図 2-A).尚、< 300 nm の紫外領域及び 780– 2700 nm の広範囲な赤外領域に渡って、優れた 光遮蔽特性が確認された(図 2-B).本手法の 有効性を確認するため、Cs_xWO₃ だけではなく、 様々な組成についても検証を行い、図 2 に示し た通り、M_xWO₃ (M = NH₄, K, Rb)等について も、その有効性が確認できる.合成した薄膜は 優れた deNO_x 光触媒性能と赤外線遮蔽特性を 併せ持つことに成功した(Liu T. et al., 2016; Wu X. et al., 2017).また、ハロゲンランプ照射に より温度上昇シミュレーションでは、石英ガラ ス(ブランク)或は ITO ガラスに比べ、複合 ナノ粒子 Rb_xWO₃/ZnO の薄膜は、優れた温度



Fig. 2 (A) Photocatalytic deNO_x activities; and (B) Transmittance spectra of M_xWO₃/ZnO (M = K, Rb, NH₄) composite films together with corresponding pure M_xWO₃ and ZnO.



Fig. 3 Simulated heat ray shielding test, using the boxes covered by quartz glass, ITO and Rb_xWO₃/ZnO composite thin films.

上昇抑制効果を示し、スマートウィンドウ材料 として応用可能であることを示唆した(図3).

光触媒材料と赤外線遮蔽材料について、通常 の複合化によってそれぞれの有効成分が減少す ると共に、薄膜を形成するためのバインダーが 光触媒表面に被覆するため、仮焼によるバイン ダーの除去操作が必要であり、得られた薄膜は 強度の著しい低下をもたらし、薄膜の機能性低 下が避けられない. ガラス基板の片面に二種類 の材料のコンポジットを薄膜にすること及びガ ラスの両面に光触媒と赤外線遮蔽材料別々に積 層する等、光触媒と赤外線遮蔽材料の階層的構 造制御を行い、それぞれの機能性を最大限に発 揮できるように構造制御を行い、薄膜の組成・ 形態・構造制御を精密に行うことによって、優 れた可視光透明性,環境浄化機能を示すと同時 に,紫外・赤外線吸収特性を向上させることに 成功した (図4).

タングステンベース混合原子価状態赤外線遮 蔽材料を様々な高感度光触媒ナノ粒子と複合化 させることによって,赤外線遮蔽及び光触媒特 性を併せ持つようなマルチ機能性光触媒を創製 でき,その有効性を検証した.合成したコンポ ジットは新しい複合機能を有し,スマートウィ ンドウ材料としての応用が期待され,太陽光エ ネルギーの高効率利用,高感度光触媒による環 境浄化,赤外線遮蔽による夏の室内温度上昇抑



Fig. 4 UV-vis-NIR transmittance spectra of the composite thin film and two-side thin films.



Fig. 5 Schematic illustration for multi-functional smart coating, with photocatalytic and IR light shielding properties.

制など、快適人間活動環境の創成に繋がること が期待できる(図 5).

謝辞

本研究は、平成28年度(公財)ホソカワ粉 体工学振興財団の研究助成の研究助成を受けて 行ったものである.同財団に心より感謝致し ます.

参考文献

- Asakura Y., Anada Y., Hamanaka R., Sato T., Katsumata K., Wu X., Yin S., Multifunctionality in coating films including Nb-doped TiO₂ and Cs_xWO₃: Near infrared shielding and photocatalytic properties, Nanotechnology, 29 (2018) 224001 (6 pages). DOI: 10.1088/1361-6528/aab600
- Guo C., Yin S., Yu H., Liu S., Dong Q., Goto T., Zhang Z.,

Li Y., Sato T., Photothermal ablation cancer therapy using homogeneous Cs_xWO_3 nanorods with broad nearinfrared absorption, Nanoscale, 5, (2013) 6469–6478. DOI: 10.1039/c3nr01025b

- Liu J.X., Ando Y, Dong X.L., Shi F., Yin S., Adachi K., Chonan T., Tanaka A., Sato T., Microstructure and electrical-optical properties of cesium tungsten oxides synthesized by solvothermal reaction followed by ammonia annealing, Journal of Solid State Chemistry, 183 (2010) 2456-2460. DOI: 10.1016/j.jssc.2010.08.017
- Liu T., Liu B., Wang J., Yang L., Ma X., Li H., Zhang Y., Yin S., Sato T., Sekino T., Wang Y.H., Smart window coating based on F-TiO₂-K_xWO₃ nanocomposites with heat shielding, ultraviolet isolating, hydrophilic and photocatalytic performance, Scientific Reports, 6 (2016) 27373. DOI: 10.1038/srep27373
- Wu X., Wang J., Zhang G., Katsumata K., Yanagisawa K.,

Sato T., Yin S., Series of MxWO₃/ZnO (M = K, Rb, NH₄) nanocomposites: Combination of energy saving and environmental decontamination functions, Applied Catalysis B: Environmental, 2010 (2017) 128–136. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.08.030

- Yin S., Riapanitra A., Asakura Y., Nanomaterials for infrared shielding smart coatings, Functional Materials Letters, 11 (2018) 1830004. DOI: 10.1142/S1793604718300049
- Zhou C., Sun C., Yu M., Qin Y., Wang J., Kim M., Zheng J., Luminescent gold nanoparticles with mixed valence states generated from dissociation of polymeric Au(I) thiolates, The Journal of Physical Chemistry C, 114 (2010) 7727–7732. DOI: 10.1021/jp9122584
- 股 澍, 常 宏宏, 朝倉 裕介, 佐藤 次雄, エステル化反 応による機能性無機ナノ粒子の創製, セラミック ス, 53 (2018) 722–725.

外部発表成果

論文発表

 Yin S., Asakura Y., Recent research progress on mixed valence state tungsten based materials, Tungsten, 1 (2019) 5–18. DOI: 10.1007/s42864-019-00001-0

口頭・ポスター発表

- 股 澍, "ソルボサーマル反応によるマルチ 機能性アニオンドープ光触媒の合成", 複合 アニオントピカル会議 (Sendai, Aug. 7).
- Zhao Z.H., Fan J.M., Chang H.H., Asakura Y., Yanagisawa K., Sato T., Yin S. (Invited), "Hydrothermal Synthesis of Environmental Harmony Inorganic Nanomaterials", International Symposium on Advanced Materials: Golden Era in Hydrothermal Research (ISAM-GEHR) (Kochi, Mar. 28–30, 2017) p52.

- Yin S. (Invited), Anada Y., Asakura Y., Katsumata K., Yanagisawa K., Matsushita J., Suzuki Y., Sekino T., Xue D., "Synthesis and Characterization of Multifunctional Photocatalysts and Their Applications as a Smart Coating", The 7th International Symposium on Physics of Fluids (ISPF7) (Guiyang, China, June 12–15, 2017) p133.
- 4. Yin S. (Invited), Anada Y., Asakura Y., Katsumata K., Suzuki Y., Yanagisawa K., Matsushita J., Sekino T., Xue D., "Synthesis of Composite Type Films with Photocatalytic and IR Shielding Properties", IUPAC 13th International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XIII) (Nanjing, Oct. 15–20, 2017) K-IL-06.
- Yin S. (Keynote), "Environmental Friendly Synthesis Strategy for High Efficiency Photocatalysis", Wuhan, Chinese Symposium on Photocatalytic Materials (CSPM1) (Wuhan, China, Jul. 26–29, 2018) p39.

研究助成 成果報告 ホソカワ粉体工学振興財団年報 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT



16106

エアロゾルプロセスに基づく次世代蓄電池負極の創製

Aerosol Process-based Development of Novel Anode Materials for Next-generation Rechargeable Batteries



研究代表者 Research leader: 薄井 洋行 Hiroyuki USUI 鳥取大学学術研究院工学系部門 准教授 Graduate School of Engineering, Tottori University, Associate Professor E-mail: usui@tottori-u.ac.jp

抄 録

エアロゾル化した活物質粉体を集電体基板に噴射し,強く凝着させ膜化する手法により,導電助剤・ 結着剤を含まないナトリウムイオン電池電極を作製し,ルチル型 Nb-doped TiO₂ およびリン化イン ジウム (InP)の基礎的な負極特性と微細構造を調べた.水熱合成法で調製した Nb-doped TiO₂ から なる電極において,粒子サイズに対する結晶子サイズの割合が高い試料が良好な充放電性能を示す ことを確認した.種々の二元系リン化合物の中で,これまで見出してきた Sn₄P₃ 負極に次ぐ性能を InP 負極が示すことがわかった.電極活物質の微細構造解析の結果から,InP は Na 吸蔵時に In と P に分相することがわかった.したがって,金属 In 相が P 相からの応力を緩和するとともに,そ の高い電子伝導性により Na₃P 相の乏しい電子伝導性を補ったため,InP 負極は優れた性能を示し たものと考えられる.

ABSTRACT

We prepared Na-ion battery anodes of Nb-doped rutile TiO_2 and indium phosphide (InP) without conductive additive and binder by using an aerosol process in which active material powders are sprayed onto current collector substrates and are strongly adhered to form film electrodes. In the evaluation for the electrode comprised of Nb-doped TiO_2 synthesized by a hydrothermal method, a better charge-discharge performance was obtained for Nb-doped TiO_2 with a higher ratio of crystallite size to particle size. Among various binary phosphide electrodes, the InP anode showed a good performance next to an Sn_4P_3 anode which has been developed by the authors. The nanostructure analysis of the electrode active material suggests that the phase separation of InP occurred during its sodiation to form elemental In and P, and that InP anode showed good performance because metallic In phase relaxed a stress from P phase and compensated a poor electronic conductivity of Na₃P phase.

研究背景と目的

低炭素社会の実現に向け、電気自動車や定置 用蓄電池に用いるリチウムイオン電池(LIB) やナトリウムイオン電池(NIB)にはより一層 多くのLi⁺もしくはNa⁺を吸蔵できる電極材料 (活物質)の開発が要求されている。現行の LIB の製造工程では活物質粉体を電極化するプ ロセスが既に確立している. この粉体プロセス こそが現在の LIB の優れた性能と高品質を支 える技術である(横山豊和, 2011;右京良雄, 2011). 次世代蓄電池の活物質が登場しても, このプロセスは替わり得ないものと予想され る.この工程では、粉体を膜化するための高分 子材料(結着剤)と電極の電子伝導性を維持す るためのカーボン材料(導電助剤)を活物質と 混ぜ,これを溶剤中で混錬したスラリーを集電 体基板に塗布し電極を得る、導電助剤や結着時 は活物質の特性を最大限に引き出すために必須 の部材ではあるが,一方で副反応を示すため, 新規活物質を探索するうえでの障害にもなって いた.

この問題に対し,研究代表者らのグループは ガスデポジション (GD) 法を初めて蓄電池電 極の作製に適用し解決を図ってきた (Sakaguchi H. et al., 2007). GD 法はエアロゾル化した活物

質粉体を基板に噴射し固相のまま強く凝着させ 膜化を行う手法である(図1).スパッタリン グ法等とは異なり原料は気化過程を経ないため 粉体試料の状態(組成・結晶構造)は塗布電極 のそれと同等でありながらも、結着剤・導電助 剤を使用しないため副反応の影響を除去した評 価が可能である (薄井洋行・坂口裕樹, 2016). 一方で、従来法の塗布電極法は結着剤等に由来 する副反応が発生しうるものの, 実用電極とし ての性能を見るうえでは必須の評価法である. そこで、本研究では GD 法で得た電極と塗布電 極の両方において充放電試験を行い、それぞれ で得た知見を反映させることでより詳細な電極 材料の評価を実施した.評価対象とする負極材 料は、当グループが最近開発に成功してきたル チル型 Nb-doped TiO₂, Sn₄P₃ および InP とした.

ルチル型 TiO₂ はその結晶の c 軸方向に Li⁺ が高速で移動できる拡散経路を有しているが, ab 面内方向には Li⁺ 拡散が極めて遅く, また, 電子伝導性が低いためこのまま使用しても良い 性能が得られないことが知られていた. これに 対し,研究代表者はゾル-ゲル法を用いた合成 時に TiO₂ に Nb をドープすることでその電子 伝導性を改善し,加えて,粒子サイズと結晶子 サイズを適切に調整して c 軸方向のみへの拡散 で Li⁺ が粒子内部にまで吸蔵できるようにする



Fig. 1 Preparation process of rechargeable battery electrodes by gas-deposition (GD) method and comparison with conventional slurry-based method.

ことで LIB 負極性能が顕著に向上することを 見出してきた(坂口裕樹・薄井洋行,2018). さらに,この Nb-doped TiO₂ 負極は NIB におい ても良好な性能を示すことを発見してきた.本 研究ではゾルーゲル法に替わり水熱合成法を用 いて作製した Nb-doped TiO₂ についてどのよう な NIB 負極性能が得られるかを GD 電極によ り評価した.

Sn や P は, TiO₂のように Na⁺ が格子間に吸 蔵される反応ではなく、Na と合金化・化合物 化する反応を示すことで高い理論容量を有する 活物質である.一方で,これらの活物質はNa 吸蔵-放出時に 500% 前後もの激しい体積変化 をともない、これによって大きな応力が発生す るため、充放電サイクルを繰り返すと活物質層 の崩壊を招く欠点を抱える.加えて、PはNa との化合物化により電子伝導性を失ってしま い. Sn は充放電の繰り返すうちに凝集してし まう性質を有する.このため、それぞれを単独 で負極材料に用いた場合には乏しいサイクル安 定性しか得られないことが知られている. そこ でわれわれは Pと Sn の化合物に着目し、幾つ かの Sn-P 化合物の調製と評価を行った結果, Sn₄P₃からなる負極が150 サイクル以上にわた り高容量を安定に維持することをこれまでに見 出してきた(坂口裕樹ら, 2018).本研究では、 この Sn₄P₃ 負極の優れた性能の起源を探るた め, Sn 以外の種々の元素とリンの化合物から なる負極の性能を塗布電極で評価するととも に、特に興味深い性能を示した InP について GD 電極による微細構造解析を実施した.

研究方法

1. ルチル型 Nb-doped TiO₂ 負極

Nb-doped TiO₂ (Ti_{1-x}Nb_xO₂) は水熱合成法を 用いて調製した. グリコール酸水溶液中に Titanium tetraisopropoxide と Niobium ethoxide, および 2-propanol を加え攪拌した. Niobium ethoxide は TiO₂ への Nb ドープ量 x が 0.06 と なるように添加した. この混合溶液を水熱合成 容器に入れ、200°C の温度で加熱し 3–12 時間 反応させた. 沈殿物をエタノールで洗浄し、 400°C で熱処理を行うことで、Nb-doped TiO₂ 粉末を得た. この粉末を GD 法により Ti 箔基 板上に製膜し, 試験極とした. 対極に Na 金属, 電解液には Propylene carbonate に濃度 1 M とな るように Sodium bis(fluorosulfonyl)amide を溶解 させたものを使用し、二極式コインセルを構築 した. 充放電試験は、303 K、50 mA g⁻¹、 0.005–3.0 V vs. Na⁺/Na の電位範囲で実施した.

2. Sn₄P₃ および InP 等の二元系リン化合物

負極活物質はメカニカルアロイング (MA) 法により調製した. Red P(赤リン)とIn, Cu. Ge. Si および La を原料粉に用いて、回転 速度 380-400 rpm, 10-30 時間の条件で MA 処 理を行い InP, CuP₂, GeP, SiP および LaP 粉 末を得た. 結着剤には Styrene-butadiene rubber/ Carboxymethyl cellulose (5/15 wt.%), 導電助剤 にはアセチレンブラックを用い,活物質と結着 剤と導電助剤を70:15:15の重量比で混錬し たスラリーを銅箔基板上に塗布し、リン化合物 からなる塗布電極を作製した. 塗工量は0.8-1.0 mg cm⁻²とした. これを試験極とし, 対極 にNa金属を用い二極式コインセルを構築した. 電 解 液 に は N-methyl-N-propylpyrrolidinium (Py13) カチオンとBis(fluorosulfonyl)amide (FSA) アニオンからなるイオン液体に Sodium bis(fluorosulfonyl)amide (NaFSA) を濃度1M となるように溶解させたものを用いた. 充放電 試験は電流密度 50 mAg⁻¹, 電位範囲 0.005-2.000 V vs. Na⁺/Na. 温度 303 K の条件で実施し た. InP の微細構造の変化を調べるため、Na 脱 離後の電極に対し透過型電子顕微鏡(TEM) 観察を行った。TEM 観察は保田英洋教授(大 阪大学超高圧電子顕微鏡センター)の支援の下 で実施した.このとき、塗布電極では導電助剤 や結着剤も同時に観察されてしまい活物質の微 細構造を確認しづらいため. GD 電極を用いて 微細構造解析を行った.



Fig. 2 Crystallite size, particle size, and R_s of Nb-doped TiO₂ prepared by hydrothermal synthesis for different reaction times.

研究成果

1. ルチル型 Nb-doped TiO₂ 負極

水熱合成の反応時間を変えて調製した Nbdoped TiO₂の結晶子サイズと粒子サイズの関係 を図2に示す.いずれの反応時間においても, ゾル-ゲル法の場合(12.6 nm)の3倍以上の 結晶子サイズ(結晶性)を有する試料が得られ、 特に, 6hの場合に最も結晶性が高くなること がわかった.一方,粒子サイズは3hから6h にかけて増大し、それ以上の反応時間では変化 が見られなかった. 粒子サイズに対する結晶子 サイズの割合 (R_s) は、6hにおいて最大値を とることがわかった. これらの試料を用いて作 製した GD 電極の充放電サイクル性能を評価し た. 放電(Na⁺ 脱離)容量の充放電サイクル数 にともなう変化を図3に示す.比較として、こ れまでに当グループが開発してきた、ゾルーゲ ル法で調製した Nb-doped TiO₂ 負極の結果も併 せて示す (Usui H. et al., 2015). R_s が最も大き い反応時間6hの試料からなる電極が最も良好 な性能を示した.反応時間が3hのときはTiO2 への Nb のドープ量が少ないため、6h の場合 の電極に劣る性能しか示さなかった。他方、反 応時間を12hに延ばした場合においても性能 の改善は見られなかった. これは、TiO2の結 晶性が低下しR。の減少を招いたことで、粒子



Fig. 3 Cycling performance of GD-film electrodes consisting of Nb-doped TiO₂ prepared by different hydrothermal reaction times.



Fig. 4 Na⁺ diffusion along *c*-axis direction of rutile TiO₂ crystallite in particle.

の内部にまで Na が拡散しにくくなったためと 考えられる.反応時間 6h で合成した場合の電 極は,Nb が充分にドープされ,結晶性と粒子 サイズのバランス(図4)が最も良かったため, 良好な性能を示したものと推察される.この電 極は,従来のゾルーゲル法で得た電極と100 サ イクル以降においてほぼ同等の性能を示すこと を確かめた.以上の結果より,導電助剤等を使 わない GD 電極の評価により,水熱合成法で得 た Nb-doped TiO₂ が従来法と同等の良好な性能 を示すことを実証することができた.

2. Sn₄P₃ および InP 等の二元系リン化合物

図5は種々のリン化合物負極の充放電サイク ルにともなう放電(Na 脱離)容量の推移を示す. 比較のため, Sn₄P₃ 電極とP電極の結果も示す. Sn_4P_3 電極は 800 mA h g⁻¹ もの高容量を 100 サ イクル以上にわたって維持することをこれまで に確認している.これは,充電 (Na 吸蔵)時 に Sn_4P_3 の分相で生じた金属 Sn 相が P 相から の応力を緩和するとともに,その高い電子伝導



Fig. 5 Cycling performances of various binary phosphide electrodes.

性により Na₃P 相の乏しい電子伝導性を補った ためと考えられる.これに対し、SiP 電極では 初期10サイクルの間に急激な容量衰退が見ら れ、P 電極と同程度の乏しいサイクル寿命しか 示さなかった. GeP 電極の場合には、わずかに サイクル安定性の改善が見られたものの、40 サイクルまでに容量が減少することがわかっ た.この要因としては、硬くて脆く、かつ、電 子伝導性の乏しい Si および Ge では応力の緩和 や伝導性の改善が図れなかったためと推察され る.一方、これらの特性に優れる CuをPと化 合物化させた場合においても同様の容量衰退が 確認された、これに対し、Cuとは異なり、高 い Na 活性を有する金属である In を用いた場合 は、100 サイクル目でも 500 mAhg⁻¹の高容量 を維持する良好な性能を示すことがわかった.



Fig. 6 (a) TEM image of InP after first charge-discharge cycle. (b) Its high magnification image. (c) Phase transformation of InP during charge-discharge reactions.

そこで、これらリン化合物の分相の有無やそ の状態を確かめるため、初回充放電後の InP 負 極活物質に対して透過型電子顕微鏡による微細 構造観察を行った.その結果,図 6(a) に示す ように9nm 程度のサイズを有する結晶質ナノ 粒子が暗いコントラストの部位に存在すること が確認された、制限視野電子回折の結果、この ナノ粒子は金属 In であることがわかった. 一方, リンの結晶相は見られなかったことから、明る いコントラストの部位には非晶質的なリンが存 在するものと考えられる。高倍率像(図 6(b)) においては In の微結晶が非晶質的な P相のマ トリックス中に分散した組織が観察された. InP は Na 吸蔵時に In と P に分相し, 金属 In 相 がP相からの応力を緩和するとともに、その 高い電子伝導性により Na₃P 相の乏しい電子伝 導性を補ったことで優れた負極性能を示したも のと考えられる. このような組織は Sn₄P₃ 負極 においても形成されることをこれまでに確認し ている.以上の結果から、Pと化合物化させる 元素は, i) リン化合物の熱力学的安定性が低 いことで充電時に分相し, ii) 電子伝導性に優 れ, iii) 応力緩和に適した機械的性質を有し, iv) Na 活性を示すものが好ましいと考えられ る.この知見は、塗布電極による実用的な性能 の評価と,GD 電極による基礎的な構造解析に より得られたものであり,今後高性能負極を創 製するうえで極めて意義のある結果と言える.

参考文献

- Sakaguchi H., Toda T., Nagao Y., Esaka T., Anode properties of lithium storage alloy electrodes prepared by gas-deposition, Electrochemical and Solid-State Letters, 10 (2007) J146–J149. DOI: 10.1149/1.2772409
- 坂口 裕樹, 伊藤 敏幸, 薄井 洋行, 古谷 浩行, ナトリ ウムイオン二次電池用負極およびその製造方法並 びにナトリウムイオン二次電池, 特許第 6358871 号 (平 30.6.29).
- 坂口 裕樹, 薄井 洋行, 非水電解液系二次電池用負極お よび非水電解液系二次電池,特許第 6364323 号 (平 30.7.6).
- 右京 良雄, 電極構造とセラミックス粉末, 粉砕, 58 (2015) 17-21.
- Usui H., Yoshioka S., Wasada K., Shimizu M., Sakaguchi H., Nb-doped rutile TiO₂: A potential anode material for Na-ion battery, ACS Applied Materials & Interfaces, 7 (2015) 6567–6573. DOI: 10.1021/am508670z
- 薄井 洋行,坂口 裕樹,エアロゾルプロセスによる次世 代蓄電池負極の作製と評価,エアロゾル研究,31 (2016) 247-253. DOI: 10.11203/jar.31.247
- 横山 豊和, 電池の性能と品質向上を支える粉体プロセ スの役割, 粉砕, 54 (2011) 19-27.

外部発表成果

論文発表

- Usui H., Domi Y., Fujiwara K., Shimizu M., Yamamoto T., Nohira T., Hagiwara R., Sakaguchi H., Charge–discharge properties of a Sn₄P₃ negative electrode in ionic liquid electrolyte for Na-ion batteries, ACS Energy Letters, 2 (2017) 1139–1143. DOI: 10.1021/acsenergylett. 7b00252
- Usui H., Domi Y., Ohshima S., Sakaguchi H., LaSn₃ as a novel anode material for Na-ion bat-

tery, Electrochimica Acta, 246 (2017) 280–284. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.05.071

 Usui H., Domi Y., Yamagami R., Fujiwara K., Nishida H., Sakaguchi H., Sodiation–Desodiation Reactions of Various Binary Phosphides as Novel Anode Materials of Na-Ion Battery, ACS Applied Energy Materials, 1 (2018) 306–311. DOI: 10. 1021/acsaem.7b00241

口頭・ポスター発表

1. 薄井 洋行, "希土類元素を用いたアルカリ 金属イオン電池用電極材料の創製", 第33 回希土類討論会(平成 29 年 5 月 16 日,と りぎん文化会館).

- Usui H., Domi Y., Yoshioka S., Kojima K., Sakaguchi H., "Electrochemical Lithiation and Sodiation of Nb-Doped Rutile TiO₂", Lithium Battery Discussions (LiBD2017), O14 (2017. 06.13, Palais des Congres, Arcachon, France).
- 大西 真也, 薄井 洋行, 道見 康弘, 坂口 裕樹, "Nb をドープしたルチル型 TiO₂ からなる電 極のナトリウム二次電池負極性能", 2017 年電気化学秋季大会, 1D30(平成 29 年 9 月 10 日, 長崎大学 文教地区キャンパス).
- 4. 薄井 洋行, "安価で資源豊富な材料を用い た次世代蓄電池用酸化物系負極の開発", 鳥 取大学発 新素材・新技術フォーラム, (平 成 29 年 10 月 20 日, キャンパス・イノベー ションセンター東京).
- 5. 中林 永丞, 薄井 洋行, 道見 康弘, 和佐田 国聖, 坂口 裕樹, "ルチル型酸化チタンを 被覆したケイ素からなる電極のリチウム二 次電池負極特性", 2017年日本化学会中国 四国支部大会 鳥取大会, EL05P (平成 29年 11月11日, 鳥取産業体育館).
- 田中 侑里, 薄井 洋行, 道見 康弘, 吉岡 翔, 坂口 裕樹, "Nb をドープした TiO₂ からなる 電極の Na 吸蔵一放出特性", 2017 年日本化 学会中国四国支部大会 鳥取大会, EL07P(平 成 29 年 11 月 11 日, 鳥取産業体育館), 優 秀ポスター賞(電気化学セッション)を受賞.

- 杉本海,薄井洋行,道見康弘,藤原康平,坂口 裕樹,"ナトリウム二次電池用 Sn P 化合物負極の反応挙動解析",2017年日本 化学会中国四国支部大会鳥取大会,EL04P (平成29年11月11日,鳥取産業体育館).
- 大西 真也, 薄井 洋行, 道見 康弘, 坂口 裕樹, "水熱合成法を用いたニオブドープ酸化チタンの合成とナトリウムイオン電池負極特 性", 2017年日本化学会中国四国支部大会 鳥取大会, EL03A(平成 29年11月12日, 鳥取大学 鳥取キャンパス).
- 山上 僚太, 薄井 洋行, 道見 康弘, 坂口 裕樹, "種々のリン化合物からなる電極の電気化学 的ナトリウム吸蔵 – 放出特性", 第 58 回電 池討 論 会, 1D05(平成 29 年 11 月 14 日, 福岡国際会議場).
- 10. 山上僚太,薄井洋行,道見康弘,坂口裕樹, "種々のリン化合物の電気化学的ナトリウム吸蔵-放出特性",2017年度第3回関西 電気化学研究会,76(平成29年12月2日, 大阪大学吹田キャンパス),平成29年度関 西電気化学奨励賞を受賞.
- 大西 真也, 薄井 洋行, 道見 康弘, 坂口 裕樹, "水熱合成法を用いたルチル型 Nb-doped TiO₂の合成とナトリウムイオン電池負極特 性", 2017 年度第3回関西電気化学研究会, 66 (平成 29 年 12 月 2 日, 大阪大学 吹田キャンパス).



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



16107

ナノクリスタルを基盤とした機能性吸入粉末剤の創製

Development of Functional Dry Powder Formulations for Inhalation, Based on Nanocrystals



研究代表者 Research leader: 奥田 知将 Tomoyuki OKUDA 名城大学薬学部 准教授 Faculty of Pharmacy, Meijo University, Associate Professor E-mail: tokuda@meijo-u.ac.jp

抄 録

本研究では、難水溶性抗癌剤であるパクリタキセル(PTX)にポリエチレングリコール誘導体を添加することで調製した徐放性・滞留性を発揮する機能性ナノ結晶(nPTX)を吸入剤として医療応用すべく、噴霧急速凍結乾燥(SFD)法による粉末製剤化を試み、その有用性について検証した. 賦形剤としてロイシン(Leu)を用いることで、粉末製剤化後も nPTX の粒子物性・PTX の徐放性・ 抗癌活性が十分に保持されるとともに、優れた肺送達性を発揮する nPTX SFD 微粒子の開発に成功 した. この nPTX SFD 微粒子は、従来の PTX 製剤である Taxol と比較して、肺内投与後に PTX を より長時間に渡り肺内に滞留するとともに、肺組織障害性がより軽微であることを明らかにした. また、nPTX SFD 微粒子の肺内投与後に再構築した nPTX が速やかに肺組織へ移行することを見出 した. 肺転移癌モデルマウスを用いた治療評価において、nPTX SFD 微粒子の肺内投与による癌治 療効果の可能性が示唆された.

ABSTRACT

For application of functional nanocrystals (nPTX) composed of paclitaxel (PTX) and polyethylene glycol derivatives with sustained release and pulmonary retention abilities to inhalation therapy, nPTX-loaded dry powders were newly produced by spray freeze drying (SFD) and their utility as inhaled formulations was investigated in the present study. The nPTX-loaded SFD powders produced with leucine as an excipient were demonstrated to allow reconstruction of nPTX with almost the same particle size distribution, sustained PTX release ability, and anticancer activity as the original ones after their dissolution and to have high aerosol performance for pulmonary delivery through inhalation. Furthermore, the nPTX-loaded SFD powders were clarified to show both more prolonged retention of PTX and milder irritation in the lungs after pulmonary delivery, compared with Taxol, a conventional liquid formulation of PTX. After dissolution of the nPTX-loaded SFD powders were found to be rapidly transferred to the lung tissue, followed by prolonged pulmonary retention. In therapeutic evaluation with lung metastasis mice, the nPTX-loaded SFD powders were suggested to exhibit anticancer effects in the lungs after pulmonary delivery. These results strongly indicate that the nPTX-loaded SFD powders are promising to apply to inhalation therapy against lung cancer.

研究背景と目的

ナノサイズの薬物結晶核の表面を界面活性剤 で被覆した「ナノクリスタル」は、難水溶性薬 物の溶解性を改善する製剤技術として近年注目 されている.一方.筆者はモデル薬物として難 水溶性抗癌剤のパクリタキセル (PTX),界面 活性剤としてポリエチレングリコール (PEG) 誘導体を用いて調製したナノクリスタル (nPTX) が、生体内で徐放性・滞留性の機能を 発揮する可能性を見出している。この様な「機 能性ナノクリスタル」が生体内で十分な効果を 発揮するとともにナノ粒子としての保存安定性 を向上するための製剤戦略として、肺疾患部位 に直接送達可能な吸入粉末製剤化を考案した. しかし、その実現に向けては、粉末製剤化後も ナノ粒子としての構造・機能を保持するととも に,吸入剤応用に適した粉体設計を達成しなけ ればならない. そこで本研究では、筆者らが吸 入剤応用を指向して処方・製造条件の最適化を 進めてきた噴霧急速凍結乾燥(SFD)法(Otake H. et al., 2016a, 2016b) を応用して, nPTX を搭 載した中空多孔性粉末微粒子(nPTX SFD 微粒 子)を調製し、nPTXの構造・機能を保持する とともに肺送達性に優れた機能性吸入粉末剤の 創製を目指した.

研究方法

1. nPTX 分散液の調製および粉末製剤化

PTX と PEG 誘導体をクロロホルムに溶解後, 減圧留去により薄膜を形成した.薄膜に水を添 加後,超音波・遠心・フィルター処理すること で nPTX 分散液を調製した. nPTX 分散液に賦 形剤(乳糖(Lac)・マンニトール(Man)・ト レハロース(Tre)・ロイシン(Leu)・フェニル アラニン(Phe))を添加し,凍結乾燥(FD) 法または SFD 法により粉末製剤化した.

2. nPTX の再構築性評価(1):粒子物性

各粉末製剤を水に溶解することで再構築した

nPTXの平均粒子径と多分散性指数(PdI)を動 的光散乱法により解析し,元のnPTX(nPTX 分散液)の値と比較した.

3. nPTX SFD 微粒子の粒子構造評価

走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、製造した各 nPTX SFD 微粒子の粒子構造を観察した.

4. nPTX の再構築性評価(2):PTX の放出 性

メンブランフィルター(孔径 0.025 µm)を 含む拡散セルを評価に用い、ドナー側とレセプ ター側にウシ血清アルブミン(BSA)含有リン 酸緩衝液を加えた.PTX 溶液(溶剤としてエ タノールを使用)・Taxol(溶剤としてエタノー ルとクレモホール ELを使用)・nPTX 分散液・ nPTX SFD 微粒子の再溶解液をドナー側に添加 後、レセプター側から経時的にサンプルを採取 し、終了時点でドナー側からもサンプルを採取 した.サンプル中の PTX を高速液体クロマト グラフィー(HPLC)により定量することで、 PTX の透過率および回収率を算出した.

5. nPTX の再構築性評価(3): 抗癌活性

96-well マイクロプレートに播種したヒト肺 癌(A549)細胞に PTX 溶液・nPTX 分散液・ nPTX SFD 微粒子 再溶解液を添加後, MTT assay を行うことで抗癌活性を評価した.

6. nPTX SFD 微粒子の吸入特性評価

nPTX SFD 微粒子を充填したカプセルを含む 吸入器をアンダーセン型カスケードインパク ターに装着した後、ポンプを用いて吸引を行っ た.各パーツに沈着した微粒子を回収・定量し て得られたステージ沈着パターンを基にして、 カプセルからの放出性の指標値として output efficiency (OE), 肺送達性の指標値として output efficiency (OE), 肺送達性の指標値として空気 力学的粒子径が4.7 μ m以下のfine particle fraction (FPF), 肺深部送達性の指標値として 空気力学的粒子径が2.1 μ m以下の ultrafine particle fraction (UFPF), 空気力学的質量中位 径(MMAD)をそれぞれ算出した.

7. nPTX SFD 微粒子肺内投与後の PTX の肺 内分布評価

nPTX SFD 微粒子を健常マウスの肺内に分散 投与後,所定の時間に切開した気管から氷冷し たリン酸緩衝液を注入・回収することで気管支 肺胞洗浄液(BALF)を採取し,その後に肺を 摘出した.BALF は遠心処理により,液性画分 と細胞画分に分離した.肺および BALF(液性 画分・細胞画分)中のPTXをHPLCにより定 量することで PTX の分布量を算出した.

8. nPTX SFD 微粒子肺内投与による肺組織 障害性評価

nPTX SFD 微粒子を健常マウスの肺内に分散 投与した 24 時間後に 7 と同様の方法で BALF を回収し,液性画分と細胞画分に分離した.肺 組織障害性マーカーとして,液性画分中の乳酸 脱水素酵素(LDH)漏出量ならびに細胞画分 中の細胞数に着目し,定量用キットおよびイ メージベースサイトメーターを用いてそれぞれ 測定した.

9. nPTX SFD 微粒子肺内投与による肺癌治 療評価

ルシフェラーゼ安定発現マウス大腸癌 (colon26/Luc)細胞を健常マウスに尾静脈内投 与することで樹立した肺転移モデル担癌マウス を評価に用いた.colon26/Luc細胞の播種後4・ 8日目に nPTX SFD 微粒子をマウス肺内に分散 投与し,播種後7・9・11日目にルシフェラー ゼ発現に由来する発光をリアルタイム in vivo イメージングシステムを用いて検出し,肺内発 光強度(癌細胞数に相当)を定量解析した.播 種後11日目の発光検出終了後に,副作用の指 標として体重を測定してから肺を摘出し,肺重 量(癌細胞数に相当)を測定した.

研究成果

1. 粉末製剤化後の nPTX の粒子物性

PEG 誘導体の脂溶性部分の構造がリン脂質 よりもトコフェロールあるいはコレステロール の方が. また PTX と PEG 誘導体の重量比を 1 に設定することで、粒子径がより小さくまた均 一性がより高い nPTX を得られることを見出し た. 肺内投与後の nPTX の肺内滞留作用につい て, PEG 誘導体の PEG 部分の分子量が 1000 よ りも 2000 あるいは 5000 の方が, また PEG 誘 導体の脂溶性部分の構造がトコフェロールより もコレステロールの方がそれぞれ効果的である ことを明らかにした. さらに FD 法による賦形 剤の検討結果から、糖(Lac · Man · Tre)より も疎水性アミノ酸(Leu・Phe)の方が粉末製 剤化後に nPTX の粒子径をより長期に渡り維持 できることが示唆された.これらの結果より、 「PEG 誘導体: PEG 部分の分子量が 2000 で脂 溶性部分の構造がコレステロールのもの、PTX に対する PEG 誘導体の重量比:1, 賦形剤: Leu」の処方を基にして, nPTX SFD 微粒子の 製造を進めた.

nPTX 含量を 10-40% の範囲で変化させて製 造した nPTX SFD 微粒子について,溶解後に再 構築した nPTX の平均粒子径および PdI の値が nPTX 含量によらず粉末製剤化前の値と同様で あったことから (表 1),少なくとも nPTX 含 量が 40% までは粉末製剤化後に nPTX の粒子 物性を保持できることが明らかとなった.

 Table 1
 Particle property of nPTX constituted before and after powderization by SFD.

Formulation name	Mean particle size (nm)	PdI
nPTX SL	171 ± 2	0.160 ± 0.012
nPTX (10%) DPSL	187 ± 3	0.166 ± 0.004
nPTX (20%) DPSL	185 ± 1	0.151 ± 0.019
nPTX (40%) DPSL	166 ± 2	0.147 ± 0.015

SL: solution (or dispersion), DPSL: SFD powder solution. Each value represents the mean \pm S.D. (n = 3).



Fig. 1 Scanning electron microscope images of nPTX-loaded SFD powders: (a) nPTX (10%) DP, (b) nPTX (20%) DP, (c) nPTX (40%) DP. DP: SFD powder.

2. nPTX SFD 微粒子の粒子構造

上記の nPTX SFD 微粒子について SEM 観察 したところ, nPTX 含量による大きな違いは認 められず, 直径が 10-20 μm で SFD 法特有の中 空多孔性に富む球状微粒子であることを確認で きた (図 1). ただし, nPTX 含量 が 40% の nPTX SFD 微粒子は保存時に吸湿しやすい傾向 が見られたため,以下の評価では, nPTX 含量 が 10% あるいは 20% の nPTX SFD 微粒子を用 いた.

3. SFD 法による粉末製剤化後の nPTX から の PTX 放出性

添加後 180 分における PTX 透過率 (図 2(a)) について、PTX 単独溶液および Taxol で約 5% であったのに対し、nPTX 分散液および nPTX SFD 微粒子の再溶解液で約 1% と低く、nPTX からの PTX 徐放性が示唆された.また回収率 について、PTX 単独溶液で 10% 以下、Taxol で 20% 以下と低く、試験液中に存在する遊離 PTX の析出あるいはフィルター・撹拌子・試験容器 への吸着の影響と考えられたのに対し、nPTX 分散液で約 120%、nPTX SFD 微粒子の再溶解 液で約 70% と前者よりも顕著に高く、BSA を 含む試験液中でも nPTX の構造が維持されてい ることが窺えた.これらの結果より,粉末製剤 化後も nPTX の構造安定性ならびに PTX 徐放 性が保持されることが明らかとなった.

4. SFD 法による粉末製剤化後の nPTX の抗 癌活性

nPTX 分散液添加後の細胞生存率 – 処理濃度 パターンは PTX 単独溶液添加後の結果と異な り、PTX 単独溶液と比較した殺細胞作用が低 処理濃度側ではより弱いのに対し、高処理濃度 側ではより強い傾向を示した(図 2(b)). nPTX がこのような細胞生存率 – 処理濃度パターンを 示した理由として、nPTX からの PTX の徐放性 が寄与するものと推察される.また、nPTX SFD 微粒子の再溶解液添加後についても、 nPTX 分散液添加後と同様の細胞生存率 – 処理 濃度パターンが得られ、nPTX 含量が 10% と 20% で大きな違いは見られなかった.これら の結果より、nPTX 含量が少なくとも 20% まで は粉末製剤化後も nPTX 特有の抗癌活性が保持 されることが明らかとなった.

5. nPTX SFD 微粒子の吸入特性

吸入特性の指標値の解析結果(表2)におい



Fig. 2 (a) PTX release and (b) anticancer activity of nPTX constituted before and after powderization by SFD. PEG: polyethylene glycol derivative, SL: solution (or dispersion), DPSL: SFD powder solution. Each value represents the mean \pm S.D. ((a) n = 3, (b) n = 4). The value shown below each PTX formulation name in (a) is PTX recovery (% of added amount). In (b), the data for PEG SL were plotted as PTX concentration in nPTX SL with the same PEG concentration.

powderb for initiation.					
Formulation	OE	FPF	UFPF	MMAD	
name	(%)	(%)	(%)	(µm)	
Leu DP	91.7	68.9	49.4	0.83	
	± 4.4	± 3.4	± 4.0	± 0.15	
nPTX (10%)	90.5	68.7	44.7	1.22	
DP	± 5.0	± 4.2	± 4.2	± 0.13	
nPTX (20%)	92.1	54.5	25.8	2.68	
DP	± 4.8	± 3.2	± 1.7	± 0.19	

Table 2Aerosol performance of nPTX-loaded SFDpowders for inhalation.

DP: SFD powder. Each value represents the mean \pm S.D. (n = 3).

て, nPTX 含量が 10% の nPTX SFD 微粒子では, OE で約 90%, FPF で約 70%, UFPF で約 45%, MMAD で約 1 μm の値が得られ, 賦形剤として 用いた Leu のみから成る SFD 微粒子と同様の 優れた吸入特性を示した. 一方, nPTX 含量が 20% の SFD 微粒子では, nPTX 含量が 10% の SFD 微粒子と比較して, FPF および UFPF がよ り低値, また MMAD がより高値を示し, 肺送 達性が劣る結果となった. これらの結果より, nPTX 含量を 10% に留めることで, 肺送達に適 した nPTX SFD 微粒子が得られることが明らか となった.

6. nPTX SFD 微粒子肺内投与後の PTX の肺 内分布

予備検討において、Taxolの投与では肺から PTXが速やかに消失し8時間後には検出でき なかったのに対し、nPTX分散液の投与では PTXがより長時間肺内に滞留し72時間後でも 肺内で PTX を検出できた. 肺内での PTX の分 布をより細かく評価したところ, 投与1時間後 に Taxol の投与では BALF の液性画分と肺組織 に PTX がほぼ同程度分布していたのに対し, nPTX 分散液の投与では BALF の液性画分への PTX の分布は極微量で大部分の PTX が肺組織 に移行していた(図3). その後も nPTX 分散 液の投与では, PTX が長時間に渡り肺組織に 分布していた. BALF の細胞画分については, Taxol よりも nPTX 分散液の投与の方が PTX の 分布量が多いものの, 投与1時間後で投与量の 約5% 程度と微量であった. nPTX SFD 微粒子 の投与でも, nPTX 分散液および nPTX SFD 微 粒子の再溶解液と同様に, PTX が長時間に渡



Fig. 3 Pulmonary PTX distribution after intratracheal administration of nPTX-loaded SFD powders into healthy mice: (a) lung tissue, (b) BALF (supernatant fraction), (c) BALF (cell fraction). SL: solution (or dispersion), DPSL: SFD powder solution, DP: SFD powder, n.d.: not detected. Each value represents the mean \pm S.D. (n = 5-8).

り肺組織に分布していた.これらの結果より, nPTX が有する肺組織移行性ならびに滞留性の 機能が粉末製剤化後も保持されることが明らか となった.

7. nPTX SFD 微粒子肺内投与による肺組織 障害性

BALF中のLDH漏出量(図4)に関して、 Taxol・nPTX分散液・nPTX SFD 微粒子投与群 ともに PTX の投与量増加に伴ってより高値を 示す傾向が見られたものの、ネガティブコント ロールの未処理群と有意な差はなく、またポジ ティブコントロールのドデシル硫酸ナトリウム (SDS)投与群と比較して有意に低値であった. 一方、PTX として 50 µgの投与量における BALF中の細胞数(図4)に関して、Taxol 投 与群では SDS 投与群よりも高値を示したのに 対し、nPTX 分散液および nPTX SFD 微粒子投 与群では未投与群と同様の値であった.これら



Fig. 4 Pulmonary injury caused by intratracheal administration of nPTX-loaded SFD powders into healthy mice: (a) LDH elution, (b) cell count. N.T.: no treatment, SL: solution (or dispersion), DP: SFD powder. Each value represents the mean \pm S. D. (n = 3-6). The value shown below each PTX formulation name is PTX dose.



Fig. 5 Therapeutic effects of intratracheal administration of nPTX-loaded SFD powders in lung metastasis mice: lung weight and body weight on Day 11 after inoculation. N.T.: no treatment, DP: SFD powder, HM: healthy mice, LMM: lung metastasis mice. Each value represents the mean \pm S.D. (n = 3-5).

の結果より, nPTX 分散液と同様に nPTX SFD 微粒子の肺内投与は, Taxol の肺内投与よりも 肺組織障害性が低く比較的軽微であることが明 らかとなった.

8. nPTX SFD 微粒子肺内投与による肺癌治 療効果

担癌マウスにおける肺内発光強度の経日推移 について、日数経過に伴った肺内発光強度の増 加傾向が見られ、肺内での癌細胞の増殖を確認 できた、マウス個体間の肺内発光強度のばらつ きが大きいために nPTX SFD 微粒子の投与の有

外部発表成果

口頭・ポスター発表

 Okuda T., Ito T., Niwa N., Okamoto H., "Development of functional paclitaxel nanocrystals and its application to dry powder formulation for inhalation", 6th FIP Pharmaceutical Sciences World Congress 2017 (Stockholm, Sweden, May 21–24, 2017) P-B-034. 無で結果に明確な差は認められなかったもの の,播種後11日目の肺内発光強度の値がnPTX SFD 微粒子投与群で全体的に小さい傾向が見 られ,肺癌治療効果の可能性が窺えた.播種後 11日目の肺重量測定の結果(図5)において, 健常マウスと比較して担癌マウスでは癌細胞の 増殖により肺重量が約350 mg 増加したのに対 し,nPTX SFD 微粒子の投与によりその増加が 有意に抑えられたことから,肺内発光強度の結 果と同様に肺癌治療効果の可能性が示唆され た.一方,担癌マウスの体重(図5)について, nPTX SFD 微粒子の投与による顕著な変化は見 られなかったことから,副作用は比較的軽微で あることが示唆された.

参考文献

- Otake H., Okuda T., Hira D., Kojima H., Shimada Y., Okamoto H., Inhalable spray-freeze-dried powder with L-leucine that delivers particles independent of inspiratory flow pattern and inhalation device, Pharmaceutical Research, 33 (2016a) 922–931.
- [2] Otake H., Okuda T., Okamoto H., Development of spray-freeze-dried powders for inhalation with high inhalation performance and antihygroscopic property, Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 64 (2016b) 239–245.
- 成田 幹也,奥田 知将,山岸 千恵,岡本 浩一, "肺内投与後の機能性パクリタキセルナノ結 晶の体内動態評価および吸入粉末製剤化の 検討",第33回日本 DDS 学会(Kyoto, Jul. 6-7, 2017) 1-E-5.
- 3. 奥田 知将, 成田 幹也, 山岸 千恵, 岡本 浩一, "噴霧急速凍結乾燥法を基盤としたナノ結晶 吸入粉末剤の開発", 第 34 回日本 DDS 学会 (Nagasaki, June 21–22, 2018) 2-E-6.

研究助成 成果報告 ホソカワ粉体工学振興財団年報 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT



16108

高効率な肺深部への送達を目指した吸入粉末合剤の設計

Design of Combination Dry Powder Inhaler Formulations for Efficiently Delivering to Deeper Lungs



研究代表者 Research leader: 門田 和紀 Kazunori KADOTA 大阪薬科大学薬学部 准教授

Pharmaceutical Science, University of Pharmaceutical Sciences, Lecture E-mail: kadota@gly.oups.jp

抄 録

本研究では、基剤として比較的安価かつ人への安全性が高い糖類を使用したコンポジット粒子による DPI 製剤の開発を行った. 食品添加剤として既に利用されている高度分岐環状デキストリン (Highly branched cyclic dextrin: HBCD) により,吸入粉末剤のマトリックス基剤として開発することを目指した. HBCD は水中での粒子径は 20 ~ 30 nm の構造であり、親水性薬物および疎水性薬物と相互作用させて、噴霧乾燥により複合粒子を作製し、製剤の各種物性評価および吸入特性評価 を行った. さらに、数値シミュレーションを用いて、CT 画像から得られた肺内部での粒子挙動について解析を行った. その結果、HBCD はリファンピシンおよびイソニアジドの薬物について、肺深部への到達性を示す値が 50% 以上となった. さらに、数値シミュレーションを用いて肺内部での粒子挙動について解析した結果、粒子特性の違いにより肺への沈着挙動が異なり、同じ葉気管支でも重力方向への粒子沈着が多くなる傾向を示した.

ABSTRACT

A synergistic study on computational fluid dynamics (CFD) simulation and sample preparation with highly branched cyclic dextrin (HBCD) as an excipient matrix for dry powder inhaler formulations were performed. The fine particles with HBCD were prepared by spray-drying. HBCD formulations had the highest drug content in terms of both isoniazid and rifampicin. Larger surface areas were obtained for SDPs of HBCD than those of other sugars. Regarding inhalational properties, HBCD formulations had higher emitted dose and fine-particle fractions than formulations of all other sugars tested. Our results confirm the feasibility of the formulation of hydrophilic and hydrophobic drug substances into a single-dosage preparation for pulmonary delivery using HBCD as an excipient. CFD analysis revealed that high inhalation performance was related to the true density and particle size of SDPs. The results on CFD simulations made a prediction about the particle behavior or deposition in pulmonary airways.

研究背景と目的

現在吸入剤として、ネブライザー式吸入剤, 加圧定量噴霧式吸入剤, 吸入粉末剤 (Dry Powder Inhaler: DPI) などが汎用されている. ネブライザー式吸入剤は、装置自体が巨大で高 価であり、投与に時間がかかること、加圧定量 噴霧式吸入剤は薬物がプロペラントに溶解させ るため、化学的及び物理的に安定であることが 必要であり、適用できる化合物が限られている などの問題点がある。一方、DPI 製剤は小型で あるため携帯性が便利かつ低コストであること から, 開発が期待されている (Bonzel H.P. and Bradshaw A.M., 1989). DPI 製剤として薬物を 肺に効率良く送達させるためには、薬物粒子の 空気力学的粒子径(Aerodynamic diameter = 幾 何学的粒子径×(粒子密度/粒子形状係数)^{1/2}) が0.5-7 µm 程度であることが求められる (Markus A. et al., 2009). さらに, 空気力学的粒 子径によって到達部位は異なっているため、各 種疾患に応じた最適な粒子設計が求められる. 単純に粒子径だけを小さくしようとすると、こ のような粒子径範囲では、非常に付着凝集性が 大きくなり、流動性の低下に伴う吸入用デバイ スやカプセル内への化合物の残存などの問題が 生じやすい. このような問題を克服する方法の 1つとして,薬物粒子を乳糖などの粗大な粒子 に付着させるキャリア法が用いられている (Mettam G.R. et al., 2009). キャリア法において は、薬物微粒子は吸入時の気流によりキャリア 粒子から分離され、肺深部への沈着が期待でき る、このキャリア法は、市販されている多くの DPI 製剤に用いられているが、含量均一性が悪 く、キャリア粒子と薬物粒子との間で相互作用 が存在し、薬物粒子自身の肺内到達量のバラツ キも非常に大きい. さらに、キャリアとなる粒 子に吸入特性が大きく依存するといった問題点 も挙げられる.

本研究では基剤として比較的安価かつ人への 安全性が高い糖類を使用したコンポジット粒子 による DPI 製剤の開発を行った.糖類には,

食品添加剤として既に利用されている高度分岐 環状デキストリン (Highly branched cyclic dextrin: HBCD) および医薬品添加剤としても 使用されているデキストランについて, 吸入粉 末剤のマトリックス基剤として開発することを 目指した. HBCD は分子量が約40万で水中で の粒子径は 20~30 nm の構造であることが推 測されている. また,デキストランについては, 分子量の制御が可能なため,溶液の粘度を変化 させることが可能である.これら,HBCDおよ びデキストランを使用し、親水性薬物および疎 水性薬物と相互作用させて、噴霧乾燥により複 合粒子を作製し、製剤の各種物性評価および吸 入特性評価を行った. さらに、数値シミュレー ションを用いて、CT 画像から得られた肺内部 での粒子挙動について解析を行った.

研究方法

吸入粉末製剤の基剤として、製剤添加剤とし て汎用されている乳糖(LAC)をはじめ、β-シクロデキストリン(βCD)、メチル-β-シク ロデキストリン(MβCD)、そして高度分岐環 状デキストリン(Highly-branched cyclic dextrin: HBCD)、デキストランを選択した.ここで、 HBCDの有用性を調べるために、すでに吸入粉 末製剤の基剤として使用されているスクロー ス、シクロデキストリン等の糖類と比較した. また、基剤である HBCD と薬物間での相互作 用を調べるために1-ナフトエ酸(1-NPA)に より評価した.ここで、モデル薬物として抗結 核薬であるリファンピシン(RFP)およびイソ ニアジド(INH)を用いた.

1-NPA 又は RFP をエタノールに, INH およ び HBCD を精製水に溶解させた後, それぞれ の薬物を HBCD 溶液中に 400 rpm で撹拌しな がら, 2 mL/min で 滴下 し 混 合 溶液 (1-NPA/ HBCD = 1/10 (w/w) or RFP/HBCD = 1/5 (w/w) or INH/HBCD = 1/10 (w/w)) を調製した. 混合溶 液のエタノールと精製水の総量を 300 mL に固 定し, 溶液中のエタノール割合を変化させ, ス プレードライヤー (Büchi mini Spray Dryer B-290)を用いて、噴霧乾燥粒子 (spray-dried particles: SDPs)を作製した. さらに、HBCD の合剤基剤への適用について調べるために、 INH/RFP/HBCD = 1/2/10 (w/w)の複合粒子に ついても作製した.

作製した各 SDPs の粒子物性を評価した. ま た, SDPs 中の薬物の存在状態について調べる ために, 1-NPA を使って蛍光スペクトル測定法 (RF-5300PC, Shimadzu)を用いた. さらに, 薬 物である RFP および INH を含む SDPs の in vitro 吸入特性は, Anderson cascade impactor (Tokyo Dylec)を用いて評価した.

肺内部における,粒子沈着の予測を行うため に,異なる粒子特性(粒子径,粒子密度)を用 いて,CT画像により得られた気管支での数値 流体力学法による計算を行った.

研究成果

1. HBCD 内での 1-NPA の存在状態

図1にエタノール割合を変化させたときの HBCDの平均粒子径変化を示す.エタノール割 合が35%以上を超えるとHBCDの粒子径が急 激に上昇し,HBCDの凝集が推定できる.

図2に各エタノール割合で調製した HBCD と 1-NPA の SDPs, 再結晶させた 1-NPA, HBCD と 1-NPA による物理混合物の蛍光スペ クトル結果を示す.各 SDPs は物理混合物と比 較して、 蛍光スペクトルが低波長側ヘシフトし ている. 調製した粒子中に単分子分散状態の 1-NPA が存在していることが分かる (Rico-Ramirez V. et al., 2010). 1-NPA の再結晶化物と 比較しても低波長側にシフトしていることか ら、今回の蛍光スペクトルの低波長側へのシフ トは薬物の再結晶化の影響によるものではない ことが示された. さらに溶液状態と懸濁状態の 混合溶液から調製した SDPs を比較すると溶液 状態で調製した粒子の方が蛍光スペクトルの低 波長側へのシフトが大きかった. 溶液状態で調 製した粒子の方が調製した粒子中で多くの



Fig. 1 Change in the hydrodynamic size of HBCD as a function of the ethanol concentration.



Fig. 2 Solid-state fluorescence spectra of 1-NPA. (A) PMs of 1-NPA/HBCD, (B) SDPs of 1-NPA/HBCD at 16.7% ethanol, (C) SDPs of 1-NPA/HBCD at 35.0% ethanol (D) evaporated samples.

1-NPA が分子状態で分散している可能性が示唆 された.

2. HBCD の合剤基剤への適用

HBCDの INH および RFP の合剤基剤として の有用性について調べるために,他の糖を基剤 として用いた場合との薬物含量および in vitro 吸入特性評価結果について比較した.表1に薬 物原末及び噴霧乾燥して作製した粒子のかさ密 度と薬物含有量,粒子径(D50値)を示す.す べての製剤において,薬物原末に比べてかさ密 度が減少していた.また,HBCDを基剤として 使用した場合,INH および RFP の SDPs 中の薬 物含量はほぼ 90–110% であったのに対して, 他の糖を基剤として使用した場合の薬物含量が 低いことが確認された.このことから,HBCD

Samples	Bulk density (g/cm ³)	Drug content (%)		Particle size (µm)
		INH	RFP	D ₅₀
plain INH	0.684 ± 0.095	100 ± 0.0	_	206.8 ± 6.2
plain RFP	0.475 ± 0.026	_	100 ± 0.0	33.2 ± 1.90
SDPs (INH/RFP/LAC)	0.055 ± 0.005	23.8 ± 0.5	29.3 ± 2.1	1.79 ± 0.05
SDPs (INH/RFP/βCD)	0.033 ± 0.002	21.2 ± 0.7	70.5 ± 19.6	1.79 ± 0.08
SDPs (INH/RFP/MβCD)	0.151 ± 0.011	23.0 ± 0.6	58.2 ± 1.7	1.86 ± 0.07
SDPs (INH/RFP/HBCD)	0.021 ± 0.001	97.1 ± 6.2	92.1 ± 3.1	6.50 ± 0.10

Table 1 Bulk density, drug content, and particle size (D_{50}) of untreated INH, untreated RFP powders and SDPs.



Fig. 3 In vitro aerosol deposition profile by use of an Anderson cascade impactor of SDPs (INH/RFP/HBCD).

は親水性薬物及び疎水性薬物の両薬剤を保持で きる可能性が考えられる.

さらに, in vitro 吸入特性として ED および FPF を比較した結果, HBCD は RFP だけでなく, INH の吸入特性も大幅に向上させていることが 分かった (図 3).

HBCD を基剤として使用した時の, INH お よび RFP の FPF はそれぞれ 52.6 ± 6.8% およ び 51.2 ± 6.1% であった. 特に INH は単剤の 時に比べて大幅に上昇していた. これは, HBCD の水中での水和径が 20 ~ 30 nm の構造 を示していることからも, 溶液中で薬物と相互 作用し, 噴霧乾燥中に薬物自体とマトリックス な複合粒子を作製していることを示唆してい る. さらに作製した粒子は, 中空の粒子が生成 しており,比表面積が大きくなり,空気抵抗を 受けて肺深部まで粒子が到達することが示唆さ れた.

3. 数値流体力学法による気管支内での粒子 挙動解析

図4に数値シミュレーションを用いて,気管 支内に沈着した粒子の様子を示す.同じ葉気管 支においても重力方向への粒子が多くなってい ることが分かる.

また,異なる粒子径(1.55 µm および 6.21 µm) による気管支での沈着の違いを図 5 に示す. 1.55 µm において, St3 及び St4-5 において実験 よりシミュレーションの方が低い結果となって いる.原因として,シミュレーションで使用し



Fig. 5 Particle deposition between experiment and simulation of (a) $1.55 \ \mu m$ and (b) $6.21 \ \mu m$.



Fig. 4 Particle deposition in lung model.

た肺モデルにおける幾何学性の違い及び凝集性 等の粒子特性が関与していると考えられる. 6.21 μmにおいて、シミュレーションではSt-2 以降すべての領域が低く肺深部へ到達していな いことがわかった.粒子特性に関しては、粒子 形状の影響は考慮していない.そのため、凝集 などが生じ沈着率が増加したと考えられる. St4-5 及びSt-6-7, outにおいてシミュレーショ ンより実験の方が高い沈着挙動を1.55 μm 及び 6.21 μmの両粒子径にて凝集等によるものと考 えられるが、さらなる検討が必要である.

4. まとめ

本検討で使用した HBCD については,他の 糖と比較しても比較的水への親水性を示す INH および疎水性を示す RFP ともに肺深部への到 達性を示す FPF が 50% 以上となった. この原 因として, HBCD が各薬物と相互作用し, さら に粒子生成時に中空粒子が生成したためである ことが推測される. 今後, さらに他の結核治療 薬であるピラジナミド・エタンブトールをも含 めた合剤への適用を試みることで, 患者に対す る服薬アドヒアランスの向上を目指す. さらに, 数値シミュレーションによる肺気道内での粒子 挙動解析により, 各患者の疾患に合わせた所望 の複合粒子の最適設計の実現を目指す.

参考文献

- Bonzel H.P., Bradshaw A.M., Ertl G., Eds., Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- Markus A., Linder C., Strongin P., US Patent, (2009) 20090268780.
- Mettam G.R., Adams L.B., How to prepare an electronic version of your article, in: Jones B.S., Smith R.Z. (Eds.), Introduction to the Electronic Age, E-Publishing Inc., New York, 2009, pp. 281–304.
- Rico-Ramirez V., Napoles-Rivera F., Gonzalez-Alatorre G., Diwekar U., Stochastic optimal control for the treatment of a pathogenic disease, Chemical Engineering Transactions, 21 (2010) 217–222, DOI: 10.3303/ CET11226001

外部発表成果

論文発表

- Kadota K., Imanaka A., Shimazaki M., Takemiya T., Kubo K., Uchiyama H., Tozuka Y., Effects of inhalation procedure on particle behavior and deposition in the airways analyzed by numerical simulation, J. Taiwan Institute Chem. Eng., 90 (2018) 44–50. https://doi.org/10.1016/j.jtice. 2017.11.008
- Tse J.Y., Kadota K., Hirata Y., Taniguchi M., Uchiyama H., Tozuka Y., Characterization of matrix embedded formulations for combination spray-dried particles comprising pyrazinamide and rifampicin, J. Drug Deliv. Sci. Technol., 48 (2018) 137–144. https://doi.org/10.1016/j.jddst. 2018.09.013
- Kadota K., Yanagawa Y., Tachikawa T., Deki Y., Uchiyama H., Shirakawa Y., Tozuka Y., Design of porous inhaled particles containing rifampicin for enhancing reachability of deep lung delivery, Int. J. Pharm., 555 (2019) 280–290. https://doi. org/10.1016/j.ijpharm.2018.11.055

口頭・ポスター発表

 Kadota K., Uchiyama H., Tozuka Y., "Numerical analysis on inhaled powder of fluticasone in the airways", The 7th Asian Particle Technology Symposium (Taoyuan, Taiwan 30 July–3 August, 2017).

- Hosokawa M., Uchiyama H., Kadota K., Tozuka Y., "Preparation of inhalable powder containing betamethasone with a bio-surfactant via spray-drying", The 7th Asian Particle Technology Symposium (Taoyuan, Taiwan 30 July-3 August, 2017).
- 立川 智子,内山 博雅,門田 和紀,戸塚 裕一, "デキストランの濃度変化を利用した吸入粉 末製剤の粒子設計",日本薬剤学会第32年 会(大宮,2017年5月).
- 島崎美由紀,小西翔子,内山博雅,門田 和紀,戸塚裕一,"数値流体解析による肺 内部での吸入流量変化が粒子挙動に与える 影響",日本薬剤学会第32年会(大宮, 2017年5月).
- 5. 小西 翔子,島崎美由紀,内山博雅,門田 和紀,戸塚裕一,"数値流体解析を用いた 吸入粉末剤の気道内沈着に与える吸入パ ターンの影響",第41回製剤・創剤セミナー (淡路島,8月).
- 6. 竹尾知, Tse Jun Yee, 内山博雅, 門田和紀, 戸塚裕一, "高度分岐環状デキストリンを 基剤とした疎水性・親水性薬物を含有する 吸入粉末製剤の設計", 日本薬学会近畿支部 (兵庫, 10月).
- 7.門田和紀, 立川智子, 内山博雅, 戸塚裕一, "噴霧乾燥法による糖を基剤とした吸入粉末 製剤のための中空粒子設計", 日本薬学会近 畿支部(兵庫, 10月).

研究助成 成果報告

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



16109

ナノドメイン構造をもつ蛍石型強誘電体薄膜の創製

Creation of Ferroelectric Thin Films with Nanosize Domain Structure



研究代表者 Research leader: 木口 賢紀 **Takanori KIGUCHI** 東北大学金属材料研究所 准教授 Institute for Materials Research, Tohoku University, Associate Professor E-mail: tkiguchi@imr.tohoku.ac.jp

抄 録

近年,空間対称性の破れた新奇 HfO2 極性相が発見され,非鉛かつ非ペロブスカイト型構造の新奇 強誘電体材料として注目されている。Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂(HZO)は、薄膜状態において広い Hf/Zr 組成域 で空間群 Pca21 の直方晶準安定相を形成しうることが知られるが,配向制御した試料を使った結晶 構造や微細組織の知見が皆無である.本研究では.基板による弾性的拘束に起因する自己弾性場を 利用して、イオンビームスパッタリング法と急速加熱法を利用した固相エピタキシーによりHfO₂-ZrO, 固溶体薄膜のエピタキシャル成長に初めて成功し、最先端の収差補正電子顕微鏡を活用して 薄膜中のナノ組織、直方晶相や共存する単斜晶相のドメイン構造を明らかにし、固溶効果と弾性的 拘束効果の二つの効果が直方晶相の相安定性向上に不可欠であることを明らかにした.

ABSTRACT

Recently, HfO₂-based novel phase without spatial symmetry, which is interesting ferroelectric material as Pbfree and non-perovskite-type structure. $Hf_xZr_{1-x}O_2$ (x = 0-1) (HZO) thin films are one of the representative materials with the orthorhombic phase Pca2₁ in the wide compositional range. We have attempted and realized the epitaxial growth of HZO thin films with the orthorhombic phase Pca21 using solid-state epitaxy with ion-beam sputtering followed by rapid thermal annealing. We have also described the nanoscale morphology and the domain structure of orthorhombic ($Pca2_1$) and coexisting monoclinic ($P2_1/c$) phases in HZO thin films using the aberration-corrected scanning transmission electron microscopy. These results indicate that two effects, the solute and the elastic constraint effects, are necessary for the stabilization of the orthorhombic phase.

研究背景と目的

側から立方相 - 正方相 - 単斜相と逐次相転移を 起こす常誘電体であるが、近年強誘電性を発現 ZrO₂, HfO₂ 及び関連材料は,常圧下で高温 する HfO₂ 基超薄膜材料が発見され,非鉛かつ



非ペロブスカイト型構造の新奇強誘電体材料と して注目されている^{[1]-[4]}.この材料はc軸方 向の空間対称性が破れた斜方相 HfO₂(空間群 Pca2₁)を持つ. この HfO₂ ベースの強誘電性超 薄膜は、膜厚が薄くなってもサイズ効果を示さ ない画期的な材料である、この事実は、電気双 極子である自発分極の長距離相互作用がこの材 料の極性発現の直接的な起源ではないことを示 しており、ペロブスカイト型強誘電体とは異な る間接型強誘電体であることを示唆している. よって, 直方晶相の結晶構造の対称性が破れる ような原子変位、弾性場によって相安定性を制 御できうることを示している.ここに、本材料 の面白さと革新的特徴がある.しかし、未だ斜 方相の単相化や詳細な結晶構造等に関する理解 が進んでおらず、斜方相の相・結晶構造の安定 性の基礎学理の究明が求められている.

一方、強誘電体・圧電体には、今世紀の大き な課題である電力消費や環境問題解決に向け て、振動発電に代表されるエネルギーハーベス ティングや圧電体超薄膜と圧抵抗半導体を利用 した低消費電力圧電トランジスタなど大きな役 割が期待される.しかし,実用化されているペ ロブスカイト型強誘電体は、低い絶縁性やサイ ズ効果による極性の消失など超薄膜化には大き な困難を伴う、本研究で対象とする HfO₂-ZrO₂ 固溶体薄膜ではこれらの問題を解決可能である こことから、上記のデバイスに加えて、二次元 ナノレイヤ強誘電体の創製によってこれまで実 現困難とされてきた不揮発性と超低消費電力で の高速動作性を兼ね備え、高密度化が可能な強 誘電体トンネル (Ferroelectric Tunnel Junction; FTJ) メモリを実現することも可能となる. ZrO₂やHfO₂は既にHigh-kゲート絶縁膜材料 として超薄膜の形態で既に Si デバイスで実用 化されているので、デバイス開発にとっても既 存のシリコンプロセスとの親和性が高く応用の 観点からも優位性を持つ材料であると言える.

当該研究分野では,世界的に見ると半導体 ゲート絶縁膜の分野を中心に主に多結晶無配向 膜の電気特性評価の研究が主流であり,材料化 学的な観点からの取り組みは極めて少ない.これらの研究に対し,我々は最先端の収差補正電子顕微鏡を活用し,HfO₂-ZrO₂固溶体薄膜のエピタキシャル成長と回折実験では評価が困難なドメイン構造,2相共存組織などの微細組織の局所構造解析を切り口にして研究を進め,自己弾性場を利用したイオンビームスパッタリング法によるHfO₂-ZrO₂固溶体薄膜の成膜を試み,固相エピタキシーにより直方晶相がエピタキシャル成長可能なこと,直方晶相のドメイン構造,結晶相制御,結晶性の向上,微細組織について検討した^{[5].[6]}.

研究方法

 $Zr_xHf_{1-x}O_2$ (x = 0.3-0.7) 薄膜は以下の手順 で成膜した. $Zr_xHf_{1-x}O_2$ (x=0.3-0.7) 組成と なるように ZrO, 及び HfO, 粉末原料を混合し, ディスク状に成形した後1200℃で焼成してス パッタリング用ターゲットを作製した. YSZ 基板, SiO₂ガラス基板上にイオンビームスパッ タリング法で $Zr_xHf_{1-x}O_2$ (x=0.3-0.7) 薄膜を 室温下で堆積した.赤外線ランプアニール炉中, 酸素フロー条件で 700-1000°C でポストアニー ルを行い、熱応力や格子ミスマッチといった自 己弾性場の下で Zr_xHf_{1-x}O₂ (x = 0.3-0.7) 超薄 膜を結晶化した. 高分解能 X 線回折 (XRD) 法により相同定と構造解析を行った. 収差補正 電子顕微鏡による high-angle annular dark fieldscanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) 法を併用し, 超薄膜の原子分 解能観察を行った. 直方晶相及び単斜晶相の方 位や相同定はマルチスライス法による HAADF-STEM 像シミュレーションにより行った. 薄膜 の組成は, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (STEM-EDS) 法で行った.

研究成果^{[5],[6]}

図1に SiO₂ ガラス基板上に成膜・結晶化した HZO 薄膜の XRD プロファイルとシミュレー



Fig. 1 XRD 2θ/ω profile of an Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ thin film deposited on SiO₂ glass substrates followed by annealing at 1073 K, (b) enlarged profiles of (a) around 30 deg, and (c) simulated powder diffraction patterns.

ションによる単斜晶相,直方晶相,正方晶相, 立方晶相のプロファイルを示す. SiO₂ガラス 基板上では単斜晶相 111,111 ピークに加え直方 晶相の111ピークのみが確認されたことから、 111の一軸配向膜であると考えられる。ガラス 基板上への結晶成長であることから、薄膜基板 間の格子マッチングの影響は小さく、蛍石型構 造の最稠密面である(111)面が優先的に成長し たと理解できる. ZrO2を同様の膜厚まで成膜 を行うとほぼ単斜晶相が形成されることから, この HZO 薄膜において不完全ながら直方晶相 が得られたことは、Zr 中への Hf の固溶の効果 が考えられる. ただし, バルク結晶では HfO2 はZrO2の安定化剤になり得ないことから、い わゆる安定化剤とは異なり、薄膜化の際に現れ る弱い効果であろうと推測される。既往の研究 では、SiO₂やAl₂O₃等安定化剤ではない元素の 固溶でも直方晶相が報告されており、HfO,も 同様の役割を果たしている者と考えられる.

次に, YSZ 単結晶基板上に成膜・結晶化した HZO 薄膜の XRD プロファイルとシミュレーションによる単斜晶相,直方晶相,正方晶相, 立方晶相のプロファイルを図2に示す.YSZ 基板 002,004 ピークの低角側のテールに重なる 形で薄膜のブロードなピークが見られる.この



Fig. 2 (a) XRD $2\theta/\omega$ profile of an Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ thin film deposited on YSZ (100) substrates followed by annealed at 1073 K, (b) enlarged profiles of (a) around 35 deg, and (c) simulated powder diffraction patterns.

ピーク位置に相当するピークとしては、シミュ レーションパターンの $2\theta = 34-35 \deg$ に存在す る単斜晶相 002/020, 直方晶相 200, 正方晶 002 の可能性が挙げられるが、XRD パターンのみ ではこれ以上の判別は困難である. そこで、図 3に薄膜断面構造を観察した HAADF-STEM 像 と制限視野電子回折図形を示す.制限視野電子 回折図形から YSZ 基板に帰属されるスポット に加え、複数相のスポットが観察され、基板に 対して特定の方位関係を示し Cube-on-cube ラ イクなエピタキシャル成長している. HAADF-STEM 像は 10 nm 程度の不均一なコントラスト を示している. HAADF-STEM 像は,一般に原 子番号コントラストを強く反映するが、粒界、 ドメイン構造、配向の乱れに起因した回折コン トラストも無視できない、そこで、図4に薄膜 断面の STEM-EDS 観察結果を示す. Hf と Zr の元素マップからいずれの元素も均一に分布し ていることから、図3のHAADF-STEM 像のコ ントラストは回折コントラストに起因すると判 断できる. また, 組成は Hf: Zr = 47:53 (at%) であり、スタンダードレス EDS 定量分析では、 ターゲット仕込み組成に 50:50 とよい一致を 示しており,ほぼ1:1 組成のHZO 薄膜が成長 している.


Fig. 3 (a) HAADF-STEM image of $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ thin film and (b) selected area electron diffraction pattern.



Fig. 4 (a) STEM-EDS mapping, using the net intensity of Y-K, Zr-K, and Hf-L characteristic X-rays, with a HAADF-STEM image obtained simultaneously, and (b) the line profiles of Y-K, Zr-K, and Hf-L elemental maps, which were integrated along the in-plane direction.

ここで、この回折コントラストの起源につい て考える.図5は、HZO薄膜の(a)原子分解能 HAADF-STEM 像と各ドメインに拡大像と対応 した (b) 拡大像と Diffractogram を示す. 薄膜は Pca21の直方晶相とP2,/cの単斜晶相の2相共 存組織を形成し、いずれの相も数 nm-10 nm 程 度のドメインに分かれていることが分かった. ここで、ドメインの配向を示すため、記号 Axy (A:相(M:単斜晶相,O:直方晶相), x:面 外方向を向く結晶軸, y:面内方向を向く結晶軸) を定義する. 直方晶相のドメイン境界は(110), (100), (001) 等の特定の結晶面に平行に入り, 境界は原子レベルで急峻であることから、軸比 に伴うドメイン境界の歪みは小さい. 直方晶相 の長軸である a 軸が約 8° 傾斜して単斜晶相の 長軸である c 軸に変化することから、単斜晶相 の核生成・成長には巨大な応力が発生する。そ の結果、単斜晶相のみならず、周囲の直方晶相 も大きく変形し、結晶面の回転が起きている. その結果、エピタキシャル薄膜の結晶完全性の 低下をもたらしたと考えられる.したがって, 単斜晶相の抑制により単相化や配向の完全性の



Fig. 5 (a) an atomic-resolution HAADF-STEM image of thin film with (b) enlarged images of typical region in (a) for orthorhombic, monoclinic, and cubic phases (YSZ) with corresponding diffractograms. Here, the notation "Axy" signifies A (orthorhombic or monoclinic) phase with the orientation x-axis and y-axis in the out-of-plane and inplane directions.

向上, 直方晶相のドメインの配向制御, つまり, ドメインエンジニアリングのためにも重要とな る.

本研究から、直方晶相の相安定化には基板界 面の格子整合や熱応力による基板の拘束が必要 であること、また異種元素の固溶の効果が関係 すると考えられる.既存の研究や本研究では直 方晶相単相の薄膜は得られていない. 直方晶相 は、正方晶相から単斜晶相へのマルテンサイト 変態の中間状態であることから、直方晶相から 単斜晶相への応力誘起変態を抑制するような ドーパント,いわゆるバルクの ZrO2の安定化 剤が相変態制御に有効であると推察される.現 在,結晶化条件により直方晶相の配向完全性の 向上が可能であることを見出しており、条件を 精査している. これらの条件と安定化剤のドー プによって単斜晶相の生成を完全に抑制できれ ば、直方晶相単相化の実現が可能となる、紙面 の関係で省略するが、Zr/Hf 組成比の異なる直 方晶相エピタキシャル薄膜の作製や, XANS・ EELS などの吸収分光法によって局所的な配位 構造,結合状態の特異性に基づいた直方晶相安 定性の議論や添加元素が強誘電相安定化に及ぼ す効果に関する系統的な研究を進めている.

以上の様に、本研究では固相エピタキシーに よる HZO 薄膜のエピタキシャル成長を初めて 実現し、添加元素と弾性的拘束の二つの効果が 直方晶相形成に不可欠であることを明らかし た.エピタキシャル薄膜においては、既往の研 究で重視されていた薄膜表面キャッピング効果 は直方晶相安定化の本質ではなく、基板による 弾性的拘束も同等の効果を示す.また,ナノサ イズの直方晶相ドメイン構造を持つと同時に単 斜晶相が共存すること、単斜晶の成長が直方晶 相の結晶完全性を低下させることを初めて明ら かにした.添加元素と弾性的拘束の二つの効果 を最適化することによって,直方晶相の更なる 安定性向上が期待でき,本研究はその方向性を 示唆する先駆け的な成果であると言える.本研 究成果を発展させ,非鉛・非ペロブスカイト型 の強誘電体超薄膜材料創製を実現できれば,サ イズ効果や絶縁性の問題が無いことや Si プロ セスへの適合性に加え,ナノドメイン構造を活 かした強誘電体ナノ構造と半導体デバイス技術 とを融合させた FTJ メモリのような新奇電子 デバイスの創出への展開が期待される.

参考文献

- Böscke T.S., Müller J., Bräuhaus D., Schröder U., Böttger U., Appl. Phys. Lett., 99 (2011) 102903.
- [2] Müller J., Schröder U., Böscke T.S., Müller I., Böttger U., Wild L., Sundqvist J., Lemberger M., Kücher P., Mikolajick T., Frey L., J. Appl. Phys., 110 (2011) 114113.
- [3] Shimizu T., Katayama K., Kiguchi T., Akama A., Konno T.J., Funakubo H., Appl. Phys. Lett., 106 (2015) 112904.
- [4] Shimizu T., Katayama K., Kiguchi T., Akama A., Konno T.J., Funakubo H., Appl. Phys. Lett., 107 (2015) 032910.
- [5] Kiguchi T., Nakamura S., Akama A., Shiraishi T., Konno T.J., J. Ceram. Soc. Jpn., 124 (2016) 689–693.
- [6] Kiguchi T., Shiraishi T., Shimizu T., Funakubo H., Konno T.J., Jpn. J. Appl. Phys., 57 (2018) 11UF16 (7 pages).

<u>外 部 発 表 成 果</u>

論文発表

- Kiguchi T., Nakamura S., Akama A., Shiraishi T., Konno T.J., Solid state epitaxy of (Hf,Zr)O₂ thin films with orthorhombic phase, J. Ceram. Soc. Jpn., 124 (2016) 689–693. DOI: https://doi. org/10.2109/jcersj2.16073
- Kiguchi T., Shiraishi T., Shimizu T., Funakubo H., Konno T.J., Domain orientation relationship of orthorhombic and coexisting monoclinic phases of YO_{1.5}-doped HfO₂ epitaxial thin films, Japanese Journal of Applied Physics, 57 (2018) 11UF16 (7 pages). DOI: https://doi.org/10.7567/ JJAP.57.11UF16
- Shiraishi T., Choi S., Kiguchi T., Shimizu T., Uchida H., Funakubo H., Konno T.J., Fabrication of ferroelectric Fe doped HfO₂ epitaxial thin films by ion-beam sputtering method and their characterization, Jpn. J. Appl. Phys., 57 (2018) 11UF02 (5 pages). DOI: https://doi.org/ 10.7567/JJAP.57.11UF02
- Shimizu T., Mimura T., Kiguchi T., Shiraishi T., Konno T.J., Katsuya Y., Sakata O., Funakubo H., Ferroelectricity mediated by ferroelastic domain switching in HfO₂-based epitaxial thin films, Appl. Phys. Lett., 113 (2018) 212901 (5 pages). DOI: https://doi.org/10.1063/1.5055258
- Choi S., Shiraishi T., Kiguchi T., Shimizu T., Funakubo H., Konno T.J., Formation of polar phase in Fe-doped ZrO₂ epitaxial thin films., Appl. Phys. Lett., 113 (2018) 262903 (5 pages). DOI: https://doi.org/10.1063/1.5063757
- 舟窪浩,三村和仙,清水荘雄,木口賢紀, 酸化ハフニウム基強誘電体の基礎特性の解 明,応用物理,87 (2018) 921–925.

口頭・ポスター発表

1. Kiguchi T., Shiraishi T., Akama A., Shimizu T.,

Funakubo H., Konno T.J., "Fabrication and structure analysis of orthorhombic hafnium oxide thin films", Summit of Materials Science 2016 (SMS2016), (2016.05.18, Sendai).

- 木口 賢紀, 白石 貴久, 清水 荘雄, 舟窪 浩, 今野 豊彦, "強誘電性斜方晶ハフニア薄膜 における微細構造の STEM 観察", 日本顕 微鏡学会第72 回学術講演会, 仙台国際セン ター, 日本顕微鏡学会, (2016.06.15, 仙台).
- Sujin Choi, 白石 貴久, 木口 賢紀, 今野 豊彦, "ZrO₂ 超薄膜の結晶構造に対するドーパン ト効果", 日本顕微鏡学会第73回学術講演 会, (2017.5.31, 札幌).
- Sujin Choi, 白石 貴久, 木口 賢紀, 今野 豊彦, 清水 荘雄, 舟窪 浩, "ZrO₂ 薄膜の結晶構造 に対するドーパント効果", 日本セラミック ス協会 2018 年年会, (2018.3.15, 仙台).
- 三村和仙,清水荘雄,木口賢紀,赤間章裕, 今野豊彦,勝矢良雄,坂田修身,舟窪浩, "エピタキシャル成長したHfO2基強誘電体 膜における結晶構造の膜厚依存性",日本セ ラミックス協会2018年年会,(2018.3.17, 仙台).
- 白石 貴久, Sujin Choi, 木口 賢紀, 今野 豊彦, "強誘電体 HfO₂ 基超薄膜のドメイン構造評価", 日本顕微鏡学会第73回学術講演会, (2017.5.31, 札幌).
- 白石 貴久, Sujin Choi,清水 荘雄,舟窪浩, 木口 賢紀,今野 豊彦,"固相エピタキシー 法による強誘電体 HfO₂ 基薄膜の作製",第 78 回 応 用 物 理 学 会 秋 季 学 術 講 演 会, (2017.9.7,福岡).
- 白石 貴久, Sujin Choi, 舟窪 浩, 木口 賢紀, 今野 豊彦, "HfO₂-ZrO₂ エピタキシャル薄膜 における斜方晶相の安定性", 第 78 回応用 物理学会秋季学術講演会, (2017.9.7, 福岡).
- Sujin Choi, 白石 貴久, 木口 賢紀, 今野 豊彦, 清水 荘雄, 舟窪 浩, "ZrO₂ 薄膜の結晶構造 に対するドーパント効果", 日本セラミック ス協会 2018 年年会, (2018.3.15, 仙台).
- 10. 三村 和仙, 清水 荘雄, 木口 賢紀, 赤間 章裕,

今野豊彦,勝矢良雄,坂田修身,舟窪浩, "エピタキシャル成長した HfO₂ 基強誘電体 膜における結晶構造の膜厚依存性",日本セ ラミックス協会 2018 年年会,(2018.3.17, 仙台).

- Kiguchi T., Shiraishi T., Shimizu T., Mimura T., Funakubo H., Konno T.J., "Electron microscopic study on domain structure in HfO₂–based thin films", 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference, (2018.5.29, Hiroshima).
- Shiraishi T., Choi S., Shimizu T., Kiguchi T., Funakubo H., Konno T.J., "Fabrication of CeO₂-ZrO₂ solid solution ultrathin films with polar phase", 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference, (2018.5.29, Hiroshima).
- Mimura T., Shimizu T., Kiguchi T., Akama A., Konno T.J., Katsuya Y., Sakata O., Funakubo H., "Temperature stability of ferroelectric phase of epitaxial Y-doped HfO₂ films", 2018 ISAF-

FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference, (2018.5.29, Hiroshima).

- 14. 木口 賢紀, 白石 貴久, 三村 和仙, 清水 荘雄, 舟窪 浩, 今野 豊彦, "直方晶相ハフニア薄 膜のドメイン構造の電子エネルギー損失分 光", 日本セラミックス協会秋季シンポジウ ム, (2018.9.5, 名古屋).
- 15. 木口 賢紀, 白石 貴久, 三村 和仙, 清水 荘雄, 舟窪 浩, 今野 豊彦, "STEM-EELS 法による 直方晶相ハフニア薄膜の結晶構造評価", 第 79 回 応 用 物 理 学 会 秋 季 学 術 講 演 会, (2018.9.20, 名古屋).
- 16. Kiguchi T., Shiraishi T., Shimizu T., Mimura T., Funakubo H., Konno T.J., "Nanodomain structure analysis of ferroelectric HfO₂-based epitaxial thin films by aberration-corrected STEM", PRICM10, 2019.8.18–22, Xi'an, P.R. China, Invited (決定).

研究助成 成果報告 ホソカワ粉体工学振興財団年報 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT



16110

PEPT を用いた3次元粉体振動対流パターンの解析

Analyses of Three-Dimensional Convective Flow Pattern of Vibrating Powder



研究代表者 Research leader: 桑木 賢也 Kenya KUWAGI 岡山理科大学工学部 教授 Faculty of Engineering, Okayama University of Science, Professor E-mail: kuwagi@mech.ous.ac.jp

抄 録

今日,振動は様々な工業用粉末プロセスで利用されている.粉体層に振動を加えると,粒子はしば しば流動化する.周波数や振幅などの振動条件に応じて,さまざまな粉体流動パターンが現れるこ とが知られている.流動パターンは,粒子サイズ,粉体層の大きさやアスペクト比の影響を受ける. 振動粉体層内の粉体の対流に対する粉体量と容器形状の影響を調べるために,離散要素法(DEM) に基づく数値シミュレーションと PEPT 実験の両方を行った.得られた結果は今回の条件下で粉体 の対流速度は容器サイズと無関係であることを示した.次に粉体対流速度の推算式をシミュレー ション結果から導き出した.この式により対流速度は振動振幅に強く依存することが考えられる. この式を用いて得られた平均速度と PEPT を用いて測定された値とを比較した.周波数が 90 Hz 未 満で無次元加速度が 5 を超えると,推算値と実験値の間に良好な一致が得られた.

ABSTRACT

Nowadays a vibration is often utilized in various industrial powder processes. When a vibration is added to a powder bed, the particles move like a fluid. Various powder flow patterns appear, depending on vibration conditions, including frequency and amplitude. The flow pattern is also affected by particles size, bed size, and aspect ratio. In order to examine the effect of powder amount and container shape on the convective flow of powder in a vibrated powder bed, both numerical simulation based on the discrete element method (DEM) and the Positron Emission Particle Tracking (PEPT) measurement were conducted. The obtained results indicate that the convective velocity of powder is independent of the column size under the present conditions. Then an equation to estimate convective velocity strongly depends on the vibration amplitude. The average velocities obtained using this equation were compared to the values measured using PEPT. When the frequency was less than 90 Hz and dimensionless acceleration was greater than 5, good agreement between the estimated and measured values was obtained.



研究背景と目的

粉体を充填した容器に振動を与えると粉体の 対流運動が生じることは Faraday によって 1831 年に最初に報告されている(Faraday M., 1831). Laroche らは振動によって粉体層の中央が山状 に盛り上がる様子を観測している(Laroche C. et al., 1986). Evesque and Rajchenbach は層表面 が斜めになった層の表面に生じる雪崩の観測し $\tau \lor \delta$ (Evesque P. and Rajchenbach J., 1988). Aokiらは二次元粉体層を用いて色つき粒子に よる対流の観測を行い,加振によって粉体層内 部に生じる渦の観測を行っている(Aoki K.M. et al., 1996). Erichs らは MRI を用いて粉体層 内部の3次元的な速度分布を明らかにした (Ehrichs E.E. et al., 1995). また近年は数値シ ミュレーションによる研究も盛んに行われてお り、対流現象には粒子の反発力や摩擦力が影響 を及ぼすことが報告されている.

本研究では振動粉体層内の3次元的な流動メ カニズムを明らかにすることを目的としてい る.振動流動パターンと振動条件の関係を表し たフローレジームマップ(粉体工学便覧, 1998)が知られているが,これはガラスビーズ を用いた2次元流動場に対するものである.こ れを3次元場や他の物性や容器サイズに対して 適用しようとすると,パラメータの1つに有次 元である周波数を用いている点がネックとなる と考えられる.そこで上記の目的を達成するた め,以下の手順で研究を行った.

(1) Positron Emission Particle Tracking (PEPT)
 (Leadbeater T.W. et al., 2012) を用いて層内の1
 個粒子の動きを追跡することで振動粉体層の粒子の流れの可視化を行う.

(2) 2次元数値解析と次元解析により振動粉 体層内の流動のスケール則を明らかにする.

(3) 3次元流動場に適用し,流動パターンと そのメカニズムを明らかにする.

本報告は主に(2)に関して述べていく.



Fig. 1 Principle of PEPT measurement.

研究方法

1. PEPT の測定原理

PEPT は粉体中の粒子運動の可視化手法の一 つであり, 医療診断機器 PET (Positron Emission Tomography, ポジトロン断層法)を 紛体解析に適用した手法である(Leadbeater T.W. et al., 2012). 一般に PET は中性子が照射され た特定物質が身体のどこに集積するかを見る手 法であるのに対して, PEPT は放射性同位体と なった粒子をトレーサーとして, その運動を 時々刻々追跡し紛体挙動の解析を行う手法であ る.図1に PEPT の測定原理を示す.

トレーサーから 180° 反対方向に対に出る γ 線を 2 枚の検出器で捉え,その位置を解析によ り特定するものである.

2. 数值解析

振動粉体層内の流動パターンの支配パラメー ターを明らかにし、スケール則を明らかにする ため、まず2次元流れ場を仮定し、離散要素法 (Condall P.A. and Strack O.D.L., 1979)に基づく 数値解析を行った.

3. 実験条件

容器はアクリル製の円筒容器を使用した.容器は内径 140 mm で,豊浦標準砂(平均粒径: 210 µm, 粒度分布:110-300 µm, 密度: 2630 kg/m³)を 1.8 kg (層高:約75 mm)充填 した.振動は容器の底から鉛直方向に加える.

	Case 1 $(1/1 \text{ size})$	Case 2 $(1/2 \text{ size})$	Case 3 $(1/4 \text{ size})$	Case 4 (1/8 size)
	(1/1 3120)	(1/2 SIZC)	(1/4 SIZC)	(1/0 3120)
Width [mm]	139.6	70.35	34.65	17.85
Height [mm]	105	52.5	26.25	12.6
Bed height [mm]	75	37.5	18.75	9.375
Number of particles [#]	259,195	64,799	16,200	4,049

Table 2 Sizes of containers and powder beds.

振動の周波数と無次元化速度(振動強度)Γを 変化させ実験を行った.なお,Γは次式で表さ れる.

$$\Gamma = \frac{\omega^2 A}{g} = \frac{\left(2\pi f\right)^2 A}{g} \tag{1}$$

表2に解析に用いた粉体層の条件を示す. Case 1を基準として,容器の径,層高ともに1/2, 1/4, 1/8と変化させていった場合の流動を解析した.

研究成果

1. 表面流動パターンの観測

本実験条件下では主に、表面が斜めになる流 動,図2(a)の模式図のように表面に凹凸が生 じる流動、そして図2(b)の模式図のように中 央が窪んだリング状の山が見られる流動状態の 3 通りが観察された. そこで振動周波数 f[Hz], 振動強度 Γ ごとの振動粉体層表面に現れる流 動状態を観測し結果をプロットしたフローレ ジームマップを図3に示す. 黒丸のプロットの 条件下では図2(a)の模式図のように流動,そ して白抜きの四角のプロットで示した条件下で は図 2(b) のような流動が見られた. 円筒容器 内で表面が斜めになる場合,完全な3次元流動 となる一方,図2に示す2つの流動は表面観察 からはほぼ2次元的な流れであると思われるた め、本報告では主にこれらの流れに着目し、解 析を行った.



Fig. 2 Flow pattern of bed surface.



Fig. 3 Flow regime map.

2. 数值解析結果

 Γ =10,各振動周波数条件での計算結果を図4 に示す. *f*=60 Hz の条件では2対の大きな渦構 造が見られた. *f*=75 Hz では大きな2つの渦構 造が依然として見られるが振動周波数が大きく なるにつれて対流は弱まり*f*=100 Hz 以上では 中央の大きな2つの渦構造は見られなくなった.

図 5 と図 6 に粉体層サイズを Case 1 の 1/2, 1/4 とした Case 2, Case 3 の計算結果を示す. Case 1 と同じく *f* = 60 Hz から 120 の条件では 2 対の大きな渦構造が見られたが, 150 Hz 以上 では渦構造はほぼ見られなくなった.

図7に粉体層サイズをCase1の1/8とした



Fig. 4 Space- and time-averaged velocity vectors of particles for Case 1.



Fig. 5 Space- and time-averaged velocity vectors of particles for Case 2.

Case 4 の計算結果を示す. (a) と (b) を見ると領 域の上下に巨大なベクトルが表れている. これ は計算領域より小さいため,振動で飛び上がっ た粒子が計算領域の上面に衝突するために生じ る.相似性を検討するためには粒子や層の大き さだけではなく,層の上方の計算領域も考慮に 入れないといけないものと思われる.

Case 1 から 4 の結果を比較すると,低振動周 波数条件では容器の大きさを変えても大きな 2



Fig. 6 Space- and time-averaged velocity vectors of particles for Case 3.



Fig. 7 Space- and time-averaged velocity vectors of particles for Case 4.

つの渦構造はそれぞれ見られたが,振動周波数 が大きい条件では同じ条件でも渦構造が見られ なく場合がある.また,振動強度を変えた解析 においては全てのケースで,振動強度が小さく なると対流は弱くなる傾向が見られた.

3. 振動粉体層内の粒子の平均対流速度

図8は振動周波数,振動強度,対流速度の関係を3次元的にプロットした結果である. 図中



Fig. 8 Effect of frequency and dimensionless acceleration on average velocity.

の青色が Case 1, 赤色が Case 2, 緑色が Case 3, 黄色が Case 4 の結果である. 図を見ると全て のプロットが 1 つのグレーで示した平面上にほ ぼ現れていることが分かる. 平面の式を求める と以下のようになる.

$$V = 14.04\Gamma^{1.68}f^{-2.74} \tag{2}$$

容器サイズ/粉体層の大きさを変更した Case 1 から4の全てのデータが1つの平面に乗ってい ることは,容器サイズによらず対流速度は同じ 振動強度,振動周波数条件では同じ値をとるこ とを意味している.

次に振動の振幅と平均対流速度の関係を検討



Fig. 9 Effect of amplitude on average velocity.

した. 図9はその結果を示す. プロットがほぼ 一つの線上に表れていることが分かる. プロッ トの近似直線を求めると次式のようになる.

$$V = 313.4A^{1.44} \tag{3}$$

また(3)式は、以下のように変形できる.

$$V = 313.4 \left(\frac{\Gamma g}{4\pi^2 f^2}\right)^{1.44} = 42.18\Gamma^{1.44} f^{-2.88}$$
(4)

これを(2)式と比べると、fとΓの指数がそれ ぞれ近い値を示しており、物理的には同じ意味 を示していると考えられる.このことから対流 速度は振動振幅に強く依存していることが示唆 される.

図10に式(3)で求めた平均対流速度とPEPT による実験で得られた平均対流速度を比較した 結果を示す.図より振動強度が5から14,振 動周波数が75Hz以下の条件では実験値と(3) 式による推算値との比較的良い一致が見られ た.しかしながら,図10(c)の振動周波数が 80Hz以上,そして図10(c)と図10(f)のような 振動強度が4以下の条件では実験値は推算値よ りもかなり大きい.式(3)が2次元シミュレー ションにより得られたものであり,実験におい てこれらの条件下では強い3次元的な流れが観 察され,その影響によるものと考えられる.



Fig. 10 Comparisons of Eq. (2) with experimental data.

4. 結言

本研究は振動粉体層の2次元 DEM シミュ レーションを各容器サイズにおいて行った. そ の結果対流速度は容器サイズの影響を受けず, 振動周波数と振動強度によって一定の値となる ことが見出された. 計算した平均対流速度と振 動周波数と振動強度との関係式を導出した. ま たこの式から導出した速度と, PEPT を用いて 観測された粉体層内の平均対流速度の実験結果 との比較を行った.その結果シミュレーション によって導出した推算式と実験結果との一致が 見られたが,振動強度が4以下,あるいは振動 強度が10でf = 100 Hz などの一部条件では近 似式と実験値と大きく異なった.これは実験で は3次元的な動きが大きくなるためだと考えら れる.

振動強度が14と12の条件では対流速度と推

算値との良い一致が見られた.また振動強度が 10の条件ではf = 80 Hz まで対流速度の良い一 致が見られたが、f = 100 Hz では推算値は実験 値よりもかなり低かった.また $\Gamma = 5$ 以下では 推算値は実験値よりもかなり低かった.これら の関係から以下の式を導出した.

 $V = 14.04\Gamma^{1.68} f^{-2.74}$

またこの式は振動振幅と対流速度との関係性か ら導出した以下の式とほぼ等しい.

 $V = 313.4A^{1.44}$

この式から観測された対流速度は振動振幅により依存しているものと思われる.

以上の結果を踏まえ,既に PEPT 実験で得て いる3次元流動場に適用し,粉体の対流現象の 基本的なメカニズムを今後明らかにしていく予 定である.

参考文献

Aoki K.M., Akiyama T., Maki Y., Watanabe T., Convective roll patterns in vertically vibrated beds of granules,

外部発表成果

口頭・ポスター発表

- Kuwagi K., Kogane A., Mawatari Y., Hirano H., "Two-dimensional DEM simulation of vibropowder bed", The 28th International Symposium on Transport Phenomena (ISTP28) (Peradeniya, Sri Lanka, Sep. 22–24, 2017).
- 小金 篤人, 桑木 賢也, 馬渡 佳秀, Davoren L., Parker D.J., Seville J.P.K, "PEPT を用いた振 動粉体層内の一個粒子の運動の可視化と表 面流動パターンの観測", 第23回流動化・ 粒子プロセッシングシンポジウム(第12回 反応装置・プロセスシンポジウム) (Hamamatsu, Dec. 7–8, 2017).

Phys. Rev. E, 54 (1996) 874–883. DOI: https://doi. org/10.1103/PhysRevE.54.874

- Cundall P.A., Strack O.D.L., A discrete numerical model for granular assemblies, Géotechnique, 29 (1979) 47–65. DOI: https://doi.org/10.1680/geot.1979.29.1.47
- Ehrichs E.E., Jaegar H.M., Karczmar G.S., Knight J.B., Kuperman V.Y., Nagel S.R., Granular convective observed by magnetic resonance imaging, Science, 267 (1995) 1632–1634. DOI: https://doi.org/10.1126/ science.267.5204.1632
- Evesque P., Rajchenbach J., Instability in a sand heap, Physical Review Letters, 62 (1988) 44–46. DOI: https://doi. org/10.1103/PhysRevLett.62.44
- Faraday M., On a peculiar class of acoustical figures and on certain forms assumed by groups of particles upon vibrating elastic surfaces, Philosophical Transactions of the Royal Society, 52 (1831) 299–317. DOI: https://doi. org/10.1098/rstl.1831.0018
- Funtai Kougaku Binran (Powder Engineering Handbook) Second Edition, ed. by the society of powder technology, Japan, (1998) 251.
- Laroche C., Douady S., Fauve S., Convective flow of granular masses under vertical vibrations, Journal de Physique, 50 (1989) 699–706. DOI: https://doi.org/10. 1051/jphys:01989005007069900
- Leadbeater T.W., Parker D.J., Gargiuli J., Positron imaging systems for studying particulate, granular and multiphase flows, Particuology, 10 (2012) 146–153. DOI: https://doi.org/10.1016/j.partic.2011.09.006
- 小金 篤人, 桑木 賢也, 馬渡 佳秀, Davoren L., Parker D.J., Seville J.P.K, "PEPT を用いた振 動粉体層内の一個粒子の運動解析と表面流 動パターンの観測", 粉体工学会 2018 年度 春期研究発表会(Kyoto, May 15–16, 2018).
- 辻川 敦史,小金 篤人,桑木 賢也,馬渡 佳秀, "PEPT を用いた様々な容器形状における振 動粉体層内の一個粒子の運動解析と表面観 察",日本流体力学会中四国・九州支部 総会・ 講演会(Okayama, June 2, 2018).
- Kogane A., Kuwagi K., Tsujikawa A., Mawatari Y., Davoren L., Seville J.P.K, Parker D.J., "Analyses of single particle motion and surface configuration in variously shaped vibro powder beds", The 29th International Symposium on Transport Phenomena (ISTP29) (Honolulu, USA Oct. 30–Nov. 2, 2018).



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



16111

大規模 DEM 計算による粉体 – 平板間相互作用の詳細解析

Detailed Analysis of Interaction between Granular Materials and Plate using Large-scale DEM



研究代表者 Research leader: 小早川 昔離野 Murino KOBAYAKAWA 大阪大学大学院工学研究科 特任研究員 Graduate School of Engineering, Osaka University, Research Associate E-mail: kobayakawa@mech.eng.osaka-u.ac.jp

抄 録

大規模離散要素法(DEM)を用いて,乾燥粉体層中での平板掘削のシミュレーションを行った. 粉体層の初期充填率(粒子体積占有率)が平板抵抗力に及ぼす影響を検討した.その結果,掘削の 定常状態における平均作用力は充填率に対してほぼ直線的に増加する.また,充填率が低い場合, 抵抗力は平板の進行とともに一定値に達するが,充填率が高くなると力は周期的に大きく増減する. 一連の抵抗力の挙動は既往の研究の実験結果と対応する.層内部の局所充填率の解析から,初期充 填率が低いと層内に明確な剪断帯(すべり面)が形成されない一方,初期充填率が高いと平板下部 先端から粒子層表面に向かう明確な剪断帯が形成されることがわかった.さらに,充填率が高い場 合,剪断帯は平板の進行に伴って,間欠的になり,剪断帯が入れ替わる過程と抵抗力の増減は連動 する.

ABSTRACT

The plate drag in dry granular materials was simulated using a large-scale discrete element method (DEM). The effect of initial packing volume fraction of the materials on the drag force acting on the plate was examined. The results show that the force averaged in a steady state increases approximately linearly with the volume fraction. In addition, a volume fraction-dependent oscillation occurs in the force: at lower initial fraction, the force reaches an approximately constant value as the plate advances, while at higher initial fraction, the drag force has a larger amplitude oscillation. The observed force behavior is consistent with that obtained experimentally in previous studies. The analysis of local volume fraction in the materials during the drag shows that at the higher initial fraction, a clear shear band (slip surface), reaching from the plate tip to the free surface, is observed but not at the lower initial fraction. The force oscillations are attributed to the consecutive appearing and disappearing of the shear bands.

研究背景と目的

近年,建設・鉱山機械の省エネルギー化のた め、土砂の掘削作業の高効率化が求められてい る.これには、土砂に対して直接仕事を行うブ ルドーザブレードやショベルバケットなどの作 業機(機械要素)と土砂(粉粒体)との力学的 な相互作用を解明し、作業機が土砂から受ける 抵抗力を低減することが重要である(McKyes E., 1985).この種の問題は、建設・鉱山機械以 外にも粉粒体を扱う多くの工業プロセスに関連 する基礎現象であるが粉粒体層内部の破壊挙動 の実験的な観察は容易ではなく、現象の解明に は数値シミュレーションを用いた解析が有用で ある(Tsuji T. et al., 2012).

一般的に,粉粒体層は充填率(粒子占有体積率)が増加すると層が剛性を獲得し,流体的な振る舞いから固体的な振る舞いへ遷移することが知られている(Bi D. et al., 2011). Gravish らは乾燥ガラスビーズを用いた平板掘削実験を行い,平板が受ける抵抗力が充填率に依存して振動することを報告した(Gravish N. et al., 2010, 2014). しかし,層内部の挙動を実験的に観察することは容易ではなく,その詳細は十分に解明されていない.

本研究では乾燥粉粒体層の平板掘削を対象と し,大規模並列 DEM シミュレーションを用い て,まず,Gravishらの報告した平板抵抗力の 振動現象を数値的に再現できることを確認し, 次に,粒体層内部の剪断帯挙動と抵抗力の関係 について詳細な検討を行った.

研究方法

1. 計算モデル

個々の粒子の運動を追跡する DEM シミュ レーション (Cundall P.A. and Strack O.D.L., 1979) によって粉粒体層の挙動を表した. 粒子 間および粒子 – 壁面間の接触力は弾性反発, 粘 性によるエネルギー散逸, クーロン摩擦の効果 を表す線形バネ, ダッシュポット, スライダー を組み合わせて表現した.また、本計算では球 形粒子を用いたが、実際の粒子の非球形性によ る回転抑制効果を表現するために、回転抵抗モ デル(Iwashita K. and Oda M., 1998)を導入した.

2. 計算条件

図 1(a), (b) は, 掘削シミュレーションの様子 を表した鳥瞰図と平板中央断面図である. 長さ 540 mm, 幅 240 mm, 高さ 200 mm の容器に平 均粒子径 0.8 mm (粒子径範囲 0.70–0.88 mm) の球形粒子をランダムに充填し, 粒子層表面か ら 80 mm の深さまで貫入した鉛直平板 (幅 40 mm, 高さ 140 mm, 厚み 5 mm)を一定速度 100 mm/s で水平方向に並進運動させて掘削を 行った. 掘削挙動に及ぼす初期充填率 ϕ_0 の影 響を調べるために, $\phi_0 = 0.586-0.638$ の7ケー スの計算を行った. 計算に用いた粒子密度, 反 発係数, 摩擦係数などの物性値はガラスビーズ の測定値を用いた. 本研究に用いた計算プログ ラムは並列化されており, 最大で約3千3百万 個の粒子の運動を計算した.



Fig. 1 Simulation setup. (a) Bird's eye view of the setup.(b) Vertical cross section at the center of the plate.

研究成果

1. 平板抵抗力に及ぼす初期充填率の影響

掘削中に平板が受ける水平方向の抵抗力の変 化を図2に示す.ここでは3ケースの結果のみ を示す.すべての初期充填率で掘削の開始段階 で抵抗力はゼロであるが,平板の進行によって



Fig. 2 Drag force F as a function of plate displacement X for three different values of ϕ_0 .

粉粒体層は圧縮され,抵抗力は大きく上昇する (図2挿入図).平板変位が数mmで降伏点に 達すると,層内部に剪断破壊が起こり,抵抗力 は減少する.充填率が高いほど層の剛性が強く, 降伏点での抵抗力は大きくなる.

この初期剪断過程の後,低充填率では平板の 変位に対して力は緩やかに増加し,一定値に達



Fig. 3 Dependence of average drag force $\langle F \rangle$ on initial volume fraction ϕ_0 .



Fig. 4 (a) Magnified figure of drag force F in the plate displacement X = 280-360 mm in Fig. 2. (b) Local volume fraction ϕ_{local} at four different plate displacements corresponding to points A–D in (a).

する.一方,高充填率では抵抗力の大きさと変動が大きくなり, $\phi_0 = 0.638$ では変位に対して力は周期的に大きく増減することがわかる.

次に,図2の変位260-360 mmを掘削の定常 状態とみなし,この範囲の抵抗力の平均値を初 期充填率に対してプロットしたものを図3に示 す.充填率が増加すると,層の見掛け密度およ び個々の粒子の接触粒子数が増加し,抵抗力は 充填率に対してほぼ直線的に上昇する.ここで 示した初期充填率による平板抵抗力の一連の変 化はGravishらの実験結果に対応しており,計 算結果の妥当性を確認することができた.次項 では平板抵抗力と粉粒体層内に生成する剪断帯 (破壊面)の挙動との関係について述べる.

2. 剪断帯挙動に及ぼす初期充填率の影響

 $\phi_0 = 0.586 \ge 0.638$ の抵抗力の拡大図(平板 変位 280–360 mm)を図4(a)に示す.また、変 位 A, B, C, Dにおける粒子層の平板中央断 面を図4(b)に示す.剪断帯内部は充填率が低 下することが知られており(Iwashita K. and Oda M., 1998),図中の粒子コンターは個々の 粒子の周辺の局所充填率を示している.図4(b) の $\phi_0 = 0.586$ では、明確な剪断帯は観察されず、 平板が進行しても粒子挙動に大きな変化は見ら れない.一方、 $\phi_0 = 0.638$ では、平板下部先端 から粒子層表面に向かう剪断帯が観察される

外部発表成果

論文発表

- Kobayakawa M., Miyai S., Tsuji T., Tanaka T., Local dilation and compaction of granular materials induced by plate drag, Physical Review E, 98 (2018) 052907. DOI: 10.1103/PhysRevE. 98.052907
- Kobayakawa M., Miyai S., Tsuji T., Tanaka T., Large-Scale DEM simulation of plate drag in

(図 4(b), $\phi_0 = 0.638$, A). また, 剪断帯は平板 の進行に伴って, 間欠的になり, 剪断帯が入れ 替わる過程 (B ~ D) で抵抗力が大きく減少す ることがわかる (図 4(a) 参照).

参考文献

- Bi D., Zhang J., Chakraborty B., Behringer R.P., Jamming by shear, Nature, 480 (2011) 355–358. DOI: 10.1038/ nature10667
- Cundall P.A., Strack O.D.L., A discrete numerical model for granular assemblies, Geotechnique, 29 (1979) 47–65. DOI: 10.1680/geot.1979.29.1.47
- Gravish N., Umbanhowar P.B., Goldman D.I., Force and flow transition in plowed granular media, Physical Review Letters, 105 (2010) 128301. DOI: 10.1103/ PhysRevLett.105.128301
- Gravish N., Umbanhowar P.B., Goldman D.I., Force and flow at the onset of drag in plowed granular media, Physical Review E, 89 (2014) 042202. DOI: 10.1103/PhysRevE. 89.042202
- Iwashita K., Oda M., Rolling resistance at contacts in simulation of shear band development by DEM, Journal of Engineering Mechanics, 124 (1998) 285–292. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9399(1998)124:3(285)
- McKyes E., Soil Cutting and Tillage, 1st Edition, Elsevier, 1985.
- Tsuji T., Nakagawa Y., Matsumoto N., Kadono Y., Takayama T., Tanaka T., 3-D DEM simulation of cohesive soil-pushing behavior by bulldozer blade, Journal of Terramechanics, 49 (2012) 37–47. DOI: 10.1016/j.jterra. 2011.11.003

closely packed dry granular materials (particle size effect), Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 56 (2019) 211–217. DOI: 10.4164/sptj.56.211

 Kobayakawa M., Miyai S., Tsuji T., Tanaka T., "Analysis of plate drag in granular materials using large-scale DEM simulation", Powders and Grains 2017 (Montpellier, France, Jul. 3–7, 2017) 30.

- 小早川 昔離野, 宮井 慎一郎, 辻 拓也, 田 中 敏嗣, "大規模 DEM 計算による粉粒体-平板間相互作用の詳細解析", 日本流体力学 会年会 2017 (Tokyo, Aug. 30–Sept. 1, 2017).
- 柳川 聡一,小早川 昔離野,宮井 慎一郎, 辻 拓也,田中 敏嗣,"粉粒体の平板掘削の 大規模 DEM シミュレーション(平板貫入 角度の影響)",粉体工学会 2017 年度秋期研 究発表会(Osaka, Oct. 10–11, 2017) BP-5.
- 小早川 昔離野, 宮井 慎一郎, 辻 拓也, 田 中 敏嗣, "乾燥粉粒体層の平板掘削の大規 模 DEM シミュレーション", 粉体工学会 2018 年度春期研究発表会(Kyoto, May. 15– 16, 2017) S-15.
- 小早川 昔離野, 宮井 慎一郎, 辻 拓也, 田 中 敏嗣, "乾燥粉粒体の平板掘削の大規模 DEM シミュレーション", 日本地球惑星科

学連合 2018 年大会 (Tokyo, May. 20–24, 2017) SCG63-10.

- Kobayakawa M., Miyai S., Tsuji T., Tanaka T., "DEM analysis of interaction between dry granular materials and a plate", Asia-Pacific ISTVS Conference 2018 (Kyoto, Japan, Jul. 11–13, 2018).
- 7. 小早川 昔離野, 宮井 慎一郎, 辻 拓也, 田 中 敏嗣, "大規模 DEM シミュレーションに よる乾燥粉粒体層の平板掘削の解析(平板 貫入角度の影響)", 第5回オーガナイズド・ テラメカニックス・ワークショップ (Yokohama, Nov. 8–9, 2018).
- 小早川 昔離野, 宮井 慎一郎, 辻 拓也, 田 中 敏嗣, "密詰め乾燥粉粒体層における平 板掘削の大規模 DEM 解析(貫入角度の影 響)", 粉体工学会 2018 年度秋期研究発表会 (Tokyo, Nov. 27–28, 2018) 一般 -5.



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



16112

環境応答性ヒドロゲル微粒子の非対称化

Preparation of Anisotropic Stimulus-Responsive Hydrogel Microspheres



研究代表者 Research leader: 鈴木 大介 Daisuke SUZUKI 信州大学大学院繊維学系 准教授 Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, Associate Professor E-mail: d_suzuki@shinshu-u.ac.jp

抄 録

水中で高度に膨潤し,環境変化に応答して性質を変化できるヒドロゲル微粒子は,センサーや化粧 品,ドラッグキャリアーとしての応用が期待されている.これまでに多くの機能性ヒドロゲル微粒 子が報告されてきたが,一般的にゲル微粒子の構造や相互作用部位は等方的であり,非対称性構造 を有するヒドロゲル微粒子の合成は難しいと考えられてきた.ゲル微粒子の秀でた性質に加え,非 対称構造をゲル微粒子に導入することができれば,上述した現存の応用分野のみならず,例えば生 体物質のモデル化など,次世代科学技術の発展においてその影響は大きいと考えられる.そこで我々 は,上記目的達成のため,等方構造を有するゲル微粒子とは一線を画した非対称型ゲル微粒子を提 案する.

ABSTRACT

Water-swollen hydrogel microspheres, microgels, are expected to be useful in various applications including coating, sensor, and carrier of drug delivery system. Until now, various types of functional microgels, such as core-shell microgels and hollow microgels, have been reported, anisotropic microgels, whose physicochemical structures are not homogeneous, remains to be studied. Therefore, in this study, our group tried to prepare such new types of hydrogel microspheres by modification of homogeneous polymeric microspheres at the interfaces.

研究背景と目的

水中で高度に膨潤し,温度や pH などの外部 環境の変化に応答して性質を自在に変化させる ことが可能なヒドロゲル微粒子は,表示材料や 化粧品,センサー,乳化剤,DDS キャリアー をはじめとする,多くの分野での応用が期待さ れる. ヒドロゲル微粒子は,水中における沈殿 重合により,1986年に初めてその合成例が報 告されて以来^[1],多くの刺激応答性ゲル微粒子 の報告がなされてきた. 沈殿重合は,重合初期 に生成したグロビュールポリマー間の会合によ り生じる粒子核に,新たに形成したグロビュー ルポリマーが吸着・積層することで粒子形成が



促進される、その際、基本的には、疎水的なグ ロビュール化ポリマーは、水中で個々の界面積 を最小にするために、熱力学的な制約を受けて 真球状の構造を形成する. そのため. 微粒子の 中心部から段階的に化学的性質が変化するコア シェル構造や中空構造を有する機能性ゲル微粒 子が誕生してきた^[2].実際に、報告されてきた ヒドロゲル微粒子のほとんどが、そのような構 造を有しているものである.一方、上述したよ うな合成手法の制約上,非球形やヤヌス型など をはじめとする、非対称構造を有するヒドロゲ ル微粒子の報告例は極めて限られていた.既に, ポリスチレンやシリカ微粒子をはじめとする硬 質微粒子を活用した微粒子非対称化に関する研 究において、非対称型微粒子が、均一構造を有 する微粒子だけでは成し得ない微粒子集積体を 形成することが確認されてきた. したがって, 優れた水中における分散安定性や、迅速な刺激 応答性を有するヒドロゲル微粒子に対して、硬 質微粒子に対してなされてきたような非対称構 造の導入が可能となれば、ヒドロゲル微粒子の 多様な応用分野の発展のみならず、微粒子材料 を応用した新たな分野の創出に繋がることが期 待される.

そこで本研究では、真球で、均一な性質を有 するヒドロゲル微粒子に対して、非対称的な性 質を付与したゲル微粒子を作製し、その性質の 調査を実施した.

研究方法

様々なサイズ・架橋度・官能基を有するヒド ロゲル微粒子をソープフリー水系沈殿重合法に よって合成した.得られたゲル微粒子は精製後, 任意の濃度に調節し,界面における吸着性を水 滴の形成における界面吸着性を評価する事で調 べた.また,各種油を混合し,超音波ホモジナ イザーを照射する事によりピッカリングエマル ションを形成した.この時,ヒドロゲル微粒子 単体だけでなく,ヒドロゲル微粒子に対して固 体成分を複合化させたナノコンポジットゲル微 粒子を適用し,複合構造が与える影響を調べた.

以上の検討結果を踏まえ,続いて界面に吸着 したヒドロゲル微粒子に対して,修飾反応を実 施した.例えば,負に帯電したミクロンサイズ ゲル微粒子を用いて作製したエマルションに対 して,反対符号の電荷を表面に有したコアシェ ル型ゲル微粒子を吸着させることで非対称化を 実施した.

研究成果

様々な性質を有するヒドロゲル微粒子の作製

界面におけるゲル微粒子に非対称化を考えた 際、通常の硬質微粒子とは異なり、柔らかいゲ ル微粒子は変形の影響を考慮する必要性があっ た、そこでまず、様々なサイズ・架橋度を有す るヒドロゲル微粒子を合成し、界面上における ヒドロゲル微粒子の変形の調査を実施した.一 般に、水膨潤状態のサブミクロンサイズのヒド ロゲル微粒子を,解像度が高い状態で可視化す る事は難しい.本研究においても、サブミクロ ンサイズのゲル微粒子一粒を視認するのが精 いっぱいであり、ゲル微粒子の変形までを確認 する事は困難であった. そこで、ゲル微粒子の 大粒子径化を実現するため、シード沈殿重合法^[3] を拡張し、独自に開発した温度制御―モノマー フィード法^[4]を駆使した.得られたゲル微粒 子の光学顕微鏡画像の一例を図1に示す。いず れも単分散であり、粒子径は 1.3 μm (CV = 8%) であった (図 1(a)). また, GMA のエポキシ基 の改質反応を経て、ゲル微粒子内にスルホン基 を有する MPSA を導入すると粒子径は 2.4 μm (CV=4%) まで増大した(図1(b)). これは導 入された MPSA のスルホン基に由来する浸透 圧および静電反発の効果と考えられる.また. 得られたゲル微粒子の表面電荷を評価するため に、電気泳動を実施したところ、絶対値の大き な負の値を示した. ゲル微粒子は高分子の密度 が低く、光学顕微鏡によって可視化する事が困 難であった. そこで、ゲル微粒子が有する負電 荷に対して、カチオン性染料を静電気的に吸着



Fig. 1 Optical microscope images of each microgel observed at interfaces. (a) before chemical modification, and (b) after chemical modification of hydrogel microspheres studied in this project.

させた.すると,界面上において大きく変形し, ゲル微粒子同士が接触し合った状況を初めて確 認する事に成功した.やはり予想通り,ゲル微 粒子は界面上において大きく変形し,硬質微粒 子のように球形を維持していない事が分かっ た.この事が,界面上における非対称化を難し くする大きな要因であると考えた.

ナノコンポジットゲル微粒子の界面における 挙動の調査

上述したように、柔らかいヒドロゲル微粒子 は界面において大きく変形してしまうため、球 形を維持したまま非対称化をする事が困難であ ることが明確となった.そこで、独自技術^[5] でヒドロゲル微粒子内に硬質成分を複合化した 新規ゲル微粒子(ナノコンポジットゲル微粒子) を用い. この界面挙動の調査を実施した. 例え ば、ヘキサデカンを油相に選択した Pickering emulsion の作成を試みたところ、通常のゲル微 粒子と同様にナノコンポジットゲル微粒子は乳 化剤として機能した.一般に、親水性の高いゲ ル微粒子はエマルションの型を反転させること ができない. しかし、本ナノコンポジットゲル 微粒子では、多様な油において、エマルション の型を制御する事を見出した.この事は、ナノ コンポジットゲル微粒子が水油界面において, その位置をナノスケールで制御されている可能 性がある事を示唆している. 続く検討において、 より精密なゲル微粒子の非対称化が実現される 可能性があると考えている.

ゲル微粒子の非対称化

様々なゲル微粒子安定化エマルションを得る ために, 粒子濃度, 水油混合比, 撹拌速度など の諸条件を検討した. このエマルションは温度 などの外的刺激を与えぬ限り, 一か月以上安定 であった. 続いて、このエマルションに対し、 正電荷を帯びたゲル微粒子を複合化させた. こ の時には,塩濃度の調整が複合化の鍵を握った. 即ち、塩濃度を調節せずに複合化した場合、エ マルションは目視で確認できるほど粗大な凝集 塊を形成し、沈殿した(図2(1)). これは、負 に帯電したエマルションと, 添加した正電荷ゲ ル微粒子間に働く静電引力により、橋かけ凝集 が形成したためと考えられる. そこで、混合時 に NaCl を添加し、微粒子間に働く静電引力を 調整したところ、安定に分散した混合溶液を得 た(図2(4,5)). 続いて,得られたエマルショ ンを光学顕微鏡により観察した. エマルション 界面に固定化された負に帯電したゲル微粒子表



Fig. 2 Optical microscope images of hybrid emulsions stabilized by hydrogel microspheres. Photographs of the emulsions prepared at different NaCl concentration; (1) 0 mM, (2) 10 mM, (3) 300 mM, (4) 350 mM, and (5) 400 mM.

面に正電荷ゲル微粒子が吸着した複合構造を確認した.目的の構造を有する非対称化ヒドロゲル微粒子を確認する事はできたが,分散安定性の点において問題が残った.この問題点を解決するために,用いるゲル微粒子の種類・エマルションの状態・複合化手法などを網羅的に検討したが,高い水準での非対称化の達成には,まだ時間を要すると考えている.

解決するための一手法として,我々は,重合 法に立ち返り,後処理なしで非対称構造を有し たヒドロゲル微粒子の創製にも取り組みはじめ た.挑戦的な課題ではあるが,各種ゲル微粒子 の評価手法を駆使する事で,単分散な非対称化 ヒドロゲル微粒子が得られる兆しが見え始めて いる.

参考文献

- Pelton R.H., Chibante P., Preparation of aqueous latices with N-isopropylacrylamide, colloids and surfaces, 20 (1986) 247–256. DOI: 10.1016/0166-6622(86)80274-8
- [2] Suzuki D., Horigome K., Kureha T., Matsui S., Watanabe T., Polymeric hydrogel microspheres: design, synthesis, characterization, assembly and applications, Polymer Journal, 49 (2017) 695–702. DOI: 10.1038/pj.2017.39
- Jones C.D., Lyon L.A., Synthesis and characterization of multiresponsive core-shell microgels, Macromolecules, 33 (2000) 8301–8306. DOI: 10.1021/ma001398m
- [4] 鈴木 大介, 湊 遥香, 大浦 舜, ゲル 微粒子の 製造 方法, 特開 2018-048298, 公開日 3 月 29 日 (2018)
- [5] Suzuki D., Kobayashi C., Raspberry-shaped composite microgel synthesis by seeded emulsion polymerization with hydrogel particles, Langmuir, 30 (2014) 7085– 7092. DOI: 10.1021/la5017752

外部発表成果

論文発表

- Minato H., Murai M., Watanabe T., Matsui S., Takizawa M., Kureha T., Suzuki D., The deformation of hydrogel microspheres at the air/water interface, Chemical Communications, 54 (2018) 932–935. DOI: 10.1039/C7CC09603H
- Takizawa M., Sazuka Y., Horigome K., Sakurai Y., Matsui S., Minato H., Kureha T., Suzuki D., Self-organization of soft hydrogel microspheres during the evaporation of aqueous droplets, Langmuir, 34 (2018) 4515–4525. DOI: 10.1021/ acs.langmuir.8b00230

学会発表

 鈴木 大介, 滝沢 優哉, 佐塚 友茄, 堀込 幸司, 櫻井 祐貴, 湊 遥香, "ソフトゲル微粒子分 散液の乾燥に伴う自己組織化", 第68回コ ロイドおよび界面化学討論会,神戸大学(兵) 庫, 2017年9月6日) 口頭 (1A37).

- 2. 湊 遥香,渡邊 拓巳,鈴木 大介,"温度制御 /フィード沈殿重合法による巨大ハイドロ ゲル微粒子の創製と界面におけるゲル微粒 子の変形挙動の評価",第29回高分子ゲル 研究討論会,東京工業大学(東京,2018年 1月11日)口頭(3).
- 滝沢 優哉, 湊 遥香, 鈴木 大介, "ハイドロ ゲル微粒子の気水界面における吸着挙動と 応用", 第69回コロイドおよび界面化学討 論会, 筑波大学(茨城, 2018年9月18日) 口頭(1E37).
- 渡邊 拓巳, Jiang Hang, To Ngai, 鈴木 大介, "ナノコンポジットゲル微粒子を乳化剤とし たエマルション",第69回コロイドおよび 界面化学討論会,筑波大学(茨城, 2018年 9月18日) 口頭(1E39).
- Suzuki D., Takizawa M., Minato H., Sazuka Y., "Functional hydrogel microspheres at the air/ water interface", 255th ACS National Meeting (New Orleans, America, March 21st) Oral (POLY 686), Invited lecture.



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



16113

金属製メッシュの IR 透過特性を利用した粒度分布計開発

Development of Particle Counter Using IR Transmittance Property of Metallic Mesh Device



研究代表者 Research leader: 瀬戸 弘一 Hirokazu SETO 福岡大学工学部化学システム工学科 助教 Department of Chemical Engineering, Fukuoka University, Assistant Professor E-mail: hirokazuseto@fukuoka-u.ac.jp

抄 録

本研究では、数マイクロメートルの貫通孔が周期的に配置された金属メッシュデバイスを用いて、 捕集された粒子を分光特性から定量する新規パーティクルカウンターを開発した.金属メッシュデ バイスに穴よりも大きなラテックス粒子懸濁液を通液させると、ラテックス粒子濃度が高くなるに つれて金属メッシュデバイスの赤外光透過率が変化した.ラテックス粒子濃度および赤外光透過率 変化量間には直線関係が確認できた.一方で、同じ金属メッシュデバイスに穴より小さなラテック ス粒子懸濁液を通液させても捕集されないため、金属メッシュデバイスの赤外光透過率は変化しな かった.金属メッシュデバイスは、穴よりも小さな粒子が10倍量共存した懸濁液中からでも穴よ り大きな粒子のみを捕集・検出できた.穴径の異なる金属メッシュデバイスを複数枚積層させて粒 子を通過させることで、篩分けと分光学的検出を一つのデバイスでこなす新規粒度分布測定が期待 できる.

ABSTRACT

In this research, a novel particle counter, in which particles were detected by spectral characteristics of metal mesh device with periodic through holes of several micrometers, was developed. When the solution of latex particle with larger than the hole was passed through the metal mesh device, the infrared transmittance of the metal mesh device changed as the concentration of latex particle increased. A linear relationship between the concentration of particle and the change in the transmittance of infrared was confirmed. On the other hand, the infrared transmittance of the metal mesh device did not change, because the metal mesh device did not collect a small latex particle. The metal mesh device could collect and detect only latex particle with larger than the hole in the coexistence of small latex particle with 10 times higher concentration. It is expected that size distribution of particle can be measured by lamination of the metal mesh devices with different hole diameters.



研究背景と目的

粒度分布測定は粒子の分散および凝集に関し て最も直接的な情報が簡便に得られるため,環 境,食品,医薬品,化粧品,塗料の分野におい て重要な単位操作の一つである.マイクロオー ダーの粒子の測定においては,篩分け重量測定 法が一般的である.しかしながら,従来の手法 では天秤による重量測定を行うため,十分な精 度を得るには多量の被測定物(グラムオーダー 以上)が必要となる.近年ではレーザー回折法 も用いられるが,これも 100 μg 程度の粒子検 体が必要となる.

金属製薄膜に数百ナノから数マイクロメート ルの貫通穴を周期的に配置した金属メッシュデ バイス(MMD)は、穴径に応じて赤外(IR) 領域の特定の電磁波を透過する.透過率の周波 数は、表面の周期構造に依存する.この MMD 表面に物質が付着すると、透過する電磁波の周 波数および透過率が変化する.この周波数変化 量は、付着物質量に比例する.我々はこの分光 学的現象を利用して、微量タンパク質を定量で きるセンサーに応用した^{[1]+[6]}.また、MMD は その形状から篩として機能する.穴サイズの異 なる MMD を用いて、大気中の粒子状物質 (PM_{2.5})を捕集および検出した^[7].

本研究では、穴径の異なる MMD を複数枚積 層して粒子を通過させることで粒子径ごとに分 級された粒子を検出する粒度分布計の開発を目 的とする(図1). MMD 上に捕集された粒子を MMD の IR 透過率変化量から定量した. また、 MMD の分級性能は、フローサイトメーターを 用いて評価した.

研究方法

ニッケルを用いたエレクトロフォーミング法 により,異なる穴径をもつ MMD を作製した. 穴径は,エレクトロフォーミング法の際のレジ ストパターンにより制御した.得られた MMD の表面は走査型電子顕微鏡 (SEM, VE-8800, Keyence Corporation)で観察した.MMDの IR 透過スペクトルは IR 分光器 (Spectrum 100 FTIR spectrometer, PerkinElmer Inc.)で測定した.

穴径が 1.8 μm の MMD に様々な粒子径のラ テックス粒子懸濁液(0.5 mL)を通液した. そ の後, MMD を水で洗浄し乾燥させた. MMD の透過率変化量は, ラテックス粒子懸濁液通液 前後での MMD の IR 透過スペクトルから算出 した.

穴径が 1.8 μ m の MMD に様々な粒子径の蛍 光 ラ ベ ル 化 ラ テ ッ ク ス 粒 子 懸 濁 液 (1 × 10⁶ particles/mL, 1 mL)を通液した. その 後, MMD を水で洗浄した. ラテックス粒子の 捕集率を算出するため,供給液,流出液,およ び洗浄液中のラテックス粒子濃度をフローサイ トメーター(CytoFLEX, Beckman Coulter)によっ て測定した. 同様の実験を市販のメンブレン フィルター(細孔径:1.5 μ m)を用いて行い, ラテックス粒子の捕集率を比較した.

研究成果

様々な穴の大きさをもつ MMD を作製した



Fig. 1 Particle counter using IR transmittance property of metal mesh device.



Fig. 2 SEM images of MMD with a hole size of (a) 11.28, (b) 7.28, (c) 4.33, (d) 2.45, (e) 1.77, (f) 1.04, and (g) 0.89 μ m.



Fig. 3 Collection percentages of latex beads with different particle sizes through MMD and membrane filter.

(図 2). エレクトロフォーミング法により MMDの穴径を100 nm 単位で制御できた. 穴 径 が 11.28, 7.28, 4.33, 2.45, 1.77, 1.04, お よび 0.89 µmの MMD は, それぞれ 17.5, 21.6, 41.0, 73.8, 94.2, 142.28, および 179.2 THz 付 近の IR を透過した.

MMD の分級性能の高さを立証するため, 粒 子捕集率を市販のメンブレンフィルターと比較 した(図3).メンブレンフィルターを用いると, 穴径よりも大きな粒子はすべて捕集されたが, 穴径よりも小さな 1.0 µm でも 70% 以上の粒子 が捕集された.一方で, MMD (穴径:1.8 µm) を用いると, 穴径を境に小さな粒子は完全に通 過し, 大きな粒子はすべて捕集された. 1.8 µm の穴径をもつ MMD は粒子径が 1.5 µm および 2.0 µm の粒子を別けることができ, 高い分級 性能を示した.

MMD(穴径:1.8 μm)に異なる粒子径のラテッ クス粒子懸濁液を通液した時の IR 透過率変化 量を図4に示す. MMDの穴径よりも小さなラ テックス粒子を通液させても IR 透過率変化は



Fig. 4 Change in transmittance of MMD after passing latex beads with different particle sizes.

なかった.一方で,粒子径が2.0および3.0 μm の粒子を通液させると, IR 透過率は元の透過 率の1割程度低下した. MMD を用いて穴径よ りも大きな粒子を検出できた.

異なる濃度のラテックス粒子(粒子径:2.0 および 3.0 µm) 懸濁液を通液した時の IR 透過 率変化量を図5に示す. MMDに2.0 µmのラテッ クス粒子懸濁液を通液させた時の IR 透過率変 化量は、粒子濃度が高くなるにつれて直線的に 大きくなった. 穴径が 1.8 μm の MMD を用い た際の粒子径 2.0 µm の粒子個数に対する検出 限界は、2.1×10⁵個であった、これは、わず か1µgに相当する.一方で,粒子径が1.0µm のラテックス粒子懸濁液を通液させても MMD に捕集されないため, MMDの IR 透過率は変化 しなかった. 粒子懸濁液を通液した後の MMD 表面を SEM で直接観察すると、2.0 μm の粒子 は捕集されているのに対し、1.0 µm の粒子は 観察されなかった(図 6-a and b). MMD を用 いて穴径よりも大きな粒子を定量化できた.

さらに, 粒子径が 1.0 μm および 2.0 μm の粒 子を混合し, 穴径が 1.8 μm の MMD に通液した. 2.0 μm の粒子濃度は 1.0 × 10⁶ particles/mL で統 一している. 混合懸濁液を通液させた時の IR 透過率変化量を図 7-a に示す. 粒子径 1 μm の 粒子が 10 倍量共存した時でも, 2 μm の粒子に 対する IR 透過率変化量は単一系と時とほとん ど変わらなかった. 混合系での粒子捕集率をフ ローサイトメーターで測定した(図 7-b). 1.8 μm の穴径をもつ MMD は 1.0 μm および 2.0 μm の 粒子を完全に別けることができた. 混合懸濁液 を通液した後の MMD 表面を SEM で直接観察



Fig. 5 Dependence of change in transmittance of MMD with a hole size of $1.8 \mu m$ after passing latex beads with particle size of $1.0 \text{ and } 2.0 \mu m$ on concentration of latex beads.

しても, 粒子径 2.0 μm の粒子は捕集されてい るのに対し, 1.0 μm の粒子は観察されなかっ た (図 6-c).

まとめとして、周期的に貫通孔をもつ MMD の分級性能と定量性を詳細に評価し、マイクロ 粒子の検出に関する研究を進めてきた. MMD はその精密な穴構造により、メンブレンフィル ターでは不可能な分級性能を示し、粒子径 1.0 µm および 2.0 µm の粒子を完全に別けるこ とができた. MMD をセンサーとして活用する と、その分光特性変化を利用してわずか 1 µg の粒子を検出できた. これは従来法(レーザー 回折法)の 1/100 の量であるため、ごく微量な 粒子検体の粒度分布測定が可能である. 今後、



Fig. 6 SEM images of MMD with a hole size of $1.8 \,\mu m$ after passing latex beads with different particle sizes.



Fig. 7 Changes in transmittance of MMD and collection percentages of Latex beads after passing latex beads mixture with particle sizes of 1.0 and 2.0 mm.

穴径の異なる金属メッシュデバイスを複数枚積 層させて粒子を通過させることで,篩分けと分 光学的検出を一つのデバイスでこなす新規粒度 分布計の開発が期待できる.

参考文献

- Seto H., Yamashita C., Kamba S., Kondo T., Hasegawa M., Matsuno M., Ogawa Y., Miura Y., Langmuir, 29 (2013) 9457–9463.
- [2] Seto H., Kamba S., Kondo T., Hasegawa M., Nashima

S., Ehara Y., Ogawa Y., Hoshino Y., Miura Y., ACS Applied Materials & Interfaces, 6 (2014) 13234–13241.

- [3] Seto H., Kamba S., Kondo T. Ogawa, Y., Hoshino Y., Miura Y., Analytical Sciences, 3 (2015) 173–176.
- [4] Kamba S., Seto H., Kondo T., Miura Y., Analytical Sciences, 33 (2017) 1033–1039.
- [5] Kamba S., Seto H., Kondo T., Miura Y., Analytical Sciences, 34 (2018) 547–552.
- [6] Kamba S., Seto H., Kondo T., Miura Y., Analytical Sciences, 34 (2018) 765–770.
- [7] Seto H., Kamba S., Kondo T., Ogawa Y., Hoshino Y., Miura Y., Chemistry Letters, 43 (2014) 408–410.

外部発表成果

論文発表

 Matsumoto H., Akiyoshi A., Hoshino Y., Seto H., Miura Y., Size-tuned hydrogel network of palladium-confining polymer particles: A highly active and durable catalyst for Suzuki coupling reactions in water at ambient temperature, Polymer Journal, 50 (2018) 1179–1186. DOI: 10.1038/s41428-018-0102-2

口頭・ポスター発表

- 佐伯 篤志,平野 楓,角家 拓眞,瀬戸 弘一, 神波 誠治,廣橋 由美子,新戸 浩幸,"金属 メッシュデバイスを用いた上空大気中の粒 子状物質の分離および計測",化学工学会第 50 回秋季大会(鹿児島,2018.09.20) PA369.
- 佐伯 篤志,松下 亮佑,岩下 翔,瀬戸 弘一, 神波 誠治,廣橋 由美子,新戸 浩幸,"金属 メッシュデバイスの分光特性を活用した パーティクルカウンターの開発",化学工学 会第 50 回秋季大会(鹿児島, 2018.09.18) CB114.
- 3. 瀬戸 弘一, "金属メッシュデバイスセンサー の開発と PM2.5 計測への応用", 粉体操作

に伴う諸現象関する勉強会(夏の若手勉強 会)(広島, 2018.07.26).

- 4. 佐伯 篤志,瀬戸 弘一,廣橋 由美子,新戸 浩幸,神波 誠治,"金属製フィルターの分 光特性を利用した粒度分布計の開発",第 29回九州地区若手ケミカルエンジニア討論 会(阿蘇, 2018.07.13) No. 19.
- 5. 佐伯 篤志,瀬戸 弘一,神波 誠治,廣橋 由 美子,新戸 浩幸,"金属メッシュデバイス の構造微細化により高感度化したバイオセンサーの開発",化学工学会 第49回秋季大 会(名古屋,2017.09.22) BE303.
- 瀬戸 弘一, 麻生 早紀, 山下 勝也, 塚本 七海, 廣橋 由美子, 新戸 浩幸, "糖鎖固定化微粒 子を用いたマクロファージの飲食作用評 価", 化学工学会第49回秋季大会(名古屋, 2017.09.20) EC122.
- 7. 佐伯 篤志, 瀬戸 弘一, 廣橋 由美子, 新戸 浩幸, 神波 誠治, "ふるいの分光特性を利 用した粒度分布計の開発", 第28回九州地 区若手ケミカルエンジニア討論会(水俣, 2017.07.14) No. 57.
- 佐伯 篤志,瀬戸 弘一,廣橋 由美子,新戸 浩幸,神波 誠治,"金属メッシュデバイス の微細化によるバイオセンサーの高感度 化",第 54 回化学関連支部合同九州大会(北 九州, 2017.07.01) CE-1-006.



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



16114

肺経由 DDS のための気道内粒子沈着の高精度予測

Predicting the Particle Deposition in Airways for Pulmonary DDS

研究代表者 Research leader:

世良 俊博 Toshihiro SERA

九州大学大学院工学研究院 准教授 Faculty of Engineering, Kyushu University, Associate Professor E-mail: sera@mech.kyshu-u.ac.jp

抄 録

本研究では、肺経由 DDS のための気道内粒子沈着の高精度予測を行うための数値計算プラット フォームの開発に関する研究を行った.特に、中枢気道領域と肺胞領域の2つの領域に注目した. 中枢気道では、4人の男性被験者の胸部 CT 画像より再構築した実形状モデルと個別形状から直接 平均化した気道モデルを作成し、平均化の影響に関して検討した.現状では、個人の詳細な沈着分 布や沈着率を得るためには個別形状で計算を行う必要があるが、本手法による平均化モデルは個別 モデルの粒子沈着率・粒子分布と大きく違うことはなく巨視的には粒子沈着を予測できることが分 かった.肺胞領域では呼吸による形状の変形が無視できない.従来の相似変形による拡大収縮モデ ルに対し、本研究ではモーフィングによって実際の変形である異方性変形を再現し、肺胞内の粒子 輸送に及ぼす影響を評価した.その結果、特に粒径1µmの粒子では異方性変形の影響を受け、肺 胞内に粒子は広範囲に分散・沈着することが分かった.

ABSTRACT

In this study, we developed the platform of numerical simulation to predict the particle deposition for drug delivery system (DDS) in lung. In particular, we focused on conducting airways and alveolar regions. In conducting airways, we proposed an averaged airway model design based on four healthy subjects and numerically evaluated its effectiveness for predicting the airflow and particle transport through an airway. It is necessary to use the individual model to obtain the particle deposition rate and distribution in detail, however the direct-averaged model may be useful for predicting the individual airflow and particle transport on a macroscopic scale. In alveolar regions, the deformation during respiration should be not ignored, and previously, the alveolar deformation is assumed to be homogenous self-similar. In this study, we reconstructed the heterogeneous realistic alveolar deformation by the image-based morphing and evaluated the particle transport. Compared from under the homogenous deformation, the particles under the heterogeneous deformation were transported and deposited widely in alveolar region.



研究背景と目的

気道内の粒子沈着には PM2.5 のような環境 汚染物質だけでなく肺経由ドラッグデリバリー (DDS) の側面がある. 肺経由ドラッグデリバ リーは注射のような痛みがなく簡便であるが. 呼吸器自体が分岐を繰り返す複雑な構造である ため沈着量や沈着部位の見積もりが投薬時に必 要である. そこで本研究の目的は、肺経由 DDS のための気道内粒子沈着の高精度予測の ための数値計算プラットフォームの構築を行う ことである.特に、中枢気道領域と肺胞領域に 注目した. 中枢気道では,近年 CT 画像を用い た数値シミュレーションにより詳細な個人沈着 予測が報告されている (Koullapis P.G. et al., 2016; Kolanjiyil A.V. and Kleinstreuer C., 2017). 一方,気道形状は個人間にばらつきがあるため 粒子沈着も個人差があることが予測される.本 研究では、4人の男性被験者の胸部 CT 画像よ り再構築した実形状中枢気道モデルとそれらを 直接平均化した気道モデルを用い、個体差およ び平均化の影響に関して検討した.肺胞領域で は, 従来相似変形による拡大収縮モデルを用い た研究 (Darquenne C. et al., 2009; Hofemeier P. and Sznitman J., 2016; Sera T. et al., 2017) が行わ れていたが、本研究ではモーフィングによる実 変形を再現した異方性変形を取り入れ、自己相 似変形を比較し肺胞内の粒子輸送に及ぼす影響 を評価した.

研究方法

1. 中枢気道領域

本研究では4人の健常な男性被験者(A1, A2,A3,A4)の胸部CT画像を用いた.分解能 は約0.5 mmの画像と1 mmのものがある.まず, A1の呼気完了後と安静吸気時の胸部CT画像 より,5 肺葉それぞれの体積を画像処理ソフト Amira(Visage Imaging, Germany)を用いて抽 出し,安静呼吸時の5 肺葉の換気量を取得した. また,A2-A4の肺全体の体積も取得した.個々 の中枢気道形状は A1 から A4 それぞれ気管か ら Weibel の方法(Weibel E.R., 1963)における 最大 6 世代を抽出した(図 1(A1-A4)). 平均化 中気道形状は,作成した個々の気道形状につい て,それぞれ 45 のセグメントで構成される細 線化データを作成し,平均化により構成した. 気管から左肺と右肺に分岐する点を原点とし, 各形状の位置合わせをした後,セグメントごと に構成するすべての点の座標と径を平均化した (図 2(B-)).最後に逆 3 次元細線化処理を用い て,平均化気道形状を取得した(図 1(B)).

気道内流れ及び粒子輸送・沈着計算は流速一 定の吸気時について行った.すべての個別形状 と平均化形状で,OpenFOAM (OpenCFD Ltd.) を用いて,連続の式とナヴィエストークス式を



Fig. 1 The individual models (A1–A4), averaged model (B), and the averaged skeleton derived from the individual models, and used to reconstruct the averaged model (B–).

基礎方程式として流れ場を解いた. 粒子輸送・ 沈着は, 抗力と重力を考慮した粒子の運動方程 式を解いた. モデル間で流量と気管支の流量分 配比を同じにするため, A1の流量と流量分配 比をモデル体積で規格化し他のモデルに適用 した.

2. 肺胞領域

異方性及び相似変形モデルとも、大型放射光 施設 SPring-8 で撮影されたマウスの胸部撮影 CT 画像(Sera T. et al., 2013)より肺細葉部分の みを抽出し再構築された形状データを基に作成 した(図2). モデルAはFRC(Functional Residual Capacity,機能的残気量)時,モデルB は1回換気後(FRC+TV (tidal volume))の形状 データであり体積はそれぞれ 1.14 × 10⁻¹² m³, 2.59 × 10⁻¹² m³, 体積変化率は 127% である.

異方性変形を模擬するため, model A 及び B の 2 つ の 形 状 デ ー タ か ら 壁 面 の 変 位 量 $\Delta x_i = (dxi, dyi, dzi)$ を取得することにより, 両 者の中間形状が作成された.取得した変位量を 1/n 倍 (n は任意の整数) し, 式 (1) に示すベク $トル関数 <math>x_{n,i}$ を作成した.

$$\boldsymbol{x}_{n,i} = \frac{1}{n} \Delta \boldsymbol{x}_i = \left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}_i}{n}, \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{y}_i}{n}, \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{z}_i}{n}\right) \tag{1}$$

作成したベクトル関数を model A の壁面に与 え、中間形状 (Intermediate Shape, IS) 1 を作成 した. その後、モデルAを IS1 に置き換え同 様の作業により新しいベクトル関数 $x_{n-1,i+1}$ を作 成した.本解析では n=7, 6, …, 2, 1 と繰 り返した.



Fig. 2 Analytical model of realistic pulmonary acinus of mouse (A: at FRC, B: at FRC + TV). Arrows indicate the inlet.

相似変形モデルでは, モデル A の壁面に式 (2) により与えられる変位 *x*_b(t) を与えた.

$$\mathbf{x}_{\rm b}(t) = (\mathbf{x}_{\rm w}(t) - \mathbf{x}_0) A \cos \frac{2\pi}{T} t$$
⁽²⁾

ここで、 $x_w(t)$ は時刻tにおけるモデル境界の空間座標、 x_0 はモデル流入口断面の中心座標である。Aは拡張率を決める定数で、自己相似及び異方性変形モデルが同じ体積変化率 127% となるようにA = 0.135とした。Tは周期で、T = 4 sとした。

中間形状の生成および数値計算には、STAR-CCM + 13.06(シーメンス PLM ソフトウェア) を用いた.作動流体は空気(密度 ρ =1.14 kg/m³, 動粘度 μ =1.713 × 10⁻⁵ m²/s、37°C),支配方程 式は N-S 方程式,連続の式である.計算の時 間ステップは Δt =0.005 とした.また,粒子輸 送に関する支配方程式を式(3)に示す.粒子に は抗力と重力のみが作用すると仮定し、またブ ラウン運動の影響も考慮した.

$$\frac{\pi}{6} D_{\rm p}^{3} \rho_{\rm p} \frac{du_{\rm p}}{dt} = \frac{\pi}{8} C_{\rm D} D_{\rm p}^{2} |u - u_{\rm p}| (u - u_{\rm p}) + \frac{\pi}{6} D_{\rm p}^{3} (\rho_{\rm p} - \rho) g + \zeta \sqrt{\frac{1}{\tilde{D}} \frac{2k_{\rm B}^{2} T^{2}}{\Delta t}}$$
(3)

粒子は水を仮定し密度 (ρ_p) を 1000 kg/m³ とし, また粒子径 (D_p) は 0.1 μ m と 1.0 μ m とした.

研究成果

1. 中枢気道領域

図3に個別モデルと平均化モデルの流線を示 す.健常者間(A1-A4)で比較しても、モデル 形状が異なるため流線に差異があるが、全モデ ルにおいて右主気管支(図3のS4付近)で流 速の早い領域が観察された、平均化モデル(B) でもその傾向は維持されていることが分かっ た、図4に個別モデルと平均化モデル内の沈着 率,図5に右主気管支分岐部での粒子沈着分布 を示す、粒子径が大きくなるほどA1からA4



Fig. 3 Streamlines depicting the inspiratory flow for the individual models (A1-A4) and the averaged model (B).



Fig. 4 The deposition fractions for the 1-, 5-, and 10-μm particles in the individual models (A1–A4) and the averaged model (B); DA represents the directaveraged value for models A1–A4.

全モデルにおいて沈着率が高く,この結果は平 均化モデルでも同様である.しかし、沈着率は 全粒径を通して平均化モデル(B)が最も高い. 沈着分布によると従来研究(Nicolaou L., 2018) のように気流による衝突による気管支分岐部位 と重力方向に粒子が多く沈着している傾向があ るが、個別モデル間で比較してもばらつきが あった.現状では、より詳細な沈着分布や沈着 率を得るためには個別形状で計算を行う必要が ある.しかし、今までに報告されている気管・ 気管支形状に関する解剖学データ(Weibel E.R., 1963)から気道モデルを作成すると分岐部分を 滑らかに再現することが難しく, そのため粒子 沈着の予測には向いていなかった(Nowak N. et al., 2003). この点を考慮すると、本研究で作 成した実形状から直接作成した平均化モデルは 個別モデルの粒子沈着率・粒子分布も大きく違 うことはなく巨視的には粒子沈着を予測できる



Fig. 5 Deposition distributions of the 10-µm particles at the left low lobe.

ことが分かった.

2. 肺胞領域

図6に,異方性変形モデルと相似変形モデル の1周期中の壁面変位量を示す.相似変形モデルは t/T=0.5の吸気終了時の形状は相似変形の ため吸気前の形状(図2モデルA)のままであ るが,異方性変形モデル,モーフィングにより 図2のモデルBの形状に近くなっている.ま た1周期中の変形量は,相似変形モデルでは入 口から放射線状に変位量が変化し,最も遠方で 変位量が大きい.それに対し,異方性変形モデ ルの変位量は場所によって変形量は異なり,またその変形量は相似モデルよりも小さかった.

図7と8に粒径0.1 µm と1µmの異方性変形 モデルと相似変形モデル内の粒子輸送の様子を 示す. 粒径0.1 µmの粒子は重力の影響が小さ いため粒子輸送は気流に大きく影響を受ける (Sera T. et al., 2017).特に異方性変形モデルの ほうが相似変形モデルに比べて呼吸1周期後の 粒子の分散が大きく、モデル内部に残っている. 一方粒径1µmは重量の影響を大きく受けるた め、異方性変形と相似変形に大きな違いはなく モデル内に多く沈着することが分かった.



Fig. 6 Acinar deformation of heterogeneous (upper panel) and homogeneous (lower panel) models.



Fig. 7 Particle transports in heterogeneous (upper panel) and homogeneous (lower panel) models. Red area indicates particle deposition. $D_p = 0.1 \ \mu m$.



Fig. 8 Particle transports in heterogeneous (upper panel) and homogeneous (lower panel) models. Red area indicates particle deposition. $D_p = 1.0 \ \mu m$.

参考文献

- Darquenne C., Harrington L., Prisk G.K., Alveolar duct expansion greatly enhances aerosol deposition: A three-dimensional computational fluid dynamics study, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 367 (2009) 2333–2346. DOI: 10.1098/rsta.2008.0295
- [2] Hofemeier P., Sznitman J., The role of anisotropic expansion for pulmonary acinar aerosol deposition, Journal of Biomechanics, 49 (2016) 3543–3548. DOI: 10.1016/j.jbiomech.2016.08.025
- [3] Kolanjiyil A.V., Kleinstreuer C., Computational analysis of aerosol-dynamics in a human whole-lung airway model, Journal of Aerosol Science, 114 (2017) 301– 316. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2017.10.001
- [4] Koullapis P.G., Kassinos S.C., Bivolarova M.P., Melikov A.K., Particle deposition in a realistic geometry of the human conducting airways: Effects of inlet velocity profile, inhalation flowrate and electrostatic charge, Journal of Biomechanics, 49 (2016) 2201–2212. DOI: 10.1016/j.jbiomech.2015.11.029

- [5] Nicolaou L., Inertial and gravitational effects on aerosol deposition in the conducting airways, Journal of Aerosol Science, 120 (2018) 32–51. DOI: 10.1016/j.jaerosci. 2018.03.003
- [6] Nowak N., Kakade PP., Annapragada AV., Computational fluid dynamics simulation of airflow and aerosol deposition in human lungs. Annals of Biomedical Engineering, 31 (2003) 374–390. DOI: 10.1114/1.1560632
- [7] Sera T., Yokota H., Tanaka G., Uesugi K., Yagi N., Schroter R.C., Murine pulmonary acinar mechanics during quasi-static inflation using synchrotron refractionenhanced computed tomography, Journal of Applied Physiology, 115 (2013) 219–228. DOI: 10.1152/ japplphysiol.01105.2012
- [8] Sera T., Higashi R., Naito H., Matsumoto T., Tanaka M., Distribution of nanoparticle depositions after a single breathing in a murine pulmonary acinus model, International Journal of Heat and Mass Transfer, 108 (2017) 730–739. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.12. 057
- [9] Weibel E.R., Morphometry of the Human Lung. Academic Press, New York, 1963.

外部発表成果

論文発表

 Sera T., Kuninaga H., Fukasaku K., Yokota H., Tanaka M., The effectiveness of an averaged airway model in predicting the airflow and particle transport through the airway, Journal of Aerosol Medicine and Pulmonary Drug Delivery, DOI: 10.1089/jamp.2018.1500

口頭・ポスター発表

- 宮地 良昌,稲垣 友梨,世良 俊博,田中学, 日本機械学会第 30 回バイオエンジニアリン グ講演会(Kyoto, Dec. 14–15, 2017).
- 宮地 良昌,鈴木 勇太朗,田中 学,世良 俊博, 竹宮 哲士,日本機械学会第 29 回バイオフ ロンティア講演会(Chiba, Oct. 24–25, 2018).

研究助成 成果報告 ホソカワ粉体工学振興財団年報 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT



16115

粒子サイズを混ぜるだけで識別できる発光センサー開発

Development of Optical Sensor for Discriminating Particle Sizes

研究代表者 Research leader: 田中 一生 Kazuo TANAKA 京都大学大学院工学研究科 教授 Graduate School of Engineering, Kyoto University, Professor E-mail: tanaka@poly.synchem.kyoto-u.ac.jp

抄 録

これまでに微小粒子状物質を検知するための手法として, 微細なフィルターを有する集塵装置や放 射線計測に基づく装置が開発され, 現在運用されている.実験室レベルでは電子顕微鏡による直接 観察や光散乱による粒径の計測等が行われている.一方, これらの手法では大型の装置を用いるこ とや, 測定のための試料の前処理など,専門的な技術が必要とされる.これらの状況から, 混ぜる だけで測定が可能な蛍光化学センサーの開発に着手した.特に本研究では,上述のように直接的に 水質汚染の原因となることで近年注目を集めている微粒子状物質を混ぜるだけで検出が可能な蛍光 センサーの開発に取り組んだ.具体的には,有機色素とPOSSをネットワーク化させた発光性有機 -無機ハイブリッドゲルを合成し,水中で微粒子状物質が存在する場合の発光特性変化を調べた.

ABSTRACT

Water-soluble networks containing the coumarin luminophore were prepared with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), and interaction with various particles was investigated. In particular, the relationships between optical properties of the dye in the networks and chemical composition as well as size of particles were evaluated. The POSS networks were constructed from octaammonium POSS by substituting with the coumarin derivative followed by connecting with succinic acid. From the optical measurements, we found that the coumarin-modified POSS and POSS networks showed bimodal emission spectra in aqueous solutions and changed the intensity ratio depending on their concentrations. The yellow emission of the POSS networks was influenced by coexistence of specific types of particles. The emission bands in the blue region were enhanced in the presence of polystyrene particles (PSPs) and poly(lactic acid) particles (PLAPs), meanwhile significant changes were hardly observed by adding the silica particles. Moreover, PSPs or PLAPs with the diameter no less than 1 µm slightly affected optical properties of the networks.

- 100 -



研究背景と目的

PM2.5 などのマイクロメートル以下のサイズ を持つ微小粒子状物質は、生体に対して健康被 害をもたらすことから、大気汚染の原因の一つ となっている. ぜんそくやその他のアレルギー 疾患など、具体的な疾病に関する報告も多数集 まっており、大気中に長時間・長距離浮遊する ことから近年では世界レベルでの対策が必要と されている. また、微小粒子状物質による水質 汚染についても懸念が広がっている。自動車や 工業製品に含まれるマイクロプラスチックスや 本研究で実際に検出対象としたマイクロガラス などの粒子状物質は、天然では分解できない成 分でできていることから、それらが海や川に流 れ込み、魚介類により生物濃縮され、人体に到 達することも報告されている. それらの物質か らの健康被害も想定されてきており、実際、欧 米では工業製品にマイクロプラスチックスを用 いることが禁止されている. したがって, これ らのマイクロからナノメートルサイズにいたる 物質の環境・生体への影響について調べること が喫緊の課題とされている.特に、粒子のサイ ズは浮遊時間から生体中での滞留に至るまで, 毒性や環境被害を決める重要な因子であること から、これらの情報を簡便に取得する方法が重 要とされている.

これまでに微小粒子状物質を検知するための 手法として、微細なフィルターを有する集塵装 置や放射線計測に基づく装置が開発され、現在 運用されている.実験室レベルでは電子顕微鏡 による直接観察や光散乱による粒径の計測等が 行われている.一方、これらの手法では水中に 存在する微粒子状物質の捕捉は困難である.ま た、大型の装置を用いることや、測定のための 試料の前処理など、専門的な技術が必要とされ る.これらの状況から、混ぜるだけで測定が可 能な蛍光化学センサーの開発に着手した.

研究方法

無機元素を含む機能の最小ユニットを「元素 ブロック」と呼び、これらを連結、集積するこ とで「元素ブロック材料」と呼べる無機成分の 特性を活かした高機能性材料の創出が期待でき る (Chujo Y. and Tanaka K., 2015). ここで我々 は、かご型シルセスキオキサン (POSS, 図 1a) をハイブリッド化のための"元素ブロック" とみなした. POSS は各種のアルキル基や官能 基を有するトリアルコキシシランやトリクロロ シランを用い、希薄溶液中で縮合させることで 得ることができる (Tanaka K. et al., 2009). 他 のポリシロキサンやポリシルセスキオキサンは エラストマーとなるものが多いが、POSS は剛 直なシリカの立方体核から放射線状に有機置換 基が配置されている立体的な分子であり、特異 な物性を持つ機能性材料が得られる. このよう な疎水性を利用すると、水中で薬剤や色素を吸 着・保持させることができる(Tanaka K. et al., 2008; Kakuta T. et al., 2015; Narikiyo H. et al., 2017). 今回この POSS を架橋点として用いて 水溶性のゲルを作成することで、超疎水性表面 を露出させ、微粒子の捕捉を試みた、具体的に は、有機色素と POSS をネットワーク化させた 発光性有機 – 無機ハイブリッドゲルを合成した (図 1a). このゲルは水に可溶であり、水中で 強い発光を示した. さらに, 想定どおりにシリ カ微粒子に高い吸着性を示した(図1b).特に, 微粒子の粒子径により発光スペクトルが移動す ることが明らかとなった(図1c).元々青色の 発光を有するゲルにおいて、数十ナノメートル のシリカ微粒子存在下では発光が長波長側に移 動し、一方1マイクロメートル以上の微粒子存 在下では紫外領域に発光帯が変化することが示 された. 解析の結果, 微粒子に吸着することで スポンジのように膨潤収縮が引き起こされ、ゲ ルの内部環境が変化し、発光特性が変わったこ とが示唆された.また、このスペクトル変化は シリカ微粒子表面の官能基をアンモニウムなど の親水性基導入や、逆にアルキル基導入による



Fig. 1 (a) Emissive POSS networks for the size-discrimination of silica particles. (b) Plausible model for the detection. (c) Changes in the optical properties of POSS networks in the presence of various sizes of silica particles.

疎水性を増強した状態でも観測することができ た.このことは、測定対象の粒子の組成や表面 の化学的性質に依らず、サイズのみを認識可能 であることを示唆している.

次に、POSS の 8 頂点に 3- アミノプロピル基 を有する Amino-POSS と 7-(ジエチルアミノ) クマリン -3- カルボン酸を反応させ、Coumarin-POSS (C-POSS)を合成した. さらに、CP を種々 のジカルボン酸と反応することにより、 Coumarin-POSS Network (CPN)を合成し、水 溶性画分 (wCPN)を得た(図 2). C-POSS へ の POSS 導入数、ジカルボン酸によるネット ワーク架橋度は¹H-NMR スペクトルから推定 した.

C-POSS, 各 wCPN を ク マ リ ン 換 算 で 1.0 × 10⁻³ M に 調 整 した水 溶 液 を, 終 濃 度 5.0 × 10⁻⁶ M となるよう市販のポリスチレン微 粒子 (PSP) や作製したシリカ微粒子 (SP)の 懸濁液 (表面積 58 cm²/mL) と混合し, その発 光特性の変化を確認した.

研究成果

C-POSS は水溶液中の濃度によってその発光



Fig. 2 Synthetic scheme of C-POSS.



Fig. 3 (a) UV-vis absorption spectra and (b) PL spectra of C-POSS with the excitation light at 427 nm in water at either 10 μ M or 1 mM with variable incubation time. The concentration was based on coumarin D-1421 unit.



Fig. 4 PL spectra of **CPN** in water at various incubation time after dilution of stock solution (1 mM). The concentration was based on coumarin D-1421 unit. The excitation light was at 427 nm.

特性が変化し、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ では $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ と比較して発光スペクトルは長波長側にシフトした(図3). この変化は C-POSS が高濃度中で凝集状態をとることに起因していると考えられた.この現象はwCPNにおいても観察され(図4)、微粒子との吸着試験では上記したように 10^{-3} M オーダーで長波長発光を主に示す状態で供試した.

PSPとの混合試験において, C-POSS では発 光波長の変化が見られなかったのに対し, wCPN では発光色が黄色から青色へと変化し た. これは短波長側の発光ピークが増大したこ とによるが、その増大の程度は、微粒子のサイ ズが小さいほど大きくなり、200 nm 以下の粒 径でほぼ一定となった. また、wCPN の PSP に対する応答は、リンカーのジカルボン酸の炭 素数によって異なった. 一方、SP との混合試 験では、wCPN の発光ピーク変化は小さく、目 視での発光色変化も観察されなかった. これら の結果から、wCPN は微粒子のサイズだけでな く、その種類についても識別することが示唆さ れた. さらに、発光強度と発光色の変化により、 検出を容易にできる可能性も示された.

将来的な応用として、ナノ微粒子のサイズに 依る発光色のラベル化への応用が期待できる. 従来、微粒子の生体内での移動を調べるには、 微粒子自体に発光能を持たせる必要があった. サイズ毎に発光色を変えることができれば、そ れぞれの径による物理的性質や生体挙動を調べ ることが可能となる.本研究成果を用いると、 微粒子と混ぜることのみでサイズに応じて異な る発光色に着色できることから、上述の微粒子 状物質の挙動を調べることや、粒子を簡便に発 光材料化する応用が考えられる.以上の結果か ら本研究目標を十二分に達成できたといえる.

参考文献

- Chujo Y., Tanaka K., New polymeric materials based on element-blocks, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 88 (2015) 633–643. DOI: 10.1246/bcsj.20150081
- Kakuta T., Tanaka K., Chujo Y., Synthesis of emissive watersoluble network polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxane and their application as optical sensors for discriminating the particle size, Journal of Materials Chemistry C, 3 (2015) 12539–12545. DOI: 10.1039/c5tc03139g
- Narikiyo H., Kakuta T., Matsuyama H., Gon M., Tanaka K., Chujo Y., Development of the optical sensor for discriminating isomers of fatty acids based on emissive network polymers composed of polyhedral oligomeric silsesquioxane, Bioorganic & Medicinal Chemistry, 25 (2017) 3431–3436. DOI: 10.1016/j.bmc.2017.04.029
- Tanaka K., Inafuku K., Adachi S., Chujo Y., Tuning of properties of POSS-condensed water-soluble network polymers by modulating the cross-linking ratio between POSS, Macromolecules, 42 (2009) 3489–3492. DOI: 10.1021/ma900113j
- Tanaka K., Inafuku K., Naka K., Chujo Y., Enhancement of entrapping ability of dendrimers by a cubic silsesquioxane core, Organic & Biomolecular Chemistry, 6 (2008) 3899–3901. DOI: 10.1039/b812349g

外部発表成果

論文発表

 Narikiyo H., Kakuta T., Matsuyama H., Gon M., Tanaka K., Chujo Y., Development of the optical sensor for discriminating isomers of fatty acids based on emissive network polymers composed of polyhedral oligomeric silsesquioxane, Bioorganic & Medicinal Chemistry, 25 (2017) 3431–3436. DOI: https://doi.org/10.1016/j.bmc.2017.04.029
研究助成 成果報告 ホソカワ粉体工学振興財団年報 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT



16116

界面科学による濾過ケークの構造と圧力損失の基礎研究

The Characterization of Structures of Cake Layer Based on Electro-kinetic Phenomena



研究代表者 Research leader: 中村 一穂 Kazuho NAKAMURA

橫浜国立大学大学院工学研究院 准教授 Yokohama National University, Graduate School of Engineering, Associate Professor E-mail: nakamura-kazuho-yt@ynu.ac.jp

抄 録

粒子懸濁液のケーク濾過における濾過特性は、粒子間間隙を液体が透過する際に生じる圧力損失を 反映する.この粒子間間隙の大きさを評価するため、粒子の周囲に形成される電気二重層の厚さを 利用した流動電位に基づく間隙サイズ D_{sp} の評価方法の開発を行い、従来の評価指標(動水直径 D_{h} 、キャピラリー相当径 D_{p})と比較した、粒子径の異なる PMMA 微粒子を用いて形成したケーク の D_{sp} を評価した結果、 D_{sp} は D_{h} 、 D_{p} と同様に粒子の平均粒子径 d_{50} が小さくなるのに従い小さく なる傾向があった。 D_{sp} は、ケーク比抵抗 α_{AV} が大きいときに小さくなる傾向が得られ、ケーク層 中の粒子充填構造の評価に使用できることが分かった。種々の粒子(PMMA 粒子、JIS 粉体(関東 ローム、重炭酸カルシウム)、PbSO4、Zn(OH)2)により D_{sp} を評価した結果、その絶対値は D_{h} 、 D_{p} に対して 1/4 ~ 1/10 程度の値であった。 D_{sp} と同時に評価される表面電荷密度 q_{p} は粒子の種類に依 存し、その絶対値はおよそ1 × 10⁻³ から1 × 10⁻² C/m²の範囲の値を示した。

ABSTRACT

The performance of cake filtration depends on the pressure drop due to the permeation of liquid through cake layer. The size of gaps between particles in cake layer dominates the pressure drop. In this study a novel characterization method for the size of gaps based on the thickness of electric double layer around particles was developed and the results were compared with conventional methods based on hydraulic diameter $D_{\rm h}$ and capillary diameter $D_{\rm p}$. The effects of size and morphology of particles were studied with PMMA latex particles, JIS powder (KANTO loam, sodium bicarbonate), PbSO₄, Zn(OH)₂. The specific cake resistance, $\alpha_{\rm AV}$, decreased with the decrease in the average particle size. $D_{\rm h}$ and $D_{\rm p}$ were decreased with the decrease in D_{50} . These results showed the smaller particles will make smaller gaps in cake layer. The $D_{\rm sp}$ could be determined by the analysis of the dependence of streaming potential of cake layer on electric conductivity. $D_{\rm sp}$ showed almost same trends for particles as $D_{\rm h}$ and $D_{\rm p}$ while the absolute value of $D_{\rm sp}$ showed 1/6~1/10 smaller than $D_{\rm h}$ and $D_{\rm p}$. This result shows the $D_{\rm sp}$ is useful for the characterization of the size of gaps in cake layer.



研究背景と目的

粒子懸濁液のケーク濾過における濾過特性 は、一般的にケーク重量当たりの透過抵抗を意 味するケーク比抵抗 α_{AV} として評価され、濾過 装置の設計などで用いられている^[1]. α_{AV} はケー ク層の構造に関係なく現象論的に評価できる指 標であるが、その本質は液体がケーク層(粒子 充填層)を液体が透過する際に発生する圧力損 失である. 圧力損失は液体がケーク層の中の粒 子間に形成される微細な間隙を透過する際に主 に液体と固体表面間に働くせん断力を反映して おり、その大きさは間隙のサイズに大きく依存 する. 濾過現象の本質的な理解のためには、従 来のケーク層の評価に加えてケーク層内に形成 される粒子間間隙構造の評価が必要となる.

ケーク層内の粒子間間隙は、多数の微粒子に よって形成され、その形成過程、粒子径分布、 粒子形状などに依存する複雑な形状を示す. こ の形状の複雑性のため、粒子間間隙サイズの評 価の一般化は難しく, 評価結果の理解にも注意 が必要となる.空隙率は、ケーク層の構造の指 標として一般的に用いられるが、巨視的な指標 でありケーク層内の空隙のサイズなど微細な構 造の評価はできない. ケーク層を円筒形状の キャピラリーの集合体である毛細管束モデルと した場合は、粒子間間隙のサイズは Hargen-Piseuille 式に基づきキャピラリー相当径 D_n と して表現できる.また、ケーク層を微粒子の粒 子充填層としてモデル化した場合には、粒子間 間隙のサイズは Kozeny-Carman 式に基づき平均 動水径 D_bとして表現できる^[1].しかしながら、 いずれのモデルも理想的な構造を仮定している ことや、算出にあたり圧力損失に加えて流路長 さや空隙率などの情報も必要となり、その絶対 値を議論する際にはモデルの仮定やパラメータ の精度なども含めて検討する必要がある.

我々は,水と固体界面に形成される界面動電 現象に着目した微細空隙構造の評価法に関する 研究に取り組んできた.これまでに,精密濾過 膜や限外ろ過膜の細孔径を膜間に観測される流 動電位から決定する方法や測定用の溶液の開発 などを行った^{[2]-[4]}.本研究では、粒子の周囲 に形成される電気二重層の厚さを利用した粒子 間隙の大きさの評価を行い、従来の評価指標と の比較を行った.対象微粒子として、球形の PMMA 微粒子、また、JIS 粉体(関東ローム、 重炭酸カルシウム)、反応晶析により作成した PbSO₄, Zn(OH)₂を用いて、表面電荷密度の影 響を検討した.

研究方法

1. 実験

図1に濾過ケークの流動電位を測定するため の装置の概略図を示す.メンブレンホルダーは 別の濾過装置で予めフィルター上にケーク層を 形成させた後に装置に設置した.ケーク層を測 定液(KCl水溶液)が透過する際に観察される 圧力損失と電位差を測定し,流動電位(=電位 差/圧力差)を算出した.様々なKCl濃度に て流動電位の測定を行い,流動電位の電気伝導 度依存性を評価した.

ケーク層を形成する粒子として,球形の PMMA (ポリメタクリル酸メチル) 粒子(粒 子径 0.15-0.8 µm), JIS 粉体(関東ローム,重 炭酸カルシウム),反応晶析により作成した無 機結晶粒子 (PbSO₄, Zn(OH)₂)を使用した.ケー



Fig. 1 Experimental set-up, 1. compressed air, 2. pressure controller, 3. KCl solution, 4. Pump, 5.
Feed tank, 6. Pre-filter, 7. pressure sensor, 8. electric conductance cell, 9. digital multi-meter, 10. filter holder, 11. platina back electrodes, 12. electric balance. ク層の空隙率 ε はケーク層の高さとケークの重 量および密度から計算した.フィルターは,セ ルロース混合エステル製の精密ろ過膜(MF-Millipore)を使用した.対象とする粒子に応じ て,細孔径 0.1 μm, 0.22 μm, 0.45 μm のフィル ターを使用した.

2. 解析

流動電位は膜間差圧 ΔP_{TM}と膜間電位圧 ΔE_{TM} から次式で定義される.

$$SP = \frac{\Delta E_{\rm TM}}{\Delta P_{\rm TM}} \tag{1}$$

*SP*は, 圧力損失場としてキャピラリー形状を 仮定したときに固体表面の電荷密度 *q*_pとキャ ピラリーの半径 *r*_pの間に次の関係があること が知られている^[5].

$$SP = \frac{q_{\rm p}}{\lambda_{\rm eff}\kappa\mu} \frac{I_2(\kappa r_{\rm p})}{I_1(\kappa r_{\rm p})}$$
(2)

ここで、 I_i : i 次の第一種修正ベッセル関数、 κ^{-1} : デバイ長、 λ_{eff} : 細孔内の有効な電気伝導度、 μ は粘度である. この式による解析では、1つ の SP の値を説明する D_{sp} と表面電荷密度 q_p の 組み合わせは一義的には決定できない. 本研究 では SP と電気伝導度の関係が特徴的なカーブ を示すことに着目し、SP の電気伝導度依存性 を詳細に測定し、その結果を式(2)に基づき解 析することによりフィッティングパラメータと して粒子間間隙 D_{sp} (= $2r_p$) と q_p を同時に決定 した.

研究成果

1. D_{sp}によるケーク層内の間隙の評価

図2にケーク層のSPに及ぼす電気伝導度の 影響の典型例として,PMMA粒子(MP1600, MP1000,MP1451,MP2701)の測定結果を示す. SPは、粒子の粒子径や電荷状態の違いを反映 し、その絶対値は電気伝導度が大きくなるに従 い小さくなる傾向を示した.この曲線を式(2)



Fig. 2 Typical results of the relationship between streaming potential and conductivity.

でフィッティングした結果,電気伝導度が高い 領域では実験結果とよく一致させることがで き,フィッティングパラメータとしてrpとqp を決定できることが分かった.低電気伝導率の 領域では,粒子間空隙内での電気二重層の重な りなどの影響で式(2)の適応外となったと考え られ,解析の対象外とした.他の微粒子で形成 したケーク層でも高電気伝導度の領域では同様 に測定と解析を行うことができ,得られた フィッティングパラメータより各ケーク層の粒 子間間隙 D_{sp}を決定した.

表1に流動電位法により決定した D_{sp} を, 平 均粒子径 d₅₀, ケーク比抵抗 α_{AV}, 空隙率 ε, キャ ピラリー相当径 D_p , 平均動水径 D_h , q_p と合わ せて示した. 濾過性の指標である α_{AV} は粒子径 が小さくなるほど大きくなる傾向を示し、粒子 径が小さいほど圧力損失の大きな難濾過性の ケークとなることがわかった. D_{sp} は粒子径が 小さい粒子ほど小さく評価される傾向にあり, 粒子径が小さいほどケーク内の粒子間間隙は小 さくなることを反映したものと考えられる.ま た,既存の評価方法である D_p および D_h でも 同様の傾向が得られたことから、D_{sp}が粒子間 の間隙のサイズの指標として用いることができ ることが分かった. しかしながら D_{sp}の値は D_h, D_pに対して 1/6~1/10 程度の値を示し, その絶対値は大きく異なることが分かった.こ の差異は各モデルの仮定を反映しているものと

粒子名		素材	形状	d ₅₀ [μm]	α _{AV} [m/kg]	е [-]	D _h [nm]	D _p [nm]	$q_{\rm p}$ [C/m ²]	D _{sp} [nm]
PMMA 粒子	MP1600	PMMA	动业	0.80	4.2×10^{12}	0.29	173	109	-1.9×10^{-2}	30.8
	MP1000	PMMA		0.40	1.1×10^{13}	0.36	130	82	-2.3×10^{-2}	18.4
	MP2701	表面改質 PMMA	1-131/12	0.40	6.2×10^{12}	0.41	185	117	$+1.8 \times 10^{-2}$	30.2
	MP1451	C ₅ H ₈ O ₂		0.15	2.0×10^{13}	0.47	104	65	-2.0×10^{-2}	16.4
関東ローム	JIS8 種	SiO ₂ やAl ₂ O ₃	不規則	8.2	5.4×10^{11}	0.57	329	208	-2.8×10^{-3}	42.6
	JIS11 種			4.3	7.9×10^{11}	0.49	313	198	-4.2×10^{-3}	29.6
重質炭酸 カルシウム	JIS16 種	CaCO ₃	不規則	6.1	1.5×10^{11}	0.44	915	579	$+5.0 \times 10^{-3}$	21.4
	JIS17 種			3.2	2.4×10^{11}	0.48	712	451	$+7.3 \times 10^{-3}$	14.2
PbSO ₄ (反応晶析)		PbSO ₄	針状	7.8	1.8×10^{11}	0.63	881	557	$+4.4 \times 10^{-3}$	28.8
				10.6	7.2×10^{10}	0.66	1516	960	$+5.8 \times 10^{-3}$	36.6
				11.7	6.7×10^{10}	0.69	1638	1037	$+5.4 \times 10^{-3}$	39.4
Zn(OH) ₂ (中和沈殿)		Zn(OH) ₂	ゲル状	10.3	8.4×10^{12}	_	_	_	$+4.8 \times 10^{-3}$	6.6

Table 1 Relationship between D_{sp}/q_p of each particle and particle properties and cake characteristics.

考えられるが, D_{SP} は粒子間間隙の相対的な評価指標としては有用であることが示された.

2. 各粒子の表面電荷密度評価

本研究では、SPの電気伝導度依存性を式(2) により解析することにより、粒子間間隙 D_{sp} (= $2r_p$) と q_p を同時に決定した. D_{sp} は粒子の 充填状態に依存する値であるが、 q_p は、水溶 液と接する固体表面は解離基やイオンの吸着な どにより生じる電荷に依存し、基本的にはケー ク層の粒子充填構造には依存しない物性値と考 えられる. q_p を予め求めておけば、1 つの SP の値から式(2)を用いて1 つの D_{sp} の値が決定 できるため、より簡易に D_{sp} を求めることがで る. そこで、様々な物質の微粒子について PMMA 粒子の場合と同様に測定および解析を 行い、 q_p に及ぼす影響を検討した.

測定した各微粒子の q_p の値を表1に示した. 各粒子の q_p の絶対値は、およそ1×10⁻³から 1×10⁻² C/m²の範囲の値を示した. q_p の符号 は、粒子の電荷を反映し、プラスチャージの PMMA 粒子(MP2701),重炭酸カルシウム(JIS16 種、17種)、硫酸鉛、水酸化亜鉛が正の値、そ れ以外の粒子は負の値を示した。粒子径が q_p に及ぼす影響は、負電荷の PMMA 粒子の場合 では q_p は $-2.1 \pm 0.2 \times 10^{-2}$ C/m² の値で CV 約 10% の範囲であり、粒子径に対する傾向はな かった.

3. まとめ

- (1) 濾過ケーク層に対して流動電位に基づく間 隙サイズ D_{sp}の評価方法の開発を行った. D_{sp}は,動水直径 D_h,キャピラリー相当径 D_pと同様にケーク比抵抗 α_{AV} が大きいと きに小さくなる傾向を示し,ケーク層中の 粒子充填構造の評価に使用できることが分 かった.
- (2) 種々の粒子 (PMMA 粒子, JIS 粉体 (関東 ローム, 重炭酸カルシウム), PbSO₄, Zn(OH)₂) により D_{sp} を評価した結果その 絶対値は D_h, D_p に対して 1/4 ~ 1/10 程度 の値であった.
- (3) 粒子の表面電荷密度 q_p は粒子の種類に依存し、その絶対値はおよそ1×10⁻³から1×10⁻² C/m²の範囲の値であった。

参考文献

- [1] 杉本 泰治, 濾過―メカニズムと濾材・濾過助剤, 地人書館, ISBN4-8052-0421-4.
- [2] Nakamura K., Application of electrical phenomena in membranes and membrane separation processes, in: Hiroyuki Ohshima (Ed.), Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces: Fundamentals and Applications in Nano-, Bio-, and Environmental Sciences,

<u>外部発表成果</u>

論文発表

- Nakamura K., Nakamura J., Matsumoto K., Filtration and backwashing behaviors of the deep bed filtration using long length polypropylene fiber filter media, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 94 (2019) 31–36. DOI: 10.1016/j.jtice.2018.01.011
- 2. 中村 一穂, 高岸 太一, 炭酸カルシウムの反 応晶析における溶液のイオン組成とゼータ

Wiley, 2012, pp. 599-616.

- [3] 中村一穂,流動電位測定による多孔質幕評価の新展開, 膜, 38 (2013) 25-30. DOI: 10.5360/membrane.
 38.25
- [4] 中村 一穂, 膜ファウリングと膜面における現象,
 膜, 39 (2014) 28–34. DOI: 10.5360/membrane.39.28
- [5] Newman J.S., Thomas-Alyea K.E., Electrochemical Systems, John Wiley & Sons, Prentice-Hall, 1991.

電位の変化,化学工学論文集,44 (2018) 29–34. DOI: 10.1252/kakoronbunshu.44.29

口頭ポスター発表

- Nakamura K., "Application of electrokinetic phenomena in membrane separation processes", ELKIN2017 (Dresden, Germany, Sept 11).
- Nakamura K., "Challenges of water infrastructure against changes in circumstance and demand in Japan", VACI2018 (Hanoi, Vietnam, March 4).

研究助成 成果報告

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



16117

ナノ秒パルス場を用いた新規な粉体混合分散手法の開発

Development of Novel Powder Mixing and Dispersion Method Using Nanosecond Pulse Field



研究代表者 Research leader: 中山 忠親 Tadachika NAKAYAMA 長岡技術科学大学機械創造工学専攻 教授 Nagaoka University of Technology, Department of Mechanical Engineering, Professor E-mail: nky15@vos.nagaokaut.ac.jp

抄 録

セラミックス粒子の混合手法としては従来、ボールミリング、ジェットミル、サイクロミックスな どの攪拌、混合、せん断型混合器などが用いられてきた、これらは非常に効率よく混合が可能であ るが、コンタミネーションの問題が指摘されていた、これに対して、本研究室においては電場でセ ラミックス粒子の動作を制御する手法を開発してきた. そこで、本研究においては電場を用いてコ ンタミネーションを起こさないで粒子混合ができないか検討を行った。結果、ナノ秒パルス電場を 印加することにより、通常の直流電場の絶縁破壊電圧を超える電圧を印加することができること、 また. そのことによりセラミックス粒子を電極間で移動させることが可能であることを確認した. さらに当該手法を拡張し、二種類の異なる形状からなるシリコーンゴム粒子を混合することが可能 となることを明らかとした.以上のことから、電場による粒子混合の新たな可能性を見出した.

ABSTRACT

As a method of mixing ceramic particles, ball milling, jet mill, stirring such as cyclomix, mixing, shear type mixer, etc. have been conventionally used. Although these can be mixed very efficiently, problems of contamination have been pointed out. On the other hand, in our laboratory, we have developed a method to control the movement of ceramic particles with an electric field. Therefore, in this research, we examined whether particle mixing could be performed without causing contamination using an electric field.

研究背景と目的

セラミックスを混合する手法としてはボール ミル、ジェットミル、サイクロミックスなどの 様々な手法が実用化されているが、そのいずれ もがコンタミネーションの問題を有している。

これに対して、本研究グループにおいてはこれ までに電場を用いることでセラミックス粒子の 配向制御が可能であることを実証している. こ こで,従来の直流,交流電場を用いた場合には, 絶縁破壊電圧の問題があり、それほど高い電圧 を印加することができないという問題点があ





Fig. 1 Electrical phenomena affecting particle driving.

る. そのため,大量の粒子の混合,大きな粒子 の混合,高い粘度の溶媒中での混合,比重の重 い粒子の混合において電場混合は多くの問題点 を抱えている.これが当該手法が実用化されな かった理由の一つである.また,水のように電 気を流しやすい溶媒中での混合は困難であるな どの問題点があった.

これに対して本研究グループにおいてはナノ 秒パルス電源を用いれば、わずか100ナノ秒程 度の短い時間ではあるが、絶縁破壊電圧の10 倍以上も高い電場を印加することが可能である ことを見出した、そこで、本研究においては、 ナノ秒パルス電源を用いることでジルコニアの ように比重が重く、数十ミクロンレベルの比較 的大きな粒子を電場で混合させることの可能性 を検証するとともに、当該手法の優位性を明ら かにすることを目的とした。

セラミックスを電場で移動させるためのメカ ニズムとしては図1のように表面電位,分極, 静電気力が挙げられる^[1].セラミックス粒子の 移動においては,これらのすべてのメカニズム が同時に生じることが考えられる.ただし,そ の中で材料によって支配的になる因子が異なる ことが予想される.

本研究においては、それぞれの材料に最も適 したメカニズムが顕著になるように電極構造を 工夫することにより、出来うる限り効果的に粒 子混合を実証することに取り組んだ.具体的に は、分極が低い材料においては、不均一電場に おいて支配的になる分極効果が低いので、並行 平板電極を用いるなどの工夫である.

研究方法

ガラス基板 (AS ONE, 1-9645-11) の上にス ライドガラス (AS ONE, 1-9645-11) を配置し, スライドガラスの上に金板の電極を配置した. セラミックス粒子であるチタニア粒子やシリ コーンゴム粒子を配置した.溶媒としてシリ コーンオイル (MOMENTIVE, YE5822(A)) を 電極間に数滴ほど塗布した.また,電場を印加 するためにナノ秒パルス電源 (自作)を用いた. 電場印加中の挙動観察に共焦点顕微鏡 (Lasertec, OPTELICS H1200)を用いた.また, 粒子の動作をその場解析するためにハイスピー ドカメラ方式によるデジタルマイクロスコープ を用いた.

研究成果

先ず、セラミックス粒子の電場による移動が 可能であるかを実証するために、 ZrO_2 粒子 (ϕ 15- μ m)を用い、当該材料に電場を印加して 粒子の移動が可能か確認した、実験結果を図2 に示す、図2より、電圧 500 V 印加することで ZrO_2 粒子が往復運動していることが確認でき る. この現象は ZrO_2 粒子の接触帯電による移 動であると考えられる.

以上の結果より,比較的比重の高いジルコニ ア粒子であっても,電場印加によりモーション コントロールが可能であることを見出した.

さらに、チタニアナノ粒子の分散の可能性に ついて検討を行った. 1 vol.% チタニア/シリ コーンオイル溶液に 500 V の電場を印加し、金 電極間隔 200 μm で実験を行った. 最終的に混 合後のサンプルを図 3 に示す. 図からわかる



(c) 24 ~ 34 sec

Fig. 2 Observation of particle behavior of zirconia particles by high-speed digital microscope at 500 V.



Fig. 3 Digital microscope image of titania nanoparticles after dispersion with 500 V.

ようにチタニア粒子が溶媒中に均一に分散しているように混合されていることが明らかとなった.

さらに、電場による粒子混合に固有の結果を 得ることを目的として、二種類の異なるシリ コーンゴムの混合実験を行った、実験に用いた シリコーンゴム粒子の形状を図4に示す.

この粒子に 100 μm 間隔の金電極間で電場を 印加し, 混合する実験を行った(図 5). 処理 前は不定形シリコーンゴム粒子と球状シリコー



11g. Wi51-150

Fig. 4 SEM image of different shaped silicone rubber particles used in the experiment.



Fig. 5 Digital microscope image before and after treatment of dispersion effect of silicone rubber particles by electric field.

ンゴム粒子が偏在していたが、処理後には完全 に分散していることが明らかとなった.さらに、 電場を巧みに調整することで電極の中間部に粒 子を集めることが可能であることを見出した. このことは、従来の混合手法では得られない制 御手法となる.

以上の結果から、電場による新たな粒子混合 手法の可能性を見出した.ただし、現時点にお いて当該手法は以下のような問題点がある.1. 電極間が広がるとさらに高い電位差を印加する 必要があり、電源容量が不足する.そのため高 価な電源が必要となる.2. 電場による混合は 可能であり、また、静電気によって凝集したよ うな解粒も十分可能であるが、粉砕効果はほと んど見受けられなかった.

今後はこれらの問題点を解決していくことに より当該手法の実用化も視野に入ると考えて いる.

参考文献

 Zhang C., Khoshmanesh K., Mitchell A., Kalantar-zadeh K., Dielectrophoresis for manipulation of micro/ nano particles in microfluidic systems, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 396 (2010) 401–420. DOI: 10.1007/s00216-009-2922-6

外部発表成果

国際会議招待講演

- Nguyen T., Nakayama T., Takahashi T., Tokoi Y., Suematsu H., Mohd Pauzi M.B., Moriya K., Niihara K., "Fabrication of Three Dimensional Nanostructures by Two-Photon Polymerization Method and Their Motion Control in Electric Field (Invited)", 43rd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2019), Jan 27–Feb 1st 2019 Daytona Beach FL, USA.
- 2. Nakayama T., "Motion control of ceramics particles by electric field and its VTV analysis

(Invited)", 43rd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2019), Jan 27–Feb 1st 2019 Daytona Beach FL, USA.

 Nakayama T., "Motion control of nano/micro sized ceramics by nano second pulse field (Invited)", 24th World Nano Conference, May 07–08, 2018, Rome, Italy.

国内学会一般口頭発表

 中山 忠親, 守谷 研耶, 末松 久幸, 新原 晧一, "電場によるセラミックス混合手法の開発", 第 57 回セラミックス基礎科学討論会(仙台 国際センター) 2019年1月16-17日. 研究助成 成果報告 ホソカワ粉体工学振興財団年報 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT



16118

高濃度電解質流体における電気二重層相互作用の物理

Effects of Electric Double Layer in Colloidal Hydrodynamics in Electrolyte Solutions



研究代表者 Research leader: 名嘉山 祥也 Yasuya NAKAYAMA 九州大学大学院工学研究院 准教授 Department of Chemical Engineering, Kyushu University, Associate Professor E-mail: nakayama@chem-eng.kyushu-u.ac.jp

抄 録

電気泳動は、外場に対する微粒子の応答と電気二重層のイオンの応答の相互作用の結果生じる微粒 子の運動である.電気二重層を構成するイオンは外場レベルによって応答が変化するため、外場の 変化に対する電気泳動応答の変化についてこれまで未解明であった.対イオンのみの電解質溶液中 の電気泳動の非線型応答について調べる.電気二重層の応答について明らかにするために、イオン 分布と流れのダイナミクスを Smoothed Profile 法による直接数値計算で解いた.外場の強さの増加 とともに、電気泳動易動度は増加に転じるが、さらに強い外場で飽和する.この定性的に異なる 2 つの応答は、対イオンの漸次剥離と電気二重層イオン分布の非対称化による流れの効果によるもの であることがわかった.

ABSTRACT

The drift motion of a particle under an external electric field, which is termed electrophoresis, is originated from the coupling between the responses of the particle and the ions in the electric double layer surrounding the particle. Since the response of the ions varies as the level of the external field, physics of nonlinear response in the electrophoresis has not been understood. We investigate the nonlinear electrophoretic response of a particle in a salt-free medium. Hydrodynamic equations for the dynamics of ionic distribution and solvent flow are directly solved by the smoothed profile method in order to clarify the response of the electric double layer to the external field. The electrophoretic mobility turns out to first increase and then saturate with an increase of the strength of the external field. These two different nonlinear electrophoretic responses are found to originate from the gradual counterion stripping and the change in electroosmotic flow due to the asymmetrized ionic distribution of the electric double layer.

研究背景と目的

電解質水溶液やイオン液体溶液における電気 二重層はコロイド科学を始めナノ・マイクロ流 路の工学や生物の輸送現象まで広範の分野の基 礎をなし,分散粒子間の相互作用,マイクロ流 路の輸送現象の設計・制御において重要である. 液中に分散した微粒子は,表面官能基のイオン 化によって帯電し,粒子表面近傍に対イオンが 引き付けられて電気二重層を形成する.微粒子 分散系に外場をかけると,帯電した微粒子とと もに電気二重層が応答して,その結果微粒子の ドリフト速度が生じる.これは電気泳動と呼ば れる現象であるが,以上のように,微粒子とそ れに伴う電気二重層の応答による流れの複雑な 相互作用によって生じる現象である.

外場に対してドリフト速度が比例するよう な,弱い外場における線型電気泳動については, 19-20世紀に物理的な基礎の多くが解明され, その結果,線型電気泳動理論はマクロイオンの 操作や分析への応用における理論的な基盤と なっている.一方,外場を強くすると,微粒子 のドリフト速度は線型に応答しなくなる.この ような非線型応答の物理は未解明である.近年, 微粒子サイズや流路サイズの微細化が進んでお り,このような系では電気二重層スケールと粒 子サイズの比がミクロン粒子よりも相対的に大 きくすることができる.また,低誘電率の溶媒 の場合,電場の効果は水よりも相対的に強くな る.非線型電気泳動は,このような系の輸送現 象の理解に必要となると考えられる.

非線型電気泳動についての実験的な報告では ある共通した傾向が見出される(Stotz, 1978; Gillespie et al., 2014). 外場の強さの増加に伴い, あるところで電気泳動易動度(ドリフト速度を 外場の強さで割ったもの.線型応答では電気泳 動易動度が外場によらず一定)が増加し始める. さらに強いある外場レベルで電気泳動易動度が 飽和する. このような2つの異なる応答の違い は何だろうか. また, これらの異なる応答はど の程度の外場レベルで現れるのだろうか. 本研 究では、このような非線型応答の物理的メカニ ズムの解明を行う.

研究方法

Gillespie et al. (2014)は、dodecane を溶媒と した系で非線型電気泳動の実験結果を報告して いる.この系を想定して微粒子の運動と溶媒流 れの直接数値計算を行う.電解質は1価対イオ ンのみとして塩を加えていない.基礎方程式は 次のようである.

$$\nabla \mathbf{v} = 0$$
,

$$0 = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} - en_+ (\nabla \psi - \mathbf{E}_{ext}) + \phi \mathbf{f}_p,$$

$$\mathbf{v} \cdot \nabla n_+ = D \nabla^2 n_+ + \frac{D}{k_B T} \nabla [en_+ (\nabla \psi - \mathbf{E}_{ext})].$$

 $\varepsilon_0 \varepsilon \nabla^2 \psi = -e(n_+ + q),$

$$\mathbf{0} = \boldsymbol{F}^{H} + \boldsymbol{F}^{\text{ext}}, \mathbf{0} = \boldsymbol{N}^{H},$$

ここで*v*, *p*, *ψ*, *n*₊, *q* はそれぞれ速度場, 圧 力場, 静電ポテンシャル場, 対イオン数密度, 粒子表面電荷の数密度であり, *η*, ε_0 , ε , *D*, *k*_B*T*, *e* はそれぞれ溶媒の粘度, 真空の誘電率, 溶媒の比誘電率, 対イオンの拡散係数, 熱エネ ルギー, 電荷素量である. ϕf_p は粒子表面のす べりなし条件を表す体積力(後述の Smoothed Profile 法で定義される), *E*_{ext} は外場, *F*^H, *N*^H はそれぞれ流動抵抗の力とトルク, *F*^{ext} は外場 による粒子への静電力である.

上記の方程式を,界面適合メッシュを用いる ことなく固定メッシュで効率的かつ精度よく 解くことができる Smoothed Profile 法 (SPM) (Nakayama and Yamamoto, 2005; Kim et al., 2006; Nakayama et al., 2008) を用いて,周期境界条件 のもとで解いた.

対イオンのみの希薄分散系の平衡状態は、粒子の電荷数 Z, 粒子体積分率 $\Phi = (4\pi/3)(R/L)^3$, Bjerrum 長 $l_B = e^2/4\pi\epsilon_0 \epsilon k_B T$ の 3 つの無次元パラ メタで特徴づけられる.ここで R は粒子半径, L は 系 の 1 次 元 サ イズ で ある. R = 25 nm, L = 230 nm, $\varepsilon = 20$ と し た. こ の と き $\Phi =$ 1.99×10^{-3} , $l_B = 2.8$ nm である. さらにダイナ ミ ク ス に つ い て の パ ラ メ ー タ は $\eta =$ 1.383 mPa·s, $D = 3.22 \times 10^{-11}$ m²/s とした. 粒 子電荷数 Z \in [20, 100] について解いた.

研究成果

対イオンのみの系では、粒子電荷がある程度 大きい場合に、粒子電荷を強く遮蔽する対イオ ン凝縮という現象がしられている。対イオン凝 縮ははじめ棒状分子について見出されたが (Manning, 1972)、球状粒子については有限の 体積分率で対イオン凝縮が起こる(Imai and Oosawa, 1952, 1953)。対イオン凝縮が起こる粒 子電荷は、粒子の体積分率、粒子の大きさおよ び Bjerrum 長(溶媒における静電効果の強さ) に依存するが、これは次のような charge パラ メータと呼ばれる無次元量 $\lambda = Zl_B/2R$ を用いて、 理論的に予測されている(Imai and Oosawa, 1952, 1953).

$\lambda^* = -(1/2)\ln\Phi$

図1に外場をかけていないときの表面電位と chargeパラメータの計算結果を示す. λが小さ いときは表面電位の増加はほぼ線型であるが, んがある程度大きくなると表面電位の増加率が 減少していき,より大きなんでは,表面電位の 増加率が小さい値に漸近していく. 図1の実線 は,Ohshima (2002)による cell モデルでの近 似解である. 傾きが不連続な点がん*である. 近似解と数値解を比較すると,定性的に対イオ ン凝縮を再現しているといえる. 対イオン凝縮 のオンセットん*や対イオン凝縮下の表面電荷 増加率はほぼ一致している. 一方,絶対値の不 一致があるが,これは数値解における有限体積 分率の設定と近似解における無限希釈条件の違 いによるものと考えられる.

以上は、電気二重層の形成は λ* によって定



Fig. 1 Nondimensional surface potential as a function of charge parameter. The solid line is the approximate solution in the cell model by Ohshima (2002).



Fig. 2 Electrophoretic mobility as a function of strength of external field. The counterion condensed for Z = 100 but not for Z = 20. The solid line is a prediction assuming the electric double layer is fully stripped off for a Z = 100 particle.

性的に異なる 2 つの場合に分けられることがわ かった. $\lambda < \lambda^*$ の場合,対イオン分布は相対的 に一様に近く,一方, $\lambda > \lambda^*$ の場合は凝縮した 対イオン層が粒子表面近傍で不均一な対イオン 分布を形成している (図1挿入図).外場に対 する応答はこれらの 2 つの場合を考えればよい ことがわかる.

図2に電気泳動易動度の外場依存性を示す. 電気泳動易動度は $\mu_0 = e/6\pi l_B\eta$ を単位としている. 対イオン凝縮がある $\lambda > \lambda^*$ の場合は,ある 外場強さから μ/μ_0 は増加し始め、さらに大き な外場で横這いになった.この結果は、既報の 実験結果と定性的に一致している.既報では、 大きな外場(したがって大きなドリフト速度) においてイオンが粒子の運動に追随できなくな ると電気二重層が剥離して μ/μ_0 の最大値にな ると議論された(Stotz, 1978).しかし、 μ/μ_0 の 最大値は、電気二重層が完全に剥離したとした 場合の値(図2の実線)よりも小さいことがわ かった.一方、対イオン凝縮がない $\lambda < \lambda^*$ の場 合は、外場を大きくしても非線型応答はみられ なかった.これは、対イオン分布の不均一性が 小さいためである.

次の非線型応答の仕組みを議論する.まず, 外場下の電気二重層の電荷量の変化を求めた. 図3は粒子を中心とした半径rの領域内の電荷 数量 $Z_{acc}(r) = Z - \int_{V(r)} n_{+} dx$ である.対イオン凝縮 が生じている場合, Zaccは粒子表面近傍で急 激に減少する.これは粒子表面近傍に局在した 対イオン分布を反映している.線型応答領域で はZaccは平衡状態とほぼ一致しており,電気 二重層の電荷量に変化はない.一方で, μ/μ_0 が



Fig. 3 The number of charge within a spherical volume of the radius of r around the particle center, Zacc(r), normalized by Z. When the counterion does not condensate, Zacc(r)/Z varies as $-r^3$ which has cap-convex shape. By contrast, when the counterion condensates, Zacc(r)/Z shows a sharp decrease near the particle surface representing the condensed layer.

増加する領域では,Zacc が外場とともに増加 している.すなわち,電気二重層の電荷が徐々 に減少していることがわかった.電気二重層電 荷の減少は2つの効果を及ぼす.まず,電気泳 動下では電気二重層が歪むために外場と反対方 向の内部電場が誘起されるが,電気二重層電荷 が減少すると,この誘起内部電場が弱まる.こ の効果は電気泳動易動度を増加させる.2つ目 に,電気浸透流によるイオンと溶媒の摩擦によ る散逸が減少することである.この効果も電気 泳動易動度を増加させる.

電気二重層から対イオンが剥離し始める外場 を見積もる.これは静電ポテンシャル $\psi - E_{ext}x$ に極大が生じる外場に対応する.このとき,静 電ポテンシャルは粒子に追随しきれない対イオ ンを粒子近傍にとどめておけなくなる.図4に, 粒子中心を通る外場方向の静電ポテンシャル $\psi - E_{ext}x$ を示す.これより,対イオン剥離が始 まる外場は 1.5 × 10⁵ V/m と見積もられる.こ の値は, μ/μ_0 が増加し始める外場に相当する.

次に, μ/μ₀ が飽和する仕組みを考える.外場 とともに電気二重層は歪み,粒子前方の対イオ ンは減少し粒子後方の対イオンは増加してい く.この対イオン分布の歪みは,粒子前方の対 イオン電荷がなくなるまで続き,このとき対イ オン分布の非対称性は最大となる.このときの



Fig. 4 Electrostatic potential along the line through the particle center in the direction of the external field, $(\psi - E_{ext}x)/k_BT$.

外場を見積もると 1.7 × 10⁶ V/m である. この 外場の値は、 μ/μ_0 の飽和が始まる外場とほぼ一 致している. 図 5 に、非線型応答時の速度分布 を示す. 電気二重層分布が前後非対称になるに つれ、粒子後方の速度擾乱が発達しているのが わかる. このことによって粒子にかかる流動抵 抗が大きくなり、電気泳動移動度の増加を抑制 していることがわかった. また、 μ/μ_0 が飽和し ている領域でも、粒子の後方に対イオン層が存 在している. すなわち、電気二重層の完全な剥



Fig. 5 Distributions of the velocity and the counterion density around the particle for the mobility-increase regime (top), and the mobility-saturation regime (bottom).

離は生じておらず、 μ/μ_0 の飽和値は、電気二重 層が完全に剥離したとした予測より小さいこと が理解される.

本研究では,直接数値計算を用いて対イオン のみの粒子分散系について比較的強い外場下の 電気泳動における非線型応答の物理を明らかに した.非線型電気泳動は外場の強さとともに2 つの領域が生じ,それぞれで電気泳動易動度が 増加し,飽和する.それぞれの領域では,電気 二重層電荷の漸次剥離と,非対称電荷分布によ る流れの非対称化がそれぞれの応答を支配して いる.また,これらの仕組みにもとづいてそれ ぞれの非線型応答が始まる外場の強さを見積も ることができる.

参考文献

- Gillespie D.A.J., Hallett J.E., Elujoba O., Che Hamzah A.F., Richardson R.M., Bartlett P., Counterion condensation on spheres in the salt-free limit. Soft Matter, 10 (2014) 566–577. DOI: https://doi.org/10.1039/C3SM52563E
- Imai N., Oosawa F., Counterion distribution around a highly charged spherical polyelectrolyte (i). Busseiron Kenkyu, 52 (1952) 42–63.
- Imai N., Oosawa F., Counterion distribution around a highly charged spherical polyelectrolyte (ii). Busseiron Kenkyu, 59 (1953) 99–121.
- Kim K., Nakayama Y., Yamamoto R., Direct numerical simulations of electrophoresis of charged colloids. Phys. Rev. Lett., 96 (2006) 208302.
- Manning G.S., Polyelectrolytes. Annual review of physical chemistry, 23 (1972) 117–140.
- Nakayama Y., Kim K., Yamamoto R., Simulating (electro)hydrodynamic effects in colloidal dispersions: Smoothed profile method. Euro. Phys. J. E, 26 (2008) 361–368.
- Nakayama Y., Yamamoto R., Simulation method to resolve hydrodynamic interactions in colloidal dispersions. Phys. Rev. E, 71 (2005) 036707.
- Ohshima H., Surface charge density/surface potential relationship for a spherical colloidal particle in a salt-free medium. J. Colloid Interface Sci., 247 (2002) 18–23.
- Stotz S., Field dependence of the electrophoretic mobility of particles suspended in low-conductivity liquids. J. Colloid Interface Sci., 65 (1978) 118–130.

外部発表成果

論文発表

- Yasuya Nakayama, Takemitsu Hiroki, Toshihisa Kajiwara, Koichi Kimura, Takeuchi Takahide and Hideki Tomiyama, Characterization of melt-mixing in extrusion: finite-time Lyapunov exponent and flow pattern structure, AIP Conference Proceedings, 2018, in press.
- Yasuya Nakayama, Satoshi Esaki, Kenta Nakao, Toshihisa Kajiwara, Takahide Takeuchi, Koichi Kimura, Hideki Tomiyama, Mixing characteristics of different kneading elements: an experimental study, AIP Conference Proceedings, 2018, in press.
- Yasuya Nakayama, Hiroki Takemitsu, Toshihisa Kajiwara, Koichi Kimura, Takahide Takeuchi, Hideki Tomiyama, Improving mixing characteristics with a pitched tip in kneading elements in twin-screw extrusion, AIChE Journal, 64 (2018) 1424–1434. DOI: 10.1002/aic.16003

口頭・ポスター発表

- Yasuya Namayama, "Flow field classification and melt-mixing characteristics in extrusion", IPOMY The First International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University (Yonezawa, Yamagata, 24–26/ Jan/2019).
- 松岡 佑樹,名嘉山 祥也,梶原 稔尚,"粘弾 性流体中の分散系レオロジーの直接数値計 算",粉体工学会 2018 年度第 2 回「西日本 談話会」(九州工業大学(戸畑キャンパス), 2018/12/13).
- Yuki Matsuoka, Yasuya Nakayama, Toshihisa Kajiwara, "Shear-thickening in a dilute suspension of spheres in a weakly viscoelastic fluid: an

approach with a direct numerical simulation", Soft Matter Physics: from the perspective of the essential heterogeneity (Nishijin Plaza, 10–12/ Dec/2018).

- 松岡 佑樹,名嘉山 祥也,梶原 稔尚,"直接 数値計算による粘弾性流体中微粒子分散系 の流動挙動解析",第66回レオロジー討論 会(リファレンス駅東ビル(福岡市博多区), 2018/10/17-19).
- 5. 名嘉山 祥也, 伊藤 恵, 梶原 稔尚, "低塩濃 度極限における非線型電気泳動", 第66回 レオロジー討論会(リファレンス駅東ビル (福岡市博多区), 2018/10/17-19).
- 名嘉山祥也, "低塩濃度極限における非線 型電気泳動", 第69回コロイドおよび界面 化学討論会(筑波大学つくばキャンパス, 2018/9/18-20).
- Yasuya Namayama, "Nonlinear electrophoresis in the salt-free limit", 2018 Collaborative Conference on Fluid Dynamics (Barcelona, Spain, 2018/9/10–14).
- 8. 名嘉山祥也, "電気二重層の理論と直接数 値計算", 第55回化学関連支部合同九州大 会(北九州国際会議場, 2018/6/30).
- Kei Ito, Yasuya Namayama, Toshihisa Kajiwara, "Nonlinear electrophoresis in the salt-free limit", The 7th Pacific Rim Conference on Rheology (PRCR 2018), Phoenix Jeju (Jeju, Korea, 2018/6/10–15).
- 10.名嘉山祥也, "低塩濃度極限における非線 型電気泳動", 化学工学会第83年会(関西 大学千里山キャンパス, 2018/3/13-15).
- 11. 名嘉山 祥也, 伊藤 恵, 梶原 稔尚, "高電場 におけるコロイドの非線型電気泳動", 第 31回分子シミュレーション討論会(金沢商 工会議所, 2017/11/29-12/1).
- 12. Yasuya Nakayama, "Electric double layer at high salt concentration: effects of ion finite size and dielectric decrement", Asia Pacific Society for Materials Research 2017 Annual Meeting (Sapporo Convention Center, Japan, 27–30/ Jul/2017).

研究助成 成果報告 ホソカワ粉体工学振興財団年報 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT



16119

振動流動層を用いた凝集体形成に及ぼす粉体特性の影響

Effects of Particle Properties on Agglomerate Formation of Fine Particles in Vibrating Fluidized Bed



研究代表者 Research leader: 深澤 智典 Tomonori FUKASAWA 広島大学大学院工学研究科 助教 Graduate School of Engineering, Hiroshima University, Assistant Professor E-mail: fukasawa@hiroshima-u.ac.jp

抄 録

振動流動場中における,凝集性の高い微小な粒子の凝集挙動を解析した. 自作の振動流動装置を用いて,粉体層高さおよび圧力損失の経時変化から,Ergun 式に基づく解析により凝集体サイズを求め,種々の粉体(ZnO, TiO₂ルチル, TiO₂アナターゼ)の凝集体形成挙動(経時変化)を評価した.本研究結果を基に,振動流動場中における微小粒子の凝集および破壊挙動の更なる解明が進むことが期待される.

ABSTRACT

The knowledge of the agglomerates formation from fine particles in the fluidized bed is essential in the powder handling. It is known that fine particles exhibit the unique agglomeration behavior. In this study, the effects of particle properties on the agglomerate formation in the vibrating fluidized bed were investigated using custom-made apparatus. ZnO, TiO_2 rutile, and TiO_2 anatase powder were used as tested powders. The formation mechanism of agglomerates in the vibrating fluidized bed was clarified by the observation using a high-speed camera. In addition, changes in powder layer height and pressure loss were measured. Based on the obtained results, changes in agglomerate size were calculated using Ergun equation, and agglomerate formation was evaluated.

研究背景と目的

現在,様々なリサイクルプロセスにおいて粒 子状廃棄物に含まれる特定の成分を安価に濃縮 する方法が必要とされている.これまでに振動 流動層を用いて凝集力に差異のある2成分混合 粉体から特定の成分を濃縮できることを示し, 亜鉛含有ダストからの亜鉛成分の回収に利用し てきた.今後,この濃縮分離技術を様々な粉体 に応用するためには,各粉体の振動流動層中に おける凝集特性の理解が不可欠となる.しかし ながら,通常,振動流動層中において,微小な 粉体は激しい流動により凝集と破壊を繰り返す ため,凝集特性の評価・理論的な解析は困難で



ある(Geldart D., 1973; Kono H.O. et al., 1987; Wang X.S. et al., 2007).

そこで、本研究では粉体の流動化が始まる最 小流動化速度付近の振動流動層場を対象とし、 凝集体の形成に着目した実験を行った.層高さ や圧力損失から、Ergun式を用いた解析により 凝集体サイズを求め、種々の粉体の凝集挙動(経 時変化)を評価した.



Fig. 1 Vibrating fluidized bed apparatus used in this study.

研究方法

1. 振動流動実験

試料粉体として ZnO (一次粒子径:1.18 μm, 密度:5.61 g/cm³), TiO₂ ルチル (0.93 μm, 4.23 g/cm³), TiO₂ アナターゼ (0.68 μm, 3.90 g/cm³) を用いた. ガラス管に各試料粉体を充填し, 高 さ5 cm の粉体層を形成させた. このガラス管 の下部から焼結金属フィルターを通して窒素ガ スを供給した. さらに加振器により振動を発生 させて粉体層を流動化した (図 1).

本実験ではガスの平均断面速度を最小流動化 付近にて変化させ、ガス流速が凝集体の形成に 及ぼす影響を検討した.同様に、加振器の振幅 を変更し(0.7 mm, 1.05 mm, 1.4 mm),その影 響も検討した.なお、振動周波数は20 Hz,処 理時間は10 minとした.ハイスピードカメラ を用いて粉体層の状態(図2)および層高さの 経時変化を、デジタル圧力計を用いて圧力損失 の経時変化を測定した.

2. 見かけ上の凝集体サイズの経時変化

各測定結果と以下の Ergun 式を用いて凝集体



Fig. 2 Typical snapshots showing the states of the bottom of the fluidization bed for ZnO powder 10 s, 1 min, 5 min, and 10 min after the onset of fluidization.

サイズの経時変化(凝集の進行度)を評価した.

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2 \mu u}{\varepsilon^3 d_a^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon) \rho u^2}{\varepsilon^3 d_a}$$
(1)

 ΔP は圧力損失 [Pa], *L*は粉体層高さ [m], *ε* は空間率 [-], *u*は流体の流速 [m/s], *ρ*は流 体の密度 [kg/m³], *μ*は流体の粘度 [Pa·s], *d*_a は Ergun 式における見かけ上の凝集体サイズ [m] である.ここで,形成される凝集体はす べて同じサイズであること,凝集体内部に空気 は入り込まないことを仮定している.

研究成果

1. 最小流動化速度

試料粉体 ZnO について,ガスの平均断面流 速と粉体層の圧力損失の関係を図3に示す.加 振器の振幅によって圧力損失の変化挙動は異 なったが,いずれの振幅においても流速0.01-0.02 m/s において,圧力損失がほぼ一定となっ た.本実験系・試料粉体 ZnO では,最小流動 化速度は0.01-0.02 m/s付近であると考えられる.

2. 圧力損失と粉体層高さの経時変化

試料粉体 ZnO, 平均断面流速 0.04 m/s について, 各振幅における圧力損失の経時変化を図 4 に示す. 振幅 0.7 mm では, 圧力損失の時間経



Fig. 3 Relationship between the pressure drop and the cross-sectional average flow velocity.

過にともなう減少はわずかであった.一方,振 幅 1.05, 1.4 mm では,時間経過にともない圧 力損失が急激に減少し,5 min 以降はほぼ一定 値を示した.これら圧力損失の減少は凝集体形 成の進行を反映していると考えられる.

試料粉体 ZnO, 平均断面流速 0.04 m/s につい て,各振幅における圧力損失の経時変化を図 5 に示す.振幅 0.7, 1.05 mm では,粉体層高さ(膨 張率)の時間経過にともなう減少はほぼ同一の 傾向を示した.一方,振幅 1.4 mm では,粉体 層高さの急激な減少が見られた.これは,凝集 体形成が進行し,粉体層が密になったためと考 えられる.

上記の結果(図4,5)より,振幅に応じた圧 力損失と粉体層高さの減少傾向は必ずしも一致 しないことが示された.



Fig. 4 Change in the pressure drop with time.



Fig. 5 Change in the bed expansion ratio with time.



Fig. 6 Change in the estimated agglomerate size with treatment time (ZnO).

3. 見かけ上の凝集体サイズの経時変化

試料粉体 ZnO の各平均断面流速における圧 力損失および粉体層高さの経時変化から, Ergun 式を用いて算出された見かけ上の凝集体 サイズの経時変化を図6に示す.凝集体サイズ の増加は凝集の進行を示す.粉体層の流動がお だやかな最小流動化速度付近(0.01 m/s, 0.02 m/s) においては,凝集の進行はほとんど見られな かった.一方,平均断面流速 0.04 m/s において は,特に振幅の大きい場合に凝集の進行が見ら れた.さらに,凝集体サイズが一定値に漸近し



Fig. 7 Change in the estimated agglomerate size with treatment time (TiO_2 rutile, TiO_2 anatase).

ていく傾向も確認された.これには凝集体の破壊も関与しており,更なる検討が必要であると考えられる.

TiO₂ルチルおよびTiO₂アナターゼそれぞれ について,見かけ上の凝集体サイズの経時変化 を図7に示す.TiO₂ルチルの振幅1.4 mmにお いて,凝集体サイズの増加が見られた.ZnO と異なり,凝集体サイズが一定値に漸近する傾 向は見られず,破壊よりも凝集体形成が顕著で あると考えられる.一方,TiO₂アナターゼでは, 凝集の進行は見られなかった.すなわち,粉体 種により凝集体形成挙動が異なることが示され た.以上の結果を応用することで,凝集特性の 違いを活用した混合微粉体からの特定成分の濃 縮・分離が可能となると考えられる.

圧力損失および粉体層高さの経時変化から Ergun 式を用いて,微小粒子の凝集体形成を評価した.本研究結果を基に,振動流動場におけ る微小粒子の凝集および破壊挙動の更なる解明 が進むことが期待される.

参考文献

- Geldart D., Types of gas fluidization, Powder Technology, 7 (1973) 285–292. DOI: 10.1016/0032-5910(73)80037-3
- Kono H.O., Huang C.C., Morimoto E., Nakayama T., Hikosaka T., Segregation and agglomeration of Type C powders from homogeneously aerated Type A–C powder mix-

外部発表成果

論文発表

 Fukasawa T., Toda H., Huang S.-Y., Hiraiwa R., Huang A.-N., Kuo H.-P., Fukui K., Component separation in a vibrating fluidized bed based on differences in agglomeration properties of particles, Journal of Chemical Engineering of Japan, 51 (2018) 576–583. DOI: 10.1252/jcej.17we318

口頭・ポスター発表

1. 福井 国博, 深澤 智典, 平岩 莉歩, An-Ni Huang, Hsiu-Po Kuo, Shih-Yang Huang, "振 tures during fluidization, Powder Technology, 53 (1987) 163–168. DOI: 10.1016/0032-5910(87)80090-6

Wang X.S., Rahman F., Rhodes M.J., Nanoparticle fluidization and Geldart's classification, Chemical Engineering Science, 62 (2007) 3455–3461. DOI: 10.1016/J.CES. 2007.02.051

動流動層による凝集粒子の形成に与える粒 子物性の影響とその応用", 粉体工学会 第 51回技術討論会 (Tokyo, June 15, 2016).

- 深澤 智典,渡田 寛之,Shih-Yang Huang,平 岩 莉歩,An-Ni Huang,Hsiu-Po Kuo,吉田 英人,福井 国博,"粒子の凝集特性の差異 に着目した振動流動層による成分分離",化 学工学会 第48回秋季大会(Tokushima, Sept. 7, 2016).
- Tomonori Fukasawa, Riho Hiraiwa, An-Ni Huang, Shih-Yang Huang, Hsiu-Po Kuo, Kunihiro Fukui, "Effects of particle properties on agglomerate formation of fine particles in vibrating fluidized bed", ASCON-IEEChE 2016 (Yokohama, Nov. 14, 2016).



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



16120

pH と添加塩が気水界面の物性・粒子吸着に及ぼす影響

Effect of pH and Salt on the Adhesion between a Particle and the Air/Water Interface



研究代表者 Research leader: Cathy E. McNAMEE

信州大学繊維学部界面化学専攻 准教授 Department of Chemistry and Materials, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Associate Professor E-mail: mcnamee@shinshu-u.ac.jp

抄 録

気・水界面の物理的な特徴(電荷,変形性等)は粒子や他の材料に対する相互作用に大きな影響を 与える.例えば,負に帯電した気泡が正に帯電した表面に吸着すると,気泡の破裂を促進する.水 の表面は酸性を示すという研究がある一方で,塩基性であるという研究例もある.さらに水表面の 電荷はpH や添加塩により変動するという報告もある.本研究では,原子間力顕微鏡を使って,気・ 水界面と粒子との相互作用を水相側から評価する.NaClがない場合,水の表面は pH 2.0以下の時 に正電荷を有し,pH 3.0以上の時に負電荷を有する.正電荷は気・水界面へのH⁺イオンの吸着によっ てもたらされ,負電荷は気・水界面への OH⁻イオンの吸着によってもたらされている.水に NaCl を加えると,気・水界面の帯電状態が逆転することが分かった.気・10 mM NaCl の界面は pH 2.0– 7.0 の時に負電荷を有し,pH 9.0 の時に正電荷を有する.Na⁺および Cl⁻イオンが気・水界面で OH⁻ および H⁺イオンに吸着するためである.

ABSTRACT

Information about the physical properties of the air/water interface has been obtained by measuring the forces between an air/water interface and a particle (probe) in the water with the Monolayer Particle Interaction Apparatus. A silica particle was modified to be positive charge by using N-trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammonium chloride. The effect of the pH of the water on the forces was measured by adding HCl or NaOH to the water. The presence of a salt on the force curves was determined by adding NaCl to the water. In the absence of NaCl, the water surface was determined from the force curves to be positively charged at pH 2.0 and negatively charged for pH \geq 3.0. The charges of interfaces for the pH 2.0 and pH \geq 3.0 solutions were explained by the adsorption of H⁺ and OH⁻ ions, respectively, to the air/water interface. The surface of a 10 mM NaCl solution was seen from the force curves to be negatively charged at pH 9.0. The addition of NaCl to the water therefore caused the charge pH 2.0 and pH 9.0 water surfaces to reverse. This charge reversal is explained by the specific adsorption of Na⁺ and Cl⁻ ions to the OH⁻ and H⁺ ions, respectively, that are at the air/water interfaces.



研究背景と目的

気・水界面の物理的な特徴(電荷,変形性等) は粒子や他の材料に対する相互作用に大きな影響を与える。例えば、負に帯電した気泡が正に 帯電した表面に吸着すると、気泡の破裂を促進 して表面の性質を変化する。水の表面は酸性を 示すという研究がある一方で、塩基性であると いう研究例もある。さらに水表面の電荷はpH や添加塩により変動するという報告もある。こ のように、pH や添加塩が気・水界面に及ぼす 影響は充分に理解されているとは言い難い。

本研究では、特殊な原子間力顕微鏡 (Monolayer Particle Interaction Apparatus, MPIA) を使って、気・水界面と粒子との相互作用を水 相側から評価する。粒子としては、4級アンモ ニウム基を持つシランカップリング剤で修飾・ 正に帯電したシリカ粒子をプローブとして使用 する。

研究方法

表面が正に帯電した粒子は、4級アンモニウム基を持つシランカップリング剤 "hydrophilpos")でシリカ粒子を修飾すること により作製した.得られた hydrophilpos 粒子を 原子間力顕微鏡 (AFM)のカンチレバーに取 り付けたものをプローブとして使用した.

気・水界面と粒子との相互作用を水相側から 評価するために MPIA を用いた.相互作用の距 離依存性は、フォース・距離(フォース・カー ブ)を測定することにより評価した.AFM カ ンチレバーに取り付けられたプローブが水相側 から気・水界面に接近し、気・水界面に接着す ると相互作用力が直線的に変化する領域が現れ る.このような領域は contact regime と呼ばれ、 相互作用力が直線的に変化する領域が始まる距 離を、気・水界面と粒子間のゼロ距離と定義 する.

水相の pH が気・水界面の物性・粒子吸着に 及ぼす影響を調べるために,水相の pH は HCl (pH < 5.8) あるいは NaOH (pH > 5.8) で調整
 した. 添加塩が気・水界面の物性・粒子吸着に
 及ぼす影響を調べるため,所定量の NaCl を水
 相に加えた.

研究成果

pH が気・水界面の物性・粒子吸着に及ぼす 影響を調べるために, hydrophilpos プローブと 気・水界面の間のフォース・カーブを測定した. pH 2.0, 3.0, 4.5, 5.8, 7.0, および 9.0 の条件 下で得られたフォース・カーブを図1に示す. すべてのフォース・カーブにおいて, contact regime の存在を示す斥力の直線領域が見られ た. pH2の水の場合, 1500 nm の距離で斥力が 現れた.一方, pH 3.0, 4.5, 5.8, 7.0 と 9.0 の 場合,引力が見られた.引力の強さは pH 3.0 $\sim pH 7.0 \sim pH 9.0 < pH 4.5 < pH 5.8 \ cb a cb.$ hydrophilpos プローブは pH によらず正電荷を 持つため、気・pH 水界面で測定した斥力は静 電力として説明できる. すなわち, pH 2.0 水は 正電荷を持つことが分かった. pH 3.0, 4.5, 5.8, 7.0と9.0で測定した引力は静電引力として説 明できる. すなわち, pH 3.0, 4.5, 5.8, 7.0 と 9.0 の水溶液が気相と接している場合、その表面は 負電荷を持つことが分かった.

気・純水の界面の等電点はpH2と4の間に 存在すると報告されている^{[1],[2]}.等電点より低 いpHの気・水界面の場合,気・水界面は正電 荷を持つ.バルク水からのH⁺が気・水界面へ 吸着する,あるいは気・水界面からOH⁻が脱 着するメカニズムが働くと思われるためであ る^[3].等電点より高いpHの気・水界面の場合, 気・水界面は負電荷を持つ.バルク水からの OH⁻が気・水界面へ吸着すると考えられるから である.バルク水と比較して,H⁺およびOH⁻ イオンが気・水界面でより高濃度になることが できるであろうと考えられる理由は,バルク水 と比較すると界面では水がよりイオン化できる ためである^[1].

イオン強度が気・水界面の物性・粒子吸着に



Fig. 1 Dependence of the force measured between an air/water interface and a hydrophilpos particle in the water on the pH of the water.



Fig. 2 Dependence of the forces measured between an air/10 mMNaCl interface and a hydrophilpos particle in the subphase on the pH of the subphase.

及ぼす影響を調べるために, hydrophilpos プロー ブと気・10 mM NaCl 水溶液(10 mM NaCl)界 面の間のフォース・カーブを測定した(図 2). すべてのフォース・カーブで contact regime の 存在を示す斥力の直線領域が見られた. pH 9.0 水溶液の場合,距離 2000 nm から始まる斥力が 見られた. 一方, pH 2.0, 3.0, 4.5 および 5.8 水溶液の場合は,距離 150 nm ぐらいの距離で 始まる引力が見られた.pH7水溶液の場合は, 距離 250 nm で始まる斥力が見られた.

hydrophilpos プローブと気・10 mM NaCl 界 面の間で測定したフォース・カーブを見ると, pH 9.0 水溶液に NaCl を加えると,引力は斥力 に変わることが分かった.また, pH 2.0 水溶液

に NaCl を加えると、斥力は引力に変わること が分かった. hydrophilpos プローブは10 mM NaCl水容液中でも正電荷を持つため、pH 9.0 の気・10 mM NaCl 界面は正電荷を持つこと、 および pH 2.0 の気・10 mM NaCl 界面は負電荷 を持つことが分かった、すなわち、NaClを水 に加えると、気・水界面の電荷反転が起こるの である. pH 7.0 の水溶液でも NaCl の添加によ る電荷反転が見られた. しかし, pH 9.0 の 10 mM水溶液で測定された斥力は pH 7.0 の 10 mM水溶液で測定された斥力より強かった. すなわち、電荷反転後の気・水溶液の電荷の強 さは pH 9.0 > pH 7.0 ということになる. このこ とから、水相が NaCl を含んでいても、気・水 界面の電荷は pH に影響されるということが明 らかになった.界面の電荷は気・水界面に最初 に存在した OH⁻イオン数および NaCl の存在に 影響されると考えられる.

1. 討論

図1および図2に示したフォース・カーブを 見ると、気・水界面の電荷は水相の pH 及びイ オンの存在に影響されると考えらえる. NaCl がない場合, pH 2.0 の水の表面は正電荷を持ち, pH 9.0 の水の表面は負電荷を持つことがわか る. pH が 5.8 以下の場合,水の pH と電荷の影 響は気・水界面への H⁺ の吸着で説明できる. H⁺イオンは pH 調整に使用した HCl に由来す ると考えられる.一方, pH が 5.8 以上の場合は, 水のpHと電荷の影響は気・水界面へのOH-の 吸着で説明できる. OH⁻イオンは pH 調整に使 われた NaOH に由来すると考えられる.水相 に NaCl を加えると、 pH 2.0 の水の表面は負電 荷を持ち、pH 9.0の水の表面は正電荷を持つこ とが明らかになった. NaCl 添加に伴って引き 起こされた電荷反転は、pH 2.0 では CF イオン が界面でのH⁺イオンへ吸着することで説明で きる. 一方, pH 9.0 で NaCl 添加に伴って引き 起こされた電荷反転は Na⁺ イオンが界面での OH イオンへ吸着することで説明できる. バル ク水溶液中に存在する Na⁺および Cl⁻オンは気・ 水界面近傍に吸着することができると考えられる.気・水系面に吸着可能な Na⁺ および CF イオン数は気・水界面にすでに吸着している OH⁻ とおよび H⁺ イオン数に影響されると考えられる.さらに、気・水界面に吸着している OH⁻ と H⁺ イオン数は水相の pH に影響される.

水にイオンを加えると、気・水界面に選択的 に吸着して気・水界面の電荷が反転するという 報告がある^[4]. バックグラウンド電解質として 10 mM NaCl が存在する場合, LaCl₃, MgCl₂ あ るいは AICl, を添加することにより気・水界面 における電荷は反転する^{[5]-[7]}.この電荷反転 は気・水界面への La³⁺, Mg²⁺ あるいは Al³⁺ イ オンの吸着により説明されている. また, 水の pH がシリカの等電点よりも高い場合は、純水 で測定された親水性のシリカ・プローブと空気 泡との間のフォース・カーブは斥力を示した. 観測された斥力の大きさは水への KCI の追加 と共に小さくなった.フォース・カーブを分析 することにより、気・水界面における負電荷の 値は KCI の濃度と共に小さくなっていくこと が分かった^[8].水への NaCl の添加が気・水界 面の電荷を反転できるという考えは、純水では 空気の泡は泡同士で引力を示して泡が凝集し破 裂するが、NaCl を水に加えると泡同士に斥力 が働いて泡が破壊しないという実験結果からも 支持される^[9].

2. 結論

水溶液中に存在する正電荷を付与されたプ ローブと気・水界面の間で行ったフォース測定 から、気・水界面における電荷は pH および塩 の両方に影響されることが分かった.塩がない 場合は、気・水界面は pH 2.0 で正電荷を持って おり、pH \geq 3.0 で負電荷を持つ.pH 2.0 におけ る正電荷は気・水界面での H⁺の選択的な吸着 により引き起こされる.一方、pH \geq 3.0 での負 電荷は気・水界面における OH⁻の選択的な吸 着に由来する.NaClを加えて 10 mM NaCl 水 溶液とすると、気・水界面の電荷は pH 2.0–7.0 の間で負電荷を持ち、pH 9.0 では正電荷を持つ ことが分かった.興味深いのは pH 2.0 および pH 9.0 では NaCl の添加により,気・水界面で 電荷反転が起こっていることである.このよう な電荷反転は CF と Na⁺ イオンが気・10 mM NaCl 水溶液界面近傍に選択的に吸着すること により引き起こされていると考えられる.

参考文献

- Kally N., Preočanin T., Selmani A., Kovačević D., Lützenkirchen J., Nakahara H., Shibata O., Thermodynamic model of charging the gas/water interface, The Journal of Physical Chemistry C, 119 (2015) 997–1007. DOI: https://doi.org/10.1021/jp507477u
- Beattie J.K., Djerdjev A.N., Warr G.G., The surface of neat water is basic, Faraday Discussions, 141 (2009) 31–39. DOI: https://doi.org/10.1039/B805266B
- [3] Creux P., Lachaise J., Graciaa A., Beattie J.K., Djerdjev A.M., Strong specific hydroxide ion binding to the pristine oil/water and air/water interface, The Journal of Physical Chemistry B, 113 (2009) 14146–14150. DOI: https://doi.org/10.1021/jp906978v
- [4] Gu Y., Li D., Measurements of the electric charge and surface potential on small aqueous drops in the air by applying the Millikan method, Colloids and Surfaces A,

137 (1998) 205–215. DOI: https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00366-X

- [5] Li C., Somasundaran P., Reversal of bubble charge in multivalent inorganic salt solutions—effect of lanthanium, Colloids and Surfaces A, 81 (1993) 13–15. DOI: https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80230-C
- [6] Li C., Somasundaran P., Reversal of bubble charge in multivalent inorganic salt solutions—effect of magnesium, Journal of Colloid and Interface Science, 146 (1991) 215–218. DOI: https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90018-4
- [7] Li C., Somasundaran P., Reversal of bubble charge in multivalent inorganic salt solutions—effect of aluminium, Journal of Colloid and Interface Science, 148 (1992) 587–591. DOI: https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90193-P
- [8] Englert A.H., Krasowska M., Fornasiero D., Ralston J., Rubio J., Interaction force between an air bubble and a hydrophilic spherical particle in water, measured by the colloid probe technique, International Journal of Mineral Processing, 92 (2009) 121–127. DOI: https://doi. org/10.1016/j.minpro.2009.03.003
- [9] Jan van Oss C., Giese R.F., Docoslis A., Hyperhydrophobicity of the water-air interface, Journal of Dispersion Science and Technology, 26 (2005) 585–590. DOI: https://doi.org/10.1081/DIS-200057645

外部発表成果

論文発表

 McNamee C.E., Kappl M., Butt H-J., Claesson P.M., Effect of pH and salt on the forces between an air/water interface and a particle in the water phase, To be submitted.

口頭・ポスター発表

 マクナミー キャシー、"水相中の粒子と気 /水界面の間に働く相互作用力に及ぼす pH および塩の影響"、第68回コロイドおよび 界面化学討論会(Kobe, Sept. 6, 2017). 研究助成 成果報告 ホソカワ粉体工学振興財団年報 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

16121

泡の粉体化

Powderization of Aqueous Foams

研究代表者 Research leader: 村上

良 Ryo MURAKAMI

甲南大学理工学部機能分子化学科 准教授 Department of Chemistry, Konan University, Associate Professor E-mail: murakami@konan-u.ac.jp

抄 録

疎液的な表面を有する微粒子は、液滴が空気中に分散された系(liquid-in-air (l/a)分散系)を安定 化する. l/a分散系の代表例として、微粒子と液体を激しく撹拌することにより形成されるドライ ウォーター (DW)が挙げられる. DW は粉末状の物質であるが、微粒子によって覆われたマイク ロメートルサイズの水滴を多量に含む物質である. DW の水滴中に油滴がさらに分散された場合, oil-in-water-in-air (o/w/a)分散系が形成される. o/w/a分散系は、DW と同様の粉末状物質であり、 粉体化されたエマルションもしくはパウダー状エマルションと呼ばれる. 調製時における水滴中の 油滴の移動速度の減少が安定化における重要な因子であり、水相の粘度の増加、撹拌速度の減少、 油滴径の減少、水相と油相の密度差の減少により安定化が促進されることが示されている. 一方、 DW の水滴中に気泡が分散された場合、air-in-water-in-air (a/w/a)分散系となる. a/w/a分散系(粉 体化された泡もしくはパウダー状フォーム)の安定化においても、o/w/a分散系の安定化における 基礎原理が適応されることが期待される. 本研究では、水相の粘度を調節することにより気泡の移 動速度を抑制し、泡が粉体化されることを示す.

ABSTRACT

Colloidal particles can be irreversibly adsorbed at fluid interfaces, such as oil-water and air-water interfaces. The particle adsorption leads to stabilization of dispersed systems of two immiscible fluids and particlestabilized, that is, Pickering-type emulsions and foams can be prepared. These materials show some unique properties as a result of adsorption of the particles at the fluid-fluid interface. One of the striking phenomena is that liquid drops can be dispersed in air with the liquid-air surfaces coated by liquid-repellent particles. When the liquid is water, a water-in-air material, named dry water, is produced by aerating water in the presence of very hydrophobic particles. The dry water is a free-flowing powder which can contain significant quantities of water as micrometer-sized drops. Emulsions with water-continuous phase have been also powderized by following the same method. The prepared materials are regarded as oil-in-water-in-air (o/w/a) materials (powdered o/w emulsions). To prepare the powdered o/w emulsions efficiently, it has been shown that the extent of creaming of the oil droplets has to be suppressed. It is expected that, by applying the strategy used to stabilize the powdered o/w emulsions, air-in-water-in-air (a/w/a) materials (powdered





aqueous foams) can be prepared. One of the difficulties to prepare the powdered aqueous foams is the significant density difference between air and water, which could enhance the extent of creaming of air bubbles during the preparation and leads to their disappearance due to coalescence. We have reduced the extent of creaming by increasing the viscosity of the water phase and enhanced the preparation of powdered aqueous foams.

<u>研究背景と目的</u>

ナノ・マイクロサイズの微粒子は、油/水や 空気 / 水界面に吸着し、エマルションや泡など の流体から構成される分散系の安定化剤として (Binks B. and Horozov T., 2006; Fujii, S. and Murakami, R., 2008), どのような分散系が形成 されるかは、微粒子の表面化学に依存する。例 えば、油と水からなる分散系(エマルション) を作製する際に比較的親水的な微粒子が用いら れる場合, oil-in-water エマルションが優先的に 形成され、比較的疎水的な微粒子が用いられる 場合は,water-in-oil エマルションが優先的に形 成される.同様に、微粒子の存在下で水を空気 と撹拌混合する際、比較的親水的な微粒子は air-in-water 型の分散系(すなわち泡)を. 比較 的疎水的な微粒子は water-in-air 型の分散系を 形成する (Binks B. and Murakami R., 2006). 後 者はドライウォーター (DW) と呼ばれ、多量 の水を水滴として含むが、流動性の高い粉体と して振る舞う特異的な物質である.DWは、エ マルションや泡と同様に、化粧品、医薬品、食 品としての利用が検討されている.液体が油の 場合でも撥油的な微粒子を用いることによりド ライオイルが形成される (Murakami R. and Bismarck A., 2010).

DW 中の水滴に油滴が分散された分散系は, 油溶性の有用物質のカプセル化の原理に基づ き,我々は,DW 中の水滴中に油滴が含有され た oil-in-water-in-air 分散系の安定化(粉体化さ れた o/w エマルションの作製)に成功した (Binks B. and Murakami R., 2012; Murakami, R., et al. 2014). この安定化の重要な制御因子は,

撹拌時に生じる遠心力によるエマルション液滴 中の油滴の移動の抑制である.一方,泡は気泡 が水中に分散された系であるので、エマルショ ンの場合と同様に疎水性微粒子の水表面への吸 着により、DW 中の水滴中に気泡が含有された air-in-water-in-air (a/w/a) 分散系(粉体化され た泡)を安定化できることが予想される(図1). しかし、油と水の密度差 ($\Delta \rho = 0.03 - 0.25 \text{ g}$ cm⁻³) に比べ, 空気と水の密度差 (Δρ = 0.997 g cm⁻³)は非常に大きい. そのため, 作製時にお ける気泡の高い移動速度は、泡の粉体化を困難 にすることが予想される. 遠心力場 (g) での 水相中での気滴の移動速度(v)は. Stokesの式. $v = d^2 \Delta \rho g / 18 \eta$ で見積もることが可能である. こ こで、d, η , $\Delta \rho$ は、それぞれ油滴の直径、水 相の粘度,空気と水の密度差を表す. ηの増加 に伴うvの減少により、o/w エマルションの粉 体化がより効果的に実現されることを示されて いる (Binks B. and Murakami R., 2012). 本研究 では、気泡の移動速度を低減させるために水相 の粘度を調節し、a/w/a分散系を安定化(泡を 粉体化) することを目的とする.



Fig. 1 Preparation of powdered aqueous foams.

研究方法

1. 試薬

微粒子として、2種類の疎水性の異なる旭化 成ワッカーシリコーン社のヒュームドシリカ (HDK N20 シリカおよび HDK H18 シリカ)を 使用した.HDK N20の一次粒子直径は約 20 nm であるが、一次粒子が凝集し、融着した 数百 nm の凝集物がこの微粒子としての最小単 位である. 比表面積は約200 m² g⁻¹ である. HDK N20は、微粒子表面の SiOH 基に由来し て水に容易に分散することから, 非常に親水的 なシリカ粒子である. HDK N20 をアルキルシ ランで疎水処理を行ったヒュームドシリカが, HDK H18 である. HDK H18 シリカは、泡を液 滴状にカプセル化するために用いられた.また, 泡を安定化する際も HDK H18 を用いた. 空気 に対して水の存在量が多い条件下では、疎水的 な微粒子を用いても泡が形成されることが示さ れている (Binks B. and Murakami R., 2006). HDK N20 は, a/w/a 分散系を作製する際に, 前 駆体の泡に加えられ、水相の粘度を増加させる ために用いられた.

2. 水相の粘度測定

レオメーター (MCR102, Anton Paar) を用い て,親水的なヒュームドシリカ (HDK N20) の分散液の粘度のせん断速度依存性を,様々な 粒子濃度で行った.

3. a/w/a 分散系の作製

撹拌装置(ブレンダー)の容積に対しての水 の体積分率が60%になるように水を加え,疎 水的なヒュームドシリカ(HDK H18)を加えた. その後,激しく撹拌混合を行うと,catastrophic 転相に基づき泡が形成された(Binks B. and Murakami R., 2006).泡に親水的なヒュームド シリカ(HDK N20)を加え,水相の粘度を調 節した.泡を親水的な粒子の量を考慮した上で 20g量り取り,ブレンダーに入れ,疎水的な ヒュームドシリカ(HDK H18)を加えた後, 撹拌を行った.

4. a/w/a 分散系のキャラクタリゼーション

撹拌より調製された試料をスライドガラスに 載せ,油(ドデカン)を加え,光学顕微鏡(BX51, Olympus)より観察した. a/w/a分散系に油を 加えた場合,連続相が空気から油に置き換えら れることが予想される.したがって,油の添加 により,a/w/a分散系(粉体化された泡)が形 成される場合は,air-in-water-in-oil(a/w/o)型 のマルチプルエマルションが形成されることが 期待される.この手法により,もとの分散系の 構造を推定した.また,粉体化された泡の流動 性を見積もるために,安息角を測定した.

研究成果

1. 水相の粘度の制御

様々な濃度の親水的なシリカ粒子が分散され た水相の粘度のせん断速度依存性を測定した. 一定のせん断速度における粘度の親水的なシリ カ粒子濃度(w_{100%SiOH})依存性を図2に示す. 一定のw_{100%SiOH}において、粘度はせん断速度 の増加に伴い減少するシアシニング現象を示 す. どのせん断速度においても粘度はw_{100%SiOH} の増加とともに増加する.



Fig. 2 Dependence of viscosity of aqueous phase on hydrophilic silica concentration ($w_{100\%SiOH}$) at a fixed shear ratio.

2. 泡の作製および泡の粉体化

疎水的なフュームドシリカ粒子(HDK H18) を用いた場合でも catastrophic 転相が生じるような水の体積分率が高い場合は、泡が形成された. 泡中の気泡は、数 μ m から数十 μ m 程度の大きさであり、合一や Ostwald 熟成に対して安定であった.

泡に親水的なシリカ粒子(HDK N20)を加え, 疎水的なシリカ粒子(HDK H18)とともに撹 拌したところ、ドライウォーターと同様な粉体 状の物質が形成された(図 3a).この粉末状の 物質を油に分散させると数十µmから数百µm 程度の水滴が存在する(図 3b-d).w100%SiOH = 0 wt%の場合(図 3b),水滴内に気泡は存在し ないことから、水相の粘度が低いために撹拌中 に気泡の移動が起こり、合一のため気泡が消失 したと考えられる.一方、w100%SiOHが比較的高 い場合は、水滴内に数µmから数十µm 程度の 気泡と思われる物体が観察されたことから、こ れらの粉末状物質は a/w/a 分散系(粉体化され た泡)であることが示唆された(図 3c および d). また、w100%SiOH の増加、すなわち、水相の粘度 の増加に伴い,粉体化された泡内の水滴中の気 泡の量は増加した.したがって,水滴中の気泡 の移動速度の抑制が,泡の粉体化における重要 な因子であることが示された.

3. 粉体化された泡の性質

図 4a は粉体化された泡の安息角を示す. w100%SiOH の増加に伴い,安息角は減少し,粉体 化された泡の流動性が高くなる.粉体化されな かった泡の量は,w100%SiOH の増加に伴い増加す



Fig. 4 Properties of powdered aqueous foams prepared at different hydrophilic silica concentrations: (a) angle of repose, (b) amount of aqueous foam which are not encapsulated as powdered aqueous foams relative to initial amount (20 g).



Fig. 3 (a) Digital photograph of powdered aqueous foam. (b)–(d) Optical micrographs of powdered aqueous foams prepared using at different hydrophilic silica concentrations; (b) 0 wt%, (c) 6 wt% and (d) 12 wt%.

る(図 4b). 水相の粘度の増加は, 粉体化され た泡内の気泡の量を増加させるが, 同時に, 泡 の液滴としての空気中への分散を阻害すること が示唆された. 多くの気泡が含まれ, 効率的に 泡の液滴化を行うためには, 撹拌方法の最適化 などを今後検討する必要がある.

参考文献

- Binks B.P., Murakami R., Phase inversion of particlestabilized materials from foams to dry water, Nature Materials, 11 (2006) 865–869. DOI: 10.1038/nmat1757
- Binks B.P., Horozov T.S., Eds., Colloidal Particles at Liquid Interfaces, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- Fujii S., Murakami R., Smart particles as foam and liquid

外部発表成果

論文発表

 Murakami R., Kobayashi S., Okazaki M., Bismarck A., Yamamoto M., Effects of contact angle and flocculation of particles of oligomer of tetrafluoroethylene on oil foaming, Frontiers in Chemistry, 6 (2018) Article 435 (8 pages). DOI: 10.3389/fchem.2018.00435

口頭・ポスター発表

1. 村上 良, 出口 真穂, 岡本 麻衣, 井上 瑤子, 山本 雅博, "リキッドビーズ:空気中にお ける微粒子で覆われた多量の液滴の安定 marble stabilizers, KONA Powder and Particle Journal, 26 (2008) 153–166. DOI: 10.14356/kona.2008014

- Murakami R., Bismarck A., Particle-stabilized materials: dry oils and (polymerized) non-aqueous foams, Advanced Functional Materials, 20 (2010) 732–737. DOI: 10.1002/adfm.200902007
- Murakami R., Moriyama H., Yamamoto M., Binks B.P., Rocher A., Particle stabilization of oil-in-water-in-air materials: Powdered emulsions, Advanced Materials, 24 (2012) 767–771. DOI: 10.1002/adma.201104089
- Murakami R., Moriyama H., Noguchi T., Yamamoto M., Binks B.P., Effects of the density difference between water and oil on stabilization of powdered oil-in-water emulsions, Langmuir, 30 (2014) 496–500. DOI: 10.1021/la4042056
- 村上 良, 微粒子安定化された泡およびドライリキッド, in:野々村 美宗 (Eds.), 泡の生成メカニズムと応 用展開, シーエムシー出版, 東京, 2017, pp. 22–3.

化", 第 68 回コロイドおよび界面化学討論 会 (Kobe, Sept. 6–8, 2017).

- 阪井大,小倉 真信,山本 雅博,村上良,"リ キッドビーズの形成と液体のレオロジー特 性の相関",第69回コロイドおよび界面化 学討論会(Tsukuba, Sept. 18–20, 2018).
- 小倉 真信,阪井大,山本 雅博,村上良,"リ キッドビーズの形成における調製条件の効 果",第69回コロイドおよび界面化学討論 会(Tsukuba, Sept. 18–20, 2018).
- Murakami R., Deguchi M., Okamoto M., Inoue Y., Yamamoto M., "Liquid beads: one-pot preparation of an abundant amount of armoured liquid drops in air", UK Colloids 2017 (Manchester, UK, Jul. 10–12, 2017).

研究助成 成果報告 ホソカワ粉体工学振興財団年報 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT



16122

コロイドシミュレーター KAPSEL の実用性と機能の強化

Enhancing Applicability and Functionality of KAPSEL Simulator

研究代表者 Research leader: 山本 量一 Ryoichi YAMAMOTO 京都大学大学院工学研究科 教授 Graduate School of Engineering, Kyoto University, Professor E-mail: ryoichi@cheme.kyoto-u.ac.jp



抄 録

計算科学を工学的な問題に用いる際の大きな阻害要因の一つに,問題に即した粒子間力モデルや境 界条件にソフトウェアが対応していないことがある.従来のシミュレーションによる研究の多くは, 実験結果の再現ができているかどうか,モデルそのものの物理化学が正しいかどうかの検討,ある いは純粋に科学的・学術的な興味からのアプローチが主であり,材料設計やプロセス設計のための ツールとして使える段階に至っていないことが多い.本研究では,コロイドシミュレーター KAPSEL の実用性と機能の強化によって現実的な問題への応用を目指した.具体的には,1)粒子 径より電気二重層が薄い場合に荷電粒子分散系を効率よくシミュレーションする粒子間力モデルで ある DLVO モデルの実装,2) 大規模シミュレーションを実現するためのシミュレータの並列化,3) 外部電場により荷電コロイド粒子間に誘起される異方的相互作用の計算に取組んだ.

ABSTRACT

One of the biggest problems when computational approaches are applied for novel engineering targets is that the software often does not support necessary inter-particle force models or boundary conditions needed to reproduce proper situations. Many previous simulation studies are based mostly on scientific and academic interests or focusing only on whether already known experimental results are correctly reproduced or whether the reliability of the model is acceptable. This prevents computational approaches to be used as an effective tool to develop new materials and processes. In this project, we aimed to enhance the applicability and functionality of a colloid simulator KAPSEL, which has been developed by ourselves. Specifically, we have achieved the following points.

1) DLVO model was implemented as an interparticle force model for efficiently simulating charged particle dispersions with thinner electric double layer compared to the particle diameter.

2) The simulation code is parallelized so that more realistic larger-scale systems can be simulated.

3) The external-electric-field induced anisotropic interaction between like-charged colloidal particles is calculated.



研究背景と目的

シミュレーションによる材料設計やプロセス 設計という工学的な応用に取り組む際に大きな 阻害要因の一つに、ソフトウェアが実際の問題 に即した粒子間力モデルや境界条件に対応して いないという事実がある. 従来のシミュレー ションによる研究の多くは、すでにある実験結 果の再現ができているかどうか、モデルそのも のの物理化学が正しいかどうかの検討、あるい は純粋に科学的・学術的な興味からのアプロー チが主なものであり、材料設計やプロセス設計 のためのツールとして使える段階に至っていな いことが多い、この点については、我々が開発 したコロイドシミュレータ KAPSEL も例外で はない.本研究ではコロイドシミュレーター KAPSEL の実用性と機能を強化することで現実 的な問題への応用を目指し.

1) 粒子径より電気二重層が薄い場合に荷電 粒子分散系を効率よくシミュレーションする粒 子間力モデルである DLVO モデルの実装^[1]

2) 大規模シミュレーションを実現するため
 のシミュレータの並列化^[1]

3)外部電場により荷電コロイド粒子間に誘 起される異方的相互作用の計算^[2]

に取組んだ.紙面の都合により,本稿では3) について概要を報告する.

コロイドは、食品や生活用品として広く利用 されているだけでなく、紙やパルプの製造や不 純物の浄化など工業的なプロセスでも重要な問 題であり、その安定性は、構成粒子と分散媒と の界面状態に左右される.これまでに様々なア プローチから精力的に研究が行われてきたにも かかわらず、流体力学相互作用と静電相互作用 の競合のため、理論的取り扱いが著しく困難で あり、荷電コロイド粒子が示す複雑な動的挙動 の理解は進んでいない.そこで我々は、電気二 重層の分極を正確に考慮する直接数値計算によ り、交流電場下で荷電コロイド粒子間に誘起さ れる異方的相互作用について定量的に調べた. この相互作用は、外部電場の強度や周波数に加 え、コロイド粒子のゼータ電位やデバイ長、粒子対の配置方向にも依存するが、特定の条件下 においては同符号に帯電したコロイド粒子間に 双極子的な引力相互作用が誘起されることを示 した. さらに、最大で12粒子を含む系の長時 間計算を行い、この双極子的引力相互作用に よってパールチェーン構造が安定化されること を示した.

研究方法

シミュレーションには Smoothed Profile (SP) 法を用いた.電解質溶媒中に分散している半径 aの球状コロイド粒子 N 個を考える.また溶媒 の誘電率 ϵ は、コロイド内部も含めて空間的に 一様であるとする.コロイド粒子の表面は一様 に帯電していると仮定し、1粒子あたりの帯電 量は Ze であるとする.通常の連続体描像では、 コロイド粒子の電荷分布は表面に局在したデル 夕関数で表される.そのため有限要素法などで は、適切な境界適合格子が用いられ計算効率の 大きな枷となっている.それに対し、SP 法で はこの粒子表面電荷分布 $eq(\mathbf{x})$ について、界面 補助関数 ϕ の 1 階微分を用いて

$$eq(\mathbf{x}) = \frac{Ze |\nabla \phi(\mathbf{x})|}{4\pi a^2} \tag{1}$$

と近似する. SP 法では,以下の3つの時間発 展方程式を同時に解くことで,荷電コロイド系 の直接数値計算を実現している.

① イオン分布:移流拡散方程式

$$\partial_t C_a = -\nabla \cdot C_a \mathbf{u} + \Gamma_a \nabla \cdot (C_a \nabla \mu_a) \tag{2}$$

ここで、 C_{α} は価数 Z_{α} をもつ α 種イオンの密度 分布、 Γ_{α} は α 種イオンの輸送係数、Eは外部 電場、 $\mu_{\alpha} = k_{B}T \ln C_{\alpha} + Z_{\alpha} e(\Psi - E \cdot \mathbf{x})$ はイオンの化 学ポテンシャル、 $\Psi(\mathbf{x})$ は静電ポテンシャル (Poisson 方程式 $\epsilon \nabla^{2} \Psi = -\rho_{e}$ の解)である. ② 溶媒流速:Navier-Stokes 方程式

$$\rho(\partial_t + \mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u} - \rho_e(\nabla \Psi - E) + \rho \phi \mathbf{f}_p$$
(3)

ここで、 \mathbf{u} は非圧縮性溶媒の速度 ($\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$), pは圧力、 ρ は密度、 η は粘度、 $\phi \mathbf{f}_p$ は粒子の剛 直性を満たすための拘束力、 $-\rho_e(\nabla \Psi - E)$ は電 気浸透力である.

③ コロイド粒子の運動方程式

$$M_{\rm p} \dot{\mathbf{V}}_i = \mathbf{F}_i^H + \mathbf{F}_i^{\rm other}, \qquad \dot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{V}_i \tag{4}$$

ここで, $\mathbf{R}_{i}(t)$, $\mathbf{V}_{i}(t)$ は *i* 番目のコロイド粒子の 位置と速度, \mathbf{F}_{i}^{H} は粒子が流体から受ける力(流 体・粒子間で運動量が保存するように前述の拘 束力 $\phi \mathbf{f}_{p}$ と関連づけられている), \mathbf{F}_{i}^{other} は流体 以外からの力, M_{p} は粒子の質量である.

(b)

E

(a)

(c)

64

64

研究成果

外部電場下では、コロイド粒子周囲の電気二 重層に分極が生じるため、粒子対間に異方的な 相互作用が生じる(図 1(a),(b)).本研究では、 まず粒子配置が電場に平行な場合(図 1(c))に ついて、粒子間距離 r*(粒子半径 a で規格化 した長さ)、AC外部電場の振幅 E₀と振動数 ω* (イオンの拡散速度で規格化した角振動数)を 変化させて直接数値計算を行い、コロイド粒子 対に働く相互作用を系統的に求めた(図 2(a), (b))、2列のチェーン構造の安定性について議 論した(図 3(a),(b),(c)).



Fig. 1 A schematic illustration of the dipole moment between two particles aligned (a) parallel and (b) perpendicular to the external electric field. The former induces an attractive inter-particle force and the latter a repulsive one. The geometry of the simulation setup (c).

128

 $E(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$

Fig. 2 (a) Force curves acting on a pair of particles when $E_0 = 0.3$ and $0.1 \le \omega^* \le 5$. (b) The magnitude of the dimensionless inter-particle force for $r^* = 8$ as a function of ω^* . Attraction appears only when $\omega^* \le 1$ and $E_0 > 0.2$.



Fig. 3 Simulation snapshots depicting the time-evolution of 12 free particles, initially configured as two stacked linear chains aligned parallel to the oscillating electric field (a). Application of electric field leads to particle aggregation within the same row (b). On the other hand, particles on opposite rows exhibit a repulsive force perpendicular to the electric field, which causes the two rows to move apart (c).

謝辞

本研究は、ホソカワ粉体工学振興財団研究助 成金の他、日本学術振興会二国間共同研究、科 研費挑戦的萌芽研究(26610131),科研費新学 術領域研究「生命分子システムにおける動的秩 序形成と高次機能発現」(16H00765),科研費 基盤研究A(17H01083)からの支援により実 施した。

参考文献

- KAPSEL HomePage, http://www-tph.cheme.kyoto-u. ac.jp/kapsel/>, accessed 07.02.2019.
- [2] Shih C., Molina J.J., Yamamoto R., Field-induced dipolar attraction between like-charged colloids, Soft Matter, 14 (2018) 4520–4529. DOI: 10.1039/C8SM00395E

外部発表成果

論文発表

- Lecrivain G., Kotani Y., Yamamoto R., Hampel U., Taniguchi T., Diffuse interface model to simulate the rise of a fluid droplet across a cloud of particles, Physical Review Fluids, 3 (2018) 094002. DOI: 10.1103/PhysRevFluids.3.094002
- Shih C., Molina J.J., Yamamoto R., Fieldinduced dipolar attraction between like-charged colloids, Soft Matter, 14 (2018) 4520–4529. DOI: 10.1039/C8SM00395E
- Shakeel M., Hamid A., Ullah A., Molina J.J., Yamamoto R., Direct numerical simulations of correlated settling particles, Journal of the Physical Society of Japan, 87 (2018) 064402. DOI: 10.7566/JPSJ.87.064402

- Tarama M., Yamamoto R., Mechanics of cell crawling by means of force-free cyclic motion, Journal of the Physical Society of Japan, 87 (2018) 044803. DOI: 10.7566/JPSJ.87.044803
- Oyama N., Teshigawara K., Molina J.J., Yamamoto R., Taniguchi T., Reynolds-numberdependent dynamical transitions on hydrodynamic synchronization modes of externally driven colloids, Physical Review E, 97 (2018) 032611. DOI: 10.1103/PhysRevE.97.032611
- Oyama N., Molina J.J., Yamamoto R., Do hydrodynamically assisted binary collisions lead to orientational ordering of microswimmers? The European Physical Journal E, 40 (2017) 95. DOI: 10.1140/epje/i2017-11586-4
- Oyama N., Molina J.J., Yamamoto R., Simulations of model microswimmers with fully resolved hydrodynamics, Journal of the Physical Society of Japan, 86 (2017) 101008. DOI: 10. 7566/JPSJ.86.101008
- Lecrivain G., Yamamoto R., Hampel U., Taniguchi T., Direct numerical simulation of an arbitrarily shaped particle at a fluidic interface, Physical Review E, 95 (2017) 063107. DOI: 10.1103/PhysRevE.95.063107
- Mehdi S., Hamid A., Ullah A., Yamamoto R., Microstructure of rod like sedimenting particles: Direct numerical simulations, 14th International Bhurban Conference on Applied Sciences and Technology (IBCAST), (2017) 622–626. DOI: 10.1109/IBCAST.2017.7868115

国際会議招待講演

- Ryoichi Yamamoto, "Dynamics of externally driven particles and micro-swimmers in fluids" CECAM Workshop on emergent dynamics and self-assembly of out-of-equilibrium colloids, (Lausanne, Switzerland, 2019/03/11–13).
- Ryoichi Yamamoto, "Control of cell colony growth by contact inhibition" The 8th Conference on Exploring Next-Generation Materials Science and Nanoscience (8th CENG-MSN) and Workshop on Soft and Nano Materials Orchestrated with Wisdom from Japan 2019 (SNOWJ 2019), (Niseko, Japan, 2019/01/19).
- Ryoichi Yamamoto, "Active matter modeling: swimming microorganisms/crawling and proliferating cells on substrate" The Active Matter Workshop 2019, (Tokyo, Japan, 2019/01/19).
- Ryoichi Yamamoto, "DNS for collective behaviors of spherical micro-swimmers" Advances in Physics on Emergent Order of Active Matter, (Kanazawa, Japan, 2018/11/19).
- Ryoichi Yamamoto, "Highly non-trivial motions of crawling and proliferating cells on substrate" The Erice Workshop on Self-Organization in Active Matter: from Colloids to Cells, (Erice, Italy, 2018/10/02–05).
- Ryoichi Yamamoto, "Collective motions of crawling and proliferating cells on substrate: A particle-based model with contact inhibitions" The 12th Mini-Symposium on Liquids, (Fukuoka, Japan, 2018/06/30–07/01).





16123

研究助成 成果報告

新規金属潜熱蓄熱粉システムの開発

Development of New Metal Latent Heat Storage System

研究代表者 Research leader: 米澤 徹

澤 徹 Tetsu YONEZAWA

北海道大学大学院工学研究院 教授 Faculty of Engineering, Hokkaido University, Professor E-mail: tetsu@eng.hokudai.ac.jp



熱マネジメントを可能とする金属ナノ粒子潜熱蓄熱粉システムを構築する研究を行う.既存の有機 材料では応用が困難な中温度領域(200°C~400°C)を目指し,高熱伝導率で抜熱効果が優れる低 融点金属や合金のナノ粒子を潜熱蓄熱材として利用する.例えば,マフラーの熱をエンジン部に輸 送するなどの,PCMを用いた熱輸送システムへと展開することを目標としている.具体的には, 金属酸化物と金属をベースとしたコアシェル型コンポジットナノ粉体を作製し,それを液中に分散 させて用いる.本研究では,スズナノ粒子をシリカなどでコーティングしたコアシェル型ナノコン ポジットを作製し,その微細構造を検証し,熱挙動について検討を重ねた.そして,得られたコア シェル型ナノコンポジットは,高温時のスズの融合・焼結を防ぐことが可能で,溶解凝固繰り返し 100 サイクルまで顕著な変化を見せなかった.

ABSTRACT

We report here the preparation of metal/metal oxide core-shell particles as phase-change materials (PCM) which work as a latent heat storage system. In this study, silica-coated tin nanoparticles have been prepared. Sn nanoparticles were distributed inside for enhancing the thermal cyclic stability. After immersing the solution of Sn precursor, silica matrix was treated by hydrogen thermal reduction to obtain $Sn@p-SiO_2$ nanoparticles. The porous silica matrix effectively prevented the coalescence or sintering of the Sn nanoparticles. The product did not show considerable changes in melting behavior up to 100th cycle of a freeze-melt cycle test.

研究背景と目的

排熱として廃棄される未利用エネルギーを有 効活用するために,既存の有機材料では利用す ることが難しい中温度領域,具体的には200℃ ~400℃程度の領域の熱の活用をめざして,高 い伝導率をもち,優れた抜熱効果も期待できる 低融点金属ならびに合金ナノ粒子の潜熱蓄熱材 への応用について検討を行う.

低融点金属は、このような中温度領域に用い られる蓄熱・熱マネジメントのための PCM (Phase Change Materials) として非常に有望で


ある(Hyun D.C. et al., 2014). つまり,①金属 は蓄熱媒体として高い熱伝導率を持つため,迅 速な抜熱を行うことができる;金属の高体積密 度は小さい蓄熱媒体の形成を可能とする;とい う特徴を有する材料である(Pielichowska and Pielichowski, 2014; Nomura T. et al., 2015),そこ で,この PCM としての金属をナノ粒子化し, 液体媒体に分散させて用いることができれば, 蓄熱ナノ流体として,優れた熱伝達媒体として 用いることが可能であると考えられる(図1).

しかしながら, 蓄熱・放熱の操作中にこの PCM 金属が液相・固相と変化することから, 粒子が焼結されることによってコロイド状態と してのナノ流体の安定性が低下し, 蓄熱サイク ルを悪くしてしまう. そのために, 個々のナノ 粒子が常に独立して分散している必要がある. そのためには, 金属ナノ粒子の外部に不活性な 固体シェル層を形成することが必要である. ま た, Bi ナノ粒子を高融点金属である銀マトリッ クスや耐熱ポリマーであるポリイミドマトリッ クスに包埋した例も報告されている.

そこで本研究では、スズを PCM 材料として 用い、ポーラスシリカを用いてスズナノ粒子の 独立性を担保してナノ流体を得ることを試みた. この手法は、様々な金属を用いることができる 可能性が高い汎用的な手法である.また、ポー ラスシリカは表面修飾が容易で親水性・疎水性 両方の溶媒への分散が簡単にできることが期待 される.本研究ではスズナノ粒子の合成は化学 還元法によって行うこととした.我々はスズの 液相化学還元法による合成についても報告して いるが (Shirai H. et al., 2016)、本研究では水素 還元法によって包埋させることを検討した.

研究方法

1. 原料

金属ナノ粒子として,スズナノ粒子を用いる こととした.スズナノ粒子は化学(水素)還元 法によって合成した.また,コーティングする 金属酸化物としてポーラスシリカを作成して用 いた.

スズ源として無水塩化スズ(II)(純正化学) を用いた.アンモニア水,1-プロパノール(純 正化学),エタノールは精製せずに用いた.保 護界面活性剤としてヘキサデシルトリメチルア ンモニウムブロミド(CTAB,東京化成)を使 用した.コーティングのためのシリカ原料はテ トラエチルオルトシリケート(TEOS,和光純薬) を用いた.水は超純水(オルガノ)を使用した.

2. ナノ粒子の合成

ポーラスシリカは文献の方法に従って合成した(Yu Q. et al., 2011). 簡潔に説明する. 4.8 g の CTAB を 160 cm³ のエタノールと 240 cm³ の 水との混合溶媒に溶解した. 続いて, 3.2 cm³ のアンモニア水溶液および 6.4 cm³ の TEOS を この CTAB 界面活性剤溶液に添加した. この 混合反応溶液を4時間攪拌しシリカ球を得た. 次に,得られたポーラスシリカ球は遠心装置を 用いて毎分 8000 回転で 10 分間の遠心分離を行い,上澄みを取り除いた後,1-プロパノール で洗浄した.得られた粉末は1晩真空乾燥した.

次にこのシリカにスズを包埋させた. この典 型例について以下に述べる. 上記のように調製 したポーラスシリカ 0.1gを水に分散させて, さらに適切量の塩化スズ(II)を加えて 30 分



Fig. 1 Schematic illustration of nanofluid containing phase change material (PCM) nanoparticles.

間超音波処理した.その後,6時間攪拌した. このようにして合成したスズ前駆体を担持した ポーラスシリカを遠心分離機を用いて毎分 10000回転で遠心分離して回収し,水と1-プ ロパノールで洗浄した後,真空乾燥した.

得られた白色の乾燥スズ担持ポーラスシリカ 粉末をアルミナボートに写し,管状炉中で3% 水素(窒素希釈)気流下で260°C ~ 550°Cの 温度で6時間還元操作をした.最大収率は63% 程度であった.

3. 解析

ナノ粒子の形,大きさ,金属・金属酸化物の 構造については透過型電子顕微鏡 (TEM, JEOL JEM-2000CX,加速電圧 200 kV)を用い て観察した.結晶構造については,X線回折(リ ガク・ミニフレックス II)を用いて解析を行っ た. 結晶子サイズについては XRD のピークか らシェラーの式を用いて算出した.X線光電子 分光 (XPS, JEOL JPS-9200) を用いてスズの電 子状態やシリカの厚みなどを検討した.熱分析・ DTA (TG-DTA カーブ) は島津 DTG-60H を用 いてアルミナパンを試料台として用いて検討し た. 還元性ガスを用いるときには、TG-DTA 装 置の検出部に3%水素ガス(窒素希釈)を毎分 100 cm³流した.加熱速度は毎分 5℃であった. 融解 - 凝固サイクル試験は、示差走査熱量計 (DSC, TA インスツルメンツ DSC2500 熱量計) を用いて測定した. 測定環境は, 99.995% 窒素 ガスを毎分 50 cm³ 流して測定した.

研究成果

1. Sn@p-SiO₂ ナノ粒子の合成

調製直後のポーラスシリカ粉末の XRD パ ターンはアモルファス構造を示していた. 20° から 30° にみられる幅広いピークはこのアモル ファスシリカ構造を示している (図 2).

透過型電子顕微鏡(TEM)で得られたナノ 粒子の構造を観察した結果,ポーラスシリカの 大きさは 400 nm 程度の直径を有していた.ス



Fig. 2 X-ray diffractogram (XRD) of Sn@p-SiO₂ nanoparticles. Broad peak between 20° to 3° indicate amorphous SiO₂. Sharp peaks are corresponding to those of β-Sn.

ズを 3% 水素雰囲気下で還元したところ, ポー ラスシリカのサイズに大きな変化は見られな かったが, ポーラスシリカ内部に高いコントラ ストを示す黒い点が見られた. この部分は金属 スズである. この TEM 像から, ポーラスシリ カ内にスズが取り込まれていることが示唆され る. この TEM 像からスズナノ粒子の粒子径は 約 30 nm 程度であった. スズ含有ポーラスシリ カの XRD パターンには金属スズのピークが見 られた. このスズのピークから予想される結晶 子サイズは 6.5 nm よりも小さい.

また、制限視野電子線回折(SAED)による 局所の結晶構造解析結果は、正方晶スズの格子 面に起因する回折スポットが見られ、XRDの 結果ともよく一致しており、金属スズ結晶が生 成していることが明確となった、シリカをHF で溶解させてスズナノ粒子を取り出すことを試 みたがうまくは行かなかった。

このスズ・ポーラスシリカコアシェルナノ粒 子の XPS 解析を行った(図3). 表面からデプ スプロファイルを深さ 210 nm まで行った. ア ルゴンエッチングの深さが深くなるほど Sn の 検出量が相対的に増大していった. これにより, スズ・ポーラスシリカコアシェルナノ粒子の形 成が確認された.

2. Sn@p-SiO₂ ナノ粒子の熱サイクル試験

示差走査熱量計(DSC)を用いて、得られた



Fig. 3 Wide-scan x-ray photo-spectrum (XPS) of Sn@ p-SiO₂ nanoparticles. We can easily find clear peaks corresponding to Sn and Si.



Fig. 4 DSC results for 100 melt-freeze cycles for Sn@p-SiO₂ nanoparticles.

Sn@*p*-SiO₂ ナノ粒子の PCM としての性能を検 査するために, DSC を用いた熱サイクル試験 を行った.

SiO₂内に存在する Sn ナノ粒子の融解による 吸熱ピークが約230°C付近に観察される(図4). また,冷却中には,105℃-140°C 領域に発熱ピー クが観察され,これは溶けたスズの凝固による ものと理解される.バルクのスズでは,130°C, 143°C,161°C 付近にピークが観察されること から,ナノ粒子化することによってナノ粒子の 凝固の挙動がバルクとはやや異なることが示唆 された.

このサイクルテストによって,100 サイクル すべてにおいて同じ温度で吸熱ピークが存在し ている. これは, シリカ中での Sn ナノ粒子の 安定性が高いことを示唆している. 第1サイク ルから第2サイクルにかけて融解エンタルピー が減少するが, その後はほぼ一定の値を保って いることもこの図から明らかとなった.

結論

本研究では、相変化するスズナノ粒子をポー ラスシリカ内に閉じ込めたコアシェルナノコン ポジットを一般的な原料を用いて簡便に合成可 能であることを示した.得られた Sn@p-SiO2 ナノ粒子は 100 サイクルの融解凝固繰り返し試 験でも安定に同じ温度での融解を繰り返すこと が分かった.これは、p-SiO2 でのスズの融解が このシェル構造にダメージを与えず、独立した 状態での融解凝固を可能にしているからである と考えられる.

参考文献

- Hyun D.C., Levinson N.S., Jeong U., Xia Y., Emerging applications of phase-change materials (PCMs): Teaching an old dog new tricks, Angew. Chem. Int. Ed., 53 (2014) 3780–3795. DOI: 10.1002/anie.201305201
- Nomura T., Zhu C., Sheng N., Saito G., Akiyama T., Microencapsulation of metal-based phase change material for high-temperature thermal energy storage, Sci. Rep. 5 (2015) 9117. DOI: 10.1038/srep09117
- Pielichowska K., Pielichowski K., Phase change materials for thermal energy storage, Prog. Mater. Sci. 65 (2014) 67– 123. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.03.005
- Shirai H., Nguyen M.T., Ishida Y., Yonezawa T., A new approach for additive-free room temperature sintering of conductive patterns using polymer-stabilized Sn nanoparticles, Journal of Materials Chemistry C, 4 (2016) 2228–2234. DOI: 10.1039/C6TC00161K
- Yu Q., Wang P., Hu S., Hui J., Zhuang J., Wang X., Hydrothermal synthesis of hollow silica spheres under acidic conditions, Langmuir, 27 (2011) 7185–7191. DOI: 10.1021/la200719g

外部発表成果

論文発表

 Zhu S., Nguyen M.T., Fumoto K., Kanie K., Muramatsu A., Yonezawa T., Sn nanoparticles confined in porous silica spheres for enhanced thermal cyclic stability, ACS Appl. Nano Mater., 1 (2018) 4073–4082. DOI: 10.1021/acsanm. 8b00698

口頭・ポスター発表

 Shilei Zhu, Mai Thanh Nguyen, Tetsu Yonezawa, "Synthesis of Sn nanoparticles confined within mesoporous silica nanosphere", 日本金属学会 2017 年秋期(第161回)講演大会(6-8, Sept. 2017) P68.

- Shilei Zhu, Mai Thanh Nguyen, Tetsu Yonezawa, "Synthesis of Sn nanoparticles embedded in SiO₂", 化学系学協会北海道支部 2018 年冬季 研究発表会(Sapporo, 16–17, Jan. 2018) 1C08.
- Shilei Zhu, Mai Thanh Nguyen, Tetsu Yonezawa, "Synthesis of InSn alloy nanoparticles for thermal storage", 平成 30 年度日本金属学会・ 日本鉄鋼協会両北海道支部合同サマーセッ ション (Sapporo, July 13, 2018) No. 4.
- Shilei Zhu, Mai Thanh Nguyen, Tetsu Yonezawa, "Facile synthesis of Al₂O₃ coated Sn for reversible thermal energy", 平成 30 年度 日本 鉄鋼協会・日本金属学会両支部合同冬季講 演大会(10-11, Jan. 2019) B20.

4-2 平成29年度

研究者育成のための援助成果報告

研究者育成 成果報告 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

17501

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

Size-based Separation and Label-free Detection of Lipid Nanoparticles Using Nanostructures



阿尻 大雅

援助対象者 Scholarship Student: 阿尻 大雅 Taiga AJIRI

北海道大学大学院総合化学院 博士課程後期 3 年 Graduate School of Chemical Science and Engineering, Hokkaido University, PhD Student (D3) E-mail: ajiri@eis.hokudai.ac.jp

研究指導者 Academic Leader:

渡慶次 学 Manabu TOKESHI

教授, Professor E-mail: tokeshi@eng.hokudai.ac.jp

成果の概要

1. 緒言

細胞から放出される細胞外小胞の1つである エクソソーム(脂質ナノ粒子)は、タンパク質 や核酸を内包しており、がん診断等のための新 しいバイオマーカーとして注目されている (Melo S.A. et al., 2014).また、エクソソームの 粒径が、がんの有無によって異なることも報告 されており、エクソソームの粒径が新たなバイ オマーカーとなることが期待されている (Sharma S. et al., 2011).しかし、エクソソーム のようなナノ粒子を分級することは困難であ る.

我々はこれまでに超微量(数μL)で簡便に 生体由来物質を検出するために、マイクロ流路 中に作製したナノ構造体による光回折を利用し た新しい無標識検出法の開発を行ってきた (Yasui T. et al., 2016). 癌細胞と正常細胞由来の エクソソームを,量の違いから識別することに 成功した.この結果は国際的にも高い評価を得 た.近年,ナノ構造体を用いたナノ粒子の分級 が報告された(Wunsch B.H. et al., 2016).本研 究では,これらの無標識検出と分級を組み合わ せ,より精密なエクソソーム分析デバイスの開 発を目的とし,デバイス作製方法の検討と,試 作したデバイスを性能評価(分級能と無標識検 出能)を行った.

2. デバイス作製

本研究では、煩雑で高価な電子線リソグラ フィ技術を用いずに、ナノ構造体が構築された デバイスの作製方法を検討した.二本に分けた レーザー光を交差させ、その結果生じた干渉パ ターンを用いてパターニングを行うレーザー干 渉露光法によるデバイス作製を試みた.加工し たナノ構造体を SEM や AFM で観察すること で、目的の構造がパターニングされていること



を確認した.レーザー干渉露光法を用いること で,簡便・迅速に流路をパターニングすること が可能となり,マイクロ・ナノ流体デバイス作 製方法として有用であることを示した.

3. ナノ構造体を用いた分級

本研究では二種類の円柱状のナノ構造体を用 いた分級について検討を行った.マイクロ流路 内に円柱構造を流路に対して平行に配列し,構 造中の不均一な電場を利用することで,DNA 等の生体分子をサイズによって分離する.もう 一方は,流路に対して 3° 傾斜をつけて円柱構 造配列することによって生じる流れを利用した 粒子の分級である.

まずは前者の方法による分離分析を行った. 作製したデバイスとこれまでに開発してきた無 標識検出システムを用いることで DNA の分離・ 検出を分けることなく,無標識で分離の様子 をモニタリングすることができた.また, YOYO-1 によって蛍光標識化した DNA 分離の 結果と比較を行い,DNA と標識体が複合体を 形成することで,分離のメカニズムに影響を及 ぼすことを実験的に明らかにした.これらの結 果から,本検出法が様々な生物分析操作におい て有用であることが確認された.

続いて、後者の方法による分離分析の原理検 証実験を行った.エクソソームのモデル物質と して、サイズの異なる蛍光ポリスチレンビーズ (80 nm と 200 nm)を用いて評価を行った.粒 径の違いによって、粒子の挙動に違いが確認さ れ、粒子の粒径の違いによる分離の可能性が示 唆された.今後は、デバイスデザインのさらな る検討を行うことにより、生体試料中のナノ粒

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. Ajiri T., Yasui T., Kasa H., Maeki M., Ishida A.,

子の分級を行うことが出来ると期待される.

4. 結論

レーザー干渉露光法を用いることで, 簡便・ 迅速にナノ構造体のパターニングを行うことが 可能となった. この方法は, マイクロ・ナノ流 体デバイスの作製法として有用である. 作製し たデバイスを用いて, 二種類の異なる原理によ る分級の検証実験を行った. 本法は生体試料中 の様々なナノ粒子の分析方法として活用される ことが期待される.

参考文献

- Melo S.A., Sugimoto H., O'Connell J.T., Kato N., Villanueva A., Vidal A., Qiu L., Vitkin E., Perelman L.T., Melo C.A., Lucci A., Ivan C., Calin G.A., Kalluri R., Cancer exosomes perform cell-independent microRNA biogenesis and promote tumorigenesis, Cancer Cell, 26 (2014) 707–721. DOI: 10.1016/j.ccell.2014.09.005
- Sharma S., Gillespie B.M., Palanisamy V., Gimzewski J.K., Quantitative nanostructural and single-molecule force spectroscopy biomolecular analysis of human-saliva-derived exosomes, Langmuir, 27 (2011) 14394– 14400. DOI: 10.1021/la2038763
- Wunsch B.H., Smith J.T., Gifford S.M., Wang C., Brink M., Bruce R.L., Austin R.H., Stolovitzky G., Astier Y., Nanoscale lateral displacement arrays for the separation of exosomes and colloids down to 20 nm, Nature Nanotechnology, 11 (2016) 936–940. DOI: 10.1038/nnano.2016.134
- Yasui T., Ogawa K., Kaji N., Nilsson M., Ajiri T., Tokeshi M., Horiike Y., Baba Y., Label-free detection of real-time DNA amplification using a nanofluidic diffraction grating, Scientific Reports, 6 (2016) 31642. DOI: 10.1038/ srep31642

Tani H., Nishii J., Baba Y., Tokeshi M., "Development of micro-nanofluidic device for separation and label-free detection" ISMM 2018 (Busan, Korea, June. 19–21) Poster 1–16.

2. Ajiri T., Yasui T., Kasa H., Maeki M., Ishida A.,

Tani H., Nishii J., Baba Y., Tokeshi M., "Development of Micro-nanofluidic Device for DNA Separation and Label-free Detection" ITP 2018 (Kyoto, Japan, Aug. 29–Sept. 1) P-02.

 Ajiri T., Yasui T., Kasa H., Maeki M., Ishida A., Tani H., Nishii J., Baba Y., Tokeshi M., "DNA separation and label-free detection using nanopillar device" RSC Tokyo International Conference 2018 (Chiba, Japan, Sept. 6-7) 3-02.

 阿尻大雅,安井隆雄,笠晴也,真栄城正寿, 石田晃彦,谷博文,西井準治,馬場嘉信, 渡慶次学,"ナノピラーデバイスを用いた DNAのサイズ分離と無標識検出",日本分 析化学会第67年会(Sendai, Sept. 12–14) F2004.



17502

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

Development of Microwave Heating Thermogravimetry Apparatus and Its Application to Synthesis of Functional Powder



Achmad Dwitama KARISMA

援助対象者 Scholarship Student: Achmad Dwitama KARISMA

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: ach.dwitama@gmail.com

研究指導者 Academic Leader: 福井 国博 Kunihiro FUKUI 教授, Professor E-mail: kfukui@hiroshima.-u.ac.jp

抄 録

シングルモード型マイクロ波加熱熱重量測定装置を新規に開発し,種々の条件における CuO のマ イクロ波吸収効率および誘電率損失の温度依存性が文献データと良好に一致していることを示すこ とで、その信頼性・有効性を明らかにした.また、マイクロ波加熱直接脱硝反応(MDD)法によ る NiCuZn フェライトナノ粒子の合成法を検討し、磁気特性の優れた Ni_{0.5}Cu_{0.1}Zn_{0.4}Fe₂O₃ が金属硝 酸塩水和物溶液の混合物から合成できることを初めて明らかにした.

Abstract

The microwave heating mechanism of CuO was investigated by the newly developed single mode type of microwave thermogravimetric (MWTG) apparatus. The result shows that the microwave absorption efficiency and the permittivity loss of CuO in various temperature conditions are in good agreement with the literature data. It clarified the reliability and effectiveness of the MWTG apparatus. Moreover, the synthesis of NiCuZn ferrite nanoparticles by microwave direct denitration (MDD) method also was examined. The Ni_{0.5}Ca_{0.1}Zn_{0.4}Fe₂O₃ with excellent magnetic properties can be synthesized from the mixture of metal nitrate hydrate solutions was revealed.

成果の概要

Microwave heating has long been used for diverse

purposes, such as food processing, drying, coal treatment, synthesis of organic and inorganic materials, and so on. Microwave heating enables the



direct, rapid, and selective heating of a material with higher efficiency compared with conventional heating. Therefore, microwave heating is a promising method to synthesize the important material, such as ceramics and catalysts, that involves the chemical reactions. However, the mechanism of the chemical reaction during the microwave heating process has not been explained sufficiently. To clarify this issue, it is necessary to investigate the reaction temperature, the microwave energy absorbed by the material, and the change in the mass of material, simultaneously in situ during the progress of reaction that involves microwave heating. Therefore, a microwave heating thermogravimetry (MWTG) apparatus should thus be developed to enable the measurement of these parameters. Moreover, the application of the microwave heating method on material synthesis, such as NiCuZn ferrite, and CuCeZr oxide nanoparticles were also investigated.

The mechanism of the microwave heating process throughout the development of the single-mode type microwave heating thermogravimetry (MWTG) apparatus was investigated. Fig. 1 shows the schematic diagram of a developed MWTG apparatus.

The temperature distribution, microwave absorption efficiency, and permittivity loss of copper oxide (CuO) pellet heated by microwave irradiation were investigated to clarify the validation of the developed single-mode type MWTG apparatus. The result shows that the temperature distribution and microwave absorption efficiencies on various temperature reaction of the CuO determined by numerical simulation could be validated by MWTG apparatus. Moreover, the temperature dependence of the estimated permittivity loss of the CuO agrees well with the previously published results (Samouhos M. et al., 2011) as shown in Fig. 2. In addition, the mass measurement of the CuO sample during the microwave heating process measured by MWTG apparatus have a good agreement with TG-DTA measurement.

The application of the microwave heating method to material synthesis was also investigated. $Ni_{0.5}Cu_{0.1}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ were synthesized from a mixture of metal nitrate hydrate solutions. As a



Fig. 2 Comparison of previously published and presently estimated permittivity losses of CuO.



Fig. 1 Schematic diagram of developed single-mode-type microwave heating thermogravimetry apparatus.

comparison, NiCuZn ferrite was also synthesized from the mixture of metal oxide powder by solidstate reaction (SSR) method. The result shows that the microwave heating method could provide the single phase of NiCuZn ferrite powder with an average particle diameter of about 30 nm at a reaction temperature of 900°C. The particle diameter was less than one-fifth of that by SSR method at the same reaction temperature. The saturation magnetization of product synthesized by microwave heating method was found 25.08 emu/g, which was more than three times that by SSR method. On the other hand, the coercivity of the product synthesized by microwave heating method, 55.21 Oe was found about half of that obtained by the SSR method. This result suggests that the microwave heating method could provide more attractive soft ferrite magnetic characteristics of NiCuZn ferrite nanoparticle to the product powder.

The microwave heating method was also applied to the synthesis of CuCeZr oxide nanoparticles from the mixture of metal nitrate hydrate solutions. The $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$:Cu (CCZ) nanoparticles were synthesized by microwave heating method and compared their properties with those by the citric acid method. As the result, the CCZ nanoparticles could be obtained below 20% of Cu doping ratio by both methods. The microwave heating method could provide the larger specific surface area of CCZ nanoparticles product than those by the citric acid method, i.e. $68.0 \text{ m}^2/\text{g}$ and $30 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively. However, the CCZ nanoparticles synthesized by citric acid method had a little higher oxygen storage capacity (OSC) value than those by microwave heating method due to its crystallinity phase. Further, the ratio Ce³⁺/Ce content of CCZ nanoparticles synthesized by microwave denitration method is comparable to that by the citric acid method, i.e. 4.2% and 5.6%, respectively. For the conclusion, the CCZ nanoparticles synthesized by microwave denitration method has a comparable microstructure and OSC value with shorter treatment time than that by citric acid method.

参考文献

Samouhos M., Hutcheon R., Paspaliaris I., Microwave reduction of copper (II) oxide and malachite concentrate, Minerals Engineering, 24 (2011) 903. DOI: 10.1016/ j.mineng.2011.03.026

外部発表成果

論文発表

- Karisma A.D., Hamaba T., Fukasawa T., Huang A.-N., Segawa T., Fukui K., Validation of measured microwave absorption and temperature change for development of a single-mode-type microwave heating thermogravimetry apparatus, Review of Scientific Instruments, 88 (2017) 024101. DOI: 10.1063/1.4974813
- 2. Fukasawa T., Karisma A.D., Shibata D., Huang

A.-N., Fukui K., Synthesis of zeolite from coal fly ash by microwave hydrothermal treatment with pulverization process, Advanced Powder Technology, 28(3) (2017) 798–804. DOI: 10. 1016/j.apt.2016.12.006

 Fukasawa T., Horigome A., Karisma A.D., Maeda N., Huang A.-N., Fukui K., Utilization of incineration fly ash from biomass power plants for zeolite synthesis from coal fly ash by microwave hydrothermal treatment, Advanced Powder Technology, 29(3) (2018) 450–456. DOI: 10. 1016/j.apt.2017.10.022 口頭・ポスター発表

- Karisma A.D., Shinokawa Y., Fukasawa T., Huang A., Fukui K., "NiCuZn-ferrite nanoparticle synthesis from metallic nitrate solution using microwave denitration method", The 7th Asian Particle Technology Symposium (Taoyuan, Taiwan, July 30–August 3, 2017) O2-1 65.
- Karisma A.D., Nakamura R., Fukasawa T., Ishigami T., Fukui K., "Synthesis of Cu-Ce-Zr oxide catalyst nanoparticle by microwave denitration method", The 6th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (Kurashiki, Japan, July 9–12, 2018) P-A-09.

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



17503

成果報告

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

Mechanism of the Self-assembly Process of **Colloidal Particles in Nanofluid**



援助対象者 Scholarship Student: 新井 希 Nozomi ARAI

> 京都大学大学院工学研究科 博士課程後期1年 Graduate School of Engineering, Kyoto University, PhD Student (D1) E-mail: arai@cheme.kyoto-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader:

宮原 稔 **Minoru MIYAHARA** 教授, Professor

E-mail: miyahara@cheme.kyoto-u.ac.jp

成果の概要

1. 緒言

コロイド粒子の自己集積 (Vogel N. et al., 2015) はコロイド結晶の有力作製手法として注 目されているが、作製した構造体内に欠陥が避 けられず、材料の機能性を低下させてしまうこ とが問題となっている、本研究では、この問題 の解決策として、コロイド粒子の分散媒に、ナ ノ粒子の懸濁液であるナノフルイドを用いる手 法に着目した. 粒径差の大きい二種類の粒子を 自己集積させることで、 大粒子の構造規則性が 単一系の場合よりも向上することが報告されて いるが (Kumnorkaew P. and Gilchrist J.F., 2009), そのメカニズムは未だ不明である. そこで本研 究では、コロイド粒子膜の作製に加え、ナノフ ルイド中で大粒子に働く相互作用力の in-situ 測 定を行い.相互作用力の観点から現象の解明を 試みた.

2. 実験手法

2.1 コロイド粒子膜作製実験

コロイド粒子膜の作製には水平移流集積法 (Prevo B.G. and Velev O.D., 2004) を用いた. 本 手法は、図1に示すように、水平に設置した基 板上に滴下した懸濁液を薄く広げ、蒸発に伴う 対流を利用して粒子を移流させ、粒子膜を作製 する手法である. 基板にはプラズマ洗浄により 親水化したカバーガラスを、コロイド粒子(大 粒子)には粒径2µmのシリカ粒子を用いた. ナノフルイドには粒径 27.45.90 nm のシリカ 粒子の懸濁液を用い、pHとイオン濃度を水酸



Fig. 1 Schematic of the horizontal convective selfassembly.





Fig. 2 Schematic of the in-situ measurement of interaction forces with AFM.

化ナトリウムと塩化ナトリウムを用いて調整した. 体積分率 [m³- 粒子 /m³- 懸濁液] は, 大粒 子は 0.2 に, ナノ粒子は 0.02 にそれぞれ固定した. 得られた粒子膜は, 光学顕微鏡と走査型電 子顕微鏡を用いて観察した.

2.2 相互作用力の in-situ 測定

原子間力顕微鏡 (AFM)を用いて,探針の 先に接着したシリカ粒子 (*D*=20 μm, *D*は直径) とカバーガラスとの相互作用力をナノフルイド 中で in-situ に測定した (図2). コロイドプロー ブを基板に対し垂直方向に接近・後退させるこ とで表面間力の距離依存性 (フォースカーブ) を,また基板に一定の力で接触させた状態で水 平方向に走査することで摩擦力をそれぞれ測定 した.フォースカーブの測定時にはコロイドプ ローブの移動速度を変更して検討を行い,摩擦 力測定時には走査速度を 10 μm/s に,押し付け 力を 200 nN に設定した.

3. 結果と考察

3.1 コロイド粒子膜作製実験

コロイド粒子の分散媒として,純水および 種々のナノフルイドを用いた場合の集積構造の 観察結果をそれぞれ図3に示す.純水を用いた 場合には空隙を有する構造となり,均一な粒子 膜は形成されなかった.一方でナノフルイドを 用いた場合には,ナノ粒子径が27 nmの際には, 単層膜中に無秩序な多層構造が入り混じる構造 が形成された.ナノ粒子径が45 nmの場合には 多層構造はほとんど消失し均一な粒子膜が形成 され,さらに90 nmの場合には再び空隙を有す る単層膜が形成された.このことから,ナノ粒



Fig. 3 Optical microscope images of colloidal particle films formed with pure water and nanofluids.



Fig. 4 Optical microscope images of colloidal particle films formed with water and nanofluids under the conditions, i) pH = 10.1, 70 mM, and ii) pH = 6.3, 1.2 mM.

は 45 nm の場合に最も均一な構造が得られることが分かった.

さらに詳細な検討を行うために,懸濁液の pHとイオン濃度をi)pH=10.1,イオン濃度 70 mM, ii)pH=6.3,イオン濃度1.2 mMの二 種に統一して検討を行った.図4に示すように, ナノ粒子がない場合にはいずれの条件でも多層 構造が多く形成された.この多層構造は,イオ ンの添加によりコロイド粒子の電気二重層が圧 縮され,凝集しやすくなったことが原因と考え られる.一方ナノフルイドの場合には,i)で は90 nmの場合に,ii)では45 nmの場合に最 も均一な構造が得られた.この結果から,ナノ フルイド中ではナノ粒子がコロイド粒子間に介 在するため凝集を防ぐ効果が発現すると考えら れる.さらには,i)よりイオン濃度が小さい ii)の場合,すなわち Debye 長さの大きい条件



Fig. 5 Force curves measured at a low velocity.

では、より小さなナノ粒子が最適となったこと から、凝集を防ぐために必要なナノ粒子の大き さについては、電気二重層を含んだ粒子の有効 半径を考慮する必要があると考えられる.

3.2 相互作用力の in-situ 測定

集積構造の差異を,相互作用力に基づいて解 釈するために,コロイドプローブの移動速度を 流体抵抗が無視できる速度に設定してフォース カーブを測定したところ,ナノ粒子径が小さい ナノフルイド中では,ナノ粒子がない場合に比 べて斥力の減衰距離が短くなり,近距離では引 力が検出された(図5).これは,電気二重層 の反発による斥力だけではなく,ナノ粒子の個 数密度が大きいために枯渇引力が働いたことが 原因と考えられる.

またプローブの移動速度を粒子の移流速度と 同程度に設定して移流過程の大粒子に働く相互 作用力を測定したところ,近距離では潤滑力が 大きく作用することが判明した.この力につい てナノ粒子径の影響を検討したところ,図6に 示すように,特に後退の際にはナノ粒子がない 場合に引力が最大となり,ナノ粒子径が大きく なるにつれて引力が小さくなる傾向が顕著に検 出された.これは,ナノ粒子がコロイドプロー ブと基板との間に介在することで直接的な接触 を防ぎ,ナノ粒子径が大きい場合にはより大き な間隙が生じるために潤滑力が小さくなったた めと考えられる.

また,各媒質中でコロイドプローブと基板と の間の摩擦力を測定し,得られた摩擦力の頻度 分布を求めたところ,図7に示すように,ナノ



Fig. 6 Force curves measured at a high velocity.



Fig. 7 Frequency distributions of friction forces.

粒子がない場合に比べてナノフルイド中では摩 擦力が軽減される結果となった.これは,ナノ 粒子がコロイドプローブと基板との間に入り込 み転がるためと考えられ,同時にコロイド粒子 間にはナノ粒子が介在することを示す結果と考 えられる.

以上の in-situ 測定と粒子膜作製の結果を比 較検討すると、ナノ粒子径の小さなナノフルイ ド中では、枯渇引力が粒子間斥力を減衰させる ために大粒子の凝集を誘発すると考えられる. また,潤滑力に由来する引力が大きい場合には, 移流過程において接近した粒子どうしは離れ難 く. 凝集状態を解消できないため多層構造が形 成され、また引力が小さい場合には粒子どうし は容易に離散し, 空隙の多い構造が形成される と考えられる.したがって、均一な粒子膜の形 成には枯渇引力が小さいこと、移流過程におい て適度な潤滑力の引力の発現することが必要で あると示唆される。また、メニスカス先端の乾 燥過程では、粒子は毛管力によって基板に押し 付けられ、大きな摩擦力が作用する. この過程 においてナノ粒子の存在に起因する摩擦力の軽 減によりコロイド粒子の移動性が向上し. 再配 列しやすくなることが規則性向上の一因である と考えられる.

4. 結言

自己集積に基づくコロイド結晶の創製におい て、ナノフルイドの媒介が規則性を向上させる 機構の解明を試みた.その結果、ナノ粒子径に は適切な大きさが存在すること、ナノ粒子径が 小さい場合には枯渇引力が働くこと、ナノ粒子 の介在によって潤滑力の引力と摩擦力が軽減さ れることが明らかになった.さらには、二つの 実験の比較検討から、枯渇引力が小さく粒子の 凝集を誘発しないこと、適度な引力が移流過程 の粒子に働くこと、摩擦力の軽減により乾燥過 程の粒子の移動性が向上することが、ナノフル

外部発表成果

口頭・ポスター発表

- Nozomi Arai, Satoshi Watanabe, Minoru T. Miyahara, "On the role of nanoparticles in binary convective self-assembly", 92nd ACS Colloid & Surface Science Symposium (Pennsylvania, USA, June 10–13, 2018).
- Nozomi Arai, Satoshi Watanabe, Minoru T. Miyahara, "On the role of nanofluid in convective self-assembly of colloidal particles", ICCCI 2018 (Kurashiki, Japan, July 9–12, 2018).
- Nozomi Arai, Satoshi Watanabe, Minoru T. Miyahara, "Convective self-assembly and interaction force measurement of colloidal particles in nanofluid", 13th Korea-Japan Symposium on

イドによる規則性向上の重要な因子であること を見出した.

参考文献

- Kumnorkaew P., Gilchrist J.F., Effect of nanoparticle concentration on the convective deposition of binary suspensions, Langmuir, 25 (2009) 6070–6075. DOI: 10.1021/ la804209m
- Prevo B.G., Velev O.D., Controlled, rapid deposition of structured coatings from micro- and nanoparticle suspensions, Langmuir, 20 (2004) 2099–2107. DOI: 10.1021/ la035295j
- Vogel N., Retsch M., Fustin C.-A., del Campo A., Jonas U., Advances in colloidal assembly: the design of structure and hierarchy in two and three dimensions, Chemical Reviews, 115 (2015) 6265–6311. DOI: 10.1021/ cr400081d

Materials and Interfaces 2018 (Busan, Korea, Nov. 21–24, 2018).

- 新井希,渡邉哲,宮原稔,"in-situ相互作 用力測定に基づくナノフルイド媒介型コロ イド自己集積過程の検討",化学工学会 第 50回秋季大会(Kagoshima, Sept. 18–20, 2018).
- 新井希,渡邉哲,宮原稔,"ナノフルイド が誘起する特異な相互作用力とコロイド自 己集積現象",化学工学会 第84年会(Tokyo, Mar. 13–15, 2019).
- 新井希,渡邉哲,宮原稔,"in-situ相互作 用力測定に基づくナノフルイド媒介型コロ イド自己集積機構の解明",2018年度 粉 体操作に伴う諸現象に関する勉強会 (Hiroshima, July 26–28, 2018).

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



17504

研究者育成 成果報告

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

Numerical Investigation into Particle Separation Methods Using Inertial Focusing Behavior



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 2 年 Department of Nuclear Engineering and Management, School of Engineering, The University of Tokyo, PhD Student (D2) E-mail: hirotake_udono@dem.t.u-tokyo.ac.jp

研究指導者 Academic Leader:

酒井 幹夫 Mikio SAKAI

東京大学工学系研究科 レジリエンス工学研究センター Resilience Engineering Research Center, School of Engineering, The University of Tokyo 准教授, Associate Professor E-mail: mikio_sakai@n.t.u-tokyo.ac.jp

成果の概要

1. 序論

断面が数十マイクロメートル程度のマイクロ 流路内に懸濁液を高いスループット(数メート ル毎秒以上)で流すと,分散している粒子は流 体の作用のみで径方向に移動し,流路断面の壁 面中央付近に集約,整列する.慣性集約挙動 (inertial focusing)と呼ばれるこの現象を利用し て,細胞などの微粒子を分離・濃縮する技術が 近年特に研究されている(Di Carlo D., 2009). 慣性集約挙動は,流路のジオメトリー,レイノ ルズ数(*Re*),粒子・流路サイズ比等の影響を 受けることが知られている.

従来の研究は主に流路デバイスを用いた実験 的手法が大半を占めているが,既存のイメージ ング技術を用いた解析には限界がある.特に粒 子間の流体力学的相互作用の定性的・定量的な 解析はきわめて困難である(鵜殿・酒井, 2018).この可視化の限界は数値シミュレーショ ンを用いた解析で克服することができる.これ まで1粒子懸濁液を対象にした数値実験研究が いくつか存在していたものの,複数粒子懸濁液 を対象にした研究は限られていた.著者らは先 行研究(鵜殿・酒井, 2017)において,離散要 素法(the Discrete Element Method,以下"DEM" とする) に直接計算法(Direct Numerical Simulation,以下"DNS"とする)を連成させ た DEM-DNS 法を開発することで,複数粒子 の集約挙動を正しく模擬することに初めて成功 していた(鵜殿・酒井, 2018).

流路内流れの数値シミュレーションは,流れ 方向に周期境界条件を付ける必要がある. 複数 粒子の集約挙動を扱った研究 (Chun B. and



Ladd A.J.C., 2006) は、流路長の影響は見られ なかったと述べているものの、*Re*~200 におい て各辺中央付近に加えて流路断面コーナー付近 への移動・集約が見られ、実験では未確認であ る.最近の研究(Abbas M. et al., 2014)において、 1 粒子懸濁液に関して流路長の影響が調べられ ており、きわめて短い流路長では正しい集約位 置への移動が著しく阻害されることが報告され ていた.しかし、複数粒子懸濁液について流路 長の影響はこれまで調べられていなかった.

本研究では、DEM-DNS 法を用いて周期境界 条件が付された流路の長さが粒子挙動に与える 影響を調べ、集約挙動のシミュレーションに最 適な流路長を提案する.その上で、集約挙動の ブレークダウンを招く粒子濃度限界を明らかに する.濃度効果は分離処理の効率と精度に関わ る重要なトピックであるにも関わらず、可視化 の限界などが理由でほとんど研究されていな かったのに加え、類似条件のもと一致した粒子 挙動が示されておらず混乱を招くおそれがあっ た (Zhao T. et al., 2016; Kazerooni H.T. et al., 2017).

2. 数值計算手法

著者らは,先行研究(鵜殿・酒井,2017) と同じく DEM (Cundall P.A. and Strack O.D.L., 1979) に DNS の一つである埋込み境界法 (Kajishima T. et al., 2001)を組み合わせた DEM-DNS 法を用いた.

DEM-DNS 法を簡潔に説明する.まず埋込み 境界法にしたがい,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において固体 相の体積分率 a をもとに流体相および固体相の 速度からなる合成速度

$$\boldsymbol{U} = (1 - \alpha)\boldsymbol{u}_{\rm f} + \boldsymbol{u}_{\rm s} \tag{1}$$

を定義する.流体相の支配方程式は、この合成 速度 Uをもとにした連続の式およびナビエ・ ストークス方程式

$$\nabla \cdot \boldsymbol{U} = 0 \tag{2}$$

$$\rho_{\rm f} \left(\frac{\partial \boldsymbol{U}}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{U} \boldsymbol{U} \right) = -\nabla \boldsymbol{p} + \nabla \cdot \boldsymbol{\mu}_{\rm f} \left[\nabla \boldsymbol{U} + \left(\nabla \boldsymbol{U} \right)^{\rm T} \right] + \boldsymbol{f} + \boldsymbol{F}_{\rm D}$$
(3)

である. ただし, ρ_fは流体密度, *p*は圧力, μ_f は動粘度, *f*は粒子・流体間相互作用, *F*_Dは懸 濁液を流路で流すための駆動力である.

粒子の並進・回転運動は、粒子・流体間相互 作用の評価項**f**を体積分することで得られる. 支配方程式はそれぞれ

$$\frac{\mathrm{d}(m_{\mathrm{p}}\boldsymbol{u}_{\mathrm{p}})}{\mathrm{d}t} = -\int_{V_{\mathrm{p}}} \boldsymbol{f} \,\mathrm{d}V + \boldsymbol{F}_{\mathrm{C}},\tag{4}$$

$$\frac{\mathrm{d}(\boldsymbol{I}_{\mathrm{p}}\boldsymbol{\omega}_{\mathrm{p}})}{\mathrm{d}t} = -\int_{V_{\mathrm{p}}} \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{f} \,\mathrm{d}V + \boldsymbol{T}_{\mathrm{C}}.$$
(5)

である. ただし, m_p は粒子質量, u_p は粒子の 並進速度, V_p は積分領域である粒子内部, 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, I_p は粒子の慣性モーメント, ω_p は 角速度, r は中心からの位置ベクトル, 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.

詳細は先行研究(鵜殿・酒井, 2017)を参照 されたい.

3. 結果および考察

3.1 流路長の影響

周期境界条件が付された流路長が粒子挙動に 与える影響を明らかにするために、長さが異な る流路を用いてシミュレーションを行った.物 性値は、流体に水、固体粒子にポリスチレン粒 子(粒子径 $a=4\mu m$)の値を用いて、粒子濃度 は $\phi=0.84\%$ とした.

図1に2種類の流路長での正面から観察した Re = 250での粒子挙動(定常状態)を示す. L = 20aの長い流路では、粒子は各辺中央付近 に集約し粒子列を形成し既存研究との良い一致 が得られた(Liu C. et al., 2015).ただし、粒子 列からのはみ出しがいくつかの粒子で見られた 点は、この濃度が集約挙動にとって比較的高い



Fig. 1 Snapshots from the front of the channel at Re = 250 with varied length: (a) L = 20a, (b) L = 5a.

ことを示唆している. 一方, *L* = 5*a* の短い流路 では右側面で粒子列が分裂し, 全体的にも対称 性が大きく崩れた分布が得られた.

この対称性の崩れに関して、粒子濃度の影響 を定量的に評価する.断面における粒子位置は、 壁面垂直方向の流路軸中心からの距離 δ_L およ び流路中心面からのオフセット距離 δ_{CL} に分解 できる(図2左図参照).図2に流路長に対す る δ_L および δ_{CL} の変化を各濃度において示し た. δ_L に関しては濃度および流路長の影響は ほとんど見られなかった.しかし、 δ_{CL} につい ては、L=20aの流路でどの濃度でも十分にゼ ロに近い値が得られたのに対して、流路が短く なるにしたがい、ゼロからの乖離が $\phi=0.84\%$ において顕著に見られた.それ以外の濃度では このような対称性の崩れは見られなかった.以 上の結果から、L=20a程度の流路長が妥当で あると判断した.

3.2 集約挙動の濃度限界

粒子濃度は分離処理の効率性に関わる重要な パラメータである.濃度が一定値を超えると, 粒子間の流体力学的相互作用により集約挙動が ブレークダウンすることが知られていたが,こ の濃度限界に関して厳密に調べられていなかっ た(Martel J.M. and Toner M., 2014).

図3に流路長*L*=20*a*で計算した*Re*=250, *φ*=1.68% での粒子の空間分布を示す. *φ*=0.84% (図1(a))と比較すると,壁面方向への移動は見られるものの,整列した粒子列は消 え混雑した分布が各辺中央付近で見られた.こ の集約挙動のブレークダウンは,濃度一定のも



Fig. 2 Lateral distances of particles as a function of channel length *L*. Sketches (left) illustrate (a) the lateral distance δ_{L} and (b) the cross-lateral distance δ_{CL} , respectively. *L*, δ_{L} and δ_{CL} are made dimensionless with relative to particle diameter *a*, *h* and *w*, respectively.



Fig. 3 Snapshot from the front at Re = 250, $\phi = 1.68\%$.

とレイノルズ数を増加させても解消されなかった.

粒子濃度 φ は, 粒子列の単位長さ(粒子径相 当) あたりの粒子個数 (length fraction) として 書き直すことができる (Di Carlo D., 2009).

$$\lambda = \frac{6HW\phi}{\pi a^2 m} \tag{6}$$

ただし、HおよびWはそれぞれ流路断面の高 さおよび幅、mは断面内において生じる粒子列 の個数である.このため length fraction は、体 積分率に比べ流路のジオメトリーなども加味し たより包括的な指標となる.先行研究の結果(鵜 殿・酒井,2017)も加味すると、集約挙動がブ レークダウンする濃度限界は ϕ =1-1.7%に特 定でき、これは λ ~ 0.5に相当する.すなわち、 整列した粒子の間には少なくとも粒子1個分程 度以上の間隔が必要で、それ以上濃い系では粒 子列の整列がブレークダウンすることが含意さ れる.

4. 結論

著者らは、流路長が粒子挙動に与える影響に ついて DEM-DNS 法を用いて調べた. その上で、 粒子の集約挙動に与える濃度効果を調べ、整列 粒子列のブレークダウンを招く濃度限界を明ら かにした.本研究により、数値実験研究のみな らず実験的研究に対しても有用な指針を提供す ることができた.

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)

外部発表成果

口頭・ポスター発表

- Udono H., Sakai M., "A numerical study on steric crowding effect in inertial microfluidics", 8th World Congress on Particle Technology (Orlando, Florida, USA, Apr. 22–26, 2018) 22b.
- Udono H., Sakai M., "Focusing and defocusing dynamics of particles flowing in inertial microfluidic flows", 6th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces

3038-3046. DOI: 10.1039/B912547G

- Kajishima T., Takiguchi S., Hamasaki H., Miyake Y., Turbulence structure of particle-laden flow in a vertical plane channel due to vortex shedding, JSME International Journal Series B Fluids and Thermal Engineering, 44 (2001) 526–535. DOI: 10.1299/jsmeb.44.526
- Kazerooni H.T., Fornari W., Hussong J., Brandt L., Inertial migration in dilute and semidilute suspensions of rigid particles in laminar square duct flow, Physical Review Fluids, 2 (2017) 084301.
- 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
- Martel J.M., Toner M., Inertial focusing in microfluidics, Annual Review of Biomedical Engineering, 15 (2014) 371–396.
- 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
- Zhao T., Yao J., Liu K., Takei M., Investigation of particle inertial migration in high particle concentration suspension flow by multi-electrodes sensing and Eulerian-Lagrangian simulation in a square microchannel, Biomicrofluidics, 10 (2016) 024120. DOI: 10.1063/ 1.4946012
- 鵜殿 寛岳, 酒井 幹夫, マイクロ流路内での微粒子挙動 に関する数値実験研究,ホソカワ粉体工学振興財 団年報, 25 (2017) 145–148. DOI: 10.14356/hptf.1650

for High Quality Advanced Materials (Okayama, Japan, Jul. 9–12, 2018) P-E-08.

- 鵜殿 寛岳, 酒井 幹夫, "慣性マイクロ流れ における粒子間の流体力学的相互作用に関 する数値実験研究", 日本混相流学会混相流 シンポジウム 2018(仙台, 2018年8月 8-10日) P052, E312.
- 鵜殿 寛岳, 酒井 幹夫, "マイクロ流路を流 れる粒子の慣性集約挙動に与える懸濁液濃 度の影響に関する数値シミュレーション研 究", 化学工学会第 50 回秋季大会(鹿児島, 2018年9月 18-20日) FB120.

研究者育成 ホソカワ粉体工学振興財団年報 ^{成果報告} Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

17505

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

Creation of Active Matter and Building of Active Transfer System Driven by pH Oscillation



岡本 泰直

援助対象者 Scholarship Student: 岡本 泰直 Yasunao OKAMOTO

同志社大学大学院理工学研究科 博士課程後期 2 年 Department of Chemical Engineering and Material Science, Doshisha University, PhD student (D2) E-mail: o.taichoku@gmail.com

研究指導者 Academic Leader:

塩井 章久 Akihisa SHIOI

教授, Professor E-mail: ashioi@mail.doshisha.ac.jp

成果の概要

1. 緒言

ある物質の濃度が周期的に変化する反応を振 動反応という.本研究では、その中でも、化学 反応や生命現象において最も基本的かつ重要な 要素である水素イオン(H⁺)に着目し,H⁺ 濃 度が周期的に変化する pH 振動反応を用いて研 究を行った. pH 振動反応は、私たちの生体内 で DNA がシート構造からランダムコイル構造 に構造変化するときに利用されており[1],これ にならって pH 変化による化学エネルギーから 運動エネルギーを生み出すことは、より生命現 象に類似したエネルギー変換システムの創成 に貢献できると考えられる.しかし、これまで に報告されている振幅が大きな pH 振動反応 は、回分系で1回しか振動せず、連続的に化学 エネルギーを取り出すことが難しい. そこで 本研究では、このような pH 振動反応である

Methyleneglycol Sulfite Gluconolactone (MGSG) 反応を用い、半回分系において断続的に撹拌す ることで、振動回数の増加を試みた.また、 MGSG 反応溶液上に自走性油滴であるオレイ ン酸^[2]を滴下し、わずかな pH 勾配を感知して 油滴が持続的に自律運動する実験系の構築と、 その運動メカニズムの検討を行った.

2. 実験方法

2.1 断続的な撹拌による pH 変化の測定

実験装置図を図 1a に示す. 亜硫酸ナトリウム 0.1 M を含有させた 3 wt% の寒天ゲルを内径 91 mm のペトリ皿に設置し, その周りに, 亜硫酸ナトリウム, 亜硫酸水素ナトリウムの各濃度が 0.0025, 0.416 M である緩衝溶液と, グルコノラクトン, ホルムアルデヒドの各濃度が 0.0067, 1.0 M である溶液を 25 ml ずつ順に流し込んだ. このとき, 溶液は Bromothymol Blue (BTB) (変色域 pH = 6.0 ~ 7.6) で染色した.





Fig. 1 Schematic representation of experimental setups (a) with stirring (b) with oleic acid droplet.

マグネティックスターラーを用いて5分毎に 100 rpm で15秒間撹拌を行い,pH 変化を測定 した. 寒天ゲルから亜硫酸ナトリウムが拡散す ると(1)の反応によりpH が上昇し,その後, 溶液中にグルコノラクトンが十分に残っていれ ば(2)の反応によりpH が下降する.

・ pH 上昇反応 2CH₂(OH)₂ + SO₃²⁻ + HSO₃⁻ → 2CH₂(OH)SO₃⁻ + H₂O + OH⁻ (1) ・ pH 下降反応 C₆H₁₀O₆ + H₂O → C₆H₁₁O₇⁻ + H⁺ (2)

2.2 オレイン酸油滴の運動の観察

実験装置図を図 1b に示す. 2.1 と同様の寒天 ゲルをペトリ皿の中心に設置し, 2.1 と同濃度 の緩衝溶液とグルコノラクトン-ホルムアルデ ヒド溶液をそれぞれ 25 ml ずつ流し込んだ. ス ターラーによる撹拌を行わず, 溶液上に 200 µl のオレイン酸を滴下し, 油滴の運動と溶液の色 変化を観察した. また, 活性炭を用いて油滴内 部の対流を可視化した.

3. 実験結果および考察

3.1 断続撹拌による pH 振動の誘起

ー部の振動反応は、反応物質を含有させたゲルを振動反応溶液中に設置し、物質の供給のみ を行う半回分系を用いることで、連続振動する ことが知られている^[3].そこで、寒天ゲルから 亜硫酸ナトリウムが拡散で供給される半回分系 において、撹拌に伴う pH 変化を測定した.こ のとき、連続的に撹拌を行うと常に亜硫酸ナト リウムが大量に供給され、pH が上昇するのみ



Fig. 2 Change in pH with intermittent stirring.

であったため、断続的に撹拌して供給量を制御 することで、振動回数の増加を目指した.5分 ごとに15秒間の撹拌を行ったときのpH変化 を図2に示す.このように、撹拌している間は pHが上昇し、撹拌を止めると pH が下降する ことが観測された.これは、撹拌することで寒 天ゲルからの亜硫酸ナトリウムの供給が促進さ れ(1)の反応が進み、その後、撹拌を止めると 供給が抑制され、(2)の反応が支配的になった ためであると考えられる. pH 振動が起こるた びにグルコノラクトンが消費されるため、後半 になるにつれて pHの下降幅は減少し,5回目 の振動時には pH が下降しなかった.本実験か ら、グルコノラクトンが十分に存在していれば、 断続的な撹拌によって pH 振動を誘起できるこ とが示された.

3.2 オレイン酸油滴の自律運動

前節のスターラーによる撹拌を油滴の運動で 代替させ、人工的操作を伴わない撹拌の実現を 目指すため、MGSG反応溶液上にオレイン酸 油滴を滴下した.このときの油滴の運動を図3 に示し、図1bで定義された油滴の位置 θの時 間変化を図4に示す.このように、油滴が約 30分間寒天ゲルに沿って周回運動することが 観測された.このときの θ=0 における溶液の 写真を時系列に並べた時空間プロットを図5に 示す.この結果から、ある位置に着目すると pH が連続振動していることがわかった.油滴 が通過することで、溶液が撹拌され寒天ゲルか らの亜硫酸ナトリウムの拡散が進むため pH が 上昇し,通過していないときは拡散が抑制され るため pH が下降する.このように,油滴の運 動が断続撹拌と同様の働きをし,pH の連続振 動が発生することが示された.

3.3 油滴の運動メカニズム

油滴の運動メカニズムを検討するため,活性 炭をトレーサーとして油滴内部の対流を観察し た.その結果,図6に示すように,寒天ゲル接



Fig. 3 Autonomous motion of oleic acid droplet.

触直後は左右対称なロール状の対流(図6,白 矢印)が発生していることがわかった.これは、 オレイン酸と水溶液の界面張力が、pH が高い ほど低下するという性質に起因している. つま り、寒天ゲル付近が高pHであるために、その 部分の油水界面張力が下がり、油水界面で低 pH 側に向かって界面流が生じ、その補償流が 滴内に発生したからであると考えられる.多く の場合、その後徐々に片側のロール状対流が大 きくなり, それを前方にして円周方向に運動し 始めた.このとき、片側の対流が大きくなると、 この対流による撹拌効果で亜硫酸ナトリウムの 供給が進み、大きなロール状対流のある方向が 高 pH となるため、その方向に滴内対流が発生 する.この対流が、滴下直後から発生している 寒天ゲルに垂直な方向の対流の効果と相乗し, 図6右図に示す向きの対流となる. この対流は 液滴周囲の水の流れを誘起し、その反作用で油 滴がゲルに押し付けられるようにして図6の左 方向に進行したのだと考えられる. また、油滴



Fig. 4 Change in the droplet position θ .



Fig. 5 Spatiotemporal plot at $\theta = 0$.

が再び通過するまでに溶液の pH は振動反応の 効果により十分に低下するため,油滴近傍には 明確な pH 勾配が存在し続け,運動が持続する と考えられる.

次に,油滴の滴下量を変化させたときの角速 度を図7に示す.このグラフから,油滴の滴下 量が多いほど,油滴の角速度が大きくなること がわかった.滴下量が多いと油滴サイズが大き くなり,油滴の一端が寒天ゲルから遠ざかるた め,寒天ゲルに垂直な方向の界面張力差が大き くなる.界面張力差によって対流が発生してい



Fig. 6 Mechanism for droplet motion by observation of internal convection.



Fig. 7 Relationship between droplet volume and angular velocity.

るため,油滴量が多いと,運動の駆動力である 対流がより発達し,角速度が大きくなったと考 えられる.

4. 現在の研究展開

現在は研究成果を発展させ、オレイン酸を W/O エマルションとした研究を行っている. オレイン酸油滴中にホルムアルデヒドとグルコ ノラクトンを含んだ水溶液をエマルションとし て内包させ、亜硫酸ナトリウムを含んだ寒天上 に置くと図8に示すような運動を示すことがわ かった.

5. 結言

半回分系において,溶液を断続的に撹拌する ことで,pH振動回数を増加させることができ た.この撹拌を油滴の運動に代替させることで, pH連続振動を伴いながら油滴が自律運動する ことがわかった.また,内部対流の観察により, 油滴の運動メカニズムが明らかになった.

謝辞

共に研究を行った佐々木陽子氏(同志社大学 大学院理工学研究科博士前期課程修了)に謝意 を表する.



Fig. 8 Autonomous movement of oleic acid droplet encapsulating W/O emulsion on the agar gel containing Na₂SO₃. (a) Captures of experiment, (b) Trajectory for 20 min (Circle expresses the boundary of agar gel.)

参考文献

- Kovacs K., McIlwaine R.E., Scott S.K., Taylor A.F., pH oscillations and bistability in the methylene glycol –sulfite–gluconolactone reaction, Physical Chemistry Chemical Physics, 9 (2007) 3711–3716. DOI: 10.1039/ B704407K
- [2] Takabatake F., Magome N., Ichikawa M., Yoshikawa K., Spontaneous mode-selection in the self-propelled mo-

<u>外 部 発 表 成 果</u>

口頭・ポスター発表

- 岡本泰直,名和愛利香,山本大吾,塩井 章久,"初期混合状態が chemical wave に及 ぼす影響",西日本非線形研究会 2018 (広島, 口頭発表,2018/6/23).
- 岡本泰直,名和愛利香,山本大吾,塩井 章久,"振動反応を利用した新規化学システ ムの構築~混合状態の検出およびアクティ ブマター~",材料化学システム工学討論会

tion of a solid/liquid composite driven by interfacial instability, The Journal of Chemical Physics, 134 (2011) 114704. DOI: 10.1063/1.3567096

[3] Poros E., Horváth V., Kurin-Csörgei K., Epstein I.R., Orbán M., Generation of pH-oscillations in closed chemical systems: Method and applications, Journal of the American Chemical Society, 133 (2011) 7174– 7179. DOI: 10.1021/ja2010835

2018 (東京, 口頭発表, 2018/8/29-30).

- Yasunao Okamoto, Erika Nawa, Daigo Yamamoto, Akihisa Shioi, "Quantification of mixing state in solutions with chemical waves induced by Belousov-Zhabotinsky reaction", 13th Korea-Japan Symposium on Materials and Interfaces (釜 山, ポスター, 2018/11/21-24), Grand prize 受賞.
- 岡本泰直,名和愛利香,山本大吾,塩井 章久, "Belousov-Zhabotinsky 反応を用いた 混合状態の定量化",化学工学会第84年会 (東京,口頭発表,2019/3/13-15).



17506

微粒子を含む高分子流動のマルチスケールモデリング

Multiscale Modeling of a Polymeric Fluid Containing a Solid Particle



佐藤

援助対象者 Scholarship Student: 佐藤 健 Takeshi SATO

京都大学大学院工学研究科 博士課程後期 2 年 Graduate School of Engineering, Kyoto University, PhD Student (D2) E-mail: sato.takeshi@cheme.kyoto-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader:

山本 量一 Ryoichi YAMAMOTO

教授, Professor E-mail: ryoichi@cheme.kyoto-u.ac.jp

成果の概要

1. 緒言

高分子と固体微粒子の複合材料は、それらの 組み合わせによって、高分子単体からは得られ ない弾性率・引張強度・導電性などの性質を得 ることができる。そのため、このような複合材 料は、工業材料の高機能化に貢献してきた (Larson R.G., 1999). 複合材料を製造する段階 においては、流動中の微粒子の分散・凝集状態 を制御することが重要であるが、材料の組み合 わせの多様性や考慮すべきパラメータの多さか ら、実験のみを用いて分散・凝集状態の最適化 をするには莫大な時間およびコストがかかるこ とは想像に難くない、そこで、コンピュータシ ミュレーションの有効な活用が望まれている.

一方で,対象とする高分子流体自体が複雑流体であり,その流動特性がミクロな構成要素によって決定されること,高分子流体(および高分子鎖)と微粒子の相互作用が自明でないことなどから,シミュレーションによる研究は少な

いのが現状である. そこで,本研究では上記の 問題に計算科学の立場からアプローチするため に,からみあい状態にある高分子溶融体のシ ミュレーション手法として我々のグループで開 発してきた Multi-Scale Simulation (MSS) 法 (Murashima T. and Taniguchi T., 2011)に着目し た.将来的な分散系への応用を目指し,本研究 では, MSS 法を図 1(a)に示すような固体粒子 および壁が含まれる流動プロセスに拡張するこ とを試みた.

2. Multi-Scale Simulation 法

本研究で対象とするからみあい状態にある高 分子溶融体の流動現象を研究する際,大きく分 けて以下の2つの問題が考えられる。

 (i) 高分子の分子量が大きいために、高分子の 緩和時間がマクロレベルの流動の特徴時間 と同程度になりうる.そのため、高分子溶 融体の流動現象を適切に扱うためには、高 分子流体が経験する変形速度の履歴効果を 取り入れなければならない.



 (ii)既存の研究で流動予測に用いられる構成方 程式では、高分子流体のマクロな流動特性 に影響を与える「ミクロレベルの情報」を 直接得ることができない。

そこで、著者らのグループでは、(i)の問題に 対して、図 1(b-i)に示すように流体を粒子要素 に離散化する粒子法を用い、(ii)の問題に対し て、その各流体粒子に図 1(b-ii)に示すような 分子論に立脚した粗視化モデルを埋め込むこと によって Multi-Scale Simulation (MSS)法を開 発し、研究を進めてきた.これまでの研究では、 円柱周りの流動 (Murashima T. and Taniguchi T., 2011)や,急縮小・急拡大流路における流動 (Sato T. et al., 2019)を MSS 法によって解析してきた. しかしながら、図 1(a)のような、壁および流 路内に固体粒子が存在する系の検討はなされて いない.

3. シミュレーション手法

マクロレベルの流体については,流体粒子法 として知られる Smoothed Particle Hydrodynamics; SPH (Monaghan J.J., 2012)を用いて解く. SPH 粒子*i*は,以下の Cauchy の運動方程式に従う.

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}_i}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\rho_i} \nabla \cdot (\boldsymbol{\sigma} - P\boldsymbol{I})|_i + \boldsymbol{F}_i \tag{1}$$

ここで, v_i は速度, ρ_i は密度, σ は応力テンソル, F_i は流動を駆動する外力である.また, Pは圧力であり,以下の状態方程式によって定義する.



Fig. 1 Schematic illustration of the Multi-Scale Simulation.

$$P = c_s^2 \left(\rho - \rho_0 \right) \tag{2}$$

ここで、 c_s は非圧縮性を保障するために設定する音速であり、 ρ_0 は基準の密度である. MSS 法では、式(1)中の応力テンソル σ をミクロレベルのモデルから求める.

ミクロレベルのモデルとしては、土井・滝本 によって開発された Slip-link モデル (Doi M. and Takimoto J., 2003)を用いる. 図 1(b-ii)に示 すように、Slip-link モデルで高分子鎖は、から みあう相手の情報をもつ Slip-link と、1 本の高 分子鎖についてそれらを結んだ Primitive path によって表現される. 各高分子鎖は、レオロジー の分子論 (Doi M. and Edwards S.F., 1986)に基 づく以下の (i) から (iii) の 3 つの運動を行う.

- (i) Primitive path に沿う高分子の拡散運動であるレプテーション運動.
- (ii) Primitive path の伸縮を表す Contour Length Fluctuation; CLF.
- (iii)からみ合いの解放・生成を表す Constraint Renewal; CR.

以上を流体粒子内に用意した全ての高分子鎖に 行わせることで、レオロジー挙動を予測する.

最後に,固体粒子のモデル化について述べる. 本研究においては,固体粒子が高分子鎖の特徴 長さに比べて十分大きい場合について考える. このとき固体粒子は,図2に示すように,時間 発展しない SPH 粒子の集合体として表す.ま た,流体相をF,固体粒子の領域をBとする. 系内全ての壁面においては,滑り無し(壁面に おいて速度ゼロ)の境界条件を課す.SPHでは, ある粒子位置の物理量が影響域内の粒子の物理 量の重み付き平均で表される.そのため,境界



Fig. 2 Schematic illustration of setting the boundary condition.

条件を設定するには、固体粒子を構成する SPH 粒子に仮想的な速度 v_b を設定する必要がある. 特に固体粒子壁面における境界条件について、 本研究では、Morris らによる先行研究(Morris J. et al., 1997)にしたがって v_b を設定した. すな わち、図 2 に示すように、まず、流体粒子 $f(f \in F)$ から境界線までの距離 d_f (円との接点を sとする),および固体を構成する粒子 $b(b \in B)$ から接点 s における接線まで距離 d_b を計算す る. それらを用いて、仮想的な速度を

$$\boldsymbol{v}_b = -(\boldsymbol{d}_b/\boldsymbol{d}_f) \times \boldsymbol{v}_f \tag{3}$$

と設定した. この仮想速度は流体粒子*f*と相互 作用するすべての粒子*b*について決定し, SPH による速度などの物理量の計算を行う.

4. 結果

システムの形状を,図1(a)に示す特徴的な 長さを用いて HR = 2 および LR = 6,に固定し, 外力を印可することで流動を誘起した.まず, 計算の妥当性を確認するために,ニュートン流 体の場合($\sigma = \eta(\kappa + \kappa^{T})/2$, η は粘度, κ は速度 勾配テンソルである)を考えた.図3に,系の 平均速度によって規格化した速度のx成分を示



Fig. 3 Velocity profiles along characteristic lines. In (a), circles are for $x/R \cong 3$, triangles are for $x/R \cong 5$ and diamonds are for $x/R \cong 6$. In (b), circles are for $y/R \cong 2$ and diamonds are for $y/R \cong 3.5$.

す. 図 3(a) は図 1(a) の 1 から 3, 図 3(b) は図 1(a) の 4 および 5 の線上の速度に対応する. 先 行研究(Ellero M. and Adams N., 2011)とは, レイノルズ数および解像度に対応するシステム サイズの違いから定量的な比較はできないが, 定性的に一致する速度プロファイルを得た. こ の結果をもって用いた境界条件の実装は妥当で あるとし, MSS による解析へと進んだ.

高分子の分子量に相当するパラメータである 平衡時のからみあい数 Z_{eq} ($Z_{eq} \equiv MM_{e}, M$ は 高分子の分子量, M_eはからみあい点間分子量) を Z_{ea} = 10 と設定して MSS による計算を行っ た. 図4に結果を示す. 図4(a)は,(i)初期状 態および(ii) t/t_e = 500(t_e は単位時間である) での SPH 粒子の位置である. 図 4(a-ii) から, SPH 粒子が均一な位置関係を保ったまま計算 できていることが分かる.また、図4(b)に示 した速度分布の図から、MSS を用いても定性 的に正しい速度分布を得られることを確認し た. 最後に, 図4(c)に流動中の高分子鎖の状 態を示す. 壁および固体粒子が系内に存在する ことで、流動はせん断変形と伸長変形が組み合 わさった複雑なものとなる.これは、高分子鎖 の配向状態にも影響を与えている.このように, 高分子流体に固体粒子を含んだ系は、内部構造 を有する高分子流体自体の複雑さに加えて、固 体粒子との相互作用を正しく捉える必要がある ため、1つ1つの要素を慎重に考えていかなけ ればならない.

5. 結論および今後の展望

本研究では、我々のグループで開発してきた Multi-Scale Simulation 法によって、平板間に固 体粒子が拘束された系を解析することを可能と した、コンピュータの高性能化に伴い、将来的 には、物質科学の分野のみならず産業プロセス でも、このようなマルチスケールな解析が重要 な役割を担うと考えられる。

そのことを踏まえて今後は, shear-thickening などの複数粒子が関わる現象にアプローチして いきたい. また, 固体粒子が高分子鎖の特徴長



Fig. 4 Results of the MSS. (a) Flow profiles at typical times: (i) t = 0 and (ii) $t/\tau_e = 500$. (b) Magnitude of velocity. (c) Snapshots of the superimposed conformation of all the polymer chains for two typical points.

さと比較して同等程度の場合,本研究とは異な るアプローチ(ミクロモデルの改良)が必要に なる.このような課題をひとつずつ乗り越えて いくことで,「ミクロな構造からの物質設計」 という目標に向かって進んでいきたいと考えて いる.

参考文献

- Doi M., Edwards S.F., The Theory of Polymer Dynamics, Oxford University Press, 1986.
- Doi M., Takimoto J., Molecular modelling of entanglement, Philosophical Transactions of the Royal Society A, Mathematical, Physical, and Engineering sciences, 361 (2003) 641–652. DOI: 10.1098/rsta.2002.1168
- Ellero M., Adams N., SPH simulations of flow around a periodic array of cylinders confined in a channel, International Journal for Numerical Methods in Engineering,

86 (2011) 1027-1040. DOI: 10.1002/nme.3088

- Larson R.G., The Structure and Rheology of Complex Fluids, Oxford University Press, New York, 1999, Chapter 6.
- Monaghan J.J., Smoothed particle hydrodynamics and its diverse applications, Annual Review of Fluid Mechanics, 44 (2012) 323–346. DOI: 10.1146/annurev-fluid-120710-101220
- Morris J., Fox P., Zhu Y., Modeling low Reynolds number incompressible flows using SPH, Journal of Computational Physics, 136 (1997) 214–226. DOI: 10.1006/ jcph.1997.5776
- Murashima T., Taniguchi T., Multiscale simulation of historydependent flow in entangled polymer melts, Europhysics Letters, 96 (2011) 18002. DOI: 10.1209/0295-5075/96/18002
- Sato T., Harada K., Taniguchi T., Multiscale simulations of flows of a well-entangled polymer melt in a contraction– expansion channel, Macromolecules, 52 (2019) 547– 564. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b00649

研究者育成 成果報告 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT



17507

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

Development of Softmaterials Based on Electrostatic Repulsion between Inorganic Nanosheets



佐野 航季

援助対象者 Scholarship Student: 佐野 航季 Koki SANO

東京大学大学院工学研究科 博士課程 3 年 School of Engineering, The University of Tokyo, PhD Student (D3) E-mail: sano@macro.t.u-tokyo.ac.jp

研究指導者 Academic Leader:

相田 卓三 Takuzo AIDA 教授, Professor

E-mail: aida@macro.t.u-tokyo.ac.jp

成果の概要

1. 緒言

動物の関節軟骨は高密度の負電荷を帯びた高 分子で構成され、高分子間の静電反発力によっ て、高い耐荷重性と低摩擦性が実現されてい る^[1]. これに触発され、2016年に石田、相田 らはソフトな構造材料の設計において反発力の 利用というコンセプトを初めて導入し、負電荷 を帯びた酸化チタンナノシート(図 1a)^[2]を 内包した力学的異方性ヒドロゲルの作製に成功 した^[3]. このヒドロゲルはナノシート間に働く 静電反発力のために、シート面に対して垂直方 向には硬い一方,平行方向には変形しやすい. この特異な性質のために免震材料や人工軟骨へ の応用が期待されるが、上記先行研究において 力学的異方性パラメータ(縦方向と横方向の弾 性率の比)は3程度と他の研究(世界最大の力 学的異方性パラメータは約15)に比べても小 さく,静電反発力が本来持つ潜在能力を充分に 発揮できていなかった^[4].一方.著者はこの研

究において,酸化チタンナノシート水分散液中 には剥離過程で生じる余剰イオンが含まれてお り、これらのイオンがナノシート間に働く静電 反発力を著しく遮蔽していることを偶然発見し た^[5].この余剰イオンを遠心分離操作によって 取り除くとシート間に働く静電反発力は劇的に 増大し、シート間距離が数百ナノメートルま で広がる結果,水分散液は鮮やかな構造色を 示す^[5]. この挙動は Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 理論によって定量的に説明 可能であり、この事実はナノシート間に働く静 電反発力を戦略的に増大する指針を提供する ^[6]. そこで本研究では、DLVO 理論から導かれ る(1)系の余剰イオン除去及び(2)系の誘電 率の増大という2つの合理的な戦略を用いるこ とで、 ヒドロゲル中でナノシート間に働く静電 反発力を最大化し、ゲルの力学的異方性パラ メータの増大を目指した^[7].

2. 結果と考察

まず,先行研究^[5]と同様に遠心分離操作を





Fig. 1 (a) Schematic structures of a negatively charged titanate nanosheet (left) and its quaternary ammonium (Q^+ , Me_4N^+) counterion (right). (b) Synthesis of the anisotropic hydrogels using aqueous dispersions of as-prepared (left) or washed (right) titanate nanosheets. *B* indicates the magnetic field vector. Adapted with permission from [7].

繰り返すことによって、第1の戦略である酸化 チタンナノシート水分散液の余剰イオン除去を 行なった(図1b,i). この操作前及び操作後の ナノシート水分散液に対して、モノマーとして 6 wt%のN,N-dimethylacrylamide を、架橋剤と して 0.06 wt%のN,N'-methylenebis(acrylamide) を、光重合開始剤として 0.08 wt%の 2,2diethoxyacetophenone を添加し、ナノシートの 最終濃度が 0.8 wt% となるように調製した. こ の混合液 1.2 mLを直方体容器(10 mm × 10 mm)に入れ、10 テスラの磁場を 30 分間 印加することでナノシートを一軸配向させた (図 lb, ii). その後,磁場中にて超高圧紫外線 ランプを 30 分間照射することで光開始ラジカ ル重合を行い,静電反発力を内包した異方性ヒ ドロゲルを手に入れた(図 lb, iii). 余剰イオ ン除去前のナノシート水分散液から作製したゲ ルがナノシートの配向に由来する異方的な白色 散乱を示すのに対して(図 2a),余剰イオン除 去後のナノシート水分散液から作製したゲルは 異方的な構造色を示す(図 2c).

次に、力学物性を調べるために、得られた異



Fig. 2 (a, c) Scheme and optical images of the anisotropic hydrogels ([TiNS] = 0.8 wt%) prepared from aqueous dispersions of (a) as-prepared TiNSs ([Q⁺OH⁻] = 5 mM) and (c) washed TiNSs ([Q⁺OH⁻] = 0.3 mM). (b, d) Strainstress curves of the anisotropic hydrogels ([TiNS] = 1.2 wt%) with (b) as-prepared and (d) washed TiNSs upon orthogonal (navy) and parallel (magenta) compressions to the cofacially oriented TiNS plane. Elastic moduli (*E*) of the hydrogels were obtained at strain = 20% upon orthogonal (E_{\perp}) and parallel (E_{\parallel}) compressions with respect to the cofacially oriented TiNS plane. Adapted with permission from [7].

方性ヒドロゲル(ナノシート濃度:1.2 wt%) の圧縮試験をナノシートに垂直方向及び水平方 向に対して行った.その結果,余剰イオン除去 前のゲルにおける垂直方向及び水平方向の接線 弾性率(E_{\perp} 及び E_{\parallel})はそれぞれ,13 kPa及び 4.2 kPaであり,異方性パラメータ(E_{\perp}/E_{\parallel})は3.0 であった(図2b).一方,余剰イオン除去後の ゲルでは, E_{\perp} は13 kPaから66 kPaへと大幅に 増大したのに対して, E_{\parallel} は3.7 kPaであり顕著 な変化は観測されなかった(図2d).ナノシー トに対して垂直方向のみ弾性率が増加したとい う事実は,ナノシート間に働く静電反発力の増 強がその方向にしか起こらないという事実と合 致する.余剰イオン除去による静電反発力の増 大の結果,異方性パラメータ(*E*_⊥/*E*_{//})は3.0 から実に18へと大幅に増加することとなった. 同様の力学的異方性の増大はレオロジー測定に よっても確認している.

最後に, 第2の戦略である, 系の誘電率を上 昇させることで静電反発力を増大し, ヒドロゲ ルの力学的異方性を更に高めることを目指し た. 具体的には, 従来モノマーとして用いてい た N,N-dimethylacrylamide (ゲルの比誘電率は 35.8)の替わりにより高い誘電率を示すモノ マーである N-(2-hydroxyethyl)acrylamide (ゲル の比誘電率は 42.9) や acrylamide (ゲルの比誘 電率は 47.1)を用いて同様にヒドロゲルを作製 し, 圧縮試験を行った. その結果, 得られたヒ



Fig. 3 Strain-stress curves of the anisotropic hydrogels prepared from three kinds of acrylamide-derived monomers with washed TiNSs ([TiNS] = 1.2 wt%) upon orthogonal (navy) and parallel (magenta) compressions to the cofacially oriented TiNS plane. Elastic moduli (*E*) of the hydrogels were obtained at strain = 20% upon orthogonal (E_{\perp}) and parallel (E_{\parallel}) compressions with respect to the cofacially oriented TiNS plane. Adapted with permission from [7].

ドロゲルの力学的異方性パラメータはそれぞれ 51 と 85 であり,世界最大値(約 15)を大きく 上回る結果となった(図 3).更に,より高い 異方性パラメータを有するヒドロゲルは幅広い 周波数領域にて優れた免震性能を示すことも明 らかとなった^[7].

3. 結言

著者らは, DLVO 理論から導かれる 2 つの合 理的な戦略を用いることで酸化チタンナノシー ト間に働く静電反発力を最大化し,世界最大の 力学的異方性パラメータを有するヒドロゲルの 作製に成功した^[7].本研究は,材料科学分野で は今まで積極的に利用されてこなかった静電反 発力を活用するための一般的な戦略を提示す る.これらの知見は,革新的な機能性材料を設 計する際の有力な指針になると期待される.

参考文献

 Scott J.E., Elasticity in extracellular matrix 'shape modules' of tendon, cartilage, etc. A sliding proteoglycanfilament model, The Journal of Physiology, 533 (2003) 335–343. DOI: 10.1113/jphysiol.2003.050179

- [2] Sasaki T., Watanabe M., Hashizume H., Yamada H., Nakazawa H., Macromolecule-like aspects for a colloidal suspension of an exfoliated titanate. Pairwise association of nanosheets and dynamic reassembling process initiated from it, Journal of The American Chemical Society, 118 (1996) 8329–8335. DOI: 10.1021/ja960073b
- [3] Liu M., Ishida Y., Ebina Y., Sasaki T., Hikima T., Takata M., Aida T., An anisotropic hydrogel with electrostatic repulsion between cofacially aligned nanosheets, Nature, 517 (2015) 68–72. DOI: 10.1038/ nature14060
- [4] Sano K., Ishida Y., Aida T., Synthesis of anisotropic hydrogels and their applications, Angewandte Chemie International Edition, 57 (2018) 2532–2543. DOI: 10.1002/anie.201708196
- [5] Sano K., Kim Y.S., Ishida Y., Ebina Y., Sasaki T., Hikima T., Aida T., Photonic water dynamically responsive to external stimuli, Nature Communications, 7 (2016) 12559. DOI: 10.1038/ncomms12559
- [6] Verwey E.J.W., Overbeek J.T.G., Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [7] Sano K., Arazoe Y.O., Ishida Y., Ebina Y., Osada M., Sasaki T., Hikima T., Aida T., Extra-large mechanical anisotropy of a hydrogel with maximized electrostatic repulsion between cofacially aligned 2D electrolytes, Angewandte Chemie International Edition, 57 (2018) 12508–12513. DOI: 10.1002/anie.201807240

外部発表成果

論文発表

- Sano K., Arazoe Y.O., Ishida Y., Ebina Y., Osada M., Sasaki T., Hikima T., Aida T., Extra-large mechanical anisotropy of a hydrogel with maximized electrostatic repulsion between cofacially aligned 2D electrolytes, Angewandte Chemie International Edition, 57 (2018) 12508–12513. DOI: 10.1002/anie.201807240
- Zhou W., Umezawa N., Ma R., Sakai N., Ebina Y., Sano K., Liu M., Ishida Y., Aida T., Sasaki T., Spontaneous direct band gap, high hole mobility,

and huge exciton energy in atomic-thin TiO_2 nanosheet, Chemistry of Materials, 30 (2018) 6449–6457. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b02792

 佐野 航季, 無機ナノシートからなる動的 フォトニック結晶とその時空間に渡る配向 波, Colloid & Interface Communication, 43 (2018) 44-47.

口頭・ポスター発表

 佐野 航季,石田 康博,相田 卓三, "異方性 ナノコロイドの時空間的集合構造制御", 2018年度関東高分子若手研究会(Tokyo, Mar. 2, 2019). 研究者育成 成果報告 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

17508

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

Pharmaceutical Inhaled Particle Design by Acoustically Mixing System Based on Vibrational Spectroscopy and Chemometrics



田仲 涼眞

援助対象者 Scholarship Student: 田仲 凉眞 Ryoma TANAKA

武蔵野大学大学院薬科学研究科 博士課程後期1年 Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Musashino University, PhD Student (D1) E-mail: g1878005@stu.musashino-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader:

大塚 誠 Makoto OTSUKA

教授, Professor E-mail: motsuka@musashino-u.ac.jp

成果の概要

1. 背景・目的

医薬品の投与剤形の中でも,吸入剤はβ2ア ゴニストやステロイド、インスリンなど、肺/ 気管支への局所作用や全身作用を目的としてい る製剤であり、デバイスに充填された有効成分 (API) を患部へ効率的に送達させるための粒 子設計が望まれている。特に吸入粉末剤 (DPI) は小型で携帯しやすいものが多く、自己の呼気 力によりエアロゾル化するため、吸気との同調 が簡便であるとされる. さらに環境問題になっ ているフロンガスを使用しないため、患者だけ でなく環境にも優しい製剤である.理想的な DPIは、オーダードミクスチャー (OM) と呼 ばれる粒子の複合モデルを形成する. これは 60-90 µm のキャリア粒子の表面に、1-5 µm の API を吸着させる形態であり,吸入時に慣性に より API のみが分離することで肺内へ送達す る (Steckel H. et al., 1997). OM 形成のためには、

マテリアル粒子に対して非侵襲的かつ効率的な 均一混合を行う必要がある.また製造法やデバ イスの特性によって臨床での作用が大きく異な るため,製剤としての総括的な評価や安定した 生産システムの構築が必須とされる.

医薬品製造における混合工程とは、原薬の均 一性だけでなく、滑沢剤や結合剤、崩壊剤など の機能性添加剤の分布を通して溶解性や安定性 などの製剤特性に著しい影響を与える重要な工 程である.混合と聞くと一見シンプルな操作に 思われがちであるが、異なる粒度分布や吸湿性 を持つ粉粒体は理論的に扱いにくい特性を備え ており、古くから現在に至るまで、非常に多く 研究が行われている(Otsuka M. et al., 2004). その新しい技術として開発されたのが共振音響 混合法(図 1, RAMT, Resodyn)であり、加 速度及び周波数を制御した縦振動を発生させる ことで高速の均一混合を実現する(Asachi M. et al., 2018).しかしその具体的な混合メカニズ ムは解明されておらず、そのことに起因して医





Fig. 1 Hypothesized mixing mechanism by RAMT.

薬品製造工程への適用は実現していない.

本研究では RAMT を応用し, DPI のための 粒子設計を行った.数値シミュレーションによ る混合条件の最適化後,その条件にて実験を行 い,得られた粒子の形態や均一性,またデバイ スと合わせて経肺吸入特性を測定した.そして RAMT の混合メカニズムを考察することで, 製薬業界における有用性を評価した.

2. 研究成果

2.1 条件最適化と一般法との比較

当初は RAMT に関する報告が少なく,その メカニズムはもちろん,混合処理後にどのよう な試料が得られるのかも不明であった.従って, まず初めに数値シミュレーションを用いて粉体 混合における条件の最適化を行った.その後, RAMT と一般的な V 型混合法で試料を調製し, 得られた試料について比較検討を行った (Tanaka R. et al., 2016).

RAMT について設定できるパラメーターは 振動の加速度と周波数である.最適な設定値の 推定を行うため,RAMTの振幅,振動の速度, ならびに粉体粒子の投げ上げの高さを算出し, その結果をもとにデザインスペースを構築し た.得られたデザインスペースと検証試験によ り,加速度は980 m/s²,周波数は60 Hz とする のが最も良い条件であることが分かった.

V型混合法との比較試験では、キャリアとして吸入剤用乳糖一水和物(98 wt%, DFE)

pharma), APIとして微粉砕されたテオフィリン(2 wt%, Shizuoka Caffeine)を用いて,低含量製剤の均一性試験を行った.混合後試料は,赤外イメージングシステム(PerkinElmer)による視覚的定性評価と,高速液体クロマトグラフィー(HPLC, Shimazu)による定量評価を実施した.その結果,RAMTはV型混合法と比較し,900倍の速さで均一混合を実現した.また,混合処理前後の粒度分布を測定することで,RAMTは粒子に対して非侵襲的であることが明らかとなった.

 2.2 吸入デバイスと組み合わせた DPI の評価 本研究では大和製罐株式会社と共同による吸 入デバイスを開発し(図2, Takahashi N. et al., 2017), そこに封入する API 粒子を合わせて評 価することで, DPI の製剤設計を行った(Tanaka



Fig. 2 Drug-containing integrated device.
R. et al., 2018).

モデル製剤は Advair[®] 250Diskus[®] (AD, GSK) とし,処方内容を合わせて2種類の吸入剤用乳 糖 一 水 和 物 (LA, 82.8 wt%, 14.6 wt%, DFE pharma), サルメテロールキシナホ酸塩 (SX, 0.6 wt%, Aarti Industries) 及びフルチカゾンプロ ピオン酸エステル (FP, 2 wt%, Aarti Industries) を用いた.得られた混合粉末に関して安息角測 定法による流動性評価, HPLC による製剤均一 性評価を行うことで、混合時間が150s以降の とき、ADと同等以上の結果が得られることを 確認した. その後, 走査型電子顕微鏡 (JEOL) とラマン分光イメージング (Nanophoton) によ り粒子形態の評価、また試料とデバイスを組み 合わせ、アンダーセンカスケードインパクター (Copley) を用いた In vitro における吸入特性評 価を実施した.

結果として、試料はADと同様、キャリア粒 子の表面にAPIs が吸着し、OMの形成が確認 された(図3). さらに得られた空気力学的粒 度分布、デバイスからの薬剤排出率、Fine Particle Fraction はすべてADと有意な差がない ことが分かった. 混合中、キャリア粒子同士は 重力やブラウン運動(拡散)の影響を受けやす いため、吸着を維持できない.一方、APIs は、 van der Waals 力によりキャリア粒子へ吸着す る. RAMT では高速振動により粉体粒子の投 げ上げを繰り返し、無重力下で混合を行うこと が推察されるため、スケールアップ検討の不要 となる混合が実現できる.つまり、最適な吸入 剤にとって粒子サイズを選択することで OM 形成が維持されると結論した.

2.3 RAMT を用いた生産システムの構築

RAMT の実用的な製造工程への適用のため, 実践と規制導入が模索されている Process Analytical Technology (PAT) 適用と Quality by Design アプローチの実現を試みた. そのツー ルのひとつとして近赤外分光法 (NIR) を利用 し, 非破壊・非接触による測定を試みた (Tanaka R. et al., 2017).

組成成分は無水乳糖(LA, DFE Pharm), バ レイショデンプン(PS, Kosakai Pharm), テオ フィリン(TH, Shizuoka Caffeine)とした.30 種はランダムな組成で検量モデル用とし,4種 は標準処方に基づき調製し,モニタリング用と した.Micro NIR(JDSU)によりNIRスペクト ルを取得後,部分最小二乗回帰法と組み合わせ



Fig. 3 (A) Raman spectra of SX (green), FP (blue), and LA (red). (B) Raman imaging of RAMT sample at 150 s.



Fig. 4 Quantitative predictions of LA (\diamondsuit diamonds), PS (\bigtriangleup triangles) and TH (\bigcirc circles) as a function of the RAMT time.

ることで組成成分量に関する検量モデルを構築 した(LA: r² = 0.939, PS: r² = 0.947, TH: r² = 0.968). 構築されたモデルに基づく RAMT モニタリングの結果,各成分の定量的な均一性 の推移を評価し,わずか12秒で粒子に対し非 侵襲で理想的な均一混合を実現した(図4).

3. 総括

本研究により, RANT は DPI の製造工程に おいて有用であり,効果的な働きをすることが 示された.また近年では,医薬品連続生産シス テムの導入に伴い,低含量製剤のプレミックス における均一性などが問題視されているが, RAMT のように高速かつ非侵襲的な粉体混合 技術は重要な役割を示すだろう.非常にセンシ ティブな試料にも有効である本技術は,DPI 開 発やその他医薬品開発への適用が期待される.

参考文献

- Asachi M., Nourafkan E., Hassanpour A., A review of current techniques for the evaluation of powder mixing, Advanced Powder Technology, 29 (2018) 1525–1549. DOI: 10.1016/j.apt.2018.03.031
- Otsuka M., Yamane I., Matsuda Y., Effects of lubricant mixing on compression properties of various kinds of direct compression excipients and physical properties of the tablets, Advanced Powder Technology, 15 (2004) 477– 493. DOI: 10.1163/1568552041270563
- Steckel H., Müller B.W., In vitro evaluation of dry powder inhalers II: influence of carrier particle size and concentration on in vitro deposition, International Journal of Pharmaceutics, 154 (1997) 31–37. DOI: 10.1016/ S0378-5173(97)00115-4
- Takahashi N., Nakamura Y., Otsuka M., Tanaka R., Powder inhalant, inhaler and method for producing powder inhalant, JP Patent, (2017) PCT/JP2016/077132, WO2017/047650.
- Tanaka R., Takahashi N., Nakamura Y., Hattori Y., Ashizawa K., Otsuka M., In-line and real-time monitoring of resonant acoustic mixing by near-Infrared spectroscopy combined with chemometric technology for process analytical technology applications in pharmaceutical powder blending systems. Analytical Sciences, 33 (2017) 41–46. DOI: 10.2116/analsci.33.41
- Tanaka R., Takahashi N., Nakamura Y., Hattori Y., Ashizawa K., Otsuka M., Performance of an acoustically mixed pharmaceutical dry powder delivered from a novel inhaler, International Journal of Pharmaceutics, 538 (2018) 130–138. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2018.01.001
- Tanaka R., Takahashi N., Nakamura Y., Hattori Y., Ashizawa K., Otsuka M., Verification of the mixing processes of the active pharmaceutical ingredient, excipient and lubricant in a pharmaceutical formulation using a resonant acoustic mixing technology, RSC Advances, 6 (2016) 87049–87057. DOI: 10.1039/C6RA16209F

外部発表成果

論文発表

 Tanaka R., Kojima K., Hattori Y., Ashizawa K., Otsuka M., Audible acoustic emission data analysis for active pharmaceutical ingredient concentration prediction during tableting processes, International Journal of Pharmaceutics, 548 (2018) 721–727. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2018. 07.028

2. Tanaka R., Hattori Y., Horie Y., Kamada H.,

Nagato T., Otsuka M., Characterization of amorphous solid dispersion of pharmaceutical compound with pH-dependent solubility prepared by continuous-spray granulator, Pharmaceutics, 11 (2019) 159. DOI: https://doi.org/10.3390/ pharmaceutics11040159

口頭・ポスター発表

- Tanaka R., Hattori Y., Ashizawa K., Otsuka M., "Built-in quality of cocrystal between indomethacin and saccharin at high shear granulation process", American Association of Pharmaceutical Scientists 2018 PharmSci 360 (DC, USA, Nov. 4–7, 2018) M1130-10-073.
- Tanaka R., Saida Y., Hattori Y., Ashizawa K., Otsuka M., "Cocrystal engineering for dry powder inhalation using spray freeze drying technology", The 6th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials and the 54th Summer Symposium on Powder Technology (Okayama, Japan, Jul. 9–12, 2018) P-A-17.
- 田仲 涼眞,服部 祐介,芦澤 一英,佐々木 哲朗,大塚 誠, "分光学的手法によるテオ

フィリン・シュウ酸共結晶吸入剤の高湿度 下結晶多形転移の評価",平成 30 年度生体 医歯工学共同研究拠点成果報告会(Tokyo, Mar. 8, 2019) P003.

- 4. 堀江 有薫,田仲 涼眞,小川 達也,鎌田 人志, 長門 琢也,服部 祐介,大塚 誠,"連続直接 顆粒化装置(SGR)を用いた固体分散体顆 粒の調整",第 35 回製剤と粒子設計シンポ ジウム (Shiga, Oct. 25–26, 2018).
- 5. 田仲 涼眞,服部 祐介,芦澤 一英,大塚 誠, "撹拌造粒プロセス中における医薬品原薬の 共結晶形成と挙動解析",日本薬剤学会 33 年会(Shizuoka, May 30–Jun. 1, 2018) P1–37.
- 斎田 雄基,田仲 涼眞,照喜名 孝之,服部 祐介, 芦澤 一英,大塚 誠, "吸入剤への応 用を目指した粒子径および放出制御可能な 中空性 PLGA/ ゼラチン複合体マイクロス フェアの開発",日本薬剤学会33年会 (Shizuoka, May 30–Jun. 1, 2018) P3–33.
- 堀江 有薫,田仲 涼眞,小川 達也,鎌田 人志, 長門 琢也,服部 祐介,芦澤 一英,大塚 誠.
 SGR による難溶性薬物の溶解性改善と高含 有化を目指した固体分散体顆粒の調製.日 本薬剤学会 33 年会 (Shizuoka, May 30–Jun. 1, 2018) P3–25.

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



17509

研究者育成 成果報告

難水溶性薬物の溶解性向上を指向した機能性粉体調製

Preparation of Functional Powder for Improving Solubility of Poorly Water-Soluble Drug



藤森 美孝

援助対象者 Scholarship Student: 藤森 美季 Miki FUJIMORI

大阪薬科大学 薬学博士課程 3 年 Osaka University of Pharmaceutical Sciences, PhD Student (D3) E-mail: e16052@gap.oups.ac.jp

研究指導者 Academic Leader:

戸塚 裕一 Yuichi TOZUKA 教授, Professor E-mail: ytozuka@gly.oups.ac.jp

成果の概要

1. 背景

近年,多くの医薬品候補化合物が難水溶性薬物であり,それらは消化管での溶解性が低く, 十分な薬理効果を示す薬物量が体内に吸収されない. 我々はこれまでに,α-Glycosyl Stevia (Stevia-G)を用いてこの難溶性薬物の溶解性を改善してきた.これまでの検討において, Stevia-G は弱い界面活性作用を有し,ミセル様 の会合体を形成することを明らかにされてきた (Uchiyama H. et al., 2011). さらに,薬物と Stevia-Gの2成分系に3成分目として界面活性 剤を添加することで,2成分系に比べ薬物の高い溶解性が得られ,それがStevia-Gと界面活 性剤の間での混合ミセルによるものであること も報告している(Fujimori M. et al., 2017).しかし,その詳細については明らかでない.

2. 本研究の目的と意義

本研究の目的は、炭化水素の長さが異なる同

じ極性頭部を有するアルキル界面活性剤と Stevia-Gの混合ミセル形成を複数の方法で評価 し,Stevia-Gと界面活性剤で形成する混合ミセ ルへの炭素鎖の長さの影響を検討することであ る.さらに,Stevia-Gと界面活性剤の混合ミセ ルにおける相互作用を評価し,その混合ミセル による薬物の可溶化メカニズムの解明を試み た.本研究によるStevia-Gと界面活性剤によ る難溶性薬物の溶解性改善効果に加えて, Stevia-Gと界面活性剤間の相互作用に関する熱 力学的な理解は,製薬・食品会社で問題となっ ている難溶性有効成分の商品開発への応用が期 待される.

3. 研究成果

3.1 熱力学的パラメーターの算出

使用した界面活性剤は炭素鎖数が14,16, 18のトリメチルアンモニウムクロライド (C_nTAC) C₁₄TAC, C₁₆TAC, C₁₈TAC で あ る. Stevia-G と C_nTAC の相互作用パラメーターは, 混合ミセル系の評価として一般的に使用されて





Fig. 1 The CMC values of Stevia-G- C_n TAC mixed system (1) C_{14} TAC, (2) C_{16} TAC and (3) C_{18} TAC systems obtained from fluorescence probe methods as a C_n TAC of the mole fraction of C_n TAC in the bulk solution in water. The ideal values of CMC (solid red line) were calculated from Clint's equation.

いる Regular solution model の Rubingh 式により 算出した(Rubingh D.N., 1979). なお, Critical micelle concentration(CMC)は, Pyrene 水溶液 を調製し, 蛍光分光光度計を用いて Pyrene の 蛍光スペクトルを測定した(励起波長 330 nm, 蛍光波長 384 nm). Pyrene の強度変化から CMC を算出した.

それらの CMC の理想値は Clint の式から求 め, それらと実測値を合わせて図1 に示す.

Stevia-GとC_nTACを混合したすべてのサン プルにおいて実測のCMCは理想値よりも低 かった.これらの値を用いて相互作用パラメー ター(β)を算出した.使用したRubinghモデ ルでは2種の界面活性剤が相互作用している場 合,相互作用パラメーターである β の値が負を 示すことが報告されている(Kakehashi R. et al., 2004).表1に本実験により得られた相互作用 パラメーターを示す. β 値は、すべて負の値を 示し、Stevia-GとC_nTACの分子間における相 互作用が示唆された.また β 値は小さいほど相 互作用が大きいことを示し、Stevia-Gとの相互

Table 1 Interaction Parameters of the Micellization of Stevia-G/C_nTAC Mixed System in Aqueous Solution.

α_{CnTAC}	C ₁₄ TAC	C ₁₆ TAC	C ₁₈ TAC
0.2	-4.780	-6.064	-7.203
0.4	-3.443	-6.407	-7.007
0.6	-4.479	6.215	-6.963
0.8	-4.014	3.228	-7.113

作用は $C_{18}TAC > C_{16}TAC > C_{14}TAC の順である$ ことが明らかとなった.

3.2 溶解度試験

難溶性のモデル薬物として Rebamipide を用 いた. Rebamipide 50 mg, Stevia-G と C_nTAC を

Table 2 Values of MSR, K_m and log K_m of Single and Mixed Stevia-G/C_nTAC in Aqueous Solution.

MSR	$K_{\rm m} \times 10^5$	$\log K_{\rm m}$			
Steia-G/C ₁₄ TAC					
0.0066	0.0390	3.59			
0.0106	0.1696	4.22			
0.0139	0.3106	4.49			
0.0193	0.8371	4.92			
0.0243	1.1953	5.07			
0.0310	1.4507	5.16			
Steia-G/C ₁₆ TAC					
0.0066	0.0390	3.59			
0.0109	1.2246	5.08			
0.0143	2.3783	5.37			
0.0236	6.1562	5.78			
0.0506	3.6058	5.55			
0.0759	10.574	6.02			
Steia-G/C ₁₈ TAC					
0.0066	0.0390	3.59			
0.0067	0.2185	4.34			
0.0121	0.6802	4.83			
0.0262	2.2166	5.34			
0.0555	8.8276	5.94			
0.0819	8.9302	5.95			
	MSR Steia-G/0 0.0066 0.0106 0.0139 0.0139 0.0243 0.0243 0.0310 Steia-G/0 0.0066 0.0109 0.0143 0.0236 0.0506 0.0759 Steia-G/0 0.0066 0.0067 0.0066 0.0067 0.0121 0.0262 0.0555 0.0819	MSR $K_{\rm m} \times 10^5$ Steia-G/C ₁₄ TAC 0.0066 0.0390 0.0106 0.1696 0.0139 0.3106 0.0193 0.8371 0.0243 1.1953 0.0310 1.4507 Steia-G/C ₁₆ TAC 0.0066 0.0109 1.2246 0.0143 2.3783 0.0236 6.1562 0.0506 3.6058 0.0759 10.574 Steia-G/C ₁₈ TAC 0.0066 0.0390 0.02185 0.0066 0.0390 0.0236 5.1562 0.0506 3.6058 0.0759 10.574 Steia-G/C ₁₈ TAC 0.0066 0.0390 0.0067 0.2185 0.0121 0.6802 0.0262 0.0262 2.2166 0.0555 8.8276 0.0819 8.9302			

各濃度で精製水 25 mL に添加し, 37°C で 24 時間のインキュベーションを行った. その後, 0.2 μ m のフィルーター処理を行い, Rebamipide の溶解度を測定し, Molar solubilization ratio (MSR), ミセル - 水分配係数 (K_m)を算出した. 各添加剤濃度における Rebamipide の見かけの溶解度をプロットすると直線的に増加した. この直線の傾きの値は MSR を示し, この値から K_m を求めた. 表 2 に MSR と K_m , log K_m を示す.

モル分率が 0.2 から 0.6 において, 各 C_nTAC の K_m を比較すると $C_{16}TAC$ の K_m が最も高い 値を示した. これは $C_{16}TAC$ が最も可溶化効果 が大きいことを示す. また, モル分率が 0 ~ 1.0 の範囲での Stevia-G/ $C_{16}TAC$ と Stevia-G/ $C_{18}TAC$ の log K_m の 平均値を比較すると Stevia-G/ $C_{18}TAC$ の平均値の方が低い値を示す. これは Stevia-G/ $C_{18}TAC$ のミセルにおける Rebamipide の可溶化効果が, 親水部分の立体障害によって 抑えられたことに起因する.

3.3 結論

Rubingh モデルを用いた評価から Stevia-G と 各 C_nTAC の間には相互作用が確認され,両者 の間で複合体の形成が示唆された. Stevia-G と C_nTAC の混合系において,相互作用は C₁₈TAC > C₁₆TAC > C₁₄TAC の順であったが,可溶化効果が最も大きかったのは Stevia-G/

外部発表成果

論文発表

 Uchiyama H., Srivastava A., Fujimori M., Tomoo K., Nakanishi A., Tandia M., Kadota K., Tozuka Y., Investigation of physiological properties of transglycosylated stevia with cationic surfactant and its application to enhance the solubility of rebamipide, The Journal of Physical Chemistry B, 122 (2018) 10051–10061. DOI: 10.1021/acs. jpcb.8b07515 C_{16} TAC であった. これは Stevia-G/ C_{18} TAC に おいては親水部分の立体障害が生じるためであ ると考えられる.また,Stevia-G に界面活性剤 を添加すると CMC が著しく低下する.この効 果により Stevia-G との二成分製剤よりも体内 での消化管液などによる希釈の影響を受けにく い製剤設計が可能である.

参考文献

- Fujimori M., Kadota K., Tozuka Y., Mixed micelle system produced by interaction between transglycosylated stevia and an ionic surfactant improves dissolution profile of mefenamic acid, Journal of Pharmaceutical Sciences, 106 (2017) 1117–1123. DOI: 10.1016/j.xphs.2016.12. 024
- Kakehashi R., Shizuma M., Yamamura S., Takeda T., Mixed micelles containing sodium oleate: the effect of the chain length and the polar head group, Journal of Colloid and Interface Science, 279 (2004) 253–258. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.06.044
- Rubingh D.N., in: Mittal K.L. (ed.), Solution Chemistry of Surfactants, Plenum Press, New York, 1979, Vol. 1, pp. 337–354.
- Uchiyama H., Tozuka Y., Asamoto F., Takeuchi H., Fluorescence investigation of a specific structure formed by aggregation of transglycosylated stevias: Solubilizing effect of poorly water-soluble drugs, European Journal of Pharmaceutical Sciences, 43 (2011) 71–77. DOI: 10.1016/j.ejps.2011.03.014

口頭・ポスター発表

 Fujimori M., Uchiyama H., Kadota K., Tozuka Y., "Investigation of mixed micelle formation between transglycosylated stevia and cationic surfactants with different carbon chain length", The 6th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces (ICCCI2018) for High Quality Advanced Materials and the 54th Summer Symposium on Powder Technology, P-A-02 (Kurashiki, Japan, 9–12 July, 2018). 研究者育成 ホリカワ粉体工学振興財団年報 ^{成果報告} Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

17510

複合型ソフト多孔性錯体の創製と吸着特性制御

Synthesis and Characterization of Core-shell Soft MOF Particles

援助対象者 Scholarship Student:藤原 篤史 Atsushi FUJIWARA

京都大学大学院工学研究科 化学工学専攻

博士後期課程1年 Department of Chemical Engineering, Kyoto University, Doctoral candidate (D1) E-mail: fujiwara@cheme.kyoto-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader:

宮原 稔 Minoru MIYAHARA

教授, Professor E-mail: miyahara@cheme.kyoto-u.ac.jp

成果の概要

1. 緒言

金属イオンと有機配位子から構成される多孔 性錯体 (MOF) のうち,構造柔軟性をもつ Soft MOF はその構造の柔らかさゆえに、ある閾値 の圧力において構造が変形し、新たな細孔が生 まれることで吸着量がステップ状に増加する (Horike S. et al., 2009). この特異な吸着挙動は ゲート吸着と呼ばれ、構造が変形する圧力(ゲー ト吸着圧)付近での僅かな圧力操作によって吸 着量を大きく変えられることから、ガス分離や 分子センサーとしての応用が期待されている. これらの応用に向け、ゲート吸着圧の制御が必 要となるが、ゲート吸着圧は Soft MOF の種類 によって劇的に異なるため、その制御手法は確 立されていない. この現状に対し、近年、Soft MOF の複合化による吸着特性制御が活発に試 みられており、混成比によってゲート吸着圧が 調節可能であることが報告されている.しかし, 細孔容量も Soft MOF の混成比に依存するため、

細孔容量の大きく異なる Soft MOF 同士を複合 化し.ゲート吸着圧を混成比によって制御した 場合,細孔容量も同時に大きく変化してしまう. この欠点を解決する手がかりとして、我々は、 Fukushima らによって報告された, Soft MOF の 混成比が同じであっても、 複合形態がコアシェ ル型か固溶体かでゲート吸着圧が異なったとい う報告に注目した (Fukushima T. et al., 2012). この結果は、ゲート吸着圧が、異種の Soft MOF が積層した界面の面積に依存することを 示唆しており、界面の面積を操作変数にするこ とで、細孔容量とゲート吸着圧の独立した制御 が期待される.本報告書では、界面の面積によ るゲート吸着圧制御手法確立に向けて、ZIF-8, ZIF-67 と呼ばれる Soft MOF を用いたコアシェ ル粒子の合成とその吸着特性評価を行い、界面 の面積がゲート吸着挙動に与える影響を検討し た結果を報告する、ここで、複合化の材料とし た ZIF-8 は、亜鉛イオンを有機配位子である 2-メチルイミダゾール (Hmim, リンカー) が架 橋したソーダライト型の結晶構造を持ち、リン

under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

Copyright © 2019 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article





カーの回転に起因する構造柔軟性を発現する (図1) (Fairen-Jimenez D. et al., 2011). 一方 ZIF-67 は, ZIF-8 の亜鉛イオンがコバルトイオンで 置換されただけのものであり,構造が類似して いるため,複合化が容易であると考え対象と した.

2. 実験手法

本研究では、ZIF-8をコア、ZIF-67をシェル とする ZIF-8@ZIF-67 粒子, さらにはコアとシェ ルを入れ替えた ZIF-67@ZIF-8 粒子の合成を試 みた. コア粒子である ZIF-8, ZIF-67 粒子は Watanabe らによって報告された ZIF-8 粒子の合 成手法を参照した (Watanabe S. et al., 2017). [Zn(NO₃)₂]=50 mMの水溶液と [Hmim]=3.0 M の水溶液から平均粒子径 230 nm の ZIF-8 粒子 を、 [Co(NO₃)₂] = 50 mM の 水 溶 液 と [Hmim] = 5.5 Mの水溶液から平均粒子径 170 nm の ZIF-67 粒子を合成した. 得られたコ ア粒子は、Hmimのメタノール溶液に分散させ た後、シェル側の Soft MOF の金属イオンのメ タノール溶液とマイクロリアクタで混合、反応 させることでコアシェル化を試みた.得られた 粒子は遠心分離によって回収し, SEM, STEM, N₂吸着測定によって評価した.また,粒子内





の金属元素の混成比は ICP 発光分光分析法に よって測定した。

3. 結果と考察

ZIF-8 粒 子 質 量 濃 度 w_{core} = 5.8 mg/mL, [Hmim] = 0.2 Mのメタノール懸濁液と, [Co²⁺]=25 mMのメタノール溶液を混合して得 られた粒子の STEM-EDX 像を図 2a に示す. 粒 子中心部に亜鉛元素, 粒子周辺部にコバルト元 素が検出されていることから, ZIF-8@ZIF-67 粒子の形成が確認できる。また、同様の手法に よって、ZIF-67@ZIF-8 粒子の形成も確認され た(図 2b). 一方, 同条件のバッチ式で ZIF-67@ZIF-8 粒子を合成したところ, 単一の ZIF-8 粒子が混在していた. これは、バッチ式合成の 場合,混合強度が低いため、シェル側の Soft MOF を構成する金属イオンがコア粒子の表面 に拡散するまでの距離が長くなり、溶液中で均 一核生成したためだと考えられる. このことか ら、迅速な混合がコアシェル粒子の形成には重 要であることがわかった. さらに, 粒子内にお ける界面の面積を制御すべく, 異種の Soft MOF が交互に積層した多層型コアシェル粒子 の合成を試みた. 合成したコアシェル粒子をコ アとし、上述の手法を用いてさらにシェルを形 成させる操作を繰り返したところ、多層型コア シェル粒子の形成が確認された(図2c).この ような複雑な複合形態を実現させた本手法を応 用すれば、例えば3種類のSoft MOFの複合化 など、多様な材料創製が期待できる.

得られた粒子の吸着特性を評価すべく,吸着 等温線測定を行った(図3).ZIF-8粒子の等温



Fig. 2 STEM-EDX images of core-shell particles.



Fig. 3 Adsorption isotherms of N₂ at 77 K in core-shell particles.

線に見られる 0.7 kPa 付近および 2.0 kPa 付近の ステップ状の吸着量増加はリンカー回転に起因 するゲート吸着によるものである(図3a). ZIF-8@ZIF-67 粒子の吸着等温線と、ZIF-8 粒子 と ZIF-67 粒子の吸着等温線を足し合わせたも のは異なったことから、粒子内に複数の Soft MOF が共存した時のみ特異な吸着挙動が発現 することがわかった.興味深いことに、固溶体 は単一の Soft MOF 粒子と同様に2箇所での顕 著なステップ状の吸着量増加を示したのに対 し、コアシェル粒子、多層型コアシェル粒子は 緩慢な吸着量増加を示した(図3b).これは、 複合形態によってリンカーの回転挙動が異なる ことを示唆しており、複合型 Soft MOF の吸着 特性は構成元素の混成比に特徴付けられないこ とがわかった.また.シェルの層数が増加する につれて、吸着量増加はより緩慢になったこと から、コアとシェルの界面の面積によってリン カーの回転挙動が変化したと考えられる.この 特性を活用すれば、混成比を変えることなく ゲート吸着挙動の制御が可能となり、細孔容量 とゲート吸着圧の独立した制御が期待される.

4. 結言

2 種類の Soft MOF を複合化することによる 吸着特性変化機構を解明すべく,コアシェル粒 子の合成とその吸着特性評価を行った.粒子合 成にマイクロリアクタを用いることで, コア シェル粒子および多層型コアシェル粒子の合成 に成功した.得られたコアシェル粒子の吸着等 温線を測定したところ,単一の Soft MOF には 見られない特異な吸着挙動が観察され,その挙 動には Soft MOF の混成比よりも,粒子内のド メインの大きさや数が深く関わっていることを 示唆する結果が得られた.

参考文献

- Fairen-Jimenez D., Moggach S.A., Wharmby M.T., Wright P.A., Parsons S., Düren T., Opening the gate: Framework flexibility in ZIF-8 explored by experiments and simulations, Journal of the American Chemical Society, 133 (2011) 8900–8902. DOI: 10.1021/ja202154j
- Fukushima T., Horike S., Kobayashi H., Tsujimoto M., Isoda S., Foo M.L., Kubota Y., Takata M., Kitagawa S., Modular design of domain assembly in porous coordination polymer crystals via reactivity-directed crystallization process, Journal of the American Chemical Society, 134 (2012) 13341–13347. DOI: 10.1021/ja303588m
- Horike S., Shimomura S., Kitagawa S., Soft porous crystals, Nature Chemistry, 1 (2009) 695–704. DOI: 10.1038/ nchem.444
- Watanabe S., Ohsaki S., Hanafusa T., Takada K., Tanaka H., Mae K., Miyahara M.T., Synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 particles of controlled sizes, shapes, and gate adsorption characteristics using a central collision-type microreactor, Chemical Engineering Journal, 313 (2017) 724–733. DOI: 10.1016/j.cej.2016.12.118

外部発表成果

口頭・ポスター発表

- Atsushi Fujiwara, Satoshi Watanabe, Minoru T. Miyahara, "Synthesis and characterization of core-shell metal-organic framework particles", 92nd ACS Colloid & Surface Science Symposium (Pennsylvania, USA, Jun. 2018).
- Atsushi Fujiwara, Satoshi Watanabe, Minoru T. Miyahara, "Unique adsorption behavior induced by interfaces in core-shell soft MOF particles", ICCCI 2018 (Okayama, Japan, Jul. 2018).

- Atsushi Fujiwara, Satoshi Watanabe, Minoru T. Miyahara, "On the role of interfaces in gate adsorption properties of core-shell soft MOF particles", PBAST-8 (Hokkaido, Japan, Sep. 2018).
- 藤原 篤史,渡邉 哲,宮原 稔,"コアシェル 型ソフト多孔性錯体の創製とその特異な吸 着挙動の検討",粉体工学会春期研究発表会 (京都,2018年5月).
- 5. 藤原 篤史,渡邉 哲,宮原 稔,"コアシェル 型ソフト多孔性錯体の創製と界面特性を活 用した吸着挙動制御の可能性",化学工学会 第50回秋季大会(鹿児島,2018年9月).

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



研究者育成 成果報告

温度特性の良い赤色粉体セラミックス蛍光体の開発

Development of Red Emitting Powder Ceramic Phosphors with Good Temperature Dependence



堀合 毅彦

援助対象者 Scholarship Student: 堀合 毅彦 Takahiko HORIAI

東北大学大学院工学研究科 博士課程後期 2 年 Graduate School of Engineering, Tohoku University, PhD Student (D2) E-mail: horiai@imr.tohoku.co.jp

研究指導者 Academic Leader:

黑澤 俊介 Shunsuke KUROSAWA 准教授, Associate Professor E-mail: kurosawa@imr.tohoku.co.jp

成果の概要

1. 緒言

InGaN 青色 LED チップと黄色蛍光体 (Ce 賦 活 Y₃Al₅O₁₂) を組み合わせた白色 LED はすで に実用化されているが、高温下(100℃から 150°C以上)における発光強度の減少や赤色領 域の発光強度不足によって演色性が低いことが 問題となっている(Bando K., 1998). 高温下で 発光強度が減少する要因として、発光中心の励 起準位に励起された電子が、高温下で熱イオン 化し、発光に寄与しなくなることが挙げられる (Ueda J., 2015). 高温下での熱イオン化による 消光を抑制するためには, 伝導帯下端部と発光 中心の励起準位間のエネルギー差(AE)を大 きくする必要がある. AEを大きくし高温下で も高い発光強度を維持できるようにするため. ワイドバンドギャップを有する蛍光体に着目し た. ここで, RE₂Si₂O₇系蛍光体 (RE = 希土類 イオン)は、バンドギャップエネルギー (E_s) が大きく (~7 eV), 150°C 程度の高温下にお いても室温の発光強度を維持することが期待さ れる (Zhang Z., 2011; Kurosawa S., 2018). また, E_g が大きいことから,発光中心として賦活す る元素の選択肢が増え,より広範囲に温度特性 の良い赤色蛍光体の探索ができる. そこで本研 究では,焼結法を用いて発光中心として Eu を 添加した $RE_2Si_2O_7$ (RE = Gd, Y)粉体セラミッ クス蛍光体を作製し,温度特性の良い赤色蛍 光体の探索および発光強度の温度特性評価を 行った.

2. 実験方法

原料粉末として,純度 99.99% 以上の Y₂O₃, Gd₂O₃, Eu₂O₃, SiO₂ 粉末を使用した.秤量し た後,メノウ乳鉢を用いて湿式混合し,油圧プ レス機で圧粉しペレット状に成型した.作製し たペレットを大気雰囲気の下 1550℃で 12 時 間仮焼結を行い,その後 1600℃で 24 時間以 上焼結を行い,粉体セラミックスを作製した.

作製したサンプルは粉末X線回折測定 (XRD)により結晶系,空間群の同定を行った.



測定には BURKER D8 DISCOVER を使用し測 定した. また, リートベルト解析により, 格子 定数, 希土類イオンと酸素間距離を同定した. その後, Xe ランプ励起によるフォトルミネッ センス (PL) 測定 (Edinburgh, FLS920) を行っ た. さらに, E_g 評価のために発光中心として Ce を添加した Ce:YPS および Ce:GdPS 粉体セ ラミックスを作製し, 愛知県岡崎市の分子科学 研究所 UVSOR でバンド端励起ピークの測定を 行った.

最後に,絶対 PL 量子収率測定装置(Hamamatsu C9920-02G)を用いて,25~300°Cの温度範囲 で量子収率の温度特性評価を行った.

3. 実験結果および考察

作製した粉末セラミックスを図1に示す.粉 末 XRD 測定より, Eu:Gd₂Si₂O₇(Eu:GdPS)と Eu:Y₂Si₂O₇(Eu:YPS)の結晶系と空間群は直方 晶系(空間群: Pna21)と同定することができた (図 2)(Smolin Y.I., 1967; Christensen A.N., 1994). また,表1に示したリートベルト解析の結果か ら,希土類イオンがGdイオンからYイオンに 変わると格子定数はわずかに小さくなり,希土 類イオンと酸素間距離も短くなることが明らか となった.

続いて、図3に発光スペクトルおよび励起ス ペクトルを示す. どちらのサンプルにおいても 612 nm 近傍にシャープな発光ピークがみられ た. Eu:GdPS および Eu:YPS において、612 nm 近傍の発光は、電気双極子遷移による⁵D₀-⁷F₂ 遷移による発光である. Eu³⁺において、4f 軌 道間の電気双極子遷移は禁制遷移であるため、 Eu:GdPS および Eu:YPS では結晶場の対称性が 崩れることで一部許容化されたと考えられる.

GdPS および YPS の E_g を見積もるために行っ た Ce:GdPS と Ce:YPS の励起スペクトル測定の 結果を図 4 に示す. Ce:GdPS と Ce:YPS のバン ド端励起に起因するピークがそれぞれ 170 nm (E_g : 7.2 eV) と 178 nm (E_g : 7.0 eV) にみられた. これは, Ce:YAG の E_g (~ 4.7 eV) と比べて非 常に大きな値であることが明らかになった (Xu



Fig. 1 Photograph of Eu-doped $RE_2Si_2O_7$ (RE = Gd, Y) sintered compacts.



Fig. 2 Result of Powder XRD analysis of Eu-doped $RE_2Si_2O_7$ (RE = Gd, Y) sintered compacts.



Fig. 3 Emission spectra of Eu-doped $RE_2Si_2O_7$ (RE = Gd, Y) sintered compacts.

Y.N., 1999).

Eu:GdPS と Eu:YPS の量子収率の温度特性評価の結果を図5に示す.465 nm で励起を行い,25°C における量子収率を1で規格化したところ,いずれのサンプルも300°C において25°C での量子収率と同程度の高い値を維持できることが明らかとなった.この要因として,励起された電子が高温下でも熱イオン化しないことに加えて,元々トラップ準位に捕獲されていた電



Fig. 4 Excitation spectra at 7 K of Ce-doped $RE_2Si_2O_7$ (RE = Gd, Y) sintered compacts.



Fig. 5 Temperature dependence of quantum yield of Eudoped $RE_2Si_2O_7$ (RE = Gd, Y) sintered compacts, quantum yield of 25°C were normalized to 1.

子が高温下でトラップ準位から解放され,再び 発光に寄与した影響が考えられる.

4. 結言

高温下でも高い発光強度を維持できる赤色発 光 蛍 光 体 の 探 索 を 目 的 と し て, Eu 添 加 $Gd_2Si_2O_7$ および $Y_2Si_2O_7$ 粉体セラミックスの作 製・評価を行った. PL 測定の結果, Eu:GdPS および Eu:YPS において 612 nm 近傍に Eu³⁺の ${}^5D_0{}^-{}^7F_2$ 遷移による発光がみられた. また, E_g の測定によって Eu:GdPS および Eu:YPS の E_g は, Ce:YAG よりも大きな 7.0 eV 程度であるこ とが明らかとなった. 加えて, 量子収率の温度 特性評価の結果, 25°C の量子収率を 300°C 程 度の高温下においても維持できることが明らか となった. 本研究では,発光中心として Eu イオンのみ を添加した RE₂Si₂O₇ 蛍光体の探索を行ったが, 今後, RE₂Si₂O₇ 蛍光体に Eu イオン以外の発光 中心を添加した赤色発光蛍光体の探索が期待さ れる.

謝辞

本研究を遂行する上で助成を頂いたホソカワ 粉体工学振興財団に感謝申し上げます.

参考文献

- Bando K., Sakano K., Noguchi Y., Shimizu Y., Development of high-bright and pure-white LED lamps, Journal of Light & Visual Environment, 22 (1998) 2–5. DOI: 10.2150/jlve.22.1_2
- Christensen A.N., Investigation by the use of profile refinement of neutron powder diffraction data of the geometry of the [Si₂O₇]⁶⁻ ions in the high temperature phases of rare earth disilicates prepared from the melt in crucible-free synthesis, Zeitschrift für Kristallographie– Crystalline Materials, 209 (1994) 7–13. DOI: 10.1524/ zkri.1994.209.1.7
- Kurosawa S., Horiai T., Murakami R., Shoji Y., Jan P., Yamaji A., Kodama S., Ohashi Y., Yokota Y., Kamada K., Yoshikawa A., Comprehensive study on Ce-doped (Gd, La)₂Si₂O₇ scintillator, IEEE Transactions on Nuclear Science, 65 (2018) 2136–2139. DOI: 10.1109/ TNS.2018.2841917
- Smolin Y.I., Shepelev Yu. F., The determination of the structure of gadolinium pyrosilicate, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 3 (1967) 1034–1038.
- Ueda J., Dorenbos P., Bos A.J.J., Meijerink A., Tanabe S., Insight into the thermal quenching Mechanism for Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ through thermoluminescence excitation spectroscopy, Journal of Physical Chemistry C, 119 (2015) 25003–25008. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b08828
- Xu Y.N., Ching W.Y., Electronic structure of yttrium aluminium garnet (Y₃Al₅O₁₂), Physical Review B, 59 (1999) 10530–10535. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.10530
- Zhang Z., Wang Y., Zhang F., Cao H., Electronic structures and Eu³⁺ photoluminescence behaviors in Y₂Si₂O₇ and La₂Si₂O₇, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011) 5023–5027. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.02. 039

外部発表成果

論文発表

 Takasugi T., Yokota Y., Horiai T., Yoshino M., Yamaji A., Ohashi Y., Kurosawa S., Kamada K., Babin V., Nikl M., Yoshikawa A., Al-doping effects on mechanical, optical and scintillation properties of Ce:(La,Gd)₂Si₂O₇ single crystals, Optical Materials, 87 (2019) 11–15. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.07.067

口頭・ポスター発表

 1. 堀合 毅彦, 黒澤 俊介, 村上 力輝斗, 庄子 育宏, 吉野 将生, 山路 晃広, 大橋 雄二, 鎌田圭, 横田 有為, 石津 智洋, 大石 保生, 中谷 太亮,大西 彰正,北浦 守, V. Babin, M. Nikl,吉川 彰,"イットリウム置換 Ce:(Gd, La)₂Si₂O₇ シンチレータ単結晶の育成と高温 域発光温度特性の評価",第 31回日本セラ ミックス協会秋季シンポジウム (Nagoya, Sept. 5–7, 2018) 1H07. 〈http://www.ceramic. or.jp/ig-syuki/31/documents/31thprogramJP.pdf〉 accessed 20190410.

 堀合 毅彦, 黒澤 俊介, 庄子 育宏, 吉野 将生, 山路 晃広, 大橋 雄二, 鎌田 圭, 横田 有為, 吉川 彰, "Ce³⁺ 賦活希土類パイロシリケー ト結晶の光学特性および発光強度の温度特 性の評価", 日本セラミックス協会 2019 年 年会(Tokyo, Mar. 24–26, 2019) 1M19. 〈http:// www.ceramic.or.jp/ig-nenkai/2019/program/ program_ja_2019.pdf〉 accessed 20190410.

4-3 平成29年度 シンポジウム等の開催援助成果報告



17001

シンポジウム 開催報告

第6回先進材料の界面制御と評価に関する国際会議

The 6th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2018)



開催期間 Date: 2018年7月9日(金)~12日(木) Monday–Thursday, July 9–12, 2018 開催場所 Place: 倉敷ロイヤルアートホテル 住所:岡山県倉敷市阿知 3–21–9 Kurashiki Royal Art Hotel, 3–21–9, Achi, Kurashiki, Okayama 710–0055, Japan

主催者代表 Organizer representative: 内藤 牧男 Makio NAITO

一般社団法人粉体工学会 会長 President of the Society of Powder Technology, Japan E-mail: m-naito@jwri.osaka-u.ac.jp

開催の目的

様々な先進材料開発の鍵を握るのは,粉体を 含めた材料の表面,界面の制御と評価である. そこで本国際会議では,材料横断的な観点から, この点について国際的に発表,討論することを 目的とした.

開催の内容

全体の参加者は236名であり,外国人の参加 者は,16ヶ国から104名(全体の44%)であっ た.また,国内外から各学術分野で著名な研究 者が,招待講演者として参加した.研究発表は ホテル内の3会場に分かれて行われ,粉体,材 料界面の評価と制御,スマートプロセス,構造 制御による材料の高機能化とその評価,環境・ エネルギーなどのセッションにおいて,それぞ れ活発な質疑応答が行われた.発表件数は全体 で178件であり,招待講演45件を含む101件 の口頭発表が行われた.また7月10日の夕方 には,ポスターセッションが行われ,77件の ポスター発表が行われた.参考までに会議参加 者の集合写真を提出する.

成果の概要

界面は多くの材料および科学技術において極 めて重要である.特に,粉体を利用して作製さ れる材料において,その界面の設計と制御は特 性の良否を左右するキーテクノロジーである が,粉体工学,コロイド工学,材料科学,接合 科学など,個別分野ごとに議論されているのが 現状であった.本国際会議は,高機能化・多機 能化が求められる先端材料を設計・製造するた めの界面の評価と制御に関して国際的に議論す ることを目的とした世界で唯一の国際会議であ る.今回6回目となった本国際会議は2003年



に開催された第1回目を皮切りに3年毎に開催 (各回参加者約200名,うち海外約100名)さ れており,粉体工学を中核とした界面に関する 国際会議として世界的に注目され,その世界的 な動向を掴み,将来を展望することが本シンポ ジウムの大きな役目であった.今回会議が期待 通り,国内外問わず著名な方の講演が多く組ま れた各セッションにおいて,興味深い研究成果 発表ならびに活発な討論がなされ、非常に内容 が濃く、有意義なシンポジウムであった.

全発表成果の概要は, 講演予稿集 (Programs and Abstracts) にまとめられている.

なお,本会議で発表された研究成果の一部は, 論文誌 Advanced Powder Technology において査 読を実施し,アクセプトされた論文は,今後, 随時同論文誌に掲載の予定である.



ICCCI 2018 2018年7月10日 ** 倉敷ロイヤルアートホテル 会議参加者の集合写真その1



ICCCI 2018 2018年7月10日 ※ 倉敷ロイヤルアートホテル 会議参加者の集合写真その 2

ホソカワ粉体工学振興財団年報 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT 平成30年度 (2018) No.26

発行日	2019年5月25日	Publication Date	May 25th, 2019
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



