

# ホソカワ 粉体工学振興財団 年 報

## Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

令和元年度 (2019) No.27



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

**ホソカワ 粉体工学振興財団**

# 年 報

**Hosokawa Powder Technology Foundation**

**ANNUAL REPORT**

令和元年度 (2019) No.27

粉



公益財団法人 **ホソカワ** 粉体工学振興財団

**Hosokawa Powder Technology Foundation**

## ● 設立の趣旨



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

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

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

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

（平成3年12月20日設立）

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

設立者 細川 益 男

# 目 次

ご挨拶	理事長 細川悦男	1
1. 事業内容と実施状況の概要		3
2. 役員等名簿		11
3. 令和元年度 助成・顕彰事業		12
3-1 令和元年度 KONA 賞		12
3-2 令和元年度 研究助成		13
3-3 令和元年度 研究者育成		14
3-4 令和元年度 シンポジウム等開催援助		14
4. 研究成果等報告		15
成果等報告目次		15
4-1 平成 29 年度 研究助成成果報告		18
4-2 平成 30 年度 研究者育成成果報告		138
4-3 平成 30 年度 シンポジウム等開催援助成果報告		178

## ● ご挨拶



公益財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団  
理事長 細川悦男

ホソカワ粉体工学振興財団は、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、展開していく上で、粉体工学が重要な学問分野であるとの考えから、故細川益男ホソカワミクロン株式会社社長（当時）が、1991年12月に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、2021年に設立30周年を迎えます。財団設立以来、これまで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。

ナノ粒子および微粒子を含む粉体材料は、電子材料、構造材料、薬剤、食品材料、バイオ系材料などとして、環境、エネルギー、資源、健康などに関連する広い分野での利用が進んでいます。この粉体材料の高機能化には、粉碎、分級・分離、表面改質、乾燥、混合・混練、造粒・成形、輸送、ろ過などの各種の粉体プロセスが重要となります。現在、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において、プロセス装置内での粉体の複雑な運動を粉体シミュレーションにより明らかにすることが進んでおります。さらに今後、ビッグデータを利用した AI・IoT などのデジタル技術の粉体プロセスへの活用が進み、粉体プロセスのデジタル化および高度化が、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。

本財団の最も重要な事業であります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、2017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っております。2019年度は大阪大学の内藤牧男教授が受賞されました。各種の高機能セラミックス素材を創製するための新規な粉体プロセス技術の開発を長年にわたり研究され、粉体工学の発展に大きく寄与されたことが高く評価されました。

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・申請を頂き、大変感謝いたしております。研究助成につきましては、119件のご応募がありました。厳正な審査の結果、その中から10件の研究申請が採択されました。受賞された先生方の研究課題を拝見しますと、気相および液相中での機能性ナノ粒子材料の合成法、医薬品の製造、スラリーの乾燥による粒子の集積化、凝集・分散などの粒子挙動の評価、粉体の形状制御など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大学院の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」という本財団の設立目的からも大変うれしく思っております。

2019年10月に開催しました第53回の粉体工学に関する講演討論会では、「高度化する粉体プロセスの基礎と応用の最前線」をテーマに掲げ、2018年にKONA賞を受賞された英国リーズ大学のMojtaba Ghadiri先生によるKONA賞受賞講演を含み、6件の講演が行われました。粉体プロセスの高度化に繋がる凝集性粉体の流動性の計測と粉体シミュレーションによるモデリングの現状、マイクロリアクターを利用した高機能性微粒子材料の製造、グラファイト質難処理金鉱石のバイオミネラルプロセッシング、炭酸カルシウムフィラーの表面改質操作と複合材料の特性、ならびに二次電池用の天然黒鉛粒子の球形化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37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10報のレビュー論文の掲載を中心に、レベルの高い9報のオリジナルの研究論文も同時に掲載しております。本誌は、財団のホームページおよびJ-STAGEより閲覧でき、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となることを目指しております。

2019年11月には、本財団のアジアでの国際化展開特定事業として、中国、上海の上海セラミックス研究所にて、「第3回国際ホソカワ粉体工学シンポジウム」を開催し、中国における大学と企業の研究者との活発な交流が進みました。

今後とも、当財団はもとより、ホソカワミクロングループを挙げて、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・交流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	粉体工学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	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，令和元年度は，No. 1, 2, 4, 5 の事業について公募を行いました。令和2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.	事業の分類	事業の種類	事業内容の概要
1	自主事業	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270頁。発行部数1,000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。
3	特定事業	アジアでの国際化展開特定事業	2019年11月に上海にて，第3回国際ホソカワ粉体工学シンポジウムを開催。

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。

本年度は，例年の自主事業の他に特定事業として第3回国際ホソカワ粉体工学シンポジウムを開催しました。



## 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。なお、令和元年度の助成事業については諸事情により受賞式は実施されませんでした。

(助成単位：千円)

年度	研究助成			KONA 賞			海外渡航者援助			シンポジウム等開催援助		
	応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択	
		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額
H04	69	20	26,000	1	1	1,000	10	6	1,800	6	3	7,000
H05	86	31	20,400	8	1	1,000	8	6	1,800	3	3	6,500
H06	70	25	13,800	3	1	1,000	10	5	1,500	5	3	5,000
H07	88	27	15,280	5	1	1,000	11	5	1,500	1	1	200
H08	84	27	15,000	3	1	1,000	8	5	1,500	(公募せず)		
H09	57	29	18,000	5	2	2,000	8	5	1,500	0	0	0
H10	66	25	17,800	5	2	2,000	7	3	900	0	0	0
H11	64	21	18,000	4	2	2,000	9	4	1,200	4	2	1,500
H12	79	23	17,900	4	2	2,000	11	5	1,500	2	2	1,500
H13	61	31	18,900	10	1	1,000	12	5	1,500	1	1	1,000
H14	68	24	18,300	3	1	1,000	7	4	1,200	4	2	2,000
H15	76	24	18,200	7	1	1,000	6	4	1,200	1	1	1,000
H16	101	25	17,200	5	2	2,000	10	3	900	2	2	1,000
H17	120	24	23,000	5	1	1,000	(公募せず)			5	2	2,000
H18	112	23	23,800	4	1	1,000	(公募せず)			2	2	1,500
H19	137	23	21,900	1	1	1,000	(公募せず)			5	2	1,500
H20	128	18	13,500	3	1	1,000	(公募せず)			4	3	1,000
H21	公 募 せ ず											
H22	公 募 せ ず											
H23	117	17	13,000	2	1	1,000	公募せず			6	3	1,400
H24	79	14	8,600	5	1	1,000	公募せず			公募せず		
H25	119	30	23,000	3	1	1,000	公募せず			0	0	0
H26	126	23	19,400	6	1	1,000	公募せず			1	1	1,000
H27	150	22	16,700	5	1	1,000	公募せず			1	0	0
H28	195	23	13,800	6	1	1,000	公募せず			4	1	300
H29	193	21	14,600	6	1	1,000	公募せず			5	1	600
H30	132	18	14,000	6	1	1,000	公募せず			3	1	1,000
R01	119	10	7,200	4	1	1,000	公募せず			1	0	0



(助成単位：千円)

年度	研究者育成の援助			出版物刊行援助			特別枠		拡大研究助成		合 計		
	応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		件数	助成 金額	件数	助成 金額	応募 件数	採 択	
		件数	助成金額		件数	助成金額						件数	助成金額
H04	8	5	1,000	1	1	10,000					95	36	46,800
H05	15	5	1,000	2	2	10,065					122	48	40,765
H06	19	6	1,200	1	1	8,000					108	41	30,500
H07	19	7	1,400	0	0	0					124	41	19,380
H08	20	7	1,400	(公募せず)							115	40	18,900
H09	16	6	1,200	(公募せず)							86	42	22,700
H10	16	9	1,800	(公募せず)							94	39	22,500
H11	22	6	1,200	(公募せず)							103	35	23,900
H12	26	7	1,400	(公募せず)			7	3,900			129	46	28,200
H13	19	8	1,600	(公募せず)			7	3,000			110	53	27,000
H14	19	8	1,600	(公募せず)			4	4,000			105	43	28,100
H15	16	9	1,800	ホソカワ研究奨励賞			4	4,100			110	43	27,300
H16	27	7	1,400	応募 件数	採 択		5	3,100			150	44	25,600
H17	26	11	3,300		件数	件数	助成金額	6	3,800	3	15,000	165	47
H18	16	11	3,300	9	3	1,500	3	3,000	2	10,000	148	45	44,100
H19	22	10	3,000	11	3	1,500	3	3,000	1	5,000	180	43	36,900
H20	19	10	3,000	8	2	1,000	2	1,100	0	0	164	36	20,600
H21	公 募 せ ず										0	0	0
H22	公 募 せ ず										0	0	0
H23	公 募 せ ず										125	21	15,400
H24	公 募 せ ず										84	15	9,600
H25	12	9	2,700	公 募 せ ず							134	40	26,700
H26	28	9	2,700	公 募 せ ず							161	34	24,100
H27	30	10	3,000	公 募 せ ず							186	33	20,700
H28	36	10	3,000	公 募 せ ず							241	35	18,100
H29	35	11	3,300	公 募 せ ず							239	34	19,500
H30	25	10	3,000	公 募 せ ず							166	30	19,000
R01	22	9	2,700	公 募 せ ず							146	20	10,900

事業概要



II. 自主事業の実施状況の概要

(経費単位：千円)

年度	粉体工学に関する講演討論会					KONA 誌の発行			
	回数	討論会テーマ	講演数	出席者	経費	号数	総頁数	発行部数	経費
H07	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
H08	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
H09	31	環境保全技術と粉体工学	6	142	3,750	15	254	2,200	7,500
H10	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
H11	33	新産業創出のための粉体工学	6	246	4,140	17	250	2,200	7,440
H12	34	I T産業における粉体工学	8	283	5,130	18	248	2,200	7,160
H13	35	ナノ粒子材料への期待	7	184	3,750	19	283	2,200	7,990
H14	36	ナノ粒子の産業界への展開	6	208	4,160	20	276	2,200	7,920
H15	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
H16	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
H17	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
H18	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
H19	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
H20	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
H21	43	ナノテクノロジーによる粉体の機能化と新材料開発	6	160	3,130	27	248	600	6,250
H22	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
H23	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
H24	46	ナノパーティクルテクノロジーの応用最前線	6	141	3,585	30	288	600	3,916
H25	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
H26	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
H27	49	時代とともに歩む粉体工学	6	162	3,596	33	357	1,000	7,253
H28	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
H29	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
H30	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
R01	53	高度化する粉体プロセスの基礎と応用の最前線	6	178	4,673	37	271	1,000	7,000

事業概要

◎ 第53回 粉体工学に関する講演討論会の開催

- 【日時】 令和元年10月7日（月）午前10時00分～午後6時30分
- 【場所】 ホテル日航大阪（〒542-0086 大阪市中央区西心斎橋1-3-3）
- 【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

令和元年10月7日（月）に、「第53回 粉体工学に関する講演討論会」が開催され、「高度化する粉体プロセスの基礎と応用の最前線」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、一昨年度に当財団で初めて国際化されたKONA 賞の受賞者である英国リーズ大学のガディーリー教授が紹介され、理事長からKONA 賞の盾が手渡された。

この講演会では、同教授による凝集粉体流のレオメトリーの講演から始まり、粉体シミュレー



開会式



講演討論会



KONA 賞贈呈式にて  
(細川理事長とガディーリー教授)



懇親会

ションにおけるモデリングの現状, マイクロリアクターを利用した高機能微粒子材料の製造, グラファイト質難処理金鉱石のバイオミネラルプロセッシング, 炭酸カルシウムフィラーの表面改質操作と複合材料の特性, ならびに二次電池用の天然黒鉛粒子の球形化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。

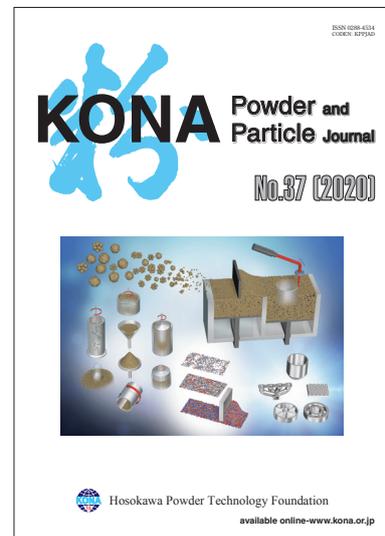
講演討論会の後, 懇親会が催され, 終始和やかな雰囲気の中, 各講師と来場者との間で有意義な交流が行われた。来場者数は180人近くとなり, 会場は満杯状態となった。次回(第54回)は, 東京での開催が予定されている。

◎ 粉体工学に関する英文誌 KONA Powder and Particle Journal No. 37 (2020) 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.37 として印刷物は令和元年内に, 電子ジャーナルは令和2年1月10日に発行された。刷上りは271頁, 掲載論文数は19編で, 寄稿の内訳はアジアブロックから9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編となっている。また, 本号より全表をカラー電子化し, 大部分をカラー印刷版で出版した。本年は1,000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.37(2020)の論文, 記事についても, 令和2

事業概要



KONA No.37 (2020) 表紙写真

KONA Powder and Particle Journal No. 37 (2020)		Contents	
176	Real-time in-situ Rheological Assessment of Sticky Point Temperature and Humidity of Powdered Products		
Johan C. Groen, Wim Koopman, Djamilia van Bellen, Gabus M.H. Meesters, Dennis Schütz, Timothy Aschil and Patrick Vervaeke			
187	Development and Validation of a Simplified Laboratory Test to Design Vertical Sifted Mills		
Mauricio G. Bergmann and Homero Delboni Junior			
195	Integrating Particle Microstructure, Surface and Mechanical Characterization with Bulk Powder Processing		
Rodolfo Pineda and M. Teresa Carvajal			
214	Preparation and Properties of Spherical Natural Rubber/Silica Composite Powders via Spray Drying		
Shih Ying Tang, Prachya Sapanon, Wisut Tanthapanichakorn and Agrim Scottstantant			
224	Synthesis of Precision Gold Nanoparticles Using Turkevich Method		
Jiayi Dong, Paul L. Carpinone, Georgios Pyrgoukakis, Philip Demokritou and Bipul Moudgil			
233	NMR as a Tool to Characterize the Aggregate Structure of Silica Nanoparticles in a Liquid		
Chika Takai-Yamashita, Eimiko Sato and Masayoshi Fuji			
244	Production of Hematite Micro- and Nanoparticles in a Fluidized Bed Process—Mechanism Study		
Nadine Le Bokey, Rihab Lakhal and Mehdi Hemati			
258	Electrodynamic Sorting of Industrial Scrap Metal		
James R. Nagel, Dave Coles, Jacob Salgado and Raj K. Rajaman			

KONA No.37 (2020) アブストラクト見本

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800件を超え、年間利用数は去年の約1.05倍、さらに通算利用件数は123万件余りとなった。また、本年の本誌の学術雑誌評価指数Impact Factorは1.553、SJRは0.494と昨年と同レベルであった。

### Ⅲ. 特定事業の実施状況の概要

#### ◎ 第3回 国際ホソカワ粉体工学シンポジウムの開催

- 【日時】 令和元年11月19日（火）午前10時00分～午後6時30分
- 【場所】 上海セラミックス研究所（Shanghai Institute of Ceramics, China）
- 【主催】 公益財団法人ホソカワ粉体工学振興財団
- 【共催】 上海セラミックス研究所、粉体工学会（日本）
- 【後援】 ホソカワミクロン株式会社（HMC）、ホソカワミクロン上海（HMS）
- 【テーマ】 「先進材料のための粉粒体工学」  
“Powder and Particle Technology for Advanced Materials”

当財団の「アジアでの国際化展開特定事業」として、第3回国際ホソカワ粉体工学シンポジウム（3rd International Hosokawa Powder Technology Symposium）が、令和元年11月19日（火）に、中国上海にある上海セラミックス研究所で開催された。この国際ホソカワ粉体工学シンポジウムが海外で開催されるのは、第1回（2014年、ドイツ）、第2回（2017年、米国）に続き3回目、本会の開催に当たっては、上海セラミックス研究所ならびに日本の粉体工学会の共催、ホソカワミクロン（HMC）とホソカワミクロン上海（HMS）の後援を得た。今回のシンポジウムは、「先進材料のための粉粒体工学」をテーマとして、細川理事長の開会挨拶の後、5件の講演が行われた。

講演の内容は、超高温耐熱ロケット部材や反射鏡、透明材料などの先進材料用の高純度、超微細粉体の製造・加工技術、新規ナノ粒子径測定装置とこれをラインに組み込んだインシテュ・リアルタイムのナノ粒子計測、自然生物の形態を模倣した機能性材料などに関する講演の後、様々な工業製品分野への粉体処理技術の応用、ならびにPLGAナノ粒子を用いた化粧品・医薬品の開発と商品化についての講演があった。そして最後にHMSの内田董事長の閉会挨拶で終了した。

今回のシンポジウムには、中国、日本、韓国、台湾などの大学ならびに企業から全体で130名余



講演関係者



講演会風景

りの参加があった。同会場では、当財団の活動を参加者に知ってもらうためにパネル展示を行い、その歴史や主な事業内容について紹介を行うとともに、KONA Powder and Particle Journal の最新号を展示した。また、HMS から同社や粉体処理機械等の紹介用のパネルが展示された。

本シンポジウムが開催された上海セラミックス研究所は、設立 1928 年の歴史ある研究所で、その 4 階にあった講演会場は、重厚な椅子が各列で全席連なった格調のある傾斜型会議室で、出席者にはプログラムのパンフレットと共にカラー印刷した英語版講演スライドのコピー資料が配布された。

講演会の後、部屋を 14 階の大会議室に移して、その前のロビーも活用して懇親会が行われ、講師と受講者間での討議が続けられて交流が図られた。その会場には、セラミックス研究所らしく大きないろどり豊かないくつかの彩陶花瓶や精緻な陶板大屏風などが展示されており、中国の文化的伝統が感じられた。

なお、本シンポジウムに引き続き、翌日から 2 日間、同会場にて上海セラミックス研究所と日本の粉体工学会が主催し、当財団が後援した International Symposium on Powder Processing Technology for Advanced Ceramics が開催され、先進セラミックス材料に関する粉体処理技術についての講演と議論が活発に行われた。



懇親会風景



## 2. 役員等名簿 (令和2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前会長
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
	神谷 秀博	東京農工大学教授
	川崎 亮	東北大学名誉教授
	竹内 洋文	岐阜薬科大学名誉教授
	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	名古屋大学名誉教授
	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	九州大学名誉教授
	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
	後藤 邦彰	岡山大学教授
	酒井 幹夫	東京大学准教授
	白川 善幸	同志社大学教授
	多々見純一	横浜国立大学教授
	田中 敏嗣	大阪大学教授
	谷口 泉	東京工業大学准教授
	所 千晴	早稲田大学教授
	中平 敦	大阪府立大学教授
	野村 俊之	大阪府立大学准教授
	福井 国博	広島大学教授
	藤 正督	名古屋工業大学教授
	綿野 哲	大阪府立大学教授
事 務 局 長	横山 豊和	ホソカワミクロン株式会社フェロー



### 3. 令和元年度 助成・顕彰事業

#### 3-1 令和元年度 KONA 賞 (1名 賞状および副賞として100万円)

採択番号 Accepted No.	受賞者 Award recipient	所属・役職 Affiliation/Position	業績 Achievement
19201	Makio Naito	Professor, Joining and Welding Research Institute, Osaka University	Contributions to Powder Processing Technology for High Quality Advanced Materials

#### ◎受賞理由

Professor Makio Naito received his B.S., M.S. and Ph.D. degree in chemical engineering from Nagoya University, Japan in 1980, 1982 and 1987, respectively. He worked at Hosokawa Micron Corporation from 1982 to 1993 where he engaged in research and development (R&D) on powder processing technology. He joined the Japan Fine Ceramics Center (JFCC), Nagoya, Japan in 1993, where his R&D focused on powder characterization and powder processing technology for ceramics manufacturing. He was the Vice Director of JFCC from 2000 to 2002. He became a professor at the Joining and Welding Research Institute (JWRI), Osaka University, Japan in 2002 where he continued his research work on powder and nanoparticle processing research to develop advanced materials to address energy and environmental issues. He served as Director of the Smart Processing Research Center, JWRI from 2007 to 2010, and as the Vice Director of JWRI from 2009 to 2010. He has been a guest professor at the Shanghai Jiao Tong University in P.R. China since 2009, and a visiting professor at the Shanghai Institute of Ceramics in P.R. China from 2014 to 2016. He served as President of The Society of Powder Technology, Japan from 2015 to 2019. He has been a Director of The Association of Powder Process Industry and Engineering, JAPAN since 2016. Besides, he was a Director of Hosokawa Micron Corporation from 2005 to 2014, and was the Director of the Institute of Nanotechnology and Materials Science, Kurimoto Ltd., Japan from 2005 to 2007.

Throughout his professional career, he has organized many national R&D projects funded by MEXT, New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) and Japan Science and Technology Agency (JST). He has organized several international collaboration projects including a NEDO grant, International Energy Agency (IEA) project and Versailles Project on Advanced Materials and Standards (VAMAS) on the development of powder characterization methods for advanced ceramic processing.

His publications cover a wide range of studies in the fields of the advanced materials and novel powder processing and characterization. He has authored or coauthored more than 300 refereed journal papers and more than 100 review articles. He has contributed to 76 books, edited 27 books, and holds more than 60 patents.

He has received several prestigious awards including the Richard M. Fulrath Award from The American Ceramic Society in 2002. He has been a Fellow of The American Ceramic Society since 2010, a Professional Academician Member of the “World Academy of Ceramics” since 2012, and has served on its Academy’s Advisory Board since 2018.

Professor Naito has organized, as a chair or co-chair, numerous international conferences on powder characterization and processing technology that have advanced the field, and he has presented more than 30 invited talks at international conferences, including several plenary and keynote lectures in overseas from 2014 to 2018.

助成事業



3-2 令和元年度 研究助成 (10名 総額 720万円)

(五十音順, 敬称略)

採択 No.	氏名	所属・役職*	研究課題
19101	後藤 健彦	広島大学大学院工学研究科・助教	高分子ゲル反応場を利用した金属酸化物ナノ粒子の合成
19102	佐藤根大士	兵庫県立大学大学院工学研究科・准教授	軟凝集性スラリーによる高柔軟性塗布膜成形技術の開発
19103	庄山 瑞季	京都大学工学研究科・研究員	紫外線と静電場を用いた粒子の帯電量操作と運動制御
19104	瀬戸 章文	金沢大学理工研究域フロンティア工学系・教授	レーザーと凝集粒子の相互作用に起因する諸現象の解明
19105	田原 耕平	岐阜薬科大学薬学部製剤学研究室・教授	ワンボット型粉体加工装置による医薬品の個別化製造
19106	長尾 大輔	東北大学大学院工学研究科・教授	自己推進性発現のための光触媒微粒子の形状異方化
19107	長嶺 信輔	京都大学大学院工学研究科・准教授	ポリドーパミン粒子集積層による接着機能の向上
19108	弘中 秀至	九州大学大学院工学研究院化学工学部門・助教	スラリーの乾燥により作成される多孔質膜の性能制御
19109	深澤 智典	広島大学大学院工学研究科・助教	振動流動層中における微粉体の凝集・破壊挙動の解析
19110	鷺野 公彰	大阪大学大学院工学研究科・講師	粉体バルク挙動に着目した DEM 手法の開発

\* 所属・役職は採択時点



3-3 令和元年度 研究者育成 (9名 総額 270万円)\*

(五十音順, 敬称略)

採択 No.	対象者	所属**	研究課題	研究指導者
19501	奥野 亮太	奈良先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科物質創成科学領域	全固体リチウムイオン電池の Si 系負極に関する研究	高橋 雅也
19502	川口 美沙	京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科設計工学専攻	懸濁液の巨視的レオロジーと粒子分散状態の定量評価	福井 智宏
19503	川幡 大知	同志社大学大学院理工学研究科応用化学専攻	粒子層内落下物体の特異協調挙動発生メカニズムの検討	白川 善幸
19504	坂中 勇太	京都大学大学院工学研究科化学工学専攻	ゲート型吸着材料を活用した新規分離システムの構築	宮原 稔
19505	手跡 雄太	東京理科大学大学院理工学研究科先端化学専攻	放射性元素を吸着する低コストマテリアルの開発	竹内 謙
19506	谷口有沙子	筑波大学大学院数理物質科学研究科物性・分子工学専攻	低温・低コスト溶液プロセスによる $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜の原子層堆積	鈴木 義和
19507	野上 聡	大阪薬科大学大学院薬学研究科薬学専攻	pH 応答性コロイド分散系のテクスチャと薬物溶出制御	戸塚 裕一
19508	平野 知之	広島大学大学院工学研究科化学工学専攻	火炎法によるナノ構造体粒子積層膜の作製とセンサ特性	萩 崇
19510	RAHMATIKA, Annie Mufyda	広島大学大学院工学研究科化学工学専攻	微粒子のポーラス構造の精密制御とタンパク質吸着特性	萩 崇

\* 当初 10 件が採択されたが, うち 1 件は辞退された.

\*\* 所属は採択時点

3-4 令和元年度 シンポジウム等開催援助

本年度は, シンポジウム等開催援助の採択は見送りとなりました.

助成事業

## 4. 研究成果等報告（概要）

### 4-1 平成 29 年度 研究助成成果報告 目次

No.	報告者	所属	研究課題	頁
17101	石神 徹	広島大学大学院工学研究科・准教授	イメージングデータを連携したフィルタ捕集の数値解析	19
17102	大野 智也	北見工業大学工学部・教授	粒子の構造化による空気電池用二元機能触媒の開発	25
17103	大原 智	大阪大学接合科学研究所・特任教授	ナノキューブを用いた次世代固体酸化物形燃料電池	31
17104	萩 崇	広島大学大学院工学研究科・准教授	減圧噴霧乾燥を利用した高純度・高結晶ナノ粒子の合成法の開発	35
17105	木俣 光正	山形大学大学院理工学研究科・教授	水系メカノケミカル重合によるシリカファイラーの調製	42
17106	作花 哲夫	京都大学大学院工学研究科・教授	微粒子吸着界面の界面張力とエマルション形成機構	48
17107	新戸 浩幸	福岡大学工学部化学システム工学科・教授	赤血球を鋳型とした機能性ソフト粒子の創製と応用	53
17108	高井 千加	名古屋工業大学先進セラミックス研究センター・プロジェクト・助教	界面を考慮した機能性ナノ粒子薄膜の作製	58
17109	長井 紀章	近畿大学薬学部医療薬学科・准教授	クリスタルエンジニアリングに基づく超微粉体の開発	63
17110	名和愛利香	同志社大学研究開発推進機構・特別任用助教	粉体層の物理振動による物体の指向的運動や自己組織化	70
17111	東 顕二郎	千葉大学大学院薬学研究院・講師	溶解性・吸収性を劇的に改善する薬物非晶質ナノ粒子の調製法・評価法の確立	76



17112	平野 篤	産業技術総合研究所ナノ材料研究部門・主任研究員	ナノカーボン表面上での蛋白質コロナの形成機構の解明	81
17113	藤本 敏行	室蘭工業大学大学院工学研究科・准教授	LD 法によるエアロゾルの凝集過程のシミュレーション	87
17114	不動寺 浩	物質・材料研究機構機能性材料研究拠点・グループリーダー	コロイド結晶の構造色を応用したタマムシ塗工プロセス	94
17115	松田 元秀	熊本大学大学院先端科学研究部・教授	高い磁気感受性を示す電極粒子の材料設計と低磁場配向	101
17116	松田 佑	名古屋大学未来材料・システム研究所・准教授	粉粒体層への物体衝突問題におけるスケール則の同定	106
17117	三野 泰志	岡山大学大学院自然科学研究科・助教	繊維フィルターによるゲル粒子捕獲メカニズムの解明	110
17118	山本 大吾	同志社大学理工学部・助教	非平衡場で反応拡散と分級が協奏する粒子形成法の確立	115
17119	横 哲	東北大学材料科学高等研究所・助手	超臨界反応場を利用した SnTiO <sub>3</sub> ナノ粒子の合成	121
17120	吉田 克己	東京工業大学科学技術創成研究院・准教授	EPD 法によるマイクロ基材へのナノスケール被覆層の形成	126
17121	渡邊 哲	京都大学大学院工学研究科・講師	多孔性錯体微粒子のマルチスケール集積プロセスの開発	133



4-2 平成 30 年度 研究者育成成果報告 目次

No.	報告者	所 属	研究課題	推薦者	頁
18501	岩田 尚也	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	139
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	142
18503	梅本 和輝	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	145
18504	加藤 達也	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	150
18505	木村 笑	北海道大学大学院総合化学学院総合化学専攻	脂質ナノ粒子の粒径精密制御デバイスの開発	渡慶次 学	154
18506	謝 晉頤	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	157
18507	玉館 知也	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	161
18508	長足 友哉	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	165
18509	Febrigia Ghana Rinaldi	広島大学大学院工学研究科化学工学専攻	亜酸化ナノ粒子の合成と触媒特性評価	萩 崇	168
18510	Mohammad Irwan Fatkhur 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	173

成果報告

4-3 平成 30 年度 シンポジウム等の開催援助成果報告 目次

採択番号	報告者	所 属	シンポジウム等の名称	頁
18001	内藤 牧男	一般社団法人粉体工学会	International Symposium on Powder Processing Technology for Advanced Ceramics	179

## 4-1 平成29年度 研究助成成果報告



17101

イメージングデータを連携した  
フィルタ捕集の数値解析Numerical Analysis of Filter Collection Coordinated  
with Imaging

研究代表者 Research leader: 石神 徹 Toru ISHIGAMI

広島大学大学院工学研究科 准教授

Graduate School of Engineering, Hiroshima University, Associate Professor

E-mail: ishigami@hiroshima-u.ac.jp

## 抄 録

本研究では、フィルターの透過・捕集機構の詳細解明を目指し、新規な直接数値シミュレーションモデルを開発した後、これを用いて圧力損失特性の解析ならびにエアフィルターやコアレッサー等への応用について検討を行った。市販されているフィルターの多くは不織布であり、不規則、複雑な微細構造を有している。本研究では不織布フィルターの微細構造を再現するために、X線CTを用いてフィルターの3次元画像を取得し、この数値的に得られたフィルター構造に対して流体や粉体、液滴等を供給するシミュレーションを行った。本シミュレーションモデルを用いてフィルターの圧力損失を計算したところ、実験結果および既往の経験式と良好に一致することがわかり、本シミュレーションモデルの信頼性を確認することができた。最後に本手法が混相流シミュレーションに容易に拡張できることを示した。

## ABSTRACT

In this study, to clarify the mechanism of the permeation and collection through a filter, a direct numerical simulation model for multi-phase flows was newly developed. We extend this model to apply air filter and coalescer. To represent a realistic microporous structure inside the filters during simulation, a numerical method that coordinates the filter structure obtained by X-ray CT imaging with computational fluid dynamics is developed. The predictions of filter pressure drop from our numerical method were quantitatively in good agreement with the experimental measurements and the empirical equations previously reported. Finally, we demonstrated that the present method can be easily extended to multiphase flow simulations.

## 研究背景と目的

繊維フィルターにより流体中に分散した粉塵

や液滴群を捕集し除去するプロセスは、産業的に広く用いられている。これらのフィルター分離の性能向上についてこれまで多くの報告例が

あるが、未だに詳細な透過機構は明らかではない。これは、フィルターの材質や構造、供給流体の性状やプロセス条件など非常に多くの因子に依存しているからである。一方、著者らは近年計算機シミュレーションの手法を用いて、フィルターや分離膜における分散系の透過挙動について検討を行ってきた。しかしながら、これまでは簡単のため、規則的に配置された理想的な円柱形状の繊維など実際のフィルターとは異なる構造を取り扱っていた (Ishigami T. et al., 2013)。実際のフィルターは織布や不織布で作製されており複雑な形状のため、モデル化は難しい。

本研究では、実際に使用されている市販フィルターを X 線 CT を用いたイメージングにより数値データ化し、その数値的に作製したフィルター周りの透過挙動をシミュレートする手法を構築する。次に、単相流計算による圧力損失特性の解析を行い、開発したシミュレーション手法の妥当性の確認を行うとともに、エアフィルターやコアレスサー等のフィルター分離プロセスへの適用を目指した混相流シミュレーション手法への拡張を行った。

## 研 究 方 法

### 1. 数値計算手法

支配方程式を以下に示す。流体運動は以下の 3 次元非圧縮性流体の連続の式および Navier-Stokes 方程式を解き求めた。

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

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{f} \quad (2)$$

ここで、 $\mathbf{u}$  は速度ベクトル、 $p$  は圧力、 $\rho$  は流体密度、 $\mu$  は流体粘度である。また、計算領域内のフィルターの存在は、埋込境界法 (Kajishima T. et al., 2001) により記述した。埋込境界法では体積平均速度を以下のように記述する。

$$\mathbf{u} = \alpha \mathbf{u}_s + (1 - \alpha) \mathbf{u}_f \quad (3)$$

ここで、 $\alpha$  はセル内の固体体積分率、 $\mathbf{u}_s$ 、 $\mathbf{u}_f$  はそれぞれ固体、流体速度を表す。これらを用いて Navier-Stokes 方程式中の速度強制項  $\mathbf{f}$  は以下のように表される。

$$\mathbf{f} = \frac{\alpha \rho (\mathbf{u}_s - \mathbf{u}_f)}{\Delta t} \quad (4)$$

### 2. フィルターの X 線 CT

本研究ではポリフェニレンサルファイド (PPS) とポリイミド (PI) の 2 種類の不織布フィルターを用いた。PPS 繊維の断面形状は円形、PI 繊維の断面形状は三葉形状を有している。X 線 CT (TDM1000H-Sμ, ヤマト科学 (株)) を用いて、空間分解能 781 nm/voxel にてフィルターの CT スキャンを実施した。その後、汎用の画像処理ソフトウェアである Photoshop ならびに Image J および Fiji を用いて、ノイズ除去、二値化、表面平滑化を行った。得られた画像データは数値ファイルに出力し、輝度値を埋込境界法の固体体積分率に線形変換し、シミュレーションに用いた。

なお、得られたフィルターの CT 像を確認したところ、両フィルターとも繊維群の配置、配向、繊維数の空間分布にばらつきが大きいことがわかった。一方、本シミュレーションは、繊維まわりの流れを高解像度に計算するため、計算負荷が大きく、計算領域を十分に大きく取ることができない。そこで、得られた CT 像の中から、ランダムに複数箇所の領域をサンプリングしてシミュレーションに用いた。

### 3. 条件、領域

図 1 にフィルター透過シミュレーションの計算領域を示す。以下で説明する実験と同じ条件で気体透過のシミュレーションを行った。計算領域中央にイメージングしたフィルターのデータを導入し、計算領域入口から気体 (窒素) が一様流で供給される。

シミュレーション手法の妥当性を確認するた

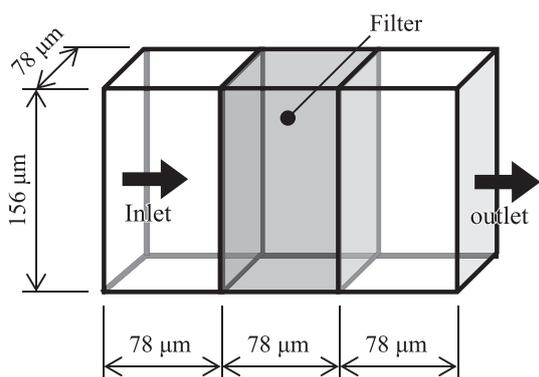


Fig. 1 Computational domain.

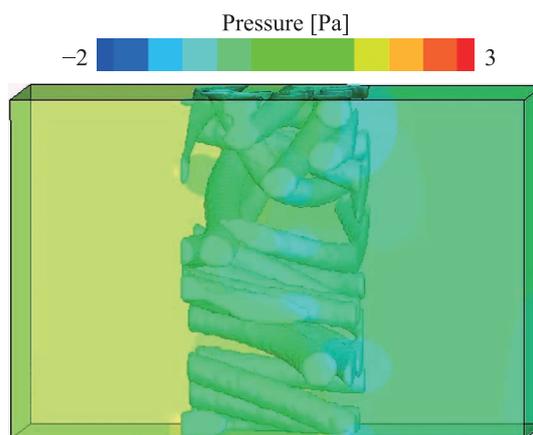


Fig. 2 Pressure contour for PPS filter of  $\epsilon = 0.853$ .

めに、2種類のフィルターの気体透過の実験を行った。フィルターを25 × 10.5 cmにカットし、モジュールに取り付け、窒素ガスを供給して、圧力損失の測定を行った。

## 研究成果

### 1. 圧力損失特性

図2に空隙率  $\epsilon = 0.853$  のPPSフィルターの圧力分布を示す。図より、フィルター内部で圧力が顕著に低下していることから、フィルター内の繊維の存在により圧力損失が生じていることが定性的にわかる。

図3にPPSフィルター（図3(a)）とPIフィルター（図3(b)）における単位厚さ当たりの圧力損失と気体速度の関係を示す。PPS、PIともに速度とともに圧力損失は概ね線形に大きく

なっていることがわかる。また、フィルター領域の空隙率が低くなると、圧力損失が増加した。これらの傾向は多くの既往の研究で報告されている傾向と一致している。

図3で得られた圧力損失の速度依存性から、Darcyの式 ( $J = K\Delta p / \mu L$ ) により、フィルターの透過係数  $K$  を算出した。図4に透過係数とフィルターの空隙率を整理して示す。図より、空隙率が大きくなるに伴い、いずれのフィルターにおいても透過係数が増大する傾向を示す。これはフィルター内の繊維体積が減少するに伴い、気体との摩擦損失が低減されるためだと考えられる。PPSとPIフィルターを比較すると、PIの方が透過係数が低い値を示しており、透過抵抗が大きいことがわかる。この傾向に、両フィルターの実験結果も良好に相関して

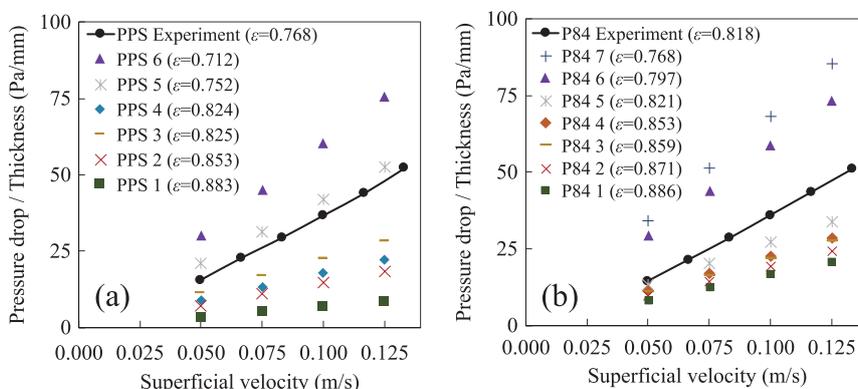


Fig. 3 Relationship between pressure drop and superficial velocity. (a) PPS, (b) PI.

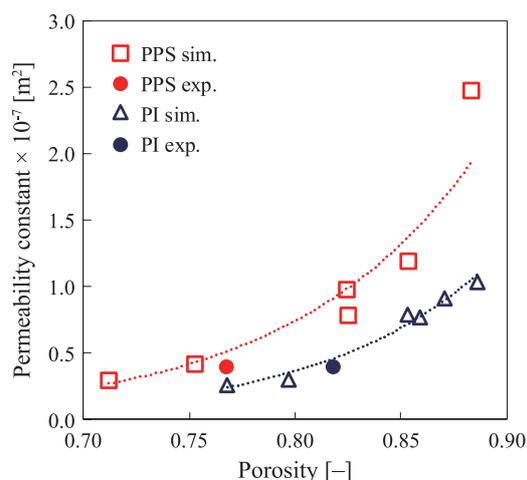


Fig. 4 Relationship between permeability and porosity.

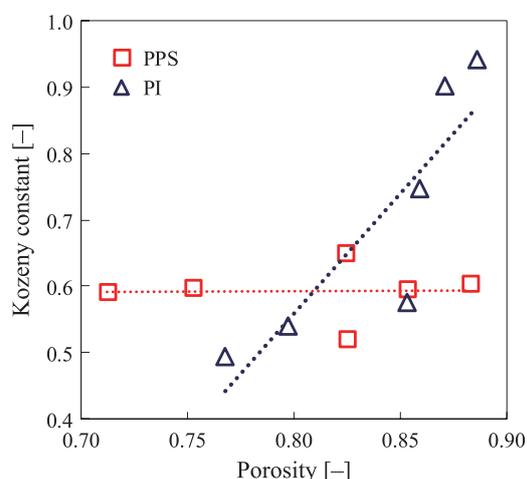


Fig. 5 Relationship between Kozeny constant and porosity.

いることから、本シミュレーション手法は定量的に精度よく圧力損失を予測できるといえる。

従来の研究ではフィルターの透過性の記述に Kozeny-Carman 式がよく適用されている。しかしながら、繊維群の表面積の正確な測定が困難であることから、フィルター本来の Kozeny 係数は推定値が用いられることが多く、予測が難しい。一方、本手法では数値的に表面積を計算することが可能であるため、以下の式により Kozeny 係数の算出を試みた。

$$\frac{\Delta p}{L} = k \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \mu S_v^2 u \quad (5)$$

$$S_v = \frac{A_s}{V_s} = \frac{\sum \delta \Delta \theta}{\sum \alpha \Delta \theta} = \frac{\sum |\nabla \alpha| \Delta \theta}{\sum \alpha \Delta \theta} \quad (6)$$

図 5 に Kozeny 係数と空隙率の関係を示す。図より PPS の場合は空隙率に依らず、Kozeny 係数は概ね約 0.6 の値を示していることがわかる。一方、PI は空隙率とともに Kozeny 係数は増加している。Kozeny 係数は多孔質体内部の流路長に依存する物性のため、フィルター内部の流線を調べたところ、PI は空隙率により顕著に影響を受けることが分かった。

## 2. 混相流シミュレーションへの拡張

本研究で開発した X 線 CT による画像解析を連携したシミュレーション手法は混相流への拡張も容易である。本報告書では、エアフィルターにおける微小水滴の捕集の計算をデモンストレーションする。本モデルに自由表面流れを導入したシミュレーションを行った。自由表面の捕獲にはフェーズフィールドモデル (Mino Y. et al., 2016) を用いた。このモデルは統計熱力学に基づいており、繊維表面における流れのみならず、付着、濡れのような現象も簡素なアルゴリズムで表現することができる。

本報告書では、8  $\mu\text{m}$  の水滴を PPS および PI フィルターに供給した計算の結果を示す (図 6)。供給位置によっては、繊維に接触せずそのまま透過する水滴も見られるが、多くの水滴は繊維に付着する様子が確認できた。また、付着した後、濡れや流れの効果により、繊維表面上を移動する液滴も見られた。以上のことより、本シミュレーションが混相流計算においても、容易に拡張できることを示した。透過現象に対する種々の諸因子の影響評価については今後の研究課題としたい。

## 3. 結論

本研究では、不織布フィルター内の気体透過ならびに圧力損失特性を調べるために、X 線

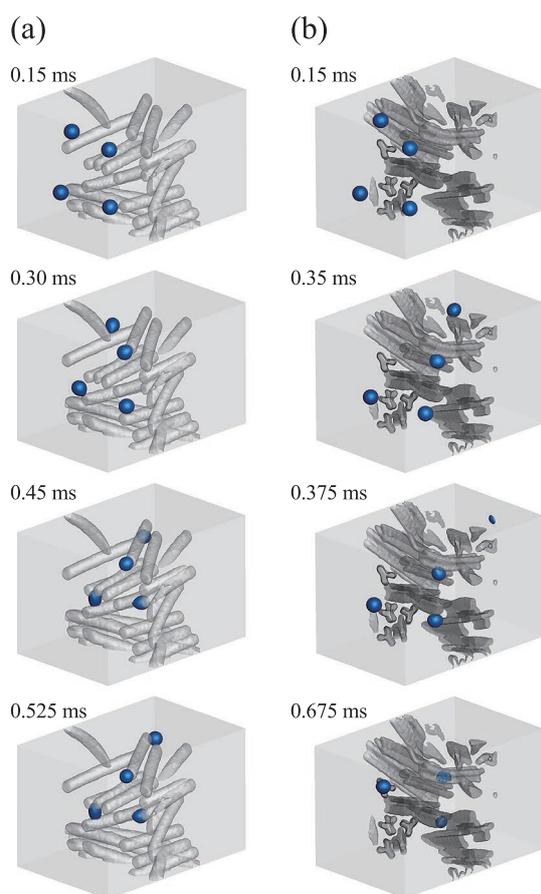


Fig. 6 Permeation of water droplets through a nonwoven fabric filter: (a) PPS-1 and (b) PI-1.

CT で市販の不織布フィルター 2 種の内部構造を取得し、数値的に得られたフィルター構造に対して、透過シミュレーションを行った。得られた結論は以下の通りである。

## 外部発表成果

### 論文発表

1. Rozy M.I.F., Ueda M., Fukasawa T., Ishigami T., Fukui K., Direct numerical simulation and experimental validation of flow resistivity of nonwoven fabric filter, *AICHE Journal*, 66 (2020) e16832. <https://doi.org/10.1002/aic.16832>

- ・構築したシミュレーションモデルによりフィルターの透過性を定量的に評価可能であることがわかった。また、計算結果は実験結果と良好な相関を示した。
- ・本手法により、フィルターの Kozeny 係数を定量的に予測可能であることを示した。PPS と PI の Kozeny 係数は異なる空隙率依存性を示すことがわかった。
- ・本研究で開発したモデルは、混相流シミュレーションにも容易に拡張可能であることを示した。

### 参考文献

- Ishigami T., Fuse H., Asao S., Saeki D., Ohmukai Y., Kamio E., Matsuyama H., Permeation of dispersed particles through a pore and transmembrane pressure behavior in dead-end constant-flux microfiltration by two-dimensional direct numerical simulation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 4650–4659. <https://doi.org/10.1021/ie302448x>
- 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. <https://doi.org/10.1299/jsmeb.44.526>
- Mino Y., Kagawa Y., Matsuyama H., Ishigami T., Permeation of oil-in-water emulsions through coalescing filter: Two-dimensional simulation based on phase-field model, *AICHE Journal*, 62 (2016) 2525–2532. <https://doi.org/10.1002/aic.15206>

### 口頭・ポスター発表

1. Mohammad Irwan Fatkhur Rozy, 石神 徹, 深澤智典, 福井 国博, “Permeation of Gas through Filter Media: Three Dimensional CFD Simulation with Immersed Boundary Method”, 粉体工学会 第 53 回技術討論会 (Tokyo, Sept. 3, 2018) 一般 -2.
2. 石神 徹, Mohammad Irwan Fatkhur Rozy, 深澤智典, 福井 国博, “X 線 CT イメージン

- グを連携した不織布フィルター内の気体透過シミュレーション”, 粉体工学会 秋期研究発表会 (Tokyo, Nov. 27, 2018) 一般 -4.
3. 上田 真幹, Rozy Mohammad Irwan Fatkhur, 石神 徹, 深澤 智典, 福井 国博, “X線 CT イメージングを連携したエマルション流れのフィルター透過シミュレーション”, 第 21 回化学工学会学生発表会 (Kyoto, Mar. 2, 2019) I20.
  4. 石神 徹, Rozy Mohammad Irwan Fatkhur, 上田 真幹, 深澤 智典, 福井 国博, “X線 CT により取得した不織布フィルターの透過シミュレーション”, 化学工学会 第 84 年会 (Tokyo, Mar. 14) T204.
  5. 石神 徹, 上田 真幹, Rozy Mohammad Irwan Fatkhur, 深澤 智典, 福井 国博, “X線 CT により取得した不織布フィルター内の O/W エマルション透過の直接数値シミュレーション”, 混相流シンポジウム 2019 (Fukuoka, Aug. 5) E112.
  6. Mohammad Irwan Fatkhur Rozy, Masaki Ueda, Tomonori Fukasawa, Toru Ishigami, Kunihiro Fukui, “Direct numerical simulation of flow resistivity and oil droplet coalescence on X-ray CT images of nonwoven fabrics filters”, The 18th ASIAN Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCHE 2019) (Sapporo, Spt. 26, 2019) B417.



17102

## 粒子の構造化による空気電池用二元機能触媒の開発

### Development of the Bi-functional Catalyst for the Metal Air Battery by Designing the Particle Formation



研究代表者 Research leader: 大野 智也 Tomoya OHNO

北見工業大学大学院地球環境工学科 教授  
Graduate School of Earth, Energy and Environmental Engineering,  
Kitami Institute of Technology, Professor  
E-mail: ohno@mail.kitami-it.ac.jp

#### 抄 録

本研究では、金属空気電池の空気極の微構造制御を、空気極作製用インク中の触媒粒子と導電助剤であるカーボン粒子の分散制御により行った。それぞれの粒子のインク中での分散制御は、粒子の静電反発力の制御、すなわちゼータ電位の制御により実施した。その結果、カーボン粒子と粒径差があまりないナノ粒子触媒を用いた場合、インク中でそれぞれの粒子をヘテロ凝集させる事で、空気極中の触媒粒子部分の表面積の向上（触媒粒子の分散性の向上）を確認した。これに対して、カーボン粒子と粒径差が大きなサブミクロンサイズの触媒粒子を用いた場合、インク中で触媒粒子が良好分散性を保っている条件で、空気極中の触媒粒子の表面積の向上を確認した。また作製した空気極を、空気電池の充電反応である酸素発生反応に適用したところ、空気極中の触媒粒子部分の表面積を向上させることで、触媒能が向上する現象を確認した。

#### ABSTRACT

Microstructure of the air-electrode for metal air battery was controlled by dispersion control between catalyst and carbon particles in the ink. The dispersion of each particles was controlled by the electrostatic repulsion force in the ink. The surface area of catalyst particles in the air-electrode was improved by the hetero coagulation between catalyst and carbon particles in the case of nano-particle catalyst. On the other hand, the relatively large surface area of catalyst in the air-electrode was attained at the well dispersed condition in the case of the catalyst particle with sub-micron diameter. As a result, the catalytic activity for oxygen evolution reaction increased with increasing the surface area of catalyst in the air-electrode.

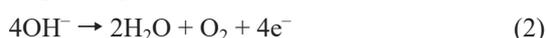
#### 研究背景と目的

金属空気二次電池の空気極作製を想定した、酸素発生反応及び酸素還元反応触媒粒子と導電

助剤となるカーボンブラック粒子のインク内での凝集・分散制御による、空気極の微構造に与える影響について調査した。そしてインク中の各粒子の凝集状態を制御する事で、空気極内部

における触媒粒子の分散状態を改善し、触媒粒子部分の表面積を向上させることで、高活性な触媒能が最大源発揮可能な空気極を作製する。

近年、より効率の良いエネルギー貯蔵の観点から、リチウムイオン二次電池をはじめとする大容量バッテリーの研究が盛んに行われている。そして更なる大容量電池を目指し、理論エネルギー密度がリチウムイオン電池の10倍以上となる金属空気電池に関する研究も行われているが、現時点で二次電池として適用可能な金属空気電池は実用化されていない。金属空気電池の充放電メカニズムは、放電に対応する酸素還元反応 (ORR) (式1) と充電に対応する酸素発生反応 (OER) (式2) によって説明される。



これらの電気化学反応は何れも多段階からなる反応のため、反応速度に課題があり、それぞれの反応に対応する電気化学触媒を必要とする。ここで ORR に対応する触媒では、Pt などの高性能触媒が開発されているため、一次電池としての金属空気電池は製品化されている。しかし OER に高活性な触媒開発には課題があるため、二次電池として利用可能な金属空気電池の実用化には至っていない。

我々の研究グループではこの課題に対して、Suntivich 等が示した「3d 遷移金属酸化物における  $e_g$  軌道の電子数が 1.0 付近の材料にて高活性な OER 触媒が得られる」という指標 (Suntivich J. et al., 2011) に基づいた触媒材料探索を実施してきた。またこれまでの知見から、電子局在性と遍歴性を併せ持つ材料において高活性な OER 触媒が得られる事を確認しており、これら二つの条件を兼ね揃えた材料として  $(\text{Ca}_{1-x}, \text{Sr}_x)\text{RuO}_3$  (CSRO) を OER 触媒として提案し、 $x=0.1$  において過電圧が低く (エネルギー損失が低い)、電流密度の増加率が大きい (反応速度が早い) 高性能触媒である事を報告した (Hirai S. et al., 2019)。

しかしここで報告した触媒材料を用いて、金

属空気電池の空気極を想定した構造体を作製したところ、触媒粒子が非常に強固な凝集体を形成してしまい、結果的に想定した触媒能が発揮出来ない事を確認した。すなわち作製した触媒を金属空気電池の空気極に実装するためには、触媒粒子と電極構造を形成するカーボンブラック (CB) 粒子の構造制御が重要であると考えた。また CSRO 触媒粒子は比較的粒径が大きく、CB 粒子との粒径差が大きい。そこで本研究では、粒径差が大きな CSRO 触媒粒子と CB 粒子、そして粒径差が小さい一般的なナノ粒子触媒として知られる  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  (MCO) 触媒粒子と CB 粒子の空気極内の微構造を、空気極を作製するためのインク内の各粒子の凝集・分散状態によって制御し、これが触媒活性に与える影響について調査した。

## 研 究 方 法

本研究で使用した MCO 粒子は共沈法により調製した (Hirai S. et al., 2018)。また CSRO 粒子は金属アルコキシド法により調製した (Ohno T. et al., 2019)。作製した触媒粒子を、導電助剤であるアセチレンブラック (CB)、ナフィオンを非プロトン性極性溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) 中で混合する事で、空気電池の空気極を想定した電極作製用のインクを調製した。ここでナフィオンは触媒膜形成用にバインダーとして、THF は触媒に対して安定な有機溶媒として使用した。はじめに 5 mass% のナフィオン懸濁液と KOH (0.1 M) 水溶液を混合し、3.33 mass% のナフィオン懸濁液を 1.5 mL 調製する。そしてこの懸濁液に THF を添加し 5 mL の溶液を調製した。さらにこの溶液に対して、触媒粒子を 25 mg、CB を 5 mg 分散させてインクを調製した。作製したインクの pH は、インク調製後に KOH の添加により調整し、pH メーターにより最終的なインクの pH を決定した。そして、各 pH 条件で作製したインクを回転リングディスク電極 (RRDE) 上に滴下し室温において蒸発乾固させることで、空気極を想

定した構造体を作製した。

分散状態を制御したインクを用いて調製した空気極の OER 活性は、電気化学測定により評価した。本研究では、回転リングディスク電極 (RRDE) 装置を用いて電気化学測定を実施しており、作用電極を RRDE、参照電極に Hg/HgO (内部液: 0.1 M KOH)、対極を Pt として、酸素飽和させた 0.1 M KOH 水溶液中でバイポテンシオスタットにより電流密度を測定した。また電荷移動律速および電極に気泡がつく事を防ぐため、RRDE は 1600 rpm で回転させて測定を実施した。OER 活性は、Hg/HgO 参照電極基準で 0.3–0.9 V (可逆水素電極 (RHE) 基準で 1.226–1.826 V) の範囲を 10 mV/s で掃引してサイクリックボルタンメトリーの測定により評価した。また RHE 基準で 1.226 V における溶液抵抗  $R_s = 45 \Omega$  を用いて、測定電位に  $iR$  補正を行った。さらにサイクリックボルタンメトリーのキャパシタンス成分を除去するため、アノードスイープとカソードスイープの平均で OER 活性を評価した。

## 研究 成 果

各粒子のゼータ電位を評価したところ、MCO、CSRO、CB の等電点はそれぞれ、 $\text{pH} = 4.2$ 、 $6.5$ 、 $7.5$  であった。はじめに触媒粒子と CB の粒径差がほとんどない、MCO と CB の複合化について示す。図 1 に MCO と CB のゼータ電位の pH 依存性を示す。図 1 より、 $\text{pH} = 5 \sim 7$  付近では各粒子はインク中でヘテロ凝集する可能性がある。また本研究では電解液として KOH 水溶液を使用しているため、同じアルカリ性のインク調製を考察すると、CB の等電点  $\text{pH} = 7$  以上では、各粒子がインク中で分散性が維持されると考えられる。そこで  $\text{pH} = 4.0$ 、 $5.0$ 、 $6.0$ 、 $7.0$ 、 $9.0$  の条件で MCO と CB 粒子を含むインクを調製した。これらのインクを用いて作製した空気極の構造を数値的に評価するため、電気化学的表面積 (ECSA) を評価し、空気極内の触媒粒子部分の表面積を測定した。また ECSA そ

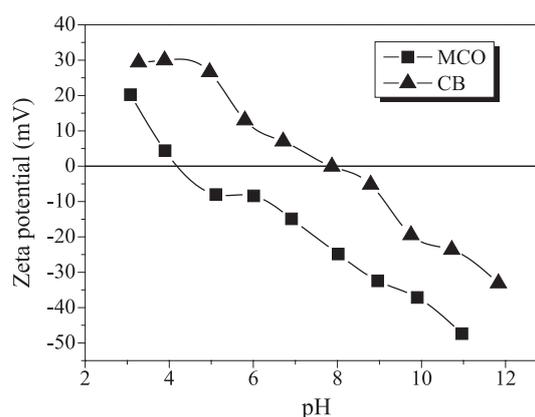


Fig. 1 Change in the zeta potential of MCO and CB with pH.

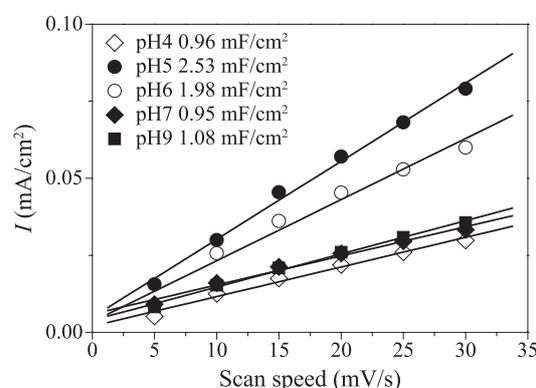


Fig. 2 Electrochemically active surface area of the obtained air-electrode (catalyst: MCO) using the ink with different pH.

のもの評価は非常に困難であるため、電気二重層の容量を算出する事で、相対的に触媒粒子部分の表面積の可視化を実施した。図 2 に各 pH のインクで作製した空気極の電気二重層の容量 (1.15 V vs RHE) を示す。図 2 より、空気極内の MCO 粒子の分散性は、インクの pH の違いにより二極化する事を確認した。すなわち、インク中で触媒粒子と CB がヘテロ凝集する  $\text{pH} = 5.0$ 、 $6.0$  では ECSA は大きい、各粒子が液相中でそれぞれ分散もしくは凝集している状態では ECSA が小さくなった。これは、液相中から気相下に粒子を取り出す際、乾燥時の毛管凝集力によって各粒子は強く凝集する。しかし液相下で既にヘテロ凝集している場合、この構造を維持した形で気相下に取り出されるた

め、結果的に触媒粒子は分散した状態となる。これに対して液相下で良分散状態の場合、乾燥時の毛管凝集力により無秩序に強く凝集してしまうため、触媒粒子部分の表面積が低下したと考えられる。すなわち粒径差があまりない系においては、液相下でお互いにヘテロ凝集させ、この構造を維持して気相下に取り出す事で空気極中で触媒粒子を分散させる事が可能だと結論付けた。

図3に1.75 V vs RHEでのOER電流密度のpH依存性を示す。その結果、ECSAが高かったpH5の条件で作製した構造体において最も高い電流密度を示した。また、どの構造体においても過電圧は変化せず、OER電流密度がECSAの序列にほぼ沿った形で変化することを確認した。これらの結果からインク中のMCO及びCB粒子の分散性を制御し、空気極内でのMCO部分の表面積を向上させることで、同じ触媒材料を用いても活性が改善されると結論づけた。

次に触媒粒子とCBの粒径差が大きなCSRO触媒を使用した場合を示す。図4にMCOの場合と同様にインクのpHを変化させ、インク中のCSROとCBの分散状態を制御したインクを用いて作製した空気極内のCSROのECSAを示す。CSROの場合もMCOの場合と同様に空気極内のCSROのECSAは、インク中の分散状態により二極化する結果が得られた。しかし

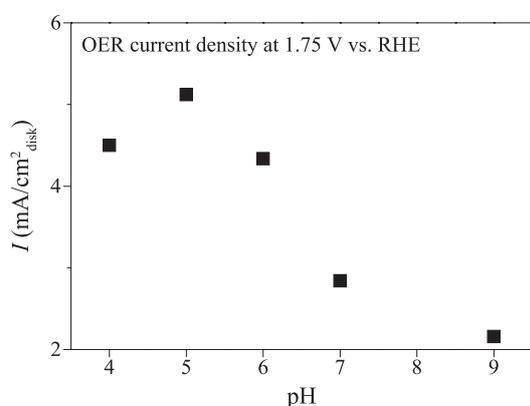


Fig. 3 OER activity of the obtained air-electrode (catalyst: MCO) using the ink with different pH.

CSROの場合では、CSROのゼータ電位に依存してECSAが変化する結果が得られた。すなわちCSROのゼータ電位の絶対値が大きいインクを使用した場合ECSAの値が向上し、ゼータ電位の絶対値が小さくインク中で凝集していると考えられる物ではECSAの値が小さくなった。これは、CSROとCBの粒径差が非常に大きく、CBの凝集状態と関係なくCBはCSRO粒子間隙に配置される。そのため、MCOを使用した場合にはインク中でヘテロ凝集を構成し、この構造を維持した形で気相下に取り出す事が重要だったが、CSROの場合では、CSRO粒子のインク内の凝集状態のみが空気極の構造に影響を与え、CBの凝集状態による効果は大きくない事が確認された。すなわち触媒粒子とCB粒子の粒径差が非常に大きな場合、インク内における触媒粒子の分散状態のみを制御すれば空気極の構造を制御可能である事が示唆された。

図5に各pHのインクを用いて作製した空気極の代表的なOER活性を示す。CSROの等電点に近く、インク中でCSRO粒子が凝集していると考えられるpH=6.5のインクを用いた場合、図4でも示されるようにECSAの値は低くなった。そしてこれに伴い、OERに対して比較的low活性であることが確認出来た。これに対して、インク中でCSRO粒子が分散してい

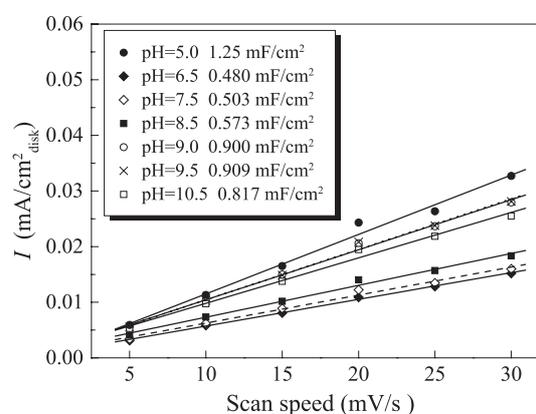


Fig. 4 Electrochemically active surface area of the obtained air-electrode (catalyst: CSRO) using the ink with different pH.

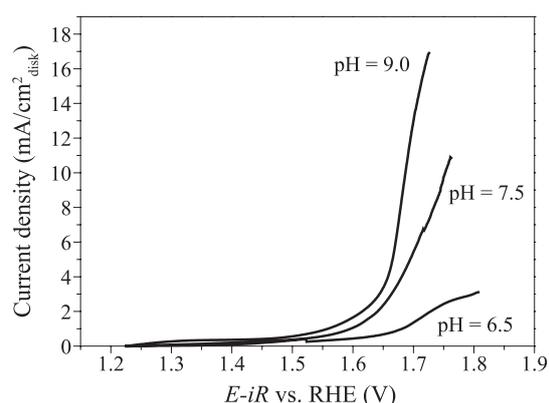


Fig. 5 OER activity of the obtained air-electrode (catalyst: CSRO) using the ink with different pH.

ると考えられる pH = 7.5 及び pH = 9.0 では、ECSA が大きいことから空気極中で CSRO 粒子が比較的分散した状態となっており、これにより OER 活性が高かったと考えられる。また図 5 より、OER 電流密度は構造の違いにより異なるが、過電圧は材料固有の値のため、構造の違いによる変化は見られなかった。すなわち、MCO のようなナノ粒子触媒を用いた場合、そして CB との粒径差が大きい CSRO 触媒を用いた場合でも、空気極の構造はインク中の各粒子のゼータ電位に依存して変化し、この違いにより同じ材料を用いても触媒活性が大幅に異なると結論付けた。また CB との粒径差が大きな触媒粒子を用いる場合は、触媒粒子間隙に CB 粒子は保持されるため、インク中での CB 粒子の分散性は空気極の構造に影響しない。しかし粒径差が小さな MCO のようなナノ粒子触媒を使用する際は、CB 粒子とインク中でヘテロ凝集させることで乾燥時の毛管凝集力が印加されても、その構造を部分的に保つことで空気極中の触媒粒子の分散性を維持していると考えられる。

### 結言

CB 粒子と粒径差が小さい MCO 触媒、粒径

差が大きな CSRO 触媒を分散させた空気極作製用インクを調製し、pH 制御する事でそれぞれの粒子のゼータ電位を制御した。その結果、インク中での各粒子の凝集状態の違いにより、空気極内の触媒粒子の分散性が変化し、触媒活性に大きく影響する事を確認した。すなわち金属空気電池を作製する際、空気極作製にはインク内の粒子の凝集状態の制御が非常に有効であると結論づけた。

### 謝辞

本研究は、ホソカワ粉体工学振興財団の研究助成を受けて行ったものです。同財団に心より感謝致します。

### 参考文献

- Hirai S., Ohno T., Uemura R., Maruyama T., Furunaka M., Fukunaga R., Chen W.-T., Suzuki H., Matsuda T., Yagi S.,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$  perovskite at the metal-insulator boundary as a highly active oxygen evolution catalyst, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (2019) 15387-15394. <https://doi.org/10.1039/C9TA03789F>
- Hirai S., Morita K., Yasuoka K., Shibuya T., Tojo Y., Kamihara Y., Miura A., Suzuki H., Ohno T., Matsuda T., Yagi S., Oxygen vacancy-originated highly active electrocatalysts for the oxygen evolution reaction, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2018) 15102-15109. <https://doi.org/10.1039/C8TA04697B>
- Ohno T., Hirai S., Uemura R., Furunaka M., Maruyama T., Iwase K., Watanabe S., Matsuda T., Suzuki H., Effect of the agglomeration control of the carbon and  $(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{RuO}_3$  bi-functional catalyst for oxygen evolution and oxygen reduction reactions particles on the catalytic activity, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 56 (2019) 382-388. <https://doi.org/10.4164/sptj.56.382>
- Suntivich J., May K.J., Gasteiger H.A., Goodenough J.B., Shao-Horn Y., A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles, *Science*, 334 (2011) 1383-1385. <https://doi.org/10.1126/science.1212858>

## 外部発表成果

### 論文発表

1. 大野 智也, 平井 慈人, 植村 蓮, 古中 晶也, 丸山 堯弘, 岩瀬 琴乃, 渡邊 眞次, 松田 剛, 鈴木 久男, 酸素発生反応および酸素還元反応に対する  $(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{RuO}_3$  二元機能触媒粒子とカーボン粒子の凝集制御による触媒活性への影響, 粉体工学会誌, 56[7] (2019) 382-388. <https://doi.org/10.4164/sptj.56.382>

### 口頭・ポスター発表

1. 植村 蓮, 平井 慈人, 松田 剛, 鈴木 久男, 大野 智也 “金属空気電池の正極への使用を目的とした二元機能触媒ナノ粒子の構造制御”, 2018 年 粉体工学会秋季研究発表会 (Tokyo, Nov. 27-28, 2018).
2. 岩瀬 琴乃, 植村 蓮, 古中 晶也, 平井 慈人, 松田 剛, 鈴木 久男, 大野 智也, “インク中の触媒粒子の静電反発力の制御による金属

空気電池の空気極の微構造制御”, 2019 年 粉体工学会春季研究発表会 (Tokyo, May 9-10, 2019).

3. 大野 智也, 岩瀬 琴乃, 植村 蓮, 平井 慈人, 松田 剛, 鈴木 久男, “媒粒子の静電反発力による金属空気電池の空気極の微構造への影響”, 2019 年 粉体粉末冶金協会 秋季大会 (Nagoya, Oct. 22-24, 2019).
4. 大野 智也, 岩瀬 琴乃, 植村 蓮, 平井 慈人, 松田 剛, 坂元 尚紀, 鈴木 久男, “静電反発力制御を利用したカーボン粒子と触媒粒子の複合化による酸素発生反応への影響”, 2019 年第 57 回 粉体に関する討論会 (Hiroshima, Nov. 25-27, 2019).
5. Iwase K., Uemura R., Furunaka M., Hirai S., Matsuda T., Suzuki H. and Ohno T., “Effect of the Microstructure Control of Air Electrode Using  $\text{Mn}_{2.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_4$  on the Catalyst Activity for Oxygen Evolution Reaction”, The 36th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (Tottori, Japan, Nov. 20-23, 2019).



17103

## ナノキューブを用いた次世代固体酸化物形燃料電池

## High Performance Solid Oxide Fuel Cell Using Nanocubes



研究代表者 Research leader: 大原 智 Satoshi OHARA

大阪大学接合科学研究所 特任教授

Joining and Welding Research Institute, Osaka University,

Specially Appointed Professor

E-mail: ohara@jwri.osaka-u.ac.jp

## 抄 録

水熱反応場でのセラミックスナノ粒子の生成過程において、有機分子の存在割合等を制御することにより、ナノ粒子のサイズだけでなく、形状（結晶面）制御も可能であることを、これまでに見出している。本研究では部分的選択キャッピング水熱法により、高活性な結晶面を有する固体酸化物形燃料電池（SOFC）用希土類ドーパセリア（GDC）ナノキューブを合成した。また、GDC ナノキューブと酸化ニッケルナノ粒子（NiO）を複合・集積化させた SOFC 燃料極用コンポジットナノ粒子をエアロゾルプロセスにより合成した。その結果、NiO-GDC ナノキューブコンポジットナノ粒子から作製したニッケル系サーメット燃料極は、世界トップの電極性能を有することを実証した。さらに、液相還元合成した金属ニッケル（Ni）-GDC ナノキューブコンポジットナノ粒子から作製した新規燃料極（発電試験時の *in-situ* 焼付けにより GDC ナノキューブの構造・機能が維持）は、これまでに開発した上記の高性能燃料極と比較して、分極値をさらに 1/3 程度まで低減できることを実証した。

## ABSTRACT

A core-shell anode consisting of nickel-gadolinium-doped-ceria (Ni-GDC) nanocubes was directly fabricated by a chemical process in a solution containing a nickel source and GDC nanocubes covered with highly reactive {001} facets. The cermet anode effectively generated a Ni metal framework even at 500°C with the growth of the Ni spheres. Anode fabrication at such a low temperature without any sintering could insert a finely nanostructured layer close to the interface between the electrolyte and the anode. The maximum power density of the attractive anode was  $97 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , which is higher than that of a conventional NiO-GDC anode prepared by an aerosol process at  $55 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  and 600°C, followed by sintering at 1300°C. Furthermore, the macro- and microstructure of the Ni-GDC-nanocube anode were preserved before and after the power-generation test at 700°C. Especially, the reactive {001} facets were stabled even after generation test, which served to reduce the activation energy for fuel oxidation successfully.

## 研究背景と目的

本研究代表者はセラミックスや金属ナノクリスタルの新規化学プロセスの開発に着手している。水熱反応場に有機分子等を共存させ、そのキャッピング接合により無機ナノクリスタルのサイズ・形状（結晶面）・結晶構造等を制御するものである<sup>[1]-[3]</sup>。このテーラーメイド無機ナノクリスタルは従来の同じ物質を凌駕する機能や新規物性の発現が確認されはじめている<sup>[4]-[6]</sup>。そこで本研究ではテーラーメイド無機ナノクリスタルを活用した低温作動固体酸化物形燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell: SOFC）の開発に向け、高性能化のためのナノクリスタルの高次構造制御や複合・集積化に関する研究を行った。具体的には、高次構造制御した希土類ドーパセリア（GDC）ナノキューブの低温作動 SOFC 用燃料極への応用を検討した。

## 研究 方 法

セリア（ $\text{CeO}_2$ ）に希土類（例えば  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ）をドーパすると酸化物イオン導電性が発現するため、希土類ドーパセリア（GDC）は低温作動 SOFC の代表的な構成材料である。これまでに希土類ドーパセリアナノクリスタルのサイズ・形状（結晶面）制御を検討し、6 アミノヘキサン酸を用いた部分的な選択キャッピング（図 1）により高活性な（001）面を持つ GDC ナノキューブ（図 2）の水熱合成に成功している<sup>[7]</sup>。本研究では合成したナノキューブを燃料極に適用し<sup>[8]</sup>、現状の発電性能を凌駕する超高性能な次世代の低温作動 SOFC の開発を目指している。

なお、無機ナノクリスタルの特異的な機能を十分に発揮するには、それらを凝集することなく所望の媒体中に完全に分散させることが大前提となる。すなわち、ナノ粒子の表面制御および完全分散技術がその本格的実用化を迎える上でブレイクスルーすべき最重要課題であった。これに対し、本研究で合成された無機ナノクリスタルは表面修飾された有機分子により溶媒中

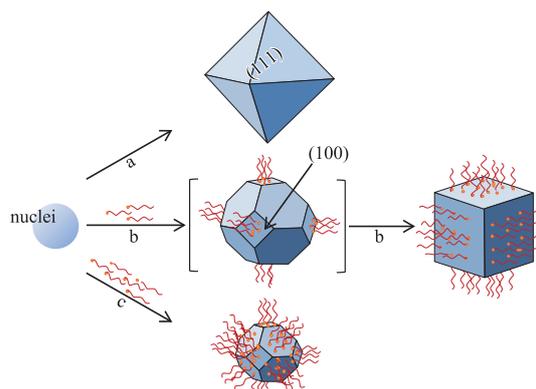


Fig. 1 The shape control of  $\text{CeO}_2$  nanocrystals. (a) An octahedron in the case when no organic-ligand-molecules are used. (b) At a low organic-ligand-molecules to  $\text{CeO}_2$  precursor ratio, the preferential interaction of the ligand-molecules with the  $\text{CeO}_2$  {001} planes slows the growth of {001} faces relative to {111} faces, which leads to the formation of nanocubes. (c) At a high organic-ligand-molecules to  $\text{CeO}_2$  precursor ratio, ligand-molecules block growth on both {001} faces and {111} faces, which leads to the formation of truncated octahedral crystals.

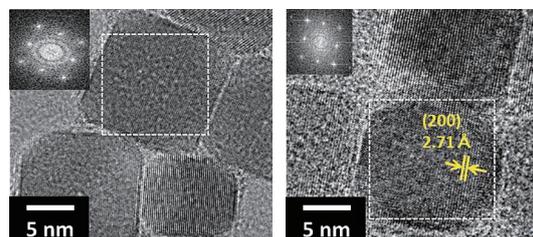


Fig. 2 HRTEM image of  $\text{CeO}_2$  (left) and Gd-doped  $\text{CeO}_2$  (GDC) nanocubes.

に完全（透明）分散するため、ナノクリスタルのハンドリング性・分散性が著しく向上できている（図 3）。

## 研 究 成 果

SOFC 燃料極には希土類ドーパセリアとニッケルを複合させたサーメットが広く使用される。合成した希土類ドーパセリア（GDC）ナノキューブは水中に完全分散するため（図 3）、ニッケル原料となる水溶液と均一相を形成できる。そこでエアロゾルプロセスにより GDC ナ



Fig. 3 Dispersion behavior of ceramics nanocrystals in water.

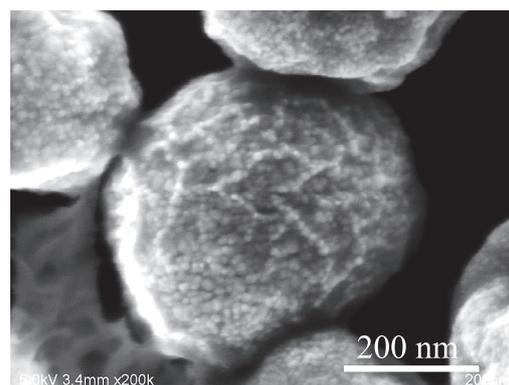


Fig. 4 SEM image of NiO-GDC nanocube composite nanoparticles.

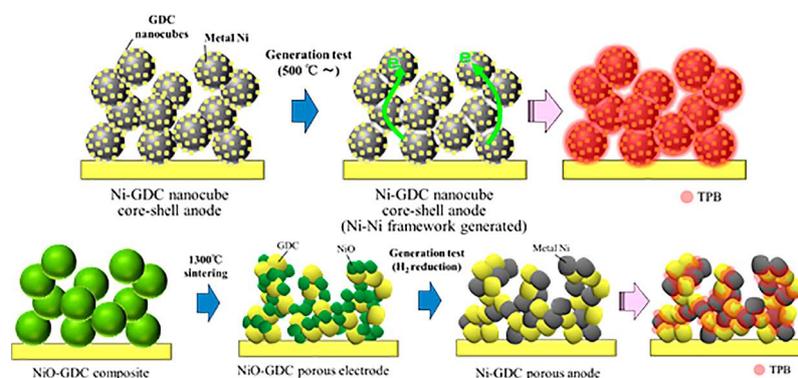


Fig. 5 Scheme of new (up) and conventional (down) Ni-GDC anodes.

ノキューブと酸化ニッケル (NiO) ナノ粒子を複合化させた低温作動 SOFC 燃料極用コンポジットナノ粒子 (図 4) を合成し、燃料極性能の高性能化を試みた。その結果、世界トップレベルの電極性能 (Area-Specific Resistance:  $ASR = 0.14 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (600°C 作動)) が実現できた。

さらに、液相還元プロセスにより GDC ナノキューブと金属ニッケル (Ni) ナノ粒子 (従来は酸化ニッケル (NiO) ナノ粒子) を複合化させた新規 SOFC 燃料極用コンポジットナノ粒子を合成し、燃料極性能の超高性能化を試みた。その結果、上記の高性能燃料極 (NiO-GDC ナノキューブコンポジットナノ粒子 (図 4) 1100°C 焼付けで作製) と比較して、ASR をさらに低減 ( $0.05 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (600°C 作動)) できることを見出した。これは、発電試験時の *in-situ* での低温焼付け (例えば 600°C) によりナノキューブの構造・機能が維持されたことによるものと

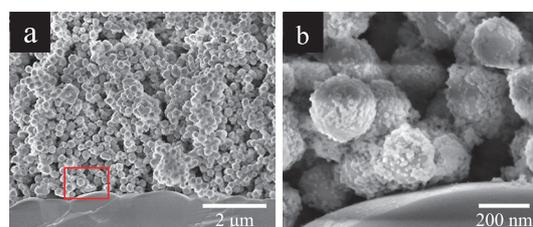


Fig. 6 Cross-sectional microscope images of Ni-GDC nanocube anode after power generation test.

考えている (図 5)。

また、実用化の観点から、開発した超高性能燃料極の長期安定性の評価を行った。まず、600°C-24 時間の発電性能評価を行った結果、発電試験後であっても燃料極全体のミクロ構造には変化が見られなかった (図 6 (a))。また、燃料極のナノ構造を観察したところ (図 6 (b))、球状金属 Ni の表面に微細な GDC ナノキューブ粒子が被覆されている様子が確認できた。こ

のように、本超高性能 Ni-GDC 燃料極は 600°C 作動では安定性を有することが明らかとなった。

### 参考文献

- [1] Zhang J., Ohara S., Umetsu M., Naka T., Hatakeyama Y., Adschiri T., Colloidal ceria nanocrystals: A tailor-made crystal morphology in supercritical water, *Advanced Materials*, 19 (2007) 203–206. <https://doi.org/10.1002/adma.200600964>
- [2] Sato K., Abe H., Ohara S., Selective growth of monoclinic and tetragonal zirconia nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 2538–2539. <https://doi.org/10.1021/ja910712r>
- [3] Qiu N., Zhang J., Zheng L., Chang G., Hashishin T., Ohara S., Wu Z., Surface-binding-mediated growth of monodisperse cobalt-doped ceria nanocrystals, *RSC Advances*, 4 (2014) 16033–16038. <https://doi.org/10.1039/C3RA47661H>
- [4] Zhang J., Kumagai H., Yamamura K., Ohara S., Takami S., Morikawa A., Shinjoh H., Kaneko K., Adschiri T., Suda A., Extra-low-temperature oxygen storage capacity of CeO<sub>2</sub> nanocrystals with cubic facets, *Nano Letters*, 11 (2011) 361–364. <https://doi.org/10.1021/nl102738n>
- [5] Zhang J., Naka T., Ohara S., Kaneko K., Trevethan T., Shluger A., Adschiri T., Surface ligand assisted valence change in ceria nanocrystals, *Physical Review B*, 84 (2011) 045411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.045411>
- [6] Tan Z., Sato K., Takami S., Numako C., Umetsu M., Soga K., Nakayama M., Sasaki R., Tanaka T., Ogino C., Kondo A., Yamamoto K., Hashishin T., Ohara S., Particle size for photocatalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets with highly exposed {001} facets, *RSC Advances*, 3 (2013) 19268–19271. <https://doi.org/10.1039/C3RA43383H>
- [7] Yamamoto K., Hashishin T., Matsuda M., Qiu N., Tan Z., Ohara S., High-performance Ni nanocomposite anode fabricated from Gd-doped ceria nanocubes for low-temperature solid-oxide fuel cells, *Nano Energy*, 6 (2014) 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.03.007>
- [8] Yamamoto K., Qiu N., Ohara S., In situ fabrication of high-performance Ni-GDC-nanocube core-shell anode for low-temperature solid-oxide fuel cells, *Scientific Reports*, 5 (2015) 17433. <https://doi.org/10.1038/srep17433>

### 外部発表成果

#### 口頭・ポスター発表

- S. Ohara, “Synthesis of Tailor-Made Ceramic Nanocrystals by Organic Ligand-Assisted Hydrothermal Method towards Environmental Applications”, The 3<sup>rd</sup> International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-3) (Tokyo, Japan, Sept. 25, 2018).
- S. Ohara, “High-Performance Ni Nanocomposite Anode Fabricated from Gd-doped Ceria Nanocubes for Low-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells”, 6th Nano Today Conference (Lisbon, Portugal, June 18, 2019).
- S. Ohara, “Synthesis of Tailor-Made Ceramic Nanocrystals by Organic Ligand-Assisted Hydrothermal Method towards Energy and Environmental Applications”, 15th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS 2019) (Shenyang, China, Sept. 8, 2019) [Invited lecture].
- S. Ohara, “Synthesis of Tailor-Made Ceramic Nanocrystals by Organic Ligand-Assisted Hydrothermal Method towards Environmental and Energy Applications”, International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development Satellite (iLIM-s) (Nagoya, Japan, Nov. 2, 2019).



17104

減圧噴霧乾燥を利用した高純度・  
高結晶ナノ粒子の合成法の開発Synthesis of High Purity, Well Crystallized Nanoparticles  
via Low Pressure Spray Drying

研究代表者 Research leader: 荻 崇 Takashi OGI

広島大学大学院工学研究科 准教授

Graduate School of Engineering, Hiroshima University, Associate Professor

E-mail: ogit@hiroshima-u.ac.jp

## 抄 録

本研究では、原料溶液に液相法で合成した低純度、低結晶な銀粒子を噴霧加熱することによって高純度、高結晶化させる検討を行った。噴霧乾燥により瞬間的に高温場で銀粒子（幾何平均径  $d_p = 1.01 \mu\text{m}$ 、幾何標準偏差  $\sigma_g = 1.22$ 、結晶子径  $d_c = 22 \text{ nm}$ ）を噴霧加熱することで、噴霧前の粒子径を維持したまま、銀粒子の結晶性を向上できることが明らかとなった。特に、 $500^\circ\text{C}$ での噴霧加熱により、粒子径や分散性を維持した状態（ $d_p = 0.92 \mu\text{m}$ 、 $\sigma_g = 1.24$ ）で、結晶子径のみを  $40 \text{ nm}$ まで増加できることが明らかとなった。さらに、体積抵抗率は噴霧乾燥前の銀粒子（ $6.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ）と比べて噴霧加熱後の銀粒子は、180分の1まで低下（ $3.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ）した。これは、銀粒子の結晶性の向上、粒子内部の空隙の減少（密度向上）、銀粒子の純度向上が原因だと考えられる。

## ABSTRACT

This research demonstrated a simple, facile means for the production of monodisperse fine metal particles with high levels of crystallinity and purity using a rapid spray heating process. Fine particles of colloidal Ag (geometric mean diameter  $d_p = 1.01 \mu\text{m}$ , geometric standard deviation  $\sigma_g = 1.22$  and crystal size  $d_c = 22 \text{ nm}$ ) prepared by a liquid phase method were used as a test material to evaluate the proposed technique, and the effects of drying temperature ( $200\text{--}900^\circ\text{C}$ ) on particle characteristics were investigated in detail. The particles obtained after spray heating at  $500^\circ\text{C}$  exhibited high crystallinity ( $d_c = 40 \text{ nm}$ ) and high purity while keeping their initial morphology and size distribution ( $d_p = 0.92 \mu\text{m}$ ,  $\sigma_g = 1.24$ ). The volume resistivity of the fine Ag particles after spray heating was  $3.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ , which was considerably lower than that of fine Ag particles before spray heating ( $6.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ) by a factor of 180. The simple method proposed in this paper has the potential to produce high-quality fine particles of various metals suitable for real-world applications.

## 研究背景と目的

微粒子の合成方法には、主に気相法と液相法がある。気相法では、高純度・高結晶な粒子が得られる利点があるが、凝集や焼結が起こるといった課題がある。また、一般的にプロセスコストも高価なものとなる。一方、液相法では、均一な粒子径を持ち分散性の高い粒子が得られるが、分散性の維持のため分散剤となる有機物が含まれている事や低温合成であるため低純度・低結晶であるといった課題がある。そこで、気相法と液相法の長所を併せ持った微粒子、すなわち、凝集や焼結が抑制された分散性の高い高結晶、高純度な微粒子材料を合成する事ができれば、そのインパクトは大きい。そこで、本研究では、高温場での噴霧乾燥法に着目した。既往の研究により、液相法で合成したナノ粒子を含む液滴を減圧下に噴霧することで、瞬時に液滴が蒸発し、ナノサイズのままで粒子が得られ、それが高温場で熱処理をされることで、結晶性および純度の向上が可能になることが報告されている (Hidayat D. et al., 2010; Widiyastuti W. et al., 2010)。この手法により、高結晶・高純度なナノ・微粒子を高い分散性を維持した状態で提供可能となり、これまで液相法で合成された微粒子よりも高い性能を発揮することが期待される。そこで、本研究では、まず出発溶液に液相法で合成した純度および結晶性が低いミクロンサイズの微粒子を噴霧法により高温場で瞬間的に乾燥させる事で、高い分散性を維持したまま高純度・高結

晶な微粒子を得る事を目的とした。モデル粒子には銀粒子を選定した。

## 研究方法

図1に噴霧乾燥に使用した実験装置の概観図を示す。本装置は、主に原料溶液を噴霧し、液滴にする噴霧液滴発生部、噴霧液滴中の溶媒を蒸発させ、粒子の加熱乾燥を行う加熱乾燥部、乾燥させた粒子を捕集する粒子捕集部から構成されている。噴霧液滴発生部は、キャリアガスには空気ガスを用いて、流量は20 L/minで供給した。原料溶液は送液ポンプを用いて、約1.7 ml/minで二流体ノズルに供給した。二流体ノズルは霧のいけうち社のBIMJ 2004を用いて噴霧を行った。液滴の蒸発を促進するべく、プレヒーターを設け、120°Cで加熱した。加熱炉は各段で温度調整が可能な5段水平炉を用いた。今回の実験では、5段すべて同じ温度で200~900°Cの条件下で噴霧乾燥を行った。炉心管には内径30 mm、外径37 mm、長さ1300 mmのセラミック管を使用した。フィルターにはWhatmanのガラス繊維ろ紙を用いた。原料溶液には、液相法で合成した溶媒が水の5 wt% 銀スラリー液を用いた。また、比較対象として銀スラリー液を100°Cで3時間で静置乾燥したサンプルも作製した。得られた粒子は走査型電子顕微鏡 (SEM) により粒子形態や内部の観察、X線回折装置 (XRD) により粒子の結晶性や結晶子径の測定、熱重量分析 TG

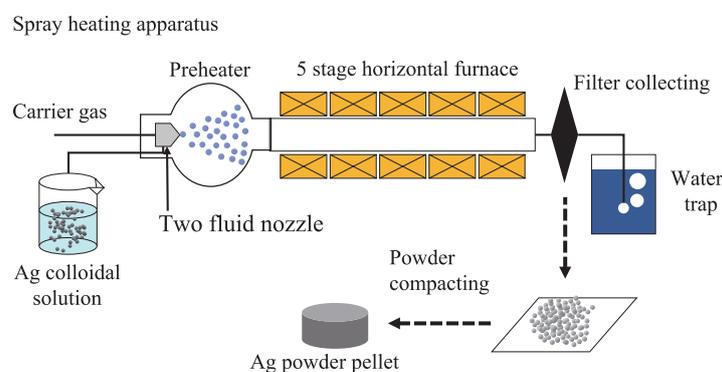


Fig. 1 Experimental scheme.

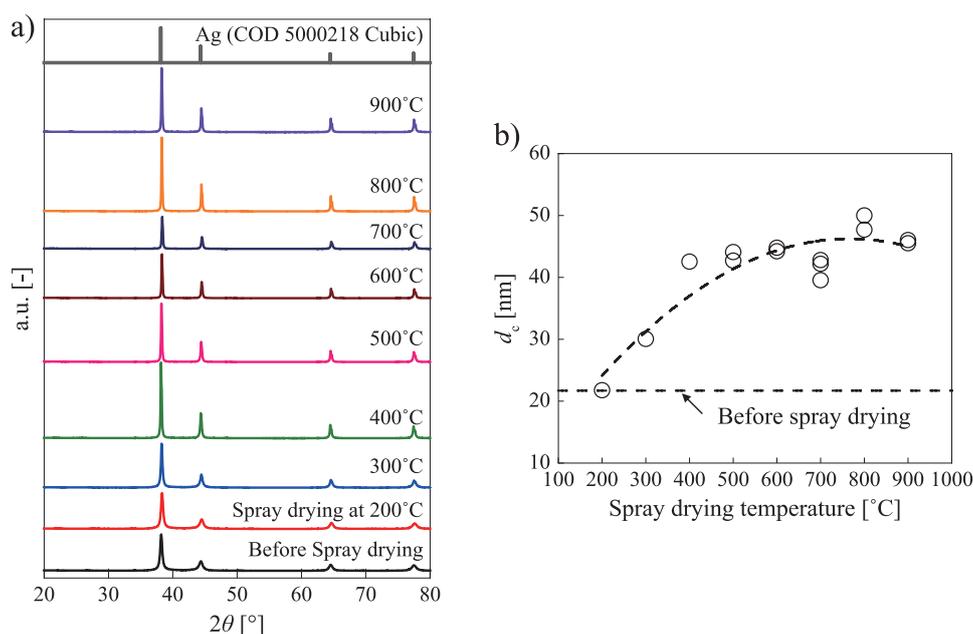


Fig. 2 Effect of spray drying temperature on the crystal structure of silver particle: (a) XRD spectra and (b) crystal size ( $d_c$ ).

によりサンプルの純度測定，四探針法により体積抵抗率の測定を行った。

## 研究成果

本研究では，乾燥温度が微粒子の結晶性，分散性，純度，体積抵抗率への影響について評価した。まず乾燥温度の結晶性への影響を調査した。図2に得られた銀粒子のXRD結果と乾燥温度と結晶子径の関係を示す。図2a)より，噴霧乾燥後の銀粒子は噴霧乾燥前の銀粒子と同様に不純物が含まれていない銀粒子が得られている事が確認された。また，ピーク強度が増大している事から乾燥温度の上昇と共に，結晶性が向上している事がわかる。

また，図2b)より，乾燥温度の上昇と共に，結晶子径が成長している事がわかる。噴霧乾燥前の銀粒子の結晶子径は20 nm程度であり，200°C噴霧乾燥後ではほとんど結晶子径は変化していないが，300°C以上のサンプルで増加し，500°C噴霧乾燥後の銀粒子では，40 nm程度まで結晶子径が増加している事が確認された。このことから，噴霧乾燥過程を経る事で，液相

法で合成した銀粒子の結晶性を向上させる事が可能になった。

図3に銀粒子の噴霧乾燥前と200～900°Cでの噴霧乾燥後のSEM画像を示す。乾燥前の銀粒子は液相法で合成した粒子であるため，凝集や焼結が無く分散性が高い状態であることがわかる。一方，200°Cと500°Cの噴霧乾燥後の微粒子は，加熱処理を行ったにもかかわらず，1次粒子の大きさは噴霧前の銀粒子の状態を維持できている。SEM画像の結果から平均粒子径を算出したところ乾燥前後で平均粒子径は0.8～1 μmとなり，大きな変化は見られなかった。このことから，噴霧乾燥後でも凝集や焼結をできる限り抑制し液相法の特長である高い分散性が維持できていると言える。噴霧法で得られる粒子は，1個の液滴から1個の粒子が得られるOne-droplet-to-one-particle (ODOP)理論が提唱(Wang W. N. et al., 2008)されており，以下の式を用いることで液滴径から噴霧後の粒子径を予測する事ができる。

$$d_p = d_d \left( \frac{MC}{\rho_p} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

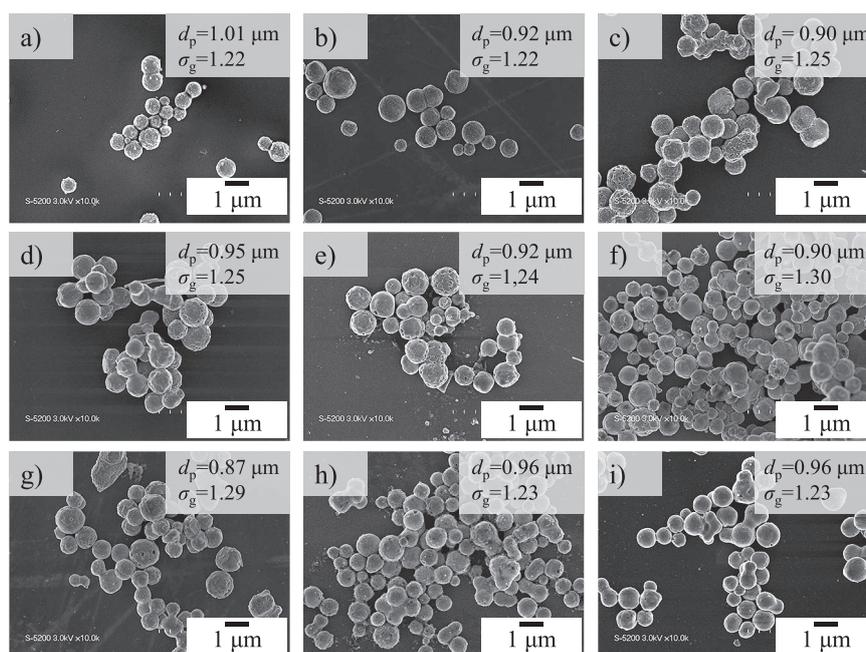


Fig. 3 Effect of spray drying temperature on the particles morphology ( $d_p$  = geometric mean diameter,  $\sigma$  = geometric standard deviation): a) before spray drying at b) 200°C, c) 300°C, d) 400°C, e) 500°C, f) 600°C, g) 700°C, h) 800°C, i) 900°C.

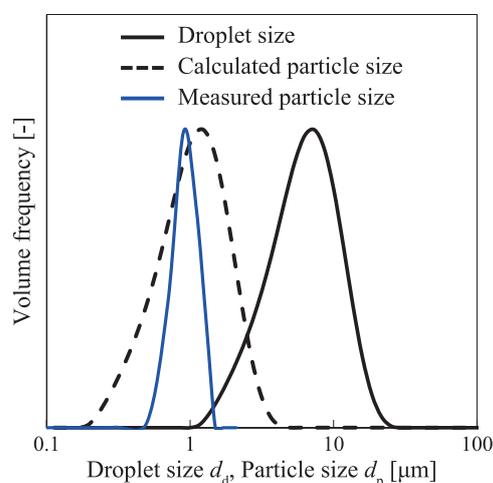


Fig. 4 Relation between droplet size and particle size.

ここで、 $d_p$  は粒子径 [m]、 $d_d$  は液滴径 [m]、 $M$  は分子量 [kg/mol]、 $C$  は濃度 [mol/m<sup>3</sup>]、 $\rho_p$  は粒子の密度 [kg/m<sup>3</sup>] である。図4に示すように二流体ノズルから噴霧される液滴径を測定したところ、1 ~ 20 μm である事がわかった。この値と原料濃度を用いて得られる銀粒子の粒子径を計算したところ、0.1 ~ 2 μm となった。

また、実際に 500°C で噴霧乾燥された銀粒子の粒子径分布は 0.1 ~ 1.5 μm であり、概ね一致する。したがって、本実験では、多くの粒子が1個の液滴から1個の粒子が得られる ODOP 理論に則って銀粒子が生成されていると言える。

さらに、図5に銀粒子の噴霧乾燥前と 200 ~ 900°C で噴霧乾燥した粒子表面の様子を示す。噴霧乾燥前の銀粒子では、液相法由来の小粒子が表面に形成されている事がわかる。200 ~ 400°C の噴霧乾燥後の微粒子にはまだ表面に小粒子の存在が確認されたが、500°C 以上での噴霧乾燥後の銀粒子では、表面の小粒子が溶融し表面が滑らかになっていることが確認された。

次に銀粒子を圧粉しペレット化した試料を四探針法により体積抵抗率を測定した。図6(a)にその結果を示す。噴霧乾燥前の銀粒子の体積抵抗率  $6.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  に対して、500°C の噴霧乾燥後のサンプルでは、 $3.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  まで低下していることがわかる。体積抵抗率が減少した原因としては、3つの理由が考えられる。1つ目は、噴霧加熱による結晶性の増加である。

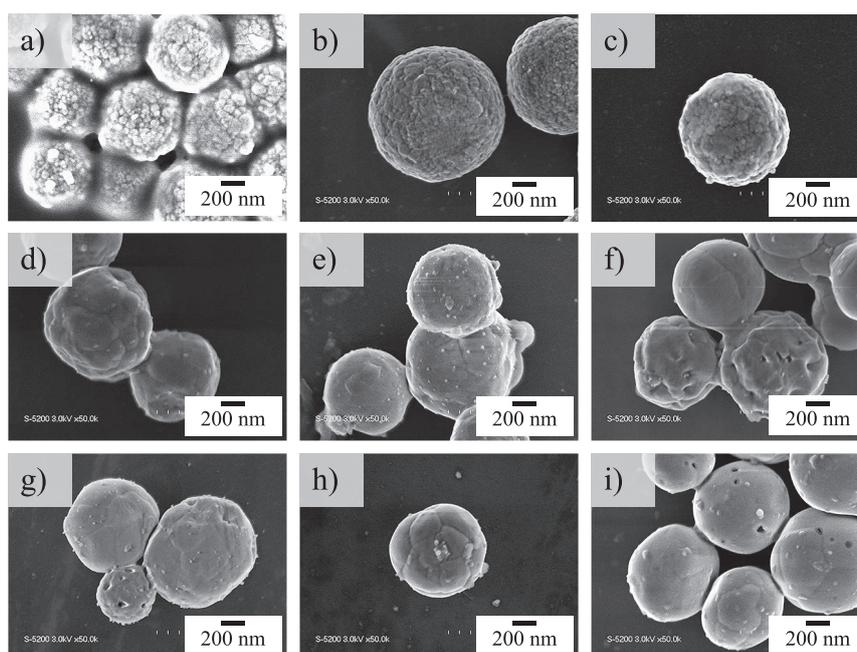


Fig. 5 Effect of spray drying temperature on the particles surface morphology ( $d_p$  = geometric mean diameter,  $\sigma$  = geometric standard deviation): a) before spray drying at b) 200°C, c) 300°C, d) 400°C, e) 500°C, f) 600°C, g) 700°C, h) 800°C, i) 900°C.

2つ目は、噴霧乾燥の際の加熱により液相法由来の分散剤として含まれていた有機物が除去された事である。図6(b)にTGによる銀粒子の重量変化の結果を示す。本測定は昇温速度5°C/minで900°C、30分間、窒素雰囲気下で測定を行った。噴霧乾燥前では、1%程度の液相法由来の有機物が含まれているが、噴霧乾燥により有機物が除去され、銀の純度が向上した事が明らかになった。特に、500°C以上の噴霧乾燥で、ほとんど有機物が除去された。このことから、銀粒子の純度が向上していると言える。3つ目は、液相法由来の粒子内部の空隙が加熱により埋まった事が考えられる。図6(c-f)にSEMによる粒子内部の観察結果を示す。噴霧乾燥前では、内部に多数の空隙が観察されたが、500°Cの噴霧乾燥後では表面だけではなく内部も溶融し空隙が埋まっている事が観察された。このことから、粒子内部での銀の接触面積が増大したため、噴霧乾燥後の銀粒子は体積抵抗率が減少したと考えられる。また、500°C噴霧乾燥から900°C噴霧乾燥において、体積抵抗率が上昇し

た理由として、銀粒子表面の酸化が考えられる。そこで、キャリアガスを空気ガスから窒素ガスに変更して、900°Cでの噴霧乾燥を行い、体積抵抗率を測定した結果、空気雰囲気下での銀粒子より、窒素雰囲気下での銀粒子の体積抵抗率が減少した。これは、キャリアガスに窒素ガスを用いる事で銀粒子の表面酸化が抑制されたためだと考えられる。

最後に、減圧場でのシリカナノ粒子の噴霧乾燥結果を示す。真空制御については、圧力センサー (HORIBA: Capacitance manometer VG-221) を用いた。出発溶液にはシリカナノ粒子のコロイド溶液を濃度1 wt.%に希釈した溶液を用いた。キャリアガス流量を0.5 m<sup>3</sup>/hに設定し、乾燥温度を800°Cの加熱炉で乾燥した。雰囲気は、大気圧(760 Torr)下と100 Torr下の2条件で実施した。捕集したシリカ粒子のSEM画像を図7に示す。大気圧下での噴霧乾燥後では、液滴由来の凝縮した粒子が多数観察された。しかし、100 Torrまで減圧して噴霧乾燥を行ったサンプルは、粗大粒子の数とサイズが減少し、ナ

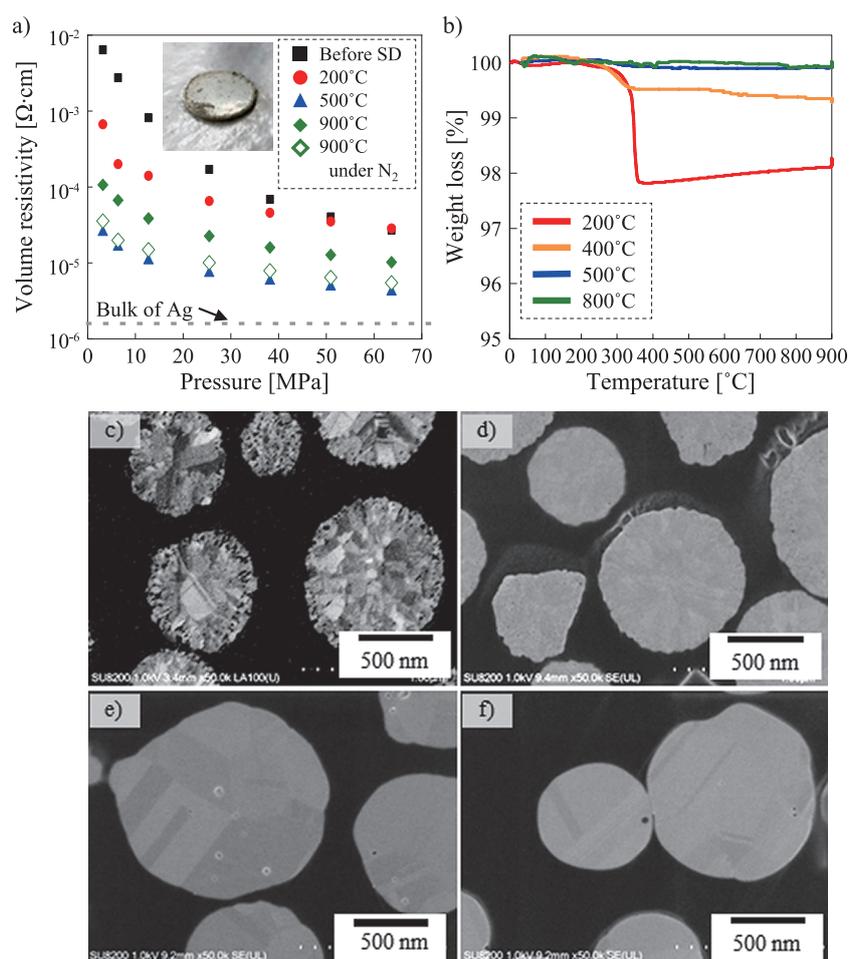


Fig. 6 (a) Volume resistivity of Ag fine particles before and after spray drying (SD), (b) TG analysis under the  $N_2$  atmosphere (heating rate  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ), (c-f) Cross sectional SEM images of Ag fine particles (c) Before spray drying, (d)  $200^\circ\text{C}$ , (e)  $500^\circ\text{C}$ , and (f)  $900^\circ\text{C}$ .

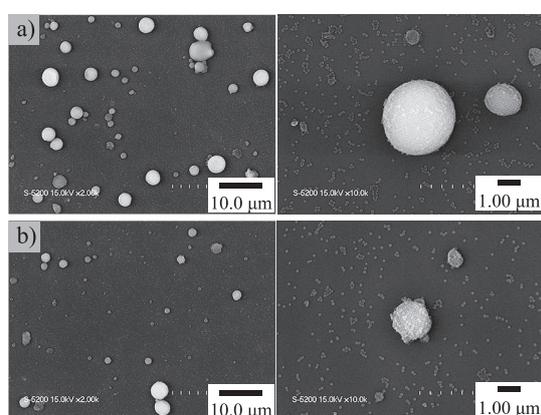


Fig. 7 SEM image of  $\text{SiO}_2$  nanoparticles after spray drying at a) 760 Torr and b) 100 Torr.

ノサイズの粒子が分散した状態で得られていることがわかる。このことから、噴霧乾燥時に減圧環境にする事で凝集や焼結の抑制が可能であることが示唆された。

#### 参考文献

Hidayat D., Widiyastuti W., Ogi T., Okuyama K., Droplet generation and nanoparticle formation in low-pressure spray pyrolysis, *Aerosol Science Technology*, 44 (2010) 692-705.

<https://doi.org/10.1080/02786826.2010.486684>

Wang W.N., Purwanto A., Lenggono I.W., Okuyama K., Chang H., Jang H.D., Investigation on the correlations

between droplet and particle size distribution in ultrasonic spray pyrolysis, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 1650–1659.

<https://doi.org/10.1021/ie070821d>

Widiyastuti W., Balgis R., Iskandar F., Okuyama K.,

Nanoparticle formation in spray pyrolysis under low-pressure conditions, *Chemical Engineering Science*, 65 (2010) 1846–1854.

<https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.11.026>

---

## 外部発表成果

---

### 論文発表

1. Ogi T., Fukazawa H., Rahmatika A.M., Hirano T., Cao K.L.A., Iskandar F., Improving the crystallinity and purity of monodisperse Ag fine particles by heating colloidal sprays in-flight, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(13) (2020) 5745-5751.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05482>

### 口頭・ポスター発表

1. Takashi Ogi, “Design and Control of Highly Ordered Nanostructured Particle for Sustainable Chemistry and Engineering”, National Central University-Hiroshima University Joint Symposium on Materials Chemistry and Physics (National Central University, Taiwan, Oct. 31, 2019).



17105

## 水系メカノケミカル重合によるシリカフィラーの調製

Preparation of the Silica Filler by Mechanochemical  
Polymerization in Water

研究代表者 Research leader: 木俣 光正 Mitsumasa KIMATA

山形大学大学院理工学研究科 教授

Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Professor

E-mail: kimata@yz.yamagata-u.ac.jp

## 抄 録

メカノケミカル重合法は、粉碎操作により生じる粉体破断面の活性点を利用した重合反応であり、粉碎された無機表面をほぼ完全にポリマー被覆できる方法である。そこで、現在リサイクル達成率の低い自動車の廃ガラスに着目し、これをメカノケミカル重合処理により、シリカフィラーとして再利用することを考えた。我々は最近、遊星ミルのような粉碎能力の高い粉碎機でメカノケミカル重合反応を行うことにより、水溶媒中においてポリマーが生成することを見出した。そこで、水溶媒を用いた湿式粉碎によるポリマー被覆シリカフィラーの調製について検討した。その結果、廃ガラスの表面をポリマーでコーティングされたシリカフィラーの調製に成功した。したがって、水溶媒中において廃ガラスの粉碎により、メカノケミカル重合反応の進行が確認された。また、原料の粒子径によらず、生成物の粒子径はほぼ 200 nm 程度であった。

## ABSTRACT

The mechanochemical polymerization method uses active center of the powder fracture surface to produce by grinding operation, and it is method to approximately completely carry out a polymer coating in crushed inorganic surface. We focused the attention on the waste glass of the car which had low recycling percentage achievement, and we thought about reusing this as silica filler by mechanochemical polymerization processing now. We found what a polymer generated in the water recently by carrying out mechanochemical polymerization reaction with the high ability mill for grinding such as the planetary mill. Therefore, a preparation of the polymer coating silica filler by the wet grinding using the water was investigated. As a result, we succeeded in a preparation of the silica filler that surface of the waste glass was coated with a polymer. Hence progress of the mechanochemical polymerization reaction was confirmed by grinding of the waste glass in the water. In addition, the particle diameter of the product was around 200 nm without depending on the particle diameter of raw materials.



## 研究背景と目的

単一素材では性能の限界があるものも、他の材料と組み合わせた複合材料とすることで、高性能化やさらに新しい機能を付加することが可能となる。特に無機フィラーはポリマーマトリックス中に分散させることで難燃性や高熱伝導性など様々な機能を発現させることができる。この際、無機フィラーにはポリマーとの親和性向上のためカップリング剤により表面処理されることが多い。表面処理法には様々な化学的反応プロセスがある中、機械的エネルギーを加えることでポリマーコーティング可能なメカノケミカル重合法がある。メカノケミカル法は、粉砕などの機械的操作によって複合材料を得る方法であるため、他の合成法に比べて操作や手順が単純であることが利点として挙げられる。また、表面処理と同時に試料の微細化を行うことができるため、微粒子化のプロセスの短縮が期待できる。

本研究室では、これまでメカノケミカル重合反応に関する研究について振動ボールミルを用い、粉砕によって生じるラジカルやイオンなどの活性点の失活を防ぐため、モノマー単独または、*n*-ヘプタンやヘキサンのような非極性有機溶媒を使用して、不活性窒素雰囲気下で重合実験を行っていた (Hasegawa M. et al., 1997; 2002) (Kimata M. et al., 2013)。しかし、より粉砕性の高い遊星ボールミルを用い、水中でアルミナと MMA のメカノケミカル重合反応を行った際、ラジカルを失活させると思われた水溶媒下で重合反応の進行が確認された (Kimata M. and Chigira T., 2017)。

一方、年間 400 万台の廃車が発生している中で、自動車の廃ガラスはリサイクル達成率の最も低い材料の一つである。そこで本研究では、自動車の廃ガラスをシリカフィラーとして有効利用させるため、廃ガラスを遊星ボールミルにより粉砕することにより、MMA との水系のメカノケミカル重合反応を試みた。廃ガラスを粉砕することにより、微細化とともに表面がポリ

マーコーティングされたシリカフィラーの調製が期待できる。また、水を溶媒として用いることができれば、自然環境に与える負荷を軽減することができるほか、溶媒のコストダウンにもつながると考えられる。また、溶媒が水であれば振動ミルや遊星ミルのような密閉式の粉砕機だけでなく、大量生産に向いているビーズミル (Kimata M. et al., 2014) などの連続式の湿式粉砕機への応用が期待できる。

## 研究方法

### 1. 実験試料および粉砕装置

廃ガラスは、粒子径 1160 ~ 600  $\mu\text{m}$  および 75  $\mu\text{m}$  以下に調製した普通自動車のサイドガラス (ソーダ石灰ガラス) を使用した。試料は、(株) 山形県自動車販売店リサイクルセンターより、ガラス瓶専用破砕機 ((株) カネト製作所製、びん丸戦士シリーズ) により約 5 mm 角に粗砕されたものが供給された。これをスタンプミル (日陶科学 (株) 製、ANS-143 型) にて 10 分間粉砕し、ふるい目開き 1180  $\mu\text{m}$ 、600  $\mu\text{m}$ 、75  $\mu\text{m}$  の JIS 試験用ふるいを用いて、ロータップシェイカーによって 10 分間ふるい分けを行い、目開き 600  $\mu\text{m}$  のふるい上および 75  $\mu\text{m}$  のふるい下に残ったものを実験に用いた。モノマーとして用いたメタクリル酸メチル (MMA) は、市販試薬 (三菱レイヨン製) を窒素雰囲気下、減圧蒸留して精製したものを使用した。また、溶媒として用いた水は、超純水製造装置 (野村マイクロサイエンス (株) 製、ミニピュア TW-300RU) から採取された純水を 100°C、30 分間窒素バブリングすることで溶存酸素を脱離させた脱酸素水を用いた。

粉砕機は自転と公転の比が 2:1 の遊星ボールミル (Retsch 製、PM100) を用い、粉砕容器はジルコニア製で内容積 125  $\text{cm}^3$  のものを、粉砕媒体は直径 5 mm のイットリア安定化ジルコニアビーズをそれぞれ用いた。

## 2. 実験方法

実験は、粉碎容器へ粉碎媒体、スラリー（廃ガラス、モノマー、溶媒）の充填率を、それぞれボール充填率  $J=0.5$ 、スラリー充填率  $U=1.0$  とし、これを一定として行った。また、ボール充填率  $J$  とスラリー充填率  $U$  はそれぞれ以下の式によって定義した。

$$J = \frac{\text{充填したボールの見かけ体積 [m}^3\text{]}}{\text{粉碎容器の容積 [m}^3\text{]}} \quad (1)$$

$$U = \frac{\text{充填したスラリーの体積 [m}^3\text{]}}{\text{充填したボールの空隙体積 [m}^3\text{]}} \quad (2)$$

まず、乾燥窒素雰囲気下のグローブバッグ内にて、粉碎容器に粉碎媒体、廃ガラス、MMA、脱酸素水を所定量入れ、専用の治具で密閉した。なお、廃ガラス、MMA、脱酸素水の体積比は、1:1:8 である。粉碎容器を遊星ミル内に取り付け、公転回転数 400 rpm、0.5 ~ 9 h 粉碎を行った。なお、この粉碎は所定時間まで容器を密閉させて行う完全バッチ方式で行った。粉碎後は、多量の純水を加えながら生成物と媒体を分離、洗浄した。得られたスラリーは真空凍結乾燥機により乾燥させ生成物を得た。

## 3. 分析方法

得られた生成物に対して、生成ポリマー量および比表面積の測定、表面およびポリマーコーティング状態の観察を行った。次に、生成物に対してソックスレー抽出を行い、生成ポリマーを抽出し、ポリマーの同定を行った。具体的な方法を以下に示した。

ポリマー量は差動型示差熱天秤（理学電機（株）製、TG-DTA TG8210）を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度 5°C/min で 200 ~ 600°C の範囲の減少率から求め、ポリマーへの転化率を計算した。

複合物の表面状態の観察は、走査型電子顕微鏡 / 走査透過電子顕微鏡（（株）日立製、FE-SEM/STEM SU8000）を用いて行うとともに、

同視野サンプルについて、STEM によりポリマーのコーティング状態について観察を行った。

比表面積測定は、流動式比表面積自動測定装置（Quantachrome 製、Monosorb ms-21）を用いた BET 1 点法により測定した。なお、測定試料は、真空炉（フルテック（株）製、FT-101）を用いて、真空下、200°C で 3 時間熱処理を行うことで、複合物中のポリマーを取り除いたものを使用した。

生成ポリマーの同定にはフーリエ変換赤外分光光度計（HORIBA 製、FT-IR FT-720）を用い、KBr 錠剤法によって行った。

ポリマーの分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（東ソー（株）製、GPC HLC-8220）により、テトラヒドロフラン（THF）溶媒で測定した。

## 研究成果

### 1. 粉碎性とポリマー転化率

図 1 に、廃ガラスの粉碎によりメカノケミカル重合で生成したポリマーの転化率の経時変化を示した。比較のため、石英を粉碎したときの

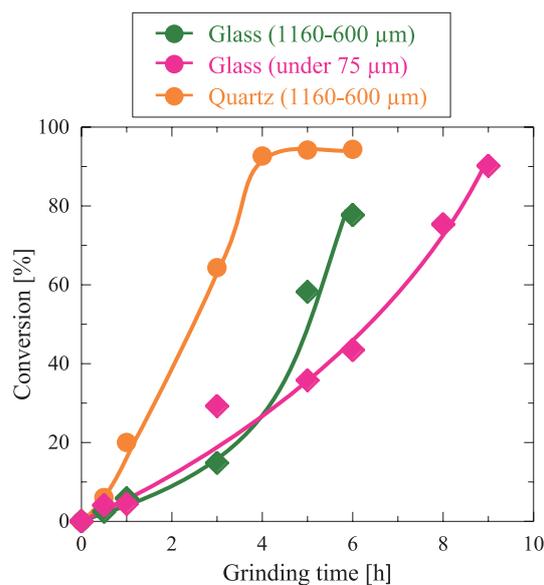


Fig. 1 Conversion of MMA as a function of grinding time.

結果を併せて示した。図より、非晶質の廃ガラスを用いた粉碎においても粉碎時間の経過とともに転化率の増加が見られ、メカノケミカル重合反応の進行が確認された。転化率は粉碎初期から緩やかな弧状に増加しており、ポリマーが生成しない明確な誘導期は見られず、また、石英よりも転化率の増加する時間が遅いことがわかった。これは、ガラスが非晶質で塑性変形することから、石英と比べて粉碎性が悪く、ラジカルの生成量自体が少ないことが考えられる。なお、廃ガラスは初期粒子径 1160-600  $\mu\text{m}$  の方が 75  $\mu\text{m}$  以下のものよりポリマー生成速度が大きいことがわかる。これは、初期粒子径の大きい方が粉碎によって生成される新生表面が多いため、反応に寄与する活性点の生成量が多くなっていることが原因として考えられる。

図 2 に、得られた生成物からポリマーを除去後に測定した廃ガラスの比表面積の経時変化を示した。比較のため、石英粒子を粉碎したときの結果を併せて示した。また、粉碎性の比較のため、廃ガラスのみを脱酸素水中、体積比 1:9 で粉碎して得られた結果を白抜きのプロットで

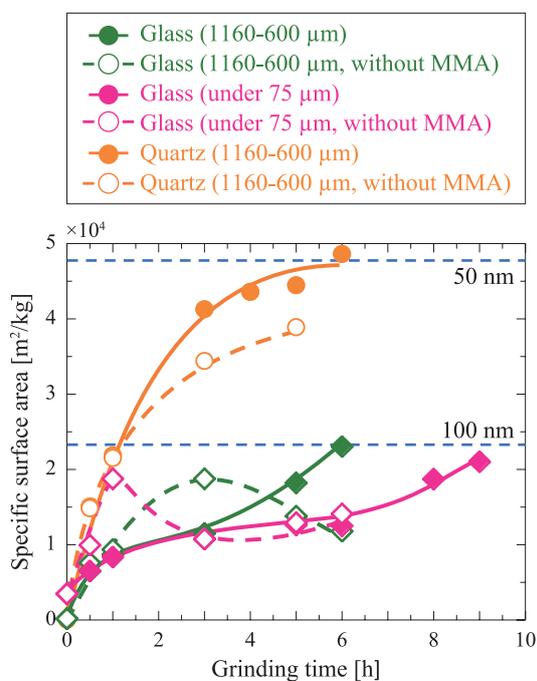


Fig. 2 Specific surface area as a function of grinding time.

示した。なお、図中の破線は、粉碎粒子を球状と仮定して算出した比表面積径である。図より、廃ガラスは石英と比べて粉碎後の比表面積が小さいことがわかる。MMA 存在下でのガラスの比表面積は粉碎時間とともにだだらかに増加しているのに対し、MMA を含まない条件では、初期粒子径 1180-600  $\mu\text{m}$  のものは 3 時間、初期粒子径 75  $\mu\text{m}$  以下のものでは 1 時間の粉碎でピークに達したのち、減少している。これはガラス粒子同士の凝集と塑性変形が原因と考えられる。一方、MMA を含む場合は生成したポリマーの影響のためか、比表面積の増加はゆっくりであった。

比表面積はメカノラジカルの生成量と比例関係にある (Hasegawa M. et al., 1993) ため、廃ガラスの比表面積と MMA のポリマー転化率との関係を図 3 に示した。これまでと同様に比較のため、石英粒子を粉碎したときの結果を併せて示した。図より、廃ガラスは初期粒子径によらず比表面積  $9 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$  付近から急激に増加していることが確認できる。一方、石英は比表面積が廃ガラスの 3 倍程度あたりで転化率の急激な増加が見られている。これまでの研究においては、石英ガラスは石英よりも大きな表面積でメカノケミカル重合反応を生じており

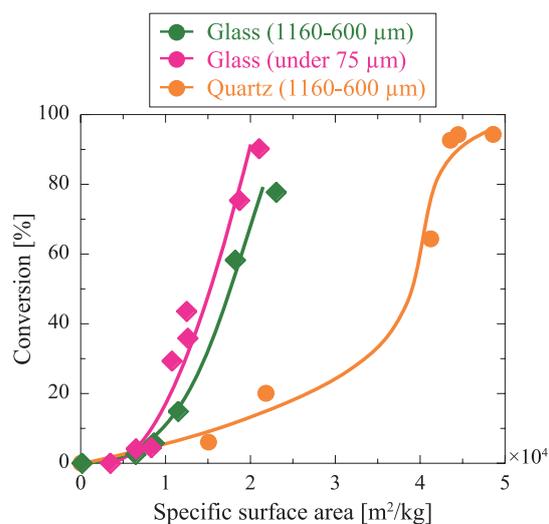


Fig. 3 Relationships between conversion of MMA and specific surface area.

(Hasegawa M. et al., 1997), 今回の結果と異なる結果が得られた。これは、廃ガラスの粉碎性の悪さが原因として考えられる。また、粉碎装置の違いにより、より粉碎能力の高い遊星ボールミルにおいては、媒体による衝撃や剪断による廃ガラス表面の欠陥の増加が重合反応に影響していると考えられるが、詳細は不明である。

## 2. 生成物表面の観察およびポリマーの同定

図4(a), (b)に初期粒子径の異なる廃ガラスを粉碎し、メカノケミカル重合反応によって得られた生成物のSEM画像およびSTEM画像をそれぞれ示した。なお、各生成物の粉碎時間は、1180-600  $\mu\text{m}$  では6時間、75  $\mu\text{m}$  以下では9時間のものをそれぞれ観察した。これらのSEM画像から、初期粉碎性の大きさにかかわらず、いずれの表面形状も滑らかになっており表面がポリマーで被覆されている様子が観察できる。SEM画像と同視野のSTEM画像を見ると、電子線の透過率の違いから廃ガラスは黒く、その周囲に半透明のポリマーの存在をはっきりと確認することができる。廃ガラス粒子は、粉碎時間は異なるものの比表面積はほとんど変わらないため、砕成物の大きさはほぼ同じで約200 nmであった。

図5に各初期粒子径の廃ガラス粒子とMMAの粉碎により得られた生成物のFT-IRスペクトル

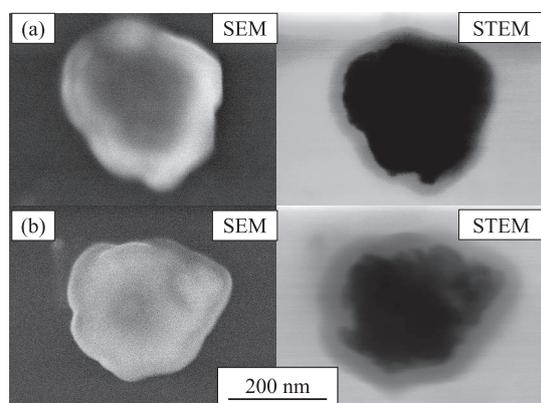


Fig. 4 SEM and STEM images of the products.  
(a) 1180-600  $\mu\text{m}$  (5 h), (b) Under 75  $\mu\text{m}$  (9 h)  
(Grinding time)

ルを示した。測定には、1160-600  $\mu\text{m}$  のものは6時間、75  $\mu\text{m}$  以下のものでは9時間粉碎したときの生成物について、それぞれソックスレー抽出を15時間行うことで抽出したポリマーを用いた。また、メカノケミカル重合反応で得られたポリマーとの比較のために乳化重合によって得られたPMMAのFT-IRスペクトルを併せて示した。図より、1700  $\text{cm}^{-1}$  付近のカルボニル基のC=O結合の伸縮振動、3000  $\text{cm}^{-1}$  付近のメチル基のC-H結合の伸縮振動、1150 ~ 1500  $\text{cm}^{-1}$  付近のメチル基のC-H結合の偏角振動を示すピークが現れており、乳化重合で得られたPMMAとピークの位置およびスペクトルの形状がほぼ一致していた。これらの結果から、廃ガラスを用いたメカノケミカル重合反応によって生成されたポリマーはPMMAであることが確認された。

最後に各初期粒子径の廃ガラスを粉碎することにより得られたポリマーの分子量をGPCにより測定した結果を示す。初期粒子径1160-600  $\mu\text{m}$  を6時間粉碎して得られたポリマーの数平均分子量 ( $M_n$ ) は31900、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は97200、多分散度 ( $M_w/M_n$ ) は3.05、初期粒子径75  $\mu\text{m}$  で9時間粉碎して得られたポリマーの  $M_n$  は41900、 $M_w$  は120000、 $M_w/M_n$

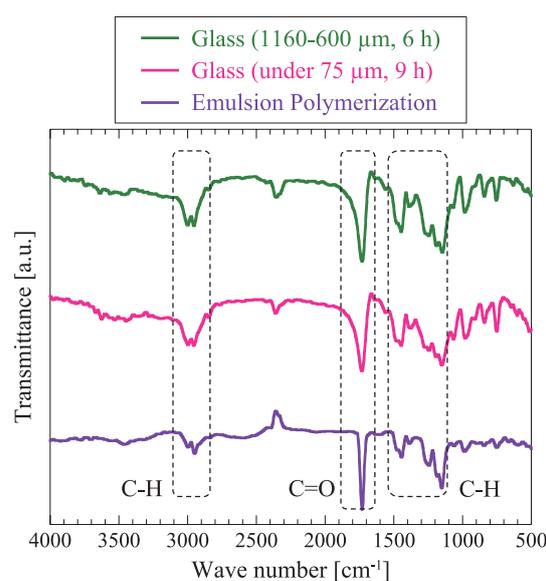


Fig. 5 FT-IR spectrum of the product polymers.

は 2.85 であった。本実験によりメカノケミカル重合反応で得られた PMMA は数平均分子量としては数万程度であり、石英を粉砕して得られたものと大きく変わることはなかった。しかし、多分散度は 3 程度と大きく、これは、粉砕によるポリマーの切断が生じていることが原因と考えられる。しかしながら、STEM からはポリマー単独の粒子が見られることはないため、多くは廃ガラスとともにポリマーがコーティングされた状態で粉砕が進行しているものと思われる。

以上の結果、廃ガラスを水溶媒中においてメカノケミカル重合反応により 200 nm 程度のシリカフィラーとすることに成功した。

#### 参考文献

Hasegawa M., Kimata M., Kobayashi S., Mechanochemical copolymerization of methyl methacrylate and styrene initiated by the grinding of quartz, *Journal of Applied Polymer Science*, 84 (2002) 2011–2017.  
<https://doi.org/10.1002/app.10544>

#### 外部発表成果

##### 口頭・ポスター発表

1. 市村 凌一, 木俣 光正, “水溶媒中シリカの粉砕による MMA のメカノケミカル重合反

Hasegawa M., Ogata T., Sato M., Kanda Y., Mechanoradicals of quartz produced by grinding, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 30 (1993) 777–781.  
[https://doi.org/10.4164/sptj.30.11\\_777](https://doi.org/10.4164/sptj.30.11_777)

Hasegawa M., Sato M., Sakuyama S., Kimata M., The mechanochemical polymerization of methyl methacrylate initiated by the grinding of quartz and quartz glass, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 34 (1997) 10–16. <https://doi.org/10.4164/sptj.34.10>

Kimata M., Hasegawa M., Kotake N., Mechanochemical polymerization of methyl methacrylate initiated by the grinding of quartz in an n-heptane solvent, *Powder Technology*, 35 (2013) 336–340.  
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.10.027>

Kimata M., Sato T., Hasegawa M., Mechanochemical polymerization of styrene by grinding of the minerals at bead mill, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 51 (2014) 424–429.  
<https://doi.org/10.4164/sptj.51.424>

Kimata M., Chigira T., Effects of solvent on mechanochemical polymerization of methyl methacrylate initiated by grinding alumina, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 54 (2017) 776–781.  
<https://doi.org/10.4164/sptj.54.776>

応”, 化学工学会第 50 回秋季大会 (Kagoshima, Sept. 18–20, 2018) FE217.

2. 木俣 光正, 市村 凌一, 浅田 凌汰, “シリカの湿式粉砕による MMA のメカノケミカル重合反応”, 粉体工学会第 54 回技術討論会 (Nagoya, Sept. 3–4, 2019) 一般 -4.



17106

## 微粒子吸着界面の界面張力とエマルション形成機構

Interfacial Tension of Particle-modified Interfaces  
and the Mechanism of Emulsion Formation

研究代表者 Research leader: 作花 哲夫 Tetsuo SAKKA

京都大学大学院工学研究科 教授

Graduate School of Engineering, Kyoto University, Professor

E-mail: sakka.tetsuo.2a@kyoto-u.ac.jp

## 抄 録

微粒子の吸着により安定化されたエマルションは Pickering エマルションと呼ばれ、界面活性剤を用いることなくエマルションを安定化する手法として注目されている。微粒子による油水界面の安定化は、界面張力の変化をともしないはずであるが、微粒子吸着界面の界面張力は系統的に理解されていない。本研究では、油水界面の界面張力に対する粒子吸着の効果を明らかにすることを目的とした。粒子の効果を解析しやすいように単分散で球形の粒子を対象とした。また、界面張力の計測では、プローブが界面に接触する効果を回避するため、キャピラリー波の準弾性光散乱法を用いた。デカン/水界面の界面張力を吸着粒子の展開量の関数として測定したところ、粒子展開量とともに界面張力が減少した。その減少量は、粒子の吸着による安定化自由エネルギーや吸着した粒子間の斥力相互作用と比較して非常に大きく、複合的な効果によることが示唆された。

## ABSTRACT

Emulsions stabilized by adsorbing fine particles are called Pickering emulsions, and are attracting attention as a technique for stabilizing emulsions without using a surfactant. The stabilization of the oil-water interface by the fine particles should follow a change in the interfacial tension, but it is not systematically understood. The purpose of this study is to clarify the effect of particle adsorption on the interfacial tension at the oil-water interface. Monodisperse and spherical particles were used to make it easier to analyze the effects of the particles. In the measurement of the interfacial tension, a quasi-elastic light scattering method was employed to avoid the effect of the probe contacting the interface. The interfacial tension at the decane/water interface was measured as a function of the number of adsorbed particles; the interfacial tension decreased with the amount of dispersed particles. The decrease in interfacial tension was much larger than the stabilization free energy due to the adsorption of the particles, or the repulsive interaction between the adsorbed particles, suggesting that the decrease is due to synergetic effects of structural change of the interface.



## 研究背景と目的

微粒子の吸着により安定化されたエマルションは Pickering エマルション (Pickering S.U., 1907) と呼ばれ、界面活性剤を用いることなくエマルションを安定化する手法として注目されている。通常エマルションの形成では、界面活性剤により界面張力を低下させ、乳化にともなう自由エネルギーの増加を抑制することが必要である。Pickering エマルションの場合でも、微粒子吸着により液滴の分散による界面自由エネルギーの増加がどの程度抑制されるかがエマルションの安定化に関係していると考えられるが、微粒子が展開された油水界面の界面張力の報告例が少なく、系統的な理解に至っていない。

本研究では、粒子の効果を解析しやすいように、単分散で球形の粒子を対象とし、油水界面の界面張力に対する粒子吸着の効果を明らかにすることを目的とした。

界面張力の測定法は Wilhelmy 法を始めさまざまな方法があるが (Adamson A.W. and Gast A.P., 1997), その多くは固体プローブを液体表面 (界面) に接触させることによって生じる力の計測にもとづく。プローブを界面に接触させると、プローブと粒子の相互作用により、測定値が影響を受ける可能性がある。そこで、本研究では、キャピラリー波の周波数を準弾性光散乱法で計測する方法を用いた。この方法は光をプローブとし、また界面の熱励起による波を計測するため、計測のために系を攪乱しないという特徴がある。

## 研究 方 法

### 1. 試料

直径 3.3  $\mu\text{m}$  の疎水性の球形ポリスチレン (PS) 粒子をデカン/水界面に分散させたものを試料とした。PS 粒子を分散させる際には、JSR 社製の PS 粒子懸濁液 (DYNOSPHERES SS-33-P, 固形分 1 vol%, 密度 1.053  $\text{gcm}^{-3}$ , 粒子径 3.34  $\pm$  0.19  $\mu\text{m}$ ) と超純水 (Millipore Co.,

Milli-Q Reference A+, 18.2  $\text{M}\Omega\text{cm}$ ) および 2-プロパノール (Nacalai Tesque, 特級) で調製した分散溶液を用いた。PS 粒子、水、2-プロパノールの体積比は、0 : 1000 : 1000 (以下  $\text{PS}_0$ ), 1 : 999 : 1000 (以下  $\text{PS}_1$ ), 2 : 998 : 1000 (以下  $\text{PS}_2$ ), 4 : 996 : 1000 (以下  $\text{PS}_4$ ), あるいは 10 : 990 : 1000 (以下  $\text{PS}_{10}$ ) とした。

### 2. 準弾性光散乱法

重力などの外力が無視でき、粘性が小さい場合、キャピラリー波の分散関係は、

$$\omega^2 = \gamma q^3 / (\rho_a + \rho_b) \quad (1)$$

となる (Levich V.G., 1962)。ここで、 $\rho_a$  と  $\rho_b$  はそれぞれ相 a, 相 b の密度、 $q$  はキャピラリー波の波数、 $\omega$  はキャピラリー波の角周波数であり、 $\gamma$  は界面張力である。波数  $q$  のキャピラリー波の周波数  $\omega$  を、準弾性光散乱によって測定することで、界面張力  $\gamma$  を求めることができる。

今、キャピラリー波による光の散乱を考え、入射光の波数を  $k$ , 周波数を  $f$ , 散乱光の波数を  $k'$ , 周波数を  $f'$ , キャピラリー波の波数を  $q$ , 周波数を  $F (= \omega/2\pi)$  とすると、

$$k' = k + q \quad (2)$$

$$f' = f + F \quad (3)$$

が成立する。 $k'$  と  $k$  の間の角度を  $\theta$  とすると、

$$q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) \quad (4)$$

である。ここで、 $\lambda$  は光の波長である。式 (4) は、散乱角を決めることでキャピラリー波の波数  $q$  が決まることを意味している。キャピラリー波の周波数は、散乱光の周波数と入射光の周波数の差 ( $f' - f$ ) であるので、両者のビート信号の周波数から求めることができる。このようにして求めた波数と周波数から、式 (1) を使って界面張力が求まる。

図 1 に実験のセットアップを示した (Sakka T. et al., 2006)。エタロンを用いて単一縦モード発振させたアルゴンイオンレーザーを、石英光学基板をビームスプリッターとして利用して分割

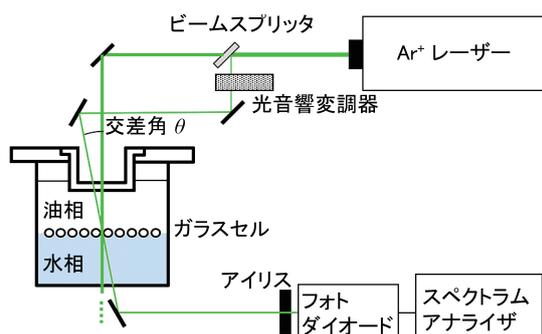


Fig. 1 Experimental setup of quasi-elastic light scattering measurement based on optical heterodyne spectroscopy. The light scattered at the oil-water interface with a certain scattering angle is detected together with a portion of original light (local light) to give frequency shift by the scattering with capillary wave.

し、反射光を光音響変調器により 80 MHz 変調し、局所光とした。ビームスプリッタの透過光は、ガラスセル中の被測定界面に垂直に入射させ、界面で散乱させた。局所光は界面の同一位置に角度  $\theta$  で入射させ、その方向に散乱した光とともにアバランシェフォトダイオード (APD) で受光した。APD の信号はデジタルスペクトラムアナライザーでフーリエ変換され、ビート信号をスペクトルドメインで得た。この方法では、局所光と同時に検出される散乱光の散乱角が、局所光の入射角  $\theta$  と一致することが保証されており、 $q$  が正確に決まる。なお、局所光は 80 MHz だけ変調されているため、80 MHz の前後に現れる散乱光によるビート信号を読み取り、キャピラリー波の周波数を得た。

### 3. 接触角の計測

デカン/水界面に吸着した球形ポリスチレン粒子の接触角は顕微鏡観察によって求めた。100 倍の水浸対物レンズを用いて水相側から界面を顕微鏡観察し、ポリスチレン粒子の水相側に露出している部分の直径  $d$  を測定した。粒子が小さいためメニスカスの効果を見逃し、接触角  $\phi$  は  $\phi = 180^\circ - \sin^{-1}[(d/2)/R]$  により求めた。ここで、 $R$  は粒子の半径である。

## 研究成果

### 1. 粒子分散界面の界面張力

図 2 はポリスチレンを分散させたデカン/水界面の界面張力の測定結果を、展開した粒子分散液の体積 (展開量) に対してプロットした図である。PS<sub>0</sub> とあるのは、粒子を含まない 2-プロパノール水溶液であり、2-プロパノールと水が体積比で等量含まれている溶液である。粒子が含まれていなくても展開液の添加にともなって界面張力が減少した。このことは、2-プロパノールがデカン/水界面に吸着することで界面を安定化していることを示唆している。これに対して、粒子を含む 2-プロパノール水溶液を展開した場合、粒子を含まない場合に比べて界面張力がより大きく減少した。分散液の展開による界面張力の減少は、分散液中の粒子密度が大きい場合により顕著であった。このことは、2-プロパノールの効果だけで界面張力の減少を説明できないことを示しており、界面に吸着している粒子が界面全体の界面張力に影響していることが明らかになった。

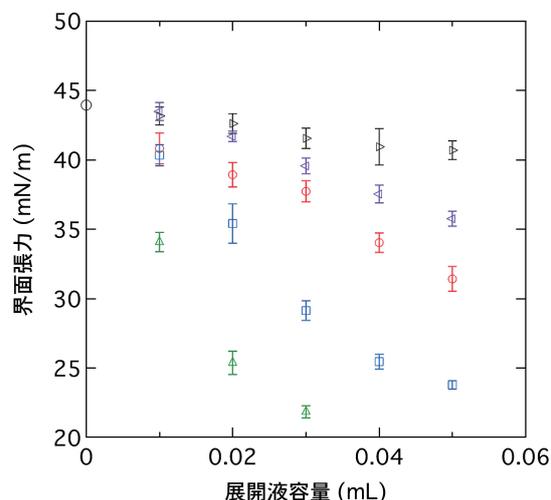


Fig. 2 Experimental results of interfacial tension obtained as a function of the volume of dispersion solution added to the decane/water interface. The dispersion solutions added to the system were,  $\triangleright$  : PS<sub>0</sub>,  $\triangleleft$  : PS<sub>1</sub>,  $\circ$  : PS<sub>2</sub>,  $\square$  : PS<sub>4</sub>, and  $\triangle$  : PS<sub>10</sub>.

## 2. 粒子の接触角について

図3には、デカン/水界面にPS<sub>2</sub>を展開したときに、吸着したポリスチレン粒子の接触角を測定した結果を示した。得られた接触角は135°前後と大きく、粒子の体積のほとんど(80%以上)はデカン相側に露出していることがわかった。接触角は粒子の展開量にほとんど依存しなかった。このことは、界面における粒子の密度が変化しても粒子と水相あるいは粒子とデカン相との親和性の関係は大きく変化しないことを示唆している。

## 3. 考察

図2で粒子の展開量が増加するにしたがってデカン/水界面の界面張力が減少したが、現在のところ減少量を定量的に説明できていない。分子の吸着により表面圧が発生する場合、理想気体の状態方程式のように振る舞うことが知られているが、この場合10<sup>23</sup>個といったアボガドロ数に近い数によって、初めて有意な表面圧をもたらす。

デカン中のポリスチレン粒子(状態1)が界面に吸着したとき(状態2)の自由エネルギー変化は、粒子/デカン、粒子/水、デカン/水

の各界面のエネルギー、およびYoungの式を考慮すると、

$$\Delta G = G_2 - G_1 = -\gamma_{ow}(A_{cs} + A_{pw} \cos\phi) \quad (5)$$

と表される。ここで、 $\gamma_{ow}$ はデカン/水界面の界面張力、 $A_{cs}$ は粒子吸着によってデカン/水界面が減少する面積、 $A_{pw}$ は粒子/水界面の面積、 $\phi$ は接触角である。さらに、粒子の半径 $R$ を用いて表すと、

$$\Delta G = -\pi R^2 \gamma_{ow} (1 + \cos\phi)^2 \quad (6)$$

となる。この式で、 $\phi = 131^\circ$ 、 $\gamma_{ow} = 50 \text{ mN/m}$ とすると、粒子の吸着エネルギーは $5 \times 10^{-14} \text{ J}$ と計算される。図2の測定結果から、粒子1個あたりの界面エネルギーに与える効果は $\sim 10^{-12} \text{ J}$ 程度と見積られるので、式(5)および(6)の考え方では実験結果を説明できない。界面に吸着されたポリスチレン微粒子間の斥力相互作用(Sakka T. et al., 2014)を考慮しても、図2の界面張力の低下の大きさは説明できない。

現在、マイクロエマルションの形成が微粒子によって促進される効果を検討している。例えば、金微粒子を含むエタノール-シクロヘキサン混合液では、微視的不均一性がより安定化していることを示すデータが得られている。ポリスチレン粒子の界面への展開により、デカン/水だけでなく粒子近傍の2-プロパノールも作用することでマイクロエマルション様の微視的構造が形成される可能性があるが、このような、複合的な要因による界面構造形成が界面エネルギーの低下をもたらしている可能性を考える必要があるかもしれない。

## 参考文献

- Adamson A.W., Gast A.P., Physical Chemistry of Surfaces, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1997), ISBN: 978-0-471-14873-9.
- Levich V.G., Physicochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs (1962), ASIN: B0026T3SU2.
- Pickering S.U., Emulsions, Journal of the Chemical Society, Transactions, 91 (1907) 2001-2021.  
<https://doi.org/10.1039/CT9079102001>

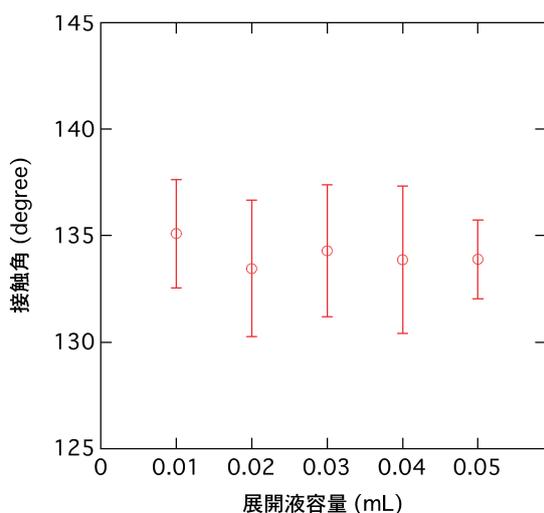


Fig. 3 Contact angle of polystyrene particles at decane/water interface. Dispersion solution of PS<sub>2</sub> is used for this measurement.

Sakka T., Kozawa D., Tsuchiya K., Sugiman N., Øye G., Fukami K., Nishi N., Ogata Y.H., Two-dimensional array of particles originating from dipole-dipole interaction as evidenced by potential curve measurements at vertical oil/water interfaces, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 16976–16984.  
<https://doi.org/10.1039/C4CP01710B>

Sakka T., Tanaka K., Shibata Y., Ogata Y.H., Interfacial tension measurement at a flat liquid-liquid interface under electrochemical instability, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 591 (2006) 168–174.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.04.012>

## 外部発表成果

### 口頭・ポスター発表

1. 宮崎 一輝, 天野 健一, 西 直哉, 作花 哲夫, “二成分系溶媒の微視的不均一性に対する金ナノ粒子の影響”, 第 69 回コロイドおよび

界面化学討論会 (Tsukuba, Sept. 18–20, 2018) 3G13.

2. 宮川 翔太, 天野 健一, 西 直哉, 作花 哲夫, “LIBS 計測のための水中分散粒子の光ピンセットによるトラップ領域の検討”, レーザー学会学術講演会第 39 回年次大会 (Tokyo, Sept. 12–14, 2019) 13-3.



17107

## 赤血球を鋳型とした機能性ソフト粒子の創製と応用

Fabrication and Application of Functional Soft Particles  
Using Red Blood Cells as Template

研究代表者 Research leader: 新戸 浩幸 Hiroyuki SHINTO

福岡大学工学部 教授

Faculty of Engineering, Fukuoka University, Professor

E-mail: hshinto@fukuoka-u.ac.jp

## 抄 録

赤血球を用いて、種々の形態をもつだけでなく、赤血球膜上に存在する血液型糖鎖の生物学的機能をも保持した機能性ソフト粒子の創製を目指した。主な成果として、パラホルムアルデヒドによる赤血球の化学固定によって、赤血球膜に対するウシ血清アルブミンの吸着は著しく低減されるが、血液型糖鎖の認識タンパク質であるレクチンの吸着は変化しないことがわかった。

## ABSTRACT

Using red blood cells (RBCs), we have fabricated functional soft particles, which exhibit not only several kinds of shapes but also biologically functional sugar chains of ABO blood group on the RBC membrane even after chemical fixation. It was found that chemical fixation of RBCs with paraformaldehyde significantly reduces the adsorption amount of bovine serum albumin on an RBC, but hardly affects that of lectins (i.e., proteins that recognize blood type sugar chains).

## 研究背景と目的

生物には、その微細構造として、形や配列に特異性・規則性をもつ種が数多く存在する。近年、このような生物微細構造を鋳型として金属・半導体・高分子などに転写することより、新規機能性材料を創造しようとするバイオプレート法が注目されている。例えば、左巻きのらせん形状を示すスピリリナ(微細藻類の一種)の表面を金属メッキし、得られたマイクロコイルを円偏波用デバイスに応用する研究が報告さ

れている(Kamata K., 2014)。しかし従来の研究報告では、生物微細構造体は鋳型として使用されるだけで、その構成要素である生体物質(多糖、タンパク質など)が本来もつ生物学的機能を活用するという視点がない。

本研究では、赤血球を鋳型として用いることにより、種々の形態をもつだけでなく、赤血球膜上に存在する ABO 式血液型物質の生物学的機能(図1)をも保持した機能性ソフト粒子の創製を目指した。この血液型物質は単糖5~6個が結合した糖鎖であり、その末端に位置す

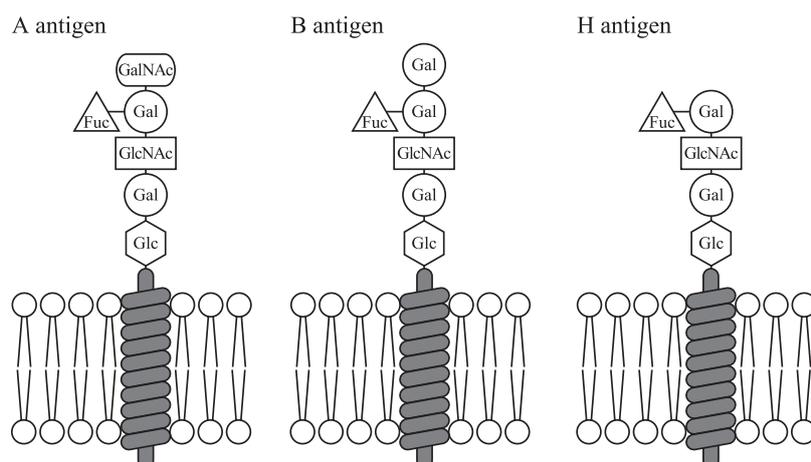


Fig. 1 Schematics of sugar chain structures of ABO blood group.

る糖 1～2 個の構造の違いによって血液型が決定される (奈良, 2017). 創製した機能性ソフト粒子をカラムクロマトグラフィー用充填剤に応用することを見据えて, ABO 式血液型糖鎖 3 種を特異的に認識するタンパク質 (レクチンなど) の赤血球に対する吸着挙動を検討した.

## 研究 方 法

### 1. 赤血球の分離と固定化

ウサギ保存血液 (日本バイオテスト研究所) またはヒツジ保存血液 (日本バイオテスト研究所) から, 遠心分離→上清液の除去→細胞ペレットの再懸濁を繰り返すことによって, 赤血球を分離精製した. 種々の形態をもつ赤血球を作製するため, 薬物を添加した後, パラホルムアルデヒドによって細胞膜を温和に化学架橋した (八木, 2007).

### 2. 赤血球の血液型の決定

ヒツジの個体を ABO 式血液型として分類すると, B 型および O 型しかないことがわかっていく. 全 8 頭の個体のヒツジ保存血液 (日本バイオテスト研究所) の血液型を判定するため, オモテ判定試薬である ABO スフィア (KTS502C; 鎌倉テクノサイエンス) およびバイオクロン抗 A/抗 B/抗 A&B (111006/112003/113000; オーツ・クリニカル・ダイアグノスティックス),

ウラ判定試薬であるアフーマジェン (151002; オーツ・クリニカル・ダイアグノスティックス) を用いた.

### 3. 赤血球膜へのタンパク質の吸着

固定化赤血球膜上の ABO 式血液型糖鎖が生物学的機能を保持しているかどうかを検討するため, 蛍光標識されたタンパク質 (B 抗原認識レクチン GS-I, H 抗原認識レクチン UEA-I, またはウシ血清アルブミン (BSA)) を最終濃度 5～50 mg/mL となるように赤血球懸濁液 ( $1 \times 10^6$  cells/mL) に溶解させて, 4°C で 60 分間のインキュベーションを行った. その後, 遠心分離→上清液の除去→細胞ペレットの再懸濁を合計 3 回行い, 未吸着のタンパク質を除去した. 得られた赤血球サンプルをフローサイトメトリー解析した. これにより, 化学固定の有無が血液型糖鎖などに対して及ぼす影響を検討した.

## 研 究 成 果

### 1. パラホルムアルデヒド固定化赤血球

通常の赤血球の形は円盤型 (図 2 左) である. しかし, 保存血液から分離精製して得られる赤血球は, ウニ型 (図 2 中央) および球型 (図 2 右) を示すものがほとんどであった. ウサギの場合はウニ型, ヒツジの場合は球型の赤血球が多く

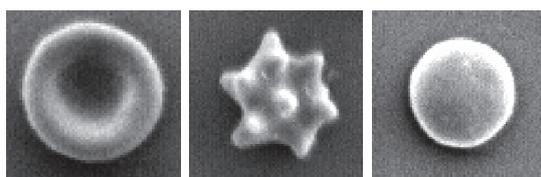


Fig. 2 Scanning electron micrograph (SEM) images of chemically fixed rabbit-RBC with three different shapes: biconcave discocyte, spiculated echinocyte, and sphere, from left to right.

観察された。この主な原因として、赤血球内のアデノシン三リン酸 (ATP) の低下が指摘されている (水上, 1993)。

そこで、赤血球内 ATP を制御することにより、赤血球の形態制御を目指した。このため、リン酸緩衝生理食塩水にいくつかの濃度条件でグルコース、イノシン、およびアデニンを添加し、ヒツジ赤血球をインキュベーションした。この結果、赤血球内 ATP の制御によって赤血球の形態をある程度制御することが可能であることがわかった。

## 2. 赤血球膜へタンパク質の吸着

全 8 頭のヒツジの血液型判定を行ったが、オモテ判定における赤血球凝集反応の陰性・陽性の判断がしばしば困難であり、ある 1 頭を除いて 3 種類の判定法による結果がすべて同じとなる個体はなかった。総合的に検討し、全 8 頭のヒツジのうち B 型が 2 頭、O 型が 6 頭という結論に至った。

## 3. 赤血球膜へタンパク質の吸着

本実験項目の遂行直前に B 型のヒツジ 2 頭がともに死んでしまい、B 型赤血球の入手が不可能となってしまった。このため以下では、O 型赤血球のみを用いた実験結果を示す。

そのままの赤血球 (Intact RBC) または化学固定された赤血球 (Fixed RBC) に対する蛍光標識タンパク質 (GS-I, UEA-I, BSA) の吸着質量の相対値を図 3 に示す。Intact RBC では、BSA が高い吸着量を示し、GS-I および UEA-I の吸着量はほぼ同じで BSA の吸着量の 1/2 以

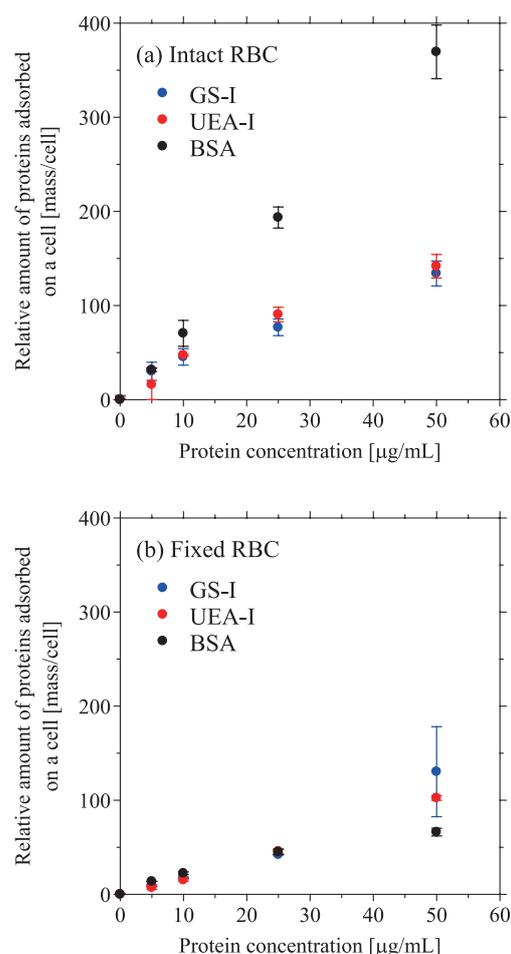


Fig. 3 Relative amount of proteins (GS-I, UEA-I, or BSA) adsorbed on an intact sheep-RBC (a) and a chemically fixed sheep-RBC (b) as a function of protein concentration.

下であった (BSA > UEA-I = GS-I)。用いた赤血球は O 型であったため、UEA-I > GS-I > BSA という吸着量の順序を予想していたが、実際の結果は違っていた。フローサイトメトリーによる解析結果をよく見ると、やはり H 抗原認識レクチンである UEA-I は O 型の赤血球どうしの凝集を引き起こしていたが、一方、GS-I および BSA による O 型赤血球の凝集はほとんど見られなかった。

Fixed RBC に対する GS-I および UEA-I の吸着量は、Intact RBC に対する吸着量とほぼ同じであった。一方、BSA の吸着量は赤血球の化学固定により著しく減少し、GS-I および UEA-I の吸着量とほぼ同じになった。これらのタンパク

質による Fixed RBC どうしの凝集は観察されなかった。

以上の結果は、(1) 赤血球のパラホルムアルデヒド固定により、赤血球膜上に存在するタンパク質の構造や赤血球膜自体の構造が変化すること、(2) 膜タンパク質に結合している血液型糖鎖は、パラホルムアルデヒドの影響を受けにくいこと、を示唆している。今後、血液型糖鎖の認識タンパク質（本研究では GS-I と UEA-I）を分離精製することを目的として赤血球を利用するためには、さらに詳細な検討が不可欠である。

## 参考文献

- Kamata K., Piao Z., Iyoda T., Biotemplating process for 3D structured materials, *Nippon Gomu Kyokaishi*, 87 (2014) 140-145. <https://doi.org/10.2324/gomu.87.140>
- 水上 茂樹, 赤血球の生化学 第2版, 東京大学出版会, 1993, pp. 5-6, ISBN: 4130632094.
- 奈良 信雄 (監修), ぜんぶわかる血液・免疫の事典, 成美堂, 2017, pp. 34-35, ISBN: 4415322646.
- 八木 史郎, “レクチン活性の測定法”, *レクチン研究法*, 学会出版センター, 2007, pp. 57-77, ISBN: 4762230545.

## 外部発表成果

### 論文発表

1. Seto H., Saiki A., Kamba S., Kondo T., Hasegawa M., Miura Y., Hirohashi Y., Shinto H., Amplification of sensor signals from metal mesh device with fine periodic structure, *Analytical Sciences*, 35 (2019) 619-623. <https://doi.org/10.2116/analsci.18P498>
2. Shinto H., Fukasawa T., Yoshisue K., Tsukamoto N., Aso S., Hirohashi Y., Seto H., Effect of interfacial serum proteins on the cell membrane disruption induced by amorphous silica nanoparticles in erythrocytes, lymphocytes, malignant melanocytes, and macrophages, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 181 (2019) 270-277. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.05.067>
3. Shinto H., Fukasawa T., Yoshisue K., Seto H., Kawano T., Hirohashi Y., Effect of exposure temperature on the cell membrane disruption induced by amorphous silica nanoparticles in erythrocytes, lymphocytes, and malignant melanocytes, *Advanced Powder Technology*, 31 (2020) 835-842. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.12.001>

### 口頭・ポスター発表

1. 新戸 浩幸, 瀧口 未歩, 泊 健人, 廣橋 由美子, 瀬戸 弘一, “酵母細胞に対するナノ粒子の付着・取込と毒性のフローサイトメトリー解析”, 化学工学会第 83 年会 (Osaka, March 13-15, 2018) N117.
2. 新戸 浩幸, “界面プロセス工学から見た粒子・細胞間相互作用”, 化学工学会九州支部特別講演会 (Fukuoka, May 25, 2018).
3. 新戸 浩幸, “液相中の種々の細胞に対する粒子の付着, 取込, 毒性”, H30 年度東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会微粒子-流体混成系がもたらす多様な機能性 (Sendai, Sept. 6, 2018).
4. 新戸 浩幸, 塚本 七海, 中島 可奈英, 廣橋 由美子, 瀬戸 弘一, “フローサイトメトリーおよびコロイドプローブ原子間力顕微鏡法による細胞-粒子間相互作用の評価”, 第 69 回コロイドおよび界面化学討論会 (Tsukuba, Sept. 18-20, 2018) 2E01.
5. 熊谷 理奈, 増田 優太, 久保 幸毅, 東 将大, 深澤 智典, 廣橋 由美子, 瀬戸 弘一, 新戸 浩幸, “シリカ粒子の溶血作用のメカニズム解明”, 化学工学会第 84 年会 (Tokyo, March 13-15, 2019) G317.
6. 兒玉 碧, 増田 優太, 廣橋 由美子, 瀬戸 弘一,

- 新戸 浩幸, “糖鎖修飾粒子のマクロファージへの付着・取込に対する単一粒子レベルでの観測”, 化学工学会第 84 年会 (Tokyo, March 13-15, 2019) PC232.
7. 東納 拓海, 永岡 亜季子, 山本 眞唯, 高寄 亜祐, 瀬戸 弘一, 廣橋 由美子, 新戸 浩幸, “触媒反応を利用した糖鎖高分子の作製およびタンパク質結合性評価”, 化学工学会第 84 年会 (Tokyo, March 13-15, 2019) PC258.
8. 新戸 浩幸, 塚本 七海, 麻生 早紀, 兒玉 碧, 増田 優太, 廣橋 由美子, 瀬戸 弘一, “フローサイトメトリーおよびコロイドプローブ原子間力顕微鏡法による機能性粒子の細胞親和性の評価”, 粉体工学会 2019 年度春期研究発表会 (Tokyo, May 9-10, 2019) S-13.
9. 増田 優太, 熊谷 理奈, 久保 幸毅, 東 将大, 深澤 智典, 瀬戸 弘一, 廣橋 由美子, 新戸 浩幸, “シリカ粒子による赤血球の膜破壊のメカニズム解明”, 第 56 回化学関連支部合同九州大会 (Kitakyushu, July 13, 2019) CE-2-045.
10. 兒玉 碧, 増田 優太, 廣橋 由美子, 瀬戸 弘一, 新戸 浩幸, “マクロファージに対する糖鎖修飾粒子の付着・取込のフローサイトメトリー解析”, 第 56 回化学関連支部合同九州大会 (Kitakyushu, July 13, 2019) CE-2-044.
11. 東納 拓海, 永岡 亜季子, 山本 眞唯, 高寄 亜祐, 瀬戸 弘一, 廣橋 由美子, 新戸 浩幸, “マクロファージに対する糖鎖修飾粒子の付着・取込のフローサイトメトリー解析”, 第 56 回化学関連支部合同九州大会 (Kitakyushu, July 13, 2019) CE-2-047.



17108

## 界面を考慮した機能性ナノ粒子薄膜の作製

Preparation of Functional Nanoparticle Films  
Based on Their Surfaces

研究代表者 Research leader: 高井 千加 Chika TAKAI

岐阜大学工学部 助教

Faculty of Engineering, Gifu University, Assistant Professor

E-mail: c\_takai@gifu-u.ac.jp

## 抄 録

ナノ粒子をポリマーマトリックスに分散させた複合フィルムの機能性を最大限発現させるためには、所望の分散性を持つ粒子を作製することが必要である。用いるポリマーマトリックスの物性に合わせた粒子表面を、あらかじめ把握するための指標として、ハンセン溶解性パラメーター (*HSP*) を応用することを提案した。未改質、 $\text{NH}_2$  改質、 $\text{CF}_3$  改質の性質の異なる表面を持つシリカ粒子の *HSP* 値を決め、セルロースアセテートポリマーのそれと比較し  $\text{NH}_2$  改質が最適と判断した。実験的にも証明でき、*HSP* 値の有用性を示した。

## ABSTRACT

The surface of the particles was identified using the Hansen solubility parameter (*HSP*). From a comparison of the *HSP* of the unmodified and modified silica, an  $\text{NH}_2$  group is suitable for entrapment of the silica by cellulose acetate as the polymer. However, with an increase in number of the silica particles, entrapment of the silica in the polymer was prevented. Control of the phase separation rate by the lowering temperature led to entrapment of silica particles in the polymer network. The proposed technique is effective not only for spherical oxide particles, but also for non-oxides, various shapes and structures. Depending on particle characteristics, functional films and bulk materials for thermal insulation, light diffusion, and electro conductivity can be obtained.

## 研究背景と目的

ナノテクノロジーの発展とともに、様々な材料、構造、形状の機能性ナノ粒子の設計が可能となった。粒子のナノサイズ化にともなって表面物性の影響が大きくなり、マイクロサイズの

粒子とは異なる機能を発現する一方、いかに凝集を防ぎ、本来のナノ粒子としての機能を最大限発揮させるかが、ナノ粒子含有フィルム創製において非常に重要となる。

内部に空洞を持つ 100 nm 程度のシリカ中空粒子をポリマーに練り込むと、空気とほぼ同等



の高い断熱性を持つ (Fuji M. et al., 2015). ナノサイズの空洞が熱を伝えにくいためである。さらにこの複合フィルムは、窓ガラスに貼り付けても視認性を妨げない高い可視光透過性を併せ持つ。周知の通り、ナノ粒子は凝集しやすい。高粘性のポリマー溶液に練り込んでも、親水性のシリカ表面と疎水性のポリマーでは濡れ性が悪く、粒子凝集による塊ができてしまう。そこで、粒子表面がポリマーマトリックスと分子レベルで馴染みが良くなるよう、化学的改質を行う。物理的に距離を設けるために薄いポリマーコーティングを施してもよい。そうすれば、フィルム化しても透明性を維持するような高分散性が得られる。

このように、ナノ粒子含有フィルム創製のためには、粒子設計のみならず、分散凝集技術も必要である。分散技術は大別して機械的、化学的分散がある。前者はその名の通り、何らかの機械的外力を加えて凝集塊をほぐす。凝集径の大きさだけでなく、粒子形状や凝集構造などによって、分散装置を選択する。再凝集させないよう、後者の化学的改質を施すと効果的である。

どのような、そして、どの程度の表面改質をすれば、用いるマトリックスへ所望の分散が可能かを、あらかじめ(複合フィルム化する前に)知ることができないかと考え、Hansen 溶解性パラメーター (HSP) を用いた粒子表面の指標化を試みたので報告する。表面改質には、粒子表面の官能基を利用したシランカップリング剤、グラフト構造の導入や、無機あるいは有機薄膜の形成などが報告されている。これらの反応は、超臨界、マイクロ波、メカノケミカル法、プラズマ法、CVD 法、など、その後のプロセスや効率などを考慮して適宜選択される。

大切なのは、所望の表面物性が得られたか、である。ポリマーフィルムに練り込むのであれば、用いるポリマーと濡れ性がよい粒子表面が得られたか、そして実際にそのポリマー中で改質粒子の分散性が向上し、機能が向上したか、これらの相関関係を把握することが、その後の

再現性を得るうえでも非常に重要である。

フィルム化後は、ポリマー中の粒子分散性は目視でもある程度判断が可能であるが、紫外-可視 (UV-VIS) 分光光度計により可視光波長域の透過率を測定すれば、相対的な評価はできる。分散状態を可視化するには(ウルトラ)ミクロトームを用いて薄片試料を作製し、一次粒子径が数  $\mu\text{m}$  程度までであれば光学顕微鏡、それ以下であれば電子顕微鏡を用いる。三次元で分散凝集構造を把握するには、透過光で焦点深度を変えて観察するのが望ましい。市販レーザー顕微鏡や光学顕微鏡は、付属ソフトウェアを使って三次元構造が得られるものも多い。施設は限られるが透過型電子顕微鏡で観察した二次元画像を三次元に構築することも可能である。

分散状態を可視化することは技術や装置があれば可能である。しかし、最終製品でしか分散状態を把握できなければ作業効率が低くなる。

ポリマーを硬化させる前の前駆体溶液でレオロジー評価をすれば、粒子同士が強く凝集しているのか、どの程度せん断をかければほぐれる凝集なのか、など間接的ではあるが分散凝集状態の情報が得られる。希釈が必要な場合が多いが、粒度分布測定や、水系であればゼータ電位からも、分散凝集の間接的な情報が得られる。小角 X 線散乱 (SAXS) を用いて液中粒子の分散凝集構造を推測する研究も多く行われている。

粒子分散凝集構造と最終製品の機能性との相関が取れたら、粒子表面物性の解析が必要になる。どんな改質をすればその機能が安定して得られるか、は再現性を得るために非常に重要な情報である。粒子表面に導入された改質剤の官能基は、赤外 (IR) 分光分析を用い吸収スペクトルから確認する。粒子がシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の場合、表面シラノール ( $\text{SiOH}$ ) 基由来のピークが  $3500 \text{ cm}^{-1}$  付近に現れるので、改質剤と反応すればこのピークが減少することを利用して改質基導入量を定量できる。導入官能基は、空气中で、その構造に応じて  $200 \sim 400^\circ\text{C}$  程度の範囲で熱分解する。熱重量分析 (TG-DTA) を用い重量減少から導入改質基数を見積もるこ

とができる。同様な原理でガスクロマトグラフィーや質量分析と組み合わせることもできる。

ここまでで、最終製品の機能性を得るために必要な表面改質量を把握できる。上述したように表面改質法も様々である。反応溶媒の還流温度で改質を行う還流法は、特別な装置も不要で実験室で容易に実施できる。高压反応器（オートクレーブ）を用いた超臨界雰囲気での反応は、溶媒の誘電率が下がり、粒子間隙に侵入しやすくなることから、改質剤の導入効率は還流法よりもよい。しかし超臨界雰囲気が材料に影響を与える場合もあるので、注意が必要である。そのほか、改質剤の沸点以上に加熱しながら気相中で改質を行う方法もある。用いる手法や、溶媒、改質剤によって、また、反応時間や温度の条件によって、導入される改質量は異なる。

例えば機能性フィルムを室内で使用するなら、汎用性の透明性ポリマーでよいが、室外で使用するなら、耐候性ポリマーが必要になるだろう。ポリマーが変われば、適した改質剤も合わせて変更する必要がある。そうなれば改質条件も再考することになる。粒子を変更するケースもあるだろう。

このように、表面改質と一言に言っても非常に多様性に富む。手法、条件、溶媒などの適切な組み合わせを、というよりは、経験に頼るところが大きい。しかし、もし、最終製品にする前の、粒子をポリマー前駆体に入れる前に、適した改質剤、適した改質剤導入量が分かっていたら、作業効率は格段に上がるに違いない。

## 研究 方 法

### 1. HSP を粒子濡れ性指標へ

溶解性パラメーターについて簡単に紹介する。Hildebrand 博士が、物質の溶解性パラメーター ( $SP, \delta$ ) は、自身の  $1 \text{ cm}^3$  の液体が蒸発するために必要な蒸発熱の平方根で表現できる ( $\delta = [(\Delta H - RT)/V_m]^{1/2}$ ,  $\Delta H$  はモル蒸発熱,  $R$  は気体定数,  $T$  は温度,  $V_m$  はモル体積) ことを示

した。SP 値が近い物質同士の溶解性は高くなることから、例えば塗料作製において、ポリマーの溶解に適した溶剤選択に便利な指標である。その後、Hansen 博士が SP 値を三次元ベクトル (分散項, 分極項, 水素結合項) で表す Hansen 溶解性パラメーター (HSP) を提唱した。前者二つのベクトルは、van der Waals 力, 双極子モーメントの力によるもので、水素結合項はドナー, アクセプターを考慮するとさらに二つの項、つまり合計四つのベクトルに分類できる。HSP 値も SP 値と同様、“値が似ているものは似ているものを溶解する”という単純な考え方であるが、三つ、または四つのベクトルを用いることで、何の力が働いてお互いの溶解性を高めているのかを分析できることが、SP 値と異なる非常に優位な点である。

この HSP 値を固体粒子の分散性指標に用いる場合、“HSP 値が似ているものは似ているものを分散する”と言い換えることができる。既に酸化物、炭化物、粘土などのナノサイズ、マイクロサイズの粒子について、分散性のよい溶媒を選択する、あるいは粒子の HSP 値を求める報告もされている (Süß S. et al., 2018)。

固体粒子の HSP 値の求め方の一例を紹介したい。三つのベクトルで表した三次元空間 (Hansen 空間) に、HSP 値既知の有機溶媒をプロットする。これらの有機溶媒に対し、対象とする粒子をよく分散する溶媒か否かを何らかの方法で判断する。よく分散する溶媒のプロットをできるだけ取り入れ、否の溶媒のプロットをできるだけ排除するように球 (Hansen 球) を描く。この Hansen 球の中心が対象粒子の HSP 値となる。Hansen 球は、山本博志氏, Steven Abbott 教授が共同開発した HSPiP ソフトウェアを用いて描くことができる。

分散溶媒か否かを判断するにはいくつかの方法がある。例えば LUM 社の LUMiSizer は、分散液を遠心場で強制的に沈降させ、その上澄みの透過率の経時変化をスペクトル表示することができる。ここから溶媒の粘度や透過率を考慮した規格化沈降時間を計算し、任意の閾値より

沈降時間が長ければ分散溶媒と判断する。分散液の凝集径分布を測定して、同様に閾値を設けてもよい。卓上型核磁気共鳴 (NMR) も、短時間で粒子表面と溶媒との濡れ性を評価することができる。

HSP 値既知の溶媒は、20～30 種程度を用いることが推奨される。粒子の HSP 値が全く見当つかない場合、できるだけ多様性のある HSP 値を持つ溶媒を選択する。また、Hansen 球内、または外に、分散溶媒と否の溶媒がどちらも入ってしまうことがある。このエリアのベクトルを持つ溶媒を増やして球の境目を正確に求めることで、より正確な HSP 値を求めることができる。

## 研 究 成 果

粒子を三次元網目状に配列させると、粒子の材質によって、光拡散性や導電性を発現する機能性薄膜となる。これを、貧溶媒誘起相分離法 (NIPS) を応用することで、得ることができる (Takai C. et al., 2014)。NIPS は、フィルターなどに用いるポリマー多孔質膜を作製するために、ポリマー基材、良溶媒、貧溶媒の三成分溶液を作り、これを出発溶液として良溶媒を揮発させると、ポリマーと貧溶媒が配合や性質に応じて三次元構造に相分離する。つまり、ポリマーが網目構造を作り、その網目構造の中に貧溶媒が池のように存在した構造となる。何らかの方法で貧溶媒を除去すると、三次元ポリマー網目構造ができる。粒子が出発原料中に存在していたら、このポリマー網目構造をガイドとして、粒子を並べることができるだろうと考えた。

本手法の有利な点は、まず簡便なことである。三成分溶液を基板等にコーティングするのみでよく、大掛かりな装置も不要である。粒子がポリマー（ここではセルロースアセテート）と濡れ性がよければ、ポリマーに取り込まれて三次元構造を作るだろう。そのために、どのような粒子表面物性を作ればよいか、HSP 値を使って検討した。

粒子はシリカを用いた。今までに、種々表面改質の経験があったためである。改質剤はシランカップリング剤を用い、官能基はアミノ ( $\text{NH}_2$ ) 基とトリフルオロメチル ( $\text{CF}_3$ ) 基を選択した。未改質粒子は  $\text{SiOH}$  の親水性、 $\text{NH}_2$  基改質により極性、 $\text{CF}_3$  基改質により疎水性表面ができていくことになる。これらを各々 26 種類の溶媒に分散させ、LUMiSizer を用いて溶媒を分類した。その結果、HSP 値は、未改質で 20.79、 $\text{NH}_2$  改質で 21.83、 $\text{CF}_3$  改質で 19.86 となった。これだけでは優位な差があるとは言えないが、水素結合項 ( $\delta_H$ ) を見ると、5.71、8.06、3.65 となっており、基材に用いたセルロースアセテートの  $\delta_H$  が 7.41 であることを考えると、 $\text{NH}_2$  改質することで粒子表面が基材に近づいたと言える。各々の未改質、改質粒子の水蒸気吸着等温線から、粒子表面の一層目に吸着する水の量を試算すると、 $\text{NH}_2$  改質粒子が最も多く、 $\delta_H$  が大きく減少したことが妥当であることを裏付けており、改質粒子に対しても、分散媒との濡れ性指標化として HSP 値が使える可能性が高いことを示唆している。

$\text{NH}_2$  基改質したシリカをセルロースアセテートに対して 30% となるよう加え、NIPS 法により三次元多孔膜を作製した。未改質粒子は、セルロースアセテートの外に排出されるのに対して、 $\text{NH}_2$  基改質粒子は内部に取り込まれていることが分かる。NIPS 法を用いる場合、良溶媒の揮発とともに溶液の粘性が上がる。粒子濃度の増加も同様である。粘度の増加は、粒子の移動を妨げるため、厳密には HSP 値のみを合わせれば三次元多孔膜を作れるというわけではないが、HSP 値を合わせなければ他の条件を制御しても三次元多孔膜は作れない。

本報告では HSP 値を用いて粒子表面の濡れ性を指標化することを試みた。検討事項は残っている段階ではあるが、HSP 値が、ポリマーマトリックスへ良分散する粒子表面を知る手段として有効であることを示すことができたと考えている。

### 謝辞

本研究の遂行にあたり助成いただいた公益財団法人ホソカワ粉体工学振興財団に感謝の意を表する。

### 参考文献

Fuji M., Takai C., Watanabe H., Fujimoto K., Improved transparent thermal insulation using nano-spaces, *Advanced*

*Powder Technology*, 26 (2015) 857–860.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2015.02.012>

Süß S., Sobisch T., Peukert W., Lerche D., Segets D., Determination of Hansen parameters for particles: A standardized routine based on analytical centrifugation, *Adv. Powder Technol.*, 29 (2018) 1550–1561.

<https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.03.018>

Takai C., Tamura A., Fuji M., Synthesis of a silver nanoparticle network induced by a micro-phase separation, *Advanced Powder Technology*, 25 (2014) 621–624.

<https://doi.org/10.1016/j.appt.2013.10.002>

## 外部発表成果

### 論文発表

1. Chika Takai-Yamashita, Hidenori Nagamine, Yuki Nakashima, Peng Bo, Masayoshi Fuji, Manipulating the chemical affinity and kinetics of 3D silica particle network via the phase-separation technique, *Advanced Powder Technology*, 29 (2018) 3062–3069.  
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.08.004>
2. Chika Takai-Yamashita, Emiko Sato, Masayoshi Fuji, NMR as a tool to characterize the aggregation structure of silica nanoparticles in a liquid, *KONA Powder and Particle Journal*, (2020).  
<https://doi.org/10.14356/kona.2020012>

### 口頭・ポスター発表

1. Chika Takai, Masayoshi Fuji, “Design of Nano/Microstructures of Hollow, Skeletal, and Porous

Particles”, World Congress on Powder Technology (WCPT8) (Florida, USA, April 22–26, 2018) as keynote speaker

2. Chia Takai, Hidenori Nagamine, Masayoshi Fuji, “Manipulating the chemical affinity and Kinetics of 3D Silica Nanoparticle Networking via the Phase-Separation Technique”, International Powder and Nanotechnology Forum (IPNF) 2018 (Frankfurt, Germany, July 12–13, 2018)
3. Chika Takai, Kyoichi Fujimoto, Masayoshi Fuji, “Improved Optical Property of Skeletal Silica Nanoparticle/Polymer Composite Film”, 12<sup>th</sup> International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE2018) (Suntec, Singapore, July 22–27, 2018)
4. 高井 千加, 長嶺 英範, 藤 正督, “ミクロ相分離を用いた三次元シリカ粒子網目構造の形成”, 第56回粉体に関する討論会, (Hamamatsu, Sept. 25–27, 2018).



17109

## クリスタルエンジニアリングに基づく超微粉体の開発

## Design of Nanocrystal Based on Crystal Engineering



研究代表者 Research leader: 長井 紀章 Noriaki NAGAI

近畿大学薬学部 准教授

Faculty of Pharmacy, Kindai University, Associate Professor

E-mail: nagai\_n@phar.kindai.ac.jp

## 抄 録

ハイスループットスクリーニングやコンビナトリアルケミストリーに代表される効率的な新規化合物探索手法の発展に伴い、難溶性薬物の数も急激に増加している。これらの背景から、医薬品開発において、難水溶性薬物のバイオアベイラビリティ（BA）改善技術が近年非常に重要視されている。本研究では薬物結晶多形の探索とナノテクノロジーによる粒子制御を組み合わせることにより、これら課題の改善を試みた。その結果、医薬品シロスタゾール（CLZ）の結晶多形を製造することに成功し、これら結晶多形の違いがナノ結晶製剤製造時の粒度分布・安定性に関与することを見出した。また、粒子径 48 nm の CLZ ナノ結晶粒子を主とする口腔内崩壊（OD）錠を作成し、本製剤が粉末粒子からなる OD 錠に比べ BA が約 2 倍高値であり、脳虚血治療へ有用であることを明らかにした。以上、結晶多形化とナノ結晶化技術を融合した手法を提案するとともに、ナノ結晶 OD 錠の応用性を示した。

## ABSTRACT

Recently, many insoluble drugs were produced with progressing the search method of novel drug, such as the combinatorial chemistry and high through-put screening studies. Therefore, it is important to develop a technic to enhance the bioavailability of insoluble drugs. In this study, we prepared the nanocrystal based on crystal polymorph of cilostazol (CLZ), and found that the crystal polymorph affected the solubility, stability and bioavailability in the CLZ nanocrystal. In addition, we designed the oral formulation containing CLZ nanocrystal (CLZ/R-NPs tablet) by the combination of recrystallization and ball milling. The areas under the concentration-time curve (AUC) in rats orally administered CLZ/R-NPs tablet were significantly higher than that in OD tablets with CLZ powder (CLZ/R-MPs tablet), and the AUC levels of CLZ/R-NPs tablet was approximately 2-fold of CLZ/R-MPs tablet. In addition, the oral administration of CLZ/R-NPs tablets attenuated the neurological deficits caused by ischemic stroke in a cerebral ischemia/reperfusion-induced injury model (MCAO/reperfusion mice). It is possible that the oral formulation based on CLZ nanocrystal will be useful for the treatment of patients with ischemic stroke and that these findings will provide significant information that can be used to improve the drug with low bioavailability.

## 研究背景と目的

現在、新規薬物候補化合物の70%が難水溶性であり、これら難水溶性薬物のBioavailability (BA)をいかに確保・改善するかが、今後の医薬品開発における大きな課題である。一方、ナノ結晶製剤は、非水溶性薬物を適切な添加剤の存在下でサブミクロン(1 μm)以下のサイズに超微細化した製剤であり、ナノ化技術により得られた一つの成果である。これらナノ粒子の特徴として、比表面積増大による溶解速度、細胞間隙に対する高い付着性、薬物膜透過性や滞留性の亢進に繋がること、超微細化により粒子径を100 nm以下にすることで、Ostwald-Freudlich式から予想されるように薬物の溶解度改善が期待できることなどが挙げられる。しかし、現在の微細化法(ブレイクダウン法)では100 nm以下までの安定な破碎が難しく、さらなる破碎技法の確立が必須である。そこで本研究では、難溶性薬物であるシロスタゾール(CLZ)を対象とし、「結晶多型の含有比率変更に伴う結晶構造のモデリング」と「微粉体製造技法」の二つを組み合わせた破碎技法の開発とその応用性について検討を行った。

## 研究方法

### 1. CLZ再結晶ナノ粒子(CLZ/R-NPs)及びCLZ原薬ナノ粒子(CLZ/O-NPs)の作製

50%エタノールにCLZ原薬(CLZ/O)を加え、120°Cで30分間加熱することでCLZを溶解させた。その後、超音波処理により種結晶を生じ

させ、1日静置することで析出した結晶をCLZ再結晶(CLZ/R)として用いた。また、これらCLZ/R及びCLZ/O 0.5 gとsodium docusate(SD) 0.2 g、メチルセルロース(MC) 0.5 gを直径10 mmのジルコニアボールとともに、遊星型ボールミルPulverisette 7(フリッチュ・ジャパン社)にて400 rpm、24時間破碎することで得られ微粉末をそれぞれCLZ再結晶ナノ粒子(CLZ/R-NPs)及びCLZ原薬ナノ粒子(CLZ/O-NPs)とした。また、CLZ/R、CLZ/Oの結晶を破碎することなしに添加物を混合したマイクロ粒子をCLZ/R-MPs、CLZ/O-MPsとして本研究で用いた。

### 2. CLZ口腔内崩壊錠(CLZ OD錠)の調製

先に調製したCLZ/R-MPs、CLZ/O-MPs、CLZ/R-NPs、CLZ/O-NPsに、アラビアゴム、ポリビニルピロリジノン(PVP)、D-マンニトール4、HPβCDを加えることで調製した分散液を、PTPシートに分注し、-80°Cにて一日静置した。その後、凍結乾燥にて錠剤型に固化させたものをCLZ OD錠(25 mg/錠)として以下の実験に用いた。表1には本研究で用いたCLZ OD錠の組成を示す。

### 3. HPLCによるCLZ量の測定

CLZ濃度の測定には、高速液体クロマトグラフィ装置LC-10AD(島津製作所)を用いた。カラムはInertsil ODS-3(2.1 × 50 mm, ジーエルサイエンス株式会社)を選択し、移動相にはアセトニトリル/メタノール/水=35/15/50(v/v)、内標はベンゾフェノン(1 μg/mL in メタノー

Table 1 Compositions of CLZ OD tablets.

Formulation	Content (w/w%)							Treatment
	CLZ	DS	MC	HPβCD	Gum arabic	PVP	Mannitol	
CLZ/O-MPs tablet	17	4	17	2.5	47	2.5	10	—
CLZ/R-MPs tablet	17	4	17	2.5	47	2.5	10	Recrystallization
CLZ/O-NPs tablet	17	4	17	2.5	47	2.5	10	Ball mill
CLZ/R-NPs tablet	17	4	17	2.5	47	2.5	10	Recrystallization, Ball mill

ル)を用いた。移動相の流速は 0.25 mL/min, 試料注入量 10  $\mu$ L とし, 吸収波長 254 nm にて行った。

#### 4. CLZ の物性評価

動的散乱ナノ粒子径測定装置 Nanosight (Malvern 社) 及び走査型プローブ顕微鏡 SPM-9700 (島津製作所) にて粒子径及び粒子形状の観測を行った。転移温度確認には高温示走熱量測定装置 DSC-8270 (リガク社) 及び高感度示走熱量測定装置 DSC-8230 を用いた。CLZ/R を試料とした等速昇温 DSC は, 試料量 2 mg, 昇温速度 3°C min<sup>-1</sup> とし, N<sub>2</sub> (30 mL/min) 気流下にて昇温した。1 次昇温後, 同じく 3°C min<sup>-1</sup> にて降温し, 50°C にて 10 min キープした後, 同条件にて 2 次昇温及び 3 次昇温を行い, 測定した。CLZ/O を試料とした際には, 1 次昇温後, さらに 20°C/min<sup>-1</sup> にて 125°C まで降温し, 同条件にて 2 次昇温及び 3 次昇温を行い CLZ/R と比較した。X 線回析-示走熱量(XRD-DSC) 同時測定は XRD-DSC SmartLab 2 kW (リガク社) により行い, 昇温速度及び降温速度は 5°C min<sup>-1</sup> とした。XRD は, 出力 40 kV, 40 mA, スキャンスピード/計数時間 40 deg/min, 積算 5 回で連続測定した。

#### 5. In vivo ラット経口投与実験

実験には絶食状態の Wistar 系雄性ラットを用い, 精製水にて調製した CLZ/R OD 錠の分散液をゾンデにて経口投与した (3 mg/kg)。その後, 頸静脈から経時的に血液を採取し, 得られた血液の上清に含まれる CLZ 濃度を上記に示した HPLC 法にて測定した。

#### 6. 中大脳閉塞再灌流脳傷害マウスによる CLZ OD 錠の薬効評価実験

イソフルラン麻酔下, マウスを背位に固定し, 総頸動脈, 内頸動脈及び外頸動脈を露出させ, 総頸動脈および外頸動脈をそれぞれ縫合糸で結紮した。さらに, 結紮部位より頭側の総頸動脈を切開し, 先端をシリコン (プロビール® ノボ

でコーティングした最大直径 0.3 mm 塞栓糸 (ヘレウスクルツァー・ジャパン社製) を総頸動脈に挿入し, 内頸動脈へ通し中大脳動脈分岐部を虚血した。虚血 2 時間後塞栓糸の先端を総頸動脈まで戻し (再灌流), 再灌流 72 時間後に脳を摘出した。摘出した脳は切片用スライサー (ブレインサイエンス・イデア社製) にて Bregma 部位から各 2 mm 幅で切断し, 断片を塩化 2, 3, 5- トリフェニルテトラゾリウム (TTC) で染色し, 傷害面積及び体積を測定した。CLZ OD 錠 (3 mg/kg) の投与は再灌流 3 時間後にゾンデにて経口投与した。

## 研究成果

### 1. 再結晶化が CLZ の物性・構造に及ぼす影響

まず CLZ/O 及び CLZ/R の状態について評価したところ, 破碎前の CLZ/O は白色粉末状であったのに対し, CLZ/R は 5 mm 前後の白色透明の針状結晶を有した。また, 昇温前 (25°C) の CLZ における結晶多形を XRD にて確認したところ, CLZ/O は, CLZ の結晶多形<sup>[1]</sup>を示す Form A ( $2\theta = 13.0^\circ \pm 0.2^\circ$ , 肉眼観察が可能な針状結晶), Form B ( $2\theta = 21.5^\circ \pm 0.2^\circ$ , 肉眼観察が不可能な微少針状結晶), Form C ( $2\theta = 25.0^\circ \pm 0.2^\circ$ , 板状結晶) に特徴的なピークが同程度の強度で混在しているのに対し, CLZ/R においては, 最安定形である Form A におけるピーク強度が高くなっており, 対して準安定形である Form B 及び Form C のピーク強度は低値を示した (図 1)。これは, 再結晶化を行うことで結晶多形の配合変化が起こり, 最安定形である Form A の配合性が高まったためと考えられた。

Stowell らは, CLZ の結晶多形における融解温度をそれぞれ Form A ( $\sim 159^\circ\text{C}$ ), Form B ( $\sim 136^\circ\text{C}$ ), Form C ( $\sim 146^\circ\text{C}$ )<sup>[2]</sup> と定義しており, DSC にて CLZ の結晶多形を確認することが可能である。そこで本研究においても, 等速昇温 DSC にて, CLZ/O 及び CLZ/R の 1 次昇温, 冷却後の 2 次昇温, 3 次昇温について観察

した(図2)。その結果、CLZ/Oにおいて、1次昇温では157.7°Cに大きな吸熱ピークが現れたが、同条件での2次昇温及び3次昇温においてはピークを確認することが出来なかった。そのため、-125°Cまで冷却させ、改めて2次昇温及び3次昇温を行ったところ、2次昇温において同じく157.7°Cに大きな吸熱ピークが、-76°C、-14.8°C、3.9°Cにそれぞれ小さな吸熱ピークが散見された。さらに3次昇温の際には、-32.6°C、-17.4°C、-1.9°C、27.1°Cにおいて小

さな吸熱ピークが見られるとともに、新たに68.5°Cにて大きな発熱ピークが、続いて147.4°Cで大きな吸熱ピークが現れた。本現象は、2次昇温におけるまでForm Aを保った後、3次昇温にてForm Bに転位したことが原因と考えられた。また、CLZ/Oにおいて、2次昇温及び3次昇温を行うにあたり、細かなピークが散見されたことより、昇温に伴い不安定な結晶状態となることが示唆された。一方、CLZ/Rにおいては、1次昇温では、CLZ/Oと同じく157.7°Cに大きな吸熱ピークが現れたが、2次昇温において、80°C付近にて大きな発熱ピークが見受けられ、その後134.8°Cにて大きな吸熱ピークが見受けられた。3次昇温においては、2次昇温と同じ挙動を示し、再現性が確認された。このように、CLZ/Oにおいて2次昇温及び3次昇温に伴い小さな発熱及び吸熱ピークが多数見られ、挙動が不安定であるのに対し、CLZ/Rでは2次昇温後にピークは見られず、再現性の高い結果が得られた。また、CLZ/O及びCLZ/Rのいずれにおいてもガラス転位度はほぼ同値(98°C)を示した。これは、再結晶化を行うこ

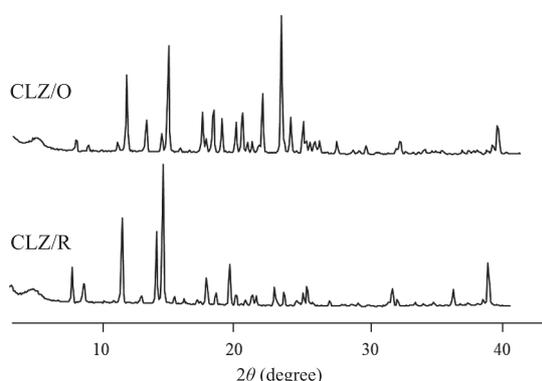


Fig. 1 XRD patterns of CLZ with or without recrystallization.

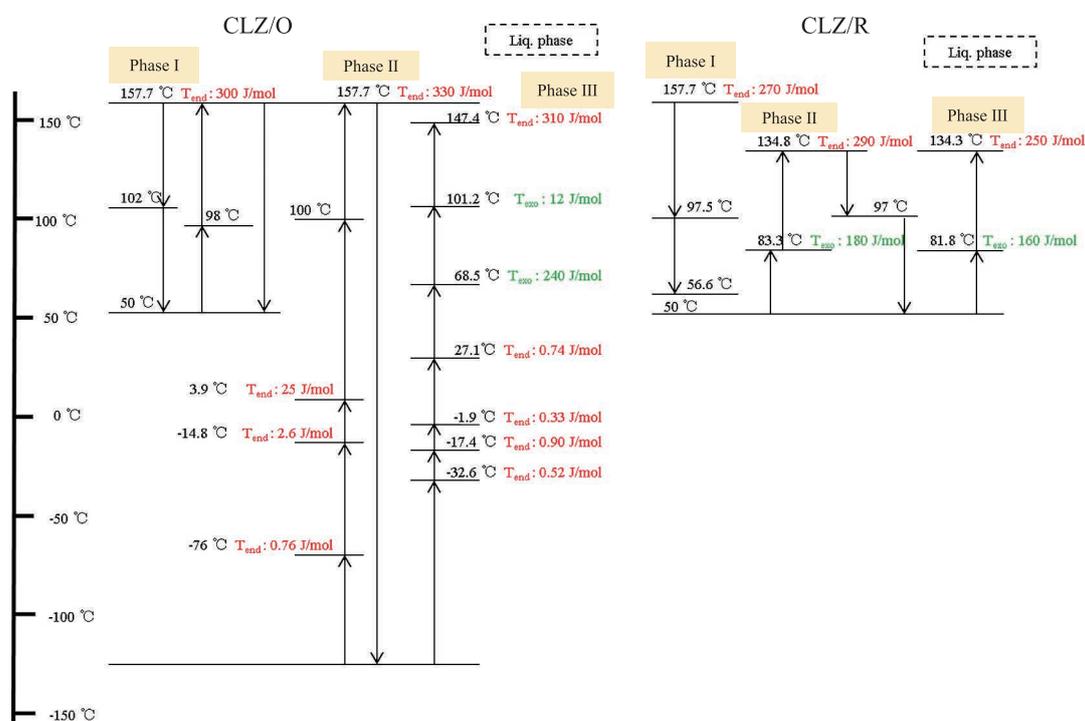


Fig. 2 Thermal phase diagram of CLZ with or without recrystallization.

とで、医薬品の化学構造を変化させることなく、熱エネルギーをより低下させ安定性を得ることが考えられた。これらの結果により、CLZ/O 及び CLZ/R は同物質でありながら、異なる物理化学的性質を持ち、かつ Form A の割合の多い CLZ/R は CLZ/O に比べより安定であることが示唆された。

さらに、DSC-XRD 同時測定では、CLZ/O、CLZ/R それぞれの Form に特徴的なピークが得られるとともに、その変化が観測された (図 3)。CLZ/O と CLZ/R 間の比較では、Form A への結晶転移後の温度 120.0°C 下、CLZ/O は Form A、B、C が散在しているのに対し、CLZ/R は Form A 及び B のみピークが見られた。また 2 次昇温後の 119.0°C 及び 3 次昇温後の 132.6°C 下では、CLZ/O が Form B、C のみを示したのに対し、CLZ/R は Form A、B、C が観測された。これらの結果により、CLZ/R は CLZ/O と比較して、最安定形である Form A が 2 次昇温及び 3 次昇温いずれにおいても観測されており、昇温に対して安定であることを再確認できた。

## 2. 再結晶化による CLZ 結晶形の変化がボールミル破碎効率へ及ぼす影響

遊星型ボールミルを用いたブレイクダウン法にて CLZ/O 及び CLZ/R の破碎率を検討すべく、添加物としてイオン性界面活性剤 SD と水溶性ポリマー MC を加え、それぞれの破碎後の粒度分布を測定した (図 4A)。CLZ/O-NPs では 133 nm の粒子が最も高い割合を占めており、100 nm 以下の粒子含有率は 8% であったのに対し、CLZ/R 由来のナノ粒子 CLZ/R-NPs の主たる粒子は 48 nm であり、100 nm 以下の粒子含有率は 80% 以上であった。さらに、視覚的に粒子を観察すべく SPM にて観察を行ったところ (図 4B)、CLZ/O では一次粒子が凝集し、二次粒子を形成していることが観測されたが、CLZ/R では粒子が独立して存在していた。これらの結果は、前述した CLZ/R が CLZ/O と比較して安定性が高い Form A を多く含むことにより、破碎面エネルギー向上による活性化及び粘度増加が起こらず、二次粒子生成などの凝集が回避され、結果 100 nm 以下のナノ粒

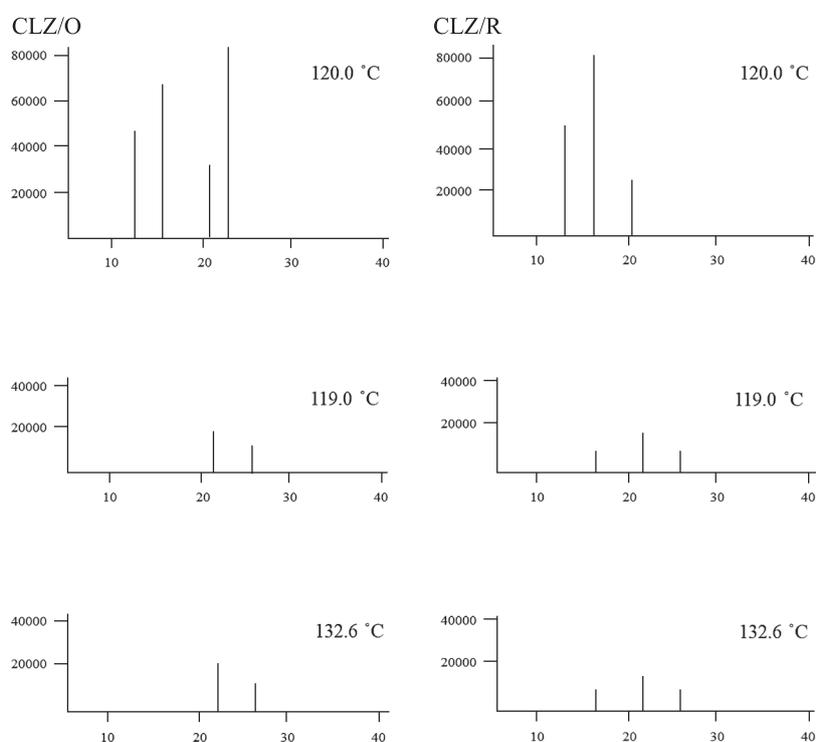


Fig. 3 XRD patterns of CLZ/O and CLZ/R under the 119.0°C, 120°C and 132.6°C.

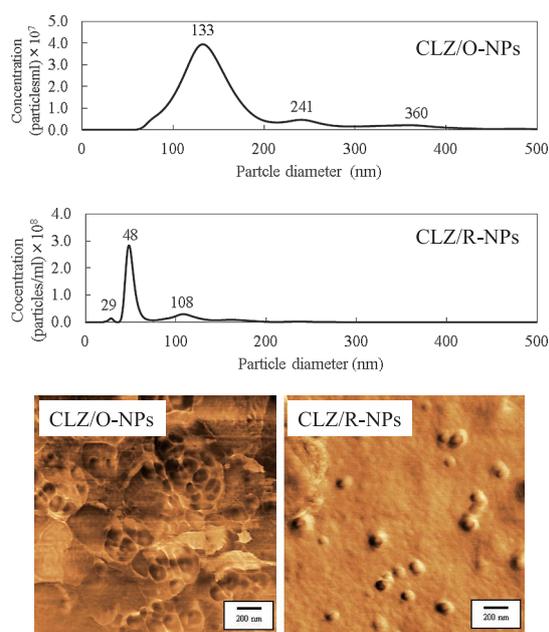


Fig. 4 Frequency size distribution and SPM image of CLZ/O-NPs and CLZ/R-NPs.

子を維持されたのではないかと考えられた。この様に、本粒度分布の測定結果及び SPM 画像の比較から、CLZ 再結晶においてより分散性が高いナノ粒子の作製が可能であることを示した。

### 3. CLZ/R-NPs OD 錠の経口投与後の薬物血中動態変化と脳障害治療効果

Sugihara らは、粒子径をサブミクロン化することで粘膜層への侵入性が顕著に増大し、BA が向上することを示している<sup>[3],[4]</sup>。また、著者らもナノ結晶化により角膜、小腸、経皮からの薬物吸収性が高まることを報告してきた<sup>[5]-[7]</sup>。

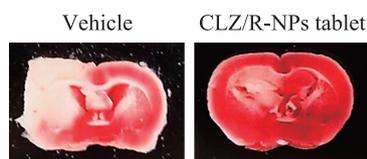


Fig. 6 Image of the brain and infarct volume in MCAO/reperfusion mice administered with CLZ/R-NPs tablets (3 mg/kg). Means  $\pm$  S.E.,  $n = 3-9$ .  $*P < 0.05$ , vs. vehicle.

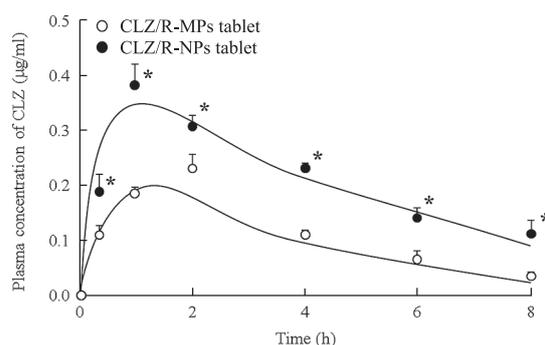
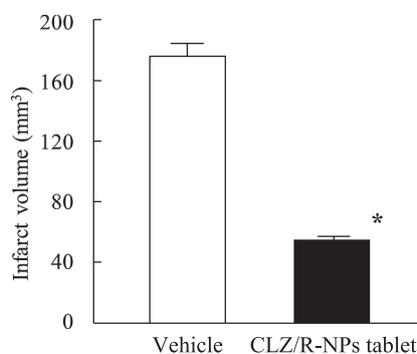


Fig. 5 Serum concentration-time profiles of CLZ after oral administration of the tablets (3 mg/kg). Mean  $\pm$  S.E.,  $n = 3$ .  $*P < 0.05$ , vs. CLZ/R-MPs tablet.

したがって、CLZ をナノ結晶粒子化した際にも、これらバイオアベイラビリティ向上が期待できると考え、CLZ/R-NPs を用いた CLZ/R-NPs OD 錠を調製するとともに、その吸収性を評価した (図 5)。

その結果、従来品である CLZ/R-MPs OD 錠と CLZ/R-NPs OD 錠間で、最高血中濃度到達時間 ( $T_{max}$ ) には差は見られなかったが、CLZ/R-NPs OD 錠の最高血中濃度 ( $C_{max}$ ) は CLZ/R-MPs OD 錠の約 2 倍高値を示した。また、CLZ/R-NPs OD 錠は CLZ/R-MPs OD 錠と比較し、AUC、BA において約 2 倍、MRT において約 1.2 倍高値であった。さらに、本 CLZ/R-NPs OD 錠の薬効を検討すべく、脳梗塞モデルである中大脳動脈閉塞再灌流脳傷害マウスに本製剤を適用した際の脳梗塞治療効果<sup>[8],[9]</sup>を検討した (図 6)。Vehicle 群では脳の左半分が細胞組織が障害を



うけていたが、中大脳動脈閉塞再灌流脳傷害マウスに CLZ/R-NPs 錠を適用したところ、Vehicle 群と比較し有意に脳障害領域が縮小しており、本製剤の有用性が確認できた。

#### 4. おわりに

以上、難吸収性薬物である CLZ の吸収性改善を目的として再結晶化法及びナノ粒子化技術を応用した口腔内崩壊錠における製剤設計を実施し、難吸収性薬物の経口吸収性向上が達成できることを明らかとした。さらに、本法により設計した CLZ ナノ製剤は、従来の製剤と比較して優れた脳梗塞治療効果を示すことを明らかとした。これら成果は、難溶解性、低吸収性医薬品の経口吸収性改善のための新しい製剤設計アプローチとして広汎な活用が期待出来る。

#### 参考文献

- [1] Moribe K., Higashi K., Nanocrystal formulation of poorly water-soluble drug, *Drug Delivery System*, 30 (2015) 92–99. <https://doi.org/10.2745/dds.30.92>
- [2] Stowell G.W., Behme R.J., Denton S.M., Pfeiffer I., Sancilio F.D., Whittall L.B., Whittle R.R., Thermally-prepared polymorphic forms of cilostazol. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 91 (2002) 2481–2488. <https://doi.org/10.1002/jps.10240>
- [3] Sugihara H., Yamamoto H., Kawashima Y., Takeuchi H., Effects of food intake on the mucoadhesive and gastroretentive properties of submicron-sized chitosan-coated liposomes, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 60 (2012) 1320–1323. <https://doi.org/10.1248/cpb.c12-00469>
- [4] Sugihara H., Yamamoto H., Kawashima Y., Takeuchi H., Effectiveness of submicronized chitosan-coated liposomes in oral absorption of indomethacin. *Journal of Liposome Research*, 22 (2012) 72–79. <https://doi.org/10.3109/08982104.2011.621128>
- [5] Nagai N., Ono H., Hashino M., Ito Y., Okamoto N., Shimomura Y., Improved corneal toxicity and permeability of tranilast by the preparation of ophthalmic formulations containing its nanoparticles *Journal of Oleo Science*, 63 (2014) 177–186. <https://doi.org/10.5650/jos.ess13082>
- [6] Nagai N., Ito Y., Effect of solid nanoparticle of indomethacin on therapy for rheumatoid arthritis in adjuvant-induced arthritis rat. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 37 (2014) 1109–1118. <https://doi.org/10.1248/bpb.b13-00917>
- [7] Nagai N., Iwamae A., Tanimoto S., Yoshioka C., Ito Y., Pharmacokinetics and antiinflammatory effect of a novel gel system containing ketoprofen solid nanoparticles. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 38 (2015) 1918–1924. <https://doi.org/10.1248/bpb.b15-00567>
- [8] Hashimoto A., Miyakoda G., Hirose Y., Mori T., Activation of endothelial nitric oxide synthase by cilostazol via a cAMP/protein kinase A- and phosphatidylinositol 3-kinase/Akt-dependent mechanism. *Atherosclerosis*, 189 (2006) 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.atherosclerosis.2006.01.022>
- [9] Manickavasagam S., Ye Y., Lin Y., Perez-Polo R.J., Huang M.H., Lui C.Y., Hughes M.G., McAdoo D.J., Uretsky B.F., Birnbaum Y., The cardioprotective effect of a statin and cilostazol combination: relationship to Akt and endothelial nitric oxide synthase activation. *Cardiovasc Drugs Ther*, 21 (2007) 321–330. <https://doi.org/10.1007/s10557-007-6036-0>

#### 外部発表成果

##### 論文発表

1. Yoshioka C., Ito Y., Nagai N., An oral formulation of cilostazol nanoparticles enhances intestinal drug absorption in rats. *Experimental and Therapeutic Medicine*, 15 (2018) 454–460. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5763749/>

##### 口頭・ポスター発表

1. 今岡 未奈, 國松 紬, 大竹 裕子, 長井 紀章, “シロスタゾールナノ硝子体内投与製剤の開発：薬物動態と視機能改善効果の測定” 第 68 回 日本薬学会近畿支部総会・大会 (Hyogo, Oct. 13, 2018) P-PM-57.



17110

## 粉体層の物理振動による物体の指向的運動や自己組織化

### The Directional Motions and the Self-organization of Various Objects on the Vibrating Powder Layer



研究代表者 Research leader: 名和 愛利香 Erika NAWA

同志社大学理工学部 特別任用助教

(現 沖田 愛利香 大阪府立大学大学院工学研究科 助教)

Faculty of Science and Engineering, Doshisha University, Research Associate

(Currently: Erika OKITA Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Assistant Professor)

E-mail: eokita@chemeng.osakafu-u.ac.jp

#### 抄 録

我々の社会には、工場の稼働などによる工事振動や道路を通過する車両による交通振動などの様々な環境振動にあふれている。これらの振動エネルギーは捨てられることが多く、日常生活においては公害として扱われることも多い。このような観点から、近年、これらの環境振動を利用した科学技術が発展してきている。また、粉体層に垂直振動を与えると、振動数や振幅に固有の様相が現れる。このような粉粒体のパターン形成に関して、パターンの挙動や性質、発生メカニズムを理解するための研究は多くある。一方で、粉体層の時空間パターンを利用して生じる物質輸送など、粉粒体層上における物体の動的現象を報告した例は多くない。本研究では、様々な粒子径をもった粉粒体層を加振させ、その上に様々な構造をもつ物体を設置したときの運動を観察し、それらの結果から、粉粒体の運動と物体の運動の関連性を考え、物体の運動メカニズムを考えた。

#### ABSTRACT

The human society has abundant and various environmental vibrations caused by working factories and running vehicles. Most of the vibrations are lost as thermal energy and are regarded as pollutions in our life. Recently, the technologies utilizing these environmental vibrations is developing.

When a powder layer undergoes vertical vibration, the unique characteristic patterns appear depending on the frequency and amplitude of the vibration. Regarding these pattern formations, the behaviors and the properties of the pattern formations have been investigated to understand the mechanisms. On the other hand, motion of objects on vibrating powder layer that may be applied for their transport remains less studied.

In our research, objects with various structures on the powder layer with various particle size under the vertical vibration were observed. Moreover, the kinetic mechanism of the motion of the objects were considered from the relations between the behaviors of the powder and the objects.



## 研究背景と目的

微弱な振動や不規則な振動は日常の様々な場所に生じ、その多くは社会にとって除外すべきものとなっている。例えば、産業の現場では、重機や工場設備が原因で様々な振動が発生している。しかしそれらの振動のエネルギーは、質の低い熱エネルギーなどに変換されてしまうために、エネルギーロスに直結する。このような振動や不規則運動を、物体輸送や運動のためのエネルギーに転換させる原理を解明すれば、全く新規なエネルギー利用の技術につながると考えられる。

一般に、垂直方向に振動をおこなっている振動板の上に固体物を置くと、物体の運動は、与えられた力学的振動の方向に単純に従うものにはならず、その物体の形状や振動に含まれる僅かな空間的非対称性などにより、カオス的な挙動を示す<sup>[1]</sup>。一方で、物体と振動板の間に粉体の中間層を介在させると運動物体が特定の方向へ輸送されるなど、規則的な運動形態が現れることが知られている<sup>[2],[3]</sup>。その運動形態は、中間層と運動物体によって協同的に形成される僅かな空間的非対称性によって決まる。この空間的非対称性は、中間層として用いる物体の特性や、運動物体の形状、材質、また与える振動エネルギーに鋭敏に依存し、非常に多様であると予想される。このような観点から、系を適切に設定すれば、そのシステムに単純な振動を加えることで、システム内における物体の特定方向への輸送や、物体の運動を制御することが可能になると考えられる。一方で、振動板上の物体の運動の中間層に対する依存性やそのメカニズムに関する研究は筆者の知る限り多くは報告されていない。

粉体を中間層として用いた系では、上下振動によって流動性をもった粉粒体層が様々な時空間パターンを示すことが知られており、振動板上で粉体が多様な幾何学模様を作り出す<sup>[4],[5]</sup>。本研究では、上下振動によって流動性をもった粉粒体層が示す時空間パターン上での様々な物

体の運動を検討した。

## 研究方法

### 1. 実験試料及び器具

平均粒子径が 0.05, 0.5, 2.5, 5.0 mm のガラスビーズを TOSHINRIKO CORPORATION から購入した。ガラスビーズの粒径が小さい場合、湿気によってビーズが凝集するため、ビーズは加振させる前に 50°C の乾燥機を用いて一時間乾燥させた。

図 1(a) に実験装置の概略図を示す。アクリル製の円筒容器（内径 90 mm, 深さ 30 mm）に平均粒子径が 0.05–5.0 mm のガラスビーズを厚さ 5 mm まで入れ、その上に、アスペクト比（横：縦）が 4:10 のステンレス製のネジ（989, YAHATA）、あるいは、厚みが 10 mm の発泡スチロールで作製した歯車を設置した。歯車の中心は針で容器の中央に固定した。用いた歯車の形状を図 1(b) に示す。歯車にはラチェット構造を持つ点対称型と線対称型の 2 種類を用いた。また、粉粒体層を加振したときに粉粒体が飛び出さないように容器に蓋をした。

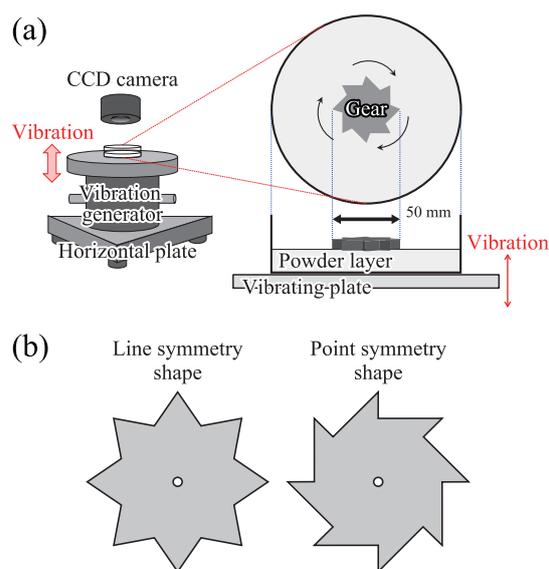


Fig. 1 (a) Experimental setup and (b) shape of gears on the powder layer.

## 2. 粉粒体層上の物体の挙動観察

加振器 (513-B, EMIC CORPORATION) を水平に設置した後、加振器の中央に粉粒体とネジあるいは歯車を入れた容器をネジで固定した。加振を開始し、パワーアンプ (371-A/G, EMIC CORPORATION) とチャージアンプ (505-CBP, EMIC CORPORATION) を用いて加振の振幅を調整し、ファンクションジェネレータ (DF1906, EMIC CORPORATION) で振動数を設定した。粉粒体と歯車の挙動を装置の真上からデジタルカメラ (EX-100F, CASIO CORPORATION) で観察した。

## 研究成果

### 1. 加振によるステンレス製ネジの運動

実験装置にアスペクト比が4:10のステンレス製ネジのみを入れ、振動数および振幅をそれぞれ30 Hzと1.0 mmとして加振すると、ネジはランダム運動をおこなった。また、同様の振動条件で、平均粒子径0.05 mmのガラスビーズを高さ1-2 mmになるように入れ、粉粒体層のみを加振すると粉粒体層の動的な流動は観察されなかった。このような粉粒体層の上にステンレス製のネジを倒した状態で5-25本設置し、再び加振器の振動数および振幅をそれぞれ30 Hzと1.0 mmとして装置を加振した。典型的な例として、ネジを10本用いたときの実験結果を図2に示す。加振を始め5秒後に1本目のネジが頭部を下にして直立し、その後250秒間かけて徐々に直立するネジが増加した。250秒以降加振を止めるまでほとんどのネジが直立した状態で実験容器の一部に集まる様子が観察された。このようなネジの直立は、粉粒体層によって加振下にあるネジのランダム運動が緩和された事によって、ネジの重心の軌道が装置下部に執した事によって生じたと考えられる。また、直立状態のネジの持続性もネジの重心が粉粒体層によって安定した為に生じたと考えられる。このような運動は他のネジ数の系でも同様

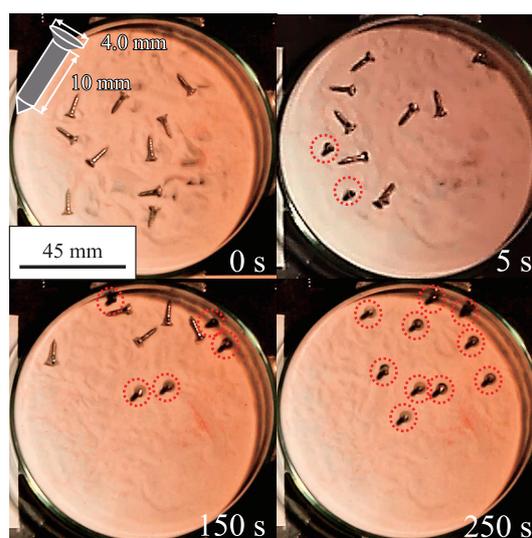


Fig. 2 The self-organization of 10 screws on the vibrating powder layer.

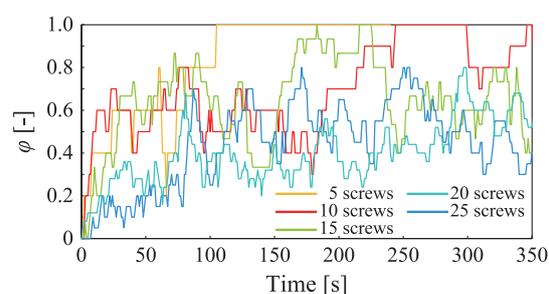


Fig. 3 The change of the ratio of standing screws against the amount of screws on the powder layer.

に観察された。それらの結果から、それぞれのネジ数の系について、ネジの総数に対する直立したネジの割合 (直立割合 ( $\phi$ )) の経時変化を図3に示す。ネジの本数が5-15本の系では、全てのネジが直立する時間帯が存在した。一方で、ネジの本数が15本以上の系では、 $\phi$ が0.2~0.8の広い範囲で増減を繰り返すことがわかった。これは、容器内のネジの密度が増加することにより、倒れているネジの運動によって直立したネジが倒される回数が増えたためであると考えられる。これらの結果から、ネジの様にアスペクト比が高く、重心に偏りのある物体を粉粒体層上に設置して加振すると、粉粒体層によるネジの運動の緩和と重心の安定化により物体の配向が揃い、自己組織化的な挙動を示す

ことがわかった。

## 2. 加振による歯車の運動

図4に直径0.5 mmのガラスビーズ層の上に線対称型の歯車あるいは点对称型の歯車を設置し、振動数と振幅をそれぞれ30 Hzと1.8 mmとして、粉粒体層と歯車を加振したときの歯車の運動を示す。線対称型の歯車を用いたとき、加振を始めると、歯車は時計回りに回転を始めるが、その後すぐに回転を止めた。その後、運動方向を頻繁に変えながら、歯車が細かくランダムに往復運動する様子が観察された。点对称型の歯車を用いた時、加振開始に伴って、歯車は反時計回りに回転運動を始めた。この運動は加振し続ける限り継続された。このように、歯車の形状に依存して一方向へ回転持続時間が変わることがわかった。

歯車の回転の振動数に対する依存性を検討するために、ガラスビーズの平均粒子径と振幅をそれぞれ、0.5 mmと1.8 mmとして、振動数を30 Hzから5 Hzごとに増加させたときの歯車の運動を観察した。図5に30, 35, 40 Hzで加振したときの歯車の運動の様子と、角度の時間変化を示す。これらの歯車は、どの振動数の実験においても全て反時計回りに回転する様子が観察された。また図5のグラフから、それぞれの系について角速度のプロットにはばらつきがあるものの、点对称型歯車はおおむね一定の角

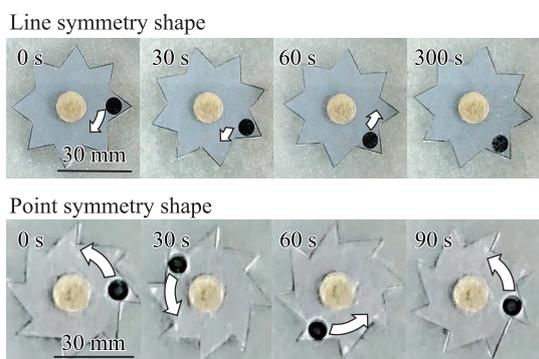


Fig. 4 The rotational motion of the line symmetry shape gear and point symmetry shape gear on the vibrating powder layer.

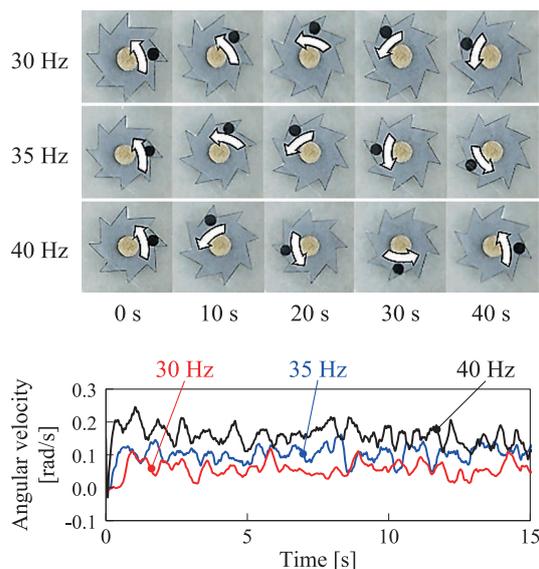


Fig. 5 The dependency of the rotation of the point symmetry shape gear on the vibration frequency.

速度で回転していることがわかった。振動数が30, 35, 40 Hzのときの平均角速度はそれぞれ、0.06, 0.09, 0.15 rad/sであった。このように、粉粒体層に与える振動の振動数の増加にともなって歯車の回転速度が大きくなることがわかった。

次に、歯車の回転の粉粒体層の粒径に対する依存性を検討するために、振動数と振幅をそれぞれ、30 Hzと1.8 mmとして、ガラスビーズのサイズを変化させたときの点对称歯車の運動を観察した。粉粒体層には平均粒子径が、0.5, 2.5, 5.0 mmのガラスビーズを用いた。図6に、各粒子径のガラスビーズを用いたときの歯車の運動の様子と、角度の時間変化を示す。粒子径が0.5 mmのガラスビーズを用いたときの結果は図5の30 Hzの結果で示したとおりであり、歯車は粉粒体層の運動が始まると同時に、回転方向を保ちながら比較的スムーズに回転していた。一方、2.5 mmのガラスビーズを用いたとき、加振にともなってガラスビーズがランダムに運動し、歯車は反時計回りの回転運動を開始した。その後、歯車は度々運動を止めながら回転し続けた。また、粉粒体層に5.0 mmのガラスビーズを用いたときも同様に、加振にともなってガラスビーズがランダムに運動し、歯車は反時計

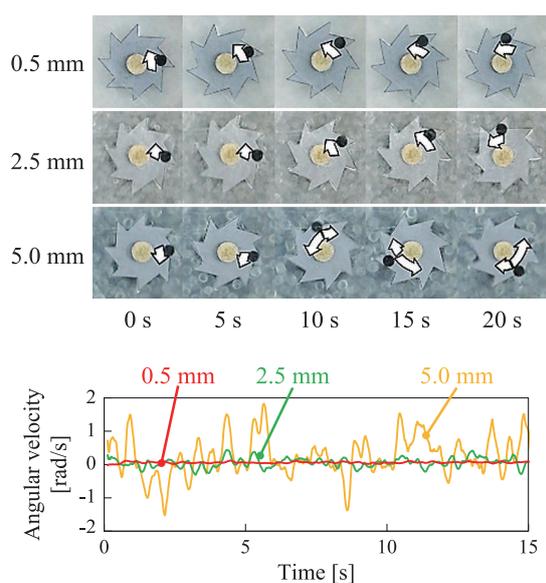


Fig. 6 The dependency of the rotation of the point symmetry shape gear on the particle size of the powder layer.

回りに回転しはじめた。その後、断続的に歯車の停止や時計回りの回転をおこないながら、長時間スケールでは反時計回りに回転しつづけた。図6のグラフから、粉粒体層に粒子径が0.5 mmのガラスビーズを用いたとき、歯車の回転運動における角速度は約0.06 rad/sでおおよそ一定であったのに対して、粉粒体層に粒径2.5 mmのガラスビーズをもちいたとき、角速度は正負に散乱していた。粒径5.0 mmのガラスビーズを用いたときは、2.5 mmのガラスビーズを用いた実験系よりも、さらに角速度の散乱が激しくなっていた。このように、2.5 mmや5.0 mmのガラスビーズを用いた系では、歯車が時計回りと反時計回りを断続的に繰り返していたことがわかった。これは歯車のサイズに対するガラスビーズの粒径が増加したことにより、歯車に対するガラスビーズのランダム運動の影響も増加したためであると考えられる。ガラスビーズの粒径が2.5, 5.0 mmのときの平均角速度はそれぞれ、0.07, 0.25 rad/sであった。このように、全ての系において長時間スケールでは、点対称型歯車は反時計回りに回転し、粒子径の増加にともなって、角速度が増加していた。

### 3. 歯車近辺の粉体の運動

歯車の運動に対する粉粒体の運動の影響を観察する為に、平均粒子径が0.5 mmのガラスビーズを粉粒体層として用い、歯車近辺の粉粒体層上にトレーサー粒子として、赤色に着色した粒径が約2.5 mmのガラスビーズを設置し、その軌道を観察した。振動数と振幅をそれぞれ30 Hzと1.8 mmとして、装置を加振し始めると、粉粒体層は歯車の長辺に沿って斜面を形成した。このときのトレーサー粒子の経時変化を図7(a)に示す。トレーサーの粒子は、形成された斜面を下降し、谷側（歯車の凹部）に到達すると粉粒体層内部に潜った。潜ったトレーサー粒子は粉粒体層の内部を山側に移動しながら上昇し、斜面から出ると再び谷側へと下降した。このようなトレーサー粒子の運動は加振を止めるまで続いた。また、装置を加振した後の歯車の周囲の粉粒体層の形状を確認すると（図7(b)）、実際に粉粒体層は加振後に歯車を囲むように山を形成していた。このように、粉粒体層に粒子径0.5 mmのガラスビーズを用いたとき、点対称型歯車の周りでは加振によって粉粒体層が歯車の凹部を谷とした斜面を形成し、その斜面の

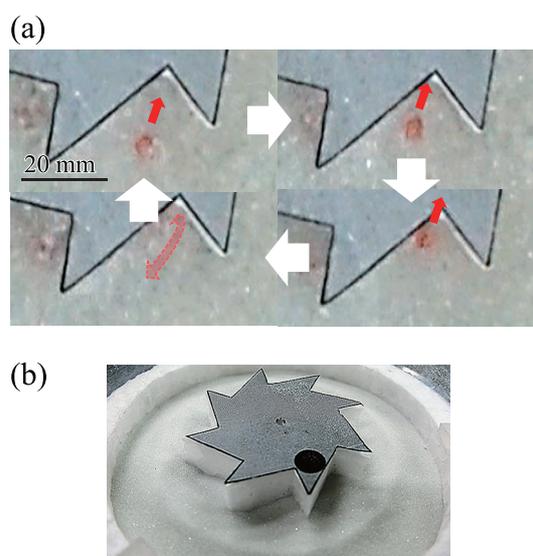


Fig. 7 (a) The motion of a red tracer particle in the powder layer and (b) the configuration of the powder layer around the gear after the stopped vibration.

傾きに沿った粉粒体の循環対流が発生することで、この循環流を駆動力として、歯車が指向的に回転していたと考えられる。一方、平均粒子径が 2.5 mm や 5.0 mm のガラスビーズを粉粒体層として用いたとき、上下振動を与えると、ガラスビーズはそれぞれがランダムに動くため、歯車を回転させる駆動力は大きいですが、ランダムな方向に力が働き、指向性の弱い回転運動になったと考えられる。

本研究によって、加振されている粉粒体層上では、アスペクト比の高い物体は配向が揃う傾向にあり、ラチェット構造をもつ歯車は回転運動を示すことが分かった。歯車の系では、上下振動と粉粒体層によって歯車が回転するかは歯の形状によって決まり、その回転速度は振動数に比例し、回転の指向性は粒子系が小さいほど強かった。このように、粉粒体層の粒子径や、粉粒体層上の物体の形状を変化させることで物体の多様な運動を得ることができた。このような系は、社会にあふれる雑多な上下振動を水平

方向の運動に変化させるようなエネルギー変換システムになりえるといえる。

### 参考文献

- [1] Borcia R., Borcia I.D., Bestehorn M., Can vibrations control drop motion?, *Langmuir*, 30 (2014) 14113–14117. <https://doi.org/10.1021/la503415r>
- [2] Couder Y., Protière S., Fort E., Boudaoud A., Walking and orbiting droplets, *Nature*, 437 (2005) 208–208. <https://doi.org/10.1038/437208a>
- [3] Chu H.-Y., Fei H.-T., Ko C.-R., One-dimensional wave-propelled bouncing drop on an oscillating liquid bath, *Physics of Fluids*, 25 (2013) 042101. <https://doi.org/10.1063/1.4798613>
- [4] Hamada K.-I., Yoshida Y., Shimosaka A., Shirakawa Y., Hidaka J., Generation mechanism of convection in vertically vibrating powder beds, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 46 (2013) 40–49. <https://doi.org/10.1252/jcej.12we145>
- [5] ジャック・デュラン, 「粉粒体の物理学—砂と粒と粒子の世界への誘い—」, 2002 年 6 月, 吉岡書店, ISBN 13: 9784842703008

## 外部発表成果

### 口頭・ポスター発表

1. 村田 弘太郎, 名和 愛利香, 山本 大吾, 塩井 章久, “粉粒体の垂直振動によるラチェット型歯車の回転挙動”, 2018 年度 粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会 (Hiroshima,

July, 2018).

2. 名和 愛利香, “粉粒体層の加振を利用して運動するラチェット構造を持つ歯車”, 国際粉体工業展東京 2018 (Tokyo, Nov., 2018).
3. 名和 愛利香, “粉粒体層の加振を利用して指向的運動をおこなう歯車”, *APPIE* 第 69 回若手のつどい (Kyoto, Aug., 2019).



17111

溶解性・吸収性を劇的に改善する  
薬物非晶質ナノ粒子の調製法・評価法の確立

Establishment of Preparation and Evaluation Methods  
of Drug Amorphous Nanoparticles to Dramatically Improve  
Drug Solubility and Absorption



研究代表者 Research leader: 東 顕二郎 Kenjiro HIGASHI

千葉大学大学院薬学研究院 准教授

Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Chiba University, Associate Professor

E-mail: ken-h@faculty.chiba-u.jp

抄 録

Antisolvent 法により 2 種の方法で、難水溶性薬物 glibenclamide (GLB) 及び安定化剤 hypromellose (HPMC) からなる非晶質ナノ粒子を調製した。調製法 A では、GLB を溶解させた DMSO 溶液を HPMC 水溶液に対して注入し、nano-A 懸濁液を得た。調製法 B では GLB 及び HPMC を共に溶解させた DMSO 溶液を蒸留水に対し注入し、nano-B 懸濁液を得た。Nano-A 及び nano-B の形態はそれぞれ球形の中実粒子と非球形の中実粒子であった。Nano-A と比較し nano-B において昇温過程中の高い GLB 非晶質安定化が認められた。これは nano-B 中の HPMC と GLB の混和性が nano-A と比較して高いためと推察された。ナノ粒子中の GLB 非晶質の安定性は調製法に依存した GLB と HPMC の混和性の影響を大きく受けることが示された。

ABSTRACT

Amorphous nanoparticle composed of poorly water soluble glibenclamide (GLB) and stabilizer hypromellose (HPMC) was prepared by two antisolvent methods. In method A, DMSO solution containing GLB was poured into water containing HPMC to prepare nano-A suspension. In method B, a DMSO solution containing both GLB and HPMC was poured into water to obtain nano-B suspension. The morphology of nano-A and nano-B was spherical hollow and deformed non-hollow particles, respectively. The GLB amorphous was more stable in nano-A than in nano-B during heating process, because GLB and HPMC in nano-B was more miscible than in nano-A. The stability of the amorphous GLB in nanoparticles was strongly affected by GLB/HPMC miscibility, depending on their methods of preparation.



## 研究背景と目的

近年開発される候補化合物の70%以上は低い溶解性を示し、溶解性の改善が必要不可欠となるケースが多い。そのため、難水溶性薬物の溶解性を向上させる製剤学的手法が様々開発されており、薬物非晶質ナノ粒子の調製は新しい手法として注目されている。薬物非晶質ナノ粒子では、ナノ粒子化に伴う比表面積の増大により、溶出速度が向上する。さらに、薬物が非晶質状態で存在するため、水中に分散させた際に、薬物結晶の溶解度より高い薬物濃度を示す過飽和状態を形成する。これまでに、薬物非晶質ナノ粒子は薬物ナノ結晶及び薬物非晶質マイクロ粒子と比較して、経口・経肺投与時の薬物吸収性が顕著に増大することが報告されている。

非晶質ナノ粒子の調製、溶解性及び吸収性については数多くの報告がある。一方で、非晶質ナノ粒子の形成・安定化メカニズムに関する報告は限られる。Lindfors等は、水中での非晶質ナノ粒子の凝集にはオストワルド熟成が働いていることを明らかとした<sup>[1]</sup>。そして、このオストワルド熟成の抑制には、非晶質ナノ粒子中での薬物と添加剤の単一相混和及びナノ粒子表面での添加剤の厚い層形成が重要な役割を果たしていると報告している。また、非晶質ナノ懸濁液中の薬物溶解度を測定する手法を開発し、非晶質ナノ粒子中の添加剤割合が水中の薬物溶解度に影響することを示した<sup>[2]</sup>。その他の報告として、蛍光測定によるナノ粒子中の薬物分散状態の評価、X-ray photoelectron spectroscopy測定によるナノ粒子表面への添加剤局在化の評価等がある<sup>[3],[4]</sup>。これらの報告で示されているように、非晶質ナノ粒子の安定化には、粒子内部及び表面の薬物と添加剤の混和性が重要である。しかし、その混和状態を詳細に評価した報告は少ない。

本研究は、モデル薬物として、biopharmaceutics classification system (BCS) class IIに分類されるスルホニルウレア系糖血糖降下薬のglibenclamide (GLB)を、安定化剤としてhypromellose (HPMC)を用い、antisolvent法により薬物ナノ懸濁液を

調製した。ここでは、異なる2種類のHPMC添加方法を用いた。そして、得られた薬物非晶質ナノ粒子の形態及び分子状態を各種分析手法を用いて評価した。最後に、得られた薬物非晶質ナノ粒子の形態や分子状態から、ナノ非晶質粒子形成メカニズムについて考察した。

## 研究方法

### Nano-A及びnano-B懸濁液の調製

Antisolvent法により2種の方法でnano-A及びnano-B懸濁液を調製した。調製法Aでは、GLBを溶解させたdimethyl sulfoxide (DMSO)溶液をhypromellose (HPMC)水溶液に対して5% (v/v)で2 mg/mLの速度でマグネティックスターラー攪拌下にて注入し、nano-A懸濁液を得た。調製法BではGLB及びHPMCを共に溶解させたDMSO溶液を蒸留水に対し上記と同様の条件で注入し、nano-B懸濁液を得た。

### Nano-A及びnano-Bの調製

Nano-A及びnano-B懸濁液を凍結乾燥することでnano-A及びnano-Bを調製した。Nano-A及びnano-B懸濁液を40分間超遠心処理(150,000 × g)した後、上清を取り除くことで溶解成分を除去した。沈殿物をあらかじめ-40°Cに冷却した角型ドライチャンバー内で2時間凍結させ、さらに2時間かけて減圧した。その後、-20°Cで5時間、20°Cで5時間乾燥させ、nano-A及びnano-Bを得た。

## 研究成果

### GLBナノ懸濁液の評価

調製直後の懸濁液についてcryo-TEM測定によるナノ粒子の形態観察を行った(図1a, c)。観察された粒子の形状及びサイズはnano-A懸濁液及びnano-B懸濁液で異なっており、nano-A懸濁液においては粒子径80-140 nmの球形の粒子が観察された。また、粒子中心部のコントラストが低いことから、粒子中心の厚さが薄い、

または内部に中空形状を有する粒子であると考察した。一方、nano-B 懸濁液においては均一なコントラストの非球形の粒子が観察された。Nano-B 懸濁液の粒子径は nano-A 懸濁液と比較してやや小さく、50–110 nm であった。両懸濁液を 4°C で 24 時間静置保存した場合において

も、粒子の形状及びサイズは調製直後とはほぼ同様であった (図 1b, d)。以上の結果より、両懸濁液中のナノ粒子の形態は安定化剤として用いた HPMC の添加方法により異なり、その形態は保存後も維持されることが明らかとなった。

### 凍結乾燥 GLB ナノ粒子の評価

図 2 に nano-A 及び nano-B について、solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR 測定を行った結果を示す。Nano-A 及び nano-B の GLB ピークはいずれも非晶質 GLB と同様ブロードなピークを示した。この結果より、nano-A 及び nano-B の GLB は非晶質状態として存在することが示された。また、GLB 由来のピークに加えて 70–110 ppm 付近に HPMC に由来するピークが観察された (図中拡大図)。GLB が非晶質としてナノ粒子化する際に水溶液中もしくは有機溶媒中に溶解している HPMC が粒子中に強く取り込まれたものと考察した。

各試料を DMSO- $d_6$  に溶解し、solution-state  $^1\text{H}$  NMR 測定を行った。Nano-A 及び nano-B のスペクトルにおいては、GLB 及び HPMC に由来するピークが両方観察された。GLB のメト

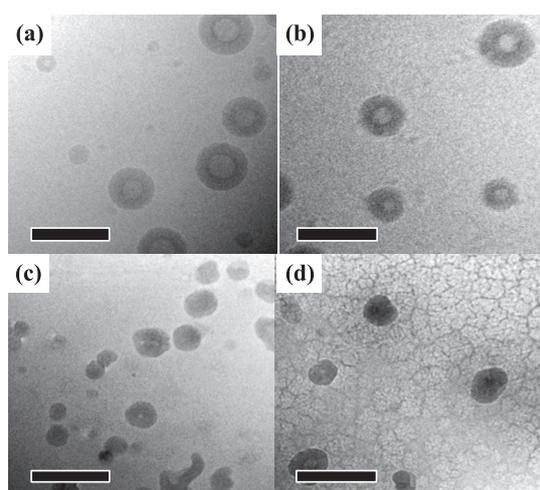


Fig. 1 Cryogenic-transmission electron microscopy (Cryo-TEM) images of (a, b) nano-A suspension and (c, d) nano-B suspension. The (a, c) and (b, d) shows freshly prepared and 24-h stored images, respectively. Each bar represents 200 nm.

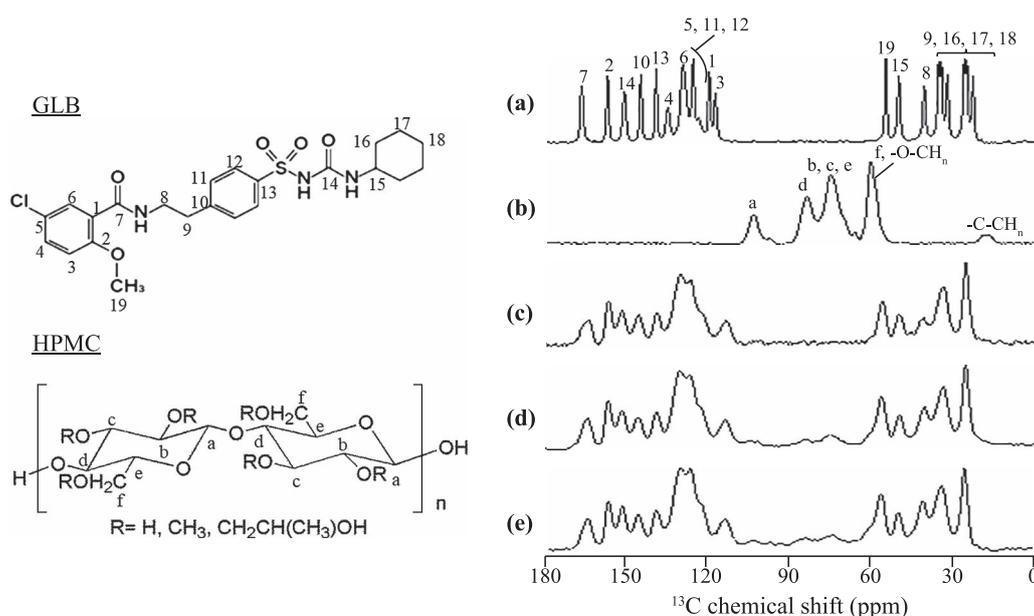


Fig. 2 Solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of (a) crystalline GLB, (b) HPMC, (c) amorphous GLB, (d) nano-A, and (e) nano-B. The insets show enlarged HPMC peaks.

キシ基ピークに対する HPMC の相対ピーク強度は nano-B の方が nano-A と比較して大きく、nano-B はより多くの HPMC を含有することが示唆された。さらに、内部標準物質ピークに対する GLB メトキシ基ピークの相対面積強度より GLB 溶解量を求めた。そして GLB 溶解量と仕込みの粉末量に基づいてナノ粒子中の GLB/HPMC 質量比を算出した。得られた GLB/HPMC の質量比は nano-A 及び nano-B においてそれぞれ 89.0 : 11.0 及び 84.3 : 15.7 であった。この結果より、nano-B は nano-A と比較してより多くの HPMC を含有していることが定量的に示された。

凍結乾燥試料について DSC 測定を行った(図 3)。結晶 GLB の DSC 曲線では約 170°C 付近に融解ピークが観察された(図 3a)。非晶質 GLB では 73°C 付近のガラス転移ピーク、130°C 付近の結晶化ピーク、170°C 付近の GLB 結晶の融解ピークが観察された(図 3c)。Nano-A においては 63°C 付近のガラス転移ピーク、130°C 付近の結晶化ピーク、170°C 付近の GLB 結晶の融解ピークが観察された(図 3d)。一方、nano-B では 63°C 付近のガラス転移ピークは観察されたものの、結晶化ピーク及び GLB 結晶の融解ピークは顕著に小さくなった(図 4e)。

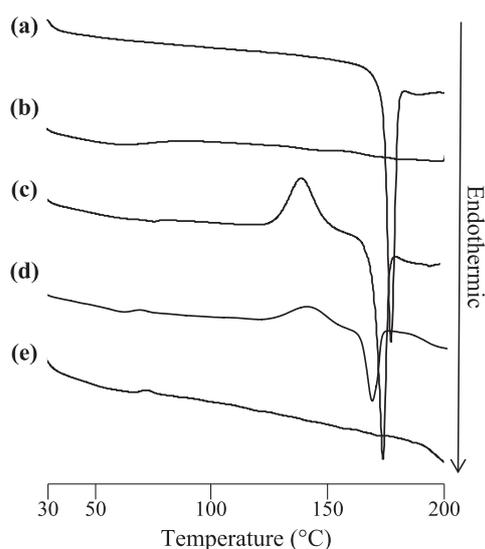


Fig. 3 Differential scanning calorimetry (DSC) curves of (a) crystalline GLB, (b) HPMC, (c) amorphous GLB, (d) nano-A, and (e) nano-B.

ガラス状態の表面分子の運動性はバルクと比較して高くなるため、比表面積が増大するとガラス転移点 ( $T_g$ ) が低下する。よって、非晶質 GLB と比較して nano-A 及び nano-B の  $T_g$  が低下した理由として、ナノ粒子化に伴う比表面積の増大が考えられた。また、Zhang らはポリスチレンナノ粒子の粒子径が 100 nm 程度の際の  $T_g$  はバルクと比較して約 40–60°C 低下することを報告している<sup>[5]</sup>。今回の  $T_g$  の低下は約 10°C と小さく、これはナノ粒子表面に存在する HPMC によるものと推察された。すなわち、ナノ粒子の表面に存在する HPMC は立体反発による懸濁液中のナノ粒子の分散安定性に寄与するのみならず、表面被覆により  $T_g$  低下を抑制し非晶質 GLB の安定化にも寄与すると考えられた。一方、nano-A 及び nano-B では  $T_g$  の低下にも関わらず結晶化エンタルピー及び融解エンタルピーはいずれも非晶質 GLB 単独と比較して減少した。これは昇温過程における非晶質 GLB の結晶化が nano-A 及び nano-B では HPMC の混和により抑制されたためと考察した。Nano-A 及び nano-B を比較した結果、特に nano-B においてより強い GLB 結晶化抑制が認められた。一般に、薬物及びポリマー間の混和性が上昇すると非晶質薬物の結晶化が抑制される。Solution-state  $^1\text{H}$  NMR 測定の結果より HPMC 含有量は nano-A では 11.0% であるのに対し、

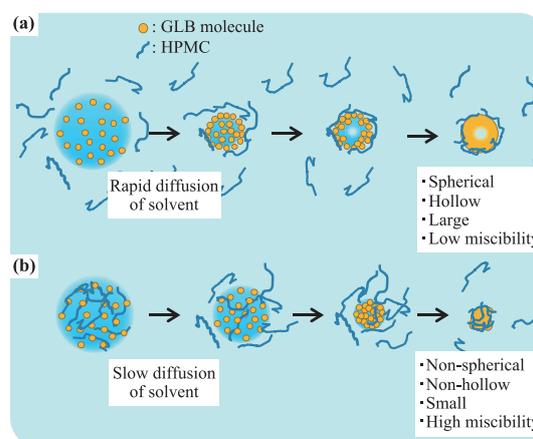


Fig. 4 Schematic representation of precipitation process and structure of (a) nano-A and (b) nano-B.

nano-B では 15.7% と有意に多い。すなわち HPMC 含有量の高い nano-B では GLB と HPMC の混和性が高くなり、これが昇温過程における非晶質 GLB の安定性を向上させたと考察した。

### GLB 非晶質ナノ粒子形成に関する推定モデル

各測定結果に基づき、GLB 非晶質ナノ粒子形成メカニズムを考察した (図 4)。Nano-A の形成過程では、DMSO の水への拡散速度が薬物分子の液滴内部への拡散速度より速いため、先に粒子外側界面で固化が起こる。その後、DMSO の拡散と同時に水が浸入するため、中空粒子が形成したと推察された。粒子が形成される界面近傍においては、水溶液中の HPMC が GLB ナノ粒子形成時に取り込まれ、粒子表面近傍に HPMC を含有した GLB ナノ粒子が形成されたと考察した。一方、nano-B の形成過程では、DMSO 中に HPMC が存在するため DMSO の水への拡散速度が遅くなり、DMSO の拡散と共に薬物は粒子内部へ拡散する。その結果、nano-A より小さい粒子が形成されたと考察した。また、DMSO がゆっくりと拡散するにつれて液滴界面近傍で部分的に粒子化が起こるため粒子形状は非球形になったと考察した。加えて、DMSO 中に GLB と HPMC が共に溶解しているため、ナノ粒子表面に加えて粒子内部にも HPMC が分布した混和性の高いナノ粒子が形成したと推察された。

### 結論

HPMC を安定化剤として用いた antisolvent 法により、GLB 非晶質ナノ粒子の調製が可能であった。また、HPMC 添加方法が異なる条件で得られた nano-A 及び nano-B では、形態及び

混和性が異なることが示された。Antisolvent 法により調製される非晶質ナノ粒子の形態及び混和性には溶媒の拡散速度が寄与していることが示唆された。本研究では、GLB 非晶質ナノ粒子の形態及び分子状態を各種分析手法により詳細に評価することで、antisolvent 法による非晶質ナノ粒子形成メカニズムを明らかとした。本研究で得られた知見は、未だトライアンドエラーの状況にある薬物非晶質ナノ粒子製剤の開発において有用な指針になると期待される。

### 参考文献

- [1] Lindfors L., Skantze P., Skantze U., Rasmusson M., Zackrisson A., Olsson U., Amorphous drug nanosuspensions. 1. Inhibition of ostwald ripening, *Langmuir*, 22 (2006) 906–910.  
<https://doi.org/10.1021/la0523661>
- [2] Lindfors L., Forssén S., Skantze P., Skantze U., Zackrisson A., Olsson U., Amorphous drug nanosuspensions. 2. Experimental determination of bulk monomer concentrations, *Langmuir*, 22 (2006) 911–916.  
<https://doi.org/10.1021/la052367t>
- [3] Chow S.F., Wan K.Y., Cheng K.K., Wong K.W., Sun C.C., Baum L., Chow A.H.L., Development of highly stabilized curcumin nanoparticles by flash nanoprecipitation and lyophilization, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 94 (2015) 436–449.  
<https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2015.06.022>
- [4] Kumar V., Adamson D.H., Prud'homme R.K., Fluorescent polymeric nanoparticles: Aggregation and phase behavior of pyrene and amphotericin B molecules in nanoparticle cores, *Small*, 6 (2010) 2907–2914.  
<https://doi.org/10.1002/sml.201001199>
- [5] Zhang C., Guo Y., Priestley R.D., Glass transition temperature of polymer nanoparticles under soft and hard confinement, *Macromolecules*, 44 (2011) 4001–4006.  
<https://doi.org/10.1021/ma1026862>

## 外部発表成果

### 口頭・ポスター発表

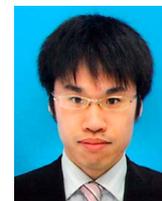
1. Kenjiro Higashi, Formation mechanism of drug

nanoparticles obtained by aqueous dispersion of amorphous solid dispersion. The 2nd Workshop for Korea-Japan Young Scientists on Pharmaceutics (Seoul, Korea, 2018) (招待講演).



17112

## ナノカーボン表面上での蛋白質コロナの形成機構の解明

Mechanistic Insight into Protein Corona Formation  
on Nanocarbon Materials

研究代表者 Research leader: 平野 篤 Atsushi HIRANO

産業技術総合研究所ナノ材料研究部門 主任研究員  
Nanomaterials Research Institute, Advanced Industrial Science and Technology,  
Senior Researcher  
E-mail: hirano-a@aist.go.jp

## 抄 録

カーボンナノチューブ (CNT) などのナノ材料は生体内への取り込み過程の初期段階において蛋白質によって速やかに覆われることが知られている。このようなナノ材料表面の蛋白質の吸着層は蛋白質コロナと呼ばれており、ナノ材料の生体内動態や有害性などに影響を与える。しかし、蛋白質コロナ形成過程におけるナノ材料と蛋白質の相互作用については現時点では不明な点も多い。本研究では、CNT が表面に高密度の蛋白質吸着層を形成し、かつ、吸着した蛋白質を酸化させる作用を有することを明らかにした。この酸化機構はナノ材料の生体内動態に関する基礎知見として役立つと期待される。

## ABSTRACT

Nanomaterials, including carbon nanotubes (CNTs), are coated by proteins in early stages of their uptake into biological systems. The protein layers around the nanomaterial surfaces are called protein corona, which determines the fate pathways and biological impacts of the nanomaterials. However, little is known about interactions of proteins with the nanomaterials during protein corona formation. In this work, we discovered that CNTs form thick and dense protein layers on their surfaces and induce oxidative stress on the proteins. The proposed protein oxidation mechanism will advance the fundamental understanding of the biological safety and toxicity of nanomaterials.

## 研究背景と目的

ナノ材料は生体内に取り込まれると、その表面は速やかに蛋白質によって覆われ、蛋白質コロナと呼ばれる層が形成される (Ge C. et al.,

2011)。蛋白質コロナは材料の生体内動態に極めて大きな影響を与え、安全性や有害性と深く関連している。たとえ同一の材料であっても蛋白質コロナの組成や構造が異なると、細胞への取り込み経路が変わることが報告されている

(Albanese et al., 2014).

本研究では、ナノ材料の安全性の担保や対策への貢献を目的に、蛋白質コロナの形成機構の解明を目指した。研究対象のナノ材料としては、カーボンナノチューブ (CNT) を使用した。

## 研究方法

### 1. CNT-蛋白質複合体の酸化還元反応

CNT 周囲の蛋白質吸着層の緻密性を評価するために、蛋白質のひとつであるウシ血清アルブミン (BSA) を吸着させた CNT の水溶液中での酸化還元反応を赤外光吸収スペクトル測定によって観察した。酸化還元反応には主として pH 変化を利用した。一般に、酸性ほど溶存酸素による CNT の酸化が進み、CNT の E<sub>11</sub> バンドに相当する赤外光吸収スペクトル強度の低下が生じる。なお、本研究で使用した CNT は HiPco 法によって合成されたものである。

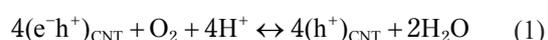
### 2. CNT と蛋白質の酸化還元反応

CNT と蛋白質 (あるいはアミノ酸) の間に生じる酸化還元反応を赤外光吸収スペクトル測定によって観察した。一般に、蛋白質から CNT に電子が受け渡されることによって、CNT の E<sub>11</sub> バンドに相当する赤外光吸収スペクトル強度の増加が生じる。この強度変化を経時的に測定することで、酸化還元反応の進行度を調べた。なお、共存する CNT 試料由来の鉄イオンの影響を調べるために、鉄イオンの補足剤 (キレート剤) であるエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) の添加の効果も調べた。

## 研究成果

### 1. CNT-蛋白質複合体の酸化還元反応

CNT は水溶液中で式 (1) の酸化還元反応を示す (Zheng, M. and Diner, B.A., 2004).



この反応には溶存酸素とプロトンが関与するため、反応の進行度は pH に大きく影響する。たとえば、pH が低い酸性ほど CNT は電子 (e<sup>-</sup>) を奪われる。一般に、表面の電子の受け渡しは吸着分子の存在によって抑制されるため、蛋白質吸着の緻密性を CNT の酸化還元反応の反応性の変化という視点から定性的に評価した (Nakayama et al., 2018)。

図 1 は BSA および界面活性剤のひとつであるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を吸着させた CNT の分散溶液 (それぞれ CNT-BSA と CNT-SDS) の赤外光吸収スペクトルを示している。両分散液においても pH の低下とともに E<sub>11</sub> バンド (940-1350 nm) のピーク強度が低下し、CNT の酸化が確認された。注目すべきは、CNT-SDS に比べて CNT-BSA のピーク強度の低下が小さい点である。比較のために、図 1(a, b) に見られるピーク I-III の pH 依存性を図 1(c-e) にプロットした。CNT-BSA は反応中点が pH 3 付近に観察されたのに対し、CNT-SDS は pH 5 付近であり、BSA が CNT の酸化反応を効果的に抑制していることが明らかになった。

CNT はバンドル化する過程で赤外光吸収スペクトルのブロード化が進む。ところが、CNT-BSA はエタノール添加によって凝集させた後も、E<sub>11</sub> バンドのスペクトルのピーク強度を十分に保持することが確認された (Nakayama et al., 2018)。この結果からも、BSA は CNT 表面に強固に吸着することが示唆される。

### 2. CNT と蛋白質の酸化還元反応

上記の実験によって、蛋白質は CNT の表面に吸着し、CNT と溶媒の間の酸化還元反応を抑制する効果をもつことが明らかになった。しかしながら、CNT と吸着蛋白質の間の化学反応については未知な点も多い。研究代表者は以前に、下記の式 (2) に従って、蛋白質のシステイン (Cys) 残基のスルフヒドリル基 (RSH 基) が CNT により酸化されることを示している (Hirano et al., 2017a; 2017b)。

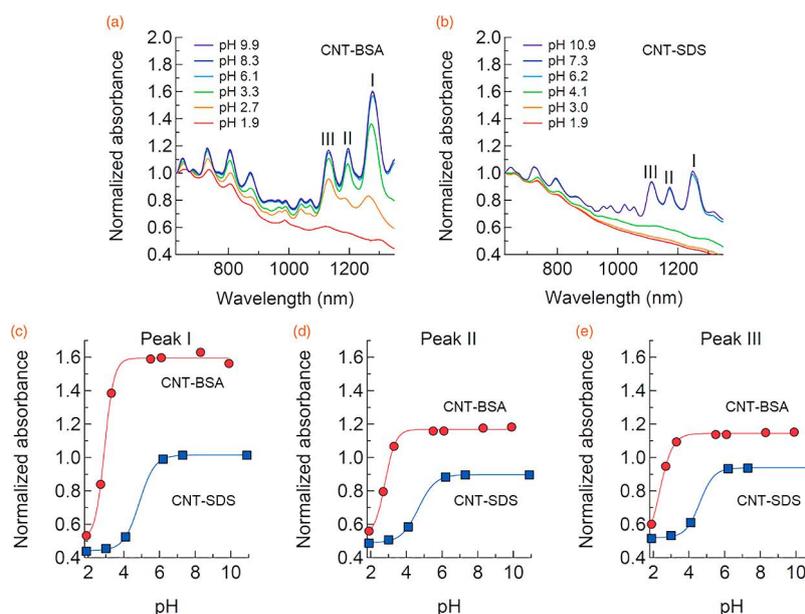
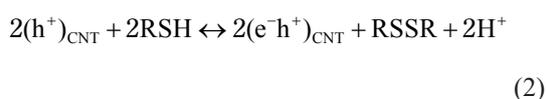


Fig. 1 pH dependence of the absorbance spectra of SWCNT-BSA (a) and SWCNT-SDS (b), which were normalized to the absorbance at 625 nm. Normalized absorbances of SWCNT-BSA and SWCNT-SDS at peaks I (c), II (d), and III (e) as a function of pH. (Nakayama et al., 2018).



一方で、SH基の酸化は共存する遷移金属イオンによって進行することも知られており、CNTの合成時に利用される遷移金属触媒由来の残留遷移金属イオンが上記の反応に関与することが予測された。そこで、金属イオンのキレート剤であるEDTAを利用し、CNTとSH基の酸化還元反応における遷移金属イオンの効果を検証した (Hirano et al., 2019)。SH基を持つ化合物としては、アミノ酸のひとつであるL-システイン (Cys) を利用した。なお、使用したHiPco法のCNTは、触媒として鉄が利用されているため、鉄イオンが夾雑物として共存している。

図2にはCNT-SDSの分散溶液に、CysやEDTAのほか、人為的に鉄イオン ( $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{2+}$ ) を添加した際の、1800 s後の赤外光吸収スペクトルを示す。無添加 (no additive) に比べ、Cys添加時にはスペクトルの  $E_{11}$  バンドのピーク強度の回復が観察された。これはCNTの還元(同時にCysの酸化)を示している。ところが、

CysとEDTAを同時に添加した際のピーク強度の回復は相対的に弱かった。この結果は、夾雑する鉄イオンが反応に関与していることを示唆している。一方、CysとEDTAと共に  $\text{FeCl}_3$  を加えた際には、ピーク強度はCysのみの場合と同程度に回復した。しかしながら、容易に予想できるように、酸化剤である  $\text{FeCl}_3$  (+EDTA) のみではピーク強度は著しく低下し、還元剤である  $\text{FeCl}_2$  (+EDTA) のみではピーク強度は高い値を示した。

図2(b)には、1250 nm付近のピークの相対強度 ( $\theta_{\text{CNT}}$ ) の経時変化を示す ( $\theta_{\text{CNT}}$  は全CNTに対する還元型CNTの割合に相当)。Cysのみに比べ、CysとEDTAを同時に添加した際には、 $\theta_{\text{CNT}}$  値の回復速度が著しく低下することが明らかとなった。特に注目すべきは、CysとEDTAと共に  $\text{FeCl}_3$  を加えた際の結果である。 $\theta_{\text{CNT}}$  値は観測できないほどの短時間で0.1付近まで低下したのち、1000 sほどで0.9付近まで急激に回復した。この結果は、反応初期には  $\text{Fe}^{3+}$  がCNTを酸化させる反応が優先されるものの、一部の  $\text{Fe}^{3+}$  はCysを酸化させ、 $\text{Fe}^{2+}$  に変化し、それがCNTを還元させたことを示唆

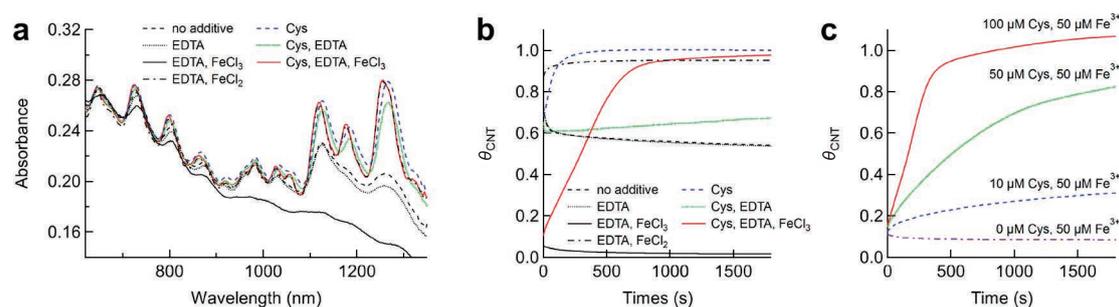


Fig. 2 Redox reaction of the CNTs with Cys. (a) Representative absorption spectra of the CNTs in the  $S_{11}$  and  $S_{22}$  regions under different conditions more than 1800 s after sample preparation. The concentrations of Cys,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ , and EDTA used in this experiment were 100  $\mu\text{M}$ , 50  $\mu\text{M}$ , 50  $\mu\text{M}$ , and 10  $\mu\text{M}$ , respectively. (b) Time courses of fractional concentrations of the reduced CNTs ( $\theta_{\text{CNT}}$ ). The fractional concentration of the reduced CNTs ( $\theta_{\text{CNT}}$ ) was defined as the equation  $\theta_{\text{CNT}} = [\text{CNT}]/([\text{CNT}] + [\text{CNT}^+])$ . The concentrations of the additives were identical to those used in the experiment described in panel a. (c) Time courses of the value of  $\theta_{\text{CNT}}$  in the different concentrations of Cys along with 50  $\mu\text{M}$   $\text{FeCl}_3$ . Reprinted with permission from (Hirano et al. (2019)). Copyright 2019 American Chemical Society.

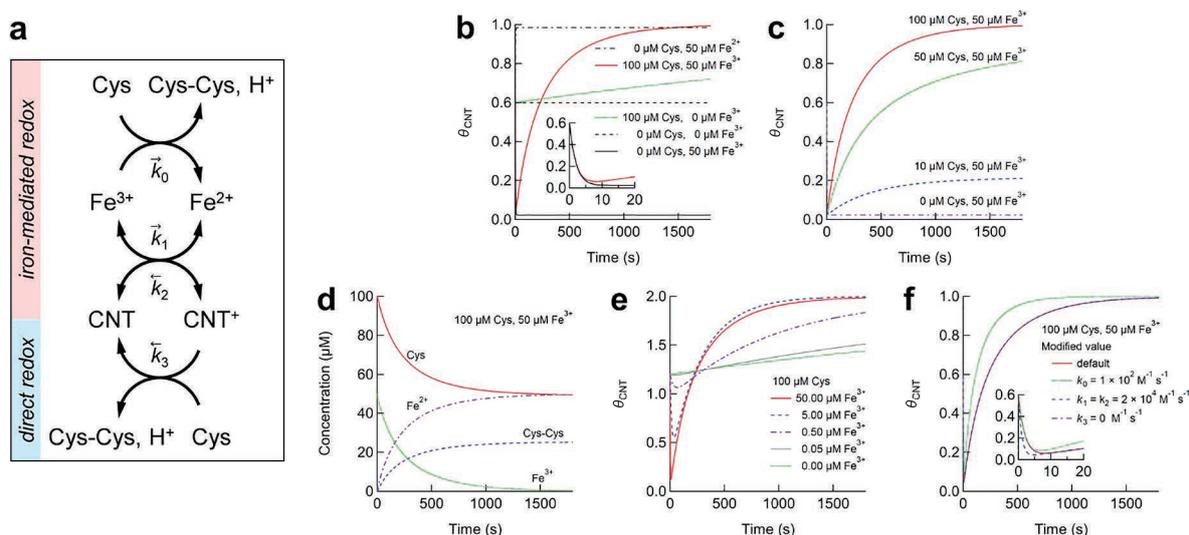


Fig. 3 Numerical simulation of the redox reaction of Cys with CNTs mediated by iron ions. The redox reaction of CNTs via the  $\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$  couple was ignored in the simulations because the change in pH in the experiments was insignificant. (a) A suggested reaction scheme described with the reaction rate parameters ( $k$ ) of the elementary processes, where the values of  $k$  are as follows:  $k_0 = 5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_1 = 1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , and  $k_3 = 2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . (b) Time courses of the values of  $\theta_{\text{CNT}}$  obtained from the numerical simulations under the different initial conditions described in the legend. The initial value of  $\theta_{\text{CNT}}$  was set to 0.6. (c) Time courses of the values of  $\theta_{\text{CNT}}$  under different initial conditions with the initial concentration of 50  $\mu\text{M}$   $\text{Fe}^{3+}$ , as described in the legend. (d) Time courses of the concentration of each component obtained from the numerical simulation under the initial condition of 100  $\mu\text{M}$  Cys and 50  $\mu\text{M}$   $\text{Fe}^{3+}$ . (e) Time courses of the values of  $\theta_{\text{CNT}}$  under different initial conditions with the initial concentration of 100  $\mu\text{M}$  Cys, as described in the legend. (f) Time courses of the values of  $\theta_{\text{CNT}}$  using the modified values of  $k$  described in the legend. Note that the data using  $k_3 = 0 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  almost overlapped with the data using the default value throughout the time period. Reprinted with permission from (Hirano et al. (2019)). Copyright 2019 American Chemical Society.

している。このような Cys が仲介した反応の妥当性は図 2(c) に示した  $\theta_{\text{CNT}}$  値の回復の Cys 濃度依存性からも支持される。

そこで、図 3(a) に示す反応モデルを想定した。なお、反応速度については各素反応の観測により決定した。その結果、図 3(b, c) に示すように、図 2(b, c) の実験結果を十分に再現する結果が得られた。この結果をもとに、反応物と生成物の濃度の経時変化を抽出した結果、当初の予想通り、 $\text{Fe}^{3+}$  の濃度の低下と共に Cys の濃度が低下し、一方で  $\text{Fe}^{2+}$  と Cys の酸化物であるシスチン (Cys-Cys) の濃度が増加することが示された (図 3(d))。  $\text{Fe}^{3+}$  の触媒効果は、 $\text{Fe}^{3+}$  の濃度依存性の結果からも明確であり (図 3(e))、 $\text{Fe}^{3+}$  の共存によって Cys による CNT の還元が著しく早まることが明らかになった。なお、 $\text{Fe}^{3+}$  添加時に見られる反応初期の CNT の酸化は  $\text{Fe}^{3+}$  による直接的な反応であるため、反応速度 ( $k_1, k_2$ ) に大きく依存する一方、その後の CNT の還元は Cys を介した間接的な反応であるため、反応速度 ( $k_0$ ) に大きく依存する (図 3(f))。

以上のような CNT と Cys の酸化還元反応は Cys 残基を有するモデル蛋白質においても観測された (Hirano et al., 2019)。このように、CNT と蛋白質の酸化還元反応は従来提案されていた直接的な電子移動のほかに、残留遷移金属イオンの触媒反応に起因するものが存在することが明らかになった (図 4)。そのほかに、CNT による蛋白質の酸化反応は、夾雑する遷移金属によって発生する活性酸素種 (ROS) に起因することも提案されており (Ge C. et al., 2012)、これらの反応が並行して蛋白質の酸化を進めることが想定される。

### 3. まとめ

生体内に取り込まれた CNT は速やかに蛋白質に覆われ、蛋白質コロナを形成するが、蛋白質コロナ形成による CNT や蛋白質そのものの物性変化については、これまで不明な点が多かった。今回の成果によって、蛋白質は CNT

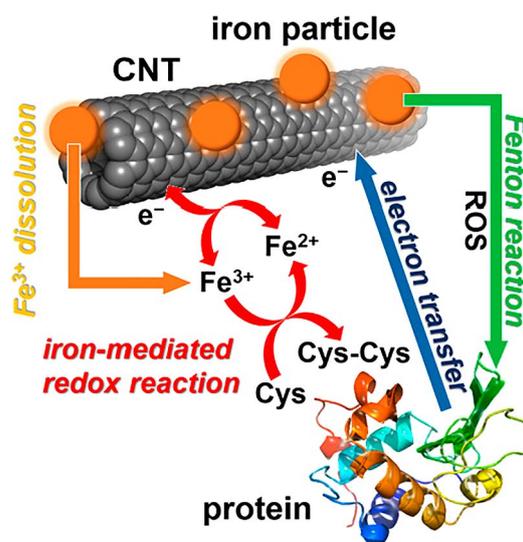


Fig. 4 A scheme of redox reactions of the CNTs with proteins. The reactions include iron-mediated redox reaction, direct electron transfer and ROS-mediated redox reaction via the Fenton reaction. Reprinted with permission from (Hirano et al., 2019). Copyright 2019 American Chemical Society.

の表面全体に密に吸着し、CNTへの溶媒のアクセスを抑制する効果があること、さらには、蛋白質のCys残基は共存する遷移金属イオンの媒介によってCNTの還元を効果的に進めると同時にCys残基の酸化が進むことが明らかになった。これらの知見は、ナノ材料の生体内動態に関する基礎知見として大いに役立つと期待される。

### 参考文献

- Albanese A., Walkey C.D., Olsen J.B., Guo H., Emili A., Chan W.C.W., Secreted biomolecules alter the biological identity and cellular interactions of nanoparticles, *ACS Nano*, 8 (2014) 5515-5526.  
<https://doi.org/10.1021/nn4061012>
- Ge C., Du J., Zhao L., Wang L., Liu, Y., Li D., Yang Y., Zhou R., Zhao Y., Chai Z., Chen C., Binding of blood proteins to carbon nanotubes reduces cytotoxicity, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108 (2011) 16968-16973.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.1105270108>
- Ge C., Li Y., Yin J.-J., Liu Y., Wang L., Zhao Y., Chen C., The contributions of metal impurities and tube structure

- to the toxicity of carbon nanotube materials, *NPG Asia Materials*, 4 (2012) e32.  
<https://doi.org/10.1038/am.2012.60>
- Hirano A., Kameda T., Sakuraba S., Wada M., Tanaka T., Kataura H., Disulfide bond formation of thiols by using carbon nanotubes, *Nanoscale*, 9 (2017a) 5389–5393.  
<https://doi.org/10.1039/c7nr01001j>
- Hirano A., Kameda T., Wada M., Tanaka T., Kataura H., Carbon nanotubes facilitate oxidation of cysteine residues of proteins, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8 (2017b) 5216–5221.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b02157>
- Hirano A., Wada M., Tanaka T., Kataura H., Oxidative stress of carbon nanotubes on proteins is mediated by metals originating from the catalyst remains, *ACS Nano*, 13 (2019) 1805–1816.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b07936>
- Nakayama T., Tanaka T., Shiraki K., Hase M., Hirano A., Suppression of single-wall carbon nanotube redox reaction by adsorbed proteins, *Applied Physics Express*, 11 (2018) 075101 (5pp).  
<https://doi.org/10.7567/APEX.11.075101>
- Zheng M., Diner B.A., Solution redox chemistry of carbon nanotubes, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 15490–15494.  
<https://doi.org/10.1021/ja0457967>

## 外部発表成果

### 論文発表

1. Hirano A., Wada M., Tanaka T., Kataura H., Oxidative stress of carbon nanotubes on proteins is mediated by metals originating from the catalyst remains, *ACS Nano*, 13 (2019) 1805–1816.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b07936>
2. Nakayama T., Tanaka T., Shiraki K., Hase M., Hirano A., Suppression of single-wall carbon nanotube redox reaction by adsorbed proteins,

*Applied Physics Express*, 11 (2018) 075101 (5pp). <https://doi.org/10.7567/APEX.11.075101>

### 口頭・ポスター発表

1. 平野 篤, 和田 百代, 田中 丈士, 片浦 弘道, “カーボンナノチューブによるタンパク質の酸化反応における触媒由来金属の効果”, 第55回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (Sendai, Sept. 11, 2018) 1-1.



17113

LD 法によるエアロゾルの凝集過程のシミュレーション  
Numerical Simulation of Aerosol Coagulation by LD Method

研究代表者 Research leader: 藤本 敏行 Toshiyuki FUJIMOTO

室蘭工業大学大学院工学研究科 准教授

Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology, Associate Professor

E-mail: fjmt@mmm.muroran-it.ac.jp

## 抄 録

エアロゾル粒子のランダムなブラウン運動を疑似乱数を用いて表現する Langevin 動力学 (LD) 法によって粒子の軌跡を直接計算し、エアロゾルの凝集速度定数の算出を試みた。球形の空間内での複数の粒子と単一の粒子の衝突時間間隔と濃度分布を求める MTBC 法を開発し、遷移領域における凝集速度定数を計算した。無限遠での粒子濃度の補正を行って得られた凝集速度定数は、Flux Matching 法 (Fuchs (1964)) によって得られる凝集速度関数と比較して若干小さくなり、Fuchs の行った仮定が完全には正しくないことが示唆された。また、粒子の凝集成長による粒子径分布の変化をモデル化するために、画像処理ユニット (Graphics Processing Unit) を用いて科学技術計算を行う GPGPU により、より大規模な並列計算を行い、多数の粒子の運動を同時に計算することで、凝集速度定数を算出した。

## ABSTRACT

By calculating trajectories of aerosol particles by Langevin dynamics method, in which random motion of aerosol particles are represented by pseudo random number, coagulation coefficient of aerosol was calculated. Both interval times between collision of one particle with other particles, and concentration distribution of particles were calculated in MTBC method: it was utilized to investigate the coagulation coefficient in transition regime. Coagulation coefficient obtained by the MTBC method corrected by concentration of particle at infinity are smaller than that obtained by flux matching method by Fuchs (1964). This suggests that the assumption made in the flux matching method does not hold completely. Then, in order to develop numerical model of change in particle size distribution by coagulation, GPGPU was employed to calculate the coagulation coefficient by parallel computing of motion of large number of particles.

## 研究背景と目的

粒子の生成と成長は Gelbard F. and Seinfeld J.H. (1977) の一般動力学方程式 (General

Dynamics Equation; GED) によって記述される。GDE には離散型と連続型の二つの表現があるが、離散型では粒子径が 1 nm 以下のモノマーから  $\mu\text{m}$  オーダーの領域をカバーするには、ア

ボガドロ数に匹敵する数の連立する常微分方程式となり、それを解くことはほぼ不可能である。連続型のGDEもごく簡略化した場合を除いて直接解くことができないため、何らかの粒子径分布のモデル化が必要となる。火炎法やCVD法によるエアロゾルの生成プロセスでは、Sectional法 (Geldard F. and Seinfeld J.H., 1980) やそれを発展させたDiscrete-Sectional法 (Wu J.J. and Flagan R.C., 1988) が用いられる場合が多い。Discrete-Sectional法ではモノマーの生成・凝集による粒子径分布の変化を最も柔軟に表現できる半面、計算コストが大きく、凝縮による成長では数値拡散により顕著に精度が低下するという欠点がある (Fujimoto T. et al., 2005)。

Buesser B. et al. (2009) は、粒子のブラウン運動を疑似乱数を用いて表現するLangevin動力学(LD)法によって2000個の粒子の運動を直接計算することで、粒子径分布を何らかの関数で表すことをせず、凝集による粒子径分布の変化を計算できる可能性を示した。彼らはおそらく計算コストを低減するため、粒子濃度が非常に高い場合(体積分率で1%~30%)での計算を行っており、より現実的な条件での計算を行うには大幅なコンピュータの性能向上を待つ必要があった。

本研究助成では、より現実的なエアロゾル濃度に近い条件での粒子の凝集過程のモデル化を目的としているが、その第一段階として、LD法によって粒子の凝集速度定数を算出するMTBC法を開発し、従来用いられてきた凝集速度関数の検討を行うとともに、本来は画像処理に用いられる画像演算装置を用いて大規模な並列計算を行うGPGPU (General-purpose computing on graphics processing units) による凝集速度定数の計算を行った。

## 研究 方 法

### 1. 凝集速度定数

前節で示したGDEを解くためには、粒子の凝集の速度を正しく表現する必要がある。エア

ロゾル粒子の凝集による濃度  $C$  の時間変化は一般に

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{1}{2}\beta C^2 \quad (1)$$

と表され、 $\beta$  を凝集速度定数と呼ぶ。凝集速度定数は、ガス分子の平均自由行程  $\lambda_g$  と粒子半径の比であるクヌッセン数  $Kn(=2\lambda_g/D_p)$  が小さい ( $Kn < 0.01$ ) 連続領域 (Continuum Regime; CR) では粒子の拡散フラックスから得られ、 $Kn$  が大きな ( $Kn > 10$ ) 自由分子領域 (Free Molecular Regime; FMR) では、気体分子の衝突と同様に、衝突断面積と相対的な熱運動の速さから得られるとされている。その中間の領域は遷移領域 (Transition Regime; TR) と呼ばれる。

#### 1.1 Fuchsの凝集速度関数

遷移領域での凝集は、粒子の拡散による輸送と、自由分子的な運動の両方の影響が出るため、その評価は難しく、Fuchs, N.A. (1964) が提案したFlux Matching法によって導出された凝集速度関数が広く用いられてきた。Fuchsは、粒子の衝突半径の周りに、粒子の平均自由行程から算出される厚さの制限球を想定し、その外側では粒子は拡散によって輸送され、内側では自由分子的に運動すると仮定した。粒子径が  $D_{pi}$  の  $i$  粒子と粒子径が  $D_{pj}$  の  $j$  粒子間の凝集速度定数は、

$$\beta_{\text{Fuchs}} = \frac{2\pi(D_i + D_j)(D_{pi} + D_{pj})}{D_{pi} + D_{pj} + \frac{8(D_i + D_j)}{D_{pi} + D_{pj} + 2g_{ij}} + \frac{8(D_i + D_j)}{c_{ij}(D_{pi} + D_{pj})}} \quad (2)$$

と表される。ここで、 $D$  は拡散係数、 $g_{ij}$  は制限球の厚さで、 $c_{ij}$  は二粒子の相対的な熱運動速度  $= (\sqrt{c_i^2 + c_j^2})$  である。

#### 1.2 LD法によるアプローチ

近年、Gopalakrishnan R. and Hogan Jr. C.J. (2011) は二粒子の相対的な運動について考察した。その結果、凝集速度定数  $\beta$  は次の式で無次元化できることを示した。

$$H = \frac{\beta \mu_{ij}}{f_{ij} \left( \frac{D_{pi} + D_{pj}}{2} \right)^3} \quad (3)$$

ここで、 $\mu_{ij}$ ,  $f_{ij}$  はそれぞれ換算質量 ( $m_i m_j / (m_i + m_j)$ ) と換算摩擦係数 ( $f_{ij} / (f_i + f_j)$ ) で、粒子の摩擦係数は拡散係数を用いて次の式で表される。

$$f_i = kT / D_i \quad (4)$$

ここで、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。二粒子の相対的な運動を考慮すると、無次元化された凝集速度定数  $H$  は次の拡散クヌッセン数  $Kn_D$  のみの関数となる。

$$Kn_D = \frac{2\sqrt{kT\mu_{ij}}}{f_{ij}(D_{pi} + D_{pj})_D} \quad (5)$$

この表現では、自由分子領域または連続領域での  $H$  は次の式で表される。

$$H_{FMR} = \sqrt{8\pi} Kn_D^4 \quad (Kn_D \rightarrow \infty) \quad (6)$$

$$H_{CR} = 4\pi Kn_D^2 \quad (Kn_D \rightarrow 0) \quad (7)$$

Veshchunov M.S. (2010) は  $Kn_D \rightarrow \infty$ ,  $Kn_D \rightarrow 0$  の極限で式 (6) および (7) と一致する一般式を提案した。

$$H = \frac{4\pi Kn_D^2 + C_1 Kn_D^3 + \sqrt{8\pi} C_2 Kn_D^4}{1 + C_3 Kn_D + C_4 Kn_D^2 + C_2 Kn_D^3} \quad (8)$$

$C_1, C_2, C_3, C_4$  は遷移領域を記述するパラメータである。Gopalakrishnan R. and Hogan Jr. C. J. (2011) は LD 法により一辺の長さが二粒子の衝突半径の 10 から 40 倍の立方体状の空間内での二粒子の運動を計算する MFPT (Mean First Passage Time) 法により、凝集速度定数を算出し、 $C_1 = 25.836$ ,  $C_2 = 11.211$ ,  $C_3 = 3.502$ ,  $C_4 = 7.211$  を得た。詳しい計算条件は記載されていないが、計算空間内での粒子の体積分率は  $10^{-3}$  から  $10^{-5}$  程度であったと推測される。

## 2. 計算方法

### 2.1 LD 方程式による粒子の運動の計算

外力が作用しない静止した気体中での球形粒子の運動は、次の Langevin 動力学方程式 (Chandrasekhar S., 1943) で表される。

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{m\mathbf{v}}{\tau} + \mathbf{X} \quad (9)$$

ここで、 $m$  は粒子の質量、 $\mathbf{v}$  は粒子の速度ベクトル、 $t$  は時間、 $\tau$  は粒子緩和時間で  $\mathbf{X}$  は粒子に作用するランダム力である。式 (9) を積分すると、1 タイムステップ  $\Delta t$  での粒子の速度、 $\mathbf{v}$  と位置、 $\mathbf{r}$  の変化が得られる (Ermak D.L. and Buckholz H., 1980)。

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) - \mathbf{v}(t)(1 - e^{-\Delta t/\tau}) + \mathbf{B}_1 \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) = & \mathbf{r}(t) + \tau \{ \mathbf{v}(t) + \mathbf{v}(t + \Delta t) \} \\ & \times \left( \frac{1 - e^{-\Delta t/\tau}}{1 + e^{-\Delta t/\tau}} \right) + \mathbf{B}_2 \end{aligned} \quad (11)$$

$\mathbf{B}_1$  と  $\mathbf{B}_2$  はブラウン運動によるランダムな速度と位置の変化を表す項で、ボルツマン分布に従い、 $\langle \mathbf{B}_1 \rangle = 0$ ,  $\langle \mathbf{B}_2 \rangle = 0$ ,  $\langle \mathbf{B}_1 \cdot \mathbf{B}_2 \rangle = 0$  であるが、二乗平均はそれぞれ次の式を満たす。

$$\langle \mathbf{B}_1^2 \rangle = \frac{3kT}{m} (1 - e^{-2\Delta t/\tau}) \quad (12)$$

$$\langle \mathbf{B}_2^2 \rangle = \frac{6kT\tau^2}{m} \left[ \Delta t / \tau - 2 \left( \frac{1 - e^{-\Delta t/\tau}}{1 + e^{-\Delta t/\tau}} \right) \right] \quad (13)$$

本研究では、Mersenne Twister 法 (MT19937; Matsumoto M. and Nishimura T., 1998) によって発生させた  $[0, 1]$  の一様疑似乱数を Box-Muller 法 (Box G.E.P. and Muller M.E., 1958) によって標準正規分布に従う疑似乱数に変換し、この  $\mathbf{B}_1$  と  $\mathbf{B}_2$  を各タイムステップで計算した。

## 2.2 MTBC 法による凝集速度定数の計算

本研究では、球形の計算空間内で大きさの等しい複数粒子の運動を計算し、凝集速度定数を求める MTBC 法を開発した (Fujimoto T. et al., 2019). 計算空間の直径は、粒子直径の 100 倍とし、その中心にある粒子と他の 10 個の粒子の衝突の平均時間間隔 MTBC (Mean Time Between Collisions;  $\overline{\Delta t_C}$ ) を計算した. 衝突した粒子や、計算空間から逸脱した粒子は、計算空間の外側から再入射させることで定常的な濃度分布が形成されるようにした.  $\overline{\Delta t_C}$  と、計算空間の中での粒子の濃度分布から外挿された無限遠の粒子濃度  $C_{2\infty}$  から凝集速度定数が次の式で得られる.

$$\beta_{\text{MTBC}} = 1 / (C_{2\infty} \overline{\Delta t_C}) \quad (14)$$

計算空間内での粒子の体積分率は  $10^{-5}$  として計算を行った. これは Gopalakrishnan R. and Hogan Jr. C.J. (2011) と同程度であるが、より大きな空間中で、1つの粒子と複数の粒子の間の凝集を考慮した点と、無限遠での濃度の補正を行っている点が異なっている.

## 2.3 GPGPU による計算

本研究課題の最終的な目標である、粒子の凝集過程のモデル化を行うためには、Buesser B. et al. (2009) が行ったように、周期境界条件を適用した空間内での粒子の運動を計算する手法が有望である. その計算をより大規模に行うため、GPU (NVIDIA® Quadro® P5000) を備えたコンピュータを使用した. GPU を用いて計算を行うため、C++ 言語と CUDA® Tool Kit を用いて新たにコーディングを行い、式 (10)–(13) により、ブラウン運動による多数の粒子の速度、位置の変化が正しく表現できているか確認した.

凝集速度の計算は、図 1 に示すように、向かい合う面に周期的境界条件を適用した、一辺の長さ  $L$ 、体積  $V$  の立方体空間内での粒子の運動を計算して求めた. 最初に、その空間内に  $N_0$  個の粒子を、疑似乱数を用いてランダムに配置し、ボルツマン分布に従うように初期速度を与

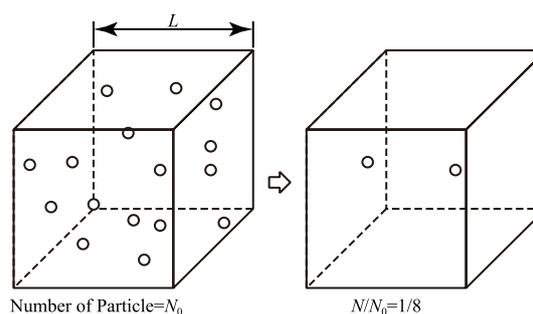


Fig. 1 Schematic diagram of calculation space and change in particle number employed in GPGPU calculation.

えた. 1 タイムステップごとの速度および位置の変化を式 (10) および (11) を用いて計算した. 粒子の中心間距離は周期的境界条件を考慮して計算し、二粒子の衝突半径以下になった時、衝突があったと判定し、二粒子を計算から除外した. この手順を、粒子個数が初期個数の 1/8 以下になるまで行い、粒子の衝突時間を記録した.

一般的な凝集による粒子濃度の変化は、式 (1) で示されるが、上述の計算手順では一度の衝突で粒子が 2 個減少する. よって、粒子の濃度変化の式 (1) は次のように修正される.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{2}(-2)\beta C^2 \quad (1')$$

この式を  $t=0$  で  $C=C_0$  の初期条件を適用して積分すると時間  $t$  での粒子濃度  $C$  は

$$C = \frac{C_0}{1 + C_0 \beta t} \quad (15)$$

と表される. 式 (15) を変形すると、

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + \beta t \quad (16)$$

となり、粒子濃度の逆数の時間変化をプロットすると、傾きから凝集速度  $\beta$  が得られることが分かる.

## 研 究 成 果

### 1. MTBC 法による凝集速度定数

図2に、粒子径 20 nm で行った計算で得られた計算空間内での粒子の濃度分布を、横軸に距離の逆数をとってプロットした図を示す。256,000 回の衝突が起こるまでの濃度を平均したものである。このプロットでは、濃度分布が直線的になる部分では、粒子の輸送が拡散に支配されていることを意味する。

垂直な一点鎖線は計算空間の半径の逆数を示し、点線が衝突球、破線が Fuchs の制限球半径の逆数を示す。赤い実線は、MTBC 法で得られた粒子の濃度分布で、黒い水平な破線は計算空間の体積  $V$  と計算粒子数  $N$  から求められる粒子濃度である。粒子濃度は衝突球の表面で 0 になっておらず、粒子の拡散と、自由分子的な運動の両方が影響していることを示している。Fuchs の想定した制限球の内側では、濃度分布は直線とならず、Fuchs の仮定はある程度正しいことを示している。制限球の外側では粒子の濃度分布がほぼ直線で表されているが、制限球の外側で完全な直線になっていないことから、研究方法 1.1 節に示した Flux Matching 法の仮定が完全には正しくないことが分かる。また、粒子近傍で粒子濃度が低下することから、計算空間の外周近くでの粒子濃度は  $N/V$  より高く

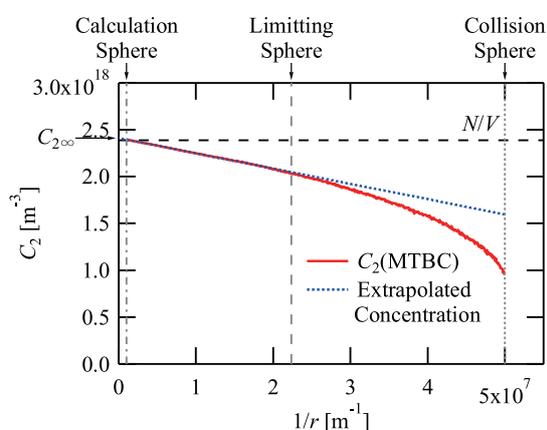


Fig. 2  $1/r$  plot of concentration distribution of particles of 20 nm in diameter.

なっていることが分かる。この図の、青い破線で示すように、計算空間の外周近くでの濃度分布から  $1/r=0$  (無限遠) における粒子濃度  $C_{2\infty}$  を外挿して求め、計算で得られた  $\overline{\Delta t_c}$  から式(14)により凝集速度定数を算出した。粒子径を 4 nm から 100 nm まで変化させて同様の計算を行い、Gopalakrishnan R. and Hogan Jr. C.J. (2011) と同様に式(8)を用いてフィッティングすること で、 $C_1 = 19.698$ ,  $C_2 = 0.00048514$ ,  $C_3 = 2.9901$ ,  $C_4 = 3.9123$  を得た。

### 2. GPGPU による計算結果

GPGPU による計算結果の例として、図3に粒子濃度の逆数の時間変化を示す。計算は粒子径 20 nm, 初期粒子数は  $N_0 = 1,024$  個とし、粒子の体積分率が  $8 \times 10^{-5}$  となるように立方体状の空間の大きさは一辺を  $3.77 \mu\text{m}$  として行った。本計算は、Buesser B. et al. (2009) の方法と類似しているが、大幅に低い体積分率で計算しており、より実際のエアロゾルの凝集に近い条件で行われている。図3には、16回の計算結果が赤い実線でプロットされており、濃度の逆数はほぼ直線的に増加することが分かる。最小二乗法によりその傾きを求め、凝集速度定数を求めた。

得られた凝集速度定数と、Fuchs の凝集速度関数を用いて式(16)で計算した濃度の逆数の変化をそれぞれ青い実線と黒い破線で図3に示す。

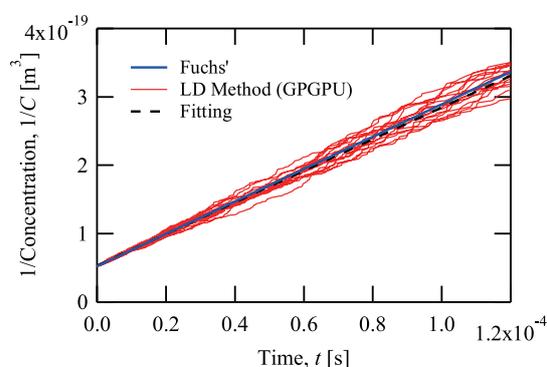


Fig. 3 Time evolution of inverse of particle number concentration due to coagulation by GPGPU calculation.

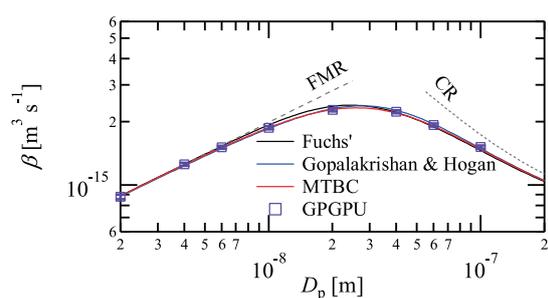


Fig. 4 Coagulation coefficient in transient regime. Coagulation coefficient obtained by MTBC method and GPGPU calculations are plotted by red line and purple squares, respectively.

両者は比較的良い一致を示し、本計算方法で粒子の凝集が再現できていることが確認できた。

初期粒子個数および計算空間の体積を8倍にした  $N_0 = 8,192$  (粒子の体積分率は  $8 \times 10^{-5}$ ) として様々な粒子径でそれぞれ16回の計算を行い、凝集速度定数を求めた。図4には、式(2)で表される Fuchs の凝集速度関数を黒い実線で、式(8)に Gopalakrishnan and Hogan のパラメータを用いて得られた集速度定数を青い実線で示し、MTBC法で得られた凝集速度を赤い実線で、GPGPUによって得られた結果を紫の□でプロットした。MTBC法で得られた凝集速度定数は、自由分子領域に近い領域では Fuchs の凝集速度関数より小さくなり、Gopalakrishnan and Hogan と近い結果が得られたが、連続領域に近い領域では、Fuchs の凝集速度関数に近くなった。GPGPUで得られた凝集速度定数は、MTBC法で得られた凝集速度とよく一致したが、粒子径が100 nmの場合は少し大きな値となった。この計算では、MTBC法のような無限遠での粒子濃度の補正が行えないため、計算領域の大きさの影響が出ていると考えられる。

### 3. まとめ

本研究助成では、MTBC法およびGPGPUによる凝集速度定数の算出を行った。どちらの方法でも従来の Fuchs の凝集速度関数や Gopalakrishnan and Hogan 凝集速度定数に近い結果が得られたが、GPGPUによる計算では計

算する粒子個数や体積分率に関するさらなる検討が必要であることが分かった。

### 参考文献

- Box G.E.P., Muller M.E., A note on the generation of random normal deviates, *Ann. Math. Statist.*, 29 (1958) 610–611. <https://doi.org/10.1214/aoms/1177706645>
- Buesser B., Heine M.C., Pratsinis S.E., Coagulation of highly concentrated aerosols, *J. Aerosol Sci.*, 40 (2009) 89–100. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.09.005>
- Chandrasekhar S., Stochastic problems in physics and astronomy, *Rev. Mod. Phys.*, 15 (1943) 1–89. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.15.1>
- Ermak D.L., Buckholz H., Numerical integration of the Langevin equation: Monte Carlo simulation, *J. Comput. Phys.*, 35 (1980) 169–182. [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(80\)90084-4](https://doi.org/10.1016/0021-9991(80)90084-4)
- Fuchs N.A., *The mechanics of aerosols*, Pergamon Press, Oxford, 1964.
- Fujimoto T., Matsuo K., Kuga Y., Modeling of aerosol dynamics by discrete-trapezoidal sectional model (in Japanese), *Eurozoru Kenkyu*, 20 (2005) 44–53.
- Fujimoto T., Yamanaka S., Kuga Y., Langevin dynamics calculation of Brownian coagulation coefficient for spherical equal-size aerosol particles in transient regime, 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019) (in press).
- Gelbard F., Seinfeld J.H., The general dynamic equation for aerosols, *J. Colloid Interface Sci.*, 68 (1977) 363–382. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(79\)90289-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90289-3)
- Gelbard F., Seinfeld J.H., Simulation of multicomponent aerosol dynamics, *J. Colloid Interface Sci.*, 78 (1980) 485–501. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(80\)90587-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90587-1)
- Gopalakrishnan R., Hogan Jr. C.J., Determination of the transition regime collision kernel from mean first passage times, *Aerosol Sci. Technol.*, 45 (2011) 1499–1509. <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.601775>
- Matsumoto M., Nishimura T., Mersenne twister: a 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator, *ACM Trans. Model. Comput. Simul.*, 8 (1998) 3–30. <https://doi.org/10.1145/272991.272995>
- Veshchunov M.S., A new approach to the Brownian coagulation theory, *J. Aerosol Sci.*, 41 (2010) 895–910. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2010.07.001>
- Wu J.J., Flagan R.C., A discrete-sectional solution to the aerosol dynamic equation, *J. Colloid Interface Sci.*, 123 (1988) 339–352. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(88\)90255-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90255-X)

## 外部発表成果

### 論文発表

1. Fujimoto T., Yamanaka S., Kuga Y., Langevin dynamics calculation of Brownian coagulation coefficient for spherical equal-size aerosol particles in transient regime, Proceedings of 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019) (in press).

### 口頭・ポスター発表

1. 内山 賢矢, 藤本 敏行, 山中 真也, 空閑 良壽, “Langevin 動力学法によるエアロゾルの遷移領域における凝集速度定数の計算”, 第 35

回エアロゾル科学・技術研究討論会 (Nagoya, Jul. 31–Aug. 2, 2018).

2. Fujimoto T., Yamanaka S., Kuga Y., “Langevin Dynamics Calculation of Brownian Coagulation Coefficient for Spherical Equal-Size Aerosol Particles in Transient Regime”, 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019) (Sapporo, Sep. 23-27, 2019).
3. 藤本 敏行, 山中 真也, 空閑 良壽, “大きさの等しいエアロゾル粒子の凝集速度定数の Langevin 動力学法による計算”, 第 36 回エアロゾル科学・技術研究討論会 (Higashi-Hiroshima, Sep. 5–6, 2019).
4. 甚伊 舞紀, 藤本 敏行, 山中 真也, 空閑 良壽, “GPGPU によるエアロゾルのブラウン凝集速度の計算”, 第 1 回粉体プロセス研究会 (Kanazawa, Nov. 13–14, 2019).



17114

## コロイド結晶の構造色を応用したタマムシ塗工プロセス

A Jewel Beetle Coating Process  
by Structural Color of Colloidal Crystal

研究代表者 Research leader: 不動寺 浩 Hiroshi FUDOUZI

国立研究開発法人物質・材料研究機構 グループリーダー

National Institute for Materials Science, Group Leader

E-mail: fudouzi.hiroshi@nims.go.jp

## 抄 録

バイオミメティクスのアプローチでタマムシの構造色を模倣する塗工プロセスを開発している。単分散コロイド粒子が自己集積で3次元に規則配列すると可視光のブラッグ回折によって構造色が発色する。粒子径、粒子間隔、屈折率を調整することで青から赤まで、多彩な構造色を設計できる。また、フラットな基板だけでなく凹凸や湾曲のある3次元表面にコロイド結晶薄膜の塗工が可能である。ラボレベルで80 L相当のポリスチレン懸濁液を調製し、A3スケールの対象物への塗工できることを示した。また、塗工後のサスペンションはリサイクル可能で、コロイド結晶成膜も室温付近で成膜する。有害物質を含まない汎用素材でエネルギー消費の少ない環境負荷の少ない新しい構造色の塗工技術として期待できる。課題として良好な構造色を発色するコロイド結晶の成膜に長時間が必要なため、量産プロセスに改善が必要である。

## ABSTRACT

We have been developing a new coating method for structural color film caused by colloidal crystal. Three-dimensional objects treated with hydrophilic surfaces were immersed in polystyrene colloidal suspension. Liquid film of colloidal suspension wetted for the objects' surface and furthermore the liquid surface was covered with a silicone oil liquid. The objects pull out from the colloidal suspension at 60  $\mu\text{m}/\text{min}$  rate and coated with colloidal crystal film showing with structural color. The color from blue to red has controlled with the size of the colloidal particle, interspacing of the particles and the refractive index of colloidal crystal film. In addition, our new coating method enables us to coat of high-quality colloidal crystal film on a three-dimensional surface having irregularities or curvature. At the lab level, a polystyrene suspension equivalent to 80 L was prepared and an A3 scale size coating was demonstrated. From a different viewpoint, the suspension can be recycled and a colloidal crystal can be formed at around room temperature. We believe this coating method environmental friendly process with low energy consumption. However, since the deposition rate of the colloidal crystal thin film is very slow, a practical coating process needs improvement.



## 研究背景と目的

ナノテクノロジーの進展（観察・計測技術や作製方法）により生物の構造色とその機能模倣に関する研究が深化しており<sup>[1]-[3]</sup>、近年、国内外で生物模倣（バイオミメティクス）に関する研究が活発に行われている。また、生物学と工学などの学際領域における異分野融合によるコラボレーションも大きく貢献している。著者らも新学術領域生物規範工学<sup>[4]</sup>においてタマムシの構造色を人工的に再現する模倣タマムシの研究を行ってきた。開発された塗工プロセスを新しい構造色の加飾技術として期待されておりその工学応用を進めている。

タマムシの表皮（最外層）にはエピックチクラと呼ばれる多層膜のナノ構造体が存在しており、入射光は多層膜干渉により特定波長の光を選択反射する。図1の写真Aはミドリフトタマムシ（タイ国原産）の鞘翅部分の断面TEM像である。屈折率の異なる多層膜が形成されており、この多層膜構造が金属光沢調の緑色の構造色の原因である。一方、模倣タマムシの構造色にはコロイド粒子が自己集積により3次元に規則配列したコロイド結晶を利用した。写真Bはコロイド結晶薄膜の断面SEM像である。コロイド粒子は立方最密充填（Cubic Closely Packing, CCP）しており入射した可視光がCCP(111)面の積層面でブラッグ回折することで反射される波長ピークが構造色の起源である。コロイド粒子の粒径、粒子間隔、屈折率を調整することで

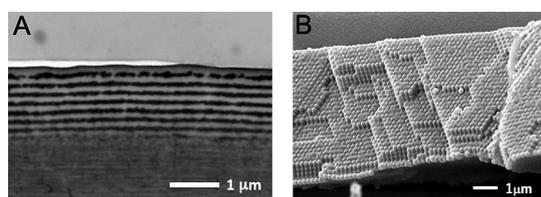


Fig. 1 Comparison of periodic nanostructures: A) Cross-section TEM image of Jewel beetle (Courtesy of Dr. Yamahama, Hamamatsu Medical University), B) Cross-section SEM image of colloidal crystal film assembled with monodisperse polystyrene particles ( $\phi 204$  nm).

本物と見分けのつかない模倣タマムシの作製が可能である。

模倣タマムシの作製プロセスは汎用性があり、多種多様な表面形状を持つ対象物に構造色を付与することができる。現在、本技術を構造色加飾として色素や顔料に依存しない色材としての応用研究を進めている。本研究では小規模塗工技術の実現性の可能性を検討した。

## 研究方法

図2にタマムシレプリカの作製フローを示す。固定されたA：ミドリフトタマムシの表面構造をシリコンゴムで転写する。シリコンオリゴマー（Dow Corning, Sylgard 184）を流し込みシリコンエラストマーに架橋することでB：反転レプリカを形成する。さらにこの反転レプリカを用い、エポキシオリゴマー（日新レジジン, EPOXY/Z-1）にカーボンブラックを分散させたエポキシ樹脂製のC：タマムシレプリカを作製した。次に、タマムシレプリカ表面にコロイド結晶薄膜を成膜するとミドリフトタマムシの構造色を模倣する。

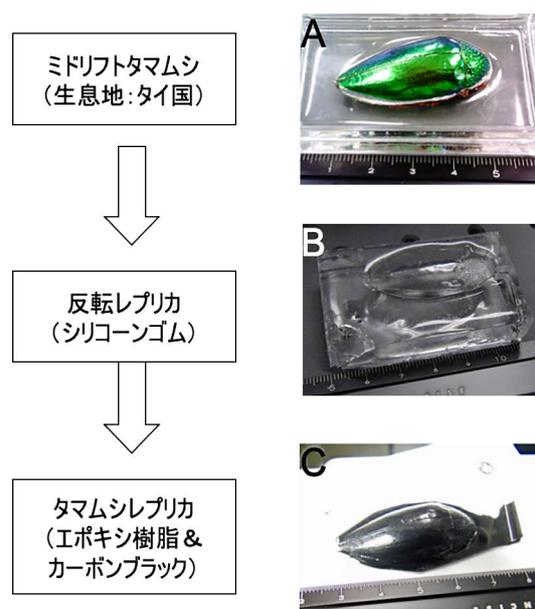


Fig. 2 Flowchart of creating a Jewel beetle by the resin replica method.

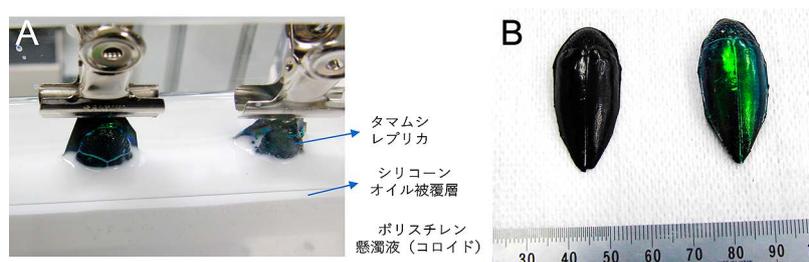


Fig. 3 Deposition of colloidal crystal thin film on the surface of the jewel beetle replica: A) a snapshot of coating, B) before and after the coating of the replica.

図3はコロイド結晶薄膜の塗工と塗工後の構造色の発色状態を示した。タマムシレプリカをポリスチレン粒子のサスペンションに浸漬し、液面を下方に移動することでコロイド結晶薄膜を塗工する。これは著者らが開発した縦型オイル被覆法<sup>[5]</sup>によるコロイド結晶の成膜プロセスである。コロイド粒子には乳化重合法で調製したポリスチレン懸濁液を使用した。粒子径は200 nmを異なる構造色を発色させるため複数の粒径を調製した。塗工操作ではプラズマ装置で表面を親水化処理したタマムシレプリカを浸漬し、シリコンオイル(10cSt)液膜で懸濁液を被覆している(写真A)。シリコンオイル被覆層がコロイド結晶の成長速度を制御することで、タマムシレプリカ表面に高結晶性のコロイド結晶薄膜を塗工した。成膜速度は室温で60  $\mu\text{m}/\text{分}$ に設定された。最密充填したコロイド結晶薄膜によって構造色を発色する。さらに、配列したポリスチレン粒子の隙間をシリコンエラストマーで充填することでレプリカ表面にコロイド結晶薄膜を固定した。写真Bは塗工前後のタマムシレプリカを比較している。金属光沢調の緑色構造色が観察される。なお、構造色の光学特性の評価にはファイバースコープ方式の小型分光器(Ocean Optics, USB-2000+)の反射スペクトルで測定データを使用した。また、基板上に成膜したコロイド結晶薄膜の膜厚には反射プローブ方式の光干渉測定装置(Filmetrics, F20)を利用した。

## 研究成果

### 1. 模倣タマムシの光学特性

タマムシと模倣タマムシの分光特性の比較を行った(図4)。写真Aに測定の様子を示す。タマムシ及び模倣タマムシは角度を変えるステージ上に設置した。測定にはファイバースコープ式の反射スペクトルで行った。測定箇所は数mm程度のスポット領域でほぼ正反射の反射スペクトルの測定ができる。ステージ角度0°での回折波長はミドリフトタマムシが567 nmで模倣タマムシが550 nmでほぼ同じ回折波長であった。反射ピークの波長はタマムシの個体差によって $\pm 20$  nm程度のばらつきは見られ

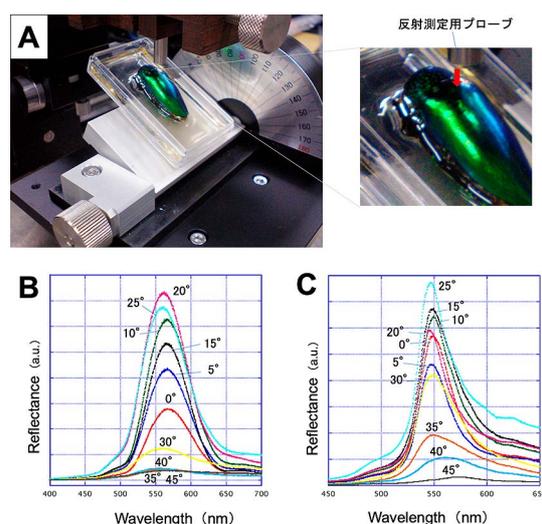


Fig. 4 Comparison of optical spectra: A) measurement of angle dependence, B) reflection spectrum of real jewel beetle, C) reflection spectrum of biomimetic jewel beetle.

る。目視による観察では両者の構造色の判別が困難であり、本物のタマムシの構造色を再現できたと言える。また、両者の反射スペクトルの角度依存性を調べた。この測定はプローブを傾けて同一領域のスペクトルを測定している。両者ともに  $30^\circ$  程度まで同じ回折波長のピークが観察された。このことから角度を変えても構造色の変化は見られず、緑色の構造色を視認することになる。これは表面の湾曲及び凹凸に起因する現象である。これまで著者らは平坦なコロイド結晶薄膜をホットエンボス加工でドーム状の凹凸構造を形成し、それらの角度依存性を調べたことがある<sup>[6]</sup>。この実験では平坦部と凸型ドーム構造で違いが見られ、前者と異なり後者では角度によらず同じピーク波長で同じ構造色が観察された。本実験結果の角度依存性についても、同じ効果が働いていると推定できる。この現象を利用することで単色の構造色塗工を可能になる。

## 2. 縦型オイル被覆成膜法とその塗工条件

図5に縦型成膜装置とそのコロイド結晶の成膜の様子を示す。初期のオイル被覆法<sup>[7]</sup>では基板を水平に設置して成膜を行ってきた（水平方式）。一方、写真Aは基板を垂直に設置して

おり基板をサスペンションに浸漬するレイアウトになっている。写真Bに基板とサスペンションの水平面付近を拡大している。ここでは基板に黒色PETシートを使用している。PETシートは前処理として表面を親水化しており、サスペンション（蒸留水）との濡れ性が高い。そのためサスペンションは自身の液面2、さらに被覆するオイル被覆層の液面1より上部まで到達している。ポンチ絵Cは写真Bの断面の模式図である。基板が親水処理されているのでサスペンションの液膜が垂直方向に濡れ広がっている。さらに、被覆層としてサスペンション液膜をシリコンオイルが被覆している。被覆オイル下で液膜からの蒸発が進行し、サスペンションが濃縮される。水平方式<sup>[8]</sup>と同様、コロイド粒子がアルダー相転移により非最密充填構造のコロイド結晶を形成する。その後も粒子間にある溶媒蒸発が進行すると、最終的に最密充填型のコロイド結晶（人工オパール）薄膜がPET基板上に形成される。オイル被覆法における垂直型<sup>[5]</sup>は水平型<sup>[8]</sup>と比べ、大面積化が容易である（後述の図8：A3サイズ塗工）、曲面や凹凸形状に対し成膜可能な点などの特長を有する。

コロイド結晶薄膜の結晶状態は構造色の発色性を決める。その成膜条件の主因子について調

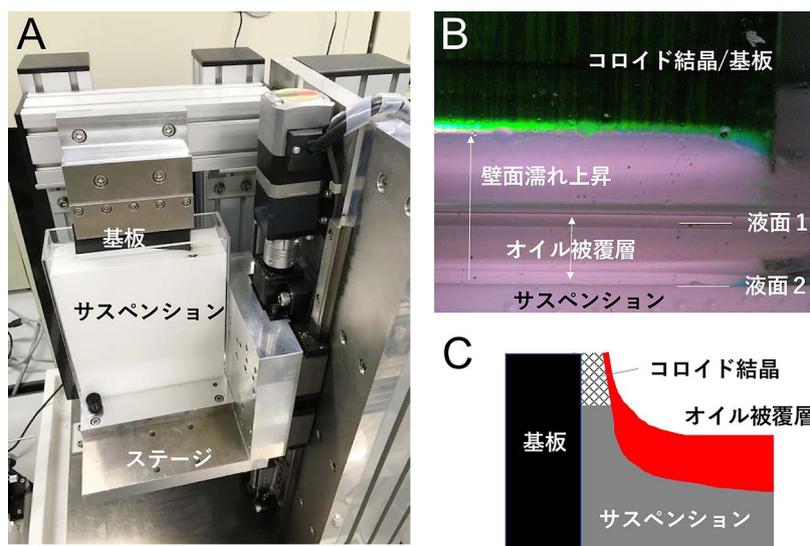


Fig. 5 Vertical coating process covering with silicone oil layer: A) The coating equipment (stage elevating method), B) Crystallization area near the liquid surfaces, C) A conceptual illustration of crystallization.

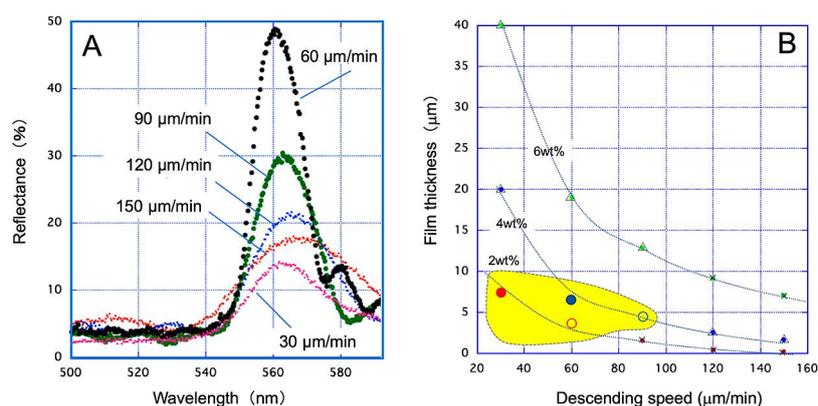


Fig. 6 Effect of coating speed and suspension concentration on the thickness of the colloidal crystal thin film.

査した (図 6). コロイド結晶薄膜はガラス基板上に成膜し, 成膜条件としてサスペンション濃度とステージ降下速度の 2 つのパラメータを制御した. グラフ A はコロイド結晶薄膜のステージ降下速度の影響を示す. サスペンション濃度 4 wt% (ポリスチレン,  $\phi 204$  nm) で成膜した. 同様に 2 wt% 及び 6 wt% の条件についても同様の成膜を行った. なお, コロイド結晶の膜厚は成膜速度が低いほど, サスペンション濃度が高いほど厚くなる. 成膜速度の  $30 \mu\text{m}/\text{min}$  から  $150 \mu\text{m}/\text{min}$  まで結晶性として反射ピークの強度を比較した. 5 つの成膜条件の中で  $60 \mu\text{m}/\text{min}$  における反射ピーク強度が高い, すなわち結晶性が高いという結果になった. 結晶性について反射強度に応じ, ● ( $\sim 40\%$ ), ○ ( $\sim 30\%$ ), △ (ピーク有), × (ピーク無) と分類し, グラフ B にサスペンション濃度と降下速度が, 成膜したコロイド結晶薄膜の膜厚と結晶性に与える影響についてまとめた. グラフ B より点線で囲んだ領域が回折ピークの強度が高く, 良好な構造色を発色する成膜条件であることが明らかとなった.

### 3. タمامシ塗工の可能性検討

図 7 に塗工対象へのタمامシ塗工の結果を示す. 写真 A は塗工液の粒子サイズを変えることで赤, 緑, 青の構造色をタمامシ塗工した結果である.メラニン樹脂製の黒色トレイ ( $15 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ ) を使用した. 写真 B は黒色

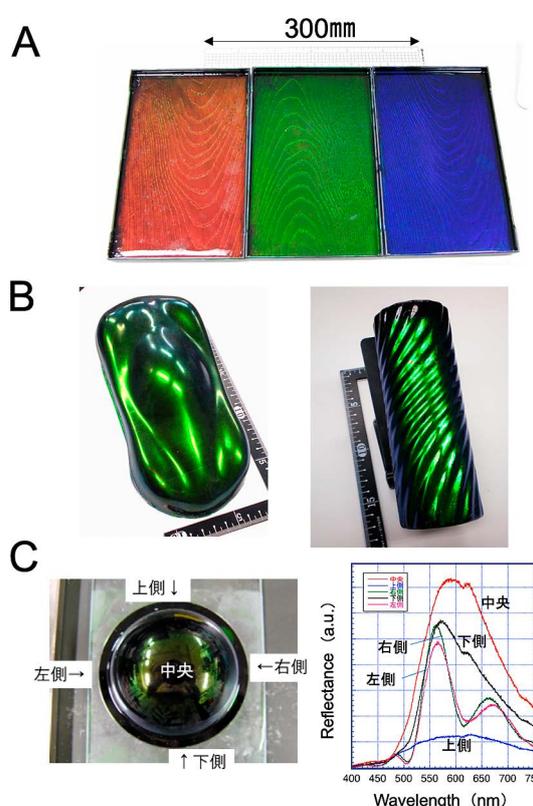


Fig. 7 Coating colloidal crystal film on the non-planar surface (call as Jewel beetle coating): A) Structural colors from blue to red by changing particle size, B) Film coating on curved and surfaces and C) Coating on a hemisphere and its analysis.

エポキシ樹脂製のカーシェーブと表面に凹凸模様のある黒色の花瓶表面への塗工結果である. いずれも良好な緑色の構造色を呈している. これらの結果より凹凸面や湾曲面へのコロイド結

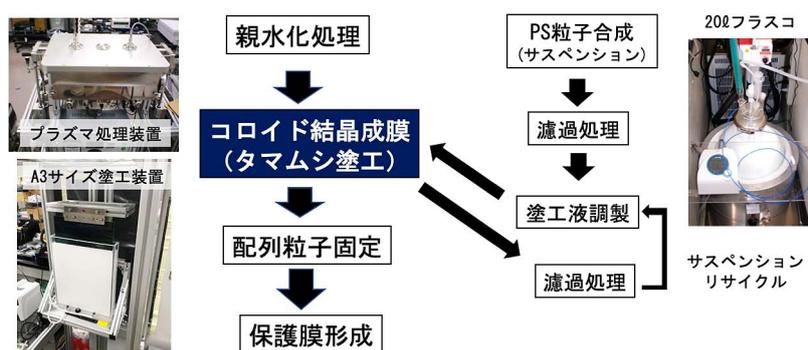


Fig. 8 Demonstration of scaling up the jewel beetle coating for small production.

晶薄膜の塗工が可能であることが分かる。縦型オイル被覆成膜の特長として塗工対象がフラット基板に限らず3次元の湾曲面や表面の凹凸構造にも対応できる点である。ただ、形状において塗工できない領域があることが分かった。Cに半球表面へのタマムシ塗工の結果を示す。下側、中央、左側及び右側では反射ピークが測定された。一方、上側ではピークが観察されなかった。これは液面と塗工対象が平行になるためである。ただ、下側については塗工可能であった。結論として、半球表面における塗工で場所によって膜厚が均一でないこと、一部、湾曲面の塗工方向との関係でコロイド結晶の成膜が出来ない領域が生じることが確認された。また、平面と曲面とではコロイド結晶薄膜の膜厚が同一でないことが分かった。これは曲面における成膜面が平面と比べ拡大するため、すなわち実質的に成膜速度が変化することが原因であろう。

最後にラボレベルの塗工プロセスの実現の可能性について検討した。図8は小規模レベルの構造色塗工に必要とされる工程を示す。まずは塗工対象物の表面を親水化する必要がある。親水化にはプラズマ処理装置を使用する。図中の左上の写真に装置を示す。この装置でA3サイズの大きさまに対応可能である。塗工対象物表面にコロイド結晶薄膜を形成する。左下の塗工装置では10Lの水槽を用いA3サイズのシートの成膜を行っている。本装置では水槽は上下可動式のステージ上に搭載されており、ステージが下方方向に移動することでサスペンション

液面が低下する。室温にて36  $\mu\text{m}/\text{min}$  のステージ降下速度でコロイド結晶薄膜を成膜した。さらに配列したコロイド結晶はシリコーンエラストマーで固定した。今回のコロイド結晶薄膜にはポリスチレン粒子と隙間を充填するシリコーンエラストマーから構成されるソフトマテリアルである。実用化において引っ掻きや摩耗に対する強度が弱いことは大きな課題である。耐摩耗性を付与するためシリコーンレジンをコロイド結晶薄膜の表面に刷毛塗り作業を行い、比較的強固な保護膜成膜ができた。図7Bの花びら表面には保護層を形成しており、この後処理で引っ掻きや摩耗に対して強度が向上した。

一方、コロイド粒子の塗工液について考察してみる。10Lの水槽に対応するには20Lフラスコでコロイド粒子の合成を行った。写真のフラスコでは1.68kgのスチレンモノマーから8wt%濃度のサスペンション約20Lが合成できる。合成したコロイド粒子の凝集体を濾過処理にて取り除いた。ここで合成したポリスチレン粒子は200nm、1 $\mu\text{m}$ 径のメンブレンフィルターを使用している。蒸留水でサスペンションを重量濃度で1/4希釈し使用した(サスペンション80Lに相当)。塗工後、懸濁液はシリコーンオイルと分離し、かつ凝集粒子や塗工過程で混入した埃などを濾過処理で取り除き再利用している。なお、塗工膜としての消失及びリサイクル時の濾過処理における凝集粒子の除去や容器の移動時における消失はごく僅かである。図7の塗工対象の大きさ程度であればタマムシ塗

工適用に致命的な課題はないのではと結論した。

能性を示すことができた。

#### 4. 今後の課題

タمامシの構造色を模倣するために開発された塗工技術を凹凸や湾曲を有する3次元表面に構造色層の形成に応用できる。このプロセスをタمامシ塗工と呼び、新しい加飾技術として実用化が期待される。今回、その可能性についてラボレベルでの検証及び考察を行った。しかし、実用的な技術の実現には依然として本質的な課題が残っている。その1つとして塗工速度が通常の塗工作業と比較し、成膜速度が非常に低速であることである。塗工時間が長くなることは量産化の大きな障害であろう。また、湾曲面の塗工で塗工困難な領域が存在する。また、図8のラボレベルのスケールアップにおけるボトルネックは塗工対象の前処理を行う親水化処理装置のチャンバーサイズが制約条件である。オイル被覆法に基づくコロイド結晶の成膜技術がタمامシ塗工のベースとなっているが、これ以外のコロイド結晶の成膜原理の可能性もあり得るのではないだろうか。いずれにせよ、著者らはコロイド結晶で新規の構造色の塗工法として可

#### 参考文献

- [1] Olaf Karthaus ed., "Biomimetics in Photonics", CRC press (2012), ISBN 9781439877463.
- [2] 木下 修一, "生物ナノフォトニクス - 構造色入門", 朝倉書店 (2010), ISBN 9784254177411.
- [3] 不動寺 浩, 自己組織化による構造色材料創成, CSJ カレントレビュー (バイオミメティックス), pp. 72-81 (2018), ISBN 9784759813883.
- [4] 生物多様性を規範とする革新的材料技術 : <http://biomimetics.es.hokudai.ac.jp>
- [5] 不動寺 浩, 加藤 一郎, 澤田 勉, コロイド結晶膜を製造する方法およびその装置, 特許第 6331748 号 平成 30 年 5 月 11 日.
- [6] 不動寺 浩, 針山 孝彦, 山濱 由美, 吉岡 伸也, 石井 大佑, 木村 賢一, 久保 英夫, 下村 政嗣, 魚津 吉弘, ホットエンボッシングによって作製したドーム状構造のオパール膜, 高分子論文集, 70 (2013) 227-231. <https://doi.org/10.1295/koron.70.227>
- [7] Hiroshi Fudouzi, Fabricating high-quality opal films with uniform structure over a large area, Journal of Colloid and Interface Science, 275 (2004) 277-283. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.054>
- [8] Hiroshi Fudouzi, Novel coating method for artificial opal films and its process analysis, Colloids and Surfaces A, 311 (2007) 11-15. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.08.034>

### 外部発表成果

#### 論文発表

1. 不動寺 浩, 針山 孝彦, バイオミメティックによるタمامシの構造色の再現と応用 (解説), 色材協会誌, 93[5] (2020) 149-153.

#### 口頭発表

1. 不動寺 浩, 山濱 由美, 針山 孝彦, "コロイド結晶薄膜の塗工によるタمامシの構造色模倣—3次元表面へのオパール薄膜形成による構造色加飾への応用—" 粉体工学会第55回夏期シンポジウム (テーマ: 粒子集積構造の利用と制御), 横浜国立大学 (Aug. 5, 2019).



17115

## 高い磁気感受性を示す電極粒子の材料設計と低磁場配向

## Materials Design for Electrode Particles with High Magnetic Sensitivity and Their Magnetic Orientation in Low Magnetic Field



研究代表者 Research leader: 松田 元秀 Motohide MATSUDA

熊本大学大学院先端科学研究部 教授

Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, Professor

E-mail: mm\_2008@alpha.msre.kumamoto-u.ac.jp

## 抄 録

本研究では、低温作動固体酸化物形燃料電池のカソード材として注目されている  $K_2NiF_4$  型層状 Ni 系ペロブスカイト化合物  $Ln_2NiO_4$  ( $Ln = La, Pr$  and  $Nd$ ) の磁場配向挙動を検討し、低磁場環境下で配向電極を作製することができるプロセス技術を開発することを目指している。我々の以前の検討によれば、 $La_2NiO_4$  は 12 T の強磁場環境で配向化が可能であるが、1 T 以下の低磁場下では配向化は観測されなかった。これに対し、種々組成制御を施した試料を用いて検討を進めた結果、たとえば以下に示す  $PrNdNiO_4$  では 0.9 T の磁場環境下で配向化が可能な電極粒子を設計できることがわかった。またその磁化容易軸は  $c$  軸であることを見出した。結晶軸方向による導電性を検討した結果、 $ab$  面上でより高い導電率が得られた。これらの結果から  $PrNdNiO_4$  を用いてカソードを形成する場合には、磁場を電解質表面に対して平行に印加することによってより高性能な電極作製が可能であると考えられた。

## ABSTRACT

In this study, the magnetic orientation behavior of  $K_2NiF_4$  type layered Ni-based perovskite compound  $Ln_2NiO_4$  ( $Ln = La, Pr$  and  $Nd$ ), which has attracted much attention as a cathode material for low-temperature solid oxide fuel cells, was investigated. The final goal of this study is to develop effective process to fabricate oriented cathodes on electrolytes in a low magnetic field. According to our previous study,  $La_2NiO_4$  can be oriented in a strong magnetic field of 12 T, but no orientation is made under a low magnetic field of 1 T or less. On the other hand, as a result of this study, it was found that, for example,  $PrNdNiO_4$  shown below was oriented in a low magnetic field of 0.9 T, leading to materials design for high performance electrode particles. In addition, the easy magnetization axis for  $PrNdNiO_4$  was the  $c$ -axis. Higher conductivity was obtained on the  $ab$  plane in conductivity measurements. From these results, it is shown that high performance oriented electrode of  $PrNdNiO_4$  can be fabricated by applying a low magnetic field parallel to the surface of electrolyte.

## 研究背景と目的

層状 Ni 系化合物  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  and  $\text{Nd}$ , 以後 LNO と表記) は高い電子・イオン混合導電性を示し, 固体酸化物形燃料電池のカソード材として研究開発が進められている (Sun C. et al., 2010). 中でも, 作動温度  $600^\circ\text{C}$  以下の次世代型低温作動固体酸化物形燃料電池用として大変注目されている. しかしながら発現物性は, 図 1 に示される結晶構造の異方性に起因して二次元的で, 高い電極性能を得るには LNO 結晶の  $ab$  面が電解質表面に対して垂直となる配向組織が望ましいと考えられる. ごく最近我々の研究グループは, La 系の LNO を強磁場環境下におくと磁場配向挙動を示すことを見出し, 得られた結果を精査したところ,  $c$  軸が磁化困難軸であることを明らかにした (Hai C. et al., 2013). この知見を受け, 強磁場中での電気泳動堆積によって, 緻密な  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{CeO}_2$  電解質表面に対して  $ab$  面が優先配向した La 系 LNO カソードを形成させることに成功し, 電極の配向化が電極性能向上に効果的であることを明らかにした (Matsuda M. et al., 2016). しかし低コスト化が求められる燃料電池の製造において, 超伝導マグネット利用による強磁場環境

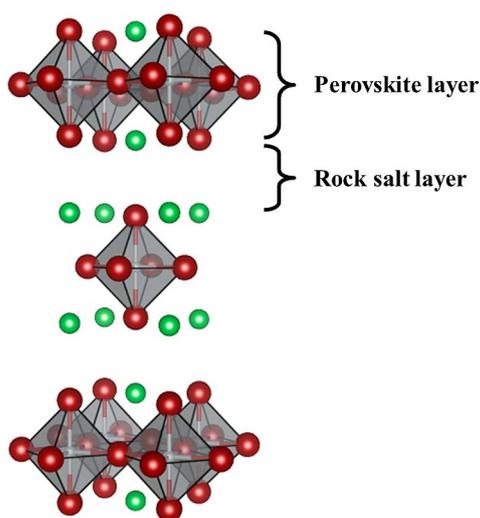


Fig. 1 Schematic of  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  type layered Ni-based perovskite compound.

は好ましいプロセスとは言い難い.

一方, 磁場印加によって電極粒子を配向化させるには, 与えられた磁場環境下で個々の電極粒子が磁場印加方向に沿って回転する必要がある. La 系 LNO は磁場強度 12 T の下で配向するが, 1 T ではまったく配向しない. このような研究背景の下, 本研究では汎用マグネットが作る 0.9 T といった低磁場環境の下で磁場配向可能な LNO 電極粒子を創製し, 低温作動固体酸化物形燃料電池用カソード設計に資する基盤的プロセス技術の確立に取り組んだ. ここでは研究結果の一部を紹介する.

## 研究方法

試料粉末は固相反応法にて作製した. 検討した組成は上記知見を基に, La 系だけでなく, Nd 系および Pr 系, さらにそれらの固溶体組成とした. 市販の酸化物原料を所定のモル比になるように秤量し, 乳鉢と乳棒を用いてエタノール中で混合した後, 大気中で仮焼を行った. 得られた粉末を粉碎後, 一軸加圧成形にてペレットを作製し, 大気中にて焼成を行った. 焼成条件は組成によって適宜調整した. 焼成後のペレットを粉碎し, X 線回折 (XRD) にて試料の単相化を確認した.

各組成の電極粒子の磁場配向挙動は磁場中鑄込み成形によって作製された試料を用いて検討した. 上記した作製粉末をボールミルで 24 h 十分に粉碎した後, 鑄込み成形用の懸濁液を調製した. 懸濁液は蒸留水あるいはエタノールを分散媒とし, 必要に応じて分散剤を適量添加して作製した. 得られた懸濁液を超音波によって攪拌し, 真空脱泡後鑄込み成形に供した. 磁場印加は超伝導マグネットと市販のネオジウム磁石を用いて行った.

得られた成形体に対し, 残存する分散剤を除去する目的で,  $400^\circ\text{C}$  で 1 h の熱処理を施し, その後, 緻密化を促進させる目的で, 高温で熱処理した. 熱処理条件は組成によって適宜調整した.

得られた試料の生成相および配向性は XRD によって検討し、微細構造は走査型電子顕微鏡にて観察評価と密度測定から検討した。また配向化した試料に対し、直流四端子法による導電率測定を行った。測定は大気中で行い、電極は Au のペーストにて形成した。

## 研究 成 果

低磁場配向化実験を進める前に、検討組成の電極粒子が磁場に対して感受性を持ち、配向化の可能性の有無を確認するため、超伝導マグネットを用いて 5 T の磁場環境下で試料作製を行った。結果の一例として、Pr と Nd の固溶体組成である PrNdNiO<sub>4</sub> 上で得られた XRD パターンを図 2 示す。磁場は粒子沈降方向に沿って印加した。図 2 から明らかなように、磁場中鑄込み成形によって作製された試料からの XRD 結果は粉末 XRD パターンとは大きく異なることがわかる。磁場印加方向に対して垂直となる試料表面からは (00*l*) 面からの回折ピークのみが観測された。一方、磁場印加方向に水平となる試料面の XRD パターンでは 020, 200 および 220 ピークが顕著に見られ、(00*l*) 面からの

回折によるピークはまったく観測されなかった。020, 200 および 220 ピークに関係する回折面は (00*l*) 面と面角度が 90° の関係にある。これらの結果より、PrNdNiO<sub>4</sub> では *c* 軸が磁化容易軸であることが明らかになった。これは、*c* 軸が磁化困難軸であった La 系 LNO とは異なる磁場配向挙動であった。

これらの予備の実験を受け、汎用的なネオジウム磁石を用いて 0.9 T の磁場環境で同様な検討を行った。図 3 は、エタノールにリン酸エステルを分散剤として添加し調製した懸濁液を用いた場合の検討結果を示す。なお本検討は、電解質上へのカソード作製を視野に入れ膜状試料の作製とした。また、PrNdNiO<sub>4</sub> と電解質の XRD ピークが重なることから、製膜はガラス基板上行った。図 3 から明らかなように、分散剤の有無によって XRD パターンに違いがあった。分散剤を含む懸濁液から作製された試料では電極粒子の配向化が見られたが、分散剤を含まない懸濁液を用いた場合には試料の配向性はほとんど見受けられなかった。以前の報告によれば、磁場配向プロセスでは、懸濁液中の粒子の分散性はきわめて重要な因子であることが指摘されている (Matsunaga C. et al., 2012)。

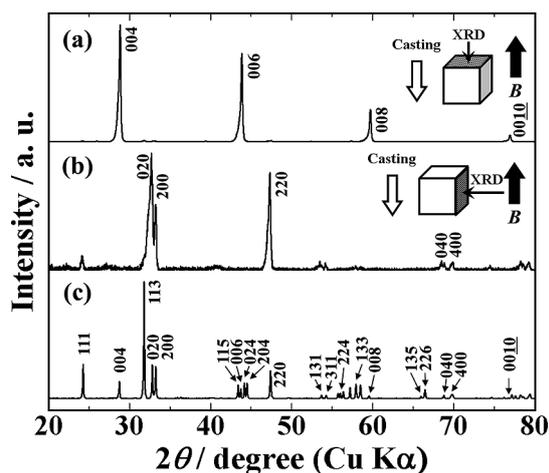


Fig. 2 XRD patterns from the surfaces (a) perpendicular and (b) parallel to magnetic field applied for PrNdNiO<sub>4</sub> bulk fabricated by slip-casting in magnetic field. For comparison, powder XRD pattern of PrNdNiO<sub>4</sub> is shown on (c) in the figure.

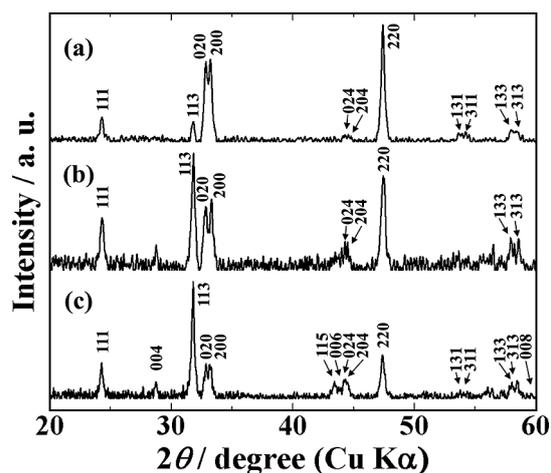


Fig. 3 XRD patterns of PrNdNiO<sub>4</sub> cathode formed using suspensions (a) with and (b) without dispersant in a low magnetic field of 0.9 T. For comparison, XRD pattern of PrNdNiO<sub>4</sub> formed outside the magnetic field is shown on (c) in the figure.

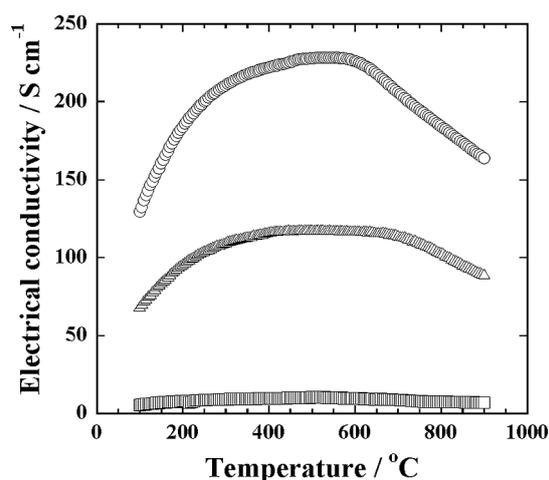


Fig. 4 Temperature dependences of conductivity along (○) the *ab* plane and (□) the *c*-axis of PrNdNiO<sub>4</sub> oriented samples. For comparison, result of randomly oriented samples is shown with (△) in the figure.

本研究結果は以前の指摘を支持するものである。

図4は、作製された配向体の *c* 軸および *ab* 面に沿って測定された導電率の温度依存性を示す。比較のために、配向性を示さないランダム構造からなる焼結体の測定結果も図4に示す。*ab* 面上での導電率が最も高い値であった。一方、*c* 軸方向の導電率は焼結体の値よりも低かった。このように、結晶の方位によって導電性に大きな違いがあることがわかる。

以上の結果から、PrNdNiO<sub>4</sub> 上で燃料電池のカソード反応を促進させるには *ab* 面が電解質表面に対して垂直となる組織制御が有意義であ

ることわかる。また、La系 LNO では 12 T という強磁場が配向化に必要であったが、PrNdNiO<sub>4</sub> では 0.9 T でも配向電極形成が可能であることがわかった。また、PrNdNiO<sub>4</sub> では *c* 軸が磁化容易軸であることから、電解質上にカソードを形成させるときには磁場を電解質表面に平行に印加するプロセスが有用であると考えられる。

## 参考文献

- Hai C., Hashimoto M., Matsunaga C., Uchikoshi T., Suzuki T.S., Sakka Y., Matsuda M., Orientation control of layered perovskite La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> using strong magnetic field for high performance cathode of SOFC, ECS Transactions, 57 (2013) 1969–1978.  
<https://doi.org/10.1149/05701.1969ecst>
- Matsuda M., Hashimoto M., Matsunaga C., Suzuki T.S., Sakka Y., Uchikoshi T., Electrophoretic fabrication of a-b plane oriented La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> cathode onto electrolyte in strong magnetic field for low-temperature operating solid oxide fuel cell, Journal of the European Ceramic Society, 36 (2016) 4077–4082.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.043>
- Matsunaga C., Uchikoshi T., Suzuki T.S., Sakka Y., Matsuda M., Orientation control of mordenite zeolite in strong magnetic field, Microporous and Mesoporous Materials, 151 (2012) 188–194.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.10.038>
- Sun C., Hui R., Roller J., Cathode materials for solid oxide fuel cells: A review, Journal of Solid State Electrochemistry, 14 (2010) 1125–1144.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-009-0932-0>

## 外部発表成果

### 口頭・ポスター発表

1. 松田 元秀, 田島 卓, 橋本 実和, 村田 充史, 鈴木 達, 打越 哲郎, “Ruddlesden-Popper 型層状 Ni 系化合物からなる配向電極の作製”, 第 26 回 SOFC 研究発表会, 科学技術会館サイエンスホール (Dec. 14–15, 2017).
2. Matsuda M., Murata A., Toyoda M., Tajima S., Suzuki T.S., Uchikoshi T., “Magnetic Orientation Control of Layered Ni-based Compounds for Solid Oxide Fuel Cell”, International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2018, Ghent in Belgium (June 17–21, 2018).
3. 田島 卓, 鈴木 達, 中根 茂行, 名嘉 節, 打越 哲郎, 松田 元秀, “SOFC 配向電極作製

のための  $\text{Nd}_{2-x}\text{La}_x\text{NiO}_4$  の結晶磁気異方性の調査”, 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム, 名古屋工業大学鶴舞キャンパス (Sept. 5-7, 2018).

4. 田島 卓, 鈴木 達, 中根 茂行, 名嘉 節, 打

越 哲郎, 松田 元秀, “低温作動 SOFC 用電極 Ni 系層状化合物の磁化特性と配向性”, 日本セラミックス協会九州支部秋季研究発表会, 熊本市国際交流会館 (Nov. 22, 2018).



17116

粉粒体層への物体衝突問題におけるスケール則の同定  
Study on Scaling Law of Impact Cratering on Granular Bed

研究代表者 Research leader: 松田 佑 Yu MATSUDA

名古屋大学大学院工学研究科 准教授

Graduate School of Engineering, Nagoya University, Associate Professor

(現 早稲田大学創造理工学部 准教授)

(Currently: School of Creative Science and Engineering, WASEDA University,  
Associate Professor)

E-mail: y.matsuda@aoni.waseda.jp

## 抄 録

粉粒体層上に物体を落下させると、粉粒体層上にはクレーターが形成される。このクレーター形状を予測する物理モデルを得ることは難しい問題である。これは粉粒体層の運動を連続体として取り扱えないこと、また個々の粉粒体粒子の運動を解析するには粒子数が多いことに起因する。粉粒体層上に剛体球を落下させた際に形成されるクレーター径は球の衝突時の運動エネルギーの1/4乗に比例するというスケール則が知られている。粉粒体層上への液滴衝突について盛んに研究が進められているが、粉粒体層の動力学に加え、液滴の変形、飛沫化、粉粒体層への浸潤のため、剛体球の問題に比べ複雑である。本研究ではハイドロゲル球体の衝突を扱うことにより問題を単純化し、衝突物体の変形によるエネルギー散逸の効果をモデル化することを目指す。ゲル球の弾性率が増加するにつれて、どのような関係式によって剛体球におけるスケール則へ漸近していくか調査を行った。

## ABSTRACT

In the present study, we have studied the impact on a granular bed by a hydrogel sphere. The impact of an object will lead to the formation of a crater. The diameter of the crater is proportional to the 1/4 power of the kinetic energy of the object for low speed impact of a solid sphere. For a liquid drop impact cratering, some scaling factors (from 1/6 to 2/5) have been reported due to the complexity of a liquid drop impact phenomenon such as deformation, splashing, and penetrating granular bed. Considering only the effect of the deformation on the scaling relation, we investigated the impact cratering of a hydrogel sphere which deforms without splashing and penetrating. For spheres with high Young's modulus, the relation of the 1/4 power law, which is reported for a solid sphere impact cratering, is observed. On the other hand, the power is smaller than 1/4 for the impact of the sphere with small Young's modulus.



## 研究背景と目的

粉粒体層への物体の衝突は、砂への雨滴の衝突、植物への水まき、粉体状の食品を水で戻す際など身近な場面で見られる現象である<sup>[1]</sup>。このとき、物体の衝突により粉粒体層上にはクレーターが形成される。このクレーターの形成メカニズムは活発に研究されており<sup>[2],[3]</sup>、特に落下体が固体球のときにはクレーター直径 $D_c$ と落下体の運動エネルギー $K$ との間に $D_c \sim K^{1/4}$ のようなスケール則が成立することが報告されている。このスケール則は実験的にもエネルギー保存則に基づいた理論的考察からも導出される<sup>[3]</sup>。一方、落下体が液滴の場合は、スケール則の指数が $1/4$ より小さい値をとることが知られるが、その指数は $1/6$ から $2/5$ と論文によって異なった値が報告されている<sup>[1],[3]-[8]</sup>。例えばde Vet and de Bruyn<sup>[4]</sup>は経験則として $0.226$ のスケール因子を報告している。また、Marston et al.<sup>[8]</sup>は $2/5$ と報告している。一方、Zhao et al.<sup>[1]</sup>はこれらより運動エネルギーへの弱い依存性を表す $1/6$ を報告している。このような値のばらつきは、粉粒体層の動力学に加え、液滴の変形、飛沫化、粉粒体層への浸潤のため、剛体球の衝突問題に比べ複雑な現象を扱っていることにあると考えられる。

そこで本研究では、ハイドロゲル球を用いることで問題を単純化し、衝突物体の変形によるエネルギー散逸の効果をモデル化することを目指す。

## 研究方法

### 1. 実験概要

本研究では、粉粒体層にはガラスビーズ（平均直径： $0.115$  mm, ASONE）を用いた。ガラスビーズをシャーレに満たした。なお、粉粒体層はシャーレに入れた後に押し込むなどのその他の操作は行わずに実験を行った。このとき、ガラスビーズの空間充填率は $62\%$ 程度であった。落下物体としては、ハイドロゲルで作製し

た球を準備した。また比較用に固体球としてABS樹脂製の球と純水液滴を用いた。球の直径はいずれも $3.1$  mm程度のものを用いた。これらの落下物体は、粉粒体層表層に対して高さ $h$ から自由落下させて衝突させた。ここで、落下高さ $h = 50 \sim 500$  mmの範囲として、落下高さを変化させることで、衝突エネルギーを変化させた。すなわちこの範囲内では、高速度カメラで撮影した時系列画像（フレームレート $10000$  fps）から、落下物が粉体層に衝突する瞬間の速さは $\sqrt{2gh}$ と $3\%$ 以内のずれで一致した。ここで、 $g$ は重力加速度である。

### 2. ハイドロゲル球の作製

ハイドロゲル球は、ポリエチレングリコールを主剤としたプレポリマーに純水ならびに架橋剤を混合させ、これをシリコンオイル内でUV光を照射することで作製した（ENT-3400, 関西ペイント）。このとき、ハイドロゲル剤の主剤と純水の混合比率を変えることで、ゲル球のヤング率を変化させた。球のヤング率 $E$ はフォースゲージを用い、また球の変形がHertz則に従うものとして算出した。

## 研究成果

### 1. 物体衝突の様子

図1に固体球、ゲル球、液滴をそれぞれ落下物体としたときの、粉粒体層との衝突の様子を示す。図から分かるように、ゲル球を用いた場合でも、ヤング率が大きい場合は固体球と類似の挙動を示すことが分かる。また、ヤング率が小さい場合は、液滴の衝突に近い挙動を示すことが分かる。液滴の衝突では、液滴の飛散と粉粒体層への浸潤が確認でき、固体球やゲル球の衝突問題に比べて大変複雑な挙動を示していることが分かる。図2には、これらの衝突によって形成されたクレーターの典型的な様子を示す。また本研究では、クレーター外縁間をクレーター直径と定義することとした。これは過去の研究例<sup>[1]</sup>に習った定義となっている。

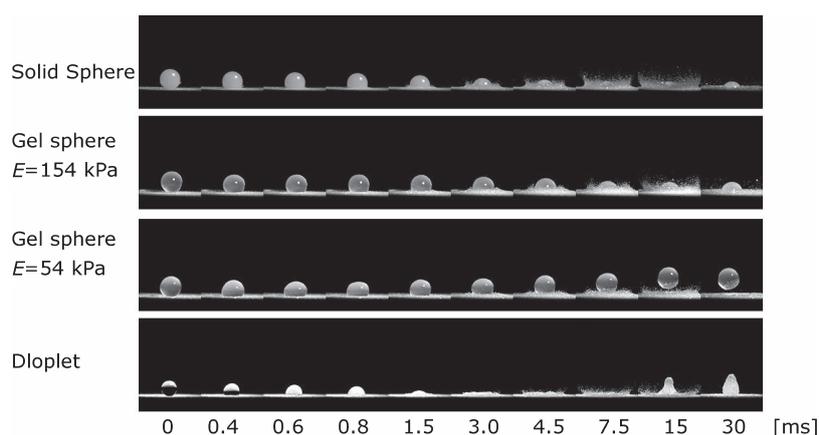


Fig. 1 Dynamics of impact on granular bed.

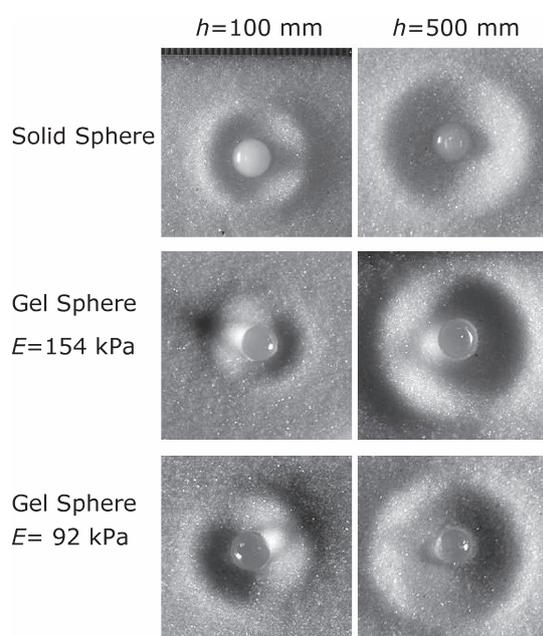


Fig. 2 Morphology of craters.

## 2. クレーター直径の物理モデル

1. に示すような実験を種々の落下高さ、ヤング率に対して実施し、ゲル球のヤング率、運動エネルギー、クレーター直径の関係について調査を行った。結果を図3に示す。図3では横軸に運動エネルギー  $K$  をとり、縦軸にはクレーター直径  $D_c$  をとった。ゲル球は、ヤング率が (平均値)  $\pm$  (標準偏差) として  $150 \pm 14$  kPa (図中の赤丸) および  $50 \pm 10$  kPa (図中の青四角) の2つの統計量で表される2種類のゲル球群を図示した。特にゲル球の変形が小

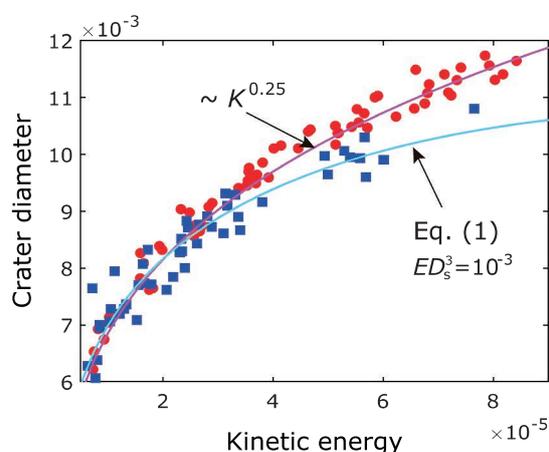


Fig. 3 Relation between crater diameter and kinetic energy.

さく Hertz 則に従う領域では、作用する力のつり合いを考えることにより、

$$D_c \sim K^{1/4} \left\{ 1 - \alpha (ED_s^3)^{-2/3} K^{2/3} \right\}^{1/4} \quad (1)$$

の関係式が成立することを導出した<sup>[9]</sup>。ここで、 $D_s$  はゲル球の直径、 $\alpha$  は比例定数を表す。ここで、ゲル球のヤング率が大きい ( $E \rightarrow \infty$ ) とき、(1) 式は  $D_c \sim K^{1/4}$  と固体球におけるスケール則に漸近する。また、ヤング率が小さい値の場合、クレーター直径は運動エネルギーの 1/4 乗よりも小さな依存性を示すことになる。この様子は図3に表れており、落下物体に変形が生じる場合、運動エネルギーが粉粒体層を飛ばすこと並びに落下物体の変形に分配されることが分かった。

## 参考文献

- [1] Zhao R., Zhang Q., Tjugito H., Cheng X., Granular impact cratering by liquid drops: Understanding raindrop imprints through an analogy to asteroid strikes, Proceedings of the National Academy of Sciences, 112 (2015) 342. <https://doi.org/10.1073/pnas.1419271112>
- [2] Meer D.v.d., Impact on granular beds, Annual Review of Fluid Mechanics, 49 (2017) 463-484. <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-010816-060213>
- [3] Katsuragi H., Physics of Soft Impact and Cratering, Lecture Notes in Physics, 910, Springer Japan, 2016, ISBN 978-4-431-55648-0. <https://doi.org/10.1007/978-4-431-55648-0>
- [4] de Vet S.J., de Bruyn J.R., Shape of impact craters in granular media, Physical Review E, Statistical, Nonlinear, And Soft Matter Physics, 76 (2007) 041306. <https://doi.org/10.1103/physreve.76.041306>
- [5] Katsuragi H., Morphology scaling of drop impact onto a granular layer, Physical Review Letters, 104 (2010) 218001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.218001>
- [6] Delon G., Terwagne D., Dorbolo S., Vandewalle N., Caps H., Impact of liquid droplets on granular media, Physical Review E, 84 (2011) 046320. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.046320>
- [7] Nefzaoui E., Skurtys O., Impact of a liquid drop on a granular medium: Inertia, viscosity and surface tension effects on the drop deformation, Experimental Thermal and Fluid Science, 41 (2012) 43-50. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2012.03.007>
- [8] Marston J.O., Zhu Y., Vakarelski I.U., Thoroddsen S.T., Deformed liquid marbles: Freezing drop oscillations with powders, Powder Technology, 228 (2012) 424-428. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.06.003>
- [9] Matsuda Y., Fukui S., Kamiya R., Yamaguchi H., Niimi T., Impact cratering on a granular bed by hydrogel spheres having intermediate property between solid and liquid, Physical Review E, 99 (2019) 032906. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.032906>

## 外部成果発表

## 論文発表

Matsuda Y., Fukui S., Kamiya R., Yamaguchi H.,

Niimi T., Impact cratering on a granular bed by hydrogel spheres having intermediate property between solid and liquid, Physical Review E, 99 (2019) 032906.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.032906>



17117

## 繊維フィルターによるゲル粒子捕獲メカニズムの解明

### Numerical Simulation of Deformable Particle Behavior at Crossflow Filtration Process



研究代表者 Research leader: 三野 泰志 Yasushi MINO

岡山大学大学院自然科学研究科 助教

Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Assistant  
Professor

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

#### 抄 録

食品や医療分野, 工業プロセスの洗浄工程においてゲル粒子を迅速かつ高度に分離する技術として, 膜あるいはフィルター分離が広く用いられている. 従来の剛性粒子を対象とした理論を, 変形性を有する粒子にそのまま適用することは困難であるため, その分離メカニズムを詳細に理解し, ゲル粒子を対象としたプロセスの設計指針を新たに構築する必要がある. 本研究では, そのためのアプローチとして数値シミュレーションを用いる. ゲル粒子の膜あるいはフィルターへの付着現象を表現できる新たなモデルの開発を行った. 繊維フィルターによるゲル粒子の捕獲メカニズムの解明に向けた第一歩として, 単一ゲル粒子の分離膜表面への付着シミュレーションを行い, 粒子の変形性が付着挙動へ及ぼす影響を明らかにした.

#### ABSTRACT

Filtration is widely used to separate or concentrate deformable particulate suspensions in various industrial processes. In the filtration process, particulate fouling, which causes a decrease in permeation flux, is generally inevitable. To design the filtration process for effective suppression of fouling, we must understand the fouling phenomena essentially. A numerical simulation is an effective approach to understand the fouling mechanism of deformable materials. In this study, a novel simulation model was developed, which enables to independently evaluate various factors influencing on membrane fouling and visualize the particle motion. The simulation of the cross-flow filtration of a deformable particle was conducted to investigate the effect of the particle deformability on membrane fouling. The simulation results demonstrate that the present model can reproduce the dynamics of deformable particle in the filtration process.



## 研究背景と目的

食品や医療分野，工業プロセスの洗浄工程においてゲル粒子を迅速かつ高度に分離する技術が求められている。その中でも，膜あるいはフィルター分離は高い分離性能と環境負荷の低さから有力な技術の一つである。

膜分離に関する既往の研究では，主に剛性粒子を対象として実験や数値解析が行われ，その結果に基づいて理論構築が進められてきた。しかし，微生物細胞やハイドロゲル，タンパク質といった変形性を有する物質を分離対象とした場合には，剛性粒子を処理した場合とはる過挙動が大きく異なり (Lu W.M. et al., 2002)，従来の剛性粒子を対象とした理論を変形性粒子の系にそのまま適用することは困難である。そのため，プロセスの設計においては，試行錯誤的に実験を繰り返して最も分離が上手くいくフィルター，条件を採用しているのが現状である。変形性を有する粒子を対象とする新たな理論を構築し，プロセスの設計指針を確立するためには，分離メカニズムの詳細な検討が必要不可欠である。そのためのアプローチとして本研究では数値シミュレーションを用いた。

本研究では，ゲル粒子の膜あるいはフィルターへの付着現象の理解を目指して新たな数値シミュレーションモデルの開発を行った。構築したモデルを用いて単一ゲル粒子の分離膜表面への付着シミュレーションを行い，粒子の変形性が付着挙動へ及ぼす影響を明らかにした。

## 研究方法

### 1. 格子ボルツマン法

流体計算には格子ボルツマン法 (Lattice Boltzmann Method, LBM) (Chen S. and Doolen G.D., 1998; Succi S., 2001)を用いた。LBMでは，流体は仮想的な流体粒子の集合体として近似される。本研究では2次元系を対象とし，計算領域を等間隔の正方形格子に分割し，粒子の速度  $\mathbf{c}_i$  を  $\mathbf{c}_i = (0, 0), (\pm 1, 0), (0, \pm 1), (\pm 1, \pm 1)$  で与

えた (2次元9速度モデル)。時刻  $t$ ，格子点  $\mathbf{x}$  における速度  $\mathbf{c}_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 9$ ) をもつ流体粒子の分布関数  $f_i(\mathbf{x}, t)$  の時間発展を次式に従って計算した。

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta \mathbf{x}, t + \Delta t) - f_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\tau} [f_i(\mathbf{x}, t) - f_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)] \quad (1)$$

ここで， $\Delta \mathbf{x}$  は格子間隔， $\Delta t$  は時間刻み (流体粒子が隣の格子点まで移動する時間)， $\tau$  は緩和時間である。また， $f_i^{\text{eq}}$  は局所平衡分布関数であり，次のように与えられる。

$$f_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t) = E_i \rho \left[ 1 + 3\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{u} + \frac{9}{2} (\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{u})^2 - \frac{3}{2} \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} \right] \quad (2)$$

ここで， $E_1 = 4/9$ ， $E_{2,5} = 1/9$ ， $E_{6,9} = 1/36$  である。巨視的変数である流体の速度  $\mathbf{u}$  や密度  $\rho$ ，圧力  $p$  は分布関数  $f_i$  を用いて求めた。

ゲル粒子の変形および移動をもたらし流体力の計算には，固液二相系モデルでよく用いられる埋め込み境界法 (Immersed Boundary Method, IBM) (Peskin C. S., 1977) を用いた。IBMでは固体粒子表面に配置したラグランジュ点 (粒子とともに移動) において，流体-固体間の相互作用の計算が行われる。本研究では，IBMで設定したラグランジュ点をゲル粒子を表現するための仮想粒子 (2) としても利用することで，粒子の変形を効率良く計算することを可能にした。

### 2. 変形性粒子のモデル

ゲル粒子を弾性膜で覆われた液滴としてモデル化を行った (Zhou K. et al., 2017)。既往の研究では，液液二相流体モデルを利用して，液滴を変形性粒子と見なすモデルも提案されており (例えば，Aghaamoo M. et al., 2015)，本研究においても検討を試みた。このモデルでもゲル粒子らしい挙動は確認できたが (図1)，粒子の表面は液液界面によって表現されているために，膜表面との物理的な相互作用を正しく表現することが困難であることが分かった。

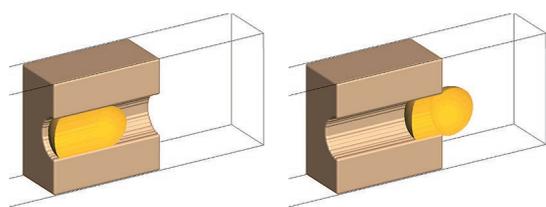


Fig. 1 Deformable particle represented by two-phase fluid model.

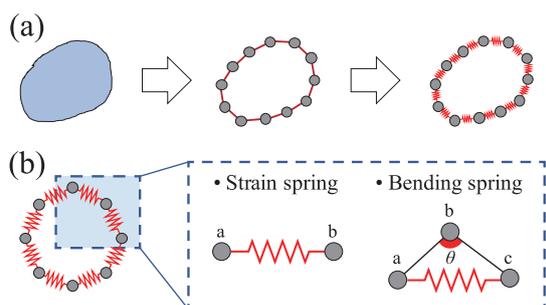


Fig. 2 Model for deformable particle.

そこで、本研究ではバネで連結された仮想粒子の集合によって弾性膜を表現した(図2a)。隣接する仮想粒子間に働く弾性力は、伸び方向および曲げ方向の2種類のバネ(図2b)に対して、それぞれ安定な長さおよび角度からの変形度に応じて線形弾性的に計算した。

ゲル粒子と膜表面との接触においては、各仮想粒子について法線方向と接線方向の粘弾性接触力を計算した。接線方向については摩擦力も考慮に入れた。さらに、物理化学的相互作用力として各仮想粒子と膜表面との間には van der Waals 力が働くものとした。

以上のようにして求めた流体力  $F_f$ 、弾性力  $F_m$ 、接触力  $F_c$ 、van der Waals 力  $F_{vdw}$  をもとに次の運動方程式に従って仮想粒子を運動させることにより、ゲル粒子の移動および変形を表現した。

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}_f + \mathbf{F}_m + \mathbf{F}_c + \mathbf{F}_{vdw} \quad (3)$$

ここで、 $m$  および  $\mathbf{v}$  はそれぞれ仮想粒子の質量および速度である。

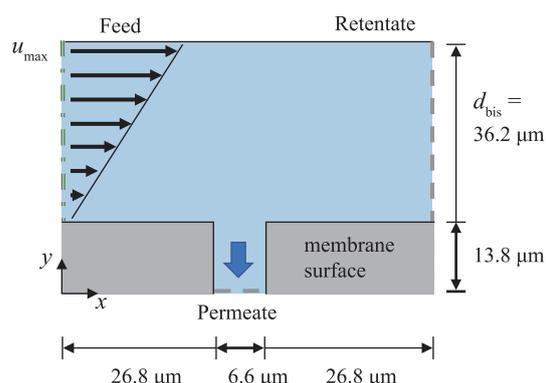


Fig. 3 Computational system.

### 3. シミュレーション条件

本研究では、クロスフローろ過プロセスにおけるゲル粒子の細孔近傍での挙動を2次元系において計算した。計算領域を図3に示す。領域の底部に単一スリット状細孔を持つ膜を配置した。膜表面近傍の流れを表現するために図のように速度勾配を与えた。領域の左側境界に速度一定の流入条件を与え、右側境界および下部の細孔部分に流出条件を与えた。また、上部にすべり境界条件を与えた。粒子径  $10 \mu\text{m}$  の単一ゲル粒子を流入部近傍に配置し、膜面上への堆積挙動を調べた。ゲル粒子の内部流体と溶媒は同じ流体であるとし、密度  $1000 \text{ kg/m}^3$ 、粘度  $1.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  と設定した。

## 研究成果

### 1. せん断流れ場における粒子の変形挙動

流体中における粒子の変形が表現できることを確認するために、せん断流れ場でのゲル粒子の変形挙動の計算を行った。  $200\Delta x \times 200\Delta x$  の計算領域の中央に直径  $50\Delta x$  の粒子を配置し、上下の壁を  $\pm 9.65 \times 10^{-3}$  の速度で移動させた。

粒子の変形のしやすさ(硬さ)を決める伸び方向および曲げ方向のバネ定数  $k_s$ 、 $k_b$  を変化させた場合の定常状態における粒子形状を図4に示す。 $k_s$  および  $k_b$  が増加するにつれて粒子の変形量は小さくなり、 $k_s$ 、 $k_b = 100$  では剛性粒子と同様の挙動を示した。また、定常状態にお

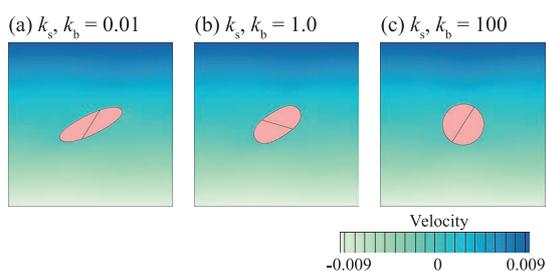


Fig. 4 Spring constants determining particle deformability.

ける粒子の形状を実験によって観察されたゲル粒子の変形挙動（例えば, Ishikawa T. et al, 2006）と比較した結果, 両者に大きな差異は見られなかった. 以上の結果より, 構築したモデルによってゲル粒子の流体中での変形が表現できることが示された.

## 2. クロスフローろ過シミュレーション

### 変形性が細孔閉塞挙動に及ぼす影響

剛性粒子およびゲル粒子 ( $k_s, k_b = 0.1$ ) が, 膜間差圧  $\Delta P = 50$  kPa, せん断速度  $D = 3138$  s<sup>-1</sup>, 粒子の初期配置  $(x, y) = (10 \mu\text{m}, 24 \mu\text{m})$  の条件において細孔を塞ぐ過程のスナップショットを図5に示す. どちらの粒子も細孔近傍を通過する際に細孔内への流れに運ばれて, 細孔を塞ぐ様子が確認された. その後, 剛性粒子は閉塞状態を維持したのに対して, ゲル粒子は形状を変化させながら細孔の内部へと移動した.

このような現象は実際のゲル粒子のろ過プロセスでも見られており, 膜寿命を短くする原因と言われている. 剛性粒子は細孔表面で捕獲されているため, せん断流れや逆洗（透過側から供給側へと洗浄水を流す操作）によって比較的容易に除去することが可能であるが, 膜の内部へ進入したゲル粒子を除去するのは困難であり, 透水量の急激な減少（あるいは膜間差圧の増大）につながる. 膜やフィルターによるゲル粒子の除去メカニズムを明らかにするためには細孔内部での挙動を理解することも重要であり, この点については今後の課題である.

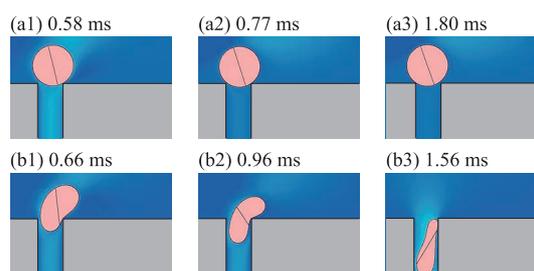


Fig. 5 Effects of deformability on pore clogging behavior: (a) rigid particle, (b) deformable particle.

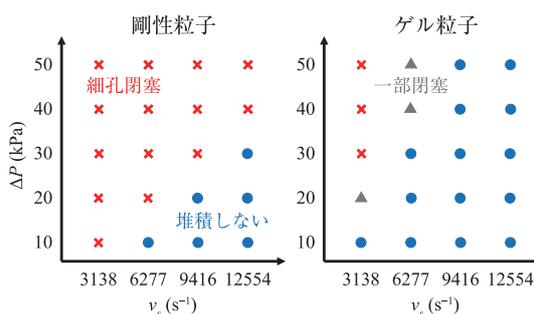


Fig. 6 Summary of pore clogging behavior.

### 膜間差圧およびせん断速度が細孔閉塞挙動に及ぼす影響

剛性粒子とゲル粒子 ( $k_s, k_b = 0.1$ ) について, 粒子の初期配置  $(x, y) = (10 \mu\text{m}, 20 \mu\text{m})$  の条件で膜間差圧およびせん断速度を変化させて行ったシミュレーション結果を図6にまとめた. ここで, ●はクロスフローによって粒子が流されたことを, ×は細孔が完全に閉塞したことを, ▲は細孔の一部が覆われたことを示す. 剛性粒子に比べて, ゲル粒子の方が閉塞の起こる条件範囲が狭いことが分かる. これは粒子の変形によって粒子に働く流体力が変化すること, さらに膜表面との接触のしかたが変化することによるものと考えられる.

以上のように, 本研究では流体中に存在する変形性粒子の運動を表現可能な数値シミュレーションモデルの開発を行った. 本モデルを用いて, 単一ゲル粒子の分離膜表面への付着シミュレーションを行い, 粒子の変形性が付着挙動へ及ぼす影響を明らかにした. 今後はモデルを3次元系へと拡張し, 繊維フィルターによるゲル粒子の捕獲メカニズムの解明を目指す.

## 参考文献

- Aghaamoo M., Zhang Z., Chen X., Xu J., Deformability-based circulating tumor cell separation with conical-shaped microfilters: Concept, optimization, and design criteria, *Biomicrofluidics*, 9 (2015) 034106.  
<https://doi.org/10.1063/1.4922081>
- Chen S., Doolen G.D., Lattice Boltzmann method for fluid flows, *Annual Review of Fluid Mechanics*, 30 (1998) 329-364. <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.30.1.329>
- Ishikawa T., Kamemoto K., Kawabata N., Deformation of a capsule in a low Re number simple shear flow, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series B*, 72 (2006) 1927-1934.  
<https://doi.org/10.1299/kikaib.72.1927>
- Lu W.M., Tung K.L., Pan C.H., Hwang K.J., Crossflow microfiltration of mono-dispersed deformable particles suspension., *Journal of Membrane Science*, 198 (2002) 225-243. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00660-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00660-3)
- Peskin C.S., Numerical analysis of blood flow in the heart, *Journal of Computational Physics*, 25 (1977) 220-252.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9991\(77\)90100-0](https://doi.org/10.1016/0021-9991(77)90100-0)
- Succi S., *The Lattice Boltzmann Equation for Fluid Dynamics and Beyond*, Clarendon Press, Oxford, 2001, ISBN: 9780198503989.
- Zhou K., Hou J., Sun Q., Guo L., Bing S., Du Q., Yao C., An efficient LBM-DEM simulation method for suspensions of deformable preformed particle gels, *Chemical Engineering Science*, 167 (2017) 288-296.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.04.026>

## 外部発表成果

## 論文発表

1. Yamamoto T., Mino Y., Nakaso K., Gotoh K., Numerical simulation of wetting phenomena on solid surface using free-energy lattice Boltzmann method, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 56 (2019) 550-555.  
<https://doi.org/10.4164/sptj.56.550>
  2. Mino Y., Shinto H., Lattice Boltzmann method for simulation of wettable particles at fluid-fluid interface under gravity, *Physical Review E*, 101 (2020) 033304.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.101.033304>
  3. Yamamoto T., Mino Y., Nakaso K., Gotoh K., Characteristic capillary diameter to evaluate capillary pressure of ordered particle structures based on simulation of two-phase flow, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, accepted.
1. 三野 泰志, 中曾 浩一, 後藤 邦彰, “Smoothed Profile 法を基にした粒子分散液流れの格子 Boltzmann シミュレーション”, 粉体工学会 第 53 回技術討論会 (Tokyo, Sept. 3-4, 2018) 33.
  2. 城野 悠太, 三野 泰志, 神尾 英治, 松山 秀人, “クロスフローろ過におけるケーキ形成に及ぼす粒子の変形性の影響”, 化学工学会第 50 回秋季大会 (Kagoshima, Sept. 18-20, 2018) CA321.
  3. 三野 泰志, 福川 成輝, 松山 秀人, “熱誘起相分離法による高分子膜形成過程における表面構造変化”, 日本膜学会膜シンポジウム 2018 (Kobe, Nov. 13-14, 2018) 210.
  4. 城野 悠太, 三野 泰志, 神尾 英治, 松山 秀人, “クロスフローろ過において粒子の変形性がケーキ形成に及ぼす影響”, 日本膜学会膜シンポジウム 2018 (Kobe, Nov. 13-14, 2018) P42-S.
  5. 代田 奈緒, 三野 泰志, 中曾 浩一, 後藤 邦彰, “離散要素法によるせん断過程における粒子挙動の検討”, 第 21 回化学工学会学生発表会 (京都大会) (Kyoto, Mar. 2, 2019) I16.
  6. 山本 知世, 三野 泰志, 中曾 浩一, 後藤 邦彰, “自由エネルギーモデルに基づいたぬれの格子ボルツマンシミュレーション”, 粉体工学会 2018 年度秋期研究発表会 (Tokyo, Nov. 27-28) BP-27.

## 口頭・ポスター発表

1. 三野 泰志, 中曾 浩一, 後藤 邦彰, “Smoothed Profile 法を基にした粒子分散液流れの格子



17118

## 非平衡場で反応拡散と分級が協奏する粒子形成法の確立

Particle Formation Accompanied by Reaction Diffusion  
and Classification under a Non-Equilibrium State

研究代表者 Research leader: 山本 大吾 Daigo YAMAMOTO

同志社大学理工学部化学システム創成工学科 准教授

Department of Chemical Engineering and Materials Science, Doshisha University,

Associate Professor

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

## 抄 録

ゲルを用いた粒子形成プロセスとして、ある電解質を含むゲルに、その電解質と沈殿を生じる電解質溶液を一方拡散させると、粒子形成に伴ってゲル中に粒子の析出帯が規則的な縞模様を描いて形成されるプロセスがあり、この現象はリーゼガング現象と呼ばれる。このプロセスでは、反応拡散という簡易な操作のみで周期的なバンドをゲル内に構築でき、また、水と寒天などのゲル材料を用いるだけで粒子が形成されるため、環境負荷が小さいと考えられる。本研究では、この手法を応用し、還元剤を含むゲルに金イオンまたは白金イオンを一方拡散させ、ゲル中に金または白金ナノ粒子を形成させることを試みた。また、ゲル中でのイオンの拡散、および粒子の形成を表現できる数理モデルを構築し、バンド形成の再現およびそのメカニズムの考察を行った。

## ABSTRACT

Liesegang phenomenon has been extensively studied experimentally and theoretically in the field of nonlinear science. However, there are few studies for its applications due to the high nonlinearity. The particles produced with the Liesegang phenomenon have been limited to microparticles of sparingly soluble salt for many years. In this study, in anticipation of more engineering application of this phenomenon, metal nanoparticles are synthesized by diffusing metal ions into a gel containing a reductant. At that time, we investigate the influence of diffusion conditions on particle formation. As a result, we found that the size of resultant particles depends on the gel position. Furthermore, we construct mathematical model expressing ion diffusion and particle growth based on Ostwald ripening to discuss the particle formation mechanism.

## 研究背景と目的

### 1. 研究背景

微粒子の作製方法は、Break Down 法（粉砕法）と Build Up 法（粒子合成法）に大別される<sup>[1]</sup>。前者は物質を細かくしていくことで粒子を作製する方法であり、後者は分子あるいは原子レベルから核生成・粒子成長により粒子を作製する方法である。ここで、Build Up 法はナノ粒子からマイクロ粒子まで広範なサイズの粒子を作製可能であり、粒径・形状・組成などの制御が比較的容易であることから、近年著しく進歩している手法である。核生成理論に関しては、粒子の核生成・粒子成長過程の模様を図示した LaMer 図が古くから知られている（図 1）。例えば水相での Build Up 法を考えれば以下のような経路に従って粒子が生成する。

溶液<sup>操作</sup>→物質の過飽和状態↔核生成→粒子成長

#### I 溶質濃度の増加 ( $t < t_1$ )

何らかの操作により粒子を構成する溶質の濃度が増加あるいは温度制御によって溶解度  $C_s$  を超えて過飽和状態になる

#### II 核生成期 ( $t_1 < t < t_2$ )

臨界過飽和度  $C_{min}^*$  を超えると急速に核が生成し始める

#### III 粒子成長期 ( $t_2 < t < t_3$ )

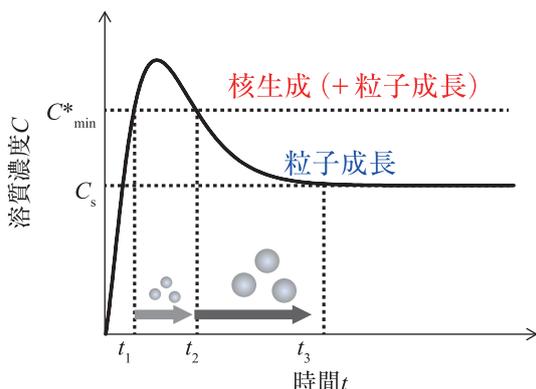


Fig. 1 LaMer diagram (Build-up method).

I Increase in concentration of solute ( $t < t_1$ )

II Nucleation ( $t_1 < t < t_2$ )

III Particle growth ( $t_2 < t < t_3$ )

核が発生し溶質濃度が臨界過飽和度を下回ると粒子の成長のみが起こり始める

ここで注意すべきは II の期間において同時に粒子成長も進行することである。そのため、II の期間が長くなると、新たに形成した核は初期にできた核より成長が遅れるため、粒径・形状にバラつきのある粒子ができてしまう。粒子の産業的・工学的応用を考えれば、多くの場合、粒径・形状の揃った単分散の粒子が望まれるため、Build Up 法に関して II の期間を如何にして短く制御するかが重要であり、二種類以上の反応物質を混合して粒子を作製する場合には迅速な攪拌・混合によって均一場を提供することが一つの戦略となっている。それでは、あえて反応場として不均一場を提供すればどのようなことが起こるのだろうか。その究明こそが本研究の動機付けとなっている。

### 2. 目的

著者が着目している手法は、慣例的に行われてきた戦略とは逆行している。混合手法として反応物質の拡散を利用したとき、cm スケールでは day オーダーでじわじわと混合が進行することになるが、この時、システムは極めて非平衡的な場となり従来の単純な混合では実現できない興味深い微粒子が時空間的に形成されていく。

例として、ゲルを用いた粒子形成プロセスとして、ある電解質を含むゲルに、その電解質と沈殿を生じる電解質溶液を一方拡散させると、粒子形成に伴ってゲル中に粒子の析出帯（バンド）が規則的な縞模様を描いて形成されるプロセスがあり、この現象はリーゼガング現象と呼ばれる<sup>[2]</sup>。このプロセスでは、反応拡散という簡易な操作のみで周期的なバンドをゲル内に構築でき、また、水と寒天などのゲル材料を用いるだけで粒子が形成されるため、環境負荷が小さいと考えられる。

リーゼガング現象に関する既存の研究では、難溶性無機塩のマイクロ粒子を形成するイオン

の組み合わせを用いることが非常に多い。一方で、並河らは還元反応を用いた Ag ナノ粒子系においてもリーゼガング現象が現れることを報告している<sup>[3],[4]</sup>。工学的な発展を考えれば、本手法を用いた機能性材料である金属ナノ粒子の合成に関する研究は極めて興味深い。報告例が極めて少ないのが現状である。本研究では、還元剤を含むゲルに金イオンまたは白金イオンを一方拡散させ、ゲル中に金または白金ナノ粒子を形成させることを試みた。また、ゲル中でのイオンの拡散、および粒子の形成を表現できる数理モデルを構築し、バンド形成の再現およびそのメカニズムの考察を行った。

## 研究 方 法

### 1. 実験方法

まず、還元剤として、0.1 mM, 0.4 mM のアスコルビン酸を含む寒天 (3 wt%) ゲルを試験管またはガラス管内に作製した。その後、3.0 mM の H<sub>Au</sub>Cl<sub>4</sub> または K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> 溶液 12 ml をゲルに接触させた (図 2)。拡散終了後、ゲル内部に形成したバンドを観察し、異なるバンドから粒子を取り出し、透過型電子顕微鏡 (TEM: JEM2100F, JEOL) を用いて形成した粒子を観察した。

### 2. 数理モデルの構築

数理モデルでは、ゲルを一次元のゲルカラムとして考え、イオンおよび生成した金属モノマーの反応拡散方程式とオストワルド熟成を促

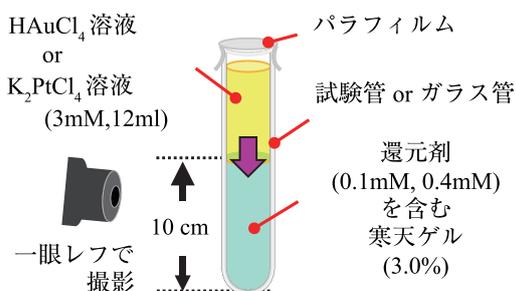
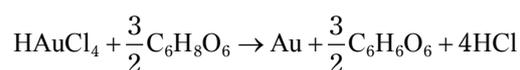


Fig. 2 Experimental setup.

す Gibbs-Thomson 効果を考慮した粒子成長式を用いて計算を行った。金ナノ粒子のリーゼガングモデルでは金イオン (A) が還元剤 (B) を含むゲル中に一方拡散し、還元反応によって生成した金モノマー (金原子:C) が集まり、金ナノ粒子 (AuNP) が析出するというモデルを考えた (図 4 の左図)。白金ナノ粒子のリーゼガングモデルでは、白金イオンの逐次的な還元過程 (D → E → F) を経て、白金ナノ粒子 (PtNP) の析出が生じると考えた。なお、計算を行う際に用いた拡散係数は実験結果から見積もった値を用いた。

金イオンを用いた場合の計算方法を具体的に示す。金イオンの還元反応は以下の反応式に基づいて進行する。



本モデルでは以下の反応拡散の方程式に従って粒子形成が進行すると考えた。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - k C_A C_B^{1.5} \quad (i = \text{A or B}) \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2} + k C_A C_B^{1.5} - q \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{4}{3} \pi R^3 \right) \quad (2)$$

還元剤 (B) を含むゲルに金イオン (A) を拡散させると、A, B の酸化還元反応により、金モノマー (金原子:C) が生成し、これが集まって金粒子として析出すると考えた。ここで、 $t$  は拡散時間、 $x$  はゲルと液の界面からの距離 (ゲル深さ)、 $D$  は拡散係数 [ $\text{m}^2/\text{s}$ ],  $C$  は溶質濃度 [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ],  $k$  は反応速度定数 [ $\text{m}^{4.5}/(\text{s} \cdot \text{mol}^{1.5})$ ],  $R$  は形成された粒子の半径 [ $\text{m}$ ],  $q$  は形成された粒子のモル体積とゲル中の単位体積あたりに形成する粒子の個数密度を関係づける定数 [ $\text{mol}/\text{m}^6$ ] である。形成された粒子成長速度は次式で表した。

$$\frac{\partial R}{\partial t} = M \{ C_C - C_G(R) \} \quad (3)$$

$$C_G(R) = C_s \exp\left(\frac{2\gamma_m \gamma}{k_B T R}\right) \quad (4)$$

本研究では、成長機構の仮説の一つとして考えられているオストワルド熟成に着目し、モデルを構築した。  $C_G(R)$  は Gibbs-Thomson の式を用いた粒子半径に依存する溶解度であり、粒子サイズが小さいほど高い溶解度を示し、粒子のオストワルド熟成を促す効果を持つ。  $M$  は粒子形成・成長の速度定数 [ $\text{m}^4/(\text{s}\cdot\text{mol})$ ]、  $C_s$  はバルクの金の溶解度 [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ] である。また、粒子の臨界核サイズを  $R_0$  として与え、  $R \geq R_0$  かつ  $C_c \geq C_G$  のときにのみ粒子成長がおり、  $R \geq R_0$  かつ  $C_c \leq C_G$  となった場合には粒子は再溶解して粒子サイズは減少するとした。これらの式を用いて、ゲル中の各位置で析出した粒子の半径を計算した。また、初期条件として、初濃度は実験と同じ値を用いて計算した。その際、形成された粒子は球形と仮定し、ゲルカラム中には一定の濃度の還元剤 (B) があらかじめ均一に存在するとした。さらに、境界条件としてゲル上端での A の濃度は一定とし、ゲル末端では拡散は起こらないとした。

## 研究成果

### 1. 実験結果

各条件においてイオンの拡散終了後に撮影し

たゲルの写真と、異なる位置に形成しているバンドの中に析出した粒子の TEM 画像を図 3 に示す。 a, b はそれぞれ拡散 11 日後の金ナノ粒子、拡散 30 日後の白金ナノ粒子の析出部を示しており、写真上部の黒い点線はゲル/液界面（以下、界面と呼ぶ）を表している。図 3a より、ゲル中に金ナノ粒子のバンドが飛び飛びに形成していることがわかる。(i) と (ii) で観察された粒子を比較すると、(i) は (ii) に比べ平均粒子半径が大きいことがわかった。これは拡散源である界面に近いほど、金属イオンがより多く供給されるためであると考えられる。白金ナノ粒子の場合（図 3b）では、金ナノ粒子と同様にバンドの形成が確認できたが、興味深いことに、バンドの数は金ナノ粒子の時に比べて少なく、バンドの間隔が極めて広いことがわかる。また、バンド中の粒子を比較すると界面に近い (iii) の方が (iv) に比べて粒子半径が大きく、金ナノ粒子と同様の傾向が見られ、(iii) のバンドのみに粒子半径が 500 nm 程度の球形粒子が観察された。このように、本手法を用いれば、ゲルの位置によって異なるサイズを有する粒子を同時に作製できるため、粒子形成と分級が同時に進行する協奏的複合プロセスとして工学的な応用が期待できる。

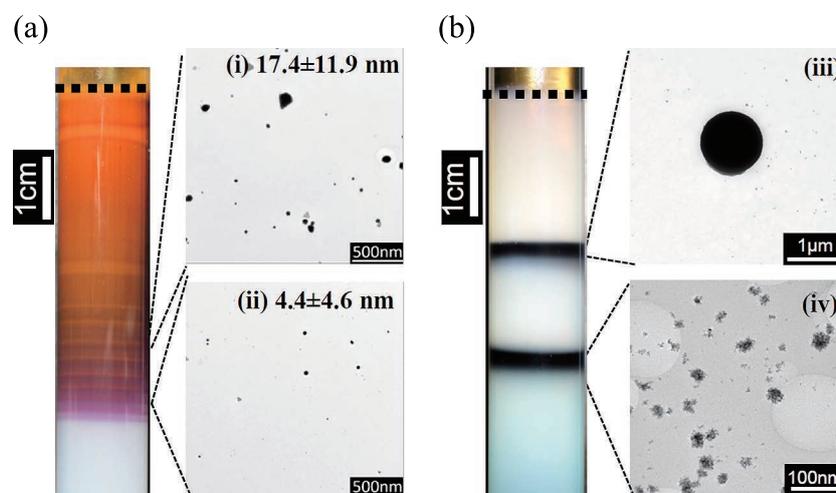


Fig. 3 Snapshots of resultant bands and TEM images of metal nanoparticles formed in agar gels.

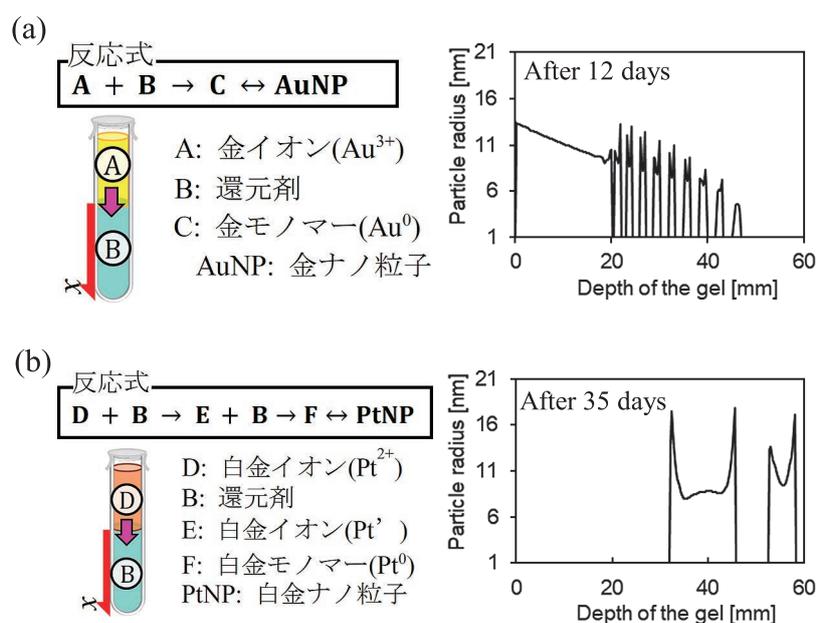


Fig. 4 Calculation Result of our mathematical models in (a) Au and (b) Pt systems.

## 2. 数理モデルの構築

それぞれのモデルにおける計算結果の典型例を図4の右図に示す。金ナノ粒子の場合(図4aの右図)を見ると、粒子がゲル深さ約20 mmまで粒子が連続的に成長していることが確認できるが、それ以降は間隔をあけて飛び飛びに粒子が成長していることがわかる。これより、金ナノ粒子特有の細く、間隔の狭いバンド形成をモデルによって再現できたと考えられる。それに対して、白金ナノ粒子の場合(図4bの右図)を見ると、ゲル深さ約30 mmあたりまでは粒子の析出は全く生じず、それ以降に太いバンドが二本形成していることが確認できる。白金ナノ粒子のモデルにおいて界面付近で粒子の析出が生じないのは、逐次反応によって界面付近に存在する還元剤が欠乏し、界面から遠くなるにつれて白金モノマーが蓄積することが原因だと考えられる。また白金ナノ粒子のバンドが金ナノ粒子に比べて太い原因がゲル中に生成する核の数が少ないからであるということモデル中の核生成数の値を変更することによって確認した。以上のようにモデルの反応式とパラメータを調整することにより、各金属種特有のバンド形成を再現できた。また、双方の

モデルにおいて Gibbs-Thomson 効果を与えず計算を行った場合は、粒子は最後まで単調に成長し、バンド形成は確認できなかったため、バンド形成にはオストワルド熟成が必要不可欠であることがわかった。

本モデルによって実験結果を十分に予測できるようになれば、実験的検討では十日以上の時間を要する本粒子合成法に関して、加速度的に研究が進展することが期待できる。

## 謝辞

本研究成果は、共同研究者である大林 健人氏(当時、同志社大学大学院理工学研究科修士1回生)が精力的に研究を行ってくれた尽力の賜物です。ここに、謝意を表します。

## 参考文献

- [1] 日高 重助, 神谷 秀博, “基礎粉体工学”, 日刊工業新聞社, 2014, pp. 232-269.
- [2] Liesegang R.E., Über einige Eigenschaften von Gallerten, Naturwissenschaftliche Wochenschrift,, 11 (1896) 353-362.
- [3] 並河 英紀, 反応拡散現象に基づいた周期的空間構造の形成(特集 非平衡・非線形現象の工学的応用), 化学工学, 81 (2017) 286-289.

- [4] Nabika H., Sato M., Unoura K., Liesegang patterns engineered by a chemical reaction assisted by complex formation, *Langmuir*, 30 (2014) 5047–5051.  
<https://doi.org/10.1021/la5003786>

## 外部発表成果

### 論文発表

1. 大林 健人, 香山 莉穂, 戸田 美和子, 沖田 (名和) 愛利香, 山本 大吾, 塩井 章久, リーゼガング現象を用いた金ナノ粒子の合成, 粉体工学会誌, 56 (2019) 187–193. Obayashi K., Kayama R., Toda M., Okita E., Yamamoto D., Shioi A., Synthesis of gold nanoparticles with liesegang phenomenon, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 56 (2019) 187–193.  
<https://doi.org/10.4164/sptj.56.187>
2. 山本 大吾, 塩井 章久, ゲル中での反応拡散を用いた微粒子合成プロセス, セラミックス誌, 53 (2018) 786–789. Yamamoto D., Shioi A., Synthesis of particles with reaction diffusion in a gel, *Bulletin of the Ceramic Society of Japan*, 53(11) (2018) 786–789.

### 口頭・ポスター発表

1. 大林 健人, 香山 莉穂, 山本 大吾, 塩井 章久, “リーゼガング現象を用いた金ナノ粒子合成における粒子形成機構の解明”, 2018 年度粉体工学会春期研究発表会 (Kyoto, May, 2018).
2. 大林 健人, “リーゼガング現象を利用した金ナノ粒子合成における粒子形成メカニズムの検討”, 2018 年度第 2 回粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会 (Hiroshima, July, 2018).
3. 大林 健人, 名和 愛利香, 山本 大吾, 塩井 章久, “リーゼガング現象を用いた金属ナノ粒子合成における粒子形成機構の解明”, 化学工学会第 84 年会 (Tokyo, March, 2019).
4. 山本 大吾, “非平衡下で様々な自己組織化・自発運動を行うマイクロシステムに関する研究”, 2019 年度粉体工学会春期研究発表会 (Osaka, Oct., 2019).
5. 大林 健人, 名和 愛利香, 山本 大吾, 塩井 章久, “反応拡散を用いた金属ナノ粒子合成における粒子形成機構の解明”, 化学工学会姫路大会 2019 (Hyogo, Dec., 2019).



17119

超臨界反応場を利用した SnTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の合成Synthesis of SnTiO<sub>3</sub> Nanoparticles Using Supercritical Fluids

研究代表者 Research leader: 横 哲 Akira YOKO

東北大学材料科学高等研究所 助教

Advanced Institute for Material Research, Tohoku University, Assistant Professor

E-mail:akira.yoko.c7@tohoku.ac.jp

## 抄 録

本研究では、チタン酸スズ SnTiO<sub>3</sub> の合成に向けた条件の探索を行った。まず、第一原理計算により、BaTiO<sub>3</sub> および SnTiO<sub>3</sub> の構造を検討した。ナノクラスターモデルを用いてペロブスカイト構造の計算を行い、SnTiO<sub>3</sub> は BaTiO<sub>3</sub> と同様に A サイトイオンが表面でリッチになる構造がより安定であることを明らかにした。また、SnTiO<sub>3</sub> は BaTiO<sub>3</sub> と比較しても、表面エネルギーが小さいことを明らかにし、ナノ粒子化の可能性が示された。ナノ粒子化により、準安定構造の SnTiO<sub>3</sub> が安定化する効果を考慮し、超臨界反応場での合成を検討した。BaTiO<sub>3</sub> がナノ粒子化し、Ba 欠損を多く含む条件を見出し、その条件化でスズを加えて、チタン酸スズの合成を試みた。

## ABSTRACT

First-principles calculations were conducted to study the possibility of the formation of SnTiO<sub>3</sub>. Nanocluster models were used, and BaTiO<sub>3</sub> and SnTiO<sub>3</sub> were studied. SnTiO<sub>3</sub> was stabilized with Sn rich surface similar to the BaTiO<sub>3</sub>. Also, SnTiO<sub>3</sub> has smaller surface energy than that of BaTiO<sub>3</sub>, suggesting the possibility of the formation of nanoparticles of SnTiO<sub>3</sub> and stabilization of the unstable structure with nanometer-size. As a result of nanoparticle synthesis of BaTiO<sub>3</sub>, Ba deficient structure was elucidated. Under the condition, the synthesis of Sn-Ti composite oxide was studied.

## 研究背景と目的

第一原理計算を用いた研究により、ペロブスカイトの A サイトにスズを含む複合酸化物が誘電体材料として高い機能を持つ可能性が明らかになっている (Taib M.F.M. et al, 2013)。このため、チタン酸鉛が使用されている圧電体の代替や、強誘電体のチタン酸バリウムの後継材料として期待されている。しかし、その合成は容

易ではなく、本物質に関する研究は理論計算によるものがほとんどである。

本研究では、チタン酸スズナノ粒子の合成条件を計算化学によって探索し、その合成を検討した。チタン酸スズは、ペロブスカイトの A サイトにスズを含む複合酸化物であり、二価の状態のスズが想定される。四価のスズを B サイトに含むペロブスカイトは多数合成されているが、A サイトに二価のスズを含む複合酸化物

を合成することは容易ではないことが知られている。例えば、固相法でチタン酸スズを合成することは困難であることが知られている (Suzuki S. et al., 2011)。ソルボサーマル法などの溶液法も試されているが、スズを A サイトに含むペロブスカイト型複合酸化物の合成は、A サイトの数パーセントのドーピング、あるいは強誘電性発現しないイルメナイト相の生成などに留まっている (Suzuki S. et al., 2011)。これは、ペロブスカイトの  $\text{SnTiO}_3$  が、準安定的な相であり、また、 $\text{SnO}$  はプロセス下において、 $\text{Sn}$  と  $\text{SnO}_2$  に不均化を起しやすいためという問題があるためであると考えられる。このように、チタン酸スズは、計算科学が予測する有望な物性を持つ材料候補であるもののその合成には成功していない材料の一つである。

本研究では、構造の理論計算を行い、効率的なプロセス条件探索に利用することを検討した。準安定相と考えられるチタン酸スズを合成する戦略として非平衡プロセスを利用することが挙げられる。ナノの領域では、安定相も変化し、これまでバルクでは合成されていない相でも、ナノ領域において見出される可能性が考えられる。そこで本研究では、ターゲット構造が準安定相であることに着目し、超臨界法の非平衡性を利用して、ナノ粒子化による合成を検討した。まず、合成できることが明らかになっている  $\text{BaTiO}_3$  を用いて、ナノ粒子化について検討した。さらに、 $\text{Ba}$  の欠損が多く含まれる非平衡組成の粒子が得られる条件を見出し、その条件化でスズを複合化する検討を行った。

チタン酸スズの合成においては、雰囲気制御によりスズの酸化を防ぐ必要があるが、超臨界流体は気体とも混和するので、酸化還元雰囲気への制御に適した手法である。さらに、超臨界水中で、その場有機修飾を利用することで表面の物性をコントロールし、表面の安定化を引き起こすことで、準安定相の生成が起こる可能性も考えられる。

粒子サイズ効果、酸化還元雰囲気、有機配位子の共存効果などの因子をコントロールし、

$\text{SnTiO}_3$  の生成条件を探索するうえで、本研究では理論計算を用いた。バルクの完全結晶の計算ではなく、目的相が核生成を起こした直後の非常に小さなクラスターを想定して、ナノ粒子の構造の計算を行った。クラスター計算の結果得られる表面構造に関する情報を基に、目的相が核生成を起こすような雰囲気・表面制御条件を検討した。計算結果を基に超臨界法による目的相の合成を試みた。

## 研究 方 法

### 1. 第一原理計算

本研究では、密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算を行った。計算には、平面波基底の VASP コード (Kresse G. and Joubert D., 1999) を用いて計算を行い、ポテンシャル汎関数については、一般化密度勾配近似 (GGA) の範囲内の PBE 汎関数 (Perdew J.P. et al., 1996) を用いた。擬ポテンシャルとして、 $\text{Sn} : 5s^25p^2$ ,  $\text{Ti} : 3p^64s^23d^4$ ,  $\text{O} : 2s^22p^4$  を用いた。平面波のカットオフエネルギーは 500 eV とした。

クラスター計算の場合、原子数は、40 個で計算した。これは、粒子径としては、1 nm 程度に対応する。この際の  $k$  点は  $1 \times 1 \times 1$  メッシュ (Monkhorst-Pack 法) とし、 $\Gamma$  点のみを考慮した計算を行った。

クラスター計算の結果に対して、周期的境界条件を用いて計算したバルクの結晶の結果を参照として、表面エネルギーを算出した。

### 2. 超臨界水熱合成

容積 5 mL のハステロイ製回分式反応器を用いて合成実験を行った。

試薬として水酸化チタン (キシダ化学)、水酸化バリウム (和光純薬)、水酸化カリウム (和光純薬)、シュウ酸スズ (和光純薬) を用いた。 $\text{Ti}$  は、0.05 mol/L で一定とし、 $\text{Sn}$  と  $\text{Ba}$  は合わせて 0.2 mol/L とし、その比を変化させた。 $\text{Sn}$  を用いた場合、陰イオンのシュウ酸イオンと当量の水酸化カリウムを加えた。溶媒として、蒸

留水およびエタノールを用いた。反応は 250°C で行った。

## 研究 成 果

### 1. チタン酸バリウムおよびチタン酸スズのクラスター計算

チタン酸バリウムやチタン酸スズなどのペロブスカイト型複合酸化物は A サイトおよび B サイトの二つのカチオンサイトを持つ。このため、量論組成を考えた場合でも、クラスター表面で、A サイトリッチおよび B サイトリッチなどの組成の差異が現れる。本研究では、このような表面での組成のばらつきを考慮し、それぞれの場合について理論計算を行った。

図 1 および図 2 に、計算によって得られた、A サイトリッチ、B サイトリッチのチタン酸バリウムクラスターの構造を示す。チタン酸バリウムの場合、A サイトリッチの場合が、B サイトリッチの場合と比較して安定であることが明らかになった。それぞれの場合の表面エネルギーは、 $1.01 \text{ J m}^{-2}$ 、 $1.36 \text{ J m}^{-2}$ であった。さらに陰溶媒モデルを用いて、400°C、30 MPa の水に相当する比誘電率 5.9 の媒体中での表面エネルギーは、B サイトリッチの場合に  $1.36 \text{ J m}^{-2}$  から  $1.10 \text{ J m}^{-2}$  へと低下した。真空中と比較し、誘電性を持つ溶媒中では、界面エネルギーが減少することで、粒子径が減少することが考えら

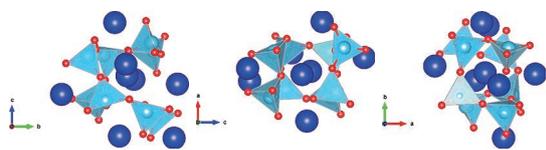


Fig. 1 Structure of A-site (Ba) surface rich BaTiO<sub>3</sub> cluster.

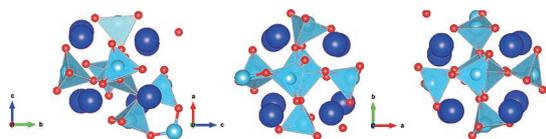


Fig. 2 Structure of B-site (Ti) surface rich BaTiO<sub>3</sub> cluster.

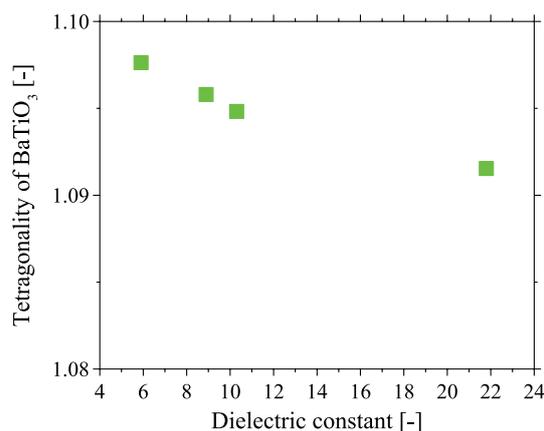


Fig. 3 Tetragonality of BaTiO<sub>3</sub> cluster depending on the dielectric constant of a solvent.

れる。また、図 3 に示すように、チタン酸バリウムの構造は、誘電場において、比誘電率が小さくなるにつれて、より正方晶に近づく傾向を示すことが明らかとなった。チタン酸バリウムの水熱反応において水密度が大きい場合に立方晶が生成し、水密度が小さい条件で正方晶が生成することが報告されており (Hakuta Y. et al., 2005)、合成場の誘電率も構造決定の重要な因子であることが示唆される。

同様の計算をチタン酸スズについても行った。図 4 および図 5 に、第一原理計算によって得られた A サイトリッチおよび、B サイトリッチのチタン酸スズのクラスター構造を示す。

チタン酸スズの場合、表面エネルギーは、A

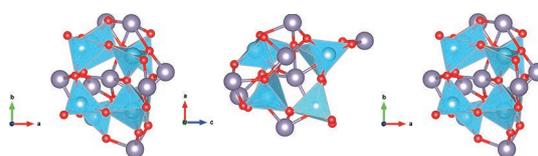


Fig. 4 Structure of A-site (Sn) surface rich SnTiO<sub>3</sub> cluster.

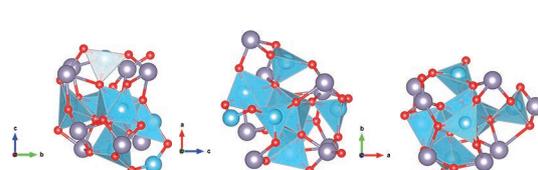


Fig. 5 Structure of B-site (Ti) surface rich SnTiO<sub>3</sub> cluster.

サイトリッチの場合  $0.35 \text{ J m}^{-2}$ , B サイトリッチの場合  $0.56 \text{ J m}^{-2}$  であった。チタン酸バリウムと同様に, A サイトリッチ表面が真空中では安定であることが明らかとなった。チタン酸バリウムと比較しても, 低い表面エネルギーであることから, 核生成において複合酸化物相の生成が不利になることは考えにくく, 微粒子化による  $\text{SnTiO}_3$  相の生成の可能性が示唆された。このため, 微細な粒子を合成することで準安定な  $\text{SnTiO}_3$  相が得られる可能性を検討した。次節で合成について述べる。

## 2. 超臨界水熱合成

まず, チタン酸バリウムの水熱合成を検討した。水のみを溶媒として用いたところ, チタン酸バリウムの生成とともに粒子径が  $20 \text{ nm}$  程度まで大きくなる現象が見られた。これに対してエタノールと水の混合溶媒を用いた場合には, 粒子径の増大が抑えられ,  $10 \text{ nm}$  程度に制御して合成することが可能であった。

合成したチタン酸バリウムの組成について調べたところ, バリウムの格子欠損が確認された。これまでにジルコネート系のペロブスカイトで明らかにされているように, 初期の段階で A サイトに格子欠損を多く含んでおり, その後, 反応とともに格子欠損が A サイトイオンの取り込みによって減少していくメカニズム (Yoko A. et al., 2014) が考えられる。水・エタノール混合系ではカチオンの Ba の取り込みの速度が遅く, 分オーダーに及ぶことも明らかになった。このため, 水・エタノール混合系では, 回分式反応器を用いて, スズ存在下でペロブスカイトの合成を行うことでスズの取り込みが起こる可能性が示唆された。また,  $250^\circ\text{C}$  という低温ではスズの価数変化が起こりにくく, エタノールも還元剤となりうるため, 二価のスズの取り込みに有利であると考えた。

バリウムおよびスズの比を変えて, チタンとの複合酸化物合成を試みた。図 6 に生成物の XRD 結果を示す。バリウムのみの場合, 複合酸化物相  $\text{BaTiO}_3$  の生成が確認された。一方で,

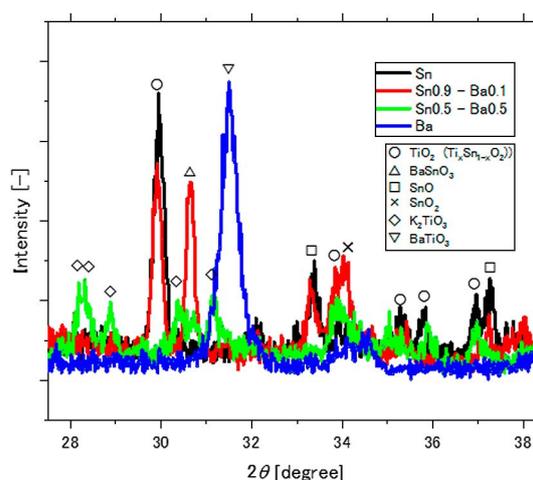


Fig. 6 XRD patterns of synthesized Ba-Sn-Ti oxide particles with different ratio of starting materials.

Sn の量を増やすと  $\text{TiO}_2$  が主相となり,  $\text{SnO}$  も見られた。Sn の  $\text{TiO}_2$  中へのドーピングの可能性は考えられるが,  $\text{SnTiO}_3$  相については確認されなかった。

本研究では, 理論計算に基づく準安定物質合成の検討を行った。今後は, 反応雰囲気中での表面/クラスターの計算により, 準安定相が選択的に得られる条件を見出すことが有用である。

## 参考文献

- Hakuta Y., Ura H., Hayashi H., Arai K., Effect of water density on polymorph of  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles synthesized under sub and supercritical water conditions, *Materials Letters*, 59 (2005) 1387-1390.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.11.063>
- Kresse G., Joubert D., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 59 (1999) 1758-1775.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized gradient approximation made simple, *Phys Rev Lett*, 77(18) (1996) 3865-3868.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Suzuki S., Honda A., Higai S., Ando A., Wada N., Takagi H., Effects of lattice constant and sintering atmosphere on substitution of  $\text{Sn}^{2+}$  ions at Ba site in  $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$  perovskites: Experimental and theoretical studies, *Japanese Journal of Applied Physics*, 50 (2011) 09NC11(7pp). <https://doi.org/10.1143/jjap.50.09nc11>

Taib M.F.M., Yaakob M.K., Hassan O.H., Chandra A., Arof A.K., Yahya M.Z.A., First principles calculation on structural and lattice dynamic of SnTiO<sub>3</sub> and SnZrO<sub>3</sub>, *Ceramics International*, 39 (2013) S297-300.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.081>

Yoko A., Akizuki M., Oshima Y., Formation mechanism of barium zirconate nanoparticles under supercritical hydrothermal synthesis, *Journal of Nanoparticle Research* 16(4) (2014) 2330.  
<https://doi.org/10.1007/s11051-014-2330-5>

## 外部発表成果

### 論文発表

1. Yoko A., Umezawa N., Ohno T., Oshima Y., Impact of surface energy on the formation of composite metal oxide nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122 (2018) 24350-24358.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06149>

### 口頭・ポスター発表

1. Yoko A., Oshima Y., Adschiri T., "XAFS Study for Formation Mechanism of Nanoparticles in Supercritical Water", The 12th International

Symposium on Supercritical Fluids (ISSF 2018), ANTIBES-JUAN-LES-PINS (France, April 22-25, 2018).

2. Yoko A., Adschiri T., "Nucleation Study with First-Principles Calculation", The 6th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference (ISHA2018) (Sendai, Aug. 9-11, 2018). <<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/general/event/ISHA2018/>>
3. 横 哲, 梅澤直人, 大野隆央, 大島義人, 阿尻雅文 "Supercritical Hydrothermal Synthesis of Composite Metal Oxide Nanoparticles and Theoretical Insight into the Nanostructure and Formation Mechanism" 第57回セラミックス基礎科学討論会国際セッション (Sendai, Jan. 16-17, 2019). <<http://www.ceramic.or.jp/bkiso/>>



17120

## EPD 法によるマイクロ基材へのナノスケール被覆層の形成

### Formation of Nano-scale Coating on Micro-scale Substrate by EPD Method



研究代表者 Research leader: 吉田 克己 Katsumi YOSHIDA

東京工業大学 科学技術創成研究院 先端原子力研究所 准教授  
Laboratory for Advanced Nuclear Energy, Institute of Innovative Research,  
Tokyo Institute of Technology, Associate Professor  
E-mail: k-yoshida@lane.iir.titech.ac.jp

#### 抄 録

炭化ケイ素 (SiC) やアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) をベースとしたセラミックス基繊維強化複合材料は、次世代高信頼性耐熱材料として、航空宇宙分野や環境・エネルギー分野での適用が期待されている。セラミックス基繊維強化複合材料において繊維/マトリックス界面は、優れた機械的特性を発現するために、極めて重要な役割を担っており、直径 10 μm 程度のセラミックス繊維表面に、数十～数百 nm の最適な界面層を形成し、界面制御することが重要である。本研究では、電気泳動堆積 (EPD) 法を用いたセラミックス繊維表面 (マイクロ基材) への数十～数百 nm のナノスケール被覆層 (界面層) の革新的形成プロセスの構築を目的とし、EPD 法による導電性 SiC 繊維及び低導電性 SiC 繊維表面へのカーボン被覆層及び六方晶窒化ホウ素被覆層の形成プロセスについて検討した。

#### ABSTRACT

Ceramic-based fiber reinforced composites based on silicon carbide (SiC) and alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) have been expected to be applied in the aerospace, environment and energy fields as next-generation highly reliable heat-resistant materials. The fiber/matrix interface in ceramic-based fiber reinforced composites plays an important role to develop excellent mechanical properties, and it is important to form optimal interface layers in the composites and to control the interface. The aim of this study is to develop the novel formation process of nano-scale coating layer (interfacial layer) with the thickness of several tens to several hundreds of nanometers on the surface of ceramic fibers (micro-scale substrate) by electrophoretic deposition (EPD) method, and the formation process of carbon coating layer and hexagonal boron nitride coating layer on the conductive and low-conductive SiC fibers by EPD was studied.



## 研究背景と目的

炭化ケイ素 (SiC) やアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) をベースとしたセラミックス基繊維強化複合材料は、次世代高信頼性耐熱材料として航空宇宙分野や環境・エネルギー分野での適用が期待されている<sup>[1]-[5]</sup>。セラミックス基繊維強化複合材料において繊維/マトリックス界面は、優れた機械的特性を発現するために、極めて重要な役割を担っており、直径 10  $\mu\text{m}$  程度のセラミックス繊維表面に、数十～数百 nm の最適な界面層を形成し、界面制御することが重要である。現在、SiC 系繊維強化複合材料ではカーボンまたは窒化ホウ素<sup>[6],[7]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  系繊維強化複合材料ではリン酸ランタン<sup>[8],[9]</sup>が界面層として用いられている。これらの界面層は主として気相法や液相法により形成されているが、これらの手法は界面層の形成・析出速度が遅いため製造に長時間を有する、装置が複雑、製造コストが高い、原料収率が低い、原料の取扱が難しい、製造中に有害なガスを排出するため環境負荷が大きい等の問題があった。国内外において、界面層の形成に関しては従来法に代わる新規プロセスに関する研究は行われていない。

本研究グループでは、電気泳動堆積 (EPD) 法に注目し、EPD 法によるセラミックス基繊維強化複合材料の新規界面層形成プロセスを検討し、本手法の有効性を世界に先駆けて明らかにしている<sup>[10]-[16]</sup>。EPD 法を用いる場合、非導電性または低導電性セラミックス繊維への適用が難しいこと、直径 10  $\mu\text{m}$  程度のマイクロ基材であるセラミックス繊維表面への数十～数百 nm のナノスケール被覆層を均一に形成することが難しい等、克服すべき課題は多い。

本研究では、EPD 法を用いた直径 10  $\mu\text{m}$  程度の微細なセラミックス繊維表面(マイクロ基材)への数十～数百 nm のナノスケール被覆層(界面層)の革新的形成プロセスの構築を目的とし、EPD 法による導電性 SiC 繊維(結晶質 SiC 繊維)及び低導電性 SiC 繊維(アモルファス SiC 繊維)表面へのカーボン被覆層の形成プロセスについ

て検討した。また、カーボンよりも耐酸化性に優れる六方晶窒化ホウ素 (h-BN) について、EPD 法による SiC 繊維表面への被覆層形成プロセスについて検討した。

## 研究方法

### 1. EPD 法による導電性 SiC 繊維(結晶質 SiC 繊維)表面へのカーボン被覆層の形成

結晶質 SiC 繊維 (Tyranno SA, 繊維径 10  $\mu\text{m}$ , 宇部興産製) を図 1 に示すようにテフロン製のジグに一次元方向に配列させ、固定した。ジグに固定した 1 次元 SiC 繊維プリフォームを温水に浸漬し、繊維表面のサイジング剤を除去した後、銀ペーストを繊維上部に塗布した。市販のコロイドグラファイト懸濁液を用いて濃度が 0.1, 0.2, 0.3 wt% となるようにコロイドグラファイト懸濁液(溶媒:純水)を調製した。このグラファイト懸濁液の pH が 10 となるように *n*-ブチルアミンを少量添加した。図 2 に示すように 1 次元 SiC 繊維プリフォームとカーボン板をそれぞれ陽極及び陰極とし、調製したグラファイト懸濁液に浸漬し、EPD により繊維表面にカーボンを被覆した。EPD 電圧及び EPD 時間はそれぞれ 3 V/cm 及び 1 時間とした。EPD 後、繊維プリフォームを 120°C で乾燥した。



Fig. 1 Appearance of unidirectional SiC fiber preform.

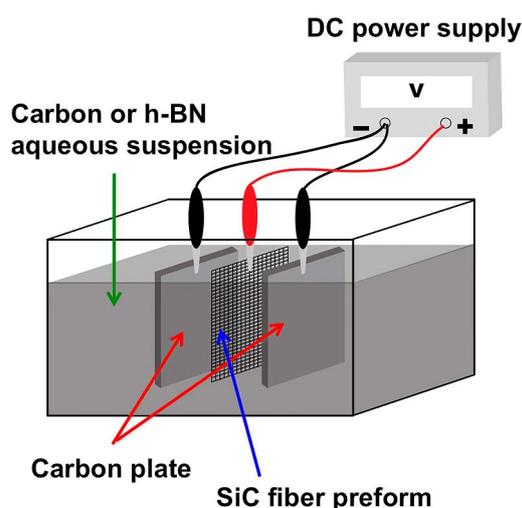


Fig. 2 Schematic illustration of EPD apparatus.

## 2. EPD 法による低導電性 SiC 繊維（アモルファス SiC 繊維）表面へのカーボン被覆層の形成

本研究では、低導電性 SiC 繊維表面に導電性ポリマー（ポリピロール；Ppy）を被覆することにより導電性を付与し、EPD 法によりカーボン界面層を形成するプロセスを検討した。蒸留水に酸化剤を 0.01 M となるように溶解し、次にドーパ剤を 0.01 M となるように溶解した。その後、テフロン製のジグにアモルファス SiC 繊維（Tyranno ZMI, 繊維径 10  $\mu\text{m}$ , 宇部興産製）を一次元方向に配列・固定することで作製した 1 方向繊維プリフォームを、酸化剤及びドーパ剤を含む水溶液に浸漬した。浸漬後、ピロールを 0.01 M となるように滴下し、繊維表面においてピロールの重合を開始させた。重合温度は 0 $^{\circ}\text{C}$ 、重合時間は 18 時間とした。その後、繊維プリフォームを乾燥した。得られた Ppy 被覆アモルファス SiC 繊維の抵抗値測定及び SEM による断面観察を行った。

研究方法と同様に、市販のコロイドグラファイト粒子懸濁液を純水に加え、0.3 wt% カーボン懸濁液を調製した。*n*-ブチルアミンを少量添加することで懸濁液の pH を 10 ~ 10.3 に調整し、Ppy 被覆なし、または Ppy 被覆アモルファス SiC 繊維プリフォームをコロイドグラファイト

ト懸濁液に浸漬し、1次元 SiC 繊維プリフォームを陽極、カーボン板を陰極とし、EPD により繊維表面にカーボンを被覆した。EPD を行った。EPD 電圧は 3 V/cm または 5 V/cm、EPD 時間は 1 時間とした。EPD 後、繊維プリフォームを 120 $^{\circ}\text{C}$  で乾燥した。

## 3. EPD 法による導電性 SiC 繊維（結晶質 SiC 繊維）表面への六方晶窒化ホウ素（h-BN）被覆層の形成

結晶質 SiC 繊維（Tyranno SA, 繊維径 10  $\mu\text{m}$ , 宇部興産製）をテフロン製のジグに一次元方向に配列させ、固定した。ジグに固定した 1次元 SiC 繊維プリフォームを温水に浸漬し、繊維表面のサイジング剤を除去した後、銀ペーストを繊維上部に塗布した。h-BN 粉末（平均粒径 <0.05  $\mu\text{m}$ ）の水系懸濁液を用いて濃度が 0.3 wt% となるように h-BN 懸濁液（溶媒：純水）を調製した。懸濁液中の h-BN 粒子は凝集しているため、直径 0.5 mm のジルコニアボールを用いた自転公転ミキサー（2000 rpm）により、10 分間解砕することで分散状態の良好な h-BN 懸濁液を得た。この h-BN 懸濁液の pH が 10 となるように *n*-ブチルアミンを少量添加した。1次元 SiC 繊維プリフォームとカーボン板をそれぞれ陽極及び陰極とし、調製した h-BN 懸濁液に浸漬し、EPD により繊維表面に h-BN を被覆した。EPD 電圧及び EPD 時間はそれぞれ 4.1 V/cm 及び 1 時間とした。EPD 後、繊維プリフォームを 120 $^{\circ}\text{C}$  で乾燥した。

また、平均粒径 2.1  $\mu\text{m}$  の板状 h-BN 粒子の 10 wt% 水系懸濁液を調製した後、超音波ホモジナイザーによる解砕及び解砕後の遠心分離を行うことにより、平均粒径の異なる 2 種類の h-BN 水系懸濁液（平均粒径 0.3  $\mu\text{m}$  及び 1.3  $\mu\text{m}$ ）を調製した。h-BN 濃度は 1 wt% とし、硝酸を添加することで pH が 4 となるように調製した。1次元 SiC 繊維プリフォームとカーボン板をそれぞれ陰極及び陽極とし、調製した h-BN 懸濁液に浸漬し、EPD により繊維表面に h-BN を被覆した。EPD 電圧及び EPD 時間はそれぞれ

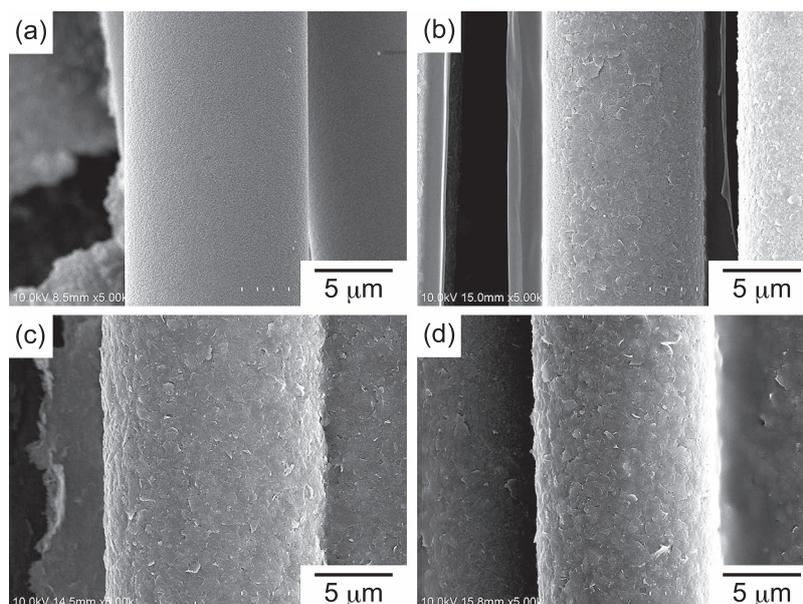


Fig. 3 SEM micrographs of the surface of (a) as-received SiC fiber and carbon-coated SiC fiber by EPD using (b) 0.1 wt%, (c) 0.2 wt% and (d) 0.3 wt% colloidal graphite suspension.

5 V/cm 及び 1 時間とした。

## 研究 成 果

### 1. 導電性 SiC 繊維（結晶質 SiC 繊維）表面へのカーボン被覆層

図 3 にコロイドグラファイト水系懸濁液濃度 0.1, 0.2, 0.3 wt% の条件で EPD を行った導電性 SiC 繊維表面の SEM 写真を示す。比較のため、EPD を行っていない導電性 SiC 繊維表面の SEM 写真も示す。導電性 SiC 繊維は結晶質繊維のため、微細な SiC 粒子から成る繊維であり、EPD を行っていない導電性 SiC 繊維表面には極めて微細な凹凸が見られるが平滑である。EPD を行った導電性 SiC 繊維表面では、鱗片状のグラファイト粒子が繊維表面を均一かつ緻密に覆っていることがわかる。また、コロイドグラファイト水系懸濁液濃度が高くなるにしたがってカーボン被覆層の厚さも厚くなり、コロイドグラファイト懸濁液濃度が 0.1, 0.2, 0.3 wt% の場合、カーボン被覆層の平均厚さはそれぞれ 40 nm, 70 nm 及び 160 nm であった。

### 2. 低導電性 SiC 繊維（アモルファス SiC 繊維）表面へのカーボン被覆層

Ppy 被覆していないアモルファス SiC 繊維の抵抗率は  $11 \Omega\text{cm}$ 、Ppy 被覆したアモルファス SiC 繊維の抵抗率は  $0.08 \sim 0.09 \Omega\text{cm}$  であり、Ppy 被覆により繊維表面の導電性は大幅に向上した。Ppy 被覆アモルファス SiC 繊維断面の SEM 観察の結果から、Ppy は繊維表面に均一に被覆されており、Ppy 被覆層の膜厚はおよそ 200 nm であった（図 4）。EPD 法により繊維表面に被覆層を被覆した後、被覆層と繊維との間

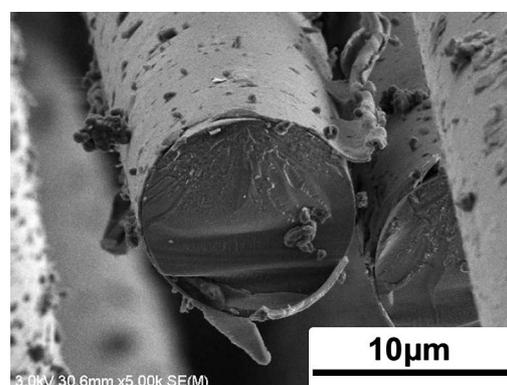


Fig. 4 SEM micrograph of Ppy-coated SiC fibers.

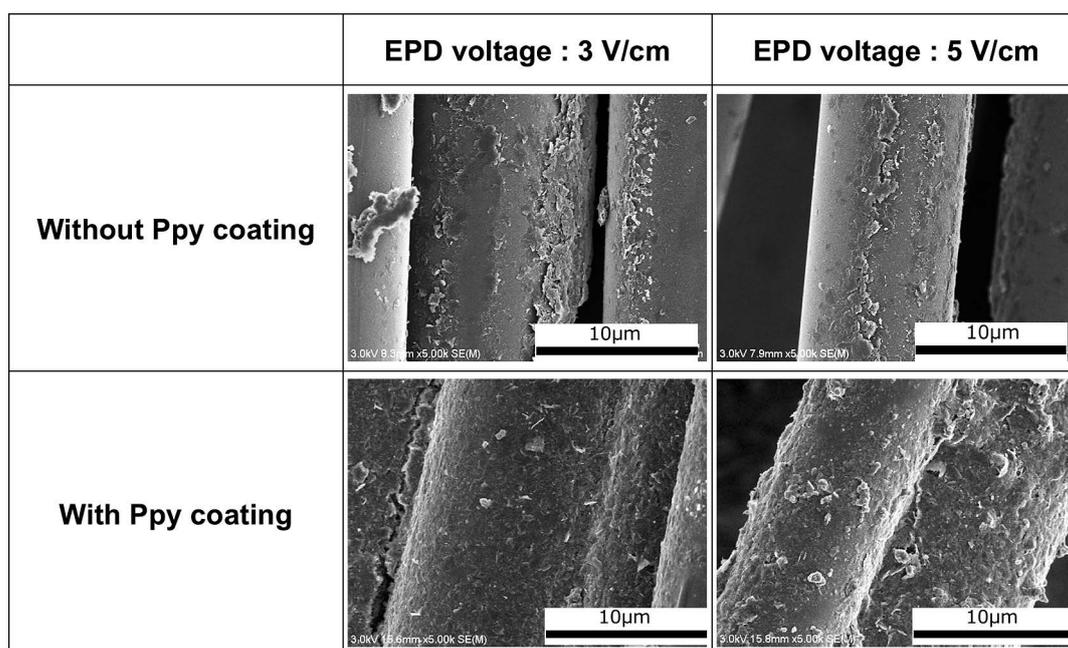


Fig. 5 SEM micrographs of carbon-coated SiC fibers by EPD.

に存在する Ppy 層は不要な層となるため除去が必要である。そのため、熱処理による Ppy の分解・消失挙動を TG-DTA (Ar 雰囲気中, 室温 $\sim$ 900 $^{\circ}$ C, 昇温速度 5 $^{\circ}$ C/min,) により評価した。その結果, 200 $^{\circ}$ C から 500 $^{\circ}$ C の間で著しい重量減少が見られた。Ppy 被覆していないアモルファス SiC 繊維ではこのような重量減少は見られないことから, 繊維表面に被覆した Ppy 層は 500 $^{\circ}$ C で燃焼消失することがわかった。

図 5 に EPD 後の各繊維表面の SEM 写真を示す。Ppy 被覆をしてないアモルファス SiC 繊維に EPD によるカーボン被覆を行った場合, 繊維表面にはわずかにカーボン粒子が堆積しているものの, 部分的な被覆となり, 均一で十分な厚さのカーボン被覆層は形成できなかった。一方, Ppy 被覆したアモルファス SiC 繊維に EPD によるカーボン被覆しており, 十分な厚さのカーボン被覆層が形成していることがわかった。SEM 観察の結果から, カーボン被覆層厚さは 100 nm  $\sim$  200 nm であった。以上の結果から, Ppy 被覆により低導電性のアモルファス SiC 繊維表面の導電性が向上し, EPD 法により十分な厚さのカーボン被覆層を繊維表面に均一に形

成することが可能であることを明らかにした。

### 3. 導電性 SiC 繊維 (結晶質 SiC 繊維) 表面への h-BN 被覆層

図 6 に EPD 法により h-BN 被覆層を形成した結晶性 SiC 繊維表面の SEM 写真を示す。1 次元繊維プリフォームの繊維束の表面側に存在する繊維表面だけではなく, 繊維束内部に存在する繊維表面にも十分な厚さの均一で緻密な h-BN 被覆層が形成されていた。SEM 観察の結果から, h-BN 被覆層の厚さは 50 nm  $\sim$  200 nm であった。

以上の結果から, 懸濁液濃度 0.3 wt%, EPD 電圧 4.1 V/cm, EPD 時間 60 分の条件で EPD を行うことにより, 1 次元繊維プリフォームの繊維束表面部分及び内部の繊維においても十分な厚さの均一で緻密な h-BN 被覆層を繊維表面に形成することが可能であることを明らかにした。

次に, 平均粒径の異なる 2 種類の h-BN 水系懸濁液 (平均粒径 0.3  $\mu$ m 及び 1.3  $\mu$ m) を用いて EPD により繊維表面への h-BN 被覆層の形成を試みた。図 7 に EPD 法により h-BN 被覆層を形成した結晶性 SiC 繊維表面の SEM 写真

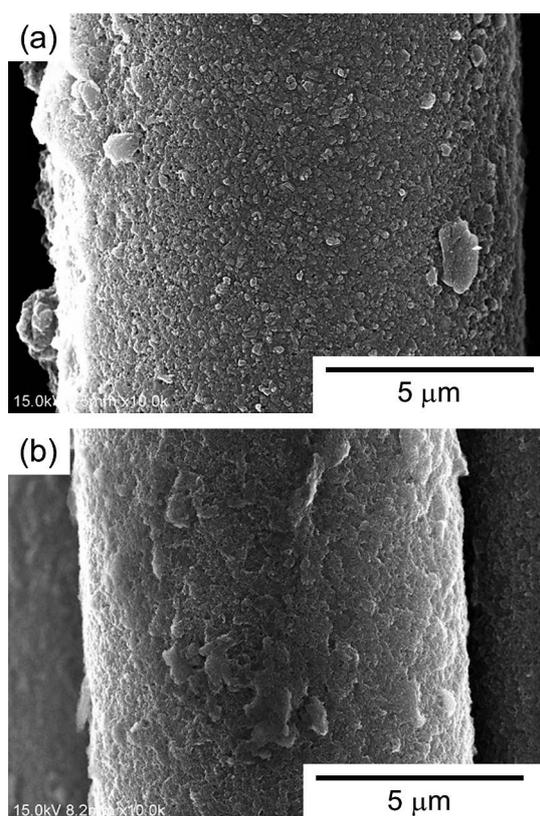


Fig. 6 SEM micrographs of h-BN coated SiC fibers by EPD (a) Surface and (b) inside of fiber bundles.

を示す。どちらの条件においても繊維表面に十分な厚さの均一な h-BN 被覆層が形成されていた。また、粒径の小さな h-BN 粒子を用いた場合、h-BN 被覆層の膜厚はおよそ 100 nm であり、粒径の大きな h-BN 粒子を用いた場合には、h-BN 被覆層の膜厚はおよそ 400 nm であった。

以上の結果から、粒径の異なる h-BN 粒子を用いることで、EPD 法により膜厚の異なる h-BN 被覆層の形成が可能であることを明らかにした。

#### 参考文献

- [1] Beesley C.P., The application of CMCs in high integrity gas turbine engines, *Key Engineering Materials*, 127–131 (1996) 165–176.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.127-131.165>
- [2] Deck C.P., Khalifa H.E., Sammulu B., Hilsabeck T., Back C.A., Fabrication of SiC–SiC composites for fuel cladding in advanced reactor designs, *Progress in Nuclear Energy*, 57 (2012) 38–45.

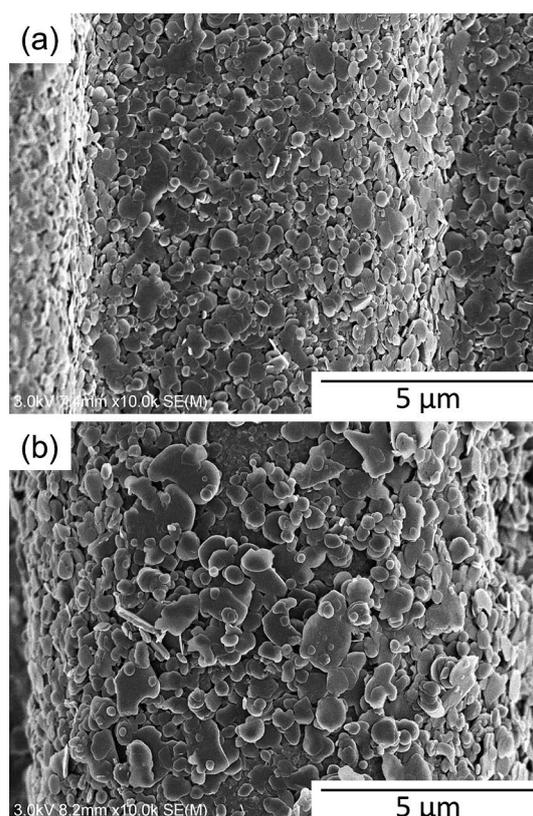


Fig. 7 SEM micrographs of h-BN coated SiC fibers by EPD using (a) fine (0.3 μm) and (b) coarse (1.3 μm) h-BN powders.

- [3] Giancarli L., Aiello G., Caso A., Gasse A., Le Marois G., Poitevin Y., Salavy J.F., Szczepanski J., R&D issues for SiCf/SiC composites structural material in fusion power reactor blankets, *Fusion Engineering and Design*, 48 (2000) 509–520.  
[https://doi.org/10.1016/S0920-3796\(00\)00150-2](https://doi.org/10.1016/S0920-3796(00)00150-2)
- [4] Kaya H., The application of ceramic-matrix composites to the automotive ceramic gas turbine, *Composites Science and Technology*, 59 (1999) 861–872.  
[https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(99\)00016-0](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(99)00016-0)
- [5] 小笠原俊夫, SiC 系セラミックス複合材料とその核融合炉応用研究の動向 6. 航空宇宙分野における SiC 系セラミックス複合材料開発, *プラズマ・核融合学会誌*, 80 (2004) 36–41.  
<https://doi.org/10.1585/jspf.80.36>
- [6] Kagawa Y., Two approaches for interface design of continuous fiber ceramic matrix composites, *Ceramic Transactions(USA)*, 99 (1998) 179–185.
- [7] Saeki A., Takeda M., Yokoyama A., Yoshida T., Properties of CVD BN-coated Hi-Nicalon fiber reinforced SiC/SiC composite, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 21 (2000)

- 363–370. <https://doi.org/10.1002/9780470294628.ch42>
- [8] Morgan P.E.D., Marshall D.B., Functional interfaces for oxide/oxide composites, *Materials Science and Engineering: A*, 162 (1993) 15–25. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(90\)90026-Y](https://doi.org/10.1016/0921-5093(90)90026-Y)
- [9] Morgan P.E.D., Marshall D.B., Housley R.M., High-temperature stability of monazite-alumina composites, *Materials Science and Engineering: A*, 195 (1995) 215–222. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)06521-7](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)06521-7)
- [10] Yoshida K., Matsumoto H., Imai M., Hashimoto K., Toda Y., Yano T., Fabrication of two dimensional silicon carbide fiber-reinforced silicon carbide composite by electrophoretic deposition and hot-pressing, *Key Engineering Materials*, 352 (2007) 77–80. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.352.77>
- [11] Yoshida K., Matsukawa K., Yano T., Microstructure and mechanical properties of silicon carbide fiber-reinforced silicon carbide composite fabricated by electrophoretic deposition and hot-pressing, *Journal of Nuclear Materials*, 386–388 (2009) 643–646. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.314>
- [12] Yoshida K., Matsukawa K., Imai M., Yano T., Formation of carbon coating on SiC fiber for two-dimensional SiC<sub>f</sub>/SiC composites by electrophoretic deposition, *Materials Science and Engineering: B*, 161 (2009) 188–192. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.11.032>
- [13] Yoshida K., Development of silicon carbide fiber-reinforced silicon carbide matrix composites with high performance based on interfacial and microstructure control, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 118 (2010) 82–90. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.82>
- [14] Yoshida K., Aoyagi Y., Akimoto H., Yano T., Kotani M., Ogasawara T., Interfacial control of uni-directional SiC<sub>f</sub>/SiC composites based on electrophoretic deposition and their mechanical properties, *Composites Science and Technology*, 72 (2012) 1665–1670. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.07.004>
- [15] Yoshida K., Akimoto H., Yamauchi A., Yano T., Kotani M., Ogasawara T., Interface formation of unidirectional SiC<sub>f</sub>/SiC composites by electrophoretic deposition method, *Key Engineering Materials*, 617 (2014) 213–216. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.617.213>
- [16] Yoshida K., Chapter 18- Application of electrophoretic deposition for interfacial control of high-performance SiC fiber-reinforced SiC matrix (SiC<sub>f</sub>/SiC) composites, in: Low I.M., Sakka Y., Hu C.F. (Eds.), *MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments*, IGI-Global, Hershey, PA, USA, 2013, pp. 533–552, ISBN: 1466651253. <https://doi.org/10.4018/978-1-4666-5125-8.ch068>

## 外部発表成果

### 口頭・ポスター発表

- Yoshida K., Akimoto H., Kikuhara T., Ajito T., Shirata R., Yano T., Kotani M., Aoki T., Ogasawara T., “Mechanical Properties of SiC Fiber-Reinforced SiC Composites with Carbon Interphase Formed by Electrophoretic Deposition Method,” *International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2018 (ISIEM 2018)* (Ghent, Belgium, June 20, 2018) COM-IL1 (Invited).
- 吉田 克己, 味戸 貴志, 白田 稜, グバレビッチ アンナ, 矢野 豊彦, 小谷 政規, “電気泳動堆積法による SiC 繊維表面への炭素及び窒化ホウ素層被覆プロセスの開発”, 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム (Nagoya, Sept.5, 2018) 1D19.
- Yoshida K., Kasakura M., Shirata R., Ajito T., Yano T., Kotani M., “Mechanical Properties of SiC<sub>f</sub>/SiC Composites with BN Interphase Formed by Electrophoretic Deposition”, 10<sup>th</sup> *International Conference on High Temperature Ceramic-Matrix Composites (HT-CMC10)* (Bordeaux, France, Sept. 23, 2019).
- Kasakura M., Yoshida K., Kotani M., “Formation of BN Interphase for SiC<sub>f</sub>/SiC Composites Using Flaked BN Suspension by Electrophoretic Deposition Method”, 10<sup>th</sup> *International Conference on High Temperature Ceramic-Matrix Composites (HT-CMC10)* (Bordeaux, France, Sept. 25, 2019).



17121

多孔性錯体微粒子の  
マルチスケール集積プロセスの開発Self-assembly of Metal-organic Framework Particles  
into Hierarchical Porous Structures

研究代表者 Research leader: 渡邊 哲 Satoshi WATANABE

京都大学大学院工学研究科 准教授

Graduate School of Engineering, Kyoto University, Associate Professor

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

## 抄 録

本研究では、金属有機構造体（Metal-Organic Framework; MOF）の吸着材としての実用展開を見据えて、球状集合体への自己集積プロセスの構築と得られた集合体の構造と吸着特性の評価を試みた。メタノールと水の混合溶媒に分散させた MOF 粒子を、マイクロ流路内でフッ素系油と合流させることで、連続的に懸濁液滴を形成・乾燥させることで、MOF 粒子の集合体を作製した。集積過程においては、混合溶媒の体積比が 1 : 1 のとき液滴の安定性と MOF 粒子の分散安定性が両立し、球状集積体が見出された。集積体は、空隙率がおおよそ 0.3 程度と最密充填に近い構造を形成していた。集積体の吸着量は粉体の場合よりも小さくなったが、それらを充填した場合の吸着速度は、集積体の方が大きいことを見出した。

## ABSTRACT

The present study focused on the self-assembly of porous metal-organic framework (MOF) particles into spherical superstructures and characterization of structural and adsorption properties of fabricated superstructures, aiming at practical applications of MOFs in separation processes. Self-assembly was conducted by mixing MOF particles dispersed in MeOH-water mixture with fluorinated oil to make suspension droplets, followed by the drying. Spherical superstructures formed at a MeOH-water mixture volume ratio of 1 : 1 possibly because both the droplet and dispersion stabilities are enhanced. Porosity of superstructures was approximately 0.3, indicating that the structure is close to the close-packed one. Adsorbed amount in superstructures was less than in MOF powder, although the adsorption rate is larger for a superstructure-packed bed than powder-packed one because gaps between superstructures act as meso/macro pores to promote mass transfer.

## 研究背景と目的

金属有機構造体 (Metal-Organic Framework; MOF) は金属イオンと有機配位子が自己集合的に組み上がってできる多孔性の分子結晶である。MOF は構成分子である金属イオンや有機配位子の組み合わせに応じて吸着特性が多様に変化するため、ガス貯蔵、ガス分離材および触媒などへの応用が期待されている。さらに、Soft MOF と呼ばれる構造に柔軟性を有する特定の MOF 種は、その柔軟性ゆえに分子吸着に誘起される興味深い構造転移挙動を示す。ゲート吸着と呼ばれるこの現象では、低圧では Soft MOF の細孔サイズが小さいため分子を吸着しないが、ある圧力において構造が転移し、細孔サイズが大きくなることで、吸着量がステップ状に増加する。ステップ状の吸着量変化は小さい圧力差で大きな吸着量差を得られるため、PSA (Pressure Swing Adsorption) などの分離プロセスに適している。ここで重要になるのが、構造転移を示す圧力、いわゆるゲート吸着圧の制御である。これまで、金属イオンや有機配位子を変えることでゲート吸着圧を制御しようとする試みが多くなされてきている。その一方で、近年、ゲート吸着圧が Soft MOF の粒子サイズによって変化することが報告されたことで、Soft MOF のナノ粒子化の研究も盛んになってきている (Sakata Y. et al., 2013)。しかし、Soft MOF をナノ粒子化するというアプローチは、吸着特性を高めるために粒子サイズを小さくすると、粉体としてのハンドリングは難しくなり、実用から遠ざかるというジレンマを内包している。さらに、吸着材として用いるためには、数 mm のペレット状に造粒する必要があるが、ナノサイズ粒子をそのままペレット化すると圧力損失が大きくなり、ペレット内部まで気体が拡散できず、分離機能は大きく低下してしまうという問題も生じる。

この問題を解決するために本研究では、MOF 粒子が最密に充填された球状の集積構造に着目する。ナノサイズ粒子をミクロンスケールの集

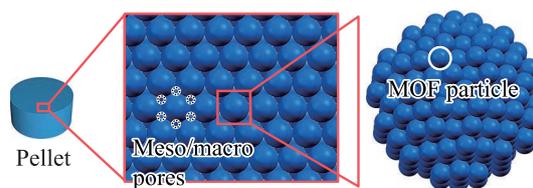


Fig. 1 Hierarchical porous structure.

積体に組み上げることで、まず粉体としてのハンドリング性を向上させる。さらに、この集積体をユニットとしてペレット状に成形することで、集積体同士の間隙が規則的なメソ/マクロ孔の役割を果たし、ペレット内部への物質移動が促進されることが期待される (図 1)。そこで本研究では、Soft MOF 粒子をミクロンスケールの集合体へと組み上げる自己集積プロセスの構築を試みた。その上で、得られた球状集積体の吸着特性評価を行った。

## 研究方法

### 1. Soft MOF 粒子 (ZIF-8) の合成

対象とする Soft MOF には、亜鉛イオンを有機配位子である 2-メチルイミダゾール (2-MeIM) が架橋したソーダライト型の結晶構造を有する Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) を採用した。ZIF-8 粒子の合成は以下のように行った。Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液と 2-MeIM 水溶液をそれぞれシリンジに充填し、10 mL/min で送液シマイクロリアクタで混合した (Watanabe et al., 2017)。混合後、速やかに反応は進行し、マイクロリアクタ出口からスクリー管に採取した反応液はすぐに白濁し始めた。1 時間静置後、懸濁液は 3500 rpm で 1 時間遠心分離を行った後、上澄み液を除去し、メタノールに再分散させた。この洗浄操作をもう 1 度繰り返し、ZIF-8 粒子懸濁液を得た。

### 2. ZIF-8 粒子の集積

得られた ZIF-8 ナノ粒子 (平均粒子径: 230 nm) をメタノールと水の混合溶媒に分散させた。この ZIF-8 ナノ粒子懸濁液と PFPE-PEG

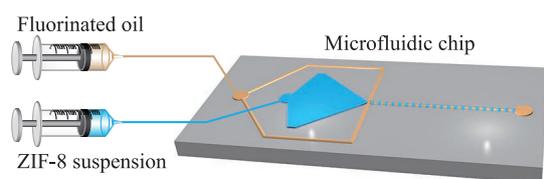


Fig. 2 Schematic of experimental setup.

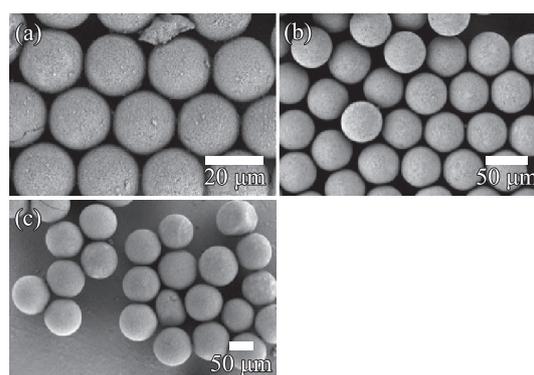
ブロック共重合体を 1.0 wt% で溶解させたフッ素系オイル (HFE-7500) をシリンジに充填し、シリンジポンプを用いてマイクロ流体デバイスに送液した (図 2)。供給された 2 液がそれぞれ流れる流路は交差しており、そこで 2 液が混合されることでマイクロ流路内に懸濁液滴が形成した (Vogel N. et al., 2015)。得られた懸濁液滴は、スクリーン管に採取したのち、室温で乾燥させ、粒子の集積体を得た。混合溶媒のメタノールと水の体積比、および ZIF-8 ナノ粒子の重量分率、マイクロデバイスの流路幅を変化させて、得られる集積体のサイズや構造を評価した。

回収した ZIF-8 ナノ粒子の集積体は SEM によって形状を観察し、画像解析から円相当直径  $D_p$  を算出した。また、吸着特性を評価すべく、77 K での  $N_2$  吸着等温線測定を行った。この時、PFPE-PEG ブロック共重合体を取り除くために、空気雰囲気下、300°C で 1 時間焼成した。

## 研究 成 果

### 1. 球状集積体の作製

分散させた ZIF-8 ナノ粒子の重量分率  $\phi_w = 0.05$ 、マイクロ流路幅  $W = 50 \mu\text{m}$ 、メタノールと水の体積比が 50/50 の条件下で得られた集積体の SEM 像を図 3a に示す。観察された集積体は球状であることから、液滴の形状が反映されていることが確認できる。懸濁液の溶媒をメタノール/水 = 75/25 の体積比にすると、中空型の集積体が多く観察された。これは、メタノールの割合が多くなり油相中で安定に液滴を形成しにくくなったためと考えられる。一方で、メタノール/水 = 25/75 の体積比では、球状でな

Fig. 3 SEM images of superstructures composed of ZIF-8 particles fabricated with (a)  $\phi_w = 0.05$ ,  $W = 50 \mu\text{m}$ ; (b)  $\phi_w = 0.05$ ,  $W = 100 \mu\text{m}$ ; and (c)  $\phi_w = 0.10$ ,  $W = 150 \mu\text{m}$ .

い潰れた構造が得られた。これは、ZIF-8 粒子が水中では分散安定性が低いため、乾燥過程で粒子が凝集してしまい、規則的な構造が形成できなかったためと考えられる。したがって、球状集積体の形成には、液滴の安定性と ZIF-8 粒子の分散安定性の両方が重要であり、メタノールと水の体積比が 1:1 のとき、それら 2 つの安定性を両立できることが明らかとなった。

得られた集積体の粒子径は主に液滴が内包する ZIF-8 粒子数および液滴径に依存すると考えられる。いま、液滴径は流路幅  $W$  で決定されると考えられる。そこで、種々の  $\phi_w$ ,  $W$  で集積体を作製したところ、粒子径の異なる集積体を得られた (図 3b, c)。このことから、集積体の粒子径は  $\phi_w$  と  $W$  によって制御可能であることがわかった。

### 2. 球状集積体の吸着特性評価

作製した ZIF-8 ナノ粒子の球状集積体を示す吸着等温線を図 4 に示す。図 4 には、比較のために ZIF-8 ナノ粒子粉末の等温線も併せて示している。これを見ると、ZIF-8 粉末と比較して集積体の飽和吸着量は低いことがわかる。これは、ZIF-8 ナノ粒子が最密に充填することで、吸着ガスが集積体の中心部まで拡散していないためと考えられる。

そこで、内部構造を評価すべく、球状集積体

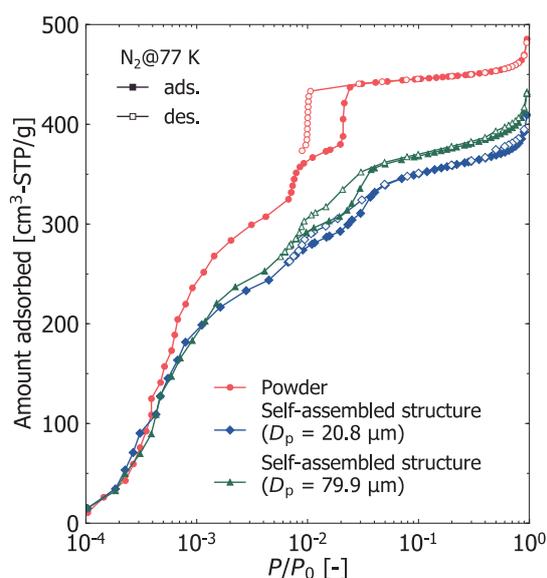


Fig. 4 Adsorption isotherms.

の空隙率  $\varepsilon$  を算出した。  $\varepsilon$  は液滴内の ZIF-8 体積分率  $\phi_v$  に関する式 (1) から計算した集積体内の ZIF-8 の体積  $V_{\text{ZIF-8}}$  と SEM 像の画像解析から得られた  $D_p$  を式 (2) に代入することで算出した。ここで、 $\rho$  は密度を表し、懸濁液滴径は  $W$  に等しいと仮定した。

$$\phi_v = \frac{\rho_{\text{Suspension}}}{\rho_{\text{ZIF-8}}} \phi_w = \frac{V_{\text{ZIF-8}}}{\frac{\pi}{6} W^3} \quad (1)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_{\text{ZIF-8}}}{\frac{\pi}{6} D_p^3} \quad (2)$$

$D_p = 20.8 \mu\text{m}$  の球状集積体の  $\varepsilon$  を算出したところ、剛体球が最密に充填した場合の  $\varepsilon$  ( $=0.26$ ) よりも大きいことがわかった (表 1)。このことから、集積体内部の充填構造には分布が存在し、 $\varepsilon$  は表面近傍部では大きく、中心部では小さいと推測される。その結果、吸着ガスは表面近傍部にしか吸着できず、集積体の飽和吸着量は低下したと考えられる。また、 $D_p = 20.8, 79.9 \mu\text{m}$  の球状集積体の吸着等温線から、飽和吸着量は粒子径に依存していないことがわかる。これは、集積体内部の内部構造が類似しているためと考えられる。そこで、双方の  $\varepsilon$  を比較したところ、同程度であることが確認された

Table 1 球状集積体の空隙率

$\phi_w$ [-]	$W$ [ $\mu\text{m}$ ]	$D_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\varepsilon$ [-]
0.05	50	20.8	0.32
0.10	150	79.9	0.35

(表 1)。このことから、空隙率を維持することで、細孔容量を損なうことなく集積体の粒子径を変化させることが可能になると期待できる。

飽和吸着量の変化に加えて、相対圧  $0.7 \times 10^{-2}$  付近と  $2.0 \times 10^{-2}$  付近での吸着挙動に注目すると、粉末の状態ではステップ状の吸着量増加が見られる一方で、集積体では緩やかに吸着量が増加していることがわかる。粉末の吸着等温線に見られたステップ状の吸着量増加はゲート吸着と呼ばれる、構造変形を伴う特異な吸着挙動によるものである (Tanaka H. et al., 2014; Ohsaki S. et al., 2017)。このことを踏まえると、集積体に見られた緩やかな吸着量増加は、集積体内部の ZIF-8 はある吸着平衡圧で一斉にゲート吸着を発現しているわけではないことを示唆している。これは、集積体内部の圧力分布によるものと考えられ、吸着ガスの拡散を阻害しない集積構造の実現が求められる。

ペレット化した際の特性を評価するため、作製した球状集積体をチューブ内に充填することでペレットを模擬した構造の吸着速度を測定した。その結果、ZIF-8 粉末を充填した構造と比較して、大幅に吸着速度が増加した。これは、充填された空間内に形成された間隙が、球状集積体の場合の方が大きく、それが物質移動を促進したためと考えられる。以上のように、吸着機能の向上を目的とした MOF 粒子のナノ粒子化は、球状集積体の作製と組み合わせることで、吸着速度を低下させることなくペレット化可能であることが示された。今後は、実際にペレット化し、その吸着特性および機械的特性の評価が求められる。

### 3. まとめ

マイクロ流体デバイスを用いた ZIF-8 ナノ粒

子の球状集積体の作製に成功した。分散させる ZIF-8 ナノ粒子の重量分率とマイクロ流路幅から形成される集積体の粒子径は制御可能であることがわかった。得られた集積体の吸着挙動と内部構造を評価したところ、集積体の飽和吸着量は集積体の空隙率に依存することを示唆する結果が得られた。また、集積体にすることでゲート吸着挙動にも変化が見られたことから、集積体の内部構造は吸着特性に大きな影響を与えることがわかった。さらに、ペレットを模した構造体の吸着速度は、集積体の方が粉体の場合よりも大きくなった。この結果は、ナノ粒子を一旦集積してから、その集積体をユニットとしてペレット化するという本研究のコンセプトが有効であることを示唆している。今後は、種々の粒子径を有する球状集積体を実際にペレット状に成形し、集積体同士の間隙がおよぼす物質移動への影響を検討することで、最適なペレットの内部状態を明らかにすることが必要と考えられる。

### 参考文献

Ohsaki S., Watanabe S., Tanaka H., Miyahara M.T., Free ener-

gy analysis for adsorption-induced structural transition of colloidal zeolitic imidazolate framework-8 particles, *Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 20366–20374. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06836>

Sakata Y., Furukawa S., Kondo M., Hirai K., Horike N., Takashima Y., Uehara H., Louvain N., Meilikhov M., Tsuruoka T., Isoda S., Kosaka W., Sakata O., Kitagawa S., Shape-memory nanopores induced in coordination frameworks by crystal downsizing, *Science*, 339 (2013) 193–196. <https://doi.org/10.1126/science.1231451>

Tanaka H., Ohsaki S., Hiraide S., Yamamoto D., Watanabe S., Miyahara M.T., Adsorption-induced structural transition of ZIF-8: a combined experimental and simulation study, *Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 8445–8454. <https://doi.org/10.1021/jp500931g>

Vogel N., Ultech S., England G.T., Shirman T., Phillips K.R., Koay N., Burgess I.B., Kolle M., Weitz D.A., Aizenberg J., Color from hierarchy: Diverse optical properties of micron-sized spherical colloidal assemblies, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112 (2015) 10845–10850. <https://doi.org/10.1073/pnas.1506272112>

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. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.118>

## 外部発表成果

### 口頭・ポスター発表

1. 藤原篤史, Wang J., 宮原稔, Vogel N., 渡邊哲, “吸着特性制御を目的とした多孔性配位錯体微粒子の球状集積構造の作製”, 第 55 回粉体工学会夏期シンポジウム (Yokohama, Aug. 5–6, 2019).
2. Fujiwara A., Wang J., Miyahara M.T., Vogel N., and Watanabe S., “Self-Assembly of ZIF-8

Particles into Hierarchically Micro/Mesoporous Suprastructures Using Microfluidic Device”, 18<sup>th</sup> Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCChE 2019) (Sapporo, Japan, Sept. 23–27).

3. Fujiwara A., Wang J., Miyahara M.T., Vogel N., and Watanabe S., “Self-Assembly of ZIF-8 Particles into Hierarchically Porous Suprastructures Using Microfluidic Device”, Okinawa Colloids 2019 (Nago, Japan, Nov. 3–8).

## 4-2 平成30年度 研究者育成のための援助成果報告



18501

## 濃厚スラリーの分散状態定量化と成形体特性制御

## Quantitative Evaluation of Particle Dispersion State in a Dense Slurry and Control of Green Body Property



岩田 尚也

援助対象者 Scholarship Student: 岩田 尚也 Naoya IWATA

法政大学大学院理工学研究科 博士課程後期2年

Graduate School of Science and Engineering, Hosei University, PhD Student (D2)

E-mail: naoya.iwata.7d@stu.hosei.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 森 隆昌 Takamasa MORI

教授, Professor

E-mail: tmori@hosei.ac.jp

## 成果の概要

## 1. 緒言

セラミックス湿式成形プロセスでは、原料粉末を適当な媒液と混合させたスラリーが用いられ、このスラリーの良し悪しが成形体の特性に大きく影響を及ぼすことが知られている。特に成形体特性として重要な密度はスラリー中の粒子分散状態によって支配されるため、これを適切に評価・制御することが必要である。しかしながら、セラミックス成形に用いるようなスラリーはその粒子濃度が高く、また多様な添加剤を含むため、粒子の挙動を的確に把握することは困難である。既往の研究においては、広く用いられている粘度測定によりスラリーを評価した例が多いものの、この評価結果は必ずしも成形体の密度と対応していない (Hirata Y. et al., 1992; Davies J. and Binner J.G.P., 2000)。そのため、よりの確にスラリーを評価し、成形体の密度予測を可能とする手法が求められている。

一方で、椿らはこれまで沈降静水圧測定によ

る粒子分散状態評価を提案してきた (Tsubaki J. et al., 2003)。本研究では、この手法を用いて濃厚スラリーの粒子分散状態を評価するとともに、その結果がシート成形体の密度と相関するかどうか、検証を行った。

## 2. 実験

## 2.1 スラリー調製

原料粉末にはチタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ 、平均粒子径  $0.7 \mu\text{m}$ )、媒液にはイオン交換水、分散剤にはポリカルボン酸アンモニウム (PCA)、バインダーにはポリビニルアルコール (PVA) をそれぞれ使用し、スラリーを調製した。粒子濃度は  $45 \text{ vol}\%$  とし、PCA 添加量を  $2\text{--}10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$   $\text{BaTiO}_3$  の範囲で変化させることで異なる分散状態のスラリーを調製した。また、PVA 添加量はすべてのスラリーで同じ条件とした (スラリー全量に対し  $0.3 \text{ mass}\%$ )。

## 2.2 スラリー評価

作製したスラリーの粒子分散状態を図1に示

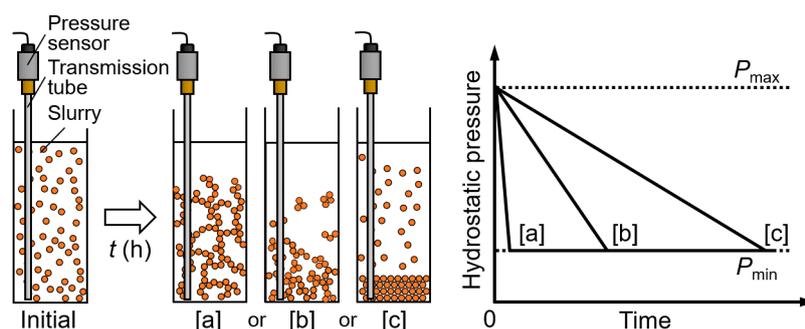


Fig. 1 Schematic of hydrostatic pressure measurement and the different particle dispersion states: [a] gelation, [b] aggregation, [c] dispersion.

した沈降静水圧測定装置 (HYSTAP-3, JHGS) により評価した。沈降静水圧法はスラリーの入った容器底部の静水圧を経時的に測定する手法であり、その測定値は全粒子が懸濁した時の静水圧 ( $P_{max}$ ) から全粒子が堆積した時の静水圧 ( $P_{min}$ ) まで減少する。その減少勾配は粒子の沈降・堆積速度に依存するため、得られる静水圧曲線の違いからスラリー中の粒子分散状態を見分けることができる。

### 2.3 シート成形体作製

ドクターブレード法を用いてシート成形体を作製した。得られたグリーンシートを仮焼した後、アルキメデス法を用いて成形体の充填率を測定した。

### 3. 結果および考察

図2には沈降静水圧測定装置を用いたスラリー評価結果を示した。得られた静水圧曲線は静水圧の最大値 ( $P_{max}$ ) から最小値 ( $P_{min}$ ) まで減少しており、時間経過に伴って粒子が堆積していることがわかる。また、PCA添加量によって静水圧曲線が異なっていることから、粒子分散状態が違うことが確認できる。特にPCA添加量が4, 6  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  のとき、その静水圧減少勾配は最も小さく、粒子は分散していた。これに対し、PCA添加量が2  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  のとき、その静水圧減少勾配は測定開始直後緩やかであったものの、測定開始100時間を境に大きく変化した。このことから、PCA添加量2  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

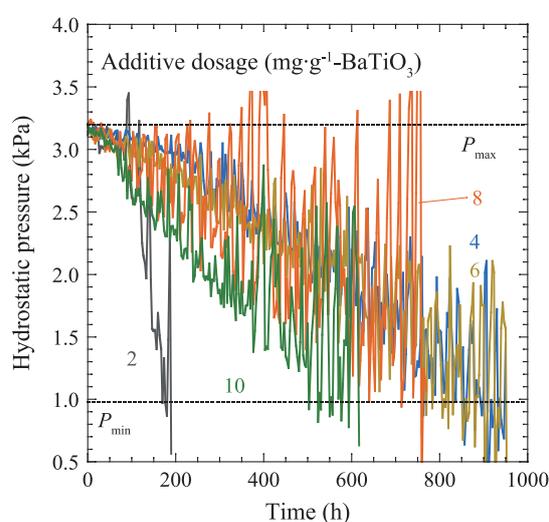


Fig. 2 Hydrostatic pressure curves of  $\text{BaTiO}_3$  slurry with various PCA additive dosages.

のスラリーは粒子の沈降・濃縮過程で凝集することが示された。

これらのスラリーの分散状態を定量化するため、本研究では静水圧が  $P_{min}$  に到達した時間を  $t^*$  (h) とし、これを分散媒の粘度  $\mu_s$  ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) で割った値、 $t^*\mu_s$  ( $\text{Pa}^{-1}$ ) を分散度として扱うこととした。この分散度とシート成形体充填率を比較した結果を図3に示す。なお、図中のバーは測定値の最大値と最小値を示している。図を見て明らかなように、分散度 ( $t^*\mu_s$ ) が大きくなるほどシート成形体の充填率が増加しており、両者には良好な関係があることがわかる。このことから、沈降静水圧測定により得られる分散度を用いることでシート成形体の密度を制御できることが示された。

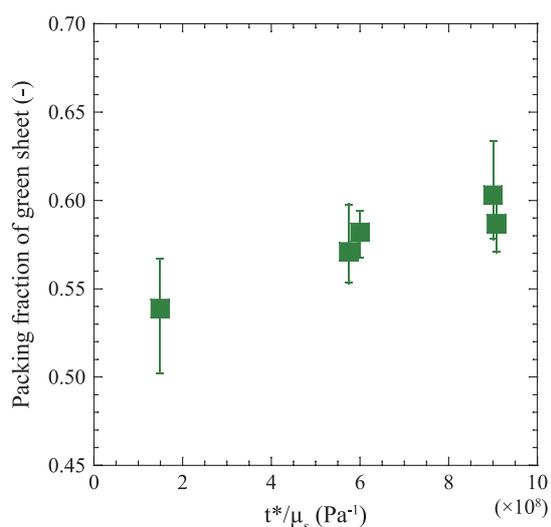


Fig. 3 Relationship between  $t^*/\mu_s$  and packing fraction of green sheet.

#### 4. 結言

粒子濃度が高く、かつバインダーを含んだスラリーを沈降静水圧法により評価した。その評

価結果をもとに、新規評価指標として分散度 ( $t^*/\mu_s$ ) を提案した。この分散度とシート成形体充填率を比較した結果、両者の大小関係が一致したことからシート成形体の密度制御を狙ううえで分散度が有効な指標であることを示された。

#### 参考文献

- Davies J., Binner J.G.P., The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions, *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (2000) 1539–1553. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00012-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00012-1)
- Hirata Y., Nishimoto A., Ishihara Y., Effects of addition of polyacrylic ammonium on colloidal processing of  $\alpha$ -alumina, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 100 (1992) 983–990. <https://doi.org/10.2109/jcersj.100.983>
- Tsubaki J., Kuno K., Inamine I., Miyazawa M., Analysis of sedimentation and settling process of dense alumina slurries by hydrostatic pressure measurement, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 40 (2003) 432–437. <https://doi.org/10.4164/sptj.40.432>

### 外部発表成果

#### 論文発表

- Iwata N., Mori T., Determination of optimum

slurry evaluation method for the prediction of  $\text{BaTiO}_3$  green sheet density, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 8 (2020) 183–192.

<https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1718859>



18502

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  
Study on Synthesis Process of Silicon Carbide Sintered Body  
by Pressure-less Heat Treatment  
Using Grain Boundary Solid-phase Sintering



薄川 隆太郎

援助対象者 Scholarship Student: 薄川 隆太郎 Ryutaro USUKAWA

山陽小野田市立山口東京理科大学大学院工学研究科 博士課程後期 2年  
Graduate school of Engineering, Sanyo-Onoda City University, PhD Student (D2)  
E-mail: fl18701@ed.socu.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 石川 敏弘 Toshihiro ISHIKAWA

教授, Professor  
E-mail: ishikawa@rs.socu.ac.jp

## 成果の概要

### 1. 緒言

炭化ケイ素は共有結合性が強く難焼結材料として知られており、焼結助剤の添加なしでは緻密な焼結体を得ることが困難である (Khodaei M. et al, 2019)。これまで、炭化ケイ素焼結体の作製方法として、ホウ素と炭素を焼結助剤とした固相焼結法が報告されているが、焼結温度が2000°Cを超える上、破壊靱性値が低い問題点がある (Prochazka S. and Scanlan R.M., 1975)。一方、 $Al_2O_3$  などを用いた液相焼結法は、~1900°Cの焼結温度で高い破壊靱性値を得ることができるが、焼結助剤が粒界第二相を形成するため、高温特性が焼結助剤の種類や添加量に強く依存する (Rasouli S. and Taheri-Nassaj E., 2010)。また、いずれの方法も、炭化ケイ素粉末と焼結助剤を物理的に混合するため均一混合が困難である。

当研究室ではこれまでに、有機ケイ素ポリマーに焼結助剤としてアルミニウムが均一固溶した前駆体を用いて、粒界第二相を形成しない緻密な結晶質炭化ケイ素繊維を粒界固相焼結により合成することに成功している (Ishikawa T., et al., 1998)。本研究では、同様に焼結助剤としてアルミニウムを採用し、炭化ケイ素粉末の前駆体段階で含有させることで、元素レベルで均一混合し、繊維内で起きた粒界固相焼結現象を用いて、粒界第二相を形成しない焼結体を作製することを最終目的とする。本報告では、前段階として原料であるアルミニウムが含有した炭化ケイ素粉末の合成を目的とする。

### 2. 実験方法

アルミニウムを含有した炭化ケイ素粉末 (Al-SiC) は、ヒドロキシ化 TEOS、硝酸アルミニウム九水和物、クエン酸を原料とするクエン酸錯体重合法により合成した。なお、アルミニウ



ムの添加量は、SiC に対する固溶限界以下である 0.5 wt% とした。また、ヒドロキシ化 TEOS を 1 mol で固定し、添加するクエン酸量を変動させることで、前駆体粉末中における SiO<sub>2</sub> と C の割合を制御し、さらに Al-SiC 中での残存炭素量の調整を試みた。構造解析は TG-DTA, XRD, Raman により行い、形態観察および元素分析は STEM で行った。

### 3. 結果と考察

前駆体粉末中に含まれる炭素量を TG-DTA により定量した (図 1)。SiC を合成する化学反応 ( $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ ) が化学量論的に進行するのは、理論上 C/SiO<sub>2</sub> が 3.0 の時であり、クエン酸添加量が約 2 mol の時に C/SiO<sub>2</sub> が 3.0 付近になっていることが分かった。

次に、クエン酸添加量 1.6~2.4 mol で合成した時の結晶構造を XRD により確認した (図 2)。いずれの場合においても、目的物である  $\beta$ -SiC

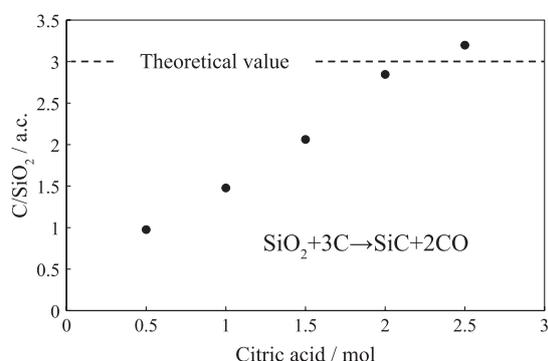


Fig. 1 C/SiO<sub>2</sub> ratio of Al-SiC precursor.

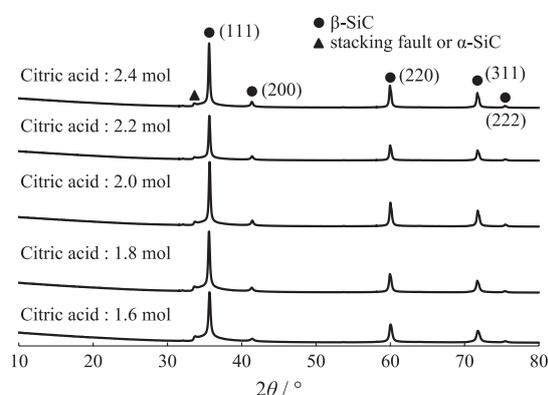


Fig. 2 XRD patterns of Al-SiC powder.

が得られていることが分かった。また、焼結助剤として添加したアルミニウムに由来した結晶構造が見られないことから、アルミニウムが炭化ケイ素に対して固溶していると示唆される。一方、33.6° 付近にあるピークに関しては、 $\alpha$ -SiC と SiC の積層のずれによって生じる積層欠陥との可能性があるが、XRD では両者を明確に区別することは出来なかった。

そこで、ラマンスペクトルを測定した (図 3)。 $\beta$ -SiC に由来したバンドは認められたが、 $\alpha$ -SiC に由来したバンドは認められてなかった。さらに、 $\beta$ -SiC のバンドをみると、裾の広がりや非対称性が生じている。これは積層欠陥が生じた時に見られる特徴と一致しているため、XRD における 33.6° のピークは積層欠陥に由来したものと考えられる。また、1000 cm<sup>-1</sup> 以上をみるとクエン酸添加 2.0 mol 以上で合成した試料では炭素に由来したバンドが存在していることが分かる。したがって、クエン酸添加 2.0 mol 以上では得られた炭化ケイ素粉末に残存炭素が含まれていると推定される。

残存炭素量を TG-DTA にて定量した (図 4)。クエン酸添加量 1.8 mol 以下で合成した場合、C/Si はほぼ 1.00 と化学量論組成の炭化ケイ素粉末が得られていることが分かる。一方、クエン酸添加量 2.0 mol 以上で合成した添加量の増大に伴い、残存炭素量も増大していることが分かる。これは、ラマンスペクトルの結果と一致している。C/SiO<sub>2</sub> が 3.0 以下の領域で残留炭素

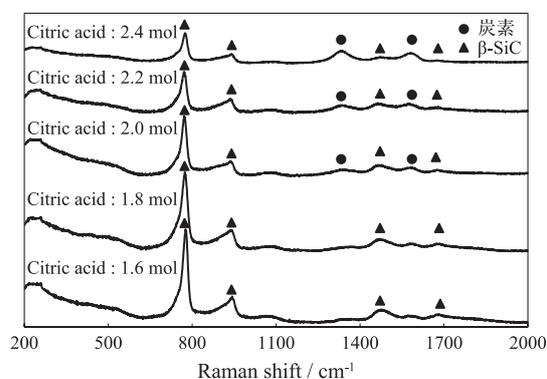


Fig. 3 Raman spectra of Al-SiC powder.

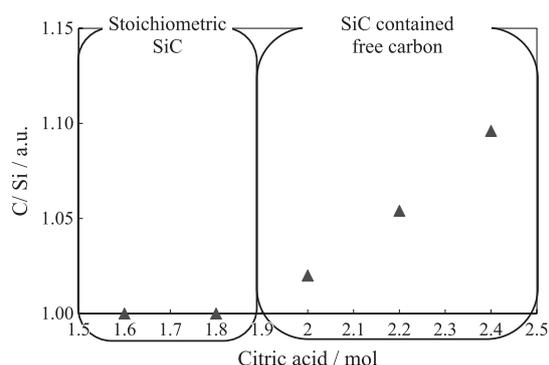


Fig. 4 C/Si ratio of Al-SiC precursor.

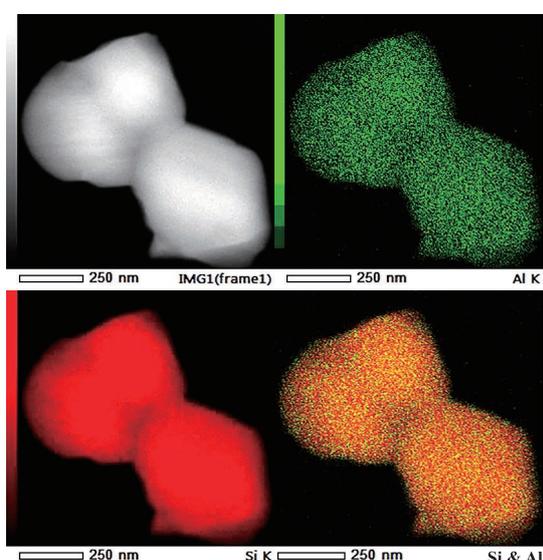


Fig. 5 STEM images and EDS mapping of Al-SiC precursor.

が生じているのは、1150°C から始まる SiO の蒸発によって、系内での組成ずれが生じたため

## 外部発表成果

### 口頭・ポスター発表

1. 薄川隆太郎, “新規な SiC 固相焼結体の製造技術と物性評価” 第7回 NIMS 構造材料研究拠点シンポジウム (Tsukuba, Aug. 30).
2. 薄川隆太郎, “焼結助剤成分を含有した新規

であると示唆される。

最後にアルミニウムの分散状態を STEM の EDS マッピングにより確認した (図 5). アルミニウムはケイ素に対して偏在することなく、均一に分散していることが分かる. XRD の結果と統合的に判断すると、炭化ケイ素の結晶構造を壊さずに、格子内に元素レベルでアルミニウム原子が固溶していると推定される。

今後、これまでに検討した各条件で合成した Al-SiC 粉末を用いて、焼結体の作製および物性評価に着手する予定である。

### 参考文献

- Ishikawa T., Kohtoku Y., Kumagawa K., Yamamura T., Nagasawa T., High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2,200°C, *Nature*, 391 (1998) 773–775. <https://doi.org/10.1038/35820>
- Khodaei M., Yaghobizadeh O., Naghavi Alhosseini S.H., Esmaeeli S., Mousavi S.R., The effect of oxide, carbide, nitride and boride additives on properties of pressureless sintered SiC: A review, *Journal of the European Ceramic Society*, 39 (2019) 2215–2231. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.042>
- Prochazka S., Scanlan R.M., Effect of boron and carbon on sintering of SiC, *Journal of the American Ceramic Society*, 58 (1975) 72–72. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1975.tb18990.x>
- Rasouli S., Taheri-Nassaj E., In situ preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC nanocomposites via sol-gel method followed by pressureless sintering, *Journal of Alloys and Compounds*, 496 (2010) 678–682. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.167>

炭化ケイ素粉末の合成法”, SAT テクノロジー・ショーケース 2020 (Tsukuba, Jan. 24, 2020) P-10.

3. 薄川隆太郎, 石川敏弘, “焼結助剤成分を均一に含有した炭化ケイ素粉末の合成”, 日本セラミックス協会 2020 年年会 (Tokyo, March 18–20, 2020) 1P200.



18503

ペロブスカイトナノ結晶のオストワルド熟成の解明  
Elucidation of Ostwald Ripening Process for Perovskite  
Nanocrystals

援助対象者 Scholarship Student: 梅本 和輝 Kazuki UMEMOTO

梅本 和輝

山形大学大学院理工学研究科 博士課程後期3年

Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, PhD Student (D3)

E-mail: tsr16867@st.yamagata-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 増原 陽人 Akito MASUHARA

教授, Professor

E-mail: masuhara@yz.yamagata-u.ac.jp

## 抄 録

ペロブスカイトナノ結晶は、狭半値幅、高量子収率等の優れた光学特性を有し、広色域ディスプレイの発光源として期待される。しかし、精緻なサイズ制御且つ発光波長を幅広く制御できるペロブスカイトナノ結晶の作製技術の確立は未開拓である。上記背景より、筆者等は、オストワルド熟成を用いたペロブスカイトナノ結晶のサイズ微小化技術を提案し、本報告では、サイズ微小化に伴う発光挙動の変化を解明した。

## ABSTRACT

Perovskite nanocrystals (PeNCs) have superior optical properties like narrow half width and a high quantum yield and are expected as a photonic source for a wide color gamut display. However, precise controlling of the PeNC sizes which is capable to demonstrate the PL peaks in wide range has not been developed. From the above background, we have been proposing a down-sizing protocol preparing for the PeNCs using Ostwald ripening, and we elucidate the PL behavior from the down-sized PeNCs in this report.

## 成果の概要

## 1. 緒言

高度情報化社会の到来により、現在、遠隔治療用ディスプレイや車載用ディスプレイ等の社会ニーズに応える広色域ディスプレイの開発が

期待されている。ディスプレイの広色域化には、発光色の高純度化が必須であり、これまで半導体ナノ結晶を主流に、様々な発光材料が研究開発されてきた。近年では、太陽電池材料として脚光をあげるハロゲン化鉛ペロブスカイト ( $AMX_3$ ,  $A = CH_3NH_3$ , Cs,  $M = Pb$ , Sn,  $X = Cl$ , Br, I)

を数～数十 nm まで微小化させたペロブスカイトナノ結晶 (PeNCs) が、高い発光量子収率 (PLQY > 90%), 狭半値幅 (FWHM < 25 nm), ハロゲン組成による可視光全域での発光波長のチューニング ( $\lambda_{\text{PL}} = 405\text{--}730\text{ nm}$ ) 等の優れた発光特性を示すことが報告 (Zhang F. et al., 2015) されている。そのため、PeNCs は、発光色の高純度化を達成できる発光材料として期待されており、現在、PeNCs の発光ダイオード (LEDs) への応用研究も意欲的に展開されている。

特に、上記ペロブスカイトは、イオン結晶であり、温和な条件下にて溶液プロセスによる結晶化が容易なため、様々な作製手法による PeNCs の合成と発光特性の改善が可能である。これまでに、ホットインジェクション、Ligand-assisted reprecipitation (LARP)、超音波合成、ミセル合成等が報告 (Shamsi J. et al., 2019) されており、高い発光特性とサイズ・形状の単分散化が達成されている。また、LARP をベースに反応温度・有機配位子の種類・添加量等の諸条件による PeNCs のサイズを精緻に制御する試み (Polavarapu L. et al., 2017) もあるが、幅広い波長領域且つ狭半値幅発光を示す PeNCs の作製は、未だ困難である。

一方、申請者等は、新たにオストワルド熟成に着目し、独自性の高い PeNCs のサイズ制御技術を提案してきた。オストワルド熟成 (Ostwald W.Z., 1900) とは、粗大粒子が表面エ

ネルギーの高い微小な粒子を吸収することで、さらに、その粒子サイズを増加させる結晶成長プロセスとして、よく知られている。オストワルド熟成では、一般に、成長後の粗大粒子に焦点を当てるが、筆者等は、ここで、敢えて溶解する微粒子に着目した。即ち、オストワルド熟成を促進させた後、成長した粗大粒子を取り除くことで、溶解する微粒子のみを抽出でき、最終的に、PeNCs のサイズ微小化を達成できると考えた。具体的には、LARP を用いて、予め調整した PeNC 分散液を加温保持させることで、オストワルド熟成を促進させる。これにより、粗大結晶を取り除いた後、PeNCs のサイズを 17 nm から 5 nm まで微小化させることに成功した。また、PeNCs のサイズ微小化に伴う量子サイズ効果の発現も明確に確認した。その結果、単一化学組成からなる MAPbBr<sub>3</sub> PeNCs にて、その発光波長を幅広く (517 nm から 456 nm) 制御できることを見出してきた。

そこで本研究では、本実験系における更なるオストワルド熟成の解明を目指し、サイズ微小化させた PeNCs の光学特性を、より詳細に評価することを目的とした。

## 2. 実験手法と解析

LARP とオストワルド熟成を組み合わせた手法 (図 1) により、次の手順にて、PeNCs のサイズ微小化を達成した。臭化鉛 (3.6 mg) と臭化メチルアンモニウム (14.7 mg) を *N,N*-ジメ

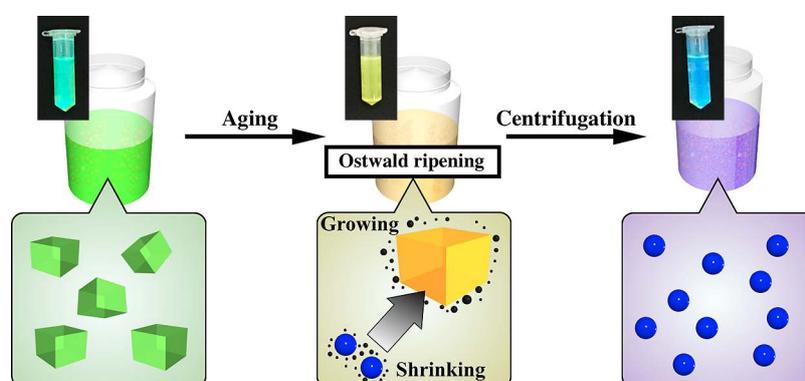


Fig. 1 A schematic illustration of the preparing protocol for precisely controlled PeNCs via Ostwald ripening.

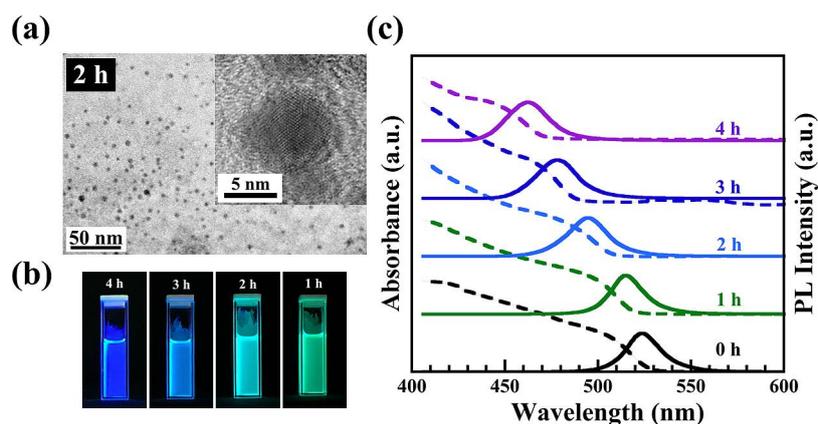


Fig. 2 (a) TEM image of the PeNCs aged for 2 h, at 50°C after removing the coarse crystals. (b) Photographs of the PeNC supernatants aged for 1–4 h (after removing the coarse crystals). (c) Absorption and PL spectra of the PeNC suspension aged for 0–4 h at 50°C.

チルホルムアミド 1 mL に溶かし、オクチルアミン 20  $\mu$ L とオレイン酸 0.5 mL を添加し、前駆体溶液を調整した。調整した溶液をペロブスカイトの貧溶媒であるクロロホルムに注入した後、遠心分離し粗大粒子を取り除いた。また、上澄みを 50°C で加温保持することで、オストワルド熟成を促した。その後、再度、遠心分離を施し、粗大粒子を取り除くことで、PeNCs のサイズ微小化を達成した。

透過型電子顕微鏡により、PeNCs のサイズ・形状を評価した。また、種々の光学特性を吸収・発光分光光度計、発光寿命・絶対発光量子収率測定装置を用いて評価した。

### 3. 結果と考察

本実験系では、貧溶媒としてよく用いられるトルエンに代わり、クロロホルムを用いる。クロロホルムはトルエンに比べ、比誘電率が高く、PeNCs を 50°C で一定時間、加温保持することで、PeNCs を不安定化 (PeNCs が微溶する) させ、オストワルド熟成を促進できる。実際に、保持時間の増加による PeNCs のサイズ微小化 (表 1) とそれに伴う発光波長のブルーシフト (図 2(c)) を確認した。特に、PeNCs を 2 時間、加温保持すると、その形状が、四角形から球形 (図 2(a)) に変化し、サイズも 17 nm から 7 nm まで微小化した。また、517 nm から 489 nm ま

Table 1 PL peaks, shifted energy, FWHM, and morphologies of the precisely controlled PeNCs via aging for 0–4 h.

Aging times/h	$\lambda_{\text{PL}}$ /nm	$\Delta E$ /meV	FWHM /nm	Size /nm	Shape
0	517	–	21	16.7	Square
1	508	42	20	12.1	Square
2	489	95	25	7.2	Spherical
3	472	91	26	6.1	Spherical
4	456	92	26	5.3	Spherical

で、発光波長のブルーシフト確認した ( $\Delta\lambda_{\text{PL}} = 28$  nm)。さらに、PeNCs を 4 時間、加温保持すると、そのサイズは 5 nm まで微小化し、これは、MAPbBr<sub>3</sub> の励起子ボーア半径である 3 nm (Sichert J.A. et al., 2015) とほぼ同程度の大きさである。その発光波長は、456 nm を示し、加温保持前と比べ、顕著にブルーシフト ( $\Delta\lambda_{\text{PL}} = 61$  nm) し、これは、量子サイズ効果による大幅なバンドギャップエネルギーの増大を意味している。さらに、サイズ微小化させた PeNCs の発光は、いずれも狭半値幅 (FWHM = 20–26 nm) を示し、PeNCs の均一性の高さを示唆している。

サイズ微小化させた PeNCs の励起子再結合ダイナミクスを解明するために、時間分解 PL 寿命 (図 3) と絶対 PL 量子収率 (表 2) 測定

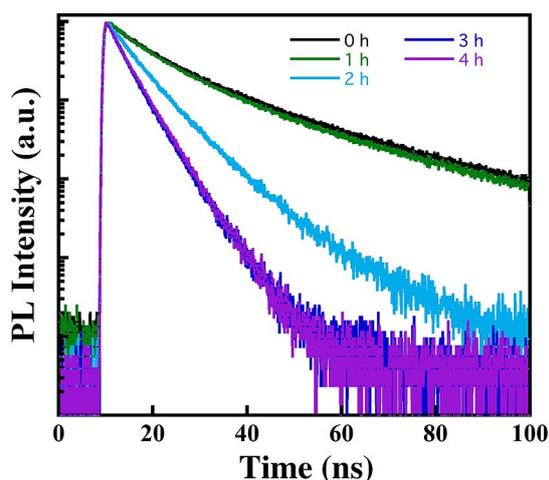


Fig. 3 Time-resolved PL decay curves of the precisely controlled PeNC supernatants via aging for 0–4 h. at 50°C.

を実施した。得られた全ての PL 減衰曲線は、2 成分系でフィッティングでき、保持時間の増加に伴う発光寿命の短寿命化と発光量子収率および発光寿命の成分比の変動（図 3，表 2）を明確に確認した。特に、加温保持する前の PeNCs の発光寿命は、32 ns と 10 ns を示すが、3 時間以上、加温保持すると、その発光寿命は、5.1 ns と 2 ns まで短寿命化する。また、発光量子収率（PLQY）も、無輻射速度定数の増加により、4 時間の加温保持で、その PLQY は 47%（表 2）まで減少した。この PLQY の減少は、長時間の加温保持により、PeNCs の表面にキャッピングしたオクチルアミン等の配位子の脱離やサイズ微小化に伴う比表面積の増加等が考えられるが、今後、さらなる詳細な発光挙動の解析が必要である。

#### 4. 結言

本実験系におけるオストワルド熟成を、より詳細に理解することを目的に、サイズ微小化させた PeNCs の光学特性の評価を行なった。その結果、PeNCs の加温保持時間の増加に伴う、サイズ微小化（17 → 5 nm）と明確な発光波長のブルーシフト（517 → 456 nm）を確認した。

Table 2 PL Lifetimes, PLQYs, radiative decay rate, and non-radiative decay rates of the precisely controlled PeNCs supernatants via aging for 0–4 h at 50°C.

Aging times/h	$\tau_{Av}$ /ns	PLQY /%	$K_r$ $10^7/s^{-1}$	$K_{nr}$ $10^7/ns^{-1}$
0	23.8	57	2.4	1.8
1	22.4	58	2.6	1.9
2	8.1	70	8.7	3.7
3	4.8	64	13.4	7.5
4	4.9	47	9.6	10.8

また、時間分解 PL 寿命と絶対 PL 量子収率測定の結果、3 時間以上の加温保持により、著しく、その PLQY が減少することが明らかになった。これは、キャッピングした配位子の脱離による表面欠陥増加等を示唆していると云える。

#### 参考文献

- Ostwald W., On the assumed isomerism of red and yellow mercury oxide and the surface-tension of solid bodies, *Journal of Physical Chemistry B*, 34 (1900) 495–503. <https://doi.org/10.1515/zpch-1900-3431>.
- Polavarapu L., Nickel B., Feldmann J., Urban A.S., *Advances in quantum-confined perovskite nanocrystals for optoelectronics*, *Advanced Energy Materials*, 7 (2017) 1700267. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700267>
- Shamsi J., Urban A.S., Imran M., De Trizio L., Manna L., *Metal halide perovskite nanocrystals: Synthesis, post-synthesis modifications, and their optical properties*, *Chemical Reviews*, 119 (2019) 3296–3348. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00644>
- Sichert J.A., Tong Y., Mutz N., Vollmer M., Fischer S., Milowska K.Z., García Cortadella R., Nickel B., Cardenas-Daw C., Stolarezyk J.K., Urban A.S., Feldmann J., *Quantum size effect in organometal halide perovskite nanoplatelets*, *Nano Letters*, 15 (2015) 6521–6527. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02985>
- Zhang F., Zhong H., Chen C., Wu X.-g., Hu X., Huang H., Han J., Zou B., Dong Y., *Brightly luminescent and color-tunable colloidal  $CH_3NH_3PbX_3$  (X = Br, I, Cl) quantum dots: Potential alternatives for display technology*, *ACS Nano*, 9 (2015) 4533–4542. [https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01154](https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b01154)

---

## 外部発表成果

---

### 論文発表

1. Tezuka Y., Umemoto K., Takeda M., Takahashi Y., Ebe H., Enomoto J., Rodbuntum S., Nohara T., Fontecha D., Asakura S., Chiba T., Furis M.I., Yoshida T., Uji-i H., Masuhara A., Effects of alkylamine chain length on perovskite nanocrystals after washing and perovskite light-emitting diodes, Japanese Journal of Applied Physics, 59 (2019) SDDC04.  
<https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab4ecd>

### 口頭・ポスター発表

1. Umemoto K., Takeda M., Tezuka Y., Lyu B., Rodbuntum S., Chiba T., Asakura S., Masuhara A., “Separation of Mono-Dispersed  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  Perovskite Nanocrystals via Ostwald Ripening”, 16th International Conference on Nanosciences & Nanotechnology (Thessaloniki, Greece, July 2-5, 2019) P1-1.  
“**Best Poster Presentation**” was received.



18504

## 高度固体分析を用いたメカノケミカル反応機構の解明

Mechanism Investigation of Mechanochemical Reaction  
by Advanced Solid Analysis

加藤 達也

援助対象者 Scholarship Student: 加藤 達也 Tatsuya KATO

早稲田大学大学院創造理工学研究科 博士課程後期3年  
Graduate school of Engineering, Waseda University, PhD Student (D3)  
E-mail: tatsuya.kato15@gmail.com

研究指導者 Academic Leader: 所 千晴 Chiharu TOKORO

教授, Professor  
E-mail: tokoro@waseda.jp

## 成果の概要

## 1. 緒言

メカノケミカル反応は、粉碎などの機械的エネルギーを加えることによって対象物に引き起こされる化学反応である。粉碎によるメカノケミカル反応は、材料合成や資源処理、リサイクルといった多様な分野で検討が行われている (Kim W. et al., 2009)。しかし、粉碎産物の結晶性が低く分析が困難であるため、反応に伴う詳細な構造変化、さらにその反応機構は明らかになっていない。そのため、メカノケミカル反応を利用したプロセスは実用化されず、検討に留まっているのが現状である。そこで、本研究は結晶性の低い物質に対しても分析可能な X 線吸収微細構造 (XAFS; X-ray absorption fine structure) 分析を用いた、メカノケミカル反応に伴う構造変化、またその機構解明を明らかにすることを試みた。

## 2. 分析方法・実験方法

我々は、既報 (Kato T. et al., 2019a, b, c) にて

風化残留希土類鉱石に対して、遊星ボールミル粉碎によりメカノケミカル反応としてセリウムの還元反応が生じることを報告している。本報では、メカノケミカル反応により風化残留希土類鉱石に生じる構造変化、およびその機構解明を XAFS 分析により試みた結果を報告する。

実験方法および、分析方法の詳細は既報 (Kato T. et al., 2019a, b, c) にて報告済みであり、ここでは簡単にその概要を述べる。

実験に用いた南アフリカ共和国産の風化残留希土類鉱石は、蛍光 X 線分析 (XRF; X-ray fluorescence, Rigaku Corporation, ZSX PrimusIII+) およびレーザーアブレーション ICP 質量分析 (LA-ICP-MS; Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Agilent Technology, 7500 series) を用いて、化学組成および希土類含有濃度をそれぞれ測定した。また、鉱物粒子解析装置 (MLA; Mineral Liberation Analyzer, FEI Co., QUANTA FEG250) を用いて、鉱石中の希土類鉱物を同定した。

風化残留希土類鉱石に対して遊星ボールミル



(Verder Scientific Co., Ltd., PM100) を用いた粉碎を実施した。粉碎条件は、試料容器 0.5 dm<sup>3</sup> に対して、装置推奨値の充填量 0.22 dm<sup>3</sup> となるように、試料投入量を 100 g、粉碎媒体は 19 mm のクローム鋼球 25 個とした。また、粉碎時間を 0–720 分、および回転速度を 300 min<sup>-1</sup> とした。得られた粉碎産物は、Ce-L<sub>III</sub> 端 (Kato T. et al., 2019a, b) および Ce-K 端 (Kato T. et al., 2019c) から、シリコンドリフト検出器 (SDD; silicon drift detector) および 19 素子ゲルマニウム固体検出器 (SSD; solid-state detector) をそれぞれ用いて、ともに蛍光法による XAFS 分析を実施した。なお、XAFS 分析は科学技術交流財団あいちシンクロトロン光センターの BL5S1 と公益財団法人高輝度光科学研究センター SPring-8 の BL14B2 にて実施した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 風化残留希土類鉱石のキャラクタリゼーション

本研究で対象とした風化残留希土類鉱石の XRF 分析および LA-ICP-MS 分析結果を表 1、2 に示す (Kato T. et al., 2019a, b, c)。また、MLA 分析から、希土類鉱物として britholite-(Ce) ((Ce,

Table 1 Chemical composition of weathered residual rare earth ore [mass%].

SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Others
68.6	16.2	7.3	7.9

Table 2 Concentrations of rare earth elements in weathered residual rare earth ore [md/dm<sup>3</sup>].

Sc	Y	La	Ce
5.3	1.4 × 10 <sup>3</sup>	9.3 × 10 <sup>2</sup>	2.5 × 10 <sup>3</sup>
Pr	Nd	Sm	Eu
2.4 × 10 <sup>2</sup>	9.0 × 10 <sup>2</sup>	2.0 × 10 <sup>2</sup>	11.2
Gd	Tb	Dy	Ho
2.2 × 10 <sup>2</sup>	37.4	2.4 × 10 <sup>2</sup>	50.4
Er	Tm	Yb	Lu
1.5 × 10 <sup>2</sup>	23.1	1.4 × 10 <sup>2</sup>	19.6

Ca, Th, La, Nd)<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH, F)), cerianite ((Ce, Th)O<sub>2</sub>), cerite (Ce<sub>9</sub>Fe(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(SiO<sub>3</sub>, OH)(OH)<sub>3</sub>), monazite-(Nd) ((Nd, Ce, La)(P, Si)O<sub>4</sub>), xenotime (YPO<sub>4</sub>) の 5 種類が確認された。これらの希土類鉱物のうち、britholite-(Ce), cerite および monazite-(Nd) が 3 価のセリウム鉱物、cerianite のみが 4 価のセリウム鉱物である。

#### 3.2 X線吸収微細構造分析結果

Ce-L<sub>III</sub> 端から XAFS 分析を行い得られた、各粉碎産物中の 3 価と 4 価のセリウムの割合を表 3 に示す (Kato T. et al. 2019a, b)。表 3 から、粉碎時間の増加に伴い、セリウムの還元が進むことが明らかになった。本鉱石中に 4 価のセリウムは cerianite としてのみ存在することから、メカノケミカル反応に伴う構造変化は cerianite のみに生じると考えらえる。

図 1 に、Ce-K 端から XAFS 分析を行い得られた動径分布関数 (RDF; radial distribution function) を示す (Kato T. et al., 2019c)。また、RDF を用いた EXAFS 解析の結果得られた、粉碎時間と Ce<sup>4+</sup>-O の原子間距離の関係を図 2 に示す。EXAFS 解析の結果、Ce<sup>4+</sup>-O の原子間距離は粉碎時間 10 分で増加するが、その後減少することが確認された。Cerianite 構造中に酸素欠陥が生じた場合、図 3 に示す 2 つの構造を取ることが報告されている (Ohashi T. et al., 1998)。酸素欠陥として Type A が生じた場合、Ce<sup>4+</sup>-O の原子間距離は増加し、Type B が生じた場合、Ce<sup>4+</sup>-O の原子間距離は減少する。以上より、粉碎時間が短い場合には、まず cerianite 構造中に Type A で表される酸素欠陥が生じ、粉碎時間

Table 3 Ratio of tri- and tetravalent cerium in samples with and without grinding [%].

Grinding time [min]	Ratio of trivalent cerium	Ratio of tetravalent cerium
0	50.7	49.3
10	54.5	45.5
60	70.2	29.8
720	89.8	10.2

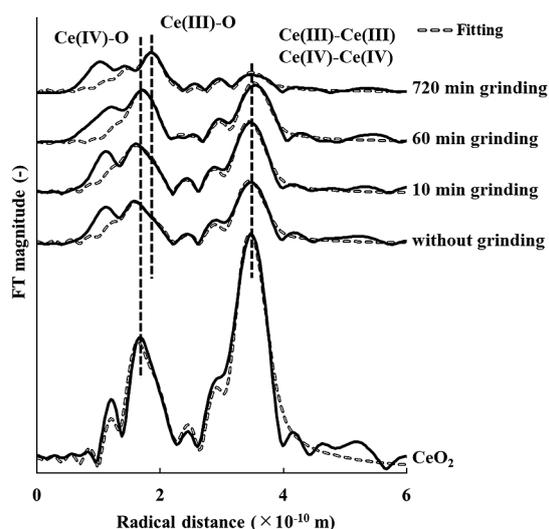


Fig. 1 Radial distribution functions of tetravalent cerium oxide for samples with and without grinding.

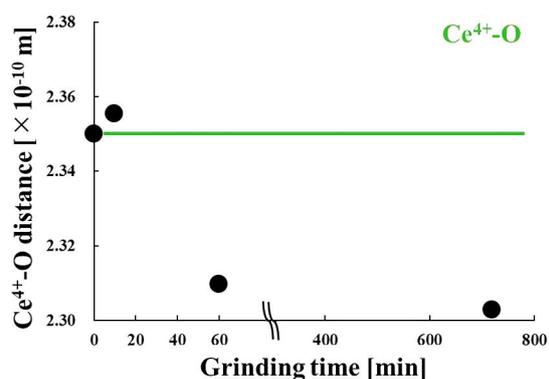


Fig. 2 Relationship between grinding time and Ce<sup>4+</sup>-O radical distance.

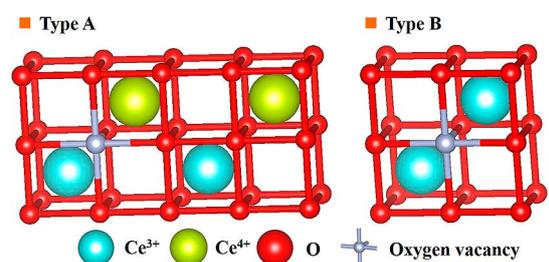


Fig. 3 Two models expressing the local structure around oxygen vacancies in tetravalent cerium oxide.

が長くなるにつれて Type B で表される酸素欠陥の割合が増加したと考えられる。また、酸素欠陥が生じることで、元々酸素と 4 価のセリウムが共有していた電子が構造中に残され、それ

を周囲のセリウムを還元させることで、セリウムの還元反応が生じたと考えられる。

#### 4. 結言

筆者らは、XAFS 分析を用いたメカノケミカル反応として生じるセリウムの還元反応に伴う構造変化とその機構解明を試みた。その結果、構造変化として酸素欠陥が生じ、それに伴いセリウムの還元反応が生じることを明らかにした。本研究にて得られた成果は、今後メカノケミカル反応のさらなる理解、実用化に向けて有用な成果を提供することができた。

#### 謝辞

本研究の XAFS 測定は、科学技術交流財団あいちシンクロトン光センターの BL5S1 (実験番号: 201801021) と公益財団法人高輝度光科学研究センター SPring-8 の BL14S2 (課題番号: 2018A1696, 2019A1777) で実施した。

#### 参考文献

Kato T., Granata G., Tokoro C., Evaluation of acids onto the light rare earth elements dissolution from weathered residual rare earth ore activated by mechanochemical treatment by grinding, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 56 (2019a) 174-180.  
<https://doi.org/10.4164/sptj.56.174>

Kato T., Granata G., Tsunazawa Y., Takagi T., Tokoro C., Mechanism and kinetics of enhancement of cerium dissolution from weathered residual rare earth ore by planetary ball milling, *Minerals Engineering*, 134 (2019b) 365-371.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.02.017>

Kato T., Tsunazawa Y., Liu W., Tokoro, C., Structural change analysis of cerianite in weathered residual rare earth ore by mechanochemical reduction using X-ray absorption fine structure, *Minerals*, 9(5) (2019c) 267-278.  
<https://doi.org/10.3390/min9050267>

Kim W., Bae I., Chae S., Shin H., Mechanochemical decomposition of monazite to assist the extraction of rare earth elements, *Journal of Alloys and Compounds*, 486 (2009) 610-614.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.015>

Ohashi T., Yamazaki S., Tokunaga T., Arita Y., Matsui T., Harami T., Kobayashi K., EXAFS study of Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub>, *Solid*

State Ionics, 113-115 (1998) 559-564.

[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00322-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00322-1)

## 外部発表成果

### 論文発表

1. Kato T., Tsunazawa Y., Liu W., Tokoro, C., Structural change analysis of cerianite in weathered residual rare earth ore by mechanochemical reduction using X-ray absorption fine structure, *Minerals*, 9(5) (2019) 267-278.  
<https://doi.org/10.3390/min9050267>

### 口頭・ポスター発表

1. Kato T., Tokoro C., “Structural Change Analysis of Cerium and Yttrium in Weathered Residual Rare Earth Ore by Mechanochemical Reaction”, 44<sup>th</sup> International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2020) (Daytona Beach, USA, Jan. 26-29, 2020) ICACC-S8-024-2020.
2. 加藤 達也, 所 千晴, “XAFS 分析および浸出速度論を用いたメカノケミカル反応を利用した風化残留型レアアース鉱石からのセリウム・イットリウム浸出促進機構解明”, 粉体工学会 2019 年度秋期研究発表会 (Osaka, Japan, Oct. 15-16, 2019) BP-6.

3. 加藤 達也, 所 千晴, “メカノケミカル反応による風化残留型レアアース鉱石からのイットリウム浸出促進機構解明を目的とした EXAFS 解析”, 2019 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会 (Kyoto, Japan, Sept. 24-26, 2019) 2K1001-11-11.
4. Kato T., Tokoro C., “The Comparison between Mechanochemical Process by Planetary Ball Milling and Heating Process for Crystal Structure Change of Cerium and Yttrium Minerals in Weathered Residual Rare Earth Ores”, 2<sup>nd</sup> Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development/4<sup>th</sup> International Conference on Innovations in Biomaterials, Biomanufacturing and Biotechnologies (GFMAT-2/Bio-4) (Toronto, Canada, Jul. 21-26, 2019) GFMAT-041-2019, p. 8
5. Kato T., Giuseppe G., Grabda M., Tokoro C., Tsunazawa Y., Takagi T., “Effect of Planetary Ball Milling and Solid Sodium Hydroxide on Dissolution of Rare Earth Elements from Weathered Residual Rare Earth Ores”, European Metallurgical Conference 2019 (EMC 2019) (Dusseldorf, Germany, Jun. 23-26, 2019) Vol1\_309.



18505

## 脂質ナノ粒子の粒径精密制御デバイスの開発

Development of Microfluidic Devices for Precise Size Control  
of Lipid Nanoparticles

援助対象者 Scholarship Student: 木村 笑 Niko KIMURA

木村 笑

北海道大学大学院総合化学院総合化学専攻 博士課程後期1年  
Graduate School of Chemical Science and Engineering, Hokkaido University,  
PhD Student (D1)  
E-mail: nicola.6116@gmail.com

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

脂質ナノ粒子を利用した医薬品送達技術(DDS)は、副作用の軽減や薬理効果の向上が期待できる。また、医薬品を搭載した脂質ナノ粒子は粒子サイズに依存した生体内分布を示すことが報告されているため(Sato Y. et al., 2016)、高効率な脂質ナノ医薬品開発には粒径を精密に制御する必要がある。現在、粒径を精密に制御できる粒子作製方法として、マイクロ流路法が注目されている。脂質をエタノールに溶解させた脂質溶液と生理食塩水や緩衝液などの水系溶液をマイクロ流体デバイス内に導入することで簡単に均一な脂質ナノ粒子を作製できる。我々はこれまでに、原料溶液の流量条件によって平均粒径が20–100 nmの脂質ナノ粒子を10 nm間隔で粒径制御可能なマイクロ流体デバイスを開発した(Kimura N. et al., 2018)。開発したデバイスは、流路内にバッフル(邪魔板)

構造が配置されており、脂質溶液中のエタノールを迅速に希釈することで高い粒径制御性を示した。

一方で、マイクロ流路法による粒子作製後には系内に高濃度のエタノールが残留しているため、適切な濃度まで希釈する後処理操作が必要である。現在、後処理プロセスのほとんどがバルクスケールの透析やピペティングによる希釈によって行われている。しかし、バルクスケールの実験において、脂質粒子の内外でエタノール濃度が異なる場合に膜融合が促進されることが報告されている(Paxman J. et al., 2017)。そこで本研究では、粒子作製後の残留エタノールを希釈する速度に着目し、バッフルデバイスで調製した脂質ナノ粒子の粒子サイズへ与える影響を調査した。その結果に基づいて、粒子作製から後処理プロセスまでを集積化した粒径精密制御デバイスを開発した。



## 2. 後処理プロセスが粒子サイズへ与える影響

本研究では、モデル脂質として中性リン脂質の 1-Palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (POPC) を用いて粒子を作製した。また、生成粒子の粒径は動的光散乱法を用いて測定した。

まず、バッフルデバイスに 13.4 mM POPC/エタノール溶液と生理食塩水を導入しエタノールが 25%v/v 残留する粒子懸濁液を調製した。回収した粒子懸濁液を再度バッフルデバイスへ生理食塩水とともに導入し、残留エタノール濃度が 1%v/v となるようにオンデバイスで希釈した。従来の後処理方法では平均粒子サイズが 80–100 nm の粒子となったが、オンデバイスで希釈処理した粒子は高流量で希釈するほど粒径は減少した。これはバッフルデバイスによって粒子内外のエタノールが迅速・均一に希釈され、生成粒子同士の融合が抑制されたためと考えられる。

## 3. 集積化デバイスの開発

バッフルデバイスによる迅速な残留エタノールの希釈操作が生成粒子の融合を抑制することが明らかとなったため、粒子作製と後処理を集積化したマイクロ流体デバイスを設計した。作製した集積化デバイスを用いて POPC ナノ粒子の量産へ応用した。

マイクロ流体デバイスによる脂質ナノ粒子作製において、デバイス一個あたりの粒子生産性を向上させるアプローチとして、原料溶液に高濃度の脂質溶液を用いる方法がある。しかし、脂質濃度の増加に伴って生成粒子同士の凝集や融合が生じやすくなるため、低濃度の脂質溶液を用いて調製した場合の平均粒径とサイズ均一性を高脂質濃度条件で再現することは困難であった (Maeki M. et al., 2017)。そこで 13.4 mM と 67.0 mM POPC/エタノール溶液を用いて、従来の 24 時間の透析操作によって後処理した粒子と集積化デバイスで作製した粒子を比較した。

透析操作によって後処理した POPC ナノ粒子

は、13.4 mM の脂質溶液を用いた場合に平均粒子サイズが 60 nm、67.0 mM の脂質溶液の場合に 80 nm となった。一方で、集積化デバイスによって作製した粒子は、67.0 mM の脂質溶液を用いた場合においても平均粒子サイズが 60 nm であった。開発した集積化デバイスでは、後処理後も粒径が変わることなく、短時間 (28 ms) で 5 倍量生産することが可能になった。

## 4. 結論

脂質ナノ粒子作製後に残留したエタノールを希釈する速度が粒子サイズに影響を与えることが明らかとなった。これはバッフルデバイスを用いることで、生成粒子の内部と外部に存在するエタノール濃度を迅速・均一に希釈することができ、生成粒子同士の融合を抑制したためと考えられる。また脂質ナノ粒子の作製と後処理の機能を集積化したバッフルデバイスは、生成粒子の融合が生じやすい高脂質濃度条件下においても融合を抑制した。本集積化デバイスにより、サイズ均一性の高い脂質ナノ粒子を従来の作製法よりも短時間に調製することが可能になった。そのため、バッフル構造を利用したマイクロ流体デバイスによる脂質ナノ粒子作製プロセスが、脂質ナノ医薬品開発や生産において貢献すると期待される。

## 参考文献

- Sato Y., Note Y., Maeki M., Kaji N., Baba Y., Tokeshi M., Harashima H., Elucidation of the physicochemical properties and potency of siRNA-loaded small-sized lipid nanoparticles for siRNA delivery, *Journal of Controlled Release*, 229 (2016) 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.03.019>
- Kimura N., Maeki M., Sato Y., Note Y., Ishida A., Tani H., Harashima H., Tokeshi M., Development of the iLiNP device: Fine tuning the lipid nanoparticle size within 10 nm for drug delivery, *ACS omega*, 3 (2018) 5044–5051. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00341>
- Paxman J., Hunt B., Hallan D., Zarbock S.R., Woodbury D.J., Drunken membranes: Short-chain alcohols alter fusion of liposomes to planar lipid bilayers, *Biophysical Journal*, 112 (2017) 121–132.

<https://doi.org/10.1016/j.bpj.2016.11.3205>

Maeki M., Fujishima Y., Sato Y., Yasui T., Kaji N., Ishida A., Tani H., Baba Y., Harashima H., Tokeshi M., Understanding the formation mechanism of lipid nanoparti-

cles in microfluidic devices with chaotic micromixers, PloS One, 12 (2017) e0187962.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0187962>

---

## 外部発表成果

---

### 口頭・ポスター発表

1. Niko Kimura, Masatoshi Maeki, Yusuke Note, Yusuke Sato, Akihiko Ishida, Hirofumi Tani, Hideyoshi Harashima, Manabu Tokeshi, “Development of Microfluidic Devices for Lipid Nanoparticles Preparation and Its Applications for Drug Delivery Systems”, GLOBAL YOUNG

SCIENTISTS SUMMIT@one-north 2019 (Nanyang Technological University, Singapore, Jan. 20-25, 2019), P56.

2. 木村 笑, 真栄城 正寿, 岡部 奈々, 佐藤 悠介, 石田 晃彦, 谷 博文, 原島 秀吉, 渡慶次 学, “脂質ナノ粒子形成後の二次希釈操作が粒子サイズへ与える影響の解明”, 第39回化学とマイクロ・ナノシステム学会 (Kanazawa, May 27-28, 2019) 2P24.



18506

## 肺胞への送達効率向上を目指した吸入粉末剤の設計 Preparation and Evaluation of Enhanced Alveoli-delivery Dry Powder Inhaler Formulations



Jun Yee TSE

援助対象者 Scholarship Student: 謝 晉頤 Jun Yee TSE

大阪薬科大学大学院薬学研究科 博士課程後期 1年  
Graduate school of Pharmacy, Osaka University of Pharmaceutical Sciences,  
PhD Student (D1)  
E-mail: e17903@gap.oups.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 門田 和紀 Kazunori KADOTA

准教授, Associate Professor  
E-mail: kadota@gly.oups.ac.jp

### 成果の概要

#### Introduction

Pulmonary delivery has several advantages such as avoidance of first-pass metabolism and rapid onset of therapeutic effects. To maximize the potential of pulmonary delivery formulations such as dry powder inhalers, the drug-loaded products should be well delivered into numerous stages of the lungs, including a deeper level, i.e. alveoli. To evaluate the delivery rate of powders to the deeper level, the aerodynamic particle diameter is widely accepted as an essential indicator. Thus, the spray-drying method is often adopted in the preparation of dry powder inhaler formulations, owing to its ability to control the particle size of products.

Although the spray-drying technique can give a variety of properties to products, influences of feed solution composition on outcomes were massive. Sugars such as dextran, lactose, and mannitol are

adopted as excipient-matrix to prepare composite spray-dried particles (SDPs). Highly-branched cyclic dextrin (HBCD) is a new dextrin we are interested in. It is originated from waxy corn starch by the cyclization reaction of a branching enzyme transferase. The potential of HBCD as an excipient matrix was revealed by our previous studies<sup>[1]-[4]</sup>. We investigated that one or more APIs can be embedded into the HBCD matrix environment regardless of their hydrophilicity. However, the molecular state of an API in the HBCD matrix environment is unclear.

The model compound used in this study were 4-aminosalicylic acid (4-ASA, Mw: 153.14) and 4-dimethylamino benzonitrile (DMABN, Mw: 146.19). 4-ASA is a hydrophilic second-line antitubercular agent. DMABN, a fluorescent compound, has properties similar to the second-line antitubercular agent 4-ASA. The calculated log*P* values of 4-ASA and DMABN are 0.89 and 1.94,

respectively. Because of the similarities of the two compounds in molecular weight and size, structure, and hydrophilicity, DMABN was selected as a surrogate to model 4-ASA.

The fluorescent compound DMABN has a unique characteristic, by emitting a locally excited (LE) peak and a charge transfer (CT) peak at the same time. The CT model introduced by Grabowski et al. is called twisted intramolecular charge transfer (TICT)<sup>[5]</sup>. The theory indicated that the rotation of the dimethyl amino group is induced by electron donation. The molecular state of DMABN is responsive to the solvent, triggering the intensity change of the emission peaks. Solid-state fluorescence spectroscopy is adopted to evaluate the TICT intensity of DMABN in SDP form, compared with other forms of DMABN, such as a mixture with excipients and the untreated form. On the other hand, as a competitive excipient candidate, hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) was also included in the evaluation of solid-state fluorescence spectroscopy.

This present study aimed to prepare and characterize composite SDPs containing 4-ASA or DMABN using HBCD as the excipient matrix. Parameters including particle size distribution, in vitro aerodynamics, morphology, and fluorescence emission spectra of SDPs were evaluated. The similarity between the two types of SDPs was also discussed. Moreover, the present study investigated the behavior of APIs within the excipient matrix environment as DPIs regarding the API-excipient interaction and TICT of DMABN.

### Properties of composite SDPs of 4-ASA/HBCD or DMANB/HBCD

Particle sizes of the untreated compounds and SDPs are shown in Table 1. Compared with the untreated particles, the size of the SDPs was significantly reduced. The  $D_{50}$  pf SDPs of 4-ASA/HBCD and DMABN were 1.91  $\mu\text{m}$  and 1.79  $\mu\text{m}$ , respectively.

Considering  $D_{50}$  and span), DMABN/HBCD SDPs were similar to 4-ASA/HBCD SDPs after spray-drying.

The in vitro inhalation properties of 4-ASA/HBCD and DMABN/HBCD SDPs evaluated using the ACI are shown in Table 2. The differences in the ED and the FPF between 4-ASA and DMABN were not statistically significant ( $p > 0.05$ ).

The appearances of 4-ASA/HBCD and DMABN/HBCD SDPs were equivalent (Fig. 1a, b). 4-ASA and DMABN were possibly embedded inside the HBCD matrix because of their hydrophilic properties and molecular sizes.

The properties of the SDPs of 4-ASA/HBCD and DMABN/HBCD were similar, supporting the validity of using DMABN as a surrogate for 4-ASA. These findings provided a clue for understanding the interaction between 4-ASA and HBCD by investigating the fluorescent properties of DMABN/HBCD SDPs.

### Investigation of fluorescence spectra of SDPs

Fluorescence emitted from composite particles containing DMABN is shown in Fig. 2. The fluorescence spectrum of untreated DMABN exhibited a single peak, indicating the original LE

Table 1 Particle-size of untreated compounds and SDPs.

Sample	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Span
Untreated 4-ASA	$5.08 \pm 0.12$	1.91
Untreated DMABN	$23.13 \pm 2.08$	1.90
Untreated HBCD	$13.12 \pm 0.81$	1.91
4-ASA/HBCD SDPs	$1.91 \pm 0.04$	1.52
DMABN/HBCD SDPs	$1.79 \pm 0.05$	1.72

Table 2 EDs and FPFs of 4-ASA/HBCD SDPs and DMABN/HBCD SDPs.

Sample	ED (%)	FPF (%)
4-ASA/HBCD SDPs	$96.79 \pm 2.30$	$22.15 \pm 3.02$
DMABN/HBCD SDPs	$98.17 \pm 0.89$	$21.34 \pm 10.20$

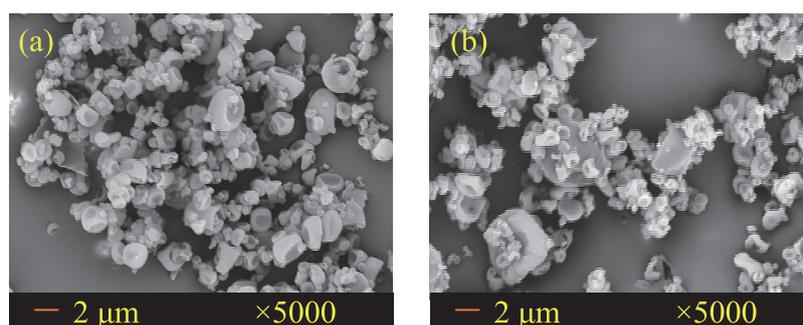


Fig. 1 SEM images of (a) 4-ASA/HBCD SDPs and (b) DMABN/HBCD SDPs.

emission. The mixture of DMABN/HBCD exhibited a diminished LE peak and a weak emission. In contrast, the mixture of DMABN/HPMC emitted two significant peaks. The SDPs of DMABN/HPMC emitted two peaks at approximately the same wavelengths as those of the mixture, with a minor difference in intensity. Both samples including HPMC emitted a strong primary peak and a weak secondary peak. On the other hand, unlike the two broad bands exhibited by the mixture, the SDPs of DMABN/HBCD emitted two intense peaks. Further, in contrast to the particles consisting of HPMC, the SDPs of DMABN/HBCD exhibited primary emission, which was lower compared with the robust secondary emission peak. The ratio of intensities of the secondary fluorescence peaks of DMABN/HBCD SDPs was significantly higher compared with those of the mixture and the DMABN/HPMC samples. Hence, the change in the molecular state of DMABN might be more robust in the HBCD environment than in the HPMC environment.

DMABN is a symbolic compound that exhibits a dual emission band upon reaction because of TICT. The TICT reaction triggered a secondary emission peak. Grabowski et al. proposed TICT to explain these different configurations that account for the dual peaks of fluorescence emitted by the same molecule.

The difference in properties of HBCD and HPMC, such as molecular size and hydrophilicity,

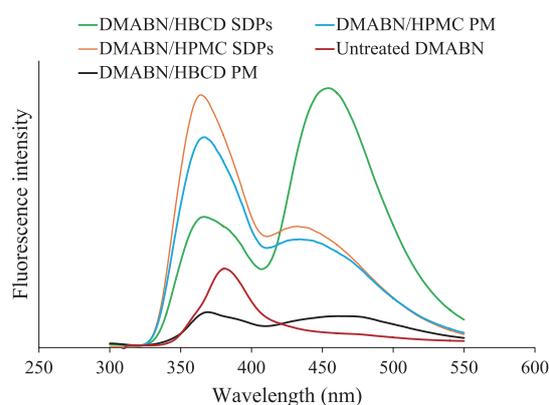


Fig. 2 Solid-state fluorescence spectra of untreated DMABN, the mixture of DMABN/HPMC, the mixture of DMABN/HBCD, DMABN/HPMC SDPs, and DMABN/HBCD SDPs.

may lead to diverse matrix environments for APIs to embed. Thus, in a water/ethanol suspension, HBCD retains a hydrophilic macromolecular dextrin structure and develops a cluster that allows water-soluble APIs to embed. Hence, APIs can be incorporated into the HBCD matrix via spray-drying, which will simultaneously generate a more robust interaction with the excipient. Thus, HBCD is anticipated to serve as an outstanding excipient for preparing DPI formulations using the spray-drying technique, by achieving sufficient FPF percentages of various APIs such as isoniazid, pyrazinamide, rifampicin, theophylline, and 4-ASA regardless of single or combination drugs embedded. These superior properties are likely explained by the behavior of the API within particles, which was revealed by the present study.

## Conclusions

A DPI formulation containing the second-line antitubercular agent 4-ASA was fabricated. We selected HBCD as the excipient to prepare 4-ASA-containing composite SDPs using the spray-drying method. The particles had a geometric median diameter ( $D_{50}$ ) of 2.3  $\mu\text{m}$ . According to the results of in vitro aerodynamics, the values of the ED and the FPF of the 4-ASA/HBCD SDPs were 96.8% and 22.2%, respectively. Hollow composite particles were observed using SEM. Regarding the similarities between the properties of 4-ASA and DMABN in their untreated and composite particle forms, DMABN was employed to simulate the behavior of 4-ASA within the HBCD matrix environment. The TICT intensity ratio of DMABN within the HBCD matrix environment revealed by solid-state fluorescence spectroscopy served as a reference to determine the state of 4-ASA within the HBCD matrix environment. Thus, the HBCD matrix environment might provide a better environment for DMABN to initiate TICT compared with the HPMC environment. This investigation revealed more robust interactions in the HBCD matrix environment versus another excipient environment. We believe that the present study contributes insights that scientists can apply to their studies of the molecular

state of API within composite SDPs.

## 参考文献

- [1] 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, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 48 (2018) 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2018.09.013>
- [2] Kadota K., Senda A., Tagishi H., Ayorinde J.O., Tozuka Y., Evaluation of highly branched cyclic dextrin in inhalable particles of combined antibiotics for the pulmonary delivery of anti-tuberculosis drugs, *International Journal of Pharmaceutics*, 517 (2017) 8–18. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.11.060>
- [3] Kadota K., Senda A., Ito T., Tozuka Y., Feasibility of highly branched cyclic dextrin as an excipient matrix in dry powder inhalers, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 79 (2015) 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2015.09.006>
- [4] Kadota K., Nishimura T., Hotta D., Tozuka Y., Preparation of composite particles of hydrophilic or hydrophobic drugs with highly branched cyclic dextrin via spray drying for dry powder inhalers, *Powder Technology*, 283 (2015) 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.05.014>
- [5] Grabowski Z.R., Rotkiewicz K., Rettig W., Structural changes accompanying intramolecular electron transfer: Focus on twisted intramolecular charge-transfer states and structures, *Chemical Reviews*, 103 (2003) 3899–4032. <https://doi.org/10.1021/cr9407451>

## 外部発表成果

### 論文発表

1. Tse J.Y., Kadota K., Yang Z., Uchiyama H., Tozuka Y., Investigation of the molecular state of 4-aminosalicylic acid in matrix formulations for dry powder inhalers using solid-state fluorescence spectroscopy of 4-dimethylaminobenzonitrile, *Advanced Powder Technology*, 30 (2019) 2422–2429. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.07.027>

### 口頭・ポスター発表

1. Tse J.Y., Imakubo T.Z., Uchiyama H., Kadota K., Tozuka Y., “Optimization of Spray-Drying Process Parameters for the Preparation of Levofloxacin/Phytoglycogen/Leucine Dry Powder Inhaler Formulations”, 2019 AAPS PharmSci360 (San Antonio, Texas., USA, Nov. 3–6, 2019) M1330-05-34.



18507

## 非球形分子イオンの気相中におけるダイナミクス

## Dynamics of Non-spherical Molecular Ions in the Gas Phase



援助対象者 Scholarship Student: 玉館 知也 Tomoya TAMADATE

金沢大学大学院自然科学研究科 博士課程後期 2年  
Graduate school of Natural Science and Technology,  
Kanazawa University, PhD Student (D2)  
E-mail: tamatomo@stu.kanazawa-u.ac.jp

玉館 知也

研究指導者 Academic Leader: 瀬戸 章文 Takafumi SETO

教授, Professor  
E-mail: t.seto@staff.kanazawa-u.ac.jp

## 成果の概要

## 1. 研究背景

エアロゾルプロセスの多くは粒子間の衝突によって進行し、その衝突速度定数 $\beta$ はプロセスの進行速度を決定する重要なパラメータである。溶媒分子と連続的に衝突が生じる高密度溶媒下（連続体領域、液相など）や溶媒分子との衝突が生じない極低密度溶媒下（自由分子領域、真空）における衝突速度定数の理論解析は容易である一方、低密度溶媒下（遷移領域、気相）における粒子の輸送は“不連続”な溶媒分子との衝突を伴うため、解析的に衝突速度定数を算出することは困難である。近似的な解の計算法として Fuchs が提案したイオン近傍におけるガス分子との衝突を無視する手法（Fuchs N.A., 1963）が用いられるが、10 nm 以下の微小帯電粒子ではガス分子との衝突による影響が非常に大きくなり、近似解と実験値に差が生じることが知られている（López-Yglesias X. and Flagan R.C., 2013; 2015）。さらに、粒子が微細になる

ことで衝突速度自体が、分子構造の影響を受けやすくなり、衝突速度を予測することがより困難になる。本研究では分子シミュレーションを用いた極微細分子イオンの衝突速度定数を算出する手法を開発し、Fuchs の近似解等、これまで提唱されてきた理論との比較を行うことで、分子構造の影響を含むイオン間衝突速度定数の計算法を確立することを目的とした。

## 2. 研究方法

本研究では衝突速度定数の計算法として Continuum-Molecular dynamics simulation (C-MD) 法を開発した。C-MD 法は図1のように Limiting sphere と呼ばれる仮想球殻を用いてイオン（図赤）周りの空間を2つの領域に分割する。球殻外部を連続体領域と仮定し、拡散方程式を用いて球殻へ進入するイオン（図青）のフラックスを求める。一方、球殻内部へ進入したイオンの軌跡は MD シミュレーションを用いて計算し、衝突・非衝突に分類、計算試行回数（= 衝突回数 + 非衝突回数）と衝突回数の比から衝突確率

を求めた。最終的に、球殻に進入するイオンフラックスと衝突確率から衝突速度定数を計算した。対象分子イオンは気相中に広く存在している  $\text{NH}_4^+$  イオンおよび  $\text{NO}_2^-$  イオンを、溶媒分子には He を用い、圧力すなわち溶媒の密度を変えながら衝突速度定数の計算を行った。また、Fuchs の近似解と比較するため、球殻内部にガス分子を配置しないシミュレーションも行なった。

また、本研究では最大  $2\ \mu\text{m}$  程の非常に大きな計算セルを取り扱うことになるため計算時間が莫大になる。そこで計算コストを大幅にカット可能なコードの開発に取り組んだ。図 2 に示すように互いに独立した 2 つのイオンを重心と

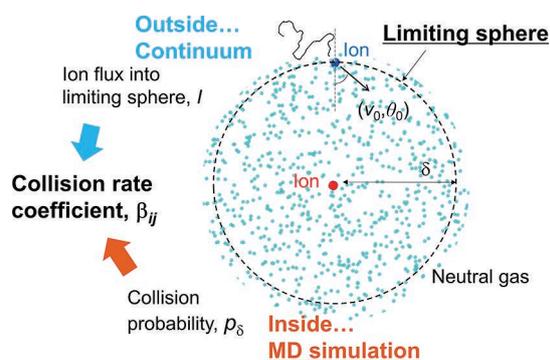


Fig. 1 Schematic of C-MD method.

する計算ドメインを生成し、そのドメイン内部のみに He ガスを充填した。計算ドメインはイオンの重心とともに移動し、イオン同士の静電気力のみを 2 つのドメイン間に働く相互作用として分子イオンの軌跡の計算を行った。これにより注目イオンとは離れたガス分子の運動を計算する必要がなくなり、大気圧条件下において 100 倍以上の計算速度向上に成功した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 衝突確率と衝突速度定数

本計算により得られたイオン間の衝突確率を図 3(a) に示す。図中紫および黒の白抜きで表されるプロットは計算ドメイン中に He 分子を配置せずに行った計算結果であり、紫と黒は解析方法が異なり、プロットの種類丸と四角は初期条件 (境界条件) が異なる。これらの計算結果は球殻内部が自由分子領域と仮定したときに得られる理論線と非常に良好に一致していることがわかる。特に、白抜きプロットは理論線と良好に一致しており、本計算が健全に動いていることを証明している。一方黄色で表されるプロットは、球殻内部にガス分子を配置したときの計算結果であり、ガス分子を含まない計算結果より衝突確率が大きくなっていることが分か

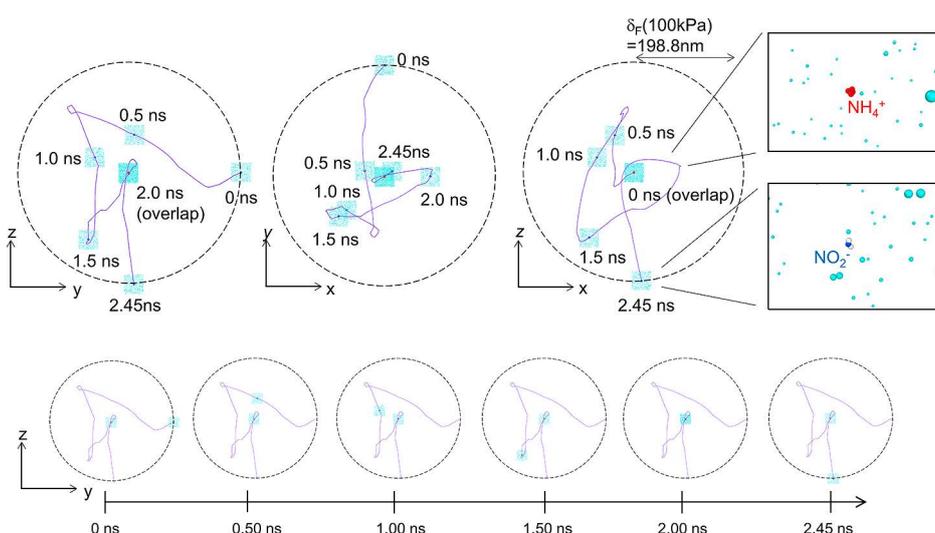


Fig. 2 Depiction of relative ion trajectories during a single molecular dynamics simulation (100 kPa). Each ion (center ion:  $\text{NH}_4^+$ , entering ion:  $\text{NO}_2^-$ ) is surrounded by  $10^3$  He atoms. The displayed instance does not result in collision.

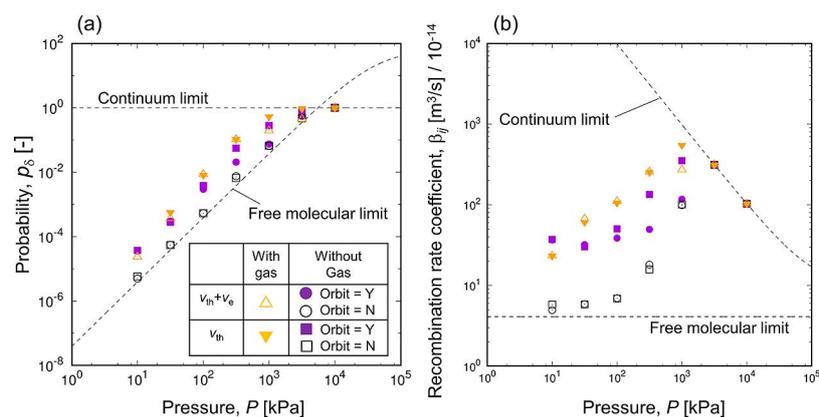


Fig. 3 The probability of collision (a) and recombination rate coefficient (b), both considering neutral gas (triangles) and neglecting neutral gas (circles, squares).

る。この不一致は仮想球殻内部においてガス分子との衝突を無視する Fuchs の近似解では正確に衝突速度定数を算出できないことを意味する。また、図 3(b) は (a) の衝突確率から計算した衝突速度定数であり、衝突確率同様にガス分子を含む黄色の計算結果が大きな値を示している。図中 2 本の破線は連続体領域および自由分子領域における衝突速度定数の理論線を表している。本計算で得られた衝突速度定数は圧力の上昇とともに自由分子領域（溶媒低密度）から連続体領域（溶媒高密度）へと遷移していく様子が再現できており、遷移領域における衝突速度定数を算出可能であることを示唆している。

### 3.2 無次元化と種々の理論との比較

より詳細な検討を行うため、得られた計算結果をイオン間の衝突半径  $a_{ij}$  で無次元化し、既往の理論と比較した結果を図 4 に示す。 $a_{ij}$  は本計算とは独立して行なった MD シミュレーションを用いて算出した値を用いた。図 3 同様に 2 本の破線は連続体領域および自由分子領域における衝突速度定数の理論線を表しており、緑の実線は Fuchs の理論線を表している。3.1 同様に Fuchs の理論線がシミュレーション結果よりも小さな衝突速度を示している。一方、青、赤の実線は Fuchs の理論を拡張した Hoppel & Frick の理論 (Hoppel W.A. and Frick G.M., 1986) および別の方法で Fuchs の理論とは異なる方法

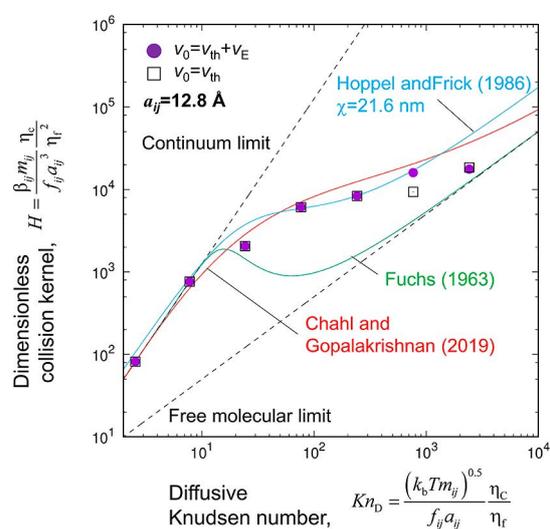


Fig. 4 The dimensionless recombination rate coefficient as a function of the diffusion Knudsen number. Predictions based on Fuchs, and Chahl & Gopalakrishnan, and fitting using Hoppel & Frick are also plotted.

で導出した Chahl & Gopalakrishnan の理論 (Chahl H.S. and Gopalakrishnan R., 2019) をそれぞれ表しており、これらは球殻内部におけるガス分子とイオンの衝突を考慮した理論である。シミュレーション結果は 2 本の理論線と良好な一致を示したことから、球殻内部におけるイオン-ガス分子の衝突を無視することはできないと考えられる。しかし、Hoppel & Frick の理論は導出過程に仮定が多く複雑であることに加え、古典的な連続体領域における二体衝突理論を再

現できない。また、Chahl & Gopalakrishnan の理論は  $Kn_D < 2000$  の制限がある。そのため本計算が現状、微細イオンの衝突速度を広範囲にわたって計算可能な唯一の方法であるといえる。

## 5. まとめ

本研究では気相中における衝突速度定数の新たな計算方法として C-MD 法を開発し、種々の理論および実験結果と比較を行い、良好に一致することを確認した。C-MD 法は広範囲にわたって高精度で衝突速度定数を算出する現状では唯一の手法である。

## 参考文献

Chahl H.S., Gopalakrishnan R., High potential, near free molecular regime Coulombic collisions in aerosols and

dusty plasmas, *Aerosol Science and Technology*, 53 (2019) 933–957.

<https://doi.org/10.1080/02786826.2019.1614522>

Fuchs N.A., On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere, *Geofisica Pura e Applicata*, 56 (1963) 185–193.

<https://doi.org/10.1007/BF01993343>

Hoppel W.A., Frick G.M., Ion–aerosol attachment coefficients and the steady-state charge distribution on aerosols in a bipolar ion environment, *Aerosol Science and Technology*, 5 (1986) 1–21.

<https://doi.org/10.1080/02786828608959073>

López-Yglesias X., Flagan R.C., Ion–aerosol flux coefficients and the steady-state charge distribution of aerosols in a bipolar ion environment, *Aerosol Science and Technology*, 47 (2013) 688–704.

<https://doi.org/10.1080/02786826.2013.783684>

López-Yglesias X., Flagan R.C., Corrigendum, *Aerosol Science and Technology*, 49 (2015) 196–197.

<https://doi.org/10.1080/02786826.2015.1011953>

## 外部発表成果

### 論文発表

1. Tamadate T., Higashi H., Seto T., Hogan Jr. C.J., Calculation of the ion–ion recombination rate coefficient via a hybrid continuum-molecular dynamics approach, *The Journal of Chemical Physics*, 152 (2020) 094306.

<https://doi.org/10.1063/1.5144772>

### 口頭・ポスター発表

1. Tamadate T., Higashi H., Kumita M., Otani Y.,

Seto T., “Molecular Dynamics Study on Charging Process of Aerosol Nanoparticles”, Asian Aerosol Conference (AAC) 2019 (Hong Kong, China, May 27–30, 2019).

2. Tamadate T., Hogan C.J., Higashi H., Otani Y., Seto T., “A Hybrid Continuum-Molecular Dynamics Flux Matching Calculation Method for Collision Rate Coefficients”, American Association for Aerosol Research (AAAR) 2019 (Portland, US, October 14–18, 2019)

3. 玉館 知也, Christopher J. Hogan Jr., 東 秀憲, 瀬戸 章文, “分子動力学法を用いたガス中におけるイオン間衝突速度定数の算出”, 化学工学会第 85 年会 (Osaka, 2020).



18508

## 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

### Observations of the Agglomeration Process of Granular Streams Using a Flash X-ray Radiography Technique



援助対象者 Scholarship Student: 長足 友哉 Yuuya NAGAASHI

長足 友哉

神戸大学大学院理学研究科 博士課程後期 1 年  
Graduate School of Science, Kobe University, PhD Student (D1)  
E-mail: yuuya.nagaashi@stu.kobe-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 中村 昭子 Akiko NAKAMURA

准教授, Associate Professor  
E-mail: amnakamu@kobe-u.ac.jp

## 成果の概要

### 1. 緒言

自由落下する粉体流は、表面張力が原因の液体の流れにおける液滴形成に似て、落下するにつれクラスターを形成する。室内実験により、様々な周囲圧力下で様々な種類の主に球形粒子の自由落下する流れが、ともに落下する高速度カメラにより撮像され、粒子間付着力がクラスター形成に効果をもつことが示された (Royer et al., 2009)。また、粒子間付着力を系統的に変化させた数値実験では、数百ナニュートンの付着力をもつ球粒子の流れにおけるクラスター形成を定性的に再現した (Waitukaitis et al., 2011)。後者では、クラスター内部はより早く粒子間相対速度が小さくなる一方、クラスターの縁の領域はクラスター形成が完了するまで比較的相対速度が大きい状態が維持されていることが明らかとなった。一方で、我々は、角張った不規則形状粒子の粉体流は、球形粒子の場合よりも効率的にクラスターを形成することを実

験的に示した (Nagaashi et al., 2018)。これは、その不規則な形状が原因で起こる会合時の複数回衝突の結果のエネルギー散逸のためと考えられる。

しかしながら、従来の室内実験で行われた高速度カメラによる撮像では、粉体流とそれに形成するクラスターの内部構造の進化過程について調べることはできない。

そこで本研究では、同程度サイズの球形および不規則形状のガラス粒子からなる粉体流を、フラッシュ X 線を使用し観察し、クラスターの内部構造と粉体流の密度進化を調べた。

### 2. 実験手法

本研究では、メジアン径  $45 \mu\text{m}$ 、粒子密度  $2500 \text{ kg/m}^3$  の球形と不規則形状のガラス粒子を使用した。実験は、宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所の真空チャンバー (直径  $1.5 \text{ m}$ 、高さ  $2.0 \text{ m}$ ) で行った。チャンバー内の周囲圧力は  $10^4 \text{ Pa}$  に設定した。粒子を含むプラスチック漏斗をチャンバー上部に配置し、電磁石と鉄

板により閉された漏斗の開口部（直径 12 mm）が開かれると、自由落下粉体流が形成する。フラッシュ X 線を使用し、この粉体流の X 線透過画像を取得した。フラッシュ X 線のパルス幅は 30 ns 未満のため、粉体流のような移動する物体をぶれることなく撮像できる。フラッシュ X 線ビームの中心から 0, 0.4, 0.7, 1.15, 1.35 m の 5 つの異なる高さからの流れを撮像することで粉体流の進化過程を調べた。

### 3. 結果と考察

図 1 は、球形粒子の粒子流のフラッシュ X 線透過画像の一例である。画像の中心付近の暗くなっている領域が X 線を吸収している粉体流に形成するクラスターである。このような画像を取得することで、粉体流によるフラッシュ X 線吸収量に基づき、粉体流の中心軸付近の体積充填率を推定できる。結果として、球形と不規則形状どちらの粒子の流れも、充填率は流出後落下するにつれて減少し、最終的に充填率がおおよそ一定（球形粒子は  $\sim 0.3$ 、不規則形状粒子は  $\sim 0.2$ ）のクラスターが形成した。また、球形粒子の場合、クラスターの形成が完了するよりも先に充填率の進化が完了していることがわかった。これは数値実験の球形粒子の流れにお

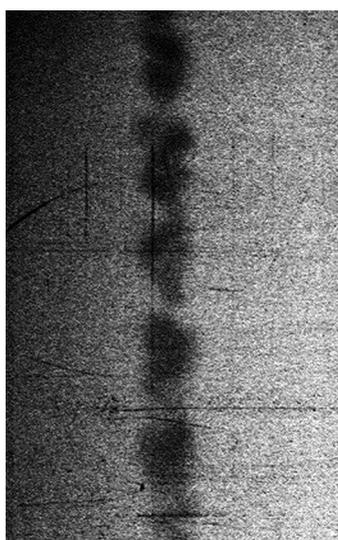


Fig. 1 A flash X-ray image of a stream of spherical particles.

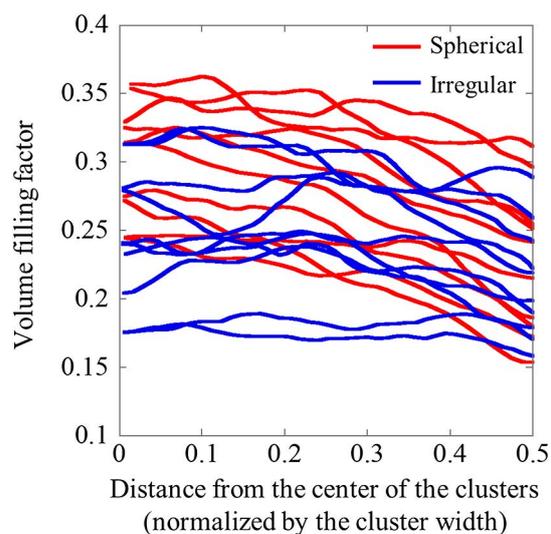


Fig. 2 Comparisons of the observed profiles of clusters of spherical and irregular particles.

ける、流出直後の粒子間相対速度の活発な進化と、クラスター形成の完了よりも早いクラスター内部進化の完了 (Waitukaitis et al., 2011) と調和的である。ただし、球形粒子の場合、流出直後の充填率とクラスター形成完了後の充填率には大きな差がある一方で、不規則形状の粒子ではその差は小さく、充填率進化過程がより早く完了することが確認され、粉体流の内部構造に関しても粒子形状の効果が示された。

図 2 は、クラスターの中心部を通る水平面に沿った充填率の観測プロファイルを示す。いずれの粒子も中心からの距離が大きくなるにつれ、充填率が減少する傾向がある。

### 4. 結言

同程度サイズの球形および不規則形状のガラス粒子の粉体流を複数の高さでフラッシュ X 線撮像を行い、粉体流の体積充填率の進化およびクラスターの密度構造を調べた。

粉体流の進化プロセスに関しては、どちらの粒子の流れも、充填率は流出直後、落下距離の増加とともに減少するが、その後進化しなくなり、おおよそ一定の充填率をもつクラスターが形成することを確認した。球形および不規則形状ガラス粒子のクラスターの充填率はそれぞれ

0.3 と 0.2 程度であった。また、球形粒子の場合は、充填率進化の完了はクラスター形成よりも前で、これは、数値実験による粉体流の進化プロセスと一致している。クラスターの内部構造に関しては、クラスターの密度構造が軸対称だと仮定すると、充填率は内側から外側に向かって減少している可能性があることがわかった。

我々は以前に不規則形状粒子が球形粒子に比べてクラスターを効率的に形成することを高速カメラ観測により示したが、今回のフラッシュ X 線観測による充填率推定の結果、粉体流の内部進化プロセスにおいても粒子形状効果を確認した。

## 外部発表成果

### 口頭・ポスター発表

1. Nagaashi Y., Nakamura A.M. “Measurements of Adhesive Force of Meteorite Powders Using Centrifugal Method”, Japan Geoscience Union Meeting 2019 (Chiba, Japan, May 26–30, 2019).
2. Nakamura A.M., Morizono K., Nagaashi Y., “Laboratory Impact Penetration Experiments Conducted at Simulated Reduced Gravity”, Japan Geoscience Union Meeting 2019 (Chiba, Japan, May 26–30, 2019).
3. Nagaashi Y., Nakamura A.M., Hasegawa S., Wada K. “Measurements of the Density of Dust Clusters Forming in a Granular Stream Using

### 参考文献

- Nagaashi Y., Omura T., Kiuchi M., Nakamura A.M., Wada K., Hasegawa S., Laboratory experiments on agglomeration of particles in a granular stream, *Progress in Earth and Planetary Science*, 5 (2018) 52.  
<https://doi.org/10.1186/s40645-018-0205-6>
- Royer J.R., Evans D.J., Oyarte L., Guo Q., Kapit E., Möbius M.E., Waitukaitis S.R., Jaeger H.M., High-speed tracking of rupture and clustering in freely falling granular streams, *Nature*, 459 (2009) 1110–1113.  
<https://doi.org/10.1038/nature08115>
- Waitukaitis S.R., Grütjen H.F., Royer J.R., Jaeger H.M., Droplet and cluster formation in freely falling granular streams, *Physical Review E*, 83 (2011) 051302.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.83.051302>

Flash X-ray”, The 12th Meeting on Cosmic Dust (Chiba, Japan, Aug. 12–16, 2019).

4. 長足 友哉, 中村 昭子, 長谷川 直, 和田 浩二, “自由落下ダスト流に形成するダストクラスター内部の充填率推定”, 日本天文学会秋季年会 (Kumamoto, Sep. 11–13, 2019).
5. 長足 友哉, 中村 昭子, “遠心法で測定した隕石粉の固着力と小惑星レゴリス粒子への応用”, 日本惑星科学会 2019 年秋季講演会 (Kyoto, Oct. 7–9, 2019).
6. 長足 友哉, 中村 昭子, 長谷川 直, 和田 浩二, “自由落下ダスト流に形成するクラスター間衝突実験”, 天体の衝突物理の解明 (XV) ~小惑星の表層進化~ (Tokyo, Nov. 27–29, 2019).



18509

## 亜酸化ナノ粒子の合成と触媒特性評価

Synthesis of Suboxide Nanoparticles  
and Their Catalytic PropertiesFebrigia Ghana  
RINALDI援助対象者 Scholarship Student: **Febrigia Ghana RINALDI**

広島大学大学院工学研究科 博士課程後期 3年

Graduate school of Engineering, Hiroshima University, PhD Student (D3)

E-mail: ghanarinaldi@hiroshima-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 萩 崇 **Takashi OGI**

准教授, Associate Professor

E-mail: ogit@hiroshima-u.ac.jp

## 成果の概要

## 1. Background

In the past decade, tungsten oxide ( $\text{WO}_3$ ) nanoparticles have attracted much attention as an efficient material for photocatalysis, phototherapy, and electrochemical applications, due to their favorable physical and chemical properties. Their relatively narrow band gap of 2.6–3.0 eV allows for excitation by visible wavelengths, which is desirable for photocatalysis applications. The favorable surface interaction between tungsten oxide and organic dye molecules also makes it a good adsorbent. The interaction between dye molecules and  $\text{WO}_3$  nanosheet surfaces has been reported previously.  $\text{WO}_3$  nanoparticles in the form of films or nanosheets were used as adsorbents, and exhibited selective adsorption properties, though the amount of adsorbed material was not high. Another report proposed the structuration of  $\text{WO}_3$  nanoparticles to enhance their surface area, which improved their

adsorption properties and photocatalytic performance. A nonstoichiometric phase of  $\text{WO}_3$  known as tungsten blue oxide ( $\text{WO}_x$ ) nanoparticles has recently received much interest. The presence of oxygen vacancies within its structure provides several advantages compared to  $\text{WO}_3$  (Song J. et al., 2015; Ghosh S. et al., 2015). For example, oxygen vacancies in the transition-metal oxide figuratively act as dopants, which decreases the band gap in a way similar to the addition of Pt onto  $\text{TiO}_x$  nanoparticles (Arif A.F. et al., 2017; Rinaldi F.G. et al., 2017). Hence, an intrinsic semiconductor can be converted to a hypothetically extrinsic semiconductor with a donor activation energy at 0.01 eV.  $\text{WO}_x$  nanoparticles also have the ability to generate free electrons ( $N \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ). Numerous approaches have been developed for synthesis of  $\text{WO}_x$  nanoparticles, including approaches based on supercritical fluid, sol gel, hydrothermal, and chemical vapor deposition methods.  $\text{WO}_x$  particles can reportedly be produced by heating ammonium paratungstate



for several hours, which is feasible for industrial-scale applications. The use of  $\text{WO}_x$  particles in various forms and morphologies, such as  $\text{Ag}/\text{WO}_x$  nanorods,  $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$  composites,  $\text{WO}_x/\text{C}$  nanocomposites, and  $\text{WO}_x$  nanorods, for photocatalytic application has been previously reported. Such reports have shown that other than the presence of an additional dopant or cocatalyst, increasing the amount of oxygen vacancies inside the crystal structure could improve the photocatalytic performance. However, most resulting products were reportedly larger than 100 nm. Nanosized particles (i.e., smaller than 100 nm) are preferred because higher specific surface area gives them higher activity. To the best of our knowledge, there are still no reports on synthesis of  $\text{WO}_x$  nanoparticles smaller than 100 nm via thermal reduction methods at reduction temperatures in the range of 300–700°C. Furthermore, there are also no reports regarding the effect of reduction temperature on their catalytic performances under dark condition and light irradiation for organic dye degradation.

In this study,  $\text{WO}_x$  nanoparticles were synthesized from plasma-synthesized  $\text{WO}_3$  nanoparticles via a thermal reduction process under 100%  $\text{H}_2$  gas inside an electric furnace. The effect of the reduction temperature on the physicochemical properties of the resulting  $\text{WO}_x$  nanoparticles was investigated systematically. The degradation of rhodamine B (RhB) under dark conditions and visible light irradiation was studied to evaluate the adsorption and photocatalytic performance of the as-synthesized  $\text{WO}_x$  nanoparticles.

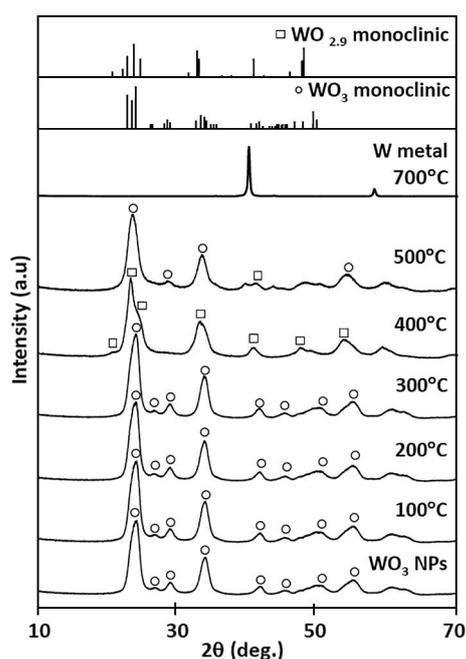
## 2. Experimental

$\text{WO}_x$  nanoparticles were synthesized from plasma-synthesized  $\text{WO}_3$  nanoparticles (used as received from Nisshin Engineering Inc., Japan without any additional treatment) with an average particle size of 6 nm. In a typical process, 0.5 g of plasma-synthesized  $\text{WO}_3$  nanoparticles were loaded into ce-

ramic boats, which were placed in the center of the furnace. The reduction temperature was varied from 100 to 700°C, with a heating rate of 10°C  $\text{min}^{-1}$ , and reduction was carried out for 1 h. Throughout the entire process, high-purity  $\text{H}_2$  gas was flown into the furnace chamber at a rate 1 L  $\text{min}^{-1}$ . A photoreactor system equipped with a solar simulator was used as the visible light source. In a typical degradation experiment, 100 mg of  $\text{WO}_x$  nanoparticles was dispersed in 200 mL of RhB solution (12 mg  $\text{L}^{-1}$ ). The adsorption process was monitored under dark conditions for 3 h before starting the photocatalytic activity measurements. The photocatalytic activity was observed for 2 h under visible light irradiation. For this analysis, a UV–vis absorption spectrophotometer was used to obtain the absorption spectra of samples at given times.

## 3. Result and discussion

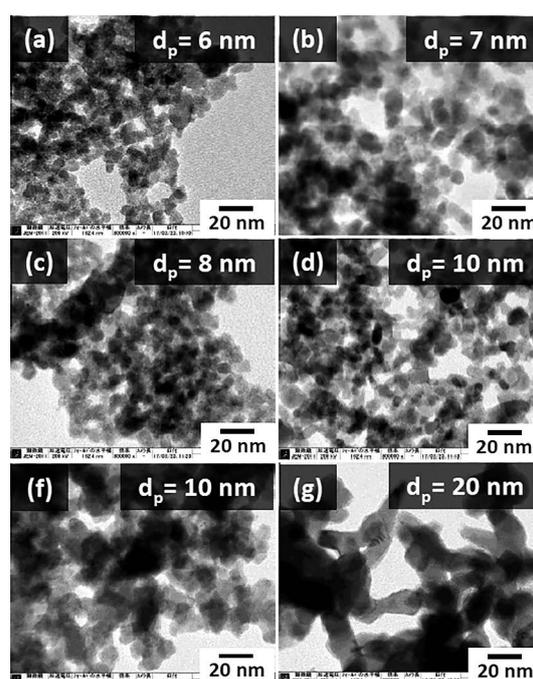
**Fig. 1** shows X-ray diffraction (XRD) patterns of the plasma-synthesized  $\text{WO}_3$  nanoparticles and  $\text{WO}_x$  nanoparticles synthesized under reduction temperatures ranging from 100 to 700°C for 1 h. The XRD pattern of the pale green  $\text{WO}_3$  nanoparticles could be assigned to the monoclinic crystal structure based on PDF no. 43-1035. The main diffraction peaks at  $2\theta = 24.2, 26.7, \text{ and } 34.0^\circ$  corresponded to the (020), (200), and (202) planes, respectively. Similar XRD patterns were observed for the  $\text{WO}_x$  nanoparticles reduced at 100–300°C. However, the color of the  $\text{WO}_x$  nanoparticles gradually changed from green to bluish green to teal blue. The change in color was caused by oxygen loss within the crystal structure, which led to a change in the W valence state. During reduction, some of the initial  $\text{W}^{6+}$  were reduced to  $\text{W}^{5+}$  and  $\text{W}^{4+}$ , which were responsible for the color change of the nanoparticles.  $\text{WO}_{2.9}$  nanoparticles with a navy-blue color were obtained when the  $\text{WO}_3$  nanoparticles were reduced at 400°C. The XRD pattern was consistent with PDF no. 05-0386 of the monoclinic  $\text{WO}_{2.9}$  crystal structure. As discussed



**Fig. 1** XRD patterns of the  $\text{WO}_3$  nanoparticles and  $\text{WO}_x$  nanoparticles reduced at different temperatures for 1 h under a  $\text{H}_2$  gas atmosphere.

above, the darkening of the  $\text{WO}_x$  nanoparticle color was associated with an increase in the amount of oxygen deficiencies. More oxygen vacancies within the crystal structure resulted in darker particles. When the reduction temperature was increased to  $500^\circ\text{C}$ , the dominant phase the  $\text{WO}_x$  nanoparticles was  $\text{WO}_3$  monoclinic crystal structure. A weak peak of  $\text{WO}_{2.9}$  monoclinic crystal structure was still observed, as well as new broad peaks at  $2\theta$  of  $40\text{--}55^\circ$ .

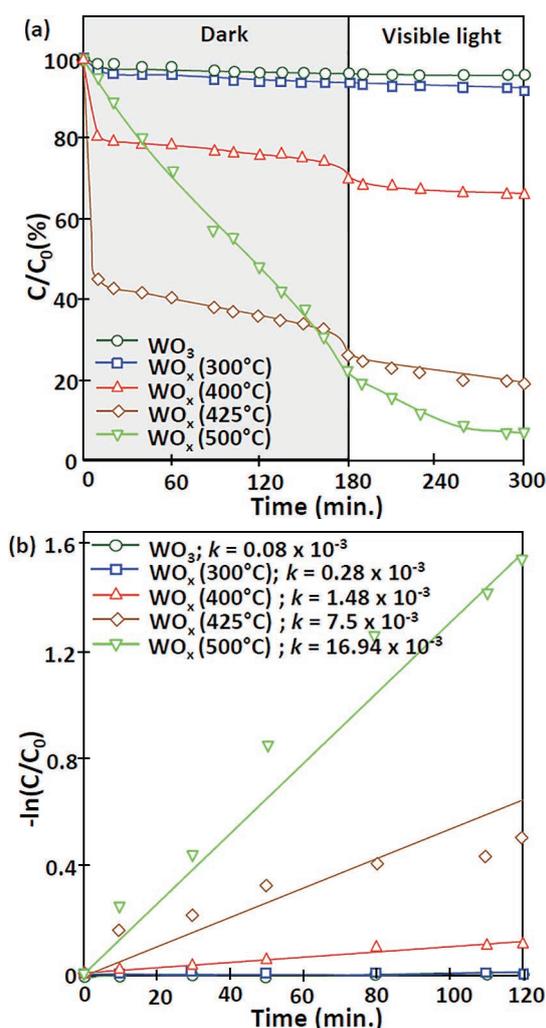
The color of the  $\text{WO}_x$  ( $500^\circ\text{C}$ ) nanoparticles was peacock blue violet. The broad peaks could be assigned to a set of complex structures of different phases of  $\text{WO}_x$  nanoparticles that were hard to distinguish.  $\text{WO}_3$  monoclinic peaks were observed because the nanoparticles had a very active surface, which rapidly oxidized when exposed to the atmosphere. When reduced at  $700^\circ\text{C}$ , nanoparticles with a black color were obtained. The XRD pattern showed that the  $\text{WO}_x$  ( $700^\circ\text{C}$ ) nanoparticles were pure W metal, and that the  $\text{WO}_3$  nanoparticles had been over reduced.



**Fig. 2** TEM images of the (a)  $\text{WO}_3$  nanoparticles and  $\text{WO}_x$  nanoparticles reduced at (b)  $100^\circ\text{C}$ , (c)  $200^\circ\text{C}$ , (d)  $300^\circ\text{C}$ , (e)  $400^\circ\text{C}$ , (f)  $500^\circ\text{C}$ , and (g)  $700^\circ\text{C}$ .

**Fig. 2** shows transmission electron microscopy (TEM) images of the  $\text{WO}_3$  nanoparticles and  $\text{WO}_x$  nanoparticles synthesized under different reduction temperatures for 1 h. **Fig. 2a** shows the pristine  $\text{WO}_3$  nanoparticles, which had an average diameter ( $d_p$ ) of 6 nm. Increasing the reduction temperature from  $100$  to  $500^\circ\text{C}$  yielded monodisperse  $\text{WO}_x$  nanoparticles with  $d_p$  values of  $7\text{--}11$  nm, respectively, as shown in **Fig. 2b–f**. **Fig. 2g** shows a TEM image of the sample prepared at  $700^\circ\text{C}$ , in which the nanoparticles were sintered with a  $d_p$  of approximately 20 nm.  $\text{WO}_3$  nanoparticles reportedly readily sinter at annealing temperatures higher than  $300^\circ\text{C}$ .

**Fig. 3** shows the degradation of RhB solution as a function of time over the  $\text{WO}_3$  nanoparticles and  $\text{WO}_x$  nanoparticles reduced at different temperatures. The degradation process of RhB, which includes adsorption and photocatalysis processes, is shown in **Fig. 3a**. **Fig. 3b** shows a plot of their corresponding  $-\ln(C/C_0)$  values against the visible light



**Fig. 3** (a) Degradation profiles of RhB over the  $WO_3$  nanoparticles and  $WO_x$  nanoparticles (b)  $-\ln(C/C_0)$  versus irradiation time plots.

irradiation time.  $C$  and  $C_0$  represent the concentration of RhB solution at any given time and its initial concentration, respectively.

**Fig. 3a** shows that the adsorption–desorption equilibriums of RhB in dark conditions over the  $WO_3$  nanoparticle and  $WO_x$  (300°C) nanoparticle surfaces occurred after approximately 10 min. The RhB concentration after measurement for 3 h in dark conditions and 2 h under visible light irradiation over the  $WO_x$  (300°C) nanoparticles decreased only slightly from that over the  $WO_3$  nanoparticles. The corresponding RhB concentrations were 93 and 96%. The rate constant ( $k$ ) for the photodecomposi-

tion of RhB under visible light irradiation by each sample was evaluated using simplified Langmuir–Hinshelwood kinetics, and the results are shown in **Fig. 3b**. The  $WO_x$  (400°C) nanoparticles showed higher adsorption and photocatalytic performance, with remaining RhB concentrations of 74 and 66% after measurement in dark conditions for 3 h and under visible light irradiation for 2 h, respectively. The  $k$  value for this sample was  $1.48 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . The degradation of RhB increased significantly when the  $WO_x$  nanoparticles were reduced at 425°C. The remaining RhB concentrations for these nanoparticles were approximately 30 and 19% after measurements in dark conditions and under visible light irradiation, respectively, and the  $k$  value was  $7.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . This  $k$  value was 93 times higher than that for the  $WO_3$  nanoparticles. The above results indicated that the amount of RhB adsorbed on the particle surface increased as the reduction temperature increased.

## References

- Arif A.F., Balgis R., Ogi T., Iskandar F., Kinoshita A., Nakamura K., Okuyama K., Highly conductive nano-sized Magnéli phases titanium oxide ( $TiO_x$ ), *Scientific Reports*, 7 (2017) 3646. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03509-y>
- Ghosh S., Saha M., Paul S., De S., Maximizing the photocatalytic and photo response properties of multimodal plasmonic Ag/ $WO_{3-x}$  heterostructure nanorods by variation of the Ag size, *Nanoscale*, 7 (2015) 18284–18298. <https://doi.org/10.1039/C5NR05185A>
- Rinaldi F.G., Arif A.F., Ogi T., Okuyama K., Tanabe E., Strong metal-support interactions (SMSIs) between Pt and  $Ti^{3+}$  on Pt/ $TiO_x$  nanoparticles for enhanced degradation of organic pollutant, *Advanced Powder Technology*, 28 (2017) 2987–2995. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.09.007>
- Song J., Huang Z.-F., Pan L., Zou J.-J., Zhang X., Wang L., Oxygen-deficient tungsten oxide as versatile and efficient hydrogenation catalyst, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 6594–6599. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01522>

---

## 外部発表成果

---

### 論文発表

1. Rinaldi F.G., Arutanti O., Arif A.F., Hirano T.,

Ogi T., Okuyama K., Correlations between reduction degree and catalytic properties of  $WO_x$  nanoparticles, ACS Omega, 3(8) (2018) 8963–8970. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01110>



18510

## エアロゾルのフィルタ透過機構に関する数値的研究

Numerical Study on Mechanism of  
Aerosol Permeation through Filter援助対象者 Scholarship Student: **Mohammad Irwan Fatkhur ROZY**広島大学大学院工学研究科化学工学専攻 博士課程後期2年  
Graduate school of Engineering, Hiroshima University, PhD Student (D2)

E-mail: mohammad-irwan@hiroshima-u.ac.jp

Mohammad  
Irwan Fatkhur  
ROZY研究指導者 Academic Leader: **福井 国博 Kunihiro FUKUI**

教授, Professor

E-mail: kfukui@hiroshima-u.ac.jp

## 成果の概要

Bag filter systems are increasingly being installed in incinerators and coal-fired power plants to control the emissions of dust and harmful materials because of their economic appeal and collection efficiency. Polyphenylene sulfide (PPS) and polyimide (PI) filters have been increasingly used in these systems owing to their excellent chemical, thermal, and mechanical properties.

The pressure drop across fibrous filter is a key factor in estimating filtration life and required operating power, and this pressure should be as low as possible. Several researchers have constructed empirical equations for the prediction of the pressure drop across a fibrous filter. However, the effects of random orientation of the fibers were neglected because of the assumption that the fiber arrangement was either perpendicular or parallel to main flow direction.

Numerical simulations are useful for investigating

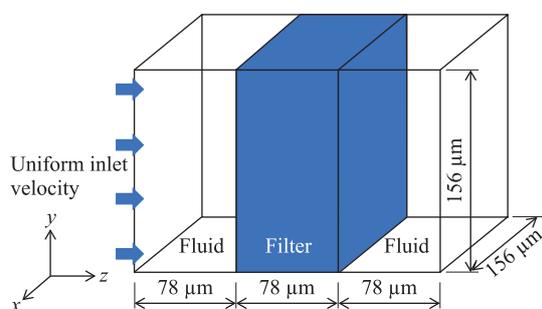
fluid motion within porous material because the motion of fluid can be easily observed, and various parameters can be independently evaluated. In recent years, several studies involving membrane or filter simulation have been reported by other researchers. However, they used unrealistic fiber arrangement. In this study, X-ray computed tomography (CT) will be used to re-create realistic geometry of PPS and PI filters. An experiment was also performed to measure the pressure drop across the fibrous filter. Then, the simulation results were compared with the experimental results and existing model proposed by previous researchers to validate our model.

In this study, the direct numerical simulation model is constructed to realize the permeation process of gas through the fibrous filter. Conventional computational fluid dynamics is utilized to solve the Navier-Stokes and continuity equations numerically. To calculate the hydrodynamic interaction between solid and fluid, the immersed boundary method

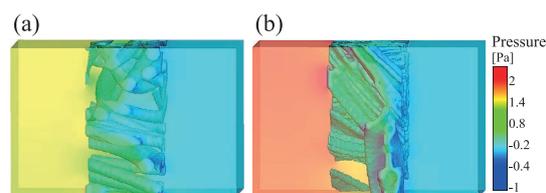
developed by Kajishima (Kajishima T. et al., 2001) is used.

To create the filter domain, several further processes using Adobe Photoshop and ImageJ/Fiji software platform were carried out on the X-ray CT image results. In this study, we used the linear transformation of the text file data from ImageJ to determine the value of solid volume fraction used for immersed boundary method. We constructed the filter domain using voxel data, with dimensions of  $156 \times 156 \times 78 \mu\text{m}$  corresponding to the  $x$ ,  $y$ , and  $z$  directions, respectively. It should be noted that the size of the filter domain was kept small to reduce the simulation time, and thus, the arrangement and porosity of fibers varied considerably with their locations in the actual filter. This variation may significantly affect the pressure drop within the filter. Here, we prepared six filter domains with a different porosity for each filter type by selecting a small part randomly from the X-ray CT image to correspond to the unbalanced fiber arrangement in a filter.

**Fig. 1** shows the computational domain used to simulate the permeation of gas through filter media. The size of the computational domain is  $156 \mu\text{m} \times 156 \mu\text{m} \times 234 \mu\text{m}$ . The computational domain is divided into  $100 \times 100 \times 150$  grids. The computational domain was divided into three sub-domains of the same size, which were the fluid domains in front of and behind the filter, and the filter domain



**Fig. 1** Computational domain for simulation of permeation through filter.

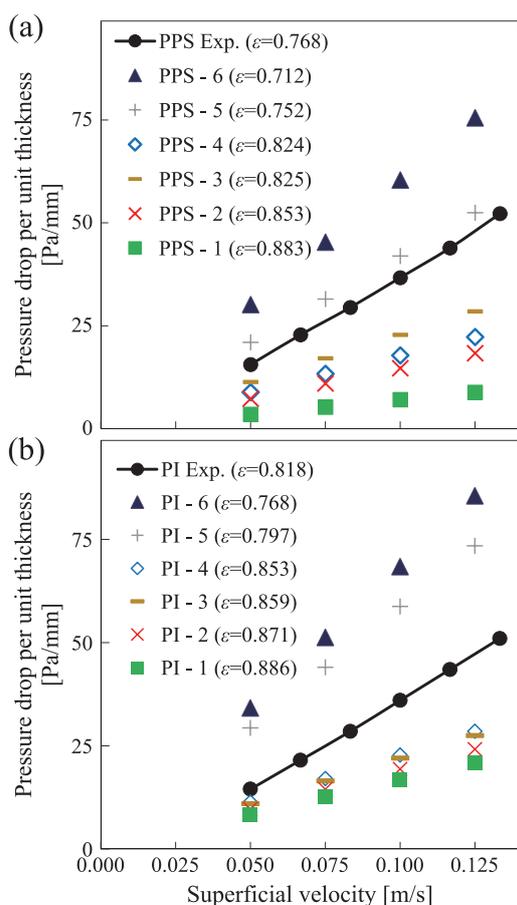


**Fig. 2** Pressure contour of (a) PPS and (b) PI filters with the same porosity ( $\epsilon = 0.853$ ).

created by the X-ray CT image. The main flow direction was set according to the flow along the  $z$ -axis.

**Fig. 2(a)** and **2(b)** show the pressure contours of the PPS and PI filters at same porosity in the steady state with a superficial velocity of 0.1 m/s. The pressure in front of the filter domain was high, and then it significantly decreased inside the filter along the main flow direction. This result indicates that the pressure drop occurred owing to the presence of the filter. In addition, the pressure in front of the filter domain for the PI filter was higher than that for the PPS filter. From this observation, the pressure drop for the PI filter was qualitatively higher than the PPS filter for filters with equivalent porosity.

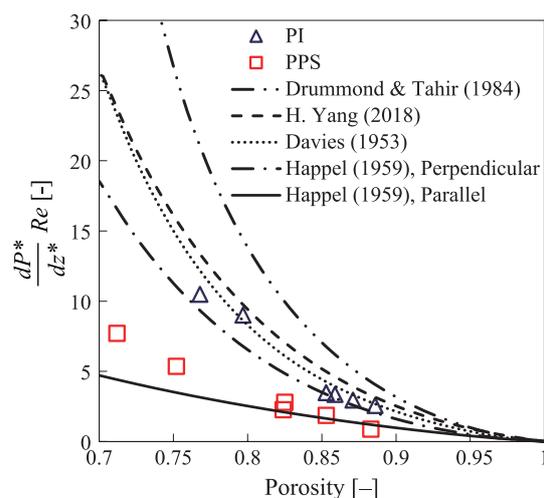
**Fig. 3** illustrates the relationship between the calculated pressure drop per unit thickness and the superficial velocity at various porosities. PPS-1 and PI-1 were the filter simulation domains with the highest porosity for each type of filter. Contrarily, PPS-6 and PI-6 were the domains with the lowest porosity. It was found that the pressure drop across the filter increased with a decrease in porosity. This can be explained by the fact that with decreasing filter porosity, the effective pore size for fluid flow decreased, and the surface area of the filter increased. This led to an increase in the flow resistance of the filter, which resulted in an increase in the pressure drop. The black line in each figure represents the experimental results for each filter. For the PPS filter, the experimental result ( $\epsilon = 0.768$ ) was located between the results of PPS-4 ( $\epsilon = 0.825$ ) and PPS-5 ( $\epsilon = 0.752$ ). For the PI filter, the experi-



**Fig. 3** Effect of superficial velocity on pressure drop (a) PPS and (b) PI filters with various porosities.

mental result ( $\varepsilon = 0.818$ ) was located between the results of PI-4 ( $\varepsilon = 0.853$ ) and PI-5 ( $\varepsilon = 0.797$ ). Both results were also consistent with the order of filter porosities. The reliability of the simulation results was qualitatively proven by this result.

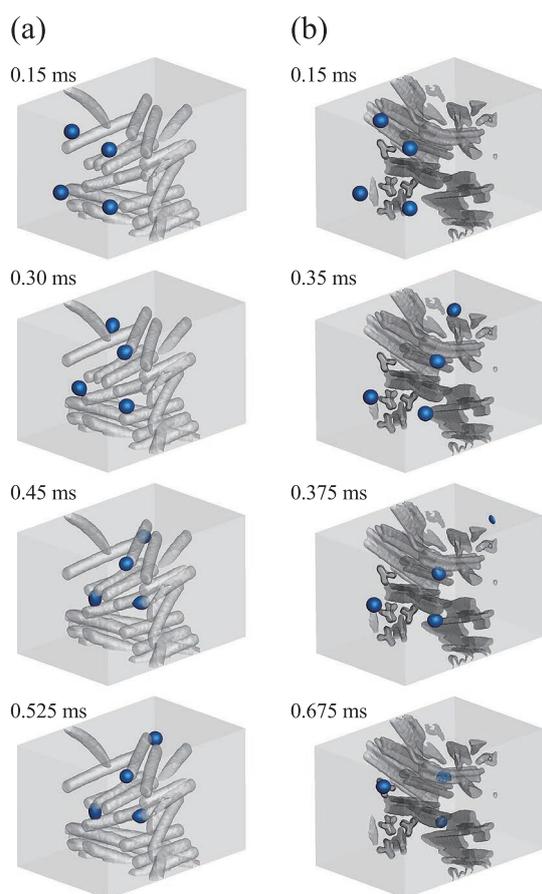
A number of previous studies have been carried out toward developing pressure drop relationship in a fibrous network. The comparison of present simulation results and the prediction model result from previous studies is plotted in **Fig. 4**. The result shows that in the high porous filter (PPS 1-4), the PPS filter results fit the results from Happel for flow parallel to cylinders (Happel J., 1959). This is because the arrangement of fibers in the PPS-1 to PPS-4 filters was mostly parallel to the main flow direction, as shown in **Fig. 2**. The PPS-5 and PPS-6



**Fig. 4** Comparison of present simulation results with existing models.

results were located between Happel's results for flow parallel and perpendicular to cylinders, probably because the fibers were arranged in parallel and perpendicular combinations to the main flow direction. For the PI filter, the results closely agreed with the results from Davies (Davies CN., 1953) and Yang (Yang H. et al., 2018). This result is reasonable because the PI filter has an irregular arrangement and complex geometry, which was the case for the filter structures evaluated by Davies and Yang. These results quantitatively support the reliability of the present simulation results.

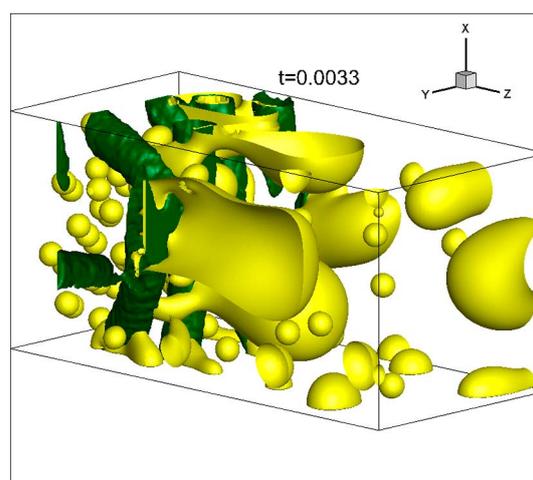
We extended the present method that expresses the filter structure based on X-ray CT images into multiphase flow simulations. First, the preliminary results from simulations of droplet motion of water in nonwoven fabric filter based on X-Ray CT imaging. The free-surface algorithm is adapted from our previous study, where the wall boundary of the fiber is enhanced by the present approach. Our numerical framework for the calculation of two-phase flow is based on a phase-field model with a wetting model proposed by Iwahara (Iwahara D. et al., 2003). The permeation behavior of water droplets with a diameter of  $8 \mu\text{m}$ , a density of  $998.2 \text{ kg/m}^3$ , and a viscosity of  $1.76 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  through the nonwoven fabric filter



**Fig. 5** Permeation behavior of water droplets through a nonwoven fabric filter (a) PPS filter and (b) PI filter.

(PPS-1 and PI-1) was considered. Four droplets entered from inlet boundary. The contact angle of water droplets was set at  $90^\circ$ . We note that this contact angle is not an actual value but can be easily changed to estimate the actual angle.

**Fig. 5** illustrates the permeation of droplets through (a) PPS filter and (b) PI filter. In the case of PPS-1, three droplets were captured by fibers, which then remained on the fiber surface. A single droplet passed through the filter domain without making any contact with the fibers. This occurred because of the inter-surface distance between the fibers and droplets, and because of the velocity distribution inside the filter. In the case of PI-1, one droplet immediately passed through the filter domain, probably owing to its high velocity inside the filter



**Fig. 6** Permeation of oil droplets through PPS filter.

domain. The other three droplets attached to fibers and then wetted on the fiber surface. Among them, two droplets remained behind the fibers because the droplets were likely within a low-velocity region.

The permeation of oil-water emulsion through fabric filter also simulated using the present method. Oil droplets with a diameter of  $8\ \mu\text{m}$  and volume fraction of 8% were fed from the feed side to the filter domain with velocity of 1.0 m/s. The oil droplet contact angle was set to  $90^\circ$ . **Fig. 6** shows the permeation of oil droplets through PPS filter at 0.0033 s. The result shows that most of the oil droplets were captured on the feed side surface and inside of the filter, and the coalescence of the oil droplets was promoted on fiber surface at permeation side. In addition, the coalescence of oil droplets was significantly promoted on closely arranged fiber surfaces. This is because closely arranged fibers has large low-velocity field that made the force acting on the droplets become small, so the large droplet was formed. This result indicated that the present method that expresses the filter structure based on X-ray CT images can be easily extended to multiphase flow simulations.

## 参考文献

- Davies C.N., The separation of airborne dust and particles, proceedings of the institution of mechanical engineers, 167 (1953) 185–213.  
<https://doi.org/10.1177/002034835316701b13>
- Happel J., Viscous flow relative to arrays of cylinders, AIChE Journal, 5 (1959) 174–177.  
<https://doi.org/10.1002/aic.690050211>
- Iwahara D., Shinto H., Miyahara M., Higashitani K., Liquid drops on homogeneous and chemically heterogeneous surfaces: A two-dimensional Lattice Boltzmann study, Langmuir, 19 (2003) 9086–9093.  
<https://doi.org/10.1021/la034456g>
- 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. <https://doi.org/10.1299/jsmeb.44.526>
- Yang H., He S., Ouyang H., Anderson M.J., Shen L., Hogan C.J., The pressure drop across combined polydisperse spherical particle – Cylindrical fiber networks, Chemical Engineering Science, 192 (2018) 634–641.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.08.006>

## 外部発表成果

## 論文発表

1. Rozy M.I.F., Ueda M., Fukasawa T., Ishigami T., Fukui K., Direct numerical simulation and experimental validation of flow resistivity of nonwoven fabric filter, AIChE Journal, 66 (2020) e16832. <https://doi.org/10.1002/aic.16832>

## 口頭・ポスター発表

1. Rozy M.I.F., Ueda M., Fukasawa T., Ishigami T., Fukui K., “Direct Numerical Simulation of Flow Resistivity and Oil Droplet Coalescence on X-ray CT Images of Nonwoven Fabric Filter”, 18<sup>th</sup> Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCChE 2019) (Sapporo, Japan, Sept. 23–27, 2019)

## 4-3 平成30年度 シンポジウム等の 開催援助成果報告

シンポジウム  
開催報告

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



18001

## 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

### International Symposium on Powder Processing Technology for Advanced Ceramics



開催期間 **Date:** 2019年11月20日(水)–21日(木) **Wednesday–Thursday, November 20–21, 2019**

開催場所 **Place:** 中国科学院上海硅酸盐研究所 (上海市长宁区定西路1295号)

**Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science,  
SICCAS (1295 Dingxi Road, Shanghai200050, P.R. China)**

主催者代表 **Organizer representative:** 内藤 牧男 **Makio NAITO**

大阪大学 教授

Professor, Osaka University, Japan

E-mail: m-naito@jwri.osaka-u.ac.jp

#### 開催の目的

先進セラミックスの品質向上と高機能化を実現するためには、その製造プロセスの向上や革新的なプロセスの開発が不可欠である。セラミックスの製造プロセスのほとんどは、粉体を出発原料として用いているため、粉体プロセスに関する研究開発が、これらの課題解決のためのキーテクノロジーとなる。そこで本シンポジウムでは、この分野の粉体プロセスに関する国際的な研究開発動向に焦点を当てて、研究発表と討論を行うことを目的とした。

#### シンポジウムの規模、参加者数、内容等

本シンポジウム開催に当たっては、セラミックスに関する研究において国際的にも卓越した研究機関の一つである Shanghai Institute of

Ceramics と、一般社団法人粉体工学会とが共同で、計画の立案を行った。具体的には、同研究所の Prof. Dongliang Jiang と同学会前会長の大阪大学内藤牧男教授が共同でシンポジウムの議長となり、日本と中国の研究者から構成される組織委員会を中核として、運営に当たった。

シンポジウムでは、一般の研究発表ではなく、世界的に著名な研究者16名を組織委員会で選定して招待講演を行う形式とした。その結果、添付する表に示すように、11月20日から21日の午前までの1日半にわたって16件の講演とそれに対する質疑応答が行われた。

講演者は欧州から2名、アジア各国から14名を招へいした。日本からは、5名が招待され講演を行った。全体の参加者は112名であり、大変盛況な国際シンポジウムになった。シンポジウム会場の写真と、参加した招待講演者と主要メンバーの集合写真をそれぞれ別紙に掲載す



写真1 会議風景  
Photo 1 Symposium scenery.



写真2 会議参加者集合  
Photo 2 Group photo of symposium participants.

る。会場は Shanghai Institute of Ceramics の大会議室一会場で行われた。各講演に対して活発な質疑応答が行われたため、予定時間をかなりオーバーしたが、充実した討論が行われた。

講演内容は基礎から応用に至るまで、多岐に

亘った。基盤的な研究としては、粉体プロセス評価の基礎となるスラリーの挙動や成形、脱脂、焼結過程をオペラントに観察する新評価技術、新材料の開発スピードを格段に加速するコンビナム手法を用いた最新的新材料探索手法などの

講演が行われた。また、プロセスに関する研究としては、個々の粒子を設計する新プロセス技術、3Dプリンターなどや自己組織化を応用したセラミックス部材作製プロセス、焼成を必要としない革新的なセラミックス製造技術など、新規の多様なプロセス開発に関する講演が行われた。さらには、全固体リチウムイオン電池の作製プロセスに関する研究など、実用的に近い観点からの興味深い講演も行われた。

今回開催された本シンポジウムは、先進セラミックスの粉体プロセスに特化した極めてユニークな講演討論の場となり、シンポジウムを

通じて、研究者間の世界的なネットワークが強化された。これをベースとして、今後、(一社)粉体工学会が2022年に開催する「材料界面の評価と制御に関する国際会議 (ICCCI2022)」などにおいて、さらに国際的な研究情報交換や国際連携を進めて行く予定である。

おわりに、本シンポジウムに助成頂いたホソカワ粉体工学振興財団、並びにシンポジウムを開催するにあたり、全面的にサポート頂いた Shanghai Institute of Ceramics の各位に謝意を表す。

表1 シンポジウムのプログラム

Table 1 Symposium program.

<p>• <b>November 20, Wednesday</b> 9:30 <b>Opening Address</b> Prof. Dongliang Jiang (<i>Shanghai Institute of Ceramics, P.R. China</i>) Prof. Makio Naito (<i>Osaka University, Japan</i>)</p> <p><b>Session 1</b> Chair: Prof. Dongliang Jiang</p> <p>9:50-10:20 “Chemical bond hierarchy and disorder: Tuning up intricate transports for thermoelectrics” L. Chen <i>Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, China</i></p> <p>10:20-10:50 “Design strategy of Li metal protection layer for lithium metal batteries” T. Song, S. Sun, D. Lee, J. Kwon and U. Paik <i>Hanyang University, Korea</i></p> <p>10:50-11:20 “Novel preparation and high throughput screening of inorganic luminescent powders” Q. Liu, X. K. Xu, Z. Z. Zhou <i>Shanghai Institute of Ceramics, P.R. China</i></p> <p>11:20-11:50 “Microstructure control of advanced materials and their applications by smart powder processing” M. Naito <i>Osaka University, Japan</i></p>
---

11:50–13:30

**Lunch break**

**Session 2**

Chair: Prof. jingxian Zhang

13:30–14:00

“Fabrication of ceramic based core/shell particles”

Z. Y. Fu, Kun Wang

*Wuhan University of Technology, P.R. China*

14:00–14:30

“High performance of ceramics and manufacturing process innovation”

Y. Sakka

*National Institute for Materials Science, Japan*

14:30–15:00

“Chemical solidification of surface-activated inorganic powder by mechanochemical treatment”

M. Fuji, H. Razavi-khosroshahi

*Nagoya Institute of Technology, Japan*

15:00–15:30

“Strength recovery for brittle ceramic and its mechanism”

W. H. Tuan

*National Taiwan University, Taiwan*

15:30–15:50

**Coffee Break** (Open to all participants)

**Session 3**

Chair: Prof. Junichi Tatami

15:50–16:20

“New sintering additives for achieving high-performance silicon carbide ceramics”

Y. W. Kim

*The University of Seoul, Korea*

16:20–16:50

“Self-assembly and anisotropy of tunable composites by low dimensional nanomaterials”

S.M. Dong

*Shanghai Institute of Ceramics, P.R. China*

16:50–17:20

“Direct observation of flowed particles in concentrated slurry using confocal laser scanning microscopy”

S. Tanaka

*Nagaoka University of Technology, Japan*

**· November 21, Thursday****Session 4**

Chair: Prof. Makio Naito

9:00–9:30

“Combinatorial synthesis and high throughput screening of solid state materials and devices for the energy sector

B.E. Hayden”

*University of Southampton, UK & Ilika Technologies Ltd., UK*

9:30–10:00

“Laser manufacturing of ceramic composites – versatile but challenging process”

D. Kata

*AGH University of Science and Technology, Poland*

10:00–10:30

“Powder screening and processing for the stereolithography of zirconia ceramics”

J.X. Zhang, X.B. Li, D. L. Jiang

*Shanghai Institute of Ceramics, P.R. China*

10:30–11:00

“Directions for obtaining fully dense ceramics

S-J. Kang

*Korea Advanced Institute of Science and technology, Korea*

11:00–11:30

“In-situ observation of internal structure of ceramics during dewaxing and sintering by optical coherence tomography”

J. Tatami<sup>1,2</sup>, F. Sakamoto<sup>1</sup>, M. Kato<sup>1</sup>, T. Takahashi<sup>2</sup>, M. Iijima<sup>1,2</sup><sup>1</sup> *Yokohama National University, Japan*<sup>2</sup> *Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology, Japan*

11:30–11:50

**Closing Remarks**

Prof. Dongliang Jiang (Shanghai Institute of Ceramics, P.R. China)

ホソカワ粉体工学振興財団年報  
Hosokawa Powder Technology Foundation **ANNUAL REPORT**  
令和元年度 (2019) No.27

発行日	2020年5月25日	Publication Date	May 25th, 2020
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](mailto:contact_zainfo@hmc.hosokawa.com)  
URL: <http://www.kona.or.jp>



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