

# ホソカワ 粉体工学振興財団 年 報

## Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

令和2年度 (2020) No.28



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2年度 (2020) No.28

**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
1-1 事業内容の概要		3
1-1-1 助成・褒賞事業		3
1-1-2 その他の事業（財団自主事業等）		3
1-2 実施状況の概要		4
1-2-1 助成・褒賞事業の実施状況		4
1-2-2 自主事業等の実施状況の概要		8
2. 役員等名簿		10
3. 令和2年度 助成・顕彰事業		11
3-1 令和2年度 KONA 賞		11
3-2 令和2年度 研究助成		12
3-3 令和2年度 研究者育成		13
3-4 令和2年度 シンポジウム等開催援助		13
4. 研究成果等報告		14
成果等報告目次		14
4-1 平成30年度 研究助成成果報告		17
4-2 令和元年度 研究者育成成果報告		129

## ● 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

固体粒子の集合体である粉体は粉末および粉粒体とも呼ばれており、砂糖、小麦粉、薬剤、洗剤など様々な形で身近に存在し、多くの産業において原料あるいは最終製品となっております。電気自動車（EV）の電池材料、モータ材料などの原料にも多くの粉体が利用されており、固体原料を砕いたり、分離したり、混合したりする粉体技術および装置の開発は、ますます高度化しております。本財団は、故細川益男ホソカワミクロン株式会社社長（当時）が、粉体および粉体を構成する粒子に関わる学問としての粉体工学の振興が企業に貢献するとの観点より、我が国および世界の粉体工学の学問的発展を支援する財団として、1991年12月に設立され、約30年に渡り事業を行っております。

本財団の活動のうち、財団設立以来進めております一般助成事業は、粉体工学に関する優れた研究業績に対する褒賞（KONA賞）、粉体工学に関する研究のための研究費助成（研究助成）、粉体工学に関与する研究に従事する研究者の育成の援助（研究者育成援助）、粉体工学に関する研究成果公開の援助（シンポジウム等の開催援助）であります。KONA賞は、粉体工学の分野において多大な貢献をされた研究者の方に授与されるもので、財団設立当初より2016年度までは、日本人研究者が推薦されて受賞されましたが、2017年度に初めてグローバルベースで世界より推薦の応募を受け、審査する体制作りが確立されました。2017年度および2018年度は欧州、令和元年度の2019年度は日本の研究者が受賞されました。2020年度は、米国フロリダ大学のBrij M. MOUDGIL教授が、機能向上のための粒子系システムの界面工学に関する研究により米国から初めて受賞され、名実ともにKONA賞は、粉体工学の分野での国際賞の様相を呈してきました。

本年度も、研究助成、研究者育成援助およびシンポジウム等の開催援助に対しては、大学、高専、民間の研究機関より、多くの推薦・申請を受けており、大変感謝しております。研究助成につきましては、102件の応募があり、厳正な審査の結果、その中から12件の研究申請が採択されました。受賞されました先生方の研究課題を拝見しますと、粉体粒子システムおよび単一粉体粒子の力学的特性、光学的特性の計測技術の開発、粉体の動的な流動性および噴流性の評価、粒子懸濁液の乾燥過程の解明、ナノ粒子を含む薬物製剤の開発およびバイオ応用、ミストの加熱および燃焼法によるナノ粒子の合成など、粉体工学の基礎研究から応用研究に助成が行われています。近年材料に重点を置いた研究が注目される傾向がありますが、粉体工学に焦点を当てた研究も多く含まれているのは、大変結構なことであり、研究者育成の援助につきましては、20件の申請があり、審査の

結果 10 名の大学院の学生の皆様に贈呈しました。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さん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、今回は、アジアおよびアフリカの 4 名の留学生の方が受賞されましたが、毎年、助成者の中に留学生の方々が含まれるようになったことは、世界の粉体工学の振興を図るという本財団の設立目的に合致しており、大変うれしく思っております。シンポジウム等の開催援助につきましては、2 件の申請より、2021 年 10 月 11 日から 14 日に日本で初めて開催されます大阪での第 8 回アジア粉体工学シンポジウムを援助することになりました。

財団の自主事業として、粉体工学に関する講演討論会の開催および KONA 誌 (KONA Powder and Particle Journal) の発行を行っておりますが、2020 年 9 月 15 日に東京での開催を予定していました第 54 回粉体工学に関する講演討論会は、コロナ禍問題により 1 年程度延期することになりました。KONA 誌は、当財団が年 1 回発行する粉体工学に関する英文の学術誌であり、世界中の優れた研究者から粉体の科学および工学に関する研究およびレビュー論文を集め、これらを編集して発行しており、2021 年 1 月に KONA Powder and Particle Journal の第 38 号を発行することができました。アジア、ヨーロッパおよびアメリカの 3 つの編集局が協力し、粉体プロセス技術、粉体シミュレーション、粉体材料の合成と応用などの粉体工学に関する 12 報のレビュー論文の掲載を中心に、レベルの高い 6 報の研究論文も同時に掲載しておりますので、ぜひご覧ください。この KONA 誌は、財団のホームページおよび J-STAGE により無料で閲覧できるオープン学術誌であり、Web での掲載論文へのアクセス数が増加し、Impact Factor 値も向上しております。

2020 年度は、新型コロナウイルス感染症の流行により、財団の自主事業の粉体工学に関する講演討論会の開催が延期になり、贈呈式の開催も中止になりましたが、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展、ならびに粉体工学の国際的な振興・交流とそれを担う若い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。

#### 1-1-1 助成・褒賞事業

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

なお、令和2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3年度もNo. 1, 2, 4, 5の事業を公募します。

#### 1-1-2 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290頁。印刷物発行部数900部。世界の学者、研究者、図書館等へ無償で配布。電子ジャーナルとしてホームページ、J-STAGEに掲載。

上記の諸事業は、事業年度ごとに理事会、評議員会の審議、承認を得て行います。



## 1-2 実施状況の概要

### 1-2-1 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2年度の助成事業については、新型コロナウイルス感染が収束していない状況を踏まえ、その防止対策の観点から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
R02	102	12	10,000	4	1	1,000	公募せず			2	1	1,000

事業概要



(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	助成金額	6	3,800	3	15,000	165	47	48,100			
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
R02	20	10	3,000	公 募 せ ず										128	24	15,000



◎ KONA 賞 KONA Award

KONA 賞は、1990 年以來、粉粒体工学の分野で研究開発ならびに教育に大きく貢献した研究者に毎年贈られているもので、当初はホソカワミクロン株式会社が贈呈していましたが、1992 年から当財団が引き継いでいます。受賞候補者は、KONA 賞審査委員によって審査され、選考委員会の推薦を受けて、最終的に理事会で承認されます。

The KONA Award has been presented to the researchers who have greatly contributed to the research and development as well as education in the field of Powder and Particle Science and Technology annually since 1990. It was initiated by Hosokawa Micron Corporation and taken over by Hosokawa Powder Technology Foundation since 1992.

The award candidates are reviewed by the KONA Award Committee members and the results are reported to the Selection Committee of the Foundation, which nominates the awardee. It needs to be finally approved at the Board of Directors' meeting of the Foundation.

KONA 賞歴代受賞者

2021.03

受賞 No.	受賞年 西暦	KONA 賞受賞者		業績
		氏名	所属 (申請当時)	
1	1990	Charles S. Campbell	University of Southern California	
2	1992	砂田 久一	名城大学	粉粒体の充填、凝集ならびに造粒に関する研究
3	1993	向阪 保雄	大阪府立大学	粉体粒子特にエアロゾル粒子の物性とその評価方法における顕著な業績
4	1994	江見 準	金沢大学	エアロゾルの濾過に関する研究
5	1995	宮南 啓	大阪府立大学	粉粒体を出発点とした機能性複合材料製造プロセスの開発
6	1996	湯 晋一	九州工業大学	固気混相乱流及び粉粒体力学に関する研究
7	1997	川島 嘉明	岐阜薬科大学	機能性粒子の設計工学の構築とその展開
8	1997	関口 勲	中央大学	造粒に関する研究
9	1998	増田 弘昭	京都大学	粉粒体ならびにエアロゾル微粒子の特性と挙動に関する研究
10	1998	仙名 保	慶応義塾大学	微粒子材料の調製と特性に関する物理化学的解析
11	1999	辻 裕	大阪大学	粉粒体および固気二相流の離散粒子シミュレーション
12	1999	金岡千嘉男	金沢大学	微小エアロゾル粒子の挙動と分離に関する研究
13	2000	篠原 邦夫	北海道大学	微粒子系素材の機械的・化学的調整プロセスの開発
14	2000	井上 明久	東北大学	アモルファス合金粉末の固化成形技術と新材料の開発
15	2001	山本 英夫	創価大学	粉体粒子の静電気現象の基礎的解明とその応用
16	2002	堀尾 正朝	東京農工大学	流動層工学の総合的展開、流動層技術の基礎的解明と応用範囲の拡大
17	2003	東谷 公	京都大学	液相微粒子分散系の安定性と表面微細構造に関する研究
18	2004	日高 重助	同志社大学	粉体シミュレーション法の開発とその応用
19	2004	花田 修治	東北大学	粉末プロセッシングによる新材料の創製
20	2005	福森 義信	神戸学院大学	流動層法による医薬品微粒子製剤の機能化に関する応用
21	2006	奥山喜久夫	広島大学	エアロゾルの基礎科学と材料合成プロセスの構築
22	2007	齋藤 文良	東北大学	メカノケミストリーの基礎と工学的応用に関する研究
23	2008	高橋 実	名古屋工業大学	セラミックス粉体成形の基礎的解明と材料創製への展開
24	2011	植松 敬三	長岡技術科学大学	粉体工学を基にしたセラミックス製造プロセス科学の基盤構築
25	2012	竹内 洋文	岐阜薬科大学	粒子設計を基盤とする新しい医薬品製剤に関する研究
26	2013	目 義雄	物質・材料研究機構	微粉体プロセスの高度化による高次構造制御体の創製



27	2014	大谷 吉生	金沢大学	エアフィルタを中心としたエアロゾルの分離・除去に関する研究
28	2015	牧野 尚夫	電力中央研究所	粉体工学を基礎とした炭素資源高度利用技術の研究開発
29	2016	阿尻 雅文	東北大学	超臨界水熱合成の発明
30	2017	Sotiris E. Pratsinis	Swiss Federal Institute of Technology Zurich (ETH Zurich)	Pioneer research on particle formation, agglomerate dynamics and, in particular, for placing flame aerosol technology on a firm scientific basis for scalable synthesis of nanomaterials
31	2018	Mojtaba Ghadiri	The University of Leeds	Contributions to the particle technology on linking the bulk powder behavior, particle characterization and modelling with hosting the young scholars
32	2019	内藤 牧男	大阪大学	Contributions to powder processing technology for high quality advanced materials
33	2020	Brij M. Moudgil	The University of Florida	Interfacial engineering of particulate system for enhanced performance

事業概要

List of KONA Awardees

2021.03.

No.	Year	Awardee	Affiliation
1	1990	Charles S. Campbell	Univ. of Southern California
2	1992	Hisakazu Sunada	Meijo Univ.
3	1993	Yasuo Kousaka	The Univ. of Osaka Prefecture
4	1994	Hitoshi Emi	Kanazawa Univ.
5	1995	Kei Miyanami	The Univ. of Osaka Prefecture
6	1996	Shin-ichi Yuu	Kyushu Institute of Technology
7	1997	Yoshiaki Kawashima	Gifu College of Pharmacy
8	1997	Isao Sekiguchi	Chuo Univ.
9	1998	Hiroaki Masuda	Kyoto Univ.
10	1998	Mamoru Senna	Keio Univ.
11	1999	Yutaka Tsuji	Osaka Univ.
12	1999	Chikao Kanaoka	Kanazawa Univ.
13	2000	Kunio Shinohara	Hokkaido Univ.
14	2000	Akihisa Inoue	Tohoku Univ.
15	2001	Hideo Yamamoto	Soka Univ.
16	2002	Masayuki Horio	Tokyo Uni. of Agriculture & Technology
17	2003	Ko Higashitani	Kyoto Univ.
18	2004	Jusuke Hidaka	Doshisha Univ.
19	2004	Shuji Hanada	Tohoku Univ.
20	2005	Yoshinobu Fukumori	Kobe Gakuin Univ.
21	2006	Kikuo Okuyama	Hiroshima Univ.
22	2007	Fumio Saito	Tohoku Univ.
23	2008	Minoru Takahashi	Nagoya Institute of Technology
24	2011	Keizo Uematsu	Nagaoka Univ. of Technology
25	2012	Hirofumi Takeuchi	Gifu Pharmaceutical Univ.
26	2013	Yoshio Sakka	National Institute for Materials Science (NIMS)
27	2014	Yoshio Otani	Kanazawa Univ.
28	2015	Hisao Makino	Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI)
29	2016	Tadafumi Adschiri	Tohoku Univ.
30	2017	Sotiris E. Pratsinis	Swiss Federal Institute of Technology Zurich (ETH Zurich)
31	2018	Mojtaba Ghadiri	Univ. of Leeds
32	2019	Makio Naito	Osaka Univ.
33	2020	Brij M. Moudgil	Univ. of Florida



1-2-2 自主事業等の実施状況の概要

(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	IT 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
R02	—	—	—	—	—	38	288	900	7,235

事業概要

◎ 第 54 回 粉体工学に関する講演討論会

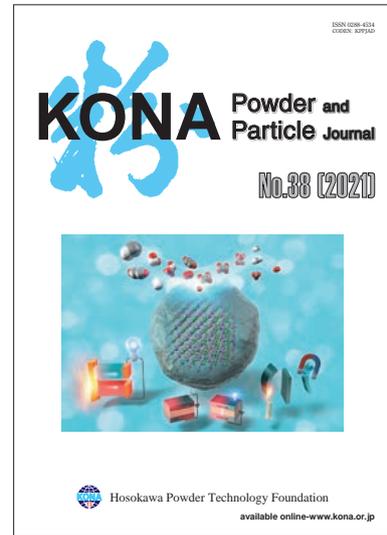
令和 2 年 9 月 15 日 (火) に東京ガーデンパレスホテルにて、「素材の高機能化に貢献する粉体プロセス技術」をテーマとして、第 54 回 粉体工学に関する講演討論会が開催される予定となりましたが、コロナ禍問題により 1 年程度延期されることになりました。

◎ 粉体工学に関する英文誌 KONA Powder and Particle Journal No. 38 (2021) 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. 38 として印刷物は令和 2 年内に、電子ジャーナルは令和 3 年 1 月 10 日に発行された。刷上りは 288 頁、掲載論文数は 18 編で、寄稿の内訳はアジアブロックから 8 編、ヨーロッパブロックから 5 編、アメリカブロックから 4 編、そして自由投稿が 1 編となっている。また、本号より全論文 PDF ファイルを対応 DOI にリンクし、全表をカラー電子化し、大半をカラー印刷、他は白黒版に適化したフォームで印刷出版した。

本年は 900 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. 38 (2021) の論文、記事についても、令和 3 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 1000 件を超え、年間利用数は去年の約 1.31 倍、さらに通算利用件数は 162 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 2.326 (昨年 1.553), SJR は 0.465 (昨年 0.426) と昨年よりも向上した。

事業概要



KONA No. 38 (2021) 表紙写真

KONA Powder and Particle Journal No. 38 (2021)		Contents
82	Agglomeration and Dispersion Related to Particle Charging in Electric Fields	
Mitsuki Shoyama and Shuji Matsusaka		
94	Recent Progress in Efficient Gas-Solid Cyclone Separators with a High Solids Loading for Large-scale Fluidized Beds	
Chiharu Fuchimi, Kentaro Yano, Mikio Sakai, Takashi Kawano and Teruyuki Kita		
110	Screening of Ternary Intermetallic Catalysts Is Possible Using Metallurgical Synthetic Demonstration on Heusler Alloys	
Takayuki Kojima, Satoshi Kameoka and Ao-Ping Tsai		
122	Particle Preparation and Morphology Control with Mutual Diffusion Across Liquid-Liquid Interfaces	
Kazumori Kadota and Yoshiyuki Shirakawa		

KONA Powder and Particle Journal No. 38 (2021)		Contents
136	Consideration of Metal-Organic Frameworks for Respiratory Delivery	
Ian E. Stewart, Ignacio Luz and Ninell P. Marcano		
152	Mechanochemical Preparation of Mineral Based Adsorbent and Its Effective Purification Ability for Wastewater	
Huimin Hu and Qiwu Zhang		
168	Coal Particle Devolatilization and Soot Formation in Pulverized Coal Combustion Fields	
Naonori Hashimoto and Jun Hayashi		
189	Scaling-up the Calcium-Looping Process for CO <sub>2</sub> Capture and Energy Storage	
Carlos Ortiz, José Manuel Valverde, Ricardo Chacarrigal, Luis A. Pérez-Maqueo and Pau Guisasa-Garcera		

KONA No. 38 (2021) アブストラクト見本



## 2. 役員等名簿 (令和3年3月)

理 事 長 常 務 理 事 理 事	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
	奥山喜久夫	広島大学名誉教授
	鹿毛 浩之	九州工業大学名誉教授
	神谷 秀博	東京農工大学教授
	竹内 洋文	岐阜薬科大学名誉教授
	田中 敏嗣	大阪大学教授
	日高 重助	同志社大学名誉教授
	内藤 牧男	大阪大学教授
	細川 晃平	ホソカワミクロン株式会社代表取締役副社長
	牧野 尚夫	電力中央研究所研究アドバイザー
松坂 修二	京都大学教授	
評 議 員	阿尻 雅文	東北大学教授
	猪ノ木雅裕	ホソカワミクロン株式会社取締役
	入谷 英司	名古屋大学名誉教授
	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
	鈴木 道隆	兵庫県立大学特任教授
	中野 裕美	豊橋技術科学大学教授
	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
選 考 委 員	市川 秀喜	神戸学院大学教授
	加納 純也	東北大学教授
	黒瀬 良一	京都大学教授
	後藤 邦彰	岡山大学教授
	酒井 幹夫	東京大学准教授
	笹辺 修司	ホソカワミクロン株式会社センター長
	白川 善幸	同志社大学教授
	瀬戸 章文	金沢大学教授
	多々見純一	横浜国立大学教授
	所 千晴	早稲田大学教授
	野村 俊之	大阪府立大学教授
	福井 国博	広島大学教授
	藤 正督	名古屋工業大学教授
	山本 浩充	愛知学院大学教授
	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2年度 助成・顕彰事業

#### 3-1 令和2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
20201	Brij M. Moudgil	Professor, Material Science and Engineering, University of Florida	Interfacial engineering of particulate system for enhanced performance

#### ◎受賞理由

The current research interests of Prof. Moudgil are in the area of developing structure-property-performance correlations in particulate materials based nanoengineered systems for enhanced performance. He has made notable contributions in advanced minerals and materials processing, photo-catalytic degradation of hazardous microbes, bioimaging, diagnosis and therapies, micro-electronics, and nanotoxicity. He has served as Director of the Particle Engineering Research Center (PERC - formerly the National Science Foundation Engineering Research Center for Particle Science & Technology), since its inception in 1994.

Dr. Moudgil has strongly supported and enthusiastically promoted particle technology related research and education opportunities, and challenges. He has invited world class research scholars to PERC from all over the globe and has mentored several visiting young scientists and post-doctoral students including several from Japan. Over the years, he has forged strategic alliances for research and education between UF-Particle Engineering Research Center and the other institutions that have common vision and complimentary expertise in the area of particulate systems including University of Leeds, UK; Kyoto University, Japan; University of Melbourne, Australia; Delft University of Technology, The Netherlands; Indian Institute of Technology-Bombay, India, and CMRDI, Cairo, Egypt.

He has been invited as a plenary and keynote speaker at conferences and seminars in Japan, Europe, India, South Korea, Egypt, South America and Australia. He has authored/co-authored 13 books and has been awarded 31 patents.

Overall, Dr. Brij M. Moudgil has made pioneering contributions to particle and powder technology research and education. He is most deserving of the prestigious KONA award and strongly recommend as a candidate for the KONA award.

助成事業



3-2 令和2年度 研究助成 (12名 総額 1000万円)

(五十音順, 敬称略)

採択番号	氏名	所属・役職*	研究課題
20101	植田 圭祐	千葉大学大学院薬学研究院・助教	薬物非晶質ナノ粒子形成型固体分散体製剤の開発
20102	尾形公一郎	大分工業高等専門学校機械工学科・准教授	粒子特性を考慮した動的な流動性と噴流性の評価
20103	荻野 千秋	神戸大学大学院工学研究科・教授	チタン族元素を含む酸化物のバイオ応用に関する研究
20104	玄 大雄	金沢大学理工研究域フロンティア工学系・助教	微粒子反応場計測を目指した単一粒子分光分析法の開発
20105	新戸 浩幸	福岡大学工学部化学システム工学科・教授	ナノ粒子の溶血作用メカニズムの究明とその合理的制御
20106	高井 千加	岐阜大学工学部・助教	有機無機複合材料の機能性を支配する界面構造設計
20107	高橋 拓実	(地独) 神奈川県立産業技術総合研究所機械・材料技術部・研究員	OCT オペランド観測による粒子懸濁液の乾燥過程の解明
20108	田中 洋介	京都工芸繊維大学機械工学系・准教授	位相回復ホログラフィ微粒子計測モジュールの開発
20109	藤原 翔	山形大学大学院理工学研究科・助教	燃焼反応を利用した Ag 微粒化と高担持量の両立
20110	向井 康人	名古屋大学大学院工学研究科・准教授	ナノミストを晶析場とした新規ナノ結晶創製法の開発
20111	森貞真太郎	佐賀大学教育研究院自然科学域理工学系・准教授	非最密充填単粒子膜を利用したメゾレンズアレイの作製
20112	山野井慶徳	東京大学大学院理学系研究科・准教授	どれくらいまで小さい粒が力学的挙動を示すだろうか? (副題: 環状芳香族ジシラン分子のジャンピング挙動の結晶粒限界—結晶と粉末の間の化学)

\* 所属・役職は採択時点

助成事業



3-3 令和2年度 研究者育成 (10名 総額 300万円)

(五十音順, 敬称略)

採択番号	対象者	所属*	研究課題	研究指導者
20501	川本 弘樹	東北大学大学院工学研究科応用化学専攻	銀交換ゼオライトを用いた吸着剤兼積算型線量計の創製	浅井 圭介
20502	木村 太一	同志社大学大学院理工学研究科応用化学専攻	層状複水酸化物作製のためのニューラルネットワークモデルを用いた連続晶析装置の開発	白川 善幸
20503	三谷 亮介	大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻	異形粒子の気相中ダイナミクスと肺内挙動の解析	綿野 哲
20504	森 勇稀	東京大学大学院工学研究科原子力国際専攻	粉体シミュレーションの産業応用に関する研究	酒井 幹夫
20505	矢野 武尊	大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻	全固体電池への応用に向けた付着性粒子の塑性圧縮理論の構築	綿野 哲
20506	吉井 究	大阪大学大学院基礎工学研究科機能創成専攻	濡れた粉体系の力学的応答・特性の微視的解明	大槻 道夫
20507	CAO, Kiet Le Anh	広島大学大学院工学研究科化学工学専攻	噴霧乾燥法を用いたリグニンからの球形カーボン微粒子の合成と高比表面積化	荻 崇
20508	CHUMNANWAT, Suppanat	金沢大学大学院自然科学研究科自然システム学専攻	アルミニウム表面への微粒子吸着材層の形成と蒸気吸着	汲田 幹夫
20509	JIANG, Xinxin	名古屋工業大学大学院工学研究科生命・応用化学専攻	Preparation and properties of titanium dioxide-based composite photocatalytic materials	藤 正督
20510	ZUBAIR, Yusuf Olalekan	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	Preparation of mesoporous zerovalent iron-magnetite nanocomposite for arsenic removal	所 千晴

\* 所属は採択時点

3-4 令和2年度 シンポジウム等開催援助 (1件 総額 100万円)

採択番号	対象者	所属・役職	主催機関名	シンポジウム等の名称	会期/会場
20001	綿野 哲	大阪府立大学工学域・域長	Asian Particle Technology International Organizing Committee	The 8th Asian Particle Technology Symposium (APT2021) (第8回アジア粉体工学国際会議)	2021/10/11 ~ 10/14

助成事業



## 4. 研究成果等報告（概要）

### 4-1 平成 30 年度 研究助成成果報告 目次

採択 番号	報告者	所 属	研究課題	頁
18101	石田 尚之	岡山大学大学院自然科学研究科・准教授	有機溶媒中の表面間力と表面—溶媒親和性の相関の解析	18
18102	磯 由樹	慶應義塾大学理工学部・専任講師	ペロブスカイト型量子ドットの光劣化・自己回復の研究	26
18103	内山 博雅	大阪薬科大学・助教	コアモルファス形成に基づいた機能性粉体の開発	31
18104	大崎 修司	大阪府立大学大学院工学研究科・助教	粉末吸入製剤の肺到達性を予測する新規な数値解析法	37
18105	桑折 道済	千葉大学大学院工学研究院・准教授	磁性ポリマーネットワークを用いる着色磁性粉体の作製	44
18106	杉本 泰	神戸大学大学院工学研究科・助教	Mie 共鳴により発色する新規顔料ナノ粒子インクの創製	49
18107	谷口 貴志	京都大学大学院工学研究科・准教授	二成分流体中の屈曲性繊維状粒子のダイナミクスの研究	55
18108	辻 拓也	大阪大学大学院工学研究科・准教授	ソフト粒子系の離散粒子シミュレーションモデル開発	64
18109	橋本 望	北海道大学大学院工学研究院・准教授	水素の混焼による微粉固体燃料の燃焼促進に関する研究	68
18110	福重 香	愛知医科大学医学部・助教	高分子量ヒアルロン酸含有吸入用マイクロ粒子の開発	74
18111	藤本 啓二	慶應義塾大学大学院理工学研究科・教授	マルチマテリアル接合を目指した微粒子構造体の創製	82
18112	真栄城正寿	北海道大学大学院工学研究院・助教	PLGA ナノ粒子の精密制御と DDS への応用	88

成果報告



18113	松井 裕章	東京大学大学院工学系研究科・准教授	酸化物半導体ナノ粒子の表面構造制御と透明断熱技術への応用	93
18114	柳下 崇	東京都立大学大学院都市環境科学研究科・准教授	高規則性ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスによる単分散ナノ微粒子の創製と高性能蓄電デバイスへの応用	98
18115	山本 徹也	名古屋大学大学院工学研究科・准教授	CFRP から回収した炭素繊維を利用した高機能性材料の開発	103
18116	吉田 幹生	同志社大学理工学部・准教授	粒子添加による付着力分布が流動性の向上に及ぼす影響	109
18117	和嶋 隆昌	千葉大学大学院工学研究院・准教授	メカノケミカル処理を活用した硫黄担持吸着炭の創製	118
18119	RAZAVI-KHOSROSHAHI, Hadi	名古屋工業大学先進セラミックス研究センター・プロジェクト准教授	粉体の結晶構造制御が可能とする可視光応答型光触媒の水熱合成	124



4-2 令和元年度 研究者育成成果報告 目次

採択番号	報告者	所属	研究課題	推薦者	頁
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	130
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	135
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	139
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	143
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	148
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	153
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放出制御	戸塚 裕一	157
19508	平野 知之	広島大学大学院先進理工系科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	161
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	166

## 4-1 平成30年度 研究助成成果報告



18101

## 有機溶媒中の表面間力と表面-溶媒親和性の相関の解析

## Evaluation of the Correlation between Surface Forces in Organic Solvents and Affinity of Solvent Molecules with Surfaces



研究代表者 Research leader: 石田 尚之 Naoyuki ISHIDA

岡山大学大学院自然科学研究科 准教授

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

E-mail: n-ishida@okayama-u.ac.jp

## 抄 録

有機溶媒に懸濁した微粒子分散系は広範な工業プロセスで用いられているため、その分散挙動の評価・制御は非常に重要であり、分散・凝集の支配要因である表面間力を理解することが必要不可欠である。しかしながら、有機溶媒中での表面間力の理解は、水溶液中のそれよりはるかに遅れている。そこで本研究では、原子間力顕微鏡 (AFM) による表面間力の直接測定と、パルス核磁気共鳴 (NMR) による緩和時間測定により、溶媒と表面との親和性と表面間力の性質との関係を検討した。その結果、粒子の分散する系では固体表面間に作用する短距離斥力によって分散がもたらされることを見出した。この斥力は表面に吸着した溶媒分子の立体反発に起因する溶媒和力であり、固体-溶媒分子間の相互作用が大きいときに作用する可能性が示された。一方、表面と溶媒分子の相互作用が弱いときはこのような溶媒和力が顕在化せず、van der Waals 力により粒子が凝集することを確認した。

## ABSTRACT

Various kinds of particle suspensions in organic solvents are used in a wide range of industries. Thus, characterizing interactive forces between solids in organic solvents is significant for handling such suspensions. However, while the DLVO theory well describes the interaction between surfaces in aqueous solution, the interactions between particles in non-aqueous solvents have been much less understood. In this study, we prepared silica surfaces modified with silane coupling reagents with various terminal groups and investigated the interactions between the modified particle and substrate in organic solvents by atomic force microscopy. We also conducted NMR relaxation measurements to evaluate the relationship between the interaction forces and surface-solvent molecule interactions. The repulsive forces acting over a few nanometers were measured between the surfaces when the particles disperse, whereas only van der Waals attraction was observed when the particles aggregate. This repulsive force was suggested to be the solvation force, arising from the steric hindrance of solvent molecules strongly attached to the surfaces, which was



produced when the surface-solvent molecule interaction is strong. On the other hand, when van der Waals attraction dominated the interactions between the surfaces the surface-solvent molecule interaction was found out to be weak.

## 研究背景と目的

有機溶媒中での微粒子の分散は、化粧品、塗料、先端エレクトロニクス材料など多くの工業分野において重要である。液中での微粒子の分散挙動は、微粒子の表面間に働く相互作用力に支配されているため、有機溶媒中での微粒子の分散挙動を評価するためには、その表面間の相互作用力についてのより詳しい理解が必要である。しかしながら、一般的に水溶液中での相互作用力は標準理論である DLVO 理論 (Derjaguin and Landau, 1941; Verway and Overbeek, 1948) が確立しているのに対し、有機溶媒中での相互作用力については、溶媒の種類や性質の多様さなどから、統一した理論もなく水溶液中ほど研究が進んでいない。

有機溶媒では、水溶液と比べて誘電率が低いものが多く、こうした溶媒中では強い静電反発力は期待できないため、安定した微粒子分散系を得るために分散剤が用いられる。有機溶媒中で用いられる分散剤は一般的に、高分子などが多く、微粒子表面を被覆することで分子立体反発を生じさせることで微粒子の安定分散を可能としている。しかし分散剤は、得られる材料や製品の性能、特性に影響を与えることが懸念される場合も多い。

近年、分子間の立体反発が期待できない、種々の末端官能基を有するシランカップリング剤で被覆した微粒子であっても有機溶媒中で分散する例が報告され (Cheng et al., 2015)、新たな微粒子分散技術として期待される。我々の研究室では過去の研究において、このような有機溶媒中での表面官能基被覆表面間には溶媒和力と考えられる相互作用が働き、これが粒子の分散に大きく寄与していることを予察的に見出している。しかし、表面の官能基と溶媒分子の関係が、

どのようにこの溶媒和力を発生させているのかについては未だ明らかではない。そこで本研究では、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) を用いて有機溶媒中での官能基被覆表面間相互作用力の直接測定を行うとともに、パルス核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) を用いて、表面-溶媒分子の間に働く分子的な相互作用を評価して、表面間力の発生に与える影響を検討した。

## 研究方法

### 1. 試料と試薬

試料表面としてシリコンウエハとシリカ粒子を用いた。シリカ粒子は、相互作用測定には平均粒径 15  $\mu\text{m}$  のものを、粒子分散試験には平均粒径 200 nm のものを用いた。表面を改質するシランカップリング剤として 3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン (MTES)、3-アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン (AcTMS)、オクタデシルトリクロロシラン (OTS) を用いた。

### 2. 粒子分散試験

粒子の濃度が 1 mg/mL になるように粒子分散溶液を調製し、紫外可視近赤外分光光度計を用いて、粒子分散溶液の吸光度を 30 分ごとに測定し、これを 4 時間続けた。この吸光度の経時変化の早さによって粒子分散性の評価を半定量的に行った。また、粒子分散溶液の目視での確認によっても粒子分散性の評価を行った。

### 3. AFM による相互作用測定

相互作用測定は AFM により、上記のシランカップリング剤で改質を行った粒子-基板間および探針-基板間において行った。粒子-基板

間の測定は、粒子を AFM 探針に固定するコロイドプローブ法を用いた。有機溶媒としてエタノール、クロロホルム、酢酸エチル、トルエン、ドデカンを用いた。

#### 4. 固体-溶媒間相互作用の評価

パルス NMR を用いた緩和時間測定により、固体-溶媒間の相互作用の大小の評価を行った。その原理は、パルス磁場を与えられたプロトンの磁化緩和時間によって分子の運動性を評価するものである。本研究の系においては、緩和時間が速くなるほど溶媒分子が表面に束縛されて運動性を低下させている、すなわち分子間相互作用が大きいと解釈される。

実験では所定の濃度 (0 ~ 10 vol%) の粒子分散溶液を調製し、これらの緩和時間の測定を行った。測定した磁気強度を時間に対してプロットし、指数関数に回帰させた。粒子濃度 0 vol% (ブランク測定) のときの指数関数の時定数の逆数、つまり緩和速度を  $R^0$ 、粒子を加えた時の緩和速度を  $R$  として次式を用いて緩和速度定数  $R_{sp}$  の算出を行った。

$$R_{sp} = \frac{R}{R^0} - 1$$

$R_{sp}$  の値が大きいほど緩和速度が速い、つまり緩和時間が短いことから、表面-溶媒分子間の相互作用が大きいと推定することができる。

#### 5. FM-AFM による溶媒構造評価

周波数変調 AFM (Frequency Modulation AFM, FM-AFM) は通常の AFM よりも高感度に表面の解析ができる。その原理は、共振周波数 ( $f$ ) 付近で振動しているカンチレバーを試料表面へ接近させる際の周波数シフト  $\Delta f$  を高精度で測定するものである (Albrecht et al., 1991)。表面間の相互作用が大きく斥力が作用すると、周波数が正にシフトし、相互作用が小さく引力が作用すると負にシフトする。固液界面のごく近傍に溶媒分子が密に存在していると、探針への相互作用が大きく斥力が作用するのに対し、この溶媒分子が疎に存在していると

引力が作用する。このような周波数の変化を読み取ることで、表面近傍の溶媒構造を評価することができる。また、これを  $x$  方向に走査することで  $x$ - $z$  断面での溶媒構造を可視化することも可能である。これにより、表面近傍の溶媒構造と相互作用の関係について検討を行った。

## 研究成果

### 1. 未改質シリカ表面間の相互作用

まず表面をシランカップリング剤で被覆していない、未改質シリカを用いた粒子分散試験および相互作用測定を行った。測定前にシリカ粒子および平板は 450°C で一晚加熱を行い、表面の吸着水および水酸基を可能な限り除去した。

粒子分散試験の結果、シリカ粒子はクロロホルム中では比較的粒子は安定に分散し、エタノール、酢酸エチル、トルエン、ドデカン中では凝集した。AFM による表面間相互作用測定により得られた接近時のフォースカーブを図 1 に示す。

クロロホルム中では 3 nm 付近から斥力が作用し、ドデカン中では引力が作用した。クロロホルム中で粒子が分散するのは、この斥力に起因していると考えられる。一方ドデカン中で作用する引力は van der Waals (vdW) 力の理論曲線とほぼ一致した。エタノール、酢酸エチル、トルエン中でもドデカン中と同様に vdW 力の理論曲線とほぼ一致する引力が作用したことから、これらの有機溶媒中での粒子の凝集は、vdW 力に起因していることが確認された。

### 2. シランカップリング剤被覆表面間に働く相互作用

表面にシランカップリング剤により官能基を被覆させて、有機溶媒中での粒子の分散性がどのように変化するか、またその表面間にはどのような相互作用が働くかを検討した。分散試験の結果、MTES 被覆粒子はエタノール、クロロホルム、酢酸エチル中で分散し、トルエン、ド

デカン中では凝集した。AcTMS 被覆粒子はクロロホルム、トルエン、酢酸エチル中で分散し、エタノール、ドデカン中で凝集した。OTS 被覆粒子はエタノール、クロロホルム中で分散し、酢酸エチル、ドデカン、トルエン中で凝集することがわかった。

AFM による測定から得られた、MTES 表面間の接近時のフォースカーブを図 2 に示す。エタノール中では、未改質シリカ表面間には引力が作用したのに対し、表面に MTES を被覆すると 3 nm 付近から斥力が作用した。ドデカン中ではシリカ表面間と同様に引力が作用した。クロロホルム、酢酸エチル中でもエタノール中と同様に数 nm という非常に短距離の斥力が作

用した。よって、この表面間でも同様に、溶媒中で作用する斥力が粒子の分散をもたらしているものと考えられる。一方ドデカン中で作用する引力は、vdW 力の理論曲線と一致した。トルエン中でも同じように vdW 力の理論曲線と一致する引力が見られたことから、これらの溶媒中での粒子の凝集は、vdW 力に起因することが示された。

AcTMS、OTS 表面間においても同様の傾向の結果が得られ、有機溶媒中での低分子被覆表面間においても、普遍的に短距離の斥力が働く場合には、バルク粒子は分散、vdW 引力が働く場合は凝集という相関があることが明らかになった。

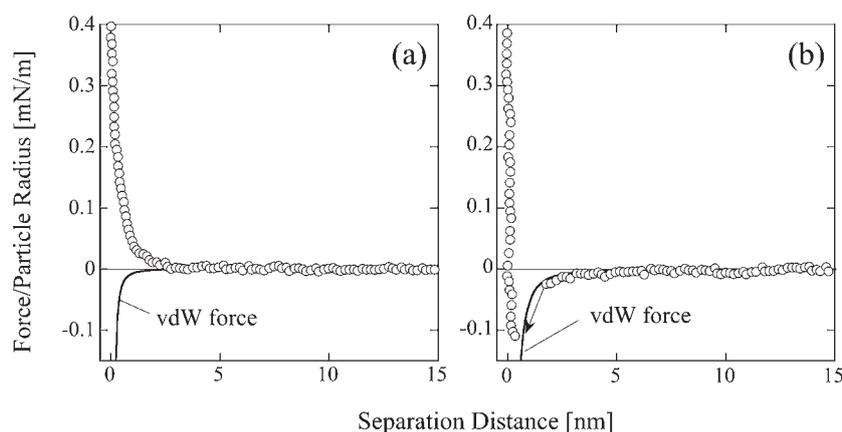


Fig. 1 Force curve between unmodified silica particle and substrate  
(a) in chloroform, (b) in dodecane.

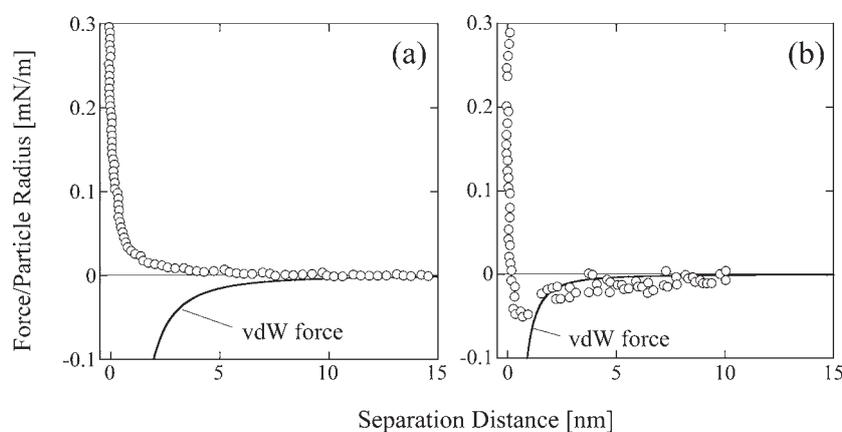


Fig. 2 Force curve between MTES coated particle and substrate  
(a) in ethanol, (b) in dodecane.

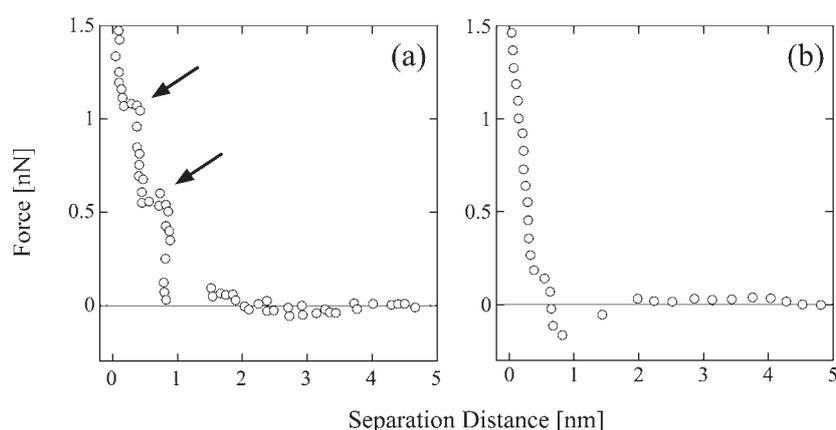


Fig. 3 Force curve between MTES-coated AFM probe and substrate  
(a) in ethanol, (b) in dodecane.

この斥力は同一表面であっても溶媒が変わると相互作用も変化することから、シランカップリング剤の分子立体反発に起因する斥力であるとは考えられない。そこでこの斥力についてよりミクロな検討を行うため探針-基板間の相互作用測定を行った。結果を図3に示す。

粒子が分散する系、すなわち粒子-基板間に短距離の斥力が作用する系では、探針-基板間には図中に矢印で示すステップ状の斥力が作用した。このステップの大きさは有機溶媒分子1分子の大きさとほぼ同程度であった。このことは表面に安定な溶媒分子の吸着層が形成されていることを示している。よってこの斥力は、表面に吸着した溶媒分子の立体反発による斥力である、溶媒和力であると考えられる。これに対し、粒子が凝集する系、すなわち粒子-基板間に引力が作用する系では、探針-基板間にも引力が作用した。この引力は、表面への溶媒分子の吸着が弱いため溶媒和力が顕在化しておらず、vdW力が支配的となったことで作用したと考えられる。

### 3. パルス NMR による固体-溶媒分子間相互作用の推定

図4にパルス NMR による各種粒子分散溶液の緩和時間測定の結果を示す。いずれの固体表面においても、粒子が分散する系では粒子濃度

に対する  $R_{sp}$  の傾きが相対的に大きくなった。 $R_{sp}$  の大きな傾きは、固体表面における溶媒分子の拘束が強い、すなわち固体-溶媒分子間の相互作用が大きいと考えられる。よって、これらの相互作用に起因して、固体表面に溶媒分子が吸着し、溶媒和力が作用したものと考えられる。一方粒子が凝集する系ではいずれの固体表面においても  $R_{sp}$  の値が小さいことから、固体-溶媒分子間の相互作用が比較的小さいと考えられる。そのためこの系では固体表面への溶媒分子の吸着が弱く、溶媒和力が顕在化せずに、固体間には vdW 力が支配的に作用することで粒子の凝集がもたらされたものと考えられる。

### 4. FM-AFM による溶媒構造の評価

表面近傍での溶媒構造をさらに詳細に評価するため、FM-AFM による測定を行った。図5に、MTES 改質表面において FM-AFM によって求められた、 $z$ - $x$  方向に対する  $\Delta f$  の変化を画像化したものを示す。像の下の黒い部分が試料表面を表しており、色の濃い部分は  $\Delta f$  が負にシフトして、分子密度が低いことを、薄い部分は正にシフトして密度が高いことを表す。

粒子が分散する系であるエタノール中では、表面付近から  $z$  方向に縞状の画像がみられた。これは、表面付近で溶媒分子の疎密が繰り返され、溶媒分子が構造化していることを示す。図

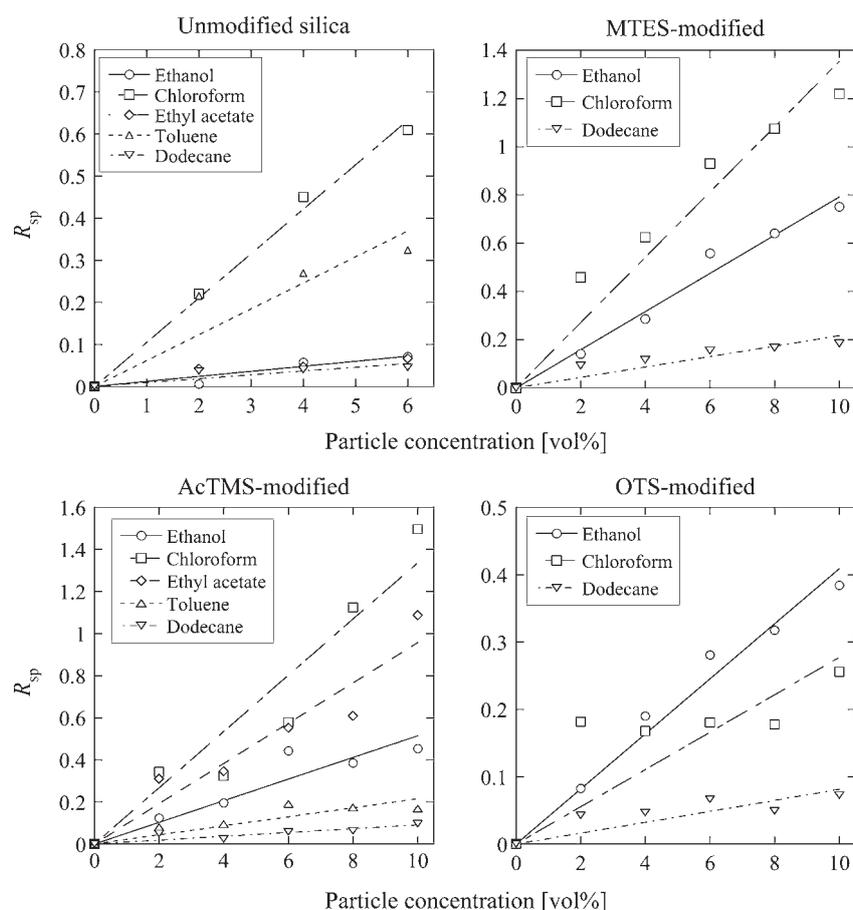


Fig. 4 Changes in relaxation time of particle dispersions in various solvents with respect to particle concentration.

6に、図5の画像中のABで表された区間で得られる、表面からの距離に対する平均化された $\Delta f$ を示すが、これを見ると、表面付近で周波数シフトが周期的に繰り返されていることが見て取れ、表面付近で溶媒分子が構造化していることが推察される。これに対し、粒子が凝集する系であるトルエン中の画像(図5(b))では、図5(a)のような連続的な縞状の画像は見られなかった。また、このときの $\Delta f$ は表面に近づくにつれ単調に増加しており(図6(b))、明確な周期変化を示さなかった。これはトルエンは表面で明確な構造化を示さないためと解釈される。これらの結果は、前節のパルスNMRの測定結果で評価される表面と溶媒分子の相互作用が強いときには、溶媒の表面近傍での構造化が起り、溶媒と斥力がもたらされる一方、このような構造化が起らない場合には単にvdW

力が粒子間に働くことを示唆するものである。

## 5. 結言

本研究では有機溶媒中での粒子の分散と相互作用力について検討を行った。本研究で得られた結果を概念図として図7に示す。固体表面間に短距離の斥力が作用する系では、この斥力によって粒子の分散が普遍的にもたらされることを見出した。またこの斥力は、表面に吸着した溶媒分子の立体反発に起因する溶媒和力によるものであることが明らかとなった。NMRによる緩和時間測定結果より、この溶媒和力は固体-溶媒分子間の相互作用が大きいときに作用する可能性が示された。一方、このような斥力が作用しない場合、vdW力に起因する引力により粒子が凝集することを確認した。このとき、固体表面への溶媒分子の吸着が弱い場合、溶媒

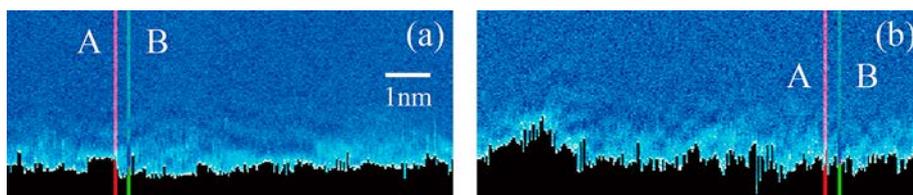


Fig. 5 Imaging data of frequency shift  $\Delta f$  adjacent to the MTES-modified surface obtained by FM-AFM (a) in ethanol, (b) in toluene.

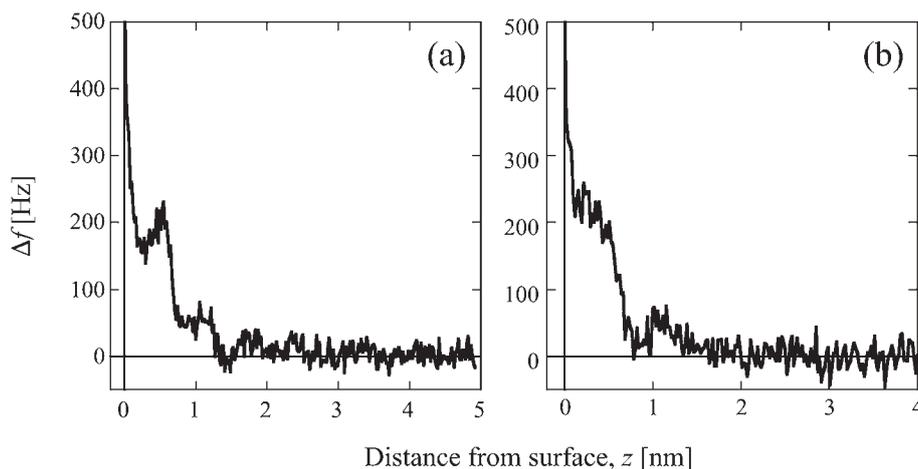


Fig. 6 Frequency shift  $\Delta f$  against the distance from the MTES-modified surface obtained by FM-AFM (data averaged between the section A-B represented in Fig. 5) (a) in ethanol, (b) in toluene.

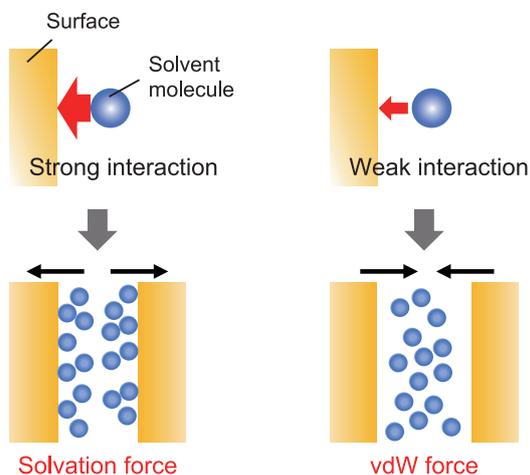


Fig. 7 Interaction mechanism found in this study.

和力が顕在化せず、vdW力が支配的に作用しているものと考えられる。

今後の展開としては、有機溶媒と表面官能基の組み合わせにおいて、どのような相互作用が表面への溶媒分子の吸着の強弱を決めているか

を、より分子オーダーで解明していく必要があると考える。これを通じて、溶媒・表面の種類によらず「表面・溶媒の種類と組み合わせから系の分散・凝集が予測できる」ような評価体系の構築を目指していきたい。

#### 参考文献

Albrecht T.R., Grütter P., Horne D., Rugar D., Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity, *Journal of Applied Physics*, 69 (1991) 668-673. <https://doi.org/10.1063/1.347347>

Cheng G., Qian J., Tang Z., Ding G., Zhu J., Dispersion stability of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nano-particles modified by  $\gamma$ -methacryloxypropyl trimethoxy silane (MAPTMS) in organic solvent, *Ceramics International*, 41 (2015) 1879-1884. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.013>

Derjaguin B., Landau L., Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly

charged particles in solution of electrolytes, *Acta Physicochim: USSR*, 14 (1941) 633-662.  
Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.

## 外部発表成果

### 論文発表

1. Deguchi T., Nakahara T., Imamura K., Ishida N., Direct measurement of interaction force between hydrophilic silica surfaces in triblock copolymer solutions with salt by atomic force microscopy, *Advanced Powder Technology*, 32 (2021) 30-36.  
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.11.011>

### 口頭・ポスター発表

1. Ishida N., Sakamoto A., Imamura K. "AFM measurement of interaction force between silanated silica surfaces in organic solvents", The

33rd Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS) (Leuven, Belgium, Sep. 8-13, 2019) Poster #308.

2. 坂本 愛衣, 今中 洋行, 今村 維克, 石田 尚之, "有機溶媒中での固体表面間相互作用のAFM直接測定: 溶媒分子-表面間の親和性の影響", 第75回応用物理学会秋季学術講演会 (Shinagawa, Sep. 24-26, 2019) 2C-03.
3. Ishida N., Soga Y., Matsuo K., Kage S., Imamura K. "Exploring the characteristics of "short-range" hydrophobic attraction: non-aqueous solvents, dissimilar surfaces, and effect of surfactants", *Okinawa Colloids 2019* (Okinawa, Japan, Nov. 4-8, 2019) 5A06.
4. 石田 尚之, "分散凝集に寄与する表面間力の直接測定—疎水性引力と溶媒和力を中心に— (招待講演)", 第71回コロイドおよび界面化学討論会 (オンライン, Sep. 14-16, 2020) SY3-01.



18102

## ペロブスカイト型量子ドットの光劣化・自己回復の研究 Investigation on Photodegradation and Self-Recovery of Perovskite Quantum Dot



研究代表者 Research leader: 磯 由樹 Yoshiki ISO

慶應義塾大学理工学部 専任講師

Faculty of Science and Technology, Keio University, Assistant Professor

E-mail: iso@aplc.keio.ac.jp

### 抄 録

ペロブスカイト型量子ドットである CsPbBr<sub>3</sub> ナノ結晶 (NC) は優れた蛍光体として近年注目されているが、励起光照射による劣化が問題となっている。筆者らは、大気から隔離した CsPbBr<sub>3</sub> NC を光劣化させた後に暗所で保管すると、自己回復することを見出した。本研究では、この光劣化と自己回復のメカニズムについて探究した。合成した CsPbBr<sub>3</sub> NC を固体試料セルに密封充填した。468 nm の青色 LED を 72 h 照射したところ、試料が黄色から黒色に変化し、蛍光強度が大きく低下した。続いて暗所で保管すると試料の色が黄色に戻り、2400 h 後には完全に蛍光強度が回復した。赤外分光法により NC 表面に吸着している表面リガンドを分析すると、オレイン酸の吸着状態に変化が見られた。光劣化の原因は、励起光照射で生成した励起子が NC 表面に拡散したことで吸着しているリガンドが脱離し、表面欠陥が生成したためと推察される。自己回復はこの脱離したリガンドが再吸着したことで発現したと考えられる。

### ABSTRACT

CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystal (NC), which is a perovskite quantum dot, has attracted much attention as excellent phosphor; however, its deterioration by excitation light is a significant problem. The authors founded self-recovery of CsPbBr<sub>3</sub> NC during dark storage after photodegradation without ambient air. In this work, the photodegradation and self-recovery were investigated. Synthesized CsPbBr<sub>3</sub> NC was packed in a solid-sample cell. The sample color changed from yellow to black by 468 nm blue LED irradiation for 72 h, accompanied with decrease in photoluminescence (PL) intensity. The color returned to yellow during subsequent dark storage, and the PL intensity recovered completely after 2400 h. Infrared spectroscopy for surface ligand on the NC surface revealed change in adsorption state of oleic acid. The photodegradation might be explained by desorption of the surface ligand due to diffused excitons generated by the excitation irradiation. The self-recovery should be resulted from readsorption of the desorbed ligand.



## 研究背景と目的

次世代型広色域ディスプレイの開発において、発光ピークの半値幅が狭い蛍光材料の利用が望ましい。半導体ナノ結晶 (NC) である量子ドットがディスプレイに応用され始めており、近年ではペロブスカイト型 CsPbBr<sub>3</sub> NC が注目されている (Iso Y. and Iso T., 2018)。この材料は、従来の量子ドットと比較しても発光ピークの半値幅が狭いため色純度が極めて高く、かつ高い蛍光量子収率を示す。しかし大きな問題として、励起光照射による劣化 (光劣化) がある。実用上、デバイスへの応用では蛍光体に十分な耐光性が求められる。そのため、励起光照射に対する安定性は重要な評価項目となる。蛍光ナノ材料は比表面積が非常に大きいことから、その蛍光特性は表面状態の変化による影響を受けやすい。そのため、表面の保護による光劣化の抑制に関する研究が多くなされてきた。そのような中で筆者は、光劣化した NC が自己回復を示すことを発見した。本研究では、CsPbBr<sub>3</sub> NC の光劣化と自己回復のメカニズムについて探究した。

## 研究方法

### 1. 試料の作製方法

攪拌しながら 1-オクタデセン中に臭化鉛 (II)、オレイン酸およびオレイルアミンを加えて 180°C まで昇温した。これに、オレイン酸セシウムの 1-オクタデセン溶液をインジェクションして CsPbBr<sub>3</sub> NC を得た。この NC を遠心分離で回収し、真空乾燥して CsPbBr<sub>3</sub> NC 固体試料を得た。

### 2. 光劣化および自己回復の評価

図 1 のように、試料を固体試料ホルダーに密閉充填し、468 nm の青色励起光 (48.5 W m<sup>-2</sup>) を 72 h 連続で照射した。さらにその後、暗所で保管した。光照射中および暗所保管中における NC の諸特性の変化を評価した。

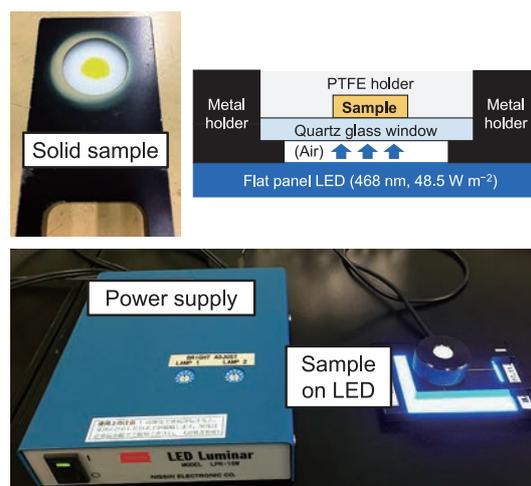


Fig. 1 Prepared solid NC sample in a sample holder and a flat panel blue LED.

## 研究成果

### 1. 光学特性の変化

図 2 に光照射中と暗所保管中の試料外観の変化を示す。光照射を 72 h 行うことで試料は黄色から黒色へと変化した。さらにその後、暗所保管中に色が変化し、暗所保管 2400 h 後には元の黄色へと戻った。図 3 に蛍光 (PL) スペクトルの変化を示す。光照射を 72 h 行うことで PL 強度は初期強度の 20% まで減少した。その後、暗所保管中に PL 強度は徐々に増加し、暗所保管 2400 h 後には初期強度の 108% まで回復した。

### 2. 粒子形態の変化

図 4 に透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。四角形状のナノ粒子が観察された。合成直後の平均粒子径は  $8.4 \pm 1.7$  nm であった。光照射 72 h 後では長方形のナノ粒子も観察された。平均粒子径は  $16.4 \pm 4.1$  nm であり、光照射で粒子径の増大が見られた。光照射下で CsPbBr<sub>3</sub> NC から表面リガンドが光誘起脱離を起し (Wang Y. et al., 2016)、隣接する粒子間で露出した結晶表面同士が接合したと考えられる。ここで光誘起脱離とは、励起光照射下で表面リガンドが脱離するという他の量子ドットでも見ら

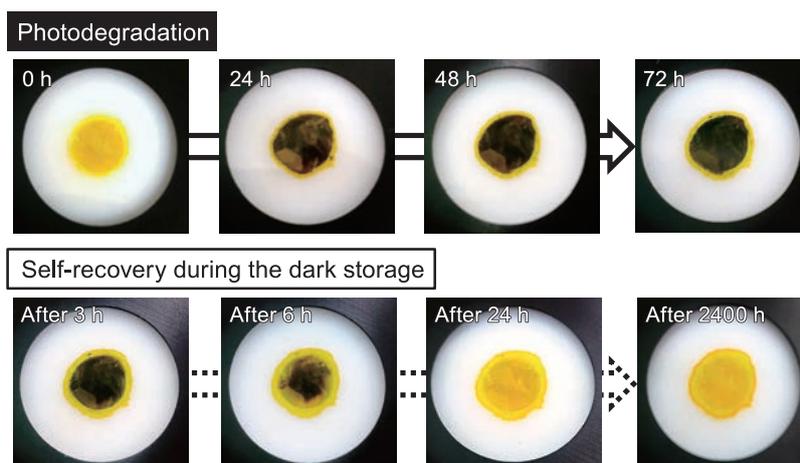


Fig. 2 Color change of CsPbBr<sub>3</sub> NC during the irradiation and subsequent dark storage.

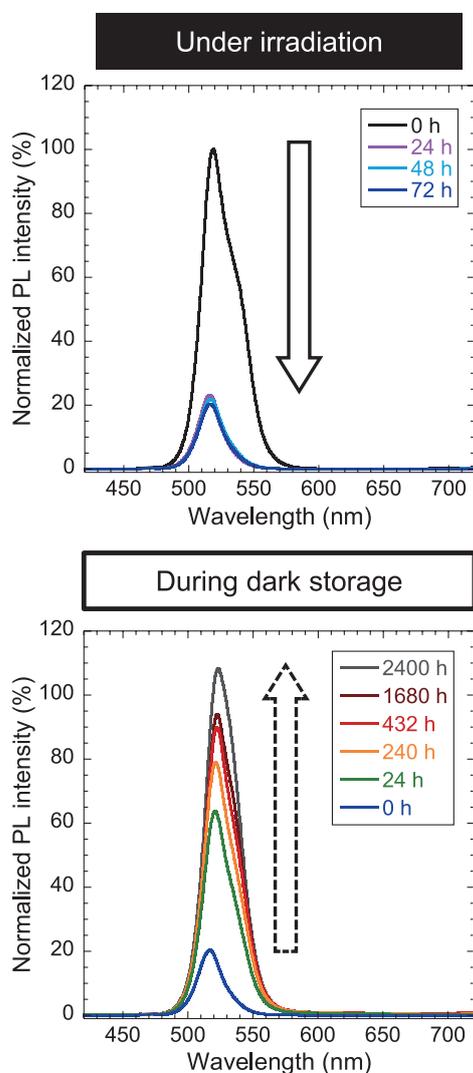


Fig. 3 Change in PL spectrum of CsPbBr<sub>3</sub> NC during the irradiation and subsequent dark storage.  $\lambda_{\text{ex}} = 468 \text{ nm}$ .

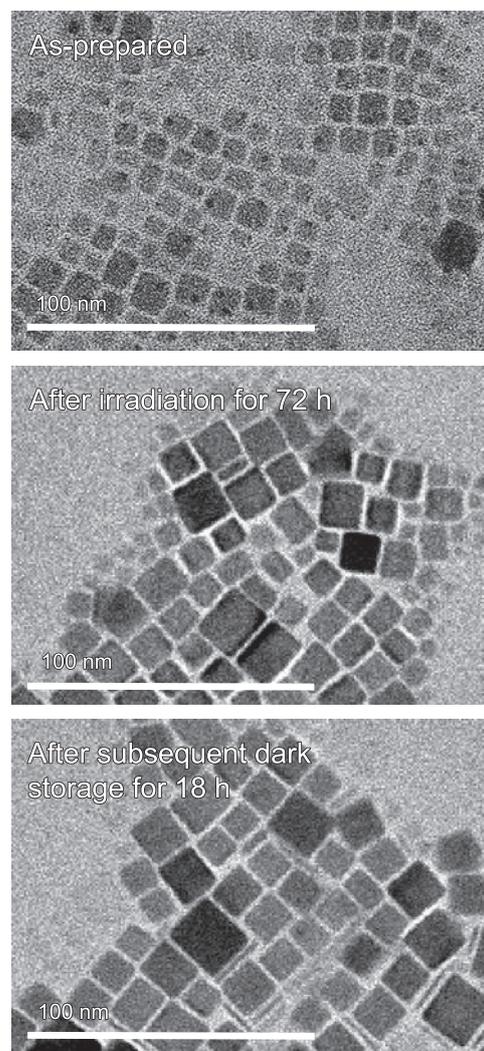


Fig. 4 TEM images of CsPbBr<sub>3</sub> NC.

れる現象である。励起光により生成された励起子がNCの表面まで拡散すると一時的な電気の中和が起こり、表面リガンドが脱離すると考えられる。暗所保管240h後の平均粒子径は $16.7 \pm 4.4$  nmであった。照射を終えた直後からほとんど粒子径は変化しなかった。この結果から、光学特性に見られた光劣化と自己回復は粒子形態の変化による影響を受けていないと言える。なお、X線回折法で結晶構造を評価したところ、いずれの段階においても立方晶CsPbBr<sub>3</sub> NCのみが検出された。結晶サイズが増大するのみで、結晶相の変化は見られなかった。

### 3. 表面状態の分析

図5にFourier変換赤外（FT-IR）吸収スペクトルの変化と表面リガンドの吸脱着の模式図を示す。照射することでC=Oの伸縮振動に帰属されるピークが $1713\text{ cm}^{-1}$ に新たに現れた。これはNC表面に吸着したオレイン酸の配位状態が変化したことを示唆している。合成した粒子の表面には脱プロトン化したオレイン酸とプロトン化したオレイルアミンが吸着していると考えられる。照射によって脱離したオリエー

ト配位子(-COO<sup>-</sup>)は、近くのアンモニウム配位子(-NH<sup>3+</sup>)からプロトンを受け取ることでオレイン酸として一時的に安定化すると考えられる。同時に、オレイルアンモニウムは脱プロトン化されてオレイルアミンとして存在する。以上のような過程で粒子表面に吸着していたオレイン酸が光誘起脱離し、オレイン酸のカルボキシル基(-COOH)由来のC=Oの伸縮振動がピークとして現れたと考えられる。その後暗所で保管するとC=Oの伸縮振動のピーク強度は減少した。脱離したオレイン酸が逆過程により再吸着したことでC=Oが消失し、ピーク強度が減少したと考えられる。

図6に蛍光減衰曲線の変化を示す。得られた曲線から蛍光寿命を求めたところ、72hの照射により平均蛍光寿命は103.9 nsから13.2 nsまで減少した。照射によって非放射緩和過程による消光をもたらす表面欠陥が生成したことを示唆する。この表面欠陥がカラーセンターとなって照射下のペースト状NCs試料が黒色化したと考えられる。照射後の暗所保管中に平均蛍光寿命は増大し、240h後には105.3 nsまで回復した。照射により生成した表面欠陥が、暗所保管中のリガンドの再吸着により消失

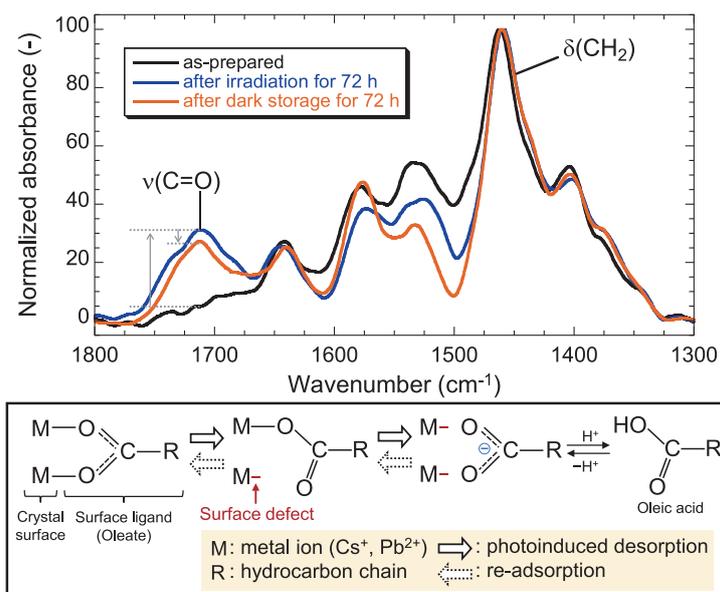


Fig. 5 Change in FT-IR spectrum of CsPbBr<sub>3</sub> NC and corresponding adsorption states of the surface ligand.

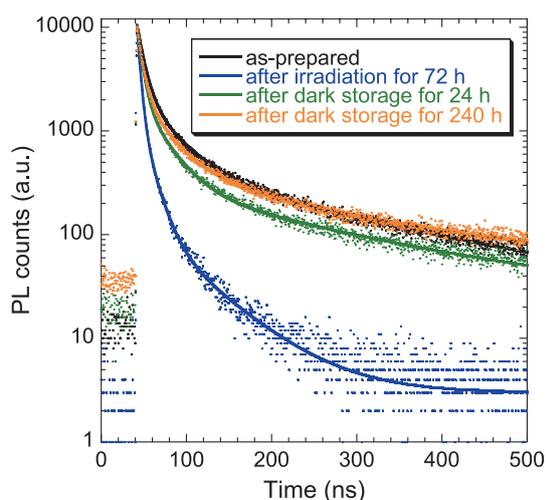


Fig. 6 Change in PL decay curve of CsPbBr<sub>3</sub> NC at  $\lambda_{\text{ex}} = 470 \text{ nm}$ .

したため、平均蛍光寿命と試料の色が元の状態に戻ったと考えられる。

#### 4. 結論

本研究では CsPbBr<sub>3</sub> NC が光劣化後に自己回

復する現象のメカニズムを探究した。量子ドットでは光誘起脱離という現象が知られており、励起光照射により表面リガンドが脱離する。この光誘起脱離に伴って表面欠陥が生成し、非輻射緩和の確率が増大して PL 強度が低下し、かつ欠陥準位に起因する可視光吸収の増大により試料の色が黄色から黒色へ変化したと考えられる。この過程は可逆的であり、表面リガンドが再吸着して NC 表面が元の状態に戻ったために PL 特性が回復したと推察される。

#### 参考文献

- Iso Y., Isobe T., Synthesis, luminescent properties, and stabilities of cesium lead halide perovskite nanocrystals, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 7 (2018) R3040–R3045. <https://doi.org/10.1149/2.0101801jss>
- Wang Y., Li X., Sreejith S., Cao F., Wang Z., Stuparu M.C., Zeng H., Sun H., Photon driven transformation of cesium lead halide perovskites from few-monolayer nanoplatelets to bulk phase, *Advanced Materials*, 28 (2016) 10637–10643. <https://doi.org/10.1002/adma.201604110>

### 外部発表成果

#### 論文発表

1. Kidokoro K., Iso Y., Isobe T., Complete self-recovery of photoluminescence of photodegraded cesium lead bromide quantum dots, *Journal of Material Chemistry C*, 7 (2019) 8546–8550. <https://doi.org/10.1039/c9tc02365h>

#### 口頭・ポスター発表

1. 城所 宏次, 磯 由樹, 磯部 徹彦, “光劣化し

たペロブスカイト CsPbBr<sub>3</sub> ナノ結晶の自己回復メカニズム”, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (Sapporo, Sept. 18–21, 2019) [20p-E302-2]. <<https://confit.atlas.jp/guide/event/jsap2019a/subject/20p-E302-2/date?cryptoId=>>>

2. Kidokoro K., Iso Y., Isobe T., “Investigation on self-recovery of photodegraded perovskite CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals”, *International Symposium on Luminescent Materials Phosphor Safari 2019 (Xiamen, China, Nov.14–17, 2019)* PO-54.



18103

## コアモルファス形成に基づいた機能性粉体の開発

## Development of Functional Powder Based on Coamorphous Formation



研究代表者 Research leader: 内山 博雅 Hiromasa UCHIYAMA

大阪薬科大学 助教

Osaka University of Pharmaceutical Sciences, Assistant professor

E-mail: uchiyama@gly.oups.ac.jp

## 抄 録

フラボノイド化合物の一つである naringenin (NRG) と 9 つのフラボノイド化合物間で、コアモルファスの形成をスクリーニングしたところ、hesperetin (HPT) が NRG の溶解性を最も改善した。そこで NRG と HPT がモル比で 3/1 から 1/3 となるように、melt-quenching method により粒子 (melt-quenched particles: MQPs) を調製し評価を行った。粉末 X 線回折測定により結晶性を評価したところ、MQPs はいずれのモル比においてもハローパターンを示した。また保存安定性試験を行ったところ、MQPs of NRG/HPT (1/1) は再結晶化を認めなかった。一方でその他のモル比で調製した MQPs は、添加割合の多い化合物からの再結晶化が確認され、NRG および HPT はモル比 1/1 でコアモルファスを形成していると推察された。MQPs of NRG/HPT (1/1) は、NRG および HPT の結晶と比較して、小腸模擬液中でなく油成分中においても NRG および HPT の溶解性を高めた。以上から、固体状態で NRG および HPT のモル比が 1/1 で形成されるコアモルファスは、水溶液中および油成分中に分散後も維持され、溶解性を高めることが明らかとなった。

## ABSTRACT

The formation of naringenin (NRG) coamorphous using cofomer candidates of nine selected flavonoids was investigated. The screening test showed that hesperetin (HPT) is an excellent potential cofomer. The melt-quenched particles (MQPs) of NRG/HPT (molar ratio of 3/1 to 1/3) were prepared by melt-quenching method. MQPs of NRG/HPT showed the hallow-pattern in any combination ratio in powder X-ray diffraction. MQPs of NRG/HPT (1/1) showed the highest physical stability without recrystallization of NRG and HPT upon storage. Conversely, other MQPs showed recrystallization from the compound with a higher molar ratio, implying the stoichiometric relationship between NRG and HPT at a molar ratio of 1/1. The MQPs of NRG/HPT (1/1) showed significantly improved dissolution properties of both NRG and HPT in simulated intestinal fluid. In addition, the MQPs of NRG/HPT (1/1) enhanced the solubility of both NRG and HPT even in oil components. Their solubility from the MQPs of NRG/HPT (1/1) increased 5-times compared to untreated compound powder in oil components. These results showed that a coamorphous of NRG/HPT (1/1) enhances the physical stability and solubility of both NRG and HPT.

## 研究背景と目的

コアモルファス技術とは、ターゲット化合物に難溶解性化合物を、基剤に低分子あるいは中分子化合物を用い、化合物間の分子間相互作用形成により、両化合物を共に安定な非晶質状態へと変換する技術である。基剤側には、アミノ酸や有機酸などの水溶性低分子を用いたものが多く報告されているが、非晶質状態は、結晶状態に比べ高い溶解性が得られるため、基剤に水溶性ポリマーを使用する従来の非晶質化技術に変わる溶解性改善手法として近年報告が増大している。(Fung et al., 2018; Kasten et al., 2017; Löbmann et al., 2013)

本研究では、コアモルファス形成において基剤側にある程度の選択性があることに着目し、基剤側にも効能・効果を持つ化合物を選択し、コアモルファス形成を試みた。難溶解性のモデル化合物には、抗酸化作用や抗炎症作用が期待できるフラボノイド化合物の1種である naringenin (NRG) を用いた。基剤には、抗酸化作用などを有する9種類のフラボノイド化合物を用いた。初期のスクリーニング試験により、NRGの溶解性改善が可能な基剤を選択した後、melt-quenching methodにより粒子を調製した。調製した粒子の物理化学的性質および水溶液中での溶解性を評価するとともに、将来的なエマルジョン製剤への応用を見据え油成分への溶解性改善が可能かも検討した。

## 研究 方 法

### 1. 使用物質

Naringenin (NRG), hesperetin (HPT), flavone, flavanone, chrysin, 3-hydroxyflavone (3-HFlavone), quercetin, 7-hydroxyflavone (7-HFlavone) および 7-hydroxyflavanone (7-HFlavanone) は東京化成工業により購入した。Epigallocatechin gallate (EGCG) はカーリットホールディングス社により提供いただいた。Caprylic/capric triglyceride および propylene glycol monocaprylate は、日光ケミ

カルズ社から提供いただいた。

### 2. 基剤選択のためのスクリーニング試験

NRG および基剤に使用したフラボノイド化合物を、5 mMの濃度となるようにメタノールに溶解した。NRGのメタノール溶液 50  $\mu$ L を 96-well プレートの各 well に加えた。その後、基剤側を NRG/基剤がモル比で 2/1, 1/1 および 1/2 となるように各 well に加え、25°C で 24 時間真空乾燥した。乾燥した各 well に小腸模擬液を 200  $\mu$ L 加え、アルバック社製の MICROPADDLE IMP096A を用いて攪拌し、60 分後にサンプリングを行い NRG の溶解量を HPLC により測定した。

### 3. Melt-quenched particles (MQPs) の調製

NRG と HPT がモル比でそれぞれ 3/1 から 1/3 となる物理混合物 (Physical mixtures: PMs) を調製した。NRG 単独, HPT 単独および各物理混合物をステンレスカップに加え、5 分間、270°C から 280°C で溶融し、その後、ステンレスカップを液体窒素に 30 秒間接触させ急冷することで粒子 (melt-quenched particles: MQPs) を調製した。得られた MQPs は乳鉢により粉碎し、使用まで -20°C で保存した。

### 4. MQPs の物理化学的性質の評価

得られた MQPs の結晶性の評価は、粉末 X 線回折測定により、ガラス転移点の評価は、温度変調 DSC により測定した。

### 5. MQPs の保存安定性評価

MQPs を 25°C (0% および 75% RH) および 40°C (75% RH) の条件下 42 日間保存した後、粉末 X 線回折測定により結晶性を評価した。

### 6. 水溶液中での溶解性評価

試験液には小腸模擬液を用いた。NRG の原末, PMs, MQPs of NRG alone および MQPs of NRG/HPT では、NRG 量として 20 mg となるように秤量した。HPT の原末および MQPs of

HPT alone では HPT 量として 22 mg となるように秤量した。試験液 20 mL を加えた後、37°C で振盪攪拌下インキュベーションした。15、30、60 および 120 分後にサンプリングし、NRG 量および HPT 量を HPLC により定量した。

## 7. 油成分中での溶解性評価

NRG の原末、PMs、MQPs of NRG alone および MQPs of NRG/HPT では、NRG 量として 30 mg を 1 mL の Caprylic/capric triglyceride に、NRG 量として 100 mg を 1 mL の propylene glycol monocaprylate に加えた。HPT の原末および MQPs of HPT alone では、HPT 量として 33 mg を 1 mL の Caprylic/capric triglyceride に、HPT 量として 111 mg を 1 mL の propylene glycol monocaprylate に加えた。10 分間ボルテックスミキサーにて混合した後、37°C で振盪攪拌下インキュベーションした。その後、1 日後および 28 日後にサンプリングを行い、NRG 量および HPT 量を HPLC により定量した。

## 研究 成 果

### 1. スクリーニング試験

スクリーニング試験の結果を表 1 に示す。

HPT を用いた際に、最も高い溶解性改善効果が得られたため、基剤には HPT を用いて粒子 (MQPs) の調製を行った。

図 1 には、粉末 X 線回折測定の結果を示す。調製した MQPs はいずれも、NRG および HPT の結晶に由来するピークを示さなかった。以上から、melt-quenching method により非晶質な粒

Table 1 The concentration of dissolved NRG from the combination of NRG and nine types of flavonoid compounds. Data are the average of three results.

	NRG concentration (μg/mL)
NRG alone	38.93
NRG/Flavone (2/1)	118.05
NRG/Flavone (1/1)	82.87
NRG/Flavone (1/2)	73.06
NRG/3-HFlavone (2/1)	96.18
NRG/3-HFlavone (1/1)	74.47
NRG/3-HFlavone (1/2)	73.37
NRG/7-HFlavone (2/1)	96.18
NRG/7-HFlavone (1/1)	74.47
NRG/7-HFlavone (1/2)	73.37
NRG/Chrysin (2/1)	70.98
NRG/Chrysin (1/1)	65.79
NRG/Chrysin (1/2)	49.14
NRG/Quercetin (2/1)	54.95
NRG/Quercetin (1/1)	45.54
NRG/Quercetin (1/2)	63.19
NRG/Flavanone (2/1)	80.26
NRG/Flavanone (1/1)	164.94
NRG/Flavanone (1/2)	166.96
NRG/7-HFlavanone (2/1)	164.75
NRG/7-HFlavanone (1/1)	117.70
NRG/7-HFlavanone (1/2)	66.71
NRG/HPT (2/1)	253.58
NRG/HPT (1/1)	265.06
NRG/HPT (1/2)	143.60
NRG/EGCG (2/1)	126.56
NRG/EGCG (1/1)	142.19
NRG/EGCG (1/2)	119.21

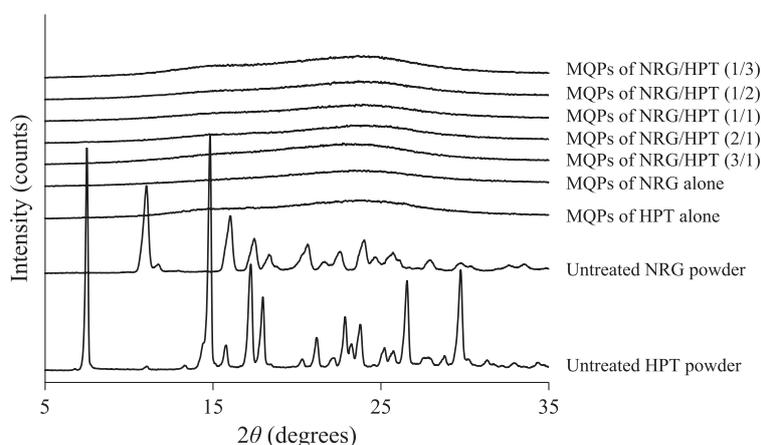


Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of MQPs of NRG/HPT.

子が調製できていることが確認された。

また、温度変調 DSC により MQPs のガラス転移点を評価したところ、いずれも単一なガラス転移点を示し、NRG および HPT は MQPs 中で相溶していると考えられた。

図 2 には MQPs を高温および高湿状態で保存した後の、粉末 X 線回折測定の結果を示す。NRG および HPT のみで調製した MQPs は非晶質状態の安定性が低く、いずれの条件でも保存後すぐに再結晶化した。MQPs of NRG/HPT (1/1) は最も高い保存安定性を示し、いずれの条件で

保存した場合にも NRG および HPT の再結晶化を認めなかった。一方で 1/1 以外のモル比で調製した MQPs は、モル比の大きい化合物側からの再結晶化が認められた。以上の結果から、モル比 1/1 で調製した粒子中では、NRG および HPT が過不足なく相互作用し、再結晶化が抑制されたと推察された。一方でモル比 1/1 以外の比率で調製した粒子中では、NRG あるいは HPT の化合物単独の非晶質として存在している部分が存在し、単独で非晶質となっている部分から再結晶化が起きていると考えられ

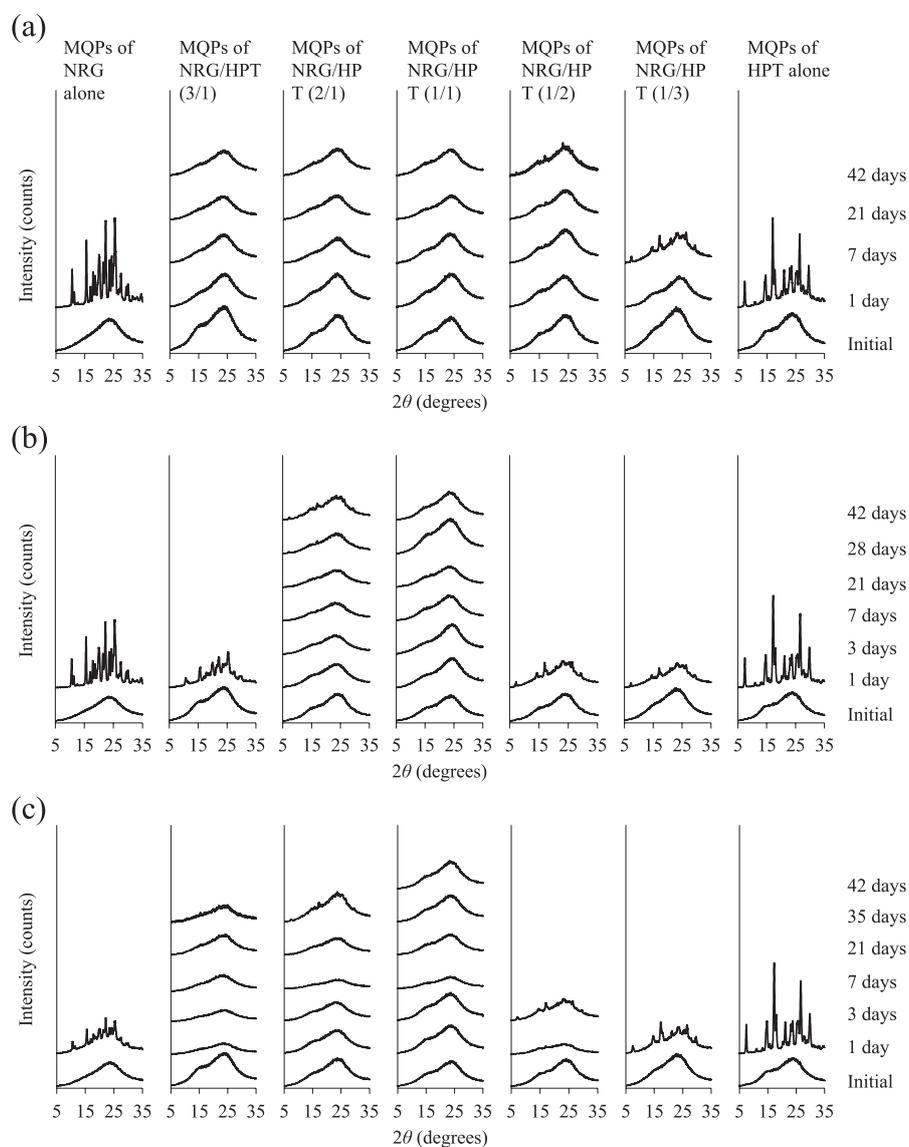


Fig. 2 Powder X-ray diffraction patterns of MQPs of NRG/HPT after storage at (a) 25°C and 0% RH, (b) 25°C and 75% RH and (c) 40°C and 0% RH for 42 days.

た。以上のことから、NRG と HPT はモル比 1/1 でコアモルファスを形成していることが推察された。

図 3 には、MQPs からの NRG および HPT の模擬小腸液中での溶解性の結果を示す。NRG あるいは HPT 単独で非晶質化した MQPs of NRG alone および MQPs of HPT alone は、NRG および HPT の結晶に比べ高い見かけの溶解度を示した。NRG と HPT の間で非晶質化した MQPs of NRG/HPT (1/1) は、さらに高い NRG および HPT の溶出量を示した。試験初期に高い過飽和状態を示し、NRG においては試験初期の過飽和状態が 120 分後まで維持されていた。一方で HPT の場合は、試験の経過とともに HPT の溶出量の低下が確認された。試験開始初期の NRG および HPT の高い溶出量は、固

体状態で形成されたコアモルファス状態として分散することで得られる。その後 30 分を境に、コアモルファスから徐々に HPT の析出が起ることで、HPT の溶出量は低下した。一方で、一部フリーとなった単独の非晶質 NRG は、析出することなく溶解することができたため、120 分まで溶出量が維持されたと考えられた。

図 4 には、油成分への NRG および HPT の溶解性試験の結果を示す。各油成分に対する、物理混合物 (PMs) からの NRG および HPT の溶解性は、NRG および HPT の結晶と同程度の値を示し、油成分中での溶出量に両化合物の溶解が影響しないことが確認された。Caprylic/capric triglyceride 中において、NRG および HPT 単独の非晶質である MQPs of NRG alone および MQPs of HPT alone は、1 日後に結晶より高い溶出量を示し、その後 NRG および HPT の析出により溶出量は低下した。一方で、propylene glycol monocaprylate 中では、MQPs of NRG alone および MQPs of HPT alone は結晶と同程度の溶出量を示した。

NRG と HPT の間で非晶質化した MQPs of NRG/HPT (1/1) は、どちらの油成分中においても、結晶に比べ高い溶出量を示し、その溶出量は 28 日後まで維持されていた。これは、固体状態で形成されるコアモルファス構造が、油成分中で維持されるためであると推察された。

以上より、NRG と HPT は固体状態でモル比 1/1 でコアモルファスを形成し、コアモルファスとして溶解することで、模擬消化管液だけでなく油成分中においても両化合物の溶解性改善が可能であった。

## 参考文献

Fung M.H., DeVault M., Kuwata K.T., Suryanarayanan R., Drug-excipient interactions: effect on molecular mobility and physical stability of ketoconazole-organic acid coamorphous systems, *Molecular Pharmaceutics*, 15 (2018) 1052-1061.

<https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.7b00932>

Kasten G., Nouri K., Grohganz H., Rades T., Löbmann K.,

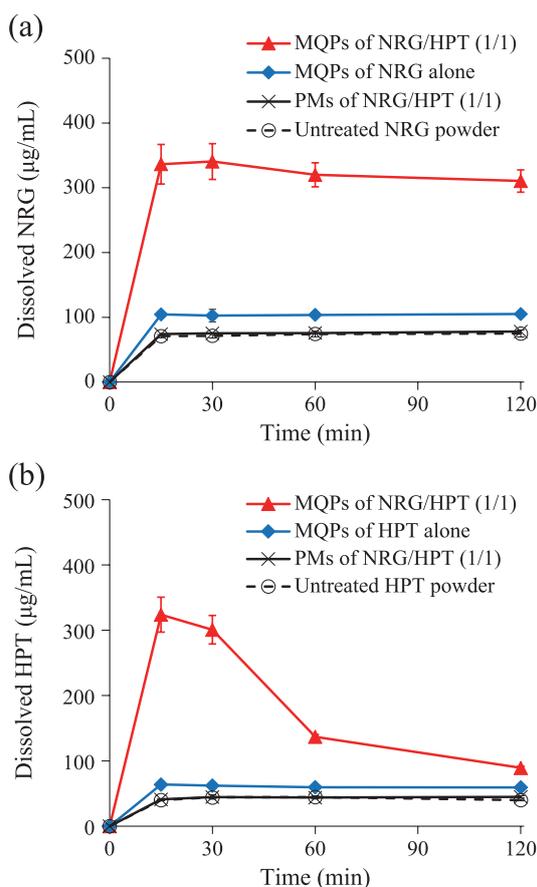


Fig. 3 Dissolution profile of (a) NRG and (b) HPT in simulated intestinal fluid. Data are presented as mean  $\pm$  SD, ( $n = 3$ ).

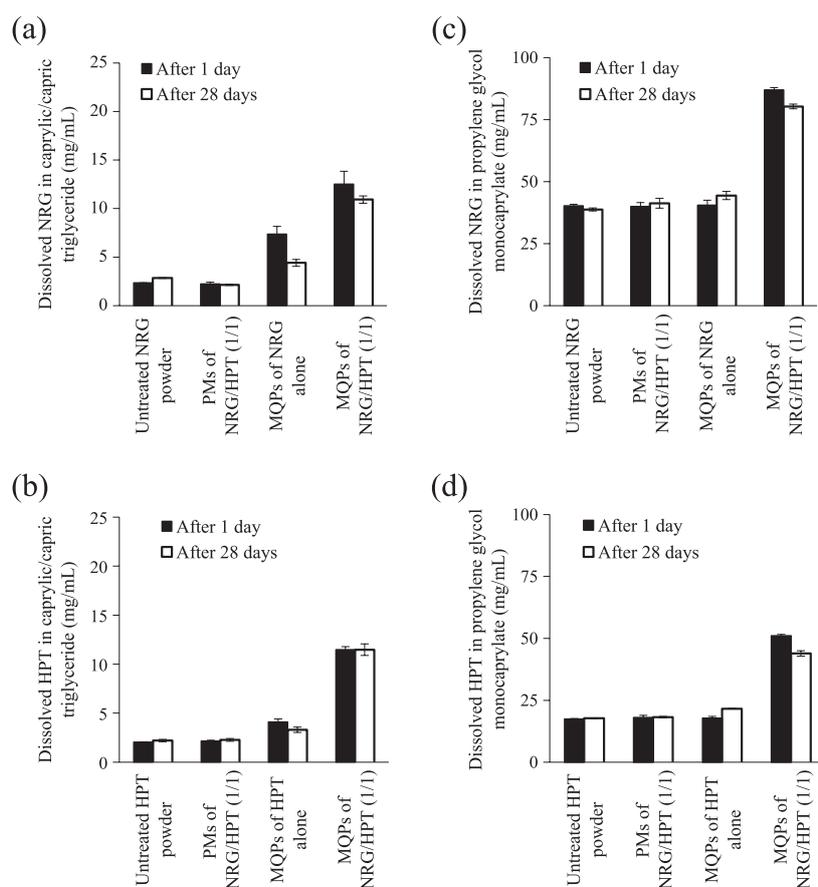


Fig. 4 Dissolution profile of (a) (c) NRG and (b) (d) HPT in simulated intestinal fluid. Data are presented as mean  $\pm$  SD, ( $n = 3$ ).

Performance comparison between crystalline and co-amorphous salts of indomethacin-lysine, *International Journal of Pharmaceutics*, 533 (2017) 138–144.

<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.09.063>

Löbmann K., Grohganz H., Laitinen R., Strachan C., Rades

T., Amino acids as co-amorphous stabilizers for poorly water soluble drugs – Part 1: preparation, stability and dissolution enhancement, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 85 (2013) 873–881.

<https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2013.03.014>

## 外部発表成果

### 論文発表

1. Uchiyama H., Ando T., Kadota K., Tozuka Y., The formation of an amorphous composite between flavonoid compounds: enhanced solubility in both oil components and aqueous media, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 62 (2021) 102410.

<https://doi.org/10.1016/j.jddst.2021.102410>

### 口頭・ポスター発表

1. 内山 博雅, 畑中 友太, 門田 和紀, 戸塚 裕一, “溶解性改善を目的としたコアマモルファスの設計と評価” 第 69 回日本薬学会関西支部会 (Kobe, Oct. 155, 2019) J-14-3
2. 内山 博雅, 門田 和紀, 戸塚 裕一, “フラボノイド化合物間での非晶質複合体形成による溶解性および膜透過性改善” 日本食品化学学会第 26 回総会・学術大会 (Nara, June, 2020)



18104

## 粉末吸入製剤の肺到達性を予測する新規な数値解析法 Numerical Simulations of Particle Motions in Human Respiratory System

研究代表者 **Research leader:** 大崎 修司 **Shuji OHSAKI**

大阪府立大学大学院工学研究科 助教

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Assistant Professor

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

### 抄 録

粉末吸入製剤は呼吸器疾患の治療法として注目を集めている。粉末吸入製剤の効率を向上させるには、肺内での薬物粒子の動きと沈着挙動の理解が重要である。本研究では、離散要素法と数値流体力学法を組み合わせたモデルを使用し、粒子物性が簡易肺モデルへの粒子沈着挙動に及ぼす影響を数値的に解析した。数値解析結果から、密度の小さい粒子と密度の低い粒子が肺モデル深部への到達率が高く、深部領域への粒子到達は空気力学的直径に強く依存することが示された。さらに、肺モデルの深部への粒子の到達率と空気力学的直径との間に指数関数的な関係が見いだされ、この関係から必要な到達率に必要な粉末吸入製剤の空気力学的直径の予測が可能であることが明らかになった。また、アスペクト比が大きい棒状の粒子は、肺モデル深部への到達率が高いことを示した。これは、長軸が深部方向を向いている粒子の高速運動によるものと考えられる。

### ABSTRACT

Dry powder inhalation (DPI) has attracted much attention as a treatment for respiratory diseases. Understanding the drug particle motion in the respiratory system and the deposition behavior is necessary to improve the efficiency of DPI. We conducted computer simulations using a model coupling a discrete element method and a computational fluid dynamics method (DEM–CFD) to evaluate the particle deposition in human respiratory system. A simple respiratory model was developed, which numerically investigated the effect of particle properties on the particle deposition behavior. The DEM–CFD simulations demonstrated that the smaller and lower-density particles showed higher reachability into the simple respiratory model, and the particle arrival ratio to the deep region depended on the aerodynamic diameter. Furthermore, the exponential relationship between the particle reachability into the depth of the simple respiratory model and the aerodynamic diameter predicted the particle aerodynamic diameter based on the required reachability. The particle shape also had an impact on the particle deposition behavior. The rod-like particles with a larger aspect ratio indicated higher reachability into the depth of the simple respiratory model. This was attributed to the high velocity motion of the particles whose long axis was in the direction of the deep region.



## 研究背景と目的

近年、気管支喘息や慢性閉塞性肺疾患などの呼吸器系疾患に対する治療は、吸入療法が主体となる薬物療法によって行われている。吸入剤による薬物投与は、経口投与や注射による投与に比べて以下の利点がある。自ら投与できることからコンプライアンスが確保しやすい。肺は小腸に匹敵する有効吸収面積を持ち、かつ、上皮細胞は消化管のそれよりもはるかに薄いことから、薬物の吸収には有利である。また、血液は肺静脈から心臓、全身へと循環するため、肝初回通過効果も回避できる。以上のことから、吸入療法は消化管からの吸収が望めないペプチド性薬物や難吸収性薬物の投与手段としても注目を集めている。

吸入剤は、その機構と原理から定量噴霧式エアロゾル製剤と、粉末吸入製剤 (Dry Powder Inhalation; DPI) に大別でき、携帯性や環境面を考慮した DPI の開発が盛んに行われている。DPI とは、粉末状の薬物を患者の吸入気流とともに肺に送達させることを目的とした剤形である。このとき、吸入療法の臨床効果が十分発揮されるためには、吸入された薬剤が気道粘膜あるいは肺などといった呼吸器系の疾患部位に効果的に沈着する必要がある。粒子の気道内への沈着に影響する因子には、粒子径、粒子密度、粒子形状などの DPI の粒子物性や、吸入者の吸入パターン・疾患状態、および吸入装置の種類が挙げられる。粒子径に関しては、70–30  $\mu\text{m}$  の粒子は鼻腔に、30–20  $\mu\text{m}$  では咽頭に、20–10  $\mu\text{m}$  では喉頭に、10–8  $\mu\text{m}$  では気管に、8–5  $\mu\text{m}$  では気管支に、5–3  $\mu\text{m}$  では細気管支に、3–0.5  $\mu\text{m}$  では肺胞にそれぞれ沈着し、さらに小さい粒子は、肺胞に到達しても呼気とともに再び排出されてしまうと言われている。また、粒子形状に関しては、非球形粒子において、慣性衝突が繊維状粒子 (非球形粒子) の気道内への沈着現象の支配的なメカニズムであることが報告されている。以上のように肺到達性に優れた粉末吸入製剤の設計に関する研究が盛んに行

われているものの、肺は複雑な幾何学的構造であり、かつ個人差を有するため、患者に応じて薬物粒子の肺到達性を正確に予測することは困難である。このとき、薬物粒子の気道における沈着現象や肺に到達するまでの軌跡などが解析できれば、優れた肺到達性を有する粉末吸入製剤が設計できるため治療効果の向上が期待できる。

肺内における DPI の沈着現象を解析するために、これまで数値シミュレーションを用いた検討が行われてきた。多くの研究で用いられている Weibel の気道モデルにおいて流体挙動を解析し、モデルによって異なる流れ場やエネルギー散逸率、および圧力損失の違いを報告している (Kleinstreuer C. et al., 2007)。また、近年では、CT スキャンにより作製した口から気管支に至る 3 次元の気道モデルを用いて、呼吸条件が粒子の沈着に及ぼす影響が検討されている (Rahimi-Gorji M. et al., 2016)。以上のシミュレーションによる検討には、Computational Fluid Dynamics (CFD) と分散相モデル (Discrete Phase Method: DPM) の連成解析が多用されてきた。CFD–DPM 連成解析では、流体解析と粒子を質点として考慮し、流体中における粒子の運動挙動を比較的低い計算コストで解析が可能である。しかし、DPI の肺内運動挙動を解析し、肺への粒子到達率を評価するためには、粒子サイズ/形状と付着現象について考慮することが最も重要であると認識している。そこで本研究では、CFD と離散要素法 (Discrete Element Method: DEM) との連成解析を試みた。これまでに、肺内における粒子挙動に関して、非常に簡易的な 2 分岐の肺モデルを用いて DEM–CFD 計算を行った結果を実験結果と比較したところ、CFD–DPM 法より DEM–CFD 法を用いた計算結果の方が実験結果に近い値を示したことが報告されており (Chen X. et al., 2018)、粒子を剛体で考慮すべきことや付着力の重要性が示唆されつつある。しかし、これまで DEM–CFD 法を用いて肺内の流体挙動や粒子挙動の解析はほとんど行われておらず、また、衝突や付着力を考

慮した上で、粒子形状や粒子径および粒子密度などの粒子物性を変化させて肺内の粒子挙動を解析した例はなく、薬物粒子の物性が粒子の肺内運動挙動に及ぼす影響は明らかにされていない。

以上の背景から、本研究では粉末吸入製剤の肺内運動挙動および肺到達性に関して DEM-CFD 連成モデルを用いた定量的な解析を目的とした。DEM-CFD 連成モデルを用いることで、粒子-肺間の付着力を考慮した解析を目指す。まず初期検討として、簡易的な肺モデルを用いて、JKR 理論に基づく付着力を考慮した DEM-CFD 連成モデルにより、粒子径、粒子密度および粒子形状などの粒子物性が粒子の肺到達性に及ぼす影響を検討した。

## 研究 方 法

### 1. 計算手法

肺内の粒子運動挙動の計算には、数値流体力学 (CFD) と離散要素法 (DEM) をカップリングさせたモデルを用いた。肺内の流体運動は CFD を用いて計算し、粒子運動は DEM を用いて計算した。流体計算に関しては、非圧縮性流体の非定常計算を行った。このとき、DEM-CFD 法では、局所体積平均法に基づく流体の支配方程式を使用した。なお、低  $Re$  数  $k-\omega$  モデルを乱流モデルとして適用し、数値解析には SIMPLE 法を用いた。粒子運動の計算では、個々の粒子に作用する力を計算し、並進運動および回転運動に関する Newton の運動方程式を解くことで粒子の位置および速度を逐次的に追跡する。DEM-CFD 法では、DEM 単体で計算を行う際に用いる計算式に流体抗力の項を加えて計算を行った。粒子の並進運動および回転運動は、Newton の運動方程式を適用した。なお、流体-粒子間運動量交換係数は Di Felice のモデル式で算出し、非球形粒子の抵抗係数は Ganser モデルに基づいて算出した。粒子に作用する接触力は Voight model を用いた。付着力としては、本来は肺壁面と粒子に働く適切な付着力を設定

すべきであるが、本研究では簡易的に付着力を考慮できる JKR 理論 (Johnson K.L. et al., 1971) に基づくモデルを適用した。

### 2. 計算条件

モデルは形状作成ソフトウェア (ANSYS Design Modeler Version 17.2, ANSYS, Inc.) を用いて作製した。また、計算格子は、格子作成ソフトウェア (ANSYS Meshing Version 17.2, ANSYS, Inc.) を用いて作製した。計算格子数は約 22 万個であった。肺モデルは左右対称の簡易的なモデルを作製し、奥行きは考慮しておらず、気管支は分岐とともに細くなっている (2.8-20 mm)。粒子の到達率は、図 1 に示すように肺モデルを 3 つの Zone に分割し、全粒子数に対して各 Zone に到達した粒子数の割合として算出した。また、肺到達性は最も分岐数の多い Zone3 への到達率で評価した。計算には、粒子離散要素法シミュレーションソフト EDEM2018 (DEM Solutions Co. Ltd.) と熱流体解析ソフト (ANSYS Fluent Ver.17.2, ANSYS, Inc.) を用いて行った。典型的な計算条件を表 1 にまとめた。流体計算では、流体モデルを空

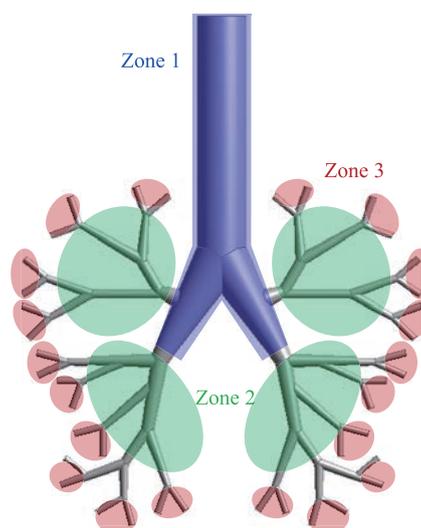


Fig. 1 Schematic of a simple structure of the human respiratory, a simple respiratory model. Reprinted with permission from Ref. (Ohsaki et al., 2019). Copyright: (2019) Pharmaceutical Society of Japan.

Table 1 Calculation conditions of DEM-CFD simulations.

Fluid pressure		101.325	kPa
Fluid density		1.225	kg/m <sup>3</sup>
Fluid viscosity		$1.789 \times 10^{-5}$	Pa · s
Particle size		5–20	μm
Particle density		330–1520	kg/m <sup>3</sup>
Number of particle		1250–80000	–
Coefficient of restitution	particle–particle	0.5	–
	particle–lung	0.9	–
Coefficient of static friction	particle–particle	0.5	–
	particle–lung	0.7	–
Coefficient of rolling friction	particle–particle	0.01	–
	particle–lung	0.7	–
Poisson's ratio of particle		0.3	–
Poisson's ratio of lung		0.3	–
Young's modulus of particle		$1 \times 10^8$	Pa
Shear modulus of lung		$5 \times 10^5$	Pa
Surface energy		0.5	J/m <sup>2</sup>

Reprinted with permission from Ref. (Ohsaki et al., 2019). Copyright: (2019) Pharmaceutical Society of Japan.

気として、圧縮性流体の非定常計算を行った。流体計算の境界条件としては、inletの圧力を101.325 kPaとし、outletで流出速度を経時的に変化させた。また、粒子物性に関しては、マンニトールを想定した物性を用いた。JKR理論に基づく付着力のパラメータである、表面エネルギーは0.5 J/m<sup>2</sup>とした。本研究では、粒子サイズを5–20 μm、粒子密度を330–1520 kg/m<sup>3</sup>、粒子形状を球形（同じ粒子密度で異なる粒子径）および棒状粒子（アスペクト比 = 2, 4）に変更し、計算を行った。粒子を肺モデル入口から総重量  $3.8 \times 10^{-6}$  kg となるように投入した。

## 研究成果

### 1. 粒子付着力が肺内の粒子運動挙動に及ぼす影響

粒子径 10 μm の球形粒子の肺内運動挙動をDEM-CFDモデルにより計算した結果、得られ

た粒子の到達位置に関する経時変化を図2に示す。なお、粒子は50倍拡大して表示している。入口から投入した粒子が、肺内を移動し、2.0 s後に肺全体に到達し、その後は、粒子が肺壁面に付着し、ほとんど移動していないことがわかる。2.0秒後において、各Zoneへの到達率を求めると、Zone1–3それぞれ、26.0、56.8、17.2%であった。DEM-CFDカップリングモデルにより肺内の粒子運動挙動を計算し、肺内における粒子の軌跡や、粒子の肺への到達率を定量的に求めることが可能であること示された。計算条件が若干異なるため、文献と正確に比較することは困難だが、Zone3への到達率17.2%は、報告例よりも少し大きかった（Rahimi-Gorji M. et al., 2016）。これは、JKR理論に基づく付着力が、粒子と肺モデルとの反発と沈着を表すことができるためと考えられる。この結果は、粒子と壁の相互作用が粒子の堆積挙動に影響を及ぼし、それが人間の呼吸器系における粒子の

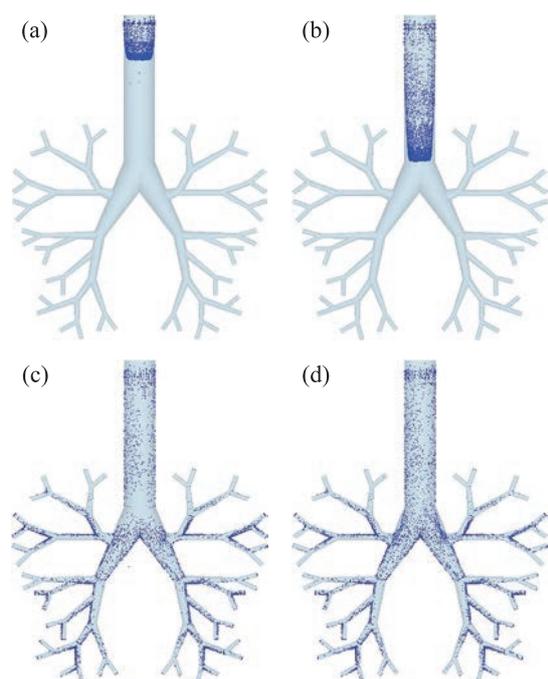


Fig. 2 Change in arrival position of the particles over time. (a) 0.1 s, (b) 0.15 s, (c) 0.2 s, (d) 0.25 s. Reprinted with permission from Ref. (Ohsaki et al., 2019). Copyright: (2019) Pharmaceutical Society of Japan.

堆積挙動の分析にとって重要な要因であることを示唆している。

## 2. 粒子サイズ・密度が肺内への粒子到達率に及ぼす影響

粒子径の異なる3種類の粒子を用いて計算を行い、粒子径が肺到達率に及ぼす影響を検討した。5, 20  $\mu\text{m}$ の粒子が到達した位置を図3a, bに示す。なお、粒子は50倍拡大して表示している。粒子径の増大に伴い肺先端への到達量が少なく、肺内下部への到達量が多くなっていることがわかる。ここで、各Zoneへの粒子の到達率(図3c)から、20  $\mu\text{m}$ の粒子はZone1およびZone2への到達率が高いのに対し、5  $\mu\text{m}$ の粒子はZone3への到達率が最も高いことが分かった。また、Zone3への到達率を比較すると、粒子径の減少にともない到達率は高くなり、5  $\mu\text{m}$ は20  $\mu\text{m}$ の粒子の約20倍高い値を示した。これは、粒子径の小さな粒子ほど、その運動挙

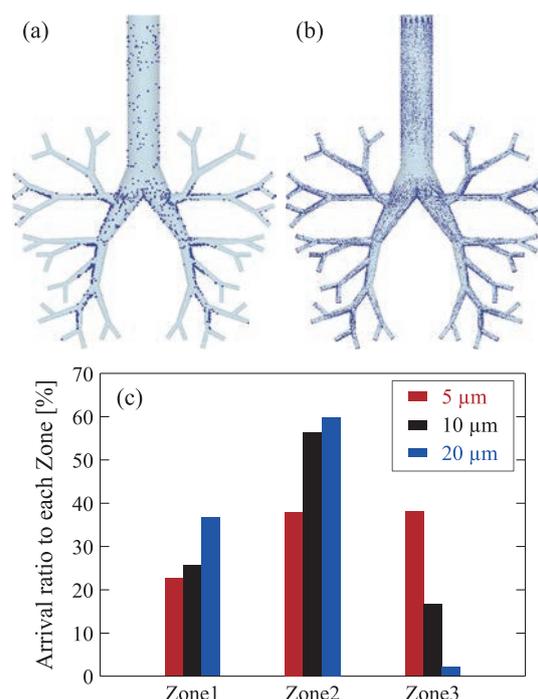


Fig. 3 Deposition positions of particles with sizes of (a) 5  $\mu\text{m}$  and (b) 20  $\mu\text{m}$ . (c) Arrival ratio to each zone under different particle sizes. Reprinted with permission from Ref. (Ohsaki et al., 2019). Copyright: (2019) Pharmaceutical Society of Japan.

動は流体の流線にはほぼ一致する一方で、大きな粒子は横方向や上方向には移動せず、多くの粒子が重力方向へ移動したためと考えられる。同様に、異なる密度の粒子の肺内運動挙動を計算したところ、粒子密度の増大に伴い肺先端への到達量が少なく、Zone3への到達率は粒子密度が小さくなるにつれて高くなることを確認している。以上の結果より、粒子径が小さいほど、また粒子密度が小さいほど、肺到達率は高くなったことから、空気動力学径の小さい粒子ほど肺到達率は高くなることが示唆される。ここで、異なる粒子サイズおよび粒子密度の粒子の空気動力学径、 $D_{ac}$ を算出し、空気動力学径とZone3への到達率、 $F_3$ の関係をまとめたものを図4に示す。両者の間には図に示すような直線関係が得られた。すなわち、Zone3への到達率は以下の式で表され、空気動力学径の減少にともない、到達率は指数関数的に高くなることがわかった。

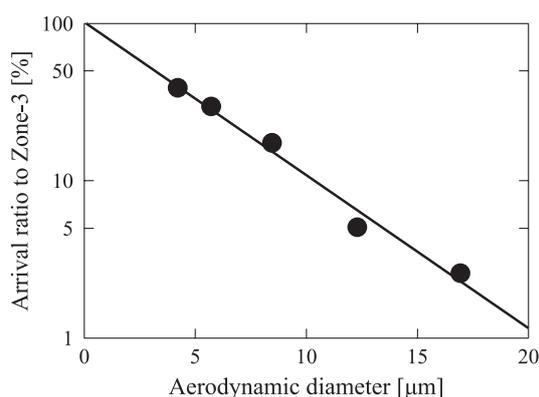


Fig. 4 Relation between aerodynamic diameter and arrival ratio to Zone-3. Reprinted with permission from Ref. (Ohsaki et al., 2019). Copyright: (2019) Pharmaceutical Society of Japan.

$$F_3 = 101 \exp\left(-\frac{D_{ac}}{4.46}\right)$$

このような直線が得られたことから、所望の Zone3 への到達率を満たすために必要な空気動力学径を予測できる可能性が見出された。また、この直線の傾き (4.46) は本研究の対象系における特性粒子サイズであるといえ、この特性粒子サイズは吸入量、肺の構造および粒子-壁面間の付着力などに依存するものであると推察される。

### 3. 粒子形状が肺内の粒子運動に及ぼす影響

球形粒子、球形中空粒子および棒状粒子を用いて計算を行い、粒子形状が肺到達性に及ぼす影響を検討した。各 Zone への粒子の到達率を図 5 に示す。中空を想定した粒子と中実粒子を比較すると粒子径が異なるものの、Zone3 への到達率はほぼ同じであることがわかる。これは、空気動力学径が同じであるためであると考えられ、2章で示したように、Zone3 への到達率は空気動力学に依存する結果をサポートするものであるといえる。一方で、棒状粒子の肺到達性に着目すると、アスペクト比の増加に伴い、Zone3 への粒子の到達率がわずかに高くなることがわかる。この要因を検討するために、Zone2 における棒状粒子の配向性を検討した。スナップショットから、粒子進行方向に対して

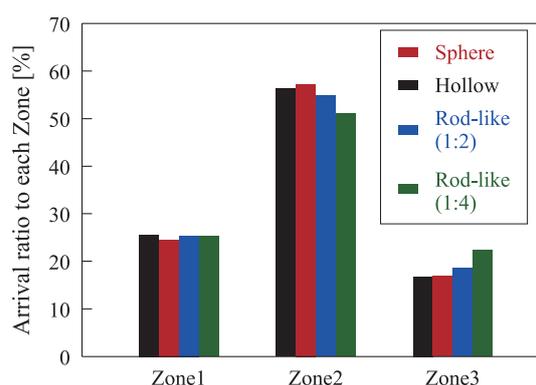


Fig. 5 Arrival ratio to each zone under different particle shapes. Reprinted with permission from Ref. (Ohsaki et al., 2019). Copyright: (2019) Pharmaceutical Society of Japan.

棒状粒子がなす角の平均値を求めると、アスペクト比 1:2 および 1:4 それぞれ  $62.0^\circ$ 、 $61.8^\circ$  であった。また、粒子の速度分布を算出した結果から、アスペクト比が大きいほうが、わずかなではあるが速度が大きいことがわかった。つまり、アスペクト比が大きいほど、進行方向に対して水平になり、かつ速度が大きいために肺到達性が高くなったと考えられる。実際の棒状 DPI のアスペクト比は 50 以上であることを踏まえると、球状粒子よりも棒状粒子のほうがさらに肺到達性が高くなることが示唆される。

### 4. まとめ

本研究では、DEM-CFD モデルを使用して肺モデル内の粒子運動挙動を数値解析し、粒子の肺到達性に対する粒子特性の影響を検討した。サイズが小さく密度が低い粒子は、肺モデルの Zone3 への到着率が高かった。また、粒子の肺到達性は空気力学的直径が小さいほど増加し、空気力学的径の指数関数として表すことができることを見出した。さらに、アスペクト比が大きい棒状の粒子は、肺深部方向に対して水平に高速で移動するため、肺到達性がわずかに高いことを示すことが分かった。DEM-CFD モデルを用いた数値解析により、粒子と壁の相互作用と粒子物性が、肺内における沈着挙動の重要な要因であることが定量的に示した。

## 参考文献

- Chen X., Feng Y., Zhong W., Sun B., Tao F., Numerical investigation of particle deposition in a triple bifurcation airway due to gravitational sedimentation and inertial impaction, *Powder Technology*, 323 (2018) 284–293. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.09.050>
- Johnson K.L., Kendall K., Roberts A.D., Surface energy and the contact of elastic solids, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 324 (1971) 301–313. <https://doi.org/10.1098/rspa.1971.0141>
- Kleinstreuer C., Zhang Z., Kim C.S., Combined inertial and gravitational deposition of microparticles in small model airways of a human respiratory system, *Journal of Aerosol Science*, 38 (2007) 1047–1061. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2007.08.010>
- Ohsaki S., Mitani R., Fujiwara S., Nakamura H., Watano S., Effect of particle–wall interaction and particle shape on particle deposition behavior in human respiratory system, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 67 (2019) 1328–1336. <https://doi.org/10.1248/cpb.c19-00693>
- Rahimi-Gorji M., Gorji T.B., Gorji-Bandpy M., Details of regional particle deposition and airflow structures in a realistic model of human tracheobronchial airways: two-phase flow simulation, *Computers in Biology and Medicine*, 74 (2016) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.combiomed.2016.04.017>

## 外部発表成果

## 論文発表

- Ohsaki S., Mitani R., Fujiwara S., Nakamura H., Watano S., Effect of particle–wall interaction and particle shape on particle deposition behavior in human respiratory system, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 67 (2019) 1328–1336. <https://doi.org/10.1248/cpb.c19-00693>
- Mitani R., Ohsaki S., Nakamura H., Watano S., “CFD-DEM Analysis on Delivery of Dry Powder Inhalers from Devise to Human Lung”, *PARTEC 2019 International Congress on Particle Technology* (Nürnberg, Germany, April, 2019), poster No. 131.
- Ohsaki S., Mitani R., Fujiwara S., Nakamura H., Watano S., “Numerical Simulation of Particle Motions in Cascade Impactor and Human Respiratory System”, *18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCChE 2019)* (Sapporo, Japan, September, 2019), PB358.
- 三谷 亮介, 大崎 修司, 仲村 英也, 綿野 哲, “粉末吸入製剤の肺到達挙動における粒子付着現象の解析”, *化学工学会第85年会*, (Osaka, March, 2020), PD32.

## 口頭・ポスター発表

- Ohsaki S., Mitani R., Fujiwara S., Nakamura H., Watano S., “Numerical Investigation of Particle Transport in Human Respiratory System”, *PARTEC 2019 International Congress on Particle Technology* (Nürnberg, Germany, April,



18105

## 磁性ポリマーネットワークを用いる着色磁性粉体の作製

### Fabrication of Colored Magnetic Powder Using Magnetic Polymer Network

研究代表者 **Research leader:** 桑折 道済 **Michinari KOHRI**

千葉大学大学院工学研究院 准教授

Graduate School of Engineering, Chiba University, Associate Professor

E-mail: kohri@faculty.chiba-u.jp

#### 抄 録

外部磁場に応答する磁性材料は、磁気共鳴画像法 (MRI) や医療診断材料としての利用がなされる生物医学分野や、メモリデバイスやセンサー開発などの電子材料分野、ならびに触媒分野など、多岐にわたる分野で利用されている。磁性材料の構成成分には、優れた磁気特性を有するマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) やマグヘマイト ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) などの酸化鉄磁性粒子が一般に使われ、酸化鉄磁性粒子を基盤とした様々な機能磁性材料の開発が進んでいる。酸化鉄磁性粒子は濃茶色から黒色の材料であるため、色材や光学材料への利用は困難である。本研究では、ランタノイド元素を複合したポリマーネットワークを用いることで、無着色な磁性粒子が得られることを見出した。本技術を応用し、フルカラー磁性粒子ならびに蛍光磁性粒子の作製に成功した。作成した材料は、粉体ならびに溶媒に分散した状態で磁性を示し、新たな磁性材料としての応用展開が期待される。

#### ABSTRACT

Magnetic materials that respond to external magnetic fields are used in a wide range of fields such as magnetic resonance imaging (MRI), medical diagnostic materials, electronic materials, and catalyst. Iron oxide magnetic particles such as magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), which have excellent magnetic properties, are generally used as constituents of magnetic materials, and various functional magnetic materials based on iron oxide magnetic particles are developed in progress. However, iron oxide magnetic particles are difficult to use as coloring materials and optical materials, since they are dark brown to black materials. In this study, we found that colorless magnetic particles can be obtained by using a polymer network in which lanthanoid elements were combined. By applying this technology, we succeeded in producing full-color magnetic particles and fluorescent magnetic particles. The produced material exhibited magnetism in the powder state and in the state of being dispersed in a solvent, and is expected to be applied as a new magnetic material.



## 研究背景と目的

着色磁性粉体の開発は、カラー画像出力用の着色磁性トナーやインク作製において重要な課題である。現在は、優れた磁場応答性は示す、酸化鉄粒子 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  あるいは  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) を主とする磁性粉体が利用されている。カラー化に向けて様々な手法が考案されているものの、酸化鉄粒子は黒褐色の材料であるため、鮮やかな着色を施すのは根本的に不可能である。

ランタノイド元素は、原子番号 57 のランタンから 71 のルテチウムまでの元素の総称で、外殻軌道に遮蔽された 4f 軌道に多くの価電子を有する。4f 軌道は化学的性質にはあまり関与しないが、価電子由来の発光特性や磁気特性を示す。例えば、ユウロピウムやテルビウム含有錯体は、UV 光をあてると 4f 軌道内での遷移である 4f → 4f 遷移に由来する色純度の高い赤と緑の発光をそれぞれ示し、ブラウン管の発光面や蛍光灯として実用化されている。磁気特性に関しては、我々が普段目にするネオジウム磁石やサマコバ磁石といった永久磁石の研究や、1つの分子で磁石の性質を示す単分子磁石の研究が盛んに行われている。

ランタノイド元素を他の材料と複合して磁性材料を作製する報告例はあまりない中、我々は、ランタノイド元素の中で最も磁気モーメントの高いホルミウム (Ho) に着目した研究を行っている。基板表面に高分子の 1 種であるポリアクリル酸をブラシ状に生やし、その後 Ho を配位すると、Ho 複合ポリアクリル酸ブラシが得られる。水中で膨潤した Ho 複合ポリアクリル酸ブラシに、下側からネオジウム磁石を近づけ、原子間力顕微鏡 (AFM) で厚みを測定したところ、磁石を近づけることで Ho 複合ポリアクリル酸ブラシの厚みが 10 ~ 15% 縮んだ。変化量としては少ないが、Ho を複合した高分子が外部磁場に応答することを見出した。Ho 複合高分子は磁石に応答し、かつ無着色であることがわかった (Kohri M. et al., 2018)。本研究では、上記知見より、粒子状の高分子担体に Ho を複

合することで、無着色磁性粒子の作製、ならびに、Ho 複合高分子作製時に色素モノマーを共重合により導入することで視認性の高い着色磁性粒子を得ることを目的とした。

## 研究方法

シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 粒子表面に表面開始 RAFT 重合によりポリ  $\beta$  ケトエステル (PAAEM) ブラシを導入後に Ho を複合した。PAAEM ブラシを構築する際に色素モノマーを共重合することで、任意の色の着色磁性粒子  $\text{SiO}_2@\text{dye-co-PAAEM}/\text{Ho}$  粒子を作製した。

## 研究成果

粒子径が約 100 nm のシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 粒子の表面に、ランタノイドと配位しやすいポリ- $\beta$ -ケトエステルブラシを生やし、そこに Ho を複合して Ho 複合粒子を作製した (図 1a)。得られた Ho 複合粒子の粒子径は約 122 nm へと増加し、10 nm 程度の Ho 複合ポリ- $\beta$ -ケトエステルブラシが構築されたことがわかった。この粒子を、透過型電子顕微鏡のエネルギー分散型 X 線分光分析 (TEM-EDS) により測定し、ケイ素 (Si)、酸素 (O)、ならびに Ho の元素マッピングを行ったところ、3つのマッピングは重なり、 $\text{SiO}_2$  粒子上に Ho が担持されたことがわかった。作製した Ho 複合粒子を溶媒に分散させると、図 1b 左のように白い分散液が得られた。白く見えるのは、粒子に光が当たった際の光の散乱のためである。Ho 複合粒子の分散液が入ったサンプル管の側面にネオジウム磁石を置くと、粒子は 1 分程度で全て引き寄せられ、磁石を離すと再び粒子は分散した (図 1b 右)。図 1c に示した従来の酸化鉄磁性粒子に比べると着色は全くない。Ho 複合高分子を基盤とし、優れた磁場応答性を有する無着色磁性粒子の作製に成功した。

$\text{SiO}_2$  粒子の表面にポリ- $\beta$ -ケトエステルブラシを構築する際に、他のモノマーを共重合に

よって導入することも可能である。そこで、色の三原色であるイエロー、マゼンダ、ならびにシアンの色素モノマーをそれぞれ共重合で導入した粒子を作製し、その後  $\text{Ho}$  を担持した。すると、図 2a に示すように、鮮やかな三原色の粒子 ( $\text{Y}/\text{Ho}(+)$ ,  $\text{M}/\text{Ho}(+)$ , ならびに  $\text{C}/\text{Ho}(+)$  粒子) が得られ、これらの粒子は磁石に応答して引き寄せられた。三原色の着色磁性粒子を任意

の割合で混合すると、減法混色によりフルカラーの着色磁性粒子を得ることができる (図 2b)。このような鮮やかな発色の着色磁性粒子の作製を達成したのは本研究が初である。

本系では、着色粒子に  $\text{Ho}$  を担持することで磁性を付与する。そこで、イエローとシアンの着色粒子に、 $\text{Ho}$  を担持したもの「 $\text{Y}/\text{Ho}(+)$  と  $\text{C}/\text{Ho}(+)$ 」と、 $\text{Ho}$  を担持していないもの

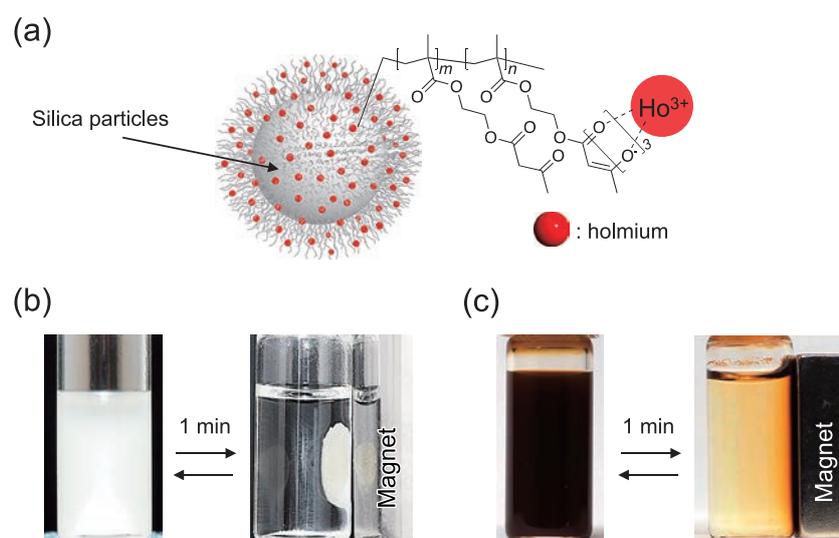


Fig. 1 (a) Schematic illustration of colorless magnetic particles with  $\text{Ho}$ -doped polymer brush. Magnetic behaviors of (b) colorless magnetic particles and (c) conventional iron oxide magnetic particles. Adapted with permission from Ref. (Kohaku et al., 2020). Copyright: (2020) American Chemical Society.

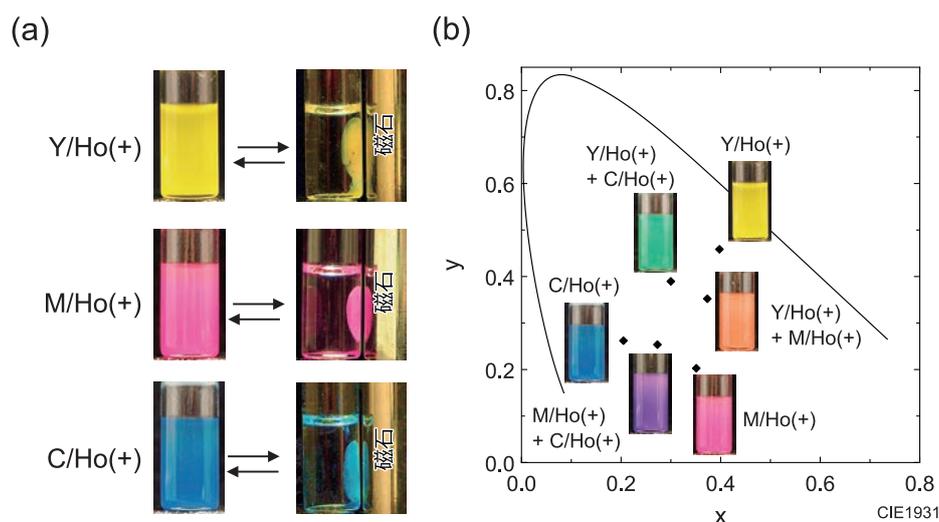


Fig. 2 (a) Digital photographs of the magnetically responsive behavior of colored magnetic nanoparticles. (b) International Commission on Illumination (CIE) 1931 chromaticity plot of colors prepared by particle mixing. Adapted with permission from Ref. (Kohaku et al., 2020). Copyright: (2020) American Chemical Society.

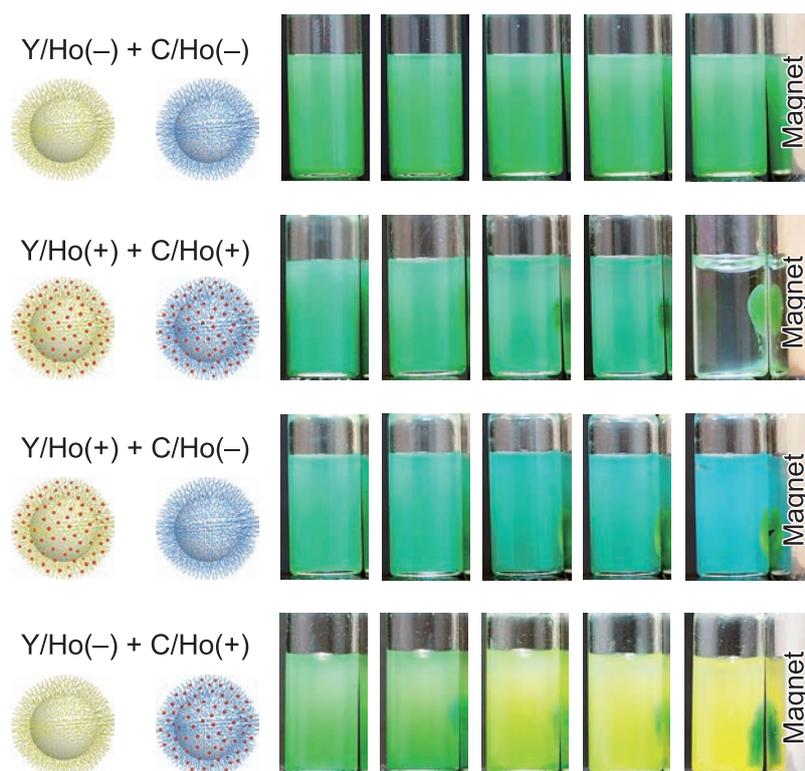


Fig. 3 Digital photographs showing the color change achieved by mixing the Y/[Ho(+) or Ho(-)] and C/[Ho(+) or Ho(-)] particles. Adapted with permission from Ref. (Kohaku et al., 2020). Copyright: (2020) American Chemical Society.

「Y/Ho(-) と C/Ho(-)」で、計4種類の粒子を用意した。次に、これらの粒子の分散液を1:1で混合し、磁石への応答性を評価した(図3)。Y/Ho(+ or -)粒子とC/Ho(+ or -)粒子を混合すると、いずれの組み合わせにおいてもグリーン粒子が得られる。しかし、磁石への応答挙動は、粒子の組み合わせによって大きく異なる。Y/Ho(-)粒子とC/Ho(-)粒子を含む分散液が入ったサンプル管の横に磁石を置くと、いずれの粒子も分散したままで、溶液の色はもとのグリーンのままであった。Hoを含むY/Ho(+)粒子とC/Ho(+)粒子を混合した場合は、すべての粒子が磁石に素早く引き寄せられ、最終的に溶液は透明になった。片方の粒子のみがHoを含む場合は、Ho(+)粒子のみが磁石に応答する。すなわち、Y/Ho(+)粒子とC/Ho(-)粒子の組み合わせでは、Y/Ho(+)粒子のみが磁石に引き付けられ、分散状態を維持するC/Ho(-)粒子により溶液の色はシアンになる。対して、Y/Ho(-)

粒子とC/Ho(+)粒子の系では、Y/Ho(-)粒子は溶液に留まり、C/Ho(+)粒子が磁石に引き寄せられるため、溶液の色はイエローになる。Hoの担持の有無で磁性の有無が決まる特徴を利用して、磁場によって様々な色調を表現することができた。

着色が少なく、磁気モーメントの高いランタノイド元素を活用することで、従来の酸化鉄磁性粒子では成し得ない、無着色磁性粒子ならびに任意の色の着色磁性粒子の作製を実現した。鮮やかな発色の着色磁性粒子粉体を溶媒に分散した磁気インクを用いることで、磁場で駆動するカラー電子ペーパーや、磁気分離を利用する着色医療診断材料の作製が可能となるかもしれない。本稿では紙面の都合上割愛するが、Ho以外の元素を担持することで、鮮やかな蛍光を発する磁性粒子の作製も可能である(Yamamoto M. et al., 2020)。

萌芽的な研究課題を支援いただいた、ホソカワ粉体工学振興財団に深く感謝いたします。

### 参考文献

Kohri M., Yanagimoto K., Kohaku K., Shiimoto S., Kobayashi M., Imai A., Shiba F., Taniguchi T., Kishikawa K., Magnetically responsive polymer network constructed by poly(acrylic acid) and holmium,

Macromolecules, 51 (2018) 6740–6745.

<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01550>

Yamamoto M., Ando K., Inoue M., Kanoh H., Yamagami M., Wakiya T., Iida E., Taniguchi T., Kishikawa K., Kohri M., Poly- $\beta$ -ketoester particles as a versatile scaffold for lanthanide-doped colorless magnetic materials, ACS Applied Polymer Materials, 2 (2020) 2170–2178.

<https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00149>

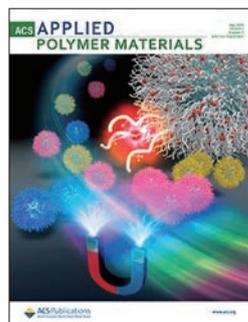
## 外部発表成果

### 論文発表

1. Kohaku K., Inoue M., Kanoh H., Taniguchi T., Kishikawa K., Kohri M., Full-color magnetic nanoparticles based on holmium-doped polymers, ACS Applied Polymer Materials, 2 (2020) 1800–1806.

<https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00038>

表紙に採択され、論文内容がアメリカ化学会会報 (C&EN) で紹介された。



### 口頭・ポスター発表

1. 小白 琴菜, 谷口 竜王, 岸川 圭希, 桑折 道済, “ランタノイド複合ポリマーを用いる無着色／着色磁性粒子の作製”, 第 68 回高分子討論会 (福井大学, Sept. 25–27, 2019).
2. Kohaku K., Kishikawa K., Kohri M., “Full-colored magnetic colloidal particles based on a holmium-coordinated polymer”, Okinawa

Colloids 2019 (Bankoku Shinryokan, Nov. 3–8, 2019).

3. 小白 琴菜, 谷口 竜王, 岸川 圭希, 桑折 道済, “ランタノイド複合ポリマーを用いる無着色な磁性粒子の開発”, 第 28 回ポリマー材料フォーラム (ウインク愛知, Nov. 21–22, 2019).
4. 桑折 道済, “特異な発色／磁性を示す高分子材料の開発と色材応用”, 第 28 回ポリマー材料フォーラム (ウインク愛知, Nov. 21–22, 2019) (招待講演).
5. 小白 琴菜, 岸川 圭希, 桑折 道済, “ランタノイド複合ポリマーを用いる磁性材料の開発”, 第 29 回日本 MRS 年次大会 (横浜情報文化センター, Nov. 27–29, 2019).
6. 桑折 道済, 小白 琴菜, 山本 幹也, 岸川 圭希, “ランタノイド複合高分子を基盤とする無着色磁性材料の作製”, 2020 年繊維学会年次大会 (タワーホール船堀, June 10–12, 2020).
7. 桑折 道済, “生体を規範とする機能高分子材料の開発”, Molecular Chirality Research Center 定例会 (千葉大学, July 30, 2020) (招待講演).
8. 桑折 道済, “特異な発光／磁性を示す高分子ハイブリッド材料”, セラミックス協会第 33 回秋季シンポジウム (オンライン開催, Sept. 2–4, 2020) (招待講演).
9. 桑折 道済, “磁場応答性高分子ブラシの作製と利用”, 第 69 回高分子討論会 (オンライン開催, Sept. 16–18, 2020) (依頼講演).



18106

## Mie 共鳴により発色する新規顔料ナノ粒子インクの創製

### Development of Nanoparticle Color Inks Enabled by Mie Resonance

研究代表者 **Research leader:** 杉本 泰 **Hiroshi SUGIMOTO**

神戸大学大学院工学研究科 助教

Graduate School of Engineering, Kobe University, Assistant Professor

E-mail: [sugimoto@eedpet.kobe-u.ac.jp](mailto:sugimoto@eedpet.kobe-u.ac.jp)

#### 抄 録

顔料や染料は色素が可視光の特定の波長を吸収する性質を利用して発色するが、経年での退色が問題となっている。これを解決すべく、周期的な構造体の反射・干渉により色を出す構造色が注目されている。しかしながら、可視域で発色するためには、金属・誘電体ナノ構造を周期配列させる微細加工技術が必要であるため、高コスト・大面積化が困難という課題がある。本研究では、周期配列構造を用いずに、単一ナノ構造そのものが発色する高屈折率誘電体ナノ粒子に注目し、新たな構造色インクの開発を目的に研究を行った。高屈折率材料の球状粒子は 100 nm 程度の粒径でも光と強く相互作用し、可視域で非常に大きな光散乱（Mie 共鳴）を示す。シリコン粒子のコロイド溶液を粒子径制御（100–180 nm）して作製する手法を開発し、可視域で明るい散乱を示すナノ粒子カラーインクを形成した。また、塗布による基板上的鮮やかな発色効果を実証した。

#### ABSTRACT

Typical pigments are composed of organic dyes that absorb a certain region of the visible light spectrum. Because excited organic dyes are not chemically stable, their colors fade over time under exposure to light. Structural color generated by optical interactions of light with nano- and micro-structures have attracted considerable research and industrial attention because the color never diminishes as long as the structure is preserved. Color pixels with highly saturated scattering colors have been produced by nanostructures, and high-resolution color printing has been achieved by using these color pixels. However, the printing is limited to a very small area ( $<1 \text{ mm}^2$ ) owing to the restriction of the nanofabrication processes. In this work, we develop a high-quality color ink composed of crystalline silicon (Si) nanoparticles for the structural coloration of an arbitrary substrate. By reducing the size distribution of colloidal Si nanoparticles, we succeeded in coloring solutions of Si nanoparticles in the blue-to-orange range. We demonstrate the structural coloration of a flexible substrate by Si nanoparticle color inks.

## 研究背景と目的

我々の身の回りの色彩は主に染料や顔料に含まれる色素が光を吸収することによって、生み出されるものである。広帯域なスペクトルを持つ太陽光や蛍光灯・LEDが照射されると、色素が特定の波長の光を吸収し、その他の波長の光が反射されて（補色）視覚的に認識している。このような従来の発色方法では、有機系色素の電子遷移を伴うため、光励起状態の有機分子はいずれ分解し、退色する。一方、光の波長程度の微細構造による光の散乱・干渉・回折を用いた“構造色”は、原理的には半永久的に発色が可能である。構造色では、本来無色である物質が微細構造と秩序配列によって、発色する。構造色の例は自然界でも多く、自然界の構造発色に倣った技術の研究開発および製品化が進展しており、近年では自動車塗装用の構造発色性顔料が開発されている。しかしながら、一般的な構造色は光の干渉を利用するため、波長程度の構造体が長距離秩序をもって配列する複雑かつ比較的大きな構造（数 $\mu\text{m}$ 以上）を持っている。そのため、大面積に着色可能で汎用性の高い構造色“塗料”としての利用は困難である。さらに、干渉条件は入射角・反射角に非常に敏感であり、観測する角度によって色が変化する（遊色効果）という課題がある。

上記に対し、光の波長より小さいナノ構造体が示す角度依存性の小さい構造発色に関する研究が活発化している。特に、金や銀のナノ構造に励起される表面プラズモン共鳴を用いた構造色はプラズモニックカラーと呼ばれ、多数の研究が報告されている。これまでに、半導体微細加工技術を駆使し、鮮やかな発色を示す構造が形成され、数十 $\mu\text{m}$ 領域で100,000 dpi以上の超高解像度印刷技術が実現されている（Kumar et al., 2012）。また、近年では、高屈折率誘電体材料のナノ構造が特殊な光学共鳴を示す点に着目し、新たな構造発色性ナノ構造の形成に関する研究が提案されている（Nagasaki et al., 2017; Proust et al., 2016）。後述のように屈折率が大き

い誘電体では、ナノ構造が低次のMie散乱を共鳴的に発するため、反射色を実現できる。これまでの研究は、ナノ構造の作製には電子線描画等の微細加工技術を用いて、微小領域（数百 $\mu\text{m}^2$ ）に高解像度で印刷する技術開発がターゲットであった。

本研究では、大面積に着色可能な構造色技術の開発を念頭に、高屈折率誘電体のナノ粒子が分散したコロイド溶液を作製し、「塗る」と「乾かす」のみで、着色できる構造色“インク”を開発する（Sugimoto et al., 2020）。

## 研究方法

### 1. Mie共鳴

波長程度の粒径もつ球状粒子の光散乱特性は、1908年にG. Mieにより厳密解が導かれている（Mie, 1908）。吸収の無い屈折率 $n$ の物質からなる直径 $D$  (nm)の球状粒子の場合、物質内部での実効的な光の波長 $(\lambda/n)$ が $D \sim \lambda/n$ の関係を満たすとき、最低次のMie共鳴が励起される。この共鳴は、内部を周回する電場が誘起されるため磁気双極子共鳴と呼ばれ、粒子は強い散乱を示す。このような共鳴は、内部に電場が誘起されない金属材料では励起できない。上式の条件は誘電体材料に普遍的なものであり、全ての誘電体材料が共鳴散乱を示す。しかしながら、二酸化ケイ素やプラスチックなど低屈折率材料 $(n \sim 1.5)$ や酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、サファイアの高屈折率透明材料 $(n \sim 2)$ では共鳴スペクトルがブロードであり、可視光全域を散乱するため、発色は見られない（図1(a)）。物質の屈折率が4程度になると、共鳴がより先鋭化し、特定波長のみが散乱されるため彩度の高い構造発色が発現する（図1(a)赤線）。

先鋭なMie共鳴を実現するためには、 $n=4$ 程度の高屈折率材料のナノ構造形成が必要である。半導体のシリコン（Si）結晶は可視域で屈折率が4程度と非常に高く、500 nm以上での吸収が小さいため、Mie共鳴を実現するうえで

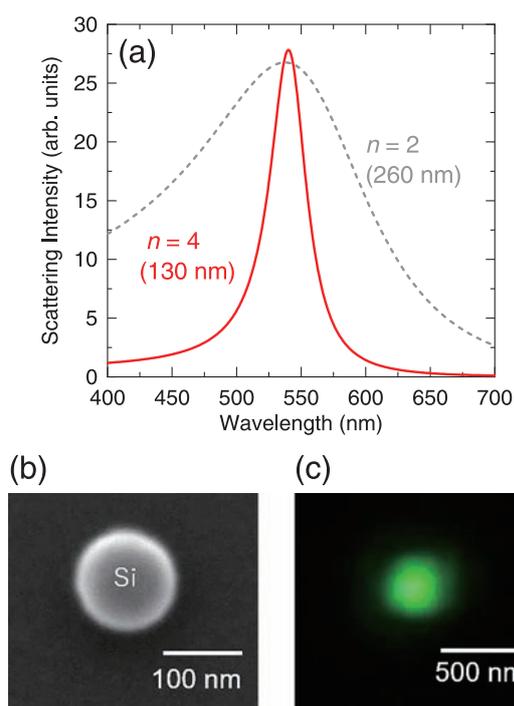


Fig. 1 (a) Scattering spectra of non-absorbing dielectric nanospheres with  $n$  of 2 and 4. The diameter is also shown in figure. (b) Scanning electron microscope and (c) optical microscope images of single Si nanoparticles.

理想的な材料である。また、資源が豊富であり、環境親和性が高いという利点があるため、安全・安心・安価な材料でもある。図 1(b) は、半結晶 Si の球状粒子（粒径 130 nm）の走査型電子顕微鏡像である。同じ粒子を暗視野光学顕微鏡で観察すると、非常に鮮やかな緑色の散乱を示す（図 1(c)）。緑色の起源は、磁気双極子共鳴であり、図 1(a) で示した関係式  $D \sim \lambda n$  で求められる光散乱波長（約 520 nm）でおおよそ説明できる。この散乱波長は粒径に依存するので、Si ナノ粒子の粒径を変化させることで、発色を調整することができる。また、散乱光の観測角度依存性が非常に小さいことが計算で確かめられている。

## 2. 試料作製方法

本研究では、Si ナノ粒子のコロイドの開発と、それを Mie 共鳴により発色するインクとして

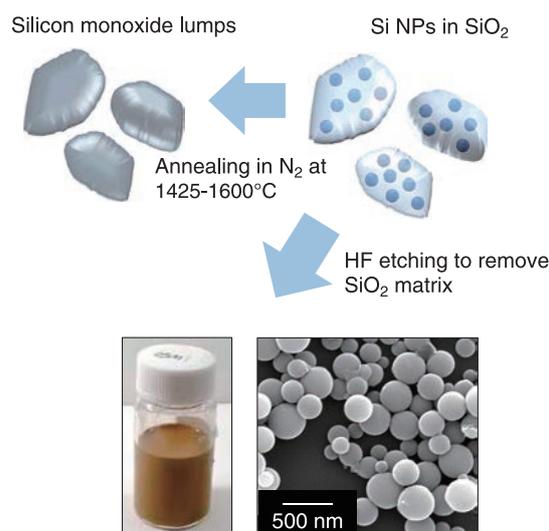


Fig. 2 Fabrication process of Si nanoparticle colloids. Reprinted with permission from Ref. (Sugimoto et al., 2020) under the terms of the CC-BY 4.0 license. Copyright: (2020) The Authors, published by Wiley-VCH.

利用する技術を開発した（図 2）。一酸化ケイ素（SiO）を不活性ガス中で高温熱処理すると、不均化により Si と SiO<sub>2</sub> に分解する。これを利用し、Si の融点（1414°C）より高い温度で熱処理することで、SiO<sub>2</sub> 粉末中に結晶 Si の球状ナノ粒子が形成できることを見出した。フッ化水素酸により SiO<sub>2</sub> を溶解し、Si 粒子のみを取り出すことで、任意の溶媒に粒子が分散したコロイド溶液を形成できる。走査型電子顕微鏡より、直径 100–300 nm 程度の真球の Si ナノ粒子が成長していることがわかる。尚、ナノ粒子は結晶性の Si であることを電子線回折像により確認している。

## 研 究 成 果

図 3(a) は作製した Si ナノ粒子の単一ナノ粒子散乱分光の測定結果である。ガラス基板上に置かれた粒径 105–200 nm の Si ナノ粒子の（成長温度：1450°C）の（後方）散乱スペクトルと対応する散乱イメージを示している。Si ナノ粒子の直径により散乱色が変化していることがわかる。灰色の破線は、Mie 理論により計算

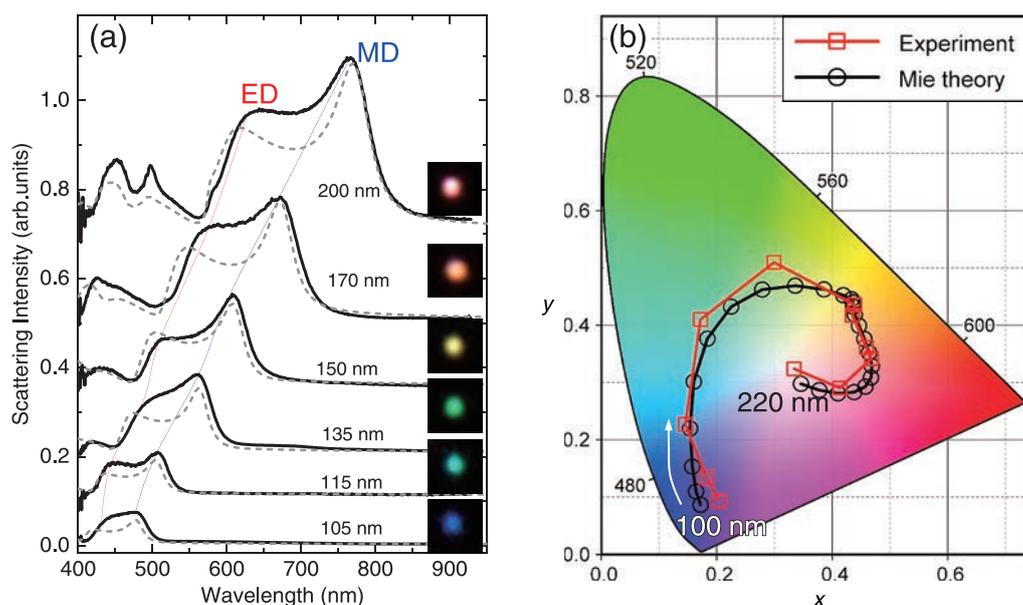


Fig. 3 (a) Scattering spectra and images of single Si nanoparticles on glass. (b) Color space obtained from measured and calculated scattering spectra of Si nanoparticles. Reprinted with permission from Ref. (Sugimoto et al., 2020) under the terms of the CC-BY 4.0 license. Copyright: (2020) The Authors, published by Wiley-VCH.

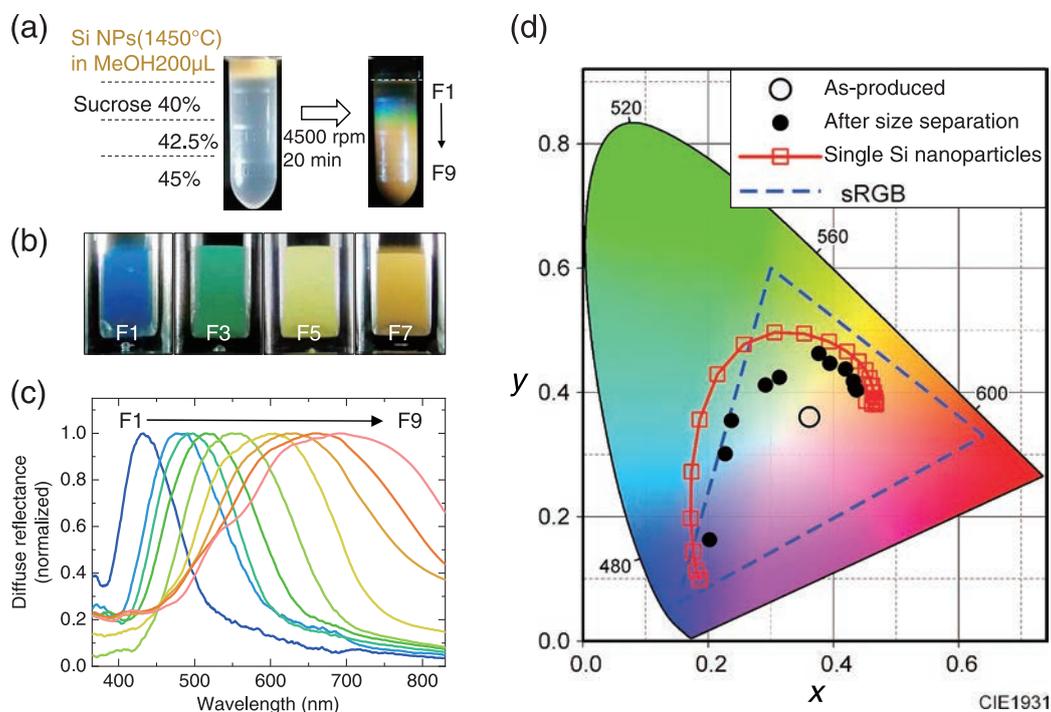


Fig. 4 (a) Density gradient centrifugation process. (b) Size-separated Si nanoparticle inks. (c) Diffuse reflectance spectra of size-separated Si nanoparticle inks. (d) Color space obtained from diffuse reflectance spectra of Si nanoparticle inks. Reprinted with permission from Ref. (Sugimoto et al., 2020) under the terms of the CC-BY 4.0 license. Copyright: (2020) The Authors, published by Wiley-VCH.

した後方散乱スペクトルも示している。Si ナノ粒子の高い真球度と結晶性により、実験と計算は非常によく一致している。Si ナノ粒子の散乱色を評価するために、散乱スペクトルを CIE1931 色空間に変換したものを図 3(b) に示す。100–220 nm のサイズ範囲の Si ナノ粒子は、可視域の広い範囲をカバーしていることがわかる。

Mie 共鳴による構造色技術は、粒径制御により可視光全域での発色が可能である一方、ナノ粒子の粒径分布の拡がりは彩度を低下させる要因になる。図 2 の Si ナノ粒子は粒径分布（平均粒径に対する標準偏差の値）が約 30% であり、単色の散乱は見られない。本研究では、生化学分野で用いられる密度勾配遠心法による Si ナノ粒子の粒径を精密に分離し、特定の波長を散乱する粒子だけを回収する技術を開発した。図 4(a) に示すように、密度制御した高粘性のスクロース溶液の上に低粘性溶媒に分散したシリコンナノ粒子を積層し、所定の条件で遠心処理を行うことで、粒径分離された溶液の層を形成する。上部から溶液を分取し、分離された試料溶液 (F1~F9) を得た。図 4(b) に粒径分離後の溶液の写真 (F1~F7) を示す。溶液下部から白色光を照射し、正面から撮影した。青から橙色で異なる散乱色を示す Si ナノ粒子インクが作製できている。電子顕微鏡観察により見積もった平均粒径は 100–200 nm、粒径分布は 6–15% であり、平均粒径制御と粒径分布の抑制に成功した。より定量的な発色の評価のため、図 4(c) に F1~7 の溶液の拡散反射スペクトルを示す。Mie 共鳴による散乱ピーク波長が 450–800 nm の範囲で変化している。図 4(d) では、これらのスペクトルを色空間に変換し、xy 色度図に示している。参考のため、計算で得られた単一 Si ナノ粒子の結果を示す。単一粒子に比べて彩度は劣るものの、Si ナノ粒子の粒径を制御するだけで、広い色域をカバーするカラーインクが実現されている。

構造色インクの既存技術に対するアドバンテージは、「塗る」だけで、大面積に着色可能

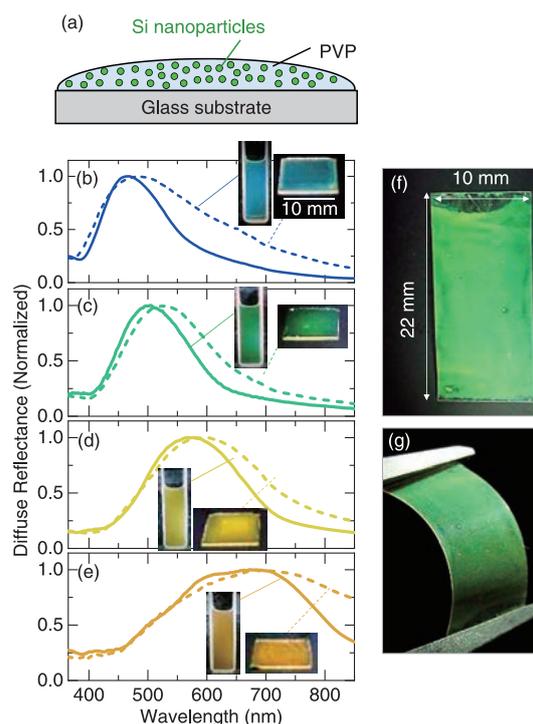


Fig. 5 (a) Schematic of Si nanoparticle-PVP composite film. (b–e) Reflectance spectra of Si nanoparticle ink and films. (f, g) Photos of Si nanoparticle-PVP composite film on PET substrate. Reprinted with permission from Ref. (Sugimoto et al., 2020) under the terms of the CC-BY 4.0 license. Copyright: (2020) The Authors, published by Wiley-VCH.

な点である。しかしながら、Mie 共鳴は散乱波長が構造の形状にも依存するため、粒子同士が接すると、散乱特性が大きく変化する。構造色インクを塗布し、基板に着色する際には、ナノ粒子を間隔を保った状態で配置する必要がある。ここでは、ポリマー膜中に Si ナノ粒子を均一に分散したコンジット膜形成の技術を紹介する (図 5(a))。青、緑、黄、橙色に発色する 4 種の Si ナノ粒子インク (アルコールもしくは水溶媒) にポリビニルピロリドン (PVP) を少量溶解し、混合溶液をガラス基板上に滴下・乾燥させた。図 5(b)–(e) 中の写真より溶媒の蒸発後、ガラス基板がインクと同じ色彩で発色することが確認できる。反射スペクトルは、「塗る」と「乾かす」のみで着色可能な構造色インクの開発に成功したことを示している。この技術は

高温処理を必要としないため、多様なフレキシブル基板への適用が可能である。図 5(f), (g) に示すように PET 基板上でも鮮やかに発色し、曲げや観察角度に依存しない発色が実現されている。

### 参考文献

- Kumar K., Duan H., Hegde R.S., Koh S.C.W., Wei J.N., Yang J.K.W., Printing colour at the optical diffraction limit, *Nature Nanotechnology*, 7 (2012) 557–561.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2012.128>
- Mie G., Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Annalen der Physik*, 330 (1908) 377–

445. <https://doi.org/10.1002/andp.19083300302>
- Nagasaki Y., Suzuki M., Takahara J., All-dielectric dual-color pixel with subwavelength resolution, *Nano Letters*, 17 (2017) 7500–7506.  
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03421>
- Proust J., Bedu F., Gallas B., Ozerov I., Bonod N., All-dielectric colored metasurfaces with silicon mie resonators, *ACS Nano*, 10 (2016) 7761–7767.  
[https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03207](https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b03207)
- Sugimoto H., Okazaki T., Fujii M., Mie resonator color inks of monodispersed and perfectly spherical crystalline silicon nanoparticles, *Advanced Optical Materials*, 8 (2020) 2000033.  
<https://doi.org/10.1002/adom.202000033>

## 外部発表成果

### 論文発表

1. Sugimoto H., Okazaki T., Fujii M., Mie resonator color inks of monodispersed and perfectly spherical crystalline silicon nanoparticles, *Advanced Optical Materials*, 8 (2020) 2000033.  
<https://doi.org/10.1002/adom.202000033>

### 口頭・ポスター発表

1. 杉本 泰, 岡崎 拓真, 藤井 稔, “コロイド状シリコンナノ粒子のカラーインクへの応用”, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (Sapporo, Sept. 18–21, 2019) 19p-E317-12.  
<https://confit.atlas.jp/guide/event/jsap2019a/session/19p-E317-1~20/detail?lang=ja>



18107

## 二成分流体中の屈曲性繊維状粒子のダイナミクスの研究

## Studies on Dynamics of Flexible Fibers in a Binary Fluid



研究代表者 Research leader: 谷口 貴志 Takashi TANIGUCHI

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: taniguch@cheme.kyoto-u.ac.jp

## 抄 録

工業的な高分子材料の多くは多成分系であり、様々な性質や形状を持つフィラーを添加することで材料の構造強化や新規機能の付与が行われている。高分子材料に繊維状や棒状微粒子を添加した場合、その密度や配向分布が材料物性に大きな影響を与える。そのため、高分子・微粒子分散系の相分離状態及び微粒子の凝集・配向挙動の予測・制御は非常に重要である。本研究では、一成分及び二成分流体中に分散した屈曲性繊維状粒子を Smoothed Profile Method (Nakayama Y., 2008) を拡張してモデル化し、シミュレーションを行った。一成分流体繊維分散系では、せん断流動開始後の相対粘度の時間変化を計算し、配向と粘度の時間変化を関連づけることに成功した。また、計算結果は、実験結果に良好に一致した。二成分流体繊維分散系では、粒子配向が流れだけでなく粒子と各流体との親和性に強く依存することが分かった。また粒子と流体との親和性に応じて、相分離ドメインサイズや形状が粒子の非存在下でのそれとは大きく異なることがわかった。

## ABSTRACT

Most of the polymeric materials used in industry are multicomponent systems, and structural reinforcement and new functions are added to them by adding fillers with various properties and shapes. When fibers or rod-like particles are added to a polymeric material, their density and orientation distribution have a significant effect on the physical properties. Therefore, it is particularly important to predict and control the phase separation and aggregation/orientation behavior of polymeric and particulate dispersions. In this study, flexible fibrous particles dispersed in one- and two-component fluids were modeled and numerically simulated using the Smoothed Profile Method (SPM) (Nakayama Y., 2008). The time evolution of the relative viscosity in the start-up shear flow was calculated for fibers dispersed in a single component fluid, and the relation between their orientation and the viscosity was made clear. The calculation results agreed well with the experimental results. It was also found that the orientation of the fibrous particles dispersed in a two-component fluid depends not only on the fluid flow but also on the affinity of the particles to each fluid. In addition, depending on the affinity of the particles to the fluid components, the size and the shape of the phase separated domain are found to be quite different from those in the absence of the fibrous particles.

## 研究背景と目的

工業的に使われている高分子材料の多くは多成分系であり、その材料に様々な性質や形状を持つ微粒子を添加することで材料の力学特性、導電性など各種性能の向上が行われている。このような複合材料の物性は、微粒子の物性や配合量、分散・凝集状態、特に棒状、繊維状微粒子においては、配向にも大きく影響されることが知られており、繊維状微粒子分散系の相分離及び微粒子運動の挙動の予測・制御は工学的に非常に重要である。高分子材料に添加される主な棒状微粒子にはカーボン繊維やガラス繊維などが挙げられる。これらの棒状微粒子は伸縮や曲げの性質を持ち、配向は材料の成形加工時の高分子の流動や棒状微粒子と高分子との親和性による濡れの状態が大きく影響することが定性的に分かっている。現在、棒状微粒子の配向を定量化する試みの一つに X 線 CT (Computerized Tomography) の利用が提案されている (Nishikawa Y. et al., 2011)。しかし、カーボン繊維の密度は高分子の密度と大差がないため、カーボン繊維からの回折はかなり散漫で感度が低く、解析が難しい。また、実際の高分子材料を高機能化するために、複数種類の高分子を混合することが多い。したがって高分子混合系材料の混合状態を予測・制御することは重要である。さらに、微粒子はその物性により、系の混合状態に様々な影響を与える。今までの研究で、繊維状微粒子の配向には、材料の成形加工時の「流動」や「棒状微粒子と高分子との親和性 (濡れ性)」が強く影響を及ぼすことが知られており、シミュレーションによる材料混合系の状態の予測・制御が可能となれば、実験に対し相補的な役割を果たし、材料開発に大きく貢献できるため、本研究の意義は高いと考えられる。

これまで、棒状微粒子分散系に関するシミュレーションを用いた研究は、幾つか行われている。例えば、山本智らは流体中に繊維状粒子を分散させ、粒子の運動をみるシミュレーションを行っている (Yamamoto S. and Matsuoka T.,

1993)。この他にも、長楕円体やロッドの結合で繊維を表現したモデルが提案されている (Ross R.F. and Klingenberg D.J., 1997; Schmid C.F. et al., 2000; Wang G. et al., 2006)。しかし、これらのシミュレーションでは繊維の存在が流体の流れに及ぼす影響を無視しており、繊維に課される流体力学的な力は近似的に計算されている。

以上のような背景を踏まえて、本研究では、一成分及び二成分流体中に分散した屈曲性繊維状粒子の動的挙動を予測することを目的とし、流体力学効果を完全に考慮した屈曲性繊維状粒子シミュレーション手法の開発を行い、相構造と繊維状微粒子のダイナミクスの研究を行う。

## 研究方法

### 1. 二成分液体 - 繊維状微粒子混合系のモデル化

本研究では、繊維状粒子を一定の半径をもった球形粒子を数珠状につなげて表現する (図 1)。

これは 2 つの利点がある。第 1 の利点は、この方法は、将来、線状のみならず複雑な形状を扱うように拡張することが容易であること、第 2 は、粒子間相互作用を多数の球間の相互作用として、考えることができるため、任意の形状の粒子間の相互作用が容易に計算可能であることである。以下では、二成分液体 A, B 及び球状粒子 (P) を接するように繋げた繊維状粒子から成る系を考える。計算手法は SPM (Smoothed Profile function Method) を拡張し使用した。液体 A, B は非圧縮性ニュートン流体とし、粒子に対する親和性以外の密度、粘度な

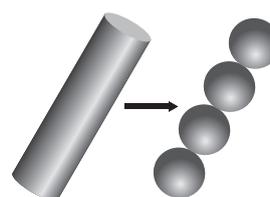


Fig. 1 Modelling of a flexible fibre.

どの物性は等しいとする．繊維状粒子を構成する1つの球形粒子を，SPMを用いて表す．SPMでは粒子の位置を記述するためにSP関数 $\phi_p(\mathbf{r})$ を用いる． $\phi_p(\mathbf{r})$ は次式のように定義される．

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_p} \phi_{p_i}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

$$\phi_{p_i}(\mathbf{r}) = g(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|) \quad (2)$$

$$g(r) = \{1 + \tanh[2(a - r)/\zeta_p]\} / 2 \quad (3)$$

ここで， $i$ は粒子の番号， $N_p$ は粒子の数， $\mathbf{R}_i$ は $i$ 番目の粒子の重心位置， $a$ は粒子半径， $\zeta_p$ は粒子-流体境界厚さを表す．SP関数は粒子部分で1，液体部分で0，粒子-液体境界で0から1の間の値をとり，SP関数を用いることで粒子に対するシミュレーション上の境界条件をなくし，計算負荷の削減が可能となる．また，球状粒子を極座標ではなくデカルト座標で表現可能となる．棒状粒子であることを表現するために，粒子が運動後も同じ点で接するように次の滑りなし拘束条件を課す．

$$\mathbf{v}_i + \boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{a} \mathbf{n}_{ij} = \mathbf{v}_j + \boldsymbol{\omega}_j \times \mathbf{a} \mathbf{n}_{ji} \quad (4)$$

ここで， $i, j (= i + 1)$ は隣り合う粒子番号， $\mathbf{v}_i$ ， $\boldsymbol{\omega}_i$ は $i$ 番目の粒子の速度と角速度であり， $\mathbf{n}_{ij}$ は粒子 $i$ の中心から粒子 $j$ と始めに接していた粒子 $i$ の表面上の点へ向かう単位ベクトルである．繊維状粒子の変形には伸縮変形と曲げ変形，ねじり変形の3つがある(図2)．ねじり変形は，繊維状粒子を三次元で扱うときのみ現れる

伸縮，曲げ，ねじり変形に対する復元力を与えるため，それぞれ以下のエネルギーを与える．

$$E_b = k_b (\theta_i - \theta_{i+1})^2 / 2 \quad (5)$$

$$E_s = k_s \left( \sqrt{(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i+1})^2} - 2a \right)^2 / 2 \quad (6)$$

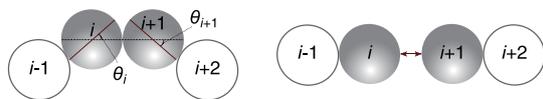


Fig. 2 Schematic pictures of bending (left) and stretching (right) deformations.

$$E_t = k_t (\varphi_i - \varphi_{i+1})^2 / 2 \quad (7)$$

ここで， $\theta_i$ ， $\varphi_i$ は，粒子 $i$ の初期状態から回転した角度である．また， $k_b$ ， $k_s$ ， $k_t$ はそれぞれ曲げ，伸縮，ねじれのエネルギーの大きさを表す定数でヤング率 $E$ と剛性率 $G$ を用いて次のように表せる．

$$k_b = \pi a^3 E / 8 \quad (8)$$

$$k_s = \pi a E / 2 \quad (9)$$

$$k_t = \pi a^3 G / 4 \quad (10)$$

$\phi_A$ をA成分の体積分率， $\phi_B$ をB成分の体積分率とする．系の秩序変数 $\psi$ は次式により定義する．

$$\psi = \phi_A - \phi_B \quad (11)$$

また，流体は非圧縮性流体であることから拘束条件として次式が成り立つ．

$$\phi_A + \phi_B + \phi_p = 1 \quad (12)$$

$\psi$ の時間発展は次の移流拡散方程式で表される．

$$\partial \psi / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (13)$$

$$\mathbf{J} = \psi \mathbf{u} - \Gamma (\mathbf{E} - \mathbf{nn}) \nabla \mu \quad (14)$$

$$\mathbf{n} = \begin{cases} \nabla \phi_p / |\nabla \phi_p| & \text{for } |\nabla \phi_p| > \varepsilon \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (15)$$

ここで $\mathbf{u}$ は流速， $\Gamma$ は輸送係数， $\mathbf{E}$ は単位テンソル， $\mu$ は化学ポテンシャルを表す．式(14)の右辺第一項は移流項，第二項は拡散項である．シミュレーションにおいて粒子内への液体成分の拡散を防ぐため，粒子の表面近傍では拡散項に $\mathbf{E} - \mathbf{nn}$ を乗じてA，B成分の流入を防いでいる．流速 $\mathbf{u}$ の時間発展は次のNavier-Stokes方程式で表される．

$$\rho_f \mathbf{D} \mathbf{u} / \mathbf{D} t = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u} - \psi \nabla \mu + \rho_f \phi_p \mathbf{f}_p \quad (16)$$

ここで， $\mathbf{D} \mathbf{u} / \mathbf{D} t \equiv \partial \mathbf{u} / \partial t + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u}$ ， $\rho_f$ は流体の密度， $p$ は圧力， $\eta$ は粘度， $\mathbf{f}_p$ は粒子から受ける体積力を表す．式(16)の右辺第一項は圧力項，第二項は粘性項，第三項は表面張力項，第

四項は粒子項である。Navier-Stokes 方程式は、次の連続の式と連立して解かれる。

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (17)$$

系の自由エネルギー  $F$  は次式より与えられる。

$$F = (k_B T / v_0) \int f dr \quad (18)$$

$$f = f_0 + \xi_{AB}^2 \{ \nabla (\phi_A - \phi_B) \}^2 / 2 + \xi_{AP}^2 \{ \nabla (\phi_A - \phi_P) \}^2 / 2 + \xi_{BP}^2 \{ \nabla (\phi_B - \phi_P) \}^2 / 2 \quad (19)$$

$$f_0 = \phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \quad (20)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $v_0$  は液体セグメント体積、 $\chi$  は AB 間の相互作用定数、 $\xi_{AB}$ 、 $\xi_{AP}$ 、 $\xi_{BP}$  はそれぞれ AB、AP、BP 間の界面張力と関係した界面パラメータを表す。式 (19) の右辺第一項の  $f_0$  は混合の自由エネルギー、第二項、第三項、第四項はそれぞれ AB、AP、BP 間の界面エネルギーである。系の化学ポテンシャル  $\mu$  は自由エネルギー  $F$  を  $\psi$  に関して汎関数微分することで求まる。

## 2. 基礎方程式 (粒子)

粒子  $i$  の位置  $\mathbf{R}_i$ 、並進速度  $\mathbf{V}_i$  の時間発展は次の Newton の運動方程式で表される。

$$d\mathbf{R}_i / dt = \mathbf{V}_i \quad (21)$$

$$M d\mathbf{V}_i / dt = \mathbf{F}_i^H + \mathbf{F}_i^P + \mathbf{F}_i^S + \mathbf{F}_i^W + \mathbf{f}_i \quad (22)$$

ここで、 $M$  は質量、 $\mathbf{F}_i^H$  は流体から受ける力、 $\mathbf{F}_i^P$  は粒子間力、 $\mathbf{F}_i^S$  は伸縮の復元力、 $\mathbf{F}_i^W$  は濡れ性に由来する力、 $\mathbf{f}_i$  は拘束条件による力を表す。また、 $\mathbf{F}_i^P$  は次式により求まる。

$$\mathbf{F}_i^P = -\partial U_{LJ} / \partial \mathbf{R}_i \quad (23)$$

$$U_{LJ} = 4\varepsilon \sum_{i \neq j}^{N_p} \left[ \left\{ \left( \frac{2a}{R_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{2a}{R_{ij}} \right)^6 \right\} + \frac{1}{4} \right] H(R_c - R_{ij}) \quad (24)$$

ここで、 $R_c = 2^{7/6}a$ 、 $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ 、 $H(r)$  はステップ関数を表し、 $r > 0$  のとき、 $H = 1$ 、 $r \leq 0$  のとき、 $H = 0$  である。また、 $\varepsilon$  は相互作用の大きさを

表すパラメータである。 $U_{LJ}$  は斥力のみを考慮した Lennard-Jones ポテンシャルの和であり、このポテンシャルはシミュレーションにおいて粒子の重なりを防ぐ役割をする。 $\mathbf{F}_i^S$  は式 (6) を粒子  $i$  の位置  $\mathbf{R}_i$  で偏微分して求める。

$$\mathbf{F}_i^S = -k_s \left( \sqrt{(\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i)^2} - 2a \right) \mathbf{e}_{i,i+1} \quad (25)$$

粒子の回転速度  $\boldsymbol{\Omega}_i$  の時間発展は次の Euler 方程式で表される。

$$I_i d\boldsymbol{\Omega}_i / dt = \mathbf{N}_i^H + \mathbf{N}_i^B + \mathbf{N}_i^T + \mathbf{N}_i^W + \mathbf{t}_i \quad (26)$$

ここで、 $I_i$  は球状粒子  $i$  の慣性モーメントである。球の半径が一定  $a$  の粒子のみを考えるので、 $I_i$  は  $i$  に依らない。以後、 $I_i$  を  $I_0$  で表すことにする。 $\mathbf{N}_i^H$ 、 $\mathbf{N}_i^B$ 、 $\mathbf{N}_i^T$ 、 $\mathbf{N}_i^W$ 、 $\mathbf{t}_i$  はそれぞれ、流体から受けるトルク、曲げ、ねじれ変形、濡れ性、拘束条件に由来するトルクを表す。また、 $\mathbf{N}_i^B$  は式 (5) から求まる。以上で述べた全ての方程式を空間スケール  $L_0$  (界面幅)、時間スケール  $\tau_0$  (界面幅の距離を二成分流体が相互拡散するのにかかる時間)、速度スケール  $U_0$  (界面張力により引き起こされる流れの特徴的大きさ) を用いて無次元化した。また各パラメータは以下のように定義した。

$$Re = \frac{\rho_0 U_0 L_0}{\eta_0}, \quad Pe = \frac{U_0 L_0}{D_0}, \quad Ca = \frac{\eta_0 U_0}{\gamma_0} \quad (27)$$

ただし、 $D_0$ 、 $\gamma_0$  は次式で表される。

$$D_0 = \frac{k_B T}{v_0} \Gamma_0, \quad \gamma_0 = \frac{k_B T}{v_0} L_0, \quad U_0 = \frac{\gamma_0}{\eta_0} \quad (28)$$

なお、シミュレーションは 2 次元と 3 次元空間で行った。

## 研究成果

### 1. 一成分流体中の繊維状粒子の挙動

まずモデルの妥当性を検証するため、一成分流体中に 1 本の繊維状粒子を置き、上下の壁面を動かすことで系にせん断流動を印加した。

図3は、剪断面における繊維の回転角 $\theta$ の時間変化を比較した結果である。解析解 (Jeffery G.B., 1922) を実線で示す。計算結果は様々なアスペクト比の繊維の場合で、解析解と一致した。

次に、1成分流体中に、多数の繊維を充填した懸濁液のレオロジー挙動を調べた。また、得られた計算結果から相対粘度の時間変化を計算した。図4はアスペクト比 $r_f=9$ で異なる体積分率 $\phi_v$ の繊維懸濁液について剪断流動開始後

の相対粘度 $\eta_r$ の時間変化を本計算 (sim) と実験結果 (exp) (Bibbo M.A., 1987) とで比較した結果である。シミュレーションではせん断開始直後に、実験結果と比べて強い振動が見られるが、時間の経過とともに互いに近い値へ収束していることがわかる。剪断開始直後の実験結果とのずれは、実験では繊維の初期状態が完全にランダムな配向状態であるが、数値計算では十分にランダムな初期配置を再現できていないためであると考えられ、またシミュレーション

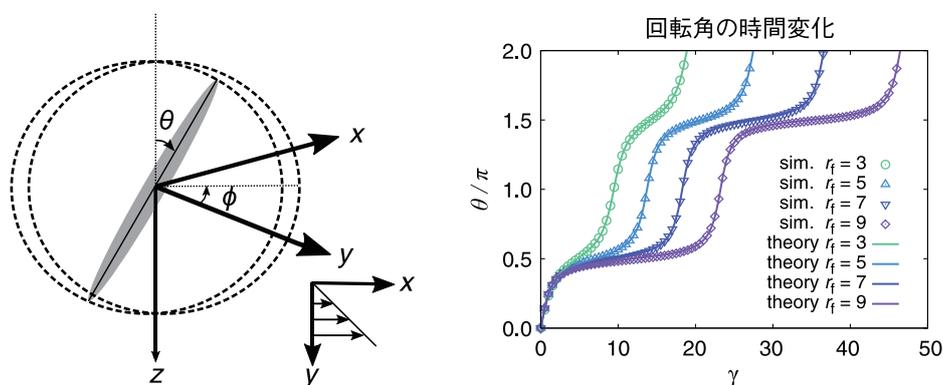


Fig. 3 Diagram of a single fibrous particle in a one-component fluid (left). Time evolution of the angle of rotation (right).

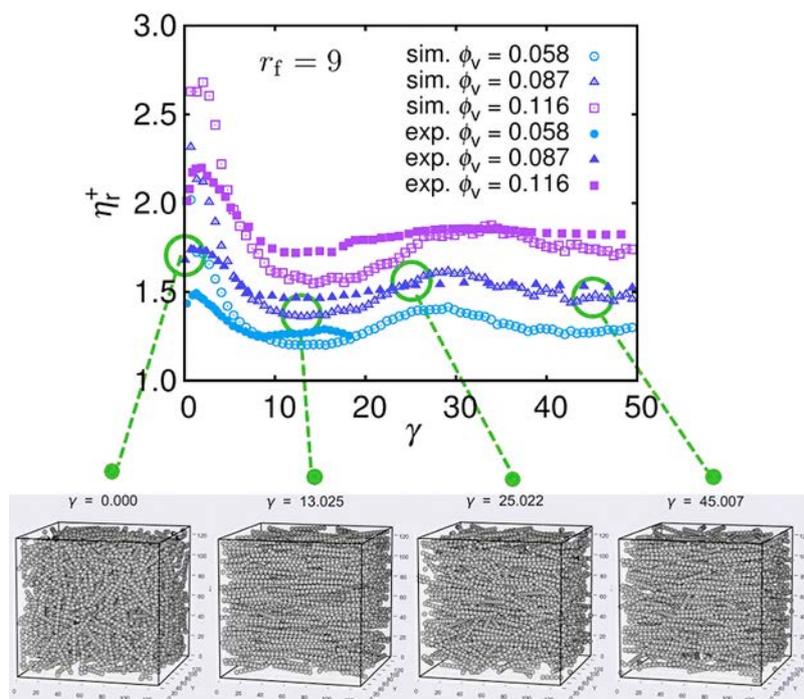


Fig. 4 Time dependent relative viscosities  $\eta_r^+$  for various volume fractions  $\phi_v$  ( $r_f=9$ ).

は繊維の長さに分布が無い単分散の場合の計算であるため、全ての繊維の回転周期がほぼ等しくなり、より強い振動が発現したと考えられる。図5は、アスペクト比  $r_f = 9$  と  $17$  で種々の体積分率  $\phi_v$  での定常相対粘度  $\eta_r$  の比較であり、実験結果と十分な精度で一致していることがみとれる。

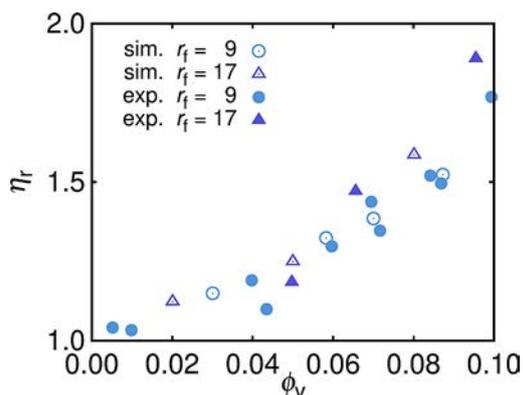


Fig. 5 Comparison between simulation and experimental results of steady-state relative viscosity  $\eta_r$  in cases of aspect ratios  $r_f = 9$  and  $r_f = 17$ .

## 2. 二成分流体中の繊維状粒子の挙動

高温の一相状態にある二成分流体中に4本の繊維状粒子を配置し、時刻  $t=0$  で二相共存に対応する温度に設定し、同時に外部より剪断流を印加した。そして、その後の相分離と粒子配向挙動を調べた。シミュレーションでは自由エネルギー中の界面パラメータを変えることで、それぞれの流体に対する粒子の親和性を設定した。また、系の上下に壁を設置し、その壁を互いに逆方向に動かすことで系に剪断流動を印加した。粒子の挙動および相分離の時間発展を図6と図7に示す。図6は剪断速度が小さい場合 ( $\dot{\gamma}\tau_0 = 0.001$ )、図7は剪断速度が大きい場合 ( $\dot{\gamma}\tau_0 = 0.005$ ) である。各図で、(a) は二成分 (A, B) に対する粒子の親和性が等しい場合、(b) はA成分 (赤) に対する親和性が大きく粒子が完全濡れ状態になっている場合である。A, B成分の壁に対する親和性は常に同じに設定した。図6と7の(a), (b)の両方の場合において、時間経過とともに繊維は、剪断流動によっておおよ

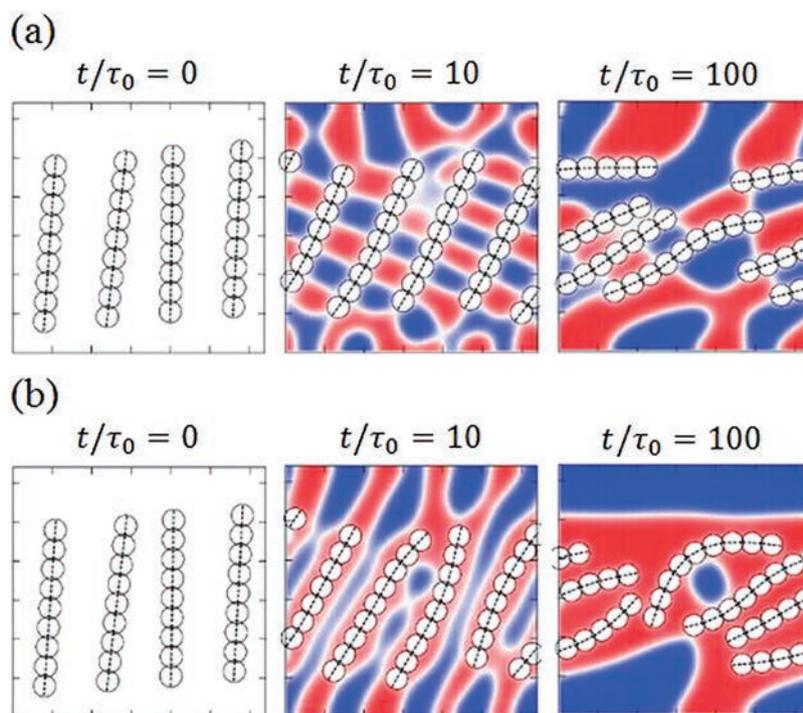


Fig. 6 Time evolution of fibrous particles in a two-component fluid. Time evolution of the order parameter  $\psi$  and four rod-shaped particles (aspect ratio 9) under a shear flow ( $\dot{\gamma}\tau_0 = 0.001$ ). (a) equal affinity to A (red) and for B (blue), (b) the affinity to A is better than B.

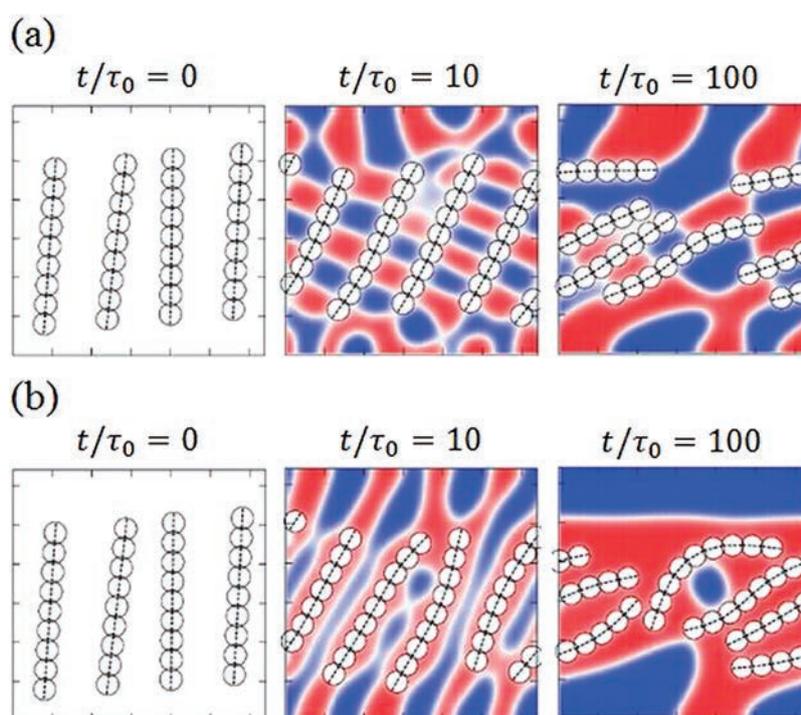


Fig. 7 Same as Fig. 6, but for the shear rate ( $\dot{\gamma}\tau_0 = 0.001$ ).

そ水平方向に配向していることがわかる。印加した剪断速度が小さい場合には、すべての場合で回転運動が見られなかった。各相に対する親和性が等しい場合では、図 6(a) と図 7(a) からわかるように、相分離が進行するにつれて、界面エネルギーを減らすように繊維状粒子は AB 界面へと移動していく。そこでは、AB 界面は、各粒子の表面に対して垂直に交わっていることが見てとれる。これは、2つの相への粒子の親和性が等しいため、接触角が 90 度となっていることに由来する。また、(b) の場合と比較して相分離の進行が遅いことが分かる。これは、界面に位置する粒子が、界面張力により発生する流体力学的流れを抑制するためである。また、親和性が等しい場合は、粒子の A 相に対する親和性が大きい時と比べ、ドメインがより角張っていることが確認できる。

図 6(b) と図 7(b) からわかるように、粒子と A 成分の親和性が大きい (b) の場合では、粒子は A 成分内に取り込まれるが、粒子と A 成分、粒子と B 成分の親和性がほぼ同じ場合には、

粒子は相界面に位置し、界面張力により発生する流体力学的流れを抑制することと、界面に位置する粒子がドメインの合一を妨げている。また、粒子と A 成分の親和性が高い (b) の場合は、相分離のドメインの成長速度が (a) に比べ速いことが確認できる。(b) では、粒子は A 相への親和性が大きいため、粒子が A 成分を引き付け、また B 成分を遠ざけることにより、粒子を核として相分離が進行し、すぐに粒子が A 相に取り囲まれ、粒子の存在により相分離が妨げられることなく進行する。一方、粒子の各相に対する親和性が等しい (a) の場合は相界面に粒子が位置することで、ドメインの合一が妨げられ、相分離の進行を阻害するピンング効果を生み出していることが分かる。図 7 の剪断速度が大きい場合、(a) と (b) の両方の場合で粒子の回転運動が確認された。また、系内に粒子が多い時、流体力学的流れの影響を強く受けた粒子同士が衝突し合うことにより回転運動をしていることが多いことがわかった。また、図 7(a) と図 7(b) を比較すると、粒子が A 相に対する親和性が

高い (b) の場合の方が、回転運動がより起こり易くなった。これは、完全濡れの状態により繊維状粒子が全て A 相に取り囲まれているため、粒子の存在できる場が小さくなり、より粒子同士が衝突し易くなったためである。また、壁付近では剪断速度が大きくなるため、粒子がぶつかることがなく回転運動をすることが分かった。系に存在する粒子の密度によって回転運動の起こる主な要因が変わることが分かった。

### まとめ

一成分及び二成分液体中に分散した屈曲性繊維状微粒子のモデル化を行い、繊維状粒子が相分離に与える影響および相分離構造が繊維状粒子の配向に及ぼす影響について検討を行った。繊維状粒子の配向は流体の流れだけでなく、粒子の各流体に対する親和性、粒子間力にも強く依存することが分かった。また、多粒子分散系の相分離では、粒子の流体に対する親和性に応じてドメインサイズやドメインの形状が大きく変わることが分かった。

これらの研究結果を基に粒子の流体への親和性や粒子の配合量を変えることで繊維状微粒子を含む多成分混合系材料の相分離構造制御、更にはレオロジーの予測に繋がることが期待できる。

### 参考文献

Bibbo M.A., Rheology of semi-concentrated fiber suspen-

sions, Ph.D. thesis, MIT, Cambridge, MA, (1987).

<https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/14875>

Jeffery G.B., Filon L.N.G., The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid, Proceedings of the Royal Society of London Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 102 (1922) 161-179. <https://doi.org/10.1098/rspa.1922.0078>

Nakayama Y., Kim K., Yamamoto R., Simulating (electro)hydrodynamic effects in colloidal dispersions: smoothed profile method, The European Physical Journal E, 26 (2008) 361-368.

<https://doi.org/10.1140/epje/i2007-10332-y>

Nishikawa Y., Ohta N., Komatsu Y., Takahashi M., Application of high-contrast X-ray computerized tomography to carbon fiber/polymer composites, Journal of the Society of Materials Science, Japan, 60 (2011) 29-34.

<https://doi.org/10.2472/jsms.60.29>

Ross R.F., Klingenberg D.J., Dynamic simulation of flexible fibers composed of linked rigid bodies, The Journal of Chemical Physics, 106 (1997) 2949-2960.

<https://doi.org/10.1063/1.473067>

Schmid C.F., Switzer L.H., Klingenberg D.J., Simulations of fiber flocculation: effects of fiber properties and inter-fiber friction, Journal of Rheology, 44 (2000) 781-809.

<https://doi.org/10.1122/1.551116>

Wang G., Yu W., Zhou C., Optimization of the rod chain model to simulate the motions of a long flexible fiber in simple shear flows, European Journal of Mechanics-B/Fluids, 25 (2006) 337-347.

<https://doi.org/10.1016/j.euromechflu.2005.09.004>

Yamamoto S., Matsuoka T., A method for dynamic simulation of rigid and flexible fibers in a flow field, The Journal of Chemical Physics, 98 (1993) 644-650.

<https://doi.org/10.1063/1.464607>

Physics, 409 (2020) 109324.

<https://doi.org/10.1016/j.jcp.2020.109324>

## 外部発表成果

### 論文発表

1. Lecrivain G., Grein T.B.P., Yamamoto R., Hampel U., Taniguchi T., Eulerian/Lagrangian formulation for the elasto-capillary deformation of a flexible fibre, Journal of Computational

### 口頭・ポスター発表

1. Oyama N., Teshigawara K., Molina J.J., Yamamoto R., Taniguchi T., "Hydrodynamically synchronized motion of externally driven

- colloids” , Okinawa Colloids 2019, (沖縄県名護市 万国津梁館, Nov. 3-8, 2019), 2019年11月5日(11:20-11:40)に口頭発表.
2. Sulisty Wibisono, 馬場啓輔, 谷口貴志, “Dynamics of particle attachment towards a rising bubble in a dilute electrolyte solution”, 第67回レオロジー討論会(滋賀県彦根市 滋賀県立大学, Oct. 16-18, 2019) 2019年10月18日(9:35-10:00)に口頭発表.
  3. 川崎弘貴, 谷口貴志, “Dynamics of rigid and flexible fibers in simple shear flow”, 化学工学会 第51回秋季大会(オンライン開催 Sep. 24-26, 2020) 2020年9月24日(14:20-14:40)に口頭発表. 同発表にて, 化学工学会 粒子流体プロセス部会: ベストプレゼンテーション賞受賞.



18108

## ソフト粒子系の離散粒子シミュレーションモデル開発

## Discrete Particle Model for Soft Particle Systems



研究代表者 Research leader: 辻 拓也 Takuya TSUJI

大阪大学大学院工学研究科 准教授

Graduate School of Engineering, Osaka University, Associate Professor

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

## 抄 録

ハイドロゲルに代表されるソフト粒子多体系の力学特性は、粒子集団としての振る舞いに個々の粒子内部の変形の自由度が加わるため、大変複雑になると予想されるが、その詳細についてはほとんどわかっていない。本研究では、数値シミュレーションによるソフト粒子多体系の詳細な現象解明に向け、境界要素法（BEM）に基づく数値シミュレーションモデルの開発を試みた。第一段階として、単一のソフト粒子の変形挙動を対象とし、開発したモデルを用いて圧縮試験を行った。歪み—垂直力の関係について、変形量が小さい領域では概ねハイドロゲル粒子を用いた実験の結果と一致したが、変形量が大きくなると垂直力が実験結果より小さくなることを確認した。

## ABSTRACT

The mechanical characteristics of soft particle systems, such as hydrogels, are expected to be very complex due to the additional degree of freedom of deformation within each particle and its details have not been well understood. In this study, we attempt to develop a numerical model based on the boundary element method (BEM) toward the elucidation of mechanical behaviors of soft particle systems in detail. As a first step, the deformation behavior of a single soft particle is studied using the proposed model. The results of a compression test show that, within the small deformation, the strain-force relation is generally consistent with experiments using hydrogel particles while the force becomes much smaller than the experiments when the deformation becomes large.

## 研究背景と目的

計算機性能やモデリング技術の進展に伴い、粉体の力学挙動の予測や理解促進を目的とした数値シミュレーションが盛んに行われるようになっており、近年では産業界における様々な実

問題への適用が進められている。離散要素法（DEM）は、粒子群の離散的な振る舞いを直接表現出来る特徴から、広く用いられている（Cundall and Strack, 1979）。一般的にDEMが対象としているのは、例えばガラスビーズや鉄球のように、ヤング率が十分大きく（ $E > O(10^{10})$  Pa），





Fig. 1 Deformation of a soft particle.

接触の際に起こる個々の粒子の変形が微小と仮定できる“ハード粒子系”である。これに対し、食品や医薬品分野で用いられる機能性材料や生体細胞などは、 $O(10^4)$  Pa  $< E < O(10^8)$  Pa とヤング率が小さく、図1に示すように個々の粒子が大変形可能な“ソフト粒子系”である。このようなソフト粒子系では、粒子集団としての特性に個々の粒子の変形の自由度が加わるため、ハード粒子系に対してその振る舞いが一段と複雑になると考えられるが、その詳細についてはほとんどわかっていない。微小変形を仮定した前述のDEMにより、このような“軟らかい”粒子群の力学挙動を表現することは原理的に困難であり、ソフト粒子多体系を対象とした新たな数値シミュレーションモデルの開発と、これを用いた現象の詳細な検討が必要である。

本研究では、ソフト粒子多体系の中でも、特に機能性材料として注目を集めているハイドロゲル粒子系について、数値シミュレーションによりその力学特性の詳細を解明することを最終目的としている。ここでは、その第一段階として、単一ソフト粒子の変形挙動を対象とし、境界要素法 (BEM) による数値シミュレーションモデルの開発を試みた。

## 研究 方 法

### 1. ハイドロゲル粒子の力学特性

Mukhopadhyay and Pexinho (2011) は、単一ハイドロゲル粒子の圧縮試験を実施し、ひずみ-垂直力に次の関係があることを示した。

$$F_N \propto \varepsilon \quad (0.002 < \varepsilon < 0.02) \quad (1)$$

$$F_N \propto \varepsilon^{1.25} \quad (0.002 < \varepsilon < 0.2) \quad (2)$$

ここで、 $\varepsilon = (d_0 - d)/d_0$  はひずみ量であり、 $d_0$  が変形前の粒子直径、 $d$  が変形後の直径である。

$F_N$  は垂直力である。Mukhopadhyay and Pexinho はさらに変形を進めると ( $\varepsilon > 0.2$ )、急激に垂直力が上昇し、強い非線形性が生じることも示した。

### 2. 境界要素法 (BEM)

BEM は連続体を対象とした数値解析手法の一種である。物体の境界においてのみ離散化が必要であり、内部領域についてはこれが必要ないという特徴を有する。粒子の多体接触問題を扱う際に重要となるのは境界の情報であり、変形の進展に伴い物体内部においてメッシュの再構成等が必要ない BEM は、この種の計算に適していると考えられる。

BEM 計算の大まかな流れは、以下の通りである。

1. 支配方程式と境界条件を用いて、物体の変形を記述する積分方程式を導出する。
2. 積分方程式の対象を内点から境界上の点に移動させ、境界積分方程式を導出する。
3. 境界積分方程式を離散化し、係数を求める。
4. 離散化した境界積分方程式を解くことにより、未知の境界値を求める。

以上の手順で、全ての境界値を得ることができる。また、必要に応じてこのように求めた境界値から、任意の内点における値も併せて求めることができる。

### 3. 支配方程式と計算条件

Mukhopadhyay and Pexinho (2011) による単一ハイドロゲル粒子の圧縮試験を想定し、BEM に基づくモデル化、計算プログラムの作成、および実際のシミュレーションを行った。軸対称性が仮定できるため、計算は2次元で行った。ハイドロゲル粒子の大変形問題を考えるには、本来、幾何学非線形性と材料非線形性を考慮する必要があるが、ここでは、等方弾性体の線形問題として、以下の支配方程式と境界条件を用いた。

支配方程式：

$$\sigma_{ij,j} + b_i = 0 \quad : \Omega \quad (3)$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{bmatrix} 1 & \frac{\nu}{1-\nu} & 0 \\ \frac{\nu}{1-\nu} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (4)$$

$$\varepsilon_{zz} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \quad (5)$$

境界条件：

$$\begin{cases} \mathbf{u} = \bar{\mathbf{u}} & : \Gamma_1 \\ \mathbf{p} = \bar{\mathbf{p}} & : \Gamma_2 \end{cases} \quad (6)$$

$E$  はヤング率,  $\nu$  はポアソン比,  $b_i$  は体積力,  $\sigma$  は垂直応力,  $\tau$  はせん断応力,  $\varepsilon$  は垂直ひずみ,  $\gamma$  はせん断ひずみである. ソフト粒子の初期形状は真円とした. 上下の並行平板を準静的に移動させることによりソフト粒子を圧縮した. 境界条件については,  $\mathbf{u}$  を変位,  $\mathbf{p}$  を表面力とし, 上下の板と接触した  $\Gamma_1$  領域においては, no-slip 条件 ( $\bar{\mathbf{u}}$ : 平板水平方向は滑り無し, 平板垂直方向には板と同じ変位) を, それ以外の  $\Gamma_2$  領域においては  $\bar{\mathbf{p}}$  として大気圧を与えた. 所定のひずみ量になるまで, 逐次的にひずみ量と垂直力を求めた. なお, 以下では, 逐次計算の際の並行平板間距離の変化量を圧縮増加量として表している.

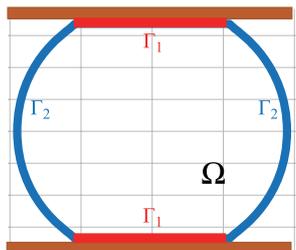


Fig. 2 Boundary conditions.

## 研究成果

### 1. シミュレーション結果

図3に初期直径  $D = 17 \text{ mm}$ , 境界要素数  $N = 128$ , 圧縮増加量  $z = 0.1 \text{ mm}$ , ヤング率  $E = 9 \times 10^4 \text{ Pa}$ , ポアソン比  $\nu = 0.5$  の条件において, 計算で得られた変形の様子を示す.

図4は境界要素分割数を変化させた際のひずみ—垂直力である. 本来, 境界要素数の増加に伴い解が収束することを期待していたが, 今回

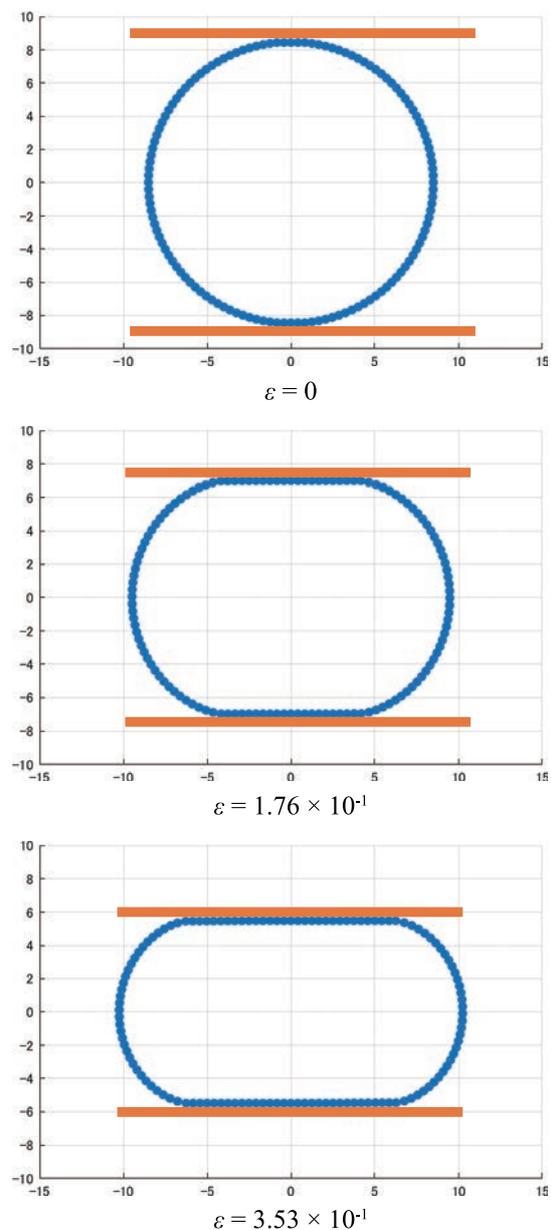


Fig. 3 Deformation of a soft particle.

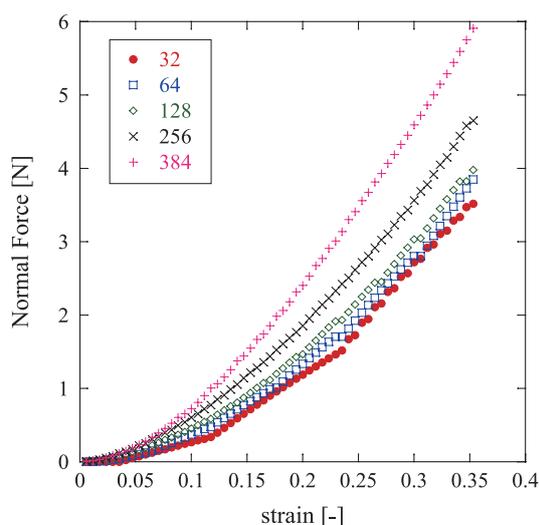


Fig. 4 Dependency on the number of boundary elements.

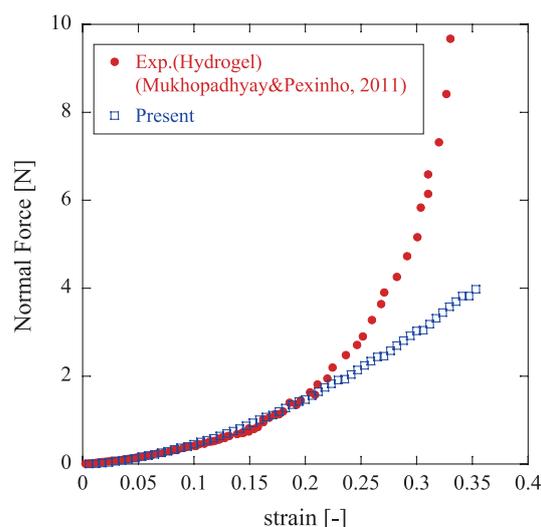


Fig. 6 Comparison with experiment.

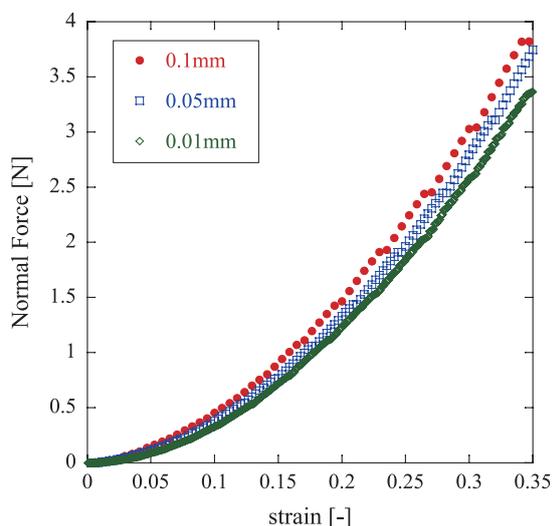


Fig. 5 Dependency on strain increments.

の検討では十分な収束性を確認できなかったため、引き続き検討を行う。

図5は、圧縮増加量を変化させた際の結果である。圧縮増加量に応じて若干垂直力が変化するが、明確な依存性は確認できない。

図6は、Mukhopadhyay and Pexinho (2011) による実験に対応する形でパラメータを設定し計算を行った結果である。 $\varepsilon = 0.20$  付近までは実験値と比較的似た振る舞いとなっていることが分かるが、実験において見られる  $\varepsilon > 0.2$  の領域での垂直力の急激な上昇が表現できていな

いことがわかる。これは、今回線形の構成方程式とひずみを用いているためであると考えられる。

## 2. まとめ

数値シミュレーションによるソフト粒子多体系の現象の詳細解明を最終目的として、BEMによるモデル化、計算プログラムの作成を行った。また、単一ソフト粒子の圧縮変形挙動を対象として計算を行った。線形問題として定式化したため、ひずみ量が小さい範囲では、ハイドロゲル粒子を用いた実験の結果と概ね一致するが、ひずみが大きくなると実験結果が示す非線形性を十分に表現できておらず、実験値より垂直力が小さくなることがわかった。このような大変形問題を取り扱うには、幾何学非線形性と材料非線形性を考慮する必要がある。

現在、これらの非線形の考慮とソフト粒子間の接触力モデルについて検討を行っている。

## 参考文献

- Cundall P.A., Strack O.D.L., Discrete numerical-model for granular assemblies, *Geotechnique*, 29 (1979) 47-65.  
<https://doi.org/10.1680/geot.1979.29.1.47>
- Mukhopadhyay S., Pexinho J., Packings of deformable spheres, *Physical Review E*, 84 (2011) 011302.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.011302>



18109

## 水素の混焼による微粉固体燃料の燃焼促進に関する研究 Research on Promotion of Combustion of Pulverized Solid Fuel by Co-combustion of Hydrogen



研究代表者 Research leader: 橋本 望 Nozomu HASHIMOTO

北海道大学大学院工学研究院 准教授

Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Associate Professor

E-mail: nozomu.hashimoto@eng.hokudai.ac.jp

### 抄 録

太陽光，風力などの再生可能エネルギーによる発電量の増加に伴い，電力需給調整用の電源として火力発電はますます重要となっていることに加え，CO<sub>2</sub>排出量を低減することも求められている。本研究では，将来石炭火力発電所に水素が燃料として導入されることを想定し，微粉固体燃料と水素を混焼させた際の火炎伝播特性を解明すると共に，数値解析用の高精度なモデル開発のためのデータを取得することを目的とし，水素／微粉炭の混焼実験を行って火炎伝播速度を計測し，水素専焼実験時の火炎伝播速度との比較を行った。その結果，過去に行われられたアンモニア／微粉炭混焼実験結果とは異なり，水素／微粉炭混焼時の火炎伝播速度は，水素／空気予混合気が燃料希薄の条件においても，水素専焼時の火炎伝播速度よりも低くなることが分かった。

### ABSTRACT

Due to the increase of unstable electric power production from renewable energy sources such as solar and wind powers, thermal power plants are becoming more important to adjust the balance of supply and demand of electricity. In addition to that, the reduction of CO<sub>2</sub> is required at the same time. From the background of the possibility of introducing hydrogen to coal-fired power plant as a fuel in the future, in this study, the experiments of hydrogen/pulverized coal particle clouds co-combustion were conducted to clarify the flame propagation characteristics of hydrogen/pulverized coal particle clouds co-combustion and to obtain the validation data for future development of the co-combustion models for the numerical simulation. As results, the flame propagation velocity of hydrogen/pulverized coal particle clouds co-combustion is lower than that of pure hydrogen flame, even in the condition that the equivalence ratio of hydrogen/air is less than unity (fuel lean condition). This result is different from the previous research for the co-combustion of ammonia/pulverized coal particle clouds conducted by authors, and is a new finding from this study.



## 研究背景と目的

太陽光、風力などの再生可能エネルギーによる発電量の増加に伴い、電力需給調整用の電源として火力発電はますます重要となっている。火力発電のうち、石炭火力はCO<sub>2</sub>排出原単位が大きく、そのCO<sub>2</sub>排出量削減は大きな課題となっている。一方、将来的に海外からのCO<sub>2</sub>フリーのエネルギーを輸入する媒体の有力な候補として水素が挙げられている。このCO<sub>2</sub>フリーの水素を大量に石炭火力発電所に導入することができれば、我が国のCO<sub>2</sub>排出量を大きく削減できる。一方で、石炭火力発電のボイラの火炉は固体粒子からのふく射熱伝達によって火炎の熱が水冷壁へ伝達されるように設計されており、石炭火力発電所で使用している石炭全量を水素に置き換えて運用することは不可能である。そこで、使用する石炭の一部を水素に置き換えて混焼することにより、CO<sub>2</sub>の排出量を大きく削減しつつ、既存の石炭火力発電設備を使うことで、低コストかつ低CO<sub>2</sub>排出の発電が可能となる。このような新たな燃焼方法を実際の発電所に導入するためには、実際のユニットを対象とした数値解析による事前評価が必要となるが、水素と微粉固体燃料の混焼特性につ

いては、実験データ等が得られておらず、高精度な燃焼モデルは提案されていない。

そこで本研究では、微粉固体燃料と水素を混焼させた際の火炎伝播特性を解明すると共に、数値解析用の高精度なモデル開発のためのデータを取得することを目的とする。

## 研究方法

### 1. 研究方法の概要

本研究では、微粉固体燃料と水素を混焼させた際の火炎伝播特性を解明するため、定容容器の内部にファンを取り付けた実験装置を用い、火炎伝播実験を実施した。同じ定容容器を用い、水素のみを燃焼させた場合と、微粉固体を燃焼させた場合の火炎伝播特性の違いを比較することにより、混焼の効果について検討した。

### 2. 実験装置および実験条件

図1に、水素のみを燃焼させる実験で使用した実験装置の概要を示す。実験装置は内容積約6.2Lの耐圧燃焼チャンバ、点火制御系システム、観察系からなる。燃焼チャンバの上下には乱流発生用のファンが取り付けられており、任意の乱流強度の乱流場において、ガス燃料およ

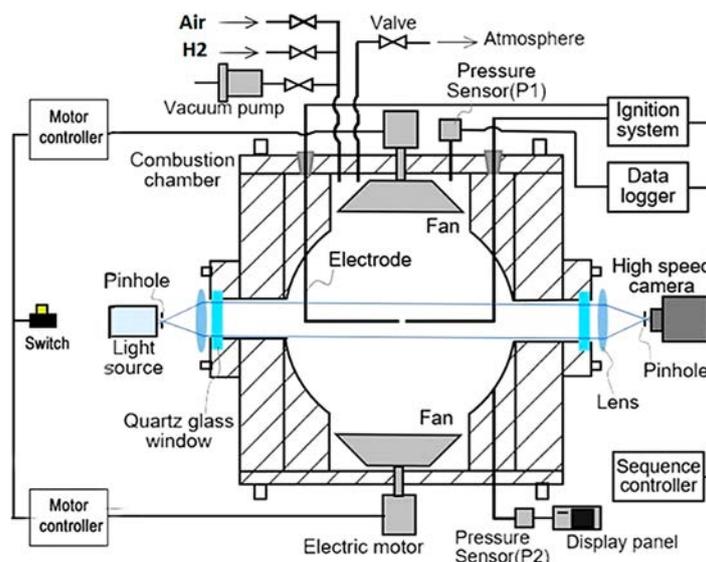


Fig. 1 Schematic of experimental setup for hydrogen flame propagation experiments.

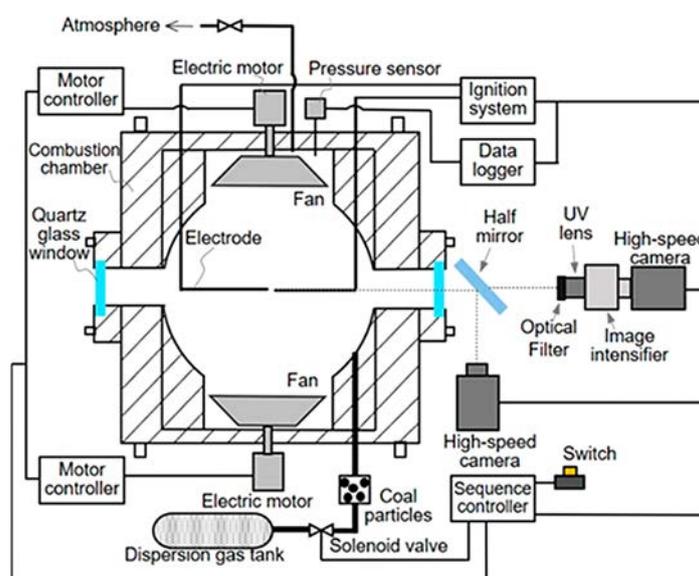


Fig. 2 Schematic of experimental setup for hydrogen/pulverized coal mixing combustion experiments.

び固体燃料粒子の火炎伝播実験が行えるようになってい。燃焼チャンバの四方側面には直径 50 mm の観測窓が設けられており、火炎伝播の様子を高速度カメラで観察することが可能である。乱流形成用ファンによって形成されるチャンバ内乱流場の特性は、以前の研究で実施した、シートレーザを用いた PIV 計測により明らかとなっている (Hadi K. et al., 2019; Ichimura R. et al., 2019)。また、燃焼チャンバ内には、点火用のステンレス製電極が設置されている。本研究では、電極間距離を 5 mm、点火エネルギーを 1.5 J に設定して実験を行った。水素のみの火炎伝播を観察する際には、図 1 に示すように、シュリーレン光学系により伝播中の火炎のシュリーレン画像を取得した。

図 2 に、水素と固体燃料粒子の混焼実験を実施する際の実験装置の概要を示す。本研究では、固体燃料粒子として、過去の乱流場中の微粉炭粒子の火炎伝播特性を明らかにした研究と同じ平均粒子径 48  $\mu\text{m}$  の瀝青炭粒子 (Hadi K. et al., 2019) を用いた。微粉炭粒子は分散用の高圧ガスにより燃焼チャンバ内に分散される。高圧ガスは、実験の雰囲気と同じ組成の水素/空気混合気とし、点火の 1.0 秒前に電磁弁を開くことにより微粉炭と共にチャンバ内に供給される。

電磁弁は点火 0.3 秒前に閉じられる。混焼実験の際は、チャンバ内に分散した微粉炭粒子による光の散乱効果によりシュリーレン法が適用できないため、火炎半径の計測には高速度カメラによる直接撮影とイメージ・インテンシファイアと高速度カメラを組み合わせた OH ラジカル自発光撮影の 2 種類の計測法により計測した。

水素のみを燃焼させる実験では、酸化剤として乾燥空気を用い、当量比は 0.6, 1.0 および 1.6 の 3 条件、乱流強度は 0, 2.58 および 5.16 m/s の 3 条件とし、合計 9 条件の実験を実施した。水素と微粉炭を混焼させる実験では、上述の水素のみを燃焼させる実験と全く同じ組成の水素/空気予混合気、同じ乱流強度条件に対して微粉炭を添加し、その際の微粉炭空間濃度を 0.6  $\text{kg}/\text{m}^3$  とした。また再現性を確認するため、1 つの実験条件に対して、最低 3 回以上の反復実験を実施した。

## 研究 成 果

### 1. 実験で得られる画像とその処理方法

図 3 に、水素のみを燃焼させた場合のシュリーレン画像、混焼させた場合の直接撮影画像および OH ラジカル自発光画像の典型的な画像

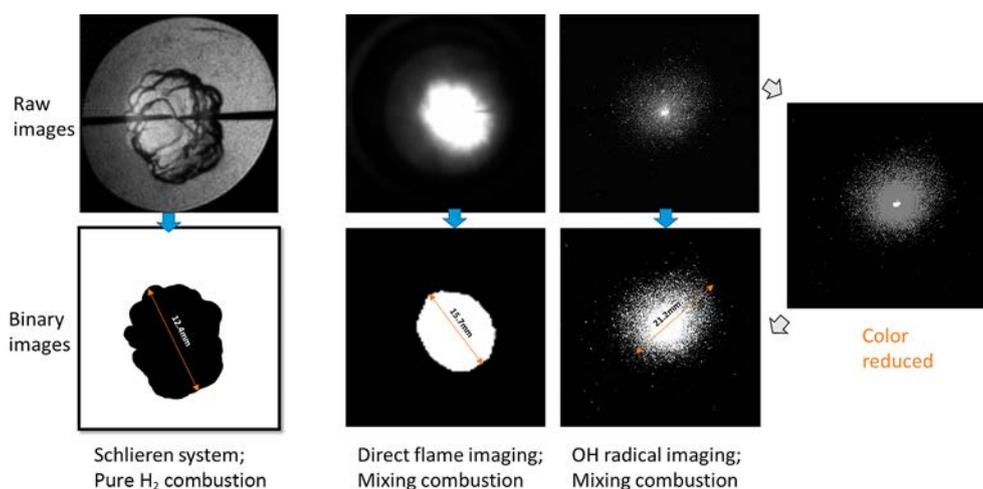


Fig. 3 Typical images of Schlieren photograph, direct imaging, and OH radical imaging, and the methods to obtain the flame radius.

と、火炎半径を求める際の画像処理の概要について示す。水素のみを燃焼させた場合のシュリーレン画像は、元画像から点火用の電極の部分を除き、火炎の輪郭を特定して二値化し、最大となる直径を求め、それを2で除した値を火炎半径とした (Xia Y. et al., 2020; Hashimoto G. et al., 2021)。混焼させた場合の直接撮影画像は、ある閾値を設定して画像をそのまま二値化し、同様に最大となる直径を求め、それを2で除した値を火炎半径とした。OH ラジカル自発光画像については、得られる信号強度が微弱であるため、元画像のコントラストやブライツネス等の調整を行った後、同様にある閾値を設定して画像を二値化し、最大となる直径を求め、それを2で除した値を火炎半径とした (Hadi K. et al., 2021)。

図4に、当量比1.6、乱流強度2.58 m/sの条件における火炎半径の時間履歴を示す。OH ラジカル自発光のデータについては、得られる光の強度が弱く、長い露光時間が必要になることから、サンプリングレートを低く設定している。図より、時間の経過と共に火炎半径が増加し、火炎伝播の様子が捉えられていることが分かる。水素/微粉炭の混焼の場合には、直接撮影画像とOH ラジカル自発光画像からそれぞれ火炎半径を求めているが、OH ラジカル自発光画

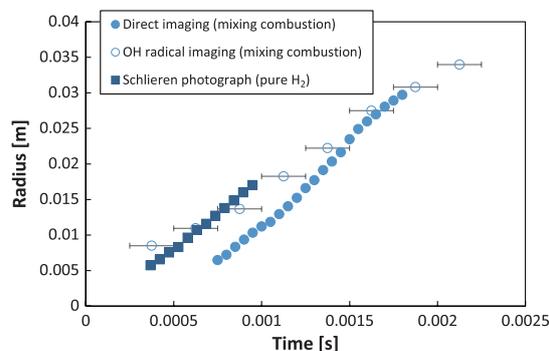


Fig. 4 Schematic of experimental setup for hydrogen/pulverized coal mixing combustion experiments.

像から得られる火炎半径の方が常に直接撮影画像から得られる火炎半径の方が大きくなる結果が得られた。これは、OH ラジカル自発光画像では、火炎先端部の反応帯で発生するOH ラジカルを捉えられているのに対し、直接撮影画像では、火炎先端部が通過した後に微粉炭揮発分の分解反応の一部によってすす粒子が生成され、生成したすす粒子が高温になって発光している光を捉えているからである (Hadi K. et al., 2021)。水素/微粉炭混焼時の火炎伝播速度を求める際には、OH ラジカル自発光の計測結果のみを使用することとした。図4に例示される火炎半径の履歴から、火炎伝播速度の時間履歴を求め、火炎半径が事前にPIV計測により求められた乱流の積分スケールと同じ半径

10.45 mm に達した時点の火炎伝播速度を用いて、条件間の比較を行った。

## 2. 火炎伝播速度の比較

図5～7に、当量比条件0.6、1.0および1.6の条件における、水素専焼時と水素／微粉炭混焼時の乱流強度と火炎伝播速度の関係を示す。いずれの条件においても、乱流強度の増加と共に、火炎伝播速度は増加する。これは、乱流強度の増加と共に、火炎先端部の変形が大きくなり、火炎面積が増大して既燃領域から未燃領域への熱伝達が促進されるためである (Hadi K. et al., 2019; Xia Y. et al., 2020)。

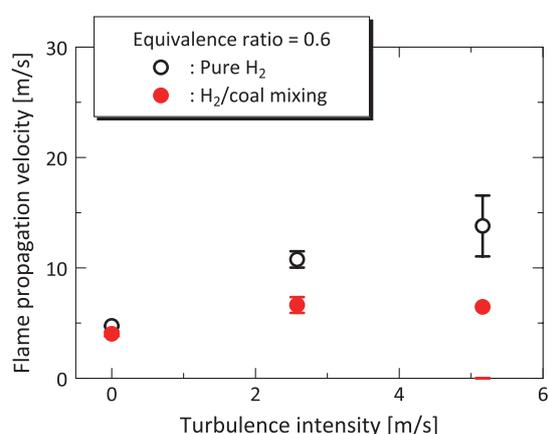


Fig. 5 Flame propagation velocities of pure H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/coal mixing combustion at equivalence ratio equals to 0.6.

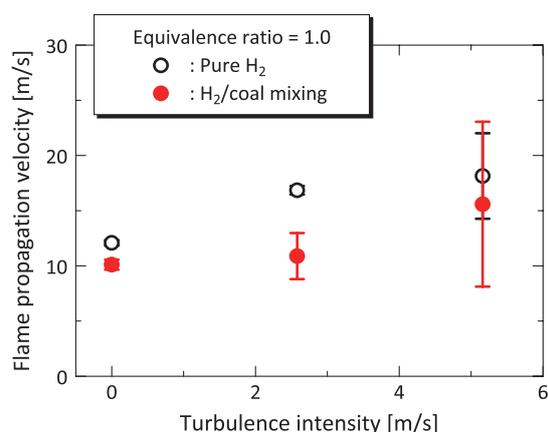


Fig. 6 Flame propagation velocities of pure H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/coal mixing combustion at equivalence ratio equals to 1.0.

また、同一条件における水素専焼時と水素／微粉炭混焼時の火炎伝播速度を比較すると、水素／微粉炭混焼時の火炎伝播速度はいずれの当量比条件においても水素専焼時と比較して火炎伝播速度が遅くなることが分かった。過去に実施したアンモニア／微粉炭混焼の実験では、アンモニア／酸化剤の当量比が1よりも小さく、燃料希薄条件において、アンモニア／微粉炭混焼時の火炎伝播速度はアンモニア専焼時の火炎伝播速度よりも速くなることが分かっている (Xia Y. et al., 2021)。これは、火炎先端部の予熱領域において、微粉炭から揮発分が放出され、反応帯先端部に到達するまでにアンモニアに揮発分が追加されることにより当量比が増加し、火炎温度が高くなることが原因であると考えられている。そのため、アンモニア／酸化剤の当量比が1よりも大きい燃料過濃条件では、アンモニア／微粉炭混焼時の火炎伝播速度はアンモニア専焼時の火炎伝播速度よりも遅くなる。燃料過濃条件においては、微粉炭の揮発分の追加によって火炎温度が高くなる効果は無く、むしろ火炎温度が低下する効果が働くためである。さらに、予熱帯において微粉炭を升温させるために必要な熱量が気相から吸収される効果もあるため、アンモニア／酸化剤予混合気の当量比が1よりも大きい条件においては、混焼時の火炎伝播速度はアンモニア専焼時よりも低

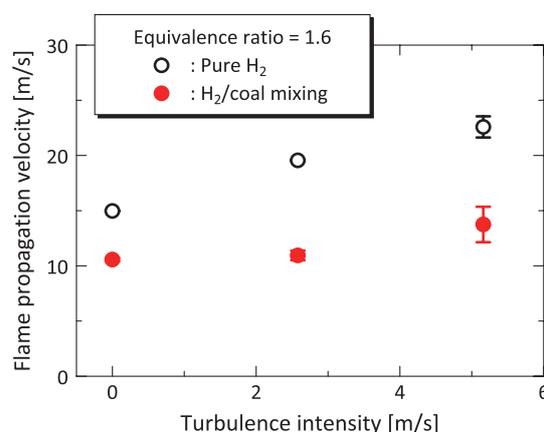


Fig. 7 Flame propagation velocities of pure H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/coal mixing combustion at equivalence ratio equals to 1.6.

い (Xia Y. et al., 2021). しかし, 本研究の図 5 ~ 7 から, 水素/微粉炭混焼時の火炎伝播速度は, いずれの水素/空気当量比条件においても水素専焼時の火炎伝播速度よりも低くなることになり, これは当初の予想を覆す結果であった.

過去に実施したアンモニア/微粉炭の混焼実験と本研究の水素/微粉炭の混焼実験で大きく異なる点は, 火炎伝播速度の大きさである. 水素はガス燃料の中でも火炎伝播速度が非常に速い. そのため, 火炎先端部の予熱領域の幅も非常に狭い. 従って, 本研究で水素/空気の当量比条件が 0.6 の燃料希薄条件においても水素/微粉炭混焼時の火炎伝播速度が水素専焼時の火炎伝播速度よりも遅くなるのは, 水素火炎の予熱帯通過時間が非常に短く, 予熱帯において微粉炭が昇温して揮発分が放出される時間が不足しているためであると考えられる. つまり, 伝播中の水素火炎にとっては, 微粉炭粒子は熱を吸収する粒子でしかなく, 微粉炭の揮発分が火炎の反応帯先端部に加わることはほとんど無いと考えられる. そのため, 水素/空気予混合気が燃料希薄条件であっても水素/微粉炭混焼時の火炎伝播速度は水素専焼時の火炎伝播速度よりも低くなるものと考えられる.

### 3. 結論

本研究では, 微粉固体燃料と水素を混焼させた際の火炎伝播特性を解明すると共に, 数値解析用の高精度なモデル開発のためのデータを取得することを目的とし, 水素/微粉炭の混焼実験を行って火炎伝播速度を計測し, 水素専焼実験時の火炎伝播速度との比較を行った. その結果, 過去に行われたアンモニア/微粉炭混焼実験結果とは異なり, 水素/微粉炭混焼時の火炎伝播速度は, 水素/空気予混合気が燃料希薄の

条件においても, 水素専焼時の火炎伝播速度よりも低くなることが分かった. これは, 水素の火炎伝播速度が非常に速いため, 火炎先端部の予熱帯において微粉炭から揮発分が放出される時間がほとんど無いことが原因であると考えられる.

### 参考文献

- Hadi K., Ichimura R., Hashimoto N., Fujita O., Spherical turbulent flame propagation of pulverized coal particle clouds in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmospheres, *Proceedings of the Combustion Institute*, 37 (2019) 2935–2942.  
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.09.021>
- Hadi K., Ichimura R., Hashimoto G., Xia Y., Hashimoto N., Fujita O., Effect of fuel ratio of coal on the turbulent flame speed of ammonia/coal particle cloud co-combustion at atmospheric pressure, *Proceedings of the Combustion Institute*, 38 (2021) 4131–4139.  
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.06.358>
- Hashimoto G., Hadi K., Xia Y., Hamid A., Hashimoto N., Hayakawa A., Kobayashi H., Fujita O., Turbulent flame propagation limits of ammonia/methane/air premixed mixture in a constant volume vessel, *Proceedings of the Combustion Institute*, 38 (2021) 5171–5180.  
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.08.055>
- Ichimura R., Hadi K., Hashimoto N., Hayakawa A., Kobayashi H., Fujita O., Extinction limits of an ammonia/air flame propagating in a turbulent field, *Fuel*, 246 (2019) 178–186.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.110>
- Xia Y., Hadi K., Hashimoto G., Hashimoto N., Fujita O., Effect of ammonia/oxygen/nitrogen equivalence ratio on spherical turbulent flame propagation of pulverized coal/ammonia co-combustion, *Proceedings of the Combustion Institute*, 38 (2021) 4043–4052.  
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.06.102>
- Xia Y., Hashimoto G., Hadi K., Hashimoto N., Hayakawa A., Kobayashi H., Fujita O., Turbulent burning velocity of ammonia/oxygen/nitrogen premixed flame in O<sub>2</sub>-enriched air condition, *Fuel*, 268 (2020) 117383.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117383>



18110

## 高分子量ヒアルロン酸含有吸入用マイクロ粒子の開発 Developing Microparticles Containing High Molecular Weight Hyaluronic Acid for Inhalation



研究代表者 Research leader: 福重 香 Kaori FUKUSHIGE

愛知医科大学医学部 助教

School of Medicine, Aichi Medical University, Assistant Professor

E-mail: fukushige.kaori.544@mail.aichi-med-u.ac.jp

### 抄 録

LPD (liposome-protamine-DNA complex) は、プラスミド DNA や small interfering RNA (siRNA) などの機能性核酸を効率的に送達するカチオン性脂質ナノキャリアである。LPD にヒアルロン酸コーティングを施した LPDH は、内封 siRNA のサイレンシング効果を維持しつつ、細胞毒性が低い。本研究では、肺への siRNA 送達キャリアとして、LPD および LPDH を含有するスプレーフリーズドライ粒子 (LPD-SFDP および LPDH-SFDP) を開発した。LPD-SFDP および LPDH-SFDP を合成し、物性および機能評価を行った。LPDH の粒子径は、SFDP からの再分散後の粒子においても変化がなく、この LPDH に内封されている安定な siRNA の量は、LPD よりも多かった。LPDH-SFDP と LPD-SFDP の *in vitro* 肺吸入特性はほぼ同じであった。ヒト臍帯静脈内皮細胞に対する LPDH-SFDP の細胞毒性は、LPD-SFDP と比較して大幅に減少した。さらに、LPDH-SFDP に含有する Bcl-2 siRNA はヒト肺癌細胞において有意な遺伝子サイレンシング効果を示したが、LPD-SFDP では、ほぼ効果がみられなかった。これらの結果から、LPD と比較して、LPDH が siRNA 肺吸入用の SFDP の開発に有用であることが示された。

### ABSTRACT

The liposome-protamine-DNA complex (LPD) is an effective cationic carrier of various nucleic acid constructs such as plasmid DNA and small interfering RNA (siRNA). Hyaluronic acid coated on LPD (LPDH) reduces cytotoxicity and maintains the silencing effect of LPD-encapsulated siRNA. Herein, we aim to develop LPD- or LPDH-containing spray-freeze-dried particles (SFDPs) for therapeutic delivery of siRNA to the lungs. LPD- or LPDH-containing SFDPs (LPD- or LPDH-SFDPs) were synthesized and their structure and function as gene carriers were evaluated using physical and biological methods. The particle size of LPDH, but not of LPD, was constant after re-dispersal from the SFDPs and the amount of siRNA encapsulated in LPDH was larger than that in LPD after re-dispersal from the SFDPs. The *in vitro* pulmonary inhalation properties of LPDH-SFDPs and LPD-SFDPs were almost the same. The cytotoxicity of LPDH-SFDPs in human umbilical vein endothelial cells (HUVEC) was greatly decreased compared with that of



LPD-SFDPs. In addition, Bcl-2 siRNA in LPDH-SFDPs had a significant gene silencing effect in human lung cancer cells (A549), whereas Bcl-2 siRNA in LPD-SFDPs had little effect. These results indicate that compared with LPD, LPDH is more useful for developing SFDPs for siRNA pulmonary inhalation.

## 研究背景と目的

機能性高分子からなるバイオ医薬品の効率的な投与手法の1つとして、吸入製剤化技術の発展が期待され、世界中でその製品化が進められている。例えば、吸入用超速効型インスリン製剤である Afrezza<sup>®</sup> (MannKind) が、米国食品医薬品局に承認された (Price et al., 2019)。しかしながら、プラスミド DNA, small interfering RNA (siRNA) などの核酸コンストラクト (NAC; nucleic acid constructs) を主薬とする吸入剤は、未だ上市されていない。NAC の吸入剤を開発するためには、薬剤の物理化学的安定性を維持しながら、気管支と肺胞を標的とする空気動力学径を持つように薬剤を設計する必要がある。

スプレーフリーズドライ (SFD; spray-freeze-dry) は、肺をターゲットとした吸入用粉体制剤の有効な開発手法の1つである (Telko and Hickey 2005; Wanning et al., 2015)。この SFD 技術を利用して、薬剤内封ナノ粒子を含有するスプレーフリーズドライ粒子 (SFDP; spray-freeze-dried particles) を開発したいくつかの報告がある (Bi et al., 2008; Wang et al., 2012)。この技術は nanoparticles-in-microparticles system と呼ばれ、種々の薬剤に応用されている (Li et al., 2013)。

本研究では、siRNA 送達カチオン性脂質ナノキャリアである LPD (LPD; liposome-protamine-DNA complex) および、これまでに我々が開発してきた高分子量ヒアルロン酸被覆 LPD (LPDH) (Fukushige et al., 2017) を応用した吸入剤の開発を試みる。これらを含む吸入用スプレーフリーズドライマイクロ粒子 (LPD-SFDP および LPDH-SFDP) を作製し、siRNA を安全かつ効率的に肺胞へ送達可能なキャリア

の開発を目指した。

ヒアルロン酸 (HA) は、N-アセチル-D-グルコサミンと D-グルクロン酸から構成されるグリコサミノグリカンであり、皮膚、滑液、骨格組織、眼球の硝子体など、人体に広く存在し、重要な役割をもつ。また、HA は、がん細胞へのアクティブターゲティングや薬物の放出制御など、ドラッグデリバリーキャリアにも広く用いられてきた。我々は以前、LPD に HA 被覆を施すことで、高い遺伝子抑制効果を維持しつつ、毒性の低い siRNA 送達キャリアを作製できることを報告した (Fukushige et al., 2017)。本研究では、HA が siRNA キャリアおよび siRNA そのものの安定保持に寄与することにも期待している。

加えて、HA は、潤滑作用や緩衝作用を持ち、薬剤として変形性関節症に対する関節内注射や美容目的にも用いられている。近年、肺胞内にも高分子量ヒアルロン酸が存在し、慢性閉塞性肺疾患 (COPD) の病態においては、肺を防御する作用を示すことが明らかになった。そのため、LPDH-SFDP の開発は、COPD の治療薬としても大きく期待できる。

## 研究方法

### 1. LPD-SFDP/LPDH-SFDP の調製

LPD および LPDH は、過去の報告と同様の方法で作製した (Fukushige et al., 2017) [図 1(a)]。siRNA は、Universal Negative Control siRNA (Nippon EGT, Toyama, Japan) を用いた。遺伝子サイレンシング試験では、下記配列のヒト Bcl-2 siRNA を用いた。

・ Bcl-2 siRNA

sense: 5'-GUG AAG UCA ACA UGC CUG CTT -3'

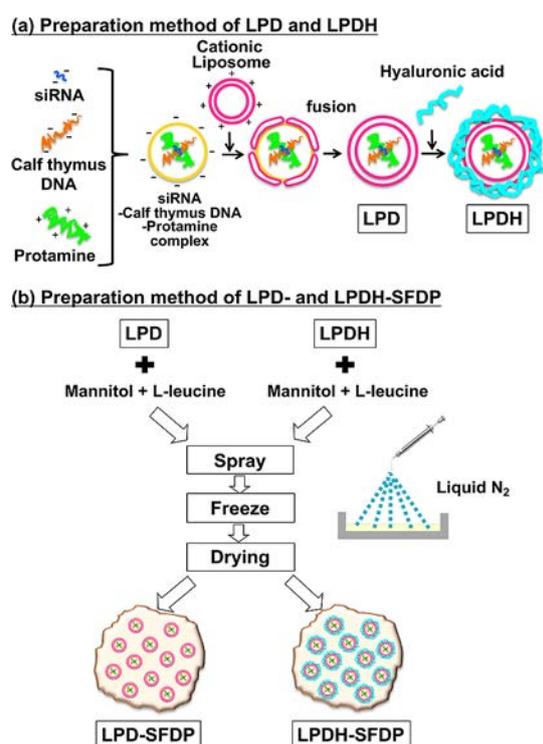


Fig. 1 A schematic design of LPD-SFDP and LPDH-SFDP. Reprinted with permission from Ref. (Fukushige et al., 2020). Copyright: (2020) Elsevier B.V.

antisense: 5'-GCA GGC AUG UUG ACU UCA CTT -3'

LPD-SFDP および LPDH-SFDP は、低密度の多孔質粉体粒子を作製可能なスプレーフリーズドライ法 (SFD 法) により作製した (Wanning et al., 2015) [図 1(b)]. LPD または LPDH 分散液を、5% マンニトール + 2% L-ロイシン (添加剤) 溶液と 1:1 (体積比) の比率で混和し、この分散液を、マイクロスプレーヤー (Model 1A-1C; MicroSprayer, Penn-Century, PA, USA) を使用して 150 (φ) × 20 (H) (mm) のデッシュ中の液体窒素 (約 100 mL) に約 20 cm の高さから噴霧した。このマイクロ粒子が分散する液体窒素を回収し、 $-80^{\circ}\text{C}$  下に静置することで、液体窒素を気化させた後、凍結乾燥機にかけることで LPD-SFDP および LPDH-SFDP を作製した。siRNA 含量を同一とした時の LPD-SFDP と比較した LPDH-SFDP の重量増加を算出した

ところ、わずか 0.2% であった。

## 2. LPD-SFDP/LPDH-SFDP の物性評価

各 SFDP の形状を、走査型電子顕微鏡 (SEM) (S-4800; Hitachi, Tokyo, Japan) で観察した。SFDP 中の LPD および LPDH の分布は、N-STORM 超解像顕微鏡 (Nikon, Tokyo, Japan) を用いて評価した (DiI 標識 LPD および LPDH を、561 nm のレーザー励起により検出)。

また、SFDP 中の LPD および LPDH の封入量を評価するため、5% デキストロース溶液に SFDP を溶解し、再分散させた LPD および LPDH の個数濃度 (個/mL) を、動的光散乱法を応用したナノトラッキング解析装置である NanoSight NS300 (Malvern Instrument Ltd., Worcestershire, UK) を用いて測定した。加えて、各 SFDP 中の LPD および LPDH の安定性を評価するため、これらの粒子径を ZetaSizer Nano-ZS (Malvern Instrument Ltd., Worcestershire, UK) を用いて測定した。各 SFDP 中の安定 siRNA 量は、LPD-SFDP および LPDH-SFDP を蒸留水 (DW) または 0.5% Triton X-100 に溶かし、室温で 30 分間静置後、アクリルアミドゲル電気泳動を行い、評価した。

## 3. LPD-SFDP/LPDH-SFDP の in vitro 吸入特性評価

各 SFDP の空気動力学径を、我々の過去の報告 (Taki et al., 2016) と同様にアンダーセンカスケードインパクト (AN-200; TOKYO DYLEC CORP., Tokyo, Japan) を用いて測定した。肺への送達性の指標である Fine particle fraction (FPF;  $<4.7\ \mu\text{m}$ ) を算出した (デバイスおよびカプセルを含む回収したサンプルの合計を 100% とした)。

## 4. ヒト臍帯静脈内皮細胞 (HUVEC) に対する LPD-SFDP/LPDH-SFDP の細胞毒性評価

各粒子の細胞毒性を評価するため、CellTiter 96<sup>®</sup> Aqueous One Solution Cell Proliferation Assay System (Promega Corporation, WI, USA) を使用

し、生細胞数を測定する比色定量分析を行った。

ヒト臍帯静脈内皮細胞 (HUVEC) を 96 ウェルプレートに  $1.0 \times 10^4$  細胞/ウェルの密度で播種し、24 時間前培養した。各 SFDP を培地中に溶解させ、siRNA 濃度が 75 nM となるように、前培養した細胞に曝露した。24 時間経過後、光学顕微鏡を用いた細胞形態観察と、CellTiter96® を用いた細胞生存率測定を行った。

また、SFDP から 5% マンニトール溶液に再分散して得られた LPD および LPDH のゼータ電位を、ELSZ-2000ZS 粒子サイズ・ゼータ電位アナライザー (Otsuka Electronics Co., Ltd., Osaka, Japan) を使用して測定した。

## 5. ヒト肺胞上皮腺癌細胞 (A549) における SFDP 内封 LPD/LPDH の細胞取り込み評価

各粒子の細胞取り込みを評価するため、既報文献 (Fukushige et al., 2017) と同様にフローサイトメトリー解析を行った。ヒト肺胞上皮腺癌細胞株である A549 細胞を 24 ウェルプレートに  $3.0 \times 10^4$  細胞/ウェルの密度で播種し、24 時間前培養した。DiI 標識 LPD および LPDH を用いて作製した SFDP を培地中に溶解させ、siRNA 濃度が 75 nM となるように、前培養した A549 細胞に曝露した。4 時間後、PBS で洗浄した後、付着細胞をプレートから剥離した。この細胞サンプルを、FACS Canto II フローサイトメーター (Becton, Dickinson and Company, Franklin Lakes, NJ, USA) を使用して解析した (DiI; Ex/Em = 496/578 nm)。

## 6. A549 細胞における LPD-SFDP/LPDH-SFDP の遺伝子サイレンシング評価

A549 細胞およびヒト Bcl-2 siRNA を用いて、各 SFDP に内封する siRNA の遺伝子サイレンシング効果を評価した。A549 細胞を 96 ウェルプレートに  $1.0 \times 10^4$  細胞/ウェルの密度で播種し、24 時間前培養した。Bcl-2 siRNA またはコントロール siRNA を封入した LPD および LPDH を用いて作製した SFDP を培地中に溶解

させ、siRNA 濃度が 75 nM となるように、前培養した A549 細胞に曝露した。

SFDP で 24 時間処理した後、RNA を抽出した。Bcl-2 mRNA の発現量評価は、ヒト Bcl-2 プライマーを使用したリアルタイム PCR により行った。

・ Bcl-2 primers

Forward: 5'-GGA TTG TGG CCT TCT TTG AG -3'

Reverse: 5'-CCA AAC TGA GCA GAG TCT TC -3'

・ GAPDH primers (コントロール)

Forward: 5'-GAG TCA ACG GAT TTG GTC GT -3'

Reverse: 5'-GAC AAG CTT CCC GTT CTC AG -3'

リアルタイム PCR は、StepOnePlus リアルタイム PCR (Applied Biosystems, CA, USA) および One Step TB Green TM Prime Script TM PLUS RT-PCR Kit (Takara Bio Inc., Shiga, Japan) を使用して行った。

その他、詳細な実験条件は、本研究成果を報告した既報文献 (Fukushige et al., 2020) の通りである。

## 研 究 成 果

SEM を用いた形態観察により、LPD-SFDP および LPDH-SFDP は、ともに吸入剤に適した球形で多孔質な粒子であることが確認できた。平均粒子径はそれぞれ  $29.4 \pm 12.4$ ,  $32.3 \pm 12.7 \mu\text{m}$  であった [図 2(a)]。LPD-SFDP および LPDH-SFDP の形状に違いはなかった。

超解像顕微鏡での観察により、DiI 標識 LPD および LPDH は、SFDP に均一に分布していることが示された [図 2(b)]。

SFDP からの再分散後の LPD および LPDH の数濃度は、それぞれ  $8.0 \times 10^8 \pm 1.1 \times 10^8$  個/mL および  $6.9 \times 10^8 \pm 2.2 \times 10^8$  個/mL であった [図 3(a)]。この値から、LPD および LPDH 1 粒子あたりの siRNA 量を算出すると、それぞれ  $7.5 \times 10^2 \pm 9.4 \times 10$  および  $8.7 \times 10^2 \pm 1.3 \times 10$  であり、LPD と LPDH の間に有意差はなかった。SFDP 中 siRNA の安定保持性を評価するため、SFDP を 5% デキストロー

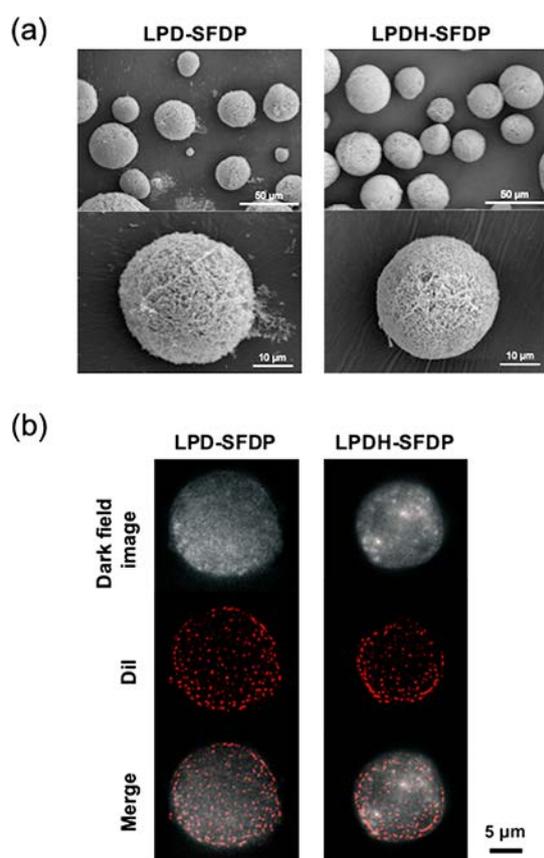


Fig. 2 Visualization of LPD- and LPDH-SFDPs. Appearance of LPD- and LPDH-SFDPs with scanning electron microscopy (SEM) (a) and distribution of LPD and LPDH in SFDPs with super-resolution microscopy (b). Reprinted with permission from Ref. (Fukushige et al., 2020). Copyright: (2020) Elsevier B.V.

ス中に再分散した後、siRNA量をアクリルアミド電気泳動により確認した。その結果、LPDHで検出されたsiRNAの量は、LPDよりも有意に少なかった。さらに、LPDおよびLPDHに封入されたsiRNAを0.5% Tritonにより放出させた後に同様な検討をしたところ、LPD-SFDPおよびLPDH-SFDPから放出されたsiRNAの量はほぼ同じであった[図3(b)]。この結果から、LPDと比較してHAを被覆したLPDHは、SFDP作製過程を経ても、内封siRNAを安定に保持できることが示された。

LPD-SFDPから再分散後のLPDの粒子径は、元のLPDと比較して高サイズ側にシフトした

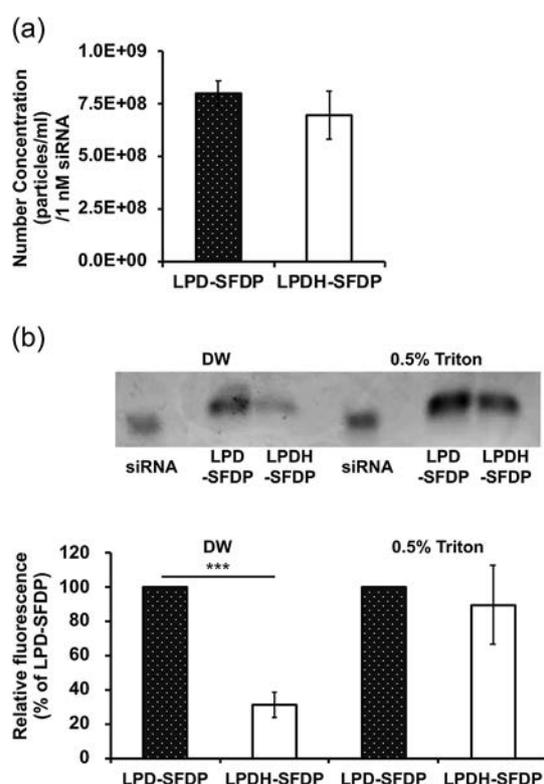


Fig. 3 Properties of LPD and LPDH after re-dispersal from SFDPs. Number concentration of LPD and LPDH after re-dispersal from SFDPs with use of a nanoparticle tracking analysis technique by dynamic light scattering (a) and amount of siRNA in LPD- and LPDH-SFDPs after re-dispersal from the SFDPs with acrylamide gel electrophoresis (b). Data represent the mean  $\pm$  standard deviation (SD) ( $n = 3$ ). \*\*\* $P < 0.001$ ; significant difference. Reprinted with permission from Ref. (Fukushige et al., 2020). Copyright: (2020) Elsevier B.V.

[表1(a)]. LPD-SFDPから再分散後のLPDの平均粒子径は $272.6 \pm 1.0$  nmであり、元のLPDと比較して2.12倍増大した。一方、LPDH-SFDPから再分散後のLPDHの粒子径は、元のLPDHと変わらなかった[表1(b)]。SFDPから再分散後のLPDHの平均粒子径は $207.8 \pm 16.7$  nmであり、元のLPDHと比較してわずか1.08倍であった。この結果からも、SFDPの製造過程において、HAが粒子保護に寄与することが示された。

アンダーセンカスケードインパクトを用いて粒子の吸入特性を調べたところ、ステージ3

Table 1 Particle size of LPD and LPDH before and after re-dispersal from SFDPs. The particle sizes of LPD (a) and LPDH (b) after re-dispersal from SFDPs are shown. Data represent the mean  $\pm$  standard deviation (SD) ( $n = 3$ ). Reprinted with permission from Ref. (Fukushige et al., 2020). Copyright: (2020) Elsevier B.V.

(a)

	Mean diameter (nm)	Percentage of mean diameter (%) (LPD as base (=100))
LPD	128.3 $\pm$ 2.3	100.0 $\pm$ 1.8
LPD after re-dispersal	272.6 $\pm$ 1.0	212.4 $\pm$ 0.8

(b)

	Mean diameter (nm)	Percentage of mean diameter (%) (LPDH as base (=100))
LPDH	191.9 $\pm$ 8.7	100.0 $\pm$ 4.6
LPDH after re-dispersal	207.8 $\pm$ 16.7	108.3 $\pm$ 8.7

から7に捕集された LPD-SFDP および LPDH-SFDP の割合 (FPF) は、それぞれ  $34.7 \pm 3.0\%$  および  $39.2 \pm 5.4\%$  であった [図 4]. LPD-SFDP と LPDH-SFDP の間に有意差はなかった.

HUVEC における各 SFDP の細胞毒性試験において、LPD-SFDP に曝露された HUVEC の未処理細胞との比較生存率は  $39.9\%$  であり、LPDH-SFDP では  $79.7\%$  であった [図 5(a)]. LPDH-SFDP に曝露された HUVEC は、LPD-SFDP 群と比較して有意に高い生存率を示した.

この検討に使用した細胞の形態を観察したところ、LPD-SFDP を曝露した HUVEC の損傷は著しく、ほとんどの細胞が伸長または丸みを帯びていた [図 5(b)]. 一方、LPDH-SFDP を曝露した HUVEC は、未処理の細胞とほぼ同じ形状であった [図 5(b)].

SFDP から再分散後の LPD と LPDH のゼータ電位は、それぞれ  $31.7 \pm 1.5$  mV と  $-13.1 \pm 4.5$  mV であった.

この細胞毒性試験の結果は、LPD と LPDH の細胞毒性を比較した検討 (Fukushige et al., 2017) と同様の結果であり、LPDH-SFDP の安全性が示された.

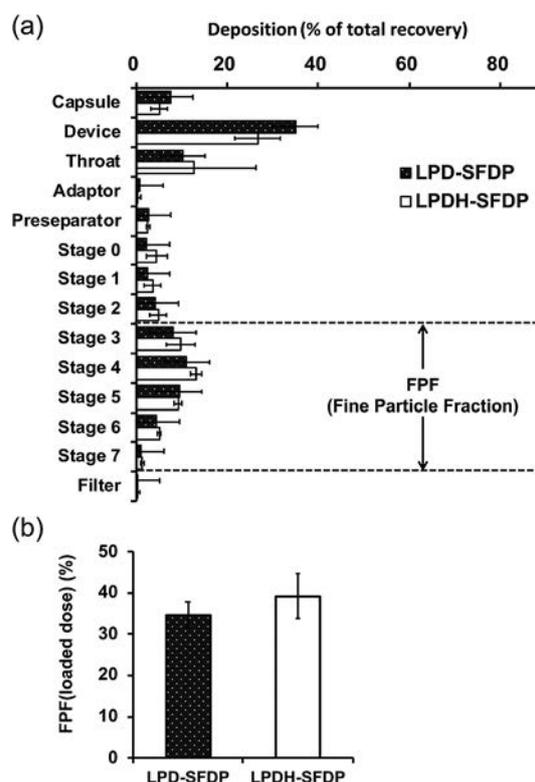


Fig. 4 In vitro Pulmonary inhalation properties of LPD- and LPDH-SFDPs as assayed using an Andersen cascade impactor. Deposition pattern of LPD-SFDPs and LPDH-SFDPs (a) and fine particle fraction (FPF) showing the percentage of samples collected from stages 3 to 7 (b). Data represent the mean  $\pm$  standard deviation (SD) ( $n = 3$ ). Reprinted with permission from Ref. (Fukushige et al., 2020). Copyright: (2020) Elsevier B.V.

蛍光強度分析により、各 SFDP を A549 細胞に曝露した場合、DiI 標識 LPD、LPDH とともに、細胞内への取り込みがみられた。LPDH の細胞取り込み量は、LPD よりも有意に高かった [図 6(a)].

リアルタイム RT-PCR 解析により、Bcl-2 siRNA を含有する LPDH-SFDP を曝露した A549 細胞において、Bcl-2 の mRNA 発現が大幅に低下することがわかった [図 6(b)]. 対照的に、Bcl-2 siRNA 含有 LPD-SFDP を曝露しても、Bcl-2 mRNA 量の低下はみられなかった [図 6(b)]. これらの結果から、LPDH-SFDP は、siRNA 送達キャリアとして機能することが示された.

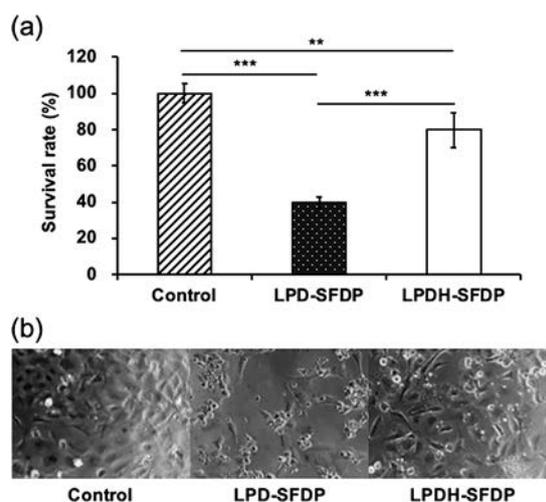


Fig. 5 Cytotoxicity of LPD- and LPDH-SFDPs. Survival rate (a) and shape of HUVECs exposed to LPD- and LPDH-SFDPs (b). Data represent the mean  $\pm$  standard deviation (SD) ( $n = 5$ ).  $^{**}P < 0.01$ ,  $^{***}P < 0.001$ ; significant difference. Reprinted with permission from Ref. (Fukushige et al., 2020). Copyright: (2020) Elsevier B.V.

肺吸入を目的とした SFDP の開発において、LPDH が LPD よりも有用であることが示された。HA 被覆を施すことで、SFDP に含有させる前と同様に、カチオン性キャリアがもつ毒性を軽減できた。加えて、肺への吸入特性を維持しつつ、SFDP を作製する過程での siRNA の分解を防ぐことができ、高い遺伝子抑制効果を発揮できた。今回 LPD に注目して検討を行ったが、薬物キャリア粒子への HA コーティングは、他の nanoparticles-in-microparticles system への応用も期待できる。

現在、COPD モデルマウスを用いた薬効評価も行っている。

### 参考文献

- Bi R., Shao W., Wang Q., Zhang N., Spray-freeze-dried dry powder inhalation of insulin-loaded liposomes for enhanced pulmonary delivery, *Journal of Drug Targeting*, 16 (2008) 639–648.  
<https://doi.org/10.1080/10611860802201134>
- Fukushige K., Tagami T., Ozeki T., The offset effect of a hyaluronic acid coating to cationic carriers containing siRNA: alleviated cytotoxicity and retained gene si-

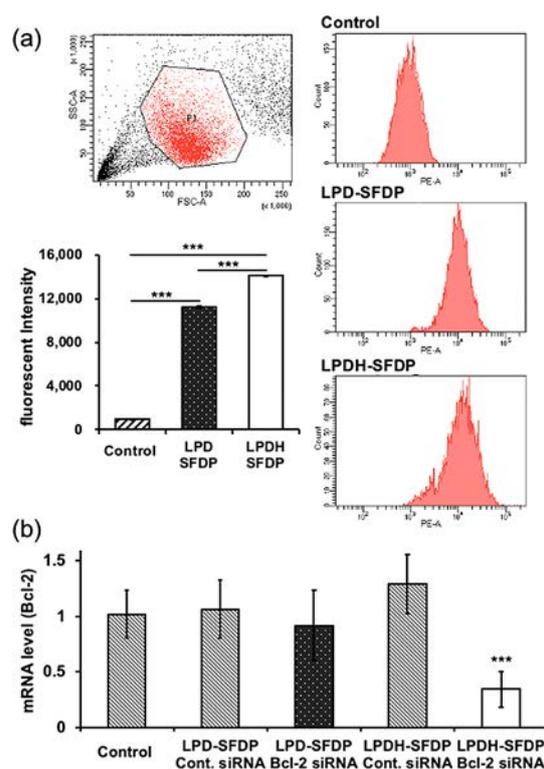


Fig. 6 Gene silencing with siRNA-containing LPD- and LPDH-SFDPs. Cellular uptake of DiI-labeled LPD- and LPDH-SFDPs in A549 cells evaluated by flow cytometry (a). Data represent the mean  $\pm$  standard deviation (SD) ( $n = 3$ ).  $^{***}P < 0.001$ ; significant difference. (b) Bcl-2 mRNA level after treatment with LPD- and LPDH-SFDPs containing Bcl-2-targeting siRNA or negative control siRNA (b). Data represent the mean  $\pm$  SD ( $n = 9$ ).  $^{***}P < 0.001$ ; significant difference vs untreated group. Reprinted with permission from Ref. (Fukushige et al., 2020). Copyright: (2020) Elsevier B.V.

lencing in vitro, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 39 (2017) 435–441.

<https://doi.org/10.1016/j.jddst.2017.03.024>

- Fukushige K., Tagami T., Naito M., Goto E., Hirai S., Hatayama N., Yokota H., Yasui T., Baba Y., Ozeki T., Developing spray-freeze-dried particles containing a hyaluronic acid-coated liposome–protamine–DNA complex for pulmonary inhalation, *International Journal of Pharmaceutics*, 583 (2020) 119338.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119338>

- Li H., Dong W.-F., Zhou J.-Y., Xu X.-M., Li F.-Q., Triggering effect of N-acetylglucosamine on retarded drug release from a lectin-anchored chitosan nanoparticles-in-micro-particles system, *International Journal of Pharmaceutics*, 449 (2013) 37-43.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2013.04.008>
- Price D.N., Kunda N.K., Muttill P., Challenges associated with the pulmonary delivery of therapeutic dry powders for preclinical testing, *KONA Powder and Particle Journal*, 36 (2019) 129-144.  
<https://doi.org/10.14356/kona.2019008>
- Taki M., Tagami T., Fukushige K., Ozeki T., Fabrication of nanocomposite particles using a two-solution mixing-type spray nozzle for use in an inhaled curcumin formulation, *International Journal of Pharmaceutics*, 511 (2016) 104-110.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.06.134>
- Telko M.J., Hickey A.J., Dry powder inhaler formulation, *Respiratory Care*, 50 (2005) 1209-1227.  
<http://rc.rcjournal.com/content/50/9/1209/tab-pdf>
- Wang Y., Kho K., Cheow W.S., Hadinoto K., A comparison between spray drying and spray freeze drying for dry powder inhaler formulation of drug-loaded lipid-polymer hybrid nanoparticles, *International Journal of Pharmaceutics*, 424 (2012) 98-106.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2011.12.045>
- Wanning S., Süverkrüp R., Lamprecht A., Pharmaceutical spray freeze drying, *International Journal of Pharmaceutics*, 488 (2015) 136-153.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.04.053>

## 外部発表成果

### 論文発表

1. Fukushige K., Tagami T., Naito M., Goto E., Hirai S., Hatayama N., Yokota H., Yasui T., Baba Y., Ozeki T., Developing spray-freeze-dried particles containing a hyaluronic acid-coated liposome-protamine-DNA complex for pulmonary inhalation, *International Journal of Pharmaceutics*, 583 (2020) 119338.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119338>

### 口頭・ポスター発表

1. 福重 香, 田上 辰秋, 平井 宗一, 畑山 直之, 横田 紘季, 内藤 宗和, 中野 隆, 尾関 哲也, “肺胞まで到達する siRNA 粉末吸入剤の開発—核酸内封カチオン性脂質ナノ粒子にヒアルロン酸被覆を施した送達キャリアを用いた方法—”, 日本解剖学会総会・全国学術集会講演プログラム・抄録集 123rd, 160 (2018).  
<http://jglobal.jst.go.jp/public/201802241402906438>



18111

マルチマテリアル接合を目指した微粒子構造体の創製  
Fabrication of Polymer Particle Adhesives for Multi-material  
Joining

研究代表者 Research leader: 藤本 啓二 Keiji FUJIMOTO

慶應義塾大学大学院理工学研究科 教授

Graduate School of Engineering, Keio University, Professor

E-mail: fujimoto@aplc.keio.ac.jp

## 抄 録

人工臓器や組織工学などバイオマテリアルの分野において生き物と人工物をつなぐためのマルチマテリアル技術が求められている。本研究では、ナノからマイクロスケールの範囲における形状追従性を有するポリマー構造体の創製を目指した。その際、われわれの基盤技術であるポリマー微粒子を活用したマテリアルデザインを行った。すなわち、ポリマー微粒子とポリマー鎖からなる3次元ゲル微粒子構造体を構築し、その粘着性について検討を行った。異なる二つの方法で構造体を組み上げて、表面観察とせん断粘着評価を行った結果、ゲル膜とゲル微粒子の柔軟性に加えて、微粒子構造体の変形によって、ナノからマイクロメートルオーダーの形状追従性が期待でき、厚みと内部組織を調節することによって付着性を付与することが可能であった。

## ABSTRACT

There are plenty of adhesive supra-structures in nature. For instance, geckos have a number of submicron-sized fibers on their feet, which allow it to stick and adhere strongly along the contour of the surface. This structure makes it possible for geckos to show strong adhesiveness to various surfaces. Inspired by such adhesion mechanism derived from micro- and nano-structures, I aimed to create a multi-layered gel membrane possessing surface adhesiveness and followability. The layer-by-layer deposition of gel particles via a polymer complex was carried out onto the gel base to create 3D gel structures. By tuning the type and the number of the layer-by-layer deposition, I could modulate elasticity and surface followability of the gel membrane to improve its adhesiveness.

## 研究背景と目的

近年、異なる材料を自在に組合せて、材料特性を最大限活かそうとする「マルチマテリアル」

という材料設計が盛んになっている。以前から航空機では進められていたが、自動車においては、環境対策および燃費向上の観点から、車体の軽量化を目標にマルチマテリアル化が進めら



れている。金属とプラスチックを接合させること以外に、人工臓器や組織工学などバイオマテリアルの分野において生き物と人工物をつなぐためのマルチマテリアル技術が求められている。生体組織のようなソフトマテリアルへの接着において、人工物にも柔らかさ（粘弾性）が必要になると考えられている。加えて、接着には、被着体との間の分子間力や、アンカー効果、形状追従性などが必要と考えられている。最近、生体組織に類似したヒドロゲルにシリカなどのナノ粒子を塗布することによって、ヒドロゲル同士を接着できることが報告された (Rose S. et al., 2014)。ここでは、ナノ粒子はゲルに埋没してゲルを構成する多数のポリマー鎖と分子間力で結合し、ゲル界面を結び付ける役割を果たしている。これは、柔らかい異種の物質を接合するためには、それぞれの表面を密着させた（表面追従性）上で、その界面に結合力を集積させることが有効であることを示唆している。結合力の重要性については、ヤモリの例をあげることができる。ヤモリは足の裏に生えている無数の細かいヘラ状構造体によって屋根などに引っ付く。構造体の先端に密集している毛が人工物の微細な凹凸に入り込んで、多点で分子間力を及ぼすことによって、結合力が生じる (Autumn K. et al., 2000)。さらに、結合力については、ムール貝の足糸の接着タンパク質がよく研究されている。これによって貝は水中で岩肌に強固に接着できるだけでなく、ガラス、高分子、金属など様々な材料にも接着することができる (Lee H. et al., 2007)。これらの接着はカテコール基を介したものであり、配位結合、水素結合、疎水性相互作用などによって親・疎水性を問わず様々な基板に結合することができる。これは、異種材料間での結合力を考える際に、有機化合物からアプローチすることが有効であることを示唆している。

また、異種材料の接合面では線膨張係数の違いから生じる局所的な応力を緩和する構造が求められる。これには異種材料のそれぞれの線膨張係数を近づけるというアプローチ以外に、先

述したように、適度な粘弾性を有する材料によって応力を緩和するアプローチが考えられる。しかし、強度が低下してしまうため、簡単に構造破壊に至ってしまう。そこで、複合化によって内部構造の補強をすることが考えられる。例えば、接着剤では接着力の均一化や構造安定化のために、硬質粒子や樹脂を含有させることが行われている。

以上のことを踏まえて、本研究では、ナノからマイクロスケールの範囲における形状追従性を有するポリマー構造体の創製を目指した。その際、われわれの基盤技術であるポリマー微粒子を活用したマテリアルデザインを行った。すなわち、ポリマー微粒子とポリマー鎖からなる3次元ゲル表層の構築を試み、その粘着性について検討を行うこととした。

## 研究 方 法

まず、構成要素のひとつであるポリマー微粒子として、柔軟なゲル微粒子を選択した。ゲル素材としては、生体適合性を有しており、ソフトコンタクトレンズの素材として使用されている poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) を選択した。合成は、ポリビニルピロリドン (PVP) あるいはポリアクリル酸 (PAAc) を分散安定剤として、HEMA モノマー水溶液の分散重合によってゲル微粒子を作製した。PVP で覆われた PHEMA ゲル微粒子 ( $P_{PVP}$ ) の乾燥粒径は 804 nm、 $\zeta$  電位は -29 mV であり、PAAc で覆われた PHEMA ゲル微粒子 ( $P_{PAAc}$ ) の乾燥粒径は 960 nm、 $\zeta$  電位は -55 mV であった。なお、乾燥粒径は透過型電子顕微鏡 (JSM-5200, 日本電子製) から算出し、 $\zeta$  電位は Zetasizer Nano ZSP (Malvern 製) で測定した。PVP と PAAc はともに生体適合性を示し、PVP はコンタクトレンズの素材に、PAAc は DDS や皮膚パッチなどにおいて接着素材として用いられている。また、PVP と PAAc は水素結合によって結合することが知られている。次に、ゲル微粒子を設置する基板の作製を行うため、HEMA

に架橋剤 ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) を加え、光重合によって PHEMA ゲル膜 (Gel) を作製した。埋没ゲル膜を作製するために、 $P_{PVP}$  分散液に Gel を浸漬させて  $P_{PVP}$  の埋没を行った。得られた埋没ゲル薄膜 ( $Gel/P_{PVP}$ ) を原子間力顕微鏡 (AFM5000II, 日立ハイテクサイエンス製) と走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, S-4700, 日立製作所製) によって観察し、微粒子の埋没率と埋没密度を評価した。

次に、この  $Gel/P_{PVP}$  を基点として、次の二つの方法で3次元ゲル微粒子構造体の構築を行った。

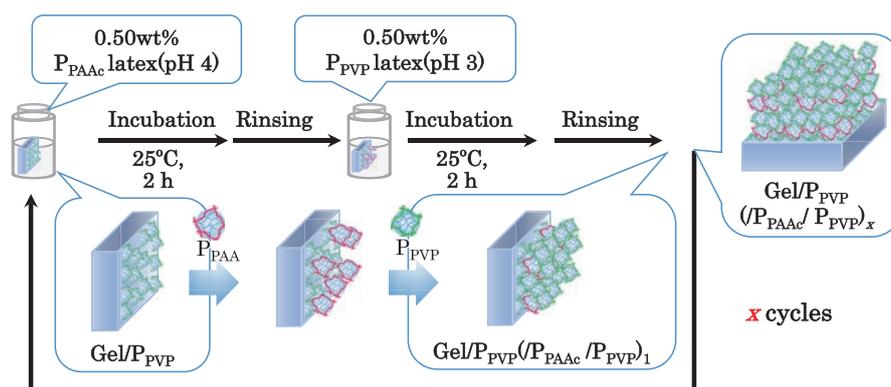
### 1. Method 1: 微粒子と微粒子の交互積層

$Gel/P_{PVP}$  を  $P_{PAAc}$  分散液 (pH 4) に浸漬させて積層化を試みた。この際、 $Gel/P_{PVP}$  に埋没し

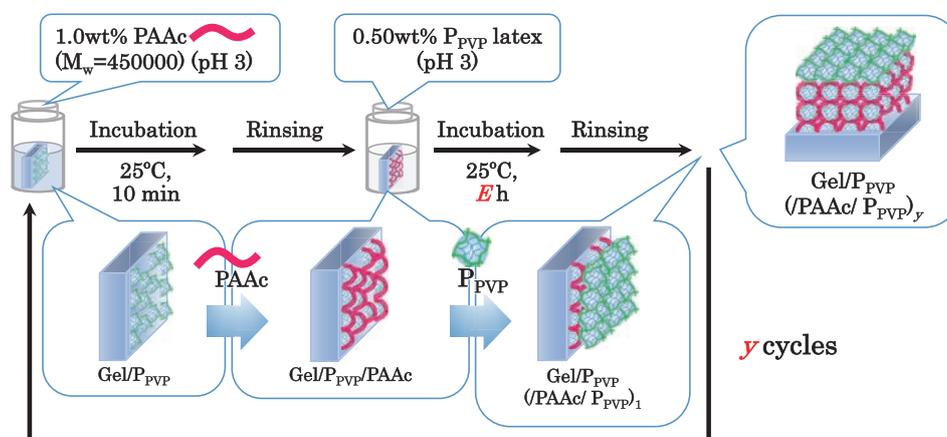
た  $P_{PVP}$  の被覆密度、 $P_{PAAc}$  の濃度、pH、インキュベーション時間を変化させて、 $P_{PAAc}$  被覆密度の調節を行い、1回積層膜 ( $Gel/P_{PVP}/P_{PAAc}$ ) を構築した。さらに  $P_{PVP}$  と  $P_{PAAc}$  の交互積層化を30回まで繰り返し、微粒子構造体を得た (Scheme 1)。

### 2. Method 2: ポリマーと微粒子の交互積層

$Gel/P_{PVP}$  を PAAc 鎖の水溶液に浸漬させて PAAc 鎖の積層化を試みた ( $Gel/P_{PVP}/P_{PAAc}$ )。この際、PAAc の濃度、浸漬時間で積層化を調節した。次に、この膜を 0.5 wt% の  $P_{PVP}$  分散液に2時間浸漬させて微粒子の積層化を行った ( $Gel/P_{PVP}/P_{PAAc}/P_{PVP}$ )。このように微粒子とポリマーの交互積層化を30回まで繰り返し、微粒子構造体を構築した (Scheme 2)。



Scheme 1 Layer-by-layer deposition of  $P_{PAAc}$  and  $P_{PVP}$  (Method 1).



Scheme 2 Layer-by-layer deposition of PAAc and  $P_{PVP}$  (Method 2).

これら微粒子構造体を湿潤 (wet) 状態で被着体 (ステンレス, 皮膚) に圧着した。また, ガラス, すりガラス, ポリスチレンおよびポリテトラフルオロエチレンの場合には 100 g の荷重を負荷して圧着を行い, 180°せん断粘着試験 (デジタルフォースゲージ ZTS-20N, イマダ製) を行った。

## 研究成果

架橋度の異なる Gel に対する  $P_{PVP}$  の埋没率を図 1 に示す。縦軸には Gel に埋没した  $P_{PVP}$  の高さを AFM で測定し, もとの高さで割って埋没率を算出した。ここで 100% とは微粒子が完全に埋没したことを表している。F-0 から架橋度が高くなるにつれて微粒子の埋没率が低下している。今回は埋没率が約 50% である F-15 を Gel 基材として用いることとした。また, インキュベーション時間を一定として  $P_{PVP}$  分散液の濃度を変化させることによって  $P_{PVP}$  の被覆密度を調節できることがわかった。粒子分散液の濃度は 0.5 wt% で充分であると判断し, 以降の実験では 0.5 wt% と定めた。

このような微粒子の埋没挙動は接合にとって重要な知見であり, 今後の展開が期待できる。なお, 同じゲル微粒子でも  $P_{PAAc}$  は Gel には埋没しない。

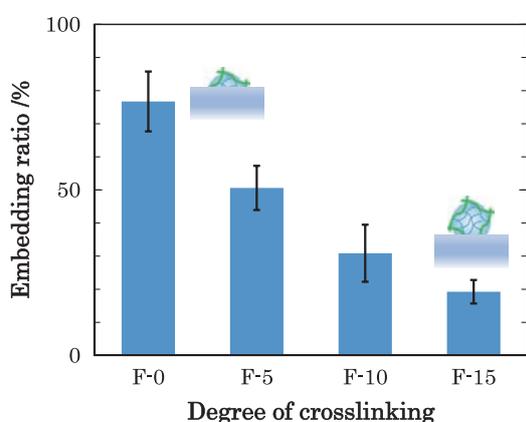


Fig. 1 Embedding of gel particles into gel membranes with different degrees of crosslinking.

### 1. Method 1

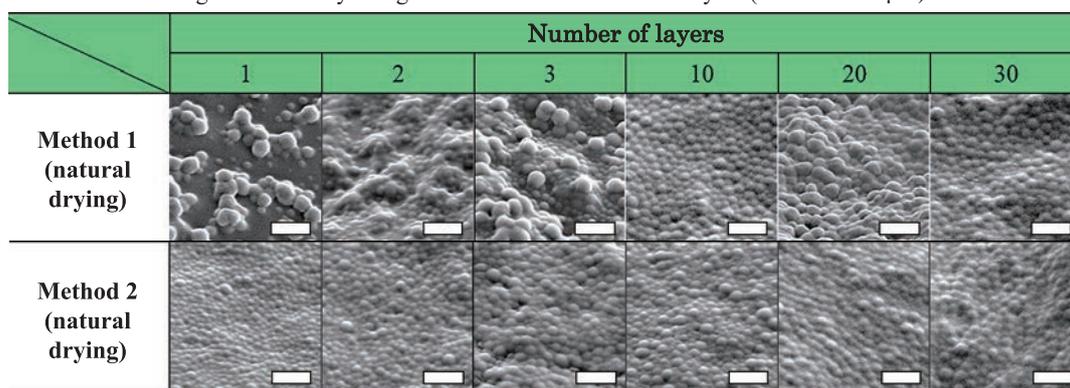
Gel/ $P_{PVP}$  に  $P_{PAAc}$  の積層化を試みたところ, pH 10.0 では積層は確認されなかった。これは, PVP と PAAc のポリイオンコンプレックスが形成されなかったためである。pH 6.0 にすると, ポリイオンコンプレックスが形成され始め, 積層が観察されるようになった。さらに低 pH にすると積層密度の増大が見られた。pH 4.0 よりも低いと凝集が見られたため, 以降では pH 4.0 にて積層を行うこととした。また, インキュベーションについては 2 時間まで  $P_{PAAc}$  の表面被覆密度の上昇が見られた。続いて,  $P_{PVP}$  の積層化を行ったところ, 2 時間後には表面が完全に覆われている様子が観察された。そこで以降はインキュベーションを 2 時間とすることとした。この条件で,  $P_{PAAc}$  と  $P_{PVP}$  の積層を  $x$  回繰り返して,  $Gel/P_{PVP}/(P_{PAAc}/P_{PVP})_x$  を構築した (Scheme 1)。最初のうちは微粒子同士の積層であるため, 凹凸のある表面形態が見られたが, 10 回以上積層して SEM 観察を行うと, 隆起はあるものの平滑な表面形態を呈していることがわかった (表 1)。

### 2. Method 2

この方法では Gel/ $P_{PVP}$  に対してゲル微粒子の  $P_{PAAc}$  ではなく, ポリマー鎖である PAAc を積層し, 続けて  $P_{PVP}$  の積層を行う。条件検討を行い, 分散液は 0.5 wt%, インキュベーションは 2 時間に絞り込んだ。この条件で, PAAc と  $P_{PVP}$  の積層を  $y$  回繰り返して,  $Gel/P_{PVP}/(P_{PAAc}/P_{PVP})_y$  を構築した (Scheme 2)。表面の SEM 観察から, 1 回目から  $P_{PVP}$  が密に積層している様子が観察された (表 1)。これは Method 1 のように微粒子同士の付着による積層化とは異なり, 粒子間にポリマー鎖が存在していることによると考えている。

### 3. 微粒子構造体の付着性評価

Method 1 と 2 とともに, 積層回数が少ない段階ではいずれの被着体に対しても付着しなかつ

Table 1 SEM images of multi-layered gel membranes with different layers (scale bar = 2  $\mu\text{m}$ ).

た。積層数を増やしていくと、皮膚（指）で軽く触れても付着するようになった。30回積層すると、いずれの被着体に対しても付着するようになった。微粒子構造体の厚みが増加することで、変形による形状追従性が向上し、被着体の表面に密着できるようになったと考えている。特に、ステンレスに関しては、Method 1では30回積層で付着性を示すようになったが、Method 2では5回積層以上で付着性を示すようになった。積層方法による組織構造の違いが密着性に違いを与えたことによると考えている。

付着させた試料を乾燥すると、ガラス以外は剥離してしまった。乾燥によって硬化し、表面追従性が損なわれた可能性が考えられる。ガラスでは、微粒子構造体の最表面に存在するPVPとの親和性が高いため、乾燥を経ても付着状態が維持されたと考えられる。さらに、この試料を再びwet状態にすると、Method 1では界面破壊が起こったが、Method 2では付着状態が保たれていた。おそらく、PVPとガラスとの親和性に加えて、ゲル微粒子の充填構造の違いが起因していると考えている。内部構造などさらなる検討を行う予定である。

また、Method 2では10回積層すると、すりガラスに対しても付着するようになった。興味

深いことに30回積層すると付着力が低下してしまった。これは、凹凸のスケールに合わせた形状追従性が必要であることを示唆している。

一方、基材をGelからPSに変更して積層を試みた。この場合、PS基材に対してゲル微粒子は埋没しない。得られた微粒子構造体についてせん断粘着試験を行ったところ、PS基材とゲル微粒子の間で界面破壊が起こった。これより界面破壊を抑制するためには、微粒子の埋没処理が有効であることがわかった。

以上のように、3次元微粒子構造体には、ゲル膜とゲル微粒子の柔軟性に加えて、微粒子構造体由来の可動性によって、ナノからマイクロメートルオーダーの形状追従性が発現し、種々の基板に対して付着性を示すことがわかった。

## 参考文献

- Autumn K., Liang Y.A., Hsieh S.T., Zesch W., Chan W.P., Kenny T.W., Fearing R., Full R.J., Adhesive force of a single gecko foot-hair, *Nature*, 405 (2000) 681-685.  
<https://doi.org/10.1038/35015073>
- Lee H., Lee B.P., Messersmith P.B., A reversible wet/dry adhesive inspired by mussels and geckos, *Nature*, 448 (2007) 338-341. <https://doi.org/10.1038/nature05968>
- Rose S., PrevotEAU A., Elzière P., Hourdet D., Marcellan A., Leibler L., Nanoparticle solutions as adhesives for gels and biological tissues, *Nature*, 505 (2014) 382-385.  
<https://doi.org/10.1038/nature12806>

## 外部発表成果

### 論文発表

1. Fukui Y., Yamamoto K., Yamamoto T., Fujimoto K., Tuning of particle indentation by surface modification of polymer particles and substrates, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 588 (2020) 124380.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124380>

### 口頭・ポスター発表

1. 渡邊 龍海, 福井 有香, 藤本 啓二, “ゲル微粒子を用いた粘着性コロイド構造体の作製”, 第28回ポリマー材料フォーラム, ウィンクあいち (Nagoya, Nov. 21-22, 2019),

(ポスター).

2. 吉住 彩里, 福井 有香, 藤本 啓二, “カテコール含有中空ゲル微粒子からなるコロイドゲル構造体の創製と機能化”, 第28回ポリマー材料フォーラム, ウィンクあいち (Nagoya, Nov. 21-22, 2019), (ポスター).
3. 藤井 祐介, 福井 有香, 藤本 啓二, “微粒子の埋没による高分子表面の微細加工と機能化”, 第28回ポリマー材料フォーラム, ウィンクあいち (Nagoya, Nov. 21-22, 2019), (ポスター).
4. 深澤 里羅, 福井 有香, 藤本 啓二, “グラフト鎖を有する微粒子を用いたコロイドゲルの構築と構造色の調節”, 第28回ポリマー材料フォーラム, ウィンクあいち (Nagoya, Nov. 21-22, 2019), (ポスター).



18112

## PLGA ナノ粒子の精密制御と DDS への応用

Production of PLGA Nanoparticles and Its Application to Drug  
Delivery Systems

研究代表者 Research leader: 真栄城 正寿 Masatoshi MAEKI

北海道大学大学院工学研究院 助教

Faculty of Engineering, Hokkaido University, Assistant Professor

E-mail: m.maeki@eng.hokudai.ac.jp

## 抄 録

本研究では、我々が脂質ナノ粒子の粒径の精密制御を目的として開発したマイクロ流体デバイスである「iLiNP<sup>®</sup> デバイス」を用いて、Poly lactic-co-glycolic acid (PLGA) ナノ粒子の粒径の精密制御に取り組んだ。iLiNP デバイスを用いることで、原料溶液の流量依存的に約 30 ~ 120 nm の範囲で PLGA ナノ粒子の粒径を制御することが可能であった。また、ナノ粒子の血中滞留性を向上させるために不可欠な PEG 化 PLGA を用いたナノ粒子や抗がん剤であるパクリタキセル (PTX) を搭載した PLGA ナノ粒子作製への応用を検証した。その結果、作製した PLGA ナノ粒子の粒径や PTX の搭載率が、細胞やマウスでの粒子活性の評価試験に使用できる性能であることを示した。

## ABSTRACT

In this study, we demonstrated the precise size control of Poly lactic-co-glycolic acid (PLGA) nanoparticles using our microfluidic device named iLiNP<sup>®</sup>. The size of PLGA nanoparticles was able to control ranged from 30 to 120 nm by the flow conditions using the iLiNP device. The iLiNP device was also applied to produce the PEG-PLGA nanoparticles and paclitaxel (PTX)-loaded PLGA nanoparticles. We confirmed the physical properties including average-size, size distribution, and encapsulation efficiency of PTX were enough to evaluate for in vivo and in vitro assays.

## 研究背景と目的

近年、粒径が 100 nm 以下に制御されたナノ粒子製剤が注目されている。2020 年に世界的に大流行している新型コロナウイルス (SARS-CoV-2) のワクチン開発においても、mRNA を搭載した脂質ナノ粒子が米国において緊急使用

許可された (Krammer F., 2020)。その他にも、2018 年には世界初の siRNA 医薬品として Onpatro (米国 Alnylam 社) が承認された。Onpatro は、siRNA を脂質ナノ粒子に搭載した製剤であり、世界初の RNA 干渉治療薬である。核酸医薬は、抗体医薬よりも、安価で特異的な治療が可能になることから、次世代医薬品とし



て世界中で研究開発が進んでいる。

一方で、ポリマーを材料とした薬剤・核酸送達技術の開発も進んでいる (Kim B.S. et al., 2019). Poly lactic-co-glycolic acid (PLGA) は、生分解性のポリマーであり、薬物送達システム (Drug Delivery System: DDS) への応用が進んでいる。PLGA ナノ粒子は、生体内で加水分解されることで、乳酸とグリコール酸を経て、最終的には水と炭酸ガスに分解される。また、PLGA は疎水性であるため、Polyethylene glycol (PEG) を共重合した PEG-PLGA ナノ粒子によって、血中滞留性を改善することができる。

脂質ナノ粒子や PLGA ナノ粒子などのポリマーミセルを用いた DDS において、粒径の制御は体内動態や薬効を制御するために重要な技術である。粒径の調整方法として、超音波処理やエクストルーダー処理が用いられている。単純水和法や有機溶媒注入法などで粒子を作製後に、これらのサイズ調整が行われており、粒径を制御した DDS ナノ粒子作製には多段階のプロセスが必要であった。近年、数百  $\mu\text{m}$  の流路幅を有するマイクロ流体デバイスを用いた脂質ナノ粒子作製法が注目されている (Maeki M. et al., 2018)。前述した Onpattro は、マイクロ流体デバイス (商品名: NanoAssemblr) を用いて作製されている。NanoAssemblr<sup>®</sup> は、カオティックミキサーと呼ばれるマイクロミキサー構造が流路内に構築されている。一方で、我々は独自に開発したマイクロ流路である iLiNP<sup>®</sup> (アイリンプ) デバイスを用いた脂質ナノ粒子の粒径精密制御技術を開発した (Kimura N. et al., 2018)。これまでに、iLiNP デバイスを用いて、粒径を精密に制御した siRNA, mRNA, CRISPR-Cas9 などを搭載した脂質ナノ粒子の作製に成功している (Suzuki Y. et al., 2021; Hashiba A. et al., 2020)。そこで本研究では、iLiNP デバイスを用いて PLGA ナノ粒子の粒径の精密制御に取り組み、DDS 用ポリマーミセル作製への応用可能性を検証した。

## 研究方法

### 1. PLGA 溶液の調製

PLGA ナノ粒子の作製には、分子量が 24000 ~ 38000 の PLGA, および, PEG-PLGA ( $Mn_{\text{PEG}} = 2000, Mn_{\text{PLGA}} = 11500$ ) を用いた。溶媒にはアセトニトリルを用い、5 mg/mL PLGA, および, PEG-PLGA 溶液を調製した。

### 2. マイクロ流体デバイスの作製

iLiNP デバイスは、流路構造を転写したシリコンゴム (ポリジメチルシロキサン) をガラス基板に接合することで作製した。原料溶液を流路に導入するために、2 箇所の溶液導入口、および、出口に PEEK チューブを接続し、デバイスとした (図 1)。

### 3. PLGA 粒子の作製と抗がん剤の封入

iLiNP デバイスの 2 箇所の溶液導入口から、PLGA/アセトニトリル溶液、および、超純水を導入し、流路中で生成した PLGA ナノ粒子懸濁液を出口から回収した。原料溶液の総流量、および、流量比 (超純水: PLGA 溶液) を変えて、粒子を作製した。回収した PLGA ナノ粒子懸濁液は、4°C で一晩、外液を超純水として透析し、溶媒を除去した。透析後、動的光散乱法によって、PLGA ナノ粒子の粒径を測定した。

DDS 用 PLGA ナノ粒子作製の検証実験として、抗がん剤であるパクリタキセル (PTX) の封入を試みた。所定の量の PTX を PLGA とともにアセトニトリルに溶解した PLGA/PTX/アセトニトリル溶液を用いた。また、水相には超

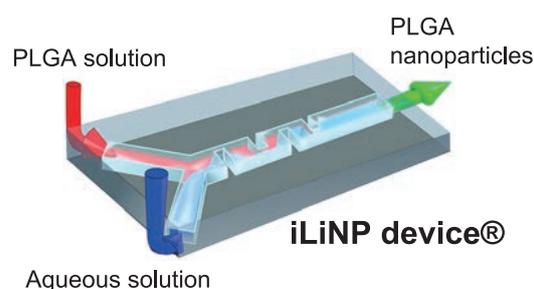


Fig. 1 Schematic illustration of the iLiNP device.

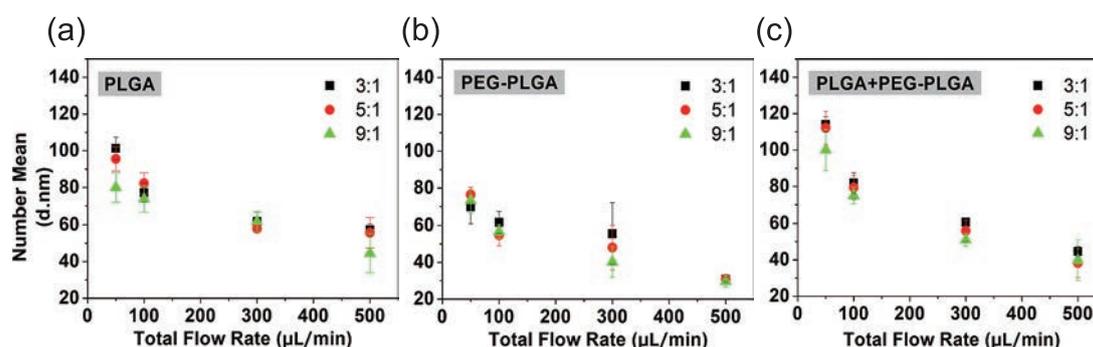


Fig. 2 Relationship between the three-types of PLGA nanoparticles and the flow conditions.  
 (a) PLGA nanoparticles, (b) PEG-PLGA nanoparticles, (c) PLGA and PEG-PLGA blend nanoparticles.

純水を用いた。その他の粒子作製、測定は、PTXを搭載していないPLGA粒子と同様に行った。PLGAナノ粒子へのPTXの搭載量は、HPLCを用いて定量した。

## 研究成果

### 1. PLGA ナノ粒子の粒子形成挙動

本研究に用いた iLiNP デバイスの概略を図 1 に示す。脂質ナノ粒子やポリマーミセルは、脂質やポリマーの溶媒である有機溶媒がマイクロ流路中で緩衝液などの水溶液によって希釈されることで形成する。脂質ナノ粒子の場合には、溶媒の希釈速度によって粒径が変化し、希釈速度が速いほど粒径が小さくなる。また、iLiNP デバイスは、高流量、および、高流量比条件ほど溶媒の希釈速度が速く、粒径が小さくなることが分かっている。そこで、流量条件を変えて PLGA ナノ粒子を作製し、脂質ナノ粒子系と同様のナノ粒子形成挙動になるのかを検証した。図 2(a) に iLiNP デバイスで作製した PLGA ナノ粒子の粒径と流量条件の関係を示す。脂質ナノ粒子の場合と同様に、総流量依存的に PLGA ナノ粒子の粒径が小さくなった。生成した PLGA ナノ粒子の粒径は、約 40 nm ~ 100 nm の範囲で制御可能であった。一方で、原料溶液の流量比（超純水：PLGA 溶液）は、粒径に大きく影響しないことが明らかとなった。図 3 に総流量 500 μL/min の条件で作製した PLGA ナ

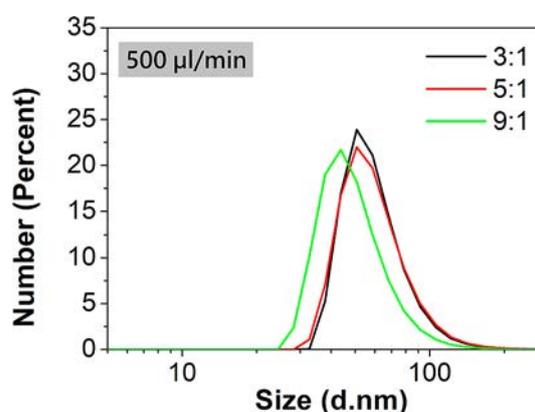


Fig. 3 Size distribution of the PLGA nanoparticle.

ノ粒子の粒径分布を示す。生成した PLGA ナノ粒子は単分散であり、粒径分布は極めて狭いことが確認された。

図 2(b), (c) に PEG-PLGA ナノ粒子、および、PLGA と PEG-PLGA の混合系での平均粒径と流量条件の関係を示す。どちらの系でも PLGA 系と同様に、流量依存的に粒径を制御することができた。PEG-PLGA ナノ粒子の場合には、PLGA ナノ粒子よりも生成する粒径が小さくなり、約 30 nm ~ 80 nm の粒子が作製可能であった。一方で、PLGA と PEG-PLGA の混合系（混合比 1 : 1）では、それぞれ単独系よりも粒径が大きくなることが分かった。これらの結果から、iLiNP デバイスを用いることで、PLGA ナノ粒子の粒径を流量依存的に精密に制御できることが明らかになった。また、DDS への応用に向けて、PEG-PLGA との混合系においても精密な粒径制御が可能であることを確認できた。

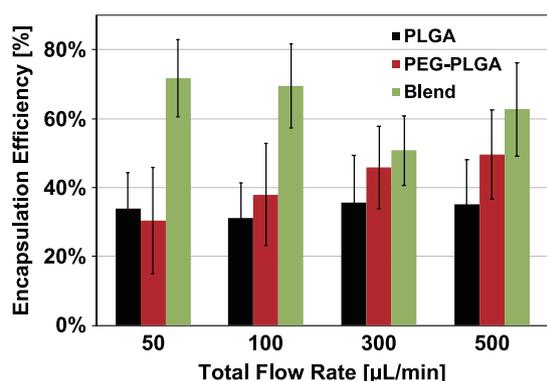


Fig. 4 Encapsulation efficiency of PTX in PLGA nanoparticles.

## 2. PTX 搭載 PLGA ナノ粒子の作製

iLiNP デバイスで作製した PLGA ナノ粒子の DDS への応用可能性を検証するために、抗がん剤である PTX を搭載したナノ粒子作製を行った。PTX は比較的疎水性が高い分子であり、疎水性コアを有する PLGA ナノ粒子への搭載が期待できる。そこで、5 mg/mL PLGA, 0.5 mg/mL PTX となるようにアセトニトリルを用いて、PLGA-PTX 溶液を調製した。PLGA の組成は、PLGA, PEG-PLGA, PLGA と PEG-PLGA の混合系 (Blend) の 3 種類を用いた。また、原料溶液の流量比は 3 に固定して粒子を作製した。動的光散乱法での測定の結果、平均粒径は PTX 非搭載のナノ粒子とほぼ同じであった。図 4 にそれぞれの PLGA ナノ粒子への PTX の搭載率を示す。図 4 に示すとおり、PTX 搭載率は、PLGA の組成に依存することが分かった。Blend が最も PTX 搭載率が高く、PLGA, および、PEG-PLGA 単独系は、ほぼ同程度の PTX 搭載率であった。PTX の搭載率は最大で約 70% であり、*in vitro* や *in vivo* アッセイに問題なく使用できる濃度であった。図 2 に示すとおり、3 種類の組成の中で Blend が最も平均粒径が大きい。そのため、PTX を搭載できる疎水性コアも他の組成と比較して大きく、より多くの PTX を搭載できたと考えられる。

## まとめ

iLiNP デバイスを用いることで、PLGA ナノ粒子の粒径を原料の流量依存的に精密に制御できることを明らかにした。また、PLGA の組成が、平均粒径や PTX 搭載率に影響を与えることが分かった。今後、がん細胞で細胞生存率試験やマウスでの抗腫瘍試験などで粒子活性の評価を行う予定である。

## 参考文献

- Hashiba A., Toyooka M., Sato Y., Maeki M., Tokeshi M., Harashima H., The use of design of experiments with multiple responses to determine optimal formulations for *in vivo* hepatic mRNA delivery, *Journal of Controlled Release*, 327 (2020) 467–476.  
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.08.031>
- Kim B.S., Chuanoi S., Suma T., Anraku Y., Hayashi K., Naito M., Kim H.J., Kwon I.C., Miyata K., Kishimura A., Kataoka K., Self-assembly of siRNA/PEG- b-cationer at integer molar ratio into 100 nm-sized vesicular poly-ion complexes (siRNAsomes) for RNAi and codelivery of cargo macromolecules, *Journal of the American Chemical Society*, 141 (2019) 3699–3709.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b13641>
- 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>
- Krammer F., SARS-CoV-2 vaccines in development, *Nature*, 586 (2020) 516–527.  
<https://doi.org/10.1038/s41586-020-2798-3>
- Maeki M., Kimura N., Sato Y., Harashima H., Tokeshi M., Advances in microfluidics for lipid nanoparticles and extracellular vesicles and applications in drug delivery systems, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 128 (2018) 84–100. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2018.03.008>
- Suzuki Y., Onuma H., Sato R., Sato Y., Hashiba A., Maeki M., Tokeshi M., Kayesh M.E.H., Kohara M., Tsukiyama-Kohara K., Harashima H., Lipid nanoparticles loaded with ribonucleoprotein-oligonucleotide complexes synthesized using a microfluidic device exhibit robust genome editing and hepatitis B virus inhibition, *Journal of Controlled Release*, 330 (2021) 61–71.  
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.12.013>

---

## 外部発表成果

---

### 論文発表

1. Kimura N., Maeki M., Sato Y., Ishida A., Tani H., Harashima H., Tokeshi M., Development of a microfluidic-based post-treatment process for size-controlled lipid nanoparticles and application to siRNA delivery, ACS Applied Materials & Interfaces, 12 (2020) 34011–34020.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c05489>
2. Kimura N., Maeki M., Sasaki K., Sato Y., Ishida A., Tani H., Harashima H., Tokeshi M., Three-dimensional, symmetrically assembled microfluidic device for lipid nanoparticle production, RSC Advances, 11 (2021) 1430–1439.  
<https://doi.org/10.1039/d0ra08826a>

### 口頭・ポスター発表

1. Bao Y., Maeki M., Ishida A., Tani H., Tokeshi M., “Microfluidic assisted preparation of a PLGA based drug delivery system”, 第10回CSJ化学フェスタ (online, Oct. 20–22, 2020) P7-007.
2. Bao Y., Maeki M., Ishida A., Tani H., Tokeshi M., “Production of sub-20 nm polymeric particles for drug delivery enabled by a microfluidic device”, 化学とマイクロナノシステム学会第42回研究会 (online, Oct. 26–28, 2020) 1P26.
3. Bao Y., Maeki M., Kimura N., Ishida A., Tani H., Tokeshi M., “Preparation of PLGA nanoparticles by using a microfluidic platform”, The 11th International Symposium on Microchemistry and Microsystems (ISMM 2019) (Yangling, China, May 17–20, 2019) P-077.



18113

酸化物半導体ナノ粒子の表面構造制御と  
透明断熱技術への応用Surface Structural Control of Oxide Semiconductor Nanoparticles  
for Transparent Heat-insulating Applications

研究代表者 Research leader: 松井 裕章 Hiroaki MATSUI

東京大学大学院工学系研究科 准教授

Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Associate Professor

E-mail: hiroaki@ee.t.u-tokyo.ac.jp

## 抄 録

本研究は、透明酸化物半導体 ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , ITO) ナノ粒子を用い、ナノ粒子間界面の熱輸送過程に着目して高い断熱性能 (低熱伝導率) を実現することを目標とした。特に、パルス光加熱サーモリフレクタンス法を活用し、ナノ粒子間界面の熱拡散過程の理解、及びそれらの理論的考察から、ITO ナノ粒子薄膜の熱伝導性を評価した。ITO ナノ粒子薄膜は低熱伝導率 ( $0.3 \text{ [W/m}\cdot\text{K]}$ ) を示し、ナノ粒子間界面の熱伝導性 (フォノン伝搬) の抑制が起因した。更に、ITO ナノ粒子薄膜の膜密度は低く、これも低熱伝導率が得られた原因として検討された。故に、ITO ナノ粒子薄膜の熱輸送過程は、ナノ粒子の構造形態及びその3次元積層手法が熱伝導率制御に重要な役割を果たすことを見出した。本成果は、住宅や自動車等のウインドウ応用に向けて、「可視透明性」と「断熱」を両立した高機能な材料創出に寄与する。本課題は、酸化物半導体ナノ粒子界面の熱流制御に向けた今後研究指針を与えた。

## ABSTRACT

This work aimed at obtaining high heat-insulating (low thermal conductivity) focusing on thermal transport at a nanoparticle interface based on transparent oxide semiconductors ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , ITO). In particular, thermal conductance processes were investigated using thermo-reflectance based on pulsed light heating from experimental and theoretical approaches. ITO nanoparticle films (ITO NP films) showed low thermal conductivity of  $0.3 \text{ [W/m}\cdot\text{K]}$ , which were caused by reduction of thermal conductance (phonon propagation) at nanoparticle interfaces. In addition, ITO NP films had low film density, which were also considered as a cause of low thermal conductivity. Therefore, thermal transport of ITO NP film played an important role in controlling surface structures of nanoparticles and a stacking method for fabricating three-dimensionally assembled films. These results contribute to development of functional materials with both “visible transmittance” and “heat-insulating”. This assignment provided new insight for control of thermal transport based on nanoparticle interfaces.

## 研究背景と目的

近年、住宅や自動車等のウインドウ応用に向けて、「可視透明性」と「断熱」が社会的に要求されている。本申請者はこれまでに、表面プラズモン励起を示す透明酸化半導体ナノ粒子を開発し、赤外光を選択的に光反射可能な透明遮熱技術を創出した<sup>[1],[2]</sup>。これは、酸化半導体ナノ粒子間界面の表面プラズモンによる強い光電場増強が重要な役割を果たすことを見出した。一方、既存の熱線遮断技術は、金属ナノ薄膜を用いたLow-Eガラスや金属・無機多層膜による光干渉フィルム等がある<sup>[3],[4]</sup>。これ等の遮熱技術は、金属材料を母体としているため高い熱伝導率に伴い低い断熱性能という結果となり、住宅や自動車等へのウインドウ応用に大きな課題が残る。

本研究では、透明酸化半導体 ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , ITO) ナノ粒子に着目し、ナノ粒子間界面の熱輸送過程に着目して高い断熱性能（低い熱伝導率）を実現するための指針を得る。特に、パルス光加熱サーモフレクタンス法を活用し、ナノ粒子間界面の熱拡散過程の理解、及びそれらの理論的考察から、ITO ナノ粒子薄膜の熱伝導性を評価する。本成果は、住宅や自動車等のウインドウ応用に向けて、「可視透明性」と「断熱」を両立した高機能な材料創出に繋がる。本課題は、酸化半導体ナノ粒子界面の熱流制御に着目した学術的な基礎研究を基盤に、省エネルギー分野に向けた応用展開への発展が期待される。

## 研究方法

酸化半導体 ITO ナノ粒子の合成は、高温有機金属分解法を用いた。出発原料として  $\text{In}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2)_3$  及び  $\text{Sn}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2)_4$  を採用した。出発原料粉末を不活性な三口フラスコに封入し、300–350°C まで昇温させて熔融させた。試料溶液が青色に呈色した頃に室温に向けて温度下降を開始した。沈殿したナノ粒子粉末はエタノール等で洗浄を行い、最後に、非極性溶媒で

あるトルエンでナノ粒子試料をコロイド化させた。合成されたナノ粒子表面は、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$  の脂肪酸で  $-\text{CH}_3$  末端（疎水基）にて分子終端され、ナノ粒子間の空間的な分離に寄与する。ITO ナノ粒子の構造解析は透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて行い、ナノ粒子試料の結晶性は X 線回折やラマン散乱分光を用いて実施した。また、熱伝導測定は、パルス光加熱によるサーモフレクタンス法を用いて行った。実験的に直接得られる熱特性は熱拡散率 ( $\alpha$ ) であり、熱伝導率 ( $\kappa$ ) は熱拡散率に比熱 ( $c$ ) と密度 ( $\rho$ ) を用いて算出される。

## 研究成果

図 1 に、ITO ナノ粒子の TEM に関連した結果を示す。単純な TEM 像から、ナノ粒子形態

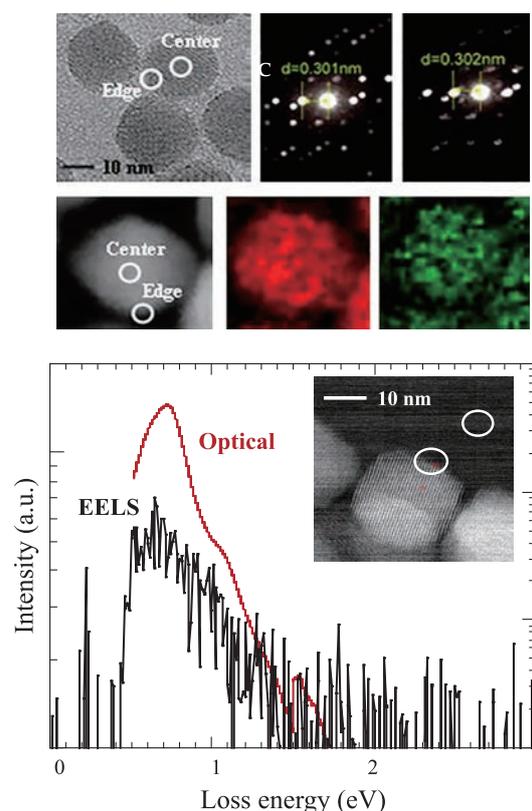


Fig. 1 (Upper) TEM image, ED pattern and EDX image of ITO nanoparticles. (Lower) Electron energy loss (EELS) spectrum (black line) and optical spectrum (red line) of ITO nanoparticles.

は円状に近い粒子形態を持つ。更に、電子線回折 (ED) から、ナノ粒子の中心 (center) 及び表面 (edge) 近傍は単結晶の形態を与え、それは X 線回折 (XRD) やラマン散乱分光からも同様に確認された。また、X 線エネルギー分散型分析 (EDX) から、ナノ粒子内の In 及び Sn 組成は中心及び表面部で均一に分散されていた (上図)。下図に、走査型透過電子顕微鏡と電子線エネルギー損失分光を組み合わせた STEM-EELS を用いて、ナノ粒子表面のプラズモン励起の直接観察を行った。ナノ粒子表面近傍に 1 nm の電子線を収束させ、EELS 測定を実施した結果、0.7 eV にピーク形状を持つ損失スペクトルを得た。この損失スペクトルは、可視・近

赤外分光で測定した光学スペクトル (Optical) と一致した。これ等の結果から、ITO ナノ粒子は近赤外域で高効率な表面プラズモン励起を示すことが分かった。

図 2 に、ITO ナノ粒子薄膜のサーモリフレクタンス測定に関する結果を示す。測定に用いた試料は、金属 (Pt)・ITO ナノ粒子薄膜・金属 (Pt) からなる 3 層構造試料を用い、上部と下部の Pt 層をそれぞれ加熱部位と熱検出部位とする RF 方式を採用した (図 2a)。図 2c の高倍率断面 SEM 観察より、Pt 金属層と ITO ナノ粒子薄膜の界面粗さは 7 nm を持つ。図 2b に、サーモリフレクタンスの時間依存性を示す。測定は、ナノ秒レーザーのポンプ・プローブ法 (ポンプ

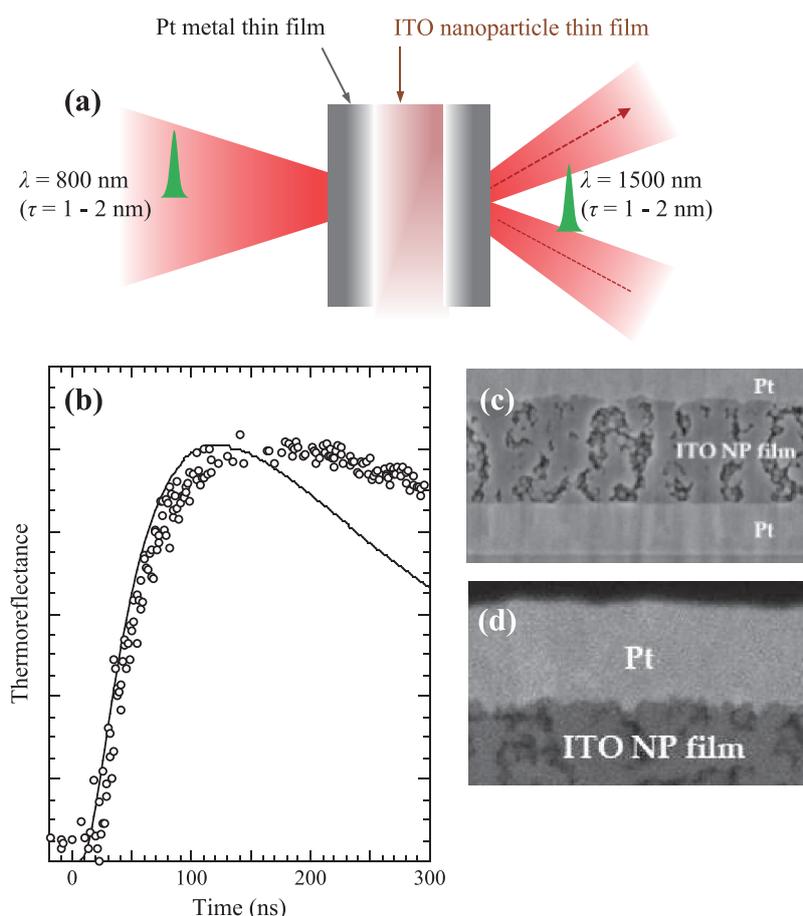


Fig. 2 (a) Schematic picture of a RF-type thermoreflectance measurement method. (b) Time domain thermoreflectance measurement of an ITO nanoparticle thin film. Theoretical and experimental results are shown by the straight lines (-) and black circles ( $\circ$ ), respectively. (c) Cross-sectional SEM image of a three-layer structure consisting of Pt, ITO nanoparticle thin film, and Pt. (d) Interfacial SEM image at a Pt-ITO interface.

波長：800 nm，プローブ波長：1550 nm) を用いた。得られた熱拡散率は、 $\alpha = 2.7 \times 10^{-7} \text{ [m}^2/\text{s]}$  と低い数値を示し、算出された熱伝導率は  $\kappa = 0.3 \text{ [W/m}\cdot\text{K]}$  となり、ITO ナノ粒子薄膜は有機材料に近い数値を与えた。ITO ナノ粒子薄膜の密度は  $\rho = 3.05 \text{ [g/cm}^3]$  であり、スパッタリング法によって作製された ITO 薄膜の密度 ( $\rho = 6.42 \text{ [g/cm}^3]$ ) よりも低い数値となった。故に、ITO ナノ粒子薄膜の低い熱伝導率は、試料のナノ粒子の充填密度に関係し、低い熱伝導性 (高い断熱性) に繋がった (ただし、試料内のナノ粒子密度は、ラザフォード後方散乱：RBS を用いて求めた)。

図 3a に、異なる膜厚を持つ ITO ナノ粒子薄膜のサーモフレクタンスの時間依存性を示す。測定に用いた膜厚は、68 nm, 96 nm, 169 nm 及び 243 nm である。図 3a より、膜厚の増大と共に時間依存性は徐々に増大し、熱拡散に必要な時間が長く、それは熱拡散率の低下を示唆する。68 nm の ITO ナノ粒子薄膜の熱拡散率は、 $\alpha = 3.03 \times 10^{-7} \text{ [m}^2/\text{s]}$  を与え、243 nm の ITO ナノ粒子薄膜は、 $\alpha = 2.4 \times 10^{-7} \text{ [m}^2/\text{s]}$  である。一般的に、熱拡散率は規格化した数値のため膜厚依存性は見られない。しかし、本実験においては明らかに多少の膜厚依存性が観測され、それは ITO ナノ粒子薄膜内の粒子占有密度が膜厚に依存しているためである。図 3b に、熱拡散率と膜密度の相関を示す。膜密度の

増大と共に明らかに熱拡散率が増加する結果を得た。これは、ITO ナノ粒子薄膜の熱伝導性において、膜密度が重要な役割を果たすことを示唆する。

最後に、Pt 金属と ITO ナノ粒子薄膜界面における熱抵抗の影響を考察した。何故なら、金属・試料界面の熱抵抗はサーモフレクタンスの時間依存性に強い影響を与える。そこで、サーモフレクタンス計測において、ポンプ光とプローブ光を同一面上で行うことで界面 20 nm 程度に関する熱抵抗の情報を抽出・評価した (図 4c)。図 4a に、スパッタリング法で作製した ITO 薄膜 (連続膜) の時間依存性を示す。Pt 金属と ITO 連続膜界面の熱抵抗は  $3.5 \times 10^{-9} \text{ [m}^2\cdot\text{K/W]}$  を与えた。一方、ITO ナノ粒子薄膜の場合、薄膜自体の熱伝導性がかなり低いため、界面熱抵抗成分の寄与が時間依存性に反映されない。つまり、サーモフレクタンスの時間依存性がナノ粒子薄膜の熱伝導性によって支配され、ITO ナノ粒子薄膜の低い熱伝導性が支持された。

本研究では、ITO ナノ粒子薄膜の熱輸送特性について、パルス光加熱を用いたサーモフレクタンス法によって評価した。ITO ナノ粒子薄膜の低い熱伝導性はナノ粒子間界面の存在が重要な役割を果たし、膜密度が熱伝導性を決定する要因の一つであることを見出した。

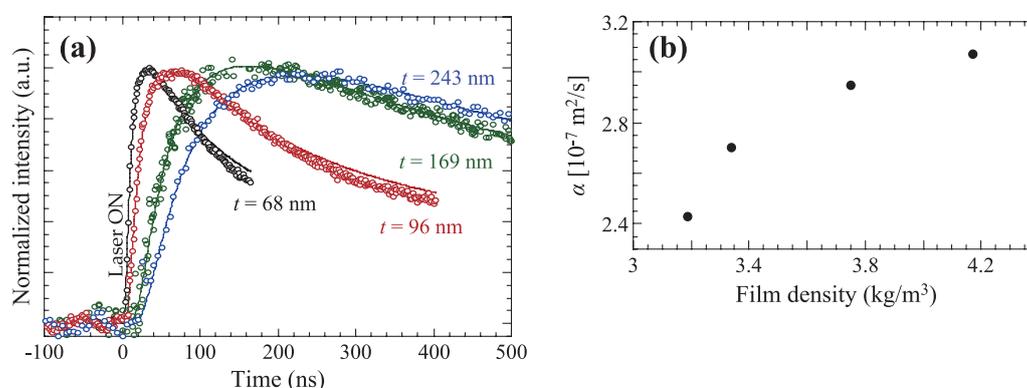


Fig. 3 (a) Time dependence of thermoreflectance in different ITO nanoparticle thin films. (b) Correlation between thermal diffusivity ( $\alpha$ ) and film density ( $\rho$ ).

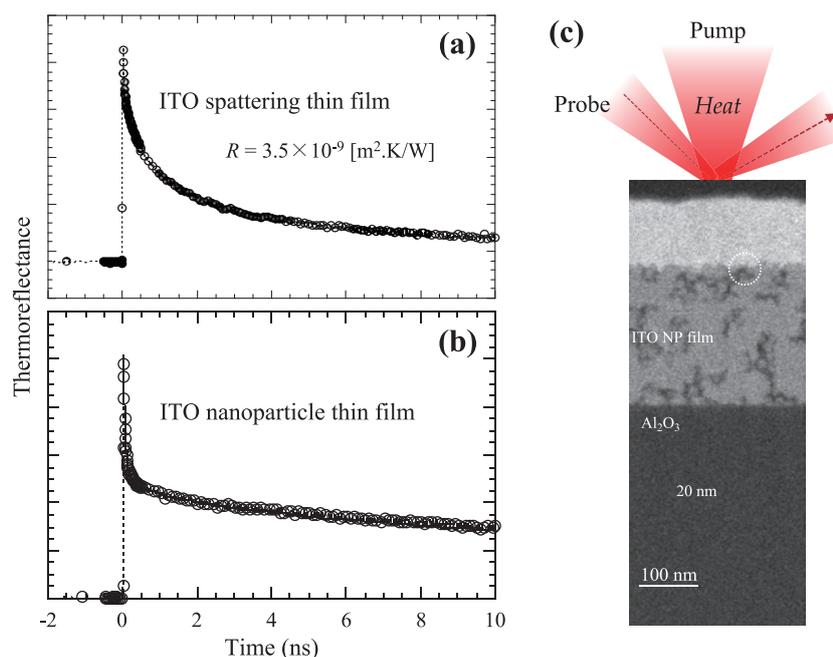


Fig. 4 Time domain thermoreflectance measurement of (a) an ITO sputtering thin film and (b) an ITO nanoparticle thin film. (c) Cross-sectional SEM image of a two-layer structure consisted of Pt-ITO nanoparticle thin film.

### 参考文献

- [1] Matsui H., Furuta S., Hasebe T., Tabata H., Plasmonic-field interactions at nanoparticle interfaces for infrared thermal-shielding applications based on transparent oxide semiconductors, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 11749–11757.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b01202>
- [2] Matsui H., Hasebe T., Hasuike N., Tabata H., Plasmonic heat shielding in the infrared range using oxide semiconductor nanoparticles based on Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$ : effect of size and interparticle gap, *ACS Applied Nano Materials*, 1 (2018) 1853–1862.  
<https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00260>
- [3] Zeng L., Chen N., Bayesian hierarchical modeling for monitoring optical profiles in low-E glass manufacturing processes, *IIE Transactions*, 47 (2015) 109–124.  
<https://doi.org/10.1080/0740817X.2014.892230>
- [4] Shakhs M.A., Augusto L., Markley L., Chau K.J., Boosting the transparency of thin layers by coatings of opposing susceptibility: how metals help see through dielectrics, *Scientific Reports*, 6 (2016) 20659.  
<https://doi.org/10.1038/srep20659>

### 外部発表成果

1. 松井 裕章, “透明反射遮熱技術に向けた酸化半導体の赤外プラズモン制御”, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会 (上智大学, 2020 年 3 月 14 日).
2. 松井 裕章, “可視・電波透過性を持つ透明反射遮熱に向けた酸化半導体ナノ粒子の
3. Matsui H., “Surface Plasmons on Transparent Oxide Semiconductors for Infrared Applications”, *The 19th International Conference on Solid Films and Surfaces (Hiroshima, Oct. 8, 2019)*.

応用展開”, 自動車ウィンドウにおける透明遮熱・断熱技術・要求特性とスマート化 ANDTech セミナー (2019 年 12 月 19 日).



18114

## 高規則性ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスによる 単分散ナノ微粒子の創製と高性能蓄電デバイスへの応用

### Preparation of Monodisperse Nanoparticles by Membrane Emulsification Using Ordered Anodic Porous Alumina and Its Application to Batteries



研究代表者 Research leader: 柳下 崇 Takashi YANAGISHITA

東京都立大学大学院都市環境科学研究科 准教授

Graduate School of Urban Environmental Science, Tokyo Metropolitan University,  
Associate Professor

E-mail: yanagish@tmu.ac.jp

#### 抄 録

高規則性ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスにより、Li イオン二次電池用の単分散正極活物質微粒子の作製を行った。金属塩とモノマーを溶解した水溶液を分散相として、細孔サイズの均一なポーラスアルミナ膜を介して連続相中に押し出すことにより、サイズの揃った液滴形成を行った後、各液滴を重合固化することで前駆体微粒子を得た。得られた微粒子に、熱処理を行うことで正極活物質微粒子の作製が可能であった。また、得られる微粒子のサイズは、乳化膜として用いるポーラスアルミナの細孔径を変化させることによって制御可能であった。本検討で得られた微粒子を用いて定電流充放電試験を行った結果、各微粒子は正極として機能することが確かめられ、また、微粒子サイズの変化に伴って電池性能も変化する様子が確認された。

#### ABSTRACT

Monodisperse particles of cathode active material for Li-ion secondary batteries were obtained by membrane emulsification using highly ordered anodic porous alumina. The membrane emulsification was carried out by injecting a dispersed phase containing monomer and metal salts into a continuous phase through the uniform-sized holes in the anodic porous alumina membrane. The obtained emulsion droplets were solidified and heat-treated for the preparation of monodisperse particles of cathode active material. From electrochemical measurements, it was confirmed that the obtained particles acted as cathode active material for Li-ion secondary batteries. It was also observed that the properties of the batteries depended on the particle size.



## 研究背景と目的

ナノメートルスケールでサイズが制御された単分散ナノ粒子は、様々な応用が期待できる機能性材料である。このようなナノ粒子を用いて作製される各種機能性デバイスは、微粒子サイズに依存して性能が変化するため、そのデバイス特性の最適化を図るためには、サイズ制御性とサイズ均一性を両立したナノ粒子作製手法の確立が重要となる。これまでも、ナノ粒子の作製には、液相中で金属微粒子を還元析出させる方法や、CVD法、噴霧熱分解法など、様々な手法が検討されてきた。例えば、液相還元法を用いればAuナノ粒子をはじめ、いくつかの素材において、サイズが制御された単分散ナノ粒子の作製が可能であることが報告されているが、素材ごとに合成条件の最適化が必要であることに加え、適用可能な素材も制限されるといった問題点があった。また、その他の手法においても、サイズ制御性に課題があるなど、素材を問わず単分散ナノ粒子の作製が可能な手法は確立されていない。

我々のグループでは、これまでに、高規則性陽極酸化ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスについて検討を進めてきた。膜乳化プロセスとは、図1に示したようにサイズの均一な細孔を介して連続相を分散相中に押し出すことで、液滴形成を行う手法であるが、得られる液滴サイズが、乳化膜の細孔径に依存して変化するという特徴を有する。そのため、細孔径が

均一な乳化膜を用いて膜乳化を行うと、単分散な液滴を形成が可能となる。加えて、細孔径の変化によって、得られる液滴サイズの制御を行うこともできるため、サイズが制御された単分散液滴の形成手法として有効である。また、各液滴は、微小な試験管として用いることも可能であるため、後処理により固化可能な溶液を分散相として用いれば、単分散固化粒子の形成も可能となる。膜乳化法は、もともと、シラスポーラスガラス（SPG）膜の応用研究として見出された手法であり、現在でも、SPG膜を用いた膜乳化が広く検討されている。しかしながら、SPG膜では、ナノスケールで細孔径を精密に制御することが困難であるため、直径が100 nm以下の単分散液滴の形成を行うことは容易ではない。一方、アルミニウムを酸性電解液中で陽極酸化することによって得られる陽極酸化ポーラスアルミナは、作製条件を変化させることによって細孔径を10 nm～1 μmの範囲で制御することが可能であり、また、陽極酸化条件の最適化によってサイズの揃った細孔が三角格子状に規則配列したホールアレー構造を得ることもできる（図2）<sup>[1]</sup>。また、得られる試料の膜厚は、陽極酸化時間によって制御することが可能であるため、長時間の陽極酸化を行えば、フィルターメンブレンとして使用可能な機械強度を持った試料の作製を行うこともできる。これらの特徴から、細孔が規則的に配列した陽極酸化ポーラスアルミナは、膜乳化法に

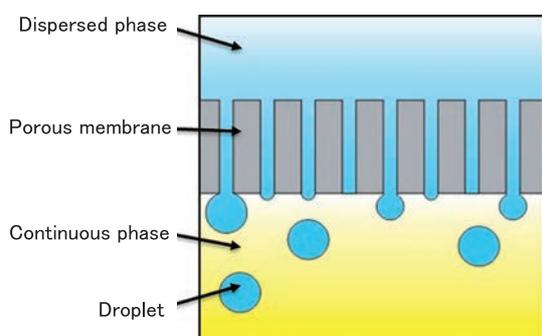


Fig. 1 Schematic drawing of membrane emulsification.

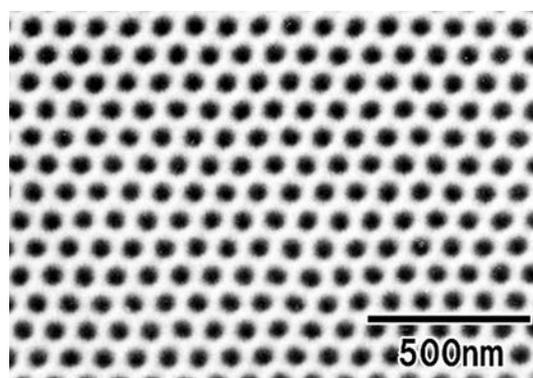


Fig. 2 Ordered anodic porous alumina.

よって微細な単分散液滴を作製するための乳化膜として有望な素材であるという。これまでの、検討において、様々な分散相を用いた膜乳化について検討を進めてきており、単分散エマルション、更には、サイズ均一性に優れたポリマーあるいは金属酸化物微粒子の作製が可能であることを報告してきている<sup>[2]</sup>。このようにして得られた単分散固化粒子は、様々な応用が期待できるが、その有望な応用分野の一つとしてリチウムイオン二次電池の電極材料があげられる。リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高く、小型化が可能なことから、近年、スマートフォンやノートパソコンなど、各種モバイル機器の電源として使用されている。現状においても、これら電子機器の小型化、長寿命化へのニーズが高く、更なる電池性能の向上が求められている。電池性能向上に向けて、電極材料や電解質など、様々な検討が進められている中で、本研究では、正極活物質に注目して検討を行った。現在、実用的に用いられているリチウムイオン二次電池には、マイクロメートルスケールのサイズが揃った正極活物質微粒子が用いられている。このような微粒子のサイズを微細化し、更には、サイズ均一性の向上が可能になれば、正極活物質内部におけるリチウムイオンの拡散距離が減少されるため高速充放電の実現や、電子伝送性が課題となっている次世代正極材料の活用が期待できる。そこで、本研究では、高規則性ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスによる、リチウムイオン二次電池用電極活物質微粒子の形成について検討を行った。

## 研究 方 法

乳化膜として用いた高規則性ポーラスアルミナの作製は、既報のテクスチャリングプロセスを用いた<sup>[3]</sup>。あらかじめ、過塩素酸とエタノールの混合溶液中で、 $0.1 \text{ mA/cm}^2$ の定電流条件下、浴温  $10^\circ\text{C}$  以下において、4分間電解研磨処理を施し、鏡面化を行った。陽極酸化の際の細孔発生の開始点を付与するために、表面に規則的

な突起パターンを有するモールドを用いたテクスチャリング処理を行い、アルミニウム表面に窪みパターンの形成を行った。本検討では、突起が  $500 \text{ nm}$  周期で規則配列したモールドを用いた。テクスチャリング処理を施したアルミニウム板は、 $0.1 \text{ M}$  リン酸水溶液、浴温  $0^\circ\text{C}$ 、化成電圧  $200 \text{ V}$  において、90分間陽極酸化を行った。スルーホールメンブレンの作製には、高濃度硫酸浴を用いた二層陽極酸化を適用した<sup>[4]</sup>。本手法では、一旦、陽極酸化を行った試料を、再度、高濃度硫酸溶液中で陽極酸化を行うことで皮膜底部に溶解性の高いアルミナ層の形成を行う。このような溶解性の異なる二層構造を有する試料にエッチングを行うと、溶解性の高い皮膜底部が選択的に溶解除去されメンブレンの剥離と貫通孔化を同時に達成することができる。本検討では、リン酸中で陽極酸化を行った試料を、引き続きの濃硫酸中、浴温  $0^\circ\text{C}$ 、化成電圧  $200 \text{ V}$  で1時間陽極酸化を行った。その後、 $10 \text{ wt}\%$  リン酸水溶液、浴温  $30^\circ\text{C}$  中でエッチングすることによって、スルーホールメンブレンを得た。膜乳化法によってサイズの均一な液滴を連続的に形成するためには、膜表面が分散相で濡れないことが重要となる。そこで、得られたスルーホールメンブレンは、膜乳化に先駆けて、オクタデシルトリクロロシラン溶液を用いて疎水化処理を施した。膜乳化には、アクリルアミドモノマー、 $\text{N,N}'$ -メチレンビスアクリルアミド、光重合開始剤を溶解した水溶液中に金属塩を添加したものを分散相として用い、連続相には、界面活性剤を含むケロシン溶液を用いた。得られたエマルションに紫外線照射を行うことで液滴を重合固化させた後、遠心分離により回収、洗浄した。膜乳化によって作製した前駆体微粒子に電気炉で焼成処理を施すことで正極活物質微粒子を得た。得られた微粒子の電極特性は、コインセルを用いた定電流充放電測定により評価した。コインセルの作製にはアセチレンブラックを導電助剤、バインダーにPVDFを用いて、混合比を  $90:5:5$  の割合で混ぜたのち、Al集電箔上に塗布し合剤電極を作製し

た。電気化学測定は、対極に Li 箔、電解液に 1 M の LiFP6 を含む EC・DEC 混合液を用いて行った。

## 研究 成 果

図 3 には、膜乳化で得られた  $\text{LiCoO}_2$  前駆体微粒子を  $700^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$  で熱処理し、XRD 測定を行った結果を示す。どの熱処理条件においても  $\text{LiCoO}_2$  に由来する回折パターンが観察されたが、 $800^\circ\text{C}$  以上の温度では  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の不純物が析出している様子が確認された。よって、 $700^\circ\text{C}$  を最適な熱処理温度として検討を進めた。図 4 には、熱処理後の  $\text{LiCoO}_2$  微粒子の観察結果を示す。比較的サイズの揃った微粒子が形成されている様子が観察された。熱分析の結果から、微粒子内部に存在する有機成分は  $550^\circ\text{C}$  付近で消失することが確かめられて

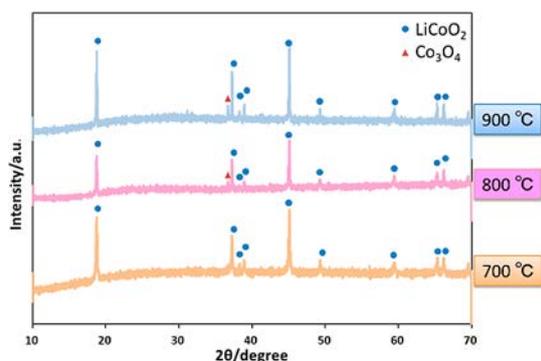


Fig. 3 XRD patterns.

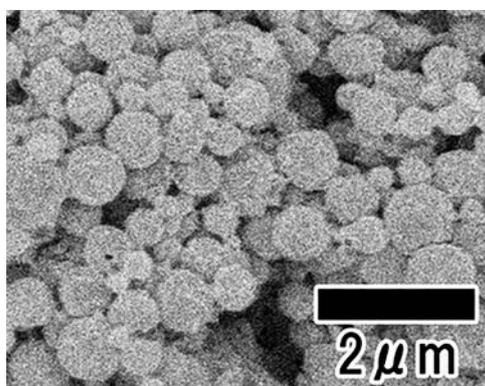


Fig. 4 SEM image of  $\text{LiCoO}_2$  particles obtained by membrane emulsification.

おり、球形状の  $\text{LiCoO}_2$  微粒子が得られていることが確認された。得られた微粒子サイズを SEM 像より測長した結果、平均粒子径は  $540\text{ nm}$  であった。また、細孔径を変化させることで、得られる微粒子サイズの制御も可能であり、細孔径を  $290\text{ nm}$  とした際には、平均粒径  $540\text{ nm}$  の微粒子が得られ、乳化膜の細孔径を  $240\text{ nm}$  とした際には、 $420\text{ nm}$  の微粒子を得ることができた。

図 5 には、得られた微粒子を用いて定電流充放電測定を行った結果を示す。図 5 に示した結果は、充放電レートを  $0.5\text{ C}$  として測定を行った結果であるが、本検討で得られた微粒子が正極として機能している様子が確認できる。

$\text{LiCoO}_2$  の他、 $\text{LiNiCoAlO}_2$ 、 $\text{LiCoPO}_4$  等についても検討を進めた結果、いずれの場合においてもサイズの制御された単分散微粒子が得られることが分かった。また、 $\text{LiCoPO}_4$  において、微粒子サイズを変化させて、正極特性の評価を行った結果、微細な微粒子を用いた場合の方が、サイクル特性が向上する様子が確認された。

## 結 論

高規則性ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスにより、サイズの制御された単分散正極活物質微粒子の作製を行った。その結果、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiCoAlO}_2$ 、 $\text{LiCoPO}_4$  等の素材からなる微粒子形成が可能であることが示された。得られた正極活物質微粒子を用いて、定電流充

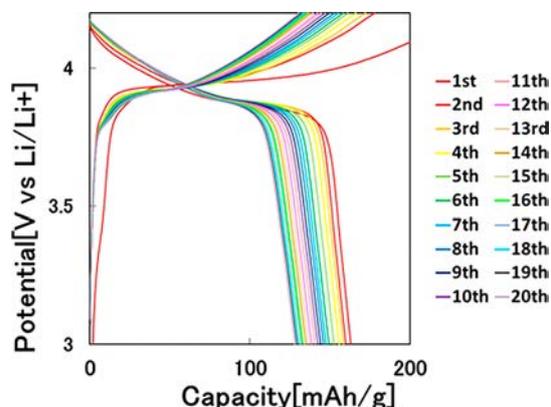


Fig. 5 Discharge-charge curves.

放電試験を行った結果、各微粒子は、正極として機能することが確かめられ、また、 $\text{LiCoPO}_4$  においては、微粒子サイズの微細化に伴い充放電時のサイクル特性が向上する様子も確認された。

### 参考文献

- [1] Masuda H., Fukuda K., Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina, *Science*, 268 (1995) 1466–1468. <https://doi.org/10.1126/science.268.5216.1466>
- [2] Yanagishita T., Maejima Y., Nishio K., Masuda H., Monodisperse nanoparticles of metal oxides prepared by membrane emulsification using ordered anodic porous alumina, *RSC Advances*, 4 (2014) 1538–1542. <https://doi.org/10.1039/c3ra43476a>
- [3] Masuda H., Yamada H., Satoh M., Asoh H., Nakao M., Tamamura T., Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina, *Applied Physics Letters*, 71 (1997) 2770–2772. <https://doi.org/10.1063/1.120128>
- [4] Yanagishita T., Masuda H., High-throughput fabrication process for highly ordered through-hole porous alumina membranes using two-layer anodization, *Electrochimica Acta*, 184 (2015) 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.019>

### 外部発表成果

#### 口頭・ポスター発表

1. 大友 良々歌, 柳下 崇, 益田 秀樹, “膜乳化

法による Li イオン二次電池用正極活物質微粒子の形成と評価”, 第9回 CSJ 化学フェスタ 2019 (Tokyo, Oct. 15–17, 2019) P3-100.



18115

CFRP から回収した炭素繊維を利用した高機能性材料の開発  
Development of Multi-functional Materials Using Carbon Fibers  
Recycled from CFRP

研究代表者 Research leader: 山本 徹也 Tetsuya YAMAMOTO

名古屋大学大学院工学研究科 准教授

Graduate School of Engineering, Nagoya University, Associate Professor

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

## 抄 録

本研究では炭素繊維強化プラスチック (CFRP) から回収した炭素繊維 (RCF) とバガスを利用して、活性炭を作製し、その比表面積を測定して物性を評価した。

CFRP から臨界繊維長 700  $\mu\text{m}$  未満の RCF をカッターミルで回収した。バガスのセルロースの加水分解反応において、RCF 表面にはカルボキシル基とヒドロキシ基がセルロースの加水分解反応の触媒として機能すると考えられる官能基の量が存在した。RCF とバガスを複合化させる方法を、水中での超音波照射により実施した。硫酸を賦活剤としてバガスから活性炭を作製する工程で、セルロースを加水分解させることが微細孔の発達には不可欠であることがわかった。また、硫酸が高温領域でバガス中の分解除去されたセルロースの孔に含浸し、孔の鑄型として働くことで微細孔の発達に寄与していることがわかった。バガスの炭化が十分に起こる温度以上で熱処理を行う場合は、RCF を添加することで比表面積の増加が最大で 20% 見込めることが分かった。

## ABSTRACT

In this study, activated carbon was prepared using bagasse and carbon fiber (RCF) recycled from carbon fiber reinforced plastic (CFRP), and its specific surface area was measured to evaluate its properties.

RCF with a critical fiber length of less than 700  $\mu\text{m}$  was obtained from CFRP using a cutter mill. In the hydrolysis reaction of cellulose in bagasse, the amount of functional groups, such as the carboxyl group and hydroxyl group, on the RCF surface was enough to function as a catalyst for the hydrolysis reaction of cellulose. The fabrication method for composite of RCF and bagasse was performed by ultrasonic irradiation in water. Hydrolysis of cellulose in the process of activated carbon from bagasse using sulfuric acid as an activator proved to be essential for making micropores. It was also found that sulfuric acid impregnated the pores of cellulose decomposed and removed in bagasse at high temperature and contributed to making micropores by acting as a mold for the pores. It was found that the addition of RCF could increase the specific surface area by up to 20% when the heat treatment was performed at a temperature higher than the temperature at which bagasse was sufficiently carbonized.

## 研究背景と目的

材料の高機能化が進み、われわれの生活を豊かになる一方で、使い終わった材料の廃棄物処理について多くの問題があげられている。本研究では、サトウキビの搾りかすであるバガスと今後大量に廃棄されるであろう炭素繊維強化プラスチック（CFRP）の有効利用（Yamamoto T. et al., 2017）について検討した。

サトウキビは熱帯から亜熱帯にかけて広い地域で栽培されており、年間発生量は世界中で2億8千万トンに及ぶ。サトウキビから砂糖を搾汁したりバイオエタノールを抽出したりした後には発生する茎や葉などの大量のバガスは世界中で大量に発生するが、その大部分が廃棄されているという現状である。この廃棄バガスが長期間放置された場合、自然発火する可能性があり問題となっている。

また現在、CFRPのリサイクル技術が求められている。CFRPの母材樹脂にはエポキシ系樹脂を主とした熱硬化性樹脂が使われているため、廃棄CFRPから新たなCFRPを再成型することは困難である。よって廃棄CFRPから炭素繊維のみを回収し、フィラーとして再利用する方法が一般的である。その手法には高温で樹脂のみを熱分解除去する熱分解法、化学分解法（化学的に樹脂を溶解させて炭素繊維を回収する方法）がある。どちらの手法においても重要となるのは、回収した炭素繊維が強化繊維として再利用できることである。廃棄CFRPから樹脂を取り除いて得られる炭素繊維の長さには限りがある。これはおよそ2～10mと考えられる。仮に、これらから未使用の炭素繊維と同等の力学特性をもつ炭素繊維が回収できたとしても、この長さでは織物やプリプレグの生産に再利用することはできない。しかし、短繊維の再利用方法については、繊維長が25～50mmあれば不織布に利用可能である。繊維長が10mm以下であれば、ポリプロピレンやポリアミドとコンパウンドする射出成形用の強化材として利用できる。しかし、炭素繊維を強化材として用い

る際に、炭素繊維の強度が発現する繊維長（限界繊維長）を回収した炭素繊維が下回っている場合は、強化材としての再利用が難しい。この炭素繊維の限界繊維長は700 $\mu\text{m}$ 程度であるが、強化材以外の再利用方法は検討中である。さらに、リサイクルを繰り返すと繊維長が短くなるという問題がある。以上の背景から本研究では、このような限界繊維長を下回る炭素繊維の再利用方法に焦点を当て、これとバガスを組み合わせた活性炭製造方法を検討した。

## 研究方法

リサイクル炭素繊維（RCF）を応用してバガスを原料とした高比表面積の活性炭の作製を目指した。この時、RCFの効果について述べる前に、先にどのようにして微細孔の発達した活性炭を作製するかについて述べる。原料内部にnmオーダーの微細孔を生成する反応や操作を賦活と言いい、この微細孔の生成により内部比表面積が増大して炭素材料に吸着能力を付与することができる。本研究では、この賦活剤として硫酸を使用した。硫酸は原料バガス中のセルロースの加水分解反応の触媒として働く。セルロースを取り除いて発生した孔が微細孔に応用できると考えられる。植物を原料として活性炭を製造する場合、一般的には植物に含まれる揮発成分が放出された箇所や植物が元々持っていた導管や繊維質などの骨格構造が残り、その箇所を基にして活性炭が多孔質になる。バガスは、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの天然高分子で構成されるリグノセルロース系バイオマスである。バイオエタノールの原料となるセルロースを回収する手法を糖化という。なかでも酸糖化法は、硫酸や塩酸などの酸を触媒として作用させ、リグノセルロース中の糖類を加水分解する方法である。本研究では、エタノール製造と関連付けるため、酸糖化法により発生する残渣（硫酸リグニン）を活性炭の前駆体とした。植物系原料に微細孔を形成するためには、植物中のセルロースを酸糖化法により分解する

必要がある。このとき、セルロースの加水分解反応をより効率良く進行させることができれば、より吸着性能の高い活性炭が得られると考えられる。硝酸溶液下で行うセルロース試料の加水分解反応の効率化に関する既往の研究で、サリチル酸系触媒を加えるとセルロースがグルコースに転換した割合が上昇すると報告されている。また、他研究では、表面にカルボキシル基 (R-COOH) とフェノール性ヒドロキシ基 (Ar-OH) を併せ持った活性炭を固体触媒として利用するとセルロースの加水分解率が上昇したと報告されている。以上の研究から、カルボキシル基とフェノール性ヒドロキシ基が、セルロース加水分解反応の触媒として働いていることが考えられる。

炭素繊維の表面には含酸素官能基が存在する。製造工程で炭素繊維表面にヒドロキシ基 (-OH)、カルボキシル基 (-COOH)、ケトン基 (=CO) などの含酸素官能基を導入する表面酸化処理が行われている。これらはエポキシ樹脂と化学結合するので、炭素繊維-樹脂界面の接着性の向上を目的としている。RCFの利用法として、炭素繊維表面に存在するこれらの含酸素官能基を、バガス中のセルロース加水分解反応の触媒として用いることを検討した。本研究で活性炭の原料となるバガスは、株式会社沖縄黒糖のバガスを使用した。バガス繊維のサイズ範囲は小さいもので繊維長 10 mm 未満、繊維幅 1~3 mm、大きなもので繊維長 50 mm 以上、幅 10 mm 以上であった (図 1)。活性炭の製造に使用する電気管状炉のサイズより、バガスをさらに細かく粉砕する必要がある。家庭用ジューサーを用いて粉砕を行った。図 1 に粉砕したバガス繊維を示す。その繊維長は 10 mm 以下、繊維幅は 1~2 mm 程度の均一なバガス繊維が得られたことがわかる。このバガス繊維から活性炭を製造した。

本研究で対象とする RCF を、その繊維長が臨界繊維長 (700  $\mu\text{m}$ ) 未満のものとするとして決定した。このような粉体を製造する方法として、最も簡便な方法は粉砕である。そのため、せん

だん力を利用した中碎機である連続式カッターミル (IKA, MF10 ベーシック) を用いて CFRP の粉砕を行った。100 メッシュの金網を通過した粉砕物を RCF とした。回収した RCF の繊維長分布をデジタルミクロスコープ (KH-8700, 株式会社 HiROX) を用いて測定し、100  $\mu\text{m}$  ごとの割合を算出した (図 2)。RCF 表面の樹脂は走査型電子顕微鏡 FE-SEM (SM-7500F, 日本電子) により観察した。CFRP 及び RCF の重量減少を示差熱重量同時測定装置 (TG/DTA) (STA7200, 株式会社 日立ハイテクサイエンス) を用いて、昇温速度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で 700 $^{\circ}\text{C}$  まで昇温させた時のそれぞれの重量減少量を測定し、カッターミルで除去できた樹脂量を算出した。その結果、カッターミルによって CFRP に含まれる樹脂の 41% を除去することができた。

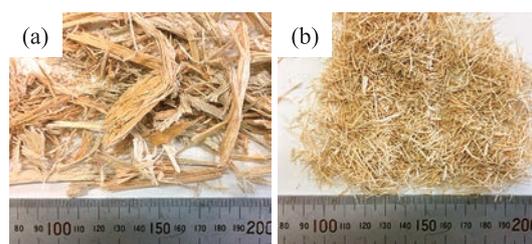


Fig. 1 Photos of bagasse (a) before and (b) after the pulverization.

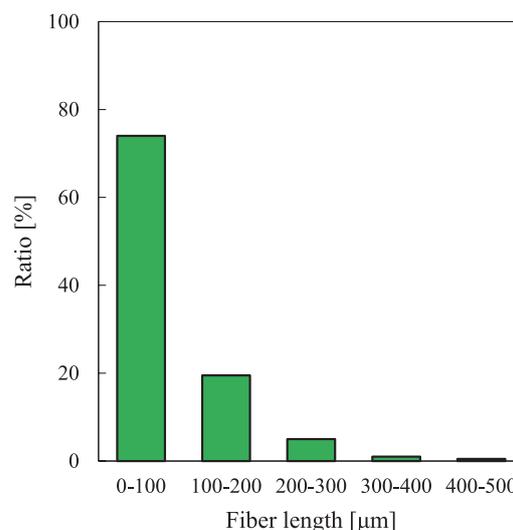


Fig. 2 Size distribution of RCF recycled from CFRP.

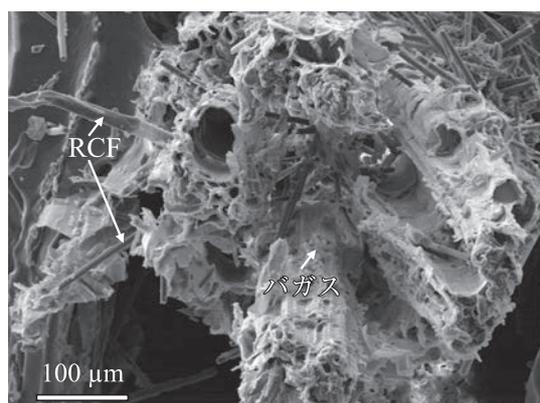


Fig. 3 SEM image of composite of RCF and bagasse.

RCFを触媒として利用する場合、RCFとバガスの接触性が重要であると考えられる。本研究で用いたRCFは、その繊維長が700 μm未満のものとしており、接触性の向上にもなる。さらに、接触性の向上を図るために、RCFとバガスを以下の方法で複合化させた。内容量100 mlのスクリー管を用い、バガス繊維とRCF、水を投入し、超音波洗浄機(US-5KS, 株式会社エヌエヌデイ)を用いて、15分間超音波照射して、バガスとRCFの複合体を得た(図3)。

## 研究 成 果

セルロースを加水分解する酸処理(150°Cで24 h保持する工程)が細孔特性に与える影響を検討した。このとき、酸処理の有無による影響のみを調べる、前駆体のRCF含有量を0 wt%とした。process (A)ではバガス中のセルロースを加水分解させるため150°Cで24 h保持する工程が存在、process (B)では150°Cで保持することなく、炭化・賦活温度 $T$ まで加熱した。温度 $T$ を300, 400, 500°C, 昇温速度を5°C/minとした。また、加えた硫酸濃度は10%とした。process (A)では炭化・賦活温度 $T$ を500°C, 昇温速度を5°C/min, process (C)では炭化・賦活温度 $T$ を600, 700, 800, 900, 1000°C, 昇温速度を10°C/minとした。作製した活性炭の細孔面積及び細孔分布は、77 Kにおける窒

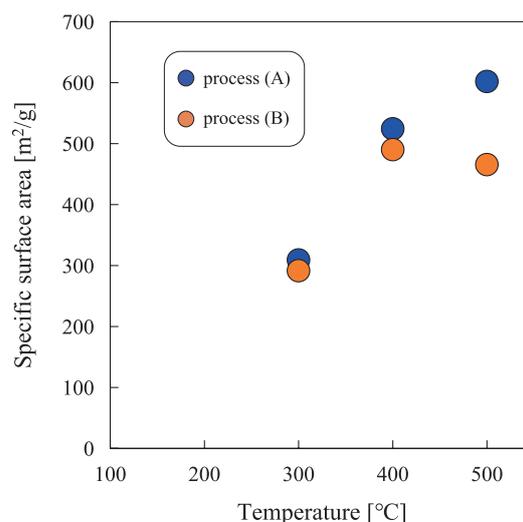


Fig. 4 Comparison activated carbon through process (A) with activated carbon through process (B) at each temperature,  $T$ .

素吸着及び吸着等温線から求めた。等温線は比表面積/細孔分布測定装置(BELSORP-mini II, MicrotracBEL Corp.)を用いて測定した。測定前の前処理として、真空加熱前処理装置(BELSORP-vac II, MicrotracBEL Corp.)を用いて、573 K, 真空下(10 Pa未満)で脱気を2~3時間行った。

いずれの炭化・賦活温度の場合でも、比表面積はprocess (A)で作製した活性炭の方がprocess (B)で作製した活性炭よりも大きくなった(図4)。よって、酸でセルロースを加水分解する操作がマイクロ孔の発達に寄与していると考えられる。バガスから除去されたセルロースが元々存在した孔がある方が、マイクロ孔が発達すると思われる。マイクロ孔の径は2 nm未満であり、セルロースの孔がそのまま細孔になるとは考えにくい。酸処理のみを行ったサンプルのBET比表面積は0.759 m²/gであった。よって、セルロース由来の孔がその状態のままマイクロ孔になるのではなく、酸処理後に行う炭化・賦活処理によって微細孔が発達すると思われる。

process (A)は酸処理を行い、その状態のまま炭化・賦活処理を行って、洗浄、乾燥して活性炭を得るプロセスであるのに対して、process

(C) は酸処理を行った後、洗浄、乾燥させたものを炭化・賦活処理して活性炭を得るプロセスである。process (C) において 600, 700, 800°C で炭化・賦活処理を行った活性炭では吸着がほとんど見られなかった。900, 1000°C ではやや吸着が見られた。一般的に、 $T$ が高くなるほど比表面積が増大する。ある温度を超えると比表面積は増加しなくなり、逆に低下する。process (C) の場合では、800°C までの温度ではミクロ孔が発達せず、900°C 以上の温度でミクロ孔が形成されると推察される。process (A) で 500°C で炭化・賦活処理を行った活性炭の比表面積は 414.5  $\text{m}^2/\text{g}$  であったが、process (C) で作製した活性炭で一番大きな比表面積は 126.2  $\text{m}^2/\text{g}$  であった。process (A) と (C) の違いは、高温領域での硫酸の存在である。process (C) では酸処理後に洗浄を行うことで硫酸を除去しているのに対して、process (A) では酸処理後に洗浄を行わず、その状態のまま昇温させているため、高温領域で硫酸が存在する。よって、硫酸が熱処理中に粒子内部に残っていることでミクロ孔の鑄型として働いていると考えられる。この作用は塩化亜鉛やリン酸では明らかになっており、硫酸についても同様の作用をもつことが予測される。process (A) が活性炭の作製に適したプロセスであると言える。

本研究では、リグノセルロースから活性炭を作製する工程で、RCF がバガス炭の細孔特性に与える影響が重要である。よって、RCF を加えて作製した活性炭の比表面積の評価は  $S_b$  を比較し、RCF が細孔特性に与える影響について考察した。

process (A) で  $T$  を 300, 500, 700°C で作製した活性炭の BET 比表面積  $S_b$  を図 5 に示した。活性炭の吸着等温線から、いずれの活性炭もミクロ孔を有した活性炭であることが示唆された。500°C 及び 700°C で作製した活性炭ではヒステリシスがほとんど見られなかったのに対して、300°C で作製した活性炭ではヒステリシスが見られた。これより、300°C で作製した活性炭の方が 500°C 及び 700°C で作製した活性炭

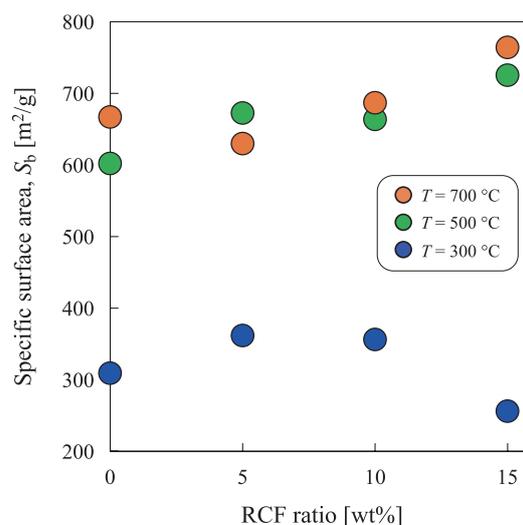


Fig. 5 Influence of the concentration of RCF on specific surface area of the activated carbon.

よりもメソ孔容積が大きいと考えられる。低圧部分での吸着量を見ると、300°C で作製した活性炭に比べて 500°C 及び 700°C で作製した活性炭の方が明らかに大きな吸着量を示した。これより、ミクロ孔容積は 300°C で作製した活性炭よりも 500°C 及び 700°C で作製した活性炭の方が大きいと考えられる。 $T$ が大きくなれば比表面積が増大し、ある温度を超えると一定になるか、あるいは減少し始める。よって、RCF = 0 wt% 時での比表面積が熱処理温度の上昇とともに大きくなっている現象は理解できる。バガスを構成する主要成分はセルロース、ヘミセルロース、リグニンである。それぞれの熱分解温度の範囲はヘミセルロースが 200 ~ 300°C、セルロースが 240 ~ 400°C、リグニンが 280 ~ 900°C の範囲である。RCF が 0 wt% 時、300°C で熱処理を行った活性炭と 500°C で作製した活性炭では比表面積に大きな差が生じた。これはセルロースの熱分解が起きることで 500°C で作製した活性炭の比表面積が大きくなったと考えられる。RCF 量が作製した活性炭の比表面積に与える影響をバガスの炭化が十分に起こる  $T = 500^\circ\text{C}$  の活性炭の比表面積の結果をもとに考察した。

次に、十分に炭化が起こる温度よりも低い

$T = 300^{\circ}\text{C}$  で作製した活性炭と十分に炭化が起こる温度よりも高い  $T = 700^{\circ}\text{C}$  で作製した活性炭の結果から、それぞれの場合で RCF 量が比表面積に与える影響について考察した。炭化が十分に起こる  $T = 500^{\circ}\text{C}$  の場合、RCF 含有量の増加とともに比表面積  $S_b$  が増加していく傾向が得られた。これより、RCF の添加がバガス炭の比表面積の増加に有効であると考えられる。RCF がバガス中のセルロースの加水分解を促進させる触媒として機能したためと考えられる。一方、 $T = 700^{\circ}\text{C}$  の時、RCF 量が 5 wt% 時では一時的に比表面積が減少したが、10 wt%、15 wt% 時では 0 wt% 時よりも比表面積が増加した結果となった。 $T$  の上昇に伴い比表面積が増加していき、ある所定の温度を超えると比表面積の増加が緩やかになり、やがて減少し始める傾向は以下のように説明される。炭化が十分に起こる温度以上での熱処理により、活性炭粒子全体に熱収縮が起きる。これにより活性炭中の細孔は押しつぶされて小さくなる。 $T$  を高くするにつれて比表面積が増大傾向にある間は、この現象が起きて細孔が小さくなることで比表面積が増大する。また、それにより吸着能も上昇する。比表面積の増加傾向が緩やかになり、減少し始める温度領域での熱処理では、熱収縮による細孔の収縮の程度が大きくなり、細孔が完全に潰れてしまうことで比表面積の減少が始まる。 $T = 500^{\circ}\text{C}$  よりも  $T = 700^{\circ}\text{C}$  の方が比表面積  $S_b$  は RCF が 5 wt% 時以外では大きくなっているため、 $T = 700^{\circ}\text{C}$  はまだ比表面積が増加傾向にある温度領域であると考えられる。炭化が十分に起こる温度より高い温度で熱処理を行っても、この温度領域内であれば RCF を添加することで比表面積の増大が見込める。RCF を添加することでバガス中のセルロースの加水分解が促進されるため、セルロースの孔が多くなる。この孔自体の大きさはマイクロフィブリルの大きさを考えるとマイクロ孔よりも大きいと考えられるが、熱収縮によってマイクロ孔相

当のサイズとなり、 $T = 700^{\circ}\text{C}$  の方が  $T = 500^{\circ}\text{C}$  よりも比表面積の大きな活性炭を得られたと考えられる。

$T = 300^{\circ}\text{C}$  の時、RCF 含有量が 5 wt% になると比表面積が増加したが、10 wt% になると減少し、15 wt% 時には 0 wt% 時よりも下回った。マイクロ孔の発達に欠かせないと考えられるセルロースの熱分解除去は、セルロースの熱分解開始温度である  $T = 300^{\circ}\text{C}$  の場合、その熱分解はほとんど起きないと考えられる。酸処理によりセルロースを加水分解し、重合度を低下させることで、熱分解が可能になると考えられるので、RCF 量が 10 wt% 以上でセルロースの加水分解反応の触媒として作用するならば、5 wt% 時では 0 wt% 時とセルロースの重合度は変わらず、10 wt% では重合度が低下し始め、15 wt% の時は 10 wt% の時よりも重合度が低下していると考えられる。RCF が 5 wt%、10 wt% の時は、比表面積に大きく寄与するマイクロ孔に相当するサイズのマイクロフィブリルが熱分解除去され、その孔がそのまま活性炭のマイクロ孔となり、10 wt% 時に比べて比表面積が増大したと考えられる。10 wt% 時では、5 wt% 時よりもセルロースの重合度を低下させて、除去されるマイクロフィブリルの大きさが 5 wt% 時に比べてやや大きくなり、比表面積が小さくなった。RCF が 15 wt% の時は、10 wt% 時に比べてセルロースの重合度が小さくなり、熱分解除去されたマイクロフィブリルが多く、その孔がメソ孔相当のサイズであったため、マイクロ孔ではなくメソ孔の発進が進み、0 wt% 時に比べて大きく比表面積が小さくなったと考えられる。

#### 参考文献

- Yamamoto T., Makino Y., Uematsu K., Improved mechanical properties of PMMA composites: dispersion, diffusion and surface adhesion of recycled carbon fiber fillers from CFRP with adsorbed particulate PMMA, *Advanced Powder Technology*, 28 (2017) 2774–2778. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.08.003>



18116

## 粒子添加による付着力分布が流動性の向上に及ぼす影響

### Effects of Adhesive Force Distribution by Admixing Smaller Particles on Improving Particle Flowability



研究代表者 Research leader: 吉田 幹生 Mikio YOSHIDA

同志社大学理工学部 准教授

Faculty of Science and Engineering, Doshisha University, Associate Professor

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

#### 抄 録

粒子流動性を向上させる手法の1つに微小粒子添加法がある。しかし、その詳細なメカニズムについては不明な部分も多い。そこで本研究では、微小粒子の被覆状態によって生じる各接点の付着力分布が流動性向上効果に影響を及ぼしている可能性に着目し、DEMシミュレーションを用いて検討した。シミュレーションでは、3種類の異なる表面付着力分布モデル（不均一、ランダム、均一）を用い、オリフィスからの粒子流出速度を求めた。その結果、不均一付着力分布モデルの場合は、均一またはランダム分布のモデルの場合と比べて、流出速度が向上することが明らかとなった。これは、不均一分布モデルの場合は、粒子層内に不連続面が発生しやすくなることで、粒子架橋形成が生じにくくなったためではないかと考えられる。よって、微小粒子添加法における各粒子接点の付着力分布は流動性向上に寄与していると考えられる。

#### ABSTRACT

The particle flowability can be improved by admixing particles smaller than the original particles (main particles). However, the details of this improving mechanism are not yet fully understood. In this study, we focused on effects of adhesive force distribution at each of contact points based on admixing particle coating on improving the flowability, and investigated it using discrete element method (DEM) simulation. In this simulation, we used three different surface adhesive force distribution models (non-uniform, random, and uniform models) and calculated discharge flow rates. As a result, non-uniform models had a larger discharge flow rate compared with the other models. This is because non-uniform models had a larger frequency of generating discontinuous layer, which would suppress a formation of particle arching in a bed. Thus, in a smaller particle admixing system, adhesive force distribution at each of contact points would contribute to improving the flowability.

## 研究背景と目的

粒子は粒子径が小さくなるほど、比表面積の増加に伴い反応性などが飛躍的に増加する。一方で、粒子径の減少に伴い、重力より付着力の影響が大きくなるため流動性が悪化する。これにより、粒子層内で粒子架橋が生じやすくなり、生産プロセスでのトラブルの原因となる。したがって、粒子径が小さい粒子の流動性向上技術の確立は重要である。

この向上方法の1つに微小粒子添加法がある (Ohta K.M. et al., 2003; Zimmermann I. et al., 2004; Chen Y.H. et al., 2010; Yoshida M. et al., 2020)。これは流動性の悪い粒子に対して、さらに微小な粒子を添加すると流動性が向上する方法である。この方法では、微小粒子が主粒子間に挟まることにより付着力が低下する (Zimmermann I. et al., 2004) ことが主な原因だと考えられているが、流動性が最も向上する添加割合は報告によって大きく異なる場合があるなど説明しにくい現象もあり、追加のメカニズムが存在するのではないかと考えられる。その追加メカニズムの1つとして、微小粒子添加による粉体層の力のバランスの不安定化が考えられる。具体的には、ホッパーからの粒子流動においては、粒子層内の粒子架橋の形成・崩壊は容器壁にかかる力と密接な関係があること (Schulze D., 2008) が知られている。さらに、微小粒子を添加した主粒子間の付着力は、主粒子間に挟まった微小粒子の個数によって大きく変化することを Zimmermann ら (2004) は示している。したがって図1に示すように、微小粒子添加法の場合には、粒子接点で力が不均一となることにより粒子層内の力のバランスが変化しやすく、架橋崩壊や流動性向上を促進している可能性が考えられる。そこで本研究では、この微小粒子添加による粒子表面の付着力分布が、流動性向上効果に及ぼす影響を検討するため、DEM (Discrete Element Method) シミュレーション (Cundall P.A. and Strack O.D.L., 1979) を用いて検討した。

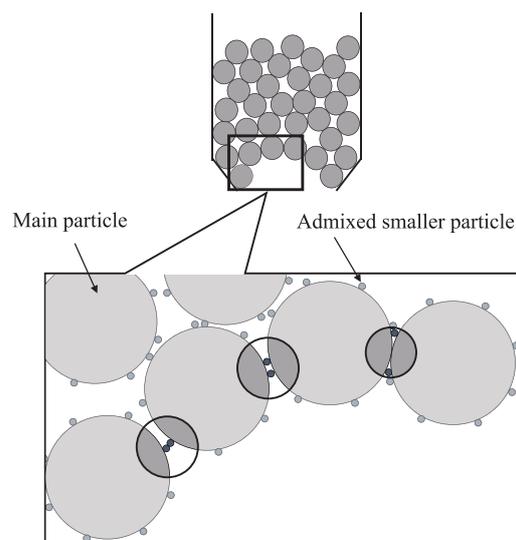


Fig. 1 Schematic view of generating adhesive force distributions at each of contact points in smaller particle admixing system.

## 研究方法

粉体挙動のメカニズム解析を解析しやすくするため、奥行き1層の粉体層を用いることがある (Jiri S. et al., 2012; Yang Z. et al., 2019)。そこで本研究でも、付着力分布が流動性向上時の層変化に及ぼす影響を解析しやすくするため、奥行き1層分の2次元モデルを用いてシミュレーションを行った。

図2に流出容器の概略を示す。図に示すように容器は、横幅  $630 \mu\text{m}$ 、装置高さ  $7840 \mu\text{m}$ 、オリフィス幅  $400 \mu\text{m}$ 、流出口角度  $45 \text{ deg}$ . に設定した。まずオリフィス部を閉じた状態で容器内に粒子 ( $60 \mu\text{m}$ ) をランダムに  $10000$  個配置後、自由落下により充填させた。このとき、後述する3種類のモデルで付着力分布を付与した。その後、下部の流出口を開け、粒子を流出させた。流動性の評価として、流出初期と終期の影響を小さくするため、全流出粒子の中間区間 (流出粒子数  $3000\text{--}7000$  個) において、経過時間に対する流出粒子数の線形近似を行い、粒子流出速度を算出した。

緒言でも述べたように、微小粒子添加法では、被覆に基づく粒子接触点での力のバランス変化

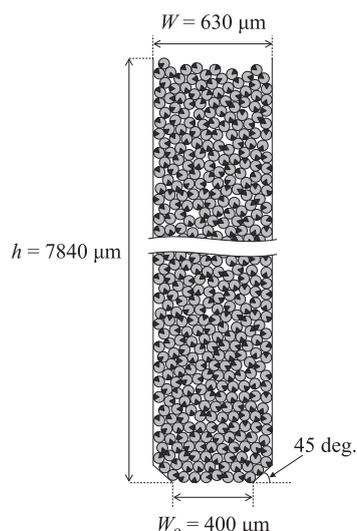


Fig. 2 Schematic view of discharging container packed with particles.

が流動性向上に寄与している可能性が考えられる。そこで本研究では、Zimmermannら（2004）の微小粒子が主粒子間に挟まると付着力が低下するという考え方にに基づき、次式に示す等球の van der Waals 式において、付着力定数  $A$ （Hamaker 定数）の値を未被覆部 ( $A_1 = 1.0 \times 10^{-20}$  J) と、被覆部 ( $A_2 = 1.0 \times 10^{-22}$  J) で異なる値に設定することにより、微小粒子被覆部分の粒子の表面付着力を表現した。

$$F_v = \left( \frac{\sqrt{A_i A_j}}{24z^2} x \right) n_{ij} \quad (1)$$

ここで、式中の  $z$  [m] は表面間距離、 $x$  [m] は粒子径、 $n$  は法線方向の単位ベクトルを表す。また、下付き文字  $i, j$  は粒子番号を示す。

また、層内付着力分布の影響を検討しやすくするため、図 3 に示す 3 種の粒子表面付着力分布モデル（不均一分布モデル (a)：2 分割で各付着力を設定、ランダム分布モデル (b)：所定の付着力割合になるように表面円周を中心角 1 deg. 単位でランダムに各付着力を設定、均一分布モデル (c)： $A_2$  の割合を 10 等分し、粒子表面円周に均等に設定）を用いた。なお、 $A_1$  に対する  $A_2$  の割合（小付着力割合  $R_{sa}$ ）は 0–100% の範囲で変化させた。また、初期充填

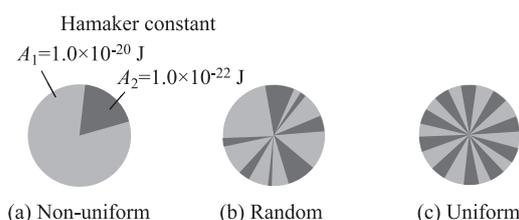


Fig. 3 Schematic views of three adhesive force distribution models on particle surfaces.

構造と各分布モデルの初期回転角が結果に及ぼす影響を軽減するため、各条件において 3 つの粒子充填構造を用いた。

本研究の粒子挙動の計算は、上述のファンデルワールス力と粒子間接触力を考慮して行った。なお、接触モデルの法線、せん断方向成分にはそれぞれ Hertz と Mindlin の式を用いた。表 1 に本研究で用いたシミュレーション条件を示す。粒子はチタンバリウム系ガラス、容器壁はポリスチレンの実験系（Yoshida et al., 2020）に準じて設定した。

## 研究成果

### 1. 付着力分布モデルが流出速度に及ぼす影響

図 4 に流出挙動のスナップショット（均一分布モデル、小付着力割合  $R_{sa} = 50\%$ 、容器壁の Hamaker 定数  $A_w = 1.0 \times 10^{-21}$  J）を示す。図中の丸印ならびに粒子の色は、粒子挙動を理解しやすくするために付与している。スナップショットより、この条件では、粒子は比較的密な状態を維持したまま流動していることがわかる。図 5 に 3 つの付着力分布モデルにおける小さい付着力の割合  $R_{sa}$  に対する流出速度  $Q$  を示す。なお、本結果での容器壁の Hamaker 定数は  $A_w = 1.0 \times 10^{-21}$  J であり、破線と一点鎖線はそれぞれ  $R_{sa} = 0\%$  と  $100\%$  の結果を示す。まず、 $R_{sa} = 0\%$  と  $100\%$  の結果を比較すると、 $R_{sa} = 100\%$  の  $Q$  の方が大きいことがわかる。これは粒子表面の付着力が小さいため、妥当な結果であると考えられる。次に、付着力分布モデ

Table 1 Simulation conditions.

• Particle diameter		60	[ $\mu\text{m}$ ]
• Particle number		10000	[-]
• Density		4160	[ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]
• Hamaker constant	(wall)	$4.0 \times 10^{-22}$ $-2.5 \times 10^{-21}$	[J]
	(particle)	$1.0 \times 10^{-22}$ and $1.0 \times 10^{-20}$	[J]
• Young's modulus	(wall)	$3.9 \times 10^9$	[Pa]
	(particle)	$4.9 \times 10^{10}$	[Pa]
• Poisson's ratio	(wall)	0.25	[-]
	(particle)	0.23	[-]
• Time step		$2.0 \times 10^{-8}$	[s]
• Coefficient of friction		0.36	[-]
• Restitution parameter		0.0	[-]
• Coefficient of rolling friction		2.0	[-]

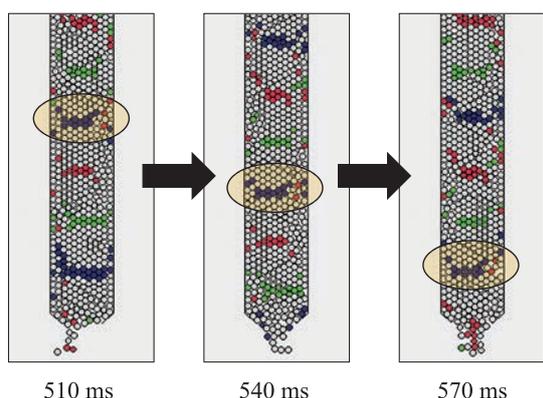


Fig. 4 Snapshots of discharging particle behavior (Uniform distribution model:  $R_{sa} = 50\%$ , Container Hamaker constant:  $A_w = 1.0 \times 10^{-21}$  J).

ルによる  $Q$  値の傾向を確認すると、不均一分布はほぼすべての  $R_{sa}$  条件 (10-90%) において、他の2つの分布モデル (ランダム分布と均一分布) よりも  $Q$  値が大きいことがわかる。このことから、同じ付着力割合でも微小粒子の被覆に基づく付着力分布が粒子流動性に影響を与えることが示された。しかし、ランダム分布と均一分布では、 $R_{sa} = 90\%$  でやや均一分布が大きくなるものの、その他の  $R_{sa}$  での  $Q$  値はほぼ同じであることもわかる。次節以降では、不均一

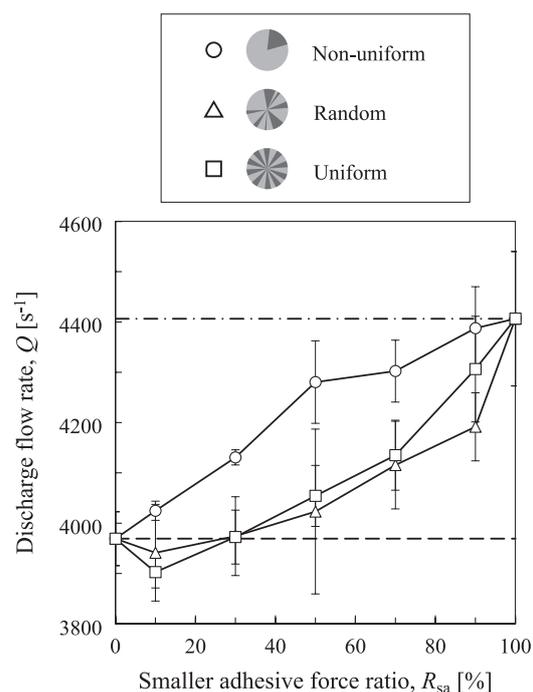


Fig. 5 Dependences of discharge flow rate on smaller particle adhesive force ratio ( $A_w = 1.0 \times 10^{-21}$  J).

モデルとその他のモデルの  $Q$  値の差が生じた理由について詳細に解析し、議論を行う。

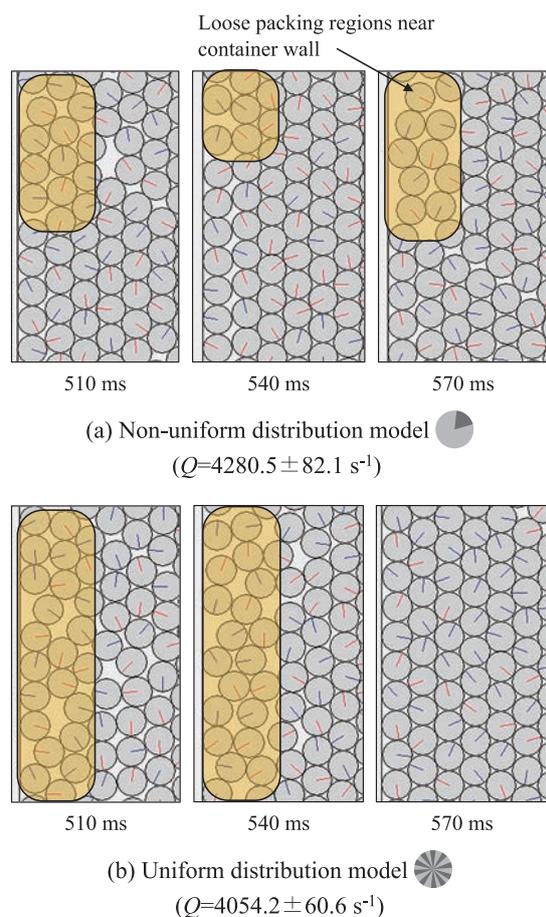


Fig. 6 Snapshots of loose packing regions near left container wall during discharging ( $R_{sa} = 50\%$ , adhesive force distribution model: (a) Non-uniform, (b) Uniform).

## 2. 容器壁の付着力が流出挙動に及ぼす影響

図6に  $R_{sa} = 50\%$  の結果における不均一と均一分布モデルの、左側容器壁付近 ( $h = 600\text{--}1200 \mu\text{m}$ ) のスナップショットを示す。なお、粒子中の線は粒子の回転挙動を把握しやすくするために記載してある。どちらのモデルでも容器壁付近にゆるい充填状態の層領域が存在することがわかる。3000–7000個の流出区間でシミュレーション挙動を確認すると、その領域の広さや発生回数は、流出速度が小さい均一分布の方が大きいように感じられた。この壁付近のゆるい充填状態が図5の結果の差に大きく影響しているかを検討するために異なる壁の Hamaker 定数において流出速度を算出した。図7にその結果を示す

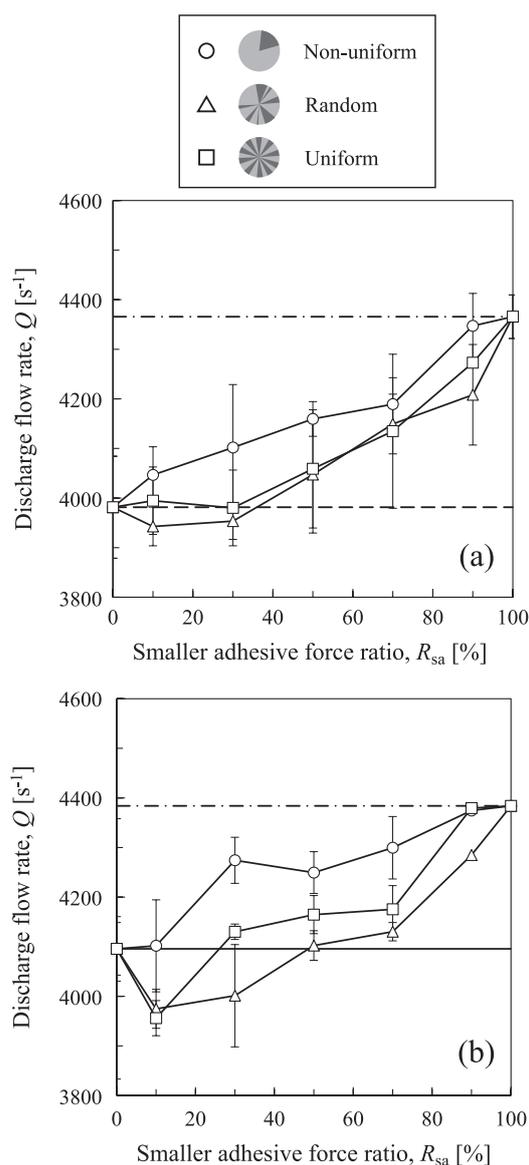


Fig. 7 Dependences of discharge flow rate on smaller adhesive force ratio at different Hamaker constants of wall container ((a)  $A_w = 4.0 \times 10^{-22} \text{ J}$ , (b)  $A_w = 2.5 \times 10^{-21} \text{ J}$ ).

す (図7(a) :  $A_w = 4.0 \times 10^{-22} \text{ J}$ , 図7(b) :  $A_w = 2.5 \times 10^{-21} \text{ J}$ ). なお、先程と同様に破線と一点鎖線はそれぞれ0%と100%の結果である。結果より、どちらの  $A_w$  の場合においても不均一分布の流出速度  $Q$  は他の2つの分布モデルよりも大きく、図5と同様の傾向であることがわかる。本結果より、このモデルによる  $Q$  値の差は各分布モデルに基づく粒子同士の接触挙動に起因していることが示唆された。

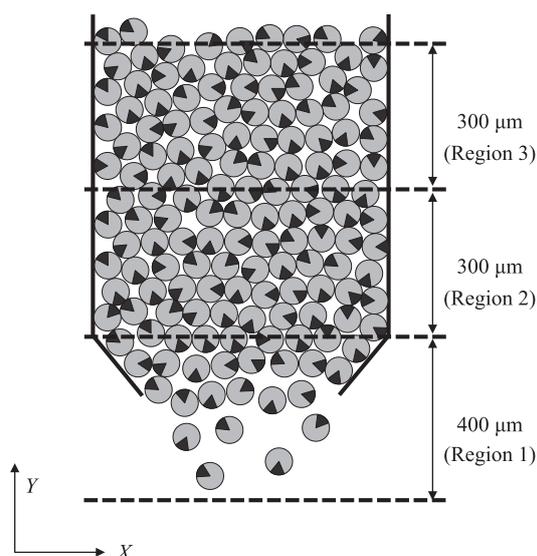


Fig. 8 Schematic view of analysis regions for horizontal and rotational displacements of particles.

### 3. 粒子の水平方向変位と回転変位が流出速度に及ぼす影響

前節において、分布モデルに基づく粒子同士の接触挙動が流出速度  $Q$  の差を引き起こしたことが示唆された。ここでは、モデル間による粒子層内での粒子の水平方向と回転方向の変位の差を調べるため、次の手順で両変位を算出し、比較した。まず、図8のようにオリフィス周辺の領域を3つの領域（下から順に Region (1) – (3)）に分割した。各 Region において100個ごとの流出における水平方向（図中の  $X$  方向）の平均変位と回転平均変位を下記の式により算出した。

$$\Delta X = \frac{\sum_{i=1}^n |\Delta X_i|}{n} \quad (2)$$

$$\Delta R = \frac{\sum_{i=1}^n |\Delta R_i|}{n} \quad (3)$$

なお  $\Delta X$ 、 $\Delta R$  は層全体の水平方向変位と回転変位の平均値、 $\Delta X_i$ 、 $\Delta R_i$  は  $i$  番目の粒子の水平方向変位と回転変位、 $n$  は対象領域内の粒子数である。図9に均一と不均一の分布モデルにお

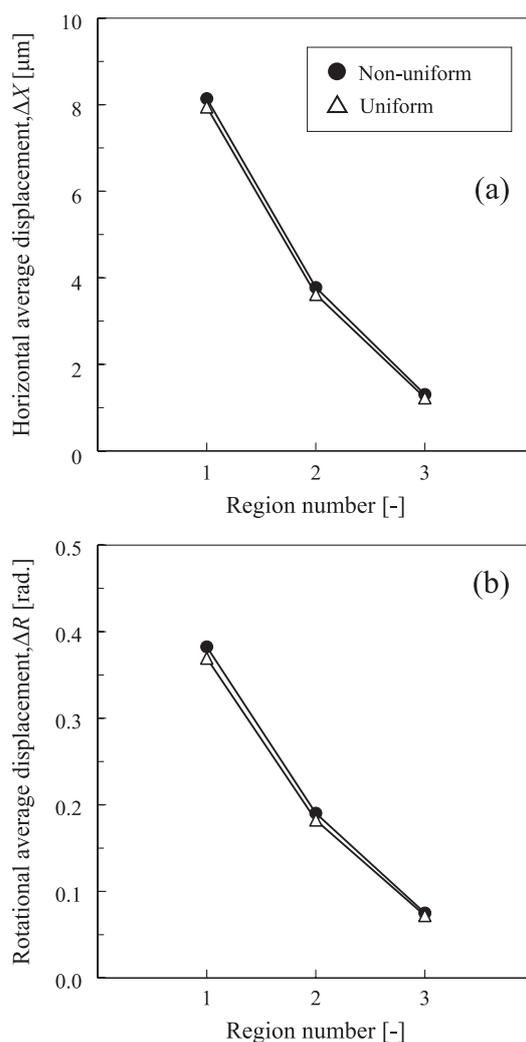


Fig. 9 Horizontal and rotational displacements as function of region number for different adhesion models ( $R_{sa} = 50\%$ , (a): horizontal, (b): rotational).

ける各領域に対する水平方向と回転変位の平均値を示す。結果より、どちらの変位も下部の領域ほど変位が大きくなっていることがわかる。これは、流出口に近づくほど粒子の自由度が高くなるためであると考えられる。しかし、どちらの変位も分布モデルによる差はほとんどないことがわかる。次節では、モデル間の流出速度  $Q$  の差の原因をさらに別の視点から検討する。

### 4. 粉体層内の不連続面

本シミュレーションの挙動を注意深く観察したところ、流出口付近の粉体層内に不連続面を

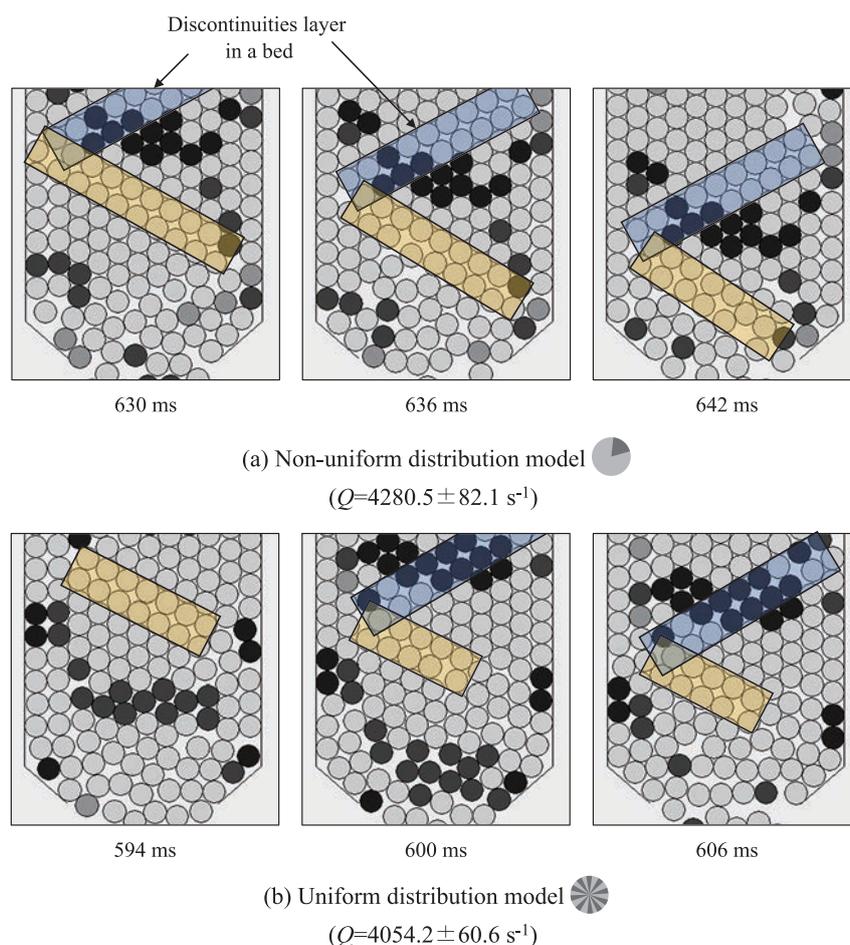


Fig. 10 Snapshots of particle discharge behaviors near the orifice ( $R_{sa} = 50\%$ , adhesion force distribution model: (a) Non-uniform, (b) Uniform).

形成しながら流出していることが確認された。図 10 にそれらのスナップショットを示す (図 10(a) : 不均一分布, 図 10(b) : 均一分布)。この不連続面発生の頻度は, 流出速度  $Q$  が大きかった不均一分布でより多い傾向が見られた。そこでその差を定量的に確認するため, 図 8 の Region (1) と (2) において, 粒子径 5 個分 ( $300 \mu\text{m}$ ) 以上の長さの不連続面の発生回数をカウントし, その差を比較した。その結果, 均一分布の場合は  $40.7 \pm 4.5$  回であるのに対し,  $Q$  が大きかった不均一分布の場合は  $51.3 \pm 4.7$  回と約 1.3 倍の発生回数であることが明らかになった。また, この傾向は他の  $R_{sa}$  の条件でも確認された ( $R_{sa} = 30\%$ , 不均一分布  $45.3 \pm 2.1$  回, 均一分布  $38.3 \pm 2.1$  回)。本結果は, 不連

続面の発生が流動性向上に重要な影響を及ぼすことを示していると考えられる。

## 5. 流動性向上メカニズムの検討

前節までの結果をまとめると, 不均一分布モデルでは, 不連続面の発生頻度が高く, 流出速度が大きいことが明らかになった。図 11 にそのメカニズムの概略図を示す。図 11(b) (下図) に示すように均一分布モデルの場合は, 粒子表面がほぼ一定の付着力であるため, 粒子に並進や回転変位が生じても粒子層内での力のバランスの変化が生じにくく, 不連続面が発生や流出速度の向上は生じにくいと考えられる。一方, 図 11(a) (上図) に示すように不均一分布モデルでは, 粒子表面で大きく付着力が異なるため,

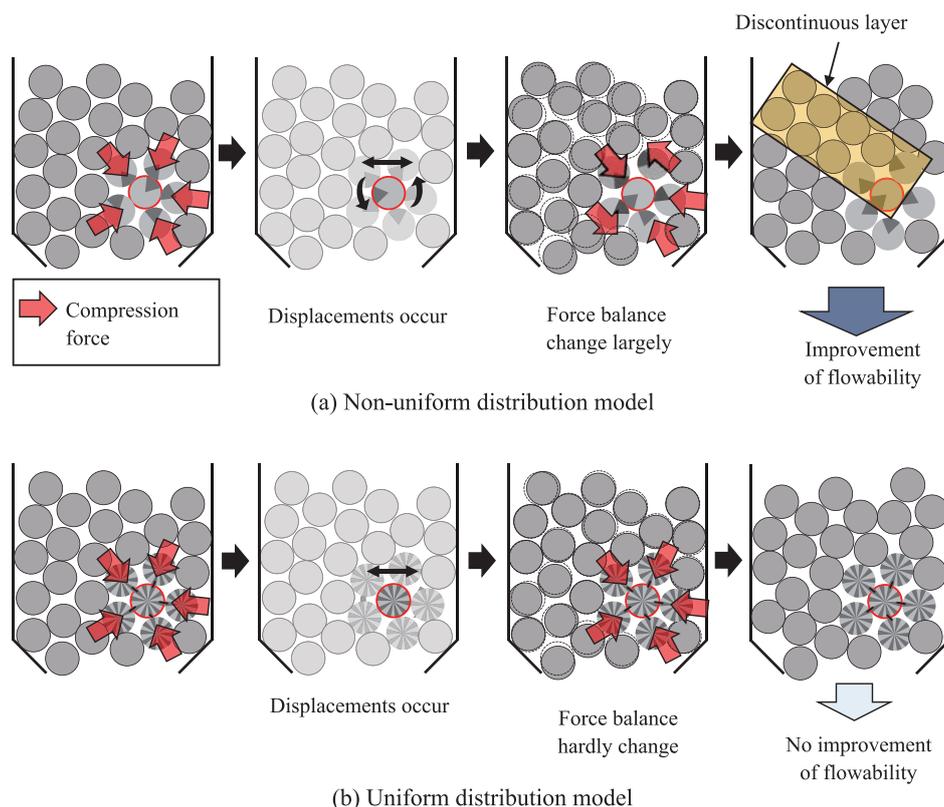


Fig. 11 Schematic views of improving flowability Mechanism (Adhesive force distribution model: (a) Non-uniform, (b) Uniform).

粒子に並進や回転変位が生じると、層内の力のバランスが大きく変化しやすく、不連続面が生じやすくなると考えられる。これにより、粒子架橋の形成を抑制し、流動性向上に繋がったのではないかと考えられる。したがって、微小粒子添加法における粒子接点ごとの付着力分布も流動性向上に寄与していると考えられる。

### 参考文献

- Chen Y.H., Jallo L., Quintanilla M.A.S., Dave R., Characterization of particle and bulk level cohesion reduction of surface modified fine aluminum powders, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 361 (2010) 66–80.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.03.015>
- Cundall P.A., Strack O.D.L., A discrete numerical model for granular assemblies, *Geotechnique* 29 (1979) 47–65.  
<https://doi.org/10.1680/geot.1979.29.1.47>
- Jiri S., Hsiau S.-S., Chyou Y.-P., Huang T.-C., Liu T.-C., Flow patterns and velocity fields in two-dimensional thin slice panel with flow-corrective insert, *Advanced Powder Technology*, 23 (2012) 548–557.  
<https://doi.org/10.1016/j.apt.2011.03.008>
- Ohta K.M., Fuji M., Chikazawa M., Effect of geometric structure of flow promoting agents on the flow properties of pharmaceutical powder mixture, *Pharmaceutical Research*, 20 (2003) 804–809.  
<https://doi.org/10.1023/a:1023497922211>
- Schulze D., *Powders and Bulk Solids*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2008, ISBN: 9783540737674.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-540-73768-1>
- Yang Z., Zhang Y., Zhang H., CPFD simulation on effects of louver baffles in a two-dimensional fluidized bed of Geldart A particles, *Advanced Powder Technology*, 30 (2019) 2712–2725.  
<https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.08.018>
- Yoshida M., Kaneko N., Shimosaka A., Shirakawa Y., Effects of discharging vibration conditions and coating structures on improving discharge particle flowability in a smaller particle admixing system, *Advanced Powder Technology*, 31 (2020) 4089–4094.  
<https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.08.015>
- Zimmermann I., Eber M., Meyer K., Nanomaterials as flow

regulators in dry powder, Zeitschrift fur Physikalische Chemie, 218 (2004) 51-102.

<https://doi.org/10.1524/zpch.218.1.51.25388>

## 外部発表成果

---

### 口頭・ポスター発表

1. Komori M., Shimosaka A., Yoshida M., Shirakawa Y., “Simulation analysis of the effects of adhesive force distributions in a particle bed on improving discharge particle flowability”, APCChE (Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering) 2019, (Sapporo, Sept. 23-27, 2019), PB370.
2. 小森 舞, 下坂 厚子, 吉田 幹生, 白川 善幸, “粒子層内付着力分布が流動性向上効果に及ぼす影響の計算解析”, 粉体工学会 2020 年度 秋期 研究 発表 会 (Tokyo, Nov. 17-18, 2020), BP-20.
3. 小森 舞, 下坂 厚子, 吉田 幹生, 白川 善幸, “不完全被覆粒子を想定した付着力分布モデルによる流動性向上効果の DEM 解析”, 化学工学会 広島大会 2020, (Hiroshima, Dec. 11, 2020), B23.



18117

## メカノケミカル処理を活用した硫黄担持吸着炭の創製

### Preparation of Sulfur-impregnated Carbonaceous Adsorbent Using Mechanochemical Treatment



研究代表者 Research leader: 和嶋 隆昌 Takaaki WAJIMA

千葉大学大学院工学研究院 准教授

Graduate School of Engineering, Chiba University, Associate Professor

E-mail: wajima@tu.chiba-u.ac.jp

#### 抄 録

硫化水素ガス雰囲気におけるメカノケミカル処理を用いて硫黄担持吸着炭の創製を試みた。竹を窒素雰囲気下の400°Cで熱分解することで竹炭化物を作成し、遊星ボールミルを用いて10%の硫化水素ガス雰囲気下でメカノケミカル処理を施した。その結果、硫化水素ガス雰囲気下でのメカノケミカル処理により、熱分解していない竹からはニッケル吸着能をもつ硫黄担持吸着材が得られなかったが、熱分解した竹炭化物からは高いニッケル除去能をもつ硫黄担持吸着炭が得られた。得られた硫黄担持吸着炭のニッケル吸着等温線はフロイントリッヒモデルよりもラングミュアモデルに従い、計算された最大吸着量は0.186 mmol/gであった。

#### ABSTRACT

We attempted to prepare the sulfur-impregnated carbonaceous adsorbent from bamboo using mechanochemical treatment under hydrogen sulfide atmosphere. Bamboo was pyrolyzed at 400°C under N<sub>2</sub> atmosphere to obtain the carbonaceous bamboo, and was treated with planetary ball mill under 10% H<sub>2</sub>S atmosphere for mechanochemical treatment. As a result, sulfur-impregnated carbonaceous adsorbent with high nickel removal ability can be prepared from carbonaceous bamboo using mechanochemical treatment under H<sub>2</sub>S atmosphere, while the bamboo without pyrolysis cannot be converted into the sulfur-impregnated bamboo with high nickel removal. The adsorption isotherm for nickel ion was found to be applicable to Langmuir model rather than Freundlich model, and the calculated maximum adsorption amount was 0.186 mmol/g.

#### 研究背景と目的

我が国では「バイオマス・ニッポン総合戦略」が閣議決定され、豊富に存在するバイオマス資源の新たな有効利用技術の開発が課題となっ

ている。その中で、竹産業は需要の減少や輸入品の増加により衰退し、国内にある竹林面積の約40万haのうち約35万haは放置竹林となっている。竹の繁殖力は他の樹木と比べてはるかに早く、その繁殖力のため、放置竹林による既存



の森林の破壊や地滑りの誘発、住宅敷地内での繁殖といった被害が予想される。一方で、その繁殖力をうまく活用すれば、竹は枯渇しない天然資源として利用可能である。

著者は、稲わらや杉皮などのバイオマス廃棄物を硫化水素雰囲気下や硫化カリウム共存下で熱分解処理することで、活性炭よりも重金属吸着能の高い硫黄担持炭を作成することに成功している (Wajima T., 2007, 2017a, 2017b, 2018a, 2018b)。バイオマス廃棄物の新たな有効利用法として期待されるが、バイオマス廃棄物の処理における最大の問題はコストであり、コスト削減のためにも簡易な処理装置の開発が必要不可欠となる。

そこで、簡易かつ低エネルギーに硫黄官能基を付与する方法としてメカノケミカル処理に注目した。メカノケミカル処理は、粉碎機（ミル）による衝撃・摩擦などの機械的エネルギーを用いて、個体粒子表面に化学変化を起こすことが可能であり、粉碎や改質に用いられている (Zhang Q and Saito F, 1998, 2012)。従来の方法に比べて簡易かつ低エネルギーな処理でバイオマス廃棄物の表面に重金属吸着能に関わる硫黄官能基を生成し、吸着能を持たせることができる可能性がある。

本研究では、バイオマス廃棄物として竹粉を選定し、竹粉に硫化水素雰囲気下でメカノケミカル反応を施すことで表面改質を行い、表面に硫黄官能基を持ち重金属イオンに対して高い吸着性能を持つ硫黄担持炭を創製することを目的とする。

## 研究 方 法

### 1. 試料

実験では、千葉県産の約 3 mm 以下に粉碎された竹粉末を自然乾燥させた竹を使用した。実験に用いた竹粉末の写真と化学組成を図 1 と表 1 に示す。なお、本実験で用いた竹中に硫黄は検出されなかった。



Fig. 1 Photo of bamboo powder used in this study.

Table 1 Chemical composition of bamboo used in this study (wt.%).

Moisture	Ash	Fixed carbon and volatile matter		
		C	H	N
11	2	44.9	5.4	0.2

### 2. 炭化物の調製

竹粉末 1 g をセラミックポットにのせ石英製の横型反応器に入れ、窒素を 1 L/min の流量で 30 分間流し、反応器内を窒素で置換した。その後、窒素を流したまま、電気管状炉で 400°C まで昇温し 1 時間加熱を行った。加熱後、窒素を流し続けたまま反応器を自然冷却し、竹炭化物を回収した。

### 3. メカノケミカル処理

メカノケミカル処理は、ボールと試料の衝突により粉碎改質を行う遊星型ボールミル (P-6, Fritsch) を用いて行った。予備実験でステンレス製ボールの径、回転数による粉碎状況を確認した結果、ステンレス製のポット (45 mL) に竹粉または竹粉炭化物 (1 g) とステンレス製のボール ( $\phi$  1 cm, 7 個) を加え密封し、窒素または 10%  $H_2S$  ( $N_2$  balance) を 200 mL/min で 20 min 流し込むことで容器内を置換した後、600 rpm で 1 h の処理を行うことでメカノケミカル処理を施した。

#### 4. Ni 吸着能

重金属としてニッケルを選定し、各試料のニッケル吸着能を次のように調べた。

各試料 (0.2 g) を 5 mmol/L の  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液 (20 mL) に添加し、室温で 3 h 振とうした。振とう後、遠心分離し、上澄み液の pH とニッケル濃度を測定した。各試料のニッケル除去率は式 (1) を用いて計算した。

$$R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $R$ : ニッケル除去率 [%],  $C_0$ : 初期ニッケル濃度 [mmol/L],  $C$ : 振とう後のニッケル濃度 [mmol/L] を示す。

また、各試料の吸着等温線を以下のようにして調べた。各試料 (0.1 g) を 0-5 mmol/L の  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液 (20 mL) に添加し、室温で 3 h 振とうした。振とう後、遠心分離し、上澄み液

の pH とニッケル濃度を測定した。ニッケル吸着量は式 (2) を用いて計算した。

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{w} \quad (2)$$

ここで、 $q$ : 吸着量 [mmol/g],  $C_0$ : 初期ニッケル濃度 [mmol/L],  $C$ : 振とう後のニッケル濃度 [mmol/L],  $w$ : 試料の重量 [g],  $V$ : 溶液量 [L] を示す。

#### 5. 分析方法

試料の表面構造の観察を走査型電子顕微鏡 (SEM) (JSM-6510A, JEOL) を用いて、表面の化学組成をエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) (EX-94300S4L1Q, JEOL) を用いて、比表面積の計測を BET 比表面積計 (MacrosorbModel-12, MOUNTECH) を用いて、それぞれ行った。溶液の pH は pH メーター (C-

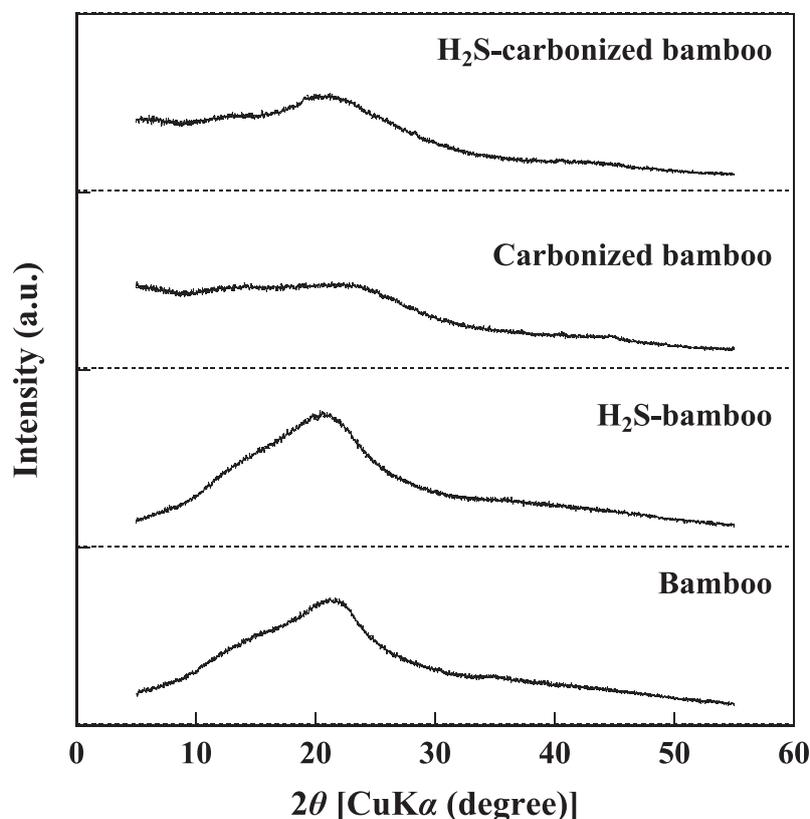


Fig. 2 XRD patterns of bamboo, carbonized bamboo,  $\text{H}_2\text{S}$ -bamboo, and  $\text{H}_2\text{S}$ -carbonized bamboo.

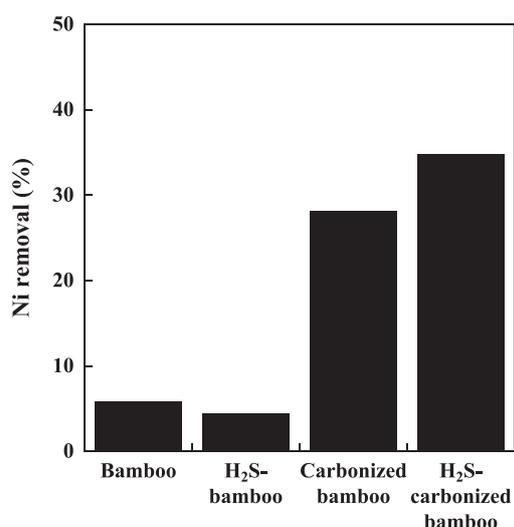


Fig. 3 Nickel removal of bamboo (Bm), H<sub>2</sub>S-bamboo (H<sub>2</sub>S-Bm), carbonized bamboo (CBm), and H<sub>2</sub>S-carbonized bamboo (H<sub>2</sub>S-CBm).

73, Horiba) で、溶液中のニッケル濃度は原子吸光光度計 (AAAnalyst200, PerkinElmer) を用いて測定した。

## 研究成果

N<sub>2</sub> 中でメカノケミカル処理した竹粉 (Bamboo) と竹炭化物 (Carbonized bamboo), H<sub>2</sub>S 中でメカノケミカル処理した竹粉 (H<sub>2</sub>S-bamboo) と竹炭化物 (H<sub>2</sub>S-carbonized bamboo) の XRD パターンを図 2 に示す。すべての試料がブロードなピークで示される非晶質構造であると考えられ、メカノケミカル処理による新たな鉱物相の生成は確認されなかった。

N<sub>2</sub> 中でメカノケミカル処理した竹粉と竹炭化物, H<sub>2</sub>S 中でメカノケミカル処理した竹粉と竹炭化物のニッケル除去能を図 3 に示す。竹粉に比べて竹炭化物が高いニッケル除去能を示し、竹粉はメカノケミカル処理のガス雰囲気による影響はほとんど見られないが、竹炭化物では H<sub>2</sub>S 雰囲気処理した炭化物が N<sub>2</sub> で処理した炭化物より高いニッケル除去能を示した。なお、除去後の各試料の XRD パターンは除去前と変わらず、新たな生成物のピークなどは確認

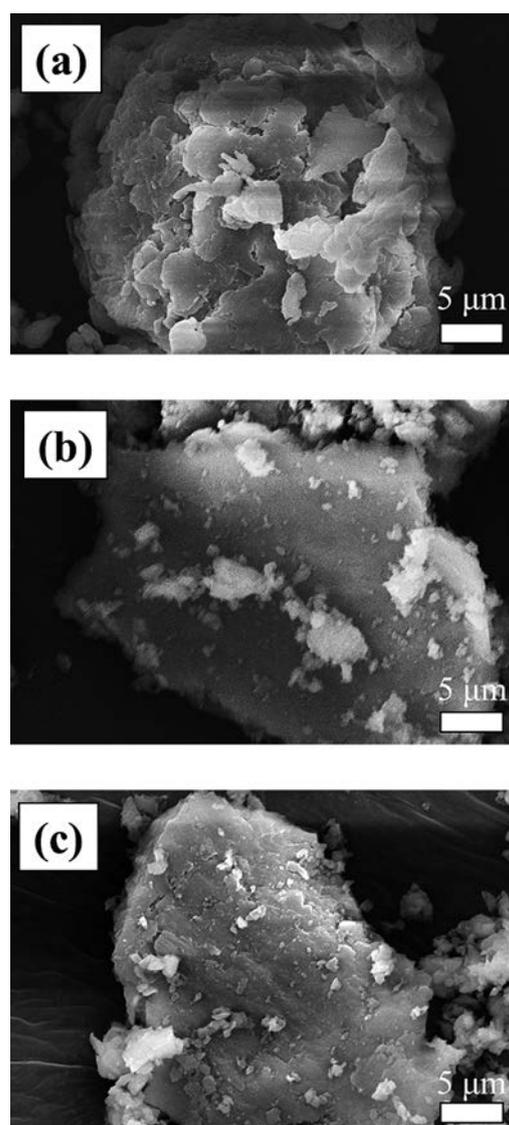


Fig. 4 SEM photos of (a) bamboo, (b) carbonized bamboo, and (c) H<sub>2</sub>S-carbonized bamboo.

Table 2 Specific surface areas (SSAs) and chemical compositions of the surface for bamboo (Bm), carbonized bamboo (CBm), and H<sub>2</sub>S-carbonized bamboo (H<sub>2</sub>S-CBm).

	SSAs (m <sup>2</sup> /g)	Chemical composition (%)			
		C	O	K	S
Bm	1.57	59.5	39.4	1.2	–
CBm	203	79.2	18.0	2.3	–
H <sub>2</sub> S-CBm	123	80.5	16.5	1.7	1.4

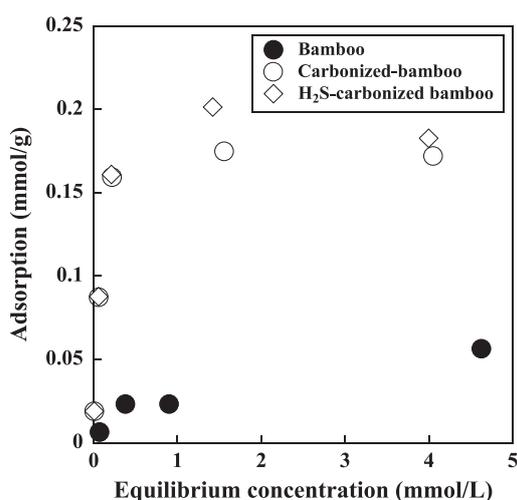


Fig. 5 Isotherms of nickel adsorption for bamboo, carbonized bamboo, and H<sub>2</sub>S-carbonized bamboo.

されなかった。

竹粉末と竹炭化物，H<sub>2</sub>S 雰囲気中でメカノケミカル処理した竹炭化物の電子顕微鏡写真と比表面積，表面の化学組成を図 4 と表 2 に示す。竹粉末では粒子が集まった大きな塊が多く観察されるが（図 4(a)），竹炭化物では表面が滑らかな粒子が多く観察され（図 4(b)），H<sub>2</sub>S 中でのメカノケミカル処理後も炭化物の様子は変わらなかった（図 4(c)）。一方で，比表面積は竹粉末に比べて竹炭化物は約 100 倍の比表面積を持ち，これによりニッケル除去能が増加したと考えられる。また，H<sub>2</sub>S 中でのメカノケミカル処理後の炭化物は竹炭化物に比べて比表面積は減少するが表面に硫黄が含有されており，H<sub>2</sub>S 中でのメカノケミカル処理により硫黄が竹炭化物表面に付加され，ニッケル除去能に寄与するものと考えられる。

以上の結果から，H<sub>2</sub>S 中でのメカノケミカル処理により竹炭化物表面に硫黄を付加し重金属吸着能を増加させることが可能であることがわかった。

竹粉末と竹炭化物，H<sub>2</sub>S 雰囲気中でメカノケミカル処理した竹炭化物のニッケルの吸着等温線を図 5 に示す。広い濃度範囲において，竹粉末に比べて竹炭化物，H<sub>2</sub>S 雰囲気中でメカノケミカル処理した竹炭化物のニッケル吸着能は高く，

Table 3 Parameters and correlation regression using Langmuir and Freundlich models

	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}$	$K_L$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
Bm	0.07	1.00	0.950	2.00	0.03	0.946
CBm	0.18	23.6	1.000	2.96	0.16	0.773
H <sub>2</sub> S-CBm	0.19	34.4	0.998	2.80	0.17	0.791

さらに，H<sub>2</sub>S 雰囲気中でメカノケミカル処理した竹炭化物のニッケル吸着能は竹炭化物の吸着能よりも高いことがわかった。

代表的な吸着モデルである Langmuir 式と Freundlich 式を用いて解析を行った。各式は次のように示される。

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} + \frac{C}{q_{\max}} \quad (3)$$

$$\ln(q) = \ln(K_F) + \frac{\ln(C)}{n} \quad (4)$$

ここで， $q$ : 吸着量 [mmol/g]， $C$ : 振とう後のニッケル濃度 [mmol/L]， $q_{\max}$ : 最大吸着量 [mmol/g]， $K_L$ : Langmuir 定数， $K_F$ ， $n$ : Freundlich 定数を示す。

解析結果を表 3 に示す。相関係数からすべての試料のニッケル吸着は Langmuir 式に従い，H<sub>2</sub>S 雰囲気中でメカノケミカル処理した竹炭化物の最大ニッケル吸着量は 0.186 mmol/g であった。以前の研究で K<sub>2</sub>S 溶液に稲わらを浸漬して熱分解することで得られた硫黄炭化物の最大ニッケル吸着量は 0.70 mmol/g であり（Wajima T., 2018b），メカノケミカル処理により熱分解で得られた硫黄炭化物の 1/4 の吸着量の硫黄炭化物が得られた。

今回の研究では，本実験装置によるメカノケミカル処理のみでの炭化が困難であったため，事前に炭化物を調製してメカノケミカル処理による硫黄の付加を行い成功した。今後，炭化が可能な高エネルギーの実験装置を用いて H<sub>2</sub>S 雰囲気における炭化と硫黄付加が同時に可能であるか，また，硫化水素ガスの濃度などの処理条件により高吸着量の生成物を調製可能である

か、などを検討する必要があると考えられる。

### 参考文献

Sugawara K., Wajima T., Kato T., Sugawara T., Preparation of carbonaceous heavy metal adsorbent from palm shell using sulfur impregnation, *Ars Separatoria Acta*, 5 (2007) 88–98. <http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-BATA-0007-0053>

Wajima T., Preparation of carbonaceous heavy metal adsorbent from cedar bark using sulfur-impregnation, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 8 (2017a) 272–276. <https://doi.org/10.18178/ijcea.2017.8.4.669>

Wajima T., A new carbonaceous adsorbent for heavy metal removal from aqueous solution prepared from paper sludge by sulfur-impregnation and pyrolysis, *Process Safety and Environmental Protection*, 112 (2017b) 342–352. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.08.033>

Wajima T., Preparation of sulfur-impregnated carbonaceous adsorbent from rice husk for heavy metal removal from aqueous solution, *International Journal of Environmental Science and Development*, 9 (2018a) 38–42. <https://doi.org/10.18178/ijesd.2018.9.2.1070>

Wajima T., Preparation of carbonaceous sulfur-impregnated

adsorbent from rice straw for nickel recovery from nickel plating waste solution, *International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources*, 23 (2018b) 117–122. <https://doi.org/10.5188/ijsmr.23.117>

Zhang Q., Saito, F., A new method for mineral processing with an aid of mechanochemical treatment, *Bulletin of Institute of Advance Material Process Tohoku University*, 53 (1998) 58–65. <http://hdl.handle.net/10097/34203>

Zhang Q., Saito F., A review on mechanochemical syntheses of functional materials, *Advanced Powder Technology*, 23 (2012) 523–531. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2012.05.002>

### 外部発表成果

#### 口頭・ポスター発表

1. Wajima, T., “Removal of hydrogen sulphide gas using agricultural wastes”, 2020 10th International Conference on Chemistry and Chemical Process (Tokyo, Japan, Feb. 26–29, 2020).



18119

粉体の結晶構造制御が可能とする可視光応答型光触媒の  
水熱合成Crystal Structure Engineering of Powders for Visible-Light-Active  
Photocatalysts

研究代表者 Research leader: Hadi RAZAVI-KHOSROSHAHI

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター プロジェクト准教授

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology, Associate  
Professor

E-mail: hrkhosro@gmail.com

## 抄 録

太陽光を用いて光触媒反応を発生させるためには半導体光触媒が必要である。しかし、酸化チタンをはじめ多くの酸化物半導体は3 eVを超える大きいバンドギャップを有するため紫外光しか吸収できない。一方、太陽光をエネルギー源として用いる場合、紫外光は太陽スペクトルの5%程度しか含まれておらず、近年可視光も吸収できる狭いバンドギャップの光触媒の開発が盛んに行われている。そこで、本研究ではBiVO<sub>4</sub>/BiOX (X = F, Cl, Br, I) ヘテロ構造光触媒に注目した。BiVO<sub>4</sub>はn型半導体であり、バンドギャップは2.4 eVであるため可視光を吸収できる。しかし、電子・正孔の再結合が速く、光触媒反応における効率が低いことが知られている。BiOXはp型半導体であり、n型のBiVO<sub>4</sub>と組み合わせられるとpn接合を形成し、光照射の際に生じる電子は正孔と再結合する前にp型の方へ流れるため光触媒性能の高効率化を可能にできると考えた。BiVO<sub>4</sub>/BiOXヘテロ構造を作製するために水熱合成法を用い、結晶構造を評価するとともに光触媒特性を評価した。

## ABSTRACT

The accumulation of organic pollutants in surface water, groundwater, and even drinking water have raised as a serious issue in recent decades. Semiconductor-based photocatalysis has emerged as a green and sustainable approach to find remediate solutions for environmental and energy issues. However, the fast recombination rate of photogenerated charge carriers reduces the photocatalytic efficiency of photocatalysts. In this study, a hydrothermal synthesis method is proposed for preparing four types of p–n heterojunctions, BiVO<sub>4</sub>/BiOX (X = F, Cl, Br, I). BiVO<sub>4</sub> is an n-type semiconductor and BiOX is a p-type semiconductor. Photocatalytic activity tests showed that the BiVO<sub>4</sub>/BiOF has the best photocatalytic performance under visible light, and photoluminescence spectra confirmed the lowest recombination rate of photogenerated charge carriers for BiVO<sub>4</sub>/BiOF as compared with others. The microstructure of all samples is also investigated by scanning electron microscope and transmission electron microscope.



## 研究背景と目的

地球上へ降り注ぐ、1時間の太陽エネルギーは、全世界が1年間で消費するエネルギーの総量に匹敵する。本多・藤嶋 (Fujishima A. and Honda K., 1972) 効果が見いだされて以来、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を含む光触媒に関する研究は多くなされている。光触媒反応の応用は大きく分けて二つの光エネルギーの変換方法としての利用、および水中や大気中の有害物質の無毒化方法としての利用の研究が主に行われてきた。しかし、酸化チタンをはじめ多くの酸化物半導体は3 eV を超える大きいバンドギャップを有するため紫外光しか吸収できない。一方、太陽光をエネルギー源として用いる場合、紫外光は太陽スペクトルの5%程度しか含まれておらず、近年可視光も吸収できる狭いバンドギャップの光触媒の開発が盛んに行われている。カチオン/アニオンのドーピング (Asahi R. et al., 2001)、金属ローディングや高圧相安定化 (Razavi-Khosroshahi H. et al., 2016; Razavi-Khosroshahi H. et al., 2017) によりバンドギャップを狭くする手法も報告されているが、欠陥の導入が原因で励起された電子は正孔と再結合し、光触媒特性が向上しないケースがほとんどである。本研究では、 $\text{BiVO}_4/\text{BiOX}$  ヘテロ構造に注目した。 $\text{BiVO}_4$  はn型半導体であり、バンドギャップは2.4 eVであるため可視光を吸収できる。しかし、電子・正孔の再結合が速く、光触媒反応における効率が低い。 $\text{BiOX}$  はp型半導体であり、n型の $\text{BiVO}_4$  と組み合わせられるとpn接合が形成し、光照射の際に生じる電子は正孔と再結合する前にp型の方へ流れるため光触媒性能の高効率化が期待できる。 $\text{BiVO}_4/\text{BiOX}$  ヘテロ構造を作製するために水熱合成法を用い、微構造解析を行うとともに可視光下における光触媒特性を評価した。

## 研究方法

### 1. $\text{BiVO}_4/\text{BiOX}$ 光触媒の合成

2.4 g の  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を 20 mL のエチレン

グリコールに溶解し、 $\text{NaVO}_3$  (0.6 g/20 mL) と  $\text{NH}_4\text{F}$  (0.2 g/10 mL) を別々に蒸留水に溶解した。 $\text{NH}_4\text{F}$  水溶液を  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶液に加え、室温で1時間混合した。次に、 $\text{NaVO}_3$  の水溶液を調製した混合物に導入し、激しく攪拌しながら混合した。その後、得られた黄色の溶液を60 mL のテフロン容器に移し、 $180^\circ\text{C}$  で12時間加熱した。最後に、得られた沈殿物を収集し、蒸留水とエタノールで3回洗浄し、 $60^\circ\text{C}$  で12時間乾燥させ  $\text{BiVO}_4/\text{BiOF}$  を合成した。同様に、 $\text{BiVO}_4/\text{BiOCl}$ 、 $\text{BiVO}_4/\text{BiOBr}$ 、および  $\text{BiVO}_4/\text{BiOI}$  光触媒は、 $\text{NH}_4\text{F}$  をそれぞれ  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Br}$ 、および  $\text{NH}_4\text{I}$  に置き換えるだけで合成した。比較のために、同じ手順で  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{NaVO}_3$  の溶液にハロゲン化アンモニウムを加えずに、純粋な  $\text{BiVO}_4$  を合成した。

### 2. 評価

合成したサンプルの結晶構造は、ラマン分光法 (NRS-300, JASCO, 532 nm レーザー) と X線回折 (XRD, MiniFlex600, Rigaku) によって特定した。ナノおよびマイクロ構造は、走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-760F, JEOL)、透過型電子顕微鏡 (TEM, 200 kV, ARM, JEOL)、高速フーリエ変換 (FFT) 分析、エネルギー分散型 X線分光法 (EDS) および電子エネルギー損失分光法 (EELS) によって評価した。合成されたヘテロ構造のバンドギャップを推定するために、UV-vis 拡散反射スペクトルを記録した。合成した各サンプルの光触媒活性は、可視光照射下でメチレンブルーの分解速度を測定することにより評価した。光源は400 nm UV カットオフフィルターを備えたキセノンランプ (浜松, 500 W) を使用した。合成した光触媒 50 mg は30分間超音波処理した後、10 ppm のメチレンブルー水溶液 (100 mL) と混合し、暗所で攪拌しながら吸着-脱着平衡に達した。光照射後、懸濁液 5 mL を30分ごとに取り出し、遠心分離した後 UV-vis 分光光度計を使用してメチレンブルー溶液の濃度を測定した。

## 研究成果

### 1. 結果および考察

図 1a は、蒸留水に分散させた各合成サンプルのデジタル写真を示している (Razavi-Khosroshahi H. et al., 2019).  $\text{NH}_4\text{X}$  なしで合成されたサンプルは鮮やかな黄色であり、 $\text{BiVO}_4$  粉末の色とよく一致した。  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ , および  $\text{NH}_4\text{I}$  ソースで合成されたサンプルは、それぞれ濃い黄色、濃い緑、灰色、濃いオレンジの色を示した。図 1b では単斜晶系結晶構造、 $\text{BiVO}_4/\text{BiOF}$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{BiOCl}$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{BiOBr}$  および  $\text{BiVO}_4/\text{BiOI}$  の形成を確認した。

図 2 は、各サンプルの低倍率と高倍率 SEM 画像を示す (Razavi-Khosroshahi H. et al., 2019).  $\text{BiVO}_4$  粒子の形態には、球状の一次粒子 (約 100 nm) が含まれており、凝集して細長い二次

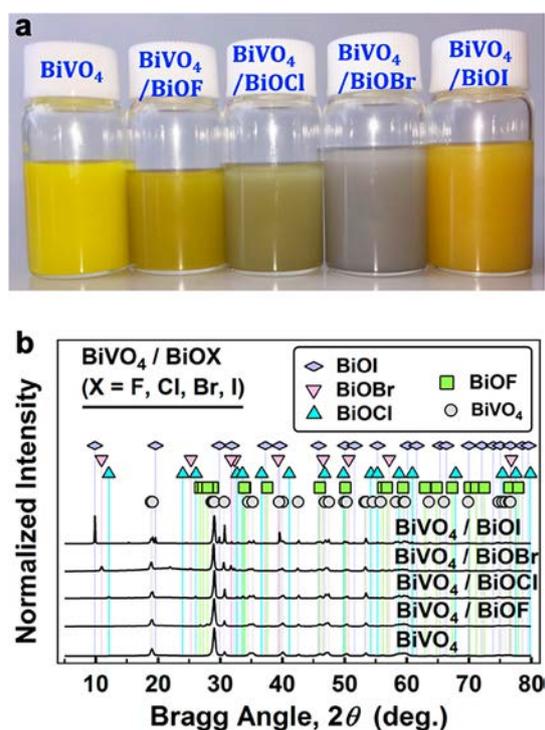


Fig. 1 (a) Digital photographs of the synthesized samples dispersed in deionized water for better color visibility and (b) XRD patterns of the synthesized samples. Reprinted with permission from Ref. (Razavi-Khosroshahi H. et al., 2019). Copyright: (2019) Elsevier B.V.

粒子 (約  $2\ \mu\text{m}$ ) を形成することがわかる。  $\text{BiVO}_4/\text{BiOF}$  粒子は、平均粒子サイズが約  $1.5\ \mu\text{m}$  の板状構造であり、  $\text{BiVO}_4/\text{BiOCl}$  粒子は、一次粒子が  $1\ \mu\text{m}$  以下のプレートである。  $\text{BiVO}_4/\text{BiOBr}$  粒子は、エッジが丸いプレートであり、  $\text{BiVO}_4/\text{BiOI}$  粒子は特定の形状を持たないプレートである。二次粒子の凝集体は、層状構造の端に位置するダングリングボンドということから生じたと考えられる。

図 3a は、合成されたサンプルの UV-vis 拡散反射スペクトルを示している (Razavi-Khosroshahi H. et al., 2019). すべてのサンプルが可視光を吸収することは明らかである。図 5b および 5c では、合成されたサンプルのバンドギャップを Tauc の式を用いて推定した。  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{BiOF}$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{BiOCl}$ , および  $\text{BiVO}_4/\text{BiOBr}$  サンプルでは、 $2.4\ \text{eV}$  付近のバンドギャップが確認されたが、  $\text{BiVO}_4/\text{BiOI}$  では  $2.04\ \text{eV}$  付近の間接バンドギャップに加え  $1.96\ \text{eV}$  付近の直接バンドギャップが確認された。

図 4a は、可視光照射下でのメチレンブルー

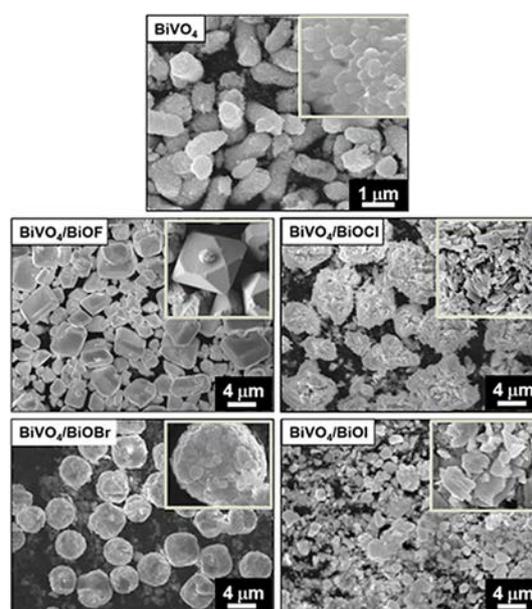


Fig. 2 SEM images of the synthesized samples, with corresponding high-magnification images in the inset. Reprinted with permission from Ref. (Razavi-Khosroshahi H. et al., 2019). Copyright: (2019) Elsevier B.V.

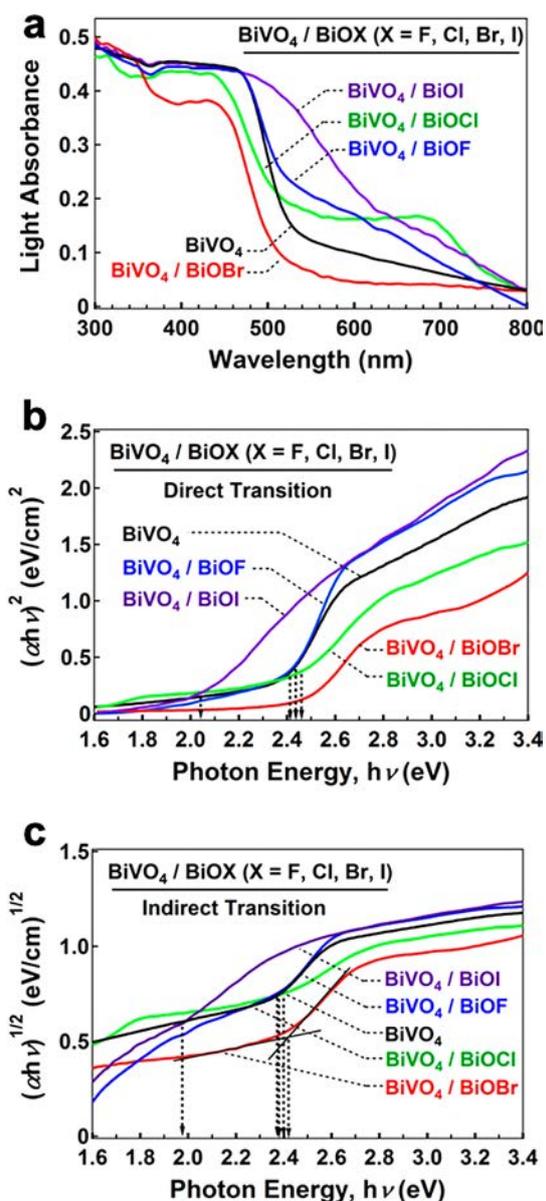


Fig. 3 (a) UV-vis diffuse reflectance spectra of the synthesized samples, (b) indirect allowed transition Tauc plot, and (c) direct allowed transition Tauc plot. Reprinted with permission from Ref. (Razavi-Khosroshahi H. et al., 2019). Copyright: (2019) Elsevier B.V.

分解光触媒活性を示している (Razavi-Khosroshahi H. et al., 2019). 光触媒の非存在下でメチレンブルーに可視光を直接照射したブランク試験では、メチレンブルーの自己分解が無視できるほど小さいことが確認された。すべての  $\text{BiVO}_4/\text{BiOX}$  サンプルの存在下でのメチレン

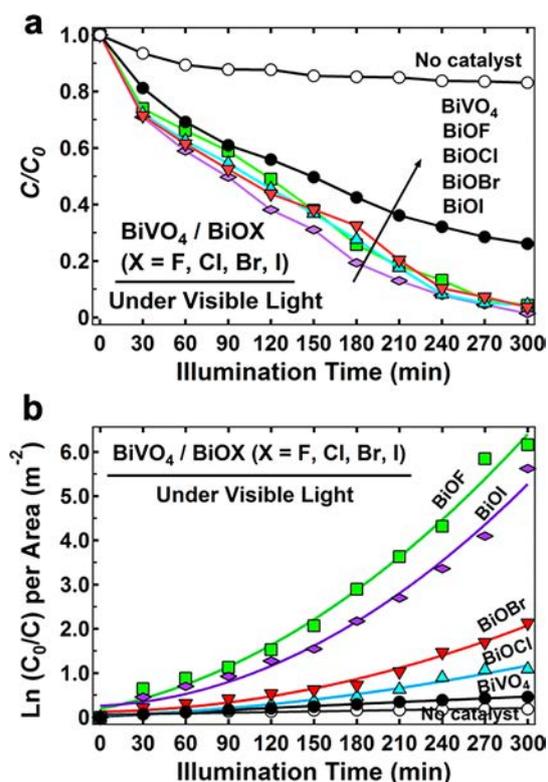


Fig. 4 (a) Photodegradation of methylene blue over the synthesized samples under visible light irradiation and (b) kinetics per area of particles. Reprinted with permission from Ref. (Razavi-Khosroshahi H. et al., 2019). Copyright: (2019) Elsevier B.V.

ブルーの分解速度は  $\text{BiVO}_4$  光触媒単体よりも高い光触媒活性を示した。ただし、合成サンプルの総表面積も考慮する必要がある。図 4b は、擬似一次反応モデルに基づいて各粒子の表面積に正規化された各サンプルの光触媒活性を表す。この結果からわかるように、合成サンプルの推定反応速度は、 $\text{BiVO}_4/\text{BiOF} > \text{BiVO}_4/\text{BiOI} > \text{BiVO}_4/\text{BiOBr} > \text{BiVO}_4/\text{BiOCl} > \text{BiVO}_4$  の順序に従うと結論付けることができる。

## 2. まとめ

この研究では、4種類の  $\text{BiVO}_4/\text{BiOX}$  ( $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ) の p-n ヘテロ接合を設計するための水熱合成法が提案された。ナノおよびマイクロ構造の観察により、異なる前駆体が異なる粒子サイズと形態、さらに異なるバンド構造につながるということが明らかになった。合成されたすべての

サンプルは可視光を吸収できたが、それらの光触媒活性は、p-n ヘテロ接合の品質に応じて変化することがわかった。

### 参考文献

- Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y., Visible-Light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, 293 (2001) 269-271.  
<https://doi.org/10.1126/science.1061051>
- Fujishima A., Honda K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- Razavi-Khosroshahi H., Edalati K., Hirayama M., Emami H., Arita M., Yamauchi M., Hagiwara H., Ida S., Ishihara T., Akiba E., Horita Z., Fuji M., Visible-light-driven photocatalytic hydrogen generation on nanosized TiO<sub>2</sub>-

II stabilized by high-pressure torsion, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 5103-5107.

<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01482>

- Razavi-Khosroshahi H., Edalati K., Wu J., Nakashima Y., Arita M., Ikoma Y., Sadakiyo M., Inagaki Y., Staykov A., Yamauchi M., Horita Z., Fuji M., High-pressure zinc oxide phase as visible-light-active photocatalyst with narrow band gap, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 20298-20303.

<https://doi.org/10.1039/c7ta05262f>

- Razavi-Khosroshahi H., Mohammadzadeh S., Hojamberdiev M., Kitano S., Yamauchi M., Fuji M., BiVO<sub>4</sub>/BiOX (X = F, Cl, Br, I) heterojunctions for degrading organic dye under visible light, *Advanced Powder Technology*, 30 (2019) 1290-1296.

<https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.04.002>

## 外部発表成果

### 論文発表

1. Razavi-Khosroshahi H., Mohammadzadeh S., Fuji M., Bi<sub>4</sub>TaO<sub>8</sub>Cl/Graphene nanocomposite for photocatalytic water splitting, *Advanced Powder Technology*, 31 (2020) 381-386.  
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.10.030>
2. Razavi-Khosroshahi H., Mohammadzadeh S., Hojamberdiev M., Kitano S., Yamauchi M., Fuji M., Visible light active Bi<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> nanosheets for water splitting, *Dalton Transactions*, 48 (2019) 9284-9290.  
<https://doi.org/10.1039/c9dt01020c>
3. Razavi-Khosroshahi H., Mohammadzadeh S., Hojamberdiev M., Kitano S., Yamauchi M., Fuji M., BiVO<sub>4</sub>/BiOX (X = F, Cl, Br, I) heterojunctions for degrading organic dye under visible light, *Advanced Powder Technology*, 30 (2019) 1290-1296.  
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.04.002>

### 口頭・ポスター発表

1. Hadi Razavi-Khosroshahi, Sara Mohammadzadeh,

Mirabbos Hojamberdiev, Sho Kitano, Miho Yamauchi, Masayoshi Fuji, "Bi<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> nanosheets as visible-light-active photocatalysts for water splitting", Okinawa, Japan, (October, 2019).

2. Hadi Razavi-Khosroshahi, "Bismuth tantalate based semiconductors for visible-light active photocatalysts", International Conference on Material Science and Engineering - 2019, Osaka, Japan.

3. ラザヴィ ホソロシャヒ ハデイ, モハマドザデ サラ, ホジャムベルディエフ ミラボス, 北野 翔, 山内 美穂, 藤 正督, "バナジウム酸ビスマス基 pn 接合の合成と光触媒特性の評価", 甲南大学, 日本化学会春季年会 2019 年 3 月.

4. ラザヴィ ホソロシャヒ ハデイ, モハマドザデ サラ, ホジャムベルディエフ ミラボス, 北野 翔, 山内 美穂, 藤 正督, "BiVO<sub>4</sub>/BiOI 光触媒の水熱合成と光触媒特性の評価", 東京, 日本セラミックス協会年会 2019.

5. ラザヴィ ホソロシャヒ ハデイ, モハマドザデ サラ, ホジャムベルディエフ ミラボス, 北野 翔, 山内 美穂, 藤 正督, "BiVO<sub>4</sub> 基半導体複合粒子の合成と光触媒特性の評価", 粉体工学会, 秋季 2018.

## 4-2 令和元年度 研究者育成のための援助成果報告



19501

## 全固体リチウムイオン電池の Si 系負極に関する研究

### Study on Si-based Anodes for All-solid-state Lithium-ion Batteries



援助対象者 Scholarship Student: 奥野 亮太 Ryota OKUNO

奈良先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科  
博士課程後期 2 年

奥野 亮太

Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and  
Technology, PhD Student (D2)

E-mail: okuno.ryota.om9@ms.naist.jp

研究指導者 Academic Leader: 高橋 雅也 Masanari TAKAHASHI

教授, Professor

E-mail: masataka@omtri.or.jp

#### 抄 録

高い出力特性と安全性を有する全固体電池は、EV 向けバッテリーへの応用を目的に精力的な研究が進められている。理論比容量がグラファイトの 10 倍以上に達する Si は、その負極活物質として期待されているが、充放電にともなう体積変化によりサイクル特性が著しく低下する。本研究では、ナノポーラス Si 微粒子の細孔構造を体積変化の緩衝領域として作用させることでこの課題を解決し、150 サイクルで 80% を超える容量維持率を達成した。

#### ABSTRACT

All-solid-state lithium-ion batteries (ASSLIBs) have attracted considerable attention as a solution to the safety issues of LIBs using organic liquid electrolytes. Si is the most promising anode active material for increasing the energy density of such batteries because of its high theoretical capacity. However, the stress relaxation of Si with large structural fluctuations is a major challenge to the practical application. In the present study, nanoporous Si particles and sulfide-based solid electrolyte are composited to accommodate the volumetric expansion. ASSLIBs with nanoporous Si composite anodes exhibit the capacity retention of 80% at 150th cycles.



## 成果の概要

### 1. 研究背景

電子機器のさらなる高性能化、多機能化の流れの中で、リチウムイオン電池 (Lithium-Ion Battery: LIB) の用途はますます広がりを見せている。再生可能エネルギーと組み合わせたスマートグリッドや電気自動車向け大型電源への展開も検討されており、高まるエネルギー需要を充たす次世代型 LIB に関する研究が精力的に進められている。ここで、LIB の負極活物質にはグラファイトが使用されているが、その理論容量はわずか  $372 \text{ mAh g}^{-1}$  である。そのため、エネルギー密度、サイクル特性を指標に多くの代替材料が提案されている。中でも、グラファイトと比較して 10 倍以上の理論容量 ( $4199 \text{ mAh g}^{-1}$ ) を持つ Si は、その実用化が最も期待されている。しかしながら、その実現に際しては 3 つの大きな課題を解決しなければならない。第一に、リチウムイオンの吸蔵と放出に伴い約 400% という大きな体積変化が発生する。その結果、Si 粒子内部と表面の応力差により徐々に微粉化し、最終的には電極としての機能を喪失する (Ashuri M. et al., 2016)。第二に、合金化/脱合金化プロセスにおける機械的破碎が、急激かつ不可逆的な容量減少とクーロン効率の低下を引き起こす。第三に、リチウムの放出によるナノ構造の収縮に伴い固体電解質界面 (Solid Electrolyte Interphase: SEI) が破損する (Zuoa X. et al., 2017)。そのため充放電を繰り返すごとに SEI が厚くなり、電解液の減少と可逆容量の低下が起こる。

そこで本研究では、Si の体積膨張を緩和することを目的に、多孔質構造を有する微粒子を適用した。細孔が体積変化の緩衝領域として作用すれば、優れたサイクル特性を示す高容量の LIB を開発できる。また、Si 粒子表面に形成される SEI については、有機電解液を固体電解質に置き換えることで抑制することとした。広い電位範囲で電気化学的に安定な硫化物系固体電解質を利用することにより固体粒子同士の接触

となるため、SEI の再生成反応は繰り返されないと考えられる。

### 2. 研究方法

ナノポーラス Si 微粒子は  $\text{Mg}_2\text{Si}$  の空気酸化-脱マグネシウム化プロセスにより調製した。その構造は X 線回折 (X-ray diffraction: XRD/Rigaku 社製 SmartLab) およびラマン散乱スペクトル (JASCO 社製 NRS-3100) を測定することにより解析した。また、ナノポーラス Si 微粒子からなるグレインの表面と内部の構造は、電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission-Scanning Electron Microscope: FE-SEM/JEOL 社製 JSM-7800F) と透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM/JEOL 社製 JEM-2100) を用いて観察した。

作製したハーフセルの電気化学特性は、充放電サイクル測定と交流インピーダンス測定から評価した。充放電サイクル測定にはナガノ社製 BTS-2004H を用い、初期 3 サイクルについては  $0.127 \text{ mAh cm}^{-2}$ 、その後のサイクルについては  $0.3 \text{ mA cm}^{-2}$  の定電流モードを使用した。なお、Cut-off 電位は  $0.88 \text{ V}$  から  $-0.58 \text{ V}$  とした (Li/Li に対して  $1.50 \text{ V}$  および  $0.04 \text{ V}$  に対応)。交流インピーダンスは東洋テクニカ社製 Solartron analytical 1470E Cell test system を用いて測定した。電圧および測定周波数領域はそれぞれ  $10 \text{ mV}$ 、 $100\text{--}0.002 \text{ MHz}$  とした。

### 3. 結果と考察

図 1(a) に原料の  $\text{Mg}_2\text{Si}$  と酸化後および HCl 処理後試料の XRD パターンを示す。酸化後試料については、MgO の回折とともに Si の鋭いピークが高次まで観測された。続く HCl 処理により MgO および未反応の  $\text{Mg}_2\text{Si}$  に起因する回折は消失し、単相のナノポーラス Si 微粒子が得られた。Si(111) 回折ピークから算出した格子定数  $a = 0.5443 \text{ nm}$  は、粉末回折データベースの値  $a = 0.5430 \text{ nm}$  (JPCDS 27-1402) と誤差範囲で一致した。また、Scherrer 式から求めたナノポーラス Si 微粒子の平均結晶子サイズは

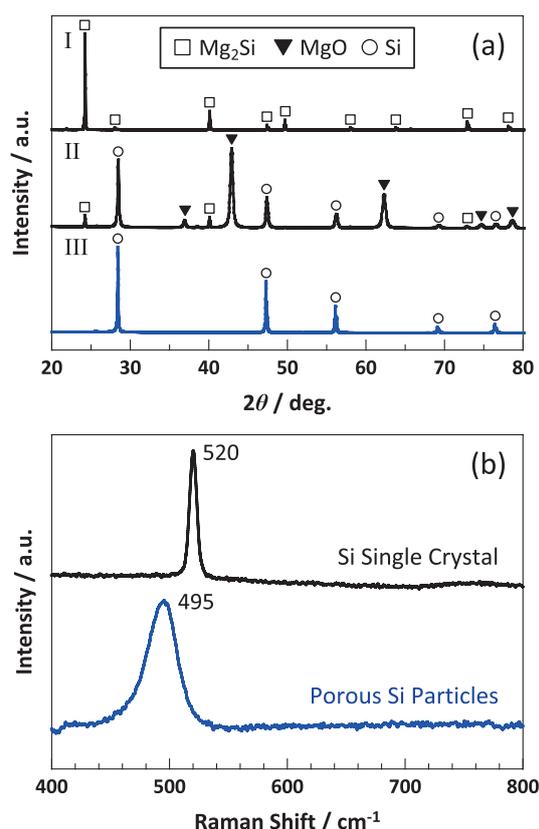


Fig. 1 (a) XRD patterns of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (I), air-oxidized sample (II), and HCl-soaked sample (III); (b) Raman scattering of HCl-soaked sample.

55 nm であった。

ナノポーラス Si 微粒子および単結晶 Si (参照物質) のラマンスペクトルを図 1(b) に示す。それぞれについて、フォノンの伝播と直交方向の格子振動 (TO モード) に由来するピークが  $495\text{ cm}^{-1}$  と  $520\text{ cm}^{-1}$  に観測された。ここで、アモルファス Si は  $480\text{ cm}^{-1}$  にピークを持つ非常にブロードなスペクトルを示す。その結果、結晶 Si の一部がアモルファス化している場合には、ピークシフトとともに、非対称なショルダーの広がり低波数側にのみ存在する (Okada T. et al., 1984)。本研究で観測したナノポーラス Si 微粒子のスペクトルはほぼ対称にブロード化していることから、ピークシフトと半値幅の増大は粒径あるいは多孔質構造に起因していると考えられる。

図 2 にナノポーラス Si 微粒子からなるグレ

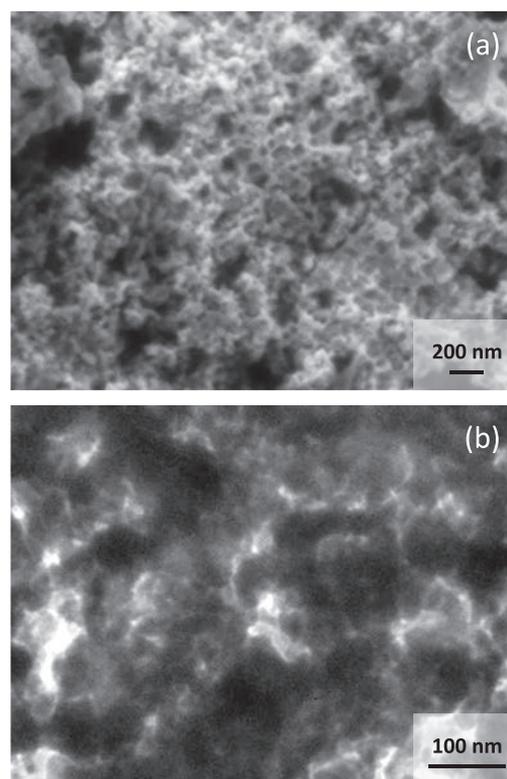
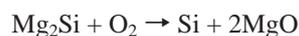


Fig. 2 (a) SEM and (b) TEM images of nanoporous Si particles.

インの FE-SEM 像と TEM 像を示す。グレインの表面および内部に数十 nm サイズの細孔が数多く不規則に存在していることが分かる。一般に微粒子の作製に用いられる気相、液相、固相プロセスではこうした構造は形成されないことから、 $\text{Mg}_2\text{Si}$  の空気酸化とそれに続く HCl による脱マグネシウム化により実現したことが示唆される。以上の実験結果は、下記の反応式に示すプロセスによりナノポーラス Si 微粒子が調整されたことを示している：



各種ハーフセルの充放電サイクル曲線を図 3 に示す。ナノポーラス Si 微粒子を含む複合負極のハーフセルにおいて、 $1240\text{ mAh g}^{-1}$  の初期容量を観測した。この結果は、グラファイト比 3.6 倍の高容量化を達成したことを示している。また、150 サイクルでの容量維持率については、

80% という高い値を確認した。多孔質構造を持たない市販の Si 微粒子を活物質としたセルでは著しい容量低下が起こるのに対して、ナノポーラス Si 微粒子を活物質としたセルでは優れたサイクル安定性を実現したことになる。

図 4 はナノポーラス Si セルと非多孔質 Si セルについてのコール-コールプロットである。横軸と縦軸はそれぞれインピーダンス成分の実数と虚数を表す。電極の電子伝導率が十分高い

とき、2 kHz での実軸との交差は固体電解質のバルクおよび粒界抵抗に起因する。一方、2 kHz から 0.40 Hz, 0.16 Hz, 0.05 Hz までの円弧が示す抵抗 ( $R_f$ ) は固体電解質 / Si 界面での電荷移動抵抗に相当する (Yamamoto M. et al., 2018)。ナノポーラス Si セルでは 1 サイクル目と 20 サイクル目の  $R_f$  値にほとんど差はなかったが、非多孔質 Si セルの  $R_f$  値は顕著に増加した。この結果は、非多孔質 Si セルの場合、充放電を繰り返すことにより Si と固体電解質の接触面積が急速に減少することを示唆している。

ナノポーラス Si セルと非多孔質 Si セルのサイクル性能の違いは、固体電解質と Si 粒子の接触状態に起因する。ナノポーラス Si セルの場合、体積膨張は細孔の収縮と固体電解質の弾性変形によって緩和される。一方、非多孔質 Si セルの場合には、Si 微粒子が外側へ大きく膨張するため、周囲の固体電解質に大きな応力を与え、塑性変形をもたらす。その結果、Si

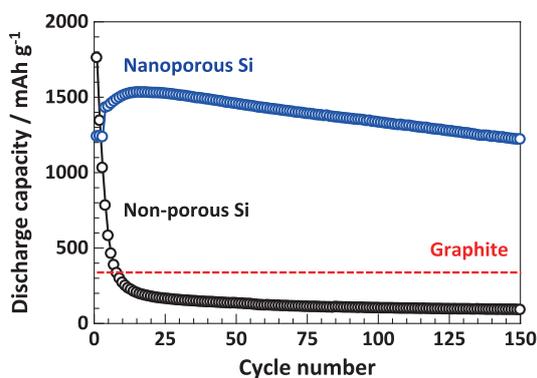


Fig. 3 Cycle performances of half cells.

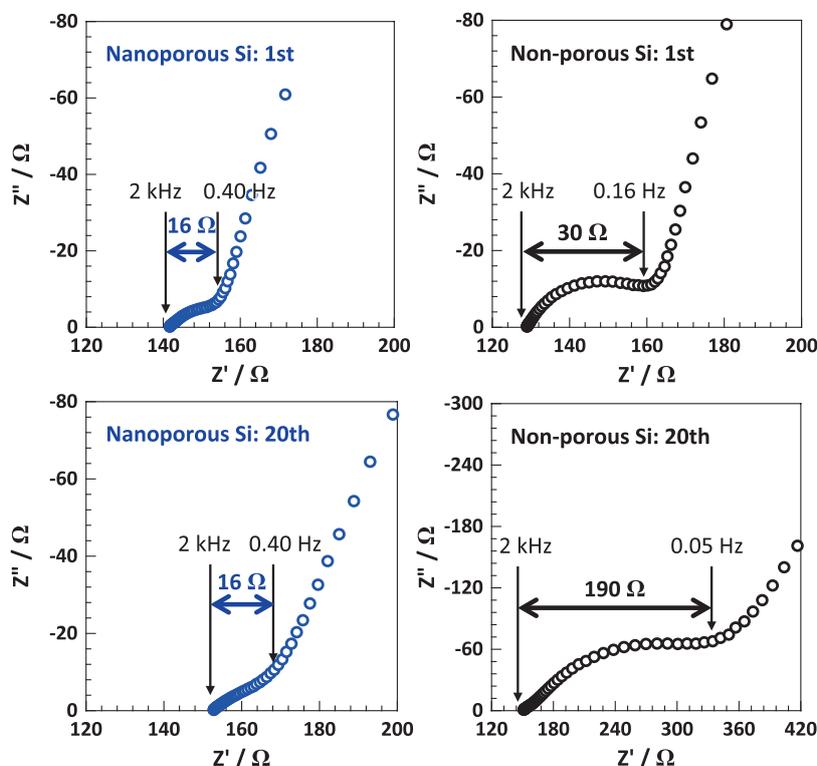


Fig. 4 Cole-Cole plots of half cells.

微粒子と塑性変形した固体電解質との間に空隙が形成され、容量維持率が低下する。空隙の発生は Si と固体電解質の接触面積の減少をもたらすが、このことはインピーダンス測定で確認した界面抵抗の増加と一致する。

#### 4. まとめ

本研究では、ナノポーラス Si 微粒子と硫化物系固体電解質からなる複合負極の電気化学的特性を系統的に調べた。我々の知る限り、全固体 LIB における負極活物質としてナノポーラス Si 微粒子を用いた最初の研究である。得られた知見を以下に示す。1) Si の大きな体積膨張は細孔の収縮によって緩衝される。2) 硫化物系固体電解質の弾性は膨張した Si 粒子から生じる歪みを緩和する。提案アプローチはサイクル安定性を改善するための新規でユニークな方法であることから、全固体 LIB 用 Si 負極を設計するための貴重な情報を提供すると考える。

### 外部発表成果

#### 口頭・ポスター発表

1. Okuno R., Yamamoto M., Kato A., Takahashi M., “Electrochemical study on porous silicon anodes in sulfide-based all-solid-state lithium-ion batter-

#### 参考文献

- Ashuri M., He Q., Shaw L.L., Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter, *Nanoscale*, 8 (2016) 74-103.  
<https://doi.org/10.1039/c5nr05116a>
- Okada T., Iwaki T., Yamamoto K., Kasahara H., Abe K., Raman scattering from gas-evaporated silicon small particles, *Solid State Communications*, 49 (1984) 809-812.  
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(84\)90086-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(84)90086-3)
- Zuoa X., Zhu J., Buschbaumb P.M., Chengac Y.J., Silicon based lithium-ion battery anodes: a chronicle perspective review, *Nano Energy*, 31 (2017) 113-143.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.013>
- Yamamoto M., Terauchi Y., Sakuda A., Takahashi M., Slurry mixing for fabricating silicon-composite electrodes in all-solid-state batteries with high areal capacity and cycling stability, *Journal of Power Sources*, 402 (2018) 506-512.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.070>
- ies: II”, 237th ECS Meeting (Montreal, Canada, May 10-14, 2020) Z01-2841.
2. Okuno R., Yamamoto M., Kato A., Takahashi M., “Cycle stability of sulfide-based all-solid-state lithium-ion batteries with nanoporous-Si composite anodes”, PRiME2020 (Honolulu, USA, Oct. 4-9) Z01-35.



19502

## 懸濁液の巨視的レオロジーと粒子分散状態の定量評価 Evaluation of Macroscopic Rheology and Particle Distributions in a Pressure-driven Suspension Flow between Parallel Plates



援助対象者 Scholarship Student: 川口 美沙 Misa KAWAGUCHI

川口 美沙

京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 博士後期課程 2年  
Graduate school of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology, PhD  
Student (D2)  
E-mail: d9821001@edu.kit.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 福井 智宏 Tomohiro FUKUI

助教 Assistant Professor  
E-mail: fukui@kit.ac.jp

### 抄 録

懸濁液のレオロジーは粒子が形成する微細構造に依存し、管内流れでは、懸濁粒子は慣性の影響により流れと垂直方向に移動する。しかし、粒子慣性移動に伴う微細構造の変化と巨視的なレオロジーの関係は未だ明らかではない。本研究では、圧力駆動される平行平板間懸濁液流れ解析を行い、懸濁粒子の分散状態および相対粘度の時間変化について調べた。その結果、時間経過に伴い、懸濁粒子は中心へ移動し、相対粘度は低下した。

### ABSTRACT

It is important to understand the mechanism of suspension rheology by considering changes in its microstructure formed by suspended particles. Suspended particles in a tube flow migrate transversal to the streamlines due to inertial effects. However, it is unclear that the relationship between changes in the microstructure and macroscopic suspension rheology. In this study, numerical simulations of pressure-driven suspension flow between parallel plates were conducted, and the distribution of suspended particles and relative viscosity were evaluated. As a result, the suspended particles migrated towards the equilibrium positions, and relative viscosity decreased with time increasing.

### 成果の概要

#### 1. 緒言

製品の品質向上や加工プロセスの最適化にお

いて重要となる懸濁液の巨視的な流動特性は、懸濁粒子の分散状態やその挙動などの微視的構造に依存する。管内流れでは、慣性の影響により、懸濁粒子は流れと垂直方向に移動

(migration) し、平衡位置に集まること (Segré G. and Silberberg A., 1962) が知られている。

懸濁液の実効粘度に関する研究は、式 (1) に示すアインシュタインの粘度式 (Einstein A., 1906) に端を発する。ここで  $\eta_{\text{eff}}$  は実効粘度、 $\eta_0$  は溶媒の粘度、 $[\eta]$  は固有粘度、 $\phi$  は粒子濃度を表す。

$$\eta_{\text{eff}} = \eta_0 (1 + [\eta]\phi) \quad (1)$$

これまで多くの粘度式が提案されてきたが、粒子が形成する微視的な構造との関連は未だ未解明な点が多い。本研究では粒子の migration に伴う粒子分散状態の変化が懸濁液の巨視的な流動特性に与える影響に着目し、圧力駆動される平行平板間懸濁液流れ解析を行い、懸濁粒子の分散状態および相対粘度の時間変化について調べた。

## 2. 数値計算手法

流体の支配方程式には正規化格子ボルツマン法 (Regularized Lattice Boltzmann Method, RLBM) (Izham M. et al., 2011) (式 (2), (3)) を用いた。RLBM は格子ボルツマン法の長所であるアルゴリズムの単純さと計算効率の高さを保ちつつ、メモリ使用量の削減および計算安定性の向上が期待できる手法である。

$$p_a(\mathbf{x} + \mathbf{e}_a \Delta t, t + \Delta t) = p_a^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t) + \left(1 + \frac{1}{\tau}\right) p_a^{\text{neq}}(\mathbf{x}, t) \quad (2)$$

$$p_a^{\text{eq}} = \omega_a \left[ p + \rho_0 \left( \mathbf{e}_a \cdot \mathbf{u} + \frac{3}{2} \frac{(\mathbf{e}_a \cdot \mathbf{u})^2}{c^2} - \frac{1}{2} \mathbf{u}^2 \right) \right] \quad (3)$$

懸濁粒子は、中立浮遊する円形および楕円形粒子とし、デカルト格子における粒子形状の表現には仮想流束法 (Tanno I. et al., 2006) を用いた。粒子の運動は並進・回転運動を考慮し、ニュートンの第二法則および角運動方程式を 3 次精度 Adams-Bashforth 法により離散化した。相対粘度の評価には、式 (4) に示すように近似的に壁面せん断応力を用いた。解析手法の詳細は先行研究 (Fukui T. et al., 2018) を参照されたい。

$$\frac{\eta_{\text{eff}}}{\eta_0} = \frac{\Delta p}{\Delta p_0} \approx \frac{\tau}{\tau_0} \quad (4)$$

## 3. 結果および考察

まず円形粒子を含む懸濁液流れ解析を行い、アインシュタインの粘度式から求められる相対粘度と比較した。コンファインメント (流路幅に対する粒子直径の比) は  $C = 0.05$ 、レイノルズ数は  $Re = 10$  とした。懸濁液流れの軸方向速度分布を図 1 に示す。初期に一様に配置した粒子は、流れ方向に等間隔を保ちながら流下する様子が確認できる。各濃度に対する相対粘度を図 2 に示す。濃度の上昇に伴い、相対粘度は線形に増加しており、アインシュタインの粘度式から求められる相対粘度と比較して、妥当な結果が得られた。

次に、楕円粒子を含む懸濁液流れ解析を行った。コンファインメント (流路幅に対する粒子長径の比) は  $C = 0.07$ 、楕円粒子のアスペクト比は  $AR = 2$ 、粒子濃度は  $\phi = 1.03\%$ 、レイノルズ数は  $Re = 32$  とした。図 3 に初期および十分

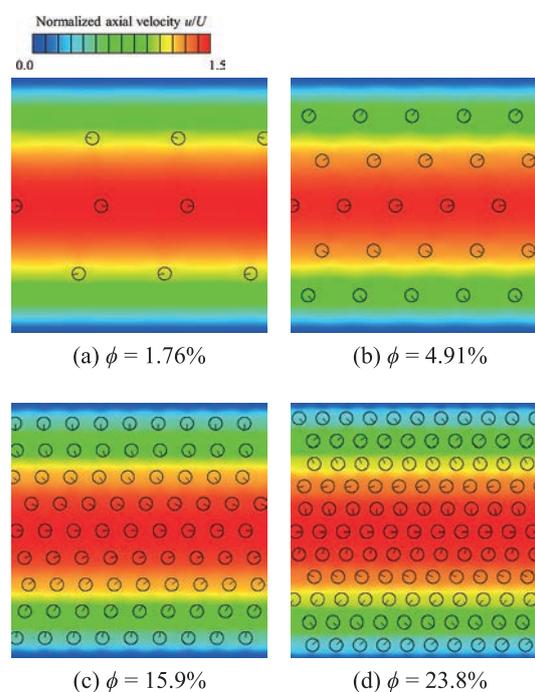


Fig. 1 Axial velocity distributions of suspension including circular particles for confinement  $C = 0.05$ .

に懸濁液が流れたあと ( $t = 50$ ) の粒子分散状態および軸方向速度分布の一例を示す。これより、初期にランダムに分散していた懸濁粒子は時間の経過に伴い、流路中心付近に集まることを確認できた。粒子分散状態の時間変化を評価するため粒子の存在確率分布を図4に示す。初期に  $y/l = \pm 0.8$  の内側に分布していた粒子は、 $y/l = \pm 0.4$  付近に集まることを確認できる。慣性を伴う管内流れにおいて、球形粒子の場合、

粒子は壁面からの反力と速度勾配に起因する揚力のつり合う位置に集まる Segré-Silberberg 効果により、管壁から一定の距離に集約し環状の分布を形成する。一方で、非球形粒子の場合は、単一粒子の数値解析により平衡位置が球形粒子とは異なることが報告されている (Chen S.-D. et al., 2012; Wen B. et al., 2019)。本解析では、比較的中心に近いところに集まる傾向が確認できた。

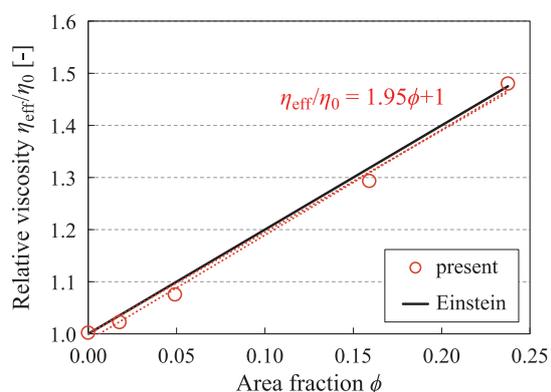


Fig. 2 Relationship between relative viscosity  $\eta_{\text{eff}}/\eta_0$  and area fraction  $\phi$ .

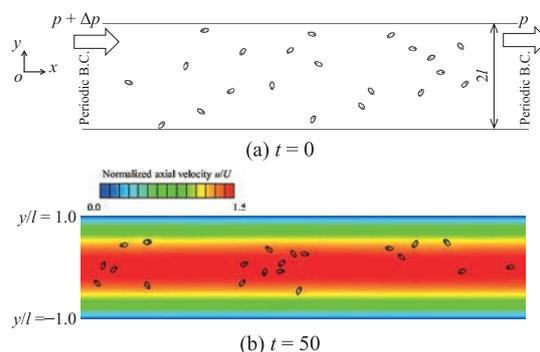


Fig. 3 Suspended elliptical particle distributions at (a) an initial state and at (b) non-dimensional time  $t = 50$ .

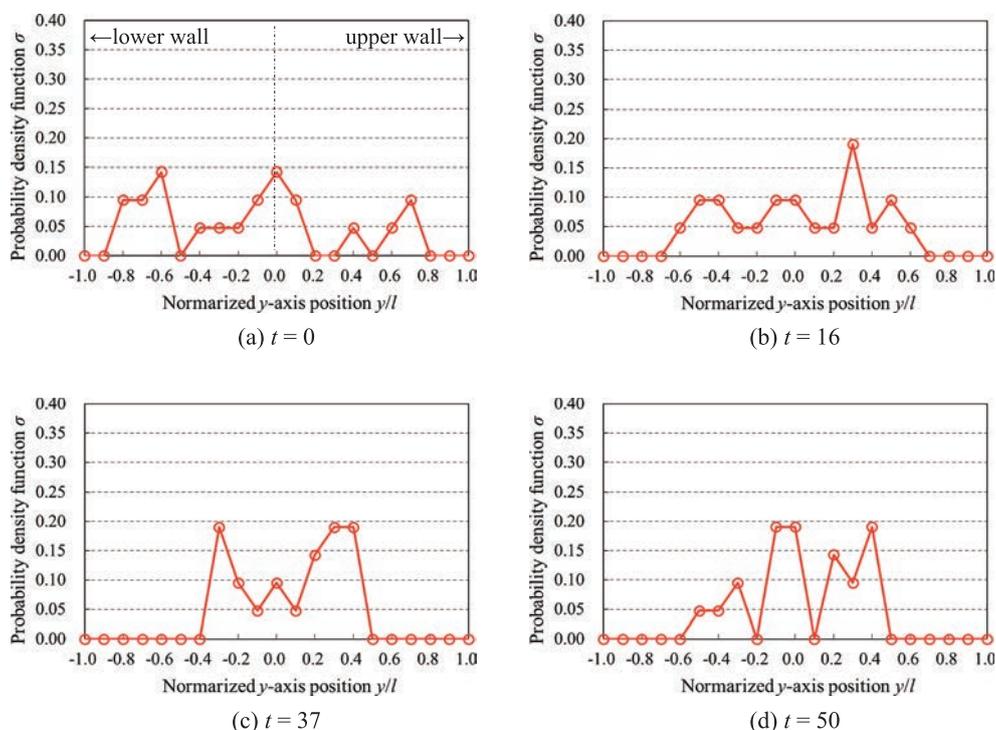


Fig. 4 Probability density function diagrams.

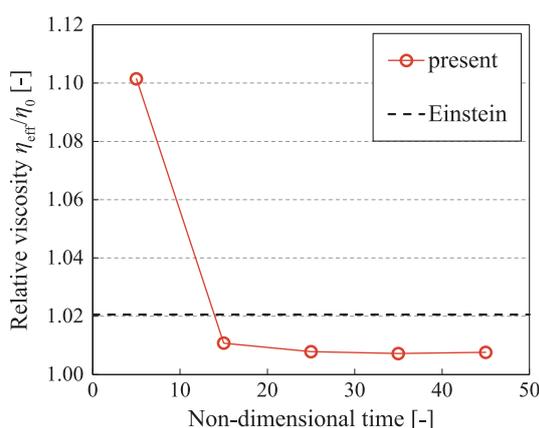


Fig. 5 Time history of relative viscosity.

2つの異なる初期粒子配置の懸濁液流れを計算し、その平均相対粘度の時間履歴を図5に示す。点線はアインシュタインの粘度式から求められる円形粒子懸濁液の相対粘度を表す。初期の計算開始状態の影響が落ち着き、粘度式の値と比較して低くなってからも、楕円粒子を含む懸濁液の相対粘度は無次元時間  $t = 10\text{--}20$  にかけて低下し、アインシュタインの粘度式から求められる相対粘度と比較して低くなった。Doyeux らによると、一様せん断流れにおいて、流路幅に対する粒子の大きさが大きいほど固有粘度が高くなることが報告されている (Doyeux V. et al., 2016)。これより、粒子-壁面間距離を考えると、粒子が壁面近くを流れる場合に相対粘度が高くなり、中心付近を流下する場合には、粘度に対する寄与が小さくなると考えられる。今後は、粒子-壁面間距離に加え、粒子-粒子間距離や流体力学的相互作用を考慮した粘度評価を行いたいと考えている。

#### 4. 結言

本研究では、正規化格子ボルツマン法および仮想流束法を用いて圧力駆動される平行平板間懸濁液流れ解析を行い、慣性による粒子分散状態の変化が相対粘度に与える影響について調べ

た。その結果、楕円粒子を含む懸濁液の場合は、中心付近に分布することで、相対粘度が低下した。今後は、粒子-粒子間距離や流体力学的相互作用を考慮した粘度評価を行いたいと考えている。

#### 参考文献

- Chen S.-D., Pan T.-W., Chang C.-C., The motion of a single and multiple neutrally buoyant elliptical cylinders in plane Poiseuille flow, *Physics of Fluids*, 24 (2012) 103302. <https://doi.org/10.1063/1.4757387>
- Doyeux V., Priem S., Jibuti L., Farutin A., Ismail M., Peyla P., Effective viscosity of two-dimensional suspensions: confinement effects, *Physical Review Fluids*, 1 (2016) 043301. <https://doi.org/10.1103/physrevfluids.1.043301>
- Einstein A., Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen, *Annalen der Physik*, 324 (1906) 289–306. <https://doi.org/10.1002/andp.19063240204>
- Fukui T., Kawaguchi M., Morinishi K., A two-way coupling scheme to model the effects of particle rotation on the rheological properties of a semidilute suspension, *Computers and Fluids*, 173 (2018) 6–16. <https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2018.04.038>
- Izham M., Fukui T., Morinishi K., Application of regularized lattice Boltzmann method for incompressible flow simulation at high Reynolds number and flow with curved boundary, *Journal of Fluid Science and Technology*, 6 (2011) 812–822. <https://doi.org/10.1299/jfst.6.812>
- Segré G., Silberberg A., Behaviour of macroscopic rigid spheres in Poiseuille flow: part 2. Experimental results and interpretation, *Journal of Fluid Mechanics*, 14 (1962) 136–157. <https://doi.org/10.1017/s0022112062001111>
- Tanno I., Morinishi K., Matsuno K., Nishida H., Validation of virtual flux method for forced convection flow, *JSME International Journal Series B Fluids and Thermal Engineering*, 49 (2006) 1141–1148. <https://doi.org/10.1299/jsmeb.49.1141>
- Wen B., Chen H., Qin Z., He B., Zhang C., Lateral migration and nonuniform rotation of suspended ellipse in Poiseuille flow, *Computers and Mathematics with Applications*, 78 (2019) 1142–1153. <https://doi.org/10.1016/j.camwa.2016.09.011>



19503

## 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

### Investigations of the Generation Mechanism of Cooperative Behavior of Disks Falling in a Particle Bed



川幡 大知

援助対象者 Scholarship Student: 川幡 大知 Daichi KAWABATA

同志社大学大学院理工学研究科 博士課程後期 2年

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

E-mail: cyjd1701@mail4.doshisha.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 白川 善幸 Yoshiyuki SHIRAKAWA

教授, Professor

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

#### 抄 録

現在まで、数多くの興味深い粉体挙動の報告がなされている。その一例に、粉体中を複数の円盤が落下する際、円盤が特異な配置を繰り返しながら落下する挙動がある。この挙動は円盤の落下に伴う粉体層の状態変化が影響し、発生すると考えられる。本研究では、2個の円盤の初期投入距離と時間差を変化させて層内に投入し、その挙動を解析することにより落下挙動におよぼす物体間相互作用を検討した。

#### ABSTRACT

Several interesting phenomena of particle behavior have been reported to date. One of them is that the several disks fall while becoming unique configurations under the condition that they are dropped into a particle bed. This behavior is called “cooperative behavior” and can occur due to the state change of particle bed with the disks falling. In this study, we dropped only two disks into the bed with various the disk initial distance and the dropping time differences, and the interaction between the disks was investigated by analyzing the falling behavior.

#### 成果の概要

##### 1. 緒言

現在まで、数多くの興味深い粉体挙動の報告

がなされている。そのような粉体挙動の一例として、粒子層での落下物体の特異協調挙動が報告されている (Pacheco-Vázquez and Ruiz-Suárez, 2010)。これは、奥行き一層のポリスチ

レン粒子層に5個の鉄製円盤を上部より同時に投入すると円盤の落下に伴い、それらの配置が上に凸、水平、下に凸という特異な配置を繰り返し形成するという報告である。我々は既報 (Kawabata D. et al., 2020) にて本挙動の発生メカニズムモデルを提案しているが、粉体層の状態変化が及ぼす影響の詳細については不明な部分が多い。そこで本研究では、2物体の初期投入距離を変化させて層内に投入し、その挙動を解析することにより、沈降挙動に及ぼす粉体層状態の影響を検討した。

## 2. 実験方法

図1に実験装置の概略図を示す。高さ500 mm、横幅350 mm、奥行き5.5 mmの塩化ビニル容器に奥行きと同程度の直径5.0 mmのポリスチレン粒子を充填し、奥行一層、高さ425 mmの2次元粒子層を作製した。その後、直径25.4 mm、厚み5.0 mmの鉄製円盤を粒子層表面から50 mmの位置から、投入した。初期投入距離は2物体の表面間距離を10 mm ~ 60 mmとした。図1に示されている層内の固定円盤に関しては後述する別実験でのみ使用する。そして、円盤の沈降挙動を高速度カメラで撮影後、動画解析ソフトにより解析した。

## 3. 実験結果

図2 (a): 先に落下させた円盤 (以下第一円盤)、(b): 後に落下させた円盤 (以下第二円盤) に投入時間差0.022 ~ 0.030 sの場合に投入距離

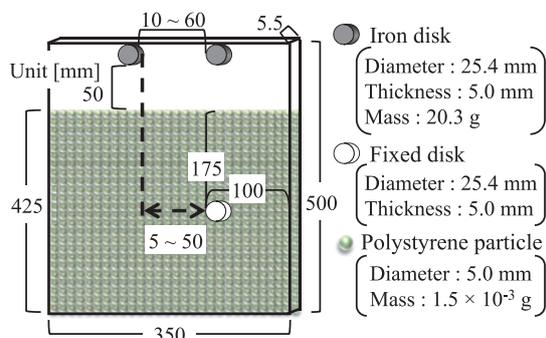


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

を変化させた際の経過時間  $t$  における円盤の高さを示す。比較として単一の円盤を落下させた際の結果も同時に示す。また横軸の時間は各円盤が落下し始めた時間を0.0 sとした。図2(a)より、単一円盤のみ落下させた条件では円盤は大きな減速を伴わず落下していることがわかる。投入距離が10 mm, 30 mmの条件における、第一円盤の落下速度は、経過時間が0.2 s付近で傾きが急に変化し、大きく減速していることがわかる。また、投入距離が60 mmの条件でも0.2 s付近で傾きが小さく変化していることから、緩やかに減速していることがわかる。またどの投入距離条件においても、減速した後に加速していることがわかる。この落下途中に第一円盤が減速し、加速する現象は円盤投入時間差が0.076 sの条件 (初期投入距離10 mm) でも確認された。次に図2(b)より第二円盤に対しては、投入距離が10 mmと30 mmの条件においては、それぞれ経過時間が0.3 sと0.4 s付近で大きく減速していることがわかる。また60 mmの条件では、減速をしない落下が確認できる。これらの結果から、円盤間の水平方向の相対距離に関しては、投入距離が30 mm以下の条件で第一円盤が減速した後、第二円盤も減速することがわかった。

次に円盤が落下する際の速度変化に影響をおよぼす範囲について検討するため、図1に示したように片方の円盤を粒子層内に固定し (以下固定円盤)、粒子層上部から水平方向の表面間

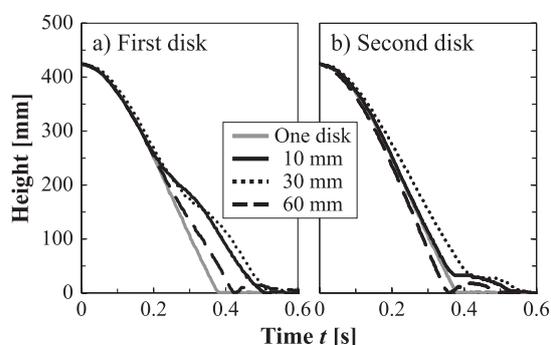


Fig. 2 Variation of the height of (a) first disk and (b) second one as a function of time under some conditions about initial disk distance.

距離で 5 mm ~ 50 mm の位置から、単一円盤のみを投入した。図 3 に固定円盤上下領域 (a) : 固定円盤中心から上部 100 mm の領域 (白), (b) : 下部 100 mm の領域 (黒)) での投入円盤と固定円盤の水平方向の表面間距離  $d_s$  に対する投入円盤の落下速度  $V_f$  を示す。ここで、円盤中心から上下それぞれ 100 mm の領域を通過する際の平均落下速度を  $V_f$  と定義した。また、固定円盤が投入円盤の沈降挙動に及ぼす影響を検討するため、固定円盤を入れず単一円盤のみを投入した結果も同時に示す。図 3(a) より、固定円盤上部の領域ではどちらの条件も  $d_s$  の値に関わらず、 $V_f$  はほぼ一定値を取っていることが確認できる。次に図 3(b) より、固定円盤が存在する条件は単一円盤のみを落下させた条件に比べ、固定円盤下部の領域での  $d_s < 30$  mm の範囲では、 $V_f$  の値は大きく減少することがわかる。しかし、 $d_s > 30$  mm の範囲では、その減少量は小さいことがわかる。これらの結果より、固定円盤下部の領域での  $d_s = 30$  mm の条件から  $V_f$  の傾向に変化が見られ始めたことから、円盤が落下する際の相互作用は円盤表面から 30 mm の範囲付近にまで及ぶと考えられる。また円盤の沈降挙動に関しては、その円盤の下部よりも上部に位置する物体の影響を受けることが示唆された。これにより、図 2 の投入距離が 60 mm の条件では、第一円盤には落下速度のわずかな減少がみられたが、第二円盤に関しては第一円盤ほどの減速が見られなかったと考えられる。

図 2 の結果において、第一円盤の落下速度が減少した原因と、投入距離によってその減速度

合いに変化が見られた原因について考察する。各条件の沈降挙動の動画から円盤周りの層粒子の流動状態に違いがあることが確認できた。図 4 に投入距離を変化させた条件で、減速がみられた経過時間 (0.2 s 付近) での各条件のスナップショットを示す。また比較のため、単一円盤を投入した際のスナップショットも同時に示す。なお、どの条件も左側に位置する円盤が第一円盤である。図 4 より、どの条件においても第一円盤下部の充填率がほぼ一定であることがわかる。しかし、落下速度が減少しなかった条件 (単一円盤) と比較すると、二円盤を投入した条件では第一円盤上部の充填率が大きいことがわかる。これは、第二円盤の落下によって第二円盤周辺の層粒子が動きやすくなることに伴い、第一円盤周囲の層粒子が第一円盤上部への移動を促進するため、第一円盤上部の充填率が大きくなったと考えられる。円盤上部の充填率が大きいとき、円盤周りの層粒子は円盤上部へと移動しにくくなる。その結果、円盤の落下が

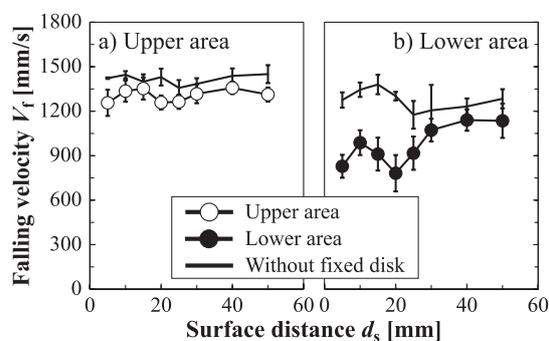


Fig. 3 Falling velocities in (a) upper area and (b) lower area of a fixed disk as a function of surface distance between intruding disk and fixed one.

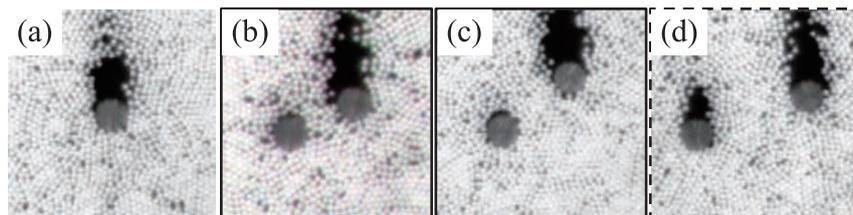


Fig. 4 Snapshots of disks falling behavior (a) one disk, (b) 10 mm, (c) 30 mm and (d) 60 mm initial disk distance at about 0.20 s.

抑制されるため落下速度が減少する。この効果は、その両円盤間の相対距離が小さいほど大きくなるため、投入距離が 10 mm, 30 mm の条件と 60 mm の条件では、落下速度の減少割合に差が生じたと考えられる。一方、円盤下部の充填率に顕著な差が見られなかったことを考えると、他の落下物体との相対距離により決まる物体上部の充填率が沈降挙動に大きく影響を及ぼしているということが示唆された。

## 外部発表成果

### 口頭・ポスター発表

1. 川幡 大知, 山田 雛乃, 林 千晴, 下坂 厚子, 吉田 幹生, 白川 善幸, “粒子層での二物体沈降挙動に及ぼす投入位置と時間差の影響”

### 参考文献

- Kawabata D., Yoshida M., Shimosaka A., Shirakawa Y., Discrete element method simulation analysis of the generation mechanism of cooperative behavior of disks falling in a low-density particle bed, *Advanced Powder Technology*, 31 (2020) 1381–1390.  
<https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.01.008>
- Pacheco-Vázquez F., Ruiz-Suárez J.C., Cooperative dynamics in the penetration of a group of intruders in a granular medium, *Nature Communications*, 1 (2010) 123.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms1123>

響”, 粉体工学会 2020 年度春期研究発表会.

2. 川幡 大知, 山田 雛乃, 林 千晴, 下坂 厚子, 吉田 幹生, 白川 善幸, “粒子層での二物体沈降挙動における物体間相互作用の実験的解析”, 粉体工学会 2020 年度秋期研究発表会 (東京, Nov. 17–18, 2020).



19504

ゲート型吸着材料を活用した新規分離システムの構築  
High-performance Gas Separation System Using Gate-type  
Adsorbents

援助対象者 Scholarship Student: 坂中 勇太 Yuta SAKANAKA

坂中 勇太

京都大学大学院工学研究科 博士課程後期 1年

Graduate School of Engineering, Kyoto University, PhD Student (D1)

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

研究指導者 Academic Leader: 宮原 稔 Minoru MIYAHARA

教授, Professor

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

## 抄 録

ゲート型吸着材料は構造変形を伴う吸着による数々の利点を有すものの、実用展開を見据えた検討は少ないのが現状である。本研究では、その多数の特性の一つである吸着熱低減効果が吸着性能に与える影響を検討すべく、同様の熱的特性を有する単純な系として、相変化材料（PCM）を混合した吸着カラムに着目した。そこで、相変化を考慮可能な吸着カラムモデルを独自に構築・計算し、吸着熱低減効果の有用性を見出した。

## ABSTRACT

Gate-type adsorbents have many superior adsorption properties due to the structural transition induced by adsorption; however, there are few studies on practical applications. In this study, in order to investigate the effect of the thermal management property, which is one of their many properties, on the adsorption performance, we focused on mixing phase change materials (PCMs) into an adsorption column as a simple system with the similar thermal property. Therefore, we developed a nonisothermal column model including the contribution of the melting of PCMs and confirmed the efficiency of the thermal management.

## 成果の概要

## 1. 緒言

昨今のエネルギー情勢に鑑みると、蒸留などの熱エネルギーに依存した分離方法からの脱却

は急務であり、代替となる低エネルギーコストな分離技術の開発が求められている (Sholl and Lively, 2016)。その候補の一つとして吸着分離が挙げられ、近年、新規の吸着剤としてゲート型吸着材料が注目されている。この材料は金属

有機構造体 (Metal-organic framework) の中でも、骨格構造に柔軟性を有するものを指し、ある閾値の圧力において骨格構造の変形を伴ったステップ状の吸着挙動を示すことで知られる。この現象はゲート吸着と呼ばれ、分子認識能による高いガス選択性や構造変形の吸熱作用による正味の吸着熱の低減 (Hiraide S. et al., 2017) などの利点を持つことから、ゲート型吸着材料の工業利用への期待は高まっている。しかしながら、これらの利点を吸着分離システムに正しく落とし込んだ検討はなく、ゲート型吸着材料の工学的な利用価値は依然不明となっているのが現状である。特に吸着熱の低減効果は、吸着性能の評価によく用いられる吸着等温線からは決して評価できず、物質・熱の速度的な移動を取り入れた検討が必須である。そこでまずは、ゲート吸着という複雑な現象の中でも吸着熱低減効果のみに着目し、同じように吸着熱による温度変化の抑制効果を持つ相変化材料 (Phase change materials; PCM) の潜熱蓄熱効果をもたらす吸着性能の変化を速度の観点から検討した。

## 2. 破過曲線測定実験

2台のマスフローコントローラによって *n*-butane/N<sub>2</sub> 混合ガスを 1:1 の組成、70 sccm (standard cubic centimeter per minute) の条件で流通させ、吸着カラム通過後のガス組成を四重極型質量分析計によって分析した。また、全長 15 cm の吸着カラムの入り口から 5.5、7.5 および 9.5 cm の位置における温度 ( $T_1$ ,  $T_2$  および  $T_3$ ) を測定した。吸着剤には活性炭ペレットを、PCM には融点 305 K のパラフィンを含むマイクロカプセルの樹脂成型体である PCM ペレットを用いた。ここで、充填層重量 (活性炭 + PCM ペレット) に対する PCM ペレットの重量分率を  $\phi_{PCM}$  とおき、 $\phi_{PCM}=0$  および 0.33 の両条件を測定、比較した。

## 3. 非等温吸着カラムモデルの構築

吸着剤および PCM ペレットを充填した吸着カラムを次のようにモデル化した。: 1. 半径方

向の濃度、温度分布を無視、2. ガス相は理想気体近似、3. 吸着速度定数、吸着熱、比熱は温度に依らず一定、4. 吸着速度は線形推進力近似、5. ガス、吸着剤、PCM ペレットの樹脂部分は同一温度として近似、6. PCM ペレットが内包するパラフィンの温度のみ独立に取り、融点において融解・凝固する。これらの近似に基づいて物質・熱の移流・拡散・反応項からなる一次元の収支式を構築し、有限体積法によって求解した。収支式中の物質間の熱伝達係数や吸着速度定数については、破過曲線測定によって得られるカラム内部の温度分布 ( $T_1$ ,  $T_2$  および  $T_3$ ) および出口の *n*-butane モル分率  $y$  に対するフィッティングから決定した。

## 4. シミュレーションによる PCM 性能評価

構築したモデルを用いて、長さ 2 m、塔径 1.2 m の吸着塔における *n*-butane 吸着性能を評価した。298 K の *n*-butane/N<sub>2</sub> 混合ガス (1:9) を総流量 1200 m<sup>3</sup>/h で流入することを想定し、塔内は断熱であると仮定した。吸着剤と PCM ペレット (融点 313 K) の総充填密度を 450 kg/m<sup>3</sup> に固定した上で、PCM による吸着熱抑制効果を評価するため、種々の  $\phi_{PCM}$  について検討した。

## 5. 結果と考察

図 1(a), (b) は  $\phi_{PCM}=0$  および 0.33 の条件それぞれにおける、カラム内の温度変化および破過曲線をマーカーで示したものである。 $\phi_{PCM}=0$  の条件では、1060 s で破過し、カラム内の温度はおよそ 22 K 急峻に上昇した。一方で、PCM を混合した  $\phi_{PCM}=0.33$  では温度の上昇幅が 16 K と小さくなったにも関わらず、破過時間は短くなる結果となった。これは、PCM の融解によって確かに吸着熱による温度上昇は抑制されたものの、PCM ペレットの体積による吸着剤充填量の減少が大きく影響したためと考えられる。

この測定結果に対して、構築した非等温吸着カラムモデルのフィッティングを行った。図 1 中の実線は構築したモデルでのフィッティング

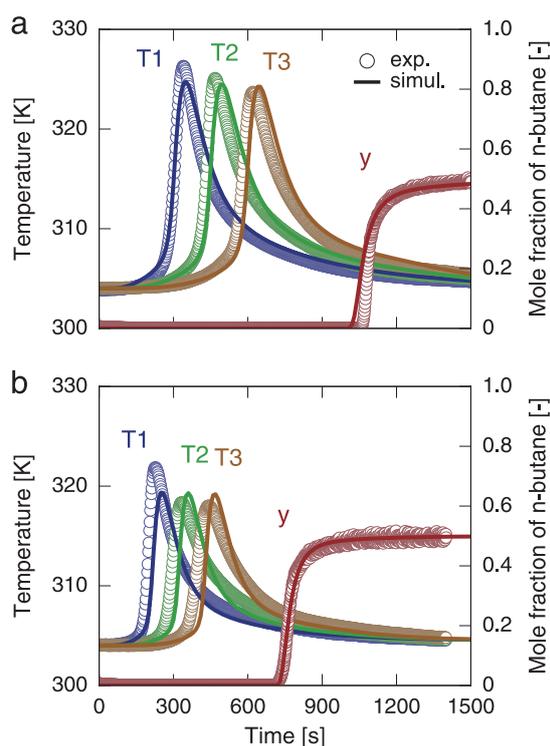


Fig. 1 Bed temperatures and breakthrough curve under (a)  $\phi_{PCM} = 0$  and (b)  $\phi_{PCM} = 0.33$ .

結果を示しており、破過曲線測定による結果と良好に一致している。したがって、PCM 温度のみを独立に取り扱った本モデルの妥当性が確認された。

以上のように構築した非等温吸着カラムモデルを用いて商用規模の吸着分離塔における PCM の効果をシミュレーションした。ここで、吸着カラム出口の *n*-butane モル分率が 0.005 となった時を破過とみなし、その時点でのカラム内部の総吸着量を評価した。典型的な例として  $\phi_{PCM} = 0$  および 0.3 について考察した。図 2 は破過時点でのカラム内温度および PCM 温度を示したものである。 $\phi_{PCM} = 0$  に比べて 0.3 ではカラム全域で温度が低くなっていることから、PCM による吸着熱の抑制効果が作用していることが確認できた。また  $\phi_{PCM} = 0.3$  における温度の挙動は、未混合時と大きく異なっており、ピーク温度 (図 2 中①) および一定温度 (図 2 中②③) の三種の温度が存在している。ピーク温度①については同時に PCM 温度が低温と

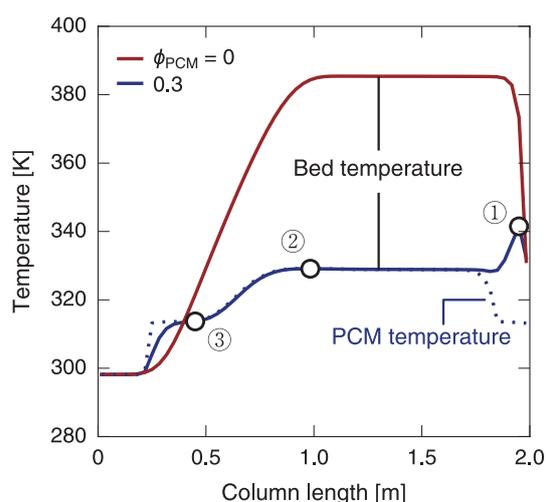


Fig. 2 Temperature distributions in the column when (a)  $\phi_{PCM} = 0$  and (b)  $\phi_{PCM} = 0.3$ .

なっていることを踏まえると、PCM との伝熱や融解による速度差が影響したと判断できる。また、一定温度③では温度がおおよそ 313 K と融点に近いことから、カラム入り口から流入したガスによって冷却されることで、融解した PCM が凝固しているものと考えられる。

さらに、破過時点では一定温度②がカラム内の大部分を占めていることからこの温度が吸着性能に大きく影響を与えていると予想した。そこで、種々の  $\phi_{PCM}$  における吸着カラム当たりの吸着量と、図 2 のカラム大部分を占める一定温度②について計算したところ (図 3)、本系においては  $\phi_{PCM} = 0.3$  の時、吸着量が最大となることがわかった。このように最適となる  $\phi_{PCM}$  が存在する理由を考えるために温度に目を向けると、 $\phi_{PCM} < 0.4$  では単調に減少しているのに対して、 $\phi_{PCM} > 0.4$  ではパラフィンの融点である 313 K で一定となっていることが確認された。これは PCM の潜熱量が、吸着で生じる吸着熱よりも大きいためであり、PCM ペレット量が過剰であることを意味している。すなわち、 $\phi_{PCM} > 0.4$  では吸着剤単位重量あたりの吸着性能は大幅に向上しないため、吸着剤充填量の減少によってカラム体積あたりの吸着量が急減したとわかった。ここで、カラム体積あたりの吸着量が増加したということは、原料流量あ

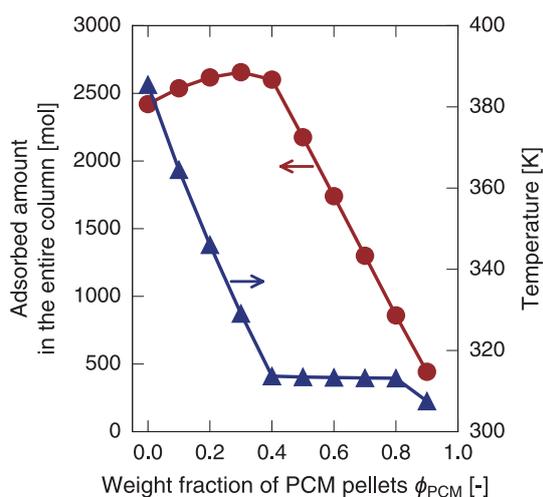


Fig. 3 PCM dependence on amount adsorbed at breakthrough (red circle) and the plateau temperature 2 (Fig. 2) (blue triangle).

たりのカラム長さを短くすることが可能である。そこで  $\phi_{\text{PCM}} = 0$  の場合と同じ破過時間となるように  $\phi_{\text{PCM}} = 0.3$  のカラムについて再設計すると、カラム長さで 11%、吸着剤重量で 38% の減少を見込めることが明らかとなった。

## 6. 結言

PCM の融解エンタルピー変化を取り入れた

非等温吸着カラムモデルを構築し、実測の破過曲線挙動を忠実に再現することに成功した。構築したモデルを用いた断熱吸着プロセスをシミュレーションし、PCM ペレットを適量混合することで、吸着剤充填量が減少するデメリット以上に吸着性能が向上することを見出した。この効果は、ゲート吸着材料の構造変形がもたらす吸着熱低減効果においても同様と予想される。その上、ゲート吸着材料においては吸着材そのものが吸熱的に作用するため、PCM では存在した吸着剤充填量の減少は存在せず、さらなる効率化が期待できる。以上のような知見のもとに、ゲート型吸着材料が示す特異な現象であるゲート吸着を取り入れた吸着分離プロセスを構築するのが今後の課題である。

## 参考文献

- Hiraide S., Tanaka H., Ichikawa N., Miyahara M.T., Intrinsic thermal management capabilities of flexible metal-organic frameworks for carbon dioxide separation and capture, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (2017) 41066–41077. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13771>
- Sholl D.S., Lively R.P., Seven chemical separations to change the world, *Nature*, 532 (2016) 435–437. <http://doi.org/10.1038/532435a>
- process, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 19 (2020) 14485. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02344>

## 外部発表成果

### 論文発表

- Hiraide S., Sakanaka Y., Kajiro H., Kawaguchi S., Miyahara M.T., High-throughput gas separation by flexible metal-organic frameworks with fast gating and thermal management capabilities, *Nature Communications*, 11 (2020) 3867. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17625-3>
- Sakanaka Y., Hiraide S., Tanaka H., Hiratsuka T., Kojima N., Yamane Y., Miyahara M.T., Efficiency of thermal management using phase-change material for nonisothermal adsorption

### 口頭・ポスター発表

- Sakanaka Y., Hiratsuka T., Hiraide S., Tanaka H., Miyahara M.T., “Development of non-isothermal detailed column model for high-performance gas separation system using phase change materials”, 18<sup>th</sup> Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCChE 2019) (Sapporo, Japan, Sept. 23–27, 2019).
- 坂中 勇太, 平出 翔太郎, 平塚 龍将, 田中

- 秀樹, 小嶋 夏子, 山根 康之, 宮原 稔, “吸着分離プロセスにおける吸着熱の影響と相変化材料による熱補償効果”, 第33回日本吸着学会研究発表会 (Nagoya, Nov. 14-15, 2019).
3. 坂中 勇太, 平出 翔太郎, 田中 秀樹, 小嶋 夏子, 山根 康之, 宮原 稔, “相変化材料による熱補償効果を活用した吸着分離プロセスの構築”, 第71回コロイドおよび界面化学討論会 (online, Sept. 14-16, 2020).
  4. 坂中 勇太, 平出 翔太郎, 田中 秀樹, 小嶋 夏子, 山根 康之, 宮原 稔, “相変化材料による熱補償効果を取り入れた非等温吸着カラムモデルの構築”, 化学工学会第51回秋季大会 (online, Sept. 24-26, 2020).



19505

## 放射性元素を吸着する低コストマテリアルの開発

### Development of Low-cost Materials that Adsorb Radioactive Element



手跡 雄太

援助対象者 Scholarship Student: 手跡 雄太 Yuta SHUSEKI

東京理科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, Tokyo University of Science,  
PhD Student (D2)  
E-mail: 7219703@ed.tus.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 竹内 謙 Ken TAKEUCHI

教授, Professor  
E-mail: ken@rs.tus.ac.jp

#### 抄 録

福島原発事故は多くの放射性物質を外部に放出したことで多大なる被害をもたらした。この事故から申請者は放射性元素を除去するマテリアル開発の研究を行っており、これまでに、炭酸カルシウムのアモルファス構造は非常に高いSr除去能を有することを見出した。さらなる性能向上のために、本研究ではこのSr除去機構を解明するため、原子・分子レベルの観点から評価し吸着メカニズム解明を試みた。

#### ABSTRACT

The Fukushima nuclear accident caused a great deal of damage by releasing a large amount of radioactive material to the outside. From this accident, the applicant is conducting research on the development of materials that remove radioactive element, and has found that the amorphous structure of calcium carbonate has a very high Sr removability. To further improve the performance, in this study, in order to elucidate this Sr removal mechanism, we evaluated it from the viewpoint of atomic and molecular levels and tried to elucidate the mechanism.

#### 成果の概要

##### 1. 緒言

2011年の福島第一原発事故は多くの放射性

物質を施設外部に放出したことで多大なる被害をもたらした。この事故から申請者は放射性元素を吸着するマテリアル開発の研究を行っており、これまでに、炭酸カルシウムの結晶とアモ



ルファス構造ではアモルファス構造の方が非常に高い Sr 吸着能を有することを見出した。

アモルファス構造の金属元素除去メカニズムを明らかにすることができれば、より高性能な材料を開発すること可能である。そのためには材料開発において原子レベルでの構造や電子状態を知ることは物性の高機能化を行う上で非常に重要な情報である。

そこで、本研究では放射光 X 線・広域 X 線吸収微細構造を用いた構造情報をもとに、Par distribution function (PDF) を用いて乱れた構造に潜んだ構造特徴量を抽出し、放射性元素吸着メカニズムの解明を試みた。

## 2. 実験方法と解析

### 2.1 マテリアルの合成方法

アモルファス構造を有する  $\text{CaCO}_3$  (Amorphous Calcium Carbonate, 以降では ACC と呼ぶ) を合成するために  $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$  系水溶液反応を用いた。0.10 mol/dm<sup>3</sup> の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液に合成時の pH を調整するため、あらかじめ 0.10 mol/dm<sup>3</sup> の NaOH 溶液を添付後、これに 0.10 mol/dm<sup>3</sup> の  $\text{CaCl}_2$  溶液を添加した。なお、 $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH 溶液それぞれの溶液量を 0.10 dm<sup>3</sup>, 反応温度を 0°C とした。溶液が白濁後すぐにコロイド状物質を濾過し、0°C まで冷却したエタノールを用いて洗浄後、乾燥機で 24 h 乾燥して試料とした。

### 2.2 高輝度放射光 X 線回折

アモルファス材料の構造を明らかにするためには、得られる  $Q$  範囲を広くし、実空間分解能を向上させる必要がある。そこで、本研究は高輝度放射光 X 線回折装置を有する SPring-8 の BL-04B2 にて計測を行なった。また、測定対象の炭酸カルシウムは多種類の原子から構成されるため、Faber - Ziman 型の構造因子  $S(Q)$  を使用した<sup>[1]</sup>。

得られた構造因子  $S(Q)$  は以下の式から算出した。

$$S(Q) = \frac{I(Q) - (\langle f(Q)^2 \rangle - \langle f(Q) \rangle^2)}{\langle f(Q) \rangle^2} \quad (1)$$

$$= \frac{\sum_i^n \sum_j^n c_i c_j f_i(Q) f_j(Q)}{\langle f(Q) \rangle^2}$$

$$S_{ij}(Q) = \sum_i^n \sum_j^n W_{ij}(Q) S_{ij}(Q)$$

(散乱ベクトル  $Q$ :  $Q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ , 散乱角:  $\lambda$ , 原子  $i$  の濃度:  $c_i$ , 原子散乱因子:  $f_i(Q)$ ,  $i$ - $j$  原子間相関に対する重み因子:  $W_{ij}$ )

また、アモルファス物質の構造を記述するため、簡約二対分布関数 (Reduced pair distribution function),  $G(r)$  を使用した。これはある 1 つの原子から距離  $r$  だけ離れた位置に存在するもう一つの原子を見出す確率を表す<sup>[2]</sup>。

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (2)$$

### 2.3 広域 X 線吸収微細構造

本研究で使用している Sr 濃度は実際の汚染水濃度に近づけたため、非常に微量であり、実験室レベルの装置で Sr を測定することが難しい。そのため、適用可能な濃度範囲が広い広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray absorption fine structure) を使用した。計測は SPirng-8 の BL01B1 を使用し、Sr の K 吸収端計測を行った。解析は Bruce Ravel らが作成した Athena と Artemis を使用し、吸収端近傍 XAFS スペクトルの各種処理、EXAFS スペクトルのフィッティングを行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 合成マテリアルの評価と Sr 除去能

合成したアモルファス炭酸カルシウムの Sr 除去能を評価するため、Sr 水溶液に懸濁後採取した濾液を原子吸光光度計にて評価した (表 1)。また、Sr 除去能を比較するために、結晶の炭酸カルシウム (Calcite 構造を有するもの) でも同様の実験を行なった。この結果、ACC は結晶と同組成にも関わらず、約 70 倍高い Sr 除去能を示すことが明らかとなった。

また、従来研究より、粉末の吸着現象には比表面積の影響が大きく作用することが報告されているため<sup>[3]</sup>、アモルファス・結晶共に BET にてそれぞれの比表面積を評価した結果を表 1 に示す。ACC の方が 1.77 倍大きい比表面積を有していたが、Sr 除去能の結果と比較すると、比表面積の寄与は大きくなかった。以上より ACC の高い Sr 除去能は比表面積の影響だけではなく、アモルファス構造が大きく寄与していることが示唆された。

### 3.2 高輝度放射光 X 線回折データと PDF 解析

3.1 の結果より、ACC の Sr 除去能にはアモルファス構造の影響が大きく寄与していることが示唆された。このメカニズムを明らかにするためにはアモルファス構造を理解することが重要であり、その構造を解析する必要がある。そ

Table 1 Sr removability evaluation and specific surface area measurement.

	ACC	CaCO <sub>3</sub>
Sr removability (mg/g)	9.71	0.14
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	11.7	6.6

こで、本研究では高輝度放射光 X 線を用いて、Sr を吸着する前後の構造解析を行なった。図 1(a), (b) に Sr を吸着する前後の ACC の構造因子  $S(Q)$  を示す。また、得られた構造因子  $S(Q)$  をフーリエ変換し  $G(r)$  を得た。

図 1 にあるように Sr を吸着する前の ACC はブロードなパターンを示すのに対し、Sr を吸着した後の ACC はシャープなピークを示していることから、Sr 吸着後のアモルファス炭酸カルシウムは結晶化していることがわかった。また、PDF 解析の結果、アモルファス炭酸カルシウムのそれぞれの原子相関は C-O $\cdots$  1.26 Å, Oc-Oc $\cdots$  2.40 Å, Ca-C $\cdots$  2.91 Å に帰属できた。

以上より、Sr を吸着する前後の構造は大きく変化しており、PDF からアモルファス炭酸カルシウムの短距離構造を明らかとした。

### 3.3 EXAFS による Sr の配位状態評価

3.2 からアモルファス炭酸カルシウムは Sr 水溶液中で懸濁することで結晶化した。結晶化後の ACC は炭酸カルシウムの Calcite 構造であり、Sr がどの位置に存在するか広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) を用いて評価を行なった。

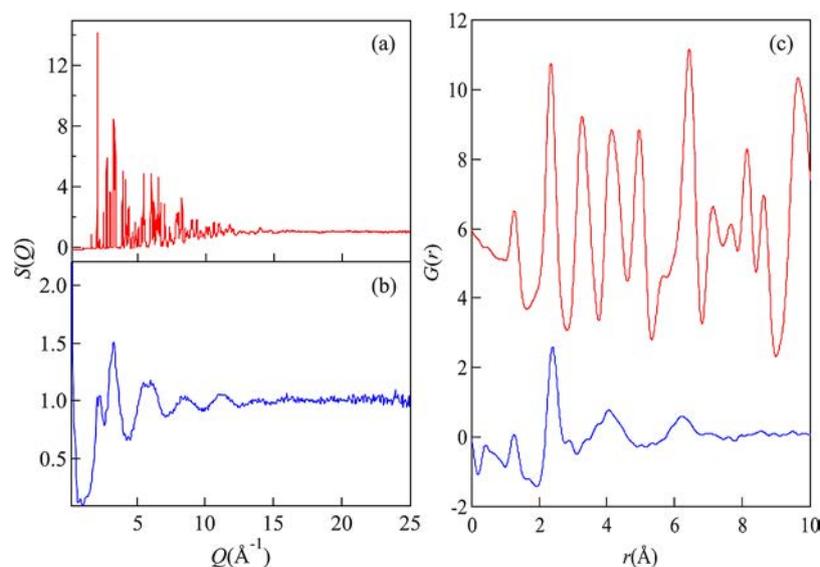


Fig. 1 (a, b) X-ray structure factors  $S(Q)$ , (c) Reduced pair distribution function  $G(r)$ , red line is after Sr adsorption, blue line is before Sr adsorption.

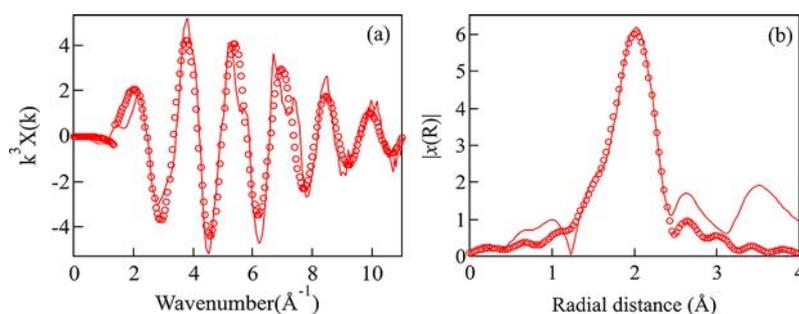


Fig. 2 (a) EXAFS spectrum, (b) Radial distribution function.

Table 2 O coordination numbers and Ca-O interatomic distance.

	O coordination numbers	Ca-O interatomic distance
Calcite <sup>[4]</sup>	6	2.36
Aragonite <sup>[5]</sup>	9	2.56
Vaterite <sup>[6]</sup>	6	2.41
Monohydro calcite <sup>[7]</sup>	8	2.46
Ikaite <sup>[8]</sup>	8	2.48

図 2(a) では EXAFS 関数に Fitting を行い、EXAFS 関数をフーリエ変換し、得られた動径構造関数を図 2(b) に示す。この結果より、Sr-O 間の原子間距離は 2.52 Å であり、酸素の配位数が 9.4 であった。

炭酸カルシウムには主に Calcite, Aragonite, Vaterite, Monohydro calcite, Ikaite (CaCO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) があり、それぞれの Ca に配位する O の数と原子間距離を表 2 にまとめる。

Sr を吸着した ACC の EXAFS から算出した配位数と原子間距離を表 2 と比較すると、Aragonite 構造に最も近い構造を取っていることが明らかとなった。

以上より、Sr を吸着した後の ACC の構造は平均構造が Calcite であり、Sr が存在する局所構造は Aragonite に近い構造を有していることを明らかとした。

#### 4. 結言

アモルファス炭酸カルシウムの Sr 除去機構

を解明することを目的に、放射光 X 線回折や広域 X 線吸収微細構造を用いて評価を行った。その結果、アモルファス炭酸カルシウムの単距離構造や、吸着後の Sr の配位状態を明らかにすることができた。しかし、これらのデータでは Sr 吸着機構を明らかにするためには情報不足であり、得られた構造因子  $S(Q)$  や PDF の結果をもとに 3 次元構造モデル構築し、より詳しい解析が必要である。そのためには、モンテカルロ法を用いて実験値をもとにモデリングを行う Revers Monte Carlo 法や分子動力学法などの実験・理論の両観点からのアプローチが必要であり、今後の課題でもある。

#### 参考文献

- [1] Faber T.E., Ziman J.M., A theory of the electrical properties of liquid metals, *Philosophical Magazine*, 11 (109) 153–173. <https://doi.org/10.1080/14786436508211931>
- [2] Keen D.A., A comparison of various commonly used correlation function for describing total scattering, *Journal of Applied Crystallography*, 34 (2001) 172–177. <https://doi.org/10.1107/s0021889800019993>
- [3] Mori C., Suzuki S., Teshima K., Lee S., Kamikawa H., Oishi S., Metal ion adsorption ability of activated carbons surface-modified by a molten KNO<sub>3</sub>, 61 (2010) 698–702. <https://doi.org/10.4139/sfj.61.698>
- [4] Ishizawa N., Setoguchi H., Yanagisawa K., *Scientific Reports*, 3(2832) (2013) 1–3. <https://doi.org/10.1038/srep02832>
- [5] Pokroy B., Fieramosca J.S., Von Dreele R.B., Fitch E.N., Caspi E.N., Zolotoyabko E., Atomic structure of biogenic aragonite, 19 (2007) 3244–3251. <https://doi.org/10.1021/cm070187u>

- [6] Wang J., Becker U., Structure and carbonate orientation of vaterite  $\text{CaCO}_3$ , *American Mineralogist*, 94 (2009) 380–386. <https://doi.org/10.2138/am.2009.2939>
- [7] Swainson I.P., The structure of monohydrocalcite and the phase composition of the beachrock deposits of lake butler and lake fellmongery, south Australia, *American Mineralogist*, 93 (2008) 1014–1018. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2825>
- [8] Tateno N., Kyono A., Structural change induced by dehydration in ikaite ( $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 109 (2014) 157–168. <https://doi.org/10.2465/jmps.140320>

---

## 外部発表成果

---

### 口頭・ポスター発表

手跡 雄太, 小原 真司, 尾原 幸治, 伊奈 稔哲,

Matt Tucker, Marshall T Macdonnell, 竹内 謙, “アモルファス炭酸カルシウムの結晶化に伴う  $\text{Sr}^{2+}$  吸着特性評価”, 日本セラミック協会第33回秋季シンポジウム (Sapporo, Sept. 2, 2020) 1B13.



19506

## 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

### Liquid Phase Atomic Layer Deposition of $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Film via a Low-temperature and Low-cost Aqueous Solution Route



援助対象者 Scholarship Student: 谷口 有沙子 **Asako TANIGUCHI**

谷口 有沙子

筑波大学大学院数理物質科学研究科 博士課程後期 2年  
Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba,  
PhD Student (D2)  
E-mail: s1930108@s.tsukuba.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 鈴木 義和 **Yoshikazu SUZUKI**

准教授, Associate Professor  
E-mail: suzuki@ims.tsukuba.ac.jp

#### 抄 録

ヘマタイト ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) は、無毒であり、優れた化学・熱安定性を有する機能性素材である。しかし、従来の製膜法では、堆積中や堆積後に 500°C 以上のアニール処理を結晶化のために必要とするため、耐熱性に乏しい基板上への  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層の製膜が困難であった。この問題を解決するため、我々は Fe 水溶液から  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜が直接形成され、高温での基板加熱処理を必要としない新手法として、交互反応法 (Solution-mediated alternative reaction technique, SMART) の開発を行った。

#### ABSTRACT

Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) exhibits earth-abundance, non-toxicity, and excellent chemical and thermal stabilities. However, the conventional deposition methods require high temperatures during deposition or post-growth annealing typically above 500°C, thus making it difficult the deposition of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers on thermally fragile substrates. To overcome this drawback, we are exploring novel liquid phase-atomic layer deposition (LP-ALD) methods, where the source and oxidizing solutions are employed as the precursors. In this study, we focus on the development of “Solution-Mediated Alternate Reaction Technique (SMART)” for hematite nanofilm deposition at a low temperature (75°C) with extremely simple operations.

## 成果の概要

### 1. 研究背景

ヘマタイト ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) は地球上に豊富に存在し、非毒性であり、優れた化学的および熱的安定性を有するため、色材等に用いられてきた<sup>[1]</sup>。これらの特徴に加えて、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は可視光のエネルギーに相当するバンドギャップエネルギー ( $E_g \sim 2.2 \text{ eV}$ ) を有するため、光触媒、光電極などの先端科学技術への応用にも好適である<sup>[2]</sup>。ヘマタイトの光電極応用を実現するためには、低温・安価な溶液プロセスの開発が重要な研究課題となる。従来の溶液プロセスを用いて  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  膜の作製を試みた場合、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  水溶液から析出する水酸化鉄や酸化鉄が中間体として析出するため、最終的に  $500^\circ\text{C}$  を超える基板加熱又は後熱処理を必要とする<sup>[3]</sup>。このため、従来の溶液プロセスでは、酸化インジウムスズ (ITO) やプラスチックといった耐熱性の乏しい基板上へ  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  膜の直接製膜は困難であった。この問題を解決するため、我々はこれら中間生成物を經由せず  $\text{Fe}$  水溶液から  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  膜が直接形成され、 $500^\circ\text{C}$  を超える基板加熱処理を必要としない新手法として、交互反応法 (Solution-mediated alternative reaction technique, SMART) を提案している<sup>[4]</sup>。本研究では、本手法における  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  層形成メカニズムの検証、及びナノレベルの膜厚制御を目的とし、 $\text{Fe}$  イオン吸着と  $\text{Fe-O}$  形成を交互に行う新規プロセスの開発を行った。

### 2. 実験方法

20 mM  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を 50 mL の蒸留水に溶解した原料溶液、20 mM  $\text{NaNO}_2$  を 50 mL の蒸留水に溶解した酸化剤溶液を用いた。親水化処理を施したソーダ石灰ガラス基板または ITO 付きガラス基板を  $75^\circ\text{C}$  に加熱した原料溶液中に浸漬することで、基板上に  $\text{Fe}^{2+}$  イオンを吸着させた。次に、原料溶液から基板を取り出し、速やかにエタノールで洗浄した。これにより、吸着  $\text{Fe}^{2+}$  以外の鉄イオンを基板上から除去し

た。続いて、この基板を  $75^\circ\text{C}$  に加熱した酸化剤溶液に浸漬し、 $\text{Fe}^{3+}$  への酸化を促進するとともに、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を形成させた。以上を 1 サイクルとして、1 から 90 サイクルとサイクル数を増加させ各サンプルを作製し、構造、形状と酸素発生触媒活性の評価を行った。

### 3. 結果および考察

図 1 にソーダ石灰ガラス基板上に  $75^\circ\text{C}$  の製膜温度で 90 サイクル製膜を行い作製したサンプルの X 線回折パターンを示す。ガラス基板からの広いピークと共に、 $2\theta = 30\text{--}40^\circ$  に  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の回折ピークが検出された。図 2 は、ソーダ石灰ガラス基板上に  $75^\circ\text{C}$  の成膜温度で 90 サイクル製膜を行ったサンプルの断面・表面 SEM 観察結果を示す。約 150 nm の比較的均一な厚さの緻密な層が形成されていることがわかる。表面像から、クラックフリー膜が形成されることが確認された。また、交互積層メカニズムの確認を行うため、UV-Vis 測定を行った結果 (図 3) から、製膜サイクル数の増加に伴い、吸光度が徐々に増加していることが確認できた。特に、3 サイクル目以降では、吸収端波長など、スペクトルの特徴が大きく変化しないことから、ヘマタイト層が製膜サイクルに応

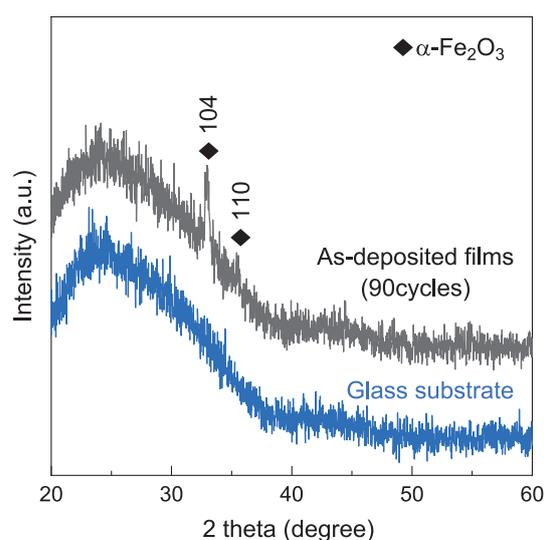


Fig. 1 XRD pattern of the hematite film grown on a glass substrate<sup>[4]</sup>.

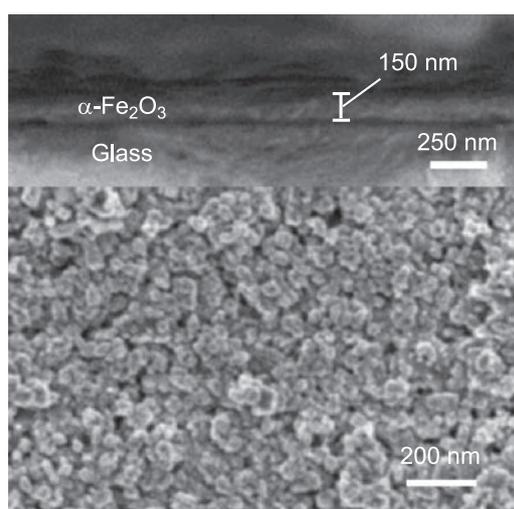


Fig. 2 Surface and cross-sectional SEM images of the hematite film fabricated with the  $\text{FeCl}_2/\text{NaNO}_2$  precursors<sup>[4]</sup>.

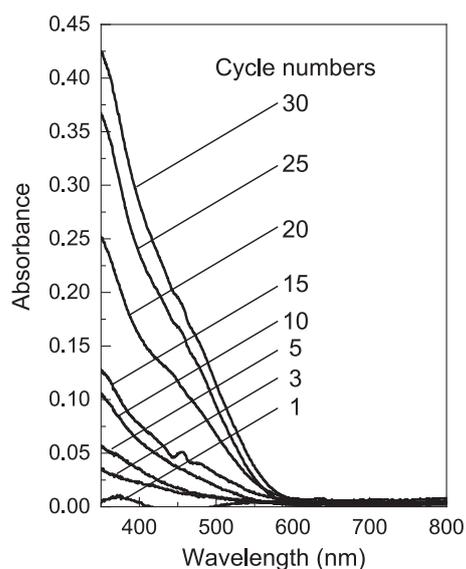


Fig. 3 UV-Vis spectra of SMART-derived  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obtained after 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, and 30 deposition cycles<sup>[4]</sup>.

じて、形成されていると考えられる。したがって、本手法で製膜を行った場合、1サイクルで1.7 nm程度の膜厚を制御可能であることが示唆された。

本研究では、SMARTにより作製した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ について、構造と性能の相関関係を理解するため、酸素発生反応 (oxygen evolution reaction, OER) について評価した。水分解は水素燃料の

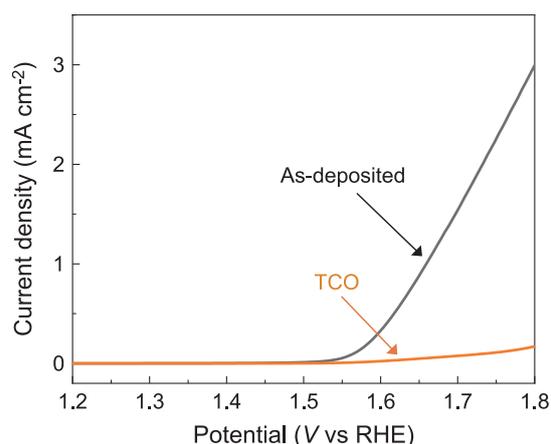


Fig. 4 LSV curves for SMART-derived  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obtained after 30 deposition cycles on a TCO substrate and bare-TCO<sup>[4]</sup>.

製造技術として重要であり、カーボンニュートラル関連技術の中でもコアとなる。水分解の大規模な社会実装のための技術的課題の一つが安価かつ、環境に優しい酸素発生反応触媒の開発である。本研究では、光照射有無の条件でOER電流の評価を行った。図4に測定結果を示す。未製膜のTCOは1.8 Vで0.18  $\text{mA}/\text{cm}^2$ と僅かなカソード電流しか示さないが、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 製膜後は同電位にて1桁以上高い電流が得られた。この場合、電流密度0.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ における過電位は約390 mVであった。

次に、光電気化学的水酸化の触媒活性を調べるために、光照射下での電気化学的測定を行った(図5)。光照射によるカソード電流の微小な増加は数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度あり、光生成された電子/正孔対のほとんどが水酸化のためではなく、再結合していることが分かる。我々の文献調査の限りでは、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系材料が水酸化に対して良好な電気触媒活性(光照射無で測定)と光電気触媒活性(光照射下で測定)を同時に示す報告はない。これは、前者では電子伝導をもたらす欠陥が必要となるが、このような欠陥は同時に、後者の触媒作用に必要な光生成キャリアの再結合サイトとなることによると考察している。SMARTでは75°Cという低温で製膜を行っていることを考慮すると、SMARTで得ら

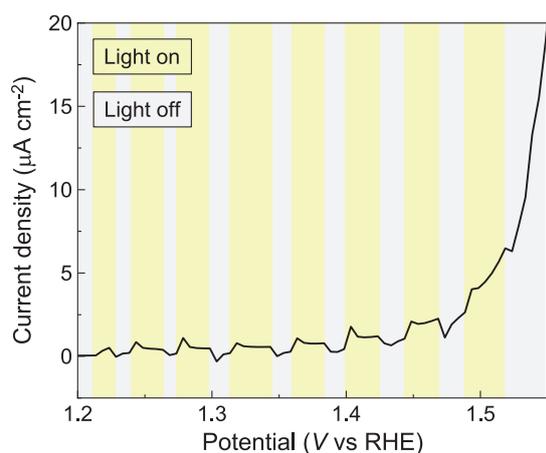


Fig. 5 The effects of photoirradiation on the current density for SMART-derived  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtained after 30 deposition cycles on an TCO substrate<sup>[4]</sup>.

れた  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  層は高温法で合成されたものよりも欠陥が多く、これが得られた  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が優れた電気化学触媒活性を示す一方、光触媒活性がほとんど観察されなかった原因の一つであると考えられる。

## 外部発表成果

### 口頭発表

1. 谷口 有沙子, 石井 健斗, 打越 哲郎, 久保田 雄太, 松下 伸広, 鈴木 義和, “水溶液を用いた交互反応プロセスによる結晶化ヘマタイト薄膜の低温直接合成”, 表面技術協会第142回講演大会, Web開催, September, 2020. (第22回優秀講演賞)
2. 谷口 有沙子, 鈴木 義和, 石井 健斗, 打越 哲郎, 久保田 雄太, 松下 伸広, “水溶液を

### 参考文献

- [1] Hashimoto H., Kiyohara J., Iozaki A., Arakawa Y., Fujii T., Takada J., Inada H., Takaishi T., Asoh H., Bright yellowish-red pigment based on hematite/alumina composites with a unique porous disk-like structure, *ACS Omega*, 5 (2020) 4330–4337. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04297>
- [2] Steier L., Luo J., Schreier M., Mayer M.T., Sajavaara T., Grätzel M., Low-temperature atomic layer deposition of crystalline and photoactive ultrathin hematite films for solar water splitting, *ACS Nano*, 9 (2015) 11775–11783. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03694>
- [3] Li Y., Guijarro N., Zhang X., Prévot M.S., Jeanbourquin X.A., Sivula K., Chen H., Li Y., Templating sol-gel hematite films with sacrificial copper oxide: enhancing photoanode performance with nanostructure and oxygen vacancies, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015) 16999–17007. <https://doi.org/10.1021/acscami.5b02111>
- [4] Taniguchi A., Kubota Y., Matsushita N., Ishii K., Uchikoshi T., Solution-mediated nanometric growth of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with electrocatalytic activity for water oxidation, *Nanoscale Advances*, 2 (2020) 3933–3941. <https://doi.org/10.1039/d0na00345j>

用いた交互反応法によるヘマタイト薄膜のナノスケール成長制御”, 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム, オンライン開催, September, 2020. (Best Presentation Award Gold for Student (セッション12, マテリアルデザインとプロセッシングデザイン))

3. Taniguchi A., Kubota Y., Matsushita N., Ishii K., Uchikoshi T., Suzuki Y., “Aqueous phase layer-by-layer deposition of crystalline hematite thin films without post-growth annealing”, *ICACC 2021*, Virtual, February, 2021.



19507

pH 応答性コロイド分散系のテクスチャと薬物放出制御  
Control of Drug Release and Texture Properties for pH-responsive  
Colloidal Formulations



野上 聡

援助対象者 Scholarship Student: 野上 聡 Satoshi NOGAMI

大阪薬科大学大学院薬学研究科 博士課程 3 年  
Graduate School of Pharmacy, Osaka University of Pharmaceutical Sciences,  
PhD Student (D3)  
E-mail: e12815@gap.oups.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 戸塚 裕一 Yuichi TOZUKA

教授, Professor  
E-mail: ytozuka@gly.oups.ac.jp

抄 録

本研究ではゼラチン／腸溶性ポリマーを混合し、胃内条件で薬物放出を抑制するコロイド分散系製剤を設計した。酸性での Acetaminophen 放出率は 60 分で約 40% まで抑制できた。異なる分子量の FITC-dextran 放出率を評価したところ、いずれも時間の平方根に比例する関係にあった。つまり、酸性環境でゼラチン／腸溶性ポリマー混合系はマトリックス構造を形成したことが示唆された。薬物の特性に適したコロイド分散系製剤の設計に繋がることが期待される。

ABSTRACT

The purpose of this study was to design the gelatin/enteric polymer colloidal formulation that delayed drug release in an acidic environment simulated gastric conditions. The acetaminophen release ratio from the gelatin/enteric polymer formulation was 40% at 60 min under pH 1.2, and the release was slower than that from gelatin formulation. The release profile of FITC-dextran with varying molecular weights at pH 1.2 was proportional to the square root of time. Therefore, gelatin/enteric polymer formed the matrix structure under acidic conditions, resulted in delayed drug release. This result can contribute to developing polymer colloidal formulations suitable for drug characteristics.

## 成果の概要

### 1. 背景

胃内で放出され失活する薬物や胃障害を引き起こす薬物が存在するため、酸性下における薬物放出を抑制する腸溶性製剤が開発されている (Liu L. et al., 2017). 従来、腸溶性製剤は錠剤やカプセル剤に腸溶性ポリマーがコーティングされた固形製剤として販売される。しかし固形製剤は、嚥下能力に乏しい高齢者に服薬しづらい剤形であるため、服薬性に優れた経口ゼリー剤などのコロイド分散系製剤が研究されている (Uchiyama H. et al., 2018). そこで易服薬性且つ pH 応答薬物放出性を示すコロイド分散系製剤の設計を試みた。

### 2. 目的と意義

本検討では、Gelatin/腸溶性ポリマー混合系により、pH 応答性の薬物放出能を有するコロイド分散系製剤を設計した。胃模擬液 (pH 1.2) および小腸模擬液 (pH 6.8) におけるコロイド分散系製剤からの薬物放出メカニズムの解明に取り組んだ。本研究での高分子混合系による製剤設計は、コロイド工学の視点を取り入れた易服用性製剤に関する成果であり、高齢患者の服薬アドヒアランス向上に寄与することが期待される。

### 3. 研究成果

#### 3.1 薬物放出性の評価

Gelatin および腸溶性ポリマーであるヒプロメロースフタル酸エステル (HPMCP) を用いて Gelatin, Gelatin/HPMCP コロイド分散系製剤を調製し、水溶性を示す Acetaminophen の薬物放出性を評価した。製剤からの薬物放出性評価は、日本薬局方の溶出試験パドル法に準じ、パドル回転数 50 rpm, 試験液温度 37°C にて行った。図 1 に各コロイド分散系製剤からの Acetaminophen 放出挙動の結果を示す。Gelatin (4%, w/w) で調製した製剤は、pH 1.2 及び pH 6.8 において開始 5 分で約 100% の薬物放出

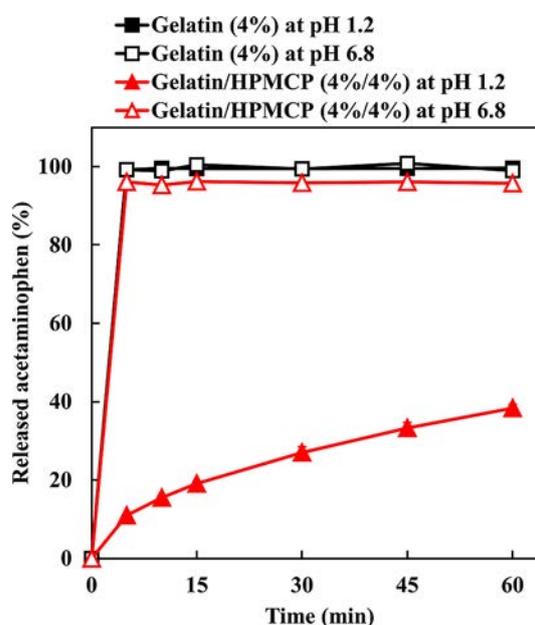


Fig. 1 Drug release profile from gelatin (□), and gelatin/HPMCP (△) at pH 1.2 (closed symbol) and pH 6.8 (open symbol).

を認めた。Gelatin は pH に依存せず 30°C 以下で崩壊する性質を示すことが要因であると推察された。Gelatin/HPMCP (4%/4%) 製剤は、pH 6.8 において即座に崩壊し速やかに Acetaminophen が放出した。対して pH 1.2 では製剤の崩壊は認められず、薬物の放出率も低下し、60 分における薬物放出率を 38.4% まで抑制できた。HPMCP はヒプロメロースに酸性官能基を付与された構造を有するため、中性領域以上では溶解し、酸性領域で凝集する性質を示すことが要因として考えられる (Barbosa J.A.C. et al., 2019)。

#### 3.2 薬物放出機構の解明

酸性条件における Gelatin/HPMCP コロイド分散系製剤からの薬物放出機構を解明するため、分子量の異なる FITC-dextran を用いた放出試験を実施した。それぞれ 4,000 (FD-4), 20,000 (FD-20), 及び 150,000 (FD-150) の平均分子量を有する FITC-dextran を使用した。pH 1.2 における試験開始 2 時間後の放出率は、FD-4 で 34.0%, FD-20 で 28.2%, そして FD-

150 では 19.6% であった。Gelatin/HPMCP 製剤に含有する化合物の放出は、化合物の分子量増大に伴い遅延する傾向が認められた。FITC-dextran 放出量は試験初期に多く、時間の経過とともに緩やかに減少する傾向にあった。一般的に、マトリックス構造を有する製剤からの薬物放出は下記に示す式に従うことが知られている (Higuchi T., 1961)。

$$M_t/M_\infty = k t^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 $M_t$  は  $t$  時間後の累積薬物放出量、 $M_\infty$  は  $\infty$  時間後の累積薬物放出量、 $k$  は拡散係数、 $t$  は試験時間を表す。図 2 は縦軸に FITC-dextran 放出率 (%), 横軸に時間の平方根 ( $h^{1/2}$ ) を設定した放出プロファイルである。図 2 で得られ

Table 1 Correlation coefficient ( $R^2$ ) of the Higuchi equation fitting the profiles of FITC-dextran release from gelatin/HPMCP at pH 1.2.

FITC-dextran type	Correlation coefficient ( $R^2$ )
FITC-dextran 4	0.9883
FITC-dextran 20	0.9947
FITC-dextran 150	0.9929

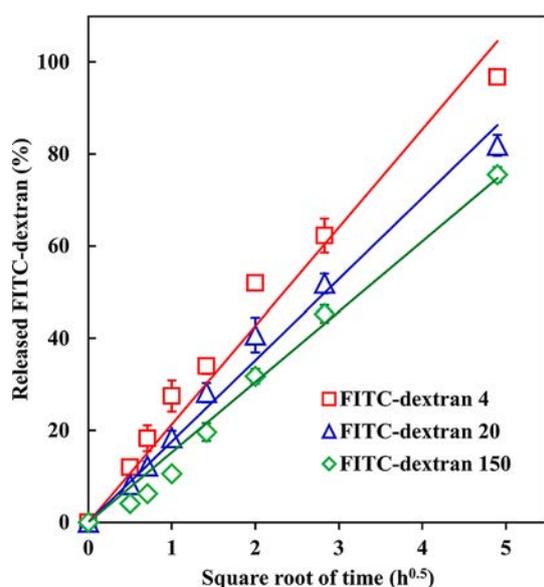


Fig. 2 FITC-dextran release profile from gelatin/HPMCP at pH 1.2 ( $\square$ , FITC-dextran 4;  $\triangle$ , FITC-dextran 20; and  $\diamond$ , FITC-dextran 150).

た各 FITC-dextran の相関係数 ( $R^2$ ) を表 1 に示す。いずれの FITC-dextran を用いた場合においても、 $R^2$  が 1.0 に近い値を示した。つまり、FITC-dextran 放出率と経過時間の平方根は直線関係にあった。FITC-dextran の放出挙動がいずれも Higuchi 式に従い、放出速度が分子量と反比例の関係にあった。以上の知見から Gelatin/HPMCP ゲルは、酸性条件においてマトリックス制御型システムと類似した薬物放出特性を有することが推察された。

#### 4. 結言

Gelatin/HPMCP を用いることで、pH 応答性の薬物放出能を示すコロイド分散系製剤の設計が可能であった。pH 1.2 における化合物放出機構は、マトリックス制御型システムと類似した特性を示すことが確認された。以上の結果より、コロイド分散系製剤による pH 応答性製剤への適応性および有用性が示された。より服薬し易い製剤設計のため、Gelatin/HPMCP コロイド分散系製剤の服用性に関して今後検討を行う。

#### 参考文献

- Barbosa J.A.C., Abdelsadig M.S.E., Conway B.R., Merchant H.A., Using zeta potential to study the ionisation behaviour of polymers employed in modified-release dosage forms and estimating their pKa, *International Journal of Pharmaceutics* X, 1 (2019) 100024. <https://doi.org/10.1016/j.ijpx.2019.100024>
- Higuchi T., Rate of release of medicaments from ointment bases containing drugs in suspension, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 50 (1961) 874-875. <https://doi.org/10.1002/jps.2600501018>
- Liu L., Yao W.D., Rao Y.F., Lu X.Y., Gao J.Q., pH-responsive carriers for oral drug delivery: Challenges and opportunities of current platforms, *Drug Delivery*, 24 (2017) 569-581. <https://doi.org/10.1080/10717544.2017.1279238>
- Uchiyama H., Nogami S., Katayama K., Hayashi K., Kadota K., Tozuka Y., Jelly containing composite based on  $\alpha$ -glucosyl stevia and polyvinylpyrrolidone: Improved dissolution property of curcumin, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 117 (2018) 48-54. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2018.02.011>

---

## 外部発表成果

---

### 論文発表

1. Nogami S., Uchiyama H., Kadota K., Tozuka Y., Design of a pH-responsive oral gel formulation based on the matrix systems of gelatin/hydroxypropyl methylcellulose phthalate for controlled drug release, *International Journal of Pharmaceutics*, 592 (2021) 120047.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.120047>

### 口頭・ポスター発表

1. Nogami S., Uchiyama H., Kadota K., Tozuka Y., “Evaluation of the pH-responsive oral gel formulations for controlled drug release”, 2020 Controlled Release Society Virtual Annual Meeting (Las Vegas, USA, June 29–July 5, 2020) #1420.



19508

## 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 Preparation of Nanostructured Particle Film by Flame Method and Their Sensor Properties



援助対象者 Scholarship Student: 平野 知之 Tomoyuki HIRANO

平野 知之

広島大学大学院先進理工系科学研究科 博士課程後期 1年  
Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University,  
PhD Student (D1)  
E-mail: tomoyuki-hirano@hiroshima-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 萩 崇 Takashi OGI

教授, Professor  
E-mail: ogit@hiroshima-u.ac.jp

### 抄 録

本研究では、センサ材料と微粒子膜作製に向けて、ナノ構造化微粒子が合成可能な新たな燃焼器の開発とナノ構造化微粒子の合成を行った。管状火炎は、円筒座標系の火炎素として基礎燃焼学的観点からこれまで研究されてきた。温度分布の対称性が高いことから断熱性が高いうえに、その流れの回転運動に対して空気力学的にも安定である。管状火炎の形状に着目し、管状火炎内部の高温領域を利用して微粒子のコーティングを試みた。

### ABSTRACT

In this work, we developed a new combustor in which nanostructured particles can be obtained, and we synthesized nanostructured particles for film fabrication. Tubular flames have been studied so far from basic combustion science as flame elements in cylindrical systems. It is highly adiabatic due to its high symmetry of temperature distribution and aerodynamically stable against the rotational motion of its flow. Focusing on the shape of the tubular flame, we attempted to core-shell fine particles using the high-temperature region inside the tubular flame.

### 成果の概要

#### 1. 緒言

気相燃焼合成技術は、特有の形態（融着連珠

構造）や化学組成をもつ高純度なナノ粒子材料を工業的にも生産できることから、これからの材料合成技術として期待されている（Li S. et al., 2016）。近年のエアロゾルおよび燃焼科学の

進展により、触媒、ガスセンサー、蛍光体、燃料電池、バッテリー、医療分野などに使用される高度なナノ構造化微粒子の合成が可能となっている (Ogi T. et al., 2014). これらの粒子は多くの場合、その表面がコーティングされているため、懸濁液（インク、塗料、スラリー）やポリマーナノコンポジット（タイヤ、歯磨き粉、UV 遮蔽剤）中に容易に分散できる。例えば、顔料の製造に関して、合成後の湿式処理により  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  や他の酸化物をコーティングすることにより、 $\text{TiO}_2$  の光触媒活性を抑制することができる。

このような粒子の合成とコーティングは、基本的に別々のプロセスであり、2ステップで行われる。その結果、このコーティングプロセスはコストが高くなり、プロセスとしての複雑さが増すことになる。したがって、火炎合成と粒子コーティングの二つを、単一の気相プロセスとして組み合わせ、コーティングが施された微粒子を製造することにより、プロセスを簡素化および改善することができる。さらに、気相中においてワンステップでコーティング微粒子（コアシェル微粒子）を合成することで、液相合成品において問題となっている廃液処理などの煩雑なプロセスは一切必要としない。また、気相中から微粒子を回収するための気固分離は、液中から微粒子を回収する液固分離よりも容易である (Koirala R. et al., 2016)。

本研究では、液体燃料燃焼による管状火炎を用いて、液相中の前駆体を気化し、微粒子表面で析出させることで、ガスセンサー材料として利用できるコアシェル微粒子の合成を試みた。管状火炎は、円筒座標系の火炎素として基礎燃焼学的観点からこれまで研究されてきた (Ishizuka S., 1984)。火炎構造に起因して温度分布の対称性が高いことから断熱性が高いうえに、その流れの回転運動に対して空気力学的にも安定である。このことから種々の実用燃焼器として応用されてきた。この中で、管状という形状に着目し、管状火炎内部の高温領域を利用して微粒子のコーティングを試みた。

## 2. 実験方法

図 1 に本研究で用いたバーナの概略を示す。180° 毎に対象位置に取り付けた 2 つの円形スリットから可燃性混合気を接線方向に吹き出す。Burner A は内径 26 mm、スリット内径 2 mm とし、Burner B は内径 38 mm、スリット内径 2 mm とした。液体燃料を導入するため、バーナ的一端 (Burner A) および側面の接線方向 (Burner B) に二流体ノズルを取り付け、他端には石英燃焼管を設置して実験を行った。

空気 ( $4.0 \text{ m}^3/\text{h}$ ) とパイロット燃料であるメタン ( $0.25 \text{ m}^3/\text{h}$ ) は、それぞれ浮き子式面積流量計で流量測定したあと一様に混合され、バーナへ供給される。液体燃料エタノールをシリンジポンプ ( $3\text{--}10 \text{ mL}/\text{min}$ ) によりノズルへ輸送し、Air ( $3 \text{ L}/\text{min}$ ) により分散してバーナに導入した。

粒子合成実験では、 $\text{WO}_3$  と  $\text{ZnO-SiO}_2$  の 2 つをモデル材料として作製を行った。管状火炎は、層流予混合火炎でありながら、高負荷燃焼も可能であり、様々な燃焼条件で火炎の形成が可能である。まず燃料濃度を変化させて、呼吸センサー材料としても利用される  $\text{WO}_3$  を合成し、燃焼ガス組成が合成粒子に与える影響を評価した。その後管状火炎を用いて、 $\text{ZnO@SiO}_2$  コアシェル粒子の合成を試みた。 $\text{WO}_3$  合成では、タングステン酸アンモニウム (ATP) 水溶液 ( $0.1 \text{ M}$ ) を超音波霧化により 1 段の管状火炎に

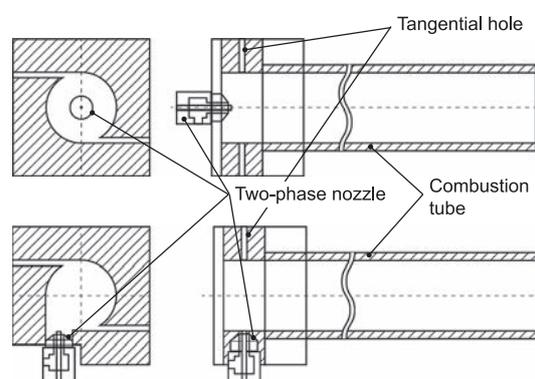


Fig. 1 Spray tubular flame burners. Upper, burner A (axial injection); lower, burner B (tangential injection).

導入した。ZnO-SiO<sub>2</sub> 合成では、エタノール中で 0.1 M になるように硝酸亜鉛六水和物を溶解させ、液体燃料とした。また、SiO<sub>2</sub> のコーティングのために、エタノール中にヘキサメチルジシロキサン (HMDSO) を SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> + ZnO = 0.1-0.2 となるように溶解させ、コーティング原料とした。Burner A の直上に Burner B を設置し、2 段管状火炎を形成させ、Burner A 内で析出した ZnO ナノ粒子を、Burner B から析出する SiO<sub>2</sub> で被覆した。火炎内で析出した粒子はガラス繊維ろ紙により捕集した。合成した粒子の粒子形態および粒子サイズを SEM (S-5200, Hitachi, Tokyo, Japan; operated at 20 kV) により測定した。また、粒子の結晶相は XRD (D2 PHASER, 40 kV and 30 mA, Bruker Corp., U.S.A.) により測定した。

### 3. 結果と考察

図 2 に当量比  $\Phi = 0.88-1.25$  で合成した WO<sub>3</sub> 微粒子の X 線回折パターンおよび粒子の光学写真を示す。ここで、酸化剤の空気流量は  $Q_{\text{Air}} = 0.952$ , キャリアガス流量は  $Q_{\text{C}} = 0.2 \text{ m}^3/\text{h}$  で一定とした。 $\Phi = 0.88$  において、緑色の粉末が得られ、WO<sub>3</sub> のピークが得られた。 $\Phi = 0.88$

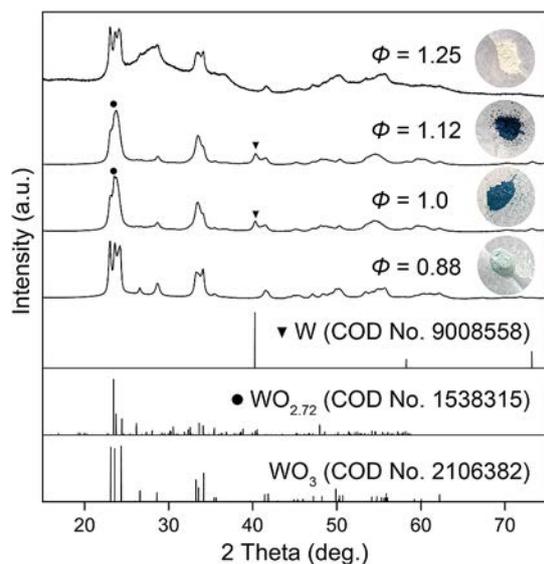


Fig. 2 XRD patterns of as-prepared particles produced under various equivalence ratio  $\Phi$ .

は希薄燃焼であり、ATP の熱分解により WO<sub>3</sub> が合成されたと考えられる。 $\Phi = 1.0-1.12$  とすると、WO<sub>3</sub> のピークに加えて、WO<sub>2.72</sub> (図中の丸は WO<sub>2.72</sub> の 010 回折線の位置) および W (図中の三角は W の 110 回折線の位置) のピークが確認され、気相中での WO<sub>3</sub> の還元が示唆された。また、粒子の色は濃青色を呈していた。酸化タングステン微粒子の色は、結晶構造内の酸素欠損の影響を受ける。三酸化タングステンの還元過程の中で、W<sup>6+</sup> が還元されて W<sup>5+</sup> や W<sup>4+</sup> となり、粒子の色は青色へと変化する。WO<sub>3</sub> は、このようなガスクロミズムを利用してセンサ材料としての使用が検討できる。 $\Phi = 1.25$  の条件では、白色の微粒子が得られ、再び WO<sub>3</sub> のピークが検出された。 $\Phi = 1.25$  での燃焼は、燃料過濃燃焼条件である。このときの管状火炎の外観は、軸流のキャリアガスの影響で火炎全体が持ち上がっている。さらに、燃焼管の出口において、周囲空気と拡散火炎を形成している。本条件で合成した粒子の形状はいずれもサブミクロン~ミクロンオーダーの球形粒子であり、火炎中の高温ガス領域で典型的な噴霧熱分解プロセスにより微粒子が析出したと考えられる。

続いて、ZnO-SiO<sub>2</sub> の合成を行った。合成した微粒子の XRD パターンを図 3 に示す。Pure ZnO は比較のため、Burner B から HMDSO を

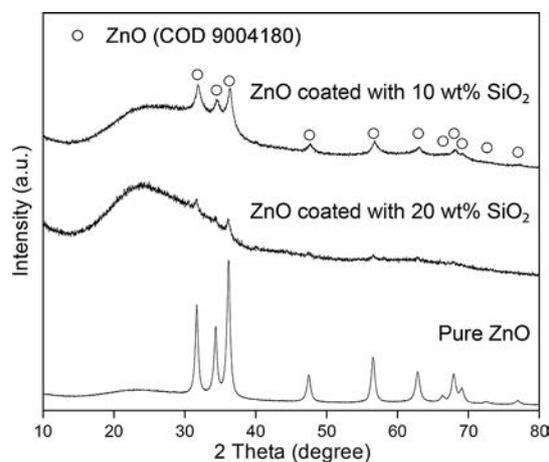


Fig. 3 XRD patterns of ZnO-SiO<sub>2</sub> particles made in spray tubular flames.

噴霧せず、ZnOを合成したものである。ピーク位置から合成された粒子は六方晶構造を有する酸化亜鉛であることがわかる。火炎による高温の燃焼ガス中を滞留しているため、高い結晶性を有している。Burner BよりHMDSOを噴霧することで、合成された微粒子はアモルファスSiO<sub>2</sub>に起因するハローパターンが見られる。HMDSO濃度を低下させることで、ZnOのピーク強度が増加している。これは、微粒子中のZnO量が相対的に増加したことに起因していると考えられる。

図4にSiO<sub>2</sub>を(a) 0 (pure ZnO), (b) 20, (c) 10%被覆したZnO粒子のTEM画像を示す。SiO<sub>2</sub>被覆なしの場合、一次粒子径が10–20 nmのナノ粒子の凝集体が得られた。一般に火炎法では、このような融着連珠構造(ネットワーク構造)を有する微粒子が合成されることが知られている。一方、SiO<sub>2</sub>を20%で被覆した場合、結晶性のZnO粒子と非晶質SiO<sub>2</sub>がそれぞれ析出している。Burner Aから析出するZnO粒子に対して、Si種が高濃度だったために、均一核生成が促進し、多くのSiO<sub>2</sub>粒子が析出した

と考えられる。Si濃度を減少させて10%とすると、SiO<sub>2</sub>で被覆されたZnOナノ粒子が確認された(図4c)。気相中に存在するZnOナノ粒子を核として、不均一核生成によりZnO表面にSiO<sub>2</sub>が析出したと考えられる。図4dに示すようにZnO粒子は、粒子ひとつひとつではなく、凝集体をコアとしてSiO<sub>2</sub>で被覆されている。気相中においてin situで微粒子をコーティングする場合、エアロゾルが十分に混合されることが重要とされている。本プロセスでは、管状火炎により液体燃料から被覆材の化学種が供給されるだけでなく、その旋回流により混合が促進されたことにより、ZnO上にSiO<sub>2</sub>が高濃度で被覆されたと考えられる。

#### 4. 結論

本研究では、センサ材料と微粒子膜の作製に向けて、温度・雰囲気制御できる新たな燃焼器(噴霧管状火炎バーナ)を開発し、WO<sub>3</sub>ナノ粒子とZnO@SiO<sub>2</sub>コアシェル微粒子の合成を行った。下段の火炎中で合成されたZnOは、上段の火炎から排出されるSi種を含む燃焼ガ

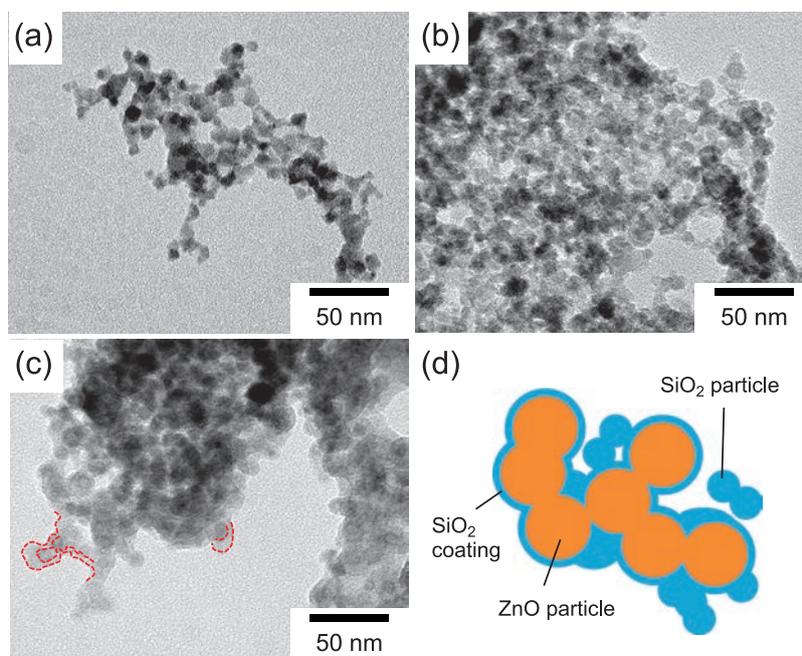


Fig. 4 TEM images of (a) 0, (b) 20, (c) 10, wt% SiO<sub>2</sub> coated ZnO particles made in spray tubular flames and (d) Schematic representation of obtained ZnO@SiO<sub>2</sub> nanoparticles.

ス中を通過することで、 $\text{SiO}_2$  に被服された。

本研究により開発された噴霧管状火炎バーナは、従来の拡散火炎や噴霧火炎では難しかった温度制御や雰囲気制御が可能になり、今後はナノ構造化微粒子のデポジションプロセスへの応用が期待される。

### 参考文献

Ishizuka S., On the behavior of premixed flames in a rotating flow field: Establishment of tubular flames, Symposium (International) on Combustion, 20 (1984) 287–294.  
[https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(85\)80513-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(85)80513-0)

Koirala R., Pratsinis S.E., Baiker A., Synthesis of catalytic materials in flames: opportunities and challenges, Chemical Society Reviews, 45 (2016) 3053–3068.

<https://doi.org/10.1039/c5cs00011d>

Li S., Ren Y., Biswas P., Tse S.D., Flame aerosol synthesis of nanostructured materials and functional devices: Processing, modeling, and diagnostics, Progress in Energy and Combustion Science, 55 (2016) 1–59.

<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.04.002>

Ogi T., Nandiyanto A.B.D., Okuyama K., Nanostructuring strategies in functional fine-particle synthesis towards resource and energy saving applications, Advanced Powder Technology, 25 (2014) 3–17.

<https://doi.org/10.1016/j.apt.2013.11.005>

### 外部発表成果

#### 口頭・ポスター発表

1. 平野 知之, 萩 崇, “直接噴霧型管状火炎を用いたナノ構造化微粒子の合成”, 化学工学

会 第 51 回 秋 季 大 会 (Online, Sept. 24–26, 2020).

2. 平野 知之, 吉川 潤, 下栗 大右, 萩 崇, “金属タングステンナノ粒子の管状火炎合成”, 第 58 回 燃 焼 シ ン ポ ジ ウ ム (Online, Dec. 2–4, 2020).



19510

## 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 Controllable Synthesis of Porous Structured Fine Particles and Their Protein Adsorption Performance

Annie Mufyda  
RAHMATIKA援助対象者 Scholarship Student: **Annie Mufyda RAHMATIKA**

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: annie-rahmatika@hiroshima-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: **萩 崇 Takashi OGI**

教授, Professor  
E-mail: ogit@hiroshima-u.ac.jp

### 成果の概要

#### 1. Background

Effective protein adsorption has attracted attention for broad application in the biomedical applications, such as separation, purification, biosensor analysis, immobilization of protein and biomolecules delivery. To date, continuous improvement on adsorbent particles was developed by the utilization of various materials or modifying their physicochemical properties to increase the ability of adsorption, which is adjustable according to the required application. Thus, developing a novel advanced protein adsorbent that exhibited excellent adsorption performance, relatively low-cost and practical feasible is highly demanded.

Cellulose nanofiber (CNF) is a commonly used material in membrane chromatography and filtration for being chemically resistant and inexpensive, and possessing a high surface area, and good non-

specific binding properties. However, to enhance affinity toward specific protein, cellulose must be modified to exhibit acidic functional groups via the oxidation of the hydroxyl group of cellulose. Saito et al. (Saito T. et al., 2007) had developed the system of oxidation of cellulose with 2,2,6,6-tetramethylpiperidiny1-1-oxyl radical (TEMPO) with hypochlorite and bromide to convert the C6 primary hydroxyl group to a carboxylate group. TEMPO-oxidized cellulose nanofiber (TOCN) is a promising nanomaterial due to rich carboxyl that leads to a highly negative charge. The negative charge of TOCN in water causes electrostatic repulsion between TOCN, which leads to good dispersion in the wet state. In addition, with the carboxylate groups, TOCN is expected to be an effective adsorbent to specific protein considering their high content of carboxylate groups and negative charge. Even so, there is no research regarding utilization of TOCN, especially in the



particle form as a protein adsorbent material because TOCN is easily aggregated in a drying process at elevated temperature which leads to a dense morphology (Zheng X. and Fu S. 2019). This dense morphology decreases the surface area and porosity, and significantly degrades the performance of adsorption capacity. Therefore, the preparation of TOCN particles that maintain their high surface area is challenging. Hence, in this study we focus on low TOCN loading on a  $\text{SiO}_2$  particles (TOCN@macroporous  $\text{SiO}_2$  particles), and allowed elucidation of the lysozyme adsorption mechanism as a function of the host structure was observed by calculating the adsorption kinetics, thermodynamics and isotherm parameters.

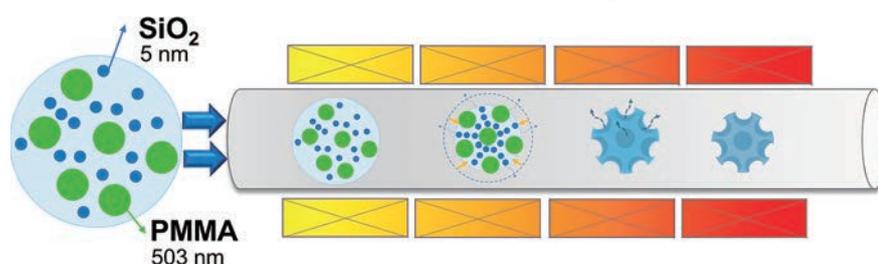
## 2. Experimental

The preparation of TOCN@macroporous  $\text{SiO}_2$  particles was shown schematically in Fig. 1. Macroporous silica particles were produced using silica nanoparticles and 503-nm diameter poly-methyl methacrylate (PMMA) as the template. An

aqueous silica solution containing 12 wt.% silica nanoparticles were added to the PMMA particles at a mass ratio of 1 : 2 (silica: PMMA). The silica concentration in the precursor was adjusted to as high as 2 wt.% by adding ultrapure water; the solution was then sonicated for 1 hour. The precursor was sprayed using an ultrasonic nebulizer with  $\text{N}_2$  (1 mL/min) as the carrier gas through a tubular furnace with four stacked temperature zones set to 150, 350, 500, and 500°C. The macroporous  $\text{SiO}_2$  particle was collected using a paper filter that was maintained at 150°C to prevent water condensation.

The  $\zeta$ -potential of macroporous silica then adjusted from negative to positive by stirring in 1 wt.% poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) solution in water with ratio of silica/PDDA is 1/2. After stirring for 30 minutes at room temperature and washing, the macroporous silica particles were poured in 0.1 wt.% TOCN aqueous solution with the mass ratio of TOCN/ $\text{SiO}_2$  is 4. The precursor was stirred for 2 hours at 50°C and

### Step 1: Preparation of Macroporous $\text{SiO}_2$ Particles



### Step 2: Synthesis of TOCN decorated Macroporous $\text{SiO}_2$ Particles

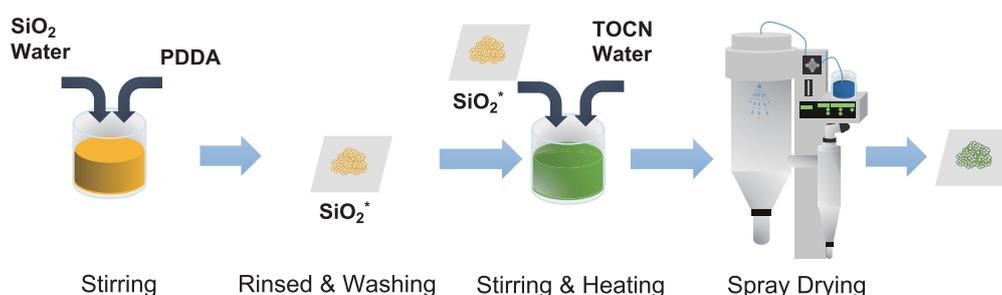


Fig. 1 Schematic of the synthesis of TOCN@macroporous  $\text{SiO}_2$  particles.

800 rpm then dried by spray drying at 180°C. The performance of protein adsorption was investigated using lysozyme as the targeted model molecule. Aqueous lysozyme (with an isoelectric point of 10.5) solutions were prepared with a concentration of 0.4 mg/mL and a pH value of 7 was prepared using phosphate buffer.

### 3. Result and Discussion

In the development of adsorbent particles, the differences in structure (dense and macroporous structure) of SiO<sub>2</sub> as supported particles is demonstrated the variation in TOCN loading deposition and the respective adsorption performance (Fig. 2).

The as-prepared adsorbent particles exhibited a high negative charge (~-59 mV) and excellent protein adsorption ability (>1,000 mg/g) in <5 min. Furthermore, tuning the macropore size influenced the TOCN deposition either to the external surface or penetrating within the pores. The adsorption kinetics, thermodynamics, and isothermal parameters were studied to analyze the driving factors of protein adsorption. The results show that TOCN-Macroporous SiO<sub>2</sub> particles successfully satisfies the 3 criteria to be an advanced adsorbent: first, the surface is highly negatively-charged, which induces

spontaneous effective adsorption (adsorption capacities > 1500 mg/g, <5 minutes) that occurred through electrostatic interaction and hydrogen bonding; second, a high surface area with >50% of the total pore volume is mesoporous; and third, efficient ingress of macromolecules through open and continuous macroporous channels proven by the observed broad pore size distribution and a multi-step diffusion process calculated from the Morin-Weber models (Fig. 3). The adsorption process is confirmed to occur spontaneously at any temperature with a pseudo-second-order model describing the kinetic model, and TOCN deposition affecting the heterogeneity of the binding sites.

As a further development, the concentration of TOCN was varied. The morphologies of the TOCN@SiO<sub>2</sub> particles were compared with macroporous SiO<sub>2</sub> and TOCN particle by SEM as shown in Fig. 4. From Fig. 4(a), macroporous silica was composed of sphere particles with 500 nm size of open porous. TOCN particle as shown in Fig. 4(b) consisted of an irregular sphere with a concave and wrinkled morphology due to rearranging of TOCN inside the droplet, then rapid shrinking in the drying process. While the TOCN@SiO<sub>2</sub> particle maintained their round shape because porous silica prevents TOCN from undergoing reconstruction during the evaporation process. TOCN@SiO<sub>2</sub> particles has a unique TOCN network structure on the macroporous particles (Fig. 4(c)) with a highly-negative zeta potential ( $-62 \pm 2$  mV) and relatively high surface area for cellulose based particle due to this unique structure. TOCN@SiO<sub>2</sub> particle shows broad pore size distribution (Fig. 4(d)) and higher intensity with the pore size peaks at 3, 4, and 16 nm. Considering the dimension of lysozyme is 4.5 x 3.0 x 3.0 nm<sup>3</sup>, the relevant pore size and the surface area become another factor to enhance the adsorption performance (Rouquerol F. et al., 1999).

The interesting point here is TOCN-SiO<sub>2</sub> particle had a similar functional group, similar zeta

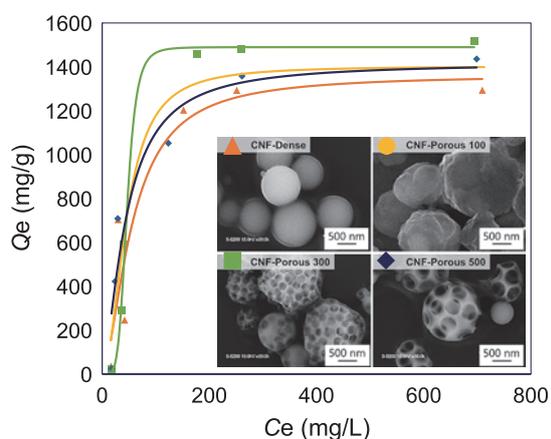


Fig. 2 Experimental data and the Sips isotherm models of lysozyme adsorption onto CNF-silica particles. SEM images of prepared particles (inset).

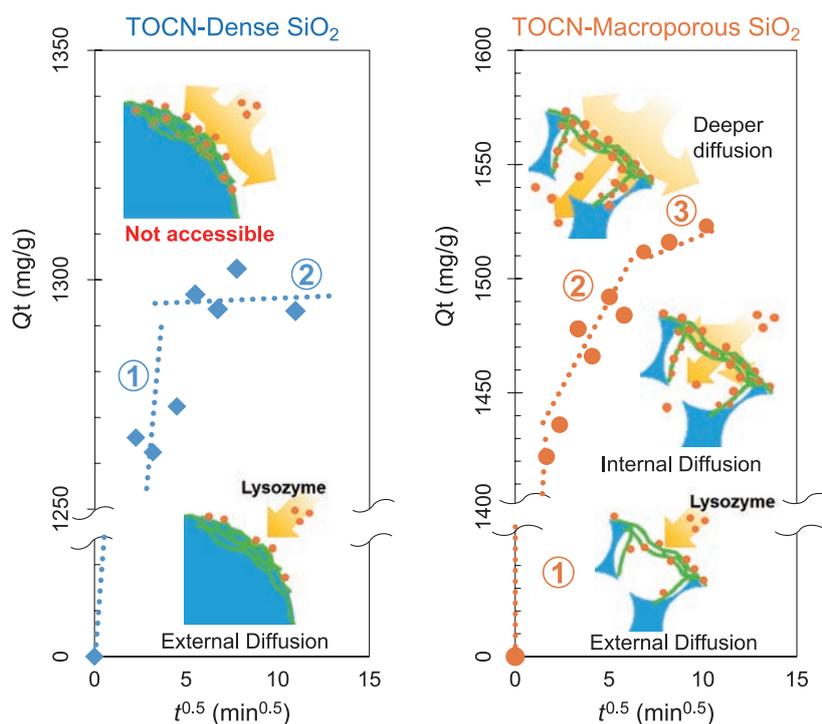


Fig. 3 Adsorption mechanism of lysozyme onto adsorbent particles.

potential, yet higher surface area than that of pure TOCN. TOCN particles have a highly negative charge due to the carboxylic group while TOCN@SiO<sub>2</sub> particles exhibited the most negative charges attributed to a higher concentration of, carboxyl and silanol groups as shown in Fig. 5(a).

Fig. 5(b) shows the lysozyme adsorption rates at the adsorbent concentration was 0.2 mg/mL of lysozyme solution. TOCN@SiO<sub>2</sub> particles have the highest adsorption capacities of lysozyme compared to TOCN and SiO<sub>2</sub> particles. The adsorption of lysozyme by TOCN@SiO<sub>2</sub> particles exceeded 90% of the initial amount of lysozyme in less than 5 minutes, with no significant increase with more adsorption time. Alternatively, the rates for TOCN particles were initially slow, continuing to slightly increase for the next 2 hours. The maximum amount of lysozyme adsorbed at equilibrium of TOCN particles were 1524 mg/g, which is less than TOCN@SiO<sub>2</sub> particles (1873 mg/g). Interestingly, though TOCN@SiO<sub>2</sub> particles have lower amount

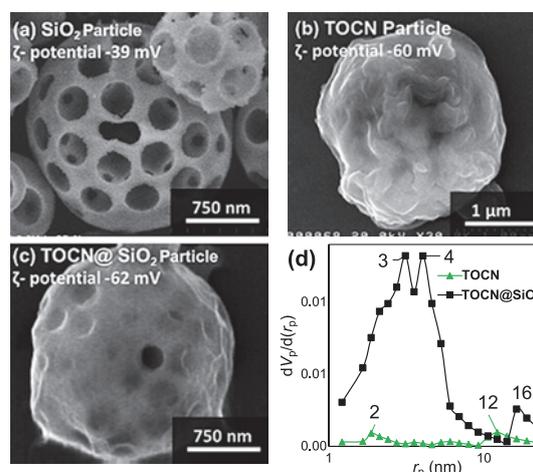


Fig. 4 SEM images of adsorbent (a) SiO<sub>2</sub> particle; (b) TOCN particle; and (c) TOCN@SiO<sub>2</sub> particle; (d) Pore size distribution of prepared adsorbent.

of TOCN, its adsorption capacity is the highest. The better adsorption capacity of TOCN@SiO<sub>2</sub> particle is in exceptionally good agreement with existing  $\zeta$ -potential. In this case, the electrostatic interaction may play the most important role in enhancing the protein adsorption capacity of appropriate functional

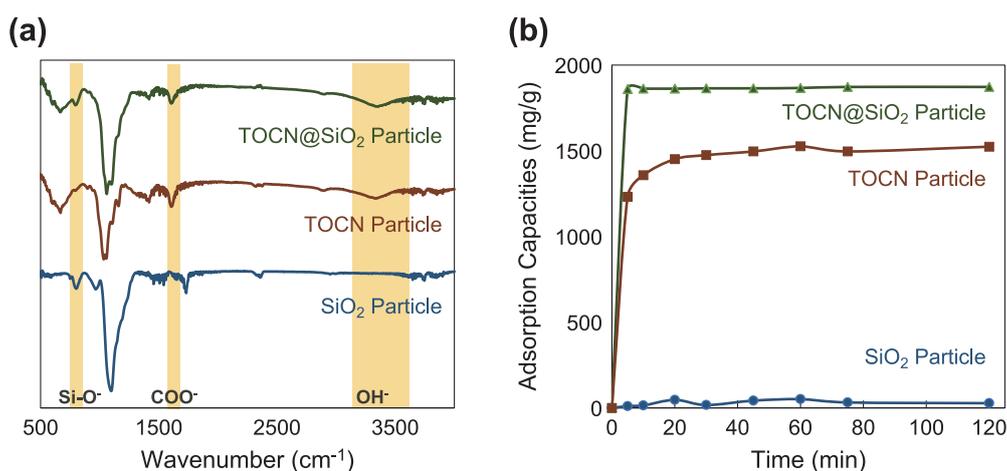


Fig. 5 (a) FTIR spectra of prepared adsorbent; (b) Adsorption rates for lysozyme of prepared adsorbent.

groups. Additionally, the larger pore size and broad pore size distribution of TOCN@SiO<sub>2</sub> particle was beneficial for lysozyme adsorption as lysozyme could easily penetrate the TOCN network into free electrostatic site (Rahmatika A.M. et al., 2019).

#### 4. Conclusion

A combination of TOCN and macroporous particles provide spontaneous adsorption through chemisorption. Moreover, the pore size corresponding to the length of TOCN possesses the complex structure that provides an abundance of accessible active sites that can adsorb macromolecules through multilayer adsorption and pore-filling mechanism. Moreover, we expect that the macroporous silica could be substituted with another material that is promising for wide application such as in protein adsorption, drug delivery, and biosensors.

### 外部発表成果

#### 論文発表

1. Rahmatika A.M., Goi Y., Kitamura T., Morita Y.,

#### 参考文献

- Rahmatika A.M., Goi Y., Kitamura T., Widiyastuti W., Ogi T., TEMPO-oxidized cellulose nanofiber (TOCN) decorated macroporous silica particles: synthesis, characterization, and their application in protein adsorption, *Materials Science and Engineering: C*, 105 (2019) 110033. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110033>
- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London, 1999, ISBN: 0125989202.
- Saito T., Kimura S., Nishiyama Y., Isogai A., Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose, *Biomacromolecules*, 8 (2007) 2485–2491. <https://doi.org/10.1021/bm0703970>
- Zheng X., Fu S., Reconstructing micro/nano hierarchical structures particle with nanocellulose for superhydrophobic coatings, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 560 (2019) 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.10.005>
- Iskandar F., Ogi T., Silica-supported carboxylated cellulose nanofibers for effective lysozyme adsorption: effect of macropore size, *Advanced Powder Technology*, 31 (2020) 2932–2941. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.05.021>

ホソカワ粉体工学振興財団年報  
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT  
令和2年度 (2020) No.28

発行日	2021年5月25日	Publication Date	May 25th, 2021
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**