ホソカフ 粉体工学振興財団 年 報

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

令和3年度 (2021) No.29



ホソカワ 粉体工学振興財団 年 報

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

令和3年度 (2021) No.29











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

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

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

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

(平成3年12月20日設立)財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団設立者 細川益男



目 次

<u>سر</u>	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 自主事業			3
	1-1-3 特定事業			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 自主事業の実施状況			8
	1-2-3 特定事業の実施状況			10
2.	役員等名簿			12
3.	令和3年度助成・顕彰事業			13
	3-1 令和3年度 KONA賞			13
	3-2 令和3年度 研究助成			15
	3-3 令和3年度 研究者育成			17
	3-4 令和3年度 シンポジウム等開催	爱助		18
4.	研究成果等報告			19
	成果等報告目次			19
	4-1 令和元年度 研究助成成果報告			22
	4-2 令和 2 年度 研究者育成成果報告			78
	4-3 令和2年度 シンポジウム等開催	援助成果報告		127







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

当財団は、1991年(平成3年)12月に設立が認可され、2012年(平成24年)には内閣府から 公益財団法人に認定され、2021年12月に設立30周年を迎えました.この間、財団は粉体工学に 関する基礎研究およびそれに携わる研究者の国際交流、研究者の育成等に対する助成・援助を通し て、我が国および世界の粉体工学の発展を支援して参りました.粉体は、材料、環境、エネルギー、 医薬などの多くの産業において原料あるいは付加価値の高い最終製品となっており、粉体および粉 体を構成する粒子が関わる粉体工学は重要な学問領域となっております.財団設立当初から実施し ております主な事業は、助成事業と自主事業であり、そのほかに不定期に特定事業を行っております.

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、財団設立当初よ り2016年度までは、日本人研究者が受賞されていました。2017年度に初めてグローバルベースで 世界からの推薦を受け、欧米日の研究者が受賞され、2021年度はドイツのエアランゲン・ニュー ルンベルクのフリードリッヒ・アレキサンダー大学のWolfgang PEUKERT 教授および京都大学の松 坂修二教授が受賞されました。これまで34名の著名な研究者が受賞されており、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おり、理事長として大変うれしく思ってお ります。

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,これまで大学,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.2021年度は,研 究助成につきましては136件の応募があり,その中から26件の研究申請が採択されました.研究 者育成の援助につきましては、24件の申請があり,14名の大学院の学生の皆様に贈呈されました. 粉体工学の発展を担われる若い大学院の学生の皆さんの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、本年度も、5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ており、世界の粉体工学の振興を図るという当財団の設立目的 に適った事業になっております.シンポジウム等の開催援助につきましては、2022年11月に山梨 県での開催が予定されている「材料界面の制御と評価に関する国際会議」(ICCCI2022)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、2021年9月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、新型コロナウイルスの感染拡大により延期することにな り、2022年9月5日に財団設立30周年記念の特定事業の一環として「SDGs に貢献する粉体およ び粉体プロセスの最前線」をテーマに帝国ホテル大阪にて開催の予定です。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 び工学に関する論文を投稿して頂き、2022年1月に第39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、優れた研究者を執筆者として推薦し、粉体工 学に関する11報のレビュー論文を中心に、レベルの高い7報の研究論文も同時に掲載しております。 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アクセス の学術誌であり、Impact Factor 値などの雑誌評価指数が昨年度よりもさらに向上し、Web での掲載 論文へのアクセス数も増加しております。

さらに、2020年3月から2024年3月に実施予定の財団設立30周年記念特定事業の一環として、2021年10月に大阪で開催された第8回APT(Asian Particle Technology Symposium)2021において、40歳以下の若い研究者に対して授与されるYoung KONA Award を支援致しました。約40件の研究発表が審査の対象となり、その中から6名の研究者の受賞が決定され、贈呈状および副賞をお渡しさせて頂きました。

残念ながら、2021年度も、新型コロナウイルス感染症の流行により、当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、受賞者への贈呈式の開催も中止になりましたが、当 財団はもとより、ホソカワミクロングループを挙げて、粉体工学およびその周辺学術分野の研究の 発展、ならびに国際的な振興・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今後 とも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,ならびにその他の特定事業等を実施している.事業内容の概要は以下の通りである.

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

令和3年度は、No.1, 2, 4, 5の事業について公募を行った. 令和4年度もNo.1, 2, 4, 5の 事業について公募の予定となっている.

1-1-2 自主事業

No.	事業の種類	事業内容の概要
1	粉体工学に関する講演討 論会の開催	粉体工学に関する重要テーマについて研究者・技術者による講演と 討論の会. 年1回,東京・大阪で隔年に開催. 定員約150名,公開.
2	粉体工学に関する英文学 術 誌 KONA Powder and Particle Journal の発行	粉体工学に関する国際的学術誌. 年1回発行. 内容はレビューおよ び研究論文約 20 編を含む. 約 300 頁. 印刷物発行部数 1000 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.

1-1-3 特定事業

No.	事業の種類	事業内容の概要
1	財団設立 30 周年記念特 定事業	APT (Asian Particle Technology) 2021 シンポジウム (令和 3 年 10 月,大阪) での Young KONA Award の授与

上記の諸事業は、事業年度ごとに理事会、評議員会の審議、承認を得て実施されている.



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ある.なお,令和3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 は実施されなかった.

												(助成	単位:千円)
			研究則	力成		KONA	く 賞	淮	,外渡航	者援助	シンプ	ポジウム	等開催援助
年度	西暦	応募	泉 採 択		応募 採 択		応募	応募 採 択			採 択		
		件数	件数	助成金額	件数	件数	助成金額	件数	件数	助成金額	件数	件数	助成金額
H04	1992	69	20	26,000	1	1	1,000	10	6	1,800	6	3	7,000
H05	1993	86	31	20,400	8	1	1,000	8	6	1,800	3	3	6,500
H06	1994	70	25	13,800	3	1	1,000	10	5	1,500	5	3	5,000
H07	1995	88	27	15,280	5	1	1,000	11	5	1,500	1	1	200
H08	1996	84	27	15,000	3	1	1,000	8	5	1,500		(公募せ	ナ ず)
H09	1997	57	29	18,000	5	2	2,000	8	5	1,500	0	0	0
H10	1998	66	25	17,800	5	2	2,000	7	3	900	0	0	0
H11	1999	64	21	18,000	4	2	2,000	9	4	1,200	4	2	1,500
H12	2000	79	23	17,900	4	2	2,000	11	5	1,500	2	2	1,500
H13	2001	61	31	18,900	10	1	1,000	12	5	1,500	1	1	1,000
H14	2002	68	24	18,300	3	1	1,000	7	4	1,200	4	2	2,000
H15	2003	76	24	18,200	7	1	1,000	6	4	1,200	1	1	1,000
H16	2004	101	25	17,200	5	2	2,000	10	3	900	2	2	1,000
H17	2005	120	24	23,000	5	1	1,000		(公募も	ナず)	5	2	2,000
H18	2006	112	23	23,800	4	1	1,000		(公募も	ナ ず)	2	2	1,500
H19	2007	137	23	21,900	1	1	1,000		(公募も	ナず)	5	2	1,500
H20	2008	128	18	13,500	3	1	1,000		(公募も	ナ ず)	4	3	1,000
H21	2009						公募	せす	2				
H22	2010						公募	せす	2				
H23	2011	117	17	13,000	2	1	1,000		公募せ	ナず	6	3	1,400
H24	2012	79	14	8,600	5	1	1,000		公募も	ナず		公募も	ナず
H25	2013	119	30	23,000	3	1	1,000		公募せ	ナず	0	0	0
H26	2014	126	23	19,400	6	1	1,000		公募せ	ナず	1	1	1,000
H27	2015	150	22	16,700	5	1	1,000		公募せ	ナず	1	0	0
H28	2016	195	23	13,800	6	1	1,000		公募せ	ナず	4	1	300
H29	2017	193	21	14,600	6	1	1,000		公募せ	ナず	5	1	600
H30	2018	132	18	14,000	6	1	1,000		公募も	ナず	3	1	1,000
R01	2019	119	10	7,200	4	1	1,000		公募	せず	1	0	0
R02	2020	102	12	10,000	4	1	1,000		公募+	ナず	2	1	1,000
R03	2021	136	26	22,000	4	2	2,000		公募も	ナず	1	1	1,000

要



													(助成)	単位:千円)
		研究	究者育成	えの援助	出	版物刊	行援助	۸.÷۲	训办	扩大研	空助成	승 計		
年度	而暦	広募	採	択	広募	採	択	The work				広募	採	択
		件数	件数	助成金額	件数	件数	助成金額	件数	b成 金額	件数	助成 金額	件数	件数	助成金額
H04	1992	8	5	1,000	1	1	10,000					95	36	46,800
H05	1993	15	5	1,000	2	2	10,065					122	48	40,765
H06	1994	19	6	1,200	1	1	8,000					108	41	30,500
H07	1995	19	7	1,400	0	0	0					124	41	19,380
H08	1996	20	7	1,400		(公募も	ナず)					115	40	18,900
H09	1997	16	6	1,200		(公募も	ナず)					86	42	22,700
H10	1998	16	9	1,800		(公募も	ナず)					94	39	22,500
H11	1999	22	6	1,200		(公募も	<u>ナ</u> ず)					103	35	23,900
H12	2000	26	7	1,400		(公募も	ナず)	7	3,900			129	46	28,200
H13	2001	19	8	1,600		(公募も	<u>ナ</u> ず)	7	3,000			110	53	27,000
H14	2002	19	8	1,600		(公募も	<u>ナ</u> ず)	4	4,000			105	43	28,100
H15	2003	16	9	1,800	ホソ	ホソカワ研究奨励賞		4	4,100			110	43	27,300
H16	2004	27	7	1,400	応募		採択	5	3,100			150	44	25,600
H17	2005	26	11	3,300	件数	件数	助成金額	6	3,800	3	15,000	165	47	48,100
H18	2006	16	11	3,300	9	3	1,500	3	3,000	2	10,000	148	45	44,100
H19	2007	22	10	3,000	11	3	1,500	3	3,000	1	5,000	180	43	36,900
H20	2008	19	10	3,000	8	2	1,000	2	1,100	0	0	164	36	20,600
H21	2009					公募	せず					0	0	0
H22	2010					公募	せず					0	0	0
H23	2011					公募	せず					125	21	15,400
H24	2012					公募	せず					84	15	9,600
H25	2013	12	9	2,700			公募	せ	ず			134	40	26,700
H26	2014	28	9	2,700			公募	せ	ず			161	34	24,100
H27	2015	30	10	3,000			公募	せ	ず			186	33	20,700
H28	2016	36	10	3,000			公募	せ	ず			241	35	18,100
H29	2017	35	11	3,300			公募	せ	ず			239	34	19,500
H30	2018	25	10	3,000			公募	せ	ず			166	30	19,000
R01	2019	22	9	2,700			公募	せ	ず			146	20	10,900
R02	2020	20	10	3,000			公募	せ	ず			128	24	15,000
R03	2021	24	14	4.200			公募	せ	ず			165	43	29.200



事

業

概

要

◎ KONA 賞 KONA Award

KONA 賞は,1990 年以来,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たが,1992 年から当 財団が引き継いでいる.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る.

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 Foundation since 1992.

The award candidate is nominated by the KONA Award Committee and advised to the Selection Committee of the Foundation, which makes the recommendation of the awardee. It needs to be finally approved at the Board of Directors' meeting of the Foundation.

KONA 賞歴代受賞者

受賞	受賞年	KONA	A賞受賞者	安. 使
No.	西暦	氏名	所属 (申請当時)	未視
1	1990	Charles S.	University of Southern	Outstanding achievement in the areas of dynamics of particle flow and
		Campbell	California	mechanics/heat-transfer relationships for particle flow
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 正靭	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

2021.12



事業概要

TT 14	51 × 44 Fr		14 57 14 1 4	
受貨	受貨牛	KONA	A 貨受貨者	業績
No.	西暦	氏名	所属 (申請当時)	
30	2017	Sotiris E. Pratsinis	Swiss Federal Institute	Pioneer research on particle formation, agglomerate dynamics and, in
			of Technology Zurich	particular, for placing flame aerosol technology on a firm scientific basis
			(ETH Zurich)	for scalable synthesis of nanomaterials
31	2018	Mojtaba Ghadiri	The University of	Contributions to the particle technology on linking the bulk powder
			Leeds	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	Interfacial engineering of particulate system for enhanced performance
			Florida	
34	2021	Wolfgang Peukert	Friedrich-Alexander-	Particle based product innovations by understanding and controlling
			University Erlangen-	particle interactions
			Nuremberg	
35	2021	松坂 修二	京都大学	Advanced characterization of fine particles and the development of
				novel powder handling systems

List of KONA Awardees

2021.12.

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)



No.	Year	Awardee	Affiliation
31	2018	Mojtaba Ghadiri	Univ. of Leeds
32	2019	Makio Naito	Osaka Univ.
33	2020	Brij M. Moudgil	Univ. of Florida
34	2021	Wolfgang Peukert	Friedrich-Alexander Univ. Erlangen-Nürnberg
35	2021	Shuji Matsusaka	Kyoto Univ.

1-2-2 自主事業の実施状況

(経費単位:千円)

在西	而困		粉体工学に関する講演討論会	KONA 誌の発行						
十戊	四僧	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	1995	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	1996	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	1997	31	環境保全技術と粉体工学	6	142	3,750	15	254	2,200	7,500
H10	1998	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	1999	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	2000	34	IT 産業における粉体工学	8	283	5,130	18	248	2,200	7,160
H13	2001	35	ナノ粒子材料への期待	7	184	3,750	19	283	2,200	7,990
H14	2002	36	ナノ粒子の産業界への展開	6	208	4,160	20	276	2,200	7,920
H15	2003	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	2004	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	2005	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	2006	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	2007	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	2008	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	2009	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	2010	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	2011	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	2012	46	ナノパーティクルテクロジーの応用最前線	6	141	3,585	30	288	600	3,916
H25	2013	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	2014	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



事業概要

左击	西暦		粉体工学に関する講演討論会	KONA 誌の発行						
千度		回数	討論会テーマ	講演数	出席者	経費	号数	総頁数	発行部数	経費
H27	2015	49	時代とともに歩む粉体工学	6	162	3,596	33	357	1,000	7,253
H28	2016	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	2017	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	2018	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	2019	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	2020	_	_	_	—	_	38	288	900	7,235

◎ 第 54 回 粉体工学に関する講演討論会

令和3年9月7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っていたが,コロナ禍問題により今回は一旦中止とし,改めて来年度の開催を予定することになった.

◎ 粉体工学に関する英文誌 KONA Powder and Particle Journal No. 39 (2022) の発行

KONA 誌の編集は粉体技術談話会に委託され,同談話会は 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. 39 として印刷物と電子ジャーナルが令和3年



KONA No.39(2022) 表紙写真

KONA No.39(2022) アブストラクト見本



事

業

概

要

末に出版され, 令和4年1月10日に発行された. 刷上りは277頁, 掲載論文数は19編で, 論文は 推薦原稿18編(アジア6編, ヨーロッパ5編, アメリカ7編), 著者訂正1編となっている. 論文 種類の内訳はレビュー12編と研究論文7編で,全論文について入稿と査読にEMシステムを利用し, J-STAGE に早期掲載(2020/10/3-2021/10/9)されている. また, 本号より全表をカラーの統一した 仕様で作成し, 全ページをフルカラーで印刷し電子出版している.

本年は800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.39(2022)の論文,記事についても,令和4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件近くとなり,通算利用件数は196万件余りとなった.また,本年の本誌の学術雑誌評価指数Impact Factor は2.897(昨年2.326)と昨年よりも向上した.

1-2-3 特定事業の実施状況

当財団は,1991年12月に日本ならびに世界の粉体工学の振興を目的として設立され,2021年に 設立30周年を迎える.この設立30周年を記念した特定事業の一環として,アジアおよびオセアニ アで活発に粉体工学に関連した研究を展開している優秀な若手研究者を表彰する "Young KONA Award"を下記に記載する国際会議 APT2021にて設定することが,令和2年度第1回理事会にて承 認され,予定通り実施された.

1) 国際会議の名称

第8回アジア粉体工学シンポジウム,

The 8th Asian Particle Technology Symposium (APT2021)

2) 開催期間·開催場所

2021年10月11日(月)~14日(木)・コングレコンベンションセンター(大阪)

October 11th~14th, 2021 · Congre Convention Center (Osaka, Japan)

3) 議長

綿野 哲, 大阪府立大学大学院工学研究科 工学研究科長·教授

Satoru Watano, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

Dean, Professor

4)本賞の概要

この第8回アジア粉体工学シンポジウム(APT2021)は2000年の第1回に続いて、アジア地域 で約3年周期で開催され、2021年に初めて日本にて開催されることになり、本賞の設定はアジア での粉体工学の発展にとって大きな意味があるものと考えられる.本賞は具体的には、満40歳以 下の若手研究者を対象とし、口頭発表の審査によって受賞者が選出された.本シンポジウムでは、 140件のポスター発表を含めて全体で329件の研究発表が行われたが、その2日目の「Young researcher award session」において、5会場で並行して40件の受賞対象発表が行われた.本賞の候 補者40名の内訳は以下の通りである.大学:33名、研究所:2名、企業:5名.この内、国外か らの候補者は8名であった.口頭発表はオンサイト(会場)とオンライン(web)の両方で行うハ イブリッド形式で開催された.各会場で若手研究者による最新研究に関して活発な議論が交わされ た.



厳正なる審査の結果,以下の6名が"Young KONA Award"を受賞し,最終日の「Awarding & Closing」において当財団細川悦男理事長より賞状および副賞が贈呈された.

Young KONA Award 受賞者および研究テーマ

· Motoyuki Iijima (Yokohama National University)

"Interparticle photo-cross-linkable slurries: a new strategy for shaping complex structured ceramic components"

· Yasushi Mino (Okayama University)

"Lattice Boltzmann model for evaporation of colloidal suspensions"

· Hideya Nakamura (Osaka Prefecture University)

"Numerical simulation of wet granulation using DEM-PBM coupling method with deterministic aggregation kernel"

· Shuji Ohsaki (Osaka Prefecture University)

"Improvement of solubility of sparingly water-soluble drug triggered by zeolitic imidazolate framework-8"

· Keijiro Sakuramoto (HORIBA, Ltd.)

"Network size analysis of TEMPO-Oxidized cellulose nanofiber gel"

· Kimiaki Washino (Osaka University)

"Resolved CFD-DEM coupling model for gas-liquid-solid three-phase flows with controlled interfaces"



Young KONA Award 表彰式.細川理事長 (写真中央左),綿野議長 (同中央右) と6名の受賞者

KONA

2. 役員等名簿 (令和4年3月)

理事長	細川 悦男	ホソカワミクロン株式会社取締役会長
常 務 理 事	奥山喜久夫	広島大学名誉教授
理 事	鹿毛 浩之	九州工業大学名誉教授
	神谷 秀博	東京農工大学副学長,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・材料研究機構参事役
	鈴木 道隆	兵庫県立大学特任教授
	中野 裕美	豊橋技術科学大学副学長,教授
	三浦 秀士	九州大学名誉教授
	森 康維	同志社大学名誉教授
		周公公初今計十東教斫斫毛
監事	國分 博史	四月 ム 応 云 印 工 争 伤 / 川 / 川 民
監 事 選考委員	國分 博史 市川 秀喜	神戸学院大学教授
監 事 選考委員	國分 博史 市川 秀喜 加納 純也	袖戸学院大学教授 東北大学教授
監 事 選 考 委 員	國分 博史 市川 秀喜 加納 純也 黒瀬 良一	神戸学院大学教授 東北大学教授 京都大学教授
監 事 選考委員	 國分 博史 市川 秀喜 加納 純也 黒瀬 良一 後藤 邦彰 	神戸学院大学教授 東北大学教授 京都大学教授 岡山大学教授
監 事 選考委員	 國分 博史 市川 秀喜 加納 純也 黒瀬 良一 後藤 邦彰 酒井 幹夫 	神戸学院大学教授 東北大学教授 京都大学教授 岡山大学教授 東京大学准教授
監 事 選考委員	國分 博史 市川 秀喜 加納 瀬 良 邦 彰 夫 笹 辺 修司	 神戸学院大学教授 東北大学教授 京都大学教授 岡山大学教授 東京大学准教授 ホソカワミクロン株式会社事業部長
監事	國分 博史 市川 秀喜 加納 減藤 邦 後 西 田 瀬 東	 神戸学院大学教授 東北大学教授 京都大学教授 岡山大学教授 東京大学准教授 ホソカワミクロン株式会社事業部長 同志社大学教授
監 事 選考委員	國分 博史 市加納瀬藤井辺川戸 後酒寺 前本 良邦幹夫司 章文	 本 本 本 本 、
監 事 選考委員	國分 博史 市加黑 統 酒 部 前 加 黑 後 酒 部 和 瀬 瀬 藤 井 辺 川 戸 々 見 瀬 孝 孝 乾 書 章 文 一	 神戸学院大学教授 東北大学教授 京都大学教授 岡山大学教授 岡山大学教授 東京大学准教授 ホソカワミクロン株式会社事業部長 同志社大学教授 金沢大学教授 横浜国立大学教授
監 事 選考委員	國 市加黑後酒笹白瀬多所 川納瀬藤井辺川戸々 一 見 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一	 神戸学院大学教授 東北大学教授 京都大学教授 岡山大学教授 岡山大学教授 東京大学准教授 ホソカワミクロン株式会社事業部長 同志社大学教授 金沢大学教授 横浜国立大学教授 早稲田大学教授
監 事 選考委員	國 市加黑後酒笹白瀬多所野」 一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一	 神戸学院大学教授 東北大学教授 京都大学教授 岡山大学教授 岡山大学教授 東京大学准教授 ホソカワミクロン株式会社事業部長 同志社大学教授 金沢大学教授 横浜国立大学教授 早稲田大学教授 大阪府立大学教授
監 事 選考委員	國 市加黑後酒笹白瀬多所野福苗分 川納瀬藤井辺川戸々 村井 秀純良邦幹修善章純千俊国三史	 神戸学院大学教授 東北大学教授 京都大学教授 岡山大学教授 岡山大学教授 東京大学准教授 ホソカワミクロン株式会社事業部長 同志社大学教授 金沢大学教授 横浜国立大学教授 早稲田大学教授 大阪府立大学教授 広島大学教授
監 事 選考委員	國 市加黑後酒笹白瀬多所野福藤,分 川納瀬藤井辺川戸々 村井 , 東 秀純良邦幹修善章純千俊国正: 史	 神戸学院大学教授 東北大学教授 京都大学教授 岡山大学教授 岡山大学教授 東京大学准教授 ホソカワミクロン株式会社事業部長 同志社大学教授 金沢大学教授 横浜国立大学教授 母稲田大学教授 大阪府立大学教授 名古屋工業大学教授
監 事 選考委員	國 市加黑後酒笹白瀨多所野福藤山鸽分 川納瀬藤井辺川戸々 村井 本町 東秀純良邦幹修善章純千俊国正浩史 喜也一彰夫司幸文一晴之博督充 !	袖戸学院大学教授 東北大学教授 京都大学教授 岡山大学教授 岡山大学教授 東京大学准教授 ホソカワミクロン株式会社事業部長 同志社大学教授 金沢大学教授 横浜国立大学教授 大阪府立大学教授 大阪府立大学教授 名古屋工業大学教授
監 事 選考委員	國 市加黑後酒笹白瀬多所野福藤山綿分 川納瀬藤井辺川戸々 村井 本野博 秀純良邦幹修善章純千俊国正浩史 喜也一彰夫司幸文一晴之博督充哲	 神戸学院大学教授 東北大学教授 京都大学教授 岡山大学教授 岡山大学教授 東京大学准教授 ホソカワミクロン株式会社事業部長 同志社大学教授 金沢大学教授 金沢大学教授 横浜国立大学教授 大阪府立大学教授 名古屋工業大学教授 交知学院大学教授 大阪府立大学工学研究科長,教授



3. 令和3年度 助成・顕彰事業

3-1 令和3年度 KONA 賞

(2名 賞状および副賞としてそれぞれ 100 万円)

採択番号 Accepted No.	受賞者 Award recipient	所属·役 職 (国籍) Position, Affiliation (Nationality)	業 積 Achievement
HPTF21201	Wolfgang Peukert	Professor, Friedrich-Alexander University Erlangen-Nuremberg, (Germany)	Particle Based Product Innovations by Understanding and Controlling Particle Interactions
HPTF21202	松坂 修二 Shuji Matsusaka	京都大学大学院工学研究科 · 教授(日本) Professor, Graduate School of Engineering, Kyoto University (Japan)	Advanced Characterization of Fine Particles and the Development of Novel Powder Handling Systems

◎ 受賞理由

HPTF21201 Wolfgang Peukert

Prof. Peukert has brought particle technology forward like no other European and probably no other professor at all in the last decade. With his forward-looking approaches to focus research activities on particle interactions, he has given particle technology as an engineering discipline a new direction. From the fundamental and in-depth research of individual processes in mechanical process engineering, which was predominant 20 years ago, his influence has clearly shifted the discipline towards process-structure-property relationships and, thus, towards the design of products made of the finest particles, which are often in the nanometer range.

He has published his research results in more than 550 refereed publications with over 10920 citations (according to Scopus), whereby he has achieved an extremely high h-factor of 52 for the research subject "process engineering". His pioneering concepts have led to the acquisition of the Cluster of Excellence "Engineering of Advanced Materials – Hierarchical Structure Formation for Functional Devices", which he successfully led into the second application phase as coordinator. He was also awarded the Gottfried Wilhelm Leibniz Prize (1.55 million €) for his scientific achievements. Within the ProcessNet association (as part of DECHEMA and VDI/GVC), he has been intensively promoting the subject for many years as chairman of the division "Particle Technology and Product Design". These outstanding achievements are complemented by many other smaller successes and activities.



HPTF21202 Shuji Matsusaka

Prof. Matsusaka has been conducting research at Kyoto University focusing on powder technology, particularly with regards to the advanced characterization of fine particles in gases, for 32 years. This area of study covers a number of fundamentally related topics including electrostatic charging, deposition and reentrainment, adhesion and agglomeration, and powder flowability and mechanics. He has used the characterization methods to develop novel powder handling systems for feeding, transport, and particle motion control systems. Furthermore, he established the theory and control method of particle charging based on contact potential difference in an external electric field.

Dr. Matsusaka also developed novel methods using atmospheric pressure plasma jets and the photoelectric effect arising from ultraviolet radiation. In addition, he established a dynamic model for particle deposition layers formed in gas-solid pipe flow, considering simultaneous particle deposition and re-entrainment. Applying the airflow method, he developed a system measuring the adhesive strength distribution of fine particles to characterize different adhesion forces including van der Waals forces and electrostatic forces.

To analyze and evaluate the flowability of highly cohesive powders, he invented the vibration shear method, which was effective for micro-feeding of nanoparticles and micron-sized particles. Furthermore, he developed the constant-volume shear method and the vibration-induced fluidization method for characterization and applications.

For the above achievements, Dr. Matsusaka was awarded the APT Distinguished Paper Award in 2018, Best Paper Award of the Society of Powder Technology, Japan in 2018, SCEJ Award for Outstanding Research Achievement in 2018, Best Paper Award of the Imaging Society of Japan in 2010, Distinguished Achievement Award of the Information Center of Particle Technology, Japan in 2002, Best Paper Award of the Society of Powder Technology, Japan in 2002, Iinoya Award of the Japan Association of Aerosol Science and Technology in 1995, among other awards.

In recognition of his research achievements, Dr. Matsusaka was appointed as Editor-in-Chief of Advanced Powder Technology. During his tenure, he elevated the journal to a top ranking in the field by increasing the impact factor from 1.6 (2013) to 4.2 (2019). To achieve this objective, he made effective use of the financial support provided by the Japanese government and established overseas editorial boards in Europe and North America. He has been a longstanding proponent of various international programs.

Dr. Matsusaka is an acknowledged world leader in powder technology and has made significant contributions to the formation of a global network of researchers in the field.



3-2 令和3年度 研究助成(26名 総額2200万円)

-

(五十音順, 敬称略)

採択番号	助成対象者	所 属・役 職*	研究課題
HPTF21101	石神 徹	広島大学大学院先進理工系科 学研究科・准教授	マスク内エアロゾル挙動の数値解析と 微細構造最適設計
HPTF21102	石川 善恵	產業技術総合研究所電子光基 礎技術研究部門,主任研究員	微小溶融液滴の高速冷却による非平衡 結晶性粉体の合成
HPTF21103	伊藤 貴章	岐阜薬科大学製剤学研究室 · 助教	電界紡糸マットを用いた中空多孔吸入 粉末剤の調製
HPTF21104	梅本 和輝	山形大学大学院理工学研究 科・研究支援者	超音波ビーズミルによる量子ドットの 合成
HPTF21105	大熊 学	物質 · 材料研究機構構造材料 研究拠点 · 研究員	加圧焼結による欠陥収縮過程の放射光 X線CT観察
HPTF21106	大﨑修司	大阪府立大学大学院工学研究 科・助教	固体電解質ナノ粒子の生成メカニズム の解明と高速合成
HPTF21107	尾関 哲也	名古屋市立大学大学院薬学研 究科・教授	mRNA ワクチン吸入剤プラット フォーム技術の萌芽研究
HPTF21108	加藤 邦彦	名古屋工業大学先進セラミッ クス研究センター・特任教授	半導体ナノ表面のマイクロ波プラズマ 改質と高機能化
HPTF21109	北村 研太	法政大学生命科学部・助手	均質な多成分粒子ペーストの調製に関 する基礎研究
HPTF21110	久志本 築	東北大学多元物質科学研究 所・助教	ボールミル内粒子の固着発生機構の解 明
HPTF21111	河府 賢治	日本大学理工学部・准教授	超音波振動による気相中懸濁微粒子の 挙動制御および集塵
HPTF21112	関本 敦	岡山大学環境生命科学学域 · 准教授	矩形ダクト流路内の粒子挙動の制御
HPTF21113	高井 千加	岐阜大学工学部・助教	粉体の僅かな変化を機械学習(MT法) で検知する
HPTF21114	劒 隼人	大阪大学大学院基礎工学研究 科・准教授	光触媒特性を示す酸化鉄の分子状ナノ 粒子合成



採択番号	助成刘	寸象者	所 属・役 職*	研究課題
HPTF21115	冨樫	貴成	山形大学理学部理学科・准教 授	ナノ粒子完全無溶媒精密合成を可能と する金属錯体開発
HPTF21116	中澤	光	東北大学大学院工学研究科 · 准教授	光照射で酵素の活性を向上するスキャ フォールド粉体の開発
HPTF21117	中島	佑樹	産業技術総合研究所マルチマ テリアル研究部門・研究員	表面形成ラジカルを利用したポリマー 被覆技術の開発
HPTF21118	根岸	淳	信州大学学術研究院繊維学 系・准教授	CIP 成型を用いた新規細胞外マトリッ クス材料の開発
HPTF21119	橋本	雅彦	同志社大学大学院理工学研究 科・教授	単分散 PLGA ナノ粒子の用時調製技 術の開発
HPTF21120	堀口	元規	東京農工大学大学院グローバ ルイノベーション研究院・助 教	多様な燃焼灰粒子の高温付着性を制御 する薬剤の開発
HPTF21121	松岡	光昭	関西大学環境都市工学部・准 教授	ジオポリマーを用いる重金属の固定化 プロセスの構築
HPTF21122	鱒渕	友治	北海道大学大学院工学研究 院・准教授	高結晶性な酸窒化物微粒子のフラック ス合成
HPTF21123	松井	淳	山形大学理学部・教授	湿度で可逆的に構造変形する人工まつ かさ
HPTF21124	村田	秀信	大阪府立大学大学院工学研究 科・助教	粉体特性値を用いた DEM 用物理パラ メータ推定法の開発
HPTF21125	渡邉	貴一	岡山大学学術研究院自然科学 学域,研究准教授	スラグ流を反応場としたコアシェル型 微粒子の高速合成
HPTF21126	McNAMEE, Cathy Elizabeth		信州大学繊維学部・教授	磁気欠陥が制御された磁性ナノ粒子薄 膜

*所属・役職は採択時点



3-3 令和3年度 研究者育成(14名 総額420万円)

(五十音順,敬称略)

採択番号	援助対象者	所属*	研究課題	研究打	皆導者
HPTF21501	網中 康平	横浜国立大学大学院理 工学府化学・生命系理 工学専攻	精緻な粉体プロセスに基づくサ イアロンの透明化	多々り	見純一
HPTF21502	飯田 裕也	京都大学大学院工学研 究科化学工学専攻	核生成経路の体系化に基づく合 理的粒子合成戦略の確立	宮原	稔
HPTF21503	岸田 尚樹	大阪府立大学大学院工 学研究科物質 · 化学系 専攻	粉体混合シミュレーションの大 規模・高速化技術の開発	仲村	英也
HPTF21504	佐田 侑樹	東京大学大学院工学系 研究科化学システム工 学専攻	ゼオライトの自在合成に向けた 原料粉体の新規調製法	脇原	徹
HPTF21505	朱家慶	九州大学大学院工学府 機械工学専攻	ナノ粒子チップを用いた液中の 多分散ナノ粒子の高精度粒度分 布計測	林	照剛
HPTF21506	髙橋 卓真	東京農工大学大学院生 物システム応用科学府 食料エネルギーシステ ム科学専攻	植物体における物質輸送の高度 化に向けた粒子の合成と溶解	LENG Wu	GORO, 1led
HPTF21507	津川 侑平	同志社大学大学院理工 学研究科応用化学専攻	晶析プロセスにおける NaCl 粒 子へのアニオン取込機構の解明	白川	善幸
HPTF21508	畑中 友太	大阪医科薬科大学大学 院薬学研究科薬学専攻	コアモルファス形成に基づく粉 末物性改善の開発	戸塚	裕一
HPTF21509	原 雄介	東京大学大学院総合文 化研究科広域科学専攻	二成分粉体の流動特性	池田	昌司
HPTF21510	室原 昌弥	東京大学大学院工学系 研究科航空宇宙専攻	小型人工衛星用エンジンへの水 /金属粉塵爆発の応用	小泉	宏之
HPTF21511	AKRAMI, Saeid	名古屋工業大学大学院 工学研究科生命,応用 化学専攻	メカニカルストレスにより合成 した TiO ₂ -II 光触媒を用いた CO ₂ の変換への挑戦	藤	正督
HPTF21512	EDALATI, Parisa	名古屋工業大学大学院 工学研究科生命 · 応用 化学専攻	メカニカルストレスによる高エ ントロピー酸窒化物の作製とそ の応用	藤	正督
HPTF21513	NGUYEN, Tue Tri	広島大学大学院先進理 工系科学研究科化学工 学プログラム	生体物質の革新的吸着を可能に する微粒子材料の開発	荻	崇

助成事業



採択番号	援助対象者	所 属*	研究課題	研究指導者
HPTF21514	SEMBADA, Anca Awal	東京農工大学大学院工 学府応用化学専攻	Applications of silica nanoparticles in tomatoes to overcome drought stress	LENGGORO, Wuled

* 所属は採択時点

3-4 令和3年度 シンポジウム等開催援助(1件 総額100万円)

採択番号	援助対象者	所属・役職	主催機関名	シンポジウム等の名称	会期
HPTF21001	谷本 友秀	一般財団法 人粉体工学 会・会長	一般財団法 人粉体工学 会	The 7th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2022) (第7回先進材料の界面制御 と評価に関する国際会議)	2022/11/15 ~ 18

助成事業



4. 研究成果等報告(概要)

4-1 令和元年度 研究助成成果報告 目次

採択 番号	報告者	所 属	研究課題	頁
19101	後藤健彦	広島大学大学院工学研究科・ 助教	高分子ゲル反応場を利用した金 属酸化物ナノ粒子の合成	23
19102	佐藤根大士	兵庫県立大学大学院工学研 究科・准教授	軟凝集性スラリーによる高柔軟 性塗布膜成形技術の開発	30
19103	庄山 瑞季	京都大学工学研究科・研究 員	紫外線と静電場を用いた粒子の 帯電量操作と運動制御	36
19104	瀬戸 章文	金沢大学理工研究域フロン ティア工学系・教授	レーザーと凝集粒子の相互作用 に起因する諸現象の解明	41
19105	田原 耕平	岐阜薬科大学薬学部製剤学 研究室・教授	ワンポット型粉体加工装置によ る医薬品の個別化製造	47
19106	長尾 大輔	東北大学大学院工学研究科・ 教授	自己推進性発現のための光触媒 微粒子の形状異方化	51
19107	長嶺 信輔	京都大学大学院工学研究科 · 准教授	ポリドーパミン粒子集積層によ る接着機能の向上	56
19108	弘中 秀至	九州大学大学院工学研究院 化学工学部門・助教	スラリーの乾燥により作製され る多孔質膜の性能制御	62
19109	深澤 智典	広島大学大学院工学研究科・ 助教	振動流動層中における微粉体の 凝集・破壊挙動の解析	68
19110	鷲野 公彰	大阪大学大学院工学研究科・ 講師	粉体バルク挙動に着目した DEM 手法の開発	73

成果報告



採択 番号	報告者	× ∃	所 属	研究課題	推薦	專者	頁
20501	川本 引	ム樹	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	79
20502	木村 大	<u>k</u> —	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	83
20503	三谷 歺	亳介	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	折	88
20504	森勇	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	92
20505	矢野 正	弐尊	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	折	97
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	101
20507	CAO, Kie Anh	et Le	広島大学大学院工学研究 科化学工学専攻	Controllable Synthesis of Spherical Carbon Particles with High Specific Surface Area Derived from Kraft Lignin through Spray Drying Method	荻	崇	106
20508	CHUMNAN Suppana	IWAT, at	金沢大学大学院自然科学 研究科自然システム学専 攻	Formation of Adsorbent Particles Layer on Aluminum and Its Water Vapor Adsorption Properties	汲田	幹夫	113
20509	JIANG, Xi	inxin	名古屋工業大学大学院工 学研究科生命・応用化学 専攻	二酸化チタンベースの複合光 触媒の調製と性能分析	藤	正督	118
20510	ZUBAIR, V Olaleka	Yusuf an	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	122

4-2 令和 2 年度 研究者育成成果報告 目次



採択番号	報告者	所 属	シンポジウム等の名称	頁
20001	綿野 哲	大阪公立大学 エ 学研究科長・教授	第8回アジア粉体工学シンポジウム (APT2021) The 8th Asian Particle Technology Symposium APT2021	128

4-3 令和2年度 シンポジウム等開催援助成果報告 目次

4-1 令和元年度 研究助成成果報告



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

19101

高分子ゲル反応場を利用した金属酸化物ナノ粒子の合成 Preparation of Metal Oxide Nano Particle in Hydrogel Reaction Field



研究代表者 Research leader: 後藤 健彦 Takehiko GOTOH 広島大学大学院先進理工系科学研究科 助教 Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, Assistant Professor E-mail: tgoto@hiroshima-u.ac.jp

抄 録

本研究では、高分子ゲル内部で金属酸化物ナノ粒子を合成し、浸漬温度、ゲル組成、初期金属イオ ン溶液濃度、金属イオンのドープが粒子生成や光触媒特性に与える影響を検討した。浸漬温度を上 昇させると金属水酸化物の酸化反応が促進されて触媒活性が増加するが、上昇させすぎると粒子の 成長や凝集が生じてしまい触媒活性は低下した.また、ゲル組成を変えて高分子鎖のネットワーク 密度が密になるほど粒子の成長や凝集を抑制され触媒活性が増加することが明らかになった.さら に初期溶液濃度が高いほど粒子含有率が高くなり、触媒活性が増加する一方で、濃度が高すぎると 膨潤度が低下して金属イオンの取り込み量が低下して粒子含有率が低くなり、触媒活性が低下した. また、他の金属イオンをドープすると異なるイオン半径の影響による平均粒子径の減少や、ドープ した金属イオンによる電子と正孔の再結合の抑制により触媒活性が増加する可能性が示唆された.

ABSTRACT

In this study, metal oxide nanoparticles were synthesized inside hydrogels to examine the effects of immersion temperature, gel composition, initial metal ion concentration, and doped metal ions on particle formation and photocatalyst properties. When the immersion temperature was raised, the oxidation reaction of the metal hydroxide was promoted and the catalytic activity increased, but if it was raised too much, particles grew and agglomerated, and the catalytic activity decreased. In addition, it was clarified that the denser the network density of the polymer chain by changing the gel composition, the more the growth and aggregation of particles were suppressed, and the catalytic activity increased. Furthermore, the higher the initial solution concentration is too high, the swelling degree decreases and the amount of metal ion intake decreases, resulted in the decrease of particle content to reduce the catalytic activity. It was also suggested that the catalytic activity may increase by reducing the average particle size due to the influence of different ion radii when doping other metal ions and suppressing the recombination of electrons and holes by doped metal ions.



研究背景と目的

近年,光触媒や電子材料など多くの分野でナ ノサイズの微粒子が利用されている.従来のナ ノ粒子の合成法には液相法や気相法があるが, ナノ粒子は液相中,気相中を問わず,対流,密 度差,熱運動,静電相互作用などの微小な力の 影響で凝集や沈降を生じる.ナノ粒子を安定に 合成するためは電場,磁場を用いるため,製造 に多くのエネルギーを要し,粒子製造コスト上 昇の原因となっている.ナノ粒子の凝集を防ぐ には表面を化学的に修飾する方法もあるが,表 面改質は触媒活性の低下につながりやすい.さ らに,ナノ粒子は粒子のみでは,ハンドリング, 回収,再利用が困難であることも応用上の課題 となっている.

ZnOナノ粒子は、紫外光を照射すると強い 酸化作用により有機物を分解することができる ため、光触媒としての応用が期待されている. さらに、Fe³⁺やAl³⁺などの金属イオンをZnO ナノ粒子にドーピングして光触媒特性の改善を 目的とする研究が多く報告されている^[1].しか し、ナノ粒子は粒子間の相互作用により凝集し やすく、触媒特性が長期間安定しないことが問 題となっている.そこで、高分子ゲルが持つ微 細な高分子鎖のネットワークに粒子を担持し、 粒子の凝集を防ぐ方法が注目されている^[2].

既往の研究では、高分子ゲルを Zn²⁺ エタノー ル溶液に浸漬後、Li 触媒の塩基性溶液を用い、 アルコキシドの加水分解により ZnO と高分子 ゲルの複合体を作製していた^[2].しかし、この 方法では、エタノールや塩基性触媒の廃液処理 や前駆体の Zn(OH)₂ から ZnO を生成させる際 に、100°C 以上の高温処理が必要であったため エネルギーコストがかかるという問題があっ た.そこで、本研究では、ゲルを水に浸漬させ るだけで側鎖のアミノ基がプロトン化し、ゲル 内部のみが塩基性となるカチオン性の N,N-Dimethylaminopropylacryl amide(DMAPAA)ゲ ル(図1)を用いて塩基性溶液や触媒を用いず、 低温で効率的に ZnO ナノ粒子を作製する方法



Fig. 1 Protonation of DMAPAA.

を用いる. DMAPAA ゲルを用いて異なる作製 条件(浸漬温度,初期 Zn²⁺ 溶液濃度,異なる 金属イオンのドーピング)で複合体を作製し, ゲル内部の ZnO ナノ粒子の分散性や粒子径が, 光触媒特性に与える影響を評価した.

研究方法

高分子ゲルと ZnO ナノ粒子の複合体の作 製

DMAPAA モノマーおよび架橋剤 N.N'methylene bisacrylamide (MBAA) 水 溶 液 を 1mm間隔の2枚のガラス板間に保持し,5時間, 10℃でラジカル重合した.得られた板状のゲ ルをメタノールで洗浄後、室温で乾燥した、乾 燥後、ゲルを所定濃度、所定温度の酢酸亜鉛溶 液に4時間浸漬し, ZnOナノ粒子をゲル内部 に生成させて複合体を作製した。また、酢酸亜 鉛溶液に硝酸 M^n 溶液 $(M^n = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+},$ Ni²⁺)を所定量混合し、同様の手順でZnOナ ノ粒子に Mⁿ がドーピングした複合体を作製し た. そして, 各複合体中の粒子結晶および粒子 含有率, 粒子径をそれぞれ X線回折装置 (XRD). エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX), 熱重量分析装置 (TGA), 透過型電子 顕微鏡(TEM)により測定した.

2. 光触媒特性分析

40 ppm のビスフェノール A (BPA) 50 ml 中 に複合体を 0.05 g 添加し, 暗所で所定時間紫外 線(254 nm)を照射して, BPAの光触媒分解 を行った.分解率(量)は,紫外線可視分光光 度計により BPA の吸光度を測定し,濃度差か ら算出した.

研究成果

1. 浸漬温度の BPA の分解量への影響

図2に異なる浸漬温度で作製した複合体の 24時間後のBPAの分解量を示す.25°Cから 50°Cまでは分解量が増加していることがわか る.これは図3に示す複合体のX線回折パター ンより浸漬温度が上昇することでゲル内部の ZnOの生成が促進されて、ゲル内部でZnOナ ノ粒子がより多く生成したためだと考えられ る.しかし、50°C以上ではBPAの分解量が減 少した.

これは,図4に示した各浸漬温度と粒子含有 率および粒子径の関係より50°C以上で,ゲル 内部の粒子含有率がわずかに増加するのに伴 い,粒子の凝集または成長で,粒子径が急激に 増加して粒子の比表面積が減少し,粒子の触媒 活性が低下したためだと考えられる.



Fig. 2 Effect of preparation temperature of composite on degradation amount of BPA.

初期 Zn²⁺ 溶液濃度の BPA の分解量への 影響

図5に異なる初期Zn²⁺溶液濃度で作製した 複合体のBPAの分解量を示す.0.08Mまでは 濃度が増加するとBPAの分解量が上昇したが, それ以上では減少した.これは,図6に示す Zn²⁺濃度と各複合体の粒子含有率の関係より 0.08M以上では複合体の粒子含有率が減少し たためだと考えられる.また,粒子含有率は膨



Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the composites prepared at 25°C and 50°C.



Fig. 4 Effect of preparation temperature of composites on content and size of particle.

潤度が Zn²⁺ 濃度の増加に伴って低下したため に、ゲル内に取り込まれる Zn²⁺ の量が制限さ れて減少したと考えられる.

3. Al³⁺のドープの粒子生成および BPA の分 解量への影響

図7に異なる mol 分率の Zn²⁺ と Al³⁺の混合 溶液で作製した複合体の X 線回折スペクトル を示す. どのモル分率においても Al³⁺の沈殿



Initial Zn²⁺ Solution Concentration [M]





Fig. 6 Effect of initial Zn²⁺ solution concentration of composites on content of particle and swelling ratio.

のピークは現れず, ZnOとZn(OH)2に関する ピークのみを得ることができた. また, EDX により複合体内の組成を分析した結果, Al³⁺を 1 mol% にして複合体を作製した場合 0.361% を 占めた. そのため, 複合体内に Al³⁺ が存在し ていることが明らかとなった.以上より、ZnO ナノ粒子の格子内の Zn²⁺ と一部 Al³⁺ が置換し て結晶が生成している可能性が示唆された^[3]. また、Al³⁺の割合が増えると、ピーク強度が減 少し、5 mol% でピークが現れなくなった. こ れは、Al³⁺ がゲル内部での Zn²⁺ の水酸化物沈 殿反応を阻害したためだと考えられる.また, 図8に異なる Zn²⁺と Al³⁺のモル分率で作製し た複合体の BPA の分解量を示す. Al³⁺を加え るとBPAの分解量が上昇した.これは、ZnO ナノ粒子の平均粒子径が、Alが0mol%で約 109.8 nm, 1 mol% で約 98 nm, 2 mol% で約 88.1 nm と減少し、粒子の比表面積が増加した ためだと考えられる. しかし, Al が 5 mol% に なると分解量が減少した.これは、図7のX 線回折スペクトルが示すように5 mol% では結 晶性が失われて触媒活性が低下したためだと考 えられる.



Fig. 7 X-ray diffraction pattern of the composites prepared at different mixing concentration of Zn^{2+} and Al^{3+} .

4. 硫化物ナノ粒子の合成

CuS ナノ粒子は、光触媒特性を有する CdS ナノ粒子と比べて無害で, 可視光を照射するこ とで汚染物質を分解できることから近年注目さ れている.既往の研究では、CuSナノ粒子は主 に硝酸銅溶液とチオ尿素溶液の混合による水熱 法で作製されていた^[4].しかし、ナノ粒子が凝 集しやすく, 触媒特性が長期間安定しないこと が問題となっている. そこで、高分子ゲルが持 つ微細な高分子鎖のネットワークに粒子を担持 し複合体を作製し、粒子の凝集を防ぐ方法が注 目されている^[5].本研究では、スルホン基を 有 す る ア ニ オ ン 性 の 2-Acrylamido 2-methylpropanesulfonicacid (AMPS) ゲルを用 い,所定濃度,所定温度のCu(NO₃)₂ Na₂S 溶 液にそれぞれ浸漬し、CuS ナノ粒子をゲル内部 に生成させて複合体を作製した.次に 10⁻⁵ M のメチレンブルー (MB) 50 ml 中に複合体を 0.05g添加し, 暗所で可視光を2時間照射して, MBの光触媒分解を行った.分解率(量)は, 紫外線可視分光光度計により BPA の吸光度を 測定し, MBの濃度差から算出した.



Fig. 8 Effect of mole fraction of Al³⁺ on BPA degradation amount.

5. 浸漬濃度の BPA の分解量への影響

図9にS²溶液の異なる浸漬濃度で作製した 複合体の2時間後のMBの分解量,粒子径を 示す.0.01Mで分解量が格段に上昇した. TEM 画像より粒子径を測定した結果,低濃度 で浸漬するほど,粒子径が小さいことがわかっ た.また針状のCu₂S粒子は確認されず,粒子 径の小さな粒子が分散された状態でゲル内部に 担持されていることが確認された.さらに,図 10に示すX線回折の結果からもCu₂S粒子の生 成は確認されなかった.また,濃度0.01Mで 作製した複合体のピークが最も強くなり結晶性 が高くなることが示された.これは原子配列が



Fig. 9 Effect of S²⁻ concentration on particle MB degradation.



Fig. 10 X-ray diffraction pattern of the composites.



Fig. 11 Effect of immersion time on MB degradation.

乱れているアモルファス状態と比べ励起した電 子が粒子表面に移動しやすく,分解量が増加し たためと考えられる.

6. 浸漬時間の MB の分解量への影響

図 11 に、S²⁻ 濃度を 0.01 M に固定して、異 なる浸漬時間で作製した複合体の 2 時間後の MB の分解量を示す.浸漬時間 1 h で複合体の 分解量が最大となった.これは、浸漬時間が短 くなるほど粒子径が小さくなり粒子の比表面積 が増加したためであると考えられる.しかし、 浸漬時間 0.5 h と 1 h の分解量を比較すると 0.5 h の分解量が減少している.これは、図 12 に示 す X 線解析の結果より、1 h に比べ 0.5 h で作 製した CuS ナノ粒子の結晶性が低いためであ ると考えられる.

7. まとめ

本研究では、3級アミノ基を持つイオン性高 分子 DMAPAA からなる高分子ゲルを用いてゲ ル中で水酸化亜鉛を生成し、ゲルを乾燥させる ことにより酸化亜鉛ナノ粒子を含む複合体を合 成した.ゲル中の酸化亜鉛粒子は光触媒特性を 有することが示された.粒子径や粒子含有率は、 作製条件(浸漬温度,初期Zn²⁺溶液濃度,金 属イオンのドープ)により制御できることが示 された.また、同様に AMPS ゲルを用いるこ



Fig. 12 X-ray diffraction pattern of the composites.

とで硫化銅ナノ粒子を含む複合体を作製でき, 作製条件を操作することで,結晶性の高い粒子 径の小さな分散された CuS 粒子をゲル内に内 包することができた.本複合体は可視光下で光 触媒特性を示し,有機物を分解できることが示 された.

参考文献

 Türkyılmaz S.S., Güy N., Özacar M., Photocatalytic efficiencies of Ni, Mn, Fe and Ag doped ZnO nanostructures synthesized by hydrothermal method: the synergistic/antagonistic effect between ZnO and metals, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 341 (2017) 39–50. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.03.027

[2] Zhang Y., Wang X., Liu Y., Song S., Liu D., Highly transparent bulk PMMA/ZnO nanocomposites with

- transparent bulk PMMA/ZnO nanocomposites with bright visible luminescence and efficient UV-shielding capability, Journal of Materials Chemistry, 22 (2012) 11971–11977. https://doi.org/10.1039/C2JM30672G
- [3] Mahdavi R., Talesh S.S.A., Sol-gel synthesis, structural and enhanced photocatalytic performance of Al doped ZnO nanoparticles, Advanced Powder Technology, 28 (2017) 1418–1425.

https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.03.014

[4] Saranya M., Ramachandran R., Samuel E.J.J., Jeong S.K., Grace A.N., Enhanced visible light photocatalytic reduction of organic pollutant and electrochemical properties of CuS catalyst, Powder Technology, 279 (2015) 209–220. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.03.041

[5] Sahiner N., In situ metal particle preparation in crosslinked poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonic acid) hydrogel networks, Colloid and Polymer Science, 285 (2006) 283–292. https://doi.org/10.1007/s00396-006-1562-z

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 後藤 健彦, 近藤 右京, 中井 智司, "高分子 ゲル中で作製した硫化銅ナノ粒子の形態に 与えるゲルネットワーク密度の影響", 化学 工学会第86年会研究発表講演会 (Mar. 3.20-22, 2021).

 近藤 右京,後藤 健彦,中井 智司, "CuS ナ ノ粒子を内包したイオン性高分子ゲルの光 触媒特性",化学工学会第23回学生発表会 (Mar. 3.6, 2021). 研究助成 成果報告 ホソカワ粉体工学振興財団年報 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT



19102

軟凝集性スラリーによる高柔軟性塗布膜成形技術の開発

Development of Tape Casting Technology of High Flexibility Sheet by Soft-Flocculated Slurry



研究代表者 Research leader: 佐藤根 大士 Hiroshi SATONE 兵庫県立大学大学院工学研究科 准教授 Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Associate Professor E-mail: satone@eng.u-hyogo.ac.jp

抄 録

スラリーの塗布膜成形非常に幅広い分野で利用されているが,通常は成形性向上および柔軟性付与 のため大量の可塑剤を添加するなどしており,製品品質および CO₂ 排出量への影響が懸念されて きた.本研究では,高分子電解質分散剤を用いて一旦粒子を良分散状態としたのち,軟凝集添加剤 として両末端に高分子分散剤とは逆の電荷を持つ直鎖状の分子を添加して粒子表面の高分子分散剤 をイオン架橋させることで,静置時は降伏値を持つ緩いゲルを形成し,軽い震盪で容易に流動状態 へと移行し,時間が経過すれば再度ゲル状態に戻るという可逆性を有した軟凝集性スラリーの調製 に成功した.このスラリーを用いてドクターブレード法によりシート成形を行ったところ,適切な 軟凝集添加剤および添加量とすることで,従来法のような多量の可塑剤を添加することなく均一な シートの成形に成功した.さらに,得られたシートは折り曲げても割れることのない高い柔軟性を 有していた.

ABSTRACT

The tape casting process is widely used in various industrial processes. A plasticizer is added to a slurry to improve moldability and provide flexibility to a sheet. These results in quality instability and an increase in CO_2 emissions. A soft-flocculated slurry was generated in this work employing polyelectrolytes as a dispersion and a linear polymer with a charge reversal to the charge of the dispersant at both terminals as a soft-flocculant. A well-dispersed slurry was prepared by adding dispersant beforehand. After that, a soft-flocculant was added to the well-dispersed slurry. By adding soft-flocculant, the well-dispersed slurry was changed to a gel state because of the crosslinking of dispersant. The resultant gel was soft and could easily be changed into a liquid by shaking. The soft-flocculated slurry was optimized by selecting the appropriate agent and controlling the additive amount of the agent. A tape was casted using the doctor blade method. As a result, a thin tape could be cast without the use of a plasticizer using an optimized soft-flocculated slurry. The quality of this tape was comparable to that of a conventional method. Furthermore, the cast tapes showed high homogeneity and good flexibility resistance to bending use.

研究背景と目的

積層セラミックコンデンサー等の製品製造, 印刷、塗装、リキッドタイプ化粧品の使用時な ど,非常に幅広い分野で,スラリーの塗布膜成 形(シート成形、スロット塗布とも呼ばれる) 工程が存在する.シート成形はドクターブレー ド等の非常に狭いスリットを持つ構造体でスラ リーをフィルムなどの基板上に塗布し、非常に 薄い成形体を得る手法である.工業的にはロー ルフィルム状にシート成形したのち乾燥してそ のまま巻き取るという工程となることが多い. 一般的には,成形体の充填率向上を目的として, 良分散状態に調製したスラリーを使用すること が多いが、単に粒子、分散剤、媒液だけで調製 した良分散スラリーは粘性が低くシート成形が 困難なことに加え、得られる充填率の高い緻密 な成形体は柔軟性に乏しいため、仮にシート成 形できたとしても巻き取り工程などで容易にク ラックが入るなどの問題が発生する.このため、 高分子可塑剤を添加するなどしてスラリーの粘 度向上および成形体へ柔軟性を与えている. し かしながら、成形体に十分な柔軟性を付与する ためには多くの可塑剤を添加する必要があり、 プロセスによっては30%以上が添加剤となる こともある、添加剤添加量の増加は、その分だ け原料粒子量が低下することになり、製品の品 質低下につながる場合もあり好ましくない. ま た、セラミックスなどの脱脂・焼成工程がある 場合には CO₂ 排出量の大幅な増加につながっ てしまう.これとは別に、良分散スラリーはス ラリー中の粒子の沈降・堆積により、スラリー 保管容器の底部に再分散不能な固化層が形成さ れてしまうという問題もあり,現状は最適なス ラリーを経験と勘に基づき必要量だけ調製する という対応が行われていることが多い.

一方我々は、高分子電解質分散剤添加により スラリーを良分散状態に調製後、添加剤として 高分子電解し分散剤とは逆電荷を持つ多価イオ ン投入することで、粒子表面に吸着した分散剤 間をイオン架橋により緩く凝集させることで、



Fig. 1 Schematic illustration of concept of softflocculated slurry.

保管時はゲルでありながら使用時は軽い撹拌で 良分散状態に戻るという簡易的に分散凝集状態 を可逆的に変化可能な軟凝集スラリーの調製に 成功した(Satone H. et al., 2018; 2019). 軟凝集 スラリーのイメージ図を図1に示す.

このスラリーは添加物の量および種類を適切 に選択することで、ゲルからゾル、ゾルからゲ ルへすぐに変化可能であることから、従来のよ うな可塑剤を添加することなく、良分散スラ リーでシート成形できる可能性がある.しかし ながら、あくまでもイオン架橋のように点でゲ ル化させていることから、成形体の柔軟性につ いては期待できないという問題がある.この問 題については、イオン架橋ではなく、何らかの 柔軟性のある物質で架橋させることで、粒子間 の接合に柔軟性を付与できるのではないかと考 えた.そこで本研究では、イオンとは異なる添 加剤を用いて軟凝集スラリーを調製し、それを 用いて大量の可塑剤を添加することなく柔軟な シートを成形する技術の開発を目的とした.

研究方法

1. 試料

試料粒子として,酸化亜鉛粒子(公称粒子径 20-30 nm),媒液としてイオン交換水,分散剤 としてポリカルボン酸アンモニウム塩(分子量 10000)をそれぞれ用いた.粒子を軟凝集させ るためには,粒子表面に吸着した高分子側鎖の カルボキシ基間を架橋する必要があるため,2 価以上の陽イオンまたは,両端が1価以上の直 鎖状分子を使用する必要がある.今回は最も単 純な構造で両末端が水中で正帯電し直鎖状構造 をもつ添加剤AおよびB(分子量はA<B)を 軟凝集添加剤として用いることとした.

2. 軟凝集スラリーの調製

本研究では、まず試料粉体、媒液およびポリ カルボン酸アンモニウムのみで良分散スラリー を調製後に軟凝集添加剤を添加する.良分散ス ラリーの調製は以下の手順で行った.まず、過 去の研究にて明らかとなった良分散スラリーを 調製可能な分散剤添加量 10 mg·(g-particle)⁻¹と なるように分散剤溶液と媒液を混合し、超音波 バス中で 5 min 攪拌して溶解させて分散剤水溶 液を調製する.次に、粒子濃度が 20 vol% とな るように試料粉体を分散剤水溶液に加えて撹拌 し、塩酸により pH 7.0 に調整したものを遊星 ミル(P-5, FRITSCH 社製)で 5 分間攪拌する. その後、撹拌混合の前後で pH に変化がないこ とを確認して、良分散スラリーを得た.

次に,得られた良分散スラリーに軟凝集添加 剤を分散剤添加量基準で添加量 13,26,39, 52 mg·(g-polymer)⁻¹となるようにそれぞれ添加 し,遊星ミルで3分間攪拌しサンプルスラリー とした.

スラリーの評価はレオロジー測定により行った. レオロジー測定にはコーンプレート式レオ メーターを用い, せん断速度を 0 s⁻¹ から毎秒 10 s⁻¹の割合で 1000 s⁻¹ まで増加させてせん断 速度とせん断応力の関係を得た.

3. シート成形

軟凝集スラリーを用いたシート成形はドク ターブレード法により行った.卓上コーターの ステージ上に固定したフィルム上にスラリーを 適量滴下した後,ギャップ高さ100 µm に設定 したブレードを用いて400 mm·s⁻¹で塗り広げ てシートを成形した.その後室温で24 h 以上 乾燥し,サンプルシートとした.また,比較対 象としてマグネシウムイオンによる軟凝集スラ リーおよび良分散スラリーに重合度500の PVAを5 mass% 添加したものを用いて同様に シートを成形した.

4. シートの柔軟性評価

図2に柔軟性評価のイメージを示す.前述の 方法により得られたシートをフィルムから剥が さずに中央で折り曲げ,折り目全体を覆う 2.0 kgのおもりを設置し,5分間静置した.そ の後おもりを取り除いてシートを開き,シート の割れおよびフィルムからの剥がれを観察し た.

研究成果

1. 軟凝集スラリーの調製

軟凝集添加剤AおよびBを添加したスラリー のレオロジー測定結果を図3および4に示す. いずれの添加剤を用いたスラリーでも,添加量 が13 mg·(g-polymer)⁻¹の条件では,比較的低い 応力のレオロジー曲線が得られている.添加剤 Aを用いた場合は,26 mg·(g-polymer)⁻¹以上の 条件では急激に高い粘性となるに対して,添加 剤 Bを用いた場合には添加量とともに粘性が 上昇した.また,全てのスラリーで軟凝集添加



Fig. 2 Schematic illustration of evaluation of sheet.



Fig. 3 Flow curves of slurries with agent A.
剤の添加により縦軸の切片である降伏応力が現 れており、スラリー内の粒子が凝集してネット ワーク構造を形成しゲル化していることがわか る.

そこで、添加剤添加量とゲル化の度合いの関係を定量的に評価するため、軟凝集添加剤添加量と降伏応力との関係を図5に示す.添加剤Aを用いた結果では、添加量13から26mg·(g-polymer)⁻¹の間で降伏応力が大きく変化し、39 mg·(g-polymer)⁻¹で極大となり、それ以上の添加量では逆に降伏応力が低下している.これ



Fig. 4 Flow curves of slurries with agent B.



Fig. 5 Relation between the yield stress of slurries and additive amount of agent.

は,軟凝集添加剤の添加量が一定量を超えると, 粒子間ではなく単一粒子表面で架橋が発生して しまい,分散剤が収縮して粒子間の架橋が発生 しにくくなったのではないかと考えられる.同 様の現象は過去に多価イオンを用いた場合にも 観察されており,現在詳細を検討中である.一 方で添加剤 B を用いた場合,添加量とともに 降伏応力が増加するという結果となった.温度 を上げるなどしてさらに添加量を増やせば極大 値を確認できる可能性はあると考えられる.

2. シート成形結果

図 6-9 に柔軟性評価後のシートの写真を示 す.紙面の制約上,各軟凝集添加剤について得 られた最良のシートのみ示している.従来法で ある PVA 添加スラリーを用いた場合は,割れ も剥がれも発生せず,本評価法で従来法の性能



Fig. 6 Photograph of folded sheet using polyvinyl alcohol.



Fig. 7 Photograph of folded sheet using magnesium chloride.



Fig. 8 Photograph of folded sheet using agent A (39 mg·(g-polymer)⁻¹).



Fig. 9 Photograph of folded sheet using agent B (26 mg · (g-polymer)⁻¹).

を問題なく評価できることが確認できた. 添加 剤としてマグネシウムイオンを用いたシート は, 折り目の部分に割れおよび剥がれが発生し ており, 柔軟性に乏しいシートとなった. これ は, マグネシウムイオンのサイズでは柔軟性を 与えることができなかったためと考えられる. 一方で添加剤に添加剤 A を用いたシートは, いずれの添加量でも折り目の部分に割れや剥が れは発生せず, PVA と遜色のない柔軟なシー トを成形することができ, 粒子を直鎖状の高分 子で架橋することにより, 成形体に柔軟性を付 与できることが確認できた. 添加剤Aよりも 分子量の大きな添加剤Bを用いたシートは, さらに高い柔軟性を期待していたが,期待に反 していずれの添加量でも折り目の部分に割れお よび剥がれが発生し,柔軟性の乏しいシートが 成形された. これは,実験した範囲内では添加 量が不足していたため,添加剤Bの分子鎖が 長く粒子表面の分散剤間を架橋せずに一つの粒 子に吸着した分散剤間を架橋せずに一つの粒 子に吸着した分散剤間を架橋してしまったた め,両末端間の分子差が長くスラリー中では十 分に水和できていなかったため,のいずれかで はないかと考えられる. 添加量および分子鎖長 さの影響については,確実に水和する分子で同 様の調査を行えば確認可能であるため,現在調 査を行っている.

3. まとめ

粒子を良分散状態に調製後,添加剤により粒 子間を弱く架橋させて調製した軟凝集性スラ リーを用いることで,従来法よりも高濃度かつ 可塑剤を使用せずに柔軟なシートを成形できる 可能性が示唆された.現在,本技術を使用可能 な粒子と各種添加剤との組み合わせおよび非水 系スラリーへの展開を実施中である.

参考文献

- Satone H., Iimura K., Suzuki M., Nasu A., Reversible control method for particle dispersion and flocculation using ionic crosslinking of polyelectrolytes, Journal of the Japan Society of Colour Material, 91 (2018) 357–361. https://doi.org/10.4011/shikizai.91.357
- Satone H., Iimura K., Minami N., Nasu A., Effect of multivalent ions on ionic crosslinking of polyelectrolytes adsorbed on particle, Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 56 (2019) 496–500. https://doi.org/10.4164/sptj.56.496

外部発表成果

口頭・ポスター発表

- 佐藤根 大士, "可逆的な微粒子凝集技術で 粉が沈めない!", 第4回ベストシーズ講演 会(Kyoto, Oct. 30, 2020) No. 2.
- 佐藤根 大士, "可逆的分散凝集技術を用い たフレキシブルシートのバインダーレス成 形",令和2年度 第1回粒子積層技術分科 会(Online, Mar. 3, 2021) No. 1.
- 3. 佐藤根 大士, 今井田 直樹, 毛利 奈緒, 飯

村 健次,"非水溶媒中粒子の可逆的分散状態制御",第58回粉体に関する討論会 (Online, Sept. 6-8, 2021)1-1.

- 佐藤根 大士,今井田 直樹,毛利 奈緒,飯 村 健次,"非水溶媒中粒子の可逆的分散状 態制御を利用したシート成形プロセス",粉 体粉末冶金協会 2021 年度秋季大会(Online, Nov. 9–11 2021) 1-28A.
- 佐藤根 大士, "液中微粒子の分散状態制御 とその応用", 色材講演会 (Online, Nov. 17, 2021) No. 3.

研究助成 成果報告

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



19103

紫外線と静電場を用いた粒子の帯電量操作と運動制御

Control of Charging and Motion of Particles using UV Irradiation and Electrostatic Field



研究代表者 Research leader: 庄山 瑞季 Mizuki SHOYAMA 労働安全衛生総合研究所 研究員 National Institute of Occupational Safety and Health, Japan, Researcher E-mail: shoyama-mizuki@s.jniosh.johas.go.jp

抄 録

粉体プロセスにおける粒子の付着・堆積は,製品の品質および生産性の低下を招く原因となる.本 研究では,流体や機械的外力を用いずに,粒子の帯電と運動を同時に制御して堆積粒子を除去する 手法を確立するため,絶縁板に堆積させた誘電性粒子を上向きの静電場と紫外線照射によって帯電・ 浮揚させる実験を行った.紫外線が照射された最上層の粒子は,光電子放出によって正に帯電し, クーロン力によって浮揚した.浮揚粒子のフラックスと運動および各浮揚粒子の帯電量を求めた結 果,粒子層と浮揚粒子から放出された光電子が光電子雲を形成し,粒子の帯電量を変化させるため, 浮揚粒子の約40%が浮揚直後に降下することが分かった.さらに,紫外線照射後に上向きの電場 を印加すると,光電子雲は形成されず,全ての粒子が途中で降下せずに浮揚した.また,粒子の帯 電量増加によって,より多くの粒子が浮揚したが,継続的な浮揚はみられなかった.

ABSTRACT

Particle adhesion and deposition in dry powder processes can result in low quality and productivity. In this study, to establish a method for controlling the charge and motion of particles and for removing them without using fluid and/or mechanical external forces, dielectric particles deposited on an insulating plate were charged and levitated using ultraviolet (UV) irradiation in an upward electric field. The particles in the top layer irradiated by UV light were positively charged by photoemission and levitated by the Coulomb forces. The flux and motion of the levitated particles and the charge of each levitated particle were experimentally obtained. The results showed that approximately 40% of the levitated particles descended because of the change in particle charge due to negative charge clouds formed by the photoemission from the particle layers and the levitated particles. Furthermore, applying an upward electric field after UV irradiation, all the particles were levitated without descending because the negative charge clouds were not formed. In addition, more particles were levitated due to an increase in particle charge, but the continuous levitation did not occur.

研究背景と目的

電子デバイス製造, 医薬品精製, および食品 加工における粉体プロセスでは、微粒子の付着 ・堆積が製品の品質および生産性の低下を招く 原因となる. 壁に付着した粒子の除去法として ウェット洗浄が主に利用されるが、リンス・乾 燥工程が必須である上,薬液による環境負荷が 懸念されている.近年,気流を用いたドライ洗 浄が提案されているが,静止流体中や真空/低 圧環境下では利用できない。 そこで、紫外線と 静電場を併用すると、気体の有無に関係なく付 着・堆積粒子の帯電と運動制御を同時に行うこ とが可能となる. すなわち, 紫外線照射による 光電効果を利用して粒子を帯電させ (Sickafoose et al., 2000, 2001; Yokota et al., 2005), 外部電場 によるクーロン力で、流体抵抗や機械的外力を 用いずに帯電粒子の運動を遠隔で制御できる (Shoyama and Matsusaka, 2021).

光電効果による粒子帯電は,月面や小惑星表 面を覆う砂塵に見られる自然現象である.これ らの環境では大気がほとんど無いので,太陽光 に曝される昼側の砂塵は,光電子を放出して正 に帯電する.これにより,砂塵間に静電反発力 が作用し,付着が軽減されると考えられる.ま た,放出された光電子はクーロン力によって帯 電した砂塵に引き戻されるが,光電子の持続的 放出により,定常状態において上空には光電子 雲が形成される.その結果,帯電した砂塵群と 上空の光電子雲の間に上向きの電場が形成さ れ,正に帯電した砂塵は電場に沿って浮揚する (Colwell et al., 2009; Senshu et al., 2015).

地上においても、電場と紫外線を活用すれば、 付着・堆積粒子を浮揚させられる可能性がある が、地上の大気圧下で光電効果を利用して能動 的に粒子を帯電させた研究例はほとんど見られ ない.本研究では、紫外線と静電場を利用して 付着堆積粒子の帯電と運動を同時に制御する方 法を確立するため、絶縁板に堆積させた誘電性 粒子を上向きの静電場と紫外線照射によって帯 電・浮揚させる実験を行った.また、光電子雲 によって複雑に変化する電場について理論的考 察を行い、粒子の帯電と挙動を解明した.

研究方法

図1に示すように、網と平板で構成される平 行電極間に上向きの静電場(200 kV/m)を形成 させ、下部電極上面に設置した誘電体プレート 上の堆積粒子(高さ:1 mm)に紫外線(波長: 240~400 nm)を網電極の上部近傍から照射し た.高倍率ズームレンズを備えた高速度カメラ を用いて堆積粒子層から浮揚する帯電粒子を水 平方向から撮影し、電場解析および粒子の運動 解析によって浮揚粒子の帯電量を求め、電場の 構造を明らかにした.また、吸引式ファラデー カップを用いて網電極より上方に到達した粒子 の比電荷を測定した.



Fig. 1 Experimental setup. Reprinted with permission from Ref. (Shoyama M., et al., 2022). Copyright: (2022) IEEE.



Fig. 2 Particles levitated from top layer. Reprinted with permission from Ref. (Shoyama M., et al., 2022). Copyright: (2022) IEEE.



Fig. 3 Flux of levitated particles as a function of elapsed time. Reprinted with permission from Ref. (Shoyama M., et al., 2022). Copyright: (2022) IEEE.

試料粒子として、120℃で12時間以上乾燥 させたガラスビーズ(粒子径:61 μ m,粒子密度: $\rho_p = 2300 \text{ kg/m}^3$,仕事関数:W = 4.7 eV)を用 いた.紫外線(3.1 ~ 5.0 eV)は空気分子(イ オン化エネルギー:12 ~ 16 eV)をイオン化せ ず,粒子のみを帯電させられる.

研究成果

図2に示すように、電場中で紫外線を堆積粒 子層に照射すると、光電効果によって正に帯電 した粒子層表面の粒子が浮揚する様子が観察さ れた、浮揚した粒子のフラックスJを計測する と、数秒間隔で変動することが分かった(図3).



Fig. 4 Particle charge as a function of elapsed time. Reprinted with permission from Ref. (Shoyama M., et al., 2022). Copyright: (2022) IEEE.



Fig. 5 Time differential of average particle charge as a function of particle height. Reprinted with permission from Ref. (Shoyama M., et al., 2022). Copyright: (2022) IEEE.

これは,照射された最上層の粒子が帯電・浮揚 した後,帯電していない下層の粒子が表面に現 れて帯電・浮揚する現象が繰り返されるためと



Fig. 6 Mechanism of particle motion and the variation of particle charge. Reprinted with permission from Ref. (Shoyama M., et al., 2022). Copyright: (2022) IEEE.

考えられる.

堆積層から浮揚した粒子の40%は、浮揚直後に降下した.図4に、粒子の運動から帯電量 qpの変化を推定した結果を示す、浮揚から降下に転じた粒子の正電荷は、時間とともに大きく減少した.

図5に、浮揚粒子の電荷の時間変化 $< dq_p/dt >$ と浮揚高さ h_p の関係を示す.電荷の時間変化 は、浮揚高さが0.8 mm以下および $1.3 \sim 1.8 \text{ mm}$ の範囲でマイナスとなり、2 mm以上でプラス となった.図6に示すように、堆積粒子層から 放出された光電子に加え、浮揚した粒子群から 放出された光電子がそれぞれ電子雲を形成し、 浮揚粒子の電荷量を変化させたと考えられる.

さらに、外部電場のない状態で粒子層に紫外 線照射を行った後、上向きの電場(200 kV/m) を印加すると、浮揚直後に降下する粒子は観察 されなかった。図7に、浮揚粒子のフラックス Jを示す、浮揚直後のフラックスは図3で示し た値よりも高いが、時間と共に減少し8秒後に はゼロになった、これは、最上層の粒子が紫外 線照射によって十分帯電し、より多くの粒子が 浮揚したが、下層の粒子は帯電しておらず、粒 子は継続的に浮揚できなかったためと考えられ る.

まとめ

本研究では,波長領域が240~400 nmの紫 外線を上向きの電場中で堆積粒子層に照射する 実験を行った.電場と紫外線を同時に適用した





場合, 粒子層表面は光電効果によって正に帯電 して粒子は継続的に浮揚したが、上空に形成さ れた光電子雲によって帯電量が変化し、40% が浮揚直後に降下した.一方,紫外線照射後に 電場を印加した場合、光電子雲が形成されない ので、全ての粒子が途中で降下することなく浮 揚した.また、粒子の帯電量の増加によって、 より多くの粒子が浮揚したが、継続的な浮揚は みられなかった.本研究において,光電子雲の 存在を考慮した複雑な電場中における粒子の帯 電と挙動を解明することができた.本技術に よって, 流体や機械的外力を利用せず, 紫外線 と静電場のみで気相中の付着堆積粒子を遠隔操 作することが可能となり、気体の有無に関係な く粒子を帯電できるので、多くの真空プロセス での応用に加え、宇宙開発などの特殊な分野で の利用が期待される.

謝辞

本研究をご支援いただいたホソカワ粉体工学 振興財団に心より感謝申し上げます.

参考文献

Colwell J.E., Robertson S.R., Horányi M., Wang X., Poppe A., Wheeler P., Lunar dust levitation, Journal of Aerospace Engineering, 22 (2009) 2–9. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0893-1321(2009)22: 1(2)

Senshu H., Kimura H., Yamamoto T., Wada K., Kobayashi

M., Namiki N., Matsui T., Photoelectric dust levitation around airless bodies revised using realistic photoelectron velocity distributions, Planetary and Space Science, 116 (2015) 18–29.

https://doi.org/10.1016/j.pss.2015.03.009

- Shoyama M., Matsusaka S., Agglomeration and dispersion related to particle charging in electric fields, KONA Powder and Particle Journal, 38 (2021) 82–93. https://doi.org/10.14356/kona.2021016
- Shoyama M., Yoshioka H., Matsusaka S., Charging and levitation of particles using UV irradiation and electric field, IEEE Transactions on Industry Applications, 58 (2022) 776–782.

https://doi.org/10.1109/TIA.2021.3123930

- Sickafoose A.A., Colwell J.E., Horányi M., Robertson S., Photoelectric charging of dust particles in vacuum, Physical review letters, 84 (2000) 6034–6037. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.6034
- Sickafoose A.A., Colwell J.E., Horányi M., Robertson S., Experimental investigations on photoelectric and triboelectric charging of dust, Journal of Geophysical Research: Space Physics, 106 (2001) 8343–8356. https://doi.org/10.1029/2000JA000364
- Yokota T., Sato N., Ando A., Control experiment of positively charged fine particles at the atmospheric pressure, AIP Conference Proceedings, American Institute of Physics, 799 (2005) 530–533. https://doi.org/10.1063/1.2134682

外部発表成果

論文発表

 Shoyama M., Yoshioka H., Matsusaka S., Charging and levitation of particles using UV irradiation and electric field, IEEE Transactions on Industry Applications, 58 (2022) 776–782. https://doi.org/10.1109/TIA.2021.3123930

口頭・ポスター発表

 吉岡 寛展, 庄山 瑞季, 松坂 修二, "誘電性 粒子層への紫外線照射による粒子の帯電と 浮揚", 化学工学会第84年会(Tokyo, March, 2019), PE325.

- 2. 菅谷太輝,吉岡寛展,庄山瑞季,松坂修二, "粒子の紫外線照射による帯電と電場中の運動解析",化学工学会第85年会(Osaka, March, 2020), PD328.
- Shoyama M., Yoshioka H., Matsusaka S., "Particle charging and levitation using UV irradiation and electrostatic field", 2020 IEEE Industry Applications Society Annual Meeting, IEEE, (Detroit, Michigan, USA, October, 2020). https://doi.org/10.1109/IAS44978.2020.9334829

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



19104

研究助成 成果報告

レーザーと凝集粒子の相互作用に起因する諸現象の解明

Understanding of the Physical Phenomena Caused by Interactions between Laser and Agglomerated Particles



研究代表者 Research leader: 瀬戸 章文 Takafumi SETO

金沢大学理工研究域 教授 Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Professor E-mail: t.seto@staff.kanazawa-u.ac.jp

抄 録

光と粉体の相互作用は、粒子径分布の計測や、光散乱現象、レーザーアブレーションによる粉体合成など、幅広い対象において重要な研究課題である。特に近年進展がみられるナノ粒子の分野では、 製造法としてだけでなく、粒子のハンドリング法としての光の利用が注目されている。本研究では、 これらのレーザーと粉体の相互作用のうち、特にナノ粒子凝集体の分散と光散乱現象(表面増強ラ マン散乱)に着目し、その基礎現象の解明に取り組んだ。表面増強ラマン散乱は、逆に粒子の凝集 状態(ナノ粒子間のコンタクト)の制御が特異な光散乱現象において重要となる。そこで、濃度を 調整した銀ナノ粒子懸濁液の噴霧乾燥により得られるエアロゾルを静電分級装置により分級して凝 集状態を制御した。得られる凝集体を基板上に沈着(積層)させ、表面増強ラマン特性を評価した ところ、粒子間の結合が極めて高いラマン散乱増幅効果を発現することを明らかとなった。

ABSTRACT

Surface-enhanced Raman scattering (SERS) is a phenomenon in which Raman scattered light of molecules adsorbed on noble metal nanoparticles with a diameter of about 50 to 100 nm is greatly amplified by surface plasmon resonance on the metal surface. Since it is possible to detect trace components, it is expected to be applied to ultra-sensitive analysis in a wide range of fields such as the medical field and the biological field. In SERS, it is known that when particles form a dimer or a further aggregate, an extremely strong electromagnetic field called a hot spot is formed between these particles. Since the target molecule is selectively adsorbed between such particles, the SERS effect is expected to be further amplified in the aggregated particles due to the synergistic effect of these two. However, the relationship between the aggregation state of such particles and the surface enhancement effect has not been completely elucidated. In this study, we fabricated a nanoparticle multilayer film by atomizer and verified the SERS effect due to the aggregate structure of the particles. The SERS effect was obtained with the nanoparticle accumulated film that prepared by 70-nm Ag nanoparticles with colloid concentration of 4.3×10^{12} particles mL⁻¹.



研究背景と目的

表面増強ラマン散乱(SERS)は、直径 50 か ら 100 nm 程度の貴金属ナノ粒子に吸着した分 子のラマン散乱光が、金属表面での表面プラズ モン共鳴により大幅に増幅する現象である^[1]. SERS は単一分子レベルの微量成分の検出が可 能であることから, 医療分野や生物分野などの 幅広い分野での超高感度分析への応用が期待さ れている. SERS では、図1に示すように粒子 が二量体や、さらなる凝集体を構成したときに、 極めて高い電磁場の増強効果が得られる、いわ ゆるホットスポットが形成することが知られて いる.このホットスポットには、毛管作用によ りターゲット分子が選択的に吸着するために、 この両者の複合的作用によって、非常に高感度 の分子分析やセンサ技術への展開が期待され る。しかし、このような粒子の凝集状態と表面 増強効果の関係は完全には解明されていない. そこで本研究では、ナノ粒子の凝集状態が表面 増強ラマン散乱に与える影響を実験的に明らか



Fig. 1 Surface enhanced Raman spectroscopy.

にすることを目的とし、そのためのアプローチ として、噴霧乾燥法を用いて、凝集構造を制御 したナノ粒子堆積膜を作製した.

研究方法

1. Agナノ粒子積層膜の作製

具体的な対象物質として、貴金属ナノ粒子は 一次粒子の平均粒子径 35 nm の銀粒子、検出分 子は色素分子であるローダミンを用いた. 図 2 に実験系を示す.液中濃度を 4.3×10^{11} 個 mL⁻¹ および 4.3×10^{12} 個 mL⁻¹ となるよう調整した 銀ナノ粒子懸濁液をシリンジポンプにより定量 供給し、二流体アトマイザに 0.3 MPa の加圧窒 素ガスを導入して噴霧を行った.生成した液滴 をヒーターで 150°C に加熱することで乾燥さ せ、凝集状態の異なるエアロゾルを生成し、イ ンパクタにより銅基板上に捕集した.

得られたナノ粒子積層膜の形態を走査型電子 顕微鏡(SEM)で観察するとともに、噴霧乾 燥過程で生成したナノ粒子凝集体のみかけの直 径を求めた. さらにコロイド溶液に10⁻¹⁰~ 10⁻⁶ Mのローダミンを検出分子として添加し、 噴霧乾燥過程においてナノ粒子凝集体と複合化 させることで、凝集体間のホットスポットに検 出分子を誘導した.得られたナノ粒子/ローダ ミン複合体に対して、励起レーザー波長 532 nmの顕微ラマン散乱装置により、表面増 強ラマン散乱効果を検証した.



Fig. 2 Experimental setup.

研究成果

1. ナノ粒子積層膜の評価

図3は、得られたナノ粒子積層膜のSEM像 を示す.それぞれ(a)が4.3×10¹¹個mL⁻¹,(b) が4.3×10¹²個mL⁻¹のコロイド濃度条件で発 生させた粒子である.基板上の粒子同士の重な りによって少し分かりづらいが、(a)はほぼ孤 立状態で粒子が積層しているのに対して、(b) では、球形の凝集粒子が明らかに多く発生して いることがわかる.また、(b)の凝集体は数十 から数百個の一次粒子で構成されている.

これらの SEM 像から, (a) の条件では一つ 一つの一次粒子径を, また(b) の条件では, 球形凝集体の直径を計測して, 分布にすると, 図4のようになる.(a)では, 平均径が48 nmと, ほぼ「コロイドの」一次粒子径と同じ程度であ るのに対して, (b) の条件では, 凝集により, 218 nm まで大きくなっていることが確認でき た.

このような噴霧乾燥における凝集体の形成過 程を解析するために、図5に噴霧直後の液滴径 分布を示す.本研究で用いたアトマイザによっ て発生した液滴の幾何平均径は200 nm,幾何 標準偏差は2.2 である.液滴に銀粒子が均一に 分散されているとして,統計的に一液滴あたり に含まれるナノ粒子数を解析すると,(a)の条 件では,ほとんどが1個/液滴以下であるのに 対し,(b)の条件では図5中の破線で示したよ うに,一液滴あたり複数個のAg粒子が含まれ る液滴が多く存在することが分かる.実際には 数十個以上のナノ粒子からなる球形凝集体が生 成しているので、おそらく数ミクロン以上の液



Fig. 3 SEM images of generated Ag agglomerates.



Fig. 4 Size distribution of (a) primary particles and (b) agglomerates.



Fig. 5 Droplet size distribution and the predicted number of nanoparticles in each droplet.





Fig. 6 Raman spectra of single particles and agglomerates.



滴がおもに SEM 像で確認されたと考えられる. 以上より, 懸濁液濃度を変えることで, 乾燥後 の粒子の凝集状態を任意に制御できることが確 認された.

2. 表面増強ラマン散乱

つぎにAgナノ粒子の凝集状態が SERS に与 える影響を評価した.図6は、ローダミンの濃 度が10⁻⁶Mとなるように調整したナノ粒子積層 膜のラマン散乱スペクトルを示す.ローダミン Bの特徴的なピークは、1650 cm⁻¹付近に現れ る.まず、銀粒子を積層しないときには、一番 下の線で示すように全くラマン散乱シグナルが 見られないことが確認できる.つぎに図中の① で示す粒子濃度が4.3 × 10¹¹ 個 mL⁻¹の単一粒 子(48 nm)と、②で示す粒子濃度が4.3 × 10¹² 個 mL⁻¹の凝集体(218 nm)ともに、ロー ダミンの明確なピークが見られ、両者とも SERS 効果が発現していると言える.また②の 凝集体のほうが、①の単一粒子よりも若干ピー クが高いことが分かる.

さらに、ローダミン濃度 10⁻⁸ M, 10⁻¹⁰ M に 対するラマン散乱スペクトルを図7に示す.ま ず、ローダミンの濃度 10⁻⁸ M では、②の凝集 体では若干のピークが見られたが、①の単一粒 子では明確なピークは見られなかった.また、 ローダミン濃度 10⁻¹⁰ M では両者ともラマンシ グナルは検出されなかった.以上より、少なく とも Ag ナノ粒子の凝集構造が SERS 効果に影 響を与えていることが、明らかになったため、 つぎに気中凝集体の静電分級により、さらに凝 集構造の制御を試みた.

実験には図 2 と同様の経路を用い、Ag ナノ 粒子懸濁液の濃度は 4.3×10^{12} 個 mL⁻¹ とした. 噴霧乾燥後の凝集体を気中浮遊状態のまま、静 電分級装置 (DMA) によって、70 nm に分級 した. このとき凝集体を構成する一次粒子数は、 およそ 11 個となった、分級後の粒子は、イン パクタによって捕集し、SEM による観察およ び顕微ラマン散乱分光分析を行った.

図8に分級後の粒子のSEM像と粒子径分布

を示す.分級径とは若干異なるが,幾何平均径 86 nm 近傍の粒子が選択的に積層できているこ とがわかる.

ローダミン濃度 10^{-8} M と 10^{-10} M に対するラマン散乱スペクトルを図9に示す. 10^{-8} M では粒子を分級することで,明らかに強い SERS効果が得られたことが確認された. さらに 10^{-10} M においても分級を行った方がわずかにピークが検出されおり,分級により強い SERS効果が得られたといえる.

図10は、凝集体が球形であると仮定して、

Classified (70nm) $D_{pg} = 86 \text{ nm}$ 5 4 d*n*/dlog*D*_p [-] 3 2 1 0 6 8 100 6 4 8 1000 10 D_p [nm]

Fig. 8 SEM image and size distribution of the classified agglomerates.

表面に存在する粒子の割合を凝集体の直径に対 してプロットしたものである.凝集体が大きく なるにつれて,図中の赤丸で示す,SERSにあ まり関与しない内部に存在する粒子が増加し, 表面粒子割合は減少していく.また,図10に 示すように,直径が218 nmでの粗大な凝集体 では表面の粒子間距離が大きいものもあり, ホットスポットを形成していない粒子も存在す ると考えられる.一方でAg粒子がおよそ11 個含まれる,直径が86 nmの凝集体(分級粒子 に相当)においては表面銀粒子の割合が多く, そのほとんどが多くのホットスポットを形成 し,効率的にSERS効果を発現していると考え られる.



Fig. 10 Ratio of particles at surface.



Fig. 9 Raman spectra of Rhodamine B after size classification.

3. まとめ

噴霧乾燥法によって,凝集構造を制御したナノ粒子積層膜を作製し,ラマン分光法に適用することで,表面増強ラマン散乱に対する凝集構造の影響を評価した.分級によってナノ粒子が 適度な割合で表面に配置された凝集体を調整することにより,電磁場が増幅される Hot Spot が効率的に形成され,極めて高い表面増強ラマン 散乱シグナルが得られた.将来的には,本研 究成果と分子動力学計算などの理論計算を組み 合わせることで、レーザーと微粒子の相互作用 に関する様々な研究に展開することが期待され る.

参考文献

 Nie S., Emory S.R., Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering, Science, 275 (1997) 1102–1106. https://doi.org/10.1126/science.275.5303.1102

<u>外 部 発 表 成 果</u>

論文発表

- El-Aal M.A., Seto T., Surface-enhanced Raman scattering and catalytic activity studies over nanostructured Au–Pd alloy films prepared by DC magnetron sputtering, Research on Chemical Intermediates, 46 (2020) 3741–3756. https://doi.org/10.1007/s11164-020-04172-1
- El-Aal M.A., Seto T., Matsuki A., The effects of operating parameters on the morphology, and the SERS of Cu NPs prepared by spark discharge deposition, Applied Physics A, 126 (2020) 572 (12 pages).

https://doi.org/10.1007/s00339-020-03762-5

- Ichihara F., Lee K., Sakamoto M., Higashi H., Seto T., Aerosolization of colloidal nanoparticles by a residual-free atomizer, Aerosol Science and Technology, 54 (2020) 1223–1230. https://doi.org/10.1080/02786826.2020.1770197
- Tamadate T., Higashi H., Hogan C.J., Seto T., The charge reduction rate for multiply charged polymer ions via ion–ion recombination at atmospheric pressure, Physical Chemistry Chemical Physics, 22 (2020) 25215–25226. https://doi.org/10.1039/d0cp03989f
- Ito E., Tamadate T., Inomata Y., Seto T., Waterbased particle size magnifier for wet sampling of aerosol particles, Aerosol Science and Technology, 55 (2021) 1239–1248. https://doi.org/10.1080/02786826.2021.1940828

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



19105

ワンポット型粉体加工装置による医薬品の個別化製造

Personalized Manufacturing of Pharmaceuticals Using One-Pot Powder Processing Equipment



研究代表者 Research leader: 田原 耕平 Kohei TAHARA 岐阜薬科大学 教授 Gifu Pharmaceutical University, Professor E-mail: tahara@gifu-pu.ac.jp

抄 録

錠剤など固形製剤生産において、晶析と造粒を同一系内で同時に行う球形晶析法は、医薬品生産プロセスにおけるダウンストリームを融合できるため、医薬品製造の高効率化が可能となる。一方で、 晶析後のろ過・乾燥・製剤化などのプロセス強化が課題であった。この課題を解決するため、我々 はろ過・乾燥機能に加え粉体加工操作をハイブリッド化したワンポット型加工装置を開発した。卓 上サイズの本装置は、ろ過・乾燥・粉体混合・湿式造粒の全工程を一括処理できる高機能回転式球 体チャンバーを有する。本研究では、球形晶析法により調製したフェノフィブラート顆粒の懸濁液 が、ワンポット型粉体加工装置により処理できることを確認した。また、本装置内のスプレーノズ ルからバインダーを噴霧することで、アセトアミノフェン粉砕品の湿式造粒が可能であることを明 らかにした。

ABSTRACT

In the production of pharmaceutical solid formulations such as tablet, the spherical crystallization method, in which crystallization and granulation are carried out simultaneously in the same system, can integrate the downstream in the pharmaceutical production process, thus enabling high efficiency in pharmaceutical manufacturing. On the other hand, process enhancement such as filtration, drying, and formulation after crystallization has been an issue. To solve this problem, we developed a one-pot processing system with hybridized powder processing operations in addition to filtration and drying functions. This desktop-sized device has a highly functional rotating spherical chamber that can handle all the processes of filtration, drying, powder mixing, and wet granulation at once. In this study, we confirmed that the suspension of fenofibrate granules prepared by the spherical crystallization method can be processed by the one-pot powder processing equipment. It was also found that the wet granulation of acetaminophen granules was possible by spraying binder from the spray nozzle in this apparatus.



研究背景と目的

錠剤など固形製剤生産において,合成・晶析 (精製分離)・ろ過・乾燥・混合・造粒・打錠な ど複数の工程が必要である.よって,現状のバッ チ製造では生産コストが高く患者数が少ない稀 少疾病や小児薬剤の製造に対し,フレキシブル に対応することが難しい.また,オーダーメー ド医療(個別化医療)では患者に応じた医薬品 の個別化製造が理想である.現在の薬物治療で は,工場で生産された同一規格の医薬品を一律 に投与するだけであるが,将来的には患者の体 質や年齢,既往症などに併せて医薬品を設計し オンデマンドで製造し供給できることが望まし い.このような未来を想定した場合,グラム単 位の少量多品種製造が必要である.

我々は医薬品の連続球形晶析法の研究に取り 組んできた(Tahara K. et al., 2018). 晶析と造 粒を同一系内で同時に行う球形晶析法は, 医薬 品生産プロセスにおけるダウンストリームを融 合できるため, 医薬品製造の高効率化が可能と なる. さらに球形晶析を連続プロセス化するこ とでスケールアップを回避でき, 医薬品製造の 高効率化が期待できる.一方で, 晶析後のろ過・ 乾燥・製剤化などのプロセス強化が課題であっ た.

この課題を解決するため,近年我々はろ過・ 乾燥機能に加え粉体加工操作をハイブリッド化 したワンポット型加工装置のプロトタイプを開 発した(図1).ろ過・真空乾燥・粉体混合・ 湿式造粒の全工程を一括処理できる高機能回転 式球体チャンバーを有する卓上サイズの本装置 は、グラム単位の原薬でもスラリーから一貫し て加工できる.PAT(工程解析システム)によ る品質管理も可能であるため、医薬品の個別化 製造に対応できると考えているが、現状では医 薬品への適用事例が不十分である.

本研究ではまず,我々が検討してきた球形晶 析法により調製したフェノフィブラート顆粒の 懸濁液において,ワンポット型粉体加工装置に より,ろ過・減圧乾燥と粉体混合が実施可能で



Fig. 1 One-pot type powder processing equipment (filtration, drying, powder mixing, wet granulation). The spherical chamber has a diameter of about 10 cm and a maximum capacity of 1200 mL.

あるかを検討した.また,本装置ではバインダー 噴霧による湿式造粒も可能である.アセトアミ ノフェンの粉砕品を用いて,ワンポット型粉体 加工装置による湿式造粒の検討も実施した.

研究方法

1. 球形晶析法(エマルション溶媒拡散法) によるフェノフィブラート顆粒の調製

球形晶析法の一種であるエマルション溶媒拡 散法により,フェノフィブラート顆粒を調製し た.メタノール/ジクロロメタン(4/0.7)混合 液を用いてフェノフィブラート溶液を調製し た.4.7 mLの薬物溶液(0.11 g/mL)を100 mL の蒸留水中(40°C)に添加し,マグネチック スターラーで30分間攪拌(500 rpm)すること で,フェノフィブラート顆粒の懸濁液を調製し た.濾過後のフェノフィブラート顆粒を蒸留水 で洗浄し,30°Cのオーブンで24時間乾燥させ た後,デシケーターで保管した.フェノフィブ ラート結晶の粒子径は、レーザー回折式粒度分 布測定装置を用いて測定した. 粒子形状は走査 型電子顕微鏡(SEM)により観察した. 示差 走査熱量計(DSC)及び粉末 X 線回折(PXRD) によりフェノフィブラートの結晶性を評価し た. フェノフィブラート顆粒の粉体流動性を測 定するために、安息角、ハウスナー比、圧縮度 をパウダテスタ(ホソカワミクロン)により評 価した.

2. ワンポット型粉体加工装置によるフェノ フィブラート顆粒の処理

エマルション溶媒拡散法により調製したフェ ノフィブラート5gを含む顆粒懸濁液をワン ポット型粉体加工装置の球形チャンバーに投入 し、ろ過及び減圧乾燥を行った.乾燥後、乳糖 10.5gとコーンスターチ4.5gを投入し、球形 チャンバーを回転させることで粉体混合(1分 ~15分間)を行った.なお混合度は近赤外分 光法 MicroNIR Prov2.2(VIAVI社)を用いて評 価を行った.

3. アセトアミノフェン粉砕品を用いたワン ポット型粉体加工装置の機能評価

モデル薬物としてアセトアミノフェン粉砕品 を用いた.アセトアミノフェン懸濁液 (12.8 g/400 mL)をワンポット型粉体加工装置 の球形チャンバーに投入し,ろ過・減圧乾燥を 行った.乾燥後,添加剤として乳糖 29 g,結晶 セルロース 10g, フュームドシリカ 0.625gを 投入した. 球形チャンバーの傾きを 30度に設 定し 60 rpm で 20分間混合した. 混合後, 5% HPC-L 水溶液を噴霧し湿式造粒を行った.

研究成果

1. エマルション溶媒拡散法により調製した フェノフィブラート顆粒

エマルション溶媒拡散法において、メタノー ル/ジクロロメタン混合溶媒に溶解したフェノ フィブラート溶液を蒸留水中に添加すること で、一時的に不安定な擬似エマルションが生成 する.溶媒が外水相中に拡散すると同時に、擬 似エマルション滴内に水が入り込むことで、液 滴内のフェノフィブラートの溶解度が低下し、 結晶化が誘起される.

未処理のフェノフィブラートの*D*₅₀は 12.95 µmであったのに対し,球形晶析法を適 用したものは296.9 µmであった. SEM 画像に おいても球形晶析法によりフェノフィブラート 顆粒が調製できたことを確認した(図2). DSC 及び PXRD による分析の結果から,晶析 前後で結晶性に変化がないことが明らかとなっ た.フェノフィブラート顆粒の安息角,圧縮度, ハウスナー比を評価したところ未処理品よりも 低下したことから,球形晶析による顆粒化によ り粉体流動性が改善できた.

a) Commercial material



Fig. 2 SEM images of fenofibrate crystals. a) Commercially available material, b) Granules prepared by emulsion solvent diffusion method. Adapted from Ref. (Tahara et al., 2018).

2. ワンポット型粉体加工装置によるフェノ フィブラート顆粒の処理

ワンポット型粉体加工装置の球形チャンバー 内に,フェノフィブラート顆粒と乳糖,コーン スターチを投入し90 rpm で粉体混合を試みた. MicroNIR により測定した混合度の予測値は, 時間の経過とともにバラツキが少なくなり,ま た一定の値に収束していることから,経時的に 粉体混合が進んでいることが確認できた.

3. アセトアミノフェン粉砕品を用いたワン ポット型粉体加工装置によるろ過, 乾燥, 粉 体混合, 湿式造粒評価

蒸留水に分散したアセトアミノフェン懸濁液 を球形チャンバー内に投入し,真空ポンプを利 用した吸引ろ過を行ったところ 30 秒ほどで水 分はほぼ無くなったことから,医薬品懸濁液の ろ過を問題なく実施できることを明らかにし た.引き続き,チャンバー内の温度を上げ減圧 乾燥を行ったところ,約15分程度で乾燥が完 了することを確認した.チャンバー内のエアス クレーパーにより塊状のアセトアミノフェン乾 燥物を解砕することで粉状とした.

次に各種添加剤を投入し, 球形チャンバーを

回転させることで粉体混合を行い、バインダー 溶液のスプレーにより湿式造粒を実施した.造 粒におけるダマや塊の発生もなく、流動性の高 いアセトアミノフェン顆粒粉末を調製すること ができた. スプレーノズルや噴霧方式を工夫す ることで、均一にバインダーを噴霧できたこと に起因すると考えられた. 造粒後の粉末をサン プリングし、サンプル中に含まれるアセトアミ ノフェン含量を HPLC により定量した. その 結果, 顆粒中には理論値(15.3%)に比較的近 い12.8%の薬物が含まれていることを確認し た. SEM 画像からも造粒物を確認することが できたが、微粉量も多く造粒が完全に進行して いない可能性も示唆された. 今後はバインダー 量やプロセスの最適化が必要であると考えてい る.

参考文献

Tahara K., Kono Y., Myerson A.S., Takeuchi H., Development of continuous spherical crystallization to prepare fenofibrate agglomerates with impurity complexation using mixed-suspension, mixed-product removal crystallizer, Crystal Growth & Design, 18 (2018) 6448– 6454. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00426

外部発表成果

論文発表

 Tahara K., Pharmaceutical formulation and manufacturing using particle/powder technology for personalized medicines, Advanced Powder Technology, 31 (2020) 387–392. https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.10.031

0 51

口頭・ポスター発表

1. 山田 大暉, 伊藤 貴章, 田原 耕平, "連続乾

式ナノコーティング法による医薬品原末の 粉体特性改善", 第26回 流動化・粒子プロ セッシングシンポジウム (Nov. 26, 2020).

- 松波 絢大,伊藤 貴章,田原 耕平, "溶媒リ サイクルシステムを導入したイブプロフェ ン連続球形晶析法の開発",日本薬剤学会第 36年会(May 13, 2021).
- 3. 田原 耕平, "MCS における粒子設計と将来 展望", 日本薬剤学会第36年会 (May 14, 2021).

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



19106

TOMANTA

研究助成 成果報告

自己推進性発現のための光触媒微粒子の形状異方化

Morphology Control of Photocatalytic Particles for Their Self-Propelled Motion



長尾 大輔

研究代表者 Research leader:	长毛	人翈	Daisuke NAGAO	
	東北	大学大学	学院工学研究科 教授	
	Grad	luate Sch	ool of Engineering, Tohoku University, Professor	
	E-ma	ail: dnaga	o@tohoku.ac.jp	
共同研究者 Co-researcher:	長澤	明	Akira NAGASAWA	

EP

上ませ

東北大学大学院工学研究科 博士後期課程 Graduate School of Engineering, Tohoku University, PhD Student E-mail: akira.nagasawa.q5@dc.tohoku.ac.jp

MAGAO

抄 録

液中に分散する粒子の形状がその自己推進性に及ぼす影響を検討した.粒子形状としては球状粒子, 球状粒子が2個連なったような構造のダンベル型粒子,大きさの異なる球状粒子が2個連なったよ うな雪だるま型粒子の3種の自己推進性を調べた.駆動力となる反応を触媒するナノ粒子の分布に 偏りがあると,球状(形状異方性のない粒子)であっても自己推進性が発現するため,触媒ナノ粒 子の分布が均一な形状異方性粒子を合成した.酸化鉄ナノ粒子を均一担持した2種の形状異方性粒 子と球状粒子,計3種の自己推進性を液中における異相系 Fenton 反応(過酸化水素の分解反応) で調べたところ,雪だるま型の粒子において他の2種粒子よりも自己推進性が強く現れる傾向が見 られ,自己推進性粒子の開発においては粒子表面の化学組成だけでなく,粒子形状の精密制御も求 められることを明らかにした.

ABSTRACT

Effect of particle shapes on self-propelled motion of the particles suspended in solution was studied with three different shapes of polymer particles including spherical, dumbbell-shaped, and snowman-shaped particles. Iron oxide nanoparticles (NPs) with a catalytic activity to decompose hydrogen peroxide were homogeneously heterocoagulated with the differently shaped particles to examine the shape effect on the self-propelled motion without considering inhomogeneity in catalytic reaction caused by the NP distribution on polymer surfaces. Heterogeneous Fenton reaction to decompose hydrogen peroxide in the presence of ascorbic acid used as a reduction promotor was applied to the polymer particles supporting iron oxide NPs. Mean square displacements of particles in in the Fenton reaction system were measured to evaluate the self-



propelled motion. The snowman-shaped particles supporting the NPs exhibited self-propelled motion more strongly than the other particles, indicating that both particle shape and catalytic distribution on particle surface should be precisely controlled for further development of particles with a strong self-propelled motion.

研究背景と目的

外部刺激に応じて自発的に運動する自己推進 性物質が注目されている.注入電子を動力源と するナノカーのように分子サイズ領域で発現す る自己推進性もあれば,一部の大腸菌に見られ る運動も自己推進と見なすことができる.コロ イドの分野でも注目されており,特定空間への 物質輸送や選択的な反応場としての利用が期待 されている.コロイド領域で発現する自己推進 性は主に,外部エネルギーの運動エネルギーへ の変換によりもたらされる.特異な運動を示す 自己推進性粒子も報告されており,医療・バイ オ,環境,ロボティクスなど広範な分野におい て,物質輸送やセンサーとしての応用も期待さ れている (Parmar J. et al., 2018; Wu Z. et al., 2019).

粒子状物質の表面組成や形状に異方性を与え ると、外部からの刺激に対して異方的な応答を 示すことが可能となり、自己推進性が発現する ようになる。例えば、異方的な表面組成を有す る触媒粒子に化学反応が生じた場合には、触媒 成分の分布に応じた濃度勾配が触媒粒子の周囲 に形成される。この濃度勾配形成にともない浸 透圧流が生じ、粒子運動が誘発される。



Fig. 1 Examples of anisotropic particles.

自己推進性粒子の中でも、図1(a) に示すような表面化学組成の異なるヤヌス型粒子が近年広く研究されている(Marschelke C. et al. 2020; Ye Y. et al., 2019). 触媒活性を有する表面と不活性表面を組み合わせた粒子の場合,一方の粒子表面のみが化学反応に寄与することで生成物(あるいは反応物)に濃度勾配が生じ,自己推進運動を発現する.

もう一つの異方性として,図1(b)に示すような触媒粒子の形状異方性も考えることができる(Shklyaev S, et al., 2014; Michelin S. et al., 2015). 粒子の表面組成が均一であっても、粒子形状が異方的な粒子の周囲には空間的に不均一な反応が生じ,この場合も生成物(あるいは反応物)の濃度勾配が生じる.しかしながら,これまで検討されてきた形状異方性を有する自己推進性粒子は、いずれも大きさや形状が不揃いであった(Bao J. et al., 2014; Parmar J. et al., 2017).

本研究では、単分散かつ表面組成が均一な自 己推進性粒子として、形状異方性を有するポリ マー粒子に着目した。触媒作用のある酸化鉄ナ ノ粒子を担持した雪ダルマ型粒子を対象とし、 過酸化水素(H₂O₂)の分解反応を駆動力とす る自己推進性粒子を合成した.さらにその液中 運動を定量評価するとともに、粒子形状と粒子 の運動性の関係を検討した.なお、担持させる 酸化鉄ナノ粒子には、光触媒反応(Fenton反応 および Photo-Fenton反応)によってH₂O₂を分 解する作用があり、光照射下においては過酸化 水素の分解が促進されることを確認している.



Fig. 2 Synthetic process for polymer composite particles supporting Fe₃O₄ nanoparticles.

1. 形状異方性ポリマー粒子の合成

究方

法

研

ポリマー粒子の異形化には、架橋ポリマーか らの異種ポリマーの突出を利用した.図2に、 酸化鉄ナノ粒子担持異方性ポリマー粒子の合成 プロセスを示す. 初めにシリカ (SiO₂) 粒子を 架橋ポリマー (ポリメタクリル酸メチル, PMMA) で被覆する. その後, コア-シェル 粒子の架橋 PMMA シェル部分をスチレン (St) で膨潤させ、昇温および重合を行うことで異方 性ポリマー粒子を合成した. 出発物質となる SiO₂粒子としては、粒径の異なるもの(平均 粒径 316 nm または 712 nm) を用い. それを架 橋 PMMA で被覆することで、雪ダルマ状とダ ンベル状の粒子をそれぞれ合成した. これらの 粒子に対して、あらかじめ合成した酸化鉄ナノ 粒子(主成分はマグネタイト)を静電ヘテロ凝 集によって担持させた.静電ヘテロ凝集では, 正に帯電した酸化鉄ナノ粒子と負に帯電した異 方性ポリマー粒子を混合した.酸化鉄ナノ粒子 は中性 pH でも正に帯電するように, 第4級ア ンモニウムカチオンを含むシランカップリング 剤で表面修飾しておいた.

2. 合成した粒子の液中運動性評価

酸化鉄ナノ粒子を担持させた各種粒子の分散

液に水酸化ナトリウム (NaOH), アスコルビ ン酸 (AA), H_2O_2 を所定濃度となるように添 加した. NaOH は pH 調整剤, AA は H_2O_2 の分 解促進剤として添加した. 各試薬を加えた粒子 分散液をガラス基板に滴下し, 光学顕微鏡を用 いて液中での運動を観察した. 光学顕微鏡像の timelapse 像を取得し, 粒子の移動軌跡をトラッ キングすることでその運動を評価した. なお, 粒子のトラッキングには Python のパッケージ である Trackpy (Allan D., et al., 2019) を用いた.

トラッキングにより得られた二次元座標デー タから式(1)を用いて平均二乗変位(Mean Square Displacement, *MSD*)を求めた.

$$MSD = \frac{1}{N - \frac{\Delta}{\tau}} \sum_{n=1}^{N - \frac{\Delta}{\tau}} \left(\vec{r_i} \left(\Delta + n\tau \right) - \vec{r_i} \left(n\tau \right) \right)^2 \tag{1}$$

ここで Δ は時間差分, Nはタイムラプスの 総フレーム数, τ は1フレームあたりの時間, $\vec{r_i}$ は粒子*i*の位置ベクトルである.

研究成果

1. 形状異方性ポリマー粒子の合成

合成した形状異方性ポリマー粒子の電子顕微 鏡像(左図:SEM像,右図:TEM像)を図3 に示す.雪だるま型粒子の頭部(シリカ粒子を 内包した部位)の大きさ(D_H)は約570 nm,



Snowman-shaped particles

Fig. 3 Electron microscope images of polymer composite particles with snowman and dumbbell shapes.

胴体部の大きさ (D_B) は約910 nm であり, 頭 部に対する胴体部のサイズ比 (D_B/D_H) が約 1.6 の雪だるま粒子を合成することができた. コア ーシェル粒子 (図2の右上)の表面からポリス チレン相を突出させるのに必要な PMMA 相の 厚さは約 10 nm であり, その厚さは, 出発物質 として用いる SiO₂ 粒子の粒径には依存しな かった.

一方,ダンベル型粒子の頭部と胴体部はとも に約790 nm となり,サイズ比 ($D_{\rm B}/D_{\rm H}$)が約1.0 のダンベル型粒子が得られた.図3に示す電子 顕微鏡像の比較からわかるように,粒径の異な る球状シリカ粒子を出発物質とすることで,雪 だるま型とダンベル型のポリマー複合粒子を作 り分けることができた.

静電ヘテロ凝集操作を行った後の形状異方性 ポリマーの走査型電子顕微鏡像を図4に示す. カチオン性ナノ粒子と,アニオン性ポリマー間 に生じる静電相互作用を利用することで,いず れの異方性粒子に対しても均一に酸化鉄ナノ粒 子を担持させることに成功した.酸化鉄の担持 密度はいずれの異方性粒子においても20 mg/m² 内外であり,担体形状に依らずほぼ同等の酸化 鉄ナノ粒子を担持させることができた.

<u>Snowman-shaped particles supporting</u> <u>Fe₃O₄nanoparticles</u>



Dumbbell-shaped particles supporting Fe₃O₄nanoparticles



Fig. 4 Electron microscope images of polymer composite particles with snowman and dumbbell shapes.



Fig. 5 MSD plots for snowman-shaped particles observed at $[H_2O_2] = 5$ wt%.

2. 液中における形状異方性ポリマー粒子の 運動性

異なるアスコルビン酸(AA) 濃度で観察し た雪だるま型粒子の MSD プロットを図5に示 す. 高い AA 濃度域で時間差分Δに対する MSD の増分が強く現れる傾向が見られた.

そこで MSD プロットに累乗近似を適用し, その累乗項 y (MSD プロットにおける傾き)を 比較することにより評価することにした.液中 の粒子がブラウン運動する場合は γ が1となり, 自己推進的な運動を示す場合 γ は1より大きく なり2に近づくことになる.図5における各 AA濃度における,累乗項 γ を比較したところ, 累乗項 γ が1より大きく AA濃度が10 mol/m³ 以上に存在することが明らかになった.一方, ダンベル型や球状のポリマー粒子においては, 累乗項 γ が顕著に1を超える AA濃度域が観察 されなかった.

以上のような粒子の運動性評価により,自己 推進性粒子の開発においては,粒子表面上にど のように触媒成分を配置させるか(触媒成分の 分布)だけでなく,自己推進性を与える粒子の 形状異方性も重要となることが実験的に明らか になった.今後は,自己推進性粒子に対して精 密な運動制御が求められる用途,例えば生体内 の腫瘍部位を腫瘍マーカー等で迅速かつ正確に 検知する応用等を想定した場合には,自己推進 させる粒子の大きさ,形状,表面組成のいずれ も精密に制御することが必要となり,自己推進 性粒子のさらなる精密合成プロセスの開発が求 められる.

参考文献

- Allan D.B., Caswell T., Keim N., van der Wel C., Soft-matter/ trackpy: Trackpy v0.4.2, 2019. https://doi.org/10.5281/ZENODO.3492186
- Bao J., Yang Z., Nakajima M., Shen Y., Takeuchi M., Huang Q., Fukuda T., Self-actuating asymmetric platinum cat-

alytic mobile nanorobot, IEEE Transactions on Robotics, 30 (2014) 33–39.

https://doi.org/10.1109/TRO.2013.2291618

Marschelke C., Fery A., Synytska A., Janus particles: from concepts to environmentally friendly materials and sustainable applications, Colloid and Polymer Science, 298 (2020) 841–865.

https://doi.org/10.1007/s00396-020-04601-y

Michelin S., Lauga E., Autophoretic locomotion from geometric asymmetry, The European Physical Journal E, 38 (2015) 7.

https://doi.org/10.1140/epje/i2015-15007-6

- Parmar J., Villa K., Vilela D., Sánchez S., Platinum-free cobalt ferrite based micromotors for antibiotic removal, Applied Materials Today, 9 (2017) 605–611. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.11.002
- Parmar J., Vilela D., Villa K., Wang J., Sánchez S., Microand nanomotors as active environmental microcleaners and sensors, Journal of the American Chemical Society, 140 (2018) 9317–9331.

https://doi.org/10.1021/jacs.8b05762

- Shklyaev S., Brady J. F., Córdova-Figueroa U. M., Non-spherical osmotic motor: chemical sailing, Journal of Fluid Mechanics, 748 (2014) 488–520. https://doi.org/10.1017/jfm.2014.177
- Wu Z., Li L., Yang Y., Hu P., Li Y., Yang S.-Y., Wang L.V., Gao W., A microrobotic system guided by photoacoustic computed tomography for targeted navigation in intestines in vivo, Science Robotics, 4 (2019) eaax0613. https://doi.org/doi:10.1126/scirobotics.aax0613
- Ye Y., Luan J., Wang M., Chen Y., Wilson D.A., Peng F., Tu Y., Fabrication of self-propelled micro- and nanomotors based on Janus structures, Chemistry – A European Journal, 25 (2019) 8663–8680.

https://doi.org/10.1002/chem.201900840

外部発表成果

口頭・ポスター発表

 長澤明,渡部花奈子,菅恵嗣,長尾大輔, "高濃度塩添加系におけるソープフリー乳化 重合によるポリマー微粒子合成",第71回 コロイドおよび界面化学討論会 (Online, Sept. 14-16, 2020) D-44.

 長澤明,渡部花奈子,菅恵嗣,長尾大輔, "光触媒複合粒子の形状異方化が粒子の液中 運動と光触媒特性に及ぼす影響",化学工学 会第51回秋季大会(Online, Sept. 24–26, 2020) SY-83 190.



19107

ポリドーパミン粒子集積層による接着機能の向上

Improvement of Adhesion Ability Employing Polydopamine Particle Accumulation Layer



研究代表者 Research leader: 長嶺 信輔 Shinsuke NAGAMINE 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: nagamine.shinsuke.2z@kyoto-u.ac.jp

抄 録

ポリドーパミン (PDA)の接着性,金属イオン還元性を利用したプラスチックへの無電解めっき技術の開発に取り組んだ.予備修飾として基材であるポリプロピレン (PP)板表面に,ドーパミンの重合により PDA 薄膜を形成させた.さらに,ドーパミンのアンモニア触媒下での重合によりサブミクロン径の PDA 球状粒子を作製し,ディップコーティングにより上記の予備修飾を施した試料板への積層を試みた.試料板への PDA 粒子付着量を引き上げ速度,溶媒により制御することができた.また,粒子層の強化を目的として付着した粒子間にグルタルアルデヒド (GTA)による結合を形成させた.粒子付着後の試料板に無電解ニッケル–リン (Ni–P)めっきを施し,金属被膜と試料板の接着力を評価したところ,PDA 粒子付着量の増大および粒子間の結合形成により接着力を向上させられる可能性が示された.しかし接着力はまだ実用的な観点からは不十分であり,さらなる検討が必要である.

ABSTRACT

We attempted to develop the electroless plating technique on plastic substrate employing polydopamine (PDA), which showed the adhesive ability to various solid and reducing ability of metal cation. Polypropylene (PP) plate was preliminarily coated with PDA thin film via polymerization of dopamine. We prepared spherical submicron PDA particles by polymerization of dopamine catalyzed by ammonia, and attempted to integrate the prepared particles on the pretreated PP plate by dip-coating. The adhered amount of PDA particle was controllable by withdrawal rate and solvent of particle dispersion. The inter-particle bonding was formed by adding glutaraldehyde (GTA) for the purpose of strengthening particle layer. Electroless Ni–P plating was conducted on the sample plates coated with PDA particles and the adhesive force between metal plate and each sample plate was measured by peeling test. The results of peeling tests demonstrated the possibility for improving the adhesive force of metal plate by increasing the amount of adhered PAD particle and forming the interparticle bonding. However, the adhesive force of metal plate is not sufficiently strong for practical use and further investigation is needed.

研究背景と目的

プラスチックへの金属調加飾技術の一種であ る無電解めっきは、触媒粒子を担持したプラス チック基材を金属イオン、還元剤を含有する めっき液に浸漬し、基材表面での還元反応によ り金属イオンを金属被膜として析出させる技術 であり、導電性を持たないプラスチックに導電 性、耐食性、装飾性を付与することを可能とす る.従来のプラスチックへの無電解めっきプロ セスでは、基材表面をエッチングにより粗化し、 金属めっき膜とプラスチック基材の複合構造の 形成により接着性を発現させるのが通例であ る.この工程においてクロム酸--硫酸浴などの 強酸の使用が無電解めっきプロセスの環境負荷 を高めている.

申請者はポリドーパミン (PDA)を用いたプ ラスチック表面への無電解めっき技術の開発に 取り組んでいる^[1]. PDA はムール貝の接着タ ンパク質を模倣した高分子であり,有機,無機 を問わず様々な固体に対し接着性を示すことか ら,固体の表面改質や異種固体間の接合などへ の応用が進められている.本研究では,PDA 粒子をプラスチック表面上に集積し,多孔質層 を形成する.これにより金属とPDA 層の接着 面積を増大させ,高い接着力を有する金属めっ き膜の作製を試みる (図1).基板表面に形成 させた PDA 多孔質層が金属との複合構造の形 成を担うため,環境負荷の高い強酸処理工程を 必要としない.また PDA の持つ金属イオン吸 着能,還元能がめっきの前処理である貴金属触 媒担持に応用でき,プロセスの簡略化の観点か らも有意義であると考えられる.

研究方法

1. PDA 粒子の作製

エタノール (8 mL) / NH₃ 水溶液 (0.10– 0.30 wt%, 20 mL) 混合溶液にドーパミン塩酸塩 (0.10 g) を溶解させ,室温で 24 h 撹拌し PDA 粒子を生成させた^[2].反応後の溶液に対し 10,000G で 2 min 遠心分離を行い,上澄み液を 除去して PDA 粒子を回収した.蒸留水添加, 遠心分離による洗浄操作を 2 回繰り返した後, 上澄み液と同量の蒸留水を添加し PDA 粒子を 再分散させた.粒子径を走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察および動的光散乱 (DLS) 測定に より評価した.

2. ポリプロピレン基板への PDA 粒子のコー ティング

乾燥させたポリプロピレン (PP) を加熱圧 縮成形 (30 MPa, 190°C) により 15 mm × 50 mm × 2 mm の板状に成形した.予備修飾と してドーパミン塩酸塩 (0.050 g) をトリス緩衝 液 (10 mM, pH 8.5, 50 mL) に溶解させた溶液 に上記の PP 板を 40°C, 24 h 浸漬し, PDA 被 膜を形成させた.

アンモニア水溶液濃度を 0.1 wt% に固定し, 粒子生成,洗浄後に蒸留水の添加量を調整して







Fig. 2 SEM images of PDA particles prepared with different NH₃ concentrations.

粒子濃度を8倍に濃縮したPDA 粒子分散液を 調製した.同様の手順で溶媒をエタノールとし たPDA 粒子分散液も調製した.これらのPDA 粒子分散液をコーティング液に用い,予備修飾 を施した試料板に対し様々な引き上げ速度 (0.01–10 mm/s)でディップコーティングを行っ た.粒子間の結合を促進するために,ディップ コーティングにグルタルアルデヒド(GTA)水 溶液(5.0 wt%)に浸漬し24h反応させた試料 板も作製した.

3. 無電解めっきによる金属被膜の形成

PdCl₂ (0.01 g) を塩酸 (0.01 M, 100 mL) に 溶解させ, 触媒溶液を調製した. この溶液に試 料板を室温で 1 min 浸漬し, Pd 触媒を担持した. 触媒担持後の試料板を HMB-MLF 6 mL, HMB-1LF 2.5 mL, 蒸留水 41.5 mL から成るニッケル –リン (Ni–P) めっき液に 70°C, 30 min 撹拌下 で浸漬し, 無電解めっきを行った. 錆止め液に 浸漬した後, 蒸留水, エタノールで洗浄し乾燥 させた.

無電解 Ni-P めっき後の試料板に硫酸銅 (5.1 wt%) / 硫酸(2.7 wt%) 水溶液をめっき 液とし, 0.5 A で 30 min 電解銅めっきを施し, 金属被膜を厚膜化した. 電解めっき後の金属被 膜に幅 1 cm の切込みを入れ,引張速度 1.0 mm/ min で剥離試験を行い,被膜の接着強度を評価 した.



Fig. 3 PDA particle diameters estimated by SEM and DLS as functions of NH₃ concentration.

研究成果

1. PDA 粒子の作製

作製した PDA 粒子の SEM 像を図 2 に示す. サブミクロン径の球状粒子の生成が確認できる.図3に SEM の画像解析により算出した平 均粒子径と NH₃ 濃度の関係を示す.NH₃ 濃度 の増加に伴い粒子径が増大した.分散液の DLS 測定より得られる粒子径を併せて示す. SEM より求めた粒子径と同様の NH₃ 濃度依存 性が見られ,NH₃ 濃度により粒子径の制御が可 能であることが示された.

2. ポリプロピレン基板への PDA 粒子のコー ティング

試料板に対し PDA 粒子分散液のディップ コーティングを行い,試料板表面への粒子層の 形成を試みた.引き上げ速度 1 mm/s における ディップコーティング後の試料板の表面の SEM 像を図4に示す. PP 板表面には PDA 粒 子の付着がほとんど見られない. これは, PDA 粒子分散液の溶媒に水を用いているため, 疎水 性の PP 板の分散液に対する濡れ性が低いこと が原因である. そこで表面の疎水性を低減する ために PP 板表面を PDA 薄膜で予備修飾した 試料板を作製した. 予備修飾した試料板に ディップコーティングを行ったところ, PP 板 と比較して大幅な PDA 粒子の付着量の増大が 確認できた.

予備修飾を施した試料板に対し,引き上げ速 度を変化させてディップコーティングを行っ た.試料板表面のSEM像を図5に示す.いず れの試料板においても,表面全体を見ると PDA粒子の付着状態は不均一であり,粒子層 が形成されている部分と粒子が付着していない 部分が混在している.引き上げ速度0.01 mm/s



Fig. 4 SEM images of PDA particles dip-coated on PP and pre-modifies PP plates.



Fig. 5 SEM images of PDA particles dip-coated on premodified PP surface with different withdrawal rates.

では比較的多数の粒子の付着、層の形成が見ら れるが、0.1 mm/s では粒子の付着量は極めて小 さくなった. さらに引き上げ速度を1mm/s, 10 mm/s と増加させると、それに伴い粒子の付 着量が増大する傾向が見られた. ディップコー ティングにおいて、引き上げ速度Vが大きい 場合には塗布液膜の厚さは V^{2/3} に比例すること が知られている^[3]. 粒子の付着量もその傾向に 従っているものと考えられる. 一方. 引き上げ 速度 Vが小さい場合には、粒子は固液界面の メニスカスにおける溶媒蒸発によって生じる流 れにより先端に運ばれ集積する. このときの粒 子層の厚さについてVに反比例する式が提案 されている^[4].以上より、粒子層厚さは引き上 げ速度に対し極小値を持つことが予想される. これは本研究で引き上げ速度 0.1 mm/s におい て粒子付着量が小さくなったことに対応してい る.

ここまでの検討では PDA 粒子分散液の溶媒 として水を用いてきた. 試料板への粒子の付着 量,状態は溶媒への濡れ性により影響を受ける と予想される. そこでより試料板への親和性が 高く,表面張力が小さい溶媒としてエタノール を用いた分散液を調製し,ディップコーティン グを行った. 図6にエタノール,水を分散液溶 媒として用いて作製した試料板表面の SEM 像 を示す. 全体に均一な粒子層の形成には至らな かったが,エタノールを用いることで水よりも 粒子の付着量が増加し,部分的にではあるが多 層の粒子層の形成も観察できた.

ここまでディップコーティングによる PDA



Fig. 6 SEM images of PDA particles dip-coated on premodified PP using PDA dispersions with different solvents. (V = 0.01 mm/s)

粒子層の形成について検討してきた. ここで, PDA 粒子-粒子間,および粒子-予備修飾被膜 間に結合を形成させることにより,粒子層を擬 似的な多孔構造に変換し,強度を向上させるこ とを試みた. PDA のアミノ基とアルデヒド基 との架橋反応を期待して,2価アルデヒドであ る GTA を架橋剤として用いた.ディップコー ティング後の試料板を GTA 水溶液に浸漬した. 浸漬前後の試料板の SEM 像を図7に示す. GTA により PDA 粒子間に結合が形成されてい ることが確認できる. この粒子間の結合により めっき金属被膜と基板の間の接着力の強化が期 待される.

3. 無電解めっきによる金属被膜の形成

各種試料板に無電解 Ni-P めっきを行った. PDA 予備修飾を施していない PP 板には金属被 膜が形成されなかった.予備修飾および PDA 粒子ディップコーティングを施した各試料(表 1)の無電解めっき後の外観を図8に示す.い ずれの試料板においても金属被膜が形成されて おり,PDA により触媒担持,めっき反応が進 行したことが確認できた.予備修飾のみを行っ た試料板1には被膜が部分的に剥離している箇 所が見られた.ディップコーティングにより めっき被膜と基板の密着性が向上することを期 待したが,試料板 2-5 では外観の改善は確認で きなかった.

これらの試料板に電解銅めっきを施し、剥離 試験を行った. 試料板1の試験結果を例として 図9に示す.剥離応力は一定にならず、数ヶ所 強いピークが見られた. これは接着強度の強い 箇所と弱い箇所が混在しているためであると考 えられる. 各試料板について剥離応力の平均値 および最大値をまとめたものを図10に示す. 水をディップコーティングの PDA 粒子分散液 溶媒に用いた試料板2,3では,GTA架橋の有 無に関わらず予備修飾のみの試料板1と比較し て剥離応力の向上は見られなかった. PDA 粒 子の付着量が少なく、十分な効果が発揮できな かったものと考えられる。一方、エタノールを 溶媒に用いた試料4では最大剥離応力が増大し た. 粒子付着量の増加, 粒子多層の形成が局所 的な接着力の向上につながったものと考えられ る. また, GTA による PDA 粒子の架橋を行っ た試料板5において、最大剥離応力のさらなる 増大が見られ, PDA 粒子間の結合形成がめっ き被膜の接着強度の改善に有効である可能性が



Fig. 7 SEM images of PDA particle layers before and after crosslinking by GTA. (Solvent: ethanol, V = 0.01 mm/s)

試料板番号	ディップコーティング	引き上げ速度	溶媒	GTA 架橋
1	予備修飾のみ	_	—	_
2	あり	0.01 mm/s	水	なし
3	あり	0.01 mm/s	水	あり
4	あり	0.01 mm/s	エタノール	なし
5	あり	0.01 mm/s	エタノール	あり

Table 1 無電解めっき用試料板の作製条件.



Fig. 8 Appearances of samples after electroless Ni-P plating.



Fig. 9 Result of peeling test on Sample 1.

示された.ただし、本研究で得られためっき被 膜の接着強度は実用的な観点からは不十分であ り,基板表面全体への均一な粒子層の形成など、 さらなる改善の必要があると考えている.

参考文献

- Wakatsuki Y., Nagamine S., Ohshima M., Electroless plating on polypropylene with surface modification by polydopamine, The 18th Asian Workshop on Polymer Processing (AWPP 2019), Beijing, China, 28th–31st, October, 2019.
- [2] Ai K., Liu Y., Ruan C., Lu L., Lu G., Sp2 C-dominant



Fig. 10 Average and maximum peeling stress of each sample.

N-doped carbon sub-micrometer spheres with a tunable size: a versatile platform for highly efficient oxygen-reduction catalysts, Advanced Materials, 25 (2013) 998– 1003. https://doi.org/10.1002/adma.201203923

[3] White D.A., Tallmadge J.A., Theory of drag out of liquids on flat plates, Chemical Engineering Science, 20 (1965) 33–37.

https://doi.org/10.1016/0009-2509(65)80041-0

[4] Berteloot G., Daerr A., Lequeux F., Limat L., Dip coating with colloids and evaporation, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 68 (2013) 69–73. https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.09.001 研究助成 成果報告 ホソカワ粉体工学振興財団年報 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT



19108

スラリーの乾燥により作製される多孔質膜の性能制御

Control of Porous Structure in Membrane Manufactured by Drying of Slurry



研究代表者 Research leader: 弘中 秀至 Shuji HIRONAKA 九州大学大学院工学研究院 助教 Graduate School of Engineering, Kyushu University, Assistant Professor E-mail: shironaka@chem-eng.kyushu-u.ac.jp

抄 録

本研究は、多孔質膜を湿式プロセスで成膜する場合に、プロセスの条件と乾燥後の多孔質膜の性能の関係に関する知見を得ることを目的に実施した.比表面積が異なる二種類のカーボンブラック(XC-72rおよびLi-100)を用いて多孔質膜を作製した.プロセスの条件として、カーボンブラックを分散させるための超音波攪拌時間およびウェット膜を乾燥させるための加熱温度を変更させた. 得られた多孔質膜に対して、膜厚、透過率および表面粗さに基づき多孔質構造の評価を試みた.透 過率はLi-100の膜では膜厚とともに増加したのに対して、XC-72rの膜ではほぼ一定となった.表 面粗さは膜厚に対して明瞭な傾向は確認できなかったものの、分散質の粒径分布が bi-modal なス ラリーから成膜した膜ではカーボンブラックの種類によらず大きくなった.これらの膜厚に対する 透過率および表面粗さの傾向は、カーボンブラックの形状およびスラリー中の粒径分布から説明可 能であることを示した.

ABSTRACT

This study was conducted to reveal the relationship between properties of porous membrane and process conditions, when membrane is manufactured via wetting process. Membrane in this study was manufactured using two kind of carbon black (XC-72r and Li-100) which have different specific surface area. Time of ultrasonic dispersion to disperse carbon black and heating temperature to evaporate medium were process conditions to be changed. The thickness, permeability and surface roughness were measured for obtained membrane. As a result, permeability increased to the thickness in the case used Li-100. On the contrast, it was almost constant to the thickness for the case of XC-72r. Although the surface roughness did not depend on the thickness obviously, it became larger for the membrane used the slurry of bi-modal particle distribution for carbon black than used the slurry mono-modal. Consequently, it was revealed that the tendency of permeability and surface roughness to the membrane was understood by the morphology and particle distribution in slurry of carbon black.

研究背景と目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の触媒層や リチウムイオン電池のセパレータなど、膜材料 の粒子を含むスラリーを基板上に塗布したの ち、分散媒を乾燥することで作製される多孔質 膜の例は多い. 湿式プロセスで作製される膜の 多孔質構造は、スラリー中の粒子の分散状態、 塗布条件, 乾燥速度などに影響されると考えら れるものの、成膜条件が多孔質構造におよぼす 影響はいまだ明らかではない. 既存の製造プロ セスでは、成膜条件は経験的に決められている 場合が多いため、不均質な多孔質構造が乾燥後 の膜に発生する場合がある(図1). このよう な背景から、本研究は湿式プロセスの成膜条件 が多孔質膜の構造に及ぼす影響を明らかにする ことを目的に実施しているものの、膜の多孔質 構造を成膜条件によって劇的に変えることは困 難である.本研究では、様々な種類のカーボン ブラック(CB)から得られる膜を対象として、 成膜条件に対する膜の多孔質構造の感度を検討 した. 多孔質構造に関連した膜の物性として, 透過率および表面粗さを評価した.



Fig. 1 Non-uniform structure in the catalyst layer of PEFC. Adapted with permission from Ref. (Inoue, G. and Kawase, M., 2016). Copyright: (2016) Elsevier B.V.

研究方法

比表面積が異なる分散質として,カーボンブ ラック (CB) である Vulcan XC-72r (XC-72r) および Denka Black Li-100 (Li-100) を用いた. 基板は、多孔質基板である Sigracet GDL 28BC を用いた. **表1**に各分散質の二次粒子径および 比表面積を示す (Maeno S., 2006; Liu et al., 2010)

図2にスラリーの調製から成膜後の膜の測定 までの手順を示す.まず,バインダーと分散質 を超音波攪拌で混合した後,さらに分散媒を加 えることで CB を含むスラリーを調製した.こ のとき,分散質およびバインダーの濃度はそれ ぞれ5wt.%,10wt.%となるように調整した. スラリーの粒径分布を測定した後,図3に示す ようにドクターブレードを50mm/sで移動させ ることでスラリーを基板上に塗布した.膜厚を 変更するために基板とブレードの間隔Hを 365 µm から665 µm まで150 µm 間隔で調節し た.成膜後のウェット膜は基板側から温度T_h で加熱した.乾燥させて得られた多孔質膜に対

Table 1Aggregate diameter and specific surface area.

	Aggregate diameter [nm]	Specific surface area [m ² /g]
XC-72r	500	201
Li-100	300	62



Fig. 2 Flow of experiment.

して, 膜厚, 表面粗さおよび透過率を測定した. 膜厚は得られた CB 膜の一部を削り取った付近 の高低差として測定した.表面粗さは大学が所 有するレーザー顕微鏡 OLS 4500 による表面形 状の測定結果から,透過率はガスフロー法によ る圧力と流量の関係からそれぞれ求めた.

研究成果

分散質として XC-72r, 分散媒としてエタノー ル (Ethanol 沸点 $T_b = 80^{\circ}$ C), ノルマルプロパノー ル ($T_b = 97^{\circ}$ C) およびノルマルブタノール (n-BA $T_b = 120^{\circ}$ C) を用いて, クラックフリーの成膜 条件を検討した. クラックの成因は例えば宍戸 らによる研究成果によって明らかにされてはい るものの, 実際にクラックフリーで成膜可能な 条件は用いる材料ごとに検討する必要がある (Shishido I., 1987). **表 2** に, クラックフリーの 成膜条件の検討結果を示す. すべての分散媒で, $T_h = 80^{\circ}$ C で速やかに乾燥させる場合のみにク ラックフリーの膜が得られた. この結果は, 分 散媒の蒸発速度が速いため, Osmotic suction



Fig. 3 Schematic of coating process.

pressure によって粒子同士の間隔が広がって亀 裂が発生する前に粒子同士が固着したためと考 えられる.本検討の結果,以後の実験では $T_{\rm h}$ = 80°C で乾燥させた.

図4に調製したスラリーの粒径分布を示す. 本研究では、図2に示した実験手順における超 音波攪拌の時間によって、スラリー中のCBの 粒径分布をBimodal および Monomdal に制御し

 Table 2
 Summary of process conditions to manufacture the crack-free membrane.

(a) Ethanol					
T _h H	365	515	665		
(None)	—	Crack	Crack		
40	—	Crack	Crack		
80	Crack	Crack-free	Crack		
(b) n-PA					
T _h H	365	515	665		
(None)	Crack	—	Crack		
40	Crack —		Crack		
80	Crack-free	Crack-free	Crack-free		
(c) n-BA					
T _h H	365	515	665		
(None)	Crack	_	Crack		
40	Crack	—	Crack		
80	Crack-free	Crack	Crack		



Fig. 4 Distribution of CB diameter in slurry.



Fig. 5 Snapshots of surface for manufactured membrane.

た. Monomodal なスラリーでは, 10^{-1} µm のオー ダーのみのピークを持つのに対して, Bimodal なスラリーでは 10^{0} µm のオーダーの粒子も存 在している.

図5に膜表面の光学画像を示す. Monomdal な粒径分布のスラリーから得られた膜の表面は CBの種類によらず均質である. Bimodal なス ラリーから得られた膜のうち, XC-72r による 膜の表面には, 丸で示すように凝集体がみられ たのに対して, Li-100 による膜のクラックは抑 制できなかった.

図6に基板とブレードの間隔 Hと膜厚 δ_m との関係を示す.同一のHに対して、 δ_m にはばらつきが見られるものの、同一のHに対して Li-100の膜の δ_m は XC-72rの膜より大きくなった.Hが大きくなると、XC-72rの膜の δ_m はほぼ一定となるのに対して、Li-100の膜の δ_m は Hとともに増大した.スラリーの粒径分布が δ_m に与える影響は小さい.

図7および8に表面粗さ S_a およびガス透過 率 k_m について、 δ_m 依存性をそれぞれ示す、 S_a は分散質の種類によらず、ほぼ $0.3 \pm 0.1 \mu m$ 程度の範囲に集中した。Bimodal な粒径分布を 示したスラリーから成膜した場合、凝集体の影 響によって S_a は大きくなった。



Fig. 6 Dependence of membrane thickness on the gap between coating blade and substrate.

Li-100 を用いた膜の $k_{\rm m}$ は $\delta_{\rm m}$ とともに増加す るのに対して、XC-72r を用いた膜の $k_{\rm m}$ は、Li-100 の場合ほど $\delta_{\rm m}$ に対して明瞭に増加しなかっ た.すなわち、XC-72r を用いた膜では、 $k_{\rm m}$ は Hに影響されなかったのに対して、Li-100 を用 いた膜では H とともに増加した.Li-100 の Bimodal な粒径分布を示すスラリーから得た膜 にはき裂が存在するため、 $k_{\rm m}$ が大きい.

分散質の種類でHに対する δ_m および k_m それぞれの傾向が異なる要因として、分散質のアスペクト比の違いが挙げられる.比表面積が異なる2種類の分散質のうち、比表面積が小さな分散質の形状は相対的に球形に近い.図9に凹



Fig. 7 Dependence of surface roughness on membrane thickness.



Fig. 8 Dependence of permeability on membrane thickness.

凸のある基板上に堆積した分散質を模式的に示 す.本研究では多孔質基板を用いているため, 図9では多孔質基板の表面の凹凸を考慮した. 膜厚方向に堆積する分散質の粒子数の増加とと もに、アスペクト比が大きな分散質 (XC-72r) は薄く堆積するのに対して、アスペクト比が小 さい分散質 (Li-100) は厚く堆積する.また, 粒子層の空隙は、アスペクト比が小さな分散質 からなる層の方が大きいため、Li-100の膜の k_m は XC-72rの 膜よりも大きくなった. Bimodal なスラリーから得られた膜では、凝集 体によって表面の凹凸が大きくなったため、 S_a が大きくなった.

参考文献

- Inoue G., Kawase M., Understanding formation mechanism of heterogeneous porous structure of catalyst layer in polymer electrolyte fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy, 41 (2016) 21352–21365. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.029
- Liu Z.Y., Zhang J.L., Yu P.T., Zhang J.X., Makharia R., More K.L., Stach E.A., Transmission electron microscopy observation of corrosion behaviors of platinized carbon



Fig. 9 Schematic of carbon black deposited on porous substrate.

blacks under thermal and electrochemical conditions, Journal of The Electrochemical Society, 157 (2010) B906. https://doi.org/10.1149/1.3391737

Maeno S., The structure and characteristics of conductive carbon black "KETJENBLACK EC", TANSO, 222 (2006) 140–146.

外部発表成果

口頭・ポスター発表

- 弘中秀至,上野陸太郎,藤井孝成,井上元, 深井潤,"乾燥過程における多孔質膜内不 均質構造の形成過程に関する研究—透過率 に基づくき裂分布の評価—",第57回日本 伝熱シンポジウム,I223,2020.05.
- 永尾 幸子, 弘中 秀至, 井上 元, 深井 潤, "異 なる分散質から得られる機能性多孔質膜の 構造制御", 化学工学会第52回秋季大会, LF309, 2021.09.
- 3. 木村 洸輔, 弘中 秀至, 井上 元, 深井 潤, "ス ラリー中のバインダーの分散性が多孔質膜

https://doi.org/10.7209/tanso.2006.140

Shishido I., Maruyame T., Funaki M., Ohtani S., On the drying mechanism of shrinkage material, KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU, 13 (1987) 78–85. https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.13.78

の性質に及ぼす影響", 化学工学会第52回 秋季大会, LF320, 2021.09.

- 4. 弘中秀至,上野陸太郎,藤井孝成,永尾 幸子,木村洸輔,井上元,深井潤,"乾 燥過程における多孔質膜内不均質構造の形 成過程に関する研究-透過率および表面粗 さに基づく多孔質構造の評価-",第58回 日本伝熱シンポジウム,D233,2021.05.
- 藤井孝成, 弘中秀至, 井上元, 深井潤, "成 膜条件に対する多孔質膜構造の評価法", 化 学工学会第51回秋季大会, J122, 2020.09.
- 6. 上野陸太朗, 弘中秀至, 井上元, 深井潤, "多孔質膜の成膜条件と表面粗さの関係", 化学工学会九州支部オンライン発表会, 2020.12.

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



19109

振動流動層中における微粉体の凝集・破壊挙動の解析

Analysis of Formation and Destruction Behavior of Agglomerates of Fine Powder in Vibrating Fluidized Bed



研究代表者 Research leader: 深澤 智典 Tomonori FUKASAWA 広島大学大学院先進理工系科学研究科 助教 Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, Assistant Professor E-mail: fukasawa@hiroshima-u.ac.jp

抄 録

粉体状廃棄物のリサイクルや再利用は,持続可能な環境を確保するためだけでなく,廃棄物処理費 用の低減のためにも重要性を増している.これまでに,各成分(粒子)の凝集特性の違いに着目し, 振動流動層を用いた成分分離を検討してきた.この分離法を幅広く適用するためには,流動層内で の微粒子の凝集体形成と破壊に関する知見が不可欠となる.本研究では,試験粉体として TiO₂ rutile, TiO₂ anatase および ZnO の粉体を用い,振動流動層中における凝集体の形成および破壊に及 ぼす粒子特性の影響を検討した.粉体層高さの変化と圧力損失を測定し,それらをもとに Ergun の 式を用いて凝集体サイズの変化を算出し,凝集体の形成と破壊を評価した.

ABSTRACT

Recycling and reutilization of powdery/dust waste are becoming increasingly important not only for ensuring a sustainable environment, but also for decreasing the cost of waste disposal. In this regard, we have been examining component separation using a vibrating fluidized bed, based on the differences in the agglomeration properties of the particles in each component. In the proposed separation method, the knowledge of the agglomerate formation and destruction of fine particles in the fluidized bed is essential. In this study, the effects of particle properties on the agglomerate formation and destruction in the vibrating fluidized bed were investigated using custom-made apparatus. TiO₂ rutile, TiO₂ anatase, and ZnO powder were used as tested powders. Changes in powder layer height and pressure loss were measured. Based on the obtained results, changes in agglomerate size were calculated using Ergun equation, and agglomerate formation and destruction and destruction and destruction and agglomerate formation and destruction was evaluated.


研究背景と目的

粉体状廃棄物の処理費用の低減や有価物の回 収を目的とした、特定成分を濃縮・分離する低 コスト・低環境負荷な技術が求められている. これまでに、粉体種(成分)に応じて凝集性が 異なる点に着目し,振動流動層を用いて凝集体 を形成することで2成分混合粉体から特定成分 を濃縮分離できることを報告しており (Fukasawa T. et al., 2018), 亜鉛含有ダストから の亜鉛成分の回収にも成功している. しかしな がら、微粉体の振動流動層中での挙動(凝集・ 破壊) は未だに不明な点も多い (Geldart D., 1973; Kono H.O. et al., 1987; Wang X.S. et al., 2007). 今後, この濃縮分離技術を様々な粉体 に適用するためには、各粉体の物性値に基づき、 振動流動層中における凝集体の形成・破壊挙動 を予測する工学モデルが必要となる.

本研究では,凝集体の形成・破壊挙動に影響 を及ぼすと考えられる粉体の物性値として,付 着力および安息角に着目した.種々の粉体層の 層高さや圧力損失の経時変化から,Ergun 式に 基づく解析により凝集体サイズの経時変化を求 め,凝集体の形成・破壊挙動を評価した.

研究方法

1. 試験粉体

試験粉体には TiO₂ rutile, TiO₂ anatase, ZnO を用いた. **表1**に粉体毎の物性値を示す.粉体 の付着力は,試験粉体に荷重を加えペレットを 作成し,ペレットの崩壊荷重より Rumpf の式 を用いて算出した.安息角は自由落下による注

Table 1Physical properties of teste powder.

入法で測定した.付着力はZnOが最も大きく 凝集性が高いと予想される.一方で,安息角は TiO₂ rutile が最も小さく流動性が高かった.

2. 振動流動実験

振動流動装置の概略を図1に示す.

内径 1.6 cm のガラス管に,層高さ3 cm にて 試験粉体を充填し粉体層を形成した.ガラス管 下部より乾燥窒素ガスを供給し(平均断面流速 0.04 m/s),加振機を用いて水平方向に振動を与 えた.振動周波数は 20 Hz とし,振幅を操作し た(1.6~3.2 mm).ハイスピードカメラを用 いて層高さの経時変化を,デジタル圧力計を用 いて圧力損失の経時変化を測定した.

3. 見かけ上の凝集体サイズの経時変化

各測定結果と以下の Ergun 式を用いて凝集体 サイズの経時変化(凝集の進行度)を評価した.

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



Fig. 1 Vibrating fluidized bed apparatus.

	Rutile	Anatase	ZnO
Median diameter [µm]	0.64	0.53	0.73
Density [g cm ⁻³]	4.2	3.9	5.6
Adhesion force [N]	6.3×10^{-8}	4.9×10^{-8}	7.9×10^{-8}
Angle of repose [$^{\circ}$]	43.5	44.8	45.9

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

研究成果

1. 圧力損失・粉体層高さの経時変化と Ergun 式を用いた凝集体サイズの算出

試験粉体 TiO₂ rutile について振幅 2.4 mm に おける圧力損失と層膨張率の経時変化を一例と して図 2(a) に示す. 圧力損失は時間経過にと もない急激に減少し, 15 min 以降はほぼ一定



Fig. 2 Changes in (a) the pressure drop, the bed expansion ratio, and (b) the estimated agglomerate size with treatment time (TiO₂ rutile, Amplitude 2.4 mm).

値を示した.これは凝集体の形成にともなう粉 体層内の空気抵抗の減少に起因していると考え られる.一方,粉体層高さ(膨張率)は時間経 過にともない単調に減少していった.これは, 粉体層全体の圧縮を意味している.これら圧力 損失と粉体層高さの経時変化から,Ergun 式を 用いて算出された見かけ上の凝集体サイズの経 時変化を図2(b)に示す.凝集体サイズの増加 は凝集の進行を示す.今回の実験条件では 15 min まで凝集の進行が見られ,その後は凝 集体サイズが一定値に漸近していった.15 min 以降においては凝集体の形成に加えて破壊も顕 著となることにより凝集体サイズが平衡に達し たと考えられる.

2. 凝集体サイズの経時変化

TiO₂ rutile, TiO₂ anatase, ZnO それぞれにつ いて, 見かけ上の凝集体サイズの経時変化を図 **3**に示す.

TiO₂ rutile について,低振幅条件(1.6 mm) では凝集体サイズの増大は緩やかであったもの の,全ての振幅において凝集体サイズが時間経 過とともに増大していった.これは,TiO₂ rutile の流動性が高い(安息角が小さい)ため, 低振幅においても十分に粉体層が流動化し凝集 体の形成が進行したためと考えられる.なお, 振幅を大きくし過ぎると 30 min 経過後の平衡 時凝集体サイズは減少した.平衡時凝集体サイ ズと振幅の関係については後ほどまとめて示 す.

TiO₂ anatase では、低振幅条件(1.6, 2.0 mm) において凝集体サイズの増大がほぼ見られな かった.これは、TiO₂ anatase の流動性が低い(安 息角が大きい)ため、低振幅では十分に粉体層 が流動化せず、凝集体の形成が生じなかったた めと考えられる.中振幅条件(2.4, 2.6 mm)で は、凝集体サイズの増大が見られたが、TiO₂ rutile と比較すると凝集体サイズが増大し始め るまでに時間を要した.こちらも、流動性が低 いために流動場の形成に時間を要したことが原 因だと考えられる.一方、高振幅条件(2.9,



Fig. 3 Changes in the estimated agglomerate size with treatment time for various tested powder and amplitude.

3.2 mm) では TiO₂ rutile と同様に平衡時凝集体 サイズが著しく減少した.

ZnO について, その結果は TiO₂ anatase と概 ね一致していた. すなわち, 低振幅条件(1.6, 2.0 mm)においては凝集体サイズの増大がほ ぼ見られず, 中振幅条件(2.4, 2.6 mm)におい



Fig. 4 Relationship between equilibrium agglomerate size and amplitude.

て,凝集体サイズの増大が見られた. なお,高 振幅条件(2.9,3.2 mm)ではガラス内壁面への ZnOの付着量が増大したため,層高さが評価 できなかった.

3. 平衡時凝集体サイズ

見かけ上の凝集体サイズの経時変化から, 30 min 経過後の平衡時凝集体サイズと振幅の 関係を図4にまとめた.いずれの粉体種におい ても振幅の増加にともない平衡時凝集体サイズ は増加していき,ある振幅以降に減少に転じた. これは,振幅の増加により,粉体層の流動が激 しくなり凝集体の形成には有利になるが,振動 による凝集体の破壊も生じるためである.詳細 なメカニズムの解明には流動性のみならず付着 力も考慮した検討が必要である.

各振幅における平衡時凝集体サイズやその最 大値をとる振幅は粉体種ごとに異なっており, これらの性質を活用した成分分離法の更なる性 能向上が期待される.

参考文献

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

Geldart D., Types of gas fluidization, Powder Technology, 7 (1973) 285-292.

https://doi.org/10.1016/0032-5910(73)80037-3

Kono H.O., Huang C.C., Morimoto E., Nakayama T., Hikosaka T., Segregation and agglomeration of Type C powders from homogeneously aerated Type A–C pow-

外部発表成果

口頭・ポスター発表

- 泉 淳之,深澤 智典,石神 徹,福井 国博, "粉 体種毎の凝集性の違いに着目した混合粉体 からの成分分離",粉体工学会 秋期研究発 表会(Tokyo, Nov. 17, 2020).
- 2. 深澤 智典, "粉体種毎の凝集・流動特性の

der mixtures during fluidization, Powder Technology, 53 (1987) 163–168.

https://doi.org/10.1016/0032-5910(87)80090-6

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

差異に着目した混合粉体からの成分分離", 国際粉体工業展東京 2020 アカデミックコー ナー(Tokyo, Nov. 19, 2020).

3. Junji Izumi, Tomonori Fukasawa, Toru Ishigami, Kunihiro Fukui, "Component separation from binary powder mixture in a vibrating fluidized bed based on differences in agglomeration properties", The 8th Asian Particle Technology Symposium (Osaka, Oct. 13, 2021).



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



19110

粉体バルク挙動に着目した DEM 手法の開発

Discrete Element Method for Bulk Powder Flows



研究代表者 Research leader:

鷲野

公彰 Kimiaki WASHINO

大阪大学大学院工学研究科 講師 Graduate School of Engineering, Osaka University, Senior Lecturer E-mail: washino.k@mech.eng.osaka-u.ac.jp

抄 録

離散要素法(DEM)では、オリジナル粒子より剛性を低減させたモデル粒子を使用することで時 間刻みを大きくとり、シミュレーションにかかる計算コストを下げることが一般的である。また、 付着性粒子のシミュレーションにおいては、接触時間の増加に伴う過剰なエネルギー消散を防ぐた め、粒子剛性の低減に合わせて付着力をスケーリングする手法が近年提案されている。この手法は 粉体がバルク体として流動化している動的な系に対しては非常に有効であるが、接触中における瞬 時の力の釣り合いが崩れることから、凝集や付着といった相対的静止状態を模擬することが難しい. 本研究では、剛性を低減したモデル粒子に対して、付着力の代わりに粘性減衰係数をスケーリング する手法を提案した。また、提案手法を回転ドラムのシミュレーションへと適用し、壁面への粒子 の付着といった静的な状態と動的安息角といった粉体バルク挙動を同時に模擬可能であることを確 認した.

ABSTRACT

In Discrete Element Method (DEM), it is common to reduce the particle stiffness artificially from the original material property to employ a large time step and reduce the computational cost. When simulating cohesive particles, however, the reduction of the particle stiffness can cause excessive energy dissipation due to the prolonged contact duration, which can make the particles become more cohesive than the original ones. Recently, several scaling laws for attraction force are proposed to overcome this problem. Although these scaling laws are effective for dynamic systems where particles are fully fluidized as a bulk body, they are not applicable to relatively static systems since the instantaneous force balance is not maintained. In the present work, a new approach to reduce the viscous damping coefficient instead of the attraction force is proposed. The proposed model is applied to simulate cohesive particles in a rotary drum, and it is confirmed that the static phenomena such as the particles sticking on the drum wall as well as the dynamic phenomena such as the dynamic angle of repose are well replicated at the same time, which is difficult to achieve with the conventional method.



研究背景と目的

近年,粉粒体の数値シミュレーションには離 散要素法(DEM)^[1]が広く用いられている. DEM は個々の粒子運動を Lagrange 的に追跡す る手法である.連続体的手法とは異なり粒子を 離散的に取り扱うため,粒子間相互作用力を直 接評価することが可能であり,特に近年では付 着性粒子の解析等にも適用されてきてい る^{[2]-[5]}.一方,DEM は非常に計算負荷が大きく, いかに効率よくシミュレーションを行うかが重 要な課題となる.

DEM における計算負荷低減方法の一つとし て、オリジナル粒子より剛性を低減させたモデ ル粒子を使用する方法がある.本報ではこれを 粒子剛性低減法と呼ぶ. これにより, 安定な計 算に必要な時間刻みを大きくすることが可能と なり、計算負荷が低減される.しかし、付着性 粒子のシミュレーションでは、粒子剛性の低減 により接触時間が増加し、過剰なエネルギー消 散が発生する.これを防ぐため、粒子剛性の低 減に合わせて付着力をスケーリングする手法が 近年提案されている^{[6]-[9]}. 粒子剛性低減法に おける付着力スケーリングは粉体がバルク体と して流動化している動的な系に対しては非常に 有効である.一方、接触中における瞬時の力の 釣り合いが崩れることから、凝集や付着といっ た相対的静止状態を模擬することが難しい.

本研究では、粒子剛性低減法において、付着 力の代わりに粘性減衰係数をスケーリングする 手法を提案する.これにより、モデル粒子を用 いてオリジナル粒子の静的・動的な状態を同時 に模擬できることが期待される.また、提案手 法を回転ドラムのシミュレーションへと適用 し、その有効性を検証する.

研究方法

1. 接触力とエネルギー消散

DEM では粒子間接触時のエネルギー消散を

ダッシュポットで表現する。粒子間に付着力が 働かない場合は反発係数が一定となるように粘 性減衰係数が決定される^[10].このときの反発 係数を e_{in} とすると、線形ばねモデルを用いた 場合のダッシュポットによる力 F_d は以下で定 式化される^[11].

$$\boldsymbol{F}_{\rm d} = -\eta \boldsymbol{v}_{\rm r} \tag{1}$$

$$\eta = \sqrt{\frac{4m^*k}{1 + \left(\frac{\pi}{\ln e_{\rm in}}\right)^2}} \tag{2}$$

ここで、 η は粘性減衰係数、 v_r は相対速度、kはばね定数、 m^* は換算質量である。粒子間に 付着力が働く場合も、粘性減衰係数の計算には 式(2)が用いられることが一般的である。本 研究で運動方程式を無次元化することにより、 粒子接触によるエネルギー消散量は e_{in} と、以 下で定義される無次元化付着力のみの関数とな ることがわかった。

$$\hat{F}_{\rm A} = F_{\rm A} / v_{\rm i} \sqrt{m^* k} \tag{3}$$

ここで、 F_A は付着力の大きさ、 v_i は衝突速度の大きさである、本研究では簡単のため、 F_A が一定値の場合のみを対象とする.

2. 付着力スケーリングと Bond 数

粒子剛性低減法においてオリジナル粒子の挙 動を模擬するために、以下2つの条件を満足さ せることを考える.

A. 粒子衝突による反発係数を一定に保つ.

B. 重力と付着力の比(Bond 数)を一定に保つ.

これまでに提案されている付着力スケーリン グは上記 A を満足させることが知られてい る^{[6],[7]}.一方で,付着力を低減することにより, Bond 数はオリジナル粒子の場合に比べて小さ くなる.

3. 粘性減衰係数スケーリング

本研究では、付着力の代わりに粘性減衰係数 をスケーリングさせる方法を提案する.この方 法であれば前節 A と B の条件を同時に満足さ せることが期待できる.まず,粒子が 2 体衝突 するシミュレーションを行い,反発係数と e_{in} および無次元化付着力 \hat{F}_A の関係を調べた.結 果を図1に示す.

図中の等値線は衝突後の反発係数である.こ れらの結果をフィッティングすることで,粒子 衝突時の反発係数を予測する式を以下のように 提案した.

$$e = e_{\rm in} \left(\frac{\ln(\hat{F}_{\rm AC} + 1 - \hat{F}_{\rm A})}{\ln(\hat{F}_{\rm AC} + 1)} \right)^{\frac{1}{0.525e_{\rm in} + 1.62}}$$
(4)

$$\hat{F}_{\rm AC} = \frac{0.468e_{\rm in}}{\sqrt{1 - e_{\rm in}}}$$
 (5)

これらの式より, $e^{O} = e^{R}$ となるように e^{R}_{m} をス ケーリングする.ここで,上付き添字Oおよ び R はそれぞれオリジナル (<u>O</u>riginal) 粒子, 剛性を低減 (<u>Reduced</u>) したモデル粒子を表す. 理論的に e^{R}_{m} を導出することは難しいため,以 下のようにフィッティングを行った.

$$e_{\rm in}^{\rm R} = (e^{\rm O} - 1)C - (e_{\rm inC}^{\rm R} + C - 1)(e^{\rm O} - 1)^3 + 1$$
(6)

$$e_{\rm inC}^{\rm R} = \frac{-\left(\hat{F}_{\rm A}^{\rm R}\right)^2 + \hat{F}_{\rm A}^{\rm R}\sqrt{\left(\hat{F}_{\rm A}^{\rm R}\right)^2 + 0.876}}{0.438}$$
(7)

$$C = \exp\left\{5.8\left(\exp\left(-0.26\hat{F}_{\rm A}^{\rm R}\right) - 1\right)\right\}$$
(8)



Fig. 1 Coefficient of restitution as a function of $e_{\rm in}$ and $\hat{F}_{\rm A}$.

研究成果

1. 2体衝突シミュレーション

はじめに、ばね定数を 1/100 に低減し、かつ 式(6)の粘性減衰係数スケーリングを適用し た 2 体衝突シミュレーションを行った。得られ た反発係数と e_{in} および無次元化付着力 \hat{F}_A との 関係を図 2 に示す。

図1と比較して, 等高線の間隔がせまく勾配 の大きな領域では少しゆがみが見られるが,オ リジナル粒子の全体的な衝突・反発挙動を良好 に再現できている.本研究ではフィッティング 関数の形を式(6)で与えているが,この形を 変更することで結果が改善する可能性があり, 今後の検討課題である.

2. 回転ドラム内付着性粒子のシミュレー ション

次に、回転ドラム内付着性粒子のシミュレー ションを行った.計算条件を表1に示す.粒子 -壁面間付着力は粒子-粒子間付着力の10倍 とした.また、モデル粒子のばね定数はオリジ ナル粒子の1/100に低減しており、Washinoら^[7] による付着力スケーリングを適用した場合、式 (6)の粘性減衰係数スケーリングを適用した場 合、スケーリングを行わずにばね定数のみを低



Fig. 2 Coefficient of restitution as a function of e_{in} and \hat{F}_A using reduced particle stiffness and scaled viscous damping coefficient.

rotary drum.	
Particle diameter [mm]	3
Particle density [kg/m ³]	2700
<i>e</i> _{in} [–]	0.81
Poisson's ratio [-]	0.25
Original spring constant [N/m]	245925
Reduced spring constant [N/m]	2459.25
Sliding friction coefficient [-]	0.38
Number of particles [-]	4500
Attraction force (particle-particle) [N] 0.01
Attraction force (particle-wall) [N]	0.1





Fig. 3 Snapshots of cohesive particles in rotary drum.

減した場合の3種類で計算を行った.

図3に各シミュレーション結果のスナップ ショットを示す. 粒子 – 壁面間付着力が強いた め,オリジナル粒子がドラム壁面に付着してい る様子が見て取れる. Washinoら^[7]による付着 カスケーリングを適用した場合は,動的安息角 はオリジナル粒子のものと良い一致を見せてい るが,壁面へ粒子の付着は見られない. これは, 付着力を低減することで Bond 数がオリジナル 粒子の場合に比べて小さくなっていることが原



Fig. 4 Total kinetic energy of cohesive particles in rotary drum.

因である.一方,ばね定数のみを低減した場合 は粒子の付着性が上がることで流動性が悪くな り,粒子がドラムと一緒に剛体回転するような 挙動が見られた.粘性減衰係数スケーリングを 適用した結果は,粒子の壁面への付着の様子お よび動的安息角がオリジナル粒子の結果と定性 的に良い一致を見せており,オリジナル粒子の 静的・動的な状態を同時に模擬できていること がわかる.

図4に粒子の全運動エネルギーの変化を示 す.オリジナル粒子の結果を見ると、ドラムが 回転を開始してから粒子が崩落するときにエネ ルギーのピークがあり、約0.6秒で定常状態に なっていることがわかる.粘性減衰係数スケー リングを適用した場合も同様の時間応答とピー クが見られ、定常状態での運動エネルギーもオ リジナル粒子の結果と定量的に一致している. これらの結果より、提案する粘性減衰係数ス ケーリングの有効性が確認できた.

3. まとめ

本研究では DEM の計算負荷低減のため, 粒 子剛性を低減する際にダッシュポットの粘性減 衰係数をスケーリングする方法を提案した.ス ケーリング則はフィッティングにより導出し, オリジナル粒子の全体的な衝突・反発挙動を良 好に再現することができた.また,提案された 手法を回転ドラムのシミュレーションへと適用 し,壁面への粒子の付着といった静的な状態と 動的安息角といった粉体バルク挙動を同時に模 擬できることを確認した.

参考文献

- Cundall P.A., Strack O.D.L., A discrete numerical model for granular assemblies, Géotechnique, 29 (1979) 47–65. https://doi.org/10.1680/geot.1979.29.1.47
- [2] Washino K., Miyazaki K., Tsuji T., Tanaka T., A new contact liquid dispersion model for discrete particle simulation, Chemical Engineering Research and Design, 110 (2016) 123–130. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.022
- [3] Liu P.Y., Yang R.Y., Yu A.B., DEM study of the transverse mixing of wet particles in rotating drums, Chemical Engineering Science, 86 (2013) 99–107. https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.06.015
- [4] Thornton C., Interparticle sliding in the presence of adhesion, Journal of Physics D: Applied Physics, 24 (1991) 1942–1946.

https://doi.org/10.1088/0022-3727/24/11/007

[5] Pasha M., Hare C., Hassanpour A., Ghadiri M., Analysis of ball indentation on cohesive powder beds using distinct element modelling, Powder Technology, 233

外部発表成果

口頭・ポスター発表

 山神 遼介, 鷲野 公彰, 辻 拓也, 田中 敏嗣, "付着力を考慮した離散要素シミュレーションにおける粒子剛性低減手法の検討", 粉体 工学会 2019 年度春期研究発表会(Tokyo, (2013) 80-90.

https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.08.017

- [6] Kobayashi T., Tanaka T., Shimada N., Kawaguchi T., DEM–CFD analysis of fluidization behavior of Geldart Group A particles using a dynamic adhesion force model, Powder Technology, 248 (2013) 143–152. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.02.028
- [7] Washino K., Chan E.L., Tanaka T., DEM with attraction forces using reduced particle stiffness, Powder Technology, 325 (2018) 202–208. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.11.024
- [8] Hærvig J., Kleinhans U., Wieland C., Spliethoff H., Jensen A.L., Sørensen K., Condra T.J., On the adhesive JKR contact and rolling models for reduced particle stiffness discrete element simulations, Powder Technology, 319 (2017) 472–482. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.006
- [9] Chen S., Liu W., Li S., A fast adhesive discrete element method for random packings of fine particles, Chemical Engineering Science, 193 (2019) 336–345. https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.09.026
- [10] Tsuji Y., Tanaka T., Ishida T., Lagrangian numerical simulation of plug flow of cohesionless particles in a horizontal pipe, Powder Technology, 71 (1992) 239– 250. https://doi.org/10.1016/0032-5910(92)88030-L
- Tsuji Y., Kawaguchi T., Tanaka T., Discrete particle simulation of two-dimensional fluidized bed, Powder Technology, 77 (1993) 79–87. https://doi.org/10.1016/0032-5910(93)85010-7

May 2019).

 Yamagami R., Washino K., Chan E.L., Tsuji T., Tanaka T., "Reduction of particle stiffness in DEM simulation considering attraction force", 2019 Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (Sapporo, Sept. 2019). http://www3.scej.org/meeting/apcche2019/abst/ abstracts-2.html

4-2 令和2年度

研究者育成のための援助成果報告

研究者育成 ホソカワ粉体工学振興財団年報 ^{成果報告} Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

20501

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

Development of Passive Type Dosimeter Exhibits Adsorption Property by Using Ag-exchanged Zeolites



川本 弘樹

援助対象者 Scholarship Student: 川本 弘樹 Hiroki KAWAMOTO

東北大学大学院工学研究科 博士課程後期 2 年 Graduate school of Engineering, Tohoku University, PhD Student (D2) E-mail: hiroki.kawamoto.q5@dc.tohoku.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 浅井 圭介 Keisuke ASAI 教授, Professor E-mail: asai@qpc.che.tohoku.ac.jp

抄 録

福島原発事故により生じた汚染水や原発周辺の空気中に含まれる放射性 Cs や Sr の処理と放射線量の評価を簡便に行うために,銀交換ゼオライトを用いて放射性物質の吸着が可能な積算型線量計の 創製を目指した. FAU-Y 及び LTA 型銀交換ゼオライトにおける放射線照射前後での蛍光スペクト ルを測定し,放射線検出能を評価した.FAU-Y 及び LTA 型双方において,放射線照射量増大に伴 う蛍光強度の増大が観測され,線量計への応用可能性が示された.

ABSTRACT

After the accident in Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant, evaluation of radioactive wastes in environment, such as Cs and Sr, is required extensively in Japan. Therefore, we aimed development of dosimeter exhibits adsorption property by using Ag-exchanged zeolites. In this study, we investigated emission property in Ag-exchanged FAU-Y and LTA zeolites before and after irradiation of ionizing radiation. In Ag-exchanged FAU-Y and LTA zeolites, the emission intensity increased with increase in absorption dose. This result indicates that Ag-exchanged FAU-Y and LTA zeolites are candidate for dosimeters.

成果の概要

1. 背景

福島第一原発での事故を契機として、我が国

において汚染水に含まれる放射性 Cs 及び Sr の 処理及び当該地域における放射線量の正確な把 握が急務となった. Cs と比較して Sr の分析は 困難であり, 2週間程度要する(文部科学省,



Copyright © 2022 The Authors. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (http://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

2003)ため、多くの検体を分析することは難しい、それ故、より簡便かつ迅速な分析手法が求められている、そこで我々は、放射性廃棄物の吸着とその線量評価を同時に行えるデバイスの 創製を目指し、銀交換ゼオライトに着目した.

銀交換ゼオライトは、多孔性のアルミノシリ ケートの一種であるゼオライトの陽イオンを Ag⁺に置換したものであり,吸着能を有してい る為, 抗菌剤や消臭剤として市販されている. また,様々な放射性核種に対しても吸着能を有 し、CsやSrなどの放射性廃棄物の吸着が報告 されており (Borai et al., 2009; Liang et al., 2020), 福島第一原発の処理水廃棄場にはゼオライトを 利用した Cs 吸着剤 SARRY が実用化されてい る (Mimura, 2016). 吸着能に加えて、銀交換 ゼオライトの焼成により形成される銀クラス ターが高効率な蛍光を呈することが報告されて $\sharp b$ (Altantzis et al., 2016; Grandjean et al., 2018; Yao et al., 2019), 銀交換ゼオライトはレアアー スフリーな蛍光体材料として着目されている. これらの銀クラスターは、加熱による水の酸化 反応及び骨格からの酸素脱離に伴う Ag⁺の還 元即ち Ag⁺による電子捕獲を始反応として形 成される (Grandjean et al., 2018; Yao et al., 2019). 放射線照射により生じる電子によって、焼成体 と同様の銀クラスターが形成されるのであれ ば、銀クラスターからの発光強度に基づく積算 線量の評価が可能である、上述の通り、ゼオラ イトは放射性廃棄物に対する吸着能を有してい るため、放射性物質を吸着しつつ、その吸着量 と線量の同時計測というこれまでには不可能で あった計測が可能となり、より簡便な放射能評 価が可能となることが予想される.

本研究では、銀交換 Faujasite Y 型及び Linde Type A 型ゼオライト (FAU-Y:Ag 及び LTA:Ag) について、放射線照射による蛍光特性変化、蛍 光特性の銀交換量依存性及び X 線照射後の焼 成による蛍光特性変化を調査した。

2. 実験方法

硝酸銀水溶液中に FAU-Y 型及び LTA 型 Na

ゼオライトを加えて 24 時間攪拌した後に,遠 心分離及び吸引ろ過によって銀交換ゼオライト のスラリーを得た.これを 50℃で 24 時間か けて乾燥させることで銀交換ゼオライトの粉末 を得た.また,硝酸銀水溶液の濃度を,Na⁺が Ag⁺に全交換される濃度(1Ag),その濃度の 1/2(0.5Ag)及び 1/10(0.1Ag)となるように 調製し,銀交換量が異なる銀交換ゼオライトを 得た.これらの試料にX線を 0–1 Gy 照射し, 各線量における励起波長 310 nm の蛍光スペク トルを測定した.また,X線未照射,0.5及び 1.0 Gy 照射後試料を,450℃で 8 h 加熱するこ とで得た銀交換ゼオライトの焼成体についても 同様の測定を行った.

3. 結果と考察

図1に焼成後及びX線1Gy照射前後のFAU-Y:1Ag及びLTA:1Agにおける蛍光スペクトル を示す.FAU-Y:1Ag及びLTA:1Agともに焼成 とX線照射によりそれぞれ450-600及び500-



Fig. 1 Emission spectra in (a) FAU-Y:1Ag and (b) LTA:1Ag before and after X-ray irradiation and sintering.

600 nm の蛍光強度が増大した. 既報に基づく と, FAU-Y:Ag 焼結体における 450-600 nm の 蛍光は Ag₃ⁿ⁺ に (Grandjean et al., 2018), LTA: Ag 焼結体における 500-650 nm の蛍光は Ag₄ⁿ⁺ に帰属されている (Altanyzis et al., 2016). 従っ て, X 線照射によって FAU-Y:Ag 中に Ag₃ⁿ⁺ が, LTA:Ag 中に Ag₄ⁿ⁺ が形成されることが示され た.

図2にFAU-Y:Agにおける450-600 nm 及び LTA:Agにおける500-600 nm の蛍光強度変化 の銀交換量依存性を示す.図2(a)を見ると FAU-Y:1Agにおいて0.1-1.0 Gy 照射時, FAU-Y:0.5Agでは0.1-0.7 Gy 照射時, そして FAU-Y:0.1Agでは0.1 Gy 照射時に蛍光強度の増大が 観測された.これらの結果から,測定可能な線 量範囲が銀交換量に依存することが分かった. 図2(b)を見ると,LTA:1Ag及び0.1Agにおい て0.1-1.0 Gy 照射時に蛍光強度の増大が観測され た.線形近似式の傾きを比較すると,0.1Ag < 0.5Ag < 1.0Ag の順であり,銀交換量増大に伴 う高感度化が示された.

更なる高感度化を目指して、銀クラスター形 成の始反応に着目した. 銀クラスター形成はゼ オライト骨格からの酸素解放時もしくは水和水 の酸素への酸化反応時に生じる電子による Ag+ の還元が始反応であるため、加熱前の放射線照 射により予め Ag⁰を形成しておくことで、加 熱中の銀クラスター形成が促進されると考え た. そこで、X線を 0.5 及び 1.0 Gy 照射した銀 交換ゼオライトについて、加熱前後での蛍光特 性変化を調査した.図3にFAU-Y:Ag及び LTA:Ag における X 線照射後の加熱による蛍光 スペクトル変化を示す.線量増大に伴い,加熱 後の FAU-Y:Ag 及び LTA:Ag においてそれぞれ 450-600及び 500-600 nm の蛍光強度が増大し た. この結果から、X線照射による加熱時の FAU-Y:Ag 中の Ag3ⁿ⁺ 形成及び LTA:Ag 中の Ag₄ⁿ⁺ 形成の促進が示された. 図4に FAU-Y:Ag 及び LTA:Ag における蛍光強度変化の線 量依存性を示す.線形近似式の傾きを加熱前後 で比較すると、X線照射後の加熱によって、FAU-Y:Ag及びLTA:AgにおいてX感度がそれぞれ 約100倍及び48倍向上したことが分かった.



Fig. 2 Dose dependence of increase in emission intensity in (a) FAU-Y:Ag and (b) LTA:Ag.



Fig. 3 Emission spectra with excitation wavelength of 310 nm in (a) FAU-Y: Ag and (b) LTA:Ag.



Fig. 4 Dose dependence of increase in emission intensity in (a) FAU-Y:Ag and (b) LTA:Ag.

参考文献

Altantzis T., Coutino-Gonzalez E., Baekelant W., Martinez G.T., Abakumov A.M., Tendeloo G.V., Roeffaers M.B.J., Bals S., Hofkens J., Direct observation of luminescent silver clusters confined in faujasite zeolites, ACS Nano, 10 (2016) 7604–7611. https://doi.org/10.1021/acsnano.6b02834

外部発表成果

口頭・ポスター発表

 川本 弘樹,越水 正典,藤本 裕,浅井 圭介, "銀交換ゼオライトにおける X 線照射後の 加熱による蛍光中心形成",第82回応用物 理学会秋季学術講演会(Online, Sept. 21–23, 2021).

https://confit.atlas.jp/guide/event/jsap2021a/ subject/21p-P01-17/advanced?eventCode= jsap2021a

- Borai E.H., Harjula R., malinen L., Paajanen A., Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals, Journal of Hazardous Materials, 172 (2009) 416–422. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.033
- Grandjean D., Coutiño-Gonzalez E., Cuong N.T., Fron E., Baekelant W., Aghakhani S., Schlexer P., D'Acapito F., Banerjee D., Roeffaers M.B.J., Nguyen M.T., Hofkens J., Lievens P., Origin of the bright photoluminescence of few-atom silver clusters confined in LTA zeolites, Science, 361 (2018) 686–690.

https://doi.org/10.1126/science.aaq1308

- Liang J., Li J., Li X., Liu K., Wu L., Shan G., The sorption behavior of CHA-type zeolite for removing radioactive strontium from aqueous solutions, Separation and Purification Technology, 230 (2020) 115874. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115874
- Mimura H., Selective decontamination and stable solidification of radioactive nuclides in high-activity-level-contaminated water, RADIOISOTOPES, 65 (2016) 451– 467. https://doi.org/10.3769/radioisotopes.65.451
- 文部科学省 科学技術・学術政策局 原子力安全課防 災環境対策室,"放射能測定法シリーズ 放射性 ストロンチウム分析法", 2003.

https://www.kankyo-hoshano.go.jp/wp-content/ uploads/2020/12/No2.pdf

- Yao D., Xu S., Wang Y., Li H., White-emitting phosphors with high color-rendering index based on silver cluster-loaded zeolites and their application to near-UV LED-based white LEDs, Materials Chemistry Frontiers, 3 (2019) 1080–1084. https://doi.org/10.1039/c9qm00050j
- 川本 弘樹,越水 正典,藤本 裕,浅井 圭介, "X 線照射による FAU-Y 及び LTA 型銀交換 ゼオライトの蛍光特性変化",応用物理学会 極限的励起状態の形成と量子エネルギー変 換研究グループ 第四回研究会(および第20 回次世代先端光科学研究会)(Beppu, Online, Nov. 1–2, 2021).

https://annex.jsap.or.jp/radiation-luminescence/k004.htm

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

20502

成果報告

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

Development of Continuous Crystallizer for Layered Double Hydroxide by Neural Network Model



援助対象者 Scholarship Student: 木村 太一 **Taichi KIMURA**

> 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: cyjf1702@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

海水資源の有効利用プロセスの一つとして、製塩工場から排出される濃縮海水中に溶存する Caの 回収法の開発が求められている。本研究では、テイラーボルテックス晶析装置を用いたハイドロカ ルマイト(HC)の連続晶析によって、濃縮海水中のCaを回収する手法を検討した.また、多層ニュー ラルネットワークを用いた回帰モデルを構築することで、操作条件が生成するHC 粒子の粉体特性 に与える影響を予測した.

ABSTRACT

As effective utilization of seawater resources, a development of the recovery method of Ca dissolved in concentrated seawater discharged from the salt manufacturing process is desired. In this study, a recovery method of Ca in the concentrated seawater by continuous crystallization of hydrocalumite (HC) using a Taylor vortex crystallizer was investigated. Furthermore, effects of the operation parameters during the continuous crystallization on the powder properties of HC particles was predicted by constructing a regression model using deep neural network.



成果の概要

1. 緒言

日本の製塩プロセスでは、海水を電気透析お よび蒸発晶析により濃縮することで NaCl を製 造している (Kimura T. et al., 2019). また、 NaCl の製造にともない排出される濃縮海水中 には、Ca・Mg などの資源が高濃度に溶存して おり、海水溶存資源の有効利用や環境負荷の軽 減の観点から、これらの新規回収・高品位化法 の開発が必要とされている(Kimura T. et al., 2020). Ca · Mg の効果的な分離回収法として, 溶液 pH を変化させることによる、水酸化物塩 として回収する手法が考えられる(Matsumoto M. et al., 2020). 特に, 二価の金属水酸化物中 の二価の金属陽イオンが、三価の金属陽イオン に固溶置換し, 陰イオンを担持した構造を有す る層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide; LDH)は、陰イオン交換能を有することから、 医薬品や吸着材、触媒などとして利用されてお り、粒子径や組成などの粉体特性を制御するこ とで, 各用途における所望の効果が期待できる (Ishiba T. et al., 2020).

しかし, 粒子作製プロセスにおいて, 粉体特 性は実験条件に依存しており, その相関関係は 複雑であるため, 得られる粉体特性にばらつき が生じる. 新規プロセスの開発や, プロセスの 最適化を実施するにあたり, これらのばらつき を含めた相関を明らかにしなければならない. 複雑な相関関係を有するデータを解析する手法 として, 多層ニューラルネットワーク (DNN) が着目されており, 環境や農業, 医療などの分 野で研究が進められている (Aydin F., 2021). DNN は, 機械学習モデルを構築する代表的な 手法の一つであり, モデル内におけるパラメー タの調整により学習を行うことで, 複雑な相関 関係を予測できる.

本研究では、Mg 回収後の濃縮海水からの Ca 回収法として、LDH 中の二価の金属陽イオン である Ca^{2+} が、三価の金属陽イオンである Al^{3+} に置換したハイドロカルマイト(HC)の 合成に着目した.本稿では,物質移動の促進と 規則的な濃度場を実現できるテイラーボルテッ クス(TV)を用いて,HCの連続晶析を検討し た.さらに,晶析時の実験条件がHCの粉体特 性である粒子径およびAl比に与える影響を予 測するために,DNNモデルを構築し,その妥 当性および予測性能を評価した.

2. 実験および計算方法

2.1 HCの連続晶析

濃度(C)が 0.10–1.0 mol/Lの CaCl₂水溶液 中に AlCl₃を添加した原料溶液,および濃度 1.0 mol/Lの NaOH 水溶液を TV 晶析装置(徳 寿工作所製)に供給し, HC を反応晶析させた. 原料溶液中の Al/Ca 比は 0.50 に設定し、TV 晶 析装置における内筒回転速度(ω)は500-4000 min⁻¹の範囲で変化させた. 原料溶液の供 給速度は 60 mL/min とし, 晶析装置出口におけ る溶液 pH は 11.5 の一定に保った. 晶析後, 結 晶懸濁液を遠心分離機により固液分離し,蒸留 水で洗浄後 373 K で乾燥させた. 固相生成物は XRD により同定した. また, SEM を用いて粒 子を観察し、画像解析ソフトにより作成した粒 子径分布から,個数平均径(D)を算出した. また, HC 粒子中の Al 比 (x) は, HC 粒子を 希塩酸で溶解させた後の ICP 分析により、Ca²⁺ と Al³⁺の濃度比から決定した.

2.2 DNN モデルの構築および評価

実験条件 (C, ω) を説明変数, 粉体特性 (D, x) を目的変数とした. DNN の最適化では, 活性 化関数, 中間層数 (N_{HL}), ニューロン数 ($N_{\text{Neur.}}$), および学習回数 ($N_{\text{L.T.}}$) を変化させた. モデル 構築には, 全 15 データからランダムに選択し た 10 データ (トレーニングデータ) を用い, 構築されたモデルの予測性能は,残りの5 デー タ (テストデータ) により検討した. モデルの 妥当性は決定係数 (R^2), 予測性能は予測係数 (Q^2) により評価した. R^2 および Q^2 は,式 (1), (2) により表され, 1 に近いほど高い精度を示 す.

$$R^{2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_{i}^{\text{calc.}} - y_{i})^{2}}{\sum_{i=1}^{n} (y^{\text{mean}} - y_{i})^{2}}$$
(1)

$$Q^{2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_{i}^{\text{pred.}} - y_{i})^{2}}{\sum_{i=1}^{n} (y^{\text{mean}} - y_{i})^{2}}$$
(2)

ここで, *y_i*, *y_i^{calc}*, *y_i^{pred.}* はそれぞれ *i* 番目に おける実測値, トレーニングデータでの計算値 およびテストデータでの予測値を示し, *y^{mean}* は実測値の平均値を示す. また, 比較として, 最小二乗法 (LSM) を用いたモデルについて も構築し, その妥当性および予測性能を評価し た.

3. 結果および考察

3.1 実験結果

原料溶液中のAl/Ca比が0.50. 晶析中の装置 出口における溶液 pH が 11.5 において、Cを 0.10-1.0 mol/L, ωを 500-4,000 min⁻¹の範囲で 変化させた結果、いずれの実験条件下において もHCが得られた.図1a)にCおよびωを変 化させた場合のDの変化を示す. Cが一定の 条件下で, ωを変化させた場合, ωの増加にと もない、Dが減少する傾向がみられた、また、 ωが一定の条件下で, Cを変化させた場合にお いても、 Cの増加にともない、 D が減少する傾 向が見られ, Cが1.0 mol/Lおよびωが 4.000 min⁻¹ における D は 0.31 µm で、本実験下 では最小になった. TV の導入は、物質移動を 促進することが知られている. したがって. C およびωの増加にともなう Dの減少は, Cお よびωの増加にともない過飽和度が増加した ことに起因すると考えられる.

各 C 条件下で ω を変化させた場合の HC 中 の x を図 1b) に示す. C に関わらず, ω の増加 にともない x が減少する傾向がみられた. 一般 に HC 中の x は, 溶液の pH と Ca および Al 水 酸化物の溶解度の関係によって決定されること から, pH の増加にともない x は減少すると考 えられる. したがって, ω の増加にともなう x の減少は, ω の増加にともない OH⁻の物質移



Fig. 1 Relationship between ω and a) D and b) x at various C conditions.

動が促進されたことにより,核化が生じる領域の近傍における溶液 pH が,バルクの pH よりも高くなったことに起因すると考えられる.

3.2 計算結果

DNN モデルの構築において,活性化関数, $N_{\text{H.L.}}$, $N_{\text{Neur.}}$,および $N_{\text{L.T.}}$ を変化させ R^2 を比較 した.本研究では最適な DNN モデルとして活 性化関数を tanh 関数, $N_{\text{H.L.}}$ を6層, $N_{\text{Neur.}}$ を6個, $N_{\text{L.T.}}$ を1,500回に設定した.図2にDの実測値 とa)モデルによる計算値,およびb)モデルに よる予測値の関係を示す.また, xの実測値と モデルによる計算値,およびモデルによる予測 値の関係を図3a), b)にそれぞれ示す.比較と して,LSMを用いて構築したモデルの結果も 示す.

図中のy = xの破線に近いほど、 R^2 および Q^2 の値が1に近くなり、モデルの妥当性および予 測性能が高いことを示している. DNN を用い て構築したモデルの R^2 値および Q^2 値を、LSM



Fig. 2 Relationship between experimental value and a) calculated, b) predicted value of *D*.

を用いて構築した場合の値と比較すると、Dに おいて R^2 値は 0.791 から 0.996 に増加し、 Q^2 値は 0.549 から 0.894 に増加した.また、xに おいては、 R^2 値は 0.492 から 0.988 に増加し、 Q^2 値は -0.0264 から 0.958 に増加した.したがっ て、DNN を用いて構築したモデルは、LSM を 用いて構築したモデルに比べ、モデルの妥当性 および予測性能が、Dおよびxいずれの場合に おいても高いことを示している.よって、LSM によるモデル構築と比較して、DNN によるモ デル構築により、実験条件と HC の粉体特性と の相関を良好に予測できたと考えられる.

参考文献

Aydin F., The investigation of the effect of particle size on wear performance of AA7075/Al₂O₃ composites using statistical analysis and different machine learning methods, Advanced Powder Technology, 32 (2021) 445–463. https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.12.024



Fig. 3 Relationship between experimental value and a) calculated, b) predicted value of *x*.

- Ishiba T., Masaki S., Yoshida M., Matsumoto M., Shirakawa Y., Synthesis of layered double hydroxides from de-K bittern and their anion exchange properties, Journal of Chemical Engineering of Japan, 53 (2020) 585–591. https://doi.org/10.1252/jcej.19we225
- Kimura T., Masaoka K., Mineo H., Wada Y., Hiaki T., Matsumoto M., Removing sulfate ions from ED brine by reactive crystallization of calcium sulfate with adding calcium chloride, Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan, 73 (2019) 24–29. https://doi.org/10.11457/swsj.73.1_24
- Kimura T., Wada Y., Kamei S., Shirakawa Y., Hiaki T., Matsumoto M., Synthesis of CaMg(CO₃)₂ from concentrated brine by CO₂fine bubble injection and conversion to inorganic phosphor, Journal of Chemical Engineering of Japan, 53 (2020) 555–561. https://doi.org/10.1252/jcej.20we034
- Matsumoto M., Wada Y., Takashima Y., Kimura T., Kamei S., Masaoka K., Hiaki T., Controlling production regions of Ca and Mg carbonates obtained by CO₂ fine bubble injection into concentrated brine, Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan, 74 (2020) 36–43. https://doi.org/10.11457/swsj.74.1_36

外部発表成果

口頭・ポスター発表

- 木村 太一,吉田 幹生,松本 真和,白川 善幸, "製塩 ED 濃縮海水からのハイドロカルマイ トの合成とそのリン酸イオン交換特性の評 価",化学工学会第86年会(Online, Mar. 20-22, 2021).
- Kimura T., Yoshida M., Matsumoto M., Shirakawa Y., "Relationship between operation parameters and particle properties of hydrocalumite synthesized from concentrated seawater",

The 8th Asian Particle Technology Symposium (Osaka, Oct. 11–14, 2021).

- Fuji H., Kimura T., Yoshida M., Harada R., Tanimoto H., Shirakawa Y., "Synthesis of hydrocalumite particles using a Taylor vortex crystallizer and their anion exchange properties", The 8th Asian Particle Technology Symposium (Osaka, Oct. 11–14, 2021).
- 藤井 耀梨,木村 太一,吉田 幹生,原田 諒, 谷本 秀斗,白川 善幸,"苦汁を原料とする 複合水酸化物の連続合成と陰イオン交換能 の検討",化学工学会関西大会 2021 (Online, Dec. 14–15, 2021).

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

20503

異形粒子の気相中ダイナミクスと肺内挙動の解析

Analysis of Non-spherical Particles Behavior in Gas Phase

援助対象者 Scholarship Student: 三谷 亮介 **Ryosuke MITANI** 大阪府立大学(現 大阪公立大学)大学院工学研究科 博士課程後期2年 Graduate school of Engineering, Osaka Prefecture University (Currently: Osaka Metropolitan University), PhD Student (D2) E-mail: rmitani@chemeng.osakafu-u.ac.jp

綿野 哲 研究指導者 Academic Leader: Satoru WATANO 教授, Professor

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

抄 録

肺に吸入される粒子は気流と共に肺内に侵入するため、肺吸入粒子が人体に及ぼす影響を調べるに は、粒子がどのようなメカニズムで気流と共に肺内に到達するのかを解析する必要がある。しかし これらの粒子の形状は球形とは異なり、形状によって流体抗力が異なることから、肺到達メカニズ ムの解明が困難となっている。本研究では異形粒子の抗力モデルを用いて、数値シミュレーション から異形粒子の気相中における運動挙動を解析した.

ABSTRACT

In human respiratory system, fluid behavior is complicated and drug particle behavior is unknown, since drug particle shape is irregular and its drag force is different from sphere particle. In this study, behavior of irregular shape particles in cascade impactor throat was analyzed by using DEM-CFD. Drag force model of irregular shape particle was applied for DEM-CFD. Based on the numerical simulation, drag force model suggested by Bagheri and Bonadonna agreed well with the experimental results. Also, it was found that many particles remained at inlet of cascade impactor throat due to the recirculation vortex.

成果の概要

1. 目的

肺に吸入される粒子は大きく分けて、喘息の 治療に使用される吸入製剤や蛋白質製剤などに

代表される高分子薬物などの人体に薬となる粒 子^{[1],[2]}と粉塵やアレルゲン、化学物質、環境 汚染物質などのような、人体に有害な粒子の2 種類が存在する.いずれの粒子も呼吸によって 肺内に侵入するので、これらの粒子が人体に及





ぼす影響を調べるには、どのような粒子が気流 に乗って、肺に到達するかという気相中におけ る粒子のダイナミクスを理解する必要がある. 実際に肺内における粒子の運動を追跡すること は困難であることから、数値シミュレーション による解析が近年、注目されている.しかし肺 に吸入される粒子は必ずしも球形ではなく、粒 子に働く抗力が球形と異なることから、従来の 球形粒子の抗力モデルでは粒子の肺内における 運動挙動の予測が困難となる.そこで本研究で は、異形粒子の抗力モデルを適用した数値シ ミュレーションを用いることで異形粒子の気相 中におけるダイナミクスの解明を試みた.

2. 数値シミュレーション手法

本数値シミュレーションには粒子の並進と回 転の運動方程式(式(1)および(2))を解く ことで粒子の運動を追跡する離散要素法 (DEM)をNavier-Stokes式(式(3))と連続 の式(式(4))を解いて流体の運動を解く数値 流体力学(CFD)を連成させるDEM-CFDを 用いて解析を行った.粒子 – 流体間の相互作用 は運動量の交換のみを行う, one-wayで計算を 行った.

$$m_{\rm p} \frac{\mathrm{d}^2 \boldsymbol{x}_{\rm p}}{\mathrm{d} t^2} = \boldsymbol{F}_c + m_{\rm p} \boldsymbol{g} - V_{\rm p} \nabla \boldsymbol{p} + \boldsymbol{F}_{\rm f}$$
(1)

$$l\frac{\mathrm{d}\,\boldsymbol{\omega}_{\mathrm{p}}}{\mathrm{d}\,t} = \boldsymbol{T} \tag{2}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \boldsymbol{u}) + \nabla \cdot (\rho \boldsymbol{u} \boldsymbol{u}) = -\nabla \overline{p} + \mu \nabla^2 \boldsymbol{u} + \rho \boldsymbol{g} - \boldsymbol{f}_i \qquad (3)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho \boldsymbol{u} \right) = 0 \tag{4}$$

また本研究では粒子に働く流体抗力として Ganser が 提 唱 し た モ デ ル^[3], Hölzer と Sommerfeld が提唱したモデル^[4] および Bagheri と Bonadonna が提唱したモデル^[5] の 3 つのモ デルを比較して、その妥当性を検証した.

3. 結果および考察

気相中における粒子の運動挙動としてカス ケードインパクターのスロート部における炭酸 カルシウム立方体粒子の運動挙動を解析した. 3つのモデルの妥当性を検証するために立方体 粒子のスロートにおける残留割合について実 験^[6]とシミュレーションの結果を比較した. 図1にスロート部位での付着量とシミュレー



Fig. 1 Ratio of residual cuboid shape particles in cascade impactor throat; (a) experimental result, (b) Bagheri and Bonadonna model (c) Ganser model and (d) Hölzer and Sommerfeld model.



Fig. 2 Behavior of cuboid shape particles in cascade impactor throat.



Fig. 3 (a) Velocity contour of fluid and (b) velocity vector of fluid at inlet in cascade impactor throat.



Fig. 4 Fluid drag force on removal and residual particles in cascade impactor throat. Red line was removal particle and blue line was residual particle.

ションでのスロートでの残留量を示す.その結 果から本研究では粒子に働く抗力モデルとし て, Bagheri と Bonadonna の提唱したモデルが 最も実験と一致することを確認した.以上より 以降の検討では Bagheri と Bonadonna が提唱し た抗力モデルを用いて行った.

図2にスロート内における立方体粒子の運動 挙動のスナップショットを示す.この図から, 粒子は初期において広がりながらスロート内を 拡散していき,屈曲部に侵入した粒子は速い速 度で屈曲部を通過することを確認した.また, この時,入口近傍において粒子が最も滞留して いることを確認した.この現象を解析するため に,入口近傍における流体挙動を解析した.図 3にスロート内の流体速度コンター図および入 口近傍の速度ベクトル図を示す.図3(a)の速 度コンター図より,入口の壁面近傍の速度が中 心に比べてはるかに小さいことが確認された. また図 3(b)の速度ベクトル図に着目すると, その壁面近傍では渦の流れが確認され,これが 粒子の滞留に影響を与えることが考えられる.

粒子がこの渦の影響を受けているかを解析す るために,残留する粒子および放出される粒子 の2つの粒子に着目して,その粒子の垂直方向 の流体抗力を算出した.図4に放出された粒子 および残留した粒子の流体抗力を示す.この図 より放出された粒子はあまり垂直方向の力を受 けずにそのまま放出されたことが分かった.一 方で,残留した粒子はZ方向の流体抗力を大 きく受けており,これにより粒子は上下に運動 し,スロート内での滞留が生じることが確認さ れた.

4.まとめ

カスケードインパクターのスロート部におけ る異形粒子の運動挙動において、3つの抗力モ デルを用いて実験と比較し、その妥当性を検証 した.その結果, Bagheri と Bonadonna が提唱 した抗力モデルが最も実験と一致することを確 認した.また、スロート内の粒子はスロート内 の渦の流れに従って,残留することを確認した.

参考文献

- Sanders M., Inhalation therapy: an historical review, Primary Care Respiratory Journal, 16 (2007) 71–81. https://doi.org/10.3132/pcrj.2007.00017
- [2] Laube B.L., Janssens H.M., de Jongh F.H.C., Devadason S.G., Dhand R., Diot P., Everard M.L., Horvath I., Navalesi P., Voshaar T., Chrystyn H., What the pulmonary specialist should know about the new inhalation therapies, European Respiratory Journal, 37 (2011) 1308–1417.

https://doi.org/10.1183/09031936.00166410

[3] Ganser G.H., A rational approach to drag prediction of spherical and nonspherical particles, Powder Technolo-

gy, 77 (1993) 143–152. https://doi.org/10.1016/0032-5910(93)80051-B

- Hölzer A., Sommerfeld M., New simple correlation formula for the drag coefficient of non-spherical particles, Powder Technology, 184 (2008) 361–365. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.08.021
- [5] Bagheri G., Bonadonna C., On the drag of freely falling non-spherical particles, Powder Technology, 301 (2016) 526–544. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.06.015
- [6] Hassan M.S., Lau R., Effect of particle formulation on dry powder inhalation efficiency, AAPS PharmSciTech, 10 (2009) 1252–1262. https://doi.org/10.1208/s12249-009-9313-3

外部発表成果

口頭・ポスター発表

- 三谷 亮介,大崎 修司,仲村 英也,綿野 哲, "円筒パイプ内における異形粒子の運動挙動 に及ぼす粒子形状の影響の解析",化学工学 会第 86 年会(Online, Mar. 2021).
- 2. Mitani R., Ohsaki S., Nakamura H. and Watano

S., "Precursor Dependence of Formation of FeS₂ films via Electro-spraying and Sulfuration Annealing", The 8th Asia Particle Technology Symposium APT 2021 (Osaka, Japan, Oct.11–14, 2021).

 三谷 亮介,大崎 修司,仲村 英也,綿野 哲, "カスケードインパクターを用いた異形粒子 の沈着現象の解析",化学工学会第87年会 (Kobe, Mar. 2022).

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

20504

成果報告

粉体シミュレーションの産業応用に関する研究

Industrial Application of Numerical Simulation for the Granular Flow



勇稀 援助対象者 Scholarship Student: 森 Yuki MORI 東京大学大学院工学系研究科 博士後期課程3年

School of engineering, the University of Tokyo, PhD Student (D3) E-mail: yuki_mori@dem.t.u-tokyo.ac.jp

研究指導者 Academic Leader:

酒井 幹夫 Mikio SAKAI 准教授, Associate Professor E-mail: mikio_sakai@n.t.u-tokyo.ac.jp

抄 録

混合などの粉体プロセスにおけるメカニズム解明のため。粒子の詳細な挙動を把握することができ るシミュレーションの応用が期待されている.粉体シミュレーションを産業用装置に応用するには, 複雑壁面の存在する体系において粒子の非球形性を考慮した解析を行うことが課題となっていた。 本研究では符号付距離関数による壁面モデルを非球形粒子に応用することで、非球形粒子を用いた 任意形状壁面を持つ体系の数値解析を行った.

ABSTRACT

In order to reveal the mechanism of powder processes, the application of numerical simulation is required because it can provide a detailed information of particle behavior. To apply numerical simulation to industrial systems, it is essential to take into account the non-sphericity of the particles and the complex wall boundary. In this study, we developed a new numerical simulation method for the system with arbitrarily shaped boundaries and non-spherical particles by applying the wall model based on the signed distance function to non-spherical particles.

成果の概要

1. 序論

粉体を扱うプロセスの中でも、粉体混合プロ セスは製品製造において非常に重要な位置を占

める. 粉体混合においては. 実験中の内部状態 を把握することは非常に困難なため、数値解析 の応用が研究されている. 粉体の数値解析には 離散要素法(Cundall and Strack, 1979)(Discrete Element Method, 以下 DEM と記す) が広く用



いられている. DEM は粒子を追跡する Lagrange 的手法であり、様々な体系で妥当性が 確認されている (Mori and Sakai, 2021; Tsugeno et al., 2021). しかし、産業プロセスで実際に扱 われる粉体の形状は非球形であるのに対して, DEM では非球形粒子の数値解析が非常に困難 なため,数値解析では粒子形状を球形に近似し て解析を行うことがほとんどであった.粉体混 合を非球形粒子によって解析した例はほとんど 存在せず,数少ない先行研究 (Ma and Zhao, 2017) も混合機形状を非常に単純化した体系で 数値解析が行われており, 産業用混合機のよう な複雑形状壁面を伴う体系での非球形粒子によ る数値解析の応用は行われていなかった.近年, 符号付距離関数 (Signed Distance Function, 以 下SDFと記す)を用いた壁面形状モデル (Shigeto and Sakai, 2013) が開発され, DEM に おいて任意形状の壁面を効率的にモデル化する ことが可能になった. そこで本研究では、符号 付距離関数を用いた壁面形状モデルを楕円粒子 による数値解析と組み合わせることにより,こ れまで解析が非常に困難だった,複雑な壁面を 持つ混合機の一つであるリボンミキサーにおけ る非球形粒子の混合シミュレーションを初めて 行い、粒子形状が混合度に与える影響の評価を 行った.

2. 数值解析手法

本研究では,楕円体粒子を用いた DEM によ り数値解析を行った.支配方程式は並進および 回転運動に対する運動方程式で,

$$m\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t} = \sum \boldsymbol{F} + m\boldsymbol{g} \tag{1}$$

$$\frac{\mathrm{d}(\boldsymbol{I}\boldsymbol{\omega})}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{T} \tag{2}$$

である. ここで, *m*, *v*, *t*, *F*, *g*, *I*, ω, *T* は, それぞれ, 粒子質量, 速度, 時間, 接触力, 重 力加速度, 慣性テンソル, 回転速度およびトル クである. 本研究では粒子間接触力を Potential 法(Ting, 1992) によって計算した. Potential 法における接触点計算の詳細な図を図1に示 す. ψ_i , ψ_j はそれぞれ楕円粒子の形状を示す関 数である. $c_i = (x_1, y_1, z_1)$ は粒子j上かつ粒子iに最も深く埋まっている点であり、以下の最小 化問題の解として計算される.

minimize: $\psi_i(\mathbf{x})$, such that: $\psi_i(\mathbf{x}) = 0$ (3)

本研究では,壁面モデルに SDF を用いた. SDF は壁面からの距離に壁面の内外によって 符号がつけられた関数であり,

$$\phi(\mathbf{x}) = s(\mathbf{x})d(\mathbf{x}) \tag{4}$$

のように定義される. ここで, *s*(*x*) および*d*(*x*) は, それぞれ,壁面の中であれば負,外であれば正 となる符号関数および壁面との最小距離であ る. SDF は壁面形状を示すポテンシャル関数 であるとみなせるため,粒子 – 粒子間の接触判 定アルゴリズムと同様にポテンシャル法を用い ることができる.粒子 – 壁面間の接触判定は以 下の最小化問題を解くことによって行われる.

minimize:
$$\phi(\mathbf{x})$$
, such that: $\psi(\mathbf{x}) = 0$ (5)





数値解析結果の混合度を定量的に評価するため、本研究では Lacey index (Lacey, 2007)を用いた. Lacey index M は

$$M = \frac{\sigma_0^2 - \sigma^2}{\sigma_0^2 - \sigma_r^2} \tag{6}$$

のように定義される. ここで σ_0^2 , σ^2 , σ_r^2 は, それぞれ, 完全分離した状態での分散, 評価時 点での分散および完全に混合された状態での分 散である. 本研究では Lacey index の解析に使 用するセルサイズを粒子等価直径の4倍とし た.

3. 計算条件

本研究では 250 mm × 135 mm × 130 mm の リボンミキサーを使用した(図 2). ミキサー の回転速度は 40 RPM であり, 粒子の密度, 反 発係数および摩擦係数は, それぞれ, 2,500 kg/ m³, 0.9 および 0.3 とした. バネ 定数は 10,000 N/m とした. 粒子形状は各軸方向の半径 比が 3:1:1(長球),2:1:1(長球),1:1:1(球), 2:2:1 (扁球),および 3:3:1 (扁球) とした 三種類の粒子を用いた. 球形粒子の粒子径は 3.6 mm であり,楕円粒子は球形粒子と同じ体 積を持つように粒子径を設定した. 粒子数は 70,000 とした.

4. 数值解析結果

図3に数値解析結果のスナップショットを示 す. 粒子は初期状態において回転軸の左右で色 分けしている. 複雑な形状を持つミキサーのブ レードを符号付距離関数によって正確にモデル 化でき, 粉体の混合が進む様子を数値解析に よって明らかにすることができた.

次に, 混合度の定量的な評価を行った. Lacey index の時間変化を図4に示す. 10.0 s に



(a) Schematic diagram and initial position



(b) Scalar field of the SDF

Fig. 2 Schematic diagram of ribbon mixer. Reprinted with permission from Ref. (Mori and Sakai, 2022) under the terms of the CC-BY 4.0 license. Copyright: (2022) The Authors, published by Elsevier V.B.



Fig. 3 Snapshot of numerical simulation. Reprinted with permission from Ref. (Mori and Sakai, 2022) under the terms of the CC-BY 4.0 license. Copyright: (2022) The Authors, published by Elsevier V.B.

おける Lacey index を評価したところ, 球粒子 (Case 3)の Lacey index が長球および扁球粒子 に比べてわずかに高いことが分かった. このこ とから, 非球形粒子を用いた混合では球粒子を 使用した場合と比較してわずかに混合が進行し にくいということが分かった.

5. 結論

本研究では SDF による壁面モデルを非球形 粒子の数値解析に適用することで,複雑形状壁 面を伴うリボンミキサーにおいて粒子形状が混 合度に与える影響の評価を数値解析によって初



めて行った.その結果,粒子形状による混合度 の差異は僅かであるが,球形粒子と比較して非 球形粒子の混合が進行しにくいということが分 かった.

参考文献

- Cundall P.A., Strack O.D.L., A discrete numerical model for granular assemblies, Géotechnique, 29 (1979) 47–65. https://doi.org/10.1680/geot.1979.29.1.47
- Lacey P.M.C., Developments in the theory of particle mixing, Journal of Applied Chemistry, 4 (1954) 257–268.

https://doi.org/10.1002/jctb.5010040504

- Ma H., Zhao Y., Modelling of the flow of ellipsoidal particles in a horizontal rotating drum based on DEM simulation, Chemical Engineering Science, 172 (2017) 636– 651. https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.07.017
- Mori Y., Sakai M., Development of a robust Eulerian–Lagrangian model for the simulation of an industrial solid–fluid system, Chemical Engineering Journal, 406 (2021) 126841.

https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126841

- Mori Y., Sakai M., Advanced DEM simulation on powder mixing for ellipsoidal particles in an industrial mixer, Chemical Engineering Journal, 429 (2022) 132415. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132415
- Shigeto Y., Sakai M., Arbitrary-shaped wall boundary modeling based on signed distance functions for granular flow simulations, Chemical Engineering Journal, 231 (2013) 464–476. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.073
- Ting J.M., A robust algorithm for ellipse-based discrete element modelling of granular materials, Computers and Geotechnics, 13 (1992) 175–186.

https://doi.org/10.1016/0266-352X(92)90003-C

Tsugeno Y., Sakai M., Yamazaki S., Nishinomiya T., DEM simulation for optimal design of powder mixing in a ribbon mixer, Advanced Powder Technology, 32 (2021) 1735–1749. https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.03.026

外部発表成果

論文発表

- 森勇稀,酒井 幹夫,セラミックス粉体成形 加工プロセスのサイバーフィジカルシステ ム構築に向けた粉体シミュレーション技術, セラミックス,56 (2021) 694-699.
- Mori Y., Sakai M., Advanced DEM simulation on powder mixing for ellipsoidal particles in an industrial mixer, Chemical Engineering Journal, 429 (2022) 132415.

https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132415

口頭発表

- 森勇稀,酒井幹夫,"非球形粒子を対象とした粉末金型充填における気流の影響",化 学工学会第52回秋季大会,(Online, Sept. 22-24, 2021), VI124.
- Mori Y., Sakai M., "Development and application of the FELMI for the simulation of industrial powder systems", 8th Asian Particle Technology Symposium APT2021, (Online, Oct. 11–14, 2021), 2[HC]03.

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

20505

研究者育成

成果報告

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

The Effect of Particle Cohesiveness and Plastic Deformability on the Powder Compression Process



援助対象者 Scholarship Student: 矢野 武尊 **Takeru YANO** 大阪府立大学(現 大阪公立大学)大学院工学研究科 博士後期課程1年 Graduate school of Engineering, Osaka Prefecture University (Currently: Osaka Metropolitan University), Ph.D. Student (D1) E-mail: takeru.yano@omu.ac.jp

綿野 哲 研究指導者 Academic Leader: Satoru WATANO 教授, Professor

E-mail: watano@omu.ac.jp

抄 録

エネルギー問題への関心が高まる中、次世代型車載用バッテリーとして全固体電池が盛んに研究さ れている.本研究では、全固体電池の製造プロセスの一つである粉体圧縮について数値計算による 解析を行った。電池材料の特徴的な粉体特性である塑性変形性の影響を検討したところ。いずれの 塑性変形条件においても小粒子添加により高密度化すること、異種材料の添加効果が空隙率におい て顕著にみられることが明らかとなった.

ABSTRACT

All-solid-state lithium-ion batteries are expected as next-generation batteries for electric vehicles due to high energy densities and high safety. Approaches to a further improvement of energy densities include the analysis of electrode structure. In this study, DEM simulations were performed to calculate under compression process. The effect of the particle size ratio and plasticity ratio on the packing property was investigated.

成果の概要

1. 緒言

近年、エネルギー問題や環境問題の観点から ガソリン・ディーゼル車に代わり、電気自動車 の開発が盛んに行われている[1].しかし、従来

の有機電解液を用いるリチウムイオン電池は液 漏れや発火が危惧されており、有機電解液の代 わりに不燃性の無機固体電解質を用いた全固体 リチウムイオン電池が世界中で注目されてい る. 全固体電池は、すべての電池材料が粉体で 構成された電池であるため液漏れの危険性がな



- 97 -

い代わりに, 粒子間の接触が良好に形成しにく く従来の液系に比べて容量が低いことが問題と なっている. そこで,本研究では粉体工学の知 見を活かした全固体電池の高容量化を目指す. 電池材料の特徴的な粉体物性として, 微粉体で あることに由来する付着性と硫化物系固体電解 質の高い塑性変形性が挙げられる. しかし, こ れらの粉体特性は計算負荷が高いことや系が複 雑となるために,これらの粉体特性が圧縮成型 体の構造に与える影響について十分に検討され ていないのが現状である. そこで,本研究では 粒子情報が保存される離散要素法を用いて粒子 の塑性変形性と粒度分布を変化させた場合の粉 体圧縮シミュレーションを行い, 圧縮成型後の 成型体構造を評価した.

2. 計算方法

2.1 離散要素法(Discrete Element Method; DEM)

数値解析には離散要素法(Discrete Element Method; DEM)を用いた.DEMは、ニュート ンの運動方程式に基づいて粒子の運動挙動を微 小時間刻みで逐次的に求める計算手法である. DEM 計算には市販のソフトウェアである EDEM 2019(Altair 社)を使用した.接触モデ ルには付着性粒子の弾塑性変形挙動を計算する ことが可能な接触モデルである Edinburgh Elasto-Plastic Adhesion モデル(EEPA モデル)を用い た^[2].EEPA モデルでは粒子間に働く法線接触力 は初期加重の式,塑性変形に基づく式,付着力 の式の3つの式で表現され,条件により働く接 触力を決定することで弾塑性変形を表現する.

2.2 計算条件

本研究では、異なる塑性変形性を有する粉体 への小粒子添加効果と弾塑性混合粉体について 検討を行った.シミュレーション条件を表1に 示す.ここで、粒径比は小粒子粗大粒子の粒径 *d*cを微小粒子 *d*fで割った値であり、小粒子添 加効果について粒径比1、4を検討し、弾塑性 混合粉体では弾性粒子と塑性粒子は同じ粒子径

Table 1	Conditions	of	Comp	ression	Simul	ation
---------	------------	----	------	---------	-------	-------

Particle size ratio	_	1,4
Total particle volume	mm ³	0.201
The inner diameter of the cylinder	mm	0.9
Cylinder volume	mm ³	0.636
Diameter of coarse particle	μm	50
Particle density	g/cm ³	4.750
Poisson's ratio	_	0.25
Young's modulus	GPa	71

(粒径比 1) とした. 粒子数は全ての条件において粒径比 4, 小粒子体積混合分率 0.5 のとき 10 万個となる粒子体積と等しくなるように設 定した. 粒子物性には代表的な正極活物質であ る NCM (LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂)の値^[3]を用い, ヤング率は計算負荷を低減させるために値を半 減させた. ナノインデンテーション試験による 報告例 ^{[3],[4]}より塑性変形性 λ_p を算出したとこ ろ, 正極活物質である NCM は $\lambda_p = 0.38^{[4]}$, 硫 化物系固体電解質である Li3PS4 は $\lambda_p = 0.7^{[5]}$ だった. そこで,小粒子添加条件では粒子の塑 性変形性を $\lambda_p = 0$, 0.38, 0.7 とし, 弾塑性混合 粉体では弾性粒子を $\lambda_p = 0.38$, 塑性粒子を $\lambda_p = 0.7$ とした.

まず,容器上部に粒子ファクトリーを設定し, ファクトリー内部にてランダムに粒子を生成さ せて自然充填させた.その後,上杵を移動速度 25 mm/s で降下させ,粉体層を圧縮した.上杵 圧力が400 MPa に達した位置で0.02 s キープし た.その後,上杵上昇速度25 mm/s で除荷を行 い,粉体層が安定したところを評価した.充填 構造評価には粉体層の直径および高さの0.8 倍 の円筒で表される判定領域内部における空隙率 を EDEM Analyst により評価した.空隙率は領 域内に中心がある粒子の総体積を判定領域体積 で割った値である.

3. 結果と考察

3.1 小粒子添加効果

数値計算により得られた成型体のスナップ



Fig. 1 Snapshots of compacts under the different conditions. (a) $d_c/d_f = 1$ and $\lambda_p = 0$, (b) $d_c/d_f = 1$ and $\lambda_p = 0.38$, (c) $d_c/d_f = 4$ and $\lambda_p = 0.38$. Gray and purple particles are coarse and fine particles, respectively.



Fig. 2 Relationship between the mixing ratio of fine particles and void fraction.

ショットを図1に示す.ここで、大粒子、小粒 子をそれぞれ灰色、紫色で示している.塑性変 形性を考慮することで高密度化すること、小粒 子添加によってさらに緻密化していることがわ かる.得られた小粒子体積混合割合と空隙率の 関係を図2に示す.弾性条件において、小粒子 を添加することで大粒子間隙に小粒子が入り込 み高密度化する.さらに小粒子が増加すると、 忠実な大粒子が空隙を有する小粒子群に置換されるため、体積混合割合 0.3 以上では空隙率が 増加する、塑性変形性が高い粉体 ($\lambda_p = 0.7$) の場合、小粒子体積混合割合 0.5 で最も低い空 隙率を示した、これは空隙を有する小粒子群が 塑性変形によって十分緻密な構造を示すからだ と考えられる、

3.2 弹塑性混合粉体

数値計算により得られた成型体のスナップ ショットを図3に示す.ここで、弾性粒子を赤 色、塑性粒子を青色で示しており、 $V_{\rm H}$ 、 $V_{\rm S}$ は それぞれ弾性粒子と塑性粒子の体積混合割合で ある、塑性粒子の増加に伴い、粉体が緻密化し てることが見て取れる、塑性変形性の異なる粉 体の混合物を圧縮して得られた空隙率の変化を 図4に示す、 $V_{\rm H}$ が増加すると、下に凸の挙動で高 密度化していることがわかる、特に $V_{\rm H}$ =0-0.25 では、ほかの範囲に比べて空隙率が大きく低下 しており、塑性粒子を少量添加するだけで成形 体の構造に大きく影響を与えることがわかる.

4. 結言

離散要素法による粉体圧縮シミュレーション



Fig. 3 Snapshots of compacts under the different conditions of mixing ratio. Red and blue particles are elastic and plastic particles, respectively.



Fig. 4 Relationship between the mixing ratio of plastic particles and void fraction.

を行い,異なる塑性変形性を有する粉体への小 粒子添加効果および弾塑性混合粉体の混合割合 の影響を検討した.まず,小粒子添加効果につ いて,いずれの塑性変形条件においても小粒子 添加によって高密度化することが明らかとなっ た.弾塑性混合粉体では,異種材料を添加した 際の影響は空隙率において顕著にみられること がわかった.今後は全固体電池へ適用するため に, 伝導率の影響を加味して適切な混合割合を 検討する.

参考文献

- Zhao Q., Stalin S., Zhao C.-Z., Archer L.A., Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries, Nature Reviews Materials, 5 (2020) 229–252. https://doi.org/10.1038/s41578-019-0165-5
- [2] Morrissey J.P., Thakur S.C., Ooi J., EDEM contact model: adhesive elasto-plastic model, Granul Matter, 16 (2014) 383–400.

https://doi.org/10.1007/s10035-014-0506-4

[3] Sangrós Giménez C., Finke B., Schilde C., Froböse L., Kwade A., Numerical simulation of the behavior of lithium-ion battery electrodes during the calendaring process via the discrete element method, Powder Technology, 349 (2019) 1–11.

https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.03.020

- [4] Cheng E.J., Hong K., Taylor N.J., Choe H., Wolfenstine J., Sakamoto J., Mechanical and physical properties of LiNi0.33Mn0.33Co0.33O2 (NMC), Journal of the European Ceramic Society, 37 (2017) 3213–3217. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.048
- [5] Baranowski L.L., Heveran C.M., Ferguson V.L., Stoldt C.R., Multi-scale mechanical behavior of the Li3PS4 solid-phase electrolyte, ACS Applied Materials & Interfaces, 8 (2016) 29573–29579. https://doi.org/10.1021/acsami.6b06612

外部発表成果

論文発表

Yano T., Ohsaki S., Nakamura H., Watano S., Numerical study on compression processes of cohesive bimodal particles and their packing structure, Adv. Powder Technol., 32 (2021) 1362–1368.

https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.02.040

口頭・ポスター発表

Yano T., Ohsaki S., Nakamura N., Watano S.,

"Numerical analysis of compression properties of elasto-plastic cohesive particles for all solidstate batteries", The 8th Asian Particle Technology Symposium (Poster, Oct. 11–14, 2021).

- 矢野 武尊,"付着性粉体の弾塑性圧縮挙動の数 値解析",2021 年度粉体操作に伴う諸現象 に関する勉強会,一般社団法人粉体工学会 (口頭発表,Aug. 5-6,2021).
- 矢野 武尊,大崎 修司,仲村 英也,綿野 哲,"微 粉体の圧縮プロセスにおける弾塑性変形挙 動の解析",化学工学会第52回秋季大会, 化学工学会(口頭発表,プレゼンテーショ ン賞受賞,Sept. 22-24, 2021).

研究者育成 ホソカワ粉体工学振興財団年報 ^{成果報告} Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

20506

濡れた粉体系の力学的応答・特性の微視的解明

Microscopic Investigation on Mechanical Response of Wet Granular Materials



援助対象者 Scholarship Student: 吉井 究 Kiwamu YOSHII 吉井 吉 大阪大学大学院基礎工学研究科 博士後期課程 2 年 Graduate School of Engineering Science, Osaka University, PhD Student (D2) E-mail: k_yoshii@fm.me.es.osaka-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 大槻 道夫 Michio OTSUKI 准教授, Associate Professor E-mail: m.otsuki.es@osaka-u.ac.jp

抄 録

濡れた粉体のレオロジー特性を離散要素法により調べた.濡れた系の剛性率・圧力は乾いた系の転 移点より低い充填率でも有限の値を示すことを確認した.また圧力に関しては,乾いた粉体系の理 論を拡張した近似式とシミュレーションの結果が定量的に一致することを示した.一方で,乾いた 系と濡れた系で二体分布関数の振る舞いが異なることを確認した.

ABSTRACT

We numerically investigate the rheological property of wet granular materials. We show that wet granular materials behave like solids even below the jamming point of dry grains. For the pressure, the extended theory of dry granular materials and the simulation are in good agreement. On the other hand, it is confirmed that the behavior of the pair correlation distribution function was different between the dry and wet granular materials.

成果の概要

1. 研究背景

粉体は,熱揺らぎがその重心運動に影響を及 ほさないマクロな粒子多体系である.このよう な粒子系は,充填率が転移点 *φ*_J 以下の場合に は系は流体的に振る舞う一方,*φ*_J 以上の場合 には剛性が発生し系は固体的に振る舞うジャミ ング転移を示す^{[1],[2]}.特に,粒子間に接触によ る反発相互作用だけが働く乾いた粉体系の転移 点近傍の振る舞いについては,多くのことが明 らかになっている.例えば,粒子間摩擦がない 場合,ジャミング密度近傍で接触点数 Z,圧力 P,剛性率 G が充填率 ϕ に依存し,



$$\begin{cases} Z - Z_c \propto (\phi - \phi_J)^{1/2}, \\ P \propto (\phi - \phi_J)^{\Delta}, \\ G \propto (\phi - \phi_J)^{\Delta - 1/2} \end{cases}$$
(1)

という臨界スケーリングが知られている^[3]. こ こで、 Z_c はジャミング転移点での接触点数、 Δ は粒子間接触力を特徴付ける指数で、2次元円 盤なら Δ =1、3次元球なら Δ =3/2となる.

ところが、現実の粉体は濡れを伴う場合が多 く、そのような系で乾いた粉体の挙動がそのま ま観測されるかは不明である.実際、粉体は少 量の水を加えるだけで、そのレオロジーが大き く変化することが知られている^[4].これは粒子 間に入り込んだ液体が表面張力によって架橋を 形成し、実行的な引力相互作用を与えるためで ある^{[5],[6]}.従来の粉体の研究では、そのような 濡れによる引力がレオロジー特性にどのような 影響を与えるかはほとんど調べられていない、 そこで本研究では、濡れによる依存した引力を 取り入れた粒子を一定体積容器中に封入しせん 断を加えるシミュレーションを行い、そのレオ ロジー特性を調べた.

2. 研究手法

本研究では,濡れた摩擦のない3次元粉体粒 子の離散要素法によるシミュレーションを行っ た. *N* = 3000 個の単分散の粒子を長さ*L*,体積 *V*の立方体に充填率 *¢*で封入した.各々の粒子 の質量密度は一定とした.

粒子 *i*, *j* 間の法線方向の力 $F_{ij}^{n,tot}$ は、反発による力 F_{ij}^{n} と濡れによる引力 F_{ij}^{cap} によって $F_{ij}^{n,tot} = F_{ij}^{n} + F_{ij}^{cap}$ と与えられる、 F_{ij}^{n} は弾性の寄与 $F_{ij}^{n,cl} = k^{n}\delta_{ij}$ と粘性の寄与 $F_{ij}^{n,cl} = k^{n}\delta_{ij}$ と粘性の寄与 $F_{ij}^{n,cl} = r_{ij}(r_{ij}, r_{ij})$ から $F_{ij}^{n} = (F_{ij}^{n,cl} + F_{ij}^{n,diss})\Theta(\Delta_{ij})$ と表される、ここで,法線方向の弾性定数を k^{n} ,粘性係数を η^{n} として $n_{ij} = r_{ij}/|r_{ij}|$, $r_{ij} \equiv r_{i} - r_{j}$, $r_{ij} = |r_{ij}|$, $\Delta_{ij} = d_{ij}$ $-r_{ij}$, $d_{ij} \equiv (d_{i} + d_{j})/2$, $v_{ij} \equiv (v_{i} - v_{j})n_{ij}$ とした. r_{i} , v_{i} , d_{i} は粒子 *i* の位置,速度,直径である、 $\Theta(x)$ は、ヘヴィサイドの階段関数であり、 $x \ge 0$ で $\Theta(x) = 1$, それ以外の時は、 $\Theta(x) = 0$ をとる、液体架橋が形成されている場合の濡れによる引 力 F_{ij}^{cap} は,

$$F_{ij}^{cap} = \begin{cases} -2\pi\gamma_{\rm S}D_{ij}\cos\theta & (\Delta_{ij} \ge 0), \\ \frac{-2\pi\gamma_{\rm S}D_{ij}\cos\theta}{1+1.05\hat{s}_{ij}+2.5\hat{s}_{ij}^2} & (-d_{\rm C} \le \Delta_{ij} < 0) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases}$$
(2)

と表される^[7]. ここで $D_{ij} = 2d_i d_j / (d_i + d_j)$, $\hat{s}_{ij} = s_{ij} (D_{ij}V_b)^{1/2}$, $s_{ij} = -\Delta_{ij}$ とした. また θ は液体架橋 と粒子表面との接触角, γ_s は表面張力係数, d_c は液体架橋の破断する距離, V_b は粒子間に含 まれている水分量とした. また履歴の引力に関 しては, 粒子同士が十分に離れて接触していな い時は, 粒子間に液体架橋が形成されず $F_{ij}^{cap} =$ 0とする. その状態から粒子間距離が狭まり, $\Delta_{ij} \ge 0$ となって粒子同士が接触すると液体が粒 子間に架橋を形成し, $-d_c > \Delta_{ij}$ となって架橋が 再び切れるまで F_{ij}^{cap} は式 (2) で与えられる. 図1に $F_{ij}^{n,el} \geq F_{ij}^{cap}$ の和の振る舞いを示した.

したがって, 粒子 i の運動方程式は

$$m_i \frac{\mathrm{d}^2 \boldsymbol{r}_i}{\mathrm{d}t^2} = \sum_{j \neq i} F_{ij}^{\mathrm{n,tot}} \boldsymbol{n}_{ij}$$
(3)

と書ける. ここで m_i は粒子の質量である.

系の初期状態は、目標の充填率より低い充填 率 $\phi_{ini} = 0.450$ のランダムな配置を用意した. そ の後,系の充填率を $\Delta \phi$ ずつ段階的に増加させ、 各段階で力学的に安定な状態に緩和させ、目標 の充填率まで系を圧縮する^[8].粉体温度を $T = (\sum_i m_i |v_i|^2/3)/N$ として、 $T < T_{th}$ を満たしたとき を力学的安定状態と定義した. ここで、 $\Delta \phi = 0.00005, T_{th} = 10^{-8}k_n d_0^2$ とした. またLees-Edwards 境界条件と SLLOD 法を用いることで、



Fig. 1 Interparticle interactions of wet particles.

せん断速度 $\dot{\gamma}(t)$ で特徴づけられる一様せん断状 態を実現する^[9]. せん断は周期的なものを用い, $\gamma(t) = \gamma_0 \{\cos \theta_0 - \cos(\theta_0 + \omega t)\}$ とした. ここで $\gamma_0, \theta_0, \omega$ は各々歪み振幅,初期位相,角周波 数であり, $\theta_0 = \pi/2$ とした.また,シミュレーショ ンに用いたパラメタは $\theta = \pi/9, \gamma_S = 3.0 \times 10^{-2} k^n$, $d_c = 5.0 \times 10^{-6} d_0, V_b = 7.5 \times 10 d_0^3$, $\omega = 0.0001 (m/k^n)^{1/2}$ と設定した.

また、粒子の時間発展は、位置をアダムス・ モルトン法の2段法、速度をアダムス・バッシュ ホース法の2段法、時間刻みは $\Delta t = 0.005(m/k'')^{1/2}$ を用い計算した.

3. 研究結果

図 2,3 に乾いた系 (DRY) と濡れた系 (WET)



Fig. 2 Shear modulus G' of dry and wet particles against volume fraction ϕ .



Fig. 3 Pressure *P* of dry and wet particles against volume fraction ϕ .

の剛性率と圧力の充填率の依存性を示した.また, せん断応力 *S*, 圧力 *P* は以下の式

$$S(t) = -\frac{1}{2L^3} \sum_{i} \sum_{i < j} (r_{ij, x} F_{ij, y} + r_{ij, y} F_{ij, x}),$$
(4)

$$P = \frac{1}{L^3} \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}$$
(5)

から求めた^[10]. ただし, $F_{ij} = F_{ij}^{n,tot} \mathbf{n}_{ij}$ とした. また剛性率の測定は,振幅 $\gamma_0 = 1.0 \times 10^{-5}$ の歪 みを 100 回加え,最後の 1 周期において,以下 の式

$$G' = -\frac{\omega}{\pi} \int_{0}^{\frac{2\pi}{\omega}} \mathrm{d}t \, S(t) \cos\left(\omega t + \theta\right) / \gamma_0 \tag{6}$$

から求めた.本シミュレーション系において, 摩擦のない乾いた系でのジャミング密度は $\phi \approx 0.639$ と見積もられる.また乾いた系にお いては,剛性率・圧力ともに,式(1)で示し た関係式を満たしている.一方,濡れた系では 乾いた系でのジャミング転移点以下でも有限の 剛性・圧力を示した.この結果は,引力の働く 粒子系の先行研究と定性的に一致する^{[11],[12]}. 特に乾いた系の圧力については,先行研究によ り二体分布関数を用いて近似的に導けることが 示されている^[13].その近似式を濡れた系に拡 張すると,

$$P \simeq \frac{S_D \rho^2}{2} g(r) \left(\int_0^{d_0} \mathrm{d}r r^3 F^{n,\mathrm{cl}}(r) + \int_0^{d_0+d_\mathrm{c}} \mathrm{d}r r^3 F^{\mathrm{cap}}(r) \right)$$
(7)

と書くことができる. ここで *ρ* は数密度, *S*_D は *D* 次元単位球の表面積である. またに二体 分布関数は

$$g(r) = \frac{1}{S_D r^{D-1} n} \frac{1}{N} \sum_{i} \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij})$$
(8)

とかける^[14].式(7)から求めた濡れた系の圧 力を図3に示した.濡れた系においても二体分 布関数を用いた圧力が定量的に一致することを 示した.さらに二体分布関数を図4に示した. 乾いた系と濡れた系で,二体分布関数の振る舞 いが異なることがわかる.二体分布関数の振る



Fig. 4 Pair correlation function g(r) of dry (open symbols) and wet (filled symbols) particles with varying volume fraction ϕ .

舞いは異なるが、二体分布関数を用いた式(7) から得られる圧力については一致する.これは、 引力系においては、乾いた系ではとることので きない特異的な粒子配置の構造を取ることと関 連していると考えられる^[15].

4. まとめと展望

本研究では、濡れた粉体系の剛性率・圧力に ついて離散要素法により調べた.特に圧力にお いては、乾いた系で示されている理論を拡張し た圧力と定量的に一致することを示した.一方 で、乾いた系と濡れた系では粒子配置に関連す る二体分布関数の振る舞いが異なることを確認 した.今後は、構造に関して詳細な解析を行う. また、臨界スケーリングについても詳細な議論 を行う.

参考文献

- van Hecke M., Jamming of soft particles: geometry, mechanics, scaling and isostaticity, Journal of Physics: Condensed Matter, 22 (2009) 033101. https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/3/033101
- [2] Liu A.J., Nagel S.R., Jamming is not just cool any more, Nature, 396 (1998) 21–22. https://doi.org/10.1038/23819
- [3] O'Hern C.S., Silbert L.E., Liu A.J., Nagel S.R., Jam-

ming at zero temperature and zero applied stress: the epitome of disorder, Physical Review E, 68 (2003) 011306. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.68.011306

- [4] Herminghaus S., Wet granular matter: a truly complex fluid, World Scientific, 2013, ISBN: 981441770X.
- [5] Lian G., Thornton C., Adams M.J., A theoretical study of the liquid bridge forces between two rigid spherical bodies, Journal of Colloid and Interface Science, 161 (1993) 138–147. https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1452
- [6] Willett C.D., Adams M.J., Johnson S.A., Seville J.P.K., Capillary bridges between two spherical bodies, Langmuir, 16 (2000) 9396–9405. https://doi.org/10.1021/la000657y
- [7] Roy S., Luding S., Weinhart T., Liquid redistribution in sheared wet granular media, Physical Review E, 98 (2018) 052906.

https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.052906

- [8] Otsuki M., Hayakawa H., Discontinuous change of shear modulus for frictional jammed granular materials, Physical Review E, 95 (2017) 062902. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.95.062902
- [9] Evans D.J., Morriss G.P., Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids, 2nd ed., Cambridge University Press, 2008, ISBN: 9780521857918.
- [10] Doi M., Edwards S.F., Edwards S.F., The Theory of Polymer Dynamics, Oxford University Press, 1988, ISBN: 0198520336.
- [11] Koeze D.J., Hong L., Kumar A., Tighe B.P., Elasticity of jammed packings of sticky disks, Physical Review Research, 2 (2020) 032047. https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.2.032047
- [12] Gu Y., Chialvo S., Sundaresan S., Rheology of cohesive granular materials across multiple dense-flow regimes, Physical Review E, 90 (2014) 032206. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.90.032206
- [13] Otsuki M., Hayakawa H., Critical behaviors of sheared frictionless granular materials near the jamming transition, Physical Review E, 80 (2009) 011308. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.011308
- [14] Hansen J.-P., McDonald I.R., Theory Of Simple Liquids: With Applications to Soft Matter, Academic Press, 4th ed., 2013, ISBN: 012387033X.
- Zheng W., Liu H., Xu N., Shear-induced solidification of athermal systems with weak attraction, Physical Review E, 94 (2016) 062608. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.94.062608
外部発表成果

論文・プロシーディング論文

- Kiwamu Yoshii, Michio Otsuki, Historydependent rheological property of wet granular materials, Proceedings of the Symposium on Simulation of Traffic, 27 (2021) 11.
- Kojiro Otoguro, Kiwamu Yoshii, Yutaka Sumino, Pattern transition of injected fluid into a granular bed of highly-swelling gel particles, Proceedings of the Symposium on Simulation of Traffic, 27 (2021) 7.

口頭発表

 吉井 究,大槻 道夫, "濡れた粉体系の弾性 応答",日本物理学会 2021 年年次大会(オ ンライン開催, March 14, 2021).

- Kiwamu Yoshii, Michio Otsuki, "Rheology of wet granular materials under quasi-static shear", APS March Meeting 2021 (Online, Mar. 17, 2021).
- 吉井 究,大槻 道夫,"引力せん断粉体系に おける剛性率",日本物理学会 2021 年秋季 大会(オンライン開催,Sept. 21, 2021).
- 吉井 究,大槻 道夫,"定常せん断下での濡 れた高密度粉体系のレオロジー特性",日本 物理学会 2022 年年次大会(オンライン開催, Mar. 15, 2022).
- 5. 乙黒 康次郎,吉井 究,住野 豊, "高吸水性 ゲル粒子への液体注入における流動パター ン遷移",日本物理学会 2022 年年次大会(オ ンライン開催, Mar. 17, 2022).



研究者育成 成果報告

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

20507

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

Controllable Synthesis of Spherical Carbon Particles with High Specific Surface Area Derived from Kraft Lignin through Spray Drying Method



Kiet Le Anh CAC

援助対象者 Scholarship Student: Kiet Le Anh CAO

広島大学大学院先進理工系科学研究科 博士後期課程 3 年 Graduate school of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, PhD Student (D3) E-mail: caoleanhkiet@hiroshima-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader:

荻 崇 Takashi OGI

教授, Professor E-mail: ogit@hiroshima-u.ac.jp

抄 録

持続可能な社会の構築へ向けてバイオマスから炭素ベース材料を合成することは重要である.本研 究では、クラフトリグニンと水酸化カリウム(KOH)を原料に用い、噴霧乾燥法と炭化プロセス によって球状炭素粒子の合成を検討した.球状の炭素粒子は、KOH 濃度を変えることにより、中 実な粒子から中空の粒子まで正確に制御できることを明らかにした.また、合成された炭素粒子の キャパシター電極としての性能を評価した.

ABSTRACT

The production of carbon-based materials with controllable shapes and structures from biomass in accordance with sustainable development goals is of high interest and encouraged. In this work, the carbon spheres were successfully fabricated via a spray drying method followed by the carbonization process, using Kraft lignin as the carbon source and potassium hydroxide (KOH) as the activation agent. The spherical carbon particles could be precisely controlled from dense to hollow sphere by varying the KOH concentration. In addition, the produced carbon has a high specific surface area (2424.8 m² g⁻¹) and could be used as active electrode materials for supercapacitors.

成果の概要

1. Background

In recent years, the rational design and synthesis of nanostructured particulate materials with favorable morphologies have been attracted tremendous interests. Carbon particles with a spherical morphology are an important class of carbon nanomaterial and have received a great deal of interest due to their remarkable physical properties, such as good fluidity, smooth surfaces, and good packing^[1]. These outstanding characteristics make them good candidates for use as electrodes in energy devices. From the perspective of storage sustainability, lignin as the second-largest abundant renewable natural biopolymer after cellulose and the most dominant aromatic polymer on earth has been increasing attention for numerous applications^[2]. Therefore, lignin can be considered as a potential sustainable material for preparing carbon spheres (CSs) because it possesses a number of distinct properties, such as high carbon content (>60 wt.%), high thermal stability, extensively crosslinked polyphenolic structure, and low cost^[2]. Several techniques for preparation of colloidal carbon particles based on lignin or lignin derivatives have been reported. However, these approaches still suffer

from some drawbacks such as the spherical structure destruction during the carbonization process, high cost of templates, low yield, time-consuming, and complicated manufacturing process, which may limit economically sustainable and large-scale practical applications. In comparison to the other strategies, spray drying is the most promising method for controlling particle morphology as a versatile, continuous, and rapid process^[3]. The particles/ colloids prepared by this process has adaptable for large-scale production, narrow size distribution and good spherical shape, which can be adjusted by altering the spray parameters.

Although lignin has been used as a carbon source to prepare carbon materials, reports on the successful conversion of CSs derived from lignin-based material using spray drying are still limited. Spray drying technique has become an established method in several research fields, however, the capability of spray drying has not been fully exploited and reported yet, particularly in examining the formation mechanism of lignin and lignin composites (e.g., lignin/KOH composites) and controlling the structure of the finally obtained carbon by adjusting the KOH concentration. Aiming at the problems mentioned above, the objectives of this present study are (i) to synthesize spherical carbon particles with high



Fig. 1 Schematic representation for the preparation of carbon sphere particles derived from Kraft lignin, which has been published by our group^{[4],[5]}.

specific surface area (SSA) through a spray drying method followed by carbonization process using Kraft lignin as the carbon source and KOH as an activation agent, (ii) to demonstrate the effect of KOH concentration on particle morphology and structure, (iii) to provide an in-depth understanding of the formation mechanism of lignin/KOH composites in spray drying, and (iv) to explore these CSs as active electrode materials in supercapacitors^{[4],[5]}.

2. Experimental

The preparation of carbon particles consists of three steps as shown in Fig. 1. Kraft lignin was dissolved in distilled water with different amounts of KOH to form a homogeneous solution, and then this solution was stirred at room temperature (RT) for 30 min. The solution was spray-dried through a twofluid nozzle system at inlet temperature of 200°C using hot air as carrier gas with a flow rate of 10 L/ min and precursor feed rate of 2.5 mL/min to obtain the spherical lignin/KOH composites particles. The composites particles were carbonized in a horizontal tube furnace from RT to 700-900°C under a flow of N₂ atmosphere (1.0 L/min) with a heating rate of 5°C/min and maintained at the designed temperature for 2 h. The carbonized samples were cooled down to RT and washed with an aqueous hydrochloric acid (10 wt.% HCl) solution to eliminate KOH and other contaminants. The resulting black solid powder was centrifuged and washed several times with distilled water until the wash water had a neutral pH. The final carbon particles were dried in a vacuum oven at 105° C for 12 h and marked as **KLC-X-Y**, where X represents the mass ratio of KOH to lignin (X = 0.17, 0.33, 0.67, 1.00, and 1.33), and Y denotes the carbonization temperature ($Y = 700, 800, \text{ and } 900^{\circ}\text{C}$). For comparison study, the carbon sample without KOH denoted as LC-700 was prepared through the same procedure as described above at a carbonization temperature of 700°C.



Fig. 2 SEM (left) and TEM (right) images of carbon particles in the case of (a) without KOH and with different KOH/lignin mass ratios of (b) 0.17, (c) 0.33, (d) 0.67, (e) 1.00, (f) 1.33. These results have been published by our group^{[4],[5]}.

3. Results and discussion

3.1 Synthesis of spherical carbon particles derived from Kraft lignin

The morphology and internal structure of carbon particles in the case of without KOH (**LC-700**) and



Fig. 3 (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms, and pore size distributions as determined by the (b) HK and (c) BJH methods for the carbon particles derived from Kraft lignin.

with different KOH/lignin mass ratios (KLC-X-700) were studied through the SEM and TEM images as shown in Fig. 2. In the absence of KOH, spherical structures were not produced after carbonization process as confirmed by SEM observations (Fig. 2(a-1)). This image demonstrates that the majority of the particles exhibited a non-spherical shape with wrinkled surfaces. In contrast, when KOH was present in this reaction system, the particles with highly uniform spherical shapes and smooth outer surfaces were successfully generated, as shown in Fig. 2(b-1-f-1). This result indicates that the shape of the particles could be adjusted by controlling the presence of KOH. The TEM images indicate an interesting effect in which changing the KOH/lignin mass ratio in the synthesis solution modified the structure of carbon particles. In particular, in the absence of KOH, the hollow non-spherical structures were formed (Fig. 2(a-2)), whereas the KOH/lignin mass ratio increased, the structure of carbon particles changed from dense to hollow sphere (Fig. 2(b-2-f-2)). The dense structure was produced at low KOH/lignin mass ratios of 0.17 and 0.33 as shown in Fig. 2(b-2) and 2(c-2), respectively. The continued addition of more KOH to the reaction system until the KOH/lignin mass ratio reached 1.33 resulted in hollow spherical structures (Fig. 2(d-2-f-2)). These observation results reveal that by varying the KOH concentration, the structure of carbon particles could

Table 1 Textural properties of LC-700 and KLC-X-700 (X = 0.33, 0.67, 1.00, 1.33) samples.

			•	
0 1	SSA	V_{total}	V _{micropore}	V _{mesopore}
Sample name	$[m^2 g^{-1}]$	$[cm^3 g^{-1}]$	$[cm^3 g^{-1}]$	[cm ³ g ⁻¹]
LC-700	471.9	0.233	0.179	0.058
KLC-0.33-700	936.0	0.418	0.361	0.063
KLC-0.67-700	1536.5	0.750	0.596	0.091
KLC-1.00-700	1779.4	0.929	0.699	0.177
KLC-1.33-700	1996.2	1.206	0.774	0.253

be easily controlled from dense to hollow structure. A plausible particle formation mechanism in spray drying at different KOH concentrations has been explained in detail in our publication^[4].

3.2 Material characterizations of carbon particles derived from Kraft lignin

The textural properties of these carbon particles were further assessed by N₂ adsorption/desorption analysis, as depicted in **Fig. 3(a–c)**. The corresponding structural parameters including SSA and pore characteristics are summarized in **Table 1**. As illustrated in Fig. 3(a), the isothermals for LC-700 and KLC-0.33-700 samples demonstrated typical type I isotherms, which is attributed to the predominantly microporous structures. On the other hand, the isotherm curves of KLC-0.67-700, KLC-1.00-700, and KLC-1.33-700 belong to type IV with



Fig. 4 SEM (up) and TEM (down) images of carbon particles derived from Kraft lignin at carbonization temperatures of (a) 700°C, (b) 800°C, and (c) 900°C; (d) nitrogen adsorption/desorption isotherms, and pore size distributions as determined by the (e) HK and (f) BJH methods for the KLC-1.33-Y series.

clear hysteresis loops, indicating that each one had a porous structure composed of micro- and mesopores. These results are consistent with the pore size distribution curves shown in Fig. 3(b) and 3(c). The SSA and total pore volume of **LC-700** were determined to be $471.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $0.233 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectively. As expected, with increasing amount of KOH, the resulting carbon particles in the samples from **KLC-0.33-700** to **KLC-1.33-700** exhibited both an increase in SSA and total pore volume, demonstrating the importance of KOH activation in achieving well-developed porosity. The **KLC-1.33-700** sample showed a large SSA of 1996.2 m² g⁻¹ and high total pore volume of 1.206 cm³ g⁻¹, both of which were higher than the other samples. This result

Table 2Textural properties of the KLC-1.33-Y (Y = 700,
800, 900°C) samples.

0 1	SSA	V_{total}	V _{micropore}	V _{mesopore}
Sample name	$[m^2 g^{-1}]$	[cm ³ g ⁻¹]	[cm ³ g ⁻¹]	[cm ³ g ⁻¹]
KLC-1.33-700	1996.2	1.206	0.774	0.253
KLC-1.33-800	2207.3	1.341	0.904	0.276
KLC-1.33-900	2424.8	1.566	0.934	0.467

indicates that the textural properties of these carbon particles could be optimized by altering the KOH/ lignin mass ratio. The optimal KOH/lignin mass ratio of 1.33 was found to be the most effective for achieving the best SSA and pore texture.

The effect of carbonization temperature on the final structure of **KLC-1.33** particles was investigated

by applying temperatures ranging from 700 to 900°C. The SEM and TEM images in Fig. 4(a-1-c-1) and 4(a-2-c-2), respectively, show that the resulting carbon particles retained their structural integrity and spherical shape with hollow structure. The N₂ adsorption/desorption isotherms and pore size distributions of carbon particles prepared using a KOH/lignin mass ratio of 1.33 at different carbonization temperatures are shown in Fig. 4(d-f), while details of the surface textural characteristics for all samples are provided in Table 2. As illustrated in Fig. 4(d), the isothermals for all samples reveal typical type IV adsorption/desorption isotherms, which correspond to micro-mesoporous structures. The SSA and total pore volumes were gradually increased as the carbonization temperature was increased from 700 to 900°C. The KLC-1.33-900 had the highest SSA and total pore volume in comparison to the other two samples, with values of 2424.8 m² g⁻¹ and 1.566 cm³ g⁻¹, respectively. These results demonstrate that increasing the carbonization temperature greatly enhanced pore development during the activation process. This effect is also evident in the pore size distribution curves presented in Fig. 4(e) and 4(f).

3.3 Electrochemical evaluation of carbon spheres derived from Kraft lignin

The electrochemical measurements are conducted in a two-electrode system using an aqueous 6 M

KOH solution as the electrolyte. The galvanostatic charge-discharge (GCD) curves obtained from the KLC-1.33-Y samples are displayed in Fig. 5(a). Each of these data plots is close to linear, indicating that these materials behaved as ideal electrical double-layer capacitors with good diffusion of the electrolyte inside the pores. The gravimetric specific capacitance values of KLC-1.33-700, KLC-1.33-800, and KLC-1.33-900 specimens at a current density of 0.2 A g⁻¹ were calculated to be 29.4, 31.1, and 31.8 F g⁻¹, respectively, all of which are higher than that of the commercial activated carbon Kuraray YP-50F (29.2 F g⁻¹). The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) spectra and Nyquist plots of these KLC-1.33-Y electrodes are shown in Fig. 5(b). It is apparent from Fig. 5(b) that the KLC-1.33-900 electrode exhibited a straight line at 90° and no obvious semicircle in the spectra, which characterize the feature of low resistance between the electrolyte and electrode with a high double layer capacitance. These results indicate that the KLC-1.33-900 electrode had a better pore structure as well as a suitable pore size distribution and good connectivity of pores. These characteristics would promote rapid diffusion of ions between the electrode and electrolyte interface, which in turn could enhance the capacitance.

4. Conclusions

The spherical carbon particles derived from Kraft



Fig. 5 (a) GCD curves acquired at a current density of 0.2 A g⁻¹ and (b) Nyquist plots for the **KLC-1.33-Y** samples. These results have been explained in detail and published by our group^[5].

lignin have been synthesized via a spray drying approach followed by the carbonization process. The carbon particles generated in this study could be obtained with spherical morphologies and it could be precisely controlled from dense to hollow sphere by altering the KOH concentration. In addition, the high SSA (2424.8 m² g⁻¹) with micro-mesoporous structure of hollow CSs was achieved at a low KOHto-lignin mass ratio (below 1.5), which was in accordance with green chemistry principles. These carbon particles have applications as electrode materials in supercapacitors for energy storage devices. These results suggest that our approach will open up opportunities for the development of advanced carbon materials and high value-added utilization of Kraft lignin as a promising material for potential applications.

参考文献

[1] Tian H., Liang J., Liu J., Nanoengineering carbon

<u> 外 部 発 表 成 果</u>

論文発表

 Cao K.L.A., Rahmatika A.M., Kitamoto Y., Nguyen M.T.T., Ogi T., Controllable synthesis of spherical carbon particles transition from dense to hollow structure derived from Kraft lignin, Journal of Colloid and Interface Science, 589 (2021) 252–263.

https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.077

 Cao K.L.A., Kitamoto Y., Iskandar F., Ogi T., Sustainable porous hollow carbon spheres with high specific surface area derived from Kraft lignin, Advanced Powder Technology, 32 (2021) 2064–2073.

https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.04.012

spheres as nanoreactors for sustainable energy applications, Advanced Materials, 31 (2019) 1903886. https://doi.org/10.1002/adma.201903886

- [2] Lu H., Zhao X.S., Biomass-derived carbon electrode materials for supercapacitors, Sustainable Energy and Fuels, 1 (2017) 1265–1281. https://doi.org/10.1039/C7SE00099E
- [3] Nandiyanto A.B.D., Ogi T., Wang W.N., Gradon L., Okuyama K., Template-assisted spray-drying method for the fabrication of porous particles with tunable structures, Advanced Powder Technology, 30 (2019) 2908– 2924. https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.08.037
- [4] Cao K.L.A., Rahmatika A.M., Kitamoto Y., Nguyen M.T.T., Ogi T., Controllable synthesis of spherical carbon particles transition from dense to hollow structure derived from Kraft lignin, Journal of Colloid and Interface Science, 589 (2021) 252–263. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.077
- [5] Cao K.L.A., Kitamoto Y., Iskandar F., Ogi T., Sustainable porous hollow carbon spheres with high specific surface area derived from Kraft lignin, Advanced Powder Technology, 32 (2021) 2064–2073.

https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.04.012

口頭・ポスター発表

- Cao K.L.A., Ogi T., "Formation of well-defined spherical porous carbon particles transition from dense to hollow structure derived from Kraft lignin", The 8th Asian Particle Technology Symposium (Osaka, Japan, Oct. 11–14, 2021).
- Cao K.L.A., Ogi T., "Sustainable porous carbon spheres with precisely tailored from dense to hollow structure derived from Kraft lignin", PACIFICHEM 2021, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Online, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 16–20, 2021).

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

20508

研究者育成 成果報告

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

Formation of Adsorbent Particles Layer on Aluminum and **Its Water Vapor Adsorption Properties**

援助対象者 Scholarship Student: Suppanat CHUMNANWAT

金沢大学大学院自然科学研究科 博士後期課程3年 Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Ph.D. Student (D3) E-mail: sooppnant@gmail.com

研究指導者 Academic Leader:

汲田 幹夫 **Mikio KUMITA** 教授, Professor

E-mail: kumita@se.kanazawa-u.ac.jp

ABSTRACT

In this work, the aluminum surface was modified with different characteristics by anodizing and etching techniques. Two-type of modified surface aluminum of oxide film type and spike type were introduced as an aluminum substrate with various preparation conditions. Then, the modified surface aluminum was coated with a synthesized zeolite particle using silane as a coupling agent and became a composite adsorbent with 25-200 µm of layer thickness. The adsorption isotherms of the aluminum composites were investigated at 30°C.

成果 • 概要

1. Background

The adsorption cooling technology has become an alternative system to substitute with vapor compression cycle in environmental aspect. The important parameters that influenced the performance of the adsorption chiller performance are bed configuration and adsorbent layer thickness. For the bed configuration, one of the selective techniques is coating due to low mass transfer resistance and high thermal conductivity^[1]. These characteristics can

promote the adsorption chiller cooling performance. Even though, this method yields the benefit in terms of heat and mass transfer on the other hand this process reduces the adsorption capacities of coated adsorbents. Moreover, the peeling strength of the adsorbent coated layer is weak compared to other techniques. In a previous study, silane was used as a coupling agent to coat the adsorbent such as zeolite, mesoporous silica, and silica gel on the aluminum substrate by dip coating. However, the amount of water vapor adsorption is decreased because the



Suppanat CHUMNANWAT



coupling agent replaces water vapor in the adsorbent pores. To enhance the adsorption capacity, the aluminum surface was modified before performing adsorbent coating by anodizing and etching method.

In this work, the aluminum substrate will be modified into the oxide film type and spike type to enhance adsorption ability and peeling strength. The zeolite was used as an adsorbent because of the largest amount of water vapor adsorption under the real operating condition of the adsorption chiller.

2. Materials

Zeolite (AQSOA-Z01, Mitsubishi Chemical, Japan) was used as an adsorbent. The physical properties of zeolite particles have shown in the table.

3-Trimethoxysilylpropyl Chloride (Purity 97%, Tokyo chemical industry Co., Ltd.) was mixed as a component in silane solution to bound the zeolite particle attached with aluminum substrate. The chemical structure of the coupling agent shows in **Fig. 1**.

3. Experimental

The experiments were divided into two parts. The first part introduces composite preparation. The second part represents the adsorption investigation principle and method.

Table 1 Thysical properties of Zeoffie AQSOA-ZO	Table 1	Physical properties of	zeolite AQSOA-Z01
---	---------	------------------------	-------------------

Mean pore diameter, $D_{\rm p}$	0.72 nm
Specific surface area, $S_{\rm BET}$	240 m ² /g
Pore volume, $V_{\rm p}$	0.18 cm ³ /g
Particle diameter, D	3.9 µm



Fig. 1 Chemical structure of 3-Trimethoxysilylpropyl chloride (TMPS).

3.1 Composite preparation

The aluminum sheet with $12 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 0$. 3 mm was prepared as a substrate. The aluminum substrate was cleaned by using sulfuric acid and sodium hydroxide for removing a contaminant and grease^[2]. The first type, the oxide film was formed by the anodizing method. The aluminum substrate was installed as an anode and stainless steel for a cathode supplied direct current in electrolyte solution at 20°C. The electrolyte solution composition was 0.5 M of H_3BO_3 and 0.05M of $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O_3$. After the anodizing process, the aluminum oxide barrier film was detected by scanning electron microscope (SEM) represented in Fig. 2(a). For spike type, the preparation methods were anodizing and etching. The anodizing process was performed by using oxalic acid with 0.3 M of concentration as an electrolyte at 21°C and providing constant direct current at 200 A/cm². The aluminum substrate surface turns into a porous structure (Fig. 2(b)) after ending the anodizing process^[3]. Then, the anodized aluminum was soaked into the phosphoric acid 3% wt at 40°C to transform the porous structure to spike presented in Fig. 2(c).

The next step is the zeolite coating process. The silane solution was mixed by ethanol 90%, water 5%, and silane coupling agent 5% and stirred for 24 h for homogenous mixing. Then, the modified aluminum substrates were dipped into the silane solution and dried in an electric heater at 80°C for 24 h to obtain the silane bonding layer on the modified aluminum substrates surface. After that, the zeolite particles were mixed with the silane solution as 1:3 of mass ratio of zeolite and coupling agent and became a zeolite suspended solution. The dried modified surface aluminum with silane bonding layer was dipped in the zeolite suspended solution and dried once again at 80°C for 30 min to obtain the zeolite-coated layer. This process could be repeated to increase the zeolite-coated layer thickness. The peeling strength was evaluated by a residual ratio



Fig. 2 SEM images of modified aluminum surface morphologies (a) oxide film type; (b) porous structure; (c) spike type.



Fig. 3 Apparatuses and schematic diagram for adsorption investigation.

based on JIS K5400. The equation to calculate the residual ratio is presented below.

$$Residual \, ratio = m_{\rm f} \, / \, m_{\rm i} \tag{1}$$

where $m_{\rm i}$ is coated layer mass before peeling and $m_{\rm f}$ is coated layer mass after peeling

3.2 Adsorption investigation

The adsorption apparatuses and schematic diagram were presented in Fig. 3. The adsorption investigation was performed under 30°C refer to the general operating condition of the adsorption chiller.

The composite aluminum was installed in the adsorption chamber with copper jigs upon the constant heat sink temperature at 30°C controlled by a thermostatic oil bath. The adsorption was analyzed based on the volumetric principle^[4]. The amount of adsorbed was calculated by ideal gas law.

$$\Delta PV = \Delta mRT \tag{2}$$

4. Results and Discussion

The results were introduced into 2 parts the first part will represent the characteristic of surface modification and adsorption investigation for the second part.

4.1 Surface modification

Firstly, the oxide film barrier layer thickness of modified aluminum substrate could be controlled by anodizing time and voltage as presented in Fig. 4.

An increase in anodizing time promotes oxide film barrier layer thickness. The anodizing voltage at 100 V represents the thick oxide film barrier layer than 150 V. However, the thin barrier layer is preferred to apply for the adsorption chiller system because the thick oxide layer will increase the thermal resistance of the aluminum composite. Therefore, the suitable conditions to produce the oxide film barrier of the composite are 150 V of supplied voltage for 2 min.

The spike characteristics could be controlled by anodizing and etching time as shown in **Fig. 5**. The spike height decreases with an increase in etching time due to corrosion by phosphoric acid. The minimum etching time to create spike aluminum is 2 h regarding sample A8 and represents the highest spike height at 122 μ m. The short anodizing time led to a short spike length observed from sample A4 due to the shallow pore of the porous structure. The secondary axis demonstrates the spike height and pore depth of porous structure after anodizing as a ratio. Sample A4 is significantly affected by the etching method, it means that the sample with a short anodizing time is more sensitive compared to the sample anodized for a long time.



Fig. 4 The effect of direct current applied voltage and anodizing time on the oxide film barrier layer.



Fig. 5 The effect of anodizing and etching time on spike characteristics.

The residual ratio was calculated to indicate the peeling strength of the composites with different surface modifications presented in **Fig. 6**. The oxide film type of surface modification showed the strongest peeling strength compared to another surface modification. It seems that the oxide film can enhance the peeling strength of zeolite coated layer due to the oxy-group upon the aluminum surface.

4.2 Adsorption investigation

The adsorption investigation was performed to examine the amount of water vapor adsorbed by with various characteristics. composite The adsorption isotherms of composite have shown in Fig. 7. The water vapor adsorption increases with relative pressure for every sample. The water vapor is significantly adsorbed during 0.16 to 0.25 of relative pressure due to the porous characteristics of zeolite particles. When the relative pressure is higher than 0.25, the amount of adsorbed are constant for sample O200, O25, and original zeolite particles. For the sample with spike surface modification (S30 and S200), the amount of water vapor adsorbed increases continuously because of the effect of the spike structure. The sample with spike surface modification represents the effective adsorption behavior compared to oxide film type for both thick and thin coated layer and original zeolite especially sample



Fig. 6 The peeling strength of composite with different surface modification.



Fig. 7 Water vapor adsorption isotherms of aluminum composites and original zeolite particle.

S30. The thin coated layer represents the highest amount of water adsorbed per unit mass of coated layer, indicating that the spikes significantly enhance water vapor adsorption onto the aluminum composite. While the zeolite coated layer thickness of oxide film type surface modification does not affect the amount of water vapor uptake.

5. Conclusion

Oxide film layer thickness could be controlled by anodizing time. For the spike type, both anodizing and etching times affected the spike height of the modified surface. The composite aluminum with spike surface modification promoted the water vapor adsorption amount throughout adsorption isotherms

外部発表成果

口頭・ポスター発表

- Chumnanwat S., Ota S., Kodama A., Kumita M., "Water vapor adsorption dynamics of zeolitecoated aluminum plates for adsorption cooling", 2021 58th National Heat Transfer Symposium of Japan (Online, May 25–27, 2021) D132.
- Chumnanwat S., Ota S., Tanaka T., Okada H., Kodama A., Kumita M., "The Preparation of an

performed under 30° C. The zeolite coated layer thickness had an effect on the amount of water vapor adsorption for only spike surface modification. For the oxide film type, there was little difference in the amount of water vapor adsorbed per unit mass between the 200 µm and 25 µm coated layers.

参考文献

 Kumita M., Meiwa M., Watanabe K., Kodama A., Preparation of calcium chloride-anodized aluminum composite for water vapor sorption, Applied Thermal Engineering, 50 (2013) 1564–1569.

https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.04.010

- Pinheiro J.M., Salústio S., Rocha J., Valente A.A., Silva C.M., Adsorption heat pumps for heating applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 122 (2020) 109528. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109528
- [3] Chumnanwat S., Watanabe Y., Taniguchi N., Higashi H., Kodama A., Seto T., Otani Y., Kumita M., Pore structure control of anodized alumina film and sorption properties of water vapor on CaCl₂-aluminum composites, Energy, 208 (2020) 118370.

https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118370

[4] Kumita M., Yamawaki N., Shinohara K., Higashi H., Kodama A., Kobayashi N., Seto T., Otani Y., Methanol adsorption behaviors of compression-molded activated carbon fiber with PTFE, International Journal of Refrigeration, 94 (2018) 127–135. https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2018.07.036

aluminum composite adsorbent by anodizing technique for adsorption chiller", 2021 International Sorption Heat Pump Conference (Berlin, Germany, Aug. 22–25, 2021) #96.

 Chumnanwat S., Okada H., Ota S., Kodama A., Takiguchi N., Kumita M., "Preparation of spike aluminum composite adsorbents by anodizing and etching for adsorption cooling", 2021 The Society of Chemical Engineers, Japan Regional Meeting in Kansai 2021 (Online, Dec. 14–15, 2021) D117.



20509

研究者育成

成果報告

二酸化チタンベースの複合光触媒の調製と性能分析

Preparation and Properties of Titanium Dioxide-Based Composite Photocatalytic Materials



援助対象者 Scholarship Student: Xinxin JIANG

Xinxin JIANG

名古屋工業大学大学院工学研究科 博士課程後期 3 年 Graduate school of Engineering, Nagoya Institute of Technology, PhD Student (D3) E-mail: x.jiang.663@stn.nitech.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 藤 正督 Masayoshi FUJI 教授, Professor E-mail: fuji@nitech.ac.jp

抄 録

非貴金属の Cu₂O と Cu を担持された水素化黒色 TiO₂ ナノ粒子を調製し,UV 光下での水素発生性 能について研究した.その結果,最適化された水素化 TiO₂/Cu₂O/Cu (TC6-350)サンプルは,純粋 な TiO₂ の約 47 倍の光触媒水素発生性能を示した.水素化 TiO₂/Cu₂O ハイブリッドは n-n 半導体シ ステムを示した.水素化 TiO₂/Cu₂O ヘテロ接合と金属銅粒子の相乗効果により,銅を担持された水 素化 TiO₂ は,光吸収範囲を拡大するだけでなく,キャリアの分離効率を向上させ,最終的に光触 媒水素発生能力を向上させます.さらに,良好な光安定性を示した.したがって,水素化 TiO₂/ Cu₂O/Cu は,UV 照射下で魅力的な光触媒です.

ABSTRACT

Non-precious Cu₂O and Cu loaded hydrogenated black TiO₂ nanoparticles were prepared, and the H₂ evolution and the removal of a water based organic pollutant under UV light were studied. The results revealed that the B-TiO₂/Cu₂O/Cu (TC6-350) sample exhibited an improved photocatalytic hydrogen evolution performance, about 47 times higher than that of the TiO₂, and photocatalytic degradation of the Rhodamine B aqueous solution about 2.2 times faster than the TiO₂. The enhanced photocatalytic activity can be attributed to the integration of energy band alignment, effective carrier separation, and low charge transfer resistance. In addition, the constructed B-TiO₂/Cu₂O/Cu nanocomposite exhibited light stability, making it a long-term competitive photocatalyst for H₂ evolution. Therefore, the B-TiO₂/Cu₂O photocatalyst is a promising candidate for a variety of photocatalytic applications.

成果の概要

1. 緒言

光触媒技術は、ますます深刻化するエネル ギーの枯渇や環境悪化を解決し、将来のエネル ギーの拡大に重要な役割を果たすと期待されて いる. 先端材料の重要な分野として、TiO2 ベー スの光触媒においてもまだ常にホットスポット として研究されてきた. 二酸化チタン自体が紫 外線領域で光触媒活性を持っています.しかし, 実験段階にあります.多数の光生成電子と正孔 が容易に再結合するため、レドックス反応を起 こす可能性のある活性種が減少し、TiO2光触 媒性能を妨げています. 助触媒複合光触媒は, この問題を解決する効果的な方法です。助触媒 の中には、コストが低く、合成方法が簡単なだ けでなく、複合材料に内部電子移動チャネルを 構築し、光触媒の電荷移動を促進し、水素発生 能力を向上させるものもあります。この研究で は、多欠陥二酸化チタン材料に金属または金属 酸化物を配合するための2段階の合成方法を提 案します.まず,光堆積法を使用して,二酸化 チタン粒子で金属銅粒子を担持されています. 次に、NaBH₄高温焼成により、より多くの欠 陥が増加します. これにより複合二酸化チタン 粒子のエネルギーバンドが調整します. 欠陥の 導入により、二酸化チタンのエネルギーバンド が変化し、最大の水素発生エネルギーが生成さ れます. 最も光生成されたキャリアである二酸 化チタンは、銅粒子が担持された局所的な強電 界の作用下で,その光生成された電子 – 正孔対 が分離され,水素発生の最大の性能が得られま す.

2. 実験方法

B-TiO₂/Cu₂O/Cu 複合材料は、その場での光堆 積と水素化処理の2つのステップによって合成 されました。簡単に説明すると、市販のP25 (TiO₂) を 8 ml の無水エタノールを含む試験管 に分散させ、2mlのメタノールを加えてよく 混合しました. 規定量の CuCl, を加え, 室温で 10分間撹拌しました. Ar ガスを 30 分間溶液 に通し、溶液に1時間紫外線を照射しました. ここで吸着した Cu²⁺は, TiO₂ 粒子の表面で Cu¹⁺とCu⁰に変化します. これによりTiO₂/ Cu₂O/Cuナノ粒子が得られました. このTiO₂/ Cu₂O/Cu 粉末を NaBH₄ 粉末と 1:1 で混合し, 混合物を 0.5 時間軽く粉砕した後, N2 雰囲気 下の管状炉で350℃で1時間加熱しました.続 いて,加熱した粉末を脱イオン水で pH 値が7 に達するまで洗浄し、次に80℃で10時間乾 燥させて、最後に、水素化された TiO₂/Cu₂O/ Cu 粉末を得ました.

3. 結果および考察

銅ナノ粒子がTiO2材料の表面に正常にロードされたことを証明するために、図1に示すように、SEMおよびTEMを介して準備された
 B-TiO2/Cu2O/Cuサンプルの表面形態と微細構造を観察しました。図1(a) Cu2O/Cuナノ粒子を



Fig. 1 SEM and TEM for morphology observation of the B-TiO₂/Cu₂O/Cu photocatalysts.

TiO₂の表面にロードした場合,複合サンプル の形態は,深刻な凝集がなく,TiO₂の形態と 同じです.これは,調製プロセス中に,銅前駆 体がTiO₂の表面に均一に吸着し,その場で還 元され,B-TiO₂の表面にCu₂O/Cuナノ粒子が 均一に分布することを示しています.図1(b) のTEM 画像では,TiO₂粒子の表面にダークス ポットが均一に分布しているように見えます. これは,銅ナノ粒子の存在と均一な分布を示し ている.銅ナノ粒子の存在と均一な分布を示し ている.銅ナノ粒子のです。これは,Cu₂O/ Cuナノ粒子がTiO₂表面に正常にロードされ, 均一に分布していることを示しています.

TiO₂ と Cu₂O の結晶構造を決定するために, 図 2 に示すように,X線回折測定を各サンプル でテストしました.図 2 では、(101)面と (200) 面に対応する 25.5°(2 θ °)と48°(2 θ °)に多 数のルチル相ピークが見られます (JCPDS-PDF: 01-075-2552).弱いアナターゼ相のピーク (JCPDS-PDF: 01-078-1510)は、(110)面に対 応する 27.4(2 θ °)にあります.Cu₂O回折ピー ク(JCPDS-PDF: 01-078-2076)は42.3°(2 θ °) で検出されます.これは(002)結晶面に起因 する可能性があります.Cu 回折ピーク(JCPDS-PDF: 01-089-2838)は43.3°(2 θ °)で検出され ました.これは(111)面に起因する可能性が あります.調製プロセス中に、Cu²⁺前駆体は 金属銅粒子に光還元されました. サンプルを空 気にさらし,水洗ステップにかけると,ほとん どの銅粒子が酸化されて Cu₂O になりました. 水素化ステップの後, Cu₂O の一部は還元され て金属 Cu に戻ります. これは, B-TiO₂/Cu₂O/ Cu サンプルでは, Cu が単体とイオンとして同 時に存在することを示しています.

 SEM, TEM, XRD の結果を統合することで, Cu₂O と Cu の存在が証明されます.B-TiO₂/ Cu₂O/Cu 光触媒は、その場吸着光蒸着と水素化 処理の2段階合成法によって正常に調製されました。

調製したサンプルの光触媒活性を水素発生試 験により評価した.図3に示すように,純粋な TiO₂とB-TiO₂は,UV照射下での水分解に対



Fig. 2 XRD patterns of the B-TiO₂/Cu₂O/Cu photocatalysts.



Fig. 3 Photocatalytic activity tests for H₂ evolution by the as-prepared samples under UV light.

して不十分な光触媒活性を示しました. TC6 サ ンプルとBTC6 サンプルを比較すると、水素化 処理後のTiO₂の比表面積の減少により、光堆 積中に TiO,の表面に吸着された銅前駆体が減 少することがわかります. その結果, BTC サ ンプルの実際の銅含有量はTC6 サンプルのそ れよりもはるかに低く,最終的に水素発生性能 の低下につながります. Cu₂O/Cu 粒子が TiO₂ の表面に堆積すると、TiO₂/Cu₂O/Cuの光触媒 水素脱離能力が向上します. 銅の負荷が 6% に 達すると、TC6 サンプルの水素発生効率が最大 値に達します.水素化処理後、B-TiO₂/Cu₂O/Cu サンプルの光触媒水素脱着能力がさらに向上し ました. UV 光下での TC6-350 の最大放出量は 約 8.5 mmol h⁻¹ g⁻¹ であり,これは純粋な TiO, の水素発生速度の40倍です.水素化温度の上 昇に伴い、B-TiO₂/Cu₂O/Cu サンプルの光触媒 活性は最初に上昇し、次に低下しました、アニー リング温度の上昇に伴う性能の低下は、2つの 側面に起因する可能性があります.(1)比表面 積が減少します.結果は、サンプルの比表面積 が小さいほど、その触媒性能に大きな影響を与 えることを示しています[1]. (2) 体の欠陥の集 中が増加します. 二酸化チタンには、バルク欠 陥と表面欠陥の2種類の欠陥があります.表面 欠陥は、電荷キャリアをトラップして表面吸着 材料に移動させ、光生成された電子と正孔の分 離を促進します. 多数の欠陥がキャリアをト ラップし, それらを再結合します^[2]. アニーリ

外部発表成果

論文発表

- Jiang X., Fuji M., In-Situ photodeposition of highly dispersed MoS_x as a co-catalyst on TiO₂ nanoparticles for efficient and stable photocatalytic H₂ evolution, Catalysis Letters, (2021). https://doi.org/10.1007/s10562-021-03807-1
- 2. Jiang X., Fuji M., Facile preparation of nanosized

ング温度が上昇すると、バルク欠陥の濃度が上 昇し、それによってサンプルの触媒性能が低下 します.この現象は、以前の文献でも報告され ています^[3].

4. 結言

本研究では、B-TiO₂/Cu₂O/Cu 複合材料は、そ の場での光堆積と水素化処理の 2 つのステップ によって合成していた.B-TiO₂/Cu₂O/Cu 材料 の結晶相と化学組成が検証されていた. B-TiO₂/Cu₂O/Cu 材料は、8.5 mmol h⁻¹ g⁻¹ (AQE = 16.4%)の水素生成率で、優れた光触媒水素 生成性能を示していた.

参考文献

- Lee B.-H., Park S., Kim M., Sinha A.K., Lee S.C., Jung E., Chang W.J., Lee K.-S., Kim J.H., Cho S.-P., Kim H., Nam K.T., Hyeon T., Reversible and cooperative photo-activation of single-atom Cu/TiO₂ photocatalysts, Nature Materials, 18 (2019) 620–626. https://doi.org/10.1038/s41563-019-0344-1
- [2] Hamad H., Bailón-García E., Maldonado-Hódar F.J., Pérez-Cadenas A.F., Carrasco-Marín F., Morales-Torres S., Synthesis of TixOy nanocrystals in mild synthesis conditions for the degradation of pollutants under solar light, Applied Catalysis B: Environmental, 241 (2019) 385–392. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.016
- [3] Ariyanti D., Mills L., Dong J., Yao Y., Gao W., NaBH4 modified TiO₂: defect site enhancement related to its photocatalytic activity, Materials Chemistry and Physics, 199 (2017) 571–576.

https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.054

MoP as cocatalyst coupled with TiO_2 for highly efficient photocatalytic H₂ production, Catalysis Letters, (2022).

https://doi.org/10.1007/s10562-021-03888-y

 Jiang X., Fuji M., In-situ preparation of black TiO₂/Cu₂O/Cu composites as an efficient photocatalyst for degradation pollutants and hydrogen production, Catalysis Letters, (2022). https://doi.org/10.1007/s10562-021-03894-0 研究者育成 ホソカワ粉体工学振興財団年報 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

20510

成果報告

多イオン共存系におけるメソ孔を有する Fe⁰-Fe₃O₄ ナノ材料 を用いたヒ素除去技術の検討

Preparation of Mesoporous Zerovalent Iron-Magnetite Nanocomposite for Arsenic Removal



Yusuf Olalekan ZUBAIR

援助対象者 Scholarship Student: ズバイアー ユスフ オラレカン Yusuf Olalekan ZUBAIR 早稲田大学大学院創造理工学研究科 博士課程後期2年 Graduate school of Engineering, Waseda University, PhD Student (D2) E-mail: yozubair@akane.waseda.jp

所 千晴 研究指導者 Academic Leader: **Chiharu TOKORO** 教授. Professor E-mail: tokoro@waseda.jp

抄 録

本研究では廃水中に含まれる主要な陰イオン共存下において、メソ孔を有する合成 Fe⁰-Fe₃O₄ ナノ 材料による5価ヒ素(As(V))除去について速度論的に解析し、その機構と除去能への影響を評価 した. 様々な条件で実験を行った結果. 各種陰イオンを共存させた場合でも. ヒ素濃度は 10 ppb 以下となることが確認された.これは材料表面において As(V) は化学的に安定な内圏錯体を,他陰 イオンは外圏錯体を形成するためだと考えられる.また、合成した材料を複数回使用してもAs(V) の除去量の著しく低下しなかったことから、再利用可能なヒ素除去環境材料であると言える.

ABSTRACT

Mesoporous zerovalent iron-magnetite nanocomposites were synthesized for the removal of arsenic from multi-component solution. Based on the findings, the As(V) was reduced to < 10 ppb and the coexisting ions had no significant effect on As(V) removal because their removal mechanism is considered to be outer-sphere complexes formation whereas As(V) was predominantly inhibited through inner-sphere complex formation. The adsorbent has strong potential for reuse since the removal performance of As(V) after fourth cycle was > 94%. The adsorbent was stable after As(V) removal and the overall results confirmed that the adsorbent is suitable for removal of arsenic in actual wastewater.

成果の概要

1. Introduction

Arsenic (As) contamination is a serious problem that concerns the global environment. The common practice for arsenic remediation is by adsorption or coprecipitation with ferrihydrite. The precipitate of ferrihydrite possesses poor solid-liquid separation and could change to more crystalline iron oxyhydroxide such as goethite over time which then releases arsenic into the environment (Nazari et al., 2017). Besides, coexisting ions could also affect arsenic removal (Jain and Leoppert, 2000). Therefore, the development of alternative material in terms of high removal efficiency in the presence of coexisting ions, good solid-liquid separation, and reusability potential is essential.

Herein, the practical performance of mesoporous zerovalent iron (Fe⁰)-magnetite (Fe₃O₄) nanocomposites (ZVI-MNCs) was systematically investigated for As(V) removal behavior through the influence of co-existing ions, multi-component sorption, and recycling of used adsorbent.

2. Experimental methods

Nanocomposites were prepared through an in-situ reduction method (Zubair et al., 2020). The ZVI-MNCs was synthesized by reduction of Fe²⁺ to Fe⁰ using sodium dithionite (Na₂S₂O₄) under argon gas in the presence of Fe_3O_4 . Batch kinetic experiments were conducted by adding 0.25 g L⁻¹ of ZVI-MNCs into 1.6 mg L^{-1} As(V) solution containing 5 mg L^{-1} or 50 mg L⁻¹ of co-existing anions including chloride, sulfate, carbonate, and phosphate. Recycling performance of the nanocomposites was examined by mixing the As(V)-loaded ZVI-MNCs with 0.1 N NaOH solutions. After 6 hours of agitation, the adsorbent was collected with an external magnet, washed, and immediately reused for As(V) removal. X-ray diffraction (XRD) measurement was performed to examine the crystal

structure and phase composition of the pristine and As(V)-loaded adsorbents. The measurement was conducted on a high-resolution diffractometer (SmartLab, Rigaku Corporation, Japan) with Co-K α . The scan range (2 θ) of 10–100° was considered for the samples using an X-ray source operating at 40 kV and 40 mA. Scanning electron microscope (FE-SEM) (JSM-6500F, JEOL, Japan) was used to observe the morphology of the pristine and As(V)-loaded adsorbent.

3. Results and discussion

3.1 Adsorbent characterization

The parameters of XRD for pristine and As(V)loaded adsorbent are presented in Table 1. The 2-theta (2θ) obtained for both pristine and used adsorbents correspond to magnetite structure, which can be indexed to PDF #88-0866. Since no other mineral phase was detected aside magnetite, we suggested that there was no oxidation of magnetite after As(V) removal. The atomic spacing of the adsorbent showed no noticeable difference after adsorbing As(V). However, an increase in crystallite size occurred after As(V) adsorption especially on {111} and {422} plane of magnetite. Previous studies have shown that arsenic (HAsO₄-) could form an inner-sphere complex on {111} surface of magnetite through ligand exchange with a hydroxyl group (OH⁻) on the magnetite surface. Therefore, the increase in the crystallite size can be attributed to the

Table 1 Parameters of XRD measurem
--

20	spacing	size	(Å)	Plane
(deg)	(Å)	before	after	(hkl)
21.3	4.82	69.5	92.6	111
35.3	2.96	74.4	78.0	220
41.6	2.53	81.4	82.8	311
50.7	2.09	94.9	94.1	400
63.2	1.71	59.4	82.6	422
67.5	1.61	72.0	77.4	511

replacement of smaller OH⁻ (ionic radius 1.1 Å) with larger HAsO₄²⁻ (ionic radius > 2.4 Å) (Mondal et al., 2014).

Fig. 1a and **b** show the FE-SEM image of the pristine and As(V)-loaded adsorbent, respectively. The FE-SEM image of the pristine disclosed that the particles experienced slight self-aggregation with abundant pores suitable for adsorption. FE-SEM image of the As(V)-loaded sample showed an increase in particle size and a change in the surface morphology of the adsorbent compared to the pristine. These findings indicate that As(V) was



Fig. 1 SEM image of (a) before, and (b) after As(V) removal.

successfully immobilized by ZVI-MNCs and similar to results obtained from XRD

3.2 Arsenic removal

Fig. 2 shows that As(V) removal in the absence of coexisting ions was initially fast, approximately 98% of the initial concentration of As(V) (1.6 mg L⁻¹) was immobilized after 60 min and afterward decreased below the acceptance limit (0.01 mg L⁻¹) after 90 min. However, equilibrium was attained after 120 min and thus, removal kinetics of arsenic by ZVI-MNCs was rapid.

The influence of some interfering anions on arsenic removal is reported in Fig. 2a–d. The removal efficiency of As(V) decreased by 7.9, 2.5, 7.3, and 29.5% in the presence of 5 mg L⁻¹ chloride, sulfate, carbonate, and phosphate, respectively. Increasing the concentration of these anions to 50 mg L⁻¹ leads to a decrease in the rate of As(V) removal by 1.7, 10.1, 7.3, and 48.8%. Previous studies have shown



Fig. 2 Arsenic(V) removal kinetics in the presence or absence of coexisting ions (a) chloride, (b) sulfate, (c) carbonate, and (d) phosphate.

that sulfate and carbonate can form stable complexes with iron oxides and chloride can be attracted to the protonated surface of the adsorbent (Xu et al., 2013). For these reasons, a slight decrease in As(V) removal was detected. In contrast, the presence of phosphate notably affected arsenic removal especially when the concentration was increased to 50 mg L⁻¹. The As(V) removal mechanism is similar to that of phosphate, thus, competition for adsorption sites occurs whenever both As(V) and phosphate coexist in solution leading to a decrease in As(V) removal.

The practical use of the adsorbent was further investigated in a simulated multi-component arsenic solution (As(V) = 1.6 mg L^{-1} , chloride = 100 mg L^{-1} , nitrate = $10 \text{ mg } \text{L}^{-1}$, sulfate = $200 \text{ mg } \text{L}^{-1}$, carbonate = 50 mg L⁻¹, silicate = 10 mg L⁻¹). As shown in Fig. 3, the removal rate of arsenic in the multicomponent solution was 5% greater than that of the arsenic-spiked solution in the first 15 min and nearly the same after 25 min. This higher removal of arsenic in the multi-component solution at the early adsorption stage was due to concurrent outer-sphere complexes formed by the co-existing anion. However, the removal efficiency of arsenic in the arsenic-spiked solution became slightly higher than that in the multi-component solution after 40 min and slightly decreased by 4% after 120 min. Summarily, ubiquitous interfering anions such as nitrate, chloride, sulfate, silicate, and carbonate showed no significant effect on arsenic removal



Fig. 3 Arsenic(V) removal from multi-component solution.

because these anions are bind on the adsorbent through the outer-sphere mechanism whereas As(V)inhibition occurred on adsorbent through the formation of inner-sphere complex (**Fig. 4**). Besides, the effect of multi-interfering anions on As(V)removal is far less than that of single-interfering anion due to the mutual effect that exists within these anions, which in turn subsides their effect on arsenic removal.

3.3 Recycling performance

To evaluate the sustainable application of the adsorbent, regeneration studies were conducted for the retention of arsenic. As shown in **Fig. 5**, the removal efficiency slightly decreased after each regeneration cycle. However, it is remarkable to mention that the removal efficiency decreased by approximately 6% after the fourth regeneration cycle. As a result, ZVI-MNCs can be regarded as a sustainable material for the treatment of arsenic-polluted water.



Fig. 4 Removal mechanism of As(V) and coexisting anions.



Fig. 5 Recycling of ZVI-MNCs for As(V) removal.

4. Conclusion

Mesoporous ZVI-MNCs was synthesized via in situ reduction method and its adsorptive performance for As(V) was investigated. Based on the findings, As(V) removal in the presence of several co-existing anions was appealing as the initial As(V) concentration was decreased below the Japan effluent limit (0.1 mg L⁻¹). This adsorbent possesses good regeneration and reusability potential as more than 94% of initial As(V) concentration was immobilized after the fourth cycle of regeneration and reuse. Besides, the synergistic effect of Fe^0 and Fe_3O_4 in the adsorbent actually contributed to the fast removal of As(V), inhibit sludge generation, and suppressed magnetite oxidation in the air-water interface. Thus, this adsorbent can be considered appropriate for efficient removal of arsenic from contaminated water.

References

Jain A., Loeppert R.H., Effect of competing anions on the ad-

外 部 発 表 成 果

論文発表

 Zubair Y.O., Fuchida S., Tokoro C., Insight into the mechanism of arsenic(III/V) uptake on mesoporous zerovalent iron-magnetite nanocomposites: adsorption and microscopic studies, ACS Applied Materials & Interfaces, 12 (2020) 49755–49767. https://doi.org/10.1021/acsami.0c14088

口頭・ポスター発表

 Yusuf O. Zubair, Shigeshi Fuchida, Chiharu Tokoro, Mauricio Cordova-Udaeta, "Understanding the anions effect on the selectivity and surface complexation kinetics of arsenic to ironsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite, Journal of Environmental Quality, 29 (2000) 1422–1430. https://doi.org/10.2134/jeq2000.00472425002900050008x

Mondal P., Tran A.T.K., Van der Bruggen B., Removal of As(V) from simulated groundwater using forward osmosis: effect of competing and coexisting solutes, Desalination, 348 (2014) 33–38.

https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.06.001

Nazari A.M., Radzinski R., Ghahreman A., Review of arsenic metallurgy: treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic, Hydrometallurgy, 174 (2017) 258–281.

https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.10.011

- Xu W., Wang J., Wang L., Sheng G., Liu J., Yu H., Huang X.-J., Enhanced arsenic removal from water by hierarchically porous CeO₂–ZrO₂ nanospheres: role of surface- and structure-dependent properties, Journal of Hazardous Materials, 260 (2013) 498–507. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.010
- Zubair Y.O., Fuchida S., Tokoro C., Insight into the mechanism of arsenic(III/V) uptake on mesoporous zerovalent iron-magnetite nanocomposites: adsorption and microscopic studies, ACS Applied Materials & Interfaces, 12 (2020) 49755–49767.

https://doi.org/10.1021/acsami.0c14088

based adsorbent",日本地球化学会第 68 回年 会 (Sept. 6-8, 2021), PR0025.

- Yusuf O. Zubair, Mauricio Córdova-Udaeta, Shigeshi Fuchida, Chiharu Tokoro, "Quantitative study of pH effect on the kinetics of arsenate surface complexation on magnetic mesoporous nanocomposites",第18回「資源・素材・環 境」技術と研究の交流会(オンライン, Aug. 2–6, 2021)
- 3. Yusuf O. Zubair, Shigeshi Fuchida, Chiharu Tokoro, "Practical performance of arsenate (As(V)) removal using mesoporous zerovalent iron-magnetite nanocomposites (ZVI-MNCs)", Goldschmidt2021 (オンライン, July 4-9, 2021), Room 07.

https://doi.org/10.7185/gold2021.4172

4-3 令和2年度 シンポジウム等の開催援助成果報告



20001

第8回アジア粉体工学シンポジウム(APT2021)

The 8th Asian Particle Technology Symposium APT2021

開催期間 Date: 2021 年 10 月 11 日 (月) -14 日 (木) Monday-Thursday, October 11-14, 2021

開催場所 Place: コングレコンベンションセンター(大阪市北区大深町 3-1)

Capital Congrès Convention Center (3-1 Ofuka-cho, Kita-ku, Osaka530-0011, Japan)

主催者代表 Organizer representative: 綿野 哲

⁵ 哲 Satoru WATANO

大阪公立大学 工学研究科長・教授 Dean, Professor, Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, Japan E-mail: watano@omu.ac.jp

開催の目的

Asian Particle Technology Symposium (アジア 粉体工学シンポジウム:APTと略称)は、ア ジア地域での粉体工学分野の発展と研究者の交 流および情報交換を促進することを目的として 設立されたものである.APT2021 は第8回目 のシンポジウムとなり、日本で初めての開催と なる.

シンポジウムの規模、参加者数、内容等

講演総数 329 件:

- ·基調講演7件
- ·招待講演 29 件
- ·一般口頭発表 153 件
- ・ポスター発表 140 件
- 参加者総数 416 名:
- ・国内 306 名
- ·海外110名

第8回アジア粉体工学シンポジウム(The
8th Asian Particle Technology Symposium:
APT2021)が、2021年10月11日(月)から
14日(木)までの4日間、グランフロント大阪にあるコングレコンベンションセンターにて
開催された、シンポジウムの概要を下記に示す。

Asian Particle Technology Symposium(アジア 粉体工学シンポジウム:APTと略称)は、ア ジア地域での粉体工学分野の発展と研究者の交 流および情報交換を促進することを目的として 設立された.APTは、各国を代表する粉体関 連の研究者から構成される IOC(International Organization Committee:国際組織委員会)によ り運営されており、筆者(綿野)が IOC の代 表を務めている.表1に示すように、第1回の シンポジウムが、2000年12月にタイの首都バ ンコクで開催され、その後、約3年周期で開催 されてきた.日本での開催は今回が初めてであ る.

2017年に台湾で開催された第7回シンポジ



APT	Year of Symposium	City, Country of Venue	Chairperson(s)
1st APT Symposium (APT 2000)	2000	Bangkok, Thailand	Wiwut Tanthapanichakoon
2nd APT Symposium (APT 2003)	2003	Penang, Malaysia	Wan Ramli Wan Daud
3rd APT Symposium (APT 2007)	2007	Beijing, China	Fei Wei
4th APT Symposium (APT 2009)	2009	New Delhi, India	Pradip
5th APT Symposium (APT 2012)	2012	Singapore, Singapore	Reginal B.H. Tan Chi-Hwa Wang
6th APT Symposium (APT 2015)	2015	Seoul, Korea	Hee Chan Cho Kyo-Seon Kim Hee Dong Jang Hyun Kak Han
7th APT Symposium (APT 2017)	2017	Taoyuan, Taiwan	Hsiu-Po Kuo
8th APT Symposium (APT2021)	2021	Osaka, Japan	Satoru Watano

表1 APTの開催履歴

Table 1 History of p	previous APT.	
----------------------	---------------	--

ウムにて、2021年に第8回シンポジウムが日 本で開催することが決定された. この当時は. 新型コロナウイルスが世界規模でパンデミック を引き起こすことなど夢にも想像できず、従来 通りの対面式の国際会議を想定して準備がス タートした. その後, 2019年に新型コロナウ イルス (COVID-19) が中国武漢市で発見され, 瞬く間に全世界に感染拡大したことは周知のと おりである。それ以降は、現在に至るまで、新 型コロナウイルスの急速な拡大と収束が繰り返 され、会議の開催・延期・中止の判断ができな い状況が続いた. さらに, 開催の約2か月前に は,会場として予定していた大阪国際会議場が, 新型コロナウイルスの大規模接種会場として使 用されることが急遽決定され、会場が使用でき ないトラブルが発生した. 開催直前になっても 会場が決まらず、さらに新型コロナウイルスの 動向も予測できず,完全に"四面楚歌"の状態 となった、詳細は省略するが、幸運にも、グラ ンフロント大阪にあるコングレコンベンション センターを当初の予定通りの会期で会場として 使用できることになった. 新型コロナウイルス の影響で、学外関係者とは対面の会議が難しい 状況であったため、筆者の研究室に所属する仲 村英也准教授と大崎修司准教授と筆者の3名で 企画・運営の全ての作業を行うことにした.

シンポジウムは会場での講演とオンラインを 併用するハイブリッド形式を採用した.また, オンラインであっても,全ての講演は録画では なく,講演者がその時間帯にリアルタイムで講 演するライブ形式で行った.特に海外からの講 演者の場合は,日本との時差を考慮し,現地で の発表が可能な時間帯(多くは日本の早朝・夕 方)に発表時間を設定するなどの工夫を行った.

シンポジウムは、実行委員長である筆者の開 会宣言の後(写真1)、大阪大学・内藤牧男教 授の Plenary Lecture から開始された.会期中の 4日間、5つの会場を使ったパラレルセッショ ン形式を採用し、遅い日は午後6時過ぎまで講 演と研究発表が行われた.質疑応答も会場だけ でなくオンラインも併用し、活発な議論が行わ れた(写真2).さらに、ポスターセッション では、会場での参加者も各自の PC を用いて発 表者と積極的なディスカッションが行われた.

最終的に,基調講演7件,招待講演29件を 含め,16か国から講演総数329件(うちポスター 発表は140件),参加者総数416名となり, APTの歴史の中では最大の講演数および参加 者数となった(図1).また,海外からは16か 国から総計110名の参加者があった(表2).



写真1 開会式 Photo 1 Opening Ceremony.



写真2 会議風景 Photo 2 Symposium scenery.

なお、APT Excellent Poster Award には国内外 の14名が、粉体工学会のBP(ベストポスター) 賞には4名が、さらにホソカワ粉体工学振興財 団の Young KONA Award には6名がそれぞれ選 ばれ、最終日の Closing Ceremony において、授 賞式が対面とオンラインの併用で実施された (**写真 3**).

開催直前の9月末に国内の緊急事態宣言が全 面解除され,恐々ながら約120名の参加者が講 演会場に足を運んで頂いた.結果的には,ハイ ブリッド形式でありながら,全ての講演をライ ブ形式としたことで,従来の対面式の講演会と 遜色のない活発な講演会が開催されたと自負し ている.これまで全く経験のないコロナ禍での 開催は,予測できないトラブルが多数発生し, 苦労の連続であったが,APTを日本で開催し た意義は大きいと考えている.次回は,3年後 の2024年にオーストラリアのブリスベンで開



Fig. 1 Breakdown of lecture types.

催されることが決定した. Chair はニューサウ スウェールズ大学(オーストラリア)の Prof. Yansong Shen, Co-Chair はカンタベリー大学 (ニュージーランド)の Prof. Alex Yip である. 次回の APT2024 では,新型コロナ禍が収束し ていると推測しているが,アフターコロナでの 開催に期待したい.

最後に、本シンポジウムの開催にあたり、ご 支援いただいたホソカワ粉体工学振興財団に深 謝いたします。

表2	国別参加者
----	-------

Table 2 APT2021 Participants by country.

	<u> </u>
Country	Number
Japan	306
China	17
UK	17
Australia	16
Germany	12
Taiwan	8
Korea	8
New Zealand	8
USA	7
Thailand	6
Indonesia	4
Mongolia	2
Italy	1
Netherland	1
Singapore	1
Russia	1
Vietnam	1
Total	416
Overseas	110



写真3 表彰式 Photo 3 Award ceremony.

ホソカワ粉体工学振興財団年報 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT 令和3年度 (2021) No.29

発行日	2022年5月25日	Publication Date	May 25th, 2022
発行者	公益財団法人ホソカワ粉体工学振興財団	Publisher	Hosokawa Powder Technology Foundation
発行責任者	奥山 喜久夫	Editor in Chief	Kikuo Okuyama
事務局長	横山 豊和	Secretary General	Toyokazu Yokoyama

公益財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1丁目9番地 (ホソカワミクロン株式会社内)

Hosokawa Powder Technology Foundation

1-9, Shodaitajika, Hirakata-shi, Osaka 573-1132, Japan (within Hosokawa Micron Corporation)

TEL: +81 (72) 867-1686, FAX: +81 (72) 867-1658 E-mail: contact_zainfo@hmc.hosokawa.com URL: http://www.kona.or.jp



