大小7 粉体工学振興財団

年 報

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

令和4年度 (2022) No.30



年 報

Hosokawa Powder Technology Foundation

ANNUAL REPORT

令和4年度 (2022) No.30





● 設立の趣旨



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

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

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

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

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



目 次

رت :	挨拶		理事長	細川悦男	1
1	東紫山家と東佐供	口の抓頭			2
Ι.	事業内容と実施状況				3
	1-1 事業内容の概				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				4
	1-2 実施状況の概	要			5
	1-2-1 助成・褒	賞事業の実施状況			5
	1-2-2 自主事業	の実施状況			9
	1-2-3 特定事業	の実施状況			13
2.	役員等名簿				17
3.	令和 4 年度 助成·	顕彰事業			18
	3-1 令和 4 年度				18
	3-2 令和 4 年度				20
	3-3 令和 4 年度				22
		シンポジウム等開催援助			23
4.	研究成果等報告				24
	成果等報告目次				24
	4-1 令和 2 年度	研究助成成果報告			27
	4-2 令和 3 年度	研究者育成成果報告			98
	4-3 令和 3 年度	シンポジウム等開催援助成果執	3告		163



ご挨拶



公益財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団 理事長 細 川 悦 男

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、当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、研究者の育成などに対する助成・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。粉体および粉体を構成する粒子が関わる粉体工学は、資源、食糧などの基盤分野から医薬、情報通信、新材料などの先端分野までを幅広く支え、さらに環境問題や省エネルギーなど持続可能な社会を実現するための種々の課題解決に対しても大きく貢献する重要な学問分野であります。当財団では、設立当初から助成事業と自主事業を推進するとともに、財団設立30周年記念などの特定事業を行っております。

助成事業では、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)を実施しています。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に授与されますが、国際的に優れた研究業績を挙げた著名な研究者が受賞され、これまで欧米日から計 37 名が受賞されています。2022年度は東京農工大学の神谷秀博教授、並びに大阪大学の田中敏嗣教授のお二人が受賞されました。KONA賞は、粉体工学に関わる世界の研究者が目指す賞として近年、国際的な注目を集めており、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。2022 年度は、研究助成につきましては 98 件の応募があり、その中から 21 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、16 件の申請があり、10 名の大学院の学生に贈呈されました。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、2 名の留学生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、2023 年 11 月に横浜での開催が予定されている一般社団法人粉体工学会主催の「先進セラミックスの粉体プロセスに関する第 2 回国際シンポジウム」を援助することに決まりました。



財団の自主事業としては、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。新型コロナウイルス感染予防の観点から 2020 年より 2 年間やむなく開催を見送って参りました第 54 回粉体工学に関する講演討論会は、2022 年 9 月5 日に帝国ホテル大阪にて、会場での開催とオンラインでの開催を併用した形式で開催しました。コロナ禍の中、このような開催方法は初めての取組みでしたが、会場とオンライン参加をあわせて約 180 名が参加され、活発な講演会になりました。また、当日は、財団設立 30 周年記念の特定事業の一環として、大同特殊鋼(株)顧問の佐川眞人博士の「Nd-Fe-B 焼結磁石の開発 40 年」と題する記念講演会も行われました。

KONA 誌は、当財団が年1回発行する粉体工学に関する英文の国際的学術誌であり、世界中の優れた研究者から粉体工学に関する論文を投稿して頂き、2023年1月に第40号を発行することができました。本誌では、アジア、ヨーロッパおよびアメリカの3つの編集委員会が協力して編集を進め、粉体工学に関する優れた研究者が執筆した12報のレビュー論文と、レベルの高い4報の研究論文が掲載されております。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、インパクトファクター(JIF: Journal Impact Factor)などの雑誌評価指数が昨年度よりもさらに向上し、各サイトでの掲載論文の閲読も増加しております。

さらに、2020年3月から2024年3月まで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、2022年11月に山梨県で開催された「材料界面の制御と評価に関する国際会議」(ICCCI2022)において、若手研究者に対して授与されるKONA Young Researcher Award 等を支援しました。その結果、この賞に対しては、国内外合わせて20名の研究者が受賞され、贈呈状および副賞をお渡しさせて頂きました。

2022年度は、新型コロナウイルス感染症の流行が若干おさまったこともあり、オンラインと対面方式を併用した講演会開催方法も積極的に取り入れることによって、当財団設立 30 周年の記念行事を含め、当初の事業計画を無事に実施することができました。今後も当財団は、これまでの30年の活動を踏まえ、粉体工学の研究の発展、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貢献できますよう活動を続けてまいります。今後とも、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

当財団では粉体工学の振興,発展を目指して、この分野の研究の促進、研究者の育成、支援などのための助成・褒賞事業を推進すると共に、粉体工学に関連した情報交換と交流のための講演討論会の開催、論文発表の機会提供ための専門誌の出版などの自主事業を行っている。さらに、時宜に応じて経済的な状況も考慮しながらその他の特定事業を立上げ、実施している。事業内容の概要は以下の通りである。これらの事業は、事業年度毎に理事会、評議員会の審議、承認を得て実施されている。

1-1-1 助成・褒賞事業

当財団の助成・褒賞事業には、6種目があり、令和4年度は、No.1、2、4、5の4種目について公募を行った。令和5年度は、これらに加えてさらにNo.3の種目(ホソカワ研究奨励賞)についても公募の予定となっている。

No.	事業種目	事業内容
1	KONA 賞	粉体工学に関する基礎研究に従事し、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,シンポジウムなどの開催に対する援助.学協会,大学などの主催者に援助
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

1-1-2 自主事業

「粉体工学に関する講演討論会」は1968年に初回が開催され、年刊英文学術誌 "KONA Powder and Particle Journal"は1983年に創刊されたもので、当財団の設立後、当財団がこれらの事業を引き継いでいる。



No.	事業種目	事業内容
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. 印刷物発行部数約800部. 世界の学者, 研究者, 図書館などへ無償で配布. 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

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周年を迎えた。これを機会として、令和2(2020)年3月に、財団設立30周年記念特定事業が立ち上げられ、下記の内容の事業が実施、予定されている。1は既に令和3年度に実施済みであり、令和4年度には2と3が実施された。4の第4回国際ホソカワ粉体工学シンポジウムは令和5年度に実施予定である。

No.	事業名称	実施年度	事業内容						
1		令和3年度 APT(Asian Particle Technology)2021 シンポジウム(令和3 11 日~14 日,グランフロント大阪)での Young KONA Award							
2	財団設立		財団設立30周年記念特別講演会(令和4年9月5日(月),帝国ホテル大阪)の開催						
3	30周年記念特定事業	令和4年度	ICCCI(第7回先進材料の界面制御と評価に関する国際会議)2022 シンポジウム(令和4年11月,山梨)にて,KONA Young Researcher Award,KONA Achievement Award の授与						
4		令和5年度	第4回国際ホソカワ粉体工学シンポジウム(令和5年9月,ドイツ) の開催						



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。令和4(2022)年度は、5月に公募を開始して7月20日に締め切られ、9月の審査委員・選考委員による審査の結果、最終的には12月の理事会にて採択案件が決定し、公表された。なお、令和4年度の助成事業についても、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、前年度に引き続いて贈呈式は実施されなかった。

(助成単位:千円)

			研究則	力成		KONA	人賞	泊	外渡航	者援助	シンポジウム等開催援助		
年度	西暦	応募	採	択	応募	採	択	応募	採	択	応募	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		(公募も	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	せず)	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	せず)	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		公募も	ナず	6	3	1,400
H24	2012	79	14	8,600	5	1	1,000		公募も	せず		公募も	ナ ず
H25	2013	119	30	23,000	3	1	1,000		公募も	せず	0	0	0
H26	2014	126	23	19,400	6	1	1,000		公募も	ナず	1	1	1,000
H27	2015	150	22	16,700	5	1	1,000		公募も	せず	1	0	0
H28	2016	195	23	13,800	6	1	1,000		公募も	せず	4	1	300
H29	2017	193	21	14,600	6	1	1,000		公募も	せず	5	1	600
H30	2018	132	18	14,000	6	1	1,000		公募せず		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		公募せず			1	1,000
R03	2021	136	26	22,000	4	2	2,000		公募も	±ず	1	1	1,000
R04	2022	98	21	21,000	3	2	2,000		公募も	ナず	2	1	1,000



(助成単位:千円)

		EII G	力业女子	かは子	ш	ᄪᄱᇑᅚᆙ	/二/14114					I		单位:十円) ■L
		4)Л Э	九百月乃 採	えの援助 択	ј	版物刊 採		特別	別枠	拡大研	究助成		<u>合</u> 採	<u>計</u> 択
年度	西暦	応募 件数	件数	助成金額	応募 件数	件数	助成金額	件数	助成金額	件数	助成 金額	応募 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	<u>ナ</u> 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	<u>ナ</u> 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	<u>ナ</u> 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	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
R04	2022	16	10	3,000			公 募	せ	ず			119	34	27,000



○ 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

2022.12

受賞	受賞年	KONA	A賞受賞者	AM- Grit:
No.	西暦	氏名	所属 (申請当時)	業績
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



受賞	受賞年	KONA	賞受賞者	平 (庄
No.	西暦	氏名	所属 (申請当時)	業績
30	2017	Sotiris E.	Swiss Federal Institute	Pioneer research on particle formation, agglomerate dynamics and, in
		PRATSINIS	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	Friedrich-Alexander-	Particle based product innovations by understanding and controlling
		PEUKERT	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
36	2022	神谷 秀博	東京農工大学	Particle adhesion and aggregation behavior characterization and control
37	2022	田中 敏嗣	大阪大学	Development of discrete particle modeling and simulations of gas-solid
				flows and granular flows

List of KONA Awardees

2022.12.

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)



No.	Year	Awardee	Affiliation
27	2014	Yoshio OTANI	Kanazawa Univ.
28	2015	Hisao MAKINO	Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI)
29	2016	Tadafumi ADSCHIRI	Tohoku Univ.
30	2017	Sotiris E. PRATSINIS	Swiss Federal Institute of Technology Zurich (ETH Zurich)
31	2018	Mojtaba GHADIRI	Univ. of Leeds
32	2019	Makio NAITO	Osaka Univ.
33	2020	Brij M. MOUDGIL	Univ. of Florida
34	2021	Wolfgang PEUKERT	Friedrich-Alexander Univ. Erlangen-Nürnberg
35	2021	Shuji MATSUSAKA	Kyoto Univ.
36	2022	Hidehiro KAMIYA	Tokyo Univ. of Agriculture & Technology
37	2022	Toshitsugu TANAKA	Osaka Univ.

1-2-2 自主事業の実施状況

当財団の初年度以来の年次別の実施状況は以下の通りである。本年度は自主事業として、年刊英文学術誌 KONA Powder and Particle Technology の No. 40 (2023) を年末に予定通り印刷し、出版すると共に、本年度は、コロナ禍により令和元年度の開催後中止となっていた粉体工学に関する講演討論会の第54回を3年振りに開催した。

(経費単位:千円)

年度	西暦		粉体工学に関する講演討論会				KONA 誌の発行					
平及	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		



左曲	西暦		粉体工学に関する講演討論会					KONA	A 誌の発行	
年度	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
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
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	_	_	0	0	750	38	288	900	7,235
R03	2021	_	_	0	0	503	39	277	800	7,278
R04	2022	54	SDGs に貢献する粉体および粉体プロセスの 最前線	6	176	4,528	40	281	800	8,048

◎ 第54回 粉体工学に関する講演討論会

テーマ:「SDGs に貢献する粉体および粉体プロセスの最前線」

【日時】 令和 4 (2022) 年 9 月 5 日 (月) 午前 10 時 00 分~午後 5 時 10 分

【場所】帝国ホテル大阪(〒530-0042 大阪市北区天満橋)ならびにオンライン

【主催】公益財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

【企画】粉体技術談話会

【後援】ホソカワミクロン株式会社

令和4(2022)年9月5日(月)に「第54回粉体工学に関する講演討論会」が開催され、「SDGsに貢献する粉体および粉体プロセスの最前線」をテーマとしてKONA賞受賞講演を含み、SDGsに関連した様々な材料の粉体プロセスの最前線について、6名の講師からの講演があった。この第54回は、2年前に開催が予定されていたが、コロナ禍の影響により今回3年振りに、初めてオンラインを使ったハイブリッド形式での開催となった。

最初に細川悦男理事長から、この講演討論会の開催経緯や当財団の国内外での粉体工学分野における活動などについて紹介された(図1). その後、KONA賞の贈呈式が行われ、奥山監事から、



2019年度受賞者の大阪大学内藤牧男教授(図2),2020年度受賞者のフロリダ大学 Prof. B.M. Moudgil(図3)ならびに2021年度受賞者の一人である京都大学松坂修二教授(図4)が紹介され、その後理事長からそれぞれの受賞者に KONA 賞の楯が手渡された。KONA 賞は、粉体工学の分野で大きな業績を上げられた研究者に授与されるもので、世界中から推薦された候補者の中から審査により、毎年原則1名に授与されているが、今回は3年振りの贈呈式で3名の受賞者に贈呈された。

この講演会では、午前中のセッションで内藤教授と Prof. Moudgil から KONA 賞受賞講演が行われ、様々な材料について微粒子・粉体の構造制御や界面設計により特性の向上や高機能化が図られ、幅広い

工業的な応用に活用されている研究成果が紹介された。その後、資源循環、固体電池、鉄系触媒を用いた直接改質反応による SDGs への取組みについて、粉体プロセスや粉体接合技術の観点から示唆に富んだ講演があり、続いて SDGs を意識した装置・技術開発について紹介された。

今回の講演討論会にはホテル会場で 61 名, オンラインで 115 名,全体で 176 名の参加があり,会場ではそれぞれの講演の後,活発な質疑応答が行われた(図5).今回は,コロナ禍対



図1 細川理事長の開会挨拶



図2 KONA 賞授賞式にて、細川理事長(左)と 2019 年 KONA 賞受賞者内藤教授



図3 KONA 賞授賞式にて、細川理事長(左)と 2020年 KONA 賞受賞者 Prof. Moudgil



図4 KONA 賞授賞式にて、細川理事長(左)と 2021 年 KONA 賞受賞者松坂教授



図5 講演討論会会場風景



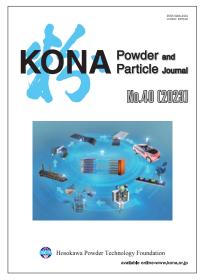
策として、会場では間隔を広く開けた座席配置とし、体温の検温、マスク着用、アルコール消毒、アクリル板の設置などの措置が取られた. 懇親会についてはコロナ感染状況を配慮して、本年も開催は見送ることになった.

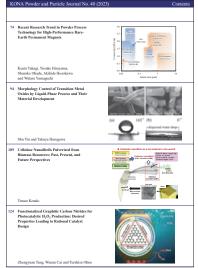
◎ 粉体工学に関する英文誌 KONA Powder and Particle Journal No. 40 (2023) の発行

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、アメリカの3つのブロックの編集委員会から構成されており、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. 40(図 6)として印刷物と電子ジャーナルが令和4(2022)年末に出版され、令和5(2023)年1月10日に発行された。刷上りは281頁、掲載論文数は推薦原稿16編(アジア10編、アメリカ4編、ヨーロッパ2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4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(2021/11/13–2022/9/23)されている。また、昨年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(図 7)。

本年も800部を印刷し、世界中の粉体関係の研究者、図書館、大学などに寄贈し、高い評価を得ている。なお、本誌は全記事を、https://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. 40(2023)の論文、記事についても、令和5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230万件余りとなった。また、本年の本誌の学術雑誌評価指数Impact Factor は3.919(昨年2.897)と昨年よりも向上した。

また、JST からの参加要請を受けて、同機構が提供する研究データの共有と利活用を促進するた





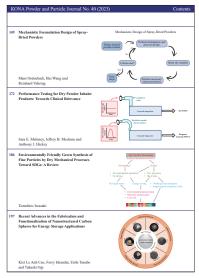


図 6 KONA No.40(2023) 表紙写真

図7 KONA No.40(2023) アブストラクト見本



めのリポジトリである J-STAGE Data に加入し https://jstagedata.jst.go.jp/kona>, 2021 年 7 月 20 日に正式運用を開始し、現在 15 本の動画やエビデンスデータを公開中である。

さらに、KONA 誌は、世界最大級の各種の商用学術情報データベース(Web of Science, SCOPUS, EBSCO, etc.)に収録されているほか、代表的なオープンアクセスジャーナルデータベース(J-STAGE, DOAJ, Google Scholar, CNKI, Cabells, J-GATE, RCA etc.)にも収録を拡大してきた。2022 年 3 月には米国大手科学論文評価 DB-Cabells に申請登録を完了し、8 月インド最大学術情報データベース J-GATE に全論文登録公開を果たした。また、12 月米国大手公開科学論文評価 DB—RCA(Reference Citation Analysis)収録も確認した。

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周年を迎えた。実際は平成4(1992)年度から本格的に事業を開始したため、実質的には令和4(2022)年度が、当財団の設立30周年となっている。これを機会として、令和2(2020)年3月に、財団設立30周年記念特定事業が立ち上げられ、下記の内容の事業が実施、予定されている。

・活動の内容

- ① APT(Asian Particle Technology)2021 シンポジウム(令和 3(2021)年 10 月 11 日~ 14 日, グランフロント大阪)での Young KONA Award の授与
- ② 財団設立30周年特別講演会(令和4(2022)年9月5日,大阪)
- ③ ICCCI (第7回先進材料の界面制御と評価に関する国際会議) 2022 シンポジウム (令和4 (2022) 年11月, 山梨) での KONA Young Researcher Award, KONA Achievement Award の授与
- ④ 第4回国際ホソカワ粉体工学シンポジウム(令和5(2023)年9月,ドイツ)の開催上記①は令和3年度に実施済みであり、令和4年度には②と③が実施された。④の国際シンポジウムは令和5年度の事業として準備を進めている。

(1) 財団設立 30 周年特別講演会の開催

令和4(2022)年9月5日(月)に帝国ホテル大阪にて開催された第54回 粉体工学に関する講演討論会において、財団設立30周年特別講演会として、KONA賞の贈呈式と受賞記念講演が行われ、

大阪大学内藤牧男教授(2019年受賞), ならびに京都大学松坂修二教授(2021年受賞)に加えて、米国から2020年度受賞者のProf. B.M. Moudgil を招聘して記念講演をして頂いた.

さらに講演討論会での6件の講演に引き続いて、30周年記念特別講演として、大同特殊鋼株式会社の佐川眞人顧問から、「Nd-Fe-B 焼結磁石の開発40年」と題して、ネオジム磁石の発見、開発の歴史やその特性、応用について分かりやすく示唆に富んだ講演がなされた(図8).その特別講演の内容についてはテープ起こしを



図8 設立30周年記念講演討論会風景



行い, 講演にて使用されたスライドの一部を加えてまとめた原稿は, 令和 4 (2022) 年末に出版の 粉砕誌 No. 66 (2023) に掲載された.

(2) ICCCI2022 での KONA Young Researcher Award, KONA Achievement Award の授与

令和 4(2022)年 11 月 15 日から 18 日まで、山梨県のハイランドリゾートホテル & スパにて 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)が開催された。本シンポジウムは当財団の令和 3(2021)年度助成事業の中で、シンポジウム等開催援助の対象ともなっていたもので、その講演会の初日 16 日の午前中に、当財団の同年度 KONA 賞受賞者 Prof. Peukert に細川悦男理事長から記念の楯が贈呈された(図 9)。その後、同会場にて Prof. Peukert から "Nanoparticle chromatography – From understanding of particle surfaces to property classification" と題した受賞記念講演が行われた。

さらに本シンポジウムでは、当財団の特定事業の一環として、優秀なポスター発表を行った35歳以下の若手研究者を対象として KONA Young Researcher Award を授与した。ポスター発表は、会議初日の11月16日に実施し、合計69件のポスター発表から、対象となる研究者の発表内容を米国、アジア、欧州の選考委員6名が厳正に審査し、下記の20名に賞状と副賞が授与された。

また、材料科学の分野で顕著な業績を挙げた研究者であり、かつ粉体工学の分野と連携して双方の発展に著しく貢献した研究者に対して、KONA Achievement Award が授与された。上記 6 名の選考委員から事前に推薦された候補者 1 名に対する推薦書、業績を基に審査した結果、元アメリカセラミックス学会会長である Mrityunjay Singh 博士が受賞され、賞状と副賞が授与された(図 10).

いずれの賞も、11 月 17 日夜に行われたバンケットにて、選考委員長の Kevin Ewsuk 博士(元 Sandia National Lab., 米国)より、選考委員会による受賞者の選考結果に関する報告と各受賞者の紹介が行われ、賞がそれぞれ授与された(図 11).



図9 細川悦男理事長(左)から Prof. Peukert に記念 の楯を贈呈



図10 KONA Achievement Award の受賞者 Singh 博士と本国際会議名誉議長の大阪大学内藤教授(左)



KONA Achievement Award;

Dr. Mrityunjay Singh

President, Global Alliance for Technology and Society, USA; President, World Academy of Ceramics, Italy; Past President, The American Ceramic Society

KONA Young Researcher Award;

No.	Awardee	Affiliation	Achievement
1	Egawa, Yoshiki	Waseda Univ., JP	Fundamental study of separation of different resin plates bonded by
1	Lgawa, Toshiki	wascda Omv., Ji	solvent using wire explosion by pulsed discharge.
2	Hashiba, Tai	Osaka Univ., JP	Wet mechanical route to synthesize morphology-controlled
			NH ₄ ZnPO ₄ and its application for ammonia gas absorption.
3	Higuchi, Yuto	Kansai Univ., JP	Synthesis of PHI type zeolite showing the structural flexibility for
		,	CO ₂ adsorption.
4	Hiruta, Daiki	Tohoku Univ., JP	Shear thickening mechanism analysis of concentrated slurry by
			Coupled DEM and CFD simulation.
5	Ito, Fumiya	Yokohama National Univ., JP	Rheological properties of concentrated TiO ₂ aqueous slurries
			stabilized by comb-like polymer dispersants with different structures.
	77 1 77	77.1.1	Evolution of inhomogeneous internal structure in ceramic slurry
6	Kuroda, Hiromasa	Yokohama National Univ., JP	during drying—Approach from operand observation by OCT-TG
			combined system—.
7	Lee, Hyungjun	Hanyang Univ., KR	Nickel oxide nanoparticle-decorated BaCo _{0.4} Fe _{0.4} Zr _{0.1} Y _{0.1} O _{3.8}
			composite cathode for high performance protonic ceramic fuel cells.
8	Li, Rui	The Univ. of Tokyo, JP	Validation study on a coarse grained DEM-CFD for a three phase flow system
			Aqueous based interparticle photo-cross-linkable suspensions for
9	Ma, Bohua	Yokohama National Univ., JP	fabricating complex structured transparent SiO ₂ glass components.
10	M . M . 1	77.1.1. 37.1. 177.1. TO	
10	Muramoto, Mayuko	Yokohama National Univ., JP	Strength and deformation of single crystal 8YSZ at particulate scale.
11	Okamura, Takumi	Osaka Metropolitan Univ., JP	Effects of charged nanoparticles and weak electric field on
	,		nanoparticle translocation across cell membranes.
12	Okuizumi. Tatsuya	Tokyo Univ. of Agri.	The role of Al-based additives to control ash adhesion at high
	·	and Tech., JP	temperatures.
13	Shi, Qi	The Univ. of Tokyo, JP	Quantitative analysis of powder mixing mechanisms in dem
		•	simulations by a POD-ANOVA-based approach.
14	Shirakawa, Fumiki	Toyohashi Univ. of Tech., JP	Enhancement of photoluminescence intensity of Li-M-Ti-O:Mn ⁴⁺ (M
			= Ta or Nb) phosphors.
1.5	Tanaha Mani	Walashama National Huisa ID	Crystal orientation dependence of mechanical properties of β-Si ₃ N ₄
15	Tanabe, Mami	Yokohama National Univ., JP	grains in high thermal conductive silicon nitride ceramics measured
			using microcantilever beam specimens.
16	Tsugawa, Yuhei	Doshisha Univ., JP	Predictive simulation of oiling-out in anti-solvent crystallization
			using a phase-field model. Design of highly stabilized interparticle photo-cross-linkable o/w
17	Tsutaki, Shogo	Yokohama National Univ., JP	Pickering emulsions for shaping porous ceramic materials.
		National Taipei Univ.	Dielectric properties of SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Na ₂ O-CaO-K ₂ O glass system in
18	Tuan, Ting-Lu	of Tech., TW	the millimeter-wave frequency range of 20–60 GHz.
	Wongchaiya,		Fabrication of g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ Layer on ITO glass by electrophoretic
19	Preyaphat	Chulalongkorn Univ., Thailand	deposition.
	Тојирни		Effect of debinding process on the microstructure and mechanical
20	Yamada, Sayaka	Yokohama National Univ., JP	properties of SiO ₂ green bodies prepared from interparticle photo-
	- man, sujum		cross-linkable suspension.
			eross minaste suspension.





図11 KONA Young Researcher Award 表彰式,ICCCI2022 多々見 純一会長(写真右端)と受賞者



2. 役員等名簿 (令和5年3月)

理事長 細川 悦男 ホソカワミクロン(株) 取締役会長

常務理事 内藤 牧男 大阪大学 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

後藤 邦彰 岡山大学 教授 白川 善幸 同志社大学 教授

竹内 洋文 岐阜薬科大学 名誉教授·特任教授

田中 敏嗣 大阪大学 教授

細川 晃平 ホソカワミクロン (株) 代表取締役社長 牧野 尚夫 電力中央研究所 名誉研究アドバイザー

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) 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 名誉教授

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

監 事 奥山喜久夫 広島大学 名誉教授

國分 博史 國分公認会計士事務所 所長

選考委員 市川 秀喜 神戸学院大学 教授

蟹江澄志東北大学教授加納純也東北大学教授黒瀬良一京都大学教授酒井幹夫東京大学教授

笹辺 修司 ホソカワミクロン(株) 事業部長

 瀬戸
 章文
 金沢大学
 教授

 多々見純一
 横浜国立大学
 教授

 所
 千晴
 早稲田大学
 教授

 野村
 俊之
 大阪公立大学
 教授

 福井
 国博
 広島大学
 教授

 藤
 正督
 名古屋工業大学
 教授

 山本
 浩充
 愛知学院大学
 教授

 脇原
 徹
 東京大学
 教授

綿野 哲 大阪公立大学 工学研究科長·教授

事務局長 横山 豊和 ホソカワミクロン (株) フェロー



3. 令和4年度 助成・顕彰事業

3-1 令和 4 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 No.	受賞者 Award recipient	所 属·役 職(国籍) Affiliation / Position (Nationality)	業 績 Achievement
HPTF22201	Hidehiro Kamiya	Professor, Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology (Japan)	Particle Adhesion and Aggregation Behavior Characterization and Control
HPTF22202	Toshitsugu Tanaka	Professor, Graduate School of Engineering, Osaka University (Japan)	Development of Discrete Particle Modeling and Simulations of Gas-Solid Flows and Granular Flows

◎ 受賞理由

HPTF22201 Hidehiro Kamiya

Dr. Hidehiro Kamiya has realized various achievements in powder technology, particularly those related to fine and nanoparticles, and has widely disseminated his activities overseas. Based on the characterization of the surface interaction and structure of nanoparticles, he investigated the fundamentals associated with the aggregation behavior of nanoparticles in liquid. He discovered an organic ligand structure with universal dispersibility of nanoparticles into various polar and nonpolar organic solvents. By synthesizing various ligands with different molecular structures, he discovered the optimum ligand molecular structure for universal dispersibility. Such surface-treated nanoparticles were applied to prepare new free-standing, rollable, and transparent silicone polymer films.

Utilizing fine particles and microcapsules measuring larger than 100 nm in diameter, he investigated the original molecular design of polymer structures on particles and capsules to characterize and control surface interaction via colloid probe AFM. In the gas phase, the adhesion of fine ash particles at high temperature hindered the stable operation of various energy systems. Hence, he developed original systems for characterizing the particle adhesion force and shear strength of single ash at high temperatures based on a split-type tensile strength tester. Since real ash includes various chemical elements, he developed a model of ash particles prepared from pure silica as well as other metal oxide fine particles, with the addition of alkali metal or phosphorus. Based on the fundamental characterization method and ash model, he investigated the mechanism of increasing ash particles generated from different plant and fuel sources. To control the adhesion behavior of ash, he proposed the addition of alumina and other inorganic nanoparticles. The characterization, simulation and modelling and control of adhesion and aggregation have been expanded to various industrial



fields, including pharmaceuticals, cosmetics, pigments.

The results above have been published in 243 original papers (182 WoS papers) and 76 review papers. He has filed 23 patents and published 55 books and presented 37 keynote lectures at international conferences. Additionally, he has contributed to the activities of the "Association of Powder and Particle Industry and Engineering in Japan, APPIE" as a coordinator of the "Fine Powder Nanotechnology" group from 2001 to 2021. Furthermore, he has served as a vice chair of committee of "Nanoparticle Safety" and an editor for the book, "Safe Use of Nanoparticles."

HPTF22202 Toshitsugu Tanaka

Dr. Tanaka has been conducting research at Osaka University focusing on fluid engineering and powder technology, particularly with regards to the discrete particle modeling and simulations of gas-solid flows and granular flows, for 38 years. He has started his carrier at the dawn of discrete particle simulation. When he started his numerical research, only the Lagrangian numerical simulation neglecting particle-particle collision or contact and the two-fluid-model simulation were available. He made pioneering works for the modellings of both of the collision dominant flow and the contact dominant flow.

First, he proposed the deterministic method for calculation of particle-particle collision to study the effect of particle-particle collision on the diffusion of particles in dilute gas-solid flows, and to study the effect of particle-particle collision on the spatial structure of particles in gas-solid turbulent flow. To reduce the calculation cost, he proposed the utilization of DSMC method to gas-solid flows, and well predicted the particle cluster formation observed in the riser of circulating fluidized bed.

His most brilliant achievements were the developments of the DEM-CFD model and simulations. He made novel discrete simulation models and methods to reproduce a plug flow in horizontal pipe and fluidized beds. Since then, his model and simulation method has been widely used for basic studies of dense gas-solid flows and applied for many industrial applications. The total number of citations of his pioneering papers of the DEM-CFD model is over 3400, that shows the excellence of his pioneering achievement. He extended his work to the large scale DEM-CFD simulation of fluidized behavior in three-dimensional fluidized bed, and to a reduced spring constant model for cohesive particles.

For the above achievements, Dr. Tanaka was awarded the Best Paper Award of the Society of Powder Technology, Japan in 2012, JSME Fellow from JSME in 2011, Distinguished Achievement Award of the Information Center of Particle Technology, Japan in 2004, among other awards.

Dr. Tanaka is an acknowledged world leader especially in the field of numerical modeling and simulations of gas-solid flows and granular flows and has made significant contributions to the development of powder science and technologies in the world.



3-2 令和 4 年度 研究助成 (21 名, 総額 2,100 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	金 額 (万円)
HPTF22101	安達 眞聡	京都大学大学院工学 研究科·助教	修正 Hard Sphere Model の並列化	100
HPTF22102	伊藤峻一郎	京都大学大学院工学 研究科·助教	液体金属の粉体化とポリマーハイブ リッドの簡便な作製	100
HPTF22103	岩尾 康範	和歌山県立医科大学 薬学部・教授	3D プリンター技術を用いたイオン液体 / 抗菌薬含有ナノミセル搭載用マウスピースの開発と歯周病治療への応用	100
HPTF22104	大友 亮一	北海道大学大学院地 球環境科学研究院 · 准教授	低原子価チタンと異種金属との複合酸 化物触媒の合成	100
HPTF22105	奥田 知将	名城大学薬学部薬物 動態制御学研究室・ 准教授	薬物高含量吸入粉末製剤化を達成する基盤技術の確立	100
HPTF22106	梶川 翔平	電気通信大学大学院 情報理工学研究科· 准教授	天然系バインダ混合木粉の成形性に及 ぼす熱履歴の影響	100
HPTF22107	且井 宏和	(国研)産業技術総合研究所マルチマテリアル研究部門・主任研究員	気相コーティングを利用したセラミック中空粒子の合成	100
HPTF22108	門田和紀	大阪医科薬科大学· 准教授	シクロデキストリン金属有機構造体に よる吸入合剤設計	100
HPTF22109	北村 研太	法政大学生命科学部 環境応用化学科·助 手	高分子添加スラリーの固練による分散 メカニズムの解明	100
HPTF22110	木村 大海	(国研)産業技術総合研究所分析計測標準研究部門・研究員	粒子径制御に基づく臭化物透光性セラ ミックスの開発	100
HPTF22111	小林 信介	岐阜大学工学部機械 工学科・教授	微粒子ポリマー表面改質用気流層型プ ラズマ装置の開発	100



		I	I	
採択番号	助成対象者	所 属・役 職*	研究課題	金 額 (万円)
HPTF22112	佐藤 弘志	(国研) 理化学研究 所創発物性科学研究 センター・ユニット リーダー	近赤外光で収縮する多孔性微結晶の開発	100
HPTF22113	徳田 誠	熊本大学産業ナノマ テリアル研究所・助 教	ナノ粒子硫化金属粉末の衝撃固化によ る微細構造組織制御	100
HPTF22114	平野 知之	広島大学大学院先進 理工系科学研究科· 助教	気相燃焼合成法による新規紫外線遮蔽材料の合成	100
HPTF22115	牧之瀬佑旗	島根大学総合理工 学部・助教	機械学習と水熱合成を組み合わせたセ ラミックスナノ粒子の単分散化条件探 索	100
HPTF22116	松原 弘樹	広島大学大学院先進 理工系科学研究科· 准教授	液液界面での粒子と界面活性剤の競争 吸着とその応用	100
HPTF22117	湊 遥香	信州大学繊維学部· 博士研究員	配列構造を制御した微粒子混合体の作 製	100
HPTF22118	峯田 才寛	弘前大学大学院理工 学研究科・准教授	微細粉末焼結による純 Zn の強度・延 性同時改善	100
HPTF22119	矢野 裕子	山形大学大学院有機 材料システム研究 科・助教	成形加工性に優れた澱粉分子鎖構造の 解明	100
HPTF22120	山本 徹也	名古屋大学大学院工 学研究科・准教授	アゾ化合物の内包と分解によるナノ粒 子の中空化と特性	100
HPTF22121	吉田 幹生	同志社大学理工学 部・教授	粉体排出速度向上のための粒子空間速 度分布の計算解析	100

^{*} 所属・役職は採択時点



3-3 令和 4 年度 研究者育成(10 名, 総額 300 万円)

(五十音順, 敬称略)

採択番号	援助対象者	所属*	研究課題	研究指導者*	金 額 (万円)
HPTF22501	有馬 誉	京都大学大学院工学研究科化学工学専攻	体積膨張する多孔性錯 体粒子の変形阻害と吸 着挙動制御	宮原 稔	30
HPTF22502	巖 元志	大阪公立大学大学院工 学研究科物質化学生命 系専攻	全固体電池用硫黄 / 多 孔質炭素連続複合化プ ロセス	仲村 英也	30
HPTF22503	大毛 瑞貴	山形大学大学院理工学 研究科理学専攻	ミクロ相分離両相を用 いる異種ナノ粒子の自 在集積	松井 淳	30
HPTF22504	大島 一輝	大阪公立大学大学院工 学研究科物質化学生命 系専攻	多孔性錯体微粒子への 薬物包接メカニズムの 解明	大崎 修司	30
HPTF22505	大津 智隆	大阪公立大学大学院工 学研究科物質化学生命 系専攻	湿潤粉体流れの数値シ ミュレーションの基礎 的研究	仲村 英也	30
HPTF22506	黒田 啓真	横浜国立大学大学院理 工学府化学·生命系理 工学専攻	OCT その場観察に基 づくスラリーの乾燥挙 動の解明	多々見純一	30
HPTF22507	七條 慶太	九州大学大学院工学研 究科応用化学専攻	生体関連錯体を複合化 した粉体光触媒による CO ₂ 還元反応	嶌越 恒	30
HPTF22508	山野井慶彦	横浜国立大学大学院理 工学府化学·生命系理 工学専攻	複雑形状多孔質セラ ミックス部材の高速製 造法の開発	飯島 志行	30
HPTF22509	LE, Phong Hoai	広島大学大学院先進理 工系科学研究科·先進 理工系科学専攻	粒子内部の相互接続ナ ノポアを駆使した環境 触媒の開発	荻 崇	30
HPTF22510	SEPTIANI, Eka Lutfi	広島大学大学院先進理 工系科学研究科·先進 理工系科学専攻	気中でのコアシェル型 金属微粒子の精密合成 と特性評価	荻 崇	30

^{*} 所属・研究指導者は採択時点



3-4 令和 4 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
HPTF22001	谷本 友秀	一般社団法人 粉体工学会 会長	一般社団法人 粉体工学会	The 2nd International Symposium on Powder Processing Technology for Advanced Ceramics 先進セラミックスの粉体 プロセスに関する第2回 国際シンポジウム	2023/11/15 ~ 16



4. 研究成果等報告

4-1 令和 2 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
HPTF20101	植田 圭祐	千葉大学大学院薬学研究院· 助教	薬物非晶質ナノ粒子形成型固体分 散体製剤の開発	28
HPTF20102	尾形公一郎	大分工業高等専門学校機械 工学科·教授	粒子特性を考慮した動的な流動性 と噴流性の評価	34
HPTF20103	荻野 千秋	神戸大学大学院工学研究科· 教授	チタン族元素を含む酸化物のバイ オ応用に関する研究	40
HPTF20104	玄 大雄	東北大学多元物質科学研究 所·助教	微粒子反応場計測を目指した単一 粒子分光分析法の開発	46
HPTF20105	新戸 浩幸	福岡大学工学部・教授	ナノ粒子の溶血作用メカニズムの 究明とその合理的制御	52
HPTF20106	高井 千加	岐阜大学工学部・准教授	粉体の僅かな変化を機械学習 (MT法)で検知する	58
HPTF20107	高橋 拓実	神奈川県立産業技術総合研 究所機械・材料技術部・研 究員	OCT オペランド観測による粒子 懸濁液の乾燥過程の解明	65
HPTF20108	田中洋介	京都工芸繊維大学機械工学 系·准教授	位相回復ホログラフィ微粒子計測 モジュールの開発	72
HPTF20109	藤原 翔	山形大学大学院理工学研究 科·助教	燃焼反応を利用した Ag 微粒化と 高担持量化の両立	78
HPTF20110	向井 康人	名古屋大学大学院工学研究 科·准教授	ナノミストを晶析場とした新規ナ ノ結晶創製法の開発	84
HPTF20111	森貞真太郎	佐賀大学理工学部・准教授	非最密充填単粒子膜を利用したメ ゾレンズアレイの作製	90



採択番号	報告者	所 属	研究課題	頁
HPTF20112	山野井慶徳	東京大学大学院理学系研究 科·准教授	どれくらいまで小さい粒が力学的 挙動を示すだろうか? ―環状芳香 族ジシラン分子のジャンピング挙 動の結晶粒限界:結晶と粉末の間 の化学―	95

4-2 令和 3 年度 研究者育成成果報告 目次

採択番号	報告	与者	所属	研究課題	研究指導者	頁
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	多々見純一	99
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	渡邉 哲	104
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	110
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	114
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	120
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	LENGGORO, Wuled	125
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	128
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	133



採択番号	報告者	所属	研究課題	研究指導者	頁
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	137
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	141
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	Challenges in CO ₂ Conversion Using TiO ₂ -II Photocatalyst Synthesized by Mechanical Stress	藤 正督	145
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	Preparation and Application of High- Entropy Oxynitrides by Mechanical Stress	藤 正督	149
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	Development of Microparticle Materials That Enable Innovative Adsorption of Biological Substances	荻 崇	153
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	158

4-3 令和3年度 シンポジウム等開催援助成果報告 目次

採択番号	報告者	所属	シンポジウム等の名称	頁
HPTF21001	多々見純一	横浜国立大学教授	第7回先進材料の界面制御と評価に関する国際会議 (The 7th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2022))	164

4-1 令和2年度 研究助成成果報告

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 28-33 /https://doi.org/10.14356/hptf.20101.v1

HPTF20101

薬物非晶質ナノ粒子形成型固体分散体製剤の開発

Development of Amorphous Drug Nanoparticle-Forming Solid Dispersion Formulations



研究代表者 Research leader: 植田 圭祐 Keisuke UEDA

千葉大学大学院薬学研究院 助教

Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Chiba University, Assistant Professor

E-mail: keisuke@chiba-u.jp

抄 録

本研究では、薬物非晶質ナノ粒子形成型固体分散体製剤(Amorphous solid dispersion: ASD)の開発および薬物非晶質ナノ粒子形成が薬物吸収性に及ぼす影響の定量的評価を行った、難水溶性モデル薬物として fenofibrate(FFB)、ポリマー担体として hypromellose(HPMC)を用い、噴霧乾燥により FFB/HPMC ASD を調製した、FFB/HPMC 物理的混合物(Physical mixture: PM)懸濁液中では、μm オーダーの FFB 結晶が分散していた一方、FFB/HPMC ASD 懸濁液では非晶性の約 160 nm のナノ粒子の形成が認められた。FFB/HPMC ASD 懸濁液中に溶解した FFB 濃度は、FFB/HPMC PM 懸濁液と比較して約 8.6 倍高い値を示した。ラット小腸上皮細胞へのナノ粒子の取り込みを評価した結果、ナノサイズの非晶質 FFB 粒子が直接小腸に取り込まれることが示唆された。FFB/HPMC ASD 懸濁液からの FFB 消化管吸収速度は FFB/HPMC PM 懸濁液と比較して約 38 倍改善し、FFB 溶解量の改善度(約 8.6 倍)を上回る FFB 吸収性改善が認められたことから、非晶質 FFB ナノ粒子の小腸上皮細胞における直接取り込みが顕著な FFB 吸収改善に寄与したと結論付けた。

ABSTRACT

In this study, we developed amorphous drug nanoparticle-forming solid dispersion (ASD) formulations and quantitatively evaluated the effect of amorphous drug nanoparticle formation on drug intestinal absorption. Fenofibrate (FFB)/hypromellose (HPMC) ASD was prepared by spray drying of FFB as a model poorly water-soluble drug and HPMC as a polymer carrier. In the FFB/HPMC physical mixture (PM) suspension, µm-order FFB crystals were dispersed, while amorphous nanoparticles of about 160 nm were formed in the FFB/HPMC ASD suspension. The dissolved FFB concentration in the FFB/HPMC ASD suspension was about 8.6 times higher than in the FFB/HPMC PM suspension. The evaluation of nanoparticle uptake into rat small intestinal epithelial cells suggested that nano-sized amorphous FFB particles were taken up directly into the small intestine. FFB intestinal absorption from FFB/HPMC ASD suspension was improved about 37-fold compared to FFB/HPMC PM suspension, and the improvement in FFB absorption was greater than the improvement in FFB solubility, leading to the conclusion that direct uptake of amorphous FFB nanoparticles in small intestinal epithelial cells contributed to significant improvement in FFB absorption.



研究背景と目的

現在開発されている新薬候補化合物の多くは 難水溶性であり、その低い溶解性から経口投与 製剤としての開発が断念されることがある。薬 物溶解性改善を目的として、薬物を非晶質状態 でポリマー中に分散させた (Amorphous solid dispersion: ASD) が広く用いられており、特に、 水分散時に薬物非晶質ナノ粒子を形成する ASD 製剤が近年超難水溶性薬物の経口製剤化 技術として注目されている。薬物非晶質ナノ粒 子共存下では、バルクの水中に溶解した薬物が 熱力学上最大の溶解可能濃度である非晶質溶解 度で維持されるだけではなく (Ilevbare and Taylor, 2013; Mosquera-Giraldo and Taylor, 2015). 薬物非晶質ナノ粒子が薬物のリザーバーとして 機能することで薬物の経口吸収性を劇的に改善 することが報告されている (Indulkar et al., 2016; Taylor and Zhang, 2016). しかし, 薬物非 晶質ナノ粒子形成型 ASD による経口吸収改善 機構は未だ不明瞭な点が多く、経口吸収改善能 も定量的な解析がなされていない、そこで本研 究では、非晶質ナノ粒子形成型 ASD 製剤を設 計し、水分散時の分散挙動の解析からその経口 吸収改善機構を定量的に明らかとすることを目 的に検討を行った.

研究方法

1. 試料調製

モデル薬物として fenofibrate (FFB) 及び安定化剤として hypromellose (HPMC) を用いた. FFB 及び HPMC を 質量 比 1:9 の割合で, dichloromethane/methanol = 1:1 (v/v) 溶液に溶解させた. 得られた溶液について噴霧乾燥を行い, FFB/HPMC ASD を調製した. 得られた粉末試料について, 粉末 X 線回折測定を行い, FFB の非晶質化を確認した. FFB/HPMC ASD 及び FFB/HPMC 物理的混合物 (physical mixture; PM) を FFB 濃度 1000 µg/mL となるようにリン酸緩衝生理食塩水 (PBS) に分散させ

ることで、FFB/HPMC ASD 懸濁液及び FFB/HPMC PM 懸濁液を得た.

2. 非晶質ナノ粒子形成評価

FFB/HPMC ASD について動的光散乱法による粒子径分布測定及び極低温透過型電子顕微鏡 (cryogenic transmission electron microscopy; cryo-TEM) 測定による形態観察を行った. 加えて, 各懸濁液について偏光顕微鏡による結晶性評価を行った.

3. FFB 溶解量の定量

各懸濁液中に分散した粒子を遠心分離により 沈殿させ、上清中の FFB 濃度を HPLC を用い て定量した.

4. 非晶質ナノ粒子分子状態評価

D₂O を用いて調製した PBS にケミカルシフト用内部基準物質として trimethylsilyl propanoic acid (TSP), 定量用内部標準物質として maleic acid (MA) をそれぞれ加えた. この溶液を用いて前述の方法にて FFB/HPMC PM 及び FFB/HPMC ASD 懸濁液を調製し, 37℃ において各懸濁液の ¹H NMR スペクトルを取得した. FFB および MA ピークの面積比から FFB 濃度を算出した.

5. In situ 一回灌流(single pass intestine perfusion: SPIP)法による FFB 吸収性評価

ラットを用いた In situ SPIP により各懸濁液からの FFB 小腸吸収試験を行った. 加えて,消化管内での非晶質 FFB ナノ粒子の吸収挙動を評価する目的で,Nile red (NR) 標識 ASD 懸濁液をラット小腸に投与し,2.5 時間灌流させた後に小腸を摘出した. 摘出した小腸について 共焦点レーザー 顕微鏡 (confocal laser scanning microscopy: CLSM) を用いた観察を行った.

研究成果

1. FFB ナノ粒子の物性評価

図 1a に は FFB/HPMC PM 及 び FFB/HPMC ASD 懸濁液の偏光顕微鏡画像を示す. FFB/HPMC PM 懸濁液では、μm オーダーの FFB 結晶が分散していた一方、FFB/HPMC ASD 懸濁液では結晶性を示さない球状の液滴が観察された. 動的光散乱法を用いた粒子径分布測定を行った 結果、FFB/HPMC ASD 懸濁液は、161.0 nm の平均粒子径を示し、FFBナノ粒子の形成が認められた. 図 1b に示した FFB/HPMC ASD 懸濁液の cryo-TEM 画像から、100-200 nm 程度の液滴様の球形粒子が観察された. これらの結果から、FFB/HPMC ASD 懸濁液において FFB 非晶質ナノ粒子が形成されたことが示唆された.

2. FFB 溶解量の定量

FFB/HPMC PM 懸 濁 液 中 の FFB 溶 解 量 は 0.23 μg/mL であった一方, FFB/HPMC ASD 懸 濁液中の FFB 溶解量は約 1.98 μg/mL を示した. FFB の非晶質化によって FFB 溶解量が 8.6 倍 改善し, FFB/HPMC ASD 懸濁液において FFB が過飽和溶解状態を形成していることが示された. FFB/HPMC ASD 懸濁液では, FFB が Liquid-

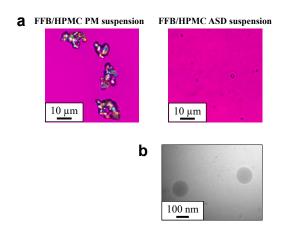
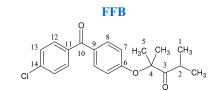


Fig. 1 (a) Polarized light microscope images of FFB/HPMC PM suspension and FFB/HPMC ASD suspension. (b) Cryo-TEM image of FFB/HPMC ASD suspension.

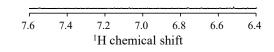
liquid phase separation(LLPS)を起こしFFB 濃縮相を形成していると考えられる. したがって、FFB 非晶質ナノ粒子が形成している FFB/HPMC ASD 懸濁液においては、バルクの水中の FFB 溶解量は FFB の非晶質溶解度で維持されていると考察した.

3. 溶液 ¹H NMR 測定

図 2 に FFB の芳香環プロトン由来の NMR ピークが認められる低磁場領域の NMR スペクトルの拡大図を示す。FFB/HPMC PM 懸濁液では FFB に由来する 1 H ピークは認められなかった。一般に結晶成分は強い双極子 $^-$ 双極子相互作用により 1 H ピークが著しくブロード化し、溶液 NMR では観測されない。加えて、FFB/HPMC PM 懸濁液ではバルクの水中に溶解したFFB 濃度(0.23 μ g/mL)が NMR の検出限界以下であったため、FFB ピークが検出されなかったと考察した。一方、FFB/HPMC ASD 懸濁液においては、FFB 由来の 1 H ピークが観察された。しかし、FFB/HPMC ASD 懸濁液中に溶解



FFB/HPMC PM suspension



FFB/HPMC ASD suspension

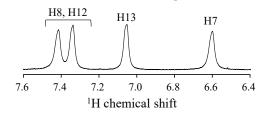


Fig. 2 ¹H NMR spectra of aromatic region of FFB in FFB/HPMC PM suspension and FFB/HPMC ASD suspension.

している FFB 濃度は約 2 μg/mL と NMR の検出 感度以下であるため、NMR スペクトルにおい て認められた FFB ピークはバルクの水中に溶 解した FFB に由来するものではないと考えら れた. 過去の報告において, 水溶液中で相分離 を起こした薬物のガラス転移温度 (T_{o}) が測定 温度より十分に低い場合、過冷却状態にある薬 物の「Hピークが溶液 NMR で観測されること が示されている (Ueda et al. 2019; Ueda and Taylor, 2021). FFB の $T_{\rm g}$ (-20°C) は測定温度 (37°C) と比較して十分に低く, FFB/HPMC ASD 懸濁液で認められた FFB ピークは非晶質 FFB ナノ粒子中の FFB に由来すると考察した. 加えて、FFB/HPMC ASD 懸濁液において、非 晶質 FFB ナノ粒子に由来する FFB ピークの面 積値から算出した FFB 濃度は 995 μg/mL であ り、仕込み濃度に近い FFB 濃度を示した. 以 上の結果より、FFB/HPMC ASD 懸濁液中の FFB は大部分が非晶質 FFB ナノ粒子として分 散していることが示された.

4. In situ SPIP 法による FFB 吸収性評価

非晶質 FFB ナノ粒子が FFB の消化管吸収性 に及ぼす影響を評価する目的で、ラット腸管を 用いた薬物吸収試験を行った。図3に FFB/

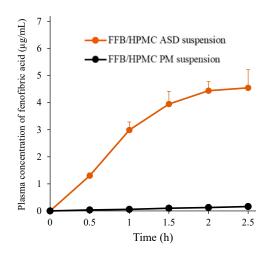


Fig. 3 Plasma concentration-time profile of fenofibric acid in the in *situ SPIP* tests of FFB/HPMC PM suspension and FFB/HPMC ASD suspension (n = 3-4, mean \pm S.D.).

HPMC PM 懸濁液及び FFB/HPMC ASD 懸濁液 投与後の FFB の活性代謝物である Fenofibric acid の血漿中濃度 - 時間プロファイルを示す. FFB/HPMC PM 懸濁液と比較して、FFB/HPMC ASD 懸濁液からの FFB 吸収性は顕著に改善し た. FFB/HPMC ASD 懸濁液の血漿中濃度 - 時 間プロファイルの Area Under the Curve (AUC) は FFB/HPMC PM 懸濁液と比較して約 37 倍高 い値を示した(表1). ラット小腸における FFB の吸収 flux を定量的に評価する目的で、2-コンパートメントモデルを用いた解析を行っ た. FFA の静脈内単回投与後の薬物動態パラ メータを利用して算出した FFB の見かけの透 過係数 (J_{app}) を表1に示す. FFB/HPMC PM 懸濁液と比較して, FFB/HPMC ASD 懸濁液投 与群の J_{app} は約38倍上昇した.以上の結果より、 FFB 過飽和形成により FFB の吸収速度が顕著 に改善することが示された.

5. 蛍光標識 ASD 懸濁液を用いた FFB 非晶質ナノ粒子取り込み評価

NR を用いて非晶質 FFB ナノ粒子を蛍光標識し、NR 標識 ASD 懸濁液を調製した. 図 4a-b には、NR 標識 ASD 懸濁液及び NR 懸濁液投与後の小腸断面の CLSM 画像を示す。NR 標識 ASD 懸濁液及び NR 懸濁液投与群において、NR の蛍光が小腸上皮細胞の F-アクチン及び細胞核の間の細胞質に認められた。また、図 4c に、NR 及び Hoechst の総輝度から算出した総輝度比を示す。NR の総輝度比は NR 懸濁液投与群と比較して NR 標識 ASD 懸濁液投与群において有意に高いことが示された。以上の結果より、非晶質 FFB ナノ粒子に封入された NR が小腸

Table 1 AUC of fenofibric acid and apparent flux of FFB (J_{app}) calculated from the plasma concentration-time profile in SPIP test $(n = 3-4, \text{mean} \pm \text{S.D.})$

	AUC (μg·h/mL)	$J_{\rm app} \ (\times 10^{-3} \ \mu \rm g/cm^2 \cdot s)$
FFB/HPMC PM	0.20 ± 0.04	0.41 ± 0.04
FFB/HPMC ASD	7.48 ± 0.10	15.65 ± 4.87

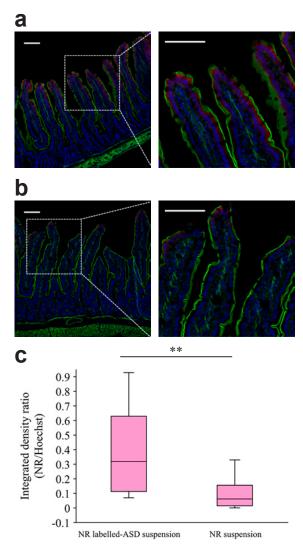


Fig. 4 CLSM images of intestinal tissue cross-sections after 2.5 h perfusion of (a) NR-labelled ASD suspension and (b) NR suspension. NR is represented in red. Cell nuclei were stained with Hoechst 33342 (blue) and F-actin was stained with phalloidin-iFluor 488TM (green). Scale bar = 100 μm. (c) The fluorescence intensity ratio of NR and Hoechst 33342 calculated from CLSM images of intestinal tissue cross-sections after 2.5 h perfusion of NR-labelled ASD suspension and NR suspension (n = 24-28). **p < 0.01.

上皮細胞へ輸送されたと考えられ、非晶質 FFB ナノ粒子が直接小腸に取り込まれたことが示唆 された.

6. 考察

ラットを用いた SPIP 試験の結果より FFB/ HPMC ASD 懸濁液からの FFB 小腸吸収速度は. FFB/HPMC PM 懸濁液と比較して約38倍改善 した. 一般的に過飽和形成による薬物受動拡散 量向上に起因する薬物消化管吸収改善量は溶解 した薬物濃度に比例する.しかし、FFB/HPMC PM 懸濁液と比較した際の FFB/HPMC ASD 懸 濁液中の FFB 溶解量の改善度は約 8.6 倍であ り、吸収速度改善度と比較して顕著に小さい値 であった.一方、本研究において、非晶質 FFB ナノ粒子が直接小腸上皮細胞より取り込まれて いることが示唆されている. 小腸における薬物 吸収経路として、薬物の受動拡散に加え、エン ドサイトーシスを介した能動的な物質取り込み 経路が存在する. 例えば、代表的なエンドサイ トーシス経路として知られるクラスリン介在性 エンドサイトーシス及びカベオラ介在性エンド サイトーシスは、主に約 200 nm 以下の粒子の 取り込みに寄与することが報告されている (Rejman et al., 2004). 一方, マクロピノサイトー シスのように数 μm の粒子の取り込み機構も存 在する (Lim and Gleeson, 2011). 非晶質 FFB ナノ粒子の粒子径は 100 ~ 200 nm であったこ とから、これらのエンドサイトーシス経路を介 して、非晶質 FFB ナノ粒子が小腸から直接取 り込まれたと考えられた. このように非晶質 FFB ナノ粒子は直接消化上皮細胞を介して取り 込まれ、FFB の吸収性を改善することが示唆さ れた.

非晶質製剤による難水溶性薬物の吸収性改善は、薬物過飽和の形成による受動拡散を介した吸収改善が重要であると考えられてきた。本研究で用いたFFBの最大過飽和度(非晶質溶解度/結晶溶解度)は約8.6倍であり、過去に報告されている難水溶性薬物の最大過飽和度も数倍から数十倍程度のものが多い(Almeidae Sousa et al., 2015; Indulkar et al., 2018)。薬物の結晶溶解度が非常に低い超難水溶性薬物の場合、非晶質製剤等を利用した薬物過飽和形成の

みでは時に吸収性改善が不十分であることが予想される.しかし,本研究で示されたように,薬物非晶質ナノ粒子の消化管壁からの直接取り込みは,難水溶性薬物の消化管吸収性を顕著に改善するポテンシャルを有しており,薬物非晶質ナノ粒子形成型 ASD 製剤を利用した難水溶性薬物の経口吸収改善において重要な役割を果たし得ることが示された.

参考文献

- Almeida e Sousa L., Reutzel-Edens S.M., Stephenson G.A., Taylor L.S., Assessment of the amorphous "solubility" of a group of diverse drugs using new experimental and theoretical approaches, Molecular Pharmaceutics, 12(2) (2015) 484–495. https://doi.org/10.1021/mp500571m
- Ilevbare G.A., Taylor L.S., Liquid-liquid phase separation in highly supersaturated aqueous solutions of poorly water-soluble drugs: implications for solubility enhancing formulations, Crystal Growth & Design, 13(4) (2013) 1497-1509. https://doi.org/10.1021/cg301679h
- Indulkar A.S., Gao Y., Raina S.A., Zhang G.G.Z., Taylor L.S., Exploiting the phenomenon of liquid–liquid phase separation for enhanced and sustained membrane transport of a poorly water-soluble drug, Molecular Pharmaceutics, 13(6) (2016) 2059–2069.

https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.6b00202

Indulkar A.S., Gao Y., Raina S.A., Zhang G.G.Z., Taylor L.S., Crystallization from supersaturated solutions: role of lecithin and composite simulated intestinal fluid, Phar-

maceutical Research, 35(8) (2018) 158. https://doi.org/10.1007/s11095-018-2441-2

Lim J.P., Gleeson P.A., Macropinocytosis: an endocytic pathway for internalising large gulps, Immunology & Cell Biology, 89(8) (2011) 836–843.

https://doi.org/10.1038/icb.2011.20

- Mosquera-Giraldo L.I., Taylor L.S. Glass—liquid phase separation in highly supersaturated aqueous solutions of telaprevir, Molecular Pharmaceutics, 12(2) (2015) 496—503. https://doi.org/10.1021/mp500573z
- Rejman J., Oberle V., Zuhorn I.S., Hoekstra D., Size-dependent internalization of particles via the pathways of clathrin- and caveolae-mediated endocytosis, Biochemical Journal, 377(1) (2004) 159–169.

https://doi.org/10.1042/bj20031253

- Taylor L.S., Zhang G.G.Z., Physical chemistry of supersaturated solutions and implications for oral absorption, Advanced Drug Delivery Reviews, 101 (2016) 122–142. https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.03.006
- Ueda K., Taylor L.S., Partitioning of surfactant into drug-rich nanodroplets and its impact on drug thermodynamic activity and droplet size, Journal of Controlled Release, 330 (2021) 229–243.

https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.12.018

Ueda K., Yamamoto N., Higashi K., Moribe K., Molecular mobility suppression of ibuprofen-rich amorphous nanodroplets by HPMC revealed by NMR relaxometry and its significance with respect to crystallization inhibition, Molecular Pharmaceutics, 16(12) (2019) 4968–4977. https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.9b00840

外部発表成果

口頭・ポスター発表

- 1. 吉川 悦司, 植田 圭祐, 東 顕二郎, 森部 久 仁一, "薬物 -rich ドロップレットの物理的 安定性及び消化管吸収性に及ぼす界面活性 剤の影響", 日本薬剤学会第 36 年会 (Online, May 13–15, 2021) 2C-09*.
- 2. 吉川 悦司, 植田 圭祐, 東 顕二郎, 森部 久
- 仁一, "固体分散体の溶出により形成される薬物-rich ドロップレットが薬物の消化管吸収性に及ぼす影響", 第38回製剤と粒子設計シンポジウム, (Online Oct. 28–29, 2021)ベストプレゼン賞対象講演13.
- 吉川 悦司,植田 圭祐,東 顕二郎,森部 久仁一,"薬物 -rich ナノドロップレット形成による薬物の消化管吸収性改善メカニズムの解明",第9回 PhysChem Forum Japan, (Online Dec. 9–10, 2021) 6.



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 34-39 /https://doi.org/10.14356/hptf.20102.v1

HPTF20102

粒子特性を考慮した動的な流動性と噴流性の評価

Evaluation of Flowability and Floodability for Dynamic Powder Flow Based on Particle Characteristics



研究代表者 Research leader: 尾形 公一郎 Koichiro OGATA

大分工業高等専門学校機械工学科 教授

Department of Mechanical Engineering, National Institute of Technology, Oita College,

Professor

E-mail: k-ogata@oita-ct.ac.jp

抄 録

本研究では、加圧噴出試験によって粉体の流動性と付着性に及ぼす粒子特性の影響を調査した.実験では、粒子径と円形度が異なる 5 µm と 16 µm のシリカ粒子および 8 µm の珪砂を用いた.付着性はボンド数(分離力(付着力)と重力の比を表す無次元量)で評価し、流動性は単位時間当たりの粉体噴出量と粉体噴出時の圧力の関係から評価した.さらに、加圧噴出試験の結果をパウダテスタおよびパウダーレオメーターの測定結果と比較した.その結果、粒子径が小さいシリカにおいて付着性が高く、流動性が悪い傾向が確認された.また、円形度の低い珪砂は付着性が増加し、流動性も悪くなることが分かった.これらの結果から、粒子径や円形度などの粒子物性が粉体の付着性や流動性に影響を与えることが明らかとなった.加えて、加圧噴出試験の結果と既存の評価試験の結果で同様の傾向が得られた.このことから、加圧噴出試験は粉体の付着性と流動性の評価法の一つとして適用できると考えられる.

ABSTRACT

This study investigated the effect of the particle properties on the flowability and the cohesiveness of the powders using a test of the powder discharge by air pressure. The particle used was the silica particles of 5 µm and 16 µm, and the quartz sand of 8 µm. Cohesiveness was evaluated by the Bond number (Dimensionless quantity that expresses the ratio of separation force and gravity). Flowability was confirmed by the mass flow rate of the powder and the air pressure during the powder discharge. The obtained results were compared with the measuring results of the powder tester and the powder rheometer. As a result, the cohesion of small silica particles was high, and the flowability tended to be poor. In addition, it was found that the cohesion of quartz sand with low circularity increased, and the flowability also became poor. These results clarified that particle physical properties, such as particle size and circularity, affect the cohesion and flowability of powders. Furthermore, the results of the powder discharge test by the air pressure and the existing evaluation test obtained similar tendencies. From this, it is considered that the powder discharge method using the air pressure can be applied as one of the powder cohesion and flowability evaluation methods.



研究背景と目的

粉体は素材, 化学, 食品, 医薬品など工業界 の様々な場面で利用されている. これは原料を 粉体化することで比表面積が増大して反応性が 向上するなどの利点を有するためである(内藤 ら, 2011). しかしながら, 粉体は粒子径が小 さくなると粒子に作用する重力に対して付着力 の影響が相対的に大きくなり、付着性が増加す ることが知られている (粉体工学会 (編), 2006). 例えば、付着性粉体をサイロやホッパーから供 給する操作では,粉体供給部での粉体の閉塞や, 粉体が隙間から突発的に流れ出すフラッシング といったトラブルを生じる.このため、粉体を ハンドリングする際の流動性や噴流性の評価 や、粉体流動に影響を及ぼす付着性を評価する ことは重要な課題である. ここで, 付着性粉体 を供給する際の粉体と気流の流れを考えると. 任意の充てん状態の粉体に外力が作用して気流 とともに流動する. このため、付着性粉体の流 動判定には粉体に作用する外力や充てん状態を 考慮した流動評価の方法を検討することは重要 であるといえる.

粉体の流動性を評価する方法として多くの方 法が存在する (Matsusaka, 2010). この中で, Carr (1965) の流動性指数と噴流性指数の評価 が実用上広く用いられている. また, 近年, パ ウダーレオメーターによる動的な流動性や付着 性などの評価(Freeman, 2007; Freeman et al., 2009) の研究が行われている. しかしながら、これら の評価では, 前述した粉体に作用する空隙流体 圧や粉体流動時の空隙率を考慮した流動評価が なされておらず、気流とともに流動する粉体の 流動性の評価としては不十分と思われる. この ため、粉体層に空気を供給してオリフィスから 粉体を噴出させる,加圧噴出法を用いて,粉体 に作用する圧力や粉体層の空隙率を考慮した流 動性および付着性の評価を行ってきた(Ogata and Ouchi, 2017). さらに, 粉体の流動性には 粒子径や粒子形状などの粒子特性が影響を与え ることも知られている.

そこで、本研究では加圧噴出法を用いて粒子 径や形状の異なる2種類のシリカと珪砂の噴出 実験を行い、粉体の流動性や付着性に及ぼす粉 体特性の影響を調査した結果を述べる. さらに、 パウダテスタによる静的な流動性や付着性の評 価、およびパウダーレオメーターによる動的な 流動性と付着性の評価との比較を行った結果を 示す.

研究方法

1. 使用粒子

本研究では、粉体の流動性や付着性に及ぼす 粒子物性の影響を確認するために、平均粒子径 と円形度の異なる2種類のシリカと珪砂を使用 した.

表 1 に、本研究で使用したシリカと珪砂の粒子物性を示す。本実験では、平均粒子径はレーザー回折式粒子径分布測定装置(MS3000、マルバーンパナリティカル製)、円形度は画像式粒子径分布測定装置(Morphologi 4、マルバーンパナリティカル製)を用いて測定した。ここで、SI はシリカ、QS は珪砂を意味する。表中の x_p は湿式法で測定した 50% 粒子径、 ρ_p は粒子密度、 y_c は円形度を示す。以下、本報告書中では、これらの粒子を SI-5、SI-16、QS-8 と呼ぶ。

測定結果より、シリカの粒子径は $5.2 \, \mu m$ 、 $16.4 \, \mu m$ で、円形度はそれぞれ 0.935、 0.985 であり、球形に近いといえる。一方、珪砂の粒子径は $8.4 \, \mu m$ 、円形度は 0.903 であり、シリカよりも球形度が低い粒子であることが分かる。

 Table 1
 Particle properties.

Sample	<i>x</i> _p [μm]	$\rho_{\rm p} [{\rm kg/m^3}]$	ψ _c [–]
SI-5	5.2	2200	0.935
SI-16	16.4	2200	0.985
QS-8	8.4	2650	0.903

2. 流動性及び付着性の測定

本研究では、前節で述べたように、粒子径や粒子形状が異なる粉体を用いて、これらのパラメータが流動性や付着性に与える影響を評価することを目的としている。そこで、本節では、パウダテスタとパウダーレオメーターを用いた流動性及び付着性の測定について述べる。

まず、本研究では、パウダテスタ (PT-X、ホソカワミクロン製)を用いて、試験粉体の流動性の測定を行った、パウダテスタは、Carr の流動性指数と噴流性指数 (Carr, 1965)を測定できる装置である、パウダテスタで測定できる具体的な測定項目は、安息角、圧縮度、スパチュラ角、凝集度、崩潰角、分散度、差角、ゆるめかさ密度、固めかさ密度、均一度である。本研究では、2種類のシリカと珪砂に対して、安息角、圧縮度、スパチュラ角と凝集度を測定して流動性指数を求めた。また、付着性の評価として凝集度の値を用いた。

次に、本研究では、パウダーレオメーター (FT4, Freeman Technology 製) を用いて粉体の 動的な流動試験を行った. 本装置は粉体の動的 な流動特性, せん断特性, バルク特性を測定で きる装置である (Freeman, 2007; Freeman et al., 2009). 測定項目としては安定性試験, 流速変 化試験, 通気試験, せん断試験, 壁面摩擦試験, 圧縮性試験, 透過性試験があり, 本実験ではせ ん断試験による付着力の測定と流動性の評価を 行った. せん断試験では、せん断試験用セルを 用いて粉体層に一定の加圧を行い、垂直応力を 加えた状態で粉体層をせん断したときのせん断 応力を測定した. 本試験では, 測定した垂直応 力とせん断応力から破壊包絡線とモール円を作 成し、付着力とフローファンクションを算出し た.

3. 加圧噴出試験

本研究では、粉体層の上部と底部に空気流を 供給して粉体を噴出する、加圧噴出試験を用い て気流とともに流動する粉体の付着性および流

Table 2 Experimental conditions for the powder discharge test by the additional air pressure.

Sample	H _i [mm]	$arepsilon_{ m i}\left[- ight]$	$Q_{\rm t} = Q_{\rm b} \left[10^{-5} \mathrm{m}^3 / \mathrm{s} \right]$
SI-5	95~99	0.634~0.649	1.67~6.67
SI-16	71~76	0.428~0.461	1.67~5.0
QS-8	84~85	0.657~0.661	1.67~5.0

動性の評価を行った.

装置は既報 (Ogata and Ouchi, 2017) と同様に, 内径 50 mm, 高さ 150 mm の透明アクリル製の粉体充てん部とその上部と底部に設けた空気供給部および粉体回収部で構成した. 空気供給部と粉体充てん部の間には粉体層へ均質な空気を供給するために厚さ 6 mm のキャンバスを設置し, 容器底部の中央に直径 4 mm の円形オリフィスを設けた. 空気源にはコンプレッサを使用し, 供給する空気流量はマスフローコントローラで設定した. 実験では, 粉体層底部に作用する空気圧力と粉体の噴出量を圧力センサとロードセルで測定した.

表 2 に加圧噴出試験の実験条件を示す。本実験では粉体の初期充てん量 M_p は 150 g とした。表中の H_i は初期粉体層の高さ、 ε_i は粉体層の初期空隙率、 Q_t と Q_b は粉体層の上部と底部に供給した空気流量を表す。

研 究 成 果

1. 粉体の付着性

表 3 にパウダテスタ (PT-X) とパウダーレオメーター (FT4) による凝集度と付着力の測定値を示す。表中の C_P は PT-X による凝集度、C は FT4 のせん断試験による付着力である。

Table 3 Measuring bulk cohesion using PT-X and FT4.

Sample	$C_{\mathtt{P}}$	C [Pa]
SI-5	45	136
SI-16	16	59
QS-8	84	304

本研究のせん断試験では予圧 0.5 kPa を与えて 測定した.

表より、粒子径の小さい SI-5 の方が凝集度 および付着力が増加する傾向が見られる.これ は、粒子径の減少とともに付着性が増加したこ とを表していると考えられる.

さらに、粒子径が同程度のQS-8の結果を見ると、SI-16やSI-5よりも凝集度と付着力が大きく増加することが確認された。ここで、表1で示したように、珪砂はシリカと比較して円形度が低い結果が得られている。このため、QS-8で付着力が増加した結果には、粒子の円形度が影響したのではないかと推測される。

次に、加圧噴出法では、粉体の噴出開始時の圧力を用いて付着性の評価を行う。本研究では、噴出開始時の圧力 p_s を実験データから求めてボンド数 Bo を算出し、付着性の評価を行った、ボンド数は重力に対する分離力 H の比であり、以下の式で算出される(Ogata and Ouchi, 2017).

$$Bo = \frac{H}{F_{\rm g}} = \frac{6p_{\rm s}}{\rho_{\rm p}gx_{\rm p}(1 - \varepsilon_{\rm i})(13.8 - \sqrt{175 - 232(1 - \varepsilon_{\rm i})})}$$
(1)

表 4 に本実験の測定値から求めた噴出開始時の粉体層の底部圧力 p_s とボンド数 Bo を示す. 表より、粒子径の小さい SI-5 の方が SI-16 に比べて高い圧力を取っている. さらに、円形度が低い QS-8 の圧力が SI-16 や SI-5 に比べて高くなっている. これらの結果は、表 3 で示したパウダテスタとパウダーレオメーターによる凝集度や付着力の測定結果との相関が見られる. 次に、ボンド数を比較すると粒子径の小さい SI-5 の方がボンド数の値が SI-16 と比較して大きく

Table 4 Initial air pressure at the beginning of the powder discharge and the Bond number.

Sample	p _s [Pa]	Bo [-]
SI-5	497	17559
SI-16	283	1225
QS-8	765	15485

増加する傾向を示しており、小粒子において付着性が高いことが分かる。また、QS-8のボンド数はSI-5と同程度の値を取り、付着性が高いと考えられる。

2. 粉体の流動性

表5にパウダテスタで測定した流動性指数 FW とパウダーレオメーターで測定したフローファンクション FF の値を示す. ここで, FW と FF の値は, その値が高いほど流動性が良いという評価となる.ここで, フローファンクションは次式で定義される.

$$FF = \sigma_1 / \sigma_c \tag{2}$$

式中の σ_1 はモールの応力円から得られる最大 主応力, σ_c は単軸圧縮強度である.

表より、SI-5 の FW と FF は SI-16 の値よりも低いことから、粒子径の小さい SI-5 の方が、粒子径が大きい SI-16 と比較して流動性が悪いという結果が得られた。これは、前節で述べた付着性と関連していると考えられる。さらに、円形度が低い QS-8 の FW と FF が SI-5 や SI-16 と比較して低い値を取り、流動性が悪いことが確認された。

図1に加圧噴出法による試験結果の一例を示す。本研究では、既報(Ogata and Ouchi, 2017)と同様にオリフィスからの粉体噴出量と粉体層に作用する圧力の関係から粉体の流動性を評価した。図中には SI-5 と SI-16 の単位時間当たりの粉体噴出量 $m_{\rm p}$ と粉体層底部の平均空気圧力の平方根 $\sqrt{p_{\rm avg}}$ をプロットしている。ここで、図中の圧力は粉体層底部の圧力の測定値を用いている。

図より、多少のばらつきは見られるものの、 粒子径の小さい SI-5 は粉体を噴出するために

Table 5 Flowability index and Flow function.

Sample	FW [-]	FF [-]
SI-5	37	2.2
SI-16	54	4.1
QS-8	21.5	1.2

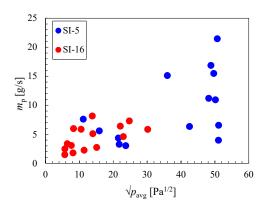


Fig. 1 Relationship between the mass flow rate of powder and the square root of the averaged air pressure at the bottom of the powder bed for SI-5 and SI-16 particles.

高い圧力が必要となっていることが分かる.このことは、粒子径の小さい SI-5 の流動性が低いことを示していると考えられ、パウダテスタやパウダーレオメーターと同一の評価結果を得ることができているといえる.また、円形度の低い QS-8 においても、粉体を噴出するために高い圧力が必要となる傾向が確認された.

これらの結果から、加圧噴出試験による結果はパウダテスタの FW やパウダーレオメーターの FF の測定結果と一致しており、加圧噴出法によって気流とともに流動する粉体の流動性を評価することが可能であるといえる。さらに、粒子径や円形度が粉体の付着性や流動性に大きな影響を与えることが明らかとなった。

3. まとめ

本研究では、加圧噴出試験によって2種類のシリカと珪砂の付着性と流動性の評価を行った。その結果、小粒子のシリカの付着性が高く、流動性が悪くなる傾向が得られた。また、円形度の低い珪砂の付着性が増加し、流動性も悪化することが分かった。これらの結果から、粒子径や円形度のような粒子物性が粉体の付着性や

流動性に影響を与えることが明らかとなった. さらに、得られた結果をパウダテスタとパウ ダーレオメーターの結果と比較し、加圧噴出試 験と既存の評価試験で同様の結果が得られた. このことから、粉体の付着性や流動性の評価方 法の一つとして、加圧噴出法を適用できると考 えられる.

参考文献

Carr R.L., Evaluating flow properties of solids, Chemical Engineering, 72 (1965) 163–168.

Freeman R., Measuring the flow properties of consolidated, conditioned and aerated powders – A comparative study using a powder rheometer and a rotational shear cell, Powder Technology, 174 (2007) 25–33.

https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.10.016

Freeman R.E., Cooke J.R., Schneider L.C.R., Measuring shear properties and normal stresses generated within a rotational shear cell for consolidated and non-consolidated powders, Powder Technology, 190 (2009) 65–69. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.04.084

Matsusaka S., Flowability tests for powders, Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 47 (2010) 545–553. 松坂 修二, 粉体の流動性試験法, 粉体工学会誌, 47 (2010) 545–553.

https://doi.org/10.4164/sptj.47.545

Ogata K., Ouchi K., Evaluation of flowability of cohesive powder using test of powder discharge by air flow, Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 54 (2017) 460–469. 尾形 公一郎,大内 洸輝,空気流による噴出法を用いた付着性粉体の流動性の評価,粉体工学会誌,54 (2017) 460–469.

https://doi.org/10.4164/sptj.54.460

粉体工学会(編), 気相中の粒子分散・分級・分離操作 (粉体工学叢書;第3巻), 日刊工業新聞社, 東京 (2006), ISBN: 9784526055805.

https://pub.nikkan.co.jp/book/b10019648.html accessed 18042023.

外部発表成果

口頭・ポスター発表

- 1. 津久間 俊太,有賀 大吾,尾形 公一郎,"加 圧噴出法を用いた粉体の流動性と付着性に 及ぼす粒子径と空隙率の影響",第 27 回流 動化・粒子プロセッシングシンポジウム講 演論文集(Online, Dec. 16-27, 2021)44-45.
- 2. Ogata K., Ariga D., Tsukuma S., Hirose Y., "Influence of particle size and void fraction on
- evaluation of flowability and cohesiveness of a test of powder discharge by air pressure", CHoPS 2022, 10th International Conference on Conveying and Handling of Particulate Solids (Salerno, Italy, Jul. 5–9, 2022) p.138.
- 3. 津久間 俊太, 廣瀬 侑真, 尾形 公一郎, "粉 体の流動性と付着性に及ぼす粒子径の影響", 日本混相流学会混相流シンポジウム 2022 講演論文集 (Online, Aug. 19–21, 2022) E0064.

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 40-45 /https://doi.org/10.14356/hptf.20103.v1

HPTF20103

チタン族元素を含む酸化物のバイオ応用に関する研究

Research on Bio-Applications of Titanium Oxides

研究代表者 Research leader: 荻野 千秋 Chiaki OGINO

神戸大学 大学院工学研究科 教授 Graduate School of Engineering, Kobe University, Professor

E-mail: ochiaki@port.kobe-u.ac.jp



抄 録

当研究グループで合成に成功している PAA-TiO $_x$ NPs は、in vivo において一定数腫瘍に蓄積し、放射線増感効果を示したが、腫瘍以外での蓄積も確認された。そこで本研究では、腫瘍外での蓄積抑制を目指し、新たな粒子分散修飾剤の検討を行った。具体的には、ガン細胞で過剰発現する Glucose Transporter 1 (GLUT1) を標的とした、ポリフェノール配糖体である α -Glucosylrutin (RutinG) を修飾した過酸化チタンナノ粒子(RutinG-TiO $_x$ NPs)の作製に成功した。RutinG-TiO $_x$ NPs には、PAA と同様に粒子分散を行う機能があり、放射線増感効果を高める H_2O_2 の徐放性が確認された。更には、in vitro で放射線増感効果を持つことを示し、GLUT1 標的を駆動力とした粒子の細胞取り込み量増加を確認できた。

ABSTRACT

Our research group has successfully synthesized polyacrylic acid modified titanium dioxide nanoparticles (PAA-TiO_x NPs), which are titanium dioxide nanoparticles (TiO₂ NPs) peroxidized with H_2O_2 and modified with PAA. PAA-TiO_x NPs retain H_2O_2 , which increases the radiosensitivity of tumors, inside the particles and release H_2O_2 slowly into the dispersion. In vivo, a certain number of PAA-TiO_x NPs accumulated in the tumor. However, accumulation normal organs was also observed. In order to improve the retention of TiO_x NPs in cancer tumors, α -Glucosylrutin (RutinG) was investigated as a new modifier to target GLUT1, which is overexpressed on cancer cells in this study. RutinG-TiO_x NPs were prepared by following procedures: (1) Coating TiO₂ NPs with RutinG, and (2) Adding hydrogen peroxide. RutinG + PAA-TiO_x NPs were also prepared by adding RutinG to PAA-TiO_x NPs. Next, to verify the radiosensitizing effect of RutinG-TiO_x compared to PAA-TiO_x NPs, the amount of H_2O_2 adsorption and desorption was quantified by the chemofluorescence method. These results suggest that GLUT1 is involved in the subcellular localization of RutinG-TiO_x. RutinG-TiO_x NPs assumed to be used as a radiosensitizer by active targeting in cancer therapy with X-ray irradiation.



研究背景と目的

当研究グループで用いている過酸化チタンナ ノ粒子 (PAA-TiO_x) は、二酸化チタン粒子に ポリアクリル酸(PAA)を修飾して血中で高分 散化させたのち、過酸化水素を機能化させるこ とによって得られる粒子であり、過酸化水素を デリバリーすることのできる世界初の粒子であ る. 現在までに当研究グループでは先行研究に おいて、担癌マウスに尾静脈投与された PAA-TiO_r はすい臓がん腫瘍に一定数蓄積し、放射 線感受性を高め縮小を促したことを in vivo に て示している^[1]. PAA-TiO_xの機能性は粒子表 面に吸着したH₂O₂と放射線により生じる活性 酸素 (ROS) に起因すると考えられている. し かしながら、PAA-TiOx は腫瘍のほかに肝臓を 始めとした他の臓器にも蓄積が見られることが わかった. このことから、TiOrの過酸化水素 の徐放性を有しつつも、その送達方法を最適化 する必要があった.

ガン腫瘍への能動的ターゲティングのレセプ ターの一つとしてグルコーストランスポーター (GLUT) が挙げられる. 特に GLUT1 の発現は 膵臓や幹細胞など多くの腫瘍細胞で確認されて おり、ドラッグデリバリーのターゲットとして 多くの研究が行われている^{[2],[3]}. これまでの研 究において GLUT1 はグルコースだけでなく, ガラクトースやマンノースなど様々な糖及びそ の誘導体をリガンドとして認識しており、ナノ 粒子にそれらの糖を修飾し、能動的ターゲティ ングを目指す研究が活発となっている^{[4],[5]}. し かし、金属ナノ粒子を分散させるためによく使 用される高分子修飾剤を糖官能化するには複数 の複雑なステップが必須であり[6]. 簡潔なス テップで糖官能化を達成する技術開発が必要と されている.

ナノ粒子の機能素材の表面修飾の手法として 近年ポリフェノール配糖体が注目されている. その中で、本研究で着目したα-Glucosylrutin (RutinG) はフラボノイド系フラボノール類の ケルセチン(Ouercetin)配糖体であるルチン

(Rutin) を、糖転移酵素を用いることでグリコ シル化した物質である. Quercetin はベンゼン の隣り合う2つの水素がヒドロキシ基に置換さ れた構造であるカテコール基を有している. こ のいくつかのポリフェノールが持つカテコール 構造は、Israelachvili らによって、水中におい て様々な金属、セラミック、合成ポリマー表面 に付着することが明らかとなっている[7].また, RutinG はグリコシル化によって高い水溶性を 有しており、水中で難溶性の食品添加物を包む ようなナノクラスターを作製し、分散性を高め る働きがあると明らかになっている. 更に, RutinG で金ナノ粒子をコーティングした粒子 に、グルコシド及びマンノシドに対して特異的 吸着を見せるコンカナバリンAの優先的な吸 着が確認されている[8].これらの事例から、 RutinG は TiO_r NPs の水系溶媒中の分散性の確 保による EPR 効果の適用と、グルコシド及び マンノシド部分による GLUT1 標的能力を付与 できる修飾剤として活用できると考えられる.

以上より本研究では、TiO_x NPs の分散性の担 保と TiO_r NPs のがん腫瘍内滞留性を向上させ るため, α-Glucosylrutin (RutinG) を修飾剤とし て検討した. RutinGでコーティングされた二酸 化チタンナノ粒子をワンステップで調製し, H₂O₂を機能化させることによって RutinG 修飾 過酸化チタンナノ粒子(RutinG-TiO_x NPs)の調 整を目指した. 次に、PAA-TiO_r NPs と RutinG-TiO_x NPs の過酸化水素放出量や粒径等のドラッ グデリバリーに関わる特性を比較し、TiOx NPs の修飾剤として RutinG が有効であるかを検討 した. そして. RutinG 修飾による TiO_r NPs の GLUT1選択性の有無を検討し、RutinG-TiOx NPs が能動的ターゲティングを行うことができ る放射線増感剤として有用であるかを評価する ことを目的とした.

研 究 方 法

1. RutinG 修飾過酸化チタンナノ粒子の作製 RutinG 修飾過酸化チタンナノ粒子は、以下 の手順に従って構築した.

- RutinG 100 mg を蒸留水 49.5 mL に溶かした水溶液に TiO₂ NPs 0.5 mL をマグネチックスターラーで攪拌しながら加えた。
- 2) 3,000 MWCO の限外ろ過フィルターに移 し,蒸留水で限外ろ過(5,000 × g, 30 min) を 5 回行った.
- 3) その後 PBS を添加し、分散した黄色の懸 濁液を RutinG-TiO₂ NPs とした.
- 4) 作製した RutinG-TiO₂ NPs に 30 wt% の過酸化水素を 1 mL 添加した.
- 5) 3,000 MWCO の限外ろ過フィルターに移 し,蒸留水で限外ろ過(5,000 × g, 30 min) を 5 回行った.
- 6) その後蒸留水を添加し分散した黄色の懸濁 液を RutinG-TiO_x NPs とした.

2. PAA-TiO_x NPs 及び RutinG-TiO_x NPs の構築

- 1) DMF 48.75 mL と PAA $(M_{\rm w}=1,800)$ を 180 mg または PAA $(M_{\rm w}=5,000)$ を 500 mg の混合溶液に ${\rm TiO_2~NPs~1.25~mL}$ を添加し十分攪拌した.
- 2) 混合溶液を水熱反応用密閉容器 HU-50 に入れ,150℃を5時間反応させポリアクリル酸修飾を施した.
- 3) 反応容器を水に入れてクエンチングした 後, アセトン 150 mL に反応液を添加し遠 心分離 (5000 × g, 20 min) を行い, 上澄 みを取り除いた.
- 4) 粒子にエタノールを $150 \, \text{mL}$ に添加し、遠心分離($5000 \times g$, $10 \, \text{min}$)により、上澄みを取り除いた。

- 5) この洗浄後の粒子に 10 mL の蒸留水を加え分散させた後, 30 wt% の過酸化水素を 2.5 mL 添加した. 10,000 MWCO の限外ろ 過フィルターに移しこれを蒸留水で限外ろ 過(5,000 × g, 30 min) を 5 回行った.
- 6) 限外ろ過で得られた懸濁液に遠心分離 (10,000 rpm, 30 min) を行い, 上澄みを取り除いてから 12 mL の蒸留水を加えた.
- 7) 超音波洗浄機で $30 \min$ 分散させたのち, ここで得られた淡黄色の懸濁液を PAA-TiO_x NPs $(M_w = 1,800,5,000)$ とする.
- 8) RutinG を 100 mg 蒸留水 35 mL に溶かした溶液に、PAA-TiO $_x$ NPs(M_w = 1,800,5,000)を 0.5 mL 攪拌しながら加える.
- 9) 3,000 MWCO の限外ろ過フィルターに移 し、蒸留水で限外ろ過(5,000 × g, 30 min) を 5 回行った.
- 10) 得られた黄色の分散液を RutinG + PAA-TiO_x NPs $(M_w = 1,800,5,000)$ とした.

研 究 成 果

1. 粒子作製

 TiO_2 NPs を中性付近の水系溶媒中で分散させるために必要な RutinG 量を確認することを目指した. そこで, 20~mg の TiO_2 NPs に対し, RutinG を様々な濃度で添加した混合液を, PBSで 1~mg/mL になるように希釈し, 24 時間後の混合液の様子を確認した. そこで, 7~mg 以上の RutinG を添加した系において 24 時間後も沈殿が生じないことが分かった(図 1). 以後, RutinG/ TiO_2 の質量比が 7/20 以上になるようにRutinG を添加することとした.

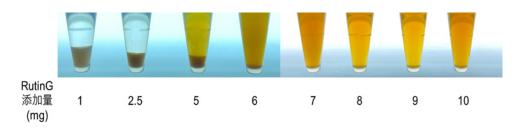


Fig. 1 Images of NPs dispersion and precipitation when RutinG was added to 20 mg of TiO₂ NPs at various concentrations.

次に、RutinG-TiO₂ NPs に過酸化水素を添加 し TiO₂ の過酸化を目指した. RutinG-TiO₂ NPs を蒸留水または PBS で分散させた液に対し H₂O₂を添加した場合,蒸留水で分散させた粒子 は直ぐに沈殿が生じたのに対し、PBS で分散さ せた粒子は沈殿が生じなかった(図2).これは 分散液の pH に起因すると考えられる. 30 wt% の過酸化水素水のpH は3~4付近であるため、 過酸化水素水を粒子分散液に添加した場合、分 散液のpH は酸性に近づく. RutinG のグルコシ ドはpH が中性付近で水溶性が高いことから、 分散液が酸性になった場合分散力が弱まり, 凝 集が生じてしまうと考えられる. しかし、PBS 中に粒子を分散させた場合は PBS の緩衝効果 により、過酸化水素水を添加した場合でも pH が中性付近に保たれるため、凝集することなく TiO₂ NPs の過酸化を進めることができると推 測される.

2. 修飾粒子の過酸化水素吸着脱着の検証

これまでの研究において PAA-TiO $_x$ NPs は過酸化水素で処理することで H_2O_2 を吸着し、周囲に H_2O_2 がない環境に移されると吸着した H_2O_2 を徐放することが明らかとなっている。そこで、本研究では RutinG-TiO $_2$ NPs に吸着・脱着する H_2O_2 量を測定した。それにより、修飾剤による TiO $_2$ NPs の H_2O_2 の吸着・脱着への影響と、PAA-TiO $_x$ NPs と比較した RutinG-TiO $_x$ NPs の放射線増感剤としての効能について議論する.

24 時間後の過酸化水素を添加した PAA-TiO₂ 及び RutinG-TiO₂ NPs 分散液のろ液から、それ

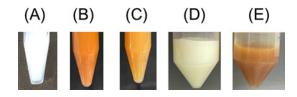


Fig. 2 Images of NPs dispersion liquid. (A) TiO_2 NPs, (B)RutinG- TiO_2 NPs, (C)RutinG- TiO_x NPs, (D) PAA- TiO_x NPs ($M_{\rm w}=5{,}000$), (E)RutinG + PAA- TiO_x NPs ($M_{\rm w}=5{,}000$)

ぞれ 608, $206 \, \mu mol/g \, O \, H_2O_2 \, が 検出 された.$ 48 時間後もほぼ同様の結果が得られたことから,定常状態になったと判断した.24 時間のろ液の H_2O_2 量から,PAA-TiO₂ 及び RutinG-TiO₂ NPs に吸着した H_2O_2 吸着量は,390,795 $\mu mol/g$ と算出される.PAA-TiO₂ NPs と比較し,RutinG-TiO₂ NPs は約 2 倍量の H_2O_2 を保持していることになる.

脱着に関しては、先行研究と同様に粒子表面 に吸着されたH2O2がすべて脱着することはな かった. 24 時間後において PAA-TiO₂ 及び RutinG-TiO₂ NPs 分散液からはそれぞれ, 827, 245 μmol/g の H₂O₂ が透析液に放出されたことから、PAA-TiO_x 及び RutinG-TiO_x NPs からそれぞれ, 220, 40 μmol/g の H₂O₂ が脱着した計算となる(図3). つまり、RutinG修飾を施した場合、PAA修飾 に比べが不可逆的に吸着していることが明らか になった. この理由として PAA 修飾による影 響が挙げられる. KORTUC II ではヒアルロン 酸ナトリウムおよびヒドロゲルの高い保水能力 によって過酸化水素の分散と分解を遅延させ, 腫瘍組織内の酸素濃度を維持することに成功し ている^{[9],[10]}. ここで、架橋された PAA はヒド ロゲルの原料の一つであることに着目した.本 研究で用いた PAA は架橋されていないものの、 RutinG と比較すればゲルとしての性質を有し ていると考えられる. つまり、PAA-TiOx NPs

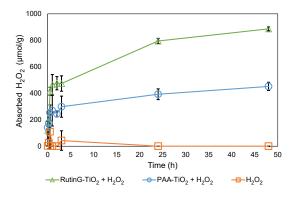


Fig. 3 Absorbed H₂O₂ concentration on titanium dioxide NPs when NPs and H₂O₂ were mixed in 1 mg/mL and 1000 μM, respectively. Data represent the mean ± STDEV derived from three series of individual experiments.

に吸着したと考えられる過酸化水素の一部は、 ゲル性の高い PAA にトラップされており、TiO₂ と反応していないため可逆的な放出が可能であ ると推測できる.

3. in vitro における各修飾粒子の放射線増感 効果の比較

これまでの研究で、in vitro において過酸化水素と放射線による細胞傷害における相乗効果を調べるうえで、コロニーアッセイ法が用いられてきた。コロニーアッセイでは決まった数のターゲット細胞をシャーレに播種し、接着を確認したのちと放射線照射の処置を施す。その後細胞をはがし、新しいプレートにて再播種する。再播種された生細胞がコロニーを形成するのでエチレンブルーで染色を行い、計数する。このとき数えられたコロニー数によって Plating efficiency (PE) 及び Survival Fraction (SF) を算出する。SF は過酸化水素と放射線の処置を施した際のターゲットがん細胞生存率を示し、低いほどこの処置による細胞毒性が高いと考えることができる。

先行研究において、放射線照射のみの系に比べ PAA-TiO $_x$ NPs を添加し放射線照射を行った系において細胞生存率が大きく減少したことを示している。本研究では、RutinG 修飾による放射線増感効果への影響と、PAA-TiO $_x$ NPs 及び RutinG-TiO $_x$ NPs の放射線増感効果の差異を検証するべく、コロニーアッセイを行い、その細胞生存率を算出・比較した(図4)。RutinG-TiO $_2$ 及び RutinG の SF の値が、Control の値と差異がなかった。つまり、RutinG は放射線治療効果に影響を及ぼさないことが分かった。

RutinG が持つ抗酸化作用によって放射線防護効果があると言われているが $^{[11]}$, $^{[11]}$, $^{[11]}$, $^{[11]}$, $^{[11]}$, $^{[11]}$, $^{[11]}$, $^{[11]}$, $^{[11]}$, $^{[11]}$, $^{[10]}$, 表面に付着した RutinG の量では放射線防護効果は現れないと考えられる。また,RutinG- $^{[10]}$, $^{[11]}$ と PAA- $^{[10]}$, $^{[11]}$ NPs の SF がより小さな値を示したことから,PAA- $^{[10]}$, NPs の方がより高い放射線増感効果を示すことが分かった。この結果を過酸化水素徐放性の結果と

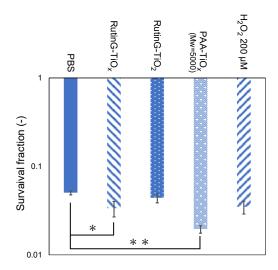


Fig. 4 Radiosensitizing Efficiency of RutinG-TiO_x NPs, RutinG-TiO₂ NPs, PAA-TiO_x NPs and RutinG Collaborating with 5Gy X-ray irradiation were assessed by using a clonogenic assay. Data represent the mean ± STDEV derived from three series of individual experiments.

照らし合わせて考えると、RutinG-TiO $_x$ よりも 多くの過酸化水素が徐放される PAA-TiO $_x$ NPs は、より高い放射線増感効果を示したことが説明できる.

参考文献

- [1] Nakayama M., Sasaki R., Ogino C., Tanaka T., Morita K., Umetsu M., Ohara S., Tan Z., Nishimura Y., Akasaka H., Sato K., Numako C., Takami S., Kondo A., Titanium peroxide nanoparticles enhanced cytotoxic effects of X-ray irradiation against pancreatic cancer model through reactive oxygen species generation in vitro and in vivo, Radiation Oncology, 11 (2016) 91. https://doi.org/10.1186/s13014-016-0666-y
- Mano Y., Aishima S., Kubo Y., Tanaka Y., Motomura T., Toshima T., Shirabe K., Baba S., Maehara Y., Oda Y., Correlation between biological marker expression and fluorine-18 fluorodeoxyglucose uptake in hepatocellular carcinoma, American Journal of Clinical Pathology, 142

https://doi.org/10.1309/AJCPG8AFJ5NRKLLM

[3] Vander Heiden M.G., Cantley L.C., Thompson C.B., Understanding the Warburg effect: the metabolic requirements of cell proliferation, Science, 324 (2009) 1029–1033.

https://doi.org/10.1126/science.1160809

(2014) 391-397.

- [4] García Calavia P., Chambrier I., Cook M.J., Haines A.H., Field R.A., Russell D.A., Targeted photodynamic therapy of breast cancer cells using lactose-phthalocyanine functionalized gold nanoparticles, Journal of Colloid and Interface Science, 512 (2018) 249–259. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.030
- [5] Abolhasani A., Biria D., Abolhasani H., Zarrabi A., Komeili T., Investigation of the role of glucose decorated chitosan and PLGA nanoparticles as blocking agents to glucose transporters of tumor cells, International Journal of Nanomedicine, 14 (2019) 9535–9546. https://doi.org/10.2147/IJN.S228652
- [6] Zhi Z.-L., Laurent N., Powell A.K., Karamanska R., Fais M., Voglmeir J., Wright A., Blackburn J.M., Crocker P.R., Russell D.A., Flitsch S., Field R.A., Turnbull J.E., A versatile gold surface approach for fabrication and interrogation of glycoarrays, ChemBioChem, 9 (2008) 1568–1575.
 - https://doi.org/10.1002/cbic.200700788
- [7] Degen G.D., Stow P.R., Lewis R.B., Andresen Eguiluz R.C., Valois E., Kristiansen K., Butler A., Israelachvili J.N., Impact of molecular architecture and adsorption density on adhesion of mussel-inspired surface primers with catechol-cation synergy, Journal of the American

- Chemical Society, 141 (2019) 18673–18681. https://doi.org/10.1021/jacs.9b04337
- [8] Seto H., Harada M., Sakamoto H., Nagaura H., Murakami T., Kimura I., Hirohashi Y., Shinto H., Visual sensing of proteins using gold nanoparticles coated with polyphenolic glycoside, Advanced Powder Technology, 31 (2020) 4129–4133.

https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.08.018

- [9] 山下 考, 小川 恭弘, 新しい酵素標的・増感放射 線治療 KORTUC の基礎と臨床, 篠原出版新社, 2015, pp. 32–41.
- [10] Tokuhiro S., Ogawa Y., Tsuzuki K., Akima R., Ue H., Kariya S., Nishioka, A., Development of a novel enzyme-targeting radiosensitizer (KORTUC) containing hydrogen peroxide for intratumoral injection for patients with low linear energy transfer-radioresistant neoplasms, Oncology Letters, 1 (2010) 1025–1028. https://doi.org/10.3892/ol.2010.184
- [11] Aizawa Y., Sunada S., Hirakawa H., Fujimori A., Kato T.A., Uesaka M., Design and evaluation of a novel flavonoid-based radioprotective agent utilizing monoglucosyl rutin, Journal of Radiation Research, 59 (2018) 272–281.
 - https://doi.org/10.1093/jrr/rrx090

外部発表成果

論文発表

 Hassan M., Nakayama M., Salah M., Akasaka H., Kubota H., Nakahana M., Tagawa T., Morita K., Nakaoka A., Ishihara T., Miyawaki D., Yoshida K., Nishimura Y., Ogino C., Sasaki R., A comparative assessment of mechanisms and effectiveness of radiosensitization by titanium peroxide and gold nanoparticles, Nanomaterials, 10 (2020) 1125.

https://doi.org/10.3390/nano10061125

 Nishimura Y., Ezawa R., Morita K., Nakayama M., Ishii J., Sasaki R., Ogino C., Kondo A., In vivo evaluation of the Z_{HER2}-BNC/LP carrier encapsulating an anticancer drug and a radiosensitizer,

- ACS Applied Bio Materials, 3 (2020) 7743-7751. https://doi.org/10.1021/acsabm.0c00951
- Morita K., Nishimura Y., Nakamura S., Arai Y., Numako C., Sato K., Nakayama M., Akasaka H., Sasaki R., Ogino C., Kondo A., Titanium oxide nano-radiosensitizers for hydrogen peroxide delivery into cancer cells, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 198 (2021) 111451.

https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111451

 Salah M., Akasaka H., Shimizu Y., Morita K., Nishimura Y., Kubota H., Kawaguchi H., Sogawa T., Mukumoto N., Ogino C., Sasaki R., Reactive oxygen species-inducing titanium peroxide nanoparticles as promising radiosensitizers for eliminating pancreatic cancer stem cells, Journal of Experimental & Clinical Cancer Research, 41 (2022) 146. https://doi.org/10.1186/s13046-022-02358-6

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 46-51 /https://doi.org/10.14356/hptf.20104.v1

HPTF20104

微粒子反応場計測を目指した単一粒子分光分析法の開発

Development of Single Particle Analysis for Measuring Reactions in the Particle Phase



研究代表者 Research leader: 玄 大雄 Masao GEN

東北大学 多元物質科学研究所 助教 Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Assistant Professor

E-mail: mgen@tohoku.ac.jp

抄 録

微粒子中で起こる化学反応は、比表面積が大きい特殊な反応場であることから、バルク溶液中では起こりえない新たな反応を誘発する。特に反応が増強する現象は、気相 – 粒子界面での反応物の不完全な溶媒和が関与している可能性が指摘されているが、本質的な起源は未だ十分に理解されていない。微粒子を反応場とした反応機構に関して未解明な点が多いのは、微粒子中で起こる反応を大気圧下かつリアルタイムでその場測定する方法がなかったのが一因である。本提案では、微粒子を空中で保持できる電気力学天秤(EDB)を用いた単一粒子分光分析法を開発し、微粒子中で起こる反応加速現象の起源を明らかにすることを目的とした。本レポートでは、表面分析法のひとつである準弾性光散乱法(QELS)の結果を中心に報告する。

ABSTRACT

Tiny droplets have high specific surface area and hence they experience unique chemical reactions, which do not occur in bulk phase solutions. Especially, the enhancement of chemical reactions in small droplets is of great importance and is associated with incomplete solvation of reactants at the air-liquid interface. Nonetheless, the fundamental understanding of the origin of the reaction enhancement remains to be understood. Here, this research project aims to develop single particle analysis to advance our understanding of physicochemical properties of small droplets. This report will mainly present the results of quasi-elastic scattering method.

研究背景と目的

微粒子中で起こる化学反応は、比表面積が大 きい特殊な反応場であることから、バルク溶液 中では起こりえない新たな反応を誘発する. 例えば, アルコールからのカルボン酸の合成は, 静電噴霧法により発生した微粒子 (微小液滴)を反応場とすることで加速でき, カルボン酸の



収率はバルク反応に比べて10倍以上. 20 mg h-1 のスケールでカルボン酸を合成でき ることが報告されている (Zhu et al., 2019). 微 粒子中で起こる反応の速度定数は、バルク溶液 に比べて $10^2 \sim 10^7$ 倍大きいことが実験的に観 測されている (Wei et al., 2020). この速度定数 の増大は、気相-粒子界面での反応物の不完全 な溶媒和が関与している可能性が指摘されてい るが、本質的な起源は未だ十分に理解されてい ない (図1). 我々も同様に、大気微粒子中の 反応は、雲粒 (バルク溶液) 中の反応に比べて 劇的に速いことを発見してきたが(Zhang and Gen et al., 2020; Gen et al., 2019), その加速現象 の起源までは解明できていない. 微粒子を反応 場とした反応機構に関して未解明な点が多いの は、微粒子中で起こる反応を大気圧下かつリア ルタイムでその場測定する方法がなかったのが 一因である. 本提案では. 微粒子を空中で保持 できる電気力学天秤(EDB)を用いた単一粒子 分光分析法を開発し、微粒子中で起こる反応加 速現象の起源を明らかにする. 表面組成などの 「表面」の状態を直接測定するのは困難である. そのため、本研究では表面張力の変化から表面 の状態を予想することを考えた. 本報告では. 微粒子の表面張力を計測できる準弾性光散乱法 を EDB と組み合わせ、大気圧下かつリアルタ イムで微粒子の表面状態の変化を計測した結果 を中心に示す.

Bulk phase vs Aerosol Aerosolization $k_{surface} >> k_{bulk}$ k_{bulk} $k_{surface} >> k_{bulk}$

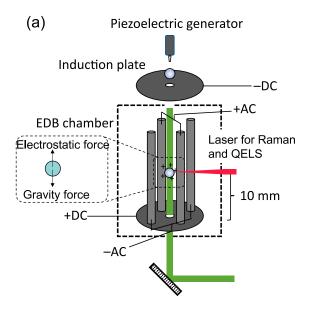
Fig. 1 The objective of this study.

研究方法

1. 電気力学天秤の開発

図2に示すような、電気力学天秤(EDB)を開発した。EDBは微粒子を静電気力と重力の釣り合いにより空中にトラップし、大気中で起こる様々な環境変化を連続的に再現できる実験手法である。安定的に粒子をトラップするために重要なEDBの構成要素は、四重極型と円板型の電極を組み合わせた構造である。それぞれに交流(AC)電圧と直流(DC)電圧を印加し、粒子の水平方向と鉛直方向の動きを制御する。

本研究では、大気エアロゾルの主成分である 塩化ナトリウムなどを含む水溶液を調整し、圧 電素子を用いたディスペンサーを用いて半径



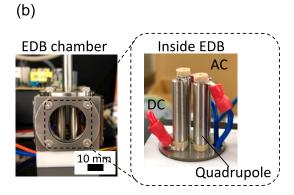


Fig. 2 (a) Schematic and (b) photo of EDB chamber.

数 μm 程度の液滴を発生した. 発生した液滴は Induction plate を用いて帯電させ, EDB チャンバーに導入し, チャンバー内でトラップした. チャンバー内の相対湿度は湿潤空気と乾燥空気の混合により制御した.

図3と図4に示すように、EDBに準弾性散乱法(QELS)と非弾性散乱法(Raman)を組み込み、微粒子の表面張力と組成を計測できるようにした。785 nm のダイオードレーザーを用いて、QELS と Raman 測定を同時に行える

ようにした.

2. 準彈性光散乱法

準弾性光散乱法(QELS)とは、空間的に制限された界面において生じる球形の自発共鳴振動数 (f_i) を QELS スペクトルから決定することで、ナビエ・ストークス式から導かれた以下の式 (1) を用いて表面張力 (γ) を決めることができる手法である (Endo et al., 2018).

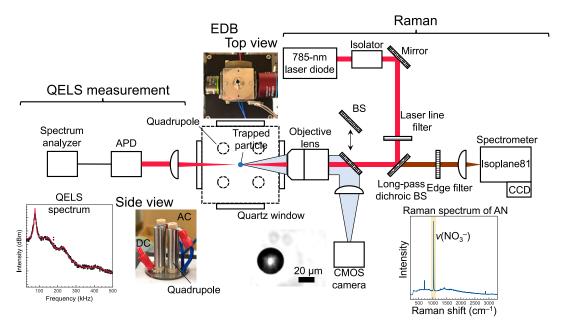


Fig. 3 Optical setups of Raman spectroscopy and quasi-elastic light scattering (QELS) method.

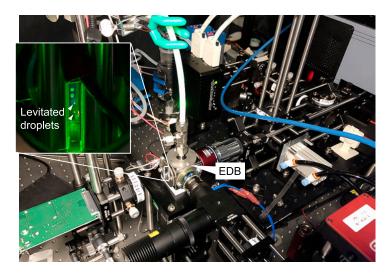


Fig. 4 Photo of EDB coupled with QELS and Raman.

$$f_{l} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{l(l-1)(l+2)\gamma}{\rho a^{3}}}$$
 (1)

l は振動モード(l=2,3,4,...)であり、 ρ と a は粒子の密度と半径である。本研究では、粒子の表面張力および密度が一定の条件下で半径 $5 \mu m \sim 15 \mu m$ 程度の様々な粒子径を持つ液滴を EDB 内にトラップし、QELS 測定により各振動モードでの共鳴振動数を測定した。レーザー光を微粒子に照射した際の散乱光と透過光(785 nm)の混合で生じるうなり(ビート)をフォトダイオードセンサーで検出し、スペクトルアナライザーを用いて周波数領域のパワースペクトルを得た。

研究成果

1. 粒子トラッピングの安定条件

先述した通り、EDB は帯電粒子に働く静電 気力と重力との釣り合いにより、粒子を空中に トラッピングできる。流れがない場合、この釣 り合いは以下の通り記述できる。

$$mg = \frac{qVC}{z} \tag{2}$$

 $m \ge g$ は粒子の質量と重力加速度であり、 $q \ge V$ は電荷量と直流(DC)電圧、 $Z \ge C$ は DC 電極と帯電粒子間の距離と EDB チャンバー内の電場の形を補正する係数である。q, Z, C が既知である場合、釣り合いに必要な DC 電圧から粒子の重さを測ることができる。

様々な分析法と本 EDB を連結するために、 粒子を安定的にトラッピングできる電圧条件を 探った. DC 電圧は粒子の高さ方向の位置のみ に影響し、安定なトラッピングには大きく関与 しなかった. 様々な条件を検討した結果、交流 (AC) 電圧の周波数が最も重要なパラメータで あると分かった. 例えば図 5 はグルタル酸の水 溶液の液滴を相対湿度 80% の条件下でトラッ プした際の写真である. AC 電圧の周波数が高 い場合に比べて、周波数が低くなると粒子が振 動する様子が観測された. 粒子を安定化させる

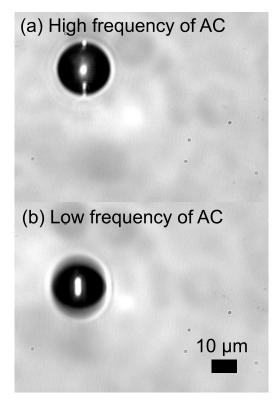


Fig. 5 Photos of levitated particles at (a) high and (b) low frequencies of AC.

ために必要な周波数は、粒子径が小さくなるほど高くなることが分かった.

2. 準弾性光散乱法による表面張力計測

式 (1) の妥当性を確認するために、同じ組成、つまり表面張力を持つが、大きさが異なる微粒子の分析を行った。得られた QELS スペクトルを図 6a に示す。各スペクトル中で最も低周波数に現れているピークは l=2 の振動モードである。このモードのピークは粒子径が小さくなるにつれて、高周波数側にシフトした。このシフトは式 (1) から予想される結果と定性的に一致している。図 6b は各振動モードのピーク周波数と粒子径をプロットしたものであり、点線は式 (1) による理論線である。この結果から粒子径変化に対する周波数のシフトは式 (1) の理論線と良く一致しており、式 (1) の妥当性を確認した。

図7は大気中に存在する成分を含んだ微粒子の表面張力の測定結果である。すでに報告され

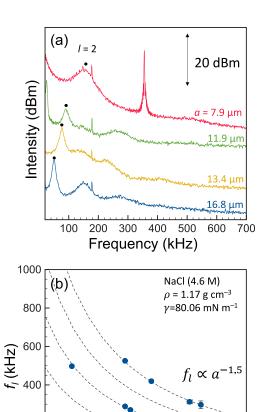


Fig. 6 (a) QELS spectra of NaCl particles at 80% RH and (b) peak frequencies at each vibration mode as a function of particle radius.

12

14

Particle radius (µm)

10

20

16

18

200

0

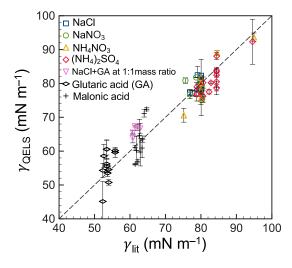


Fig. 7 Comparison between surface tensions measured by EDB-QELS and reported in the literature.

ている表面張力の値とも比較した. その結果, 多少ばらつきがあるものの 50-90 mN m⁻¹ の間で良好な一致を示している. 以上より大気圧下かつリアルタイムで表面の状態を計測できる EDB-QELS 法を確立することができた. また本成果は論文投稿準備中である.

3. おわりに

本研究では、EDBの開発を行い、実験手法としての有用性を示すために、QELS法による表面張力の測定結果を報告した。本 EDBチャンバーにはレーザー光を導入するための窓が4つあるため、理論上はさらに2つの分析手法を加えることができる。比表面積が大きい非常に特殊な反応場である微粒子中の反応機構を明らかにするためには、できるだけ多くの情報を得て多面的に解析することがブレークスルーに繋がると考える。本研究で開発した EDBは、様々な分析法との組み合わせにより複合計測装置として、微粒子中の物理化学的特性に関わる基礎研究、特に表面局在・反応の寄与など、従来法では見えなかった新たな知見が得られると期待される.

参考文献

Endo T., Ishikawa K., Fukuyama M., Uraoka M., Ishizaka S., Hibara A., Spherical spontaneous capillary-wave resonance on optically trapped aerosol droplet, The Journal of Physical Chemistry C, 122 (2018) 20684–20690. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03784

Gen M., Zhang R., Huang D.D., Li Y., Chan C.K., Heterogeneous SO₂ oxidation in sulfate formation by photolysis of particulate nitrate, Environmental Science & Technology Letters, 6 (2019) 86–91.

https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00681

Wei Z., Li Y., Cooks R.G., Yan X., Accelerated reaction kinetics in microdroplets: overview and recent developments, Annual Review of Physical Chemistry, 71 (2020) 31–51.

https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-121319-110654

Zhang R., Gen M., Huang D., Li Y., Chan C.K., Enhanced sulfate production by nitrate photolysis in the presence of halide ions in atmospheric particles, Environmental

Science & Technology, 54 (2020) 3831–3839. https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06445

Zhu X., Zhang W., Lin Q., Ye M., Xue L., Liu J., Wang Y., Cheng H., Direct microdroplet synthesis of carboxylic acids from alcohols by preparative paper spray ionization without phase transfer catalysts, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 7 (2019) 6486–6491. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00427

外部発表成果

口頭発表

1. 玄 大雄, 火原 彰秀, "EDB-QELS 法による

単一エアロゾル粒子の表面張力測定", 第71回日本分析化学会年会 (Okayama, Sept. 14–16, 2022) A3001.



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 52-57 /https://doi.org/10.14356/hptf.20105

HPTF20105

ナノ粒子の溶血作用メカニズムの究明とその合理的制御

Mechanistic Study and Control of Hemolytic Action of Nanoparticles



研究代表者 Research leader: 新戸 浩幸 Hiroyuki SHINTO

福岡大学工学部 教授 Faculty of Engineering, Fukuoka University, Professor E-mail: hshinto@fukuoka-u.ac.jp

抄 録

ナノ粒子の最も簡便な細胞毒性試験として、赤血球を用いた溶血性試験が広く用いられている。しかしながら、ナノ粒子の溶血作用メカニズムは未だによく理解されていない、本研究では、種々の粒子径(5– $120\,\mathrm{nm}$)および表面官能基(なし、アミノ基、カルボキシル基)をもつシリカ粒子の溶血作用を、種々の曝露温度(4– $43\,^\circ\mathrm{C}$)およびリン酸緩衝生理食塩水(無添加、血清の添加、血清アルブミンの添加)において検討した。具体的には、溶血性試験、赤血球に対する粒子付着数の測定、赤血球の凝集・分散性の評価などを行うことにより、ナノ粒子の溶血作用メカニズムの全体像を明らかにした。

ABSTRACT

Hemolysis assay using red blood cells has been widely used as the simplest cytotoxicity test for nanoparticles. Nevertheless, the hemolytic action mechanism of nanoparticles is still poorly understood. In this study, the hemolytic action of silica nanoparticles with different particle diameters (5–120 nm) and surface functional groups (none, amino group, and carboxyl group) was investigated under different exposure environments: temperatures (4–43°C) and phosphatic buffered saline solutions (additive-free, serum added, and serum albumin added). Adding to the hemolysis assay, the adhesion number of nanoparticles to red blood cells and the aggregation/dispersibility of red blood cells were measured, whereby the overall picture of the hemolytic action mechanism of nanoparticles was given.

研究背景と目的

ナノ粒子は、触媒や電子部品などの工業製品 だけではなく、医薬品、化粧品、食品などにも 利用されており、我々の身近な存在になりつつ ある.しかし、工業的には利点となる「意図してつくられる」ナノ粒子の特異的性質がどのようにヒトに対して影響を及ぼすのかよくわかっていない.この問題はナノリスクと呼ばれ、近年、産業的にも社会的にも広く重要視されてい



るため、ナノ粒子の生体影響を明らかにすることは緊急課題である。このため、ナノ粒子を含めた人工材料と生物の相互作用を正確に評価・理解して精密に制御することが、強く求められている。

ナノ粒子の最も簡便な細胞毒性試験として, 赤血球を用いた溶血性試験が広く用いられてい る. 他の種々の細胞と比較すると、赤血球は飲 食作用や増殖能などの能力をもたない単純な細 胞である. このため溶血性試験は、細胞膜に対 するナノ粒子の膜付着性および膜破壊能力に関 する基礎的な情報を与えるものと考えられる. 溶血作用メカニズムとして、ナノ粒子が赤血球 膜に強く付着し、膜を損傷させることが推察さ れるが、未だによく理解されていない、これは、 強い溶血作用を示すナノ粒子は赤血球を容易に 破壊し、その赤血球に対する付着力・付着数を 測定することが極めて困難なためである. そこ で筆者らは、赤血球をパラホルムアルデヒドで 温和に化学固定化した上で、蛍光ラベル化ナノ 粒子に曝露したところ、ナノ粒子の溶血作用の 強弱に関わらず、その固定化赤血球に対する付 着数をフローサイトメーター (FCM) によっ て定量化することに成功した.

本研究では、種々の粒子径(5-120 nm)および表面官能基(なし、アミノ基、カルボキシル基)をもつシリカ粒子の溶血作用を、種々の曝露温度(4-43°C)およびリン酸緩衝生理食塩水(無添加、血清の添加、血清アルブミンの添加)において検討した。具体的には、溶血性試験、赤血球に対する粒子付着数の測定、赤血球の凝集・分散性の評価などを行った。これによりナノ粒子の溶血作用メカニズムの全体像を明らかにし、ナノ粒子の溶血作用の合理的制御に向けて粒子サイズ・表面特性の設計指針を与えることが本研究の最終目的である。

研究方法

1. 実験試料

赤血球 (Intact RBCs) として、ヒツジ保存血

液 (日本バイオテスト研究所) から分離・精製したものを用いた. 赤血球をパラホルムアルデヒドで温和に化学固定したものを調製した (Fixed RBCs). ナノ粒子として無修飾シリカ粒子 (Silica-bare; 5, 12, 18, 26, 47, 83, 120 nm), 蛍光 Silica-bare (30, 50, 70 nm), 蛍光アミノ基修飾シリカ粒子 (Silica-NH₂, 70 nm) および蛍光カルボキシ基修飾シリカ粒子 (Silica-COOH, 70 nm) を用いた. 分散媒体としてリン酸緩衝生理食塩水 (DPBS) を用いた. 媒体添加物としてウシ胎児血清 (FBS) およびウシ血清アルブミン (BSA) を用いた.

2. シリカ粒子の溶血性試験

Intact RBCs に対して種々のシリカ粒子を異なる質量濃度および温度(4, 15, 26, 37, 43°C)で1時間曝露した. 曝露後, 遠心分離して上清液の波長 542 nm の吸光度を測定し, 溶血度を評価した.

3. シリカ粒子の付着数測定

Fixed RBCs に対して蛍光シリカ粒子(Silicabare, Silica-NH₂, Silica-COOH)を異なる質量濃度および温度(4,37°C)で 1 時間曝露した後、フローサイトメーター(FCM; CytoFLEX S, Beckman Coulter)を用いて細胞 1 個あたりの粒子付着数を測定した.

4. 無修飾シリカ粒子共存下における赤血球の分散度・凝集度の評価

Intact RBCs に対して Silica-bare を異なる粒子質量濃度で曝露(4°C, 1 h)した後、赤沈管内に吸引されたサンプルをゼータ迅速赤沈計(ZESR, 宮島医学機器)で低速垂直遠心した後、沈降面の高さを観察して沈降率を評価した。この赤沈管の上清液を FCM 測定し、相対分散度を評価した。

研 究 成 果

1. シリカ粒子の表面官能基が溶血作用に及 ほす影響

曝露温度 37° C における Silica-bare の溶血作用は,粒子濃度の増加にともない強くなった(図1a). 曝露温度 26° C における Silica-bare の溶血作用の強さは、曝露温度 37° C における Silica-bare と同様な挙動を示した. 曝露温度 15° C における Silica-bare は, 粒子濃度 0—400 μ g/mL で溶血作用をほぼ示さなかったが,800 μ g/mL では強い溶血作用を示した. 曝露温度 4° C における Silica-bare は, 粒子濃度が増加しても溶血作用を示さなかった.

37℃ における Silica-NH, の溶血作用は、粒

子濃度の増加にともない強くなった(図 1b). 曝露温度 26° C における Silica $-NH_2$ は、粒子濃度 $0-200~\mu g/mL$ で溶血作用をほぼ示さなかったが、 $400-800~\mu g/mL$ では強い溶血作用を示した. 曝露温度 15° C および 4° C における Silica $-NH_2$ は、粒子濃度が増加しても溶血作用を示さなかった.

Silica-COOH は、いずれの曝露温度でも溶血 作用を示さなかった(図 1c).

2. シリカ粒子の表面官能基が付着数に及ぼす影響

いずれの曝露温度(4,37°C)においても, Fixed RBC に対する粒子付着数は, Silica-bare > Silica-NH₂≈ Silica-COOH の順であった(図 2).

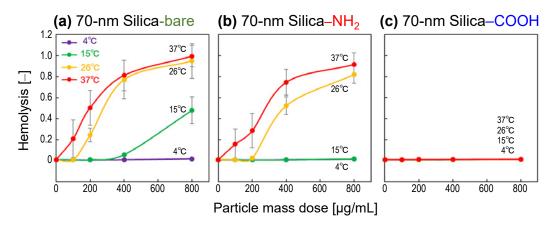


Fig. 1 Hemolysis of RBCs [5% packed cell volume (PCV)] as a function of particle mass dose after 1-h exposure to 70-nm Silica-bare (a), Silica-NH₂ (b), and Silica-COOH (c) at four different temperatures (4, 15, 26, and 37°C).

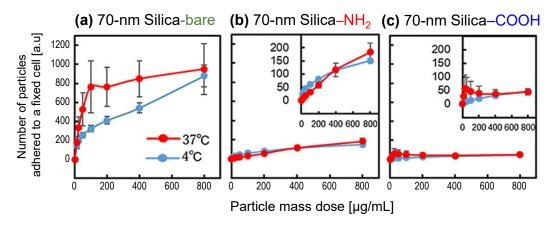


Fig. 2 Number of particles (70-nm Silica-bare, Silica-NH₂, and Silica-COOH) adhered to a fixed RBC of as a function of particle mass dose in DPBS for 1 h at 4°C and 37°C.

Silica-bare の付着数は曝露温度に依存して 37° C > 4° C の順であったが(図 2a), Silica-NH₂ および Silica-COOH の付着数は曝露温度に依存せずに小さい値でほぼ一定であった(図 2b, c). 付着数(図 2)と溶血作用(図 1)から得られる結果をまとめると、以下のようになる:

- (i) Silica-bare は、どの曝露温度においても大きい付着数を示した。このため、高い曝露温度(26,37°C)では、Silica-bare の溶血作用は極めて強い。しかし、Silica-bare の溶血作用は、温度の低下とともに低下し、4°C ではほぼゼロとなった。曝露温度低下に伴う Silica-bare の溶血作用の低下は、曝露温度低下に伴う赤血球の膜変形能の低下で説明される(Shinto et al., 2020)。
- (ii) Silica $-NH_2$ は、どの曝露温度においても極めて小さい付着数を示すが、高い曝露温度 (26,37°C) では Silica-bare と同等の高い溶血作用を示し、低い曝露温度 (4,15°C) ではほぼゼロの溶血作用を示した。これは、Silica $-NH_2$

の粒子 1 個あたりの溶血作用が Silica-bare のそれよりも極めて強いことを示唆している. この原因は,正帯電アミノ基が高い膜破壊能力をもっためであろう.

(iii) Silica-COOH は、どの曝露温度においても、ほぼゼロの付着数を示し、ほぼゼロの溶血作用を示した。

3. 媒体添加物がシリカ粒子の溶血作用および及ぼす影響

No additive かつ曝露温度 37° C において、Silica-bare および Silica-NH₂ は粒子濃度の増加にともない強い溶血作用を示した(図 3). 曝露温度が低下したり(4° C)、 2° FBS または 10-mg/mL BSA が添加されたりすると、これらの粒子は溶血作用を示さなくなった.一方、Silica-COOH は、添加物の有無・種類および曝露温度によらず、溶血作用を示さなかった.これらの原因は、シリカ粒子の表面官能基(-bare、-NH₂、-COOH)および曝露温度(4、 37° C)に

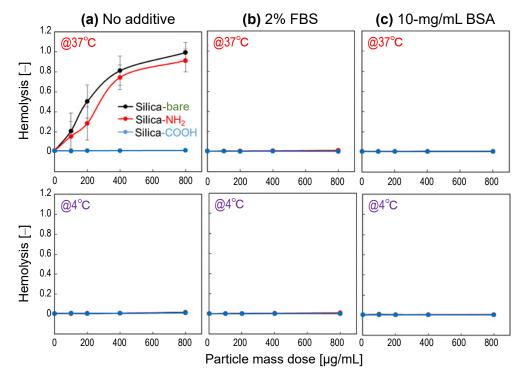


Fig. 3 Hemolysis of RBCs (5% PCV) as a function of particle mass dose after 1-h exposure to 70-nm Silica-bare, Silica-NH₂, and Silica-COOH at 37°C (upper panels) and 4°C (lower panels) in three different media: (a) No additive, (b) 2% FBS, and (c) 10-mg/mL BSA.

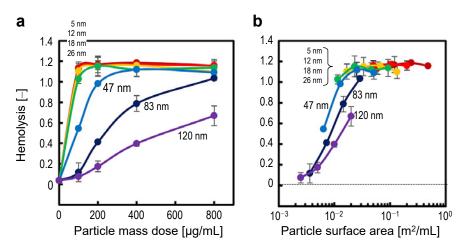


Fig. 4 Hemolysis of RBCs (5% PCV) as a function of particle mass dose (a) and total particle surface area (b) of after 1-h exposure to Silica-bares of different sizes (5, 12, 18, 26, 47, 83, and 120 nm) at 43°C.

よらず、2% FBS または 10-mg/mL BSA が添加 されると、粒子の付着数がゼロになったためで ある. これらの結果は、参考文献の結果 (Shinto et al., 2019) と一致している.

4. 無修飾シリカ粒子の粒子径が溶血作用に 及ぼす影響

曝露温度 43° C では、同じ粒子質量濃度でも、より小さい粒子径の Silica-bare ほどより強い溶血作用を示した(図 4).粒子質量濃度を総粒子表面積に換算すると、すべてのデータが粒子径に依存しない 1 本のマスターカーブ上に乗る傾向がみられた.これは、Silica-bare 粒子の溶血作用が粒子表面と深く関連していることを示唆している.曝露温度が低下するにつれて $(43^{\circ}$ C \rightarrow 4° C),より小さい粒子(5—26 nm)から順に、マスターカーブから外れて、弱い溶血作用を示すようになった.

5. シリカ粒子の溶血作用に対する影響因子

図5は、本研究で得られた実験結果をまとめるものである。これらの結果は、赤血球以外の動物細胞株を用いた毒性試験の結果 (Shinto et al., 2014, 2019, 2020) とよく一致している.

詳細については論文発表(準備中)において 述べるが、溶血性試験においてシリカ粒子の付 着による「赤血球の膜破壊(溶血作用の上昇に

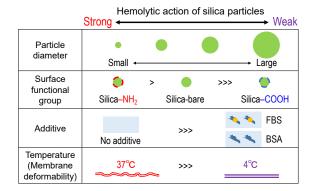


Fig. 5 Schematic of hemolytic action of silica particles influenced by four factors: two particle properties (diameter and surface functional group) and two exposure environments (additive and temperature).

直結)」と同時に「赤血球凝集塊の形成(溶血作用の低下に関連)」が生じていた.これら2つの現象が拮抗するため、溶血性試験から得られる結果の解釈は単純ではないことを強調しておきたい.

参考文献

Shinto H., Fukasawa T., Yoshisue K., Tezuka M., Orita M., Cell membrane disruption induced by amorphous silica nanoparticles in erythrocytes, lymphocytes, malignant melanocytes, and macrophages, Advanced Powder Technology, 25 (2014) 1872–1881.

https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.09.002

Shinto H., Fukasawa T., Yoshisue K., Tsukamoto N., Aso S.,

Hirohashi Y., Seto H., Effect of interfacial serum proteins on the cell membrane disruption induced by amorphous silica nanoparticles in erythrocytes, lymphocytes, malignant melanocytes, and macrophages, Colloids Surfaces B: Biointerfaces, 181 (2019) 270–277.

https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.05.067

Shinto H., Fukasawa T., Yoshisue K., Seto H., Kawano T., Hirohashi Y., Effect of exposure temperature on the cell membrane disruption induced by amorphous silica nanoparticles in erythrocytes, lymphocytes, and malignant melanocytes, Advanced Powder Technology, 31 (2020) 835–842.

https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.12.001

外部発表成果

論文発表

 Seto H., Saiki A., Matsushita R., Mitsukami W., Kamba S., Hasegawa M., Miura Y., Hirohashi Y., Shinto H., Development of microparticle counting sensor based on structural and spectroscopic properties of metal mesh device, Advanced Powder Technology, 32 (2021) 1920–1926. https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.04.002

口頭・ポスター発表

1. 新戸浩幸, 増田優太, 野中康平, 川島慶亮, 廣橋 由美子, 瀬戸弘一, "シリカ粒子の細 胞膜への付着性および溶血作用に及ぼす粒 子物性・曝露環境の影響", 粉体工学会 2021 年度春期研究発表会 (Online, Jun. 2-3, 2021) S-5. Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 58-64 /https://doi.org/10.14356/hptf.20106

HPTF20106

粉体の僅かな変化を機械学習 (MT法) で検知する

Detect a Slight Change in Powders by Mahalanobis—Taguchi-System (MTS)



研究代表者 Research leader: 高井 千加 Chika TAKAI

岐阜大学工学部 准教授

Faculty of Engineering, Gifu University, Associate Professor

E-mail: takai.chika.h3@f.gifu-u.ac.jp

抄 録

粉体の機能化を図るうえで、粉体の構造と機能を分類することは重要であり、その方法の一つとして機械学習が用いられる。機械学習を材料設計に応用するためには分類精度向上に寄与する因子の "見える化" が重要と考え、原因分析が可能なマハラノビス – タグチ (MT) 法を用いることを試みた。モデル粉体材料としてカブトムシ三齢幼虫が排出する糞を対象とし、雌雄分類精度向上に寄与する糞形状が糞の表面粗さに関係する因子であることを明らかにした。雌の糞に含まれるバインダー量が雄のそれより優位に多いことを考慮すると、腸内でプレス成形された糞が体外に排出される際に、雌の糞は形を崩しやすいのではないかと推測される。MT 法は、粒子の構造と機能の分類においても、いわゆる個体差に類似したばらつきを除外し、分類精度向上を目指す手法としての展開が期待できる。

ABSTRACT

In order to functionalize the powders, it is important to understand the relationship between the powders' structure and their functionalities. As one of the techniques, the Mahalanobis-Taguchi system (MTS) has been utilized because that effective variables which improve accuracy of classification can be visualized. The surface-roughness-related variables were the effective powder structure which improve accuracy of classification into male/female of Japanese beetles larval droppings as the model powders. Considering that binder concentration in the females' dropping was higher than in the males' dropping, the females' droppings could be deformed during molding process through the larval gut. The MTS can be expected as the effective way to improve the accuracy of the classification by visualization of the relationship between powder structure and functionalities without individual differences.



研究背景と目的

粒子が持つ機能を最大限発揮させるために は、粒子の構造や分散状態を微視的および巨視 的に考慮し設計する必要がある. 材料設計にお いて用いられる機械学習として、人工ニューラ ルネットワーク (ANN), 深層学習 (DNN), サポートベクターマシン (SVM), 主成分分析 (PCA). 決定木. ランダムフォレストなどが報 告されている. 粉体工学分野においても機械学 習法は、粒子製造プロセスの最適化や種々機能 性の最大化[1]-[3] 未知試料の評価[4],[5] など幅 広く用いられている. 機械学習を用いることで 各変量間の隠れた関係性や複雑な相関性を明ら かにすることができ、より高度な材料開発が可 能となってきている. しかしながら上記の手法 では、各変量と特性値との関係性は複雑なモデ ルで情報数理的に解釈され、材料設計において 重要な各変量と特性値との物理的な意味付けを 解釈するのは非常に困難である. DNN やラン ダムフォレストには、感度解析や因子の重要度 などで解析精度への各変量の寄与度を評価する 手法が存在するが、これらはデータサイズやモ デルの調整に用いるハイパーパラメータの影響 も大きいこともあり、各変量と特性値との因果 関係を説明するのは困難である. より簡便な解 析手法として知られている PCA においても, 抽出される主成分は複数の変量に"ある数値" を掛けた固有ベクトルで表され、変量と特性と の因果関係を具体的に知ることは困難である. よって、目的の機能性を得るための適切な粒子 構造の組み合わせを知るためには、より明瞭な モデルで変量と特性との因果関係を推察可能な 解析手法が望まれる.

品質工学で頻用されるマハラノビス - タグチ (MT) 法 $^{[6]}$ は、複数の変量データ間の相関関係を基準にしてパターンの違いを認識し分類する。分類したいサンプルの中から任意のグループを基準(単位空間と呼ぶ)として選択し、選択した単位空間を基準に評価データとのパターンの違いをマハラノビス距離 (MD^2) として算

出する。各サンプルの MD^2 が単位空間のそれと離れているほど、そのサンプルは単位空間とは異なる特徴を持つといえる。 MD^2 の値は分布があるため閾値を設定し、閾値以上の MD^2 を持つデータを異常値とみなす。データ全数で除した異常値率を算出すれば、異常値率の範囲によって分類が可能となる。また、MT法では品質工学のパラメータ設計の手法を応用した原因分析が可能であり、分類精度に寄与する変量の相関性のみを抽出することが可能である。

著者らは、MT法を用い、粒子の機能性を最大化させる粒子構造の適切な組み合わせを把握することを高次目標とし、MT法の粒子構造設計への適用について取り組んできた。粒子構造の特徴を表す変量データを、解析に必要な量収集するには、技術的・時間的制約が大きいため現実的ではない。そこで、手に入れやすく迅速なデータ収集が可能な粉体として国産カブトムシ三齢幼虫の糞を対象としMT法解析に供し、糞の形状から雌雄分類することを試みた。

カブトムシ(学名 Trypoxylus dichotomus)は 完全変態昆虫で、図1に示すように卵から孵化 し幼虫となり、脱皮を繰り返し三齢幼虫となる. その後、蛹となり、羽化し成虫となる.

三齢幼虫は、長径が 10 mm 程度の俵状の糞を、生活環境である腐棄土中に排出する。その数は一か月で約 100~300 個である。成虫の雌雄は角の有無で容易に判断できるが、幼虫時代の雌雄の容姿に差異は少なく目視での判断は困難である。卵から孵化後、二回の脱皮を経て三齢幼虫となり冬を越すと、腐棄土中に蛹室と言われる蛹になるための部屋を作る。そこで前蛹となり、脱皮後に蛹となる。Gotohらによると、雄は、蛹となって 90 分後に頭部に折りたたまれた角の原基が生えてくることを報告した「プ」、前蛹まではほとんど見た目の雌雄差が無いが、体内では雌雄差のもとが育まれているといえる

幼虫の下腹に小さなV字マークが確認できれば雄の可能性が高い[8]. これは生殖器由来によると言われている。幼虫の腸は、頭部付近か

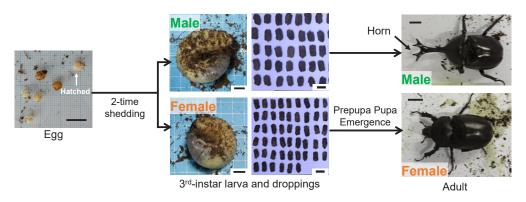


Fig. 1 The life cycle of Kabutomushi (Japanese rhinoceros beetles); Egg, larva, pupa, and adult. All the scale bars are

ら前腸、中腸、後腸に分かれており^[9]、糞が体外に排出される後腸の先はV字マークの近傍にある。幼虫は顎で砕いた腐葉土を腸内に取り込み栄養を吸収後、腸内に堆積・成形し、後腸から糞として排出する。糞の形を決める後腸が生殖器近傍にあるということは、糞の形状にも雌雄差が生まれる可能性があるのではないかと考え、MT 法解析の対象としてカブトムシ三齢幼虫糞を選択することとした。

研 究 方 法

2019年長崎県で採取された初代成虫カブト ムシを累代飼育し、二代目成虫の卵から孵化し た三代目幼虫 20 匹 (GU1 ~ 20) を岐阜大学に て飼育. 三齢幼虫の糞を腐葉土からふるい分け して採取した. 飼育環境を同一にするため, 1804 mL の PP 製容器に腐葉土 (マルカン バイ オ育成幼虫マット)と幼虫個体を入れた. 採取 した糞はカビの発生を抑えるため、140°Cの ホットプレート上で乾燥させた. 2021年7月 に羽化した成虫の角の有無から雌雄を確認し た. GU1~20の20匹の三齢幼虫の糞を並べ. デジタルカメラで撮影し、Image J (ver. 1.53a, National Institutes of Health, USA) を用いて二値 化した後、図2に示す9個の変量(Height, Width, Major, Minor, Feret diameter, Perimeter, Area, Roundness, Circularity) を算出した.

任意の個体(GU14, メス)の糞を基準(単

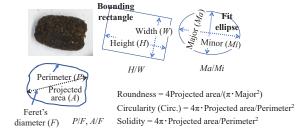


Fig. 2 Schematic illustrations of the used variables; Width, height, major, minor, perimeter, projected area, Feret's diameter, roundness, circularity, and solidity.

位空間(Unit space))とし、残り 17 個体の各 糞の各変量データが、単位空間の変量データ群 とどれだけ離れているかをマハラノビス距離 (MD^2) とし、式(1)を用いて算出した。ここ で、k は変量の数、Yi は i 番目の評価データ、aは単位空間の相関係数行列である $^{[6]}$.

$$MD^{2} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^{k} Y_{i} a^{-1} Y_{i}^{T}$$

$$= \frac{1}{k} \sum_{i=1}^{k} [Y_{1}, Y_{2}, \dots, Y_{i}] * \begin{bmatrix} a_{11} & \dots & a_{k1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{1k} & \dots & a_{kk} \end{bmatrix}^{-1} * \begin{bmatrix} Y_{1} \\ Y_{2} \\ \vdots \\ Y_{i} \end{bmatrix} (1)$$

単位空間および各糞の MD² 値にも分布があるため閾値を設け、閾値より大きな MD² を異常値と定義した. 閾値は、データセットが正規分布に従う場合の理論値である 4 に設定した. そして. 異常値を持つ糞の数を糞の全数で割っ

た値を異常値率(Abnormality rate)とし、各個体の異常値率を比較することで特徴の異なる糞かどうかを判別した。

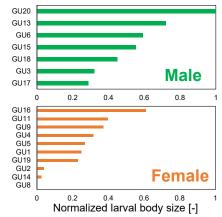
また、どの変量が雌雄判別に寄与しているのかを判断するために、直交表と望大特性のSN比(シグナルノイズ比)を用いた原因分析を行った $^{[6]}$. MT法では、品質工学におけるパラメータ設計の手法を応用し、各変量を採用した場合と採用しない場合を2水準系の直交表に割り付け、 MD^2 増大への影響を望大特性のSN 比の利得(採用/不採用の差)により評価する手法が用いられている。今回は、L20 の Paley 型直交表に各変量を割り付け、下記の式(2)により望大特性のSN 比の利得を算出し、各変量の雌雄判別の寄与度を評価し変量選別を行った。式(2)中の SN_{X1} は変量 X_1 の望大特性のSN 比、M は異常値の数である。

$$SN_{X1} = -10\log 10 \left(\left(\frac{1}{MD_1^2} + \frac{1}{MD_2^2} + \cdots + \frac{1}{MD_m^2} \right) / m \right)$$
 (2)

研 究 成 果

成虫の雌雄確認ができた18匹のうち、雄が 8匹, 雌が10匹であった. カブトムシ幼虫の 平均重量は雄の方が雌よりも約1.4倍大きい[10]. 図3(a)に示すように、本研究で飼育した雄幼 虫の平均投影面積は雌幼虫のそれより約1.3倍 大きかったことから、飼育方法に問題は無かっ たと考えられる. 幼虫の体が大きければ、糞の 大きさも大きくなるであろう. 図 3(b) に示す ように、雄幼虫糞の平均フェレ径は、雌幼虫糞 のそれよりも約1.6倍大きかった.しかし.雄 幼虫糞の最大フェレ径の最小値と雌幼虫糞の最 大値はほぼ同じ値であり、最大フェレ径のみで 雌雄分類することはできない。また、分類の精 度を上げるためには、最大フェレ径を含む糞の 大きさを表す変量(長径・短径、長軸・短軸、 周長、投影面積)の影響を少なくする必要があ

(a) Normalized larval body size



(b) Normalized Feret diameter

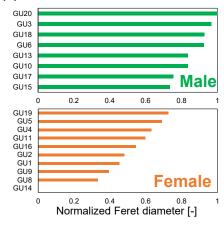


Fig. 3 (a) Normalized Feret diameter and (b) Normalized larval body size which were determined by image analysis.

る.

そこで、変量を長径 / 短径 (H/W)、長軸 / 短軸 (Ma/Mi)、周長 / 最大フェレ径 (P/F)、投影面積 / 最大フェレ径 (A/F) とし、円形度 (Circ.)、真円度 (Round.) および凹凸度 (Solidity) の7変量について異常値率 (Abnormality rate)を求め、その結果を図4に示す。雄の異常値率は雌の異常値率よりも大きい傾向にあるが、雄の最小異常値率 (GU19)を下回っており、7変量ですべての幼虫の糞を雌雄に分類することはできない。

そこで、どの変量が雌雄判別に寄与している のかを判断するために、直交表と望大特性の SN比(シグナルノイズ比)を用いた原因分析

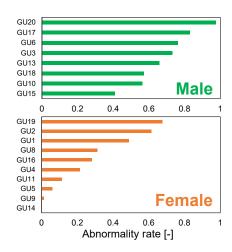


Fig. 4 Abnormality rate of larval droppings using 7 variates when GU14 was fixed as the unit space. Green-colored and orange-colored bars indicate male and female, respectively, while gray-colored bar indicate gender-unknown ones.

を行った。その結果を図5に示す。図5より,SN比が最も大きい変量はA/Fであり,次いでSolidityであった。つまりこの二つの変量が雌雄分類精度を向上に寄与するといえる。A/FとSolidityの2変量を用い,再度異常値率を計算した結果を図6に示す。雄の最小異常値率(GU6)と雌の最大異常値率(GU19)には明確な差があり,糞の形状のみで雌雄分類が可能であることが明らかになった。

本研究では、MT法を粒子構造設計に適用することを高次目標とし、カブトムシ三齢幼虫の 糞形状から雌雄判別精度を上げる変量が A/Fと Solidity であることを見出した [11] これらの二変量を用いると、幼虫の糞形状のみから雌雄判別が可能であることが分かった。カブトムシ三齢幼虫は、飼育容器、温度、餌の種類など飼育環境および飼育者を同一にしたが、生物である限り個体差が生じることは免れない。例えば、幼虫の体長の個体差は腸の大きさに直結し、糞の大きさに影響を与える。餌である腐葉土を砕く顎の強さや腸内細菌叢などの個体差は、糞の形状に様々な変化をもたらすであろう。さらに、一定期間に一匹の幼虫が排出する数百個の糞も、まったく同じ形状をしているわけではない。

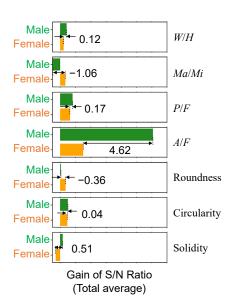


Fig. 5 Total of average *S/N* ratio with difference between male/female.

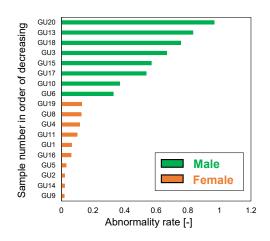


Fig. 6 Abnormality rate using 2 variables; *A/F* and Solidity.

MT 法は、これらの個体差は除外し、雌雄の分類精度を向上させる変量のみの抽出に長けた手法であるといえる。粒子の構造と機能の分類においても、カブトムシの個体差に類似したばらつきが生じる。粒子合成、構造評価、機能性評価といった一連のプロセスを、同一作業者が同一条件で行っても、同一結果が得られないこともある。粒子構造の微細化が進むほど、そして多様で高度な機能性を求めるほど、目的の機能性を得るための最適な粒子構造の組み合わせを、得られたデータの中から人の目だけで判断

することは困難になるであろう. MT 法が, 分類精度を上げるための変量を抽出できることが分かったことから, 粒子の構造と機能の分類においても, いわゆる個体差に類似したばらつきを除外し, 分類精度向上を目指す手法としての展開が期待できる.

参考文献

- [1] Alade I.O., Oyehan T.A., Popoola I.K., Olatunji S.O., Bagudu A., Modeling thermal conductivity enhancement of metal and metallic oxide nanofluids using support vector regression, Advanced Powder Technology, 29 (2018) 157–167.
 - https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.10.023
- [2] 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
- [3] Atrian A., Majzoobi G.H., Nourbakhsh S.H., Galehdari S.A., Masoudi Nejad R., Evaluation of tensile strength of Al7075-SiC nanocomposite compacted by gas gun using spherical indentation test and neural networks, Advanced Powder Technology, 27 (2016) 1821–1827. https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.06.015
- [4] Ali D., Hayat M.B., Alagha L., Molatlhegi O.K., An evaluation of machine learning and artificial intelligence models for predicting the flotation behavior of fine highash coal, Advanced Powder Technology, 29 (2018) 3493–3506. https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.09.032
- [5] Santosh T., Eswaraiah C., Soni R.K., Kumar S., Size re-

- duction performance evaluation of HPGR/ball mill and HPGR/stirred mill for PGE bearing chromite ore, Advanced Powder Technology, 34 (2023) 103907.
- https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103907
- [6] Ghasemi E., Aaghaie A., Cudney E.A., Mahalanobis Taguchi system: a review, International Journal of Quality & Reliability Management, 32 (2015) 291–307. https://doi.org/10.1108/IJQRM-02-2014-0024
- [7] Matsuda K., Gotoh H., Tajika Y., Sushida T., Aonuma H., Niimi T., Akiyama M., Inoue Y., Kondo S., Complex furrows in a 2D epithelial sheet code the 3D structure of a beetle horn, Scientific Reports, 7 (2017) 13939. https://doi.org/10.1038/s41598-017-14170-w
- [8] Tsutsui M., Hagiwara K., Soma M., Higuchi Y., Shiiku to Kansatsu (Breeding and Observation), Shogakukan Inc., 2005, pp. 16–17, ISBN: 9784092172159.
- [9] Wada N., Iwabuchi N., Sunairi M., Nakajima M., Iwata R., Anzai H., Site-specific profiles of biochemical properties in the larval digestive tract of Japanese rhinoceros beetle, Trypoxylus dichotomus (Coleoptera: Scarabaeidae), Entomological Science, 23 (2020) 33–43. https://doi.org/10.1111/ens.12394
- [10] Kojima W., Fushigi darake kabutomushi zukan (Mysterious Beetle Encyclopedia), Saizusha Corporation (2019) p. 50, ISBN: 9784801303812.
- [11] Takai-Yamashita C., Yamashita S., Mabuchi Y., Teramae A., Matsuyama T., Taguchi Y., Mushika T., Wada Y., Novasari S.F., Ikeda J., Ohya Y., Sex determination of Japanese rhinoceros beetles, Trypoxylus dichotomus (Coleoptera: Scarabaeidae), based on their dropping shape, Advanced Powder Technology, 33 (2022) 103552. https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103552

外部発表成果

論文発表

 Takai-Yamashita C., Yamashita S., Mabuchi Y., Teramae A., Matsuyama T., Taguchi Y., Mushika T., Wada Y., Novasari S.F., Ikeda J., Ohya Y., Sex determination of Japanese rhinoceros beetles, Trypoxylus dichotomus (Coleoptera: Scarabaeidae), based on their dropping shape, Advanced Powder Technology, 33 (2022) 103552.

https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103552

 高井(山下) 千加,山下 誠司,馬渕 裕也, 寺前 敦史,松山 拓矢,田口 裕己,虫鹿 太賀, 和田 雄也,マハラノビス-タグチ (MT) 法を用いたカブトムシ三齢幼虫糞形状による雌雄判別,粉体工学会誌,59,12 (2022) 620-627. Takai-Yamashita C., Yamashita S., Mabuchi Y., Teramae A., Matsuyama T., Taguchi Y., Mushika T., Wada Y., Fitria Novasari S.,

研究助成

Ohya Y., Sex determination of 3rd-instar larva of Japanese rhinoceros beetle based on their droppings using Mahalanobis—Taguchi system, Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 59 (2022) 620–627.

https://doi.org/10.4164/sptj.59.620

口頭・ポスター発表

1. Takai-Yamashita C., Yamashita S., "Sex determi-

- nation of Japanese rhinoceros beetles based on their dropping shape using Mahalanobis–Taguchi system (MTS)", ICCCI2022 (Yamanashi, Nov. 16–18, 2022) 1-III-E-05.
- 2. 高井 千加, "セルロースナノファイバー水 系ゾルのマルチスケール構造評価", 日本セ ラミックス協会—第 35 回秋季シンポジウム (徳島, Sep. 14-16, 2022) 3T13, 招待講演.

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 65-71 /https://doi.org/10.14356/hptf.20107

HPTF20107

OCT オペランド観測による粒子懸濁液の乾燥過程の解明

Drying Process of Particle Suspension by OCT Operando Observation



研究代表者 Research leader: 髙橋 拓実 Takuma TAKAHASHI

神奈川県立産業技術総合研究所機械・材料技術部 研究員 Mechanical and Materials Engineering Department, Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology, Researcher E-mail: t-takahashi@kistec.jp

抄 録

粒子懸濁液を扱う製品や材料の製造プロセスにおいて、乾燥時に形成される粒子集合構造は最終的な性能と密接に関係するため、的確かつ自在な制御が強く望まれている。しかし、多様な因子が相互に影響する複雑さから、実環境下での現象の直接的な理解は困難であった。本課題を解決するべく、材料の乾燥特性の標準的スケールである乾燥特性曲線の測定と内部構造変化の観察を同時に行うことができるオペランド観測システムを本研究で構築した。システムは観察用の波長掃引型光コヒーレンストモグラフィー(SS-OCT)と、重量変化を測定する電子天秤、環境の温湿度変化を測定するプローブで構成された。本システムでコーヒーの液滴や Al_2O_3 スラリーの乾燥挙動を観測し、乾燥中の内部構造変化と乾燥特性とを直接相関させ、定量的な評価ができることを明らかにした。さらに、 Al_2O_3 スラリーの固体濃度や粒子の分散凝集が内部構造変化や乾燥特性に及ぼす影響も明らかにした。

ABSTRACT

The particle aggregate structure formed during drying is desired strongly to control elaborately and flexibly in products and manufacturing processes using particle suspensions, because it is critical to the final performances. However, a direct understanding of the phenomenon under the actual environment is difficult due to the complexity of various factors that affect each other. To solve this issue, an operando observation system that can simultaneously measure the drying characteristics curves, which is the standard-scale of materials, and observe the internal structural changes was constructed in this study. The system consists of a swept-source optical coherence tomography (SS-OCT) for observation, an electronic balance for measuring weight change, and a probe for measuring environmental temperature and humidity change. The drying behavior of coffee droplets and Al₂O₃ slurry was observed using this system, and it was found that the internal structural changes during drying could be directly correlated with the drying characteristics and evaluated quantitatively. Furthermore, the influences of solid concentration and particle dispersion/agglomeration in Al₂O₃ slurry on the internal structure change and drying characteristics were also clarified.

研究背景と目的

粒子懸濁液の乾燥は、雨や飛沫などでもみられる非常に身近な自然現象であり、食品、化粧品、医薬品、インク、セラミックス製造など、多様な製品や産業で欠かせない重要なプロセスである。粒子懸濁液が乾燥して形成される集合構造は、乾燥体の特性と密接に関係するため、精緻かつ自由度の高い制御が求められている。

実環境下での粒子懸濁液の乾燥は、温度や湿度、加熱方式、表面との濡れ、外場の作用などに加えて、構成要素である粒子、分散媒、有機系添加剤に関わる多様なプロセス因子が相互に作用して時間変化する複雑系である。さらに、プロセス因子が影響した結果、マクロスケールの乾燥収縮やき裂進展などの素過程であるミクロスケールの構造変化が引き起こされる。こうした粒子懸濁液の乾燥現象は従来、ミクロスケールでは粒子を含む単一液滴、マクロスケールでは粒子を含む単一液滴、マクロスケールでは乾燥収縮やき裂進展などを対象に、理論的、実験的な研究が進められてきたが、プロセス因子、内部構造変化、乾燥特性の相関関係の直接的な理解、すなわち、乾燥現象の実態の解明は未達である。

我々は、生体観察への応用が主だった波長掃引型光コヒーレンストモグラフィー(Swept-Source Optical Coherence Tomography: SS-OCT)を粉体プロセス中の構造変化の可視化に適用し、その有用性を報告してきた(Takahashi et al., 2018, 2022). 物質透過性が高い近赤外域の波長可変レーザー光源により、非破壊で高い時空間分解能($ms + \mu m$)での観察が可能である. これまで、非水系スラリーの液滴の乾燥過程の動的観察には成功していたが、定性的な理解の範疇に留まっていた.

そこで本研究では、OCT 観察による内部構造変化と、重量変化、温湿度変化を同時に測定し、乾燥特性曲線を取得するオペランド観測システムを構築し、粒子懸濁液の乾燥現象の実態を明らかにすることを目的とした。本研究ではまず、予備検討としてコーヒーの液滴の乾燥過

程の構造変化を OCT で観察した. コーヒーの 液滴が乾燥すると周縁部が濃いリング状の跡に なるコーヒーリング現象はよく知られているが, 近年, 本現象のメカニズムと糖添加による 抑制 効果が報告 された (Shimobayashi et al., 2018). 本研究では, 濡れ性が異なる基板上で 液滴を乾燥させ, 糖添加と表面との濡れが乾燥中の内部構造変化に与える影響について検討した. 紙面の制限により詳細は割愛するが, 既報と対応する内部構造変化が観察された. 本稿では, Al_2O_3 スラリーの乾燥過程を評価した結果について報告する.

研究方法

1. Al₂O₃ スラリーの調製

市販の Al_2O_3 粉体(TM-DAR, 平均粒子径 $0.12 \, \mu m$, 大明化学工業(株)製)と蒸留水を原料に用いた. スラリー濃度は 20, $40 \, vol \%$ とした. ポリカルボン酸系分散剤(セルナ D-305, 中京油脂(株))の濃度は凝集系で $0.5 \, mg/m^2$, 分散系で $1 \, mg/m^2$ (粉体に対して 0.675, $1.35 \, wt \%$ 相当)とした. ボールミルは $24 \, h$ 行った.

2. 粒子懸濁液の乾燥過程のオペランド観測

本研究で構築した粒子懸濁液の乾燥過程のオペランド観測システムの概要を**図1**に示す.エアーコンプレッサーからクリーンエアーシステム(AB-45-V-CP,アイ・エイ・シー(株)製)を経由して乾燥空気を導入し、アクリルボック

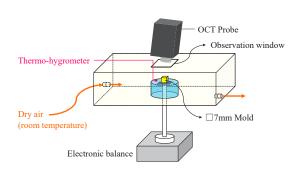


Fig. 1 Overview of operando observation system.

Table 1 Main specifications of SS-OCT (IVS-4000).

-	
Center wavelength	1700 nm
Sweep width	> 135 nm
Axis resolution	9.4 μ m ($n = 1$)
Transverse resolution	11.8 μm
Depth of focus	0.3 mm
Swept-frequency	90 kHz

ス(内寸 514 × 309 × 125 mm)内の温湿度を一定(約 22°C、24%RH)にした.その後,電動ピペットでスラリーを分注($0.2 \, \mathrm{ml}$)してフッ素コートで疎水処理した内寸 $7 \, \mathrm{mm}$ 角の型にいれ,中心波長 $1700 \, \mathrm{nm}$ の SS-OCT 装置(IVS-4000、Santec(株)製)のプローブを型の上方に設置した.表 1 に OCT の主要スペックを示す.乾燥中の OCT 観察は,型の壁とスラリーを横断する範囲($X=8 \, \mathrm{mm}$)で連続($1 \, \mathrm{fps}$)して行った.観察と同時に重量測定を開始し,重量変化が一定になった時点で測定を終了した.乾燥体の $3D \, \mathrm{T} \, \mathrm{J} \, \mathrm{J$

研究成果

1. Al₂O₃ スラリーの乾燥過程の内部構造変 化の動的観察と乾燥特性

図2は固体濃度20 vol %, 分散剤濃度1 mg/m²の Al₂O₃ スラリーの乾燥過程である。本スラリーの乾量基準の重量変化は600 min ほどで0に到達したことから、乾燥が完了したと判断した。図3は、図2の結果を元に作成した乾燥特性曲線である。横軸は乾量基準の含水率、縦軸は乾量基準の乾燥速度である。また、図2、3に示した区間 A-D は、構造変化に敏感な OCT像のスペックルパターン(信号光同士の干渉により生じる一様な粒状パターン)の変化が顕著な範囲である。まず、図3の区間 A (0-50 min)では、乾燥特性曲線から含水率の減少に伴って乾燥速度が急激に上昇した後、一定になった。

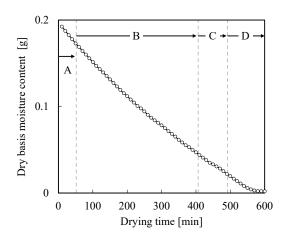


Fig. 2 Drying process of 20 vol % Al₂O₃ slurry. (Dispersant concentration: 1 mg/m²)

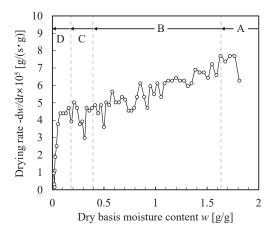


Fig. 3 Drying characteristics curve of 20 vol % Al₂O₃ slurry. (Dispersant concentration: 1 mg/m²)

図4は、区間 A の始点と終点の OCT 像である. 区間 A の OCT 観察からは、スラリー内部のスペックルパターンの激しい変化を伴いながら、液面(スラリーと空気の界面)高さが徐々に低下し、一様に体積収縮が進行することが分かった. この時のスペックルパターンの変化は、分散している Al_2O_3 粒子のブラウン運動(25° C の水中であれば、<1 μ m の粒子で顕在化)に起因すると考えられるため、区間 A では液状水の表面蒸発による体積収縮のみが起こっているといえる、すなわち、区間 A は蒸発律速の定率乾燥期間に相当することが分かった.

図5は、区間B(50-418 min)のOCT像である。区間Bの初期においては、液面の高さ

は殆ど変わらない(体積収縮が進まない)一方で、スペックルパターンが緩やかに変化する層が表面から発生し、時間経過で内部に成長する様子が観察された。これは濃縮層の形成過程が観察されたものと考えられる。濃縮層は、粒子の沈降速度やブラウン運動の拡散速度よりも蒸発速度が速い場合に形成される(Cardinal et al., 2010)ことから、この段階は蒸発支配の乾燥状態にあることが分かった。濃縮層がある程度成長すると体積収縮が進行し、その過程で内壁か

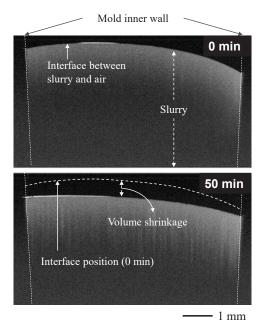


Fig. 4 Changes in OCT images in section A of Fig. 2, 3.

ら剥離する様子が観察された.また,乾燥速度は区間 A から B に移行すると急激に低下した(図 3).乾燥速度の低下は,図 5 で観察されたように濃縮層が形成され,液状水の移動が制限されたことに起因すると考えられる.すなわち,区間 B は、濃縮層の形成と成長により液移動律速になる減率乾燥期間に相当することが明らかとなった.

図6は、区間C(418-490 min)のOCT像で ある. 区間 Cでは体積収縮は起こらなかったが、 信号強度が最大となる表面(入射光強度が深さ 方向に減衰するため) よりも高い強度を示す不 均質構造が局所的に発生(図中,▼の位置)し, 水平方向に広がって帯状パターンを形成した 後、1hほどかけて表面に移動する様子が観察 された. また, 帯状パターンより下の信号強度 は著しく低下した. これは, 帯状パターンの減 衰率 (深さ方向への入射光の減衰の大きさ) が 高いことを意味している.減衰率は、屈折率差 がある界面の数(散乱)と構成要素の物性(吸 収)で決まる。すなわち、本研究で用いた OCT の中心波長 1700 nm の光を散乱, 吸収す る何らかの要因が発生したことを示唆してい る、水はOH伸縮振動の倍音吸収として 1700 nm で吸光を示すが、吸光の影響は液状水 で最大になるはずである. したがって. 帯状パ ターンによる減衰は、散乱源の増加が主要因と

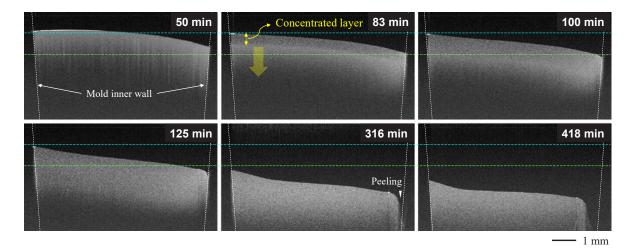


Fig. 5 Changes in OCT images in section B of Fig. 2, 3.

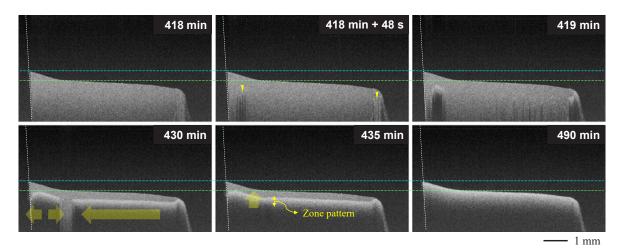
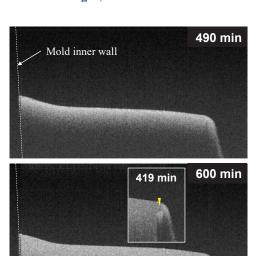


Fig. 6 Changes in OCT images in section C of Fig. 2, 3.

考えられる. 図5より,区間Bで濃縮層の形成が完了していることから,区間Cでは濃縮層の乾燥が進行すると考えられる. この段階で内部の液状水は不連続になり,局所的に内部蒸発が起こって水蒸気(霧粒)が発生する. 水蒸気の発生は,Mie 散乱源となる水と空気,水とAl₂O₃粒子からなる界面の数を大幅に増加させることと同義であるので,帯状パターンは内部蒸発で生じた水蒸気による散乱を反映した信号と考えられる. また,帯状パターンの形成のメカニズムについては,表面近傍に存在する液状水によって水蒸気の移動が制限されて停滞するとともに,周辺でさらに蒸発が起こって蓄積した結果と考えられる.

図7は、区間 D (490 min 以降) の OCT 像である。OCT 観察では、体積収縮は起こらず、図6で発生した帯状パターンより下部の信号強度が時間経過とともに上昇していく様子が見られた。これは表面近傍の液状水がなくなったことによって内部蒸発で発生した水蒸気が表面に移動し、周囲に放出されたことを示唆している。図3の乾燥特性曲線においても、区間 D では含水率の低下とともに乾燥速度が急激に低下しており、内部蒸発での乾燥が進行したことが示唆された。また、重量変化がなくなった600 min では、底面まで貫通した欠陥の形成が確認された。図8は、乾燥体の減衰率をマッピ



— 1 mm

Fig. 7 Changes in OCT images in section D of Fig. 2, 3.

ング (3D 解析) した結果であり、中心の破線位置は図4-7で示したOCT 像 (2D 断面像)の観察位置である。図8より、図7で観察された欠陥位置の減衰率は周囲よりも顕著に高く、さらに乾燥体内部を横断する粗大な欠陥であることが分かった。他方、図7で観察された欠陥の位置は、図6で内部蒸発が起こり始めた位置と対応しており、さらに、図6の他のOCT 像の同じ位置で欠陥の形状とよく似たコントラスト差が認められた。以上の結果は、内部蒸発で生じた水蒸気の圧力が乾燥体の粒子集合構造に影響を与えるほど高くなった可能性を示唆してい

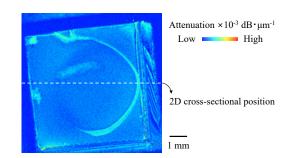


Fig. 8 Attenuation mapping of dried body.

る.

2. 固体濃度と分散凝集状態が乾燥過程の内 部構造変化と乾燥特性に及ぼす影響

研究成果1の結果から、OCTで観察された内部構造変化過程と乾燥特性が良く対応することが分かったので、さらに固体濃度を40 vol %に変更した分散系スラリーも同様に評価した.

40 vol % 分散系スラリーの OCT 観察からは、 乾燥開始直後から濃縮層の形成が始まり, 20 vol % よりも短時間で完了すること、その後 の構造変化は20 vol%と同様に進行すること が分かった. 乾燥特性曲線では, 40 vol % では 減率乾燥期間のみが現れ、乾燥開始直後からの 濃縮層形成とよく対応した. 図9は、OCT像 の信号強度に対応するコントラスト値を固定し て観察した、20 vol %、40 vol % それぞれの濃 縮層形成直後の OCT 像である. 信号強度の差 の視認性を上げるため、LUT を 16 color に変更 した. 信号強度は20 vol%の方が高いことから, 濃縮層中の粒子充填率が 20 vol % の方がより 高いことを示唆している. 他方, 濃縮層の形成 は、20 vol % では約6h、40 vol % では約1.5 h で完了した. 40 vol % では粒子間距離が短く, スラリー中での粒子の運動が制限されるため, 初期の粒子分散凝集状態を強く反映した構造が 短時間で形成されたと考えられる. 一方, 濃縮 層の形成に長時間を要した 20 vol % では、粒 子の再配列が十分に行われたために濃縮層の粒 子充填率が高くなったと考えられる. 以上の結 果から、分散系スラリーの場合、固体濃度は濃 縮層形成速度に影響すること、さらに濃縮層の

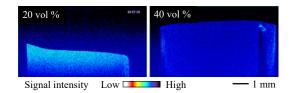


Fig. 9 Comparison of OCT images (LUT: 16 color) immediately after formation of concentrated layer.

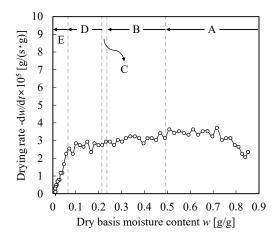


Fig. 10 Drying characteristics curve of 20 vol % Al₂O₃ slurry. (Dispersant concentration: 0.5 mg/m²)

粒子充填率は、固体濃度が高くなるほど初期の 分散状態に強く依存することが実験的に明らか となった。これらの結果は、既報の計算シミュ レーション結果ともよく一致した。

20 vol % の凝集系 (分散剤濃度 0.5 mg/m²) スラリーの乾燥特性曲線を図 10 に示す. 区間 A-D は, 図 2, 3 と同様, OCT 像のスペックルパターンの変化から設定した. 凝集系スラリーでは, 定率乾燥期間 (区間 A), 減率乾燥期間 (区間 B 以降) が現れたものの, OCT 観察ではスペックルパターンの緩やかな変化が維持されたまま濃縮層を形成せずに乾燥が進行するという, 分散系スラリーとは全く異なる内部構造変化が見られた.

表2に乾燥体の減衰率の平均値と変動係数 (標準偏差/平均値,構造不均質性の指標)を まとめた.評価範囲は、イレギュラーな不均質 構造を含まない2mm領域とした.本研究では、 20 vol%の凝集系スラリーを乾燥させた場合 に、最も減衰率の平均値が高く(粒子充填率が

 Table 2
 Attenuation and variation coefficient.

Solid concentration/vol %	20	20	40
Dispersant/mg·m ⁻²	0.5	1.0	1.0
$Attenuation/dB\!\cdot\!\mu m^{-1}$	13.2	6.5	4.2
Variation coefficient/%	19.3	38.2	59.2

高い),変動係数が小さい(構造均質性が高い)成形体が得られた.分散系スラリーを乾燥させた場合に得られる粒子集合構造は,図9の濃縮層形成直後のOCT像の信号強度と表2の減衰率の平均値の傾向がよく対応したことから,濃縮層形成過程の粒子充填と密接に関係することが示唆された.また,凝集系スラリーを乾燥させた場合は,初期の凝集構造の的確な制御が粒子集合構造の制御で有効であることが示唆された.現在,画像相関法などによる濃縮層形成過程の定量的な解析も進めており,今後,本成果の論文化を行う予定である.

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 高橋 拓実, 多々見 純一, "OCT による乾燥

参考文献

Cardinal C.M., Jung Y.D., Ahn K.H., Francis L.F., Drying regime maps for particulate coatings, AIChE Journal, 56 (2010) 2769–2780. https://doi.org/10.1002/aic.12190

Shimobayashi S.F., Tsudome M., Kurimura T., Suppression of the coffee-ring effect by sugar-assisted depinning of contact line, Scientific Reports, 8 (2018) 17769. https://doi.org/10.1038/s41598-018-35998-w

Takahashi T., Tatami J., Sakamoto F., Ito H., Iijima M., Observation of internal structure of ceramics and slurry by optical coherence tomography, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 65 (2018) 659–663. 高橋 拓実,多々見 純一,坂本 文香,伊東 秀高,飯島 志行,光コヒーレンストモグラフィーによるセラミックス焼結体とスラリーの内部構造観察,粉体および粉末冶金,65 (2018) 659–663. https://doi.org/10.2497/jjspm.65.659

Takahashi T., Sakamoto F., Tatami J., Iijima M., In situ observation of evolution of internal structure of alumina during sintering by swept-source OCT, International Journal of Applied Ceramic Technology, 19 (2022) 1171–1179. https://doi.org/10.1111/ijac.13909

に伴うスラリーの内部構造変化のその場観察", 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム (Tokushima, Sep. 15, 2022).

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 72-77 /https://doi.org/10.14356/hptf.20108

HPTF20108

位相回復ホログラフィ微粒子計測モジュールの開発

Development of Particle Measurement Module by Using Phase Retrieval Holography



研究代表者 Research leader: 田中 洋介 Yohsuke TANAKA

京都工芸繊維大学機械工学系 准教授

Faculty of Mechanical Engineering, Kyoto Institute of Technology, Associate Professor E-mail: tyohsuke@kit.ac.jp

抄 録

本研究では、位相回復ホログラフィ法による微粒子計測モジュールの開発をおこなった、このモ ジュールが持つシステムは、2台のカメラが接続された GPU 搭載のシングルボードコンピュータ、 グリーンレーザーとビームスプリッタで構成されている. さらに GPU によりリアルタイム再生が 可能となっている。また、3次元体積中の静止流体に落下する微粒子の形状と位置を2枚のホログ ラムとして記録できる。また位相回復ホログラフィによって位相情報欠落による双画像問題を解決 できる。さらに、ホログラムの記録と再生についてモジュールの構成要件を理論的に示した。よっ て、研究室利用に留まっていたホログラフィ計測を粉体生産工程のインライン・オンライン測定で 利用できることを示した.

ABSTRACT

We have developed a phase retrieval holography module for microparticle measurement. The system that this module has comprises two cameras connected to a single-board computer (SBC) with a graphics processing unit (GPU), a diode-pumped solid-state green laser, and a beam splitter. Furthermore, the GPU provides realtime reconstruction. The system can record the shapes and positions of particles falling in a static flow in a three-dimensional volume as two holograms generating an interference pattern. Phase retrieval holography with two holograms solves the twin image problem that arises due to the lack of phase information. We also present the requirement of this module for experimentally recording and numerically reconstructing holograms of particles. Finally, we conclude that holographic measurement, limited to use in a laboratory, can be used for in-line/ on-line measurement of powder production processes.

研究背景と目的

省人化を余儀なくされ、急速な社会構造の変化 が進んでいる. 同様に IoT (Internet of Things) [1] 2020 年以降コロナ禍により、テレワークや の産業分野における IIoT (Industrial IoT) [2] の



活用も見込まれている。特に、安価なシングルボードコンピュータを用いた工程可視化が既に活用されており、歩留まりと収益性の改善が行われている。またさらに進んだ IIoT の活用は、粉体生産の各工程のオンライン測定データを集約した Big Data を AI 技術により異常検知や製造条件決定などに使用されている [3].

粉体生産工程のインライン・オンライン測定で利用される微粒子測定の中に光計測を用いるPDA^[4] や 2 次元画像計測 ^[5] がある. それぞれ点計測,面計測で粒子の粒径分布を得ることができる. さらにホログラフィ計測は体積計測可能であり,3 次元位置と粒径分布が同時に得られる特徴がある. また光学系が Gabor ホログラフィ ^[6] であれば光源と並行光に変換するレンズ系,1 台のカメラでコンパクトな観測システム構築が可能で,微粒子表面で回折する物体光と並行光が同軸であるため振動に強い. そのため粉体生産工程の限られた設置スペースとポンプなどの振動源があっても活用が見込まれる.

しかし、Gabor ホログラフィは測定原理に起因する双画像問題「「とオンライン測定が困難になる長い3次元数値計算時間の問題がある. 双画像問題の原因は、物体光と並行光の干渉縞の複素振幅がホログラムとしてディジタルカメラで光振幅のみ記録されるためである. その解決法として位相シフト法や off-axis 法、位相回復ホログラフィ法が提案されている. 計算時間は GPU(Graphics Processing Unit)を用いた並列処理で短縮ができる. これまで CPU(Central Processing Unit)で 20 分程度必要だったが、10 秒程度に短縮が可能である [8].

そこで本研究の目的は、生産工程で活用するための計測モジュールを開発する。モジュールのハードウェアとソフトウェアについて、位相回復ホログラフィ法をGPU搭載シングルボードコンピュータで計測システムを構築する。

研 究 方 法

微粒子のホログラフィを記録・再生するため

に、**図1**で粒子と記録面の位置関係を示す.まず半径 r_p の粒子を円形関数 $b(x_0, y_0)$ でモデル化して物体面中心に位置する透過関数 $p(x_1, y_1)$ を次式で表す.

$$p(x_0, y_0) = 1 - b(x_0, y_0)$$

$$= \begin{cases} 0 & (\sqrt{x_0^2 + y_0^2} \le r_p) \\ 1 & (\sqrt{x_0^2 + y_0^2} > r_p) \end{cases}$$
(1)

物体面から距離 z_1 離れた記録面に対して,波長 λ の並行光と粒子表面で回折した物体光の干渉縞は,複素振幅 ψ_{z_1} で Sommerfeld の回折積分により.

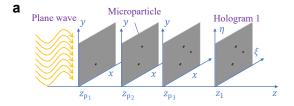
$$\psi_{z_1} = \frac{1}{j\lambda} \iint_{-\infty}^{+\infty} p(x, y) \frac{\exp(jkr)}{r} \frac{z_1}{r} dxdy$$
 (2)

とかける. ここで, j は虚数単位, 波数 $k = 2\pi/\lambda$ で, $r = \sqrt{z_1^2 + (x_1 - x_0)^2 + (y_1 - y_0)^2}$ とする.

さらに、直径 $d_{\rm p}$ の粒子が記録面から充分離れた条件 $d_{\rm p}^2/\lambda \ll z_1$ では、の記録面で得られるホログラムの光強度 I_{z_1} は極座標変換して次式で表される $^{[9]}$.

$$I_{z_{1}} = 1 - \frac{\pi d_{p}^{2}}{\lambda z_{1}} \sin\left(\frac{\pi r^{2}}{\lambda z_{1}}\right) \frac{J_{1}\left(\frac{\pi d_{p}r}{\lambda z_{1}}\right)}{\frac{\pi d_{p}r}{\lambda z_{1}}} + \left(\frac{\pi d_{p}^{2}}{4\lambda z_{1}}\right)^{2} \left[\frac{2J_{1}\left(\frac{\pi d_{p}r}{\lambda z_{1}}\right)}{\frac{\pi d_{p}r}{\lambda z_{1}}}\right]^{2}$$

$$(3)$$



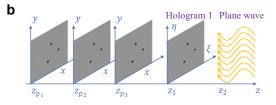


Fig. 1 Recording (a) and reconstruction (b) of hologram in particle measurement.

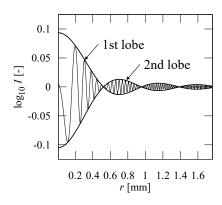


Fig. 2 Hologram intensity with conditions ($d_p = 62 \mu m$, $\lambda = 532 \text{ nm}, z_1 = 50 \text{ mm}$).

式中の J_1 は第一種 Bessel 関数である.この時, **図 2** のようにホログラムが得られる.

図 2 の包絡線は式(2)中の \sin 関数を \pm 1 として得られており、メインローブと第一サイドローブの間で 0 値をとる位置は $r'=1.22\lambda z_1/d_p$ となる.前後の縞間隔から CMOS 素子のピクセルピッチ Δp は粒径に対して $\Delta p < d_p/2.44$ を満たす必要がある.また,記録可能な奥行き位置は,主な粒子情報が含まれるメインローブが記録面の幅 W 以内に収まる必要があり,次式で与えられる.

$$\frac{d_{\rm p}^2 \lambda}{\lambda} \ll z_1 < \frac{d_{\rm p} W / 2}{1.22\lambda} \tag{4}$$

ホログラムの記録を畳み込み関数 h_z =

$$\frac{1}{\lambda z} \exp \left[j \frac{k}{z} (x^2 + y^2) \right]$$
を用いて表すと、式 (2) は以下の式で表すことが出来る.

$$\psi_{z_1} = p(x,y) * h_{z_1}$$
 (5)

また再生は同様に次式で表される.

$$\psi_{z_0} = 1 - b^* * h_{-2z_1} - b * h_{z_1} \tag{6}$$

式 (6) の右辺第 2 項は $b^**h_{-2z_1}$ は虚像に対応し、図 1(b) の結像位置 z_1 の実像と重畳する. このため、結像位置で粒子像のコントラストが低下し、周囲にボケた虚像と同心円状にひろがる波

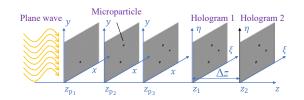


Fig. 3 Recording two holograms for phase retrieval holography.

紋状のノイズが現れる.このことを双画像問題 ^[7] と呼ぶ.

同時に 2 枚のホログラムを記録する位相回復ホログラフィ法でこの問題を解消することができる $^{[10]}$. 図 3 に示すように奥行き方向に 2 枚のホログラムを位置 z_1 と z_2 で記録する. 2 枚のホログラムの光強度を拘束条件として,距離 $\Delta z = |z_2 - z_1|$ で数値的に式(7)から式(10)までn 回繰り返し伝播計算をすることで位相情報を回復する.

$$\psi_2^{'n} = \psi_1^{'n} * h_{\Delta z} = \sqrt{I_1} \exp(j\phi_2^{'n})$$
 (7)

$$\psi_2^{\prime n} = \sqrt{I_2} \exp(j\phi_2^{\prime n}) \tag{8}$$

$$\psi_1^{'n} = \psi_2^{'n} * h_{-\Delta z} = \sqrt{I_2} \exp(j\phi_1^{'n}) \tag{9}$$

$$\psi_1^{\prime n} = \sqrt{I_1} \exp(\mathrm{i}\phi_1^{\prime n}) \tag{10}$$

得られた複素振幅を再生すると,

$$\psi_{z_0} = \psi_1^{'n} * h_{-z_1} = 1 - b(x_0, y_0)$$
(11)

となり、結像位置において虚像が重畳しない粒子像が得られる。また、2枚のホログラム間距離の最適な値は並行光の波長が整数倍で割り切れる場合であり、次式で与えられる[10].

$$\Delta z = \frac{z_1}{m}, \ m \in \mathbb{N} \tag{12}$$

研 究 成 果

図4に示す位相回復ホログラフィ法を用いた モジュールを式(4)の条件を満たす様に製作 した. モジュールは, DPSS レーザ(532 nm・ 5 mW, Edmund) にビームエキスパンダ(TS Scorpii: 8X 532 nm, Edmund) を装着して並行光に変換して微粒子に照射し, Δz離れて設置した 2 台の CMOS カメラ (BFS-U3-31S4C-BD2, 画素ピッチ 3.45 μm, FLIR) で微粒子のホログ

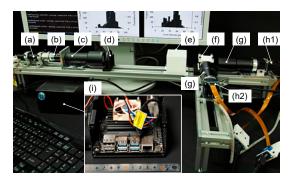


Fig. 4 Optical setup for particle size measurement using phase retrieval holography system with a GPU-equipped SBC: (a) laser; (b) objective lens; (c) collimator lens; (d) ND filter; (e) observation box; (f) beam splitter; (e) telecentric lens; (h1) CMOS camera 1; (h2) CMOS camera 2; (i) NVIDIA Jetson Nano as GPU-equipped SBC.

ラムを記録した. また, 並行光はビームスプリッタ(キューブ型無偏光 B/S 430-670 nm 20 mm, Edmund)で分光している. 観測体積は $3.5 \times 3.5 \times 50 \text{ mm}^3$ であり, 奥行き被写界深度が 2 次元画像計測に比べて深い. この体積中に微粒子(SP20SS:平均粒径 $70 \, \mu \text{m}$,三菱ケミカル)を自由落下させた.

記録されたホログラムは、カメラから図4の USB 接続した GPU 搭載シングルボードコンピュータ(Jetson Nano B01:GPU 128-core Maxwell、CPU Quad-core ARM A57 @ 1.43 GHz、メモリ4 GB 64-bit LPDDR4 25.6 GB/s、NVIDIA)に転送され、数値再生処理する。カメラ制御と画像取得は、Spinnaker SDK(FLIR)のライブラリを用いた。再生条件は2秒に1回で粒径分布測定に必要な画像を作るため、ホログラムサイズは512 pixel × 512 pixel として、奥行き方向に200 枚再生している。コンピュータの OS はUbuntu 18.04 ベースの NVIDIA L4T 32.6.1 で、

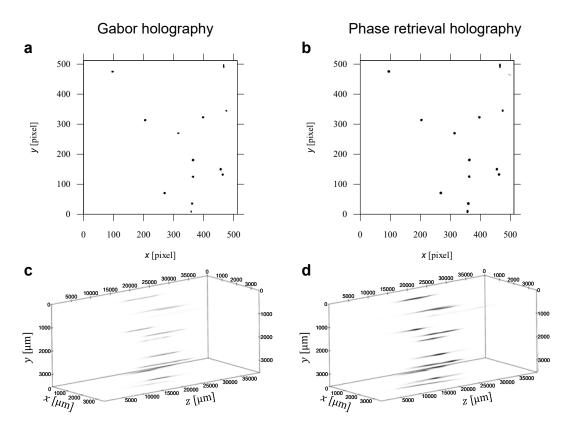


Fig. 5 Comparison of reconstructed volume between Gabor holography and Phase retrieval holography: (a) and (b) of *xy* plane, (c) and (d) of *xyz* volume.

SDK は JetPack 4.6 を用いた.式(4)で多用する 2 次元 FFT は CUDA cuFFT ライブラリで並列処理する.再生プログラムと OS のファイルシステム間の画像の入出力には OpenCV 4.5.4 を用いた.上記のようにカメラ, GPU, 画像処理それぞれのライブラリを活用して数値再生処理システムを構築した.

得られた再生体積を図5で比較すると、Gabor ホログラフィと比べて位相回復ホログラフィは双画像問題が抑制されており、粒子像が光強度値0で結像されていることがわかる。また奥行き方向に再生粒子像が伸びており、その伸び ΔL は整数 π で次式のようになる $^{[11]}$.

$$\Delta L = \frac{d_{\rm p}^2}{2(2n-1)\lambda}, \quad n \in \mathbb{N}$$
 (13)

実験的におよそn=2で伸びが得られる.この伸びから粒径分布を求めることも可能である.

以上から、計測モジュールのハードウェアとソフトウェアについて、位相回復ホログラフィ法を GPU 搭載シングルボードコンピュータで計測システムを構築できた。本研究の固体微粒子だけでなく、液滴 [11] や気泡 [12] についても本モジュールは測定可能である。また、GPUの実装は Python の利用で容易になると期待できる [13].

総括

本研究のGPU搭載シングルボードコンピュータを用いた計測モジュール開発で、これまで研究室の利用に留まっていたホログラフィ計測を粉体生産工程のインライン・オンライン測定に利用できることを示した。さらに粉体生産だけでなく、ホログラフィは位相情報から形状や屈折率などの物性値も測定可能であり、さらなる利用が期待される。

参考文献

[1] Mattern F., Floerkemeier C., From the internet of computers to the internet of things, in: Sachs K., Petrov I., Guerrero P. (Eds.), From Active Data Management to

Event-Based Systems and More, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010, pp. 242–259, ISBN: 9783642172267.

https://doi.org/10.1007/978-3-642-17226-7 15

- [2] Malik P.K., Sharma R., Singh R., Gehlot A., Satapathy S.C., Alnumay W.S., Nayak J., Industrial Internet of Things and its applications in industry 4.0: state of the art, Computer Communications, 166 (2021) 125–139. https://doi.org/10.1016/j.comcom.2020.11.016
- [3] Fujita S., Kitamura T., Murata K., Innovation of powder process using IoT, AI, The Micromeritics, 63 (2020) 90–96. https://doi.org/10.24611/micromeritics.2020016
- [4] Durst F., Melling A., Whitelaw J.H., Principles and Practice of Laser-Doppler Anemometry, Academic Press, 1981, ISBN: 0122252500.
- [5] Lichti M., Bart H.-J., Particle measurement techniques in fluid process engineering, ChemBioEng Reviews, 5 (2018) 79–89. https://doi.org/10.1002/cben.201800001
- [6] Gabor D., A new microscopic principle, Nature, 161 (1948) 777–778. https://doi.org/10.1038/161777a0
- [7] Latychevskaia T., Fink H.W., Solution to the twin image problem in holography, Physical Review Letters, 98 (2007) 233901.

https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.233901

- [8] Tanaka Y., Nakatani Y., Murata S., Visualization of spray droplets using phase retrieval holography, proceedings of the SPIE 11051, 32nd International Congress on High-Speed Imaging and Photonics, (2019) 69–74. https://doi.org/10.1117/12.2524601
- [9] Vikram C.S., Particle Field Holography, 1st ed., Cambridge University Press, 1992, ISBN: 9780521018302.
- [10] Tanaka Y., Tani S., Murata S., Phase retrieval method for digital holography with two cameras in particle measurement, Optics Express, 24 (2016) 25233–25241. https://doi.org/10.1364/OE.24.025233
- [11] Nakatani Y., Tanaka Y., Murata S., Estimation of spray droplet-size distribution based on droplet elongations reconstructed by phase retrieval holography, Japanese Journal of Multiphase Flow, 33 (2019) 63–70. https://doi.org/10.3811/jjmf.2019.004
- [12] Kubonishi A., Tanaka Y., Murata S., Observing bubbles using phase-retrieval holography, Journal of Flow Visualization and Image Processing, 25 (2018) 25–32. https://doi.org/10.1615/JFlowVisImageProc.2018026686
- [13] Nakai D., TanakaY., In-line digital holographic reconstruction by using GPU Programming with Python, Advanced Experimental Mechanics, 7 (2022) 169–173. https://doi.org/10.11395/aem.7.0 169

外部発表成果

論文発表

 Tanaka Y., Nakai D., Particle size measurement using a phase retrieval holography system with a GPU-Equipped SBC, KONA Powder and Particle Journal, 40 (2023) 2024002.

https://doi.org/10.14356/kona.2024002

口頭・ポスター発表

1. 田中洋介, 中井大, "GPU 搭載シングルボードコンピュータを用いたホログラフィ微粒子計測システムの開発", 日本混相流学会混相流シンポジウム 2022 (Online, Aug. 19–21, 2022) E0047.

http://www.jsmf.gr.jp/mfsymp2022/file/MFS2022prog0821.pdf

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 78-83 /https://doi.org/10.14356/hptf.20109

HPTF20109

燃焼反応を利用した Ag 微粒化と高担持量化の両立

Highly-Loaded Ag Clusters Prepared by Flame Synthesis

研究代表者 Research leader: 藤原 翔 Kakeru FUJIWARA

山形大学大学院理工学研究科 助教

Department of chemistry and chemical engineering, Yamagata University, Assistant

Professo

E-mail: k fujiwara@yz.yamagata-u.ac.jp



Ag 担持触媒はエチレン選択酸化反応等で利用されている。その触媒性能向上には、いかに Ag を 微粒化するかが重要な課題となっているが、Ag のタンマン温度が低く、容易に凝集するため微粒 化が困難であった。本研究において、燃焼反応場で誘起された Ag/TiO2 間の相互作用(Strong Metal-Support Interaction, SMSI)により Ag クラスターを安定化することで、 $1 \text{ nm} \sim 2 \text{ nm}$ の Ag クラスターを TiO2 に 20 wt% 担持可能であることを見出した。SMSI 発現に由来する TiOx の生成量は Ag 量や燃焼条件により変化した。 H_2 パルス滴定により測定した Ag 表面積は、Ag 担持量の増加に よって増加したが、Ag 量が 30 wt% 以上の場合に表面積はほぼ一定であった。TiO2 に担持された Ag クラスターの安定性は、燃焼合成条件、Ag 担持量、酸化チタンの比表面積に依存することが示唆された。今後は開発した Ag/TiO2 触媒が活性を示す触媒反応を探査する予定である。

ABSTRACT

Ag particles supported on a metal oxide support have been used for various catalytic reactions (e.g. selective oxidation of ethylene). To improve the catalytic activity, size reduction of Ag particles is desired. However, it is challenging to obtain small Ag particles due to the low Tammann temperature of Ag. In this study, we successfully deposited 20 wt% of Ag clusters (\sim 2 nm) onto TiO₂ using flame spray pyrolysis. The Ag clusters were stabilized by strong metal-support interaction (SMSI) between Ag and TiO₂ which was induced in the combustion reaction zone. SMSI formed TiO_x as confirmed by X-ray diffraction. The amount of TiO_x depended on the flame conditions and Ag content (10–40 wt%). The surface area of Ag clusters was estimated by H₂ pulse titration. The Ag surface area increased with Ag content up to 20 wt%, and by further increasing the Ag content to 40 wt%, the surface area did not change. The stability of Ag clusters depended on the Ag content, the flame conditions, and the specific surface area of the titanium oxide support. In the future, we will explore catalytic activity of FSP-made Ag clusters for some reactions.



研究背景と目的

酸化物担体に金属粒子を担持した担持金属触媒は、工業的に広く利用されている。その性能は活性点である金属表面積量に依存することが多いため、いかに金属粒子の微粒化と高担持量化を両立するかが、産業的にも学術的にも重要な課題となっている。

Ag 触媒はエチレン選択酸化反応等で工業的に利用されている。またサイズが 2-3 nm 程度の Ag クラスターはアルコール選択酸化 (Shimizu and Satsuma, 2011) やプロピレン選択酸化 (Lei et al., 2010) 反応において特異な性能を示すことから注目されている。

金属微粒化には、様々な要因が挙げられる. その中でも担持金属と担体が付着する強さは重 要である. しかし Ag は他の金属と比較してタ ンマン温度が低く (~330°C), 触媒反応場に おいて容易に凝集する. よって Ag と担体間の 結びつきを強くし、Agの凝集をいかに防ぐか が、Ag微粒化の鍵となる. 金属と担体間の相 互作用として Strong metal-support interaction (SMSI) が古くから知られている (Tauster, 1987). SMSI は、TiO₂等の還元されやすい酸 化物に担持した貴金属(Pt等)を、H₂等で還 元した際に発現する。図1に示すように、担持 された金属粒子によって活性化された還元剤 (H₂等)が酸化物担体を還元する. 還元された 酸化物担体は貴金属粒子の(一部)表面を覆う. この還元酸化物は300°C程度の酸化雰囲気で も安定で、Ag 粒子の成長を抑制できる可能性 がある. しかし Ag は H₂ に対して活性をほぼ 有さず酸化物を十分に還元できないため、Ag による SMSI 発現は報告されていない。一方で、 AgとPtが酸化チタン上に共存する場合、Ptに より還元された酸化チタンが Ag と SMSI 状態 になることが報告されている Baker et al. (1983). よって, 何らかの方法で担体酸化 物を還元できれば、Ag触媒において SMSI を 発現させることが可能である.

そこで我々は燃焼合成法により Ag/TiO₂ を合

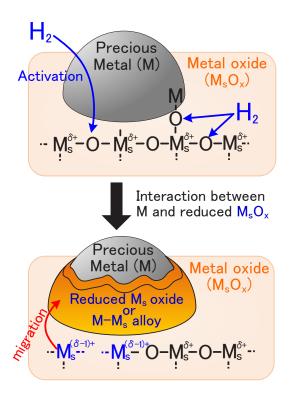


Fig. 1 Schematic of Strong metal-support interaction.

成し、火炎中に含まれるラジカルで TiO_2 を還元して SMSI 発現させることで、Ag クラスター 安定化を試みた、既存の研究(Fujiwara et al., 2014)において、燃焼合成法により Ag/TiO_2 を 調製すると、SMSI が発現して結晶性の TiO_x (x < 2)が生成し、高い光触媒活性を示すことを 我々は見出している。しかし当該研究では光触 媒活性を有する結晶性 TiO_x の生成に着目して 研究を行ったため、Ag 量や燃焼条件によって Ag サイズがどのように変化するかは不明であった.

本研究では、燃焼合成法により Ag/TiO_2 を合成した際に発現する SMSI を利用し、Ag クラスターが担持できることを見出した、燃焼条件や Ag 担持量(10—40 wt%)を変化させ、担持される Ag クラスターのサイズに与える影響について検討したので報告する。

研究方法

1. 燃焼合成法による Ag/TiO₂ の合成

図 2 に示す Flame Spray Pyrolysis (FSP) 反応 器を用いて Ag/TiO₂ 粒子を調製した. 酢酸 Ag (99%, Sigma-Aldrich) を体積混合比が1:1の アセトニトリル (≥99.5%, Sigma-Aldrich) と 2-エチルヘキサン酸 (99%, Sigma-Aldrich) に溶 解した. この溶液に1 vol%の酢酸を加えた後, Ti(IV) イソプロポキシド(97%, Sigma-Aldrich) を加え, 前駆体溶液を調製した. この前駆体溶 液を $P = 3 \text{ mL min}^{-1}$ または 8 mL min^{-1} で二流体 ノズルに送り、5 L min⁻¹ の分散ガス (O₂) に より噴霧した. 噴霧された前駆体溶液を, CH₄-O₂ (1.5 L min⁻¹/3.2 L min⁻¹) パイロット火 炎で着火して燃焼させた. 火炎より生成した粒 子は真空ポンプ (SecoSV1040, Busch) で捕集し、 ガラス繊維フィルター (Albet LabScience, GF6) で分離・回収した.

2. 各種材料特性の分析

調製した Ag/TiO₂ 粒子の結晶相を同定するため粉末 X 線回析 (PXRD; MiniFlex Rigaku) 測定を行った. 結晶子のサイズは以下の Scherrer

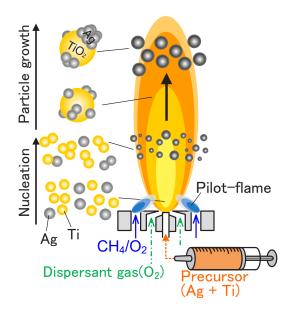


Fig. 2 Schematic of Flame Spray Pyrolysis (FSP) synthesis.

の式を用いて算出した.

$$d_{\rm XRD} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \tag{1}$$

ここで、Kは Scherrer 定数(0.89)、 λ は X線の 波長(0.154 nm)、 β は回折ピークの半値幅、 θ は回折ピーク角度である.

Ag 粒子のサイズは高分解電子顕微鏡(JEM-2100F, JEOL)を用い観察した。粒子を分散させたエタノールを、カーボン被覆 Cu グリッド (NP-C15, 応研商事) に滴下した後、乾燥させて粒子を TEM グリッドに担持した。

 N_2 吸着試験装置(BEL-mini II, MicrotracBEL)により-196°C における N_2 吸着量を測定し、粒子の比表面積をBrunauer-Emmett-Teller 法により算出した.

H₂パルス滴定装置 (BELCAT II, MicrotracBEL) を用いて、Ag 粒子の表面積を推算した. 試料 管に封入したサンプル(20 mg 程度)の表面に 吸着した水等を除去するため、50~150℃に おいて 50 mLmin⁻¹ の Ar を 1 時間流通させ処理 した. (前処理温度は、H2パルス滴定測定の温 度と同じか 150°C に設定した.) 前処理後,標 準状態における体積が 0.966 cm³ の 10%H₂-Ar を 50 ~ 200°C に保持した試料へ導入し、Ag 粒 子表面の Ag₂O と H₂ を反応(Ag₂O + H₂ → 2Ag $+ H_2O$)させた. $10\%H_2$ -Ar の導入は,反応に よる H, が消費観察されなくなるまで複数回導 入した. このとき, Ag 粒子表面に Ag₂O 分子 が一層だけ存在しており、 TiO_2 と H_2 の反応が 無視できると仮定すると、以下の式より Ag 表 面積を推算することが可能である.

$$SSA \left[m_{Ag}^2 g_{cat}^{-1} \right] = \frac{2 \times M_{H_2} \times N_{av}}{A_{Ag}}$$
 (2)

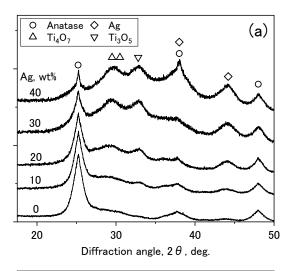
ここで $M_{\rm H2}$ [mol g⁻¹] は試料重量当たりの ${\rm H_2}$ 消費 量, $N_{\rm av}$ は ${\rm F}$ ボ ガ ド ロ 数 $(6.02\times 10^{23}~{\rm atom~mol^{-1}})$, $A_{\rm Ag}$ は単位面積あたりに存在する ${\rm Ag}$ 原子の個数($11.5\times 10^{18}~{\rm atom~m^{-2}}$)である. 1度目の測定終了後、 $150^{\circ}{\rm C}$ において試料を $10\%{\rm O_2\text{-He}}$ に暴露することで、 ${\rm Ag}$ 粒子表

面に Ag_2O を形成し, 再度 H_2 パルス測定を行った.

研究成果

1. 調製された Ag/TiO₂ の結晶相と比表面積

図 3(a) に前駆体流量 (P) が 3 mL min⁻¹ の条件で調製した Ag/TiO_2 粒子の PXRD パターンを示す。Ag 担持量に関わらず主要な TiO_2 の結晶相はアナターゼ型であった。25.5° 付近の $TiO_2(101)$ ピークより得られる結晶子サイズは、Ag 量によらず一定($6~nm \sim 7~nm$)であった。Ag(200) のピークは 44° 付近で観察された。Ag



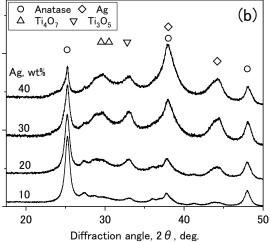


Fig. 3 XRD patterns of FSP-made x_{Ag} Ag/TiO₂ (x_{Ag} = 10–40 wt%) prepared at the precursor feed rate of (a) 3 mL min⁻¹ and (b) 8 mL min⁻¹.

の結晶子サイズは、Ag 担持量によらず $4 \text{ nm} \sim 5 \text{ nm}$ であった。Ag 担持によって、 Ti_4O_7 (29° と 31°)と Ti_3O_5 (33°)の 2 種類の TiO_x (x < 2)に由来するピークが観察された。Ag 量の増加に伴って TiO_x のピーク強度が増加しており、Ag を担持していない TiO_2 ($x_{Ag} = 0 \text{ wt%}$)では TiO_x が生成しなかった。よって、 TiO_x が Ag との SMSI によって生成したことが示唆された。

図 3(b) に P=8 mL min $^{-1}$ の条件で調製した Ag/TiO_2 粒子の PXRD パターンを示す。 P=8 mL min $^{-1}$ の条件でも TiO_x が生成し、SMSI の発現が確認された。 Ag の結晶子サイズは Ag 量に関わらず 5 nm ~ 6 nm であり、 P=3 mL min $^{-1}$ の条件で調製した場合と同程度であった。 アナターゼ $TiO_2(101)$ の結晶子サイズは Ag 量によらず、11 nm ~ 12 nm であり、P=3 mL min $^{-1}$ の条件で調製した場合の約 2 倍であった。

 TiO_2 の結晶子サイズが増加は、前駆体流量の増加によって火炎が長くなり、火炎中に粒子が滞留する時間が長くなったことに起因する。前駆体流量の増加による粒子成長は、**図4**に示す 比表 面積 からも 明らかであった。 $P=3\,\mathrm{mL\,min^{-1}}$ と 8 $\mathrm{mL\,min^{-1}}$ の条件で調製した粒子の比表面積は、それぞれ 157~208 $\mathrm{m^2\,g^{-1}}$ と 91~111 $\mathrm{m^2\,g^{-1}}$ であり、前駆体流量が大きな条件で調製した粒子の方が 1.5~2 倍大きな値であった。子の比表面積の差は、担持される Ag

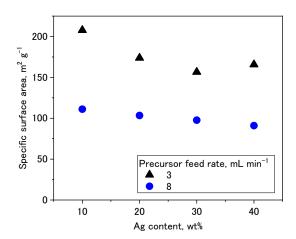


Fig. 4 SSA of FSP-made x_{Ag} Ag/TiO₂ (x_{Ag} = 10–40 wt%) prepared at the precursor feed rate of \blacktriangle 3 mL min⁻¹ and \blacksquare 8 mL min⁻¹.

クラスターのサイズにも影響を与えると予想される.

2. Ag のサイズと表面積

 $1 \text{ nm} \sim 2 \text{ nm}$ の Ag クラスターは XRD の検出限界以下である. このような Ag 粒子の存在を確認するため, H_2 パルス滴定法により,Ag 粒径を評価した. 図 5 に P = (a) 3 mL min⁻¹ または (b) 8 mL min⁻¹ の条件で調製した Ag/TiO_2 粒子による H_2 消費量を示す. 合成条件や Ag 量によらず,測定温度の上昇によって H_2 消費量が増加した. H_2 消費量は 150 °C 以上では増加しないことから,150 °C で全て Ag_2O が H_2 と反応したと判断した.よって 150 °C における H_2 消費量から,Ag 粒子の表面積を推算した.

図 6 に示した 150°C における H_2 消費量と式 (2) を用いて算出した Ag 比表面積を示す。 P=3 mL min^{-1} の条件で調製した粒子にける 1 度目のパルス測定の結果, Ag 量の増加に伴い Ag 比表面積が増加した(図 6(a)). 1 度目の H_2 パルス滴定後に O_2 に暴露した試料を用いて H_2 パルス滴定を再度行った。 (2nd run) 2 度目の測定では Ag 量が 30 wt% 以上の場合, Ag 表面積が 1 度目より減少した。この減少はパルス滴定中に Ag 粒子が成長したか,合成後の材料に Ag_2O 粒子が含まれており,1 度目の測定で H_2 消費量が多くなったためと考えられる。2 度目のパルス測定時における比表面積の低下は P=8 mL min^{-1} の条件で調製した粒子でも確認された (図 6(b)).

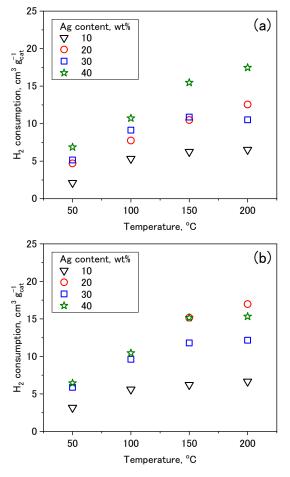


Fig. 5 H₂ consumption of FSP-made $x_{\rm Ag}$ Ag/TiO₂ ($x_{\rm Ag}$ = 10–40 wt%) prepared at the precursor feed rate of (a) 3 mL min⁻¹ and (b) 8 mL min⁻¹.

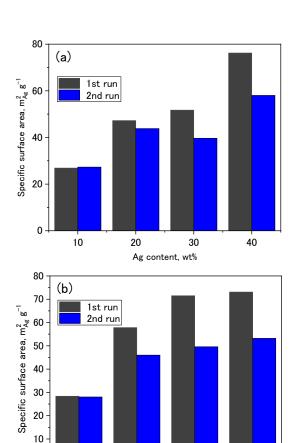


Fig. 6 Specific surface area of FSP-made x_{Ag} Ag/TiO₂ $(x_{Ag} = 10-40 \text{ wt\%})$ prepared at the precursor feed rate of (a) 3 mL min⁻¹ and (b) 8 mL min⁻¹.

Ag content, wt%

20

O

10

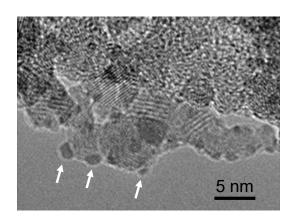


Fig. 7 TEM image of FSP-made 20wt%Ag/TiO₂ prepared at the precursor feed rate of 3 mL min⁻¹.

Ag 量が 20 wt% の場合,比表面積の減少は P=8 mL min $^{-1}$ の条件で調製した材料のみ観察された.よって,20wt%Ag/TiO $_2$ を P=3 mL min $^{-1}$ の条件で調製することで,安定性の高い Ag クラスターを担持できることが判明した.この粒子の Ag 表面積は 44 m 2 g $^{-1}$ であり,球形の Ag 粒子を仮定すると 2.6 nm に相当する.ただし,担持された Ag は完全な球形ではなく,SMSI による TiO_x がどの程度 Ag 粒子を覆っているかが不明なため,実際の粒子サイズは不明である.そこで,電子顕微鏡測定により Ag 粒子サイズを観察した.

図 7 に 20wt%Ag/TiO₂ を P=3 mL min⁻¹ の条件で調製した 20wt%Ag/TiO₂ の TEM 画像を示す. 白い矢印で示す黒いスポットが Ag 粒子を表している. Ag サイズは 1 nm ~ 2 nm 程度であり、 H_2 パルス滴定法により測定した結果

(2.6 nm) と概ね一致した.

3. まとめ

本研究により 20wt%Ag/ TiO_2 を前駆体流量が 3 mL min^{-1} の条件で調製することで,Ag クラスター(1 nm ~ 2 nm)を TiO_2 に 20 wt% 担持できることを見出した.今後は開発した Ag/ TiO_2 触媒が活性を示す触媒反応系を探査する予定である.

参考文献

Baker R.T.K., Prestridge E.B., Murrell L.L., Electron microscopy of supported metal particles: III. The role of the metal in an SMSI interaction, Journal of Catalysis, 79 (1983) 348–358.

https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90329-9

Fujiwara K., Deligiannakis Y., Skoutelis C.G., Pratsinis S.E., Visible-light active black TiO₂-Ag/TiO_x particles, Applied Catalysis B: Environmental, 154–155 (2014) 9–15. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.060

Lei Y., Mehmood F., Lee S., Greeley J., Lee B., Seifert S., Winans R.E., Elam J.W., Meyer R.J., Redfern P.C., Teschner D., Schlögl R., Pellin M.J., Curtiss L.A., Vajda S., Increased silver activity for direct propylene epoxidation via subnanometer size effects, Science, 328 (2010) 224–228.

https://doi.org/10.1126/science.1185200

Shimizu K.-i., Satsuma A., Silver cluster catalysts for green organic synthesis, Journal of the Japan Petroleum Institute, 54 (2011) 347–360.

https://doi.org/10.1627/jpi.54.347

Tauster S.J., Strong metal-support interactions, Accounts of Chemical Research, 20 (1987) 389–394.

https://doi.org/10.1021/ar00143a001

外部発表成果

論文発表

 藤原 翔, 燃焼場を活用した新規固体触媒の 合成, 化学工学会誌, 86 (2022) 323-326. (特 集記事).

https://magazine.scej.org/articles/6554/

口頭・ポスター発表

藤原 翔, 寺澤 颯輝, "火炎噴霧熱分解法による TiO₂ 担持 Ag クラスターの高担持量化", 第 60 回燃焼シンポジウム (Tokyo, Dec. 2–4, 2022) P316. (ポスタープレゼンテーション賞) https://fujiwaralab/2022/11/27/post-497/

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 84-89 /https://doi.org/10.14356/hptf.20110

HPTF20110

ナノミストを晶析場とした新規ナノ結晶創製法の開発

Development of New Method for Producing Nanocrystals Using Nanomist as a Crystallization Field



研究代表者 Research leader: 向井 康人 Yasuhito MUKAI

名古屋大学大学院工学研究科 准教授 Graduate School of Engineering, Nagoya University, Associate Professor E-mail: mukai.yasuhito@material.nagoya-u.ac.jp

抄 録

ナノミストを発生させることができるエレクトロスプレー法と貧溶媒晶析法を組み合わせ、発生させた超微小液滴を晶析場にして、ナノオーダーの超微小結晶を析出させる新規晶析プロセスを開発した.結晶化サンプルとしてグリシン、貧溶媒としてアルコールを使用し、バッチ型リアクターによって貧溶媒晶析を行った。生成したグリシン結晶の径に及ぼす操作条件の影響を検討した結果、電圧を大きくするほど、また、流量を小さくするほど、結晶径は小さくなる傾向を示した。バッチ型リアクターにより、最小192 nmの平均結晶径を達成した。次に、ユニークな対向衝突型リアクターを導入し、結晶径に及ぼす操作条件の影響を検討した。その結果、バッチ型リアクターと同様に、高電圧かつ低流量であるほど、より微小な結晶が得られる傾向を示した。対向衝突型リアクターにより、最小平均径 295 nm の結晶を作製することができた。

ABSTRACT

A new crystallization process for producing nano-order ultrafine crystals was developed by combining anti-solvent crystallization with electrospray which can generate nanomist acting as a crystallization field. Anti-solvent crystallization was performed in a batch crystallizer using glycine as a crystallized material and alcohol as an anti-solvent. The effects of the operating conditions on the mean diameter of produced glycine crystals were investigated. The experimental results clearly demonstrated that the crystal diameter tended to decrease with increasing applied voltage and decreasing flow rate. A minimum mean crystal size of 192 nm was attained in a batch crystallizer. Next, a unique counter collision crystallizer was introduced and the effects of the operating conditions on the mean crystal diameter were investigated. As a result, the higher voltage and the lower flow rate produced smaller crystals similar to the batch crystallizer. The counter collision crystallizer could successfully produce crystals with a minimum mean diameter of 295 nm.



研究背景と目的

液相造粒法の一つである晶析操作は、結晶粒子を容易かつ大量に生産できる有力な材料創製法であり、高機能性材料の開発にも繋がるとして、医薬品や食品をはじめとする多くの産業分野で注目されている。最近ではナノテクノロジーが世界的な脚光を浴び、ナノ粒子の合成や機能化などナノテクノロジーに関連する多くの技術創出が進展するにつれ、晶析操作によるナノ結晶粒子の製造にも熱い期待が寄せられている(Junghanns and Müller, 2008; Kovalenko et al., 2015).

本研究では、ナノミストを発生させることができるエレクトロスプレー法に着目し、発生させた超微小液滴を反応場にして貧溶媒晶析を行い、ナノオーダーの超微小結晶を析出させる新規晶析プロセスを考案した。本法で発生する超微小液滴1個の体積はフェムトリットルオーダーであり、これが結晶生成の反応場となることから、本法はフェムトリアクターと呼ばれる新しい概念の技術である(Wakisaka, 2016)。

結晶化サンプルとしてアミノ酸の一種である グリシンを使用し、グリシンに対する貧溶媒と してアルコール(メタノール、エタノール)を 使用し、エレクトロスプレー法によって貧溶媒 晶析を行った。まず、バッチ型リアクターを製 作し、生成したグリシン結晶の性状に及ぼす印

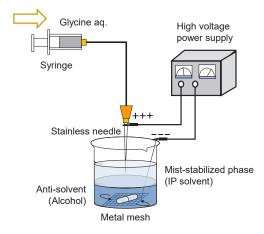


Fig. 1 Schematic diagram of batch crystallizer.

加電圧や送液流量などの各種操作条件の影響を検討した.次に、ユニークな対向衝突型リアクターを設計・製作し(Wakisaka et al., 2013)、連続操作による量産化の可能性について検討した.

研究方法

1. バッチ型リアクターによる晶析

図1に示すバッチ型リアクターを製作した. 25℃における飽和グリシン水溶液(25g/100gH₂O)を調製し、シリンジポンプを用いて一定流量で送液した。シリンジの先端にステンレス製注射針を取り付け、電源装置により高電圧を印加することでグリシン水溶液をフラスコ内のアルコールに向けて噴霧した。アルコールの上には噴霧を安定させて結晶形状を整えることを目的とした有機溶媒を注入した。本研究では、有機溶媒(噴霧安定相)としてIPソルベントを選定した。印加電圧や送液流量などの操作条件を変化させつつ噴霧を行い、実験後にアルコール中からグリシン結晶を採取した。

2. 対向衝突型リアクターによる晶析

図2に示す対向衝突型リアクターを設計・製作した. 飽和グリシン水溶液とアルコールがそれぞれ入った2本のシリンジを対向に配置し,各シリンジに取り付けられたステンレス製注射針がそれぞれ陽極,陰極になるように電源装置

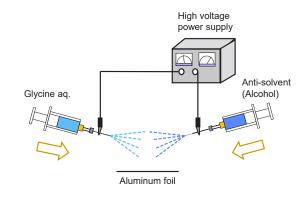


Fig. 2 Schematic diagram of counter collision crystallizer.

と接続した. グリシン水溶液とアルコールを同一の流量で送液しながら, 注射針電極の間に高電圧を印加した. 注射針に液滴が吹きかかるのを防ぐために, 双方のシリンジを水平方向から-15°傾けて固定し, 噴霧されたグリシン水溶液とアルコールが気中で衝突するように各シリンジの位置を調節した. 衝突場所 (晶析場)の直下にアルミ箔を設置し, 晶析を行うと同時に生成したグリシン結晶を回収した.

3. 結晶の分析

得られたグリシン結晶を走査型電子顕微鏡 (SEM) で撮影し、画像解析ソフトを用いて結晶形状の観察および結晶径の測定を行った。このとき、SEM 画像からランダムに選んだ結晶 100 個の垂直フェレ径を実測し、平均値を求めて結晶径とした。

研 究 成 果

1. 貧溶媒の影響

図3に貧溶媒としてメタノールとエタノールを使用したときの生成結晶の SEM 写真を示す. 両者を比較すると、結晶形状は同様であり、結晶サイズも同程度であることがうかがえる. 実際、結晶サイズを測定したところ、平均結晶径はいずれも 380 nm であり、メタノールとエタノールに差異は生じなかった. しかし、エタノールは IP ソルベントと部分的な混合が見られたので、以降、バッチ型リアクターでの実験ではメタノールを使用することとし、気相中で晶析を行う対向衝突型リアクターでは、安全性の観点からエタノールを使用することとした.

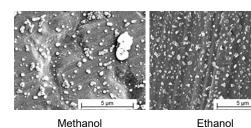


Fig. 3 SEM images of glycine crystals.

従来の貧溶媒晶析法ではグリシンは長径が100 μm ~ 500 μm 程度の多面体結晶もしくは針状結晶を形成するが(Mukai et al., 2004; Vera et al., 2019),本法により結晶径を10⁻³ オーダー小さくすることができ,本法の有効性が実証された.また,従来法では多面体もしくは針状を呈するのに対し,本法では真球形の液滴が衝突・合一して晶析が進行するため,真球形に近い結晶粒子群が析出した.このことは結晶モルフォロジーの観点から非常に興味深い現象であり,本法の大きな特色である.

2. 噴霧安定相の影響

IP ソルベントによる噴霧安定相を設けず, 気相中でグリシン水溶液を噴霧したところ, 噴霧安定相を設けた場合と同様の微小結晶が析出した. しかし, 噴霧の状態が不安定なため, 析出した結晶が凝集し, 粗大化する傾向を示した. したがって, バッチ型リアクターでの晶析では, 噴霧安定相の形成が必須である.

また、IP ソルベントのほかにも、ヘキサン、シクロヘキサン、デカンなど種々の有機溶媒を噴霧安定相に試用して実験を行った。その結果、アルコールと部分的に混合したり粗大な結晶が析出したりして、期待する結果は得られなかった。したがって、噴霧安定相には IP ソルベントが最も適している。

3. 印加電圧の影響

印加電圧の変化が結晶径に及ぼす影響を調べるため、グリシン水溶液の流量を 0.02 mL/min の一定に保ちつつ電圧を種々に変化して、メタノールに噴霧した。得られた結晶の平均径 d を電圧 V に対して \mathbf{Z} 4 にプロットした。高電圧を印加するほど結晶径は小さくなる傾向が見られた。また、高電圧域では電圧の変化による結晶径の変化が緩やかになることが確認された。

4. 送液流量の影響

送液流量の変化が結晶径に及ぼす影響を調べるため、電圧を5kVに固定し、流量を変化さ

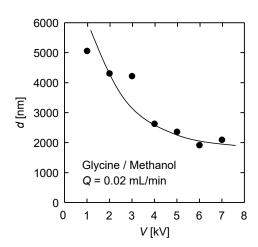


Fig. 4 Effect of applied voltage on crystal diameter in batch crystallizer.

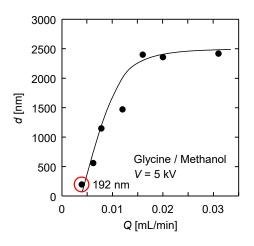


Fig. 5 Effect of flow rate on crystal diameter in batch crystallizer.

せながら晶析を行った. 流量 Q による結晶径 d の変化を \mathbf{Z} 5 に示した. 低流量で送液するほど結晶径は小さくなる傾向を示した. また, 高流量域では流量の変化による結晶径の変化があまり見られなくなることが確認された. 本法により, 最小平均径 \mathbf{I} \mathbf{Y} \mathbf{Z} $\mathbf{Z$

図4, 図5を総括すると, 超微小結晶を得るには, 高電圧かつ低流量の条件が有効であることが明らかになった. これは高電圧にすることで試料液にかかる電荷の総量が大きくなることに加え, 低流量にすることで単位液量あたりの電荷が増加することに起因していると推察され

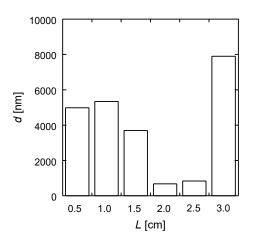


Fig. 6 Effect of distance between electrodes on crystal diameter in counter collision crystallizer.

る. ただし、電圧を 5 kV 以上に上げても結晶 径の減少効果はあまり見られなくなる. また、 噴霧の安定性や結晶の生産性を考慮すると、流 量を小さくしすぎないよう注意が必要である.

5. 対向衝突型リアクターにおける装置条件 の影響

バッチ型リアクターで晶析操作を長時間行うと、貧溶媒中への結晶化試料液の連続噴霧により貧溶媒濃度が低下し、晶析能力の低下を引き起こすことが考えられる。一方、対向衝突型リアクターでは結晶化試料液と同様に貧溶媒も噴霧するため、貧溶媒は高純度を保つことができ、晶析能力を維持したまま長時間連続操作を継続することが可能となる。

研究当初は2本のシリンジの対向角度を0°に固定していたが、双方の液滴が互いの注射針に付着し、注射針上で晶析が起きてしまうという問題が生じた。そこで、シリンジを完全に対向させるのではなく角度をつけることで互いの液滴がかからないように調整した。試行の結果、対向角度を-15°に設定するのが最適であった。

最適な電極間距離(注射針の先端間の距離)を決定するため、種々の電極間距離で晶析実験を行った。図6に電極間距離Lに対する結晶径dの変化を示した。注射針の先端間の距離を2.0 cmに設定したときに結晶径は最小となり、

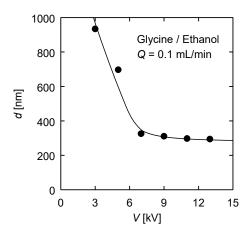


Fig. 7 Effect of applied voltage on crystal diameter in counter collision crystallizer.

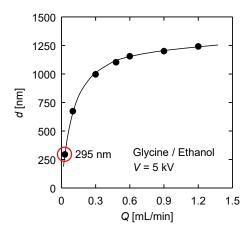


Fig. 8 Effect of flow rate on crystal diameter in counter collision crystallizer.

最も効果的に両液の噴霧が衝突することがわかった. 以降の実験では, 電極間距離を 2.0 cm に固定した.

6. 対向衝突型リアクターにおける操作条件 の影響

図7,図8に結晶径dに及ぼす印加電圧V,送液流量Qの影響をそれぞれ示した。対向衝突型リアクターにおいてもバッチ型リアクター同様、電圧の増加とともに結晶径が減少し、 $5 \, \mathrm{kV}$ 以上の高電圧域において結晶径の減少幅が小さくなることが確認された。また、送液流量の影響についてもバッチ型リアクター同様、低流量条件下で超微小の結晶析出が確認され

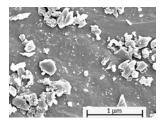


Fig. 9 Glycine crystals produced by counter collision crystallizer.

た. 対向衝突型リアクターで得られた実験結果の中では、電圧 $5 \, \mathrm{kV}$ 、流量 $0.03 \, \mathrm{mL/min}$ の条件で析出した平均径 $295 \, \mathrm{nm}$ の結晶が最小であった。その結晶の SEM 写真を $\mathbf{29} \, \mathrm{cm}$ に示す。

参考文献

Junghanns J.-U.A.H., Müller R.H., Nanocrystal technology, drug delivery and clinical applications, International Journal of Nanomedicine, 3 (2008) 295–309.

https://doi.org/10.2147/ijn.s595

Kovalenko M.V., Manna L., Cabot A., Hens Z., Talapin D.V., Kagan C.R., Klimov V.I., Rogach A.L., Reiss P., Milliron D.J., Guyot-Sionnnest P., Konstantatos G., Parak W.J., Hyeon T., Korgel B.A., Murray C.B., Heiss W., Prospects of nanoscience with nanocrystals, ACS Nano, 9 (2015) 1012–1057.

https://doi.org/10.1021/nn506223h

Mukai Y., Tsuchiya Y., Iritani E., Filtration properties of amino acid crystals produced by anti-solvent crystallization, Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering congress program and abstracts, (2004) 3F-05(8pp). https://doi.org/10.11491/apcche.2004.0.228.0

Vera H.U.R., Baillon F., Espitalier F., Accart P., Louisnard O., Crystallization of α-glycine by anti-solvent assisted by ultrasound, Ultrasonics Sonochemistry 58 (2019) 104671. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104671

Wakisaka A., Synthesis of metal nanoparticles by femtoreactor, Journal of the Japan Society of Colour Material, 89 (2016) 264–267. https://doi.org/10.4011/shikizai.89.264

Wakisaka A., Kobara H., Hyodo Y., Sakamoto M., Shintani T., Kohira T., Higaki S., Segawa K., Nakagawa R., Wada J., Technical innovations of antibacterial processing and dyeing technology using electrospray methods, Annals of the High Performance Paper Society, Japan, 52 (2013) 33–38. https://doi.org/10.11332/kinoushi.52.33

外部発表成果

口頭・ポスター発表

- 1. Yue Y., Gong X., Yang Y., Ding B., Mukai Y., "In-situ electrospinning of polyurethane fibrous membranes for waterproof and breathable
- wound dressing application", 日本繊維機械学会第75回年次大会 (Osaka, Jun. 2–3, 2022) A2-06.
- 2. 仲山智琉,下田晃也,向井康人,"静電噴霧 法と貧溶媒晶析の融合によるナノ結晶の作 製・回収プロセスの検討",化学工学会第53 回秋季大会(Nagano, Sept. 14–16, 2022) DI201.

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 90-94 /https://doi.org/10.14356/hptf.20111.v1

HPTF20111

非最密充填単粒子膜を利用したメゾレンズアレイの作製

Fabrication of Meso-Lens Arrays Using Non-Close-Packed Colloidal Monolayers



研究代表者 Research leader: 森貞 真太郎 Shintaro MORISADA

佐賀大学理工学部 准教授

Department of Chemistry and Applied Chemistry, Saga University, Associate Professor E-mail: morisada@cc.saga-u.ac.jp

抄 録

本研究では、カチオン性高分子電解質を修飾したシリカ粒子と石英ガラス基板を用いた移流集積法によって作製した非最密充填単粒子膜から、メゾスケール(~数百 nm)のレンズが多数配列したメゾレンズアレイへの展開を試みた。高分子電解質修飾シリカ粒子と石英ガラス基板を用いた移流集積法によって非最密充填単粒子膜を作製した後、粒子膜を高温焼成することでシリカ粒子が部分溶融し、石英ガラス基板と一体化するか検討を行った。異なる焼成時間で処理した粒子膜を走査型電子顕微鏡および原子間力顕微鏡で観察したところ、焼成時間が長くなるほどシリカ粒子の溶融が進行し、部分溶融したシリカ粒子がガラス基板と一体化することでメゾレンズアレイ構造が形成されることが明らかとなった。

ABSTRACT

A microlens array is the optical element which has many lenses with a diameter of several to hundreds micrometers on the substrate surface. In the present study, we have tried to prepare the meso-lens array with a diameter of hundreds nanometers from the non-close-packed (NCP) colloidal monolayers, which are prepared by the convective self-assembly (CSA) using a quartz glass substrate and the silica particles grafted with cationic polyelectrolyte, poly(vinylbenzyl trimethylammonium chloride) (PVBTA). The PVBTA-grafted silica particles and the glass substrate were applied to the CSA process to prepare the NCP monolayers, and then the obtained monolayers were annealed in a muffle furnace for several hours. The annealed particle monolayers were observed by a scanning electron microscope (SEM) and an atomic force microscope (AFM). As a result, we found that the height of the silica particles decreases with an increase in annealing time, and the partially fused silica particles integrate with the quartz glass substrate to form a meso-lens array.



研究背景と目的

マイクロレンズアレイとは、数〜数百 μm のレンズが基板上に多数配列した光学素子であり、様々な機器に利用されている。このような微細な構造を持つマイクロレンズアレイは、化学エッチング法や鋳型法によって作製されているが、そのようなトップダウンプロセスでは、低生産性やレンズの小径化が困難であるといった問題がある(Surdo et al., 2017)。ここで、自己集積過程のようなボトムアッププロセスによってマイクロレンズアレイの作製が可能となれば、レンズの小径化にも容易に対応できる上、生産性の大幅な向上も期待できる.

これまでの研究において、カチオン性高分子 電解質である poly(vinylbenzyl trimethylammonium chloride) (PVBTA) を修飾したシリカ粒子とガ ラス基板やマイカ基板を用いた移流集積法に よって非最密充填構造を有する単粒子膜の作製 に成功している (Morisada et al., 2015). そこで 我々は、得られた非最密充填単粒子膜から、メ ゾスケール (~数百 nm) のレンズが多数配列 したメゾレンズアレイへの展開を考えた. PVBTA 修飾シリカ粒子とガラス基板からなる 非最密充填単粒子膜をマッフル炉に入れ、数百 ~千数百°Cで焼成する.これにより、PVBTA は除去され、シリカ粒子は一部溶融すると考え られる. ガラスもシリカ粒子も二酸化ケイ素を 主成分とすることから、一部溶融したシリカ粒 子とガラス基板とが一体化したメゾレンズアレ イの形成が期待できる。本手法では、移流集積 法という自己集積過程を利用することで低コス ト化が見込める上、異なる粒径のシリカ粒子を 用いることでレンズ径の変更にも容易に対応で きると考えられる. しかしながら, Stöber 法に よって作製したシリカ粒子とホウケイ酸ガラス 製の基板の融点には大きな差があり、焼成温 度が 1000 K 程度になるとガラス基板が溶け. 収縮してしまう一方, この程度の温度ではシ リカ粒子を溶融させることは困難であると考え られる。そのため本研究では、これまで使用してきたホウケイ酸ガラス基板より軟化点の高い石英ガラス基板を用いて移流集積を行い、得られた PVBTA 修飾シリカ粒子の粒子膜を焼成することで、メゾレンズアレイの作製を試みた。

研究方法

1. PVBTA 修飾シリカ粒子の作製

PVBTA 修飾シリカ粒子は、ビニル基を表面 修飾したシリカ粒子と VBTA とのフリーラジ カル重合によって作製した.

シリカ粒子はアンモニアを触媒とした tetraethyl orthosilicate (TEOS) の加水分解・縮合反応 (Stöber 注)によって作製した (Stöber et al, 1968). 水 (35.0 mL) と 25% アンモニア水 (18.0 mL) のエタノール溶液 200 mL を調整し、1.2 M の TEOS を含むエタノール溶液 40 mL を加えることで、TEOS 0.2 M、アンモニア 1 M、水 11 M のエタノール溶液 240 mL を調製した。この溶液を35°C で 3 時間撹拌することでシリカ粒子を得た。遠心分離、上澄み除去、水への再分散(この操作を遠心洗浄と呼ぶ)を繰り返すことでシリカ粒子を洗浄した。

次いで、シリカ粒子表面へのビニル基の修飾 を 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane (MPTS) を用いたシランカップリング反応によって行っ た. シリカ粒子約2gを含む水分散液を量りと り、0.1 M の塩酸を 50 mL 加えて振とうした. 8時間後、水による遠心洗浄を上澄みが中性に なるまで繰り返し、エタノールで遠心洗浄する ことで分散媒をエタノールに置換し、 最終的に 55 mL のエタノールにシリカ粒子を分散させ た. ここへ、25% アンモニア水 3.33 mL を加え. 室温で2時間撹拌した後, MPTS を 1.67 mL 加 え, さらに30分撹拌した. その後, 減圧蒸留 により約50 mLの溶媒を留去することでMPTS をシリカ粒子表面に反応させた. 得られたビニ ル基修飾シリカ粒子はエタノールを用いて遠心 洗浄した.

モノマーである(VBTA, $0.04 \, \mathrm{mol}$)と重合開始剤である 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN, $2.8 \times 10^{-4} \, \mathrm{mol}$)を含むエタノール溶液 $20 \, \mathrm{mL}$ を調製し、ビニル基修飾シリカ粒子を約 $2 \, \mathrm{g}$ 含むエタノール分散液 $20 \, \mathrm{mL}$ を添加した.窒素バブリングを $30 \, \mathrm{分間行った後}$, $333 \, \mathrm{K}$ に昇温することでラジカル重合を開始した.ただし,反応中はマグネチックスターラーによって撹拌し,反応時間は $6 \, \mathrm{時間}$ とした.得られた粒子はエタノールによる遠心洗浄を $10 \, \mathrm{回行}$ い,水による遠心洗浄を $3 \, \mathrm{回行}$ うことで分散媒を水に分散させた.

2. 移流集積法による粒子膜の作製

石英ガラス基板(10 × 20 × 0.3 mm)をアセトン、エタノール、水の順に超音波洗浄し、窒素ガスで乾燥させた後、プラズマクリーナーを用いて3分間洗浄を行った。粒子体積分率1.0×10⁻⁴(シリカ粒子基準)のPVBTA修飾シリカ粒子分散液を調整し、洗浄した石英ガラス基板を液面に対して垂直に浸漬、固定し、333 Kで18時間以上静置することで、蒸発に伴う液面降下により粒子膜の作製を行った。作製した粒子膜は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察をした。

3. 粒子膜の焼成

マッフル炉を用いて得られた粒子膜を1423 K で焼成した. 焼成後の粒子膜をアセトン, エタノール, 水の順に超音波洗浄し, 窒素ガスで乾燥させた. 焼成後の粒子膜を SEM および原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した. また, 焼成前の粒子膜の AFM 観察も試みたところ, PVBTA 由来の静電気により観察が困難であった. そのため, 723 K で 1 時間焼成することで PVBTA の除去のみを行った粒子膜を焼成前のサンプルとして AFM 観察に用いた.

研究成果

1. PVBTA 修飾シリカ粒子の特性

作製したシリカ粒子の SEM 観察から 200 個以上の粒子の粒径を測定した結果, 平均粒径は 0.46 μm, 標準偏差は 21%, CV 値は 4.9% であった.

シリカ粒子および PVBTA 修飾シリカ粒子の流体力学的直径 $D_{\rm H}$ とゼータ電位 ζ をそれぞれ動的光散乱法,電気泳動光散乱法によって測定した結果を表 1 に示す.PVBTA 修飾シリカ粒子の流体力学的直径は元のシリカ粒子よりもが大きく,また,PVBTA の修飾前後でゼータ電位が負の値から正の値に変化した.これらの結果から,カチオン性の PVBTA がシリカ粒子表面に修飾されたと考えられる.

2. 焼成による粒子膜の構造変化

焼成前後の粒子膜の SEM 像を図1に示す. ただし、下段の SEM 像は試料を 45° 傾けて観察したものである. このように、PVBTA 修飾シリカ粒子を用いた移流集積法により、粒子間に間隔の空いた単粒子膜、すなわち非最密充填単粒子膜を石英ガラス基板上に作製することができた(図 1a 参照). また、45° 傾けて撮影した SEM 像(図 1 下段)からは、高温焼成によってシリカ粒子が溶融し、基板と一体化したメゾレンズアレイ構造が形成されている様子がわかる. このシリカ粒子の溶融は焼成時間が長くなるにつれてより進行することも明らかとなった.

図2には、AFM 観察によって得られた各焼成時間における粒子高さのプロファイルの代表的な結果を示す. 焼成時間が長くなるにつれて

Table 1 Hydrodynamic diameters and zeta potentials of silica particle and PVBTA-grafted silica particle (PVBTA-Si).

	$D_{ m H}\left[\mu{ m m} ight]$	ζ[mV]
Silica particle	0.52	-55.0
PVBTA-Si	1.08	43.7

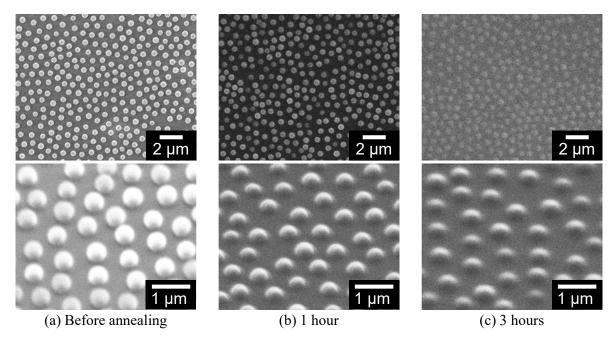


Fig. 1 SEM images of PVBTA-grafted silica particle layers annealed at 1423 K for different time periods: (upper row) top views of SEM images; (bottom row) SEM images tilted 45 degrees.

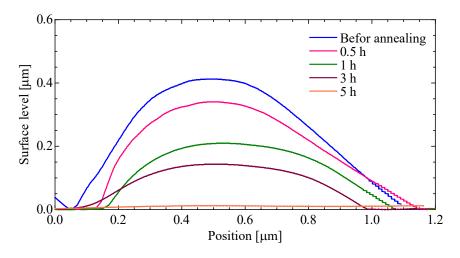


Fig. 2 Height profiles of PVBTA-grafted silica particles annealed at 1423 K on quartz glass substrate.

シリカ粒子の高さは減少し、5時間焼成後にはほとんど平らに近い状態となっていた。これは、5時間焼成後の粒子膜のSEM観察において粒子を確認することができなかった結果と一致している.

同様の操作によって、各焼成時間におけるシリカ粒子の高さを 30 個以上測定することで平均の粒子高さを算出した、得られたシリカ粒

子の平均粒子高さと焼成時間の関係を図3に示す.焼成時間が長くなるにつれてシリカ粒子の高さは減少し,5時間焼成後には5.4 nmとなった.これより,焼成時間が長くなるにつれてシリカ粒子の溶融が進行するため、メゾレンズアレイ構造を得るためには1423 Kでの焼成は5時間未満にする必要があるといえる.

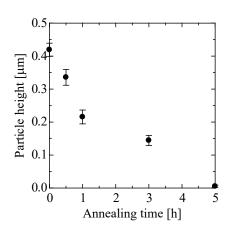


Fig. 3 Average heights of silica particles as a function of annealing time.

まとめ

本件研究では、カチオン性高分子電解質である PVBTA を表面修飾したシリカ粒子を移流集 積法に適用することで、石英ガラス基板上に非 最密充填単粒子膜を作製した、さらに、得られ

外部発表成果

口頭・ポスター発表

- 1. 熊本 聖菜, 久原 郁也, 川喜田 英孝, 大渡 啓介, 森貞 真太郎, "SiO₂@ 高分子電解質 ゲルを用いた移流集積法による粒子膜の作 製", 第 58 回化学関連支部合同九州大会 (On-line, Jul. 3, 2021) CE-2-053.
- 2. 熊本 聖菜, 久原 郁也, 川喜田 英孝, 大渡 啓介, 森貞 真太郎, "SiO₂@ 高分子電解質 ゲルを用いた移流集積による非最密充填構 造の粒子膜作製", 第72 回コロイドおよび 界面化学討論会 (On-line, Sept. 15–17, 2021) P106.
- 3. 熊本 聖菜, 久原 郁也, 川喜田 英孝, 大渡

た非最密充填単粒子膜を高温で焼成すると、シリカ粒子と石英ガラス基板が溶融し、一体化する様子が確認された、今後は、焼成後の粒子膜を用いて、レンズアレイとしての特性評価を行う予定である.

参考文献

Morisada S., Kojima S., Sumi T., Kawakita H., Ohto K., Fabrication of non-close-packed colloidal monolayers by convective self-assembly using cationic polyelectrolytegrafted silica particles, Colloid and Polymer Science, 293 (2015) 2985–2993.

https://doi.org/10.1007/s00396-015-3706-5

Stöber W., Fink A., Bohn E., Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, Journal of Colloid and Interface Science, 26 (1968) 62–69. https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5

Surdo S., Diaspro A., Duocastella M., Microlens fabrication by replica molding of frozen laser-printed droplets, Applied Surface Science, 418 (2017) 554–558.

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.077

- 啓介,森貞真太郎,"高分子電解質ゲルをシェル層とするコア-シェル型シリカ粒子を用いた非最密充填単粒子膜の作製",化学工学会第52回秋季大会(Okayama/On-line,Sept. 22-24, 2021) PA235.
- Kumamoto S., Kuhara F., Kawakita H., Ohto K., Morisada S., "Fabrication of non-close-packed colloidal monolayers using SiO₂@Polyelectrolyte gel", 8th Asian Particle Technology Symposium (Osaka, Japan, Oct. 11–14, 2021) P6-08.
- Kumamoto S., Kuhara F., Kawakita H., Ohto K., Morisada S., "Fabrication of non-close-packed colloidal monolayers by convective self-assembly using SiO₂@Polyelectrolyte gel", The International Symposium on Preparative Chemistry of Advanced Materials (On-line, Nov. 25–26, 2021) SP18.

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 95-97 /https://doi.org/10.14356/hptf.20112.v1

HPTF20112

どれくらいまで小さい粒が力学的挙動を示すだろうか? 一環状芳香族ジシラン分子のジャンピング挙動の 結晶粒限界:結晶と粉末の間の化学—



How Small a Grain Will Exhibit Mechanical Behavior?

—Grain Limit of Jumping Behavior of Cyclic Aromatic Disilane

Molecules: Chemistry between Crystal and Powder—

研究代表者 Research leader: 山野井 慶徳 Yoshinori YAMANOI

東京大学大学院理学系研究科 准教授 School of Science, The University of Tokyo, Associate Professor E-mail: yamanoi@chem.s.u-tokyo.ac.jp

抄 録

Si-Si σ 結合は C=C π 結合と類似の反応性や物性を示す。本研究グループでは Si-Si σ 結合の柔軟性 や芳香族置換基との σ - π 共役を活用し、様々なジシラン架橋マクロサイクルの合成、構造、物性な どについて検討している。すでに 2 量体(テトラシラシクロファン)の合成と温度変化による相転 移について検討している。ここでは 3 量体、4 量体のマクロサイクルの合成と温度変化による結晶 の外形変化、相転移について報告する。

ABSTRACT

Si-Si σ bonds exhibit reactivity and physical properties similar to those of C=C π bonds. The research group is utilizing the flexibility of the Si-Si σ bond and the σ - π conjugation with aromatic substituents to investigate the synthesis, structure, and physical properties of various disilane-bridged macrocycles. We have already studied the synthesis and temperature-dependent behavior of a dimer (tetrasilacyclophane). Here we report on the synthesis of trimeric and tetrameric macrocycles and their crystal structures at different temperatures.

研究背景と目的

Si-Si σ 結合は C=C π 結合と類似の反応性や物性を示す. 本研究グループではこの現象を「無機化学における共役」と呼んでいるが,Si-Si σ 結合の柔軟性や芳香族置換基との σ - π 共役を活用し、様々なジシラン架橋マクロサイクルの合

成、構造、光物性などについて検討している[1]-[3]. すでに、2量体(テトラシラシクロファン)の 合成や温度変化による構造変化については検討 しているので、ここでは3量体、4量体のマク ロサイクルの合成や温度変化による構造変化に ついて報告する.

研究方法

2量体,3量体,4量体のジシラン架橋マクロサイクルの分子構造を**図1**に示す。この順に構造柔軟性が向上し,弱い外部刺激にて構造(コンフォメーション)が容易に変化すると予想される。ここでは芳香環部位をベンゼン環とした3量体,4量体のマクロサイクルについて合成とその結晶の温度変化による相転移挙動を検討した。

研 究 成 果

1,1,2,2-テトラメチル -1,2-ビス (4-(1,1,2,2-テトラメチルジシラニル) フェニル) ジシランを出発原料とし、芳香族ヨウ化物とのカップリング反応にて3量体、4量体のマクロサイクルを純粋な形で単離した.

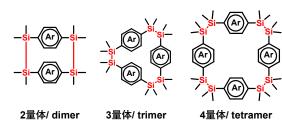


Fig. 1 Structures of dimer, trimer, and tetramer.

まずは3量体の方はメタノールから再結晶すると単結晶が得られた。この結晶は近紫外領域で固体蛍光特性を示すものの($\lambda_{\rm em}$: 362 nm, $\Phi_{\rm F}$: 0.26),結晶状態では柔軟性に欠け外部刺激による結晶の構造変化は起こらなかった.

3量体は塩化メチレン中で、銀(I)イオン $(AgSbF_6)$ と相互作用をし、錯体を形成する。直鎖状の 3量体が銀(I)錯体を形成しないことから、お椀状の空孔に Ag^+ $-\pi$ 結合を介して取り込まれていると推測される。その構造は 1 H NMR や ESI-MS の測定から明らかになった(図 2).

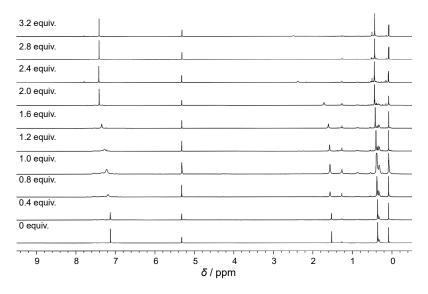


Fig. 2 Titration experiment of the trimer with Ag⁺ (¹H NMR, CD₂Cl₂, 400 MHz).

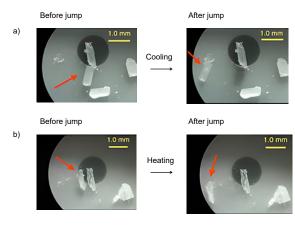


Fig. 3 Jumping phenomena of the tetramer as a function of temperature. (a) Temperature decreasing process. (b) Temperature increasing process.

この温度変化(昇温,降温)の過程で、結晶が飛び跳ねたり、崩れたりする現象が観察された(図3).これはサーモサリエント現象と呼ばれる^[4].最近着目を浴びている分野である.次に1mm角の結晶を取り出し、同一結晶に温度変化を数回繰り返すと結晶が徐々に小さくなってサーモサリエント現象を示さなくなる.

この現象は 0.1 mm 角の大きさになるとサーモ サリエント現象を全く示さなくなる. これは結 晶中の格子欠陥の割合が多くなるため、結晶相 転移が起こりにくくなるためと考えられる.

参考文献

[1] 中江 豊崇, 西尾 正樹, 山野井 慶徳, 光機能ケイ素化合物, 錯体化学会誌, 76 (2020) 31–39. Nakae M., Nishio M., Yamanoi Y., Photofunctional organosilicon compounds, Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry, 76 (2020) 31–39.

https://doi.org/10.4019/bjscc.76.31

- [2] 山野井 慶徳, 芳香族ケイ素化合物の新規合成プロセスの開拓と固体光物性, 化学工業, 70(4) (2019) 260-266.
- [3] 山野井 慶徳, 固体状態で強く発光する有機ケイ素 化合物, ケイ素化学協会誌, 35 (2018) 11–17.
- [4] Yamanoi Y., Omoto K., Nakae T., Nishio M., Thermosalient Phenomena in Molecular Crystals: A Case Study of Representative Molecules, in: Kato M., Ishii K. (Eds.), Soft Crystals: Flexible Response Systems with High Structural Order, Singapore, 2023, pp.131-153, ISBN: 978-981-99-0260-6.

https://doi.org/10.1007/978-981-99-0260-6 8

外部発表成果

論文発表

 Miyabe H., Ujita M., Nishio M., Nakae T., Usuki T., Ikeya M., Nishimoto C., Ito S., Hattori M., Takeya S., Hayashi S., Saito D., Kato M., Nishihara H., Yamada T., et al., A series of D-A-D structured disilane-bridged triads: structure and stimuli-responsive luminescence studies, The Journal of Organic Chemistry, 87 (2022) 8928–8938.

https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c00641

 Nakae T., Nishio M., Usuki T., Ikeya M., Nishimoto C., Ito S., Nishihara H., Hattori M., Hayashi S., Yamada T., Yamanoi Y., Luminescent behavior elucidation of a disilane-bridged D–A–D triad composed of phenothiazine and thienopyrazine, Angewandte Chemie International Edition, 60 (2021) 22871–22878.

https://doi.org/10.1002/anie.202108089

口頭・ポスター発表

- 山野井 慶徳, "ジシラン架橋 ドナー (D)- アクセプター (A)- ドナー (D) 分子のメカノクロミック発光に関する研究",新学術領域研究「ソフトクリスタル」第8回公開シンポジウム (Hyogo Mar. 11, 2022) A01-03.
- 2. 山野井 慶徳, "外部刺激で光物性が変化する直鎖状芳香族ジシラン分子の開発", ケイ素化学協会 オンライン講演会 (Tokyo, Aug. 4, 2021).

4-2 令和3年度 研究者育成のための援助成果報告

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 99–103 /https://doi.org/10.14356/hptf.21501

HPTF21501

精緻な粉体プロセスに基づくサイアロンの透明化

Achieving Transparent SiAlON Based on Elaborate Powder Process

援助対象者 Scholarship Student: 網中 康平 Kohei AMINAKA

横浜国立大学大学院理工学府 博士課程後期 1 年 網中 原 Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University,

PhD Student (D1)

E-mail: aminaka-kohei-gk@ynu.jp

研究指導者 Academic Leader: 多々見 純一 Junichi TATAMI

教授, Professor

E-mail: tatami-junichi-xv@ynu.ac.jp

抄 録

光学デバイスの高出力化のために、高い耐熱性を有する蛍光透明材料が希求されている。本研究では高い熱的・機械的特性を生かして構造材料として開発されてきた α -SiAION セラミックスに着目し、粉体プロセスの精緻化による散乱・吸収源の低減によって青色発光透明 Lu- α -SiAION: Ce^{3+} セラミックスを実現した。Lu- α -SiAION: Ce^{3+} セラミックスは Ce 濃度が高いほど蛍光波長が長波長側へシフトした。加えて、微細な原料粉体を用いるほど透明性が向上することが明らかになった。

ABSTRACT

Owing to the growing demand for high power optical devices, the durable transparent materials with fluorescence are demanded. In this study, we focused on α -SiAlON ceramics, which have been developed as structural materials by taking advantage of their high thermal and mechanical properties, and realized blue light-emitting transparent Lu- α -SiAlON:Ce³⁺ ceramics. A higher Ce concentration resulted in a red shift of the fluorescence. Furthermore, using finer raw powders of rare-earth oxide improved the in-line transmittance of Lu- α -SiAlON:Ce³⁺ ceramics.

成果の概要

1. 緒言

固体レーザーやシンチレータなどの光学デバイスの特性は用いられる蛍光透明材料の性能に

大きく依存する. 特に, 近年のトレンドである 高出力化を実現するには, 多量の発熱に対応す る耐久性を有する材料が求められる.

高強度, 低熱膨張率などの優れた特性から構造部材として研究されてきた α-SiAlON (組成:



 $(M_x Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_n N_{16-n} (x=m/v, M:Li, Ca, Y, ランタノイド (La, Ce を除く)), <math>v:M$ の 価数)) はバンドギャップが大きいために、陽イオン M^v による吸収がなければ、可視光領域で本質的に透明である。しかし、一般的な α -SiAlON セラミックスは、微構造中の気孔、第二相、 α -SiAlON 粒子自身などの散乱、および、酸窒化物ガラスによる吸収により不透明であった。これまでに、我々は希土類添加物に注目することでイオン半径の小さい Lu^{3+} の利用が透明化に効果的であることを報告してきた。そこで本研究では、青色発光と透明化を両立したLu- α -SiAlON: Ce^{3+} セラミックスを作製し、その組成や原料粉体が透明性と蛍光特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした.

2. 実験方法

原料粉体にはSi₃N₄(宇部興産(株)製SN-E10), AIN (トクヤマ (株) 製 H グレード), Lu₂O₃(信越化学工業(株)製 STD(平均粒子径 2-10 μm)), CeO₂ (信越化学工業 (株) 製 STD (平 均粒子径 2-10 μm)) を用いた. これらの粉体を α-SiAlON の組成式 (Lu_{1-z}Ce_z)_{1/3}Si_{10.5}Al_{1.5}O_{0.5}N_{15.5} (z = 0.05, 0.1, 0.5, 7 % Lu - 0.05Ce, Lu -0.1Ce, Lu-0.5Ce と表記) となるように秤量し, エタノールを分散媒としてボールミル混合し た. z = 0.1 については、微細な Lu_2O_3 (信越化 学工業(株)製RU(平均粒子径1µm))と CeO₂ (Sigma-Aldrich 社 製 (BET 径 <50 nm)) を用いた試料 (それぞれ Lu(F)-0.1Ce, Lu-0.1Ce(F) と表記) も作製した. スラリーを乾燥 後、バインダーを添加して得られた造粒粉体を 一軸成形および CIP 成形して φ15 mm × 2 mm の成形体を得た. 脱脂した成形体を最高温度 1600°C, 4h保持, 0.9 MPa N₂ 雰囲気下の条件 でガス圧焼結した. 得られた焼結体に対してア ルキメデス法による密度測定, XRD による構 成相同定, 分光光度計による光学特性評価, 蛍 光分光光度計による蛍光スペクトル測定を行っ た.

3. 実験結果および考察

3.1 Ce 濃度の影響

XRD による構成相同定の結果,得られた試料の主相は α -SiAlON(α ')であり,副相は α -Si₃N₄ と β -SiAlON(β '),および,Lu-0.05CeではJ相(Lu₄Si₂O₇N₂)であった(図1).また,Lu-0.5Ce は, α -SiAlON が相対的に少なく,多くの α -Si₃N₄ が残存していた(表1).これは,Lu³⁺の方が Ce³⁺よりもイオン半径が小さく,イオン半径の減少とともに α -SiAlON の単相生成領域が広くなり(Rosenflanz and Chen,1984), α -SiAlON が生成しやすくなることに起因していると考えられる.

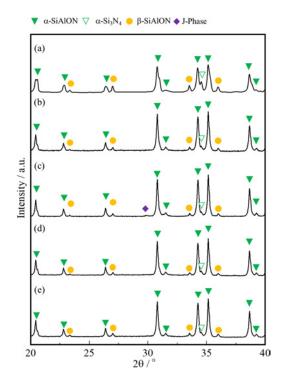


Fig. 1 XRD profiles of (a) Lu–0.5Ce, (b) Lu–0.1Ce, (c) Lu–0.05Ce, (d) Lu(F)–0.1Ce, and (e) Lu–0.1Ce(F).

 Table 1
 Phase composition of fabricated samples.

Sample		Phase composition (wt%)		
name	α′	α -Si ₃ N ₄	β′	J-Phase
Lu-0.5Ce	67.7	24.3	8.0	_
Lu-0.1Ce	90.9	5.7	3.4	_
Lu-0.05Ce	90.3	6.6	2.9	0.3

図 2(a) に厚さ $100 \mu m$, 両面研磨した焼結体の外観写真を示す. 作成した焼結体はすべて裏面の文字が明瞭に確認でき,高い透明性を有していた. 焼結体の直線透過率は,図3に示すように Lu-0.05Ce と Lu-0.1Ce が Lu-0.5Ce よりも高い値となった. α -SiAION は α -Si $_3$ N $_4$ と高温下での酸窒化物液相が反応することで生成する. よって Lu-0.05Ce, Lu-0.1Ce が α -SiAION の生成量が多く、未反応 α -Si $_3$ N $_4$ が少なかったことは、未反応の酸窒化物液相,すなわち冷却後に

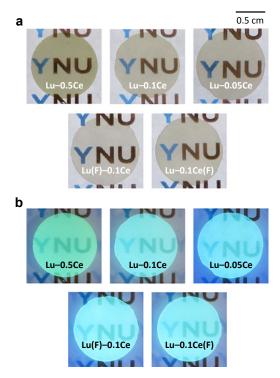


Fig. 2 Appearance of sintered bodies after polishing both sides with 0.1 mm thickness under (a) room light and (b) UV light.

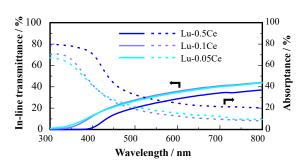


Fig. 3 Optical properties of Lu–0.5Ce, Lu–0.1Ce, and Lu–0.05Ce.

吸収源となる酸窒化物ガラス相(Messier and Deguire, 1984)が少ないことを示唆しており、 応じて透明性も向上したと考えられる.

図 2(b) に 示 す よ う に,作 製 し た Lu- α -SiAlON: Ce^{3+} セラミックスは紫外光(365 nm)の照射下で青色発光を有していた. 図 4 に励起波長 377 nm における蛍光スペクトルを示す.試料は Ce^{3+} の 4f-5d 遷移に起因するブロードな蛍光スペクトルを示し,Ce 濃度が高いほど蛍光波長は長波長シフトした.このような傾向は Ca- α -SiAlON: Eu^{2+} でも同様に報告されている(Xie et al., 2004).これは, Ce^{3+} 濃度の増加による Ce^{3+} 間の短距離化に伴いそのエネルギー移動確率が増加し(Xie et al., 2004), Ce^{3+} 間のエネルギー移動により結晶場分裂した 5d 励起状態のエネルギーが減少したことに起因していると考えられる.

3.2 希土類酸化物原料粉体の影響

用いる原料粉体に関わらず、相対密度および構成相割合は同程度であった. 図5に示すよう

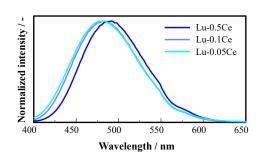


Fig. 4 Photoluminescence spectra of Lu–0.5Ce, Lu–0.1Ce, and Lu–0.05Ce excited at 377 nm.

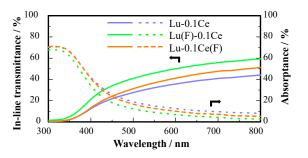


Fig. 5 Optical properties of Lu–0.1Ce, Lu(F)–0.1Ce, and Lu–0.1Ce(F).

Table 2 FWHM of α -SiAlON (102) measured from the XRD profiles.

Sample name	FWHM of α-SiAlON (102) (deg.)	
Lu-0.1Ce	0.167	
Lu(F)-0.1Ce	0.151	
Lu-0.1Ce(F)	0.156	

に直線透過率は微細な原料粉体を用いると向 上し, 吸収率の低減に伴い直線透過率が向上 した. 特に Lu(F)-0.1Ce は, Y₂O₃ を添加し HIP 処理した既報 (Takahashi et al., 2021) より高い 透明性を示した (50% at 600 nm). 微細な希土 類酸化物粉末を用いると、α-SiAION の成形体 中に希土類がより均一に分布し、焼結時に α-SiAION が均一に生成されると考えられる. 表2に XRD プロファイル (図1) から算出し た α-SiAlON(102) ピークの半値幅を示すが, 微細な原料粉体を用いるほど半値幅が小さ かった. α-SiAION の格子体積は化学組成に依 存するため、半値幅が狭いことは α-SiAlON 粒 子間の組成が均一であり、より均一に α-SiAION が生成したことを示唆している。す なわち、同じ焼成条件下では残存ガラス相も少 ないと考えられる. 以上より. より微細な希土 類酸化物を使用することで、残存酸窒化物ガラ スの量が少なく、透明性が向上したと考えられ る.

一方で図6に示すように蛍光スペクトルは原

外部発表成果

口頭・ポスター発表

- 網中康平,多々見純一,飯島志行,高橋拓実, "α-SiAION セラミックスの透明化 "希土類共添加からのアプローチ"",2022年度エンジニアリングセラミックス若手セミナー(Osaka, Sep. 12–13, 2022).
- 2. 網中 康平. 多々見 純一. 飯島 志行. 高橋

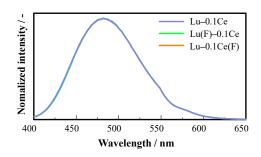


Fig. 6 Photoluminescence spectra of Lu–0.5Ce, Lu–0.1Ce, and Lu–0.05Ce excited at 377 nm.

料粉体に依存せず,同様であることも明らかに なった.

参考文献

Messier D.R., Deguire E.J., Thermal decomposition in the system Si-Y-AI-O-N, Journal of the American Ceramic Society, 67 (1984) 602–605.

https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19602.x

Rosenflanz A, Chen I-W. Phase relationships and stability of α '-SiAlON, Journal of the American Ceramic Society, 82 (1999) 1025–1036.

https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01869.x

Takahashi T., Sano Y., Tatami J., Iijima M., Yokouchi M., Transparent Y-α SiAlON:Ce³⁺ ceramics fabricated by low-temperature liquid phase sintering technique, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 10 (2021) 086008. https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac1e6f

Xie R-J., Hirosaki N., Mitomo M., Yamamoto Y., Suehiro T., Sakuma K., Optical properties of Eu²⁺ in α-SiAlON, The Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 12027–12031. https://doi.org/10.1021/jp048295g

- 拓 実, "ガス 圧 焼 結 法 で 作 製 し た Lu-α-SiAION:Ce³⁺ セラミックスの透明性と 蛍光特性", 日本セラミックス協会 第 35 回秋季シンポジウム(Tokushima, Sep. 14–16, 2022)2A22.
- 3. Aminaka K., Tatami J., Iijima M., Takahashi T., "Fabrication of blue-light emitted and transparent Lu-α-SiAlON:Ce³⁺ ceramics", Materials science & Technology 2022 (Pittsburgh, USA Oct. 9–12, 2022) L-7.

- Aminaka K., Tatami J., Iijima M., Takahashi T., "Transparency and photoluminescence of gaspressure sintered Lu-α-SiAlON:Ce³⁺ ceramics", The 7th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2022) (Fujiyoshida, Nov. 15–18, 2022) P-A-18.
- 5. 網中康平, 多々見純一, 飯島志行, 高橋 拓実, "ガス圧焼結法で作製した
- Lu-α-SiAlON:Ce³⁺ セラミックスの透明性と 蛍光特性", 第 10 回日本セラミックス協会 関東支部若手研究発表交流会(Yokohama, Dec. 3, 2022)7.
- 6. 網中 康平, 多々見 純一, 飯島 志行, 松本昭源, 伊藤 暁彦, 高橋 拓実, "透明 Lu-α-SiAlON:Ce³⁺セラミックスのシンチレーション特性", 日本セラミックス協会 2023年年会(Yokohama, Mar. 8–10, 2023) 3B05.

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 104-109 /https://doi.org/10.14356/hptf.21502

HPTF21502

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

Mechanism of Nucleation Pathway Selection for Rational Synthesis of Nanoparticles



援助対象者 Scholarship Student: 飯田 裕也 Yuya IIDA

飯田 裕也

京都大学大学院工学研究科 博士課程後期 2 年 Graduate School of Engineering, Kyoto University, PhD Student (D2) E-mail: iida@cheme.kyoto-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 渡邉 哲 Satoshi WATANABE

准教授, Associate professor E-mail: nabe@cheme.kyoto-u.ac.jp

抄 録

液相粒子合成において、材料の機能性制御には固相析出の初期段階である核生成過程の理解が不可欠である。近年、核生成は様々な経路で進行することがわかってきたが、経路を決定づける物理因子は不明である。本研究では相互作用・形状が単純な Lennard-Jones 分子からなる溶液系の核生成過程の分子シミュレーションにより、経路を支配する鍵因子の解明を試みるとともに、分子の特性値から経路を予測する熱力学モデルの構築を行った。

ABSTRACT

To control particle size and crystal polymorph, it is essential to understand the nucleation process, which is the initial step of the solid phase deposition in particle syntheses. Recent studies show that the nucleation pathway significantly varies from a one-step pathway to a two-step one via a liquid cluster depending on the types of molecules as well as operating conditions. To clarify the physical factors that determine the nucleation pathway, we performed molecular dynamics simulations in a binary Lennard-Jones system and developed a thermodynamic model to predict the pathways based on the molecular properties.

成果の概要

1. 緒言

溶液から固相を析出させる bottom-up 型の粒子合成プロセスは溶解分子の集合による粒子核

の生成に始まる.この核生成過程は最終的に得られる粒子のサイズや結晶多形,ひいては粒子の製品特性に強く影響するため,適切な制御が求められる.しかし,核生成を定量的に予測可能な理論は確立されておらず,粒子の合成は多



分に経験的である. こうした核生成の予測の難 しさ要因の一つに,核生成が様々な経路で進行 することが挙げられる. 溶液から核が直接形成 する一段階経路や液クラスターを介する二段階 経路など、分子種や操作条件によって経路は多 様であり (Vekilov, 2010), このような経路の 多様性が核生成の理論的な記述を困難にしてい る. 個々の系の経路は、主に実在分子のシミュ レーションによる多くの報告例 (Sosso et al., 2016) があるが、どのような物理因子が経路を 決定づけているのかは不明である. そこで本研 究では、相互作用・形状が単純な Lennard-Jones (LJ) 分子からなる溶液系の核生成過程 について分子動力学(MD)シミュレーション を行うとともに、観測した経路を説明可能な熱 力学モデルを構築し、経路を支配する鍵因子の 解明を試みた.

2. シミュレーション手法

LJ2 成 分 系 (溶 質 A:1500 個, 溶 媒 B:24000 個) について,温度: T=180 K,圧力: P=0.77 kbar で溶解状態からシミュレーションを行った(ソフトウェア: Gromacs, PLUMED). LJ 分子は二分子間の相互作用 ϕ_{ij} が次式で表される球形分子である.

$$\phi_{ij} = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{6} \right\}$$
 (1)

 ε が相互作用の強さ、 σ が分子サイズに対応する、ここでは、溶質間および溶質溶媒間の相互

作用の強さ(ε_{AA} 、 ε_{AB})を変化させ、核生成挙動を比較した.溶媒間相互作用の強さは ε_{AB} = 2.0 kJ/mol,分子サイズは $\sigma_{AA} = \sigma_{BB} = \sigma_{AB} = 3.0$ A とした.核の生成を検出するため,Tribello らの方法(Tribello et al., 2017)に基づいて最大の溶質クラスター中の溶質分子数 n_L と最大の結晶中の溶質分子数 n_C を算出し,その経時変化を追跡した.

3. 結果と考察

3.1 シミュレーション結果

典型条件として $\varepsilon_{AA} = 3.0 \text{ kJ/mol}$, $\varepsilon_{AB} = 2.0 \text{ kJ/mol}$ mol の条件でシミュレーションを行ったとこ ろ、図1に示すように溶解状態(I)から溶質 が無秩序に集合して液クラスター(II)を形成 した後、結晶(III)へ至る二段階の核生成が観 測された. この過程において n_L と n_C の値は図 2a のように変化し、液クラスターの形成と結 晶化には、それぞれある程度の待ち時間(t₁, $t_{\rm C}$) を要した. この典型条件から $\varepsilon_{\rm AA}$, $\varepsilon_{\rm AB}$ の両 方を増大させると結晶化の待ち時間がなくなっ て一段階経路となり (図 2b), ε_{AB} のみを減少 させると待ち時間なく溶質が集合した (図 2c). ε_{AA} のみを増大させた場合には、待ち時 間なく集合した溶質が迅速に結晶化した(図 2d). 以上のように、 ε の値によって核生成挙 動は4通りに変わることがわかった. このよう な挙動の変化は ε_{AA} , ε_{BB} , ε_{AB} の溶質の集合と 結晶化に対する寄与から次のように説明でき る. 溶質が集まって液クラスターを形成する過

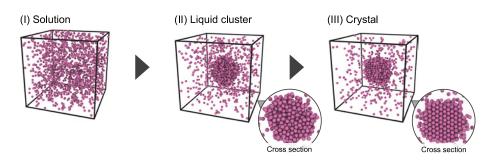


Fig. 1 Snapshots from MD simulation for a parameter set of $\varepsilon_{AA} = 3.0$ kJ/mol and $\varepsilon_{AB} = 2.0$ kJ/mol, in which only solutes are shown for clarity. The lower right insets of states (II) and (III) are the cross-sectional views of the assembled structure.

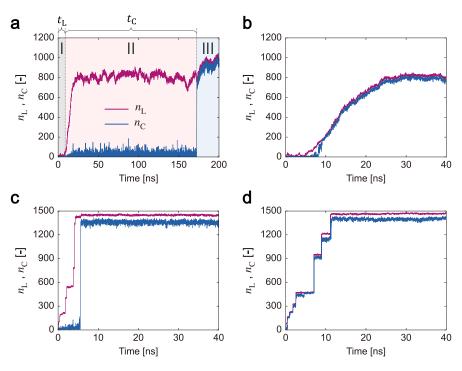


Fig. 2 Time courses of $n_{\rm L}$ and $n_{\rm C}$ for four parameter sets of (a) $\varepsilon_{\rm AA} = 3.0$ kJ/mol and $\varepsilon_{\rm AB} = 2.0$ kJ/mol ($\Delta \varepsilon = 1.0$ kJ/mol), (b) $\varepsilon_{\rm AA} = 4.0$ kJ/mol and $\varepsilon_{\rm AB} = 2.55$ kJ/mol ($\Delta \varepsilon = 0.9$ kJ/mol), (c) $\varepsilon_{\rm AA} = 3.0$ kJ/mol and $\varepsilon_{\rm AB} = 1.5$ kJ/mol ($\Delta \varepsilon = 2.0$ kJ/mol), and (d) $\varepsilon_{\rm AA} = 4.0$ kJ/mol and $\varepsilon_{\rm AB} = 2.0$ kJ/mol ($\Delta \varepsilon = 2.0$ kJ/mol). In figure (a), time zones I, II, and III correspond to solution state (I), liquid cluster (II), and crystal (III) of Fig. 1, respectively.

程は、いわば溶質Aと溶媒Bの液液相分離で ある. AとB混合物の相分離が、A-B相互作 用2つを断ち切って、A-A、B-B相互作用を1 つずつ形成する過程であることに鑑みると、溶 質の集合しやすさは $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB}$ でおお よそ決まると考えられる. 一方, 溶質リッチな 液クラスターの結晶化の駆動力の大きさは, ε_{BB} や ε_{AB} にはあまり依存せず、 ε_{AA} で決まると 予想される. 実際に、溶質の集合が迅速に起き たのは Δε が大きい図 2c, 2d の 2 条件, 一段階 経路が観測されたのは ε_{AA} の大きい図 2b, 2d の 2条件であり、 $\Delta \varepsilon$ 、 ε_{AA} の大小の組み合わせで 図2の結果を系統的に説明できる. したがって, ミクロには Δε (同種分子間と異種分子間の相 互作用の強さの差)と ε_{AA} (溶質分子間の相互 作用の強さ) が経路を決める重要因子であると 考えられる.

3.2 経路を記述する熱力学モデルの構築

シミュレーションで観測された核生成挙動を

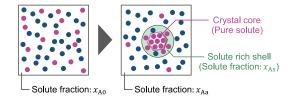


Fig. 3 Schematic of the proposed model.

理論的な側面から説明するため、先行研究の核生成モデル(Kashchiev、2020)を分子数の制限された溶液系に拡張することで、本系の核生成過程の記述を試みた。図3にモデルの概略図を示す。本モデルでは、母相(溶質組成 x_{A0})から、純溶質の結晶をコア、溶質リッチ相(溶質組成 x_{As})をシェルに持つ複合的な核の形成過程を考える。この過程の自由エネルギー変化 ΔG は、新相形成による安定化(体積項 ΔG_{V})と界面形成による不安定化(界面項 ΔG_{S})の和として次式で表せる。

$$\Delta G = \Delta G_{\rm V} + \Delta G_{\rm S} \tag{2}$$

体積項 $\Delta G_{\rm V}$ は系内の各分子の化学ポテンシャル変化の総和として計算される。本モデルでは母相・シェル相を正則溶液と見なすことで化学ポテンシャル変化を ϵ , σ から計算した。溶質と溶媒のサイズが等しく,核が系に対して十分小さく,さらに液クラスターの溶媒分率 $x_{\rm B}$ が十分に小さい $(x_{\rm B}\approx 0)$ 場合, $\Delta G_{\rm V}$ は近似的に次式で計算できる。

$$\Delta G_{\rm V} \approx n_{\rm C} kT \left[\ln x_{\rm As} - \frac{Z_{\rm m} \varepsilon_{\rm AA}}{kT} \left(\frac{T_{\rm mb} - T}{T_{\rm mb}} \right) \right] + n_{\rm L} kT \left[\ln \frac{x_{\rm As}}{x_{\rm A0}} - \frac{Z_{\rm v} \Delta \varepsilon}{kT} \frac{\left(x_{\rm As} - x_{\rm A0}\right)^2}{x_{\rm As}} \right]$$
(3)

k はボルツマン定数, $Z_{\rm m}$, $Z_{\rm v}$ は ε で無次元化した溶質の融解および蒸発エンタルピー, $T_{\rm mb}$ は溶質の凝固点であり,LJ 分子では, $Z_{\rm m}=1.31$, $T_{\rm mb}=0.68\varepsilon_{\rm AA}/k$, $Z_{\rm v}=6.62$ (Hansen and Verlet,1969)である.界面項 $\Delta G_{\rm S}$ は母相 / シェル,結晶 / シェルの 2 つの界面が存在することに留意して,

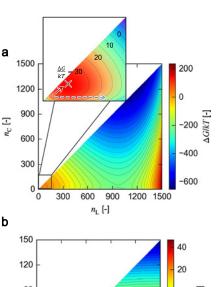
$$\Delta G_{\rm S} = \gamma_{\rm L} a_{\rm L}^{\frac{2}{3}} \left\{ (n_{\rm L} - n_{\rm C}) \left(1 + \frac{x_{\rm Bs}}{x_{\rm As}} \right) + n_{\rm C} \frac{v_{\rm C}}{v_{\rm L}} \right\}^{\frac{2}{3}} + \gamma_{\rm C} a_{\rm C}^{\frac{2}{3}} n_{\rm C}^{\frac{2}{3}} + \Psi$$
(4)

と表される. γ_L , γ_C はそれぞれ母相/シェルおよび結晶/シェル界面張力であり、別途、 ε , σ , 組成から界面張力を推算するモデルを構築して算出した. v_L , v_C は溶液中と結晶中での溶質分子の占有体積であり、 $v_L=1.143\sigma_{AA}^3$, $v_C=1.028\sigma_{AA}^3$ である(Hansen and Verlet, 1969). a_L , a_C は形状係数で、球形の核を仮定して $a_L=6\sqrt{\pi}v_L$, $a_C=6\sqrt{\pi}v_C$ とした. Ψ は2つの界面同士の近接の寄与であり、簡単のため $\Psi=0$ とした. 以上の通り、核の生成に伴う自由エネルギー変化 ΔG を分子の特性値である ε , σ の 関数として導出した.

3.3 熱力学モデルに基づく自由エネルギー 解析

図 2a, 2b の 2 条件について、構築モデルを用

いて計算した n_L , n_C 平面上での自由エネルギー プロファイルを図4に示す。プロファイル上で は原点付近が溶解状態, n_Lだけが大きい右下 領域が液クラスター, n_L, n_Cの両方が大きい 右上領域が結晶を表している. 図 4a において, 原点から右上の結晶状態への経路を考えたと き、 $n_L = n_C$ に沿った経路(赤実線矢印:一段 階経路)をとると高いエネルギー障壁に阻まれ、 結晶化は難しい.一方, 比較的障壁の低い nc= 0に沿った経路(青破線矢印)を辿って液クラ スターを形成した後に nc が増加すれば障壁は 小さく,容易に結晶化可能である. したがって, 図 4a の条件では二段階経路となると予想され る. 同様に考えれば、図4bの条件では一段階 経路となると予想される. これらの予測経路は シミュレーションの実測経路と定性的によく一 致する. 図 2c, 2d の条件でも実測経路との整合 性を確認しており、分子の特性値である ε , σ と



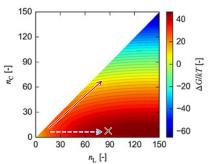


Fig. 4 Free energy profiles on the $n_{\rm L}$ – $n_{\rm C}$ plane calculated via our proposed model for parameter sets of (a) $\varepsilon_{\rm AA}$ = 3.0 kJ/mol and $\varepsilon_{\rm AB}$ = 2.0 kJ/mol and (b) $\varepsilon_{\rm AA}$ = 4.0 kJ/mol and $\varepsilon_{\rm AB}$ = 2.55 kJ/mol.

温度・濃度条件から経路の予測に成功した.

ここで式(3)の物理的な意味を考えると. 第一項、第二項はそれぞれ結晶コアと液クラス ターの形成による安定化を表している. 第一項 は温度差 T_{mh} - T に依存することから、液クラ スターの過冷却度と解釈できる. 一方. 第二項 は組成(濃度)差 $x_{As}-x_{A0}$ 支配であり、溶液相 の過飽和に相当する. 3.1 節においてミクロな 鍵因子として見出したパラメータ ε_{AA} と $\Delta\varepsilon$ は, それぞれ $T_{\rm mb} - T$ と $x_{\rm As} - x_{\rm A0}$ の係数として現れ ている. したがって, パラメータ $ε_{AA}$ とΔεは それぞれ過冷却と過飽和の度合いを定義してお り、両者のバランスによって自由エネルギープ ロファイルにおける障壁の位置が決まり、それ に応じて核生成経路が決定されるのだと結論づ けられる. 以上の結果は、溶質、溶媒の相互作 用パラメータに基づいて、過冷却度と過飽和度 のバランスから核生成経路を a priori に予測可 能であることを示すものであり、粒子の精密合 成に向け基礎となる重要な知見と言える.

4. 結言

核生成経路を決定づける物理因子解明のため、LJ2 成分系の核生成過程の MD シミュレー

ションを行うとともに、観測経路を説明可能な 熱力学モデルを構築した。その結果、(1) 同種 分子間と異種分子間の相互作用の強さの差と (2) 溶質分子間の相互作用の強さが溶液の過飽 和度と過冷却度を決定づけ、両者のバランスに より核生成経路が決まることがわかった。

参考文献

Hansen J.-P., Verlet L., Phase transitions of the Lennard-Jones system, Physical Review, 184 (1969) 151–161.

https://doi.org/10.1103/PhysRev.184.151

Kashchiev D., Classical nucleation theory approach to twostep nucleation of crystals, Journal of Crystal Growth, 530 (2020) 125300.

https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125300

- Sosso G.C., Chen J., Cox S.J., Fitzner M., Pedevilla P., Zen A., Michaelides A., Crystal nucleation in liquids: open questions and future challenges in molecular dynamics simulations, Chemical Reviews, 116 (2016) 7078–7116. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00744
- Tribello G.A., Giberti F., Sosso G.C., Salvalaglio M., Parrinello M., Analyzing and driving cluster formation in atomistic simulations, Journal of Chemical Theory and Computation, 13 (2017) 1317–1327.

Vekilov P.G., Nucleation, Crystal Growth & Design, 10 (2010) 5007–5019. https://doi.org/10.1021/cg1011633

https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b01073

外部発表成果

論文発表

 Iida Y., Hiratsuka T., Miyahara M.T., Watanabe S., Mechanism of nucleation pathway selection in binary lennard-jones solution: a combined study of molecular dynamics simulation and free energy analysis, The Journal of Physical Chemistry B, 127 (2023) 3524–3533.

https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.2c08893

口頭・ポスター発表

- Iida Y., Watanabe S., Miyahara T.M., "Molecular modeling of nucleation process of crystalline particles", 14th International Conference on Fundamentals of Adsorption (Omni Interlocken Hotel, Colorado, USA, May 23, 2022).
- 飯田 裕也,渡邉 哲,宮原 稔, "Lennard-Jones 系における核生成過程の分子動力学シミュ レーション",化学工学会第53回秋季大会 (Nagano, Sept. 15, 2022).
- 3. 飯田 裕也, 渡邉 哲, 宮原 稔, "二段階核生成における液液相分離過程の分子シミュレーション解析", 第73 回コロイドおよび

界面化学討論会(Hiroshima, Sept. 20, 2022).

4. Iida Y., Watanabe S., Miyahara T. M., "Molecular dynamics simulation and free energy analysis of

nucleation processes in Lennard-Jones systems", The 14th Japan-Korea Symposium on Materials and Interfaces (Kanazawa, Nov. 2, 2022).



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 110-113 /https://doi.org/10.14356/hptf.21503

HPTF21503

粉体混合シミュレーションの大規模・高速化技術の開発

High-Speed Computing Method for Powder Mixing Using Machine Learning



援助対象者 Scholarship Student: 岸田 尚樹 Naoki KISHIDA

岸田 尚棱

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 Metropolitan University, Ph.D. Student (D1)

E-mail: nkishida@omu.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 仲村 英也 Hideya NAKAMURA

准教授, Associate Professor E-mail: hideyanakamura@omu.ac.jp

抄 録

粉体シミュレーションで扱われる DEM はその特性上, 計算負荷が極めて高い. そこで本研究では, 機械学習モデルとランダム運動モデルを組み合わせ, 粉体運動挙動を高速で予測するモデル Recurrent Neural Network with Stochastically calculated Random motion(RNNSR)を提案した. 提案した RNNSR を回転ドラム型混合機に適用し, 粉体混合挙動, 計算速度の観点からその妥当性を検証した. その結果, RNNSR によって精度よく超高速で粉体混合シミュレーションを実行できることを確認した.

ABSTRACT

The discrete element method (DEM) is widely used to analyze powder mixing processes, however DEM simulation is limited by the computing capability. Hence, we proposed an original model, namely Recurrent Neural Network with Stochastically calculated Random motion (RNNSR), to simulate the powder mixing with low computational cost. RNNSR combines recurrent neural network and stochastic model, adapting to powder mixing simulation in rotating drum mixer. The performance of RNNSR was evaluated in terms of degree of powder mixing and effective computation speed. As a result, RNNSR was able to simulate the powder mixing with ultra-fast speed.



成果の概要

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 110-113

1. 緒言

粉体混合は、あらゆる産業分野の根幹を支え る重要な粉体単位操作である. 粉体の混合度(均 一性を表す指標)は、これを加工して得られる 最終製品の品質に大きく影響を及ぼすため、混 合度を予測する手法が求められている. 混合度 の予測には、離散要素法 (DEM) を用いた数 値シミュレーションが広く用いられている. DEM は粉体を構成する個々の粒子について運 動方程式を解くことで、粉体全体の非定常運動 を求める. この計算は極めて小さいタイムス テップ(10-6秒オーダー以下)毎に行われる. そのため、粉体混合の全過程を計算するために は、膨大な数の時間発展計算を繰り返す必要が あり、実プロセスで必要とされる長時間の混合 過程(数百秒オーダー)の予測は困難である. そこで本研究では、DEM で計算した粒子運動 データで学習し、これを用いて、極めて大きな タイムステップで粒子の運動を高速計算できる 手法 Recurrent Neural Network with Stochastically calculated Random motion (RNNSR) を開発した. 本手法を回転ドラム型混合機に適用し、予測性 能を混合挙動の観点から検証した.

2. 計算手法

2.1 RNNSRの概要

RNNSRでは、粒子運動挙動を平均成分とランダム成分に分解し、それぞれ機械学習モデル(RNN)とランダム運動モデル(SR)で予測する、具体的には次の4ステップで粒子運動挙動を学習・予測した。はじめに、学習用データ取得のために短時間のDEMシミュレーションを実行した。次にDEMで得られた粒子運動挙動データを機械学習用データに変換する前処理を行った。RNNでは粒子の平均成分を予測するため、DEMで計算された粒子軌跡のデータを以下の式で変換した。

$$\overline{x^t} = x^t - \widetilde{x^t} \tag{1}$$

ここで $\frac{\overline{x'}}{x'}$, x' および $\hat{x'}$ はそれぞれ変換後の 粒子座標, DEM で得られた粒子座標およびラ ンダム成分による変位を表す. 次のステップで は学習用データ $\overline{x'}$ を用いてRNN モデルを構築 した. この時, $\overline{\mathbf{x}^t}$ の時系列データ $(\overline{\mathbf{x}^1}, \overline{\mathbf{x}^2}, \dots, \overline{\mathbf{x}^t})$ を入力とし、 Δt_{RNN} 秒後の $\overline{\mathbf{r}^{t+\Delta t_{\text{RNN}}}}$ を出力とし て学習を行った. 学習時のタイムステップ $(Δt_{RNN})$ は DEM のタイムステップ $(Δt_{DEM})$ よ り十分大きな値とした. RNN の学習と同時に 計算領域内の局所的な粒子速度の標準偏差 $\sigma_{v}(x)$ を DEM データから算出した. 最後の予測 ステップで Δt_{RNN} 秒後の粒子運動挙動を以下の 手順で予測した. まず、学習済み RNN を用い て粒子の平均成分 x^t を予測した. 次に平均を ゼロ, 偏差を $\sigma_{v}(x)$ とする正規分布に従う確率 でランダム成分を乱数から計算した. この平均 成分とランダム成分を加算することで、AtRNN 後の粒子座標を決定した. 得られた結果を再度 RNN に入力することで粒子運動挙動の時間発 展計算を行った.

2.2 計算条件

RNNSR の妥当性を検証するために、回転ド ラム型混合機での粉体混合シミュレーションを 行った. 計算条件は粒子径 0.5 mm, 粒子数 120 万個の粒子を充填し、比較的高い計算条件で 行った. DEM は 20 秒間のプロセスを計算し, RNNSR を用いた予測結果と比較した. DEM の 計算は EDEM2021 (Altair Engineering Inc.) を 用いた. RNNSR の構築では Python における Tensor Flow 2.13 によるハウスコードで実行し た. 学習データは運動エネルギーが定常状態で あることを確認した 3-4 秒の DEM データを 0.05 秒毎に抽出した. また, RNNSR と比較す るために、RNN のみで混合挙動の予測を行っ た. この RNN による予測では、平均成分とラ ンダム成分を分割するデータ処理を行わずに運 動挙動の学習・予測をした.

3. 結果・考察

図1にDEM. RNN および RNNSR で予測し

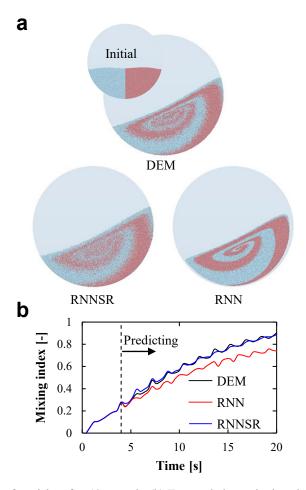


Fig. 1 (a) Mixing behavior of particles after 10 seconds, (b) Temporal change in the mixing index at DEM, RNN and RNNSR.

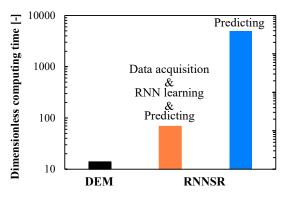


Fig. 2 Dimensionless computing speed in case with DEM and RNNSR. The dimensionless computing speed in RNNSR was calculated for (1) the whole steps of RNNSR (acquisition of training data, training of RNN, and prediction of particle motion) and (2) the prediction process, respectively.

た10秒後の混合状態のスナップショット、お よび混合度の経時変化を算出した結果を示す. 結果より、混合状態のスナップショットにおけ る渦模様に注目すると、いずれの計算条件にお いても同等の渦模様が観察された. すなわち. いずれの計算条件においても巨視的な対流混合 が計算されていることが示された. 一方で二種 の粉体(赤色と水色)の界面に注目すると. RNN では界面が鮮明となっていることに対し て、DEM および RNNSR では不鮮明となって いた. すなわち近接粒子間の位置交換による拡 散混合(佐藤, 2001) が RNN では計算できて いないことが示された. これは機械学習一般の 特性である平均成分のみ予測されたためであ る. 一方で、RNNSRによる予測では二種の粉 体の界面が不鮮明となっていたことから拡散混

合が計算できていることが示された. これは RNNSR では確率的にランダム成分を考慮した ためである. また混合度の経時変化についても RNN では DEM に比べて低い混合度を示した が、RNNSR の結果は DEM と良好に一致した. この結果より RNNSR によって巨視的な粉体混 合である対流混合および微視的な拡散混合の両 方を良好に予測できることが示された. 図2に DEM と RNNSR で計算した際の、無次元化計 算時間を示す. 無次元化計算速度はシミュレー ション上で計算した混合時間(本計算系では 20秒)を計算機の稼働に要した実時間で無次 元化し算出した. RNNSR による無次元化計算 速度は RNNSR における全ステップ(データ取 得, データ処理, RNN の学習, 運動挙動の予測) と予測ステップそれぞれで算出した. 結果より, RNNSR の全ステップで比較した場合でも、無 次元化速度は DEM の約5倍、予測ステップの みで比較した場合, DEM の約 355 倍となった. この結果より、RNNSR は粉体混合シミュレー

ションを超高速で行えることが示された.

4. 結言

本研究では、粉体混合シミュレーションを超高速で計算できるモデル RNNSR を開発し、その妥当性を検証した、その結果、RNNSR を用いた場合、混合挙動および粒子速度の観点から精度良く粒子の運動挙動を予測できていることが判明した。また、計算速度を DEM と比較した場合、RNNSR の予測ステップでは DEM の約355 倍の計算速度で運動挙動の予測が可能であることが示された。今後は RNNSR の様々な粉体や混合機への適用性を検証し、モデルの展開を行う。

参考文献

佐藤 宗武 (分担執筆), 日本粉体工業技術協会 (編), 粉体混合技術, 日刊工業新聞社, 2001, pp. 33-35, ISBN: 9784526046070.

外部発表成果

口頭・ポスター発表

- 1. 岸田 尚樹, 仲村 英也, 大崎 修司, 綿野 哲, "機械学習を用いた粉体混合シミュレーションの高速化", 2022 年度春期研究発表会, 一般社団法人粉体工学会, BP (ベストプレゼンテーション) 賞受賞(口頭発表, May 17-18, 2022).
- 2. 岸田 尚樹, 仲村 英也, 大崎 修司, 綿野 哲, "機械学習とランダム運動モデルを組み合わ せた粉体混合の高速計算", 化学工学会第

- 88 年会,公益社団法人化学工学会(口頭発表,Mar. 15-17, 2023).
- Kishida N., Nakamura H., Ohsaki S., Watano S., "High speed powder mixing simulation using machine learning model", Advances in Particle Technology 2022, Leeds University, Poster, Best Poster Presentation First Prize (Sep. 14–15, 2022).
- 4. Kishida N., Nakamura H., Ohsaki S., Watano S., "Development of ultra-fast computing method for powder mixing process", World Congress on Particle Technology (WCPT9), Madrid, Poster (Sep. 18–22, 2022).



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 114-119 /https://doi.org/10.14356/hptf.21504

HPTF21504

ゼオライトの自在合成に向けた原料粉体の新規調製法

Novel Approach for Preparation of Raw Powder Materials toward Flexible Zeolite Synthesis



援助対象者 Scholarship Student: 佐田 侑樹 Yuki SADA

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 博士課程後期 3 年 Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo, PhD Student (D3)

E-mail: y_sada@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 脇原 徹 Toru WAKIHARA

教授, Professor

E-mail: wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

抄 録

FAU 型ゼオライトは、触媒、吸着材および分離膜などとして幅広く利用されている。既往の FAU 合成は主に、 100° C 前後で数日間の加熱により合成されてきた。本研究では、酸処理により脱 AI非晶質粉体を調製し、それを反応性の高い非晶質原料として、種結晶添加法と組み合わせることで、高温(180° C)・短時間(3 時間)でハイシリカ FAU を合成に成功した。また、得られた FAU は、既報の FAU と比較して特徴的な AI 分布を有する可能性を示した。

ABSTRACT

FAU-type zeolites, which are one of large-pore zeolites with 12-membered rings, are widely used industrially as catalysts, adsorbents and separation membranes for various molecules. In general, conventional FAUs are synthesized under hydrothermal synthesis conditions of around 100°C and several days' heating. In this study, high-silica FAU was succeeded in synthesis under the condition of higher temperature (180°C) and short heating time (3 h) by combining highly reactive dealuminated amorphous matters, prepared by acid-treatment, with a seed-directed approach. In addition, it was found that the obtained FAU-type zeolites have unique Al distribution compared with previous FAUs.



成果の概要

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 114-119

1. 緒言

TO₄ 四面体骨格 (T = Si, Al など) によって 構成される結晶性多孔質アルミノケイ酸塩の総 称であるゼオライトは、幅広く工業分野で利用 されている粉体材料である. そのため、要求物 性に応じたゼオライトの自在合成は、究極の目 標である. これを実現するには、結晶化過程の 詳細な理解が重要である. 250 種類を超える多 彩な骨格構造を有するゼオライトの中でも, FAU 型ゼオライト(FAU)は酸素 12 員環構造 を有する大細孔ゼオライトの一種であり,触媒, 吸着材および分離膜などとして幅広く利用され ている. FAU 合成は主に、無機カチオンを用い た Si/Al 比が 3 以下のローシリカ FAU と、無機 カチオンおよび有機物を組み合わせた Si/Al 比が 3 を超えるハイシリカ FAU に分けられる (図1). 既往の FAU 合成では、Organic template-free は 低温から中温領域にかけて幅広い温度領域で, 比較的幅広い加熱時間で合成が行われていた一 方で、Organic template を用いる合成は、100°C 前後の中温領域において, Organic template-free と比べるとわずかに高温で、数日以上の加熱時 間で合成が行われていた. 図1に示した既往の FAU の合成領域分布から、本研究では未開拓 の合成条件として、150°C を超える高温領域で の短時間合成に着目し、独自に調製した特有の

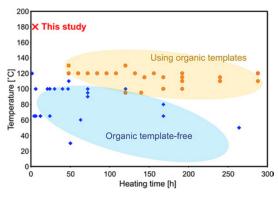


Fig. 1 Hydrothermal synthesis conditions for FAUs in this study and previous reports (He et al., 2016; Oleksiak and Rimer, 2014; Zhu et al., 2020).

員環構造を持つ脱 AI- 非晶質粉体および,種結晶添加法と組み合わせることで,高温・短時間でハイシリカ FAU を合成できることを見出した. さらに,合成された FAU の物性評価および,結晶化挙動の詳細分析により,脱 AI- 非晶質粉体などの本 FAU 結晶化における役割を調査した.

2. 実験手法

2.1 脱 Al- 非晶質粉体を用いた FAU 型ゼオライトの水熱合成

既往研究 (Liu et al., 2022) を参考に前駆体 非晶質粉体 (Si/Al = 5.2) および, 脱 Al 処理を 施した脱 Al- 非晶質粉体 (Si/Al = 20) の調製を 行った. 脱 Al 処理には, 0.4 M 希硫酸溶液を 用いた. 脱 Al-非晶質粉体を FAU 種結晶(東ソー 350HUA, Si/Al = 5) と共に NaOH 水溶液およ UNN-dimethyl-3,5-dimethylpiperidinium hydroxide (DMDMP) 水溶液の混合溶液中に分散させ. 室温, 500 rpm で 24 時間撹拌した後に 180°C, 40 rpm で回転させながら, 3 時間加熱した. こ の時の反応混合物の組成は、1.0 SiO₂: 0.025 Al₂O₃: 0.11 Na₂O: 0.42 DMDMPOH: 11 H₂O °C, 種結晶はシリカベースで 4.3 wt% とした. 得ら れた FAU は、ICP-AES、SEM 画像、²⁷AI および ²⁹Si MAS NMR,N₂ 吸着などを用いて物性評価 を行った.

2.2 FAU の結晶化挙動分析

FAU の結晶化挙動を調べるために,加熱時間を 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 時間と変化させた. 得られた固相生成物を ICP-AES, TG-DTA, SEM 画像によって分析し,結晶化過程における組成や粒子状態の変化から FAU の結晶化挙動を調べた.

3. 結果と考察

3.1 脱 AI- 非晶質粉体を用いた FAU 型ゼオ ライトの水熱合成

調製された前駆体非晶質粉体および脱 AI- 非晶質粉体は、UV-Raman スペクトルから酸処理 - 非晶質アルミノシリケートは前駆体非晶質ア

ルミノシリケートに比べ、わずかにブロードに なっているものの酸素 4 員環 (4MR) に由来 するピークが観測された(図2(a)). また, XRD 測定の結果から加熱時間 3 時間で FAU が 単相で得られていることがわかった(図2(b)). SEM 画像から得られた FAU は種結晶に類似の モルフォロジーを有し、種結晶に比べ大きな粒 径であった (図 2(c, d)). 得られた FAU の ²⁷Al MAS NMR スペクトルからは 4 配位 Al 由来の ピークのみが検出され (図 2(e)), N_2 吸脱着等 温線はミクロ孔由来のⅠ型等温線を示した(図 2(f)). ²⁹Si MAS NMR スペクトルから算出した Si/Al 比は 3.99 と比較的高い値となり、ICP-AES 元素分析の結果 (Si/Al = 3.91) と概ね一 致した (図 2(g)). この結果からも, 得られた FAUの高い結晶性は示唆された。また、ピー ク分離によって算出した $Q^4(nAl)$ (n = 0-4) の 割合を既報の同程度の Si/Al 比を有する FAU と 比較したところ、本研究で得られた FAU の Q⁴(1AI) は 63.0% であり、突出して高いことが わかった (図 2(h)). この結果から得られた FAU は骨格中に孤立した AI 原子を多く含む特 徴的な物性を有する可能性が示唆された.

3.2 FAU の結晶化挙動分析

各加熱時間における固体生成物の SEM 画像 に着目すると, 0時間(図3(a))では種結晶由 来の粒子が観察できた一方で、0.5-1 時間(図 3(b, c)) では種結晶由来の粒子は確認できず, 非晶質粉体に関しても 0 時間に比べて凝集体の 径が小さくなる様子が確認された. その後, 1.5 時間以降(図3(d-g))では、再び徐々に大きな 粒子が確認され、さらにその粒径は経時変化伴 い大きくなり、3時間で種結晶と類似のモル フォロジーおよび、同程度以上の粒径に達する ことが確認された (図 3(g)). この結果から種 結晶は合成初期に一部溶解し、その後に核形成 および結晶成長が起きていることが示唆され た. さらに、各加熱時間における固体生成物の 組成および収率を比較したところ(表1),特 に 1.5 時間以降の組成および収率の変化で、Si/

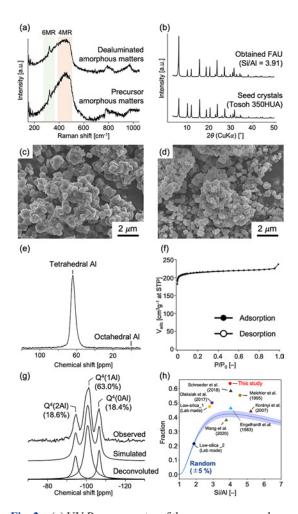


Fig. 2 (a) UV-Raman spectra of the precursor amorphous matters (Si/Al = 5.2) and dealuminated amorphous matters (Si/Al = 20), (b) XRD patterns of the obtained FAU using dealuminated amorphous matters at 180°C for 3 h and seed crystals, (c, d) SEM images of the obtained FAU and seed crystals, (e) ²⁷Al MAS NMR spectrum of FAU (as-made), (f) N₂ adsorption-desorption isotherms of FAU (calcined), (g) ²⁹Si MAS NMR spectra of FAU (asmade), and (h) The fraction of O⁴(1Al) of obtained FAU and previous FAUs prepared by direct synthesis or post-synthesis treatment (Engelhardt et al., 1983; Korányi and Nagy, 2007; Melchior et al., 1995; Oleksiak et al., 2017; Schroeder et al., 2018; Zhu et al., 2020). The circle represents directly synthesized FAUs and the triangle represent postsynthesis treated FAUs. The dark blue line is the fraction of $Q^4(nAl)$ estimated at a particular Si/Al ratio in the zeolite model with a random Al atom configuration following a binomial distribution (Akporiaye et al., 1996; Mikovsky, 1983; Soukoulis, 1984; Vega, 1996). The light blue band represents \pm 5% calculation error.

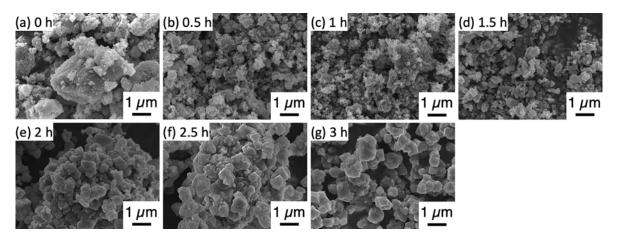


Fig. 3 SEM images of solid products obtained during synthesis of high-silica FAU from dealuminated amorphous matters with DMDMPOH.

Table 1 Relative crystallinity, Si/Al ratios, Na/Al ratios, solid yields, and OSDA contents of products obtained during FAU synthesis from deAl-Amor with DMDMPOH.

Time [h]	Relative Crystallinity [%]	Si/Al [–]	Na/Al [–]	Occluded Organics [wt%]	Solid Yield [wt%]
0	3.4	5.77	0.91	5.69	17.3
0.5	21.2	3.97	0.93	7.64	7.5
1	25.5	4.04	0.96	6.34	11.3
1.5	36.1	4.05	0.94	6.62	13.2
2	56.3	4.19	0.87	8.20	12.5
2.5	73.5	4.22	0.76	10.8	14.1
3	111.4	4.24	0.63	14.1	16.6

Using the six peaks of approximately 18.9, 20.6, 23.9, 27.3, 31.0, and 31.7° from XRD patterns, the relative crystallinity of each sample was calculated based on the peak area of the seed crystal. The Si/Al and Na/Al ratios were measured by ICP-AES. The content of OSDA in solid phase was calculated by TGA. The solid yield was calculated by the follow equation.

(Solid yields) =
$$\frac{\text{(Weight of solid product containing orgaics)}}{\text{(Si source)} + \text{(Al source)} + \text{(Seed crystals)}}$$

Al 比,有機物の含有量,固体収率が増加し,Na/Al 比は減少した.これは,SEM 画像から示唆された核形成および結晶成長のタイミングとも一致した.このことから,各原料は,種結晶および Na^+ が FAU の核形成に, $DMDMP^+$ は結晶成長過程における Pore filler に,脱 Al- 非晶質粉体は高速合成を実現するための反応性の高い非晶質アルミノシリケートの供給源に,それぞれ中心的な役割を有することが示唆された.

4. 結言

本研究では、反応性の高い脱 AI- 非晶質粉体と種結晶添加法とを組み合わせることで180°C、3時間という高温、短時間という未開拓な合成条件において、ハイシリカな FAU の合成に成功した。また、得られた FAU には、骨格中に孤立した AI 原子を多く含む特徴的な物性を有する可能性が示唆された。また、FAU の結晶化挙動を調べることで、各原料が果たす主な役割を明らかにした。本研究が示した新規

合成条件や,原料の役割に関する知見は,単純な合成条件の拡張だけでなく,新たな物性を有するゼオライトの発見に繋がる可能性が期待される.

5. 謝辞

固体 NMR を測定いただいた東京大学の築場様に感謝申し上げます.

参考文献

Akporiaye D.E., Dahl I.M., Mostad H.B., Wendelbo R., Aluminum distribution in chabazite: an experimental and computational study, The Journal of Physical Chemistry, 100 (1996) 4148–4153.

https://doi.org/10.1021/jp952189k

Engelhardt G., Lohse U., Patzelova V., Mägi M., Lippmaa E., High resolution ²⁹Si NMR of dealuminated Y-zeolites. 2. Silicon, aluminium ordering in the tetrahedral zeolite lattice, Zeolites, 3 (1983) 239–243.

https://doi.org/10.1016/0144-2449(83)90013-1

- He D., Yuan D., Song Z., Tong Y., Wu Y., Xu S., Xu Y., Liu Z., Hydrothermal synthesis of high silica zeolite Y using tetraethylammonium hydroxide as a structure-directing agent, Chemical Communications, 52 (2016) 12765–12768. https://doi.org/10.1039/C6CC06786G
- Korányi T.I., Nagy J.B., Distribution of aluminum in the periodical building units of faujasites, The Journal of Physical Chemistry C, 111 (2007) 2520–2524. https://doi.org/10.1021/jp066578y
- Liu Z., Chokkalingam A., Miyagi S., Yoshioka M., Ishikawa T., Yamada H., Ohara K., Tsunoji N., Naraki Y., Sano T., Okubo T., Wakihara T., Revealing scenarios of interzeolite conversion from FAU to AEI through the variation of starting materials, Physical Chemistry Chemical Physics, 24 (2022) 4136–4146.

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 佐田 侑樹, 宮城 尚子, 吉岡 真人, 石川 智也, 楢木 祐介, 佐野 庸治, 大久保 達也, 脇原 徹, "種結晶添加法によるハイシリカ FAU 型ゼ

https://doi.org/10.1039/D1CP03751J

Melchior M., Vaughan D.E.W., Pictroski C.F., Local environment fine structure in the 29Si NMR spectra of faujasite zeolites, The Journal of Physical Chemistry, 99 (1995) 6128–6144.

https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100016a058

Mikovsky R.J., Silicon-aluminium siting in the faujasite lattice, Zeolites, 3 (1983) 90–92.

https://doi.org/10.1016/0144-2449(83)90190-2

Oleksiak M.D., Rimer J.D., Synthesis of zeolites in the absence of organic structure-directing agents: factors governing crystal selection and polymorphism, Reviews in Chemical Engineering, 30 (2014) 1–49.

https://doi.org/10.1515/revce-2013-0020

Oleksiak M.D., Muraoka K., Hsieh M.F., Conato M.T., Shimojima A., Okubo T., Chaikittisilp W., Rimer J.D., Organic-free synthesis of a highly siliceous faujasite zeolite with spatially biased Q⁴ (*n*Al) Si speciation, Angewandte Chemie, 129 (2017) 13551–13556. https://doi.org/10.1002/ange.201702672

Schroeder C., Hansen M.R., Koller H., Ultrastabilization of zeolite Y transforms brønsted–brønsted acid pairs into brønsted–lewis acid pairs, Angewandte Chemie International Edition, 57 (2018) 14281–14285. https://doi.org/10.1002/anie.201808395

Soukoulis C.M., Monte Carlo simulations of zeolites, The Journal of Physical Chemistry, 88 (1984) 4898–4901. https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j150665a019

Vega A.J., A model for random Si/Al distribution in a zeolite framework restricted by Loewenstein's rule, The Journal of Physical Chemistry, 100 (1996) 833–836. https://doi.org/10.1021/jp9523276

Zhu D., Wang L., Fan D., Yan N., Huang S., Xu S., Guo P., Yang M., Zhang J., Tian P., Liu Z., A bottom-up strategy for the synthesis of highly siliceous faujasite-type zeolite, Advanced Materials, 32 (2020) 2000272. https://doi.org/10.1002/adma.202000272

オライトの高速合成(Fast synthesis of High-Silica FAU-type Zeolites Through a Seed-Directed Approach)", 日本セラミックス協会 2022 年年会(Tokyo, Mar. 10–12, 2022)1119.

2. 佐田 侑樹, 宮城 尚子, 吉岡 真人, 石川 智也, 楢木 祐介, 佐野 庸治, 大久保 達也, 脇原 徹, "ハイシリカ FAU 型ゼオライトの高速合成

- (Fast synthesis of High-silica FAU-type Zeolites)", 第11回 JACI/GSC シンポジウム (Online, Jun. 15–16, 2022), C-5 (I-2-07).
- 3. Sada Y., Miyagi S., Yoshioka M., Ishikawa T., Naraki Y., Sano T., Okubo T., and Wakihara T., "Fast synthesis of high-silica FAU-type zeolite using a simple organic cation by seed-directed approach", 20th International Zeolite Conference
- (20th IZC) (Valencia, Spain, Jul. 3-8, 2022) P01.043.
- 4. 佐田 侑樹, 宮城 尚子, 吉岡 真人, 石川 智也, 楢木 祐介, 佐野 庸治, 大久保 達也, 脇原 徹, "偏りを有した Al 分布をもつハイシリカ FAU 型ゼオライトの高速合成", 化学工学会 第53 回 秋季 大会 (Nagano, Sep. 14–16, 2022), DG221.

フ t団 年報

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 120-124 /https://doi.org/10.14356/hptf.21505

HPTF21505

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

Measurement of Particle Size Distribution for Poly-Dispersed Particles Using Nanoparticle Chip



朱 家慶

援助対象者 Scholarship Student: 朱 家慶 Jiaqing ZHU

九州大学大学院工学研究科 博士後期課程 3 年 Graduate School of Engineering, Kyushu University, PhD Student (D3) E-mail: zhu.jiaqing.980@s.kyushu-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 林 照剛 Terutake HAYASHI

准教授, Associate Professor E-mail: hayashi.terutake.869@m.kyushu-u.ac.jp

抄 録

半導体基板の平坦化加工に用いられる CMP(Chemical Mechanical Polishing)スラリーの品質管理において、スラリー中に含まれる砥粒ナノ粒子の高精度な粒度分布計測技術が求められている。しかし、CMP スラリーに含まれる砥粒ナノ粒子は、保存時間により、液中に分散した研磨砥粒が凝集し、一次粒子と二次粒子が混在する可能性がある。本研究では、液中に含まれる砥粒ナノ粒子の個数ベースの粒度分布を精密計測するため、ナノ粒子チップを用いた粒度分布計測技術を提案し、基板上に高密度に規則的に配列されたナノ粒子の粒径を評価することで、液中に分散する多分散粒子の粒度分布を評価する技術を開発するための研究を遂行した。

ABSTRACT

Particle Size Distribution (PSD) analysis for nanoparticle is important for productivity improvement in Chemical Mechanical Polishing (CMP) process. CMP slurry, which consists of nanoparticles in suspension, contains multi-modal PSD due to particle aggregation. In this study, we suggested a novel particle sizing method using nanoparticle chip (NPC). NPC can maintain the aggregation condition of particles to transfer the particles from suspension to the substrate. In this report, a fundamental experiment was performed to investigate the evaluation method of equivalent height diameter using NPC.



成果の概要

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 120-124

1. 背景

ナノ粒子の粒度分布計測は、半導体基板の平 坦化加工に用いられる CMP (Chemical Mechanical Polishing) スラリーの品質管理を行 う上で、非常に重要な技術である。CMP スラ リーに含まれる砥粒ナノ粒子は、液中に分散し た状態から、一次粒子が凝集し、一次粒子と二 次粒子が混在する多分散状態となる. その場合, 砥粒ナノ粒子の粒度分布は複数のピークを持つ 多峰性粒度分布という特殊な状態となる.一般 的に、単一のピークを持つ通常の粒度分布(単 峰性粒度分布) の評価を行う場合に主に利用さ れる動的光散乱法 (Baalousha and Lead, 2012) は、複数のピークを持つ粒子を計測する場合、 粒度分布に含まれる複数のピークをそれぞれ分 離して計測することが困難である。一方、画像 解析法 (Boyd et al., 2011) は粒子の粒径を個別 に計測し、分布の特徴によらず個数ベースの粒 度分布が測定できるが、スラリー中に分散する 砥粒ナノ粒子の粒度分布を測定するには、多数 の砥粒ナノ粒子を、スラリー中から抽出して基 板に固定する必要がある.

しかし、多数のナノ粒子を液中から抽出し、 基板上で乾燥させて固定する場合、複数の粒子 が基板上で溶媒の乾燥中に凝集し、基板上には、 溶液中でもともと存在していた単分散の一次粒 子と一次粒子が凝集した二次粒子に加えて、基 板上に粒子が抽出されて固定される際に新たに 凝集した二次粒子が存在することとなり、基板 上に固定されたナノ粒子の粒度分布の測定結果 は、液中にあるナノ粒子の粒度分布と分散状態 が一致せず、正しい測定結果を得ることが困難 である。

本研究では、上述の技術課題を克服するため、 ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術を提 案している。ナノ粒子チップを作成する際、液 中に分散するナノ粒子を個別に抽出して基板上 に高密度に規則的に配列する。個別に抽出され た粒子は、基板上に固定後は凝集しないので、 液中に分散する粒子の状態を保ったまま、ナノ粒子の粒度分布測定用のサンプルを作成することができる。基板上に固定化された粒子の粒径をそれぞれ測定し、それを集約して、粒度分布の評価を行うことで、CMP スラリーに含まれるナノ粒子の粒度分布を正確に評価することができると考えられる(Zhu et al., 2022)。筆者らは、ナノ粒子チップを作成した上で、チップ上に固定化された粒子の粒径を SEM を用いた画像解析法で解析し、粒径 $100~\text{nm} \sim 1~\text{\mum}$ の多分散粒子に対して、その平均粒径と粒度分布を評価し、提案手法の有効性を検証している。

また、CMP スラリーの品質管理のためには、 粒径が 10 nm ~ 100 nm の粒子の粒度分布の評価も必要である。ナノ粒子チップを用いた粒度 分布評価の測定範囲を 100 nm 以下に広げるためには、AFM を用いた粒子の粒径(高さ相当径) を評価する技術の確立が必要であり、粒径が 50 nm ~ 100 nm の粒子の高さ相当径と高さ相 当径で評価した粒度分布測定結果について検証 した。

2. ナノ粒子チップのコンセプト

図1にナノ粒子チップによる粒径測定サンプル作成の概念を示す.ナノ粒子チップでは、粒子が均一に分散した溶液から数 pL 程度の微小な液滴を抽出することにより、液滴中に含まれる粒子を個別に抽出する.抽出された液滴は基板上に高密度に等間隔で規定位置に配置される、

ここで、各液滴の中には1個の粒子のみ存在するため、隣接する液滴が互いに接触し、混合されない間隔で配列される場合、複数の粒子が基板上で凝集することがなく、液中の粒子の分散状態を保った状態で、粒子を基板上に固定化することが可能である。筆者らは、このような方法で作成したナノ粒子観察および粒径計測用の基板(測定サンプル)をナノ粒子チップと呼んでいる。

ナノ粒子チップ上には, 粒度分布評価に十分 な個数の粒子を固定化し, 固定された個々の粒

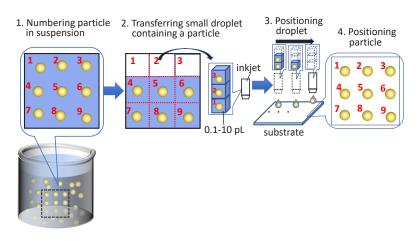


Fig. 1 Concept of nanoparticle chip.

子を連続して SEM や AFM で観察することで、 基板上の粒子の粒径(面積相当径や高さ相当径) を計測し、粒度分布を評価できると考えられる.

3. 粒径の定義と評価

ナノ粒子の粒度分布において、画像解析法では、粒度分布評価の際、粒径の定義や評価方法を決める必要がある。SEMを用いた場合、面積相当径またはフェレー径等のISO標準に準拠した粒径があるが、AFMの場合では、現状、粒度分布評価の標準が確立されておらず、ISO標準に明確に定義した粒径がない。多くの研究では、層状に配列された粒子膜の二次元画像から隣接した二つの粒子の重心間の距離を測定し、重心間距離を基に定義された横直径が用いられており、それ以外では、粒子の断面についてその最高位置から基板の基準位置までの高さで定義した高さ直径が用いられている(Misumi et al., 2018).

ナノ粒子チップでは、スラリーに分散した一次粒子を1個ずつ抽出し、基板に固定できるため、個々の粒子の面積相当径や高さ相当径を連続して効率良く計測できる。従って、ナノ粒子チップを用いた場合の高さ相当径の定義として、図2に示す方法を提案する(Zhu et al., 2020).

AFM プローブが粒子のトップを通過するスキャンニングパスにおいて、粒子のトップから

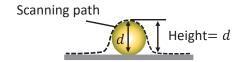


Fig. 2 Definition for equivalent height diameter.

基板の基準位置までの距離を高さ相当径として 定義した. 球状粒子の場合, 粒子の高さは粒径 と等しくなる.

4. 実験結果

ナノ粒子チップを用いて直径 100 nm 以下の 粒子の粒径を評価できるか検証するため、ナノ 粒子チップに固定化した単粒子の高さ相当径を 評価した.

図3は100 nm 粒子のAFM 画像およびプローブが粒子の断面プロファイルを示す.図3から、被測定粒子はナノ粒子チップの基板上に単独で固定できていることが確認できる.また、粒子の断面プロファイルから、粒子の高さ相当径は91.7 nm と測定される.

次に、ナノ粒子チップ上に固定化された粒子 径測定データに基づいて粒度分布評価が可能で あるか検証するため、基板上に100個の粒子を 固定し、固定化された粒子の高さ相当径の測定 値から粒子の平均粒径とばらつきを測定した.

粒子の高さ相当径の測定値は,10個ずつグループ化して,各組の粒子の平均粒径を測定し,10組平均粒径の平均値およびばらつきを測定

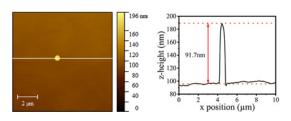


Fig. 3 Equivalent height diameter for 100 nm particle.

した. その結果, 平均粒径の平均値は 97.3 nm, 不確かさは 6.9 nm (包含係数 k=2) である. 一方, 標準粒子の粒径の認証値について, 粒子の平均粒径は 100.2 nm, 平均粒径の不確かさは 1.3 nm である.

ナノ粒子チップを用いて測定した高さ相当径の平均値は、測定に利用した標準粒子の平均粒径の保証値と良く一致した. 高さ相当径の不確かさは、標準粒子の平均粒径の不確かさと比較すると大きいが、これについては、測定サンプル数を十分確保すれば、保証値に近づくと考えられる.

図4に50 nm 粒子のAFM 画像と断面プロファイルを示す. 図4から,50 nm 粒子も基板上に凝集がなく固定されていることが確認できる.

また、粒子画像には小さい白い縞模様なものも確認されているが、これは粒子溶液中の分散剤の乾燥後の結晶と考えられる。粒子のスキャンニングパスから、粒子の最大高さは47.5 nmである。この値も粒径と相当する。この結果から、50 nm 粒子に対しても、ナノ粒子チップは高さ相当径を測定できる可能性を示した。

100 nm 粒子と同様に 50 nm 粒子についても 高さ相当径の平均粒径を評価する. 高さ相当径 の平均値は 51.9 nm. 一方,標準粒子の粒径の 保証値は,平均粒径が 50.1 nm であり,高さ相 当径の平均値は平均粒径の認証値と一致する.

そのほか,50 nm 粒子の基板から,粒子を配置した20点の測定点の中,1点の測定点に二次粒子が確認された.ナノ粒子チップでは,粒子の液中での分散状態を保つことが可能であるため,スラリー中の一次粒子と二次粒子の選別が可能である.ナノ粒子チップ上の一次粒子お

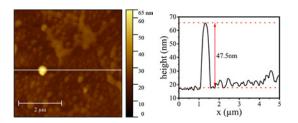


Fig. 4 Equivalent height diameter for 50 nm particle.

よび二次粒子の数をカウントすることにより、 スラリー中の二次粒子の割合も確認できると考 えられる.

5. 結言

本研究では、研磨用 CMP スラリーの粒度分 布を評価するため、ナノ粒子チップを用いた粒 度分布評価技術を提案した. ナノ粒子チップで は、研磨粒子をその分散状態を保ったままに基 板へ固定できるため、基板上の粒子の粒径を評 価することにより CMP スラリーの粒度分布評 価が可能である. CMP スラリーに対しては粒 径 10 nm ~ 1 μm の粒子の粒度分布評価が必要 である. 本稿では、SEMで測定が困難な 100 nm 以下の粒子を対象として、AFM を用い て粒子の断面プロファイルから粒子の高さ相当 径を算出できた. 実験から、100 nm 粒子の平 均粒径とばらつきを正しく測定できた. 50 m 粒子に対しても、その平均粒径を測定できた. 実験の結果から、AFM を用いて、ナノ粒子チッ プはスラリー中の一次粒子と二次粒子の選別が 可能であり、一次粒子の高さ相当径を測定でき、 粒径 10 nm ~ 100 nm の粒子の粒径評価の可能 性を示した.

参考文献

Baalousha M., Lead J.R., Rationalizing nanomaterial sizes measured by atomic force microscopy, flow field-flow fractionation, and dynamic light scattering: sample preparation, polydispersity, and particle structure, Environmental Science & Technology, 46 (2012) 6134–6142. https://doi.org/10.1021/es301167x

Boyd R.D., Cuenat A., New analysis procedure for fast and reliable size measurement of nanoparticles from atomic force microscopy images, Journal of Nanoparticle Research, 13 (2011) 105–113.

https://doi.org/10.1007/s11051-010-0007-2

Misumi I., Sugawara K., Takahata K., Takahashi K., Ehara K., Size measurements of standard nanoparticles using metrological atomic force microscope and evaluation of their uncertainties, Precision Engineering, 51 (2018) 691–701.

https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2017.11.013

Zhu J., Hayashi T., Kurokawa S., Nanoparticle sizing for poly-dispersed particles using Nanoparticle chip,

Transactions of the JSME (in Japanese), 86 (2020) 20-00220. 朱 家慶, 林 照剛, 黒河 周平, ナノ粒子チップを用いた多分散ナノ粒子の粒度分布計測, 日本機械学会論文集, 86 (2020) 20-00220.

https://doi.org/10.1299/transjsme.20-00220

Zhu J., Hayashi T., Kurokawa S., Measurement of molar concentration spectra for nanoparticle with multi-modal nanoparticle size distribution using nanoparticle chip, Precision Engineering, 74 (2022) 460–468.

https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2021.08.008

外部発表成果

口頭発表

- Zhu J., Hayashi T., Kurokawa S., "Measurement of number-weighted particle size distribution for poly-dispersed particles using nanoparticle chip", 19th International Conference on Precision Engineering (ICPE2022) (Nara, Nov. 28–Dec. 2, 2022) C065.
- 2. 朱家慶, 林照剛, 黒河周平, "ナノ粒子チップを用いた多分散ナノ粒子の粒度分布計測に関する研究(第3報)—AFMを用いた高さ相当径の評価—", 2022年度精密工学会春季大会(online, Mar. 15-17, 2022) D18.
- 3. 朱家慶, 林照剛, 黒河周平, "ナノ粒子チップを用いた多分散ナノ粒子の粒度分布計測に関する研究(第4報)一粒子の高さ相当径の評価一", 2022年度精密工学会秋季大会(online, Sep. 7-9, 2022) C07.

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 125-127 /https://doi.org/10.14356/hptf.21506

HPTF21506

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

Synthesis and Dissolution of Particles for Advanced Mass Transport in Plant Bodies



髙橋 卓真

援助対象者 Scholarship Student: 髙橋 卓真 Takuma TAKAHASHI

東京農工大学大学院生物システム応用科学府 博士後期課程2年

Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, Tokyo University of

Agriculture and Engineering, PhD Student (D2)

E-mail: takahashi@st.go.tuat.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: Wuled LENGGORO

教授. Professor

E-mail: wuled@cc.tuat.ac.jp

抄 録

食糧生産に不可欠な肥料は、土壌に散布された量に対して植物に吸収される量は半分に満たないと報告されている。効率的な肥料の吸収方法として植物の葉から肥料を吸収させる方法がある。しかし、肥料が溶解した水溶液の状態での輸送方法は多量要素には適用できない。本研究では固体状態で粒子を輸送し、葉上での粒子の溶解を制御することを目指し、合成した多成分系粒子の結晶構造などの特性が、溶解特性に与える影響を調べた。

ABSTRACT

Fertilizers, which are essential for food production, are absorbed by plants in less than half of the amount applied to the soil. As an efficient method of absorbing fertilizer, there is a method of absorbing fertilizer from the leaves of plants (i.e. foliar route). However, the method of transportation in the form of an aqueous solution in which the fertilizer is dissolved is not applicable to macronutrients. In the present study, the goal is to control the dissolution of particles on leaves during the particle transport in the solid state. The effect of properties such as crystal structure of the synthesized multicomponent particles on the dissolution properties was investigated.



成果の概要

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 125-127

1. 研究背景

効率的な食糧生産に肥料は必要不可欠である。土壌に撒かれた肥料は、土の粒子に吸着される、地下の帯水層へ流出するなど、植物に吸収される量は半分以下である。植物の多量要素の一つであるリン (P) は、土壌中でイオン化し鉄やアルミニウムと強く結合するため、植物の土壌からの吸収効率は10~20%と低くなる(Baligar et al., 2001). 実際、農家は農作物の収穫量を増加しようと、肥料を土壌に必要以上に撒く傾向がある。また、リンは環境中からの回収が難しいのと同時に、リンの原料となるリン鉱石が数十年の内に枯渇するとの予測があり(Cordell et al., 2009)、高効率での利用が求められる。

その対応策として、肥料の微粒化や葉面散布 が考えられる. 肥料の微粒化は固体の微粒子状 態で土壌に散布し、根から吸収させるもので、 栄養の利用効率を改善し環境負荷を低減させ. 植物の生産性を向上させる可能性のある方法と して近年研究が増加している (Raliya et al., 2018; Dimkpa et al., 2018). 葉面散布は, 栄養素 を溶かした水溶液を液滴群にして植物の葉に散 布する方法である. この方法で高濃度の溶液を 散布すると、浸透圧の向上により葉焼けが発生 するため、リンを含む多量要素には使うことが できない. 本研究では, 固体肥料粒子を葉に散 布し、徐々に葉の上で粒子を溶解させて植物に 吸収させる、新たな散布システムを開発するこ とを目的とし、合成パラメータ (加熱法など) を変化させることにより、粒子の結晶構造など の特性が溶解特性にどのような影響を与えるの かを調べた.

2. 実験方法

本 研 究 で は ハ イ ド ロ キ シ ア パ タ イ ト $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ のような Ca-P 系粒子を対象 にした。目的の粒子は、硝酸カルシウムとリン酸を当量比で混合した水溶液を噴霧乾燥(スプ

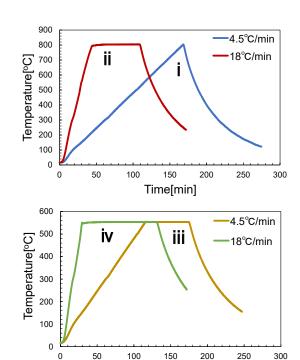


Fig. 1 Heating profiles for preparing hydroxyapatite.

Time[min]

レードライヤー)で乾燥させ白色粉末とした後で、パターンi~ivの加熱方法により電気炉内で加熱(煆焼)することで合成した. 図1に加熱温度変化を示す. 温度の時間積算値を粒子に与えたエネルギー量と考え、それぞれの温度で積算値が等しくなるように最高温度で維持する時間を設定した. 煆焼後の粒子は粉末 X線回折(PXRD)で結晶性を評価した.

合成した粒子を pH 1.2 の溶液に入れ、10 分間振とうし、分取した液を $0.22 \, \mu m$ のメンブレンフィルターでろ過して液を得た。液を蛍光 X 線分析(XRF)で測定するために、ろ紙上にパラフィンをドーナツ状にスタンプし、その中に $10 \, \mu l$ 液を滴下した。液の乾燥後、XRF 法で蛍光強度を測定した。溶解前後の粒子形態の変化を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

3. 結果および考察

図2にそれぞれの加熱方法での煆焼後のPXRDの結果を示す. X線回折のパターンからいずれの加熱条件でもハイドロキシアパタイトの結晶が合成されたことが示された. 加熱条件

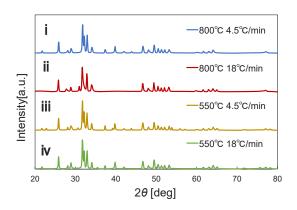


Fig. 2 Powder-XRD patterns of hydroxyapatite samples prepared at different heating profiles.

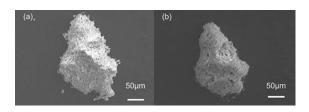


Fig. 3 SEM images of hydroxyapatite particles (a) before dissolution study (b) after 10 min dissolution.

の変化により成長した結晶相に変化が見られ、 パターン ii (加熱温度 800° C, 昇温速度 18° C/ min) の場合は 40° 付近にピークが確認されなかった.

図3に SEM で観察した溶解前後の粒子の形態を示す. 10分が経過することで溶解が進行し, 粒子径が数 μm 減少するとともに, 粒子表面の凹凸がなくなり滑らかになるのが観察された.

図4に溶解試験後のろ液をXRFで測定したCaとPの比率の変化結果を示す.パターンiv(加熱温度550°C,昇温速度18°C/min)の3,5分経過時に,他の加熱方法と比べPに対してCaがより多く溶解した.加熱方法の変化によ

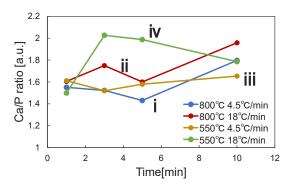


Fig. 4 Ca/P ratio in the filtrate measured by XRF.

り溶解速度の変化だけでなく、化合物の中で選択的に特定のイオンを放出させることが可能であると考えられる.溶解の制御により、植物の各成長段階において必要となる栄養素を段階ごとに放出できる、一回の散布で完了する肥料を設計できる可能性が示された.

参考文献

Baligar V.C., Fageria N.K., He Z.L., Nutrient use efficiency in plants, Communications in Soil Science and Plant Analysis, 32 (2001) 921–950.

https://doi.org/10.1081/CSS-100104098

Cordell D., Drangert J.-O., White S., The story of phosphorus: global food security and food for thought, Global Environmental Change, 19 (2009) 292–305.

https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009

Dimkpa C.O., Bindraban P.S., Nanofertilizers: new products for the industry?, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 66 (2018) 6462–6473.

https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b02150

Raliya R., Saharan V., Dimkpa C., Biswas P., Nanofertilizer for precision and sustainable agriculture: current state and future perspectives, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 66 (2018) 6487–6503.

https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b02178

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 128-132 /https://doi.org/10.14356/hptf.21507

HPTF21507

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

Mechanism of Anion Incorporation into NaCl Particles During Crystallization Processes



津川 侑平

援助対象者 Scholarship Student: 津川 侑平 Yuhei TSUGAWA

同志社大学大学院理工学研究科 博士課程後期 1 年 Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University,

PhD Student (D1)

E-mail: cyjh1702@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

日本において塩は海水を濃縮して製造されるため、製品中には海水由来のBr イオンなどの不純物が含まれる。結晶成長速度や種結晶の純度などが不純物濃度へ影響を及ぼすことが報告されているが、不純物取込の詳細なメカニズムは明らかではない。そこで本研究では、分子シミュレーションによる取込メカニズムの解析を行い、結晶成長過程の初期における結晶 – 溶液界面での不純物イオン効果を明らかにした。

ABSTRACT

In this study, molecular dynamics simulations of NaCl crystal growth were performed to analyze the adsorption mechanism of solute ions onto the NaCl surface during the initial growth stage. Both Br^- and I^- were found to decrease the adsorption rate, but the impurity effects of these ions were different. In the presence of Br^- , the adsorption rate was decreased by the limiting effect of the adsorption rate of Br^- . By contrast, in the presence of I^- , the adsorption rate was reduced by the abundance of I^- near the interface as the supply of CI^- near the interface was limited by electrostatic effects.



成果の概要

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 128-132

1. 緒言

日本ではイオン交換膜を用いて濃縮した海水 を蒸発法により濃縮、結晶化して塩が作られて いる. したがって. 製品中には海水由来の不純 物が含まれている (Ogata and Suzuki, 1993). 一般に不純物の多くは製品中に残存する母液に 由来し、凝集結晶を構成する粒子間に母液が取 り込まれるもの (液泡) と母液中の不純物が結 晶表面に吸着するもの(付着母液)がある. 塩 の場合, これら以外に K+, Br- が結晶格子内へ 選択的に取り込まれることが知られている (Sunagawa and Tsukamoto, 1972). 取込現象に由 来する K⁺、Br⁻ 濃度は製品中の数百~千 ppm 程度にも達し、結晶洗浄では除去できないため 純度低下の主要因となっている. これら不純物 (K⁺, Br⁻) の取込機構を解明するための研究が いくつか行われており、結晶成長過程における NaCl 結晶への不純物取り込みに関するマクロ な現象が徐々に明らかになりつつある(Kubota et al., 2000; Matsuoka et al., 2002). しかし, こ れらの現象はあくまでもミクロなスケールで始 まったものであるため、実験的手法では詳細な 解析は困難である. 最近では,分子動力学(MD) シミュレーションにより、結晶成長の分子レベ ルでの基礎的な理解が進んでいる (Liu and Sun, 2019; Jiang et al., 2019). しかし, Br や I の取り込み現象について、MD シミュレーショ ンを用いた報告は我々の知る限りでは見当たら ない.

そこで、NaCl 結晶への不純物の取り込み現象を分子レベルで理解するために、NaCl 結晶と NaCl-NaBr または NaCl-NaI 水溶液の成長初期における界面付近の溶液構造を MD シミュレーションにより解析し、NaCl 結晶成長に対する不純物の影響について検討した。

2. 実験方法

水モデルは SPC/E モデルを採用し、イオンモデルには Joung-Cheatham モデルを採用した.

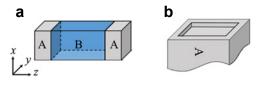


Fig. 1 The crystal growth simulation model. (a) Calculation cell (b) The crystal plane in contact with the solution.

分子やイオン間の相互作用ポテンシャルはファンデルワールス相互作用とボルン斥力を表す Lennard-Jones ポテンシャルと静電相互作用を 表す Coulomb ポテンシャルを組み合わせた式 (1) の二体ポテンシャル関数で算出した.

$$U_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{6} \right\} + \sum_{\alpha}^{l} \sum_{\beta}^{l} \frac{Q_{i\alpha}Q_{j\beta}}{4\pi\varepsilon_{0}r_{i\alpha j\beta}}$$

$$\tag{1}$$

計算には図1(a)のような界面が z 軸方向に 垂直な直方体セルのモデルを用いた.ここで、 A は B に面する種結晶となる NaCl 結晶であり、 B は母液となる NaCl-NaBr または NaCl-NaI 水 溶液である.結晶表面は図1(b)のようにステッ プとキンクを形成し、両界面に設定した.種結 晶と母液それぞれを300 ps 間平衡化した後、 界面を形成させ、設定温度363 K、計算時間幅 2.0 fs で 2 ns 間の結晶成長シミュレーションを 行った.

3. 実験結果および考察

3.1 イオンの安定性および水和エネルギー 評価

NaCl、NaBr、NaI、NaCl-NaBr、NaCl-NaI 水溶液中におけるイオン $-H_2O$ 間のエネルギー分布関数を② 2 に示す。NaCl-NaBr 水溶液では、NaCl 水溶液と比較して Cl^-H_2O 間のピーク高さが低く、Na $^+$ - H_2O 間のピーク高さも低くなっている。また、NaBr 水溶液よりも Br^- - H_2O 間のピーク高さが高く、Na $^+$ - H_2O 間のピーク高さも高くなっていることがわかる。これは Na $^+$ の共通イオン効果により、NaCl が結晶化する

方向に平衡がシフトするためだと考えられる. すなわち、NaCl-NaBr 水溶液中の Cl の安定性は NaCl 水溶液中よりも低く、Br の安定性は NaBr 水溶液中よりも高いことがわかった(図 2(a)). NaCl, NaI, NaCl-NaI 水溶液においても NaCl-NaBr 水溶液の場合と同様に Na+の共通イオン効果により同様の傾向が得られたが、NaCl-NaI 水溶液では Cl- H_2O 間、 $\Gamma-H_2O$ 間のピーク高さが大きく変化することが確認された(図 2(b)).

そこで、イオン $-H_2O$ 間のエネルギー分布関数より水和エネルギーを算出し、NaCl-NaBr水溶液中の $C\Gamma$ とBr-、NaCl-NaI水溶液中の $C\Gamma$ と L の安定性を比較検討した。その結果を表1に示す、NaCl-NaBr水溶液中においては $C\Gamma$ -よ

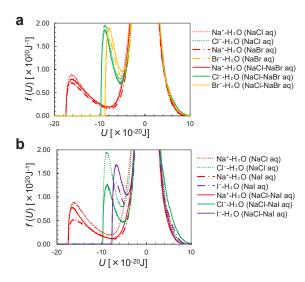


Fig. 2 Energy distribution functions between two bodies of ions and H₂O: (a) in NaCl, NaBr, and NaCl– NaBr bulk aqueous solutions; (b) in NaCl, NaI, and NaCl–NaI bulk aqueous solutions.

Table 1 Hydration energy [kJ/mol].

	Na^+	Cl-	Br-	I-
NaCl aq.	-509.78	-342.28		_
NaCl–NaBr aq.	-460.39	-293.03	-266.61	_
NaBr aq.	-400.52	_	-218.76	_
NaCl aq.	-509.78	-342.28	_	_
NaCl-NaI aq.	-366.77	-151.50	_	-180.98
NaI aq.	-293.53	_	_	-124.27

りも Br⁻の水和エネルギーが大きく、NaCl-NaI 水溶液中においては Cl⁻ よりも I⁻ の水和エネルギーが小さい。つまり、NaCl-NaBr 水溶液では Cl⁻ と Br⁻ の水和エネルギーの大小関係は逆転しないが、NaCl-NaI 水溶液では Cl⁻ と I⁻ の水和エネルギーの大小関係が逆転した。これは NaCl と NaI では溶解度の差が大きく、Na⁺ の共通イオン効果の影響が大きいためだと考えられる。

3.2 結晶 - 溶液界面近傍における溶液構造

結晶-溶液界面の構造を調べるために. NaCl-NaBr と NaCl-NaI 水溶液を母液とした場 合の密度分布を計算した(図3). 界面付近で は溶質イオンの密度が上昇しており、Na⁺は両 溶液とも付着層内に多く、陰イオン(Cl-, Br-, □ の密度ピークは付着層内と少し離れた位置 にも存在する. 付着層内におけるイオンのピー ク位置と結晶表面を構成するイオンとの距離は NaCl, NaBr, NaI 結晶の結合距離と一致してお り、付着層内のイオンは水分子を介さずに結晶 表面に付着していると考えられる. 一方で, 付 着層近傍のピークは、結晶表面から CI⁻で 0.31 nm, Br⁻で 0.33 nm, I⁻で 0.36 nm に位置し, これらは各イオンの水和半径に相当する. つま り、付着層近傍のイオンは水分子を介して結晶 表面に付着していると考えられる.

また、NaCl-NaBr 水溶液では付着層近傍に Cl-のピークはみられるが、NaCl-NaI 水溶液で は付着層内で Cl-のピークがみられた。これは NaCl-NaBr 水溶液では、脱水和エネルギーが小

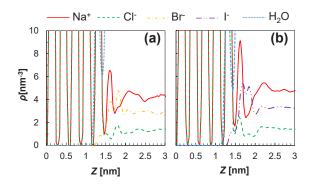


Fig. 3 Density profiles: (a) using NaCl–NaBr aqueous solution; (b) using NaCl–NaI aqueous solution.

さい Br が脱水しやすいため、付着層近傍の Br 濃度が減少し、Cl の供給を抑制する力が弱くなることで付着層付近に Cl が停滞すると考えられる.一方、NaCl-NaI 溶液では、脱水和エネルギーが小さい Cl が脱水しやすいため、付着層近傍の I 濃度が高くなり、Cl の供給を抑制する力が強く、付着層近傍の Cl が少なくなったと考えられる.

3.3 結晶成長速度への不純物効果

NaCl, NaCl-NaBr, NaCl-NaI 水溶液を母液とした場合の結晶成長速度を比較し、不純物イオンが結晶成長速度に及ぼす影響を検討した. 時間に対する結晶化率 R を図 4 に示す. 不純物存在下(NaCl-NaBr, NaCl-NaI aq.)では、NaCl 水溶液の場合よりも成長速度が低下することがわかった.

次に、CI⁻と不純物イオンの成長速度を比較

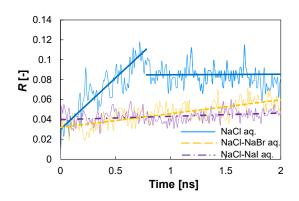


Fig. 4 Time change of adhesion ratio in each mother liquor.

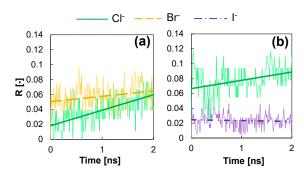


Fig. 5 Time changes of adhesion ratios: (a) in NaCl–NaBr aqueous solution; (b) in NaCl–NaI aqueous solution.

したものを図5に示す。NaCl-NaBr 水溶液では Cl よりも Br の成長速度が遅いことがわかった。これより、脱水しやすい Br の成長速度が遅いため、律速効果によって全体の成長速度が遅くなったと考えられる。NaCl-NaI 水溶液では I は初期ステップでわずかに成長し、その後は成長しないことがわかった。これは NaBr とは異なり、NaI は NaCl とほとんど固溶体を形成しないためである。このように、I は界面に引き寄せられるが成長しないため、I は付着層近傍に停滞する傾向があり、静電相互作用により結晶成長速度を遅くしていると考えられる。

4. 結言

本研究において Br^- と Γ では異なる不純物効果が確認された。 Br^- が存在する場合, Br^- の脱水和エネルギーは $C\Gamma$ よりも小さく, Br^- が脱水しやすい。しかし, Br^- の成長速度が遅いという律速効果により,結晶成長速度が低下した。 一方, Γ が存在する場合, Γ の脱水和エネルギーは $C\Gamma$ よりも大きいため, $C\Gamma$ が脱水しやすい。しかし,成長しにくい Γ が界面付近に豊富に存在するため, 静電相互作用により界面付近に $C\Gamma$ が供給されにくく,結晶成長速度が低下したと考えられる.

参考文献

Jiang H., Debenedetti P.G., Panagiotopoulos A.Z., Nucleation in aqueous NaCl solutions shifts from 1-step to 2-step mechanism on crossing the spinodal, The Journal of Chemical Physics, 150 (2019) 124502.

https://doi.org/10.1063/1.5084248

Kubota N., Otosaka H., Doki N., Yokota M., Sato A., Effect of lead(II) impurity on the growth of sodium chloride crystals, Journal of Crystal Growth, 220 (2000) 135–139. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00772-7

Liu F., Sun D., Ion distribution and hydration structure at solid-liquid interface between NaCl crystal and its solution, ACS Omega. 4 (2019) 18692–18698. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02620

Matsuoka M., Yamamoto K., Uchida H., Takiyama H., Crystallization phenomena in ternary systems: nucleation of KCl during dissolution of NaCl, Journal of Crystal

Growth, 244 (2002) 95-101.

https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01582-8

Ogata N., Suzuki K., Impurities in salt crystal, Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan, 47 (1993) 145–151. https://doi.org/10.11457/swsj1965.47.145

Sunagawa I., Tsukamoto K., Growth spirals on NaCl and KCl crystals grown from solution phase, Journal of Crystal Growth, 15 (1972) 73–78.

https://doi.org/10.1016/0022-0248(72)90322-3

外部発表成果

論文発表

 Tsugawa Y., Kadota K., Nakahara S., Masaoka K., Kawabata D., Yoshida M., Shirakawa Y., Molecular dynamics simulation of impurity effects near the NaCl interface during the initial rapid stages of growth, Journal of Crystal Growth, 593 (2022) 126776.

https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2022.126776

口頭・ポスター発表

 Tsugawa Y., Nakahara S., Masaoka K., Yoshida M., Shirakawa Y., "Analysis with molecular dynamics simulation for incorporation of halogen ions into NaCl crystals", International Powder and Nanotechnology Forum 2022 (Messe Frankfurt, Frankfurt, Germany, Aug. 23, 2022). Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 133-136 /https://doi.org/10.14356/hptf.21508

HPTF21508

コアモルファス形成に基づく粉末物性改善の開発

Development of Technology to Improve Powder Properties Based on Coamorphous Formation



援助対象者 Scholarship Student: 畑中 友太 Yuta HATANAKA

大阪医科薬科大学大学院薬学研究科 博士課程3年

Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka Medical and Pharmaceutical

University, PhD Student (D3)

E-mail: ompu72120054@s.ompu.ac.jp

戸塚 裕一 研究指導者 Academic Leader: Yuichi TOZUKA

教授, Professor

E-mail: yuichi.tozuka@ompu.ac.jp

抄 録

本研究では、3種類の難溶性ポリフェノールをそれぞれナリンジン(NAR)とともに噴霧乾燥し. 難溶性化合物の溶解性改善を試みた. 粉末 X線回折測定では, いずれの噴霧乾燥粒子もハローパター ンを示し、示差走査熱量測定では、単一のガラス転移点を示した、難溶性ポリフェノールと NAR の噴霧乾燥粒子は難溶性ポリフェノールの溶解性を改善し、特に NAR と類似構造を持つナリンゲ ニンの溶解性を顕著に増大した.

ABSTRACT

The purpose of this study was to improve the solubility of three poorly water-soluble polyphenols by amorphous formation with naringin (NAR). All spray-dried particles showed a halo pattern in powder X-ray diffraction measurements and showed a single glass transition temperature in differential scanning calorimetry. The spray-dried particles of poorly-water soluble polyphenols and NAR improved the solubility of hydrophobic polyphenols, especially the solubility of naringenin, which has a similar structure to NAR, was significantly increased.

成果の概要

1. 背景

近年、健康寿命を伸ばす対策として、セルフ

メディケーションにおけるサプリメントや機能 性食品が活用されている (Hammad et al., 2021). しかし、機能性食品成分の低い溶解性がしばし ば問題となる.溶解性改善技術の中でも. 非晶



質状態の化合物を水溶性高分子中に分散・安定 化する技術が古くから研究されている. 近年で は, 水溶性高分子の代わりに低分子を基剤に利 用して, ターゲット化合物と低分子基剤間の分 子間相互作用により, ターゲット化合物の非晶 質状態を安定化する研究が盛んに行われている (Löbmann et al., 2011; Liu et al., 2020). 本研究で は, 難水溶性が問題となるポリフェノール類を ターゲット化合物として選択し, 非晶質化によ るポリフェノール類の溶解性改善を試みた.

2. 目的と意義

ターゲット化合物として、ポリフェノールの中でもフラボノイドに分類されるフラボン、ケルセチン、ナリンゲニンを選択した(図1). 溶解パラメータの観点から、類似した構造を持つ2つの化合物は相溶性に優れることが予想される. そこで、フラボノイドと共通骨格を持つフラボノイド配糖体のナリンジン(NAR)を基剤として選択した. NAR は経口吸収性に乏しく、経口投与後の毒性は低いことが予想される. 仮にNAR は吸収されたとしても、他のポリフェノール類と類似した抗酸化作用や抗炎症作用を持つため、ポリフェノール類の効果を増強することが期待できる.

3. 研究成果

3.1 NAR の物理化学的性質評価

NAR の結晶化傾向を DSC により評価したところ、NAR は結晶化しにくいクラス III に分類される化合物であった.実際に NAR を単独で噴霧乾燥した粒子は、粉末 X 線回折測定により、非晶質状態であることが確認された. DSC により NAR 単独の SDPs のガラス転移温度(Tg)を評価したところ、 93.2° C であった. 一般に、Tg が高くなるにつれて非晶質状態の安定性も高くなる傾向にある. 非晶質を安定化する際に用いられるポリビニルアルコールの Tg (73° C)と比較しても NAR の Tg は高く、基剤としてNAR を用いることで非晶質製剤の安定性向上が期待できる.

3.2 NAR を用いた噴霧乾燥粒子の評価

難溶性化合物 /NAR のモル比が 1/3 となるように水 - エタノール混液に溶解し、噴霧乾燥法により、粒子(SDPs)を調製した、調製したSDPs の結晶性を評価するため、粉末 X 線回折測定を行ったところ、いずれも結晶に由来する明らかなピークを示さず、NAR を用いることで3種類の難溶性化合物を非晶質化することに成功した、また、調製した SDPs O Tg を温度

Fig. 1 Chemical structures of (a) flavone, (b) quercetin, (c) naringenin, and (d) naringin.

変調 DSC で評価した(図 2(a)). いずれの製剤 も単一の T_g を示し、SDPs 中において NAR と 難溶性ポリフェノール類は相溶していることが 示唆された.図 2(b) には SDPs を高湿条件下で 1 か月間保存した後の、粉末 X 線回折測定の結果を示す. いずれの SDPs も結晶に由来するピークを認めず、非晶質状態を維持していることが 示唆された.

3.3 難溶性ポリフェノールの溶解性評価

難溶性ポリフェノールの原末および SDPs の溶解性を評価した. 図3にはそれぞれの難溶性ポリフェノールの原末および SDPs の溶出プロファイルを示す. いずれの SDPs も過飽和状態を形成した. しかし. 過飽和状態の維持はポリ

フェノールの種類によって異なっていた.フラボン,ケルセチンの溶解度は再結晶化によって速やかに低下した.一方で,ナリンゲニンのSDPs は高い溶解度を120分後まで維持していた. Chen らは非晶質製剤中における薬物とポリマー間の分子間相互作用が過飽和状態の維持に重要であることを報告している(Chen et al., 2019).また,薬物とポリマー間の分子間相互作用の強さは,薬物およびポリマーの化学構造に依存することが知られている.したがって,ナリンゲニンとNAR間の分子間相互作用が,ナリンゲニンの過飽和状態の維持に寄与したと推察される.今回使用した3種類の難溶性化合物の中で,NARに最も構造が類似したナリンゲニンの溶解度を顕著に増大したことから.難

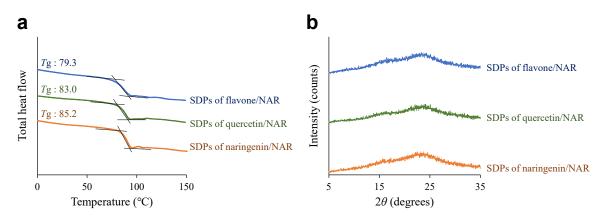


Fig. 2 (a) Differential scanning calorimetry thermograms of SDPs of flavone/NAR, SDPs of quercetin/NAR, and SDPs of naringenin/NAR. (b) Powder X-ray diffraction patterns of SDPs of flavone/NAR, SDPs of quercetin/NAR, and SDPs of naringenin/NAR after storage at 25°C at 75% relative humidity.

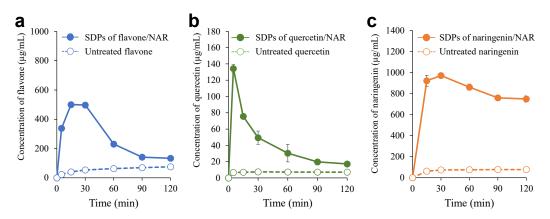


Fig. 3 Dissolution profiles of (a) flavone, (b) quercetin, and (c) naringenin.

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 133-136

溶性化合物と基剤間の構造類似性が重要である ことが示唆された.

4. 結言

3種類の難溶性ポリフェノールをそれぞれ NARとともに噴霧乾燥することで、難溶性ポリフェノールの非晶質化が可能であった。NARとの噴霧乾燥により、難溶性を示す機能性成分の溶解性改善に成功した。現状では分子間相互作用様式や化学量論比は明らかになっていないものの、難溶性のポリフェノールと低分子であるNARはコアモルファス形成の可能性があり、今後詳細に評価していく予定である。

参考文献

Chen Y., Pui Y., Chen H., Wang S., Serno P., Tonnis W., Chen

L., Qian F., Polymer-mediated drug supersaturation controlled by drug-polymer interactions persisting in an aqueous environment, Molecular Pharmaceutics, 16 (2019) 205–213.

https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.8b00947

Hammad I., Dornier M., Servent A., Poucheret P., Dhuique-Mayer C., Modulation of carotenoid/flavonoid profiles and sugar content of a potential functional citrus-based food through crossflow microfiltration, LWT, 141 (2021) 110923.

https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.110923

Liu J., Rades T., Grohganz H., Determination of the optimal molar ratio in amino acid-based coamorphous systems, Molecular Pharmaceutics, 17 (2020) 1335–1342. https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.0c00042

Löbmann K., Laitinen R., Grohganz H., Gordon K.C., Strachan C., Rades T., Coamorphous drug systems: enhanced physical stability and dissolution rate of indomethacin and naproxen, Molecular Pharmaceutics, 8 (2011) 1919–1928. https://doi.org/10.1021/mp2002973

外部発表成果

論文発表

1. Hatanaka Y., Uchiyama H., Kadota K., Tozuka Y., Designing amorphous formulations of polyphenols with naringin by spray-drying for enhanced solubility and permeability, Advanced Powder Technology, 33(11) (2022) 103627. https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103627

口頭・ポスター発表

1. 畑中 友太, 内山 博雅, 門田 和紀, 戸塚 裕一, "異なる分子間相互作用様式を持つ非晶質複 合体粒子からの薬物の膜透過性に関する検 討"日本薬剤学会第37年会(京都, May 26-28, 2022) 2D-24.



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 137–140 /https://doi.org/10.14356/hptf.21509

HPTF21509

二成分粉体の流動特性

The Rheology of the Binary Mixtures: Insight from the Elementary Excitation



原 雄介

援助対象者 Scholarship Student: 原 雄介 Yusuke HARA

東京大学大学院総合文化研究科 博士課程後期 2 年 Graduate School of Arts and Science, University of Tokyo, PhD Student (D2) E-mail: hara-yusuke729@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 池田 昌司 Atsushi IKEDA

准教授, Associate Professor E-mail: atsushi.ikeda@phys.c.u-tokyo.ac.jp

抄 録

多成分性が粉体系に与える影響を理解することを目指して、サイズ乖離の大きな二成分系の研究を行った。特に、近年発展してきた基礎物理的な視点に立ち、二成分系の素励起について研究することで流動特性の理解に役立てようと考えた。結果的に、着目した二成分系には、従来の研究で用いられてきた単成分系とは顕著に異なる構造的特性および素励起が存在することを発見した。

ABSTRACT

The effects of polydispersity on the physical properties of granular matters are poorly understood. In this study, we investigate the binary mixtures of jammed particles with large size dispersity. Especially, we aim to clarify the nature of the elementary excitations in the binary mixtures. We found that structural properties exhibit apparent correlation near a critical point in the binary mixtures. We also found that the binary mixtures have more low frequency modes than the monodisperse granular matters.

成果の概要

1. 背景・目的

粉体は熱揺らぎが無視できるような巨視的な 粒子系であり、粒子の充填率に応じて、その力 学特性が大きく変化する. 低密度では、液体の ような流動的な状態にある一方で、高密度まで 圧縮すると有限の弾性率を示す固体的な状態に変化する.これはジャミング転移と呼ばれる非平衡相転移の一種であり、統計物理の知見に基づいた理解が近年進展している(van Hecke, 2010).

特に、理論・数値計算による粉体系の低エネルギー励起の性質に基づく力学物性の理解が著



しく進展している. 特に理解が発展している現象として, 高密度粉体系に対して剪断変形を加えた際に生じる流動化現象が挙げられる. 近年の研究により, この流動化の素過程は, 系の低エネルギー励起の不安定化により生じることが明らかになった (Manning and Liu, 2011).

上記の理論・数値計算では、単一サイズの粒子のみからなる単成分系をモデルとして用いることが多い。一方で、現実の粉体系は、単成分系ではなく様々な大きさの粒子から構成される多成分系である。こうした多成分性が粉体系の力学特性に与える影響についての基礎的な理解は極めて未熟である。

本研究の目的は、多成分性が粉体系の性質に与える影響を理解することである。特に、最も単純な多成分系として、サイズ乖離の大きな二成分系に着目した。特に、流動化現象の素過程の理解を目指して、二成分系の低エネルギー励起について数値研究を行った。

2. モデル・手法

本研究では分子動力学計算及び数値的対角化 を用いて、二成分系の構造・素励起の性質について調べた.

粒子間の相互作用は粒子が接触しているとき にのみ生じる以下の調和ポテンシャルを用い た.

$$v(r_{ij}) = \frac{\epsilon}{2} (r_{ij} - \sigma_{ij})^2$$

ただし、 ϵ は粒子間の接触に働くバネ係数、 r_{ij} と σ_{ij} はそれぞれ接触粒子の粒子間距離と半径の和である。粒径の異なる二種類の粒子からなる系を用意し、小粒子の直径を 1 に大粒子の直径を 6 とした。粒径比を固定した時に、この系の巨視的状態は圧力(P)と全粒子体積に対する小粒子の体積比($X_{\rm s}$)で決定できる。様々な組成比・密度について、粒子配置を生成した。

この系の相図は**図1**のようになっており、大 粒子のみが固化した相(L相)と大小粒子が固 化した相(LS相)の二種類の相が存在してい

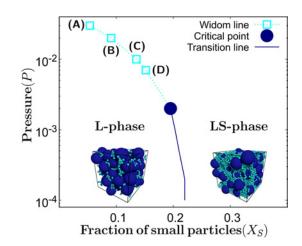


Fig. 1 Phase diagram of binary mixtures. The solid line represents the transition line which separate L-phase and LS-phase (typical configurations of the two phases are also presented). The filled circle is the critical point where the transition line terminates. The dashed line represents the state points in which we explore in this study.

る(Hara et al., 2021). 二つの相は,低圧力では転移線で明確に別れているが,高圧力では転移線が臨界点で消失し,両者は明確に峻別できなくなる.本研究では,圧力 (P) と組成 (X_s) をコントロールしながら,臨界点に近づく 4つの状態点における二成分系の性質に絞り研究を行った.

この二成分系の力学的平衡状態について、ポテンシャルエネルギーの二階微分であるヘシアン行列を求めた.このヘシアン行列の固有ベクトルと固有値が、この系の固体としての素励起、すなわち振動状態の情報を有している.

3. 結果

まず、臨界点近傍の構造的な特異性に着目する。**図2**に4つの状態点における典型的な粒子配置を示した。ただし、ここでは固化した小粒子のみを描画してあり、固化した小粒子の個数は全ての配置で同数である。また、小粒子についてクラスター分解を行い、各配置についてサイズが上位4つのクラスターには個別に色を付けてある。

臨界点から十分離れると、最も大きなクラス

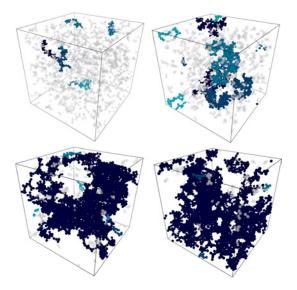


Fig. 2 Configurations near the critical point. The state point is (A), (B), (C) and (D) from up left to bottom right.

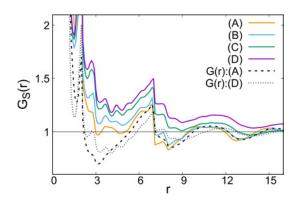


Fig. 3 The correlation function of jammed small particles.

ターでも系全体には広がっていない. 一方で, 臨界点近傍の配置では,系全体に広がる巨大ク ラスターが出現することがわかる. これは,臨 界点近傍で小粒子の構造に長距離の相関が発達 することを示している.

こうした相関長の増大を見るために、固化した小粒子についての相関関数 $G_S(r)$ を計算した。この $G_S(r)$ の値が 1 を下回る距離 r までは粒子位置に相関があると考えられる(Hansen and McDonald, 2013)。 図 3 にこの相関関数を示した。 臨界点から遠い状態点(A)では、r=7程度で相関が失われている。これは、大粒子が

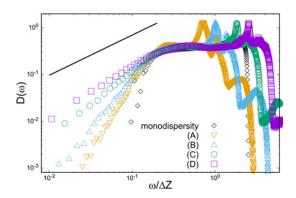


Fig. 4 The vibrational density of state of binary mixtures. The slope of the solid line is 1.

作る空隙内程度でしか相関が残らないことを示している。一方で、臨界点に近い状態点 (D) では、r > 7 においても粒子位置の相関は残っており、大粒子の空隙を越えて小粒子間の相関が残ることがわかる。構造に現れる相関長の増大は、単成分系には存在しない性質である。

次に、素励起の性質を表す振動状態密度の計算結果を $\mathbf{Z}\mathbf{4}$ に示す、縦軸が振動状態密度 $D(\omega)$ であり、横軸は周波数 ω を適切にリスケールした周波数である。比較のために単成分系についての結果も示している。

臨界点近傍では、低周波数での減衰の振る舞いが大きく異なることがわかる. 単成分系では、急激な減衰を示すが、臨界点近傍では緩いベキ減衰を示している. 弾性論に依拠した場合に、固体の低エネルギー励起は音波で記述される. この音波は振動数に対して2乗で減衰する. 今回、二成分系に現れるベキは1程度であり、音波よりも更に緩やかな減衰を示している.

二成分系は単成分系よりもはるかに多くの低エネルギー励起を持つことが明らかになった.

4. 結論

本研究では、二成分系の臨界点近傍における 構造・低エネルギー励起について数値計算を 行った、その結果、従来知られていた単成分系 とは異なる振る舞いを発見した、今後は、構造 に現れる相関と低エネルギー励起の関係につい て検討する、更に、単成分系とは定性的に異な る低エネルギー励起の存在は、二成分系の流動 化が単成分系とは大きく異なることを示唆して いる. 従って、今後はこの低エネルギー励起を 再現する有効模型の構築を行い、その基礎物理 的な理解を試みる.

参考文献

Hansen J.-P., McDonald I.R., Theory of Simple Liquid with Application to Soft Matter, American Press, 2013, ISBN: 9780123870322.

外部発表成果

口頭・ポスター発表

 原 雄介, 水野 英如, 池田 昌司, "二成分系のジャミング相に内在する臨界点の性質", 第 77 回日本物理学会年次大会 (online, Mar. 15-19, 2022) 15pB19-8, 学生優秀発表賞. Hara Y., Mizuno H., Ikeda A., Phase transition in the binary mixture of jammed particles with large size dispersity, Physical Review Research, 3 (2021) 023091.

https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.3.023091

Manning M.L., Liu A.J., Vibrational modes identify soft spots in a sheared disordered packing, Physical Review Letters, 107 (2011) 108302.

https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.108302

van Hecke M., Jamming of soft particles: geometry, mechanics, scaling and isostaticity, Journal of Physics: Condensed Matter, 22 (2010) 033101.

https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/3/033101

- 原雄介,水野英如,池田昌司,"ジャミング系のマイクロレオロジーの理論的検討", 2022年日本物理学会秋季大会(Tokyo, Sep. 12-15, 2022) 12pH121-10.
- 3. 原 雄介, 水野 英如, 池田 昌司, "ジャミング系のマイクロレオロジーの理論的検討", 2022 年ソフトマター研究会 (Hakata, Nov. 22-24, 2022).

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 141-144 /https://doi.org/10.14356/hptf.21510

HPTF21510

小型人工衛星用エンジンへの水/金属粉塵爆発の応用

Application of Water/Metal Dust Explosions to Small Satellite Engines



援助対象者 Scholarship Student: 室原 昌弥 Masaya MUROHARA

室原 昌弥

東京大学大学院工学研究科 博士課程後期3年

Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, PhD Student (D3)

E-mail: murohara-masaya116@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 小泉 宏之 Hiroyuki KOIZUMI

准教授, Associate Professor E-mail: koizumi@al.t.u-tokyo.ac.jp

抄 録

小型人工衛星用エンジンの開発を目標に、水蒸気雰囲気でのアルミニウム粉末の燃焼実験を行った.水蒸気圧力は約70kPaで、アルミニウムは-250メッシュサイズの球状粉体を使用した.燃焼実験により、水蒸気-粉体アルミニウム燃焼による着火遅れ、最大圧力、圧力上昇レートを取得した.これにより水蒸気-アルミニウム粉末燃焼を用いた小型エンジンの推進性能が概算され、将来性が確認された.

ABSTRACT

Experiment was conducted on water vapor and aluminum powder combustion aiming to a micropropulsion system for small satellites. The water vapor pressure was approximately 80 kPa, and aluminum powder was spherical and -250 mesh size. The experiments clarified ignition delay, maximum pressure, pressure increasing rate, and combustion efficiency of the combustion. As a result, the propulsive performance of a micropropulsion system using water vapor and aluminum powder combustion was roughly estimated, and its future potential was confirmed.

成果の概要

1. 序論

これまで国家が主体として行われてきた宇宙開発は、小型人工衛星の台頭によって大学や企

業,ベンチャーといった民間でも行えるようになってきた.小型人工衛星は従来の大型衛星と比べ開発期間が短く、開発費用も抑えることができる.近年ではリモートセンシングや挑戦的な技術実証などの目的で数多くの小型人工衛星



が民間により打ち上げられている。また、低コストであることを強みに、小型衛星を用いた深宇宙探査や小惑星探査といった失敗リスクの高いチャレンジングなミッションも数多く提案されている[1]-[3].

小型人工衛星のさらなる活躍のためには、能動的に軌道・姿勢変更をするためのエンジンが必要不可欠である。しかしながら、小型人工衛星はその小ささから利用可能な体積や質量、電力などが大きく制限される。加えて、民間での開発という側面から高い安全性が求められる。そのため、実証されている小型人工衛星用エンジンは少なく、なかでも短期間で大推力を発生させるための化学エンジンはさらに少ない[4].

このような背景から、水とアルミニウムを小 型人工衛星用エンジンに利用しようとする研究 が行われている[5]-[8]. 水は最も安全かつ入手 性の高い物質である. 粉体アルミニウムはおお むね 10 μm 以上であれば危険物として分類さ れず、高い入手性を持つ、加えて、どちらも月 面での存在が確認されており、将来的には月面 での燃料補給まで可能という魅力的な物質であ る. 粉体アルミニウムの燃焼は、燃焼効率の観 点から高圧であることが望ましいが、小型人工 衛星では電力の制限や小体積による他機器との 強い熱結合といった特徴から、100°C、100 kPa 程度の比較的低圧な水蒸気しか生成できない. 低圧では粉体間の対流熱伝達が少なく. 燃焼の 伝播が困難という課題がある. そこで. 輻射伝 熱が支配的な粉塵爆発現象を応用する[9]. 本研 究の目的は、100 kPa 以下の低圧水蒸気雰囲気 において、粒子径 100 μm という比較的大きな 粉体アルミニウムの粉塵爆発による着火遅れ, 最大圧力、圧力上昇レートなどの燃焼特性を取 得することである.

2. 実験方法

実験系を図1に示す.実験系は主に、水タンク,窒素タンク、燃焼室、着火装置、真空装置から構成される.水タンクは内部ヒーターによって水蒸気を生成する.水蒸気は圧力差に

よって真空チャンバへと流入する. 一方. アル ミニウム粉末は事前に燃焼室内部に設置されて いる. 燃焼室内部が水蒸気で満たされ所定の圧 力になると、窒素タンクより窒素が燃焼室に供 給される. 窒素ガスの供給時間は 500 ms であ る. 窒素ガスによりアルミニウム粉末は燃焼室 中に巻き上げられ、着火装置の放電によって着 火する. 着火装置は、窒素が供給されている間 放電し続けている. 燃焼室は径 0.5 mm のオリ フィスを介して真空装置とつながっている. し たがって水蒸気はおおむね質量流量 10 mg/s. 流速 1 m/s で流れている. 水蒸気が通る流路は 凝縮を防ぐためにすべて 120°C 程度まで加熱 されている. 実験条件を表1に示す. 燃焼の有 無にかかわらず、窒素ガスの供給により燃焼室 圧力は上昇する. そのため、窒素ガスの影響を

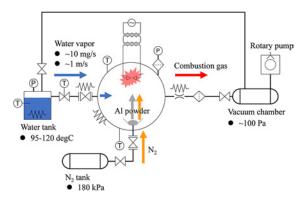


Fig. 1 The schematics of the experimental.

 Table 1
 Experimental conditions.

Exp. No.	Initial pressure, kPa	Charged Al mass, mg	Mass ratio
0	73.3 ± 1.8	0.0	_
1	71.2 ± 1.6	631.3 ± 0.4	0.51 ± 0.01
2	63.8 ± 1.2	618.6 ± 0.4	$0.47~\pm~0.01$
3	68.2 ± 1.4	602.7 ± 0.4	0.51 ± 0.01
4	76.2 ± 1.6	422.5 ± 0.4	0.81 ± 0.01
5	65.1 ± 1.6	412.7 ± 0.4	$0.72~\pm~0.01$
6	68.7 ± 0.3	385.8 ± 0.4	0.81 ± 0.01
7	68.9 ± 1.2	389.4 ± 0.4	$0.80~\pm~0.01$
8	69.2 ± 1.6	278.1 ± 0.4	$1.12~\pm~0.01$
9	68.2 ± 1.6	334.5 ± 0.4	0.92 ± 0.01

知るために実験番号 0 はアルミニウム粉末を燃 焼室に設置せずに実験を行った。また、混合比 は着火時の燃焼室内部における水蒸気質量と粉 体アルミニウム質量との比である。すなわち、 燃焼時には燃焼室中に粉体アルミニウムが空間 的に均一に分布していると仮定している。

3. 結果と考察

実験によって得られた燃焼室圧力と圧力上昇レートの時間履歴を**図2**と**図3**に示す. No. 0の実験は粉体アルミニウムを設置しなかった実験であり、最大燃焼圧力は約150 kPa, 圧力上昇レートは最大で約500 kPa/s であった. 混合比が0.47-0.51と低い領域(No. 1-3)では、3回中3回でNo. 0の最大燃焼圧を上回り、

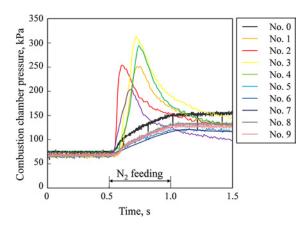


Fig. 2 Time history of combustion chamber pressure in each experiment.

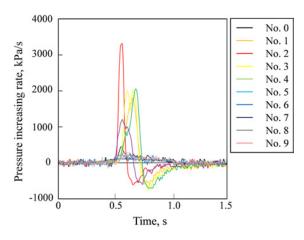


Fig. 3 Time history of pressure increasing rate in each experiment.

251.4-313.4 kPa を達成した. 混合比が 0.72-0.81 の領域(No. 4-7)では 4 回中 2 回で最大燃焼圧力が No. 0 の実験よりも高くなり, 混合比が 0.92-1.12 と高い領域(No. 8-9)では No. 0 の最大燃焼圧力が上回ることはなかった. この定性的な傾向は圧力上昇レートの実験結果でも同じであった. すなわち, 混合比が低いほど圧力上昇レートは大きく, 混合比が高くなるほど圧力上昇レートは No. 0 の実験結果を下回ることが多くなる. 水蒸気と粉体アルミニウムの質量量論混合比は 1 であることから, 水蒸気雰囲気下での粉体アルミニウムの燃焼はアルミニウム 過多な環境のほうが有利であることが示唆される.

4. まとめと展望

本研究では小型人工衛星用エンジンへの応用を目指して80 kPa 程度の水蒸気雰囲気において、100 μm 級粉体アルミニウムを用いた燃焼実験を行った. 燃焼室としては、粉塵爆発実験としては小さな1Lの小型燃焼室を用いた. これは小型人工衛星の使用可能な体積に収めるためである. この燃焼実験により以下のことが分かった.

- ・確実な燃焼のためには混合比が 0.5 程度であることが望ましい. ただし, 本研究では 0.5 以下の領域での実験は行っておらず, 混合比の下限は不明である.
- ・初期圧力が70kPa程度で燃焼を行った際, 最大燃焼圧力は最大で313.4kPaであり,圧 力比が4倍以上であった.
- ・今後は粉体粒子径や燃焼室体積, イグナイタ 位置などのパラメータを増やし, より詳細な 設計を進める.

参考文献

 Machuca P., Sánchez J.P., Masdemont J.J., Gómez G., High-fidelity trajectory design to flyby near-Earth asteroids using CubeSats, Acta Astronautica, 167 (2020) 146–163.

https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2019.09.041

- [2] Hudson J., Spangelo S., Hine A., Kolosa D., Lemmer K., Mission analysis for CubeSats with micropropulsion, Journal of Spacecraft and Rockets, 53 (2016) 836– 846. https://doi.org/10.2514/1.A33564
- [3] Asakawa J., Koizumi H., Nishii K., Takeda N., Murohara M., Funase R., Komurasaki K., Fundamental ground experiment of a water resistojet propulsion system: aquarius installed on a 6U Cubesat: Equuleus, Aerospace Technology Japan, 16 (2018) 427–431. https://doi.org/10.2322/tastj.16.427
- [4] Lemmer K., Propulsion for CubeSats, Acta Astronautica, 134 (2017) 231–243. https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2017.01.048
- [5] Sundaram D.S., Yang V., Zarko V.E., Combustion of nano aluminum particles (Review), Combustion, Explosion, and Shock Waves, 51 (2015) 173–196. https://doi.org/10.1134/S0010508215020045

- [6] Ingenito A., Bruno C., Using aluminum for space propulsion, Journal of Propulsion and Power, 20 (2004) 1056–1063. https://doi.org/10.2514/1.5132
- [7] Wollmark S., Yavor Y., Burning Rates of nanoaluminum-water solid propellants at various pressures, Journal of Propulsion and Power, 35 (2019) 173–181. https://doi.org/10.2514/1.B37098
- [8] Risha G., Huang Y., Yetter R., Yang V., Experimental investigation of aluminum particle dust cloud combustion, in: 43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, American Institute of Aeronautics and Astronautics, (2005) 739. https://doi.org/10.2514/6.2005-739
- [9] Enomoto H., Dust explosions (in Japeness), Journal of Geography (Chigaku Zasshi), 98 (1989) 815–823. 榎本 兵治, 粉塵爆発, 地学雑誌, 98 (1989) 815–823. https://doi.org/10.5026/jgeography.98.6 815

外部発表成果

口頭・ポスター発表

 Murohara M., Koizumi H., Komurasaki K., "Experimental study on combustion efficiency of water-vapor and aluminum-powder combustion aiming for micro-chemical propulsion", 33rd International Symposium on Space Technology and Science (Online, Feb. 26–Mar. 4). Murohara M., Zhang R., Koizumi, H., Komurasaki, K., "Experimental performance evaluation of new chemical micropropulsion using water vapor and micron-sized aluminum combustion", 33rd Small Satellite Conference (Logan, USA, Aug. 6-Aug. 11).



HPTF21511

メカニカルストレスにより合成した ${ m TiO_2 ext{-}II}$ 光触媒を用いた ${ m CO_2}$ の変換への挑戦

Challenges in CO₂ Conversion Using TiO₂-II Photocatalyst Synthesized by Mechanical Stress



Saeid AKRAMI

援助対象者 Scholarship Student: Saeid AKRAMI

名古屋工業大学大学院工学研究科生命・応用化学専攻 博士後期課程 3 年 Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, PhD Student (D3) E-mail: saeidakrami91@gmail.com

研究指導者 Academic Leader: 藤 正督 Masayoshi FUJI

教授, Professor

E-mail: fuji@nitech.ac.jp

抄 録

 CO_2 を燃料や CO に変換することは、地球温暖化の危機を克服するための解決策である.光触媒による CO_2 変換には、アナターゼ相とルチル相を持つ TiO_2 が従来から用いられている.本研究では、高圧ねじり(HPT)によって高圧 TiO_2 -II 相を合成し、光触媒による CO_2 変換に挑戦する.これまでの予備実験から、 TiO_2 -II 相は、アナターゼに比べて優れた光電流密度と高い光触媒 CO_2 変換活性を示すと考え合成を試みている.さらに、高せん断プロセスの後に続いてアニーリングを行うと、初期のサンプルと高せん断プロセスを行ったサンプルの両方と比較して、光電流と光触媒活性が向上することが分かった.これは、高せん断場によってバルク中に形成された酸素空孔が消滅したためであると予測している.また、 TiO_2 -II 相を含む試料は、電子 - 正孔の再結合率が低く、バンドギャップが小さく、バンドポジションが良いことが、 CO_2 変換の光触媒活性が高い理由であると考えられた.この 2 点について考察ができるよう研究を進める予定である.

ABSTRACT

Photocatalytic CO₂ conversion is a promising and clean way to convert the CO₂ to CO and useful components. TiO₂ is the most investigated photocatalysts for CO₂ conversion but it suffers from large bandgap around 3.1 eV. Using the rutile and anatase titanium oxide phases is prevalent for photocatalytic CO₂ conversion. Despite several attempts on photocatalytic CO₂ conversion of these two phases, the columbite TiO₂ (TiO₂-II) phase as a high-pressure TiO₂ polymorph had not been investigated for this application. In current work, we employed high-pressure torsion (HPT) to produce the defective TiO₂-II high-pressure phase and examined it for photocatalytic CO₂ conversion for the first time. Introducing the TiO₂-II phase

significantly decreased the bandgap and improved the photocurrent density and photocatalytic activity of TiO_2 for CO_2 conversion.

成果の概要

1. Introduction

Global warming caused by the excessive emission of CO₂ into the atmosphere, which influences humans and other creatures, has become a critical crisis for governments and scientists (Forkel et al., 2016)]. Conversion of CO2 by various strategies to useful components such as CO, CH₄ and CH₃OH is a strategy to reduce this harmful gas (Forkel et al., 2016). Photocatalytic CO₂ conversion is the cleanest way to decrease this material from the atmosphere (Forkel et al., 2016). TiO₂ is the most investigated semiconductor in literature for photocatalytic CO2 conversion. TiO₂ includes rutile, anatase and brookite phases at ambient condition (Hanaor and Sorrell, 2011). Anatase is the most investigated phase of TiO₂ for photocatalytic CO2 conversion which shows the higher activity than two other phases (Bourikas et al., 2014). But the problem with this material is it's large bandgap which limits the efficiency of this material as photocatalyst for CO₂ conversion (Bourikas et al., 2014). In this regard, there are various type of reported studies in literature which have introduced different strategies to improve the efficiency of this material for CO₂ conversion. Despite these various attempts on anatase TiO2 for photocatalytic CO2 conversion, the high-pressure phase of TiO₂ as TiO₂-II (columbite) did not investigate for photocatalytic CO₂ conversion yet. This study shows the first application of TiO2-II for photocatalytic CO2 conversion compare to anatase TiO₂.

2. Experimental procedure

To achieve the objective of this study, the ${\rm TiO}_2$ anatase first was proceeded by high-pressure torsion

(HPT) for 4 turns at room temperature and annealed (to remove the bulk oxygen vacancies) at 773 K for 1 h. The initial anatase powder, HPT sample and anneal sample then were characterized by various methods. Crystal structure of each material was investigated by Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and Rietveld analysis. Specific surface area was examined by Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. Oxidation state of elements and presence of oxygen vacancy were examined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Since microstructure and formation of lattice defects significantly influence the catalytic activity for CO₂ conversion, microstructure was analyzed by transmission electron microscopy (TEM). Because the formation of oxygen vacancies is a critical parameter in catalytic CO2 conversion, electron paramagnetic resonance (EPR) was performed to analyze these defects. Recombination rate of electrons and holes and lifetime of the excited electrons steady-state were examined by photoluminescence (PL) emission spectroscopy and time-resolved photoluminescence decay (PL decay), respectively. Diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectrometry was conducted to understand the absorbance mode of CO2 on the surface of each catalyst and to understand the conversion mechanism. Photocurrent density was measured for examination of the electron and hole separation.

To determine the catalytic activity of samples, photocatalysis test was conducted in a continuous quartz reactor under UV and visible irradiation light in a liquid phase system.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the XRD profile of anatase powder and samples after HPT and after annealing. It indicates the formation of TiO₂-II phase by the appearance of some peaks corresponding to TiO₂-II phase after HPT and annealing. Band structure of TiO₂ improved after HPT and annealing as shown in Fig. 2(a). It shows anneal sample thermodynamically can cover the reactions better than initial anatase powder and HPT sample. Fig. 2(b) shows the significant suppression of electron hole recombination after HPT and annealing by decreasing the photoluminescence intensity. Potential of these materials for photocurrent generation is shown in Fig. 3(a). It demonstrates anneal sample including

TiO₂-II phase generates the current much better than powder and HPT samples. This sample finally

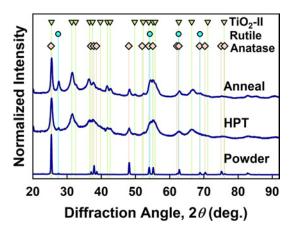


Fig. 1 Formation of TiO₂-II phase. XRD profile of the initial anatase powder, samples after HPT and after annealing.

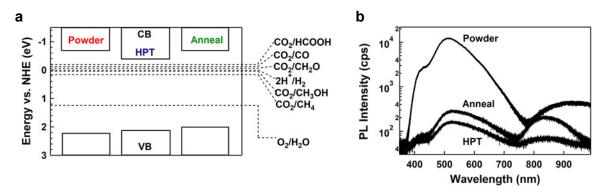


Fig. 2 Improved band structure and recombination suppression after introducing the TiO₂-II by HPT. (a) Electronic band structure and (b) PL emission spectra for initial anatase powder, samples after HPT and after annealing.

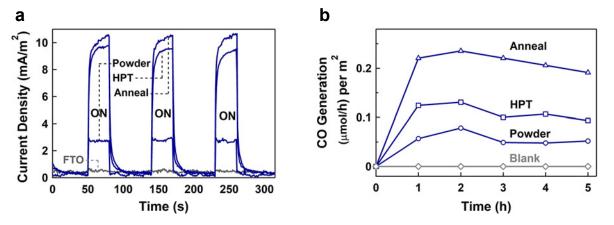


Fig. 3 Improved photocurrent generation and photocatalytic CO₂ conversion to CO after TiO₂-II phase formation. (a) Photocurrent density and (b) CO generation rate versus time for initial anatase powder and samples after HPT and after annealing.

showed considerable photocatalytic CO production rate much better than anatase TiO₂ as shown in Fig. 3(b). These promising results are attributed to formation of oxygen vacancies, heterojunctions and high-pressure TiO₂-II phase.

4. Conclusions

TiO₂-II was produced by HPT and examined for photocatalytic CO₂ conversion for the first time. The material showed better light absorbance, lower bandgap, more appropriate band position for CO₂ photoreduction, lower recombination rate of electron and holes and higher photocurrent density compared to anatase. This high-pressure phase significantly showed higher photocatalytic activity compared to anatase for CO₂ conversion, suggesting TiO₂-II as a new active photocatalyst for CO₂ conversion.

外部発表成果

論文発表

 Akrami S., Edalati P., Fuji M., Edalati K., Highpressure torsion for highly-strained and highentropy photocatalysts, KONA Powder and Particle Journal, advpub (2023).

https://doi.org/10.14356/kona.2024003

口頭発表

 Akrami S., Watanabe M., Ling T.H., Ishihara T., Arita M., Fuji M., Edalati K., "High-pressure TiO₂-II polymorph as an active photocatalyst for

Acknowledgment

This study is supported partly by Hosokawa Powder Technology Foundation, Japan.

参考文献

Bourikas K., Kordulis C., Lycourghiotis A., Titanium dioxide (anatase and rutile): surface chemistry, liquid–solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts, Chemical Reviews, 114 (2014) 9754–9823. https://doi.org/10.1021/cr300230q

Forkel M., Carvalhais N., Rödenbeck C., Keeling R., Heimann M., Thonicke K., Zaehle S., Reichstein M., Enhanced seasonal CO₂ exchange caused by amplified plant productivity in northern ecosystems, Science, 351 (2016) 696–699.

https://doi.org/10.1126/science.aac4971

Hanaor D.A.H., Sorrell C.C., Review of the anatase to rutile phase transformation, Journal of Materials Science, 46 (2011) 855–874.

https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0

- CO₂ to CO conversion", NanoSPD Conference (Bangalore, India, Feb. 26–Mar. 3, 2023).
- Akrami S., Watanabe M., Ling T.H., Ishihara T., Arita M., Fuji M., Edalati K., "High-pressure TiO₂-II polymorph as an active photocatalyst for CO₂ to CO conversion", The 59th Symposium on Powder Science and Technology (Kyoto, Japan, Dec. 21–23, 2022).
- Akrami S., Watanabe M., Ling T.H., Ishihara T., Arita M., Fuji M., Edalati K., "High-pressure TiO₂-II polymorph as an active photocatalyst for CO₂ to CO conversion", Tokai Branch Meeting of Ceramic Society of Japan (Nagoya, Japan, Dec. 3, 2022).

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 149-152 /https://doi.org/10.14356/hptf.21512

HPTF21512

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

Preparation and Application of High-Entropy Oxynitrides by Mechanical Stress



Parisa EDALATI

援助対象者 Scholarship Student: Parisa EDALATI

名古屋工業大学大学院工学研究科 博士後期課程 3 年 Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, PhD Student (D3)

E-mail: parisaedalati@gmail.com

研究指導者 Academic Leader: 藤 正督 Masayoshi FUJI

教授, Professor E-mail: fuji@nitech.ac.jp

抄 録

光触媒による水分解は、太陽光の下で水素燃料をクリーンに製造するための理想的なソリューションである。金属酸化物は、バンドギャップが小さいため、水素製造に使用される有望な光触媒であるが、安定性が低いという問題があった。一方、近年注目されている高エントロピーセラミックスは、その低いギブス自由エネルギーのために高い安定性を持つ新しい材料群で近年光触媒としての研究が盛んに行われている。私は酸窒化物と高エントロピーセラミックスの特徴を考慮して、光触媒による水素製造のために、低バンドギャップで高安定な高エントロピー酸窒化物を開発する研究を行っている。具体的には $TiZrHfNbTaO_6N_3$ を高せん断場で合成させた後、空気中での酸化とアンモニア中での窒化を行っている。現状は種々の合成手順を検討し、目的物質を安定合成できる条件を見出した。さらに光触媒に関する簡単な予備実験で、二元系酸化物や高エントロピー酸化物よりも優れた光吸収性を持ち、高い化学的安定性で水素を発生させることができた。今後は各種光触媒反応を多くの条件で検討して行く予定である。

ABSTRACT

Using the clean fuels such as H₂ is a promising alternative to be used instead of fossil fuels due to global warming issue. In this regard, photocatalytic H₂ evolution is the cleanest way to produce this useful component. There have been various attempts to introduce the photocatalysts for this application and among them metal oxynitrides have attracted attention due to their low bandgap. High-entropy ceramics are also new and promising materials due to their superior properties specially in catalysis. In this study, the concept of



combination of metal oxynitrides and high-entropy ceramics led to design and produce a new high-entropy oxynitride (HEON) for photocatalytic H_2 evolution for the first time. This HEON successfully produces the H_2 because of its high light absorbance much better than relevant binary and high-entropy oxides and low bandgap around 1.6 eV. The H_2 production amount of this material was higher than Ga_6ZnON_6 as a convectional oxynitride for this application.

成果の概要

1. Introduction

Excessive CO₂ emission from the chemical process has resulted in global warming as a great concern of human beings (Moniz et al., 2015). Photocatalysis is a new promising strategy that has attracted attention to produce clean fuels such as H₂ under solar irradiation. The drawback of this process is its low efficiency compared to conventional methods (Moniz et al., 2015). Metal oxynitrides are promising materials for photocatalytic H₂ production due to their low bandgap (Takata et al., 2016). On the other hand, high-entropy ceramics are new interesting materials that have been considered to be used for various ranges of applications due to their special features. These materials contain at least five principal elements and have a configuration entropy larger than 1.5R (R; gas constant). The presence of five elements makes the structure of these materials distorted and generates significant active sites for catalysis (Akrami et al., 2021). Moreover, the high entropy leads to negative Gibbs free energy and consequently makes these materials chemically stable. These materials have shown high potential for catalysis due to their superior structure and presence of defects which can act as active sites, but their applications for photocatalysis are limited (Akrami et al., 2021). By considering the concept of metal oxynitrides and high-entropy ceramics, this study shows the first application of a high-entropy oxynitride (HEON) for photocatalytic H₂ production.

2. Experimental methods

The equiatomic fraction of Ti, Zr, Hf, Nb, and Ta were mixed and processed by high-pressure torsion (HPT) and then treated by high-temperature oxidation and nitriding to produce TiZrHfNbTaO₆N₃ HEON. The material was examined by different characterization methods. X-ray diffraction (XRD) and corresponding Rietveld analysis were performed for crystal structure analysis. Raman spectroscopy was conducted to examine the crystal structure. Scanning electron microscopy (SEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) method were used to examine the particle sizes and specific surface area as important parameters in catalytic activity. Energy dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) analysis was conducted to examine the elemental distribution and determine the atomic composition of high-entropy materials. UV-vis spectroscopy was performed to examine the light absorbance and calculate the bandgap value. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed to evaluate the electronic state of elements and measure the top of valence band. Transmission electron microscopy (TEM) was conducted to show the formation of defects such as dislocations, stacking faults and grain boundaries as important factors in catalytic activity. Scanning-transmission electron microscopy (STEM) with high-angle annular dark-field (HAADF) images and relevant EDS mapping were also performed to confirm the uniform distribution of elements. Photocatalytic H₂ evolution test was conducted under UV irradiation in a batch quartz.

3. Results and discussion

Synthesized HEON with TiZrHfNbTaO₆N₃ composition has dark brown color which can be evidence for its high light absorbance compared to corresponding high-entropy oxide. Particles size of these HEON was measured using SEM photograph as 46 µm which is quite large for a photocatalyst. Fig. 1 shows the XRD profile of HEON. It shows this material is dual phase which includes FCC and monoclinic phases. The HEON had an extremely high light absorbance even better than corresponding binary and high-entropy oxides as shown in Fig. 2(a)

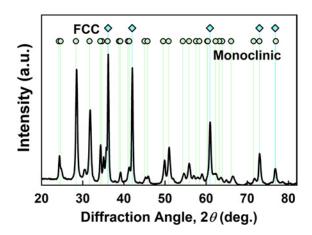


Fig. 1 Formation of dual phase high-entropy oxynitride (HEON). XRD profile of TiZrHfNbTaO₆N₃ HEON.

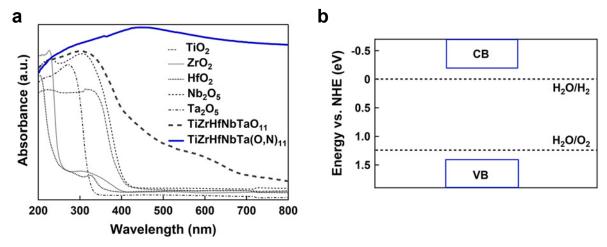


Fig. 2 Enhanced light absorbance and appropriate band structure of TiZrHfNbTaO₆N₃. (a) Uv-vis spectra of HEON compared to relevant high-entropy and binary oxides and (b) electronic band structure of HEON.

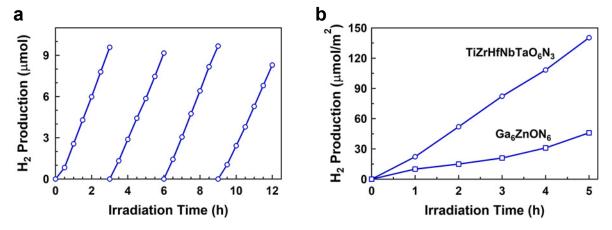


Fig. 3 Enhanced photocatalytic H₂ production of TiZrHfNbTaO₆N₃. Photocatalytic H₂ production amount versus time for (a) TiZrHfNbTaO₆N₃ and (b) Ga₆ZnON₆ compared to HEON.

in agreement with the color of sample. Fig. 2(b) shows the electronic band structure of this HEON demonstrating the synthesized HEON can support both H₂ and O₂ evolution reaction thermodynamically. Finally, this new material could produce the hydrogen under UV irradiation without any co-catalyst as shown in **Fig. 3(a)**. Reproducing the H₂ in four different cycles confirms the stability of this photocatalyst under reaction condition. H₂ production amount of the HEON was compared with Ga₆ZnON₆ as a convectional oxynitride for photocatalytic H₂ evolution and the results are show in Fig. 3(b). The material has higher efficiency under UV irradiation which can be attributed to the high light absorbance and low bandgap.

4. Conclusions

The first HEON photocatalysts as highly active photocatalysts for $\rm H_2$ production was introduced in this study. This material has a low bandgap as 1.6 eV which is lower than most of reported oxynitrides in literature. The high-entropy oxynitride showed a light absorbance much better than high-entropy

oxide and relevant binary oxides. It could successfully produce the $\rm H_2$ even higher than $\rm Ga_6ZnON_6$ as conventional oxynitrides for photocatalytic $\rm H_2$ evolution.

Acknowledgment

This study is supported partly by Hosokawa Powder Technology Foundation, Japan.

参考文献

Akrami S., Edalati P., Fuji M., Edalati K., High-entropy ceramics: review of principles, production and applications, Materials Science and Engineering: R: Reports, 146 (2021) 100644.

https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100644

Moniz S.J., Shevlin S.A., Martin D.J., Guo Z.X., Tang J., Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting–a critical review, Energy & Environmental Science, 8 (2015) 731–759.

https://doi.org/10.1039/C4EE03271C

Takata T., Pan C., Domen K., Design and development of oxynitride photocatalysts for overall water splitting under visible light irradiation, ChemElectroChem, 3 (2016) 31–37.

https://doi.org/10.1002/celc.201500324

外部発表成果

論文発表

 Akrami S., Edalati P., Fuji M., Edalati K., Highpressure torsion for highly-strained and highentropy photocatalysts, KONA Powder and Particle Journal, advpub (2023).

https://doi.org/10.14356/kona.2024003

口頭発表

 Edalati P., Shen X.F., Watanabe M., Ishihara T., Arita M., Fuji M., Edalati K., "High-entropy oxynitride as a low-bandgap and stable photocat-

- alyst for hydrogen production", NanoSPD Conference (Bangalore, India, Feb. 26–Mar. 3, 2023).
- Edalati P., Shen X.F., Watanabe M., Ishihara T., Arita M., Fuji M., Edalati K., "High-entropy oxynitride as a low-bandgap and stable photocatalyst for hydrogen production", The 59th Symposium on Powder Science and Technology (Kyoto, Japan, Dec. 21–23, 2022).
- 3. Edalati P., Shen X.F., Watanabe M., Ishihara T., Arita M., Fuji M., Edalati K., "High-entropy oxynitride as a low-bandgap and stable photocatalyst for hydrogen production", Tokai Branch Meeting of Ceramic Society of Japan (Nagoya, Japan, Dec. 3, 2022).





Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 153-157 /https://doi.org/10.14356/hptf.21513

HPTF21513

生体物質の革新的吸着を可能にする微粒子材料の開発

Development of Microparticle Materials That Enable Innovative Adsorption of Biological Substances



援助対象者 Scholarship Student: Tue Tri NGUYEN

Tue Tri NGUYEN

広島大学大学院先進理工系科学研究科 博士課程後期2年

Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, PhD

Student (D2)

E-mail: nguyentritue@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

炭酸カルシウム($CaCO_3$)を細孔形成のテンプレートとしたテンプレート支援噴霧乾燥法により、タンパク質吸着剤としての多孔質ペクチン粒子を開発した。 $CaCO_3$ 濃度を調整することにより、比表面積を $177.0~m^2/g$ から $222.3~m^2/g$ に制御することができた。すべての多孔質ペクチン粒子は迅速な吸着(5~分以内に $\sim65\%$)と高い吸着容量を示し、1543~mg/g から 2621~mg/g に増加した。マクロポアに位置する利用可能な結合サイトの高い割合がこの材料の高性能をもたらし、食品および医薬品産業における様々な高分子のための有望な先進的吸着剤となることができた。この多孔質ペクチン粒子は、天然高分子由来であり、持続可能な開発に貢献する。

ABSTRACT

Porous pectin particles were developed as a protein adsorbent using a template-assisted spray drying method with calcium carbonate (CaCO₃) as a template for pore formation. The specific surface area was controlled from 177.0 m²/g to 222.3 m²/g by adjusting the CaCO₃ concentration. All porous pectin particles showed rapid adsorption (~65% within 5 min) and high adsorption capacity, increasing from 1543 mg/g to 2621 mg/g. The high percentage of available binding sites located in the macropores resulted in a high performance of this material, making it a promising advanced adsorbent for various macromolecules in the food and pharmaceutical industries. The porous pectin particles are derived from a natural polymer, contributing to sustainable development.



成果の概要

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 153-157

1. Background

Proteins play a critical role in biological processes and the biotechnological and biopharmaceutical industries, making it essential to develop efficient protein adsorbents. In recent years, nanostructured particles, especially porous particles, have emerged as efficient adsorbents (Ogi et al., 2014). However, the utilization of conventional porous particles such as porous silica and carbon for large molecules such as proteins is limited due to their poor accessibility of the binding sites in their micropores (Xiao and Thomas, 2004). To overcome this, recent interest has combined advanced synthesis techniques to introduce macropores into particles. Macropores have the potential to improve the accessibility of reactants to the active sites and increase the protein interaction performance (Pavel et al., 2017). Aerosol methods, such as the spray process, are useful for preparing porous particles with low waste. Natural polymerbased materials such as pectin are a promising option for adsorbents as they are biocompatible and have low environmental impact while demonstrating high strength and chemical resistance. Our group has recently fabricated macroporous particles from pectin using the template-assisted spray drying method (Nguyen et al., 2021). In this study, we investigated the effectiveness of macroporous pectin particles with different specific surface areas for protein (lysozyme) adsorption and elucidated the adsorption mechanism.

2. Experimental section

The porous pectin particles were prepared by template-assisted spray drying, followed by a chemical removal process, as shown in **Fig. 1**. The pectin concentration in the solution was kept at 1.0% by weight, while the proportion of CaCO₃ was varied by using ratios of 4, 8, and 12 in relation to the weight of the pectin. A BÜCHI B-290 mini spray dryer from

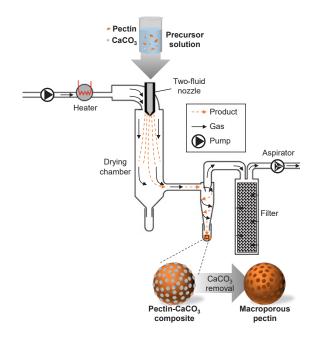


Fig. 1 The method for producing the porous pectin particles.

Flawil, Switzerland was used during the process, equipped with a two-fluid mixing nozzle featuring a 0.7 mm liquid orifice and 1.5 mm gas orifice. The precursor solution, consisting of raw pectin, CaCO₃, and deionized water, was fed into the spray dryer at a rate of 3 mL/min. The inlet air temperature was set to 150°C, while the spray gas-flow and aspiration rates were set to 357 L/h and 37000 L/h, respectively. For comparison purposes, pure pectin was also prepared through the same process and labeled as PPT-0. After the spray drying, the composite particles were treated with citric acid and stirred for 15 min to remove the CaCO₃, then centrifuged and washed with ethanol before finally being dried in an oven at 80°C for an hour to obtain the porous particles. The final samples were labeled as PPT-X, where X represented the weight ratio of CaCO₃ to pectin (X = 0, 4, 8, and 12).

The study aimed to examine the adsorption capacity of a prepared porous pectin. Lysozyme was used as a model molecule with an isoelectric point of 10.5 and dimensions of $4.5 \text{ nm} \times 3.0 \text{ nm} \times 3.0 \text{ nm}$. An aqueous lysozyme solution was created with a concentration of 0.8 mg/mL and a pH of 7 using

phosphate buffer. The prepared porous pectin (10.0 mg) was soaked in 50.0 mL lysozyme solution and stirred for 120 min. Changes in the absorption intensity of the supernatant were measured using a UV-Vis spectrophotometer and the adsorption capacities were calculated using the formula

$$Q_{t} = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \tag{1}$$

where $Q_{\rm t}$ is the adsorption capacity of the adsorbent

at time t (mg protein/g adsorbent), C_0 is the initial protein concentration, C_t is the protein concentration at time t, which was calculated from the calibration curve, m (g) is the weight of the adsorbent, and V (mL) is the volume of the protein solution. All tests were performed three times.

3. Results and discussions

The morphologies of different types of pectin particles were studied (Fig. 2). Dense pectin particles

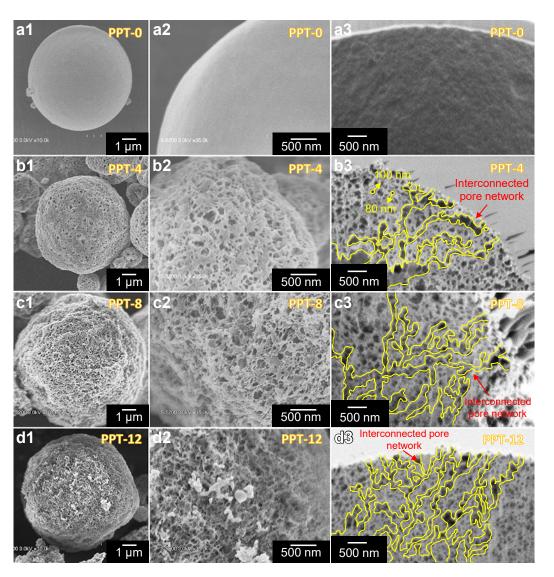


Fig. 2 SEM images of porous pectin particles with weight ratios of CaCO₃ to pectin of (a1)–(a3) 0, (b1)–(b3) 4, (c1)–(c3) 8, and (d1)–(d3) 12. The images at different magnifications are classified into three categories: (1) images of one particle at magnification of ×10.0k, (2) images of the surface of a particle at magnification of ×35.0k, and (3) cross-sectional SEM images of a particle at magnification of ×25.0k.

Specific surface Total pore V_{micropore} V_{mesopore} V_{macropore} Sample area (m²/g) (cm^3/g) (cm^3/g) (cm^3/g) volume (cm³/g) PPT-0 1.5 0.00055^{a} 0.0047a 0.0023^{a} 0.0075 0.39^{b} PPT-4 177.0 0.065^{b} 0.78^{b} 1.2 PPT-8 193.2 0.072^{b} 0.56^{b} $1.6^{b,c}$ 2.2 PPT-12 222.3 0.082^{c} 0.59^{b} 1.9c 2.5

Table 1 Characteristics of the macroporous pectin particles (different superscript letters indicate a significant difference (P < 0.05) compared with the other samples as assessed by two-tailed Student's t-tests).

(PPT-0) were obtained through spray drying a pectinonly solution, resulting in spherical particles with a smooth surface (Fig. 2a). Porous structures were introduced into the pectin particles using the CaCO₃ template, which was later removed with citric acid (PPT-4, PPT-8, and PPT-12) (Fig. 2b-d). The number of pores increased with increasing concentration of the CaCO3 template, showing the ability to control pore volume. Calcium ions formed an egg-box model with pectin, which contributed to the stability of the porous particles and reduced their water solubility. In addition, the cross-sectional SEM images showed that the porous pectin particles had a densely interconnected pore network, which is favorable for adsorption applications and can improve mass transfer and processing efficiency.

A nitrogen adsorption—desorption test was conducted to examine the surface properties of the porous pectin particles and the influence of the CaCO₃ concentration on their specific surface area. As seen in **Table 1**, the specific surface areas of the PPT-4, PPT-8, and PPT-12 were 177.0, 193.2, and 222.3 m²/g, respectively. An increase in CaCO₃ concentration led to a rise in the micropore volume, mesopore volume, and macropore volume, resulting in a significant increase in the specific surface area. The specific surface area of the PPT-12 particles was 150 times greater than that of the nonporous PPT-0 particles, due to a notable increase in the micropore and macropore volumes.

Our study examined the impact of the specific surface area and pore size on the adsorption capacity

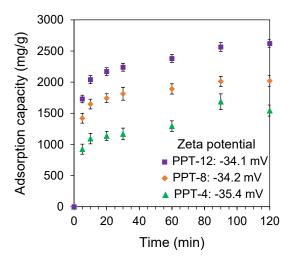


Fig. 3 Adsorption capacity of lysozyme as a function of time under the following conditions: initial lysozyme concentration of 0.8 mg/mL, dosage of adsorbent of 0.2 mg/mL, pH of 7, and equilibrium time of 120 min. Error bars represent the standard deviation of means values corresponding to triplicate experiments.

for PPT-4, PPT-8, and PPT-12. Although the zeta potential values were similar for all particles, there were noticeable differences in their adsorption capacities, as shown in **Fig. 3**. This highlights the outstanding adsorption performance of these particles. This performance is not only due to electrostatic interaction as the driving force, but also because the porous structure promotes protein diffusion to the binding sites. PPT-12 exhibited the best adsorption performance. A macroporous structure with a high surface area helps with protein adsorption and improves the diffusion process because pectin particles have a large surface area and

interconnected pore networks, which provide many active binding sites in the macropores. This verifies the success of our strategy, which aimed to create an interconnected porous framework with macropores.

4. Conclusion

Macroporous pectin particles were made using spray drying of pectin and CaCO₃ with varying specific surface areas. The specific surface area and total pore volume were improved by increasing the ratio of CaCO₃ to pectin. PPT-12 showed the highest specific surface area and protein-adsorption capacity, with high uptake of lysozyme. The porous structure facilitated diffusion-promoted adsorption and the formation of a monolayer. Porous pectin particles have potential for protein purification, virus capture, and micro- and nanoplastics recovery, as it was synthesized from a natural polymer using a simple spray drying method. The release of active ingredients will also be investigated to evaluate its applicability.

参考文献

Nguyen T.T., Rahmatika A.M., Miyauchi M., Cao K.L.A., Ogi T., Synthesis of high specific surface area macroporous pectin particles by template-assisted spray drying, Langmuir, 37 (2021) 4256–4266.

https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00232

Ogi T., Nandiyanto A.B.D., Okuyama K., Nanostructuring strategies in functional fine-particle synthesis towards resource and energy saving applications, Advanced Powder Technology, 25 (2014) 3–17.

https://doi.org/10.1016/j.apt.2013.11.005

Pavel I.-A., Prazeres S.F., Montalvo G., García Ruiz C., Nicolas V., Celzard A., Dehez F., Canabady-Rochelle L., Canilho N., Pasc A., Effect of meso vs macro size of hierarchical porous silica on the adsorption and activity of immobilized β-galactosidase, Langmuir, 33 (2017) 3333–3340.

https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00134

Xiao B., Thomas K.M., Competitive adsorption of aqueous metal ions on an oxidized nanoporous activated carbon, Langmuir, 20 (2004) 4566–4578.

https://doi.org/10.1021/la049712j

外部発表成果

論文発表

1. Nguyen T.T., Miyauchi M., Rahmatika A.M., Cao K.L.A., Tanabe E., Ogi T., Enhanced protein adsorption capacity of macroporous pectin particles with high specific surface area and an interconnected pore network, ACS Applied Materials & Interfaces, 14, 12 (2022) 14435–14446.

https://doi.org/10.1021/acsami.1c22307

口頭・ポスター発表

 Nguyen T.T., Miyauchi M., Cao K.L.A., and Ogi T., "Synthesis of macroporous pectin particles with high specific surface areas and inter-

- connected pore networks for protein adsorption application", 化学工学会第 87 年会(オンライン開催, Mar. 18, 2022).
- 2. Nguyen T.T., Cao K.L.A., Hirano T., and Ogi T., "Preparation of Macroporous Pectin Particles with Hiagh Specific Surface Area and Interconnected Pore Networks for Enhancement of protein Adsorption Capacity", 19th Asian pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE) 2022 (オンライン開催, Aug. 10, 2022).
- 3. Nguyen T.T., Cao K.L. ., Hirano T., and Ogi T., "Preparation of Macroporous Pectin Particles with High Specific Surface Areas and Interconnected Pore Networks for Enhancement of Protein Adsorption Capacity", 粉体工学会第 56 回技術討論会(Kyoto, Japan, Sep. 1–2, 2022).



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 158-162 /https://doi.org/10.14356/hptf.21514

HPTF21514

干ばつストレスを克服するためのトマトへの シリカナノ粒子の応用

Applications of Silica Nanoparticles in Tomatoes to Overcome Drought Stress



Anca Awal SEMBADA

援助対象者 Scholarship Student: Anca Awal SEMBADA

東京農工大学大学院工学府 博士後期課程2年

Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology,

PhD student

E-mail: anca@st.go.tuat.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: Wuled LENGGORO

教授. Professor

E-mail: wuled@cc.tuat.ac.jp

抄 録

水不足は植物に(干ばつ)ストレスを与えるが、そのストレスが発芽段階から発生する可能性がある。ストレスを「緩和」するために、ナノ粒子によって種子表面を被覆させる "種子プライミング法" が提案されているが、明確なメカニズムが明らかになっていない。本研究では、トマトの種子と粒径が 10 nm 前後のシリカ粒子の懸濁液を研究対象にした。ストレスのシミュレーターとして、発芽培地に濃度 10 ~ 20 wt% のポリエチレングリコール(20,000)を使用した。シリカナノ粒子の使用により、トマトの種子がよりストレスに耐え、種子の発芽性能を向上させることが確認できた。

ABSTRACT

Water scarcity can make plants experience drought stress. This can happen from the germination stage. The seed priming method with silica nanoparticles was used to overcome this issue. Tomato seeds were soaked in a suspension of silica particles (average size of 10 nm). Drought stress was simulated by using polyethylene glycol (20,000) with concentration of 10–20 wt% in germination media. The results showed that the method of priming with silica nanoparticles was able to withstand drought stress and improve seed germination performance.



成果の概要

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 158-162

1. Introduction

Water availability is very important in agriculture. Water is useful for plants to grow and develop. Plants will not be able to grow and eventually die without water. The function of water is to transport nutrients and play roles in photosynthesis. Water is also very important for seed germination to break the seed dormancy and activate the metabolic activities (Nile et al., 2022). The availability of water is scarce in some areas, so they rely heavily on rainwater for irrigating crops on farm land. This causes several crops to experience drought stress due to lack of water for irrigation. Seed germination also will not take place without sufficient water. This incident makes a decrease in productivity. Combination of (nano) particles and agriculture can be the solution to overcome this problem. The nanoparticles to be used are derived from one of the plant micronutrient elements, silicon (Si), that was the second most abundant element on earth (Ma, 2004).

We used tomato as the model for this study. Silica nanoparticles (SiO₂) were applied to tomato plants through seed priming. This method allows the nanoparticles to surround the seed coat (testa). This priming method was expected to provide seed resistance during drought stress. Polyethylene glycol (PEG) was used to simulate drought stress during seed germination. The use of PEG would reduce the water potential of plants due to osmotic stress (Ahmad et al., 2020).

2. Methods

2.1 Preparation of nanoparticles suspension and seed priming

This study used colloidal silica nanoparticles (SiO₂, SNOWTEX® S) with diameters of 8–11 nm obtained from Nissan Chemical Corporation, Japan. Nanoparticles were used as received and were stable at alkaline pH of 9.5–10.5. Concentration of

nanoparticles used for priming was 1,000 mg/L. Viable tomato seeds were selected and immersed in the nanoparticle suspension for 24 h in dark condition with constant stirring at 100 rpm using classic linear shaker. The seeds were then taken from the suspension and dried in an oven at 25°C for 24 h (Vijai Anand et al., 2020).

2.2 Seed germination test

Germination lasted for 7 days in a dark place by placing the seeds in a Petri dish layered with cotton puff which had been moistened with 20 mL of distilled water or PEG 20,000 solutions. There were five treatments used: control (without seed priming and without the use of PEG), PEG10 (without seed priming and using 10 wt% PEG), PEG20 (without seed priming and using 20 wt% PEG), PEG10-Si (using primed seed and 10 wt% PEG), and PEG20-Si (using primed seed and 20 wt% PEG).

2.3 Evaluation of seed germination performance

There were three parameters used to assess the germination performance: mean germination time (MGT)(measure the time needed for germination), germination index (GI) (measure the percentage of germination coupled with the speed), and coefficient of velocity of germination(CVG) (measure the rapidity of germination) (Siddiqui and Al-Whaibi, 2014). The formula used to calculate some of these parameters is as follows:

$$MGT = \sum n.x / \sum n \tag{1}$$

$$GI = (7 \times n_1) + (6 \times n_2) + \dots + (1 \times n_8)$$
 (2)

$$CVG = [(n_1 + ... + n_i) / (n_1T_1 + ... + n_iT_i)] \times 100$$
 (3)

x is the days needed for germination, n (or n_1 , n_2 , n_i , ...) is the number of seeds that germinated, T is the number of days since the initial day of germination, and i is the number of days for germination until harvesting. Seed vigor characteristics were also measured based on fresh weight and seedling length.

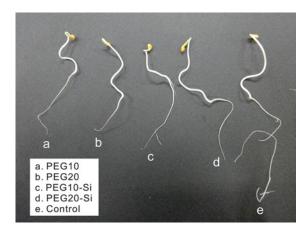


Fig. 1 Seedlings observed after germination.

2.4 Seedling elemental analysis using XRF

Seedlings obtained from germination were dried in the oven for 48 h at 50°C (Faizal et al., 2021). Dried seedlings were weighed 0.001 g and was put into a mechanical press machine under 100 kgf/cm² pressure to form pellets (0.8 cm diameter). Pellets were placed in the sample holder for an X-ray fluorescence (XRF) spectrometer (JSX-3100RII, JEOL Ltd., Japan). The XRF conditions were tube voltage = 30 kV, collimator = 1, and live-time value = 100 s.

2.5 Statistical analysis

Data obtained in this study were evaluated with IBM SPSS Statistics to calculate analysis of variance (ANOVA) and Duncan's multiple range test (DMRT). p-values ≤ 0.05 were considered statistically significant.

3. Results and discussions

3.1 Evaluation of germination performance

The overall germination performance was improved by priming the seeds with silica nanoparticles on media containing PEG. This was indicated by the differences in seedling growth observed after germination (**Fig. 1**). All tested seeds germinated 100% on day 7 as shown in **Fig. 2**. The mean germination time observed in PEG10 was 5.28

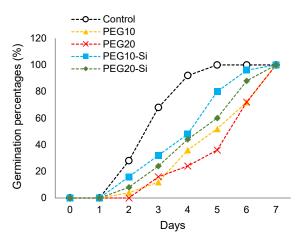


Fig. 2 Germination percentages observed during 7 days of germination.

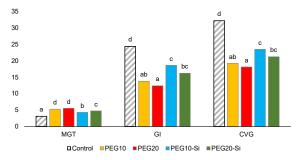


Fig. 3 Germination parameters observed during 7 days of germination (The letters (a, b, ab, c, bc, d) are assigned from the statistical analysis and used to indicate which means are significantly different from each other.

 \pm 0.37 days and in PEG10-Si was 4.28 \pm 0.3 days. The germination index observed in PEG10 was 13.8 \pm 2.14 and PEG10-Si was 18.6 \pm 1.5. The coefficient of velocity of germination observed in PEG10 was 19.21 \pm 1.6 and in PEG10-Si was 23.47 \pm 1.57. Similar observations also applied to the use of PEG with concentration of 20 wt% as shown in **Fig. 3**.

The vigor characteristics of the seedlings also increased by seed priming in the presence of PEG. The use of seed priming could increase the length of the seedlings and the fresh weight as shown in **Fig. 4**. The increase in germination parameters and vigor characteristics of priming seeds in the PEG treatment was still below the value of the control treatment.

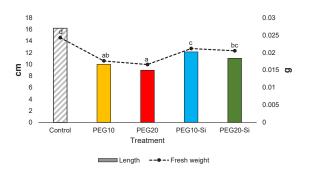


Fig. 4 Seedlings characteristics based on length and fresh weight (The letters (a, ab, c, bc, d) are assigned from the statistical analysis and used to indicate which means are significantly different from each other.

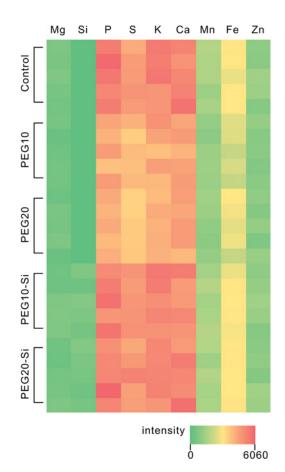


Fig. 5 "Heat map" of seedling elemental information. The data visualization shows the magnitude of the element intensity derived from XRF as color in two dimensions.

Utilization of seed nano(particles)-priming was expected not only for drought stress but can also be used to overcome other problems such as heavy metal stress, salinity stress, and cold stress (Feghhenabi et al., 2020).

3.2 Seedlings elemental information

Elemental analysis of the seedlings detected the presence of 8 elements, namely magnesium (Mg), silicon (Si), phosphorus (P), sulfur (S), potassium (K), calcium (Ca), manganese (Mn), iron (Fe), and zinc (Zn) as shown in **Fig. 5**.

The color of elements visualized for P and Ca on PEG10 and PEG20 was yellowish red, but the color of PEG10-Si and PEG20-Si is red like the control. This difference was determined to be statistically significant (p < 0.05). This showed that there was a change in the elements of the seedlings during drought stress and these elements became the same again as the control with seed priming.

4. Conclusion

The use of silica nanoparticles as a seed priming agent could increase seed resistance during drought stress. The results obtained indicated an improvement in germination parameters and seedling vigor characteristics. This will be useful for maintaining or increasing agricultural productivity in water-scarce areas.

参考文献

Ahmad M.A., Javed R., Adeel M., Rizwan M., Yang Y., PEG 6000-stimulated drought stress improves the attributes of in vitro growth, steviol glycosides production, and antioxidant activities in Stevia rebaudiana Bertoni, Plants, 9 (2020) 1552.

https://doi.org/10.3390/plants9111552

Faizal A., Sembada A.A., Priharto N., Production of bioethanol from four species of duckweeds (*Landoltia punctata*, *Lemna aequinoctialis*, *Spirodela polyrrhiza*, and *Wolffia arrhiza*) through optimization of saccharification process and fermentation with Saccharomyces cerevisiae, Saudi Journal of Biological Sciences, 28 (2021) 294— 301.https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.10.002

Feghhenabi F., Hadi H., Khodaverdiloo H., van Genuchten

- M.T., Seed priming alleviated salinity stress during germination and emergence of wheat (*Triticum aestivum* L.), Agricultural Water Management, 231 (2020) 106022. https://doi.org/10.1016/j.agwat.2020.106022
- Ma J.F., Role of silicon in enhancing the resistance of plants to biotic and abiotic stresses, Soil Science and Plant Nutrition, 50 (2004) 11–18.

https://doi.org/10.1080/00380768.2004.10408447

Nile S.H., Thiruvengadam M., Wang Y., Samynathan R., Shariati M.A., Rebezov M., Nile A., Sun M., Venkidasamy B., Xiao J., Kai G., Nano-priming as emerging seed priming technology for sustainable agriculture—recent developments and future perspectives, Journal of Nanobiotech-

- nology, 20 (2022) 254. https://doi.org/10.1186/s12951-022-01423-8
- Siddiqui M.H., Al-Whaibi M.H., Role of nano-SiO2 in germination of tomato (*Lycopersicum esculentum* seeds Mill.), Saudi Journal of Biological Sciences, 21 (2014) 13–17. https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2013.04.005
- Vijai Anand K., Anugraga A.R., Kannan M., Singaravelu G., Govindaraju K., Bio-engineered magnesium oxide nanoparticles as nano-priming agent for enhancing seed germination and seedling vigour of green gram (*Vigna radiata* L.), Materials Letters, 271 (2020) 127792. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127792

4-3 令和3年度 シンポジウム等の 開催援助成果報告

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.30(2022) 164-166 /https://doi.org/10.14356/hptf.21001

HPTF21001

第7回先進材料の界面制御と評価に関する国際会議

The 7th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2022)



開催期間 Date: 2022 年 11 月 15 日(火)–18 日(金) Tuesday–Friday, November 15–18, 2022

開催場所 Place: ハイランドリゾートホテル&スパ (山梨県富士吉田市新西原 5-6-1)

Highland Resort Hotel & Spa (5 Chome-6-1 Shinnishihara, Fujiyoshida, Yamanashi 403-0017, Japan)

主催者代表 Organizer representative: 多々見 純一 Junichi TATAMI

ICCCI2022 実行委員長,横浜国立大学教授 ICCCI2022 Organizing committee chair; Professor, Yokohama National University, Japan

E-mail: tatami-junichi-xv@ynu.ac.jp

開催の目的

様々な先進材料開発の鍵を握るのは、粉体を含めた材料の表面、界面の制御と評価である。 そこで本国際会議では、材料横断的な観点から、この点について国際的に発表、討論することを目的とした。

シンポジウムの規模、参加者数、内容等

国際会議全体の参加者は 215 名であり,外国人の参加者は,21 カ国から 81 名(全体の38%)であった。会議初日の 15 日には,ウェルカムレセプションが行われ,国内外の代表者からの挨拶などが行われた(写真1).

16日から18日に、研究発表が行われた. 会議の参加者の集合写真を**写真2~5**に示す. 写

真は4班に分かれて撮影された。国内外から各学術分野で著名な研究者が、招待講演者として参加した。研究発表はホテル内の4会場に分かれて行われ、粉体や材料における不均質構造の理解と制御、新製造プロセス、環境・エネルギー



写真1 ウェルカムレセプション **Photo 1** Welcome reception.





写真2 会議参加者集合写真 その一 Photo 2 Conference participants group photo: Part 1.



写真3 会議参加者集合写真 その二 Photo 3 Conference participants group photo: Part 2.



写真4 会議参加者集合写真 その三 Photo 4 Conference participants group photo: Part 3.



写真5 会議参加者集合写真 その四 Photo 5 Conference participants group photo: Part 4.



写真6 KONA賞授賞式(細川理事長(左)と2021 年KONA賞受賞者Peukert教授)

Photo 6 KONA Award ceremony (President Hosokawa and 2021 KONA Awardee Prof. Peukert).



写真7 KONA賞受賞記念講演(2021年KONA賞受賞者Prof. Peukert教授)

Photo 7 KONA Award commemorative lecture (2021 KONA Awardee Prof. Peukert).

分野に貢献する新材料開発, 材料の微細構造設計と機能化, 材料設計のためのシミュレーションなどのセッションにおいて, それぞれ活発な質疑応答が行われた. 発表件数は全体で 164 件

であり、95件の口頭発表が行われた.

16 日午前のセッションでは、2022 年度の KONA 受賞者の一人であるドイツの Wolfgang Peukert 教授の賞の授与式 (**写真 6**), 並びに受

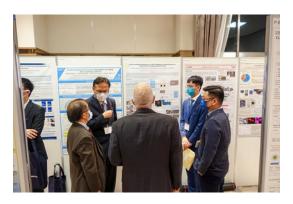


写真8 ポスター発表風景 Photo 8 Poster presentations scenery.



写真10 KONA Achievement賞授賞式(内藤名誉会長 (左) と受賞者 Dr. M. Singh)

Photo 10 KONA Achievement Award ceremony (President Hosokawa and Awardee Dr. M. Singh).

賞記念講演(写真7)が行われた。研究発表会と並行して会場のロビーでは、各企業のポスターや実機の展示による技術発表、ならびに粉体と芸術に関するNPO(民間非営利団体)の活動紹介が行われた。ポスター展示による発表



写真9 アートセッション風景 Photo 9 Art session scenery.

の様子を**写真8**に示す。また、後者のNPOの活動紹介とともに、岩絵具を粉砕して水彩画を描く実習も行われ、国内外の参加者が粉体と芸術との関係について学び楽しんだ(**写真9**参照)。

なお、16日の夕方には、ポスターセッションが行われ、69件のポスター発表が行われた.特に今回は、優秀なポスター発表を行った国内外の若手研究者・学生20名に対して、ホソカワ粉体工学振興財団のサポートによって、Young KONA Researcher Award の授与が行われた。また、材料科学と粉体工学の連携発展に貢献した業績によって、Dr. M.Singh(米国オハイオ航空宇宙研究所)に、同財団のサポートによって、KONA Achievement Award が授与された(写真10).

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。

ホソカワ粉体工学振興財団年報 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT 令和4年度 (2022) No.30

発行日	2023年5月25日	Publication Date	May 25th, 2023
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	内藤 牧男	Editor in Chief	Makio Naito
事務局長	向河原 栄	Secretary General	Sakae Mukaigawara

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: https://www.kona.or.jp





