# ホソカフ 粉体工学振興財団 年 報

# Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

令和6年度 (2024) No.32



# **ホソカワ** 粉体工学振興財団 年 報

# Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT

令和6年度 (2024) No.32











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、微細加工などの技術、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など、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など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

J.	挨拶	理事長	細川悦男	1
1.	<ul> <li>事業内容と実施状況の概要</li> <li>1-1 事業内容の概要</li> <li>1-1-1 助成・褒賞事業</li> <li>1-1-2 自主事業</li> <li>1-1-3 特定事業</li> <li>1-2 実施状況の概要</li> <li>1-2-1 助成・褒賞事業の実施状況</li> <li>1-2-2 自主事業の実施状況</li> <li>1-2-3 特定事業の実施状況</li> </ul>	<b>社</b> 爭以	<u>тш / П / С Э 7</u>	3 3 3 3 4 5 5 11 15
2.	役員など名簿			16
3.	<ul> <li>令和6年度助成・顕彰事業</li> <li>3-1 令和6年度 KONA賞</li> <li>3-2 令和6年度 研究助成</li> <li>3-3 令和6年度 ホソカワ研究奨励賞</li> <li>3-4 令和6年度 研究者育成</li> <li>3-5 令和6年度 シンポジウムなど開催援助</li> </ul>			17 17 18 20 20 21
4.	<ul> <li>研究成果など報告</li> <li>成果など報告目次</li> <li>4-1 令和4年度 研究助成成果報告</li> <li>4-2 令和5年度 研究者育成成果報告</li> <li>4-3 令和5年度 シンポジウムなど開催援助成長</li> </ul>	果報告		22 22 25 120 140







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事業を通 じて、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 の取り扱いを基礎とする粉体工学は、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ています.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す.当財団では、設立当 初から助成事業および自主事業を柱として、活動を推進して参りました.

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(シンポジウムなどの開催援助)を実施し ています.また2023年度より,粉体工学に関する若手研究者の優れた研究業績に対する褒賞(ホ ソカワ研究奨励賞)を復活させ,若手研究者のインセンティブを高める活動を進めています.

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毎年受賞されています.これまでの受賞者は国内外合わせて計 39 名です.2024 年度は,米国ノースカロライナ大学の名誉教授である Anthony J. Hickey 博士が受賞されました. 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,この分野では国際的にも大きな注目を集めております.

研究助成,研究者育成援助およびシンポジウムなどの開催援助に対しては,毎年大学,高専,国 公立の研究機関などより,多くの推薦・申請を受けており,大変感謝しております.2024年度は, 研究助成につきましては123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,19件の申請があり,5名の大学院の学生に贈呈されました.若い 大学院の学生の皆さんの勉学と研究のための支援をすることは,粉体工学の将来にとっても,極め て重要であると考えています.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,粉体工学の発展を国際的に支える上でも,当財団は重要な役 割を果たしております.シンポジウムなどの開催援助につきましては,2025年7月に開催が予定



されている一般社団法人粉体工学会主催の2件のシンポジウム「第8回 材料界面の評価と制御に 関する国際会議」(ICCCI2025)と「第10回 離散要素法国際会議」(DEM10)が採択されました.

また、ホソカワ研究奨励賞に対しましては5件の応募があり、その中から1名の研究者が受賞さ れております.助成事業の贈呈式を2023年度からオンラインと会場でのハイブリッド形式として 再開しましたが、本年度は2025年3月11日に開催いたしました.受賞者には、昨年度と同様に、 この贈呈式の場を利用して受賞記念講演をしていただきました.記念講演は大変素晴らしい内容で あり、この褒賞が若手研究者の研究活動のさらなる活性化につながれば、と思っています.

一方,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.第56回粉体工学に関する講演討論会は,2024年9月3日に大阪市のグランキューブ大阪にて,会場での開催とオンラインでの開催を併用した形式で実施いたしました.今回も,全体で約240名が参加され,大変活発な講演会になりました.

KONA 誌は,当財団が年1回発行する粉体工学に関する英文の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いただき,2025年1月に第42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つの編集委員会が連携して編集 を行っており,今回は,粉体工学に関する優れた研究者が執筆した13報のレビュー論文と,質の 高い5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 上にて無料で閲覧可能なオープンアクセスの学術誌であり,Impact Factor をはじめとした論文誌の 評価指数も高い水準を維持しており,Web上での掲載論文へのアクセス数も引き続き増加してい るところです.

2023年度には、新型コロナウイルス感染症も収まり、本格的な財団の活動が再開しましたが、 2024年度には、さらに充実した事業活動の実施が可能となりました.また、オンラインと対面方 式を併用した会合の開催方法なども有効に活用した結果、当初の事業計画も円滑に遂行することが できました.

今後も当財団は,粉体工学の研究の発展,ならびに国際的な振興・交流,そしてそれを担う若い 人材の育成に貢献すべく,引き続き活動を進めてまいります.

皆様におかれましては、今後とも変わらぬご支援、ご鞭撻を賜りますよう、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の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 は以下のとおりである.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6年度はNo.1から5の5種目について公募 を行った。

No.	事業種目	事業内容
1	KONA 賞	粉体に関する研究に従事し,優れた研究業績を挙げた個人への褒賞
2	研究助成	粉体工学,粉体科学に関する研究のための助成
3	ホソカワ研究奨励賞	粉体工学に関する優れた若手研究者に対する褒賞
4	研究者育成の援助	粉体工学に関する研究に従事する大学院学生のための研究・学習費の援助
5	学会・シンポジウムなど 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. 原則年1回,東京・大阪で隔年に開催. 定員約 250 名 (会 場参加約 100 名,オンライン参加約 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 650 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令和5(2023)年9月までに全て実施された.下表中の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.実施最終年度となった 令和5年度に4の第4回国際ホソカワ粉体工学シンポジウムが実施された.令和6年度に続き令和 7年度も新たな特定事業の実施は予定していない.

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 11日~14日, グランフロント大阪)での Young KONA Awa							
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14日,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とおりである。令和6(2024)年度は、4月30日 に公募を開始して6月28日に締め切られ、8月から9月の審査委員・選考委員による審査の結果、 最終的には11月の理事会にて採択案件が決定し、公表された.なお、贈呈式が令和7年3月に開 催された。

					1			1			1	(助成	単位:千円)
			研究則	助成		KONA	4 賞	淮	<b></b> 外渡航	者援助	シンポジウムなど開催援助		
年度	西暦	応募	採	後 択	応募	採	後 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+	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	<b></b> ±ず)	5	2	2,000
H18	2006	112	23	23,800	4	1	1,000		(公募も	<b></b> せず)	2	2	1,500
H19	2007	137	23	21,900	1	1	1,000		(公募も	<b>ナ</b> ず)	5	2	1,500
H20	2008	128	18	13,500	3	1	1,000		(公募も	<b></b> せず)	4	3	1,000
H21	2009						(公募	せず)					
H22	2010						(公募	せず)					
H23	2011	117	17	13,000	2	1	1,000		(公募も	<b>ナ</b> ず)	6	3	1,400
H24	2012	79	14	8,600	5	1	1,000		(公募も	ナず)		(公募-	さず)
H25	2013	119	30	23,000	3	1	1,000		(公募も	<b>ナ</b> ず)	0	0	0
H26	2014	126	23	19,400	6	1	1,000		(公募も	<b>ナ</b> ず)	1	1	1,000
H27	2015	150	22	16,700	5	1	1,000		(公募も	ナず)	1	0	0
H28	2016	195	23	13,800	6	1	1,000		(公募も	<b>ナ</b> ず)	4	1	300
H29	2017	193	21	14,600	6	1	1,000		(公募も	ナず)	5	1	600
H30	2018	132	18	14,000	6	1	1,000		(公募も	<b></b> せず)	3	1	1,000
R01	2019	119	10	7,200	4	1	1,000		(公募も	ナず)	1	0	0
R02	2020	102	12	10,000	4	1	1,000		(公募も	<b></b> ±ず)	2	1	1,000
R03	2021	136	26	22,000	4	2	2,000		(公募も	<b></b> まず)	1	1	1,000
R04	2022	98	21	21,000	3	2	2,000		(公募も	<b></b> ±ず)	2	1	1,000
R05	2023	91	19	19,000	2	1	1,000		(公募も	<b></b> <i> </i>	2	2	1,000
R06	2024	123	21	21,000	6	1	1,000		(公募も	<b></b> せず)	2	2	2,000



													(助成)	単位:千円)
		研究	究者育成	の援助	出	版物刊	行援助	- 特別	训枠	拡大研	F 究助成	<u> </u>		計
年度	西暦	応募	採	択	応募	採	- 択	197		3/4 7 ( 14)		応募	採	択
		件数	件数	助成金額	件数	件数	助成金額	件数	助成 金額	件数	助成 金額	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	ナず)					103	35	23,900
H12	2000	26	7	1,400		(公募も	ナず)	7	3,900			129	46	28,200
H13	2001	19	8	1,600		(公募も	<u>ナ</u> ず)	7	3,000			110	53	27,000
H14	2002	19	8	1,600		(公募も	<u>ナ</u> ず)	4	4,000			105	43	28,100
H15	2003	16	9	1,800	ホソ	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	ホソ	カワ研	究奨励賞		(公募	せず)		128	24	15,000
R03	2021	24	14	4,200	応募		採択		(公募	せず)		165	43	29,200
R04	2022	16	10	3,000	件数	件数	助成金額		(公募	せず)		119	34	27,000
R05	2023	15	5	1,500	10	3	1,500		(公募	せず)		120	30	24,000
R06	2024	19	5	1,500	5	1	500		(公募	せず)		155	30	26,000



#### ◎ 令和6(2024)年度 助成・褒章事業贈呈式

【日時】令和7年(2025年)3月11日(火)13:30~15:30(贈呈式·受賞講演)

【場所】ホソカワミクロン株式会社枚方本社本館 12 階大会議室

〒 573-1132 大阪府枚方市招提田近 1-9(オンライン配信によるハイブリッド方式)

- 【主催】公益財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団
- 【後援】ホソカワミクロン株式会社

本贈呈式の開催にあたっては、皆様の利便性などを考慮し、昨年 に引き続き会場とオンラインによるハイブリッド形式で実施した.

会場には、ホソカワ研究奨励賞を受賞した1名の受賞者をはじ め、本助成事業の選考委員、当財団の評議員・理事・監事、なら びにホソカワミクロン株式会社の関係者など、約20名が参列した. また、オンラインでは、研究助成・研究者育成援助およびシンポ ジウムなど開催援助の採択者全員に加え、一部の当財団関係者も 参加し、約35名が出席した.

本年度は,総計155件の応募に対し,選考委員による厳正な審 査を経て,KONA賞1件,研究奨励賞1件,研究助成21件,研 究者育成援助5件,シンポジウムなど開催援助2件が採択された. 褒賞金・助成金の総額は2,600万円となった.



図1 贈呈式理事長挨拶風景 Fig. 1 Opening address by President Yoshio Hosokawa.



図 2 オンライン記念撮影 Fig. 2 Online commemorative photo.



式典においては、細川悦男理事長による開会挨拶に続き、内藤牧男常務理事より選考結果の報告 がなされ、その後、受賞者に対して細川理事長から贈呈状が手渡された、贈呈に際しては、採択者 一人ひとりの所属および研究課題の紹介がなされ、各採択者より挨拶と今後の抱負が述べられた.

続いて,研究奨励賞を受賞した大阪大学接合科学研究所・助教の小澤隆弘氏による「固体相界面 を利用した粒子合成法の開発と微構造制御」に関する興味深い受賞記念講演が行われた.

最後に, 猪ノ木評議員による閉会挨拶の後, 記念撮影が行われ, 盛会のうちに無事終了した.

なお, KONA 賞については, 例年同様にグローバルでの募集を実施し, まず KONA 賞審査委員 により審査が行われ, その後選考委員会の推薦を経て,本年度は米国ノースカロライナ大学名誉教 授である Professor Anthony J. HICKEY 氏が "Outstanding Contributions to Aerosol Drug Delivery Systems" の業績により受賞された. KONA 賞の贈呈式は,本年9月3日に東京で開催される第57回粉体工 学に関する講演討論会にて執り行われる予定である.



図 3 オンライン助成金贈呈風景 **Fig. 3** Online grant presentation scene.



図 4 奨励賞受賞風景 Fig. 4 Hosokawa Encouragement Award ceremony scene.



図 5 受賞講演風景 Fig. 5 Award commemorative lecture scene.



### ◎ KONA 賞(KONA Award)

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

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

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

#### KONA 賞歴代受賞者

受賞	受賞年	KONA	L 賞受賞者	- 世 (建
No.	西暦	氏名	所属 (申請当時)	
1	1990	Charles S.	University of Southern	Outstanding achievements in particle flow dynamics, slurry flow
		CAMPBELL	California	fluidization, and particle flow mechanics/heat transfer relationships
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

2024.12



受賞	受賞年	KONA	賞受賞者	类娃
No.	西暦	氏名	所属 (申請当時)	未限
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
38	2023	Wiwut	Chulalongkorn	Contributions to the advancement of powder/particle and aerosol
		TANTHAPANICHAKOON	University & Tokyo	science and technology & promotion of bilateral collaboration between
			Institute of Technology	Thailand and Japan
39	2024	Anthony J.	University of North	Outstanding contributions to aerosol drug delivery systems
		HICKEY	Carolina	

## List of KONA Awardees

2024.12.

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.



No.	Year	Awardee	Affiliation
22	2007	Fumio SAITO	Tohoku Univ.
23	2008	Minoru TAKAHASHI	Nagoya Institute of Technology
24	2011	Keizo UEMATSU	Nagaoka Univ. of Technology
25	2012	Hirofumi TAKEUCHI	Gifu Pharmaceutical Univ.
26	2013	Yoshio SAKKA	National Institute for Materials Science (NIMS)
27	2014	Yoshio OTANI	Kanazawa Univ.
28	2015	Hisao MAKINO	Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI)
29	2016	Tadafumi ADSCHIRI	Tohoku Univ.
30	2017	Sotiris E. PRATSINIS	Swiss Federal Institute of Technology Zurich (ETH Zurich)
31	2018	Mojtaba GHADIRI	Univ. of Leeds
32	2019	Makio NAITO	Osaka Univ.
33	2020	Brij M. MOUDGIL	Univ. of Florida
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.
38	2023	Wiwut TANTHAPANICHAKOON	Chulalongkorn Univ. & Tokyo Institute of Technology
39	2024	Anthony J. HICKEY	Univ. of North Carolina

# 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とおりである。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. 42 (2025)を 2024 年末に予定どおり印刷し、 出版すると共に、昨年度に引き続き粉体工学に関する講演討論会の第56回を大阪で開催した。

午度	西麻		粉体工学に関する講演討論会		KONA 誌の発行					
牛皮	四個	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

(経費単位:千円)



(m. m.			粉体工学に関する講演討論会		KONA 誌の発行					
年度	四暦	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
H19	2007	41	ナノパーティクル・テクノロジー:新市場開拓 と参入	6	167	4,380	25	303	1,000	11,460
H20	2008	42	ナノパーティクル・テクノロジー:応用・実用 化への新展開	6	126	3,400	26	282	1,000	8,040
H21	2009	43	ナノテクノロジーによる粉体の機能化と新材料 開発	6	160	3,130	27	248	600	6,250
H22	2010	44	ナノパーティクルハンドリング技術が生み出す 新材料	6	134	2,660	28	242	600	3,850
H23	2011	45	ナノパーティクルテクノロジーの構築と実用化 への展開	6	174	3,230	29	284	600	8,400
H24	2012	46	ナノパーティクルテクロジーの応用最前線	6	141	3,585	30	288	600	3,916
H25	2013	47	先端から基盤までを支える粉体工学の進歩	6	201	6,656	31	274	1,800	9,176
H26	2014	48	多様なものづくりを支える粉体工学の進歩	6	153	4,364	32	283	1,800	8,556
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	<b>*</b> 176	4,528	40	281	800	8,048
R05	2023	55	持続可能な社会に貢献する粉体技術	7	*237	4,743	41	286	700	7,718
R06	2024	56	先進製造プロセスを支える粉体技術とその応用	6	*240	4,787	42	289	650	7,981

\*:ハイブリッド形式(会場・オンライン出席者合計数)

# ◎ 第56回粉体工学に関する講演討論会

テーマ:「先進製造プロセスを支える粉体技術とその応用」

- 【日時】令和6(2024)年9月3日(火) 午前10時00分~午後4時50分
- 【場所】グランキューブ大阪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





図 6 細川悦男理事長による開会挨拶 Fig. 6 Opening address by President Yoshio Hosokawa.



- 図7 KONA 賞授賞式にて (細川理事長と Prof. Wiwut Tanthapanichakoon)
- Fig. 7 At the KONA Award presentation ceremony, President Hosokawa (Right) and 2023 KONA Awardee Prof. Wiwut Tanthapanichakoon.



図8 講演討論会会場風景 Fig.8 Lecture scene.



図9 懇親会風景 Fig. 9 Get-acquainted party.

第56回粉体工学に関する講演討論会が、令和6年9月3日(火)にグランキューブ大阪にて開催された.本会では、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6).その後、KONA賞の贈呈式が行われ(図7)、タイ国チュラロンコン大学名誉教授のProf. Wiwut Tanthapanichakoon に KONA 賞の盾が手渡された.その後、KONA賞受賞による講演並びに、「先進製造プロセスを支える粉体技術とその応用」をテーマとして、粉体工学・粉体技術の基礎と応用の観点から5件の講演が行われた. 講演会は、昨年の講演討論会における参加者アンケートの結果を反映し、オンラインを使ったハイブリッド形式による開催となり、直前の台風発生にもかかわらず、会場(図8)で83人、オンラインで157人,合計240人が参加し、昨年開催した第55回への参加人数とほぼ同じと成った.なお、本講演討論会の企画については、粉体技術談話会に委託して行われた.又、講演討論会後に懇親会(図9)も開催された.



# ◎ 粉体工学に関する英文誌 KONA Powder and Particle Journal No. 42 (2025)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この 編集に当たった. KONA 誌編集委員会はアジア、ヨーロッパ、アメリカブロックの3つの編集委 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連の論文(レビュー、研究報告)を集 め、これらを編集して年1回、KONA 誌として出版している。本年度は、令和6(2024)年末に KONA No. 42 (図 10) として印刷物と電子ジャーナルが出版され、翌令和7(2025)年1月10日 に発行された.推薦原稿17編(アジア4編,アメリカ8編,ヨーロッパ5編)および自由投稿1 編を併せて 18 編の論文を掲載し、650 部を印刷し、国内外の読者、大学、図書館などの関係者へ 寄贈すると共に,財団ホームページ(https://www.kona.or.jp)に出版の案内を行い,更にWebジャー ナルへ掲載した.なお、本誌の編集に際し、入稿・査読は全論文についてオンライン投稿審査シス テム(Editorial Manager: EM システム)が利用された.論文のオンライン掲載について、J-STAGE の早期公開(採択された記事を巻・号や開始ページなどが確定する前の段階で速やかに公開)機能 を利用し、印刷出版日より先に、2023/12/28 ~ 2024/10/19 の間に順次公開した、また、ヘッダ、見 出し、図表番号と抄録なども含めて、フルカラーでの印刷と電子版で出版(図11,12)した.本誌 は 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て いるが, No. 42 (2025)の論文, 記事についても, 令和7 (2025)年2月28日に全文HTML (XML) および PDF 形式でその掲載を完了した.このサイトでの KONA 誌の1日平均利用件数は、加入当 時(2013/12/20)の約100件から1390件を超え、通算利用件数は320万件余りとなった.なお、 KONA 誌の 2023 年の学術誌の代表的な評価指数 Impact Factor (JCR) および CiteScore は、それぞ れ 4.1 および 8.4 に上昇した.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めのリポジトリである J-STAGE Data (https://jstagedata.jst.go.jp/kona) に加入し、2021年7月20日に正式運用を開始し、現在25本の動画やエビデンスデータを公開中



sample abstract.



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, Ei Compendex, JDream III, EBSCO, Cabells, J-GATE 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, etc.)にも収録を拡大し てきた. さらに、昨年から英国工学技術学会(IET)提供のデータベース Inspec, 韓国科学技術情 報研究所(KISTI)提供のデータベース NDSL(National Digital Science Library)、米国大手情報コン テンツおよびテクノロジー企業 ProQuest 社が提供する図書館リソースの検索ディスカバリ・イン ターフェイス ProQuest にも収録を確認した.

#### 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されている.

・活動の内容

- 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14日,ドイツ)

# KONA

# 2. 役員など名簿 (令和7年3月)

理事長	細川 悦男	ホソカワミクロン(株)相談役
常務理事	内藤牧男	大阪大学名誉教授
理事	神谷 秀博	東京農工大学 名誉教授
	後藤 邦彰	岡山大学 教授
	白川 善幸	同志社大学教授
	関野 徹	大阪大学教授
	田中 敏嗣	大阪大学教授
	藤 正督	名古屋工業大学 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 名誉教授
評議員	阿尻 雅文	東北大学 名誉教授
	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
	鹿毛 浩之	九州工業大学 名誉教授
	目 義雄	物質 · 材料研究機構 特別研究員
	竹内 洋文	岐阜薬科大学 名誉教授
	中野 裕美	豊橋技術科学大学 名誉教授
監事	國分 博史	國分公認会計士事務所 所長
選考委員	市川 秀喜	神戸学院大学 副学長・教授
		東北大学 教授
	蟹江 湓志	
	蟹江	東北大学 多元物質科学研究所副研究所長·教授
	蟹江 迨志 加納 純也 黒瀬 良一	東北大学 多元物質科学研究所副研究所長·教授 京都大学 教授
	蟹江 泡志 加納 純也 黒瀬 良一 酒井 幹夫	東北大学 多元物質科学研究所副研究所長・教授 京都大学 教授 東京大学 教授
	<ul> <li>費江 澄志</li> <li>加納 純也</li> <li>黒瀬 良一</li> <li>酒井 幹夫</li> <li>笹辺 修司</li> </ul>	東北大学 多元物質科学研究所副研究所長・教授 京都大学 教授 東京大学 教授 ホソカワミクロン(株)執行役員
	<ul> <li>螢江 淦志     <li>加納 純也     <li>黒瀬 良一     <li>酒井 幹夫     <li>笹辺 修司     <li>瀬戸 章文</li> </li></li></li></li></li></ul>	東北大学 多元物質科学研究所副研究所長・教授 京都大学 教授 東京大学 教授 ホソカワミクロン(株)執行役員 金沢大学 教授
	<ul> <li>費江 澄志</li> <li>加納 純也</li> <li>黒瀬 良一</li> <li>酒井 幹夫</li> <li>笹辺 修司</li> <li>瀬戸 章文</li> <li>多々見純一</li> </ul>	<ul> <li>東北大学 多元物質科学研究所副研究所長・教授</li> <li>京都大学 教授</li> <li>東京大学 教授</li> <li>ホソカワミクロン(株)執行役員</li> <li>金沢大学 教授</li> <li>横浜国立大学 教授</li> </ul>
	登江 泣也 加納 礼 良一 酒井 幹夫 一 酒辺 戸 章 人 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一	<ul> <li>東北大学 多元物質科学研究所副研究所長・教授</li> <li>京都大学 教授</li> <li>東京大学 教授</li> <li>ホソカワミクロン(株)執行役員</li> <li>金沢大学 教授</li> <li>横浜国立大学 教授</li> <li>早稲田大学 理工学術院 創造理工学部長・研究</li> </ul>
	登汕 湖 湖 瀬 井 辺 戸 和 辺 戸 泉 村 町 マ 見 純 千 晴	<ul> <li>東北大学 多元物質科学研究所副研究所長・教授</li> <li>京都大学 教授</li> <li>東京大学 教授</li> <li>ホソカワミクロン(株)執行役員</li> <li>金沢大学 教授</li> <li>横浜国立大学 教授</li> <li>早稲田大学 理工学術院 創造理工学部長・研究</li> <li>科長・教授</li> </ul>
	登汕 和 瀬 瀬 本 也 二 本 也 二 二 本 史 元 本 一 酒 元 一 本 一 一 本 一 一 本 一 一 本 一 一 本 一 一 本 一 一 本 一 一 本 一 一 本 一 一 本 一 一 本 一 一 本 一 一 本 一 一 本 一 一 本 一 一 本 一 一 本 一 一 本 一 一 本 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一	<ul> <li>東北大学 多元物質科学研究所副研究所長・教授</li> <li>京都大学 教授</li> <li>東京大学 教授</li> <li>ホソカワミクロン(株)執行役員</li> <li>金沢大学 教授</li> <li>横浜国立大学 教授</li> <li>早稲田大学 理工学術院 創造理工学部長・研究</li> <li>科長・教授</li> <li>大阪公立大学 教授</li> </ul>
	<b>蟹加黑酒笹瀬多所</b> 野福 加瀬井辺戸々 所村井 でも 朝 が 村井 で で で で で で で で で で り で の 町 村 井 で で の で で で で の 町 で で で の で で の で の で の	<ul> <li>東北大学 多元物質科学研究所副研究所長・教授</li> <li>京都大学 教授</li> <li>東京大学 教授</li> <li>ホソカワミクロン(株)執行役員</li> <li>金沢大学 教授</li> <li>横浜国立大学 教授</li> <li>樟稲田大学 理工学術院 創造理工学部長・研究</li> <li>科長・教授</li> <li>大阪公立大学 教授</li> <li>広島大学 教授</li> </ul>
	費加黑酒 酒加黑酒 酒 酒 新 新 新 新 新 村 井 力 市 村 井 市 市 大 市<	<ul> <li>東北大学 多元物質科学研究所副研究所長・教授</li> <li>京都大学 教授</li> <li>東京大学 教授</li> <li>ホソカワミクロン(株)執行役員</li> <li>金沢大学 教授</li> <li>横浜国立大学 教授</li> <li>早稲田大学 理工学術院 創造理工学部長・研究</li> <li>科長・教授</li> <li>大阪公立大学 教授</li> <li>広島大学 教授</li> <li>愛知学院大学 教授</li> </ul>
	<b>蟹加黑酒笹瀬多所 野福山吉江納瀬井辺戸々 村井本田</b> 之地 - 夫司文一晴 之博充生	<ul> <li>東北大学 多元物質科学研究所副研究所長・教授</li> <li>京都大学 教授</li> <li>東京大学 教授</li> <li>ホソカワミクロン(株)執行役員</li> <li>金沢大学 教授</li> <li>横浜国立大学 教授</li> <li>樟稲田大学 理工学術院 創造理工学部長・研究</li> <li>科長・教授</li> <li>大阪公立大学 教授</li> <li>広島大学 教授</li> <li>愛知学院大学 教授</li> <li>同志社大学 教授</li> </ul>
	<b>蟹加黑酒笹瀬多所 野福山吉脇</b> 江納瀬井辺戸々 村井本田原 途也一夫司文一晴 冷国浩幹 徹	東北大学 多元物質科学研究所副研究所長・教授 京都大学 教授東京大学 教授ホソカワミクロン(株)執行役員金沢大学 教授横浜国立大学 教授村田大学 理工学術院 創造理工学部長・研究科長・教授大阪公立大学 教授広島大学 教授愛知学院大学 教授同志社大学 教授東京大学 教授
	<b>蟹加黑酒笹瀬多所 野福山吉脇綿江納瀬井辺戸々 村井本田原野</b> 沧純良幹修章純千 俊国浩幹 哲北山一夫司文一晴 之博充生徹哲	<ul> <li>東北大学 多元物質科学研究所副研究所長・教授</li> <li>京都大学 教授</li> <li>東京大学 教授</li> <li>ホソカワミクロン(株)執行役員</li> <li>金沢大学 教授</li> <li>横浜国立大学 教授</li> <li>樟稲田大学 理工学術院 創造理工学部長・研究</li> <li>科長・教授</li> <li>大阪公立大学 教授</li> <li>広島大学 教授</li> <li>「志社大学 教授</li> <li>東京大学 教授</li> <li>大阪公立大学 工学部長・工学研究科長・教授</li> </ul>



# 3. 令和6年度 助成・顕彰事業

## 3-1 令和6年度 KONA 賞

# (1名,賞状および副賞として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
HPTF24201	Anthony J. HICKEY	Emeritus Professor, University of North Carolina (USA)	Outstanding Contributions to Aerosol Drug Delivery Systems

# ◎ 受賞理由

Professor Anthony J. HICKEY 氏は、薬理工学、特に薬物送達のための粉末および粉体工学における先駆的な業績が認められ、KONA 賞 2024 を受賞した.

Professor Anthony J. HICKEY 氏は、1977年にイギリスのポーツマス工科大学(現在のポーツマス 大学)で生物科学の学士号を取得し、1985年にイギリス(バーミンガム)のアストン大学で薬学 博士号を取得した。2003年には同アストン大学で理学博士号を取得し、2010年からノースカロラ イナ大学チャペルヒル校の名誉教授に就任している。また、2012年から2024年まで RTI インター ナショナルの特別フェローを務める傍ら、アメリカ科学振興協会をはじめとする様々な学会・組織 のフェローを歴任している。

博士の研究は、エアロゾル薬物およびワクチン送達システムの進歩に貢献し、粒子の特性評価と 送達に関する新しい手法の開発に寄与してきた.また、指導者、起業家、規制コンサルタントとし て、学界や産業界の発展に貢献するとともに、政府の政策にも影響を与えている。著書および特許 の保有数は400件以上に及び、薬学の進展および肺疾患に対する革新的な治療法の開発において、 多大な業績を上げている。

Professor Anthony J. HICKEY 氏は、これらの粉体工学の発展に資するこれらの顕著な貢献により、 KONA 賞の受賞に値する人物である.



# 3-2 令和6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)
HPTF24101	甘利俊太朗	東京農工大学大学院 工学研究院化学物理 工学専攻・助教	オイルアウト現象を利用した粒子群製 造法の開発	100
HPTF24102	池田 賢一	北海道大学大学院工 学研究院材料科学部 門・准教授	三次元構造制御による強靭化層状セラ ミックスの創製	100
HPTF24103	植村 一広	岐阜大学工学部化学 生命工学科・准教授	金属架橋によるポリオキソメタレート の高伝導度化	100
HPTF24104	内田 幸明	大阪大学大学院基礎 工学研究科物質創成 専攻・准教授	刺激応答性マイクロカプセルの粉体化	100
HPTF24105	大貫 義則	順天堂大学薬学部物 理薬剤学分野・教授	医薬品固形製剤の革新的製造プロセス 管理技術の開発	100
HPTF24106	尾形公一郎	大分工業高等専門学 校機械工学科・教授	加圧流動化噴出操作による粉体流動安 定性評価法の確立	100
HPTF24107	岡田康太郎	富山大学学術研究部 薬学和漢系・特命准 教授	NMR とデータサイエンスによる原薬 粉砕工程の最適化	100
HPTF24108	乙山美紗恵	(国研)産業技術総合 研究所エネルギー・ 環境領域電池技術研 究部門蓄電デバイス 研究グループ・主任 研究員	全固体電池をモデルとした粒子間局所 応力分布の可視化	100
HPTF24109	加藤 匠	奈良先端科学技術大 学院大学先端科学技 術研究科・助教	ヨウ化物透明セラミックスの開発と作 製条件の確立	100
HPTF24110	近藤 啓太	名城大学薬学部製剤 学研究室・准教授	乾式造粒・非晶質化法による非晶質顆 粒の粒子設計	100
HPTF24111	白幡 直人	<ul> <li>(国研)物質・材料研</li> <li>究機構ナノアーキテ</li> <li>クトニクス材料研究</li> <li>センター (MANA)・</li> <li>グループリーダー</li> </ul>	光デバイス素子活性層を構成するナノ 粒子の成膜法開発	100



採択番号	助成対象者	所属·役職*	研究課題	金 額 (万円)
HPTF24112	陶山めぐみ	東北大学多元物質科 学研究所ハイブリッ ドナノシステム研究 分野・助教	配位子保護金クラスターの集積形態制 御と物性解明	100
HPTF24113	田中 秀和	島根大学材料エネル ギー学部材料エネル ギー学科・教授	人工鉄さび粒子を用いた高耐食性粉体 塗料の開発	100
HPTF24114	根岸 雄一	東北大学多元物質科 学研究所精密無機材 料化学研究分野・ 教授	高活性酸素還元白金クラスターの選択 的合成法の確立	100
HPTF24115	福田 達也	和歌山県立医科大学 薬学部薬剤学研究 室・講師	薬物封入細胞外小胞の凍結球形粉末粒 子の設計と有用性	100
HPTF24116	前多 裕介	京都大学大学院工学 研究科化学工学専 攻·教授	自己駆動粒子を用いた複雑流体レオロ ジー制御法の確立	100
HPTF24117	馬渡 佳秀	九州工業大学大学院 工学研究院物質工学 研究系・助教	凝集体の破壊と運動促進による微粉体 混合機構の解明	100
HPTF24118	脇坂 聖憲	公立千歳科学技術大 学理工学部応用化学 生物学科・准教授	多孔性炭化モリブデンの逆水性ガスシ フト触媒開発	100
HPTF24119	渡邉 哲	京都大学大学院工学 研究科化学工学専 攻·准教授	ソフト多孔性錯体粒子が示すゲート吸 着現象の機構解明	100
HPTF24120	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・ 特任助教	エネルギー貯蔵システムのための酸化 鉄微粒子の構造化	100
HPTF24121	TAN, Wai Kian	豊橋技術科学大学総 合教育院・准教授	湿式法で複合顆粒の構造設計と形成機 構を解明	100

\* 所属・役職は申請時点



採択番号	受賞者	所 属・役 職*	業績	金 額 (万円)
HPTF24301	小澤 隆己	大阪大学接合科学研究	固体相界面を利用した粒子合成	50
		所・助教	法の開発と微構造制御	50

# 3-3 令和6年度 ホソカワ研究奨励賞(1名,総額50万円)

\*所属・役職は申請時点

# 3-4 令和6年度 研究者育成(5名,総額150万円)

採択番号	援助対象者	所 属*	研究課題	研究指導者*	金 額 (万円)
HPTF24501	梶原 美紀	中央大学大学院理工学 研究科・精密工学専攻	新規材料創成に向けた ナノ粒子高速射出技術 の開発	米津 明生	30
HPTF24502	段上翔太郎	京都大学大学院工学研 究科・化学工学専攻	核生成過程の直接観察 によるナノ合金の形成 機構解明	渡邉 哲	30
HPTF24503	中井 大	京都工芸繊維大学大学 院工芸科学研究科·設 計工学専攻	<ul><li>ホログラフィによる粒</li><li>径・数密度分布の非接</li><li>触同時計測</li></ul>	田中 洋介	30
HPTF24504	KAUTSAR, Duhaul Biqal	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	単一粒子モデリングに 基づく環境触媒の細孔 設計	荻 崇	30
HPTF24505	RATNASARI, Delyana	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	気液固界面の制御によ る金属微粒子の気相 コーティング	平野 知之	30

\* 所属と研究指導者は申請時点



採択番号	援助対象者	所属・役職*	主催機関名	シンポジウムなどの名称	会期*	金 額 (万円)
HPTF24001	後藤邦彰	<ul><li>(一般社団法</li><li>人)粉体工学</li><li>会・会長</li></ul>	(一般社団法 人)粉体工学 会	The 8th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2025) 第8回材料界面の評価と 制御に関する国際会議	2025/7/8 ~ 7/11	100
HPTF24002	後藤 邦彰	<ul><li>(一般社団法</li><li>人)粉体工学</li><li>会・会長</li></ul>	(一般社団法 人)粉体工学 会	10th International Conference on Discrete Element Methods (DEM10) 第 10 回 離散要素法国際 会議	2025/7/1 ~ 7/5	100

# 3-5 令和6年度 シンポジウムなど開催援助(2件,総額200万円)

\* 所属・役職および会期は申請時点



# 4. 研究成果など報告(概要)

# 4-1 令和4年度 研究助成成果報告 目次

採択番号**	報台	皆者	所 属・役 職*	研究課題	頁
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	26
HPTF22102	伊藤嶋	<b></b>	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	30
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	34
HPTF22105	奥田	知将	名城大学薬学部・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	39
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	44
HPTF22107	且井	宏和	(国研)産業技術総合研究所・ 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	49
HPTF22108	門田	和紀	大阪医科薬科大学薬学部 · 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	54
HPTF22109	北村	研太	法政大学生命科学部環境応 用化学科・助教	高分子添加スラリーの固練りによ る分散メカニズムの解明	58
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	63
HPTF22111	小林	信介	岐阜大学大学院工学研究科· 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	67
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	72
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	76



採択番号**	報台	皆者	所 属・役 職*	研究課題	頁
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	81
HPTF22115	牧之渊	頭佑旗	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	86
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	92
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	96
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	101
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	106
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	110
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	114

\*所属・役職は申請時点

\*\* 採択番号 HPTF22103 採択者は諸事情により辞退

# 4-2 令和5年度 研究者育成成果報告 目次

採択番号	報告者		所 属	研究課題	研究指	導者	頁
HPTF23501	赤井	亮太	東北大学大学院工学研 究科・応用化学専攻	有機塩の結晶粉末による 有機半導体の抜本的な性 能向上	笠井	均	121
HPTF23502	今吉	優輔	大阪公立大学大学院工 学研究科物質化学生命 系専攻・化学工学分野	微視構造評価による粉体 の高速圧縮成形メカニズ ム解明	大崎	修司	124



採択番号	報告者	所 属	研究課題	研究指導者	頁
HPTF23503	巽 由奈	東京工業大学大学院物 質理工学院・応用化学 系応用化学コース	脂肪酸を用いた医薬品共 結晶の形成と薬物溶解性 の制御	下山 裕介	127
HPTF23504	山崎理子	横浜国立大学大学院理 工学府化学・生命系理 工学専攻	非水系窒化物スラリーの 凍結乾燥造粒	多々見純一	131
HPTF23505	HO, Thi Thanh Nguyen	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	多孔質セラミックス担体 による高耐久性電極触媒 の開発	荻 崇	135

# 4-3 令和5年度 シンポジウムなど開催援助成果報告 目次

採択番号	報告者	所 属	シンポジウムなどの名称	頁
HPTF23001	酒井 幹夫	東京大学·教授	International Symposium "Realization of Simulation-Based Digital Twin for Powder Processes" in 2024 SPTJ Spring Meeting 粉体工学会 2024 年度春期研究発表会「粉 体プロセスのシミュレーションベースデ ジタルツインの実現」	141
HPTF23002	瑞慶覧章朝	神奈川工科大学・ 教授	The 17th International Conference on Electrostatic Precipitation (ICESP 2024) 第 17 回国際電気集じん会議	144

# 4-1 令和4年度 研究助成成果報告



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 26-29 /https://doi.org/10.14356/hptf.22101

#### HPTF22101

## 修正 Hard Sphere Model の並列化

#### **Parallelization of the Modified Hard Sphere Model**

研究代表者 Research leader: 安達

**真**聡 Masato ADACHI

京都大学大学院工学研究科 助教 Graduate School of Engineering, Kyoto University, Assistant Professor E-mail: masato@me.kyoto-u.ac.jp



#### 抄 録

幅広い粉体現象の解析に使用される個別要素法には、粒子間衝突の計算に起因する計算負荷の問題があり、様々 な工夫を施した簡略化された計算が行われていた。粒子間衝突の計算には、粒子間重なり深さを弾性変形量と して反発力と摩擦力による接触力が働くと考える Soft Sphere Model が一般的に使用されてきた。一方、衝突頻 度が少ない場合や機械的接触力の影響が小さい場合は、運動量保存則と反発係数により衝突後の粒子速度を求 める Hard Sphere Model が使用されてきた。しかし、これは多体接触に適用できないため、粒子が密集した状態 には適用できなかった。そこで本研究では、粒子衝突の履歴を遡って多体接触を疑似的に計算できる修正 Hard Sphere Model を開発した。さらに、計算負荷の問題を解決するために修正 Hard Sphere Model の並列化について の検討も行った。

#### ABSTRACT

Discrete Element Method (DEM) has been widely utilized to analyze various granular physics, although it faces computational load issues due to complex calculations on particle collisions. The Soft Sphere Model, which considers the overlap depth between particles as elastic deformation and calculates contact forces based on repulsive and frictional forces, has been conventionally employed in many applications. In contrast, the Hard Sphere Model, which calculates post-collision particle velocities using the conservation of momentum and the coefficient of restitution, is used in systems where the frequency of particle collisions is low. However, this Hard Sphere Model cannot handle multi-body contacts, making it unsuitable for dense particle conditions. This study developed a modified model based on the conventional Hard Sphere Model for particle collisions, capable of retrospectively calculating multi-body contacts by tracing the collision history. In addition, the study considered the parallelization of the modified Hard Sphere Model to improve computational efficiency.

#### 1. 研究背景と目的

複雑な粉体運動を解析するために個別要素法 Discrete Element Method (DEM) (Cundall and Strack, 1979)を用 いた数値シミュレーションが使用されている. その応用 範囲は広く, 粒子間や粒子対外部要素間での機械的接触 を解析する計算や (Petit and Sperl, 2023), 流体解析と連 成させた計算 (Deen et al., 2007), 静電気や磁場と連成 させた計算などがある (Mio et al., 2009). また, 実験的 な調査が難しい低重力環境なども容易に考慮できるた め,惑星科学 (Wang et al., 2018) や宇宙工学分野など (Kawamoto et al., 2021) でも使用されている. 多岐にわ たる粉体現象の解明に使用されてきた一方で DEM にも 課題は残されており,特に計算負荷の大きさとそれに伴 う再現可能現象の制限という問題は長期にわたって解消 できていない.



連成計算などの計算モデルによって例外はあるもの の,個別要素法における計算負荷の大部分は粒子間相互 作用力の計算に起因する.特に,小粒径粒子を含む場合 は,その機械的接触力が過大にならないように時間刻み を小さくする必要があり,計算負荷はさらに増大する. この問題に対応するために,対象とする現象に応じて 様々な計算モデルが開発されている.また,粒子接触判 定を効率的に行うために計算空間を仮想的に区切って計 算量を減少させる方法 (Mio et al., 2005)や GPUを使用 した大規模並列計算 (Shigeto and Sakai, 2011)などが行 われ,この問題の解消に向けて様々な取り組みと改善が 行われてきた.しかし,それでも現実と同様のスケール で計算が行えるのは稀であり,様々な工夫を施した簡略 化された計算が行われている.

DEM の粒子衝突計算では、粒子間重なり深さを弾性 変形量として、その影響による接触力を計算する Soft Sphere Model が一般的に使用される.これは多体接触が 計算でき、並列計算とも相性が良いが、粒径に対して過 大な重なり深さが生じると解が発散するため、時間刻み を小さくとる必要がある.そのため、小粒径粒子や長時 間現象を対象とした計算を行う上で課題が残る.その他 には運動量保存則により衝突後の粒子速度を求める Hard Sphere Model がある.これは衝突毎に時間刻みが 変化するため、衝突頻度が少ない場合や静的な接触力の 影響が小さければ時間刻みを大きくできる.ただし、多 体接触に適用できないため、粒子が密集した状態には適 用できなかった.

本研究では、計算負荷の問題を解決するための1つの 手法として、従来の Hard Sphere Model を改良した修正 Hard Sphere Model を構築し、さらにそのアルゴリズム の並列化についての検討を行った。

#### 2. 計算方法

#### 2.1 Soft Sphere Model

図1に示すように,Soft Sphere Model では粒子同士が 重なった際の弾性変形量から,反発力と摩擦力による機 械的接触力が粒子に作用するとして計算が行われる.得 られた機械的接触力を各粒子の運動方程式に加えること で,粒子挙動への影響を計算することができる.機械的 接触力やその他の外力(e.g.重力,流体抗力,電磁気力) を運動方程式の中で重ね合わせられ,多体衝突にも対応



Fig. 1 Soft Sphere Model.

でき,連成計算を行うアルゴリズムも構築しやすい.し かし,小粒径の粒子を計算する場合には,粒径に対して 過大な重なり深さとなり,機械的接触力の計算部分で解 が発散するため,時間刻みを小さく設定する必要があり, 計算負荷の増大要因となっていた.

#### 2.2 Hard Sphere Model

Hard Sphere Model は運動量保存則と衝突前後の速度 差に基づく反発係数を使用して衝突後の粒子速度を求め る手法であり(図2),その衝突とその他の作用力の処 理が分離される.機械的接触力として外力を計算するわ けではないため,時間刻みは衝突処理に制約されない. そのため,衝突頻度が少なければ粒子群の運動に影響を 与えない範囲で時間刻みを大きく設定できる.Hard Sphere Model では,衝突する粒子ペアを時系列で1つず つ処理する必要があり,その粒子衝突の順番が重要なた め,多体衝突には適用できない.そのため,粒子が密集 するような現象に対して Hard Sphere Model が適用され ることは少ない.

#### 2.3 修正 Hard Sphere Model

従来の Hard Sphere Model を基盤とした修正 Hard Sphere Model では、粒子全体をある時間刻み分だけ同時 に動かした後に、その間の粒子間衝突の履歴を計算し、 運動量変化を順番に解いていく(図3).今回構築した 修正 Hard Sphere Model の計算アルゴリズムを図4に示 す.ここでは、速度 Verlet 法を使用して粒子の運動を更 新する.まず、t秒時に粒子に働く外力から1/2*At* 秒後 の粒子の速度を計算する.さらに、計算された速度情報 を用いて、*At* 後の粒子位置を計算する.この移動の過 程で接触する粒子同士の情報を検出し、全衝突に対して 前ステップから粒子が衝突するまでの時間 *At* collision を計





Fig. 4 Algorithm of Modified Hard Sphere Model (Calculation flow per step).

算する.そして,この*At* collision が小さい順に衝突情報を 並べ替え,時系列に沿って,運動量保存則と反発係数か ら衝突後の粒子速度を計算する.最後に,衝突後の速度 に対して,*t*+*At* 秒時に粒子に働く外力から*At* 秒後の粒 子の速度を計算する.このアルゴリズムにより,粒子群 全体を同時に移動させながら,Hard Sphere Model にお いて重要な衝突の順番を考慮して計算することができ る.従来の Hard Sphere Model では粒子の重なりが生じ ないように計算されるが,修正 Hard Sphere Model では 全粒子に等しい時間刻みを与えるため,移動後に粒子の 重なりが発生する.その場合は1ステップ当たりの粒子 の移動量が微小であることを前提として,衝突角度から 粒子位置を修正する.また,粒子同士の接触だけでなく, 粒子対外部要素間の衝突に対しても同様に計算を行うこ とが可能である.

#### 3. 研究成果

構築した修正 Hard Sphere Model と従来の Soft Sphere Model を使用して、3つの粒子がほぼ同時に衝突するモデルの計算を行った。時間刻みが十分に小さい場合、



Fig. 5 Parallel computing of Modified Hard Sphere Model.

Soft Sphere Model でも修正 Hard Sphere Model でも同様 の計算結果が得られた.しかし,Soft Sphere Model では 時間刻みが大きくなると粒子の動きが不安定になり,時 間刻みが大きくなりすぎると計算が発散して計算が終了 してしまった.一方,修正 Hard Sphere Model では,実 施した計算条件において Soft Sphere Model よりも時間 刻みを 1000 倍大きくしても同様の計算結果を得ること ができた.また,衝突の順番を考慮することが重要であ り,それを含めずに計算を行うと衝突後の粒子速度がお かしくなる条件があることが分かった.このように,提 案された修正 Hard Sphere Model は粒子衝突計算の精度 を保持しながら時間刻みを多くとれる.ただし,あくま でも運動量保存則と反発係数で衝突前後の粒子速度が計 算でき,機械的接触力による影響が大きくないような計 算モデルへの適用に限定される.

図4の計算アルゴリズムにおいて、衝突する粒子同士 のペア情報を、接触する粒子群毎に情報を保持すること で本アルゴリズムを並列計算で処理することができる。 粒子群間では衝突順番の情報が共有されることはないた め、順番毎に並び替える処理やその後の衝突による粒子 速度計算について、粒子群間で並列的に処理できる(図 5).本研究ではアルゴリズムの検討まで行ったが、今後 の研究ではそれを実装してより大規模なモデルに適用す ることによって、本計算手法の有効性を検証していきた い.

#### 参考文献

- Cundall P.A., Strack O.D.L., A discrete numerical model for granular assemblies, Géotechnique, 29 (1979) 47–65. https://doi.org/10.1680/geot.1979.29.1.47
- Deen N.G., Van Sint Annaland M., Van der Hoef M.A., Kuipers J.A.M., Review of discrete particle modeling of fluidized beds, Chemical Engineering Science, 62 (2007) 28–44. https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.08.014
- Kawamoto H., Kubo K., Kikumiya R., Adachi M., Vertical transportation of lunar regolith and ice particles using vibrating tube, Journal of Aerospace Engineering, 34 (2021) 04021097. https://doi.org/10.1061/(ASCE)AS.1943-5525.0001346
- Mio H., Kawamura J., Higuchi R., Shimosaka A., Shirakawa Y., Hidaka J., Effect of toner charge on developing behavior in two-component electrophotographic system by discrete element method, Journal of Imaging Science and Technology, 53 (2009)

 $0105051 {-} 0105058.$ 

https://doi.org/10.2352/J.ImagingSci.Technol.(2009)53:1(010505)

- Mio H., Shimosaka A., Shirakawa Y., Hidaka J., Optimum cell size for contact detection in the algorithm of the discrete element method, Journal of Chemical Engineering of Japan, 38 (2005) 969– 975. https://doi.org/10.1252/jcej.38.969
- Petit J.C., Sperl M., Structural transitions in jammed asymmetric bidisperse granular packings, Granular Matter, 25 (2023) 43.

#### https://doi.org/10.1007/s10035-023-01329-8

- Shigeto Y., Sakai M., Parallel computing of discrete element method on multi-core processors, Particuology, 9 (2011) 398–405. https://doi.org/10.1016/j.partic.2011.04.002
- Wang W.-G., Hou M.-Y., Chen K., Yu P.-D., Sperl M., Experimental and numerical study on energy dissipation in freely cooling granular gases under microgravity, Chinese Physics B, 27 (2018) 084501. https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/8/084501

#### 〈外部発表成果〉

#### 口頭・ポスター発表

1. Adachi M., "Electrostatic handling technologies of the

lunar regolith for long-term space explorations", The 1st Asian Symposium for Building Future of Plasma (Iwate, Jul. 3–5, 2024) O-17.



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 30-33 /https://doi.org/10.14356/hptf.22102

HPTF22102

# 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

### Powderization of Liquid Metal and Straightforward Preparation of Polymer Hybrids

研究代表者 Research leader: 伊藤

藤 峻一郎 Shunichiro ITO 京都大学大学院工学研究科 助教

Graduate School of Engineering, Kyoto University, Assistant Professor E-mail: ito@poly.synchem.kyoto-u.ac.jp

#### 抄 録

ガリウムとインジウムの共晶混合物は室温以下の融点を持つ液体金属として知られ,金属としての高い電気・ 熱伝導性と,液体としての流動性・変形性を併せ持つ稀有な材料である.近年,このような液体金属を高分子 材料と複合化することで,特徴ある電気・熱的性質をもつハイブリッド材料が提案されつつある.しかし,液 体金属は高い表面張力をもつため,高分子材料と均一に複合化する汎用的手法は依然として少ないのが現状で ある.本研究では,液体金属微粒子の表面を有機分子で被覆することによって粒子同士の融合を阻害すること であたかも粉体であるように取り扱う手法を確立した.この液体金属粉体を用いることで,混練や溶液分散な どの簡便な手法によって液体金属とポリマーの複合材料を得ることができた.

#### ABSTRACT

The eutectic mixture of gallium and indium is a type of liquid metal due to its melting point below room temperature. Hence, it exhibits high electrical and thermal conductivities, fluidity and deformability. Recently, liquid metal–polymer hybrids and composites have been developed, enabling access unique electrical and thermal properties. However, there are still limited easy and robust strategies to prepare those composites due to the high surface tension of liquid metals. Herein, it has been demonstrated that surface modification of liquid metal microparticles with organic surfactants prevents the coalescence of the particles and affords powderized liquid metal microparticles. Liquid metal–polymer composites can be prepared through simple methods, such as mixing and solution processes.

#### 1. 研究背景と目的

液体金属は室温付近に融点を持つ金属の総称であり, 流動性を持ちながら高い電気伝導性などの金属由来の性 質を示す特異な材料である.その中でも,毒性を持たず 反応性も低いガリウムとインジウムの共晶混合物 (EGaIn)は有用な液体金属として近年注目されており, ポリマー材料との複合化によって導電性材料や高熱伝導 性フィルムなどが創出されてきた (Style et al., 2021). 一方,液体金属は表面張力が大きく,ポリマー材料表面 に塗布したり、材料中に均一に分散したりすることが困 難であり、複合物の作製には制限がある。

この課題を克服するために,液体金属を微粒子化する ことで分散性を向上させる手法が注目されている.液体 金属微粒子(LMP)を安定化するために,高分子表面 修飾剤を用いると,液体金属の微小液滴同士の融合を阻 害でき,液体金属微粒子を粉体として回収できることが 知られている.このLMPを用いると,ポリマー材料と 液体金属を溶液中で混合するなどの方法によって簡便に 複合物を作製できる(Matyjaszewski et al., 2019).しか





b

し従来、表面修飾剤を多量に用いるのが一般的で、LMP 中に含まれる有機成分が 50 wt% 以上となり、電気伝導 性などの液体金属由来の性質もつ複合材料の作製は困難 だった.

本研究ではこの課題を解決するために、低分子量の表 面修飾剤であるドデカンチオールを用いて微粒子の最表 面のみを修飾した LMP の作製に取り組んだ。結果とし て、有機成分が 0.25 wt% 以下である粉体の作製方法を 確立した. さらに, この LMP をポリマービーズ表面に 固定した複合物を合成し、体積変化によって導電性が変 化する様子を確認した.

#### 2. 研究方法

**EtOH** 

#### 2.1 LMPの調製

EGaInは、ガリウムとインジウムを重量比 75.5:24.5 で混合し、ガラスバイアル中ホットプレート上で70℃

に加熱することで調製した. ドデカンチオールの 0.3 M エタノール溶液中で EGaIn のバルク液滴に超音波 (42 kHz, 70 W) を照射することで、液体金属微粒子の 分散液が得られた. この分散溶液を遠心分離して上澄を 廃棄した後、エタノールを加えて再分散、遠心分離、上 澄廃棄の洗浄プロセスを3回繰り返した. その後, 同様 の手順でベンゼンに溶媒置換した後、凍結乾燥により液 体金属を内包する LMP が得られた(図1).

#### 2.2 LMP - ポリマー複合材料の作製

ポリジメチルシロキサン (PDMS, Sylgard<sup>™</sup> 184)の硬 化前液体に LMP を含有量 0, 20, 80 wt% となるように それぞれ混練し真空脱泡した後,120℃で硬化させるこ とにより、LMP-PDMS 複合材料を得た、打抜刃により ダンベル型試験片を作製した.



Fig. 2 Photographic images of LMP-DT (a) before and (b) after



a

Fig. 3 (a) FE-SEM image, (b) size distribution, and (c) EDX images of LMP. (d) TGA profile of LMP-DT.

#### 3. 研究成果

#### 3.1 LMP の評価

作製した LMP は図 2a に示すように灰白色の粉末固 体様の性状であった. この粉体はスパチュラなどで基板 に擦り付けるなどすると、バルクの EGaIn の状態に戻る ことがわかった(図 2b).一方,剪断力や圧縮力をかけ ないようにすることで、粉体同様に移送したり秤量した りするなどの取り扱いができた. LMPのミクロ構造を 知るため, FE-SEM 観察を行なった (図 3a). 微粒子は ほぼ真球に近い形状で、図3bのように数百 nm から数 μm の分布をもち, 平均約 2.7 μm 程度であった. EDX 元素分析の結果(図3c),金属成分であるガリウムおよ びインジウムとともに、チオール由来の硫黄が共局在し ていることがわかり、ドデカンチオールが液体金属微粒 子の表面修飾をしていることが確認された. 先行研究よ り、液体金属の最表面は酸化ガリウム(GaO<sub>x</sub>)を主成 分とする数 nm 程度の酸化被膜に覆われており、カルボ ン酸やチオールなどの有機分子が表面修飾剤として利用 できることが知られている (Finkenauer et al., 2017). 熱 重量測定(TGA)によってLMPに含まれる有機成分の 量を見積もったところ,バルク全体の 0.25 wt% 程度で あった (図 3d). これは, 高分子被覆剤を用いた LMP の値(>50 wt%)より格段に少なく、今回作製した LMP が、金属的性質をもつ材料を得るために有用であ ることを示している. 実際, 高分子被覆剤を用いた LMPの例では、圧縮や剪断によってバルクの EGaIn を 再生することはできていなかった (Matyjaszewski et al., 2019).

#### 3.2 LMP - ポリマー複合材料の評価

次に得られた LMP を用いて、2 液混合型エラストマー であるポリジメチルシロキサン(PDMS)との複合物を 作製した.この複合物は、熱硬化前の PDMS 前駆体に LMP を加え、スパチュラで撹拌した後、加熱硬化する ことで作製することができた.この複合物の組成は秤量 する粉体の量によって簡単に制御でき、80 wt%の高い LMP 含有量でも作製が可能であった.また、打抜刃に よってダンベル型試験片を作製できた.

得られた LMP-PDMS は図 4a に示すように, LMP 由 来の灰白色を示した.写真中に見られる金属光沢は,打 ち抜きの際にかかった剪断や圧縮などの応力によって LMP の粒子同士が融合し,バルクの EGaIn になったこ とを示している.得られた LMP-PDMS の引張試験結果 は図 4b のとおりである.20 wt%,80 wt% と,LMP 含 有量が増加するとともにヤング率が低下し,より柔らか い材料になることがわかる.また,20 wt% 試料におい ては,もとの PDMS 試料とほとんど同じ破断ひずみを 示した一方,80 wt% 試料においては破断ひずみが著し



Fig. 4 (a) Photographic image of LMP–PDMS composite containing 20 wt% of LMP. (b) Stress–strain curves of PDMS and composites. (c) Current–strain dependency of the 20-wt% composite. (d) Plausible mechanism of straininduced electric conduction.

く低下した. これは, LMP 含有量が増加することで PDMS と LMP の界面が増加したことに由来する. 以降 の電気伝導性試験では, より力学強度の高い 20 wt% 試 料を用いた.

引張試験機に設置した LMP-PDMS 複合試験片に対し て上下端に電極を接続して引張試験と同時に電流測定を 行なった(図4c).試験開始時は,電流がほとんど検出 されず,ひずみを増加させても変化しなかった.一方, 10% までひずみを加えたのちに自然長まで戻し,再度 ひずみ印加すると,途中で著しく電流量が増加すること がわかった.さらに,ひずみ印加・緩和プロセスを繰り 返すことにより,最大電流量が徐々に上昇することもわ かった.FE-SEM 観察の結果から,初期状態では LMP の微粒子構造が維持されており,電極間の導電経路がな いが,ひずみ印加・緩和プロセスによって微粒子に剪断 力が働いた結果,微粒子同士の融合が起こり,導電経路 が生成することが示唆された(図4d).
以上のように,低分子表面修飾剤を用いた LMP 作製 手法の確立により,液体金属 – 高分子複合材料を簡便に 作製できるようになり,従来の粉体化法では作製が困難 だった導電性複合材料が得られることが明らかとなった.

# 参考文献

Finkenauer L.R., Lu Q., Hakem I.F., Majidi C., Bockstaller M.R., Analysis of the efficiency of surfactant-mediated stabilization reactions of EGaIn nanodroplets, Langmuir 33 (2017) 9703–

#### 〈外部発表成果〉

# 口頭・ポスター発表

 嶋村クリストファ大海,伊藤 峻一郎,田中一生,"「粉 体化」されたガリウム – インジウム共晶液体金属を 用いた導電性ポリマー複合材料の創出",第72回高 分子学会高分子討論会(Takamatsu, Sept. 26–28, 2023) 3Pa059. 9710. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01322

Style R.W., Tutika R., Kim J.Y., Bartlett M.D., Solid–liquid composites for soft multifunctional materials, Advanced Functional Materials, 31 (2021) 2005804.

https://doi.org/10.1002/adfm.202005804

- Yan J., Malakooti M.H., Lu Z., Wang Z., Kazem N., Pan C., Bockstaller M.R., Majidi C., Matyjaszewski K., Solution processable liquid metal nanodroplets by surface-initiated atom transfer radical polymerization, Nature Nanotechnology, 14 (2019) 684–690. https://doi.org/10.1038/s41565-019-0454-6
- Shimamura C.H., Ito S., Tanaka K., "Powderization of gallium-indium eutectic liquid metal and application to the development of functional hybrids", Chemical Society of Japan 104<sup>th</sup> Annual Meeting (Chiba, Mar. 18–21, 2024) C442-2pm-13.
- 嶋村クリストファ大海,伊藤 峻一郎,田中一生,"粉体化されたガリウム インジウム共晶液体金属を用いた機能性複合材料の創出",第73回高分子学会年次大会(Sendai, Jun. 5–7, 2024) 2E10.



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 34-38 /https://doi.org/10.14356/hptf.22104

HPTF22104

# 低原子価チタンと異種金属との複合酸化物触媒の合成

# Synthesis of Metal Oxide Catalysts Composed of Low Valence Titanium and Foreign Elements

研究代表者 Research leader: 大友 亮一 Ryoichi OTOMO

北海道大学大学院地球環境科学研究院 准教授 Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, Associate Professor E-mail: otomo@ees.hokudai.ac.jp

# 抄 録

Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの低原子価チタン酸化物では, 空気暴露によって粒子表面に存在する Ti<sup>3+</sup> が容易に Ti<sup>4+</sup> に酸化される. また, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の粒子表面だけでなく粒子内部の Ti<sup>3+</sup> までも酸化されると粒子内部が TiO<sub>2</sub> に構造変化してしまう 問題がある。本研究では, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を合成するための原料 TiO<sub>2</sub> に対してあらかじめ酸化を受けにくい異種金属を 混合し, この原料を還元することによって Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を合成し, 粒子内部の酸化とそれによる構造変化の抑制に取 り組んだ. この方法によって, それぞれ 5 mol% の Al, V, Cr を取り込んだ Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が得られた. これらの異種金 属の導入によって Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の酸化開始温度が大きく上昇し, 異種金属の導入による酸化抑制効果が実証された. 異種金属の導入は, 逆水性ガスシフト反応における Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の触媒活性および耐久性の向上にも効果的であった.

# ABSTRACT

For titanium suboxides such as  $Ti_2O_3$ ,  $Ti^{3+}$  on the particle surface is facilely oxidized to  $Ti^{4+}$  by exposure to air. When  $Ti^{3+}$  inside the particle as well as on the surface is oxidized, the entire structure of the particle transforms into  $TiO_2$ . In this study, in order to suppress the oxidation inside the particles and the resulting structural change, the effect of incorporating foreign metals that are tolerant to oxidation into  $Ti_2O_3$  was investigated.  $Ti_2O_3$  incorporating foreign metals was synthesized by the reduction of  $TiO_2$  incorporating the foreign metals with  $TiH_2$ . In this way,  $Ti_2O_3$  samples incorporating 5 mol% Al, V, and Cr were successfully obtained. The incorporation of these foreign metals significantly increased the onset temperature for oxidation of  $Ti_2O_3$ , demonstrating the effect of suppressing the oxidation by the incorporation of foreign metals. The incorporation of foreign metals was also effective in improving the catalytic activity and stability of  $Ti_2O_3$  in the reverse water–gas shift (RWGS) reaction.

# 1. 研究背景と目的

チタンの最も安定な原子価は $Ti^{4+}$ であるが、チタンは この他に $Ti^{3+}$ などの低原子価をとることができる. 我々 は、 $TiH_2$ を還元剤に用いた $TiO_2$ の固相還元により低原 子価チタン酸化物を得る合成法を開発している(Nagao et al., 2020). この方法で合成した $Ti_2O_3$ では、空気暴露 によって粒子表面に存在する $Ti^{3+}$ の大部分が $Ti^{4+}$ に酸化 された. その後, 空気暴露した  $Ti_2O_3 \approx 50^{\circ}$ C で  $H_2$  気流 中に置くと  $Ti^{4+}$  が  $Ti^{3+}$  に再還元された (図1上).  $Ti_2O_3$ の表面チタン原子が低温で可逆的に酸化還元を受けると いう報告はこれまでになく,申請者らによる新たな発見 である. このように室温付近で可逆的な酸化還元を受け る遷移金属酸化物は稀であり,酸化還元能を活用したさ まざまな応用が期待できる. しかし,  $Ti_2O_3$ の粒子表面 だけでなく粒子内部の  $Ti^{3+}$  までも酸化されると粒子内部





が TiO<sub>2</sub> に変化し,表面付近の Ti<sup>4+</sup> が再還元を受けなく なるがわかった(図1下).この Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子内部の酸化 を抑制できれば,酸化還元可能な金属酸化物として応用 の幅が広がることが期待できる.

TiH<sub>2</sub>を還元剤に用いた TiO<sub>2</sub>の還元による Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固 相合成では,加熱中に起こる TiH<sub>2</sub>の分解によって生成 した金属 Ti が TiO<sub>2</sub>粒子の表面を覆い,金属 Ti と TiO<sub>2</sub> の酸化還元反応が粒子表面から内部に進み,Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生 成する(図 2a). つまり,粒子内部のチタンは原料 TiO<sub>2</sub> に由来し,表面付近のチタンは原料 TiH<sub>2</sub>に由来する. この固相還元のメカニズムに基づいて,Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粒子内 部を構成する原料 TiO<sub>2</sub>を,あらかじめ酸化されにくい ように改質しておくことで,Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粒子内部での酸化 を抑制できると予想される.

そこで本研究では、原料 TiO<sub>2</sub> に対してあらかじめ酸 化を受けにくい異種金属を混合することによって、 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粒子内部の酸化とそれによる構造変化を抑制し、

Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子表面での Ti<sup>4+</sup> の再還元を促進することを目指 した(図 2b). 低温で酸化還元を受ける材料として貴金 属が主に利用されているが,本研究では安価で広く利用 されている金属のチタンから貴金属に代わる材料の合成 を目指しており,この材料開発の意義は大きい.



Fig. 1 Oxidation and reduction of the surface and inside of  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  particle.



**Fig. 2** Plausible formation mechanism of (a)  $Ti_2O_3$  and (b)  $Ti_{2-z}M_zO_3$ .

#### 2. 研究方法

# **2.1** 異種金属と複合化した TiO<sub>2</sub> (M-TiO<sub>2</sub>) の錯体重 合法による合成

異種金属 M と複合化した原料 TiO<sub>2</sub> (M-TiO<sub>2</sub>) を錯体重 合法により合成した (Steiner et al., 1992). ここでは, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を構築する Ti<sup>3+</sup> を異種金属イオンが同型置換する ことを期待して,同じく +3 価のカチオンとなる異種金 属を中心に TiO<sub>2</sub> と複合化させた.

金属源として、チタンテトライソプロポキシド (TTIP) 19 mmol と異種金属の硝酸塩または塩化物 1 mmol を用 いた. 200 mL のビーカーに撹拌子を入れ、そこにエチ レングリコール 500 mmol、クエン酸一水和物 120 mmol、TTIP と異種金属源を加えた.均一な錯体溶 液を得るために 80°C で 1 h にわたり攪拌した.その後、 180°C で 8 h 撹拌することで金属のクエン酸錯体を重合

させた.重合後に撹拌子を取り除き,270°C,5h 焼成 することで重合体を炭化させた.この炭化物をアルミナ 乳鉢で10 min 磨砕し,500°C,5h 焼成して M-TiO<sub>2</sub>を 得た.

#### 2.2 TiH<sub>2</sub>を用いた M-TiO<sub>2</sub>の還元

M-TiO<sub>2</sub>含まれる Ti 量に応じて, モル比で TiO<sub>2</sub>/TiH<sub>2</sub> = 2.3 として, これらの原料をアルミナ乳鉢で 5 min 磨砕 混合することで前駆体を得た. これを石英ガラス製試料 管に加えて,真空排気しながら, 200°C で 1 h 乾燥させ後, 700-800°C で 24 h 加熱した. その後, 真空排気しなが ら室温まで降温し, サンプルを試料管から取り出した. このようにして得たサンプルを M-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と呼称する.

#### 2.3 Cr-TiO<sub>2</sub>のH<sub>2</sub>還元

Cr-TiO<sub>2</sub>については, TiH<sub>2</sub>を用いた還元に加えてH<sub>2</sub> を用いた還元も行った. 石英管に原料 Cr-TiO<sub>2</sub> 0.5 gを 入れ, 横型環状炉にセットした. そこにH<sub>2</sub> 20 mL/min を流しながら150°C, 1hパージした後, 750°C, 24 h 還 元を行った.

#### 2.4 M-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸化特性評価

M-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を,熱重量分析装置(TG)を用いて空気中で加熱することによって,その酸化特性を評価した.Pt パンに M-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 mg を入れ,室温から 1000℃まで 10℃/minの速度で昇温し,TG プロファイルを得た.

#### 2.5 M-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた逆水性ガスシフト反応

M-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を触媒に用いて逆水性ガスシフト反応(式(1)) を行った.

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O \tag{1}$$

500 µm 以下に整粒した触媒 0.2 g を石英ガラス製試料 管に充填し,これを縦型管状炉に設置した. N<sub>2</sub> 気流中 (50 mL/min) で 700°C,1 h 加熱して触媒の前処理を行っ た.その後,500°C まで降温した.流通気体を CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/ N<sub>2</sub> = 2/4/44 mL/min の混合ガスに切り替え反応を開始し た.500°C で 40 min 保持したのち,550,600,650, 700°C と 50°C 間隔で昇温(10°C/min)しながら反応を行っ た.各温度での保持時間を各45 min として,この間に 3 回のサンプリングを行い,その平均値を反応結果とし た.メタナイザー付きガスクロマトグラフ-水素炎イオ ン化検出器(GC-FID)を用いて反応生成物を分析した.

#### 3. 研究成果

#### 3.1 M-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の合成

合成した M-TiO<sub>2</sub>の XRD パターンを図 3 に示す.多 くのサンプルに共通してアナタース型 TiO<sub>2</sub>の XRD パ ターンが主にみられたが, Sn-TiO<sub>2</sub>ではルチル型のパ ターンが比較的強く観測された. Co-, Ni-TiO<sub>2</sub>ではイル メナイト型構造に帰属されるパターンもみられた. これ らの金属とチタンとはイルメナイト型構造の複合酸化物 をつくることが知られており,これと TiO<sub>2</sub>の生成が併 発したと考えられる.

これらの M-TiO<sub>2</sub> を, TiH<sub>2</sub> を用いて還元した生成物の XRD パターンを図4に示す.Al-, V-, Cr-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の回折パターンのみが観測され、それぞれの金属 イオン M<sup>3+</sup> と Ti<sup>3+</sup> の大きさに基づいた回折線のシフトが みられた.Ti<sup>3+</sup> とはイオン半径の異なる異種金属イオン



**Fig. 3** XRD patterns of  $M-TiO_2$  samples.

 $M^{3+}$ が Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を構造内の Ti<sup>3+</sup>を同型置換することで格子 の大きさが変化したためであると考えられる. つまり, これらのサンプルでは, 異種金属イオンが Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の構造 中に取り込まれたことが窺える. Fe-, Co-, Ni-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で はイルメナイト型構造がみられており, 原料 M-TiO<sub>2</sub>に 含まれていたものが還元されずに残ったものと考えられ る. Sn-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では金属 Sn などの不純物の回折線が多く みられた.

 $Cr-Ti_2O_3$ について, Cr 量を 5 mol% だけでなく 2.5-50 mol% に変えて合成を行った. その結果を図 5 に示す. 10 mol% までは Ti\_2O\_3 の回折パターンがみられており, Ti\_2O\_3 の構造内に Cr が取り込まれていた. 15 mol% 以上 になると, CrTi\_2O\_5 に帰属される回折パターンが主に観 測された. 40 mol% 以上では Cr\_2O\_3 の回折パターンがみ られており, Cr<sup>3+</sup> と Ti<sup>3+</sup> の複合化に適した割合は Cr が 40 mol% 未満であることがわかった.

 $Cr-Ti_2O_3$ について, Cr 量を 5 mol% だけでなく 2.5-50 mol% に変えて合成を行った. その結果を図 5 に示す. 10 mol% までは Ti\_2O\_3 の回折パターンがみられており, Ti\_2O\_3 の構造内に Cr が取り込まれていた. 15 mol% 以上 になると, CrTi\_2O\_5 に帰属される回折パターンが主に観 測された. 40 mol% 以上では Cr\_2O\_3 の回折パターンがみ られており, Cr<sup>3+</sup> と Ti<sup>3+</sup>の複合化に適した割合は Cr が 40 mol% 未満であることがわかった.

 $CrTi_2O_5$ を合成した報告はこれまでにほとんどなかった. そこで,  $CrTi_2O_5$ の合成を目的として Cr 量, 合成条件の検討を行った(図 6). その結果,  $Cr \equiv 25 \mod 8$  程度, H, 還元によって純度の高い  $CrTi_2O_5$  が合成できた.



Fig. 4 XRD patterns of  $M-Ti_2O_3$  synthesized by reduction with  $TiH_2$ .



**Fig. 5** XRD patterns of Cr–Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr: 2.5–50 mol%) synthesized by reduction with TiH<sub>2</sub>.



Fig. 6 XRD patterns of CrTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Cr: 10–33 mol%) synthesized by reduction with H<sub>2</sub> or TiH<sub>2</sub>.

#### 3.2 M-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸化特性

 $M-Ti_2O_3$ のTGプロファイルを図7に示す.Ti\_2O\_3では, TiO<sub>2</sub>への酸化に伴う質量増加が200°C程度から始まり, 300-500°Cの範囲で急激な増加がみられ,800°C以上で は質量はほぼ一定となった.異種金属を導入したいずれ の $M-Ti_2O_3$ においても、急激な質量増加の立ち上がり 温度が高温側に移動しており、特に $Mn-Ti_2O_3$ では立ち 上がり温度が 500-700°C のとなり、 $Ti_2O_3$ と比べて 300-



**Fig. 7** TG profiles of  $Ti_2O_3$  and M– $Ti_2O_3$  samples.



**Fig. 8** Catalytic activity of Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and M–Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples for reverse water gas-shift reaction.

500℃程度高温側に移動した.これらの結果は, 異種金 属の導入によって Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が酸化を受けにくくなったこと を明らかに示しており, 異種金属の導入による効果が実 証されたと言える.

#### 3.3 M-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の触媒特性

逆水性ガスシフト反応に対する  $Cr-Ti_2O_3$ の触媒特性 を検討した(図8).  $Ti_2O_3$ は 500°C で CO 収率 18% を与 えたが、温度を 500°C に上昇させると急激に活性低下 して CO 収率は 12% 程度に低下した. その後は温度上 昇に伴って CO 収率も徐々に上昇した. 初期の活性低下 は、 $Ti_2O_3$ が CO<sub>2</sub>によって酸化されたことが原因である と考えられる. したがって、 500°C でみられた比較的高 い CO 収率は  $Ti_2O_3$ の量論酸化によって生成した CO が 含まれており、純粋な触媒反応の結果とは言えない.  $Ti_2O_3$ は酸化を受けたことで 550°C 以上では低い CO 収 率しか示さなかった.

一方、 $Cr-Ti_2O_3$ ではこのような活性低下はみられな かった. Crの導入によって $Ti_2O_3$ が酸化を受けにくく なったためであると考えられる.  $Cr-Ti_2O_3$ では反応温度 の上昇に伴って CO 収率が上昇し、550°C 以上では常に  $Ti_2O_3$ より高い CO 収率を与えた. このように、Crの導 入によって Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の酸化が抑制されたことで高温でも比較的高い活性を維持することが可能になった.

# 参考文献

Nagao M., Misu S., Hirayama J., Otomo R., Kamiya Y., Magneliphase titanium suboxide nanocrystals as highly active catalysts for selective acetalization of furfural, ACS Applied Materials & Interfaces, 12 (2020) 2539–2547. https://doi.org/10.1021/acsami.9b19520

Steiner H.-J., Turrillas X., Steele B.C.H., Phase relationships and electrical properties of  $Ti_3O_5$ ,  $CrTi_2O_5$ , and the pseudobrookite-type systems  $Mg_xTi_{3,x}O_5$  and  $Li_xTi_{3,x}O_5$ , Journal of Materials Chemistry, 2 (1992) 1249–1256. https://doi.org/10.1039/JM9920201249

# 〈外部発表成果〉

#### 口頭・ポスター発表

1. 松尾 盛平, 佐藤 未悠, 大友 亮一, 神谷 裕一, "亜酸

化チタンへの異種金属添加による複合酸化物の合成",化学系学協会北海道支部 2024 年冬季研究発表会(Sapporo, Jan. 23–24, 2024).



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 39-43 /https://doi.org/10.14356/hptf.22105

HPTF22105

# 薬物高含量吸入粉末製剤化を達成する基盤技術の確立

# Establishment of Fundamental Production Technique for Inhaled High-Dose Dry Powders

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

# 抄 録

本研究では、難水溶性の有効成分(API)について、種々の添加剤を用いて噴霧急速凍結乾燥(SFD)法および 噴霧乾燥(SD)法により高含量吸入粉末製剤化を試みた.走査型電子顕微鏡観察において、50%のAPIから成 るSFD 微粒子では直径が5–15 µmで中空多孔性の球状微粒子、90%のAPIから成るSFD 微粒子ではサブミク ロンサイズの一次粒子で構成される凝集体、50%のAPIから成るSD 微粒子では直径が0.5–5 µmで凹凸状の微 粒子がそれぞれ見られた.気液界面培養細胞層での毒性評価から、粉末微粒子の製造に用いた添加剤の安全性 が比較的高いことを確認できた.粒子径分布測定より、SD 微粒子よりもSFD 微粒子の方が気中分散性には優 れるものの、吸入器を使用することでいずれも効率的に気中分散されることが実証された.エアロゾル性能評 価から、90%のAPI から成るSFD 微粒子で約 50%の fine particle fraction (FPF)を達成し、最大量のAPIを肺 へ送達できることを明らかにした.

# ABSTRACT

In the present study, we attempted to produce inhaled high-dose dry powder formulations for an active pharmaceutical ingredient (API) with poor aqueous solubility using several additives by spray freeze drying (SFD) and spray drying (SD) techniques. Scanning electron microscopy revealed that the SFD powders composed of 50% API were highly porous and spherical microparticles with diameters of 5–15 µm, the SFD powders composed of 90% API were aggregates constructed with submicron-sized primary particles, and the SD powders composed of 50% API were corrugated microparticles with diameters of 0.5–5 µm. Toxicity assessment using an air–liquid interface-cultured cell layer confirmed the relatively high safety of the additives used. Particle size distribution measurements clarified that both the SFD and SD powders could be efficiently dispersed in air using an inhalation device, whereas the SFD powders had higher air dispersibility than the SD powders. Aerosol performance evaluation demonstrated that the SFD powders composed of 90% API achieved the fine particle fraction (FPF) of approximately 50%, enabling the maximum possible amount of API to be delivered to the lungs through inhalation.

#### 1. 研究背景と目的

吸入気流で薬物粉体を分散して肺に直接かつ非侵襲的 に送達する「吸入粉末剤」の有用性が広く認識されてい る一方,薬物単独で目的にかなう微粉体が得られること は極稀で,肺送達性や安定性の向上のために比較的多量 の添加剤を用いた検討例が大多数である(Pilcer and Amighi, 2010).一方,安全性の面からは、これらの添



Copyright © 2025 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (https://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

加剤が最小量で済むことが望ましい。これまでに著者ら は、低密度の中空多孔性粉末微粒子を成分溶液から簡便 に製造可能な噴霧急速凍結乾燥(SFD)法に注目し、吸 入剤応用に向けて処方・製造条件の最適化を進めてきた. その過程で、疎水性アミノ酸のロイシンを添加剤に用い ることで,SFD 微粒子の気中分散性および肺送達性を 飛躍的に向上できることを明らかにしている (Otake et al., 2016). また、実用化された吸入粉末剤の製造実績が ある噴霧乾燥 (SD) 法においても、ロイシンの添加で SD 微粒子に同様の効果をもたらすことが報告されてい る (Alhajj et al., 2021). このような添加剤を応用するこ とで, 高含量の主薬から成る吸入粉末剤の開発が期待で きる. 実際に Shetty らは、抗菌薬であるシプロフロキ サシンを 90% 含有し、ロイシンの 10% 含有で優れた肺 送達性を示す SD 微粒子の開発に成功している (Shetty et al., 2018). 一方, 主薬, 添加剤, 溶媒, 製造法など多 種多様な処方・製造条件を含めて,薬物の高含量吸入粉 末製剤化を包括的に検討した報告例は極めて少ない.

そこで本研究では、難水溶性の有効成分(API)をモ デル薬物として、3種の添加剤(Ad: Ad1(ロイシン)、 Ad2, Ad3)を用いて、SFD法およびSD法により高含 量吸入粉末製剤化を試みた.得られた種々の粉末微粒子 について吸入剤適用性を比較検証することで、最小量の 添加剤で最大量のAPIを肺送達可能な処方・製造条件 の確立を目指した.なお、API、Ad2、Ad3の詳細につ いては、特許関連事項により非公開とする.

# 2. 研究方法

# 2.1 粉末微粒子の製造

表1に示した成分・溶媒を基に調製した成分溶液から, SFD法およびSD法により目的の粉末微粒子を製造した. 難水溶性のAPIを溶解するため,溶媒としてtert-ブチル アルコール(TBA)およびエタノール(EtOH)を水に 加えた.

APIを含まない粉末微粒子には、定量用ラベル剤とし てフルオレセインナトリウム(FINa)を1%加えた. SFD法では、成分溶液を加圧式ノズル(CAN)で液体 窒素中に噴霧後、得られた氷滴を凍結乾燥機内に移し、 水分を昇華することで粉末微粒子を得た.SD法では、 成分溶液を振動メッシュ式ノズル(VMN)で高温気流 中に噴霧し、水分を蒸発することで粉末微粒子を得た. 製剤名は、「[API 含量][製造法][Ad 番号]」の様式で 命名し、同一の組成および製造法で製造条件が異なる場 合に製剤名の後に'を付けた(表1).50% SD1 および 50% SD1'の製造では、入口温度をそれぞれ 50℃ および 70℃に設定した.

#### 2.2 粉末微粒子の構造評価

導電性カーボン両面テープ上に,粉末分散添加用デバ イス(Asai et al., 2016)を用いて,微量の各粉末微粒子 を分散添加した.テープ上の粉末微粒子を白金コーティ ングした後,走査型電子顕微鏡(SEM)により粒子構 造を観察した.

#### Table 1 Atomization conditions for SFD and SD powders.

Ferrurletter menne		Atomization		
Formulation name	Components (w/w%)	<b>Solvent</b> ( <i>v</i> / <i>v</i> %)	Concentration (mg/mL)	Atomization
0% SFD1	FlNa/Ad1 = 1/99	Water	20	CAN (150 kPa)
0% SFD2	FlNa/Ad2 = 1/99	Water	10	CAN (150 kPa)
50% SFD1	API/Ad1 = 50/50	Water/TBA = $40/60$	10	CAN (150 kPa)
50% SFD2	API/Ad2 = 50/50	Water/TBA = $40/60$	10	CAN (150 kPa)
50% SFD3	API/Ad3 = 50/50	Water/TBA = $40/60$	10	CAN (150 kPa)
90% SFD1	API/Ad1 = 90/10	Water/TBA = 20/80	10	CAN (150 kPa)
90% SFD1'	API/Ad1 = 90/10	Water/TBA = 20/80	20	CAN (150 kPa)
90% SFD2	API/Ad2 = 90/10	Water/TBA = 20/80	10	CAN (150 kPa)
90% SFD3	API/Ad3 = 90/10	Water/TBA = 20/80	10	CAN (150 kPa)
0% SD1	FlNa/Ad1 = 1/99	Water	5	VMN (medium)
50% SD1	API/Ad1 = 50/50	Water/EtOH = 15/85	2.5	VMN (medium)
50% SD1'	API/Ad1 = 50/50	Water/EtOH = 30/70	5	VMN (large)

SFD: spray freeze drying, SD: spray drying, FlNa: sodium fluorescein, API: active pharmaceutical ingredient, Ad1: additive 1 (leucine), Ad2: additive 2, Ad3: additive 3, TBA: tert-butyl alcohol, EtOH: ethanol, CAN: compressed air nozzle, VMN: vibrating mesh nozzle.

#### 2.3 粉末微粒子の安全性評価

ヒト気道上皮がん (Calu-3) 細胞を用いて樹立した気 液界面培養細胞層上に,粉末分散添加用デバイス (Asai et al., 2016)を用いて 0.5 mg の各粉末微粒子を分散添加 した.添加 120 分後に膜抵抗値(TEER)を測定し,続 いて MTT アッセイを行うことで細胞生存率を求めた. 陰性対照として未処理(No treatment),陽性対照として 50% EtOH 添加をそれぞれ行った.

#### 2.4 粉末微粒子の気中分散性評価

各粉末微粒子を気中分散し、レーザー回折法による粒 子径分布測定を行った. 圧縮空気による気中分散では, 0.2 MPa の分散圧力に設定して各粉末微粒子を直接吸引 した. 吸入器を介した気中分散では,各粉末微粒子(SFD 微粒子:2 mg, SD 微粒子:5 mg)を充填した2号カプ セルを吸入器(Jethaler<sup>®</sup> Standard,トキコシステムソ リューションズ(株))に設置し,60 L/min の流速で吸 引した.

#### 2.5 粉末微粒子のエアロゾル性能評価

所定量の各粉末微粒子を充填した2号カプセルを Jethaler<sup>®</sup> Standard に設置し、マルチステージリキッドイ ンピンジャー (MSLI) に接続した. 60 L/min の流速で 4 秒間吸引後,各部位に沈着した API を定量した.得ら れた沈着パターンを基に、吸入器からの放出性指標値と して output efficiency (OE),肺治療域への送達性指標値 として fine particle fraction (FPF) をそれぞれ算出した.

#### 3. 研究成果

#### 3.1 粉末微粒子の製造・物性

本研究の目的達成に向けて,50%以上のAPIから成 る吸入粉末製剤化を試みた.APIが水に難溶性,アルコー ル(TBA および EtOH)に易溶性であるのに対し,添加 剤は水に易溶性,アルコールに難溶性と真逆の溶解性を 示すことから,水とアルコールの混合比が異なる種々の 溶媒を用いて成分溶液の調製を検討した.その結果,水 よりもアルコールの方が高含有率の溶媒を用いることに した.また,成分溶液を噴霧できない,粉末微粒子を回 収できないなどの課題も認められたが,最終的に表1に 示す条件で製造した際に粉末微粒子を回収できた.達成 可能な最大 API 含有率について,SFD 法では 90%, SD 法では 50% であった.

得られた粉末微粒子について, SEM 観察を行った(図 1). 50% の API から成る SFD 微粒子では, API を含ま ない場合(0% SFD1 および 0% SFD2)と同様に直径が 5-15 μm で中空多孔性に富む球状構造が見られたのに対 し, 90% の API から成る SFD 微粒子では構造が全く異 なり, サブミクロンサイズの一次粒子で構成される凝集 体として観察された.一方,添加剤の種類については, SFD 微粒子の構造に明確な違いが認められなかった. 50% の API から成る SD 微粒子では, API を含まない場 合(0% SD1)と同様に直径が 0.5-5 µm で凹凸に富む一 次粒子で構成される凝集体として観察された.50% の API から成る SFD 微粒子, SD 微粒子でも, API を含ま ない場合と比べてサイズや構造に多少の違いが見られた が, API の含有以外にアルコールを多く含む溶媒を用い たことも影響したと考えられる.

#### 3.2 粉末微粒子の安全性

添加剤を主成分(99%)とする粉末微粒子について, 気液界面培養細胞層を用いて安全性を検証した(図2).









予備実験の結果から,充填量に対する0% SFD1,0% SFD2,0% SD1の正味の添加率は,それぞれ約21% (0.093 mg/cm<sup>2</sup>),約18% (0.081 mg/cm<sup>2</sup>),約30% (0.13 mg/ cm<sup>2</sup>)であった.陽性対照である50% EtOH 添加群では, TEER で約19% まで,細胞生存率で約4.2% までそれぞ れ低下し,顕著な細胞毒性を確認できた.一方,検討し たいずれの粉末微粒子添加群でも,TEER および細胞生 存率ともに約100% を示し,細胞毒性は認められなかっ た.添加量依存性をさらに検証する必要があるものの, 粉末微粒子に含まれるAd1,Ad2 ともに安全性が比較的 高いことが示唆された.

#### 3.3 粉末微粒子の気中分散性

圧縮空気で気中分散した際の粒子径分布(図3)について、SD 微粒子では 4-6 μm と 50-200 μm でピークを示す二峰性分布が認められたのに対し、SFD 微粒子では 5-15 μm でピークを示す単峰性分布を示したことから、SFD 微粒子の方がより気中分散性が高い傾向が窺えた.総じて API を含む SFD 微粒子では、API を含まない場合と比べてピークを示す粒子径が小さい傾向が認められた.これは、溶媒として TBA を含むことで表面張力が低下し、噴霧時の液滴径が小さくなったことに加え、API を 90% 含む場合には球状から構造変化したことによると考えられる.一方、添加剤の種類による明確な違いは見られなかった.

吸入器を介して気中分散した際の粒子径分布(図3) について、いずれの粉末微粒子でも圧縮空気で気中分散 した際よりも小さな粒子径(1.5-3 µm, 50% SD1 < 90% SFD1' < 50% SFD1 = 50% SD1')でピークを示す単峰性 分布が認められたことから、ヒトでの吸入動作によって 高効率で気中分散されることが示唆された.50% SD1' よりも 50% SD1の方がピークを示す粒子径が小さかっ た結果は、SEM 画像中での一次粒子の直径と対応して おり、噴霧時に用いたメッシュのサイズに伴う液滴径の 差によると考えられる.

#### 3.4 粉末微粒子のエアロゾル性能

処方・製造条件の違いに加え、カプセルへの充填量を 変えて、各粉末微粒子のエアロゾル性能を比較検証した (図4).評価したすべての粉末微粒子でOEは75%以上 を達成し、カプセルからの放出性はいずれも良好である ことが示唆された.総じてAPIを含むSFD微粒子では、 APIを含まない場合と比べてFPFが低下する傾向が認め られたが、多くの条件で30%以上のFPFが達成され、 実用化された吸入粉末剤(20-50%のFPF)と同等以上 の肺送達性を有することを実証できた、50%のAPIか ら成るSFD微粒子(2 mg 充填)の中では、Ad2を適用 した際にFPFが最高値(約50%)を示したが、充填量 を5 mg に増量することでFPFが26%まで低下した.一



Fig. 3 Particle size distribution of SFD and SD powders after dispersion in air. (-): without inhalation device (0.2 MPa), (+): with inhalation device (60 L/min). Each value represents the mean (n = 3).





方,90%のAPIから成るSFD 微粒子(2 mg 充填)の中では、いずれの添加剤でも35%以上のFPFが得られた、特に、噴霧時の成分溶液濃度を2%に高めて製造した90%SFD1'では、充填量が2 mg と5 mg の両方で50%を超えるFPFを達成できた、50%のAPIから成るSD 微粒子(5 mg 充填)では、50%SD1のFPFが約43%、

50% SD1'の FPF が約 49% といずれも良好な肺送達性が 認められた.以上の結果より,今回検討した条件の中で は,90% SFD1'を 5 mg 充填した際に,最大量の API を 肺へ送達できることが示唆された.

# 参考文献

- Alhajj N., O'Reilly N.J., Cathcart H., Leucine as an excipient in spray dried powder for inhalation, Drug Discovery Today, 26 (2021) 2384–2396. https://doi.org/10.1016/j.drudis.2021.04.009
- Asai A., Okuda T., Sonoda E., Yamauchi T., Kato S., Okamoto H., Drug permeation characterization of inhaled dry powder formulations in air-liquid interfaced cell layer using an improved, simple apparatus for dispersion, Pharmaceutical Research, 33 (2016) 487–497. https://doi.org/10.1007/s11095-015-1804-1
- Otake H., Okuda T., Hira D., Kojima H., Shimada Y., Okamoto H., Inhalable spray-freeze-dried powder with l-leucine that delivers particles independent of inspiratory flow pattern and inhalation device, Pharmaceutical Research, 33 (2016) 922–931. https://doi.org/10.1007/s11095-015-1838-4

Pilcer G., Amighi K., Formulation strategy and use of excipients in pulmonary drug delivery, International Journal of Pharmaceutics, 392 (2010) 1–19. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.03.017

Shetty N., Park H., Zemlyanov D., Mangal S., Bhujbal S., Zhou Q.T., Influence of excipients on physical and aerosolization stability of spray dried high-dose powder formulations for inhalation, International Journal of Pharmaceutics, 544 (2018) 222–234. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.04.034

# 〈外部発表成果〉

# 口頭・ポスター発表

1. 伊藤 花純, 奥田 知将, 寺島 裕也, 岡本 浩一, "ドラッ

グリポジショニングを指向した吸入粉末製剤開発⑦: 噴霧乾燥法による高投与量薬物A製剤化の再挑戦", 日本薬剤学会第38年会(Nagoya, May 16–18, 2023) 1-4-16.



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 44-48 /https://doi.org/10.14356/hptf.22106

#### HPTF22106

# 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

# Effect of Thermal History on Moldability of Wood Powder with Natural Binder



研究代表者 Research leader: 梶川

[2] 翔平 Shohei KAJIKAWA 電気通信大学大学院情報理工学研究科 准教授 Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications, Associate Professor E-mail: s.kajikawa@uec.ac.jp

# 抄 録

循環型資源である木材資源の有効利用が求められている.本研究では、木材資源から様々な形状の製品を自在 に製造する方法として、木材にスクロースおよびクエン酸から構成される天然系バインダを混合し、成形加工 する方法を提案する.成形時における加熱温度・時間および粒子サイズが木粉の流動性、ならびに成形品の強 度に及ぼす影響をキャピラリー流動試験によって調査した.加熱温度、時間および粒子サイズを適正化するこ とによって、木粉は高い流動性を示した.また、流動試験時の温度が高くなるほど、押出成形品の強度は高く なった.流動試験結果に基づき、射出成形や後方押出試験を行った結果、容器状の成形品を得ることに成功した. 以上の結果より、天然系バインダを混合した木粉を成形加工するにあたって、適正な加熱条件および木粉の粒 子サイズを明らかにした.

# ABSTRACT

There is a need for the effective use of wood resources, which are recyclable. In this study, we propose a method for manufacturing products of various shapes from wood resources by mixing wood with a natural binder made from sucrose and citric acid, and then molding it through thermal-assisted flow. The effects of the heating temperature and time during molding, as well as the particle size, on the moldability of wood powder and the strength of the molded products were evaluated using capillary flow tests. By optimizing the heating temperature, time, and particle size, the fluidity of the wood powder was increased. In addition, the higher the temperature during the flow test, the higher the strength of the extruded material. Based on the results of the flow test, an injection molding and back extrusion test were conducted, and it was successful in obtaining a container-shaped molded product. Based on the above results, the appropriate heating conditions and particle sizes of wood powder mixed with natural binders were clarified for application in wood powder molding.

# 1. 研究背景と目的

プラスチックごみによる海洋汚染が問題となっている 中,循環型資源である木材を余すことなく自在に成形加 工するための技術が求められている.さまざまな産業分 野において用いられることが多い金属やプラスチック材 料と比べて、木材は可塑性が乏しいため、金型を用いた 塑性加工や成形加工によって、製品を大量生産すること が難しい、木材とプラスチックを複合化した木質プラス チックを成形加工する方法も挙げられるが、一般的なプ ラスチック含有率は少なくとも 30% 以上であり(Kojiro, 2024)、プラスチック含有率を下げると、成形性は低下



する.

著者らは、スクロースおよびクエン酸から構成される 天然系バインダを木粉に混合することによって、木粉に 流動性を付与し、成形加工する方法を提案している (Kajikawa et al., 2020a, 2020b; Suzumoto et al., 2021). 提 案方法によって、天然由来資源 100% の製品を成形する ことが可能である.本工法において、成形性や成形品の 強度は、熱履歴の影響を強く受ける可能性が既往の調査 により明らかになっている.加工法や製品形状の違いに よって、材料に加わる熱履歴は変化するため、熱履歴の 影響の把握は必須である.

本研究では、スクロースおよびクエン酸から構成され る天然系のバインダを混合した木粉を自在に成形加工 し、安定的に強度や外観に優れた製品を得るため、加熱 温度・時間などの熱履歴が木粉の成形性に及ぼす影響を 調査した.まず、キャピラリーを用いた流動試験を行い、 木粉粒子サイズの影響について検討を行った後に、適正 な粒子サイズにて熱履歴の影響を調査し、適正な加熱条 件を検討した.さらに、射出成形試験や後方押出試験を 行い、キャピラリー試験結果の妥当性を検証した.

# 2. キャピラリー試験による熱履歴および木粉粒子サ イズの影響の評価

#### 2.1 実験方法

供試材料として,スギのチップを使用した.チップを 粉砕後,ふるい分けを行った.目開き0.3,0.5,1.0,2.0, 2.8,4.0,5.8 mmの7種類のふるいを用意し,積み重ね て使用した.最後に通過したメッシュサイズを粒子サイ ズ*d*と定義した.天然系バインダとして,スクロースお よびクエン酸の混合物を使用した.バインダにおけるス クロースとクエン酸の質量比は75:25とした.木粉と バインダは質量比70:30にて混合した.

図1に,キャピラリー試験に用いた金型の概略を示す. 一定速度でパンチを押し込んだ際の荷重を測定すること によって,流動性を評価した.表1に試験条件を示す. 所定温度Tに加熱した金型に試料を投入し,試料を金 型内にて所定時間t<sub>p</sub>加熱した.その後,一定速度v<sub>p</sub>=



Fig. 1 Schematic illustration of capillary flow test.

0.1 mm/s でパンチを押し込み, 試料をキャピラリーから 押し出した. パンチ面圧 P が 200 MPa に到達した時点, あるいはパンチーノズル間距離  $l_{pn}$  が 5 mm 付近に到達し た時点でパンチの押込みを停止し, 試験を終了した. 流 動性を評価するため, 試料流出開始点を基準としたパン チストローク  $s = 5 \sim 15$  mm の区間における平均パンチ 面圧  $P_A$  を求めた.  $P_A$  が低いほど, 試料の流動性が高い と考えられる. 試験は, 各条件につき 3 回ずつ実施した.

押出成形品の強度を調査するため、JIS Z 2101 を参考 にせん断試験を行った. 温度 20 ± 2°C, 湿度 65 ± 3% の雰囲気に静置することによって押出成形品を調湿した 後,速度 10 mm/min にて押出成形品をせん断し、その 際の最大荷重 F を測定した. せん断強さ $\tau$  は以下の式よ り求めた.

$$z = 4F / (\pi d_{\rm e}^2) \tag{1}$$

ここで, d<sub>e</sub>は押出成形品の外径である.

#### 2.2 解析方法

1

キャピラリーを流動する木粉粒子の変形挙動のシミュ レーションを目的とした有限要素法(FEM)解析を行っ た.図2に,解析モデルを示す.解析にはRockfield Software 社にて開発された有限要素法汎用コード ELFENを使用した.モデルは二次元・平面ひずみ状態 とし,動的陽解法にて解析した.表1に解析条件を示す. 壁部および下板はxおよびy方向,上板はx方向のみ拘 束した.上板に荷重 $F_p$ を与えた際に,下板に生じる反 力 $F_r$ を評価した.

# 2.3 木粉粒子サイズおよびキャピラリー径が流動性 および押出成形品の特性に及ぼす影響

木粉の粒子サイズ d およびキャピラリー径 dn が流動



Fig. 2 Schematic diagram of analysis model.

Table 1Test and analysis conditions.

Young's modulus, E / MPa	1187
Friction coefficient, $\mu$	0.4
Distance between side wall, $d_n / mm$	2
Initial distance between upper and bottom plate, $l/mm$	4

性に与える影響を調査した. 金型温度 Tは 160°C,加熱時間  $t_p$ は 0 min とした. **表 2** に各条件において、木粉が良好に流動した試験回数を示す.  $d_n = 1 \text{ mm}$ の場合、試料は流動しなかった.  $d_n = 2$  および 4 mmの場合、d = 1 mm以上の試料は良好に流動した. 一方、dが 1 mmより小さい条件では、流動しにくくなる傾向を示した.

図3に、流動した条件において、木粉粒子サイズdお よびキャピラリー径 $d_n$ が流動時の平均パンチ面圧 $P_A$ に 及ぼす影響を示す、 $d_n$ が大きい方が低い $P_A$ にて流動し た、dの影響は小さいものの、d = 0.3 mmの条件では、 他のdと比べて $P_A$ が高い、dが 1 mm よりも小さい領 域では、dの減少に伴い、急激に流動性が悪化する可能 性がある。

図4に、押出成形品の平均せん断強さ $\tau_A$ に及ぼす木 粉粒子サイズdおよびキャピラリー径 $d_n$ の影響を示す. dおよび $d_n$ の影響は見られず、 $\tau_A$ は $6 \sim 18$  MPa の範囲 に分布した.

#### 2.4 シミュレーションにおける木粉粒子サイズの影響

図 5 に, FEM 解析において, 下板に生じる反力  $F_r$ に 及ぼす粒子サイズ d および荷重  $F_p$  の影響を示す.  $d \ge 0.5 \text{ mm}$  の場合, d が  $F_r$ に及ぼす影響は見られなかった. 大きな変化はなかった. 一方, d < 0.5 mm の場合, d が

**Table 2** Effect of wood particle size d and capillary diameter  $d_n$  on number of flow (Total number of test n = 3).

Wood particle	Capillary diameter $d_n$ / mm			
size d / mm	1	2	4	
0.3	0	2	2	
0.5	0	0	2	
1.0	0	3	3	
2.0	0	3	3	
2.8	0	3	3	
4.0	0	3	3	
5.6	0	3	3	



Fig. 3 Effect of wood particle size d and capillary diameter  $d_n$  on average flow pressure  $P_A$  ( $T = 160^{\circ}$ C,  $t_p = 0$  min).

小さいほど F<sub>r</sub>が低下する傾向が見られた. dが小さく なると、粒子間の接触している面積が増加し、摩擦力が 増加する. dが小さい場合、荷重 F<sub>p</sub>が摩擦によって吸 収され、F<sub>r</sub>が低下したと考えられる. 実際の木粉の流 動においても同様の現象が発生し、dが小さいと、パン チにて加えた圧力がキャピラリー付近にて低下するた め、流動性が低下したと考えられる.

# 2.5 加熱温度および時間が流動性および押出成形品 の特性に及ぼす影響

金型温度 T および加熱時間  $t_p$ が流動性に与える影響 を調査した.キャピラリー径  $d_n$ は 2 mm,木粉の粒子サ イズ d は 2.8 mm とした.表3 に、各条件において、木 粉が良好に流動した試験回数を示す. $T = 140 \sim 150^{\circ}$ C の場合、流動性が安定しない一方、長時間の加熱による 流動性の変化は小さい. $T = 160^{\circ}$ C 以上の場合、適切な  $t_p$ において安定して流動する一方、T が高くなるほど、 長時間の加熱によって流動性が失われる傾向を示した.

図 6 に流動時の平均パンチ面圧  $P_A$  に及ぼす加熱温度 T および時間  $t_p$  の影響を示す.  $T = 140 \sim 150^{\circ}$ C の場合,  $t_p$  が  $P_A$  に及ぼす影響は小さい.  $T = 160^{\circ}$ C 以上の場合, T の上昇とともに,  $P_A$  は低下し,  $T = 190^{\circ}$ C において,  $P_A$  が最も低くなった. 一方,  $t_p$ の増加によって  $P_A$  が上 昇した. したがって,高い流動性を得るためには,高温 かつ短時間の加熱が有効である.

図7に、加熱温度Tおよび時間t。が押出成形品のせ



Fig. 4 Effect of wood particle size d and capillary diameter  $d_n$  on shear strength  $\tau_A$  (T = 160°C,  $t_p = 0$  min).



Fig. 5 Effect of particle size *d* on reaction force in FEM.

Temp.		Preheat time t <sub>p</sub> / min						
<i>T</i> / °C	0	2	5	10	15	25	40	60
140	0	2	3	1	1	2	1	0
150	2	1	3	2	1	0	—	—
160	3	3	3	0		—	—	—
170	3	3	3	0		—	—	—
180	3	3	0	—		—	—	—
190	3	1	0	_				_
200	3	0	—					_

**Table 3** Effect of temperature *T* and preheat time  $t_p$  on number of flow (Total number of test n = 3).



Fig. 6 Effect of preheat time  $t_p$  and temperature T on average flow pressure  $P_A$  (d = 2.8 mm,  $d_p = 2$  mm).



Fig. 7 Effect of preheat time  $t_p$  and temperature T on shear strength  $\tau_{a}$ .

ん断強さ $\tau_A$ に及ぼす影響を示す. *T*が高いほど $\tau_A$ が高く, 強度が高い傾向を示した.

# 3. 射出成形による円筒ケースの成形

# 3.1 実験方法

図8に、射出成形に用いた試験機の概略図を示す.供 試材として、キャピラリー試験と同様の試料を使用した. コンテナに投入した試料をプレスすることによって金型 に流し込み、円筒ケースを成形した.金型温度は 180°C、射出時の最大パンチ面圧 *P*<sub>max</sub> は 200 MPa とした.



Fig. 8 Schematic illustration of injection molding test.



(i)  $P_{\text{back}} = 0$  MPa (ii)  $P_{\text{back}} = 8.2$  MPa (i)  $P_{\text{back}} = 0$  MPa (a) Particle size d = 0.3 mm (b) d = 2.8 mm

Fig. 9 Effect of particle size d and backward pressure  $P_{\text{back}}$  on appearances of injection molded products.

試料の射出後,金型の後方から圧力 P<sub>back</sub> を加えた.その後,冷却し,金型から成形品を取り出した.木粉粒子サイズ d や後方圧力 P<sub>back</sub>の影響について検討した.

# **3.2** 粒子サイズ*d*および後方圧力*P*<sub>back</sub>が成形性に及 ぼす影響

図9に、射出成形によって得られた成形品の外観を示 す. 粒子サイズd = 2.8 mmの場合は、均一な外観を有 する円筒ケースを成形できた.一方、d = 0.3 mmの場合、 側壁部にて密度低下が生じ、色の不均一が生じた.dが 小さい場合、試料の流動性が低下するため、金型端部に て試料が十分に圧密されなかったと考えられる.一方、 後方圧力  $P_{\text{back}} = 8.2 \text{ MPa}$ を加えることによって、側壁部 の密度不足は改善した.

#### 4. 後方押出成形による深底容器の成形

#### 4.1 実験方法

図10に,後方押出成形に用いた試験機の概略図を示 す.供試材として,キャピラリー試験と同様の試料を温 度*T*<sub>p</sub>にて予備圧縮した圧粉体を使用した.温度*T*<sub>f</sub>に加 熱したシリンダに試料を投入し,初期圧力20MPa加え て10分間加熱した.その後,成形圧力200MPaを加え ることによって,試料を流動させた.冷却後に金型から 成形品を取り出した.



Fig. 10 Schematic illustration of forging.

# **4.2** 予備圧縮温度 *T*<sub>p</sub> および鍛造温度 *T*<sub>f</sub> が成形性に 及ぼす影響

図11に、鍛造加工によって得られた成形品の外観を示す. 鍛造加工時の温度  $T_f = 140^{\circ}$ C の場合,予備圧縮温度  $T_p = 120^{\circ}$ C では容器上部にて充填不良による割れが生じた.  $T_p = 140^{\circ}$ C の場合,容器上部まで割れのない成形品が得られた.  $T_f = 180^{\circ}$ C の場合, $T_p = 140^{\circ}$ C では割れのない成形品が得られた一方, $T_p = 180^{\circ}$ C では加工時において材料が十分に流動せず,容器上部まで材料が充填しなかった.以上の結果より,予備圧縮および鍛造工程を通して、材料に加えた熱量が少なすぎる場合,または多すぎる場合に流動性の低下に伴う成形不良が発生することがわかった.この結果は、キャピラリー試験にて見られた傾向とも一致する.

# 5. 結言

本研究では,天然系バインダを混合した木粉を成形加 工するための適正条件を明らかにするため,熱履歴や木 粉粒子サイズの影響を調査した.その結果,以下の知見 を得た.

- (1) キャピラリー試験において、木粉の粒子サイズが 1 mmを下回ると、流動性が悪化した、粒子サイズ が1 mmよりも大きい場合、粒子サイズが流動性や 押出成形品の強度に及ぼす影響は小さい。
- (2) キャピラリー試験において、温度が160℃以上の 場合に安定的に流動した、一方、温度や加熱時間が



(i)  $T_{\rm p} = 120 \,^{\circ}{\rm C}$  (ii)  $T_{\rm p} = 140 \,^{\circ}{\rm C}$  (i)  $T_{\rm p} = 140 \,^{\circ}{\rm C}$  (ii)  $T_{\rm p} = 180 \,^{\circ}{\rm C}$ (a)  $T_{\rm f} = 140 \,^{\circ}{\rm C}$  (b)  $T_{\rm f} = 180 \,^{\circ}{\rm C}$ 

Fig. 11 Appearances of forged products.

増加しすぎると,流動性が低下した.押出成形品の 強度は,加熱温度の上昇に伴い増加した.

- (3)射出成形において、粒子サイズの影響を検討した結果、粒子サイズが大きい条件にて、一様な外観を持つ小型ケースを成形できた、粒子サイズが小さいと、 側壁部にて密度低下が見られた。
- (4) 鍛造加工において,加熱温度の影響を調査した結果, 適切な熱量を加えた場合に,深底容器を成形できた. 一方,加熱量が少なすぎる場合または多すぎる場合 には、材料の流動性不足により充填不良が生じた.

#### 参考文献

- Kajikawa S., Cho K., Kuboki T., Tanaka S., Umemura K., Kanayama K., Effect of particle size on thermal flow of Japanese cedar powder combined with sucrose and citric acid, Journal of the Society of Materials Science, Japan, 69 (2020b) 440–445. https://doi.org/10.2472/jsms.69.440
- Kajikawa S., Horikoshi M., Kuboki T., Tanaka S., Umemura K., Kanayama K., Fabrication of naturally derived wood products by thermal flow molding of wood powder with sucrose and citric acid, BioResources, 15 (2020a) 1702–1715.

https://doi.org/10.15376/biores.15.1.1702-1715

- Kojiro K., Current status and prospects of Wood-Plastic Recycled Composites (WPRC), PLASTOS, 7 (2024) 30–34. https://doi.org/10.32277/plastos.7.73 30
- Suzumoto Y., Kajikawa S., Kuboki T., Circular tube forming by using extrusion of wood powder combined with sucrose and citric acid, Journal of the Society of Materials Science, Japan, 70 (2021) 912–917. https://doi.org/10.2472/jsms.70.912

## 〈外部発表成果〉

# 論文発表

1. Kajikawa S, Goto M., Kuboki T., Influence of particle size on thermal flow behavior of wood powder with sucrose and citric acid, Proceedings of the 67th International Convention

# 口頭・ポスター発表

of Society of Wood Science and Technology, 67 (2024) 30-38.

 川瀬遼, 植嶋日奈子, 久保木孝, 梶川 翔平, "天然 系バインダを混合した木粉の射出圧縮成形", 2024 年度塑性加工春季講演会(Tokyo, May 15–17, 2024) 318. <<a href="https://confit.atlas.jp/guide/event/jstps2024/top">https://confit.atlas.jp/guide/event/jstps2024/top</a>>



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 49-53 /https://doi.org/10.14356/hptf.22107

HPTF22107

# 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

# **Preparation of Ceramic Hollow Particles by Using Vapor-Phase Deposition**

研究代表者 Research leader: 且并

宏和 Hirokazu KATSUI

国立研究開発法人産業技術総合研究所 主任研究員 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Senior Research Scientist E-mail: hirokazu-katsui@aist.go.jp

# 抄 録

本研究は、化学気相析出(CVD)を用いたテンプレート法によるセラミック中空粒子の合成プロセスを構築す るため、CVDのコーティング条件が中空粒子のシェル厚さや微細構造、比表面積や細孔構造に及ぼす影響を調 べた.炭酸カルシウムテンプレート粒子に回転CVDによりシリカ層をコーティングし、得られたコアシェル 粒子を塩酸処理することでシリカ中空粒子を作製した.テンプレート粒子形状を保持し、シェル厚さが10-30 nmの中空構造を持つシリカ中空粒子が形成された.成膜時間 240 min で作製したシリカ中空粒子の比表面 積は 75 m²/g であり、成膜時間の短縮にともない増加し、成膜時間 60 min では 466 m²/g であった.また、本プ ロセスのコーティング層をチタニアとすることでチタニア中空粒子が合成でき、多様なセラミック中空粒子合 成への適用可能性を示した.

# ABSTRACT

The present study developed a new route for fabricating ceramic hollow particles by a template method using ceramic coating via chemical vapor deposition (CVD). The CaCO<sub>3</sub> templates were coated with silica layers using a rotary CVD technique, and the hollow particles of silica were formed by removing the templates via acid treatment. The effects of the silica deposition duration by CVD on the microstructure, specific surface area, and pore structure of the silica hollow particles were investigated. The silica hollow particles had 10–30 nm thick silica shells with angular morphologies inherited from those of the templates. The specific surface area of the silica hollow particles increased from 75 to 466 m<sup>2</sup>/g as the deposition time decreased from 240 to 60 min. Additionally, the preparation of titania hollow particles was demonstrated using CaCO<sub>3</sub> templates coated with titania layers via rotary CVD.

# 1. 研究背景と目的

内部に空洞を持つ中空粒子は断熱材料や光学材料, 徐 放性材料,磁性材料などの多様な応用が期待され, これ らに要求される特性は中空径やシェルの厚さ,その構造・ 組成により制御される.これまでにセラミックス, 有機 物,金属など幅広い材料系で中空粒子の合成に関する報 告があるが,その中でもシリカ中空粒子は,高比表面積, 低密度,低熱伝導率,低誘電率,高透光性,高光散乱性, 内包物質保護と移送が可能などの特徴を持つことから合 成報告や応用事例が最も多い材料の一つである<sup>[1]</sup>.シリ カ中空粒子の合成には熱噴霧乾燥法や静電微粒化法など の非テンプレート法と有機または無機粒子を型として用 いるテンプレート法が用いられる.一般に,非テンプレー ト法は大量製造や低コスト化に有利であり,一方のテン プレート法は構造制御性に優れる.

- 49 -



テンプレート法はテンプレートとなるコア粒子表面に 目的とする材料をコーティングし、テンプレート粒子を 熱分解や薬品処理などにより除去することで目的の中空 粒子を得る. したがってテンプレート法においてはテン プレート粒子への目的材料のコーティングが重要な要素 技術であり、テンプレート粒子の熱的・化学的安定性や 表面構造などの性状と、コーティングプロセスの特徴を 考慮する必要がある.これまで、テンプレート法による シリカ中空粒子の合成には多様なアプローチがされてお り、例えばポリスチレンなどの高分子粒子をテンプレー ト粒子として、ゾルゲル法や液相析出法などによりシリ カをコーティングし、高分子粒子を熱分解により除去す るものが多く報告されている<sup>[2],[3]</sup>. これらのコーティン グプロセスには主に液相法が用いられており, テンプ レート粒子の表面状態や液相での化学反応経路などの綿 密な設計・制御が求められる.一方,気相法を用いたコー ティングによる中空粒子の合成例は極めて限られる.気 相法の中でも化学気相析出(CVD)は半導体や切削工 具の硬質コーティングなど,多様な材料系での薄膜・コー ティングプロセスとして産業応用されてきた.気相原料 は段差被覆性や回り込み性に優れるため粒子へのコー ティングも可能である<sup>[4]-[6]</sup>. したがって CVD による粉 末コーティング技術を用いることで材料選択肢が広く構 造制御性の高い中空粒子合成プロセスが期待できる. し かしながら、一般的な CVD は目的材料の気相原料を熱 分解や化学反応により対象基材表面に析出・コーティン グするため、 テンプレート粒子の耐熱性が課題となり、 高分子粒子をテンプレートとして用いることは困難であ る. ここで, Fuji らが報告した炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) をテンプレートに用いた中空粒子の合成法<sup>[7]</sup>に着目し た. 炭酸カルシウムは高分子粒子と比較して耐熱性が高 く、CVD コーティングを適用できる可能性を持つ.

本研究では、CVD を用いたテンプレート法によるセ ラミック中空粒子の作製プロセスを検証することを目的 した.粉末への被覆が可能な回転 CVD 法により炭酸カ ルシウムテンプレート粒子にシリカ層を被覆後、テンプ レートを除去することにより中空シリカ粒子を作製し、 シリカ層の成膜時間がシリカ中空粒子の微細構造や比表 面積に及ぼす影響を調べた<sup>[8]</sup>.さらに、他のセラミック ス中空粒子の合成プロセスへの適用可能性を検討するた め、チタニア中空粒子の合成を試みた.

# 2. 研究方法

本研究の CVD を用いた中空粒子の合成プロセスの概 念図を図1に示す.テンプレート粒子として市販の炭酸 カルシウム粉末(CaCO<sub>3</sub>, ACE-35, 0.7 µm, Calfine Co., LTD., Japan)を用いた. CaCO<sub>3</sub> テンプレート粉末に対し て回転 CVD 法<sup>[4]</sup>によりシリカ層を成膜した.シリカの



Fig. 1 Schematic of preparation of silica hollow particles by coatings using CVD.

CVD 原 料 に は Tetraethoxysilane (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>; TEOS, FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Japan)を用い, 原料 炉にて 65°C で加熱した蒸気を Ar ガスとともに反応管 に輸送した.反応管の温度は 540°C (成膜温度)とし, 成膜中の炉内圧力は 400 Pa とした.成膜時間は 60– 240 min とした.これにより得られたコア (CaCO<sub>3</sub>)/シェ ル(シリカ)粒子に対して酸処理 (0.1 mol/L 塩酸)に よりテンプレート粒子 (コア)を除去し,シリカ中空粒 子を作製した.酸処理後のシリカ中空粒子は,精製水で 洗浄し,遠心分離した後に 120°C で 3h 乾燥させた.

コアシェル粒子の CaCO<sub>3</sub> に対するシリカの重量比は 熱重量示差熱分析 (TG-DTA; Thermo plus Evo TG8120, Rigaku, Japan) により評価した. コアシェル粒子および 中空粒子は, 走査型 (SEM; S-4800, Hitachi, Japan) およ び透過型電子顕微鏡 (TEM; JEM-2010, JEOL, Japan) に より観察した. 中空粒子の比表面積や細孔径分布は窒素 ガス吸着法 (Autosorb-iQ-XR-XR (2STAT.) VITON, Anton Paar GmbH, Austria) により評価した.

#### 3. 研究成果

# 3.1 炭酸カルシウムテンプレート粒子へのシリカ コーティング

回転 CVD により CaCO<sub>3</sub> テンプレート粒子によりシリ カをコーティングした CaCO<sub>3</sub>/シリカ層コアシェル粒子 におけるシリカの被覆量を調べるため TG-DTA 測定を 行った. 成膜時間 240 min で作製した CaCO<sub>3</sub>(コア) / シリカ層(シェル)粒子のTG-DTA スペクトルを図2 に示す. 600℃から900℃にかけて吸熱減量が見られ, これは CaCO<sub>3</sub> が熱分解し CaO に変化する (CaCO<sub>3</sub> → CaO + CO<sub>2</sub>)ことに対応した.この重量減少から見積もられ るシリカ層の重量比および厚さは、それぞれ 15.4 wt.% および 22.9 nm であった. ここで,シリカ層の厚さは, 回転 CVD によりシリカ層がテンプレート粒子表面に均 質に被覆されたと仮定して算出した.一方,成膜時間 60 min で作製したコアシェル粒子のシリカ層の重量比 および厚さは、それぞれ12.2 wt.% および17.4 nm であり、 成膜時間の短縮により成膜されたシリカ層の厚さは減少 したと考えられる.



Fig. 2 TG-DTA spectra of core/shell silica particles prepared at a deposition time of 240 min.

# 3.2 テンプレートの除去によるシリカ中空粒子の形 成と微細組織・構造

CaCO<sub>3</sub>(コア)/シリカ層(シェル)粒子を酸処理に よりCaCO<sub>3</sub>コアを除去し,得られたシリカ中空粒子の 電子顕微鏡観察像を図3に示す.図3(a)はCaCO<sub>3</sub>テン プレート粒子のSEM像であり,カルサイトの結晶自形 を持ち一次粒子径が数百 nmの中実粒子である.図3(bd)は成膜時間 60,120及び240 minで作製したCaCO<sub>3</sub>(コ ア)/シリカ層(シェル)粒子から得られたシリカ中空 粒子のSEM像であり,いずれも部分的に透過性を持ち, テンプレート粒子形状(カルサイトの立方体状)を踏襲 した中空粒子の形成が示唆された.また,成膜時間 60 min で合成したシリカ中空粒子にはシェルの破損が 若干多くみられた(図3(b)中の矢印).ここでCaCO<sub>3</sub>テ ンプレート粒子は下記の反応により除去される.

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$
(1)

成膜時間 60 min ではシリカ層は比較的薄く、テンプレート除去時に発生する CO<sub>2</sub> ガスにより破損したものと推察される.図3(e) および(f) はそれぞれ成膜時間 60 および 240 min で合成したシリカ中空粒子の TEM 明視野像である.シリカのシェル部が強調された像であり、中空構造であることが分かった.これら TEM 明視野像から精確なシェル厚は計測できないが、厚さは約 10-30 nm であり、コアシェル粒子の TG-DTA 測定(図2)から見積もられたシェル厚さとおおよそ一致した.また、成膜時間 60 min で合成した中空粒子に比べると、240 min では明確なシェルが形成された.

#### 3.3 シリカ中空粒子の細孔構造

CVD 成膜時間の異なる3条件で合成したシリカ中空 粒子の窒素ガス等温吸脱着曲線を図4に示す.成膜時間 に関わらずシリカ中空粒子の窒素ガスの等温吸脱着曲線 は吸着と脱着のプロセスが一致しなく,IUPACによる 分類では IV 型であることからメソ細孔(細孔径:



Fig. 3 Morphologies of the CaCO<sub>3</sub> template (a) and silica hollow particles (b)–(f): SEM images of CaCO<sub>3</sub> template (a), silica hollow particles at deposition duration of 60 (b), 120 (c), and 240 min (d). TEM bright field images of silica hollow particles at deposition duration of 60 (e) and 240 min (f).<sup>[8]</sup>

2-50 nm)の存在が示唆された<sup>[9]</sup>.吸着量は成膜時間の 増加とともに減少した. Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法による細孔分布は約3.5 nm にピークを持ち, 10 nm 以 上で幅広い径の細孔が分布した<sup>[8],[10]</sup>.約3.5 nmの細孔 は CVD によるシリカ層の成長過程でシェル中に形成さ れたものと考えられるが、10 nm 以上の細孔は CVD 過 程で形成される以外にも、テンプレート除去時のシェル の破損部に対応する可能性があった. さらに、より微細 なマイクロ細孔 (<1.5 nm) は図 4(b) に示す t-プロット 法により検討した<sup>[11]</sup>. 成膜時間 120 および 240 min では 0.3 から 1.5 nm の間で吸着量が直線的に増加した.一方, 成膜時間 60 min では約 0.6 nm で不連続な N2 吸着量の 増加が確認され、これはマイクロ細孔での毛管凝縮によ るものと考えられた. 窒素ガス吸着測定から得られた全 比表面積 (S<sub>total</sub>), 外比表面積 (S<sub>external</sub>) およびマイクロ 細孔比表面積 (S<sub>micro</sub>)の成膜時間の影響を図 4(c) に示す. 成膜時間 240 min の全比表面積は 75 m<sup>2</sup>/g であり、成膜 時間の短縮にともない増加し、成膜時間 60 min では 466 m<sup>2</sup>/g であった. 成膜時間 120 および 240 min と比較 して、成膜時間 60 min の全比表面積は著しく高く、こ れは成膜時間 60 min ではシェル中に多くのマイクロ細 孔 (S<sub>micro</sub> = 223 m<sup>2</sup>/g) が形成されたことに起因した. シ



Fig. 4 Adsorption–desorption isotherms of  $N_2$  (a), *t*-plot (b), and specific surface area (c) of the silica hollow particles prepared by using silica-coated templates via CVD at the deposition duration of 60–240 min.<sup>[8]</sup>

リカの気相成長初期にマイクロ細孔が形成されるが,成 膜時間 120 min 以上ではマイクロ細孔を埋めつつシリカ 層の厚さが増加するものと考えられた.このように, CVD による粉体コーティングは中空粒子に合成に有用 であり,成膜条件により細孔構造の制御が可能であるこ とがわかった.

#### 3.4 他材料への適用

回転 CVD と CaCO<sub>3</sub> テンプレート粒子による中空粒子 の合成プロセスを他の材料系へ展開するためチタニア中 空粒子の合成を試みた.チタニア中空粒子の合成は図1 に示した同様のプロセスで行った.ここで,チタニアの CVD 原料として Titanium Tetraisopropoxide を用い, CaCO<sub>3</sub> テンプレート粒子にチタニアコーティングした後 に酸処理によりテンプレートを除去した.得られたチタ ニア中空粒子の TEM 明視野像を図5に示す.テンプレー ト粒子形状(カルサイトの立方体状)を踏襲した中空構



Fig. 5 TEM bright field image of titanium oxide hollow particles by a template method using a rotary CVD technique.

造を持つチタニアが形成された.このチタニア中空粒子 は非晶質であったが,CVDパラメータの調整によりシェ ル厚だけでなく,アナターゼなどの結晶質なチタニア中 空粒子の合成も可能である.このように気相コーティン グを用いた本プロセスは、多彩な構造や材料系のセラ ミックス中空粒子の合成が期待できる.

#### 参考文献

- Fuji M., Eds, Research Trend and Application Development of Hollow Particles, CMC Publishing CO.,LTD, Tokyo, 2024, ISBN: 9784781318172.
- [2] Zou H., Wu S., Shen J., Preparation of silica-coated poly(styrene-co-4-vinylpyridine) particles and hollow particles, Langmuir, 24 (2008) 10453–10461. https://doi.org/10.1021/la800366j
- [3] Takai C., Watanabe H., Asai T., Fuji M., Determine apparent shell density for evaluation of hollow silica nanoparticle, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 404 (2012) 101–105.

https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.04.019

- [4] Katsui H., Goto T., Coatings on ceramic powders by rotary chemical vapor deposition and sintering of the coated powders, Journal of the Ceramic Society of Japan, 126 (2018) 413–420. https://doi.org/10.2109/jcersj2.17279
- [5] Katsui H., He Z., Goto T., Preparation and sintering of silicacoated silicon carbide composite powder, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 63 (2016) 111–116. https://doi.org/10.2497/jjspm.63.111
- [6] He Z., Katsui H., Goto T., High-hardness diamond composite consolidated by spark plasma sintering, Journal of the American Ceramic Society, 99 (2016) 1862–1865. https://doi.org/10.1111/jace.14199
- [7] Fuji M., Shin T., Watanabe H., Takei T., Shape-controlled hollow silica nanoparticles synthesized by an inorganic particle template method, Advanced Powder Technology, 23 (2012) 562–565. https://doi.org/10.1016/j.apt.2011.06.002
- [8] Katsui H., Nakashima Y., Kishikawa N., Kawase S., Hotta M.,

Preparation of hollow silica particles by template method via chemical vapor deposition, Journal of the Ceramic Society of Japan, 132 (2024) 58–62. https://doi.org/10.2109/jcersj2.23114

- [9] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A., Rouquerol, J. Siemieniewska T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure and Applied Chemistry, 57 (1985) 603– 619. https://doi.org/10.1351/pac198557040603
- [10] Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., The determination of

#### 〈外部発表成果〉

## 論文発表

 Katsui H., Nakashima Y., Kishikawa N., Kawase S., Hotta M., Preparation of hollow silica particles by template method via chemical vapor deposition, Journal of the Ceramic Society of Japan, 132 (2024) 58–62.

https://doi.org/10.2109/jcersj2.23114

# 口頭・ポスター発表

1. 且井 宏和, 中島 佑樹, 岸川 允幸, 川瀬 聡, 堀田 幹則,

pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, Journal of the American Chemical Society, 73 (1951) 373–380. https://doi.org/10.1021/ja01145a126

- [11] de Boer J. H., Linsen B.G., van der Plas Th., Zondervan G.J.,
  - Studies on pore systems in catalysts: VII. Description of the pore dimensions of carbon blacks by the *t* method, Journal of Catalysis, 4 (1965) 649–653.

https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90264-2

"化学気相析出による炭酸カルシウムテンプレート粉 末へのセラミックコーティングと中空粒子の作製", 粉体粉末冶金協会 2023 年度春季大会(Tokyo, Mar. 6-8, 2023) 1-36A.

- 2. 且井 宏和,中島 佑樹,岸川 允幸,川瀬 聡,堀田 幹則, "CVD による粉体へのセラミックスコーティングと 中空粒子の作製",化学工学会 CVD 反応分科会 第 40 回シンポジウム「ドライプロセスによる粉粒体の 高機能化」(Web, Mar. 26, 2024).
- 3. 且井 宏和,中島 佑樹,岸川 允幸,川瀬 聡,堀田 幹則, "粉体への化学気相析出を用いたセラミック中空粒子 の作製",第 37 回秋季シンポジウム (Nagoya, Sept. 10–12, 2024) 2F18.



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 54-57 /https://doi.org/10.14356/hptf.22108

HPTF22108

# 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

# Design of Inhalable Combinations Using Cyclodextrin-Metal-Organic Frameworks

研究代表者 Research leader: 門田

# 和紀 Kazunori KADOTA

大阪医科薬科大学薬学部 准教授 Faculty of Pharmacy, Osaka Medical and Pharmaceutical University, Associate Professor (現 和歌山県立医科大学薬学部 教授) (Currently: School of Physical Pharmaceutics, Wakayama Medical University, Professor) E-mail: kazunori-kadota@wakayama-med.ac.jp

# 抄 録

本研究では、高い生体分解性を示し、安全性が高いことから、製剤分野において注目されている金属有機構造 体(MOF)の一種であるシクロデキストリン(CD)を有機配位子として調製した CD-MOF を対象に、新たな 吸入微粒子キャリアとしての適用を試みた、噴霧乾燥法により作製した CD-MOF 粒子は貧溶媒晶析法で作製し たものに比べると、高用量のレボフロキサシン水和物を含有させることに成功した.また、肺への送達率も貧 溶媒晶析法と噴霧乾燥法で作製した粒子を比較すると非常に高くなっていることが確認できた.さらに、吸入 合剤の設計を目指し、4-アミノサリチル酸とイソニアジドを噴霧乾燥により調製した粒子は共結晶の形成が認 められ、異なる性質の薬物を肺局所に同時送達することに成功した.

# ABSTRACT

We focused on cyclodextrin-metal-organic frameworks (CD-MOFs) as a novel carrier for inhalable microparticles. CD-MOFs have garnered attention in pharmaceutical fields owing to their high biodegradability and safety. Particles produced by spray-drying were found to successfully achieve a high loading of levofloxacin (LVFX) compared to the antisolvent crystallization method. Furthermore, a significantly higher delivery rate to the lungs was observed when comparing particles prepared via spray-drying with those prepared using the antisolvent crystallization method. Additionally, aiming for the design of inhalable combination drugs, particles were prepared via spray-drying with 4-aminosalicylic acid and isoniazid. These particles demonstrated the formulation of cocrystals, enabling the simultaneous local delivery of drugs with different properties to the lungs.

# 1. 研究背景と目的

金属有機構造体(Metal Organic Framework: MOF)は 従来のポーラス素材と比べて比表面積が大きく,熱的及 び化学的な安定性が高い(Dou et al., 2014).また,基材 である金属ユニット及び有機物リンカーが自由に選択で きるため,様々な分野に対する適応性も高い.これまで MOF は様々な分野で研究され,特に気体の貯蔵・分離 及び触媒などで広く適用されている(Hartlieb et al., 2016). MOF の中で,シクロデキストリン(Cyclodextrin: CD)をリンカーとして調製した CD-MOF は安価で,高 い生体分解性を示し,安全性が高いことから,製剤分野 において注目されている(Tse et al., 2022). CDと金属 イオンの配位結合でできる CD-MOF は独特な細孔構造





を有し、親水性および疎水性薬物を同時に封入できる.

本検討では、CD-MOF を利用し、薬物を保持させた 吸入粉末製剤としての調製を試みた.従来の CD-MOF 調製方法として、蒸気拡散法が利用されているが、時間 が非常にかかり、効率的でない、そこで、貧溶媒晶析法 及び噴霧乾燥法によって、薬物含有の CD-MOF を調製 した. 中でも噴霧乾燥法で調製した粒子は密度が低く球 形であり、肺送達するのに適している. CD-MOFを吸 入粉末製剤に適用するために,吸入特性,結晶性を含め, 粒子の物性を評価した. さらに, 吸入粉末合剤にするこ とで治療効率の改善やアドヒアランスの向上が期待でき る.吸入粉末剤の調製としては、噴霧乾燥法が汎用され ており、これまでに糖や高分子などを用いたコンポジッ ト粒子の設計により吸入特性に優れた吸入粉末剤の開発 が行われてきた (Kadota et al., 2020). しかし, 噴霧乾 燥工程は、速やかな溶媒の乾燥を介して粒子の析出ある いは固体化が進行するため、薬物や添加剤が結晶化せず に非晶質粒子が得られるケースが多い. そのため、複数 の分子から構成される共結晶を調製する際に、噴霧乾燥 を用いて薬物---薬物共結晶の調製に成功した例はこれま でほとんどなされていなかった. CD-MOFへ担持させ る前に,我々は二成分の医薬品を分子複合化させ,経肺 製剤に適用した.

#### 2. 研究方法

#### 2.1 実験試料および調製方法

水酸化カリウム(KOH)及び環状オリゴ糖である γ-シクロデキストリン(γ-CD)を金属有機構造体の基材 として使用した.また、モデル薬物として抗菌薬として 幅広い疾患に適応を持つレボフロキサシン水和物 (LVFX)を用いた.25 mM γ-CDと200 mM KOH と 4 mg/mL LVFXを水に溶解させ、噴霧乾燥法(Büchi mini Spray Dryer B-290)により粒子を調製した.調製パ ラメータは表1のように固定した.比較対象として、貧 溶媒晶析法及び蒸気拡散法でも同様に粒子を調製した.

さらに、CD-MOFに担持させる前に抗結核薬で使用 される 4-アミノサリチル酸 (PAS) とイソニアジド (INH) について、共結晶作製についても噴霧乾燥法により実施 した.

Table 1	Values of	the spray-dr	ying parameters.
---------	-----------	--------------	------------------

Spray-drying parameter	Value
Inlet temperature (°C)	130
Feed rate (mL/min)	5.5
Gas flow rate (L/h)	473

#### 2.2 物性評価および in vitro 吸入特性評価

調製粒子の粒子形状および表面形態を走査型電子顕微 鏡 (SEM),結晶性については粉末 X 線回折装置 (PXRD) 及び示差走査熱量計 (DSC)を用いて評価した. さらに, 薬物含有量は HPLC により測定した.

モデル薬物である LVFX を含む CD-MOF 粒子および PAS-INH を含んだ粒子についての *in vitro* 吸入特性は, Anderson cascade impactor (ACI) を用い, HPLC で定量 し評価した. なお, 吸入デバイスとして Jethaler<sup>®</sup> (トキ コシステムソリューションズ)を用いて, カプセルから の放出率 Emitted dose (ED) および治療有効領域への到 達粒子割合の指標として, ACI の Stage2 以降到達率で ある Fine Particle Fraction (FPF)を以下の式から算出した.

$$ED (\%) = \frac{\text{Total recovered dose} - \text{capsule dose}}{\text{Total recovered dose}} \times 100 (1)$$

$$FPF (\%) = \frac{\text{Recovered dose from stage 2 to 7}}{\text{Emitted dose}} \times 100 \quad (2)$$

#### 3. 研究成果

# 3.1 貧溶媒晶析法と噴霧乾燥法による CD-MOF 粒子の比較

SEM により観察した CD-MOF の粒子形態を図1に示 す. CD-MOF の粒子形態は, 蒸気拡散法により調製し た粒子は多面体, 貧溶媒晶析法により調製した粒子は立 方体であった. 溶媒中に基材とした y-CD と KOH が均 ーに存在しているためと考えられる.一方, 噴霧乾燥法 により調製した CD-MOF 粒子は球形を示し, 粒子径が 小さい. 噴霧乾燥法では, 高圧で微細化された液滴が熱 風で乾燥されるため, 丸い液滴の表面にシェルが形成さ れたためと考えらえる.

図2に各粒子のPXRD 結果を示す. 蒸気拡散法及び 貧溶媒晶析法により調製した CD-MOF 粒子は高い結晶



Fig. 1 SEM images of CD-MOF particles prepared by (a) vapor diffusion, (b) poor solvent crystallization, and (c) spraydrying.



Fig. 2 PXRD profiles of CD-MOF particles prepared by vapour diffusion, poor solvent crystallization, and spray-drying.

Table 2	Drug content a	nd inhalation	performances	of CD-MOF
pa	rticles.			

<b>CD-MOF</b> particles						
Method	Spray drying					
Drug Content (µg/mg)	6.46	22.40				
ED (%)	99.09	99.33				
FPF (%)	1.76	25.17				

性を示す.一方, CD-MOF 噴霧乾燥粒子の結晶性は低い. 噴霧乾燥法による CD-MOF 粒子は,他のサンプルと比 較すると結晶成長の時間が短く,CD-MOF 粒子が非晶 質状態で存在していると考えられる.

そこで、薬物として LVFX を含有している CD-MOF 粒子の薬物含有量について評価した(表 2).結果より、 噴霧乾燥法の粒子が多くの LVFX を封入したことが示唆 された.一般的な MOF の性質として結晶性を有してい ることが重要であり、その結晶構造中に薬物を保持する 能力があることが知られている.しかし、噴霧乾燥法に よって作製した粒子は、結晶性は高くないものの、薬物 含有量が高く、非晶質でありながら薬物を保持している ことが確認された.液滴からの乾燥過程において、噴霧 乾燥粒子は比較的親水性を示す LVFX がより構造体中に 含まれたためと考えられる.

#### 3.2 LVFX 含有 CD-MOF の吸入特性

図3にACIを用いて評価した吸入特性の結果を示す. 特に,肺への送達率を示す FPF について貧溶媒晶析法 と噴霧乾燥法で作製した粒子を比較すると,噴霧乾燥法 粒子の送達率が非常に高くなっていることが確認でき た.噴霧乾燥法により作製した粒子は,中空かつ球形で, 小さい CD-MOF 粒子が生成し,経肺投与で有効部位に 送達するための効果的な粒子になっているためだと考え られる.



Fig. 3 Deposited percentages of levofloxacin in CD-MOF particles prepared by poor solvent crystallization and spraydrying on the capsule, device, throat, and preseparator and the stages of an Andersen Cascade Impactor.



Fig. 4 PXRD profiles of SDPs of INH, PAS, and cocrystal.

#### 3.3 PAS と INH の共結晶の吸入特性

**図4**に PAS と INH を共に噴霧乾燥した粒子の PXRD 結果を示す.

PAS-INH を共に噴霧乾燥した粒子の PXRD 回折パター ンは単結晶構造解析結果から計算されたものと類似して おり、モル比1:1の PAS-INH エタノール溶液を噴霧乾 燥することにより PAS と INH の結晶を調製することが 可能であった.噴霧乾燥により調製した PAS, INH, PAS-INH 共結晶の粒子径分布を測定したところ、PAS と INH の噴霧乾燥粒子のメジアン径 D<sub>50</sub> はそれぞれ約 3.4 μm と 13.9 μm で、粒子径分布の指標として算出した Span 値はそれぞれ 56.1 と 11.1 であった. PAS と INH を



**Fig. 5** Deposited percentages of PAS, INH, PAS-INH (1 : 1) on the capsule, device, throat, and preseparator and the stages of an Andersen Cascade Impactor.

共に噴霧乾燥した粒子の $D_{s0}$ は約7.4 µmで, Span 値は1.8 であった. PAS と INH を共に噴霧乾燥した粒子の $D_{s0}$ は PAS を単独で噴霧乾燥した粒子の $D_{50}$ に比べて大き くなっているが, PAS と INH を共に噴霧乾燥した粒子 は比較的均一な粒子径であることが示された. PAS と INH 間の共結晶の形成に起因して粒子径が均一になった と考察される. PAS と INH の吸入特性は ACI により評 価した. 図 5 には PAS と INH の各ステージにおける薬 物沈着率を示す. PAS の噴霧乾燥粒子と INH の噴霧乾 燥粒子の沈着挙動はまったく異なっており, 2 つの粉末 を同時に吸入しても, 複数の薬物を感染部位に同時に送 達することが困難であることを示唆している. 一方, PAS と INH を共に噴霧乾燥した粒子の沈着挙動は全て

# 〈外部発表成果〉

#### 論文発表

 Mo P., Hatanaka Y., Furukawa S., Takase M., Yamanaka S., Doi M., Kämäräinen T., Uchiyama H., Kadota K., Tozuka Y., Cocrystal formulation design of 4-Aminosalicylic acid and isoniazid via spray-drying based on a ternary phase のステージでほとんど一致しており,2つの薬物間の共 結晶が複数薬物の疾患部位への送達が可能にすることを 示唆していた.沈着挙動に基づいて FPF 値を算出した. FPF 値は INH との共結晶化により PAS はほとんど変化 しなかったが,PAS との共結晶化により INH の吸入特 性は改善した. $D_{50}$ が 3.4  $\mu$ m とより粒子径の小さい PAS 単独の噴霧乾燥粒子と比較して, $D_{50}$ が 7.4  $\mu$ m とより粒 子径の大きな PAS と INH を共に噴霧乾燥した粒子の吸 入特性が優れていた.

以上より, CD-MOF 中に LVFX を含有させることで 吸入粉末剤を作製し, 肺内部への送達率を向上させるこ とに成功した.また,複数成分を含有させるために,共 結晶を作製し異なる性質の薬物を肺局所への同時送達す ることに成功した.今後, CD-MOF 粒子に複数成分を 含有させ,吸入粉末合剤を設計し,より高効率で肺内部 に同時に薬物送達させる技術の開発させることが期待で きる.

#### 参考文献

Dou Z., Yu J., Cui Y., Yang Y., Wang Z., Yang D., Qian G., Luminescent metal–organic framework films as highly sensitive and fast-response oxygen sensors, Journal of the American Chemistry Society, 136 (2014) 5527–5530.

https://doi.org/10.1021/ja411224j

- Hartlieb K.J., Holcroft J.M., Moghadam P.Z., Vermeulen N.A., Algaradah M.M., Nassar M.S., Botros Y.Y., Snurr R.Q., Stoddart J.F., CD-MOF: a versatile separation medium, Journal of the American Chemical Society, 138 (2016) 2292–2301. https://doi.org/10.1021/jacs.5b12860
- Kadota K., Sosnowski T.R., Tobita S., Tachibana I., Tse J.Y., Uchiyama H., Tozuka Y., A particle technology approach toward designing dry-powder inhaler formulations for personalized medicine in respiratory diseases, Advanced Powder Technology, 31 (2020) 219–226. https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.10.013
- Tse J.Y., Kadota K., Nakajima T, Uchiyama H, Tanaka S, Tozuka Y., Crystalline rearranged CD-MOF particles obtained via spray-drying synthesis applied to inhalable formulations with high drug loading, Crystal Growth Design, 22 (2022) 1143– 1154. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01091

diagram toward simultaneous pulmonary delivery, Powder Technology, 445 (2024) 120126.

https://doi.org/10.1016/j.powtec.2024.120126

 Kadota K., Uchiyama H., Kämäräinen T., Tanaka S., Tozuka Y., Building respirable powder architectures: utilizing polysaccharides for precise control of particle morphology for enhanced pulmonary drug delivery, Expert Opinion on Drug Delivery, 21 (2024) 945–963.

https://doi.org/10.1080/17425247.2024.2376702



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 58-62 /https://doi.org/10.14356/hptf.22109

HPTF22109

# 高分子添加スラリーの固練りによる分散メカニズムの解明

# Study on the Dispersion Mechanism of Polymer-Added Slurry via the Solid Kneading Process



研究代表者 Research leader: 北村 研太

北村 研太 Kenta KITAMURA 法政大学生命科学部環境応用化学科 助教

Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Department of Chemical Science and Technology, Hosei University, Assistant Professor E-mail: kenta.kitamura.13a@gmail.com

# 抄 録

本研究では、リチウムイオン電池の負極製造において利用される水系カーボンスラリーを対象に、「固練り」が スラリー中の粒子分散状態に与える影響を評価した. 固練りとは、高粒子濃度の状態で材料を練った後に希釈 することでスラリーを調製する手法であり、粒子分散を促進する方法として認識されている. 本研究では、固 練り時の粒子濃度を変化させたスラリーを調製し、そのスラリー特性を評価した. その結果、アセチレンブラッ クスラリーでは、固練り時の粒子濃度が高いほど相対粘度が低下し、分散が促進される傾向が観察された. 一方、 グラファイトスラリーでは、カルボキシメチルセルロース(CMC)の添加と固練りにより粒子が凝集する傾向 が観察された. これらの結果は、固練りにより必ずしも分散が促進されるわけではなく、条件によっては逆の 影響が生じる可能性があることを示唆しており、従来の固練りに対する考え方を見直すきっかけになると考え られる.

## **ABSTRACT**

In this study, we investigated the effect of kneading on particle dispersion in aqueous carbon slurries used for the manufacture of lithium-ion battery anodes. Kneading, a method involving the preparation of slurry with a high particle concentration followed by dilution, is traditionally recognized as a technique to enhance particle dispersion. To evaluate this process, slurries with varying particle concentrations during kneading were prepared, and their characteristics were analyzed. Our findings revealed contrasting effects depending on the type of carbon material. For acetylene black slurries, increasing the particle concentration during kneading reduced the relative viscosity and improved particle dispersion. However, in graphite slurries, the addition of carboxymethyl cellulose (CMC) and subsequent kneading resulted in particle agglomeration. These results indicate that kneading does not always enhance dispersion and may, under certain conditions, even lead to agglomeration. This study highlights the need to reevaluate the conventional approach to kneading, suggesting that the process parameters should be carefully optimized to suit the specific materials and applications.

## 1. 研究背景と目的

粉体を原料に製品を製造するプロセスにおいて, 粒子 をスラリー化する手法は広く用いられている. このプロ セスにおいて,スラリー中の粒子分散状態は,製品性能 に直結する重要な要素であることが知られている.例え ば塗料の製造では粒子が凝集していると粘度の増加によ る塗工性の低下や,貯蔵安定性の不良が生じるため,良 分散状態を作り出すことが大事とされている<sup>[1]</sup>. また, リチウムイオン電池の負極製造では, 粒子の均一な分散 が低い電気抵抗<sup>[2]</sup> や高サイクル特性<sup>[3]</sup> といった性能に 大きく寄与することが知られている. また, 積層セラミッ クコンデンサの製造において利用されるセラミックシー トの湿式成形プロセスでは, 粒子が分散し, かつ粒子を 沈降させた際の堆積層の充填率が高くなるスラリーから 高密度のグリーンシートを作ることができる<sup>[4]</sup>. このよ うな背景から, 粒子分散制御技術は産業において欠かせ ない技術の一つであると考えられる.

この分散状態を制御する要因には、溶媒<sup>[5]</sup> や分散剤<sup>[6]</sup> の選定だけでなく、それらの使用量<sup>[2]</sup>,混合の手順<sup>[2],[7]</sup> や混合の時間<sup>[8],[9]</sup>,さらには混練装置<sup>[10]</sup>の特性などが ある.これらの他、この分散状態を変化させる手法の一 つに、「固練り」と呼ばれる手法がある.固練りは高い 粒子濃度で練った後、希釈することでスラリーを調製す る手法であり、高い粒子濃度で練ることにより、高いせ ん断を掛けることができるため、粒子の分散を促進する ことができる手法であると考えられている<sup>[1]</sup>.

この固練りについて、塗料業界ではフローポイント法<sup>[1]</sup> を用いて条件設定が行われているが、他の産業では標準 的な方法が確立されていない場合が多い、リチウムイオ ン電池の製造プロセスでも固練り技術が活用されるが、 スラリー中の粒子分散状態の均質性に与える影響につい ては十分に解明されていない、これにより、製造条件の 最適化が難しい状況が続いている.

また、上記の塗料や電極の製造と同様に粒子の分散状 態が製品特性に影響を与える積層セラミックコンデンサ の製造を始めとするセラミックス業界の関係者に対し著 者が行ったヒアリングによれば、固練りによるスラリー 調製は行われていない.この理由について明確な答えは 無いが、固練りについて広範囲の条件、例えば粒子と溶 媒の組み合わせや粒子濃度の変化について検証が行われ ていないこと、および固練りが良い効果を示したことが 限定的に報告されていることに起因していると筆者は考 えている.すなわち固練りの効果について詳細な検討や 十分な報告がなされていないということである.

以上より固練りは産業的に重要な技術だが,分散状態 変化のメカニズムは明らかになっていないと考えられる.

そこで我々は固練りの効果について詳細に解析し,制 御指針を確立することを目的に研究を行うこととした. 本助成ではその手始めに,リチウムイオン電池電極の製 造で用いられる水系のカーボンスラリーを対象に,固練 り時の粒子濃度の効果について検討を行った.

## 2. 研究方法

#### 2.1 実験試料

本研究ではリチウムイオン電池の負極の水系製造で利



Fig. 1 SEM image of particle: a) Acetylene black, b) Graphite.

用される材料<sup>[11],[12]</sup>を用い,水系のカーボンスラリーを 調製し,検証を行った. 試料粉体にはアセチレンブラッ ク(以下 AcB, DENKA Black Li Li-100, デンカ株式会社, 一次粒子径 35 nm,密度 1.70 g/cm<sup>3</sup>,比表面積 68 m<sup>2</sup>/g), およびグラファイト(以下 Graphite, SG-BH8,伊藤黒 鉛工業株式会社,平均粒子径 8.58 μm,密度 2.23 g/cm<sup>3</sup>, 比表面積 12.12 m<sup>2</sup>/g)を用いた.

図1に走査電子顕微鏡(SU-8020,株式会社日立ハイ テク)で撮影した各粉体のSEM画像を示す.図1-a)より, 空気中においてアセチレンブラックは凝集体をつくって いるのに対し,図1-b)のグラファイト粒子はアセチレ ンブラックと比較してバラバラになっていることが分か る.溶媒にはイオン交換水を用いた.バインダーにはリ チウムイオン電池の負極の水系製造で分散剤,および増 粘剤として用いられるカルボキシメチルセルロースナト リウム(以下 CMC,東京化成工業株式会社,平均分子 量 120,000 g mol<sup>-1</sup>, エーテル化度 0.65)を用いた.

#### 2.2 スラリー調製

スラリーの最終粒子濃度は、グラファイトスラリーは 10.0 vol%、アセチレンブラックスラリーは 0.8 vol%、と し、CMC 添 加 量 は 0.0、0.1、0.2、0.4、0.8 mg m<sup>-2</sup> particle の 5 点とした.

本研究では合計二回の分散処理を行った.そして最初 の分散処理を「固練り」と呼び,この固練り段階での粒 子濃度を 10.0,20.0,30.0,40.0,50.0 vol% と変化させ, スラリーを調製した.具体的な調製手順はまず固練り時 の粒子濃度となる量の溶媒に CMC の全量を溶解させ, CMC 溶液を調製した.その後試料粉体を投入,自転公 転ミキサー(ARE-300,株式会社シンキー)で自転 800 rpm,公転 2000 rpm の条件の下 5 分間分散処理した. その後分散媒で最終粒子濃度となるよう希釈し,再度同 じ条件で分散処理することで試験用スラリーとした.こ の試験用スラリーの組成は CMC の添加量を除き全て同 じである.

#### 2.3 スラリー評価

スラリーの流動特性評価はレオメータ(MCR-302, アントンパール・ジャパン)を用い,スラリーおよびス ラリーを遠心分離することで得た上澄みのせん断速度 1000 s<sup>-1</sup> での見かけ粘度の測定を行った.また,粒子の 分散状態を評価するため以下の式(1)で相対粘度の算出 を行った.

$$\eta_{\rm rel} = \frac{\eta_{\rm slu}}{\eta_{\rm sup}} \tag{1}$$

ここで $\eta_{rel}$ は相対粘度(-), $\eta_{slu}$ はスラリーの粘度(Pas),  $\eta_{sup}$ はスラリーを遠心分離して得られた溶媒の見かけ粘 度(Pas)である.

#### 3. 研究成果

本章においてはスラリー評価の結果を全て 3.1 節にて 説明した後,これらのスラリー評価の結果から総合的に 考えられる分散状態変化の理由を 3.2 節にて説明する.

#### 3.1 固練りがスラリー特性に与える影響

図2に各スラリーの固練り時粒子濃度(横軸)と,最 終粒子濃度におけるスラリーの見かけ粘度の関係(縦軸) を示す.図2より,ほぼすべてのスラリーにおいて固練 り時の粒子濃度を高くすると固練りなしのスラリー(横 軸10 vol%の値)と比較して見かけ粘度が低くなること が分かる.

このことから,固練りにはスラリーの粘度を低減させ る効果があることが示唆される.一方この減粘の理由が 粒子の分散によるものであるかは次の相対粘度の結果か ら判断することができる.

図3に各粉体を用いたスラリーにおける固練り時粒子 濃度(横軸)と、最終粒子濃度におけるスラリーの相対 粘度(縦軸)の関係を示す.図3-a)より、アセチレン ブラックスラリーでは固練り時の粒子濃度の増加に伴 い、相対粘度が低下していることが分かる.これは即ち、 固練り時の粒子濃度の増加に対して粒子が分散している ことを示している.この結果は過去の報告のとおりであ る<sup>[13]</sup>.一方、グラファイトスラリーでは、図3-b)より、 CMC添加量0.0 mg m<sup>-2</sup> particle では固練り時の粒子濃度 の増加に対し相対粘度が変化していないことが、CMC 添加量0.1-0.8 mg m<sup>-2</sup> particle では固練り時の粒子濃度の 増加に対し相対粘度が増加していることが分かる.これ は即ち、CMC添加量0.0 mg m<sup>-2</sup> particle では固練り時の 粒子濃度の増加に対して粒子の分散状態に変化がないこ とを、CMC添加量0.1-0.8 mg m<sup>-2</sup> particle では固練り時



Fig. 2 Slurry evaluations by apparent viscosity in each additive amount of CMC: a) AcB slurry, b) graphite slurry.



Fig. 3 Slurry evaluations by relative viscosity in each additive amount of CMC: a) AcB slurry, b) graphite slurry.

の粒子濃度の増加に対し粒子が凝集していることを示している.この結果は従来の固練りにより粒子が分散するという報告と異なる.

#### 3.2 固練り条件と分散状態変化への考察

従来固練りは粒子の分散を促進する手法とされてきた<sup>III</sup> が,**3.1節**の結果から固練り時の粒子濃度の増加に伴い, 粒子が「分散する場合」「凝集する場合」「変化のない場 合」があることが分かった.これらの分散状態が生じた 理由について,以下に考察する.

アセチレンブラックスラリーは図 3-a)より,固練り により粒子が分散している.このことからアセチレンブ ラックスラリーは過去の説明にあるとおり,粒子濃度の 増加に伴いせん断応力が増加したため,粒子の解砕が進 み,粒子が分散したものと考えられる.この結果は従来 から述べられている内容のとおり<sup>[13]</sup>である.

グラファイトスラリーは図 3-b) より CMC なしでは固 練りにより変化が無いのに対し, CMC を添加すると粒 子が凝集することが分かる.このことから,CMC がグ ラファイトスラリーにおける凝集の原因と推察すること ができる. コロイド科学の一般論として高分子添加量に 対する粒子の分散状態変化は、架橋凝集<sup>[14]</sup>、高分子由 来の斥力による分散<sup>[15]</sup>,枯渇凝集・枯渇分散<sup>[16]</sup>である とされている.本検討では粒子が凝集していることから, 原因は架橋凝集か枯渇凝集のどちらか、ないし両方であ ると推測することができる. そして添加した CMC 添加 量が少ない領域でも凝集が起きていることから、枯渇凝 集によるものとも考えられにくい、このため、固練りに より架橋凝集が起きたものと考えられる. それではなぜ 固練りにより架橋凝集が起きたのか、これは現段階での 仮説だが、固練りにより溶媒量を少なくした結果、溶液 中の CMC が会合した状態となり、見かけの高分子の個 数が減少したため、粒子が高分子を取り合うように吸着 し、架橋凝集がおきたと考えている、ここまでが本検討 までの成果である.

今後はリチウムイオン電池電極スラリーにとどまら ず、さまざまな組成のスラリーを対象に、固練りの効果 を解析していこうと考えている.これにより、固練りに よる液中粒子の分散状態を効率的に制御する技術を確立 し、スラリー調製の新たな指針を提案することで、学術 的な発展に寄与するだけでなく、産業現場でのプロセス 改善や製品品質の向上にも貢献していきたいと考えてい る.

# 参考文献

 Patton T.C., Paint Flow and Pigment Dispersion: A Rheological Approach to Coating and Ink Technology, 2nd-edition, Wiley-Interscience, 1979, SBN: 978-0-471-03272-4.

- [2] Kitamura K., Tanaka M., Mori T., Effects of the mixing sequence on the graphite dispersion and resistance of lithium-ion battery anodes, Journal of Colloid and Interface Science, 625 (2022) 136–144. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.06.006
- [3] Lee J.-H., Paik U., Hackley V.A., Choi Y.-M., Effect of carboxymethyl cellulose on aqueous processing of natural graphite negative electrodes and their electrochemical performance for lithium batteries, Journal of The Electrochemical Society, 152 (2005) A1763. https://doi.org/10.1149/1.1979214
- [4] Iwata N., Mori T., Determination of optimum slurry evaluation method for the prediction of BaTiO<sub>3</sub> green sheet density, Journal of Asian Ceramic Societies, 8 (2020) 183–192. https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1718859
- [5] Fairhurst D., Sharma R., Takeda S.-i., Cosgrove T., Prescott S.W., Fast NMR relaxation, powder wettability and Hansen Solubility Parameter analyses applied to particle dispersibility, Powder Technology, 377 (2021) 545–552. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.09.002
- [6] Mori T., Kitamura K., Effect of adsorption behaviour of polyelectrolytes on fluidity and packing ability of aqueous graphite slurries, Advanced Powder Technology, 28 (2017) 280–287. https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.10.005
- [7] Kim K.M., Jeon W.S., Chung I.J., Chang S.H., Effect of mixing sequences on the electrode characteristics of lithium-ion rechargeable batteries, Journal of Power Sources, 83 (1999) 108– 113. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00281-5
- [8] Kitamura K., Mochizuki Y., Mori T., Study on particle dispersion changes over time in aqueous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slurries containing ammonium polyacrylate, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 622 (2021) 126623. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126623
- [9] Grießl D., Huber K., Scherbauer R., Kwade A., Dispersion kinetics of carbon black for the application in lithium-ion batteries, Advanced Powder Technology, 32 (2021) 2280–2288. https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.05.003
- [10] Dreger H., Bockholt H., Haselrieder W., Kwade A., Discontinuous and continuous processing of low-solvent battery slurries for lithium nickel cobalt manganese oxide electrodes, Journal of Electronic Materials, 44 (2015) 4434–4443. https://doi.org/10.1007/s11664-015-3981-4
- [11] Kitamura K., Mori T., Effect of particle concentration during kneading on the particle dispersion state of carbon slurry, Chemical Engineering Science, 302 (2025) 120897. https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.120897
- [12] Ishii M., Nakamura H., Influence of molecular weight and concentration of carboxymethyl cellulose on rheological properties of concentrated anode slurries for lithium-ion batteries, JCIS Open, 6 (2022) 100048.

```
https://doi.org/10.1016/j.jciso.2022.100048
```

[13] Park K., Myeong S., Lee D., Yoo H.E., Kim J., Kim C., Kim J., Sun S., Kwon J., Kim S.C., Lee K., Cho C.-W., Paik U., Song T., Improved Li-ion kinetics of the anode by kneading process of binder for lithium-ion batteries with high energy density, Electrochimica Acta, 464 (2023) 142900. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142900

- [14] Dickinson E., Eriksson L., Particle flocculation by adsorbing polymers, Advances in Colloid and Interface Science, 34 (1991)
  1–29. https://doi.org/10.1016/0001-8686(91)80045-L
- [15] Ash S.G., Clayfield E.J., Effect of polymers on the stability of colloids flocculation of polystyrene latex by polyethers, Journal

# 〈外部発表成果〉

#### 論文発表

 Kitamura K., Mori T., Effect of particle concentration during kneading on the particle dispersion state of carbon slurry, Chemical Engineering Science, 302 (2025) 120897. https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.120897

#### 口頭発表

 北村 研太,森隆昌,"[注目講演] 固練り条件がリチ ウムイオン電池及びレドックスフロー電池スラリー の粒子分散状態に与える影響",化学工学会 第54回 of Colloid and Interface Science, 55 (1976) 645–657. https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90075-8

[16] Asakura S., Oosawa F., Interaction between particles suspended in solutions of macromolecules, Journal of Polymer Science, 33 (1958) 183–192. https://doi.org/10.1002/pol.1958.1203312618

秋季大会(Fukuoka, Sep. 11–13, 2023). 化学工学会第 54 回秋季大会 粒子流体プロセス部会 シンポジウム 賞(奨励賞)受賞.

- 北村 研太, "[部会賞] 奨励賞: 固練り条件がリチウムイオン電池及びレドックスフロー電池スラリーの粒子分散状態に与える影響", 化学工学会第89年会(Oosaka, Mar. 18–20, 2024).
- 北村 研太,森隆昌, "スラリー中の粒子集合状態に 与える固練りの効果",第58回 技術討論会粉体成形 プロセスに関する最新技術動向一造粒から成形まで 一,(Nagoya, Jul. 25–26, 2024).
- 北村 研太, "[依頼講演] スラリー中粒子の分散・凝 集制御とものづくりへの応用", 化学工学会 第55回 秋季大会(Sapporo, Sep. 11–13, 2024).



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 63-66 /https://doi.org/10.14356/hptf.22110

## HPTF22110

# 粒子径制御に基づく臭化物透光性セラミックスの開発

# Development of Bromide-Based Translucent Ceramics by Controlling Particle Size



研究代表者 Research leader: 木村 大海 Hiromi KIMURA

產業技術総合研究所分析計測標準研究部門 研究員 Research Institute for Measurement and Analytical Instrumentation, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Researcher E-mail: h.kimura@aist.go.jp

# 抄 録

透明セラミックスは次世代の材料形態として注目されており,HID ランプ,レンズ,レーザー,蛍光体など様々 な分野で用いられている.近年,放電プラズマ焼結法によって作製された透明セラミックスの光刺激蛍光特性 が同一化学組成の単結晶と比較し,高い発光特性を示す報告がされている.本研究では臭化物透明セラミック に着目し,透明セラミックス焼結条件の違いによる透光性および物性に与える影響を系統的に調査した. LiBr, NaBr, KBr, RbBr, CsBr などの臭化物において,焼結条件を最適化することにより透明セラミックスの 合成に成功し,それらの光学および光刺激蛍光特性を評価したところ,光刺激蛍光を観測した.その中でも Eu 添加 CsBr は X 線に対する感度が高く市販品に匹敵する性能を示した.本研究で得られた結果は、臭化物以外 の材料系でも適用可能であり,今後の透明セラミックスの開発において貴重な知見である.

# ABSTRACT

Transparent ceramics have been used in various fields such as HID lamps, optical lenses, lasers and phosphors. In recent years, our research group reported that the optically stimulated luminescence properties of transparent ceramics prepared by spark plasma sintering showed superior luminescence properties compared to those of single crystals. In this study, we focused on bromide-transparent ceramics and investigated the effects of differences in sintering conditions on the optical and optically stimulated luminescence properties. By optimizing the sintering conditions for bromides such as LiBr, NaBr, KBr, RbBr, and CsBr, we have successfully developed the transparent ceramics. Regarding optically stimulated luminescence properties, the Eu-doped CsBr showed high sensitivity to X-rays and performance comparable to commercial products.

# 1. 研究背景と目的

透光性を有するセラミックスは材料中の光散乱源を限 りなく無くすことにより合成可能であり、HID ランプ、 レンズ、レーザー、蛍光材料などを中心に様々な分野で 用いられている。特に光学分野において既存の単結晶と 比べ、機械的強度、コスト、均一性など様々な利点があ ることから、酸化物を中心に様々な材料の透光性セラ ミックスの報告がなされている(Akinribide et al., 2022). 透光性を有するセラミックスを開発するためには、材料中の空孔を低減させることや粒子サイズが均一であることなどが求められる.これらを達成するためには、出発原料の粉末調整や昇温速度や焼結温度などの焼結条件を緻密に制御する必要がある.

近年,我々の研究グループでは,透明セラミックスを 用いた放射線計測用蛍光材料に着目しており,放電プラ



ズマ焼結(SPS)法により透明セラミックスの開発に成 功している.さらに放射線照射後における光刺激蛍光特 性において、CsBrなどの材料では単結晶に匹敵する性 能を示すことを明らかにした(Kimura et al., 2018).し かしながら臭化物はレンズなどの光学材料や放射線誘起 蛍光体としても有望であるにも関わらず、研究例は数少 ない.その理由の一つに透光性セラミックスの作製技術 は未解明な点が多く、全く確立していないことが挙げら れる.上記の理由から、出発原料の粒子径調整を行い、 焼結条件の違いによる透光性および物性に与える影響を 系統的に調査し、透光性セラミックスの開発に必要不可 欠な最適な合成条件の指針を得ることを目的とする.さ らに臭化物だけでなく他の材料系にも適用し、様々な新 規透明セラミックスの開発を行う.

# 2. 研究方法

# 2.1 透明セラミックスの合成

本研究では、SPS 法によりアルカリハライド透明セラ ミックスの合成を行った. 試料には LiBr, NaBr, KBr, RbBr, CsBr を対象とし, 原料粉末の純度は 3N 以上の ものを使用し, ふるいを通すことにより, 粒子径を 100 µm 以下とした. 表1にはそれぞれの材料における 焼結条件を示す. ここで焼結条件は, セラミックスの透 光性が高くなるよう焼結温度, 焼結時間, 昇温速度, 降 温速度, 加圧力などを最適化した. さらに光刺激蛍光特 性を向上させるべく, 添加剤として 0.5 mol% の Eu を加 えた試料を作製した. 合成した試料は, 研磨紙により両 面研磨を施した. 図1に合成した透明セラミックスの写 真を示す.

#### 2.2 光学特性·光刺激蛍光特性評価

光学特性として、分光光度計(Shimadzu,

Table 1 SPS conditions of bromide-based transparent ceramics.

	LiBr	NaBr	KBr	RbBr	CsBr
燒結温度(℃)	420	500	550	550	450
焼結時間 (min)	20	20	40	40	20
昇温速度(°C/min)	10	30	35	10	50
降温速度(°C/min)	—	10	10	10	—
加圧力(MPa)	80	33	25	25	6



Fig. 1 Photographs of alkali bromide transparent ceramics.

SolidSpec-3700)により拡散透過スペクトルを測定した. 紫外線照射下における発光特性として,量子収率測定装置(Hamamatsu Photonics, C11347-01)を用いて励起・発 光スペクトルおよび量子収率を評価した.

光刺激蛍光特性として,1GyのX線照射後の光刺激 蛍光スペクトルおよび刺激スペクトルを分光蛍光光度計 (JASCO, FP-8600) により測定した.X線発生装置 (Spellman, XRB80P&N200 × 4550)の管電圧および管電 流はそれぞれ40kVおよび1.2mAとし,線量率は電離 箱(PTW, TN30013)により校正を行った.線量応答特 性として,様々な線量(0.01-1000mGy)を照射後の光 刺激蛍光強度を測定した.

## 3. 研究成果

#### 3.1 光学特性

図2にEu添加LiBr, NaBr, KBr, RbBr, CsBr透明 セラミックスの拡散透過スペクトルを示す.全ての試料 は25-60%の拡散透過率を示した.焼結条件により透過 率が大きく変化することが分かり,焼結温度・昇温速度 の最適化により,高い透過率を実現した.またNaBr, KBr, RbBrは自然冷却の場合,クラックが生じたため, 降温速度の制御を行うことで,クラックのないセラミッ クスの作製に成功した.全ての試料は300 nm付近に Eu<sup>2+</sup>の4f-5d遷移に起因する吸収バンドを確認した(Saeki et al., 2016).

図3にEu添加LiBr, NaBr, KBr, RbBr, CsBr 透明 セラミックスのPL励起および蛍光マップを示す.全て の試料は350nm付近の励起下で450nm付近にブロー ドな発光ピークを確認した.これらの発光は既報のEu 添加アルカリブロマイドと同様の励起および発光バンド を示したことから, Eu<sup>2+</sup>の5d-4f 遷移に起因する発光で あると推測される (Douguchi et al., 1999).



Fig. 2 Diffuse-transmittance spectra of alkali bromide transparent ceramics.



Fig. 3 PL excitation and emission maps of alkali bromide transparent ceramics.



Fig. 4 OSL emission and stimulation of alkali bromide transparent ceramics after X-ray irradiation (1 Gy).

# 3.2 光刺激蛍光特性

図4に1GyのX線照射後における光刺激蛍光スペク トルおよび刺激スペクトルを示す. 500-800 nm 付近の 刺激光下において、400-500 nm 付近にブロードな光刺 激蛍光を確認した。発光波長は PL の結果と概ね一致し ていることから,発光起源は Eu<sup>2+</sup>の 5d-4f 遷移に起因す ると考えられる (Subramaniam et al., 2004). また KBr, RbBr, CsBr において刺激スペクトルは陰イオン空孔に 起因する吸収(F中心)と一致した(Lynch, 1962). 図 5にそれぞれの試料における線量応答特性を示す. ここ で縦軸は光刺激蛍光強度,横軸はX線の照射線量に対 応している. Eu を添加した LiBr, NaBr, KBr, RbBr, CsBr は良好な線形性を示し、特に Eu:CsBr は 0.01 mGy から 10 Gy の範囲において、線量測定が可能であること を示した.これは、歯科用レントゲン用の検出器である イメージングプレートの感度に匹敵する値である。本研 究では、透明セラミックスの合成条件は透過率が高い条 件に対して最適化を行ったが、良好な光刺激蛍光を示す



Fig. 5 Dose response functions of alkali bromide transparent ceramics.

条件にて最適化することで性能が向上することが予測される.

本研究で得られた知見を基に ZnS や CsCl などの透明 セラミックス化の検討も行い,焼結温度,昇温速度,降 温速度などの制御により透明化が可能であることを明ら かにした.

#### 参考文献

- Akinribide O.J., Mekgwe G.N., Akinwamide S.O., Gamaoun F., Abeykoon C., Johnson O.T., Olubambi P.A., A review on optical properties and application of transparent ceramics, Journal of Materials Research and Technology, 21 (2022) 712–738. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.09.027
- Douguchi Y., Nanto H., Sato T., Imai A., Nasu S., Kusano E., Kinbara A., Optically stimulated luminescence in eu-doped kbr phosphor ceramics, Radiation Protection Dosimetry, 84 (1999) 143–147. https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a032705
- Kimura H., Nakamura F., Kato T., Nakauchi D., Kawano N., Okada G., Kawaguchi N., Yanagida T., Comparative study of dosimeter properties of Eu-doped CsBr transparent ceramic and single crystal, Optik, 157 (2018) 421–428.

https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.11.104

Lynch D.W., Color centers in additively colored CsBr, Physical Review, 127 (1962) 1537–1542.

https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.1537

- Saeki K., Koshimizu M., Fujimoto Y., Yanagida T., Okada G., Yahaba T., Tanaka H., Asai K., Scintillation properties of Eu-doped CsCl and CsBr crystals, Optical Materials, 61 (2016) 125–128. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.07.040
- Subramaniam N.G., Selvasekarapandian S., Bhavani G., Kang T.W., Pal H., Optical studies on X and y irradiated vacuum grown CsBrI:Eu<sup>2+</sup> crystals, Optical Materials, 27 (2004) 515–519. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.04.012

# 〈外部発表成果〉

# 口頭・ポスター発表

 木村 大海,竹渕 優馬,藤原 健,田中 真人,加藤 匠, 中内 大介,河口 範明,柳田 健之,"Tl 添加アルカリ ハライド透明セラミックスの合成および特性評価", 応用物理学会 極限的励起状態の形成と量子エネル ギー変換研究グループ 第9回研究会(Hamamatsu, February. 6–7, 2023) P18.

 Kimura H., Iwasa Y., Ogino H., Kitagawa Y., Fujiwara T., Tanaka M., Kato T., Yanagida T., "Scintillation properties of an Ag-doped ZnS translucent ceramic by the spark plasma sintering method", 2023 IEEE Nuclear Science Symposium, Medical Imaging Conference and International Symposium on Room-Temperature Semiconductor Detectors (Vancouver, Canada, Nov. 4–11, 2023) N-04-03.



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 67-71 /https://doi.org/10.14356/hptf.22111

# HPTF22111

# 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

# Development of an Airflow-Type Plasma Reactor for Surface Modification of Fine Polymer Particles

研究代表者 Research leader: 小林 信介 Nobusuke KOBAYASHI 東海国立大学機構 岐阜大学 大学院工学研究科 教授

東海国立入子候傳 岐阜入子 入子阮二子研究科 教授 Graduate School of Engineering, Gifu University, Professor E-mail: kobayashi.nobusuke.m6@f.gifu-u.ac.jp

# 抄 録

取り扱いが極めて困難である3ミクロンのPE 微粒子の親水化を目的とし,気相において均一処理が可能な気 流層プラズマリアクターの開発を行った.研究開発では連続処理が可能な気流層プラズマリアクターを設計・ 製作し,その生産能力および処理能力について評価を行った.粒子を気相に分散させ,プラズマ領域を流通さ せることで非常に短時間で微粒子の親水化が可能であった.その一方で,内部に電極を挿入した直管型の気流 層プラズマリアクターでは,粒子の付着による閉塞,電極部での粒子溶融など,連続処理の観点において課題 が明らかとなった.そのため,リアクター内部に電極を挿入しない螺旋管型の気流層プラズマリアクターを新 たに開発し,リアクター内部における粒子付着および溶融の課題を解決した.

# ABSTRACT

We have developed an airflow plasma reactor for hydrophilic treatment of 3 µm PE powder. In the R&D, we designed and manufactured an air flow plasma reactor and evaluated its production capacity and processing capability. The PE powders enable hydrophilization in an extremely short period of time by ensuring uniform dispersion in the airflow. On the other hand, the reactor with an electrode inserted inside the reactor was found to have problems in terms of continuous processing, such as blockage due to particle adhesion and particle melting at the electrode. Therefore, a new helical plasma reactor without electrodes inside was developed to solve the problems, and continuous treatment was realized by using the helical plasma reactor.

#### 1. 研究背景と目的

微粒子ポリマーは艶消しなどの意匠性, 耐薬品や耐摩 耗性の付与のため溶剤系塗料に添加されている.近年, 従来の溶剤系塗料の多くは環境への配慮から水系塗料へ 移行しつつあるが, 非極性であるポリマーを極性溶媒で ある水に均一分散させることは困難であるため, 界面活 性剤が添加されている.しかし, 界面活性剤も水環境汚 染の原因の一つであることから, 今後の塗料生産におい ては溶剤や界面活性剤を使用しない新たな環境配慮型の

#### 塗料製造技術が求められている.

このような状況において,著者は粒子のプラズマ処理 が可能な噴流層型プラズマリアクターを開発し,塗料に 添加されている約3µmのポリエチレン(PE)に対して プラズマ表面改質を実施している.その結果,PE表面 を親水化することにより界面活性剤を添加することなく 水系塗料の添加剤として利用可能であることを示すとと もに,粒子を流動化させながらプラズマ処理するため, 処理粒子は極めて高い均一性を有していることを明らか にしている(Xiao, et al., 2023a, 2023b).ただし,噴流層



Copyright © 2025 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (https://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).



を用いた粒子表面処理においては、プラズマ反応場にお ける粒子密度が高く、処理速度が遅いことから、実用化 のためには処理速度を大幅に向上させる必要があった.

そこで本研究開発では、微粒子の表面処理速度を向上 させるため、プラズマ反応場中に微粒子を気相分散させ ながら表面改質を行う気流層型のプラズマリアクターを 新たに開発した.

## 2. 実験装置および実験方法

図1に実験に使用した直管型の気流層プラズマリアク ターの概略図を示す.装置は、テーブルフィーダー (Aishin Nano Technologies, TF-70),直管プラズマリアク ター、円筒型ろ紙を用いた微粒子捕集装置および吸引装 置から構成されている.プラズマリアクターには直径 8 mm (外径 10 mm),長さ 20 cm の石英円筒直管を用い た.円筒内に 6 mm の銅棒を挿入し,円筒外にアルミテー プを 15 cm の幅で巻き付けることでプラズマ電極として いる. 電極には高周波高電圧電源 (Ushio Inc., PAE302D)を接続しており、印加電圧、周波数、電力量 の制御が可能となっている.

実験では直径 3 μmの PE粒子を単位時間当たり 0.02 g/s をリアクター内に投入し,微粒子を気相中に分散させた 状態でプラズマによる表面改質を実施した.0.02 g/s は, テーブルフィーダーで安定供給が可能な最低投入量とな る.粒子とともに外気を吸引していることから,電圧の 印加によりリアクター内部には窒素および酸素プラズマ が発生している.リアクター内のガス流量については吸 引装置のバルブの開閉により制御が可能となっている. ただし、今回の実験ではバルブを全閉にして実施した.

真空ガス流量計による測定の結果,この時のガス吸引流 量は19 L/min であった.そのため,粒子が気相中に均 一分散されていると仮定し,ガス流量からプラズマ処理 時間(プラズマ反応場を通過する時間)を算出すると 0.01 s となる. 実験では電源装置周波数を 40 kHz に固定し,入力電 圧を 100-200 V,入力電力を 200-300 W に変化させた. 入力電圧はトランスにより昇圧されるため,電極間の印 加電圧は kV オーダーであり,140 V で 8.6 kV,180 V で 10.85 kV の電圧が電極間に印加され,プラズマが生 成する.フィルターで捕集したプラズマ粒子の親水性評 価には接触角 θ を採用した.接触角測定には浸透質量測 定装置を用い,ウォッシュバーンの次式により算出を 行った.

$$\cos\theta = \frac{m^2}{t} \cdot \frac{\eta}{\rho_{\rm L}^2 \cdot \sigma_{\rm L} \cdot c} \tag{1}$$

ここで, m は浸透質量, t は浸透時間,  $\eta$  は液体粘度,  $\rho_{\rm L}$  は液体密度,  $\sigma_{\rm L}$  は液体の表面張力, c はキャビラリー 定数である.

#### 3. 研究成果

# 3.1 直管型気流層プラズマリアクターにおける処理 条件と処理性能

図2に処理粒子の水への分散試験の様子,図3に処理時間に対する接触角と水への処理粒子の分散量を示す. この実験におけるプラズマ印加条件は、周波数40kHz,入力電力300W,入力電圧160Vである.処理時間は処理粒子の繰り返し処理回数で変化させている.また、液中粒子分散量は、処理粒子が完全に1Lの水に分散する最大の粒子の質量を示している.プラズマ処理前のPE粒子の水への分散性は極めて困難であり、プラズマ処理前のPE粒子の水へにほとんど分散することは無い.一方、プラズマによる表面改質により水中分散が可能となっている.また本実験において微粒子の処理時間を長くすることにより分散量を3.28g-powder/L-waterまで増大させることができた.接触角と液中粒子分散量には相関があり、接触角が小さくなるとともに水への分散量は



Fig. 1 Schematic diagram of a straight tube air flow plasma reactor for powder treatment.



Fig. 2 Dispersion of untreated and treated PE powder in water.
増大している.ただし,0.06s以上処理時間を延ばして も処理粒子の接触角も液中粒子分散量も変化がなくな る.これは、プラズマによる親水基生成と破壊が平衡に 達しているためである.

#### 3.2 直管型気流層プラズマリアクターの課題

図4に印加電圧を変化させた場合のプラズマ処理粒子の接触角を示す.印加電圧を増大させるとリアクター内のプラズマ強度が増大することから処理能力も増大し、同処理時間における接触角は線形的に低下する.そのため、処理量および低処理時間の実現においては印加電圧の増大は必要である.その一方でリアクター内温度は指数関数的に増大し、11 kVの印加電圧でPEの融点を超えてしまう.図には示していないが、粒子を投入した場合における温度上昇は著しく大きくなり、リアクター壁面への付着量も大幅に増大するため、連続的な処理が困



Fig. 3 Relationship between plasma treatment time and contact angle and dispersion in water.



Fig. 4 Relationship between applied voltage and treatment performance (contact angle) and reactor temperature in a straight tube plasma reactor.

難となる.

図5にプラズマ処理後のリアクター内および処理粒子の様子を示す.先に示したようにPE粒子に対してプラ ズマ処理を行うことで表面改質が可能であることが明ら かとなっている.ただし,連続的に長時間の粒子供給を 行うと、図5(a),(b),(c)に示すように粒子がリアクター 管壁に付着,蓄積し,最終的には閉塞に至ってしまう. また,得られる粒子は図5(d)に示すように凝集体を形 成し,長時間の連続運転ができない.特に処理性能の向 上を目的として印加電圧を挙げると,管壁に付着した粒 子が溶融するため,茶色に変色している.粒子溶融が確 認された場合においては非常に短時間で粒子の閉塞が起 ることから,リアクター内への電極挿入について工夫が 必要であった.

# 3.3 螺旋管型気流層プラズマリアクターとその処理 効果

上記課題を解決するため、電極をリアクター内部に挿 入しない螺旋管型の気流層プラズマリアクターの開発を 行った. 図6に螺旋管型のプラズマリアクターの概略図 を示す. このリアクターは、螺旋の石英管を用い、螺旋 状の石英管中心部に内部電極、外側の螺旋に電極テープ を巻き付けることで、石英管内にプラズマを発生させて いる. そのため、処理粒子は電極と接触することなくプ ラズマ処理を行うことが可能となっている. 石英管は 8 mm (外径 10 mm)であり、螺旋部の行路長さは 17 cm である. リアクター構造に加え、処理装置全体の見直し を図っており、螺旋型のプラズマ処理装置は、粒子分散 にエジェクターを採用した押し込み式とした.また、キャ リアーガスにはアルゴンを使用している. さらに、プラ ズマ電極には、最大出力 20 kV の高周波高電圧電源



Fig. 5 Powders in a straight tube plasma reactor and plasma treated powder, (a) inlet of the reactor, (b) inside of the reactor, (c) wall of the reactor, (d) plasma treated powders.

(Kawada, TE-HVP1010K300)を接続している.ただし, 周波数はリアクター温度に大きく影響を与えることから 10 kHz で一定とした.処理粒子の評価方法については, 直線型リアクターと同様である.

図7に(a) 螺旋管プラズマリアクターにおけるプラズ マの様子,(b) プラズマ処理後のリアクター内の様子, および(c) 得られた処理粒子の様子を示す.リアクター 内に電極を挿入しなくてもリアクター内に均一なプラズ マを形成できており,またリアクター内に電極がないこ とからリアクター壁に付着する粒子も大幅に少なくする



Fig. 6 Schematic diagram of spiral tube plasma reactor.



Fig. 7 Plasma generation of spiral tube plasma reactor and plasma treated powder, (a) plasma generation in spiral tube plasma reactor, (b) inside of the reactor, (c) plasma treated powder.

ことができた.処理粒子には凝集体も確認されているが, 直管に見られたような1mmを超えるような大きな凝集 体は確認されておらず,エジェクターによる分散が機能 していることが伺える.

図8に直管型プラズマリアクターと螺旋管型プラズマ リアクターの印加電圧とリアクター内温度の関係を示 す.(本比較は同装置,同プラズマ電源によるものであ る.)粒子の分散方法や電源,印加条件を変化させても, 先に示したように直管型においては印加電圧の増大とと もにリアクター温度が急激に増大しており,PE融点を 超えてしまう.それに対して,螺旋管リアクター内温度 は,印加電圧とともに徐々に上昇するものの,直管に比 べて温度上昇が緩やかであり,最大印加電圧においても 60°C以下であった.そのため,長時間の連続運転が可 能であった.

図9に印加電圧と処理粒子の接触角の関係を示す.印 加電圧に対する接触角は直管式の方がわずかに低い値と なったが、大きな違いはなく、また印加電圧に対する接 触角低下の傾向もほぼ同じであった.直管および螺旋管 では電極間距離が大きく異なるため、処理能力に大きな 差が出るものと危惧していたが、螺旋管を用いた場合に おいても十分なプラズマ表面改質が可能であることが明 らかになった.ただし、直管型のリアクターにおいては 印加電圧が14kV以上でPE融点を超えることから、連 続処理ができなかったのに対して、螺旋管リアクターで は印加電圧の増大が可能であり、印加電圧の増大ととも に接触角が小さくなっている.そのため、螺旋管はリア クター温度を低温に保ったまま高電圧でのプラズマ処理 が可能であり、また連続的な表面改質が可能であった.

螺旋管型の気流層リアクターによる連続処理が確認で きたことから、プラズマ処理時間を変化させて PE 粒子



Fig. 8 Relationship between applied voltage and reactor temperature during plasma treatment with a straight tube and a spiral tube reactor.



Fig. 9 Relationship between applied voltage and treatment performance (contact angle) with a straight tube and a spiral tube plasma reactor.



Fig. 10 Relationship between plasma treatment time and contact angle with a spiral tube reactor.

のプラズマ処理を実施した.図10に処理時間と接触角の関係を示す.プラズマ処理時間が長くなるとともに接触角が減少していく傾向が見られたものの,処理時間を 伸ばしても一定の接触角で漸近する傾向が見られている.これは,先きに示したようにプラズマによる親水基の生成と破壊が平衡に達しているためである.

# 〈外部発表成果〉

#### 口頭・ポスター発表

1. 江口 祐基,小林 信介,須網 暁, "気流層プラズマリ アクターを用いた微粒子の超高速表面改質",流動層 に関する学生オンライン発表会 2023 (Online, Dec. 5,

#### 4. まとめ

PE 微粒子の気相中での連続プラズマ処理を可能とす る装置開発を目的とし、2 種類の気流層型のプラズマリ アクターの開発およびそれら装置による PE の表面改質 実験を実施した.以下に得られた知見をまとめて示す.

- 気流層型のプラズマリアクターにより PE 粒子表面 の改質可能であることがわかった.ただし、電極を リアクター内部に挿入した直管型のプラズマリアク ターにおいては、印加電圧の増大に伴いリアクター 温度が急激に増大することから、粒子の溶融や閉塞 が見られ、連続的にプラズマ処理を継続することが できなかった.
- 上記課題から電極をリアクター内に挿入しない螺旋 管型のプラズマリアクターの開発を行い、プラズマ の形成および PE 粒子の表面改質を確認できた. 螺 旋管では印加電圧に対するリアクター内温度の上昇 が非常に緩やかであり、PE 粒子を溶融、閉塞させる ことなく、連続的に PE の表面改質を行うことが可 能であることがわかった. また、表面改質の性能に ついては、電極が露出している直管式とほぼ同等の 性能が得られることも明らかとなった.

螺旋管型の気流層プラズマリアクターによる微粒子の 連続的表面改質が可能であることが明らかになったこと から,更なる処理能力の向上を目指して装置改良を実施 するとともに,当該装置の実用化に向けたスケールアッ プ実験を今後行う予定である.

# 参考文献

Xiao F., Kobayashi N., Suami A., Itaya Y., Optimizing the surface modification of cohesive polyethylene powders in a vibrated plasma-spouted bed: exploring agglomerate size impact on coarser particle addition mechanism, Advanced Powder Technology, 34 (2023) 104274.

https://doi.org/10.1016/j.apt.2023.104274

Xiao F., Kobayashi N., Itaya Y., Suami A., Robert M., Homogenous wettability modification of cohesive polyethylene powders in a plasma-enhanced spouted bed enriched by adding coarser particles and vibration, Chemical Engineering Science, 267 (2023) 118359. https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118359

2023) 優秀発表賞 受賞.

 江口 祐基,小林 信介,須網 暁, "螺旋型プラズマリ アクターを用いた微粒子の高速表面改質",第30回 流動化・粒子プロセッシングシンポジウム(FB30) (Niigata, Dec. 11–12, 2024) p. 48–49. 学生優秀発表賞 受賞.



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 72-75 /https://doi.org/10.14356/hptf.22112

HPTF22112

# 近赤外光で収縮する多孔性微結晶の開発

# Porous Microcrystals Shrinkable by Near-Infrared Light

研究代表者 Research leader: 佐藤

弘志 Hiroshi SATO



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 RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS), Unit Leader (現 広島大学持続可能性に寄与するキラルノット超物質国際研究所 特任教授) (Currently: International Institute for Sustainability with Knotted Chiral Meta Matter, Hiroshima University, Specially Appointed Professor) E-mail: hirosato@hiroshima-u.ac.jp

# 抄 録

本研究では、拡張 π 共役系に由来する近赤外光領域におよぶ吸収帯を示す縮環ポルフィリン(Fused porphyrin (FP))に着目した.縮環ポルフィリン配位子を用いて合成した多孔性結晶(<sup>FP</sup>MOF<sub>3D</sub>)は、近赤外光(NIR)照射による光熱効果を通じて体積収縮を示し、NIR 照射を停止すると元に戻る特性を示した.さらに我々は、この特性を活用し、効率的な物質循環を可能にする多孔性ナノリアクターの構築を提案、実現した.すなわち、 <sup>FP</sup>MOF<sub>3D</sub>は、NIR 吸収で生成した熱エネルギーを利用することで、細孔内部への基質取り込み、変換、生成物の放出を効率よく進行した.さらに、合成法を工夫することで結晶の微細化に成功し、機能性を保持したまま 微粉末試料を得ることに成功した.本成果は、NIR 駆動型リアクターの開発や生体内応用の可能性を示している.

#### ABSTRACT

In this study, we synthesized porous crystals ( $^{FP}MOF_{3D}$ ) of fused porphyrins using an extended  $\pi$ -conjugated system. These crystals exhibit volume contraction through the photothermal effect of near-infrared (NIR) irradiation and return to their original state when the NIR irradiation ceases. Furthermore, we proposed the construction of porous nanoreactors that enable efficient material circulation by taking advantage of this property. The  $^{FP}MOF_{3D}$  crystals demonstrated effective substrate uptake, conversion, and product release within the pores by leveraging the thermal energy produced through NIR absorption. Moreover, through the development of a synthesis method, the crystals were successfully miniaturized to yield a fine powder sample while preserving their functional properties. These findings underscore the potential for the advancement of NIR-driven reactors and in vivo applications.

# 1. 研究背景と目的

われわれはこれまで「柔らかさ」と「堅さ」が協奏的 に働くユニークな結晶性多孔体の開拓を行ってき た<sup>[11-[5]</sup>.構造柔軟性モチーフと外部刺激に応答するモ チーフを組み合わせ,合理的に刺激応答性結晶細孔を合 成し,従来の材料科学では成し得ない吸着機能を実現し てきた.その中で,巨大π共役系「ナノグラフェン」を 用いた多孔性結晶が多段階吸着現象を示すことを示した 研究<sup>[6]</sup>に関連し、より巨大な π 共役系分子を利用した 系への展開を計る中で、縮環ポルフィリン<sup>[7]</sup>を用いた 多孔性結晶の合成に成功した.この結晶は、縮環ポルフィ リンの巨大な π 共役系に由来する近赤外領域に及ぶ吸収 帯を示した.近赤外光による光熱効果を調べる目的で、 波長 1064 nm の光を照射したところ、驚くべきことに、 結晶外形の明らかな収縮が確認された.この収縮現象は

Copyright © 2025 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (https://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).



近赤外光照射に伴い速やかに進行し、照射を止めると元 の形状・サイズへと回復する。この近赤外光による多孔 性結晶の収縮現象を効率的な物質循環機能を併せ持つ多 孔性結晶ナノリアクターへ応用できないかと考えた. 酵 素は基質を取り込み、反応を触媒、その後適切なタイミ ングで生成物を放出することを可能にするナノ空間を提 供する. 酵素が与えるナノ空間を模倣した人工系のナノ リアクターが開発されてきたが、基質・生成物の取り込 み・反応・放出サイクルを効率よく回すことは容易では ない. 例えば,基質と生成物の構造が似通っている場合, 生成物阻害により反応効率は著しく低下することが知ら れている (図1). 本研究では、この反応サイクルを効 率よく回すための, 『近赤外光で収縮する多孔性微結晶』 を提案する、近赤外光(NIR)を吸収し、光熱効果を示 す π 共役系分子(縮環ポルフィリン:Fused porphyrin(FP)) から多孔性微結晶を構築する.多孔性微結晶の細孔は化 学変換反応場として利用でき、多孔性結晶自体が収縮す ることにより適切な基質・生成物の循環が達成される. NIR を利用できることから生体内での利用、すなわち、 生体透過性に優れた NIR によって生体内で働くリアク ターとしても期待できる.

# 2. 研究方法

#### 2.1 単結晶 X 線構造解析

単結晶試料からの回折データ収集については、単結晶 X線構造解析装置(VariMax Dual,リガク社製)を用い て実施し、得られた回折データから単結晶 X線構造解 析を行った。

### 2.2 粉末 X 線構造解析

粉末試料の結晶性を保つため、X線回折測定試料は DMFに懸濁させた状態で行った。回折データ測定については、デスクトップX線回折装置(MiniFlex、リガク 社製)を用いて行った。





#### 3. 研究成果

# 3.1 単結晶試料合成 (100 µm を超えるサイズを有す る結晶)

われわれは、縮環ポルフィリン系ジカルボン酸配位子 ( $H_2^{PP}L$ , **図 2**)を合成した.  $H_2^{PP}L$ と  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \in N, N$ -ジエチルホルムアミド中で反応させることにより、暗紫 色の単結晶試料( $^{PP}MOF_{3D}$ )を得た.  $^{PP}MOF_{3D}$ の単結晶 構造から、 $^{PP}L^2$ は  $Zn_4O$ クラスターと結合して立方格子 を形成していることが明らかになった(**図 3**). 興味深 いことに、分子長の長い配位子を用いているにもかかわ らず、嵩高い置換基(3,5-di-tert-butylphenyl基)が相互 貫入を妨げるため、 $^{PP}MOF_{3D}$ は 4.0 nm と 2.5 nm の 2 種 類のメソ孔を有し、結晶体積の 86% に相当する巨大な 空隙が形成されている.

#### 3.2 近赤外光への応答性の調査

近赤外(波長1064 nm)レーザー照射によるその場観 察を顕微鏡で行った.驚くべきことに,DMF中に分散 させた<sup>PP</sup>MOF<sub>3D</sub>単結晶は,近赤外光照射によって体積 が18% も減少し,その後照射を停止すると,速やかに 元の大きさと形状に回復した.<sup>PP</sup>MOF<sub>3D</sub>の粉末結晶試料



H₂<sup>pp</sup>L: **縮環ポルフィリン**ジカルボン酸



Fig. 2 Chemical structure of ligand and its absorption spectrum.





Fig. 3 Crystal structure of fused porphyrin-based porous crystal.

をガラス板上に置き,近赤外光を照射したところ,照射 部の温度は約160℃まで上昇した.一方,近赤外領域 に吸収帯を示さない MOF-5 を参照として近赤外光を連 続照射した場合,温度上昇は観測されなかった.

### 3.3 近赤外光照射によって駆動する循環流の観察

これまで報告されてきた体積変化を示す結晶とは対照 的に、<sup>FP</sup>MOF<sub>3D</sub> は連続的なエネルギーの入力によって体 積変化を示す.この特異な構造変化の根本的なメカニズ ムを探索したところ、結晶周囲の流れのダイナミクスが 重要な役割を果たしていることがわかった.結晶周りの 流れを可視化するために、<sup>FP</sup>MOF<sub>3D</sub> 結晶の周りにシリカ マイクロビーズを分散させ、近赤外光を照射した.照射 直後、マイクロビーズは結晶から弾き飛ばされるような 激しい動きを示した.また,ビーズは照射面から最も遠 い,結晶底面の周りに徐々に蓄積していった.これらの 結果から,結晶収縮のメカニズムは次のように推測され る.近赤外光の照射によって結晶内部の溶媒分子が光熱 効果によって局所的に加熱され,結晶から押し出される と同時に結晶が収縮を始める.高温の溶媒が結晶から放 出されると同時に,外部溶媒によって冷却され,結晶周 囲の対流によって結晶内外の温度差が保たれる.この時 点で,系は近赤外光照射による加熱と外部溶媒による冷 却のバランスによって決まる定常状態に達すると考えら れる.可視化実験から,結晶の内外を流通する溶媒の急 激な対流が収縮に重要な役割を果たしていることが示唆 された.

#### 3.4 近赤外光照射によって駆動する循環流の観察

我々は、<sup>FP</sup>MOF<sub>3D</sub>結晶を近赤外光駆動型マイクロリア クターとして応用することに挑戦した.ここでは、アゾ ベンゼン誘導体のシスートランス熱異性化反応を選ん だ.紫外光照射によって光定常状態に達した 3-(4'-dimethylaminophenylazo)pyridineの溶液を、<sup>FP</sup>MOF<sub>3D</sub> 結晶数片とともに NMR 管に入れた.次に、異性化反応 の進行を<sup>1</sup>H NMR 測定法を用いてモニターし、定量した. 溶液中の結晶に近赤外光を連続的に照射すると、結晶を 共存させない溶液に光照射した場合や暗所に静置した溶 液と比較して、熱異性化反応が著しく促進された.一方、 前述の基質のピリジル基をフェニル基に置換した4-ジ メチルアミノアゾベンゼンの異性化反応では、結晶共存 下で近赤外光照射を行っても加速効果はほぼ観測されな かった.

#### 3.5 微結晶化の試み

ここまでの研究成果は、100 µm を超えるサイズを有 する結晶試料を用いることで近赤外光によって駆動され る新機能開拓に関するものであった. さらに、本材料を 微細化することに挑戦した. 100 μm を超えるサイズを 有する結晶試料を合成する際には、できる限り振動など を抑えることでより大きなサイズの単結晶試料を得よう とした.これに対して、合成時に積極的に撹拌などの摂 動を与えることでより小さな結晶試料合成を試みた.具 体的には、撹拌速度を変えながら比較的均一に反応溶液 を加熱することができるマイクロウェーブ合成機を導入 した.これによって粉末状の試料を得ることに成功した. 顕微鏡観察から1µm 程度の微結晶が得られていること がわかった.この粉末試料のX線回折測定を行ったと ころ、単結晶構造から予想される回折パターンとよく一 致する回折パターンが得られた(図4).また,得られ た粉末試料に対して近赤外光照射を行うと、試料温度が 150°C 程度まで上昇することが確認された.以上の結果 は、結晶試料の近赤外光への応答性を維持しながら、結



Fig. 4 X-ray diffraction patterns of microcrystalline samples.

晶の微細化を行うことができることを示している.

#### 参考文献

- Leng K., Sato H., Chen Z., Yuan W., Aida T., "Photochemical surgery" of 1D metal–organic frameworks with a site-selective solubilization/crystallization strategy, Journal of the American Chemical Society, 145 (2023) 23416–23421. https://doi.org/10.1021/jacs.3c07995
- [2] Meng W., Kondo S., Ito T., Komatsu K., Pirillo J., Hijikata Y.,

Ikuhara Y., Aida T., Sato H., An elastic metal–organic crystal with a densely catenated backbone, Nature, 598 (2021) 298–303. https://doi.org/10.1038/s41586-021-03880-x

- [3] Huang H., Sato H., Pirillo J., Hijikata Y., Zhao Y.S., Cheng S.Z.D., Aida T., Accumulated lattice strain as an internal trigger for spontaneous pathway selection, Journal of the American Chemical Society, 143 (2021) 15319–15325. https://doi.org/10.1021/jacs.1c06854
- [4] Sato H., Matsui T., Chen Z., Pirillo J., Hijikata Y., Aida T., Photochemically crushable and regenerative metal–organic framework, Journal of the American Chemical Society, 142 (2020) 14069–14073. https://doi.org/10.1021/jacs.0c06615
- [5] Au V.K.-M., Nakayashiki K., Huang H., Suginome S., Sato H., Aida T., Stepwise expansion of layered metal–organic frameworks for nonstochastic exfoliation into porous nanosheets, Journal of the American Chemical Society, 141 (2019) 53–57. https://doi.org/10.1021/jacs.8b09987
- [6] Suginome S., Sato H., Hori A., Mishima A., Harada Y., Kusaka S., Matsuda R., Pirillo J., Hijikata Y., Aida T., One-step synthesis of an adaptive nanographene MOF: adsorbed gas-dependent geometrical diversity, Journal of the American Chemical Society, 141 (2019) 15649–15655.

https://doi.org/10.1021/jacs.9b07732

Tsuda A., Osuka A., Fully conjugated porphyrin tapes with electronic absorption bands that reach into infrared, Science, 293 (2001) 79–82. https://doi.org/10.1126/science.1059552

# 〈外部発表成果〉

# 口頭・ポスター発表

- Sato H., "Shape-shifting porous crystals", Kyoto Advanced Porous Science Symposium (Kyoto, Mar. 28, 2023)
- 佐藤 弘志, "結晶でありながら柔らかい多孔性材料", 2023年日本液晶学会討論会(Tokyo, Sept. 12, 2023)
- 3. Sato H., "Stimuli-responsive porous crystals based on

macrocycles", 錯体化学会第 73 回討論会シンポジウム (Mito, Sept. 21, 2023)

- 佐藤 弘志, "刺激に応じて劇的に形や機能を変える 多孔性結晶",日本結晶学会2023年度年会(Yamaguchi, Oct. 29, 2023)
- Sato H., "Stimuli-responsive porous metal–organic crystals", 13th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (Tokyo, Mar. 6, 2024)
- 佐藤 弘志, "劇的に形を変える多孔性結晶", コロイ ド先端技術講座 2023 (Tokyo, Mar. 14, 2024)



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 76-80 /https://doi.org/10.14356/hptf.22113

HPTF22113

# 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

# Microstructural Control of Metal Sulfide Powder via Shock Wave Method

研究代表者 Research leader:

徳田 誠 Makoto TOKUDA

熊本大学産業ナノマテリアル研究所 助教

Institute of Industrial Nanomaterials, Kumamoto University, Assistant Professor E-mail: tokuda@mech.kumamoto.co.jp

# 抄 録

本研究は爆薬を用いた円筒圧搾法による衝撃固化技術を活用し、ナノスケールの結晶粒組織を持つ機能性金属 硫化物材料の開発を目的とする.これまで爆発衝撃固化が対象としていた金属やセラミックス材料と比較して、 金属硫化物は脆く融点が低いことが特徴である.本研究は最も爆速が遅い PAVEX 爆薬を使用し、爆発ガスの 膨張により金属管を高速度で試料容器に高速衝突させ、発生する衝撃波を粉体固化に利用する.Ni 微粉末では 約 19 GPa の衝撃圧力により緻密化と粒子微細化が実現し、高硬度値を達成した.一方、CuFeS<sub>2</sub> 微粉末では約 9.8 GPa の圧力下で分解反応が起こり、目標とする微細組織制御には至らなかったが、高圧型キューバ鉱 CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の生成を確認した.本研究成果は金属硫化物の新規相合成の可能性を示唆し、今後の応用が期待できる.

# ABSTRACT

This study aims to develop functional metal sulfide materials with nanoscale crystalline grain structures using a shock solidification technology based on cylindrical compaction with explosives. Compared with metals and ceramics, which have traditionally been the subject of explosive shock solidification, metal sulfides are characterized by their brittleness and low melting points. In this study, the slowest detonation velocity explosive, PAVEX, was used. The expansion of the explosive gas was employed to drive a metal tube at high velocity, causing it to impact a sample container at high speed, thereby generating shock waves utilized for powder compaction. In the case of Ni fine powder, densification and particle refinement were achieved under a shock pressure of approximately 19 GPa, resulting in significantly increased hardness. On the other hand, for CuFeS<sub>2</sub> fine powder, decomposition reactions occurred under pressures of around 9.8 GPa, and the desired microstructure control was not achieved. However, the formation of a high-pressure phase, cubanite CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, was confirmed. These findings suggest the potential for novel phase synthesis in metal sulfides, and indicate promising prospects for future applications.

# 1. 研究背景と目的

爆薬による爆発現象,特に強力な推進力を持つ超高圧 力の利用は,1950年代から米国や旧ソ連で精力的に研 究されてきた.爆薬や火薬類によって発生するエネル ギーや衝撃波を利用する加工法には,金属やセラミック ス粉末の固化成形 (Chen et al., 2020),異種の金属板同 士を接合する爆発圧着 (Hokamoto et al., 1999),金属円 筒管の特殊加工(Hokamoto et al., 2014)などが挙げられ る. 超高圧発生装置として主流の多段式マルチアンビル セルやダイヤモンドアンビルセルと比較して,爆発加工 は扱える試料の自由度が高く,より大容量の加工・合成 が可能である.粉末固化においては,従来の焼結と比較 して結晶粒の成長を抑え,焼結材を用いないため,強度 や熱への耐久性の向上が狙える.衝撃圧力を利用した粉 体固化に関するこれまでの研究を大別すると次の3つに





分けられる.

- ガス銃を用いて高速で弾丸を飛翔させる方法 (Huang and Mashimo, 1999).
- ② 爆薬による平面衝撃波発生装置を用いた平面衝撃法.
- ③ 試料粉末を詰めた円筒の周りに爆薬を配し、上部から起爆する円筒圧搾法(Takashima et al., 1990).

Mashimo et al. (1996) は 1 段式キー付き火薬銃を用い, 飛翔体を 1.10–1.56 km/s に加速させ,強磁性体  $Sm_2Fe_{17}N_x$ の粉体固化を実施した.衝撃圧力はインピーダンス・マッ チング法を用いて見積もられ, $Sm_2Fe_{17}N_x$ 粉体に対して 衝撃圧力が 10 GPa 未満であると固化は不十分であり, 20 GPa 以上では分解反応が生じることを明らかにした. ③の方法は 3 種類の中で比較的容易に装置作成および試 験が実施でき,既述のとおり,設計次第では数 cm サイ ズの粉体固化試料の回収も可能である

円筒圧搾法により発生する衝撃圧縮は10<sup>-6</sup>秒程度の ごく短時間に物質の弾性限界をはるかに超える高圧力を 印加することで,静水圧縮で近似される超高圧状態が実 現できる.特に平面衝撃波による場合は1次元の流れと して容易に解析でき,圧縮によりエントロピー増大を 伴った断熱的温度上昇が起こることが特徴として挙げら れる.実際,上述のような流体力学的近似から求めた固 体物質の衝撃圧縮曲線は,若干の温度上昇効果を補正す れば静水圧縮下で測定された圧縮曲線と良い一致を示す.

水深 2000 m もの海底に, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb などの硫化物を含んだ熱水が噴出し、それらの硫化物が 沈殿し, 煙突状の堆積物がチムニー (Black Smoker Chimney)と呼ばれる構造体を形成している. 黄銅鉱 CuFeS2 はチムニーを構成する主要鉱物であり、サブマ イクロメートルの緻密な結晶粒組織が、効率的な電子輸 送を実現していることが確かめられた、さらにカルコパ イライトは電気伝導と熱電変換の性質を有し、チムニー 周囲の電気エネルギー安定供給する役割を担う.本研究 は過酷な環境でも熱電変換を行う硫化鉱物を模倣し、黄 銅鉱型構造をベースとした硫化金属熱電多結晶材料のナ ノスケールの結晶粒組織制御を目的とする. これまでの 衝撃圧縮による粉体固化の研究の多くは金属や酸化物を 対象としたものであり、硫化物粉末試料を対象とし、衝 撃固化によるナノスケールの組織制御は本研究が初めて の試みである.

# 2. 研究方法

# 2.1 液中パルスプラズマ法によるナノ粒子粉末の合成

本研究で使用する FeCuS<sub>2</sub> 粉末試料は液中パルスプラ ズマ(Pulsed Plasma in Liquid: PPL)法により合成した. CuFeS<sub>2</sub> ナノ粒子粉末の合成は, Fe および Cu ロッド(レ アメタリック社製,純度 99.99%)を電極として用い, 0.2 M Na<sub>2</sub>S(和光純薬製,純度)水溶液中で行った. PPL 合成に使用した水は、イオン交換水を Simplicity UV(日本ミリポア製)にて精製した超純水を使用した. 印加電圧を 20 V に設定し、片方の電極は放電状態を安 定させるために、毎分 5000 回振動するように設定した. 1 時間の放電後に溶液を遠心分離処理(2500 rpm, 10 分) 後,沈殿物を回収し、脱水処理などのために 24 時間の 真空乾燥を行った.乾燥後の粉末はメノウ乳鉢で粉砕後, 各種測定および粉体固化成形実験に供した.

#### 2.2 円筒圧搾試験

原料粉には平均粒径が 2-3 μmのNi 微粉末(純度 99.9%;高純度化学研究所),および CuFeS, PPL 粉末を 用い、爆薬には爆速 2100-2400 m/s, 密度 0.53 g/cm<sup>3</sup>の PAVEX (カヤク・ジャパン製) を使用した. PAVEX 爆 薬は ANFO ベースの低速爆薬であり、爆発圧接などに 広く用いられる爆薬である.爆発圧縮成形には簡便な円 筒法を用い、管内部の超高圧状態の保持が期待される二 重管法を採用した.成型装置の概略を図1に示す.内管 (inner-tube) には、内径が3.0 mm、外径が6.0 mm、高 さが 100 mm の SUS304 製管を用い、この中に試料粉を タップ充填したのち,内径 8.0 mm,外径 10 mm,の SUS304 製外管 (Flying-tube) を配置した. この外管の 周囲にさらに SUS304 製外筒(高さ 140 mm)を設け, 外管と外筒の間に爆薬を充填し、その上端に電気雷管と ブースター爆薬(含水爆薬;カヤク・ジャパン製)3g を配置した(図1).

起爆が行われると発生した爆轟波が粉末容器内で衝撃 波となり,外管が中心方向に高速で加速され,内管に衝 突する.粉体試料の中心軸付近に衝撃波が収束するため, マッハステムと呼ばれる高圧領域が生成され,粉体試料 が圧縮される.

中空の金属管の囲むように設置された爆薬が起爆した とき、金属管の飛翔速度 U<sub>p</sub>については、ガーニー速度



Fig. 1 Experimental assembly for explosive compaction.

(Xue et al., 2002) と呼ばれる式(1)で外筒が内筒に衝突 するときの速度を算出できる.

$$U_{\rm p} = \sqrt{2E} \left[ \frac{3}{5\left(\frac{m}{c}\right) + 2\left(\frac{m}{c}\right)^2 \frac{R + r_0}{r_0} + \frac{2r_0}{R + r_0}} \right]^{\frac{1}{2}}$$
(1)

ここで, Eはガーニー定数, Rは充填した爆薬の径, ro は飛翔管径そして m/c は飛翔管と爆薬の重量比を表す. 外管が算出された速度で内管に衝突し生じる衝撃波は試 料粉末へと伝播する.外管と内管および内管と試料の界 面に発生する衝撃圧力は、それぞれの粒子速度と圧力が 一致する点より求められ、上記の方法による算出方法を インピーダンス・マッチング法と呼ぶ、各材料の粒子速 度 - 圧力曲線 (P-U<sub>p</sub>; Hugoniot 曲線) が必要である. バ ルク体の SUS304 (McQueen et al., 1970) と黄銅鉱 (Ahrens and Johnson, 1995)の Hugoniot 曲線はすでに実験的に決 定されているが, 粉末試料に対する Hugoniot 曲線は, 粉末の形状、粒度などを考慮しなければならならず、正 確な曲線の算出は困難となる.本研究では、Matsumoto et al. (1989)の手法を参考に粉末試料に印加される衝撃 圧力を算出した. ガーニーの式より見積もられた外管が 内管に衝突する際の衝突速度は1.05 km/s であった.こ の速度および SUS304 と各試料の Hugoniot 曲線を基に, インピーダンス・マッチング法を用いて(図2),内管 と粉体の界面に発生する衝撃圧力の算出した.

爆発成形後の試料の回収について,外管と内管は接合 しており,断面を切断し,組織観察に供した.切断面を SiCによる湿式研磨,そしてダイヤモンドスラリーによ るバフ研磨仕上げを施した.Ni微粉体成形試料のマイ クロビッカース硬度測定に関して,荷重0.98Nを20s 間負荷し,10点の平均値を硬度値とした.マイクロ領 域に入射ビームを絞った微小部領域X線回折(Rigaku SmartLab回転対陰極型)を行うとともに走査型電子顕 微鏡観察(Hitachi S-2600H)および電子線プローブマイ クロアナライザ(島津製作所EPMA-1720HT)を実施した.

### 3. 研究成果

#### 3.1 円筒圧搾法による Ni 微粉末の衝撃成形

Ni 微粉体試料では、約 19 GPa の衝撃圧力が見積もられた.衝撃圧力に加えて、成型圧力の持続時間も圧縮成 形性に影響を与える要因である.円筒圧搾法における成 型圧力の持続時間は、充填した爆薬層の厚みを衝突速度 で除することで近似的に評価できる(Prümmer, 1989). これにより、Ni 微粉体試料への成型圧力の持続時間は 約 12.4 µs と概算される.圧力が作用する持続時間は長 いほど、粉体内部に生じる欠陥の抑制に効果的である. このため、最も爆速の遅い PAVEX は円筒圧搾法に適し



**Fig. 2**  $P-U_p$  Hugoniots for Ni and CuFeS<sub>2</sub> powder compression.



Fig. 3 Microstructure of explosively compacted Ni fine powder.

た爆薬であると考えられる.

図3は爆発圧縮後のNi微粉末成形体の走査型電子顕 微鏡写真である.Ni微粉末成形体においては,成型圧 力により粉末粒子が隙間を埋めるように変形しているこ とが確認される.粉末粒子間の接合界面は明確ではない ものの,充填時のNi微粉末の平均粒径が3µm 程度であ



Fig. 4 X-ray diffraction patterns of compacted Ni fine powder.

ることから,衝撃負荷によって緻密化と粒の微細化が生 じたことが分かる. 緻密化の過程は次のように考えられ る.粉末粒子中を衝撃波が通過する際に,各粉末粒子が 互いに粒子間の間隙を埋めるように再配列し,高速変形 が同時に進行することで緻密化が達成される.

図4に微小部領域の粉末 XRD 測定の結果を示す.成 形体は依然として FCC 相である.対応する回折線の回 折角には測定精度の範囲内では変化が認められないが, 回折線幅の広がりが確認された.この広がりは,格子ひ ずみや結晶子サイズの影響を強く受けることが知られて いる.円筒圧搾前後の 111 回折線 ( $2\theta = 44.5^{\circ}$ )の広が りを半値幅 (Full Width at Half Maximum: FWHM)で比 較した結果,試験前の FWHM は 0.25°であり,衝撃固 化後は 0.41°に増加していることが分かった.

また、マイクロビッカース硬度試験では、中心軸方向 への硬度の差は見られなかった. Ni 微粉末成形体の平 均硬度は 340.7 HV を示し、この値は圧縮ねじり加工に よる純 Ni が示す硬度値に匹敵する (Sun et al., 2023). 円筒圧搾後の Ni 微粉末成形体における結晶の微細化は、 SEM 観察および XRD の結果と矛盾がなく、高硬度値を 示した要因と考えられる. このことから、Ni 微粉末試 料において円筒圧搾法による組織の微細化と緻密化に成 功したと結論付けることができる.

#### 3.2 円筒圧搾法による CuFeS<sub>2</sub> 微粉末の衝撃成形

図5にCuFeS2成形体の光学顕微鏡写真を示す.成形体には不均一な組織が観察され,0.1-0.3mm程度の粗大粒と微細な溶融相からなる混合組織を形成している.



Fig. 5 Microstructure of explosively compacted CuFeS<sub>2</sub> PPL powder.



Fig. 6 X-ray diffraction patterns of compacted CuFeS<sub>2</sub> PPL powder.

観測された XRD パターンは CuFeS<sub>2</sub>相のみでは説明で きず,複数の相が含まれていることが判明した(図 6). 新たに観測された回折ピークは,金属鉄(BCC 相),元 素硫黄 ( $\alpha$ -S<sub>8</sub>), 班銅鉱 (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>), および高圧型キュー バ鉱 (CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) で説明できる.特筆すべきは, キュー バ鉱は班銅鉱と天然では共生しないことが知られている が,本実験ではこれらの化合物が同時に存在しているこ とである.高圧型キューバ鉱については, McCammon et al. (1992) がダイヤモンドアンビルセルを用いて 3.6 GPa での in-situ 単結晶 X 線構造解析を行った報告がある. CuFeS<sub>2</sub> 粉末試料への衝撃圧力の見積もりは 9.84 GPa で あり (図 2), この圧力は相転移を引き起こすのに十分 である.しかし, CuFeS<sub>2</sub> が直接分解して高圧キューバ 鉱が生成したのか,あるいは一度通常のキューバ鉱に分 解した後,高圧相転移が生じたのかは明確ではない.推 測の域を出ないが,今回の衝撃圧縮による CuFeS<sub>2</sub> の分 解反応は以下の式で表すことができる:

 $6 \text{ CuFeS}_2 \rightarrow 3 \text{ Fe} + 7/8 \text{ S}_8 + \text{Cu}_5 \text{FeS}_4 + \text{CuFe}_2 \text{S}_3$ 

本研究の目的であった微細組織制御は達成できなかった. CuFeS2の分解反応を防ぎながら衝撃固化を実現するためには,外筒の飛翔速度を遅くすることが解決策として考えられる.本研究で使用した PAVEX 爆薬は現状では爆速がもっとも遅い爆薬である.これまで硫化物に対しての円筒圧搾試験の研究例はほとんど存在していない.本研究では衝撃固化の達成には至らなかったものの,得られた成果は他の金属硫化物における新規の高温・高 圧相合成への応用が期待できる結果となった.

#### 参考文献

- Ahrens T.J., Johnson M.L., Shock wave data for minerals, in: T.J. Ahrens (ed.), Mineral Physics & Crystallography, 1995, pp. 143–184. https://doi.org/10.1029/RF002p0143
- Chen X., Inao D., Tanaka S., Mori A., Li X., Hokamoto K., Explosive welding of Al alloys and high strength duplex stainless steel by controlling energetic conditions, Journal of Manufacturing Processes, 58 (2020) 1318–1333.

https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.09.037

Hokamoto K., Tanaka S., Fujita M., Zhang R., Kodama T., Awano T., Ujimoto Y., An improved high-temperature shock compression and recovery system using underwater shock wave for dynamic

# compaction of powders, Journal of Materials Processing Technology, 85 (1999) 153-157.

https://doi.org/10.1016/S0924-0136(98)00281-7

- Hokamoto K., Vesenjak M., Ren Z., Fabrication of cylindrical unidirectional porous metal with explosive compaction, Materials Letters, 137 (2014) 323–327. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.039
- Huang X.S., Mahismo T., Preparation of Fe–W system metastable alloy bulk body by mechanical alloying and shock compression, Journal of Materials Processing Technology, 85 (1999) 135–137. https://doi.org/10.1016/S0924-0136(98)00277-5
- Mashimo T., Tashiro S., Hirosawa S., Makita K., Fully dense Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> permanent magnets prepared by shock compression, Journal of Applied Physics, 80 (1996) 356–361. https://doi.org/10.1063/1.362789
- Matsumoto H., Kondo K., Sawaoka A., Analysis of shock wave propagation during the shock compaction process of metal powders, Journal of Japan Institute of Metals, 53 (1989) 134–142. https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.53.1 134
- McCammon C., Zhng J., Hazen R.M., Finger H.L., High-pressure crystal chemistry of cubanite, CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, American Mineralogist, 77(1992) 937–944.
- McQueen R.G., Marsh S.P., Tylor J.W., Fritz J.N., Carter W.J., The equation of state of solids from shock wave studies, in: R. Kinslow (ed.), High-Velocity Impact Phenomena, Academic Press, New York, 1970, pp. 244–419.
- Prümmer R., Explosive compaction of powders, principle and prospects, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 20 (1989) 410–415. https://doi.org/10.1002/mawe.19890201213
- Sun M., Ding C., Xu J., Shan D., Guo B., Langdon T.G., Microhardness and microstructural evolution of pure nickel processed by high-pressure torsion, Crystals, 13 (2023) 887. https://doi.org/10.3390/cryst13060887
- Takashima K., Tonda H., Shimizu I., Tomonoh N., Miyamoto M., Explosive compaction of pure iron powder, Journal of the Japan Institute of Metals, 54 (1990) 581–588. https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.54.5\_581
- Xue Q., Meyers M.A., Nesterenko V.F., Self-organization of shear bands in titanium and Ti-6A-4V alloy, Acta Materialia, 50 (2002) 575–596.
  https://doi.org/10.1016/51250.6454(01)00256.1

https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00356-1

#### 〈外部発表成果〉

# 口頭・ポスター発表

1. 中西 玲温,森永智,依田 眞一,徳田 誠, "液中パル

スプラズマ法を用いた多成分系合金ナノ粒子の合成",令和6年度日本結晶学年会(Nagoya, Nov. 8-10, 2024) PA-I-08.

 大隅 壮太,徳田 誠, "硫化金属 MS (M: Fe, Co, Ni)の 低温合成と構造解析",令和 5 年度日本結晶学会年会 (Ube, Oct. 27–29, 2023) PA-I-12.



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 81-85 /https://doi.org/10.14356/hptf.22114

HPTF22114

# 気相燃焼合成法による新規紫外線遮蔽材料の合成

# Synthesis of Novel UV-Shielding Materials by Flame Aerosol Process

研究代表者 Research leader: 平野

知之 Tomoyuki HIRANO

広島大学大学院先進理工系科学研究科 助教 Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, Assistant Professor E-mail: tomoyuki-hirano@hiroshima-u.ac.jp



# 抄 録

酸化亜鉛は,紫外線から人体を保護するために紫外線防御剤として多くの化粧品に使用されている.しかし, 酸化亜鉛は耐酸性に乏しいため,弱酸性である人の肌において劣化することが課題となっている.本研究では, 気相燃焼合成法により酸化チタン/酸化亜鉛の複合粒子を合成し,酸化亜鉛の耐酸性の改善を試みた.合成し た粒子は,粒子内に均一にチタン原子と亜鉛原子が分布しており,酸化チタンは非晶質で存在していることが 明らかとなった.硫酸滴下試験による耐酸性評価試験により,酸化亜鉛は酸化チタンと複合化することによっ て Zn<sup>2+</sup>の溶出が抑制され,耐酸性が向上したことが確認された.また,酸化チタンの複合量を増加させること で,耐酸性は向上する傾向にあった.酸化チタン/酸化亜鉛複合粒子は,紫外領域を広く吸収する紫外線防御 剤として,紫外線ケア化粧品に応用できる可能性が示唆された.

#### **ABSTRACT**

Zinc oxide (ZnO) is widely used in cosmetics as a UV protection agent to shield the human body from ultraviolet (UV) radiation. However, its low acid resistance poses a challenge, as it tends to degrade on the weakly acidic human skin. In this study, titanium dioxide/zinc oxide (TiO<sub>2</sub>/ZnO) composite particles were synthesized using a flame aerosol process to enhance the acid resistance of ZnO. The synthesized particles exhibited a uniform distribution of titanium and zinc atoms within each particle, indicating titanium dioxide existing in an amorphous state. Acid resistance evaluation through a sulfuric acid drop test confirmed that the elution of  $Zn^{2+}$  was suppressed, and the acid resistance of ZnO improved upon compositing with TiO<sub>2</sub>. Furthermore, increasing the amount of TiO<sub>2</sub> in the composite further enhanced the acid resistance. These TiO<sub>2</sub>/ZnO composite particles demonstrated potential for application as UV protection agents in sunscreen cosmetics due to their broad UV absorption properties.

# 1. 研究背景と目的

近年のオゾン層破壊によって,生物や各種材料に悪影響を与える紫外線の照射量が増加している<sup>[1]</sup>.このよう な環境のもと,紫外線から人体の肌を守る紫外線防御材 料の開発が盛んに行われている<sup>[2]</sup>.紫外線防御剤は一般 的に,(i) 有機化合物で構成される紫外線吸収剤と(ii) 無機酸化物粉体で構成される紫外線散乱剤に大別される<sup>[3],[4]</sup>.この中で(ii)の紫外線散乱剤は、人の肌に直接塗布される化粧品に配合され、主に酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)・酸化亜鉛(ZnO)などが使用される.酸化チタンは主に UVB領域(290–320 nm),酸化亜鉛は主にUVA領域(320–400 nm)の防御素材として紫外線ケア化粧品に配合されている.人体に直接塗布する紫外線吸収剤を開発



Copyright © 2025 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (https://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

するうえで、人体への安全性の確保や機能性の持続のために、その耐久性を向上させることが重要となる. ZnO は無機酸化物粉体であるため熱的安定性は高い.一方で、酸に対する耐久性は低く、弱酸性である人の肌の表面において劣化が生じることが問題となっている<sup>[5]</sup>.

ZnO の酸による腐食を抑えるためには、異種材料と の複合化が有用であると考えられる。S. Gas らは、火炎 法により ZnO@SiO, ナノ粒子を合成し、ZnO 粒子の毒 性に及ぼす影響を評価した<sup>66</sup>. ZnO ナノ粒子は, SiO, により被覆されることにより Zn<sup>2+</sup> イオンとしての溶出 が抑えられ、毒性が低減されたと報告された、一方、こ れまでの我々の研究によって、液相法により ZnO をコー トした SiO, 膜は容易に H<sup>+</sup> イオンが拡散することが明ら かとなっているため<sup>171</sup>, 耐酸性の顕著な向上には寄与し ないと考えられる. Butalid らは、マグネトロンスパッ タリング法により ZnOを TiO2 で被覆することにより、 光触媒作用による ZnO の劣化が軽減したことを報告し た<sup>[8]</sup>. TiO<sub>2</sub>の物理化学的性質や光触媒作用はZnOと類 似しているため、高い光触媒性能を維持したまま Zn<sup>2+</sup> イオンの溶出が押さえられた.しかしこの研究は、 ZnO-TiO,の光触媒効果に着目した研究であり、ZnOの 耐酸性と紫外線吸収能に関する研究はいまだ不十分であ る.

本研究では、紫外線ケア化粧品としての応用に向けて、 ZnOと同様に紫外線吸収能を有するTiO<sub>2</sub>と複合化する ことによって、酸性環境下に対する耐久性の改善を試み た.複合化に使用した気相燃焼合成法は、原料溶液を霧 化して高温領域に供給し、気相中の液滴内という制限さ れた空間内で化学反応を生じさせる手法であり、容易に 微粒子の複合化が可能である<sup>[9]</sup>.また、多くの場合噴霧 法では、原料液滴のサイズに起因した球形の微粒子が得 られ<sup>[10]</sup>,化粧品に求められる肌触りを向上させる.酸 化チタンの複合量を変化させて球形酸化チタン/ZnO 粒 子を合成し、紫外線吸収特性および耐酸性に与える影響 を評価した.

# 2. 研究方法

図1に、粒子合成装置図を示す.ZnOナノ粒子(平 均粒子径:30.2 nm)のエタノール分散液にTi源のオル トチタン酸テトライソプロピル(TTIP,Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>) を溶解させて前駆体溶液とした.前駆体溶液は、ZnO ナノ粒子濃度2wt%一定、TTIP濃度0,0.4,3.0,7.1wt% の4条件とした.超音波噴霧器により前駆体溶液を液滴 化し、キャリアガス(窒素;3L/min)で石英管内に供 給した.石英管は火炎バーナの中心部を貫通するように 設置され、管壁が火炎により加熱されている.火炎は燃 料のメタン(1.0L/min)と酸化剤の酸素(2.5L/min)に より形成した.石英管内で反応・析出した粒子は、バグ



Fig. 1 Experimental apparatus diagram.

フィルタにより捕集した. 合成粒子を *x*Ti/ZnO と表記した. *x* は添加した TTIP から計算した TiO<sub>2</sub>の質量比(TiO<sub>2</sub>/(TiO<sub>2</sub> + ZnO))を表し, それぞれ *x* = 0, 5, 30, 50 である. また, 横型管状電気加熱炉で合成粒子を焼成(空気雰囲気, 400°C, 1時間)した.

#### 3. 研究成果

火炎バーナに石英管を挿入せずに粒子合成を行った.
 図2に、30Ti/ZnOの石英管あり/なしのXRDパターンを示す.石英管を用いない実験では、火炎の燃焼領域でZnOナノ粒子とTTIPが反応し、Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>粒子が得られた.Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>はZnOやTiO<sub>2</sub>と比べると紫外線吸収能が低く、耐酸性も劣るため、以降の実験ではZn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>の析出を防ぐために石英管を使用した.

不純物の除去と粒子の緻密化を目的として,合成した 粒子に焼成処理を行った.400,600,800,1000℃と異な る温度で焼成し,結晶相への影響を確認した.焼成時間 は1時間に固定した.図3に,各温度で合成した粒子の



Fig. 2 XRD patterns of 30Ti/ZnO particles with and without a quartz tube.



**Fig. 3** XRD patterns of the prepared ZnO/TiO<sub>2</sub> particles annealed at various temperatures.

XRDパターンを示す. 焼成前と400°Cでは, ZnOのみの ピークが確認された. 600°Cになると, ZnOのほかにチ タン酸亜鉛, つまり Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>のピークが現れた. 800°C, 1000°Cになると, 結晶性の高い Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> が確認された. これは, 粒子中の ZnO と TiO<sub>2</sub> が反応し, Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> が生 成されたと考えられる.

 $Zn_2TiO_4$ は紫外線吸収能を持たないため、紫外線吸収 の観点から $Zn_2TiO_4$ の生成を防ぐ必要がある。そこで、 結晶相を維持した 400°C を焼成温度に決定した。



**Fig. 4** Acid resistance performance of 30Ti/ZnO after 0–5 h annealing at 400°C.

焼成時間が 30Ti/ZnO の耐酸特性に与える影響を調べた. 焼成温度は 400°C に固定した. 図4に, 30Ti/ZnO の 400°C/0-5h 焼成後の耐酸特性を示す. 耐酸特性について, 焼成前粒子よりも焼成後粒子の方が高いことが確認された. 焼成処理により酸の拡散を抑える TiO<sub>2</sub> 層が 緻密化し,酸が粒子内部に侵入しにくくなったと考えられる. また 1,3,5 時間の焼成において,耐酸特性に顕著 な差は確認されなかった. そのため,以降の実験では焼成時間を 1 時間とした.

図5に、各TTIP濃度で合成した xTi/ZnOのSEM像 を示す.4条件すべてにおいてサブミクロンからミクロ ンサイズの球形粒子が観察された.0Ti/ZnOでは、粒子 表面にZnOナノ粒子に由来する凹凸が確認された.前 駆体液滴中にTTIPが含まれていないため、溶媒のエタ ノールのみが蒸発し、ZnOナノ粒子の凝集体が形成さ れたと考えられる.一方、TTIP濃度が増加するにした がって、粒子表面は滑らかになり、30、50Ti/ZnOでは ZnOナノ粒子由来の凹凸は確認されなかった.TTIPの 分解反応を経て、TiO<sub>2</sub>シェルが形成されたと考えられる. また、30、50Ti/ZnOで観察されたナノ粒子は、TTIPの 均一核生成により単独で析出したTiO<sub>2</sub>であると考えら れる.

粒子中の未反応物の分解と粒子の緻密化を目的とし て、合成した粒子に焼成処理を行った. 図 6 に、前駆体 に用いた ZnO ナノ粒子と各 TTIP 濃度で合成した xTi/ ZnO の 400°C/1 h 焼成後での耐酸特性評価の結果を示す. ZnO ナノ粒子と 0Ti/ZnO では、pH はほとんど変化しな かった. 懸濁液に添加された硫酸 (H<sup>+</sup>) が ZnO と反応し、 消費されたため、pH が低下しなかったと考えられる. 一方、粒子中の TiO<sub>2</sub> 含有量が増加するにしたがって、 懸濁液の pH は低下した. 粒子表面の TiO<sub>2</sub> シェルが抵 抗となり、粒子内部への H<sup>+</sup> の拡散を妨げた結果、耐酸 特性が向上したと考えられる. また 30, 50Ti/ZnO では耐 酸特性に大きな差が確認されなかった. 単独で TiO<sub>2</sub> ナノ粒子が析出したために, TTIP 濃度の増加が TiO<sub>2</sub> シェルの形成に寄与しなかったと考えられる.

最適条件の 400℃ 焼成後 30Ti/ZnO の詳細な内部構造 を調べるために,断面 SEM 観察を行った. 図 7 に, 400℃ 焼成後 30Ti/ZnO の断面 SEM 像と EDS マップを 示す. 図 7(a) から,粒子内部に明るいコントラストの ナノ粒子凝集体,粒子表面に低いコントラストのシェル 構造が観察された. 図 7(b) から,粒子内部に Zn, Ti, O



**Fig. 5** SEM images of *x*Ti/ZnO prepared at various TTIP concentration.

が均一に分布しており,粒子表面に TiO<sub>2</sub> がシェルを形成していることが確認された.前駆体として ZnO をナノ粒子の形で使用したため,ZnO ナノ粒子の表面上に TiO<sub>2</sub> が不均一核生成したと考えられる.また TTIP の反応性が高いため,部分的に TTIP の均一核生成が起きた と考えられ,実際に TiO<sub>2</sub> 単独のナノ粒子が確認された. 図8に,30Ti/ZnO 粒子中の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の粒度分布を示す.TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の幾何平均径は 11.6 nm であった. TiO<sub>2</sub> ナノ粒子は ZnO ナノ粒子(30.2 nm)よりも小さいため,液滴蒸発時に毛細管力によって液滴表面により速く移動し,TiO<sub>2</sub> シェルが形成した可能性が考えられる. したがって,400°C 焼成後 30Ti/ZnO は,複数の ZnO ナノ粒子をコアとしたマルチコアーシェル構造であること が示唆された.



**Fig. 6** Acid resistance performance of *x*Ti/ZnO prepared at various TTIP concentration.



Fig. 7 Cross-sectional analysis of 30Ti/ZnO annealed at 400°C. (a) FIB-SEM image and (b) EDS maps.



Fig. 8 Particle size distribution of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in 30Ti/ ZnO.

#### 参考文献

- Barnes P.W., Williamson C.E., Lucas R.M., Robinson S.A., Madronich S., Paul N.D., Bornman J.F., Bais A.F., Sulzberger B., Wilson S.R., Andrady A.L., McKenzie R.L., Neale P.J., Austin A.T., Bernhard G.H., et al., Ozone depletion, ultraviolet radiation, climate change and prospects for a sustainable future, Nature Sustainability, 2 (2019) 569–579. https://doi.org/10.1038/s41893-019-0314-2
- [2] Dong Y., Chen S., Zhou S., Hou S., Lu Q., Perspectives on the next generation of sunscreen: safe, broadband, and long-term photostability, ACS Materials Letters, 1 (2019) 336–343. https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00203
- [3] Hess S.C., Permatasari F.A., Fukazawa H., Schneider E.M., Balgis R., Ogi T., Okuyama K., Stark W.J., Direct synthesis of carbon quantum dots in aqueous polymer solution: one-pot reaction and preparation of transparent UV-blocking films, Journal of Materials Chemistry A, 5 (2017) 5187–5194.

#### https://doi.org/10.1039/C7TA00397H

- [4] Xing J., Yuan D., Xie H., Wang N., Liu H., Yang L., Xu Y., Liu Z., Preparation of Efficient Ultraviolet-protective transparent coating by using a titanium-containing hybrid oligomer, ACS Applied Materials & Interfaces, 13 (2021) 5592–5601. https://doi.org/10.1021/acsami.0c20862
- [5] Xia T., Kovochich M., Liong M., M\u00e4dler L., Gilbert B., Shi H., Yeh J.I., Zink J.I., Nel A.E., Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties, ACS Nano, 2 (2008) 2121–2134. https://doi.org/10.1021/nn800511k
- [6] Gass S., Cohen J.M., Pyrgiotakis G., Sotiriou G.A., Pratsinis S.E., Demokritou P., Safer Formulation concept for flamegenerated engineered nanomaterials, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 1 (2013) 843–857. https://doi.org/10.1021/sc300152f
- [7] Cao K.L.A., Taniguchi S., Nguyen T.T., Arif A.F., Iskandar F., Ogi T., Precisely tailored synthesis of hexagonal hollow silica plate particles and their polymer nanocomposite films with low refractive index, Journal of Colloid and Interface Science, 571 (2020) 378–386. https://doi.org/10.1016/j.jcjs.2020.03.064
- [8] Butalid R.J.B., Cristobal A.P.S., Montallana A.D.S., Vasquez M.R., Jr., Stability of TiO<sub>2</sub>-coated ZnO photocatalytic thin films for photodegradation of methylene blue, Journal of Vacuum Science & Technology B, 38 (2020) 062205. https://doi.org/10.1116/6.0000306
- [9] Hirano T., Kikkawa J., Rinaldi F.G., Kitawaki K., Shimokuri D., Tanabe E., Ogi T., Tubular flame combustion for nanoparticle production, Industrial & Engineering Chemistry Research, 58 (2019) 7193–7199. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00620
- [10] Ogi T., Nandiyanto A.B.D., Okuyama K., Nanostructuring strategies in functional fine-particle synthesis towards resource and energy saving applications, Advanced Powder Technology, 25 (2014) 3–17. https://doi.org/10.1016/j.apt.2013.11.005

#### 〈外部発表成果〉

#### 口頭・ポスター発表

- 平野 知之, "気相燃焼合成法による微粒子材料の高 機能化デザイン", 化学工学会第88年会 (Tokyo, Mar. 15–17, 2023).
- 平野 知之, 荻 崇, "火炎法による ZnO@TiO<sub>2</sub> コアシェ ル粒子の合成と耐酸性評価", 化学工学会第 54 回秋 季大会(Fukuoka, Sep. 11–13, 2023).
- Hirano T., Ogi T., "Multicore/shell structures of ZnO/TiO<sub>2</sub> particle for enhancing acid resistance as UV-protective material", Spray Drying Symposium 2024 (Würzburg, Germany, Apr. 8–9, 2024).



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 86-91 /https://doi.org/10.14356/hptf.22115

# HPTF22115

# 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

# Exploring Monodisperse Condition for Ceramic Nanoparticles Using Hydrothermal Synthesis and Machine Learning



研究代表者 Research leader: 牧之瀬 佑旗

之瀬 佑旗 Yuki MAKINOSE 島根大学総合理工学部 助教 Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University, Assistant Professor E-mail: makinose@riko.shimane-u.ac.jp

# 抄 録

本研究では「アルカリ処理水熱合成法」を用いて酸化鉄ナノ粒子をさまざまな条件で作製し、単分散条件の探索を機械学習により試みた.機械学習には、水熱処理温度、時間、アンモニア水量、Ole/M 比率を説明変数として、CV 値を目的変数として、SVR(サポートベクター回帰)分析を用いた.実験の結果、220°C、24 h、NH<sub>3</sub> 量 3.00 ml、Ole/M 1.00 において CV 値 11.4% を達成し、単分散に近いナノ粒子が得られた. CV 値と実験 条件の SVR 分析により最適条件を推定したが、得られた CV 値は 25% と期待を下回った. さらに粒径と CV 値 を組み合わせた複合変数を設定し SVR 分析を行ったが、最大推定値が実測値を超えられず、低 CV 値の推定が 困難であることが明らかとなった. また、アルカリ処理水熱合成法を用いて CeO<sub>2</sub> ナノ粒子を合成したところ、 粒度分布が広がる傾向がみられ、出発原料の選定が重要であることが判明した. 今後は最小 CV 値の類似実験 条件の探索などにより、CV 値のさらなる低減を目指す.

# ABSTRACT

In this research, near-monodispersed iron oxide nanoparticles were synthesized using the alkaline-treated hydrothermal method under various conditions. Machine learning, specifically support vector regression (SVR), was employed with the hydrothermal temperature, time, ammonia solution amount, and Ole/M ratio as explanatory variables, and CV values as the response variable. The experimental results showed a CV value of 11.4% under conditions of hydrothermal temperature  $220^{\circ}$ C, hydrothermal time 24 hours, ammonia solution amount 3.00 mL, and Ole/M ratio 1.00. SVR was performed to estimate the relationship between CV values and experimental conditions. However, the obtained CV value was 25% which was higher than expected. To address this, a new evaluation index that combines particle size and CV value was introduced for estimation, however, the predicted value did not exceed the actual measured value. Finding conditions that yield lower CV values is challenging with the current method. On the other hand, the CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized using the alkaline-treated hydrothermal method showed a broader particle distribution. This highlights the importance of selecting appropriate initial materials. As a next step, further exploration of synthesis conditions near the lowest CV, validation of the experimental results, and refinement of the dataset will be conducted.

#### 1. 研究背景と目的

#### 1.1 研究背景

250°C以下の亜臨界領域の水熱合成法は水溶媒,安価 なテフロン容器を用いることが可能であり,低環境負荷 で手軽にナノサイズのセラミックス材料を合成する方法 として知られている(Makinose et al., 2016, 2023; Kamei et al., 2014).一方,単分散の酸化鉄ナノ粒子は,主に有 機溶媒中での熱分解法によって合成されている(Park et al., 2004).セラミックスの単分散ナノ粒子を水熱合成法 で作製するのは困難であり,その主な要因は,前駆体で ある金属—界面活性剤化合物が液中で凝集しやすいこと にある.

#### 1.2 目的

我々はオレイン酸鉄化合物を濃厚なアンモニア水と混 合する「アルカリ処理水熱合成法」で,親水性が向上す ることを見出し,この方法により水熱合成したナノ粒子 が単分散に近い状態であることを報告した(Makinose Y., 2022).本研究では,単分散化条件探索に機械学習を導 入する.具体的には,「合成条件」と合成したサンプル の「粒度分布の狭さ(CV値:標準偏差/平均粒径)」を 複数の条件で集め,これを用いて単分散化条件を模索し た.末尾に,アルカリ処理水熱合成法の汎用適性を検討 するため, CeO<sub>2</sub> 合成を試みた.

### 2. 研究方法

オレイン酸ナトリウムおよび FeCl(II) 4H<sub>2</sub>O を用いて Oleate 水溶液, Fe(II) 水溶液をそれぞれ調製した. Fe(II) 水溶液に Oleate 水溶液を滴下し、生成した沈殿物と溶 液を真空ろ過により分離した. Ole/M (オレイン酸/鉄 イオン比率)を1.00, 1.25, 1.50とし, この比率となる ように混合した.これを3回水洗し,真空引きにより脱 水した. 沈殿物にアンモニア水をよく混ぜながら少しず つ加え、分離した上澄み液を加えた、アンモニア水量 (NH<sub>3</sub>)の範囲は 1.0-10.0 mL とした.反応物を水熱容器 に入れ,水熱処理温度(HT temp) 180-220°C,時間(HT time)6-12時間の条件で水熱処理を行った.水熱処理後, 試料を一晩乾固させた後、シクロヘキサンへ分散させ、 0.1 M HCl で洗浄し、乾燥させて試料を得た、得られた 試料はX線回折(XRD)装置によって結晶構造を、シ クロヘキサン中に分散させた分散液をグリッド上に乾燥 させ、透過型電子顕微鏡 (TEM) にて粒子形態や粒度 分布を観察した. CeO, サンプルは出発原料に硝酸セリ ウム六水和物を用い,同様の手順で合成した.

#### 3. 研究成果

#### 3.1 サンプルの分析結果

酸化鉄ナノ粒子の XRD パターンは 20°付近に大きな アモルファス相が観察された.しかしながら,いずれの 試料もマグネタイトもしくはマグヘマイトに分類される 逆スピネル型の酸化鉄であり,副生成相となる酸化鉄 (III)は検出されなかった.図1および図2に酸化鉄ナノ 粒子の TEM 像とその粒度分布を示す.粒度分布は, TEM 像を白黒画像に変換し,粒子の面積に相当する円 の直径を粒径として作成した.図1は NH<sub>3</sub> 3.0 mL, Ole/ M 1.00 における各水熱温度時間の TEM 像および結果を 表している.この結果から,220°C,24hにおいて CV 値 11.3% が得られ,最も狭い粒度分布を示した.しか しながら,温度および時間には強い相関性は認められな かった.図2 は NH<sub>3</sub> 5.0 mL, Ole/M 1.00 における各水熱



Fig. 1 TEM images and size distributions of iron oxide nanoparticles synthesized using alkaline treated hydrothermal method (HT temp: 180–220°C, HT time: 6–12 h, NH<sub>3</sub>: 3 mL, Ole/M: 1.00).



Fig. 2 TEM images and size distributions of iron oxide nanoparticles synthesized using alkaline treated hydrothermal method (HT temp: 180–220°C, HT time: 6–12 h, NH<sub>3</sub>: 5 mL, Ole/M: 1.00).

温度時間の TEM 像および結果を表している. この実験 結果では 6 h, 12 h が狭い粒度分布を示す傾向にあるこ とが判明した.

#### 3.2 各変数と CV 値との相関性

CV 値との相関性について考察を行った. それぞれの 変数を CV 値に対してプロットしたものを図3に示す. 特に, NH<sub>3</sub>量3.0 mL において低い CV 値が得られるこ とが確認された.次に, CV 値に対する相関係数を計算 した結果を図4に示す.相関係数はピアソンの相関係数 により算出され,大きいほど正の相関を,低いほど負の 相関を,0に近いほど相関性が小さいことを示す.その 結果,CV 値は NH<sub>3</sub>量が強い正の相関を与えており,多 すぎる場合 CV 値を大きく悪化させることが判明した. Ole/M,水熱処理温度および時間は弱い相関を示した. 単純な寄与は少ないものの,条件によっては影響を与え



Fig. 3 Scatter plots of CV value vs (a) Ole/M, (b) NH<sub>3</sub> amount,
(c) HT temp, (d) HT time).



**Fig. 4** Correlation coefficient of CV value vs experimental conditions (Ole/M, NH<sub>3</sub> amount, HT temp, HT time).

る可能性がある.

# 3.3 機械学習

#### 3.3.1 CV 值推定(SVR 分析)

前述の実験を行い,51個のデータを集めてデータセッ トとした.説明変数(実験における実験条件)は水熱処 理温度(HT temp),時間(HT time),NH<sub>3</sub>量(NH<sub>3</sub>), Ole/Mとし,目的変数(実験における結果)はCV 値を 設定し,回帰曲線を行った.解析はサンプルプログラム (金子 2021,2023)をベースに行った.

初めに決定木およびランダムフォレストを試みたものの、十分な相関性が得られなかった.そこでノイズに強く、非線形の推計が可能であるガウシアンカーネルを用いた SVR を適用した(図5).推定結果に1万のランダム生成した説明変数を組み合わせることで、低い CV 値



**Fig. 5** Estimation results of SVR using random generated conditions (a) CV vs HT time and HT temp, (b) CV vs HT time and NH<sub>3</sub> amount.

を示す条件を模索した. すべての試料を含めたデータ セットでは推定による相関性を示さなかったため, Ole/ Mを1.00に固定し, 33 サンプルを用いて推定を行った.

推定の結果, HT temp 220°C, HT time 0.35 h, NH<sub>3</sub>量 2.3 mL, Ole/M 1.00 において良好な値を示すことが判明 した. しかしながら, 実際にこの条件で作製した際の CV 値は 25% 程度と悪く, 期待された結果は得られな かった(図 6).

この原因は目的変数(CV 値)に対する説明変数の相 関性が悪いことが挙げられる.最良の推定結果でも、ト レーニングデータの R<sup>2</sup> は 0.702,テストデータの R<sup>2</sup> は 0.174 であり、単純な CV 値との相関を取ることは困難 だと判断した.そのため,複合指数による評価を試みた.

# **3.3.2** CV 値と粒径を複合した評価指数の推定(SVR 分析)

単純な CV 値の推定では予測が困難だったため、複合 評価指数(DCV + LimD)を次の式のように設定した.

#### 複合評価指数 (DCV + LimD)

= (1 – CV)\*CV 倍率 + (-exp(( サイズ制限 – 粒径 ) \*exp 倍率 )\* サイズ制限倍率 )

この式は, CV 値の差分(DCV)に対して粒径が「サ イズ制限」を下回る場合に罰則を与えるよう設計した.



Fig. 6 TEM images, size distributions and XRD pattern of iron oxide nanoparticles synthesized at HT temp 220°C, HT time 0.35 h, NH<sub>3</sub> amount 2.3 mL, Ole/M 1.00.



Fig. 7 Plotting of Particle size vs DCV + LimD (Gray), LimD (Blue), DCV (Orange).

最大値を最適値とした.

設定パラメータは以下のとおりである.

・CV 値倍率:10倍(サイズ制限との割合制御)

・サイズ制限: 5.0 nm (6.5 nm 以下に罰則を付与)

・exp 倍率:2倍(傾斜角度の調整)

・サイズ制限倍率:0.5倍(全体への罰則割合を軽減)

図7にCV値に対する評価指数プロットを示す.サイズに対して補正値は6.5 nm以下でゆるやかな罰則が加算され,5.0 nmでおよそ6%,4.0 nmでおよそ25%の補正が加算される.

図8にランダム生成した実験条件に対する SVR 推定 結果を示す.結果として,最大値は7.97,この実験条件 はHT temp 217℃ HT Time 23.8 h, NH<sub>3</sub> 量 4.18 mL, Ole/M



Fig. 8 Estimation results of SVR using random generated conditions: (a) DCV + LimD vs HT temp, (b) DCV + LimD vs Ole/M, (c) DCV + LimD vs NH<sub>3</sub> amount, (d) DCV + LimD vs HT time.



Fig. 9 Test data plot of SVR (vertical axis: actual DCV + LimD; horizontal axis: calculated DCV + LimD from SVR).

0.85, となった. しかしながら, この推定値は実サンプ ルの最大値(8.4)を超えられないことが判明し, 根本 的な推定に問題があることが明らかとなった.

推定に用いられたテストデータプロットから考察を 行った(図9). 図内に示す赤い丸のように,実測値7.5 の2サンプルが最大推定値約8.0を示した. この2サン プルの実験条件はHT temp, HT time, NH<sub>3</sub>量, Ole/Mの 順に次のとおりである.

· 220°C, 24 h, 3.50 mL, Ole/M 1.00 (CV 值 26.1%)
· 220°C, 24 h, 5.00 mL, Ole/M 1.00 (CV 值 25.1%)

220 C, 24 II, 5.00 IIIL, OIC/IVI 1.00 (CV III 25.1%)

この近傍の条件が良好な推定値となるため,推定デー タが実サンプルを超えられないのだと考えられる.現在



Fig. 10 TEM image of  $CeO_2$  nanoparticles synthesized using alkaline treated hydrothermal method.

の手法では低い CV 値を推定することが極めて困難であ り、抜本的にデータを見直す必要がある.具体的には、 個別データの精査を行うこと、低 CV 値のデータが不足 しているため、もっとも低い CV 値を示した 220℃、 24 h、3.00 mL、Ole/M 1.00 条件に対して近傍の実験を行 い、低 CV 値のデータを複数用意すること、データを絞 り推定を行うことが挙げられる.

CeO<sub>2</sub> ナノ粒子をアルカリ処理水熱合成法で合成した 結果を図 10 に示す.アルカリ処理により粒子同士が結 晶面を揃えて接合するオリエンテッドアタッチメントが 顕著となり,粒度分布は大きく広がることが判明した. この結果は原材料に Ce<sup>3+</sup>を用いていることが原因だと 考えられる.アルカリ処理水熱合成法は出発材料によっ て粒度分布が悪化する可能性があることを示唆してお り,合成時には出発原料を選ぶ必要があることが明らか となった.

# 参考文献

- Kanie K., Seino Y., Matsubara M., Nakaya M., Muramatsu A., Hydrothermal synthesis of BaZrO<sub>3</sub> fine particles controlled in size and shape and fluorescence behavior by europium doping, New Journal of Chemistry, 38 (2014) 3548–3555. https://doi.org/10.1039/C4NJ00443D
- Makinose Y., Hydrothermal synthesis of near-monodisperse iron oxide nanoparticles using an ammonia-treated Fe-oleate precursor, Journal of the Ceramic Society of Japan, 130 (2022) 680–685. https://doi.org/10.2109/jcersj2.22023
- Makinose Y., Taniguchi T., Katsumata K., Okada K., Matsushita N., Facet control of ceria nanocrystals synthesized by an oleatemodified hydrothermal method, Advanced Powder Technology, 27 (2016) 64–71. https://doi.org/10.1016/j.apt.2015.10.004
- Makinose Y., Yamada T., Kubota Y., Ionic conductivity of electrolytes composed of oleate-capped yttria-stabilized zirconia nanoparticles, ACS Omega, 8 (2023) 48728–48734. https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05368

Park J., An K., Hwang Y., Park J.-G., Noh H.-J., Kim J.-Y., Park J.-H.,

Hwang N.-M., Hyeon T., Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals, Nature Materials, 3 (2004) 891–895. https://doi.org/10.1038/nmat1251

金子 弘昌(著), 化学工学会(編), Python で気軽に化学・化

# 〈外部発表成果〉

#### 口頭・ポスター発表

- 牧之瀬 佑旗,田川 葉大,那須 洋輝, "セラミックス ナノ粒子合成への機械学習応用"2023年日本化学会 中国四国支部大会(Yamaguchi, Nov. 11–12, 2023), 山口大学,若手招待講演,1F-09
- 2. Makinose Y., Tagawa Y., Nasu H., "Hydrothermal synthe-

学工学,丸善出版,2021, ISBN 978-4-621-30615-4. 金子 弘昌(著),化学のための Python によるデータ解析・機

載学習入門,オーム社, 2023, ISBN 978-4-274-23092-9.

sis of iron oxide nanoparticles and analysis of monodispersed nanoparticle conditions by machine learning", 8th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, Spain (Valladolid, Sep. 11–13, 2023) ID: 79911.

 Makinose Y., Tagawa Y., Nasu H., "Exploring synthesis conditions of larger size maintained narrow size distribution of iron oxide nanoparticles synthesized though hydrothermal method", MRM2023/IUMRS-ICA2023 (Kyoto, Dec. 11–16, 2023) G4-P401-02.



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 92-95 /https://doi.org/10.14356/hptf.22116

# HPTF22116

# 液液界面での粒子と界面活性剤の競争吸着とその応用

# Competitive Adsorption of Particles and Surfactants at Liquid–Liquid Interfaces and Its Applications



弘樹 Hiroki MATSUBARA

広島大学大学院先進理工系科学研究科 准教授 Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, Associate Professor E-mail: hmtbr@hiroshima-u.ac.jp

# 抄 録

本研究では、ピッカリングエマルション(Pickering emulsions)の自発解乳化を、乳化粒子の表面に吸着した粒子と界面活性剤との交換反応を利用して実現する新しい試みに挑戦した.界面活性剤の吸着膜は、通常は2次元液体膜(膨張膜)を形成するため被覆率が低く、乳化粒子の表面に吸着しても粒子を完全に排斥することはできないが、本研究では、著者らが独自に発展させてきた吸着膜の相転移により、液滴の表面に界面活性剤の2次元固体膜(凝縮膜)を形成することによって、油水界面に吸着している粒子を相転移に連動して脱着させ、ピッカリングエマルションを自発的に解乳化させることに成功した。

# ABSTRACT

This research explores a novel approach to achieve spontaneous demulsification of Pickering emulsions by leveraging the exchange reaction between particles adsorbed on emulsion droplets and surfactants. Surfactant-adsorbed films typically create two-dimensional liquid-like film (expanded film) with low surface coverage, which is unable to fully exclude adsorbed particles from the emulsion surface. Therefore, to realize spontaneous demulsification of a Pickering emulsion, the surface phase transition to a two-dimensional solid-like film (condensed film) of surfactants on the droplet surface was utilized. This phase transition successfully realized spontaneous demulsification of silica-stabilized Pickering emulsions upon cooling.

# 1. 研究背景と目的

近年,気液,液液界面のナノ粒子吸着膜(粒子膜)が, リキッドマーブル,ピッカリングエマルションなど,粉 体の新しい機能発現の場として注目されている.粒子の 気液,液液界面吸着の駆動力は,吸着粒子がこれらの界 面を置き換えることにより界面張力(界面エネルギー) が減少することにある.この吸着安定化エネルギーは, 粒子の半径をr,粒子の界面での接触角をθ,粒子が吸 着する a 相と b 相の界面張力を γ<sub>ab</sub> として次式で与えら れる (Binks and Lumsdon, 2000).

$$\Delta E = \pi r^2 \gamma_{ab} (1 \pm \cos \theta)^2 \tag{1}$$

この吸着エネルギーは多くの場合,粒子の熱運動エネ ルギーよりもずっと大きく,したがって,粒子の界面吸 着はほとんど不可逆的に起こるとされている.これは経 時安定性の高い泡やエマルションを調製する場合にはメ リットである一方で,例えば,1)乳化した薬剤を選択 的に徐放したい場合や,2)リキッドマーブルやピッカ リングエマルションを含む排水・廃液の処理を考える場 合にはデメリットにもなる.

1)の解決法としては、粒子を温度応答性の高分子や、 リジン、グルタミン酸などのアミノ酸系の修飾基で被覆



することで外部刺激に応答した自発解乳化が可能なピッ カリングエマルションなどが提案されている(Harman et al., 2020). しかし, 2)の問題を解決するためには,様々 な経路で混入したリキッドマーブルやピッカリングエマ ルションを粉体の種類に依らずに解乳化する必要があ り,現在のところ有効な手段が存在しない.

そこで今回は、陽イオン界面活性剤と長鎖アルコール を用い、乳化粒子の表面への粒子との競争吸着により、 ピッカリングエマルションを解乳化する解乳化剤として の性能をそれぞれ評価した。

### 2. 研究方法

#### 2.1 陽イオン界面活性剤

粒子の吸着膜(粒子膜)と界面活性剤の吸着膜が交換 するためには、1)粒子膜よりも吸着膜の界面張力が低い、 2)吸着膜の被覆率が十分に大きいという2つの条件を 満たす必要がある。1)の条件を満たす界面活性剤は、 ポリオキシエチレン型の非イオン界面活性剤などを使え ば、比較的容易に達成できるが、通常、ほとんどの界面 活性剤の吸着膜は2次元液体(膨張膜)の状態であり、 被覆率は50% 程度であることが知られている。

この場合,界面活性剤に被覆されていない空間を補う 形で粒子も界面に共存できるため,粒子の界面からの脱 着は部分的にしか起こらないと考えられる.

したがって、初めの研究では、四級アンモニウム塩型 の陽イオン界面活性剤(塩化セチルトリメチルアンモニ ウム;CTAC)が降温過程で同程度の鎖長をもつ飽和ア ルカン(テトラデカン)を取り込んだ場合に形成される 2次元固体膜(凝縮膜)の形成を利用し(Lei and Bain, 2004),界面張力を低下させつつ、100%に近い被覆率 を実現した.吸着膜の相転移温度は油水界面張力の温度 変化により決定した.膨張膜状態でシリカ粒子を加えて 超音波処理によりピッカリングエマルションを調製し, 連続降温する過程で凝縮膜の形成に伴って自発的な解乳 化が生じる様子を目視で観察した.

#### 2.2 長鎖アルコール

長鎖アルコールは単独で凝縮膜を形成できることが知られており(Takiue et al., 1998), CTACとは異なりそれ自身には乳化能がないため,降温時によりスムーズな解乳化が実現できる可能性がある。そこで2番目の研究では、一般的な炭化水素系の飽和アルコールよりも界面張力低下能が大きいフルオロカーボン系の飽和アルコール (フルオロデカノール;FC100H)を用い、2.1と同様の実験を行った。この実験では油相にドデカンを用いた。

#### 3. 研究成果

#### 3.1 陽イオン界面活性剤

図 1(a) にテトラデカンと CTAC 水溶液の界面張力の 温度変化を示した.シリカ粒子を加えていない曲線(青) で 10°C 付近に現れる界面張力の折れ曲がりが吸着膜の 相転移点である.

シリカ粒子を加えて界面張力を測定すると(白),相 転移温度より高温では界面張力が低下することが確認さ れ、この温度領域ではシリカ粒子が油水界面に吸着する ことが分かる.しかし、低温領域では2つの界面張力曲 線は、シリカ粒子の有無に関わらず一致しており、シリ カ粒子は油水界面から排斥され、CTAC とテトラデカン の混合凝縮膜に置換されていることが分かる.

シリカ粒子の濃度を水相に対する重量比で 0.033% と した場合,低温領域で界面張力の一致が見られるのは, CTAC 濃度が 1.0 mmol kg<sup>-1</sup> 以上の場合であった.実際に シリカ粒子が油水界面に吸着できる 15°C でピッカリン







Fig. 2 (a) Interfacial tension vs. temperature curves at the pure dodecane—water interface (yellow), pure dodecane—silica aqueous dispersion interface (green), FC10OH dodecane solution—water interface (blue) and FC10OH dodecane solution—silica aqueous dispersion interface (red). (b) Pictures of silica dodecane dispersion and water mixtures before (left) and after (center) sonication. The picture on the right was taken after the addition of FC10OH (at the age of 24 hours).

グエマルションを調製し,6℃まで連続的に温度を下げ ながら観察を行うと、図1(b)に示したように,CTAC 濃度1.0 mmol kg<sup>-1</sup>以上の場合には,当初の予想どおり, 自発的にピッカリングエマルションの解乳化が起こるこ とが確認された.

# 3.2 長鎖アルコール

図2の黄色の曲線は、純粋なドデカンと水の界面張力 である。シリカ粒子を水相に分散させると界面張力は図 中の緑の曲線となり、シリカ粒子がドデカン-水界面に 吸着して、界面張力が低下することが分かる.青の曲線 はFC10OHドデカン溶液と純水、赤の曲線はFC10OH ドデカン溶液とシリカ分散液の界面張力を表す.**3.1**の 結果と同様、FC10OHを添加した場合は、シリカ粒子の 有無に関わらず界面張力が一致しており、凝縮膜の形成 によって油水界面からシリカ粒子が排斥されることが分 かる.また、FC10OHは測定した温度範囲の全てで凝縮 膜を形成していることが、界面張力の傾きの熱力学的な 解析により明らかとなった.

したがって、この実験では連続降温による解乳化の観察を行う代わりに、FC100Hを加えずに調製したピッカ リングエマルション(図2(b)中央)に、後からFC100H を加え再度、超音波処理して油相の溶出挙動を目視観察 した.

図 2(b) 右にあるように, FC10OH を加え 24 時間程度 静置すると,図 2(b) 左にある乳化前の油相の体積のお よそ 90% に当たるドデカンが溶出していることが分か り,FC10OH は少なくともこの実験条件では非常に高い 解乳化能を示すことが確認された.

現在は、今回用いた2種類の界面活性剤の解乳化剤と しての機能の汎用性を確認するため、カーボンブラック、 酸化チタン、シリコン粒子を用いて調製したピッカリン グエマルションを対象に継続して研究を進めている。

#### 参考文献

- Binks B.P., Lumsdon S.O., Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions, Langmuir, 26 (2000) 8622–8631. https://doi.org/10.1021/la000189s
- Harman C.L.G., Patel M.A., Guldin S., Davies G.-L., Recent developments in Pickering emulsions for biomedical applications, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 39 (2019) 173–189. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.01.017
- Lei Q., Bain C.D., Surfactant-induced surface freezing at the alkanewater interface, Physical Review Letters, 92 (2004) 176103. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.176103
- Shishida K., Matsubara H., Demulsification of silica stabilized Pickering emulsions using surface freezing transition of CTAC adsorbed films at the tetradecane-water interface, Journal of Oleo Science, 72 (2023) 1083–1089.

#### https://doi.org/10.5650/jos.ess23102

Takiue T., Matsuo T., Ikeda N., Motomura K., Aratono M., Thermodynamic study on phase transition in adsorbed film of fluoroalkanol at the hexane/water interface. 4. phase transition in the adsorbed film of the alkanol and fluoroalkanol mixture, The Journal of Physical Chemistry B, 102 (1998) 4906–4911. https://doi.org/10.1021/jp980292e

# 〈外部発表成果〉

# 論文発表

- Shishida K., Matsubara H., Demulsification of silica stabilized Pickering emulsions using surface freezing transition of CTAC adsorbed films at the tetradecane-water interface, Journal of Oleo Science, 72 (2023) 1083–1089. https://doi.org/10.5650/jos.ess23102
- Matsubara H., Tokiwa Y., Masunaga A., Sakamoto H., Shishida K., Ohshima K., Prause A., Gradzielski M., Surface freezing of cationic surfactant-adsorbed films at the oil-water interface: impact on oil-in-water emulsion and Pickering emulsion stability, Advances in Colloid and Interface Science, 334 (2024) 103309.

https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103309

#### 口頭・ポスター発表

- 小菅 萌々香, 松原 弘樹, "界面活性剤吸着膜の相転移によるピッカリングエマルションの解乳化",第 37回九州コロイドコロキウム (Kagoshima, Nov. 3, 2022).
- 松原 弘樹, 完田 一樹, "吸着膜相転移を応用したピッ カリングエマルションの自発解乳化", 第 74 回コロ イドおよび界面化学討 論会(Nagano, Sep. 12–14, 2023).
- 松原 弘樹, "界面張力による微粒子の吸着制御とピッカリングエマルションの解乳化",日本油化学会第62回年会(Yonezawa, Sep. 3–5, 2024).
- 松原 弘樹, "気液, 液液界面に吸着した微粒子の安定性に関する物理化学的研究", 第75回コロイドおよび界面化学討論会 (Sendai, Sep. 17–20, 2024).



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 96-100 /https://doi.org/10.14356/hptf.22117

HPTF22117

# 配列構造を制御した微粒子混合体の作製

# **Preparation of Particle Mixtures with Controlled Assembly Structures**

研究代表者 Research leader: 凑

# 遥香 Haruka MINATO

信州大学繊維学部 博士研究員 Graduate School of Textile Science & Technology, Shinshu University, Postdoctoral Researcher (現 岡山大学学術研究院環境生命自然科学学域 助教(特任)) (Currently: Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University, Assistant Professor (Special Appointment)) E-mail: h minato@okayama-u.ac.jp

# 抄 録

本研究では,異なる表面特性を持つ2種類のゲル微粒子を用い,水中における粒子間相互作用の精密制御を通 じて,単成分では実現できない粒子集積体の形成を目指した.粒子濃度および塩濃度を制御することで,粒子 間の静電引力相互作用および立体反発力が集積体の構造形成に与える影響を詳細に調査した.その結果,低塩 濃度ではラズベリー様の凝集体が形成され,中塩濃度では均一な分散状態が維持される一方,高塩濃度ではラ ンダムな凝集が進行することを明らかにした.また,蛍光ラベル化したゲル微粒子を用いることで,光学顕微 鏡による膨潤状態の直接観察が可能となり,従来の乾燥状態を前提とした評価法を補完する簡便な手法を提案 した.本成果は,粒子間相互作用を制御した機能性材料設計やナノスケールでの精密構造制御に向けた基盤技 術となることが期待される.

#### ABSTRACT

This study focused on utilizing two types of hydrogel particles (microgels) with distinct surface properties to precisely control interparticle interactions in aqueous environments and construct unique particle assemblies. The effects of electrostatic attraction and steric repulsion on the structural formation of assemblies were investigated in detail by systematically varying particle and salt concentrations. The findings revealed that raspberry-like aggregates formed at low salt concentrations, while medium salt concentrations maintained a uniform dispersion state, and high salt concentrations led to random aggregation. Furthermore, it became possible to directly observe swollen structures using fluorescence microscopy by utilizing fluorescently labeled microgels. This approach enhances the simplicity and efficiency of structural analysis for real-time observations of particle dynamics and assembly behavior. The results provide critical insights into controlling interparticle interactions and offer a foundational methodology for designing functional materials and achieving precise structural control at the nanoscale, with potential applications in material science and biological fields.

# 1. 研究背景と目的

数十ナノメートルから数マイクロメートルのサイズの

揃った微粒子(コロイド粒子)が,規則正しく配列した 粒子集積体は,光学顕微鏡などを用いてその構造や結晶 化の過程を直接観察できることから,原子や分子の配列





や動態を再現するモデルとして広く研究に活用されてい る. さらに,その規則構造がもたらす特異な光学特性を 利用し,構造発色を活用した塗料やセンサーの分野でも 実用化が進められており,粒子集積体は,ナノスケール での精密構造制御が可能な次世代材料の基盤として注目 を集めている.

特に、高分子微粒子は、無数の高分子鎖が集合した自 己組織化体であり、重合方法/条件を精密に選択する事 で、サイズ・形状・表面特性を制御できることから、粒 子集積体の構成要素として着目されている.しかし、ポ リスチレンなどの硬質微粒子は、粒子間の分散・凝集に 関する DLVO 理論から推測されるように、粒子間が接 触すると不可逆的に凝集し、粒子間の分散・凝集状態を 可逆的に変化させることは困難である.一方、高分子鎖 の三次元ネットワーク構造を有し、水中で膨潤したハイ ドロゲル微粒子は、水和した高分子表面に由来する立体 斥力により、高い分散安定を有するコロイド粒子として 知られている.更に、周囲の環境変化を認識して、物理 化学的性質を可逆的に変化できる性質を付与できること から、革新的なソフトナノマテリアルとして着目されて いる<sup>10-41</sup>.

そこで本研究では,表面特性が異なる2種類のゲル微 粒子を活用することで,水中における粒子間相互作用の 精密制御を通じ,単成分ではなし得ない粒子集積体の構 築を目指して検討を行った.

### 2. 研究方法

#### 2.1 粒子合成・評価

粒子間の静電引力相互作用の活用により,2種類のゲ ル微粒子集積体の構造を制御する.そこで、サイズ分布 の精密制御が可能な沈殿重合法<sup>[5]</sup>を適用し、主モノマー (*N*-isopropylacrylamide, NIPAm)に対し、正あるいは負 に帯電するコモノマーを導入したゲル微粒子を合成し た.この際、光学顕微鏡によりゲル微粒子集積体の構造 可視化を容易とするため、温度制御法とFeed 法を活用 した沈殿重合法<sup>[6]</sup>により、ミクロンサイズゲル微粒子 の合成も行った.

得られたゲル微粒子は,光散乱法や顕微鏡法を併用し, サイズの均一性を評価した.粒子表面の帯電状態は,電 気泳動移動度により評価した.

#### 2.2 2種類のゲル微粒子の混合・評価

塩濃度,粒子濃度,粒子混合比などの粒子間相互作用 に影響を与えると考えられる因子に着目し,各粒子の水 分散液の条件を調整した後,2種類粒子の分散液を混合 した.

この際,得られた混合液の見た目や光学顕微鏡観察を 通じ分散安定性を評価した.水中における膨潤状態の粒 子集積体の構造は,光学顕微鏡により観察した.更に, 乾燥状態の構造は電子顕微鏡観察を併用し評価した.

#### 3. 研究成果

#### **3.1** 粒子合成・評価

図1に沈殿重合法で得られた典型的なゲル微粒子の水 溶媒中で観察した光学顕微鏡像を示す.温度制御法と Feed 法を組み合わせた場合においても,サイズが揃い, 明瞭に可視化できることを確認した(図1左).更に, コモノマーを導入したことで,それぞれ負あるいは正に 帯電したゲル微粒子が得られたことを確認した.

# 3.2 2種類ゲル微粒子の混合による系内の分散・凝 集の観察

粒子濃度を変えて、2種類ゲル微粒子分散液を混合した後の様子を目視と光学顕微鏡により観察した(図2). 粒子濃度が高い場合,混合前の分散液はそれぞれ高い分散安定性を有していたが,混合後には瞬時に粗大な凝集物を形成した.これは、負電荷と正電荷のゲル微粒子間に静電引力相互作用が働くことで目視でも確認できるほど密に吸着したと考えられる.一方,低粒子濃度の場合、肉眼では凝集が確認されなかったが、光学顕微鏡観察(図2)および走査型電子顕微鏡観察(図3)より、負電荷のゲル微粒子の周囲に、正電荷ゲル微粒子が密に吸着した構造を形成していることが確認された.真上と40度の角度からの観察より、2種類ゲル微粒子から成る集積体は、基板上で大きく変形した構造を形成しており、ゲル材料特有の柔軟性を有していることが示された.

続いて、粒子濃度が高い条件下において、塩濃度が粒 子集積体の形成に及ぼす影響を詳細に調査した(図4). 塩濃度を段階的に増加させる過程で、徐々に目視による 凝集現象が確認されなくなった.しかし、その後さらに 塩濃度を増加させると、再び凝集が顕著に生じるように なった.この観察結果は、塩濃度の変化が粒子間の相互 作用にどのように影響を及ぼすかを示す重要な指標と なった.



Fig. 1 Optical microscopic images of negatively and positively charged microgels dispersed in water.



Fig. 2 Photographs and optical microscopic images of binary mixtures of negatively and positively charged microgels as a function of particle concentration.



Fig. 3 Scanning electron microscopic images of the aggregates composed of negatively and positively charged microgels at a dried state.

具体的に、低塩濃度領域では、異符号の荷電基を有す る2種類ゲル微粒子間で強い静電的な引力が働き、これ によりラズベリーのような複数の集積体が形成され、そ れらがクラスターとして集まる現象が観察された.また、 同じく低塩濃度領域では、ラズベリー状の凝集体が単体 で分散状態を維持している様子も光学顕微鏡により確認 された.これらの結果から、低塩濃度では静電引力が粒 子間の凝集を促進する一方で、一定の分散力も存在し、 複雑な凝集構造が形成されることが明らかとなった.

中塩濃度領域においては、2種類ゲル微粒子が集積体 を形成することなく、粒子が均一に分散した状態が維持 された.この現象は、塩の添加により静電引力が遮蔽さ れ,代わりに高分子鎖による立体的な反発力が有意に働くためと考えられる.具体的には,塩イオンが粒子表面の電荷を中和することで,粒子間の静電引力が低減し, 同時に高分子鎖が提供する立体障害が粒子の再凝集を防止していることが示唆された.

一方,高塩濃度領域では,再びランダムな凝集の様子 が観察された.特に,塩濃度が高くなるにつれて,ラン ダムに形成される凝集体のクラスターサイズが大きく なっていく傾向が見られた.これは,ドナン浸透圧の影 響により粒子自体が収縮し,高分子鎖による立体的な安 定化効果が低下したためと考えられる.

さらに、ラズベリー様の集積体が分散状態にあった塩 濃度条件下で、混合後3か月後の状況を観察したところ、 時間経過とともにより粗大な凝集状態が確認された.こ の観察結果から、ラズベリー様の集積体が初期段階では 準安定状態にあることが示唆され、塩の添加がこれらの 集積体の熱力学的により安定な凝集体への移行を遅延さ せる効果を有していることが明らかとなった.つまり、 塩イオンの存在が粒子間の相互作用に影響を与え、初期 の分散状態が長期間維持される一方で、時間とともに凝 集が進行するメカニズムが働いていると考えられる.

以上の結果から、塩濃度の調整がゲル微粒子の凝集挙 動に対して重要な制御因子となることが確認された.特 に、低から中塩濃度領域では、塩の添加により粒子間の 静電的相互作用が調整され、分散状態の安定化が図られ



Fig. 4 Photographs and optical microscopic images of binary mixtures of negatively and positively charged microgels as a function of salt (NaCl) concentration.

る一方で,高塩濃度では再び凝集が促進される複雑な挙 動が観察された.この知見は,ゲル微粒子を用いた各種 応用分野,例えば食品や医薬品の安定化技術において, 塩濃度を最適に調整するための重要な指針となる可能性 がある.

# 3.3 2種類ゲル微粒子の混合による系内の分散・凝 集の観察

更に、蛍光ラベル化したゲル微粒子を用いることで、 電子顕微鏡観察のような乾燥状態の観察手法を用いなく ても、光学顕微鏡によって膨潤状態の構造を直接的に評 価することが可能となった(図5).この手法は、ゲル 微粒子の動的挙動や集合構造をリアルタイムで観察でき る点で非常に有用であり、研究の効率性と精度を大幅に 向上させるものである.

このようなミクロンサイズゲル微粒子の応用可能性 は、材料科学や生物学的応用において広範な影響を与え ることが期待される。特に、ゲル微粒子を用いた機能性 材料や新規ナノマテリアルの設計において、光学顕微鏡 を基盤とした簡便かつ効率的な評価手法が新たな可能性 を切り開く鍵となると考えられる。

#### 4. 結論

本研究では,異なる表面特性を持つ2種類のゲル微粒 子を用い,水中における粒子間相互作用を精密に制御す



Fig. 5 Fluorescent microscopic image of micron-sized negatively and fluorescence-labelled submicron-sized positively charged microgels.

ることで、単成分では実現できない粒子集積体の形成メ カニズムを解明した.特に、塩濃度や粒子濃度といった 条件が、凝集挙動や分散安定性に与える影響を明らかに し、塩濃度の調整が重要な制御因子であることを示した. また、蛍光ラベル化したゲル微粒子を活用し、光学顕微 鏡を用いた簡便かつ高精度な評価手法を開発した.この 成果は、材料科学やナノテクノロジーの分野で新たな応 用展開を切り開く基盤となると期待される.

# 参考文献

 Suzuki D., Horigome K., Kureha T., Matsui S., Watanabe T., Polymeric hydrogel microspheres: design, synthesis, characterization, assembly and applications, Polymer Journal, 49 (2017) 695–702. https://doi.org/10.1038/pj.2017.39

[2] Karg M., Pich A., Hellweg T., Hoare T., Lyon L.A., Crassous J.J., Suzuki D., Gumerov R.A., Schneider S., Potemkin I.I., Richtering W., Nanogels and microgels: from model colloids to applications, recent developments, and future trends, Langmuir, 35 (2019) 6231–6255.

#### https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b04304

- [3] Nishizawa Y., Honda K., Suzuki D., Recent development in the visualization of microgels, Chemistry Letters, 50 (2021) 1226– 1235. https://doi.org/10.1246/cl.210028
- [4] Suzuki D., Nanogel/microgel science and beyond, Langmuir, 39 (2023) 7525–7529.
   http://line.com/doi/10.1021/com/doi/10.1025/0

https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c00560

- [5] Pelton R.H., Chibante P., Preparation of aqueous latices with N-isopropylacrylamide, Colloids and Surfaces, 20 (1986) 247– 256. https://doi.org/10.1016/0166-6622(86)80274-8
- [6] Minato H., Murai M., Watanabe T., Matsui S., Takizawa M., Kureha T., Suzuki D., The deformation of hydrogel microspheres at the air/water interface, Chemical Communications, 54 (2018) 932–935. https://doi.org/10.1039/C7CC09603H



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 101-105 /https://doi.org/10.14356/hptf.22118

HPTF22118

# 微細粉末焼結による純 Zn の強度・延性同時改善

# Simultaneous Improvement of Strength and Ductility of Pure Zn by Sintering Using Fine Powder



才寛 Takahiro MINETA

弘前大学大学院理工学研究科 准教授 Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Associate Professor E-mail: mineta@hirosaki-u.ac.jp

# 抄 録

本研究では、微細粉末を用いた放電プラズマ焼結(SPS)法と熱処理により優れた力学特性を有する超微細粒 Znを作製した.SPSにより作製した焼結材はランダムな結晶方位を有する微細粒で構成されていた.また、熱 処理により焼結材の結晶粒界近傍における転位密度が低下した.焼結および熱処理により作製された試料は優 れた力学特性を示し、特に650Kで熱処理した試料は80%以上の高延性を示した.この優れた力学特性は、微 細な結晶粒および変形中に生じる動的再結晶に起因すると考えられる.これらの結果は、SPSと熱処理を組み 合わせた手法がZnの高強度・高延性化に向けた有効な戦略となり、新たな生体材料としての応用可能性を示 唆するものである.

# ABSTRACT

In this study, fine-grained Zn samples with excellent mechanical properties were prepared via spark plasma sintering (SPS) using fine Zn powder and heat treatment. The as-sintered sample prepared by SPS exhibited fine grain size and random crystallographic texture. Moreover, heat treatment induced recrystallization and reduced the dislocation density in the vicinity of the grain boundaries of the as-sintered samples. Mechanical testing revealed superior properties in the sintered and heattreated samples, with the sample heat-treated at 650 K demonstrating an exceptional elongation exceeding 80%. The remarkable mechanical performance is linked to the initial microstructural characteristics and dynamic recrystallization (DRX) occurring during deformation. These findings suggest that the combination of SPS and heat treatment is an effective strategy for enhancing the mechanical properties of Zn, presenting potential applications in advanced materials and biomaterials.

### 1. 研究背景と目的

亜鉛(Zn)はその優れた生体親和性と生分解性から, 新たな生体材料としての注目を集めている.しかしなが ら,Znは低強度,低延性,および塑性異方性といった 力学特性に課題があり,その産業応用は制限されている. これらの力学特性に関する課題は,Znの結晶構造が最 密六方充填構造であることに起因している.Znの力学 特性を改善するために,Alなどを添加する合金化が試 みられてきたが、合金元素の添加は同時に Zn の生体親 和性を劣化させる恐れがある. そのため、純 Zn のまま 優れた力学特性を発現させることは生体材料の実用化に 向けた重要な課題である.

純金属の力学特性を向上させる方法として,結晶粒微細化強化が挙げられる.結晶粒微細化に向けた手法の一つとして,巨大ひずみ加工がある(Mineta et al., 2020).しかし上述のとおり Zn は変形能に乏しいため,大きな変形を伴う巨大ひずみ加工による組織制御は困難である.



Copyright © 2025 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (https://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

他方のアプローチとして, 微細粉末を用いた焼結が挙げ られる(Mineta et al., 2019). そのため, 焼結は微細粒純 Zn を創成するために適していると期待される.

本研究では、放電プラズマ焼結(SPS)法と熱処理を 組み合わせた組織制御により、優れた強度—延性バラン スを有する微細粒純 Zn 材料の開発を目的とした.

# 2. 研究方法

Zn 微細粉末は, 高純度 Zn (>99.99%) を母材としてアー クプラズマ法により作製した (Mineta et al., 2021). ガス 流量は 100 L<sup>·</sup>min<sup>-1</sup>, アーク電流は 40 A, 粉末作製時の 雰囲気は Ar-50%H<sub>2</sub> とした. 図1に純 Zn 微細粉末の電 界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 像および粒子径分 布を示す. 平均粒子径は 236 nm であった.

Zn 焼結材は SPS (Syntec 社製 SPS-511S) により作製 した. 圧粉体を高純度グラファイトダイ内にて単軸応力 40 MPa で作製した後に, SPS 法による焼結を単軸応力 60 MPa, 焼結温度 650 K, 焼結時間 10 min, 昇温速度 65 K·min<sup>-1</sup> の条件で行った. この試料を as-sintered 材と 表記する. as-sintered 材の密度はアルキメデス法により 測定した. 加えて, as-sintered 材に対して Ar 雰囲気下 で温度 600 または 650 K, 時間 1 h での熱処理を施した. これらの試料を HT600 および HT650 と表記する.

各試料に対して室温下で引張試験を実施した. ひずみ 速度は  $1.0 \times 10^{-3}$  s<sup>-1</sup> とした. 各試料における微細組織を 電子線後方散乱回折法(EBSD)により解析した. 観察 前に,各試料を耐水研磨紙およびアルミナスラリー(粒 子径 100 nm)を用いて機械的に研磨した.

#### 3. 研究成果

作製した as-sintered 材の相対密度は 99% を超え,十 分に稠密化が達成された. 図 2 に各試料の IPF (Inverse Pole Figure) マップを,図 3 に KAM (Kernel Average Misorientation) マップをそれぞれ示す.作製した全ての 試料はランダムな結晶方位を有していることが確認され た. as-sintered 材の平均結晶粒径 693 nm,結晶粒超微細 化が達成された.また,HT650 材の平均結晶粒径は 420 nm であり,熱処理により結晶粒径が減少した.



Fig. 1 (a) FE-SEM image and (b) particle size distribution of the Zn fine particles prepared by the arc plasma method.



Fig. 2 The IPF (Inverse Pole Figure) maps and the pole figures of (a) the as-sintered, (b) HT600, and (c) HT650 Zn samples.



Fig. 3 The KAM (Kernel Average Misorientation) maps of (a) the as-sintered, (b) HT600, and (c) HT650 Zn samples.



Fig. 4 True stress-true strain curves of the as-cast, as-sintered, HT600, and HT650 pure Zn samples.

as-sintered材では結晶粒界近傍で比較的KAM値が高く, 転位分布の不均一性が示唆された.一方で,この高い KAM 値は熱処理により減少し,HT650材では転位密度 の低減が確認された.

図4に各試料を用いた引張試験から得られた応力一ひ ずみ曲線を示す.比較のため,純Zn鋳造材(as-cast材) から得られた応力一ひずみ曲線も併せて示す(Liu et al., 2016).図5に各試料における降伏強度,引張強度,お よび伸びを示す.as-sintered 材はas-cast 材の約4倍に至 る優れた降伏強度を示したが,その延性は乏しかった. 一方で,HT650材はas-sintered 材に比べて降伏強度はわ ずかに低下したものの,80%を超える非常に優れた引 張伸びを示した.以上の結果から,微細粉末を用いた焼 結はZnの強度向上に寄与し,それに続く熱処理が延性 向上に貢献することが明らかになった.

各試料における引張変形挙動について考察する. 鋳造 材と比較して as-sintered 材および各熱処理材が高い強度 を示した理由は,結晶粒微細化に起因すると考えられる. 鋳造材の結晶粒径は 1878 μm であり,焼結により作製し



Fig. 5 Yield stress, ultimate tensile strength, and elongation of the as-cast, as-sintered, HT600, and HT650 pure Zn samples.

た純 Zn の結晶粒径はそれより著しく小さい. Hall-Petch の関係で知られているとおり,結晶粒径が小さいほど降 伏強度は増加する.一方で,as-sintered 材と比較して HT650 材は平均結晶粒径が小さいにもかかわらず,降伏 強度はわずかに低下した.この結果は,as-sintered 材に おける結晶粒界近傍での高転位密度領域の影響に起因す ると推測される.Bailey-Hirsch 則に示されるように,転 位密度の増加は材料の高強度化に寄与する.KAM 値は 定性的に転位密度と正の相関があるため,HT650 材に 比べて as-sintered 材の結晶粒界近傍における転位密度は 高いと考えられる.この転位密度の差異が,熱処理によ る降伏強度のわずかな低下の要因であると考えられる.

HT650 材における優れた延性の要因を考察する.図6 にHT650 材における引張試験前後のEBSD 解析結果を 示す. AR (Aspect Ratio)は結晶粒のアスペクト比であり, 1 に近いほど等軸粒であることを意味する.図6(c)およ び(d)に示すように、大きな引張変形を行ったにもかか わらず、KAM 値の増加はわずかであった.引張試験前 には多くの結晶粒が等軸粒であったが、試験後には延伸 した結晶粒が観察された.また、微細な等軸粒も引張試 験後に観察された.この結果をより明確化するために、



Fig. 6 (a, b) The IPF (Inverse Pole Figure) maps, (c, d) KAM (Kernel Average Misorientation) maps, (e, f) AR (Aspect Ratio) maps, and (g) AR distributions of the HT650 sample before and after the tensile tests.



Fig. 7 Relationship between  $d_{\rm F}$  and AR before and after tensile test on HT650 sample.

結晶粒の AR と最大フェレー径  $d_{\rm F}$ の関係を図 7 に示す. 引張試験前は、多くの結晶粒で  $d_{\rm F}$ が小さく AR が高かっ た.一方で、引張試験後における AR と  $d_{\rm F}$ の関係は 2 つ のクラスターに分割することができる.1つ目は、大き な  $d_{\rm F}$  と低い AR を特徴とする伸長粒である。他方のク ラスターは、小さい  $d_{\rm F}$  と高い AR を特徴とする微細な 等軸粒である.この結果は、引張変形中に動的再結晶が 生じたことを示唆している.Zn の融点は 420 °C (693 K) であり、室温は約 0.43  $T_{\rm m}$ に相当する ( $T_{\rm m}$ : 融点).これ より、室温は約 0.43  $T_{\rm m}$ に相当する( $T_{\rm m}$ : 融点).これ より、室温は約 0.43  $T_{\rm m}$ に相当する、動的 再結晶は転位密度を低下させるため、引張変形後も KAM 値はそれほど上昇しなかったと考えられる.した がって、HT650 材における優れた引張延性は室温で生 じた動的再結晶が要因であると考えられる.

### 参考文献

- Liu Z., Li R., Jiang R., Li X., Zhang M., Effects of Al addition on the structure and mechanical properties of Zn alloys, Journal of Alloys and Compounds, 687 (2016) 885–892. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.196
- Mineta T., Hasegawa K., Sato H., High strength and plastic deformability of Mg–Li–Al alloy with dual BCC phase produced by a combination of heat treatment and multi-directional forging in channel die, Materials Science and Engineering: A, 773 (2020) 138867. https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138867
- Mineta T., Saito T., Yoshihara T., Sato H, Structure and mechanical properties of nanocrystalline silver prepared by spark plasma sintering, Materials Science and Engineering: A, 754 (2019) 258–264. https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.03.101
- Mineta T., Torii S., Nagayama K., Sato H, Effect of passivation treatment and arc current on the properties of Zn fine particles prepared by arc plasma method, Powder Technology, 388 (2021) 1–6. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.04.065
# 〈外部発表成果〉

# 論文発表

1. Mineta T., Nagayama K., Sato H., Kamite Y., Improved mechanical properties and extraordinary plastic isotropy of ultrafine-grained pure Zn prepared by spark plasma sintering using fine particle and heat treatment, Materials Science and Engineering: A, 929 (2025) 148097.

https://doi.org/10.1016/j.msea.2025.148097

# 口頭・ポスター発表

 佐藤 拓実,長山 航平,峯田 才寛,佐藤 裕之, "SPS により作製した超微細粒亜鉛の熱処理と室温力学特 性",第23回日本金属学会東北支部研究発表大会 (Hirosaki, Dec. 4, 2024) P-15.



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 106-109 /https://doi.org/10.14356/hptf.22119

HPTF22119

# 成形加工性に優れた澱粉分子鎖構造の解明

# Molecular Chain Structure of Starch with Superior Molding Processability

研究代表者 Research leader: 矢野

裕子 Hiroko YANO

山形大学大学院有機材料システム研究科 助教 Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University, Assistant Professor E-mail: hiroko.yano@yz.yamagata-u.ac.jp

# 抄 録

本研究は、米粉生地の成形性向上に向けた基礎的知見を提供するものである。目的の異なる3つの実験を行う ことでアミロース含量および分子量の違いが生地の特性に与える影響を明らかにした。はじめに、アミロース 含量が異なる米粉をブレンドし製パン性を評価した。その結果、アミロース含量が高いほど加熱時の貯蔵弾性 率(G')が上昇し、パンの発泡率が向上することが明らかになった。次に、天然澱粉を用いた粘弾性測定を行っ た。もち米澱粉にアミロースを添加することで25℃~65℃付近のG'を上昇させることが明らかとなった。 最後に、分子量の異なる酵素合成アミロースを用いた粘弾性測定を行った。高分子量のアミロースはアミロー スの添加量に対して25℃~65℃付近でのG'を顕著に向上させることが確認された。これらの結果から、加熱 時のG'が米粉生地の発泡性に重要であり、その特性はアミロース含量および分子量に依存することが示された。

# ABSTRACT

This study provides fundamental insights into improving the moldability of rice batter. To clarify the effects of amylose content and molecular weight on batter properties, three experiments were conducted. First, rice flours with varying amylose contents were blended, and their bread-making properties were evaluated. The results revealed that higher amylose content increased the storage modulus (G') during heating, thereby enhancing the bread's expansion ratio. Second, the viscoelastic properties of natural starches were measured. Adding amylose to glutinous rice starch significantly increased G' in the temperature range of 25°C to 65°C. Third, enzymatically synthesized amylose with different molecular weights was employed to assess viscoelasticity. High-molecular-weight amylose markedly improved G' in the same temperature range as the second experiment, showing a clear dependence on amylose concentration. These results demonstrate that G' during heating plays a crucial role in the expansion properties of rice flour dough, and this characteristic is determined by both amylose content and its molecular weight.

# 1. 研究背景と目的

本研究の目的は、小麦生地に代替可能な米粉生地の製造を目指し、米澱粉の分子鎖構造と粘弾性の関係を明ら かにすることである.

近年、小麦アレルギー患者の増加に伴い、小麦の代替

食品として米の需要が高まっている.しかし,米粉は小 麦粉のように常温で混練しても粘らないことから,増粘 剤の添加が必要とされてきた.研究代表者はこれまで, 米粉食品の開発に取り組む中で,増粘剤を添加せず米粉 100%でもパンが膨らむ米の品種を発見した(Yano et al., 2016).品種ごとに製パン性が異なる原因は,米の主 成分である澱粉の分子鎖構造に起因すると考えられる. 澱粉分子鎖構造の違いは,加熱時における生地の粘弾性 に影響を与え,その粘弾性がパンの発泡性や成形加工性 を決定づけている.理想的な米粉生地を開発するために は,澱粉分子鎖構造と生地の粘弾性との関係を定量的か つ体系的に解明する必要がある.そこで本研究では,澱 粉分子鎖構造が明確なモデル生地を試料として用い,そ の粘弾性を評価・解析することで,澱粉の構造特性と生 地の粘弾性の関係を明らかにする.

# 2. 研究方法

本研究では,澱粉分子鎖構造と米粉生地の粘弾性および発泡性との関係を解明するため,以下の3つの実験を 行った.

# 2.1 アミロース(直鎖澱粉)含量の異なる米粉生地の製パン性評価

米の主成分である澱粉は直鎖分子であるアミロースと 分岐分子であるアミロペクチンから構成されており、そ の組成や分岐構造は品種ごとに異なる.本実験では、分 岐構造の違いがほとんどなく、アミロース含量が異なる 2種類の米粉をブレンドすることで、直鎖分子の割合が 異なる米粉生地を作製した.その米粉生地を用いてアミ ロース含量の違いが粘弾性および発泡性に与える影響を 明らかにした.

#### 2.1.1 試料作製

試料には、もち米(ヒメノモチ、アミロース含量 0%)とうるち米(日本晴、アミロース含量 20%)を使 用した.分子量分布測定により両者が同一のアミロペク チン分岐構造を有することを確認した.これらを気流粉 砕機で粉砕し米粉を作製した.作製した米粉はもち米と うるち米を重量比で1:0,2:1,1:1,1:2,0:1とな るようブレンドし、アミロース含量が異なる5種類の ミックス粉を作製した.

## 2.1.2 製パン実験

ミックス粉に水,砂糖,ドライイースト,塩を加え, 料理混練機で攪拌して生地を作製した.作製した生地は パン型に流し込み,発酵・焼成を行い,加熱前後の生地 の高さを測定し,それらの比から発泡率を算出した.

# 2.1.3 動的昇温粘弹性測定

ミックス粉と水を攪拌して得られた生地を試料とし, 動的昇温粘弾性測定を行った.条件は昇温速度2.5℃/min, 測定温度25~100℃,ひずみ0.1%,角周波数10 rad/s とした.

# 2.2 天然澱粉を用いた粘弾性測定

本実験では、澱粉以外の成分(脂質、タンパク質など) の影響を排除し、純粋な澱粉懸濁液中に含まれるアミ ロース含量の違いが澱粉の粘弾性に与える影響を明らか にした.

## 2.2.1 試料作製

もち米の精製澱粉と精製ポテトアミロース (Sigma Aldrich 社製) をブレンドし,アミロース含量が0,5,10,15,20 wt% となるように調整した. ブレンドした 澱粉 3g と蒸留水 4.5g を混合し測定試料とした.

#### 2.2.2 動的粘弹性測定

作製した測定試料の動的粘弾性測定を行った. 条件は, 昇温速度 2.5°C/min, 測定温度 25 ~ 90°C, ひずみ 0.1%, 角周波数 10 rad/s で測定した.

#### 2.3 合成澱粉を用いた粘弾性測定

本実験では、分子量の異なる酵素合成アミロースを用 いることで、アミロースの分子量が粘弾性に与える影響 を明らかにした.

# 2.3.1 試料作製

市販のもち米澱粉および分子量の異なる酵素合成アミ ロース2種類(分子量 *M*w = 4,500;96,000, グリコ栄養 食品社製バイオアミロース<sup>™</sup>)を使用した.これらを ブレンドし,2.2.1と同様の方法で澱粉懸濁液を作製した.

# 2.3.2 動的粘弹性測定

2.2.2 と同様の方法で実験を行った.

#### 3. 研究成果

# 3.1 アミロース(直鎖澱粉)含量の異なる米粉生地の製パン性評価

図1にアミロース含量の異なる米粉生地から作製した パンの断面写真を示す.アミロース含量(AC)が高い ほどパンの発泡性が向上し,形状が保持されることが明 らかになった.具体的には,アミロース含量が高い生地 では発泡後の気泡が緻密で均一な形状を保っていた.

図2に米粉生地中のアミロース含量とパンの発泡率の 関係を示す.生地のアミロース含量(AC)が高くなる ほどパンの発泡率は高くなった.AC 0% と AC 20% を 比較すると発泡率に4倍程度の差が見られた.

図3にアミロース含量が異なる生地の加熱時の貯蔵弾 性率(G')を示す.米粉生地は加熱することで澱粉が 糊化し,強い粘りを生じる.40°Cから65°Cの急激なG' の上昇はこの糊化による影響が発現している.また,全 体の温度域にて試料ごとのG'を比較すると,アミロー ス含量が高い生地ほどG'が高くなることが明らかに



Fig. 1 Cross section of rice bread.



Fig. 2 Relationship between amylose content in rice batter and expansion ratio of bread.



**Fig. 3** Storage modulus (*G*') of rice batter with different amylose content during heating.



Fig. 4 Viscoelasticity of suspensions prepared with natural starch.

なった.これにより,アミロース含量の高い生地は気泡 保持に適した硬さを保ち,発泡率が向上したと考えられ



Fig. 5 Viscoelasticity of suspensions prepared with enzymesynthesized amylose (Mw = 4,500 and Mw = 96,000).

る.しかし,澱粉の直鎖成分が増加したことによって生地の G' が上昇する詳細なメカニズムは不明である.そこで,分子量が明らかな澱粉を用いた2種のモデル実験を行った.

# 3.2 天然澱粉を用いた粘弾性測定の結果

本実験では、天然澱粉を用いてアミロース含量が澱粉 懸濁液の粘弾性に与える影響を評価した。用いたポテト アミロースは広角 X 線回折測定により非晶性であるこ とを確認しており(結果は省略),これは天然に存在す る米澱粉と同様の結晶性を示す.また、分子量は文献値 に基づき 49,000 であることがわかっている。図4に天 然澱粉を用いた系での澱粉懸濁液の粘弾性を示す.25℃ ~60℃の温度域では分散したアミロースが溶媒の粘度 を上昇させることで澱粉懸濁液全体のG'を上昇させた. しかし、アミロースの添加量を変えることによる効果は 見られず、アミロースを添加することで一律にG'が上 昇した.

# 3.3 合成澱粉を用いた粘弾性測定結果

本実験では、分子量の異なる酵素合成アミロースを用いて、アミロースの分子量が粘弾性に与える影響を評価した.実験に用いた酵素合成アミロースは結晶性を示すことが確認され(結果は省略),これは天然の米澱粉とは異なる性質である.図5に酵素合成アミロース(分子量4,500および96,000)を用いた系での澱粉懸濁液の粘弾性を示す.まず、分子量4,500の結果に着目すると、G'の挙動は、3.2で得られた天然澱粉の結果(図4)と類似していた.これにより、アミロースの結晶性は生地の粘弾性に直接的な影響を及ぼさないことが示唆された.

次に,分子量 96,000 の結果に着目すると,天然澱粉 や分子量 4,500 の酵素合成アミロース含量の結果と異な る傾向を示した.具体的には,アミロース含量の増加に 伴い 25℃ ~ 60℃付近の G'が顕著に増加する傾向が見 られた.この結果は,3.1 で得られた米粉生地の粘弾性 挙動(図3)と類似しており,高分子量のアミロースが

# 〈外部発表成果〉

# 口頭・ポスター発表

(1. 矢野 裕子,香田 智則,西岡 昭博, "米粉パンの製パン性はアミロースが決定づけている?~生地のレオロジー特性に与えるアミロースの効果~",日本応用糖質科学会北海道支部講演会 (Sapporo, Jan. 30,

糊化前の温度域における G' を支配していることが示唆 された.

結論として,米粉生地の発泡成形には加熱時の貯蔵弾 性率(G')が重要であることが明らかとなった.特に 25℃~65℃の温度域においてG'が高いほど,気泡の 保持力が増し,発泡性に優れたパンが得られることが示 された.さらに,米粉生地のG'は澱粉の直鎖成分であ るアミロースの分子量および含有量によって決定される ことが明らかになった.具体的には,高分子量(分子量 96,000)のアミロースが米粉生地に20%以上含まれる ことで,発泡成形に適した高いG'が発現することが確 認された.

# 参考文献

Yano H., Koda T., Miyata K., Nishio T., Fujita N., Nishioka A., Effect of molecular architecture of rice starch on the baking qualities and rheological properties of pure rice bread, Nihon Reoroji Gakkaishi, 45 (2016) 33–37. https://doi.org/10.1678/rheology.45.33

2024).

- 2. 矢野 裕子,香田 智則,西岡 昭博, "澱粉の分子鎖構 造と米粉パンの成形加工性",第23回青森糖質研究 会(Hirosaki, Oct. 4, 2024).
- 5. 矢野 裕子,香田 智則,西岡 昭博, "澱粉の分子鎖構 造が米粉パンの成形性とレオロジー特性に与える影響",第72回レオロジー討論会(Yamagata, Oct. 17– 18, 2024).



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 110-113 /https://doi.org/10.14356/hptf.22120

# HPTF22120

# 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

# Formation of Hollow Nanoparticles by Inclusion and Decomposition of Azo Compounds and Their Properties



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

# 抄 録

高分子微粒子は塗料などのさまざまな分野で広く使用される.静電相互作用によって粒子が基板に吸着した場 合,基板から粒子を除去する技術の開発が必要になる.本研究では粒子を基板から脱着させるための発泡剤と して 2,2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)(V-59)を使用した.ソープフリー乳化重合法により正に帯電し たポリスチレン微粒子を調製した.次に V-59をポリマーコロイド溶液に添加しポリスチレン微粒子に V-59を 内包させた.この微粒子は負電荷を帯びた雲母板上に吸着する.この雲母基板を水中で加熱し雲母表面に吸着 したポリスチレン微粒子内部の V-59 の分解反応を促進し窒素ガスを放出させた.その結果,雲母表面からポリ スチレン微粒子の脱着に成功した.添加する V-59 の濃度を増加させると,発泡力も向上しより多くのポリスチ レン微粒子の脱着させることができる.本技術は基板に吸着している高分子微粒子にも有効であり,有機溶媒 を用いない低環境負荷の脱着技術であると言える.

# **ABSTRACT**

Polymer particles are widely used in various fields, such as paintings. When the particles were adsorbed on the substrate by electrostatic force, it was important to develop techniques for removing the particles from the substrate. We used 2,2'- azobis(2-methylbutyronitrile) (V-59) as a foaming agent to make the particles desorbed from the substrate. First, polystyrene particles with positive charges were prepared by soap-free emulsion polymerization. Second, V-59 was added to the polymer colloid solution to encapsulate V-59 by the polystyrene particles. The particles were adsorbed on the mica substrate with negative charges. Finally, the mica substrates were heated in water to emit the nitrogen gas generated by the decomposition of V-59 inside the polymer particles adsorbed on the mica surface. To evaluate the desorption efficiency of this method, the mica coated with adsorbed particles was observed using SEM to calculate the surface coverage from the SEM images. The desorption ratio increased with the amount of V-59 inside the polystyrene particles. Therefore, the nitrogen gas emitted from V-59 inside the particles played an important role in removing the particles from the mica surface. This removal method is environmentally friendly because it does not involve the use of organic solvents.

# 1. 研究背景と目的

高分子微粒子は広い比表面積などの特性を活かし塗料 として,内部に中空構造をもつ中空微粒子は断熱材とし て利用されている。われわれは高分子微粒子に油溶性開 始剤を内包させ、この微粒子最外面に架橋構造あるいは シリカコーティングを施すことで熱分解時に油溶性開始 剤から発生する窒素ガスが微粒子外部に漏出しない工夫





を行った.その結果,テンプレートフリーで中空微粒子 を合成することに成功した(Yamamoto T. et al., 2020, 2021, 2022, 2023). このような高分子微粒子を塗料とし て応用した場合,製品のリサイクルを考えると基板から の微粒子の脱着操作が必要となってくる.本研究では高 分子微粒子の最外表面に既述の漏出防止の工夫を施さな い高分子微粒子を扱い,図1に示す基板上に吸着した微 粒子に内包した油溶性開始剤の熱分解時に発生する窒素 ガスを基板からの脱着操作に応用した研究成果について 報告する.

# 2. 研究方法

#### 2.1 微粒子の調製

ポリスチレン微粒子は、スチレンと水溶性アゾ開始剤 2,2'-アゾビス [2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二 塩酸塩(VA-044)を用いたソープフリー乳化重合によ り調製した.このときの重合温度と反応時間はそれぞれ 70°C,6時間,撹拌速度は130 rpmとした.重合終了後, 発泡剤として半減期が10時間で67°Cの2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(V-59)を用い,50°Cで6時間, 撹拌速度は260 rpmでポリスチレン微粒子に内包させ た.V-59の内包の有無は熱重量測定装置(TG, STA7200)で検出した.残留したV-59はエタノールで 洗浄し除去した.洗浄後の再分散溶媒に蒸留水を用いた.

# 2.2 基板上への微粒子の吸着・脱着操作

VA-044 で合成したポリスチレン微粒子は正帯電を示 すので吸着させる基板には負帯電を示す雲母板を用い た.各分散液を5mm四方の雲母板に滴下した.滴下後 の雲母板を蒸留水で洗浄し真空乾燥を行った.乾燥終了 後,サンプルを蒸留水に入れ70℃に加熱し24時間保 持した.このサンプルを走査型電子顕微鏡(SEM, JSM-7500FA)で観察した.得られた画像から微粒子被覆率 を測定し式(1)で定義される脱着効率x[%]を算出した.





Fig. 1 Chemical reaction of V-59 and desorption of particles from the substrate by nanobubbles generated from inside the particles by heating.

# 3. 研究成果

# 3.1 ポリスチレン微粒子に内包される V-59 の定量評価

図2に V-59の内包前後での微粒子の TG 曲線を示す. V-59の内包操作を加えた微粒子は V-59の熱分解により 重量減少が著しいことが分かる.本結果から V-59 はポ リスチレン微粒子内部に取り込まれることが明らかとな り、V-59の熱分解時に発生する窒素ガスが微粒子の脱 着操作に活用できるのかを明らかにすることにした.

# 3.2 ポリスチレン微粒子に内包される V-59 の量が脱 着効率に与える影響

V-59 添加量 0, 14 mM の微粒子の脱着の様子を図3 に示す. V-59 を内包していない微粒子の脱着は限定的 であり,加熱操作自体に大きな脱着作用がないと考えら れる.一方, V-59 を内包した微粒子に加熱操作を加え ると,脱着効率が向上した.これは微粒子内部に内包さ れた V-59 が熱分解し発生した窒素ガスとそれに起因す る浮力が微粒子の脱着に大きく作用したためだと考えら れる.







Fig. 3 Desorption of particles on the mica substrate before and after heating: (a) before heating without the addition of V-59; (b) after heating without the addition of V-59; (c) before heating with the addition of 14 mM of V-59; (d) after heating with the addition of 14 mM of V-59.



Fig. 4 Influence of concentration of V-59 on particle properties.



Fig. 5 Influence of concentration of V-59 on desorption efficiency.

図4にV-59の添加量がポリスチレン微粒子の物性に 与える影響について示す.V-59濃度の増加に伴い,粒 子サイズとゼータ電位がともに大きくなっていることが 分かる.微粒子に内包されるV-59の量が向上すると, 粒子内部に存在するVA-044に含まれる親水性官能基が V-59と置き換わり,親水性官能基が微粒子表面に露出 されることが分かっており(Yamamoto T. et al., 2023), このグラフからポリスチレン微粒子のV-59内包量が増 加していると考えられる.すなわち内包量の増加に伴い 雲母表面との静電的相互作用が強まることになるので, 脱着しにくいポリスチレン微粒子になったとも考えられ る.

図5にV-59の添加濃度を変化させたときの微粒子の 脱着効率を表すグラフを示す.V-59添加量の上昇に伴 い,脱着効率が増加していることが分かる.このことよ り,本実験系ではV-59の添加量は14mMが最適である と言え,V-59濃度の上昇に伴い吸着力が高まるが加熱 時の発泡力も強まるので,最適値が存在すると考えられ る.

V-59の加熱分解反応により発生する窒素ガスが脱着 に与える影響を更に検討するため,脱着に作用する窒素 ガス由来の浮力の向きに着目した実験を行った. 雲母基 板に対して,吸着している微粒子に作用する浮力と静電 的引力の向きが脱着効率に与える影響を検討した.吸着



Fig. 6 Desorption of particles before and after the addition of V-59 to polystyrene particles adsorbed on the mica substrate: (a) before heating without V-59; (b) after heating with the addition of V-59 to adsorbed polystyrene particles.

した微粒子の上部に基板がある場合は,脱着効率26.1% と低く浮力が効果的に働かなかったと考えられる.すな わち,静電的吸着力と浮力の向きが一致しているので, 微粒子の脱着が困難であったと考えられる.一方,吸着 した微粒子の下部に基板がある場合は脱着効率が高いこ と(図6)が明らかになった.これは浮力が吸着力に対 して反対向きに作用し,静電相互作用に打ち勝つ脱着力 が働いた結果であると考えられる.

さらに基板上の微粒子の脱着操作を検討するため, V-59の内包前の正帯電の微粒子を基板に吸着させ、こ れらの微粒子に V-59を内包させた.この基板を70℃の 水中に24時間保持した.加熱操作の前後で微粒子の脱 着を確認することができ脱着効率は73.4%を示した(図 6).これにより基板上に吸着したポリスチレン微粒子は V-59を取り込むことができ、V-59の熱分解時に発生す る窒素ガスにより脱着力が作用したと考えられる.基板 上から微粒子を脱着させる本技術は基板の有機物の洗浄 操作としての活用が見込まれ、有機溶媒を使わない環境 負荷の低い手法の開発に成功したと言える.

# 参考文献

Yamamoto T., Tsutsumi K., Kawai Y., Making hollows using nitrogen gas emitted by the decomposition of VAm-110 in polystyrene particles, Polymer, 202 (2020) 122761.

https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122761

- Yamamoto T., Tsutsumi K., Decomposing oil-soluble initiators in particles: a template-free method for the preparation of hollow polymer and silica particles, ACS Omega, 6, 47 (2021) 31677– 31682. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04197
- Yamamoto T., Tsutsumi K., Maeda S., Green synthesis of hollow structures through the decomposition of azo compounds incorporated inside polystyrene particles, ACS Omega, 7, 32 (2022) 28556–28560.

https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.2c03351

Yamamoto T., Maeda S., Hara M., Hollow particles synthesized by water-soluble and oil-soluble initiators and the mechanism of incorporating an oil-soluble initiator, Results in Materials, 19 (2023) 100421. https://doi.org/10.1016/j.rinma.2023.100421

# 〈外部発表成果〉

# 口頭・ポスター発表

- 山本 徹也,前田 慎弥,"アゾ化合物内包による微粒 子の中空化",化学工学会第88回年会(Tokyo, Mar. 16,2023) J220.
- 山本 徹也,丸山 陽介,"基板上に吸着した微粒子の 脱着操作",粉体工学会春期研究発表会(Himeji, May 14–15, 2024)一般-24.
- 3. 丸山陽介,神田英輝,山本 徹也,"加熱・発泡によ

る基板上の高分子微粒子の脱着", 化学工学会第55 回秋季大会 (Sapporo, Sep. 11–13, 2024) G321.

- 丸山陽介,神田英輝,山本 徹也,"加熱・発泡による基板上の微粒子の脱着",第26回化学工学会学生発表会第26回化学工学会学生発表会(Mar. 2, 2024) H27.
- Maruyama Y., Yamamoto T., "Desorption of polymer particles on substrates by heating and foaming", 15th Korea-Japan Symposium on Materials and Interfaces (Seoul, Korea, Nov. 27–30, 2024) 83.



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 114-119 /https://doi.org/10.14356/hptf.22121

# HPTF22121

# 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

Simulation Analysis of a Spatial Particle Velocity Distribution in a Container for Improving Particle Discharging Flow Rate



研究代表者 Research leader: 吉田 幹生 Mikio YOSHIDA 同志社大学理工学部 教授 Faculty of Science and Engineering, Doshisha University, Professor

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

# 抄 録

粉体ホッパーからの粉体排出速度向上のためには容器内の局所的な流動挙動を理解することが重要であると考 え、本研究では DEM シミュレーションを用いて、ホッパー容器からの排出速度が粒子の空間的な速度分布に 及ぼす影響を解析した.また、排出速度を変化させるために Hamaker 定数、摩擦角、粒子密度をそれぞれ変化 させた.その結果、排出速度の大きい条件では、流れの速い領域と遅い領域が明瞭化し、空間的に非対称な流 れが確認された.また、排出速度の増加に伴い、壁面近傍と中央部の平均粒子速度差が減少したが、これは各 位置の粒子が定速で流れるのではなく、流れの速い排出領域が各位置にランダムに出現し、頻繁に切り替わり ながら流動することが明らかとなった.加えて、変化させる粒子物性に関わらず、これらの傾向は同様である ことも示された.よって、排出速度を向上させるためには、粒子物性によらず同一の指針で流動挙動を制御す ればよいことが示唆された.

# **ABSTRACT**

Understanding the local flow behavior in a hopper container is important to improve particle discharge flow rate from the hopper. In this study, DEM simulations were used to analyze the effect of discharge flow rate from a hopper container on a spatial particle velocity distribution in the container. The Hamaker constant, friction angle, and particle density were varied to change the discharge flow rate. As the discharge flow rate increased, fast and slow flow regions became distinct, and spatially asymmetric local flow was observed. In addition, the difference in average particle velocity between the zones near the wall and the center of the container decreased. From the results, the particles in each zone did not flow at a constant velocity, and instead, fast-flowing discharged regions appeared randomly at each zone, and switched frequently between these zones. In addition, these trends were similar regardless of the particle properties. Thus, the results suggested that the same guidelines could be used to control flow behavior to improve the discharge flow rate, without considering the differences in particle properties.

# 1. 研究背景と目的

粒子径の小さな粉体は、比表面積の増加によって反応 性や溶解性向上の利点がある.一方で、粒子径の減少に 伴い、粉体は重力よりも付着力が支配的になるために流 動性が低下する.粉体の供給プロセスの一つにホッパー があるが,特に付着性が支配的な粉体に対して粉体層内 で強固なアーチ構造が形成され,閉塞や定量供給が困難 になるなどのトラブルが生じる.しかし,ホッパーは粉 体供給プロセス装置の中で最も構造が簡単な装置の1つ であるため,粒子径の小さな粉体をホッパーから安定的 に供給することができれば,より幅広いプロセスでの利



用が期待される.したがって,粉体プロセスにおいて, ホッパーを用いた粒子径の小さな粉体の安定供給を実現 することは重要である.

これまで、ホッパーに関する上記のトラブルの解決方 法として、エアーノッカーやバイブレーターなどを用い る方法が広く研究され、用いられてきた、本方法は、粉 体層に衝撃や振動などの外力を加え、層内のアーチ構造 を破壊することで排出を促進する方法である.しかし、 粉体は流動時に層内ですべり面が生じる挙動や流動特性 が周期的に変化する脈動挙動など、流体とは異なる特有 挙動を示すことが知られており, 粒子径の微小化に伴っ て粒子挙動がより複雑化することも予想される. そのた め、アーチ崩壊に要する外力の大きさ、外力を加える適 切な位置やタイミングを予測することは困難であり、衝 撃や振動の前後で供給量にバラつきが生じてしまう. よって、衝撃や振動などの外力により粉体の供給量をよ り精密に制御することは困難であると考えられる.一方、 それらの外力を用いずに閉塞を防ぐためには、粒子の流 動挙動を詳細にモデル化して理解し, 流動挙動を制御す ることが求められる.

このモデル化の提案をするためには、まず流動性の良い条件および悪い条件における局所流れの違いを明確にすることや、その違いが生じる際の流れの特徴を明らかにすることが必要である。そのため、異なる排出速度条件下におけるフローパターンの解析が重要である。 DEM を用いたそれらの先行研究として、ホッパー角度(Suzuki and Matsumoto, 2009; López-Rodríguez et al., 2019; Kumar et al., 2020)、オリフィス径(Takahashi et al., 1987; Thomas and Durian, 2013)、粒子形状(Cleary and Sawley, 2002; Liu et al., 2014; Tangri et al., 2019)が変化した際の、 排出速度およびフローパターンの解析が行われてきた。

しかし、これらの報告は、平均速度場などを用いた巨視 的な議論にとどまり、局所流れ(容器内での粒子の空間 的な速度分布)の時間変化について詳細な解析はほとん ど行われていない.加えて、同一形状のホッパーにおい て、粒子物性の異なる条件でのフローパターンを解析し た報告は少ない.そこで本研究では、DEM シミュレー ションを用いて、異なる排出速度を意図的に得るため、 粒子物性(付着力定数、摩擦角、粒子密度)を変化させ た粒子をマイクロホッパーから排出させ、フローパター ンの解析のために粒子速度コンター図の時間変化を取得 した.また、容器内を複数の領域に分けて粒子速度を取 得し、粒子流動挙動の詳細な解析を行った.結果より粒 子径の小さな付着性粉体の流動挙動を適切に制御するた めの指針獲得を試みた.

# 2. 研究方法

本研究では、メカニズムの解明を比較的容易に行うた

めに、奥行き粒子1層分の2次元 DEM モデルを用いた。 図1に排出に用いたホッパーの概略図を示す。ホッパー は幅 630 µm, 高さ 2430 µm, オリフィス幅 400 µm, オ リフィス角度45°の容器が縦に4段連なった4段ホッ パー容器を用い、容器の上下に周期境界条件を設定する ことで, 排出した粒子を再び上部から供給した. 本容器 を用いたのは、層高さによる粉体圧の違いが流動挙動に 及ぼす影響を軽減するためと、各段で粒子速度の測定を 行い、平均値を算出することで、計算時間を短縮しつつ 正確な測定結果を得るためである.まず,各段のホッパー の排出口を閉じた状態で容器内に直径 60 µm の粒子をラ ンダムに発生させた後、自由落下により充填させ、各段 の上部 340 µm の領域内に存在する粒子を除去すること で、図1に示すように各段の上部に粒子層が存在しない 領域を得た、その後、各段の排出口を同時に開くことに より, 粒子を排出させた. また, 初期の不安定流れを除 くため粒子1000個を排出した後、各段において約3秒 間の経過時間と排出粒子数の関係を線形近似し、平均値 をとることで排出速度Qを算出した.表1に本研究で 用いたシミュレーション条件の詳細を示す。粒子の硬度 物性はチタンバリウム系ガラスに準じて設定した.本シ ミュレーションでは、付着力として van der Waals 式を 用いたが、本式による付着力は物体の曲率に依存するた め、同じ表面間距離における粒子 – 粒子間と粒子 – 容器 壁間の付着力が等しくなるように壁の Hamaker 定数 A<sub>w</sub> は粒子の Hamaker 定数  $A_n$  の 4 分の 1 に設定した. また, 緒言でも述べたように、流動性が異なる条件下における 流動挙動の変化傾向を得るため、意図的に粒子排出速度 を変化させ、その時の各粒子挙動の詳細や、空間ごとの 平均速度(粒子空間速度分布)を取得した.なお、その



Fig. 1 Schematic of container from which particles were discharged.

Parameters			Values	
Time step	$\Delta t$		$2.0 \times 10^{-8}$	[s]
Number of particles			1500	[–]
Particle diameter	2r		60	[µm]
Young's modulus	$E_{\rm p}$	(particle)	$4.9 \times 10^{9}$	[Pa]
	$E_{\rm w}$	(container wall)	$3.9 \times 10^{10}$	[Pa]
Poisson's ratio	$\sigma_{_{ m p}}$	(particle)	0.23	[-]
	$\sigma_{_{ m w}}$	(container wall)	0.25	[–]
Hamaker constant	$A_{\rm p}$	(particle)	$1.0 \times 10^{-22} - 8.0 \times 10^{-21}$	[J]
	$A_{_{\mathrm{w}}}$	(container wall)	$\frac{1}{4}A_{\mathbf{p}}$	[1]
Angle of friction	$\varphi_{\rm p}$	(particle)	10 - 40	[°]
	$\varphi_{_{\mathrm{W}}}$	(container wall)	$arphi_{ m p}$	[°]
Particle density	ρ		$2.0 \times 10^3 - 9.0 \times 10^3$	[kg/m <sup>3</sup> ]

## Table 1Simulation conditions

異なる粒子排出速度を得るために、 $A_{\rm p} \ge 1.0 \times 10^{-22} \text{ J} - 8.0 \times 10^{-21} \text{ J}, \varphi_{\rm p} \ge 10^{\circ} - 40^{\circ}, 粒子密度 \rho \ge 2.0 \times 10^{3} \text{ kg/m}^{3} - 9.0 \times 10^{3} \text{ kg/m}^{3}$ の範囲で変化させた.

# 3. 研究成果

# 3.1 Hamaker 定数,摩擦角,粒子密度の変化による 排出速度の結果

粒子の Hamaker 定数  $A_p$ , 摩擦角  $\varphi_p$ , 粒子密度  $\rho$  の変 化に対する排出速度 Q を調べた.なお、本検討では、  $A_p = 2.50 \times 10^{-21}$  J,  $\varphi_p = 20^\circ$ ,  $\rho = 4.16 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup> の値 を基本値として設定し、条件ごとに各物性値をそれぞれ 変化させた.その結果、 $A_p$  および  $\varphi_p$  の減少に伴い Q が 増加した.これは、粒子間および粒子 – 容器壁間の付着 力または摩擦力が減少したためであると考えられる.ま た、 $\rho$  の増加に伴い、Q が増加した.これは、粒子間作 用力に対する重力の割合が増加したためであると考えら れる.加えて、各条件でのQ の変化範囲を確認すると、 いずれの条件でもQが約5200–6500 s<sup>-1</sup>であった.しかし、 Qが同じであっても、粒子フローパターン(粒子空間速 度分布を含む)が同様であるかどうかは不明である.そ の点を解明するため、次節以降では、各パラメータ変化 条件での粒子流動挙動を比較する.

# 3.2 粒子速度コンター図

図 2 に Hamaker 定数を変化させた際の Qが最大の条件 (a);  $Q = 6361 \text{ s}^{-1}$ と最小の条件 (b);  $Q = 5194 \text{ s}^{-1}$ における粒子速度のコンター図を示す.なお、本コンター図は、鉛直方向の  $6 \times 10^{-4} \text{ s}$ ごとの粒子移動量から速度を算出し、表示したものである.結果より、Qが最小の条



Fig. 2 Contour diagram of the vertical particle velocity.

件(b)では、粒子速度のランダム性が大きいのに対して、 *Q*が最大の条件(a)では、図中に黒線で示すように、流 れが速い領域(i)と流れが遅い領域(ii)が分離しながら 排出されていると言える。加えて、(a)の条件における*t* = 0.45 sのスナップショットのように、流れの速い領域 が局所的に生じ、空間的に非対称な流れになるスナップ ショットも多く確認できた。そこで、これらの傾向を定 量的に解析するため、次節では速度セグリゲイト割合と いう値を定義し、粒子速度の空間的ランダム性と*Q*の 関係を検討する。

# 3.3 速度セグリゲイト割合

速度セグリゲイト割合の算出は次の方法で行った.ま



Fig. 3 Dependence of velocity segregation ratio  $S_v$  on the discharge flow rate.

ず、高さ235-705  $\mu$ m の領域(図1の黄色領域)の粒子 の垂直方向速度を 0-100 mm/s の範囲で 12.5 mm/s ずつ 8 等分にわけた各粒子速度にカテゴライズした.また、速 度セグリゲイト割合を得るため、各粒子を中心とした約 180  $\mu$ m 四方の領域内の粒子に対して、その粒子と同じ 速度領域にカテゴライズされているかを判定し、その個 数(同じ速度領域の個数 $N_A$ , 異なる速度領域の個数 $N_B$ )を算出した.この $N_A$ ,  $N_B$ を用いて速度セグリゲイ ト割合  $S_v$  (=  $N_A / (N_A + N_B)$ )を算出した.また、0.05 s ご とに 40 回の  $S_v$  の時間平均をとることで、その平均値を 算出した.なお、本計算は、初期の不安定流れを除いて 算出するため、粒子 1000 個排出後から実施した.

図3に垂直方向の速度セグリゲイト割合 $S_v$ とQの関係を示す.結果より、 $A_p$ 、 $\varphi_p$ 、 $\rho$ それぞれを変化させた 全条件において、 $S_v$ とQの間に正の相関が確認できる. したがって、 $A_p$ 、 $\varphi_p$ 、 $\rho$ の物性変化によらず、Qの増加 に伴って流れの速い領域と遅い領域が明瞭化することが 定量的に示された.このことから、各粒子挙動を制御し、 速度セグリゲイト割合を増加させることが流動性の向上 に重要であると考えられる.

# 3.4 局所領域における粒子速度3.4.1 空間領域ごとの平均粒子速度とその分布

各空間領域の平均粒子速度とその分布を次の方法で求 め、排出速度の増加に伴いどのように変化していくかを 調べた. 解析場所は排出口から高さ 235 µm を上端とす る容器内中央部の 510 × 235 µm の位置において横方向 に均等に 5 領域(102 µm × 235 µm)に分割し、領域(1)– (5)とした. そして、各領域内の粒子の鉛直方向速度を  $6 × 10^4 s$ ごとに記録し、平均値を算出した. なお、前 項と同様に粒子を 1000 個排出した後に測定を行った. 図 4 に  $A_p$ ,  $\varphi_p$ ,  $\rho$  をそれぞれ変化させた場合の Q の最大 の条件 (a) と最小の条件 (b) における各領域の平均粒子 速度を示す. 結果より、Q が最大の条件では最小の条件



Fig. 4 Average particle velocity in each region for different variable parameters.



Fig. 5 Dependence of inter-regional velocity difference between regions (3) and (1) on discharge flow rate.

と比較して, 容器の中央領域 (3) と壁面近傍領域 (1), (5) の速度差が小さくなることがわかる. この傾向は, Qの 値と相関があるかを確認するため, 図5 に領域 (3) と領 域 (1) 間の速度差と Q との関係を示す. 結果より, 2 領 域間の速度差と Q の間に負の相関関係が確認できる. なお, 領域 (5) と領域 (3) 間の速度差も同様の傾向にな



Fig. 6 Dependences of  $v_z$  on t for different regions in the particle bed.

ることを確認した.以上のことから,変化するパラメー タの種類に関わらず, Qの増加に伴って壁面近傍と中央 領域の平均速度差が小さくなることが示された.

# 3.4.2 時間経過に伴うの粒子速度変化

**図**6に Hamaker 定数を変化させた際の Q が最大の条 件 (a);  $Q = 6361 \text{ s}^{-1}$ と最小の条件 (b);  $Q = 5194 \text{ s}^{-1}$ にお ける各領域内の鉛直方向粒子速度 v.の時間変化を示す. 結果より、Qが最小の条件では、ほとんどの時間で領域 (3) が最大の v<sub>z</sub> を示す領域であり,最大の v<sub>z</sub> を示す領域 の切り替わりはわずかである. それに対して、Qが最大 の条件では、最大のv<sub>2</sub>を示す領域が頻繁に切り替わっ ていることがわかる.そこで, 図6で示した $v_{1}$ とtの関 係の解析対象時間を3秒間に延長し、領域(1)と(3)お よび(1)と(5)のグラフの交点数を算出した結果を図7 に示す. なお, 領域(3)と(5)のグラフの交点数は, 容 器の対称性から領域(1)と(3)の交点数と同様の傾向で あったため省略した.結果より、Qの増加に伴って、領 域(1)と(3)および(1)と(5)におけるグラフの交点数が 共に増加することが確認できるだけでなく、この傾向は 操作パラメータによらず同様であることがわかる.した がって, Qが最大の条件では最小の条件と比較して, 流 れの速い領域が切り替わる頻度が増加していることが定 量的に示された.

以上のことから、 粒子流動メカニズムは次のように考



Fig. 7 Number of intersections of graphs in regions (1) and (3) and in regions (1) and (5).

えられる. 排出速度が小さい条件では、速度セグリゲイ ト割合が小さく、空間的に粒子速度のランダム性が大き いことがわかった.また、容器の中央領域の粒子が最も 優先的に排出されることがわかった。それに対して、排 出速度が大きい条件では、速度セグリゲイト割合が大き く, 速く流れる領域が明瞭化することがわかった. 加え て、壁面近傍と中央の平均速度差は減少するが、各領域 の粒子が一定の速度で流れるのではなく、優先的に排出 される領域が容器中央や壁面近傍に関わらずランダムに 発生し、時間ごとにその位置が変化することで、空間的 に非対称な局所流れが生じていることが確認できた. さ らに、これらの流動挙動は Hamaker 定数、摩擦角、粒 子密度の各条件を変化させたいずれの条件においても同 じ傾向が示された.このことから、排出速度を向上させ るためには、粒子物性によらず、同一の指針で流動挙動 を制御すればよいことが示唆された.

# 参考文献

Cleary P.W., Sawley M.L., DEM modelling of industrial granular flows: 3D case studies and the effect of particle shape on hopper discharge, Applied Mathematical Modelling, 26 (2002) 89-111. https://doi.org/10.1016/S0307-904X(01)00050-6

- Kumar V., Arora R., Goyal D., Pal D., Sehgal S., Investigations of powder flow patterns in hopper model through discrete element method, Metal Powder Report, 75 (2020) 40-47. https://doi.org/10.1016/j.mprp.2019.04.063
- Liu S.D., Zhou Z.Y., Zou R.P., Pinson D., Yu A.B., Flow characteristics and discharge rate of ellipsoidal particles in a flat bottom hopper, Powder Technology, 253 (2014) 70-79. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.11.001
- López-Rodríguez D., Gella D., To K., Maza D., Garcimartín A., Zuriguel I., Effect of hopper angle on granular clogging, Physical Review E, 99 (2019) 032901.

〈外部発表成果〉

論文発表

1. Miyauchi Y., Yoshida M., Shirakawa Y., Discrete element

Powder Technology, 35 (2024) 104465.

https://doi.org/10.1016/j.apt.2024.104465

method analysis of the relationship between flow pattern

and particle discharge rate in a micro hopper, Advanced

https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.032901

Suzuki M., Matsumoto K., Gravitational flow behavior of granular materials in mass-flow hoppers, Journal of Society Powder Technology, Japan, 46 (2009) 738-749.

https://doi.org/10.4164/sptj.46.738

- Takahashi H., Obata E., Takeuchi T., Velocity discontinuity of particles flowing in a mass-flow hopper and its characteristic analysis, Kagaku Kogaku Ronbunshu, 13 (1987) 340-347.
- Tangri H., Guo Y., Curtis J.S., Hopper discharge of elongated particles of varying aspect ratio: experiments and DEM simulations, Chemical Engineering Science : X, 4 (2019) 100040. https://doi.org/10.1016/j.cesx.2019.100040
- Thomas C.C., Durian D.J., Geometry dependence of the clogging transition in tilted hoppers, Physical Review E, 87 (2013) 052201. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.052201

# 口頭発表

# 1. 宮内 悠杜, 吉田 幹生, 白川 善幸, "マイクロホッパー からの粒子排出における排出速度と粒子局所流れの 相関性シミュレーション解析", 粉体工学会 2023 年 度春期研究発表会(Tokyo, May 15-16, 2023) BP-A11.

2. 宮内 悠杜, 吉田 幹生, 白川 善幸, "数十ミクロン粒 子の排出流動性向上のためのホッパー内フローパ ターンの計算解析", 化学工学会 第54 回秋季大会 (Fukuoka, Sep. 11–13, 2023) D102.

# 4-2 令和5年度

# 研究者育成のための援助成果報告



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 121-123 /https://doi.org/10.14356/hptf.23501

# HPTF23501

# 有機塩の結晶粉末による有機半導体の抜本的な性能向上

# Performance Enhancement of Organic Semiconductors by Using Crystalline Powder of Organic Salts

援助対象者 Scholarship Student:赤井 亮太 Ryota AKAI

東北大学大学院工学研究科 博士課程後期 2 年 Graduate School of Engineering, Tohoku University, PhD student (D2) E-mail: akai.ryota.q4@dc.tohoku.ac.jp

研究指導者 Academic Leader:

笠井 均 Hitoshi KASAI 教授, Professor

E-mail: kasai@tohoku.ac.jp

# 抄 録

有機半導体は、資源豊富で、分子設計により機能調整でき、塗布できるなど、優位性が多い、特にn型有機半 導体は、complementary metal-oxide-semiconductor (CMOS) 回路に必須なため需要が高い、しかし課題もあり、 n型有機半導体は、無機やp型より移動度が低く、トランジスタで1cm<sup>2</sup>/Vsを達成できれば、既存のp型と組 み合わせた CMOS 創製に繋がる、本研究では、n型有機半導体の分子配列が移動度に大きく影響することに着 目し、有機塩の結晶性粉末による分子配列制御に挑戦した。

# ABSTRACT

Organic semiconductors have many advantages: abundant resources, tunable functionality by molecular design, and easy coating process. In particular, n-type organic semiconductors have been in high demand owing to their requirement for complementary metal-oxide-semiconductor (**CMOS**) circuits. However, n-type organic semiconductors have lower electron mobility than inorganic and p-type semiconductors. Achieving an electron mobility of 1 cm<sup>2</sup>/Vs in n-type transistors would enable the fabrication of **CMOS** in combination with conventional p-type semiconductors. In the current work, we focused on the significant influence of the molecular arrangement of n-type organic semiconductors on their electron mobility and aimed to control their molecular arrangement.

# 1. 緒言

有機半導体は、資源豊富な元素から成り、分子設計に より機能調整が容易で、塗布できるなど、優位性が多い<sup>[1]</sup>. 特にn型有機半導体は、薄膜アンプの単純化に向けた complementary metal-oxide-semiconductor (CMOS) 回路に 必須なため需要が高い<sup>[1]</sup>. しかし、n型有機半導体は p 型(移動度として >10 cm<sup>2</sup>/Vs) より移動度が低く、その 電子移動度は1 cm<sup>2</sup>/Vs にも満たない.

そこで本研究では,n型有機半導体の分子配列が電子 移動度に大きく影響することに着目し,援助対象者が開 拓してきたp型有機半導体の自在配列制御法の成果に基 づき,(1)酸と塩基間の水素結合に基づく,n型有機半 導体の分子構造の改変を伴わない斬新な分子配列制御法 を構築,(2)単結晶での分子配列を平滑で膜厚数+nm 以下の薄膜で実現する手法を確立する.同薄膜で,(3)



Copyright © 2025 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (https://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).



赤井 亮太

電子移動度を最大化できる配列要件を解明し,安定して 電子移動度1cm<sup>2</sup>/Vsを発揮できるn型有機半導体を創 製する.これらを基礎学問として一般化し,機能性有機 分子の結晶性粉末から成る有機半導体材料の独自の設計 指針の構築を狙った.

加えて、ヨウ素を用いた金属フリーなn型有機半導体 ポリマーの作製手法を新たに発見しており、結晶とポリ マーの両軸でn型有機半導体材料の性能向上に取り組ん だ.

# 2. 実験方法

# 2.1 n型有機半導体をもつ有機塩の作製

大気中で構造安定かつ電子移動度が比較的高い 1,8:4,5-Naphthalenetetracarboxdiimide (NDI) を母骨格に 有するジカルボン酸 (NDIDMC) を設計・合成した. NDIDMC と, 塩基性の強いアミン類 (1,1,3,3-Tetramethylguanidine (TetMeGua), 1,5,7-Triazabicyclo [4.4.0]dec-5-ene (TBD)) を, メタノール中で混ぜること で, 有機塩をそれぞれ作製した. カルボン酸はスルホン 酸と比べて酸性度が低いため, 確実に塩形成すべく強塩 基性のアミンを用いた. X線構造解析によってアミンの 種類に応じた有機塩の結晶構造をそれぞれ特定した.

# 2.2 ヨウ素を用いた新たなn型有機半導体ポリマーの作製

有機半導体ポリマーは、成膜が容易であるため、プロ セス問わず再現性良く成膜できるため、実利用に向けて 研究が盛んである<sup>[2]</sup>.しかし、ポリマー合成にはパラジ ウムなどの金属触媒を用いるが、精製が難しく、金属を 完全に除去できていない<sup>[2]</sup>.残存金属は電荷移動に大き く影響するため、残存金属のないポリマー合成法が必要 である.

そこで,酸化剤であるヨウ素に着目し,図1に示すように,NDIを母骨格とするモノマーとヨウ素を溶媒中で加熱撹拌するだけで,n型有機半導体ポリマーを合成した.

## 3. 結果と考察

## 3.1 n型有機半導体をもつ有機塩の結晶構造解析

n型有機半導体の電子移動度は lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) と深く関係する.量子化学計 算から, NDI および NDIDMC の LUMO はそれぞれ -3.6 eV, -3.7 eV であり, NDI とカルボキシ基の間にメ チル基を導入することで, NDI の電子状態にほとんど 影響を与えることなく, カルボキシ基を導入できた.

表1に、アミンおよびゲスト分子に応じた有機塩の結 晶構造を示す.隣接するNDIの平面間距離はすべて3.3Å であり、 $\pi$ スタックの形成が示唆された.表1Entry1 および表1Entry2は、 $\pi$ スタックを形成しつつも、 NDIの分子配列および中心間距離が大きく異なり、電 子移動度の変化が期待できる.表1Entry3は、ゲスト 分子として用いたbenzonitrileが結晶中に含まれており、 電子移動のパスを形成するNDIの $\pi$ スタックを阻害し ている.以上から、有機塩を用いることで、アミンの種 類に応じてNDIの分子配列が全く異なる有機半導体の 結晶性粉末の合成に成功した.



Fig. 1 Schematic of iodine-based chemical polymerization method.





Fig. 2 Matrix-assisted laser desorption ionization-time of flight (MALDI-TOF) mass spectroscopy (MS) of n-type organic semiconducting polymer.



Fig. 3 XPS spectrum of n-type organic semiconducting polymer.

# 3.2 n型有機半導体ポリマーのキャラクタリゼー ション

モノマーに対して 20 当量のヨウ素を用いて重合する と,図2に示すように,n≥16のポリマーを合成できた. ポリマーをエタノールで洗浄することでヨウ素を洗浄で き,図3に示すように,X線光電子分光法(XPS)の検 出下限の 0.1 at%以下であった.

# 4. 結言

# 4.1 n型有機半導体をもつ有機塩

n型有機半導体である NDI を母骨格にもつ有機塩の

# 〈外部発表成果〉

# 論文発表

 Akai R., Kasai H., Oka K., Fluorinated metal–organic frameworks: hydrophobic nanospaces with high fluorine density and proton conductivity, Nanoscale, 17 (2025) 9920–9925. https://doi.org/10.1039/D5NR00342C Front cover, Nanoscale, 17 (2025) 9601–9601. https://doi.org/10.1039/D5NR90076J 結晶性粉末を合成し、アミンおよびゲスト分子の種類に応じて NDI が異なる分子配列を示すことが明らかになった.今後、デバイスの種類や作成方法などに影響されずに電子移動度のみを測定できる Flash-photolysis time-resolved microwave conductivity (FP-TRMC)測定で、同有機塩の電子移動度を評価し、得られた成果を、「NDI の分子配列に応じた電子移動度の向上」としてまとめ上げ、学術論文として報告予定である.

# 4.2 n型有機半導体ポリマー

ヨウ素を用いた重合法を駆使して、金属およびヨウ素 の残存のないn型有機半導体ポリマーを合成できた.成 膜時にナフタレンなどを添加剤として用いることで、ポ リマー内での分子配列を変調できる兆しを得ており、有 機塩の結晶性粉末から得られた分子配列の知見をポリ マーへと展開する.デバイスとしての実利用に向けて、 同ポリマーを成膜し、organic field-effect transistors (OFETs) として電子移動度を評価し、得られた成果を、「ヨウ素 重合を駆使した超高純度な有機半導体ポリマーの創製と 電子移動度の機構解明」としてまとめ上げ、学術論文と して報告予定である.

# 参考文献

- Chen J., Zhang W., Wang L., Yu G., Recent research progress of organic small-molecule semiconductors with high electron mobilities, Advanced Materials, 35 (2023) 2210772. https://doi.org/10.1002/adma.202210772
- [2] Griggs S., Marks A., Bristow H., McCulloch I., n-Type organic semiconducting polymers: stability limitations, design considerations and applications, Journal of Materials Chemistry C, 9 (2021) 8099–8128. https://doi.org/10.1039/D1TC02048J

# 口頭・ポスター発表

- Akai R., Kasai H., Oka K., "Redox-active metal-organic framework as an anode-active material for rechargeable air batteries", PRiME2024 (Hawaii, Oct. 6–11, 2024) Z01-4399.
- 赤井 亮太, 笠井 均, 岡 弘樹, "リサイクル可能なレ ドックス MOF の創製と空気二次電池への展開", 化 学工学会 第55 回秋季大会 (Sapporo, Sep. 11–13, 2024) YB233 優秀ポスター賞受賞.



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 124-126 /https://doi.org/10.14356/hptf.23502

HPTF23502

# 微視構造評価による粉体の高速圧縮成形メカニズム解明

# **Elucidation of High-Speed Powder Compaction Mechanism through Microstructural Evaluation**



今吉 優輔

援助対象者 Scholarship Student: 今吉 優輔 Yusuke IMAYOSHI

大崎

大阪公立大学大学院工学研究科 博士課程後期2年 Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, PhD Student (D2) E-mail: su23274n@st.omu.ac.jp

研究指導者 Academic Leader:

修司 Shuji OHSAKI 准教授, Associate Professor

E-mail: shuji.ohsaki@st.omu.ac.jp

#### 抄 録

錠剤は、ダイに充填した粉体を上下の杵で圧縮することで得られる. 打錠は一見単純なプロセスに見えるが、 圧縮条件によっては錠剤の一部が割れるといった成型不良が発生する場合がある.しかし、その発生メカニズ ムは不明瞭であり、最適な打錠条件を決定するには、熟練者による試行錯誤を伴う検討が不可欠である。そこ で本研究では、成型不良の重要な影響因子である壁面応力に着目し、その挙動を解析することで成型不良の発 生検出手法の開発を行った.

# ABSTRACT

Tablets are formed by compressing powder filled in a die using upper and lower punches. Although the tableting process seems apparently simple, tableting failures, such as capping, may occur depending on the tableting conditions. However, due to the unclear mechanism of capping, the tableting conditions have been traditionally determined by trial and error by skilled engineers. Thus, we attempted to develop novel capping prediction methods by measuring die wall pressure which is a key factor influencing capping. This approach could contribute to earlier detection of capping occurrence. Furthermore, it enhances our understanding of the tableting process.

# 1. 緒言

錠剤は医薬品製剤の一種であり、ダイの中の粉体を圧 縮成形するという打錠プロセスで製造される. 打錠は一 見単純なプロセスだが、目的の錠剤物性を得るには、材 料物性や, 圧縮圧, 圧縮速度, ダイ形状など様々な条件 を考慮しなければならない、また、操作条件によっては 錠剤が割れてしまう成型不良が発生する場合があるもの の、成型不良の発生を抑制するには、未だ試行錯誤的な

検討が必要となる. そのため, 成型不良の発生予測に関 する研究が数多く行われており、その一つとして、成型 不良発生時に,壁面応力が減少することが報告されてい る<sup>[1]</sup>.この知見は、本研究室グループが開発した実生産 機における壁面応力測定技術<sup>[2]</sup>と組み合わせることで、 実生産プロセスにも適用可能な成型不良の発生予測手法 の開発に繋がると予見される.しかし、成型不良発生時 に応力が変動する理由については十分に解明されていな い. 破壊力学の観点から錠剤の破壊現象を考察すると、



材料に亀裂が存在する場合,そこから不安定破壊が生じ るため,錠剤内部の微視構造は成型不良の重要な影響因 子であるといえる.そこで本研究では,錠剤の微視構造 変化が壁面応力に影響を及ぼすと考え,X線CT観察に より得られた錠剤内部の微視構造と応力変化を比較し, 成型不良発生時の壁面応力変動メカニズムの解明に向け た検討を行った.

# 2. 実験手法

錠剤の実生産機であり連続打錠が可能なロータリー打 錠機を用いて、粉体の連続打錠実験を行った。粉体材料 には、賦形剤であるラクトースを採用し潤滑剤としてス テアリン酸マグネシウムをラクトースと質量比200:1で 混合した.ダイに充填される粉体試料が約200mgとな るように調整し,打錠速度 40 mm/s で打錠圧が 5-20 kN に達するまで粉体材料を圧縮して打錠した. 円形錠を対 象とし、排出された錠剤の成型不良発生の有無を目視に よって評価した.また,連続打錠プロセス一連の壁面応 力を評価した. なお壁面応力は、小型デジタルテレメー タを用いることで, 無線測定した(図1)<sup>[2]</sup>. ひずみゲー ジを側面につけたダイと送信機を接続させ、ロータリー 打錠機の回転盤に固定し、打錠時における壁面応力を送 信機へ無線で送信した. さらに,得られた錠剤を対象に, X線CT (RIGAKU, Nano3DX) 観察を行い,得られた錠 剤のCT 画像を解析し、錠剤内部における亀裂分布を評 価した.

# 3. 結果と考察

ロータリー打錠機を用いて粉体試料を異なる圧力で連続打錠した.排出された錠剤を目視で確認すると、5、 10 kN で打錠した場合は成型不良が発生しなかったが、 15、20 kN の高圧で打錠した場合は、成型不良が発生した.また、打錠時に得られる応力の変化挙動の一例として、粉体材料を10 kN で打錠した際の1サイクルに注目した応力プロファイルを図2に示す。圧縮・除荷工程



Fig. 1 Schematic representation of continuous measurement system of die wall pressure during a rotary continuous tableting process.

(0-0.21 s) において、応力が大きく上昇後、急速に減少 した.また、除荷後から排出工程(0.3s付近)では応 力はほぼ一定値であることがわかる. その後, 排出時に 杵より再圧縮されることで,壁面応力は増減した.この 時,除荷後の応力の経時変化に注目すると(図3),キャッ ピングが発生しなかった条件(5,10 kN)では応力がほ ぼ一定に推移することがわかった。一方で、成型不良が 発生した 15, 20 kN(水色/青色)の結果をみると、特 徴的な壁面応力の変動が確認された.まず,15 kN では, 応力の急激な減少挙動が見られた.破壊力学の視点から 考察すると、亀裂が錠剤内部に発生した際、弾性エネル ギーが亀裂の発生に使用されるため、応力が減少したと 考えられる.一方,20kNで打錠した際は,瞬間的な応 力上昇が検出された.両者の違いは錠剤の内部構造の違 いによる考え,錠剤の微視構造を評価した(図4).断 面図より、どちらの圧力でも錠剤の中間層には亀裂がほ ぼ見られない一方で、錠剤のエッジ箇所では亀裂が顕著 に発生していることがわかった. さらに, 20 kN で打錠 した錠剤(図4b)は上下のエッジで亀裂が成長してい ることがわかった.この結果より、20kNで応力が上昇 したのは、錠剤の上下面で亀裂が発生したことに起因し ていると考えられる. また, 錠剤の中間層には亀裂がほ ぼ存在しないことを考慮すると、 錠剤の上下面で亀裂が 生じたことで、中間層の半径方向への弾性回復が瞬間的 に発生し、応力が上昇したと推測される.この結果は、 応力測定するだけで、錠剤の内部構造を把握できること を示唆している.



Fig. 2 Temporal changes in die wall pressure during single tableting process.



Fig. 3 Temporal changes in residual die wall pressure when tableting at different pressures.



Fig. 4 Crack distribution inside tablets which were compressed at (a) 15 kN, (b) 20 kN.

# 4. 結言

ロータリー打錠機における壁面応力の経時変化を測定 し、キャッピング発生時に特殊な応力の変動挙動を検出 した.また,応力変動挙動と,X線CTから得られた錠 剤内部の亀裂分布を比較したところ,亀裂分布によって 応力の変動挙動が変化することを確認した.以上の結果 より,壁面応力の経時変化を測定することで,成型不良 の検出が可能になるだけでなく,応力の変動挙動を解析 することで,錠剤内部の亀裂分布をある程度把握できる 可能性を示唆している.今後は,より幅広い運転条件や, 粉体材料を使用して同様の検討を行い,打錠条件が,錠 剤の微視構造や応力の変動挙動に及ぼす影響を明らかに していく.

# 参考文献

 Meynard J., Amado-Becker F., Tchoreloff P., Mazel V., Impact of unloading kinematics on the occurrence of capping during the production of pharmaceutical tablets, International Journal of Pharmaceutics, 621 (2022) 121818.

https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2022.121818

[2] Imayoshi Y., Ohsaki S., Nakamura H., Watano S., Continuous measurement of die wall pressure in a rotary tablet machine, International Journal of Pharmaceutics, 627 (2022) 122251. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2022.122251

# 〈外部発表成果〉

# 論文発表

- Ohsaki S., Imayoshi Y., Ogawa K., Nakamura H., Watano S., Numerical analysis of powder compaction and tensile test by using multi particle finite element method, Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 61 (2024) 486–492. https://doi.org/10.4164/sptj.61.486
- Imayoshi Y., Ohsaki S., Nakamura H., Watano S., Elucidation of the capping mechanism during the high-speed tableting process based on FEM simulation and fracture mechanics analysis, Journal of Pharmaceutical Sciences, 114 (2025) 103784. https://doi.org/10.1016/j.xphs.2025.103784

# 口頭・ポスター発表

1. Imayoshi Y., Ohsaki S., Nakamura H., Watano S., "Elucidation of capping mechanism during high-speed tableting process using FEM simulation", Compaction Simulation Forum 2024 (Dublin, June 2024) (Oral).

- Imayoshi Y., Ohsaki S., Nakamura H., Watano S., "Numerical analysis of capping mechanism in actual tableting processes", OMU-CAS Meeting on Materials Science, Osaka Metropolitan University (OMU), (Apr. 2024) (Poster).
- 今吉優輔,大崎修司,仲村英也,綿野哲,"高速粉体圧縮プロセスの構造解析による成型不良の発生予測",化学工学会第55回秋季大会(Sapporo, Sep. 2024)(口頭).
- 今吉優輔,大崎修司,仲村英也,綿野哲,"高速打 錠プロセスにおける打錠障害発生予測",2024年度 粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会(Hamamatsu, Aug. 2024)(口頭).
- 5. 今吉 優輔, 大崎 修司, 仲村 英也, 綿野 哲, "ジャン プテストによる粉体の粘性挙動解析と錠剤の成型性 予測手法への応用", 第41 回製剤と粒子設計シンポ ジウム (Okayama, Nov. 2024) (口頭).



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 127-130 /https://doi.org/10.14356/hptf.23503

HPTF23503

# 脂肪酸を用いた医薬品共結晶の形成と薬物溶解性の制御 Formation of Pharmaceutical Cocrystals and Control of Drug Solubility using Fatty Acids



教授, Professor E-mail: yshimo@chemeng.titech.ac.jp

#### 抄 録

医薬品共結晶は、医薬成分と第二成分から構成される結晶構造であり、医薬成分の溶解速度の増大が期待される. これまでに形成媒体として安全性の高い脂肪酸を用いた共結晶の形成と、脂肪酸による薬物濃度の制御を、同 時に達成可能な研究に取り組んでいる。本研究では、ギブズエネルギー変化量の計算と共結晶形成の実験から、 形成媒体の持つ共結晶形成能は、溶媒中の原薬、共有体の安定性と関連することを明らかとした.

# **ABSTRACT**

Cocrystals have attracted attention as a promising approach to enhance drug concentration in water. Our study explores formation of pharmaceutical cocrystals using fatty acids as a safe medium and their role in controlling drug concentration. In this study, calculations of the Gibbs energy change and experiments on cocrystal formation revealed that the ability of solvents to form cocrystals is attributed to the stability of the drug and coformer in the solvent.

# 1. 緒言

新薬開発において、原薬(薬の有効成分)の溶解性の 向上を期待した「原薬の共結晶化」が注目される. 共結 品とは、図1に示すように、原薬と共有体(第二成分) が非イオン結合を介して形成される分子結晶を指す.共 結晶の形成手法の代表例として、原薬・共有体の固体粉 末を攪拌混合することにより形成を試みる Neat grinding (NG) 法, 攪拌混合時に少量の有機溶媒を滴下する Liquid assisted grinding (LAG) 法がある<sup>[1]</sup>. LAG 法は, NG 法で共結晶が形成されなかった原薬・共有体ペアの 共結晶形成が報告されており<sup>11</sup>,汎用性の高さが利点で

ある、しかし LAG 法は、有機溶媒の使用による安全性 への懸念が欠点である.またLAG法による共結晶形成 は、溶媒種に依存する一方<sup>[2]</sup>、溶媒決定には、実験によ る試行錯誤が必須である.

本研究では、安全性の高い液体脂肪酸を、LAG 法で







Copyright © 2025 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (https://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).



用いる有機溶媒の代替とした共結晶の形成手法を提案し てきた.液体脂肪酸の一種である Linoleic acid (LA)を 用い,喘息治療薬 Theophylline (TPL) 共結晶・抗真菌 薬 Itraconazole 共結晶の形成に成功してきた. さらに TPL 共結晶は、溶解中に TPL 水和物へと結晶形が変化 することで溶解度が減少した一方で、LA を用い作製さ れた TPL 共結晶は、溶解中も結晶形が維持されること で高い溶解度を示したことから,共結晶作製時に LA を 用いることで溶解挙動の制御を可能としてきた、以上よ りこれまでの研究で、脂肪酸は共結晶形成に有効であり、 脂肪酸を用い作製された共結晶の溶解挙動の制御性が期 待されるとわかった.しかし脂肪酸を用いる本手法も, LAG 法と同様、共結晶形成を達成する媒体の決定に実 験による試行錯誤を必要とする. そこで液体脂肪酸を含 む液体媒体を対象とし, 共結晶の形成機構をモデル化す ることで、共結晶の形成されやすさに与える溶媒種の影 響の解析を試みた.

# 2. 計算手法・実験手法

# 2.1 計算手法:形成過程のモデル化

共結晶の形成過程のモデル化に関し、既往研究<sup>[2]</sup>を 基として共結晶の形成過程を段階別に分割した.図2に、 少量の溶媒を滴下し原薬・共有体の固体粉末を攪拌混合 する共結晶の形成手法における形成過程を示す.まず原 薬,共有体が単体で存在する状態(状態[I])から、一 部の原薬,共有体が溶媒へ溶解し、溶媒中で存在する状 態(状態[II])となると考える.続いて、未溶解部分と して残存する固体の原薬結晶上に、溶媒中を拡散した共 有体分子が析出する状態(状態[III])をとり、共有体分 子と、結晶表面の原薬分子間で、結合を形成する状態(状 態[IV])をとることで、共結晶が形成されると考える. なお共有体結晶上に原薬分子が析出する場合も、同様に 状態[III],[IV]をとると考える.

本研究では特に,溶媒が関与する状態である[II] に着



Fig. 2 Illustration of cocrystallization with small amount of solvent.

目した. [I] から [II] への系全体のギブズエネルギー変 化量により, [I] と [II] のどちらが安定であるかを溶媒 種別に評価できる. これまでに共結晶の形成可否は溶媒 種に依存することが報告されるが<sup>[2]</sup>, 図2に示す形成過 程において溶媒が関与する状態は [II] のみである. 溶媒 種が及ぼす,段階 [II] の状態の取りやすさと共結晶の形 成されやすさに,関連がある可能性がある. 以上から, [I] から [II] への系全体のギブズエネルギー変化量を算 出し,段階 [II] の安定性に及ぼす溶媒種の影響を評価し た.

#### 2.2 計算手法:ギブズエネルギー変化量

[] から [II] への系全体のギブズエネルギー変化量 ΔG<sub>I→I</sub> は, [I] は原薬, 共有体が固体で存在し, [II] は原 薬, 共有体が溶媒中で存在する状態であることから, 以 下のように表現される.

$$\Delta G_{\mathrm{I} \to \mathrm{II}} = G_{\mathrm{II}} - G_{\mathrm{I}} \tag{1}$$

- $G_{\rm I} = v_{\rm API} \mu_{\rm API/API} + v_{\rm CF} \mu_{\rm CF/CF}$ (2)
- $G_{\rm II} = v_{\rm API} \mu_{\rm API/sol} + v_{\rm CF} \mu_{\rm CF/sol} \tag{3}$

上式で、vは化学両論数、 $\mu$ は化学ポテンシャルである. vは1とする.ここで、 $\mu_i^{\text{ref}}を標準化学ポテンシャルとし、$  $電荷 0 の化学ポテンシャルとすることで、<math>\mu_{i/S} - \mu_i^{\text{ref}}$ は、 連続誘電体中の空間 S 中において溶質 i の分子表面に電 荷を帯びる前後でのエネルギー( $\Delta G_{i/S}^{*\text{chg}}$ )を用いて次式 で表現できる<sup>[3]</sup>.

$$\Delta G_{i/S}^{* \text{chg}} = RT \frac{A_i}{a_{\text{eff}}} \sum_{\sigma_{\text{m}}} p_i(\sigma_{\text{m}}) \ln \Gamma_S(\sigma_{\text{m}})$$
(4)

上式で、 $a_{\text{eff}}$ は標準セグメント表面積、Aは表面積、 $\sigma$ は 電荷密度、 $p(\sigma)$ は $\sigma$ -profile、 $\Gamma(\sigma)$ はセグメントの活量係数、 Rは気体定数、Tは温度を示す、 $a_{\text{eff}}$ は定数<sup>[3]</sup>である、A、  $p(\sigma)$ は COSMO 法<sup>[4]</sup>による量子化学計算、 $\Gamma(\sigma)$ は $p(\sigma)$ を用いた計算<sup>[3]</sup>より得られる、以上より $\Delta G_{I \to II}$ は、 式 (1)–(4)を用い次式で表現できる。

$$\Delta G_{\mathrm{I} \to \mathrm{II}} = \left( \Delta G_{\mathrm{API/sol}}^{\mathrm{*chg}} + \Delta G_{\mathrm{CF/sol}}^{\mathrm{*chg}} \right) - \left( \Delta G_{\mathrm{API/API}}^{\mathrm{*chg}} + \Delta G_{\mathrm{CF/CF}}^{\mathrm{*chg}} \right) \quad (5)$$

本計算のモデル系とし, 原薬をTPL, 共有体を Nicotinamide (NA) とした. 溶媒として, 有機溶媒の Hexane, Toluene (TL), 1-octadecene (1-OD), Acetonitrile (ACN), Acetone (ACE), Ethanol (EtOH), Methanol (MeOH), N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP), 液 体の脂肪酸の Oleic acid (OA), Linoleic acid (LA) を用 いた.

# 2.3 実験手法:共結晶の作製

10 mlのバイアル管に、原薬(1 mmol),共有体 (1 mmol),溶媒(0.1 g)を導入し、原料を24時間攪拌 することで共結晶形成を試みた. なお温度を 295 K, 攪 拌速度を約 300 rpm とした. 原薬, 共有体, 溶媒は, 2.2 のモデル系を使用した.

共結晶の形成可否は、粉末 X 線回折 (PXRD) を用いた解析より実施した. 共結晶の形成度合い (Cocrystallization degree,  $I_{cc}$ )は、PXRD分析より得られる原薬、共有体、共結晶に由来する特徴的なピーク強度 CPS (Counts per second)から、次式で算出した.

$$I_{\rm CC} = \frac{CPS_{\rm CC}}{CPS_{\rm CC} + CPS_{\rm API} + CPS_{\rm CF}}$$
(6)

## 3. 結果と考察

## 3.1 計算結果

図3に溶媒種別の[I]から[II]への系全体のギブズエ ネルギー変化量を示す.ギブズエネルギー変化量は,溶 媒がEtOH, MeOH, LA, NMPで負の値を示した.こ れらの溶媒中では,原薬及び共有体は,固体で存在する [I]よりEtOH中で存在する[II]の方が安定であることを 意味する.ここでTPL-NA共結晶は,溶媒にEtOHを用 いた場合に,形成に成功したことが報告されている<sup>[5]</sup>. EtOHを用いた場合のギブズエネルギー変化量は負の値 を示したことから,共結晶形成を達成する溶媒は,ギブ ズエネルギー変化量が負の値を示す可能性がある.

また脂肪酸である LA を用いたギブズエネルギー変化 量は, EtOH と同様に負の値を示した. これより LA は, TPL-NA 共結晶形成を達成する EtOH の代替溶媒として 活用が期待される.

# 3.2 実験結果

**図4**に,原薬にTPL,共有体にNA,溶媒にLAを使 用し,共結晶の形成を試みた試料のPXRDの測定結果 を示す.実線で示すように,TPL,NA それぞれと異な





る回折角度に新たなピークが確認された. これは, 既報<sup>[5]</sup> で報告される TPL-NA 共結晶に由来するピークである ことから, LA を用いることで TPL-NA 共結晶が作製さ れたといえる.

図5に、溶媒種別のTPL-NA 共結晶の形成度合いを示す.共結晶の形成度合いは、図4中で実線、点線、破線で示した、共結晶、原薬、共有体の特徴的なピーク強度を式(6)に代入し、算出した.Hexane,1-OD,TLを用いた場合、共結晶の形成度合いは0.3以下と小さな値を示した.これら3種類の溶媒は、TPL-NA 共結晶が形成されにくい溶媒とわかる.一方、その他の溶媒を用いた場合、共結晶の形成度合いは0.8以上と大きな値を示した.これらの溶媒はTPL-NA 共結晶が形成されやすい溶媒とわかる.また図3より、[I]から[II]へのギブズエネルギー変化量は、Hexane、1-OD,TLを用いた場合に正の値を示していた.ギブズエネルギー変化量は、Hexane、1-OD,TLを用いた場合に正の値を示していた.ギブズエネルギー変化量が正の値を示す溶媒は、[I]が安定であり、共結晶が形成されにくい溶媒であると考えられていた.これより共結晶が形成されにくい溶媒種は、実験と計算で傾向が一致し



Fig. 4 PXRD patterns of (a) TPL, (b) NA and (c) TPL:NA/LA. Characteristic peaks of TPL, NA and cocrystal is guided by dotted, dashed and solid lines, respectively.



Fig. 5 Cocrystallization degree of TPL:NA/Hexane, 1-OD, TL, ACN, ACE, OA, EtOH, MeOH, LA and NMP.

たとわかる. さらに [I] から [II] へのギブズエネルギー 変化量は, EtOH, MeOH, LA, NMP を用いた場合に負 の値を示していた. ギブズエネルギー変化量が負の値を 示す溶媒は, [II] が安定であり, 共結晶が形成されやす い溶媒であると考えられていた. これより共結晶が形成 されやすい溶媒種は, 実験と計算で概ね傾向が一致した とわかる. 以上より, ギブズエネルギー変化量に基づい た共結晶形成を達成する溶媒の探索指針は, 実験を概ね 良好に表現可能である.

# 4. 結言

ギブズエネルギー変化量の計算と共結晶の形成実験から,溶媒の持つ共結晶形成能は,溶媒中の原薬,共有体の安定性と関連すると明らかにした.本成果により,共結晶形成における溶媒の探索指針を構築できたといえる.

# 参考文献

 Karki S., Friščić T., Jones W., Motherwell W.D.S., Screening for pharmaceutical cocrystal hydrates via neat and liquid-assisted

# 〈外部発表成果〉

# 口頭・ポスター発表

- Tatsumi Y., Orita Y., Shimoyama Y., "Molecular surface charge informatics with atom-connectivity for understanding pharmaceutical cocrystal formation", 10th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (Koriyama, Aug. 26–29) PP14.
- 巽由 奈,織田 耕彦,下山 裕介, "分子情報と熱力学 量を駆使した高圧 CO<sub>2</sub> が及ぼす薬物共結晶の形成促

grinding, Molecular Pharmaceutics, 4 (2007) 347–354. https://doi.org/10.1021/mp0700054

- [2] Friščić T., Childs S.L., Rizvi S.A.A., Jones W., The role of solvent in mechanochemical and sonochemical cocrystal formation: a solubility-based approach for predicting cocrystallisation outcome, CrystalEngComm, 11 (2009) 418–426. https://doi.org/10.1039/B815174A
- [3] Lin S.T., Sandler S.I., A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model, Industrial & Engineering Chemistry Research, 41 (2002) 899–913. https://doi.org/10.1021/ie001047w
- [4] Klamt A., Schüürmann G., COSMO: A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2 (1993) 799–805. https://doi.org/10.1039/P29930000799
- [5] Li P., Chu Y., Wang L., Wenslow R.M., Yu K., Zhang H., Deng Z., Structure determination of the theophylline-nicotinamide cocrystal: a combined powder XRD, 1D solid-state NMR, and theoretical calculation study, CrystRngOmm, 16 (2014) 3141–3147. https://doi.org/10.1039/c4ce00012a

進効果の解析", 化学工学会第 55 回秋季大会(Sapporo, Sep. 11–13) Q115.

- Tatsumi Y., Orita Y., Shimoyama Y., "Lipid media with supercritical CO<sub>2</sub> for promoted formation of itraconazole cocrystals", 11th Edition of Global Conference on Pharmaceutical and Novel Drug Delivery System (Rome, Sep. 19–21) PP5.
- Tatsumi Y., Orita Y., Shimoyama Y., "Thermodynamics analysis with molecular informatics for understanding pharmaceutical cocrystallization promoted in fatty acid media", 2024 AIChE Annual Meeting (San Diego, Oct. 27–31) 184n.



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 131-134 /https://doi.org/10.14356/hptf.23504

HPTF23504

# 非水系窒化物スラリーの凍結乾燥造粒

# Freeze-Drying Granulation of Non-Aqueous Nitride Slurry

援助対象者 Scholarship Student: 山崎 理子 Riko YAMAZAKI

横浜国立大学大学院環境情報学府 博士課程後期1年 山崎 理子
 Graduate School of Environment and Information Science, Yokohama National University, PhD
 student (D1)
 E-mail: yamazaki-riko-jp@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

凍結乾燥造粒法(Spray Freeze Granulation Drying Method)の幅広い材料展開に向けて, tert-butyl alcoholと cyclohexaneの混合溶媒を用いて窒化ケイ素スラリーを調製し,その凍結挙動観察から内部構造変化の理解を試 みた. さらに,凍結乾燥造粒法で作製した顆粒を用いてセラミックスを作製した.溶媒混合比および添加する 添加有機物の種類により凍結乾燥体の微構造に違いが生じることが明らかになった.

# ABSTRACT

To apply the spray freeze granulation drying technique for nitride fabrication, we prepared silicon nitride slurries using a mixture of tert-butyl alcohol and cyclohexane as a solvent and attempted to understand the internal structural changes of the slurries by observing their freezing behavior. In addition, the ceramics were prepared using granules obtained via the spray freeze granulation drying method. It was found that the microstructures of the freeze-dried bodies differed depending on the solvent mixture ratio and the structure of the organic additive.

# 1. 緒言

凍結乾燥造粒法は、原料を分散させたスラリーを低温 下に噴霧することで液滴状に凍結した後、真空乾燥する ことで顆粒を作製する手法である.この手法では熱に弱 い原料に対しても適用可能であり、比表面積が大きく再 溶解性に優れていることから、製薬や食品の分野で用い られている.さらに、従来法と比較して内部構造が均質 でかつ低強度な球形顆粒が得られるためにセラミックス 製造プロセスへの適用が進められている.その一方で、 この手法を窒化物セラミックスの作製に応用した例は限 られている.これは凍結乾燥造粒法に利用するスラリー は一般的に水が用いられるためである.

凍結乾燥造粒法を窒化物セラミックスの作製に展開す るためのアプローチとして、有機溶媒を分散媒としたス ラリーの利用が挙げられる.凍結乾燥可能な有機溶媒と して tert-butyl alcohol (TBA) やシクロヘキサン (CH) があるが、前者は凝固点が 25℃と室温に近く、後者は 極性が極めて低いという欠点がある. TBA と CH の混 合溶媒の状態図は共晶型となることが報告されており (da Rosa Braun et al., 2021)、TBA の割合を 0–80 wt% と した混合溶媒は常温では液体であり、約 –25℃ の共晶 点を有する.そのため、これらの混合溶媒を用いること で、上記の欠点を克服して凍結乾燥造粒が可能になるの



Copyright © 2025 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (https://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

ではないかと着想した.

そこで、本研究では TBA と CH の混合溶媒を用いて 調製した窒化ケイ素スラリーから凍結乾燥造粒法により 顆粒を作製し、その構造および特性に及ぼす影響を明ら かにすることを目的とした。

# 2. 実験手法

TBA および CH を重量比で 0:100, 20:80, 40:60, 80:20, 100:0 で混合した溶媒に, 原料粉体として Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (= 92:5:3 [wt%]) をスラリー全体 に対して 20 vol%, 分散剤としてポリエチレンイミンと オレイン酸の会合体 (PEI-OA, 会合度: 10 mol%, 混合 比0:100の混合溶媒のみ50 mol%)を粒子に対して 0.5 mg/m<sup>2</sup> 添加し,ボールミルにより 48 時間混合するこ とでスラリーを調製した. このスラリーを冷却チャン バー内に設置し、-5°C/sの速度で冷却する過程を光コ ヒーレンストモグラフィー (OCT) により観察した. 同 時に熱電対を用いてスラリー温度を測定した。得られた OCT 像における構造変化を定量化するために、動体検 知法(Kuroda et al., 2023)を適用した. その後, チャンバー 内を減圧することで凍結乾燥を行い、得られた凍結乾燥 体破断面を SEM により観察した.また、このスラリー を用いて凍結乾燥造粒法により顆粒を作製した後、目開 き250 µmの篩を用いて通篩した.得られた顆粒を用い て 50 MPa で一軸成形後, 200 MPa で冷間静水圧加圧成 形により成形体を作製した. その後, 空気気流中で 500°C, 3hの保持により脱脂した. さらに, PEI-OAの 会合度の影響について調べるために,分散媒を混合比が TBA: CH = 40: 60 [wt%] の混合溶媒とし, PEI-OAの OA 会合度を 0, 10, 30 mol% としたスラリーを調製し, 同様の評価を行った.

# 3. 結果と考察

非水系 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> スラリーの凍結挙動を OCT で観察した 結果,溶媒混合比が 20:80 および 80:20 のスラリーで は発熱を伴いながら冷却源側から固液界面が高速に移動 した後,スラリー全体で構造変化が進行する様子が観察 された.その後,構造変化の程度が減少し,再度発熱と 全体で構造変化が確認された.図1にこれらの粒子群の 動きを定量的に評価した動態率と温度の関係を示す.動 態率は TBA と CH の二成分系状態図に従い,20:80 で は CH,80:20 では TBA の固相の結晶成長と,共晶点 での共晶の発達に対応して急激に増加した.特に混合比 が 40:60 の溶媒を用いた場合には,動態率のピークは 共晶点を示す 1 つのみとなった.図2 に凍結乾燥後の試 料断面の SEM 写真を示す.混合比が 40:60 では粗大な 空隙は存在しなかったが,それ以外の混合比では純粋な



Fig. 1 Fraction of pixels determined to be in motion and temperature during cooling slurries with different mixing ratio of TBA and CH.



Fig. 2 Fracture surfaces of freeze-dried bodies made from slurries with different mixing ratio of TBA and CH (a) 0:100, (b) 20:80, (c) 40:60, (d) 80:20, (e) 100:0.



Fig. 3 Fraction of pixels determined to be in motion during cooling slurries with different amount of OA.

溶媒を用いた場合と類似の,数μm 程度の粗大な空隙が 確認された.この空隙は一つ目の動態率のピークに対応 した溶媒の凍結の際の低速な結晶成長による粗大な固相 の生成に起因すると考えられる.

これらのスラリーを用いて凍結乾燥造粒法により作製 した顆粒はいずれも球形で、有機物の偏析の見られない 均質な顆粒であることがわかった.しかし、0:100のス ラリーを用いて調製した顆粒から作成した成形体の密度 は、他の顆粒からの成形体よりも高い値を示した.これ は滑剤として作用する OA の割合が高いためだと考えら れ、OA 会合度が顆粒の流動性に大きく影響することが 示唆された.

そこで、分散媒を混合比が40:60として、添加する PEI-OAのOA会合度を変化させたスラリーを調製し、 凍結挙動の OCT 観察を行った. 図3に各スラリーの動 態率の経時変化を示す.いずれのスラリーも動態率の経 時変化において共晶の生成を意味する一つのピークのみ が確認され、その半値幅は OA 会合度の増加に伴い小さ くなり、凍結に要する時間が短くなったことが示唆され た. さらに、同時に測定した温度変化を図4に示す、凍 結温度も OA 会合度が高いほど低くなることがわかっ た.これは、OA 会合度が高くなるにつれて粒子表面と 分散媒との親和性が改善され、核生成のためのエネル ギー障壁が大きくなったためであると考えられる. これ らの凍結乾燥体の破断面を観察すると、細孔径は OA 会 合度が高いほど小さくなった. これは凍結温度が低いこ とに起因して結晶成長速度より核生成速度が大きくなっ たためであると推測される.

表1に PEI-OA の OA 会合度を変化させたスラリーか ら得られた顆粒体特性を示す. OA 会合度が高いほど圧



Fig. 4 The relationship of temperature and time during cooling.

 Table 1
 The properties of granules and relative density of dewaxed bodies.

Amount of OA [mol%]	0	10	30
Compressive strength [kPa]	14.3 ± 4.3	16.8 ± 3.4	21.1 ± 3.9
Hausner ratio [-]	1.5	1.4	1.4
Relative density of dewaxed body [%]	49.3	49.7	49.8
Relative density of sintered body [%]	-	96.4	97.3

壊強度は高い傾向にあったが、これは細孔径が小さいこ とに起因していると考えられる。

また, 顆粒の流動性は, OA 会合度が高いほど高くなった. さらに, これらの顆粒を用いて作製した脱脂体の密度は OA 会合度が高くなるほど高くなった. また, OA 会合度が 30 mol% のスラリーから調製した顆粒を用いて得た成形体から, 高密度で高強度な焼結体が作製された.

# 4. 結言

以上より,共晶組成のTBA-CH 混合溶媒を分散媒と して用いることで,凍結が均質に進行し,凍結乾燥後の 内部構造も均質な構造を有することがわかった.さらに, 添加有機物として用いた PEI-OA の OA 会合度を変化さ せると,粒子表面と分散媒との親和性が変化することで 核生成挙動に違いが生じ,凍結速度および生じる固相の サイズにも違いが生じることが示唆された.加えて, OA が滑剤として作用することで,OA 会合度が高い PEI-OA を用いることで顆粒の流動性が改善し,成形体 および焼結体の密度が向上した.これらの知見は窒化ケ イ素にとどまらず,多様な嫌水材料に展開可能であると 考えられる.

# 参考文献

Da Rosa Braun P.H., Rezwan K., Wilhelm M., Impact of a *tert*-butyl alcohol-cyclohexane system used in unidirectional freezecasting of SiOC on compressive strength and mass transport, Materials & Design, 212 (2021) 110186. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110186

# 〈外部発表成果〉

# 口頭・ポスター発表

- 山崎 理子,多々見 純一,飯島 志行,川口 晋也,近藤 直樹,"非水系 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> スラリーで調製した凍結乾燥 顆粒の特性に及ぼす PEI-OA 会合度の影響",粉体工 学会 2024 年春季研究発表会(Himeji, May 14–15, 2024) BP-A4.
- 山崎 理子,多々見 純一,飯島 志行,川口 晋也,近藤 直樹,"非水系 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> スラリーを用いた凍結乾燥造粒一顆粒の内部構造と特性—",粉体工学会第58回技術討論会(Nagoya, Jul. 25–26, 2024)一般 -9.
- 3. 山﨑 理子, 多々見 純一, 飯島 志行, 川口 晋也, 近

Kuroda H., Tatami J., Iijima M., Takahashi T., Novel operando observation technique based on combined optical coherence tomography–thermogravimetry for monitoring internal structural changes of drying ceramic slurries, Journal of the Ceramic Society of Japan, 131 (2023) 37–41.

https://doi.org/10.2109/jcersj2.23008

藤 直樹,"非水系 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> スラリーの凍結乾燥造粒で得 られた顆粒の形態と特性",公益社団法人日本セラ ミックス協会第 37 回秋季シンポジウム(Nagoya, Sep. 10−12, 2024) 1F06.

- Yamazaki R., Tatami J., Iijima M., Kawaguchi S., Kondo N., "Preparation of silicon nitride ceramics by spray freeze granulation drying using mixed solvents of tert-butyl alcohol and cyclohexane", 2024 The 38th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (Fukuoka, Nov. 1–2, 2024) PS48.
- Yamazaki R., Tatami J., Iijima M., Kawaguchi S., Kondo N., "Spray freeze granulation drying of non-aqueous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> slurry –Effect of the amount of OA in added PEI-OA complex–", The 9<sup>th</sup> Asian Particle Technology Symposium (Sydney, Dec. 1–4, 2024) PS5-005.



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 135-139 /https://doi.org/10.14356/hptf.23505

# HPTF23505

# 多孔質セラミックス担体による高耐久性電極触媒の開発

# Development of Highly Durable Electrocatalysts Using Porous Ceramic Supports



援助対象者 Scholarship Student: Thi Thanh Nguyen HO

荻

Thi Thanh Nguyen HO

広島大学大学院先進理工系科学研究科 博士課程後期3年

Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, PhD Student (D3) E-mail: httnguyen@hiroshima-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader:

崇 Takashi OGI

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

# 抄 録

固体高分子形燃料電池や水電解などの高性能・高耐久化に向けて,多孔質構造と高い電気伝導性を有する金属酸化物担体の開発が大きな関心を集めている.火炎エアロゾルプロセスにより合成したイリジウムー酸化チタン(Ir-IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)粒子は,熱的・化学的に安定であることに加えて高い電気伝導性を有することから,固体高分子形燃料電池用触媒担体として高い耐久性を示すことが示されている.本研究では,Ir-IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>粒子の電気伝導性の向上および熱的安定性を調査するために,火炎エアロゾルプロセスで合成した粒子に焼成処理を施し, 電気伝導性と粒子形態に与える影響を評価した.焼成処理を行う前は,Ir-IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>粒子は多孔質かつ球状の構造をもち,非晶質なIr-IrO<sub>2</sub>種が均一にTiO<sub>2</sub>表面を覆う形態を有していた.750°Cでの焼成後において,Ir-IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>粒子中のIr-IrO<sub>2</sub> 種が均一にTiO<sub>2</sub>表面を覆う形態を有していた.750°Cでの焼成後において,Ir-IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>粒子中のIr-IrO<sub>2</sub>は結晶化したが,球状の多孔質構造を維持しており,優れた熱安定性を示した.この とき,Ir-IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>粒子の電気伝導度は,焼成前の1.05 S/cmから,750°C焼成後では1.85 S/cmまで上昇し,Ir 種の結晶性の向上により導電性が向上することが明らかになった.これらの成果は,さまざまな用途における 触媒性能の最適化に向けた重要な指針となる.

# ABSTRACT

The development of metal oxide supports with porous structure and high electrical conductivity has attracted considerable interest for diverse applications, including polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) and water electrolysis. Among these supports, iridium oxide-titanium oxide (Ir–IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) particles stand out due to their unique properties. In this study, we synthesized a porous catalyst support consisting of titanium oxide particles with a low loading of iridium–iridium oxide species (Ir–IrO<sub>2</sub>) using a flame aerosol process. We examined the effect of annealing these flame-made Ir–IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles to boost their electrical conductivity. Prior to annealing, a spherical morphology with a porous structure, and the Ir–IrO<sub>2</sub> species were amorphous but uniformly covered the TiO<sub>2</sub> surface. After annealing at 750°C, the Ir–IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles retained their spherical morphology and porous structure, demonstrating their excellent thermal stability. By increasing the annealing temperature to 750°C, the electrical conductivity of Ir–IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles improved significantly, rising from 1.05 S/cm before annealing to 1.85 S/cm, demonstrating the effectiveness of annealing treatment in enhancing conductivity. These findings provide valuable insights into optimizing the performance of catalysts for various applications.



#### 1. Introduction

Conductive metal oxide materials, valued for their high chemical and thermal stability along with superior electrical conductivity, have garnered significant interest for applications such as water splitting, sensors, and polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) (Böhm et al., 2021). Among them, iridium-loaded titanium oxide (Ir–IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) particles stand out as promising electrically conductive and durable metal oxide supports (Oakton et al., 2017). In a previous study, flame-made Ir–IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles with chain-like structure of Ir–IrO<sub>2</sub> demonstrated excellent electrical conductivity. A membrane electrode assembly fabricated with Ir–IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles containing 10 wt% IrO<sub>2</sub> as the anode catalyst support exhibited exceptional stability after 20 minutes of operation at 1.7 V, whereas the significant degradation was observed in a carbon-based catalyst support (Ho et al., 2023).

Further enhancement of the electrical conductivity of flamemade Ir-IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles is necessary for broader applications. Since TiO<sub>2</sub> itself has poor electrical conductivity, the conductivity of Ir-IrO2/TiO2 particles depends on the conductivity of Ir-IrO<sub>2</sub>. Increasing the crystallinity of IrO<sub>2</sub> by annealing treatment is a key strategy to improve its electrical conductivity (Lodi et al., 1990). Additionally, flame-made particles often require post-annealing at high temperatures to remove unburned hydrocarbons, control the oxidation state, promote crystal growth, and optimize nanostructure and porosity (Kim et al., 2013). However, annealing temperature critically affects phase transformation, crystallite size, and crystallinity, especially at elevated temperatures (Pourrahimi, et al., 2015). Higher annealing temperatures also influence nanoparticle size and morphology, significantly impacting their physical and chemical properties. Since flame-made Ir-IrO<sub>2</sub>/ TiO<sub>2</sub> exhibits high conductivity due to the precisely designed network structure of Ir species on TiO<sub>2</sub>, understanding the effect of high-temperature annealing on its electrical conductivity is essential. Moreover, comprehending how annealing temperature impacts the structure and properties of Ir-IrO<sub>2</sub>/ TiO<sub>2</sub> particles is vital for designing nanoparticles with tailored characteristics for specific applications.

This study reports on the effects of annealing treatments on flame-made  $Ir-IrO_2/TiO_2$  particles with porous structure. The porous structure promotes mass transport of reactants within the catalyst support to the active sites, thereby enhancing the catalyst's performance. The porous  $Ir-IrO_2/TiO_2$  particles were synthesized using aerosol techniques, a gas-phase particle design method renowned for producing nanostructured materials (Hirano et al., 2021). We examined how annealing treatments influence the morphology, structural properties, and electrical

conductivity of these porous Ir-IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles.

#### 2. Materials and method

Iridium-loaded titanium oxide  $(Ir-IrO_2/TiO_2)$  particles were synthesized via a flame process, an efficient gas-phase technique for producing nanostructured particles continuously and with high productivity. Following previously detailed procedures, TiO<sub>2</sub> nanoparticles (99.5% purity; P25, Nippon Aerosil Co., Ltd) and Ir(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (4.757 wt%, Tanaka Kikinzoku Kogyo Co., Ltd) were dispersed in water at a mass ratio of 10 wt% IrO<sub>2</sub>/(TiO<sub>2</sub> + IrO<sub>2</sub>). This precursor was atomized into droplets and introduced into a diffusion flame using nitrogen as the carrier gas (5.0 L/min), with methane (2.0 L/min) and oxygen (5.0 L/min) forming the flame. Synthesized particles were collected on a polytetrafluoroethylene membrane filter (HORKOS Corp., Hiroshima, Japan). The experimental setup is shown in **Fig. 1**.

The Ir–IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles were subsequently annealed in a tubular furnace at 500°C, 750°C, and 1000°C (heating rate 10°C/min, 60 minutes in air). Samples were labeled Ir–IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-*x*, with *x* representing the annealing temperature (e.g., Ir–IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-500 for particles annealed at 500°C).

#### 3. Results and discussion

Fig. 2 shows the XRD patterns of Ir-IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles



**Fig. 1** Experimental setup of flame method for the synthesis of Ir–IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles.

before and after annealing treatment. Before annealing, the particles consisted of a mixture of anatase and rutile TiO, phases, along with metallic Ir. The sharp diffraction peaks of TiO<sub>2</sub> suggested its high crystallinity. As the annealing temperature increased from 500°C to 750°C, the intensity of IrO<sub>2</sub> peaks increased, indicating improved crystallinity and a larger amount of IrO2. At 1000°C, the diffraction peaks at 27.4°, 37.0°, 37.8°, and 38.6° decreased, reflecting the transformation of TiO<sub>2</sub> from the anatase phase to the rutile phase. This transition aligns with reports that anatase converts to rutile between 600°C and 1000°C (Kumari et al., 2021). Meanwhile, the diffraction peaks of metallic Ir at 40.7° and 47.3° diminished, and the intensity of IrO<sub>2</sub> peaks grew, signifying the oxidation of Ir to IrO<sub>2</sub>. As the annealing temperature rose to 1000°C, the IrO<sub>2</sub> peak intensity further increased, indicating both the formation of additional IrO<sub>2</sub> and the sintering of IrO<sub>2</sub> particles at elevated temperatures. This observation aligns with prior findings that metallic Ir begins oxidizing to IrO, in air at temperatures exceeding 400°C (Bernt et al., 2021).

**Fig. 3(a-1)–(d-1)** shows SEM images of the  $\text{Ir-IrO}_2/\text{TiO}_2$  particles before and after annealing. Prior to annealing, the particles formed spherical aggregates consisting of nanoparticles with a porous structure. Numerous voids between the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles (indicated by yellow arrows) were observed [**Fig. 3(a-1**)]. This porous structure likely enhances mass transport and increases the diffusion rate of reactants to the catalyst sites. In PEFC applications, the porous structure densities, there-



**Fig. 2** XRD patterns of Ir–IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles before and after annealing treatment.

by boosting overall efficiency. As the annealing temperature increased from 500 to 750°C, the particles retained their spherical shape and porous structure [**Fig. 3(b-1)–(c-1**)], highlighting the excellent thermal stability of Ir–IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles. However, at 1000°C, sintering of the primary particles occurred, the surface of Ir–IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles appeared smoother [**Fig. 3(d-1**)]. Sintering at these temperatures can reduce porosity, potentially impacting mass transport of reactants.

**Fig. 3(a-2)–(d-2)** presents HAADF-STEM (High-angle annular dark-field STEM) results for  $\text{Ir}-\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  particles, where bright regions correspond to Ir and  $\text{IrO}_2$ , and weak bright regions to  $\text{TiO}_2$ . Initially, Ir–IrO<sub>2</sub> species uniformly covered the  $\text{TiO}_2$  surface [**Fig. 3(a-2)**]. When the annealing temperature was raised to 750°C, the Ir–IrO<sub>2</sub> species remained homogeneously distributed on the TiO<sub>2</sub> surface [**Fig. 3(b-2)–(c-2**]]. However, at 1000°C, the Ir–IrO<sub>2</sub> species (red arrow) aggregated, forming larger particles instead of remaining uniformly distributed [**Fig. 3(d-2**)]. This aggregation disrupted electron transmission pathways, potentially increasing the volume resistivity of the Ir–IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles.

To clarify the effect of annealing treatments on electrical



Fig. 3 SEM (left) and HAADF-STEM (right) images of Ir–IrO<sub>2</sub>/ TiO<sub>2</sub> particles: a) before annealing, b) 500°C, c) 750°C, and d) 1000°C.



**Fig. 4** The electrical conductivity of Ir–IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles according to different annealing temperatures.

conductivity, measurements were conducted on the Ir-IrO<sub>2</sub>/ TiO<sub>2</sub> particles. The electrical conductivity increased with rising annealing temperatures, from 500°C to 750°C (Fig. 4), reaching 1.79 and 1.85 S/cm, respectively-an improvement over the pre-annealing conductivity of 1.05 S/cm. This increase can be attributed to the phase transition of IrO2 from amorphous to crystalline, which shifts its conductivity behavior from p-type semiconductor-like to metallic-like. The enhanced crystallinity between 500°C and 750°C significantly contributes to this conductivity improvement. However, at 1000°C, the Ir-IrO, particles began to sinter, reducing the electrical conductivity sharply to 0.12 S/cm. This decrease results from the formation of larger Ir-IrO<sub>2</sub> particles, which disrupt the continuous conductive network. Therefore, maintaining a well-distributed Ir-IrO<sub>2</sub> network is crucial for achieving optimal electrical conductivity.

# 4. Conclusion

The effect of annealing treatment on the morphology and electrical conductivity of flame-made  $Ir-IrO_2/TiO_2$  particles was examined. Both before annealing and after annealing at 750°C, the particles maintained a spherical morphology with a porous structure. The porous structure remained intact up to 750°C, demonstrating the excellent thermal stability of  $Ir-IrO_2/TiO_2$  particles. Electrical conductivity of  $Ir-IrO_2/TiO_2$  particles increased with rising annealing temperatures, peaking at 750°C, where the particles reached a conductivity of 1.85 S/cm, before declining at 1000°C. This study highlights the thermal stability of porous  $Ir-IrO_2/TiO_2$  particles and the significant enhancement in electrical conductivity achieved through annealing, with 750°C identified as the optimal temperature for conductivity improvement.

## References

Bernt M., Schramm C., Schröter J., Gebauer C., Byrknes J., Eickes C., Gasteiger H.A., Effect of the irox conductivity on the anode electrode/porous transport layer interfacial resistance in PEM water electrolyzers, Journal of The Electrochemical Society, 168 (2021) 084513.

https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac1eb4

- Böhm D., Beetz M., Gebauer C., Bernt M., Schröter J., Kornherr M., Zoller F., Bein T., Fattakhova-Rohlfing D., Highly conductive titania supported iridium oxide nanoparticles with low overall iridium density as OER catalyst for large-scale PEM electrolysis, Applied Materials Today, 24 (2021) 101134. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101134
- Hirano T., Kikkawa J., Shimokuri D., Nandiyanto A.B.D., Ogi T., Sinter-necked, mixed nanoparticles of metallic tungsten and tungsten oxide produced in fuel-rich methane/air tubular flames, Journal of Chemical Engineering of Japan, 54 (2021) 557–565. https://doi.org/10.1252/jcej.21we009
- Ho T.T.N., Hirano T., Narui R., Tsutsumi H., Kishi M., Yoshikawa Y., Cao K.L.A., Ogi T., Flame-made Ir–IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles as anode catalyst support for improved durability in polymer electrolyte fuel cells, ACS Applied Energy Materials, 6 (2023) 6064–6071. https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00536
- Kim J.H., Kang Y.C., Electrochemical properties of nano-sized Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> powders prepared by flame spray pyrolysis, International Journal of Electrochemical Science, 8 (2013) 3379–3389. https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14398-7
- Kumari Y., Jangir L.K., Kumar A., Kumar M., Awasthi K., Luminescent and structural behaviour of Tb<sup>+3</sup> ions doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by facile sol-gel method, Physica B: Condensed Matter, 602 (2021) 412465. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412465
- Lodi G., De Battisti A., Bordin G., De Asmundis C., Benedetti A., Microstructure and electrical properties of IrO<sub>2</sub> prepared by thermal decomposition of IrCl<sub>3</sub>·x H<sub>2</sub>O: role played by the conditions of thermal treatment, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 277 (1990) 139–150. https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)85096-N
- Oakton E., Lebedev D., Povia M., Abbott D.F., Fabbri E., Fedorov A., Nachtegaal M., Copéret C., Schmidt T.J., IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>: a highsurface-area, active, and stable electrocatalyst for the oxygen evolution reaction, ACS Catalysis, 7 (2017) 2346–2352. https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03246
- Pourrahimi A.M., Liu D., Ström V., Hedenqvist M.S., Olsson R.T., Gedde U.W., Heat treatment of ZnO nanoparticles: new methods to achieve high-purity nanoparticles for high-voltage applications, Journal of Materials Chemistry A, 3 (2015) 17190–17200. https://doi.org/10.1039/C5TA03120F

# 〈外部発表成果〉

# 論文発表

 Ho T.T.N., Hirano T., Narui R., Tsutsumi H., Kishi M., Yoshikawa Y., Cao K.L.A., Ogi T., Effect of annealing treatment on nanostructure and electrical conductivity of flame-made Ir-IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles, Advanced Powder Technology, 35 (2024) 104568. https://doi.org/10.1016/j.apt.2024.104568

 Hirano T., Tsuboi T., Ho T.T.N., Tanabe E., Takano A., Kataoka M., Ogi T., Macroporous structures of Nb–SnO<sub>2</sub> particles as a catalyst support induce high porosity and performance in polymer electrolyte fuel cell catalyst layers, Nano Letters, 24 (2024) 10426–10433. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.4c01150

# 4-3 令和5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.32(2024) 141-143 /https://doi.org/10.14356/hptf.23001

#### HPTF23001

## 粉体工学会 2024 年度春期研究発表会 「粉体プロセスのシミュレーションベースデジタルツインの実現」

## International Symposium "Realization of Simulation-Based Digital Twin for Powder Processes" in 2024 SPTJ Spring Meeting



開催期間 Date: 2024年5月15日(水) May 15, 2024

開催場所 Place: 姫路・西はりま地場産業センター (兵庫県姫路市南駅前町 123 番)

The Himeji-Nishi Harima Local Industry Center (123 Minami Ekimae-cho, Himeji, Hyogo 670-0962, Japan)

主催者代表 Organizer representative: 酒井 幹夫 Mikio SAKAI

東京大学教授 Professor, The University of Tokyo, Japan E-mail: mikio\_sakai@n.t.u-tokyo.ac.jp

#### 1. 開催の目的

粉体工学会 2024 年度春期研究発表会第 2 日目(2024 年5月15日)において、日本粉体工業技術協会の粉体 シミュレーション技術利用分科会の共催およびホソカワ 粉体工学振興財団の助成の下,「"Realization of Simulation-Based Digital Twin for Powder Processes"(粉体 プロセスのシミュレーションベースデジタルツインの実 現)」と題する国際シンポジウムを開催した.本シンポ ジウムでは、粉体工学におけるデジタルツイン技術の実 現とシミュレーション技術の最新動向について議論する ことを目的として、海外から当該分野の著名な研究者を 招聘した、粉体プロセスにおける精緻なモデリングと データサイエンスを融合したデジタルツインにより,効 率的で高精度な生産が実現し、粉体産業の持続可能性向 上に寄与することが期待される.粉体工学におけるデジ タルツイン技術およびシミュレーション技術に関する情 報交換や国際連携を促進するために、本シンポジウムで は、日本の若手研究者と海外の著名な研究者が交流でき るようなイベントも設けた.

#### 2. シンポジウムの規模、参加者数、内容など

本国際シンポジウムのオーガナイザーは,著者に加え, 鷲野公彰氏(大阪大学),三野泰志氏(岡山大学),およ び島田憲成氏(構造計画研究所・粉体シミュレーション 技術利用分科会代表幹事)であった。本国際シンポジウ ムには,豪州 · Monash University,英国 · University of Surrey, 中国・浙江大学および中国・江西理工大学から, 粉体工学におけるデジタルツイン技術およびシミュレー ション技術の分野で活躍されている著名な研究者を招聘 し、これらの大学の若手研究者も参加した.本国際シン ポジウムの前日に, Welcome Reception が開催され, Welcome Reception には招待講演者および国内外の若手 研究者が出席し、今後も連絡を取り合えるような深い交 流ができた.表1に本国際シンポジウムの発表者リスト を示す. 本国際シンポジウムは, "APPIE Computational Granular Mechanics Award Lecture", "Young Researcher Session", "Invited Lecture Session", および "Keynote Lecture Session"から構成され,合計 17 件の講演が行わ れ、そのうち8件は海外からの発表であった、国内の学 会にもかかわらず、本シンポジウムは講演および質疑応 答はすべて英語で行われた.英語での開催であったため 聴講者数に不安があったが、シンポジウムの開始から終



表1 シンポジウムのプログラム

Table 1Symposium program.

#### APPIE Computational Granular Mechanics Award Lecture (Session chair: M. Sakai)

S-1. Simulation and modelling of particulate systems

(Monash Univ) A. Yu

Young Researcher Session I (Session chair: Z. Zhou and S. Ohsaki)

S-2. Decision of sufficient training data for improving predictability of data-driven reduced order model for eulerian—lagrangian simulations

(UTokyo) K-E. Yang, S. Li, G. Duan, M. Sakai

S-3. Scaling of inter-particle torques in coarse-grained DEM with rolling resistance and particle size distributions

(Osaka Univ) Y. Hu, T. Tanaka, T. Tsuji, K. Washino

S-4. Numerical simulation of fuel layered distribution iron ore sintering technology

(Jiangxi Univ of Science and Technology) X. Yang, J. Zhang, J. Xu, Z. Zhou

S-5. DEM-CFD study on solid-liquid mixing in an industrial mixing cooker

(KAJIWARA Inc.) S. Kajiwara, (UTokyo) M. Sakai

Young Researcher Session II (Session chair: K. Tanno and S. Wang)

S-6. DEM simulations of elastoplastic powder compression process of bimodal powders with different plasticities

(Osaka Metropolitan Univ) S. Ohsaki, T. Yano, H. Nakamura, S. Watano

S-7. Analysis of the effects of collision situation of grinding balls on particle grinding behavior in wet ball milling

(Tohoku Univ) K. Kushimoto, J. Kano

Young Researcher Session III (Session chair: C-Y. Wu and Y. Mino)

S-8. Experimental and numerical study on dynamic powder flow in a full-scale continuous mixer

(Univ of Surrey) J. Hu, N. Govender, C-Y. Wu

S-9. Multi-scale insights of chemical looping combustion in a three-dimensional bubbling fluidized bed

(Zhejiang Univ) J. Lin, S. Wang, K. Luo

S-10. Particle-scale modelling of dense gas-solid reacting flow

(Zhejiang Univ) S. Wang, J. Lin

Invited Lecture Session (Session chair: K. Luo and H. Satone)

S-11. Ultra-fast computing method for granular flow in powder mixing process

(Osaka Metropolitan Univ) H. Nakamura, N. Kishida, S. Yokokawa, S. Ohsaki, S. Watano

S-12. Development of numerical simulation technology for gasifier towards carbon neutrality and circular economy

(CRIEPI) K. Tanno, H. Umetsu, S. Umemoto, (Kyushu Univ) H. Watanabe

S-13. A large-scale super-simulation on a practical clean energy plant

(Kyushu Univ) H. Watanabe

Keynote Lecture Session (Session chair: K. Washino and J. Hu)

S-14. Mechanistic modelling and machine learning for pharmaceutical product development: friends or foes?

(Univ of Surrey) C-Y. Wu

S-15. A numerical study of scale-up of mixing equipment

(Jiangxi Univ of Science and Technology) Z. Zhou

S-16. A novel reduced-order model for the fast prediction of dense particulate reacting flow in fluidized beds

(Zhejiang Univ) K. Luo, S. Wang, J. Lin

S-17. Dependence of agglomerates formation on cohesion force model in fluidized-bed DEM-CFD analysis (*Osaka Univ*) *T. Tanaka, K. Kudo, K. Washino, T. Tsuji* 

了まで多くの聴講者が参加し、その関心の高さを示す結 果となった。

本稿では、"Young Researcher Session"、"Invited Lecture Session"、および"Keynote Lecture Session"について述べる。いずれのセッションも、Discrete Element Method を用いたモデリングおよびデータサイエンスのようなデ

ジタルツインの要素技術に係る研究発表がなされた. Young Researcher Session は,9件の講演で構成され,日本, 中国および英国の若手研究者からの発表がなされ, Outstanding Presentation Award の審査の結果, Kai-En Yang 氏 (The University of Tokyo), Shintaro Kajiwara 氏 (KAJIWARA Inc.), Jiawei Hu 氏 (University of Surrey)



**写真1** シンポジウムの聴講者 **Photo 1** Audiences in the international symposium.





Mr. Shintaro Kajiwara Dr. Jiawei Hu 写真2 優秀講演賞受賞者の二人 Photo 2 Two Outstanding Presentation Award Winners.

および Shuai Wang 氏 (Zhejiang University) の4名が選 ばれた. Invited Lecture Session では、日本の大学・研究 機関に所属する中堅研究者からの研究発表がなされた. 本国際シンポジウムの最終セッションである Keynote Lecture Session では, Modeling & Simulation 分野におい て国際的に活躍する著名な研究者である Charley Wu 氏 (英国·University of Surrey), Zongyan Zhou 氏(中国· Jiangxi University of Science and Technology), Kun Luo 氏 (中国・浙江大学)および田中敏嗣氏(大阪大学)によ る講演が行われた. 製薬業界における製品開発プロセス の改善のためのモデリングおよび機械学習と活用、数値 シミュレーションを用いた混合機のスケールアップ、流 動層内での高濃度の粒子反応流の予測を高効率に行うた めの低次元化モデルに関する研究および DEM-CFD によ る凝集を考慮した流動層シミュレーションの発表がなさ れた. Keynote Lecture は本分野を牽引する研究者らしい 極めて示唆に富んだ優れた講演であった.

#### **3.** 成果の概要

粉体工学会2024年度春期研究発表会において、 ["Realization of Simulation-Based Digital Twin for Powder Processes"(粉体プロセスのシミュレーションベースデ ジタルツインの実現)」と題する国際シンポジウムが開 催された、本シンポジウムには、国際的に当該分野を牽 引する実績ある研究者および将来有望な若手研究者が国 内外から集い,最先端の研究成果が発表された.このシ ンポジウムを通じて、粉体工学の国際共同研究の端緒と なるべくグローバルなネットワークが強化された. 今 後,粉体工学会が2025年度に主催する国際会議"10th International Conference on Discrete Element Methods (DEM10)" および "8th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2025)"などにおいて、今回の 参加者が中核となり、粉体工学におけるデジタルツイン 技術およびシミュレーション技術に関する情報交換や国 際連携が促進されていくことが期待される.

最後に、本国際シンポジウムムの開催にあたり、ご支援いただいたホソカワ粉体工学振興財団に感謝の意を表する.



Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.32(2024) 144-147 /https://doi.org/10.14356/hptf.23002

HPTF23002

## 第 17 回国際電気集じん会議

# The 17th International Conference on Electrostatic Precipitation (ICESP 2024)



開催期間 Date: 2024 年 10 月 28 日 (月) ~ 31 日 (木) Monday-Thursday, October 28-31, 2024 開催場所 Place: 京都テルサ (京都市南区東九条下殿田町 70 番地)

Kyoto Terrsa (70, Higashi-Kujo-Shimotonda-cho, Minami-ku, Kyoto, Japan)

主催者代表 Organizer representative: 瑞慶覧 章朝 Akinori ZUKERAN

神奈川工科大学教授

Professor, Kanagawa Institute of Technology, Japan E-mail: zukeran-akinori@ele.kanagawa-it.ac.jp

#### **1. 開催の目的**

近年,空気環境の改善は,CO<sub>2</sub>に代表される地球温暖 化の問題,PM2.5,花粉や黄砂といった粒子状物質さら にはウイルスが付着した飛沫など多岐にわたる対象を浄 化する必要に迫られている.このような背景のなか本会 議の主題である"集じん"が果たす役割は大きい.

国際電気集じん会議は,電気集じん装置の基礎研究と 産業応用の発展を目的として,東京大学元教授・増田閃 一先生と米国の Harry J. White 先生によって発足した.

第1回会議が1981年に米国のカリフォルニア州,第2 回が1984年に日本の京都で開催され,40年以上にわた り,産業界と学界を支えてきた会議である.世界約20 カ国から産業界と学界の研究者・技術者らが集まり,両 者の知見を相互に交換し反映し合う特徴ある会議となっ ている.

40年ぶりの日本開催となる第17回会議では,産業用 電気集じん機をはじめ,バグフィルタ,家庭やオフィス 用の空気清浄器,プラズマを使った環境浄化装置やその 基盤技術,さらには新たな応用について広く集じんや浄 化の観点から議論する.粉体工学の分野との関連は深く, その発展に大いに貢献するものである.

近年の会議では、イオン風や粒子の自然帯電を利用し た集じん、パルス放電やバリヤ放電による粒子の帯電な

どの研究報告があり、従来にない新たな電気集じん技術 の研究が進められている. 従来から継続的に続けられて いる逆電離や再飛散などの集じん現象に関する諸問題 や、これまであまり知見のなかったナノサイズの浮遊粒 子の集じん特性に関する情報も集まっている. シミュ レーションに関する研究は、電気集じん装置内の気流や 浮遊粒子の帯電・軌道の可視化を実現させ、その現象の 理解を推し進めるとともに、高性能化の研究開発を加速 させている.新型コロナウイルス・微生物の除去や不活 性化に関する研究にも発展し、社会実装もされている. 石炭火力、製鉄所、焼却所などの電気集じん・バグフィ ルタ設備の納入・性能事例に関する報告は、成功例や失 敗例を共有し、技術レベルを向上させるとともに、世界 の大気環境保全に貢献している。さらに、排ガス中に含 まれる水銀粒子除去やバイオマス燃焼排ガス中微粒子の 除去に応用されつつある.また,電気集じん装置のコア 技術であるコロナ放電は非熱平衡プラズマの一種であ り、その診断や計測などの基礎研究、促進酸化処理など の応用研究も議論している.

以上の例のように、本会議では、産業界と学界が最新 の研究成果を議論し合い、粉体工学分野の基礎研究、開 発および産業の発展に寄与する、学術・工学・産業的に 大変意義のある会議となっている。

**Conference Funding** 

#### 2. 大会の規模,参加者数,内容

本会議は、下記メンバーによる現地実行委員を編成し 実施した.

〈実行委員長〉	神奈川工科大学教授・ISESP 理事・静
	電気学会理事 瑞慶覧章朝
〈副実行委員長〉	大分大学教授・静電気学会九州支部長
	金澤誠司
	三菱重工パワー環境ソリューション・
	ISESP 理事 永田真之
	大阪公立大学教授・静電気学会関西支
	部長 大久保雅章
〈委員〉	東京都市大学名誉教授 江原由泰
	職業能力開発総合大学校准教授
	川田吉弘
	京都大学名誉教授・粉体工学会員
	松坂修二
	創価大学教授・粉体工学会理事
	松山達
	東京大学教授・静電気学会理事
	小野亮
	ダイキン工業株式会社 田中利夫
	住友重機械工業株式会社 田岡智浩
	NEDO ·静電気学会理事 浦島邦子
	大阪工業大学教授 吉田恵一郎
	韓国機械技術研究院 Hak-Joon Kim
〈名誉委員〉	ISESP 名誉理事(元大阪府立大学)
	藤島英勝
	豊橋技術科学大学名誉教授(静電気学

会元会長) 水野彰

本会議の参加者は,世界20ヵ国から175名(他 Accompanying person 13名,計188名)であった.日本 からの参加が87名,海外からが88名であった.国別の 参加者数は,表1のとおりである.日本に次いで中国の 参加者が29名と多く,インド,韓国,スウェーデンも 比較的多かった.

会議のスケジュールを図1に示す.開催期間は4日間 であり,企業展示は4日間とも実施した.1日目(10/28) はESP School(電気集じん技術講習)を開催した.ESP Schoolでは,電気集じんおよびプラズマ環境応用技術で 著名な6名の講師に講演をいただいた.2日目(10/29)は, 午前中に Masuda Lecture と呼ばれる記念講演,午後は8 セッションにて研究成果発表,夕方はポスターセッショ ンを開催した.3日目(10/30)は,午前中に3セッショ ン,午後からテクニカルツアーを開催した.最終日の4 日目(10/31)は,午前中に2セッション,午後に4セッ ション,夕方に Closing Session を開催した.主な研究発 表項目は次のとおりである.

#### 表1 国別参加者数

 Table 1
 Number of participants by country.

Area	Country	Participant	Presenter	Total
America 5	Canada	0	1	1
	USA	2	2	4
Asia-Pacific 147	Australia	2	1	3
	China	15	14	29
	India	4	4	8
	Japan	49	38	87
	Korea	2	5	7
	Taiwan	3	5	8
	Thailand	1	1	2
	Indonesia	2	0	2
	Philippines	1	0	1
Middle-East 1	Egypt	1	0	1
Europe 22	France	0	2	2
	Germany	2	2	4
	Hungary	1	1	2
	Poland	1	2	3
	Slovakia	0	1	1
	Sweden	4	2	6
	Austria	2	0	2
	UK	2	0	2
	unknown	0	0	0
	Total	94	81	175

#### 〈主な研究発表項目〉

- ESP(電気集じん)の基礎と応用,運用・保守事例, 障害・災害
- ESP のモデリング・シミュレーション, EHD (電気流 体力学現象), 新型 ESP
- ・粒子やエアロゾルの荷電,フィルトレーション
- ・空気浄化,バイオ粒子除去,除菌,不活化,表面処理, バイオ・生体関連技術
- ・電源技術、パルスパワー、UV やレーザー光源とその
   関連技術
- ・非平衡プラズマの計測,診断,促進酸化処理,オゾン 技術
- ・環境改善技術、有害ガス処理への応用

#### **3**. 成果の概要

参加者 175 名のうち学生は 28 名であった. 発表件数は, 口頭が 59 件, ポスターが 29 件であった. ESP School で

Oct. 28		Oct. 29					Oct. 30			Oct. 31			
Seminar Room	Large Conference Room	Seminar Room	Room 9	Medium Conference Room	AV Study Room	Large Conference Room	Seminar Room	Medium Conference Room	AV Study Room	Large Conference Room	Seminar Room	Medium Conference Room	Large Conference Room
Exhibition Preparation	9:20-9:30 Opening school	Exhibition				9:30-10:00 Opening Session (K.Yoshida)	9:30-11:30	30 9:30-11:30	9:30-11:30 Session 9	Exhibition	9:30-10:50	9:30-10:50 Session 11	
	9:30-11:00 ESP School 1 (K. Yan)	Coffee break 10:00-10:20						(H.J. Kim)	(M.Frank)	(A. Bill)		(R. Ono)	(M. Kocik)
Coffe 11:00	ee break D-11:20	Exhibition				10:20-11:20 Masuda Lecture (Y.Ehara)						Coffee break 10:50-11:10	k )
Exhibition	11:20-12:50 ESP School 2 (K. Yan)	11:20-12:50 Poster Preparation		11:20 Lui	-13:00 Iich					Exhibition         11:10-12:10         11:10-12:30           Session 12         Session 13           (H.H.Kim)         (C. Nagata)			
12:50	0-14:00 unch	& Exhibition										12:30-14:00	)
Exhibition	14:00-15:50 ESP School 3 (I.Kiss)	Exhibition	13:00-16:00 Poster Mini Presentation (Y. Ehara &K.Urashima)	13:00-14:40 Session 1 (H. Clack)	13:00-14:40 <b>Session 2</b> (J. Sanchez)	13:00-14:40 Session 3 (K.Takahashi)	11:30-18:00 Technical Tour				14:00-15:20 <b>Session 14</b> (M.Okubo)	14:00-15:00 <b>Session 15</b> (T. Taoka)	
Coffee brea	k 15:50-16:10		Coffe	e break 14:40-1	5:00								
Exhibition	16:10-17:40 ESP School 4 (I. Kiss)	Exhibition	Poster Mini Presentation (Y. Ehara & K.Urashima)	15:00-16:00 <b>Session 4</b> (K. Yoshida)	15:00-16:00 <b>Session 5</b> (Y.Kawada)	15:00-16:00 <b>Session 6</b> (S.Kanazawa)	) Coffee break 15			fee break 15:20	)-15:40		
18:00-20:00 Welcome Reception		16:00-18:00 Poster Session & Exhibition (Y. Ehara & K.Urashima)						18:30 Gala	)-20:30 Dinner				15:40-17:00 Closing Session (R.Ono)

図1 大会スケジュール

**Fig. 1** Conference timetable.



図2 聴講中の参加者の様子 Fig. 2 Participants in the audience.

は、ESPの基礎・応用・改良・リスク管理および製造・ 維持・保守や高圧電源に関する講義がなされた。新型コ ロナウイルスの流行から室内空気浄化およびバイオエア ゾロルの捕集に関するテーマも取り上げられた。また、 プラズマの基礎と応用、CO<sub>2</sub>除去に関する講義もあった。 大変充実した内容となっており、参加者はみな集中して 聴講していた.

口頭・ポスター発表では,産業用 ESP の事例,次い で静電気・プラズマの基礎と応用,環境浄化技術に関す る研究が多かった. ESP の基礎や応用およびその性能向 上,バイオエアロゾルの捕集など室内空気浄化に関する 研究も多かった.世界における ESP の研究動向だけで



図3 集合写真 Fig. 3 Conference participants group photo.

なく,静電気・プラズマ技術など,今後の研究の方向性 を考える上で大変有意義な会議になった.学生の発表は Oral と Poster ともに 14 名ずつで,優秀な発表をされた 学生をそれぞれ 2 名ずつ(計4名)表彰した.

Technical tour では、参加申込者数が130名を超えたた

め, HORIBA BIWAKO E-HARBOR とダイハツ工業京都 工場の2つの見学コースに分かれてバスで移動した. 堀 場製作所では,世界最先端の計測機器工場,ダイハツ工 業では自動車の塗装,組立および検査ラインを見学した. 会議の様子を図2から3に示す.

## ホソカワ粉体工学振興財団年報 Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT 令和6年度 (2024) No.32

発行日	2025年5月25日	Publication Date	May 25th, 2025
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



