

ホソカワ 粉体工学振興財団 年 報

Hosokawa Powder Technology Foundation
ANNUAL REPORT

令和7年度 (2025) No.33



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

ホソカワ 粉体工学振興財団

年 報

Hosokawa Powder Technology Foundation

ANNUAL REPORT

令和7年度 (2025) No.33

粉



公益財団法人 **ホソカワ** 粉体工学振興財団

Hosokawa Powder Technology Foundation

● 設立の趣旨



衣・食・住や医療など、我々の日常生活で身近に氾濫している様々な製品に、また、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、我が国並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

ご挨拶	理事長 細川悦男	1
1. 事業内容と実施状況の概要		3
1-1 事業内容の概要		3
1-1-1 助成・褒賞事業		3
1-1-2 自主事業		3
1-1-3 特定事業		4
1-2 実施状況の概要		5
1-2-1 助成・褒賞事業の実施状況		5
1-2-2 自主事業の実施状況		11
2. 役員など名簿		16
3. 令和7年度 助成・褒賞事業		17
3-1 令和7年度 KONA 賞		17
3-2 令和7年度 研究助成		18
3-3 令和7年度 ホソカワ研究奨励賞		20
3-4 令和7年度 研究者育成		20
3-5 令和7年度 シンポジウムなど開催援助		21
4. 研究成果など報告		22
成果など報告 目次		22
4-1 令和5年度 研究助成成果報告		25
4-2 令和6年度 研究者育成成果報告		120
4-3 令和6年度 シンポジウムなど開催援助成果報告		143

● ご挨拶



公益財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団
理事長 細川 悦男

当財団は、1991年（平成3年）12月に設立が認可され、2012年（平成24年）には内閣府より公益財団法人に認定され、今年で設立35年目を迎えました。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まいりました。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と自主事業を柱として活動してまいりました。

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向上に資す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るものであり、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40名です。2025年度は、ドイツのブラウンシュバイク工科大学の教授である Arno Kwade 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、この分野において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、皆様に大変感謝しております。2025年度は、研究助成につきましては117件の応募があり、その中から17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、23件の申請があり、6名の大学院生に贈呈しました。若い大学院生の皆さんの勉学と研究を支援することは、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1名の留学生が受賞されました。毎年、助成対象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、2026年5月に大阪で開催予定の一般社団法人

粉体工学会主催による第 10 回粉体工学世界会議 (WCPT 10: 10th World Congress on Particle Technology) 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 10 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 2026 年 3 月 10 日に開催いたしました。受賞者に対しては、例年と同様に、この贈呈式の間を利用して、受賞記念講演を行っていただきました。記念講演は大変素晴らしい内容であり、本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ることを期待しております。

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 57 回粉体工学に関する講演討論会は、2025 年 9 月 3 日にホテル東京ガーデンパレスにて、会場開催とオンライン開催を併用した形式で実施いたしました。今回も、全体で 257 名が参加し、大変盛況な講演会となりました。

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、2026 年 1 月に第 43 号を発行することができました。本誌は、我が国の優れた学術論文を英文で世界に発信することを目的として 1983 年に創刊され、その後、アジア、欧州、米国の三つの編集委員会体制のもとに、国際学術論文誌としての活動を進めてまいりました。しかし、近年本分野に関する論文誌が世界的に充実してきたこともあり、本誌の役割は十分に達成されたものと判断し、43 年間の歴史に幕を閉じ、本年度をもって休刊することといたしました。長年にわたるご支援に深く感謝申し上げます。

最終号となる第 43 号では、優れた研究者が執筆した 12 報のレビュー論文と、レベルの高い 7 報の研究論文が掲載されるとともに、本誌のこれまでの活動報告も掲載しております。本誌は、財団のホームページおよび J-STAGE (科学技術情報発信・流通総合システム) により無料で閲覧できるオープンアクセスの学術誌であり、過去の全号の内容も検索することができます。

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、本年度も充実した活動を実施することができました。また、オンラインと対面方式を併用した開催方法を有効に活用した結果、当初の事業計画を予定どおり実施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・交流とそれを担う若い人材の育成に貢献できますよう活動を続けてまいります。

今後とも、皆様のご支援と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ともに、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ち上げ、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7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。これを機に、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月までにすべて実施された。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7年度に続き令和8年度においても、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	財団設立 30周年記念 特定事業	令和3年度	APT（Asian Particle Technology）2021 シンポジウム（令和3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		令和4年度	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			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7(2025)年度は、4月30日に公募を開始して6月27日に締め切った後、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12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8年3月に開催された。

(助成単位：千円)

年度	西暦	研究助成			KONA 賞			海外渡航者援助			シンポジウムなど開催援助		
		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択	
			件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額
H04	1992	69	20	26,000	1	1	1,000	10	6	1,800	6	3	7,000
H05	1993	86	31	20,400	8	1	1,000	8	6	1,800	3	3	6,500
H06	1994	70	25	13,800	3	1	1,000	10	5	1,500	5	3	5,000
H07	1995	88	27	15,280	5	1	1,000	11	5	1,500	1	1	200
H08	1996	84	27	15,000	3	1	1,000	8	5	1,500	(公募せず)		
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	(公募せず)			5	2	2,000
H18	2006	112	23	23,800	4	1	1,000	(公募せず)			2	2	1,500
H19	2007	137	23	21,900	1	1	1,000	(公募せず)			5	2	1,500
H20	2008	128	18	13,500	3	1	1,000	(公募せず)			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	(公募せず)			6	3	1,400
H24	2012	79	14	8,600	5	1	1,000	(公募せず)			(公募せず)		
H25	2013	119	30	23,000	3	1	1,000	(公募せず)			0	0	0
H26	2014	126	23	19,400	6	1	1,000	(公募せず)			1	1	1,000
H27	2015	150	22	16,700	5	1	1,000	(公募せず)			1	0	0
H28	2016	195	23	13,800	6	1	1,000	(公募せず)			4	1	300
H29	2017	193	21	14,600	6	1	1,000	(公募せず)			5	1	600
H30	2018	132	18	14,000	6	1	1,000	(公募せず)			3	1	1,000
R01	2019	119	10	7,200	4	1	1,000	(公募せず)			1	0	0
R02	2020	102	12	10,000	4	1	1,000	(公募せず)			2	1	1,000
R03	2021	136	26	22,000	4	2	2,000	(公募せず)			1	1	1,000
R04	2022	98	21	21,000	3	2	2,000	(公募せず)			2	1	1,000
R05	2023	91	19	19,000	2	1	1,000	(公募せず)			2	2	1,000
R06	2024	123	21	21,000	6	1	1,000	(公募せず)			2	2	2,000
R07	2025	117	17	17,000	4	1	1,000	(公募せず)			2	1	1,000



(助成単位：千円)

年度	西暦	研究者育成の援助			出版物刊行援助			特別枠		拡大研究助成		合 計		
		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		件数	助成 金額	件数	助成 金額	応募 件数	採 択	
			件数	助成金額		件数	助成金額						件数	助成金額
H04	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	(公募せず)							115	40	18,900
H09	1997	16	6	1,200	(公募せず)							86	42	22,700
H10	1998	16	9	1,800	(公募せず)							94	39	22,500
H11	1999	22	6	1,200	(公募せず)							103	35	23,900
H12	2000	26	7	1,400	(公募せず)			7	3,900			129	46	28,200
H13	2001	19	8	1,600	(公募せず)			7	3,000			110	53	27,000
H14	2002	19	8	1,600	(公募せず)			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 件数	採 択		5	3,100			150	44	25,600
H17	2005	26	11	3,300		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 件数	採 択		(公募せず)				165	43	29,200
R04	2022	16	10	3,000		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
R07	2025	23	6	1,800	10	1	500	(公募せず)				156	26	21,300

◎ 令和7（2025）年度 助成・褒賞事業贈呈式

【日時】 令和8（2026）年3月10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、参加者の利便性に配慮し、昨年に引き続き、会場参加とオンライン参加を併用したハイブリッド形式で実施された。

会場には、ホソカワ研究奨励賞受賞者1名およびシンポジウム等開催援助の採択者代表をはじめ、本助成事業の選考委員、当財団の評議員・理事、さらにホソカワミクロン株式会社の関係者など、計23名が参列した。

一方、オンラインでは、研究助成および研究者育成援助の採択者に加え、当財団関係者の一部も参加し、計24名が出席した。

本年度は、総計156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17件、研究者育成援助6件、シンポジウム等開催援助1件が採択された。

なお、褒賞金および助成金の総額は2,130万円となった。



図1 細川理事長による開会挨拶
Fig.1 Opening address by President Yoshio Hosokawa.

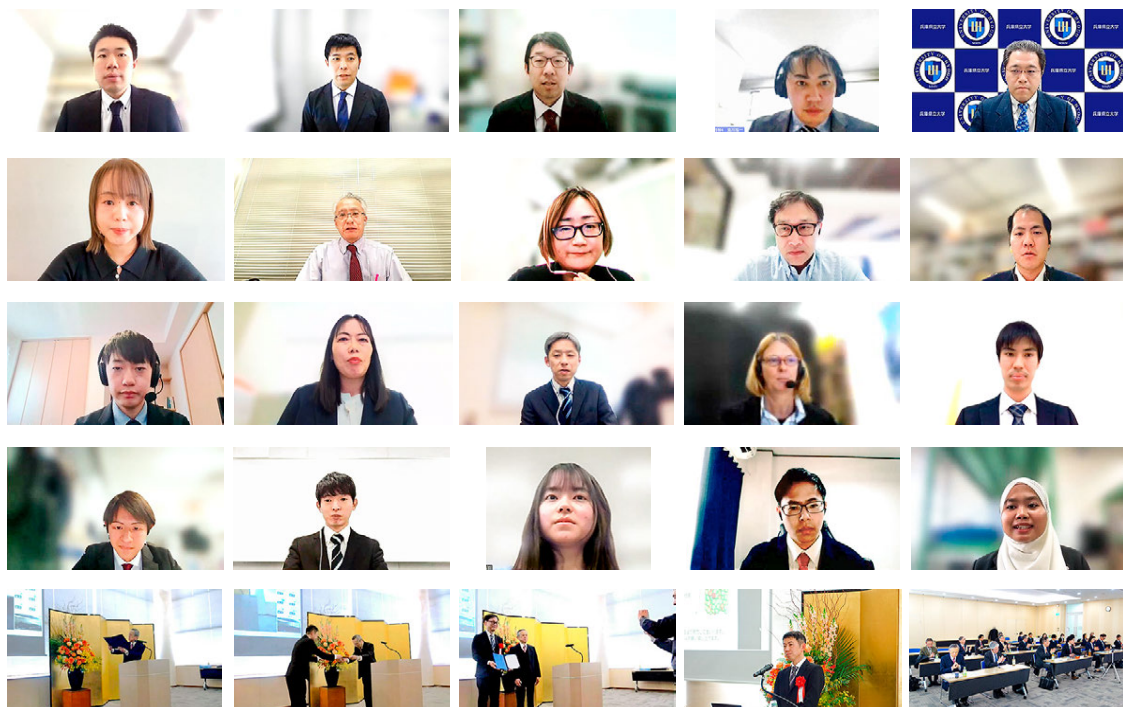


図2 オンライン参加者との記念撮影風景
Fig.2 Commemorative photo with online participants.



図3 研究奨励賞の受賞風景
Fig. 3 Hosokawa Encouragement Award ceremony scene.



図4 受賞講演の様子
Fig. 4 Award commemorative lecture scene.

式典では、細川理事長による開会挨拶、内藤常務理事による選考結果報告に続き、まず研究助成および研究者育成援助の採択者に対し、オンライン形式による贈呈が行われた。あわせて、採択者一人ひとりの所属および研究課題が紹介された。

続いて、各採択者より挨拶と今後の抱負が述べられ、贈呈状は後日郵送にて届けられた。さらに、会場に出席したシンポジウム等開催援助の採択団体代表および研究奨励賞受賞者に対しては、贈呈状がそれぞれ直接手渡された。

その後、研究奨励賞受賞者である北九州市立大学准教授・三野泰志氏による「粒子分散系における粒子運動の予測・制御に向けた研究」に関する受賞記念講演が行われ、参加者の関心を集めた。

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、式典は盛会のうちに滞りなく終了した。

なお、KONA 賞については、例年同様、グローバルに公募を行い、KONA 賞審査委員による審査を経て、選考委員会の推薦に基づき、本年度はドイツ連邦共和国ブラウンシュバイク工科大学の Prof. Arno Kwade 氏が³、“From Ultrafine Milling to Battery and Pharmaceuticals Production: A Journey from Theory to Practice in Particle Technology”の業績により受賞した。



図5 粉体工学会・白川会長による受賞挨拶
Fig. 5 Acceptance remarks by Prof. Shirakawa, President of the Society of Powder Technology, Japan.



図6 猪ノ木評議員による閉会挨拶
Fig. 6 Closing remarks by Councilor Inoki.



KONA 賞の贈呈式は、令和 8（2026）年 5 月 13 日に大阪で開催される第 10 回粉体工学世界会議（WCPT10）において執り行われる予定である。

◎ KONA 賞 (KONA Award)

KONA 賞は、1990 年の創設以来、粉粒体工学分野において研究開発および教育に顕著な貢献を果たした研究者に対し、毎年授与されている。当初はホソカワミクロン株式会社により贈呈されていたが、1992 年以降は当財団がこれを継承している。

受賞候補者は、KONA 賞審査委員による審査を経て、選考委員会の推薦に基づき、最終的に理事会の承認をもって決定される。

The KONA Award has been presented annually since 1990 to researchers who have made outstanding contributions to research and development, as well as education, in the field of powder and particle science and technology. It was originally established by Hosokawa Micron Corporation and has been administered by the Hosokawa Foundation since 1992.

Candidates for the award are nominated by the KONA Award Committee and reviewed by the Foundation’s Selection Committee, which makes recommendations for the awardee. The final decision is subject to approval by the Board of Directors of the Foundation.

KONA 賞歴代受賞者

2025.12

受賞 No.	受賞年 西暦	KONA 賞受賞者		業績
		氏名	所属（申請当時）	
1	1990	Charles S. CAMPBELL	University of Southern California	Outstanding achievements in particle flow dynamics, slurry flow 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 正韜	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	粉末プロセス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



受賞 No.	受賞年 西暦	KONA 賞受賞者		業績
		氏名	所属 (申請当時)	
23	2008	高橋 実	名古屋工業大学	セラミックス粉体成形の基礎的解明と材料創製への展開
24	2011	植松 敬三	長岡技術科学大学	粉体工学を基にしたセラミックス製造プロセス科学の基盤構築
25	2012	竹内 洋文	岐阜薬科大学	粒子設計を基盤とする新しい医薬品製剤に関する研究
26	2013	目 義雄	物質・材料研究機構	微粉体プロセスの高度化による高次構造制御体の創製
27	2014	大谷 吉生	金沢大学	エアフィルタを中心としたエアロゾルの分離・除去に関する研究
28	2015	牧野 尚夫	電力中央研究所	粉体工学を基礎とした炭素資源高度利用技術の研究開発
29	2016	阿尻 雅文	東北大学	超臨界水熱合成の発明
30	2017	Sotiris E. PRATSINIS	Swiss Federal Institute of Technology Zurich (ETH Zurich)	Pioneer research on particle formation, agglomerate dynamics and, in particular, for placing flame aerosol technology on a firm scientific basis for scalable synthesis of nanomaterials
31	2018	Mojtaba GHADIRI	The University of Leeds	Contributions to the particle technology on linking the bulk powder behavior, particle characterization and modelling with hosting the young scholars
32	2019	内藤 牧男	大阪大学	Contributions to powder processing technology for high quality advanced materials
33	2020	Brij M. MOUDGIL	The University of Florida	Interfacial engineering of particulate system for enhanced performance
34	2021	Wolfgang PEUKERT	Friedrich-Alexander- University Erlangen- Nuremberg	Particle based product innovations by understanding and controlling particle interactions
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 TANTHAPANICHAKOON	Chulalongkorn University & Tokyo Institute of Technology	Contributions to the advancement of powder/particle and aerosol science and technology & promotion of bilateral collaboration between Thailand and Japan
39	2024	Anthony J. HICKEY	University of North Carolina	Outstanding contributions to aerosol drug delivery systems
40	2025	Arno KWADE	TU Braunschweig	From ultrafine milling to battery and pharmaceuticals production: a journey from theory to practice in particle technology

List of KONA Awardees

2025.12

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.



No.	Year	Awardee	Affiliation
14	2000	Akihisa INOUE	Tohoku Univ.
15	2001	Hideo YAMAMOTO	Soka Univ.
16	2002	Masayuki HORIO	Tokyo Uni. of Agriculture & Technology
17	2003	Ko HIGASHITANI	Kyoto Univ.
18	2004	Jusuke HIDAKA	Doshisha Univ.
19	2004	Shuji HANADA	Tohoku Univ.
20	2005	Yoshinobu FUKUMORI	Kobe Gakuin Univ.
21	2006	Kikuo OKUYAMA	Hiroshima Univ.
22	2007	Fumio SAITO	Tohoku Univ.
23	2008	Minoru TAKAHASHI	Nagoya Institute of Technology
24	2011	Keizo UEMATSU	Nagaoka Univ. of Technology
25	2012	Hirofumi TAKEUCHI	Gifu Pharmaceutical Univ.
26	2013	Yoshio SAKKA	National Institute for Materials Science (NIMS)
27	2014	Yoshio OTANI	Kanazawa Univ.
28	2015	Hisao MAKINO	Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI)
29	2016	Tadafumi ADSCHIRI	Tohoku Univ.
30	2017	Sotiris E. PRATSINIS	Swiss Federal Institute of Technology Zurich (ETH Zurich)
31	2018	Mojtaba GHADIRI	Univ. of Leeds
32	2019	Makio NAITO	Osaka Univ.
33	2020	Brij M. MOUDGIL	Univ. of Florida
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
40	2025	Arno KWADE	TU Braunschweig

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 Journal の最終号となる No. 43 (2026) を 2025 年末に予定どおり印刷・出版するとともに、昨年度に引き続き粉体工学に関する講演討論会の第 57 回を東京で開催した。

(経費単位：千円)

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



年度	西暦	粉体工学に関する講演討論会					KONA 誌の発行			
		回数	討論会テーマ	講演数	出席者	経費	号数	総頁数	発行部数	経費
H14	2002	36	ナノ粒子の産業界への展開	6	208	4,160	20	276	2,200	7,920
H15	2003	37	ナノパーティクル・テクノロジー	6	227	5,100	21	246	1,300	13,000
H16	2004	38	ナノ構造制御による粉体産業の発展をめざして	6	160	4,500	22	211	700	8,660
H17	2005	39	ここまで来たナノ粒子の実用化	7	205	5,380	23	224	1,000	10,070
H18	2006	40	ナノテク実用化の鍵を握るナノ粒子の制御と応用	6	174	5,320	24	252	1,000	13,090
H19	2007	41	ナノパーティクル・テクノロジー：新市場開拓と参入	6	167	4,380	25	303	1,000	11,460
H20	2008	42	ナノパーティクル・テクノロジー：応用・実用化への新展開	6	126	3,400	26	282	1,000	8,040
H21	2009	43	ナノテクノロジーによる粉体の機能化と新材料開発	6	160	3,130	27	248	600	6,250
H22	2010	44	ナノパーティクルハンドリング技術が生み出す新材料	6	134	2,660	28	242	600	3,850
H23	2011	45	ナノパーティクルテクノロジーの構築と実用化への展開	6	174	3,230	29	284	600	8,400
H24	2012	46	ナノパーティクルテクノロジーの応用最前線	6	141	3,585	30	288	600	3,916
H25	2013	47	先端から基盤までを支える粉体工学の進歩	6	201	6,656	31	274	1,800	9,176
H26	2014	48	多様なものづくりを支える粉体工学の進歩	6	153	4,364	32	283	1,800	8,556
H27	2015	49	時代とともに歩む粉体工学	6	162	3,596	33	357	1,000	7,253
H28	2016	50	豊かな未来社会を築く粉体技術	6	156	5,169	34	293	1,100	7,417
H29	2017	51	先端材料創成に求められる粉体技術	6	161	3,942	35	287	1,100	7,386
H30	2018	52	粉体材料の合成および利用を支える粉体技術	6	161	4,657	36	297	1,100	7,093
R01	2019	53	高度化する粉体プロセスの基礎と応用の最前線	6	178	4,673	37	271	1,000	7,000
R02	2020	—	—	0	0	750	38	288	900	7,235
R03	2021	—	—	0	0	503	39	277	800	7,278
R04	2022	54	SDGs に貢献する粉体および粉体プロセスの最前線	6	*176	4,528	40	281	800	8,048
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
R07	2025	57	先端分野を支える粉体の構造制御とその応用	6	*257	5,203	43	332	650	8,260

*：ハイブリッド形式
(会場・オンライン出席者合計数)

◎ 第 57 回粉体工学に関する講演討論会

テーマ：「先端分野を支える粉体の構造制御とその応用」

【日時】 令和 7 (2025) 年 9 月 3 日 (水) 午前 10 時 00 分～午後 4 時 50 分

【場所】 ホテル東京ガーデンパレス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

【後援】 ホソカワミクロン株式会社

第 57 回粉体工学に関する講演討論会が、令和 7 年 9 月 3 日 (水) にホテル東京ガーデンパレスにて開催された。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 7)。その後、KONA 賞の贈呈式が行われ (図 8)、米国ノースカロライナ大学チャペルヒル校の Prof. Emeritus Anthony J. Hickey 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、「先端分野を支える粉体の構造制御とその応用」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



図 7 細川悦男理事長による開会挨拶
Fig. 7 Opening address by President Yoshio Hosokawa.



図 8 KONA 賞授賞式にて(細川理事長と Prof. Emeritus Anthony J. Hickey)
Fig. 8 At the KONA presentation ceremony President Hosokawa and 2024 KONA Awardee Prof. Emeritus Anthony J. Hickey.



図 9 講演討論会会場風景
Fig. 9 Lecture scene.



図 10 懇親会風景
Fig. 10 Get-acquainted party.

ブリッド形式による開催となり、会場(図9)で103人、オンラインで154人、合計257人が参加し、昨年開催した第56回への参加人数より増加した。なお、講演討論会後に懇親会(図10)が開催された。開催後、配信画面上でのアナウンスおよび参加申込者228名宛のメール送信により、アンケートへ回答を依頼した。開催終了後1週間後の回答数は159件であった。

◎ 粉体工学に関する英文誌 KONA Powder and Particle Journal No. 43 (2026) の発行

KONA 誌の編集は粉体技術談話会に委託され、同談話会が KONA 誌編集委員会を組織し、編集業務を担当してきた。なお、令和6(2024)年に粉体技術談話会が解散したことに伴い、新たに KONA 誌編集委員会を編成し、新たな編集体制へ移行した。同編集委員会は、アジア、ヨーロッパ、アメリカの3地域の編集委員会から構成され、各地域から優れた粉体関連論文(レビューおよび研究報告)を収集・編集し、年1回 KONA 誌として刊行している。

本年度は、令和7(2025)年末に KONA No.43(図11)として印刷版および電子ジャーナルを刊行し、令和8(2026)年1月10日に発行した。掲載論文は、推薦原稿18編(アジア5編、アメリカ8編、ヨーロッパ5編)および自由投稿1編の計19編である。印刷部数は650部とし、国内外の読者、大学、図書館等へ寄贈するとともに、財団ホームページにおいて刊行案内を行い、併せて Web ジャーナルにも掲載した。

編集に際しては、全論文の投稿および査読にオンライン投稿審査システム(Editorial Manager: EM システム)を使用した。また、J-STAGE の早期公開機能を活用し、印刷出版に先立ち、2024年12月27日から2025年8月23日にかけて順次オンライン公開を行った。

さらに、ヘッダ、見出し、図表番号、抄録を含め、フルカラーによる印刷版および電子版として刊行した(図12, 13)。本誌は2013年より J-STAGE への掲載を開始し、2014年6月にバックナンバーの掲載を完了しているが、No.43(2026)についても、令和8(2026)年2月28日に全文 HTML (XML)



図11 KONA No. 43 (2026) 表紙写真

Fig. 11 KONA No. 43 (2026) front cover.

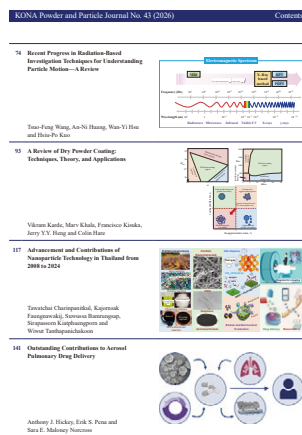


図12 KONA No. 43 (2026) アブストラクト見本

Fig. 12 KONA No. 43 (2026) sample abstract.



図13 KONA No. 43 (2026) 論文見本

Fig. 13 KONA No. 43 (2026) sample paper.

および PDF 形式での掲載を完了した。このサイトでの KONA 誌の 1 日平均利用件数は、掲載開始当初（2013 年 12 月 20 日）の約 100 件から 2,700 件を超え、通算利用件数は 420 万件余りとなった。なお、KONA 誌の 2024 年の学術誌の代表的な評価指数 Impact Factor（JCR：Journal Citation Reports）および CiteScore は、それぞれ 3.2 および 6.6 であった。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 32 本の動画やエビデンスデータを公開中である。

さらに、KONA 誌は、世界最大級の各種の商用学術情報データベース（Science, Scopus, Compendex, JDream III, EBSCO, J-Gate, and Inspec, 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, Dimensions, and ScienceON, etc.）にも収録を拡大してきた。

なお、本誌は、粉体工学関連の国際的な学術誌が極めて少なかった 1983 年に、同分野の普及啓発と発展を目的として創刊され、1995 年より当財団が出版を継続してきた。40 年余を経て、国際的な評価を得るに至ったが、現在では粉体工学の認知度も高まり、関連する国際学術誌も多数出版されるようになったことから、創刊当初の目的は達成されたものと判断し、本号（No. 43）をもって休刊することになった。これに伴い、KONA 誌編集委員会についても令和 8（2026）年 3 月をもって解散した。



2. 役員など名簿 (令和8年3月)

理 事 長 常 務 理 事 理 事	細川 悦男	ホソカワミクロン (株) 相談役
	内藤 牧男	大阪大学 名誉教授
	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 名誉シニアアドバイザー
	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
	蟹江 澄志	東北大学 教授
	加納 純也	東北大学 教授
	黒瀬 良一	京都大学 教授
	酒井 幹夫	東京大学 教授
	笹辺 修司	ホソカワミクロン (株) 執行役員
	瀬戸 章文	金沢大学 教授
	多々見純一	横浜国立大学 教授
	所 千晴	早稲田大学 創造理工学部 部長・研究科長・教授
	野村 俊之	大阪公立大学 教授
	福井 国博	広島大学 教授
	山本 浩充	愛知学院大学 教授
	吉田 幹生	同志社大学 教授
	脇原 徹	東京大学 教授
綿野 哲	大阪公立大学 工学部長・工学研究科長・教授	
事 務 局	向河原 栄	ホソカワ粉体工学振興財団 事務局長

3. 令和7年度 助成・褒賞事業

3-1 令和7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
HPTF25201	Arno KWADE	Professor, TU Braunschweig, Germany	From Ultrafine Milling to Battery and Pharmaceuticals Production: A Journey from Theory to Practice in Particle Technology

◎ 受賞理由

Arno Kwade 教授は、超微細機能性粒子、特にナノ粒子の粉碎・分散・製剤化の分野で世界をリードする研究者である。博士号取得以来、一貫してこのテーマに取り組み、粒子がナノおよびマイクロレベルでどのように応力を受け、粉碎されるかに関する独自のモデルと深い知見を確立した。特に、水平攪拌ミルのモデリング手法として提唱した「ストレスインテンシティモデル」は、その高い汎用性と精度から国際的に最も優れたモデルとして評価され、現在では他の粉碎装置や高強度ミキサーにも応用が広がっている。これらの成果は、国際微粒子研究機関 (IFPRI) や欧州セメント研究アカデミーなど、世界的な研究機関からの信頼にもつながっている。

一方で、Kwade 教授は電池電極およびセル製造プロセス工学の分野でも先導的役割を果たしており、特に電池スラリー分散や電極コーティング、圧縮プロセスの制御・モデリング・シミュレーションにおいて顕著な成果を挙げている。欧州研究ネットワーク「LIPLANET」の代表として国際連携を推進し、Nature Energy 誌に招待論文を掲載するなど、世界的にも高い評価を受けている。

これらの研究は、粉碎技術と電池製造技術という異なる分野を理論と実践の両面から結びつけ、新たな産業応用を切り拓いたものである。Kwade 教授の卓越した研究業績と教育・技術革新への貢献は極めて大きく、KONA 賞受賞に値する人物である。



3-2 令和7年度 研究助成（17名，総額 1,700万円）

（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)
HPTF25101	安達 眞聡	京都大学大学院工学研究科機械理工学専攻・助教	粉体毛細管・噴水現象に基づく搬送技術の基礎研究	100
HPTF25102	大崎 修司	大阪公立大学工学研究科物質化学生命系専攻化学工学分野・准教授	多粒子有限要素法を用いた高速粉体圧縮過程の数値解析	100
HPTF25103	河村 暁文	関西大学化学生命工学部化学物質工学科・教授	高防汚性を示す双性イオン微粒子型塗料の開発	100
HPTF25104	北川 裕一	北海道大学大学院工学研究院先端材料化学研究室・准教授	メカノケミカル反応を利用した多色蓄光粉末の開発	100
HPTF25105	佐藤根大士	兵庫県立大学大学院工学研究科化学工学専攻・准教授	粒子形状が沈降堆積現象に及ぼす影響の解析	100
HPTF25106	辛 韻子	名古屋工業大学先進セラミックス研究センター・特任准教授	自転・公転制御 MC 固相反応による次世代 PQD の精密合成	100
HPTF25107	新戸 浩幸	福岡大学工学部化学システム工学科・教授	固体表面上でのぬれ挙動と表面間力の工学的モデル開発	100
HPTF25108	高井 千加	名古屋工業大学先進セラミックス研究センター・教授	非破壊 NMR による食品スラリー解析	100
HPTF25109	辻 拓也	大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻・准教授	凹部を含む複雑形状を有する粉粒体の高精度モデリング	100
HPTF25110	綱澤 有輝	(国研) 産業技術総合研究所地質調査総合センター地圏資源環境研究部門・主任研究員	粉体シミュレーションによる揺動テーブル選別の最適化	100



採択番号	助成対象者	所属・役職*	研究課題	金額 (万円)
HPTF25111	藤井 秀司	大阪工業大学工学部 応用化学科・教授	ドライリキッド工学に基づく水系接着剤の粉体化	100
HPTF25112	松井 淳	山形大学理学部・教授	カテコール誘導体高分子の自在活性化によるハイブリッド超階層構造形成	100
HPTF25113	谷地 越拓	東北大学多元物質科学研究所・助教	ナノ粒子からなる Yolk/Shell 構造の自在構築	100
HPTF25114	矢野 武尊	九州大学大学院工学 研究院化学工学部 門・助教	機械学習を用いた離散要素法の粒子間パラメータ較正	100
HPTF25115	山内 紀子	茨城大学学術研究院 応用理工学野物質科学 工学領域・准教授	表面機能化・磁性粒子内包ポリマー粒子合成法の開発	100
HPTF25116	山本 徹也	名古屋大学大学院工 学研究科化学システ ム工学専攻・准教授	ガラスビーズ充填層内部マイクロ・ナノ空間での晶析	100
HPTF25117	MCNAMEE, Cathy Elizabeth	京都大学大学院工学 研究科化学工学専 攻・教授	可聴音を用いたナノ粒子 - 高分子均一混合薄膜形成	100

* 所属・役職は申請時点



3-3 令和7年度 ホソカワ研究奨励賞（1名，総額50万円）

採択番号	受賞者	所属・役職*	業績	金額 (万円)
HPTF25301	三野 泰志	北九州市立大学国際環境工学部・准教授	粒子分散系における粒子運動の予測・制御に向けた研究	50

* 所属・役職は申請時点

3-4 令和7年度 研究者育成（6名，総額180万円）

採択番号	援助対象者	所属*	研究課題	研究指導者*	金額 (万円)
HPTF25501	荻谷 泰斗	名古屋工業大学・大学院工学研究科	中空ナノ粒子の分散状態定量化に基づく複合材料設計	藤 正督	30
HPTF25502	小池 風輝	法政大学・大学院理工学研究科	直流電場印加による微粒子沈降促進現象の解明と応用	森 隆昌	30
HPTF25503	佐藤 啓太	早稲田大学・大学院創造理工学研究科	CNT添加による電気パルスでの易解体接着剤の開発	所 千晴	30
HPTF25504	前島 結衣	千葉大学・大学院融合理工学府	粒子表面での薄膜干渉を利用した構造色材料の開発	桑折 道済	30
HPTF25505	家方 優希	大阪大学・大学院工学研究科	流動層型触媒反応器を対象とした数値解析モデルの開発	辻 拓也	30
HPTF25506	SAIPUL BAHRI, N. S. Nabilah	広島大学・大学院先進理工系科学研究科	有機無機ハイブリッドバイオ吸着材微粒子の開発	荻 崇	30

* 所属と研究指導者は申請時点



3-5 令和7年度 シンポジウムなど開催援助（1件，総額 100万円）

採択番号	援助対象者	所属・役職*	主催機関名	シンポジウムなどの名称	会期*	金額 (万円)
HPTF25001	白川 善幸	(一社)粉体工 学会・会長	(一社)粉体工 学会	第10回粉体工学世界会議 the 10th World Congress on Particle Technology (WCPT10)	2026/5/11 ～ 5/15	100

* 所属・役職および会期は申請時点



4. 研究成果など報告

4-1 令和5年度 研究助成成果報告 目次

採択番号**	報告者	所 属・役 職 *	研究課題	頁
HPTF23101	阿部 陽香	(国研) 産業技術総合研究所 計量標準総合センター・主任 研究員	粉体測定に特化した球型熱伝導率 測定装置の開発	26
HPTF23102	岩田 浩明	京都大学大学院医学研究科・ 特定准教授	AI を用いた医薬品添加剤粒子画 像からの粉体物性予測	30
HPTF23103	小山 恵史	早稲田大学理工学術院創造 理工学部環境資源工学科・ 講師	物理選別による汚泥焼却灰中の重 金属低減化	35
HPTF23104	小林慎一郎	(公財) 福岡県産業・科学技 術振興財団 有機光エレクト ロニクス部・研究員	局所誘導加熱法による金属ナノ粒 子の焼結化と物性評価	39
HPTF23105	新戸 浩幸	福岡大学工学部化学システ ム工学科・教授	微小プラスチックの環境微生物毒 性の評価とその制御	46
HPTF23106	周 偉偉	東北大学大学院工学研究科・ 助教	高機能金属基複合材料の粉末開発 と積層造形技術の構築	50
HPTF23107	瀬川 浩代	(国研) 物質・材料研究機構 電子・光機能材料研究セン ター・主幹研究員	焼解によるセラミックスコンデン サからの粉体再生技術	55
HPTF23108	高井 千加	岐阜大学工学部・准教授	カブトムシ幼虫の粉体技術を利用 した糞の資源化	59
HPTF23109	田中 晶子	神戸薬科大学製剤学研究室・ 講師	ペプチド性医薬品の脳標的鼻腔内 投与型粉末製剤の開発	66
HPTF23110	玉館 知也	金沢大学理工研究域フロン ティア工学系・助教	音速流ノズルとイオン誘起核生成 を用いた CO ₂ 分離	70
HPTF23111	長谷川拓哉	東北大学多元物質科学研究 所・講師	深共晶溶媒を反応場とする複合酸 化物粉体の作製	75



採択番号**	報告者	所 属・役 職*	研究課題	頁
HPTF23112	林 宏暢	(国研) 物質・材料研究機構 マテリアル基盤研究センター・ 主任研究員	溶媒分散型多孔質有機ナノシート の合成と自己集積を伴う粉末化	81
HPTF23113	平尾 岳大	広島大学大学院先進理工系 科学研究科・助教	特異な分子認識による非多孔性空 間空隙粉体材料の開発	86
HPTF23114	平野 篤	(国研) 産業技術総合研究所 ナノ材料研究部門・主任研 究員	飲用水中の PFAS を高度に除去す るジルコニア粒子の創製	90
HPTF23115	三谷 亮介	慶應義塾大学大学院理工学 研究科・特任助教	数値シミュレーションによる帯電 性粒子の肺内沈着挙動の解析	94
HPTF23116	森 浩亮	大阪大学大学院工学研究科・ 准教授	ハイエントロピー合金のナノ粒子 化と新奇触媒機能探索	99
HPTF23117	柳下 崇	東京都立大学大学院都市環 境科学研究科・教授	バレル電解エッチングによる多孔 性 Al 微粒子の形成	103
HPTF23118	鷺野 公彰	大阪大学大学院工学研究科・ 講師	非球形粒子集合体と流体の相互作 用についての研究	108
HPTF23119	CAO, Kiet Le Anh	広島大学大学院先進理工系 科学研究科・JSPS 外国人特 別研究員	高効率な CO ₂ 変換のための革新 的な多孔性材料の開発	113

* 所属・役職は申請時点

4-2 令和6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
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	121
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	渡邊 哲	125



採択番号	報告者	所属*	研究課題	研究指導者*	頁
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	ホログラフィによる粒径・数密度分布の非接触同時計測	田中 洋介	130
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	萩 崇	134
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	139

* 所属と研究指導者は申請時点

4-3 令和6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
HPTF24001	多々見純一	横浜国立大学・教授	The 8th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2025) 第8回先進材料の界面制御と評価に関する国際会議	144
HPTF24002	酒井 幹夫	東京大学・教授	The 10th International Conference on Discrete Element Methods (DEM10) 第10回離散要素法国際会議	149

4-1 令和5年度 研究助成成果報告

HPTF23101

粉体測定に特化した球型熱伝導率測定装置の開発

Development of a Spherical Thermal Conductivity Apparatus for Measuring Powders


 研究代表者 Research leader: 阿部 陽香 **Haruka ABE**

産業技術総合研究所 主任研究員

Advanced Industrial Science and Technology, Senior Researcher

 E-mail: abe-haruka@aist.go.jp

抄 録

熱伝導率測定法において定常法は最も信頼性の高い手法とされている。しかし、従来の試料形状（主に直方体や円柱）では、加熱面および冷却面以外の側面からの熱損失を避けることができず、測定精度のさらなる向上のためには、この熱損失を克服することが長年の課題となっている。本研究では、球構造を用いた熱伝導率測定装置を新たに開発し、側面からの熱損失を完全に排除した理想的な定常状態下での測定を実現した。本手法は、これまで熱伝導率測定が比較的難しいとされてきた粉粒体材料において特に有効である。開発した球型熱伝導率測定装置を用いて、発泡ポリスチレン球を測定することにより装置の妥当性評価を行った後、アルミナ粉粒体の熱伝導率測定を実施した。測定結果は、粉粒体の有効熱伝導率の推定式による値と良好な対応を示した。

ABSTRACT

In thermal conductivity measurement, the steady-state method is regarded as the most reliable approach. However, conventional sample geometries—primarily rectangular or cylindrical—inevitably suffer from heat loss through lateral surfaces other than the heating and cooling faces, which has long been a critical issue for improving measurement accuracy. In this study, a thermal conductivity measurement apparatus was developed incorporating a spherical structure, thereby eliminating lateral heat loss and achieving an ideal steady-state condition. This method is particularly effective for evaluating the thermal conductivity of particulate and powder materials, which have traditionally been considered difficult to measure. The validity of the developed spherical apparatus was first assessed using expanded polystyrene spheres, followed by trial measurements of alumina powder. The results showed good agreement with values predicted by empirical estimation formulas for the effective thermal conductivity of powders.

1. 研究背景と目的

物質中の熱の伝わりやすさの指標となる熱伝導率は、学術的・産業的観点から材料全般の熱的な性能評価に関わる重要な物性値である。熱伝導率の測定法は、定常法と非定常法に大別される。定常法は、試料に定常的な温度差を与えることにより熱伝導率を求めるのに対して、非定常法は、試料に周期的またはパルス的な熱エネルギー

ギーを与え、温度変化の過渡応答を捉えること、つまり熱拡散率を求めることにより熱伝導率を算出する手法であり、一般的には定常法のほうが信頼性が高い測定法と位置付けられている。定常法の測定規格としては、保護熱板法（JIS A1412-1^[1]）、熱流計法（JIS A1412-2^[2]）などが挙げられ、非定常法ではレーザーフラッシュ法（JIS R 1611^[3]）、周期加熱法（ISO 22007-3^[4]）などが挙げられ、いずれも測定法として確立されているが、試料形態と

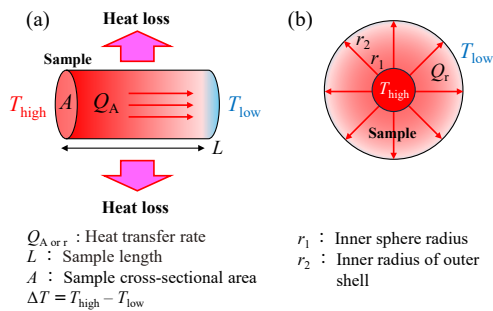


Fig. 1 Measurement principle; (a) the general steady-state method, (b) the spherical steady-state method.

しては、固体材料に限ったものが多く、粉粒体の熱伝導率測定となると、格段に難しくなる。本研究では、定常法の課題となっている熱損失の問題を払拭し、かつ粉粒体の有効熱伝導率をより正確に測定するために、球殻の中心に金属球の熱源を設置し、球殻と球熱源の間の温度差を測定することにより熱伝導率を求める測定法を考案し、新しい測定装置を開発した。

本稿では、開発装置を用いた測定値の妥当性評価、および実際の粉粒体の試行測定結果について報告する。

2. 研究方法

2.1 原理

図1に従来の定常法の原理(図1(a))と今回開発した球型定常法の原理(図1(b))を示す。従来の定常法では、測定試料形状は主に直方体や円柱であり、例えば図1(a)に示すように、表面積 A 、長さ L の円筒形の試料の片面から熱流 Q_A を加えた時、試料の両端の温度差が ΔT に達したとすると、熱伝導率 λ は次式で表される：

$$\lambda = \frac{Q_A \cdot L}{A \cdot \Delta T} \quad (1)$$

一方、図1(b)に示すように、熱源半径 r_1 と外殻半径 r_2 を有する同心球体系における定常熱伝導では、半径方向熱流 Q_r と温度差 ΔT の間に次式が成り立つ：

$$\lambda = \frac{(r_2 - r_1) \cdot Q_r}{4\pi \cdot r_1 \cdot r_2 \cdot \Delta T} \quad (2)$$

従来の定常法では、試料側面からの熱損失が長年の課題となっているが、球熱源により試料を加熱し、外側の球殻によって熱を捉えることにより、側面自体がなくなり、側面からの熱損失のない測定法を実現できる。

2.2 装置構成と妥当性評価

試料を充填する球状の外殻セルについては、まず外径 $\phi 100$ mm、及び $\phi 30$ mmの2種類を準備し、中心に金属球熱源 $\phi 10$ mmを配置した。球熱源は、内部に極細熱電

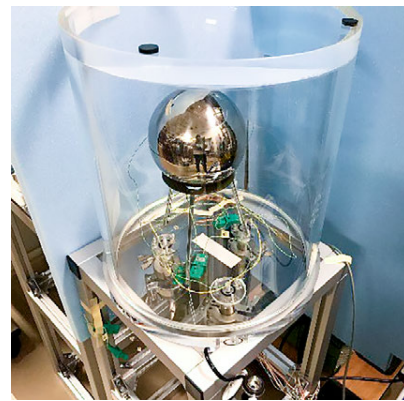


Fig. 2 Prototype device for the spherical steady method.



Fig. 3 Expanded Polystyrene for test measurements.

対と薄膜ヒーターを埋め込んで作製した。外殻セルの内側にも同様の極細熱電対を設置し、熱源側(T_{high})と外殻側(T_{low})の温度差 ΔT を計測し、ヒーター加熱量から Q_r を算出した。図2に試作装置の概観を示す。測定環境を空气中(大気圧)および低真空にて切替え可能とするために、アクリル真空容器の中に試料セルを設置した。

初めに、開発した装置での測定値の妥当性を確認するために、図3に示すような発泡ポリスチレン球形試料($\phi 100$ mm、及び $\phi 30$ mm)の測定を行った。式(2)より、温度差 ΔT とヒーター加熱量 Q_r は次式で与えられるため、 ΔT と Q_r の傾きより、熱伝導率を算出することができる。

$$Q_r = \lambda \frac{4\pi \cdot r_1 \cdot r_2}{(r_2 - r_1)} \Delta T \quad (3)$$

図4に温度差 ΔT とヒーター加熱量 Q_r の測定結果を示す。 $\phi 100$ mm、及び $\phi 30$ mmの発泡ポリスチレン試料いずれも ΔT と Q_r の関係を直線フィッティングできる結果が得られた。これより室温、大気中での有効熱伝導率を求めると、 $\phi 100$ mm試料では $\lambda = 0.033 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $\phi 30$ mm試料では $\lambda = 0.034 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を得た。いずれも発泡ポリスチレンの参考値^{[5],[6]}($0.032 \sim 0.04 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)の範囲内にあることから、当該装置による測定値の妥当性が確認できたといえる。

試料セルの小型化については、上記の結果より、 $\phi 100$ mm、及び $\phi 30$ mmの試料セルの測定値がほぼ一致

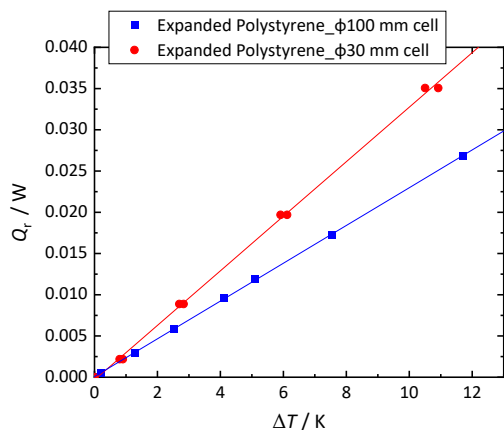


Fig. 4 Relationship between heat flow and temperature difference for calculating the thermal conductivity of expanded polystyrene.

したため、現時点ではφ30 mmまでの小型化については問題がないと判断した。したがって、実際の測定では、φ80 mmのセルも準備した。

3. 研究成果

3.1 アルミナ粉粒体の有効熱伝導率測定

開発した装置を用いて、アルミナの粉粒体の熱伝導率測定を実施した。試料は、φ5 mm, φ1 mm, <φ0.15 mmの粒径が異なる3種類のアルミナ粉粒体である。φ5 mm試料はφ100 mmセル, φ1 mm試料はφ80 mmの試料セル, <φ0.15 mm試料はφ30 mmの試料セルを用いて測定を行った。できるだけ球殻セルを満たすように粉粒体を充填したところ、φ5 mm, φ1 mm試料では、60%程度、<φ0.15 mm試料では30%程度の充填率であった。環境条件は大気中と低真空中とし、前述の発泡ポリスチレン球の測定と同様に、ヒーター加熱量 Q_r と温度差 ΔT についての関係を求めた。図5に温度差 ΔT とヒーター加熱量 Q_r の測定結果を示す。空気中および低真空中のいずれにおいても、直線フィッティング可能なデータが得られた。表1に図5の結果を用いて算出した有効熱伝導率

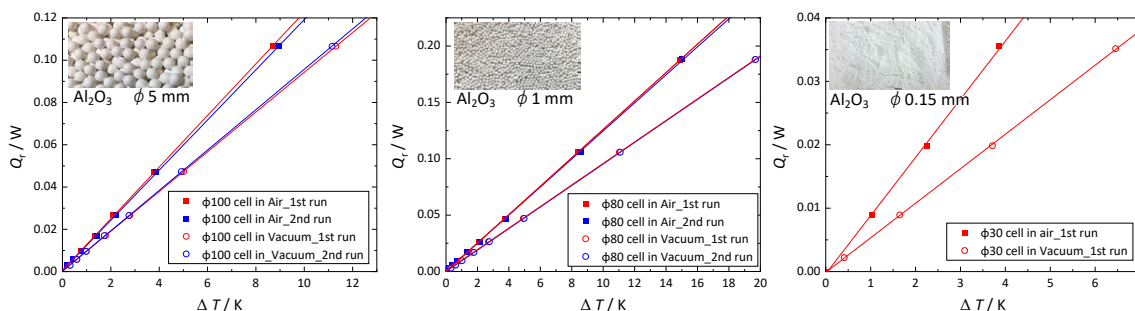


Fig. 5 Relationship between heat flow and temperature difference for calculating the thermal conductivity of alumina particles and powder.

を示す。一般に粉粒体の熱伝導率はバルク体と比較して2~3桁程度低いことが知られている。アルミナのバルク体の熱伝導率が約 $30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であることから、今回の結果も同程度オーダーの熱伝導率低下がみられ、かつ低真空中では空気中よりもさらに低下することが確認できた。

3.2 考察1：粉粒体の有効熱伝導率

本研究の測定系に類似した、空気中に粉粒体が充填された系を考える。このとき、系内の有効熱伝導率は、次のようにモデル化される。

$$\lambda = \lambda_{\text{solid}} + \lambda_{\text{particle}} + \lambda_{\text{rad}} + \lambda_{\text{air}} \quad (4)$$

ここで、

λ_{solid} ：粒子内部の熱伝導

$\lambda_{\text{particle}}$ ：粒子間の接触による熱伝導

λ_{rad} ：粒子表面の熱放射による熱伝導

λ_{air} ：空気熱伝導

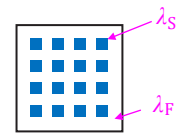
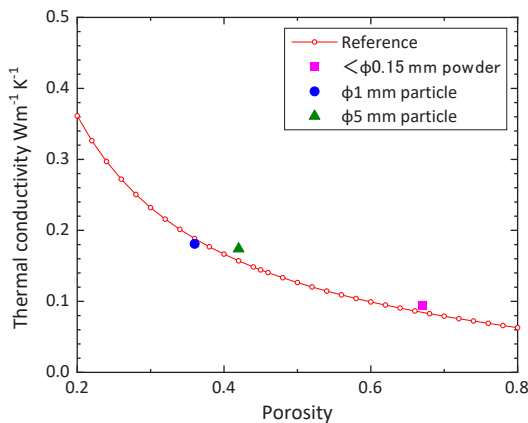
である。表1の測定結果において、空気中と低真空中の熱伝導率の差は、主に空気の対流も含めた熱伝導率 λ_{air} に起因する差であると考えられる。測定結果より、 λ_{air} を見積もると、φ5 mm試料では $0.04 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、φ1 mm試料では $0.047 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、<φ0.15 mm試料では $0.039 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。静止空気の熱伝導率^[7]は $0.026 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であることが知られており、本研究で得られた値はこれより若干大きいことから、空気の対流を含む熱伝導率であると解釈される。

3.3 考察2：有効熱伝導率の推定式との比較

粉粒体の有効熱伝導率の推定式は、気孔率、粒径、環境条件（気体、液体、真空中）、温度などの様々なパラメータを含む必要があり、これまでにも多くの推定式が提案されている^[8]。ここでは、最も単純なRussellの推定式を用いて、今回の測定結果を考察する。Russellによると、図6に示すように液体または気体中に固体が一様に分布している系を仮定すると、有効熱伝導率は次式で与えられる。

Table 1 Thermal conductivity measurement results for alumina particles and powder.

Sample	Cell diameter / mm	Particle diameter / mm	Environmental conditions	Filling rate / %	Thermal conductivity / W m ⁻¹ K ⁻¹
Al ₂ O ₃	30	< 0.15	Air	33	0.095
	80	1	Air	64	0.181
	100	5	Air	58	0.174
	30	< 0.15	Vacuum	33	0.056
	80	1	Vacuum	64	0.134
	100	5	Vacuum	58	0.134

**Fig. 6** Russell model. λ_s: Thermal conductivity of solid; λ_f: Thermal conductivity of fluid or gas.**Fig. 7** Comparison of the effective thermal conductivity obtained from the estimated formula and the measurement results.

$$\bar{\lambda} = \frac{\lambda_F \left[(1-e)^{\frac{2}{3}} + \lambda_F/\lambda_S \left(1 - (1-e)^{\frac{2}{3}} \right) \right]}{\left[e + (1-e)^{\frac{2}{3}} - 1 + \lambda_F/\lambda_S \left(2 - e - (1-e)^{\frac{2}{3}} \right) \right]} \quad (5)$$

ここで、 e は気孔率、 λ_s 、 λ_f はそれぞれ、固体、液体（または気体）の熱伝導率である。この式は、粒径などは考慮しておらず、単純に気孔率のみを考慮している。このRussellの式を、今回のアルミナ粉粒体と空気という系に適用して、測定結果と比較した。比較した結果を図7に示す。今回の測定結果は、Russellの推定式とよく対応することを示すことができた。

3.4 まとめ

球殻セルを用いた定常熱伝導率測定法を開発し、発泡

〈外部発表成果〉

口頭・ポスター発表

1. 阿部 陽香, “球構造を用いた熱伝導率測定法の開発I”,

ポリスチレン、アルミナ粉粒体に適用した。得られた有効熱伝導率は文献値または推定式と整合し、真空化による気体寄与の熱伝導率低下も定量的に確認できた。本手法は、粉粒体・中空粒子・自立困難材料などの熱伝導率評価に有望であり、今後は測定試料の種類・形態などを拡張するとともに、高真空環境、低温、高温での測定範囲拡張を進めていく予定である。

参考文献

- [1] JIS A1412-1, Test method for thermal resistance and related properties of thermal insulations—Part 1: Guarded hot plate apparatus, 2016.
- [2] JIS A1412-2, Test method for thermal resistance and related properties of thermal insulations—Part 2: Heat flow meter apparatus, 1999.
- [3] JIS R1611, Measurement methods of thermal diffusivity, specific heat capacity, and thermal conductivity for fine ceramics by flash method, 2010.
- [4] ISO 22007-3, Plastics —Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity—Part 3: Temperature wave analysis method, 2008.
- [5] JIS A9511, Preformed cellular plastics thermal insulation materials, 2024.
- [6] JEPSA (Japan Expanded Polystyrene Association), 2026, <<https://www.jepsa.jp>> accessed 2026-01-08.
- [7] Japan Society of Thermophysical Properties (ed.), Thermophysical Properties Handbook, New Edition, Yokendo, 2008 (in Japanese).
- [8] Russell H.W., Principles of heat flow in porous insulators, Journal of the American Ceramic Society, 18 (1935) 1–5. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1935.tb19340.x>

第 61 回熱測定討論会（Yokohama, Sept. 24–26, 2025）.

2. Abe H., “Development of a method for measuring thermal conductivity of powders using spherical structures”, ICCCI 2025 (Yamanashi, Jul. 8–11, 2025).

HPTF23102

AI を用いた医薬品添加剤粒子画像からの粉体物性予測

AI-Based Prediction of Powder Properties from Excipient Particle Images



研究代表者 Research leader: 岩田 浩明 **Hiroaki IWATA**
 鳥取大学医学部 教授
 Faculty of Medicine, Tottori University, Professor
 E-mail: iwata.hiroaki@tottori-u.ac.jp

抄 録

本研究では、光学顕微鏡画像と深層学習（CNN: Convolutional Neural Network）を組み合わせ、製薬用粉体混合物中の成分比率を非破壊で推定する手法を提案する。2成分混合（CEOLUS PH-101 と PEARLITOL 200SD）および3成分混合（イブプロフェン, Pharmatose 100M, CEOLUS UF-702）について、VGG16 と Xception の CNN モデルを構築し、それぞれ回帰タスクとして学習させた。Xception モデルは、2成分では決定係数 $R^2 = 0.821$ 、3成分では $R^2 = 0.935$ を達成し、いずれも誤差が小さい高精度な予測を示した。さらに、UMAP（Uniform Manifold Approximation and Projection）によって中間層の特徴を可視化したところ、混合比に応じたクラスタ構造（類似したデータがまとまって形成される構造）が明瞭に現れ、モデルが粒子形態の微妙な差異を捉えていることが示された。本手法は、従来のサンプリングや化学分析に頼らない、リアルタイムかつ非破壊の品質管理ツールとして、製薬工程への応用可能性が高い。

ABSTRACT

In this study, we propose a non-destructive method combining optical microscopy images and convolutional neural networks (CNNs) to estimate component mixing ratios in pharmaceutical powder blends. Two CNN architectures, VGG16 and Xception, were trained as regression models on binary mixtures (CEOLUS PH-101 and PEARLITOL 200SD) and ternary mixtures (Ibuprofen, Pharmatose 100M, and CEOLUS UF-702). The Xception model achieved high predictive accuracy, with a coefficient of determination of 0.821 for the binary mixture and 0.935 for the ternary mixture, along with a low Root Mean Square Error of Prediction (RMSEP) and a low Mean Absolute Error (MAE). Feature representations from the intermediate CNN layers were visualized using UMAP (uniform manifold approximation and projection), revealing distinct clustering according to mixing ratios, indicating that the model effectively captured subtle morphological differences in particle structure. This approach offers a promising tool for real-time, non-destructive quality control in pharmaceutical manufacturing, potentially reducing reliance on sampling-based or chemical analytical methods.

1. 研究背景と目的

製剤開発および生産現場では、粉体混合工程の適切な管理が品質確保の観点から極めて重要である。粉体混合の不均一性は、含量均一性の低下や製剤性能のばらつきにつながり、製品品質に大きな影響を与える（Sánchez-

Paternina et al., 2019）。しかしながら、現行の粉体混合物の成分比率評価は、サンプリングを行った後に化学分析（HPLC, NIR, DSC など）を用いて成分含量を定量する方法が中心であり、測定に手間と時間を要する（Esbensen and Románach, 2015; Románach, 2015）。また、サンプリングバイアスや試料調製による誤差が避けられず、製造

Table 1 Experimental design and composition ratios for ternary excipient mixtures including magnesium stearate.

No.	Ibuprofen	Pharmatose 100M	CEOLUS UF-702	Magnesium stearate	Total
1	0.14949	0.54945	0.29106	0.01000	1.00000
2	0.14949	0.40095	0.43956	0.01000	1.00000
3	0.05049	0.59895	0.34056	0.01000	1.00000
4	0.05049	0.45045	0.48906	0.01000	1.00000
5	0.09999	0.49995	0.39006	0.01000	1.00000

工程内でのリアルタイム品質モニタリングの実現には課題が残されている。

近年、深層学習を含む AI 技術の発展により、画像情報のみから成分や物性を推定する研究が進展している。特に粉体は粒子サイズ、形状、凝集状態などに特徴があり、これらが成分に依存して変化することから、画像ベースの分析は高いポテンシャルを有する (Iwata et al., 2022, 2024)。しかし、光学顕微鏡画像と深層学習を組み合わせ、粉体混合物中の成分比率を直接推定する研究は限られている。

本研究では、光学顕微鏡画像を入力とした深層学習モデル (CNN) により、粉体混合物の成分比率を非破壊・迅速に推定する手法の開発を目的とした。最終的には、製薬工程におけるリアルタイム品質管理 (PAT: Process Analytical Technology) としての応用を見据え、工程内連続監視の基盤構築を目指した。

2. 研究方法

2.1 使用粉体および混合試料の調製

本研究では、2 成分系および 3 成分系の粉体混合物を対象とし、以下の粉体を選定した。

・ 2 成分系：

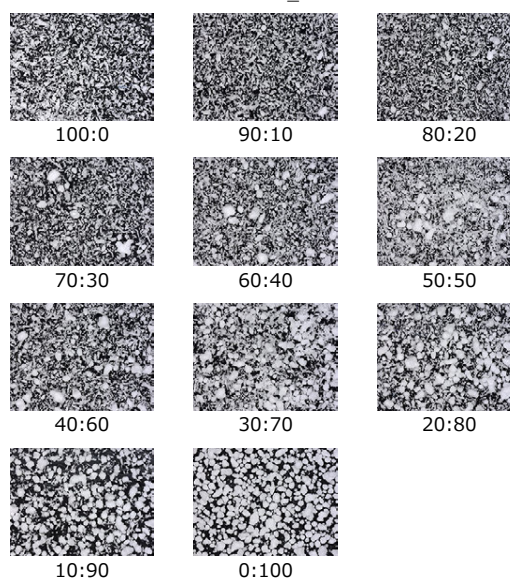
- ・ CEOLUS PH-101 (微結晶セルロース)
- ・ PEARLITOL 200SD (マンニトール)

・ 3 成分系：

- ・ Ibuprofen (イブプロフェン：API)
- ・ Pharmatose 100M (乳糖)
- ・ CEOLUS UF-702 (微結晶セルロース・高分散性グレード)

混合比率は、2 成分系では 0-100% を 10% 刻みで 11 条件、3 成分系では単成分優位条件から均等混合条件まで、計 5 種類の組成条件を設定した。なお、潤滑剤としてマグネシウムステアレートを全条件に一定量添加した (表 1)。各条件につき複数の独立ロットを調製し、ロバスト性 (頑健性) 確保に努めた。

(A) CEOLUS PH-101 : PEARLITOL_200=



(B)

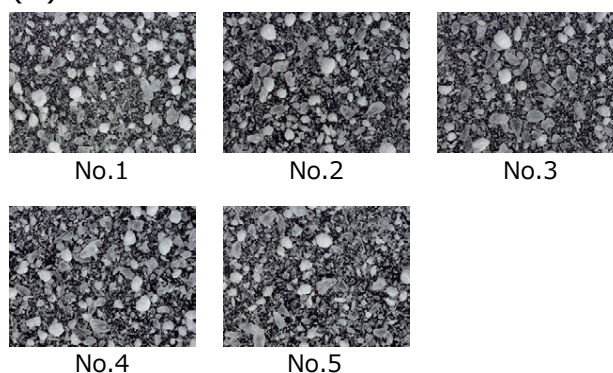


Fig. 1 Representative optical microscope images of binary (A) and ternary (B) excipient mixtures. Reprinted from Iwata et al. (2026) under CC BY-NC-ND 4.0 license.

2.2 光学顕微鏡による画像取得

調製した混合粉体を薄層に広げ、明視野光学顕微鏡 (倍率 100~400 倍) で撮影した (図 1)。画像は RGB の高解像度形式で保存し、各組成条件につき数百枚の画像を収集した。粒子が重なりすぎないように、試料厚の調整を行

い、サンプリングバイアスを最小限にした。

2.3 深層学習モデル構築

画像から成分比率を推定するため、以下のCNNモデルを採用した(図2)。

- ・VGG16 (Simonyan and Zisserman, 2014)
- ・Xception (Chollet, 2017)

これらのモデルを回帰タスクとして学習させ、出力が混合比率(または3成分比率)となるよう設計した。学習にはデータ拡張(回転, 明度変換, ノイズ付加)を用い、過学習を抑制した。

2.4 モデル評価

学習データと独立したテストデータを用いて、以下の評価指標を算出した。

- ・決定係数 R^2
- ・平均絶対誤差 (MAE: Mean Absolute Error)
- ・二乗平均平方根誤差 (RMSE: Root Mean Square Error)

さらに、モデルの解釈性向上のため、学習済みモデルの中間層特徴ベクトルをUMAP (McInnes et al., 2018)

により可視化し、粒子形態との対応を検討した。

3. 研究成果

3.1 2成分系の成分比率推定結果

Xceptionモデルは、2成分混合において $R^2=0.821$ を達成し、比較的高精度で成分比率を予測できることが示された(図3)。特に30-70%の中間領域で予測精度が高く、粒子形態差が学習に寄与していると考えられた。

3.2 3成分系の成分比率推定結果

3成分混合では、Xceptionが $R^2=0.935$ と極めて高い精度を示した(図4)。

MAEおよびRMSEも低値であり、光学顕微鏡画像という簡易的な手法で、3成分の各比率を同時推定できる点が重要な成果である。

3.3 UMAPによる特徴可視化結果

中間層特徴のUMAPマッピングでは、混合比率に応じて明確なクラスが形成されており、深層学習モデル

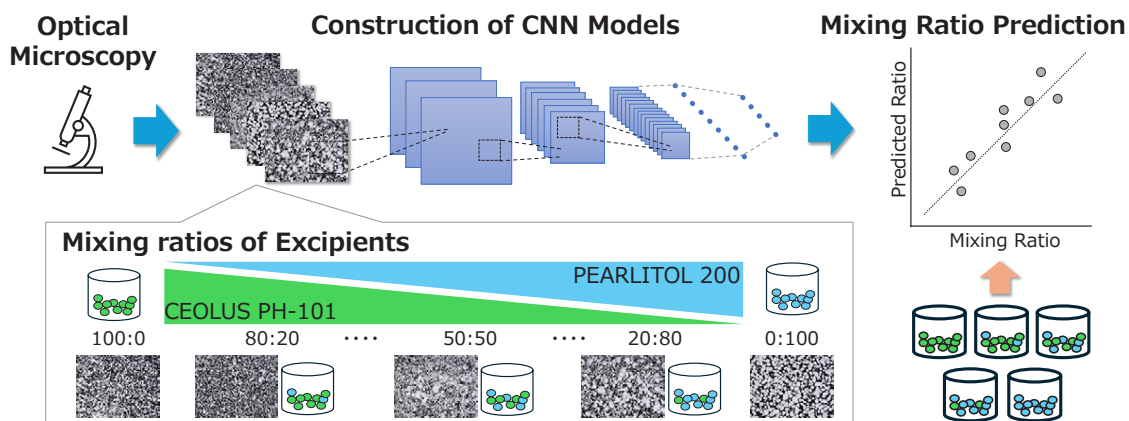


Fig. 2 Workflow. Reprinted from Iwata et al. (2026) under CC BY-NC-ND 4.0 license.

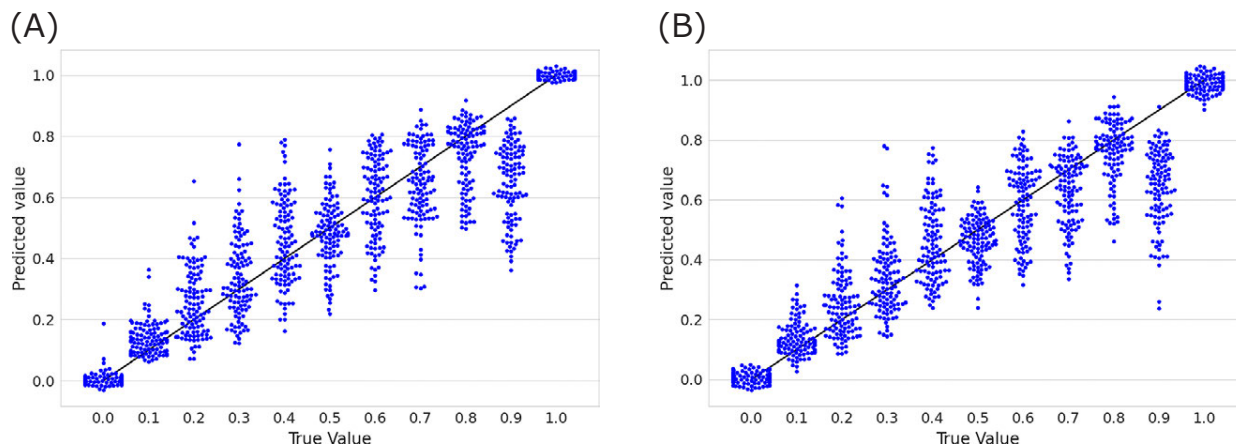


Fig. 3 Swarm plots of predicted versus actual CEOLUS PH-101 content for the binary excipient mixtures using the VGG16 model (A) and Xception model (B). Reprinted from Iwata et al. (2026) under CC BY-NC-ND 4.0 license.

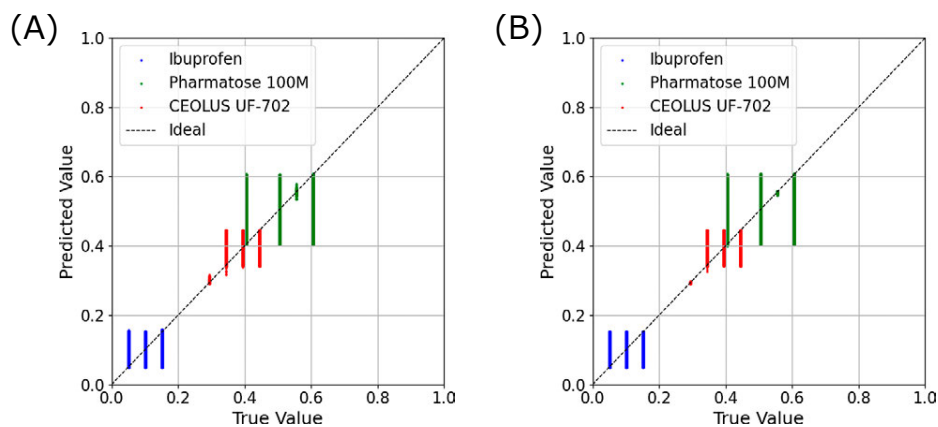


Fig. 4 Scatter plots of predicted versus actual component ratios for the ternary excipient mixtures using the VGG16 model (A) and Xception model (B). Reprinted from Iwata et al. (2026) under CC BY-NC-ND 4.0 license.

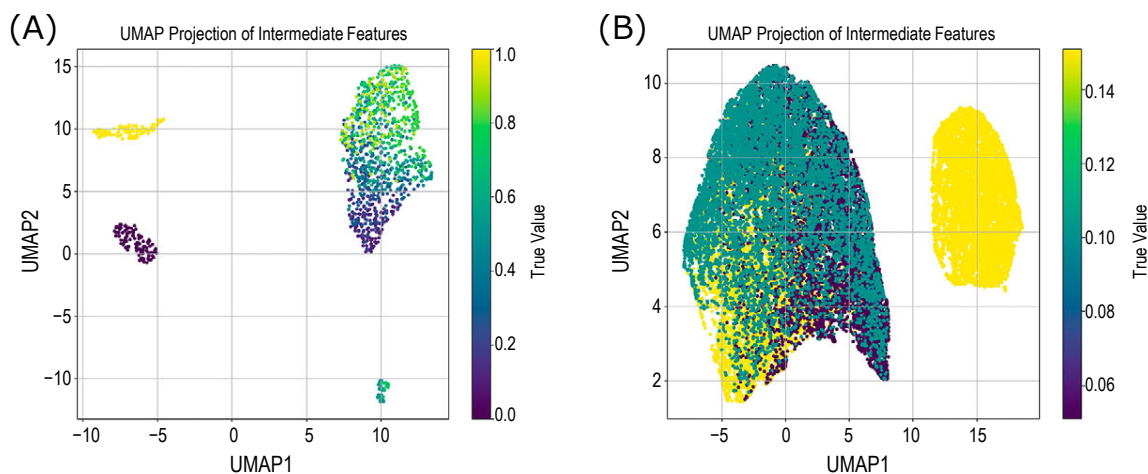


Fig. 5 UMAP visualization of features extracted from Xception CNN models for binary (A) and ternary (B) excipient mixtures. Reprinted from Iwata et al. (2026) under CC BY-NC-ND 4.0 license.

が粒子形態や表面特徴の微細な違いを捉えていることが確認された (図 5)。特に 3 成分系では、三角形の組成空間に対応した分布が形成され、特徴と物理的組成の対応が視覚的に理解できた。

4. まとめ

本研究では、光学顕微鏡画像を入力として深層学習モデルにより粉体混合物の成分比率を推定する新規手法を開発した。2 成分系および 3 成分系で高い予測精度を達成し、UMAP による解析からモデルが粒子形態の微細な違いを捉えていることが確認された。本手法は、製薬工程における非破壊・リアルタイム品質管理を実現する有望なアプローチであり、将来的な PAT 技術への応用が期待される。

参考文献

- Chollet F., Xception: deep learning with depthwise separable convolutions, 2017 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), (2017) 1800–1807. <https://doi.org/10.1109/CVPR.2017.195>
- Esbensen K., Románach R., Sampling in pharmaceutical manufacturing—Many opportunities to improve today’s practice through the Theory of Sampling (TOS), TOS Forum, 4 (2015) 5–9. <https://doi.org/10.1255/tosf.37>
- Iwata H., Hayashi Y., Hasegawa A., Terayama K., Okuno Y., Classification of scanning electron microscope images of pharmaceutical excipients using deep convolutional neural networks with transfer learning, International Journal of Pharmaceutics: X, 4 (2022) 100135. <https://doi.org/10.1016/j.ijpx.2022.100135>
- Iwata H., Hayashi Y., Koyama T., Hasegawa A., Ohgi K., Kobayashi I., Okuno Y., Feature extraction of particle morphologies of pharmaceutical excipients from scanning electron microscope images using convolutional neural networks, International Journal of Pharmaceutics, 653 (2024) 123873.

<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2024.123873>

Iwata H., Kumada S., Hayashi Y., Image-based estimation of component ratios in pharmaceutical powders using optical microscopy and deep learning, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 115 (2026) 107682. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2025.107682>

McInnes L., Healy J., Melville J., UMAP: Uniform manifold approximation and projection for dimension reduction, ArXiv preprint, (2018) arXiv:1802.03426. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1802.03426>

Romañach R.J., Sampling and determination of adequacy of mixing,

Pharmaceutical blending and mixing, (2015) 57–78.

<https://doi.org/10.1002/9781118682692.ch4>

Sánchez-Paternina A., Sierra-Vega N.O., Cárdenas V., Méndez R., Esbensen K.H., Romañach R.J., Variographic analysis: a new methodology for quality assurance of pharmaceutical blending processes, *Computers & Chemical Engineering*, 124 (2019) 109–123. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2019.02.010>

Simonyan K., Zisserman A., Very deep convolutional networks for large-scale image recognition, ArXiv preprint, (2014) arXiv:1409.1556. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1409.1556>

〈外部発表成果〉

論文発表

1. Iwata H., Kumada S., Hayashi Y., Image-based estimation of component ratios in pharmaceutical powders using optical microscopy and deep learning, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 115 (2026) 107682. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2025.107682>

口頭・ポスター発表

岩田 浩明, “光学顕微鏡画像と深層学習を用いた医薬品粉末中成分比の非破壊推定法の構築”, 日本薬剤学会 第41年會 (Kyoto, Jun. 3–5, 2026) P3–22, 発表予定.

HPTF23103

物理選別による汚泥焼却灰中の重金属低減化

Heavy Metal Removal from Sewage Sludge Ash with Physical Separation


 研究代表者 Research leader: 小山 恵史 **Keishi OYAMA**

九州大学大学院工学研究院 助教

Faculty of Engineering, Kyushu University, Assistant Professor

E-mail: oyama@mine.kyushu-u.ac.jp

抄 録

本研究では、汚泥焼却灰の肥料利用において障害となる重金属、特にヒ素 (As) やカドミウム (Cd) の濃度低減を目的とし、低コストで省エネルギーな空気分級法に着目した。国内流動層型汚泥焼却処理施設から得られた焼却灰試料を対象に元素分析を実施したところ、粒子径が小さい範囲に選択的に重金属が濃縮されていることを確認した。これらの試料に対してコアンダ効果を利用した空気分級機を適用することで、粒子を微粒子群、中粒子群、粗粒子群の3区分に分級した。その結果、特に高濃度のAs及びCdを含む焼却灰においては、微粒子群に重金属を濃縮でき、中・粗粒子群の重金属濃度を肥料利用の規制値の半分まで低減させることに成功した。以上のことから、空気分級機を用いた微粒子分離は、重金属濃度低減のための効果的かつ低コスト・省エネルギーな手法であることが確認された。

ABSTRACT

This study focused on a low-cost, energy-saving air classification method to reduce the concentrations of heavy metals, particularly arsenic (As) and cadmium (Cd), which hinder the use of sewage sludge ash as fertilizer. Elemental analysis of ash samples obtained from domestic fluidized bed incineration plants revealed that heavy metals are selectively concentrated in the smaller particle size range. Applying an air classifier utilizing the Coanda effect to these samples allowed the particles to be classified into three categories: fine particles, medium particles, and coarse particles. The results showed that, particularly in the ash containing high concentrations of As and Cd, heavy metals were concentrated in the fine particles, while the heavy metal concentrations in the medium and coarse particles were successfully reduced to half of the regulatory limit for fertilizer use. These findings confirm that fine particle separation using an air classifier is an effective, sustainable method for reducing heavy metal concentrations from sewage sludge ash.

1. 研究背景と目的

肥料用リン (P) 資源は限られた国々でしか生産されていない。例えば、2025年時点では、リン鉱石の約72%がモロッコおよび西サハラに存在すると報告されている (Jasinski, 2025)。そのような地政学的リスクを考慮すると、数%から20%と高濃度にPを含む下水汚泥焼却灰の肥料原料としての利用は、食料安全保障の観点から非

常に重要である (Kleemann et al., 2017; Ma and Rosen, 2021)。一方で、灰中に同時に存在する重金属が肥料としての利用を妨げている。特にヒ素 (As) やカドミウム (Cd) は、一部の国における規制基準値に近い濃度で検出されることもあり (Liu et al., 2021)、汚泥焼却灰を肥料として利用するためには、前処理としてこれらの重金属濃度を低減する必要がある。

汚泥焼却灰からの重金属分離には、化学的手法として、

汚泥焼却灰からの重金属分離には、溶媒抽出、浸出・沈殿、電気化学的処理、凝集沈殿、吸着、膜ろ過、イオン交換などの湿式プロセス (Ebbers et al., 2015; Fang et al., 2018; Liu et al., 2021) が報告されている。しかしながら、一般的に大規模となる汚泥焼却灰の処理において、これらの湿式プロセスは乾燥および廃水処理に膨大なエネルギーとコストを要するため望ましくなく、乾式かつ低エネルギーなプロセスの提案が重要である。

汚泥焼却は 600~850°C の高温で行われ、この過程で As や Cd などの重金属が揮発し、灰粒子表面に付着する (Donatello and Cheeseman, 2013; Galey et al., 2022)。灰粒子径が小さいほど比表面積は大きくなるため、揮発性重金属濃度は微細灰粒子に選択的に捕捉されると予想される。この仮定に基づき、乾燥粒子分離プロセスにより重金属が捕捉された微粒子群を分離・除去できれば、汚泥焼却灰中の重金属濃度を低減できると考えた。

以上より本研究では、コアンダ効果に基づく空気分級機を用いて汚泥焼却灰サンプルから微粒子群を分離し、重金属濃度を低減することで、汚泥焼却灰の肥料利用の促進を目的とした。本手法では分級点を変更しながら 3 種類の粒子径群 (微粒子群, 中粒子群, 粗粒子群) に分離可能なため、As, Cd などの揮発性重金属濃度の低減と P 回収率の向上を両立する最適条件の探索を行った。

2. 研究方法

2.1 汚泥焼却灰試料

本研究では、国内汚泥焼却施設において採取された、2 種類の汚泥焼却灰試料 (A-1 および A-2) を使用した。分散剤を含む水溶液に分散させた後、レーザー回折・散乱法 (島津製作所 SALD-2000) を用いて各試料の粒子径分布を測定した。それぞれメジアン径 D_{50} は 24 μm (A-1) および 13 μm (A-2) であった。

灰試料 0.2 g をマイクロ波分解装置 (MW, ETHOS UP, Milestone General) を用いて酸分解し、50 mL に希釈した後に 0.45 μm フィルターで濾過した。濾液は誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS; Thermo Fisher Scientific 社) を用いて分析することで、灰試料中の重金属濃度を分析した。表 1 に、各種試料中の As, Cd, Cr 含有量と、

Table 1 Heavy metal concentrations in ash samples.

Sample	Cr (mg/kg)	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)
A-1	78.0	42.3	4.2
A-2	95.3	47.2	2.4
Japanese standard*	500	50.0	5.0

* Japanese standard refers to the official fertilizer specifications established by the Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries (MAFF) under the Fertilizer Control Law.

肥料として施用される汚泥焼却灰における元素の規制基準値を示す。As, Cd の濃度は規制値に近い高濃度を示す一方で、Cr は基準値を大幅に下回っていたため、以後の試験では As, Cd に焦点を当てて実験を行った。

2.2 空気分級試験

本研究では、コアンダ効果を活用した空気分級機であるエルボージェット (エルカン・インダストリーズ社製) を使用した。供給された粒子はエジェクターユニットにて加速され分級機内に運ばれる。この時の供給速度は 0.5 g/min とした。分級機内には分級点を設定するための 2 種類の可動式分級板が内装されており、この角度を調整することで分級点を変更した。微粒子群と中粒子群の最適分離径を決定するために、分級点を 5, 10, 15 μm と変化させて試験を行った。中粒子群と粗粒子群の分級点は、すべての試験において 50 μm に固定した。

3. 研究成果

3.1 エルボージェット空気分級機を用いた粒子分離挙動

微粒子群と中粒子群の間の分級点を 10 μm 、投入試料量を 10 g と設定して、2 種類の汚泥焼却灰に対してエルボージェット空気分級機を用いた分級試験をしたところ、中粒子群の産物重量割合は 65% 程度と最も高く、微粒子群 (16%) と粗粒子群 (20%) への分配は相対的に小さくなった。

A-1 試料を分級して得られたそれぞれの産物について、粒子径分布の測定結果を図 1 に、SEM 観察結果を図 2 に示す。粒子径分布結果から、微粒子群、中粒子群、粗粒子群はいずれも異なる粒子径範囲に比較的狭く分布しており、エルボージェット空気分級機の高い分級精度が確認された。また、SEM 観察の結果、分級前の試料では粒子径が大きく異なる粒子が混在している様子が認められたが、分級後の試料は粒子径が比較的均一に揃った状態で存在している様子が視覚的にも確認できた。この

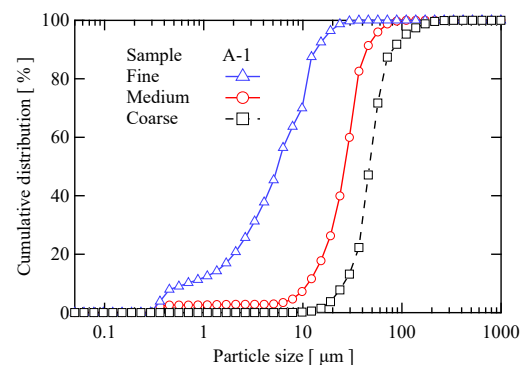


Fig. 1 Particle size distribution of ash sample (A-1) in fine, medium, and coarse fractions.

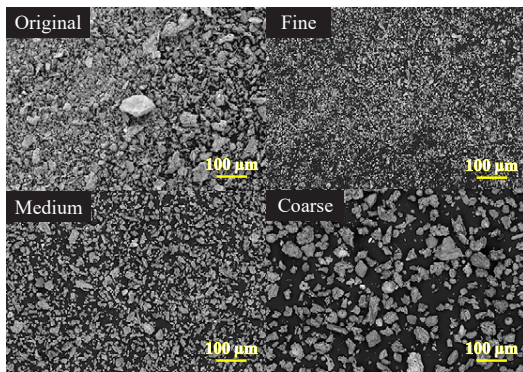


Fig. 2 SEM images of original and air-classified ash samples.

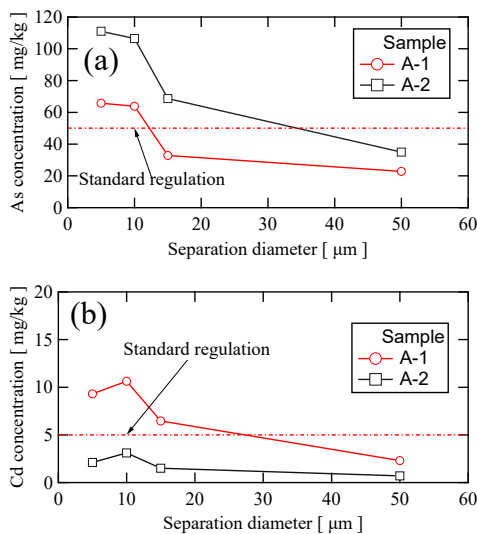


Fig. 3 Changes in (a) As and (b) Cd concentrations in different particle size ranges.

結果は、A-2 試料を用いた場合でもほぼ同様の傾向が得られたことから、エルボージェット空気分級機を用いることで、汚泥焼却灰試料を効果的に乾式分級可能であることを示した。

3.2 分級点の変化に伴う重金属濃度変化

分級後の各粒子群の汚泥焼却灰を酸分解した後に ICP-MS によって測定した重金属濃度を図 3 に示す。図 3a に示すように、2 種類の試料は共に高い As 濃度を示した。微粒子側 (10 μm または 15 μm 未満) の As 濃度は規制基準値を大幅に上回ったが、中粒・粗粒子 (15 μm 超) では基準値を下回った。これにより微粒子群を分離除去することで、中粒子・粗粒子群の As 濃度を規制基準値以下に大幅に低減できる可能性を示した。

各粒子群における Cd 濃度を図 3b に示す。Cd は微粒子 (15 μm 未満) に濃縮されており、A-1 試料においてはその濃度が規制値を大幅に上回った。一方、15 μm を超える粒子サイズでは規制基準を下回っており、As 同様、微粒子群の分離・除去により、汚泥焼却灰中の Cd 濃度

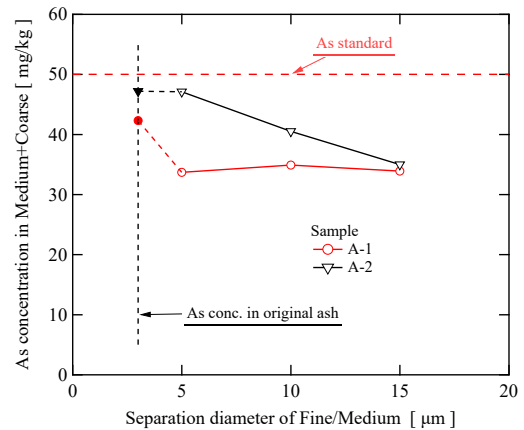


Fig. 4 Effect of separation diameter on As concentration in medium + coarse fractions.

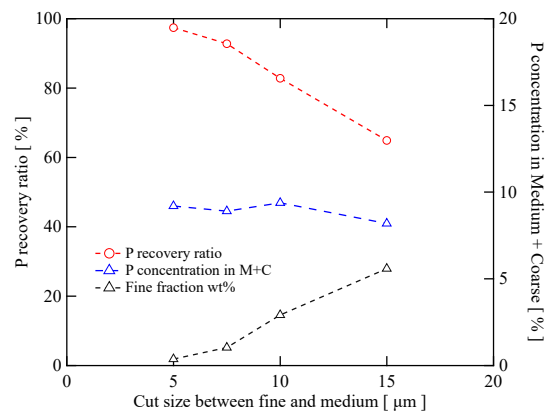


Fig. 5 Effect of cutting diameter on the P phosphate recovery ratio in medium and coarse fractions.

は低減されたと考えられた。

A-1 の試料に対してエルボージェットの微粒子群と中粒子群の分級点を 5–15 μm の範囲で変更したところ、微粒子群と中粒子群の分級点を大きくするに伴って、10 g の供給試料のうち微粒子群に分配される重量が 0.19, 1.46, 2.81 g と徐々に増加した。分級点の変化に伴って変化する中粒子群・粗粒子群に残存する As 濃度を図 4 に示す。A-2 試料では、中粒子群・粗粒子群中の As 濃度は分級点の増加に伴い減少した。一方、A-1 試料では、分級点を小さく (5 μm) 設定した場合に As 濃度が大きく低下するものの、分級点を 10, 15 μm と増加させても濃度は安定していた。これはすなわち、A-2 試料中の As は微粒子群の中でも幅広い粒子径に比較的均一に分布しているのに対し、A-1 試料では特に 5 μm 以下の超微粒子に偏在していることを意味している。

3.3 分級点の変化に伴う汚泥焼却灰中のリン濃度の変化

図 5 に分級点変化に伴う P 回収率、中・粗粒子群の P

濃度および微粒子群の重量割合を示す。分級点の増加に伴い重金属低減が促進される一方、微粒子群分離除去後のP回収率は、除去される微粒子群の重量割合の増加によって、大きく低下することが確認された。高いP回収率と重金属低減効率の両方の観点から考えると、微粒子群と中粒子群の分級点は10 μmに設定するのが望ましいと判断した。

参考文献

- Donatello S., Cheeseman C.R., Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): a review, *Waste Management*, 33(11) (2013) 2328–2340.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.024>
- Ebberts B., Ottosen L.M., Jensen P.E., Comparison of two different electro-dialytic cells for separation of phosphorus and heavy metals from sewage sludge ash, *Chemosphere*, 125 (2015) 122–129.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.013>
- Fang L., Li J.S., Guo M.Z., Cheeseman C.R., Tsang D.C.W., Donatello S., Poon C.S., Phosphorus recovery and leaching of trace elements from incinerated sewage sludge ash (ISSA), *Chemosphere*, 193 (2018) 278–287.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.023>
- Galey B., Gautier M., Kim B., Blanc D., Chatain V., Ducom G., Dumont N., Gourdon R., Trace metal elements vaporization and phosphorus recovery during sewage sludge thermochemical treatment – A review, *Journal of Hazardous Materials*, 424 Part B 15 (2022) 127360. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127360>
- Jasinski S.M., Phosphate Rock, Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey, (2025).
- Kleemann R., Chenoweth J., Clift R., Morse S., Pearce P., Saroj D., Comparison of phosphorus recovery from incinerated sewage sludge ash (ISSA) and pyrolysed sewage sludge char (PSSC), *Waste Management*, 60 (2017) 201–210.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.055>
- Liu H., Hu G., Basar I.A., Li J., Lyczko N., Nzihou A., Eskicioglu C., Phosphorus recovery from municipal sludge-derived ash and hydrochar through wet-chemical technology: a review towards sustainable waste management, *Chemical Engineering Journal*, 417 (2021) 129300. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129300>
- Ma P., Rosen C., Land application of sewage sludge incinerator ash for phosphorus recovery: a review, *Chemosphere*, 274 (2021) 129609. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129609>
- ### 〈外部発表成果〉
- #### 口頭・ポスター発表
1. Zhou K., Córdova-Udaeta M., Kamiya H., Oyama K., Tokoro C., “Study on heavy metal removal from sewage sludge ash using air classifier”, 第21回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会 (Chiba, Aug. 8, 2024).
 2. Zhou K., Kamiya H., Ito M., Fujimori K., Iwai Y., Tamura E., Córdova-Udaeta M., Tokoro C., “Reduction of heavy metal content from sewage sludge ash using a Coanda effect-based air classification”, The 9th Asian Particle Technology Symposium (APT2024) (Sydney, Dec. 1–4, 2024).
 3. Zhou K., Córdova-Udaeta M., Oyama K., Kamiya H., Tokoro C., Ito M., Fujimori K., Iwai Y., Tamura E., “Heavy metal removal from sewage sludge ash using air classifier”, 2024年度粉体工学会春期研究発表会 (Hyogo, May 14–15, 2024).
 4. Ito M., Zhou K., Córdova-Udaeta M., Fujimori K., Iwai Y., Tamura E., Oyama K., Kamiya H., Tokoro C., “Heavy metal concentration reduction for fertilizer application of sewage sludge incineration ash using Coanda effect-based air classifier”, 49th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2025) (Florida, Jan. 26–31, 2025).

HPTF23104

局所誘導加熱法による金属ナノ粒子の焼結化と物性評価

Sintering of Metal Nanoparticles by Local Induction Heating and Evaluation of Their Properties


 研究代表者 Research leader: 小林 慎一郎 **Shin-ichiro KOBAYASHI**

公益財団法人福岡県産業・科学技術振興財団有機光エレクトロニクス部 研究員

 Fukuoka i³ Center for Organic Photonics and Electronics, Researcher

E-mail: s-kobayashi@ist.or.jp

抄 録

誘導加熱 (IH) による非接触・高効率加熱を目的に、共振周波数を自動最適化する機能を備えた IH システムを構築した。本システムはコイルの電圧振幅を計測し、最大パワーを維持するよう駆動周波数を制御する点に特徴を有する。金属試料を用いた評価では、加熱状態により共振周波数が変化し、それに追従することで安定した加熱が可能であった。さらに加熱硬化型銀ペーストの直接焼結を試みたが、渦電流発熱が小さいことや粒子間の導通が得られないため、導電性を持つ焼結状態には至らなかった。一方、はんだごてによる局所加熱では短時間で焼結が可能であり、金属製プローブと開発した IH 方式を組み合わせることで新たな展開が期待される。本成果は、フレキシブル基板上の微細配線形成への応用可能性を示唆するものである。

ABSTRACT

We developed an induction heating (IH) system designed to achieve non-contact and high-efficiency heating by incorporating an automatic resonance optimization function. The system continuously measures the coil voltage amplitude and adjusts the driving frequency to maintain maximum power. Evaluation using metallic specimens demonstrated that the resonance frequency shifts depending on the heating state, and that tracking this shift enables stable heating performance. The system was further applied to thermally curable silver paste, but direct sintering was not achieved. This limitation is attributed to the low eddy-current heating of highly conductive Ag particles and the lack of electrical pathways among particles prior to sintering. In contrast, rapid sintering was achieved through localized heating using a soldering iron, and combining a metal probe with the developed IH method is expected to enable new processing approaches. These results suggest the potential applicability to micro-scale interconnect fabrication on flexible substrates.

1. 研究背景と目的

金属ナノ粒子は低温で焼結できる材料であり^[1]、印刷による配線(低抵抗化)やパワー FET 冷却のためのダイボンド接着剤(高熱伝導化)で用いられる^{[1],[2]}。しかし、焼結化には大型装置である電気炉やプラズマが用いられ基板や素子も加熱される。そのため不要な電力を生むばかりでなく素子や基板への損傷も大きい。この問題を解決するため、局所非接触誘導加熱 (IH) 技術^{[3],[4]}が有力

である。そこで、本研究では局所 IH を用いて非磁性金属ナノ粒子の発熱メカニズムを解明し、IH による新たな焼結(架橋化)プロセスを構築する。

2. 研究方法

2.1 誘導加熱装置の作製と自律的最適化機構の実装

本研究で使用する加熱源について説明する。図 1 に装置構成を示す。本装置の加熱源機構自体は既に完成して

いたが、加熱効率を常に最大に維持する機能が備わっていなかった。そこで本研究では、加熱効率を自律的に最適化するための制御・計測ユニットを新たに開発・実装した。本ユニットは、加熱コイルに流れる電流、DC電源から供給される電流、加熱コイルに印加される電圧振幅を計測し、さらにIH駆動用矩形波とコイル側の電圧または電流波形との位相差を評価することで、最大パワー動作を実現することを目的とする。本研究では特に、加熱コイルに印加される電圧の振幅を常時監視し、その値が最大となるように矩形波の周波数を自動調整する方式を採用した。これは、加熱源および試料の温度変化に伴い共振条件が変化するため、常に共振条件を維持することを狙いとしたものである。すなわち、矩形波の周波数を逐次可変し、加熱コイルに印加される電圧振幅が最大になる点をリアルタイムに探索・追従することで、常時最大パワーを確保する。なお、最大パワー維持のための計測回路、マイコンによる制御プログラム、並びにWindows PC上で動作するGUIソフトウェアは、いずれも本研究において独自に設計・開発した。また、試料位置の調整については、電動ステージによって高精度に位置決めできるようにした。

開発した装置の性能を検証するため、M3ナット(ステ

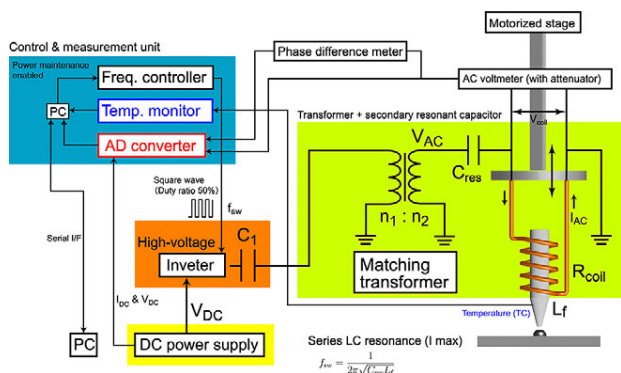


Fig. 1 Block diagram of the developed induction heating (IH) system.

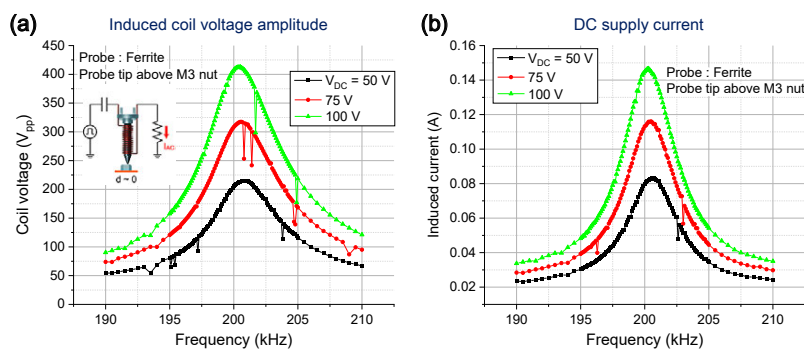


Fig. 2 Switching frequency dependence of (a) the amplitude of the voltage induced in the heating coil and (b) the current supplied from the DC power supply at each V_{DC} .

ンス)を試料として用い、加熱性能の評価を行った。

図 2 に、各印加電圧 ($V_{DC} = 50, 75, 100$ V) におけるスイッチング周波数と、加熱コイルに誘起される電圧振幅、およびDC電源から供給される電流値の関係を示す。スイッチング周波数を変化させると、いずれの印加電圧においても、コイルに誘起される電圧振幅 (**図 2(a)**) およびDC電源の電流値 (**図 2(b)**) は、200 kHz 付近でピークを持つ特性を示した。さらに、印加電圧を高くすると、これらのピーク位置は低周波側へとシフトする傾向が観察された。すなわち、印加電圧の増加に伴い、共振条件が低周波側へ移動し、その結果、誘起電圧振幅およびDC電流の最大値が低い周波数で得られるようになる。

図 3 に、M3 ナットを加熱源の先端直上に配置した場合と、およそ 2 cm 離して配置した場合における、コイル電圧とスイッチング周波数の相関を示す。加熱源とM3 ナットとの距離を変化させることで、コイル電圧のピーク周波数が変動することが確認された。具体的には、距離を大きくすると、ピーク周波数は低周波側へシフトする傾向を示した。この挙動は、**図 2** で述べた現象と同様に説明できる。すなわち、M3 ナットと加熱源先端の距離が増加すると、M3 に誘起される渦電流に由来する反磁性効果を加熱源 (フェライトプローブ) が受けにく

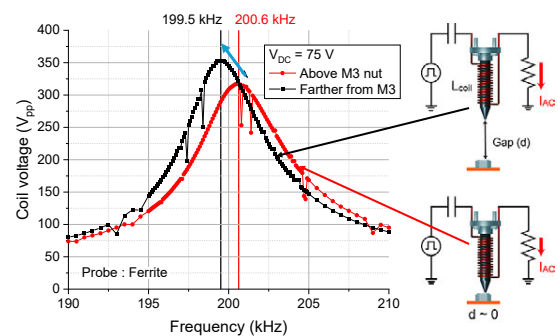


Fig. 3 Relationship between the switching frequency and the amplitude of the voltage induced in the coil for two heating source positions: directly above the M3 nut and approximately 2 cm away from the nut.

くなる。その結果、系全体のインダクタンス L が増加し、共振点が低周波側へ移動する。また、インダクタンスの増加に起因して Q 値も上昇し、これに伴い共振ピークの振幅も増大する。

図4に、 V_{DC} を増加させた場合におけるM3ナット加熱時（パワー維持機能有効時）のIH駆動用矩形波の周波数変化（図4(b)）および矩形波とコイル電圧信号との位相差（図4(c)）を示す。図4(a)は本測定時の加熱条件を示す。パワーを一定に維持した状態で V_{DC} を増加させると、矩形波の周波数は低下する傾向を示した。これは前述の通り、M3ナットに誘起される渦電流が増大し、その反磁性効果が強まることで、系の有効インダクタンス L が増加し、共振周波数が低周波側に移動するためである。一方、矩形波とコイル電圧信号との位相差は、

V_{DC} が増加してもほぼ一定に保たれた。この理由として、本研究で用いた回路が直列LC共振回路で構成されており、電流駆動型のバンドパスフィルタとして動作することが挙げられる。すなわち、共振周波数が適切に維持されていれば、IH駆動用矩形波の位相と、加熱コイル L_f あるいは共振コンデンサ C_{res} に誘起される電圧（=電流）信号の位相は一致し、位相差は生じない（図4(d)参照）。

図5に、 V_{DC} を増加させた場合（図5(a)は図4(a)と同条件）におけるM3ナット加熱時（パワー維持機能有効時）のコイル電圧振幅（図5(b)）、DC電源電流値（図5(c)）、M3ナットおよび加熱源（フェライトプローブ先端付近）の温度の時間依存性を示す。パワー最大維持機能が有効であるため、コイル電圧振幅は全体として最大値を維持しているが、 V_{DC} の増加に伴い、時間経過とともに振幅

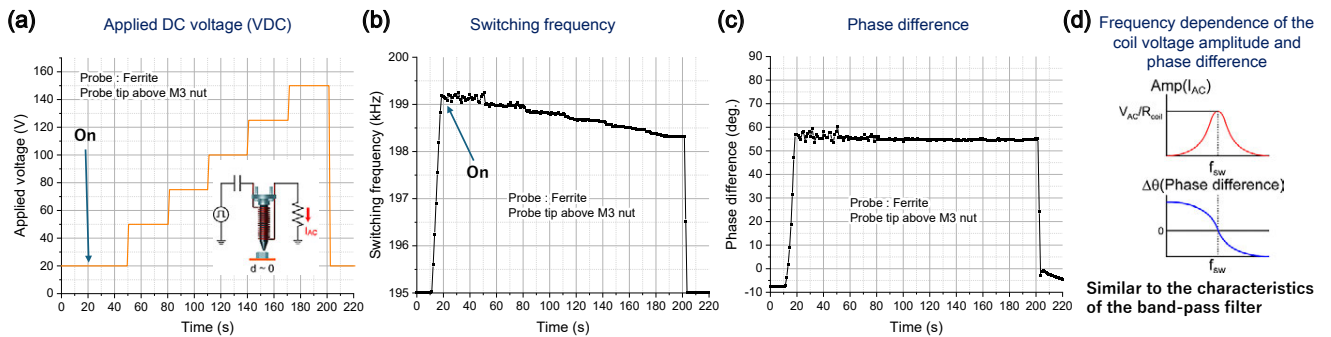


Fig. 4 Measured parameters during M3 nut heating under maximum power operation: time dependence of (a) applied DC voltage V_{DC} , (b) switching frequency of the rectangular waveform for IH driving, and (c) phase difference between the rectangular waveform and the coil voltage; and (d) switching frequency dependence of the coil voltage amplitude in the series LC resonant circuit together with the phase difference between the rectangular waveform and the coil voltage.

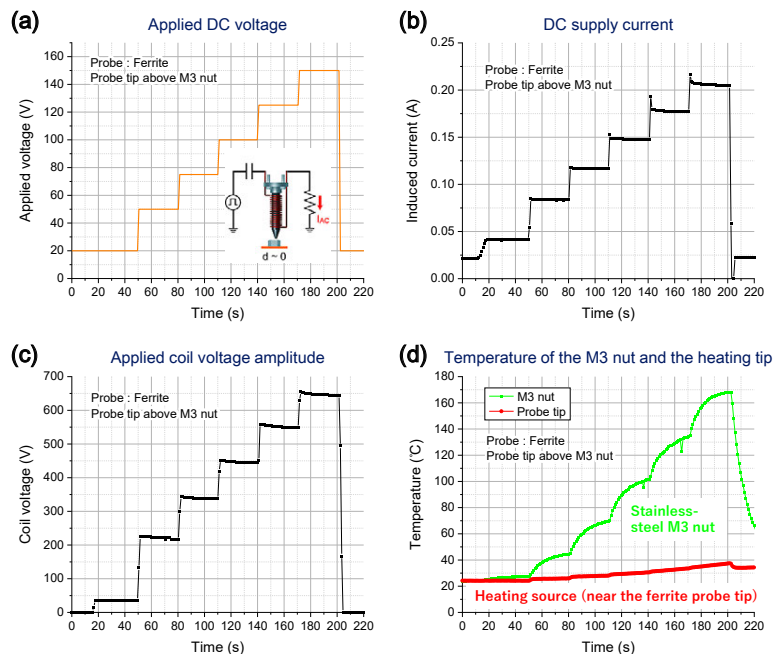


Fig. 5 Time-dependent behavior of electrical and thermal parameters during M3 nut heating under maximum power operation: (a) applied DC voltage V_{DC} , (b) current supplied by the DC power source, (c) coil voltage amplitude, and (d) temperatures of the M3 nut and the heating source.

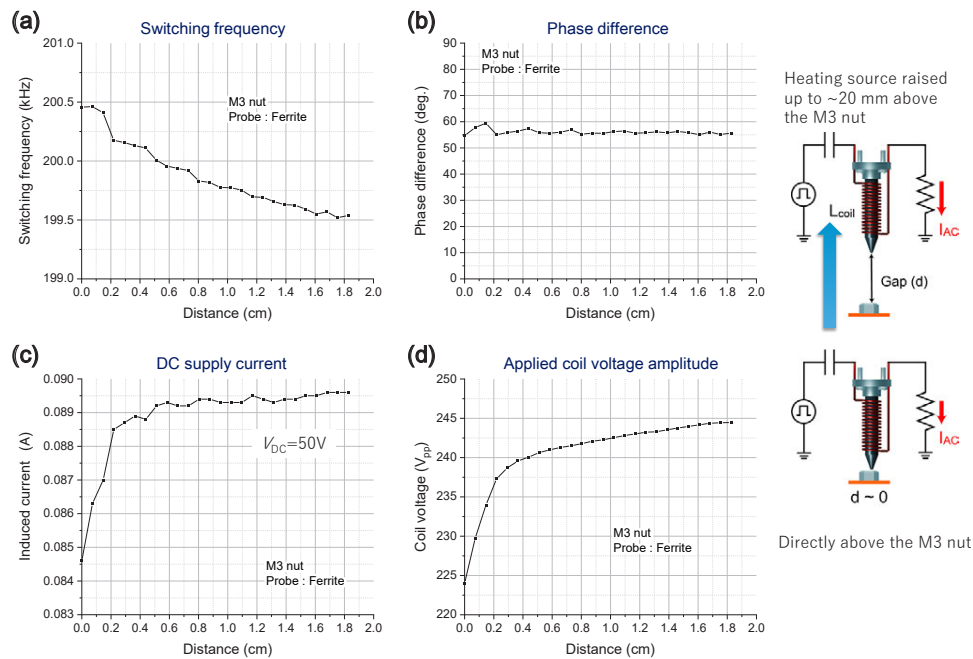


Fig. 6 Dependence of measured parameters on the distance between the M3 nut and the heating source at $V_{DC} = 50$ V: (a) switching frequency of the rectangular waveform, (b) phase difference between the rectangular waveform and the heating coil voltage signal, (c) current supplied by the DC power source, and (d) amplitude of the heating coil voltage signal.

が低下する傾向が確認された。これは、加熱源の発熱によりフェライトの磁性が低下し、インダクタンス L 値および Q 値が減少するためである。同様に、DC 電源から供給される電流値も時間とともに減少する傾向が見られた。パワーは制御機能により概ね維持されているものの、加熱源の磁性低下に起因した電流の減少が生じたと考えられる。さらに、図 5(d) に示すように加熱源の温度は V_{DC} の増加とともに上昇する傾向を示した。このため、本研究ではファンによる冷却を導入したが、加熱源の発熱抑制は今後の検討課題である。

図 6 に、 $V_{DC} = 50$ V における矩形波の周波数、矩形波とコイル電圧信号の位相差、DC 電源電流値、加熱コイル電圧振幅に対する M3 ナットと加熱源先端の距離依存性を示す (パワー最大維持機能有効時)。M3 ナットとの距離が増加すると、矩形波の周波数は低周波側にシフトした (図 6(a))。この傾向は図 3 で示した挙動と一致する。また、パワー最大維持機能が有効であるため、矩形波とコイル電圧信号の位相差は距離に依存せず一定であった。さらに、コイル電圧振幅および DC 電源電流値はいずれも距離の増加とともに増加した。これは、距離が大きくなることで M3 ナットに誘起される反磁性効果が加熱源に影響しにくくなり、その結果インダクタンス L 値が増加し、 Q 値が向上するためと考えられる。

以上の結果から、開発した IH 装置は十分な加熱能力を有するだけでなく、加熱過程における部品や試料の物性変化に起因する動作点の変動を自動的に補償し、効率的な加熱を実現できることが示された。次節では、本シ

ステムを用いて銀微粒子ペーストの IH 加熱および焼結化を試みた結果について述べる。

2.2 銀ペーストドットの作製

2.2.1 試料の準備

加熱によって焼結させる銀微粒子ペースト (田中貴金属、銀ペースト NP-K70A-2) のドット形成方法を示す。まず、厚さ 0.2 mm のアルミ板に直径約 2 mm の開口部を形成する。ドット形成用の基板には通常のガラス板を用い、その上にアルミ製マスクを配置する。マスク上から銀ペーストを塗布し、余分なペーストを除去した後、マスクを基板ごと取り外すことで、直径約 2 mm、厚さ数百 μm 程度の銀ペーストドットを形成することができる。

2.2.2 誘導加熱方法

加熱装置の土台はアルミ板で構成されているため、IH 加熱時にアルミ板が影響を与えることが懸念される。そこで、影響を極力抑制するため、3D プリンタで作製した樹脂製土台にガラス板上の試料を固定し、測定を行った (図 7)。その状態で、加熱源先端 (フェライトプローブ先端) を試料表面に可能な限り接近させ (100 μm 以下)、IH による加熱を実施した。

2.2.3 加熱による試料の表面形状および導電性評価

(1) 目視観察および写真記録

加熱前の試料はペースト状であるが、焼結後には金属光沢を呈し、外観に明瞭な変化が生じる。まずこの変化の有無を目視で確認し、併せて写真として記録する。

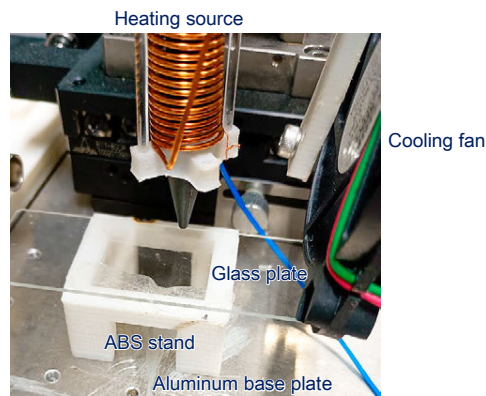


Fig. 7 Photograph of the sample setup during heating with the induction heating (IH) system.

(2) 電気的導通および抵抗率評価

焼結の成立を確認するため、まずテスターを用いて電気的導通の有無を評価する。IH加熱によって焼結が十分に進み、導通が得られた場合には4端子法によるIV測定から抵抗率を算出する。

(3) 表面形態観察

銀ペーストの加熱前後の状態を、走査型白色干渉顕微鏡（日立ハイテック、VS1800）を用いて観察し、表面形状および凹凸構造の変化を評価する。

3. 研究成果

3.1 焼結状態の確認

IH加熱に先立ち、ホットプレートを用いた加熱によって導電性銀ペーストの焼結挙動および焼結後の外観観察を行った。図8に各加熱温度・加熱時間における加熱後の外観を示す。70°C、5分の加熱では明確な外観変化は認められず、ペースト状のままであった。一方、120°Cでは時間経過とともに表面色の変化し、金属光沢が確認された。さらに150°Cおよび180°Cでは短時間で金属光沢を呈する状態に変化した。導電性の確認としてテスターによる導通評価を行った結果、120°C以上の試料で導通が認められた。この結果から、本ペーストは少なくとも120°C以上で加熱・焼結を行う必要があることが明らかとなった。

3.2 表面状態の観察

加熱温度による表面構造の変化を詳細に評価するため、走査型白色干渉顕微鏡で観察を行った（図9）。対物レンズ10倍で観察した場合（図9(a)）、視野は1mm×1mmとなり、銀ペーストドットの頂部構造が主に観察される。加熱前の試料は、高さ100μm以上の緩やかな凸状構造を示した。70°Cではわずかな変形が生じるが、加熱前と同様に100μm程度の凸状形状が維持されていた。加熱温度が120°Cになると、頂部が凹む形態が観察

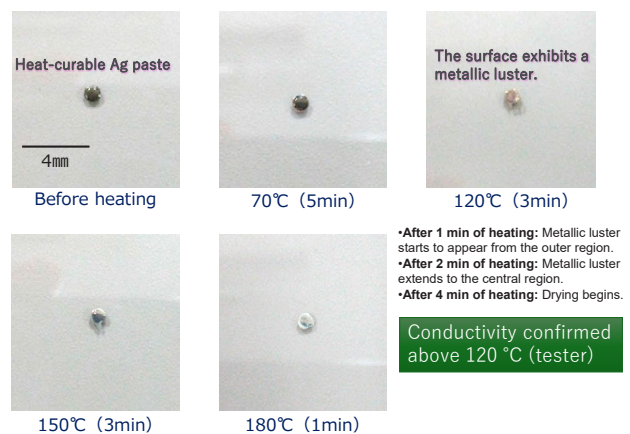


Fig. 8 State evolution and sintering behavior of a thermally curable Ag paste heated using a hot plate.

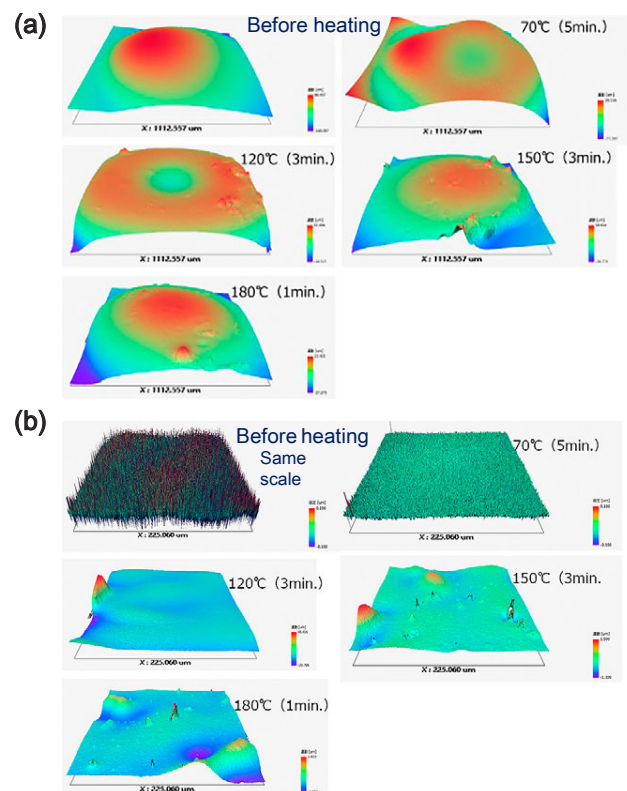


Fig. 9 Surface roughness observation of the Ag paste by scanning white-light interferometric microscopy: (a) $\times 10$ objective lens (1 mm \times 1 mm field of view) and (b) $\times 50$ objective lens (0.2 mm \times 0.2 mm field of view).

された。図9に示したように、120°C以上で導電性が得られることから、この温度域でガラス基板と銀ペースト界面付近が熔融し、結果として頂部の沈降が生じたと推察される。120°Cでの高さは約50μmとなっており、この結果からも熔融開始を裏付けることができる。150°Cおよび180°Cの試料では、構造の高さは120°Cと同程度の約50μmであった。明確な凹部は認められず、均質に熔融した形態へ移行したと考えられる。一方で、表面には

突起状の構造が認められ、過度の加熱により局所的な変形が生じた可能性がある。より詳細に表面凹凸構造を評価するため、対物レンズ 50 倍での観察を行った (図 9(b))。加熱前および 70°C 試料については、比較のため高さスケールを同一に調整している。加熱前の試料では、粒子由来と考えられる微細な凹凸が多数確認された。一方、70°C 加熱試料では凹凸が抑制され、比較的平坦な表面形態を示した。これは、溶融には至らないものの、加熱により粒子が移動し、凝集・再配置が進行する「焼結初期段階」に相当する状態と考えられる。120°C で加熱した試料では、70°C で観察された微細な凹凸は消失し、わずかなうねりが残るものの、全体として滑らかな表面構造へと変化していた。このことは、本研究で用いた銀ペーストが 120°C 付近で溶融し、微細な表面不均一性が失われることを示唆している。一方、150°C および 180°C 加熱試料では、表面に微細な突起状構造が多数認められ、滑らかな表面からは大きく乖離していた。これは、過度な加熱により内部で急速な溶融・焼結が進行し、その結果として局所的な体積変化や表面張力差が生じた可能性がある。推測ではあるが、このような過加熱に起因する非均一な焼結は、粒子間結合の欠陥を誘発し、導電性に悪影響を及ぼす可能性がある。ただし、この点については今後の検討課題である。

3.3 局所非接触誘導加熱による焼結化への試み

加熱により導電性が向上する加熱硬化型銀ペーストの性質を把握したため、本研究で開発した IH システムを用いて同ペーストの加熱・焼結を試みた。図 10 に、加

熱時の IH 駆動用矩形波の周波数および DC 電源から供給される電流値を示す。なお、加熱効率を高めるため、加熱源先端と試料との距離は可能な限り小さく調整した。まず、図 10(a) に示すように初期状態として $V_{DC} = 20$ V を印加し、その 10 秒後にパワー最大維持機能を有効化した (図 10(b))。パワー最大維持機能が有効な状態では、矩形波の周波数は一定範囲で安定化する。しかし、駆動電圧を 200 V、さらに 240 V へと増加させると、矩形波の周波数は大きく変動し、約 30 秒後に一定値へ飽和する傾向が確認された。一方で、図 10(c) に示す位相差のデータを見ると、 $V_{DC} = 240$ V 印加時には位相差が大きく変化し、初期状態 (20 V) の値とは顕著に異なっていた。このことは、240 V 印加時にはパワーが最大値に維持されていない状態であることを示唆している。この結果は、図 10(d) に示す DC 電流値にも現れており、 $V_{DC} = 200$ V に比べて 240 V 印加時の電流値は低下した。これらの結果から、 $V_{DC} = 240$ V の条件では、加熱源であるフェライトが過度に加熱され、磁性変化に起因する不安定動作が発生した可能性が高い。この過加熱が、共振条件の維持を阻害し、結果としてパワー最大維持機能が正常に作用しなかったと考えられる。

図 11 に、IH システムによる加熱前後の銀ペーストの外観を示す。残念ながら、本システムにより銀ペーストを焼結させるには至らなかった。この要因として、以下の 2 点が考えられる。第一に、銀微粒子自体の電気抵抗が低いため、外部磁場によって誘起される渦電流による発熱が非常に小さい点が挙げられる (図 12(a))。IH 加熱は、金属内部に誘起された渦電流によるジュール熱を利

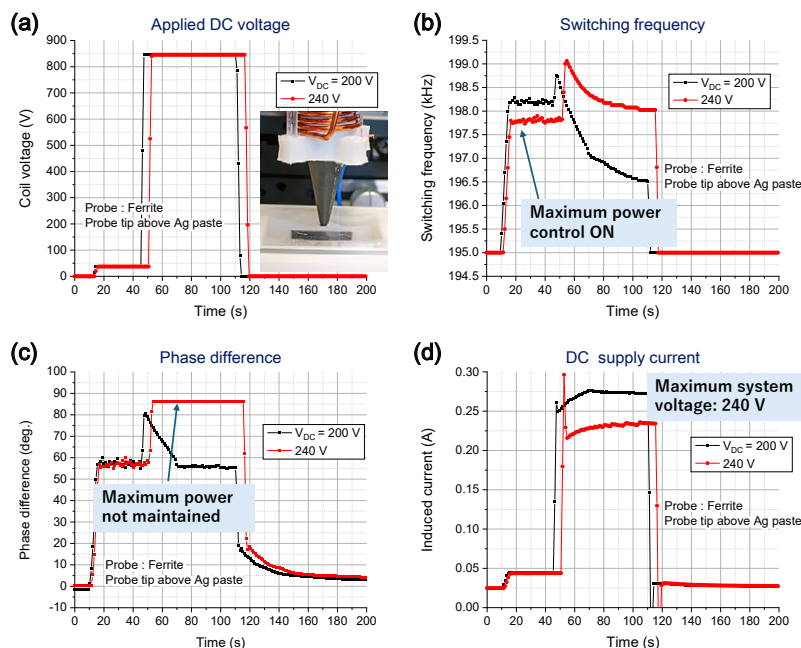


Fig. 10 Time-dependent behavior of electrical parameters during heating of a thermally curable Ag paste with the developed induction heating (IH) system: (a) applied voltage, (b) switching frequency of the rectangular waveform, (c) phase difference, and (d) current supplied by the DC power source.

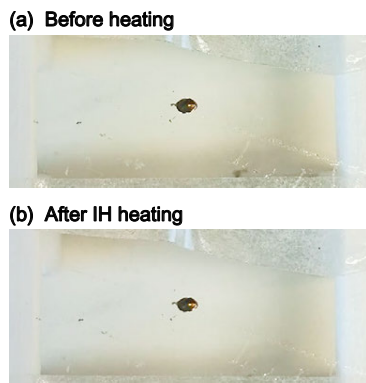


Fig. 11 Comparison of the Ag paste before and after heating with the developed induction heating (IH) system.

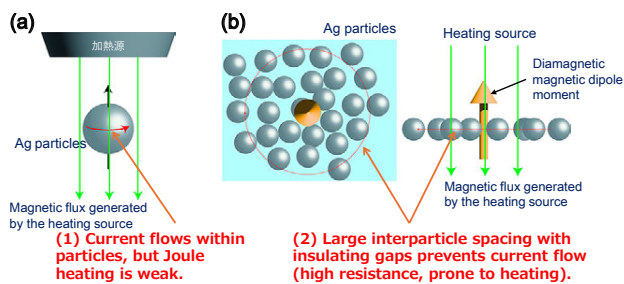


Fig. 12 Schematic illustration of the induction heating (IH) mechanism for non-magnetic metal particles: (a) single particle and (b) particle aggregate.

用するが、高導電性材料ほど発熱量が小さいという原理的制約がある。第二に、本ペーストに含まれる銀微粒子間の電流経路が未形成である点である。すなわち、焼結前のペーストでは微粒子同士が孤立しており、微粒子間に存在する有機バインダなどの絶縁性成分により電氣的接続が阻害される。そのため、微粒子内部では電流が流れるものの、粒子間を経由したマクロな電流路が形成されず、結果として有効なジュール発熱が得られない (図 12(b))。これらの理由から、本研究で使用した銀ペーストを IH 方式によって加熱・焼結することは困難であると考えられる。なお、類似材料としてペースト型はんだを用いた検証も行ったが、同様に発熱は確認されなかった。この結果は、ペースト状の非磁性金属材料に対する IH 加熱は一般に困難であり、局所的加熱には他の手法を適用する必要があることを示唆している。

3.4 まとめと今後の課題

本研究では、効率的な加熱が可能な非接触型外部加熱用 IH システムを構築した。本システムの特徴は、被加熱体の電氣的・磁氣的特性の変化に起因する共振点の移動をリアルタイムで補償し、常に最大パワーを供給できる点にある。本システムを用いて加熱硬化型銀ペーストの加熱・焼結を試みたが、導電性を示す焼結状態にまで至らなかった。これは、ペースト中の銀微粒子自体が高

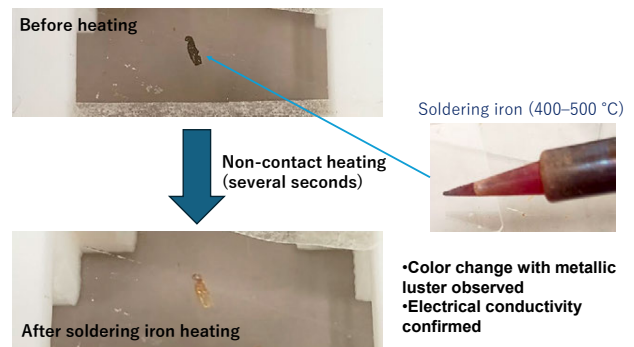


Fig. 13 Demonstration of Ag paste sintering by heating with a high-temperature soldering iron.

導電性を有する一方で、焼結前の粒子間に電氣的経路が形成されておらず、IH 誘起電流が発熱に十分寄与しないためであると考えられる。したがって、現状の IH 方式では、ペースト状非磁性金属材料を加熱・焼結することは原理的に困難であると考えられる。

今後は、加熱硬化型銀ペーストの特性を活かすために、加熱方式および装置構成の改良を進める予定である。図 13 に示すように、予備試験としてはんだごてを用いた加熱・焼結を行ったところ、先端温度が約 400°C であれば、1 mm 程度離れた位置から数秒間の局所加熱で焼結が可能であった。この結果より、加熱源を金属製プローブとして局所的に IH で高温化する方式により、銀ペーストを利用した微細配線形成が実現可能であると考えられる。さらに、パワー半導体におけるダイ接合に関しても、非磁性微粒子と異なり抵抗が高く伝導経路を有する半導体自体を、開発した IH システムにより局所加熱することで、接合プロセスを実現できる可能性がある。本研究で構築したシステムを基盤として、これらの応用展開を視野に入れ、今後も開発を継続する予定である。

参考文献

- [1] 田中貴金属工業, “ナノ銀ペースト (低温焼結性を有するナノ・サブミクロン Ag ペースト)”, 製品情報, 2026. <https://tanaka-preciousmetals.com/jp/products/detail/sintering-agpaste-for-print/>
- [2] 廣瀬 明夫, “銀ナノ粒子および酸化銀粒子を用いた低温焼結接合”, 溶接学会誌, 80 (2011) 702–708. <https://doi.org/10.2207/jjws.80.702>
- [3] Kobayashi S.-i., Yasumatsu M., Fujimoto H., Harada K., Miyazaki H., Adachi C., 76-3: Induction Heating Evaporator for the Fabrication of OLEDs, SID Symposium Digest of Technical Papers, 50 (2019) 1087–1090. <https://doi.org/10.1002/sdtp.13117>
- [4] 小林 慎一郎, 波多江 泰裕, “誘導加熱装置, 真空蒸着装置, 局所加熱装置, 局所計測装置, 誘導加熱方法及び局所計測方法”, 特開 2024-22701, 2024. <https://www.j-platpat.inpit.go.jp/c1801/PU/JP-2024-022701/11/ja>

HPTF23105

微小プラスチックの環境微生物毒性の評価とその制御

Evaluation and Control of Environmental Microbial Toxicity of Microplastics



研究代表者 Research leader: **新戸 浩幸 Hiroyuki SHINTO**
 福岡大学工学部 教授
 Faculty of Engineering, Fukuoka University, Professor
 E-mail: hshintou@fukuoka-u.ac.jp

抄 録

本研究は、水環境においてナノプラスチックが微生物に及ぼす影響を明らかにし、その制御指針を得ることを目的とした。正帯電ポリスチレンナノ粒子をモデルナノプラスチックとし、生育期の異なる大腸菌（対数増殖期および定常期）を用いて、塩分濃度を変化させた条件下で粒子曝露実験を行った。菌体サイズ、粒子付着量、細胞膜健全性、コロニー形成能力を、フローサイトメーター（FCM）および共焦点レーザー走査型顕微鏡（CLSM）等により評価した。その結果、低塩分条件では粒子付着が増大し、細胞膜損傷およびコロニー形成能力の低下が顕著であった。一方、高塩分条件では静電遮蔽効果により粒子付着および毒性が抑制された。対数増殖期の*Escherichia coli*では粒子付着による毒性が顕著であったのに対し、定常期では毒性が比較的であった。これらの結果から、曝露環境のみならず微生物の生育状態も、ナノプラスチックの微生物毒性に大きく影響することが示された。

ABSTRACT

This study aimed to clarify the effects of nanoplastics on microorganisms in aquatic environments and establish guidelines for controlling their toxicity. Positively charged polystyrene nanoparticles were used as model nanoplastics, and *Escherichia coli* at different growth stages (exponential and stationary phases) were employed as model microorganisms. Particle exposure experiments were conducted under various salt concentrations. Bacterial size, particle adhesion, cell membrane integrity, and colony-forming ability were evaluated using flow cytometry (FCM) and confocal laser scanning microscopy (CLSM). The results showed that under low-salinity conditions, nanoparticle adhesion increased, leading to significant cell membrane damage and reduced colony-forming ability. In contrast, under high-salinity conditions, particle adhesion and cytotoxicity were suppressed due to electrostatic screening effects. Cytotoxic effects caused by particle adhesion were more pronounced in exponentially growing cells than in stationary-phase cells. These findings demonstrate that not only exposure conditions but also the microbial growth state strongly influence the toxicity of nanoplastics toward microorganisms.

1. 研究背景と目的

近年、プラスチックによる環境汚染が問題視されている。水環境に廃棄されたプラスチックは、太陽の紫外線や雨風などの影響によりマイクロメートル・ナノメートルにまで微細化された後、ナノプラスチックが微生物や

海洋生物などに付着し、食物連鎖を通じて人体に侵入することが懸念されている。水環境中のナノプラスチックの材質、粒子サイズ、帯電量などが不均一であるため、微生物に対する影響因子が明確ではない。また、微生物側においても、種類、生育状態、培養環境を系統的に整理した研究は少なく、ナノプラスチックの付着による影

響を評価するためにさらなる研究が必要である。

筆者らは既報^{[1]-[4]}において酵母を主な対象としたナノ粒子の付着および毒性を検討したが、本研究ではこれらの知見を基盤として種々の微生物を用いて検討した。本報告書では、ナノプラスチックに微生物が直接接触する食物連鎖の上流段階に着目し、ナノプラスチックとしてポリスチレン (PS) 粒子を、微生物のモデルとして生育期の異なる大腸菌をそれぞれ用いた結果を示す。ナノプラスチックが微生物に及ぼす影響を解明し制御するために、「菌体の大きさ」、「菌体への粒子付着量」、「菌体の細胞膜健全性」、および「菌体のコロニー形成能力」を評価した。

2. 研究方法

2.1 菌体に対する粒子曝露

微生物として大腸菌 (*Escherichia coli*) を、ナノプラスチックとして蛍光ラベル化された粒子径 117 nm の正帯電粒子を用いた。大腸菌を LB 培地 (酵母エキス 5 g/L, 塩化ナトリウム 10 g/L, トリプトン 5 g/L) の中で、液体培養した。大腸菌は、対数増殖期にある菌体 (OD660 値 = 0.3–0.7) と定常期にある菌体 (OD660 値 = 1.5–1.8) を用いた。それぞれの菌体を滅菌済 150 mM NaCl 水溶液で洗浄した後、種々の濃度の NaCl 水溶液 ($C_{\text{NaCl}} = 5, 25, 50, 100, 150, 300, 600$ mM) 中に懸濁した。その菌体懸濁液と粒子懸濁液を試験管内で等量混合した後 (最終濃度: 大腸菌 $C_{\text{cell}} = 1.0 \times 10^7$ cells/mL, 粒子 $C_{\text{NP}} = 0\text{--}80$ $\mu\text{g/mL}$), 25°C で 0.5 時間振とう条件下で曝露した。

2.2 菌体の大きさ, 粒子付着量, および細胞膜健全性の評価

振とう曝露した菌体の一部をサンプリングし、遠心分離によって、菌体を沈降させ、上澄みを取り除くことにより未付着粒子を除去した。細胞膜が破壊された細胞にだけ透過するヨウ化プロピジウム (PI), 全菌体を染色

させる 4',6'-ジアミジノ-2-フェニルインドール (DAPI) を順次添加し 25°C の暗所で 15 分インキュベートした後、フローサイトメーター (FCM) によって測定した。

2.3 コロニー形成能力の評価

粒子曝露後の菌体懸濁液濃度を、FCM 測定によって決定した。コロニー数が 30~300 個になるように希釈を行った菌体懸濁液 0.1 mL を LB 寒天培地 (LB 培地 + 寒天粉末 15 g/L) に滴下し塗布した。30°C に設定した小型インキュベーター内で、大腸菌を 1 日間培養した。30°C で培養した後、コロニー計測を行うことにより、コロニー形成可能な菌体濃度を測定した。コロニー形成能力を特願 2025-144483 に従って評価した。

3. 研究成果

3.1 媒体 NaCl 濃度が対数増殖期大腸菌に与える影響

異なる媒体 NaCl 濃度 (C_{NaCl}) における対数増殖期大腸菌の大きさ, 細胞膜健全性, およびコロニー形成能力を、**図 1** に示す。これに対応する共焦点レーザー走査型顕微鏡 (CLSM) 画像を、**図 2** に示す。対数増殖期大腸菌の大きさ (**図 1a**) は、 $C_{\text{NaCl}} = 150$ mM で最小値を示した。細胞膜健全性 (**図 1b**) は、 C_{NaCl} の低下に伴い、低下した。具体的には、 $C_{\text{NaCl}} = 100\text{--}600$ mM において細胞膜健全性は約 100% を示したが、 $C_{\text{NaCl}} < 100$ mM では細胞膜健全性は約 10% 低下した。コロニー形成能力 (**図 1c**) は、 $C_{\text{NaCl}} = 100\text{--}300$ mM で最大値を示した。中程度の媒体 NaCl 濃度 ($C_{\text{NaCl}} = 100\text{--}300$ mM) 以外での条件下では、大腸菌は膨張し、低いコロニー形成能力を示すことが明らかになった。

3.2 媒体 NaCl 濃度が定常期大腸菌に与える影響

異なる媒体 NaCl 濃度 (C_{NaCl}) における定常期大腸菌の大きさ, 細胞膜健全性, およびコロニー形成能力を、**図 3** に示す。これに対応する CLSM 画像を、**図 4** に示す。

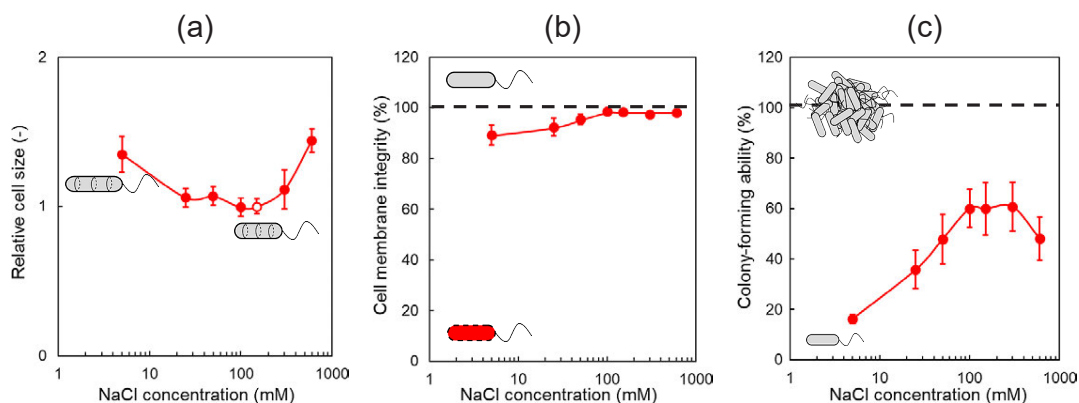


Fig. 1 Relative size of bacteria of exponential growth phase (a), cell membrane integrity (b), and colony-forming ability (c) as a function of NaCl concentration for *E. coli* after 0.5-h exposure to NaCl solutions ($C_{\text{NaCl}} = 5, 25, 50, 100, 150, 300,$ and 600 mM) at 25°C.

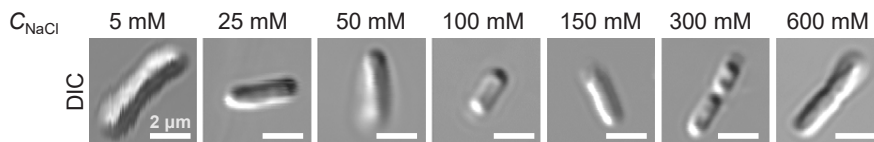


Fig. 2 Differential interference contrast (DIC) images of *E. coli* of exponential growth phase corresponding to Fig. 1a. All the scale bars are 2 μm .

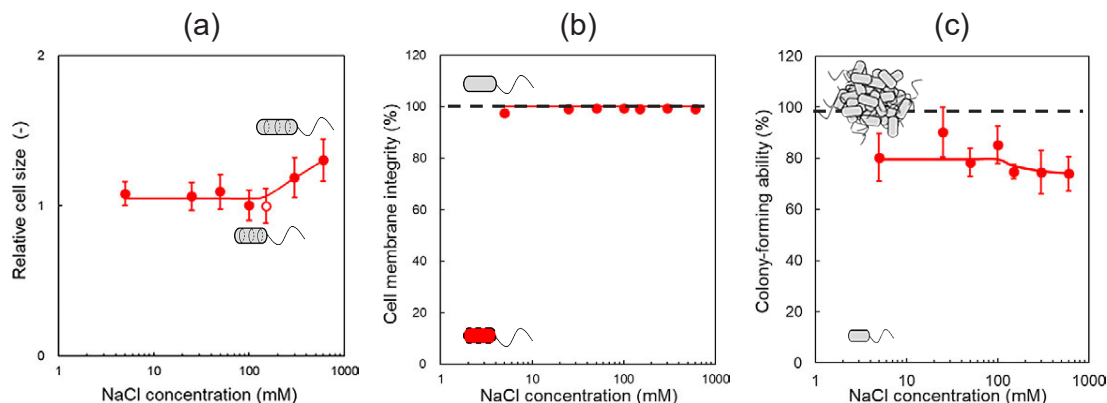


Fig. 3 The same as Fig. 1, but for *E. coli* of stationary phase.

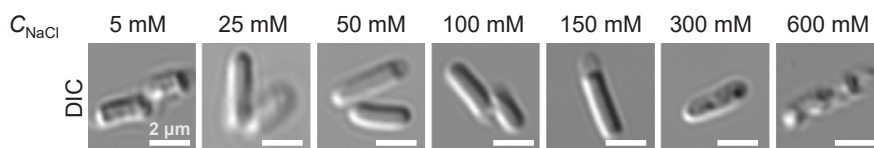


Fig. 4 The same as Fig. 2, but for *E. coli* of stationary phase corresponding to Fig. 3a.

定常期大腸菌の大きさ (図 3a) は, $C_{\text{NaCl}} = 5\text{--}150\text{ mM}$ においてほぼ一定であったが, $C_{\text{NaCl}} > 150\text{ mM}$ では膨張していた. 細胞膜健全性 (図 3b) は, 約 100% で一定であった. コロニー形成能力 (図 3c) は, $C_{\text{NaCl}} = 5\text{--}100\text{ mM}$ において約 80% で一定であったが, $C_{\text{NaCl}} > 100\text{ mM}$ ではやや低下した. 対数増殖期の大腸菌と比べて, 定常期の大腸菌は低~中程度の媒体 NaCl 濃度 ($C_{\text{NaCl}} = 5\text{--}150\text{ mM}$) においても膨張せず, 70% 以上という高いコロニー形成能力を示すことが明らかになった.

3.3 粒子曝露が対数増殖期大腸菌に与える影響

大腸菌への粒子付着量は, C_{NaCl} の増加に伴って減少する傾向を示した. 細胞膜健全性は, $C_{\text{NaCl}} < 100\text{ mM}$ において, 粒子濃度の増加に伴い, 低下した. コロニー形成能力は, $C_{\text{NaCl}} < 100\text{ mM}$ において, 粒子濃度の増加に伴い, 低下した. すなわち, $C_{\text{NaCl}} < 100\text{ mM}$ において, 粒子が付着し大腸菌の細胞膜健全性とコロニー形成能力は失われた. $C_{\text{NaCl}} \geq 100\text{ mM}$ になると, 粒子付着量は著しく減少し大腸菌の細胞膜健全性とコロニー形成能力は失われなかった.

3.4 粒子曝露が定常期大腸菌に与える影響

大腸菌への粒子付着量は, $C_{\text{NaCl}} = 5\text{--}50\text{ mM}$ においてほぼ一定であったが, $C_{\text{NaCl}} \geq 50\text{ mM}$ では C_{NaCl} の増加に伴い, 減少した. 細胞膜健全性は, $C_{\text{NaCl}} < 50\text{ mM}$ において, 粒子濃度の増加に伴い, 低下した. コロニー形成能力は, $C_{\text{NaCl}} < 50\text{ mM}$ において, 粒子濃度の増加に伴い, 低下した. すなわち, $C_{\text{NaCl}} < 50\text{ mM}$ において, 粒子が付着し大腸菌の細胞膜健全性とコロニー形成能力は失われた. $C_{\text{NaCl}} \geq 50\text{ mM}$ において, 粒子があまり付着せず大腸菌の細胞膜健全性とコロニー形成能力は失われなかった. この原因は, $C_{\text{NaCl}} < 50\text{ mM}$ では大腸菌が負帯電し粒子が正帯電していたため大腸菌-粒子間に静電引力が強く働き, 大腸菌へ粒子が付着したためと考えられる. $C_{\text{NaCl}} \geq 50\text{ mM}$ において, 粒子があまり付着せず大腸菌の細胞膜健全性は維持された. この原因として, $C_{\text{NaCl}} \geq 50\text{ mM}$ では大腸菌と粒子との間に遮蔽効果が生じ, 静電引力が弱くなったためと考えられる.

参考文献

- [1] Shinto H., Takiguchi M., Furukawa Y., Minohara H., Kojima M., Shigaki C., Hirohashi Y., Seto H., Adhesion and cytotoxicity of positively charged nanoparticles toward budding yeast *Saccharomyces cerevisiae* and fission yeast *Schizosaccharomyces pombe*, *Advanced Powder Technology*, 31 (2020) 3686–3694. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.06.043>
- [2] Shinto H., Kojima M., Shigaki C., Hirohashi Y., Seto H., Effect of salt concentration and exposure temperature on adhesion and cytotoxicity of positively charged nanoparticles toward yeast cells, *Advanced Powder Technology*, 33 (2022) 103835. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2022.103835>
- [3] Kojima M., Fujita R., Hirohashi Y., Seto H., Shinto H., Individual and combined cytotoxicity effects of positively charged polystyrene nanoplastics and ionic surfactants on budding yeast *Saccharomyces cerevisiae*, *Advanced Powder Technology*, 34 (2023) 103995. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2023.103995>
- [4] Shinto H., Ryu T., Fukuda J., Fujimoto K., Hirohashi Y., Seto H., Effect of salt concentration on adhesion and toxicity of positively charged polystyrene nanoplastics toward bacterium *Escherichia coli* compared with yeast *Saccharomyces cerevisiae*, *Advanced Powder Technology*, 34 (2023) 104153. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2023.104153>

〈外部発表成果〉

論文発表

- Seto H., Furuno G., Sugiyama M., Ura T., Ikebe A., Kubo T., Yamanouchi K., Nogami T., Nakano R., Hirohashi Y., Shinto H., Bioaffinity separation of proteins using directly budding yeast *Saccharomyces cerevisiae*, *Biochemical Engineering Journal*, 226 (2026) 109972. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2025.109972>
- 瀬戸 弘一, 池部 聡将, 杉山 ももこ, 浦 琢真, 廣橋 由美子, 新戸 浩幸, 細胞壁に糖鎖をもつ出芽酵母のバイオ吸着剤としての応用, 月刊「細胞」, 57 (2025) 978–981.

特許

- 特願 2025-144483 (微生物におけるコロニー形成能力の評価方法), 発明者: 新戸 浩幸, 藤本 健介, 廣橋 由美子, 出願人: 学校法人福岡大学, 出願年月日: 2025 年 9 月 1 日.

口頭・ポスター発表

- 藤本 健介, 朝長 京生, 伊藤 俊昭, 山下 大輝, 廣橋 由美子, 瀬戸 弘一, 新戸 浩幸, “ナノプラスチックが曝露された大腸菌の細胞膜健全性およびコロニー形成能力に及ぼす媒体塩分濃度の影響”, 第 61 回化学関連支部合同九州大会 ((公財) 北九州観光コンベンション協会, Jun. 29, 2024).
- 松代 留奈, 廣橋 由美子, 瀬戸 弘一, 新戸 浩幸, “ガラス毛細管マイクロ流体デバイスを用いたアルギン酸ゲル・マイクロカプセルの作製”, 第 61 回化学関連支部合同九州大会 ((公財) 北九州観光コンベンション協会, Jun. 29, 2024).
- 立川 明香里, 坂口 大芽, 廣橋 由美子, 瀬戸 弘一, 新戸 浩幸, “マイクロピペット吸引法によるアルギン酸カプセルの力学的特性評価”, 第 61 回化学関連支部合同九州大会 ((公財) 北九州観光コンベンション協会, Jun. 29, 2024).
- 新戸 浩幸, (招待講演) “微生物および動物細胞に対するナノ粒子の付着・毒性”, 第 38 回九州コロイドコロキウム (大分大学, Aug. 27, 2024).
- 藤本 健介, 朝長 京生, 伊藤 俊昭, 山下 大輝, 廣橋 由美子, 瀬戸 弘一, 新戸 浩幸, “ナノプラスチックが曝露された微生物の細胞膜健全性およびコロニー形成能力に及ぼす曝露環境の影響”, 化学工学会第 55 回秋期大会 (北海道大学, Sep. 12, 2024), YA296.
- 松代 留奈, 廣橋 由美子, 瀬戸 弘一, 新戸 浩幸, “ガラス毛細管マイクロ流体デバイスを用いたアルギン酸マイクロカプセルの作製”, 化学工学会第 55 回秋期大会 (北海道大学, Sep. 12, 2024), YA236.
- 杉山 ももこ, 古野 岳, 瀬戸 弘一, 廣橋 由美子, 新戸 浩幸, “分裂酵母 (*Schizosaccharomyces japonicus*) を吸着材料として用いたタンパク質の分離”, 化学工学会第 55 回秋期大会 (北海道大学, Sep. 12, 2024), YA297.
- 瀬戸 弘一, 浦 琢真, 廣橋 由美子, 新戸 浩幸, “カテコール基含有糖鎖コンジュゲートを利用した生体機能性材料の開発”, 化学工学会第 90 年会 (東京理科大学, Mar. 20, 2025), L209.
- 立川 明香里, 坂口 大芽, 廣橋 由美子, 瀬戸 弘一, 新戸 浩幸, “形態観測と力学特性評価に基づくアルギン酸カプセルの合理的作製および細胞封入培養への応用”, 第 62 回化学関連支部合同九州大会 ((公財) 北九州観光コンベンション協会, Jul. 5, 2025).
- 新戸 浩幸, 藤本 健介, 朝長 京生, 伊藤 俊昭, 山下 大輝, 渡邊 柊, 小池 敦史, 廣橋 由美子, 瀬戸 弘一, “異なる培養環境で生育した出芽酵母に対するナノプラスチックの付着と細胞毒性”, 化学工学会第 91 年会 (京都大学, Mar. 17, 2026).

HPTF23106

高機能金属基複合材料の粉末開発と積層造形技術の構築

Development of High-Performance Metal Matrix Composite Powders and Their Applications for Additive Manufacturing


 研究代表者 Research leader: 周 偉偉 **Weiwei ZHOU**

東北大学大学院工学研究科 准教授

Graduate School of Engineering, Tohoku University, Associate Professor

 E-mail: weiwei.zhou.c3@tohoku.ac.jp

抄 録

レーザー粉末床溶融結合法（L-PBF）は、複雑な構造を有する高性能金属基複合材料（MMC）を製造するための最新かつ有望な技術である。しかし、原料粉末には、高い真球度、優れた流動性および充填性、狭い粒度分布などの特性が求められるが、これらを従来のボールミル処理によって達成するのは困難である。本研究では、超微細気泡水（UFB）を活用し、ヘテロ凝集法によって高機能金属基複合粉末を作製する新たな手法を提案した。まず、作製時間および気体流量を調整することで、UFBの特性を効果的に制御した。UFBは静電的相互作用により、金属（Ti、Feなど）粉末の表面に正に帯電したセラミックス粒子（ ZrO_2 、CuOなど）を均一に付着させることができた。得られた複合粉末の形態を観察するとともに、その混合メカニズムについても検討を行った。特に、CuO/Ti複合粉末を例として、L-PBFによりCuおよびO元素によって強化された新規なTi合金の作製に成功し、機械的特性の向上が確認された。

ABSTRACT

Laser powder bed fusion (L-PBF) is a state-of-the-art and promising technique for fabricating high-performance metal matrix composite (MMC) with complex structures. However, the feedstock powders require characteristics such as high sphericity, excellent flowability and packing density, and narrow particle size distribution, which are difficult to achieve by conventional ball milling processes. In this study, a novel approach was proposed to fabricate high-performance MMC powders using ultra-fine bubble (UFB) water via hetero-agglomeration process. First, UFB characteristics were effectively controlled by adjusting processing time and gas flow rate. Through electrostatic interactions, UFB enabled uniform attachment of positively charged ceramic particles (e.g., ZrO_2 or CuO) onto the surface of metal powders (e.g., Ti or Fe). The morphologies of the obtained composite powders were observed, and the mixing mechanism was also investigated. In particular, using CuO/Ti composite powder as an example, a novel Ti alloy strengthened by elemental Cu and O was successfully fabricated by L-PBF, and an improvement in mechanical performance was confirmed.

1. 研究背景と目的

近年、様々な分野での産業の発展に伴い従来より高機能な材料の需要が高まってきている。そこで注目されているのが金属基複合材料（Metal matrix composite; MMC）

である。これは母材となる金属材料にセラミックスなどの強化材料を添加した材料で、単一材料では不可能な複数の特性を付与することが可能となる。そのため、航空宇宙分野や半導体分野といった様々な分野での応用が期待されている。MMCを作製する一般的な手法に焼結法が

あるが、複雑な形状のバルクを作製するための加工が必要になってしまう (Sharma et al., 2020; Shi and Wang, 2020).

レーザー粉末床溶融結合法 (Laser Powder Bed Fusion: L-PBF) は積層造形 (Additive Manufacturing: AM) の一種で、原料となる金属粉末を敷設し、レーザーによる溶融・凝固を繰り返し積層することで、目的形状の造形体を獲得する手法である。複雑形状の造形体を原料粉末から直接作製可能なため歩留まりが高い上に、3D-CAD データを元に製品を作製することができるため、形状の変更が容易で、プロセスの柔軟性が非常に高いことが L-PBF の利点である (Chowdhury et al., 2022)。

L-PBF に用いる原料粉末に求められる特徴としては、高い真球度、優れた流動性、充填性、狭い粒度分布などが挙げられる。これらの特徴に合致した粉末の作製が重要である。粉末作製法の一般的な手法には、ボールミルなどの機械的粉砕法が挙げられるが、不純物の混入や形状の制御が困難であるといった課題がある。つまり、一般的な粉末作製手法では L-PBF に適さない粉末になる可能性がある。L-PBF による MMC に関する研究の多くは、組織と機械的性質に及ぼすフィラーの影響に焦点を当てているが、MMC の L-PBF 加工性と最終部品品質に対する粉末調製の影響は注目されていない。

本研究では、湿式混合法の一つであるヘテロ凝集法を L-PBF 用複合粉末の作製手法として着目した (Dong et al., 2023; Zhou et al., 2018)。ヘテロ凝集法とは、水中で粉末同士の静電的引力を利用して粉末を凝集させることで複合粉末を作製する方法である。機械的粉砕法とは異なり、粉末の形状やサイズを損なわずに均一な複合粉末を獲得できるため、L-PBF 用複合粉末作製手法として有効である。異種符号に帯電している粉末間では、静電的引力が働き均一な複合粉末が作製可能である。しかし、同種符号に帯電している粉末間では斥力が発生し凝集することができない。このとき、粉末間で架橋の役割を果たす物質が必要である。

超微細気泡水 (Ultrafine-bubble: UFB) は $1\ \mu\text{m}$ 以下の微細な気泡である。通常の気泡は水中に発生した場合、急激に上昇し、水面で破裂する。マイクロバブルは発生後、気泡内外の圧力差により収縮し、水中で消滅する。UFB はマイクロバブルの収縮の過程で発生し、長期間安定して存在することが知られている (Yasuda, 2024; Zimmerman et al., 2011)。さらに、UFB の表面は負に帯電している。これは、水のクラスター構造が水分子と電離した僅かな H^+ と OH^- イオンから構成され、その構造中に H^+ と OH^- が収まりやすいが、特に OH^- イオンが界面に集積しやすいためである。この特性から、UFB は現在、農業、医療、食品、工業など幅広い分野で応用されている。

本研究では、UFB がヘテロ凝集法において粉末間の架橋材として機能する可能性があると考えている。まずは UFB を作製し、それを活用してヘテロ凝集法により金属

基複合粉末の開発を検討する。その後、L-PBF を用いて高機能 MMC の設計を目指す。

2. 研究方法

2.1 UFB 水の製造

UFB 作製装置の外観を以下の図 1 に示す。ピーカーから吸い上げられたイオン交換水が装置内のフィルターでガスと混合されて UFB が発生する。本実験では作製条件として UFB の作製時間、ガス流量を変化させて UFB の作製を行った。

2.2 金属基複合粉末の作製

所定量のセラミックス粒子 (ZrO_2 , CuO , Y_2O_3 など) および金属粉末 (316L SUS, Ti や Ti-6Al-4V) をそれぞれ秤量した。どちらも 50 mL のイオン交換水に分散させた。セラミックス粒子は超音波ホーンによって 30 分間攪拌した。また、金属粉末はスターラーで 20 分間攪拌した。金属懸濁液を攪拌子とマグネチックスターラーで攪拌しながら、UFB 水またはイオン交換水 300 mL を液滴として添加した。さらに、セラミックス懸濁液を液滴として添加した。最後の液滴が滴下したのを確認後、30 分間攪拌を継続した。その後 20 分間静置し、吸引ろ過してから真空乾燥を行って混合粉末を得た。

2.3 L-PBF による複合材料の作製

上記の 1.5 wt% CuO/Ti 混合粉末を用いて、波長 1070 nm のイッテルビウム (Yb) ファイバーレーザーを備えた積層造形装置 (MlabR: Concept Laser 社製) により造形を行った。レーザー走査方式は典型的な island 方式を採用した。L-PBF プロセスはアルゴンガス雰囲気下で行い、酸素濃度を 0.1% 以下に保持した。

2.4 微細構造と材料特性評価

UFB 濃度と粒径の測定はナノ粒子解析システム (NanoSight NS300, 日本カンタム・デザイン株式会社)

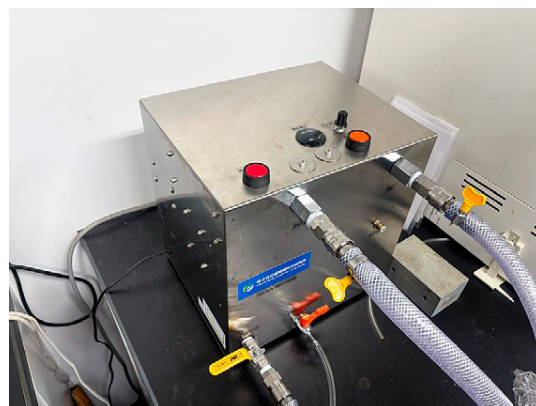


Fig. 1 Appearance of UFB generator used in this work.

を使用して測定した。ゼータ電位はゼータ電位・粒径・分子量測定システム (ELSZ-2000ZS, 大塚電子株式会社) を使用した。作製した混合粉末, 積層造形体に対して走査型電子顕微鏡, 透過型電子顕微鏡を用いて組織観察を行った。機械的特性については, ビッカース硬さで評価した。

3. 研究成果

3.1 UFB 特性の制御

UFB を発生させたイオン交換水と何も処理していないイオン交換水に同様にレーザーを当てた結果を以下の **図 2** に示す。レーザー照射実験の結果から, UFB を発生したイオン交換水でレーザーの軌跡がくっきりと観察された。チンダル現象により, イオン交換水内の UFB で光が散乱されたため, レーザの軌跡が観察されたと考えられる。

また, Nanosight による UFB 観察実験の結果を **図 3** に示す。作製時間を増やすと観察できる UFB の数は多くなっていることが分かった。

イオン交換水にガス種を Air に固定して作製時間や流量を変更したときのゼータ電位との関係を示したグラフを **図 4** に示す。一般に, 作製時間を増加させるとゼータ電位は減少し, 粒径は約 100 nm に収束した。一方, ガ

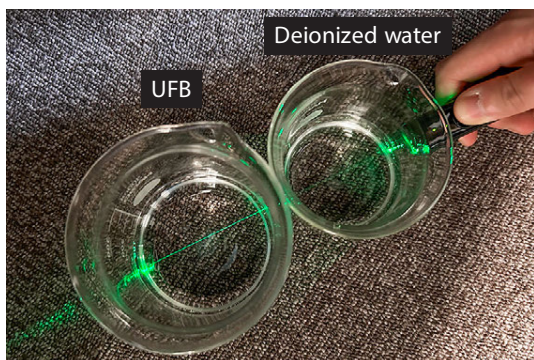


Fig. 2 Photograph of laser beam passing through the deionized water and UFB water.

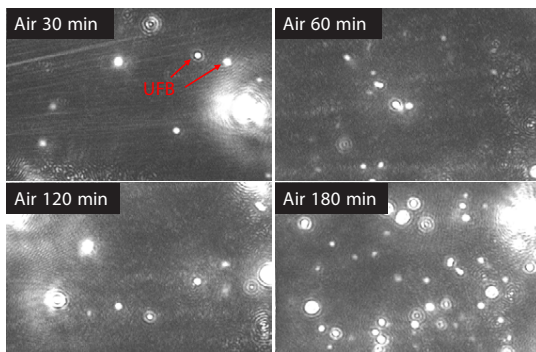


Fig. 3 Snapshots of scattered light by UFBs in water during air flow at different processing times.

ス流量を $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ に設定した場合, 作製時間の増加によるゼータ電位の変化は小さく, 有意な傾向は確認されなかった。

以上の結果から, UFB の特性は, 作製時間やガス流量の調整によって制御可能であることが明らかとなった。加えて, UFB は負の表面電荷を有しており, これはヘテロ凝集法において極めて重要な役割を担っている。

3.2 金属基複合粉末の作製と特性評価

図 5 左 に SEM による $1.0 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3/316\text{L SUS}$ 複合粉末の形態を示す。複合粉末では, Y_2O_3 の均一な分散が観察された。これは, **図 5 右** に示す模式図のように, 負に帯電した UFB が正に帯電した Y_2O_3 粒子と 316L SUS 粉末の間に効果的に架橋することで, 良好な分散を促進しているためと考えられる。

同様の結果は, 他のセラミックス/金属系においても得られた。**図 6** に示すように, $5.0 \text{ wt}\%$ の ZrO_2 が Ti-6Al-4V 粉末の表面に均一に装飾されており, 凝集することなく粉末全体がほぼ ZrO_2 で覆われていることが確認された。また, SEM 像および EDS マッピングにより, CuO 粉末が Ti 粉末の表面に均一に付着していることが明らかとなった (**図 7**)。

本手法では, 金属粉末の表面にナノサイズのセラミックス粒子を均一に付着させることが可能であるため, 粉末の流動性や粒子サイズ, 粒度分布を維持した複合粉末

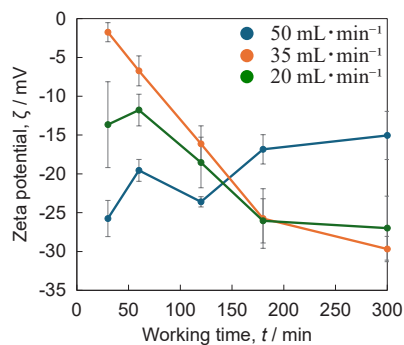


Fig. 4 Effects of working time and flow rate on the zeta potential of UFBs during air flow.

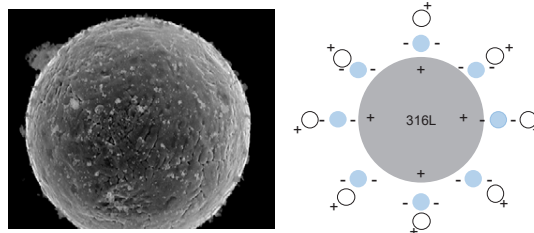


Fig. 5 (Left) SEM image of the $1.0 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3/316\text{L SUS}$ composite powder and (Right) schematic illustration of the powder fabrication mechanism using UFBs.

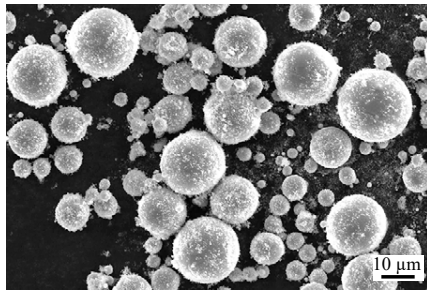


Fig. 6 SEM image of the fabricated 5.0 wt% $ZrO_2/Ti-6Al-4V$ composite powders using UFBs.

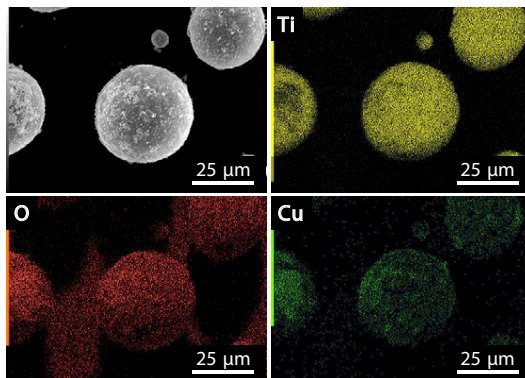


Fig. 7 SEM image and corresponding EDS mappings of 1.5 wt% CuO/Ti composite powders.

の作製が実現できた。本研究においては、複合粉末の特性は、製造プロセス（例えばボールミリング）による影響ではなく、出発原料である金属粉末の特性に主に依存して制御可能であると考えられる。

3.3 造形体の組織観察と機械的特性

1.5 wt% CuO/Ti 複合粉末を用いて L-PBF 処理を実施した。図 8 に示すように、Cu および O 元素は Ti マトリックス内に均一に分布していることが確認された。また、造形体には析出物は認められず、全体として微細なマルテンサイト組織が形成されていた。この結果は、レーザー照射により CuO ナノ粒子が完全に分解され、Cu および O が Ti マトリックス中に固溶したことを示唆している。

図 9 に、純 Ti および Ti-CuO 造形体のビッカース硬さを示す。純 Ti のビッカース硬さは 216 HV であった。1 および 1.5 wt% の CuO を添加することで、ビッカース硬さはそれぞれ 296 HV および 326 HV に向上した。この硬さの向上は、結晶粒の微細化および酸素による固溶強化によるものと考えられる。今後、L-PBF の造形パラメータを調整することで、CuO 粒子の部分的な溶融が可能となり、新たな酸化物強化型 Ti 合金の創製が期待される。

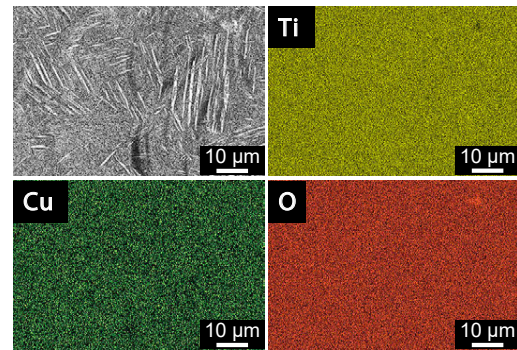


Fig. 8 SEM image and corresponding EDS mappings of a 1.5 wt% CuO/Ti build fabricated by L-PBF.

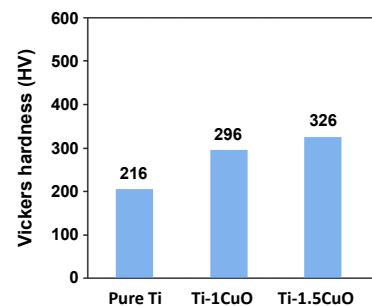


Fig. 9 Vickers hardness of pure Ti and Ti-CuO builds fabricated by L-PBF process.

参考文献

- Chowdhury S., Yadaiah N., Prakash C., Ramakrishna S., Dixit S., Gupta L.R., Buddhi D., Laser powder bed fusion: a state-of-the-art review of the technology, materials, properties & defects, and numerical modelling, *Journal of Materials Research and Technology*, 20 (2022) 2109–2172. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.121>
- Dong M., Zhou W., Guo S., Nomura N., Ultrafine-bubble-water-promoted nanoceramic decoration of metal powders for additive manufacturing, *NPG Asia Materials*, 15 (2023) 47. <https://doi.org/10.1038/s41427-023-00494-9>
- Sharma D.K., Mahant D., Upadhyay G., Manufacturing of metal matrix composites: a state of review, *Materials Today: Proceedings*, 26 (2020) 506–519. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.128>
- Shi J., Wang Y., Development of metal matrix composites by laser-assisted additive manufacturing technologies: a review, *Journal of Materials Science*, 55 (2020) 9883–9917. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04730-3>
- Yasuda K., Characteristics of ultrafine bubbles (bulk nanobubbles) and their application to particle-related technology, *KONA Powder and Particle Journal*, 41 (2024) 183–196. <https://doi.org/10.14356/kona.2024004>
- Zhou W., Sun X., Kikuchi K., Nomura N., Yoshimi K., Kawasaki A., Carbon nanotubes as a unique agent to fabricate nanoceramic/metal composite powders for additive manufacturing, *Materials*

& Design, 137 (2018) 276–285.

<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.10.034>

Zimmerman W.B., Tesar V., Bandulasena H.C.H., Towards energy ef-

ficient nanobubble generation with fluidic oscillation, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16 (2011) 350–356.

<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2011.01.010>

〈外部発表成果〉

口頭・ポスター発表

1. 新村 彩, 董明琪, 陳鵬, 周偉偉, 野村直之, “レーザ粉末床溶融結合法を用いた CuO 添加生体用 Ti 合金の作製と評価”, 粉体粉末冶金協会 春季大会 (第 133 回) (Tokyo, May 21, 2024).
2. Zhou Z.X., Zhou W.W., Nomura N., “Enhancing laser

additive manufacturability of Al powders through nano-CuO powder decoration”, 日本金属学会秋期講演大会 (第 175 回) (Osaka, Sep. 20, 2024).

3. Zhou W.W., Dong M.Q., Zhou Z.X., Nomura N., “Powder design and laser additive manufacturing of novel metal matrix composites”, The 31st International Conference on Computational & Experimental Engineering and Sciences (ICCES2025) (Changsha, May 25–29, 2025).

HPTF23107

焼解によるセラミックコンデンサからの粉体再生技術

Powder Recycling Technology from Ceramic Capacitors via Chemothermal Pulverization



研究代表者 Research leader: 瀬川 浩代 Hiroyo SEGAWA

物質・材料研究機構 電子・光機能材料研究センター 副センター長

National Institute for Materials Science, Research Center for Electronic and Optical Materials, Deputy Director

E-mail: SEGAWA.Hiroyo@nims.go.jp

抄 録

市場が拡大する一方、リサイクルが困難な積層セラミックコンデンサ (MLCC) の再資源化は重要な課題である。本研究は、微量の空気を含むアンモニア雰囲気中での熱処理によりセラミックスが微粒子に分解される「焼解」現象を利用し、廃棄 MLCC を機能性セラミック原料として再生する技術開発を目的とした。MLCC を 100 μm 程度に予備粉碎後、アンモニア・空気混合雰囲気下で 1000 $^{\circ}\text{C}$ の熱処理を行った。得られた再生粉末からセラミック焼結体を作製し、その組織と誘電特性を評価した。その結果、焼解処理により MLCC は 1 μm 程度のアモeba状微粒子に粉碎され、内部電極のニッケルも反応し、再生焼結体中には酸化ニッケルが混在していた。この再生セラミックの相対密度は 71% と緻密化が不十分であったものの、比誘電率 1000 を超える特性を示した。本研究により、焼解法が廃棄 MLCC の有効なリサイクル技術となりうる可能性が示された。

ABSTRACT

Recycling multilayer ceramic capacitors (MLCCs) is a significant challenge, despite their expanding market. This study aimed to develop a technology for recycling waste MLCCs into functional ceramic raw materials by utilizing a chemothermal pulverization (also referred to as “disintegration”) phenomenon, where ceramics are decomposed into fine particles through heat treatment in an ammonia atmosphere containing a small amount of air. MLCCs were pre-crushed to approximately 100 μm and then heat-treated at 1000 $^{\circ}\text{C}$ in a mixed atmosphere of ammonia and air. A ceramic sintered body was fabricated from the resulting recycled powder, and its microstructure and dielectric properties were evaluated. The disintegration treatment successfully pulverized the MLCCs into amoeba-shaped fine particles of approximately 1 μm . The internal Ni electrodes also reacted, resulting in NiO being present in the recycled sintered body. Although the densification was insufficient, with a relative density of 71%, this recycled ceramic exhibited a high relative permittivity exceeding 1000. These results indicate that the disintegration method has the potential to be an effective recycling technology for waste MLCCs.

1. 研究背景と目的

セラミック材料は高温で焼成されて緻密化した無機材料であり、電子部品、磁石、機械部品など、様々な応用がなされている。市場拡大が予想される 5G/6G 技術分

野、エネルギー・IoT 分野、医療ヘルスケア分野において重要な役割を果たすと考えられ、世界の工業用セラミックの市場規模は 2021 年の 71 億米ドルから 2028 年には 130 億米ドルに成長することが予測されている。特に、積層セラミックコンデンサやチップインダクタなどの電

子セラミックス材料は自動車用の電子部品として、市場が急激に伸びている。これらの多くには、強誘電特性からチタン酸バリウムを主とした、チタン酸塩セラミックスが利用されている。また、電子セラミックスの製造工程や電子基板用途としてはジルコニアが利用されており、ジルコニアとチタン酸塩セラミックスでファインセラミックス市場の8割程度を占めている。セラミックスは、高い耐熱性と化学耐久性、機械強度を有しているため、そのまま回収して再利用することがポリマー材料などと比べると容易であるが、熔融処理、化学溶解処理、機械的な破碎、などの手段により再生・再利用をすることは進めにくい素材である。

これまで「空気+アンモニア」気流中での熱処理によって、単結晶や緻密に焼結されたセラミックスがナノメートルサイズの微粒子に破碎される現象、すなわち焼結とは逆の「焼解」(chemothermal pulverization: CTP) が起こることが見出されてきた。焼解現象では、アンモニアにより生成される N^3- イオンがセラミックス内部に拡散し、 N_2 ガスがセラミックス内部で形成されることによって、セラミックスが焼解することがこれまでの実験データより推察されている^[1]。この現象を利用すると、熱的・化学的に安定なセラミックスをナノメートルサイズのセラミックス原料粉体として再生し、再度セラミックス材料として利用することが可能であると考えられる。

焼解現象はチタン酸塩系セラミックスで元々見出されている^{[1][2]}。本研究では、電子セラミックスとして幅広く利用されているチタン酸バリウムと金属電極が積層構造を有している積層セラミックコンデンサ (MLCC, 図1参照) を対象として、焼解現象を利用して微粉化し、粉体として再生するための技術開発を目的とする。

セラミックス層の焼解については空気+アンモニア雰囲気での焼解現象によって、微粉化が起こることから、微粉化が起こる条件で高温熱処理を行うことでコンデンサをそのまま焼解することで金属電極も分離できるかを検討する。これらの検討により金属電極とセラミックスの分離、及びセラミックバルク体の焼解についての知見を得、それを踏まえて残っている金属を化学的な手法で除去し、セラミックの焼解までを行うことで、セラミック材料に再利用できるナノメートルサイズのセラミック粒子に再生する技術の確立を目指す。

2. 研究方法

2.1 焼解実験

市販の $BaTiO_3$ 粒子(HPBT-1, 富士チタン工業株式会社)、MLCC (TDK 製) 及びあらかじめアルミナ乳鉢で粉碎し、大きさを篩い分けたMLCCをアルミナ製ボートに載せ、シリカガラス管を備えた管状炉に導入した。 NH_3 を500 SCCM (standard cubic centimeter per minute), Air ($N_2:O_2=8:2$)

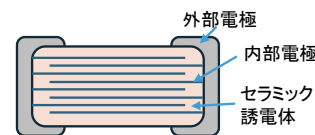


Fig. 1 Schematic image of Multi-layer ceramic capacitor.

を20 SCCMで流しながら、昇温速度を $5^{\circ}C/min$ で $1000^{\circ}C$ まで昇温した後、16, 40, 64時間保持した。その後、 $5^{\circ}C/min$ で室温まで降温し、 N_2 雰囲気中に置換した後、サンプルを取り出した。

2.2 MLCC再生粉末を用いたセラミックの作製と評価

$106\ \mu m$ 以下に粉碎したMLCCを2.1節と同様の条件で16時間焼解した。得られたMLCC再生粉末に3 wt%のポリビニルアルコールを添加し、 $80^{\circ}C$ で24時間乾燥させた後、直径12 mm, 高さ約1 mmに成形した。 $1250^{\circ}C$ まで $3^{\circ}C/min$ で昇温後、2時間保持して焼結体を作製した。

2.3 評価

各試料は組織や組成などをSEM/EDX (VE-7800, KEYENCE), FE-SEM (S-4800, HITACHI) を用いて評価した。また、焼解後に得られた粉末の密度はガスピクノメータ (AccuPyc, Micromeritics) によって測定した。結晶性の違いはX線回折装置により測定した。

再生した粉末から作製したセラミックについては、Au電極を取り付け、インピーダンスアナライザ (E4990A, KEYSIGHT) で誘電率を測定した。

3. 研究成果

3.1 $BaTiO_3$ 粉末

市販の $BaTiO_3$ 粉末を16時間処理したところ、結晶系は変化しなかったものの、 $1\ \mu m$ 程度の粒子がアเมอร์バー状に変形していることが確認された。また、密度も大きく減少することが確認された。

3.2 MLCC

サイズ $4.5\ mm \times 3.2\ mm \times 2.3\ mm$ のMLCCをまずはそのままの状態に焼解処理を行った。16時間処理した場合には、ほとんど変化がみられなかったものの、40時間、64時間と処理時間が長くなるにつれコンデンサ表面が膨らむ様子が確認された。16時間処理したサンプルの内部のSEM像を図2に示す。コンデンサ内部にあるニッケル電極近傍では緻密なセラミックはほとんど反応していなかった(図2(a))ものの、コンデンサ表面では焼解現象で見られるアเมอร์バー状の粒子が観察された(図2(b))。しかしながら、アเมอร์バー状の粒子は最表面のみ形成されており、処理時間を64時間にしても、内部まで反応

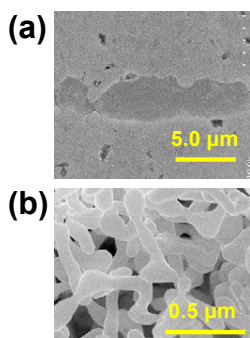


Fig. 2 SEM images of the MLCC (a) around the Ni electrode and (b) at the surface after CTP for 16 h.

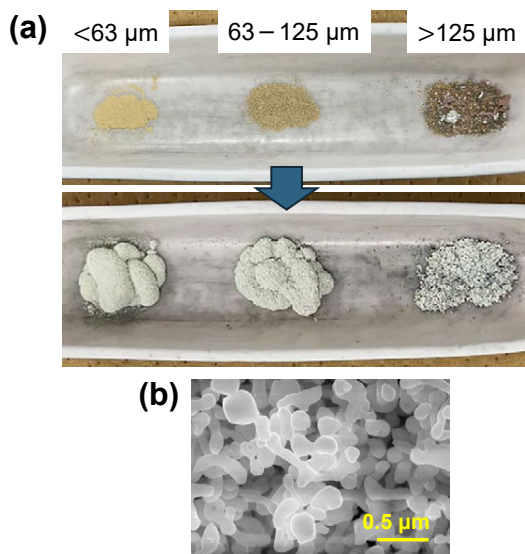


Fig. 3 (a) Photographs of crushed and classified MLCC before (top) and after (bottom) CTP. (b) SEM image of the MLCC classified as smaller than 106 μm after CTP for 16 h.

が進行しなかった。反応が内部まで進行するためには長い時間が必要であることが明らかになった。

そこで、MLCCを粉砕し、分級した後、16時間の焼解処理を行った。図3(a)には異なるサイズに分級したMLCCの焼解処理前後の外観の写真を示す。処理前のMLCCにおいて、125 μm 以上のものには、比較的サイズの大きい粒子も目視で確認されるものの、すべてのMLCCにおいて焼解処理により白く変化し、体積が膨らんでいることがわかる。特に、焼解前に細かく粉砕されたものでは体積がより増えている様子が観察される。

図3(b)には106 μm 以下に分級したMLCCを16時間焼解処理した粉末のSEM像を示す。粒子形状はアメーバー状に変化しており、1 μm 程度にMLCC全体が微粉化することが明らかになった。

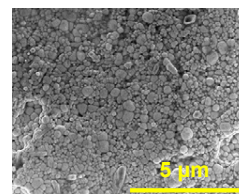


Fig. 4 FE-SEM image of the recycled MLCC ceramics.

これらの粉末について、XRD測定を行ったところ、焼解前にはニッケル金属のピークが確認され、焼解後にはニッケル金属はなくなり、 $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ のピークが確認された。MLCC中の電極ニッケルが焼解によって、チタン酸塩に変化したといえる。

3.3 焼解後のMLCCを用いたセラミックスの再生

焼解後のMLCCから作製したセラミックスのSEM像を図4に示す。細かい粒子が集まって焼結している様子が確認される。また、このセラミックスの相対密度は71%程度であり、十分な緻密化が進行していないことがわかる。さらに、XRD測定から、 $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ はなくなり、Niが混在していることがわかった。得られたセラミックスの誘電率測定より、比誘電率が1000を超えるセラミックスに再生できることを確認した。

4. まとめ

MLCCコンデンサを100 μm 程度まで粉砕した後に、空気を含むアンモニア雰囲気中で熱処理することによって、1 μm 程度の長さのアメーバー状の形状を有する粒子に粉砕できることを明らかにした。

これらの粒子を用いて焼結体を作製したところ、MLCCの内部電極由来の酸化ニッケルを一部含むチタン酸バリウムセラミックスが得られた。相対密度は71%と低いものの、比誘電率1000を超えることが明らかになった。

参考文献

- [1] Noviyanto A., Nishimura T., Kitano M., Ohashi N., Pulverization of oxide powders utilizing thermal treatment in ammonia-based atmosphere, *Journal of the European Ceramic Society*, 36 (2016) 4083–4088. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.031>
- [2] Ohashi N., Matsui Y., Segawa H., Tanida N., Nagaso S., Nishida M., Okamura I., Osawa Y., Noviyanto A., Soulie B., Watanabe K., Nishimura T., Ohsawa T., Ogiso Y., Omiya S., Chemothermal pulverization: crushing titanate crystals to obtain nanosized powders via high-temperature treatment, *Journal of the American Ceramic Society*, 105 (2022) 1913–1927. <https://doi.org/10.1111/jace.18200>

〈外部発表成果〉

口頭・ポスター発表

1. 藤岡 恵大, 町田 慎悟, 勝又 健一, 安盛 敦雄, 清水 荘雄, 大橋 直樹, 瀬川 浩代, “積層セラミックコンデンサの焼解と再生した BaTiO₃ 焼結体の誘電特性評価”, 日本セラミックス協会 2024 年年会 (Kumamoto, Mar. 14–16, 2024) 3D24.
2. 藤岡 恵大, 清水 荘雄, 勝又 健一, 安盛 敦雄, 大橋 直樹, 瀬川 浩代, “積層セラミックコンデンサの焼解により得られたチタン酸バリウムの物性評価”, 第 44 回電子材料研究討論会 (Yokohama, Nov. 21–22, 2024) 1A06.
3. 藤岡 恵大, 清水 荘雄, 勝又 健一, 安盛 敦雄, 大橋 直樹, 瀬川 浩代, “Chemothermal pulverization of MLCC and resintering of the obtained powder for recycling”, 第 34 回日本 MRS 年次大会 (Yokohama, Dec. 16–18, 2024) F4-O17-009.

HPTF23108

カブトムシ幼虫の粉体技術を利用した糞の資源化

Resource Valorization of Beetle Larval Frass Using Powder Technology


 研究代表者 Research leader: 高井 千加 **Chika TAKAI**

岐阜大学工学部 准教授

Faculty of Engineering, Gifu University, Associate Professor

(現 名古屋工業大学大学院工学研究科 教授)

(Currently: Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Professor)

 E-mail: takai.chika@nitech.ac.jp

抄 録

本研究では、カブトムシ幼虫の消化・粉体化機能に着目し、白色腐朽菌による発酵前処理と昆虫の摂食・排出プロセスを組み合わせた、マイルドなセルロース資源化手法の可能性を検討した。市販腐葉土および白色腐朽菌由来廃菌床を給餌した幼虫の成長挙動と糞の性状を評価した結果、発酵度合いはセルロース抽出量を直接規定する因子ではないものの、昆虫の消化プロセスを介して、摂食後の消化・代謝挙動や糞の崩壊性、漂白処理への応答性に影響を及ぼすことが示唆された。また、中性洗剤による前処理が糞表面の疎水性成分除去に有効である可能性が示された。さらに、糞中の無機成分には雌雄差が認められ、雌雄別評価の有効性が示唆された。本研究は、自然界の分解プロセスを活用した低環境負荷型セルロース資源化技術の基盤を示すものである。

ABSTRACT

In this study, we investigated a mild cellulose valorization approach that combines microbial fermentation with insect digestion, focusing on the digestive and powder-forming functions of beetle larvae. White-rot fungi were used to control the degree of fermentation of lignocellulosic substrates, and the resulting substrates were fed to larvae. The growth behavior of larvae and the physicochemical properties of the excreted feces were systematically evaluated from a powder engineering perspective. The results indicated that while the degree of fermentation alone did not directly determine cellulose extraction efficiency, the larval digestion process significantly influenced feces disintegration behavior and responsiveness to subsequent bleaching treatments. Time-dependent changes in larval body weight suggested that fermentation degree affects post-feeding digestion, metabolism, and nutrient assimilation dynamics, highlighting the importance of both feeding timing and feces collection timing. Elution tests further suggested that hydrophobic surface components on feces inhibit chemical reagent penetration, and that neutral detergent pretreatment is effective for improving cellulose extraction. XRD and XRF analyses revealed the presence of inorganic components, mainly Si-based particles, with possible sex-dependent differences in feces composition. This study demonstrates that beetle larval feces can be regarded as functionalized biomass powder produced through natural decomposition processes, providing a basis for low-environmental-impact cellulose resource utilization.

1. 研究背景と目的

近年、食材残渣や農業・植物残渣など、これまで廃棄

されてきたバイオマス資源を有効活用し、高付加価値材料へと転換する技術が強く求められている。特にセルロースナノファイバー（CNF）は、再生可能資源由来で

ありながら高強度・軽量・高機能といった特長を有し、包装材、建材、化粧品、複合材料など幅広い分野への応用が期待されている。

CNF 製造プロセスは、大きく「①セルロースを原料から取り出す工程（パルプ化工程）」と「②セルロースをナノ繊維化する工程」に分けられる。後者のナノ繊維化については、機械的処理や化学修飾を併用した手法など、多くの研究が報告されている。一方で、これらの手法はいずれも、前段階として高品質なセルロースを安定して得られていることを前提としており、原料由来の差異を踏まえたセルロース抽出工程の設計が極めて重要である。

従来のセルロース抽出法では、漂白処理や強酸・強塩基を用いた化学的処理が一般的に用いられてきた。これらの手法は、特定の原料に対しては高い有効性を示す一方で、処理条件が厳しく、セルロース自体の分子構造や結晶性を損なう可能性があるという課題を有している。特に、リグニンやヘミセルロース、ポリフェノールなどセルロース以外の成分を多く含む原料や、構造的に硬質な植物残渣に対しては、化学的処理のみでセルロースを「品質を保ったまま」抽出することが困難なケースも少なくない。

そこで本研究では、処理に時間は要するものの、セルロースへのダメージを抑えた「マイルドな抽出工程」として、自然界に存在する分解・消化システムに着目した。具体的には、リグニン分解能に優れた白色腐朽菌による前処理と、植物性有機物を効率よく消化・粉体化する昆虫（カブトムシ幼虫）の消化プロセスを組み合わせることで、化学薬品に過度に依存しないセルロース抽出技術の構築を目指した。

特にカブトムシ幼虫は、腐植質を摂食・消化する過程で、有機物を糞粒子として排出する。この糞は、消化・分級・粉体化という一連の工程を経た「粉体材料」と捉えることができる。本研究では、粉体工学の視点からこの糞の構造・性状に着目し、セルロース資源としての可能性を評価するとともに、昆虫由来工程を活用した新しいバイオマス資源化の概念を提示することを目的とした。

本研究では、CNF 製造工程のうち、特に前者の「セルロースを取り出す工程」に焦点を当て、白色腐朽菌および昆虫の消化機能を活用したマイルドな前処理・抽出手法の有効性を検討する。これにより、原料多様性に対応可能な新しいセルロース資源化技術の基盤構築を目指す。

2. 研究方法

2.1 原料およびモデル植物材料

セルロース抽出プロセスの検討にあたり、モデル植物材料として以下を用いた。①未発酵オガクズ（クヌギ、ナラ等の広葉樹混合物、コントロール）②市販腐葉土（クヌギ、ナラ等の広葉樹混合物、発酵済）③植物残渣（詳

細は非公開）

これらは、発酵状態および前処理の有無による差異を比較するために選定した。

2.2 白色腐朽菌による前処理

カブトムシ幼虫はリグニン分解酵素を有していないため、未発酵植物材料を直接摂食・消化することができない。そこで、コントロールである未発酵オガクズおよび試験体である植物残渣については、白色腐朽菌による前処理を行った。

白色腐朽菌として、シイタケおよびヒラタケを用いた。これらの培養および取り扱い方法については、岐阜県森林研究所の指導を受けて習得した。

具体的には、オガクズまたは植物残渣を所定の割合で、菌の餌および栄養剤とともに混合し、サンプル瓶または栽培袋に充填した。これらをオートクレーブにより滅菌後、植菌し、密閉した状態でインキュベーター内にて培養した。培養期間は、ヒラタケの場合で約1か月、シイタケの場合で約3か月とした。

熟成期間終了後、培地を開封して表面の菌糸を掻き取る作業（菌掻き）を行い、約20°Cのインキュベーター内で発芽させた。発芽期間は約2週間とし、子実体を収穫した。これを複数回繰り返すことで培地の発酵を促進し、最終的に廃菌床としてカブトムシ幼虫への給餌試料とした。

2.3 カブトムシ幼虫への給餌および糞の回収

白色腐朽菌処理後の培地を、カブトムシ幼虫に所定時間給餌した。給餌に先立ち、餌切り替えによる影響を低減するため、バッファ期間を設けた。給餌後、幼虫から排出された糞を回収し、培地の種類や前処理条件による違いを比較・評価した。

3. 研究成果

3.1 発酵度合いの影響

木材を含む植物バイオマスは、主にセルロース、ヘミセルロース、リグニンから構成されている。セルロースは、植物細胞内でグルコースを原料として生合成され、ナノサイズの繊維束として細胞壁中に存在している。一方、細胞壁間や細胞同士の隙間には、ヘミセルロースやリグニンが充填されており、これらが植物組織の機械的強度や耐久性を担っている。そのため、セルロースを原料として取り出すためには、セルロース以外の成分を適切に除去または緩和する工程が不可欠である。

植物細胞壁の構造や組成は、植物種や部位によって大きく異なる。リグニンやヘミセルロースの含有量の違いに加え、柑橘類に多く含まれるペクチン類、種子や果皮に含まれる油脂成分、樹皮や殻類に含まれる抗酸化成分

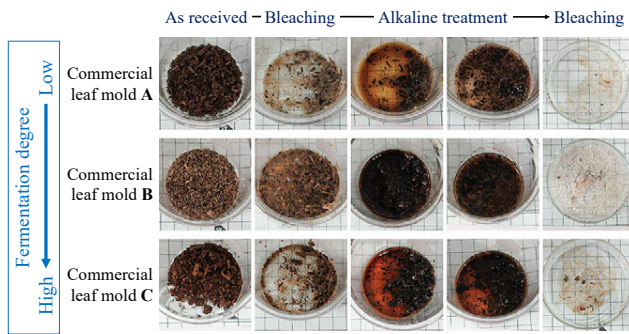


Fig. 1 Effect of the fermentation degree of commercially available leaf mold on cellulose extraction.

Relative evaluation based on degree of whitening, not a quantitative extraction yield.

など、植物の分類や由来に応じて多様な副成分を有している。また、原料によっては微生物叢の違いなども影響し、同一の処理条件では十分なセルロース分離が困難な場合がある。

このような原料多様性に対して、従来の強酸・強塩基を用いた一律の化学処理では、セルロースの損傷や品質低下を招く可能性がある。本項目では、発酵度合いの異なる培地を比較することで、セルロース抽出における前処理状態の重要性を検討した。発酵済み市販腐葉土のうち、発酵度合いが異なる3種類(A, B, C)について、漂白処理(Bleaching)、塩基処理2回、再度漂白処理を行った結果を図1に示す。なお、漂白処理には次亜塩素酸ナトリウム、塩基処理には水酸化ナトリウムを用いた。2回目の漂白処理後に腐葉土の白色化が進行していることが確認され、セルロースが抽出されていることが認められた。一方で、発酵度合いの進行とセルロース抽出量との間に有意な差は認められなかった。この結果から、二つの課題が明らかとなった。ひとつは、発酵が継続的に進行するため、市販腐葉土では発酵度合いを安定的に管理することが困難である点である。もうひとつは、発酵度合いを客観的に比較可能な数値として評価する指標が必要である点である。前者の課題に対しては、白色腐朽菌を用いて発酵工程を制御し、自ら発酵度合いを管理する手法を採用することとした。後者については、簡易的に発酵度合いを評価する手法の開発を並行して進める方針とした。本研究では、主として前者に関連する成果について報告する。

発酵度合いの異なる腐葉土(A, B, C)を給餌したカブトムシ幼虫から回収した糞についても、同様に漂白処理、塩基抽出、再漂白処理を行った(図2)。その結果、腐葉土由来の試料と比較して、糞試料では処理後の外観に明確な差が観察された。特に、発酵度合いの高い試料Cを給餌した場合において、塩基抽出および漂白処理後の白色度の増加が顕著であり、他の二試料と比較して、糞の崩壊がより進行していることが確認された。このことか

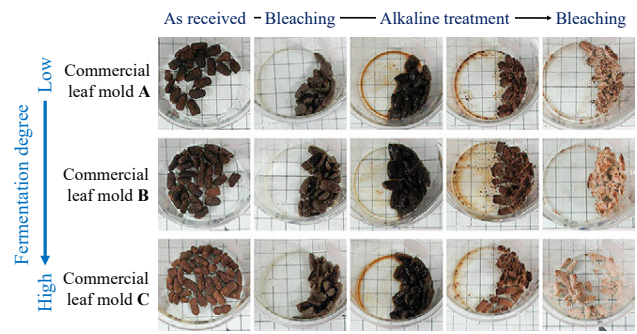


Fig. 2 Effect of the fermentation degree of leaf mold on cellulose extraction behavior of feces produced by *Trypoxylus dichotomus* larvae.

Relative evaluation based on degree of whitening, not a quantitative extraction yield.

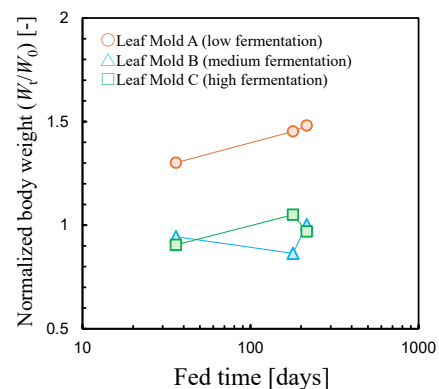


Fig. 3 Time-dependent change in normalized body weight of larvae fed with leaf mold of different fermentation degrees. Mean body weights ($n \approx 10$) at each time point were normalized by the mean initial body weight (Day 0).

ら、発酵度合いの違いは、カブトムシ幼虫の消化工程を介してセルロース抽出挙動に影響を及ぼす可能性が示された。

この要因として、発酵が進行した腐葉土ほど、カブトムシ幼虫による摂食および体内消化が進行しやすいことが考えられる。幼虫は顎で基質を物理的に粉砕した後、体内で可溶性成分、特に糖成分を吸収するため、発酵が進行した試料ほど効率的に栄養成分が取り込まれた可能性がある。さらに、摂食および消化過程における物理的粉砕により、排出された糞は給餌前の腐葉土と比較して粒子径がより微細化していると考えられる。特に試料Cでは、細粒化がより顕著に進行し、後段の化学処理において崩壊および白色化が促進されたものと推察される。以上の結果から、発酵度合いは昆虫消化プロセスを介したセルロース前処理および粉体化挙動に影響を与える重要な因子であることが示された。

図3に、腐葉土A, B, Cを給餌したカブトムシ幼虫の経時的な体重変化を示した。体重変化は、約10匹の

幼虫の平均値として示している。腐葉土の発酵度合いによって体重変化の挙動に違いが認められた。発酵度合いの低い腐葉土 A では、体重は経時的に増加する傾向を示した。一方、中程度の発酵度合いを有する腐葉土 B では、体重が一旦低下した後に増加する傾向が見られた。また、最も発酵度合いの高い腐葉土 C では、初期に体重増加が見られた後、変化が緩やかになる傾向が確認された。これらの結果から、発酵度合いの違いにより、摂食後の消化・代謝および栄養吸収の進行過程に時間的なずれが生じている可能性が示された。

以上を考慮すると、セルロース抽出効率を上げる糞の採取タイミングには、二つの観点が存在する。ひとつは幼虫にいつ餌を与えるか（摂食時期）であり、もうひとつは摂食後のどの時点で糞を回収するか（回収時期）である。前者は幼虫の発育段階、特に終齢前期・後期といった生理状態と密接に関係しており、後者は摂食後の消化・代謝および栄養吸収の進行度合いを反映すると考えられる。したがって、これら二つの時間軸を適切に設定することが、糞の性状を制御し、セルロース抽出特性を最適化する上で重要である。

3.2 漂白処理効率化検討

化学的なセルロース抽出工程においては、漂白剤や酸・塩基試薬が、対象とする化合物と効率よく接触することが、処理効率を高めるための重要な要素であると考えられる。そこで本項では、漂白工程に着目し、市販腐葉土とカブトムシ幼虫糞に対する影響の違いを比較した。

図 4 に、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いた漂白処

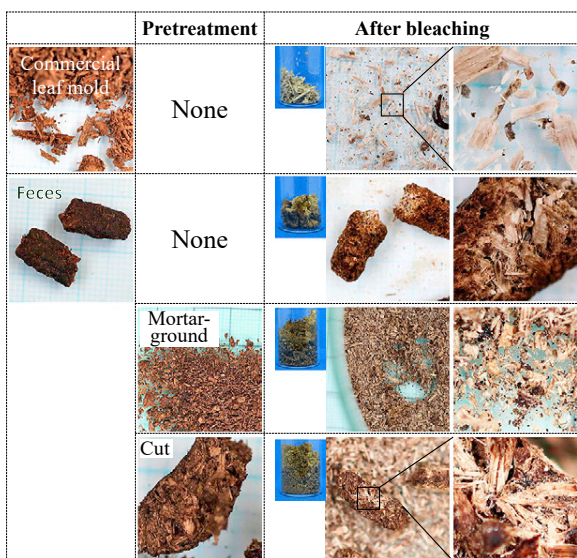


Fig. 4 Effect of bleaching treatment on commercially available leaf mold and beetle larval feces. Comparison of appearance changes after bleaching treatment, including intact, crushed, and sectioned feces samples.

理の結果を示す。市販腐葉土に対して漂白処理を行うと、処理前と比較して明確な白色化が進行していることが確認された。一方、この腐葉土を給餌した幼虫糞を同様に漂白処理した場合、糞の形状はほぼ維持されたままであり、腐葉土ほどの白色化は認められなかった。乳鉢で粉碎した後に漂白処理を行った場合でも、腐葉土と比較すると白色化の進行は限定的であった。

これに対し、糞を切断してから漂白処理を行うと、外形は維持されているものの、糞内部から粉体が流出している様子が観察された。この結果は、糞の内部には漂白処理により影響を受けやすい成分が存在する一方で、糞表面には漂白剤の浸透を妨げる要因が存在する可能性を示している。すなわち、糞の表面には、もともとの腐葉土には含まれていなかった成分が付加されており、それがセルロース抽出の進行を抑制している可能性があると考えられた。

幼虫の糞は排出時に液体成分を伴っており、この液体には腸内由来の成分や微生物などが含まれていると考えられる。これらの成分が、腐葉土由来の粉体同士を結合させ、糞を成形体として保持するバインダーの役割を果たしている可能性がある。そこで、脂質や微生物由来成分などの存在を想定し、これらを除去するための検討を行った。

図 5 に、水、中性洗剤、弱酸性洗剤、10 wt% CaCl_2 水溶液、およびエタノールに糞を浸漬し、室温、40°C、超音波照射条件下で処理した際の変化を示す。浸漬液の着色および分散状態の変化は中性洗剤を用いた場合に最も顕著であり、糞表面に存在する脂質や微生物由来成分などの疎水性成分が界面活性作用により溶出している可能性が示唆された。これらの結果から、糞からのセルロース抽出においては、前処理として中性洗剤への浸漬が有効であると考えられる。

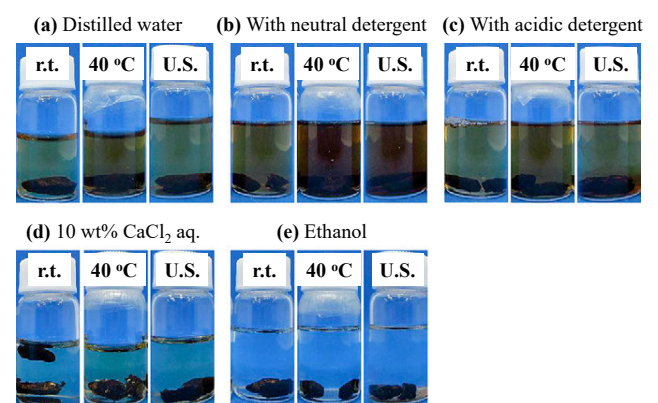


Fig. 5 Elution behavior of beetle larval feces in various solvents. Distilled water, neutral detergent, mildly acidic detergent, CaCl_2 aqueous solution (10 wt%), and ethanol were used under different treatment conditions (r.t., 40°C, and ultrasonication).

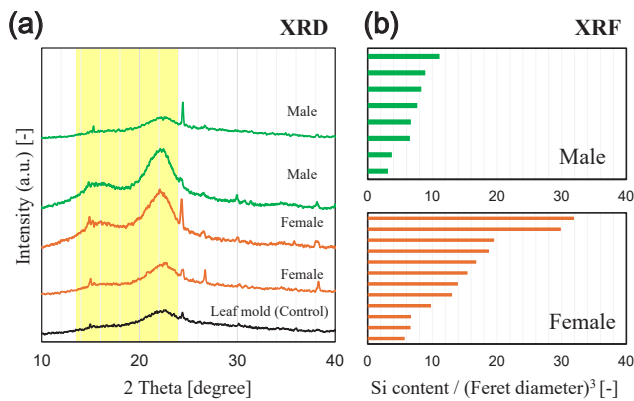


Fig. 6 (a) X-ray diffraction (XRD) patterns and (b) X-ray fluorescence (XRF) analysis of feces produced by male and female beetle larvae.

図 6(a) に、カブトムシ幼虫糞の X 線回折 (XRD) パターンを示す。いずれの試料においても、セルロース由来と考えられるブロードな回折ピークに加え、無機成分に由来するピークが確認された。特に、雌由来の糞試料では、これら無機成分に起因すると考えられる回折強度が相対的に高い傾向が認められた。図 6(b) に示す蛍光 X 線分析 (XRF) の結果から、糞中の Si 含有量は雄よりも雌の方が高いことが確認された。これらの結果は、X 線 CT 観察において雌の腸内に高コントラストを示す粒子が多く観察された結果^[1]とも整合しており、雌由来の糞には Si を多く含む無機粒子がより多く含まれている可能性を示唆している。

現時点では詳細な機構は不明であるが、同一の餌を摂食しているにもかかわらず雌雄間で Si 含有量に差が生じることから、消化・代謝あるいは無機成分の体内滞留・排出挙動に性差が存在する可能性が考えられる。このような性差は、最終的に排出される糞の組成や物理特性に影響を及ぼし、セルロース抽出挙動や無機成分の残存状態にも関与している可能性がある。

以上の結果から、糞を一括して扱うのではなく、雌雄別に分けて評価・抽出を行うことが、セルロース資源化プロセスの高度化に向けた有効なアプローチとなる可能性が示唆された。なお、糞の形状で雌雄分類が可能であることを過去の研究で報告している^[1]。

以上の結果を踏まえ、次項では、白色腐朽菌を実際に栽培し、その廃菌床をカブトムシ幼虫に給餌した際に生じる変化について検討する。市販腐葉土とは異なり、発酵度合いを制御可能な培地を用いることで、糞の性状およびセルロース抽出挙動に及ぼす影響をより明確に評価することを目的とする。

3.3 白色腐朽菌栽培プロセスと廃菌床給餌試験

白色腐朽菌としてヒラタケ (Oyster mushroom) およびシイタケ (Shiitake) を選択し、図 7 に示すように、栄養

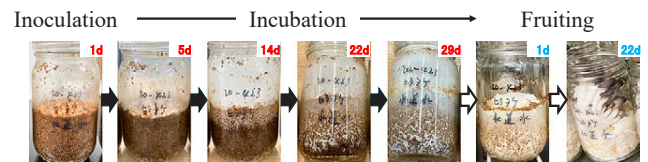


Fig. 7 Time course of white-rot fungi cultivation, including inoculation, incubation, and fruiting, leading to the preparation of spent mushroom substrate.

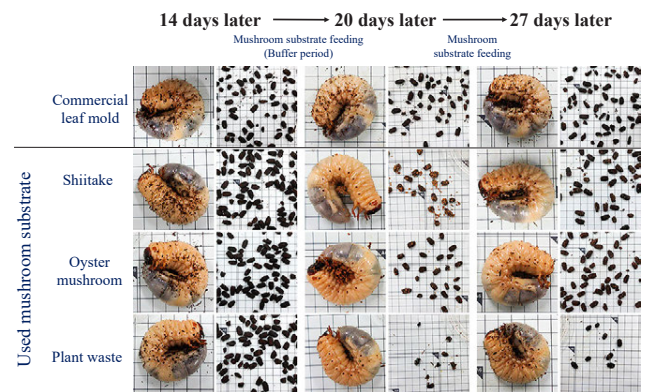


Fig. 8 Time-course observation of beetle larvae and feces during mushroom substrate feeding. Following a buffer period, larvae were fed different substrates, including leaf mold and spent mushroom substrates, and changes in larval appearance and feces were compared.

剤および菌の餌とともに混合して培地を作製した。培地はオートクレーブにより滅菌した後、植菌を行い、恒温室にて熟成させた。その後、発芽工程に移行し、子実体を収穫した。収穫後の培地は廃菌床として回収し、所定期間、カブトムシ幼虫への給餌試験に供した。

図 8 に、市販腐葉土、シイタケ廃菌床、ヒラタケ廃菌床、ならびに評価試料として用いた植物残渣 (非公開) の廃菌床を給餌したカブトムシ幼虫の外観および糞の外観を経時的に示す。

図 9 に、異なる培地を給餌したカブトムシ幼虫の (a) 体重変化および (b) 糞重量の変化を示す。幼虫体重の変化は給餌した培地によって異なる挙動を示しており、市販腐葉土および一部の廃菌床では経時的な体重増加が確認された。一方で、体重増加が緩やかな、あるいは一時的に停滞する条件も認められた。

これに対して、糞重量の変化は必ずしも幼虫体重の変化と単純に対応しておらず、体重増加が小さい条件においても糞重量が多くなる場合が観察された。この結果は、摂食量、消化・吸収効率、および体内での代謝過程が培地によって異なっている可能性を示唆している。すなわち、幼虫が摂取した有機成分のうち、どの程度が体内に取り込まれ、どの程度が未消化成分として糞中に排出されるかが、給餌培地の性状や発酵度合いに依存している

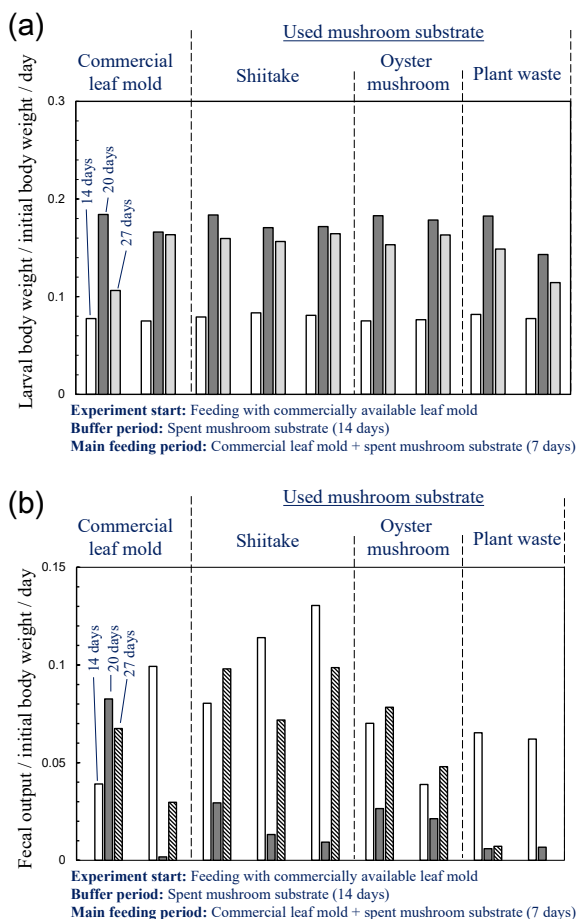


Fig. 9 Changes in larval body weight and feces weight during feeding with different substrates: **(a)** the normalized body weight of beetle larvae, **(b)** the corresponding changes in feces weight. Larvae were fed commercially available leaf mold, spent mushroom substrates (shiitake and oyster mushroom), and a plant-residue-derived spent substrate (confidential).

と考えられる。

以上のことから、幼虫体重の変化のみならず、糞重量の変化を併せて評価することで、摂食・消化挙動をより多面的に捉えることが可能であり、糞をセルロース資源として利用する観点からも重要な情報を与える結果である。

なお、一部の培地においては、給餌期間中に意図しないカビの発生が確認された。このような微生物汚染は幼虫の摂食行動に影響を与える可能性があり、今後の実験では培地の滅菌条件や管理方法の改善が必要である。

4. まとめ

本研究では、カブトムシ幼虫の消化・粉体化機能に着目し、白色腐朽菌による発酵前処理と昆虫の摂食・排出

プロセスを組み合わせた、マイルドなセルロース資源化手法の可能性を検討した。給餌基質の発酵度合い、幼虫の成長挙動、糞の性状および化学処理挙動を粉体工学の観点から評価した。

その結果、発酵度合いそのものはセルロース抽出量に大きな差を与えない一方で、幼虫の消化工程を介することで、糞の崩壊性や漂白処理後の白色化挙動に違いが生じることが明らかとなった。また、幼虫体重の経時変化から、給餌基質の発酵度合いに応じて、摂食後の消化・代謝および栄養吸収過程に時間的なずれが生じる可能性が示された。このことから、セルロース抽出効率を高めるには、摂食時期および糞の回収タイミングの制御が重要であると考えられる。

さらに、溶出試験により、幼虫糞表面に存在する疎水性成分が化学試薬の浸透を妨げている可能性が示され、中性洗剤による前処理がセルロース抽出促進に有効であることが示唆された。XRD および XRF 分析からは、糞中に Si を主成分とする無機粒子が含まれ、その含有量が雌雄差が存在する可能性が確認された。

以上より、カブトムシ幼虫の糞は、微生物分解と昆虫消化を経た機能化バイオマス粉体として位置づけることができ、その性状は給餌基質、発酵度合い、摂食・回収条件によって制御可能であることが示された。本研究は、自然界の分解プロセスを活用した低環境負荷型セルロース資源化技術の基盤を示すものである。本研究の遂行にあたり、前処理および抽出工程における溶出成分を定量的に評価するため、助成金を用いて液体クロマトグラフィー (HPLC) を整備した。今後は、中性洗剤処理や漂白・塩基抽出工程における溶出成分の時間変化を HPLC により追跡し、糞表面成分の除去挙動およびセルロース抽出プロセスの高度化を図る予定である。

謝辞

本研究は、ホソカワ粉体工学振興財団の研究助成を受けて実施されたものである。ここに記して、深く感謝の意を表す。また、白色腐朽菌の栽培および培地調製に関しては、岐阜県森林研究所より多大なるご助言と技術的支援を賜った。ここに厚く御礼申し上げる。

参考文献

- [1] Takai-Yamashita C., Yamashita S., Mabuchi Y., Teramae A., Matsuyama T., Taguchi Y., Mushika T., Wada Y., Novasari S. F., Ikeda J., Ohya Y., Sex determination of Japanese rhinoceros beetles, *Trypoxylus dichotomus* (Coleoptera: Scarabaeidae), based on their dropping shape, *Advanced Powder Technology*, 33(5) (2022) 103552. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2022.103552>

〈外部発表成果〉

口頭・ポスター発表

1. 岩泉 青空, 片桐 千紗季, 舘 佳加, 高井 千加, “食品系廃棄物を原料としたパルプ化プロセスの最適化”, 日本セラミックス協会 第38回秋季シンポジウム (Sep. 18, 2025).
2. 岩泉 青空, Paul Kinyanjui Kimani, 片桐 千紗季, 舘 佳加, 永田 航輝, 高井 千加, “食品系廃棄物を原料としたセルロース含有ナノファイバー生成に向けたパルプ化条件の検討” (優秀発表賞受賞), 日本セラミックス協会東海支部第68回 東海若手セラミスト懇話会 2025年夏期セミナー (Jun. 12, 2025).

HPTF23109

ペプチド性医薬品の脳標的鼻腔内投与型粉末製剤の開発 Development of Intranasal Powder Formulations for Brain-Targeted Delivery of Peptide Drugs



研究代表者 Research leader: 田中 晶子 Akiko TANAKA
神戸薬科大学製剤学研究室 講師
Department of Pharmaceutical Technology, Kobe Pharmaceutical University, Lecturer
E-mail: a-tanaka@kobepharm-u.ac.jp

抄 録

現在、脳疾患に対する医薬品開発における重要な課題の一つは、脳への薬物移行性である。鼻腔は脳脊髄液あるいは脳組織との間に直接的な薬物移行経路の存在が指摘されており、脳への有効な送達部位として注目されている。また、鼻腔における投与剤形として、粉末製剤は保存時の安定性や投与量の確保などの利点が挙げられる。そこで、鼻腔における粉末製剤の溶出性および膜透過性、さらに脳移行性に対する薬物の物性（溶解性、膜透過性）の影響を評価したところ、薬物の物性が各過程に対して異なる影響を及ぼす可能性が示唆され、基礎的な知見を得た。さらに、薬物の脳移行性を高めるために、薬物の鼻腔内滞留性及び可溶化能の向上を期待できる Albumin を用いたゲル化粉末製剤を作製し、近年新規モダリティとして注目されている中分子ペプチドである oxytocin をモデル薬物として可溶化能を評価したところ、ゲル化粉末製剤は oxytocin の溶解度を高めることが示され、脳への移行性を向上させる可能性が示された。

ABSTRACT

One of the current challenges in the development of pharmaceuticals for the treatment of brain disorders is achieving efficient drug delivery to the brain. The nasal cavity has attracted attention as a promising route for brain drug delivery due to the presence of direct transport pathways to the brain and cerebrospinal fluid. Among the various nasal dosage forms, dry powder formulations offer advantages such as storage stability and sufficient dosing. In this study, we evaluated the effects of physicochemical properties of drugs (such as dissolution and membrane permeability) on dissolution, membrane permeation, and brain delivery when administered as nasal powder formulations. The results suggested that these properties have different effects on each process, providing fundamental insights for formulation design.

Furthermore, to improve nasal residence time, we developed an albumin-based dry powder formulation capable of forming a gel upon contact with the nasal mucosa. Using oxytocin, which is a medium-sized peptide gaining interest as a novel therapeutic modality, as a model drug, we assessed its solubilization. The formulation enhanced oxytocin solubility and showed potential to improve brain delivery. These findings support the potential of nasal dry powder formulations, particularly those incorporating in situ gelling systems, as effective strategies for delivering peptides and other challenging compounds to the brain.

1. 研究背景と目的

アルツハイマー病, 血管性認知症, パーキンソン病, 統合失調症などの中枢疾患は, 現在においても, 治療満足度が低い疾患として挙げられる (WHO, 2021). 中枢疾患の治療の課題の1つは脳への薬物移行であり, 血液から脳への薬物移行は, 血液-脳関門 (Blood-brain barrier, BBB) の存在により, 著しい制限を受けている. このBBBの存在により, 静脈内投与や経口投与などの通常の薬物投与方法では, 特に水溶性薬物や高分子医薬品の中枢作用を得ることは困難であり, BBBに発現するインスリンやトランスフェリンの輸送担体を利用する Drug Delivery System (DDS) が提唱されている (Ulbrich et al., 2011; Pardridge, 2022). また, 近年では, 鼻腔と脳脊髄液 (cerebrospinal fluid, CSF) あるいは脳組織との間に直接的な繋がりを示す実験事実が多数報告されており, 鼻腔は薬物の投与部位として注目されている (Bourganis et al., 2018). 鼻腔内投与は簡便で, 非侵襲的な投与方法であり, 注射のような痛みを伴わないというメリットもあり, 鼻腔内投与によって薬物の脳への送達を実現すれば, 画期的な脳疾患治療システムの開発が可能であると考えられる. 薬物の鼻腔内投与を脳への薬物送達の手段として臨床応用するためには, 鼻腔から脳組織への薬物移行性と薬物の物理化学的性質などの基礎的情報は極めて重要と考えられる. しかしながら, 過去の研究では, 個々の薬物を対象に脳への薬物送達に対する鼻腔内投与の有用性を論じる論文が多く, 鼻腔から脳組織への薬物移行性や薬物の物理化学的性質を系統的に評価した研究は非常に少ない. まず, 本研究では, 物性の異なる低分子薬物を選択し, 鼻腔内投与後の脳移行性と投与剤形 (溶液製剤および粉末製剤) との関係を系統的に評価した.

また, 生理活性ペプチドは, 多様な作用を持ち, 微量で高い活性を示すことから中枢疾患に対する創薬モダリティとして注目を集めている. しかしながら, 上述のように, 生理活性ペプチドを含めた薬物のBBB透過は著しく制限されるため, 中枢疾患治療への活用には, その脳内移行を改善するDDS開発が必須である. 本研究では, 自閉症スペクトラム障害 (Autism Spectrum Disorder; ASD) の治療薬候補として注目されている oxytocin (OXT) を選択し, 可溶性や薬物の鼻腔内滞留性の向上などといった多彩な機能を有する粉末製剤の開発を試みた.

2. 研究方法

2.1 モデル薬物の選択

モデル薬物として, antipyrine (ANP) (高膜透過性, 高溶解性), ranitidine hydrochloride (RAN) (低膜透過性, 高溶解性), atenolol (ATL) (低膜透過性, 中溶解性) を選択した.

2.2 *In vitro* モデル薬物の溶出性および膜透過性評価

Transwell® のインサートの支持膜部分に透析膜を貼り付け, その上にろ紙を設置し, 鼻粘液を模した溶液を少量含ませた. その後, 各モデル薬物を apical 側 (頂端側) へ添加し, 経時的に basal 側 (基底側) からサンプリングを行い, 溶出性を評価した.

膜透過性評価は, 気道上皮細胞である Calu-3 細胞を用い, 細胞上に各モデル薬物を噴霧し, basal 側からサンプリングを行い, 膜透過性を評価した.

2.3 *In vivo* 脳移行性評価

マウスの鼻腔内に各薬物の粉末製剤を投与し, 経時的に血液及び脳を採取した. 採取した脳は鼻腔に近い方から嗅球, 脳前半部, 脳後半部の3つの部位に分け, 血漿および脳組織中の薬物濃度を LC/MS により定量した.

2.4 Albumin-ゲル製剤の作製

Albumin (Alb) に架橋剤 (*N*-Succinimidyl-3-(2-pyridyldithio) propionate (SPDP)) を反応させ, Alb-SPDP 溶液を作製後, 凍結乾燥した. この粉末製剤が PEG 誘導体とともに鼻粘液で溶解することにより, 鼻腔内においてゲル剤になることが期待される.

2.5 Albumin-ゲル製剤の OXT に対する可溶性

Alb-SPDP 溶液 (0%, 1%, 5%) を用いて 10 mg/mL の OXT を作製し, 作製後の可溶性を評価した.

3. 研究成果

3.1 *In vitro* モデル薬物の溶出性および膜透過性評価

図 1A に *in vitro* 溶出性評価について ANP, RAN 及び ATL の累積量を示した. ANP, RAN ともに 60 min で定常状態に達し, 120 min では噴霧量の約 95% が溶解した. 一方で, ATL の溶出性は ANP 及び RAN と比較して低く, これは ATL と比較して ANP, RAN ともに溶解性が高いためであると考察される.

図 1B に *in vitro* 膜透過性評価について ANP, RAN 及び ATL の累積量を示した. 高膜透過性, 高溶解性である ANP は急速な膜透過挙動を示し, 一方, RAN 及び ATL は比較的緩やかな膜透過挙動を示した. RAN の溶出性は高いものの, 膜透過性が ATL と比較して低いため, 同程度の膜透過性が示されたと考えられる.

3.2 *In vivo* モデル薬物の脳移行性評価

In vitro 評価により示された溶解性および膜透過性の違いが, 実際の生体内における脳移行挙動にどのように反映されるかを検証するため, *in vivo* 脳移行性評価を実施した. 図 2 には, ANP, RAN および ATL の粉末製剤を鼻腔内投与した後の血漿中濃度 (図 2A) および脳内

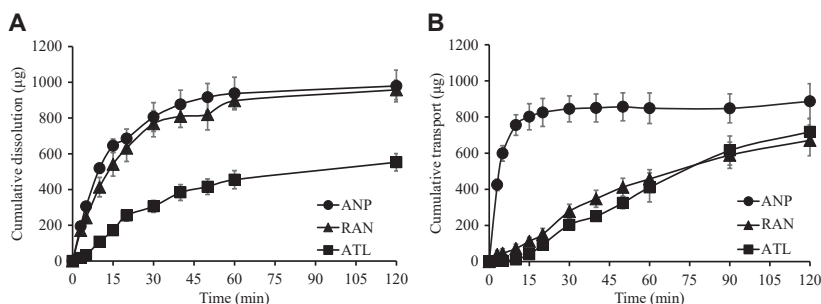


Fig. 1 Dissolution behavior in the artificial nasal mucus (A) and permeability across the Calu-3 cell (B).

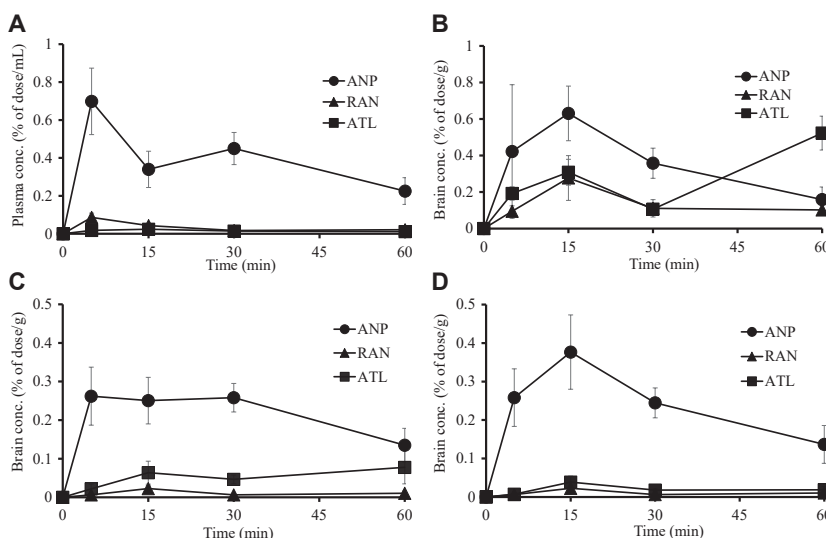


Fig. 2 Plasma (A) and brain (B; Olfactory bulb (OIB), C; frontal half of the brain (FrB), D; occipital half of the brain (OcB)) concentration.

Table 1 Area under the curve (AUC) of brain and plasma conc.

0-60 (min)	AUC (Brain)			AUC (Plasma)
	OIB	FrB	OcB	
ANP	21.5	12.9	14.2	23.0
RAN	8.20	0.54	0.63	1.88
ATL	15.5	3.2	1.2	0.94

Table 2 Direct transport percentage (DTP).

DTP	OIB	FrB	OcB
ANP	44.8	0	0
RAN	98.1	88.2	95.5
ATL	99.7	98.5	97.9

濃度 (図 2B-D) を示す。表 1 には AUC (Area Under the plasma or brain concentration-time Curve) を、表 2 には AUC から算出した直接移行率 (Direct Transport Percentage, DTP) を下記の式を用いて算出した。

$$DTP(\%) = \frac{AUC_{brain, i.n.} - AUC_{brain, i.p.} \times \frac{AUC_{plasma, i.n.}}{AUC_{plasma, i.p.}}}{AUC_{brain, i.n.}} \times 100$$

AUC: Area Under the Curve

i.n.: intranasal

i.p.: intraperitoneal

DTP は、鼻腔から脳への直接移行の寄与割合を示す指標であり、値が高いほど全身循環を介さない直接移行の

寄与が大きいことを意味する。ANP 鼻腔内投与後の脳内濃度は、溶解性・膜透過性共に高いため、嗅球 (OIB)、脳前半部 (FrB)、脳後半部 (OcB) のすべての部位において、RAN, ATL と比較して高い値を示した。また、RAN 投与後の脳内濃度は ATL と比較して大きな差は観察されなかった。鼻腔内投与及び腹腔内投与後の血中及び脳組織濃度の結果から、直接移行率 DTP を算出したところ、膜透過性の高い ANP の脳への移行は全身循環からの寄与が大きく、膜透過性の低い RAN 及び ATL は鼻腔から脳への直接移行の寄与が大きいことが明らかとなった。

3.3 Albumin-ゲル製剤の作製

図3には、Alb-SPDPにPEG誘導体を添加したときのゲル化後の写真を示した。2.5%および5% Alb-SPDPを調製し、PEG誘導体と混合した。その結果、ゲルが形成されたことが示された。したがって、Alb-SPDP及びPEG誘導体の混合粉末製剤を投与することで、鼻腔において少量の鼻粘液下で混合されるため、本検討において作製したAlbumin-ゲル製剤よりも粘度の高いゲル製剤が形成され、OXTの鼻腔内滞留性が向上する可能性が示唆された。

3.4 Alb-SPDPのOXTに対する可溶化能

Alb-SPDP溶液(0%, 1%, 5%)を用いて10 mg/mLのOXT溶液を調製した。3時間後、0%では析出が観察された一方で、1%及び5%では析出は観察されず、albuminのOXTに対する可溶化能が示された。また、3.3節で示したように、本製剤は鼻粘液との接触によりゲル化する特性を有することから、鼻腔内における滞留性の向上にも寄与する可能性がある。

以上の結果から、Alb-SPDPを用いたゲル化粉末製剤は、OXTの可溶化および鼻腔内滞留性の向上を通じて、脳移行性の改善に寄与する可能性が示された。

4. 結論と展望

本研究では、鼻腔内投与による脳内薬物送達に着目し、薬物の物理化学的特性(溶解性および膜透過性)が、脳への移行性に影響を与えることが示された。

さらに、鼻腔内滞留性および可溶化能の向上を目的として、albuminを基材とするゲル化粉末製剤を開発し、oxytocinに対する可溶化能の向上を確認した。

以上より、鼻腔内投与による脳内薬物送達には、薬物物性に基づく移行性の理解と製剤設計の最適化が重要であり、本研究はその設計指針を示すものである。今後は、

〈外部発表成果〉

口頭・ポスター発表

1. 田中 晶子, 志摩 尚紀, 古林 呂之, 坂根 稔康, “鼻腔



Fig. 3 Photographs of gels formed after mixing Alb-SPDP solution with PEG derivative (**Left**; 2.5% Alb-SPDP solution, **Right**; 5% Alb-SPDP solution).

本製剤の鼻腔内動態や薬効との関連を評価するとともに、中分子ペプチドを含む難送達薬物への応用展開が期待される。

参考文献

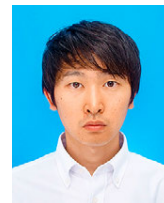
- Bourganis V., Kammona O., Alexopoulos A., Kiparissides C., Recent advances in carrier mediated nose-to-brain delivery of pharmaceuticals, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 128 (2018) 337–362.
<https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2018.05.009>
- Pardridge W.M., A historical review of brain drug delivery, *Pharmaceutics*, 14 (2022) 1283.
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14061283>
- Ulbrich K., Knobloch T., Kreuter J., Targeting the insulin receptor: nanoparticles for drug delivery across the blood–brain barrier (BBB), *Journal of Drug Targeting*, 19 (2011) 125–132.
<https://doi.org/10.3109/10611861003734001>
- WHO(World Health Organization), Global status report on the public health response to dementia, Geneva: World Health Organization, 2021. <https://www.who.int/publications/i/item/9789240033245>

における粉末製剤の溶出性及び膜透過性評価”, 日本薬剤学会第40年会 (Tokyo, May 23, 2025) 23P-62.

HPTF23110

音速流ノズルとイオン誘起核生成を用いた CO₂ 分離

CO₂ Separation Using a Sonic Nozzle Flow and Ion-Induced Nucleation


 研究代表者 Research leader: 玉館 知也 **Tomoya TAMADATE**

金沢大学理工研究域フロンティア工学系 助教

Faculty of Frontier Engineering, Kanazawa University, Assistant Professor

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

抄 録

本研究では、イオン誘起核生成を利用したガス成分分離プロセスの可能性について検討した。イオン誘起核生成は、イオンを核として分子が凝集・成長する不均一核生成過程であり、均一核生成と比べて低い過飽和条件でも進行し得る。本研究ではまず、蒸気分子のイオン表面への吸着・脱着過程を待ち行列理論に基づいてモデル化し、分子動力学シミュレーションから得られた蒸気到着間隔および滞在時間分布との比較を行った。その結果、低蒸気圧条件では理論モデルとの良好な一致が確認された。次に、CO₂-N₂ 混合気体中に単一のアンモニウムイオンを導入した分子シミュレーションを実施し、イオンを核としたナノクラスター形成挙動を解析した。その結果、均一核生成が起こらない条件下においても、イオン誘起核生成により CO₂ ナノクラスターが形成・成長することを確認した。本研究の結果は、音速流ノズル分離と組み合わせた分離技術への応用可能性を示唆するものである。

ABSTRACT

In this study, the feasibility of a CO₂ separation process based on ion-induced nucleation was investigated. Ion-induced nucleation is a heterogeneous nucleation process in which gas-phase molecules aggregate around an ion, allowing cluster formation under milder supersaturation conditions compared to homogeneous nucleation. First, the adsorption–desorption dynamics of vapor molecules on an ion surface were modeled using queueing theory, and the theoretical predictions were compared with molecular dynamics (MD) simulation results. The arrival-interval and binding-time distributions obtained from MD simulations showed good agreement with exponential distributions under low vapor pressure conditions. Next, ion-induced nucleation of CO₂ was investigated using MD simulations of CO₂-N₂ gas mixtures containing a single ammonium ion, representing the dilute ion limit. Under conditions where homogeneous nucleation was suppressed, the formation and growth of CO₂ nanoclusters around the ion were clearly observed. These results demonstrate that ion-induced nucleation can effectively lower the nucleation barrier and promote particle formation. The findings of this study suggest the potential of combining ion-induced nucleation with sonic nozzle separation to realize a low-energy and efficient CO₂ separation process.

1. 研究背景と目的

イオン誘起核生成 (ion-induced nucleation) は、気相中のイオンを核として分子が凝集し、クラスター (ナノ粒子) が生成・成長する核生成過程である。この過程では、

イオンと中性分子の間には、誘起双極子相互作用に起因する引力が働くため、均一核生成に比べてより低い過飽和度でも核生成が進行し得る。このため、大気環境における新粒子生成 (new particle formation) の機構の一つとしても重要性が指摘されている^[1]。一方で、現象として

の観測例は多いものの、工学プロセスへの体系的な応用例は限定的である。しかし、汚染空气中にイオンを導入して核生成を促進し、ガス成分を粒子化して除去する、といった分離・浄化プロセスとしての応用可能性は高いと考えられる。本研究では、このイオン誘起核生成を、音速流ノズル（ラバルノズル）を用いた CO_2 分離プロセスへ適用する可能性を検討する。音速流ノズル分離は、ノズル内で流体を加速して低温・低圧環境を形成し、凝縮・核生成により CO_2 や水分を微粒子化したうえで、慣性力や遠心力などを利用して気相から分離する手法である^{[2]-[5]}。一般に十分な凝縮を得るためには厳しい熱力学条件が要求され、エネルギー消費や装置負荷の観点から運転条件の最適化が課題となる。そこでイオンを導入することで核生成障壁を低減し、より緩やかな温度・過飽和条件でも粒子化が進行する可能性について検討を行った。本報告書ではまず、イオンを核とする不均一核生成（イオン誘起核生成）過程の一般的なモデル化について検討した結果を述べる。続いて、 CO_2 を対象とした核生成挙動について、分子シミュレーションに基づく評価を行った結果を示す。

2. 不均一核生成初期過程のモデル化（待ち行列理論）

イオン誘起核生成の初期過程を理解するため、本研究では分子シミュレーション系を構築し、蒸気圧条件ごとのイオン移動度を算出した。イオン移動度とは、単位電界強度下におけるイオンの電界方向への平均移動速度を表す物理量であり、イオン-中性分子間の衝突断面積と負の相関を示すことが知られている。蒸気が存在しない条件下における孤立イオンのイオン移動度と比較すると、蒸気存在下ではイオン表面への蒸気分子の吸着および脱着が生じるため、有効衝突断面積が増大し、結果としてイオン移動度は低下する。この性質を利用することで、イオン移動度計測を通じて、蒸気分子の付加過程を間接的に観測できると考えられる。本研究では特に、蒸気分子の吸着・脱着ダイナミクスのモデル化に焦点を当て、分子動力学シミュレーション結果と待ち行列理論に基づく理論モデルとの比較を行った。

2.1 研究方法（分子シミュレーション）

本研究で用いた分子シミュレーション系の概略を図1に示す。計算系には、二価帯電ブラジキニンイオンを1個配置し、その周囲に窒素分子を100,000個ランダムに配置した。さらに、所定の蒸気圧条件を再現するため、蒸気分子としてメタノールを適切な分子数配置した。計算ドメインは大気圧条件を再現するよう設定し、一辺を160.6 nmとした。計算中は、イオンが常に計算領域の中心に位置するよう座標系を移動させ、三次元周期境界条件を適用した。外部電界は電界強度2.4–76 kV/cm(10–316

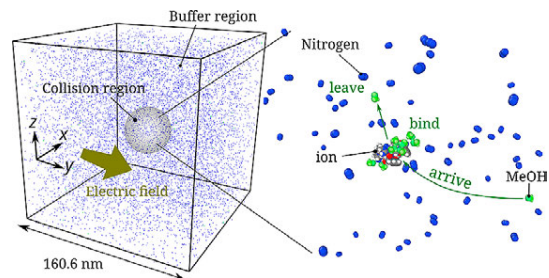


Fig. 1 Schematic diagram of the molecular dynamics simulation setup for ion-induced nucleation. The cubic simulation domain (left) and the target analyte ion (right) are shown.

Td 相当) の範囲で設定した。まず、NVT アンサンブル下で外部電界を印加せず、10 ns の平衡化計算を行った。その後、外部電界を印加し、NVE アンサンブルに切り替えて計算を実施し、イオンの電界方向への平均移動速度を評価した。得られた移動速度を印加電界強度で除することで、イオン移動度を算出した。なお、外部電界を長時間印加する条件下では、系全体の温度上昇は避けられない。そのため、本研究では、イオンから十分に離れた境界近傍のガス分子に対して穏やかな温度制御を適用し、系全体の温度上昇を抑制した。具体的には、周期境界を通過して再流入するガス分子の速度を、対応する温度のマクスウェル-ボルツマン分布から再サンプリングする手法を用いた。時間刻みは $\Delta t = 0.25$ fs とし、各条件につき 200 ns の計算を 100 回以上実施した。したがって、各条件における総計算時間は 20 μs 以上を確保している。

待ち行列理論との比較のため、蒸気分子がイオン表面に到達するまでの到着時間間隔、イオン表面に滞在する時間、およびイオン表面から離脱する時間間隔の分布を分子シミュレーションから抽出した。

2.2 研究方法（待ち行列理論に基づく蒸気吸着・脱着モデル）

次に、分子シミュレーション結果と、待ち行列理論に基づく蒸気吸着・脱着モデルとの比較を行った。待ち行列理論とは、確率過程として到着・処理・離脱を記述する数理モデルであり、通信理論や交通工学など幅広い分野で用いられている。本研究では、蒸気分子を「顧客」、イオン表面を「サービス窓口」と見立て、以下の仮定の下でモデル化を行った。すなわち、蒸気分子の到着はポアソン過程（マルコフ過程）に従い、イオン表面での滞在時間（サービス時間）は指数分布に従うものと仮定した。また、イオン表面に吸着可能な蒸気分子数に上限は設けず、無限容量とした (M/M/ ∞ queue)。このとき、蒸気分子の到着時間間隔 (Δt_a) の分布 (f_a)、滞在時間 (Δt_b) の分布 (f_b)、およびイオン表面に吸着している蒸気分子数 (g) の定常分布 (P_g) は、それぞれ以下の式で表される。

$$f_a = \lambda_a \exp(-\lambda_a \Delta t_a) \quad (1)$$

$$f_b = \mu_b \exp(-\mu_b \Delta t_b) \quad (2)$$

$$P_g = \frac{(\lambda_a/\mu_b)^g \exp(-\lambda_a/\mu_b)}{g!} \quad (3)$$

ここで、 λ_a はイオンへの蒸気分子の平均到着頻度 (Δt_a の平均値の逆数)、 μ_b は平均滞在時間の逆数を表す。

2.3 研究成果

図2は、分子シミュレーションから得られた蒸気分子の到着時間間隔分布と、待ち行列理論に基づく理論式との比較を示したものである。到着時間間隔については、仮定した通り指数分布によって良好に記述されることが確認された。また、その分布は静電場強度に対して弱い依存性しか示さなかった。これは、蒸気分子の到着頻度が主として蒸気分子の熱運動速度に支配されており、イオンのドリフト速度の変化が相対的に小さいためであると考えられる。

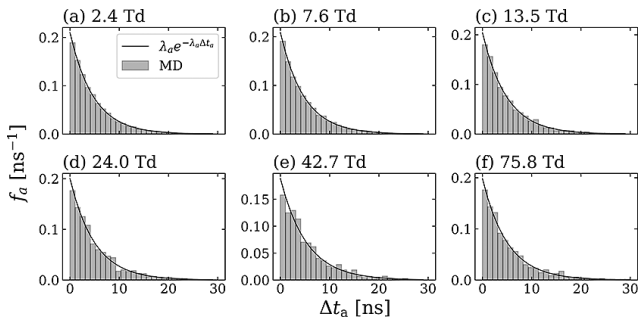


Fig. 2 Comparison of the arrival-interval time distribution obtained from molecular dynamics (MD) simulations (histogram) with the exponential distribution given by Equation (1). The methanol (MeOH) vapor pressure is 100 Pa. Here, 1 Td corresponds to 0.24 kV cm^{-1} .

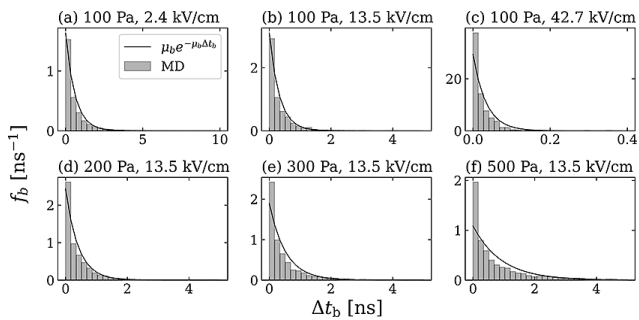


Fig. 3 Comparison of the binding-time distribution obtained from MD simulations (histogram) with the exponential distribution given by Equation (2) under various methanol vapor pressures and electric-field conditions.

続いて、蒸気分子のイオン表面における滞在時間分布の比較結果を図3に示す。低蒸気圧条件では指数分布とのおおよそ一致が確認された一方で、高蒸気圧条件においては指数分布からの顕著な乖離が観測された。これは、蒸気圧の上昇に伴い、イオン表面上での蒸気分子間相互作用が顕在化し、本モデルではそれらの相互作用を考慮していないためであると考えられる。今後は、蒸気分子間相互作用を組み込んだ拡張モデルの構築が必要である。

なお、本報告書では主題から逸脱するため詳細は割愛するが、分子シミュレーションにより算出したイオン移動度と、本研究で提案したモデルに基づいて評価したイオン移動度との比較は、発表論文1において実施している。その結果、両者の間に良好な一致が確認されており、本研究で提案した蒸気吸着脱着モデルの妥当性および有用性を支持する結果が得られている。

3. イオン存在下における二酸化炭素核生成現象の分子シミュレーション

3.1 研究方法

計算ドメイン内には、窒素分子 9000 個および二酸化炭素分子 1000 個 (体積比 10%) を配置した。系内の圧力が 2.5×10^3 – 5.0×10^4 Pa、温度が 100–200 K となるよう、各条件に応じて計算ドメインのサイズを設定した (表1参照)。本研究で扱う全ての条件において、均一核生成は発生しないと判断している。これは、最も核生成が促進されやすい条件である Case 1 (圧力 50 kPa, 温度 100 K) について、事前の MD 計算により均一核生成が生じないことを確認したためである。同条件は熱力学的に最も核生成に有利であるため、残る全てのケースでも均一核生成は起こらないと判断できる。これらの系に対して、核生成を誘起するイオンとして NH_4^+ イオンを 1 個のみ添

Table 1 Calculation conditions of the ion-induced nucleation.

Case ID	Pressure [kPa]	Temperature [K]
1	50	100
2	25	150
3	50	150
4	15	100
5	25	100
6	10	100
7	5	100
8	2.5	100
9	15	150
10	25	200
11	50	200

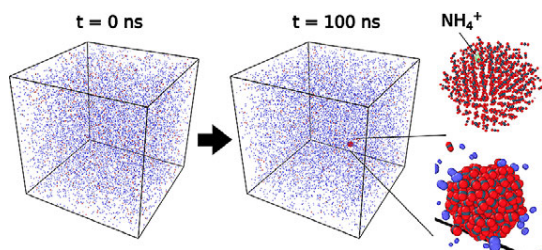


Fig. 4 Snapshots of the molecular dynamics simulation at $t = 0$ ns and $t = 100$ ns. The right-hand panels show magnified views of the nanocluster formed around the ammonium ion.

加し、各条件について 40–500 ns の分子動力学計算を実行した。時間刻み Δt は 2 fs とした。ここでイオンを 1 個のみ導入した理由は、本研究がイオン誘起核生成の希薄極限を対象としているためである。すなわち、イオン同士の相互作用やイオン間競合を完全に排除し、単一イオン周りでの核生成過程を純粋に評価することを目的としている。この設定は、実大気中においてイオン濃度が媒体の密度に対して十分希薄であり、イオン間の相互作用が大きく影響しないことに対応する。したがって、本計算系は「単一イオンが存在する気相環境において、そのイオンが局所的に分子を集積し核生成を誘起する最小単位過程」を記述するものであり、イオン誘起核生成の素過程を理解するための基礎モデルとして位置付けられる。

3.2 研究成果

図 4 に Case 1 における分子シミュレーションのスナップショットを示す。青色は窒素分子、赤色および灰色で示した三原子分子は二酸化炭素分子、緑色はアンモニウムイオンを表している。計算開始から 100 ns 後のスナップショットに示すように、アンモニウムイオンを核として約 85 分子からなるナノクラスターが形成されていることが確認された。一方で、イオンを核としない均一核生成によるナノクラスターの形成は、本計算条件下では観測されなかった。事前の予備検討により、Case 1 の条件においては均一核生成が生じないことを確認している。したがって本結果は、イオンの存在によって核生成障壁が低下し、イオン誘起核生成が支配的に進行したことを示している。すなわち、本条件下で観測されたナノクラスターの形成は、均一核生成ではなく、イオン誘起核生成に起因するものであると結論づけられる。

図 5 は、各ケースにおける最大クラスターサイズの時間変化を示したものである。すべてのケースにおいて均一核生成は確認されていないため、図に示したクラスター成長は実質的にイオン誘起核生成に起因するものである。図に示すように、Case 1 や Case 4 など、核生成が比較的起こりやすい条件では、初期に緩やかな立ち上がりを示した後、時間に対してほぼ線形にクラスターサイズが増加する成長過程が観測された。一方で、核生成に

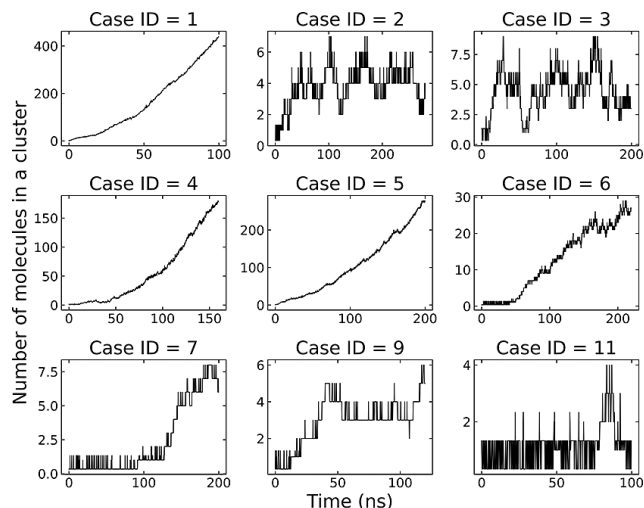


Fig. 5 Time evolution of the maximum CO_2 cluster size formed via ion-induced nucleation in each simulation case.

最も不利な条件である Case 11 では、計算時間内においてクラスター成長はほとんど確認されなかった。また、Case 2 および Case 3 では、クラスターサイズがおよそ 5 分子程度で停滞し、準安定なクラスターを形成することがわかった。これは、イオン表面の第一吸着層において二酸化炭素分子が飽和し、分子の脱着および新たな吸着が生じにくい構造が形成されているためであると考えられる。本研究では、核生成速度の定量評価や、実際のラバルノズルへの適用時における分離効率の評価には至っていない。しかしながら、得られた結果からは、イオン濃度が十分に高い条件下では、従来の均一核生成に依存した設計と比較して、より緩和された熱力学条件で核生成を誘起できる可能性が示唆される。したがって、将来的には、低消費電力かつ低ランニングコストによる CO_2 分離プロセスの実現につながるものが期待される。

4. まとめ

本研究では、イオン誘起核生成を利用した CO_2 分離プロセスの基礎的知見の獲得を目的として、待ち行列理論に基づくモデル化と分子動力学シミュレーションによる検証を行った。

まず、イオン表面への蒸気分子の吸着・脱着過程について、待ち行列理論 (M/M/∞ モデル) に基づく理論的記述を提案し、分子シミュレーションから得られた到着時間間隔分布および滞在時間分布との比較を行った。その結果、低蒸気圧条件においては理論モデルと良好な一致が確認され、提案モデルの妥当性が示された。一方、高蒸気圧条件では蒸気分子間相互作用の影響により理論からの乖離が観測され、今後のモデル拡張の必要性が明らかになった。

次に、 $\text{CO}_2\text{-N}_2$ 混合気体中に単一のアンモニウムイオン

ンを導入した系において、イオン誘起核生成挙動を調査した。均一核生成が起こらない条件下においても、イオンを核としてCO₂ナノクラスターが形成・成長することを確認し、イオンの存在により核生成障壁が低減されることを実証した。特に、温度 100 K、圧力 50 kPa の条件では、100 ns 以内に約 85 個の分子からなるクラスターの形成が観測された。

本研究で得られた知見は、音速流ノズル分離プロセスへのイオン誘起核生成の適用可能性を示唆するものである。従来の均一核生成に依存した分離プロセスと比較して、より緩和された熱力学条件での粒子化が可能となるため、低エネルギー・低コストでのCO₂分離技術の実現につながる事が期待される。今後は、イオン濃度や電界強度の最適化、実機スケールでの核生成速度の定量評価、および分離効率の実験的検証が課題である。

参考文献

[1] Jokinen T., Sipilä M., Kontkanen J., Vakkari V., Tisler P., Duplissy

E.-M., Junninen H., Kangasluoma J., Manninen H.E., Petäjä T., Kulmala M., Worsnop D.R., Kirkby J., Virkkula A., Kerminen V.-M., Ion-induced sulfuric acid–ammonia nucleation drives particle formation in coastal Antarctica, *Science Advances*, 4 (2018) eaat9744. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat9744>

- [2] Zhang G., Li Y., Jin Z., Dykas S., Prediction of the non-equilibrium condensation characteristic of CO₂ based on a Laval nozzle to improve carbon capture efficiency, *Fuel*, 381 (2025) 133303. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133303>
- [3] Chen J., Guo C., Feng C., Qu X., Tan S., Sun W., Jiang Y., Non-equilibrium condensation modeling of CO₂ nozzle flow under subcritical and supercritical conditions, *Physics of Fluids*, 37 (2025) 033336. <https://doi.org/10.1063/5.0254823>
- [4] Chen J., Gao Y., Li A., Huang Z., Jiang W., Virtual nozzle phenomenon caused by separation bubble during CO₂ capture, *Energy*, 303 (2024) 131994. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.131994>
- [5] Cao H., Cao X., Li H., Zhao X., Cai W., Guo D., Liu Y., Bian J., Nucleation and condensation characteristics of carbon dioxide in natural gas: a molecular simulation perspective, *Fuel*, 342 (2023) 127761. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127761>

〈外部発表成果〉

論文発表

1. Tamadate T., Hogan C.J., Queuing theory-based predictions of ion mobility shifts via vapor clustering at arbitrary field strength, *The Journal of Chemical Physics*, 163 (2025) 024304. <https://doi.org/10.1063/5.0278606>

口頭・ポスター発表

1. Tamadate T., Seto T., Hogan C.J., “Modeling of the vapor uptake on ion under various electric fields”, 13th Asian Aerosol Conference (Sarawak, Nov. 3–7, 2024), AAC24-231.
2. Tamadate T., Hogan C.J., “Queuing theory-based predictions of ion mobility shifts via vapor clustering at arbitrary field strength”, AAAR 43rd Annual Conference (Buffalo, Oct. 13–17, 2025), 1AP.2.

HPTF23111

深共晶溶媒を反応場とする複合酸化物粉体の作製

Synthesis of Complex Oxide Powders Using Deep Eutectic Solvents as Reaction Media



研究代表者 Research leader: 長谷川 拓哉 Takuya HASEGAWA

東北大学多元物質科学研究所 准教授

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Associate Professor

E-mail: hase@tohoku.ac.jp

抄 録

本研究では、環境調和型溶媒である深共晶溶媒 (DES) を反応場として、亜鉛-遷移金属系複合酸化物 ZnM_2O_4 ($M = Co, Mn, Fe$) の合成を行った。塩化コリン-尿素系 DES と塩化コリン-シュウ酸系 DES を組み合わせた完全 DES 環境下で共沈反応を実施し、金属シュウ酸塩前駆体を經由して目的のスピネル酸化物を得た。XRD 解析および SEM 観察から、前駆体は遷移金属種に依存した特異な針状・柱状形態を示し、 400°C での熱処理により $10\sim 40\text{ nm}$ のナノ粒子が集合したトムロコシ状の多孔質二次構造へと転換することが明らかとなった。得られた酸化物粉体はエタノール、アセトン等の各種ガスに対して温度依存的な応答を示し、材料によって異なる半導体特性 (p 型/n 型) を反映したセンサ挙動が観測された。本手法は従来の水溶液法では困難な粒子形態制御を可能にし、機能性酸化物材料の新規合成指針を提供するものである。

ABSTRACT

This study demonstrates the synthesis of zinc-transition metal composite oxides ZnM_2O_4 ($M = Co, Mn, Fe$) using deep eutectic solvents (DES) as environmentally friendly reaction media. A coprecipitation reaction was conducted in a complete DES environment combining choline chloride-urea DES and choline chloride-oxalic acid DES to obtain metal oxalate precursors, which were subsequently converted to the target spinel oxides. XRD analysis and SEM observations revealed that the precursors exhibited distinctive needle-like or columnar morphologies depending on the transition metal species. Upon heat treatment at 400°C , these precursors transformed into corn-like porous secondary structures composed of aggregated nanoparticles with sizes of $10\sim 40\text{ nm}$. The obtained oxide powders demonstrated temperature-dependent responses to various gases including ethanol and acetone, with sensor behaviors reflecting different semiconductor characteristics (p-type/n-type) depending on the material composition. This approach enables particle morphology control that is difficult to achieve with conventional aqueous solution methods, providing a novel synthetic guideline for functional oxide materials with potential applications in gas sensing and catalysis.

1. 研究背景と目的

無機酸化物材料は触媒、エネルギーデバイス、光学素子、およびガスセンサなど幅広い応用に用いられ、その合成法の開発は材料科学における重要課題である。特に

溶液法は比較的低温での合成が可能であり、結晶粒子のサイズや形態を制御するうえで有効であることから、多くの研究が行われてきた。ユニークな粒子形態の発現は比表面積の増大や特異な結晶面の露出をもたらし、機能性の発現に直結するため、合成プロセス設計において重

要な指針となる。代表的な水溶液法として水熱法が挙げられるが、水の誘電率や溶解度といった固有の物性に依存した粒成長挙動を示すため、ナノレベルでの厳密な粒子サイズ制御や異方的な粒子形態の獲得には限界がある。これに対し、有機溶媒を用いた合成法は水とは異なる反応場を提供し、ナノスケール粒子や特異的形態の獲得に有効であることが示されている。しかし、有機溶媒の使用は環境負荷や廃液処理の問題を伴い、持続可能性の観点から課題を残している。

近年、深共晶溶媒 (Deep Eutectic Solvent, DES) が環境調和型溶媒として注目を集めている。DES は水素結合ドナーとアクセプターの混合によって形成され、低融点・低蒸気圧・広い電位窓といったイオン液体に類似した特性を有する^{[1]-[3]}。さらに、原料入手の容易さ、低コスト性、生分解性の高さなどの利点から、電解液や CO₂ 吸収材としての応用が進展している。また、酸化物合成における反応場としての利用可能性も報告されつつあり^{[4][5]}、従来の水溶液や有機溶媒を用いた合成に代わる新しい指針となることが期待される。しかしながら、酸化物ナノ材料の形態制御や機能発現における DES の役割に関する知見は依然として十分に蓄積されていない。この点で、DES を利用した合成学的知見の蓄積は、環境負荷低減と機能性材料の最適化に寄与する重要な研究課題であるといえる。

本研究では、亜鉛-遷移金属系複合酸化物をモデル材料に選び、DES のユニークな溶媒特性の実証を目的とした。亜鉛-遷移金属スピネル酸化物 ZnM₂O₄ (M = Co, Mn, Fe) は、電極材料や触媒として幅広く研究されてきたが^[6]、近年ではガスセンサ材料としても注目を集めている^[7]。ガスセンサ応答はガス分子の吸着・脱離に敏感であり、露出結晶面や粒子径に強く依存することが知られている。したがって、粒子形態や二次構造の制御は、ガスセンサ機能の最適化に直結する。具体的には、尿素系 DES とシュウ酸系 DES を混和した完全 DES 環境下での共沈反応を提案し、特異な粒子形態を有する ZnM₂O₄ 粒子の合成を試みた。これにより、従来の水溶液法や有機溶媒法では得難い粒子形態を実現し、そのガスセンサ特性を明らかにすることを目的とした。

2. 研究方法

2.1 深共晶溶媒 (DES) の調製

塩化コリン (ChCl) と尿素をモル比 1:2 で混合し、70°C で 12 時間連続攪拌しながら加熱して、透明で粘性のある深共晶溶媒 (ChCl-urea_DES) を形成した。同様に、ChCl とシュウ酸をモル比 1:1 で組み合わせ、同じ加熱条件 (70°C, 12 時間) で連続攪拌しながら処理して、透明で粘性のある深共晶溶媒 (ChCl-Ox_DES) を製造した。

2.2 亜鉛スピネル試料の合成

ChCl-urea_DES (20 mL) を 100°C に予熱し、硝酸亜鉛六水和物と各種遷移金属硝酸塩 (Co(NO₃)₂·6H₂O, Mn(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O) をモル比 1:2 で溶解した。溶液を 100°C で連続攪拌しながら 2 時間保持した。Zn-Fe 系については、Fe³⁺ から Fe²⁺ への還元を促進するために、鉄と等モル量のアスコルビン酸を添加した。その後、ChCl-Ox_DES (10 mL) をゆっくりと溶液に添加し、100°C でさらに 2 時間攪拌した。得られた懸濁液に脱イオン水 (40 mL) を添加し、100°C で 2 時間攪拌を継続して結晶成長を促進した。懸濁液を 15,000 rpm, 40°C で 30 分間遠心分離し、脱イオン水で洗浄後、60°C のオーブンで乾燥してシュウ酸塩前駆体を得た。これを Zn-M_pre (M = Co, Mn, Fe) と命名した。TG-DTA により得られた前駆体の熱分解温度を調べたのちに、箱型炉で 400°C で 12 時間焼成し、目的の亜鉛スピネル複合酸化物粉末を得た。

2.3 キャラクターゼーション

熱分析は、大気雰囲気下で昇温速度 10°C/min で同時熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) を用いて行った。結晶相の同定は粉末 X 線回折 (XRD) を用いて実施した。粒子形態は電界放出走査電子顕微鏡 (FE-SEM) および透過電子顕微鏡 (TEM) で観察した。粒子の元素マッピングは FE-SEM システムに付属のエネルギー分散 X 線分光法 (EDS) を用いて分析した。表面元素分析および化学結合状態分析は X 線光電子分光法 (XPS) を用いて実施した。Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面積は N₂ 吸着測定から算出した。

2.4 ガスセンサ測定

ガスセンサ測定は以下のように実施した。幅約 8 mm のスライドガラス基板にくし形電極を取り付け、Ag ペーストを塗布し、十分に乾燥させて電極作製を完了した。試料粉末 (10 mg) を、超音波浴を用いてエタノール (200 μL) 中に分散させた。得られた懸濁液 (15 μL 分注) を電極上に滴下し、乾燥させた。この工程を複数回繰り返して電極上に十分な試料粉末の被覆が確認されるまで行い、60°C のオーブンで乾燥した。作製した電極をガスセンサーチャンバーに設置し、純空気および各種ターゲットガス (エタノール, アセトン, トルエン, 水素, アンモニア, 一酸化窒素) をチャンバーに接続した。10 V の電圧を印加し、チャンバー温度とターゲットガス濃度を定期的に系統的に変化させながら電流値を記録した。電流測定から抵抗値を算出し、応答は式 (1) に示すようにエタノールガス曝露時の初期値からの抵抗変化率として定義した。

$$R = (R_G - R_0) / R_0 \times 100[\%] \quad (1)$$

ここで、 R は応答 [%], R_G は各時点での抵抗値 [Ω], R_0 はターゲットガス曝露時点での初期抵抗値 [Ω] である。

3. 研究成果

3.1 シュウ酸前駆体の評価

DESにて合成した前駆体は、XPSにて元素分析を行った。まず Survey スキャンスペクトルから、構成元素となる Zn および O ならびに遷移金属 (Co, Fe, Mn) のピークに加え、明確な C1s ピークが観測された。C1s ナロー スキャンスペクトルから、C-C (284 eV), C-O (286 eV) および OCO (289 eV), O1s ナロー スキャンスペクトルから、O-M (529 eV), H₂O (534 eV) および OCO (532 eV) のピークがそれぞれ確認された。このピークはシュウ酸塩に特有の XPS ピークであり、シュウ酸塩の生成が示唆された。また、各遷移金属の 2p ピークは、シグナル M^{2+} に由来するピークが顕著に確認され、結晶内の MC_2O_4 ユニットの生成が示唆された。

図 1A に前駆体の XRD パターンを示す。単斜晶系 $C2/c$ (No. 15) の金属シュウ酸塩水和物 ($MC_2O_4 \cdot 2H_2O$; $M = Zn, Co, Mn, Fe$) に由来した回折反射ピークが観測された。これらの回折パターンに基づく Rietveld 解析から見積もられた格子体積は、Zn-Co_pre では $502.2(3) \text{ \AA}^3$, Zn-Mn_pre では $523.4(6) \text{ \AA}^3$, Zn-Fe_pre では $511.5(6) \text{ \AA}^3$ であった。この格子体積の差は、導入された遷移金属の 2 価イオンの半径の序列と一致しており、それぞれのイオン半径と格子体積をプロットするとほぼ線形にフィットされた。導入したイオン濃度がサンプル間で同程度であることを踏まえれば、このプロットの線形性はヴェガードの法則 (Vegard's law) に従うと言い換えることができる。また、それぞれの前駆体で、回折ピーク比が異なっていることに気付く。Rietveld 解析による配向補正パラメータの精密化によれば、Zn-Co_pre では $r_{[40-2]} = 0.81$, Zn-Mn_pre では $r_{[20-2]} = 0.99$, Zn-Fe_pre では $r_{[20-2]} = 0.81$ となった。この結果は、Zn-Co_pre および Zn-Fe_pre では b 軸方向への異方成長として理解でき、Zn-Mn_pre は十分な配向性が確認できなかったといえる。実際の SEM 像を図 1B に示す。Zn-Co_pre は顕著な針状形態を持ち、Zn-Fe_pre は柱状粒子を持つ。他方、Zn-Mn_pre はやや板状あるいは比較的球状に成長し、異方性の小さい粒子が得られた。これらは微粒子の集合体として二次粒子を形成している。この粒子形態観察結果は XRD から観測された異方的特徴を合理的に説明している。

金属シュウ酸塩は一般的に大気条件下で熱分解を起こし、一酸化炭素と二酸化炭素を順次放出して、最終的に酸化物を形成する。この挙動は亜鉛、コバルト、マンガン、鉄などの様々な 2 価遷移金属シュウ酸塩で一般的に観察される。そこで、シュウ酸塩前駆体の熱分解によって複合酸化物を得るための適切な焼成温度を決定するために、

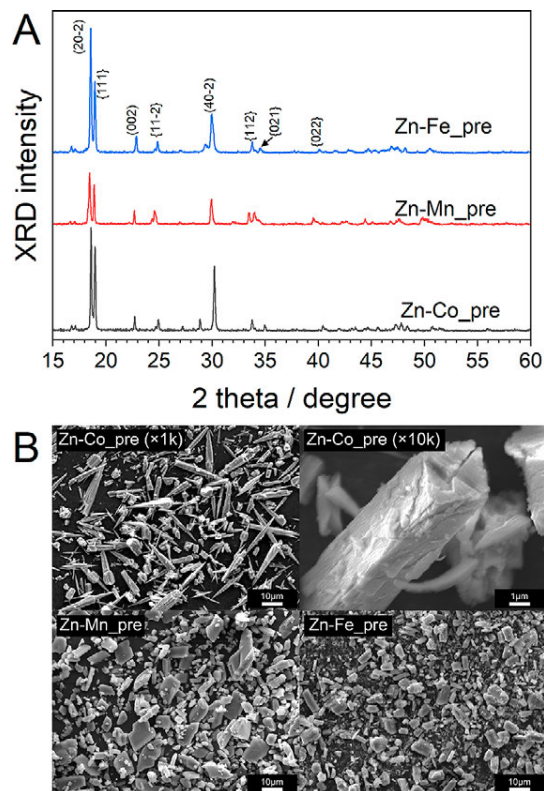
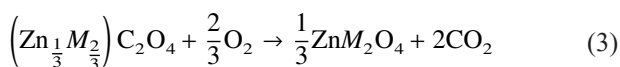
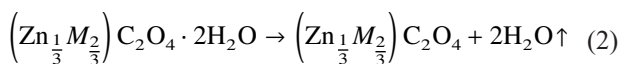


Fig. 1 (A) XRD patterns and (B) SEM images of precursors of spinel oxides synthesized by DES route.

TG-DTA による熱分析を実施した。3つの前駆体の温度プロファイルから、Zn-Co_pre および Zn-Mn_pre では 150°C 近傍から小さな温度低下ならびに 300°C 近傍から急激な温度上昇が見られた。DTA および TG シグナルから、 150°C で重量減少および吸熱ピークが観測され、典型的な脱水反応に起因する反応が生じた。また、 300°C 近傍の急激な温度上昇は、顕著な DTA 発熱シグナルならびに急激な重量減少が見られることから、これはシュウ酸イオンの熱分解と、遷移金属イオンの酸化反応に帰属される。他方、Zn-Fe_pre においては、温度プロファイルでは目立った温度変化は観測されなかった。DTA 曲線では、室温領域から 200°C までにかけて吸熱シグナルが観測され、TG カーブから 20% 程度の重量減少が確認された。これは、Zn-Co_pre および Zn-Mn_pre 同様に脱水過程に帰属される。また、シュウ酸イオンの熱分解のシグナルも同温度帯で確認されたが、その熱量変化は Zn-Co_pre および Zn-Mn_pre とは大きく異なり、ごく小さな発熱ピークに留まった。この大きな熱量変化の違いについて明確な知見は得られていないが、標準酸化還元電位は $Fe^{2+}/Fe^{3+} : +0.77 \text{ V}$ である一方、 $Co^{2+}/Co^{3+} : +1.82 \text{ V}$, $Mn^{2+}/Mn^{3+} : +1.51 \text{ V}$ であり、+2 価イオンへの還元がほかの 2 元素に比べて起こりやすいことが分かる。これにより、Zn-Fe_pre は比較的低温側から徐々に酸化されるため、劇的な熱量変化が生じなかったと考えられる。十分に酸化雰囲気である本加熱処理に伴う化学反応式は以下

のようにまとめることができる。



この熱量変化に基づき、400°Cでのアニール処理によって最終生成物となる各種亜鉛スピネル酸化物への転換に進んだ。

3.2 亜鉛スピネル酸化物 ZnM_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) の評価

400°Cの熱処理により得られた生成物の化学状態を調べるために、XPSの測定を行った。得られた粒子のSurvey XPSスペクトルから、加熱処理によってC1sピークが大きく減退していた。これは、熱分解によりシュウ酸配位子成分が消失したことに由来し、表面吸着 CO_2 に起因するごくわずかなピークのみが観測された。このことから、熱分解により前駆体が残存していないことが見て取れる。O1sピークについても同様に、OCOピークが消失し、O-Mピークがより強く観測されたことが分かる。次に、遷移金属(Co, Mn, Fe) 2pピークを見ると(図2)、ピークの変化が見受けられる。新たに M^{3+} に由来するピークが出現し、 M^{2+} のピークが相対的に減少している。これは大気下での加熱による遷移金属種の酸化により生成した。

400°Cの熱処理により得られた亜鉛複合酸化物 ZnM_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$)のXRDプロファイルを用いたRietveld解析パターンを図3に示す。これらの解析において、 ZnCo_2O_4 および ZnFe_2O_4 においては、空間群 $Fd\bar{3}m$ (No. 227)で表されるスピネル構造をモデルとし、 ZnMn_2O_4 試料においては正方晶系(空間群 $I4_1/amd$ (No. 141)) ZnMn_2O_4 を構造モデルとした。なお、 ZnMn_2O_4 は正方晶ではあるが、これは Mn^{3+} のヤーン・テラー効果に基づいた異方性発現による非立方晶化のためであって、基本

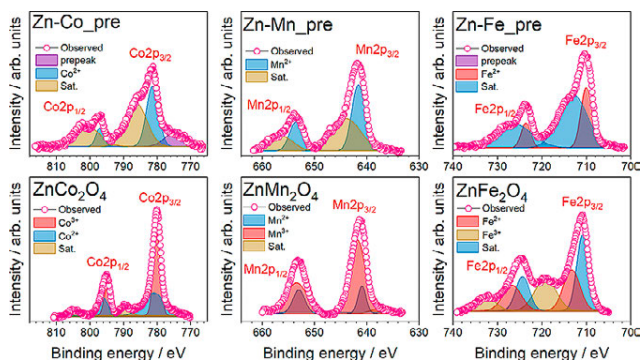


Fig. 2 M 2p XPS spectra ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$) of precursors and spinel oxides.

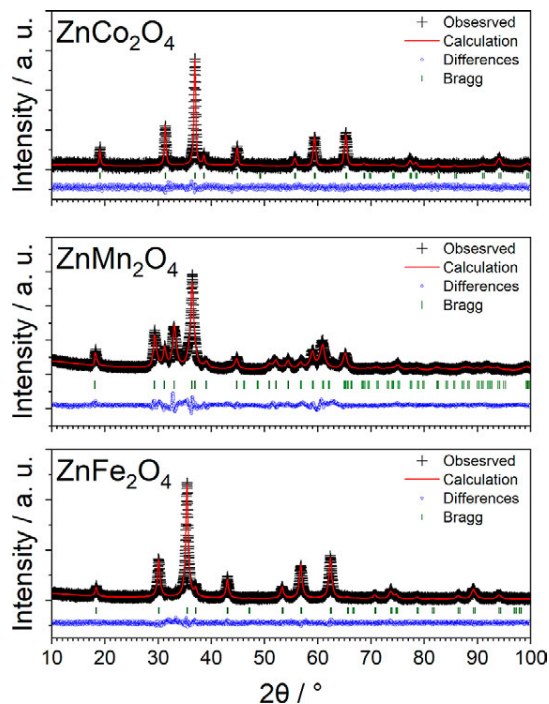


Fig. 3 Rietveld analysis of spinel oxides.

骨格はスピネルとほぼ同様である。得られた解析結果は、信頼度因子 R_{wp} 値は10~20%と比較的高いが、これはナノ粒子に基づく回折強度が十分に取れず、低いS/N比によるものである。とはいえ、不純物も見当たらずほとんど差分プロファイルが直線であることから、おおむね良好な解析に成功したといえる。XPSの組成比から、Znがやや過剰に存在していることが明らかになっている。それにもかかわらず不純物が観測されなかった。これは、理論組成比からややずれた $\text{ZnM}_{2-\delta}\text{Zn}_\delta\text{O}_{4-\delta/2}$ として生成していることを指し示し、この一般式からも分かるように、酸素欠陥の生成が示唆される。実際、 ZnM_2O_4 材料において、遷移金属サイトへのZnの固溶はいくつかの報告により確認されており、合理的な構造をとっているといえる。XPSの酸化状態解析から観測された遷移金属の還元種の導入結果を統合して、得られた複合酸化物中に一定の酸素欠陥が導入されていることが期待される。

得られたスピネル粒子の形態を確認するために、TEM観察を行った(図4)。いずれの ZnM_2O_4 試料もナノ粒子の集合体を形成し、トウモロコシ状の二次構造を作ることが分かった。ナノ粒子径はいずれも10~40 nm程度で、二次構造はメソポーラス様の空隙が確認できた。 ZnCo_2O_4 を代表例としてBET比表面積を測定したところ、 $37.9 \text{ m}^2/\text{g}$ と見積もられた。このナノ粒子のHRTEM像を見ると、明確な格子縞が確認され、その格子面間隔は $0.47(1) \text{ nm}$ (10層平均)と算出された。これは ZnCo_2O_4 のRietveld構造解析から求められた $d_{(111)} = 0.466 \text{ nm}$ とよく一致する。この結果からナノ粒子がスピネル型 ZnCo_2O_4 であることを裏付けている。これらの一次粒子径を見積もるため

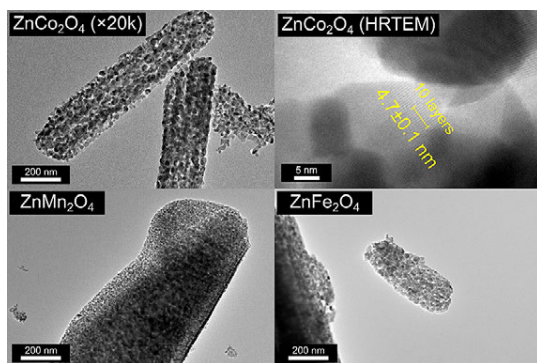


Fig. 4 TEM images of spinel oxides.

に、X線回折プロファイルを用いてシェラーの式(4)に基づき算出した。

$$D = K\lambda / (B \cos \theta) \quad (4)$$

ここで、 D は結晶子径 (nm)、 K はシェラー定数(一般に0.84)、 λ はX線の波長(Cu-K α ; 0.15418 nm)、 B は回折ピーク半値幅(FWHM, rad)、 θ はBragg角となる(rad)。この関係から見積もられた結晶子径は ZnCo_2O_4 、 ZnMn_2O_4 、 ZnFe_2O_4 がそれぞれ 36.5、20.1、22.1 nm となり、ナノサイズの微細結晶子の獲得に成功した。これは、400°C という低温反応によるものである。このユニークな二次構造は、針状形態を持つ前駆体を反映したものと予想される。そのメカニズムは、針状のシュウ酸塩前駆体が加熱されることで熱分解し、シュウ酸イオンが格子から抜ける。この過程により、ミクロンスケールの高い結晶性をもつ大きな前駆体結晶粒子からナノ粒子への生成を促し、熱分解により生じた CO_2 ガスの脱離によってポーラス構造が作り出されたと考えることができる。

3.3 ZnM_2O_4 ($M = \text{Co, Fe, Mn}$) のガスセンサ特性

上述のとおり、獲得した亜鉛複合遷移金属酸化物は微細ナノ粒子で、かつユニークな二次構造を持つポーラスな粒子を持つ。これは、表面反応を利用する機能に対して大きな利点がある。亜鉛系スピネル酸化物は、優れたガスセンサ特性を示すことが知られていることから、本材料においてもガスセンサ特性の評価を行った。それぞれの試料における4種類のガス(エタノール、アセトン、トルエン、水素)に対する温度依存性を調べた。室温下ではクリアなガスレスポンスは確認されなかったが、いずれの試料も高温にするほどその応答値は増大する。これは吸脱着の活性化やキャリア濃度の増加による。250°Cにおいて、 $M = \text{Co}$ においては、いずれのガスに対しても100%程度のレスポンスを示した(図5A)。他方、 $M = \text{Fe}$ や Mn ではガスによって応答値の大きさが異なることから、選択性の上では優位である。 ZnCo_2O_4 はガス暴露時に負のレスポンスを示した。 $M = \text{Co}$ では負のレスポンス、 $M = \text{Fe}$ および Mn では正のレスポンスであり、

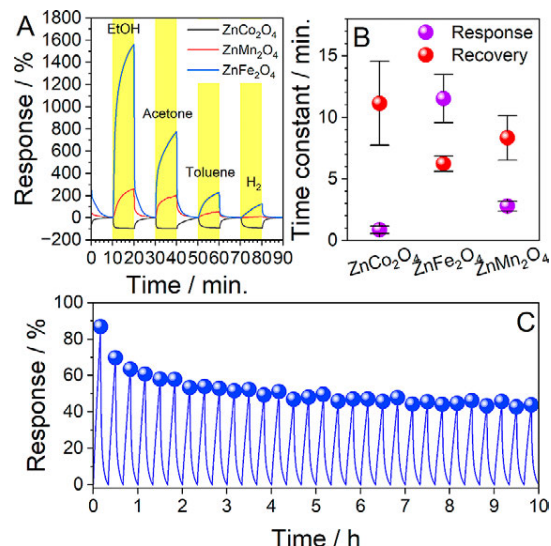


Fig. 5 Gas sensing performances: (A) Gas sensing characteristic of ZnM_2O_4 to 4 target gases at 250°C, (B) Time constants of gas response and recovery to EtOH/Air gas switching for ZnM_2O_4 , (C) 30 times cycle property of gas sensing response curves to EtOH gas for ZnFe_2O_4 .

これらの材料として本質的な半導体特性が異なることを示している。この材料による正負の反転挙動は、キャリア型の違いによって説明できる。 ZnCo_2O_4 は一般にp型半導体とされ、これはアンチサイト欠陥(Zn_{Co})を起源とする^[8]。こうしたp型半導体ではホールが多数キャリアとして働くため、還元性ガスとの反応により表面の吸着酸素が除去されてホールが減少するはずだが、一部の研究では、特にCo過剰あるいは酸素欠陥によってn型的挙動(抵抗減少)を示すこともある。他方、 ZnFe_2O_4 および ZnMn_2O_4 は、多くの報告でn型挙動を示すとされるが、還元性ガスとの接触によって抵抗が増加する挙動が確認されたことから、キャリアがホールであると推察される^[9]。ガスレスポンスカーブを速度論的に解析することで、ガスセンサにおける応答速度の議論を原理的に解釈することができ、一次の速度式を用いて速度論解析した。

$$R(t) = R_{\infty} + (R_0 - R_{\infty}) \exp(-t/\tau) \quad (5)$$

ここで、 R_{∞} は最終抵抗値、 τ は吸着/脱着に伴う時定数で t は経過時間である。各材料におけるEtOHガスレスポンスの応答および回復挙動を詳細に測定した(図5B)。 ZnCo_2O_4 および ZnMn_2O_4 はそれぞれ $\tau = 0.8 \pm 0.3$ minおよび 2.8 ± 0.4 minと見積もられ、高速なレスポンス挙動を持つことが分かった。これらの回復特性はこれとは逆に、それぞれ $\tau = 11 \pm 3$ minおよび 8 ± 2 minと見積もられた。これは高速な吸着に対して、脱離が律速であるといえる。他方、 ZnFe_2O_4 における応答および回復時間定数はそれぞれ $\tau = 12 \pm 2$ minおよび 6.2 ± 0.6 minであり、

これらとは逆の挙動を示し、脱離よりも吸着が律速過程であることがわかった。ガスセンサの安定性を理解するために、空気/EtOHガスを5サイクル評価した。いずれの材料においても5サイクル目まで十分にセンサ応答を示す結果となった。なお、初回の応答値で規格化したときに ZnMn_2O_4 では99%ほど維持され、高い安定性を示した。他方、 ZnFe_2O_4 および ZnCo_2O_4 では5サイクル目では84%および80%とやや低下したことが確認された。さらに、 ZnFe_2O_4 について、さらに30サイクルまでの評価を行ったところ(図5C)、応答値は指数関数的に低下し、30サイクル目で約50%程度まで応答値が減少することが分かった。

4. まとめ

本研究では、深共晶溶媒を反応場として用いることで、従来法では困難であった特異な粒子形態を有する亜鉛-遷移金属複合酸化物 ZnM_2O_4 の合成に成功した。得られたナノ粒子集合体は高い比表面積と多孔質構造を持ち、優れたガスセンサ特性を示した。本手法は環境負荷を低減しつつ機能性酸化物材料の形態制御を可能にする新規合成指針として有望である。

参考文献

- [1] Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S., Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, *Chemical Reviews*, 114 (2014) 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
- [2] Yu D., Xue Z., Mu T., Deep eutectic solvents as a green toolbox for synthesis, *Cell Reports Physical Science*, 3 (2022) 100809. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.100809>
- [3] Zhang Q., De Oliveira Vigier K., Royer S., Jérôme F., Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 7108–7146. <https://doi.org/10.1039/C2CS35178A>
- [4] Karade S.S., Lalwani S., Eum J.-H., Kim H., Deep eutectic solvent-assisted synthesis of RuCo_2O_4 : an efficient positive electrode for hybrid supercapacitors, *Sustainable Energy & Fuels*, 4 (2020) 3066–3076. <https://doi.org/10.1039/D0SE00340A>
- [5] Hong S., Burkhov S.J., Doughty R.M., Cheng Y., Ryan B.J., Mantravadi A., Roling L.T., Panthani M.G., Osterloh F.E., Smith E.A., Zaikina J.V., Local structural disorder in metavanadates MV_2O_6 (M = Zn and Cu) synthesized by the deep eutectic solvent route: photoactive oxides with oxygen vacancies, *Chemistry of Materials*, 33 (2021) 1667–1682. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04155>
- [6] Srikala D., Kaushik S.D., Verma M., Overview on spinel oxides: synthesis and applications in various fields, *Physics of the Solid State*, 66 (2024) 327–340. <https://doi.org/10.1134/S1063783424601073>
- [7] Li Y., Yuan Z., Meng F., Spinel-type materials used for gas sensing: a review, *Sensors*, 20 (2020) 5413. <https://doi.org/10.3390/s20185413>
- [8] Amini M.N., Dixit H., Saniz R., Lamoén D., Partoens B., The origin of p-type conductivity in ZnM_2O_4 (M = Co, Rh, Ir) spinels, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 2588–2596. <https://doi.org/10.1039/C3CP53926A>
- [9] Niu X., Du W., Du W., Preparation and gas sensing properties of ZnM_2O_4 (M = Fe, Co, Cr), *Sensors and Actuators B: Chemical*, 99 (2004) 405–409. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.12.007>

〈外部発表成果〉

口頭・ポスター発表

1. 坂本 達哉, 長谷川 拓哉, 大川 采久, 殷 シュウ, “深

共晶溶媒を用いた ZnCo_2O_4 の合成の検討”, 令和6年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会 (Sapporo, Nov. 11–12, 2024) 1A06.

HPTF23112

溶媒分散型多孔質有機ナノシートの合成と自己集積を伴う粉末化 Synthesis of Solvent-Dispersible Porous Organic Nanosheets and Their Powdering Accompanied by Self-Assembly



研究代表者 Research leader: 林 宏暢 Hironobu HAYASHI

物質・材料研究機構 主幹研究員

Center for Basic Research on Materials, National Institute for Materials Science (NIMS), Principal Researcher

E-mail: HAYASHI.Hironobu@nims.go.jp

抄 録

本研究は、溶媒中で分散可能であり、乾燥・粉末化過程で自己組織化による集積構造を形成する多孔質有機ナノシートの合成を目的とした。ナノシート層間の π - π 相互作用を抑制するため、分散性を付与する側鎖とナノシート部位とを直交的に配置したトリプチセン誘導体を設計・合成した。さらに、動的共有結合および芳香族求核置換反応を利用することで、数マイクロメートルサイズのナノシートの液中合成に成功した。得られたナノシートは有機溶媒中に良好に分散し、溶媒極性に応じた発光特性を示した。さらに、粉末化と再分散を繰り返すことが可能であり、薄膜の光学特性も溶媒蒸気により可逆的に変調されることを見出した。以上のように溶媒分散性を有するナノシートの合成を実現した本成果は、新たな膜材料や分離膜への応用展開が期待される。

ABSTRACT

This study focuses on the synthesis of porous organic nanosheets that are dispersible in solvents and capable of forming self-assembled structures upon drying and powdering. To inhibit π - π interactions between nanosheet layers, triptycene derivatives, as the precursors, with orthogonally arranged dispersible side chains and nanosheet-forming sites were designed and synthesized. By employing dynamic covalent bonding and aromatic nucleophilic substitution reactions, nanosheets with lateral dimensions of several micrometers were successfully obtained. These nanosheets dispersed readily in organic solvents and exhibited solvatochromic fluorescence. Additionally, they demonstrated reversible cycles of powdering and dispersion, and their thin-film optical properties were reversibly tuned by exposure to solvent vapors. The achievement of solvent-dispersible nanosheet synthesis paves the way for novel applications in membrane materials and separation technologies.

1. 研究背景と目的

近年、有機分子からなる2次元多孔質材料の研究が盛んに行われている。これは、触媒、センシング、ガス吸着・貯蔵、ドラッグデリバリー、ナノメディシン、エネルギー貯蔵など、多岐にわたる分野での応用が期待されているためである。金属有機構造体 (MOFs) (Kondo et al., 1997; Li et al., 1999) や共有結合性有機構造体 (COFs) (Côté et al.,

2005) は、こうした人工多孔質材料の代表例であり、有機分子のビルディングブロックから組み立てられる。ゼオライトなどの従来の無機多孔質材料に比べて、細孔サイズ・形状・周期構造の調整性に優れている。MOFが2025年度のノーベル化学賞に選出されたことは、その応用に関する期待値の高さを反映していると言える。

結晶性の2次元多孔質材料は、動的共有結合、可逆的な金属配位結合、さまざまな分子間相互作用などを利用

して形成される。平面的な有機分子は π - π スタッキングする傾向があり、秩序だった2次元構造を形成しやすいため、有用なビルディングブロックとして認識されている。しかし、このような強い π - π 相互作用は、動的共有結合を用いた多孔質材料の合成面においては重要であるが、得られる材料の溶解性を著しく低下させ、実際の加工や応用において大きな制約となることがある。 π - π 相互作用が結晶性向上に寄与する場合は多い。逆にナノシートが溶解すると結晶化自体が進行せず、合成時にナノシートではなくランダムなポリマー形成に帰着する。これらの理由から、溶媒中で良好に分散する2次元多孔質有機ナノシートの合成は、依然として大きな課題である。

これまで、2次元ナノシートの分散性や溶解性を高めるための手法がいくつか検討されてきた。特に、トップダウンによる剥離法は、主に π - π 相互作用でスタックした2次元ナノシート凝集体への修飾反応により、可溶性の多孔質ナノシートを得ることが可能である。例えば、Khayumらは、2次元ナノシートの π 平面にかさ高い置換基を導入することで、COFナノシート層間における相互作用を弱めた (Khayum et al., 2016)。その結果、COFナノシートの剥離が達成され、有機溶媒における可溶性を付与することを示した。このような可溶性2次元ナノシートは、スピコートやドロップキャスト、ディップコートなどによる薄膜作製法の利用を可能にし、従来の不溶性ナノシートでは困難であった応用範囲の拡大に貢献する。このような進展にもかかわらず、可溶性2次元ナノシートの合成例は限られており、その合成法の確立は依然として強く望まれている。さらに、トップダウン法による2次元ナノシートの剥離は、ナノシートの品質を損なう可能性があるため、ボトムアップ法の確立が今後の応用には急務となっている。

このような背景のもと本研究では、溶媒に分散し、乾燥・粉末化の際に自己組織化による集積構造を形成する多孔質有機ナノシートの開発を目指した (図1)。この達成には、分散性を与える側鎖に対し直交位置に、2次元ナノシート形成点を導入できるトリプチセン誘導体が重要な役割を果たすと考えた (Zhou et al., 2013)。すなわち、トリプチセン誘導体の利用は、そのプロペラ型構造が周期ポラス構造を形成するだけでなく、ナノシート層間の π - π 相互作用が原理的に不可能なことに起因する溶媒

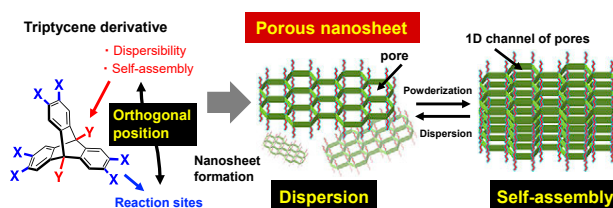


Fig. 1 Triptycene derivatives and porous nanosheet.

への分散性と、自己組織化を伴う粉末化を達成する全ての要素を組み込んだ独自の分子設計を可能とする。将来の応用用途として、所望材料の選択的吸着・透過・分離を狙い、粉末化によりナノシートのポラスが一次元空間チャンネルを形成するように配向した集積構造形成を目指した。

2. 研究方法

分散性・自己組織化能を与える置換基およびナノシート形成点を有するトリプチセン誘導体の合成を行った。酸化グラフェン研究を参考にすると、適切なアルキル基を導入することで、マイクロメートル角以上のナノシートでも溶媒に分散可能であると考えた (Hayashi et al., 2011)。2次元多孔質有機ナノシート作製には、可逆的な動的共有結合反応 (Zhou et al., 2013) および不可逆的な芳香族求核置換反応 (Ghanem et al., 2010) の両方を検討した。基質の組み合わせは無限であり、多様なナノシート構築が原理的に可能である。

本研究では、proof-of-conceptを示すため、図2に示すトリプチセン誘導体を設計・合成し、ボロン酸およびテトラフルオロジシアノベンゼンとの反応を利用した2次元多孔質有機ナノシートの合成を行った。得られた2次元多孔質有機ナノシートの溶解性の確認や各種光学特性評価、さらに乾燥・粉末化を行った。

3. 研究成果

図3に示す合成経路に従い、異なるアルキル鎖を有するヘキサメトキシトリプチセンを既報 (Zhou et al., 2013) に従い合成した。続いて、 BBr_3 による脱メチル化反応により、ナノシート合成の鍵前駆体であるトリプ

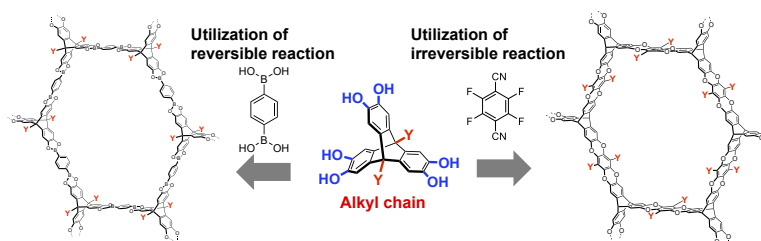


Fig. 2 Two-dimensional porous nanosheet formation by using reversible and irreversible bond formation.

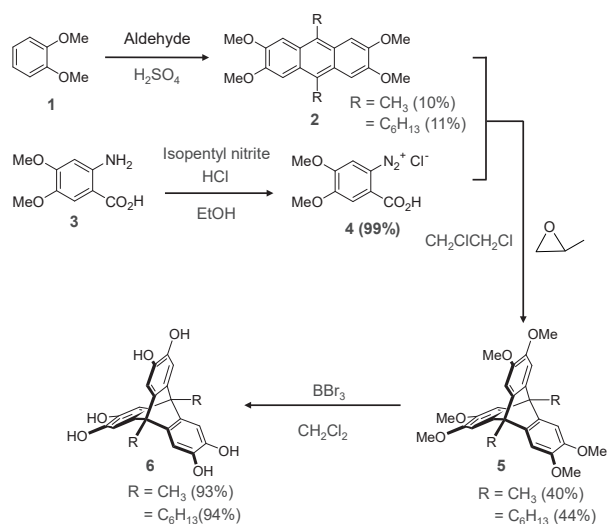


Fig. 3 Synthesis of triptycene derivatives.

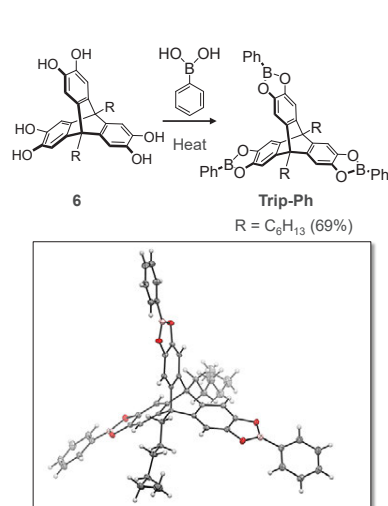


Fig. 4 Synthesis and X-ray single crystal structure of reference compound.

チセンヘキサール (化合物 6) を得た (図 3)。

ナノシート構造の理解を深めるために、化合物 6 とフェニルボロン酸との脱水縮合反応により、ナノシートの部分構造に相当する参照化合物 (Trip-Ph) を合成した。参照化合物の単結晶は、アセトニトリルをジクロロメタン溶液へゆっくり拡散させることで得た (図 4)。単結晶 X 線構造解析の結果、参照分子は、トリプチセンの π 骨格部分の二面角がおよそ 120° であり、非常に対称的な構造を持つことが明らかになった。また、アルキル鎖長の違いに関わらず、構造的な差異は観察されなかった。重要な点として、トリプチセンの端に付加されたフェニルボロン酸エステル部位は、トリプチセンのフェニル基とほぼ平行であり、これにより得られるナノシートは芳香族壁に囲まれた細孔を持つと予想される。さらに、 π 骨格部位はアルキル鎖に対して直交しており、目的ナノシートの有機溶媒に対する高い溶解性が唆された。

次に、メチル基が導入されたトリプチセン誘導体を用

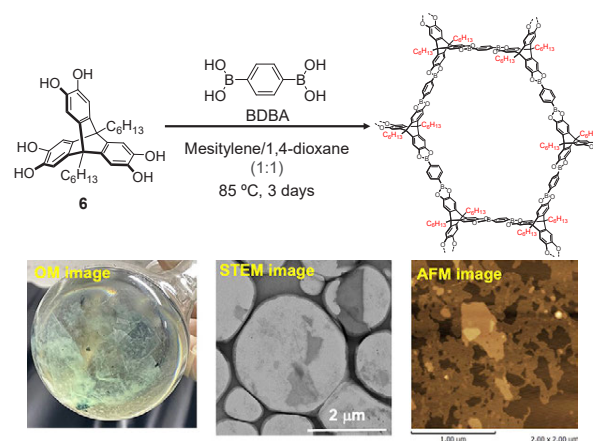


Fig. 5 Synthesis scheme and structural analysis of obtained nanosheet.

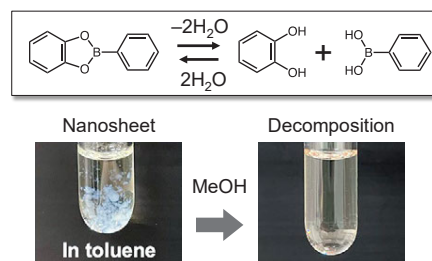


Fig. 6 Decomposition of nanosheet.

いたナノシート合成 (Zhou et al., 2013) を参考に、化合物 6 と 1,4-フェニレンジボロン酸を用いて、2次元多孔質ナノシートの合成を行った。条件探索を行なった結果、メシチレン/1,4-ジオキサン (1:1) 混合溶媒中、 85°C で加熱することで、シート状の白色浮遊物が得られることがわかった (図 5)。このシート状構造体を、遠心分離とデカンテーションで回収し、ジクロロメタンで洗浄後、真空乾燥させた。走査透過型電子顕微鏡 (STEM) および原子間力顕微鏡 (AFM) 観測により、構造評価を行ったところ、一辺長さが約 $1\ \mu\text{m}$ のシート状構造体が多数形成されていることが分かった。さらに、AFM イメージからは、ナノシートが数層積層していると思われる構造体が観測された。観察されたナノシートの大きさにはバラツキがあるが、一辺が約 $1\ \mu\text{m}$ サイズのナノシートが観測され、STEM 観測と良い一致を示した。

しかしながら、粉末化に伴い黒色化とナノシート構造の崩壊が観測された。これは、比表面積の増大により水分との接触が促進され、ボロン酸エステル結合が加水分解を受けたためと考えられる。さらに、メタノールや水などの溶媒に対して、瞬時に分解することが明らかになった (図 6)。材料応用には、安定性のあるナノシートを合成する必要がある。

動的共有結合を用いた場合、結合の可逆性から大面積のナノシート合成には適しているが、上記のような分解

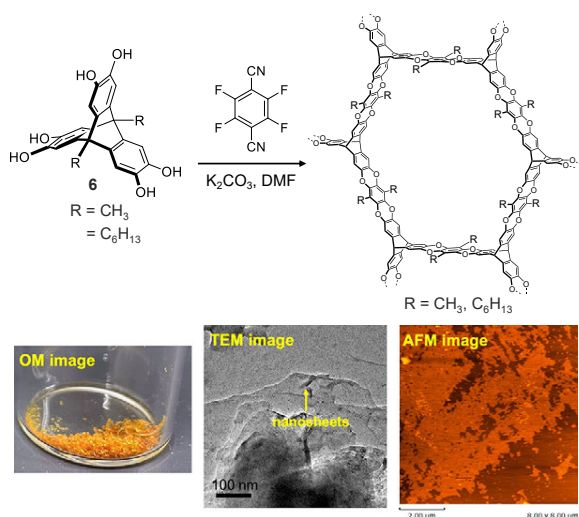


Fig. 7 Nanosheet formation by using irreversible bond formation.

の問題があることが分かった。そこで、強固な共有結合を用いたナノシート合成を検討した。具体的には、化合物 6 とテトラフルオロジシアノベンゼンとの芳香族求核置換反応を利用した。DMF 溶液中、炭酸カリウムと共に加熱攪拌することで 2 次元多孔質ナノシートの合成を行った (図 7)。STEM や AFM 観測の結果、数マイクロメートルサイズのナノシートが形成されていることが明らかになった。さらに、粉末 X 線回折では低角度側にブロードなピークが見られ、ナノシートの細孔間距離 (2.5 nm) と良い一致を示した。これらの結果は、2 次元多孔質ナノシートの合成を支持している。

また、合成したナノシートは、導入したアルキル鎖長に関わらず有機溶媒に分散することが明らかになった。光学特性を評価したところ、426 nm にピークを持つ吸収スペクトルを示した。また興味深いことに、有機溶媒の極性が変わるに従い発光波長がシフトするソルバトクロミズムを示すことを明らかにした (図 8)。有機溶媒に分散させたナノシートに対し、メタノールなどの貧溶媒を加えることで、黄色の沈殿を生成した。さらに、ナノシートは溶液・固体中で高い安定性を示し、この粉末化と溶媒への再分散は繰り返し可能である。粉末に対するガス吸着測定の結果、ナノシートはランダム配向していることが示唆されたが、沈殿を形成する貧溶媒の選択で、集積構造形成が可能であると考えられる。最後に、得られたナノシートのドロップキャスト薄膜を作製し、溶媒蒸気に対する光学特性の変調を調査した。その結果、アルキル鎖としてメチル基を導入した系に関して、キシレンやトルエン蒸気への曝露により、吸収・発光スペクトルが長波長化し、乾燥させることで元の光学特性に戻る (短波長シフト) ことが明らかになった。現時点でメカニズムは明らかになっていないが、ナノシートのパッキングへの溶媒の挿入が関与していると考えている。

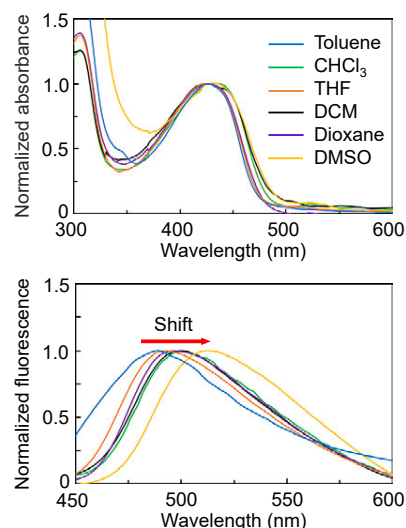


Fig. 8 Normalized absorption and fluorescence spectra of nanosheet in different solvents.

本研究で合成した 2 次元多孔質有機ナノシートは、既存多孔質材料とは溶解性の有無で異なると言えるが、この点は利用方法を明確に差別化する。ナノシートの液中合成、さらには、塗布により作製可能な濾過・吸着膜へ展開など、従来の多孔質材料の枠にとられない利用が期待される。他の材料例として、酸化グラフェンはその高い分散性を活かして溶液プロセスによる薄膜形成や複合材料への応用など、グラフェンとは全く異なる用途展開がなされている。本研究で達成した分散性を持つ 2 次元多孔質ナノシートも、同様に溶液プロセスを基盤とした新たな応用分野を切り開く材料として重要な意義を持つ。

4. まとめ

本研究では、トリプチセン誘導体を基盤とした分子設計により、有機溶媒中で分散可能な 2 次元多孔質有機ナノシートのボトムアップ合成に成功した。特に、強固な共有結合を用いることで、高い安定性と可逆的な分散・粉末化挙動を両立できることを示した。さらに、溶媒応答性を有する光学特性も確認され、本材料が機能性膜材料として有望であることを明らかにした。

参考文献

- Côté A.P., Benin A.I., Ockwig N.W., O'Keeffe M., Matzger A.J., Yaghi O.M., Porous, crystalline, covalent organic frameworks, *Science*, 310 (2005) 1166–1170. <https://doi.org/10.1126/science.1120411>
- Ghanem B.S., Hashem M., Harris K.D.M., Msayib K.J., Xu M., Budd P.M., Chaukura N., Book D., Tedds S., Walton A., McKeown N.B., Triptycene-based polymers of intrinsic microporosity: organic materials that can be tailored for gas adsorption, *Macromolecules*,

- 43 (2010) 5287–5294. <https://doi.org/10.1021/ma100640m>
- Hayashi H., Lightcap I.V., Tsujimoto M., Takano M., Umeyama T., Kamat P.V., Imahori H., Electron transfer cascade by organic/inorganic ternary composites of porphyrin, zinc oxide nanoparticles, and reduced graphene oxide on a tin oxide electrode that exhibits efficient photocurrent generation, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 7684–7687. <https://doi.org/10.1021/ja201813n>
- Khayum M.A., Kandambeth S., Mitra S., Nair S.B., Das A., Nagane S.S., Mukherjee R., Banerjee R., Chemically delaminated free-standing ultrathin covalent organic nanosheets, *Angewandte Chemie International Edition*, 55 (2016) 15604–15608. <https://doi.org/10.1002/anie.201607812>
- Kondo M., Yoshitomi T., Matsuzaka H., Kitagawa S., Seki K., Three-dimensional framework with channeling cavities for small molecules: {[M₂(4, 4-bpy)₃(NO₃)₄]·xH₂O}_n (M = Co, Ni, Zn), *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36 (1997) 1725–1727. <https://doi.org/10.1002/anie.199717251>
- Li H., Eddaoudi M., O’Keeffe M., Yaghi O.M., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*, 402 (1999) 276–279. <https://doi.org/10.1038/46248>
- Zhou T.-Y., Lin F., Li Z.-T., Zhao X., Single-step solution-phase synthesis of free-standing two-dimensional polymers and their evolution into hollow spheres, *Macromolecules*, 46 (2013) 7745–7752. <https://doi.org/10.1021/ma401570g>

〈外部発表成果〉

口頭発表

1. Hironobu Hayashi, “芳香族の壁を持つ環状分子・ポー

ラスナノシートの創出”, Sakura project joint symposium with University of Bordeaux (Toulouse, Jun. 30–Jul. 3, 2025).

HPTF23113

特異な分子認識による非多孔性空間空隙粉体材料の開発

Development of Functional Powdered Materials via Selective Molecular Recognition Premised on Non-porous Organic Molecules



研究代表者 Research leader: 平尾 岳大 Takehiro HIRAO

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: thirao@hiroshima-u.ac.jp

抄 録

これまで、カリックス [n] アレーンをはじめとする結晶性有機分子を基盤とした分子吸着研究が広く行われてきた。本研究では、未報告であるトリス（メトキシフェニルイソキサゾリル）ベンゼンを基盤とする分子吸着挙動を検討した。X線結晶構造解析の結果、トリス（メトキシフェニルイソキサゾリル）ベンゼン結晶はシスデカリン／トランスデカリン混合蒸気中においてシスデカリンを選択的に吸着することが明らかとなった。この選択性はトランスデカリン過剰条件下でも維持された。以上より、トリス（メトキシフェニルイソキサゾリル）ベンゼンは吸着分離材料の基盤分子として有望である。

ABSTRACT

Since certain organic molecules were reported to exhibit porous material-like sorption behaviors in the crystalline state, many groups have studied the sorption behaviors of small organic molecules such as calix[n]arene, cucurbit[n]uril, and pillar[n]arene, to name just a few. Our group has demonstrated that tris(phenylisoxazolyl)benzene derivatives possessing long alkyl chains in their periphery form stacking constructs in solution. In order to extend the solution phase chemistry of the tris(phenylisoxazolyl)benzene derivatives to the crystalline state, we have here newly designed a tris(phenylisoxazolyl)benzene derivative, namely tris(methoxyphenylisoxazolyl)benzene, which possesses methoxy chains and exhibits good crystallinity. The crystal structure of the solvent-free powder of tris(methoxyphenylisoxazolyl)benzene clearly displayed a densely packed structure with no apparent pores. The solvent-free powder was exposed to a vapor mixture of *cis*- and *trans*-decalin, resulting in *cis*-decalin encapsulated tris(methoxyphenylisoxazolyl)benzene. These results demonstrate the feasibility of producing separation materials based on tris(phenylisoxazolyl)benzene derivatives.

1. 研究背景と目的

およそ半世紀前、小さな有機分子の中には、ゼオライトや活性炭、メソポーラスシリカのような多孔性物質と同様に、粉末状態で気体や溶媒蒸気を吸着するものも存在することが見出されて以来、結晶性の有機分子を基盤とした分子吸着の研究が盛んに行われるようになった。これまでにカリックス [n] アレーンやカリックス [n] レゾ

ルシンアレーン、ククルビット [n] ウリルやピラー [n] アレーン、カリックス [n] ピロールやトリプチセンなど、数多くの結晶性有機分子を基盤とした分子吸着が報告されてきた (Hasell and Cooper, 2016)。それらは無溶媒結晶状態では、表面積を最小化するよう空孔が潰れたパッキングパターンを有しているが、気体や溶媒分子が衝突すると、環状分子の環内部や分子間にそれらを吸着することができる。このような研究背景の中、今回代表者らは、

これまで分子吸着挙動が報告されていないトリス（フェニルイソキサゾリル）ベンゼン誘導体の粉体の分子吸着能について、詳細に研究を行ったためここに報告する。

代表者らの所属する研究グループではこれまでに、末端に長鎖アルキル基を組み込んだ様々なトリス（フェニルイソキサゾリル）ベンゼン誘導体の合成を報告してきた(Haino et al., 2020). それらの詳細な研究から、(フェニルイソキサゾリル)ベンゼン部位に存在する局所的なダイポールモーメントによる分子間ダイポール-ダイポール相互作用を駆動力として溶液中において積層型の分子集合体を構築することが明らかとなった (図1).

また、それらのトリス（フェニルイソキサゾリル）ベンゼン誘導体は、溶液の調製温度や濃度、調製溶媒の極性に依存して集合構造を変化させることが理解された。このことは、溶媒の極性や温度、濃度の情報を分子の集合構造としてアウトプットするという意味を持っているため、分光器を用いて読み取り可能な溶媒の極性、温度、濃度センサーとして機能することを明らかとした。今回、これらトリス（フェニルイソキサゾリル）ベン

ゼン誘導体が、固体状態で分子吸着能を示すかどうか研究するため、トリス（フェニルイソキサゾリル）ベンゼン誘導体の結晶性の改善を目指して、新たなトリス（フェニルイソキサゾリル）ベンゼン誘導体であるトリス（メトキシフェニルイソキサゾリル）ベンゼンの合成を行った (Ono et al., 2024).

2. 研究方法

2.1 トリス（メトキシフェニルイソキサゾリル）ベンゼン 1 の合成

トリス（メトキシフェニルイソキサゾリル）ベンゼン 1 は、反応模式図 1 に示す経路に従って合成した。*para*-メトキシベンズアルデヒド 2 を、塩化ヒドロキシルアンモニウム存在下、エタノール水混合溶媒中で撹拌することで対応するオキシム体を得た後、未精製のオキシムを *N*-クロロスクシンイミドとカップリングすることでクロロオキシム 3 を得た。得られたクロロオキシム 3 を 1,3,5-トリエチニルベンゼン 4 と環化付加反応させることで、目的としている新規化合物トリス(メトキシフェニルイソキサゾリル)ベンゼン 1 の合成に成功した。

2.2 トリス（メトキシフェニルイソキサゾリル）ベンゼン 1 の単結晶作製

トリス（メトキシフェニルイソキサゾリル）ベンゼン 1 の単結晶は、蒸発法により得られた。沸騰したクロロホルムに、合成したトリス（メトキシフェニルイソキサゾリル）ベンゼン 1 を溶解させ飽和溶液を調製した。調製した溶液を、常温大気圧下一晩静置することで単結晶作製を試みた。その結果、1 のクロロホルム溶液は一晩静置することで、単結晶を生じた。得られた単結晶は、単結晶 X 線構造回折装置を用いて解析を行った。

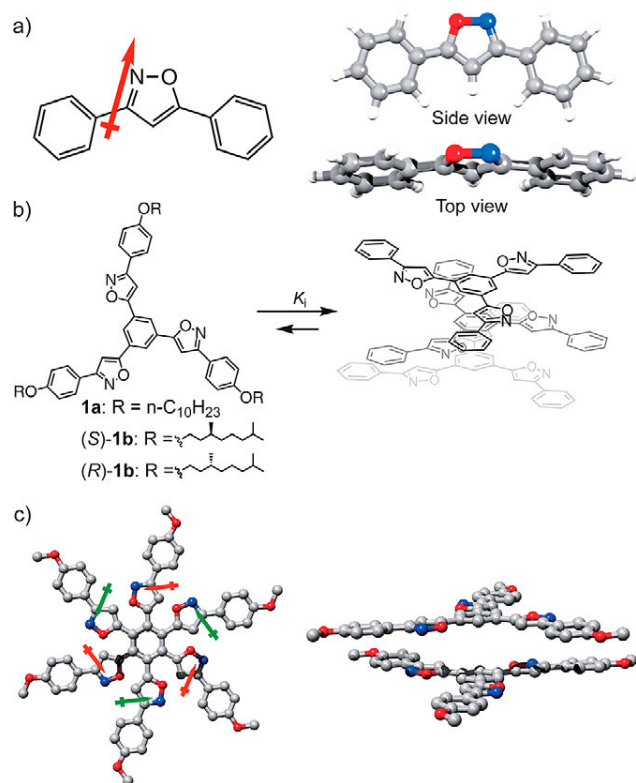
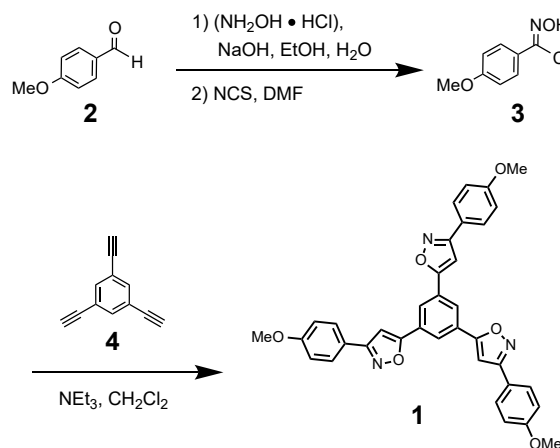


Fig. 1 (a) Molecular structure of 3,5-diphenylisoxazole showing the dipole moment within the molecule. (b) Molecular Structure of 1,3,5-tris(4-alkoxyphenylisoxazolyl)benzene and schematic cartoon of the formation of stacked assemblies of the tris(alkoxyphenylisoxazolyl)benzene. (c) Calculated structure of the stacked dimer of the tris(alkoxyphenylisoxazolyl)benzene. Reproduced with permission from Ref. (Haino et al., 2020). Copyright: (2020) Oxford University Press.



Scheme 1 Synthesis of tris(methoxyphenylisoxazolyl)benzene 1 from commercially available *para*-methoxybenzaldehyde.

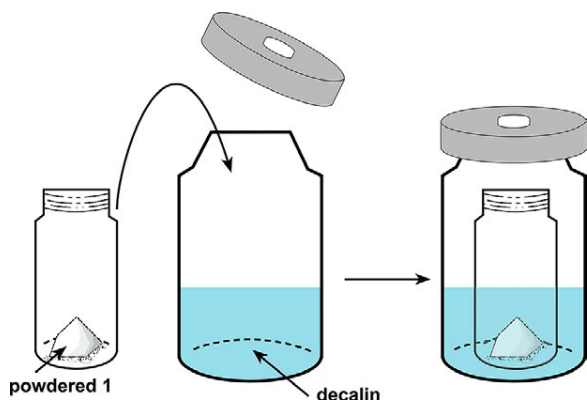


Fig. 2 Schematic illustration of decalin exposure method carried out in this work. The powdered **1** was placed in a 5 mL glass vial, which was placed in a 50 mL glass vial with decalin; then, the 50 mL vial was screw-capped and left for 6 days at room temperature.

2.3 トリス (メトキシフェニルイソキサゾリル) ベンゼン **1** による溶媒分子 (デカリン分子) 吸着実験

合成したトリス(メトキシフェニルイソキサゾリル)ベンゼン **1** は、合成に用いた溶媒分子を取り込んでいるため、**1** の純粋な吸着性能を調べるために、はじめに溶媒分子の除去を行った。トリス(メトキシフェニルイソキサゾリル)ベンゼン **1** の粉体を減圧下、3時間60°Cで加熱した。得られた粉体を5 mLバイアル内に入れ、そのバイアルをシスおよびトランスデカリンの混合溶液を入れた50 mLバイアル内に蓋を開けた状態で置き、50 mLバイアルの蓋を閉じて常温で6日間静置した(図2)。得られた粉体を、X線結晶構造解析により分析することで、デカリンの吸着について調べた。

3. 研究成果

3.1 トリス (メトキシフェニルイソキサゾリル) ベンゼン **1** の結晶構造

合成したトリス(メトキシフェニルイソキサゾリル)ベンゼン **1** をクロロホルムに溶解させ、「2. 研究方法」の項で明示した方法に従って単結晶作製を試みた。その結果、**1** の単結晶を生じたため、得られた単結晶を、単結晶X線構造回折装置を用いて解析したところ、再結晶に用いた溶媒であるクロロホルムを内包した**1**の単結晶($\text{CHCl}_3@1$)が得られた。結晶構造解析の結果から、今回新たに合成したトリス(メトキシフェニルイソキサゾリル)ベンゼン **1** は、過去に我々が報告しているトリス(フェニルイソキサゾリル)ベンゼン誘導体と同様に、結晶状態で柱状の積層体を構築していることを明らかにした。得られた $\text{CHCl}_3@1$ を減圧下、60°Cで3時間加熱すると単結晶-単結晶相転移を経て、クロロホルムの抜

けた無溶媒結晶**1**が得られた。単結晶X線結晶構造解析の結果、無溶媒結晶**1**は二種類存在することが明らかとなり、以下それぞれ**1 α** 、**1 β** とする。**1 α** は、 $\text{CHCl}_3@1$ 結晶中で元々クロロホルムによって充填されていた空孔を、ひとつのメトキシフェニル基のディスオーダーによって空間を充填している構造であった。また**1 β** は、**1**が並行移動および回転することで最密充填し、空間を埋めているパッキングパターンを有していることを明らかにした。X線結晶構造解析の結果から、この無溶媒結晶**1 α** 、**1 β** 中の**1 α** と**1 β** 混合物の混合比を見積もったところ、 $\text{CHCl}_3@1$ の結晶を減圧下、60°Cで3時間加熱することで得られた無溶媒結晶**1 α** 、**1 β** の混合物中に**1 α** と**1 β** のみが含まれていると仮定すると、その混合比は**1 α** :**1 β** =42:58であった。続いて、この無溶媒結晶**1 α** 、**1 β** の混合物(**1 α** :**1 β** =42:58)を減圧下、60°Cで更に3時間加熱すると、**1 α** は完全に消失し、純粋な**1 β** のみの結晶が得られた。このことから、無溶媒結晶**1 α** 、**1 β** では**1 β** がより熱力学的に安定な状態であり、無溶媒結晶**1 α** は**1 β** へと遷移する中間状態であると現在のところ考えている。

3.2 トリス (メトキシフェニルイソキサゾリル) ベンゼン **1** のデカリン吸着挙動

無溶媒結晶**1 α** 、**1 β** の混合物(**1 α** :**1 β** =42:58)の分子吸着能を調べるため、無溶媒結晶**1 α** 、**1 β** の粉体に対して溶媒蒸気曝露実験を行った。ここでは吸着対象として、蒸留分離が困難な異性体混合物であるシスおよびトランスデカリン混合物を選択した。無溶媒結晶**1 α** 、**1 β** の混合物をトランスおよびシスデカリン1:1混合物の蒸気に6日間曝露すると、シスデカリンを取り込んだ結晶 cis-decalin@**1**のみが得られた。デカリン混合物中のシス/トランス混合比を変化させ、同様の曝露実験を行ったところ、シス:トランスの比率が4:96の時まで、シスデカリンを取り込んだ結晶 cis-decalin@**1**のみが得られた。一方、シスデカリンの比率がトランスデカリンに対して3:97より少なくなった時、トランスデカリンを取り込んだ結晶 trans-decalin@**1**がわずかに混じり始めるという結果が得られた。この結果から、**1**のデカリン異性体の分離限界はシス:トランス=4:96であることが分かった。次に、無溶媒結晶**1 α** 、**1 β** の混合物(**1 α** :**1 β** =42:58)をさらに3時間真空加熱することで得られた純粋な**1 β** の結晶をトランスおよびシスデカリン1:1混合物の蒸気に6日間曝露したところ、デカリン分子の吸着は確認されなかった。これは曝露時間を6日間より長くしても同じであったことから、純粋な**1 β** はデカリン分子吸着能をもたないことが確認された。無溶媒結晶**1 α** 、**1 β** の混合物(**1 α** :**1 β** =42:58)をデカリン蒸気に曝露した際、**1 α** だけでなく、全ての**1 β** が cis-decalin@**1**へと変化した事実から考察すると、**1 β** は**1 α** 存在下のみデカリン吸着能を示すことが分かった。そこで、**1 α** の触媒能を明らかにする

ために、 CHCl_3 @**1** 結晶を3時間以上6時間以下加熱して、無溶媒結晶を調製した。その結果、無溶媒結晶 **1 α** 、**1 β** の混合物 (**1 α** :**1 β** =2:98) が得られた。この混合物をシスおよびトランスデカリン 1:1 混合物の蒸気に6日間曝露すると、シスデカリンを取り込んだ結晶 cis-decalin@**1** と未反応の **1 β** が 29:71 の比で混ざった粉体を与えた。この結果を定量的に見積ると、1分子の **1 α** が約14分子の **1 β** におけるデカリン吸着を誘起していることが示唆された。このことから、**1 α** は **1 β** の吸着を活性化する役割を有すると考えられる。この吸着挙動についてさらに詳しく調べるために、無溶媒結晶 **1 α** 、**1 β** の混合物 (**1 α** :**1 β** =42:58) の粉末と純粋な **1 α** の粉末を 8:2 の比で混合し、乳鉢でよくすりつぶした。得られた粉末は **1 α** :**1 β** =53:47 の比率の **1 α** 、**1 β** 混合物であるため、デカリン蒸気に曝露すると、全ての **1 β** が消費され、cis-decalin@**1** が得られると考えられる。しかし、6日間の曝露実験後、得られた粉末には **1 β** が残っていた。このことから、**1 β** が **1 α** によって活性化されるためには、結晶生成時に混合している (pre-mix) 必要があり、粉体同士を混合した (post-mix) 場合は十分に活性化できないことが明らかになった。

3.3 トリス (メトキシフェニルイソキサゾリル) ベンゼン **1** のデカリン分子吸着サイクル

最後に、この吸着の繰り返し性を調べるため、シスデカリンを吸着したシスデカリン@**1** の粉末を 60°C で3時間真空加熱することで、無溶媒結晶の作製を試みた。その結果、無溶媒結晶である純粋な **1 β** のみの粉末が得られた。純粋な **1 β** の粉末は、デカリンを吸着することができないことが分かっているため、一度、純粋な **1 β** の粉末をメチレンクロライドに完全に溶解させ、ロータ

リーエバポレータを用いてメチレンクロライドを取り除いた。得られた粉末を無水エタノールで洗浄した後、 60°C で3時間真空加熱することで、無溶媒結晶 **1 α** 、**1 β** の混合物が得られた。この操作により、トリス (メトキシフェニルイソキサゾリル) ベンゼン **1** によるデカリンの吸脱着のサイクルが確立されたため、繰り返し性が確認された。

4. まとめ

本研究では、トリス (メトキシフェニルイソキサゾリル) ベンゼンの結晶における分子吸着挙動を検討し、シスデカリンを選択的に吸着することを明らかにした。特に、**1 α** の存在が **1 β** の吸着を誘起する協同的な吸着挙動が見出され、結晶相間の相互作用が吸着特性を制御する重要な要因であることが示唆された。本成果は、分子結晶を基盤とした新たな異性体分離材料の設計指針を与えるものと考えられる。

参考文献

- Haino T., Hirao T., Supramolecular polymerization and functions of isoxazole ring monomers, *Chemistry Letters*, 49 (2020) 574–584. <https://doi.org/10.1246/cl.200031>
- Hasell T., Cooper A.I., Porous organic cages: soluble, modular and molecular pores, *Nature Reviews Materials*, 1 (2016) 16053. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.53>
- Ono Y., Hirao T., Kawata N., Haino T., Latent porosity of planar tris(phenylisoxazolyl)benzene, *Nature Communications*, 15 (2024) 8314. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-52526-9>

〈外部発表成果〉

口頭・ポスター発表

- 小野 雄大, 平尾 岳大, 河田 尚美, 灰野 岳晴 “トリス (フェニルイソキサゾリル) ベンゼン誘導体の分子結晶中に現れる潜在的な空細孔を利用した選択的分子吸着”, 日本化学会第105回春季年会(2025) (Suita, Mar. 26–29, 2025) [F]2202-2pm-03.
- 小野 雄大, 平尾 岳大, 河田 尚美, 灰野 岳晴 “トリス (フェニルイソキサゾリル) ベンゼン誘導体の

分子結晶中に現れる多孔性を利用した選択的分子吸着”, 第73回高分子討論会 (Niigata, Sept. 25–27, 2024) 2D16.

- Hirao T., Ono Y., Kawata N., Haino T., “Latent porosity of a tris(methoxyphenylisoxazolyl)benzene,” 第73回高分子学会年次大会 (Sendai, Jun. 5–7, 2024) 3J13.
- 平尾 岳大, 小野 雄大, 河田 尚美, 灰野 岳晴 “トリス (フェニルイソキサゾリル) ベンゼン誘導体のゲスト分子包接挙動”, 第21回ホストゲスト超分子化学シンポジウム (Kyoto, Jun. 1–2, 2024) 2A05.

HPTF23114
**飲用水中の PFAS を高度に除去するジルコニア粒子の創製
—ジルコニアの PFAS 吸着特性の評価と吸着機構の解明—**
**Development of Zirconia Particles for Removal of PFAS from Water
—Evaluation of Adsorption Properties and Elucidation of
Adsorption Mechanism—**

研究代表者 Research leader: 平野 篤 Atsushi HIRANO

産業技術総合研究所ナノ材料研究部門 主任研究員

Nanomaterials Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Senior Researcher

 E-mail: hirano-a@aist.go.jp
抄 録

PFAS (per- and polyfluoroalkyl substances) は有機フッ素化合物の総称であり、優れた耐熱性・耐薬品性・撥水撥油性を有する。そのため、工業プロセスのほか、日用品や食品包装材、泡消火器など、幅広く利用されている。しかしながら、PFAS は極めて難分解性で環境中に長期間残留しやすく、近年では腎臓がんや免疫障害、発達毒性などの健康被害との関連も報告されている。現在、浄水処理では PFAS の除去に活性炭が用いられているが、その除去性能は十分とはいえない。したがって、より高性能な除去材料の開発が急務となっている。本研究では、ジルコニア粒子を用いた PFAS 除去の可能性を検討した。その結果、ジルコニアは特定の PFAS 分子に対して結合能を示すことが明らかになった。結合機構は主として静電相互作用に基づくものであることが示唆された。吸着は pH によって制御することが可能であった。ジルコニアは地殻中に豊富に存在する資源であり、化学的安定性や機械的強度、安全性にも優れることから、浄水処理プロセスに利用可能な PFAS 除去材として期待される。

ABSTRACT

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are synthetic organofluorine compounds known for their remarkable heat resistance, chemical durability, and water- and oil-repellent properties. These attributes have driven their extensive use in industrial processes, consumer products, food packaging, and firefighting foams. However, PFAS are extremely persistent and resistant to environmental degradation, leading to long-term accumulation and widespread contamination. Increasing evidence has associated PFAS exposure with adverse health outcomes, including kidney cancer, immune system impairment, and developmental toxicity. As a result, PFAS in drinking water has emerged as a major environmental and public health concern. Currently, activated carbon is the most common adsorbent used for PFAS removal in water treatment, but its effectiveness remains limited, highlighting the urgent need for higher-performance alternatives. In this study, we investigated zirconia particles as a potential adsorbent for PFAS removal. Zirconia demonstrated selective affinity toward specific PFAS molecules, with electrostatic interactions identified as the primary binding mechanism. Adsorption efficiency was further influenced by solution pH, suggesting controllable performance. Owing to its natural abundance, strong chemical stability, mechanical robustness, and safety, zirconia is highly suitable for water purification applications. These findings highlight zirconia as a promising and practical material for advanced PFAS removal in drinking water treatment.

1. 研究背景と目的

PFAS (有機フッ素化合物) は、耐熱性・耐薬品性・撥水撥油性に優れるため、工業プロセスや日用品、食品包装材料、泡消火器など幅広く利用されてきた。しかし近年、工場排出や地下水流出に起因する水質汚染が深刻化している。PFAS は極めて難分解性で環境中に長期間残留しやすく、飲用水を介したばく露による健康被害も報告されている。現在、浄水場では活性炭による浄化が行われているが、PFAS の除去効率は不十分であり、安全な水供給のためには強力な除去技術の開発が急務である。

PFAS は多数のフッ素原子を含むアルキル鎖構造をもち、特に PFOA (ペルフルオロオクタン酸) (図 1) や PFOS (ペルフルオロオクタンスルホン酸) が代表的な有害化合物として知られている。これらは陰イオン性の官能基を有しており、この性質を合理的に利用すれば効率的な除去が可能になると考えられる。

このような陰イオン性 PFAS を効率的に除去するためには、表面電荷や配位特性を制御可能な無機材料の利用が有効であると考えられる。リン脂質二重膜は PFAS を結合する性質をもつことが明らかになっている (Usuda et al., 2024)。しかし、リン脂質二重膜は水溶液中で流動的かつ不安定であり、そのままでは浄水材としての利用は困難である。この課題の一つの解決策として、リン脂質二重膜を固体表面へ固定化する手法が有効と考えられる。

本研究では、リン脂質の固定化母材としてジルコニア粒子に着目した。ジルコニアは高強度を有するとともに、リン酸基 (リン脂質の部分構造) と強固に結合する特性を持つ (Kanoh et al., 2025)。この性質を活かし、リン脂質・ジルコニア複合材の創製を試みた。その結果、複合材の作製には成功したが、PFAS 吸着能は想定より低かった。一方で、ジルコニア自体に PFAS 吸着効果があることを新たに見出した。PFAS 吸着はその化学構造や pH、共存イオンの影響を受けるため、この知見を基盤とした、より効率的な PFAS 除去技術の開発が期待される。

2. 研究方法

2.1 リン脂質・ジルコニア複合材の作製 (リン脂質吸着量の定量)

20 mM のリン脂質 (ジオレオイルホスファチジルグリセロール (DOPG)) を溶解したクロロホルム溶液 (200 μ L) にジルコニア 2 mg を加え、25°C で 30 分間回転振とうし

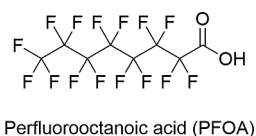


Fig. 1 Chemical structure of perfluorooctanoic acid (PFOA).

た後、遠心分離を行った。上澄み液を採取し、未吸着のリン脂質濃度をエレクトロスプレーイオン化質量分析法 (ESI-MS) で定量した。初期濃度との比較から DOPG 吸着率を求めた。

2.2 リン脂質・ジルコニア複合材への PFAS 吸着量の定量

吸着密度が 0.1 mg/mg の DOPG・ジルコニア複合材 (2 mg) を 1.5 mM の PFOA 水溶液 (200 μ L) と 25°C で 17 時間以上混合した後、遠心分離を行った。上澄み液を採取し、未吸着の PFOA 濃度を ESI-MS で定量した。初期濃度との比較から PFOA 吸着率を求めた。

2.3 ジルコニア粒子への PFAS 吸着量の定量

500 μ L の各種緩衝液 (グリシン緩衝液、酢酸アンモニウム緩衝液、クエン酸ナトリウム緩衝液) に、0.05~1 mM の PFOA とジルコニア一次粒子 (0.5 mg) を加え、25°C で 30 分間混合した。その後、遠心分離により上澄み液を回収し、未吸着の PFOA 濃度を液体クロマトグラフィーで定量した。得られたデータからジルコニアに対する PFOA の飽和吸着量を決定した。

3. 研究成果

3.1 ジルコニア粒子へのリン脂質の吸着

リン脂質 (DOPG) とジルコニアをクロロホルム中で混合し、リン脂質・ジルコニア複合材を作製した。なお本実験では、DOPG の二重膜の吸着面積を効果的に高めるために、多孔質のジルコニア粒子を用いた。複合化の確認は、混合後に残存した未吸着リン脂質を定量することで行った。その結果、混合時のリン脂質濃度が高いほど、吸着量が増加することが分かった。例えば、リン脂質濃度が 20 mM の場合、約 0.2 mg/mg の吸着量が得られた。以上より、他のリン酸化合物と同様に、リン脂質はジルコニア表面に吸着することが確認された。この手法によって得られた DOPG・ジルコニア複合材の PFOA 吸着特性について以下に述べる。

3.2 DOPG・ジルコニア複合材への PFAS 吸着

DOPG・ジルコニア複合材に対する PFAS の吸着挙動を調べたところ、予想に反して十分な吸着量は得られなかった。図 2 には、10 mg/mL のリン脂質・ジルコニア複合材 (リン脂質含有量: 0.1 mg/mg) と 1.5 mM (0.6 mg/mL) の PFOA を混合した際の吸着率を示す。比較として、リン脂質を含まないジルコニア粒子および活性炭のデータも併せて示した。その結果、リン脂質・ジルコニア複合材の PFOA 吸着率は、しかしながら、予想に反して低い値を示した。一方で、ジルコニア粒子自体の PFOA 吸着率は、活性炭には及ばないものの比較的高い値を示し

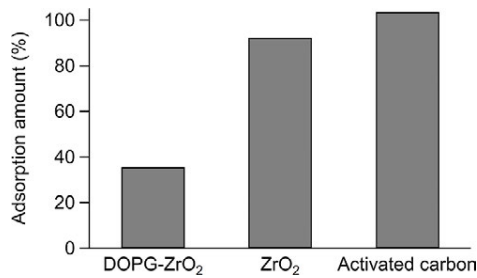


Fig. 2 Adsorption of 1.5 mM PFOA on DOPG-zirconia composites (DOPG-ZrO₂), zirconia particles (ZrO₂), and activated carbon at 10 mg/mL.

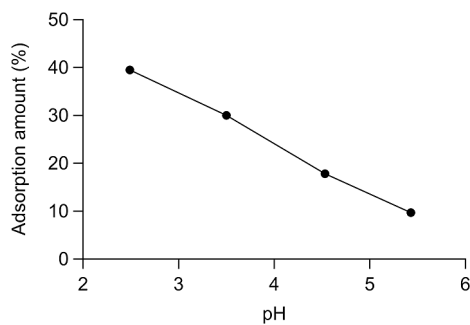


Fig. 3 pH dependence of PFOA adsorption on zirconia particles in 10 mM glycine-ammonium acetate buffer.

た。以上より、DOPG・ジルコニア複合材ではなく、ジルコニア粒子自体が PFAS に対して高い親和性を有することが明らかとなった。

DOPG・ジルコニア複合材が示す低い PFOA 吸着力は、ジルコニア表面での DOPG の二重膜形成の阻害に起因すると考えられる。また、DOPG の結合によってジルコニア粒子に固有の PFOA 結合部位が失われたことも、吸着力の低下の要因となったと考えられる。

3.3 ジルコニア粒子への PFAS 吸着

ジルコニア粒子に対する PFOA の吸着量を様々な pH で調査したところ、吸着量は pH に依存することが明らかとなった (図 3)。酸性条件下では PFOA の吸着率が高いものの、pH の上昇に伴い吸着率は著しく低下した。なお、本実験では、多孔質ジルコニア粒子ではなく、ジルコニアの一次粒子を使用した。

過去の報告では、ジルコニアと類似の無機酸化物であるハフニア (酸化ハフニウム) への PFOA の吸着が酸性条件下で強まることが示されており (Hussain et al., 2022)、これは酸性環境でハフニア表面が正に荷電することで PFOA との静電相互作用が強まるためと考えられる。同様に、ジルコニアも酸性条件下で正に荷電する性質を持つため (Kanoh et al., 2025)、酸性条件下での PFOA 吸着は静電相互作用に起因すると考えられる。ただし、PFOA の pK_a は約 3.8 とされ (Burns et al., 2008)、pH 2.5

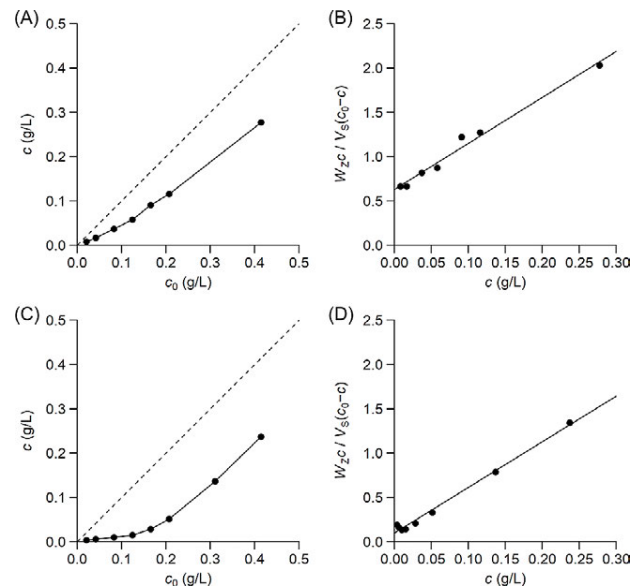


Fig. 4 Adsorption of PFOA on zirconia particles in 10 mM ammonium acetate buffer (pH 3.5) (A, B) and 10 mM glycine buffer (pH 2.5) (C, D). (A, C) Adsorption isotherms. (B, D) Fits using Eqn. (3).

付近では PFOA が非荷電状態にある可能性もあることから、吸着には静電相互作用に加えて疎水性相互作用も寄与している可能性がある (Hussain et al., 2022)。

図 4A には、25°C の 10 mM 酢酸アンモニウム溶液 (pH 3.5) での PFOA の吸着等温線を示す。PFOA 濃度の増加に伴い、曲線の傾きが対角線 (破線) に対して平行に近づくことから、高濃度領域では PFOA の吸着が飽和することが示唆される。これらのデータが Langmuir 吸着等温式に従うと仮定し、PFOA の飽和吸着量を算出した。吸着等温式は以下の式で表される (Hirano et al., 2012)。

$$\theta = \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (1)$$

ここで、 θ はジルコニア粒子に対する PFOA の吸着率、 K は吸着定数、 c (g/L) は平衡時における未吸着 PFOA の質量濃度を表す。吸着前の質量濃度 c_0 (g/L) は以下の関係で表される。

$$c = c_0 - \theta\alpha \frac{W_z}{V_s} \quad (2)$$

ここで、 α はジルコニア粒子の重量あたりの PFOA の飽和吸着重量、 W_z (g) と V_s (L) はそれぞれサンプル中のジルコニア粒子の重量と水溶液の体積である。式 (1) と式 (2) より、以下の関係式が導かれる。

$$\frac{W_z c}{V_s (c_0 - c)} = \frac{1}{\alpha K} + \frac{c}{\alpha} \quad (3)$$

この式の左辺を縦軸、平衡時の濃度 c を横軸にとった

グラフを作成することで、傾きから飽和吸着量 α (g/g) を定量した。図 4B に典型的な結果を示す。直線回帰分析の結果 ($R^2 > 0.99$), α は約 0.2 g/g であった。つまり、PFOA の最大吸着量はジルコニア粒子重量の 20% 程度であることが明らかになった。

図 4C には、25°C の 10 mM グリシン緩衝液 (pH 2.5) での吸着等温線を示す。低濃度領域での縦軸の値 ($\frac{W_c}{V_s(c_0-c)}$) が小さいことは、この領域での PFOA 吸着量が多いことを意味する。図 4D のデータから算出した飽和吸着量 α は酢酸アンモニウム緩衝液の場合と同様に約 0.2 g/g であった ($R^2 > 0.99$)。これらの結果から、PFOA 吸着の pH 依存性は飽和吸着量 α の変化によるものではなく、吸着定数 K の変化に起因することが示唆される。前述の通り、PFOA とジルコニアの相互作用は主として静電相互作用であると考えられるため、吸着定数 K の変化はジルコニア表面の荷電状態の変化に起因すると結論付けられる。

さらに、ジルコニアに対する PFOA 吸着は共存イオン、特に多価の陰イオンの影響を受けやすいことが分かった。例えば、クエン酸ナトリウム水溶液を緩衝液として使用した際には、pH 2.5~6.5 の広い範囲で PFOA 吸着力の著しい低下が観測された。この現象は、クエン酸ナトリウムが静電相互作用によりジルコニア表面に結合し、PFOA の結合部位を占有したことに起因すると考えられる。実際、同様の多価陰イオンであるリン酸ナトリウムがジルコニア表面に吸着することが報告されている (Kanoh et al., 2025)。以上より、ジルコニアへの PFOA の吸着を効率的に行うには、水溶液中に多価の陰イオンが存在しないことが重要であり、存在する場合には事前に除去する必要があると結論付けられる。

3.4 まとめ

本研究により、ジルコニアが PFOA を吸着する能力を有することが明らかとなった。当初期待されたリン脂質による吸着効果は認められなかったものの、ジルコニア自体の PFAS 吸着能は応用上大きな利点を持つ。ジルコニアは自然界に豊富で人体に安全であり、機械的強度や

化学的安定性にも優れることから再利用も可能であるため、環境調和性も高い。ただし、PFOA の吸着は酸性条件下においてのみ顕著であったため、中性付近の条件で PFOA を除去するには、ジルコニア粒子表面に塩基性の官能基を導入するなどの追加的な工夫が必要である。また、PFAS には PFOA 以外に PFOS など多様な化合物が存在し、予備データでは PFOS のジルコニアへの吸着力は PFOA より低い傾向が示されている。今後、これらの課題を克服することで、ジルコニアを用いた実用的な PFAS 除去技術への応用展開が期待される。

参考文献

- Burns D.C., Ellis D.A., Li H., McMurdo C.J., Webster E., Experimental pK_a determination for perfluorooctanoic acid (PFOA) and the potential impact of pK_a concentration dependence on laboratory-measured partitioning phenomena and environmental modeling, *Environmental Science & Technology*, 42 (2008) 9283–9288. <https://doi.org/10.1021/es802047v>
- Hirano A., Tanaka T., Kataura H., Thermodynamic determination of the metal/semiconductor separation of carbon nanotubes using hydrogels, *ACS Nano*, 6 (2012) 10195–10205. <https://doi.org/10.1021/nn303985x>
- Hussain F.A., Janisse S.E., Heffern M.C., Kinyua M., Velázquez J.M., Adsorption of perfluorooctanoic acid from water by pH-modulated Brønsted acid and base sites in mesoporous hafnium oxide ceramics, *iScience*, 25 (2022) 104138. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104138>
- Kanoh S., Tabata K., Saito S., Onuma E., Usuda H., Shiraki K., Kato K., Hirano A., Purification of immunoglobulin A using mesoporous zirconia particles coated with phosphate, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 17 (2025) 50891–50900. <https://doi.org/10.1021/acsami.5c11319>
- Usuda H., Mishima Y., Noda K., Toyoshima T., Sakurai K., Takamura C., Takahashi A., Minami K., Kawamoto T., Vesicles exhibit high-performance removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) depending on their hydrophobic groups, *Chemosphere*, 363 (2024) 142818. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142818>

HPTF23115

数値シミュレーションによる帯電性粒子の肺内沈着挙動の解析

Numerical Analysis on Deposition of Charged Particles in the Human Lung


 研究代表者 Research leader: 三谷 亮介 **Ryosuke MITANI**

東京大学大学院工学系研究科 特任助教

Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Project Assistant Professor

 E-mail: rmitani@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

抄 録

肺に吸入される粒子が人体に及ぼす影響を理解するには、粒子がどのようなメカニズムで気流と共に肺内に到達するのかを解析する必要がある。大気中のエアロゾル粒子は一般的に帯電することが知られているため、古くから肺沈着に対する帯電の影響が示唆されてきた。しかし、肺内のエアロゾル粒子の運動挙動を直接観測することは困難であるため、肺沈着に対する帯電の影響について詳細な解析が得られていない。そこで、本研究では粒子-粒子間あるいは粒子-肺壁面間の静電気力を考慮した数値シミュレーションを用いて、吸入デバイス内における粒子の帯電現象および肺内における帯電粒子の運動挙動を解析した。さらに、デバイス内における粒子帯電の影響を踏まえ、肺内解析において帯電粒子の沈着挙動を評価した。その結果、吸入デバイス内において粒子帯電分布がシフトすること、帯電の有無によって粒子の肺到達性が変化することが明らかになった。

ABSTRACT

Understanding the influence of inhaled aerosol particles on the human body requires analysis of the mechanisms by which particles are transported with the airflow and reach the human respiratory system. Aerosol particles in the atmosphere are generally known to be electrically charged. However, because aerosol motion inside the lungs is difficult to observe, detailed analyses of the effects of particle charging state on lung deposition are still limited. Therefore, in this study, numerical simulations incorporating electrostatic forces between particles and between particles and the lung walls were performed to investigate charging phenomena within an inhalation device and the deposition behavior of charged particles in the lungs. The results revealed that the particle charge distribution shifted within the inhalation device and that the deposition behavior of particles in the lung changed depending on whether the particles were charged.

1. 研究背景と目的

肺に吸入されるエアロゾルには、喘息の治療に使用される吸入製剤などの医薬品粒子と、粉塵やアレルゲンのような人体に害を及ぼす粒子の2種類が存在する。いずれの粒子も呼吸によって肺内に侵入するので、これらの粒子が人体に及ぼす影響を調べるためには、気流を伴う粒子の肺到達メカニズムを解析する必要がある。しかし、実験から肺内における流体および粒子運動挙動を直接観測することは困難であるため、数値シミュレーションに

よる解析が注目されている。さらに、吸入デバイスでの粒子分散中あるいは実環境中においてエアロゾル粒子が帯電しており (Wiedensohler, 1988)、粒子-肺壁面間の静電気力によって粒子の肺到達挙動が異なることが示唆されている (Cohen et al., 1998)。そのため、エアロゾル粒子の肺到達メカニズムの解明には粒子-流体間の相互作用を考慮した粒子運動挙動の解析だけでなく、粒子の帯電メカニズムならびにその帯電した粒子における粒子-肺壁面間の相互作用力も解析する必要がある。そこで、本研究では既存の粒子-流体シミュレーションに帯電粒

子の影響を考慮した数値シミュレーションモデルの開発を行い、吸入デバイスにおける粒子の帯電現象および帯電粒子の沈着挙動の解明を試みた。

2. 実験手法

粒子の帯電メカニズム解明の一環として、吸入デバイス通過粒子の帯電量を解析した。本実験では微分型電気移動度測定装置 (DMA) を 2 台と荷電中和器 (^{241}Am) を直列に接続した Tandem DMA (TDMA) を使用することでデバイスを通る粒子の帯電量を測定した。図 1 に本実験における実験系の概略を示す。本実験ではアトマイザーを使用して、硫酸アンモニウム粒子を調製した。アトマイザーによって発生させたエアロゾル粒子の一部を 3D プリンターによって作製したデバイスに通過させ、1 L/min の流量で TDMA に流入するようマスフローコントローラーで流量を調整した。実験結果を検証するため、以下の数値シミュレーションを実施した。

3. 数値シミュレーション手法

3.1 DEM-CFD

本数値シミュレーションには、固体粒子の並進と回転の運動を解く Discrete Element Method (DEM) と、Navier-Stokes 方程式および連続の式により流体の運動を計算する Computational Fluid Dynamics (CFD) を連成させた DEM-CFD (Tsuji et al., 1993) を用いて解析を行った。支配方程式として局所体積平均法を適用し、各流体セルにおける空隙率の計算と粒子-流体間の運動量交換を行った。

DEM では並進および回転に関する運動方程式

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \sum \mathbf{F}_c + m\mathbf{g} - V_p \nabla p + \mathbf{F}_d + \mathbf{F}_{ele} \quad (1)$$

$$I \frac{d\boldsymbol{\omega}}{dt} = \sum \mathbf{T} \quad (2)$$

を解く。ここで、 m 、 t 、 \mathbf{v} 、 \mathbf{F}_c 、 \mathbf{g} 、 V_p 、 p 、 \mathbf{F}_d および \mathbf{F}_{ele} は、それぞれ、固体粒子の質量、時間、固体粒子の速度、接触力、重力、固体粒子の体積、流体の圧力、流体抗力および粒子に働く静電気力である。また I 、 $\boldsymbol{\omega}$ および \mathbf{T} はそれぞれ、固体粒子の慣性モーメント、角速度およびトルクである。式 (1) 中の流体抗力 \mathbf{F}_d は

$$\mathbf{F}_d = \frac{\beta V_p}{1 - \varepsilon} (\mathbf{u} - \mathbf{v}) \quad (3)$$

のように与えられる。ここで、 β 、 ε および \mathbf{u} は、それぞれ、粒子-流体運動量交換係数、空隙率、流体速度である。Wen-Yu と Ergun ら (Wen and Yu, 1966; Ergun, 1952) が提案した運動量交換係数 β は

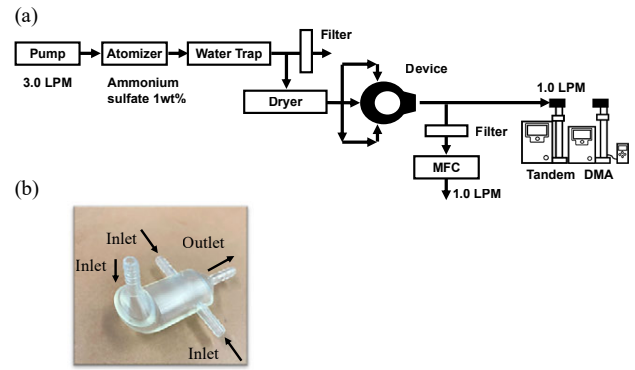


Fig. 1 (a) Experimental setup and (b) image of inhaler device fabricated by 3D printer.

Reprinted from Ref. (Mitani et al., 2025) under the terms of the CC-BY 4.0 license. Copyright: (2025) The Authors, published by Springer Nature.

$$\beta = \begin{cases} \frac{150\eta(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon d_p^2} + \frac{1.75\rho(1-\varepsilon)}{d_p} |\mathbf{u} - \mathbf{v}|, & (\varepsilon \leq 0.8) \\ \frac{3}{4} C_d \frac{\rho\varepsilon(1-\varepsilon)}{d_p} |\mathbf{u} - \mathbf{v}| \varepsilon^{-2.65}, & (\varepsilon > 0.8) \end{cases} \quad (4)$$

のように与えられる。ここで、 d_p 、 η 、 ρ および C_d は、それぞれ、粒子径、流体粘度、流体密度および流体抗力係数である。流体抗力係数 C_d は

$$C_d = \begin{cases} \frac{24}{Re_p} (1 + Re_p^{0.687}), & (Re_p \leq 1000) \\ 0.44, & (Re_p > 1000) \end{cases} \quad (5)$$

のように与えられる。式 (5) 中の Re_p は粒子レイノルズ数であり、

$$Re_p = \frac{\rho\varepsilon d_p}{\eta} |\mathbf{u} - \mathbf{v}| \quad (6)$$

のように定義される。

連続相の基礎方程式は局所体積平均法を導入した連続の式および Navier-Stokes 方程式であり、

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{u}) = 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\varepsilon \rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\varepsilon \nabla p + \varepsilon \eta \nabla^2 \mathbf{u} + \varepsilon \rho \mathbf{g} + \mathbf{f}_d \quad (8)$$

のように与えられる。ここで、 \mathbf{f}_d は、粒子-流体間の運動量交換項を示す。粒子-流体間運動量交換項はニュートンの第三法則から

$$\mathbf{f}_d = -\frac{\sum \mathbf{F}_d}{V_{\text{grid}}} \quad (9)$$

のように与えられる。ここで、 V_{grid} は計算セルの体積を示す。

3.2 粒子に働く静電気力

本数値シミュレーションでは、粒子の帯電の影響を考慮するために、粒子に働く静電気力を DEM-CFD シミュレーションに導入した。同じ帯電量を持つ粒子-粒子間に働く静電気力は

$$F_{\text{ele}} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 H^2} \cdot \mathbf{n} \quad (10)$$

のように与えられる。ここで、 q 、 ϵ_0 、 H および \mathbf{n} は、それぞれ粒子帯電量、真空の誘電率、粒子-粒子間の距離および法線ベクトルである。一方で、粒子-壁面間に働く静電気力は電気影像力として、

$$F_{\text{ele}} = \frac{q^2}{16\pi\epsilon_0 H^2} \cdot \mathbf{n} \quad (11)$$

のように与えられる。

4. 計算条件

4.1 デバイス内における粒子帯電現象の解析

実験で使用したテストデバイス内の粒子運動挙動ならびに衝突挙動を解析した。図2に本数値シミュレーションにおける解析領域を示す。吸入口は直径4.2 mm、デバイスの全長は76 mm、高さ42.5 mmであった。流体の境界条件として、入口での流速が0.802 m/sとなるように流体速度を設定し、出口圧力に大気圧を設定した。3つの入口から10万個の粒子を投入した。また、乱流モデルとして、SST $k-\omega$ モデルを採用した。

4.2 簡易肺モデルにおける帯電粒子の沈着挙動解析

デバイス内あるいは大気中で帯電した粒子がどのよう

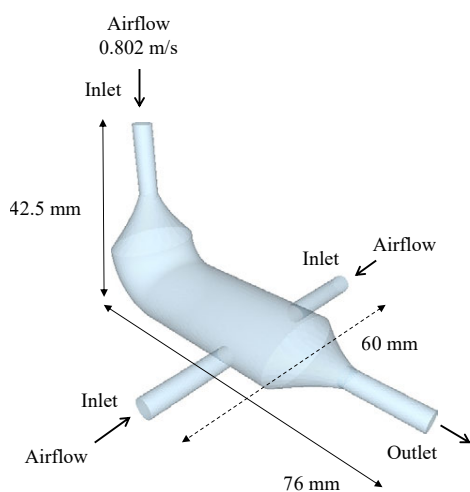


Fig. 2 Numerical simulation domain of inhaler device.

Reprinted from Ref. (Mitani et al., 2025) under the terms of the CC-BY 4.0 license. Copyright: (2025) The Authors, published by Springer Nature.

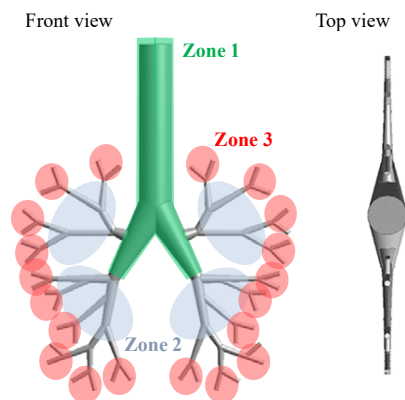


Fig. 3 Schematic of simple human lung structure.

にヒト肺に沈着するかを解析するために、簡易肺における帯電粒子の沈着挙動を数値シミュレーションによって解析した。図3に本数値シミュレーションで用いた簡易肺モデルを示す。本研究ではヒト肺を Zone 1-3 の3領域に分割し、その領域の粒子到達率をそれぞれ算出した。境界条件として、入口流速を1 m/s、出口圧力を大気圧として計算した。

5. 研究成果

5.1 デバイス内における粒子帯電現象の解析

Tandem DMA によって得られた2 L/min あるいは15 L/min の流量で粒子をデバイスに通過させたときの粒子径65.7 nm の粒子の帯電分布を図4に示す。この図から、2 L/min の場合、デバイスを通過する際に、粒子の帯電分布がわずかに負帯電から正帯電にシフトすることが明らかとなった。一方で15 L/min に流量を上げた場合、帯電分布が正の方向によりシフトしたことが確認された。このことから、流量を増加させることで、デバイス内における粒子衝突が増加して、粒子間または壁面との接触により電荷移動が生じたと考えられる。このデバイス内における粒子の衝突現象を解明するために、数値

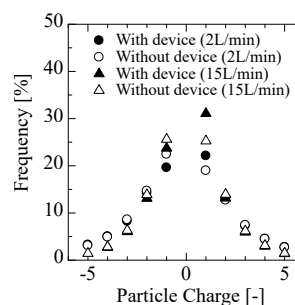


Fig. 4 Charge distribution of ammonium sulfate particles ($d_p = 65.7$ nm).

Reprinted from Ref. (Mitani et al., 2025) under the terms of the CC-BY 4.0 license. Copyright: (2025) The Authors, published by Springer Nature.

シミュレーションによりデバイス内における流体挙動および粒子の衝突回数を解析した。図5に吸入デバイス内における流体の乱流エネルギーを示す。この図より、入口から流入した空気が衝突する箇所において乱流エネルギーが高くなっており、粒子の衝突が大きくなることが示唆された。デバイス内における粒子の衝突回数を解析したところ、乱流エネルギーが高くなる箇所において、粒子-壁面間の衝突回数が増加しており（図6）、この箇所での粒子-壁面間の衝突により、粒子の帯電分布のシフトが発生したことが明らかになった。

5.2 肺内における帯電粒子運動挙動の解析

図7に $t = 0.11$ s 後の $5 \mu\text{m}$ の非帯電粒子および +1 価の帯電粒子のヒト肺内における到達箇所を示す。この図

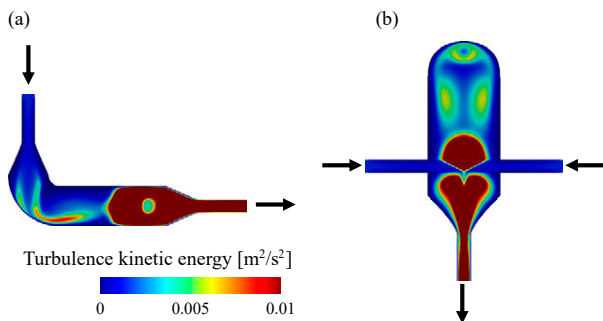


Fig. 5 Turbulence kinetic energy in the inhaler device: (a) side view; (b) top view.

Adapted from Ref. (Mitani et al., 2025) under the terms of the CC-BY 4.0 license. Copyright: (2025) The Authors, published by Springer Nature.

より、帯電粒子の方が非帯電粒子よりも上気道で沈着しやすいことが確認された。各帯電量に対する粒子の Zone 1 から Zone 3 への到達率を図8に示す。この図より、帯電量が0価から1価に上がると粒子の到達挙動が大きく変わるものの、1価から1000価に増加すると粒子の到達量は顕著な変化は見られないことが確認された。以上のことから、帯電の有無によって肺内における粒子の挙動が変化することが明らかになった。また、1000価における粒子-粒子間のクーロン力と粒子-壁面間の電気影

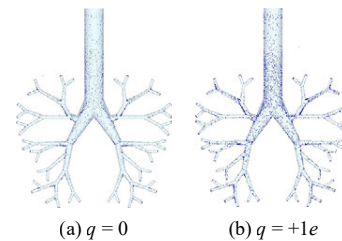


Fig. 7 Particle deposition in a human lung model: (a) $q = 0$; (b) $q = +1e$.

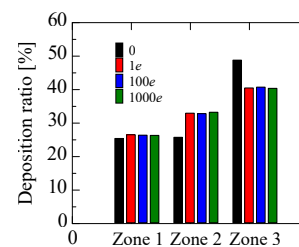


Fig. 8 Regional deposition of charged particles in a human lung model.

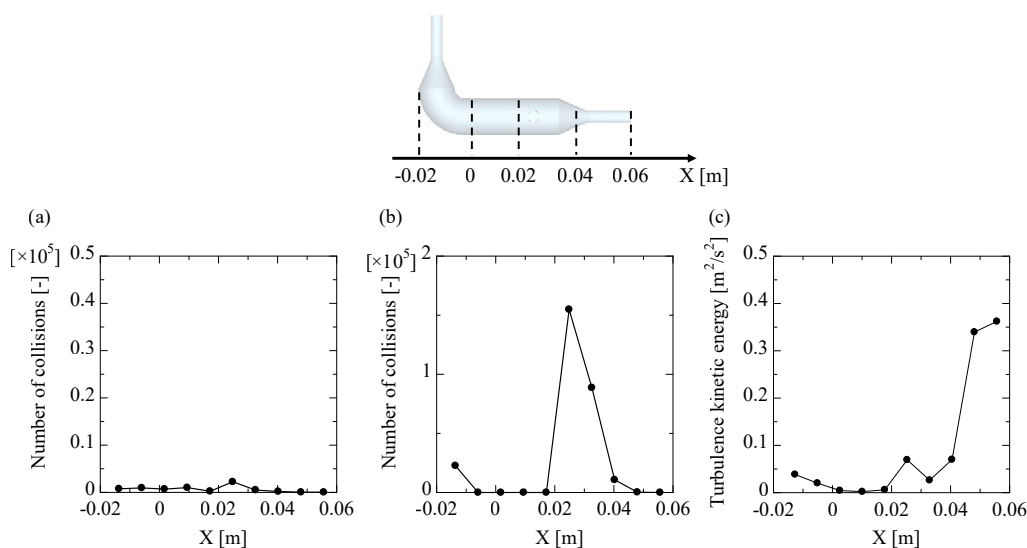


Fig. 6 Comparison of the distribution along the X-direction of (a) number of particle-particle collisions, (b) number of particle-wall collisions in the device, and (c) turbulence kinetic energy.

Reprinted from Ref. (Mitani et al., 2025) under the terms of the CC-BY 4.0 license. Copyright: (2025) The Authors, published by Springer Nature.

像力を比較すると、粒子-壁面間の電気影像力の方が支配的であることが分かった。

以上より、粒子-粒子間および粒子-壁面間の静電気力を考慮することで、帯電粒子の沈着挙動に有意な変化が生じることが示された。

6. まとめ

本研究では、粒子-粒子間および粒子-肺壁面間の静電気力を考慮したDEM-CFDシミュレーションを構築し、吸入デバイス内における粒子帯電現象とヒト肺内における帯電粒子の沈着挙動を統合的に解析した。その結果、デバイス内における粒子-壁面衝突が粒子の帯電分布の変化を引き起こし、その帯電状態が肺内における粒子沈着挙動に影響を及ぼすことを明らかにした。特に、帯電粒子は非帯電粒子と比較して上気道での沈着が促進されること、また高帯電条件では粒子-壁面間の電気影像力が支配的となることが示された。

以上の結果より、粒子の帯電状態を考慮した数値シミュレーションは、吸入製剤の設計や大気エアロゾルの健康

影響評価において重要な知見を提供することが示された。

参考文献

- Cohen B.S., Xiong J.Q., Fang C.P., Li W., Deposition of charged particles on lung airways, *Health Physics*, 74 (1998) 554–560.
<https://doi.org/10.1097/00004032-199805000-00002>
- Ergun S., Fluid flow through packed columns, *Chemical Engineering Progress*, 48 (1952) 89–94.
- Mitani R., Mohd Nor M.A.b., Iinuma T., Mori T., Okuda T., Numerical analysis of collision mechanism that causes particle tribocharging in dry powder inhaler, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 19 (2025) 1. <https://doi.org/10.1007/s44273-025-00049-0>
- Tsuji Y., Kawaguchi T., Tanaka T., Discrete particle simulation of two-dimensional fluidized bed, *Powder Technology*, 77 (1993) 79–87.
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(93\)85010-7](https://doi.org/10.1016/0032-5910(93)85010-7)
- Wen C.Y., Yu Y.H., *Mechanics of fluidization*, Chemical Engineering Progress Symposium Series, 62 (1966) 100–111.
- Wiedensohler A., An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range, *Journal of Aerosol Science*, 19 (1988) 387–389.
[https://doi.org/10.1016/0021-8502\(88\)90278-9](https://doi.org/10.1016/0021-8502(88)90278-9)

〈外部発表成果〉

論文発表

- Mitani R., Mohd Nor M.A.b., Iinuma T., Mori T., Okuda T., Numerical analysis of collision mechanism that causes particle tribocharging in dry powder inhaler, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 19 (2025)1.
<https://doi.org/10.1007/s44273-025-00049-0>

口頭・ポスター発表

- 三谷 亮介, 飯沼 拓人, Muhammad Aiman Mohd Nor, 森 樹大, 奥田 知明, “帯電性粒子の肺内沈着挙動の

数値解析”, 化学工学会第 89 年会 (Osaka, Mar. 18–20, 2024).

- 三谷 亮介, Muhammad Aiman Mohd Nor, 飯沼 拓人, 森 樹大, 奥田 知明, 酒井 幹夫, “数値シミュレーションを用いたヒト肺内における帯電粒子の沈着挙動の解析”, 2025 年度春期粉体工学会 (Sendai, May 21–22, 2025).
- 三谷 亮介, “数値シミュレーションを活用した帯電粒子の肺内運動挙動解析”, 2025 年経肺経鼻投与製剤フォーカスグループ研究会 (Online, Oct. 27, 2025).
- 三谷 亮介, 今谷 俊貴, 酒井 幹夫, “SDF/IBM を用いた伸縮壁面に対する帯電粒子沈着挙動の解析”, 化学工学会第 91 年会 (Kyoto, Mar. 17–19, 2026).

HPTF23116

ハイエントロピー合金のナノ粒子化と新奇触媒機能探索

Design of High-Entropy Alloy Nanoparticles and Exploration of Novel Catalytic Functions


 研究代表者 Research leader: **森 浩亮 Kohsuke MORI**

大阪大学大学院工学研究科 教授

Graduate School of Engineering, The University of Osaka, Professor

 E-mail: mori@mat.eng.osaka-u.ac.jp

抄 録

還元性の高い (110) 面を優先的に露出したロッド状 CeO_2 の水素スピルオーバーを利用することで、還元電位の異なる Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} イオンを同時還元し、1 nm 以下の HEA サブナノクラスターが形成された。NO 還元反応にて CeO_2 ロッド上の HEA サブナノクラスターは単金属 Pd ナノ粒子触媒よりも飛躍的に活性が向上した。また、NO/ H_2 流通下で単金属 Pd ナノ粒子とは異なる特異な酸化還元応答性に伴う可逆的な構造変化を示した。さらにガルバニック置換を施しナノ粒子表面における貴金属組成の制御を行うことで HEA をコア、Rh をシェルに持つ HEA@Rh ナノ粒子担持触媒を開発し、更なる触媒活性の向上に成功した。

ABSTRACT

The present work demonstrates the synthesis of CeO_2 nanorods (NRs) on which sub-nanometer CoNiCuZnPd HEA clusters were formed with the aid of a pronounced hydrogen spillover effect on readily reducible CeO_2 (110) facets. The CoNiCuZnPd HEA sub-nanoclusters exhibited higher activity during the reduction of NO by H_2 even at low temperatures compared with the corresponding monometallic catalysts. These clusters also showed a unique structural reversibility in response to repeated exposure to oxidative/reductive conditions, based on the sacrificial oxidation of the non-noble metals. We also succeeded in the transformation into more active core-shell structured HEA@Rh by galvanic replacement.

1. 研究背景と目的

ハイエントロピー合金 (HEA) は、「5 成分以上の多成分系から成りそれらがほぼ等原子組成比である」と定義される新材料である。ハイエントロピー効果、カクテル効果などの核心的効果により従来の合金とは異なる特性を示す。しかしながら、国内外において、ハイエントロピー合金のナノ粒子化および触媒材料としての応用に関する体系的な研究は依然として限られている (Hashimoto et al., 2024)。その要因としては、5 種類以上の還元電位の異なる金属前駆体を、粒子の凝集・粗大化を抑制しつつ同時に還元する技術がないためである。既報では、

2200°C 以上の瞬間加熱装置 (Yao et al., 2018) でこの問題を解決しているが、汎用的な利用には程遠い。

我々は「スピルオーバーした活性水素種を還元駆動力とする」新手法を独自に開発し、均一な HEA ナノ粒子が合成できることを世界に先駆けて報告した (Mori et al., 2021)。さらに、二酸化炭素 (CO_2) の資源化反応において、従来の単一金属触媒を凌駕する触媒活性・選択性・耐久性を示すことを明らかにした。

そこで本研究では、触媒用途として未開拓な HEA を基盤としたナノ粒子触媒の探索と、新奇機能発現に取り組んだ。特に、これまで CO_2 資源化反応に有効であった HEA を NO 還元反応に展開し、多元素の相互作用による

「カクテル効果」を巧みに利用し、特異的な分子活性化を狙った。

2. 研究方法

ロッド状 CeO_2 (CeO_2 -NRs) は $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を前駆体として用い、水熱合成法にて調製した。HEA ナノ粒子は各種担体に $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2PdCl_4 を含浸担持し、 600°C で 2 h 水素還元することで $\text{HEA}@\text{CeO}_2$ を調製した。同様に、Co, Ni, Cu, Zn, Rh の 5 種類の金属前駆体を CeO_2 -NRs 上に担持、水素還元後に回収、蒸留水に再分散させ、Rh 前駆体水溶液を滴下した。これによりガルバニック置換でナノ粒子表面の卑金属原子を Rh イオンと置き換え、HEA をコア、Rh をシェルに持つ $\text{HEA}@\text{Rh}$ ナノ粒子担持 CeO_2 -NRs (以下、 $\text{HEA}@\text{Rh}/\text{CeO}_2$ と表記) を調製した。

調製した触媒は H_2 -TPR, HAADF-STEM, *in situ* XAFS を用いたキャラクターリゼーションで構造の解析及び形成メカニズムの推定を行った。触媒特性は固定床流通系の反応装置を用い、水素を用いた NO 還元反応にて評価した。触媒の酸化還元特性は NO/H_2 流通下で *in situ* XAFS 測定により評価した。

3. 研究成果

$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ の可逆的なレドックス能に優れるセリア (CeO_2) は、 TiO_2 同様水素のスピルオーバーが発現する。特にロッド状の CeO_2 が有する (110) 面は酸素モビリティが高く、酸素欠陥を形成しやすい。それゆえ表面還元性も高く、(100) 面や (111) 面に比べてより効率よく水素スピルオーバーを促進する。

ロッド状の CeO_2 が有する (110) 面で発現する水素スピルオーバーの還元駆動力を利用すると、担持された 5 種類の金属前駆体イオン (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+}) の同時還元が進行し HEA 化が低温で可能となることを HAADF-STEM より確認した (図 1)。Cs 補正 STEM 像では、直径 1 nm 未満のサブナノクラスターの形成が示唆された。EXAFS カーブフィッティングより全配位数は 5.5 となり、その大きさは 0.89 nm と見積もられた。興味深いことに、Pd K-edge XANES スペクトルは、金属 Pd で観測される特徴的なピークがなく、独特の形状を示した。XANES スペクトルのシミュレーションより、13 原子から成る HEA サブナノクラスターにおいてよく再現できた (図 2)。

これらの結果より水素スピルオーバーによる HEA ナノ粒子の形成メカニズムを以下のように提案する (図 3)。(1)最も還元されやすい Pd 原子が気相の水素分子によって還元され Pd 核を形成、(2) Pd- CeO_2 界面で水素分子が解離吸着、(3) プロトンと電子が CeO_2 上を共拡散、(4) 担持金属前駆体の急速還元、(5) HEA の形成、表面

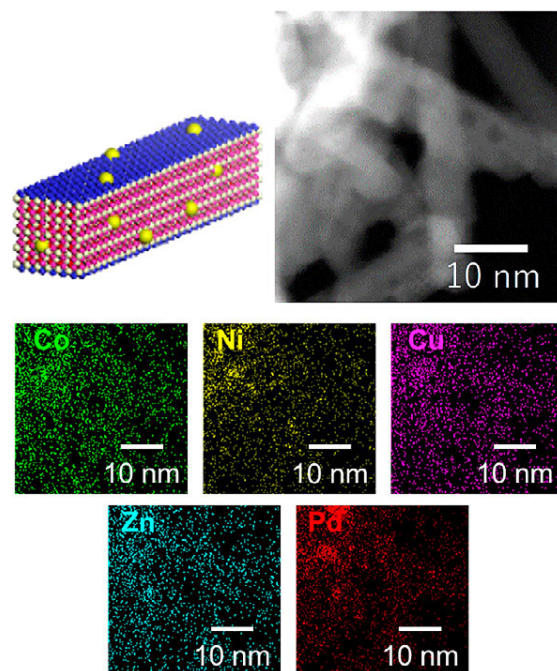


Fig. 1 HAADF-STEM images and EDX maps of CoNiCuZnPd/ CeO_2 .

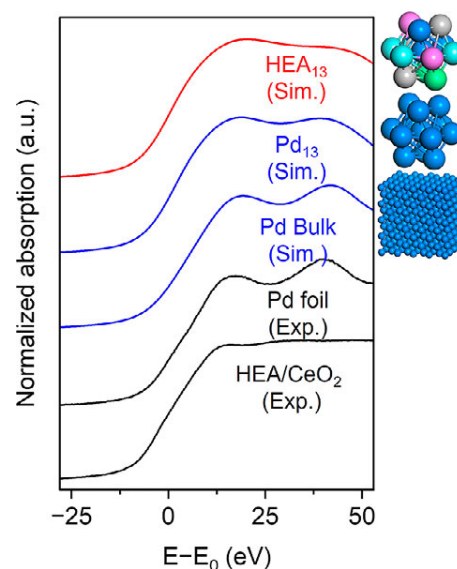


Fig. 2 Experimental Pd K-edge XANES spectra of Pd foil and the CoNiCuZnPd/ CeO_2 -NRs, and the simulated XANES spectra of HEA_{13} and Pd_{13} clusters and of bulk Pd.

還元性が高い CeO_2 ロッドでは (2), (3) が促進されたために金属前駆体の還元が加速され HEA サブナノクラスターの形成に至ったと考えられる。

HEA サブナノクラスターは、一酸化窒素 (NO) の水素による還元反応において 100°C で 100% 転化率 (条件: 2050 ppm NO, 5000 ppm H_2) を示し、単金属触媒に比べて飛躍的に高い活性を示した。すなわち、サブナノ領域においても複数元素の相乗効果 (いわゆるカクテル効果)

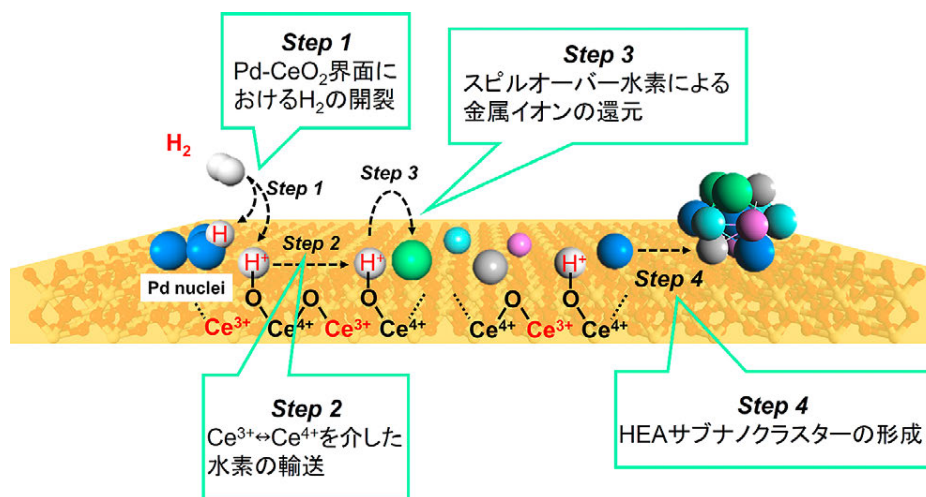


Fig. 3 Formation mechanism of subnanometric HEA clusters via hydrogen spillover.

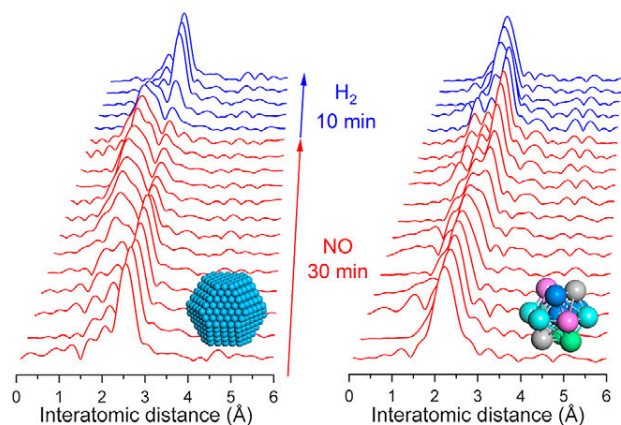


Fig. 4 Pd K-edge *in situ* FT-EXAFS spectra obtained from the Pd/CeO₂ (a) and CoNiCuZnPd/CeO₂ (b) under the flow of NO/H₂ at 400°C.

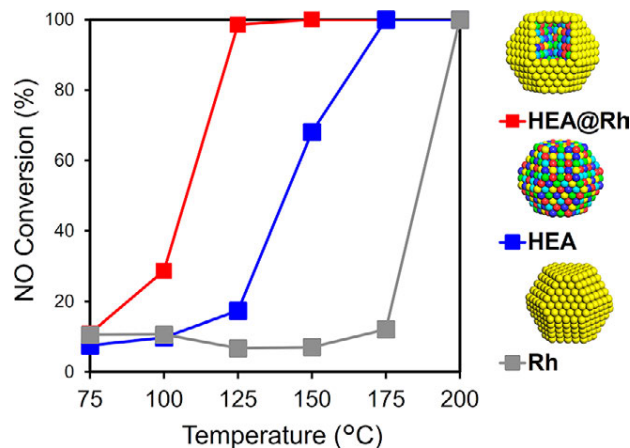


Fig. 5 NO reduction activities over core-shell, quinary and mono-metallic catalysts on CeO₂.

が発現し、NO還元活性が向上することを示している。

このHEAサブナノクラスターでは非常に興味深い酸化還元応答が発現し、NO雰囲気下でPdは酸化されず、代わりに卑金属が犠牲的に酸化され酸化物シェルを形成し、Pd@MO_x(M=Co, Ni, Cu, Zn)のようなコアシェル構造により金属Pdが保護される。続くH₂雰囲気下の還元的条件下では、高い可逆性を保って元のHEAサブナノクラスターに変換される。一方で単金属Pdナノ粒子では、NOの酸化的条件下でPdOクラスターに変換され、H₂の還元的条件下では0価のナノ粒子へ再生する(図4)。

さらにHEA@Rh/CeO₂のRh K-edge FT-EXAFSスペクトルにおいて、Rh-卑金属結合とRh-Rh結合の両方が確認されたことから、ガルバニック置換によるRhリッチなシェルの形成が示唆された。

調製した触媒を用いてNO還元反応を行ったところ、触媒活性の序列はHEA@Rh/CeO₂>HEA/CeO₂>Rh/CeO₂となった(図5)。またCO-TPD-IR測定より、HEA化に

よって吸着CO種の脱離温度が上昇した。以上の結果から、HEA化による反応基質吸着の強化とガルバニック置換による触媒活性点の増加が協奏的に発現したことにより、高い触媒活性を示したと考えられる。

4. まとめ

本研究では、水素スピルオーバーを利用した手法により、CeO₂ロッド上に1 nm以下のCoNiCuZnPdハイエントロピー合金(HEA)サブナノクラスターの合成に成功した。本手法は、還元電位の異なる複数金属種の同時還元を可能とし、均一なHEAナノ構造の形成を実現するものである。

得られた触媒は、NOの水素還元反応において単金属触媒を上回る高活性を示し、多元素の相乗効果がサブナノ領域でも有効に機能することを示した。さらに、酸化還元雰囲気下で可逆的な構造変化を示し、従来触媒とは

異なる動的応答性を有することが明らかとなった。

加えて、ガルバニック置換による HEA コア-Rh シェル構造の導入により、触媒活性のさらなる向上を達成した。

本研究で確立した合成手法と得られた知見は、HEA を基盤とする触媒材料の開発を加速させ、CO₂ 資源化をはじめとする様々な触媒反応への展開が期待される。

参考文献

Hashimoto N., Mori K., Yoshida H., Kamiuchi N., Kitaura R., Hirasawa R., Yamashita H., Thermal stability of high-entropy alloy nanoparticles evaluated by in situ TEM observations, *Nano Letters*, 24

(2024) 7063–7068. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.4c01625>
Mori K., Hashimoto N., Kamiuchi N., Yoshida H., Kobayashi H., Yamashita H., Hydrogen spillover-driven synthesis of high-entropy alloy nanoparticles as a robust catalyst for CO₂ hydrogenation, *Nature Communications*, 12 (2021) 3884.

<https://doi.org/10.1038/s41467-021-24228-z>

Yao Y., Huang Z., Xie P., Lacey S.D., Jacob R.J., Xie H., Chen F., Nie A., Pu T., Rehwoldt M., Yu D., Zachariah M.R., Wang C., Shahbazian-Yassar R., Li J., et al., Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles, *Science*, 359 (2018) 1489–1494. <https://doi.org/10.1126/science.aan5412>

〈外部発表成果〉

口頭・ポスター発表

1. 森 浩亮, “ハイエントロピー合金ナノ粒子の創成と新奇触媒機能”, 第 135 回触媒討論会 特別シンポジウム (Mar. 19, 2025) (招待講演).
2. 森 浩亮, “ハイエントロピー合金ナノ粒子の創成と新奇触媒機能”, 日本金属学会 2024 年秋期講演大会,

S2. ハイエントロピー合金の材料科学 (XI) (Sep. 18, 2024) (招待講演).

3. 森 浩亮, “CO₂ 資源化反応触媒の新展開”, 触媒学会若手会「第 44 回夏の研修会」(Sep. 5, 2024) (招待講演).
4. 森 浩亮, “カーボンニュートラルを指向した触媒開発の新展開”, 第 18 回触媒道場 (Sep. 3, 2024) (招待講演).
5. 森 浩亮, “CO₂ 資源化触媒の新展開”, 関西分析研究会第一回例会 (Jul. 8, 2024) (招待講演).

HPTF23117

バレル電解エッチングによる多孔性 Al 微粒子の形成

Formation of Fine Metal Particles with Etching Pits
by Barrel Anodic Etching

研究代表者 Research leader: 柳下 崇 Takashi YANAGISHITA

東京都立大学大学院都市環境科学研究科 教授

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

E-mail: yanagish@tmu.ac.jp

抄 録

Al 微粒子を回転するバレル内に入れて電解エッチングを行うことで、表面にエッチングピットが形成されたポーラス Al 微粒子が作製された。本手法では、Al 微粒子は、バレル底部に設置された Pt 板に接触することで通電され、その表面で電解エッチングが進行する。Al 微粒子表面に形成されるエッチングピットの構造は、電流値や電解時間によって制御することが可能であった。また、界面活性剤を添加した電解液を用いれば、5 μm 以下の Al 微粒子の表面にエッチングピットを形成することも可能であった。出発材料に Mg 微粒子を用いてバレル電解エッチングを行えば、ポーラス Mg 微粒子の作製も可能であった。本手法で得られたポーラス微粒子は、センサー、触媒担体、バッテリーなど様々な応用が期待できる。

ABSTRACT

Porous Al particles with etching pits on their surfaces were produced by anodic etching of Al particles placed inside a rotating barrel. In this method, electrical current flows through the Al particles as they contact a Pt plate at the bottom of the barrel, causing anodic etching of their surfaces. The structure of the etching pits formed on the Al particle surfaces could be controlled by varying the current and electrolysis time. Furthermore, using an electrolyte containing a surfactant prevented particle flotation and enabled the formation of etching pits on Al surfaces with particle sizes smaller than 5 μm . Porous Mg particles can also be produced by performing barrel anodic etching using Mg particles as the starting material. The porous particles obtained using this method are expected to have various applications, such as in sensors, catalyst supports, and batteries.

1. 研究背景と目的

表面に微細な細孔が形成された多孔質の微粒子は、比表面積が大きいことから、触媒担体や薬物キャリアなど、様々な応用が期待できる機能性材料である^{[1]-[5]}。これまでも、ゾルゲル法、エアロゾル法など、様々な多孔質微粒子の作製手法が報告されてきた^{[6],[7]}。しかし、既存の手法では、細孔径や細孔深さなど微粒子表面に形成されるポーラス構造の制御が容易ではなく、表面構造制御性に課題があった。多孔性微粒子の応用において、その

比表面積や細孔径は、多孔性微粒子を用いて作製されるデバイスの特性に影響を与えることから、表面構造が制御された多孔性微粒子の作製は重要な検討課題である。

我々はこれまでに、Al や Si などの微粒子に対して電解エッチングを施すことで、表面にエッチングピットを有する微粒子を作製できることを報告している^{[8],[9]}。本手法では、あらかじめ微粒子を電解セル内に充填し、微粒子間の電気的導通を確保した後、電解エッチングを行うことで、その表面にポーラス構造を形成することが可能である。また、本手法は電気化学プロセスにもとづ

いてポーラス構造の形成を行うことから、エッチング条件の変化によって細孔深さや細孔径の制御を行うことができる。しかし、各微粒子に通電を行うために電解エッチング中に微粒子同士を接触させる必要があるため、微粒子間の電解液フローが容易ではなく、一度に処理できる微粒子の量に制限があった。このような問題点が解決できる手法として、バレルを用いた電解エッチングについても報告を行った^[10]。この方法では、底部に電極を設置したバレルの中に微粒子を入れて、バレルを回転させながら通電を行う。各微粒子は、電極と直接接触するか、微粒子を介して接触したときに通電されるため、微粒子表面で電解エッチングが進行し多孔性微粒子を得ることができる。バレル電解エッチングでは、各微粒子に通電を行うために、回転するバレルの中で微粒子が電極と接触することが重要となる。微粒子サイズが10 μm以下まで小さくなると、気液界面や電解液中で微粒子が浮遊してしまうため、電極と微粒子の接触ができず電解エッチング反応が進行しないと問題点があった。加えて、これまでに、バレル電解エッチングによって、ポーラスシリコン微粒子の形成が可能であることを報告したが、他の材料への適用については未検討であった。

本研究では、Siに加え、より実用材料として重要な金属系材料 (Al, Mg) への適用可能性を検証する。さらには、本プロセスによってサイズが微細なポーラス微粒子の形成を行うために、電解液に界面活性剤を添加することにより、シングルミクロンスケールのポーラス微粒子の形成を行った結果を示す。本手法で、得られたポーラス微粒子は、触媒担体やキャパシタ用の電極など、様々な応用が期待できる。

2. 研究方法

図1に実験プロセスを示す。実験には、直径の揃った

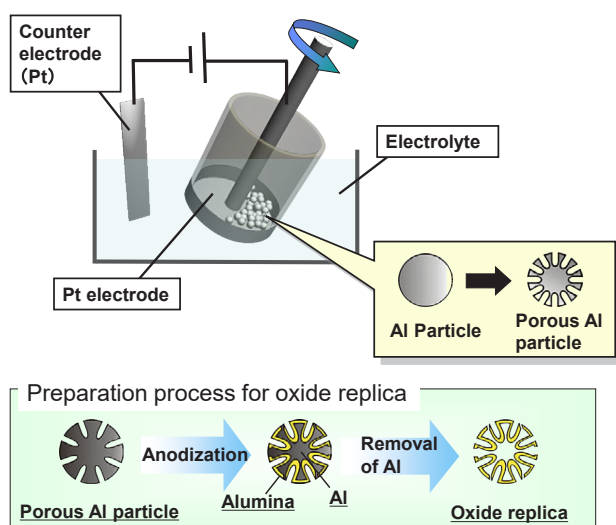


Fig. 1 Preparation process.

2 mm, 300, 250, 150, 80 μm の Al 微粒子のほか、30 μm 以下、5 μm 以下の Al 微粒子を用いた。すべての Al 微粒子は、あらかじめ、1.8 wt% CrO₃ と 6 wt% H₃PO₄ を含む水溶液中、70°C で 1 時間浸漬し、自然酸化膜を溶解除去した。実験に用いるバレルは、直径 3 cm の Pt 板を底部に設置したナイロン製メッシュからなる自作のものを用いた。バレルの回転はモーターを用いて制御した。電解エッチングは、浴温 80°C の 1 M HCl および 3 M H₂SO₄ を含む混合電解液を用い、100–500 mA の定電流条件下で行った。対極には Pt 板を用いた。Al 微粒子をバレルの中に入れ、1 rpm の速度で回転させながら電解エッチングを行った。電解エッチング後の試料は、蒸留水で洗浄後乾燥させた。Al 表面に形成されたエッチングピットの観察には、酸化物レプリカ法を用いた。バレル電解エッチングにより作製した多孔性 Al 微粒子を、既報の微粒子陽極酸化を行うための治具に充填し、微粒子同士をパッキングさせて導通を確保した状態で、0.3 M 硫酸浴、25 V, 16°C の条件下で 3 分間陽極酸化を行った。その後、微粒子を蒸留水で洗浄したのち、ヨウ素飽和メタノール溶液、50°C に 12 時間浸漬することにより、残余地金を溶解除去し、酸化物レプリカを作製した。バレル電解エッチングによって形成されたエッチングピットの深さを調べるために、酸化物レプリカは、ピンセットを用いて破壊し内部構造が観察できるようにした。得られた多孔性 Al 微粒子の比表面積を静電容量の測定結果から見積もった。静電容量の測定を行うため、得られた微粒子を酸化物レプリカの作製に用いたのと同様のセル内でパッキングさせ、0.1 M アジピン酸ナトリウム、20°C において、5 V の定電圧で陽極酸化を行い、膜厚 7 nm のバリアー型の酸化皮膜を成形した。その後、同一の電解液中で 1 V, 100 Hz の条件下で静電容量の測定を行った。測定した静電容量の値を用いて、式(1)により比表面積 S を算出した。

$$C = \frac{\epsilon_0 \times \epsilon \times S}{d} \quad (1)$$

C : 静電容量 [F]
 ϵ_0 : 真空の誘電率 [Fm⁻¹]
 ϵ : 誘電体の比誘電率
 S : 電極表面積 [m²]
 d : 誘電体の厚さ [m]

Mg 微粒子のバレル電解エッチングにも Al 微粒子のエッチングに用いたものと同じ装置を用い、1 M HCl 溶液、浴温 0°C、40 mA の定電流条件下において 30 秒電解エッチングを行った。バレルの回転速度は 1 rpm とした。本検討で得られた試料の観察は、電子顕微鏡 (SEM; JSM-7500F, JEOL) を用いた。

3. 研究成果

図2には、2 mm の Al 微粒子を用いてバレル電解エッチングの観察を行った写真を示す。底部に設置された Pt 上に 5 層以上に Al 微粒子が積層している様子が観察

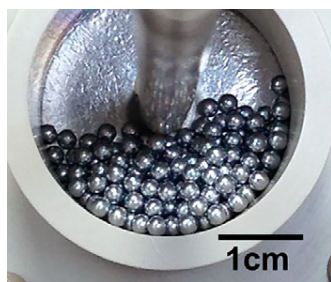


Fig. 2 Al particles in barrel.

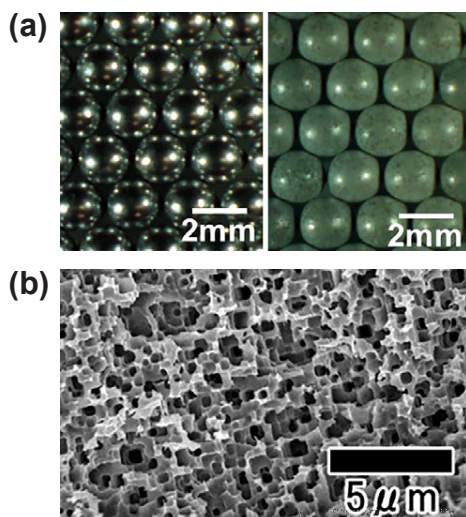


Fig. 3 (a) Photographs of Al particles before and after etching. (b) SEM image of porous Al particle obtained by anodic etching.

された。

図 3(a) には、バレル電解エッチング前後の Al 微粒子の写真を示す。電解エッチング前の Al 微粒子は、光沢が観察されるのに対して、バレル電解エッチング後の微粒子は、その表面が均一に白色化していることが確認された。図 3(b) には、バレル電解エッチング後の Al 微粒子の表面 SEM 像を示す。すべての微粒子表面は、電解エッチングにより、エッチングピットが形成されていることが確認された。以上の結果より、本プロセスによれば、Al 微粒子が積層した場合でも微粒子を介して通電されるため、全ての微粒子が均一に電解エッチングされることが示された。

図 4(a) には、直径 300 μm の微粒子を用いてバレル電解エッチングを行った Al 微粒子の SEM 像を示す。すべての Al 微粒子の表面には、電解エッチングによるエッチングピットが均一に形成されていることが観察された。また、ピットの形状は、四角形を有しており、結晶方位依存的な異方性エッチングが進行することによってエッチングピットが生成されていることも確認された。

図 4(b) には、酸化物レプリカの SEM 像を示す。微粒子表面で形成されたエッチングピットは、深さ方向に成長

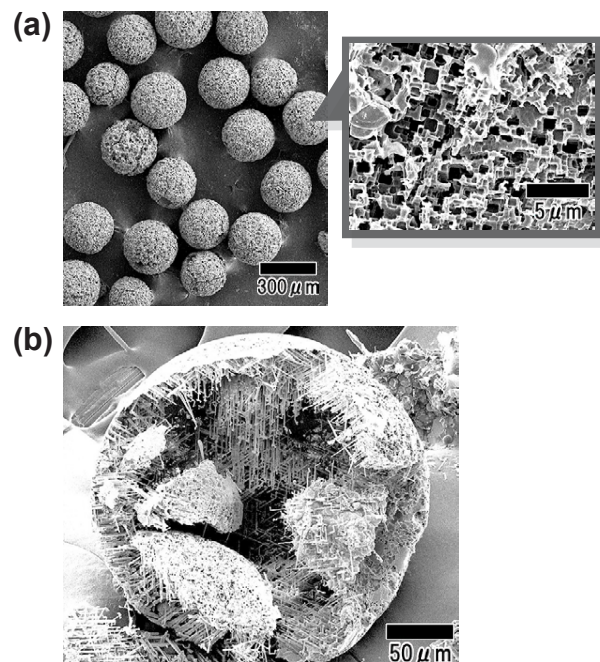


Fig. 4 (a) SEM images of porous Al particles with a diameter of 300 μm . (b) SEM image of oxide replica.

しており、そのピット深さはおおよそ 40 μm であった。通常、Al の電解エッチングによって形成されるエッチングピットは、Al の $\langle 100 \rangle$ 方向に成長することが知られている。本検討で用いた Al 微粒子は、多結晶体であるため、微粒子の表面に対して垂直方向だけでなく、様々な方向にエッチングピットが成長している様子が観察された。

図 5(a) には、電流値を 100, 300, 500 mA としてバレル電解エッチングを行った Al 微粒子の電流値とピット深さの関係をまとめた結果を示す。また、グラフには、電流値とエッチング後の Al 微粒子の平均半径の結果も併せて示す。電流値が 300 mA までは、電流値が高くなるほど、エッチングピットが深くなっている様子が観察できる。一方で、300 mA 以上に電流値を設定した場合には、ばらつきは大きいものの平均細孔深さの値が小さくなっている様子が観察された。電流密度が高くなると、エッチングピットが浅くなった一つの理由は、バレル底部に設置された白金電極からの気泡発生の影響であると考えられる。Pt 電極から発生した大量の気泡によって、Al 微粒子と Pt 電極の接触が阻害されたことにより、電解エッチングによるピット成長が十分進行しなかったと考えられる。また、バレル電解エッチング後の微粒子の半径は、電流値が高いほど小さくなっている様子が観察できる。この結果は、高電流値でバレル電解を行った場合には、エッチングピットの成長に比べ、表面の溶解反応が優先することを示している。このような Al 微粒子表面の溶解も、ピット深さが浅くなった理由の一つと考えている。図 5(b) には、静電容量の測定結果から比表面

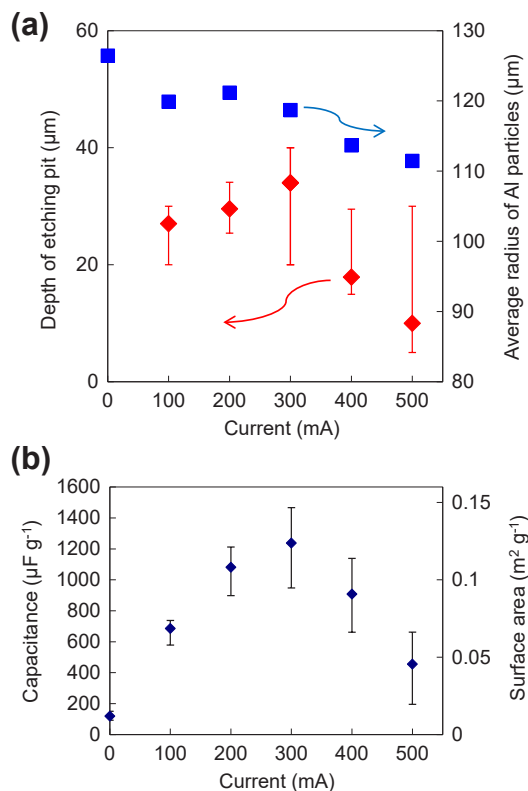


Fig. 5 (a) Relationship between current and depth of etching pit or average radius of Al particle. (b) Relationship between current and capacitance or surface area.

積を算出した結果を示す。最も細孔が深くなった 300 mA の条件の時に比表面積も大きくなっている様子が観察された。以上の結果より、300 mA を最適条件として判断した。

図 6(a) には、マイクロメートルサイズの Al 微粒子を用いてこれまでの検討と同一の電解液を用いてバレル電解エッチングを行った結果を示す。この実験には、5 μm 以下のサイズの Al 微粒子を用いた。300 mA で 5 分間バレル電解を行ったにもかかわらず、微粒子の表面にはエッチングピットは観察されず、多孔性微粒子を得ることはできなかった。これは、微粒子を電解液に入れる際に、Al 微粒子が気液界面に浮遊してしまい、各微粒子が Pt 電極に接触することができなかったためである。

図 6(b) には、0.3 wt% のドデシル硫酸ナトリウムを界面活性剤として加えた電解液を用いて同様の検討を行った結果を示す。得られた微粒子の表面には、エッチングピットの形成が観察され、多孔質微粒子が形成されている様子が確認された。電解液に導入したすべての微粒子表面にエッチングピットの形成が観察されたことから、電解液に界面活性剤を導入することで、10 μm 以下のサイズの微粒子も気液界面に集積することなく電解液中に浸漬することが可能となり、結果として、Pt 電極と接触し電解エッチングが進行したと考えられる。SEM 観察の結果、直径 2.5 μm の Al 微粒子の表面にもエッチングピットが

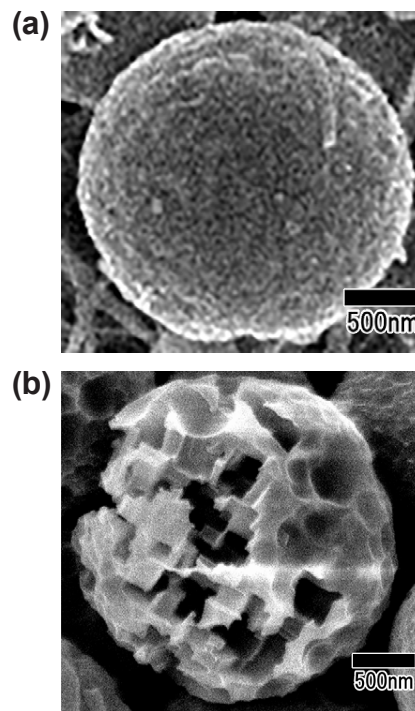


Fig. 6 SEM image of Al particle after anodic etching in electrolyte (a) without and (b) with surfactant.

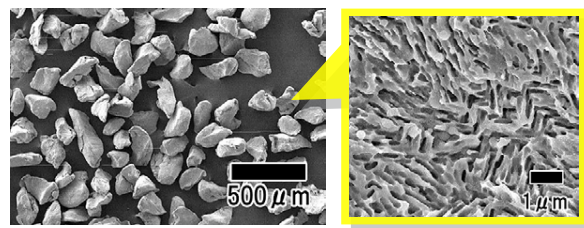


Fig. 7 SEM images of porous Mg particles.

形成されている様子が確認された。以上の結果より、本プロセスによれば、5 μm 以下のサイズを有する Al 微粒子の表面にもエッチングピットの形成が可能であることが示された。

図 7 には、バレル電解エッチングによって多孔質構造が形成された Mg 微粒子の SEM 像を示す。微粒子全面に多孔質構造が観察されたことから、本プロセスは、様々な金属、半導体の表面に電解エッチングによって多孔質構造を形成するための手法として有効であることが示された。

4. 結論

バレル電解エッチングにより、多孔性 Al 微粒子の作製を行った。底部に Pt 板を設置したバレル内に Al 微粒子を投入し、電解液中で電解エッチングを施すと、回転するバレル内で微粒子は転動しながら Pt 電極に接触するため、微粒子の表面にエッチングピットを形成できる

ことを確認した。また、微粒子表面に形成されるエッチングピットの深さや密度は、電流値や電解時間^[1]によって制御可能であった。さらに界面活性剤を添加した電解液を用いることで、粒子径 5 μm 以下の微細な Al 微粒子に対してもエッチングピットの形成が可能であった。加えて、Al に代えて Mg 微粒子を用いた場合にも、同様に多孔性 Mg 微粒子の作製が可能であることを示した。以上より、本プロセスは、バレル電解エッチングによりエッチングピットの形成が可能な材料からなる微粒子に広く適用可能であり、各種金属や半導体からなるポーラス微粒子の汎用的な作製法として有用である。得られたポーラス微粒子は、センサー、触媒担体、バッテリーなど、様々な応用が期待できる。

参考文献

- [1] DeStefano J.J., Schuster S.A., Lawhorn J.M., Kirkland J.J., Performance characteristics of new superficially porous particles, *Journal of Chromatography A*, 1258 (2012) 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.08.036>
- [2] Su X., Chen S., Zhou Z., Synthesis and characterization of monodisperse porous α -Al₂O₃ nanoparticles, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 5712–5715. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.067>
- [3] Blue L.E., Jorgenson J.W., 1.1 μm Superficially porous particles for liquid chromatography. Part I: synthesis and particle structure characterization, *Journal of Chromatography A*, 1218 (2011) 7989–7995. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.09.004>
- [4] Liu Q., DeShong P., Zachariah M.R., One-step synthesis of dye-incorporated porous silica particles, *Journal of Nanoparticle Research*, 14 (2012) 923. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0923-4>
- [5] Chen D., Wang L., Ma Y., Yang W., Super-adsorbent material based on functional polymer particles with a multilevel porous structure, *NPG Asia Materials*, 8 (2016) e301–e301. <https://doi.org/10.1038/am.2016.117>
- [6] Rojanotaikul P., Kunjara Na Ayudhya S., Charoenchaidet S., Faungnawakij K., Soottitantawat A., Preparation of porous anhydrous MgCl₂ particles by spray drying process, *Engineering Journal*, 16 (2012) 109–114. <https://doi.org/10.4186/ej.2012.16.3.109>
- [7] Chang H., Jang H.D., Controlled synthesis of porous particles via aerosol processing and their applications, *Advanced Powder Technology*, 25 (2014) 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2013.11.004>
- [8] Yanagishita T., Sato R., Kondo T., Masuda H., Preparation of multilayered porous alumina hollow spheres by anodization of Al particles, *Electrochemistry Communications*, 120 (2020) 106848. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106848>
- [9] Yanagishita T., Imaizumi M., Nishio K., Masuda H., Fabrication of porous Si particles by electrochemical etching, *ECS Solid State Letters*, 2 (2013) P117–P119. <https://doi.org/10.1149/2.008312ssl>
- [10] Yanagishita T., Ueno S., Taniguchi K., Masuda H., Fabrication of porous Si particles by barrel anode etching, *Chemistry Letters*, 45 (2016) 708–710. <https://doi.org/10.1246/cl.160248>
- [11] Yanagishita T., Ueno S., Kondo T., Masuda H., Fabrication of porous metal particles with controlled surface structures by barrel anode etching, *Journal of The Electrochemical Society*, 171 (2024) 093501. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad73a9>

〈外部発表成果〉

論文発表

1. Yanagishita T., Ueno S., Kondo T., Masuda H., Fabrication

of porous metal particles with controlled surface structures by barrel anode etching, *Journal of The Electrochemical Society*, 171 (2024) 093501. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad73a9>

HPTF23118

非球形粒子集合体と流体の相互作用についての研究

On the Hydrodynamic Interactions between Fluids and Non-Spherical Particles


 研究代表者 Research leader: 鷺野 公彰 **Kimiaki WASHINO**

大阪大学大学院工学研究科 准教授

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

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

抄 録

流体中における粉粒体の挙動は、粒子の形状や粒径など個々の物性の違いにより大きく変化する。特に、非球形の粒子では、流体に対する配向によって作用する流体力が大きく変動し、集合体として特定の配向を優先的に取る現象や、自己組織化が生じることが報告されている。しかし、非球形粒子集合体と周囲流体との相互作用は極めて複雑であり、その現象解明は未だ不十分である。本研究では、こうした複雑な流体-粒子間相互作用を理解するために、Volume Penalisation (VP) 法による Particle Resolved Direct Numerical Simulation (PR-DNS) を、superquadric 粒子に対して適用可能となるようモデルを開発する。さらに、当該 PR-DNS モデルを用いて、粒子形状、配向、および充填構造の異なる粒子層を通過する流体の挙動を数値解析し、粒子に作用する流体抗力の特性を明らかにする。

ABSTRACT

The behaviour of granular materials in fluids varies significantly depending on the physical properties of individual particles, including their shape and size. This is particularly evident for non-spherical particles where the fluid forces exerted are heavily dependent on the particle orientation relative to the flow direction. This leads to specific phenomena such as preferential orientations within a flow and self-organisation of clusters. However, the interactions between particles and the surrounding fluid are highly complex, and a comprehensive understanding of these phenomena is currently insufficient. This study focuses on the development of a numerical simulation model, which is capable of predicting the behaviour of granular materials composed of non-spherical particles in fluids. A Particle Resolved Direct Numerical Simulation (PR-DNS) model with the Volume Penalisation (VP) method is extended to handle particles of non-spherical shapes (superquadric particles). Using the developed model, the fluid flows through particle beds with various shapes, orientations and packing structures are simulated, and the resultant drag forces are rigorously investigated.

1. 研究背景と目的

流体中における粉粒体の挙動は、流動層や空気輸送といった産業プロセスから、土砂災害のような自然現象まで、広範な分野において極めて重要な役割を果たす。これらの現象を解明するためには、形状や粒径といった粒

子個々の微視的な物性が、周囲流体との相互作用に与える影響を理解する必要がある。特に、自然界や工業プロセスに存在する粒子の多くは非球形であるが、従来の多くの研究では、計算コストや問題の複雑さの観点から、球形粒子を仮定した解析が行われてきた (Nguyen et al., 2021a, 2021b)。しかし、非球形粒子においては、流体の

流れに対する向き（配向）によって粒子に働く流体力が大きく変化し、それが集合体としての優先的な配向形成や自己組織化といった、球形粒子では説明できない複雑な現象を引き起こすことが報告されている (Mahajan et al., 2018; Washino et al., 2023)。こうした粒子・流体間の相互作用は極めて複雑であり、特に粒子が密集した高充填状態における挙動の理解は未だ不十分な状態にある。

本研究の目的は、このような複雑な流体と非球形粒子との相互作用を解明することである。本研究では、幅広い粒子形状をパラメータにより表現できる superquadric モデルを採用し、Volume Penalisation (VP) 法による Particle Resolved Direct Numerical Simulation (PR-DNS) を可能とするようモデル開発を行う。さらに、このモデルを用いて様々な形状、配向、充填構造を有する粒子層を通過する流体のシミュレーションを行い、既存の流体抗力モデルの妥当性を評価し、新たなモデルを導出するための知見を得ることを目指す。

2. 研究方法

2.1 流体の支配方程式

流体を非圧縮と仮定すると、質量および運動量の保存式はそれぞれ以下のように記述される。

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

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{U}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U} \mathbf{U}) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \mathbf{f}_p \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{U} は流体速度、 t は時間、 ρ は流体密度、 p は圧力、 $\boldsymbol{\tau}$ は粘性応力テンソル、 \mathbf{f}_p は粒子からの相互作用力である。重力およびその他の外力は考慮しない。流体はニュートン流体であるとし、 $\boldsymbol{\tau}$ を以下の式で計算する。

$$\boldsymbol{\tau} = \mu (\nabla \mathbf{U} + \nabla \mathbf{U}^T) \quad (3)$$

ここで、 μ は流体粘度、上付き添え字 T はテンソルの転置を表す。

2.2 粒子-流体相互作用

\mathbf{f}_p は Volume Penalisation (VP) 法により以下のように与える (Angot et al., 1999; Hester et al., 2021; Nguyen et al., 2021a)。

$$\mathbf{f}_p = \frac{\rho \chi}{\eta} (\mathbf{U}_s - \mathbf{U}) \quad (4)$$

ここで、 \mathbf{U}_s は固体速度、 χ は流体と固体領域を識別するマスク関数、 η はペナルティパラメータであり、それぞれ以下の式で計算する。

$$\mathbf{U}_s = \mathbf{v} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r} \quad (5)$$

$$\chi = \frac{1}{2} \left(1 - \tanh \left(\frac{\sigma}{\delta} \right) \right) \quad (6)$$

$$\eta = 0.57 \frac{\delta^2}{\nu} \quad (7)$$

ここで、 \mathbf{v} は粒子中心の並進速度、 $\boldsymbol{\omega}$ は粒子中心周りの角速度、 \mathbf{r} は粒子中心からの相対位置ベクトル、 σ は粒子表面からの符号付き距離関数、 δ は固体-流体界面幅係数、 ν は流体の動粘度である。

2.3 粒子形状モデル

粒子形状は superquadric モデル (Barr, 1981) により、以下の式で表現する。

$$f(\mathbf{X}) = \left(\left| \frac{X}{a} \right|^{n_2} + \left| \frac{Y}{b} \right|^{n_2} \right)^{\frac{n_1}{n_2}} + \left| \frac{Z}{c} \right|^{n_1} - 1 \quad (8)$$

ここで、 $\mathbf{X} = (X, Y, Z)$ は粒子中心からの座標、 a, b, c は主軸方向の長さパラメータ、 n_1, n_2 は粒子形状パラメータである。粒子表面は $f(\mathbf{X}) = 0$ で定義され、粒子内側では $f(\mathbf{X})$ は負の値、外側では正の値となる。superquadric モデルでは、 a, b, c, n_1, n_2 の 5 パラメータを変更することで、楕円体、円柱、立方体といった様々な形状を表現することが可能であり、工業プロセスや自然界に存在する粒子形状の 80% 程度を表現できるとも報告されている。

マスク関数を求める際、球形粒子では粒子中心からの距離および粒子半径から、任意のセル中心での符号付距離関数を簡単に求めることができる。しかし、superquadric モデルにより粒子形状を表現した場合、符号付距離関数を解析的に求めることは困難であるため、以下に示す反復法による手法を提案する。ある位置における superquadric 関数の勾配は以下のように解析的に計算できる (Podlozhnyuk et al., 2017)。

$$\nabla f(\mathbf{X}) = \left(\frac{\partial f(\mathbf{X})}{\partial X}, \frac{\partial f(\mathbf{X})}{\partial Y}, \frac{\partial f(\mathbf{X})}{\partial Z} \right) \quad (9)$$

$$\frac{\partial f(\mathbf{X})}{\partial X} = \frac{n_1}{a} \left| \frac{X}{a} \right|^{n_2-1} \left(\left| \frac{X}{a} \right|^{n_2} + \left| \frac{Y}{b} \right|^{n_2} \right)^{\frac{n_1}{n_2}-1} \text{sgn}(X) \quad (10)$$

$$\frac{\partial f(\mathbf{X})}{\partial Y} = \frac{n_1}{b} \left| \frac{Y}{b} \right|^{n_2-1} \left(\left| \frac{X}{a} \right|^{n_2} + \left| \frac{Y}{b} \right|^{n_2} \right)^{\frac{n_1}{n_2}-1} \text{sgn}(Y) \quad (11)$$

$$\frac{\partial f(\mathbf{X})}{\partial Z} = \frac{n_1}{c} \left| \frac{Z}{c} \right|^{n_1-1} \text{sgn}(Z) \quad (12)$$

ここで、 $\text{sgn}(A)$ は A の符号を表す。セル中心 \mathbf{X}_c から最も近い粒子表面上の点 \mathbf{X}_s^n の $n+1$ 回目の予測値を、以下の式により与える。

$$\mathbf{X}_s^{n+1} = \mathbf{X}_s^n + \zeta \frac{f(\mathbf{X}_s^n) \nabla f(\mathbf{X}_s^n)}{|\nabla f(\mathbf{X}_s^n)|} \quad (13)$$

ここで、 $0 \leq \zeta \leq 1$ は緩和係数、 $\mathbf{X}_s^0 = \mathbf{X}_c$ である。符号付距離関数 σ は以下の式で求められる。

$$\sigma = \text{sgn}(f(\mathbf{X}_s^{n_{\max}})) |\mathbf{X}_s^n - \mathbf{X}_c| \quad (14)$$

ここで、 n_{\max} は最大反復回数である。

3. 研究成果

3.1 符号付き距離関数の精度検証

はじめに、式 (14) で与えられる符号付距離関数の計算精度について検討する。 $a=b=c$ 、 $n_1=2$ 、 $n_2=10$ で表現される superquadric 粒子を考える。最大反復回数 n_{\max} を十分に大きな値 ($n_{\max}=15$) として粒子表面からの符号付き距離関数を求め、それにより得られたマスク関数の値を数値的に評価した。図 1 に示されるように、数値的に評価されたマスク関数の値が、理論値と良好に一致していることが確認できる。

3.2 単一非球形粒子に働く流体抗力

流体中を一定速度で移動する、配向の固定された単一非球形粒子に働く流体抗力をシミュレーションにより評価した。粒子の長さパラメータは $2.5a=2.5b=c$ とし、形状パラメータ $n_1=n_2$ を 2 から 8 まで変化させた。計算領域のメッシュは、球体積相当径を d_0 として、粒子周辺でセルサイズが $0.0228d_0$ となるように段階的に細かくした。また、粒子レイノルズ数が 1 よりも十分に小さく、

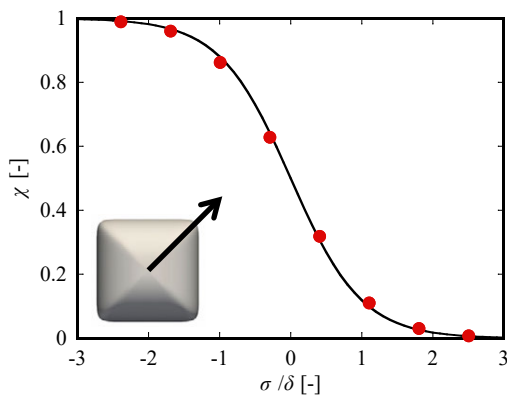


Fig. 1 The mask function as a function of the signed distance function plotted in the direction of the arrow in the inset. The solid line represents the theoretical curve, and the dots are numerically evaluated values using Eqn. (14) with $n_{\max} = 15$.

ストークス流れ領域となるよう粒子径・粘度・主流速度を決定した。

図 2 にシミュレーションで得られた流体抗力と迎え角との関係を示す。得られた流体抗力は、ザウター径（体積と表面積の比が等しい球の直径） d_s を用いたストークス抵抗により正規化している。図 2 より、粒子形状が違っていても正規化された流体抗力は近い値となっていることが確認される。次に、迎え角 0° と 90° の時の値を用いて以下の式で与えられる流体抗力の数値モデルを考える。

$$F_D = F_D^{\theta=0^\circ} + (F_D^{\theta=90^\circ} - F_D^{\theta=0^\circ}) \sin^2 \theta \quad (15)$$

式 (15) で予測される流体抗力を図 2 に実線で示す。予測式により得られた値とシミュレーション結果が非常に良好に一致していることがわかる。

3.3 非球形粒子充填層に働く流体抗力

粒子長さパラメータが $2.5a=2.5b=c$ で、形状パラメータが $n_1=n_2=2$ となる楕円体粒子充填層に働く流体抗力を、シミュレーションにより評価した。粒子充填率は $\phi=0.1\sim 0.4$ の範囲で変化させ、粒子レイノルズ数が 1 よりも十分に小さく、ストークス流れ領域となるよう粒子径・粘度・主流速度を決定した。また、界面幅係数は粒子間隙の流れを十分に解像できるように、充填率に合わせて適切に調整した。

非球形粒子に対して流体が及ぼす抗力を評価する場合には、粒子形状に加えて、流れに対する粒子配向が非常に重要となる。しかし、一般的に非球形粒子充填層内の各粒子配向は多様かつ複雑である。本研究では、Li ら (Li et al., 2019) による研究を参考に、粒子充填層の配向を以下で定義される Hermans の配向係数 S を用いて定量化した。

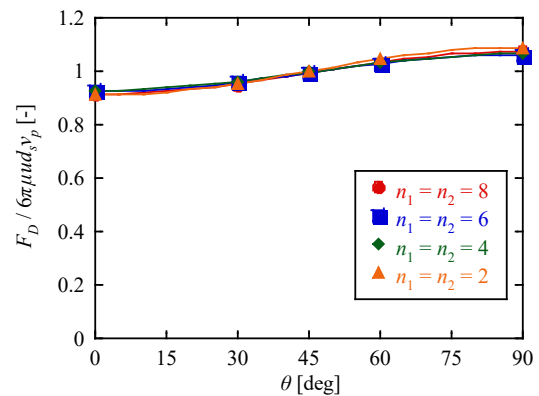


Fig. 2 Normalised drag forces acting on a single non-spherical particle with different shape parameters. The dots are the results obtained from the simulations, and the solid lines are obtained from Eqn. (15).

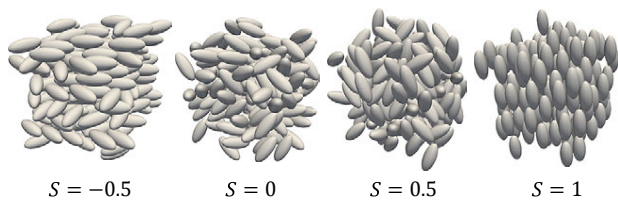


Fig. 3 Array of ellipsoidal particles with different Hermans orientation factors.

$$S = \frac{1}{2} \left(3 \overline{\cos^2 \theta} - 1 \right) \quad (16)$$

ここで、 θ は粒子主軸と基準方向間の角度である。 $\overline{\cos^2 \theta}$ はすべての粒子の平均値を表す。Hermans 配向係数は図 3 のように -0.5 から 1 までの値を取り、 $S = -0.5$ では全ての粒子の主軸は基準方向に対して垂直となり、 $S = 1$ では全ての粒子の主軸は基準方向に平行となる。なお、シミュレーションでは基準方向を流体の主流方向と一致させた。

粒子充填層は、以下の手順で作成した。

- ・初めに、対象とする非球形粒子を完全に内包することのできる球形粒子を十分に大きな領域内にランダムに発生させる。
- ・球形粒子を対象となる非球形粒子に置き換え、目標の S 値になるように粒子を回転させる。
- ・計算領域境界に壁面を配置し、対象となる充填率になるように、壁面を動かしながら計算領域を縮小する。その際、粒子が回転しないよう並進運動の方程式のみを解く。
- ・境界に配置した壁面を取り除いて周期境界とし、粒子にランダムな初速を与えて並進運動を一定時間計算する。その際、エネルギーが減衰しないよう粒子は完全弾性体として取り扱う。
- ・十分に時間が経った後で粒子速度を 0 m/s に矯正し、粒子位置を固定する。

図 4 に、シミュレーションで得られた流体抗力と Hermans 配向係数の関係を示す。また、Li らにより提案された流体抗力モデルの結果（実線）も合わせて示す。ここで、 u_{sf} は空塔速度（superficial velocity）である。図 4 より、いずれの充填率においても、 S の値が大きくなるほど流体抗力が小さくなっており、Li らのモデルとも定性的な一致を見せている。これは、粒子配向が流体の主流方向に平行となるため、流路のねじれ度（流体が粒子を迂回する際の経路の複雑さを表す指標）が小さくなるためであると考えられる。また、低充填率（ $\phi = 0.1, 0.2$ ）では Li らのモデルはシミュレーション結果と定量的にもよい一致を見せているが、高充填率（ $\phi = 0.3, 0.4$ ）では結果に違いがあることがわかる。以上より、現在提案されている流体抗力モデルでは充填率が大きくなった場合に精度が悪くなることが明らかとなった。この原因の一つとして、Li らの研究と本研究との間の粒子充填方法の違

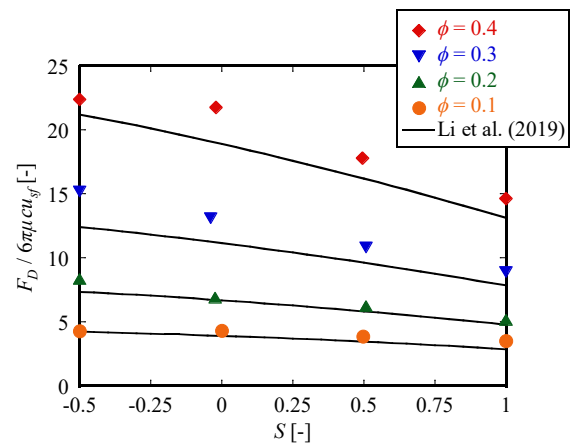


Fig. 4 Normalised drag forces acting on the arrays of ellipsoidal particles. u_{sf} is the superficial velocity.

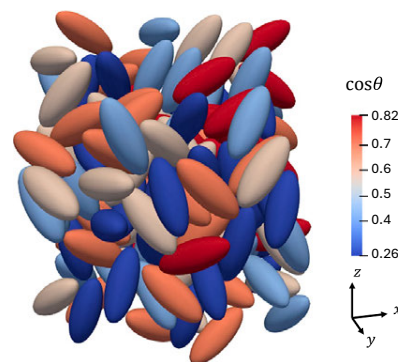


Fig. 5 Orientation of ellipsoids with $\phi = 0.4$ and $S \approx 0$.

いがあげられる。Li らの研究では、あらかじめ目標となる粒子よりも小さな粒子を生成し、対象の充填率になるよう粒子径を徐々に大きくしているため、粒子充填層作成時に見られる粒子の移動量は限定的である。一方、本研究では粒子生成後に粒子を完全弾性衝突・並進運動させることで充填層を作成している。そのため、図 5 にあるように、局所的に配向の近い粒子が集まっている箇所が点在しており、これが抗力に影響を与えたと考えられる。言い換えると、既存の流体抗力モデルは粒子の配向が一樣であれば適用可能であるが、局所的な偏りがある場合には補正が必要であることが明らかとなった。

図 6 に、粒子長さパラメータが $2.5a = 2.5b = c$ で、形状パラメータが $n_1 = n_2 = 8$ となる直方体粒子充填層に対する流体抗力を、図 4 の楕円体粒子充填層に対する結果と合わせて示す。図 2 と同様に、流体抗力はザウター径（体積と表面積の比が等しい球の直径）を用いたストークス抵抗で無次元化している。充填率が比較的低い場合は、図 2 の結果と同じく、楕円体粒子と直方体粒子で無次元化抗力に大きな差は見られない。したがって、ザウター径を用いることで、Li らの流体抗力モデルを直方体粒子に対しても適用することができる。しかし、充填率が 0.4 のときは、直方体粒子の無次元化抗力が楕円体粒子のもの

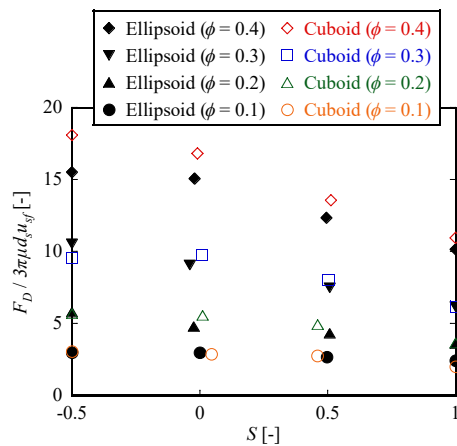


Fig. 6 Normalised drag forces acting on the arrays of ellipsoidal and cuboid particles.

のよりも有意に大きくなっていることがわかる。これは、充填率が大きい場合には流路のねじれ度が粒子形状により影響を受けるためであると推察される。したがって、高充填率の粉体層に対する流体抗力を予測するためには、粒子の幾何学効果を考慮する必要があることがわかった。

3.4 まとめ

本研究では、Volume Penalisation (VP) 法と superquadric モデルを組み合わせた Particle Resolved Direct Numerical Simulation (PR-DNS) モデルを開発し、非球形粒子に働く流体抗力の評価を行った。得られた主な成果を以下にまとめる。

- ・ 単一非球形粒子の流体抗力をシミュレーションにより求め、粒子の配向（迎え角）に基づいた流体抗力モデルを提案した。シミュレーションの結果、粒子形状パラメータが異なる場合でも、提案したモデルで無次元化流体抗力を良好に表現できることが確認された。
- ・ Hermans の配向係数 S を用いて粒子層の配向を定量化した結果、粒子が主流方向に平行に（ S の値が大きくなるほど）流体抗力が減少することが確認された。
- ・ Li らによる既存の流体抗力モデルは低充填率の場合に高い精度を示したが、充填率が大きくなるにつれてシミュレーション結果と差があることが確認された。以上の結果より、本成果は、高充填非球形粒子系における抗力モデル高度化に資する重要な知見を提供する

〈外部発表成果〉

口頭・ポスター発表

1. K. Washino, “Resolved and unresolved CFD–DEM coupling simulation of three-phase flows”, International Conference on Numerical Methods in Multiphase Flows – 5 (Plenary

ものである。これは、粒子充填層の局所的な配向の偏りに起因するものであると推察される。

- ・ 充填率が高い場合、粒子形状により幾何学効果が顕著になることがわかった。これにより、ねじれ度などの流路の特性が変化し、粒子に働く流体抗力が影響を受けるため、これらを考慮した補正が必要であることが示唆された。

参考文献

- Angot P., Bruneau C.-H., Fabrie P., A penalization method to take into account obstacles in incompressible viscous flows, *Numerische Mathematik*, 81 (1999) 497–520.
<https://doi.org/10.1007/s002110050401>
- Barr A., Superquadrics and angle-preserving transformations, *IEEE Comput Graph Appl*, 1 (1981) 11–23.
<https://doi.org/10.1109/MCG.1981.1673799>
- Hester E.W., Vasil G.M., Burns K.J., Improving accuracy of volume penalised fluid-solid interactions, *J Comput Phys*, 430 (2021) 110043. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2020.110043>
- Li X., Jiang M., Huang Z., Zhou Q., Effect of particle orientation on the drag force in random arrays of prolate ellipsoids in low-Reynolds-number flows, *AIChE Journal*, 65 (2019) e16621.
<https://doi.org/10.1002/aic.16621>
- Mahajan V.V., Padding J.T., Nijssen T.M.J., Buist K.A., Kuipers J.A.M., Nonspherical particles in a pseudo-2D fluidized bed: experimental study, *AIChE Journal*, 64 (2018) 1573–1590.
<https://doi.org/10.1002/aic.16078>
- Nguyen G.T., Chan E.L., Tsuji T., Tanaka T., Washino K., Resolved CFD–DEM coupling simulation using Volume Penalisation method, *Advanced Powder Technology*, 32 (2021a) 225–236.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.12.004>
- Nguyen G.T., Chan E.L., Tsuji T., Tanaka T., Washino K., Interface control for resolved CFD–DEM with capillary interactions, *Advanced Powder Technology*, 32 (2021b) 1410–1425.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.03.004>
- Podlozhnyuk A., Pirkner S., Kloss C., Efficient implementation of superquadric particles in Discrete Element Method within an open-source framework, *Comput Part Mech*, 4 (2017) 101–118.
<https://doi.org/10.1007/s40571-016-0131-6>
- Washino K., Chan E.L., Tsujimoto T., Tsuji T., Tanaka T., Development of resolved CFD–DEM coupling model for three-phase flows with non-spherical particles, *Chem Eng Sci*, 267 (2023) 118335.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118335>

talk, Reykjavik, Iceland, Jun. 26–28, 2024).

2. K. Washino, E.L. Chan, E. Ishimaru, T. Tsuji, T. Tanaka, “Simulations of three-phase flows with irregularly shaped particles using resolved CFD–DEM coupling model”, The 10th International Conference on Discrete Element Methods (Jul. 1–5, 2025).

HPTF23119

高効率な CO₂ 変換のための革新的な多孔性材料の開発 —超微細ミクロ孔カーボンによる CO₂ 吸着に焦点—

Development of Innovative Porous Materials for High-Efficiency CO₂ Conversion

—Focus on CO₂ Capture via Ultramicroporous Biomass-Derived Carbon—



研究代表者 Research leader: **Kiet Le Anh CAO**

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: caoleanhkiet@hiroshima-u.ac.jp

抄 録

CO₂ 回収に向けて、低コストかつ高効率な吸着材の開発が求められている。なかでも、バイオマス由来多孔質カーボン材料は、細孔構造を柔軟に制御でき、かつ製造コストも低いことから、有望な材料として注目されている。本研究では、環境調和型活性化剤である K₂CO₃ を用い、スプレードライ法と炭素化を組み合わせることで、クラフトリグニン（クラフト法により得られるリグニン）由来多孔質カーボンの持続可能な合成法を提案した。K₂CO₃ は、従来の KOH と比較して毒性および腐食性が低く、装置の長期使用や大規模応用に適している。さらに、CO₂ 吸着に有利なミクロ孔構造を形成するとともに、廃棄物管理の簡素化にも寄与する。本手法では、炭素化と活性化を一段階で同時に行うことにより、プロセスの簡略化と効率向上を実現した。得られた多孔質カーボンは、298 K において 4.54 mmol/g の CO₂ 吸着容量を示し、KOH 活性化材料と同等の性能を示した。さらに、活性化条件と細孔構造の相関解析により、超微細ミクロ孔が CO₂ 吸着に重要な役割を果たすことを明らかにした。本研究で対象とする CO₂ 吸着プロセスは、将来的な CO₂ 変換技術における前処理段階として重要な役割を担うものである。

ABSTRACT

The development of cost-effective and efficient adsorbents for CO₂ capture has attracted increasing interest, with biomass-derived porous carbon materials emerging as promising candidates owing to their tunable porosity, excellent textural properties, and low production cost. This study presents a sustainable approach for synthesizing porous carbon from Kraft lignin using K₂CO₃ as an environmentally friendly activator via spray drying combined with a one-step carbonization process. Compared with conventional KOH, K₂CO₃ exhibits lower toxicity and corrosiveness, making it safer for long-term equipment operation and more suitable for large-scale applications. Furthermore, K₂CO₃ effectively generates microporous structures favorable for CO₂ adsorption while simplifying waste management due to its benign and recyclable carbonate residues. Unlike the conventional two-step activation method, our approach integrates carbonization and activation into a single step, reducing production time and enhancing efficiency. The resulting porous carbon materials exhibit a CO₂ adsorption capacity of 4.54 mmol/g at 298 K, comparable to those activated with KOH and superior to many previously reported adsorbents. In addition, the effects of K₂CO₃ concentration and carbonization temperature were studied to optimize CO₂ adsorption performance. A linear correlation analysis between pore structure parameters and CO₂ capture highlights ultramicropores as key

contributors to adsorption efficiency. This CO₂ capture process represents a crucial upstream step toward the development of efficient CO₂ conversion systems.

1. Background

The rapid increase in atmospheric CO₂ concentration due to the extensive consumption of fossil fuels has intensified global climate change, making the development of efficient CO₂ capture technologies an urgent priority (Raganati and Ammendola, 2024). Among various carbon capture strategies, solid adsorption using porous materials has attracted considerable attention because of its high efficiency, low energy consumption, and structural tunability. In particular, porous carbon materials are promising CO₂ adsorbents due to their high porosity, excellent thermal and chemical stability, moderate heat of adsorption, and low regeneration energy (Tian et al., 2020; Zhao et al., 2024). Biomass-derived porous carbon is especially attractive due to the renewable and low-cost nature of biomass resources. Lignin, the second most abundant biopolymer, is produced in large quantities as an industrial by-product but remains significantly underutilized. In addition, lignin possesses high carbon content and wide availability, making it a promising precursor for sustainable porous carbon production (Kitamoto et al., 2022; Madhu et al., 2023). However, conventional methods for preparing lignin-derived porous carbon often rely on complex, multi-step activation processes and harsh conditions, which limit scalability and industrial application. In particular, CO₂ capture is recognized as a fundamental prerequisite for efficient downstream CO₂ conversion processes, highlighting the importance of developing high-performance adsorbent materials.

Chemical activation is widely used to develop microporous structures favorable for CO₂ adsorption, with potassium hydroxide (KOH) being the most effective activator (Cao et al., 2021a, b). Nevertheless, its high corrosiveness, toxicity, and associated environmental and economic concerns highlight the need for greener alternatives. Potassium carbonate (K₂CO₃) has emerged as an environmentally benign activator due to its low toxicity, reduced corrosiveness, and effective micropore generation, while offering safer waste management and improved suitability for large-scale production (Singh et al., 2023). Despite the potential of lignin and K₂CO₃, scalable and simplified synthesis routes remain limited. Spray drying provides a promising solution, enabling continuous, single-step processing with excellent compositional control and scalability (Cao and Ogi, 2025). However, there are no reported studies on the successful preparation of porous carbon derived from lignin and K₂CO₃ utilizing a spray-drying method for enhanced CO₂ capture. In particular, the influence of K₂CO₃ concentration and carbonization temperature on

pore structure and CO₂ adsorption performance remains unexplored. Addressing these challenges, this research aims to develop sustainable porous carbon materials from lignin using a spray-drying-assisted activation strategy with K₂CO₃ as a green activator alternative to conventional activators. By integrating carbonization and activation into a single step, this approach simplifies the synthesis process and enhances its industrial feasibility, contributing to the advancement of scalable and environmentally friendly CO₂ adsorption materials (Cao et al., 2025).

2. Experimental

Porous carbon materials were synthesized from Kraft lignin using a spray-drying-assisted chemical activation method with different alkali activators (K₂CO₃, KOH, NaOH, and Na₂CO₃) (Fig. 1). Cross-linked Kraft lignin was dissolved in distilled water containing a specified amount of activator to form a homogeneous precursor solution, while maintaining a constant lignin concentration of 1 wt%. The solution was spray dried using a two-fluid nozzle spray dryer (BUCHI B-290) at an inlet temperature of 120°C and a feed rate of 2.5 mL/min, with hot air as the carrier gas, to obtain lignin/activator composite particles. The composite particles were subsequently carbonized in a horizontal furnace under a nitrogen atmosphere (1.0 L/min) by heating to 500–900°C at a rate of 5°C/min and holding for 1 h. After carbonization, residual alkali species were removed by acid etching with 10 wt% HCl, followed by repeated washing with distilled water until neutral pH and drying at 105°C for 12 h. The resulting samples were denoted as PC-X-Y-Z, where X rep-

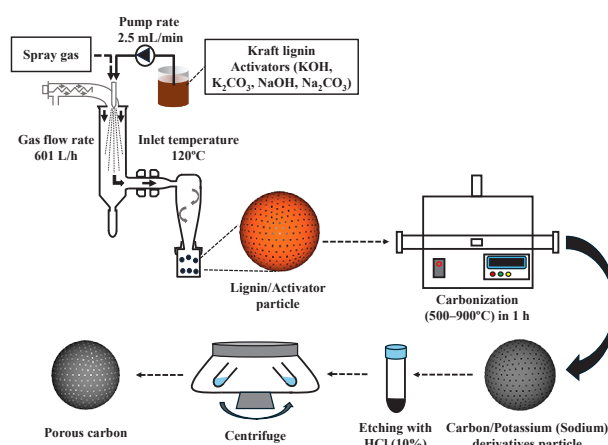


Fig. 1 Schematic illustration of the spray-drying-assisted synthesis route for porous carbon particles derived from lignin using different chemical activators.

resents the type of activator (K_2CO_3 , KOH, NaOH, or Na_2CO_3), Y indicates the activator-to-lignin mass ratio (0.25–2.0), and Z corresponds to the carbonization temperature (500–900°C). A control sample prepared without activator and carbonized at 700°C was labeled PC-700.

3. Results and Discussion

3.1 Comparison of CO_2 adsorption capacities of porous carbon particles synthesized using different activators

The effectiveness of K_2CO_3 as an activator for lignin-derived porous carbon was evaluated by comparison with KOH, NaOH, and Na_2CO_3 under identical synthesis conditions (activator/lignin mass ratio of 0.5 and carbonization at 700°C). As shown in Fig. 2(a), the sample activated with K_2CO_3 (PC- K_2CO_3 -0.5-700) exhibited the highest CO_2 adsorption capacity of 4.54 mmol/g at 298 K and 100 kPa, slightly exceeding that of KOH-activated carbon (4.45 mmol/g) and clearly outperforming NaOH (3.98 mmol/g) and Na_2CO_3 (3.79 mmol/g). Although KOH provided a comparable adsorption capacity, its high corrosiveness and toxicity limit practical applicability, highlighting K_2CO_3 as a safer and more sustainable alternative. N_2 adsorption/desorption isotherms (Fig. 2(b)) indicate that all samples exhibit type IV isotherms with hysteresis loops, corresponding to micro–mesoporous structures. Pore size distribution analyses (Fig. 2(c, d)) reveal the coexistence of ultramicropores (0.4–0.7 nm) and mesopores (2–50 nm). Among the samples, PC- K_2CO_3 -0.5-700 displayed the highest specific surface area (SSA) and a well-developed ultramicroporous structure (Table 1). In contrast, Na_2CO_3 activation resulted in the lowest SSA and weakest pore development, consistent with its inferior CO_2 adsorption performance. The superior performance of K_2CO_3 can be attributed to its balanced activation behavior. During carbonization, K_2CO_3 decomposes into K_2O and CO_2 , where the released CO_2 promotes controlled etching of the carbon matrix to generate abundant ultramicropores, while K_2O assists in pore expansion without causing excessive structural collapse. This contrasts with KOH, whose higher reactivity can lead to overly aggressive etching, and Na_2CO_3 , whose low reactivity limits pore formation.

CO_2 adsorption on porous carbon is dominated by physisorption, where ultramicropores (<0.7 nm) play a decisive role by enhancing van der Waals interactions through molecular confinement. As shown in Fig. 2(c) and Table 1, PC- K_2CO_3 -0.5-700 possesses a higher ultramicropore volume (0.554 cm^3/g) than NaOH- and Na_2CO_3 -activated samples, explaining its superior adsorption capacity. The similar ultramicropore volume and SSA of PC- K_2CO_3 -0.5-700 and PC-KOH-0.5-700 account for their comparable CO_2 uptake. These results demonstrate that

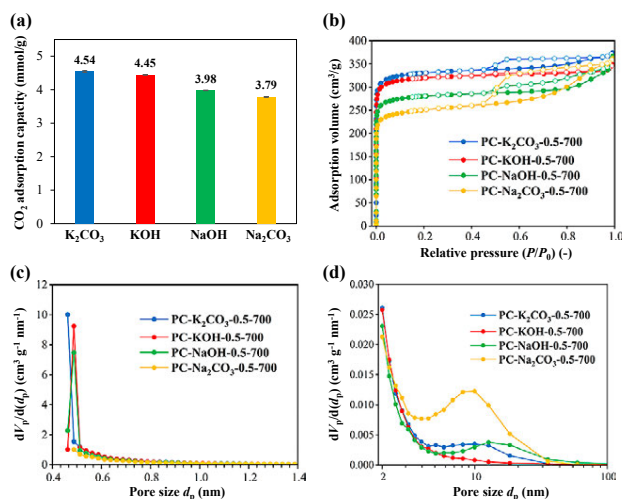


Fig. 2 (a) CO_2 adsorption capacity, (b) N_2 adsorption/desorption isotherms, and pore size distributions determined by (c) HK (Horváth–Kawazoe) and (d) BJH (Barrett–Joyner–Halenda) methods for lignin-derived porous carbon activated with K_2CO_3 , KOH, NaOH, and Na_2CO_3 (activator/lignin = 0.5; 700°C, 1 h).

Table 1 Textural properties of lignin-derived porous carbon activated with K_2CO_3 , KOH, NaOH, and Na_2CO_3 (activator/lignin = 0.5; 700°C, 1 h).

Sample	SSA (m^2/g)	Ultramicropore volume ($V_{\text{ultramicropore}}$) (cm^3/g)	Mesopore volume (V_{meso}) (cm^3/g)
PC- K_2CO_3 -0.5-700	1308.8	0.554	0.178
PC-KOH-0.5-700	1259.8	0.550	0.144
PC-NaOH-0.5-700	1107.8	0.493	0.195
PC- Na_2CO_3 -0.5-700	973	0.463	0.262

K_2CO_3 is an effective and environmentally benign activator capable of producing porous carbon with high ultramicroporosity and CO_2 adsorption capacity, outperforming NaOH and Na_2CO_3 . This establishes K_2CO_3 as a preferred activator for further optimization toward high-efficiency CO_2 capture.

3.2 Effect of different K_2CO_3 concentrations on the structure and morphology of porous carbon particles

Fig. 3 shows SEM images of carbon particles prepared without and with different K_2CO_3 /lignin mass ratios. In the absence of K_2CO_3 , the particles exhibit a relatively smooth and spherical morphology (Fig. 3(a)). At low K_2CO_3 /lignin mass ratios (0.25–0.5), uniform spherical particles are maintained (Fig. 3(b, c)).

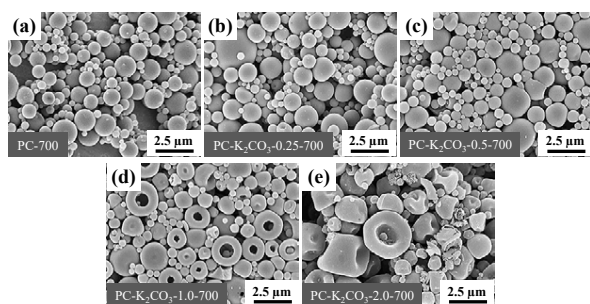


Fig. 3 SEM images of lignin-derived carbon particles prepared using K_2CO_3 at different K_2CO_3 /lignin mass ratios of (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 1.0, and (e) 2.0. All samples were prepared at 700°C for 1 h.

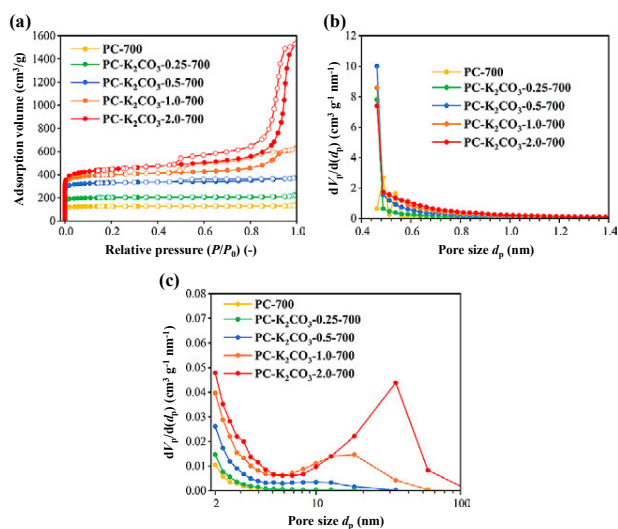


Fig. 4 (a) N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distributions obtained by (b) HK and (c) BJH methods for lignin-derived porous carbon prepared with K_2CO_3 at different K_2CO_3 /lignin mass ratios (700°C, 1 h).

In contrast, increasing the K_2CO_3 /lignin mass ratio to 1.0–2.0 leads to irregular particle morphologies with surface cavities (Fig. 3(d, e)). This structural evolution is attributed to the intensified decomposition of K_2CO_3 at higher concentrations, where released potassium species and CO_2 promote excessive etching and oxidation of the carbon framework, disrupting structural integrity.

N_2 adsorption/desorption isotherms for samples prepared at different K_2CO_3 /lignin mass ratios are shown in Fig. 4. PC-700 and PC-K₂CO₃-0.25-700 exhibit type I isotherms (Fig. 4(a)), indicating predominantly microporous structures. With increasing K_2CO_3 content (0.5–2.0), the isotherms evolve to type IV with pronounced hysteresis loops, reflecting the coexistence of micro- and mesopores. The pore size distributions (Fig. 4(b, c)) reveal micropores mainly in the 0.5–1 nm range and mesopores spanning 2–50 nm for all samples. The textural parameters

Table 2 Textural properties of porous carbon particles synthesized from Kraft lignin and K_2CO_3 at varying K_2CO_3 /lignin mass ratios.

Sample	SSA (m ² /g)	Ultramicropore volume ($V_{ultramicro}$) (cm ³ /g)	Mesopore volume (V_{meso}) (cm ³ /g)
PC-700	502.3	0.276	0.051
PC-K ₂ CO ₃ -0.25-700	810.5	0.433	0.079
PC-K ₂ CO ₃ -0.5-700	1308.8	0.554	0.178
PC-K ₂ CO ₃ -1.0-700	1560.4	0.532	0.530
PC-K ₂ CO ₃ -2.0-700	1695.5	0.529	1.837

summarized in Table 2 demonstrate that K_2CO_3 concentration strongly influences pore development. Without K_2CO_3 , porous carbon shows the lowest SSA. Increasing the K_2CO_3 /lignin mass ratio from 0.25 to 2.0 significantly enhances SSA, owing to enhanced gas evolution and potassium-assisted pore formation during activation. However, the distribution of micropores varies with K_2CO_3 concentration. Notably, PC-K₂CO₃-0.5-700 exhibits the highest ultramicropore volume, which is particularly favorable for CO_2 adsorption. Therefore, a K_2CO_3 /lignin mass ratio of 0.5 was identified as optimal and selected for subsequent studies on the effect of carbonization temperature on CO_2 adsorption performance.

3.3 Effect of different carbonization temperatures on the morphology and structure of porous carbon particles

N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distributions are presented in Fig. 5, with corresponding textural parameters summarized in Table 3. All samples exhibit type IV isotherms with distinct hysteresis loops (Fig. 5(a)), indicating the coexistence of micropores and mesopores. The pore size distributions (Fig. 5(b, c)) reveal that ultramicropores are centered at approximately 0.46 nm for samples carbonized at 500–800°C. At 900°C, however, enhanced activation by K_2CO_3 leads to excessive etching, resulting in pore widening and a shift of the ultramicropore distribution toward larger sizes. As shown in Table 3, increasing the carbonization temperature significantly enhances the SSA. This trend is attributed to intensified reduction and decomposition of K_2CO_3 at high temperatures, generating reactive potassium species and gaseous products that promote pore formation. Nevertheless, ultramicropore volume does not increase monotonically with temperature. Notably, PC-K₂CO₃-0.5-700 exhibits the highest ultramicropore volume, which is favorable

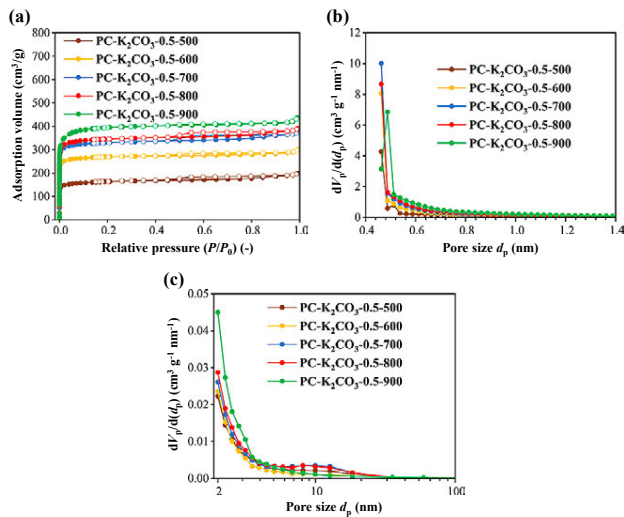


Fig. 5 (a) N₂ adsorption/desorption isotherms and pore size distributions obtained by (b) HK and (c) BJH methods for lignin-derived porous carbon prepared with K₂CO₃ at different carbonization temperatures (K₂CO₃/lignin = 0.5).

Table 3 Textural properties of lignin-derived porous carbon activated using K₂CO₃ at different carbonization temperatures.

Sample	SSA (m ² /g)	Ultramicropore	Mesopore
		volume (V _{ultramicro}) (cm ³ /g)	volume (V _{meso}) (cm ³ /g)
PC-K ₂ CO ₃ -0.5-500	635.2	0.308	0.123
PC-K ₂ CO ₃ -0.5-600	1067.8	0.497	0.125
PC-K ₂ CO ₃ -0.5-700	1308.8	0.554	0.178
PC-K ₂ CO ₃ -0.5-800	1357.8	0.538	0.198
PC-K ₂ CO ₃ -0.5-900	1457.6	0.506	0.256

for CO₂ adsorption. These results indicate that although higher carbonization temperatures increase overall porosity, excessive activation at high temperatures can diminish ultramicroporous features critical for CO₂ capture. Therefore, a carbonization temperature of 700°C provides an optimal balance between surface area development and ultramicropore preservation, leading to superior CO₂ adsorption performance.

3.4 CO₂ adsorption capacity of porous carbon particles derived from Kraft lignin and K₂CO₃

The CO₂ adsorption performance of lignin-derived porous carbon activated with K₂CO₃ was evaluated at 298 K and 100 kPa, and the results are summarized in Fig. 6. As shown in

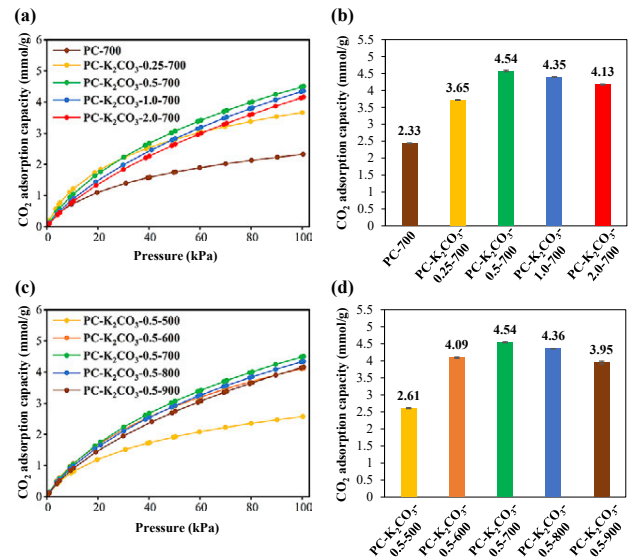


Fig. 6 CO₂ adsorption isotherms and CO₂ adsorption capacities of lignin-derived porous carbon: (a, b) effect of K₂CO₃/lignin mass ratio at 700°C, 1 h, and (c, d) effect of carbonization temperature at K₂CO₃/lignin = 0.5.

Fig. 6(a, b), porous carbon prepared with K₂CO₃ exhibits significantly higher CO₂ adsorption capacity than the sample without K₂CO₃ (2.33 mmol/g), reflecting the critical role of K₂CO₃ in developing porosity, particularly ultramicropores favorable for CO₂ capture. Increasing the K₂CO₃/lignin mass ratio from 0.25 to 0.5 enhances CO₂ uptake from 3.65 to 4.54 mmol/g. However, a further increase in K₂CO₃ content results in a gradual decline in adsorption capacity, despite higher SSA. This trend highlights that CO₂ adsorption is governed primarily by ultramicropore volume rather than total SSA. Because the kinetic diameter of CO₂ (~0.33 nm) closely matches the size of ultramicropores, these pores provide strong confinement and enhance adsorption through micropore filling. Accordingly, PC-K₂CO₃-0.5-700, which possesses the highest ultramicropore volume, exhibits the maximum CO₂ adsorption capacity (4.54 mmol/g). In contrast, samples with higher K₂CO₃ loadings contain larger mesopore volumes, which contribute little to CO₂ adsorption at ambient pressure, leading to reduced performance.

The effect of carbonization temperature on CO₂ adsorption was further examined for samples prepared with a K₂CO₃/lignin mass ratio of 0.5, as shown in Fig. 6(c, d). CO₂ uptake increases markedly with carbonization temperature from 500 to 700°C (2.61 to 4.54 mmol/g) due to enhanced pore development. However, increasing the temperature to 900°C results in a decline in adsorption capacity (3.95 mmol/g), attributed to excessive activation and widening or collapse of ultramicropores. The superior performance of PC-K₂CO₃-0.5-700 is therefore associated with its optimal ultramicropore volume, confirming the strong correlation between ultramicroporosity and CO₂ adsorp-

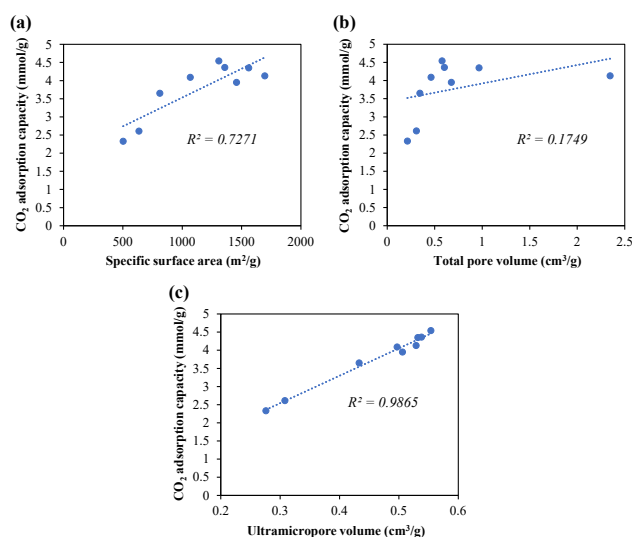


Fig. 7 Linear correlations between CO₂ adsorption capacity (at 298 K) and (a) specific surface area, (b) total pore volume, and (c) ultramicropore volume of porous carbon materials.

tion efficiency. These results demonstrate that a K₂CO₃/lignin mass ratio of 0.5 and a carbonization temperature of 700°C provide an optimal balance between pore development and structural stability, leading to high-efficiency CO₂ adsorption.

To clarify the dominant factor governing CO₂ adsorption, linear correlation analyses were performed between CO₂ uptake and key textural parameters of K₂CO₃-activated porous carbon, as shown in Fig. 7. Among the evaluated parameters, ultramicropore volume exhibits the strongest correlation with CO₂ adsorption capacity ($R^2 = 0.9865$), demonstrating that ultramicropore volume plays a decisive role in determining adsorption performance. This result reflects the effective confinement of CO₂ molecules within ultramicropores, which enhances van der Waals interactions and promotes efficient pore filling. In contrast, the SSA shows only a moderate correlation with CO₂ uptake ($R^2 = 0.7271$), indicating that while a high SSA provides adsorption sites, it is not sufficient alone to ensure high adsorption efficiency. Total pore volume displays a weak correlation ($R^2 = 0.1749$), confirming that larger pores contribute minimally to CO₂ capture due to poor molecular confinement at ambient pressure. The correlation analysis clearly identifies ultramicropore volume as the primary determinant of CO₂ adsorption capacity.

4. Conclusion

A sustainable and scalable strategy was developed to produce high-performance porous carbon from Kraft lignin using K₂CO₃ as an environmentally benign activator via a spray-drying-assisted one-step carbonization process. This integrated approach simplifies synthesis compared with conventional two-step

activation, reduces energy consumption, and improves industrial feasibility. K₂CO₃ effectively promotes the formation of micropores and ultramicropores while exhibiting low toxicity, reduced corrosiveness, and ease of waste management. The optimized porous carbon prepared at a K₂CO₃/lignin mass ratio of 0.5 and a carbonization temperature of 700°C achieved a high CO₂ adsorption capacity of 4.54 mmol/g (298 K, 100 kPa). Systematic analysis confirmed that ultramicropore volume is the dominant factor governing CO₂ uptake. This study demonstrates the potential of K₂CO₃-activated lignin-derived porous carbon as a green and efficient adsorbent, providing a promising pathway for sustainable CO₂ capture applications. These findings provide a foundation for the development of integrated CO₂ capture and conversion systems, where efficient adsorption plays a critical upstream role.

References

- Cao K.A.L., Cao K.L.A., Abdillah O.B., Septiani E.L., Hirano T., Nguyen N.T., Ogi T., Correlation between pore characteristics and high-performance carbon dioxide capture of sustainable porous carbon derived from Kraft lignin and potassium carbonate, *Energy & Fuels*, 39 (2025) 6372–6387. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5c00125>
- Cao K.L.A., Kitamoto Y., Iskandar F., Ogi T., Sustainable porous hollow carbon spheres with high specific surface area derived from Kraft lignin, *Advanced Powder Technology*, 32 (2021a) 2064–2073. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.04.012>
- Cao K.L.A., Ogi T., Advanced carbon sphere-based hybrid materials produced by innovative aerosol process for high-efficiency rechargeable batteries, *Energy Storage Materials*, 74 (2025) 103901. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103901>
- Cao K.L.A., Rahmatika A.M., Kitamoto Y., Nguyen M.T.T., Ogi T., Controllable synthesis of spherical carbon particles transition from dense to hollow structure derived from Kraft lignin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 589 (2021b) 252–263. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.077>
- Kitamoto Y., Cao K.L.A., Le P.H., Abdillah O.B., Iskandar F., Ogi T., A sustainable approach for preparing porous carbon spheres derived from Kraft lignin and sodium hydroxide as highly packed thin film electrode materials, *Langmuir*, 38 (2022) 3540–3552. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c03489>
- Madhu R., Periasamy A.P., Schlee P., Hérou S., Titirici M.M., Lignin: a sustainable precursor for nanostructured carbon materials for supercapacitors, *Carbon* 207 (2023) 172–197. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.03.001>
- Raganati F., Ammendola P., CO₂ post-combustion capture: a critical review of current technologies and future directions, *Energy & Fuels*, 38 (2024) 13858–13905. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c02513>
- Singh G., Maria Ruban A., Geng X., Vinu A., Recognizing the potential of K-salts, apart from KOH, for generating porous carbons using

chemical activation, *Chemical Engineering Journal*, 451 (2023) 139045. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139045>

Tian W., Zhang H., Duan X., Sun H., Shao G., Wang S., Porous carbons: structure-oriented design and versatile applications, *Advanced Functional Materials*, 30 (2020) 1909265. <https://doi.org/10.1002/adfm.201909265>

Zhao J., Zhang W., Wang Q., Shen D., Wang Z., Lignin-derived porous carbons for efficient CO₂ adsorption, *Carbon Capture Science and Technology*, 13 (2024) 100233.

<https://doi.org/10.1016/j.ccst.2024.100233>

〈外部発表成果〉

論文発表

1. Cao K.L.A., Cao K.L.A., Abdillah O.B., Septiani E.L., Hirano T., Nguyen N.T., Ogi T., Correlation between pore characteristics and high-performance carbon dioxide capture of sustainable porous carbon derived from Kraft lignin and potassium carbonate, *Energy & Fuels*, 39 (2025) 6372–6387. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5c00125>

口頭・ポスター発表

1. Cao K.L.A., Ogi T., “Advanced synthesis of porous carbon spheres from Kraft lignin with controllable structures through a spray drying process”, *Spray Drying Symposium 2024 in Fraunhofer ISC (Würzburg, Germany, Apr. 8, 2024)*.
2. Cao K.L.A., Ogi T., “Sustainable porous carbon spheres derived from lignin as electrode materials for supercapacitors”, *15th Korea-Japan Symposium on Materials and Interfaces (Seoul, South Korea, Nov. 28, 2024)*.

4-2 令和6年度 研究者育成のための援助成果報告

HPTF24501

新規材料創成に向けたナノ粒子高速射出技術の開発

Development of High-Speed Nanoparticle Ejection Technique for Fabrication of Advanced Materials



梶原 美紀

援助対象者 Scholarship Student: 梶原 美紀 **Miki KAJIHARA**

中央大学大学院理工学研究科 博士課程後期 2年

Graduate School of Science and Engineering, Chuo University, PhD student (D2)

E-mail: m-kajihara@mater.mech.chuo-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 米津 明生 **Akio YONEZU**

教授, Professor

E-mail: yonezu@mech.chuo-u.ac.jp

抄 録

レーザー誘起粒子衝突試験 (Laser-Induced Particle Impact Testing: LIPIT) は、レーザーアブレーションを駆動力として、マイクロサイズの微小粒子を数 km/s 程度まで加速・射出可能な手法である。この手法により、より小さな粒子を高速で射出できれば高ひずみ速度に起因する微視組織変化を利用した金属材料の新たな表面改質や、メンブレン構造体への微細加工など、新たな産業応用が期待される。本研究では LIPIT および粒子速度計測手法の開発を行った。粒子速度の計測には高速度カメラが用いられるが、本研究で開発した応力発光体センサーを用いることで、先頭粒子の速度を簡易的に捉えることに成功した。さらに、直径 500 nm のシリカ粒子といったナノスケール粒子の高速射出を実現した。加えて、微小メンブレン材料の例としてグラフェンおよび酸化グラフェンの高速貫通試験を実施した。

ABSTRACT

Laser-Induced Particle Impact Testing (LIPIT) uses laser ablation as a driving force to eject micro-sized particles at speeds of several km/s. Because plastic deformation of metallic materials depends on strain rate, the smaller particles achieved by LIPIT enable higher strain-rate impacts, resulting in the development of new industrial applications such as surface modification and machining fine holes in membrane structures. Therefore, this study developed LIPIT enabling smaller particle ejection and a particle velocity measurement method. Particle velocity measurements are generally performed using high-speed cameras, but we successfully captured the velocity of the leading particle using the developed mechanoluminescent sensor. Furthermore, we succeeded in ejecting sub-micron particles (silica particles with a diameter of 500 nm) and realized high-speed penetration testing of graphene and graphene oxide.

1. 緒言

粒子衝突試験技術は、材料の耐衝撃性評価や表面改質において重要な基盤技術である。航空宇宙分野では、高

速飛翔するスペースデブリや宇宙ダストに曝されるため、これに耐えうる強靱な材料創成が求められている (Adushkin et al., 2020)。簡易的に高速粒子衝突試験ができれば、耐衝撃性に優れた材料の探索を加速することが

できる。さらに、粒子衝突は破壊を引き起こすだけでなく、材料特性を向上させる有効な手段として活用されてきた。代表的な技術であるショットピーニングは、金属表面への粒子衝突により塑性変形を誘起し、残留圧縮応力を付与することで疲労強度を高める手法である (Kikuchi et al., 2023)。

近年、粒子射出法として新たに提案されたレーザー誘起粒子衝突試験 (Laser-Induced Particle Impact Testing: LIPIT) は、従来法と比較して直径数十マイクロメートルの微小粒子を数 km/s で射出することができる (Veysset et al., 2021; Kajihara et al., 2024)。構成は主にパルスレーザーと発射台であり、簡易かつコンパクトな実験環境であることが利点である。一方で、粒子サイズが小さいために粒子速度を計測するのが難しいという課題があった。粒子速度計測は一般に高速度カメラで撮影をして、飛翔距離と時間から求めるが、焦点調整、輝度、空間分解能など高速度カメラの性能の限界があることがわかってきた。そこで、本研究では応力発光体を用いた速度計測手法を開発した。さらに LIPIT の性能を拡張するために、より小さいナノサイズの粒子の射出に挑戦した。ナノ粒子の高速射出技術は軽量で高強度な二次元材料の開発に有効であると考えられ、本研究ではその発端としてグラフェンおよび酸化グラフェンの貫通試験を行った。

2. 実験方法

2.1 レーザー誘起粒子衝突試験 (LIPIT) の開発

開発したレーザー誘起粒子衝突試験 (LIPIT) の概略を図 1 に示す。Nd:YAG レーザーから出力されたパルスレーザーはレンズで集光されて発射台に照射される。発射台は透明な拘束層とエネルギー吸収層 (Energy Absorbing Layer: EA 層) で構成されている。パルスレーザーは EA 層で吸収され、レーザーアブレーションを引き起こす。これによって、EA 層が急激に体積膨張して表面に散布された粒子が押し出される。レーザーエネルギーが臨界値を超えると、発射台が破裂して粒子とともに発射台の破片 (デブリ) が飛翔する。

2.2 粒子速度計測法の開発

開発した粒子速度計測法は図 1 に示すように、応力発光体 (Mechanoluminescence: ML) を用いた手法である (Kajihara and Yonezu, 2024)。応力発光体は機械的刺激を受けると発光してエネルギーを解放する無機蛍光体である。粒子や破裂した EA 層の破片 (デブリ) が衝突したタイミングで ML が発光するため、飛翔距離と飛翔時間から粒子の平均移動速度が求められる。応力発光体の粉末 (堺化学工業株式会社, ML-200) を二液混合型エポキシ樹脂系接着剤に 16.4 mg/g の割合で混ぜ、厚さ 10 μm のアルミ箔の上に厚さ 100 μm で成形した。これを「ML

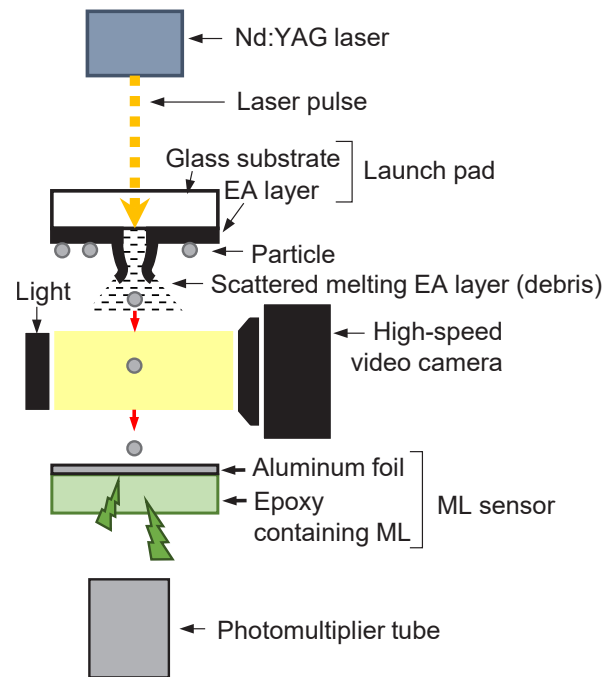


Fig. 1 Illustration of laser-induced particle impact testing (LIPIT). Particle velocity measurements were performed using the high-speed video camera and the ML sensor, but simultaneous measurements were not performed in this study.

センサー」と称する。ML の発光は光電子増倍管 (浜松ホトニクス (株), H10682-210) で計測した。この装置では光子を電気信号に変換し、パルス数をカウントすることで発光量や発光強度を取得できる。また、開発した応力発光体による速度計測手法が有効であることを示すため、一般的な手法である高速度カメラを用いた速度計測も各条件で行った。図 1 に示すように、粒子の飛翔経路を光源 (Cavitar Ltd., Cavilux) と高速度カメラ ((株) 島津製作所, Hyper Vision HPV-X2) で挟み、飛翔体の影を捉えるシャドウグラフ法で撮影した。なお、本研究では高速度カメラと ML センサーによる測定は同時計測ではなく、それぞれ独立に実施した。LIPIT における光学条件は最大の速度が出るように調整され、射出する粒子は四種類を用意した。それぞれ、平均直径 35 μm の高速度鋼粒子 (35HSS), 平均直径 30 μm および 15 μm のジルコニア粒子 (30ZrO₂, 15ZrO₂), 平均直径 15 μm のシリカ粒子 (15SiO₂) の 4 種類である。

2.3 グラフェンおよび酸化グラフェンの貫通試験

LIPIT で射出した粒子は図 2(a) に示す平均直径 500 nm のシリカ粒子であった。貫通試験においては発射台が破裂してデブリが生じると評価が困難になるため、発射台が破裂しない条件、すなわち低いレーザーエネルギーで実験を行った。粒子速度は高速度カメラによる計測結果に基づき 200 m/s ほどであったと推定された。図 2(b) および (c) はターゲット材であるグラフェンおよび酸化グ

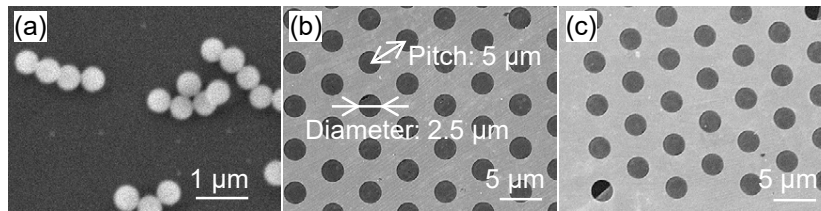


Fig. 2 Particles and graphene: (a) is a SEM image of 500 nm SiO₂ particles; (b) is a SEM image of graphene supported on perforated silicon nitride (Si₃N₄); (c) is a SEM image of graphene oxide supported on perforated silicon nitride (Si₃N₄).

ラフェン (GN-1-10, GO-1-10, イーエムジャパン (株)) の SEM 像を示しており、窒化ケイ素の多孔板状に転写されていた。孔のサイズは直径 2.5 μm であり、この部分がグラフェンの自立膜である。

3. 結果と考察

3.1 粒子速度計測の結果

四種類の粒子 (35HSS, 30ZrO₂, 15ZrO₂, 15SiO₂) について、高速度カメラによる粒子速度計測と応力発光体による粒子速度計測を実施した。その結果を図 3 に示す。平均粒子径と密度から算出した単粒子質量と計測された粒子速度の関係を示している。各プロットは 3 回の試験の平均値であり、高速度カメラと ML センサーの両手法で求められた粒子速度はよく一致していた。応力発光体の発光強度はひずみ量に依存するため、発光強度に着目すると重い粒子と軽いデブリの衝突を分離することができることがわかった。つまり、ML センサーは、高速度カメラではデブリの陰に隠れて粒子が観察できないような条件であっても粒子速度が計測できる。また、応力発光体は微小な弾性変形に対しても発光することが知られており、高速度カメラの分解能を下回る粒子の速度計測に期待できる。

3.2 グラフェンおよび酸化グラフェンの貫通試験

グラフェンおよび酸化グラフェンに対して貫通試験を行った後、SEM 観察を実施した。代表的な SEM 像を図 4 に示す。破壊形状に着目すると酸化グラフェンはグラフェンと比較して局所的な破壊にとどまっている。粒子の貫通によって生じた穴の面積を求めたところ、グラフェンは $3.2 \pm 1.5 \mu\text{m}^2$ ($N=3$)、酸化グラフェンは $0.74 \pm 0.34 \mu\text{m}^2$ ($N=7$) であった。これは既往研究の AFM ナノインデンテーション試験の傾向と一致しており (Najafi et al., 2021)、高速粒子貫通試験においても酸化グラフェンはグラフェンよりも亀裂伝播しにくいことがわかった。以上のように本研究では開発した LIPIT 技術によって単一もしくは少量のサブミクロン粒子の高速射出が可能となり、グラフェンのような微小なメンブレン材料の貫通試験なども実施できることを示せた。この技術をバルク材料に応用すれば微小粒子の埋め込みなど、新たな表面

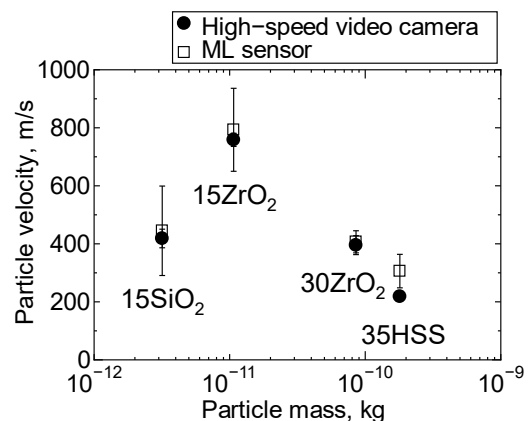


Fig. 3 Relationship between particle mass and particle velocity. Particle mass is a representative value for each particle type, and particle velocity was determined using both the high-speed video camera and the ML sensor.

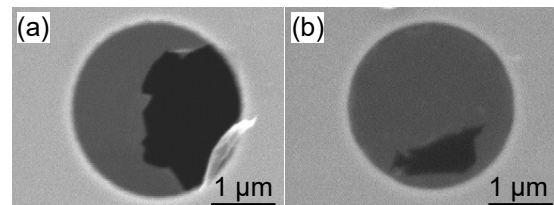


Fig. 4 Representative SEM images showing fracture morphology due to particle penetration: (a) graphene and (b) graphene oxide.

改質技術としての展開も期待できることから、LIPIT とナノ粒子射出は重要な技術と言っても過言ではないと考えている。

参考文献

- Adushkin V.V., Aksenov O.Yu., Veniaminov S.S., Kozlov S.I., Tyurenkova V.V., The small orbital debris population and its impact on space activities and ecological safety, *Acta Astronautica*, 176 (2020) 591–597. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.01.015>
- Kajihara M., Nagaami K., Miyagawa T., Kondo T., Yonezu A., Development of a velocity measurement method for a microparticle projectile and high-speed impact testing of metallic materials for grain refinement, *Acta Materialia*, 262 (2024) 119467. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.119467>

Kajihara M., Yonezu A., Particle movement velocity measuring device and particle movement velocity measuring method, JP Patent, (2024) JP2024063633A.

<https://www.j-platpat.inpit.go.jp/c1801/PU/JP-2024-063633/11/ja>

Kikuchi S., Minamizawa K., Arakawa J., Akebono H., Takesue S., Hayakawa M., Combined effect of surface morphology and residual stress induced by fine particle and shot peening on the fatigue limit for carburized steels, *International Journal of Fatigue*, 168 (2023) 107441.

<https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2022.107441>

Najafi F., Wang G., Cui T., Anand A., Mukherjee S., Filleter T., Sain M., Singh C.V., Fatigue resistance of atomically thin graphene oxide, *Carbon*, 183 (2021) 780–788.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.07.062>

Veysset D., Lee J.-H., Hassani M., Kooi S.E., Thomas E.L., Nelson K.A., High-velocity micro-projectile impact testing, *Applied Physics Reviews*, 8 (2021) 011319.

<https://doi.org/10.1063/5.0040772>

〈外部発表成果〉

口頭・ポスター発表

子動力学法を用いた高速変形による bcc 構造体の双晶変形の検討” 日本機械学会関東支部 第 32 期総会・講演会 (Tokyo, Mar. 9–10, 2026) GS0310.

1. 片山 寛和, 梶原 美紀, 加藤 駿矢, 米津 明生, “分

HPTF24502

核生成過程の直接観察によるナノ合金の形成機構解明 —TR-XRD 測定系の構築と ZIF-8 モデル系による実証—

Elucidation of Alloy Nanoparticle Formation Mechanisms via Direct Observation of the Nucleation Process: Construction of a Time-Resolved XRD Platform and Validation Using ZIF-8 as a Model System



段上 翔太郎

援助対象者 Scholarship Student: 段上 翔太郎 Shotaro DANJO

京都大学大学院工学研究科 博士後期課程 2 年

Graduate School of Engineering, Kyoto University, PhD Student (D2)

E-mail: s.danjo@cheme.kyoto-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 渡邊 哲 Satoshi WATANABE

准教授, Associate Professor

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

抄 録

固溶体型合金ナノ粒子は、組成を調節して電子状態を制御することで、物理的・化学的特性を設計できるため、触媒や磁性材料として期待されている。しかし、液相中における粒子形成メカニズムは未だ十分に解明されておらず、組成やサイズを自在に制御するためには、形成過程を直接観察する *in situ* 研究が必要である。本研究では、SPring-8 の BL13XU ビームラインにおいて、時分割 *in situ* X 線回折 (TR-XRD) により、溶液中で進行するナノ粒子の核生成・結晶化過程を 5 s の時間分解能で直接追跡する測定系を構築した。手法確立のため、モデル反応系として金属有機構造体の一種 ZIF-8 (zeolitic imidazolate framework-8) の室温合成プロセスを対象に、TR-XRD 測定を試みた。その結果、溶液混合後、ZIF-8 相由来の Bragg ピークの出現・増大と、結晶子サイズの増大を観察することに成功した。これにより、本 TR-XRD 測定系が、液中で進行する結晶化および粒子成長過程の直接追跡に有効であることが示された。

ABSTRACT

Solid-solution alloy nanoparticles can be tailored to exhibit specific physical and chemical properties by tuning their elemental composition to control electronic states, and are therefore promising as catalysts and magnetic materials. However, particle formation mechanisms in the liquid phase remain insufficiently understood, and direct *in situ* observation of the formation process is required for rational control of composition and size. Here, we developed a stopped-flow-type time-resolved *in situ* X-ray diffraction (TR-XRD) measurement platform at the BL13XU beamline of SPring-8 to directly track crystallization processes in the liquid phase with a time resolution of 5 s. For method validation, we employed the room-temperature synthesis of the metal-organic framework ZIF-8 (zeolitic imidazolate framework-8) as a model reaction system. After solution mixing, the TR-XRD measurements successfully captured the emergence and growth of ZIF-8 Bragg peaks, accompanied by an increase in crystallite size. These results demonstrate that the present TR-XRD platform is effective for directly tracking crystallization and particle growth processes in the liquid phase.

1. 緒言

固溶体型合金ナノ粒子は、サイズ・組成を精密に調節して電子状態を制御することで物理的・化学的特性を自在に設計できるため、多様な分野での応用が期待されている。近年、一部元素では供給の制約や代替が困難であることが懸念されており (Graedel et al., 2015), 少量資源で高性能を実現する固溶体型合金の設計が重要である (Yeh, 2013)。加えて、粒径が数ナノメートルスケールに制限されると、従来バルクでは不混和とされる元素組合せでも相溶性が増大し得ることが報告されている (Chen et al., 2024)。実際に、Pd-Ru のようなバルクでは不混和な組合せにおいても、ナノ粒子として固溶化させることで触媒活性・選択性を制御できることが示されている (Kusada et al., 2014)。

とりわけバルク状態で不混和な系では、形成過程において合金化と相分離が競合するため、核生成から成長、固溶体化に至る形成機構の理解が設計指針に直結する。このような競合的な構造形成過程を解明するためには、構造変化を時間分解で直接観測することが不可欠である。しかし、溶液中の反応は高速・非平衡で進行し、生成初期はナノ粒子の体積分率が極めて小さく回折信号が微弱であることから、反応後に回収した試料を解析する *ex situ* 検討が中心となっており、中間状態や時間スケールの同定が困難であった。特に不混和合金では、核生成直後に核内組成が揺らぎ、局所秩序化と原子拡散が同時進行する可能性が指摘されている (Asano et al., 2019)。このような過程を捉えるには、ピーク位置 (格子定数) と強度 (結晶化度) を同時に追跡できる高輝度放射光を用いた *in situ* X 線回折計測が有効である。また、反応場の混合状態や滞留時間分布が速度論評価を曖昧にしまうため、マイクロリアクターと組み合わせて時間原点を明確化することが重要である。著者らは中心衝突型マイクロフローリアクター (Nagasawa et al., 2005) により Pd-Ru 不混和二元系から固溶体型合金ナノ粒子を室温合成することに成功した (Danjo et al., 2025)。しかし、合金化がいつ、どの速度で進行するか、という素朴で基礎的な問いには未だ答えられていない。

そこで本研究では、高輝度放射光源を用いた時分割 *in situ* X 線回折 (TR-XRD) により、溶液中の構造発現 (回折ピーク出現、強度増加、格子定数変化) を追跡可能な測定系を開発し、合金化開始時刻と進行速度の定量化へ展開する基盤を整えることを目的とした。まず手法確立として、室温で結晶化が進行しサイズが大きく回折指標が明確な金属有機構造体の一種である ZIF-8 (zeolitic imidazolate framework-8) (Park et al., 2006) をモデル材料に選び、溶媒組成が核生成・成長キネティクスに及ぼす影響を定量化することで、本測定系の妥当性と課題を整理した。

2. 実験方法

2.1 TR-XRD 測定

TR-XRD 測定は SPring-8 の BL13XU ビームラインにおいて実施した。液相中で進行する結晶化過程を追跡するため、高輝度単色 X 線を用い、キャピラリーセルと検出器を Debye-Scherrer 型配置で設置し、散乱パターンを取得した。反応初期からの時間発展を同一観測位置で追跡するため、ストップフロー法を採用した。Zn(NO₃)₂ 溶液と 2-methylimidazole (Hmim) 溶液を、H₂O/MeOH = 50/50 (v/v) 混合溶媒で調製し、室温でシリジポンプを用いて各 10 mL/min (合計 20 mL/min) で送液した。両溶液は中心衝突型マイクロリアクターで混合し、混合器に接続したキャピラリー上の所定位置 (混合器出口より 30 cm の位置) を測定点として固定した。混合開始後、一定時間の定常待機を行った後に下流のボールバルブを閉止して流れを停止し、この時点を実験時間 $t=0$ s と定義した。以後、同一点で露光時間 5 s として TR-XRD パターンを連続取得した。

2.2 回折ピーク解析

ZIF-8 粒子の結晶化の進行は (011), (002), (112) 反射を指標として評価した。各時刻における各反射の特徴量 (ピーク位置, 積分強度, ピーク幅) は、バックグラウンド関数とピークプロファイル関数の加算モデルによりフィッティングすることで算出した。ここで、Bragg ピークの形状として Thompson-Cox-Hastings (TCH) 擬 Voigt 関数 (Thompson et al., 1987) を採用し、ピーク位置およびピーク幅を求めた。結晶子サイズは球形仮定の下、Scherrer 式 (Scherrer, 1918) に基づき、積分幅を用いて評価した。

3. 実験結果

3.1 ZIF-8 結晶化の直接観察

代表条件 (H₂O/MeOH = 50/50 (v/v)) における TR-XRD パターン (キャピラリー・溶媒由来のバックグラウンド差引き後) を **図 1** に示す。また、フィッティングにより求めた各反射の積分強度、結晶化度および結晶子サイズの時間発展を **図 2** に示す。

溶液の流れ停止後 ($t=0$ s 以降), ZIF-8 由来の (011), (002) および (112) 反射ピークが明瞭に出現し、時間経過とともに積分強度が増大した (**図 1**)。積分強度はおよそ 1,000 s 程度で飽和する傾向を示した (**図 2a**)。さらに、各反射の積分強度を飽和値で正規化して結晶化度を評価したところ、各反射はいずれも同様の時間プロファイルを示した (**図 2b**)。この結果は、ZIF-8 結晶の成長が特定反射面に偏らず、概ね等方的に進行していることを示す。

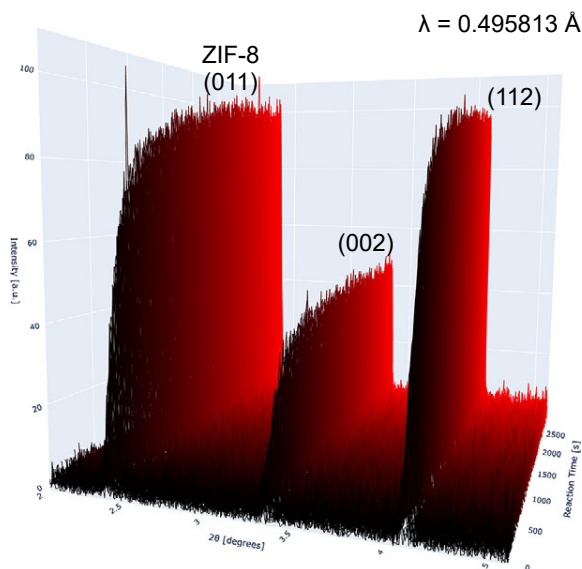


Fig. 1 Background-subtracted TR-XRD patterns ($2^\circ < 2\theta < 4.5^\circ$) during ZIF-8 particle formation in a 50/50 (v/v) water/methanol mixed solvent (background from capillary and solvent scattering was subtracted).

擬 Voigt フィットから得られた積分幅を用い、Scherrer 式に基づいて結晶子サイズを算出した。結晶子サイズは、形成初期に増大した後、およそ 130 nm 付近で飽和する傾向を示した (図 2c)。別途、同条件で合成した ZIF-8 の SEM 画像から得た平均粒子サイズは 175 nm であり、結晶子サイズと概ね整合した。このことは、本測定で得たピーク幅が、粒子サイズスケールの成長を近似的に反映していることを示唆する。

以上の積分強度と結晶子サイズの時間発展は、Zn-2-methylimidazololate ネットワークの形成に伴って ZIF-8 結晶相が形成される過程と整合する。ただし、本研究では化学種の直接同定は行っていないため、反応経路の詳細は今後の検討課題である。一方で、結晶子サイズが飽和傾向を示した後も積分強度が増加し得る点は、結晶相総量が継続的に増加していることを示しており、核生成・結晶化と成長過程の寄与を分離して議論する上で重要な情報である (図 2b, c)。したがって、本測定系は、「粒径発達」と「結晶相総量」を独立的に追跡するための基盤となる。

3.2 溶媒組成の影響

前駆体濃度を固定した上で溶媒組成を変更して TR-XRD 測定を行い、速度論的解析を行ったところ、水リッチおよびメタノールリッチのいずれの条件においても、結晶が生成するまでの誘導期間が延長し、その後の強度増加の速度も相対的に鈍化した。この結果は、溶媒組成が核生成開始と結晶化成長の双方に影響し得ること、すなわち溶媒が前駆体の溶媒和・配位状態や配位子交換過程を介して粒子形成経路を規定し得ることを示唆する。

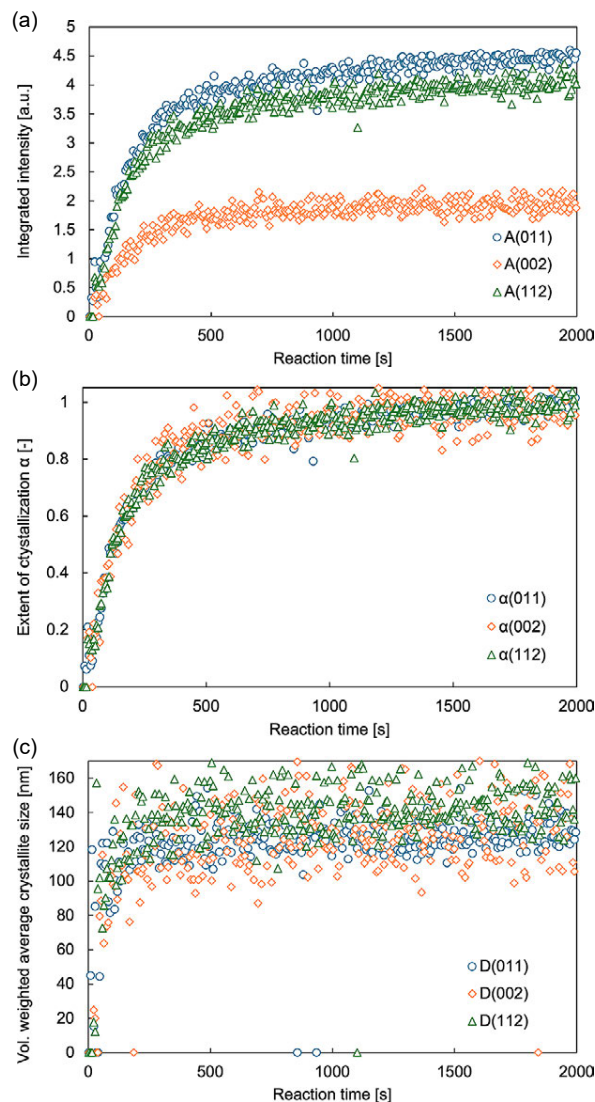


Fig. 2 Time evolution of (a) integrated intensity, (b) extent of crystallization, and (c) volume-weighted average crystallite size derived from the (011), (002), and (112) reflections.

本結果の詳細については、今後、論文として整理し公表する予定である。

3.3 合金ナノ粒子形成系への展開に向けた課題と展望

本測定手法を合金ナノ粒子形成系へ適用することで、(i) 合金相 Bragg ピークの出現時刻、(ii) ピーク位置の時間変化 (格子定数変化)、(iii) ピーク形状・幅の変化 (結晶子サイズや歪み) を同時に追跡できると期待される。特に、核生成直後に組成揺らぎや局所秩序化が進行し得る不混和系では、結晶化度と格子定数を同時に追うことが、合金化開始時刻と進行速度の定量化に直結する。したがって、本研究で確立した TR-XRD 計測は、合金化と相分離の競合キネティクスを実験的に検証するための基盤となる。

一方で、合金形成は ZIF-8 形成よりも短い時定数で進

行する可能性が高い。そのため今後は、ストップフロー法に加えて、フロー系における「測定位置＝反応時間（空間時間）」の対応付けを用い、混合点からの距離と体積流量から反応時間を決定する測定スキームへ発展させる。これにより、ミリ秒～サブ秒領域の時間分解能で、合金化初期過程を追跡可能な計測手法の開発に取り組む。

4. 結言

高輝度放射光 TR-XRD を用い、液相中で進行するナノ粒子の核生成・結晶化過程を時分割で追跡可能な測定系を構築した。モデル系として ZIF-8 をストップフロー TR-XRD で観察し、(011)、(002) および (112) 反射の積分強度から結晶化挙動を評価した。さらに、誘導期間と成長速度を考慮した速度論的解析により、溶媒組成が核生成開始と結晶化成長の双方を大きく変化させることを定性的に示した。以上より、本測定系と速度論指標は、溶液中の構造発現を時間軸上で分解して議論するための有効な枠組みであり、合金ナノ粒子形成系へ展開することで、合金化開始時刻と進行速度の定量化に資する基盤が整った。

謝辞

本研究における放射光 X 線回折測定は、JASRI 承認のもと実施された（課題番号：2024A1808, 2024B1762, 2024B1928, 2024B2113, 2025A2022, 2025B2192）。放射光測定に際し、河口彰吾様（JASRI）、小林慎太郎様（JASRI）、平出翔太郎様（京都大学）には多くの助言をいただいた。ここに謝意を示す。

参考文献

Asano S., Maki T., Sebastian V., Jensen K.F., Mae K., Revealing the formation mechanism of alloyed Pd–Ru nanoparticles: a conversion measurement approach utilizing a microflow reactor, *Langmuir*, 35 (2019) 2236–2243.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03516>

〈外部発表成果〉

口頭・ポスター発表

1. Danjo S., Hiraide S., Watanabe S., “Room-temperature flow synthesis of Pd–Ru solid-solution alloy nanoparticles using a microreactor and catalytic performance of carbon monoxide oxidation,” 99th ACS Colloids & Surface Science Symposium & 18th IACIS Conference (Edmonton, Jun. 22–26, 2025) 381.

Chen P.-C., Gao M., McCandler C.A., Song C., Jin J., Yang Y., Maulana A.L., Persson K.A., Yang P., Complete miscibility of immiscible elements at the nanometre scale, *Nature Nanotechnology*, 19 (2024) 775–781. <https://doi.org/10.1038/s41565-024-01626-0>

Danjo S., Yoshida H., Hiraide S., Watanabe S., Room-temperature flow synthesis of Pd–Ru solid-solution alloy nanoparticles using microreactor and catalytic performance of carbon monoxide oxidation, *Chemistry of Materials*, 37 (2025) 4778–4788.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5c00747>

Graedel T.E., Harper E.M., Nassar N.T., Reck B.K., On the materials basis of modern society, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112 (2015) 6295–6300.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1312752110>

Kusada K., Kobayashi H., Ikeda R., Kubota Y., Takata M., Toh S., Yamamoto T., Matsumura S., Sumi N., Sato K., Nagaoka K., Kitagawa H., Solid solution alloy nanoparticles of immiscible Pd and Ru elements neighboring on Rh: changeover of the thermodynamic behavior for hydrogen storage and enhanced CO-oxidizing ability, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014) 1864–1871. <https://doi.org/10.1021/ja409464g>

Nagasawa H., Aoki N., Mae K., Design of a new micromixer for instant mixing based on the collision of micro segments, *Chemical Engineering & Technology*, 28 (2005) 324–330.
<https://doi.org/10.1002/ceat.200407118>

Park K.S., Ni Z., Côté A.P., Choi J.Y., Huang R., Uribe-Romo F.J., Chae H.K., O’Keeffe M., Yaghi O.M., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103 (2006) 10186–10191.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>

Scherrer P., Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 2 (1918) 98–100.

Thompson P., Cox D.E., Hastings J.B., Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃, *Journal of Applied Crystallography*, 20 (1987) 79–83.
<https://doi.org/10.1107/s0021889887087090>

Yeh J.-W., Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys, *JOM*, 65 (2013) 1759–1771.
<https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>

2. Danjo S., Hiraide S., Watanabe S., “*In situ* synchrotron X-ray diffraction investigation of ZIF-8 particle formation in water/methanol mixtures,” The 8th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials and the 60th Summer Symposium on Powder Technology (Fujiyoshida, Jul. 8–11, 2025) 3-I-A-03.

3. 段上 翔太郎, “放射光 X 線回折を利用した MOF 微粒子の液中形成過程のその場観察”, 2025 年度 第 2

- 回粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会 (Takashima, Aug. 29–30, 2025).
4. 段上 翔太郎, “放射光 *in situ* X 線回折による ZIF-8 粒子形成過程の観察”, 2025 吸着夏の学校 (Kyoto, Sept. 4–5, 2025).
 5. 段上 翔太郎, 平出 翔太郎, 渡邊 哲, “水 / メタノール混合溶媒中における ZIF-8 粒子形成過程の *in situ* 観察”, 化学工学会第 56 回秋季大会 (Tokyo, Sept. 16–18, 2025) EC321.
 6. 段上 翔太郎, 平出 翔太郎, 渡邊 哲, “放射光 *in situ* X 線回折を利用した ZIF-8 粒子形成過程の観察”, 第 76 回コロイドおよび界面化学討論会 (Chiba, Sept. 22–25, 2025) 2E09.
 7. 段上 翔太郎, 平出 翔太郎, 渡邊 哲, “液中時分割 *in situ* X 線回折による MOF 微粒子形成過程の観察”, 化学工学会 2025 年度合同支部大会「吹田大会 2025」 (Suita, Nov. 11–12, 2025) D223, 学生優秀研究発表賞.

HPTF24503

ホログラフィによる粒径・数密度分布の非接触同時計測

**Non-invasive Simultaneous Measurement of Particle Size and Number
Density Distribution Using Holography**

中井 大

援助対象者 Scholarship Student: 中井 大 Dai NAKAI

京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 博士課程後期 2年

Graduate School of Science and Engineering, Kyoto Institute of Technology, PhD student (D2)

E-mail: d4821002@edu.kit.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 田中 洋介 Yohsuke TANAKA

准教授, Associate Professor

E-mail: tyohsuke@kit.ac.jp

抄 録

インラインデジタルホログラフィは、観測体積内に存在する微粒子の位置および形状情報を非接触で記録・再生できるため、粒子数密度分布の計測などの統計解析に有効である。一方で、実運用においては、処理スループットと再構成精度の両立および向上が課題であり、対象系に応じた事前のチューニングも重要となる。著者らは、効率的なデータ処理およびチューニングを支援するため、Gabor ホログラフィおよび位相回復ホログラフィに対応した粒子計測用オープンソースライブラリ ParticleHolography.jl を開発・運用している。本稿では、本ソフトウェアの概要と、これにより可能となる代表的な計測例を示す。

ABSTRACT

Inline digital holography enables non-invasive recording and reconstruction of the positional and morphological information of microparticles within an observation volume, making it well suited for statistical analyses such as measurements of particle number-density distributions. In practical deployments, however, achieving both processing throughput and reconstruction accuracy remains challenging, and system-specific pre-tuning is often essential. To facilitate efficient data processing and tuning, we have been developing and maintaining ParticleHolography.jl, an open-source library for holographic particle measurements that supports both Gabor holography and phase-retrieval holography. This article outlines the software and presents several measurement examples enabled by it.

1. 緒言

テレセントリック系におけるインラインホログラフィによる粒子計測 (Vikram, 1992) では、あらかじめ定められた観測体積内に存在する粒子の形状・座標を事前の校正なしで記録・再生可能であり、個別の粒子再構成像や粒径分布・数密度分布を得ることができる。この場合、

比較的シンプルな Gabor ホログラフィセットアップでも十分な精度を示す場合があり、粉体工学 (Tanaka and Nakai, 2024) や水圏科学 (Nayak et al., 2021)、大気科学分野 (Henneberger et al., 2013) での *in situ* な計測への応用が広く検討されている。高速度カメラを利用可能な場合は粒子追跡による動特性評価も可能であり、流体工学や雲微物理研究における応用が期待されている。このと

き、Gabor ホログラフィでは Twin image (Gabor, 1949) によって再構成像品質が低下し多くの場合光軸位置検出精度が十分でないため、位相回復ホログラフィ (Liu and Scott, 1987) をはじめとした位相回復手法によって Twin image を除去する必要がある。

ホログラフィック粒子計測を実運用するためには依然いくつかの課題があり、中でも重要なのはデータのスループットと測定精度である。GPU (graphics processing unit) は光場再構成を数十倍から 100 倍超程度に高速化するが (Nakai and Tanaka, 2022)、十分な速度を引き出すためのプログラムの実装は必ずしも容易ではない。また、処理プロセスの一部では光学系の特性や測定対象の粒径範囲に応じた最適な手法を比較検討し選択する必要がある。性能を引き出すために画像処理アルゴリズムや GPU アーキテクチャの高度な知識と実装力が求められる場合があるため、誰もが簡単にアクセス可能なホログラフィック粒子計測用のソフトウェアライブラリが必要である。

我々は、Gabor ホログラフィ、Gerchberg-Saxton 法ベースの 2 カメラ位相回復ホログラフィで使用可能な粒子計測用オープンソースライブラリである ParticleHolography.jl (Nakai and Tanaka, 2025) を開発・運用している。粉体・微生物・降水粒子など、数十から数百ミクロン程度のサイズの微小振幅物体を観測対象として想定しており、観測対象やその軌跡のイメージング、粒径分布や数密度分布、動特性などの統計的な計測への応用を期待している。本記事では、その概要と、スプレー水滴を用いた計測デモンストレーションを示す。

2. ParticleHolography.jl を用いたホログラフィック粒子計測

ParticleHolography.jl (Nakai and Tanaka, 2025) は、インラインホログラフィによる粒子計測のための Julia 言語用オープンソースライブラリであり、**図 1** に示すような 2 カメラによる位相回復セットアップや、**図中** Camera 1 の画像のみを用いる Gabor セットアップに対応している。ホログラム画像から測定対象に関するデータを得るまでに必要な前処理、光場再構成、後処理の各機能を、独立して呼び出し可能な関数群として提供する。

また、これらの関数群を統合し、前処理から粒子検出・粒子追跡に至る粒子計測の一連のワークフロー全体をシンプルなインターフェースで実行することも可能である。一部の処理は GPU を用いた並列化・高速化に対応しており、ホログラム一枚あたり数秒程度で粒子検出が可能である。各プロセスのアルゴリズムや実装の詳細については原著論文を参照されたい。

ホログラフィック粒子計測では、観測対象の光軸位置を精度よく決定するために最適な再焦点規準を選択する

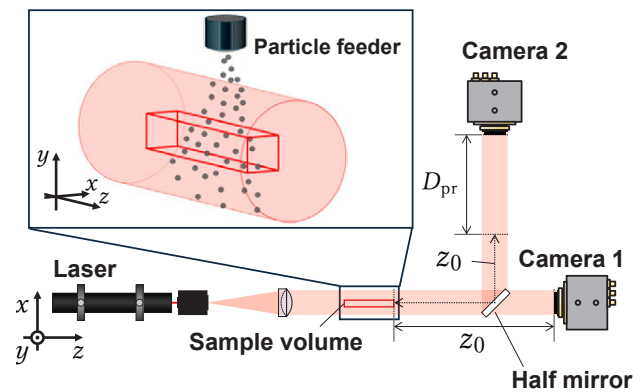


Fig. 1 Holographic particle measurement using phase retrieval holography with two cameras.

必要がある。ParticleHolography.jl では、再構成体積の粒子近傍から光軸位置を決定する関数に、再焦点規準関数を引数として与えることも可能であり、ユーザーはプリセットや自ら定義した再焦点規準関数を与えて比較することで性能評価および最適化が可能である。この事前のチューニングによって、シンプルなコードベースで高いスループットと精度を実現できるのが本ソフトウェアの特徴である。

3. スプレー水滴を用いた計測デモンストレーション

図 1 に示す位相回復セットアップで撮影したスプレー水滴画像と ParticleHolography.jl を用いて、粒子径を変数にする数密度分布、追跡粒子軌跡の可視化と粒子統計の計測を行う。**表 1** に示された条件で記録・再生された水滴ホログラムを処理した。

図 2 に、記録された全てのホログラムから得た数密度分布を示す。ビン幅は $10 \mu\text{m}$ とし、各ビン i について以下の式でクラス数密度 n_i を得る。

$$n_i = \frac{C_i}{VN_f} \quad (1)$$

ここで、 C_i はビン i の粒径範囲の検出粒子個数であり、

Table 1 Recording conditions and reconstruction parameters.

Quantity	Value
Image size	1024 × 1024 pixel ²
Pixel size	10 μm
Volume slices	1000
Slice interval	100 μm
Volume dimensions	10.24 × 10.24 × 100 mm
Recorded wavelength	632.8 nm
Recording rate	4000 fps
Recorded frames	10916

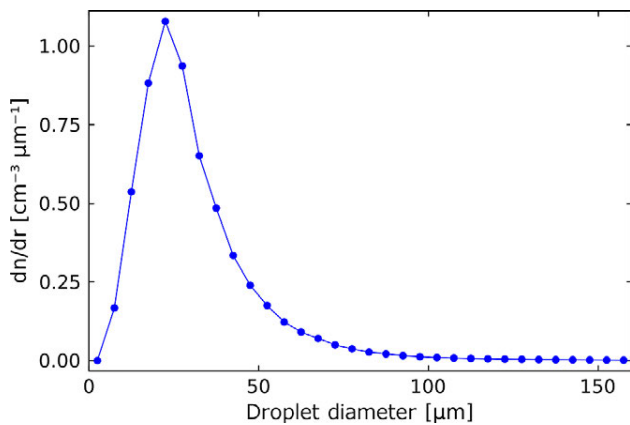


Fig. 2 Time-averaged number density distribution of the recording session.

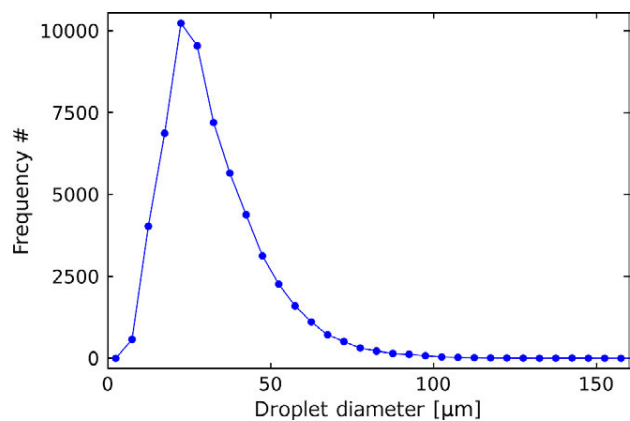


Fig. 3 Particle size frequency distribution obtained from the recording session.

V は観測体積、 N_f は記録プログラムの枚数である。プロットでは、これをビン幅で除して得た dn/dD を示す。ここで D は粒子直径を表す。ホログラフィでは、二次元画像計測で問題になる観測体積のあいまいさを除去できるため、より信頼性の高い数密度分布計測が可能になる。

次に、本実験系の高い時間分解能を活かした計測について示す。図3に、観測時間内に観測体積を通過したすべての粒子の粒径頻度分布を示す。このとき、時系列フレーム間の粒子リンクングによって軌跡データを取得し、各軌跡の粒径の代表値をひとつのカウントとして数えるため、したがって図2の数密度分布とは異なる性質を持つことに注意が必要である。

さらに、粒子の動特性評価が可能であることを示す例として、再構成された水滴軌跡を図4に示す。軌跡の各色は、それぞれが他の軌跡と区別されラベル付けされていることを示している。x, y軸はホログラム画像の面内軸を示し、それぞれx軸は水平方向、y軸は鉛直方向を示す。z軸は光軸方向を示す。粒子再生像は光軸方向に伸長することがよく知られており、これが光軸方向の位

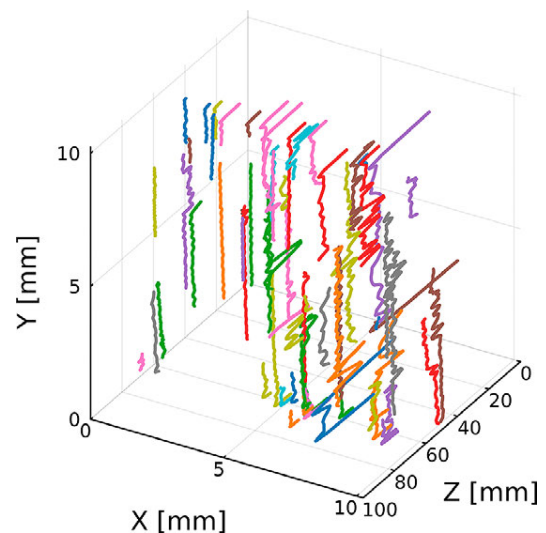


Fig. 4 Reconstructed droplet trajectories.

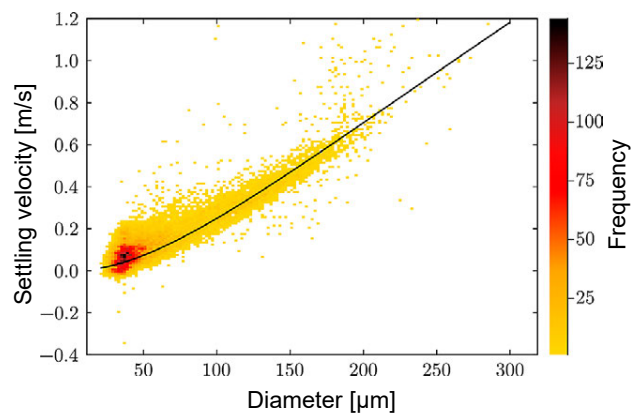


Fig. 5 Example of statistical analysis of trajectories: terminal fall speed measurement. Heat map of mean settling velocity as a function of particle size, compared with the prior study (Beard, 1976).

置精度低下やランダム性の増加に寄与する。示された軌跡の不連続性はほとんどが光軸方向の検出位置誤差によるものであり、誤差特性を考慮したモデルベースの平滑化処理が必要と考えられる。さらに図5には、軌跡の平均粒径と平均のy軸速度成分から、水滴サイズと沈降速度の対応を可視化したヒートマップを示す。実線は既往研究 (Beard, 1976) によるパラメタリゼーションであり、本実験で得られたヒートマップの分布と良い一致を示していることがわかる。

4. 結言

本報告では、ホログラフィック粒子計測の効率化および実用化を目的として開発した ParticleHolography.jl の概要と、その代表的な応用例を紹介した。本ソフトウェアは、実際的な計測での適用はもちろん、計測手法や処理

アルゴリズムの精度や信頼性を評価したり、あるいはよりよい手法を検討する研究サイクルの効率化に用いるのも効果的である。粉体・微生物・降水粒子など幅広い微粒子の観測と計測への応用を期待する。

参考文献

- Beard K.V., Terminal velocity and shape of cloud and precipitation drops aloft, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 33 (1976) 851–864. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1976\)033<0851:TVASOC>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1976)033<0851:TVASOC>2.0.CO;2)
- Gabor D., Microscopy by reconstructed wave-fronts, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 197 (1949) 454–487. <https://doi.org/10.1098/rspa.1949.0075>
- Henneberger J., Fugal J.P., Stetzer O., Lohmann U., HOLIMO II: a digital holographic instrument for ground-based in situ observations of microphysical properties of mixed-phase clouds, *Atmospheric Measurement Techniques*, 6 (2013) 2975–2987. <https://doi.org/10.5194/amt-6-2975-2013>

〈外部発表成果〉

口頭・ポスター発表

1. Nakai D., Iwatani F., Tanaka Y., “Holographic Particle Tracking Velocimetry as a Ready-to-Use API”, 21st Inter-

- Liu G., Scott P.D., Phase retrieval and twin-image elimination for in-line Fresnel holograms, *Journal of the Optical Society of America A*, 4 (1987) 159. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.4.000159>
- Nakai D., Tanaka Y., In-line digital holographic reconstruction by using GPU programming with python, *Advanced Experimental Mechanics*, 7 (2022) 169–173. https://doi.org/10.11395/aem.7.0_169
- Nakai D., Tanaka Y., ParticleHolography.jl: holographic particle measurement in Julia, *SoftwareX*, 29 (2025) 102056. <https://doi.org/10.1016/j.softx.2025.102056>
- Nayak A.R., Malkiel E., McFarland M.N., Twardowski M.S., Sullivan J.M., A review of holography in the aquatic sciences: in situ characterization of particles, plankton, and small scale biophysical interactions, *Frontiers in Marine Science*, 7 (2021) 572147. <https://doi.org/10.3389/fmars.2020.572147>
- Tanaka Y., Nakai D., Particle size measurement using a phase retrieval holography system with a GPU-equipped SBC, *KONA Powder and Particle Journal*, 41 (2024) 221–228. <https://doi.org/10.14356/kona.2024002>
- Vikram C.S., *Particle Field Holography*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992, ISBN: 9780511524196. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524196>

national Symposium on Flow Visualization (Tokyo, Jun. 22–25, 2025) ISFV21-1250.

2. 中井 大, 岩谷 史弥, 田中 洋介, “水滴併合成長の可視化と定量に向けたホログラフィック粒子追跡計測”, 日本気象学会 2025 年度秋季大会 (Fukuoka, Nov. 4–8, 2025) B556.

HPTF24504

単一粒子モデリングに基づく環境触媒の細孔設計
—テンプレート支援スプレープロセスによる階層多孔質
ゼオライト粒子の合成と吸着特性評価—



Duhaul Biqal KAUTSAR

**Pore Design for Environmental Catalysts Based on Single-Particle Modeling
—Synthesis and Adsorption Characterization of Hierarchical Porous
Zeolite Particles via Template-Assisted Spray Process—**

援助対象者 Scholarship Student: **Duhaul Biqal KAUTSAR**

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: duhaulalkautsar@gmail.com

研究指導者 Academic Leader: **萩 崇 Takashi OGI**

教授, Professor

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

抄 録

階層的な細孔構造を有する多孔質ゼオライト粒子（以下、階層多孔質ゼオライト粒子）の細孔設計は、環境触媒における揮発性有機化合物の吸着速度を向上させる手法として注目されている。しかし、ミクロ孔・メソ孔・マクロ孔の導入は、ゼオライトの結晶性や機械的強度を低下させ、骨格構造の部分的崩壊を引き起こす可能性があるため、このような階層構造の合成は依然として困難である。本研究では、単一粒子モデリングと実験的細孔設計を両輪として、高性能な環境触媒の開発を目指している。本記事では実験的アプローチとしてテンプレートをを用いたスプレープロセスにおける合成条件を体系的に検討した。トルエンをモデル化合物として、得られたゼオライト粒子の吸着特性を評価した結果、最適化された階層多孔質ゼオライト粒子は、テンプレート未使用の凝集型粒子と比べて高い吸着速度を示した。これは、階層的細孔ネットワークによる物質移動の促進に起因する。本研究は、高効率なゼオライト系環境触媒の設計指針を提供する。

ABSTRACT

Pore design in hierarchical porous zeolite particles has attracted attention for improving adsorption rate of volatile organic compounds in environmental applications. However, the synthesis of hierarchical porous zeolites remains challenging because the introduction of micro-, meso-, and macropores often compromises zeolite crystallinity, weakens mechanical robustness, and can lead to partial framework collapse or loss of structural integrity. The present study aims to develop high-performance environmental catalysts through a dual approach combining single-particle modeling and experimental pore design. This article reports the experimental component, in which the synthesis parameters of a template-assisted spray process were systematically investigated. The adsorption performance of the resulting zeolite particles was evaluated using toluene as a model volatile organic compound. The optimized hierarchical porous zeolite particles exhibited a markedly higher adsorption rate than aggregate zeolite particles. This enhancement is attributed to improved mass transport through the hierarchical pore

network, which promotes faster access of toluene molecules to internal sites of the zeolite particles. The insights gained from this study provide useful guidelines for the rational design of zeolite-based materials with improved adsorption efficiency.

1. Introduction

Volatile organic compounds are a major class of air pollutants with significant adverse effects on environmental quality and human health. Among various volatile organic compounds, toluene is one of the most commonly emitted aromatic hydrocarbons from industrial processes such as painting, printing, and petrochemical manufacturing. As environmental regulations become increasingly stringent, the development of efficient and practical technologies for toluene removal has become an important research focus. One promising removal strategy is adsorption with solid porous materials, which offers simple operation and low energy consumption for adsorption-based toluene removal (Cao et al., 2025).

The crystalline aluminosilicate framework of zeolites provides porous structures, high specific surface area, and remarkable thermal and chemical stability, which have led to their extensive application in catalysis, ion exchange, and adsorption. In recent years, zeolite-based materials have received growing attention for environmental applications, particularly in the adsorption and removal of toluene. However, the strictly microporous nature of conventional zeolites often limits their adsorption rate, especially for relatively large volatile organic compound molecules such as toluene. Diffusion resistance within the narrow micropores restricts mass transport to internal adsorption sites, leading to inefficient utilization of the zeolite particle interior. To overcome this limitation, hierarchical porous zeolites incorporating micro-, meso-, and macropores have been proposed as promising materials to enhance mass transfer and adsorption performance (Kautsar et al., 2026).

Despite their advantages, the synthesis of hierarchical porous zeolites remains challenging. The introduction of macropores frequently compromises zeolite crystallinity and mechanical robustness, and in some cases leads to partial framework collapse or loss of structural integrity. Therefore, developing synthesis strategies that enable precise pore design while preserving the intrinsic properties of zeolites is still an important research challenge.

In this study, a template-assisted spray process was systematically investigated to design hierarchical porous zeolite particles with preserved crystallinity and structural integrity. Spray-based methods enable rapid and continuous particle formation, with each droplet acting as a microreactor during drying. This process allows precise control over particle morphology (Wintzheimer et al., 2023). Moreover, the incorporation of removable tem-

plate materials into the spray solution provides a flexible route for designing hierarchical pore structure (Cao and Ogi, 2025; Septiani and Ogi, 2024). The adsorption performance of the resulting hierarchical porous zeolites was evaluated using toluene as a model volatile organic compound. This study aims to clarify the role of macropores in enhancing adsorption kinetics and to provide practical insights for the rational design of hierarchical porous zeolite-based materials for efficient volatile organic compound removal.

2. Materials and methods

Hierarchical porous zeolite particles were synthesized using an aerosol-based spray process combined with poly(methyl methacrylate) (PMMA) particles as a polymer (sacrificial) template. PMMA particles with a size of 350 nm were used, with deionized water as the dispersion medium. The precursor suspension was prepared by mixing 0.25 wt% zeolite nanoparticles with PMMA templates at a PMMA/zeolite mass ratio of 1–3 under magnetic stirring, followed by sonication to obtain a homogeneous mixture. The precursor was atomized using an ultrasonic nebulizer and carried by N₂ gas through a multi-zone furnace (Fig. 1(a)). The obtained particles were collected and subsequently heated at various temperatures from 500–900°C for 1 h to remove the PMMA templates (Fig. 1(b)). Toluene adsorption on hierarchical porous zeolites was evaluated by a fixed-bed system (Fig. 1(c)). A 50 mg sample was pretreated at 673 K for 30 min in 21.0 vol% O₂/Ar, followed by adsorption at 353 K using 2000 ppm toluene in Ar at 70 mL/min. The outlet toluene concentration was monitored by a flame ionization detector. For comparison, aggregate zeolite particles synthesized without the PMMA template under identical spray conditions were evaluated.

3. Results and discussion

Fig. 2 shows SEM images of hierarchical porous zeolite particles prepared at a PMMA/zeolite ratio of 1 after template removal at temperatures ranging from 500 to 900°C (1HZ500–1HZ900), together with aggregate zeolite particles prepared without the PMMA template (AZ500–AZ900). The aggregate zeolite particles exhibit compact morphologies composed of closely packed zeolite nanoparticles, with no apparent spherical macroporous structures (Fig. 2(a1)). In contrast, hierarchical porous zeolite particles treated at 500°C clearly display well-

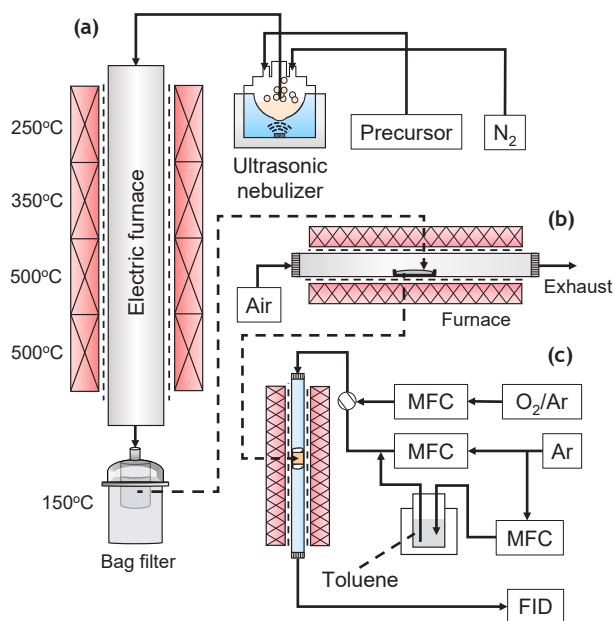


Fig. 1 Schematic images of (a) particle synthesis using a vertical spray furnace, (b) annealing treatment, and (c) toluene adsorption/desorption performance measurement.

defined macropores originating from the removal of PMMA templates (Fig. 2(a2)). The surrounding pore walls consist of closely packed zeolite nanoparticles, forming the particle framework. The macropores are uniformly distributed within the particles, confirming that PMMA decomposition is effectively completed at this temperature.

Upon increasing the heat-treatment temperature to 700°C, both aggregate (Fig. 2(b1)) and hierarchical porous (Fig. 2(b2)) zeolite particles maintain their structures. Under this condition, the rough surface of aggregate structure formed by the assembled zeolite nanoparticles remains clearly visible. The macropores remain clearly visible and are surrounded by a framework constructed from nanostructured zeolite particles. This observation indicates that the nanostructured zeolites retain their structural integrity and remain thermally stable at 700°C.

At a higher treatment temperature of 900°C, significant morphological changes are observed. For the aggregate particles, the originally rough surface formed by assembled zeolite nanoparticles becomes smoother due to pronounced sintering (Fig. 2(c1)). In the hierarchical porous particles, the macropores become less discernible at 900°C (Fig. 2(c2)). The rough nanostructured framework becomes progressively smoother as densification proceeds through sintering of the nanoparticles. The coalescence of nanoparticles leads to pore shrinkage, resulting in a more compact structure. These observations suggest that template removal at 500°C is sufficient to generate macropores while maintaining structural integrity.

The crystallinity of the aggregate and hierarchical porous ze-

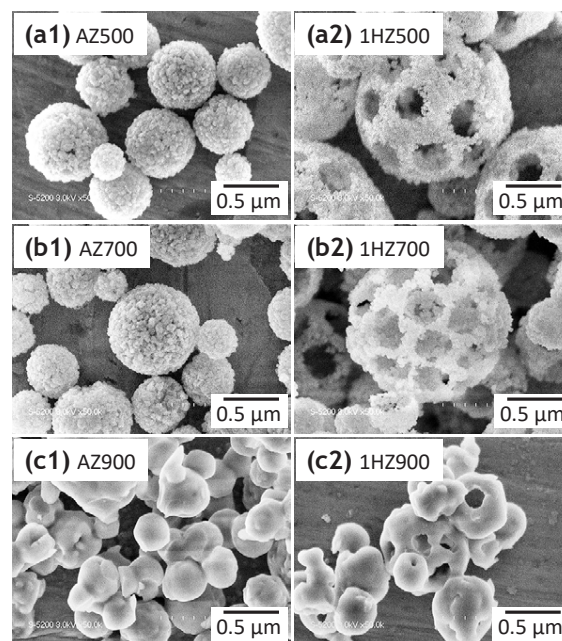


Fig. 2 SEM images of (1) aggregate (a1, b1, c1) and (2) porous (a2, b2, c2) zeolite particles prepared at a PMMA/zeolite ratio of 1 after template removal at annealing temperatures of (a) 500, (b) 700, and (c) 900°C.

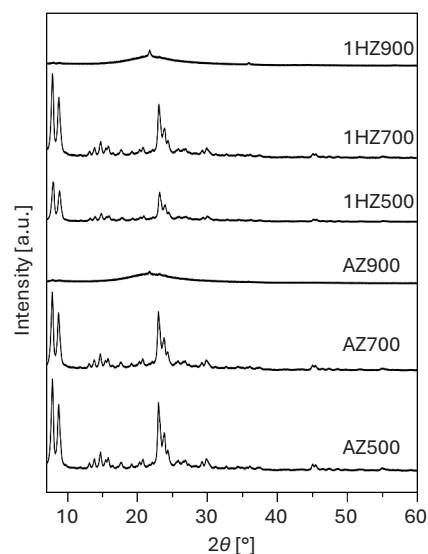


Fig. 3 XRD patterns of aggregate and porous zeolite particles prepared at a PMMA/zeolite ratio of 1 after template removal at annealing temperatures of 500–900°C.

olite particles after heat treatment at different temperatures were analyzed by X-ray diffraction (XRD) (Fig. 3). At 500°C, the XRD patterns of both aggregate (AZ500) and hierarchical porous particles (1HZ500) display sharp and well-defined diffraction peaks, confirming successful template removal without structural degradation. No additional impurity peaks are detected, suggesting that the polymer template is completely removed and does not affect the zeolite framework. The comparable peak positions between the two samples indicate that the introduc-

tion of the PMMA template does not alter the intrinsic crystal structure of the zeolite.

Upon increasing the heat-treatment temperature to 700°C, the diffraction peaks remain clearly observable with similar positions and intensities, demonstrating that the zeolite framework maintains its high crystallinity at this temperature. These results are consistent with the SEM observations, where the nanostructured morphology of aggregate (AZ700) and porous zeolite particles (1HZ700) are still preserved at 700°C. However, at 900°C, drastic changes are observed in the XRD patterns. Several characteristic sharp diffraction peaks of zeolite nanostructures significantly weaken, broaden, or completely disappear, indicating severe deterioration of the crystalline structure in both aggregate (AZ900) and hierarchical porous particles (1HZ900). The pronounced peak broadening reflects a reduction in crystallite coherence length, while the disappearance of several high-intensity reflections indicates a substantial loss of long-range crystallographic order. Furthermore, the diffraction pattern exhibits a more diffuse background, suggesting a transition from a highly crystalline structure toward an amorphous state. Such changes are typically associated with extensive sintering, lattice distortion, and possible particle dealumination at elevated temperatures. These results highlight the importance of controlled thermal treatment in the design of hierarchical porous zeolite particles.

Following the determination of the optimal annealing temperature (500°C), the effect of the PMMA/zeolite ratio on the morphology and structural integrity of the porous zeolite particles was subsequently investigated (Fig. 4). Prior to annealing, distinct spherical domains corresponding to the remaining PMMA template are clearly observed, surrounded by closely packed zeolite nanoparticles (Fig. 4(a1–c1)). The contrast between the polymer spheres and the inorganic nanoparticles confirms the successful incorporation of PMMA within the composite structure. As the PMMA/zeolite ratio increases from 1 to 3, the polymer particles become more prominent, indicating a higher template content embedded within the zeolite nanoparticle matrix. This behavior can be attributed to the increased number of PMMA spheres while the amount of zeolite nanoparticles remains constant. Consequently, fewer zeolite nanoparticles are available to surround each PMMA particle.

After annealing at 500°C, the PMMA template is completely removed, resulting in the formation of porous zeolite particles (Fig. 4(a2–c2)). For the samples prepared with PMMA/zeolite ratios of 1 and 2, the overall spherical morphology and structural integrity are well preserved. However, when the PMMA/zeolite ratio is increased to 3, partial structural collapse and fragmentation are observed (Fig. 4(c2)). This structural deterioration is linked to the excessive PMMA template content, which

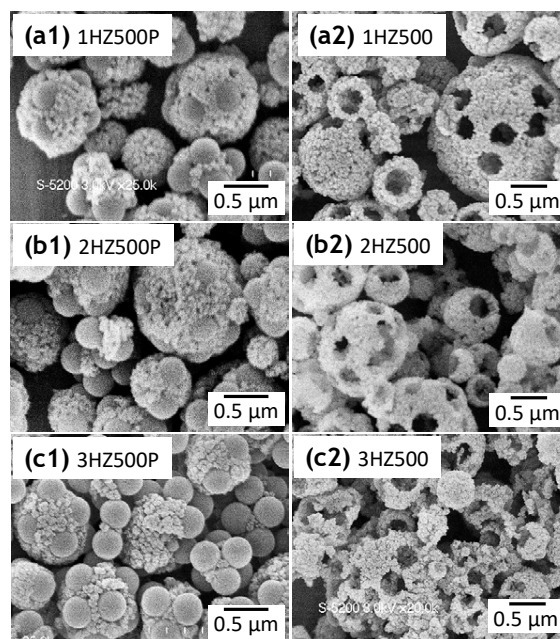


Fig. 4 SEM images of porous zeolite particles (1) before (a1, b1, c1) and (2) after (a2, b2, c2) template removal at annealing temperatures of 500°C prepared at the PMMA/zeolite ratios of (a) 1, (b) 2, and (c) 3.

significantly reduces the number of zeolite nanoparticles to surround each PMMA particle (Kautsar et al., 2025). As a result, the inorganic framework formed by the zeolite nanoparticles becomes mechanically weak, making the structure unable to withstand the stress during template decomposition.

The adsorption kinetics toward toluene were evaluated to investigate the influence of hierarchical porous structure on mass transfer behavior (Fig. 5). An enhanced adsorption rate was observed for the hierarchical samples compared to aggregate particles (Fig. 5(a)). This result can be attributed to the presence of additional macroporous structures, which facilitate faster mass transfer of toluene molecules toward the zeolite nanostructured particles. In contrast, AZ500, which mainly consists of an aggregated structure, exhibits the slowest adsorption rate due to diffusion limitations within the densely packed structure. Among the hierarchical samples, 2HZ500 demonstrates the highest adsorption rate, indicating an optimal balance between pore accessibility and structural integrity. The well-defined hierarchical porous structure provides efficient transport pathways, minimizing mass transfer resistance and enabling rapid access to active adsorption sites. Although 3HZ500 contains a higher template content, its adsorption rate is slightly lower than that of 2HZ500 due to the partial structural collapse, which reduces pore connectivity and hinders mass transfer.

A similar trend is observed in the toluene concentration profiles presented in Fig. 5(b). The faster adsorption rate of 2HZ500 corresponds to a more rapid decrease in toluene concentration

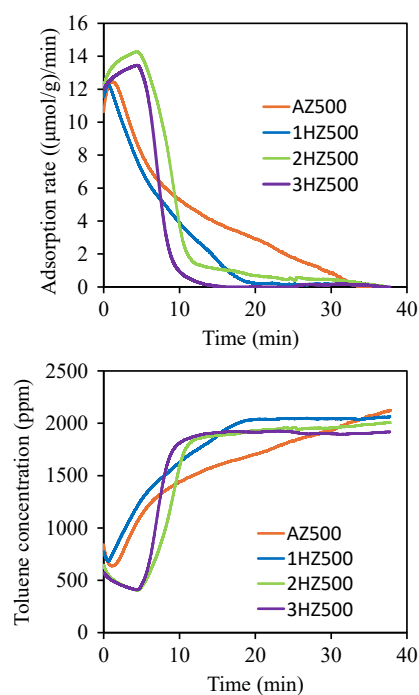


Fig. 5 (a) Time-dependent toluene adsorption rate and (b) corresponding toluene concentration profiles during adsorption over aggregated and hierarchical porous zeolite particles prepared at different PMMA/zeolite mass ratios.

over time, whereas AZ500 exhibits the slowest concentration decay. The intermediate behavior of 1HZ500 and 3HZ500 further supports the observed kinetic order, confirming that the adsorption performance is strongly governed by pore accessibility and diffusion efficiency within the hierarchical structure. These results highlight the critical role of achieving an optimal balance between structural stability and hierarchical pore development to maximize toluene adsorption efficiency.

4. Conclusions

Hierarchical porous zeolite particles were successfully synthesized via a template-assisted spray process using PMMA particles as a sacrificial template. The optimal annealing temperature was determined to be 500°C, at which complete template removal was achieved while preserving the crystalline framework and structural integrity of the particles. The PMMA/zeolite ratio was found to play a crucial role in controlling the

pore architecture and structural stability.

Samples prepared at ratios of 1 and 2 retained a well-defined spherical morphology after template removal, whereas excessive template content (ratio 3) led to partial structural collapse because of insufficient interparticle connectivity. Toluene adsorption measurements demonstrated that hierarchical structuring significantly improved adsorption kinetics. Among the samples, 2HZ500 exhibited the highest adsorption rate, attributed to an optimal balance between hierarchical pore development and structural integrity, which facilitated efficient mass transfer. These findings underscore the importance of a rational design strategy for optimizing hierarchical pore structures enhancing material performance in environmental applications.

References

- Cao K.L.A., Ogi T., Advanced carbon sphere-based hybrid materials produced by innovative aerosol process for high-efficiency rechargeable batteries, *Energy Storage Materials*, 74 (2025) 103901. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103901>
- Cao K.A.L., Cao K.L.A., Abdillan O.B., Septiani E.L., Hirano T., Nguyen N.T., Ogi T., Correlation between pore characteristics and high-performance carbon dioxide capture of sustainable porous carbon derived from kraft lignin and potassium carbonate, *Energy & Fuels*, 39 (2025) 6372–6387. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5c00125>
- Kautsar D.B., Le P.H., Ando A., Tanabe E., Cao K.L.A., Septiani E.L., Hirano T., Ogi T., Enhancing CO oxidation performance by controlling the interconnected pore structure in porous three-way catalyst particles, *Nanoscale*, 17 (2025) 2841–2851. <https://doi.org/10.1039/D4NR03770G>
- Kautsar D.B., Le P.H., Kondo K., Cao K.L.A., Septiani E.L., Hirano T., Ogi T., Multiporous structure formation in three-way catalyst particles for enhanced catalytic performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 14 (2026) 1110–1122. <https://doi.org/10.1039/D5TA04974A>
- Septiani E.L., Ogi T., Advances in aerosol nanostructuring: functions and control of next-generation particles, *Langmuir*, 40 (2024) 26789–26799. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c02867>
- Wintzheimer S., Luthardt L., Cao K.L.A., Imaz I., Maspoch D., Ogi T., Bück A., Debecker D.P., Faustini M., Mandel K., Multifunctional, hybrid materials design via spray-drying: much more than just drying, *Advanced Materials*, 35 (2023) 2306648. <https://doi.org/10.1002/adma.202306648>

〈外部発表成果〉

論文発表

1. Cao K.L.A., Kautsar D.B., Kume K., Cao K.A.L., Septiani E.L., Hirano T., Tsunaji N., Matsukata M., Ogi T., Preparation

of hierarchical porous zeolite particles with multiscale pore architectures through a template-assisted spray process for enhanced toluene adsorption rate, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 17 (2025) 24310–24326.

<https://doi.org/10.1021/acsami.4c22163>

HPTF24505

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

Gas-phase Coating of Metal Particles via Control of Gas–Liquid–Solid Interfaces



Delyana RATNASARI

援助対象者 Scholarship Student: **Delyana RATNASARI**

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: delyanaratna@gmail.com

研究指導者 Academic Leader: **平野 知之 Tomoyuki HIRANO**

助教, Assistant Professor

E-mail: tomoyuki-hirano@hiroshima-u.ac.jp

抄 録

本研究では、気相中におけるガス–液–固界面の制御に基づき、ワンステップエアロゾルプロセスによるコアシェル粒子の簡便な気相合成法を提案した。本手法により、金属粒子をコアとするコアシェル構造の形成が可能であることを示した。前駆体濃度および水素ガス流量の制御により、粒子の形態、粒径、ならびに結晶構造を精密に調整できることを明らかにした。合成過程では、Fe、FeO、SiO₂各相の生成・還元挙動のバランスを最適化することで、安定なシリカ被覆層の形成を実現した。前駆体濃度の増加に伴いコアのサイズは増大し、SiO₂シェルは薄くなる傾向を示し、その挙動は理論的予測と良好に一致した。また、粉末X線回折から、不純物酸化物の生成を抑制し金属への完全な還元を達成するためには、十分な水素供給が不可欠であることが明らかとなった。得られたコアシェル粒子は、均一な球状形態と明瞭なコアシェル構造を有しており、本手法における気相合成での界面制御の有効性を実証した。

ABSTRACT

This study proposes a simple gas-phase coating technique for synthesizing core–shell particles with metallic cores via a one-step aerosol process based on the control of gas–liquid–solid interfaces. By adjusting the precursor concentration and hydrogen gas flow rate, the particle morphology, size, and crystal structure could be precisely tuned. During synthesis, the balance among the formation and reduction behaviors of Fe, FeO, and SiO₂ phases was optimized to achieve the formation of a stable silica shell. As the precursor concentration increased, the core size increased while the SiO₂ shell became thinner, in good agreement with the predicted trend. Powder X-ray diffraction analysis revealed that a sufficient hydrogen supply is essential to suppress the formation of oxide impurities and to achieve complete reduction to metallic iron. The obtained core–shell particles exhibited a uniform spherical morphology and well-defined core–shell structures, demonstrating the effectiveness of interface control in gas-phase synthesis.

1. Introduction

The advancement of modern electronics requires high-

performance soft magnetic materials that offer both high saturation magnetization and low energy loss, particularly for components like inductors and transformers (He et al., 2023; Septiani

& Ogi, 2024). While pure iron (Fe) is an ideal magnetic material, its practical use is hindered by two major drawbacks: its tendency to oxidize and significant energy losses from eddy currents at high frequencies. A highly effective strategy to overcome these limitations is to create core-shell particles (Fe@SiO_2), where a conductive iron core is encapsulated by an insulating silica (SiO_2) shell. This structure simultaneously protects the iron from oxidation and prevents interparticle eddy currents, thereby boosting efficiency. Furthermore, a spherical particle shape is advantageous as it promotes optimal packing density in the final component (Ratnasari et al., 2023; Septiani et al., 2021). However, synthesizing high-quality Fe@SiO_2 particles with a pure iron core is challenging. Common multi-step methods are often complex and time consuming, while simpler one-step aerosol routes have struggled to prevent the formation of unwanted iron oxides instead of pure Fe. Addressing this challenge, our group recently developed a novel one-step aerosol process that successfully produces uniform, spherical core-shell particles with excellent magnetic properties (Ratnasari et al., 2024). Therefore, developing a simple and reliable gas-phase synthesis method that allows precise control of both the core and shell formation is essential. In addition, because the efficiency of an inductor is highly sensitive to its core material's particle size and packing density, this study aims to bridge that gap. We focus on establishing a one-step aerosol process based on the control of gas-liquid-solid interfaces during particle formation. By carefully adjusting the precursor concentration and the molar ratio of hydrogen to the metal precursor, the reduction and coating reactions can be tuned simultaneously. This approach enables a uniform coating of SiO_2 on Fe particles during the in-flight reaction, resulting in well-defined spherical Fe@SiO_2 core-shell particles. The effects of process parameters on particle morphology, size, shell thickness, and phase composition were systematically investigated to clarify the role of interface control in gas-phase coating synthesis.

2. Materials and methods

Fe@SiO_2 particles were prepared via a one-step spray pyrolysis technique utilizing an apparatus equipped with a preheater, swirler connector, and main heater (illustrated in Fig. 1). The primary precursor was an iron nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Fujifilm Wako) solution with a concentration (C_1) of 0.2–0.6 mol/L, dissolved in a 30 vol% ethanol/ultra-pure water solvent. An ultrasonic nebulizer (Omron NE-U780) atomized this solution at a steady 0.3 mL/min rate into fine droplets. These droplets were carried into the 700°C preheater (T_p) by a 4 L/min carrier gas flow (Q_c , 5% H_2/Ar), forming intermediate products. In the swirler connector, these intermediates were exposed to a vapor of hexamethyldisiloxane (HMDSO, Sigma-Aldrich), which served as the silica source. The vapor was generated from a 2°C bubbler (T_s) with a 10 mL/min transport gas flow (Q_s , 5% H_2/Ar). The reaction was completed in the 1400°C main heater (T_m), where an additional 5 L/min of carrier gas (Q_a , 5% H_2/Ar) was introduced to optimize mixing. The final product was then collected on a bag filter operating at 250°C (T_B).

3. Results and discussion

The morphology of the Fe@SiO_2 particles was characterized using scanning electron microscopy (SEM), with representative images displayed in Fig. 2(a–e). The images revealed that the spray pyrolysis method consistently produced particles with a highly spherical shape, smooth surfaces, and a narrow, unimodal size distribution. A direct correlation was observed between the initial precursor concentration (C_1) and the final particle dimensions. Specifically, the geometric mean diameter (D_p) increased steadily from 475 nm to 710 nm as C_1 was increased from 0.2 to 0.6 mol/L. This behavior was expected, as a higher solute content within each precursor droplet naturally yields a larger solid particle upon solvent evaporation and heating. Moreover, Fig. 2(f) shows the comparison between the theoretical

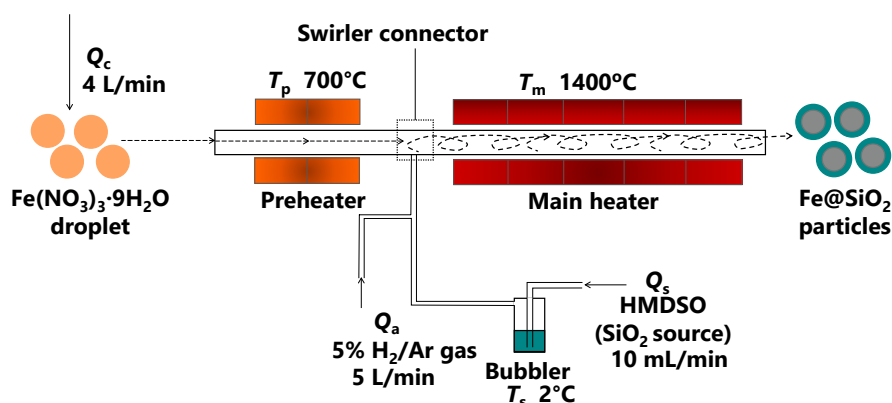


Fig. 1 Experimental setup for synthesizing Fe@SiO_2 particles.

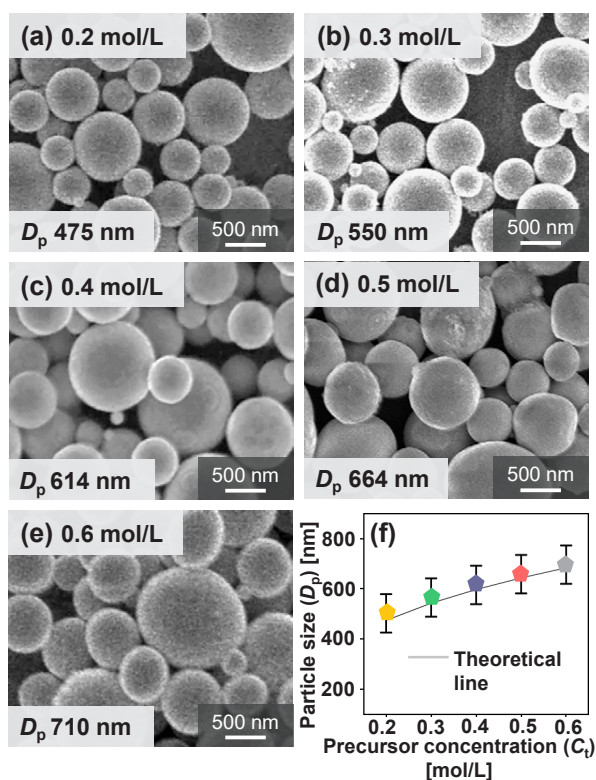


Fig. 2 Morphology of Fe@SiO₂ particles through SEM image at different C_i : (a) 0.2, (b) 0.3, (c) 0.4, (d) 0.5, and (e) 0.6 mol/L. (f) Correlation between D_p and C_i .

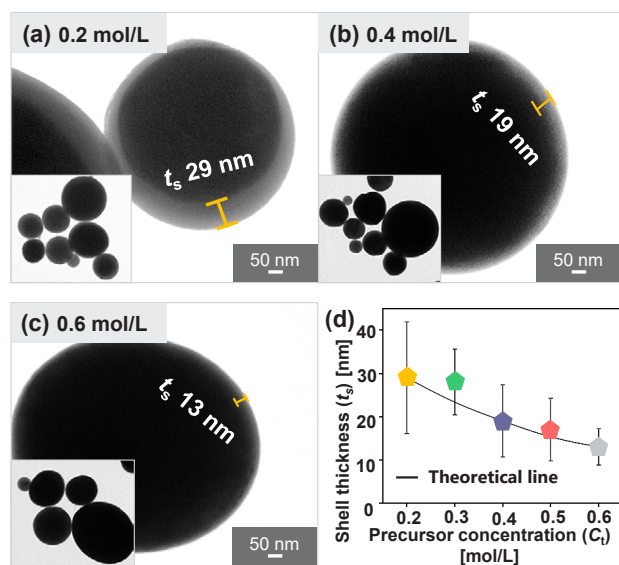


Fig. 3 Morphology of Fe@SiO₂ particles through TEM image at different C_i : (a) 0.2, (b) 0.4, and (c) 0.6 mol/L. (d) Correlation between t_s and C_i .

and experimental values of D_p . The experimental values differ slightly from the theoretical average because the latter was estimated based on the one-droplet-one-particle (ODOP) assumption combined with the calculated shell thickness. Although a small deviation exists, the experimental data follow the same

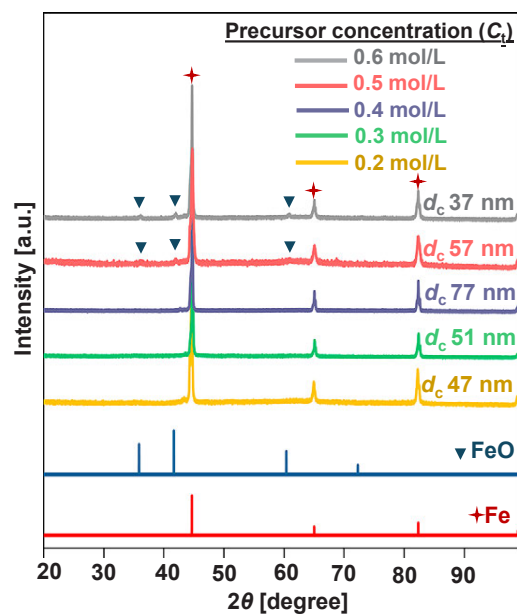


Fig. 4 XRD analysis of Fe@SiO₂ particles synthesized as a function of precursor concentration.

general trend as the theoretical prediction and remain well within the expected range.

Moreover, transmission electron microscopy (TEM) images, as shown in Fig. 3 (a–c), revealed that all synthesized particles possess a well-defined core–shell structure. The thickness of the silica shell was found to be inversely proportional to the precursor concentration (C_i) used to form the iron core. While the amount of the SiO₂ precursor was held constant, increasing C_i from 0.2 to 0.6 mol/L resulted in the average shell thickness (t_s) decreasing from 29 nm to 13 nm. This occurs because the larger core particles produced at higher C_i present a greater total surface area, which is then coated by the same amount of silica (Nandiyanto et al., 2013). Fig. 3(d) presented the theoretical line and experimental (t_s) values, confirming the validity of the proposed model. The theoretical silica shell thickness was calculated during the synthesis process using the Antoine equation to describe the vapor behavior of HMDSO. This estimation assumes that all HMDSO vapor is fully converted to SiO₂ and evenly deposited on the surface of the core particles, resulting in the formation of a uniform silica shell.

Fig. 4 shows the X-ray diffraction (XRD) patterns of particles synthesized over a precursor concentration (C_i) range of 0.2 to 0.6 mol/L. At lower concentrations (0.2–0.4 mol/L), the patterns exclusively match the reference pattern for body-centered cubic (bcc) Fe (PDF No. 06-0696), with characteristic peaks at 44.6°, 65.0°, and 82.3°. This confirms the successful synthesis of pure iron particles without oxidation. In contrast, at higher concentrations (0.5–0.6 mol/L), the emergence of additional peaks at 37.0°, 43.2°, and 62.7° indicates an iron oxide

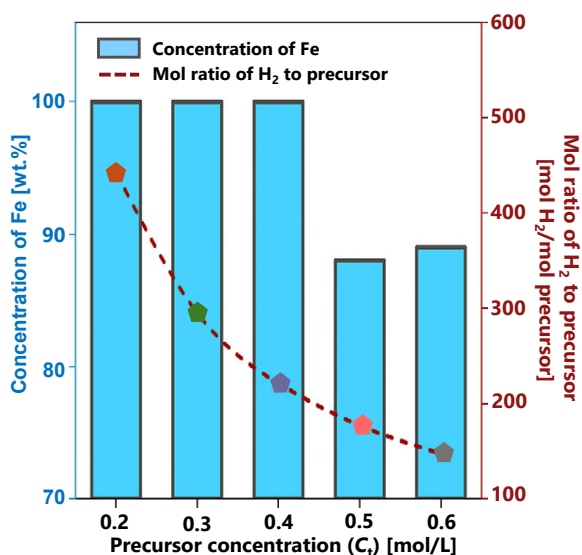


Fig. 5 Correlation of precursor concentration with final Fe concentration and the H_2 -to-precursor mol ratio.

(FeO) phase (COD No. 1011166). The crystallite size was also dependent on C_i . It increased from 47 nm (at 0.2 mol/L) to a maximum of 77 nm (at 0.4 mol/L) before decreasing to 37 nm (at 0.6 mol/L) as the degree of iron reduction diminished.

The influence of precursor concentration (C_i) on the degree of iron reduction was investigated, with the key correlations plotted in **Fig. 5**. An analysis based on the Rietveld method showed that the final Fe content was highly dependent on C_i . For concentrations up to 0.4 mol/L, complete reduction was achieved, yielding a stable 100 wt.% Fe content. Beyond this point, increasing C_i to 0.6 mol/L caused the Fe content to drop to 88 wt.%, indicating FeO formation. This behavior is directly attributable to the changing molar ratio between the hydrogen reductant and the precursor. As the concentration of the precursor in the feed was increased from 0.2 to 0.6 mol/L, the calculated mol ratio of available H_2 to the precursor decreased sharply from 443 to 147. The results clearly demonstrate that a critical threshold of H_2 is required for the complete reduction of the metal salt in this system. If the concentration of the precursor becomes too high relative to the constant hydrogen supply, the reduction process is incomplete.

〈外部発表成果〉

論文発表

1. Ratnasari D., Septiani E.L., Nandiyanto A.B.D., Cao

4. Conclusion

This study successfully demonstrates a direct, spray pyrolysis method assisted by a swirler connector for synthesizing Fe@SiO₂ core-shell particles via a one-step aerosol process. By varying the precursor concentration (C_i) between 0.2 and 0.6 mol/L, we produced spherical core-shell particles with controlled diameters ranging from 475 to 710 nm. Our results underscore the critical importance of the H_2 -to-precursor mol ratio. Maintaining an adequate hydrogen supply relative to the precursor is essential for achieving complete iron reduction and forming a well-defined core-shell morphology.

References

- He J., Yuan H., Nie M., Guo H., Yu H., Liu Z., Sun R., Soft magnetic materials for power inductors: State of art and future development, *Materials Today Electronics*, 6 (2023) 100066. <https://doi.org/10.1016/j.mtelec.2023.100066>
- Nandiyanto A.B.D., Iwaki T., Ogi T., Okuyama K., Mesopore-free silica shell with nanometer-scale thickness-controllable on cationic polystyrene core, *Journal of Colloid and Interface Science*, 389 (2013) 134–146. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.08.054>
- Ratnasari D., Septiani E.L., Cao K.L.A., Hirano T., Okuda N., Matsumoto H., Ogi T., Synthesis of submicron-sized spherical silica-coated iron nickel particles with adjustable shell thickness via swirler connector-assisted spray pyrolysis, *Langmuir*, 39 (2023) 14063–14073. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c01900>
- Ratnasari D., Septiani E.L., Dani Nandiyanto A.B., Le Anh Cao K., Okuda N., Matsumoto H., Hirano T., Ogi T., Nanostructuring silica-iron core-shell particles in a one-step aerosol process, *RSC Advances*, 14 (2024) 18171–18180. <https://doi.org/10.1039/d4ra01154f>
- Septiani E.L., Kikkawa J., Cao K.L.A., Hirano T., Okuda N., Matsumoto H., Enokido Y., Ogi T., Direct synthesis of submicron FeNi particles via spray pyrolysis using various reduction agents, *Advanced Powder Technology*, 32 (2021) 4263–4272. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.09.031>
- Septiani E.L., Ogi T., Advances in aerosol nanostructuring: functions and control of next-generation particles, *Langmuir*, 40 (2024) 26789–26799. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c02867>
- K.L.A., Hirano T., Okuda N., Matsumoto H., Ogi T., Impact of morphological and structural properties of submicron core-shell Fe-silica particles on high-current power converter performance in electronics, *ACS Omega*, 10 (2025) 23387–23396. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c01824>

4-3 令和6年度 シンポジウム等の 開催援助成果報告

HPTF24001

第 8 回先進材料の界面制御と評価に関する国際会議

The 8th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2025)



開催期間 Date: 2025 年 7 月 8 日 (火) ~ 11 日 (金) Tuesday–Friday, July 8–11, 2025

開催場所 Place: ハイランドリゾートホテル & スパ (山梨県富士吉田市新西原 5-6-1)

Highland Resort Hotel & Spa (5 Chome-6-1 Shinnishihara, Fujiyoshida, Yamanashi, Japan)

主催者代表 Organizer representative: 多々見 純一 Junichi TATAMI

ICCCI2025 実行委員長, 横浜国立大学教授

Chair, ICCCI2025 executive committee; Professor, Yokohama National University, Japan

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

1. 開催の目的

様々な先進材料開発の鍵を握るのは、粉体を含めた材料の表面、界面の制御と評価である。そこで本国際会議では、材料横断的な観点から、これらの課題について国際的に発表および討論することを目的とした。

2. シンポジウムの規模、参加者数、内容など

全体の参加者は 270 名であり、そのうち 23 か国からの海外参加者 120 名が全体の 44 % を占めた。会議初日の 7 月 8 日には、ウェルカムレセプションが行われ、国内外の代表者による挨拶が行われた (写真 1)。

研究発表は 7 月 9 日から 11 日にかけて実施された (表 1)。9 日午前のセッションの後に撮影した会議の参加者の集合写真を写真 2~6 に示す。写真は 5 班に分かれて撮影された。本会議では、国内外から各学術分野で著名な研究者が招待講演者として参加した。

研究発表はホテル内の 4 会場に分かれて行われ、SDGs のための界面科学と粉体工学、新製造プロセス、環境・エネルギー分野に貢献する新材料開発、材料の微細構造設計と機能化、材料設計のためのシミュレーションなどのセッションにおいて、それぞれ活発な質疑応答が行われた (写真 7~9)。特に、9 日午前のセッションでは、全てを若手研究者の招待講演とした *Global Young*

Scientist Forum を開催した。

発表件数は全体で 197 件であり、その内訳は口頭発表 119 件、ポスター発表 78 件であった。

会期中、研究発表と並行して会場のロビーでは、ホソカワ粉体工学振興財団をはじめとする企業・団体によるポスターおよび実機の展示が行われた。また、粉体と芸術の関係をテーマとする NPO 法人の活動紹介も行われ、粒径の異なる白砂を用いた芸術である盆石と岩絵具を粉碎して水彩画を描く実習が行われた。これらの企画を通



写真 1 ウェルカムレセプション
Photo 1 Welcome reception.

表1 大会スケジュール

Table 1 Conference timetable.

Date	Time	Program			
July 8 (Tue)	14:00–18:00	Registration			
	18:30–20:30	Welcome Reception and dinner <Rooms I, II, III>			
July 9 (Wed)	08:30–10:00	Session A < Room I>	Session C < Room II>	Session F < Room III>	Session E <Room IV>
	10:00–10:20	Coffee break			
	10:20–12:00	Session A < Room I>	Session D < Room II>	Session F < Room III>	Session E <Room IV>
	12:00–13:20	Photo and Lunch			
	13:20–14:50	Session A < Room I>	Session D < Room II>	Session B < Room III>	Session E <Room IV>
	14:50–15:10	Coffee break			
	15:10–17:10	Session A < Room I>	Session D < Room II>	Session B < Room III>	Session E <Room IV>
	17:10–18:50	Poster session < Room V> (Core time) Odd presentation numbers: 17:10 –18:00 Even presentation numbers: 18:00 –18:50			
	19:00–	Dinner / International Student Session			
	July 10 (Thu)	08:30–10:00	Session C < Room I>	Session D < Room II>	Session B < Room III>
10:00–10:20		Coffee break			
10:20–12:00		Session C < Room I>	Session D < Room II>	Session B < Room III>	Session E <Room IV>
12:00–13:00		Lunch			
13:00–17:30		Excursion			
18:30–20:30		Banquet< Rooms I, II, III>			
July 11 (Fri)	08:30–12:00	Session A < Room I>	Session D < Room II>	Session B < Room III>	Session C <Room IV>
	11:30–13:00	Lunch			

Nihonga and
Bonseki
Workshop
<Foyer>

Industry and Art
Session
<Foyer>



写真2 会議参加者集合写真 その一
Photo 2 Conference participants group photo: Part 1.



写真3 会議参加者集合写真 その二
Photo 3 Conference participants group photo: Part 2.



写真4 会議参加者集合写真 その三
Photo 4 Conference participants group photo: Part 3.



写真5 会議参加者集合写真 その四
Photo 5 Conference participants group photo: Part 4.



写真6 会議参加者集合写真 その五
Photo 6 Conference participants group photo: Part 5.



写真7 口頭発表の様子 その一
Photo 7 Oral presentation scenes: Part 1.



写真8 口頭発表の様子 その二
Photo 8 Oral presentation scenes: Part 2.



写真9 口頭発表の様子 その三
Photo 9 Oral presentation scenes: Part 3.

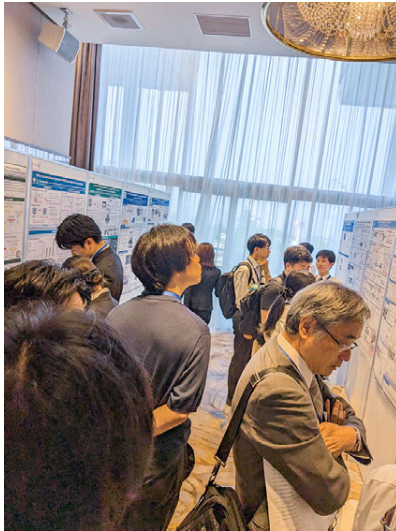


写真 10 ポスター発表の様子 その一
Photo 10 Poster presentation scenes: Part 1.

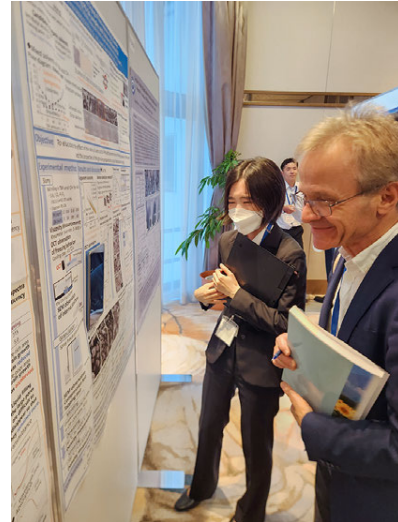


写真 11 ポスター発表の様子 その二
Photo 11 Poster presentation scenes: Part 2.



写真 12 Young Researcher Award 受賞者
Photo 12 Young Researcher Award recipients.



写真 14 KONA Achievement Award 授賞式 (内藤名誉会長、表彰委員長 Dr. K. Ewsuk と受賞者 大司達樹博士)
Photo 14 KONA Achievement Award ceremony (Emeritus chairman Prof. M. Naito, Award Committee Chair Dr. K. Ewsuk and awardee Dr. T. Ohji).



写真 13 国際学生セッションの様子
Photo 13 At the international student session.



写真 15 ICCCI Contribution Award 授賞式 (多々見組織委員長と受賞者 Prof. W.-H. Tuan)

Photo 15 ICCCI Contribution Award ceremony (Organizing Committee Chair Prof. J. Tatami and awardee Prof. W.-H. Tuan).

して、国内外の参加者が粉体と芸術との関係について学び楽しんだ。

7月9日の夕方にはポスターセッションが開催され(写真 10, 11), 特に今回は、優秀なポスター発表を行った国内外の若手研究者・学生 22 名に対して、*Young Researcher Award* の授与が行われた(写真 12)。ポスター発表の後には、学生交流会も開催し、未来を担う若手研究者間の交流の促進を図った(写真 13)。

さらに、材料科学と粉体工学の連携発展に顕著な貢献を果たした業績に対し、大司達樹博士(産業技術総合研究所)に、ホソカワ粉体工学振興財団の支援のもと、*KONA Achievement Award* が授与された(写真 14)。加えて、ICCCI の発展および開催に大きな貢献のあった Prof. Wei-Hsing Tuan (国立台湾大学) および酒井幹夫教授(東京大学)に *ICCCI Contribution Award* が授与され



写真 16 ICCCI Contribution Award 授賞式 (多々見組織委員長と受賞者 酒井幹夫教授)

Photo 16 ICCCI Contribution Award ceremony (Organizing Committee Chair Prof. J. Tatami and awardee Prof. M. Sakai).

た(写真 15, 16)。

3. 成果の概要

本国際会議を通じて、界面制御および粉体技術に関する最新の研究成果が幅広い材料分野から発信され、分野横断的な知見の共有と新たな研究連携の創出が図られた。特に若手研究者を中心とした国際的議論の活性化、SDGs や環境・エネルギー分野に資する材料設計指針の提示、ならびに産業界との交流強化は、本分野の将来的発展に向けた重要な成果である。ICCCI2025 は、先進材料における界面科学と粉体工学の学術的・社会的価値を再認識するとともに、次世代研究の方向性を示す国際的プラットフォームとしての役割を果たした。

HPTF24002

第 10 回離散要素法国際会議

The 10th International Conference on Discrete Element Methods (DEM10)


 開催期間 **Date:** 2025 年 7 月 1 日 (火) ~ 5 日 (土) **Tuesday–Saturday, July 1–5, 2025**

 開催場所 **Place:** アクリエひめじ (兵庫県姫路市神屋町 143-2)

Arcrea HIMEJI (143-2 Kamiya-cho, Himeji, Hyogo, 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

2025 年 7 月 1 日から 5 日にかけて、アクリエひめじ(姫路市文化コンベンションセンター)において、The 10th International Conference on Discrete Element Methods (DEM10) が開催された。本稿は、国際会議 DEM10 の開催概要を報告するものである。

本国際会議は粉体工学学会の主催により、日本で初めて実施された。国際会議 DEM は、Discrete Element Method (略称: DEM, 和名: 離散要素法) に関する最先端の研究結果および技術動向を国際的に共有・発信することを目的として、1989 年に米国 Golden (Colorado) で開催された初回以来、世界各地で継続的に開催されてきた。

我が国における DEM 研究の歴史は国際的にも長く、日高重助先生 (同志社大学名誉教授)、辻裕先生 (大阪大学名誉教授)、堀尾正毅先生 (東京農工大学名誉教授) をはじめとする先達のご尽力により、世界を牽引する研究基盤が築かれてきた。現在では、DEM は工学、理学、薬学など幅広い学問分野において研究・活用され、粉体に関わる諸現象の理解や粉体プロセス設計の最適化に不可欠な基盤技術となっている。

本国際会議は、粉体の数値シミュレーション分野を代表する会議として位置づけられており、日本開催は国内の DEM 研究者にとって長年の念願であった。実行委員長は著者が務め、事務局は大阪大学の鷺野公彰准教授および大阪公立大学の仲村英也教授が担当した。また、粉体

工学会に所属する多くの若手研究者が Local Organizing Committee (LOC) として運営に参画し、国際的な研究交流の促進に貢献した。

2. シンポジウムの規模、参加者数、内容など

DEM10 には、29 の国・地域から合計 326 名の研究者およびエンジニアが参加し、海外参加者が全体の約 65% を占めるなど、国際色豊かな会議となった。参加者は日本、中国、イギリス、フランス、オランダ、ドイツ、オーストラリア、韓国をはじめ、欧米・アジア・アフリカの各地から幅広く集い、DEM 研究の国際的な広がりを示す場となった(写真 1)。会場となったアクリエひめじは、広いホールと複数の講演室を備えた利便性の高い施設であり、集合写真撮影や参加者交流にも適した環境が整っていた。コーヒープレイクでは、LOC が厳選した日本各地の銘菓が提供され、参加者から好評を博した。

本会議では、International Scientific Committee の選挙により選出された 9 件の *Plenary Lecture* を含む口頭発表が行われるとともに、ミニシンポジウムが並行開催された(表 1)。*Plenary Lecture* において、DEM の基礎理論から最先端の応用研究まで幅広いトピックの研究発表がなされた。粒子形状モデリングの重要性や他手法との連成解析、粉碎現象における粒子の結合・分割・破壊挙動の表現など、DEM の今後の発展を展望する内容が示され、参加者に強い印象を与えた。*Plenary Lecture* の講演者に



写真 1 DEM10 参加者の集合写真（画像引用：一般社団法人 粉体工学会（SPTJ）公式サイト，出典：<https://www.sptj.jp/dem10/>）
Photo 1 Group photograph of DEM10 participants. (Image credit: The Society of Powder Technology, Japan (SPTJ) Official Website, source: <https://www.sptj.jp/dem10/>)

表1 ミニシンポジウムリスト

Table 1 List of Mini-Symposia.

GS00	Advanced modeling & simulation for discrete element methods Mikio Sakai, Kimiaki Washino, Yasushi Mino, and Yuki Tsunazawa	MS11	Industrial application of DEM & CFD-DEM Christoph Kloss, and Rouven Weiler
MS01	Coupled discrete element method and computational fluid dynamics Shunying Ji, Limin Wang, Chuanqi Liu, and Xiaowen Liu	MS12	DEM modelling in the field of railway systems Bettina Suhr, Sadegh Nadimi, and Klaus Six
MS02	Colloidal particle-laden flows Toru Ishigami, and Yasushi Mino	MS13	Non-spherical particles in industrial applications Dingena L. Schott, Bettina Suhr, and Hao Shi
MS03	Advanced DEM analysis in geotechnical engineering Takashi Matsushima, Yukio Nakata, Gael Combe, Xia Li, and Shuji Moriguchi	MS14	DEM for pharmaceutical and battery manufacturing Jiawei Hu, Shuji Ohsaki, and Charley Wu
MS04	Rheology of complex granular flows Yu Guo, and Kun Xue	MS15	Join our open network for discrete element simulations Anthony Richard Thornton, and Daniel Barreto
MS05	Particle shape and its role in industrial applications Nicolin Govender, and Paul W Cleary	MS16	Using DEM to enhance education Benjy Marks, and François Guillard
MS06	Development and application of coarse-grained models for DEM Kimiaki Washino, Alberto Di Renzo, Kun Luo, and Mikio Sakai	MS17	Application of DEM in composite materials Hassan Assae, and Ali Pazireh
MS07	Recent advancements in fluidization modeling using DEM Takuya Tsuji, Wei Ge, Chris Boyce, and Kenya Kuwagi	MS18	DEM with deformable particles Jiawei Hu, and Charley Wu
MS08	Data-driven modeling for granular and multiphase flows Shuo Li, Hongyang Cheng, Jidong Zhao, and Mikio Sakai	MS19	Modeling soft deformable particles Saeid Nezamabadi, and Farhang Radjai
MS09	Novel improvements and applications of DEM for industry Ben Jenkins, Kit Windows-Yule, and Aaron Wiggin	MS20	Novel contact models and advanced physics Jin Ooi, and Carlos Labra
MS10	DEM and coupled Sims: calibration of industrial applications Liz Del Cid		



写真 2 ベストポスター賞受賞者（画像引用：一般社団法人粉体工学会（SPTJ）公式サイト，出典：<https://www.sptj.jp/dem10/>）

Photo 2 Recipients of the Best Poster Award. (Image credit: The Society of Powder Technology, Japan (SPTJ) Official Website, source: <https://www.sptj.jp/dem10/>)

は Certificate が授与された。

ミニシンポジウムでは、DEM と Computational Fluid Dynamics との連成シミュレーション、DEM の非球形粒子モデリング、DEM の粗視化モデル、固体粒子の変形モデル、マルチスケールシミュレーション、製薬・電池分野などの産業応用に関する研究が幅広く発表された。特に、機械学習を活用したデータ駆動型アプローチの発表件数の増加が目立ち、DEM と AI 技術を融合した研究が数多く報告された。粉体のマクロ挙動を表現するサロゲートモデルや、接触モデルのパラメータを機械学習により最適化する手法など、多様な計算モデルが提案された。いずれの講演後にも活発な質疑応答が行われ、会場は終始熱気に包まれていた。

ポスターセッションは2日間にわたり同一発表を行うスタイルで実施され、発表者と聴講者が時間をかけて議論できるように工夫した。特に学生や若手研究者にとって有意義な発表・交流の機会となり、最終日のクロージングセレモニーでは、優秀な発表を行った20名の学生に *Best Poster Award* が授与された（写真2）。

また、本会議では産学連携の推進も大きな特色であった。26の企業・団体がスポンサーとして参画し、ランチョンセミナーや展示ブースを通じて産業応用事例や技術紹介が行われた。これらの取り組みは、学術研究と産業実装をつなぐ重要な交流の場となり、会議全体の充実に大きく貢献した。

今回の The 11th International Conference on Discrete Element Methods (DEM11) は、Chuan-Yu (Charley) Wu 教授を議長として、英国 University of Surrey にて開催されることになった。DEM10 ではデータ駆動型モデリングが新たな計算手法として大きな注目を集めたが、次回会議までの3年間で、さらにどのような革新的技術が生まれるのか期待が高まる。本分野において我が国の研究者が引き続き国際的な存在感を示すためにも、世界を強く意識した研究活動を継続し、発信していくことが重要である。

3. 成果の概要

DEM10 は、Discrete Element Method（離散要素法）に関する最先端の研究成果および技術動向を国際的に共有・発信することを目的とし、粉体工学会主催のもと、日本で初めて実施された。29の国・地域から326名が参加し、海外参加者が約65%を占めたことから、極めて国際色豊かな会議となった。これまでのDEM国際会議の参加者数が概ね250名規模であったことを踏まえると、本会議では世界各国から多数のDEM専門家が集い、充実した国際会議を運営することができたといえる。

会期中は、International Scientific Committee の選挙により選出された9名の講演者による *Plenary Lecture* をはじめ、口頭発表、ミニシンポジウム、ポスターセッションが行われ、DEMの基礎理論から産業応用に至るまで幅広い研究成果が発表された。特に、機械学習を活用したデータ駆動型モデリングなど、新たな研究潮流が注目を集めた。また、企業によるランチョンセミナーや展示を通じて、産学連携も積極的に推進された。

さらに、DEM10の直後に開催された8th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2025) においては、著者が中心となり *Advanced Modeling & Simulation* セッションを企画し、DEM10に参加した国際的に著名な研究者との密な研究交流が実現した。これにより、日本のDEM研究者の国際的プレゼンス向上に資する有意義な交流が行われた。今後、DEM10を契機として、粉体工学分野におけるデジタルツイン技術やシミュレーション技術に関する情報交換および国際連携が、さらに促進されていくことが期待される。

最後に、DEM10の開催にあたり多大なるご支援を賜ったホソカワ粉体工学振興財団に、深く感謝の意を表す。

ホソカワ粉体工学振興財団年報
Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT
令和7年度 (2025) No.33

発行日	2026年5月25日	Publication Date	May 25th, 2026
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>



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