14504

マイクロ界面拡散を利用した粒子複合化プロセスの開発

Development of a Particle Composite Process
Using Micro Interface Diffusion

援助対象者 Scholarship Student: 出未 祐人 Yuto DEKI

出未 祐人

同志社大学大学院理工学研究科 博士課程後期 1 年

Graduate school of Science and Engineering, Doshisha University, PhD Student (D1)

E-mail: eup1701@mail4.doshisha.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 白川 善幸 Yoshiyuki SHIRAKAWA

教授, Professor

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

成果の概要

緒言

異種物質を接合し、界面構造を制御することで新機能を発現させる複合化技術は、新規機能性材料の創製手法として注目されている。一般的な複合化は核となるコア粒子や多孔質粒子を添加し、その表面や内部に異種物質を析出させることで達成される。しかし、添加する粒子の調製、修飾、複合粒子の作製といった多段階プロセスが必要となり、生産コストの観点から好ましくない。また、表面被覆型や内部分散型といった複合形態は材料の物性に直接に関与するためその形態制御は必須である。つまり、現在の複合粒子作製プロセスにおいて、単一プロセス化と複合形態制御を両立させることは重要な技術課題である。

そこで、我々は液滴界面というマイクロ界面に着目した。複数の物質を溶解させた液滴を有機溶媒中に形成した場合を考えると、拡散の進行とともに液滴界面上において析出速度の速い

物質から順次結晶を析出していくことが予想できる。つまり、液滴という限定空間内で結晶化速度の差を利用して複合化を達成することができ、その差の大きさにより複合形態の制御も可能であると考えられる。本研究では、水溶液を微粒化し有機溶媒中で球状界面を形成する噴霧晶析法により 2 種類の溶質を含む溶液から粒子を作製し、粒子形態および複合形態の制御について検討を行った。さらに、各溶質に対する水の分配量から結晶化速度に差が生じる理由について考察した。

実験方法

本研究では 2 種類の物質を溶解させた溶液を使用する。最初に、塩化ナトリウム水溶液を調製し、濃度は飽和濃度 (5.35 mol/L) とした。この溶液に各種アミノ酸を添加・混合することで溶液を調製した。アミノ酸としては、グリシン、システインを選択した。溶液はそれぞれのアミノ酸を添加後、1 日攪拌、静置させることで調製した。

霧化装置はフローター（STO-4-M II 型，日本フローセル株式会社製），ローラーポンプ（古江サイエンス株式会社，RP-NB），2 流体ノズル（PN3005，藤崎電機株式会社製），エアコンプレッサー（SRL-DMA5/6，株式会社日立産機システム製）から構成される．調製した溶液をローラーポンプによってノズルに送液し，200 mL の有機溶媒上部から 10 秒間噴霧した．噴霧終了後，有機溶媒を 60 秒間静置させ，生成粒子は減圧濾過により回収した．有機溶媒としては 1-ブタノールを選択した．

実験結果および考察

塩化ナトリウム／グリシン溶液を用いて作製した粒子の SEM 画像および元素分析結果を Fig. 1 に示す．作製した球状粒子は約 10 ～ 20 μm であった．液滴径は 5 ～ 15 μm であり，作製した球状粒子の粒子径と非常に近いことから液滴界面で粒子が生成していることが分かる．また，球状粒子は微細なグリシン結晶と塩化ナトリウム結晶で構成されている分散型の複合粒子であることが分かった．次に，塩化ナトリウム／システイン溶液を用いて作製した粒子の SEM 画像および元素分析結果を Fig. 2 に示す．グリシンを用いた場合に得られた球状粒子は微細な結晶が凝集した構造をとるのに対し，システインを用いた場合に得られた球状粒子は

Fig. 1 Line element analysis of NaCl-Glycine composite particle (green : Na, purple : Cl, blue : O)

塩化ナトリウムの中空粒子内にシステインが内包された被覆型の構造をとっており，粒子形態については異なる結果を示した．これらの結果から，分散型，被覆型といった複合形態は結晶化速度の差の大小により決まると考えられる．各溶質の結晶化速度がほぼ等しいまたはその差が小さい場合は液滴界面で 2 種類の溶質の結晶化が生じ，内部分散型の構造が形成され，各溶質の結晶化速度が大きく異なる場合では結晶化速度の速い物質から順次結晶化していき，被覆型の構造を形成していく（Fig. 3）．また，このことから溶質濃度バランスによる複合形態の制御が示唆された．

次に，結晶化速度に差が生じる原因について検討した．これは水が有機溶媒，溶質に分配する比率が溶質種によって異なることが原因の一つだと考えられる．そこで，水の分配に対する

Fig. 2 Mapping images of NaCl- Cysteine composite particle

Fig. 3 Schematic illustration of the composite particle generation

Fig. 4 Deviation of solute concentration between theoretical values and observed values

溶質の影響を検討した。各溶質の水の分配量を示すグラフを Fig. 4 に示す。グリシンは正の値をとり、塩化ナトリウムは負の値をとっている。ここで、正の値である場合は水が多く分配されたことを示し、逆に負の値である場合は水の分配が少ないことを示している。つまり、グリシンは多くの水分子に囲まれた状態で存在し、塩化ナトリウムは少量の水分子しか周囲にいない状態で存在していることになる。流入してくる

1-ブタノールは水に溶解する過程で界面上の溶質の水分子を奪っていくと考えられるため、水の分配が少ない塩化ナトリウムは少量の1-ブタノールで大きな溶解度変化を起こし、水の分配が多いグリシンでは多量の1-ブタノールでしか溶解度変化を起こさなかったのだと考えられる。以上から、塩化ナトリウムとグリシンの結晶化速度に差が生じるのは水の分配比率が異なることが原因の一つであることを明らかにした。

まとめ

液-液界面晶析の原理を応用した噴霧晶析法を用いて2種類の溶質を含む溶液から粒子を作製した結果、単一プロセスで複合粒子を作製することができた。また、濃度バランスにより形態制御が可能であることが示唆された。今後、結晶化速度については詳細な検討のためにシミュレーションを用いた解析を行っていく予定である。

外部発表成果

論文発表

1. K. Gonda, K. Kadota, Y. Deki, Y. Tozuka, A. Shimosaka, Y. Shirakawa, J. Hidaka, "Fabrication of composite particles by liquid-liquid interfacial crystallization using an ultrasonic spray nozzle" Powder Technol. 269 (2015) 401–408
2. Y. Deki, K. Kadota, A. Shimosaka, Y. Shirakawa, "Effect of Habit Modifier and Crystallization Speed on Composite Morphology in Atomizing Crystallization" Powder Technol. 53 (2016) 149–156

口頭・ポスター発表

1. 白川善幸, 服部祐也, 出耒祐人, 下坂厚子, "マイクロ流路内における析出速度差を利用した粒子複合化技術の開発", 日本海学会第66年会, 神奈川, 2015年6月

2. Y. Deki, A. Shimosaka, Y. Shirakawa, "Relationship between particle morphology and mutual diffusion in liquid-liquid interfacial crystallization", International Powder and Nanotechnology Forum, Frankfurt, Germany, June 15–19, 2015
3. Y. Deki, A. Shimosaka, Y. Shirakawa, "Effect of habit modifier addition and atomization conditions on particle morphology", The 5th Int'l Conf. on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials and the 51st Summer Symposium, Kurashiki, Japan, July 7–10, 2015
4. Y. Deki, A. Shimosaka, Y. Shirakawa, "Study on solvent diffusion behavior of the interface and the particle precipitation mechanism in liquid-liquid interfacial crystallization", The 6th Asian Particle Technology Symposium, Seoul, Korea, September 15–18, 2015
5. 出耒祐人, 下坂厚子, 白川善幸, "複雑操作は不要！単一プロセスで複合化を！" APPIE 産学官連携フェア 2015, 大阪, 2015年10月