

博士論文

ナノ粒子生成を目的としたマイクロ流体デバイスを用いた
液滴生成・急冷フローシステムに関する研究

令和3年3月

藤本 望夢

岡山大学大学院

自然科学研究科

目次

第1章 緒言

1.1 研究背景	4
1.1.1 ナノ粒子の特性.....	4
1.1.2 ナノ粒子の応用例.....	7
1.2 ナノ粒子の製造手法.....	9
1.2.1 粉碎法	9
1.2.2 液相法	12
1.2.3 気相法	13
1.2.4 再結晶現象を利用した結晶粒生成手法.....	15
1.3 研究目的	18
1.4 本論文の構成	19

第2章 微粒子生成原理と理論的検討

2.1 はじめに	21
2.2 晶析技術を利用した粒子生成.....	22
2.2.1 再結晶現象による粒子生成の原理.....	22
2.2.3 本研究で提案する微粒子生成手法.....	24
2.4 粒子径算出のためのモデル化.....	33

第3章 微小液滴の急冷における粒子生成の有効性検討

3.1 はじめに	42
3.2 超音波振動子と微小孔板を用いた液滴生成について.....	42
3.2.1 超音波振動子と微小孔板による液滴生成原理.....	42
3.2.2 有限要素法を用いた超音波振動子の設計.....	45
3.2.3 超音波振動子の試作と特性評価.....	51
3.2.4 微小孔板	53
3.2.3 液滴生成実験と生成した液滴の評価.....	54
3.3 液滴生成実験と生成したナノ粒子の評価.....	56
3.3.1 実験システム.....	56
3.4 まとめ	62

第4章 液滴生成・急冷デバイスの駆動原理と構造	
4.1 液滴生成・急冷フローシステムについて.....	63
4.3 液滴生成マイクロ流路デバイスの設計.....	64
4.3.1 構造と駆動原理.....	64
4.3.2 流量と生成する液滴径の見積り.....	64
4.3.3 流体解析を用いた液滴生成の確認.....	66
4.3.1 構造と駆動原理.....	68
4.3.2 有限要素法を用いた熱設計.....	68
4.5 まとめ.....	73
第5章 液滴生成・急冷デバイスの試作と評価	
5.1 はじめに.....	74
5.2 液滴生成マイクロ流体デバイスの特性評価.....	75
5.2.1 流量と生成する液滴径の関係の導出.....	75
5.3 急冷マイクロ流体デバイスの特性評価.....	80
5.3.1 デバイスの温度特性評価.....	81
5.3.2 流入出口における温度測定実験.....	82
5.4 まとめ.....	85
第6章 液滴生成・急冷フローシステムによるナノ粒子生成と評価	
6.1 実験概要およびシステム構成.....	86
6.2 ナノ粒子の生成実験.....	87
6.2.1 液滴径を変更した粒子生成.....	87
6.2.2 溶液の初期飽和濃度を変更した粒子生成.....	88
6.3 収率の向上を目的とした急冷マイクロ流路の変更.....	92
第7章 結言	
7.1 得られた成果.....	98
7.2 今後の展望.....	100
参考・引用文献.....	101
関連研究発表.....	105
謝辞.....	110

第1章 緒言

本章では、本論文において重要な要素であるナノ粒子の特徴や応用例についてまとめる。さらに、様々なナノ粒子の製造手法について挙げる。最後に、本研究の特徴、目的を明らかにし、本論文の構成を述べる。

1.1 研究背景

ナノメートルは 10^{-9}m という非常に短い長さを表す単位である。1959年にアメリカ物理学会において Richard P. Feynman は、原子・分子レベルのスケールで生じる現象を扱う科学の可能性を述べた “There's a plenty of room at the bottom” という講演を行った。その後、ナノスケールで生じる現象を取り扱う科学のナノテクノロジーは、2000年1月にアメリカ合衆国のクリントン大統領が一般教書演説において政府のナノテクノロジーの研究開発に対する政府予算を増やす宣言 (National Nanotechnology Initiative : NNI) を契機に世界的に注目され、多くの研究がなされてきた。近年では、2015年9月の国連サミットで採択された国際目標である「持続可能な開発目標 (Sustainable Development Goals : SDGs)」への貢献や我が国が目指す未来社会の姿として提唱された「Society 5.0」のためにナノテクノロジーは国内外で重要な役割を担っており、社会に浸透しつつある[1-1,1-2]。このように、ナノテクノロジーは様々な分野を横断する異分野融合の技術領域として、未来社会のために多くの可能性を秘めている。本研究では、ナノテクノロジーの基本材料であるナノ粒子について着目している。以下では、ナノ粒子についてサイズ効果による特徴から、実際の応用例についてまで述べる。

1.1.1 ナノ粒子の特性

ナノメートルオーダーの直径を有する粒子において、粒子サイズが光の波長 (可視光の波長領域 400~800nm)、分子の平均自由行程 (大気圧中 70nm)、磁性体の電壁厚 (数 nm~数十 nm) より微小になると、バルク材料とは異なる物性の発現が始まる[1-3,1-4]。さらに、直径が 10nm 程度以下の粒子では、表面に露出する原子の割合が無視できなくなり、物性全体に影響を与える。また、表面影響が大きくなるだけでなく、全体を構成する原子核と電子の数が有限となる。そのため、金属粒子では量子閉じ込め効果により電子のエネルギー状態が離散的になり、物性の変化が生じる (久保効果) [1-5]。これらのサイズに伴う物性の変化はサイズ効果 (もしくは、量子サイズ効果) と呼ばれ、体積に対する表面積比の増加、融点の低下や化学吸着・反応性の向上など特徴が挙げられる。

国際標準化機構 (International Organization for Standardization : ISO) ではナノ粒子は直径が 100nm 以下の粒子を定義している[1-6]。そのため、産業的には直径 1nm から 100nm の微粒

子のことをナノ粒子と指し、100nm より大きい微粒子はサブミクロン粒子と呼ばれる。本論文では、上記で述べたバルク材と異なる物性の発現が生じる「1nm から 800nm の直径を有する粒子」をナノ粒子として定義する。

また、物質のサイズ効果のためにナノ粒子は電子材料、医薬品、化学、食品、化粧品など様々な産業分野の製造プロセスへの利用が進んでいる。まず、以下にサイズ効果による物性の特徴を述べる。

熱的特性

ナノ粒子の熱的な性質として、融点降下が挙げられる。粒子が微小になるに伴い、表面の原子数の割合が内部の原子数に対して増加する。そのため、ナノ粒子の表面エネルギーはバルク材料と比べて大きくなる。そして、ナノスケールでは融解によって放出される表面エネルギーが融解熱の一部になり、融点を下げる効果を持つため、表面エネルギーが大きいほど、融点降下が大きくなる傾向がある。したがって、ナノスケールにおいて粒子の粒子径が微小になるに伴い、融点が降下する[1-5]。Figure 1 は金の融点のサイズ依存性を示すものであり、バルクの融点 1063°C に対して、直径 15nm から融点低下が始まり、直径 3.0nm で約 380°C まで低下する[1-7]。

特に、融点の高い金属材料ではナノ粒子として生成することで低温焼成が可能となる。そのため、金属ナノ粒子を導電性のインクやペーストとして製造することでインクジェット印刷が可能となり、めっき法に替わる配線形成技術として期待される。

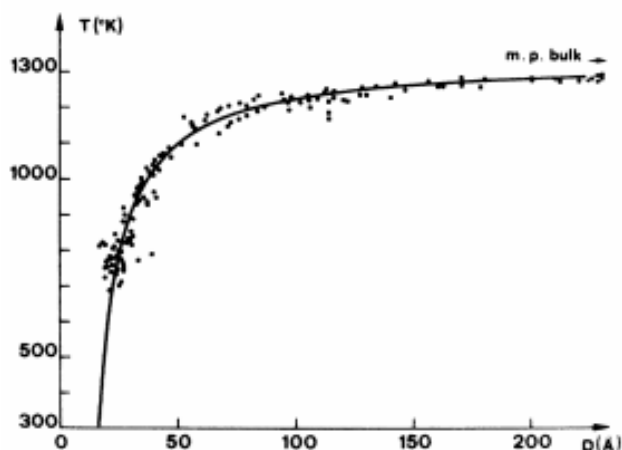


Fig. 1-1 金粒子の直径と融点との関係 [1-7]

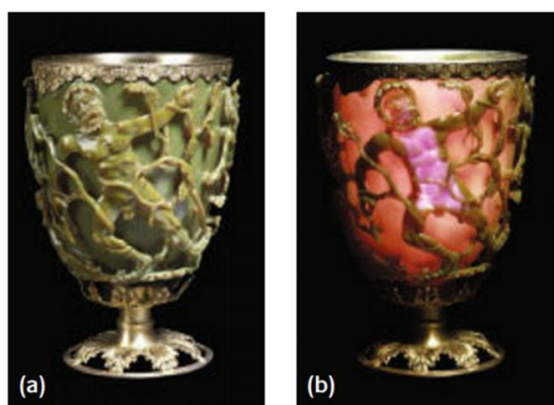
光学的特性

貨幣金属と呼ばれる周期表 11 族の金、銀、銅は、粒子径が可視光波長（800nm 程度）より小さくなると発色を示す。これは局在表面プラズモン共鳴（Localized Surface Plasmon Resonance : LSPR）という現象である[1-7]。多数の原子から構成される金属バルク中には、

多くの自由電子が存在し、お互いに相互作用して集団的に振動する（プラズマ振動）。バルク内部では自由電子の振動する周波数は高いが、表面に存在する自由電子はバルク内部とは異なるプラズモン周波数を持ち、光など電磁波による電場と相互作用する場合がある（表面プラズモン共鳴）。特に、貨幣金属は原子の最外殻に s 軌道の自由電子を有しており、これらのナノ粒子では表面に存在する自由電子のプラズモン周波数が可視光から近赤外線の光電場の周波数領域にある。したがって、電磁波である光が入射した際、誘起された電場により自由電子が振動し、特定の波長光の吸収や錯乱が生じることにより発色する。

この光学的特徴を利用した技術の歴史は古く、中世以降のヨーロッパにおける着色ガラスの製造である。金ナノ粒子を分散したガラスはピンクやワインレッドなどの特徴的な赤い発色を示すため、クリスタルガラスや教会などの窓の装飾に用いられるステンドグラスの赤色に利用されていた (Figure 1-1)。

一方、科学的な立場からの最初のナノ粒子の研究は、1849 年に Michel Faraday による金ナノ粒子の光学的特性に関する報告であると言われている[1-10]。その後、現在まで様々な研究・開発が行われてきた[1-11]。近年では、金属ナノ粒子の LSPR による色調変化を利用した妊娠検査キットをはじめとする様々なバイオマーカーに利用されている。



© The Trustees of the British Museum

(a) The Lycurgus Cup (大英博物館所蔵), 光を当てない時 (左図), 光を当てた時 (右図)



(b) Duomo di Milano のステンドグラス (矢部貴寛氏 撮影)

Fig. 1-2 金を用いた着色ガラス (赤色) の利用例 [1-8, 1-9]

磁気特性

強磁性の磁性材料を構成する粒子のサイズが小さくなるに伴い、保磁力は大きくなる傾向がある[1-12]。保磁力とは、ある方向に磁化された磁石を磁化されていない状態に戻すために必要な逆向きの外部磁場の大きさである。つまり、保磁力が大きいと形状に依存しない安定した磁力を確保できることなどから、永久磁石の材料への適用が望ましい。この性質からモータへの適用が考えられる。

さらに、10nm 程度以下の小さい粒子サイズの領域になると、強磁性体の粒子では電子の数が少なくなり、磁気モーメントの方向が揃わなくなる[1-13]。そのため、粒子径が 10nm 以下では保持力は減少し、あるサイズにおいてゼロとなる（超常磁性）。このときナノ粒子は原子の個数分の磁気モーメントを有しているため、大きな磁気感受率（磁化しやすさ）を持つ常磁性体といえる。この磁性ナノ粒子の性質は、核磁気共鳴画像法（Magnetic Resonance Imaging : MRI）の造影剤や温熱療法などの医療分野への応用が試みられている。

化学的特性

触媒は化学反応における活性化エネルギーを下げるという面で作用するが生成物には含まれない。そのため、不純物の減少といった環境面から触媒の使用量はできる限り少量であることが望ましい。また、触媒金属として白金などの貴金属を使用するため、コスト面からも使用量の削減が求められる。これらの理由から、触媒をナノ粒子として製造することで体積当たりの比表面積の増加するため、触媒の使用量が削減可能となる。

さらに、化学的に安定である金も数 nm の粒子にすることで触媒の機能を持つことが知られている[1-14]。

1.1.2 ナノ粒子の応用例

ナノ粒子はその特有の性質から多くの分野に利用されている[1-15]。例えば、工業分野では光学的特性を活かして太陽光電池や顔料・塗料、化粧品、医療分野では比表面積が大きいといった特徴から吸収性の向上を利用して、薬剤やドラッグデリバリーシステム（DDS）への応用が挙げられる。

必要な粒子径は使用する目的により様々である。Figure 1-3 に様々な産業界において求められている粒子径領域を示す[1-15]。化粧品では数十 nm から数 μm の均一な微粒子が皮膚の凹凸を埋め、きめ細かい肌を演出するためのファンデーションとして利用されている。医薬品では体内の必要な場所に必要な量を必要な時間だけ作用させることにより、薬剤をより効果的に投与できるシステムである DDS への応用が期待されている。一般的な臓器には、毛細血管の内皮を構成する内皮細胞の間にほとんど隙間がなく、約 9nm の多数の小孔とその 1/100 から 1/1000 程度の数の約 50nm の大孔が存在する連続内皮血管を有する。また、肝臓や脾臓、骨髄、がん病巣、炎症部位には内皮細胞間に大きな隙間があり、約 100nm の

多数の小孔がある非連続内皮血管を有する[1-15]. したがって, 経口投与や経皮投与, 静脈注射などにより投与された 50~100nm の粒子は, 一般臓器において血管外へ流出せず, 不連続内皮血管を有する臓器や組織に漏出する. また, 経肺投与に用いる粉末吸入剤では気管支から肺胞などの肺の部位に薬剤を到達させるため, 300nm から 8 μ m の粒子径を持つ微粒子が必要である[1-15]. これにより, DDS では治療目的および投与方法に応じて必要な粒子径が異なるため, 均一かつ幅広い粒子径の制御が求められる.

以上により, 様々な分野において高品質なナノ粒子の製造は重要な課題であり, 均一かつ幅広い粒径の粒子が生成可能である汎用的なシステムが求められている.

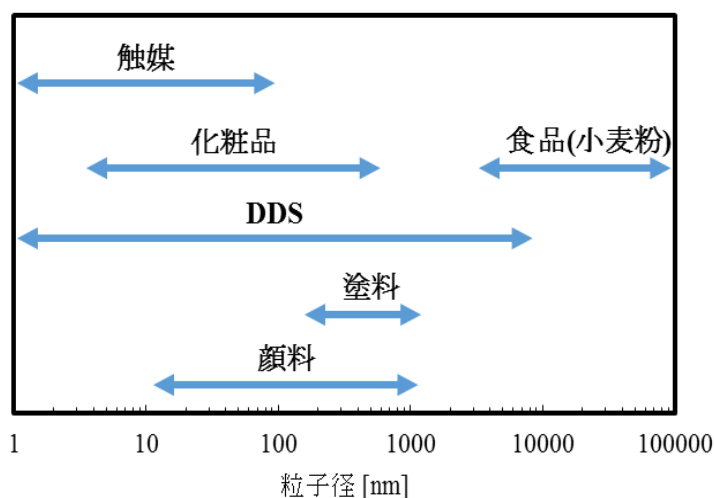


Fig. 1-3 様々な分野においてターゲットとなる粒径サイズ領域

1.2 ナノ粒子の製造手法

ナノ粒子の製造手法は大きく分けて2つに分類される。化学エネルギーなどにより分子・原子レベルの核を成長させるビルドアップ (Build-up) 方式, 大きな粒子を機械的なエネルギーにより破砕するブレイクダウン (Break-down) 方式である。ここでは, ブレイクダウン方式である粉砕法, 成長を溶媒中で行う液相法, 大気中で行う気相法と3つの手法について述べる。最後に, 生成されるナノ粒子のサイズ領域と特性についてまとめる。

1.2.1 粉砕法

粉砕法は, 動力源から粉砕媒体を通じて機械的 (物理的) なエネルギーを圧縮, 衝撃, せん断, 摩擦などの力として粒子に加え, 粒子内部に生じた応力により粒子を破砕するプロセスである。粉砕を行う装置は, 試料の特性や目的の粒子径などに適した粉砕方式を用いる必要があるため, 現在までに多くのものが開発されている[1-16]。また, それらの装置は固体試料のみで粉砕を行う乾式法と固体試料と溶媒を混合したスラリー状態で粉砕を行う湿式法に分類される。その中でもナノ粒子の製造が可能なビーズミルやジェットミルについて述べる。

ビーズミルは凝集したナノ粒子をビーズと共に高速で攪拌し, ビーズと衝突させることで分散する装置である。ビーズ径とビーズを攪拌するロータピンの回転速度によって分散性能を制御する。従来のビーズミルでは分散後にナノ粒子分散液とビーズを分離するプロセスが必要であった。さらに, ビーズ径 $50\mu\text{m}$ を閾値に分離することが困難になる。

そこで, 広島大学の奥山らはナノ粒子分散液とビーズとの比重差により遠心力でビーズを分離する遠心分離式ビーズミルの試作・評価を行った[1-17]。Figure 1-4 に使用したビーズミルの構成図を示す。10kg/h の質量流量で凝集したナノ粒子スラリーを 10m/s で回転するロータピンにより攪拌しているビーズを含む容器下部へ供給する。分散液は徐々に容器内を上昇し, 容器上部において遠心力でビーズから分離される。また, ビーズは容器の内部に留まる。分離されたナノ粒子分散液は容器から排出され, タンクで回収する。その後, 再び容器へ供給される。この分散プロセスを繰り返し行う。

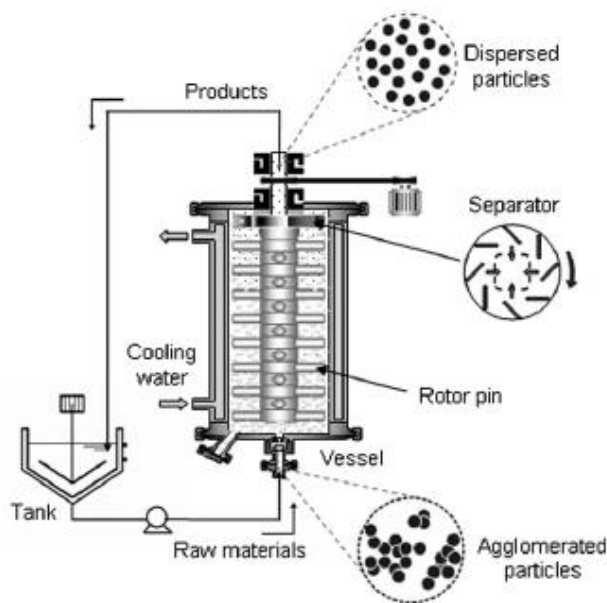
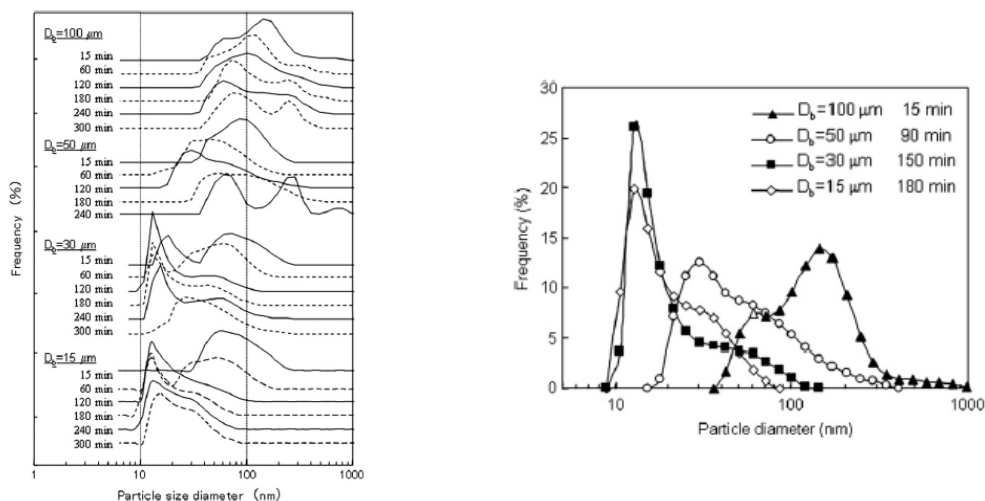


Fig. 1-4 ビーズミルの構成図 [1-17]

二酸化チタン (TiO_2) のナノ粒子スラリーを分散させる際のビーズミル性能評価実験が行われた[1-17]. 動的光散乱を用いて分散プロセス中の粒径分布を経時的に測定した. 15~100 μm の範囲のビーズ径を使用した. Figure 1-5 に得られた粒径分布を示す. 50~100 μm の大きなビーズを使用した際, ナノ粒子の分散が不完全であった. さらに, 粒子は長い分散時間の後に再凝集したことが分かった. 15~30 μm の小さなビーズではナノ粒子の分散が可能であり, 得られた二酸化チタンの粒径分布に約 15nm の鋭いピークが確認できた.



(a) ビーズ径と分散時間を変更した際の粒径分布

(b) ビーズ径ごとの最小粒径分布の比較

Fig. 1-5 二酸化チタンの粒径分布 [1-17]

X線解析 (X-ray diffraction : XRD) と透過型電子顕微鏡を用いてナノ粒子の結晶性および形状の変化を測定した。また、紫外可視近赤外分光光度計 (UV-vis Spectra) によりナノ粒子分散液中のビーズ汚染レベルを測定した。Figure 1-7 に測定結果を示す。小さいビーズが使用した場合, Fig. 1-6(a), (b)よりナノ粒子の結晶性および形状の変化が最小限に抑えられることが確認できた。さらに, Fig. 1-7(c)よりナノ粒子の破壊による汚染の可能性が少なかったことが分かった。これら結果はビーズ径が微小になるに伴い, 容積あたりのビーズ個数は増加するため, ビーズ1個あたりのエネルギー減少によるためと考えられる。

ビーズミルは広範囲の粒径制御が可能である。さらに, 機械的なエネルギーのみでナノ粒子を生成するため, 様々な物質への応用が可能, 容積を大きくすることでスケールアップが容易といった特徴を有する。しかしながら, 分散時間が長いことやビーズの磨耗, 生成される粒子のばらつきが大きいといった問題が挙げられる。

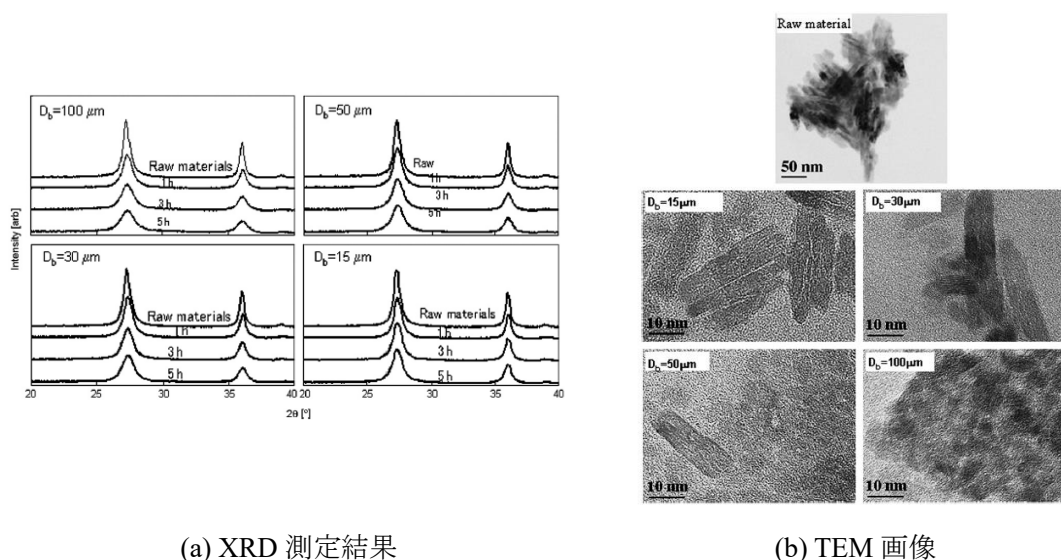


Fig. 1-6 二酸化チタンナノ粒子の評価 [1-17]

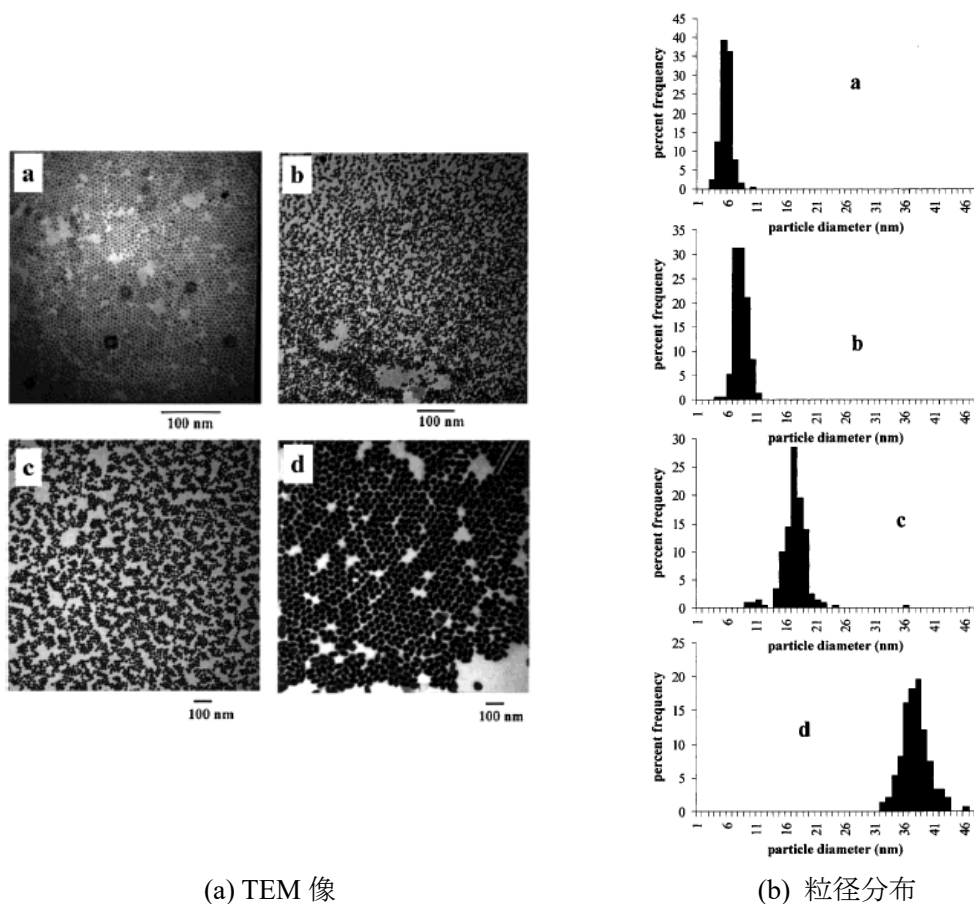
1.2.2 液相法

ナノ粒子生成の手法として、溶液中で熱分解や化学還元によって金属イオンを還元して金属微粒子を析出させるものがある。この手法は粒子の形状や粒径の制御が可能である。また、核生成から核成長の過程でナノ粒子を生成する。

South Carolina University の Murphy らは種結晶の成長による金ナノ粒子の粒径制御を行った[1-18]。3.5nm（標準偏差 20%以下）の金ナノ粒子を種結晶として用いた。還元剤と界面活性剤を用いて成長条件を制御し、段階的な成長により二次核形成を抑制した。また、界面活性剤は粒子の安定性を1ヶ月以上保つ役割をする。Table 1-1, Fig. 1-7 に形成した金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像（Transmission electron microscopy : TEM）と粒径分布を示す。種結晶と金属塩の比を変更することにより、5 から 40nm の範囲において粒子径の制御に成功した。さらに、多段階な成長により均一な粒径分布が得られた。この手法はスケールアップが可能であり金属ナノ粒子の大規模な合成に期待できる。しかしながら、種結晶を生成する必要があり、粒径の制御可能な範囲が狭い。

Table 1-1 生成した金ナノ粒子 [1-16]

sample, measd particle diam (nm), % SD	calcd particle size (nm) ^a	plasmon band max (nm)	ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹ (moles particles) ^b
seed, 3.5 ± 0.7, 20%		520	0.4 × 10 ⁷
A, 5.5 ± 0.6, 11%	5.6	524	1.8 × 10 ⁷
B, 8.0 ± 0.8, 10%	7.5	524	7.0 × 10 ⁷
C, 17 ± 2.5, 15%	16	524	78 × 10 ⁷
D, 37 ± 5, 14%	35	530	540 × 10 ⁷



(a) TEM 像

(b) 粒径分布

Fig. 1-7 形成した金ナノ粒子の TEM 像と粒径分布

(図中番号は Table 1-1 参照) [1-18]

1.2.3 気相法

スプレードライは気相法の 1 つであり、溶液を噴霧することで溶媒を蒸発させ、結晶を析出させる手法である。

Harvard University の David A. Weitz らは、マイクロ流体噴霧器を製作し、有機や無機材料の様々な物質のナノ粒子生成を行なった[1-19]。Figure 1-8 にソフトリソグラフィを用いてポリジメチルシロキサン (PDMS) から製作したマイクロ流体噴霧器を示す。噴霧器には 6 つの空気 Inlet があり、同じ圧力がそれぞれの空気 Inlet に印加され、0.28MPa まで供給圧力の維持が可能である。Figure 1-8(b)のように Outlet における空気の流速は供給圧力と比例関係にある。

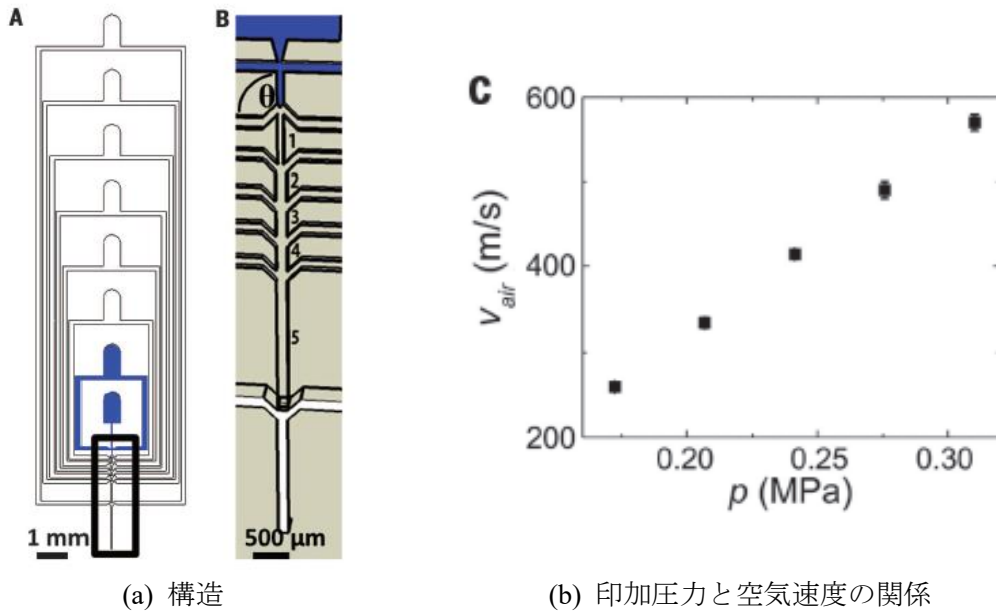


Fig. 1-8 マイクロ流体噴霧器について [1-19]

噴霧器の性能評価のため、疎水性有機物フェノフィブラートを使用した結晶粒生成を行った。Figure 1-9(b)のように最初の空気 Inlet の方向を反転させ、エタノール流れとは逆の方向に空気を注入した。エタノールは流路の壁面を強く濡らすため、壁面に薄い均質なエタノールの膜が形成された後、非常に小さな液滴として噴霧される。液滴直径は形成されたエタノール膜厚と似た値となった。液滴は装置から出たとき蒸発により乾燥し始める。Fig. 1-10 にフェノフィブラート結晶粒の形成結果を示す。0.28MPa の圧力において、平均直径 14nm のナノ粒子を形成した。他の疎水性薬物に対しても同様の粒径分布を示した。噴霧器で生成された液体膜の厚さは印加圧力に反比例するため、空気圧の増加に伴ってナノ粒子径は減少した。

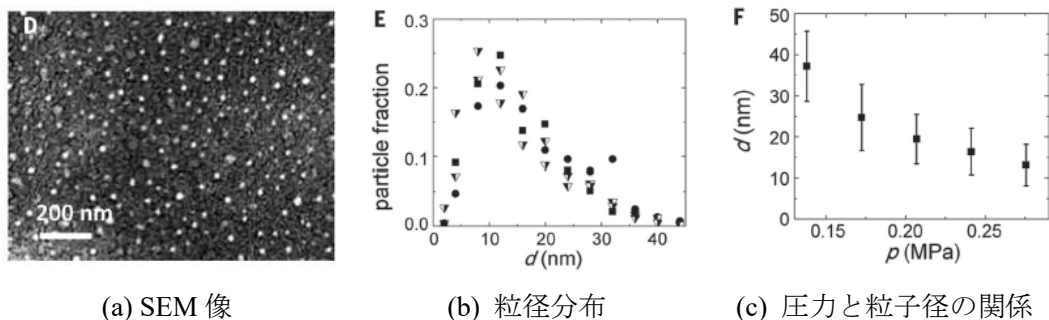
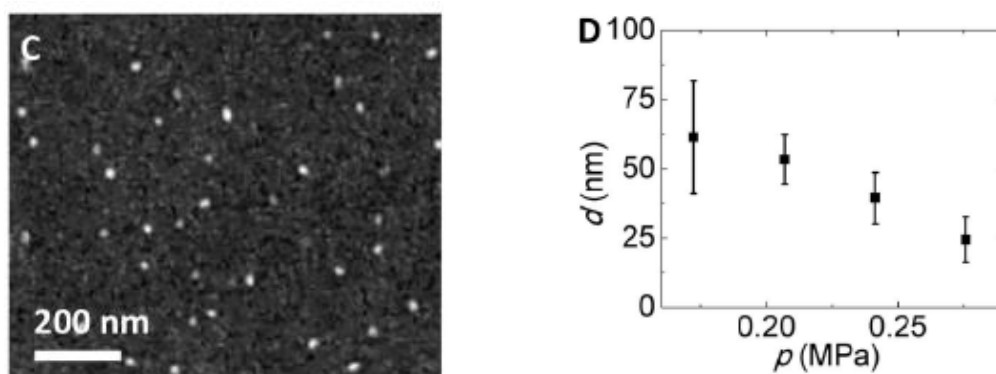


Fig. 1-9 フェノフィブラート結晶粒生成結果 [1-19]

無機アモルフォスのナノ粒子を製剤化するためにマイクロ流体噴霧器を使用した。2つの液体 Inlet を用いて CaCl_2 水溶液と Na_2CO_3 水溶液を混合し、 CaCO_3 のナノ粒子を形成した。Figure 1-8 に CaCO_3 のナノ粒子形成結果を示す。噴霧乾燥した CaCO_3 のナノ粒子径は 20nm である。

本手法では、有機と無機の物質から数十 nm のナノ粒子生成が可能である。容易にナノ粒子の生成が可能であるが、生成可能な粒径範囲は狭く、均一性がばらつきが大きい。



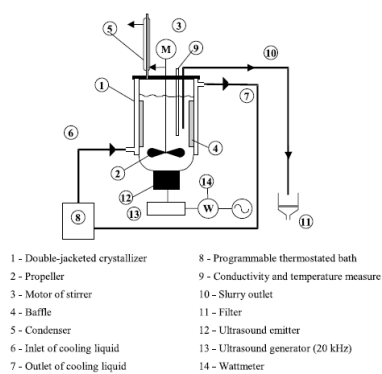
(a) SEM 像

(b) 圧力と粒子径の関係

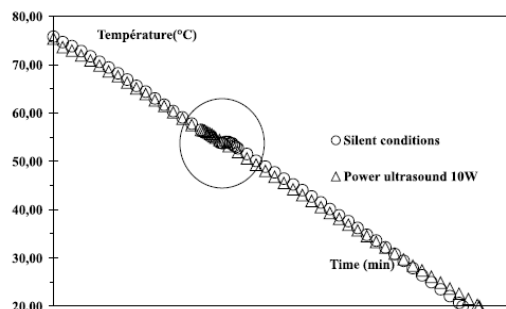
Fig. 1-10 CaCO_3 のナノ粒子生成結果 [1-19]

1.2.4 再結晶現象を利用した結晶粒生成手法

Toulouse University の Wilhelm らは、超音波による結晶化モデルの確立を目的として超音波を利用した硫酸カリウムアルミニウム ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) の結晶析出実験を行った[1-20]. 実験システム概要を Fig. 1-11 に示す。硫酸カリウムアルミニウム 212.05g と蒸留水 403.45g を含む 500ml の水溶液を使用した。水溶液を 72°C に加熱した後、ジャケットに冷却液を循環させることにより 20°C に冷却した。冷却時間は 224~240 分であった。生成した結晶はすぐに濾過、洗浄、乾燥を行った。Figure 1-10 に得られた実験結果を示す。超音波の出力が大きくなるに伴い、結晶核の個数増加、結晶の析出量増加、結晶の微小化を確認した。しかし、結晶粒のばらつきは大きくなっている。これは超音波により結晶が均一に破壊されなかったことや振動子による発熱の影響が考えられる。また、得られた結晶粒径は数十 μm であり、均一性も十分ではない。

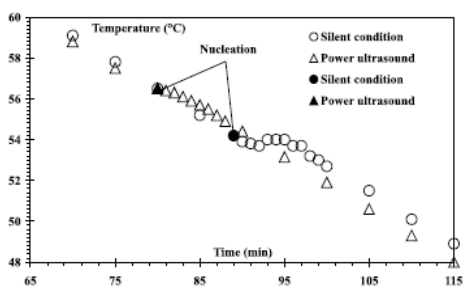


a) 実験システム構成

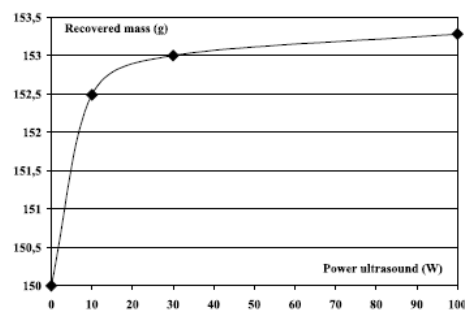


(b) 冷却曲線

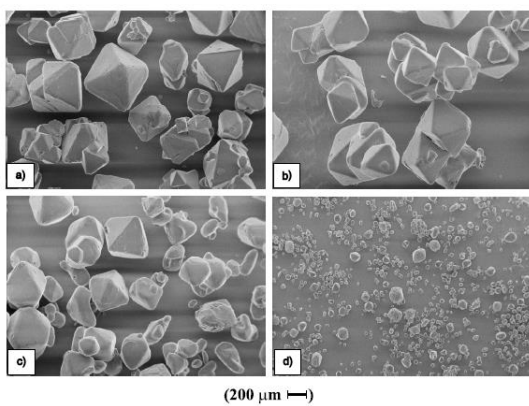
Fig. 1-11 実験システムの概要 [1-20]



(a) 核形成温度

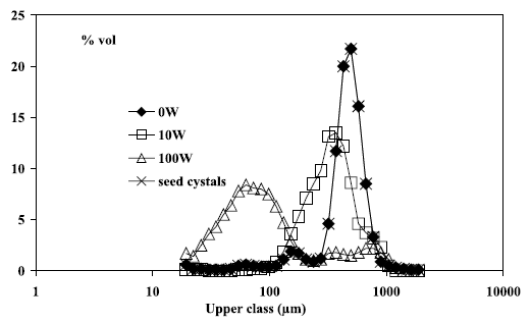


(b) 回収した結晶の質量



a) 種結晶, b) 超音波無し, c) 10W, d) 100W

(c) 結晶のSEM像



(d) 超音波出力と粒度分布の関係

Fig. 1-12 実験結果 [1-20]

1.2.5 従来研究まとめ

1.2 節で述べたようにナノ粒子の生成には様々な手法が提案されている。ここでは、紹介した手法の特徴や問題点についてまとめる。

化学的なエネルギーにより種結晶から成長させ微粒子を形成する液相法は、数 nm から数十 nm の粒子の生成が可能である。また、粒径制御が容易であり、均一性も良い特徴を持つ。しかしながら、種結晶の生成が必要かつ制御可能な粒径範囲が狭い。

機械的なエネルギーを加え、大きな粒子の粉碎または凝集した粒子の分散による微細な粒子を生成する粉碎法は、数十 nm から数百 nm の広範囲において粒子径制御が可能である。粉末や分散液の両方に適用可能であるため、様々な材料へ応用できる。また、容積を大きくすることでスケールアップが可能といった利点も持つ。しかし、粒子分布のばらつきが大きく均一性に問題がある。

スプレードライを用いた気相法は、粒子の生成プロセスが容易といった利点を有する。また、マイクロ流路を用いることで、数百 kPa の小さな印加圧力においても溶液が噴霧され、微小な液滴となる。液滴が微小になるに伴い、単位体積あたりの表面積は大きくなるため、溶媒の蒸発も促進される。しかしながら、噴霧した際の液滴が均一でないため、生成される粒子径のばらつきは大きく、粒径の制御も困難である。

次に、水溶液を冷却することで結晶を析出させる再結晶現象を利用した結晶粒生成について述べる。バッチ式では冷却する容積が数十 L と大きいため、冷却に必要な時間が長くなる[1-20,1-21]。そのため、得られる結晶粒は数百 μm と大きい。また、水溶液に超音波を照射する手法も結晶粒が 100μm 程度と大きいなど微粒化に問題がある。マイクロ流路を用いたフロー法は急冷の温度制御に有効である。しかし、現状では生成される結晶粒は 10μm 程度であり、ナノ粒子の生成は実現できていない。

上記、挙げてきた結晶粒生成手法をまとめたものを Table 1-2 に示す。

Table 1-2 結晶粒生成手法の評価

手法		ナノ粒径範囲	均一性	制御性	生産性	汎用性
液相法[1-18]		数 nm～数十 nm ×	○	○	△	×
粉碎法[1-16]		数十 nm～数百 nm ○	×	△	△	○
気相法[1-17]		数十 nm ×	×	×	△	△
再結晶	バッチ式[1-18,1-19]	生成不可 ×	×	×	○	○
	フロー式	×	△	○	○	○

1.3 研究目的

従来の主としてバッチプロセスであるナノ粒子生成手法では、システム全体の複雑化・大型化やエネルギー消費量および廃液量が多いといった問題があり、高品質なナノ粒子製造の手法として連続プロセスの実現が重要な課題となっている。

本研究では、粒径の揃ったナノ粒子を連続したプロセスで生成・回収が可能な小型のシステムの実現を目的とする。粒子生成手法として溶液の溶解度に生じた差により粒子が析出する再結晶現象を利用したものがある。その中でも溶液の冷却により溶解度に差を生じる冷却晶析に着目した。この手法では溶液の冷却速度が大きくなるに伴い、生成される粒子径が小さくなる傾向を持つ。つまり、冷却晶析では溶液を急冷することにより微小粒子が生成される。さらに、均一な粒子を得るためには溶液内部の温度分布を均一に保ちながら冷却する必要がある。そこで、溶液を微小液滴として生成し、急冷することにより微小粒子の生成を行う。微小液滴は単位体積あたりの表面積が大きいいため、大きな冷却速度で液滴内部の均一な冷却が可能となる。

ナノ粒子の生成から回収までを連続したプロセスで実現するため、マイクロ流体デバイスを用いた液滴生成・急冷フローシステムを提案する。マイクロ流体デバイスは、半導体微細加工技術や精密加工技術を用いて製作された幅、深さが数 μm から数百 μm のマイクロ流路など、微小空間を有する小型の流体装置である[1-22]。高い熱交換効率を有するマイクロ流路の特徴から、マイクロ流体デバイスは高い温度制御性や急激な温度変化を伴う現象に有効である。提案したシステムは液滴生成デバイスと冷却デバイスの2つのマイクロ流体デバイスから構成される。液滴生成デバイスで連続相中に液滴生成を行い、冷却デバイスに供給をすることで液滴を急冷した後、生成した粒子を回収する。これにより、液滴の温度を維持されたまま急冷が可能となるため、均一なナノ粒子生成が実現される。

この液滴生成・急冷フローシステムの実現により、今まで現存しない汎用的なナノ粒子生成手法として確立され、様々な分野に貢献することが期待される。

1.4 本論文の構成

本論文の構成は、次の通りである。

第 1 章では本研究の背景と本研究が対象とするナノ粒子生成の従来研究について紹介した。また、本研究の目的と本論文の構成について述べた。

第 2 章では、本研究の研究目的である粒径の揃ったナノ粒子を連続したプロセスで生成・回収が可能な小型のシステム実現のため、提案する再結晶現象を利用する粒子生成手法について述べる。この手法では溶液の冷却速度が大きくなるに伴い、生成される粒子径が小さくなる傾向を持つ。つまり、液滴の急冷時における冷却速度と粒子サイズの関係を導出することは、デバイス設計のための重要な指針となる。さらに、このモデルにおいて実験系に依存するパラメータを考慮することで冷却速度と粒子サイズの関係が導出可能であることを論じる。

第 3 章では、超音波ねじり振動子と微小孔板を用いて生成した液滴を液体窒素により急冷するシステムを試作し、冷却速度と粒子サイズの関係の実験的な導出を行う。さらに、実験より得られた粒度分布から上記モデルのパラメータを推定する。以上の結果より、実験と理論の両面から微小液滴の急冷はナノ粒子生成へ有効であることを示し、ナノ粒子生成に必要な冷却速度を算出する。

第 4 章では、ナノ粒子の生成から回収までを連続したプロセスで実現するため、マイクロ流体デバイスを用いた液滴生成・急冷フローシステムを提案する。提案したシステムを構成する液滴生成デバイスと冷却デバイスの 2 つのマイクロ流体デバイスの設計を行う。第三章により算出した冷却速度が達成可能なデバイスを流体解析と有限要素法による伝熱解析を用いることで検証する。

第 5 章では、液滴生成デバイスと冷却デバイスの 2 つのマイクロ流体デバイスの基礎特性を評価する。液滴生成デバイスはフローフォーカス構造のマイクロ流路プレートと熱伝導率の小さいガラス製のプレートを積層した構造とした。さらに、熱伝導率の小さな連続相中に液滴生成を行うことにより液滴の温度維持が可能か実験的に検証した。冷却デバイスは金属製のマイクロ流路プレートと冷却素子のペルチェ素子を積層した構造とし、冷却デバイスにより急冷時の冷却温度の変更実験を行う。さらに、第二章で提案したモデルにより、生成される粒子サイズの検証を行う。

第6章では、試作したマイクロ流体デバイスを用いて、液滴生成・急冷フロープロセスによるナノ粒子生成実験を行う。生成される粒子の粒径が溶液濃度、液滴生成デバイスによる液滴径、冷却デバイスにおける冷却温度を変更した実験を行う。さらに、粒子が析出する遅れ時間以上の冷却流路内の滞留時間を考慮することにより、急冷マイクロ流路の形状の改良を行い、収率の向上を目指す。試作したマイクロ流体デバイスを用いた液滴生成・急冷フロープロセスのナノ粒子製造への有効性を検証する。

第7章では、本研究に対するまとめと今後の展望を述べる。

第2章 微粒子生成原理と理論的検討

2.1 はじめに

本章では、再結晶現象を利用した晶析技術による粒子生成原理および晶析プロセスについて述べる。再結晶は、溶解度に差が生じることで粒子が析出する現象である。本研究で利用する晶析技術は、溶液を冷却することにより溶解度に差を生じ、粒子を析出する冷却晶析とした。

まず、本研究における微粒子生成原理について述べる。冷却晶析は溶液の冷却速度に析出する粒子径が依存するという特徴がある。そこで、本研究では微粒子生成のために溶液を微小な液滴として生成し、急冷する手法を提案する。この手法がナノ粒子生成への有効性を検討するため、拡散方程式から冷却速度の算出を行った。また、粒子の生成プロセスには核化と粒子成長が関わっている。この2つのステップが粒子径に及ぼす影響を検討し、微小液滴の急冷による効果および生成プロセスを明らかにするため、最終的な粒子径の算出が可能なモデルを提案した。

従来、バッチ式において緩やかな温度変化による粒子析出は行われているが、微粒子生成を目的とした急激な温度変化を伴う研究はほとんど行われていない。したがって、提案したモデルは今後の微小液滴の急冷を利用した粒子生成に関するシステムの設計指針として貢献すると考える。

2.2 晶析技術を利用した粒子生成

ここでは、再結晶現象を利用した粒子生成原理について述べる。晶析技術を大きく分けて4種類に分類し、微粒子生成において求められる特性について示す。さらに、本研究で提案する溶液を微小な液滴として生成し、急冷する手法について述べる。

2.2.1 再結晶現象による粒子生成の原理

再結晶とは溶解度の差を利用した粒子の析出方法である。粒子の析出方法には、冷却によって溶解度を下げる冷却晶析、化学反応によって目的物質を生成させ濃度を上げる反応晶析、蒸発により溶液を濃縮する蒸発晶析、貧溶媒を添加して溶解度を下げる溶媒晶析などがある[2-1]。本研究では冷却晶析を対象とする。Figure 2-1 に粒子の生成プロセスの概要を示す[2-1]。粒子は核化と粒子成長が生じることにより生成される。まず、Fig. 2-1 に示す点 P の状態にある溶液を考える。点 P は安定状態であり、この時点で結晶生成は行われぬ。次に、この溶液を冷却した場合、点 Q において飽和溶液となり、点 Q を越えた時点で溶解度以上の溶質が溶解した過飽和溶液になる。さらに、過飽和溶液中では粒子の核化および核成長が始まる。その後、点 R まで冷却した場合、溶解度の差だけ結晶が析出する。つまり、析出量は溶解度の差により決定される。しかしながら、生成する結晶の個数や大きさは溶解度のみでは予測できず、粒子 1 個あたりの析出量で決まる[2-1]。すなわち、溶液内の粒子の数を増加させた場合、粒子 1 個あたりの析出量が減少するため、個々の粒子の大きさは小さくなる。このように生成する結晶数を制御することにより、粒子の粒径制御が可能になる。さらに、この粒子数は溶液内で生成する核の数である核化速度に大きく依存する。この核化速度は過飽和度や過飽和度の増加速度、冷却速度などが要因で大きく変化する。したがって、再結晶現象において冷却速度は粒径分布を決定する重要な要素となる。

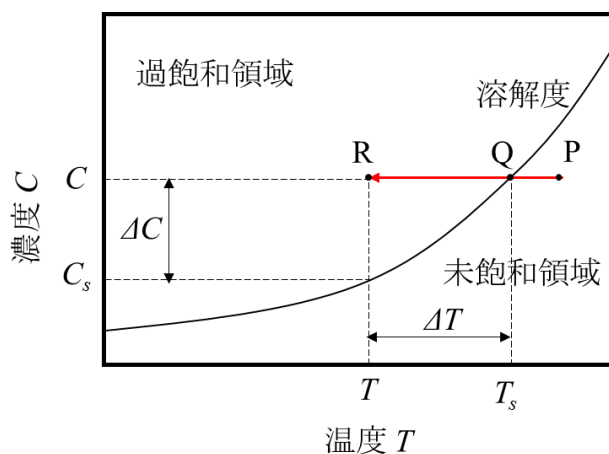


Fig. 2-1 粒子生成プロセスの概要

過飽和度および冷却速度が結晶生成の核化に与える影響を考える[2-1]. ここでは, 定量的な理解のために均質な溶液で発生する均質核化と仮定する. ただし, 実際の実験装置内で発生する核化は不均質核化である. Figure 2-1 の点 R 以降の過飽和溶液中に存在する結晶は, 結晶と溶液間における溶質の化学ポテンシャルの差を推進力として成長する. つまり, 溶質の化学ポテンシャルは溶解状態よりも結晶状態にあるほうが小さいため, 化学ポテンシャルが低い熱力学的に安定な方向に結晶は成長する. しかしながら, 結晶核のような非常に小さい粒子 (クラスター) の安定性を考える場合, 化学ポテンシャルに加えてクラスターの表面エネルギーを考慮したギブスの自由エネルギーを考える必要がある. クラスター1個の有するギブスの自由エネルギー ΔG は半径 r の球形粒子クラスターを仮定すると式(2.1-1)で与えられる. γ は表面エネルギー, ΔG_V は単位結晶体積あたりの液相-固相間の化学ポテンシャル差である.

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.1-1)$$

式(2.1-1)に示すギブスの自由エネルギー内の第 1 項は化学ポテンシャルでクラスター体積に第 2 項は表面エネルギー γ でクラスター表面積にそれぞれ比例する. ΔG_V は式(2.1-2)のように表される.

$$\Delta G_V = -N \frac{\Delta \mu}{v} \quad (2.1-2)$$

ここで, $\Delta \mu$ は 1 分子あたりの化学ポテンシャル差, N はアボガドロ数, v は結晶のモル体積である. また, 化学ポテンシャル差 $\Delta \mu$ と過飽和比 C/C_s との関係を表式(2.1-3)に示す[2-1].

$$\Delta \mu = kT \ln \left(\frac{C}{C_s} \right) \quad (2.1-3)$$

ここで, k はボルツマン定数, T は絶対温度, Fig. 2.1 に示すように C は溶液濃度, C_s は飽和溶液濃度である. いま, 過飽和溶液において $C/C_s > 1$ であるため, $\Delta \mu$ はプラスの値となる. 式(2.1-1)に示すギブスの自由エネルギー第 1 項はマイナスになり, 第 2 項はプラスである. したがって, クラスター1個の有するギブスの自由エネルギー ΔG は Fig. 2-2 に示すような極大を持つ曲線となる. ΔG が極大となる時のクラスター半径は臨界半径 r_c と呼ばれる. 臨界半径 r_c は式(2.1-1)を半径 r で微分し, $\Delta G = 0$ とすることで求められる. 導出した式(2.1-4)に臨界半径 r_c を示す. また, 式変形には式(2.1-2)と(2.1-3)を用いた.

$$r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} = \frac{2\gamma}{N \frac{\Delta \mu}{v}} = \frac{2\gamma v}{RT \ln \left(\frac{C}{C_s} \right)} \quad (2.1-4)$$

ただし、気体定数 R については $Nk=R$ の関係を利用した。また、極大値 ΔG_V は式(2.1-5)のようになる。

$$\Delta G_V = -\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3RT \ln^2\left(\frac{C}{C_s}\right)} \quad (2.1-5)$$

溶液中では溶質分子も溶媒分子も常に激しく熱運動しており、クラスター半径 r も常に揺らいでいる。この揺らぎにより、 r_c 以上の領域では粒径が増大したとき、 ΔG が減少するため、クラスターは熱力学の法則に従って成長し始める。したがって、生成される結晶の初期粒径は臨界核径に依存するといえる。また、冷却速度が増加するに伴い、飽和溶液濃度 C_s は小さくなるため、式(2.1-4)より臨界半径 r_c も小さくなる。したがって、再結晶現象では冷却速度を大きくすることで核成長が始まる初期粒径が小さくなるため、微粒化が促進されると考えられる。

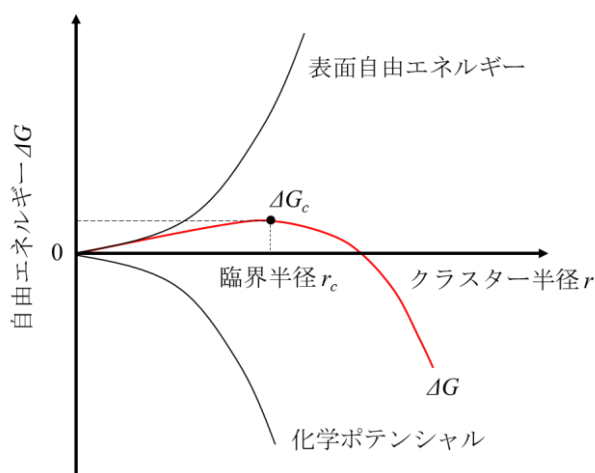


Fig. 2-2 ギブス自由エネルギー ΔG と結晶半径 r の関係

2.2.3 本研究で提案する微粒子生成手法

本研究では、粒径の揃ったナノ粒子を連続したプロセスで生成・回収が可能な小型のシステムの実現を目的とする。粒子生成手法として溶液の溶解度に生じた差により粒子が析出する再結晶現象を利用したものがある。その中でも溶液の冷却により溶解度に差を生じる冷却晶析に着目した。この手法では溶液の冷却速度が大きくなるに伴い、生成される粒子径が小さくなる傾向を持つ。つまり、冷却晶析では溶液を急冷することにより微小粒子が生成される。さらに、均一な粒子を得るためには溶液内部の温度分布を均一に保ちながら冷却する必要がある。そこで、溶液を微小液滴として生成し、急冷することにより微粒子の生成を行う。微小液滴は単位体積あたりの表面積が大きいため、大きな冷却速度で液滴内部の均一な冷却が可能となる。

マイクロ流体デバイスとは、微細加工技術や Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) 技術を用いて製作された数 μm から数百 μm のマイクロ空間内における現象を利用した化学反応・物質生産のための装置である。

まず、冷却晶析において冷却速度と粒子径の関係を確認するために気液冷却を利用したマイクロ流体デバイスを用いた検討を行った。マイクロ流路の流体に対して熱交換効率が低い点に着目し、マイクロ流路デバイスと温度制御デバイスから構成される急冷システムの製作および評価を行った。さらに、システムの有効性を示すために再結晶現象による結晶粒微細化実験を実施した。開発したデバイスの構造および概観を Fig. 2-3 に示す。本デバイスは加熱側 (Fig. 2.3(a)) および冷却側 (Fig. 2.3(b)) の2つのデバイスからなる。これらは銅製の伝熱プレート、温度制御のためのペルチェ素子(ジーマックス, FPH1-12702AC)、ステンレス (SUS304) 製のマイクロ流路プレートと押さえプレートを積層させた構造となっている。本デバイスでは、Fig. 2.3(c)に示すように流路プレートを通し加熱された水溶液 (Fig. 1-11(a)) と冷却された空気 (Fig. 2.3(b)) を T 字合流部において直接衝突させることにより急冷を行う。微小空間を有するマイクロ流路を用いているため、内部流体の温度制御が容易かつ温度の異なる2流体を混合した際、温度が均一化しやすい。これにより、簡易なプロセスで結晶の生成が可能となる。

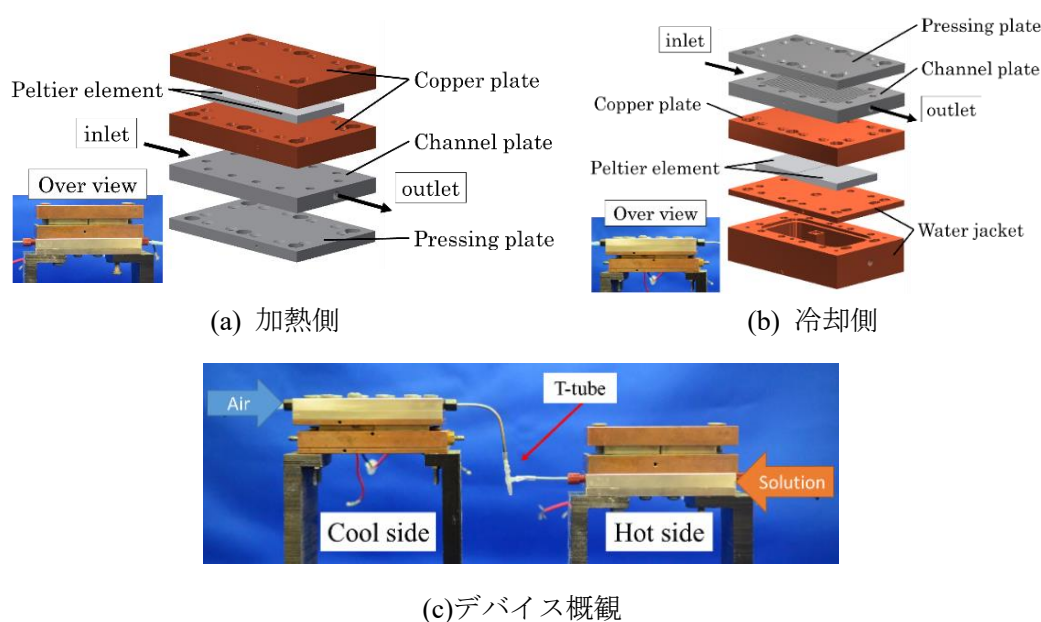


Fig. 2.3 急冷マイクロ流路デバイスの構造および概観

本デバイスの冷却能力を確認するため、空気流量を変化させた際の合流前後における温度測定を実施した。Figure 2-4 に本実験で用いた温度測定時のシステム構成を示す。本実験では加熱流体に水、冷却流体に空気を使用した。Figure 2-5 に測定結果および空気流量と冷却速度の関係を示す。空気流量の増加に伴い、合流後の流体温度が低下する傾向を確認し、

空気流量 452ml/min および水流量 2.4ml/min の際に最大で 22.2℃の温度低下に成功した。さらに、最大で 5000K/s 程度の冷却速度が得られた。

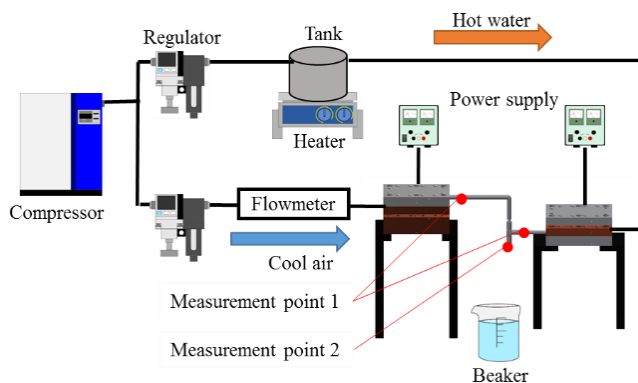
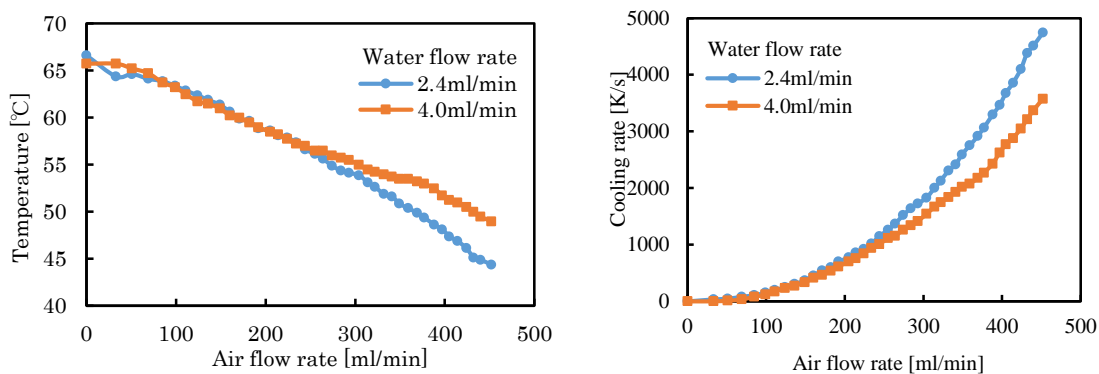


Fig. 2.4 実験システム構成

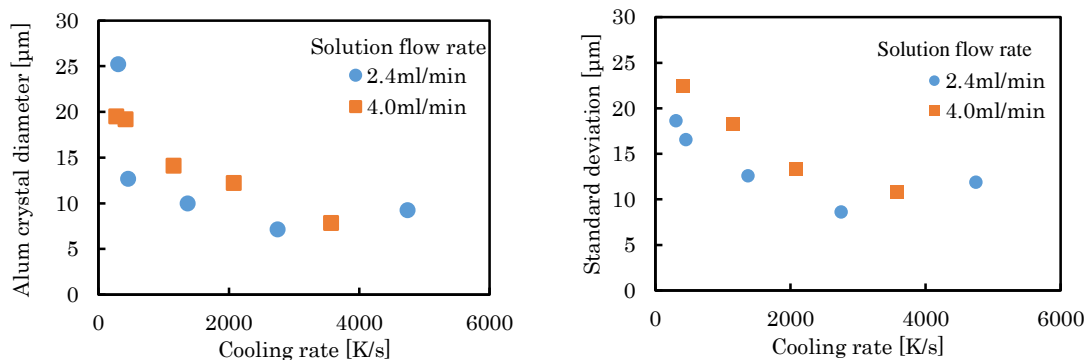


(a) T字合流部での温度測定結果

(b) 空気流量と冷却速度の関係

Fig. 2.5 空気流量と温度および冷却速度の関係

製作したデバイスを用いて硫酸カリウムアルミニウム 12 水和物 ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) の結晶粒微細化実験を実施した。本実験では Fig.2-4 と同様の実験システムを用いた。ポリビニルピロリドン (PVP) を溶解させた硫酸カリウムアルミニウムの 60 °C飽和水溶液を使用した。Figure 2-5(a)に合流部における溶液の冷却速度と得られた硫酸カリウムアルミニウム結晶の平均径の関係を示す。また、Fig. 1-14(b)に得られた結晶径の標準偏差を示す。これらより、冷却速度の増加に伴い、結晶が微粒化し均一となる傾向を確認できた。空気流量 452ml/min および溶液流量 2.4ml/min の際に平均粒径 9.2 μm 、標準偏差 10.1 μm の結晶粒が得られた。



(a) 冷却速度と結晶粒径の関係

(b) 冷却速度と標準偏差の関係

Fig. 2.6 冷却速度と結晶粒径および標準偏差の関係

再結晶現象においてマイクロ流路を利用した手法は、バッチ式よりも微細な結晶粒の生成が可能であるが、得られた結晶粒は数十 μm と大きい。この要因として Fig. 2-4 のシステムでは溶液を連続的に供給しているため、冷却速度が小さいことや急冷後にも結晶が継続して成長していることが挙げられる。しかしながら、再結晶のように急激な温度変化に対して高い温度制御性が必要な現象にはマイクロ流路が有効であった。

以上より、溶液をマイクロ液滴として生成し、急冷する手法は溶液を急冷する再結晶現象において有効であると考えられる。しかしながら、急冷において微小な液滴内部の温度変化の測定は困難であるため、理論的に冷却速度と粒子径の関係を算出する。

2.3 拡散方程式を用いた温度特性の算出

まず、液滴を急冷する際の液滴内部における温度分布について考える。一般に物体内の温度分布や加熱・冷却速度などを求める場合には、熱伝導方程式を解く必要がある。しかし、物体の大きさが十分小さいか物体の熱伝導率が十分大きい場合、加熱や冷却による物体内部の温度差は小さく、ほぼ一様な温度を保ったまま温度変化を生じる[2-4]。このような物体内部における温度分布の様相はビオ数の値により異なる。ビオ数は物体内の熱伝導に対する物体表面の熱伝達率の相対的な大きさを表す無次元数である。また、連続相流体と物体の熱抵抗の比としても記述できる。

いま、物体と外部流体が熱交換する際、ビオ数 Bi は式(2.3-1)で定義される[2-5]。 L は代表長さ、 h は熱伝達率、 k は物体の熱伝導率である。

$$Bi = \frac{hL}{k} = \frac{L/k}{1/h} \quad (2.3-1)$$

式(2.3-1)より、ビオ数の算出にあたり熱伝達率を求める必要がある。なお、熱伝達は表面全体についての平均熱伝達率 \bar{h} を求める。平均熱伝達率は平均ヌルゼット数から求めることが可能であり、平均ヌルゼット数を式(2.3-2)に示す。 L は代表長さ、 k_c は外部流体の熱伝導率である。

$$\overline{Nu} = \frac{\bar{h}L}{k_c} \quad (2.3-2)$$

さらに、球状の物体が外部流体中を落下する際の平均ヌルゼット数は式 (2.3-3) から求めることが可能である[2-6,2-7]。

$$\overline{Nu} = 2 + 0.6Re^{\frac{1}{2}}Pr^{\frac{1}{3}} \quad (2.3-3)$$

$$0.6 < Pr < 380, \quad 1 < Re < 10^5$$

ここで、レイノルズ数 Re とプラントル数 Pr をそれぞれ式(2.9)に示す。また、連続相流体の密度 ρ_c 、粘度 μ_c 、定圧比熱 c_{pc} 、代表速度 U をあらわす。

$$Re = \frac{\rho_c UL}{\mu_c}, \quad Pr = \frac{\mu_c c_{pc}}{k_c} \quad (2.3-4)$$

式(2.3-2)、(2.3-4)を式(2.3-3)に代入し、 \bar{h} について解けば平均熱伝達率は算出可能である。ただし、式(2.3-3)のレイノルズ数とプラントル数の適用範囲を考慮する必要がある。以上より、算出した平均熱伝達率を用いて式(2.3-1)のビオ数の算出が可能になる。

一般に $Bi \ll 1$ では、物体内部の温度分布はほぼ一様とみなせるため、温度の時間変化は物体の熱容量と表面からの伝熱量のみの関係になる。つまり、物体内部の温度分布を無視して熱容量のみを集中系として取り扱うことが可能になる。上記範囲以外のビオ数では、物体内部の温度分布を考慮するため、熱拡散方程式を解く必要がある。

いま、半径 R の液滴が周囲温度 T_∞ の連続相中を速度 V_0 で移動している場合について考

える。なお、液滴の体積 V 、密度 ρ 、定圧比熱 c_p 、表面積 S 、熱伝導率 k とする。以下に物体内部の温度分布はほぼ一様、物体内部の温度分布を考慮した際の温度分布の導出について述べる。

熱容量集中系 ($Bi < 0.1$)

高温液滴が外部流体に放熱し、微小時間 dt の間に液滴温度 T が dT だけ変化したとすると、液滴における熱量の収支は式(2.3-5)のような微分方程式の形で記述できる。

$$c_p \rho V \frac{dT(t)}{dt} = -\bar{h} S (T(t) - T_\infty) \quad (2.3-5)$$

ここで、 \bar{h} は液滴と連続相流体間の平均熱伝達率であるため、式(2.3-2)、(2.3-4)、式(2.3-3)を用いて算出される。式(2.3-5)を積分し、初期条件を $t = 0$ のとき $T = T_0$ として積分定数を決定すると、液滴の温度変化を表す式(2.3-6)が得られる。

$$T(t) = (T_0 - T_\infty) e^{-\frac{\bar{h} S}{c_p \rho V} t} + T_\infty \quad (2.3-6)$$

式(2.3-6)において、時定数 τ を式(2.3-7)で定義する。

$$\tau = \frac{c_p \rho V}{\bar{h} S} \quad (2.3-7)$$

さらに、式(2.3-6)を時間 t について微分すれば冷却速度を表す式(2.3-8)が得られる。

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{\bar{h} S}{c_p \rho V} (T_0 - T_\infty) e^{-\frac{\bar{h} S}{c_p \rho V} t} \quad (2.3-8)$$

拡散方程式 ($Bi > 0.1$)

熱源がない場合の拡散方程式(熱伝導方程式)は、液滴球の中心に原点をとり、極座標 (r, θ, φ) とすれば式(2.3-9)のようになる[2-4]。

$$\frac{\partial T(t, r, \theta, \varphi)}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T(t, r, \theta, \varphi) \quad (2.3-9)$$

ただし、極座標における演算子 ∇^2 は式(2.3-10)、熱拡散率 κ は式(2.3-11)のようにそれぞれ定義される。

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \cos \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \cos^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (2.3-10)$$

$$\kappa = \frac{k}{\rho c_p} \quad (2.3-11)$$

いま、温度分布 T が θ と φ に依存しないと仮定すれば $T(t, r)$ となり、式(2.3-9)は式(2.3-12)のように記述できる。

$$\frac{\partial T(t, r)}{\partial t} = \kappa \left(\frac{\partial^2 T(t, r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T(t, r)}{\partial r} \right) \quad (2.3-12)$$

この偏微分方程式の解が $T(t, r) = F(r) \cdot P(t)$ と変数分離し、式(2.2-12)に代入すれば式(2.2-13)となる。

$$\frac{1}{\kappa G(t)} \frac{dG(t)}{dt} = \frac{1}{F(r)} \left(\frac{d^2 F(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dF(r)}{dr} \right) \quad (2.3-13)$$

式(2.3-13)の左辺は変数 r のみの関数、右辺は変数 t のみの関数であるため、恒等的に成り立つためには両辺はともに定数となる。また、 $G(t)$ について時間 t が十分に経過した際に発散しないためには、定数項が負である必要があり、定数 λ を用いて $-\lambda^2$ とおく。これにより、式(2.3-13)から変数 r 、変数 t のみの常微分方程式がそれぞれ得られる。

$$\frac{d^2 F(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dF(r)}{dr} + \lambda^2 F(r) = 0 \quad (2.3-14)$$

$$\frac{dP(t)}{dt} + \kappa \lambda^2 P(t) = 0 \quad (2.3-15)$$

また、境界条件は液滴の中心において温度勾配がなく、外部流体と熱量の収支を考慮すると式(2.3-16)のようになる。 \bar{h} は液滴と連続相流体間の平均熱伝達率である

$$\begin{aligned} r=0 \quad \text{において} \quad \frac{\partial T}{\partial r} &= 0 \\ r=R \quad \text{において} \quad -k \frac{\partial T}{\partial r} &= \bar{h}(T - T_\infty) \end{aligned} \quad (2.3-16)$$

ここで、時間が十分に経過したとき($t \rightarrow \infty$)、球の温度は外部流体の温度に収束($T \rightarrow T_\infty$)するため、式(2.3-15)の微分方程式の解は式(2.3-17)の特殊解で記述できる。

$$T(t, r) = A \frac{J_{\frac{1}{2}}(\lambda r)}{\sqrt{\lambda r}} e^{-\kappa \lambda^2 t} + T_\infty \quad (2.3-17)$$

ここで、 $J_{\frac{1}{2}}(\lambda r)$ は1/2次のベッセル関数であり、式(2.3-18)で記述できる。

$$J_{\frac{1}{2}}(\lambda r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin(\lambda r)}{\sqrt{\lambda r}} \quad (2.3-18)$$

初期条件と境界条件から式(2.3-17)の定数 A と λ を求める。式(2.3-17)を r について偏微分すれば式(2.3-19)のようになる。

$$\frac{\partial T}{\partial r} = A \cdot \left(\lambda \frac{J'_{\frac{1}{2}}(\lambda r)}{\sqrt{\lambda r}} - \frac{J_{\frac{1}{2}}(\lambda r)}{2r\sqrt{\lambda r}} \right) \cdot e^{-\kappa \lambda^2 t} \quad (2.3-19)$$

式(2.3-19)は式(2.3-20)を満たしている。

$$r \rightarrow 0 \quad \text{としたとき} \quad \frac{\partial T}{\partial r} \rightarrow 0 \quad (2.3-20)$$

つまり、式(2.3-17)は式(2.3-16)の $r=0$ のときの境界条件を満たしているといえる。次に、 $r=R$ のときの境界条件を考える。式(2.3-19)を式(2.3-16)に代入すると式(2.3-21)に示す超越方程式

を得る.

$$\lambda J'_{\frac{1}{2}}(\lambda R) + \frac{1}{R} \left(\frac{hR}{k} - \frac{1}{2} \right) J_{\frac{1}{2}}(\lambda R) = 0 \quad (2.3-21)$$

式(2.3-21)の超越方程式の解を $\lambda_i (i = 0, 1, 2, \dots)$ とすれば, 式(2.3-17)の温度分布 $T(t, r)$ は重ね合わせから式(2.3-22)のように記述できる.

$$T(t, r) = \sum_{i=0}^{\infty} A_i \frac{J_{\frac{1}{2}}(\lambda_i r)}{\sqrt{\lambda_i r}} e^{-\kappa \lambda_i^2 t} + T_{\infty} \quad (2.3-22)$$

次に, 定数 A_i を決定する. 式(2.3-16)の初期条件を式(2.3-22)に適用すると式(2.3-23)のようになる.

$$T_0 - T_{\infty} = \sum_{i=0}^{\infty} A_i \frac{J_{\frac{1}{2}}(\lambda_i r)}{\sqrt{\lambda_i r}} \quad (2.3-23)$$

式(2.3-2)の両辺に $r^{\frac{3}{2}} J_{\frac{1}{2}}(\lambda_n r)$ をかけて0からRまで積分すれば

$$(T_0 - T_{\infty}) \int_0^R r^{\frac{3}{2}} J_{\frac{1}{2}}(\lambda_n r) dr = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{A_i}{\sqrt{\lambda_i}} \int_0^R r J_{\frac{1}{2}}(\lambda_i r) J_{\frac{1}{2}}(\lambda_n r) dr \quad (2.3-24)$$

ここで, ベッセル関数の直交性を利用すれば, 式(2.3-24)は式(2.3-25)のように記述できる.

$$(T_0 - T_{\infty}) \int_0^R r^{\frac{3}{2}} J_{\frac{1}{2}}(\lambda_n r) dr = \frac{A_i}{\sqrt{\lambda_i}} \int_0^R r \left\{ J_{\frac{1}{2}}(\lambda_i r) \right\}^2 dr \quad (2.3-25)$$

式(2.3-25)より, $i=n$ のとき式(2.3-18)を代入して A_i を求める.

$$A_i = (T_0 - T_{\infty}) \sqrt{2\pi} \frac{\sin(\lambda_i R) - \lambda_i R \cos(\lambda_i R)}{\lambda_i R - \sin(\lambda_i R) \cos(\lambda_i R)} \quad (2.3-26)$$

したがって, 式(2.3-26)を式(2.3-17)に代入すれば求める温度分布 $T(t, r)$ は

$$T(r, t) = (T_0 - T_{\infty}) \sum_{i=0}^{\infty} \left[\frac{2(\sin(\lambda_i R) - \lambda_i R \cos(\lambda_i R))}{\lambda_i R - \sin(\lambda_i R) \cos(\lambda_i R)} \cdot \frac{\sin(\lambda_i r)}{\lambda_i r} \cdot e^{-\kappa \lambda_i^2 t} \right] + T_{\infty} \quad (2.3-27)$$

となる. ただし, $\lambda_i (i = 0, 1, 2, \dots)$ は式(2.3-28)の解であるため, 式(2.3-18)を用いて式(2.3-28)のように計算する.

$$\begin{aligned}
\lambda_i \frac{\partial}{\partial r} \left[\sqrt{\frac{2\lambda_i r}{\pi}} \frac{\sin(\lambda_i r)}{\lambda_i r} \right] \Bigg|_{r=R} + \frac{1}{R} \left(\frac{hR}{k} - \frac{1}{2} \right) \sqrt{\frac{2\lambda_i R}{\pi}} \frac{\sin(\lambda_i R)}{\lambda_i R} &= 0 \\
\left[\frac{\lambda_i \cos(\lambda_i R)}{\sqrt{R}} - \frac{1}{2} \frac{\sin(\lambda_i R)}{R\sqrt{R}} \right] + \frac{1}{R} \left(\frac{hR}{k} - \frac{1}{2} \right) \frac{\sin(\lambda_i R)}{\sqrt{R}} &= 0 \quad (2.3-28) \\
\lambda_i R \cos(\lambda_i R) + \left(\frac{hR}{k} - 1 \right) \sin(\lambda_i R) &= 0 \\
\lambda_i R \cot(\lambda_i R) &= \frac{hR}{k} - 1
\end{aligned}$$

以上より, $\lambda_i (i = 0, 1, 2, \dots)$ を求めるとき式(2.3-28)の方程式を解けばよい. ただし, 式(2.3-28)は解析解が存在しないため, ニュートン・ラフソン法を用いて近似的に求める.

2.4 粒子径算出のためのモデル化

2.4.1 粒子生成プロセスとモデル化のための準備

Figure 2-7 に粒度分布を求めるための粒子生成プロセスを示す。それぞれの要素の式を以下に述べる。ただし、液滴冷却の部分は前述した球の熱伝導法方程式を解いており、冷却時間に対する温度が求められる。

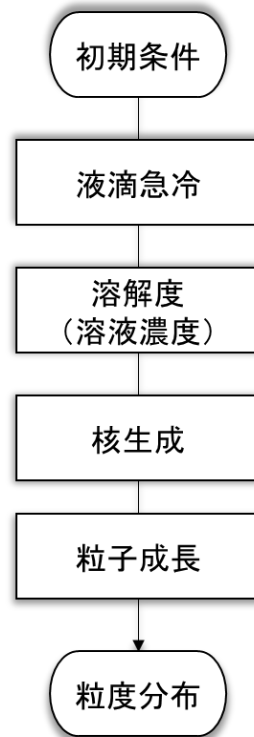


Fig. 2.7 粒子生成プロセス

核生成速度と成長速度

晶析装置内では、核化および成長が発生する。核化が支配的のときは粒子の数が増加し、粒子1つあたりの成長に消費される溶質は減少するため、最終的な粒径は小さくなる。対して、核化頻度が低い際には、粒子数は少なく大きな粒子からなる分布が得られる。したがって、所望の粒径分布を得るためには核化と成長を制御することが重要となる。核化速度および成長速度の定義を式 (2.4-1) に示す。

$$B = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} \tag{2.4-1}$$
$$G = \frac{dL}{dt}$$

まず、核化について述べる。核化は一次核化と二次核化からなる。一次核化は粒子が存在していない過飽和水溶液において新たにクラスターから粒子が出現する現象である。また、

二次核化は粒子同士の衝突や流体によるせん断力、攪拌により生じ、粒子の存在が要因で発生する二次的な核化である。液滴は微小容積であるため均質核化とすると一次核化は式(2.4-2)のように記述できる[2-8].

$$B_1 = K_{b1} \exp \left[-\frac{16\pi\gamma^3 v_m^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \right] \quad (2.4-2)$$

ここで、 γ は表面エネルギー、 v_m は粒子のモル体積、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 S は過飽和度である。さらに、二次核化の理論式はなく、式(2.4-3)の経験式で表現される[2-8]。本研究では、種晶を使用しないことや微小な時間で粒子生成が行われるため、二次核化による影響は少ないと考えられる。

$$B_2 = K_{b2} (S - 1)^b M_T^a \quad (2.4-3)$$

M_T は結晶質量、 S は過飽和比で式(2.4-4)のように定義される。

$$S = \frac{C}{C_s} \quad (2.4-4)$$

C は溶液濃度、 C_s は飽和濃度である。 C_s は溶解度曲線から算出され、温度の関数である。

次に成長速度について述べる。過飽和溶液中に粒子は成長すし、その推進力は化学ポテンシャルの差である。したがって、成長速度は化学ポテンシャルから導かれる過飽和度を用いて記述される。式(2.4-5)は温度による影響を考慮した成長速度である[2-9].

$$G = K_g \exp \left(-\frac{E_g}{RT} \right) (C - C_s)^g \quad (2.4-5)$$

R はガス定数である。式(2.4-2)、(2.4-3)、(2.4-5)に含まれる K_{b1} 、 K_{b2} 、 K_g 、 b 、 a 、 g 、 E_g は実験系に依存するパラメータである。したがって、正確な核化速度や成長速度の算出には定数を求めるための実験が必要である。しかしながら、本プロセスでは微小な時間領域で粒子生成を行うため、パラメータを算出する実験を行うことが困難である。そこで、実験条件は異なるが参考文献から得たパラメータを用いる。

ポピュレーションバランスモデル

粒度分布を求めるため、個数密度関数を式(2.4-6)のように定義する。式(2.4-6)は溶媒の単位体積あたりの個数密度関数である。

$$n(L) = \frac{1}{V} \frac{dN}{dL} \quad (2.4-6)$$

晶析プロセスを数式で表現するためにポピュレーションバランスモデル（個数収支）を考える。ただし、式の単純化のために以下のように仮定する。

- (1) 粒子成長速度は粒径に依存しない（MaCabe の ΔL の法則の成立[2-10]）
- (2) 核の粒径は、一次核および二次核ともにゼロである
- (3) 溶液内は完全混合状態にある
- (4) 粒子の凝集および破壊は考慮しない

本研究では、溶液をマイクロ液滴として生成・冷却により粒子を生成する。システム全体ではフロー式のプロセスであるが、液滴1つに着目するとバッチ式プロセスと考えられる。つまり、1つの液滴がマイクロスケールの回分晶析装置としてみなせる。したがって、1つの液滴におけるポピュレーションバランス式は以下の個数密度関数 $n(t, L)$ に関する偏微分方程式で表すことができる[2-10]。

$$\frac{\partial n(t, L)}{\partial t} + G(t) \frac{\partial n(t, L)}{\partial L} = 0 \quad (2.4-7)$$

液滴は生成された後、外部からの溶液の供給はないため、式(2.4-7)の右辺はゼロとなる。

式(2.4-7)の境界条件を考える。種晶は存在しないので初期時間 ($t = 0$) ではゼロとなる。

$$n(0, L) = 0 \quad (2.4-8)$$

さらに、核の粒径 ($L = 0$) は個数密度関数の定義より核生成速度および成長速度を用いて式(2.4-9)のようになる。

$$\begin{aligned} n(t, 0) &= \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} \Big|_{L=0} / \frac{dL}{dt} \Big|_{L=0} \\ &= \frac{B}{G} \end{aligned} \quad (2.4-9)$$

式(2.4-7)の G と式(2.4-9)の境界条件は時間依存であるため、解析解が存在しない。そのため、式(2.4-7)のポピュレーションバランス式は境界条件のもと数値的に解く必要がある。

マスバランスモデル（溶液濃度）および溶解度

先に述べたように核生成および成長速度は、溶液濃度 C の関数であった。ここでは、発生した溶解度の差が析出した粒子の質量と等しいと仮定したマスバランスモデルを用いて溶液濃度を求める。

冷却晶析では溶液を冷却することにより、溶解度の差を利用して粒子を析出する。したがって、発生した溶解度の差が析出した粒子の質量と等しいとすると以下の式が成り立つ。ただし、液滴の体積の時間変化はなく、核の粒径は一次核化および二次核化ともにゼロとした。

$$V(C_0 - C(t)) = \rho_c k_v N L^3 \quad (2.4-10)$$

ここで、 V は溶媒の体積、 C_0 は溶媒の単位体積当たりの初期濃度、 ρ_c は粒子の密度、 k_v は体積形状係数、 N は粒子の総数、 L は粒子径である。式(2.4-10)を溶液濃度について整理し、粒子総数を個数密度関数で表すと以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} C(t) &= C_0 - \rho_c k_v \sum_i n_i(L_i) \Delta L \cdot L_i^3 \\ &= C_0 - \rho_c k_v \int_0^\infty n(L) L^3 dL \end{aligned} \quad (2.4-11)$$

さらに、式(2.4-11)の両辺を時間微分すれば溶液の濃度変化が求められる。粒径 L の時間微分である G を用いた。

$$\frac{dC(t)}{dt} = -3\rho_c k_v G \int_0^\infty n(L) L^2 dL \quad (2.4-12)$$

以上より、溶液濃度は式(2.4-11)または(2.4-12)を用いることで算出可能である。

2.4.2 モーメント法を用いた数値計算手法

モーメント法を用いた数値計算手法を採用する。モーメント法の特徴は数値拡散が生じないことである。本手法は式(2.4-7)の偏微分方程式の両辺に L^i を掛けて粒径方向に積分することにより、連立一階常微分方程式に変換し、解を求めることが可能である[2-12,2-13,2-14]。

まず、式(2.4-7)の偏微分方程式の両辺に L^i を掛けて粒径方向に積分する。

$$\frac{d}{dt} \int_0^\infty n(L) L^i dL = iG \int_0^\infty n(L) L^{i-1} dL \quad (2.4-13)$$

ここで、以下のように i 次のモーメントを定義する。

$$\mu_i(t) = \int_0^\infty n(L) L^i dL \quad (i = 0.1.2.3 \dots) \quad (2.4-14)$$

式(2.4-14)は i 次モーメントについての常微分方程式である。

$$\frac{d\mu_i}{dt} = iG\mu_{i-1} \quad (i = 1.2.3 \dots) \quad (2.4-15)$$

さらに、0 次のモーメントは式(2.4-15)と個数密度関数の定義式(2.4-6)から算出される。

$$\frac{d\mu_0}{dt} = B \quad (2.4-16)$$

また，マスバランスの式は3次モーメントを用いて以下のようになる。

$$C(t) = C_0 - \rho_c k_v \mu_3(t) \quad (2.4-17)$$

以上より，式(2.4-14)および式(2.4-16)の連立一階微分方程式を解くことにより各モーメントが得られる。また，モーメントの初期値は種晶を用いていないので以下のようにすべてゼロである。

$$\mu_i(0) = 0 \quad (i = 0,1,2,3 \dots) \quad (2.4-18)$$

次にモーメントから得られる算出可能な値について述べる。0から3次モーメントの性質と算出可能な値を求めたものを Table 2-1 に示す。モーメント法では常微分方程式への変換により個数密度関数の形状が失われる。つまり，粒度分布の平均や標準偏差は算出できるが粒度分布そのものは求められないといったデメリットがある。ただし，粒度分布の形状が正規分布に従うなどの仮定を用いれば分布の再現は可能である。

Table 2.1 0から3次モーメントの性質と算出可能な値（個数基準）

0次モーメント	$\mu_0(t) = \int_0^\infty n(L) dL$	溶媒単位体積当たりの 粒子個数
1次モーメント	$\mu_1(t) = \int_0^\infty n(L)L^1 dL$	溶媒単位体積当たりの 総粒径
2次モーメント	$\mu_2(t) = \int_0^\infty n(L)L^2 dL$	溶媒単位体積当たりの 総面積
3次モーメント	$\mu_3(t) = \int_0^\infty n(L)L^3 dL$	溶媒単位体積当たりの 総体積（総質量）
平均	$\frac{\int_0^\infty n(L)L^1 dL}{\int_0^\infty n(L)L^0 dL}$	$\frac{\mu_1}{\mu_0}$
標準偏差	$\sqrt{\frac{\int_0^\infty n(L)L^2 dL}{\int_0^\infty n(L)L^0 dL} - \left(\frac{\int_0^\infty n(L)L^1 dL}{\int_0^\infty n(L)L^0 dL}\right)^2}$	$\frac{\mu_1}{\mu_0} \sqrt{\frac{\mu_2 \mu_0}{\mu_1 \mu_1} - 1}$
CV 値	$\frac{\text{standard deviation}}{\text{Average}}$	$100 \times \sqrt{\frac{\mu_2 \mu_0}{\mu_1 \mu_1} - 1}$

2.4.3 粒度分布算出のための計算手法について

Figure 2-8 にモーメントを算出するためのフローチャートを示す。さらに、Fig 2-5 で用いた要素の式をまとめたものを Table 2-2 に示している。Figure 2-8 は時間間隔 Δt により繰り返し計算を行う。時間間隔 Δt において液滴を冷却した際に生じる冷却速度および現在の温度は式拡散方程式の解より得られる。液滴の温度より溶解度曲線から飽和濃度を算出する。また、最初のステップでは溶液濃度の初期条件を用いて核生成速度 B および成長速度 G を求める。その後、個数収支 (ポピュレーションバランス) の式から各モーメントを計算する。さらに、Fig. 2-8 の数値計算ではマスバランス式の微分系 (式(2.4-12)) を用い、モーメント算出のための連立一階常微分方程式と同時に解く。また、この連立一階常微分方程式には 4 次のルンゲ・クッタ法を用いている。したがって、得られる解は Fig. 2-8 に示すように各モーメントと溶液濃度となる。これを液滴温度が 0°C に達するまで繰り返し、最終的に得られたモーメントから Table 2-1 の平均径や標準偏差を算出する。Figure 2-9 にミョウバンの溶解度曲線およびカーブフィッティングしたものを示す。これらの数値計算には MALAB(ver. 2020Ra)を用いた。さらに、Table 2-3 に参考文献のパラメータを示す[2-15]。

以上の手順により、冷却速度と粒子径の関係が導出される。しかしながら、Table 2-3 に示す赤文字のパラメータは、実験系に依存する。したがって、パラメータ導出のための液滴の急冷実験を行う必要がある。

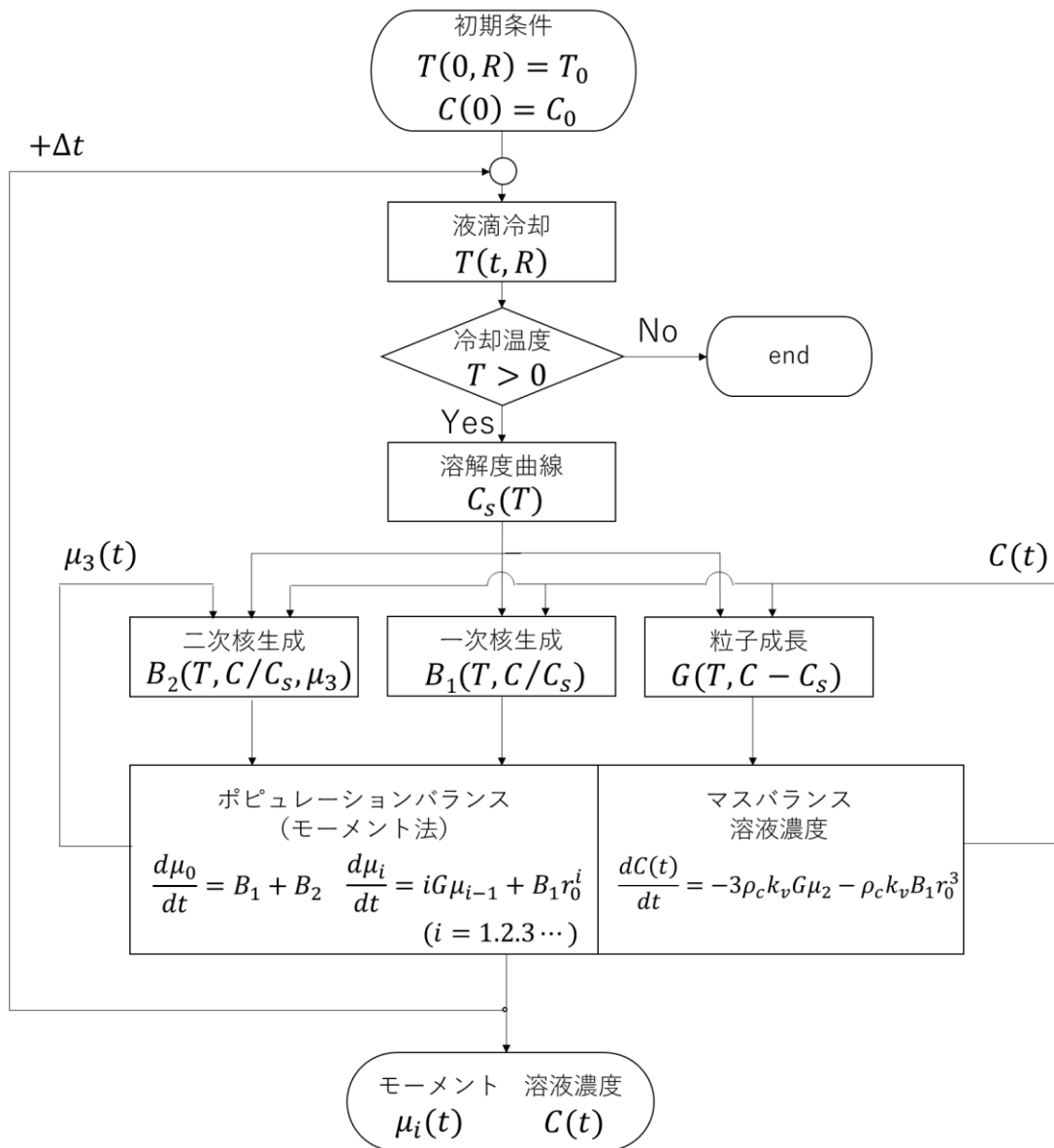


Fig. 2-8 フローチャート

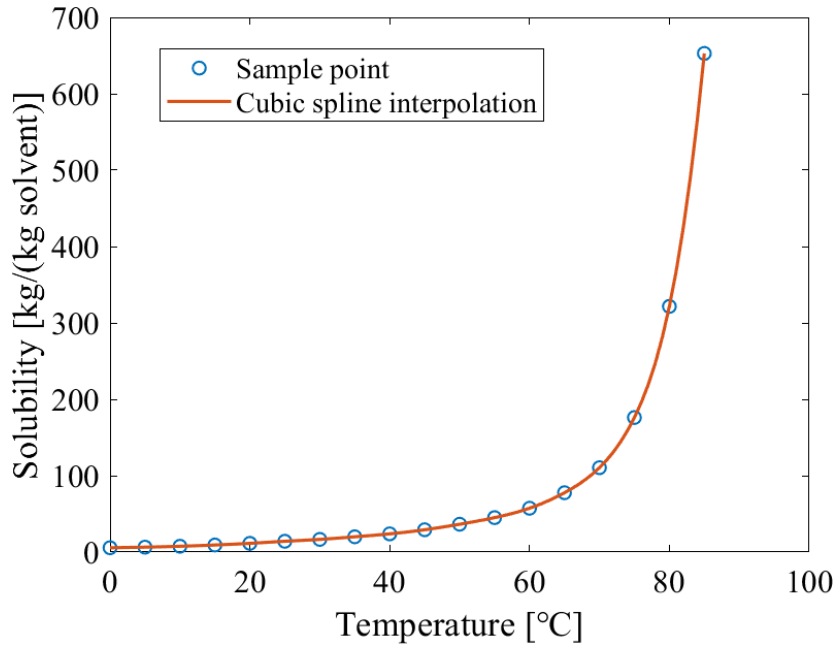


Fig. 2-9 3次スプライン補間を用いたミョウバンの溶解度曲線

Table 2.2 数値シミュレーションに使用する数式

要素	数式	初期・境界条件
液滴冷却 $T(t, R)$	$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \left(\frac{\partial^2 T}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial T}{\partial R} \right)$	$T(0) = T_0$ T_0 : 初期温度
溶解度曲線 $C_s(T)$	3次スプライン補間	—
溶液濃度 $C(t)$	$\frac{dC(t)}{dt} = -3\rho_c k_v G \mu_2 - \rho_c k_v B r_0^3$	$C(0) = C_0$ C_0 : 初期濃度
核生成速度 $B_1(T, C, C_s)$ $B_2(T, C, C_s, \mu_3)$	$B_1 = K_{b1} \exp \left[-\frac{16\pi\gamma^3 v_m^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \right]$ $B_2 = K_{b2} \exp \left(-\frac{E_{b2}}{RT} \right) (S - 1)^\alpha M^\beta$ $S = \frac{C}{C_s}, \quad M = \rho_c k_v \mu_3$	—
粒子成長速度 $G(T, C, C_s)$	$G = K_g \exp \left(-\frac{E_g}{RT} \right) (C - C_s)^\gamma$	—
i次モーメント $\mu_i(t)$	$\frac{d\mu_i}{dt} = iG\mu_{i-1} + B_1 r_0^i \quad (i = 1.2.3 \dots)$ $\frac{d\mu_0}{dt} = B_1 + B_2$	$\mu_i(0) = 0$ $(i = 0.1.2.3 \dots)$

Table 2.3 参考文献のパラメータ[2-15]

パラメータ		数値	単位
一次核生成速度係数	K_{b1}	1.70×10^8	$\#/(m \cdot m^3)$
粒子表面エネルギー	γ	1.70×10^{-3}	J/m ²
粒子のモル体積	v_m	4.45×10^{-28}	m ³
ボルツマン定数	k	1.38×10^{-23}	J/K
二次核生成速度係数	K_{b2}	1.15×10^{28}	$\#/(m \cdot m^3)$
核生成速度乗数	α	2.1	-
エネルギー係数	E_{b2}	100×10^3	J/mol
成長速度係数	K_g	39.94	m/s
成長速度乗数	γ	1.38	-
エネルギー係数	E_g	32.0×10^3	J/mol
ガス定数	R	8.314	J/(mol · K)
粒子密度	ρ_c	1760	kg/ m ³
初期核径	r_0	1×10^{-9}	m

第3章 微小液滴の急冷における粒子生成の有効性検討

3.1 はじめに

冷却晶析において冷却速度は生成される粒子のサイズを決定する重要な要素である。したがって、液滴の急冷時における冷却速度と粒子サイズの関係を導出することは、デバイス設計のための重要な指針となる。2章で提案したモデルは、拡散方程式から液滴の温度分布および冷却速度を算出し、個数収支式から粒度分布を算出するものであった。さらに、冷却速度と粒子サイズの関係が導出するためには、このモデルにおいて実験系に依存するパラメータを考慮する必要がある。

本章では、超音波ねじり振動子と微小孔板を用いて生成した液滴を液体窒素により急冷するシステムを試作し、冷却速度と粒子サイズの実験的に導出した。さらに、実験より得られた粒度分布から上記モデルのパラメータを決定した。以上の結果より、実験と理論の両面から微小液滴の急冷はナノ粒子生成へ有効性を検討し、ナノ粒子生成に必要な冷却速度の算出を目的とする。

3.2 超音波振動子と微小孔板を用いた液滴生成について

3.2.1 超音波振動子と微小孔板による液滴生成原理

超音波振動子と微小孔板を用いた液滴生成手法がある[3-1, 3-2, 3-3]。微小孔板は振動子先端に取り付けられ、ねじり方向に励振される。Figure 3-1 に微小孔の振動の原理を示す。微小孔は円板の中心から離れた位置に設けられており、この円板がねじり振動することによって微小孔も振動する。

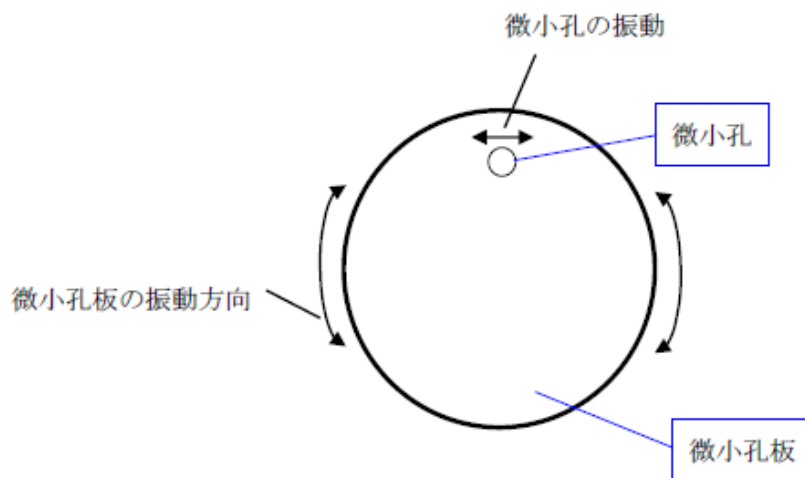


Fig. 3-1 微小孔の振動

Figure 3-2 に液滴の生成原理を示す。液体に圧力を印加することにより、微小孔から液体を吐出させて液柱を生成する[3-4]。このとき、生成された液柱に対して垂直に微小孔を振動させることにより、液柱表面に波を発生させる。波は表面張力の影響により液柱にくびれを生じさせ、その後、規則的に分裂させることにより均一な液滴を生成する。微小孔を振動させないとき、液柱がくびれる位置間隔が規則的でないため、分裂した際に大きさが不均一な液滴が形成される[3-5, 3-6]。この手法では、生成される液滴の個数は駆動周波数と一致するため、液滴の生成効率が低いといった利点がある。さらに、ねじり振動は同心円状において同様の振動速度となるため、同心円状に複数孔を配置することが可能であり、さらなる生成効率の実現も可能である。

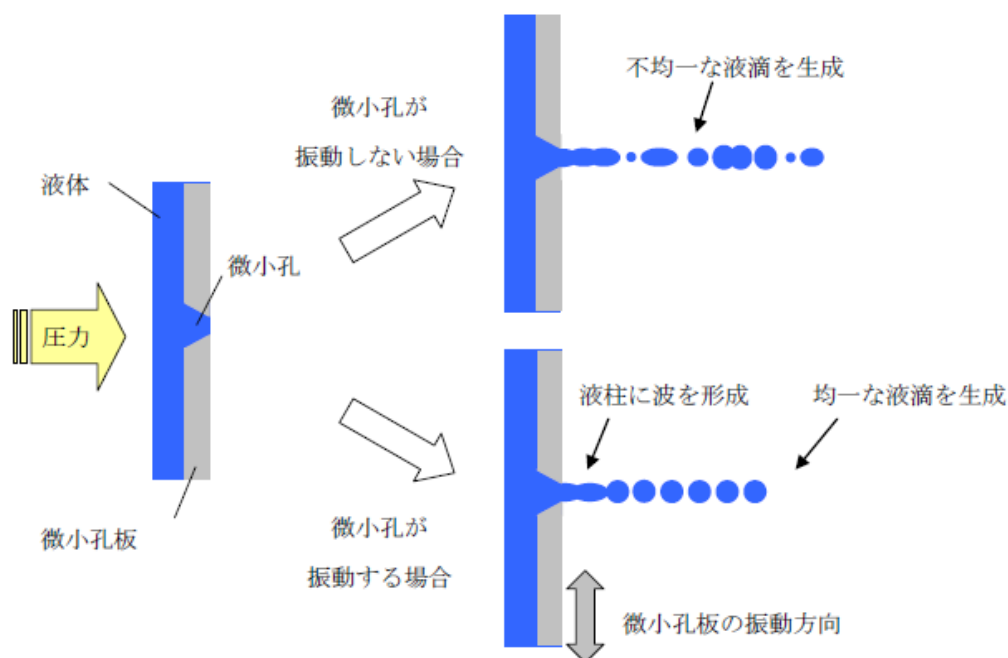
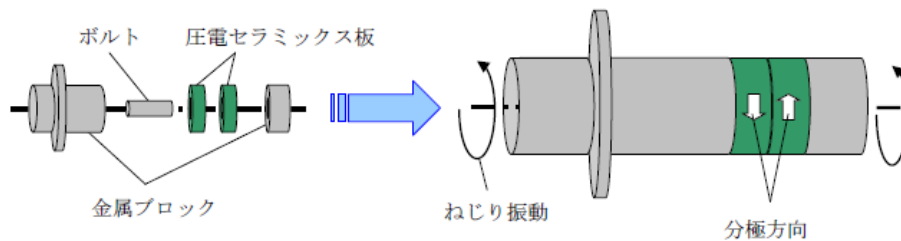
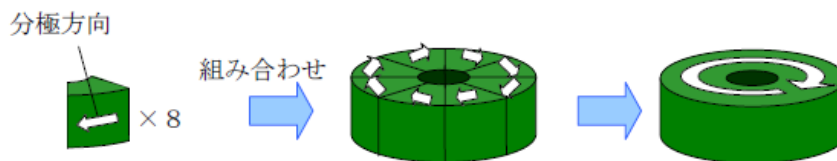


Fig. 3-2 微小孔の振動による液滴の生成原理

Figure 3-3 に示す振動子は、ボルト締めランジュバン振動子と呼ばれるものの構造を基本としている[3-7]。リング状の圧電セラミックス板を金属ブロックによって挟み、ボルトで締め付けることにより固定する。振動子は軸方向に対してねじり方向に振動するよう設計されており、ねじり振動の節にあたる位置に圧電セラミックス板を配置している。圧電セラミックス板をボルトで締め付ける理由としては、圧電セラミックスが引張応力に極端に弱いいため、あらかじめ予圧を与える必要があることや、接着剤等の固定方法では金属ブロックと圧電セラミックス板との結合面に生じる高い振動応力に耐えられないことが挙げられる。



(a) ボルト締めランジュバン振動子の構造



(b) 圧電セラミックス板の構造

Fig. 3-3 超音波ねじり振動子の構造と駆動原理

次に、ねじり振動の原理を述べる[3-8, 3-9]. Figure 3-3(b) に圧電セラミックス板の構造を示す. リング状の圧電セラミックス板は両面を電極として円周方向に分極処理が行われている. ねじり振動を発生させるため、圧電セラミックス板は 8 分割され、それぞれを円周方向に分極処理を施しされている. それらを組み合わせることにより 1 つの圧電セラミックス板としている.

使用した超音波ねじり振動子の構造を Fig. 3-5 に示す. 振動子は SUS304 製の先端部、胴体部、後端部の金属ブロック、SUS630 H900 製のボルト、銅製の電極板、圧電素子から構成される. 電極板の厚さは 0.1mm である. 圧電素子には外径 16mm, 内径 8mm, 厚さ 4mm の $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ (PZT) である C-213 (富士セラミックス社) を用いている. 振動子先端部の空間に微小孔板が取り付けられており、O リングにより固定されている[3-10]. ねじり振動波の節となる部分には、振動子を固定するためのフランジを設けている. 振動子の内部は空洞であり、振動子後端にチューブを取り付けることにより、振動子先端の微小孔に液体を供給する. 振動子の直径は 16mm, 全長は 52mm である.

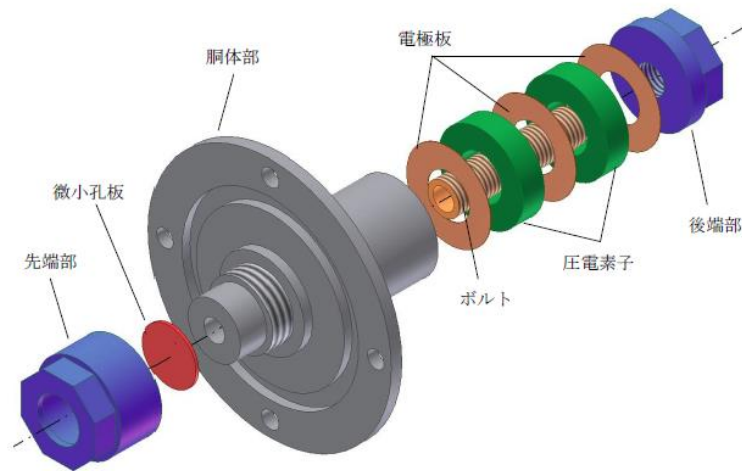


Fig. 3-4 使用した超音波ねじり振動子の構造

3.2.2 有限要素法を用いた超音波振動子の設計

以上の設計したねじり振動子を基に、有限要素法 (FEM : Finite Element Method)による解析を行う。有限要素法は、構造物を小さな要素に分割し、各々の要素領域において形状関数を用いて連続の方程式を係数行列として得ることで、近似解を数値的に得る方法である。本研究では、有限要素法解析ソフト ANSYS Mechanical を用いて、構造物の固有周波数を求めるモーダル解析と、材料特性による振動振幅や振動速度を求める周波数応答解析を行う。振動子のステンレス部分には SUS304 を、電極板には銅を、圧電素子には PZT(C-213)を用いた。Table 3-1 に解析に用いたステンレス、銅および圧電素子の材料特性、Table 3-2 に用いた PZT(C-213)の比誘電率を示す[3-9]

Table 3-1 有限要素法解析に用いた材料特性[3-6]

	SUS304	Cu	PZT
ヤング率 [N/m]	1.999×10^{11}	1.298×10^{11}	
ポアソン比	0.30	0.343	0.29
密度 [kg/m^3]	7.9×10^3	8.92×10^3	7.8×10^3

Table 3-2 PZT の比誘電率[3-6]

Permittivity X (PERX)	1590
Permittivity Y (PERY)	1590
Permittivity Z (PERZ)	1470

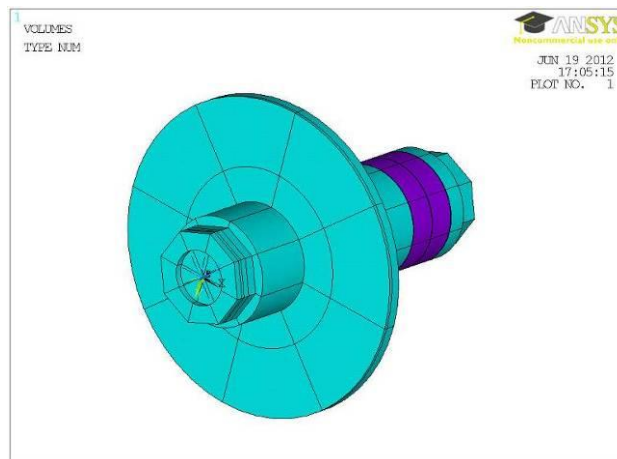
ANSYS Mechanical では、弾性定数を使用する場合スティフネスマトリクスを用いる。スティフネスマトリクスは下記の通りである。

$$\begin{pmatrix} 1.23 \times 10^{11} & 5.98 \times 10^{10} & 5.95 \times 10^{10} & 0 & 0 & 0 \\ 5.98 \times 10^{10} & 1.23 \times 10^{11} & 5.95 \times 10^{10} & 0 & 0 & 0 \\ 5.95 \times 10^{10} & 5.95 \times 10^{10} & 1.04 \times 10^{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3.18 \times 10^{10} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2.6 \times 10^{10} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2.6 \times 10^{10} \end{pmatrix}$$

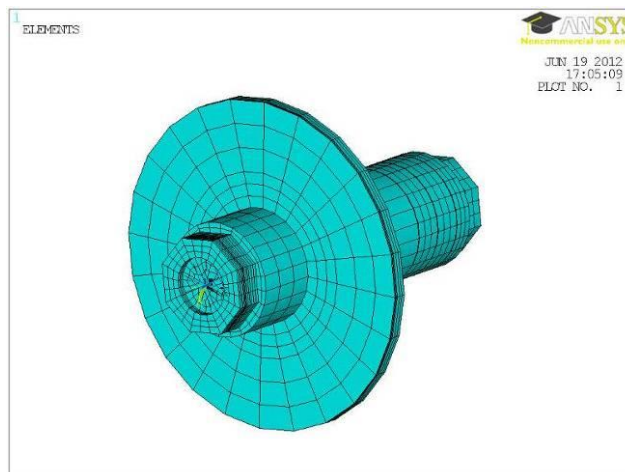
圧電ひずみマトリクスは下記の通りである。

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1.35 \times 10^{-10} \\ 0 & 0 & -1.35 \times 10^{-10} \\ 0 & 0 & 3.1 \times 10^{-10} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 5.1 \times 10^{-10} & 0 \\ 5.1 \times 10^{-10} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

まず、振動子の振動モードを調べるためにモーダル解析を行う。Figure 3-5 は圧電・構造連成解析に用いたモデルであり、(a)はボリュームモデル、(b)は要素モデルである。振動子のフランジ部の変位は拘束する。設計する振動子の固有周波数は、音害の問題を避けるために可聴領域以上となる周波数 20 [kHz]以上とする。周波数 20 [kHz]～100 [kHz]の範囲においてモーダル解析を行った結果、ねじり振動が発生する振動モードを 3 つ確認した。これらのねじり振動が発生する固有周波数は、36.7 [kHz]、55.0 [kHz]、87.5 [kHz]付近である。実際に用いるねじり振動のモードは、振動子のねじり方向の振動速度が一番高い固有周波数で発生する振動モードである。よって、ねじり振動が発生した各々の振動速度を求めるために、周波数応答解析を行う。



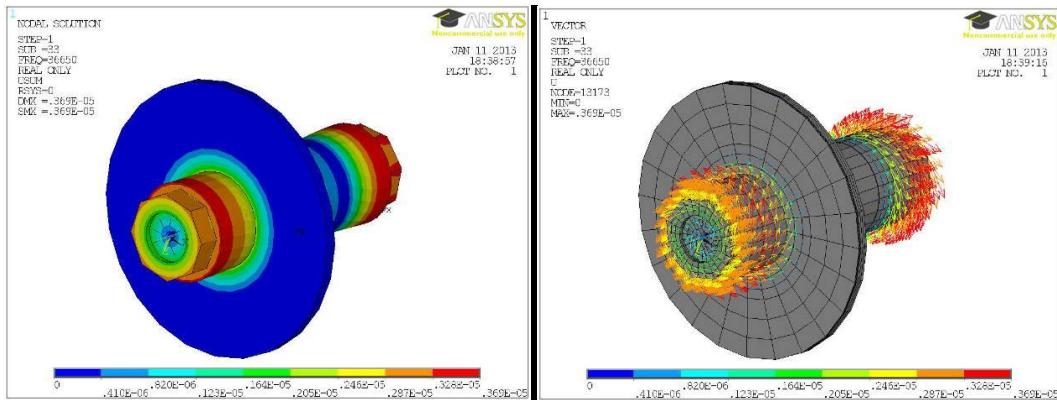
(a) ボリュームモデル



(b) 要素モデル

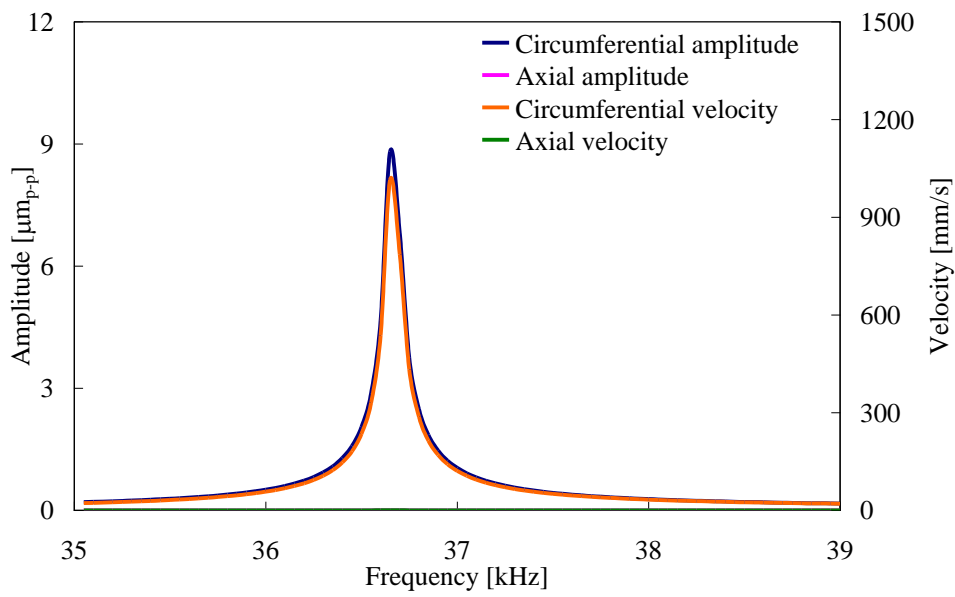
Fig. 3-5 ねじり振動子の解析モデル

圧電素子への印加電圧は $100 [V_{p-p}]$ とする。Figure 3-6 は周波数 $36.7 [kHz]$ 付近, Fig. 3-7 は周波数 $55.0 [kHz]$ 付近, Fig. 3-8 は周波数 $87.5 [kHz]$ 付近の周波数応答解析の結果であり, (a) は変位量のコンター表示, (b) は変位量のベクトル表示, (c) は振動子先端部の周波数に対する振幅と速度の関係を示す。Table 3-3 に各固有周波数における周方向の振動振幅と振動速度をまとめる。周波数 $36.65 [kHz]$ において, 軸方向の振動速度は $0.59 [mm/s]$, 周方向の振動速度は $1015 [mm/s]$, 周波数 $55.00 [kHz]$ において, 軸方向の振動速度は $2.25 [mm/s]$, 周方向の振動速度は $1171 [mm/s]$, 周波数 $87.50 [kHz]$ において, 軸方向の振動速度は $2.20 [mm/s]$, 周方向の振動速度は $276 [mm/s]$ となった。これらの結果より, 各固有周波数において, 軸方向の振動に対して周方向の振動が非常に高いことからねじり振動が発生していることが分かる。また, 固有周波数 $87.5 [kHz]$ における周方向の振動速度は残り 2 パターンと比較して非常に小さいことが分かった。よって, 本研究では周方向の振動速度が大きいねじり振動が現われる, 共振周波数 $36.7 [kHz]$ あるいは $55.0 [kHz]$ のいずれかを使用する。



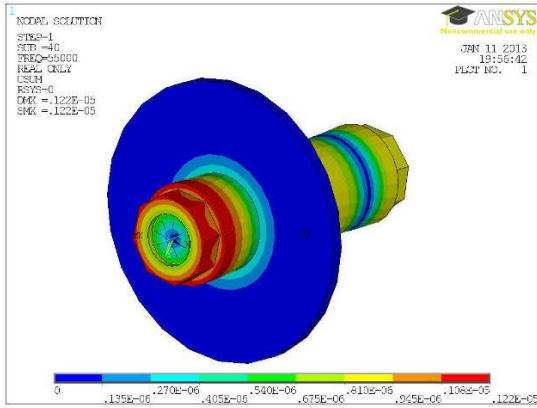
(a)変位量のコンター表示

(b)変位量のベクトル表示

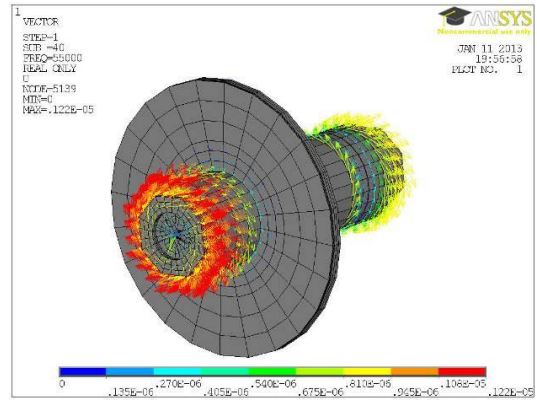


(c)駆動周波数と振動振幅および振動速度の関係

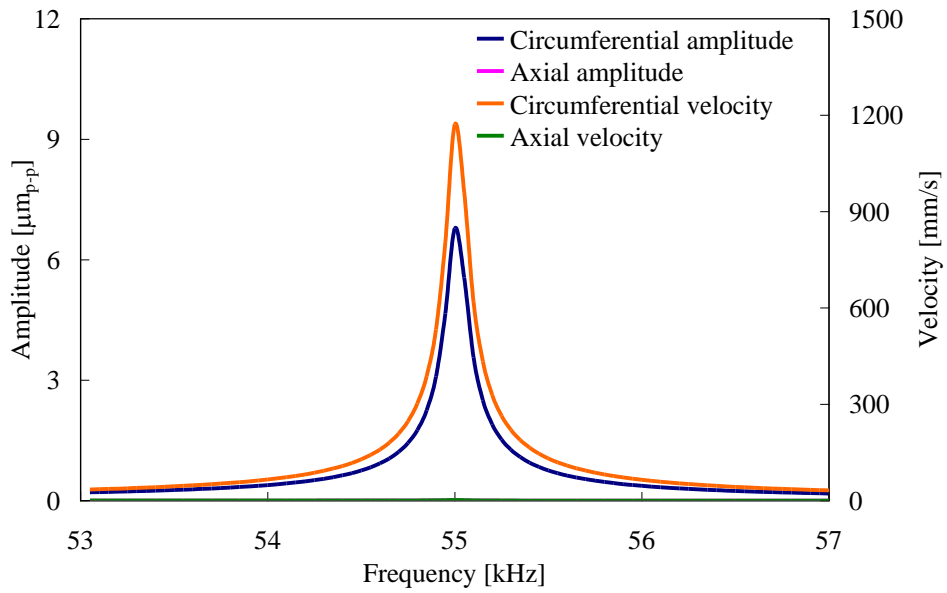
Fig. 3-6 周波数 36.7 [kHz]付近における周波数応答解析結果



(a)変位量のコンター表示

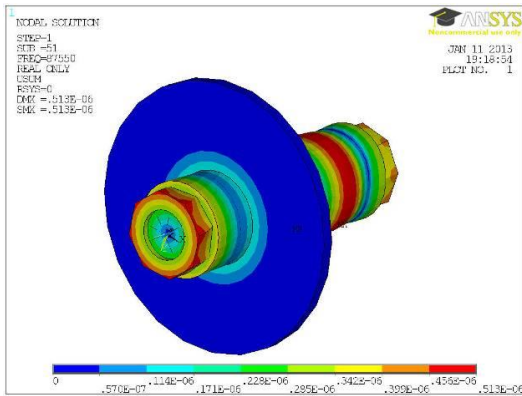


(b)変位量のベクトル表示

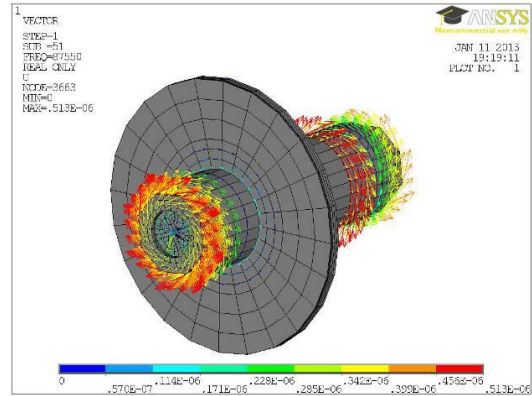


(c)駆動周波数と振動振幅および振動速度の関係

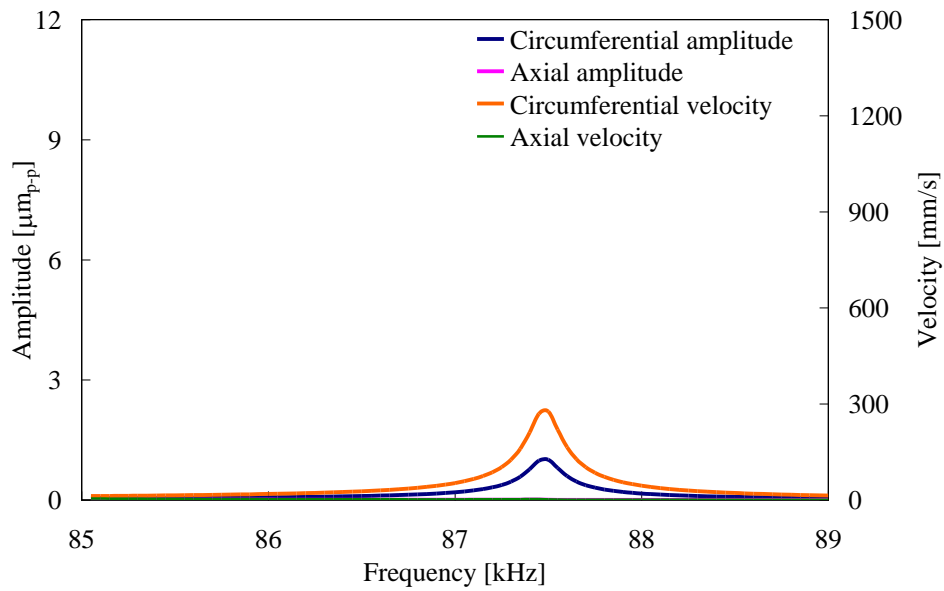
Fig. 3-7 周波数 55.0 [kHz]付近における周波数応答解析結果



(a)変位量のコンター表示



(b)変位量のベクトル表示



(c)駆動周波数と振動振幅および振動速度の関係

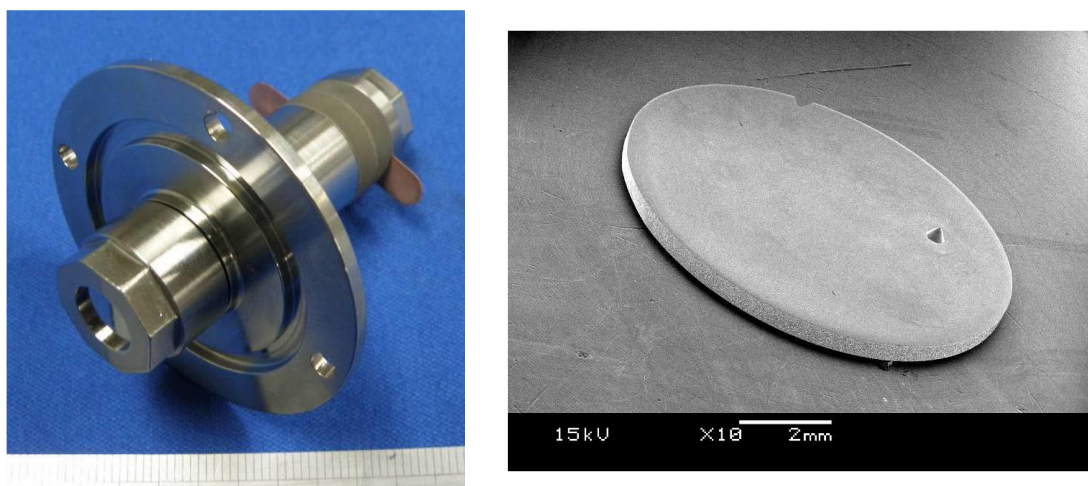
Fig. 3- 8 周波数 87.5 [kHz]付近における周波数応答解析結果

Table 3-3 各固有周波数における周方向の振動振幅および振動速度

周波数 [kHz]	36.65	55.00	87.50
軸方向の振動振幅 [μm_{p-p}]	0.005	0.013	0.008
周方向の振動振幅 [μm_{p-p}]	8.8	6.8	1.0
軸方向の振動速度 [mm/s]	0.59	2.25	2.20
周方向の振動速度 [mm/s]	1015	1171	276

3.2.3 超音波振動子の試作と特性評価

均一な液滴の生成には一定値以上の振動速度が必要である[3-3]. そこで, Fig. 3-9 の振動子を駆動する際の参考値として, 振動子への電圧を $10\text{ V}_{\text{p-p}}$ 印加した際, Figure 3-10 にアドミッタンスおよび位相の測定結果を示す. また, Figure 3-11 に微小孔部での周方向の振動振幅および振動速度の測定結果を示す. 印加した電圧は $100\text{ V}_{\text{p-p}}$ である. これらの結果より, 駆動周波数 37.0 kHz 付近と 63.0 kHz 付近において共振点が現れていることが確認できる.



(a) 超音波ねじり振動子

(b) 微小孔板の SEM 像

Fig. 3-9 超音波ねじり振動子と微小孔板

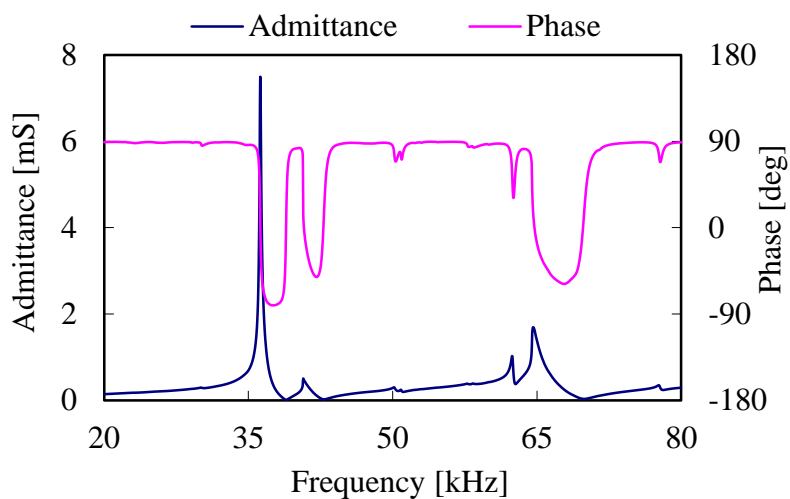


Fig. 3-10 駆動周波数とアドミッタンスおよび位相の関係

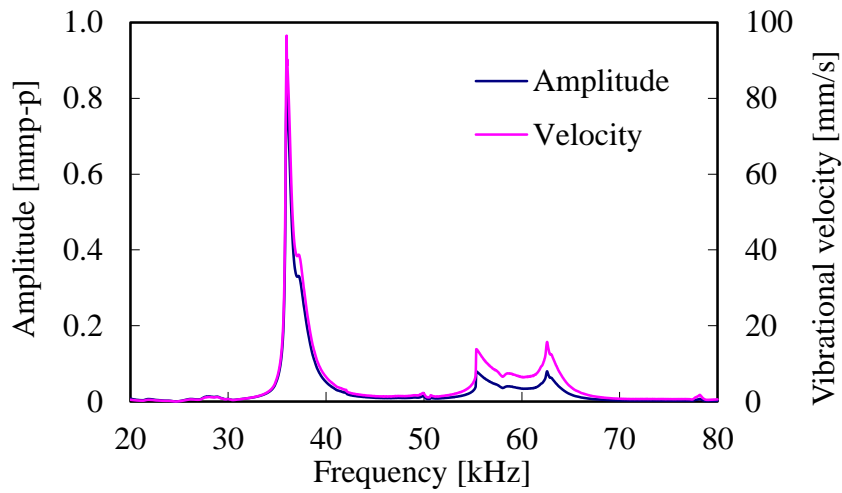


Fig. 3-11 微小孔部での駆動周波数と周方向の振動振幅および振動速度の関係

次に、共振周波数 37.0kHz における印加電圧と微小孔部の周方向の振動振幅および振動速度の測定結果を Fig. 3-12 に示す。この結果より、印加電圧 $0V_{p-p}$ から $30V_{p-p}$ 付近までと、それ以降では印加電圧に対する振動速度の増加率が異なっており、前者の方が増加率は高いことが確認できた。

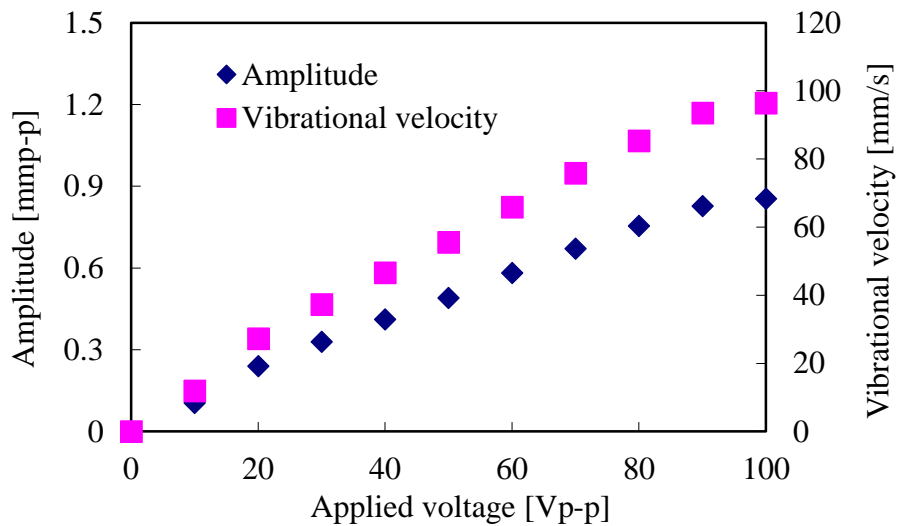
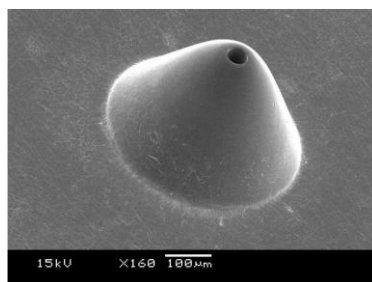


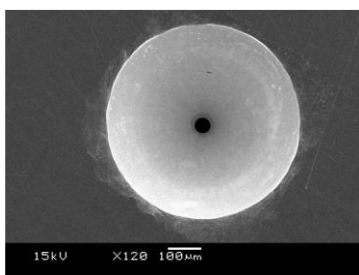
Fig. 3-12 微小孔部での印加圧力と周方向の振動振幅および振動速度の関係

3.2.4 微小孔板

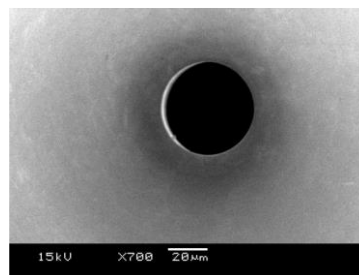
Figure 3-9 のように使用した微小孔板は直径 10mm, 厚さ 450mm の円板であり, 微小孔は孔板中心から 3mm の位置に設けている. 微小孔は高さ 0.3mm のノズル状の突起を設けている. これにより, 微小孔周辺で液体が広がらず, 液体の安定した吐出が可能になる. 液滴生成には, 微小孔径が 100 μm と 50 μm の微小孔板を使用した. Figure 3-13, 3-14 に微小孔径が 100 μm と 50 μm の微小孔板の SEM 像をそれぞれ示す.



(a) 液体吐出側

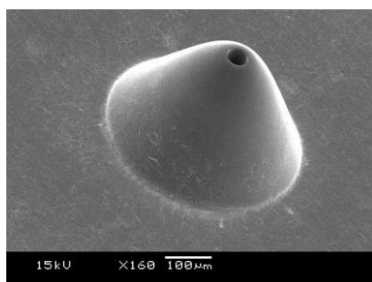


(b) 大孔径側

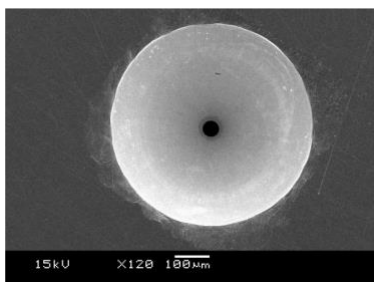


(c) 小径側

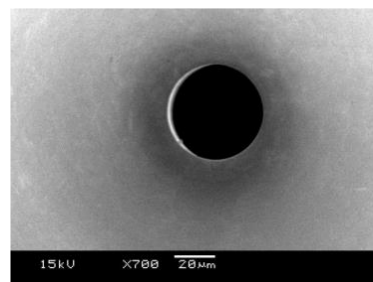
Fig. 3- 13 直径 100 μm の微小孔の SEM 画



(a) 液体吐出側



(b) 大孔径側



(c) 小径側

Fig. 3- 14 直径 50 μm の微小孔の SEM 像

3.2.3 液滴生成実験と生成した液滴の評価

Figure 3-15 にシステム構成図を示す．液体は純水を使用した．80℃に加熱した純水を定圧ポンプを用いて一定圧力で印加することにより振動子に供給する．生成された液滴は，顕微鏡に取り付けられた高速度カメラにより観察を行う．高速度カメラのシャッター速度は1/657000sec とする．振動子への電圧は，関数発生器と高速バイポーラ電源を用いて印加する．液滴は大気中に鉛直下方へと生成する．

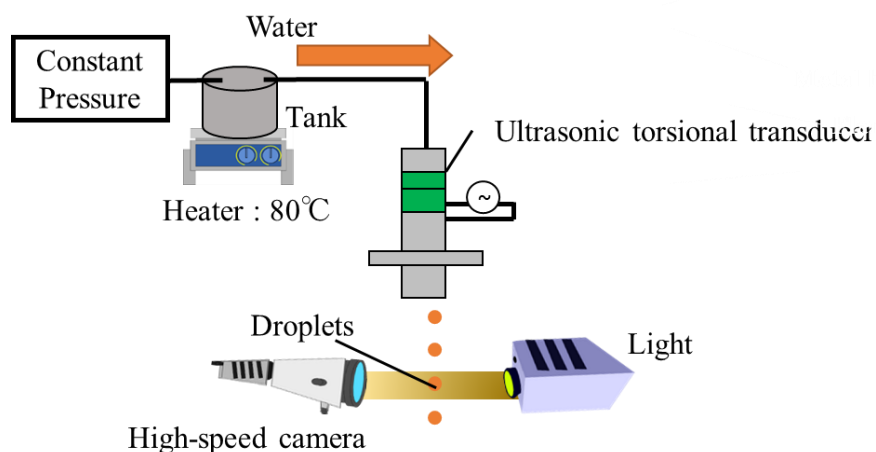
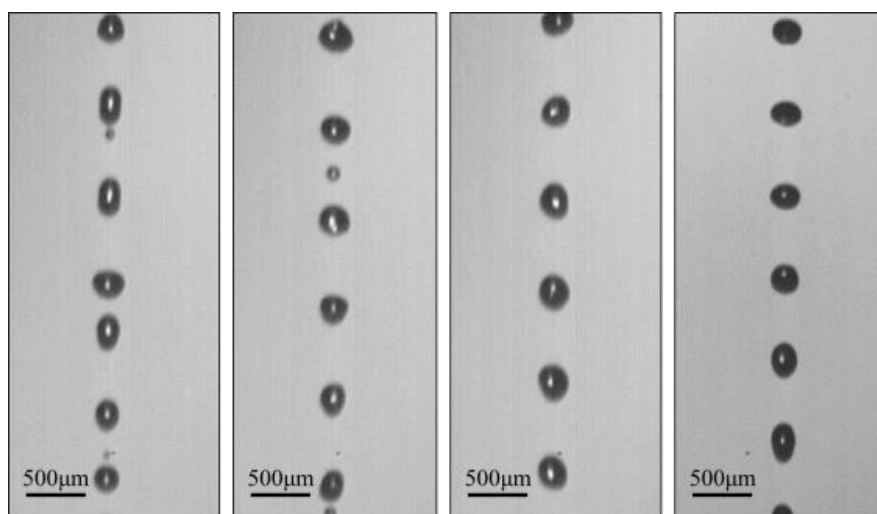


Fig. 3-15 液滴生成実験システム構成

本項では，微小孔の振動速度を変化させた液滴生成実験を行う．始めに，直径 100 μm の微小孔を用いる．振動子へ液体を供給する際の印加圧力は 250kPa，振動子の駆動周波数は 33.0kHz と一定とした．微小孔の振動速度は，振動子への印加電圧を変化させることにより変化させる．Figure 3-16 は各印加電圧における大気内へ生成された液滴の様子である．図内のスケールは 100 μm である．Table 3-16，Fig. 3-17 に印加電圧と液滴径の関係を示す．測定した液滴数は 100 個以上である．変動係数(CV 値)は式(3-1)により求められ，相対的なばらつきを表している．一般的に CV 値が 5%以下になると，単分散性が高いと考えられている．

$$\text{変動係数(CV 値)} = \frac{\text{標準偏差}}{\text{平均値}} \times 100 [\%] \quad (3-1)$$



(a) 0V (b) 5V (c) 20V (d) 100V

Fig. 3-16 大気中へ生成した液滴の様子 (微小孔径 100 μ m)

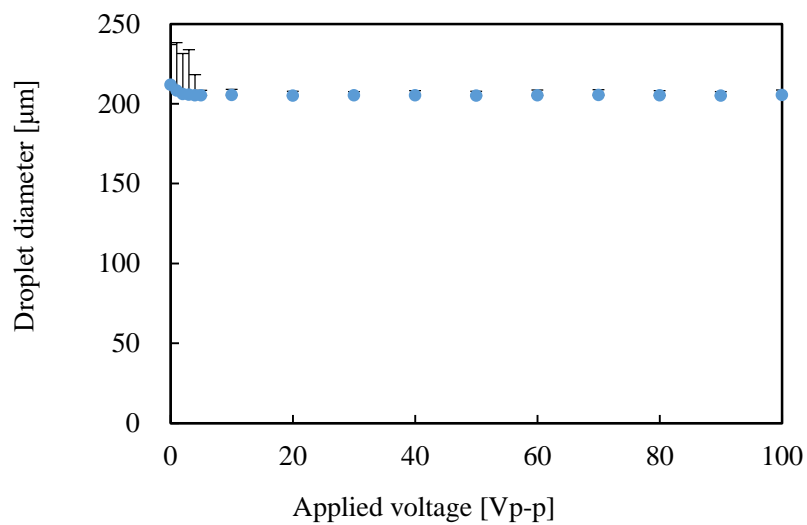


Fig. 3-17 印加電圧と液滴径の関係

Table 3-4 印加電圧を変化させた際の液滴径(微小孔径 100 μ m)

印加電圧 [V _{p-p}]	0	5	20	50	100
最小値 [μm]	200.9	203.0	202.7	202.1	203.0
最大値 [μm]	237.2	208.4	207.9	207.8	208.6
平均値 [μm]	211.8	205.3	205.0	205.0	205.4
標準偏差	10.5	1.44	1.42	1.55	1.62
変動係数 [%]	17.4	2.60	2.60	2.80	2.90

3.3 液滴生成実験と生成したナノ粒子の評価

3.3.1 実験システム

Figure 3-18 に示す実験システムを用いて硫酸カリウムアルミニウム 12 水和物($\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)のナノ粒子生成実験を行った。硫酸カリウムアルミニウム 12 水和物は温度変化による溶解度差が大きいため、広い温度範囲において結晶の析出が可能である。水溶液は常温の純水に凝縮防止剤であるポリビニルピロリドン(PVP)を質量濃度 1%で溶解させた後、硫酸カリウムアルミニウムを 40°Cの飽和水溶液になるよう溶解したものを使用する。水溶液はタンク内で 80°Cに加熱され、振動子に供給される。生成された液滴はスターラーにより攪拌している液体窒素 60ml 中に吐出され、急冷される。液体窒素を用いることで大きな温度差を得ることができる。さらに、水溶液を凝固させ、溶液内の結晶の成長を抑制する効果もある。液滴の生成は 3.2 節と同様の条件で行った。本実験では吐出時間を 10 秒に固定して実験を実施した。

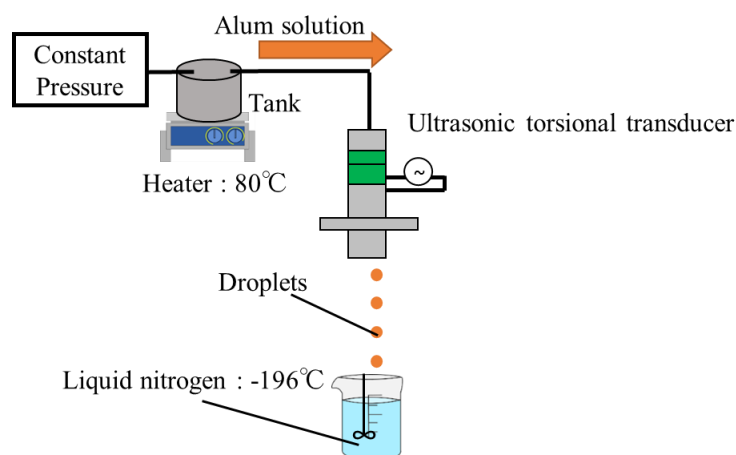


Fig. 3-18 液滴生成実験システム構成

液体窒素が完全に気化した後、冷凍庫で-13°Cに冷却したエタノール 40ml 中を投入した。これは凝固した液滴の水溶液が融解した際、エタノールが脱水に作用するため、結晶の成長を防ぐ。その後、回収した水溶液の上部をマイクロピペッターにより 500 μl 取り出し、4000rpm \times 1min の条件で遠心分離を行った。その後、70 μl の試料を採取し、粒子径分析装置 (Zetasizer Nano, Malvern 社)を用いて動的光散乱法による測定を実施した。

エタノールを投入した試料のビーカ外部から回収した溶液にレーザ光線を照射すると光線が観察され、Fig. 3-19 のようにコロイド粒子の生成が確認された。

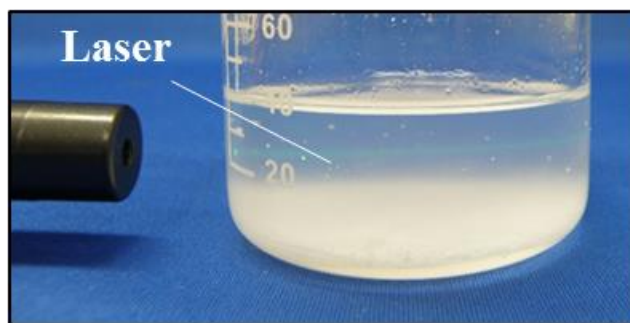


Fig. 3-19 チンダル現象

3.3.2 液滴の単分散性が粒子に与える影響

単分散液滴がナノ粒子に及ぼす影響を確認するため、0V_{p-p} と単分散液滴が生成可能な100V_{p-p} 印加時においてナノ粒子生成実験を行った。微小孔には直径が100 μm のものを使用した。動的光散乱法による個数分布の測定結果を Fig. 3-20 に示す。印加電圧0V_{p-p} の際にピーク値354.0nm およびピーク幅82.3nm, 100V_{p-p} の単分散液滴の状態ではピーク値213.0nm およびピーク幅59.7nm を持つ粒度分布が得られた。微小な単分散液滴を急冷することで、それぞれの液滴において同様の冷却速度が得られたため、均一なナノ粒子が生成されたと考える。単分散液滴として生成し、急冷した際に結晶粒の微粒化および均一化が確認された。

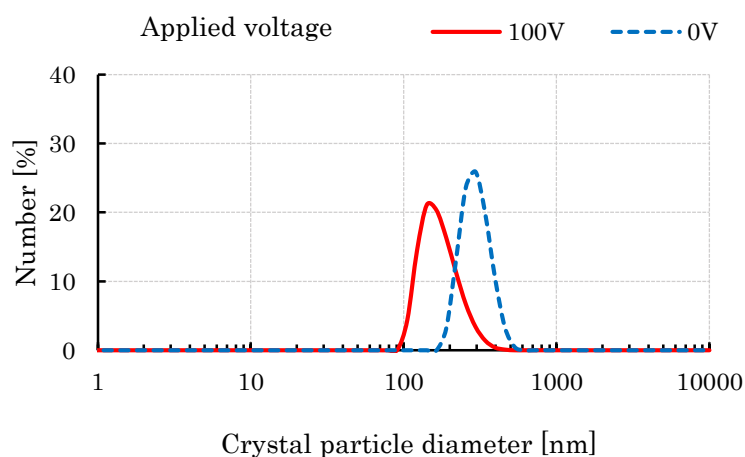


Fig. 3-20 100 μm の微小孔を使用した際に生成されたナノ粒子の個数分布

3.3.3 液滴径を変更した際のナノ粒子生成

微小な液滴を急冷した際、得られる冷却速度は増大する。したがって、生成されるナノ粒子も微細になると考えられる。本実験では液滴径を変更した際のナノ粒子生成実験を行った。微小孔には直径が 100 μm と 50 μm のものを使用した。単分散液滴生成のため、印加電圧は 100V_{p-p} とした。動的光散乱法による個数分布の測定結果を Fig. 3-21 に示す。微小な液滴を急冷した際に、ナノ粒子は微細化していることが確認できる。微小孔径が 50 μm の微小孔板を使用した際、得られたナノ粒子の粒度分布はピーク値 93.9nm およびピーク幅 17.3 であった。微小な液滴を急冷することで大きな冷却速度が得られたため、微細な結晶粒が生成されたと考える。液滴径を変更することで生成されるナノ粒子径の制御可能性を示した。

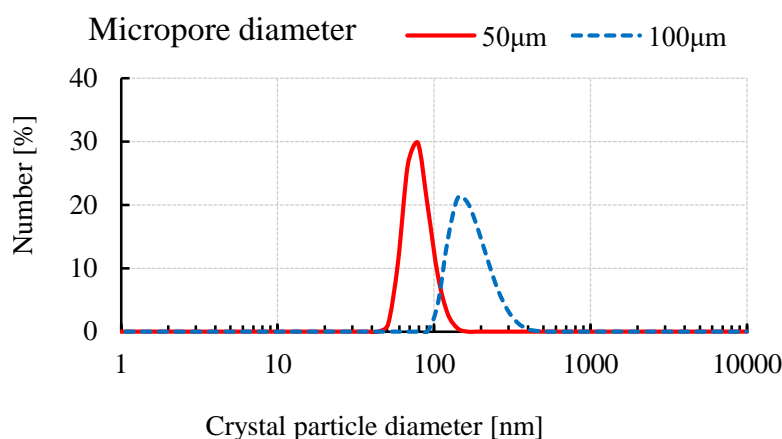


Fig. 3- 21 液滴径を変更した際のナノ粒子の個数分布

3.3.4 理論値との比較

対象とする数値計算モデルは前回報告と同様の実験システムを用いる。実験システム概要図を Fig. 3-22, シミュレーションのフローチャートは 2 章と同様のものを用いた。初期条件や境界条件は以下のように設定する。ただし、計算を簡略化するため空気を介さず直接液体窒素に吐出、液滴の初期温度と水溶液の飽和温度が一致するように計算を行った。また、液滴の温度が 0 $^{\circ}\text{C}$ 以下になると固化したとみなし、シミュレーションを終了する。

- 液滴径：直径 100 μm (微小孔径 50 μm)、200 μm (微小孔径 100 μm)
- 初期温度：40 $^{\circ}\text{C}$
- 初期溶液濃度：40 $^{\circ}\text{C}$ 飽和水溶液 (カリミョウバン($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$))
- 外部温度：-196 $^{\circ}\text{C}$ (液体窒素)

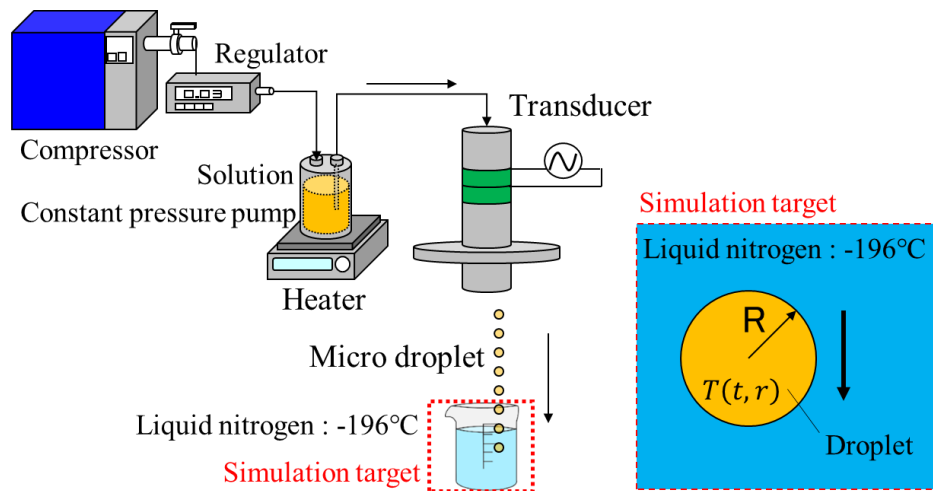


Fig. 3-22 数値趣シミュレーションの対象となる実験システム

Figure 3-23 に実験から得られた粒度分布を示す。この分布を用いてパラメータの最適化を行っている。Table 3-5 に最適化したパラメータを示す。また、表面エネルギーも実験系に依存するパラメータであるが、粒子の表面張力に起因するため、大きく値が変化しないと考えられるので考慮していない。

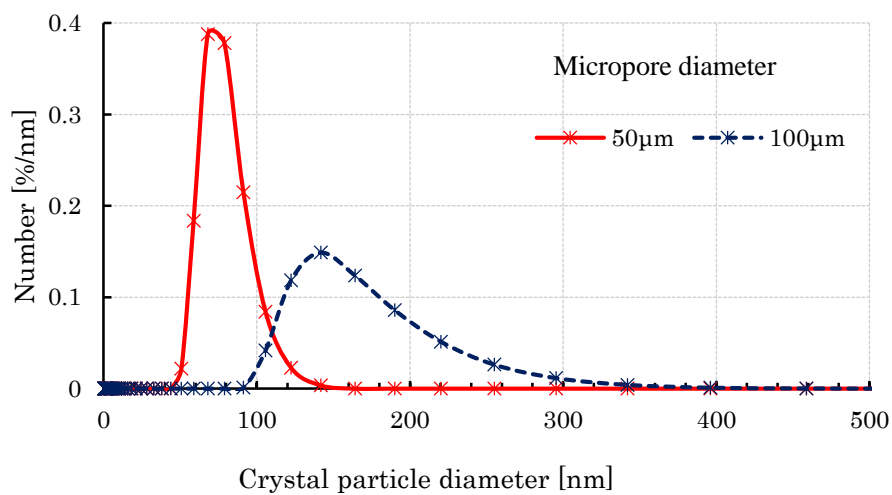


Fig. 3-23 実験から得られた個数基準の密度関数

Table 3-5 推定したパラメータ

パラメータ			数値	初期値	範囲
一次核生成速度係数	K_{b1}	$\#/(m \cdot m^3)$	1.70×10^8	1.70×10^8	[0 inf]
二次核生成速度係数	K_{b2}	$\#/(m \cdot m^3)$	1.15×10^{28}	1.15×10^{28}	[0 inf]
核生成速度乗数	α	-	2.50	2.1	[0.001 5]
ボルツマン定数	β	-	2.49	1.0	[0.001 5]
エネルギー係数	E_{b2}	J/mol	100000	100×10^3	[0 inf]
成長速度係数	K_g	m/s	1.81×10^{-7}	39.94	[0 inf]
成長速度乗数	γ	-	3.98	1.38	[0.001 5]
エネルギー係数	E_g	J/mol	31966	32.0×10^3	[0 inf]

数値シミュレーション結果のモーメントから算出した平均および標準偏差を用いて、粒度分布を導出した。Figure 3-24, 3-25 に実験により得られた個数密度分布、シミュレーションにより算出した個数密度分布を示す。分布はともに個数基準で算出した。Figure 3-24 および Fig. 3-25 とともに実験結果とシミュレーション結果を比較した際、分布形状は類似しているが、シミュレーション結果が実験結果より小さい粒径となった。これにより、2章で提案したシミュレーションモデルのパラメータの決定が可能となった。

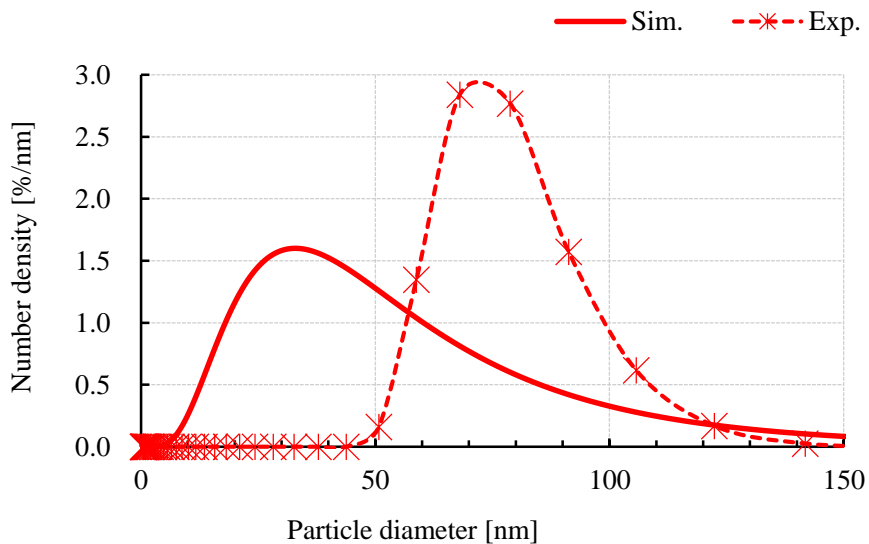


Fig. 3-24 実験値と解析値の比較（微小孔径 50 μ m）

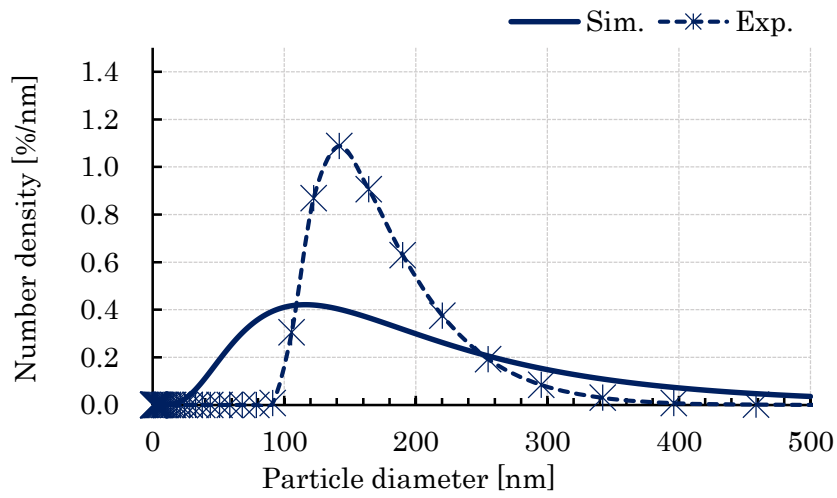


Fig. 3-25 実験値と解析値の比較 (微小孔径 100 μm)

Table 3-6 実験値と解析値の比較

		平均[nm]	標準偏差[nm]	CV 値
液滴径 100 μm	実験	79.9	15.8	19.8%
	シミュレーション	61.2	45.0	73.5%
液滴径 200 μm	実験	175.6	52.3	29.7%
	シミュレーション	223.8	168.4	75.2%

3.4 まとめ

本章では、超音波ねじり振動子と微小孔板により生成した単分散液滴を用いたナノ粒子生成システムを試作し、生成したナノ粒子の評価を行った。その結果、硫酸カリウムアルミニウム水溶液を単分散液滴として生成し、急冷した際に結晶粒が微粒化および均一化することが確認された。また、微小孔径 $50\mu\text{m}$ を使用した際、得られたナノ粒子の分布はピーク値 93.9nm およびピーク幅 17.3 であった。液滴径を変更することで生成されるナノ粒子径も変化することが確認された。以上のように、ナノ粒子の生成に成功し、微小な単分散液滴の急冷が結晶粒の微粒化および均一化に対して有効であることを示した。

超音波ねじり振動子と微小孔板を用いた Figure 3-12 のシステムでは再結晶現象におけるナノ粒子の生成は可能であるが、結晶粒径の制御を考えた場合、問題点が挙げられる。まず、タンクから液滴生成デバイス間および振動子内部における溶液の温度低下（問題点①）がある。これにより、振動子内部で結晶が析出し、微小孔部において閉塞が生じるため、液滴の吐出が困難になる。したがって、高濃度の飽和水溶液が使用できない。さらに、微小孔と液体室素間の大気中における液滴の温度低下（問題点②）のため、得られる冷却速度が小さくなることが考えられる。以上より、超音波ねじり振動子と微小孔板 Fig. 1-12 のシステムでは結晶粒径制御において重要な飽和溶液濃度および冷却速度の変更が困難である。そして、システム全体の大型化（問題点③）の問題がある。これらの問題点を踏まえた場合、液滴生成から結晶粒の生成まで1つのデバイスで行うことが理想となる。

次章では、マイクロ流体デバイスによるナノ結晶粒生成を提案する。マイクロ空間内では、単位体積（流量）あたりの表面積が大きくなる。そのため、マイクロ空間を有するマイクロ流体デバイスは熱交換効率が高く、温度制御が容易に行えるという特徴を持つ。この特徴は高い温度制御性、急激な加熱または冷却を必要とする現象において有効であると考えられる。そのため、急激な加熱または冷却を必要とする現象においてマイクロ流体デバイスが有効である。

第4章 液滴生成・急冷デバイスの駆動原理と構造

4.1 液滴生成・急冷フローシステムについて

水溶液を微小な単分散液滴として生成した際に結晶粒が微粒化および均一化した。さらに、急冷する液滴径を小さくした際に生成される結晶粒は微小になる傾向を得た。この傾向は液滴が微小になるに伴い、生じる冷却速度が増大するためである。また、拡散方程式の解からも整合性を確認できる。したがって、微小な単分散液滴の急冷はナノ粒子生成および均一化に対して有効である。しかしながら、超音波ねじり振動子と微小孔板を用いたシステムではパラメータの決定は可能であったが、以下の問題点が生じた。

- ①振動子内部における溶液の温度低下により高濃度の飽和水溶液の使用が困難
- ②微小孔と液体窒素間の大気中における液滴の温度低下
- ③システム全体が大型

マイクロチャンネル内で液滴生成を行うことにより、連続相中に溶液を液滴として生成し、急冷するシステムを構成する。従来のシステムでは空気中に加熱した液滴を吐出していたため、液体窒素に到達するまでに温度低下が起こっていた。そこで、加熱した連続相中に液滴を生成することで冷却部に到達するまで液滴の温度低下を防止する。これにより、液滴の温度の保温が可能となる。したがって、溶液の飽和温度の変更、液滴の温度の制御が可能となり、広範囲にわたる粒径制御が可能になると考えられる。

4.3 液滴生成マイクロ流路デバイスの設計

4.3.1 構造と駆動原理

Figure 4-1 に液滴生成マイクロ流路デバイスを示す。液滴生成デバイスはステンレス製の押さえプレートとマイクロ流路プレート、観察板となるガラスプレートとを積層させた構造である。フローフォーカス構造のマイクロ流路プレートを使用しており、連続相流れのせん断力により分散相が分断され液滴として生成される。デバイス全体の寸法は長さ 60mm、幅 40mm、高さ 30mm であり、流路プレートは厚さ 0.1mm、流路幅 0.15mm、合流角度 44° である。

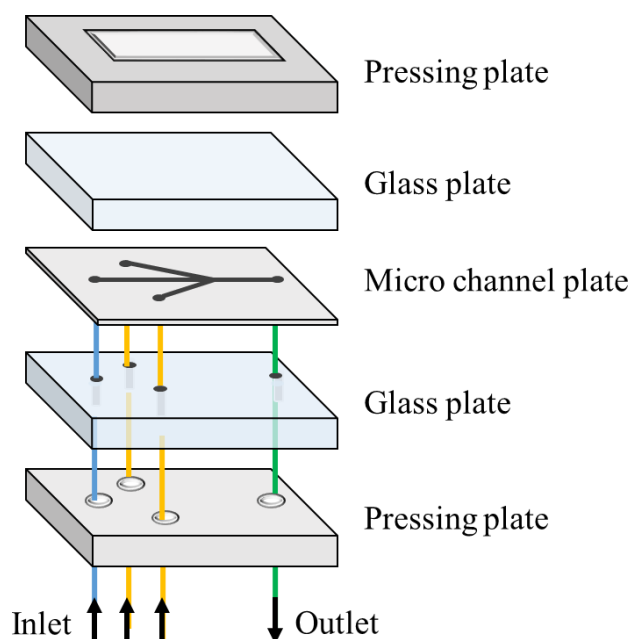


Fig. 4-1 液滴生成マイクロ流路デバイス

4.3.2 流量と生成する液滴径の見積り

Figure 4-2 にモデルとなるマイクロ流路の構造を示す。連続相は合流部において分散相を集束させるフローフォーカス構造により液滴を生成する[4-1]。連続相によるせん断力が分散相に作用することで分散相は分断され、液滴になる。この現象は滴下[4-2, 4-3, 4-4]と噴射[4-5]の2つのタイプに分類される。

Ca < 1

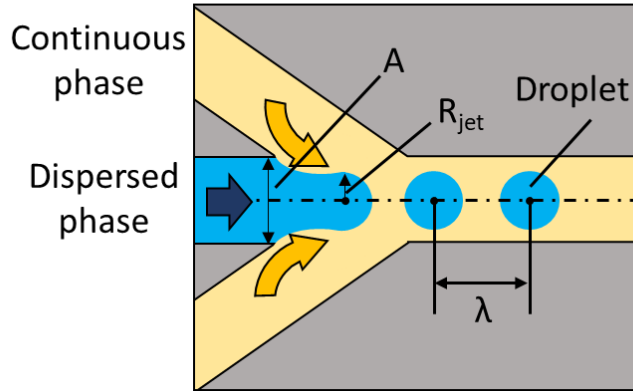


Fig. 4-2 マイクロ流路の構造

液滴形成のタイプは内部流体と外部流体との間の界面のキャピラリ数 (式(4.3-1)) とレイノルズ数に依存する. マイクロ流路内における現象は層流であるため, レイノルズ数については考えない. ここで, Ca はキャピラリ数, η_{of} は外部流体の粘度, Q_{IF} は内部流体の流速, γ は界面張力, R_{jet} は内側ジェット流の半径, v は内部流体の下流速度である.

$$Ca = \frac{\eta_c V_c}{\gamma} = \frac{\eta_c Q_c}{\pi \gamma R_{jet}^2} \quad (4.3-1)$$

$Ca < 1$ の場合, 界面力は慣性力よりも支配的である. この場合に液滴はオリフィスの出口の近くに形成され, 滴下に至る. 慣性力が支配的である場合 ($Ca > 1$), 噴流は液滴の形成よりも速く成長する. その結果, 液滴が下流に形成され, 噴射に至る.

滴下条件では, オリフィス出口付近に液滴が形成され, 流速比は断面積の関数として表すことができる. この関係により, 式(4.3-2)のようにジェット流半径の計算ができる. ここで, Q_{OF} は外側流体の流速, $R_{orifice}$ はオリフィス半径である.

$$\frac{Q_d}{Q_c} = \frac{\pi R_{jet}^2}{A - \pi R_{jet}^2} \quad (4.3-2)$$

液滴が等間隔で生成されるとき, 液滴の体積は内側ジェット流の断面積と液滴間隔との関係である式(4.3-3)で記述できる. ここで, R_{drop} は液滴の半径, λ は液滴間隔である.

$$\lambda = \frac{\frac{4}{3} R_{drop}^3}{R_{jet}^2} \quad (4.3-3)$$

さらに, 式(4.3-4)より液滴の間隔も液柱径に比例することが報告されている[4-6]. k は内側流体と外側流体との粘度比によって決定される比例定数である.

$$\lambda = k R_{drop} \quad (4.3-4)$$

したがって, 両方の関係を組み合わせて液滴径の試算が可能である (式(4.3-5)). ここで, C

は使用流体の特性に依存する定数である。

$$R_{drop} = \left(\frac{3}{4}k\right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{A}{\pi} \frac{1}{\left(\frac{Q_c}{Q_d} + 1\right)}} \quad (4.3-5)$$

この関係において流量比の制御によって液滴径を変更できることを示している。

さらに、式 (4.3-5) から算出した流量比と生成される液滴径の関係を Fig. 4-3 に示す。

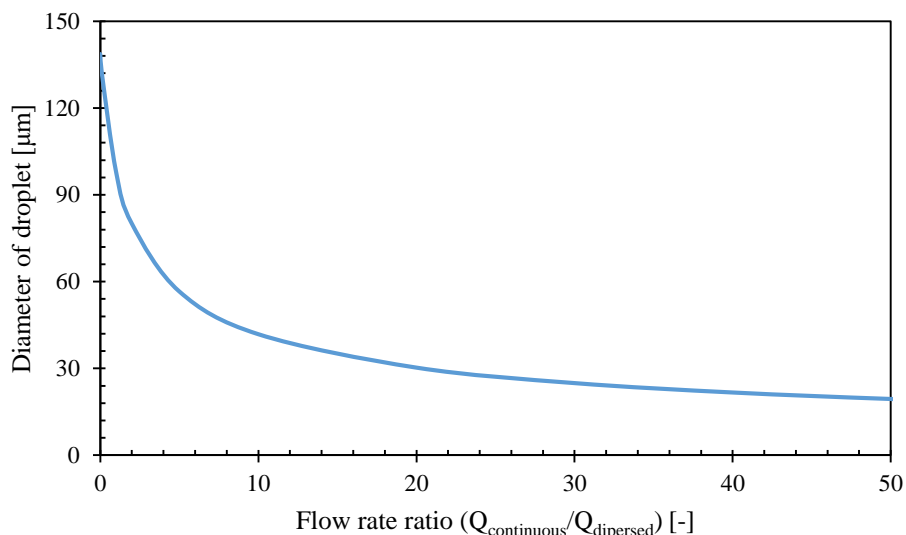


Fig. 4-3 流量比と液滴径の関係

4.3.3 流体解析を用いた液滴生成の確認

フローフォーカス構造のマイクロ流路では、連続層と分散層の流量比および粘性比が液滴生成条件として重要になる。そこで、液滴生成条件を検討するために FLUENT を用いた数値流体解析を行った。本対象は液体と液体の界面が存在する非定常な自由表面流れである。したがって、本解析では複雑な自由界面状態を捉えることが可能な界面捕捉法による自由表面流れ解析を用いる。また、解析手法には界面捕捉法の代表的な手法である VOF (Volume of Fluid) 法を採用する[4-7]。VOF 法は、自由表面位置を VOF 関数と呼ばれるスカラー関数により表現する。

まず、Figure 4-4 に解析モデルおよびメッシュを示す。マイクロ流路内の流れは層流であるため、軸対象モデルを用いた。実際のマイクロ流路と同じ寸法で分散相と連続相の流入口を設けている。要素数は 10297 個である。解析の精度設定は倍精度に設定した。

Figure 4-5 に連続相流量 100μm/min、分散相流量 10mm/s の解析結果を示す。また、連続相には動粘度 2cSt のシリコーンオイル、分散相には水を用いている。

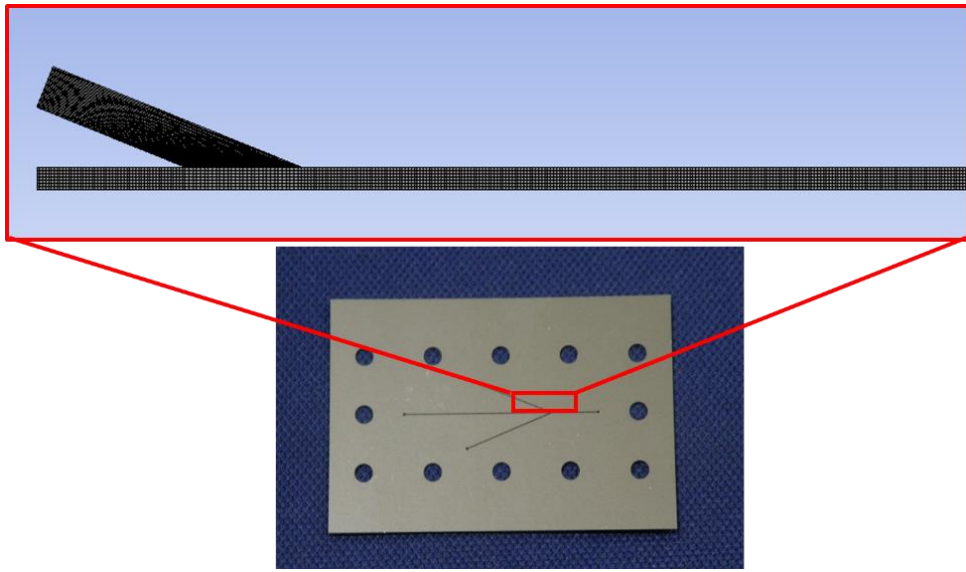


Fig. 4-4 解析モデルとメッシュ

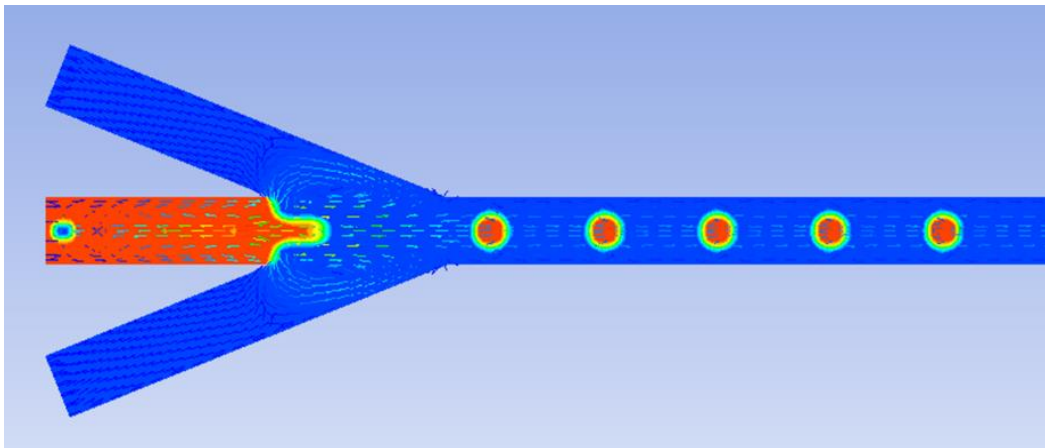


Fig.4-5 解析結果（コンター図とベクトル図）

4.4 急冷マイクロ流路デバイスの設計

4.3.1 構造と駆動原理

Figure 4-6 に急冷マイクロ流路デバイスを示す。急冷デバイスは銅製の伝熱プレート、冷却のためのペルチェ素子(ジーマックス, FPH1-12708AC), ペルチェ素子の放熱を促進させるため、銅製のウォータジャケット、ステンレス製のマイクロ流路プレートと押しえプレートを積層させた構造である。冷却部の寸法は長さ 60mm, 幅 40mm, 高さ 30mm であり, ウォータジャケットの寸法は長さ 80mm, 幅 50mm, 高さ 30mm である。押しえプレート側面およびウォータジャケット側面には熱電対挿入穴を設けている。マイクロ流路プレートは厚さ 0.1mm, 流路幅 0.15mm, 流路長 34mm である。

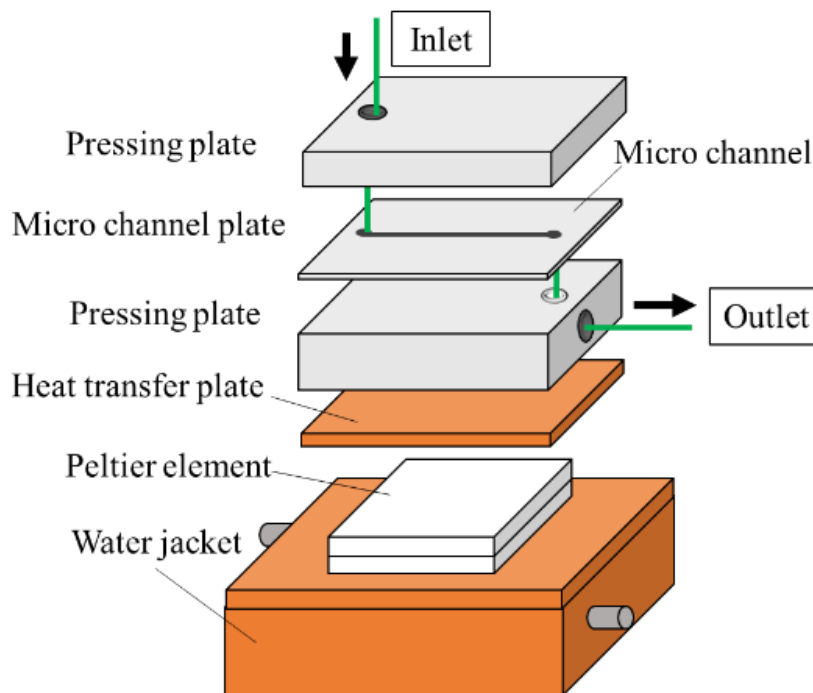


Fig. 4-6 急冷マイクロ流路デバイス

4.3.2 有限要素法を用いた熱設計

考案した構造案を Fig. 4-7 に示す。加熱した流体が流入した際にデバイス内で温度低下が発生する。そのため、高濃度の飽和水溶液を使用した際にデバイス内で結晶が析出することが考えられる。したがって、デバイスにヒータを組み込みマイクロ流路を加熱する必要がある。

る。Figure 4-7 の流体デバイスの構造では、液滴生成部である 2 液 3 相型のマイクロ流路プレート
プレートの加熱および冷却部となる直線型のマイクロ流路プレートの冷却をペルチェ素子に
より行う[4-8]。さらにカバーがガラス製であったため、熱伝導の良い金属製に変更した。また、
ペルチェ素子は断熱材としても使用する。

本デバイスでは、加熱および冷却のペルチェ素子が流路内を必要な温度に設定可能か検討
する必要がある。さらに、加熱部と冷却部が相互に影響がないことが理想である。そこで、
デバイス内部の温度分布を検討するために ANSYS Mechanical を用いて熱応答解析を行った。
まず、Figure 4-8 に解析モデルを示す。

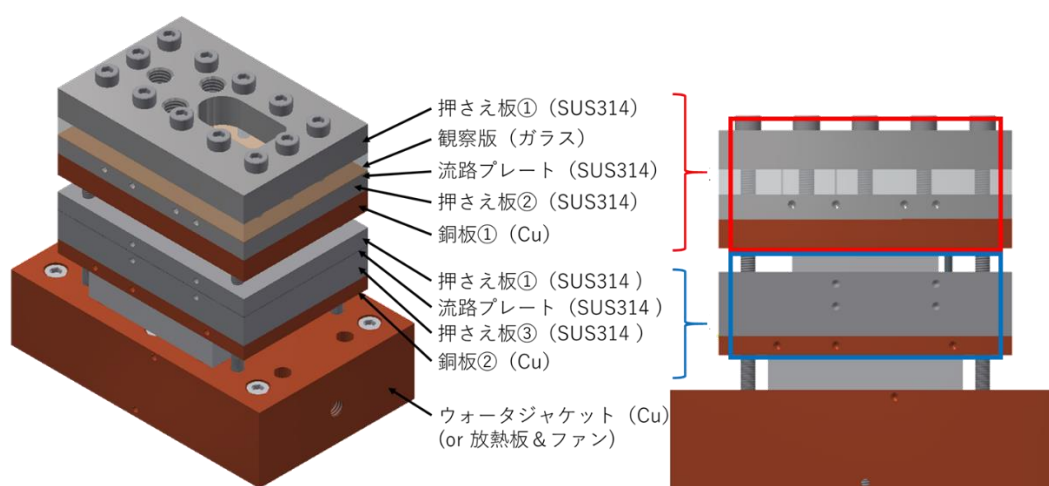


Fig. 4-7 デバイス構造案

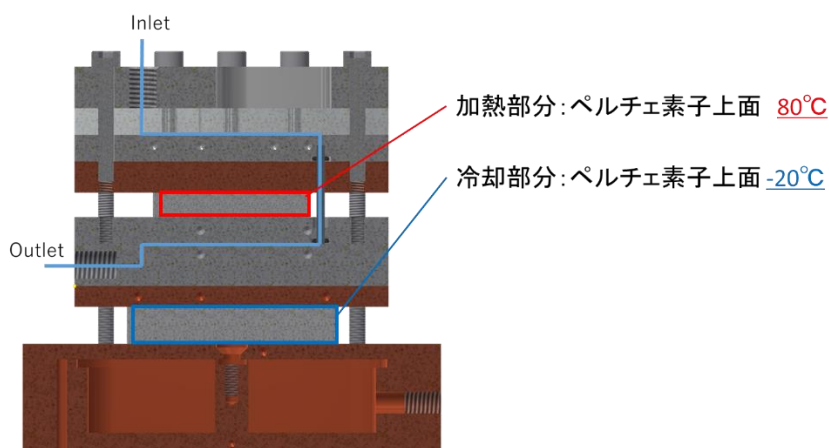
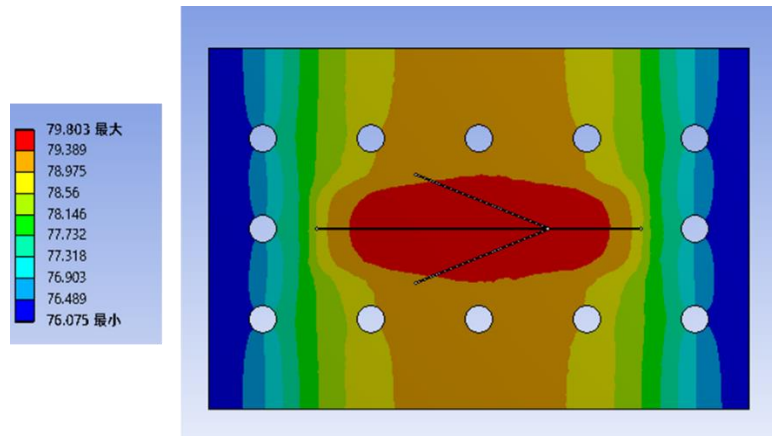
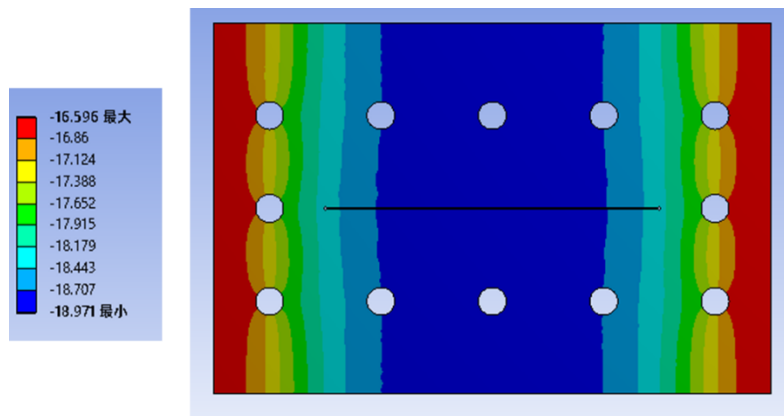


Fig. 4-8 解析モデル



(b) 加熱側マイクロ流路プレートの温度分布



(c) 冷却側マイクロ流路プレートの温度分布

Fig. 4-9 解析結果

4.3.3 モーメント法による粒子生成のための冷却能力の見積り

シミュレーション対象は Fig. 5-1 に示す実験システムである。実験システム概要図を Fig. 4-8, シミュレーションに用いたフローチャートは3章と同様のものを用いた。初期条件や境界条件は以下のように設定する。ただし、計算を簡略化するため連続相の初期温度は冷却温度として計算を行った。また、液滴の温度が 0°C 以下になると固化したとみなし、シミュレーションを終了する。

- 液滴径：30 μm (流速 0.6m/s)
- 初期温度：60°C
- 初期溶液濃度：60°C飽和水溶液 (カリミョウバン($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$))
- 冷却温度：0°C, 10°C, 20°C

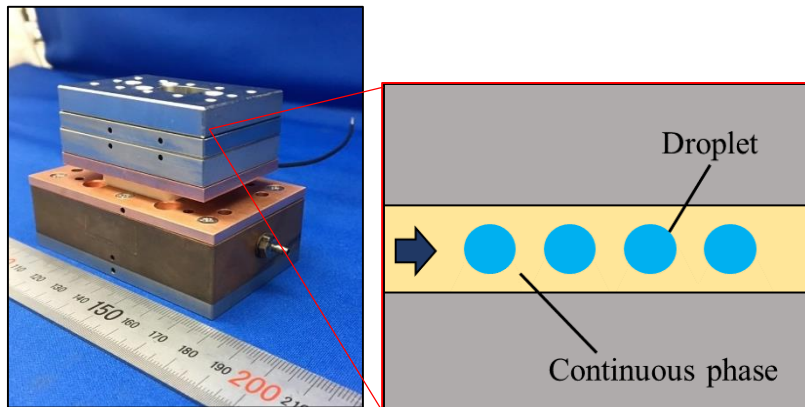


Fig. 4-10 数値シミュレーションの対象となる実験システム

ポピュレーションバランス（個数収支）モデルは、2章のフローチャートを用い、モーメント法を利用して解を求める。また、3章では冷媒に液体窒素を使用したため、ビオ数 (Bi) が1以上となり、液滴内部の温度分布を考慮する必要があった。本システムでは、マイクロ流路内において冷却を行う。そのため、ビオ数を算出した際、 $Bi \ll 1$ となった。したがって、物体内部の温度分布はほぼ一様であり、温度の時間変化は物体の熱容量と表面からの伝熱量のみの関係とみなせる。つまり、物体内部の温度分布を無視して熱容量のみを集中系として取り扱うことが可能である。Figure 4-10 のシステム系であれば内部温度はほぼ一様とみなせることを確認した。これより、液滴内部の温度分布を無視して熱容量のみを集中系として取り扱う。

Figure 4-11 にペルチェ素子の印加電力 75W, Fig. 4-12 にペルチェ素子の印加電力 35W のシミュレーション結果を示す。しかしながら、標準偏差は実験値よりの大きな値であった。Table 5-2 に実験とシミュレーション結果を示す。

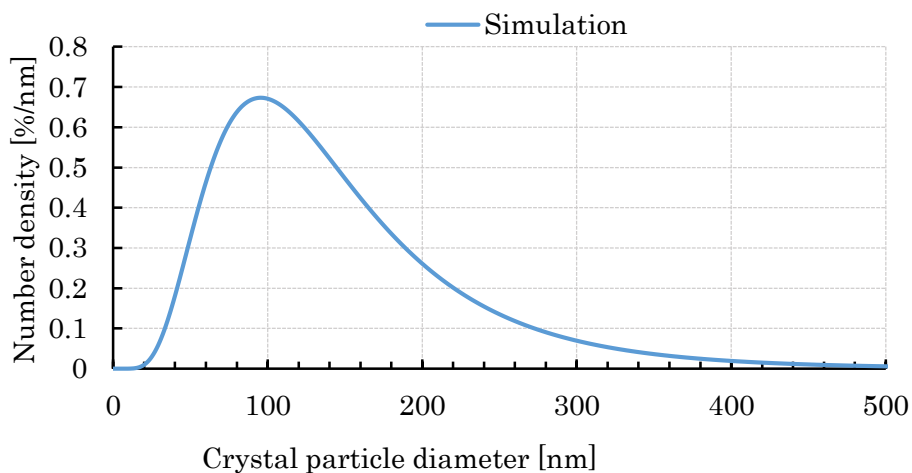


Fig. 5-3 実験値と解析値の比較 (75W)

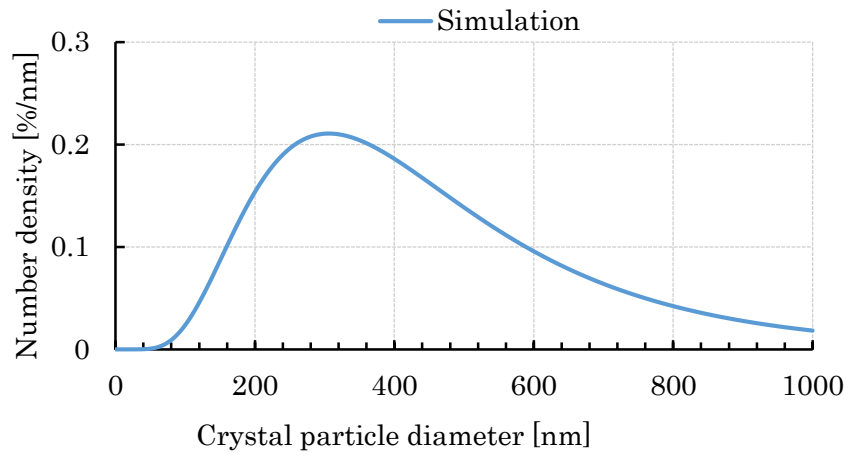


Fig. 5-4 実験値と解析値の比較 (35W)

Table 5-2 実験値と解析値の比較

	平均[nm]	標準偏差[nm]	CV 値
75W	153.5	62.9	40.1%
35W	417.5	174.2	41.7%

4.5 まとめ

液滴生成デバイスと急冷デバイスの設計を行った。液滴生成デバイスはフローフォーカス構造のマイクロ流路プレートと熱伝導率の小さいガラス製のプレートを積層した構造とした。さらに、熱伝導率の小さな連続相中に液滴生成を行うことにより液滴の温度維持が可能になる。冷却デバイスは金属製のマイクロ流路プレートと冷却素子のペルチェ素子を積層した構造とした。また、設計したマイクロ流路デバイスによる粒子生成のシミュレーションを行った。シミュレーションの結果、設計したマイクロ流体デバイスにより、ナノ粒子生成可能であることが分かった。

第5章 液滴生成・急冷デバイスの試作と評価

5.1 はじめに

本研究で使用するマイクロ流体デバイスの構造を Fig. 5-1 に示す。本デバイスは液滴生成および冷却用の 2 つのマイクロ流体デバイスから構成される。これらは銅製の伝熱プレート、温度制御のためのペルチェ素子(KRYOTHERMO, TB-199-1,4-0,8 (DRIFT-0,8))[5-1], ステンレス (SUS304) 製のマイクロ流路プレートと押さえプレートを積層させた構造となっている。また、冷却用のマイクロ流体デバイスにはペルチェ素子の放熱を促進させるため、銅製のウォータジャケットを積層させている。マイクロ流路プレートは長さ 60mm, 幅 40mm, 厚さ 0.1mm である。押さえプレートは長さ 60mm, 幅 40mm, 厚さ 5mm である。伝熱プレートは長さ 60mm, 幅 40mm, 厚さ 12mm であり、側面に熱電対挿入穴を設けている。また、マイクロ流路デバイスを構成するプレートは主にエンドミルを用いた機械加工によって製作されたものである。デバイスの長さ 60mm, 幅 40mm, 高さ 20mm である。銅製のウォータジャケットは長さ 80mm, 幅 60mm, 高さ 25mm である。

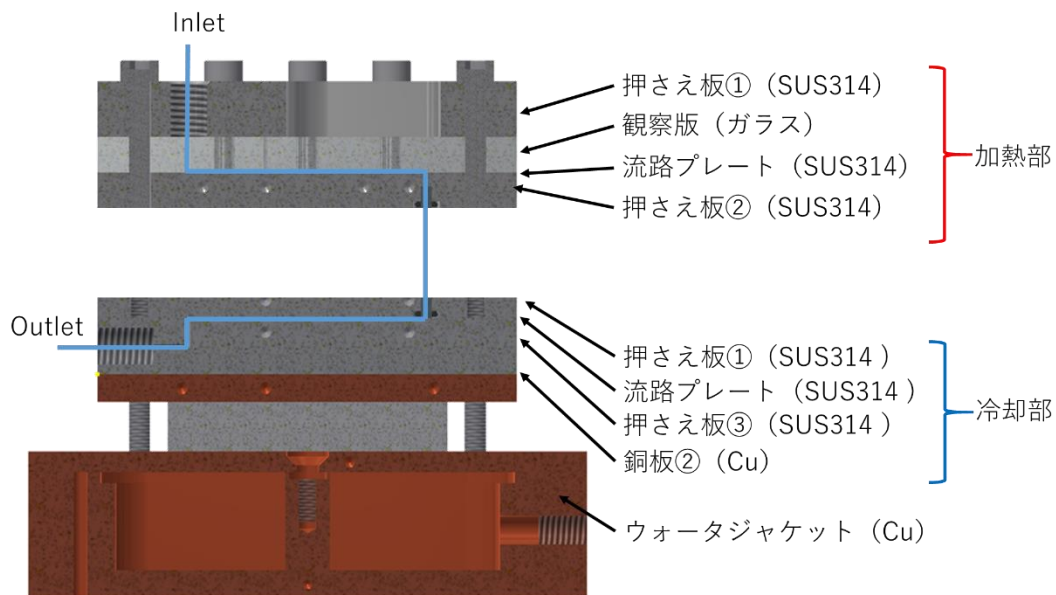


Fig. 5-1 温度制御型液滴生成リアクタデバイスの構造

5.2 液滴生成マイクロ流体デバイスの特性評価

Figure 5-2 にフローシステムに用いる液滴生成デバイスを示す。本デバイスはステンレス (SUS304) 製の押さえプレートとマイクロ流路プレート、観察板とガラスプレートを積層させた構造となっている。デバイス全体の寸法は長さ 60mm, 幅 40mm, 高さ 30mm であり, マイクロ流路プレートは厚さ 0.1mm, 流路幅 0.15mm, 合流角度 44°のものを使用した。本デバイスでは, 連続相流れのせん断力により分散相が分断され液滴として生成される。また, 加熱した連続相中に液滴を生成することで冷却部に到達するまで液滴の温度低下を防止する。これにより, 液滴の温度の保温が可能となる。したがって, 溶液の飽和温度の変更, 液滴の温度の制御が可能と考えられる。

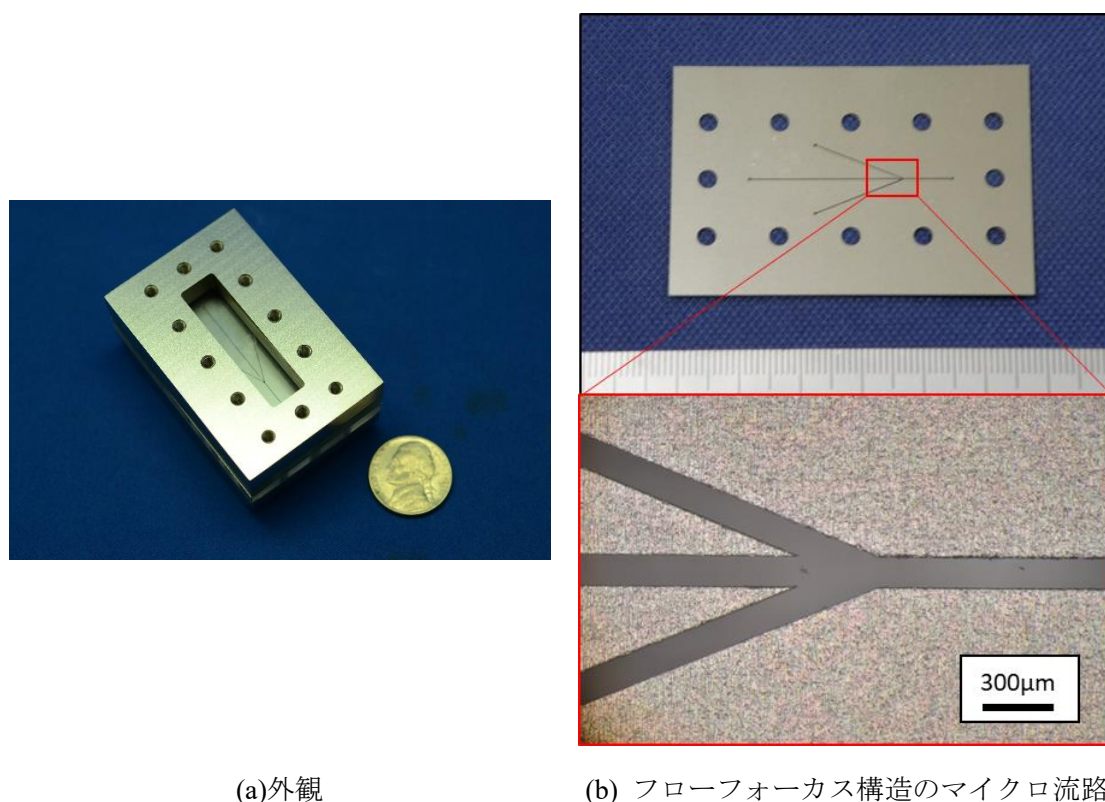


Fig. 5-2 液滴生成デバイス

5.2.1 流量と生成する液滴径の関係の導出

冷却晶析では, 粒子のサイズは冷却速度および飽和溶液濃度に依存する[5-1]。したがって, 液滴径および使用する溶液の濃度を変更することにより, 粒子の粒径が変化する。本実験では液滴径を変更した際の析出される粒子サイズの傾向を調べるため, Fig. 5-2 に示すマイクロ流路プレートで生成される液滴径の評価実験を行った。フローフォーカス構造では, 連続相流れのせん断力により分散相が分断され液滴として生成される。したがって, 分散相と連

連続相の流量比および粘性比を変更することで液滴径の変更が可能になる。マイクロ流路プレートは厚さ 0.1mm, 流路幅 0.15mm, 合流角度 44°のものを使用した。Figure 5-3 に液滴生成実験システム構成を示す。本実験では分散相に水, 連続相に粘度が 2cSt (mm²/s) のシリコーンオイルを使用した。シリンジに巻いたリボンヒータにより分散相の水溶液と連続相のシリコーンオイルを 80°Cに加熱し, シリンジポンプによりマイクロ流路デバイスに供給する。連続相流量を 50μl/min で固定し, 分散相流量を変更した。画像解析ソフト WinROOF により回収した液滴径を測定した。Figure 5-4 および Table 5-1 に測定結果を示す。流量比が大きくなるに伴い, 生成される液滴径が小さくなる傾向を得た。

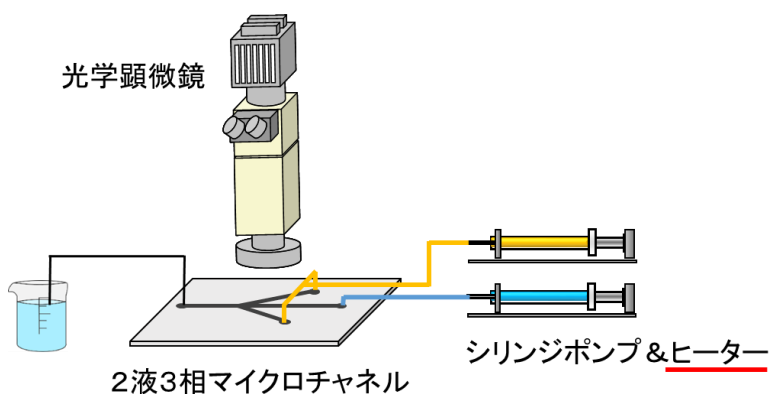


Fig. 5-3 液滴生成実験システム

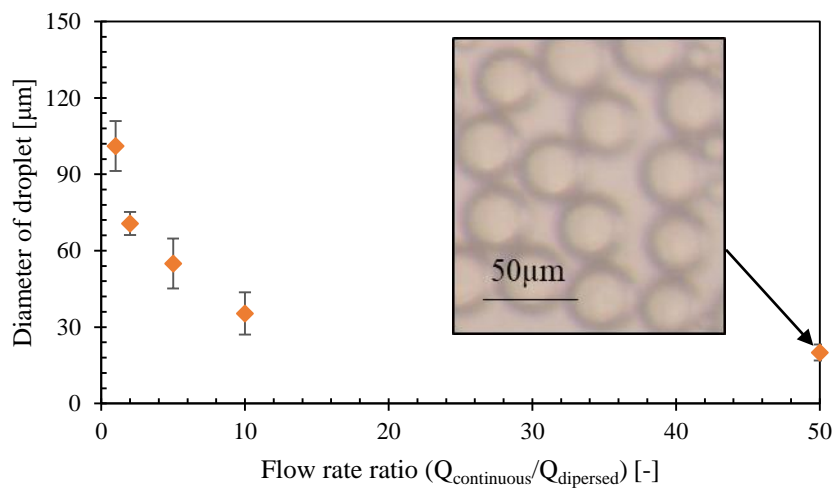


Fig. 5-4 流量比と液滴径の関係

Table. 5-1 流量比と液滴径の関係

流量比 [-]	1	2	5	10	50
平均 [nm]	101.1	70.7	55.0	35.3	20.0
標準偏差 [nm]	9.8	4.5	9.8	8.3	3.1

5.2.2 温度維持効果によるナノ粒子生成

本システムでは熱伝導率の小さい連続相中に液滴を生成する。そのため、急冷前において液滴の温度低下を防ぎ、大きな冷却速度を得ることが可能となる。そこで、流路内において連続相の温度測定を行うことにより液滴の温度維持を確認する。Figure 5-5 に実験システムおよび測定位置を示す。本実験では分散相に水、連続相に粘度が 2cSt (mm²/s) のシリコーンオイルを使用した。シリンジに巻いたリボンヒータにより分散相の水溶液と連続相のシリコーンオイルを 80℃に加熱し、シリンジポンプによりマイクロ流路デバイスに供給する。連続相流量と分散相流量は、それぞれ 15ml/h、0.3ml/h と一定とした。温度測定にはシース径 0.15mm の熱電対(坂口電熱, T-35 型)を用い、デバイスの流入口と流出口において温度測定を行った。Figure 5-6 に測定結果を示す。デバイスの流入口での平均温度は 73℃、流出口では 69℃となった。また、最大 6℃の温度低下が発生していた。したがって、本デバイスを用いることにより、従来のシステムでは困難であった高飽和水溶液を用いることが可能である。熱伝導率の小さい連続相中に液滴を生成することで液滴の温度維持が可能であることを確認した。

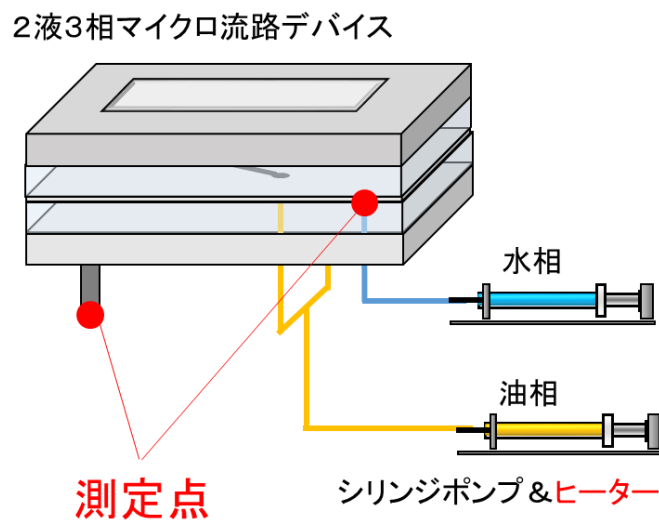


Fig. 5-5 温度測定実験システムと測定位置

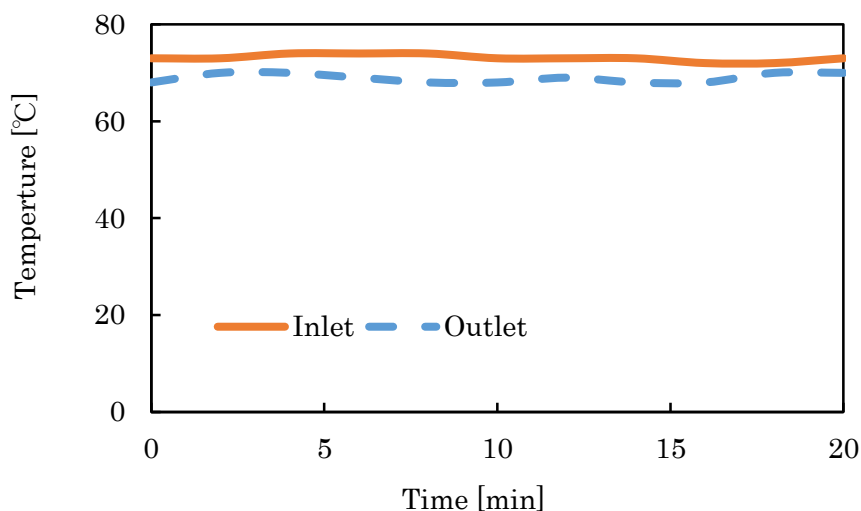


Fig. 5-6 生成したナノ粒子の個数分布

Figure 5-7 に示す実験システムを用いて硫酸カリウムアルミニウム 12 水和物($\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)のナノ粒子生成実験を行った。硫酸カリウムアルミニウム 12 水和物は温度変化による溶解度差が大きいため、広い温度範囲において結晶の析出が可能である。水溶液は常温の純水に凝縮防止剤であるポリビニルピロリドン(PVP)を質量濃度 1%で溶解させた後、硫酸カリウムアルミニウムを 40°Cおよび 50, 60°Cの飽和水溶液になるよう溶解したものを使用する。水溶液とシリコンオイルはシリンジ内で 80°Cに加熱され、デバイスに供給される。シリコンオイルは $2\text{mm}^2/\text{s}$ (cSt) のものを使用した。生成された液滴はスターラーにより攪拌している液体窒素 60ml 中に吐出され、急冷される。さらに、液体窒素が完全に蒸発した後、生成する粒子の成長を抑えるため、冷凍庫が -14°Cに冷却したエタノール 30ml 中を投入した。

その後、回収した水溶液の上部をマイクロピペッターにより 500 μl 取り出し、4000rpm \times 1min の条件で遠心分離を行った。その後、70 μl の試料を採取し、粒子径分析装置(Zetasizer Nano, Malvern 社)を用いて動的光散乱法による測定を実施した。粒度分布の測定結果を Fig. 5-8 に示す。60°C飽和水溶液を用いた際に 61.0nm, 50°C飽和水溶液では 117.8nm, 40°C飽和水溶液では 285.4nm の平均粒径を持つ粒度分布が得られた。これにより、高濃度の飽和水溶液を用いた際に、生成されるナノ粒子径は微細になる傾向が生じた。

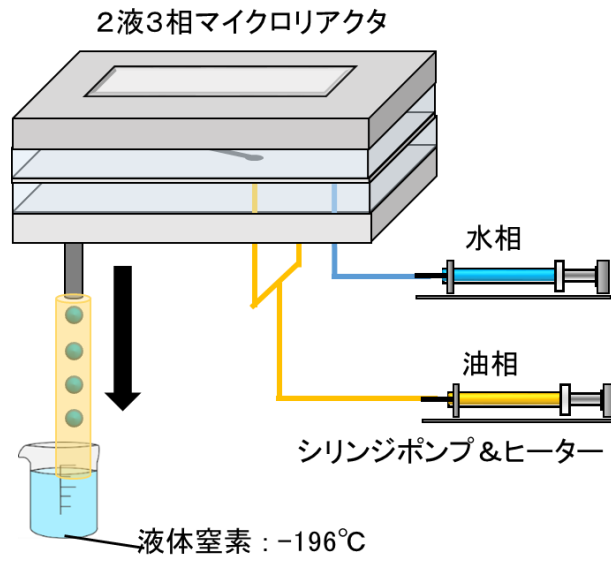


Fig. 5-7 液滴リアクタを用いたナノ粒子生成システム

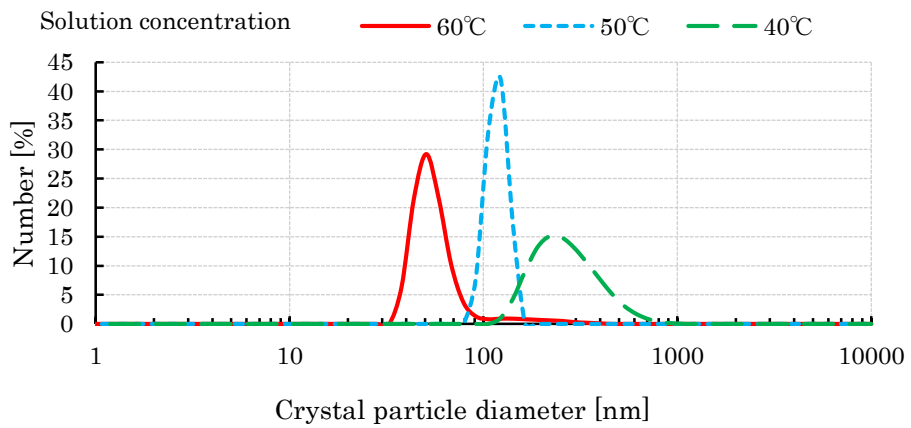


Fig. 5-8 生成したナノ粒子の個数分布

Table 5-2 ナノ粒子の生成結果

飽和水溶液濃度	40°C	50°C	60°C
平均 [nm]	283.4	117.8	61.0
標準偏差 [nm]	117.6	14.5	35.2
変動係数(CV 値) [%]	41.5	12.3	57.9

5.3 急冷マイクロ流体デバイスの特性評価

試作した急冷マイクロ流体デバイスの構成部品を Fig. 5-9, 外観を Fig. 5-10 に示す. これは銅製の伝熱プレート, 温度制御のためのペルチェ素子(ジーマックス, FPH1-12702AC), ステンレス (SUS304) 製のマイクロ流路プレートと押さえプレートを積層させた構造となっている[5-2]. また, 冷却側にはペルチェ素子の放熱を促進させるため, 銅製のウォータジャケットを積層させている. マイクロ流路プレートは長さ 60mm, 幅 40mm, 厚さ 0.1mm のストレート形状とした. 押さえプレートは長さ 60mm, 幅 40mm, 厚さ 5mm である. 伝熱プレートは長さ 60mm, 幅 40mm, 厚さ 12mm であり, 側面に熱電対挿入穴を設けている. また, マイクロ流路デバイスを構成するプレートは主にエンドミルを用いた機械加工によって製作されたものである. 製作した冷却デバイスの外観を Fig. 8-3 に示す. デバイスの長さ 60mm, 幅 40mm, 高さ 20mm である. 銅製のウォータジャケットは長さ 80mm, 幅 60mm, 高さ 25mm である.

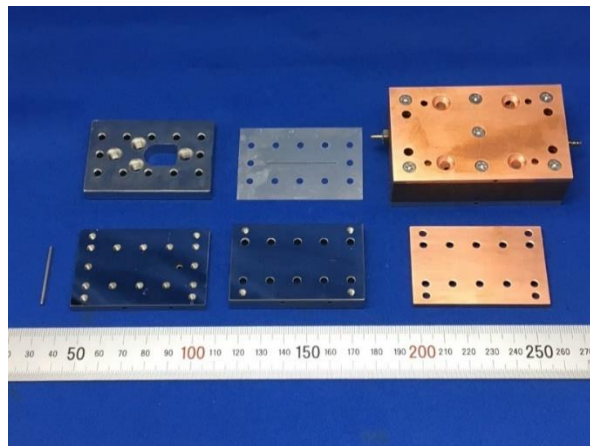


Fig. 5-9 冷却部構成部品

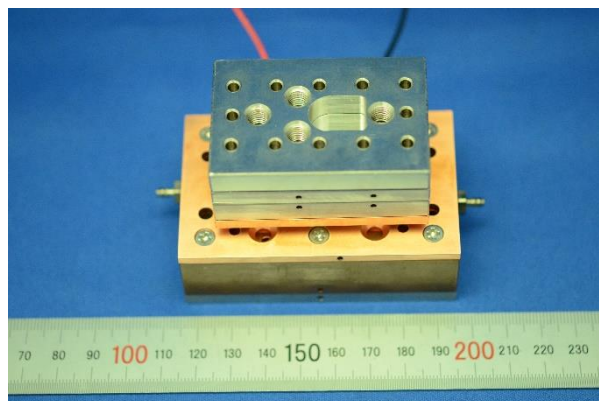


Fig. 5-10 冷却デバイス

5.3.1 デバイスの温度特性評価

再結晶により生成される結晶粒の大きさは冷却速度に依存する．そこで，本デバイスの冷却能力を確認するため，デバイスの温度測定を実施した．測定箇所は Fig. 5-11 に示す．Figure 2-2 に測定結果を示す．ペルチェ素子は直列接続で2段積層させ，循環水の供給は水道水を使用している[5-3]．測定結果を Fig. 5-12 に示す．最低温度が -18°C 程度の温度制御に成功した．

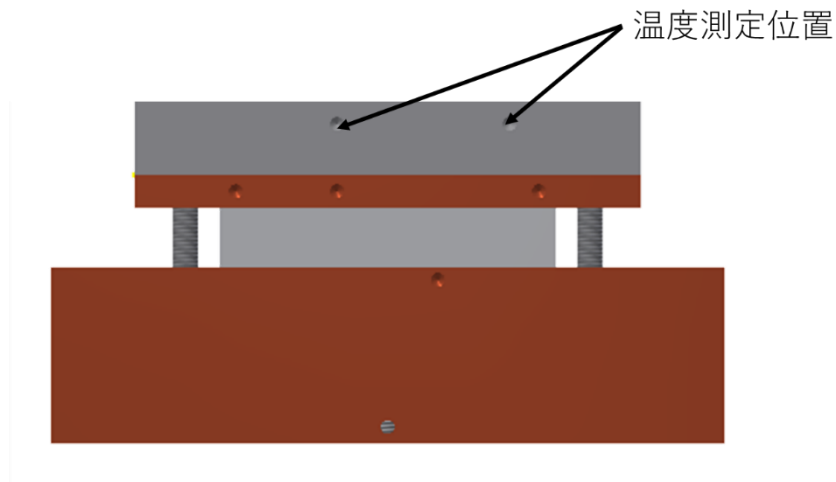


Fig. 5-11 温度測定位置（冷却デバイス）

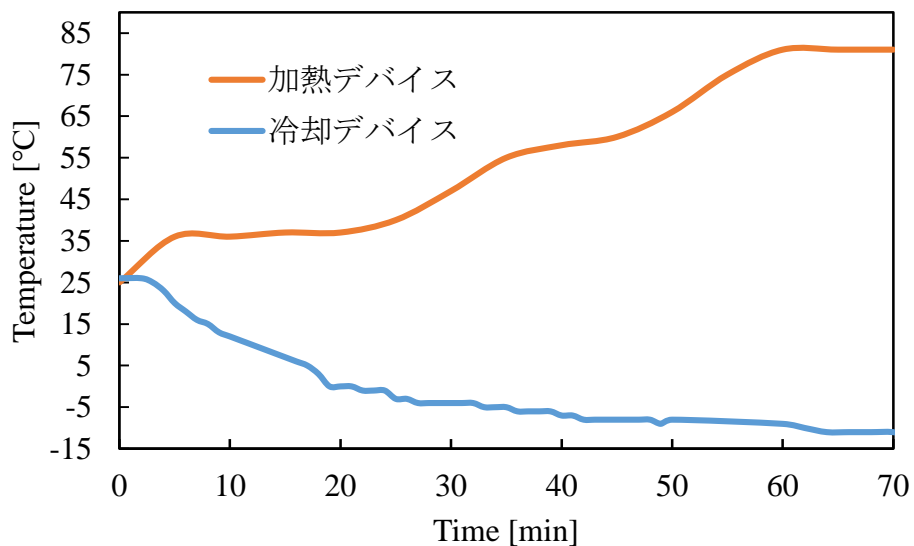


Fig. 5-12 冷却デバイスの温度測定結果

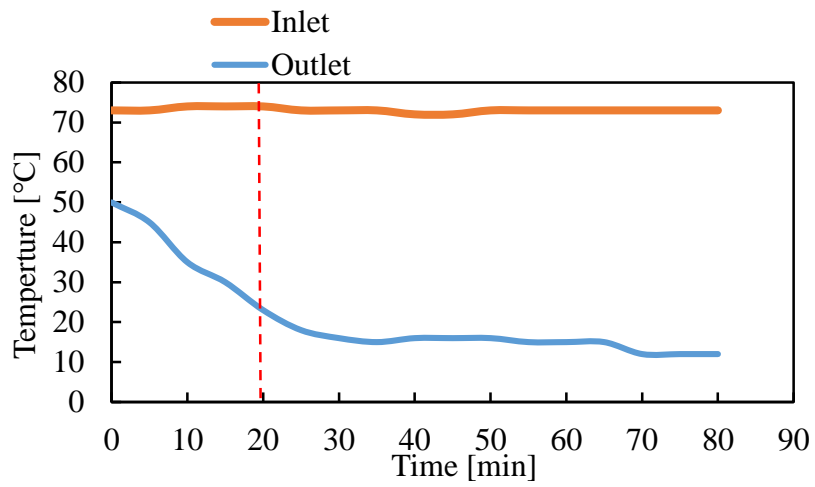
5.3.2 流入出口における温度測定実験

加熱された液滴が冷却デバイスに供給された際、瞬間的な冷却速度が粒子径に影響を及ぼすと考えられる。しかしながら、デバイス内に供給された瞬間の液滴の温度変化を測定することは困難である。そこで、デバイスから流出される流体の温度変化の傾向を液滴が冷却される際の温度変化と仮定する。これにより、冷却デバイス内の流体の温度変化が定常的になるまでの傾向を一致させることで、飽和濃度の差による粒子径の影響を調べる。

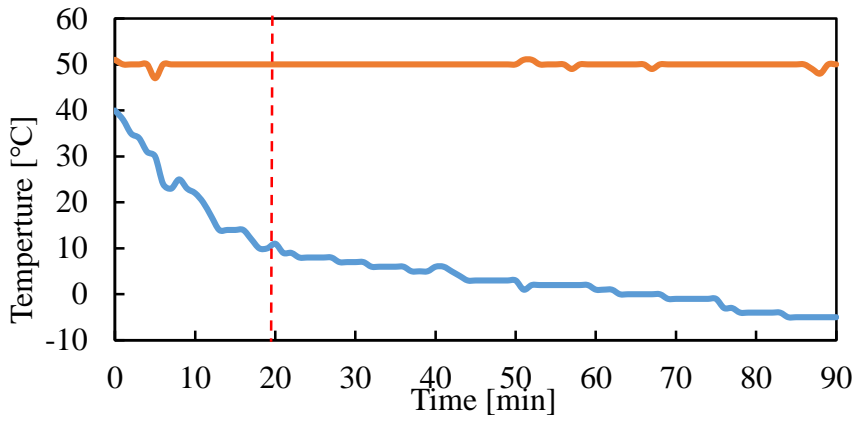
本実験では分散相に水、連続相に粘度が 2cSt (mm²/s) のシリコーンオイルを使用した。シリンジに巻いたリボンヒータにより分散相の水溶液と連続相のシリコーンオイルを加熱し、シリンジポンプによりマイクロ流路デバイスに供給する。加熱温度は 80℃, 60℃, 50℃で行った。温度測定にはシース径 0.15mm の熱電対(坂口電熱, T-35 型)を用い、デバイスの流入口と流出口において温度測定を行った。Table 5-2 に流量条件を示す。Figure 5-13 に測定結果を示す。測定開始から 20min において同様の温度変化傾向になるように調整した。加熱温度 60, 50℃において 0℃以下の温度に達した。

Table 5-2 冷却速度を同じような傾向にした際の流量比

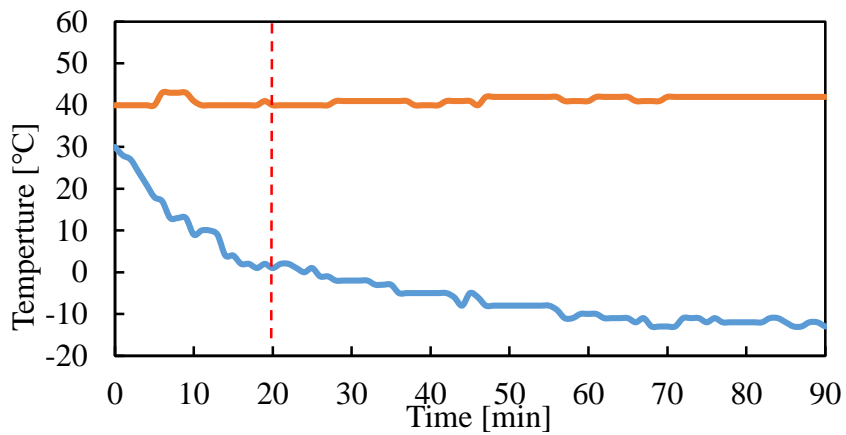
加熱温度	80℃	60℃	50℃
連続相流量	0.6ml/h	1.7ml/h	2.4ml/h
分散相流量	0.1ml/h	0.2ml/h	0.3ml/h



(a) 加熱 80°C



(b) 加熱 60°C



(c) 加熱 50°C

Fig. 5-13 流体温度測定結果

続いて、本システムでは液滴の冷却速度を変更する要素には冷却する液滴径および急冷デバイスの冷却温度が考えられる。まず、冷却デバイスの評価実験を行った。冷却デバイスでは熱電素子であるペルチェ素子によりマイクロ流路を冷却する。したがって、マイクロ流路内の流体の冷却温度は、ペルチェ素子に印加する電力に依存する。そこで、ペルチェ素子に印加する電力を変更した際のデバイスの流入口と流出口において温度測定を行った。

本実験では分散相に水、連続相に粘度が 2cSt (mm^2/s) のシリコーンオイルを使用した。シリンジに巻いたリボンヒータにより分散相の水溶液と連続相のシリコーンオイルを加熱し、シリンジポンプによりマイクロ流路デバイスに供給する。加熱温度は 80°C で行った。温度測定にはシース径 0.15mm の熱電対(坂口電熱, T-35 型)を用いた。Table 5-3 に流量条件を示す。Figure 5-14 に測定結果を示す。印加する電力が増加するに伴い、流出口における温度の定常状態の冷却温度は小さくなった。

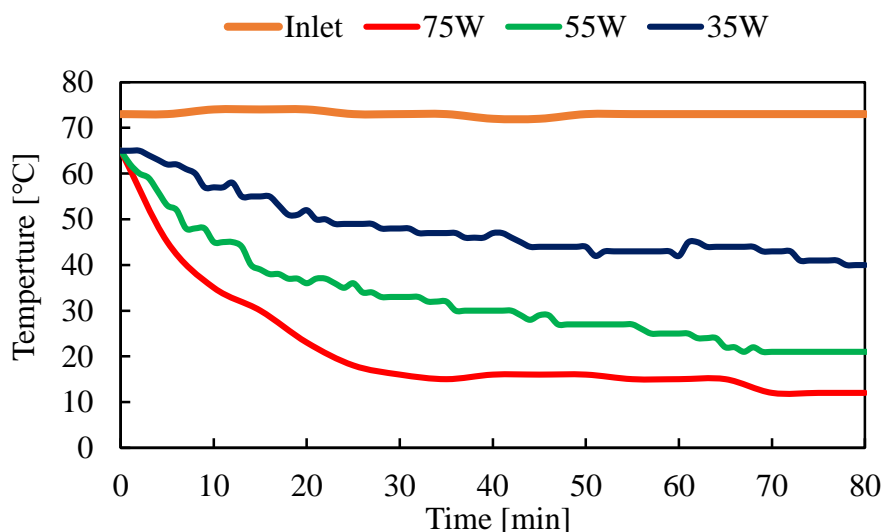


Fig. 5-14 ペルチェ素子の電圧を変更した際の冷却デバイス温度変化

5.4 まとめ

まず、フローフォーカス造のマイクロ流路を有する液滴生成マイクロ流体デバイスの試作を行った。さらに、流量を変更した際の生成される液滴の評価を行い、流量と液滴径の関係を導出した。デバイスの流入出口において流体の温度測定を行った結果、連続相に熱伝導率の小さい流体を用いることで液滴の温度維持が可能になった。シリコンオイル中に硫酸カリウムアルミニウム水溶液を液滴として生成し、液体窒素により急冷した際にナノ粒子の生成が確認された。また、60°C飽和水溶液を使用した際、得られたナノ粒子の分布は平均径 61.0nm および標準偏差 35.2 であった。飽和水溶液が高濃度になるに伴い、生成されるナノ粒子径の微細化を確認した。以上のように、マイクロ流路デバイスを用いることで飽和水溶液濃度の変更が可能になった。

続いて、冷却マイクロ流体デバイスの試作を行った。さらに、冷却温度測定によりデバイスの冷却能力の評価を行った。ペルチェ素子に印加する電力の変更により溶液の冷却速度および溶解度の差の操作が可能となった。

第6章 液滴生成・急冷フローシステムによる

ナノ粒子生成と評価

6.1 実験概要およびシステム構成

本研究で使用する温度制御型液滴リアクタデバイスは液滴生成デバイスおよび冷却デバイスの2つのデバイスから構成される。Figure 6-1 にナノ粒子生成におけるシステム構成および粒子径の制御要素を示す。本研究では再結晶現象を利用した冷却晶析による微粒子生成を行う。再結晶現象では溶液の冷却速度および溶解度の差が大きくなるに伴い、生成される粒径が微細になる傾向がある[6-1, 6-2]。

本システムでは、シリンジに巻いたリボンヒータにより分散相の水溶液と連続相のシリコーンオイルを加熱し、シリンジポンプにより液滴生成デバイスに供給する。その後、液滴生成デバイスで生成された液滴は、チューブにより接続された冷却デバイスへ流入する。冷却後、液滴内に析出した粒子はエタノール中に回収される。

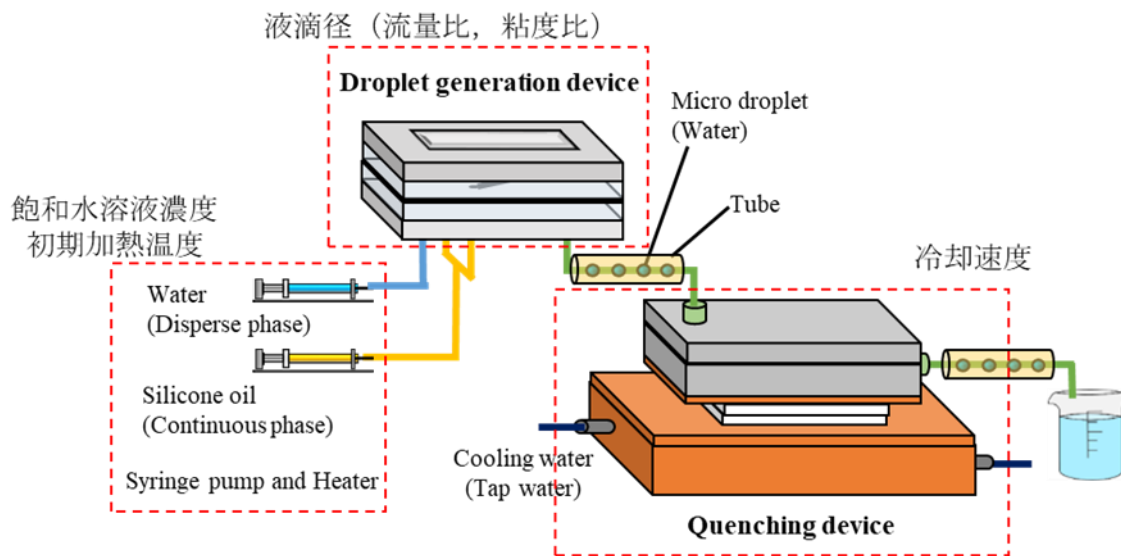


Fig. 6-1 ナノ粒子生成におけるシステム構成および粒子径の制御要素

先に述べたように冷却晶析において生成される粒子の粒度分布は、溶液の冷却速度および溶液の濃度に依存する[6-1]。そのため、Fig. 6-1 のフローシステムにおいて冷却速度を操作する要素としては、液滴生成デバイスによる液滴のサイズ、冷却デバイスでは冷却温度となる。液滴のサイズは流量比、冷却デバイスの冷却温度は印加する電力により決定される。また、溶液の濃度は、使用する飽和水溶液の濃度であるが、高濃度の飽和水溶液を使用するためには初期の加熱温度を上げる必要がある。したがって、本システムを用いたナノ粒子生

成の実験は、①飽和水溶液濃度（初期加熱温度）、②液滴径（流量比）、③冷却デバイスの冷却温度（印加電力）、の3つの要素を変更した実験をそれぞれ行った。

6.2 ナノ粒子の生成実験

6.2.1 液滴径を変更した粒子生成

分散相と連続相の流量比を変更することで液滴径の変更が可能であった。したがって、本実験においても流量比を変更し、液滴径を変化させる。分散相には硫酸カリウムアルミニウム($\text{Al}(\text{SO}_4)_2$)水溶液を使用した。また、析出した結晶粒が凝縮することを防止するため、硫酸カリウムアルミニウム水溶液中にポリビニルピロリドン (PVP) を溶解させた。実験システムは Fig. 6-1 のものを使用した。流量条件について4章の液滴生成実験と同様である。マイクロ流路内で生成された液滴は、連続相に内包されたままデバイス流出口に配置された液体窒素中に吐出されて回収される。その後、ビーカー外部から回収した水溶液にレーザ光線を照射すると光線が観察され、コロイド粒子の生成が確認された。

冷却された液滴はエタノール 20ml 中に吐出される。また、エタノールは冷凍庫で -14°C に冷却しているものを使用した。その後、 $70\mu\text{l}$ の試料を採取し、粒子径分析装置(Zetasizer Nano, Malvern 社)を用いて動的光散乱法による測定を実施した。それぞれ測定は3回行った。

動的光散乱法 (DLS) を用いて生成した粒子の粒度分布測定を行った。Fig. 6-2 に流量比を変更した際の生成された平均粒子径を示す。流量比 1 では平均粒子径 520.5nm, 標準偏差 141.6, 流量比 50 の際に平均粒子径 64.6nm, 標準偏差 17.9 の粒度分布が得られた。流量比が増加するに伴い、生成される粒子径は微細になる傾向が生じた。これは流量比が大きくなると生成される液滴は微小になり、液滴の冷却速度が増加したためである。したがって、本システムを用いることで流量比の変更により、生成されるナノ粒子径が変化することを確認した。

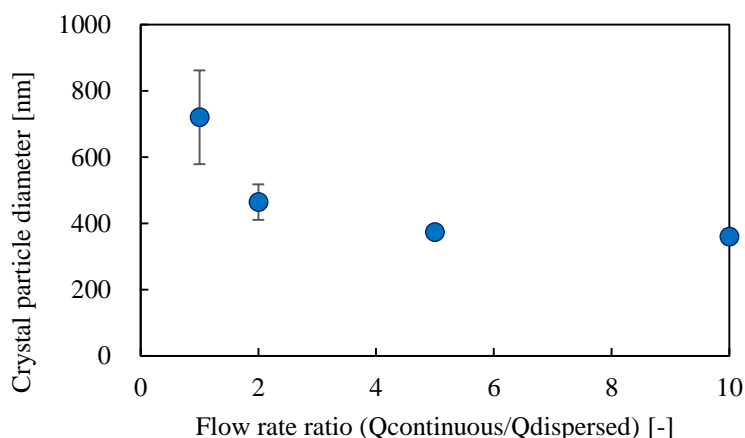


Fig. 6-2 流量比と粒子径の関係

6.2.2 溶液の初期飽和濃度を変更した粒子生成

加熱温度を変更した際の硫酸カリウムアルミニウム 12 水和物($\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)のナノ粒子生成実験を行った。水溶液とシリコンオイルはシリンジ内で加熱され、デバイスに供給される。加熱温度は 80°C, 60°C, 50°Cで行った。シリコンオイルは 2mm²/s (cSt) のものを使用した。水溶液は常温の純水に凝縮防止剤であるポリビニルピロリドン(PVP)を質量濃度 1.5%で溶解させた後、硫酸カリウムアルミニウムの飽和水溶液を使用する。飽和水溶液濃度は、冷却デバイス内で析出することを考慮し、加熱温度は 80°C, 60°C, 50°Cの際に 60°C, 40°C, 30°C飽和水溶液をそれぞれ用いた。冷却された液滴はスターラーにより攪拌しているエタノール 20ml 中に吐出される。また、エタノールは冷凍庫で-14°Cに冷却しているものを使用した。

その後、70 μ l の試料を採取し、粒子径分析装置(Zetasizer Nano, Malvern 社)を用いて動的光散乱法による測定を実施した。それぞれ測定は 3 回行った。粒度分布の測定結果をまとめたものを Table 6-1 に示す。

Table 6-1 ナノ粒子の生成結果

飽和水溶液濃度	30°C	40°C	60°C
平均 [nm]	710.0	594.4	217.8
標準偏差 [nm]	217.6	171.3	55.2
変動係数(CV 値) [%]	30.1	28.8	25.3

6.2.3 冷却温度を変更した際の粒子生成実験

ペルチェ素子への印加電力を変更することで冷却デバイスの冷却温度の変更が可能であった。したがって、本実験では、5 章の結果を用いて粒子生成実験を行う。

硫酸カリウムアルミニウム 12 水和物($\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)のナノ粒子生成実験を行った。水溶液とシリコンオイルはシリンジ内で加熱され、デバイスに供給される。加熱温度は 80°C に設定した。シリコンオイルは 2mm²/s (cSt) のものを使用した。水溶液は常温の純水に凝縮防止剤であるポリビニルピロリドン(PVP)を質量濃度 1.5%で溶解させた後、硫酸カリウムアルミニウムの 60°C飽和水溶液を使用する。冷却デバイスのペルチェ素子に与える電力は 1.1 節での実験を参考に 35W, 55W, 75W とした。冷却された液滴はスターラーにより攪拌しているエタノール 20ml 中に吐出される。また、エタノールは冷凍庫で-14°Cに冷却しているものを使用した。

その後、70 μ l の試料を採取し、粒子径分析装置(Zetasizer Nano, Malvern 社)を用いて動的光散乱法による測定を実施した。それぞれ測定は 3 回行った。粒度分布の測定結果を Fig. 6-3, Table 6-2 に示す。

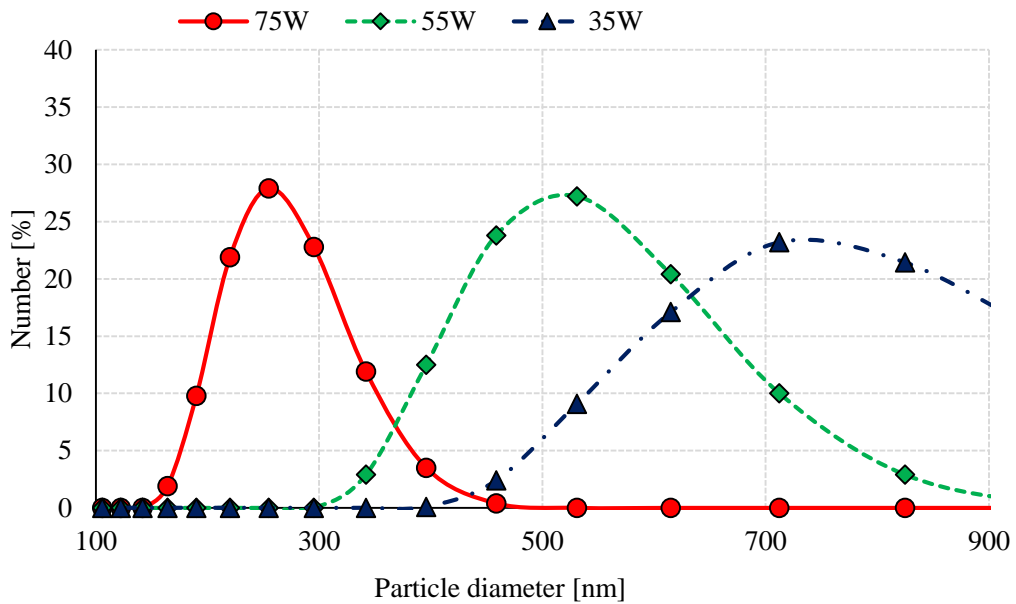
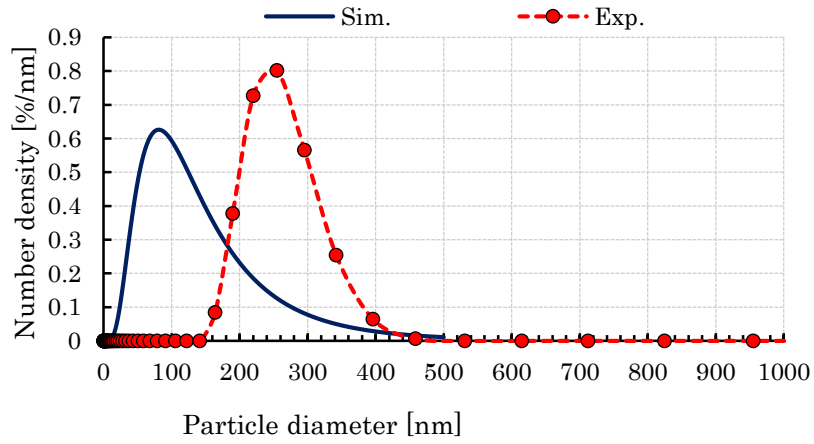


Fig. 6-3 冷却温度を変更した際の生成される粒径分布

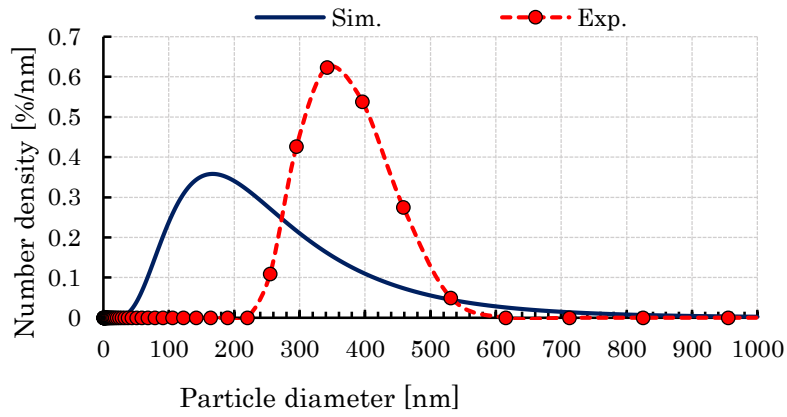
Table 6-2 ペルチェ素子の印加する電力を変更した際のナノ粒子

電力	35W	55W	75W
平均 [nm]	914.8	675.3	217.8
標準偏差 [nm]	364.6	257.9	55.2
変動係数(CV 値) [%]	40.4	38.2	25.3

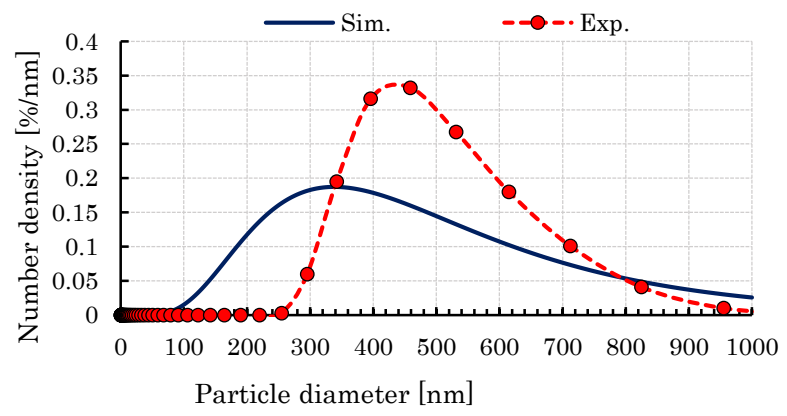
Figure 6-3 を対象とした数値シミュレーションを行った。Figure 6-4, Table 6-3 に示すように実験結果と同様の傾向がシミュレーション結果より得られた。さらに, Fig. 6-5 のように液滴の温度変化が始まるとすぐに粒子の析出が生じないことがシミュレーションより確認できた。これは粒子が析出するまでに遅れ時間が発生している[6-4]。さらに, 現在使用している流路形状では, 遅れ時間が要因で溶液の濃度変化が微量にしか生じていないことが分かった。



(a) 加熱温度 80°C



(b) 加熱温度 60°C

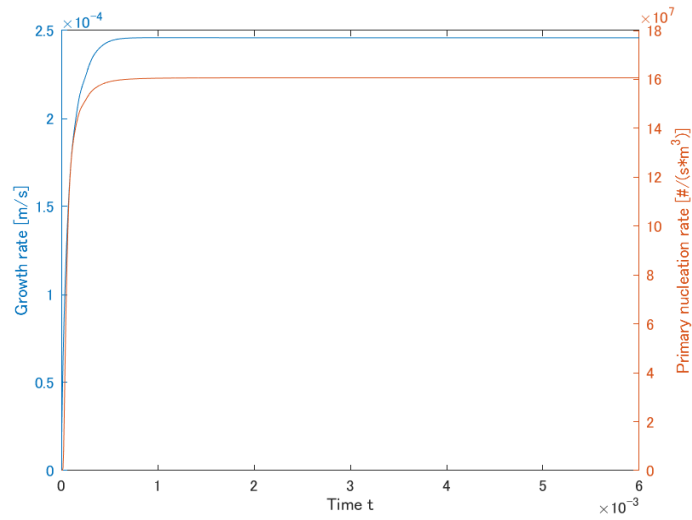


(c) 加熱温度 50°C

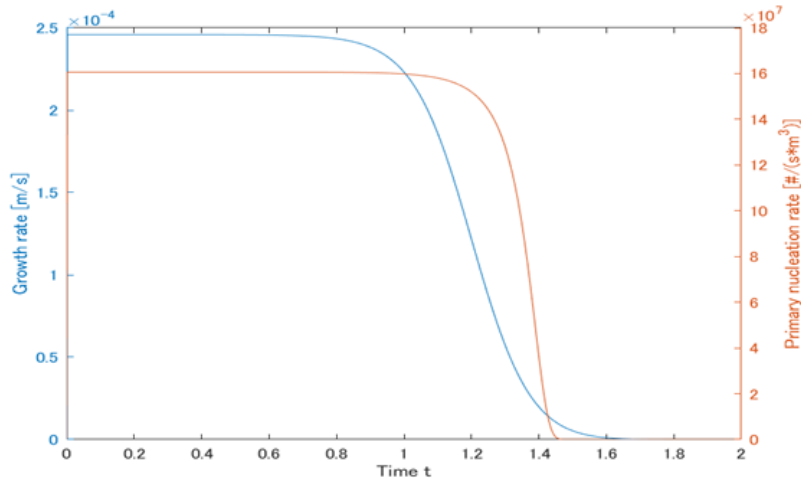
Fig. 6-4 数値シミュレーションと実験結果の比較

Table 6-3 数値シミュレーションと実験結果の比較

加熱温度	溶液濃度	Exp.	Sim
80°C	60°C	283.4	150.0
60°C	40°C	464.5	270.8
50°C	30°C	631.2	526.7



(a) ストレート型流路を用いた際の時間変化



(b) 十分な時間を考慮したシミュレーション結果

Fig. 6-5 核生成速度と粒子成長速度の時間変化

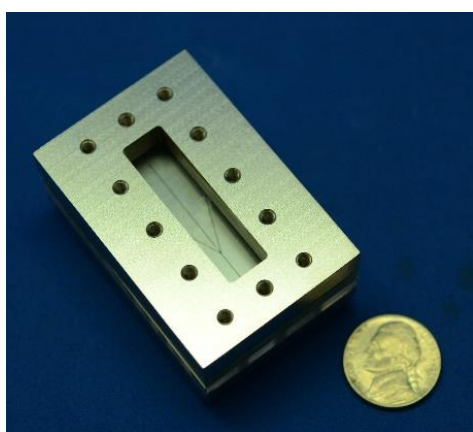
6.3 収率の向上を目的とした急冷マイクロ流路の変更

6.3.1 冷却マイクロ流路形状を変更した際の温度測定実験

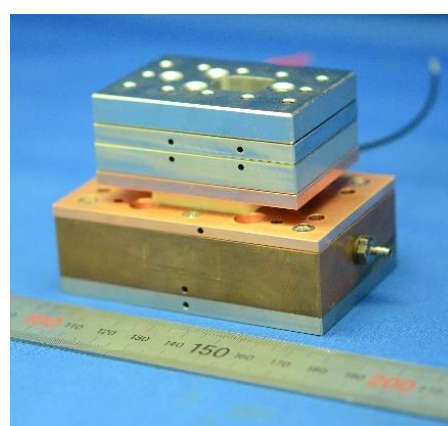
先の実験において、粒子が析出するまでに遅れ時間が発生しており、現在使用している流路形状では、遅れ時間が要因で溶液の濃度変化が微量にしか生じておらず、収率が少なかった。いままでは、実験結果から粒径や標準偏差などの分布形状の特徴を用いることで条件ごとの比較をしていた。また、粒子の収率も重要な比較要素となる。したがって、Fig. 6-7のように冷却デバイスの流路形状を変更することにより、液滴の冷却デバイスの滞留時間を増加させ、収率の向上を図った。

流路を変更した際の冷却デバイスの評価実験を行った。冷却デバイスでは熱電素子であるペルチェ素子によりマイクロ流路を冷却する。したがって、マイクロ流路内の流体の冷却温度は、ペルチェ素子に印加する電力に依存する。そこで、ペルチェ素子に印加する電力を変更した際のデバイスの流入口と流出口において温度測定を行った。

本実験では分散相に水、連続相に粘度が 2cSt (mm^2/s) のシリコンオイルを使用した。シリンジに巻いたリボンヒータにより分散相の水溶液と連続相のシリコンオイルを加熱し、シリンジポンプによりマイクロ流路デバイスに供給する。加熱温度は 80°C で行った。温度測定にはシース径 0.15mm の熱電対(坂口電熱, T-35 型)を用いた。Figure 6-8 に測定結果を示す。印加する電力が増加するに伴い、流出口における温度の定常状態の冷却温度は小さくなった。また、ストレート形状の流路を使用した温度測定実験の結果と比較した際、定常状態の冷却温度に差は数 $^\circ\text{C}$ であった。つまり、ストレート形状の滞留時間で十分な冷却が実現できている。

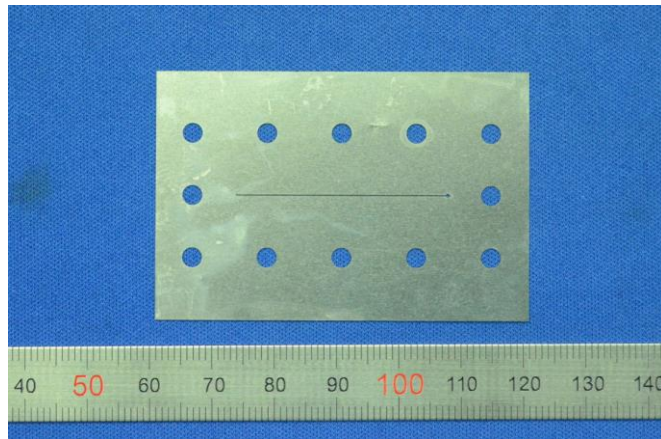


(a) 液滴生成デバイス

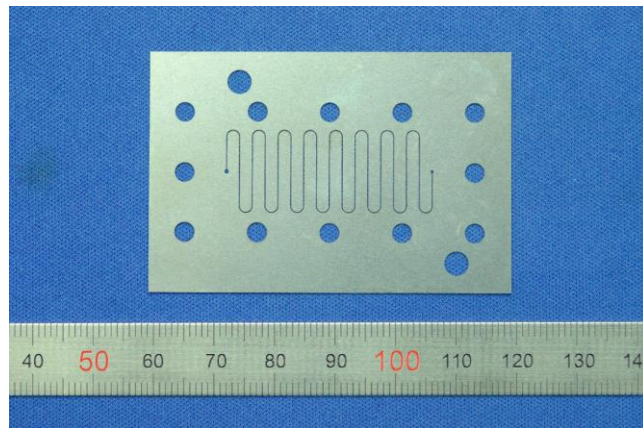


(b) 冷却デバイス

Fig. 6-6 マイクロ流体デバイスの概観



(a) 直線型流路



(b) 矩形型流路

Fig. 6-7 冷却デバイスに用いたマイクロ流路

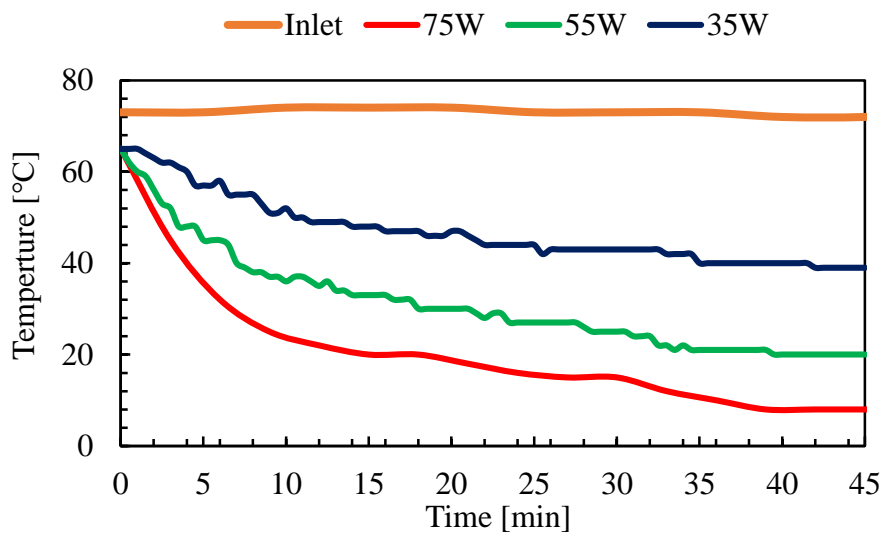


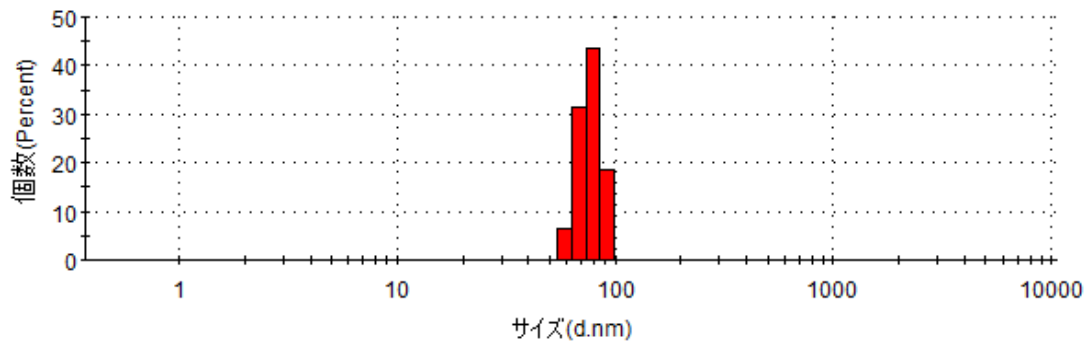
Fig. 6-8 マイクロ流路を変更した際の冷却デバイス温度変化

6.3.3 冷却マイクロ流路形状を変更した際の温度測定実験

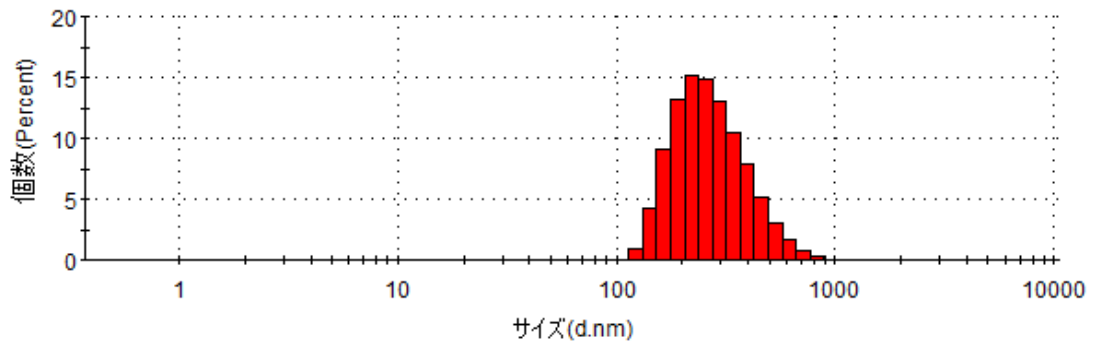
マイクロ流路を変更した際にペルチェ素子への印加電力を変更することで冷却デバイスの冷却温度の変更が可能であった。本実験では、Fig. 6-8 の結果を用いて粒子生成実験を行う。

硫酸カリウムアルミニウム 12 水和物($\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)のナノ粒子生成実験を行った。水溶液とシリコーンオイルはシリンジ内で加熱され、デバイスに供給される。加熱温度は 80°C に設定した。シリコーンオイルは $2\text{mm}^2/\text{s}$ (cSt) のものを使用した。水溶液は常温の純水に凝縮防止剤であるポリビニルピロリドン(PVP)を質量濃度 1.5%で溶解させた後、硫酸カリウムアルミニウムの 60°C 飽和水溶液を使用する。冷却デバイスのペルチェ素子に与える電力は 35W, 55W, 75W とした。冷却された液滴はスターラーにより攪拌しているエタノール 20ml 中に吐出される。また、エタノールは冷凍庫で -14°C に冷却しているものを使用した。

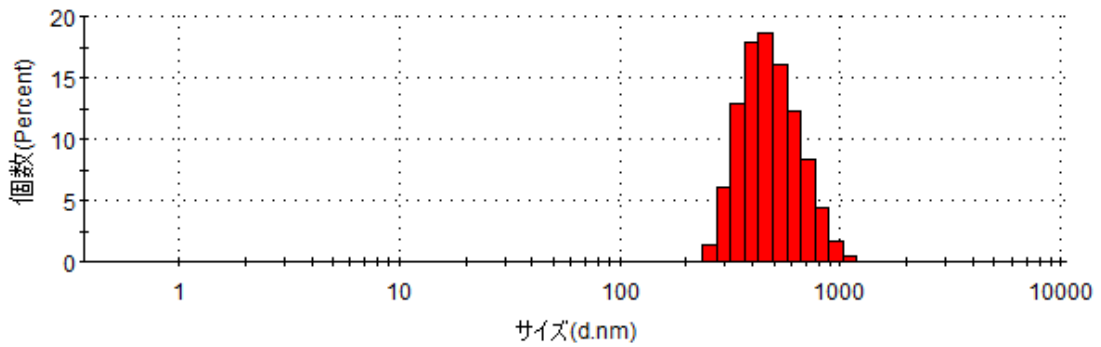
その後、70 μl の試料を採取し、粒子径分析装置(Zetasizer Nano, Malvern 社)を用いて動的光散乱法による測定を実施した。それぞれ測定は3回行った。粒度分布の測定結果を Fig. 6-9 に示す。



(a) 印加電力 75W



(b) 印加電力 55W



(c) 印加電力 35W

Fig. 6-9 矩形型流路を用いた際の粒子生成実験の結果

6.3.4 収率の算出

Figure 6-10 に収率算出のための粒度分布の概要を示す。また、収率を式(6.4-1)のように定義する。Figure 6-10 の粒度分布について、 $n(L_i)$ は幅 ΔL_i に含まれる粒子数、 \bar{L}_i は幅 ΔL_i における中心の値を表す。また、 ΔC は Fig. 6-11 に示す溶解度曲線から得られる温度変化により理想的に析出する粒子重量である。

$$Y = 100 \times \frac{\sum n(L_i) \times \left(\frac{4}{3}\pi\rho L_i^3\right)}{\Delta C} \quad (6.4-1)$$

式(6.4-1)を用いて収率を算出する際に粒子の総数が必要となる。しかしながら、測定手法として用いる動的光散乱法は、散乱強度から粒度分布を算出しており、相対的な値を出力するために試料内に存在する粒子総数を求めることが困難である。そこで、シミュレーションから算出した粒子の総数を用いることで、近似的に収率の算出を試みた。

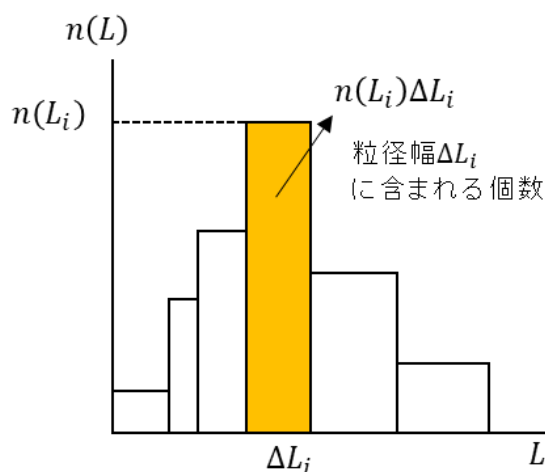


Figure 6-10 粒度分布の概要

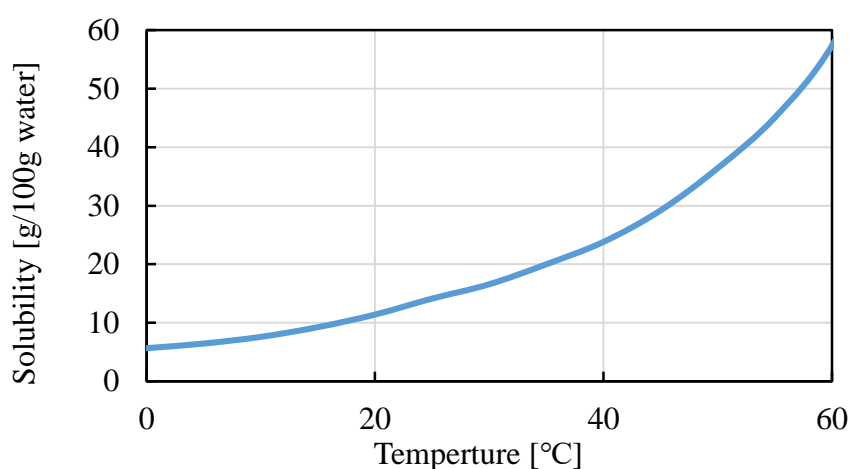


Figure 6-11 ミョウバンの溶解度曲線

Table 6-4 に近似式を用いて算出した収率を示す。矩形型流路を用いた際に収率は向上している。さらに、数値シミュレーションから生成した粒子個数を算出して収率の計算に用いた結果をそれぞれ、Table 6-5 と Table 6-6 に示す。これらの結果も矩形型の流路を用いた際に粒子の個数は多く、収率が向上している傾向を得た。したがって、提案した近似式はシミュレーションの結果と傾向が沿うようであるため、妥当であると考えられる。さらに、冷却流路内において液滴の滞留時間を増加することにより、粒率の向上に成功した。

Table 6-4 算出した収率

印加電力[W]		75	55	35
収率[%]	ストレート型	15.7	13.6	10.8
	矩形型	23.2	17.9	16.8

Table 6-5 シミュレーションの結果を用いた算出した収率（ストレート型）

印加電力[W]		35	55	75
個数[#]	Sim.	1.20×10^6	8.60×10^4	5.50×10^4
収率[%]		22.9	22.6	31.2

Table 6-6 シミュレーションの結果を用いた算出した収率（矩形型）

印加電力[W]		35	55	75
個数[#]	Sim.	2.00×10^6	9.00×10^4	6.05×10^4
収率[%]		43.8	31.6	37.4

6.5 まとめ

試作したマイクロ流体デバイスを用いて、液滴生成・急冷フロープロセスによるナノ粒子生成実験を行った。生成される粒子の粒径が溶液濃度、液滴生成デバイスによる液滴径、冷却デバイスにおける冷却温度に依存することを確認した。さらに、収率の向上を目指して、急冷マイクロ流路の形状の改良を行った。粒子が析出する遅れ時間以上の冷却流路内の滞留時間を考慮することにより、粒子は微小化し、収率は向上した。これにより、平均径 61.0nm, 標準偏差 10.4nm の粒度分布を持つ粒子生成に成功した。収率は 23.2%であった。

第7章 結言

7.1 得られた成果

本研究では、ナノ粒子の生成から回収までを連続したプロセスで実現するため、微小液滴を急冷するマイクロ流体デバイスを用いた液滴生成・急冷フローシステムを提案した。このシステムは2つのマイクロ流体デバイスから構成され、液滴生成デバイスで連続相中に液滴生成を行い、冷却デバイスにより液滴を急冷した後、生成した粒子の回収を行う。マイクロ流体デバイスは、半導体微細加工技術や精密加工技術を用いて製作された幅、深さが数 μm から数百 μm のマイクロ流路など、微小空間を有する小型の流体装置である。高い熱交換効率を有するマイクロ流路の特徴から、マイクロ流体デバイスは高い温度制御性や急激な温度変化を伴う現象に有効である。これにより、均一なナノ粒子生成が実現される。

冷却晶析において冷却速度は生成される粒子のサイズを決定する重要な要素である。したがって、液滴の急冷時における冷却速度と粒子サイズの間関係を導出することは、デバイス設計のための重要な指針となる。はじめに、拡散方程式から液滴の温度分布および冷却速度を算出し、個数収支式から粒度分布を算出するモデルを提案した。さらに、このモデルにおいて実験系に依存するパラメータを考慮することで冷却速度と粒子サイズの間関係が導出可能であることを論じた。

次に、超音波ねじり振動子と微小孔板を用いて生成した液滴を液体窒素により急冷するシステムを試作し、冷却速度と粒子サイズの間関係を実験的に導出した。さらに、実験より得られた粒度分布から上記モデルのパラメータを決定した。以上の結果より、実験と理論の両面から微小液滴の急冷はナノ粒子生成へ有効であることを示し、ナノ粒子生成に必要な冷却速度を算出した。

算出した冷却速度の実現可能な液滴生成デバイスと急冷デバイスの試作・評価を行った。液滴生成デバイスはフローフォーカス構造のマイクロ流路プレートと熱伝導率の小さいガラス製のプレートを積層した構造とした。さらに、熱伝導率の小さな連続相中に液滴生成を行うことにより液滴の温度維持が可能になる。冷却デバイスは金属製のマイクロ流路プレートと冷却素子のペルチェ素子を積層した構造とした。液滴生成デバイスでは液滴径の変更と液滴の温度が維持されることを実験的に示した。冷却デバイスにより急冷時の冷却温度の変更を実現した。

試作したマイクロ流体デバイスを用いて、液滴生成・急冷フロープロセスによるナノ粒子生成実験を行った。生成される粒子の粒径が溶液濃度、液滴生成デバイスによる液滴径、冷却デバイスにおける冷却温度に依存することを確認した。さらに、収率の向上を目指して、急冷マイクロ流路の形状の改良を行った。粒子が析出する遅れ時間以上の冷却流路内の滞留時間を考慮することにより、粒子は微小化し、収率は向上した。これにより、平均径 61.0nm、標準偏差 10.4nm の粒度分布を持つ粒子生成に成功した。収率は 10.1%であった。

以上の通り，本研究では微小液滴の生成と急冷によるナノ粒子生成手法を提案し，粒子生成プロセスのモデルにより，システム構築とデバイス設計に必要な指針を得た．さらに，試作したマイクロ流体デバイスを用いることによって連続したプロセスでのナノ粒子製造が可能であることを示した．

7.2 今後の展望

急冷能力の向上を目指した急冷デバイスの開発

冷却デバイスで使用しているペルチェ素子（ π 型）は Fig. 7-1 のような内部構造をしている。P 型および N 型の半導体が電極付きのセラミックではさまれたサンドイッチ構造である。Figure 7-1 の場合では上面から吸熱し、下面から放熱する。しかしながら、現在の冷却デバイスではマイクロ流路を冷却する際に銅板およびステンレス板を間に積層しているため、マイクロ流路を効率よく局所的に冷却可能な構造を検討する必要がある。

そこで、Fig. 7-2 のようにペルチェ素子を薄膜形成することで熱量を垂直でなく、平面に移動させる構造について提案する。

使用される熱電材料は Bi_2Te_3 （ビスマステルル）系化合物に不純物をドーピングすることで形成される。N 型および P 型はドーピングする材料によって決められる。したがって、蒸着などの薄膜形成手法を使用すれば平面型は形成可能となり、流路を直接冷却可能となる [7-3].

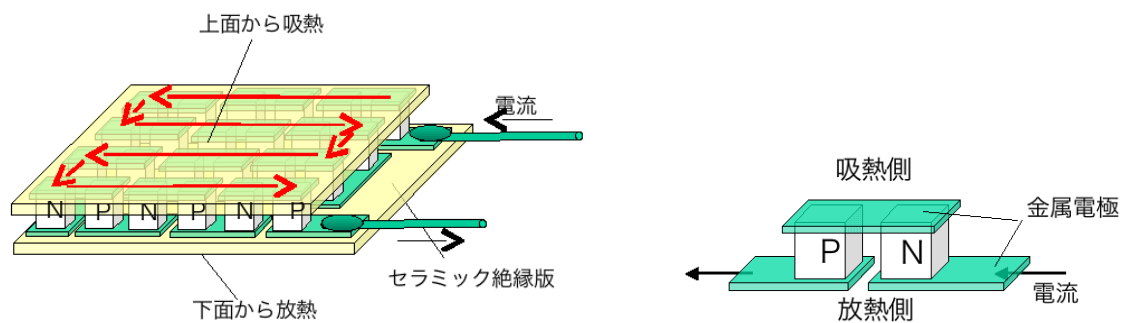


Fig. 7-1 一般的なペルチェ素子の構造と駆動原理 [7-2]

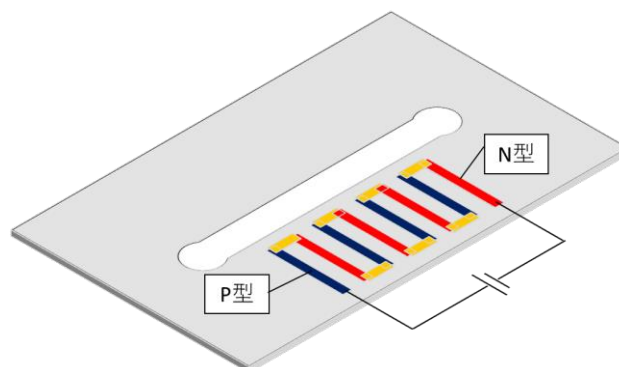


Fig.7-2 マイクロ流路と一体化した薄膜ペルチェ素子を搭載した冷却デバイス（冷却部）

参考・引用文献

第1章

- [1-1] United Nations General Assembly : “Resolution adopted by the General Assembly on 25 September 2015”, *United Nations Sustainable Development Summit 2015* (2015).
- [1-2] 内閣府 : “第5期科学技術基本計画”, 内閣府 (2016).
- [1-3] 高分子学会 : “微粒子・ナノ粒子”, 共立出版 (2012).
- [1-4] 日本化学学会, “超微粒子—科学と応用”, 化学総説 No.48 (1985).
- [1-5] 久保 亮五, 川畑 有郷, “金属微粒子中の電子”, 日本物理学会誌, Vol.23, No.10, pp.718-728 (1968).
- [1-6] ISO/TC 229 Nanotechnologies : “ISO/TS 80004-2:2015 Nanotechnologies-Vocabulary-Part 2 : Nano-objects”, *International Organization for Standardization* (2015).
- [1-7] P. Buffat and J. P. Borel, “Size effect on the melting temperature of gold particles”, *Physical Review A*, Vol. 13, No. 6, pp. 2287-2298 (1976).
- [1-8] K. A. Willets and R. P. Van Duyne, “Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing”, *Annual Review of Physical Chemistry*, Vo.58, pp.267-297 (2007).
- [1-9] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax and C. Higgitt, “The Lycurgus cup-A roman nanotechnology”, *Gold Bulletin*, Vol.45, pp.270-277 (2007).
- [1-10] Duomo di Milano ホームページ : <https://www.duomomilano.it/en/>, 2020 年.
- [1-11] M. Faraday, “The bakerian lecture: Experimental relations of gold (and other metals) to light”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Vol.147, pp.145-181 (1857).
- [1-12] Y. Negishi, K. Nobusada, and T. Tsukuda, “Glutathione-protected gold clusters revisited: Bridging the gap between gold (I)–Thiolate complexes and thiolate-protected gold nanocrystals”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.127, No.14, pp.5261-5270 (2005).
- [1-13] 宝野和博, “次世代永久磁石材料を目指して—磁石材料の微細構造と保持力—”, 金属学会セミナーテキスト No. 4 (2013).
- [1-14] M. Haruta, “When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles”, *The Chemical Record*, Vol.3, Issue 2, pp.75-87 (2003).
- [1-15] 株式会社 東レリサーチセンター調査研究部, “ナノ粒子の最先端—製法・用途展開・安全性・評価技術—” (2013).
- [1-16] T. Ogi, R. Zulhijah, T. Iwaki and K. Okuyama, “Recent progress in nanoparticle dispersion using bead mill”, *KONA Powder and Particle Journal*, No. 34, pp. 3-23 (2017).
- [1-17] Mitsugi Inkyo, Takashi Tahara, Toru Iwaki, Ferry Iskandar, Christopher J. Hogan Jr. and Kikuo Okuyama, “Experimental investigation of nanoparticle dispersion by beads milling with centrifugal bead separation”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.304, Issue.2, pp.535-540 (2006).

- [1-18] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy, “Seeding Growth for Size Control of 5-40 nm Diameter Gold Nanoparticles”, *Langmuir*, Vol.17, No.22, pp.6782-6786 (2001).
- [1-19] E. Amstad, M. Gopinadhan, C. Holtze, C. O. Osuji, M. P. Brenner, F. Spaepen and D .A. Weitz, “Production of amorphous nanoparticles by supersonic spray-drying with a microfluidic nebulator”, *Science*, Vol.346, Issue.6251, pp.956-960 (2015).
- [1-20] N. Amara, B. Ratsimba, Anne-Marie Wilhelm and H.Delmas, “Crystallization of potash alum: effect of power ultrasound”, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol.8, No.3, pp.265-270 (2001).
- [1-21] N. Kubota, N. Doki, M. Yokota, and A. Sato, “Seeding policy in batch cooling crystallization”, *Powder Technology* 121, pp.31-38 (2001).
- [1-22] 吉田潤一：“マイクロリアクター—新時代の合成技術—”，シーエムシー出版 (2003).

第2章

- [2-1] 久保田徳昭：“晶析工学”，東京電気学会出版局 (2016).
- [2-2] N. Kubota, N. Doki, M. Yokota, and A. Sato, “Seeding policy in batch cooling crystallization”, *Powder Technology* 121, pp.31-38 (2001).
- [2-3] J. M. Mullin：“Crystallization Fourth Edition”, *Butterworth-Heinemann* (2001).
- [2-4] 日本機械学会：“伝熱工学”，日本機械学会 (2005).
- [2-5] 日本機械学会：“伝熱工学資料 改訂第5版”，日本機械学会 (2009).
- [2-6] R. Clift, J. R. Grace and M. E. Weber, “Bubbles, Drops and Particles”, *Academic Press* (1978).
- [2-7] W. E. Ranz, W. R. Marshall, “Evaporation from drops”, *Chemical Engineering Progress*, Vol.48, No.3, pp.141- 146 (1952).
- [2-8] A. D. Pandolph and M. A. Larson：“Theory of Particulate Processes : Analysis and Techniques of Continuous Crystallization”, *Academic Press* (2012).
- [2-9] J. M. Mullin：“Crystallization Fourth Edition”, *Butterworth-Heinemann* (2001).
- [2-10] A. D. Pandolph and M. A. Larson：“Theory of Particulate Processes : Analysis and Techniques of Continuous Crystallization”, *Academic Press* (2012).
- [2-11] 国立天文台編：“理科年表”，丸善株式会社，2008 年.
- [2-12] H. M. Hulburt and S. Katz, “Some problems in particle technology : A statistical mechanical formulation”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 19, pp. 555-574 (1964).
- [2-13] G. Madras and B. J. McCoy, “Ostwald ripening with size-dependent rates : Similarity and power-law solutions”, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 117, No. 17, pp. 8042-8049 (2002).
- [2-14] J. C. King, H. Li, M. A. Grover, Y. Kawajiri and R. W. Rousseau, “Optimization of two-stage cooling profile in unseeded batch crystallization”, *IFAC-Papers On Line*, Vol.48, Issue 8, pp.297-302 (2015).
- [2-15] S. Rohani and J. R. Bourne, “Self-tuning control of crystal size distribution in a cooling batch crystallizer”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 45, Issue. 12, pp. 3457-3466 (1990).

第3章

- [3-1] T. Harada, N. Ishikawa, T. Kanda, K. Suzumori, Y. Yamada and K. Sotowa, “Droplet generation using a torsional Langevin-type transducer and a micropore plate”, *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol.155, pp.168-174 (2009).
- [3-2] Y. Kiyama, Y. Tominaga, T. Kanda, K. Suzumori, Y. Yamada and N. Seno, “Micro Droplet Generation using Micropore Plates Oscillated by Ultrasonic Torsional Transducers”, *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol.185, pp.92-100 (2012).
- [3-3] T. Kishi, Y. Kiyama, T. Kanda, K. Suzumori and N. Seno, “Microdroplet generation using an ultrasonic torsional transducer which has a micropore with a tapered nozzle”, *Archive of Applied Mechanics*, Vol.86, No.10, pp.1751-1762 (2016).
- [3-4] 日本画像学会：“インクジェット”，東京電気大学出版局 (2008).
- [3-5] John W. S. Rayleigh, “On the instability of jets”, *Proceedings of the London mathematical society* 10, pp. 4-13 (1878).
- [3-6] Constantin Weber, “Zum zerfall eines flüssigkeitsstrahles”, *Zeitschrift für Angewandte, Mathematik und Mechanik* 11, pp. 136-159 (1931).
- [3-7] 足立和成, “超強力音波用振動子－BLT の設計とその応用－”, 精密工学会, Vol.75, No.4, pp.479-483 (2009).
- [3-8] 株式会社富士セラミックス：“圧電セラミック テクニカル・ハンドブック”，株式会社富士セラミックス (2009).
- [3-9] 株式会社富士セラミックス, 圧電セラミックス 製品データシート (2013).
- [3-10] T. Murakami, Y. Tominaga, T. Kanda and K. Suzumori, “Droplets generation in the flowing ambient liquid by using an ultrasonic torsional transducer”, *2012 IEEE International Ultrasonics Symposium*, pp.281-284 (2012).

第4章

- [4-1] L. Martín-Banderas, A. Rodríguez-Gil, Á. Cebolla, S. Chávez, T. Berdún, Álvarez, J. M. F. Garcia, M. Flores-Mosquera and A. M. Gañán-Calvo Towards, “High-Throughput Production of Uniformly Encoded Microparticles”, *Advanced Materials*, Vol. 18, Issue 5, pp. 559-564 (2006).
- [4-2] A. S. Utada, E. Lorenceau, D. R. Link, P. D. Kaplan, H. A. Stone and D. A. Weitz, “Monodisperse double emulsions generated from a microcapillary device”, *Science*, Vol. 308, Issue 5721, pp. 537-541 (2005).
- [4-3] A. S. Utada, L. Y. Chu, A. Fernandez-Nieves, D. R. Link, C. Holtze and D. A. Weitz, “Dripping, Jetting, Drops, and Wetting : The Magic of Microfluidics”, *MRS Bulletin*, Vo. 32, pp. 702-708 (2007).
- [4-4] Y. Morimoto, W. Heong Tan and Shoji Takeuchi, “Three-dimensional axisymmetric flow-

- focusing device using stereolithography”, *Biomed Microdevices*, Vol. 11, pp. 369-377 (2009).
- [4-5] B. Ambravaneswaran, H. J. Subramani, S. D. Phillips and O. A. Basaran, “Dripping-Jetting transitions in a dripping faucet”, *Physical review letter*, Vol. 93, No. 3, pp. 034501-1-4 (2004).
- [4-6] S. Tomotika, “On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid”, *Proceedings of The Royal Society A*, Vol. 150, Issue 870, pp. 322-337 (1935).
- [4-7] C. Whirt and B. D Nichols, “Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries”, *Journal of Computational Physics*, Vol. 39, Issue 1, pp. 201-205 (1981).
- [4-8] KRYOTHERM, SPECIFICATION OF THERMOELECTRIC MODULE Drift-0.8 製品データシート (2018).

第5章

- [5-1] J. M. Mullin : “Crystallization Fourth Edition”, *Butterworth-Heinemann* (2001).
- [5-2] KRYOTHERM, SPECIFICATION OF THERMOELECTRIC MODULE Drift-0.8 製品データシート, 2018年.
- [5-3] 国立天文台編 : “理科年表”, 丸善株式会社 (2008).

第6章

- [6-1] J. M. Mullin : “Crystallization Fourth Edition”, *Butterworth-Heinemann* (2001).
- [6-2] 久保田徳昭 : “晶析工学”, 東京電気学会出版局 (2016).
- [6-3] KRYOTHERM, SPECIFICATION OF THERMOELECTRIC MODULE Drift-0.8 製品データシート, 2018年.
- [6-4] N. Kubota, N. Doki, M. Yokota, and A. Sato, “Seeding policy in batch cooling crystallization”, *Powder Technology* 121, pp.31-38 (2001).

第7章

- [7-1] Y. Chen, Z. Yao, S. Tang, H. Tong, T. Yagishima, H. Tanaka and P. Tan, “Morphology selection kinetics of crystallization in a sphere”, *Nature Physics*, Vol. 17, pp. 121-127 (2021).
- [7-2] 株式会社 KELK 熱電おもしろ話 : <https://www.kelk.co.jp/useful/index.html>, 2019年.
- [7-3] G. Kogo, B. Xiao, S. Danquah, H. Lee, J. Niyogushima, K. Yarbrough, A. Candadai, A. Marconnet, S. K. Pradhan and M. Bahoura, “ A thin film efficient pn-junction thermoelectric device fabricated by self-align shadow mask”, *Nature*, Vol. 10, No. 1067, 12 pages (2020).

関連研究発表

[1. 参考論文 Refereed Papers]

- (1) 結晶微粒化を目的とした急冷マイクロリアクタの製作と評価
藤本望夢, 神田岳文, 甲斐稔章, 阪田祐作, 山田嘉昭, 妹尾典久, 中崎義晃, 音山貴史
電気学会論文誌 E(センサ・マイクロマシン部門誌), Vol.138, No.3, pp.87-92 (2018).

- (2) Micro droplets generation in a flowing continuous liquid using an ultrasonic transducer
Nozomu Fujimoto, Takuji Murakami, Kota Mori, Tomoyasu Yamada, Takefumi Kanda, Koichi Suzumori
Proc. of The 3rd International Conference on Manipulation, Automation, and Robotics at Small Scales (IEEE MARSS 2018) Paper No.38, 6 pages (2018).

- (3) A flow-type nanoparticle generation system using a microchannel device for generating and quenching droplets
Nozomu Fujimoto, Takefumi Kanda, Kentaro Omori, Naohiro Tahara, Yusaku Sakata, Norihisa Seno,
Shuichi Wakimoto, Yoshiaki Nakazaki, Takafumi Otoyama
Proc. of The 33rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (IEEE MEMS 2020), Paper No. T-204, pp.1075-1078 (2020).

- (4) 超音波ねじり振動子による単分散液滴を用いたナノ粒子生成
藤本望夢, 神田岳文, 勝田将矢, 阪田祐作, 山田嘉昭, 妹尾典久, 中崎義晃, 音山貴史
電気学会論文誌 E(センサ・マイクロマシン部門誌), Vol.140, No.2, pp.37-42 (2020).

- (4') Nanoparticles generation using monodisperse droplets by an ultrasonic transducer
Nozomu Fujimoto, Takefumi Kanda, Masaya Katsuta, Yusaku Sakata, Yoshiaki Yamada, Norihisa Seno,
Yoshiaki Nakazaki, Takafumi Otoyama
Electronics and Communication in Japan, Vol.103, Issue 7, pp.49-55 (2020).

[2. その他の論文等 Other Papers, etc.]

A : その他の論文 Other Papers

- (1) Core-shell droplet generation device using a flexural vibration by a bolt-clamped Langevin type ultrasonic transducer

Kentaro Omori, Nozomu Fujimoto, Takefumi Kanda, Shuichi Wakimoto, Norihisa Seno

Proc. of Actuator 2021, 17th International Conference on New Actuator Systems and Applications, Paper No.A3-06, 4 pages (2021). 掲載決定

B : 口頭発表およびポスター発表 Oral and Poster Presentation

(国際会議)

- (1) Nanoparticles generation system using an ultrasonic torsional transducer

Nozomu Fujimoto, Takefumi Kanda

IEEE International Ultrasonic Symposium 2017, No.7K-2, (Washington D.C., 2017-9).

(国内会議)

- (1) 結晶微粒化を目的とした急冷マイクロリアクタの製作と評価

藤本望夢, 神田岳文, 甲斐稔章, 阪田祐作, 山田嘉昭, 妹尾典久, 中崎義晃, 音山貴史
第 33 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, No.25pm4-PS-020
(平戸市, 2016-10).

- (2) 超音波ねじり振動子と液体流れ場を用いた液滴生成システムの試作と評価

藤本望夢, 山田晴靖, 神田岳文

ロボティクス・メカトロニクス講演会 2017, No.2P1-Q02 (郡山市, 2017-5).

- (3) 超音波振動子を用いた液滴生成システムにおける液滴生成条件の検討

藤本望夢, 山田晴靖, 神田岳文

第 29 回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム, No.2-4-02 (倉敷市, 2017-5).

- (4) 超音波ねじり振動子と微小孔を用いたナノ粒子生成システムの評価

藤本望夢, 神田岳文, 阪田祐作, 山田嘉昭, 妹尾典久, 中崎義晃, 音山貴史

平成 29 年度電気学会センサ・マイクロ部門総合研究会, No.PHS-17-37

(姫路市, 2017-6).

- (5) 超音波ねじり振動子と微小孔を用いたナノ粒子生成システムの評価
藤本望夢, 神田岳文, 勝田将矢, 阪田祐作, 山田嘉昭, 妹尾典久, 中崎義晃, 音山貴史
第 34 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, No.02pm1-PS-210
(広島市, 2017-1).
- (6) マイクロリアクタによる微小液滴を用いたナノ粒子生成
藤本望夢, 神田岳文, 勝田将矢, 阪田祐作, 山田嘉昭, 妹尾典久, 中崎義晃, 音山貴史
ロボティクス・メカトロニクス講演会 2018, No.2P2-K10 (北九州市, 2018-6).
- (7) 超音波ねじり振動子と微小孔板による液滴を用いたナノ粒子生成条件の検討
藤本望夢, 神田岳文, 勝田将矢, 阪田祐作, 山田嘉昭, 妹尾典久, 中崎義晃, 音山貴史
第 30 回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム, No.2-4-05 (長野市, 2018-5).
- (8) 2 液 3 相構造のマイクロ流路による微小液滴を用いたナノ粒子生成システムの試作
藤本望夢, 神田岳文, 阪田祐作, 山田嘉昭, 妹尾典久, 中崎義晃, 音山貴史
平成 30 年度電気学会センサ・マイクロ部門総合研究会, No.MSS-18-23 (奈良市, 2018-7).
- (9) 2 液 3 相構造のマイクロ流路デバイスを用いたナノ粒子生成システム
藤本望夢, 神田岳文, 大森健太郎, 阪田祐作, 山田嘉昭, 妹尾典久, 中崎義晃, 音山貴史
第 35 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, No.01pm1-PS-179
(札幌市, 2018-11).
- (10) マイクロ流路デバイスによる微小液滴を用いたナノ粒子生成条件の検討
藤本望夢, 大森健太郎, 神田岳文, 阪田祐作, 山田嘉昭, 妹尾典久, 脇元修一,
中崎義晃, 音山貴史
ロボティクス・メカトロニクス講演会 2019, No. 2P1-F01 (広島市, 2019-6).
- (11) 液滴生成および急冷可能なマイクロ流路デバイスを用いたナノ粒子生成システム試作
藤本望夢, 神田岳文, 大森健太郎, 阪田祐作, 山田嘉昭, 妹尾典久, 脇元修一,
中崎義晃, 音山貴史
令和元年度電気学会センサ・マイクロ部門総合研究会, No. MSS-19-21
(横浜市, 2019-7).

- (12) マイクロ流路を用いた微小液滴生成・急冷によるフロー式ナノ粒子生成システム
藤本望夢, 神田岳文, 大森健太郎, 田原尚宙, 阪田祐作, 妹尾典久, 脇元修一,
中崎義晃, 音山貴史
第 36 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, No. 20pm3-PS3-20
(浜松市, 2019-11).
- (13) ナノ粒子生成のための急冷マイクロ流路デバイスの評価
藤本望夢, 神田岳文, 大森健太郎, 田原尚宙, 高木郁哉, 阪田祐作, 妹尾典久,
脇元修一, 中崎義晃, 音山貴史
ロボティクス・メカトロニクス講演会 2020, No. 2P1-006 (オンライン開催, 2020-5).
- (14) 超音波振動子と微小孔によるマイクロ液滴を用いたナノ粒子生成に関する
数値シミュレーションによる検討
藤本望夢, 神田岳文, 大森健太郎, 田原尚宙, 阪田祐作, 妹尾典久, 脇元修一,
中崎義晃, 音山貴史
第 37 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, No. 26P3-SS2-2
(オンライン開催, 2020-11).

(連名発表)

- (1) ボルト締めランジュバン型振動子を用いたコアシェル液滴生成
大森健太郎, 藤本望夢, 神田岳文, 脇元修一, 妹尾典久
ロボティクス・メカトロニクス講演会 2019, No.1P2-A02 (広島市, 2019-6).
- (2) たわみ振動デバイスによるコアシェル液滴生成条件の検討
大森健太郎, 藤本望夢, 神田岳文, 脇元修一, 妹尾典久
2019年度精密工学会秋季大会学術講演会, No.H01 (浜松市, 2019-9).
- (3) 超音波振動による局所的な濡れ性勾配上の液滴挙動
高木郁哉, 大森健太郎, 藤本望夢, 神田岳文, 脇元修一
ロボティクス・メカトロニクス講演会 2020, No.2A1-Q03 (オンライン開催, 2020-5).
- (4) 三相スラグ流の生成を目的とした流体制御デバイスの検討
田原尚宙, 藤本望夢, 大森健太郎, 神田岳文, 脇元修一, 武藤明德
第32回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム, No.2-4-03
(講演発表中止, 予稿集発行, 2020-5).

C : 特許 Patent

なし

謝辞

本論文は、筆者が岡山大学大学院自然科学研究科システム構成学研究室において行った平成28年4月から令和3年3月までの5年間の研究をまとめたものです。

岡山大学大学院自然科学研究科システム構成学教育研究分野の神田岳文教授には、本研究を進めるにあたり終始暖かい御指導、御鞭撻を頂きました。また、研究以外においても実社会において不可欠な多くの事をご指導頂き、学会活動をはじめとした様々な経験をさせて頂きました。厚く御礼申し上げます。岡山大学大学院自然科学研究科システム構成学教育研究分野の脇元修一准教授には、活発な意見により有意義な御討論を頂きました。心から感謝いたします。岡山大学大学院自然科学研究科システム構成学教育研究分野の山口大介助教には、研究に対する姿勢を学ばせて頂きました。感謝いたします。

岡山大学大学院ヘルスシステム統合科学研究科インターフェースシステム学教育研究分野の五福明夫教授、岡山大学大学院自然科学研究科知能機械制御学教育研究分野の平田健太郎教授には、お忙しい中、本論文を査読・審査して頂きました。厚く御礼申し上げます。

岡山大学の阪田祐作名誉教授、妹尾典久研究員、山田嘉昭元研究員、株式会社ナノ・キューブ・ジャパン代表取締役の中崎義晃氏には実験の遂行に関して御協力・御指導を頂きました。深く感謝の意を表します。

岡山大学大学院自然科学研究科応用化学専攻界面プロセス工学教育研究分野の小野努教授、渡辺貴一助教には、測定装置を快く貸して頂きました。厚く御礼申し上げます。

そして、本研究を進めるにあたり実験の手助けをしてくれた勝田将矢君、大森健太郎君に感謝いたします。システム構成学研究室で共にした同輩、そして先輩と後輩の皆様、研究室での活動において多くの助力を頂きました秘書の米澤弥生氏に感謝いたします。皆様のおかげで毎日が笑いの絶えない充実した6年間を過ごすことができました。

最後に、関係する皆様に重ねて感謝の意を表し、本論文の終わりとさせていただきます。

ありがとうございました。

令和3年3月

藤本 望夢

付録

➤ 付録 I 「球内部の熱伝導」

A. 拡散方程式について

半径 R の一様な球の内部での熱伝導を考える．熱源がない場合の拡散方程式（熱伝導方程式）は，球を中心に原点をとり，極座標 (r, θ, φ) とすれば式(A.1)のようになる．

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} \right) \right\} \quad (\text{A.1})$$

ただし， κ は熱拡散率で式(A.2)のようになる． k は熱伝導率， ρ は密度， c_p は定圧比熱である．

$$\kappa = \frac{k}{\rho c_p} \quad (\text{A.2})$$

いま，温度分布 T が θ と φ に依存しないと仮定すれば $T(t,r)$ となり，式(A.1)は式(A.3)のように記述できる．

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (\text{A.3})$$

ここで， $T(t,r)$ を r のみの関数 $R(r)$ および t のみの関数 $S(t)$ に変数分離した式(A.4)とにおいて

$$T(r,t) = R(r) \cdot S(t) \quad (\text{A.4})$$

式(A.4)を式(A.3)へ代入すれば

$$\frac{1}{\kappa} \frac{1}{S} \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} \right) \quad (\text{A.5})$$

となる．式(A.5)の左辺は r のみの関数であり，右辺は t のみの関数であるため，式(A.5)の両辺はともに定数となる．そのため，式(5)より定数 λ を用いて式(A.6)，(A.7)のようにおく．

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\kappa} \frac{1}{S} \frac{\partial S}{\partial t} = -\lambda^2 \end{array} \right. \quad (\text{A.6})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{R} \left(\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} \right) = -\lambda^2 \end{array} \right. \quad (\text{A.7})$$

式(6)を解いて式(3)に代入すれば $T(t,r)$ は式(8)のようになる．

$$T(r,t) = R(r) \cdot Ae^{-\kappa \lambda^2 t} \quad (\text{A.8})$$

ただし、A は 0 でない定数とする。式(A.7)を変形すれば

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \lambda^2 R = 0 \quad (\text{A.9})$$

R の 2 階微分方程式となる。したがって、式(9)から R を求めて、式(A.8)に代入することで球の内部温度分布 $T(t,r)$ が導出される。

次に、式(A.10)のように変数変換をすれば

$$\begin{cases} \lambda r = x \\ R(r) = v(x) \cdot x^{-\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

R の 1 階導関数と 2 階導関数はそれぞれ式(A.11), (A.12)のようになる。

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dR}{dr} &= \frac{dR}{dx} \frac{dx}{dr} = \left(\frac{dv}{dx} x^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} v x^{-\frac{3}{2}} \right) \lambda \\ \frac{d^2 R}{dr^2} &= \frac{d^2 R}{dx^2} \left(\frac{dx}{dr} \right)^2 = \left(\frac{d^2 v}{dx^2} x^{-\frac{1}{2}} - \frac{dv}{dx} x^{-\frac{3}{2}} + \frac{3}{4} v x^{-\frac{5}{2}} \right) \lambda^2 \end{aligned} \right. \quad (\text{A.11})$$

$$\left(\frac{d^2 v}{dx^2} x^{-\frac{1}{2}} - \frac{dv}{dx} x^{-\frac{3}{2}} + \frac{3}{4} v x^{-\frac{5}{2}} \right) \lambda^2 = 0 \quad (\text{A.12})$$

これらを式(A.9)に代入して

$$\left(\frac{d^2 v}{dx^2} x^{-\frac{1}{2}} - \frac{dv}{dx} x^{-\frac{3}{2}} + \frac{3}{4} v x^{-\frac{5}{2}} \right) \lambda^2 + \left(\frac{dv}{dx} x^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} v x^{-\frac{3}{2}} \right) \frac{2\lambda^2}{x} + \lambda^2 v x^{-\frac{1}{2}} = 0 \quad (\text{A.13})$$

$\lambda \neq 0$ のとき式(A.13)は

$$\frac{d^2 v}{dx^2} x^{-\frac{1}{2}} + \frac{dv}{dx} x^{-\frac{3}{2}} + v x^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{4} v x^{-\frac{5}{2}} = 0 \quad (\text{A.14})$$

となる。さらに両辺に x をかけて整理したものを式(A.15)に示す。

$$\frac{d^2 v}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dv}{dx} + \left(1 - \frac{1}{4x^2} \right) v = 0 \quad (\text{A.15})$$

式(15)を変形すれば式(A.16)のようになる。

$$\frac{d^2 v}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dv}{dx} + \left[1 - \left(\frac{1}{2} \right)^2 \frac{1}{x^2} \right] v = 0 \quad (\text{A.16})$$

式(A.16)は 1/2 次ベッセルの微分方程式と呼ばれる方程式である。また、これは解析解が存在することが知られている。

B. ベッセルの微分方程式

付録 A では拡散方程式から 1/2 次ベッセルの微分方程式を導出した。ここでは、一般化したベッセルの微分方程式の解であるベッセル関数を導出する。その後、拡散方程式の解に
関係する 1/2 次ベッセル関数を求める。

式(B.1)に示す複素数 Z を変数とする微分方程式をベッセル(Bessel)の微分方程式という。

$$\frac{d^2 f}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{df}{dz} + \left[1 - \frac{\nu^2}{z^2} \right] f = 0 \quad (\text{B.1})$$

ただし、 ν は複素定数である。 $Z=0$ まわりの級数解を得るために式(2)のように仮定する。

$$f(z) = z^\alpha \sum_{m=0}^{\infty} a_m z^m, \quad a_0 \neq 0 \quad (\text{B.2})$$

式(B.2)の 1 階導関数と 2 階導関数はそれぞれ式(B.3), (B.4)のようになるため

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{df}{dz} &= \alpha z^{\alpha-1} \sum_{m=0}^{\infty} a_m z^m + z^\alpha \sum_{m=0}^{\infty} m a_m z^{m-1} = \sum_{m=0}^{\infty} (\alpha + m) a_m z^{\alpha+m-1} \\ \frac{d^2 f}{dz^2} &= \sum_{m=0}^{\infty} (\alpha + m)(\alpha + m - 1) a_m z^{\alpha+m-2} \end{aligned} \right. \quad (\text{B.3})$$

$$\quad (\text{B.4})$$

これらを式(B.1)へ代入すれば

$$\sum_{m=0}^{\infty} [(\alpha + m)^2 - \nu^2] a_m z^{\alpha+m-2} + \sum_{m=0}^{\infty} a_m z^{\alpha+m} = 0 \quad (\text{B.5})$$

式(B.5)が成り立つには Z の各べき係数が 0 となることが十分条件である。最低次の $z^{\alpha-2}$ の係数について

$$\alpha^2 - \nu^2 = 0 \quad \therefore \alpha = \pm \nu \quad (\text{B.6})$$

次に、 $z^{\alpha-1}$ の係数を考えると

$$[(\alpha + 1)^2 - \nu^2] a_1 = 0 \quad \therefore a_1 = 0 \quad (\text{B.7})$$

ただし、 $\nu \neq -1/2$ である。以上より、 $m \geq 2$ において

$$\sum_{m=2}^{\infty} [(\alpha + m)^2 - \nu^2] a_m z^{\alpha+m-2} + \sum_{m=2}^{\infty} a_{m-2} z^{\alpha+m-2} = 0 \quad (\text{B.8})$$

したがって、各べき係数は 0 になるので

$$[(\alpha + m)^2 - \nu^2] a_m + a_{m-2} = 0 \quad (\text{B.9})$$

式(B.9)が成り立つ。 $a_1 = 0$ より、式(B.10)が成り立つ。

$$a_1 = a_3 = a_5 = \dots = 0 \quad (\text{B.10})$$

いま、 $\alpha=\nu$ として $m=2m$ とにおいて式(B.9)に代入して

$$\begin{aligned}
a_{2m} &= \frac{-1}{(\nu+2m)^2 - \nu^2} a_{2m-2} \\
&= \frac{-1}{2^2 m(m+\nu)} a_{2(m-1)} \\
&= \left(\frac{-1}{2^2 m(m+\nu)} \right) \left(\frac{-1}{2^2 (m-1)(m+\nu-1)} \right) a_{2(m-2)} \\
&= \left(\frac{(-1)^2}{2^4 \{m(m-1)\} \{(m+\nu)(m+\nu-1)\}} \right) a_{2(m-2)} \\
&= \left(\frac{(-1)^m}{2^{2m} \{m(m-1)(m-2)\cdots 2\} \{(m+\nu)(m+\nu-1)\cdots(\nu+1)\}} \right) a_0 \\
&= \frac{(-1)^m \nu!}{2^{2m} m! (m+\nu)!} a_0 \\
&= \frac{(-1)^m \Gamma(\nu+1)}{2^{2m} m! \Gamma(m+\nu+1)} a_0
\end{aligned} \tag{B.11}$$

ここで、 a_0 を式(B.12)のようにおいて

$$a_0 = \frac{1}{2^\nu \Gamma(\nu+1)} \tag{B.12}$$

式(B.11)に代入したものを式(B.12)に示す.

$$a_{2m} = \frac{(-1)^m}{2^{2m+\nu} m! \Gamma(m+\nu+1)} \tag{B.13}$$

したがって、求める級数解は式(B.14)のように求まる.

$$\begin{aligned}
f(z) &= z^\nu \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{2^{2m+\nu} m! \Gamma(m+\nu+1)} z^{2m} \\
&= \left(\frac{z}{2} \right)^\nu \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m! \Gamma(m+\nu+1)} \left(\frac{z}{2} \right)^{2m}
\end{aligned} \tag{B.14}$$

ただし、収束の判定はここでは省略する. ν 次の第一種ベッセル関数を式(B.15)に示す.

$$J_\nu(z) = \left(\frac{z}{2} \right)^\nu \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m! \Gamma(m+\nu+1)} \left(\frac{z}{2} \right)^{2m} \tag{B.15}$$

また、 $\alpha = -\nu$ に対する解は $J_{-\nu}(z)$ である.

次に、拡散方程式の解に必要な1/2次ベッセル関数を求める. 式(B.15)において $\nu = 1/2$ を代入して

$$\begin{aligned}
J_{\frac{1}{2}}(z) &= \left(\frac{z}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m! \Gamma(m + \frac{1}{2} + 1)} \left(\frac{z}{2}\right)^{2m} \\
&= \left(\frac{z}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{\Gamma(m+1) \Gamma(m + \frac{1}{2} + 1)} \left(\frac{z}{2}\right)^{2m} \\
&= \left(\frac{z}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{\frac{1}{2^{2m+1}} \Gamma(2m+2) \Gamma(\frac{1}{2})} \left(\frac{z}{2}\right)^{2m} \\
&= \left(\frac{z}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(2m+1)!} z^{2m+1} \cdot \frac{2}{z} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \\
&= \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(2m+1)!} z^{2m+1}
\end{aligned} \tag{B.16}$$

また，式(B.15)での変形には式(B.16)に示すガンマ関数およびベータ関数の性質を用いた．

$$\frac{\Gamma(p)\Gamma(p)}{\Gamma(2p)} = B(p, p) = \frac{1}{2^{2p-1}} \frac{\Gamma(p)\Gamma(\frac{1}{2})}{\Gamma(p + \frac{1}{2})} \tag{B.17}$$

$$\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$$

さらに，式(B.15)に \sin 関数のマクローリン展開を利用すれば，1/2 次ベッセル関数は式(B.16)のように導出される．

$$J_{\frac{1}{2}}(z) = \sqrt{\frac{2z}{\pi}} \frac{\sin z}{z} \tag{B.18}$$

$\nu = -1/2$ のとき，同様にすれば式(B.17)のように求められる．

$$J_{-\frac{1}{2}}(z) = \sqrt{\frac{2z}{\pi}} \frac{\cos z}{z} \tag{B.19}$$

C. ベッセル関数の直交性について

付録 B ではベッセルの微分方程式から解であるベッセル関数を導いた。これと付録 A の結果を用いることで拡散方程式の一般解が求まる。しかしながら、現実の問題を考えた場合では初期条件や境界条件から式(A.8)について定数や係数を決定する必要がある。そこで、ここでは係数を決定する際に必要なベッセル関数の直交性について述べる。

まず、 ν 次のベッセル関数を解に持つ微分方程式を式(C.1)に示す。

$$\frac{d^2 J_\nu(z)}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{dJ_\nu(z)}{dz} + \left[1 - \frac{\nu^2}{z^2} \right] J_\nu(z) = 0 \quad (C.1)$$

ここで、 $\lambda_k (k = 0, 1, 2, \dots)$ が式(C.2)と(C.3)に示す超越方程式の解であるとき

$$J_\nu(\lambda b) = 0 \quad (C.2)$$

$$\lambda J'_\nu(\lambda b) + h J_\nu(\lambda b) = 0 \quad (C.3)$$

$z = \lambda_n r$ とおいて、式(C.1)に代入すれば

$$r \frac{d^2 J_\nu(\lambda_n r)}{dr^2} + \frac{dJ_\nu(\lambda_n r)}{dr} + \left[\lambda_n^2 r - \frac{\nu^2}{r} \right] J_\nu(\lambda_n r) = 0 \quad (C.4)$$

さらに、 λ_m のとき

$$r \frac{d^2 J_\nu(\lambda_m r)}{dr^2} + \frac{dJ_\nu(\lambda_m r)}{dr} + \left[\lambda_m^2 r - \frac{\nu^2}{r} \right] J_\nu(\lambda_m r) = 0 \quad (C.5)$$

式(C.4) $\times J_\nu(\lambda_m r)$ - 式(C.5) $\times J_\nu(\lambda_n r)$ より

$$\begin{aligned} & r J_\nu(\lambda_m r) \frac{d^2 J_\nu(\lambda_n r)}{dr^2} - r J_\nu(\lambda_n r) \frac{d^2 J_\nu(\lambda_m r)}{dr^2} \\ & + J_\nu(\lambda_m r) \frac{dJ_\nu(\lambda_n r)}{dr} + J_\nu(\lambda_n r) \frac{dJ_\nu(\lambda_m r)}{dr} + \left[\lambda_n^2 - \lambda_m^2 \right] r J_\nu(\lambda_n r) J_\nu(\lambda_m r) = 0 \end{aligned} \quad (C.6)$$

式(C.6)を 0 から b まで積分する。その際に式(C.6)の第 1 項と第 2 項は部分積分より式(C.7)のようになる。

$$\begin{aligned}
\int_0^b r J_\nu(\lambda_m r) \frac{d^2 J_\nu(\lambda_n r)}{dr^2} dr &= \left[r J_\nu(\lambda_m r) \frac{d^2 J_\nu(\lambda_n r)}{dr^2} \right]_0^b \\
&\quad - \int_0^b \left[J_\nu(\lambda_m r) + r \frac{d J_\nu(\lambda_m r)}{dr} \right] \frac{d J_\nu(\lambda_n r)}{dr} dr \\
\int_0^b r J_\nu(\lambda_n r) \frac{d^2 J_\nu(\lambda_m r)}{dr^2} dr &= \left[r J_\nu(\lambda_n r) \frac{d^2 J_\nu(\lambda_m r)}{dr^2} \right]_0^b \\
&\quad - \int_0^b \left[J_\nu(\lambda_n r) + r \frac{d J_\nu(\lambda_n r)}{dr} \right] \frac{d J_\nu(\lambda_m r)}{dr} dr
\end{aligned} \tag{C.7}$$

したがって、式(C.6)を0からbまで積分すれば

$$\begin{aligned}
\lambda_n b J_\nu(\lambda_m b) J'_\nu(\lambda_n b) - \lambda_m b J_\nu(\lambda_n b) J'_\nu(\lambda_m b) + \left[\lambda_n^2 - \lambda_m^2 \right] \int_0^b r J_\nu(\lambda_n r) J_\nu(\lambda_m r) dr &= 0 \\
\text{ただし, } J'_\nu(\lambda_n b) = \left. \frac{d J_\nu(\lambda_n r)}{d(\lambda_n r)} \right|_{r=b}, \quad J'_\nu(\lambda_m b) = \left. \frac{d J_\nu(\lambda_m r)}{d(\lambda_m r)} \right|_{r=b} &
\end{aligned} \tag{C.8}$$

また、 λ_n, λ_m はともに式(C.2)または式(C.3)の解であるので式(C.8)は

$$\left[\lambda_n^2 - \lambda_m^2 \right] \int_0^b r J_\nu(\lambda_n r) J_\nu(\lambda_m r) dr = 0 \tag{C.9}$$

となる。式(C.9)を場合分けしたものを式(C.10)に示す。これがベッセル関数の直交性である。

$$\begin{aligned}
\lambda_n \neq \lambda_m \quad \text{のとき} \quad \int_0^b r J_\nu(\lambda_n r) J_\nu(\lambda_m r) dr &= 0 \\
\lambda_n = \lambda_m \quad \text{のとき} \quad \int_0^b r J_\nu^2(\lambda_n r) dr &\neq 0
\end{aligned} \tag{C.10}$$

ここで、ベッセルの微分方程式より

$$\frac{d^2 J_\nu(\lambda_n r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d J_\nu(\lambda_n r)}{dr} + \left[\lambda_n^2 - \frac{\nu^2}{r^2} \right] J_\nu(\lambda_n r) = 0 \tag{C.11}$$

両辺に $r^2 J_\nu$ をかけて

$$r^2 J'_\nu J''_\nu - r J_\nu'^2 + \left[\lambda_n^2 r^2 - \nu^2 \right] J_\nu J'_\nu = 0 \tag{C.12}$$

式(C.12)の第1項と第2項を変形して

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dr} \left[r^2 J_\nu'^2 \right] + \frac{1}{2} \frac{d}{dr} \left[\left(\lambda_n^2 r^2 - \nu^2 \right) J_\nu^2 \right] = \lambda_n^2 r J_\nu'^2 \tag{C.13}$$

式(C.13)の両辺を0からbまで積分すれば

$$\int_0^b r J_\nu^2(\lambda_n r) dr = \frac{1}{2\lambda_n^2} \left[b^2 \lambda_n^2 J_\nu'^2(\lambda_n b) + (\lambda_n^2 b^2 - \nu^2) J_\nu^2(\lambda_n b) \right] \quad (\text{C.14})$$

これより, $\lambda_k (k = 0, 1, 2, \dots)$ は式(C.2)と(C.3)の超越方程式の解であるから式(C.2)について

$$\int_0^b r J_\nu^2(\lambda_n r) dr = \frac{b^2}{2\lambda_n^2} \left[\left. \frac{dJ_\nu(\lambda_n r)}{dr} \right|_{r=b} \right]^2 \quad (\text{C.15})$$

式(C.3)について

$$\begin{aligned} \int_0^b r J_\nu^2(\lambda_n r) dr &= \frac{1}{2\lambda_n^2} \left[h^2 b^2 J_\nu^2(\lambda_n b) (\lambda_n^2 b^2 - \nu^2) J_\nu^2(\lambda_n b) \right] \\ &= \frac{1}{2\lambda_n^2} \left[h^2 b^2 + \lambda_n^2 b^2 - \nu^2 \right] J_\nu^2(\lambda_n b) \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

D. 拡散方程式の解

まず，付録 A で導出した拡散方程式の一般解を付録 B で求めた 1/2 次ベッセル関数を用いて表す．付録 A より，式(A.3)の拡散方程式の一般解は式(A.8)であり，式(A.8)の $R(r)$ は式(A.10)に示す変数変換を行えば 1/2 次ベッセル関数の微分方程式となることを求めた．また，付録 B から 1/2 次ベッセル関数は式(B.18)である．式(A.10)より， $R(r)$ を 1/2 次ベッセル関数で記述すれば式(D.1)のようになる．

$$R(r) = \frac{J_{\frac{1}{2}}(\lambda r)}{\sqrt{\lambda r}} \quad (\text{D.1})$$

これを式(A.8)に代入した拡散方程式の一般解を式(D.2)に示す．

$$T(r, t) = A \cdot \frac{J_{\frac{1}{2}}(\lambda r)}{\sqrt{\lambda r}} \cdot e^{-\kappa \lambda^2 t} \quad (\text{D.2})$$

ただし， A は定数である．

次に，初期条件および境界条件から付録 C のベッセル関数の直交性から求めた式を用いて定数 A と λ を決定する．いま，半径 R の球が温度 T_∞ の外部流体中を速度 V_0 で移動しているときを考える．また，時間が十分に経過したとき ($t \rightarrow \infty$)，球の温度は外部流体の温度になる ($T \rightarrow T_\infty$) とすれば式(D.2)は

$$T(r, t) = A \cdot \frac{J_{\frac{1}{2}}(\lambda r)}{\sqrt{\lambda r}} \cdot e^{-\kappa \lambda^2 t} + T_\infty \quad (\text{D.3})$$

の特殊解で記述できる．ここで，初期条件を式(D.4)に示す．

$$t = 0 \quad \text{のとき} \quad T = T_0 \quad (\text{D.4})$$

さらに，境界条件を式(D.5)に示す． k は熱伝導率， h は熱伝達係数である．

$$\begin{aligned} r = 0 \quad \text{において} \quad \frac{\partial T}{\partial r} &= 0 \\ r = R \quad \text{において} \quad -k \frac{\partial T}{\partial r} &= h(T - T_\infty) \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

式(D.3)と式(B.18)より

$$\frac{\partial T}{\partial r} = A \cdot \left(\lambda \frac{J'_{\frac{1}{2}}(\lambda r)}{\sqrt{\lambda r}} - \frac{J_{\frac{1}{2}}(\lambda r)}{2r\sqrt{\lambda r}} \right) \cdot e^{-\kappa \lambda^2 t} \quad (\text{D.6})$$

式(D.6)は以下のようになる．

$$r \rightarrow 0 \quad \text{としたとき} \quad \frac{\partial T}{\partial r} \rightarrow 0 \quad (\text{D.7})$$

式(D.7)は式(D.5)の $r=0$ のときの境界条件を満たしている．次に， $r=R$ のときの境界条件を考える．式(D.6)を式(D.5)に代入して整理したものを式(D.8)に示す．

$$\lambda J'_{\frac{1}{2}}(\lambda R) + \frac{1}{R} \left(\frac{hR}{k} - \frac{1}{2} \right) J_{\frac{1}{2}}(\lambda R) = 0 \quad (\text{D.8})$$

これは付録 C の式(C.3)に示す超越方程式と一致する．したがって，式(D.8)の解を λ_i ($i = 0, 1, 2, \dots$) とすれば，式(D.3)の温度分布 $T(r, t)$ は重ね合わせより式(D.9)のように記述できる．

$$T(r, t) = \sum_{i=0}^{\infty} A_i \cdot \frac{J_{\frac{1}{2}}(\lambda_i r)}{\sqrt{\lambda_i r}} \cdot e^{-\kappa \lambda_i^2 t} + T_{\infty} \quad (\text{D.9})$$

定数 A_i を決定する．式(D.4)の初期条件を式(D.9)に適用して

$$T_0 - T_{\infty} = \sum_{i=0}^{\infty} A_i \cdot \frac{J_{\frac{1}{2}}(\lambda_i r)}{\sqrt{\lambda_i r}} \quad (\text{D.10})$$

式(D.10)の両辺に $r^{\frac{3}{2}} J_{\frac{1}{2}}(\lambda_n r)$ をかけて 0 から R まで積分すれば

$$(T_0 - T_{\infty}) \int_0^R r^{\frac{3}{2}} J_{\frac{1}{2}}(\lambda_n r) dr = \sum_{i=0}^{\infty} A_i \cdot \frac{1}{\sqrt{\lambda_i}} \cdot \int_0^R r J_{\frac{1}{2}}(\lambda_i r) J_{\frac{1}{2}}(\lambda_n r) dr \quad (\text{D.11})$$

ここで，付録 C のベッセル関数の直交性を利用する．つまり，式(C.10)を式(D.11)に用いて

$$\begin{aligned} i \neq n \quad \text{のとき} \quad & \int_0^R r J_{\frac{1}{2}}(\lambda_i r) J_{\frac{1}{2}}(\lambda_n r) dr = 0 \\ i = n \quad \text{のとき} \quad & (T_0 - T_{\infty}) \int_0^R r^{\frac{3}{2}} J_{\frac{1}{2}}(\lambda_i r) dr = A_i \cdot \frac{1}{\sqrt{\lambda_i}} \int_0^R r \left[J_{\frac{1}{2}}(\lambda_i r) \right]^2 dr \end{aligned} \quad (\text{D.12})$$

式(D.12)より， $i=n$ のとき式(B.18)を適用すれば

$$\begin{aligned} \int_0^R r^{\frac{3}{2}} J_{\frac{1}{2}}(\lambda_i r) dr &= \int_0^R r^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{\frac{2\lambda_i r}{\pi}} \frac{\sin(\lambda_i r)}{\lambda_i r} dr \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi\lambda_i}} \int_0^R r \sin(\lambda_i r) dr \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi\lambda_i}} \left(\frac{1}{\lambda_i^2} \sin(\lambda_i R) - \frac{1}{\lambda_i} R \cos(\lambda_i R) \right) \end{aligned} \quad (\text{D.13})$$

さらに，式(C.16)を適用できるので

$$\begin{aligned}
\int_0^R r \left[J_{\frac{1}{2}}(\lambda_i r) \right]^2 dr &= \frac{1}{2\lambda_i^2} \left[\left\{ \frac{1}{R} \left(\frac{hR}{k} - \frac{1}{2} \right) \right\}^2 R^2 + \lambda_i^2 R^2 - \frac{1}{4} \right] J_{\frac{1}{2}}^2(\lambda_i R) \\
&= \left[\left(\frac{hR}{k} - \frac{1}{2} \right)^2 + \lambda_i^2 R^2 - \frac{1}{4} \right] \frac{\sin^2(\lambda_i R)}{\pi \lambda_i^3 R}
\end{aligned} \tag{D.14}$$

また，式(D.8)の方程式についても式(B.18)を用いて書き直すと

$$\begin{aligned}
\lambda_i \frac{\partial}{\partial r} \left[\sqrt{\frac{2\lambda_i r}{\pi}} \frac{\sin(\lambda_i r)}{\lambda_i r} \right]_{r=R} + \frac{1}{R} \left(\frac{hR}{k} - \frac{1}{2} \right) \sqrt{\frac{2\lambda_i R}{\pi}} \frac{\sin(\lambda_i R)}{\lambda_i R} &= 0 \\
\left[\frac{\lambda_i \cos(\lambda_i R)}{\sqrt{R}} - \frac{1}{2} \frac{\sin(\lambda_i R)}{R\sqrt{R}} \right] + \frac{1}{R} \left(\frac{hR}{k} - \frac{1}{2} \right) \frac{\sin(\lambda_i R)}{\sqrt{R}} &= 0 \\
\lambda_i R \cos(\lambda_i R) + \left(\frac{hR}{k} - 1 \right) \sin(\lambda_i R) &= 0 \\
\lambda_i R \cot(\lambda_i R) &= \frac{hR}{k} - 1
\end{aligned} \tag{D.15}$$

したがって， $\lambda_i (i = 0, 1, 2, \dots)$ を求めるとき式(D.15)の方程式を解けばよい．さらに，式(D.15)を用いて式(D.14)を書き直すと

$$\begin{aligned}
\int_0^R r \left[J_{\frac{1}{2}}(\lambda_i r) \right]^2 dr &= \left[\left(\frac{1}{2} - \lambda_i R \frac{\cos(\lambda_i R)}{\sin(\lambda_i R)} \right)^2 + \lambda_i^2 R^2 - \frac{1}{4} \right] \frac{\sin^2(\lambda_i R)}{\pi \lambda_i^3 R} \\
&= \left[\lambda_i R \cos^2(\lambda_i R) - \sin(\lambda_i R) \cos(\lambda_i R) + \lambda_i R \sin^2(\lambda_i R) \right] \frac{1}{\pi \lambda_i^2} \\
&= \left[\lambda_i R - \sin(\lambda_i R) \cos(\lambda_i R) \right] \frac{1}{\pi \lambda_i^2}
\end{aligned} \tag{D.16}$$

以上より，式(D.13)と(D.16)を式(D.12)に代入して，定数 A_i について解けば

$$A_i = (T_0 - T_\infty) \sqrt{2\pi} \frac{\sin(\lambda_i R) - \lambda_i R \cos(\lambda_i R)}{\lambda_i R - \sin(\lambda_i R) \cos(\lambda_i R)} \tag{D.17}$$

となる．したがって，式(D.17)を式(D.9)に代入すれば求める温度分布 $T(r, t)$ は

$$T(r, t) = (T_0 - T_\infty) \sum_{i=0}^{\infty} \left[\frac{2(\sin(\lambda_i R) - \lambda_i R \cos(\lambda_i R))}{\lambda_i R - \sin(\lambda_i R) \cos(\lambda_i R)} \cdot \frac{\sin(\lambda_i r)}{\lambda_i r} \cdot e^{-\kappa \lambda_i^2 t} \right] + T_\infty \tag{D.18}$$

となる．ただし， $\lambda_i (i = 0, 1, 2, \dots)$ は式(D.15)の解である．