

# 超臨界流体部会 *NEWSLETTER*

No.18 (Feb. 2014)

日本で最も超臨界流体の研究者が集まっている団体といえば、化学工学会超臨界流体部会であることに異を唱える者はいないであろう。また、超臨界流体部会は化学工学会の他の部会に比べて活発に活動している方だといわれているが、近年はその活動が頭打ちになっている印象を受ける。現状の打開には、超臨界流体部会が研究の交流と情報の発信・取得の場として魅力的なものになる必要がある。そして、超臨界流体利用技術が企業にとって魅力的な技術である認識を広めることが必要である。

超臨界流体利用技術は、徐々に実用化されてはいるが、本来ならもっと多くの実用化事例があってもおかしくない技術であるように思う。これには様々な要因が考えられるが、2つの点を挙げる。

一つ目は、実験室レベルでは成果が出て実機を実用的なコストで作れないケースである。これは、スケールアップに必要なエンジニアリング技術の不足、装置上の問題、法律上の問題が考えられる。それには、相平衡や溶解度などのデータ、反応器や分離プロセス、ポンプや背圧弁など必要な技術・データが多岐にわたり、前号で阿尻部会長が指摘されたとおり複数の研究者が参画して知恵を出し合う場が必要であろう。場といっているが、超臨界流体コーディネータのような人が、複数の研究者をつないで場としての役割を果たすというのも方法の一つである。

二つ目は、本来なら超臨界流体を試すべき技術が、企業の目に留まらない、もしくは留まったとしてもコスト的に合わない、あるいは自社で対応できる技術ではないという先入観により、検討に上らない事例である。私は2006年から1年ほど経済産業省に出向していたが、経産省内でも超臨界流体は実用化フェーズに入っているはずなのに実用化していない技術の一つという認識があり、それを払しょくするのに苦労した経験がある。別に実用化した会社が他社に利用されるのを恐れてこっそり事業化しているわけではない。確かにWebや学会発表で紹介されたりしているが、意図的に情報を集めようと思っている人にしか目に留まらないため、関心がない人には超臨界流体利用技術が実用化している感じがしないのである。なんとか成功事例を人の目に触れる形で発信して、多くの会社で超臨界流体の利用を検討したくなるような情報を示すことが大切であるように思える。

成功事例の発信については、部会員が企業参加者の多い講演の依頼を受けた際に、発表の中に入れることが最も有効なのではないか。ときどき成功事例を集めようという話が出るが、例えば、それぞれの事例を1枚で紹介する説明資料を部会で用意して、部会員が発表資料として自由に使える素材として提供する。実用化年表(日本版・世界版)も素材として提供する。場合によっては、超臨界流体を紹介する図も素材として提供する。化学工学会超臨界流体部会提供と書かれた素材を使ったプレゼンが部会員によって数多くなされるならば超臨界流体部会が盛り上がるきっかけとなる。

部会の活性化という点では、例えば超臨界流体部会のホームページが、外部の人が見たとき部会に入りたいと思えるようになっているか、活発に活動している部会に見えているかということ、残念ながらホームページの更新が遅くお世辞にも魅力あるとは言い難い状況である。また、部会員に対しても部会員専用のホームページの活用率はそれほど高くない状況である。部会活動としては、化学工学年鑑の執筆や、開催予定の学会情報の提供、秋季大会でのシンポジウムの運営や、サマースクールなどの各種セミナーの開催を行っているが、もっと部会に入るメリットを高めていく努力が必要である。

阿尻部会長は、超臨界流体部会の活性化のため部会の改革に強い意欲を示されていた。私も、超臨界流体技術が日本の未来を照らす技術の一つになるように、協力してまいりたいと考えている。

超臨界流体部会・副部会長 相澤 崇史(産業技術総合研究所)

## 第12回サマースクール報告

2013年8月1日の13時から8月2日の午後まで、千葉県船橋市にあるクロスウェーブ船橋にて超臨界流体部会第12回サマースクールが開催されました。今回は、「バイオマス有効利用のための超臨界流体技術」という内容で、実学的なご講演を8名の講師の先生方をお願い致しました。参加者は2日間で総勢70名（講師含む）となりました。



今、再び諸先生方のご講演を振り返りますと、トップバッターの東北大学の渡邊 賢先生は、「温度制御とバイオマス変換」というタイトルでご講演頂きました。バイオマスをどのように利用するにせよ、温度制御は、非常に重要である問題で大変興味深いご講演でした。静岡大学の岡島いづみ先生か

らは、具体的な取り組み事例として、「亜臨界・超臨界水を用いるペーパースラッジ及び大型藻類の利活用技術」について、ご講演頂きました。パルプスラッジも大型藻類も大量に発生するバイオマスでありながらその有効な利活用方法が確立されておらず、これらの解決に先鞭を着ける様にご講演でした。豊橋技術科学大学の大門裕之先生からは、「広域・産学官民・農商工観連携による下水処理場バイオマスパーク事業とパラダイムシフトの誘発」というタイトルでご講演頂きました。偶発的な結果としてバイオマスの利活用を考えるのではなく、予め何をどれだけ作るのか、という点からバックキャストして全体プロセスを考えるという画期的な発想での取り組みのご紹介で非常に有意義なお話でした。農業・食品産業技術総合研究機構からお越し頂いた柚山義人先生からは、「バイオマス利活用システムの構築と要素技術開発」というタイトルでご講演頂きました。先生のご講演も大門先生のご講演と同様に、バイオマス利活用という出口論から個々の要素技術を導き出すという方法で俯瞰的なお話をお聞かせ頂きました。また、バイオマスの研究を人口に膾炙するために、精力的にご活躍されている先生は、ラジオ番組や学校訪問などでの啓蒙活動を積極的に行われ、バイオマスのテーマソングまでご披露頂きました。

2日目のトップバッターである一関高専の長田光正先生より「高温高压水を利用したキッチン系バイオマスからの機能性食品素材の開発」というタイトルでご講演を頂きました。最終製品の性状と希少性や商品性の観点からスクリーニングされた化合物に注目して研究を進められておられ、興味深いご講演でした。産業技術総合研究所の森本正人先生からは「重質油の改質反応に及ぼす超臨界水の効果」についてご講演頂きました。炭化水素を如何に分解し、軽質化するかということはバイオマスのエネルギー変換においても重要な課題であり、貴重なお話をお聞きすることができました。宇都宮大学の佐藤剛史先生からは、「高温高压水中での可溶化・水素化・ガス化のバイオマス改質反応への応用」に関してご講演頂きました。処理における逐次的な過程についてご考察されており、メカニズムについてよくわかるお話をお聞かせ頂きました。最後は、名古屋大学の後藤元信先生から「亜臨界・超臨界流体ならびにマイクロ波を利用した藻類からの 有価物の抽出」というタイトルでご講演頂きました。超臨界流体だけでなく、マイクロ波を併用することで、より緻密な抽出が可能であること、幅広い対象からの抽出が可能であることなどご説明を頂きました。

「バイオマス」という切り口で超臨界流体技術を客観視できないか、というのが今回の企図でしたが、諸先生方のご講演は、企画サイドの期待を上回るものでした。あらためて、ご講演頂きました先生方へ感謝申し上げます。これを機に更なる異業種交流、異分野交流、実用化促進が進むことを期待して止みません。

最後に、企画、運営にあたりご尽力頂きました、宇都宮大学、佐藤剛史先生、東北大学、青木宣明先生及び佐藤郁子様にご場をお借りして感謝申し上げます。

川尻 聡 ((株)竹中工務店)

## 化学工学会第 45 回秋季大会シンポジウム

「亜臨界・超臨界流体を含む系の物性研究の最前線」, 「亜臨界・超臨界流体の高度利用技術の新展開」報告

岡山大学において 2013 年 9 月 16 日 (月) から 18 日 (水) の期間、化学工学会第 45 回秋季大会が開催され、当部会では、S-14「亜臨界・超臨界流体の高度利用技術の新展開」を主催、基礎物性部会との共催により S-13「亜臨界・超臨界流体を含む系の物性研究の最前線」を開催しました。オーガナイザーとして佐々木満先生 (熊本大)・堀川愛晃様 (日本分光)・相澤崇史様 (産総研) と佐藤 (東北大) の 4 名で運営いたしました。

S-13 では講演数 15 件 (含招待講演 1 件)、S-14 では講演数 38 件 (含招待講演 3 件) と非常に多くの方に講演申込み頂きました。

招待講演は以下の 4 件のご講演をお願いしました。

- ・木村 佳文先生 (同志社大理工)「超臨界流体中での電荷移動反応とプロトン移動反応」(S-13)
- ・馬場 健史先生 (阪大院工・生命先端)「メタボロミクスにおける超臨界流体テクノロジーの可能性」(S-14)
- ・本間 格先生 (東北大多元研)「超臨界流体プロセスの太陽電池、リチウムイオン電池先端材料合成への応用」(S-14)
- ・堀添 浩俊先生 (名大工)「超亜臨界溶媒利用プロセス研究開発事例と展望」(S-14)

木村先生と馬場先生は化学工学会に初めてのご参加とのことでした。皆様と良い情報交換できたのではないかと思います。本間先生、堀添先生には非常に多くの研究事例をご紹介いただきました。

S-13 シンポジウムでは、9 件の学生賞対象講演から優秀な発表を行った 2 名の学生を表彰しました。なお、賞状は基礎物性部会長と超臨界流体部会長との連名となっております。表彰は 16 日の 17:00 過ぎから行いました。以下に学生賞受賞者を講演番号順に示します。

- ・中村 崇晃さん (東北大院工)「エチレン/ 酢酸ビニル共重合体(EVA)製造に関する 4 成分系相平衡のシミュレーション」
- ・高原 梢江さん (信州大院理工)「紫外可視分光法を用いた飽和溶解圧力探索法による超臨界 CO<sub>2</sub> 中の有機物の溶解度測定」

学生賞授与後に両部会長とともに撮影した記念写真を次に掲載いたします。



S-14 シンポジウムでは 30 件の学生賞対象講演から優秀な発表を行った 6 名の学生を表彰しました。学生賞は非常にレベルの高い僅差の争いであり、惜しくも受賞を逃した学生も受賞者に劣らないレベルでありました。以下に学生賞受賞者を講演番号順に示します。

- ・名内 一貴 さん（静大院工）「亜臨界水前処理+同時糖化発酵を用いるペーパースラッジからのバイオエタノール生成」
- ・孕石 翔吾 さん（静大院工）「超臨界流体を用いるアラミド繊維強化プラスチックのリサイクル」
- ・大下 春菜 さん（中央大理）「メチルアミン水溶液を用いたポリカーボネート製品の水熱解重合」
- ・林 祐衣 さん（名大院工）「超臨界アルゴン/水溶液界面におけるパルスアーク放電プラズマの生成および反応への応用」
- ・中安 祐太 さん（東北大多元研）「超臨界流体セレン化・硫化法による CZTS 系太陽電池用化合物半導体薄膜の作製」
- ・横崎 祐太 さん（東工大院理工）「超臨界溶媒含浸法による眼科ドラッグデリバリーシステム作製における水添加の影響」

優秀学生の表彰式は、18 日の講演終了（12:00）より行いました。授賞式後の阿尻部会長との記念写真を掲載します。生憎、大下さんだけが表彰式に出席頂きました。今後、表彰式の開催日時に関して工夫する余地があります。



今回、学生賞のノミネート数が多かったため審査員の皆様には一人あたりの審査件数が多くなってしまい、大変なご負担をお掛けしました。また座長に関しても、学会本部から産業界からも人選するようにとの通達があり、座長二人体制となったために、座長としての拘束が長時間となりご迷惑をおかけしました。最後に本シンポジウム開催にあたりご協力頂きました全ての皆様に心から厚く御礼申し上げます。

佐藤善之（東北大学）



## エチレン/ 酢酸ビニル共重合体(EVA)製造に関する 4 成分系相平衡のシミュレーション

東北大学大学院 中村 崇晃

我々の生活に欠かせないポリマー製品の用途拡大に伴い、多様な機能を有するエチレン共重合体が生産されている。中でもエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)は、酢酸ビニル(VA)含有量の操作により、様々な特性を幅広く変化させることが可能であるため有用である。目的の性質を有する EVA の製造には、モノマー溶液に対するエチレン溶解度の知見が必須となる。

そこで本研究では、その基礎となる EVA/VA/エチレン 3 成分系相平衡データに加え、実プロセスで溶媒として使用されるメタノールを含む 4 成分系相平衡データの測定をした。また、広い条件下における相平衡の知見獲得を目的とし、高圧ガス+ポリマー系に適用例の多い Sanchez-Lacombe(SL)状態式による相平衡のシミュレーションも行う。

測定には synthetic 法の装置を使用した。本装置は小型軽量のため、秤量により直接組成決定が可能であり、ガス成分を追加することでセル内の組成を逐次変更可能であるため、迅速な相平衡測定が可能である。測定により、本系は気液平衡、気液液平衡、液液平衡など複雑な相挙動を示した。また、

Fig. 1 は、SL 状態式による 3 成分系相平衡データの推算結果である。Fig. 1 のように状態式を用いて相平衡推算を行うことで、測定の労力を削減し、広い条件下での相平衡データを獲得が可能になる。

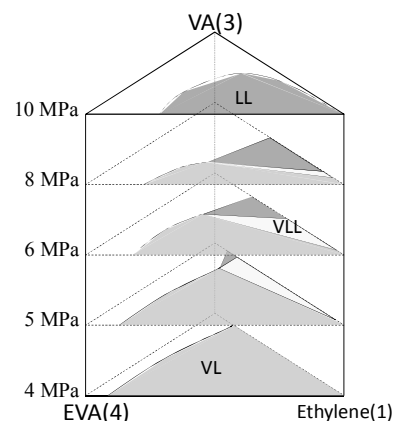


Fig. 1 Prediction result of phase equilibria of the EVA/VA/ethylene ternary system (373.14 K)



## 紫外可視分光法を用いた調和溶解圧力探索法による 超臨界 CO<sub>2</sub> 中の有機物の溶解度測定

信州大学大学院 高原 梢江

この度は本部会シンポジウムにおいて学生賞を頂き、大変光栄に存じます。以下に本研究の概要を紹介いたします。本研究では、超臨界 CO<sub>2</sub> に対する低溶解性有機デバイス材料の溶解度測定への紫外可視分光法を用いた飽和溶解圧力探索法の適用性を検討しました。本手法は、Ngo ら (AICHE J., 47, 2566 (2001)) の溶解度測定手法を改良したものです。開発した装置図を Fig. 1 に示します。本手法では、まず体積既知の窓付セル(8)に既知量の溶質を充填します。次に、所定温度に加熱した窓付セルに CO<sub>2</sub> を導入・加圧します。加圧に伴い溶質が溶解する様子を、光源(11)から光を透過して得られる吸光波形の変化から判断します。充填した溶質が全て溶解した場合は吸光波形の変化がなくなり、このときの圧力を飽和溶解圧力とします。そして、溶質の充填量と飽和溶解圧力から溶解度を計算します。本手法を利用して温度 353.2 および 373.2 K、圧力 16~23 MPa の範囲におけるテトラセンの溶解度測定を行った結果、信頼性の高いデータが測定可能であることがわかりました。その溶解度は、 $y_2 = 10^{-7} \sim 10^{-6}$  (モル分率) 程度でした。また、PSRK 状態方程式を用いてテトラセンおよびペンタセンの溶解度推算を試みた結果、テトラセンの溶解度は良好に再現可能であり、さらにペンタセンの溶解度はテトラセンより 3 桁程度低いことがわかりました。今後は、他の材料への適用性の検討を行うことで本手法の汎用性を広げ、より有用な溶解度測定法の提案を目指して参ります。

この度は本部会シンポジウムにおいて学生賞を頂き、大変光栄に存じます。以下に本研究の概要を紹介いたします。本研究では、超臨界 CO<sub>2</sub> に対する低溶解性有機デバイス材料の溶解度測定への紫外可視分光法を用いた飽和溶解圧力探索法の適用性を検討しました。本手法は、Ngo ら (AICHE J., 47, 2566 (2001)) の溶解度測定手法を改良したものです。開発した装置図を Fig. 1 に示します。本手法では、まず体積既知の窓付セル(8)に既知量の溶質を充填します。次に、所定温度に加熱した窓付セルに CO<sub>2</sub> を導入・加圧します。加圧に伴い溶質が溶解する様子を、光源(11)から光を透過して得られる吸光波形の変化から判断します。充填した溶質が全て溶解した場合は吸光波形の変化がなくなり、このときの圧力を飽和溶解圧力とします。そして、溶質の充填量と飽和溶解圧力から溶解度を計算します。本手法を利用して温度 353.2 および 373.2 K、圧力 16~23 MPa の範囲におけるテトラセンの溶解度測定を行った結果、信頼性の高いデータが測定可能であることがわかりました。その溶解度は、 $y_2 = 10^{-7} \sim 10^{-6}$  (モル分率) 程度でした。また、PSRK 状態方程式を用いてテトラセンおよびペンタセンの溶解度推算を試みた結果、テトラセンの溶解度は良好に再現可能であり、さらにペンタセンの溶解度はテトラセンより 3 桁程度低いことがわかりました。今後は、他の材料への適用性の検討を行うことで本手法の汎用性を広げ、より有用な溶解度測定法の提案を目指して参ります。

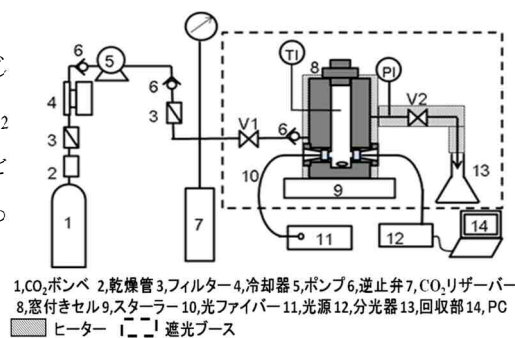


Fig. 1 溶解度測定装置図



## 亜臨界水前処理+連続糖化発酵を用いるペーパースラッジからの バイオエタノール生成

静岡大学大学院 名内 一貴

この度は化学工学会第 45 回秋季大会超臨界流体部会主催シンポジウムにおいて学生賞を頂き大変光栄に思っています。本研究で用いたペーパースラッジ(PS)は、紙の生産工程で大量に排出されているので、収集コストが不要、有機物の大部分がセルロース、糖化や発酵の阻害物質であるリグニンが含まれていないなど、バイオエタノールの原料として優れた特徴を持っています。一方、PS には工場からの排出過程で防腐剤が添加されており、酵母によるバイオエタノールの発酵において阻害物質として働きます。

本研究では亜臨界水による前処理を用いて PS 中の防腐剤を選択的に分解・除去した後、連続糖化発酵法を用いて高速・高収率でバイオエタノールを生成するプロセスを開発しました。240℃、5MPa の亜臨界水により 3 分間前処理して防腐剤を完全に分解した PS を、48 時間酵素糖化した後、24 時間エタノール発酵することで、PS 中のセルロース 100g から 38.7g のエタノールを生成することが可能でした。また今回のエタノール生成プロセスのエネルギー効率 は 1.77 と良好な値が得られました。以上のことから、PS から高速・高収率でバイオエタノールを生成する技術を開発することが出来ました。

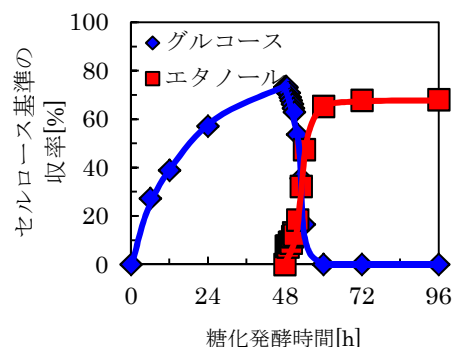


Fig.1 亜臨界水前処理した PS の連続糖化発酵法によるグルコースとエタノール生成



## 超臨界流体を用いるアラミド繊維強化プラスチックのリサイクル

静岡大学大学院 孕石 翔吾

この度は第 45 回化学工学会秋季大会において栄誉ある学生賞を受賞させて頂き、身に余る光栄に感謝しております。アラミド繊維強化プラスチック (AFRP) はアラミド繊維と熱硬化性樹脂を複合した材料であり、高強度、高耐久性かつ軽量という特長をもっており、高架橋等の構造物の耐震補強や劣化補修などに広く使用されています。そして今後、耐用年数を迎える構造物から多くの廃 AFRP が排出されると予想されています。一方、AFRP 中の熱硬化性のアミン硬化エポキシ樹脂は分解が困難なために、新しいリサイクル技術の開発が求められています。

本研究では、バッチ反応器を用いて AFRP を超臨界流体で処理して AFRP 中のアミン硬化エポキシ樹脂を分解し、熱劣化の少ないアラミド繊維を分離・回収することを目的としています。最適条件の決定のために圧力 10MPa の下で、270~320℃の超臨界アセトンを用いて AFRP 中のエポキシ樹脂の分解を行いました。Fig. 1 に示すように、反応温度の上昇に伴ってエポキシ樹脂の分解速度は上昇しました。次に各温度においてエポキシ樹脂の分解率が 100%に達している反応時間で AFRP を分解し、回収したアラミド繊維の引張り強度の試験を行いました。その結果、引張り強度の低下が最も少ない 320℃、10MPa、反応時間 7 分を最適処理条件と決定しました。以上の結果から、超臨界アセトンを用いると AFRP 中のアラミド繊維を再利用可能なことが明らかになりました。

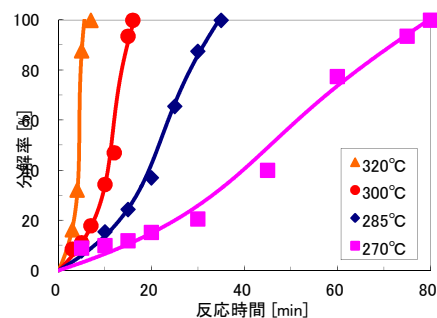


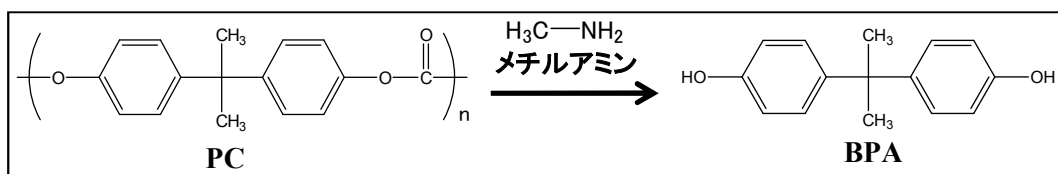
Fig.1 超臨界アセトンを用いた AFRP 中のエポキシ樹脂の分解 (10MPa)



## ポリカーボネート製品のケミカルリサイクルについての研究

中央大学大学院 大下 春菜

プラスチックはその利便性から様々な製品に使用されていますが、その一方で大量の廃棄プラスチック(廃プラ)が問題になっています。廃プラの解決策の一つにケミカルリサイクルがあり、プラスチックのモノマー化が研究されています。当研究室では、耐久性、難燃性に優れたポリカーボネート(PC)の解重合に取り組み、メチルアミンを添加した熱水が有効であることを発見しました。私は、メチルアミン水溶液によるPCのリサイクルを提唱するには実製品を用いた実験が必要であると考え、一般に売られている商品(スマートフォンのケース)を用いて実験を行いました。当初、実製品がモノマーのビスフェノールA(BPA)に解重合したことから、メチルアミン水溶液の有効性が確認できたものの、実製品から得られるBPA収率は試薬会社から購入したPC(市販品PC)に比べ低くなる傾向がありました。FT-IRやTG-DTA等の分析を行ってもこの原因は解明されず、困難を極めました。しかし最終的には、PC製品は市販品PCに比べてフェノールを多く生成していたことを見つけ、今回の学会で発表することができました。発見する研究の楽しさ、簡単にはいかないという研究の難しさを知りました。今回「学生賞」をいただきましたが、私一人では至らず、指導教員の船造先生、田口助教、研究室の皆さん、学会を通じて私の研究に意見してくださった皆様に、この場をお借りし深く感謝致します。



## 高圧アルゴン/水溶液界面における パルスアーク放電プラズマの生成および反応への応用

名古屋大学大学院 林 祐衣

気液界面において生成されるプラズマは可視・紫外光や衝撃波に加え、多くの化学的活性種、特にOHラジカル等の酸化活性種を多く生成することから水中の難分解物質の分解をはじめとした多くの化学プロセスへの応用が検討されている。通常、このような気液界面放電プロセスは低圧もしくは大気圧雰囲気下において放電を行う。しかし本研究では気相を大気圧以上の高圧雰囲気とし、高圧ガス/水溶液界面プラズマを新たな化学反応場として用いた。このような反応場は大気圧プラズマとは異なる化学反応を誘発することが期待される。本報では高圧アルゴン/水溶液界面においてプラズマを生成し、液相においてアミノ酸およびペプチドの生成を行った。

酢酸アンモニウム水溶液に対して常圧および高圧雰囲気下において気液界面放電を行ったところ、臨界圧力以下の高圧アルゴン雰囲気下において特異的にアミノ酸生成が行われることがわかった。さらにグリシン/アラニン/バリンの各アミノ酸水溶液に対して放電を行ったところ重合反応が誘発され、それぞれのアミノ酸から構成されるペプチドが生成した。雰囲気圧力を高圧にするほど重合反応は促進し、より高重合度のペプチドが生成した。しかしながらアルゴンの臨界圧力( $P_c=4.86$  MPa)を超えた超臨界アルゴン雰囲気下における放電では臨界アルゴン以下の高圧雰囲気下と比べ、重合は促進しなかった。これらの反応の主要因および化学反応機構はまだ不明な点が多い。今後は化学反応場としての応用の検討を行うと同時にプラズマの放電特性の測定を行うことでこれらの反応メカニズム解明を検討していきたい。



放電の様子



## 超臨界エタノールセレン化・硫化プロセスによる

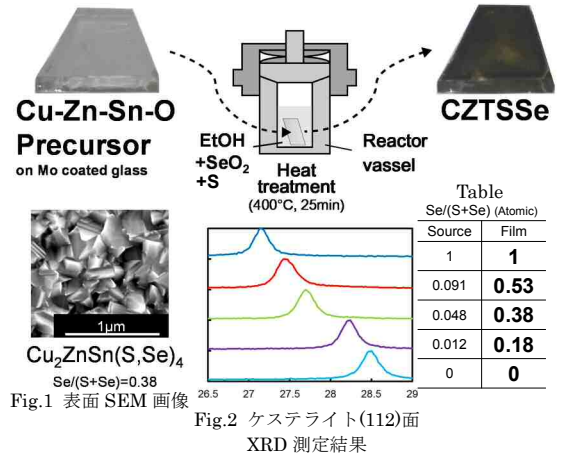
### 太陽電池用 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜作製の低コスト化の研究

東北大学大学院 中安 祐太

近年、安価元素のみで構成され、かつ光吸収係数が高く薄膜化が可能な、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTSSe) 光吸収層を用いた CZTS 系太陽電池が、将来有望な低価格太陽電池として盛んに研究が行われている。一般的に CZTSSe 薄膜の作製には、真空蒸着法で作製した金属膜を  $550^\circ\text{C}$  以上で数時間かけ、高毒性かつ高拡散性である  $\text{H}_2\text{Se}$  および  $\text{H}_2\text{S}$  中で熱処理する、セレン化・硫化プロセスが不可欠である。

このような背景の下、我々はプロセスの低コスト化を目的として  $\text{H}_2\text{Se}$  および  $\text{H}_2\text{S}$  の代わりに、固体原料であるため吸引リスクの低く、安価な  $\text{SeO}_2$  および  $\text{S}$  単体を用いた超臨界エタノールセレン化・硫化プロセスを考案した。超臨界エタノールの高溶解性・還元性を利用する

ことによって、酸化物原料の利用を可能とするとともに、金属酸化物薄膜からの CZTSSe 薄膜へのコンバージョン反応をも可能とした。さらに本プロセスは、 $400^\circ\text{C}$ 、25 分の低温、短時間で還元反応と合金化反応が同時に行えるという利点を有しており、将来的には、セレン化・硫化プロセスに限らず様々な合成反応への応用が期待できる。

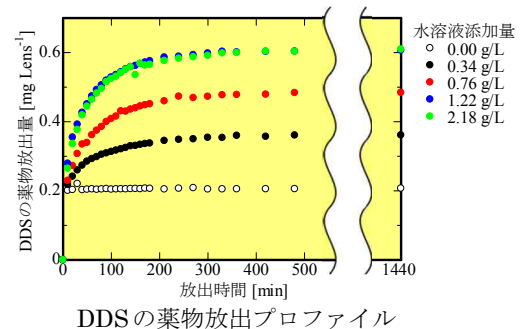


## 超臨界含浸法による眼科ドラッグデリバリーシステム作製における水添加の影響

東京工業大学大学院理工学研究科 横崎 祐太

この度は学生賞を授与していただき、誠に有り難うございます。今回の受賞を励みとし、今後も研究に精進してまいります。以下では、私の研究について簡単に紹介させていただきます。

眼球を対象とした薬物の新たな投与方法として、ソフトコンタクトレンズ(SCL)に薬物を担持させたドラッグデリバリーシステム(DDS)が注目されています。私たちは、薬物の導入法として二酸化炭素を用いた超臨界溶媒含浸法(SSI)を適用し、DDS の薬物放出を制御する因子の検討を行ってきました。本研究では、SCL を構成するヒドロゲルの構造が水を含むことにより緩和する性質に着目し、SSI を行う際に添加する水分量が与える影響について検討を行いました。



DDS の作製には含水率 59% の SCL、及び薬物としてサリチル酸を用いました。SSI の条件は温度 313 K、圧力 11 MPa で一定とし、操作因子として水溶液(SCL 用保存液)を  $0.00\sim 2.18 \text{ g L}^{-1}$  添加しました。作製した DDS について薬物放出実験を行ったところ、SSI において水が二酸化炭素に未飽和( $0.00\sim 0.76 \text{ g L}^{-1}$ )である場合には、DDS の薬物放出量は水溶液の添加量に応じて増減することが確認されましたが、飽和( $1.22\sim 2.18 \text{ g L}^{-1}$ )である場合には、薬物放出量に変化は現れませんでした。この結果から、SSI を行う際の二酸化炭素に対する水の溶解量が、DDS の薬物放出を制御する重要な因子であることが明らかになりました。



# 超臨界流体イオニクス基礎と材料・エネルギー・バイオプロセス応用

## ～超臨界流体の物理化学とプラズマ科学が切り拓く新しい学問領域～報告

平成 25 年 9 月 27 日に、東京工業大学田町キャンパスにおいて、超臨界流体イオニクス基礎と材料・エネルギー・バイオプロセス応用～超臨界流体の物理化学とプラズマ科学が切り拓く新しい学問領域～のシンポジウムが開催された。本シンポジウムは、文部科学省科学研究費補助金・新学術領域研究の「プラズマとナノ界面の相互作用に関する学術基盤の創成」領域が主催し、化学工学会超臨界流体部会も協賛として参画させて頂いた。

シンポジウムの冒頭において、東京大学の寺嶋和夫先生より、「プラズマとナノ界面の相互作用に関する学術基盤の創成」領域の概要と、本シンポジウムの趣旨について説明がなされた。続いて筆者が、「分子表面電荷分布を利用した超臨界二酸化炭素に対する溶解度の推算」と題して講演した。ここでは、量子化学計算により得られる分子表面電荷分布と熱力学関係式を組み合わせた超臨界二酸化炭素に対する医薬物質や金属錯体の溶解度の推算について紹介した。さらには、分子表面電荷分布から得られる化学ポテンシャルを利用し、超臨界二酸化炭素中の溶媒と構造の予測法についても紹介した。東京大学のシュタウス・スベン先生より、「臨界点近傍の密度揺らぎ場におけるプラズマ現象」についての講演がなされた。ここでは、臨界点近傍における密度揺らぎと Breakdown voltage との関係について述べられ、臨界点近傍のヘリウム中におけるプラズマを利用した nanodiamond の合成について紹介された。同志社大学の木村佳文先生より、「超臨界流体の溶液化学-分子分光額からのアプローチ」についての講演がなされた。ラマン分光法を利用した超臨界水中における水素結合の観察や、*p*-nitroaniline の solvatochromism 効果について講演された。また、溶媒和が超臨界水中での反応に与える影響として、電子移動速度が高密度領域でピークを有する等の理論的考察が紹介された。続いて、名古屋大学の高田昇治先生のご講演では、「超臨界流体中のレーザーアブレーションプラズマ生成、診断、超微粒子生成への応用」と題し、常温における水中のレーザーアブレーションを利用した金コロイドの形成や、アブレーションプラズマへの温度・圧力の影響、およびプラズマ照射による衝撃波、キャビテーションバブルの観察について紹介された。さらに、超臨界水、ならびに超臨界二酸化炭素中におけるレーザーアブレーションについても紹介があり、キャビテーションバブルの形成は、常温における水中と異なるといった実験結果が述べられた。東京工業大学の曾根正人先生は、「超臨界ナノプレーティングを用いたセラミックス/金属薄膜積層技術」について講演された。ここでは、超臨界ナノプレーティング法における超臨界二酸化炭素とメッキ反応液とのエマルション形成を利用した Ni 薄膜の作製について紹介され、ピンホールのないメッキに成功したと述べられた。さらに、超臨界ナノプレーティング法を利用した Cu 埋込み配線、ポリマー表面へのセラミックス/金属のパターン積層への応用や、セラミックスの作製についても述べられた。セラミックスの作製では、超臨界ナノプレーティング法により ZnO の緻密なメッキの形成について紹介された。最後に、名古屋大学の後藤元信先生より、「超臨界流体プラズマの物質変換への応用」と題し講演がなされた。超臨界流体中における pulsed power discharge では、高圧条件においてプラズマサイズが小さくなるといった観察結果や、臨界点近傍におけるストリーマや衝撃波の観察結果について紹介された。さらには、超臨界水中へのプラズマを利用した反応において、aniline 重合体の形成や、ZnO nanorod の形成について紹介された。水熱合成とプラズマ放電の影響により、微粒子形状が変化するという興味深い実験結果が紹介された。全講演終了後には、総合討論の時間が設けられ、「超臨界流体技術の実用化」について議論がなされた。ここでは、特に半導体・MEMS 分野での実用化を中心とした意見交換がなされた。さらには、「超臨界流体系の物性理論モデル」の今後の展望についても意見交換がなされた。

本シンポジウムは、超臨界流体に関する基礎物性と応用技術の両方の面から講演頂き、また意見交換をさせて頂く機会となり、基礎物性研究を専門とする筆者にとって、今後の研究展開に有益かつ貴重なものであった。

下山 裕介 (東京工業大学)

## 共催行事「日本化学会東北支部70周年記念国際会議・超臨界流体シンポジウム」報告

平成25年9月28日～30日の期間で平成25年度化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部70周年記念国際会議が東北大学川内北キャンパスにて開催されました。その一つのセッションとして企画されたのが「超臨界流体シンポジウム」であります。オーガナイザーは化学工学会東北支部から猪股宏（東北大）、鈴木明（産総研東北、現：東北大）が指名されました。国際シンポジウムということで、海外から2名招待講演をお願いしました。また、国内からも、超臨界流体部会のメンバーから招待講演を5件お願い致しました。同時開催のポスター発表は、化学工学・工業化学が該当分野になりますが、ここには70件の発表がありました。その90%は超臨界関係でありました。多くの会員の皆様からのご協力を頂き、70件というポスター発表に到達できましたこと、感謝申し上げます。

さて、シンポジウムは29日と30日の午前中が口頭の招待講演、それぞれ午後がポスター発表という構成でしたが、これは午後にノーベル賞受賞者等の特別講演会が組まれていたためです。

以下に招待講演のプログラムを掲載します。

### 29日（日） 9:00 - 11:00

29D1 阿尻 雅文(東北大学WPI-AIMR)

“Supercritical route for super hybrid materials”

29D2 Stephane Sarrade (French Atomic Energy Commission (CEA), France)

“Green Chemistry and Supercritical Fluids – Tools for The Synthesis and Characterization of Novel Material-”

29D3 大竹 勝人(東理大工)

“Return to the Phase Behavior : How the Phase Behavior Affects the Material Structure”

29D4 内田 博久(信州大工)

“Nanoparticle Design of Drugs by the Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS) Technique using Supercritical Carbon Dioxide”

### 30日（月） 9:00-10:30

30D1 後藤 元信(名古屋大院工)

“Chemical Reaction and Material Processing Using Pulsed Power in supercritical Fluids”

30D2 Marcus Petermann ( Ruhr-Universität Bochum, Germany)

“Supercritical Fluids in Process and Product Design”

30D3 児玉 大輔(日大工)

“Physical Properties of CO<sub>2</sub> + Ionic Liquid Systems”

それぞれの講演の概要を以下に紹介します。

阿尻先生は、かねてから進めている、超臨界水熱反応と表面修飾の同時処理によるハイブリッド材料の研究開発について、製造条件、修飾剤の選定、実用化に向けた高濃度化、磁性材料付与、対象物によっては実用に近い状況を動画も併用して説明されました。また、ハイブリッド材料開発のコンソーシアムについても組織構成や活動内容などを紹介されました。

Sarrade 先生は、Green Chemistry について本（フランス語）も出版されておりますが、超臨界流体を例にして、Green Chemistry の目指す指針やそのための方法論・技術についての持論を紹介するとともに、超臨界 CO<sub>2</sub> を用いた Sol-Gel 合成による材料開発、抽出、新しい分析法などの研究例を紹介されました。また先生のもう一つの専門である膜分離の取り組みの紹介もありました。同時に、フランスで Sarrade 先生が代表をつとめている団体（IFS）の組織や活動（MATCOS プロジェクト）についても紹介されました。

大竹先生は、シリカ+ポリマーの複合材料製造における相分離の役割について、実験結果から推察される材料製造のメカニズムを提案し、その重要性を力説されました。シリカの原料である TMOS (Tetra Methoxy Silane) に CO<sub>2</sub>+PMMA 系は、初期状態では完全相溶ですが、反応進行とともに相分離ははじめ、生成シリカ粒子がポリマー (PMMA) のマトリックス中の籠状の中に存在する構造となることが説明され、この構造を「vespula-like」として、CO<sub>2</sub> 分子の役割を考察中であることを発表されました。

内田先生は、これまでに精力的に進めてこられた RESS 法について、いろいろな材料についての結果 (主に微粒子サイズ) を処理条件の「過飽和度パラメータ」を独自に定め、これにより多くのデータがある程度説明できることを示し、上述のパラメータの有効性を解説されました。

二日目の最初の講演は、後藤先生でした。後藤先生は、熊本大学在籍の際から進めてこられたプラズマ利用による超臨界流体中での材料合成や反応について、反応条件と生成物との関係を図と写真、動画を交えて紹介されました。プラズマ放電の媒体の圧力依存性などは、現時点で原因が明確でないが、明確な影響があることなどが示され、新しい方法論としての研究課題の提示をされたようにも感じました。

Permann 先生は、Ruhr-University-Bochen の Thermodynamic 分野の教授ですが、本部会でも数名の先生方が使用されている RUB-Therm 社の磁気浮遊天秤を開発・販売しているグループであるとのことでした。講演では超臨界流体利用技術として欧州で盛んな「革のなめし」Tanning に関する事例が紹介されました。染色のような溶解・浸透ではなく、「液相浸透+圧力による押し込み」という機構が想定されることを関連データとともに説明されました。これについては質疑の際に、Sarrade 先生も依然に同様な実験をされて同じ機構を考察されたというコメントがなされました。

最後は、児玉先生の講演でしたが、目下推進されている最先端研究開発支援プログラム (FIRST) の成果として、超臨界流体とイオン液体に関する系の物性測定結果を紹介されました。従来のイオン液体で多用されたアニオン種ではなく、入手容易で安価なグラムを用いたイオン液体への CO<sub>2</sub> 溶解度などの報告でしたが、このような系は独自のもので今後のさらなる展開を計画しているとのことでした。



ポスターセッションは、29日、30日の昼頃に実施されました。ポスター賞は、審査委員の評点により、学会全体として授賞されることになりました。本セッションでのポスター賞は以下の通りです。

<学生ポスター賞の受賞者：発表番号順>

Vapor-liquid equilibrium measurements for modeling of supercritical fluid rectification of natural components

(東北大院工)○前田雄也, 大田昌樹, 佐藤善之, 瀧戸次郎, 大泉康, 猪股宏

Effects of the Solid co-Solvent on the Melting Point Depression of Organic Substances

(東理大院)○中村祐輝, 小林正範, 嶋田友一郎, 小林大祐, 庄野厚, 大竹勝人

Oxidative stability of zero-valent copper nanoparticles synthesized with a continuous supercritical hydrothermal method

(東北大院環境, 東北大院工, 産総研)○森岡卓也, 久保田茂樹, 武居正史, 林拓道, Smith Richard Lee

Application of PC-SAFT equation of state to modeling of high temperature and pressure phase equilibria with water and hydrocarbon association

(東工大院理工)○東郷昌輝, 下山裕介

Phase Behavior of PS/Tetramethyl orthosilicate/CO<sub>2</sub> Ternary System

(東理大院理, 産総研, 昭和樹脂)○松川博亮, 嶋田友一郎, 小林大祐, 庄野厚, 大竹勝人,  
依田智, 古屋武, 竹林良浩, 大川康夫

Foaming behavior of polymers with using mixtures of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> as foaming agent

(東理大工, 東理大院総化)○加藤丈博, 嶋田友一郎, 小林大祐, 庄野厚, 大竹勝人

Preparation and properties of O/W emulsion of high viscosity phosphonium ionic liquids

(山形大院理工)○進藤 康樹, 樋口健志, 會田忠弘

Application of PC-SAFT model to infinite dilution partition coefficient of aromatic compounds in ionic liquid and supercritical CO<sub>2</sub>

(東北大院環境, 東北大院工)○平賀佑也, 加藤彩, 佐藤善之, 渡邊賢, Smith Richard Lee

Development of an accurate prediction method for VOC adsorption equilibria under supercritical carbon dioxide conditions

(東北大院工)○宇敷育男, 大田昌樹, 佐藤善之, 猪股宏

GaN powder synthesis using Ga metal as a nutrient in supercritical ammonia

(東北大多元研, 日製鋼)○佐藤福馬, 包全喜, 富田大輔, 喬焜, 石黒徹, 秩父重英, 横山千昭

Evaluation of CO<sub>2</sub>/water/rock interactions for development of CO<sub>2</sub> geological sequestration technology

(東北大院環境, 産総研, 東北大院・エネ安研)○遠藤香, 劉弘揚, 藤井孝志, 須藤祐子, 橋田俊之

猪股宏 (東北大学)

## 編集後記

巻頭言と編集後記を両方記述するというのは奇妙な感じがいたしますが、今回も無事に編集を終えた充実感とご執筆いただいた先生への感謝の気持ちを胸に編集後記を書いております。ハードディスクに記録されたファイルを見ると、震災後の第14号から第18号までの編集を担当いたしました。今思うと、過去の編集方針をそのまま引き継いで発行しただけで、自分なりの工夫を加えることを怠っていたように感じます。例えば、部会の幹事の変更時に一言コメントをいただいて掲載するなど、部会の活性化につながるような活動がニューズレター編集委員として出来たのではないかと思えてなりません。ニューズレターですが、次号からは宇都宮大学の佐藤先生を中心に、原稿依頼と編集を行います。私は佐藤先生が伸び伸びと編集できるようにサポートする予定です。部会員の皆様におかれましては、引き続きニューズレター発行へのご協力をよろしくお願いいたします。

編集担当：相澤 崇史（産業技術総合研究所）  
佐藤 剛史（宇都宮大学）

## 行事予定

第24回超臨界流体部会 部会集会（主催）

日時：2014年3月18日（火）18:30～

場所：岐阜ワシントンホテル

〒500-8833 岐阜県岐阜市神田町7-7-4 TEL 058-266-0111

## 事務局連絡

会員宛配信情報がありましたら事務局宛、情報をお寄せください。

化学工学会超臨界流体部会 事務局（庶務担当）  
980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1  
国立大学法人 東北大学  
原子分子材料科学高等研究機構 阿尻研究室  
青木宣明、佐藤郁子  
TEL&FAX: 022-217-6321  
e-mail: i-sato@tagen.tohoku.ac.jp （佐藤）