

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06906

研究課題名(和文) 微粒子均一改質および均一混合が可能なプラズマ製剤用噴流層プラズマリアクターの開発

研究課題名(英文) Development of a spouted bed plasma reactor for surface modification of powder and homogeneous mixing

研究代表者

小林 信介 (KOBAYASHI, NOBUSUKE)

岐阜大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30345920

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)： 研究開発では、研究室において新たに開発した噴流層型プラズマリアクターを粒子コーティングという実アプリケーションに応用展開することを目的とした。実験では噴流層型プラズマリアクターの設計条件を明確にするため噴流層プラズマリアクター内での粒子及びプラズマ挙動の詳細について把握するとともに、プラズマによる粒子表面電荷制御条件の把握およびプラズマ処理微粒子のコーティングについて実験的検討を行った。その結果、噴流化速度において粒子とプラズマの接触効率が最大化することが明らかとなった。また印加電圧により粒子電荷制御が可能であり、課題は残っているものの微粒子のコーティングも可能であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

3次元立体構造を有する粒子の均一処理が困難であり、また粒子混合が不可能な従来のリモート型プラズマリアクターに対して、当該研究では微粒子の均一プラズマ処理および粒子の混合・造粒が一つの装置で連続的に可能な噴流層プラズマリアクターを開発する点で特色がある。当該研究開発では噴流層プラズマリアクター内での粒子の挙動およびプラズマの挙動を明らかにするとともに、プラズマ処理による粒子表面の静電気力制御が可能であることを示しており、今後の噴流層型プラズマリアクター装置設計において極めて有用な知見を提供している。

研究成果の概要(英文)： In the research, the newly developed spouted bed plasma reactor to the actual application of particle coating was applied. In the experiment, the details of the particles and plasma behavior in the spouted bed plasma reactor were evaluated in order to clarify the design conditions of the spouted bed type plasma reactor. The condition of the particle surface charge control by plasma and the coating of plasma treated particles were also conducted. It was clarified that the contact efficiency between particles and plasma was maximized at the minimum spouted velocity. In addition, the electric charge of the particle surface was controlled by applied plasma voltage, and the uniform coating of fine particles by the reactor was possible.

研究分野：反応工学

キーワード：プラズマ 噴流層 粒子改質 粒子混合

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

大気圧プラズマに関する研究は、岡崎らの「大気圧グロー放電」の研究を契機に幅広く研究開発されるようになり、材料改質や表面処理の分野においてもプラズマの利用が進んでいる。近年では材料改質や表面処理だけではなく粒子コーティングにおけるプラズマ利用も進んでおり、特に体内の決められた場所へ最適な時間に最適な速度で医薬品化合物を送り込みための薬物送達システム (Drug Delivery System: DDS) において低温プラズマを用いた製薬プロセス、「プラズマ製薬」が注目を集めている。

一般的な薬剤は、生理活性を有する医薬品化合物(薬物粉末)と生体不活性な医薬品添加物(高分子粉末)から構成され、薬物粉末と高分子粉末を混合することにより調剤を行っており、プラズマ製薬においては図 1 に示すように高分子粉末にプラズマを照射することで粒子表面をプラズマ誘起し、その後薬物粉末を混合することで薬物含有複合粉末の製造を行っている。

現在のプラズマを用いた微粒子コーティングにおいては、これまで粒子用のプラズマリアクターが無かったため、比較的処理対象物形状に制限の少ないリモート型プラズマ装置が用いられており、また無酸素雰囲気下での処理が必要なプラズマ誘起粉末と薬物粉末との混合においても別の混合用ボールミルが利用されている。そのため、プラズマ失活や薬剤のコンタミが課題となっていた。

そこで当該研究開発では様々な粒子表面の均一プラズマ処理および粒子混合が連続的、かつ効率的に可能な噴流層プラズマリアクターを粒子コーティングに応用することで簡便かつ安全性に優れたプラズマ微粒子コーティング装置を開発することを目的としている。

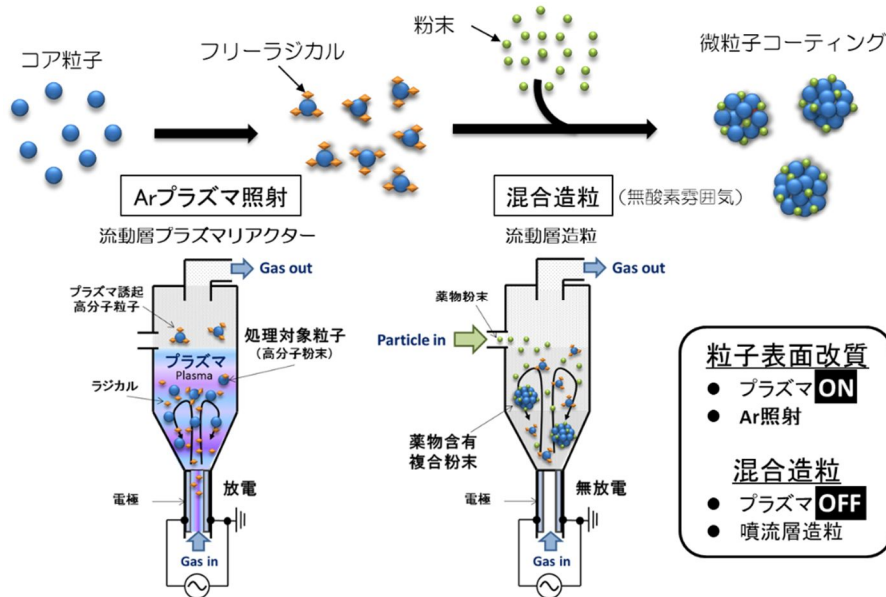


図 1 プラズマ誘起高分子表面ラジカルを利用した粒子コーティング

### 2. 研究の目的

#### 目的 1. (噴流層内での粒子およびプラズマ挙動の把握)

噴流層構造や粒子性状により層内での粒子流動状態は異なり、また流動状態はプラズマ挙動、ひいては粒子の反応性や混合に影響を与える。そのため、流動化条件やプラズマ条件がプラズマリアクター内の粒子挙動およびプラズマ挙動に与える影響について定量的な評価を行った。

#### 目的 2. (プラズマ処理粒子の性状および粒子コーティングの把握)

ガス流量や粒子充填量等の流動化条件や電圧や周波数等のプラズマ発生条件、さらには処理時間等の処理条件がプラズマコーティングにおいて重要な表面粒子電荷に与える影響を把握するとともに、プラズマ処理を行った微粒子のコーティング性について評価を行った。

### 3. 研究の方法

上記目的 1. (噴流層内での粒子およびプラズマ挙動の把握)、目的 2. (プラズマ処理粒子の性状および粒子コーティングの把握)を行うため、以下 4 つの研究項目について実験的検討を行い、噴流層型プラズマリアクターを用いた微粒子コーティングプロセスを確立する。

#### [1] 噴流層型プラズマリアクター内での粒子の挙動

噴流層プラズマリアクターにおける粒子挙動を把握するため、図 2 に示すような石英製プラズマノズルおよび図 3 に示すようなガラス製二次元噴流層を製作し、噴流層内での粒子挙動を把握した。粒子挙動の把握には高速ビデオカメラを用い、PIV 分析を行った。なお、粒子には PP (ポリプロピレン) を用い、流動化 (プラズマ) ガスには Ar を用いた。

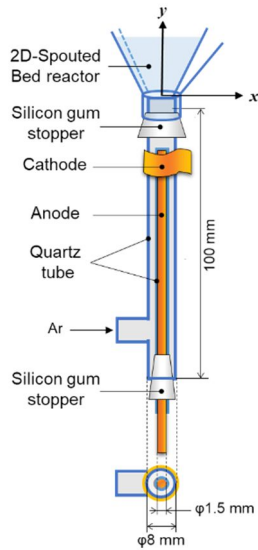


図2 プラズマジェットノズル概略図

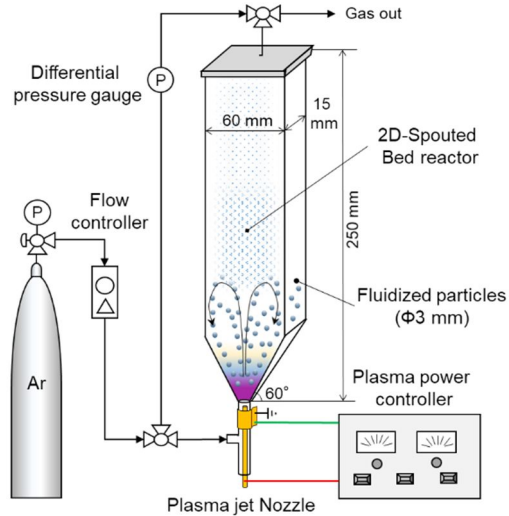


図3 2次元噴流層型プラズマリアクター概略図

## [2] 噴流層プラズマリアクター内でのプラズマの挙動

粒子挙動の把握と同様に2次元噴流層を用いて高速ビデオカメラによるプラズマ挙動の観察および輝度計を用いた噴流層内の輝度測定を実施した。なお、粒子にはPP（ポリプロピレン）を用い、流動化（プラズマ）ガスにはArを用いた。

## [3] 噴流層プラズマリアクター内粒子の粒子電荷の把握

プラズマコーティングにおける粒子間の付着力は表面電荷により制御可能であることから、当該実験においては石英製の3次元噴流層型プラズマリアクターを用いて粒子へのプラズマ処理実験を行い、流量、充填量などの流動化条件、電圧などのプラズマ条件、および反応時間などのプラズマ処理条件を変化させて、得られるプラズマ処理粒子の表面電荷測定を実施した。

## [4] 噴流層プラズマリアクターを用いた粒子コーティング

3次元噴流層型プラズマリアクターを用いてコア粒子となるPPおよびコーティング粒子となるグラファイトの混合・コーティング実験を実施し、SEMによるコーティング粒子の観察を行うとともに、粒度、強度、密度等得られるコーティング粒子の性状評価を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 噴流層型プラズマリアクター内での粒子の挙動

図4にガス速度と層内圧力損失の関係を示す。噴流層リアクターには300個のPP粒子が充填しており、印加電圧は7kVである。図中のマーカーは平均値、エラーバーは標準偏差を示しており、以降図のマーカーは平均値、エラーバーは標準偏差を示している。比較的大きな粒子が流動・噴流することから、ガス流量が大きくなるとともに、層内圧力損失のバラつきも大きくなる傾向が見られた。

ガス速度と圧力損失の関係は、噴流層における典型的な挙動を示しているものの、プラズマジェットを用いて流動化を行った場合とアルゴンガスのみで流動化を行った場合において、ガス速度に対する圧力損失の挙動は大きく異なっており、プラズマジェットを用いることにより濃厚領域、臨界値、希薄領域、いずれの状態においても圧力損失の低下が見られた。最小噴流化速度、 $U_{ms}$ についても若干の違いが見られ、プラズマジェットの場合は、9.4 m/s、アルゴンガスで流動化させた場合には10.4 m/sであり、プラズマジェットを用いた場合において約10%の $U_{ms}$ の低下が見られた。これは前報(Zhang *et al.*, 2019)の結果と良好に一致していた。

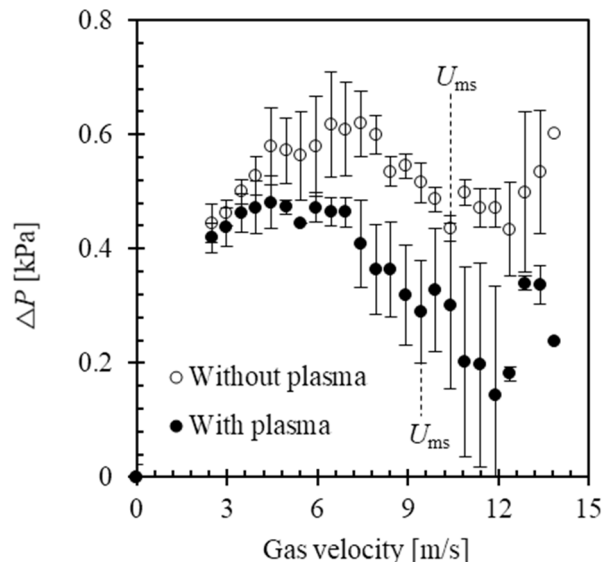


図4 粒度化速度と圧力損失の関係

## (2) 噴流層プラズマリアクター内でのプラズマの挙動

図5にハイスピードカメラ (fps: 10,000) で撮影した噴流層リアクター内のプラズマの様子を示す。尚、この撮影においてはLED照明を点灯している。入口ガス流量は25.2 L/min、印加電圧は7 kVであり、図の上段は粒子なし、下段は300個のPP粒子が充填してある。図は連続した写真を示しているが、各フレームによりプラズマフィラメントの形状や大きさ、見た目の明るさは大きく異なり、プラズマは1/10,000 s以上の速さで大きく変化していることが分かる。粒子を充填していない場合、ジェットノズル上方に障害物がないため、鉛直方向に発光するフィラメント状のプラズマが確認されている。一方、ジェットノズル直上に粒子が存在する場合にはプラズマは粒子表面および粒子間を縫うように形成されている。そのため、粒子の存在によりプラズマの挙動は大きく影響を受けることになる。また粒子層を抜けた後にも層上部よりフィラメント状のプラズマが多方向に形成されており、粒子が流動化している場合においては、粒子の存在によりプラズマが遮断されているわけではない。粒子の動きはプラズマの変化に比べて遥かに遅く、粒子が動く僅かな間にプラズマ形状は大きく変化しているが、層内のプラズマ挙動は噴流層内の粒子流動によっても大きく影響を受けるものと考えられる。

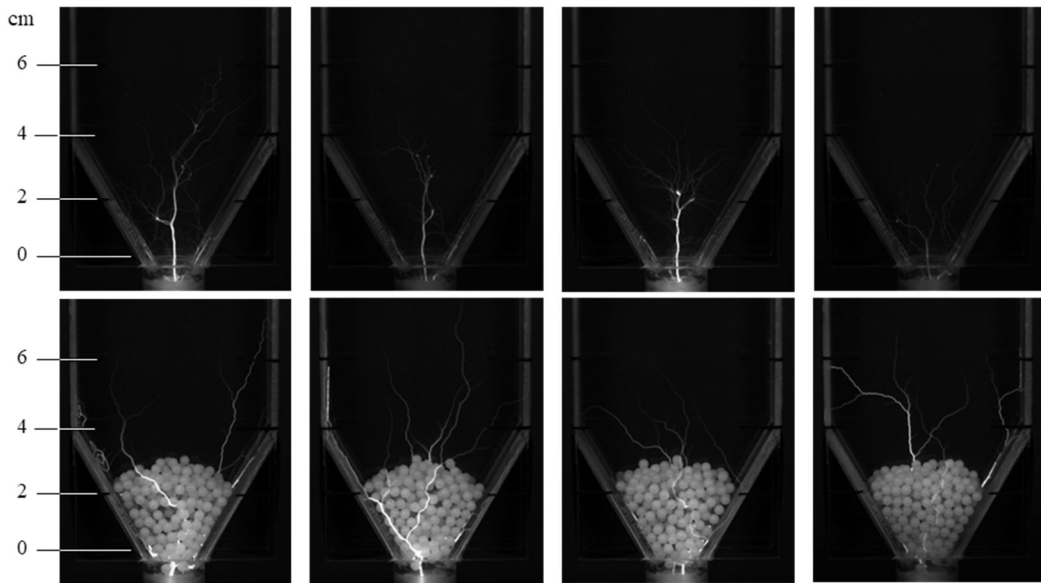


図5 噴流層型プラズマリアクター内でのプラズマ挙動

図6にガス流量および粒子数を変化させた場合のジェットノズル直上のプラズマ輝度の変化を示す。この実験における印加電圧は7 kVである。粒子を充填していない場合、ガス流量が増大するとともに、プラズマ輝度は徐々に減少する傾向が見られた。これはガス流量増大に伴いプラズマが希薄になるためである。一方、粒子を充填した場合のガス流量に対するプラズマ輝度の挙動は大きく異なり、流量が少ない場合、すなわち粒子が流動していない場合のプラズマ輝度は粒子がない場合とほぼ同じであるものの、ガス流量が多くなると急激にプラズマ輝度が增大する傾向が見られた。これはガス流量の増大とともに粒子層全体において粒子間隔が保たれ、プラズマが粒子間を通過することが可能となることでプラズマと粒子の接触が増大するためだと考えられる。ガス流量を増大するとさらにプラズマ輝度は大きくなるが、ある一定のガス流量を超えると逆にプラズマ輝度が徐々に減少する傾向が見られた。プラズマ輝度が最大値を示すガス流量は最小流動化速度であり、粒子が良好に流動・循環している場合において層内のプラズマ輝度が最大となっている。ただし、 $U_{ms}$ 以上でガス流量を増大すると、粒子がない場合と同様にプラズマは希薄になるためプラズマ輝度も低下するものと推測される。この傾向は粒子充填数に関わらず同じであるが、粒子充填数によ

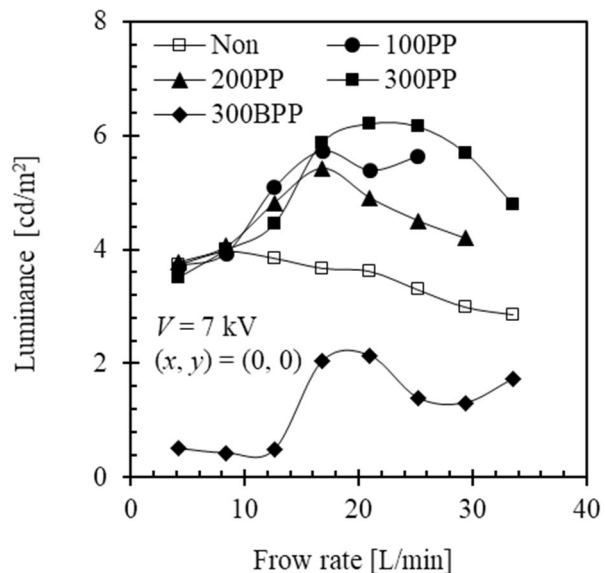


図6 ガス流量とプラズマ輝度の関係

り最大輝度は若干異なっていた。

粒子の流動化状態とプラズマ挙動の関係を明確にするため、プラズマと粒子との接触による粒子の発光が抑制可能なBPP粒子300個を用いて同様の流動実験を行った。低ガス流量で測定されたBPP粒子のプラズマ輝度はPP粒子を用いたときに比べて小さく、300PPの場合の1/7程度であり、BPP粒子はプラズマが接触してもほとんど発光していない。ガス流量を増大させ粒子の流動化が開始するとBPP粒子においてもPP粒子と同様に急激なプラズマ輝度の増加が見られた。これは、BPP粒子においても粒子間をプラズマが通過したためだと推測される。よって、粒子の存在により層内のプラズマ輝度が高くなる原因は、プラズマの粒子間の通過および接触による粒子の発光によるものと考えられ、逆に言えば適度な粒子間隔、すなわち最適な粒子ホールドアップであればプラズマは層内全体の粒子に接触し、プラズマによる粒子の表面処理が可能になると考えられる。このようにプラズマの挙動は粒子の流動化と密接な関係があり、噴流層リアクターを用いて粒子のプラズマ処理を行う場合には、最小流動化速度におけるプラズマ処理が最適であるものと推測される。

### (3) 噴流層プラズマリアクター内粒子の粒子表面電荷

粒子付着力にはファンデルワールス、液架橋力、静電気力の3つがあり、プラズマコーティングにおいてはコア粒子の静電気力を制御することによりコーティングの制御を行う。そこでDDSコア粒子としてラクトースを選択し、プラズマ処理後の表面静電気力について検討を行った。図7にプラズマ処理時間と処理後の表面静電気力の関係を示す。印加電圧は7kVであり、アルゴンガス流量は最小噴流化速度である。また、<sup>①</sup>では電極アース位置が真逆になっている。プラズマ処理時間により粒子表面静電気力を制御することが可能であり、処理時間が長くなるとともに表面電荷が大きくなっている。ただし、60分以上の処理においては表面静電気力が小さくなっており、これは層内温度の上昇やラクトース粒子の粉化によるものと考えられる。また電極アースを逆に取り付けることにより、粒子表面には正負逆の静電気力を付与することができることも明らかとなった。ただし、プラスの電荷についてはマイナスの電荷に対して小さくなっていた。これはコア粒子物性によるものと考えられ、プラズマ表面の電荷処理においてはコア粒子物性を考慮する必要があると考えられる。

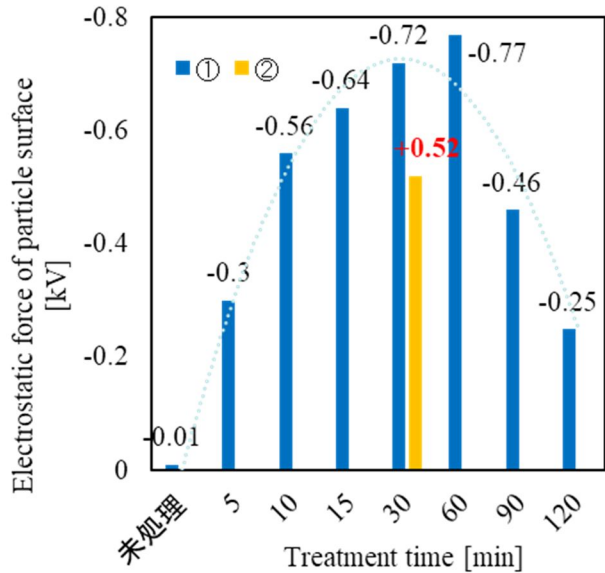


図7 処理時間と表面静電気力の関係

(4) 噴流層プラズマリアクターを用いた粒子コーティング  
プラズマ処理を行ったコア粒子に微粒子のコーティング実験を実施した。コア粒子には3mmのPP粒子を用い、コーティング粒子には10μmのグラファイト粉末を用いた。プラズマ処理における印加電圧は7kVであり、アルゴンガス流量は最小噴流化速度である。図8にコーティング前後のPP粒子写真を示す。プラズマ処理を行うことによりPP粒子にグラファイト粒子をコーティング可能であったものの、均一なコーティングはできなかった。またコーティング後グラファイト粒子が徐々に剥離していく傾向が見られ、安定したコーティングが得られなかった。プラズマ処理を行っていない場合に比べてコーティング量は多く、また処理後の剥離量も極めて少ないものの、安定したコーティング粒子を製造するためには別の工夫が必要不可欠である。コア粒子と微粒子の流動化速度が大きく異なるため、粒子混合における適切条件の把握が必要である。また粒子表面の静電気力は空気中の水蒸気などにも大きく影響されることが考えられることから、コーティング粒子の保持方法等についても検討を行う必要がある。

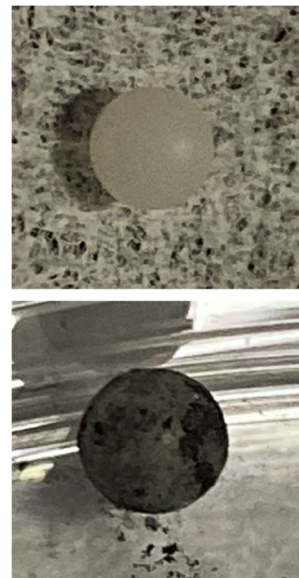


図8 コーティング処理前後の粒子の様子

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Baiqiang Zhang, Nobusuke Kobayashi, Yoshinori Itaya	4. 巻 343
2. 論文標題 Effect of plasma irradiation on the fine particle behavior in a spouted bed	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Powder Technology	6. 最初と最後の頁 309-316
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.1016/j.powtec.2018.11.044	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 9.Baiqiang ZHANG, Nobusuke KOBAYASHI, Yoshinori ITAYA, Kyosuke OHNO, Akira SUAMI	4. 巻 206
2. 論文標題 Optical Emission Spectroscopy Diagnostics of DBD Plasma with Particles in a two-dimensional Spouted Bed	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Science	6. 最初と最後の頁 31-40
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.1016/j.ces.2019.05.019	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 17.小林信介, 花井健吾, 張 百強, 板谷義紀	4. 巻 44
2. 論文標題 噴流層プラズマリアクターを用いた粒子表面改質	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 化学工学論文	6. 最初と最後の頁 236-241
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.1252/kakoronbunshu.44.236	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Baiqiang Zhang, Nobusuke Kobayashi, Yoshinori Itaya
2. 発表標題 Effect of particle fluidization behavior on the optical property of plasma in a plasma-enhanced spouted bed
3. 学会等名 The 4th NJNU-GIFU-ZJU Seminar on Clean Energy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 張百強、小林信介、板谷義紀
2. 発表標題 Effect of fluidization behavior on optical emission spectroscopy diagnostics of DBD plasma in a two-dimensional spouted bed
3. 学会等名 第24回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 張百強、小林信介、板谷義紀
2. 発表標題 Effect of Plasma Irradiation on Particle Dynamics in 2-D Spouted Bed
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会, プラズマシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大野巨介、張百強、小林信介、板谷義紀
2. 発表標題 プラズマ流動層における層内プラズマ挙動の把握
3. 学会等名 第28回環境工学総合シンポジウム2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Baiqiang Zhang, Nobusuke Kobayashi, Yoshinori Itaya
2. 発表標題 Analysis of Fluidization Behavior for Fine Particles in a Non-Thermal Plasma-Enhanced Spouted
3. 学会等名 Lecture Meeting of Tokai Branch of Nippon, Thermal Transaction Society of 2017
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Zhang Baiqiang, Nobusuke Kobayashi, Kyosuke Ohno, Yoshinori Itaya
2. 発表標題 Analysis of fluidization behavior for fine particles in a non-thermal plasma-enhanced spouted bed
3. 学会等名 日本伝熱学会東海支部講演会
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 Baiqiang ZHANG, Nobusuke KOBAYASHI and Yoshinori ITAYA
2. 発表標題 BEHAVIOR OF FINE PARTICLES IN A COLD PLASMA-ENHANCED SPOUTED BED
3. 学会等名 2017 AIChE Annual Meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 Baiqiang ZHANG and Nobusuke KOBAYASHI
2. 発表標題 The Study of Fine Particle Behavior in a Plasma Enhanced Spouted Bed
3. 学会等名 The 3rd NJNU-GIFU-ZJU Seminar on Clean Energy
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 Baiqiang ZHANG, Nobusuke KOBAYASHI, Yoshinori ITAYA
2. 発表標題 Behaviour of Fine particles in the Plasma-enhanced Spouted Bed
3. 学会等名 The 7th Asian Particle Technology Symposium (国際学会)
4. 発表年 2017年～2018年



1. 発表者名 Baiqiang ZHANG, Nobusuke KOBAYASHI, Yoshinori ITAYA
2. 発表標題 Effect of Non-Thermal Plasma on the Fine Particle Behavior in a Spouted Bed
3. 学会等名 第23回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 Baiqiang ZHANG, Nobusuke KOBAYASHI, Yoshinori ITAYA
2. 発表標題 Behaviour of Fine particles in the Plasma-enhanced Spouted Bed
3. 学会等名 第 27 回環境工学総合シンポジウム
4. 発表年 2017年～2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考