

高圧グリーン流体による特異な反応・分離場による素形材製造技術の開発

名古屋大学 大学院工学研究科 物質プロセス工学専攻 助教
 神田 英輝

1. テーマ設定の背景

無機物・有機物を問わず素形材に係る反応・分離においては、化学的に高活性な酸・塩基が多用されるが、高活性であるが故に毒性がある。近年、酸・塩基を無毒なグリーン媒体 (CO_2 ・水・DME=ジメチルエーテル) に代替するSDGsの流れがあるが、無毒とは活性が低いことと同義であり、そのままでは代替物質として利用できない。そこでグリーン媒体を昇温・昇圧して超臨界もしくは亜臨界状態にするとともに、高電圧やレーザー光を印加して高圧プラズマ状態にして更に高活性化することで、グリーン媒体の反応・分離場としての利用促進というニーズに応える。

2. 素形材分野との関連性

世界的なSDGsの機運の高まりにより、単に環境調和に寄与できる素形材を作成するだけでなく、素形材の作成工程にも環境調和性が求められており、従来用いられてきた酸・塩基をグリーン媒体で代替する必要がある。

3. 研究開発の成果

主要な成果を抜粋する。超臨界 CO_2 を媒体としたナノレベルの中空構造を有した高分子ファイバーの作成。亜臨界Arを媒体とした化学的に不安定なブルッカイト型 TiO_2 粒子の合成ならびに炭素被覆。超臨界 CO_2 を貧溶媒晶析場とした高結晶性カロテノイドの結晶成長の防止によるナノ微粒化。亜臨界DMEを媒体とした微細藻類からの油脂の省エネルギー分離。亜臨界DMEを媒体とした動物組織（大動脈等）からの脱細胞化組織（生体ポリマー構造体）の作成。亜臨界DMEを媒体としたアミノ酸結晶形態の制御と微粒化。計算化学手法を用いた固体表面に接触した物

質のナノレベルでの相状態の変化の理論説明。

4. 訴求点

筆者らの研究に関連する既往の学術分野として、非平衡プラズマと超臨界・亜臨界流体技術がある。まず既往の非平衡プラズマに関する研究分野では、容易にプラズマ場を生成できるように、減圧もしくは大気圧環境で低い印加電圧を印加する。しかし代償としてプラズマ場で生じる活性種の密度が非常に低く、単位体積当たりの反応速度が低下する問題が生じる。これに対して筆者らは40気圧以上の超臨界・亜臨界流体中で非平衡プラズマを生じさせる「超臨界・亜臨界プラズマ場」を活用する試みに挑んだ。超臨界・亜臨界プラズマ場の発生には数十kVの高電圧の印加や、高密度のパルスレーザーの照射が必要となるものの、その帰結として生じたプラズマ場のエネルギー密度は非常に高くなり、従前に無い高活性な反応場が得られる。加えて、超臨界・亜臨界流体は液体並みの高密度である故に様々な物質を溶解できる上に、密度上昇に応じて単位体積当たりの反応速度も数ケタ高くなる。さらには、拡散係数が気体並みに高くなるので分子や物質間の衝突頻度が数ケタ上昇する。これらの複数の効果により移動速度・反応速度が飛躍的に上昇し、従前に無い特異な分離・反応場を提供できる。これに加えて、高圧力故にプラズマ場で溶融した金属やその酸化物の表面に均等な圧力が加わり、ナノ微粒子や構造体へと形状加工できる。これにより、例えばエネルギー的に準安定な結晶形態であるブルッカイト型 TiO_2 のナノ微粒子の合成と形状加工が可能となった。例えば40気圧の亜臨界Ar中でTi電極とグリシン水溶液の表面の間に18kVの電圧を印加すると、安定的にブルッカイト型 TiO_2 のナノ

微粒子を合成できる。加えて、グリシン水溶液中でグリシンを炭化・重合させることにより、TiO₂ ナノ微粒子の表面をグラファイトで被覆でき、光吸収量の増大による光触媒活性の更なる向上と、安定相であるルチル型への転移の防止が可能である。

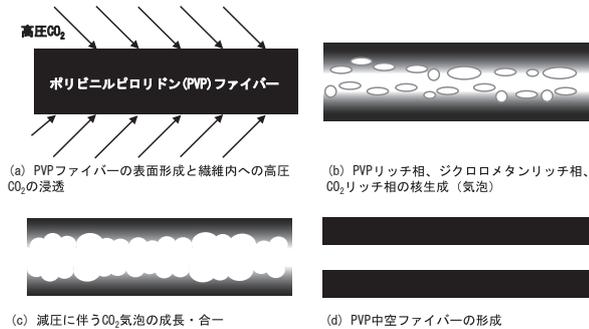


図1 超臨界CO₂を媒体としたナノ中空構造を有した高分子ファイバーの作成

また既往の超臨界・亜臨界流体技術との対比としては、これまでCO₂をグリーン反応・分離場として利用する事が学問として体系化されているが、超臨界CO₂を適用するには、乾燥した生体組織と無極性の有機物に限られる等、適用可能な対象物に制約があった。これに対して著者らはDME（ジメチルエーテル）がグリーン媒体の特徴に適合することを世界で初めて見だし、新たなグリーン媒体として利用した。DMEはエーテルの一種でありながら、一般的なエーテル類とは甚だ異なる特徴を持つ。DMEは「二酸化炭素と異なり、液化状態では水と混合可能な適度な極性を有しながら、気化すれば水への溶解度が低く、さらに無毒で、沸点が低く常温常圧で除去でき、安価に製造可能な物質」であり、日本化学会が発刊した化学便覧に掲載された有機物 6600 種類の中で、唯一DMEだけがこの条件に該当する。この性質により亜臨界DMEを用いると、高含水の生体組織や極性有機物に対しても抽出や微粒化といった反応・分離場を提供できる。DMEの適用は、超臨界CO₂処理の前段階に必要な乾燥工程で分解される生理活性物質の加工や、製造に際して酸・塩基・界面活性剤の利用が禁忌とされる再生医療用の立体バイオスキャホールドの物理形

状や化学性質を維持しつつ、生物の遺伝情報のみを除去する操作を可能にした。DMEをグリーン媒体として用いる技術は、筆者らが基本特許を日本・米国・欧州・中国・豪州などで取得するとともに、関連する特許登録は40件を超えている。近年では欧州食品安全機関がDMEを新たなグリーン媒体として使用基準を示し、この特許に基づく反応・分離装置も世界的に市販されている。



図2 亜臨界DMEを媒体として得た脱細胞化大動脈

参考文献

- 1) H. Kanda, D. Ando, R. Hoshino, T. Yamamoto, Wahyudiono, S. Suzuki, S. Shinohara, M. Goto, Surfactant-free decellularization of porcine aortic tissue by subcritical dimethyl ether, ACS Omega, 6, 13417-13425, 2021
- 2) Wahyudiono, S. Machmudah, H. Kanda, S. Okubayashi, M. Goto, Formation of PVP hollow fibers by electrospinning in one-step process at sub and supercritical CO₂, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 77, 1-6, 2014
- 3) S. Machmudah, Wahyudiono, N. Takada, H. Kanda, K. Sasaki, M. Goto, Fabrication of gold and silver nanoparticles with pulsed laser ablation under pressurized CO₂, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 4, 045011, 2013